

二硫化モリブデン焼成被膜の潤滑性能向上に関する研究

平成16年12月

平岡尚文

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 二硫化モリブデンの潤滑機構と使用方法	3
1.3 主な用途と課題	8
1.4 研究目的と研究方針	11
1.5 本論文の構成	12
参考文献	14
第2章 二硫化モリブデン焼成被膜の寿命モードとそのメカニズム	18
2.1 二硫化モリブデン焼成被膜の構造と特徴	18
2.2 従来の研究	20
2.3 予備実験	22
2.3.1 実験方法	22
2.3.2 実験結果	25
2.3.3 考察	29
2.4 大気環境における寿命低下原因解明の方針	33
2.5 本実験 1	33
2.5.1 実験方法	33
2.5.2 実験結果および考察	35
2.5.3 被膜の縦弾性率と引張り強さの測定	37
2.5.4 被膜内応力解析方法	42
2.5.5 被膜内応力解析結果と考察	45
2.5.6 被膜寿命の雰囲気依存メカニズム	45
2.6 本実験 2	48
2.6.1 実験方法	48
2.6.2 実験結果および考察	50
2.6.3 被膜内応力解析方法と解析結果	63
2.6.4 被膜内応力と寿命に関する考察	70

第5章 結論	135
付録1 接触圧力計算法	137
付録2 界面活性剤吸着二硫化モリブデン粉末のFT-IR測定データ	139
付録3 ブロック摩耗量の計算法	140
謝辞	141
本研究に関する発行文献	142

第1章 序論

1.1 研究の背景

多くの機器の潤滑は潤滑油やグリースによって行われており、適切なメンテナンスを行うことで長期にわたり安定した潤滑状態が実現する。なかでも潤滑油は、発電用タービンや水車などの大型機械や内燃機関など、高い耐久性と信頼性を要求される機器をはじめ、多様な用途の軸受に広く用いられている。これは、流体潤滑モデルに基づく理論計算により、かなり正確な性能設計が可能であるからである。一方、グリースは転がり軸受の封入用潤滑剤として大量に用いられる他、家電、OA機器の軸受や歯車の潤滑に多用される。

一方、潤滑油やグリースが使えない条件で作動しなければならない機器があり、これらには固体潤滑剤が使用される。固体潤滑剤としてはプラスチックなどの有機物質、二硫化モリブデンや黒鉛に代表される無機物質、金、銀、鉛などの金属、およびこれらの複合材料があげられる。これらはもとより固体であるので潤滑油のような流動性はないが、一般にせん断に対し変形が容易な材料であるので、これが低い摩擦係数をもたらしている。しかし潤滑油やグリースに比べると摩擦係数は高くなる。また、せん断変形から破断に至って摩耗粉となり、摩擦面から排出されやすいので、一般には寿命が短い。そのため潤滑油やグリースのように広範には用いられていないが、1.3に述べるように真空中や高温雰囲気などの特殊環境で動作する機器には不可欠な潤滑剤である。また、環境対策やメンテナンスフリー化の配慮が求められる近年では、従来はコスト面から固体潤滑剤の適用が見送られていた用途にも、潤滑油やグリースに代わって使用されるケースが増えつつある。

固体潤滑剤の中で、もっとも一般的で重要な材料のひとつが二硫化モリブデンである。性能と価格がバランスし、粉体という扱いやすく応用範囲の広い原料形態で供給される二硫化モリブデンは、今後も優秀な固体潤滑剤として用途を広げていくであろう。

二硫化モリブデンは、もうひとつの代表的固体潤滑剤である黒鉛に比較するとやや高価であるが、条件によっては黒鉛を大きく上回る潤滑性を示し、特に乾燥空気中や真空中などで優れた特性を持つ。このため、宇宙用や半導体製造装置用をはじめとする真空用固体潤滑剤として多用され、多くの実績を持つ。二硫化モリブデンはこのように広く用いられる一方、使用法によっては潤滑効果が低く、逆にアブレイブな特性を示すことが津谷 [1] や Lancaster [2] によって示されており、扱いにくい一面を持つことも知られている。

二硫化モリブデンの扱いにくさは摩擦摩耗の挙動が雰囲気の影響を強く受けて変化するこ

とにある。図1-1に主要な固体潤滑剤が湿潤大気中(相対湿度40%以上)と乾燥大気中(同20%以下)で示す摩擦係数の目安値を示す。一般に固体潤滑剤の潤滑性は雰囲気の影響を強く受け、二硫化モリブデンもその例に漏れない。しかしながら、総体には固体潤滑剤の中でも摩擦係数が小さい材料ということができ、乾燥した環境では摩擦係数が0.1を切ることも期待できる。また、真空中では摩擦係数0.02を得ることもあり、条件をそろえて摩擦を行うと、検知が困難なほどの低摩擦を示すことがMartinら[3]によって報告されている。

一方、相対湿度20%~30%を超えると、摩擦係数は0.2を超え、寿命も低下することが多くの研究で示されている(たとえば文献[4-7])。加えて、摩擦以前に中~高湿度環境中で保管されると、摩擦上昇や寿命劣化が見られることも報告されている(たとえば文献[8-10])。すなわち、通常の大気中では黒鉛やPTFEなどと比較して特に優れた潤滑剤とはいえない場合がある。Lansdown[11]がまとめているように、水分以外でも極性を持つ気体中では摩擦は増加する。

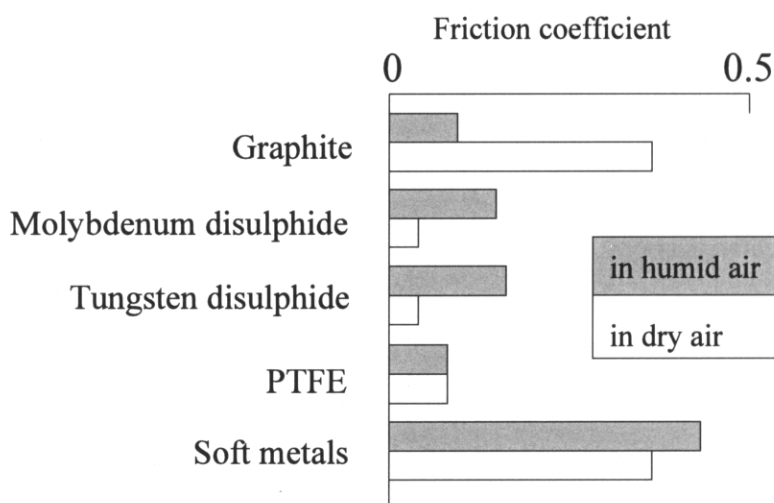


図1-1 主要固体潤滑剤の摩擦係数の目安値

以上のように、二硫化モリブデンは産業上重要な固体潤滑剤として広く認知されているものの、その摩擦摩耗特性は、使用環境によって大きく変動するので予測が困難という面もあり、実際の使用に当たって躊躇する場面が多いと思われる。また、使用環境による二硫化モリブデンの摩擦摩耗特性変化のメカニズムは未だ十分に明らかになっておらず、二硫化モリブデンがより簡便に、広い条件で使用できるようになるためには、この点の解明が必要である。

1.2 二硫化モリブデンの潤滑機構と使用方法

二硫化モリブデンの結晶構造を図1-2に示す。モリブデン原子Moと硫黄原子Sは強固な共有結合で結ばれ、これらの層間はゆるやかなファンデルワールス結合で結ばれており、層状の結晶構造を示す。この強固な共有結合の層が荷重を支えて摩擦物体間の直接接触を阻み、摩擦に際しては層間が容易にすべって摩擦抵抗が小さいことが二硫化モリブデンの良好な潤滑性の原因と考えられている。化学的には比較的安定で、多くの酸に対して耐性があり、腐食環境に強い。熱的には真空中では1050℃の昇華温度まで安定であるが、大気中では350℃あたりから酸化が始まるので、大気中ではあまり高温の潤滑には使用できない。

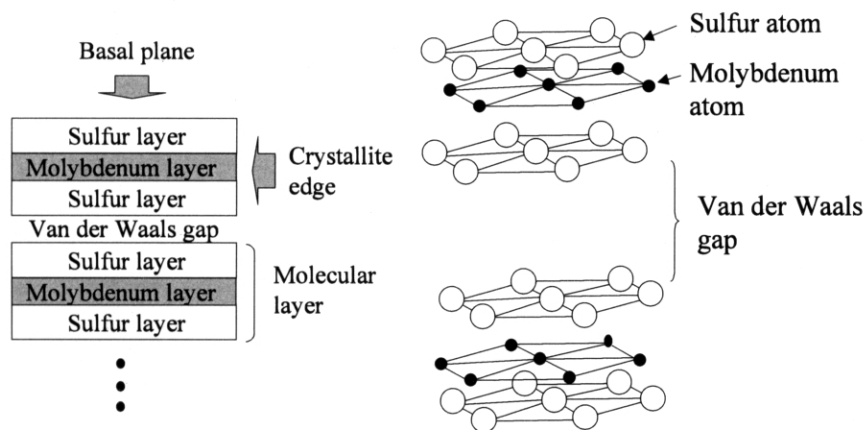


図1-2 二硫化モリブデンの結晶構造

二硫化モリブデンもそのひとつである遷移金属ジカルコゲナイドは層状結晶構造を持つものが多いが、二硫化モリブデンのような良好な潤滑性を示すものは二硫化タングステンやセレン化モリブデンなど少数である。Jamison ら[12-14]によると、層間距離と層内の単位格子定数の比がある値を超えた遷移金属ジカルコゲナイドに潤滑性が現れ、層間距離が相対的に大きくないと潤滑性がないとしている。

また、層状結晶構造を持っていて層間の結合が弱い材料には、遷移金属ジカルコゲナイドの他にたとえば雲母があるが、これはへき開が容易であっても層間のせん断は容易ではなく、潤滑剤としては不適である。同様に層状結晶構造を持つ物質として知られている黒鉛は、層間が二硫化モリブデンのようなファンデルワールス力のみによる結合ではなく、電子の π 結合による比較的強い結合力が働いているともいわれており、層間すべりは二硫化モリブデンのようには容易におこらず、水蒸気などの吸着があつてはじめて層間すべりが容易となる。

すなわち層状結晶構造はそれ自体が物質の潤滑性に直接結びつくものではなく、二硫化モリブデンが良好な潤滑性能を示すのは、層間すべりの発現に有利な原子の大きさと原子間の電子分布を持つまれな物質であるからである。

このせん断しやすさに加え、二硫化モリブデンを優秀な潤滑剤たらしめている理由は、下地への付着性の良さである。固体潤滑剤は、液体潤滑剤のように流動によって摩擦面内に容易に再侵入することができないので、摩擦部から一旦排出された分は潤滑に寄与しなくなる。したがって、一定量の固体潤滑剤が長期にわたって潤滑性を発揮し続けるためには、一方でせん断摩擦の小さい「流動性」を保持しつつ、他方では下地に強固に付着して摩擦部にとどまる必要がある。また、二硫化モリブデン結晶の層間すべりによる低摩擦を実現するためには、相手面にも移着して二硫化モリブデン同士が摩擦するという状態を実現する必要がある。

二硫化モリブデンの持つ層状構造がこの背反した要求をある程度両立させ得るメカニズムは、下地に塗り付けられた状態で摩擦を受けた二硫化モリブデンの構造の模式図(図1-3 [15])を用いて、以下のように説明されている。

すなわち、層状結晶の端面(図1-2左図における結晶エッジ面、以後エッジ面と呼ぶ)が下地に付着し、層が下地面から垂直に立ち上がり、表面にはこの立った層の上に下地に平行に(すなわち摩擦方向に)配向した層状分子が並ぶ。

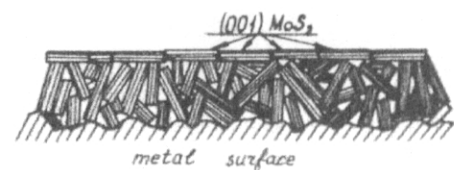


図1-3 摩擦を受けた二硫化モリブデン塗り付け膜の構造[15]

層状分子のエッジ面は層表面に比べ活性であり、自身や他の物質に吸着しやすい。このため、立った層状分子が表面の平行配列分子と下地とを結合することで、下地への付着性と表面でのすべりを両立させていると考えられる。

また Holinski ら[16]は、相手面が金属酸化物のような極性物質であるときには、層内の硫黄原子の電子分布が局在化しているため、相手表面に層が平行に吸着することも指摘している。この平行に吸着する力はファンデルワールス力である二硫化モリブデンの層間力よりも強く、摩擦によって二硫化モリブデンの層間がすべるときにも容易にはがれない。

図1-4は Moser ら[17]が撮影した、スパッタリングにより成長させた二硫化モリブデン膜に摩擦を加えた時の膜断面の透過型電子顕微鏡(TEM)写真の例である。Moser らは特に言及していないが、金属の下地直上には非常に薄い層(厚さ数nm)が堆積していて、ここでは結晶層表面が下地と平行になっていることが観察できる。膜は、この薄い層の上にエッジ面

が付着する形で成長している。そして摩擦によって最表面に摩擦方向に配向した層ができる(あるいは配向していくように層状構造が曲げられている)。これから、層状構造の持つ層表面とエッジ面の活性度の違いが下地への付着性と表面でのすべりを両立させていることが示され、二硫化モリブデン膜の下地への付着機構と潤滑機構に関する従来からの説を裏付けている。

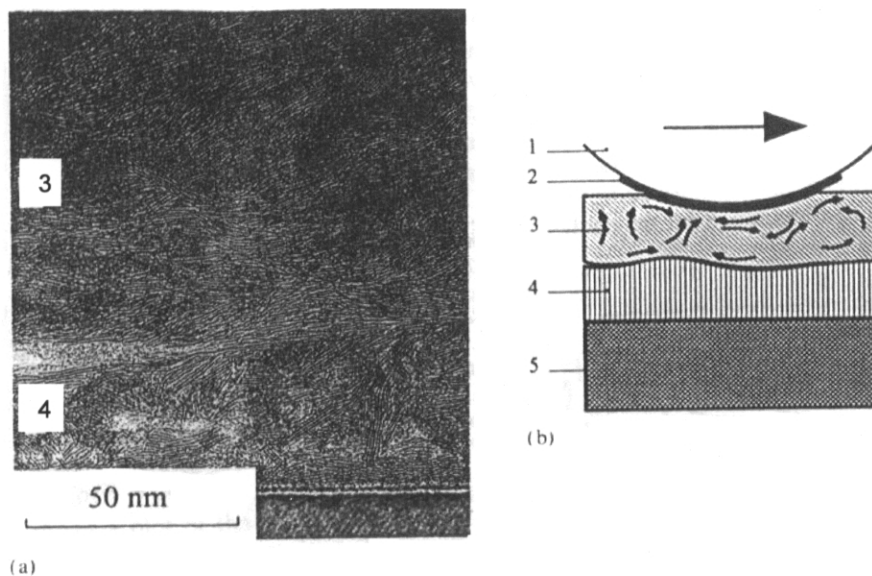


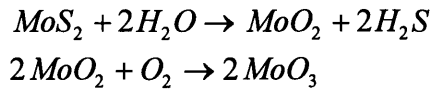
図1-4 摩擦を受けた二硫化モリブデンスパッタリング膜のTEM像[17]

1:相手材 2:移着層 3:配向層 4:下地への付着層 5:下地

このように、二硫化モリブデンの層状結晶構造は、固体が潤滑性を発揮するための自然が産み出したひとつの理想の解答である。しかしながら、既に述べたように、実際の場面では、本来持つ潤滑性を必ずしも発揮できないことがある。たとえば、二硫化モリブデン結晶の表面エネルギーは各面で大きく異なるので、すべりを生じる結晶面によって摩擦係数がかなり異なる(たとえば文献[18])ために、図1-2に示す層間がすべり面となるときには低摩擦であるが、結晶層エッジ面がすべり面になるとときには摩擦は大きく、アブレシブとなって表面を損傷させることもある。また、同じ層間すべりであっても、結晶内でおこるときと結晶粒界でおこるときで摩擦係数は異なる。

さらに、実用上特に問題となるのは日常的な湿度条件で潤滑性が劣化することである。湿度により二硫化モリブデンの摩擦係数が増大し、寿命が低下するメカニズムについては諸説あるが、必ずしも明らかになっていない。大気中での摩擦後、酸化モリブデン(主として三酸化

モリブデン)が検出されていることから、二硫化モリブデンに吸着した水分子が酸素の存在下で摩擦を受けると、二硫化モリブデンの酸化を促進する反応を起こすことは明らかである。酸化反応はいろいろ提案されているが、代表的にはたとえば次のような反応がある。



この酸化は水分子吸着によるもので、最終的に生成した三酸化モリブデンはそれ自身潤滑性が認められるとも、アブレジブであるともいわれており、評価は定まっていないが、少なくとも二硫化モリブデンよりは摩擦が大きく、潤滑性を劣化させていると思われる。三酸化モリブデンは真空中でも分解しないため、高湿度の大気環境で長期保管された二硫化モリブデンは、三酸化モリブデンの生成により真空中でも高摩擦を示すことがある。なお、この反応によると硫化水素が発生することから、たとえば粉体として大量に供給する時などは、周囲の腐食に注意が必要となろう。

さらに、吸着した水分子自体も二硫化モリブデンの層間すべりを阻害している可能性がある。すなわち、Scandellaら[19]やJoensen[20]は、層間に配列した水分子が層間を「のり付け」することを示している。層間に水が吸着することはTakagiら[21]によっても確認されている。水だけでなく、極性を持つ気体分子中では程度の差はあれ真空中や不活性気体中に比べ摩擦の上昇が見られることから、二硫化モリブデン分子自体の持つ電氣的極性によって同じく極性分子である水が比較的強く吸着し、上述のいずれかの作用によって潤滑性低下を招いているものと思われるが、詳細は明らかになっていない。

二硫化モリブデンを潤滑剤として使用する方法は多様である。二硫化モリブデンは通常、粒度数 μm の粉体の形で市販されている。粉体の流動性を活かし、粉体のまま摩擦面に供給する粉体潤滑が行われる例(Heshmat[22-24])や、粉体を圧縮して固形として摩擦面に用いる例(Kaurら[25])が見られるが、それぞれ周囲の汚染や許容面圧に問題があり、一般的ではない。

実用的に多い利用法は、

- (1)樹脂やセラミック系のバインダで二硫化モリブデン粉を固め、厚さ数 μm ～数十 μm の被膜として用いる。このうち焼成工程を経るものは焼成被膜と呼ばれる。
- (2)スパッタリングで厚さ数 μm の被膜を作る。

- (3) 焼結金属中に含有させる.
- (4) プラスチックなどに充てん剤として配合する.
- (5) 潤滑油やグリース中に添加剤として含ませる.

等である.

それぞれには次のような特徴がある. (1), (2)の被膜として用いる例では(3), (4)の金属やプラスチックのバルクでの使用例に比べ, 比較的大きな面圧まで使用可能である. たとえば, フェノール樹脂をバインダとして焼成した被膜では0.5GPa程度までの実用使用が試みられている例がある. なお, スパッタリングはバインダを用いた被膜に比べ, 厚さの薄い膜を供することができるため, 位置決め精度が必要な用途などに向いている. また, 宮川ら[26]は, スパッタリング被膜は純すべりよりは転がり摩擦に有効であることを示している.

二硫化モリブデンを含ませた金属やプラスチックをバルクとして摩擦面に使用する(3), (4)の方法では, 被膜の場合に比べて大きな摩耗代が得られる. また, 金属やプラスチックのバルクごと成型したり削り出すことによって, 歯車などの部品を直接作ることができ, 被膜処理よりも行程が減ることからコストを抑えられる場合もある. しかし, マトリックスに対し強度の大きく劣る潤滑剤を充てんするため, 高強度のものを作るのは難しい. また, 環境によっては二硫化モリブデンがアブレシブ的になり, 特にプラスチックに充てんした場合に, マトリックスのプラスチックを攻撃し, かえって摩耗を増やすこともある.

他に, バルク材を荷重を受ける部品としては使用せず, たとえば転がり軸受の保持器として用い, 保持器から軸受球へ二硫化モリブデンを移着させ, それにより潤滑を行う方法もあり, 二硫化モリブデンを含浸した耐熱樹脂(Holinski[27])や焼結合金を保持器にして用いている例がある.

(5)の潤滑油やグリースに添加する例では, 耐焼付き性, 耐スクーリング性などの境界潤滑特性の向上を目的としている. しかし, その効果は一定していない.

なお, 二硫化モリブデンは単独で使用される以外に, 特に焼成被膜やプラスチックの場合に, 黒鉛やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などと同時に用いられることがある. 黒鉛は高湿度環境で摩擦係数が小さく, 二硫化モリブデンと潤滑性能を補完する関係にあり, 種々の条件に対応できることをねらって併用される. PTFEは, あまり環境の影響を受けることなく安定して0.1程度の摩擦係数を示す潤滑剤であるが, 単独では許容面圧が低く, また摩耗が大きい. これも二硫化モリブデンと併用することによって弱点を補完しあうことが期待されている.

1.3 主な用途と課題

潤滑剤として優れた特性を持つとはいえ、固体であるために、二硫化モリブデンといえども潤滑油やグリースに匹敵する寿命や低摩擦を得ることは困難である。焼成被膜としてエンジン部品に施されたり(橋本[28])、潤滑油やグリースに添加される(山本[29]、島山ら[30])のは、多くはなじみ促進や焼付き防止など過渡的状态で機能することを期待されてのものである。長寿命を望む場合はバルクのプラスチックや焼結金属に充てんして、大きな摩擦代を確保する必要がある。

二硫化モリブデンの使用が適する機器を次にあげる。

(1) 停止期間が長く、低頻度(たとえば年に数度)の動作時には確実に動かなければならない機器

変電施設における電力遮断器などがある。グリースや潤滑油では停止期間中に摩擦面から潤滑成分が押し出されてしまう危険性があるが、二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤は停止時の静荷重によって摩擦面から流失することがない。これらのすべり部品に、二硫化モリブデン焼成被膜や二硫化モリブデンを充填したプラスチックなどが用いられる。

(2) 高温で動作する機器

X線管に用いられるころがり軸受は数百度の真空中、数千～数万rpmで回転する。このような条件で用いることができる潤滑油やグリースは現状では存在しない。また、大気中でも二百数十℃を越える条件ではグリースや潤滑油による潤滑は難しいことが多く、大量の潤滑油をかけて冷却を兼ねて潤滑する方法が必要となる。しかし、このような潤滑油の供給・回収設備を備えられない機器も多い。これに対し、二硫化モリブデンは、大気中では酸化のために400℃以下程度までしか使用できないが、真空中では900℃程度まで安定であり、かなり高温まで潤滑性が期待できるので、X線管のころがり軸受用潤滑剤として使用できる可能性がある。実際のX線管ころがり軸受は、現状では一般に軸受球や軌道輪に鉛あるいは銀をめっきまたはイオンプレーティングして潤滑されているが、Ringら[31]は宇宙用ころがり軸受潤滑技術の応用として、二硫化モリブデンの被膜を軸受球や軌道輪に施して検討している。

(3) 真空中で動作し、かつ潤滑剤の蒸発を嫌う機器

地球を周回する人工衛星やスペースシャトルに搭載する宇宙機器は、ほぼ 10^{-5} ～ 10^{-8} Paの真空度、 ± 100 ℃の幅で変動する温度環境にさらされる。Zaretskyら[32]やCarréら[33]が示すように、このような条件では蒸気圧の低い特殊なグリースや潤滑油に

よる潤滑は可能であるが、高精度のミラーなどの光学機器を備える衛星では、蒸発した潤滑油のミラー面への凝縮が嫌われる。同様の理由で、半導体製造装置においてもグリース潤滑が避けられる例が多い。そのため、転がり軸受の軸受球に二硫化モリブデンをスパッタリングしたり、焼成被膜をすべり面に施すことが行われる。

(4) 温度変化によるトルク変動を抑えたい機器

上述のように地球周回軌道では $\pm 100^{\circ}\text{C}$ の温度変動にさらされるため、グリースを用いた場合、駆動に必要な動力の粘度変化による変化が著しい。宇宙機器では小型軽量化のために必要最小限の駆動部を備えることが望まれるため、駆動に必要な動力の変化が大きいと駆動部の設計が難しくなる。このため Kawashima ら[34]は、宇宙ステーションのロボットアーム用歯車や軸受などに二硫化モリブデン焼成被膜を適用している。

(5) 通電のある摺動部品

通電部にもグリースを用いることは可能であり、変圧器のように絶縁油中に電気接点部を備える機器もある。しかしながら、通電による発熱が大きく、あるいはアークの発生があつてグリースが劣化する可能性があるものや、信号用電流通電のようにノイズを嫌う条件、あるいは真空中での通電機器ではグリースが用いられないことがある。これに対して、渡辺ら[35]は、黒鉛と二硫化モリブデンを充填した銀の焼結材がよい性能を示すことを明らかにしている。

(6) 潤滑油で汚染させてはいけないコンポーネントを有する機器

この種の機器としてはスターリングエンジンがあり、熱交換器の汚染が問題となる。そこで平岡ら[36, 37]は、このエンジンの固体潤滑ピストリングに二硫化モリブデンを充填したプラスチックを採用し、汚染の問題を解決することができた。

この他、性能上はグリースや潤滑油による潤滑が望ましいところでも、メンテナンスの省略や簡略化、あるいはコスト削減のために、二硫化モリブデンが潤滑剤として採用されることも多い。固体潤滑剤は潤滑油やグリースに比べ摩擦の大きさや寿命の短さ、設計法の不透明さといった課題を抱えているが、このように用途は広く、固体潤滑剤なくして存在しえない機器も多くある。

二硫化モリブデンがその特性を最も発揮するのは、上記(3)、(4)の真空中などの特殊環境での利用であろう。特に宇宙用潤滑剤としての用途は多い(たとえば文献[38-43])。宇宙機器に求められる総作動回数は現在のところ地上機器に比べて小さく、二硫化モリブデンをはじめとする固体潤滑剤が適用できる領域にある。現に、人工衛星の太陽電池パネルの駆動

機構やスリップリング、アンテナのヒンジ、宇宙ステーションで用いられるマニピュレータの潤滑に二硫化モリブデンが用いられている。宇宙ステーション日本実験モジュール用マニピュレータ関節部の内部を図1-5に示す。マニピュレータ関節部には転がり軸受、歯車、ブレーキなど、潤滑を必要とする多くの部品が用いられている。動作部にあまり負荷がかからない他の人工衛星と異なり、宇宙ステーションにおけるマニピュレータは重量物の運搬を行うために、加減速時に大きな負荷を受ける。そのため潤滑部品は地上機器と同程度の負荷に耐えることが要求される。二硫化モリブデンの使用形態は、スパッタリング膜として転がり軸受の球や内外輪に施すもの、焼成被膜としてすべり軸受や歯車の歯面に施すものが主であり、スリップリングでは焼結銀に充てんして用いられる。

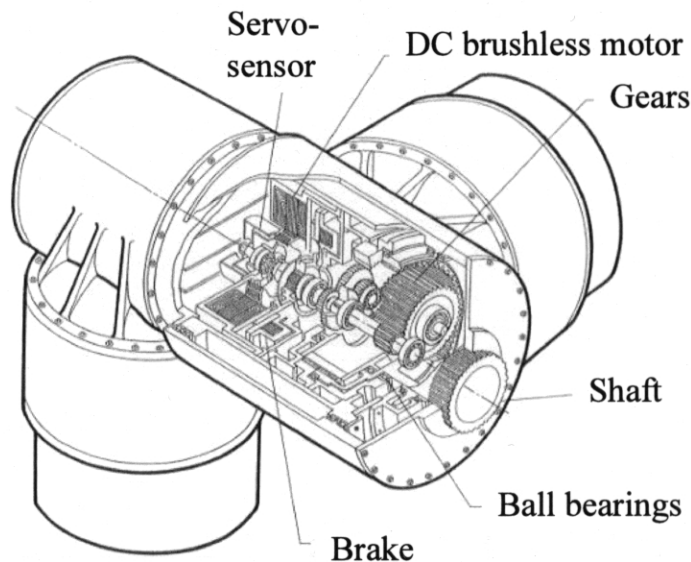


図1-5 宇宙ステーション用マニピュレータ関節部[34]

二硫化モリブデンの課題のひとつは、通常大気中での潤滑性能劣化である。すでに述べたように、二硫化モリブデンを大気中で摩擦すると、真空中に比べ寿命が急速に低下し、また摩擦係数が増加してしまうという現象が知られている。これは、二硫化モリブデンを宇宙機器用の潤滑剤として使用する場合にも問題となる。なぜならば、宇宙機器は軌道に打ち上げられる前に必ず地上で綿密な作動試験を行なうのが通例であるが、大気中では二硫化モリブデンを用いた摺動部の性能劣化が加速するので、実際に宇宙空間において作動する時の寿命を確保しておくためには、地上での試験動作回数を制限しなくてはならないからである。しかし余寿命予測精度が十分でないことから、この地上での許容動作回数が重要な設計ノウハウとなっているほどである。そのため、特に重要な機器では大気を遮断して窒素ガス等を封入

した保護環境での地上試験が行われるが、宇宙ステーション用マニピュレータなどの大型機器になると設備が大掛りとなり、試験コストの高騰につながる。

さらに、地上環境と宇宙空間とで摩擦係数が異なることも不都合を産む。たとえばヒンジ用潤滑剤として二硫化モリブデンを用いた展開アンテナの場合、ヒンジ部の摩擦トルクが地上と宇宙とで異なるのであれば、宇宙空間での実際の展開を地上で正確に模擬することは不可能になる。また、地球周回軌道と地上を往還する機器では、摩擦部分の潤滑剤として二硫化モリブデンを使用した時に摩擦部分の作動状況が宇宙と地上とで異なることが大きな障害となってくる。このような大気中と真空中における潤滑性能の隔たりは、半導体製造装置をはじめとする一般の真空機器においても、内蔵される機器が大気中と真空中を往復する場合には同様に問題となるものである。

加えて、焼成被膜やバルクへの充てん剤として用いた場合、バインダやマトリックスとなるバルク材が強度を支配して、二硫化モリブデンが本来持つ値より許容面圧が低下することも課題である。たとえば歯車の歯面に焼成被膜をつけた場合、歯車には避けられない歯面間の片当たりにより、局所的な高面圧が生じ、その部分の被膜が早期に破損することで歯車全体の寿命が決まってしまうことを平岡ら[44]は示している。

以上のように、二硫化モリブデンは宇宙用をはじめ特殊な環境下における潤滑剤として重用されているが、真空中と通常大気中で潤滑特性が大きく異なること、いいかえれば通常大気中で潤滑性能が劣化すること、および、高面圧を受けたときに寿命が極端に低下することが欠点となっており、これらの解決が望まれている。

さて、二硫化モリブデンの使用法としては、上記適用機器の例でも示してきたように、適用できる摺動部品が多く、コストに比較して性能が高い焼成被膜が最も広く用いられていると思われる。グリースの代替潤滑剤としても、従来用いていた下地にそのまま被膜処理して使用できるため、焼成被膜が最も有望である。したがって焼成被膜に対して上記問題点の改善がなされれば、二硫化モリブデンの用途拡大に大きく貢献することができる。しかしながら、焼成被膜を対象としてこれらの問題に取り組んだ研究は散見されるものの、現状において顕著な性能改善はなされていない。

1.4 研究目的と研究方針

ここまで述べて来たように、二硫化モリブデン焼成被膜は、二硫化モリブデン系固体潤滑剤の実用的使用形態として最も汎用的で将来的にも用途が広いと考えられるものの、真空環境

に比較して大気環境では摩擦係数が大きく、寿命が短くなるなど潤滑性能が劣化し、さらには片当たりなどによる局所的な高面圧によって寿命が極端に低下するという問題点を抱えている。これらの課題を解決することによって、二硫化モリブデン焼成被膜の作動信頼性を高めるだけでなく、適用限界を拡大することも可能になるものと考えられる。そこで本研究の目的を次のように設定する。

- (1) 二硫化モリブデン焼成被膜の利用を大きく制約している大気環境および高面圧下での寿命低下現象を対象として、その原因(寿命モードとメカニズム)を実験的、理論的に解明する。
- (2) この知見に基づいて、大気中における潤滑性能向上および高面圧下での寿命延長のための新しい方策を提示し、効果を検証する。

この目的(1)を達成するため、まずすべり軸受試験機およびピンオンディスク試験機を用いた二硫化モリブデン焼成被膜の摩擦実験を行って大気中および真空中における摩擦係数および寿命モードを実験的に明らかにする。次に、測定された摩擦係数を用いて被膜内の応力分布を弾性解析により求め、実験結果と対応させて考察することにより、実験から導出された寿命低下のメカニズムの仮説を検証する。

目的(2)を達成するために、新しい方策を具現した被膜を実際に製作し、ピンオンディスク試験機およびブロックオンリング試験機による摩擦試験によって実験的に検証する。

1.5 本論文の構成

本論文では第1章において二硫化モリブデンの産業的重要性と抱える課題をレビューし、本研究において取り組む課題が、二硫化モリブデン焼成被膜の大気中潤滑性能の向上と、高面圧下での寿命延長であることを示し、研究目的とそれを達成するための研究方針を明らかにした。

続く第2章において、まず二硫化モリブデン焼成被膜の真空中および大気中における寿命モードを実験的に明らかにする。次に、この寿命モードに基づいて、二硫化モリブデン焼成被膜の大気中での寿命が真空中より低下する原因を、実験、理論両面から解明する。また、通常面圧と高面圧における寿命モードおよび寿命に至るメカニズムの差異を明らかにする。

第3章では第2章の知見に基づき、二硫化モリブデン焼成被膜の大気中寿命延長方策を提案し、その有効性を示す。具体的には、界面活性剤を吸着させることにより二硫化モリブデ

ンを疎水化することで、二硫化モリブデン焼成被膜の大気中での摩擦係数が低下し、大気中における寿命も延長されることを示す。

第4章では第2章の知見に基づき、二硫化モリブデン焼成被膜の高面圧時の寿命延長手法として、接触面圧の低減法を提案し、その有効性を示す。具体的には、軟質金属を下地として塑性変形により接触面圧を低減させるとともに、その上に島状に硬質被膜を配し、さらにその上から二硫化モリブデン焼成被膜処理を行うことで、焼成被膜の密着性を損なわず、寿命を延長することができることを示す。

第5章では本研究の結論を述べる。

なお、参考文献は各章毎に分けて掲載した。

参考文献

- [1] 津谷裕子, 二硫化モリブデン被膜の真空中における潤滑性におよぼす諸因子の影響, 潤滑, 17, 5 (1972) 316-326
- [2] Lancaster, J., K., Anisotropy in the mechanical properties of lamellar solids and its effect on wear and transfer, Wear, 9 (1966) 169-188
- [3] Martin, J. M., Donnet, C. & Le Mogne, Th., Superlubricity of molybdenum disulphide, Phys. Rev. B, 48, 14 (1993) 10583-10586
- [4] Salomon, G., De Gee, A. W. J., & Zaat, J. H., Mechano-chemical factors in MoS₂-film lubrication, Wear, 7 (1964) 87-101
- [5] Haltner, A. J. & Oliver, C. S., Effect of water vapor on the friction of molybdenum disulfide, Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 3 (1966) 348-355
- [6] Barry, H. F. & Binkelman, J. P., MoS₂ lubrication of various metals, Lubr. Eng., 22 (1966) 139-145
- [7] Pritchard, C. & Midgley, J. W., The effect of humidity on the friction and life of unbonded molybdenum disulphide films, Wear, 13 (1969) 39-50
- [8] Pope, L. E. & Panitz, J. K. G., The effects of hertzian stress and test atmosphere on the friction of MoS₂ coatings, Surf. Coat. Technol., 36 (1988) 341-350
- [9] Uemura, M., Saito, K. & Nakao, K., A mechanism of vapor effect on friction coefficient of molybdenum disulfide, Trib. Trans., 33, 4 (1990) 551-556
- [10] 平岡尚文・佐分 茂, 宇宙ステーションにおけるトライボロジー, トライボロジスト, 44, 1 (1999) 19-25
- [11] Lansdown, A. R., Molybdenum disulphide lubrication, Elsevier (1999) 79-106
- [12] Jamison, W. E., Electric effects on the lubricating properties

- of molybdenum disulfide and related materials, Proc. 2nd Int. Conf. on Solid Lubrication, ASLE SP-6, (1978)1-8
- [13] Jamison, W. E. & Cosgrove, S. L., Friction characteristics of transition-metal disulfides and diselenides, ASLE Trans., 14(1971)62-72
- [14] ウォレン E. ジャミソン, 結晶状の固体潤滑剤, 潤滑, 31, 6(1986)369-373
- [15] Brudnyi, A. I. & Karmadonov, A. F., Structure of molybdenum disulphide lubricant film, Wear, 33(1975)243-249
- [16] Holinski, R. & Gänsheimer, J., A study of lubricating mechanism of molybdenum disulphide, Wear, 19(1972)329-342
- [17] Moser, J. & Lévy, F., Crystal reorientation and wear mechanisms in MoS₂ lubricating thin films investigated by TEM, J. Mater. Res., 8, 1(1993)206-213
- [18] Uemura, M., Okada, K., Mogami, A. & Okitsu, A., Effect of mechanisms on friction coefficient of MoS₂ in an ultrahigh vacuum, Lubr. Eng., 43,12(1987)937-942
- [19] Scandella, L., Kruse, N., Prins, R., Meyer, E., Lüthi, R., Howald, L. & Güntherodt, H., -J., Tribology of ultra-thin MoS₂ platelets on mica: studies by scanning force microscopy, Thin Solid Films, 240(1994)101-104
- [20] Joensen, P., Crozier, E. D., Alberding, N. & Frindt, R. F., A study of single-layer and restacked MoS₂ by x-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy, J. Phys. C, 20(1987)4043-4053
- [21] Takagi S. & Gotoh T., Water desorption from van der Waals gaps of molybdenite crystal, Vacuum, 48(1997)655-657
- [22] Heshmat, H., The rheology and hydrodynamics of dry powder lubrication, Trib. Trans., 34, 3(1991)433-439
- [23] Heshmat, H., The quasi-hydrodynamic mechanism of powder lubrication part I: lubricant flow visualization, Lubr. Eng., 48, 2(1992)96-104

- [24] Heshmat, H., The quasi-hydrodynamic mechanism of powder lubrication part II: lubricant film pressure profile, *Lubr. Eng.*, 48, 5 (1992) 373-383
- [25] Kaur, R. G., Higgs, III, C. F. & Heshmat, H, Pin-on-disc tests of palletized molybdenum disulfide, *Trib. Trans.*, 44, 1 (2001) 79-87
- [26] 宮川行雄・吉川英昭・豊田秀和, MoS₂ 膜の真空中の高温摩擦, 摩耗特性, 機講論E, 仙台, (1990-9) 196-198
- [27] Holinski, R., Life lubrication of ball bearings operating in vacuum or under extreme temperatures, *STLE preprint*, 88-TC-1C-1 (1988) 1-5
- [28] 橋本卓美, 固体潤滑剤コーティングピストンの開発, *Toyota Technical Review*, 43, (1993) 144-145
- [29] 山本 智, 固体潤滑剤, *トライボロジスト*, 40, 4 (1995) 357-360
- [30] 畠山 康・酒井健次, グリース, 潤滑油における固体潤滑剤の効果, 固体潤滑シンポジウム予稿集, (1990-9) 42-45
- [31] Ring, P. J. & Virshup, G. F., Application of space technology to X-ray tube bearings, *Proc. 31st Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 1 (1996) 97-102
- [32] Zaretsky, E., V., Liquid lubrication in space, *NASA-RP-1240*, (1990)
- [33] Carrë, D., J., Fleischauer, P. D., Kalogeras, C., G. & Marten, H., D., Comparison of lubricant performance in oscillating spacecraft mechanism, *Trans. ASME*, 113, (1991) 308-312
- [34] Kawashima, N., Hiraoka, N. & Yoshii, Y., Space Tribology in Japan, *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 210 (1996) 173-178
- [35] 渡辺幹男・中川 潤, 宇宙用スリップリングのトライボロジー, *トライボロジスト*, 44, 1 (1999) 26-31
- [36] Hiraoka, N., Kawashima, N., Marumo, H., Inoue, I., Development of Piston Ring System for NS03T Stirling Engine, *Proc. 4th*

- International Conference on Stirling Engines, Tokyo,
(1988) 277-282
- [37] 平岡尚文・川島教嗣・丸茂 齊, スターリングエンジン用ピストンリング材料の摩擦摩耗特性, 機論C, 56, 523 (1990) 783-788
- [38] 平岡尚文・吉井保夫・川島教嗣, 二硫化モリブデン焼成被膜の宇宙用潤滑要素への応用, トライボロジスト, 39, 2 (1994) 87-92
- [39] Matthey, R., A., Lubrication of space systems, Lubr. Eng., 34, 2 (1978) 79-84
- [40] Todd, M., J., Tribo-design for ball bearings in space, Proc. Japan Int. Trib. Conf., Nagoya, (1990) #438
- [41] Hilton, M., R. & Fleischauer, P., D., Applications of solid lubricant in spacecraft, Surf. Coat. Technol., 54, 55 (1992) 435-441
- [42] Loewenthal, S. H., Chou, R. G., Hopple, G. B. & Wenger, W. L., Evaluation of ion sputtered molybdenum disulfide bearings for spacecraft gimbals, Trib. Trans., 37, 3 (1994) 505-515
- [43] Bowen, P. H., Dry lubricated bearings for operation in vacuum, ASLE Trans., 5 (1962) 315-326
- [44] 平岡尚文・吉井保夫・佐々木 彰, 宇宙作業ロボットにおける固体潤滑技術, 東芝レビュー, 53, 9 (1998) 51-53

第2章 二硫化モリブデン焼成被膜の寿命モードとそのメカニズム

本章では、二硫化モリブデン焼成被膜の基本的な構造と、寿命に関する従来の研究例を示した後、まず予備実験として、長寿命が得られる真空中での潤滑特性を実験的に調べて、真空中での寿命とそのモードを明らかにし、寿命にいたるメカニズムの仮説をたてる。次に本実験として、そのメカニズムの仮説を検証するための実験を大気中、真空中で行い、また被膜内の応力解析を行うことよって、大気中と真空中で被膜の寿命にいたるメカニズムが同一であること、したがって大気中、真空中の寿命が異なるのは被膜内応力が異なるためであることを明らかにする。

2.1 二硫化モリブデン焼成被膜の構造と特徴

二硫化モリブデン焼成被膜とは、樹脂やセラミックス等をバインダとして二硫化モリブデン粒子同士を付着結合させるとともに、下地材料表面上に付着させて被膜化したものである。この過程で焼結工程を経るために、焼成被膜と呼ばれる。樹脂バインダのものでは焼成せずに常温で硬化するものもあるが、焼成型に比べ耐久性がかなり低下する。

二硫化モリブデン潤滑被膜としては、スパッタリング被膜が焼成被膜と並び用いられるが、真空中でしか被膜形成できず、また通常数 μm までの厚みしか得られないために、下地の仕上げ粗さをサブミクロン以下にする必要がある。スパッタリング被膜は複雑な形状の下地に付着させるのが困難であるが、焼成被膜はほとんどの形状に対応して容易に処理できるという利点がある。また、焼成被膜のすべり摩擦寿命は、スパッタリング被膜より長いことが宮川ら[1]によって示されている。伊藤[2]は、焼成被膜はどちらかといえば、荷重が大きく、速度の遅い条件に向いているとしている。

焼成潤滑被膜は、潤滑剤として含む物質に依らず、ほぼ同じ工程を経て作製される。図2-1に一般的な二硫化モリブデン焼成被膜の製造工程を示す。スプレーコーティング以前の前処理工程は被膜の下地への密着性を高める(アンカー効果)ためのもので、ブラスティングにより被膜に対し機械的アンカー効果を発揮する凹凸の表面形状を作るとともに、不純物を機械的に除去する。続く化成処理で表面を化学的に安定化して、空気中の水分や気体により表面が化学的に変化するのを防止、抑制する。化成処理法によっては、さらに表面に微細な網目構造を作ることにより、アンカー効果を一層高める。ステンレス鋼などの下地では、化成処理は省略されることもある。なお、各工程前に洗浄工程が入るが、これも省略されることがあ

る。前処理工程は被膜の寿命に大きく影響することが川邑[3]によって指摘されている。次の被膜付与工程であるスプレーコーティングは、バインダ用の樹脂等を溶剤で溶かし込んだ液に二硫化モリブデン粒子を混ぜ、それをスプレーで下地表面に吹き付ける工程で、熟練作業員やロボットによって制御された均一な厚さの被膜を付与するのに適している。刷毛で塗るなどの簡便な方法もある。最後の焼成工程は、溶剤を蒸発させた後にバインダの強度を得るために行なうもので、バインダの種類や含有量によって加熱温度、処理時間が異なる。バインダは二硫化モリブデンを被膜内に保持すると同時に、下地との間に付着力を発生する役割を持つ。

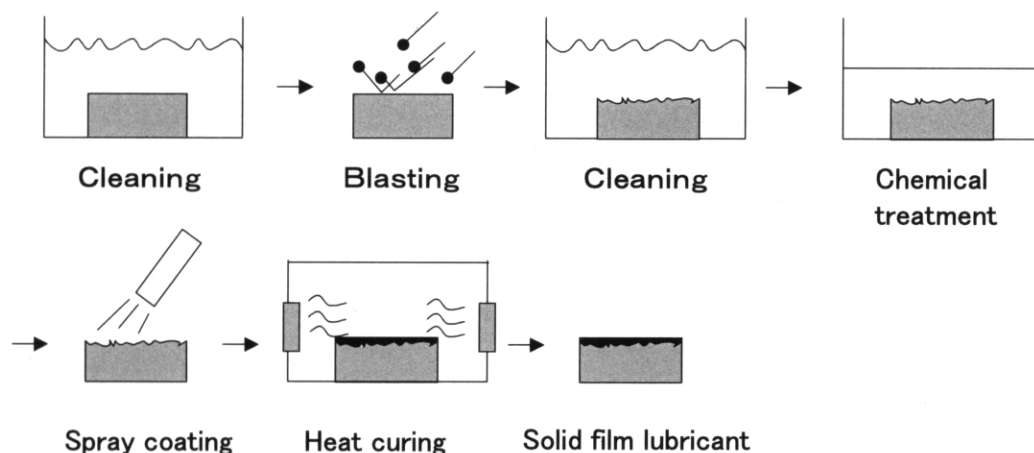


図2-1 焼成被膜の代表的な製造工程

図2-2は、次節以降で用いる二硫化モリブデン焼成被膜の断面写真を示し、下地の凹凸形状に被膜が入り込んでいることがわかる。このような界面形状は、焼成潤滑被膜に共通して一般的である。

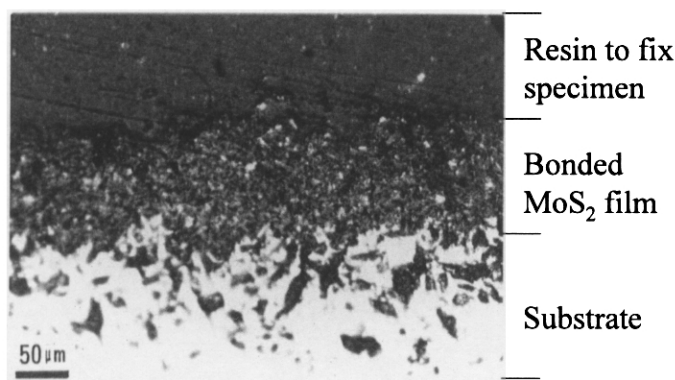


図2-2 二硫化モリブデン焼成被膜断面写真