

まず、界面活性剤の吸着量の場所的ばらつきを小さくするには、二硫化モリブデンの粉末をできるだけ微細化することによって総計として大きくなった表面積に、より多くの界面活性剤を吸着させるとともに、吸着量の場所的偏りを減らし、吸着が均一に行われやすくすることが考えられる。また、粒子を微小化すれば1粒子中の結晶粒数を減らすことにつながり、摩擦中に出現する新たな結晶粒界表面の数を減らし、摩擦面における界面活性剤吸着面の面積比率を上げることができると考えられる。本研究で採用した標準吸着法では、二硫化モリブデンを投入した界面活性剤溶液の攪拌は手で行っているが、二硫化モリブデン粉末の微細化を促進するには、機械的により強く、またより長時間、攪拌する必要がある。また、界面活性剤については、陽イオン基の電気的吸着性がより高く、陽イオン基の大きさがより小さいものを選定すれば、吸着サイトがより増加するので、二硫化モリブデン粉末全体に均一に界面活性剤を吸着させる上で有効と考えられる。

次に界面活性剤自体の疎水性能力の向上の方策については、あまり有望ではない。たとえば、炭化水素基の長いものを用いることが考えられるが、炭化水素基が長いと分子自体が大きくなるために隣接吸着分子間隔が広がり、吸着分子の面密度が減って効果が相殺される可能性がある。また、炭化水素基より疎水性の高いフッ化水素基を持つ界面活性剤を使用することなどが考えられるが、市販されている界面活性剤の中にはこのような疎水基を持つものは今のところ見当たらない。

3.6 小結

二硫化モリブデン自体に疎水性の性質を付与し、湿度に対する耐性を上げることで大気中の潤滑性能を改善することを試みた。このため、陽イオン性界面活性剤を二硫化モリブデン粉末に吸着させ、それを用いた焼成被膜を作製し、摩擦摩耗特性を評価した。結果は以下のとおりである。

- (1) 二硫化モリブデンの表面は水中では電気的に陰性を帯びており、表面に陽イオン界面活性剤を吸着させることで電気的陰性度を低下させ、疎水性を付与することができる。
- (2) 大気中では、吸着二硫化モリブデンを用いた焼成被膜の摩擦係数は、未吸着の場合に比較して20%程度低下し、疎水性付与の効果がある。また、今回の試験条件の範囲では摩擦相手材の摩耗が、未吸着の場合に比較して半分程度に減少した。水分のない真空中では、吸着、未吸着の差異は極めて小さい。

参考文献

- [1] Niederhäuser, P., Hintermann, H. E. & Maillat, M., Moisture-resistant MoS₂-based composite lubricant films, *Thin Solid Films*, 108(1983)209-218
- [2] Zabinski, J. S., Donley, M. S. & McDevitt, N. T., Mechanistic study of the synergism between Sb₂O₃ and MoS₂ lubricant systems using Raman spectroscopy, *Wear*, 165(1993)103-108
- [3] Lansdown, A. R., Molybdenum disulphide lubrication, Elsevier(1999)104-106
- [4] Gardos, M. N., The synergistic effects of graphite on the friction and wear of MoS₂ film in air, *Trib. Trans.*, 31,2(1988)214-227
- [5] Chevallier, J., Olesen, S., Sørensen, G. & Gupta, B., Enhancement of sliding life of MoS₂ films deposited by combining sputtering and high-energy ion implantation, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 13(1986)876-877
- [6] Kobs, K., Dimigen, H., Hübsch, H., Tolle, H. J., Leutenecker, R. & Ryssel, H., Improved tribological properties of sputtered MoS₂ films by ion beam mixing, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 9(1986)496-498
- [7] Mikkelsen, N. J & Sørensen, G., Solid lubricating films produced by ion bombardment of sputter deposited MoS_x films, *Surf. Coat. Technol*, 51(1992)118-123
- [8] Zhang, X., Zhang, P. & Liu, H., The microstructure and tribology of MoS_x films modified by ion beam bombardment, *Thin Solid Films*, 229(1993)58-62
- [9] Wahl, K. J., Dunn, D. N. & Singer, I. L., Effects of ion implantation on microstructure, endurance and wear behavior of IBA MoS₂, *Wear*, 237(2000)1-11
- [10] Müller, C., Menoud, C., Maillat, M. & Hintermann, H. E., Thick compact MoS₂ coatings, *Surf. Coat. Technol*, 36(1988)351-359

- [11] 第1章文献[16]
- [12] 鈴木 洋, 界面と界面活性物質, 産業図書, (1990)
- [13] 藤井敬之, 金属の冷間塑性加工用水系潤滑処理液, 公開特許広報, PH01-204585
- [14] 広瀬 猛, 潤滑方法, 公開特許広報, P2001-212505
- [15] 西 一郎・今井治知朗・笠井正威 編, 界面活性剤便覧, 産業図書, (1960)
- [16] 第1章文献[19]
- [17] Allred, A. L., Electronegativity Values from Thermochemical Data, J. Inorg. Nucl. Chem., 17(1961)215-221
- [18] 広中清一郎, 固体潤滑剤としてのインターカレーション化合物, トライボロジスト, 40, 4(1995)322-325
- [19] Somoano, R. B. & Woollam, J. A., Intercalation compounds of molybdenum disulfide, in Intercalated layered materials, Edited by Lévy, F. , D. Reidel Publishing, Holland, (1979) 307-319
- [20] Moulder, J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D., Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data, (1995)
- [21] 筏 義人, 表面の化学, 産業図書, (1990)115-153

第4章 柔下地構造による二硫化モリブデン焼成被膜の寿命向上

第2章で述べたように、二硫化モリブデン焼成被膜の寿命モードとしては、繰り返し摩擦による疲労はく離と過大応力による被膜の破損の二つがあることを述べた。後者の場合の寿命低下は著しく、このような過大応力は、たとえば片当たりによる高面圧によって発生する。この原因による寿命の大幅低下を防止するためには、局所的接触を緩和して接触面圧を低下させる必要があるが、そのための有効な方法は現在まで提案されていない。

そこで本章では、下地を塑性変形させることで接触面圧を緩和する新たな方法を提案し、その有効性を確認した結果を述べる。

4.1 高面圧下での被膜寿命低下の実例

宇宙用歯車の歯面に施された二硫化モリブデン焼成被膜の寿命が想定より低下するという事実が発生し、その原因が歯面間の片当たりであることが判明している(たとえば文献[1-3])。図4-1[3]に示す片当たり時の歯面面圧計算例のように、片当たりによって局所的に高面圧が発生し、早期に被膜が破損あるいははく離する。これにより下地金属同士の接触が生じて金属摩耗粉が発生し、これが破損していない焼成被膜部分に侵入して焼成被膜に損傷を与えて下地が露出し、加速度的に焼成被膜の損傷面積が広がってゆく。このために歯面の摩擦が大きくなって歯車の駆動に必要なトルクが増大し、また摩耗により歯形の変形が大きくなって振動が発生して、歯車が寿命となる。このような片当たりによる焼成被膜の寿命低下によって、歯車寿命も著しいときには一桁以上低下することを Yoshii ら[3]は示している。

実用の歯車では歯面の片当たりを完全になくすことは一般に不可能であり、油やグリースで潤滑される歯車では、慣らし運転を行って、その間の初期摩耗により歯面形状を自然に修正することにより、片当たりを問題のない程度にまで緩和する方法が有効とられている。しかし、二硫化モリブデン焼成被膜を潤滑剤とする上記の宇宙用歯車[1-3]の場合には、慣らし運転による形状修正はほとんど期待できなかった。なぜならば、被膜の厚さの上限が $10\mu\text{m}$ 程度にとどまるので、形状修正に許される摩耗深さはこれよりも小さい数 μm に制限され、これでは形状修正が不十分であることが判明した。また、特に面圧が高い場合には、摩耗による形状修正がなされる前に被膜が破損またははく離してしまった。

このような問題は、歯車だけでなく、ラッチ機構のツメ部分や、モーメントを受けるブッシュ等

にも存在する。対策としては、部品や支持系の公差縮小などによって組み立て精度を向上することにより、片当たりをできるだけ抑えることが考えられるが、製作コストや組み立ての手間が増すという欠点がある。また、クラウニングなど、片当たりを緩和する接触面形状に加工する方法もあるが、接触面圧の設計値が最初からある程度高くなってしまいうという欠点がある。

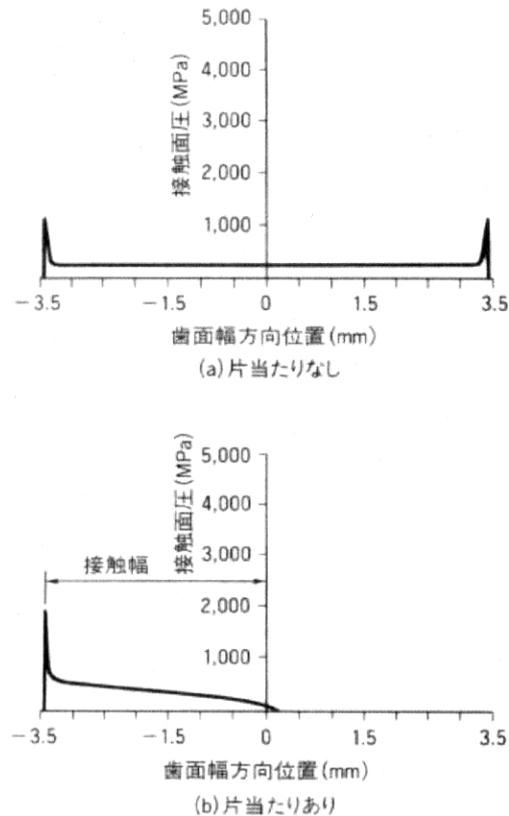


図4—1 片当たり歯面の接触面圧計算例[3]

4.2 柔下地構造の構成

慣らし運転中の摩耗による摩擦面形状の修正が困難な場合、摩耗ではなく塑性変形によって面間の形状を修正し、面圧を緩和する方法が考えられる。しかしながら、一般に固体潤滑被膜の下地は塑性変形しにくい硬い材料であるほど被膜の寿命が延びるということが知られており、事実、2.3節で示したように、アルミのような塑性変形しやすい軟らかい下地を用いると、硬い鋼を用いるのに比較して大幅な寿命低下が見られた。これは、被膜との界面の変形が大きくなることにより、被膜のはく離がおこりやすくなるためである。

このように下地は、接触面圧を低減するためには軟らかく、被膜との一定以上の付着力を確保するためには硬くなくてはならず、大きな荷重のもとでも寿命が大きく低下しないようにす

るには、この相反する性質を同時に満たす必要がある。

そこで本研究では、図4-2に構成を模式的に示す被膜を考案した。最下層の下地は変形しやすい軟質金属のアルミ合金で、その上に硬質クロムめっき層が離散的に配置されている。このクロムめっき層は最上層の二硫化モリブデン焼成被膜を強固に保持するとともに、下地軟質金属であるアルミとの接着力も高い。過大な面圧がかかったときには、軟質下地が塑性変形し、この変形形状に沿って硬質被膜の島が配列する。硬質被膜の島自体は変形が小さく、その上の焼成被膜を保持する。

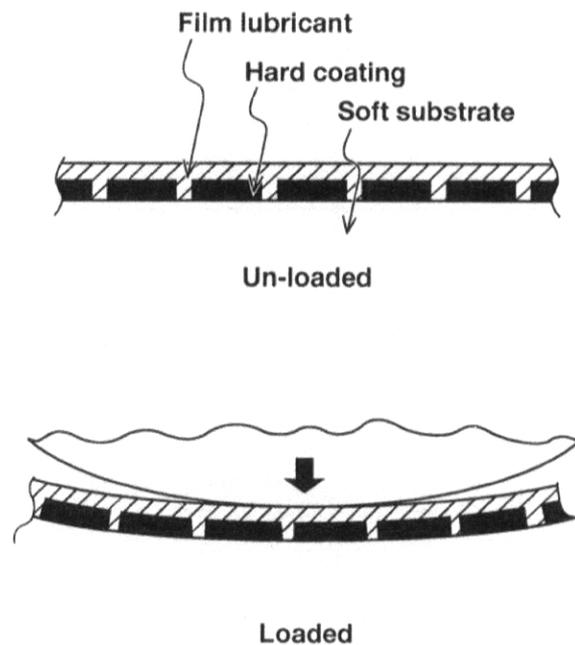


図4-2 被膜構成と動作メカニズム

軟質下地は焼成被膜が破損する面圧より小さい面圧で変形する必要がある。フェノール樹脂系バインダを用いた二硫化モリブデン焼成被膜の最大常用面圧の実績は500~1000MPaであるので(たとえば文献[4, 5]), 軟質下地としてはこれと同等の面圧で変形するように、数百MPaの硬さ(ビッカース硬さで表すと数十)を持つものがよいと考えられる。

Ovaert ら[6]は、マスキングとプラズマデポジションの手法により、下地金属の上に離散的な硬質膜を実際に作製している。しかし、この方法はマスクの製作および成膜行程に時間と

コストがかかる。また、本研究のように二硫化モリブデン焼成被膜をさらに上層に施したのではなく、耐摩耗性トライボコーティングとしての硬質被膜を離散的にすることで、下地と硬質被膜間の熱膨張の違いによって硬質被膜が下地金属からはく離するのを防ぎ、耐摩耗性を維持することに目的があった。

本研究では、より簡便に離散化した硬質膜が作製できて、下地との密着性にも優れる、ポーラスクロムめっき法を採用した。この手法は、下地金属表面に硬質クロムめっきを施した後、電解エッチングを適用すると、めっき層の粒界や欠陥等が優先的に削除されてポーラスなめっき面を得られるものであり、自動車用エンジン部品などにおいて一般的に用いられている迅速、安価な手法である。また、ポーラスクロムめっきは、めっきの条件を制御することにより、めっき表面に多数の孔ができるピンポイントタイプと、めっき表面にひび割れのような多数の溝が形成されるチャンネルタイプと呼ばれる2種類のめっき層のいずれかを作製できる。

本研究では、チャンネルタイプのポーラスクロムめっき層をまず形成し、電解エッチングによって溝を下地まで掘り込むことで、クロムめっきの島を形成するようにした。なお、通常の硬質クロムめっきが数十 μm 以上の厚さであるのに対して、今回のポーラスクロムめっき層の厚さは約10 μm にとどめた。これは、電解エッチングが深さ方向だけでなく幅方向にも同時に進行するので、めっき層が厚いとエッチングが下地金属表面に達するまでの間に溝幅が広がってしまう。こうなると、最終的に残っためっきの島の面積が小さくなり、結果として硬質被膜を付けることの有効性が薄れてしまうためである。

下地には硬度HmV70程度($\sim 690\text{MPa}$)のA2017アルミ合金を用いた。図4-3に試作した離散的硬質クロムめっき面の写真を示す。クロムめっき面は、0.1mm以下の幅を持つ溝により分断されて離散化していることがわかる。触針式粗さ計により計測した溝の深さはめっきの厚さと同じ約10 μm であり、溝の部分には下地のアルミが露出している。なお、図より硬質クロムめっきの一島をおよそ0.4mm四方の面積をもつ柱体と仮定し、さらに剛体と考えると、硬度HmV70の下地アルミ合金を塑性変形させるためには、一島に110N以上の荷重がかかる必要がある。

このようにして作製した表面の上に、第2章と同じ種類の二硫化モリブデン焼成被膜を約10 μm の厚さに形成した。ただし、被膜を下地に強固に付着させるために、通常、下地には前処理のブラスティングを行い、下地表面に粗さを持たせるが、今回は行わなかった。図4-3からエッチングによりクロムめっき表面は適度に荒れ、表面粗さは被膜処理に十分な大きさにあると推定したためである。

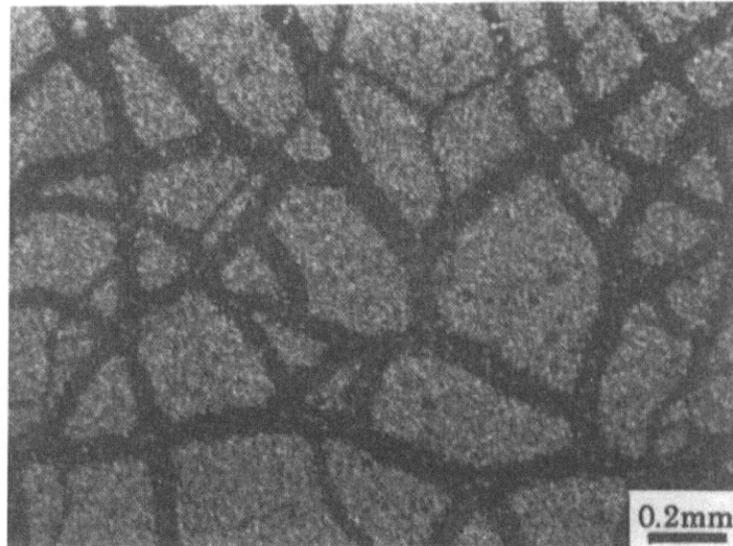


図4-3 試作下地面表面写真

4.3 実験方法

前節で示した下地構造を持つ二硫化モリブデン焼成被膜の高面圧下での摩擦摩耗特性を調べる実験を行った。試験機はブロックオンリング型を用いた。これは、第2章と第3章で用いたピンオンディスク試験では、ピンによる被膜の掘起しが避けられず、高面圧下では特にこの影響が大きいために被膜の寿命が著しく小さくなって、下地の違いによる効果が比較できない可能性があるためである。

図4-4に試験片形状を示す。金属ブロックは頂角 174° の逆屋根型で、棟がリングの円周方向に一致するように配置したブロックを二硫化モリブデン焼成被膜を施したリング外周面に押し付けて高面圧を発生させた。ブロックはSUS440C熱処理材で、屋根の部分は $R_{\max} \sim 2\mu\text{m}$ に研削仕上げした。棟の部分の曲率半径の大きさは触針式表面粗さ計による計測では特定できず、表面粗さ計の横方向分解能である数十 μm 以下である。

ブロックは傾くことなく上下左右に移動自由であるように取り付けられ、上方からおもりにより荷重が加えられる。リングの回転によりブロックに作用する摩擦力をロードセルで測定する。試験部は雰囲気を設定できる密封チャンバ内におさめられる。

表4-1は使用した4種類のリング試験片の性状を示す。下地は、今回試作した下地構造(表中No. 1)のほか、これと比較するために、アルミ合金材に通常の連続的な硬質クロムめっきを施したもの(同No. 2)、硬質被膜がない単なる軟質下地のアルミ合金のみのもの(同No.

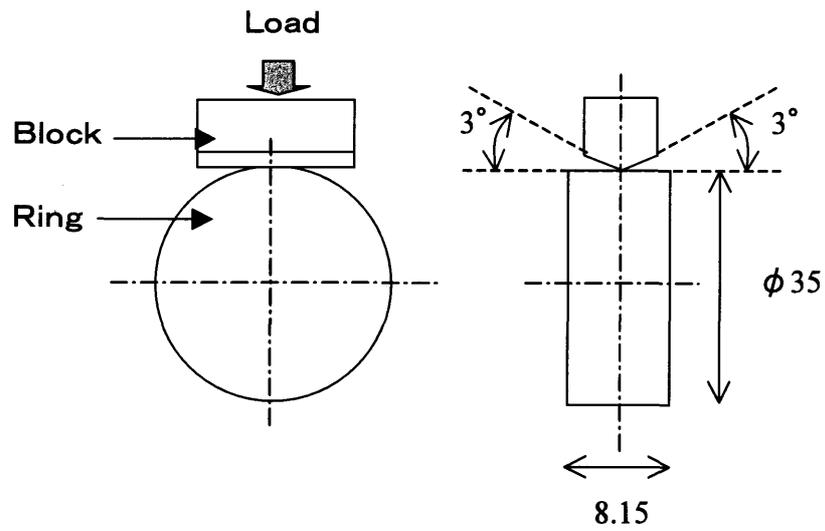


図4-4 試験片形状

表4-1 リング試験片内訳

No.	Substrate	Hard coating (Hardness)	Hard coating thickness	MoS ₂ film thickness
1	2017 aluminum alloy	Discontinuous chromium plating (HmV~1000)	~10 μm	~10 μm
2	↑	Continuous chromium plating (HmV~1000)	~40 μm	↑
3	↑	- (HmV~70)	-	↑
4	304 stainless steel	- (HmV~220)	-	↑

3), および最も一般的に使用されている下地材料のSUS304ステンレス鋼(同No. 4)の3種類を加えた。これら4種類の下地の外周面にフェノール樹脂バインダの二硫化モリブデン焼成被膜を厚さ約10 μ m 施した。試験片2~4には焼成被膜の前処理としてブラスティングを施した。ブロック側には二硫化モリブデン焼成被膜は施していない。

荷重は118N, リング外周の周速は0.26m/s(回転数142rpm)とした。荷重は試作した離散硬質クロムめっきの一島分の下地アルミ合金を塑性変形させるに必要な荷重, すなわち4.2節で示した110Nをやや上回る値とした。試験雰囲気は窒素ガスとした。これは、一般に窒素中では大気中よりも二硫化モリブデン焼成被膜の寿命は長いため、下地が寿命に与える影響をより正確に比較検討できると考えたからである。

4.4 実験結果

表4-1の試験片1と4に対し3回, 試験片3に対し2回, 試験片2に対しては1回試験を行った。同一番号の試験片に対してはほぼ同じ結果が得られたため、以後試験結果はそのうちの各1例を代表として示す。

図4-5に摩擦係数の推移を示す。SUS304リングは試験開始後すぐに摩擦係数が上昇し、変動が大きくなる。硬質クロムめっきリングおよびアルミ合金リングは、それに比べて試験開始後10時間くらいまで比較的変動の少ない摩擦係数の推移を示すが、その後変動が大きくなり始める。離散硬質クロムめっきリングはすべての試験片の中で最小の摩擦係数を示し、他のリングの場合の約半分の0.05を安定的に70時間余維持した。この摩擦係数の値は、第2章で示した真空中でのすべり軸受試験の摩擦係数とほぼ同等である。摩擦係数の変動が開始する時点で被膜の寿命に到達したとすると、70時間で試験をうち切るまで安定していた離散硬質クロムめっきリングの寿命は、約3時間のSUS304リングに比較して20倍以上長い。

図4-6(a)に離散硬質クロムめっきリング, 同(b)にSUS304リングの試験後の摩耗面の光学顕微鏡写真を示す。摩耗痕幅は(a)で約0.9mm, (b)で約1.6mmであり、いずれも写真全面が摩耗痕内部である。写真で白い部分は焼成被膜の表面が摩耗して滑らかになった箇所であり、黒い部分は被膜がはく離して下地金属が露出している箇所である。これより、(a)の離散硬質クロムめっきリングでは、ブロックの棟が当たって初期の接触応力が高い箇所でのみ被膜がはく離して下地金属が露出しているものの、摩耗痕の大部分に二硫化モリブデン焼成被膜が残っている。これに対して、(b)のSUS304リングでは、二硫化モリブデン焼成被膜はほぼ完全になくなり、下地ステンレスの露出は摩耗痕の全面に渡っている。なお、硬質クロ

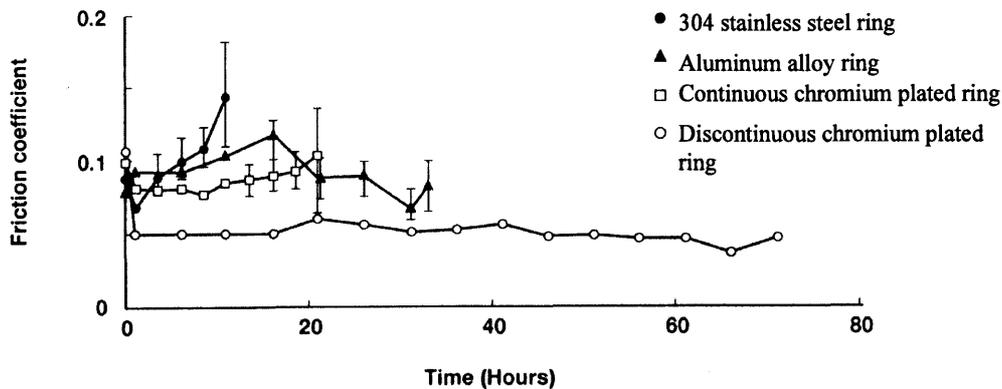


図4-5 摩擦係数の推移

ムめっきリング、アルミ合金リングの摩耗面もSUS304リングと同様の様相を示していた。

図4-7は、触針式表面粗さ計を用いて摩擦方向に垂直に測定した試験後の各リング試験片の摩耗痕付近の断面形状を示す。(a)の離散硬質クロムめっきリングの場合は、摩耗痕断面形状は対向するブロックの屋根形状と一致しているのに対して、他の3つのリング試験片では、摩耗痕断面形状は平坦な形状をしていて深さが $10\mu\text{m}$ あるいはそれ以上あることから、表面の写真と併せて考えると、摩耗痕全面で被膜がはく離し、ブロックとリング下地が直接接触して、ブロックとリング下地両者の摩耗が進んだことを示している。

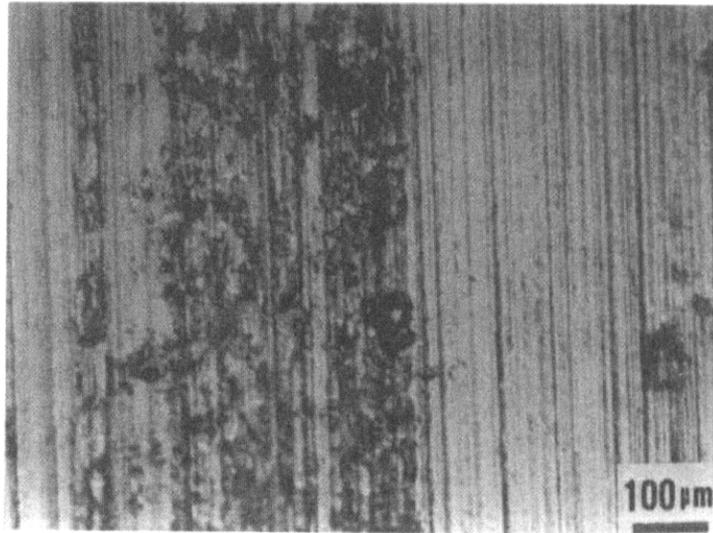
4.5 考察

4.5.1 離散硬質クロムめっき下地の場合

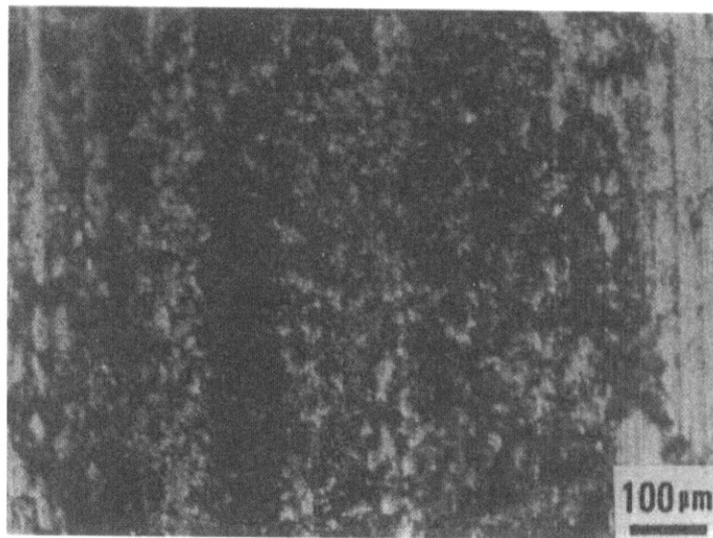
(1)の離散硬質クロムめっきを軟質のアルミ合金上に施したリングの二硫化モリブデン焼成被膜は、他の3つの異なる下地のリングの場合に比較して高面圧下で圧倒的に長い寿命を示し、特に従来多用されている(4)のSUS材よりも著しい改善が得られたということで意義深い。この改善の結果が4.2節で想定したメカニズムによるものかどうかについて以下に検討する。

(1) 離散硬質被膜層の変形の様子

離散硬質クロムめっき層が、軟質下地の変形に倣う形で変形していたかどうかを検討するために、摩耗痕断面を光学顕微鏡で観察した。図4-8に離散硬質クロムめっきリングの摩耗痕付近の断面写真を示す。斜めに断面をとったため、縦方向は横方向の約6倍に拡大されている。これより、図4-7(a)に示す断面形状に対応して想定通りのブロック屋根形状に倣った変



(a)



(b)

図4-6 リング摩耗面写真

(a): 離散硬質クロムめっきリング (b): SUS304リング

摩擦方向: 上から下

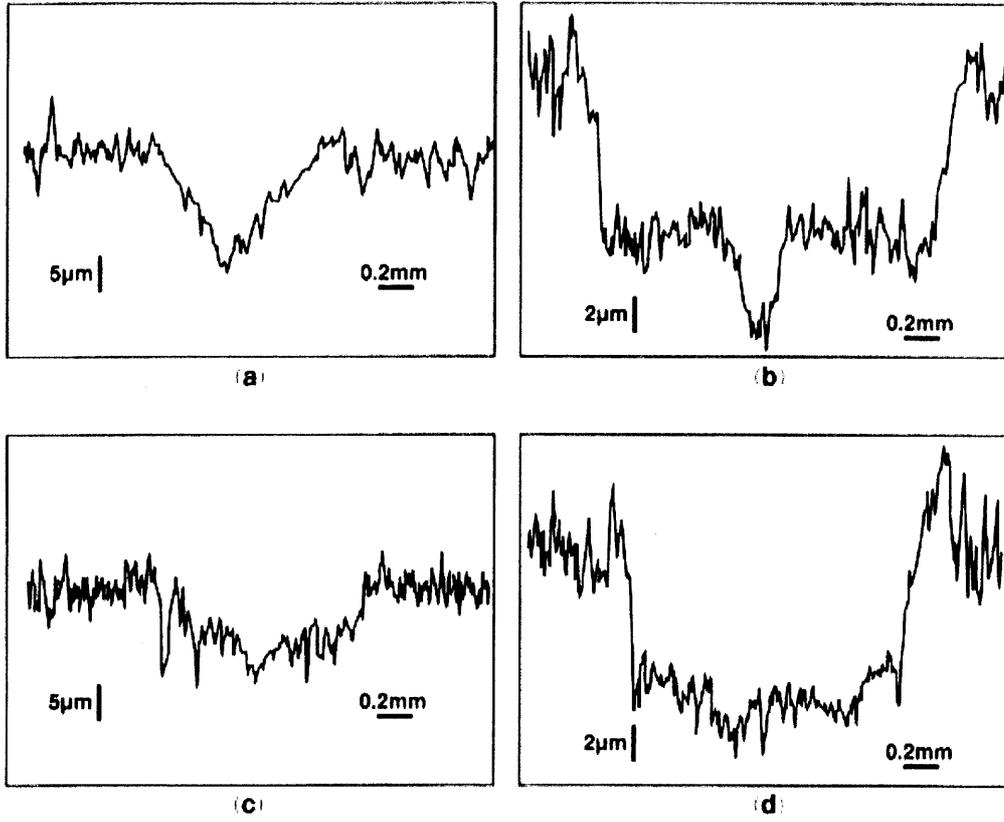


図4-7 リング摩耗痕断面形状

- (a): 離散硬質クロムめっきリング (b): 連続硬質クロムめっきリング
(c): アルミ合金リング (d): SUS304リング

形が見られる。しかし、硬質クロムめっきの島が中央付近で折り曲げられて軟質アルミ上に沈み込んでおり、これは、硬質クロムめっきの島は変形せずに沈み込むとした想定とは異なる。

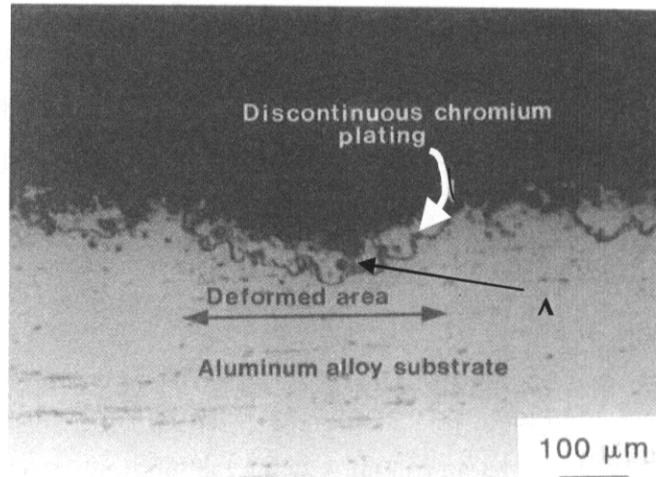


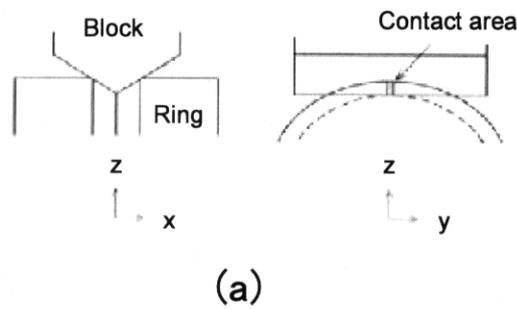
図4-8 分散硬質クロムめっきリング摩耗痕付近断面写真

図4-8を詳細に観察すると、島の折り曲げられた箇所はブロックの屋根型の棟と当たる近辺の比較的薄いところ(図中A)であり、島が一体として沈むよりは島の薄い部分が折れるほうが容易な接触条件にあったことを示している。この変形の起点となった薄い部分は、硬質クロムめっきに当初存在したクラックのうちの一部が、エッチングによって下地まで達せずに残った部分と考えられる。なお、めっき被膜が分散的であることが、連続した被膜よりもこのような薄肉部からの変形を容易にしていることは明らかである。

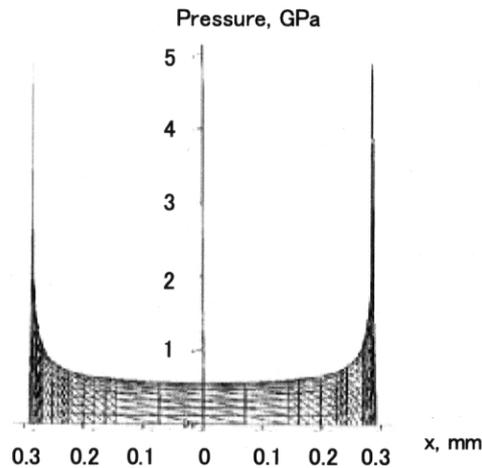
クロムという金属であるがゆえにやや延性があるので、島内の変形によってもめっきの欠損が起こらなかったが、より硬質で脆い材料を分散硬質被膜として利用する場合には、欠損を起こしかねない島内の変形がない条件が望ましい。その条件を達成するには、島自体をより小さくする必要がある。したがって、たとえばTiNのPVD/CVDコーティングなどの比較的脆い被膜で分散硬質被膜を作る場合には、今回作製した島よりもかなり小さい島をマスクングによって作る必要がある。

(2) 軟質下地(アルミ合金)の面圧

摩擦時の軟質下地の面圧が、4.2節で想定したように軟質下地の硬さ程度となっていたかどうかを検討する。図4-7(a)の対応する摩耗痕断面形状を参照して、図4-9(a)に示すよ



(a)



(b)

図4-9 ピン-ブロック接触形態と接触圧力

(a):接触形態 (b):圧力分布

うに接触状態をモデル化し、接触面圧を理論的に計算して見積もる。計算には Kakoi [7] により開発された市販の境界要素法弾性応力計算コード、TED/CPAを用いた。この計算コードにおいて接触物体は半無限体と近似され、被膜内の応力は被膜厚さ方向に一定と近似される。また二硫化モリブデン焼成被膜に対して直下の下地であるクロム層は剛性が十分大きいので、クロム層の下部のアルミ合金層は無視してクロム層のみであるとする。また実際はクロム層は離散的であるが、溝部分の面積は島部分の面積に比較して十分小さいため、連続層として近似する。ブロック材質(SUS440C)、リング下地(クロム)、二硫化モリブデン焼成被膜の縦弾性率はそれぞれ200, 200, 10GPa, ポアソン比はすべて0.3, 二硫化モリブデン焼成被膜の厚さは $10\mu\text{m}$, 摩耗痕は頂角 174° , 深さは実験値から $15\mu\text{m}$ とした。図4-9(b)は、図4-9(a)に示す弾性接触幅中央部($y=0$)の x 軸に沿った接触圧力分布の計算

結果を示す。両端のスパイク状圧力は実際には塑性変形により緩和されると考えられるので無視すると、平均接触面圧は約600MPaとみることができる。これを硬さに換算すると、軟質下地であるアルミ合金のビッカース硬さ約70に近くになり、想定したように、ほぼ下地の硬さ程度の面圧が発生するような変形がおこっていたことが検証された。

(3) 焼成被膜の付着強度

次に離散硬質クロムめっき層への焼成被膜の付着強度について検討する。このために、一般的な下地材料を用い、今回の試験と同等の高面圧で試験された二硫化モリブデンの摩擦寿命データと今回の結果を比較する。今回の試験では、離散硬質クロムめっきリングは面圧約600MPaで窒素中において70時間以上の寿命が得られており、これは約60万回転以上の摩擦回数に相当する。一方、二硫化モリブデン焼成被膜を施したSUS304製歯車について真空中での寿命試験を行なった Yoshii ら[3]の結果では、今回と同等なピッチ点面圧500MPa程度で数万回転の寿命しか得ていない。なお宮川ら[8]によれば、二硫化モリブデン焼成被膜の窒素中寿命は真空中寿命よりもやや短いのので、Yoshii らの歯車の寿命は窒素中でも数万回程度と考えられる。これに対し、今回の試験結果の方が十倍程度長い寿命を示しており、このことから、離散硬質クロムめっき層の焼成被膜との付着力はSUS304下地に比べて大幅に改善されたといえる。

4. 5. 2 その他の下地の場合

次に離散硬質クロムめっきリング以外の他の3つのリング試験片、およびブロックの摩耗について、接触面圧の観点から検討する。

(1) 連続的な硬質クロムめっきリング

図4-7(b)によれば、この試験片は全体的に矩形断面の摩耗痕を示すが、(a)と同様に、ブロックの屋根型に倣って変形した箇所が中央の一部分に見られる。摩擦初期にはブロック先端形状の摩耗が進行していないのでブロック先端の押しつけによる面圧が高くなり、一方クロムめっきには多数のクラックが自然発生的に存在しているため、このクラック部が起点となって(a)のようなめっき部の折れ曲がり変形が発生し、極圧状態が緩和されたと考えられる。しかし、離散化されていないこととめっきの厚さが大きいことから折れ曲がり変形量は小さいので、面圧を低減する効果は(a)と比較して小さい。このため焼成被膜が(a)よりも早期に破損し、ブロックと硬質クロムメッキの直接接触と双方の摩耗が始まるので、図4-5に見られるように試験開始後約10時間あたりから摩擦係数が変動し始め、また最終的には平坦な断面形状の摩耗

痕が形成されると考えられる。

(2) アルミ合金リング

次に図4-7(c)のアルミ合金リングについて検討する。このリングの摩耗痕は、(a)の離散硬質クロムめっきリングほどはつきりとはしていないが、ブロック形状に倣った形状を見せており、摩耗痕の大きさも(a)に近く、したがって下地金属の塑性変形量も(a)と同程度である。これより、離散硬質クロムめっきがない(c)の場合でも、接触面圧は(a)と同程度の値、すなわち軟質のアルミ合金の硬さ程度の低い値になっており、このため試験開始直後には離散硬質クロムめっきリングに準じる低い摩擦係数を示したものと考えられる。しかし、摩擦係数が短時間で増加しはじめたのは、アルミ合金が軟質であるために二硫化モリブデン焼成被膜の付着力が小さく、焼成被膜が早期にはく離してブロック-リング下地間の直接接触が開始されたためであると考えられる。このため、アルミ合金を下地とする焼成被膜は、短時間の使用に限定して使用すればよいことがわかる。たとえば軌道上で1度しか開閉しない宇宙用のラッチ機構等に適用すれば、片当たりによる二硫化モリブデン被膜のはく離とそれによる摩擦面の焼付きを防ぐことができる可能性がある。

(3) SUS304リング

次に図4-7(d)のSUS304ステンレス鋼リングについて検討する。このリングの摩耗痕にはブロック形状に合致する下地金属の塑性変形の痕跡は見られない。SUS304ステンレス鋼の硬さはHv220(～2.2GPa)程度であり、二硫化モリブデン焼成被膜の実用最大面圧と推定される数百MPa～1GPaをはるかに越えている。したがって、ブロックの棟の接触による高面圧により下地の塑性変形が起こったとしても、接触部には焼成被膜の耐面圧を大きく超える面圧が発生しており、したがって焼成被膜は試験のごく初期の段階で損壊する。そのためリングとブロックが直接接触するようになり、リング、ブロック双方が摩耗して平坦な摩耗痕形状を形成していったものと思われる。このことから、宇宙ステーションのマニピュレータ用歯車など、ステンレス鋼を下地とし、二硫化モリブデン焼成被膜を潤滑剤としている潤滑要素では、ほとんど下地の変形による接触面圧緩和は期待できないため、他の対策が必要である。面圧や歯の強度的に許されるものであれば、アルミ合金上に離散硬質被膜としてポーラスクロムめっきを用いた本研究の下地構成が有効であろう。

(4) ブロック

次に各リングに対するブロックの摩耗量を調べる。図4-10にブロックの摩耗率(単位すべり距離当たりの摩耗体積)を相手リング材料別に示す。ブロックの摩耗量は、ブロックの摩耗痕

形状から幾何学的に計算で推定した。計算方法は付録3に示す。図4-10から、離散硬質クロムめっきリングの相手ブロックの摩耗率は、他のリングの相手ブロックに比較して著しく小さく、アルミ合金リング、連続的なクロムめっきリング、SUS304ステンレス鋼リングの順にブロック摩耗が大きくなることわかる。この順序はリングの面圧緩和能力を反映しており、接触面圧が低減できれば焼成被膜が長期間残存し、相手材摩耗を低減できることを示している。

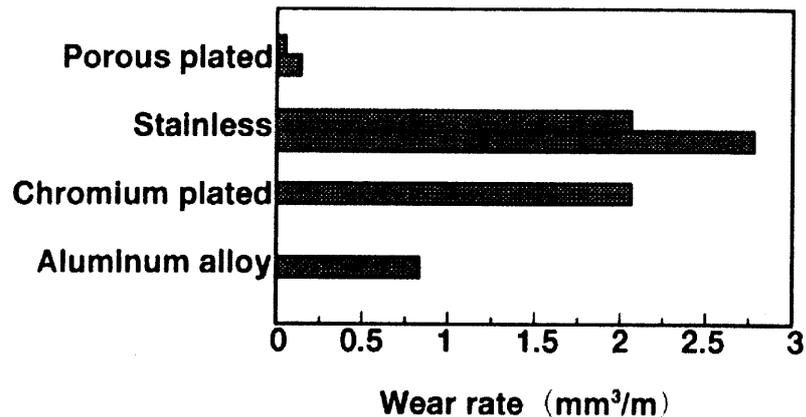


図4-10 ブロックの摩耗率

4.6 小結

片当たりなどによる高接触面圧下における二硫化モリブデン焼成被膜の寿命低下を改善するために、軟質の下地の上に配した離散硬質被膜の上に二硫化モリブデン焼成被膜処理する方法を提案し、性能を評価した結果、以下の結論を得た。

- (1) 軟質下地のアルミ合金の上に離散硬質被膜としてポーラスクロムめっき層を施すことにより、離散硬質被膜が二硫化モリブデン焼成被膜を堅固に保持する一方で、軟質下地が離散硬質被膜の各個の形状を保ったまま圧力に応じて塑性変形して接触圧力を緩和するというメカニズムを実現できる。
- (2) 本試作離散硬質クロムめっき下地と、数種の従来の下地に二硫化モリブデン焼成被膜を施したものについて、極圧下でのブロックオンリング摩擦摩耗試験を行って潤滑性能を比較した結果、離散硬質クロムめっきリングは、従来下地リングに比較して格段に長い時間低摩擦を維持し、ブロックの摩耗率も最も小さいことがわかった。ステンレス鋼を下地とする場合に比べると、本試験の接触条件では焼成膜の寿命を20倍以上、相手材摩耗量を十分の一程度にすることができた。

- (3) 試作した下地では、軟質下地であるアルミ合金の硬さに相当する接触圧力でリング表面がブロック面に倣って塑性変形するという想定したメカニズムにより、接触面積が増して接触面圧が緩和されるということが理論計算により確認された。
- (4) 島内の薄い部分を起点に島内でも折れ曲がりの変形が起こっているところがある。この島内変形による弊害は観察されなかったので、今回の試作法で極圧の緩和に十分対処できると考えられる。

参考文献

- [1] 第1章文献[38]
- [2] 第1章文献[44]
- [3] Yoshii, Y., Kawashima, N., Honda, T., Sasaki, A. & Suzuki, M.,
The influence of misalignment on the durability of
solid-lubricated spur gears, Proc. Int. Trib. Conf., Yokohama,
(1995-10)1591-1596
- [4] 佐々木 彰, 宇宙用歯車と固体潤滑, 固体潤滑シンポジウム予稿集, (1990-7) 68-70
- [5] 宮川行雄・西村 允・関 勝美・佐々木 彰・川島教嗣・本田登志男・剣持伸朗, トライボロ
ジー会議予稿集, (1990-5) 425-428
- [6] Ovaert, T., Ramachandra, S. & Piloni, L., Discontinuous
thin-films for friction and wear applications, Proc. Int. Trib.
Conf., Yokohama, (1995-10)1159-1164
- [7] Kakoi, K., A numerical method for counterformal contact problems
using triangular elements, Trans. JSME, A53, 492(1987)1631-1637
- [8] 宮川行雄・金子裕二, 二硫化モリブデン焼成被膜のころがり-すべり接触下における摩
擦, 摩耗特性, トライボロジスト, 38, 3(1993)254-261

第5章 結論

本研究で着目した二硫化モリブデン焼成被膜は、最も一般的な固体潤滑剤のひとつであり、航空宇宙用などの特殊用途に対し、非常に優れた潤滑性能を発揮するが、大気中での一般機械における使用に対して潤滑性能は十分とはいえず、使用法や使用期間が限定されたり、片当たりなどを避けるために、機械の設計や製造方法に特別な注意が必要とされたりすることも多かった。このような二硫化モリブデン焼成被膜の欠点を解決し、高性能で信頼性のある潤滑剤として、一般的な機械へのより容易で広範な使用を可能とするために必要な研究事項を第1章で検討し、本研究の目的を以下のように設定した。

- (1) 二硫化モリブデン焼成被膜の利用に当たって影響の大きい、大気環境および高面圧下での寿命低下現象の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。

これらの目的を達成するために、次のように研究を進めた。まず、大気、および真空の環境中で、すべり軸受型およびピンオンディスク型の摩擦摩耗試験機を用いて二硫化モリブデン焼成被膜の摩擦摩耗特性を把握する標準的な実験、被膜内応力の理論解析を行い、被膜の寿命モードを明らかにした。次に大気環境中での被膜寿命の改善を図るために、界面活性剤の吸着による疎水化の手法を開発し、実験を行ってこの手法の有効性を確認した。高面圧下での破壊を防ぐために被膜内応力を緩和するため、軟質の下地金属の上に硬質の金属層を離散的に配置した二層構造の上に被膜を形成することを提案し、実験によりその有効性を確認した。

これらの結果、以下のような結論を得た。

- (1) 二硫化モリブデン焼成被膜の寿命モードは、一般的には下地からのはく離であり、また特に高面圧の下では被膜の破壊である。これは大気中、真空中を問わない。はく離の原因は被膜-下地界面に発生するせん断応力による疲労と考えるのが妥当である。被膜表面が摩擦を受けると、被膜厚さが小さいために摩擦力はほとんど大きさを変えずに下地界面に伝わり、下地界面のせん断力となる。大気環境では水分の存在のためにこの摩

擦力が大きくなるため、真空環境に比して疲労寿命が大幅に低下する。また、高面圧下では、被膜の強度を超える応力が被膜内に発生することにより破壊が生じる。

- (2) 大気環境下での疲労寿命低下を改善するためには、被膜への水分吸着による摩擦係数増加を抑制すればよく、そのためには陽イオン性界面活性剤を二硫化モリブデンに吸着させて疎水性を付与する方法が有効である。
- (3) 片当たり状態など高面圧下での被膜の破壊を防止するためには、被膜内の応力を緩和して破壊応力以下になるようにすればよく、塑性変形して面圧を緩和する軟質のアルミ合金を最下層とし、そのうえに設けた離散的硬質被膜層であるポーラスクロムめっき層が焼成被膜を強固に保持する二層の下地構造が有効である。
- (4) 本研究の結果、二硫化モリブデン焼成被膜の信頼性と汎用性は従来よりも大きく向上し、これまで適用が見送られていた機器にも使用を広げることができるようになった。また、今後省エネルギー、環境保護がますます重要になる中で、機器の潤滑には一層のオイルレス化、グリースレス化、メンテナンスフリー化が求められ、これに対応可能な新しい潤滑技術を提供することが可能となった。
- (5) 従来は実験的アプローチでしか行われていなかった固体潤滑分野の研究に理論的な手法を導入し、その有効性を示しただけでなく、流体潤滑の領域を例外として信頼できる各種の予測式が存在しなかったトライボロジーの分野に、二硫化モリブデン焼成被膜の寿命を理論的に予測する手法を提示し、その手法が有効であることを実証した。

今後の課題としては、本研究において用いた界面活性剤を二硫化モリブデンに吸着させて疎水化する手法の改善が挙げられる。二硫化モリブデン焼成被膜はこの技術によって理想的には真空中で持つ低摩擦係数と長寿命を大気中でも発揮できるようになるはずであるが、本研究の範囲では効果は限定的であった。これは吸着作業が手作業であったために、未吸着の部分を多く残したこと、界面活性剤が最適なものでなかったことなどによるものと考えられる。未吸着部分の低減は機械力の導入により改善が可能である。界面活性剤は、現存する種類の中からより適したものを選定することで効果を向上させることができる可能性もあるが、格段の向上を見るためには、新たな化学合成によって撥水性が高く、本目的に適応した種類のものを作成することが必要であろう。これらの作業手順と材料の改善により、二硫化モリブデン焼成被膜が潤滑油やグリースと同等の潤滑性能を得ることも可能と考えられる。

以上

付録1 接触圧力計算法

計算に用いた座標系を付図1に示す.

変位の影響係数を用いると, 軸および軸受接触面の分割面 i の y 方向変位 u_{si} , u_{bi} は,

$$u_{si} = 2a \sum_{j=1}^n C_{sij} p_{Sj}, \quad u_{bi} = 2a \sum_{j=1}^n C_{bij} p_{Sj} \quad (\text{付録1-1})$$

接触部の変形量から,

$$u_{si} + u_{bi} + h_i - \delta = 0 \quad (\text{付録1-2})$$

h_i : 分割面 i における接触物体間の初期すきま

δ : 接触物体上遠方点での接触物体の押付けによる変位

また,

$$2a \sum_{i=1}^n p_{Si} = W \quad (\text{付録1-3})$$

であるので, 結局,

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 \\ C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} & -1 \\ C_{21} & C_{22} & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & \\ C_{n1} & \cdots & & C_{nn} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{S1} \\ p_{S2} \\ \vdots \\ p_{Sn} \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W/2a \\ -h_1/2a \\ -h_2/2a \\ \vdots \\ -h_n/2a \end{pmatrix} \quad (\text{付録1-4})$$

ここに,

$$C_{ij} = C_{sij} + C_{bij}$$

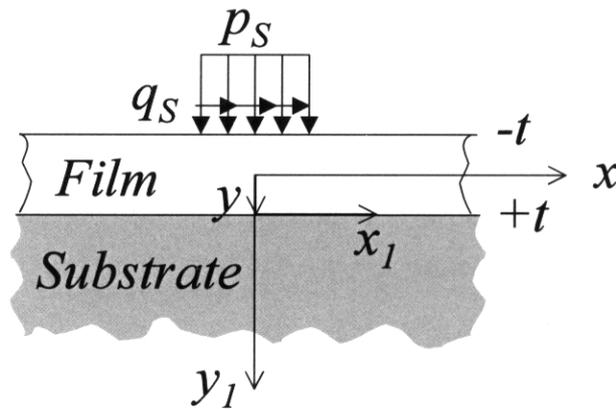
C_{sij} , C_{bij} :それぞれ軸および軸受接触面の i 分割面に単位幅あたり単位押付け圧力が作用した時の j 分割面における変位

p_{Si} :分割面 i に作用する圧力

W :単位奥行きあたりの荷重(線荷重)

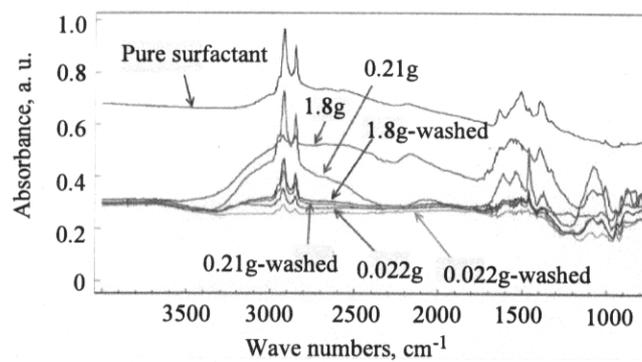
a :分割面の半幅 n :接触面分割数

この連立方程式に対してガウスの消去法を用いて分割面上の圧力を求めた.



付図1 計算座標系

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



付図2 FT-IR測定値

付録3 ブロック摩耗量の計算法

付図3に示すブロックの摩耗痕形状を考えると、LおよびB(ブロック摩耗痕の摩擦方向とそれに垂直方向の幅)を測定することにより、ブロックの摩耗体積Vは、

$$V = 2 \int_0^{\phi} \frac{1}{2} y b R d \theta \quad (\text{付録3-1})$$

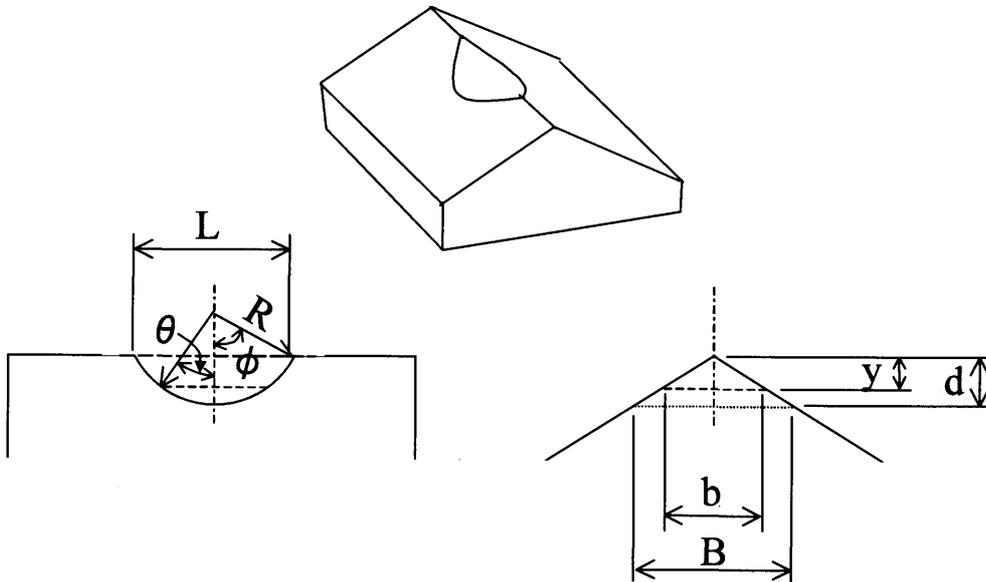
$$y = d - R(1 - \cos \theta), \quad b = 2y \tan(174^\circ / 2)$$

$$\phi = \sin^{-1}\left(\frac{L/2}{R}\right), \quad d = B / (2 \tan(174^\circ / 2))$$

で求められる。すなわち、

$$V = 38.16R \left\{ (d - R)^2 \phi + 2R(d - R) \sin \phi + R^2 \left(\frac{\sin 2\phi}{4} + \phi / 2 \right) \right\} \quad (\text{付録3-2})$$

となる。ここに、Rはリングの半径17.5mmを用いた。



付図3 ブロック摩耗痕形状

謝辞

本論文は元東京大学大学院工学系研究科 田中正人教授(現大学評価・学位授与機構教授, 東京大学名誉教授)の東京大学ご在職中, ご退官後に渡っての懇切なご指導とご鞭撻のもとに完成することができた。田中教授に深甚なる謝意を表す。

審査にあたっては大学院工学系研究科 塩谷 義教授に多大なご指導, ご尽力をいただいた。ここに心から謝意を表す。

産業技術総合研究所 加藤孝久総括研究員には本研究を通じ, さまざまな面でご指導とご助力をいただいた。厚くお礼を申し上げます。

大学院工学系研究科 酒井信介教授, 同 藤本浩司教授には, ご多忙の中, 本論文をご校閲いただき, 貴重なご意見ご教示を賜った。深く感謝を申し上げます。

株式会社東芝 研究開発センター 機械・システムラボラトリー 服部仁志氏, 西岡 岳氏(現株式会社東芝セミコンダクター社), 吉井保夫氏, 角田和久氏(現東芝キャリア株式会社), 瀬田聡子氏(現株式会社東芝セミコンダクター社)には実験にあたってご助力をいただくとともに, 同僚としてさまざまな面で多大なご支援をいただいた。また, 他の機械・システムラボラトリーのメンバーにも種々のご教示, ご協力をいただいた。同研究開発センター材料応用技術センター(当時)の担当諸氏には材料分析の実施および分析結果に関する議論を通じ, 貴重な知見をいただいた。同研究開発センター機器試作部の担当諸氏には, 実験装置の製作にご尽力いただいた。

NEC東芝スペースシステム株式会社 本田登志雄氏, 飯倉省一氏, 川島教嗣氏, 宇宙航空研究開発機構 佐々木彰氏, 東芝タンガロイ株式会社(現株式会社タンガロイ)の担当諸氏には研究の応用面等で貴重なアドバイスをいただいた。

川邑正夫氏をはじめ, 株式会社川邑研究所の諸氏には焼成被膜の作製にご協力いただいた。

他にも多くの方々にお世話になった。厚くお礼申し上げます。

本研究に関する発行文献

- (1) Hiraoka, N., Sasaki, A., Kawashima, N. & Honda, T., Wear characteristics of bonded solid film lubricant under high load condition, Proc. 25th Aerospace Mechanisms Symposium, Pasadena, (1991)179-193
- (2) Hiraoka, N. & Sasaki, A., Effect of discontinuous hard under-coating on the life of solid film lubricant under extreme contact pressure, Tribology International, 30, 6(1997)429-434
- (3) Hiraoka, N., Wear life mechanism of journal bearings with bonded MoS₂ film lubricants in air and vacuum, Wear, 249(2002)1014-1020
- (4) Hiraoka, N. & Kato, T., Lubrication properties of cationic surfactant-adsorbed molybdenum disulfide as a bonded film lubricant, STLE Trans., 46, 2(2003)211-216