

	JIN YING			
氏名	金 鷹			
授与学位	博士 (工学)			
学位授与年月日	平成10年3月25日			
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項			
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 機械工学専攻			
学位論文題目	高温用自己潤滑アルミナ基複合材料の開発と潤滑機構の研究			
指導教官	東北大学教授 加藤 康司			
論文審査委員	主査 東北大学教授 加藤 康司	東北大学教授 加藤 正名		
	東北大学教授 渡邊 忠雄	東北大学助教授 梅原 徳次		

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

アルミナ ( $Al_2O_3$ ) は、軽量、高硬度であり、特に耐熱性と化学安定性に富むため、高温用耐摩耗性摺動部材として期待されている。しかし、無潤滑の $Al_2O_3$ 同士において、 $300^\circ C \sim 800^\circ C$ の高温では、摩擦係数は $0.8 \sim 1.2$ 、比摩耗量は $10^{-4} mm^3/Nm$ 以上とどちらも高く、実用には適さない。これらの問題を解決するために、固体潤滑剤の接触面への塗布が考えられるが、塗布された固体潤滑剤は、寿命が短く、環境を汚す等の問題がある。そのため、高温で自己潤滑性と耐摩耗性に優れた新材料の開発が求められている。このような現状において、高温用自己潤滑アルミナ基複合材料を開発し、その潤滑機構を明らかにして、その実用化の可能性を明らかにすることは、今後の高温用機械や機器の実用化の為に極めて重要と考えられる。

以上の背景に基づき、本研究では高温用自己潤滑セラミック基複合材料の開発とその潤滑機構の解明を目的とする。その目的のため、まず高温下で $Al_2O_3$ 同士の摩擦において最適な固体潤滑剤を選定し、その固体潤滑剤を含有する自己潤滑アルミナ基複合材料を試作し、その機械的強度を評価する。続いて、試作された自己潤滑アルミナ基複合材料の $Al_2O_3$ に対する摩擦摩耗特性に及ぼす温度、荷重及びすべり速度等の摩擦条件の影響と、その摩擦摩耗特性に及ぼす材料組成（潤滑剤と焼結助剤の含有率及び異種潤滑剤の配合比率）の影響を明らかにする。最後に、本研究で開発された自己潤滑アルミナ基複合材の潤滑機構を明らかにする。

### 第2章 自己潤滑アルミナ基複合材用の固体潤滑剤の選定

始めに種々の高温用固体潤滑剤の $Al_2O_3$ 同士の摩擦における基本特性を把握するため、高温において期待されている8種類の固体潤滑剤 ( $CaZrO_3$ ,  $CaWO_4$ ,  $K_2WO_4$ ,  $NiMoO_4$ ,  $CaF_2$ ,  $CaZrO_3+K_2WO_4$ ,  $K_2WO_4+CaWO_4$ ,  $CaZrO_3+K_2WO_4+CaWO_4$ ) の $350^\circ C \sim 750^\circ C$ の高温下における基本的潤滑特性を明らかにした。特にそれぞれの温度における荷重と相手材の影響を明らかにし、得られた結果より $Al_2O_3$ 同士に対して $350^\circ C \sim 750^\circ C$ の温度範囲で最適な固体潤滑剤を選定した。

その結果、8種類の固体潤滑剤の中で、 $Al_2O_3$ に対し、 $350^\circ C \sim 750^\circ C$ において $CaF_2$ と $K_2WO_4+CaWO_4$ はいずれの温度及び荷重においても安定で $0.4$ 以下の小さいな摩擦係数を得ることが示された。しかし、 $CaF_2$ と $K_2WO_4+CaWO_4$ は荷重依存性が異なり、 $CaF_2$ の方が最も広い荷重範囲( $1N \sim 30N$ )で安定した低い摩擦係数( $0.21 \sim 0.28$ )を与えた。これより固体潤滑剤を $Al_2O_3$ に混入した自己潤滑アルミナ基複合材のための固体潤滑剤として $CaF_2$ が選定された。

### 第3章 自己潤滑アルミナ基複合材料の製造とその強度の評価

第2章で、 $CaF_2$ が $Al_2O_3$ を母材とする自己潤滑アルミナ基複合材のための良い高温用固体潤滑剤であること

が示唆された。そこで本章では、十分な強度を有する固体潤滑剤を含む自己潤滑アルミナ基複合材を製造するために、その含有成分、焼結圧力、焼結温度及び保温時間について検討した。

CaF<sub>2</sub>を含む自己潤滑アルミナ基複合材において、Agと焼結助剤を添加し、ホットプレス焼結法により選定された最適な焼結条件を用いることで高曲げ強度、高靱性のCMC材料の製造が可能となることが示された。選定された最適な焼結条件は焼結温度が1150℃～1180℃、焼結圧力が20～25MP、保温時間が30分間であった。

#### 第4章 自己潤滑アルミナ基複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼす摩擦条件の影響

第3章で、CaF<sub>2</sub>を含む自己潤滑アルミナ基複合材において、Agと焼結助剤を添加し、適切な焼結条件を選定する事で実用上十分な強度を有する自己潤滑アルミナ基複合材の焼結が可能である事が示された。しかし、この自己潤滑アルミナ基複合材が実際に800℃までの高温下で、どのように低摩擦低摩耗であるかは不明である。また、どのような摩擦条件下で使用できるかもわからない。そこで、本章では製造されたアルミナ基複合材の基本的な摩擦摩耗特性を明らかにした。特に、摩擦係数と比摩耗量に及ぼす温度、荷重、すべり速度の影響を調べ、更に摩擦後の摩耗面を詳細に観察し、その摩耗形態を分類した。

その結果、いずれの自己潤滑アルミナ基複合材においても、200℃～800℃において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>同士の摩擦に比べて、より低い摩擦係数が得られることが明らかにされた。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>同士の摩擦係数がこの温度範囲で0.8～1.1と大きいのと比べると約1/2の減少であった。一方、ディスクの比摩耗量とピンの比摩耗量ではいずれの自己潤滑アルミナ複合材においても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>同士と比較した場合、ディスクの比摩耗量で約1/10～1/1000、ピンの比摩耗量では約1/100の減少であった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50CaF<sub>2</sub>ディスクとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ピンの組み合わせにおいて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50CaF<sub>2</sub>ディスクの摩耗面形態としては、(A)不連続な膜が形成される形態、(B)連続的な固体潤滑膜が形成される形態、(C)膜の剥離とスクラッチが形成される形態及び(D)鱗状の摩耗面とクラックが形成される形態の4種類に分類され、温度、荷重及びすべり速度により、その摩耗面形態は遷移することが示された。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Ag20CaF<sub>2</sub>ディスクとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ピンの組み合わせにおいて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Ag20CaF<sub>2</sub>ディスクの摩耗面形態は、温度、荷重及びすべり速度により、(A)不連続な膜が形成される形態、(B)連続的な固体潤滑膜が形成される形態及び(C)鱗状の摩耗面とクラックが形成される形態の3種類に分類された。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Ag20CaF<sub>2</sub>は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50CaF<sub>2</sub>より低摩擦・低摩耗の領域が低温度範囲及び高速範囲まで広げられることが示され、より幅広い温度範囲で使用が可能である事が示された。

#### 第5章 自己潤滑アルミナ基複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼす材料因子の影響

第4章の結果より、材料の摩擦特性が潤滑剤の種類及び量によって大きく変化する事が示された。従って、どのくらいの量の固体潤滑剤を入れると、摩擦面に潤滑膜を生じるか、また2種類の潤滑剤の場合、どのような配合比率が摩擦摩耗を最も減少させるかを知っておく事は重要である。そのため、本章ではCaF<sub>2</sub>とAg、及び焼結助剤の配合比を種々変えた自己潤滑アルミナ基複合材を作成し、20℃と650℃下の摩擦摩耗特性に及ぼす潤滑剤と焼結助剤の含有率及び異種潤滑剤の配合比率の影響を明らかにし、最適な潤滑剤量及び焼結助剤量を明らかにした。

実験の結果、Ag、CaF<sub>2</sub>を含有した数十種類の自己潤滑アルミナ基複合材中で、低摩擦・低摩耗のために最適な組成は、50wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20wt% Ag、20wt% CaF<sub>2</sub>、10wt% 焼結助剤であり、650℃の高温において、摩擦係数は約0.3と小さくなり、自己潤滑アルミナ基複合材ディスクとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ピンの比摩耗量はそれぞれ $4 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 、 $5 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ と最も低い値となることが示された。焼結助剤量の増加とともに、摩擦係数とディスクとピンの比摩耗率は大きく減少した。図1に、摩擦係数と比摩耗量に及ぼす自己潤滑アルミナ基複合材中のCaF<sub>2</sub>とAgの配合比率の影響を示す。図より、AgあるいはCaF<sub>2</sub>を単独で添加した場合よりも、AgとCaF<sub>2</sub>を同量添加した時に総添加量は少なくとも摩擦係数と比摩耗量が著しく減少する事がわかる。さらに、固体潤滑剤量が40～50wt.%の場合、摩擦係数と比摩耗量は著しく減少した。また、この量よりも少ない場合には、固体潤滑剤の影響はあまりなくなり、これ以上の場合には低摩擦となるが、比摩耗量が増加することが示された。

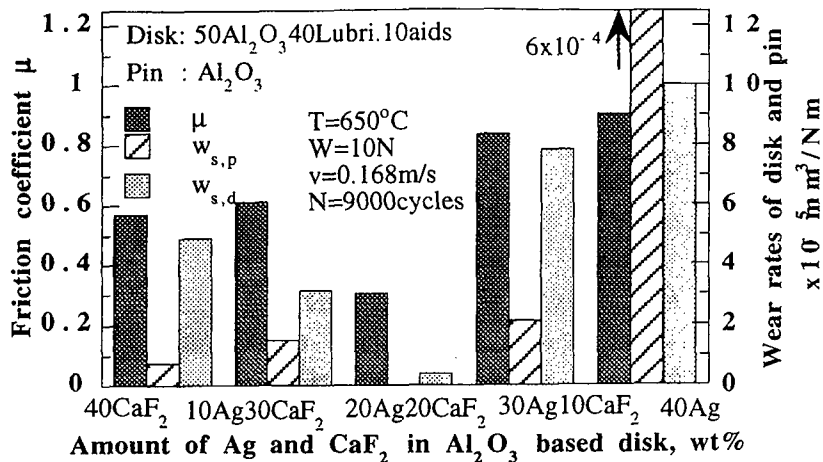


図1 650°Cにおける摩擦係数と比摩耗量に及ぼす異種潤滑剤の配合比率の影響

## 第6章 自己潤滑アルミナ基複合材料の潤滑機構

第4章では固体潤滑剤を含有した自己潤滑アルミナ基複合材のディスクとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ピンの組み合わせにおいて、ある摩擦条件で自己潤滑アルミナ基複合材の摩擦面に自己潤滑膜が良く形成され、高温で低摩擦・低摩耗を得ることができることが示された。また、第5章では、650°Cの高温下で、摩擦摩耗特性に及ぼす自己潤滑アルミナ基複合材の固体潤滑剤の量や配合割合及び焼結助剤の量を明らかにし、50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Ag20CaF<sub>2</sub>10Aidsが最良の摩擦摩耗特性を示すことを明らかにした。今後更に高温で優れた自己潤滑アルミナ基複合材料を開発し、それを上手に使いこなすためには、その材料の潤滑機構を明らかにすることが必要である。そこで、本章では本研究で開発された50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Ag20CaF<sub>2</sub>10Aidsの潤滑機構を考察した。

低摩擦低摩耗が得られた場合、自己潤滑アルミナ基複合材の摩擦面には滑らかな連続的な固体潤滑膜が観察された。そこで、摩擦係数に及ぼす固体潤滑膜の被服率の影響が調べられた。その結果、低摩擦低摩耗が得られた摩耗面には、AgとCaF<sub>2</sub>潤滑剤による滑らかな潤滑膜が観察され、その摩耗痕面積の80%以上が潤滑膜で覆われており、この潤滑膜部による低摩擦により、全体として低摩擦になることが示された。また、自己潤滑アルミナ基複合材のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対する摩擦係数は潤滑膜の面積被覆率 $\alpha$ により支配され、摩擦係数は $\mu = \alpha \mu_t + (1 - \alpha) \mu_s$ で表された。ここで、 $\mu_t$ と $\mu_s$ はそれぞれ固体潤滑膜のある部分の摩擦係数と、アルミナ同士の摩擦係数である。また、この潤滑膜の形成と破壊は接触面圧に左右され、650°Cにおいて最大ヘルツ接触面圧 $P_{max1}$ が2GPa ( $\approx 2Y$ , Y: 650°Cでの自己潤滑アルミナ基複合材の引っ張り強度) ~3GPaの範囲において潤滑膜が十分に形成され、低摩擦が得られることが示された。

## 第7章 結論

以上の結果より本研究では、自己潤滑アルミナ基複合材料のための最適な高温用固体潤滑剤と焼結条件を選定し、高強度な自己潤滑アルミナ基複合材料を作ること成功した。試作された高温用自己潤滑アルミナ基複合材料(50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Ag20CaF<sub>2</sub>10Aids)の基本的な摩擦摩耗特性が調べられ、高温下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対し低摩擦低摩耗であることが示された。更に、そのようにして本研究で開発された自己潤滑アルミナ基複合材料の、低摩擦低摩耗のために必要な摩擦条件が明らかにされ、高温における潤滑機構が明らかにされた。本章では以上の本研究での主たる結果がまとめられた。

## 審査結果の要旨

アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は軽量、高硬度であり、特に耐熱性と化学安定性に富むために、高温用耐摩耗性摺動部材として期待されている。しかし、高温下で無潤滑の場合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 同士の摩擦係数は大きく、摩耗も激しいため、実用には適さない。

本論文は、この問題を解決するため、高温用自己潤滑アルミナ基複合材料を開発し、アルミナに対する摩擦摩耗特性に及ぼす摩擦条件（温度、荷重及びすべり速度）と材料組成（潤滑剤と焼結助剤の含有率及び異種潤滑剤の配合比率）の影響を調べ、その高温下の潤滑機構を明らかにしたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、8種類の高温固体潤滑剤 ( $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{NiMoO}_4$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaZrO}_3+\text{K}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4+\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CaZrO}_3+\text{K}_2\text{WO}_4+\text{CaWO}_4$ ) の $350^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ の高温下における $\text{Al}_2\text{O}_3$ 同士の摩擦に対する基本的潤滑特性を明らかにし、 $\text{CaF}_2$ が最も広い温度と荷重範囲で安定した低い摩擦係数を与えることを示している。これはアルミナ基複合材料の固体潤滑剤選定のための重要な知見である。

第3章では、固体潤滑剤 $\text{CaF}_2$ を含有した数種類の自己潤滑アルミナ基複合材料の試作を行い、十分な強度を得るための焼結温度、焼結圧力及び保温時間を明らかにしている。その結果、高曲げ強度で高靱性の $\text{CaF}_2$ を含むアルミナ基複合材料の焼結が可能となっている。これは実用的に重要な知見である。

第4章では、前章で試作された $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50 $\text{CaF}_2$ ディスクと $\text{Al}_2\text{O}_3$ ピン、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 $\text{Ag}$ 20 $\text{CaF}_2$ ディスクと $\text{Al}_2\text{O}_3$ ピンの組み合わせにおける各温度下でのすべり摩擦摩耗特性を調べ、低摩擦と低摩耗のための温度、荷重及びすべり速度の条件を明らかにしている。これは新しく開発した自己潤滑アルミナ基複合材料が有効に作用する摩擦条件を与えるものであり、実用上きわめて有益な知見である。

第5章では、さらに低摩擦を得るために $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ag}$ 及び焼結助剤の量を種々変えたアルミナ基複合材料を製作し、それと $\text{Al}_2\text{O}_3$ ピンの組み合わせにおける摩擦摩耗特性に及ぼす潤滑剤と焼結助剤の含有率及び異種潤滑剤の配合比率の影響を明らかにしている。その結果選定された50 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 $\text{Ag}$ 20 $\text{CaF}_2$ 10 $\text{Aids}$ は $650^\circ\text{C}$ の高温下で更に低摩擦と低摩耗を示す事が示されている。これは実用上有益な知見である。

第6章では、前章で選定された最適な自己潤滑アルミナ基複合材料である50 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 $\text{Ag}$ 20 $\text{CaF}_2$ 10 $\text{Aids}$ の潤滑特性に、接触面圧と潤滑膜の面積被覆率が大きな影響を与えることを定量的に示し、これに基づき、高温下での自己潤滑アルミナ基複合材料の潤滑機構を明らかにしている。これは今後更に優れた高温用自己潤滑アルミナ基複合材料を開発し、それを上手に使いこなすための重要な知見である。

第7章は結論である。

以上有するに本論文は、 $\text{CaF}_2$ と $\text{Ag}$ 及び焼結助剤を含有する高温用自己潤滑アルミナ基複合材料の開発を行い、それが高温下で低摩擦かつ低摩耗であることを示し、その潤滑機構を明らかにしたもので、機械工学ならびにトライボロジーの発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。