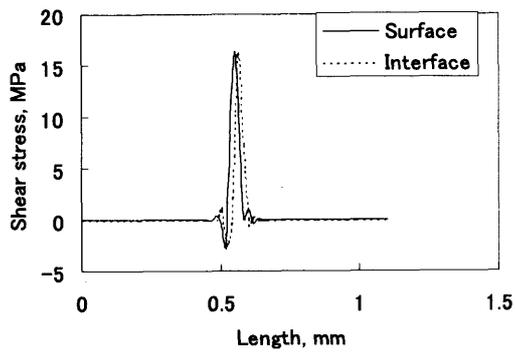


図2-38は、ピンとディスクの接触面の摩擦幅中央部における被膜表面(実線)および被膜-下地界面(破線)の応力分布計算例を示す。(a)~(f)は荷重、環境の条件を、(1)はせん断応力、(2)はミーゼス応力、(3)は接触圧力をそれぞれ示し、横軸は接触面内の摩擦方向の座標(数字の小さい方から大きい方へ運動する)を示す。ミーゼス応力は大気中、真空中の双方とも荷重によらず被膜表面と下地界面ではほぼ同じである。大気中の下地界面のせん断応力分布は、被膜表面と下地界面で荷重によらずほぼ一致しているが、真空中では被膜表面と下地界面で分布の形状が異なる。すなわち、被膜表面では摩擦後端部のごく一部の領域を除いて全体に正の値を示すのに対して、下地界面近傍では摩擦後端部から中央部にかけて負の値になる領域が広がっている。この応力分布形状は、すべり軸受の真空中試験では見られなかったものである。

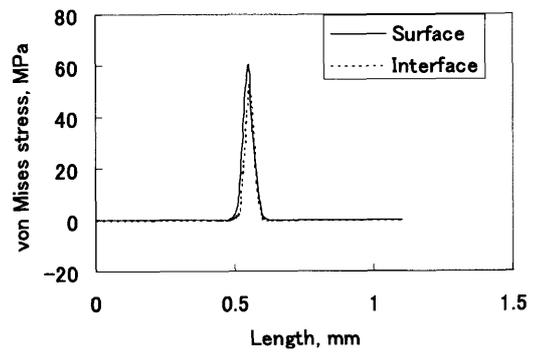
ミーゼス応力が被膜の引張り強度を超えた場合は、真空中、大気中によらず被膜はピンの摩擦開始と同時に破損し、被膜厚さの減少が観察されるはずである。図2-38によると、すべてのケースでミーゼス応力は図2-23に示した引張り試験による被膜の引張り強さ、40~80 MPaを超えているが、図2-29において示すように、大気中荷重49Nの試験(d)以外はすべてそのような被膜厚の減少が見られなかった。この原因としては、ピンと被膜の摩擦により実際の応力は摩擦中に低減されていることと、被膜化による下地の保持効果によって、被膜の破損に対する抵抗強度が引張り試験によって求められた値よりも大きくなっていることが考えられる。荷重49Nの試験において、ミーゼス応力値は真空中、大気中であまり変わらないにもかかわらず、初期の被膜破損が真空中では見られず、大気中で見られたのは、大気中では摩擦による被膜表面のせん断応力が大きいために、表面に大きな面内引張り応力が生じたためと思われる。

さて、これまで行った計算は弾性計算であるので、当然塑性変形の効果は考慮されていない。塑性変形の効果としては、被膜表面近傍の塑性変形によってピンと被膜の接触領域が増加し、接触面圧が減少することで、被膜内部の応力が低減されることが考えられる。すなわち、塑性変形域が被膜表面近傍に限定されることによって、大規模な破損が発生しなかった可能性がある。これについて確認するため、荷重9.8Nのケースについて同じ汎用FEMプログラムを用いて弾塑性計算を行い、検討した。

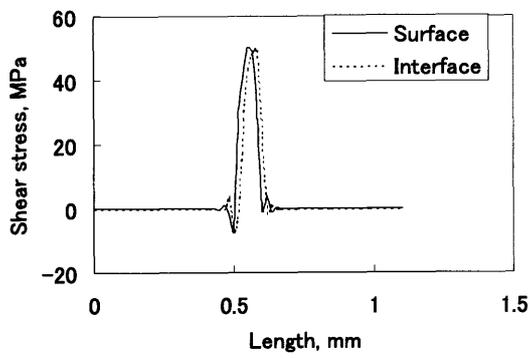
まず、引張り試験から得た最大の引張り強さ、80MPaで弾性から完全塑性に変わると近似した構成式を用いて計算したが、収束解が得られなかった。すなわち、この条件では被膜厚さまで計算上被膜の塑性変形が進んでも、荷重とつりあうだけの反力が発生しなかった。したが



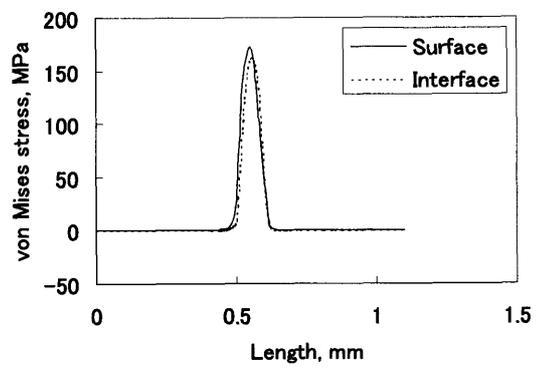
(a-1)



(a-2)



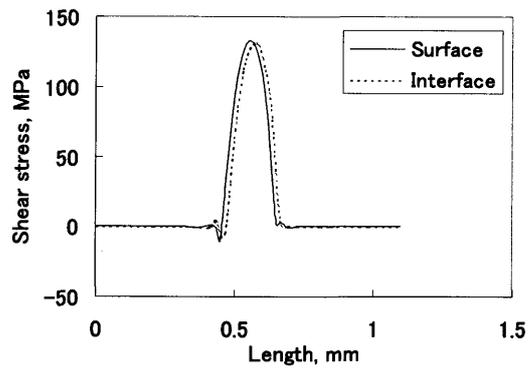
(b-1)



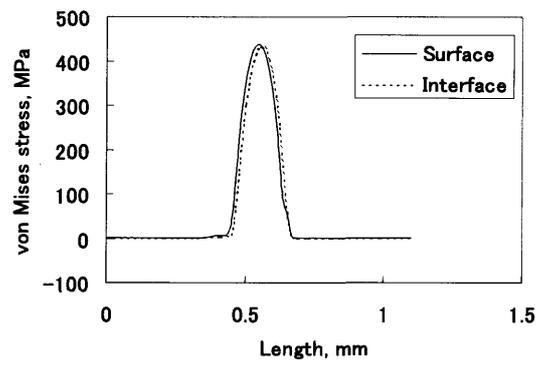
(b-2)

図2-38 被膜接触部中央断面応力分布計算例

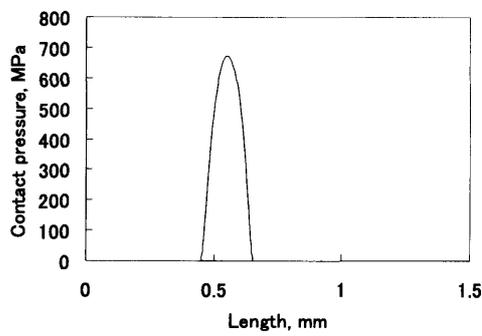
(a):荷重 0.098N (b):荷重 0.98N 各大氣中



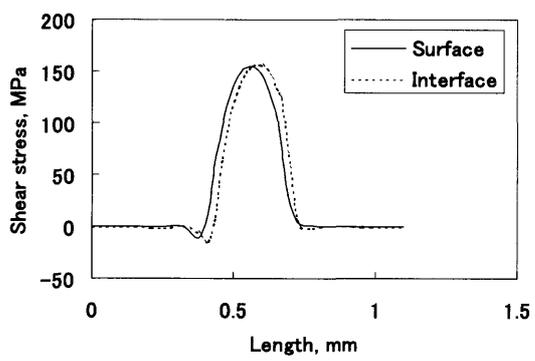
(c-1)



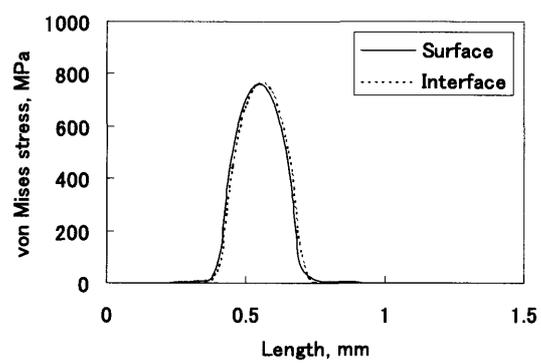
(c-2)



(c-3)



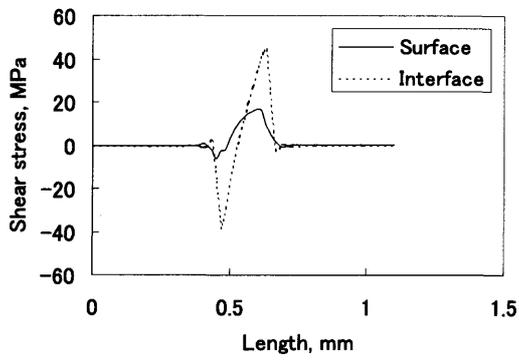
(d-1)



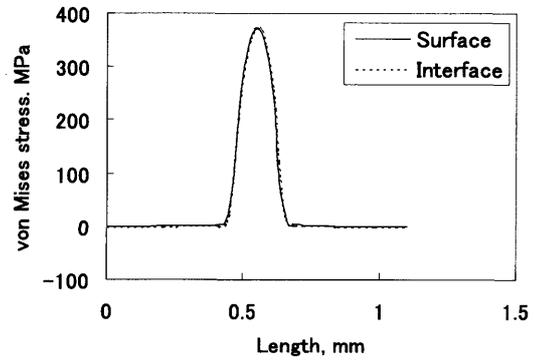
(d-2)

図2-38(続き) 被膜接触部中央断面応力分布計算例

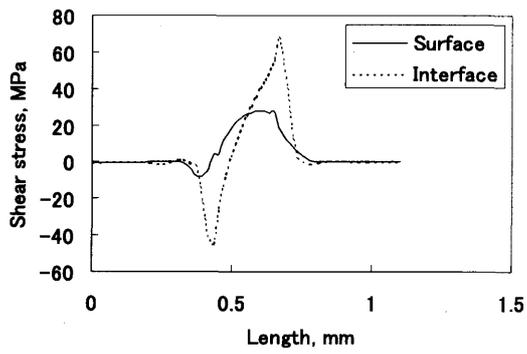
(c):荷重 9.8N (d):荷重 49N 各大気中



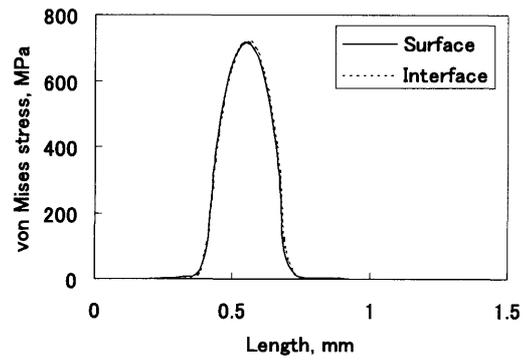
(e-1)



(e-2)



(f-1)



(f-2)

図2-38(続き) 被膜接触部中央断面応力分布計算例

(e):荷重 9.8N (f):荷重 49N 各真空中

って、先にも述べたように、下地と一体となった被膜の強度は80MPaより大きいと考えられる。そこで、計算に用いる被膜の降伏応力を次のようにして求めた。まずこの種の被膜の一般的な使用面圧限界である500~600MPaの値から、これを被膜の硬さとした。これから金属によく用いられる降伏応力 $\approx$ 硬さ/3の関係を用い、200MPaを被膜の降伏応力とした。これにより前述の下地の被膜保持効果による被膜強度上昇が計算に考慮されると考えられる。この応力に達すると完全塑性となる構成式を用いて計算した結果を図2-39に示す。

図2-38と比べると、ミーゼス応力は当然200MPaが上限となるが、被膜の表面、下地界面ともにこの200MPaの応力、すなわち塑性変形が起こっていることを示す応力が発生している。したがって、塑性変形を考慮しても塑性変形は被膜上部に限定されることはなく、被膜内部の破損を示唆する計算結果が得られる。実験においてはこの荷重条件(9.8N)で被膜破損は起こっていない。したがって、被膜が破損しない原因は、塑性変形や下地の保持効果よりは、ピンと被膜の初期接触時の被膜表面凹凸のつぶれ、および初期摩耗がもたらす初期接触面積の増加による接触圧力低下が主であると思われる。

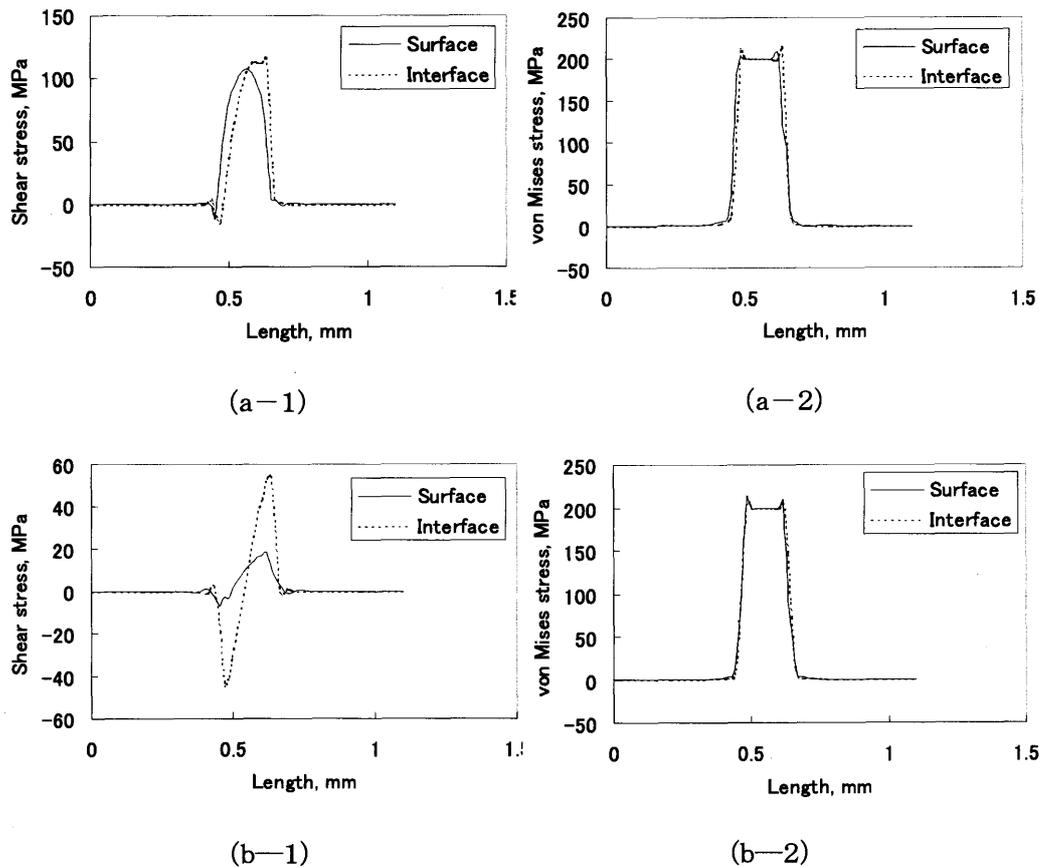


図2-39 被膜内応力弾塑性計算結果の例

(a): 荷重 9.8N 大気中 (b): 荷重 9.8N 真空中

## 2. 6. 4 被膜内応力と寿命に関する考察

### (1) 下地界面における応力計算値と寿命の関係

この(1)では、図2-26に示すすべり軸受試験の結果において見られたように、下地界面の最大ミーゼス応力は大気中と真空中での被膜寿命の違いを説明できず、最大せん断応力の違いによって説明できるというすべり軸受試験での被膜寿命の挙動が、ピンオンディスク試験でも同様に現れるかどうかを検証する。

図2-40にピンオンディスク試験における被膜-下地界面における最大ミーゼス応力(図(a))およびすべり方向の最大せん断応力(図(b))と被膜寿命の関係を示す。すべり軸受試験の場合と同様に、縦軸の応力は2. 6. 3で述べた手法で計算した理論値、横軸の寿命は実測値である。なお、図中のラベル16に対応する大気中荷重49Nの試験では、被膜はく離による疲労破壊ではなく、摩擦初期から被膜厚さが急速に減じる破壊形態をとったので(図2-29(d)), ピン垂直変位が被膜厚さ $10\mu\text{m}$ を超えた時点をも寿命としている。

図2-40(a)の最大ミーゼス応力と寿命の関係において、大気中、真空中ともに、最大ミーゼス応力の増加とともに寿命が低下していくが、同じ最大ミーゼス応力に対して真空中寿命は大気中より数十倍長く(9, 10と13の比較)、大気中、真空中の寿命の違いを最大ミーゼス応力の違いで説明することはできない。このことは、すべり軸受試験の場合と同様である。

一方、図2-40(b)のすべり方向最大せん断応力と寿命の関係も(a)と同様で、最大せん断応力も大気中、真空中の寿命の違いを説明するものではない(6, 7, 8と13, 16の比較)。この点については、すべり軸受試験の場合と状況が異なる。

### (2) 被膜表面と下地界面における応力計算値の関係

このような状況の違いをもたらした原因を検討するため、ピンオンディスク試験におけるせん断応力の被膜深さ方向の変化の様子を、被膜表面と下地界面における応力値を代表として理論的に調べる。

大気中試験の場合、図2-38(a-1), (b-1), (c-1), (d-1)に示したように、被膜表面で発生しているせん断応力はほとんど減衰せずに下地界面に達している。これは大気中のすべり軸受試験結果と同様である。一方、真空中試験においては、被膜表面と下地界面におけるせん断応力は、分布形状が図2-38(e-1), (f-1)に示したように異なっており、下地界面のせん断応力は、被膜表面の摩擦力によるせん断応力とは異なった要因によるものであることが示唆される。一方、すべり軸受試験においては、摩擦係数の小さい真空中試験においても被膜表面と下地界面のせん断応力はほぼ同じであった。

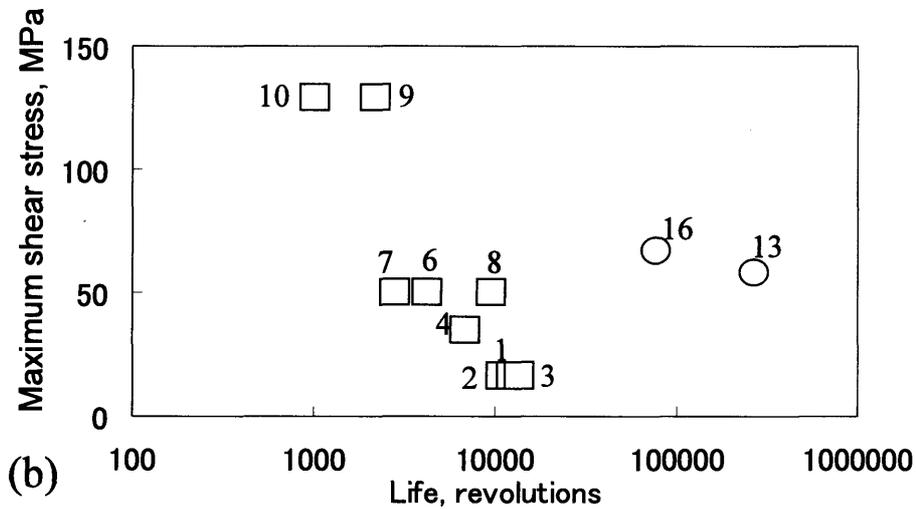
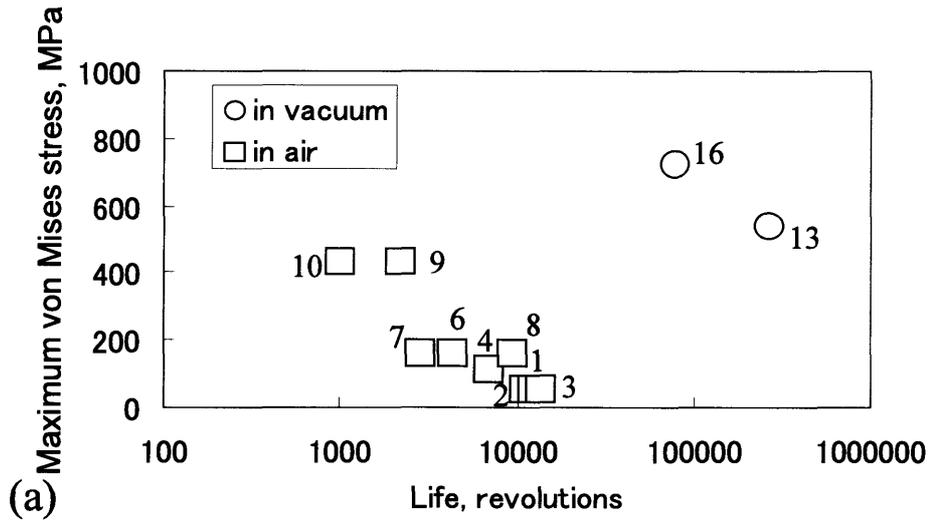


図2-40 被膜寿命と界面における最大応力の関係

(a): 界面最大ミーゼス応力 (b): 界面最大せん断応力  $\tau_{xz}$

このように、ピンオンディスク試験において大気中試験と真空中試験で被膜深さ方向のせん断応力の変化の様子が異なる原因を、図2-41の模式図を用いて検討する。図2-41(a)は、剛体球面を押し込んで被膜を弾性変形させた時の被膜表面と下地界面におけるせん断応力と歪みの分布の計算値を示す。この時、球面と被膜の間に摩擦はないと仮定している。今回のピンオンディスク試験におけるように、ピンの先端曲率半径が小さいと、被膜との接触面積が小さく、接触長さは被膜厚さと同程度のオーダーの小ささになり、さらにピン先端の曲率のために接触圧力分布が放物線状になると、被膜表面のせん断応力はゼロであるが下地界面には図に示すような左右で符号の異なるせん断応力分布が現れる。

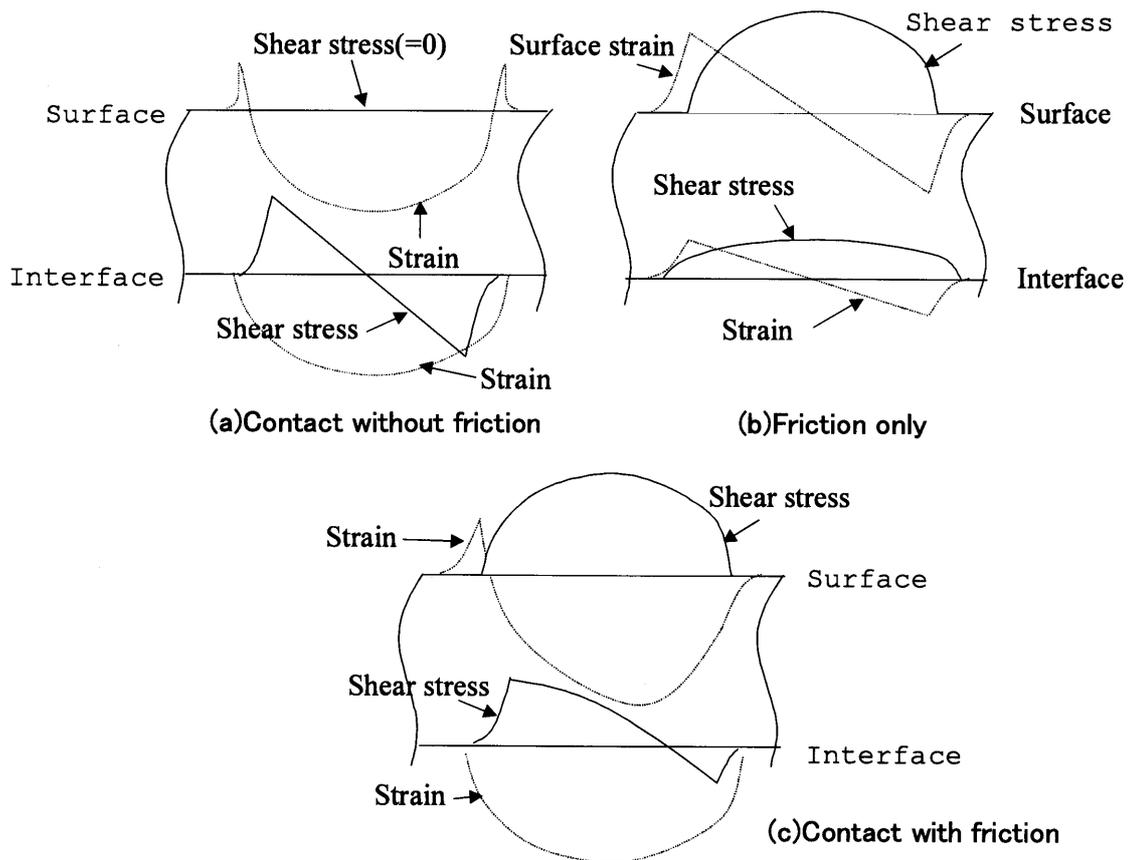


図2-41 せん断応力と表面／下地界面のすべり方向ひずみの関係

次に、摩擦がある場合の計算結果を求めるために、図(a)の状態が発生する被膜表面の接触圧力分布に、ある大きさの摩擦係数を乗じて得られるせん断応力分布のみが被膜表面に作用すると仮定して、被膜内のせん断応力分布と歪みを計算する(図(b))。これに見るとおり、せん断応力は表面からの深さとともに減少する。図(c)は、図(a)と図(b)を重ね合わせることにより求めた、摩擦がある一般の場合のせん断応力と歪みの分布を示す。ここでは、摩擦係数がもともと小さい真空中の場合の結果を示しており、この場合、下地界面では図(a)の押し込みによるせん断応力分布が支配的となることがわかる。したがって、真空中ピンオンディスク試験においては、下地界面の最大せん断応力はこの押し込みによるせん断応力の最大値とほぼ等しい。

一方、大気中では真空中に比較して摩擦係数をはるかに大きくなるので、摩擦による被膜内のせん断応力は、下地界面にあっても押し込みによるせん断応力よりも支配的となり、下地界面のせん断応力分布形状は被膜表面とほぼ同じになる。

なお、接触長さが被膜厚さに比べて大きいすべり軸受試験の場合は、大気中のみならず、真空中でも被膜表面の摩擦によるせん断応力が常に支配的となり、ピンオンディスク試験のような差が現れない。

以上のように、ピンオンディスク試験での接触長さとお膜厚さのオーダーは同じ程度であり、接触圧力分布が平坦でないために、すべり軸受試験と異なって下地界面の最大せん断応力値の発生原因が大気中試験と真空中試験で異なって、大気中では摩擦力が、真空中ではピンの押し込みが主原因となる。これが、下地界面の最大せん断応力と寿命の関係についてすべり軸受試験と異なる結果を得た原因と考えられる。

ピンオンディスク試験においても、2.6.2項で明らかにしたように、被膜の寿命モードはすべり軸受試験と同様、下地界面からのはく離であり、その原因は疲労と考えるのが妥当である。したがって、はく離寿命は下地界面における最大せん断応力が增大するほど低下するという相関関係が成立するはずであるが、ピンオンディスク試験においてはすべり軸受試験と異なって、この相関関係が成立せず、寿命の雰囲気依存性を説明できるメカニズムがない。そこで次項で、新たな要因を検討して寿命の雰囲気依存メカニズムの提示を試みる。

## 2.6.5 寿命の雰囲気依存メカニズム

### (1) 被膜表面の摩擦力による影響

前項の被膜内応力の値は、被膜表面が平滑で、かつピンは摩耗変形しないと仮定して計算したものであり、その結果、下地界面せん断応力は被膜表面での摩擦よりもピンの押し込み接触による法線応力に支配されて決まった。ここで、この仮定をさらに詳細に検討してみる。

2.6.3でも述べたように、実際には被膜表面に粗さが存在し、ピンとの摩擦によってその粗さがランケートされるとともにピンの接触面も摩耗する。このため、ピンと被膜の接触面積が試験開始後短時間のうちに増加して、接触長さのオーダーが被膜厚さに対して一桁大きくなるとともに、荷重一定のもとでは接触応力が緩和すると考えられる。この結果、前項の計算で支配的であったピンの押し込みによって下地界面のせん断応力が支配されるという現象は、実際にはほとんど現れなかったか、現れても試験のごく初期に限られ、せん断応力は主として摩擦力によって支配されていた可能性がある。この点を考慮して次に、ピンオンディスク試験における下地界面せん断応力を再検討する。

まず、ピンの摩耗がもたらす下地界面せん断応力への影響について検討するために、ピンが試験開始後どの程度摩耗したかを調べる。図2-30に示したように、第1段階(期間I)に

においてもピンは摩耗しており、たとえば第1段階で試験を中止した表2-8における大気中試験5において、ピンの摩耗痕直径の実測値は0.2mmである。ピンの摩耗がないとしてこの試験条件のもとで弾性接触解析によって求めた被膜とピンの接触円直径は0.06mmであり、摩擦前の弾性接触面積を超えて摩耗が進んでいることがわかる。また、真空中荷重24Nの試験において、試験番号13(図2-29(e))では約30万回転時から被膜のはく離が始まったと推定されるが、同じ荷重条件で約12万回転で中止した試験(試験番号12)のピンの摩耗痕の半径は約0.18mmであった。この条件での弾性接触解析による接触半径は約0.12mmであり、大気中試験と同様、初期弾性接触面積を超えて摩耗が進んでいることがわかる。

このようにピンの摩耗により生じた平坦なピン先端部と被膜の接触が始まると、接触圧力分布が均一化する一方で、接触長さが被膜厚さに比べて大きくなるため、摩擦係数の小さい真空中試験においても下地界面せん断応力は被膜表面せん断応力に近い値をとるようになるものと考えられる。そこで以下のような仮定で下地界面せん断応力を計算して求める。ピンと平面の接触のような集中接触においては、摺動した際にピンの初期の弾性接触部が早期に摩耗して摩耗痕となることがよく知られている。そこで、ピンは弾性解析で求めた接触半径まで試験開始後早々に摩耗して、その半径の平坦な円の摩耗痕を生じると仮定する。ピンと被膜は平面同士の接触となるので、接触圧力は接触面内にはほぼ一様に分布しているとして、その摩耗面積にかかる平均面圧と摩擦係数の積を被膜表面のせん断応力とし、これが下地界面にも生じているとする。

以上のように仮定して求めた下地界面せん断応力と実測した被膜寿命の関係を、図2-42に示す。すべり軸受試験と同様に、被膜寿命は大気中、真空中を問わず下地界面せん断応力の増加により減少することがわかる。このように、ピンの摩耗を考慮すると、ピンオンディスク試験においても、大気中、真空中における被膜寿命の違いは、それぞれの雰囲気における摩擦係数の違いによって生じる下地界面せん断応力の違いによるものと考えられることができる。

ここで、せん断応力の推定にあたって仮定した一様な接触圧力分布および表面と下地界面のせん断応力の一致について、弾性接触計算を行ってその妥当性を検証する。計算を簡単にするため、ピン摩耗痕と平面間の接触を、摩耗痕直径に等しい摩耗痕幅を持つ、ピンと同じ半径の円筒と平面間の線接触問題に置き換え、2.5.4項で示した平面ひずみ近似弾性接触解析法を用いて計算した。

試験番号12の真空中試験の試験条件を用い、まずピンが摩耗していない状態でFEMで

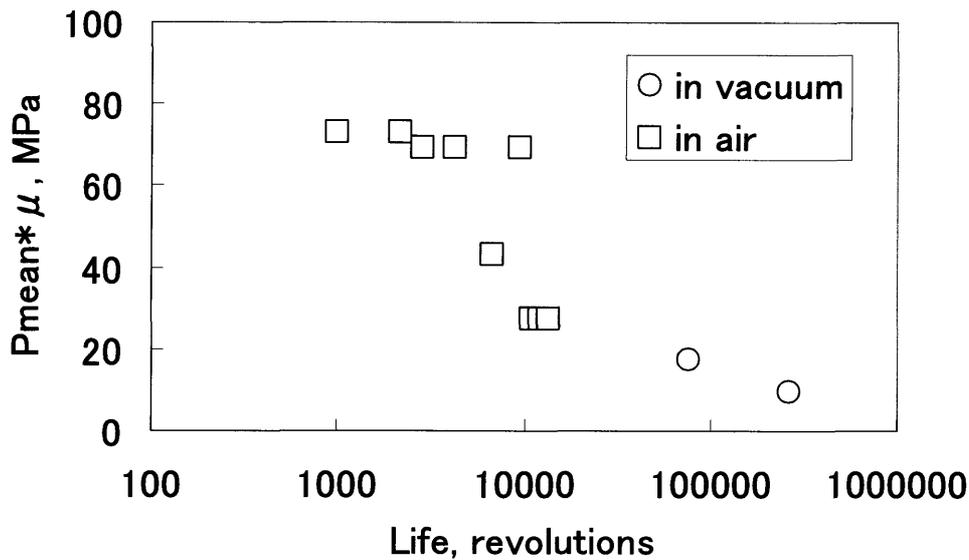


図2-42 ピン摩耗を考慮した界面せん断応力と被膜寿命の関係

計算された最大接触面圧とほぼ同じ最大接触面圧が、摩耗していない円筒と被膜表面間に発生するのに必要な線荷重を求め、これをピン荷重と等価な線荷重とした。次にこの線荷重負荷時の摩耗していない円筒の接触幅を摩耗痕幅とし、この幅に渡って側面を平坦にした円筒の平坦面と被膜表面がこの線荷重で接触したときの応力を計算した。このとき、計算の都合上、完全な平面の接触が取り扱えないため、円筒平坦面は円筒半径の6倍の半径を持つなだらかな曲面とした。なお、摩擦係数はFEM解析と同じ0.02とした。

この解析結果を図2-43に示す。接触圧力は接触面にわたってほぼ一様であり、また、被膜-下地界面のせん断応力は、接触端部で局所的に大きくなるものの、接触部の大部分で被膜表面と同じ値をとることがわかる。したがって、先に述べたせん断応力の推定における仮定は妥当であることがわかる。実際には、計算で仮定した弾性接触幅を超えて摩耗が進行するので、接触長さが増加するとともに被膜厚さが摩耗により若干減じるため、接触長さ/被膜厚さの比が次第に増加すると考えられる。したがって、接触端部のせん断応力はさらに緩和されるので、応力推定の妥当性は一層増すことになる。

## (2) ピン押し込みによるせん断応力の影響

さて、摩擦のごく初期のピンの摩耗が小さいとき、被膜-下地界面には、2.6.3項の弾性解析結果にあるように、正負の符号を持つ、最大値が被膜表面のせん断応力より大きいせん断応力が作用している。(1)では、この応力の被膜寿命への影響は小さいと考えて検討を進め

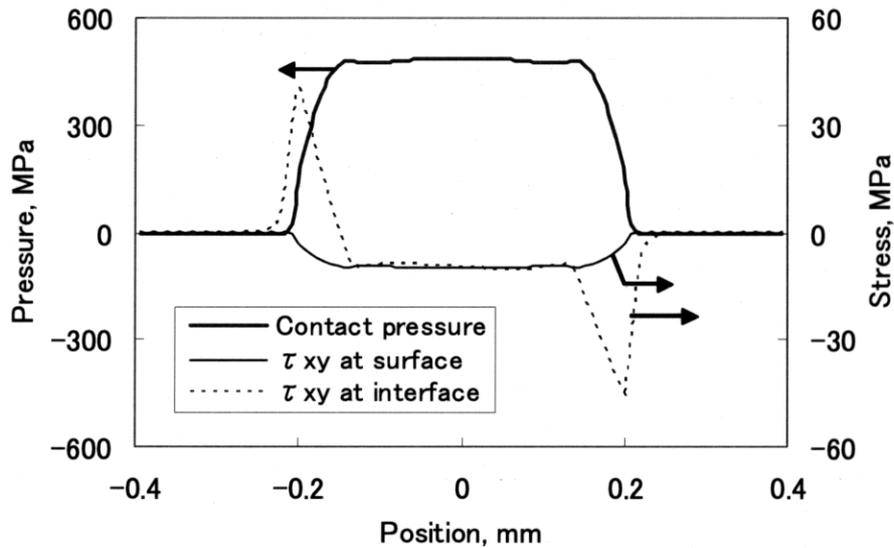


図2-43 平面ひずみ近似による摩耗面の接触応力解析結果

たが、ここではこれについて検証する。

(1)ではピンの摩耗による接触応力の平坦化を考えたが、ピンの接触により被膜表面粗さの山がつぶれ、ピンと被膜表面の形状がコンフォーマルになるために、ピンと被膜の接触面積は球-平面間の弾性接触計算で求められる以上の大きくなり、これによっても接触圧力が緩和され、圧力分布も平坦になるものと考えられる。これについて計算で検証することは難しいので、球を被膜面に垂直に繰返し押し込む実験を行い、被膜-下地界面にピン押し込みによるせん断応力を与えて、被膜の損傷を観察した[44]。試験機の構造を図2-44に示す。

5/16インチSUJ2製球と二硫化モリブデン焼成被膜を施したS45C平板を用い、大気中

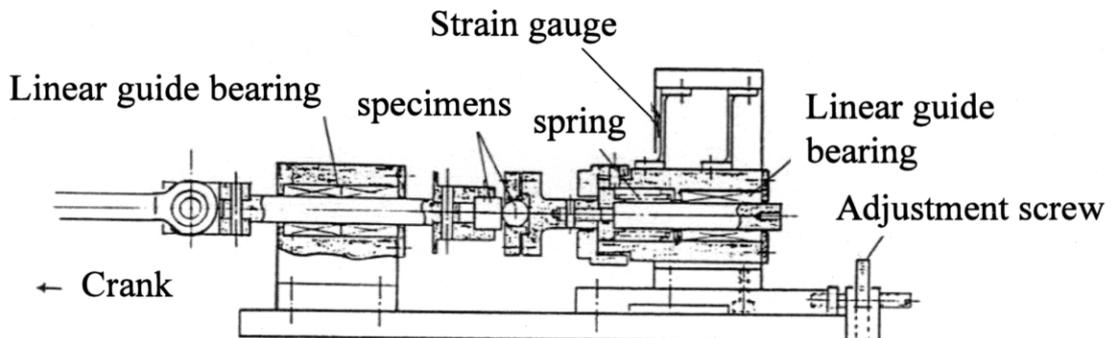


図2-44 押し込み試験機の構造

で最小値0.98N, 最大値4.4Nのピークを持つ正弦状荷重を周波数1000cpmで球に負荷して被膜表面に繰り返し押し込んだ。また, 静的に4.4Nの荷重をかける試験も行った。この時の被膜を無視したヘルツ接触圧は約853MPaであり, ピンオンディスク試験における荷重9.8Nの試験(同約990N)よりやや小さい値である。

図2-45は, 静的に負荷した後と繰り返し負荷した後の押付け部の被膜表面形状の比較を示す。静的に負荷した場合には粗さの先端が球面に倣って少しつぶれ, 接触面積が増加したことがわかるが, 全体としての変形は小さい。繰り返し負荷した場合は, 被膜粗さが元の高さを失うまでつぶれ, 外観上も押付け痕周囲に細かい摩耗粉のようなものが少し堆積していることがわかるが, 繰り返し回数が大気中ピンオンディスク試験の1000倍程度の多さであるにもかかわらず, 被膜ははく離したり, き裂が入ったりして損傷している様子はなかった。したがって, ピンの押し込みだけでは被膜はく離が発生しないことが実験的に明らかにされ, これは被膜の粗さがつぶれて接触面積の増加と接触圧力の緩和が生じるためと考えられる。

## 2.7 二硫化モリブデン焼成被膜の耐久性向上法に関する考察

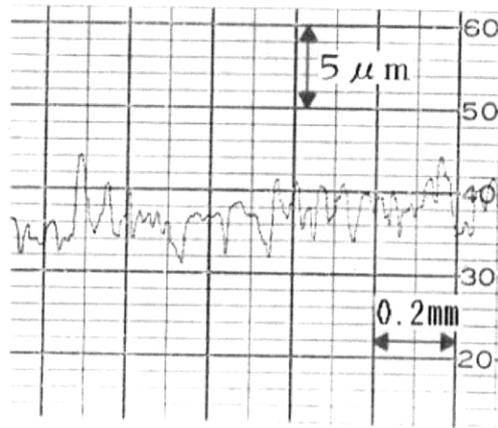
以上本章で検討してきた内容から, 二硫化モリブデン焼成被膜の耐久性を向上させる方法について考察する。二硫化モリブデン焼成被膜の寿命モードは, 被膜の強度を越えない負荷の範囲では下地付近からの被膜のはく離であり, その原因は疲労によると考えるのが妥当である。被膜強度を超える負荷では被膜破損による被膜厚さの減少である。まず, 被膜強度内の負荷範囲における被膜はく離寿命向上法について以下の(1)~(4)で検討する。

### (1) バインダ比率の傾斜配分による界面付着強度の向上

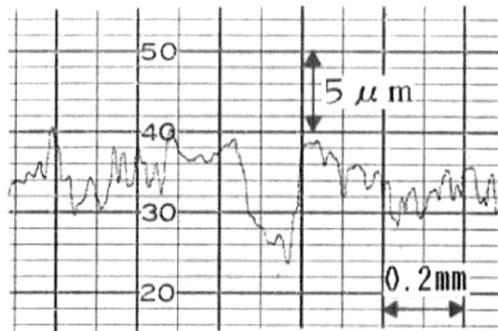
疲労はく離寿命を向上させる方法として, 第一に被膜-下地付着強度の向上が考えられる。このための具体的手法としては, 下地との界面付近のみバインダ比率を増やして下地付着強度を増し, はく離強度を上げることが考えられる。表面近傍は通常バインダ比率に保つことで摩擦係数は増加しない。スプレーコーティングは通常何回かに分けて所定の膜厚に達するまで重ね塗りされるが, その際に重ね塗り初期と後期の原液中における二硫化モリブデン濃度を変えることで実現できる。濃度別にスプレー機器を複数用意する必要があり, コストは上昇するが, 比較的簡単に付着強度が改善できる可能性がある。

### (2) 下地強化による界面付着強度の向上

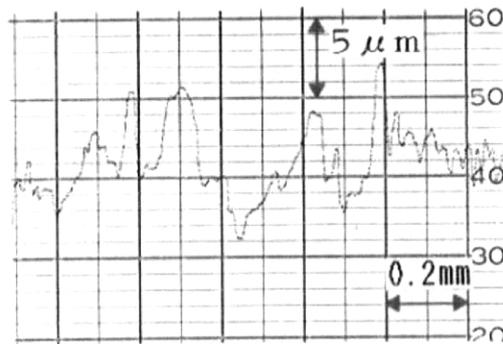
疲労以外の被膜はく離モードとして, 高接触面圧下において, 下地金属のブラスティングに



(a)



(b)



(c)

図2-45 押付け部被膜表面形状

(a): 静荷重 (b):  $1 \times 10^7$  回負荷 (c):  $4.4 \times 10^7$  回負荷

よる微細形状部分が変形することに起因するものがある。これに対する被膜付着性の改善法として、SUS304等の下地金属をブラスティング後、その表面にPVD等によってTiNなどの硬質薄膜を形成し、ブラスティングによる形状を保存しつつ下地を硬化することで、下地の微細構造の変形を抑える方法が考えられる。これは、高面圧が想定される摩擦面、たとえば歯車の歯面などに有効であると考えられる。

図2-46(a)は、このような下地処理を施した実際の表面形状であり、TiN層によるオリジナルの表面形状の埋め込みは見られない。図2-47に示す断面写真からも凹凸がほぼ保存されていることがわかるだけでなく、TiNがブラスティングによる凹凸表面に均一に製膜できていることがわかる。

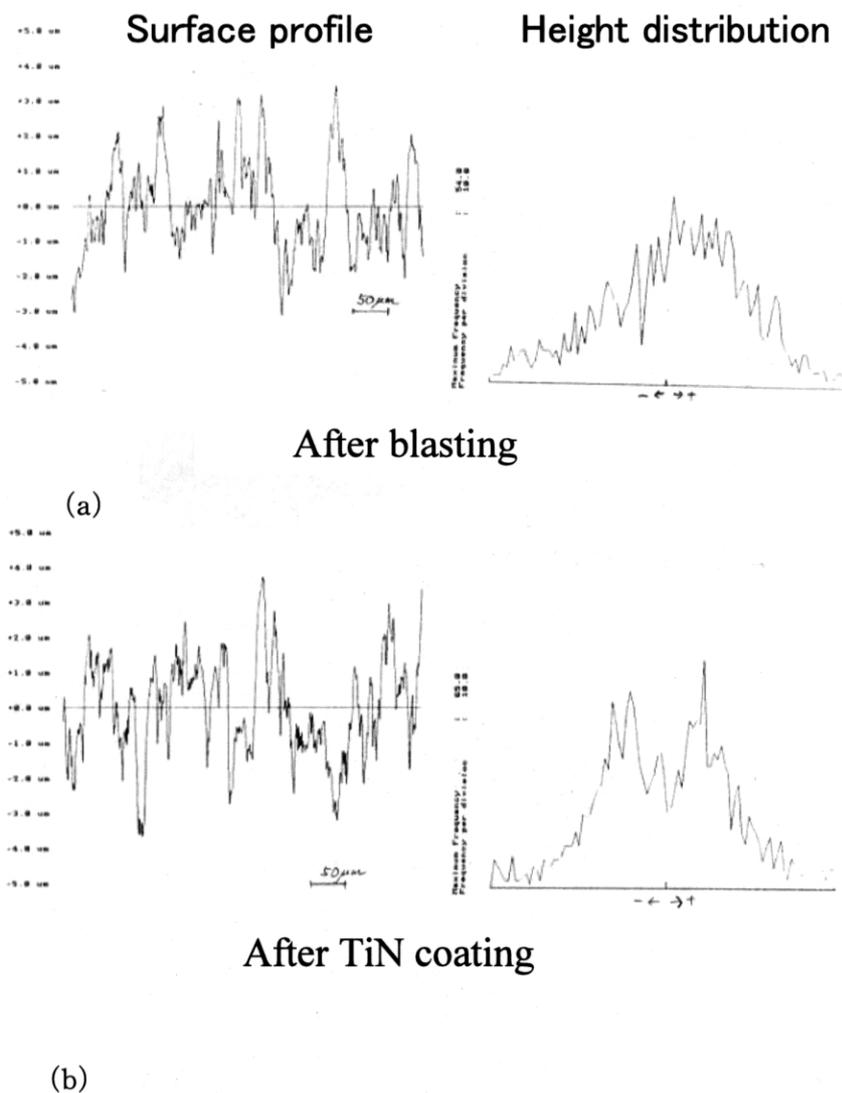


図2-46 ブラスティング面とその上からTiNPVDした面の形状

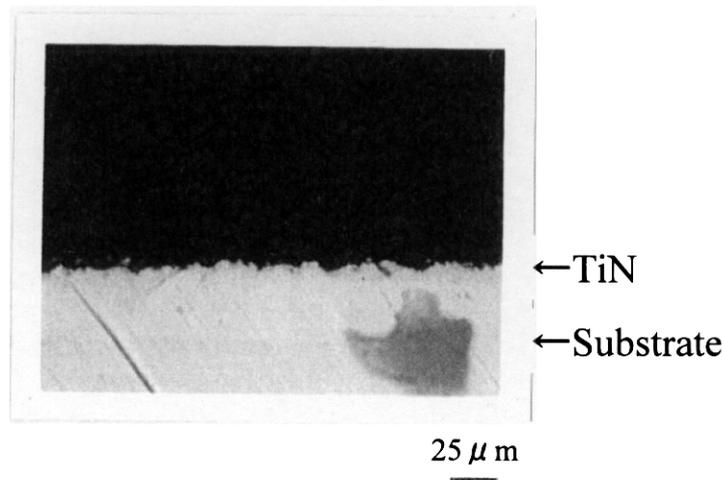


図2-47 TiNPVD施工面の断面写真

(1)で述べた被膜自体に対する改良は被膜メーカーと成膜業者との協力が必要なため実際には困難な場合も多いが、下地自体に対する改良であればユーザ側で比較的自由に行えるため、用途に応じて容易に対応することができる。

#### (3) 摩擦係数低減による界面でのせん断応力低下

以上のような被膜と下地との付着強度向上の一方、耐久性向上策として考えられるのが下地界面せん断応力の低減である。界面のせん断応力はほぼ接触面圧×摩擦係数で決まるために、摩擦係数あるいは接触面圧を小さくすることで実現される。しかしながら、今のところ摩擦係数低減に対する有効な方法は存在しない。たとえば、摩擦係数の小さい材料をバインダに選定して摩擦係数の低減を図ろうとしても、そもそもバインダ自体の被膜全体に対する体積比率が小さく、また、摩擦面は摩擦の進行とともに低摩擦の二硫化モリブデンで覆われてゆくため、あまり効果はない。むしろ、バインダを摩擦の小さい材料に変えることによる被膜の強度低下の方が憂慮される。

#### (4) 接触面圧低減による下地界面せん断応力の低下

下地界面せん断応力を決める、摩擦係数に対するもう一方の因子である接触面圧を低減する方法を検討する。最も簡単には、軸受などの寸法を全体に大きくすれば、接触面積が増すので面圧を下げるができる。しかし、軸受が大型化するほど片当たりが発生して面圧が局所的に増大するので、実際には、大型化を直ちにそれだけ寿命向上につなげるのは難しいだけでなく、特に被膜が薄い場合は片当たりが致命的な損傷を生じる恐れがある。

しかし、見かけ上点接触や線接触状態の場合は、大型化することなく潤滑被膜を厚くす

ることにより、接触面圧を低減できる。すなわち、硬質の下地上に形成された二硫化モリブデン焼成被膜のような軟質被膜では、膜厚さが増加すると接触面積が増えて、接触面圧が低下することが知られている。ただし、二硫化モリブデン焼成被膜は、厚くすると一般に強度が低下するので、厚くするにも限度がある。また、下地界面でのせん断応力と異なり、表面に発生する引張り応力は膜厚の増加とともに大きくなるので、これが限界を超えると表面近傍から破損することが知られている。

このことは、図2-48に示す二硫化モリブデン焼成被膜の厚さを変えた場合に生じる表面の最大接触面圧( $P_{max}$ )と最大引張り応力( $\sigma_{xx}$ )の計算例からも明らかである。厚さとともに面圧は減少するが、引張り応力が増している。たとえばこの引張り応力が被膜の引張り強さを超えるような荷重条件であると、被膜が破損してしまい、摩擦開始後すぐに被膜が破壊し始める事態となる。しかし、このような応力状態に注意すれば、荷重や接触形態に応じ、最適な膜厚に設定することにより、被膜寿命を延長できる。すなわち、被膜表面引張り応力や被膜内の最大応力による被膜の疲労寿命(これは膜厚を大きくすると低下する)と、下地と被膜の界面における最大せん断応力による疲労寿命(膜厚を大きくすると上昇する)が等しくなる膜厚が最適膜厚である。

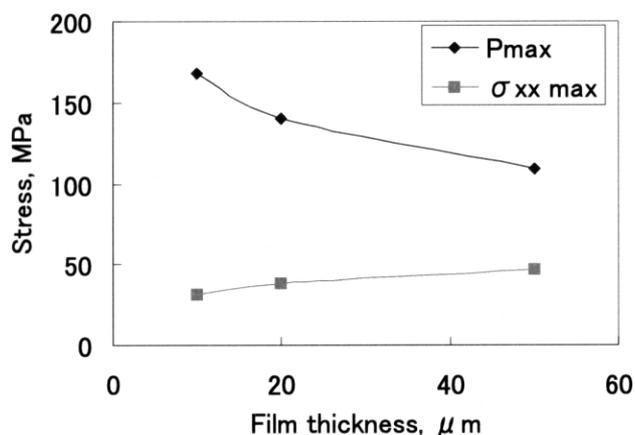


図2-48 二硫化モリブデン焼成被膜厚さと最大接触面圧／表面最大引張り応力の関係  
 <被膜平面にR5円筒を荷重9.8N/mmで摩擦したとき.摩擦係数0.2>

次に被膜強度を超える高接触面圧で被膜が破損するという寿命モードに対する寿命向上法について以下に検討する。

被膜の強度を高める方法としては、バインダとして一般的に用いられるフェノール樹脂よりも強度の高いと目される樹脂、たとえばポリイミドを用いる例(たとえば文献[45])があり、ある程

度良い性能を得ているが、焼成温度の高さや材料コストの大きさに引き合う性能向上が得られているとはいえない。また、バインダの被膜中含有率を一般的な10~70% (たとえば文献 [45]) 以上に増すことも被膜強度を高めることにつながるが、バインダの比率を増やすと摩擦係数が上がって逆に寿命が短くなる危険性もある。したがって、被膜強度向上に対する有効な手段は現状見当たらないといえる。

## 2.8 小結

二硫化モリブデンの代表的な使用法のひとつである二硫化モリブデン焼成被膜の大気中、真空中摩擦摩耗特性をすべり軸受試験とピンオンディスク試験の2種類の試験法で検討した。その結果、大気中で摩擦係数が真空中の数倍、寿命が数十分の一に劣化するという、既存の研究において報告されている二硫化モリブデン焼成被膜の性質が確認された。これらの試験条件に対応する被膜内応力解析を行い、応力状態と被膜寿命試験結果を対比して検討することで、二硫化モリブデン焼成被膜の寿命メカニズムを明らかにした。以下に、本章で得た知見を示す。

- (1) すべり軸受試験とピンオンディスク試験では摩擦係数の荷重依存性および推移形態が異なる。このため、ピンオンディスク試験で測定した摩擦係数の値から、すべり軸受に使用する被膜の摩擦係数を推定することはできない。
- (2) 寿命モードは、すべり軸受試験、ピンオンディスク試験ともに、荷重が特に大きい場合を除き、大気中、真空中ともに下地界面からのはく離であり、その原因は疲労と考えるのが妥当である。
- (3) 被膜はく離を律速するのは、被膜一下地界面近傍のせん断応力であり、このせん断応力は摩擦力を直接反映している。したがって、被膜寿命の雰囲気依存性は摩擦係数の雰囲気による違いに帰することができる。
- (4) 被膜が破壊するような高面圧、高摩擦が生じている場合には、被膜が摩擦開始初期から急速に減厚する摩耗形態を示す。
- (6) 被膜寿命の向上法としては被膜一下地付着力の向上、摩擦係数の低減、接触圧力の低減などが考えられるが、現状有効な方策は存在せず、新たな方法を考案する必要がある。これについて、摩擦係数低減および接触面圧低減に関する新しい技術をそれぞれ第3章、第4章で提案し、検討する。

## 参考文献

- [1] 第1章文献[26]
- [2] 伊藤晃逸, 乾性被膜潤滑剤の特徴, 固体潤滑シンポジウム予稿集, (1990-9) 46-49
- [3] 川邑正男, トライボロジーデータブック, テクノシステム, (1991) 147-184
- [4] Martin, J. T., Balster, C. H. & Abdulhadi, F., Measurement of shear modulus for solid lubricants: wear life coefficients for MoS<sub>2</sub> in epoxy resin, *Lubr. Eng.*, 28(1972-2) 43-47
- [5] Bartz, J. W. & Xu, Jinfen, Describing wear life of bonded solid lubricants by laboratory methods, *Lubr. Eng.*, 41, 10(1985) 607-613
- [6] Bartz, J. W., Holinski, R. & Xu, Jinfen, Wear life and frictional behavior of bonded solid lubricants, *Lubr. Eng.*, 42, 12(1986) 762-769
- [7] Bartz, J. W. & Xu, Jinfen, Wear behavior and failure mechanism of bonded solid lubricants, *Lubr. Eng.*, 43, 7(1987) 514-521
- [8] Bartz, J. W. & Xu, Jinfen, Wear behavior and failure mechanism of bonded solid lubricants, *Wear*, 150(1991) 231-246
- [9] Hopkins, V. & Lavik, M. T., Accelerated testing of solid film lubricants, *Lubr. Eng.*, 28, 10(1972) 365-372
- [10] Finkin, E. F., A wear equation for bonded solid lubricant films: estimating film wear life, *Trans. ASME, J. Lubr. Technol.*, (1970-4) 274-280
- [11] Radcliffe, S. J. & Parry, A. A., The dispersion of life of bonded MoS<sub>2</sub> solid lubricant coatings, *Wear*, 56(1979) 203-212
- [12] 岸 克宏・有田正司・保田芳輝・行木 透, ニ硫化モリブデン焼成膜の寿命に及ぼす基材下地処理の影響-2-, トライボロジー会議予稿集, 盛岡, (1992-10) 125-128
- [13] Horwedel, L. C., Bonded solid lubricants, *SAMPE J.*, 12, 1(1976) 18-19
- [14] Hiraoka, N., Wear life mechanism of journal bearings with bonded MoS<sub>2</sub> film lubricants in air and vacuum, *Wear*, 249(2001) 1014-1020

- [15] H. チコス, 桜井俊男監訳, トライボロジー, 講談社, (1986)196-234
- [16] Chichos, H., Becker, S. & Lexow, J., Multilaboratory tribotesting: results from the Versailles advanced materials and standards programme on wear test methods, *Wear*, 114(1987)109-130
- [17] Wallbridge, N. C. & Dowson, D., Distribution of wear rate data and a statistical approach to sliding wear theory, *Wear*, 119(1987)295-312
- [18] Ruff, A. W., Comparison of standard test methods for non-lubricated sliding wear, *Wear*, 134(1989)49-57
- [19] Gee, M. G., Effect of test machine dynamics on the sliding wear of alumina, ASTM STP 1167, (1992)24-44
- [20] 日本機械学会, 金属材料疲れ強さの設計資料(Ⅲ), (1994)21-25
- [21] 若島久男・黒部利次・宮崎 猛・尾西 隆, 可塑剤を含むエポキシ樹脂の疲労き裂伝ぱ, 材料, 25, 271(1976)48-52
- [22] Petersen, K. E., Young's modulus measurements of thin films using micromechanics, *J. Appl. Phys.*, 50,11(1979)6761-6766
- [23] Nallamshetty, K., Angadi, M. A. & Whiting, R., Young's modulus of Cu/Cr multilayer films, *J. Mat. Sci. Lett.*, 12(1993)1333-1334
- [24] Beams, J. W., Breazeale, J. B. & Bart, W. L., Mechanical strength of thin films of metals, *Phys. Rev.*, 100,6(1955)1657-2661
- [25] Neugebauer, C. A., Tensile properties of thin, evaporated gold films, *J. Appl. Phys.*, 31,6(1960)1096-1101
- [26] D'Antonio, C., Hirschhorn, J. & Tarshis, L., The strength of vapor-deposited nickel films, *Trans. Metallurgical Soc. AIME*, 227(1963)1346-1351
- [27] Uozumi, K., Honda, H. & Kinbara, A., Young's moduli of vacuum-deposited silver films, *Thin Solid Films*, 37(1976)L49-L51
- [28] Jankowski, A. & Tsakalacos, T., Enhanced elastic modulus in composition modulated copper-nickel-iron foils, *J. Appl. Phys.*,

57,6(1985)1835-1838

- [29] 平岡尚文・吉井保夫・佐々木 彰, 二硫化モリブデン焼成膜の縦弾性率の測定, トライボロジー会議予稿集, 東京, (1998-5)202-203
- [30] 高分子学会編, 高分子データ・ハンドブック — 応用編 —, 培風館, (1986)125-133
- [31] Pritchard, C. & Midgley, J. W., The effect of humidity on the friction and life of unbonded molybdenum disulphide films, *Wear*, 13(1969)39-50
- [32] 志摩政幸, 佐藤準一, 古口日出男, 半無限弾性体に被覆した弾性表面膜の接触応力, *機論A*, 51, 468(1985)1983-1989
- [33] Johnson, K. L., *Contact Mechanics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1985)144-152
- [34] Tangena, A. G. & Wijnhoven, P. J. M., *Wear*, 121(1988)27-35
- [35] Nadai, A., *Theory of strength*, *Trans. ASME*, APM-55-15 (1933)111-129
- [36] 強度設計データブック, 裳華房, 東京, (1968)81-87
- [37] 赤岡 純・似内昭夫, 層状固体潤滑剤の潤滑特性(第1報), *潤滑*, 23, 3(1978)206-212
- [38] Kohli, A. K. & Prakash, B., Contact pressure dependency in frictional behavior of burnished molybdenum disulphide coatings, *Trib. Trans.*, 44,1(2001)147-151
- [39] 第1章文献[17]
- [40] Puchkov, V. N., & Pashkov, A. I., Determination of the shear resistance of solid lubricant coatings, *Mechanical Sciences*, 2, 44(1974) through ref. [24]
- [41] 田中久一郎, 摩擦のおはなし, 日本規格協会, (1998)56-70
- [42] Briscoe, B. J. & Smith, A. C., The interfacial shear strength of molybdenum disulfide and graphite films, *ASLE Trans.*, 25, 3(1982)349-354
- [43] O'sullivan, T. C. & King, R. B., Sliding contact stress field

due to a spherical indenter on a layered elastic half space,  
Trans. ASME, J. Trib., 110(1988)235-240

[44] 平岡尚文・川島教嗣・本田登志男, 固体潤滑剤焼成被膜の変形特性, 第33回宇宙  
科学技術連合講演会講演集, 名古屋, (1989)852-853

[45] Lansdown, A. R., Molybdenum disulphide lubrication,  
Elsevier(1999)207-244

### 第3章 界面活性剤吸着による二硫化モリブデン焼成被膜の潤滑性能向上

第2章の小結で述べたように、大気中での二硫化モリブデン焼成被膜の疲労はく離寿命を延伸するには、摩擦係数を低減して被膜-下地界面のせん断応力を低減する、あるいは面圧を低減してせん断応力を低減するという二つの方法が考えられる。本章では、大気中での摩擦係数を低下させる前者のアプローチによって二硫化モリブデン焼成被膜の大気中寿命を向上させる新しい方法を提案し、効果を検証する。

#### 3.1 大気中での二硫化モリブデンの摩擦係数低減と寿命延伸に関わる従来の研究

二硫化モリブデンの潤滑性能と寿命が大気中水分によって劣化するのを低減するために、大きく分けて2種類の方法が試みられている。ひとつは Niederhäuser ら[1]が示した方法、すなわち二硫化モリブデンの摩擦を増加させる環境因子である水分を「はじく」物質(撥水性を持つ物質)を二硫化モリブデンの近くに配し、近辺の水分濃度を下げる方法、もうひとつは Zabinsky ら[2]が示した二硫化モリブデンの酸化を抑制する物質を二硫化モリブデンの近辺に配する方法である。三酸化アンチモンがこの酸化抑制物質として知られている。そのメカニズムは解明されていないが、多少の改善効果は得られている(たとえば文献[3])。

これらに加え、水分が存在する状態で潤滑性のよい黒鉛などの物質や、雰囲気にあまり影響されずにより潤滑性を示すPTFEなどの物質を二硫化モリブデン被膜に添加して用いる方法もある。なお、PTFEは撥水性物質としても、また黒鉛は酸化抑制剤としても(文献[4])機能する。しかしながら、黒鉛を加えると、高湿度状態であれば摩擦係数は若干低下するものの、低湿度や真空中では摩擦が逆に増加してしまう。一方、PTFEは湿度にあまり影響されずにより低摩擦(摩擦係数0.1程度)を示すという特長があるが、強度が小さく、常温でもクリープを起こしやすい欠点があり、添加した被膜の強度が低下する。このため、耐荷重性能を保ちながら摩擦低減に十分な量のPTFEを添加するのは一般に困難である。このように、潤滑性物質を添加する方法は、いろいろと障害があつてあまり実用的ではない。

これ以外に、二硫化モリブデンをスパッタ膜として使用する場合に適用される改善方法として、イオンボンバードメントによる界面強度の強化ならびに二硫化モリブデンの非晶質化による疎水性の付与(たとえば文献[5-9])、あるいはスパッタリング処理時の雰囲気圧力を調整して二硫化モリブデンの堆積構造を変化させる物理的な改質(文献[10])が行われる。しかしこれらの第三の方法は、焼成被膜に適用するのは困難である。なぜならば、被膜に含有さ

れる粉体の二硫化モリブデンにそれらの処理を行うのは困難であり、また焼成被膜作製後に、その上からイオンボンバードメントなどの処理を行っても効果は被膜の表層に限られて内部までは到達せず、しかもバインダが損傷する可能性があるからである。

以上のように、従来から種々の方法が研究されているが、性能と寿命の顕著な向上には結びついていない。そこで、本章では二硫化モリブデンの新しい改質方法を提案し、それを焼成被膜に適用して摩擦係数低減と寿命延伸の効果を評価した結果について述べる。

### 3. 2 界面活性剤を吸着させた二硫化モリブデンの焼成被膜作製法

#### 3. 2. 1 界面活性剤吸着による疎水化

第1章で示したように、水分が二硫化モリブデンの潤滑性能を劣化させるメカニズムは完全には明らかになっていないが、おおまかには、二硫化モリブデンは水のような極性分子を吸着しやすく、吸着した水は自身が二硫化モリブデンの層間すべりの抵抗となる「のり」となり、また、二硫化モリブデンの酸化を促進する酸化剤となって潤滑性能を低下させるといえる。したがって、二硫化モリブデンへの水分の吸着を阻止できれば性能劣化が防げるはずである。前節で述べた撥水剤や酸化防止剤の併用もそのための手段であるが、それらが飽和、あるいは消耗すれば効果はなくなる。効果を長続きさせるためには、潤滑剤である二硫化モリブデンに対し、量的にかなり大きな比率で含有することが必要となり、このため逆に潤滑性が劣化する可能性がある。

そこで、二硫化モリブデン自体を改質して疎水化できればこれらの問題はなくなる。なお、ここまでは「疎水性」よりもより水に対する非親和性が高い「撥水性」という用語を用いたが、一般には水との接触角が  $180^\circ$  に近い「撥水性」物質は非常に限られた数の特殊なものであるため、以降、水との非親和性を表すのに「疎水性」という言葉を用いることにする。

二硫化モリブデン自体の疎水化の方法として、疎水性の物質を二硫化モリブデンに化学的、あるいは物理的に付着させて、水の吸着サイトを疎水性物質でふさいでしまうことが考えられる。しかしながら、二硫化モリブデンは結晶構造に電気的な極性を持つために(たとえば文献[11])水が吸着しやすい「親水性」物質であると推定されるため、親水性物質となじみにくい疎水性物質を直接付着させるのは一般に困難であるが、界面活性剤の使用はこのような場合の有効な解決法である。

図3-1に示すように、界面活性剤は親水基と疎水基が結合した分子構造をしており、親水性物質に界面活性剤の親水基が吸着して、界面活性剤の疎水基が親水性物質の外表面を

覆う形となり、対象物質を疎水化することが知られている(たとえば文献[12])。したがって、この性質を利用して、二硫化モリブデンに界面活性剤の親水基を吸着させることで疎水化することができると考えられる。

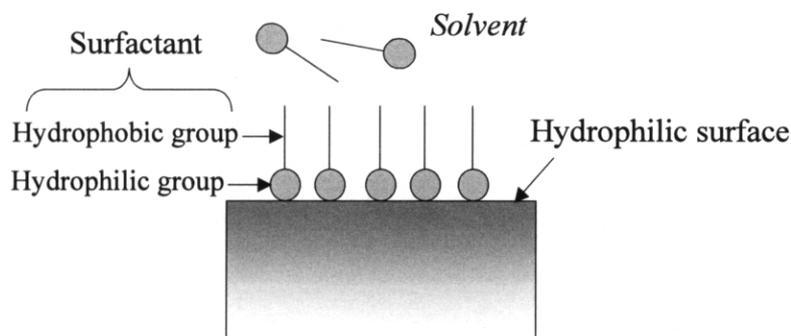


図3—1 界面活性剤の機能

藤井[13]や広瀬[14]の公開特許に見られるように、界面活性剤は固体潤滑剤の液中への分散などにすでに活用されている。また、ある程度潤滑性を持っているために金属表面の境界潤滑剤として用いられることもある(たとえば文献[15])。しかしながら、固体潤滑剤に吸着させることにより固体潤滑に積極的に利用した例は今までには見られない。

界面活性剤を二硫化モリブデンに吸着させるには、溶媒に界面活性剤を溶かして界面活性剤溶液を作製し、その中に二硫化モリブデンを混入する。界面活性剤を溶かす溶媒には、一般に水などの中性溶媒が用いられる。界面活性剤には中性溶媒中でイオン化するものとし、イオン化するものでは親水基がイオン化する。そのイオンの符号により陰イオン性、陽イオン性、および同一分子内に陰、陽両イオンを持つ両イオン性の界面活性剤がある。この中からどの種類の界面活性剤が適合するかを以下に検討する。そのために、まず二硫化モリブデンの電気的性質を、水分子の吸着形態から始めて調べることにする。

Scandellaら[16]やHolinskiら[11]は、図3—2に示すように、二硫化モリブデンの結晶の層表面に水が水素結合により配列すると考えている。層を連結して層間すべりに対し抵抗する。二硫化モリブデンの結晶の表面は硫黄原子層からなるので、水は硫黄原子層に引きつけられている。これは次のような二硫化モリブデンの電気的性質によるものと考えられる。

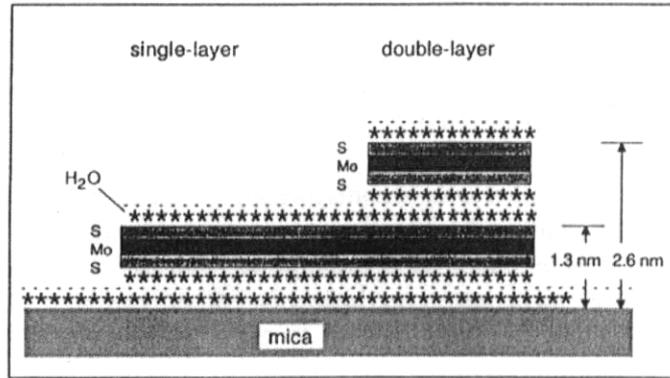


図3-2 二硫化モリブデン層表面への水の配列 [16]

二硫化モリブデンの結晶は、結晶全体として見れば電氣的に中性であるが、電気陰性度はモリブデン(Allred[17]による Pauling 尺度では2.16)より硫黄(同2.58)がやや大きいために、電子が硫黄原子側により近く分布し、結晶全体をみると、硫黄原子層が全体として電氣的にやや陰性に(逆にモリブデン層はやや陽性に)偏っていると考えられ、これによって二硫化モリブデン結晶近傍にある水分子が吸引されると思われる。さらに、この硫黄原子層の表面において陰性の程度は一様ではなく分布している。すなわち、図3-3に示すように、硫黄原子はその正三角形の並びの中心の隙間から下にみえるモリブデン原子と共有結合しており、電子が硫黄原子中心部から偏ってモリブデン原子との結合部に濃く分布する。このため、硫黄原子層には表面に電子密度の濃い電氣的に陰性の強い部分(S-Mo結合部)と電子密度の薄い部分(S)が交互に並んでおり、この陰性のより強い部分に極性を持つ水分子の陽極性部分が引き付けられて水の吸着サイトとなるものと考えられる。

また、二硫化モリブデン結晶のエッジ面では硫黄原子の結合手が余り、活性であるために、この部分への吸着は層表面より容易と考えられる。加えて、実際の結晶では酸化、すなわち硫黄原子が抜けて酸素原子がモリブデン原子と結合している部分も多い。この場合、酸素

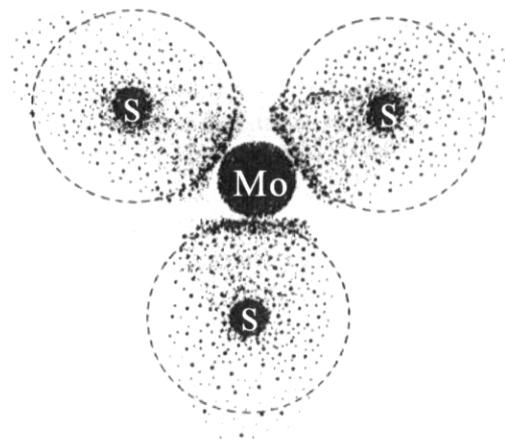


図3-3 二硫化モリブデンの電子の

偏在状態[11]

の電気陰性度(3.44)はモリブデンよりかなり大きいので、その陰性の度合いはより高く、水との水素結合的な力も大きくなると考えられる。

以上のように、二硫化モリブデン結晶の表面は電氣的に陰性を帯びていると考えられることがわかった。そのため、各種の界面活性剤の中でも陽イオン性の界面活性剤を用いれば、陽イオン部分が二硫化モリブデン結晶表層の陰性部に吸着するので、界面活性剤が結晶表層を覆うことが可能となる。これにより、水の水素結合的吸着サイトをふさぐとともに、外に向いた界面活性剤の疎水基により二硫化モリブデンに疎水性を付与することができ、水分子の結晶表面や内部への侵入をある程度阻むことが期待できる。なお、この疎水基は主として炭化水素基であり、摩擦としては表面に吸着した潤滑油による境界潤滑と同様の作用が期待でき、二硫化モリブデンの相関すべりを阻害することはないと予想される。そこで、陽イオン性界面活性剤を選定して二硫化モリブデンに吸着させることにする。

### 3.2.2 界面活性剤吸着法

表3-1は、使用する界面活性剤、ココナットアミンアセテートの組成と物性を示す。常温では固体であり、水やアルコールに溶かすと酢酸イオンを解離して陽イオン化する。

表3-1 界面活性剤組成と物性

Chemical substance	Coconut amine acetate
Chemical formula	$[R-NH_3]^+CH_3COOH^-$
Melting point	55.0°C
Specific gravity	0.86 (80°C)

図3-4は、その界面活性剤を二硫化モリブデンに吸着させる手順を示し、以後この手順を標準吸着法とよぶ。まずイソプロピルアルコール(IPA)を溶媒、界面活性剤を溶質とした溶液を作製し、次にこの溶液中に二硫化モリブデン粉末を攪拌混入する。混合比率はIPA100cc:界面活性剤1g:二硫化モリブデン10gである。溶液中でイオン化した界面活性剤が二硫化モリブデンに十分な量吸着するまで1時間程度放置した後、上澄み液を捨て、沈殿した固形分を洗浄した後、オープンで乾燥する。ここで洗浄とは、二硫化モリブデンに強く吸着していない界面活性剤を、IPAを用いて洗い落とすことをいう。具体的には、図3-4に示すように、沈殿した固形分にIPAを新たに加えて攪拌、放置し、強く吸着していない界面活性剤をIPA

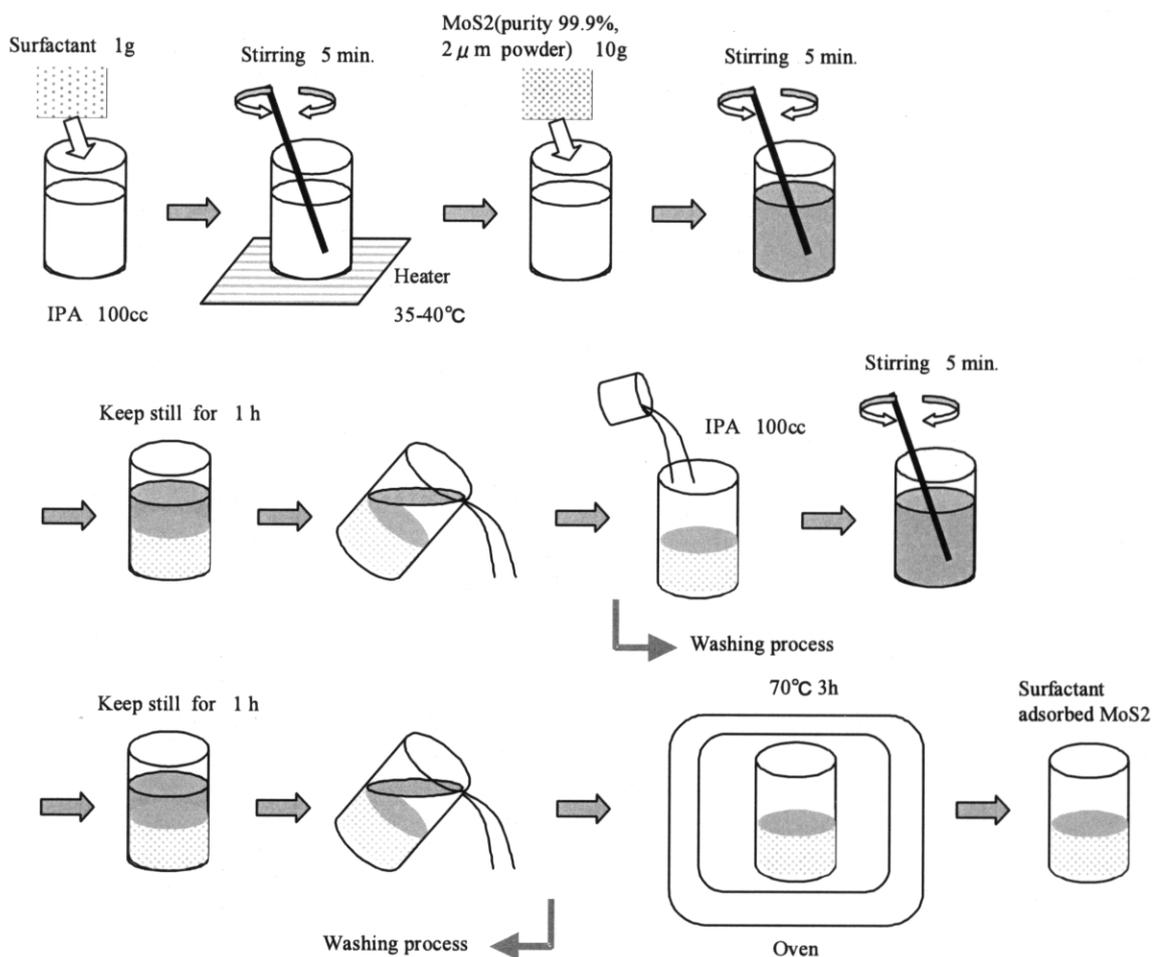


図3-4 標準吸着法

に溶け込ませてそのIPA溶液を捨てる。

以上の標準吸着法は、以下のような予備実験を行って決定したものである。予備実験は、IPA、界面活性剤、および二硫化モリブデン3者の適正な混合比率の値、および洗浄過程の要不要を判断するために行なった。

(1) 種々の吸着条件での試料作製

表3-2は、この予備実験に用いた複数のIPA／界面活性剤溶液の構成を示す。No. 1, 2, 3の溶液は、標準吸着法のIPA100ccに対して界面活性剤をそれぞれ約0.1g, 約1g, 約10g相当分溶かしてある。なお、これらに加える二硫化モリブデン粉末の量は同一であり、標準吸着法のIPA100ccに対し10gに相当している。これら3種の溶液を用い、図3-4に示す

手順で界面活性剤を二硫化モリブデンに吸着させた。またこの時、洗浄過程を経ずに乾燥した試料も別途作製した。

表3-2 界面活性剤溶液構成

No.	IPA, cc	Surfactant, g	MoS <sub>2</sub> , g
1	20	0.022	2.0
2	20	0.21	2.0
3	20	1.8	2.0

## (2) 界面活性剤吸着量の測定

(1)で作製した試料を粉末にして、拡散反射方式のフーリエ変換赤外吸光分光法(FT-IR)によりC-H伸縮振動のエネルギー吸収値のピークを比較することにより、界面活性剤の吸着量を測定した結果を図3-5に示す。なお、この図3-5を作成する基となったFT-IR測定の波形データを付録2に示しておく。界面活性剤添加量が1.8gで最大のNo. 3の溶液で洗浄過程を経ずに作製した試料は、外見から他のすべての試料よりも吸着量が多かった。しかし、過剰な界面活性剤が吸着した二硫化モリブデンが凝集をおこして粉末状にならないため、この測定法では正確な測定ができなかったため図3-5には対応する測定値が表示されていない。また粉末状にならないことから、焼成被膜を作製することができないので、この試料が得られる吸着条件は不適である。

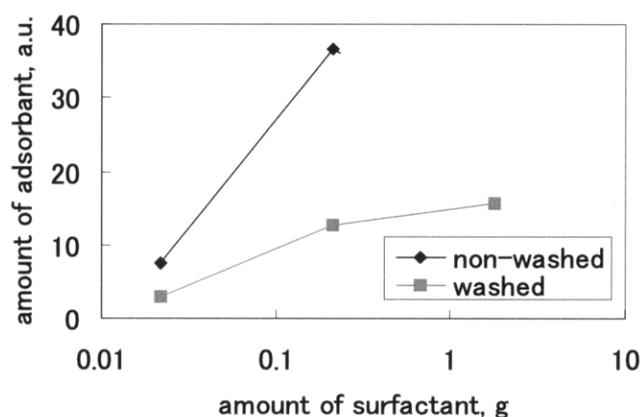


図3-5 界面活性剤吸着量の比較