

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/115142 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 149/22 (2006.01) *C10M 145/14* (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) *C10N 20/04* (2006.01)
C10M 143/00 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 143/06 (2006.01) *C10N 40/24* (2006.01)
C10M 145/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054257

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 22 日(22.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2011-038664 2011 年 2 月 24 日(24.02.2011) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田中央研究所(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松井 宗久(MATSUI Munehisa) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究

所内 Aichi (JP). 森 広行(MORI Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 大森 俊英(OHMORI Toshihide) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 遠山 護(TOHYAMA Mamoru) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

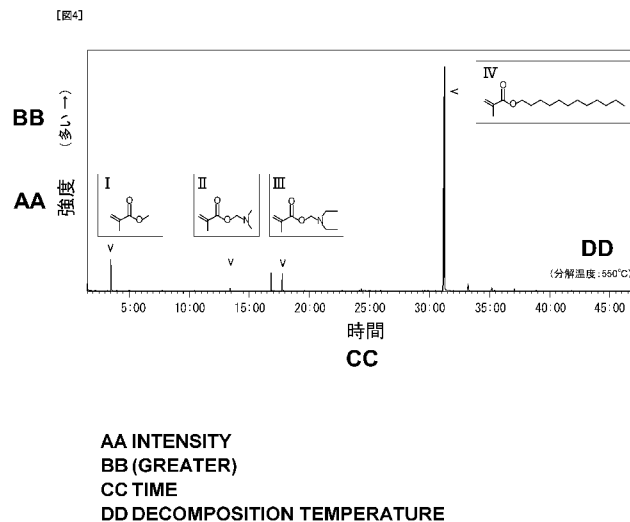
(74) 代理人: 森岡 正往, 外(MORIOKA Masayuki et al.); 〒4910838 愛知県一宮市猿海道一丁目 4 番 5 号 ファーブル 2 0 3 号 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: LUBRICANT FOR MACHINING, ADDITIVE FOR MACHINING, AND MACHINING METHOD

(54) 発明の名称: 加工用潤滑剤、加工用添加剤および加工方法



(57) Abstract: Provided is a lubricant for machining aluminum alloys and the like which exhibits superior seizure resistance. The lubricant for machining according to the present invention is interposed between the coated surface of a machining tool coated with an amorphous carbon film and the surface to be machined of a material to be machined which comprises aluminum or an aluminum alloy material and is to be machined by contact with the coated surface. The lubricant for machining is characterized in that 100 mass% of the lubricant comprises 8-50 mass% of a macromolecular compound having a molecular weight of 8,000-1,000,000 and having surface functional groups consisting of at least one type of group among carbonyl groups, amino groups, carboxyl groups and hydroxyl groups. Such a macromolecular compound having a high molecular weight strongly adheres to an amorphous carbon film or the like on a machining tool. As a result, the presence of the lubrication film between the machining surface and the surface to be machined is ensured, thereby inhibiting the direct contact of the surfaces and thus seizing, even when aluminum alloys, which are highly susceptible to seizing, are highly deformed.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/115142 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

耐焼付性等に優れたアルミニウム合金等の加工用潤滑剤を提供する。本発明の加工用潤滑剤は、非晶質炭素膜で被覆された加工具の被覆面とアルミニウムまたはアルミニウム合金からなり被覆面に接触して加工される被加工材の被加工面との間に介在する加工用潤滑剤であって、カルボニル基、アミノ基、カルボキシル基またはヒドロキシル基の少なくとも一つ以上からなる表面官能基を有し、分子量が 8000～100万である高分子化合物を、全体を 100質量%としたときに 8～50質量%含むことを特徴とする。このように分子量の大きな高分子化合物は、加工具の非晶質炭素膜等へ強固に吸着する。このため、焼付き等の生じ易いアルミニウム合金を強加工する場合であっても、加工面間に潤滑膜が安定的に存在し、それらの固体接触ひいては焼付きが抑止される。

明 細 書

発明の名称：加工用潤滑剤、加工用添加剤および加工方法

技術分野

[0001] 本発明は、焼付き等を生じさせることなくアルミニウム系金属の強加工を可能とする加工用潤滑剤、それに用いる加工用添加剤およびそれらを用いた加工方法に関する。

背景技術

[0002] 高品質の部材を低コストで生産するためには高い加工性が必要となる。例えば、鍛造、しごき加工、絞り加工などの冷間塑性加工を行う場合、一回当たりの変形量等を大きくして生産性を上げつつ、加工面の品質を維持し、かつ高価な加工具の寿命を延ばすことが求められる。このためには、加工具と被加工材との間の摩擦係数の低減を図り、耐焼付き性を向上させることが重要となる。そこで従来から、金型などの加工具の表面に摩擦係数の低減等に効果がある硬質膜を設けたり、種々の加工用潤滑剤（潤滑油）を用いたり、それらを組合わせたりして加工がされてきた。

[0003] もっとも、アルミニウムまたはアルミニウム合金（以下、適宜、アルミニウムを含めて単に「アルミニウム合金」という。）からなる被加工材を冷間で強加工（例えば、表面積拡大率の大きな塑性加工）する場合、上記のような潤滑方法では焼付きが生じ易く、加工品質や加工具の寿命を確保することが困難であった。これはアルミニウム合金は、鉄鋼材料等と比較して、低強度、低延性であるためと考えられる。

[0004] 従来、そのような焼付きを防止するために、アルミニウム合金の表面に予め強固な固体潤滑被膜（ボンデ皮膜）を形成することが多くなされてきた。しかし、固体潤滑被膜の形成は、化成処理（下記の特許文献1参照）や金属石鹼の加熱乾燥工程等が必要となり、高コストである。また固体潤滑被膜は、環境負荷元素であるPやZnなどを含むことが多く、昨今の環境問題上、その使用抑制が望まれている。

[0005] このような事情の下、固体潤滑被膜に替わるアルミニウム合金の加工用潤滑剤が提案されている。これらに関する記載が例えば下記のような特許文献2～5にある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-237667号公報

特許文献2：特公平6-51875号公報

特許文献3：特許3812849号公報

特許文献4：特開平10-183151号公報

特許文献5：特開2004-358495号公報

特許文献6：特開2010-95792号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献2は、鉱油に脂肪酸を添加したアルミニウム合金の冷間鍛造用潤滑剤を提案している。しかし、分子量が高々数百程度の脂肪酸を添加した潤滑剤では、アルミニウム合金を冷間で強加工した際に焼付きを生じ得る。

[0008] 特許文献3は、アルミニウム合金D1缶の塑性加工に適した潤滑油を提供している。この潤滑油も特許文献2の潤滑剤と同様に耐焼付性等が不十分である。またこの潤滑油は、環境負荷元素である硫黄（S）やリン（P）を含む極圧剤を使用しており、環境上好ましくない。

[0009] 特許文献4もアルミニウム合金D1缶の塑性加工に適した潤滑油を提供しているが、添加剤に分子量が900～1300の水溶性脂肪酸を用いている。しかし、その耐焼付性は特許文献3の場合と同様に不十分である。

[0010] 特許文献5は、アルミニウム合金の冷間引抜き加工に際して、治具の絞り部にDLC被膜を形成し、その絞り部に潤滑油を注油することを提案している。ここで用いている潤滑油は、鉱油に低分子量の脂肪酸エステルやリン酸亜鉛等を添加したものである。この潤滑油も環境負荷元素であるPやZnを

含有しており、環境上好ましくない。

[0011] なお、上記の特許文献6はアルミニウム合金の加工に特化した潤滑剤ではないが、分子量が比較的低い脂肪酸等を含む潤滑剤とSi含有非晶質炭素膜で被覆された金型等と組み合わせて加工することを提案している。

[0012] 本発明は、上述したような事情に鑑みて為されたものではある。すなわち、環境負荷物質である極圧剤等を使用することなく、アルミニウム合金からなる被加工材に対して加工度の大きな冷間塑性加工を行う場合でも、焼付き等を生じさせることのない加工用潤滑剤を提供することを目的とする。またその加工用潤滑剤の調製に用いる加工用添加剤およびそれらを用いた加工方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者はこの課題を解決すべく鋭意研究し、試行錯誤を重ねた結果、従来、加工用潤滑剤には用いられていなかった非常に大きな分子量をもつ高分子化合物を用いることにより、環境負荷元素を含む極圧剤等を用いるまでもなく、アルミニウム合金を焼付きを生じさせることなく低い加工力で強加工できることを新たに見出した。そしてこの成果を発展させることにより、以降に述べる本発明を完成するに至った。

[0014] 《加工用潤滑剤》

(1) 本発明の加工用潤滑剤は、非晶質炭素膜で被覆された加工具の被覆面とアルミニウムまたはアルミニウム合金からなり該被覆面に接触して加工される被加工材の被加工面との間に介在する加工用潤滑剤であって、カルボニル基、アミノ基、カルボキシル基またはヒドロキシル基の少なくとも一つ以上からなる表面官能基を有し分子量が8000～100万である高分子化合物を、全体を100質量%としたときに8～50質量%含むことを特徴とする。

[0015] (2) 本発明の加工用潤滑剤を用いることにより、被加工材がアルミニウム合金（アルミニウムを含む）からなる場合でも、この被加工材と非晶質炭素膜で被覆された加工具との間で焼付きを生じさせることなく、低い加工力で

、高品質な強加工を行うことが可能となる。しかも、このような優れた効果が、非晶質炭素膜で被覆された加工具の被覆面とそれにより加工される被加工材の被加工面との間（以下適宜、単に「加工面間」という。）に本発明の加工用潤滑剤を介在させるだけで得られ、固体潤滑被膜の場合と異なり化成処理や加熱乾燥処理等は不要である。

[0016] 従って、アルミニウム合金を大きな加工率で冷間加工する場合でも、加工プロセスの簡略化、省エネルギー化および金型等の加工具の高寿命化を図れ、ひいてはアルミニウム合金製品の生産性向上や低コスト化を図れ得る。

[0017] また本発明の加工用潤滑剤によれば、アルミニウム合金を強加工する場合でも、これまで使用されてきた環境負荷元素を含む極圧剤等を必要としない。ここでいう強加工とは、株式会社豊田中央研究所 R & D レビュー, Vol. 28, No. 3, P12-13 (1993. 9) の記載によれば、極圧剤含有加工油を用いたボール通し試験で、焼付なく鋼材のしごき加工が可能な減面率 8 %（詳細を実施例に示す）の加工をいう。従って本発明の加工用潤滑剤は環境性にも優れる。

[0018] (3) ところで、本発明の加工用潤滑剤がそのような優れた特性を発現するメカニズムは必ずしも定かではないが、現状では次のように考えられる。本発明の加工用潤滑剤に含まれる高分子化合物は、その分子量が従来の加工用潤滑剤を構成する基油や添加剤よりも遙かに大きい。このため、本発明に係る高分子化合物は、加工具の被覆面（具体的には非晶質炭素膜上）または被加工材の被加工面に吸着する 1 分子あたりの物理的吸着力が大きく、粘性も高い。このためアルミニウム合金に対して強加工を行う場合でも、加工面間で油膜切れが生じ難いと考えられる。また、従来の固体潤滑被膜などは膜厚が数 μm 程度必要であったが、本発明の高分子化合物は分子量が大きいいため、表面吸着した高分子化合物に他の高分子化合物が絡み重なることから、加工面間の固体接触を抑止し得る。さらに高分子化合物は、固体潤滑被膜とは異なりあくまでも吸着膜（液膜）であるから、加工時の塑性変形に追従し易く、この点でも加工面間における固体接触が抑止され易いと考えられる。

[0019] さらに本発明に係る高分子化合物による吸着膜（液膜）が仮に局所的に微小な破断を生じたとしても、加工面間には耐焼付性、耐摩耗性、耐摺動性等に優れる非晶質炭素膜が存在する。この非晶質炭素膜が、いわば加工用潤滑剤または高分子化合物のバックアップとして機能し、金属間の固体接触による焼付き（または巨視的な凝着の発生）や摩擦係数の増大を有効に抑止していると考えられる。

[0020] ここで高分子化合物は、加工具の被覆面または被加工材の被加工面に、主に物理的に吸着しているのみならず、非晶質炭素膜上に化学的吸着することにより、非常に大きな吸着性を発揮していると考えられる。これにより、加工面間において油膜切れが一層生じ難くなっていると考えられる。なお、その化学的吸着が生じるのは、本発明に係る高分子化合物がカルボニル基、アミノ基、カルボキシル基またはヒドロキシル基の少なくとも一つ以上からなる表面官能基を有するためと考えられる。特に、非晶質炭素膜がSi含有非晶質炭素膜（DLC-Si膜）である場合、その化学的吸着はDLC-Si膜上のSiによるSi-OH（シラノール）と高分子化合物の表面官能基との間で生じると考えられる。

[0021] いずれにしても、本発明の加工用潤滑剤によれば、アルミニウム合金の強加工により加工面間に大きな剪断力が作用する場合でも、加工面間に安定した高分子化合物からなる潤滑膜（境界膜）が維持され、焼付きの防止や加工力の低減が図られる。

[0022] 《加工用添加剤》

本発明は加工用潤滑剤としてのみならず、その調製に用いる上述した高分子化合物からなる加工用添加剤として把握できる。

[0023] 《加工方法》

さらに本発明は、加工用潤滑剤や加工用添加剤としてのみならず、それらを用いた加工方法としても把握できる。すなわち本発明は、上述した加工用潤滑剤を、非晶質炭素膜で被覆された加工具の被覆面とアルミニウムまたはアルミニウム合金からなり該被覆面に接触して加工される被加工材の被加工

面との間に介在させて、該加工具により該被加工材を加工することを特徴とする加工方法あってもよい。

[0024] 《その他》

特に断らない限り本明細書でいう「 $x \sim y$ 」は、下限値 x および上限値 y を含む。また、本明細書に記載した数値や本明細書に記載した数値範囲内の任意の数値を、新たな下限値または上限値として「 $a \sim b$ 」のような数値範囲を設定し得る。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明に係る油溶性高分子化合物とその化学構造式を例示した図表である。

[図2]本発明に係る水溶性高分子化合物とその化学構造式を例示した図表である。

[図3]ボール通し試験装置の概略図である。

[図4]試料 No. A 8 1 に係る熱分解 GC/MS によるパイログラムである。

発明を実施するための形態

[0026] 発明の実施形態を挙げて本発明をより詳しく説明する。本明細書で説明する内容は、本発明に係る加工用潤滑剤または加工用添加剤のみならず、それらを用いた加工方法等にも適用され得る。本明細書中から任意に選択した一つまたは二つ以上の構成を上述した本発明の構成に付加し得る。また加工方法に関する構成は、プロダクトバイプロセスとして理解すれば物（加工物）に関する構成ともなり得る。なお、いずれの実施形態が最良であるか否かは使用対象や要求性能等によって異なる。

[0027] 《高分子化合物》

（１）本発明に係る高分子化合物は、分子量が 8 0 0 0 ～ 1 0 0 万である。この分子量が過小では上述した本発明の効果が乏しい。一方、分子量は大きくてもよいが、過大な分子量の高分子化合物を得ることは容易ではない。そこで高分子化合物の分子量は 1 万～9 0 万さらには 3 万～8 5 万程度であると好ましい。

[0028] このような高分子化合物は公知の方法により得ることができる。例えば、高分子化合物はいわゆるモノマーを出発点として化学反応によりポリマーが合成される。この合成方法として、一般的に連鎖反応による重合や逐次反応によるポリ縮合、ポリ付加、付加縮合により合成されることが広く知られている。そして高分子化合物の分子量は、例えばモノマーの選択、重合時の温度、触媒量、連鎖移動剤量、連鎖回数などの選択または制御により、任意に調整可能である。このような方法により、任意の分子量の高分子化合物を得ることができる。しかも本発明に係る高分子化合物の少なくとも一部は、構造成材料（固体）や粘度調整剤（液体）など、他用途向けの工業製品として市販されている。従って、本発明に係る分子量の大きい高分子化合物を調達することは容易である。

[0029] ところで本発明に係る高分子化合物は、カルボニル基、アミノ基、カルボキシル基またはヒドロキシル基の少なくとも一つ以上からなる表面官能基を有する。表面官能基の種類によって、その高分子化合物は油溶性または水溶性となり得る。従って、本発明に係る高分子化合物は、カルボニル基および／またはアミノ基を有する油溶性高分子化合物でも良いし、またカルボキシル基および／またはヒドロキシル基を有する水溶性高分子化合物でもよい。

[0030] （２）油溶性高分子化合物（主部）の一例として、図１に示すようなポリメタクリレート（PMA）、オレフィンコポリマー（OCP）、ポリイソブチレン（PIB）などが代表的である。この他、スチレン・イソプレنبロックポリマー水素化物（SDC）などもある。これらのポリマーを単独で用いてもよいし、複数種のを混合して用いてもよい。ポリマーはモノマーの重合体であるが、そのモノマーを構成する炭化水素は、アルカン、アルケン、アルキン、シクロアルカン、芳香族炭化水素などいずれでもよい。末端に結合するアルキル基なども、直鎖状（ノルマル）、分岐状（イソ）、環状のいずれでもよい。

[0031] このようなポリマーは、これまで加工用潤滑剤に用いられることはなかったが、高粘度の粘度指数向上剤等として知られており、種々のものが市販さ

れている。勿論、市販されていないポリマーや独自に開発したポリマーを本発明の高分子化合物として用いても良いことはいうまでもない。

[0032] 油溶性高分子化合物は、そのようなポリマーを主部としつつ、カルボニル基 ($-C(=O)-$)、アミノ基 ($-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$: R 、 R' は炭化水素)、カルボキシル基 ($-C(=O)-OH$)、またはヒドロキシル基 ($-OH$) 等の表面官能基をさらに有する。このような表面官能基は少なくとも一つ以上あればよいが、複数あってもまたは複数種あってもよい。カルボニル基は、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、アミドなどいずれの形態でもよい。既述したように、このような表面官能基は油溶性高分子化合物の吸着性、特に化学的吸着性を高めると考えられる。

[0033] ここで本発明に係る高分子化合物がカルボニル基を有する油溶性高分子化合物の場合、その分子量は6万～100万、8万～80万さらには10万～60万であると好適である。また本発明に係る高分子化合物がカルボニル基およびアミノ基を有する油溶性高分子化合物の場合なら、分子量が3万～100万、5万～50万さらには8万～35万であると好適である。

[0034] (3) 水溶性高分子化合物(主部)の一例として、図2に示すようなポリアクリル酸(PA)、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール(PVA)などが代表的である。これらのポリマーは単独で用いられてもよいし、複数種のを混合して用いられてもよい。この場合も、ポリマーを構成するモノマーは、アルカン、アルケン、アルキン、シクロアルカン、芳香族炭化水素などいずれでもよい。また末端に結合するアルキル基なども、直鎖状(ノルマル)、分岐状(イソ)、環状のいずれでもよい。

[0035] 水溶性高分子化合物も油溶性高分子化合物と同様に、種々のものが市販されており、種々の分子量をもつ所望の水溶性高分子化合物を比較的低コストで入手できる。勿論、市販されていないポリマーや独自に開発したポリマーを本発明の水溶性高分子化合物として用いても良い。

[0036] 水溶性高分子化合物も、そのようなポリマーを主部としつつ、前述したカルボキシル基、ヒドロキシル基、カルボニル基またはアミノ基等の表面官能

基をさらに有する。このような表面官能基は少なくとも一つ以上あればよいが、複数あってもまたは複数種あってもよい。

[0037] 本発明に係る分子化合物がカルボキシル基および／またはヒドロキシル基を有する水溶性高分子化合物の場合、分子量が8000～100万、2万～90万さらには10万～85万であると好ましい。

[0038] (4) 本発明に係る高分子化合物には種々のポリマーを利用でき、その構成元素までは問わない。もっとも高分子化合物は、環境負荷元素(C、I、P、S等)を含有していないと好適である。すなわち、本発明に係る高分子化合物は、炭素(C)、水素(H)、酸素(O)、窒素(N)などの元素のみで構成されており、それら以外の元素を含まないと好ましい。既に例示した本発明に係る高分子化合物(ポリマー)はいずれも、C、H、O、N等からなり環境負荷元素を含まない。

[0039] 《加工用潤滑剤》

(1) 本発明の加工用潤滑剤は、上述した高分子化合物のみからなってもよいが、分子量の大きな高分子化合物は、通常、高粘度であって、そのままでは加工用潤滑剤として取り扱い難い。そこで適当な粘度の基油や水等に高分子化合物を添加したものを加工用潤滑剤として用いると好適である。油溶性高分子化合物なら基油を溶媒とし、水溶性高分子化合物なら水を溶媒とする
とよい。

[0040] 高分子化合物の溶媒への添加量(配合量)は、加工用潤滑剤の加工面間への供給方法、溶媒や高分子化合物の種類・特性の他、加工条件(変形量、加工力、温度などの加工雰囲気、加工具または被加工材の種類・特性、非晶質炭素膜や被加工面の性状等)などにより異なる。

[0041] もっとも高分子化合物は、加工用潤滑剤全体を100質量%としたときに8～50質量%、15～45質量%さらには25～40質量%含まれると好ましい。高分子化合物が過少では効果が乏しく、過多では加工用潤滑剤の粘度が上昇して取扱性が低下する。なお、加工用潤滑剤の加工面間への供給は、加工用潤滑剤の噴霧または流込み、加工用潤滑剤への加工具または被加工

材の浸漬等いずれでもよい。

[0042] ちなみに基油に油溶性高分子化合物を添加した加工用潤滑剤なら、40℃における動粘度が5～300mm²/s、10～250mm²/sさらには15～200mm²/s程度とになるように調整されると好適である。

[0043] (2) 加工用潤滑剤に用いる基油は、特に限定されず、鉱油、合成油、油脂などを単独または組み合わせて使用できる。鉱油には、例えば、パラフィン系、ナフテン系等がある。合成油には、例えば、ポリ- α -オレフィン、ポリ- α -オレフィンの水素化物、イソブテンオリゴマー、イソブテンオリゴマーの水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル、ポリオールエステル、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル等がある。鉱油中または合成油中で、種類の異なるものを適当に混合した基油を用いてもよい。なお、基油自体も、環境負荷元素を含まないほど好ましい。つまり基油も、主部がCおよびHで構成され、残部がOまたはNのいずれかのみから構成されると好適である。

[0044] (3) 本発明の加工用潤滑剤は、溶媒と高分子化合物とのみで構成されると、低コスト化を図れるので好ましい。もっとも、さらなる加工性の向上や特定機能の向上を狙って、高分子化合物以外の添加剤を任意に含んでもよい。このような添加剤には、例えば、極圧剤や耐摩耗剤等があるが、いずれにもC、I、S、P、Mo等の環境負荷元素を含まないものが好ましい。

[0045] 《加工具》

加工具は、基材の表面に非晶質炭素膜が成膜されてなる。

[0046] (1) 基材

加工具の基材は、加工の種類に適した材質、形状等が選択される。例えば、その材質は表面に非晶質炭素膜が形成可能である限り、炭素鋼、合金鋼、鋳鉄、アルミニウム合金などの金属製でも、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、超硬合金などのセラミックス製でもよい。

[0047] (2) 非晶質炭素膜

加工具の基材上に形成される非晶質炭素膜は、いわゆるダイヤモンドライクカーボン膜（以下「DLC膜」という。）である。加工具の表面に成膜されるDLC膜の組成、成膜方法、特性（硬度、ヤング率、耐剥離性等）などは問わないが、当然ながら、加工具の用途に応じた適切な特性を備えるのが好ましい。

[0048] ここでDLC膜の特性は、その組成や製造方法により影響を受ける。例えば、C、HさらにはSiなどの含有量、電子軌道が sp^2 混成軌道をとるC原子（以下「 C_{sp^2} 」という。）と電子軌道が sp^3 混成軌道をとるC原子（以下「 C_{sp^3} 」という。）の存在割合などによってDLC膜の特性が変化し得る。

[0049] このDLC膜は、Siを含むSi含有非晶質炭素膜（以下「DLC-Si膜」という）であると好適である。DLC-Si膜は硬質被膜であると共に摩擦摺動特性にも優れる。従って、加工具の表面がDLC-Si膜で被覆されると、耐焼付性の向上、加工力の低減、加工具の高寿命化等を図れて好ましい。

[0050] DLC膜（以下、DLC-Si膜を含む。）の組成の一例を挙げると、膜全体を100原子%としたときに、H：0～40原子%、5～35原子%さらには10～30原子%含み、残部がCであると好適である。DLC-Si膜なら、さらにSi：2～30原子%さらには4～20原子%含むと好ましい。

[0051] Hは、DLC膜の靱性を高め、基材との密着性を向上させ得る。もっとも、Hが過少ではその効果が乏しく、Hが過多になるとDLC膜が逆に軟化して加工具の寿命や摩擦摺動特性が低下し得る。SiはDLC膜の硬質化や高分子化合物の吸着性を高めるシラノール（ $-Si-OH$ ）の形成に有効である。Siが過少ではその効果が乏しく、Siが過多になるとDLC膜が硬化し過ぎて逆に摩擦摺動特性が低下し得る。

[0052] C中の C_{sp^2} と C_{sp^3} との割合は、DLC膜中の全C原子数を100%としたときに、 C_{sp^2} が20～90%さらには60～75%であると好まし

い。C s p²が存在することにより、D L C膜の靱性が高まり、摩擦摺動特性が向上し得る。もっともC s p²が過少ではその効果が乏しく、過多になるとD L C膜は軟化して好ましくない。

[0053] ちなみに、D L C膜中のC量およびS i量は、電子線マイクロアナライザ（E P M A）、X線光電子分光分析（X P S）、ラザフォード後方散乱法（R B S）等より定量できる。またH量は、弾性反跳粒子検出法（E R D A）により定量できる。E R D Aは、2 M e Vのヘリウムイオンビームを膜表面に照射して、膜からはじき出される水素イオンを半導体検出器により検出し、膜中の水素濃度を測定する方法である。さらにC s p²量、C s p³量は、固体N M Rで定量性のあるマジックアングルスピンングを行う高出力デカップリング法（H D - M A S）により定量できる。

[0054] D L C膜の成膜方法には、例えば、プラズマC V D法、イオンプレーティング法、スパッタリング法など、C V D法やP V D法を用いることができる。その一例として直流プラズマC V D法を用いる場合について説明すると、まず、加工具（基材）を配置した真空炉内へ反応ガスおよびキャリアガスを導入する。次に、その真空炉内で放電させてプラズマを生成させる。そしてプラズマイオン化されたC、C H、S i等を加工具の被覆面へ付着させる。これにより、硬質なD L C膜が形成される。このとき用いる反応ガスとして、メタン（C H₄）、アセチレン（C₂H₂）、ベンゼン（C₆H₆）等の炭化水素ガスがある。またD L C - S i膜を成膜する場合であれば、さらに、S i（C H₃）₄ [TMS]、S i H₄、S i C l₄、S i H₂F₄等のケイ素化合物ガスと水素ガスを用いても良い。キャリアガスにはアルゴンガスなどの不活性ガスを用いるとよい。

[0055] ところで、非晶質炭素膜がS i含有非晶質炭素膜である場合、その表面上にシラノール層が形成されることにより、上述した極性をもつ表面官能基を有する高分子化合物がS i含有非晶質炭素膜の表面により強固に結合または吸着するようになる。なお、この高分子化合物は水溶性高分子化合物には限らず油溶性高分子化合物でもよい。前述した表面官能基を有する油溶性高分

子化合物の場合、加工用潤滑剤中に僅かな水分を含むとシラノール層がSi含有非晶質炭素膜上に生成され易くなり好適である。なお、加工用潤滑剤中の水分は、全体を100質量%としたときに10ppm以上あると好ましい。

[0056] DLC膜(DLC-Si膜を含む)の膜厚は、0.1~6 μ mさらには0.3~3 μ mであると好適である。この膜厚が過小ではDLC膜の耐久性が低下し、膜厚が過大では基材との密着性や耐剥離性が低下する。またDLC膜の硬さは、10GPa以上、15GPa以上さらには20GPa以上であると好適である。この硬さが過小ではDLC膜の耐久性が低下して好ましくない。

[0057] 《加工方法》

本発明でいう加工は、鍛造、しごき、絞り、プレス、転造、押出し、引抜き、圧延などの塑性加工が好適である。特に加工率や面積拡大率が大きい(例えば、減面率:5~15%)しごき加工、絞り加工、鍛造等の塑性加工に本発明を用いると好ましい。この他、本発明でいう加工は切削、剪断、穴あけ等の加工でもよい。なお、加工具は加工の種類に応じたものであればよく、各種の金型(パンチ、ダイス等を含む)でも切削工具等でもよい。

[0058] また本発明でいう加工は、冷間でも温間でも良い。DLC膜および加工用潤滑剤があまり変質しない範囲(例えば室温~200℃)であれば加工温度は問わない。なお、被加工材はその形態等を問わず、素材でも中間材でも最終製品でもよい。

実施例

[0059] 実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0060] 《加工用潤滑剤の調製》

(1) 試料No. A00~A111(油系加工用潤滑剤)

表1に示すように、基油(試料No. A00)に種々の油溶性高分子化合物(添加剤)を添加して、アルミニウム合金を対象とした複数の加工用潤滑剤を調製した。

[0061] 基油には無添加鉱油（サンパー 110 / 日本サン石油株式会社製）を用いた。この基油の動粘度は 40℃で 20.2 mm²/秒であった。各試料の油溶性高分子化合物の構造（主部および官能基）および分子量（Mw）は表 1 に併せて示した。なお、油溶性高分子化合物の主部であるポリメタクリレートまたはオレフィンコポリマーの化学構造は図 1 に示した通りである。

[0062] 油溶性高分子化合物の基油に対する添加量も、加工用潤滑剤全体を 100 質量%として表 1 に併せて示した。なお、表 1 中、試料 No. A00 と試料 No. A01 は同じ加工用潤滑剤であり、試料 No. A60 と試料 No. A61 は同じ加工用潤滑剤である。

[0063] 油溶性高分子化合物の官能基の種類や数および分子量は次のように調整、特定した。まず油溶性高分子化合物の分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による重量平均分子量を測定した。この際の使用装置および測定条件は次の通りである。

[0064] 装置：LC-20AD（株式会社島津製作所製）

カラム：Shodex KF-806×2本、KF-802×1本

またはK-806×2本 K-802×1本

測定温度：室温～40℃

試料溶液：0.2 質量%の THF 溶液または 0.3 質量%のクロロホルム

溶液注入量：150 μl

検出装置：屈折率検出器

標準：ポリスチレン

[0065] 次に油溶性高分子化合物の官能基（カルボニル基、アミノ基、ヒドロキシル基）については赤外分光分析および核磁気共鳴（NMR）により特定した。

[0066] なお、試料 No. 00～A111 の加工用潤滑剤はいずれも環境負荷物質を含まない。すなわち、それら加工用潤滑剤は、実質的に C、H、O または N のみからなり、環境負荷元素である金属（Zn 等）、重金属（Mo 等）、

S、P、Cl等を含まない。

[0067] (2) 試料No. B11～B51 (水系加工用潤滑剤)

表2に示すように、蒸留水に種々の水溶性高分子化合物 (添加剤) を添加して、アルミニウム合金を対象とした複数の加工用潤滑剤を調製した。

[0068] それぞれの水溶性高分子化合物の構造 (主部および官能基) と分子量 (Mw) は表2に併せて示した。水溶性高分子化合物の主部であるポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウムまたはポリビニルアルコールの化学構造は図2に示した通りである。

[0069] 水溶性高分子化合物の蒸留水に対する添加量も、加工用潤滑剤全体を100質量%として、表2に併せて示した。なお、表2中、試料No. B20と試料No. B21は同じ加工用潤滑剤である。

[0070] 水溶性高分子化合物の官能基の種類や数および分子量も、前述した方法と同様に調整、特定した。但し、GPCによる水溶性高分子化合物の重量平均分子量の測定では、カラム: Shodex OHpak (SB-G+SB-803HQ+SB-802HQ)、試料溶液: 0.2質量% NaCl水溶液、溶液注入量: 100 μ lとした。

[0071] なお、試料No. B11～B51の加工用潤滑剤はいずれも環境負荷物質を含まない。すなわち、それら加工用潤滑剤は、実質的にC、H、OまたはNaのみからなり、環境負荷元素である金属 (Zn等)、重金属 (Mo等)、S、P、Cl等を含まない。

[0072] (3) 試料No. C11～C21および試料No. D10～20

分子量が比較的小さい従来の潤滑油および市販されている加工用潤滑油も用意した。これらを表3に示した。なお、試料No. C20と試料No. C21は同じ加工用潤滑油である。また試料No. D10に示した市販油は、冷間鍛造用潤滑油 (製品名: FW439A、メーカー: 新日本石油株式会社) である。試料No. D20に示した市販油は、冷間鍛造用潤滑油 (製品名: タイタンホーマーCCD220、メーカー: 豊田ケミカルエンジニアリング株式会社) である。

[0073] (4) 試料No. E10およびE11

固体潤滑被膜に関する試料も用意した。固体潤滑被膜は、金型（加工具）等に塗布された加工用潤滑剤により形成される流動性被膜（液膜）ではなく、被加工材の表面に固着した非流動性被膜である。これも表3に併せて示した。

[0074] この固体潤滑被膜は次のようにして形成した。アルミニウム合金からなる被加工材（基材）の最表面（内周面）に、先ず、ケイフッ化法を用いてフッ化アルミニウムからなる化成処理被膜を形成する。この上に、リン酸亜鉛の金属石鹼被膜さらにステアリン酸ナトリウムの金属石鹼被膜を、加熱乾燥を行いつつ順次形成した。こうして被加工材の表面に3層構造の固体潤滑被膜が形成された。ちなみに、この固体潤滑被膜は、従来の潤滑油等に対応困難な厳しい条件下でも、アルミニウム合金を冷間鍛造等できる潤滑方法として周知である。

[0075] 《加工性の評価方法》

(1) ボール通し試験

本実施例では、しごき加工等を行う際の金型と被加工材との間の摩擦抵抗（加工力）や耐焼付性などを代替的に評価できるボール通し試験により、各加工用潤滑剤の潤滑性（加工性）を評価した。このボール通し試験に用いた試験装置10の概要を図3に示す。試験装置10は、コンテナ1、パンチ2、ロックアウトパンチ3およびボール5から構成される。コンテナ1は、φ30mmの貫通穴1aが中央に設けられた鋼製（JIS SKH51）の雌型（ダイス）である。この貫通穴1aに、しごき加工の対象となる円筒状の被加工材4が嵌挿または挿入され得る。パンチ2は、コンテナ1にセットされた被加工材4の内筒部4aへ、雄型であるボール5を押し込む。このパンチ2が移動すると、被加工材4はボール5によってしごき加工がなされる。ロックアウトパンチ3は、そのパンチ2によって押込まれる被加工材4を下方から支持し、被加工材4を所定位置に保持する。

[0076] ところで、パンチ2の上方には、パンチ2に付与する押込力（加工力）を

計測する荷重計（図略）が設置してある。さらに、パンチ2の上方には、その移動量を計測する変位計（図略）も設置してある。こうして、ボール5を押し込んで被加工材4をしごき加工する際の加工力および変位量が、パンチ2を介して同時に計測される。

[0077] (2) 被加工材（ワーク）

被加工材4として、外径： $\phi 29.9\text{ mm}$ 、内径： $\phi 15.0\text{ mm}$ 、高さ 50 mm （その内、しごき長さ 38 mm ）のアルミニウム合金（JIS A6061）の円筒材を用意した。試験に供した被加工材には、Ar雰囲気中で $410^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間加熱した焼鈍し処理を施した。

[0078] (3) ボール（加工具）

上述のボール5として、 $\phi 16.67\text{ mm}$ の鋼球（高速度工具鋼：AISI M50）を用意した。以下、これを「未処理ボール」という。この未処理ボールにDLC-Si膜を成膜したもの（以下「DLC-Si膜ボール」という。）も用意した。このDLC-Si膜の成膜は、直流プラズマCVD装置を用いて、メタン（ CH_4 ）とテトラメチルシラン（TMS）の混合ガス（原料ガス）中でプラズマ放電をさせて行った。その際の流量比は、 $\text{CH}_4 : \text{TMS} = 1 : 100$ （全圧： 500 Pa ）とした。こうして膜厚が $2\text{ }\mu\text{m}$ のDLC-Si膜を得た。このDLC-Si膜の組成は、C：66原子%、H：30原子%、Si：4原子%であった。なお、この膜中のSi含有量は電子プローブ微小部分分析法（EPMA）により定量した。またH含有量は弾性反跳粒子検出法（ERDA）により定量した。

[0079] (4) 試験条件

上述した種々の加工用潤滑剤を加工具（ボール5）に塗布してボール通し試験を行った。また固体潤滑被膜を形成した被加工材についても同様にボール通し試験を行った。この際、被加工材4の減面率は8%である。減面率：8%の加工は、通常なら焼き付きを生じる厳しい加工である。具体的には、前述した固体潤滑被膜を被加工材4の内周面に形成していないと、従来なら焼き付きを生じるほど厳しい強加工である。ちなみに減面率（R）は加工に

ともない被加工材 4 の横断面積が減少する割合であり次のようにして求まる（図 3 参照）。

$$[0080] \quad \text{減面率 } R = (D_b^2 - D_i^2) \times 100 / (D_c^2 - D_i^2)$$

D_b : ボール 5 の外径

D_c : コンテナ 1 の内径

D_i : 被加工材 4 の内径（加工前）

[0081] ボール通し試験における加工用潤滑剤の供給は次のようにして行った（加工用潤滑剤を用いた全ての試験について同様である）。まずボール 5 および被加工材 4 をアセトン 50%、ヘキサン 50%の混合液中で超音波洗浄して脱脂乾燥した。その後、被加工材 4 の内周面上部から加工用潤滑剤を滴下した。この被加工材 4 をコンテナ 1 内へ挿入した。次にボール 5 にも、その頂部からスポイトにより加工用潤滑剤を滴下した。このボール 5 を被加工材 4 の内周面上部に置いた。こうして加工面間に加工用潤滑剤を供給した。

[0082] 上記の試験に際して、ボール 5 の押込み長さ（しごき長さ）は 38 mm、ボール 5 の押込み速度（試験速度）は初速 200 mm/s とした。なお、この押込み速度は、ボール 5 が被加工材 4 を通過する際に生じる変形抵抗により終速 180 mm/s まで減速した（全ての試験について同様である）。

[0083] 《試験》

加工用潤滑剤または固体潤滑被膜と、DLC-Si 膜ボールまたは未処理ボールとを組合わせた各試料について上述したボール通し試験を行うことにより得られた結果を表 1～3 に併せて示した。表中の「最大荷重」は、パンチ 2 に作用する最大ボール押込み荷重を測定したものである。いずれの場合も、加工具であるボールは途中で止まることなく通過した。但し、ボール通し試験後のボールまたは被加工材を観察したところ、焼付きが生じているものがあつた。焼付きが観察されなかった場合を○（焼付き無し）、焼付きが観察された場合を×（焼付き有り）で表 1～3 に併せて示した。なお、試験途中で焼付きが生じて、ボールが貫通したのは、被加工材の一部がボールに付着したまません断されていたためである。

[0084] 《評価》

(1) 従来の加工用潤滑剤等

先ず、表3の試料No. C11～D20に示すように、従来の加工用潤滑剤を用いた場合、いずれもボール押し込み時の最大荷重が50kN以上となって焼付きが生じた。これは加工具（ボール5）の表面が未処理の場合は勿論、その表面にDLC-Si膜がある場合でも同様であった。

[0085] 一方、表3の試料No. E10および試料No. E11に示すように、被加工材の表面に固体潤滑被膜を形成した場合、いずれも最大荷重が40kN程度で焼付きが生じなかった。これは、加工具（ボール5）の表面にDLC-Si膜がある場合は勿論、その表面が未処理の場合でも同様であった。この理由は、固体潤滑被膜が被加工材の表面に強固に結合していると共に延性を有し、従来の加工用潤滑剤（液体）からなる潤滑層と異なり潤滑膜切れを生じ難く、被加工材と加工具の固体接触が有効に抑止されたためと考えられる。

[0086] このようにアルミニウム合金を冷間で強加工する場合、従来の加工用潤滑剤では焼付きを生じることがわかる。これは、加工具の表面に耐焼付きや摩擦低減等に効果があるDLC-Si膜を形成した場合でも、また加工用潤滑剤がその加工具の表面に吸着し易い官能基を有する場合でも同様であった。従ってこれまでは、被加工材の表面に固体潤滑被膜を形成して、アルミニウム合金を強加工するしかなかったことがわかる。

[0087] (2) 油系加工用潤滑剤の場合

次に、表1に示す結果から、分子量の大きな油溶性高分子化合物を基油に添加した加工用潤滑剤を用いた場合、ボール押し込み時の最大荷重を、上記の固体潤滑被膜の場合よりもさらに低くでき、焼付きの発生を回避し得ることが明らかとなった（試料No. A41、試料No. A51、A61およびA81～A101）。

[0088] これらはいずれも、加工具の表面に非晶質炭素膜（DLC-Si膜）が形成されている場合であって、加工用潤滑剤が表面官能基を有する分子量3万

以上の油溶性高分子化合物を8質量%以上含む場合であった。特に、油溶性高分子化合物の表面官能基がカルボニル基である場合、その分子量が6万以上さらには10万以上のときに、最大荷重が著しく低減して焼付きが発生しなかった。また油溶性高分子化合物の表面官能基がカルボニル基およびアミノ基である場合、その分子量が3万以上さらには5万以上のときに、最大荷重が著しく低減して焼付きが発生しなかった。

[0089] 試料No. A11～A62と試料No. A71～A101とを比較すると、分子量が同じ程度なら、カルボニル基に加えてアミノ基を有する油溶性高分子化合物を用いた方が最大荷重をより低減し得る。試料A81に用いた高分子の熱分解GC/MSによるパイログラム（分解温度：550℃）を図4に示す。2種のカルボニル基（図中I, IV）と2種のアミノ基（図中II, III）が認められたことから、高分子中の吸着点が多数存在していることがわかる。2種のアミノ基の中でIIIタイプ型のアミノ基が多く存在していることが、境界膜を強固にしている要因と考えられる。これは、カルボニル基単体またはアミノ基単体よりも、両者が併存することにより、油溶性高分子化合物の加工具（特にDLC-Si膜）への吸着性が向上したためと考えられる。従ってアルミ基がない場合には、吸着点が減少して潤滑性能が低下し得る。

[0090] （3）水系加工用潤滑剤の場合

さらに、表2に示す結果から、分子量の大きな水溶性高分子化合物を蒸留水に添加した加工用潤滑剤を用いた場合も、ボール押し込み時の最大荷重を上記の固体潤滑被膜の場合よりもさらに低くでき、焼付きの発生を回避し得ることが明らかとなった（試料No. B11およびB21～B51）。これらの場合も同様に、加工具の表面に非晶質炭素膜（DLC-Si膜）が形成されており、加工用潤滑剤がカルボキシル基またはヒドロキシル基を有する分子量8000以上さらには1万以上の水溶性高分子化合物を8質量%以上含む場合であった。

[0091] （4）試料No. A60と試料No. A61または試料No. B20と試料No. B21を比較するとわかるように、同じ加工用潤滑剤を用いて加工を

する場合でも、加工具の表面にDLC-Si膜が存在するか否かにより、焼付きの発生や最大荷重が大きく変化した。これは次のように考えられる。DLC-Si膜が加工具の表面に存在すると、DLC-Si膜と高分子化合物の表面官能基との間に強力な結合力が生じ、高分子化合物がDLC-Si膜上に強固に吸着して、加工中も膜切れしない安定した潤滑膜が加工面間に形成される。そして、仮に潤滑膜が局所的に途切れるようなことがあっても、耐焼付性等に優れるDLC-Si膜がバックアップしたと考えられる。

[0092] また試料No. B11と試料No. B51とを比較するとわかるように、高分子化合物の分子量を大きくすると、その添加量を減少させても最大荷重を低減し得る。逆にいえば、分子量が相対的に小さい高分子化合物でも添加量を増加させると最大荷重を低減して焼付きの発生を回避できる。ただし両者の比較から、最大荷重の低減や焼付きの回避を効率的に図るには、高分子化合物の分子量の増加が特に有効であると考えられる。

[0093] (5) 試料No. A01と試料No. A81に係る加工用潤滑剤と、表面被膜をDLC-Si膜からDLC膜に変えた加工具（ボール5）とを用いて、同様にボール通し試験を行い、加工性の評価を行った。この結果を表4に示した。なお、表4では、試料No. A01および試料No. A81に対応させて、それぞれ試料No. A02および試料No. A82とした。また、上記のDLC膜は、市販のDLC被覆処理（日本アイ・ティ・エフ株式会社、ジラスコートHT）により形成された水素含有DLC膜（H量：26%）である。

[0094] 試料No. A02と試料No. A82の最大荷重は、80kNと29kNであった。これらはそれぞれ、試料No. A01と試料No. A81の最大荷重とほぼ同様であった。このことから、加工具の表面がDLC-Si膜からDLC膜に変更されても、ほぼ同様な潤滑性能が得られることが確認された。

[0095]

[表1]

試料 No.	加工具 の表面	加工用潤滑剤					評価	
		基油	主部	官能基	分子量 Mw	添加量 (質量%)	最大荷重 (kN)	焼付きの有無 (○:無 x:有)
A00	未処理	無添加 鉱油	—	—	—	—	67	x
A01	DLC-Si膜		—	—	—	—	69	x
A11	DLC-Si膜	無添加 鉱油	ポリ メタクリレート	カルボニル基	7000	20	78	x
A21					20000		53	x
A31					20000		80	x
A41					100000	20	22	○
A42					5	60	x	
A51			200000	20	25	○		
A60	未処理	無添加 鉱油	ポリ メタクリレート	カルボニル基	400000	20	68	x
A61	24						○	
A62	65						x	
A71	DLC-Si膜	無添加 鉱油	ポリ メタクリレート	カルボニル基 +アミノ基	20000	20	74	x
A81					50000		24	○
A91					100000		21	○
A101					250000		20	○
A111	DLC-Si膜	無添加 鉱油	オレフィン コポリマー	無し	98000	20	72	x

[0096]

[表2]

試料 No.	加工具 の表面	加工用潤滑剤						評価	
		溶媒	添加剤（水溶性高分子化合物）				最大荷重 (kN)	焼付きの有無 (○:無 ×:有)	
			主部	官能基	分子量 M _w	添加量 (質量%)			
B11	DLC-Si膜	蒸留水	ポリアクリル酸	カルボキシシル基	10000	45	32	○	
B20	未処理		ポリビニル アルコール	ヒドロキシシル基	23000	10	93	×	
B21	DLC-Si膜		ポリアクリル酸 ナトリウム	カルボキシシル基	50000	35	34	○	
B31					170000	30	30	○	
B41					800000	10	29	○	
B51						26	○		

[0097]

[表3]

試料 No.	加工具 の表面	加工用潤滑剤			評価	
		主部	官能基	分子量 M _w	最大荷重 (kN)	焼付きの有無 (○:無 x:有)
C11	DLC-Si膜	オレイン酸	カルボキシシル基	282	50	x
C20	未処理	オレインアミン	アミノ基	267	52	x
C21	DLC-Si膜				50	x
D10	未処理	硫黄系市販加工用潤滑油（極圧剤:硫黄、亜鉛）			79	x
D20		リン系市販加工用潤滑油（極圧剤:リン）			79	x
E10	未処理	被加工材に固体潤滑被膜形成 (化成処理被膜＋金属石鹸被膜)			40	○
E11	DLC-Si膜				42	○

[0098]

[表4]

試料 No.	加工具 の表面	加工用潤滑剤						評価	
		基油	添加剤（油性高分子化合物）				最大荷重 (kN)	焼付きの有無 (○:無 ×:有)	
			主部	官能基	分子量 Mw	添加量 (質量%)			
A02	DLC膜	無添加 鉱油	—	—	—	—	80	×	
A82	DLC膜	無添加 鉱油	ポリメタクリ レート	カルボニル +アミノ基	50000	20	29	○	

符号の説明

[0099]	1	コンテナ 1
	2	パンチ 2
	3	ノックアウトパンチ
	4	被加工材
	5	ボール

請求の範囲

- [請求項1] 非晶質炭素膜で被覆された加工具の被覆面とアルミニウムまたはアルミニウム合金からなり該被覆面に接触して加工される被加工材の被加工面との間に介在する加工用潤滑剤であって、
- カルボニル基、アミノ基、カルボキシル基またはヒドロキシル基の少なくとも一つ以上からなる表面官能基を有し分子量が8000～100万である高分子化合物を、全体を100質量%としたときに8～50質量%含むことを特徴とする加工用潤滑剤。
- [請求項2] 塩素（C l）、リン（P）または硫黄（S）の一種以上を有する環境負荷物質を、含まない請求項1に記載の加工用潤滑剤。
- [請求項3] 炭素（C）、水素（H）、酸素（O）または窒素（N）の一種以上のみからなる請求項1または2に記載の加工用潤滑剤。
- [請求項4] 前記非晶質炭素膜は、ケイ素（S i）を含み残部がCおよびHからなるS i含有非晶質炭素膜である請求項1に記載の加工用潤滑剤。
- [請求項5] 前記高分子化合物は、カルボキシル基および／またはヒドロキシル基を有する水溶性高分子化合物であり、
- 分子量が8000～100万である請求項1または4に記載の加工用潤滑剤。
- [請求項6] 前記高分子化合物は、カルボニル基を有する油溶性高分子化合物であり、
- 分子量が6万～100万である請求項1または4に記載の加工用潤滑剤。
- [請求項7] 前記高分子化合物は、カルボニル基およびアミノ基を有する油溶性高分子化合物であり、
- 分子量が3万～100万である請求項1または4に記載の加工用潤滑剤。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の加工用潤滑剤に用いられる高分子化合物からなることを特徴とする加工用添加剤。

[請求項9] 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の加工用潤滑剤を、非晶質炭素膜で被覆された加工具の被覆面とアルミニウムまたはアルミニウム合金からなり該被覆面に接触して加工される被加工材の被加工面との間に介在させて、該加工具により該被加工材を加工することを特徴とする加工方法。

[請求項10] 前記加工は、冷間塑性加工である請求項 9 に記載の加工方法。

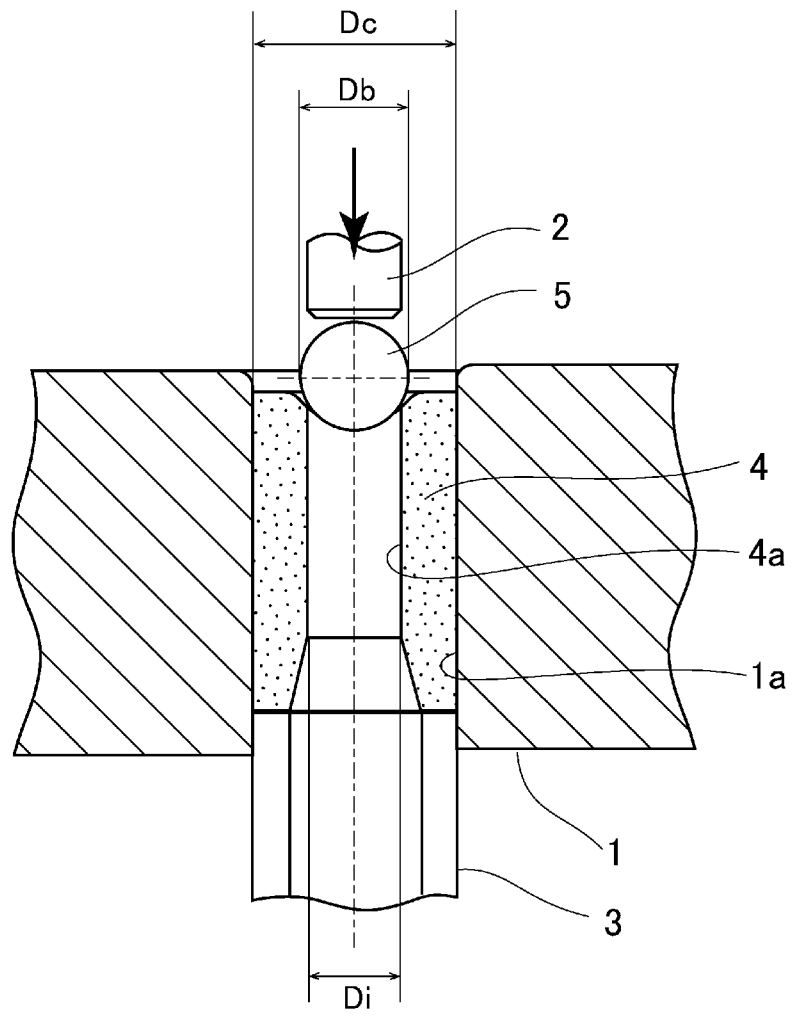
[図1]

油溶性ポリマーの種類	化学構造
ポリメタクリレート (PMA 系)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n \quad \text{R : アルキル基}$
オレフィンコポリマー (OCP 系)	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
ポリイソブチレン (PIB 系)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$

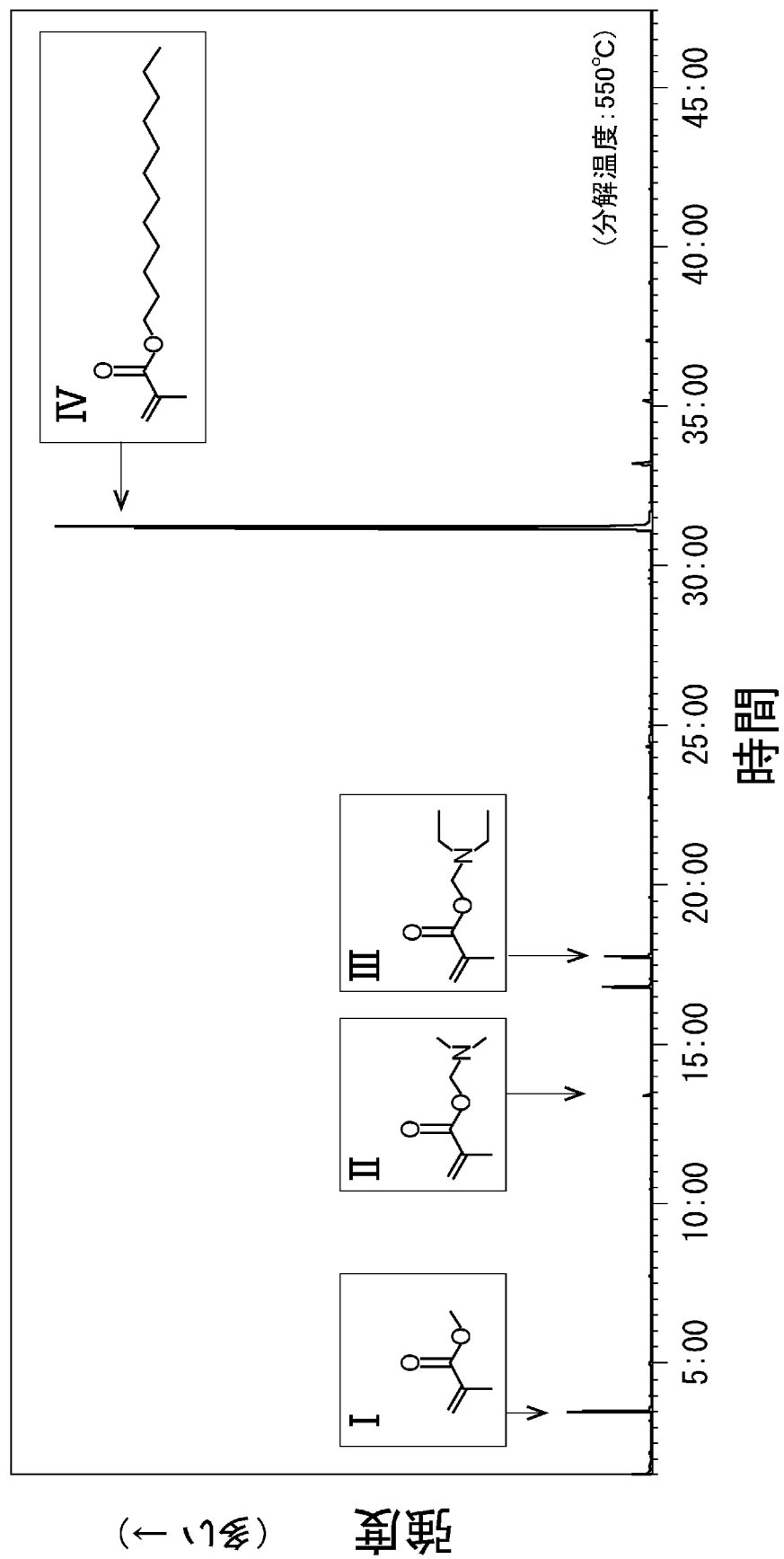
[図2]

水溶性ポリマーの種類	化学構造
ポリアクリル酸 (PA 系)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_n$
ポリアクリル酸ナトリウム	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n$
ポリビニルアルコール (PVA 系)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M149/22(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)i, C10M143/00(2006.01)i,
C10M143/06(2006.01)i, C10M145/04(2006.01)i, C10M145/14(2006.01)i,
C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/24(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M149/22, C10M101/02, C10M143/00, C10M143/06, C10M145/04, C10M145/14,
C10N20/04, C10N30/00, C10N40/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-36872 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 10 February 1998 (10.02.1998), claims; paragraphs [0001], [0010]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 41-3728 B1 (Kasei Kayaku Kabushiki Kaisha), 03 March 1966 (03.03.1966), entire text (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-359813 A (Honda Motor Co., Ltd., Nippon Hoton Kabushiki Kaisha), 24 December 2004 (24.12.2004), claims; examples (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 May, 2012 (15.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054257

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-50083 A (Sugimura Chemical Industrial Co., Ltd.), 23 February 1999 (23.02.1999), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-358495 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims (Family: none)	1-10
Y	JP 2007-136511 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Nagoya Institute of Technology), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraphs [0003], [0004] (Family: none)	1-10
Y	JP 2010-95792 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Toyota Motor Corp.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; paragraphs [0007], [0010], [0033] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M149/22(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)i, C10M143/00(2006.01)i, C10M143/06(2006.01)i,
C10M145/04(2006.01)i, C10M145/14(2006.01)i, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n,
C10N40/24(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M149/22, C10M101/02, C10M143/00, C10M143/06, C10M145/04, C10M145/14, C10N20/04, C10N30/00,
C10N40/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-36872 A (日本石油株式会社) 1998.02.10, 特許請求の範囲、 【0001】、【0010】、実施例等 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 41-3728 B1 (カセイ化薬株式会社) 1966.03.03, 全文 (ファミリ ーなし)	1-10
Y	JP 2004-359813 A (本田技研工業株式会社、日本ホートン株式会社) 2004.12.24, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

馬 籠 朋 広

4 V

4 5 1 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-50083 A (スギムラ化学工業株式会社) 1999. 02. 23, 特許請求の範囲、【0001】、実施例等 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2004-358495 A (日産自動車株式会社) 2004. 12. 24, 特許請求の範囲等 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2007-136511 A (株式会社豊田中央研究所、国立大学法人名古屋工業大学) 2007. 06. 07, 特許請求の範囲、【0003】、【0004】等 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2010-95792 A (株式会社豊田中央研究所、トヨタ自動車株式会社) 2010. 04. 30, 特許請求の範囲、【0007】、【0010】、【0033】等 (ファミリーなし)	1-10