

機関番号：37401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560695

研究課題名(和文) 金属加工性と固体潤滑性を向上させる遷移金属炭硫化物の低コスト・大量合成法の開発

研究課題名(英文) Development of low-cost, large scale synthesis of transition metal carbosulfide to improve the workability of metal solid lubricity

研究代表者

友重 竜一 (TOMOSHIGE RYUICHI)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：90258640

研究成果の概要(和文)：

燃焼合成法を利用してCr硫化物、Ti系およびZr系炭硫化物を安定的に得た。透過電子顕微鏡観察結果から代表的な固体潤滑剤のMoS<sub>2</sub>と同様な層状構造を確認した。高温酸化試験の結果、約500℃以上での酸化が激しいことから、被削性向上用分散剤として溶鋼中への当該化合物を投入・分散させる方法は酸化雰囲気では困難と考える。一方、動摩擦係数 $\mu$ は概ね0.11～0.12を示し、MoS<sub>2</sub>と同程度であった。以上より固体潤滑剤としては十分期待できる物質であると結論づけた。

研究成果の概要(英文)：

We could obtain stably Cr sulfide, Ti and Zr-systems carbosulfides by using the combustion synthesis method. From the transmission electron microscopy, the layered structures were observed in the carbosulfides, as well as MoS<sub>2</sub> of the typical solid lubricant. The high-temperature oxidation resistance tests showed that the carbosulfides were difficult to use as dispersants for improving machinability of steel under an oxidation atmosphere because their oxidation resistance degraded over 500 °C. On the other hand, their dynamic friction coefficient,  $\mu$ , indicated 0.11 to 0.12, which was equivalent to MoS<sub>2</sub>. Finally, it was concluded that the sulfide and carbosulfides could be expected sufficiently as one of the promising solid lubricants.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：燃焼合成、炭硫化物、トライボロジー、微細組織、被削性、摩擦

### 1. 研究開始当初の背景

鉄鋼製品の生産効率の向上は、律速段階である切削工程の迅速化とそれに供される素材の選定が重要である。例えば、快削ステンレス鋼は、高耐食性を要する精密部品用部材として用いられるが、その機械加工性向上のため硫黄(S)、鉛(Pb)を単独で、または両者を複合的に添加して被削性を向上してきた。しかし、硫黄快削鋼の場合、被削性向上と引き替えに耐食性、冷間加工性、磁気特性を損なっていた。これに対して、鉛快削鋼は上記のような不具合が少なく、鋼の成分と反応しないためPb単独でチップブレーカーとして作用し、高い被削性を有していた。ところが、Pbは人体に有害(疲労感、神経過敏、頭痛等)であり溶解して土壌や水環境へ流入するなど生活環境への悪影響が懸念され、世界各国でPbフリー製品の開発傾向が一段と強まってきた。一方、機械や機器の高速化、高精密化、小型化などに対応して、油潤滑が適用し難い高温、極低温、超真空下等の極限環境に耐える新しい固体潤滑剤の開発が渴望されている。現在、これらの要件を満たすものとしてセラミックス系固体潤滑剤が注目され、特に、層間化合物であるMoS<sub>2</sub>等の硫化物が多く用いられている。しかし、天然物を利用するなど品質、コスト、安定供給の面で不安な要素があり、化学的手法で高品質の固体潤滑剤を安定的かつ安価に供給する必要がある。

### 2. 研究の目的

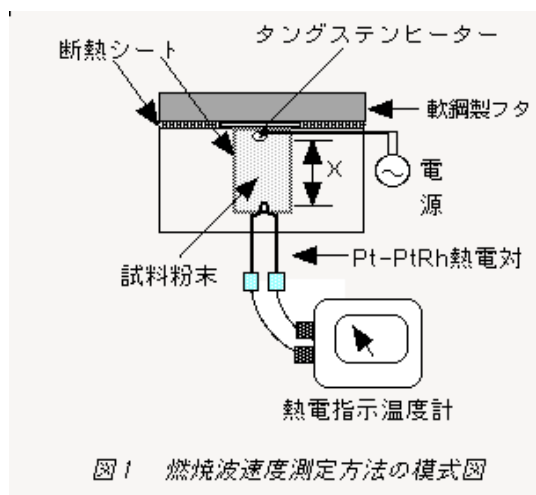
燃焼合成法は、異種元素間の高い発熱反応が試料全体に持続的に伝播しながらセラミックス等を合成する低コストの方法として知られている。本方法を利用して「鋼の被削性を向上させる添加剤」または「固体潤滑剤」として

用いようとする金属炭硫化物を、安定かつ大量に合成する方法の確立を目指す。また、合成物が要求される性能を有するか結晶構造解析、機械的性質、熱分析、動摩擦係数試験等の測定を通して評価する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 硫化物および炭硫化物の合成

原料には市販の金属原料 Ti、Cr、Zr、Mo を用い、硫黄および黒鉛粉末とあわせて下記の反応式(1)～(3)に従って秤量し、有機溶媒中で1時間の湿式混合を行った。十分乾燥後、燃焼合成に供した。まず、最初に硫化物を合成し(反応 1)、この反応結果をもとに炭硫化



物(反応 2)の反応を試みた。



ここで、Mは遷移金属を表す。

合成の手順としては、混合粉末を耐熱シートで内張した軟鋼製反応容器(図1)へ充填、または、圧粉後ペレットとして挿入し、その最上部にタングステン線製コイルヒーターを埋設した。後者の実験では、容器の雰囲気制御できる装置内を用い、大気中またはN<sub>2</sub>雰囲気中で行った。約2～3秒間、1200～1500 VAの条件でヒーターに通電することで反応を開始した。この時、燃焼波速度(合成

反応速度)を求めた。さらに予備実験の結果から反応時の初期温度が化合物相中の硫黄含有量に影響することを見いだしていることから、本研究においても原料粉体の出発温度を室温と-15°Cの二条件に設定し、最適な条件を見いだす試みも行った。

### (2) 生成物の特徴づけ

生成物を回収し、X線回折による生成相の同定、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面状態の観察、エネルギー分散型X線解析装置(EDS)による金属および硫黄元素の分布測定を行い、生成物の基本的な特徴づけを行った。また、合成した化合物が固体潤滑性能を持つための要素である層状組織を有するかどうかを調べるため、透過型電子顕微鏡(TEM)によるナノオーダーでの観察も行った。

### (3) 炭硫化物の安定性評価

鋼中での炭硫化物の高温安定性を評価するため、実際に合成した化合物を溶鋼中に投入し、その後の経過を調べた。また、合成した炭硫化物の耐酸化性を大気中でのTG-DTA測定で調べた。

### (4) 固体潤滑性能の試験

固体潤滑性能を評価するために、pin-on-disc法またはball-on-disc法型の装置を用いて動摩擦係数を測定した。当該測定に供する試料は、粉碎後改めてホットプレス後にdisc形試料として測定する場合と、粉碎後そのまま測定に供した場合の二通りで行った。同試験条件には、例えば移動速度をpin-on-disc法の場合は1cm/sec またball-on-disc法の場合は10rpmに設定した。また、異なるイオン半径を持つ遷移元素を組み合わせ、界面剥離を容易に生じさせることのできる層状構造を有する $(M^I, M^{II})_4C_2S_2$ 固溶体炭硫化物の合成も試みた。

## 4. 研究成果

(1) 初年度において目的の組成を有する試料の合成手法の確立に注力した。まず、金属原料には市販のTi, Cr粉末を遊星型ボールミルで微粉化したものを用い、硫黄および黒鉛粉末と共に下記の反応式(1)、(2)に従って反応させた。なお、反応は大気中の条件で行った。



最初に、(1)の反応について報告する。生成物は、燃焼合成により、ほぼ安定的に得ることが出来た(図2)。得られた試料の動摩擦係数をpin-on-disc法(荷重100g)で測定した。Disc状の試料には、合成物の塊状部分をそのまま用いたもの(酸化処理前)と、大気中1000°C×30分間の条件で熱酸化処理したものを用意した。結果として0.5~15秒間の時間平均動摩擦係数は、酸化前で、0.1197、酸化後で0.1815を示し、酸化前の条件では良好な固体潤滑特性を示し、有望な試料であることが示唆された。



図2 クロム硫化物の燃焼合成後の外観

次に(2)の反応において、高温合成に伴う硫黄量の変動を最小限に抑えるため反応初期温度を-15°Cおよび室温で行ったところ、合成反応速度は2.0~22.5mm/secの値を示し、例えば、室温条件で組成比がTi:C:S=2:1:1のものが最も速く、効率的な反応を示した。しかし、X線回折実験の結果から、この条件で得られた生成物にはTiCと $Ti_3S_4$ 相の副生成物が比較的多く検出されたのに対して、-15°Cの初期温度で合成されたものではTiC

がほとんど形成されず、 $Ti_3S_4$ 相が若干検出される程度に抑えられていた。 $TiC$ 相は硬質であり、固体潤滑性に悪影響を及ぼすことが懸念されることから低温条件での合成条件の設定は結果的に有効であった。また、SEM観察の結果からデンドライト(樹枝状)組織を示し、固体潤滑性に有効な層状構造に類似していることから良好な特性が得られるものと期待される。

(2) 前述のように、層状構造を有するTi系炭硫化物が添加物を加えずに十分安定的に得られた。2年度目では、他の遷移金属であるジルコニウムZrを用いた炭硫化物の合成を試み、その生成物の評価を行った。Ti系と同様に、Zr粉末に黒鉛および硫黄の粉末を所定の比率で混合し、合成を試みた。その結果、過剰な反応性に加え、結晶性の悪い物質のみ得られる状況だった。このことから、反応を抑制するために高融点のモリブデンMoを添加して合成を行ったところ、激しい反応が抑制され、結晶性も向上した。得られた物質を電子顕微鏡で観察したところ、きれいな層状構造を示していた。このように添加元素を適切に選択することでZr系炭硫化物が安定的に得られることを明らかにした。また、得られた物質が層状構造を有していたことから、トライボロジー特性も良好な結果が得られることが期待された。

(3) 最終年度では、上記の化合物の評価をより詳細に行った。まず、 $Zr:Mo:S:C=(2-x):x:1:1$ の組成比を持つZr系炭硫化物の合成において、 $x=0.2$ までは炭硫化物単相が得られるが、それ以上のMo添加量ではMo炭化物等が生じ、複数相が混在したものとなった。また、透過電子顕微鏡観察結果から、 $x=0.4$ までは比較的明瞭な層状構造が確認でき、代表的な固体潤滑剤である $MoS_2$ と同様な構造を示した(図3)。また、

$x=0.6$ 以上の添加量では複雑な結晶形態になることがわかった。ビッカース硬さもMo添加と共に若干上昇傾向を示すが、250~350Hv程度と固体潤滑剤として支障があるような値ではでなかった。高温耐酸化性についてTG-DTA分析を行った結果、約400°Cまでは十分な耐酸化性があるものの500°C以上では酸化が激しくなる傾向が認められた。これより、鋼の被削性向上用添加剤として溶鋼中に同物質を投入・分散させる方法を想定していたが、本方法では同用途に用いるのは難しいと考える。実際に、溶鋼中への投入で極度に酸化し、本来の結晶形を保った形での分散は極めて難しかった。トライボロジー特性としての動摩擦係数は、Mo無添加のもので $\mu=0.12$ であり、 $x=0.2$ と $0.4$ のときに $\mu=0.11$ であった。これらは、 $MoS_2$ とほぼ同程度の値であり、固体潤滑性能として十分期待できるものであった。以上のことから当初想定していた被削性向上用の添加剤としての適用は、酸化雰囲気では困難であったが、非酸化性雰囲気下での添加・分散であれば良好な結果を生むことも想定される。一方で、固体潤滑剤としては十分期待できる材料であることが明らかになった。

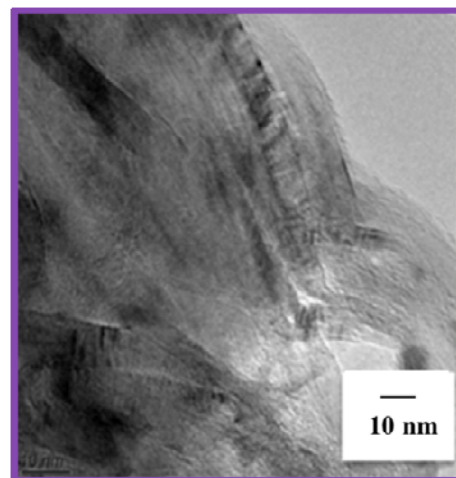


図3 Zr:Mo:C:S=1.6:0.4:1:1組成を持つ試料の透過型電子顕微鏡像

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

R. Tomoshige, K. Niitsu, T. Sekiguchi, K. Oikawa, K. Ishida, Some Tribological Properties of SHS-Produced Chromium Sulfide, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 査読有, Vol.18, pp. 287-292, (2009)

[学会発表] (計7件)

(1) R. Tomoshige, S. Itaya, K. Oikawa, K. Ishida, Preparation of Mo-added zirconium carbosulfides by self-propagating high temperature synthesis, XI International symposium on self-propagating high temperature synthesis, 2011年9月9日, Eden beach hotel, Attica, Greece.

(2) 友重竜一、板谷俊哉、及川勝成、石田清仁, Mo添加ジルコニウム炭硫化物の燃焼合成とその性質, 公益社団法人日本セラミックス 2011年3月18日, 静岡大学 浜松キャンパス

(3) 板谷俊哉、及川勝成、石田清仁、友重竜一, 遷移金属炭硫化物の燃焼合成とその性質, 2010年 日本化学会西日本大会, 2010年11月6日, 熊本大学 黒髪キャンパス

(4) 板谷俊哉、及川勝成、友重竜一、石田清仁, ジルコニウム炭硫化物の燃焼合成とその性質, 日本金属学会, 2010年秋期(第147回)大会, 2010.9.27, 北海道大学

(5) R. Tomoshige, Y. Yamagata, S. Itaya, K. Oikawa, K. Ishida, Preparation of carbosulfide of transition metal with high-energy chemical reaction 3rd

International Symposium on explosion, shock wave and high energy reaction phenomena (ESHP-3), 2010年9月1日, Seoul National University, Seoul, Korea.

(6) 友重竜一、山形雄一、野津怜、新津甲大、及川勝成、石田清仁, 自己伝播高温合成法による遷移金属硫化物のトライボロジー特性, 日本セラミックス協会第22回秋期シンポジウム 2009年9月17日 愛媛大学

(7) R. Tomoshige, K. Niitsu, T. Sekiguchi, K. Oikawa, K. Ishida, Some properties on tribology of transition metal sulfide produced by SHS, X International symposium on self-propagating high temperature synthesis 2009年7月8日, Multi Rest House Hotel, Tsakhadzor, Armenia.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

友重 竜一 (TOMOSHIGE RYUICHI)  
崇城大学・工学部・教授  
研究者番号：90258640

### (2) 研究分担者

該当者なし

### (3) 連携研究者

石田 清仁 (ISHIDA KIYOHITO)  
東北大学・大学院工学研究科・名誉教授  
研究者番号：20151368

及川 勝成 (OIKAWA KATSUNARI)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70356608