

## 高真空中における二硫化モリブデンの摩擦の研究

Studies on Friction of Molybdenum Disulphide in High Vacuum

—第 8 報 停止効果の理論的考察—

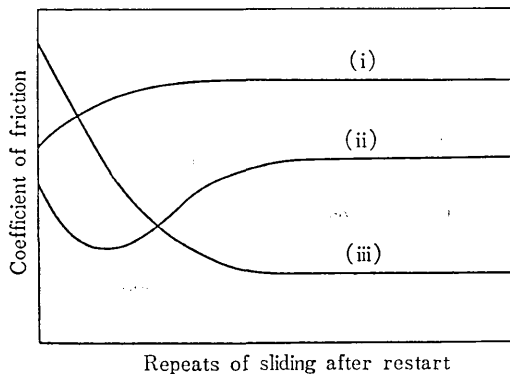
—Eighth Report, Theoretical Consideration on the Stop Time Effect—

松 永 正 久\*・星 本 健 \*\*

Masahisa MATSUNAGA and Ken-ichi HOSHIMOTO

## 1. 緒 言

現在までの研究<sup>1)</sup>によって、高真空中における二硫化モリブデン（以下、化学式を用い  $\text{MoS}_2$  と略記する）の摩擦実験において、摩擦を中断すると、再開後の摩擦係数は安定摩擦係数に比して、高い場合も低い場合もあり、図 1 に示すように次の三つの型に大別できることがわかった。

図 1 高真空中における  $\text{MoS}_2$  の停止効果の 3 種のパターン

- 1) 再開第 1 回目の摩擦係数は停止前の定常値より低く、摩擦再開後単調に増加して定常位をとる。
  - 2) 再開後の摩擦係数はまず摩擦のくりかえしにともなって低下し、極小値を示した後に徐々に増加して定常値に至る。この場合の再開第 1 回目の摩擦係数  $\mu_1$  は停止前の定常位  $\mu_s$  より高い場合も低い場合もある。
  - 3)  $\mu_1$  は  $\mu_s$  よりも増加し、再開後の摩擦のくりかえしによって摩擦係数は単調に減少して定常位に至る。
- これらのうち 1) はわれわれが新しく見出した停止効果であり、3) は従来から知られていた型の停止効果である。そして 2) の型は 1) と 3) とが混合して表われたものと解釈される。今後 1) を減少型の停止効果、3) を増加型の停止効果、2) を混合型の停止効果と呼ぶことにする。

## 2. 停止効果に関する考察

われわれの実験の基本概念は、 $\text{MoS}_2$  同志の摩擦係数は本質的に低く、不純物を吸着または吸蔵することによって摩擦係数の上昇をおこすとの結論に立脚している<sup>1)</sup>。したがって減少型の停止効果と実験の継続による  $\mu_s$  の低下とは同じメカニズム、すなわち不純物の蒸発による  $\text{MoS}_2$  の清浄化によっておこるものとして、説明している<sup>1)</sup>。

次に増加型の停止効果については、A. J. Haltner<sup>2)</sup>が真空槽内の残留ガスによる  $\text{MoS}_2$  の汚染が原因であると説明している。しかしわれわれの実験においては、別を示すように増加型の停止効果による  $\Delta\mu$  は真空度に依存せず、ほぼ停止時間のみ関数として表わされることが判明しており、単に残留ガスの吸着のみによるものとは考えられない。ここでは、本研究にみられた増加型の停止効果は、潤滑剤中に吸蔵されていた不純物ガスの蒸発・再吸着または表面拡散などによって、一度清浄化した  $\text{MoS}_2$  が再汚染されることによると考える。この考えのもとに定量的評価をおこなうこととする。

## 3. 停止効果の定量的評価

清浄な  $\text{MoS}_2$  の摩擦係数を  $\mu_1$ 、摩擦面内に存在する清浄な  $\text{MoS}_2$  の割合を  $\alpha$  とし、以下水蒸気などが単分子吸着した場合をそれぞれ  $\mu_2$  および  $\beta$ 、多層吸着あるいは数種の分子が複合吸着した場合をそれぞれ  $\mu_3$  および  $\gamma$  とする（図 2）。ここで  $\mu_2$  と  $\mu_3$  とを分けたのは双極子能率の大きな水蒸気などの分子が単純吸着すると  $\text{MoS}_2$  の摩擦係数はきわめて高くなるが、無極性あるいは双極子能率の小さいガス分子がさらに複合的に吸着すると摩擦係数は低下するという考えにもとづくものである。したがって一般には  $\mu_2 > \mu_3$  とすることができ、摩擦回数—摩擦係数曲線（例えば文献 1), 図 4）に極大のできるものこの原因によるものと説明している。

摩擦においてスライダは一様であると仮定すれば、測定される摩擦係数  $\mu$  は次のように表わされる。

$$\mu = \mu_1\alpha + \mu_2\beta + \mu_3\gamma, \quad 1 = \alpha + \beta + \gamma \quad (1)$$

\* 東京大学生産技術研究所 第 2 部

\*\* 科学技術庁 金属材料技術研究所

研 究 速 報

多層吸着から単層吸着へ、および単層吸着状態から清浄な MoS<sub>2</sub> へと移行する速度をそれぞれ V<sub>2</sub>, V<sub>1</sub> とし、拡散や再吸着による再汚染を無視すれば

$$V_1 = k_1\beta, \quad V_2 = k_2\gamma \quad (2)$$

と書くことができる。ここに K<sub>1</sub> および K<sub>2</sub> は蒸発の速度定数である。式 (2) から

$$\left. \begin{aligned} \dot{\alpha} &= k_1\beta \\ \dot{\beta} &= -k_1\beta + k_2\gamma \\ \dot{\gamma} &= -k_2\gamma \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

となり、t=0 において α=α<sub>0</sub>, β=β<sub>0</sub> および γ=γ<sub>0</sub> とおけば、式 (3) の解は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= 1 - \left( \beta_0 - \frac{k_2}{k_1 - k_2} \gamma_0 \right) \exp(-k_1 t) \\ &\quad - \frac{k_1}{k_1 - k_2} \gamma_0 \exp(-k_2 t) \\ \beta &= \left( \beta_0 - \frac{k_0}{k_1 - k_2} \gamma_0 \right) \exp(-k_1 t) \\ &\quad + \frac{k_2}{k_1 - k_2} \gamma_0 \exp(-k_2 t) \\ \gamma &= \gamma_0 \exp(-k_2 t) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

停止時間が T の場合に、停止中における α, β, γ の変化量 Δα(T), Δβ(T), Δγ(T) は式 (4) より、

$$\left. \begin{aligned} \Delta\alpha(T) &= \alpha(T) - \alpha_0, \quad \Delta\beta(T) = \beta(T) - \beta_0 \\ \Delta\gamma(T) &= \gamma(T) - \gamma_0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

と求められ、したがって停止時間が T のときの停止中の不純物の蒸発による摩擦係数の変化 Δμ<sub>ev</sub>(T) は (1) および (5) から次のように求められる。

$$\Delta\mu_{ev}(T) = \mu_1 \cdot \Delta\alpha(T) + \mu_2 \cdot \Delta\beta(T) + \mu_3 \cdot \Delta\gamma(T) \quad (6)$$

4. 再汚染による摩擦係数の変化

清浄な MoS<sub>2</sub> における再汚染を考え、再汚染物質による被覆率を θ とすれば、LANGMUIR の等温吸着式と同様の式を仮定して、

$$\frac{d\theta}{dt} = k_3(1-\theta) - k_4\theta \quad (7)$$

と書くことができるであろう。ここで k<sub>3</sub> および k<sub>4</sub> はそれぞれ再汚染および再離脱の速度定数である。再汚染物質の摩擦面からの再離脱には蒸発ばかりでなく、後に述べるような結晶中への拡散も考えられるが、そのような効果も定数 k<sub>4</sub> の中に含めて考える。

ここでは清浄な MoS<sub>2</sub> のみを考えているので、初期条件として t=0 において θ=0 とおけば、式 (7) の解は

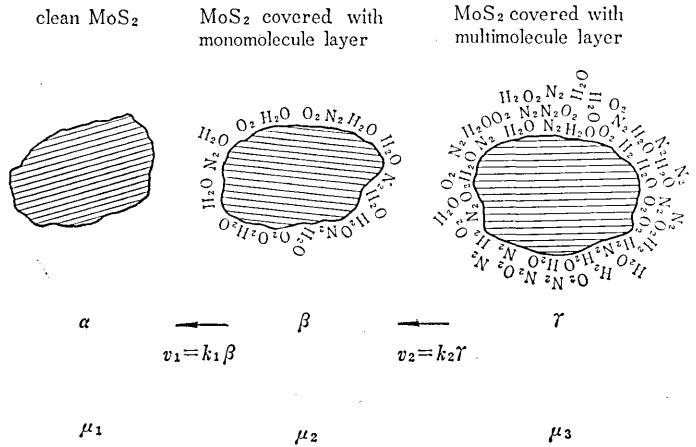


図2 吸着物質の蒸発による MoS<sub>2</sub> の清浄化の模型

$$\theta = \frac{k_3}{k_3 + k_4} \{1 - \exp[-(k_3 + k_4)t]\} \quad (8)$$

となり、清浄な MoS<sub>2</sub> における再汚染による摩擦係数の変化 Δμ<sub>ad</sub><sup>\*</sup>(t) は前節の μ<sub>2</sub> および停止時間 T を用いれば次のようになる。

$$\Delta\mu_{ad}^*(T) = \mu_2\theta(T) \quad (9)$$

最初に摩擦面が100% 清浄な場合には、式 (9) がそのまま増加型の停止時間効果における摩擦係数の増加量 Δμ の式となる。しかし摩擦面内に清浄な MoS<sub>2</sub> とまだ清浄化していない部分とが混在している場合には、清浄化した部分についてののみ式 (9) を適用しなければならない。したがって摩擦係数の全変化量における再汚染の寄与分 Δμ<sub>ad</sub>(T) は、停止中に式 (4) のように清浄な MoS<sub>2</sub> の割合 α が変化することを考慮すれば

$$\Delta\mu_{ad}(T) = \alpha_0 \Delta\mu_{ad}^*(T) + \int_0^T \frac{d\alpha}{dt} \Delta\mu_{ad}^*(T-t) dt \quad (10)$$

と評価される。

5. 実験値との比較

以上の計算結果を実験値と比較するために次の仮定をおく。

$$t=0 \text{ において } \alpha = \beta = 0, \quad \gamma = 1 \quad (11)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2} \quad (12)$$

(11) の仮定から式 (4) によって、α, β, γ間の関係は次のように一義的に定まる。

$$\beta = 2\alpha^{1/2}(1-\alpha^{1/2}), \quad \gamma = (1-\alpha^{1/2})^2 \quad (13)$$

以上の結果を既報 (文献1, 図4) の実験結果と比較する。まず μ<sub>3</sub> としては実験開始直後の摩擦係数の値を、また μ<sub>1</sub> としてはこの実験で測定された最低の摩擦係数をとり、それぞれ

$$\mu_1=0.020 \text{ および } \mu_3=0.084$$

とする。次に式 (13) を式 (1) に代入すると、摩擦係数  $\mu$  は  $\alpha^{1/2}$  の二次式となり、 $\mu$  は一つの最大値をとる。したがって  $\mu$  の最大値として実験の過程で得られた最大の定常摩擦係数  $\mu_{\max}=0.105$  をあてはめる。以上の数値を用いると  $\mu_2$  の値として

$$\mu_2=0.154$$

が求められる。これらの値および式 (13) を式 (1) に代入すると、摩擦係数  $\mu$  は MoS<sub>2</sub> の清浄度の関数として次のように表わされる。

$$\mu=0.020+0.268(1-\alpha^{1/2})+0.204(1-\alpha^{1/2})^2 \quad (14)$$

式 (13) における  $\alpha$  と  $\beta$  および  $\gamma$  との関係、および (14) における  $\alpha$  と  $\mu$  との関係の計算結果を図 3 に示す。

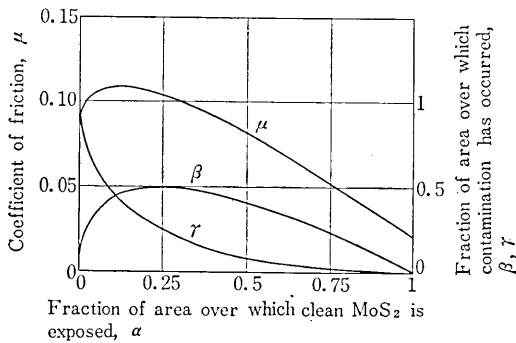


図 3 MoS<sub>2</sub> の清浄度  $\alpha$  と摩擦係数  $\mu$  および汚染量  $\gamma, \beta$  との関係

停止の瞬間における摩擦面内の MoS<sub>2</sub> の清浄度を  $\alpha = \alpha_0$  とすれば、停止時間  $T$  における  $\Delta\mu_{ev}(T)$  は式 (4) (6) および (14) を用いて次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{ev}(T) = & -0.268(1-\alpha_0^{1/2})\{1-\exp(-k_1t)\} \\ & + 0.204(1-\alpha_0^{1/2})^2\{1-\exp(-2k_1t)\} \end{aligned} \quad (15)$$

次に清浄な MoS<sub>2</sub> における再汚染による摩擦係数の変化は式 (8) および (9) より

$$\Delta\mu_{ad}^*(T) = A\{1-\exp(-BT)\} \quad (16)$$

の形に表わすことができる。摩擦面が完全に清浄な MoS<sub>2</sub> から構成されている場合には前にも述べたように式 (16) がそのまま実測された  $\Delta\mu$  を表わす。この考えのもとに別に述べる実験結果から、最小二乗法によって  $A$  および  $B$  の定数を求めると

$$A=0.052, B=0.041$$

が求められる。

以上のことから、実測される摩擦係数の変化量  $\Delta\mu(T)$  は式 (15), (16), (10) を用い

$$\Delta\mu(T) = \Delta\mu_{ev}(T) + \Delta\mu_{ad}(T) \quad (17)$$

として計算することができる。 $k_1=0.06 \text{ min}^{-1}, A=0.052$

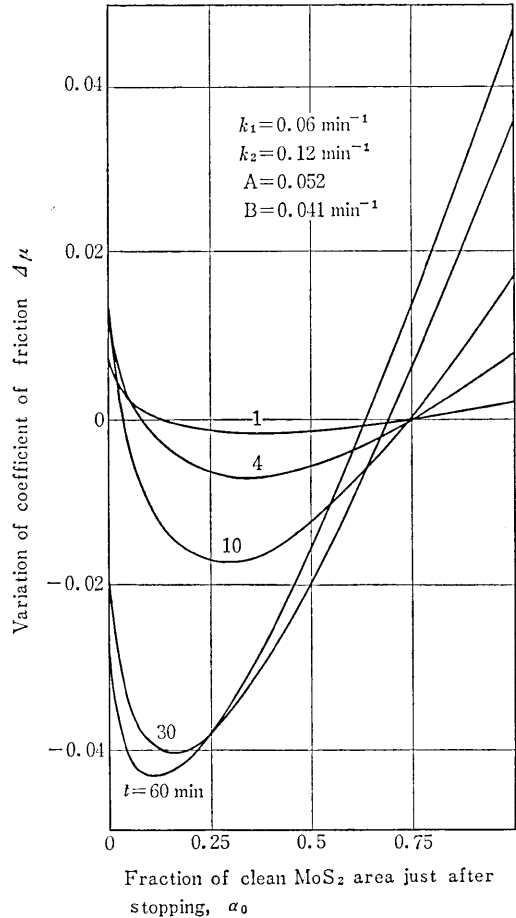


図 4 式 (17) から計算される停止の瞬間における摩擦面の清浄度  $\alpha_0$  と停止による摩擦係数の変化  $\Delta\mu$  との関係

および  $B=0.041$  とした時の式 (17) の計算結果を図 4 に示す。また式 (14) を既報図 (文献 1) 図 4) の実験結果にあてはめて求めた  $\alpha_0$  と  $\Delta\mu$  の実験値との関係は図 5 に示す。なお図 4 に示した計算において  $k_1$  の値は停止時間 10 分の曲線が図 5 における曲線とほぼ一致するように選んだものである。

## 6. 考 察

以上の計算と実験との比較のうえではいくつかの問題点がある。まず計算の前提として

- 1) 蒸発による清浄化において、拡散による試料内部からの供給や外部からの再吸着の効果を無視したこと。
  - 2) 実際には二層吸着までしか考えていないこと。
- の二つの問題があり、これらはいずれも MoS<sub>2</sub> の清浄化の速度を実際よりも過大評価することにつながる。さらに計算過程の問題点としては、
- 3)  $t=0$  において  $\alpha=\beta=0, \gamma=1$  と仮定したこと。
  - 4)  $k_1$  の値および  $k_1/k_2=1/2$  としたこと。

研 究 速 報

の妥当性の問題がある。

未発表のガス導入の実験において  $\mu_{V \max}$  として得られた値の最大のもは 0.25 程度であった。したがって上の計算で求めた  $\mu_2=0.154$  という値は小さすぎると考えなければならない。  $\mu_2$  が低く評価された原因の一つは蒸発による清浄化速度を過大に評価していることによると考えられる。大気中での摩擦係数すなわち  $\mu_0$  が 0.3 ないし 0.4 であることを考えると、  $\mu_2$  は 0.5 ないし 0.7 といったきわめて、大きな値となることも予想される。

式 (8) (9) および (16) を比較すると、

$$\left. \begin{aligned} \frac{k_3}{k_3+k_4} \mu_2 &= A \\ k_3+k_4 &= B \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

である。  $A$  および  $B$  は実験から直接求められ、既報の実験では  $A=0.052$ 、  $B=0.041$  であった。したがって  $\mu_2=0.154$  とした場合には

$$k_3=0.014 \text{ および } k_4=0.027 \text{ min}^{-1}$$

となり、  $\mu_2=0.5$  程度とすれば、

$$k_3=0.004 \text{ および } k_4=0.037 \text{ min}^{-1}$$

となる。ここで計算された  $k_4$  の値は  $k_1$  とほぼ同程度と考えられるのが合理的であり、したがって  $k_1=0.06 \text{ min}^{-1}$  という値はほぼ妥当なものと考えられる。

以上のようにいくつかの問題点はあるが、これらの説明は  $\text{MoS}_2$  における吸着・蒸発・拡散などの物性的諸問題の解決をまたなければならない。しかし、図 4 と図 5 とを比較して基本的な考え方は当を得ているものと考えられる。

7. 謝 辞

終りに臨み実験に協力された金沢大学工学部 内山吉隆講師ならびに種々ご討論賜った機械技術研究所 津谷裕子技官に深謝します。 (1972年8月1日受理)

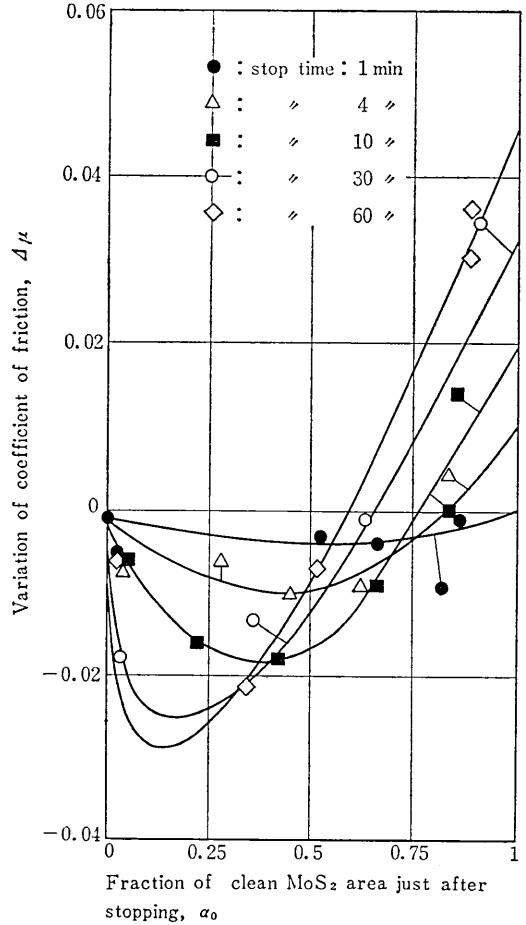


図 5 既報<sup>1)</sup>の実験結果に適用して求めた  $\alpha_0$  と実験による  $\Delta\mu$  の実測値との関係

文 献

- 1) 松永・星本・内山, 潤滑 16, 692 (1971)
- 2) A. J. Haltner, Wear 7, 102 (1964)

正 誤 表 (10月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
5	右	34	参考文献	(1966) The M. I. T.	(1960) The M. I. T.
6	右	23	"	6, No. 68, 13 pp	6, No. 68, 13
8	左	20	木 文	生成の可能性	生成
9	右	12	"	アニオン, カチオン	アニオン・カチオン
10	左	37	"	帰属される	帰属する
12	右	22	"	$i_d$	$i_d$
"	"	23	"	"	"
14	左	7	"	Spectrum	Spectrum
19	左	33	"	.....components exists in	.....components exist in
26	右	13	"	oscillograph	osoillograph