

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-1213

チタン合金基材に表面処理を施すことによる
スパッタ二硫化モリブデン被膜の潤滑特性の改善

西村 允 ・ 岸 克宏 ・ 鈴木 峰男

相川 俊彦 ・ 有田 正司

1993年10月

航空宇宙技術研究所

NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

目 次

要旨	1
1. はじめに	2
2. 実験装置と実験方法	2
2-1. 供試基材材質	2
2-2. スパッタリング条件	3
2-3. 摺動試験条件	3
3. 実験結果と検討	4
3-1. 低接触面圧下でのスクリーニング試験	4
3-1-1. 供試材	4
3-1-2. 摩擦・摩耗挙動	4
3-1-3. 供試材の金属組織変化	6
3-1-4. 検討結果	6
3-2. 基材の熱処理条件の影響	6
3-2-1. 供試試料および試験条件	6
3-2-2. 摩擦・摩耗挙動	7
3-2-3. 検討結果	7
3-3. 表面処理による基材表面粗さの影響	7
3-3-1. 供試試料および試験条件	7
3-3-2. 摩擦・摩耗挙動	8
3-3-3. 塩浴処理による表面層の観察	9
3-4. 試験荷重および試験温度の影響	9
3-4-1. 供試試料および試験条件	9
3-4-2. 摩擦・摩耗挙動	10
3-4-3. 検討結果	12
3-5. 最適表面層化合物の選定実験	13
3-5-1. 供試試料	13
3-5-2. 摩擦・摩耗挙動	13
4. 考察	14
4-1. MoS ₂ 被膜の寿命に及ぼす被膜の質的変化の可能性	14
4-2. MoS ₂ 被膜の寿命に及ぼす機械的要因の可能性	15
4-2-1. 基材の硬さの影響	15
4-2-2. 基材の表面粗度の影響	15
4-3. MoS ₂ 被膜の寿命に及ぼす化学反応の可能性	16
4-3-1. 表面解析	16
4-3-2. 表面形態	18
4-3-3. 界面での反応生成物	19
5. 結論	22
謝辞	22
参考文献	22

チタン合金基材に表面処理を施すことによる スパッタ二硫化モリブデン被膜の潤滑特性の改善*

西村 允^{*1} 岸 克宏^{*2} 鈴木 峰男^{*3}

相川 俊彦^{*2} 有田 正司^{*2}

Improved Lubrication Performance of Sputtered MoS₂ Film by Surface Treatments of Ti-Alloy Substrate*

Makoto NISHIMURA^{*1}, Katsuhiko KISHI^{*2}, Mineo SUZUKI^{*3}

Toshihiko AIKAWA^{*2} and Masashi ARITA^{*2}

ABSTRACT

A molybdenum disulfide (MoS₂) solid film lubricant and a stainless steel substrate are the most common combination used in lubrication systems for aerospace applications. The use of a titanium (Ti) alloy as the substrate is very effective in reducing the weight of mechanical systems, however, it has not been applied for fear that it shortens the wear life of the solid lubricant film as compared with a stainless steel substrate. The aim of this work was to examine whether surface treatments applied to a Ti-alloy substrate are effective in improving the wear life of solid lubricant films, in particular, sputtered MoS₂ film. Seventeen kinds of surface treatments were applied to a Ti-6Al-4V alloy substrate, and the lubrication performance and wear life of sputter-deposited MoS₂ film on the substrate were evaluated.

Tribological performance was investigated by conducting pin/disk sliding tests in a vacuum condition (10⁻⁵ Pa). The test results indicated that the wear life of the MoS₂ film was noticeably improved by applying some types of surface treatment to the Ti-alloy substrate. The MoS₂ film deposited on the cyanate-bath-treated Ti-alloy substrate showed a 300-fold improvement in wear life compared with the film on an untreated substrate. This improvement is presumably caused by the increased affinity between the MoS₂ film and Ti₂O₃, which was formed on the substrate by the surface treatment.

Key Words: Solid film lubricants, Molybdenum disulfide, Sputter-deposited film, Wear life, Ti-alloy substrate, Surface treatment, Adhesion improvement

要 旨

宇宙機器へのチタン合金の適用は、システムの軽量化の上では非常に大きなメリットがある。しかしながら潤滑機器においては、チタン合金を基材に用いると、どうしても固体潤滑膜の耐久性が低くなり、品質保証の観点から潤滑基材へのチタン合金の適用は敬遠されてきたというのが実状である。この研究の目的は、チタン合金に種々の表面処理を施すことにより、固体潤滑膜の寿命改善に効果があるか否かを確認することである。チタン合金 (Ti-6Al-4V) に種々の表面処理を施し、処理された基材表面に二硫化モリブデン (MoS₂) 被膜をス

* 平成5年7月9日受付 (Received 9 July 1993)

*1 法政大学, 元宇宙研究グループ (Hosei University, Formerly Space Technology Research Group)

*2 日産自動車株式会社 (Nissan Research Center, Nissan Motor Co., Ltd.)

*3 宇宙研究グループ (Space Technology Research Group)

パッタ法により付着させ、その潤滑性能を真空中で評価した。潤滑性能試験には、超高真空ピン/ディスク摺動試験機を用いた。試験結果は、チタン合金に表面処理を施すことにより、 MoS_2 被膜の寿命が顕著に改善され得ることを示した。特に、シアン酸塩浴処理されたチタン基材上のスパッタ MoS_2 被膜は、無処理のチタン基材の場合と比べると 300 倍以上の寿命を示した。この時、表面処理による基材表面層の主成分としては、 MoS_2 と同じ六方晶（ヘキサゴナル）の結晶構造である Ti_2O が観察された。なぜシアン酸塩浴処理によって固体潤滑膜の寿命が改善されるのか、そのメカニズムを研究した。

1. はじめに

宇宙機器における潤滑システムとして、最も一般的に用いられるのは、潤滑剤として二硫化モリブデン (MoS_2) 固体潤滑被膜、基材としてマルテンサイト系ステンレス鋼の組合せである。基材にチタン合金を用いることは、システムの軽量化の上では大きなメリットがあるが、ステンレス鋼を基材に用いた場合と比べると、どうしても固体潤滑被膜の寿命が短くなるという欠点があった。「潤滑被膜の耐久性は、基本的にシステムが要求する耐久性さえ確保すればよい」との考え方もある。しかしながら多くの場合、より安全サイドへという品質保証の観点から、潤滑基材へのチタン合金の適用は敬遠されてきたのが実状である。

本研究は、宇宙機器システムの軽量化要求の高まりを念頭に、潤滑機器の基材へチタン合金の適用を図るため、上記懸念事項の解決を目的としている。

上記懸念事項に対処するには、2つの手法があると考えられた。第1に考えられる手法は、 MoS_2 のスパッタリングの条件をより正確に選定し、スパッタ膜の膜質自体をチタン合金に適したものに改善することである。第2に考えられる手法は、チタン基材側を表面改質して、 MoS_2 とチタン合金との相性を改善することである。

第1の手法、スパッタリングの条件の研究に関しては多くの論文が存在する。例えば、 MoS_2 被膜の構造や化学成分に関する基礎的な情報や、いかにしてこれらの物性が潤滑性能に影響を与えるかについて^{1)~3)}、また結晶方向の影響について⁴⁾、スパッタ MoS_2 被膜の構造、表面性状、硬さについての研究も報告されている^{5)~11)}。しかし、これらの論文も基材がおき替わった場合の対策方法までは示していない。

スパッタリング条件の選択によって寿命を改善することは難しいように考えられる。なぜなら、宇宙での適用部品は形状が様々なので、実機の部品においてスパッタリングの条件や基材の条件を一定にすることは非常に難しいと判断されるからである。

第2の方法、基材に表面処理を施すことにより潤滑特性の改善を図ろうとする論文^{12), 13)}は極めて少ない。津谷¹⁴⁾や松井¹³⁾は基材の硬さが MoS_2 膜の潤滑性能を決定する重要な因子になっていることを指摘している。このことは基材を硬くすれば、より潤滑膜の寿命を改善できることを

期待させる。同時に、もし表面改質された基材表面とスパッタ MoS_2 被膜との間に機械的結合や、化学的な反応を生じさせることができれば、 MoS_2 被膜と基材表面との間の付着力は改善され、結果的に被膜の寿命も向上することが期待できる。

この研究の具体的な目的は、

- 1) チタン合金基材に表面処理を施すことにより、固体潤滑膜の寿命改善に効果があるか否かを確認すること、
 - 2) もし、固体潤滑剤の寿命が改善できるなら、最善の表面処理手法を見いだすこと、
 - 3) 同時に、その改善のメカニズムを解明すること、
- 以上の3点である。

2. 実験装置と実験方法

試料素材は、最も一般的なチタン合金である Ti-6Al-4V 合金とし、比較材としては宇宙機器における潤滑部の基材として最も実績のある 440C ステンレス鋼の焼入れ焼戻し材を用いた。供試したチタン合金ディスク表面に種々の表面処理を施し、その上に高周波スパッタリング装置にて約 $1\mu\text{m}$ の膜厚の MoS_2 被膜をスパッタリング法で付着させた。これらの試料について、真空中でのピン/ディスク型摺動試験を実施し、 MoS_2 固体潤滑膜の摺動特性を評価・比較した。

2-1. 供試基材材質

実験に用いた円板試験片の形状を図1に示す。チタン合金材の場合、主な熱処理条件として焼入れ焼戻し材

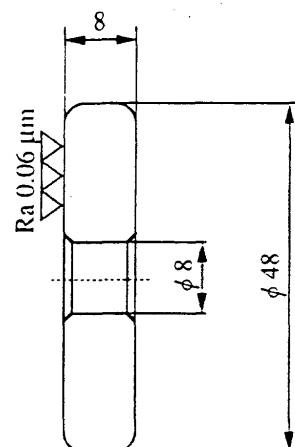


図1 試験片形状

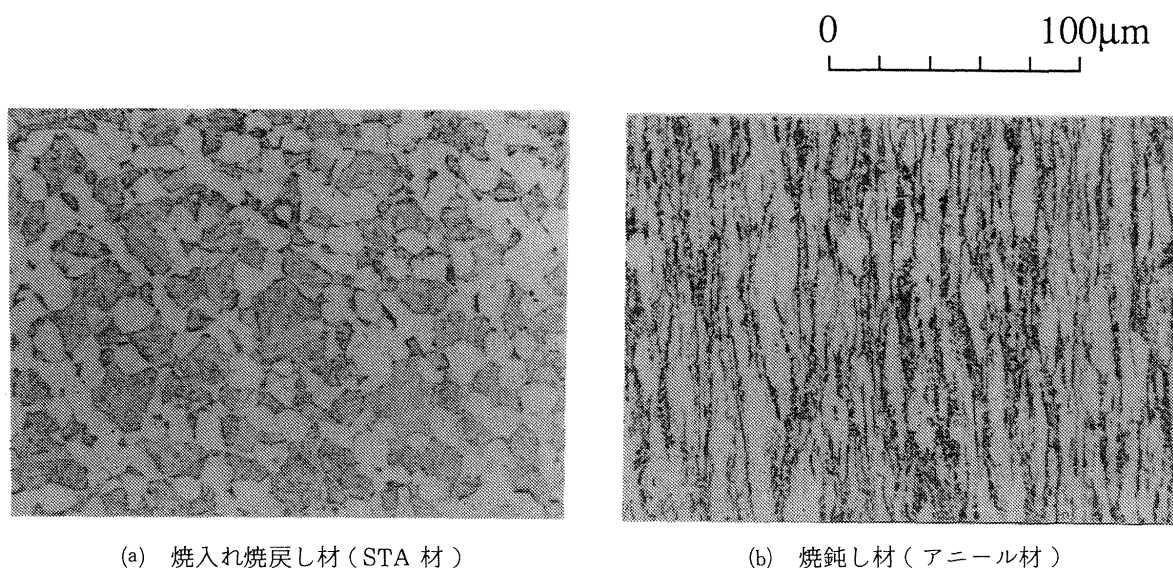


図2 供試 Ti-6Al-4V 合金の金属組織

(STA 材)と焼鈍し材(アニール材)の2種がある。潤滑部の基材には、摺動特性だけでなく、例えば歯車のように引張り強さ、疲れ強さなどの機械的物性値も重要である場合が多い。しかしながら、本研究では基材の熱処理後の表面処理を手段とするため、表面処理の種類によっては処理時の熱履歴が、例えば STA 熱処理条件における時効温度を越えると基材の金属組織自体が変化し、結果的に部品設計に必要な機械的物性値が変化する恐れがある。その点、アニール処理材は比較的高温である溶体化温度まで組織が変化しないという利点がある。そこで、機械的特性値の良い STA 材を基本熱処理とし、STA 材、アニール材の善し悪しについては実験の1ステップとして確認することとした。供試した素材は、ASTM-GR5規格のTi-6Al-4V合金の直径60mm押し出し丸棒であり、丸棒に MIL-T-9047 規格の焼入れ焼戻し熱処理 (STA)、もしくは MIL-T-9046 規格に準拠した焼鈍し処理(アニール)を施した後に、図1に示した試験片形状に切り出した。各々の熱処理材の金属組織を図2に示す。

2-2. スパッタリング条件

用いた装置は、13.56 MHzの高周波スパッタリング装置であり、既に報告しているものである^{15), 16)}。MoS₂のターゲットは直径80mmで、市販されているものを使用した。試験片はヘキサンで5分、さらにフレオンで5分の超音波洗浄の後、真空チャンバー中央上部の銅のアノード電極にボルト止めした。すなわち、MoS₂を下から上に向かってスパッタリングする、いわゆるスパッタアップを行なった。装置の真空排気系にはターボポンプを用いており、到達真空度は 6.5×10^{-4} Pa 以下である。その後、真空槽内をアルゴンガスで置換したうえで、スパッタ蒸着する前に、試験片とその直下のスクリーン間に直流電圧を印加し、

イオンボンバードにより試験片表面を10分間スパッタエッチングした。イオンボンバードの条件は、アルゴン雰囲気圧6.6~6.7 Paにおいて、2kV、40~50mAである。さらにターゲットの脱ガスならびに表面の酸化物層除去のため、ターゲットにプリスパッタを10分間施した後、スパッタ蒸着を行った。プリスパッタならびにスパッタ蒸着とも条件は、投入電力220~230 W、アルゴン雰囲気圧6.6Paで、ターゲットと試料の距離は38mmである。なお、イオンボンバード、スパッタ中は、アノード電極(試験片)、カソード電極(MoS₂ターゲット)ともに水冷した。スパッタ蒸着時に試験片の温度制御はしていない。スパッタ蒸着時の温度上昇を確認するため、SUS440C鋼試験片に熱電対を張りつけ、スパッタ中80分間の温度上昇を測定したが、試験片蒸着面の温度は高々350 Kであった。なお、試験片にバイアス電圧はかけていない。以上の条件によるスパッタ MoS₂の被膜形成速度は約40分で1 μmであった。

2-3. 摺動試験条件

摺動試験に用いた超高真空ピン/ディスク型摺動試験機の概要を図3に示す。真空排気系はソーブションポンプ、サブリーメーションポンプ、イオンポンプからなる。スライダーとして硬さH_RC60-62、直径7.9375mm(5/16インチ)のSUS440C製ベアリングボールを用いた。ボールには潤滑被膜を付着させず、また表面処理も施していない。ボール及びスパッタ MoS₂被膜を付着させたディスク試験片は、トリクロロエチレンで5分、さらにアセトンで5分の超音波洗浄の後、真空摺動試験機にセットした。ディスク試験片は回転軸に取り付け、ボールはサポートロッドの先端に取り付けた。摩擦トルクはロードセルで測定した。摺動試験の前の真空引き過程において、真空槽内壁ならびに試験片表面の吸着水を除去するため、真空槽内の圧力が 10^{-1} Pa

以下に到達した後、真空槽を約 370K に加熱し、2 時間のベーキングを行った。試験は圧力 5×10^{-5} Pa 以下の真空中において、すべり速度 0.5m/s 一定にて、摩擦係数がしきい値に設定した 0.3 に達するまで行った。荷重負荷にはデッドウェイトを用いた。摺動試験条件を表 1 にまとめて示す。寿命は摩擦係数がしきい値 ($\mu > 0.3$) に達するまでの摩擦回数 (累積回転回数) で表わした。

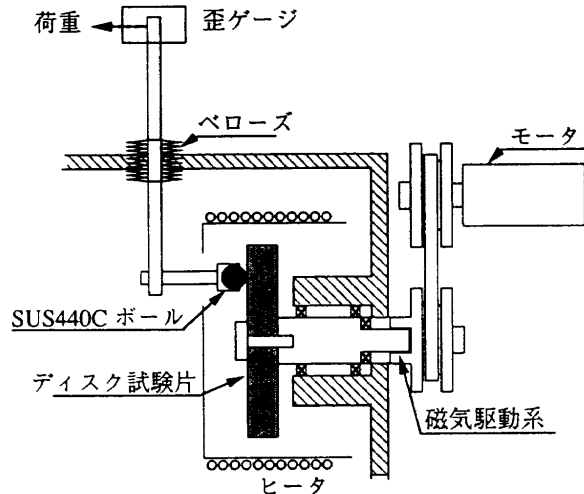


図3 真空摺動試験機の概要図

表1 摺動試験条件

真空度	$< 5 \times 10^{-5}$ Pa
すべり速度	0.5 m/s 一定
回転数	298 rpm ($r=16$ mm) または 265 rpm ($r=18$ mm)
試験温度	室温 (≈ 298 K), 323K
荷重	1.96N, 9.8N
被膜破断判定の 摩擦係数の値	0.3

注) r は摺動痕半径

3. 実験結果と検討

3-1. 低接触面圧下でのスクリーニング試験

3-1-1. 供試材

チタン合金材の表面処理としては、まず技術的に最も確立されているとされる表面窒化処理を中心に考えた。STA 熱処理を施した素材を図 1 に示した形状に加工した後、表 2 に示す各表面窒化処理を施した。処理後の表面硬さ及び面粗度のデータも表 2 に示す。表面処理による表面化合物層の厚みは $3\text{--}5\mu\text{m}$ を基本に考えて各表面処理を施した。例えば歯車歯面など、寸法精度が要求される部品に対しては、表面処理時に生じる表面歪や面粗度の悪化に対し、表面処理後に摺動面を再研磨することを念頭におかねばならず、最低でも $3\mu\text{m}$ 以上の表面化合物層が必要である。一方、チタン合金材の機械的特性の特徴として表面の切り欠き鋭敏性に留意せねばならず、本特性をより鋭敏にする表面化合物層の厚みは可能な限り薄くしたい。以上の 2 つの相反する要求事項から、表面化合物層の厚さは $3\text{--}5\mu\text{m}$ を目標とした。各表面処理を施した試験片に、厚さ $1\mu\text{m}$ の MoS_2 被膜をスパッタリング法で付着させ、荷重 1.96N (ヘルツ面圧 500 MPa)、室温の条件で摺動試験を行い、基材の表面処理が MoS_2 被膜の摩擦特性や摩耗寿命に与える影響を調べた。

3-1-2. 摩擦・摩耗挙動

本実験に供した各試料の摩擦係数の推移は図 4 に示す 3 種の形態に大別できた。タイプ 1 は、摩擦係数が被膜の破断 ($\mu=0.3$) 直前に突然に上昇するものである。タイプ 2 やタイプ 3 では摩擦係数は徐々に立ち上がるが、タイプ 2 で

表2 スクリーニング試験に供した基材の表面処理、面粗度、硬さ

試料No	基材	表面処理	面粗度, (μm)	硬さ, Hv
1	Ti-6Al-4V (熱処理STA)	無処理 —	$R_{\text{max}} = 0.31$ $R_a = 0.05$	397
2	〃	イオン注入1 $8 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$	$R_{\text{max}} = 0.28$ $R_a = 0.06$	445
3	〃	イオン注入2 $10 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$	$R_{\text{max}} = 0.29$ $R_a = 0.05$	455
4	〃	TiN-TiC イオンプレート $\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ ガス, 30min	$R_{\text{max}} = 0.37$ $R_a = 0.08$	760
5	〃	TiN イオンプレート N_2 ガス, 30min	$R_{\text{max}} = 0.32$ $R_a = 0.05$	414
6	〃	プラズマ窒化 NH_3 ガス, 833K x 30hr	$R_{\text{max}} = 3.33$ $R_a = 0.51$	328
7	〃	塩浴 (シアン酸塩) 処理 NaCNO-KCNO , 833K x 30hr	$R_{\text{max}} = 2.41$ $R_a = 0.45$	569
8	〃	ガス窒化1 N_2 ガス, 1023K x 20hr	$R_{\text{max}} = 3.81$ $R_a = 0.55$	845
9	〃	ガス窒化2 NH_3 ガス, 1123K x 30hr	$R_{\text{max}} = 5.20$ $R_a = 1.4$	1105

は摩擦係数が上昇しても再び低い安定した摩擦係数に戻るという現象が観察されるのに対して、タイプ3では摩擦係数が単調に増加し、被膜の寿命に至っている。各試料の摩擦係数の推移を大別した結果を表3に示す。表2に示した基材の硬さデータからみると、基材が柔らかい場合には図4におけるタイプ1の摺動形態を生じ、基材が硬いものがタイプ2もしくはタイプ3のように徐々に摩擦係数が大きくなり被膜の破断に至るという形態を示した。また、定常時の摩擦係数については、基材の表面処理によりスパッタMoS₂の摩擦特性が変化するような挙動は見当らなかった。あえて言えば、塩浴処理を施したものの(試料No.7)が摩擦係数は他より低い値を示し、また安定していた。

図5に、各試料の摩擦係数が0.3に至るまでの摩擦回数を示す。なお、摩擦回数が 2.5×10^6 回(連続摺動試験時間

として6日間)をクリアしたものは実験を打ち切った。塩浴処理、ガス窒化1の試料などが 2.5×10^6 回をクリアした。また、図5よりイオン注入処理などの試料は、無処理の時

表3 各試料の摩擦係数の推移と摩擦係数

試料No	摩擦係数の推移のタイプ	定常状態での摩擦係数
1	1	0.04 - 0.08
2	1	0.02 - 0.04
3	1	0.02
4	2	0.02 - 0.05
5	1	0.04 - 0.05
6	1	0.02 - 0.05
7	2	0.02 - 0.03
8	2	0.02 - 0.05
9	3	0.02

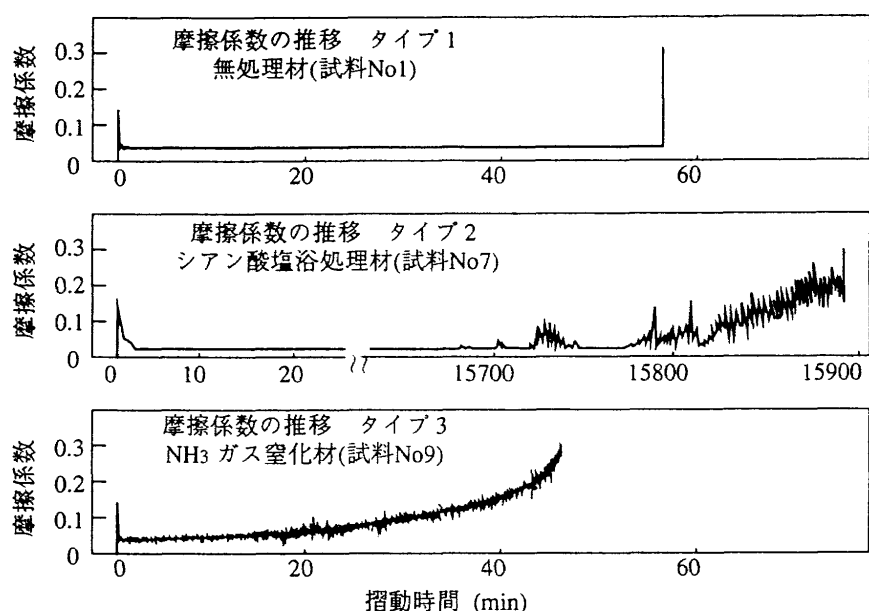


図4 観察された3種の摩擦係数の推移

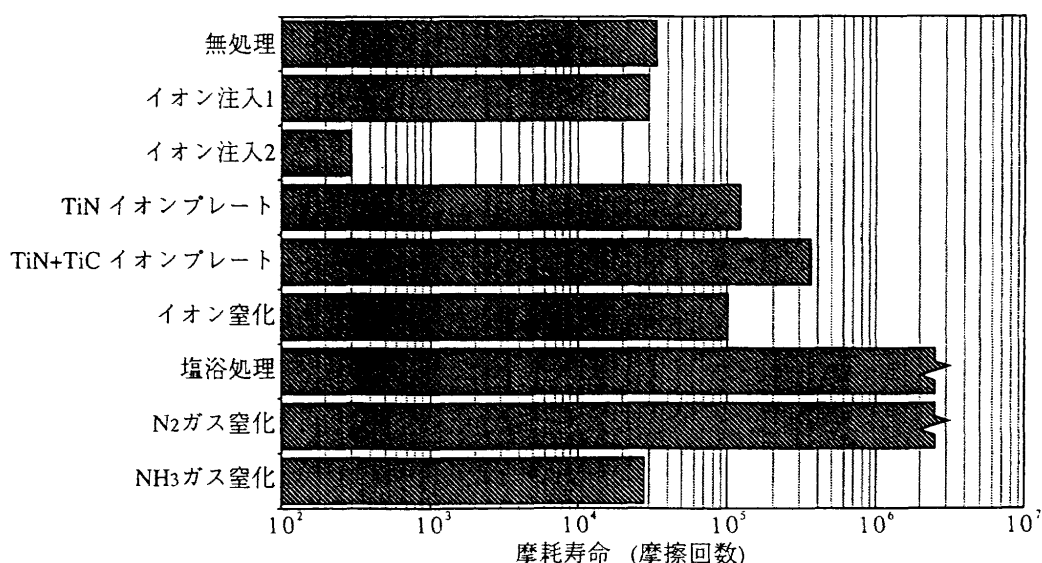


図5 低接触面圧下での摩耗寿命比較

より被膜破断までの摩擦回数が短くなるものも見られたが、これらの試料については共通して、摩擦回数が少ない割には摺動面の摩耗痕幅が大きいという特徴がみられた。

3-1-3. 供試材の金属組織変化

本実験で試験した各表面処理方法では、前述したように、材料内部が表面処理により熱履歴を受け、物性変化、特に歯車等の設計に必要な機械的特性値の変化が生じる恐れがある。イオンプレーティング材やイオン注入材は熱履歴は 500K 以下であるので材料の機械的特性に影響を与えることはないが、前項に示したようにこれらの試料はあまり良い結果が得られなかった。図 6 に各試料のうち代表的な断面組織写真を示す。図 6(a)は、TiN イオンプレーティング材の金属組織であり、基地部の硬さは $H_R C40$ である。同様の金属組織は、基準にした無処理材、イオン注入材など、表面処理時の雰囲気温度が低温である場合に共通してみられた。一方、図 6(b)は N_2 ガス窒化材の組織である。表面処理時に 1000K 以上の温度に長時間保持されるため、図に示したように若干焼鈍しを受けた組織となる。基地部の硬さは $H_R C30 \sim 32$ である。これらの結果から、表面処理時の温度が低温である場合には STA 材の物性値が設計に使えるが、図 6(b)のような金属組織となった場合、部品設計に必要な機械的強度などは、本金属組織を示す試験片で測定し直す必要があると判断される。

3-1-4. 検討結果

以上の実験において、TiN+TiC イオンプレーティング材、 N_2 ガスによるガス窒化材、塩浴処理材で MoS_2 被膜の摩耗寿命の改善がみられた。なお TiN+TiC イオンプレーティング材は、通常の TiN のイオンプレーティングにおいて、雰囲気ガス中に C_2H_6 ガスを加えることにより、結果的にイオンプレーティング膜中に微細な TiC が分散して形成される膜質である。

図 5 の結果において、 N_2 ガスによる窒化材と NH_3 ガスによる窒化材の摩耗寿命に大きな差が認められる。表面生成化合物を X 線回折で調べた結果、 NH_3 ガスによる窒化材では TiN と Ti_2N の双方のピークがみられ、一方、 N_2 ガスによる窒化材では Ti_2N しか観測されなかった。また NH_3 ガス窒化材の場合、断面観察のための研磨過程で表面層の破壊が観察されたことから、表面化合物層が脆く、この化合物層の特性が MoS_2 被膜の寿命が低下するという実験結果に結び付いたように見受けられる。

一方、塩浴処理材はシアン酸塩 ($NaCNO-KCNO$ 系) を用いたものである。 N_2 ガスによる窒化材、塩浴処理材ともに表面粗度は粗くなっており、表面粗さの変化が MoS_2 被膜の摺動特性の実験結果に影響を及ぼしていると考えられる。同時に基材の金属組織の変化から、機械的特性値も変化していると考えられる。

そこでまず、基材の熱処理条件について、次に表面粗さの影響について検討実験を行なうこととした。

3-2. 基材の熱処理条件の影響

3-2-1. 供試試料および試験条件

3-1 項の実験で最も良好な摺動特性を示した塩浴処理の熱履歴条件 ($560^\circ C \times 30$ 時間) からみて、チタン合金のアニール熱処理条件なら金属組織は変化しないと考えられる。そこで、チタン合金のアニール処理材、STA 処理材、更に双方の熱処理を施した試験片に前記の塩浴処理を施した試料を準備し、スパッタ MoS_2 被膜の摺動特性を比較した。供試材の一覧を表 4 に示す。各試験片の摺動面の表面粗さは、塩浴処理前の段階で中心線平均粗さ (Ra) で $0.04 \sim 0.06 \mu m$ である。摺動試験の荷重条件は、 $1.96N$ (ヘルツ面圧 $500 MPa$) と $9.8N$ (ヘルツ面圧 $900 MPa$) の 2 条件とした。ただし、前記 3-1 項での実験結果から、塩浴処理材に関しては $1.96N$ では長期間の実験を余儀なくされると判断し、 $9.8N$ での実験のみとした。

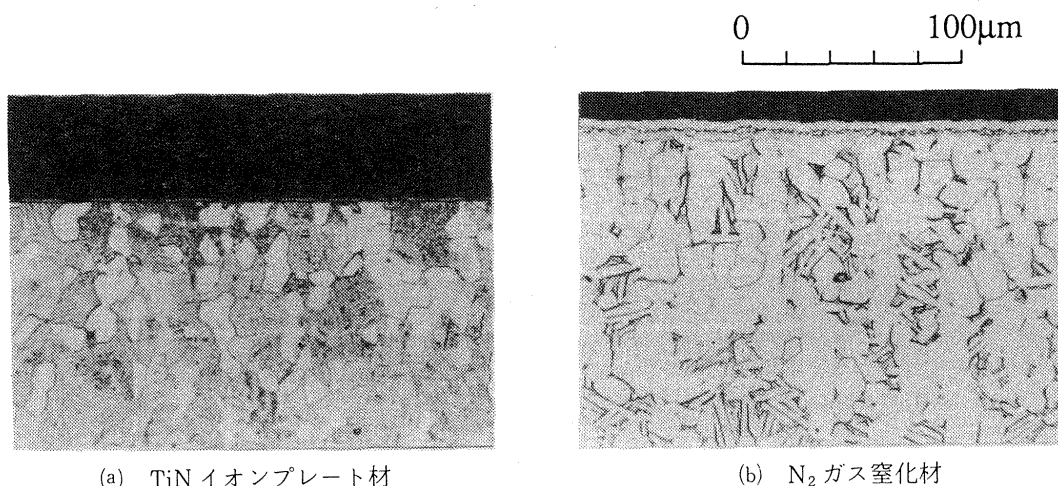
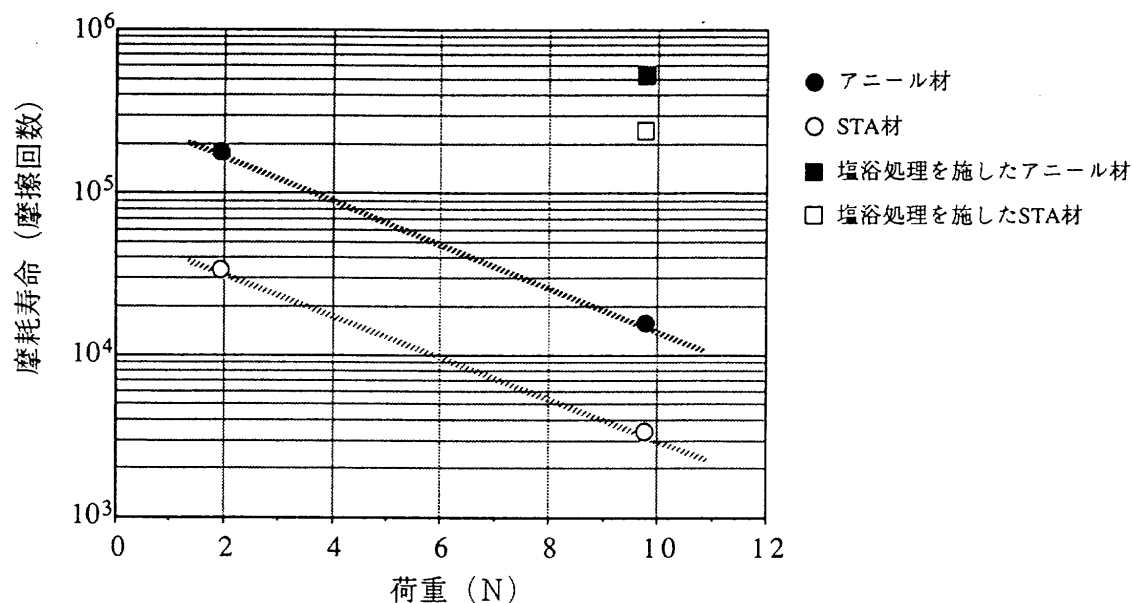


図 6 供試 Ti-6Al-4V 合金の表面処理後の金属組織 (STA 熱処理材)

表 4 熱処理の影響調査に供した基材の表面処理、面粗度、硬さ

試料No	基材	表面処理	面粗度, (μm)	硬さ, Hv
1	Ti-6Al-4V (熱処理STA)	無処理 —	Rmax= 0.31 Ra = 0.05	397
7	〃	塩浴 (シアン酸塩) 処理 NaCNO-KCNO, 833K x 30hr	Rmax= 2.41 Ra = 0.45	569
10	Ti-6Al-4V (熱処理アニール)	無処理 —	Rmax= 0.37 Ra = 0.06	354
11	〃	塩浴 (シアン酸塩) 処理 NaCNO-KCNO, 833K x 30hr	Rmax= 2.1 Ra = 0.39	534

図 7 チタン基材の熱処理が MoS_2 被膜の摺動寿命に与える影響

3-2-2. 摩擦・摩耗挙動

実験した結果、摩擦挙動に関しては変化が認められず、無処理のSTA材、アニール材は前記図4のタイプ1の形態を、塩浴処理材に関しては、熱処理の差に関わらず図4のタイプ2の挙動を示した。摩擦特性の概要を表5に、また摩耗寿命を図7に示す。図7より分かるように、無処理のディスク試験片、塩浴処理を施したディスク試験片とも、常にアニール処理材の方が MoS_2 被膜の寿命は約1桁長い結果となった。

3-2-3. 検討結果

今回の実験結果は、津谷⁵⁾や松井⁶⁾らの実験結果とは異なり、無処理の場合も塩浴処理を施した場合も、硬いSTA材 ($H_R C40$) よりむしろ柔らかいアニール材 ($H_R C35$) の方が MoS_2 被膜の寿命は長かった。この差のメカニズムに関しては解明できなかったが、STA材が $\alpha + \beta$ 組織 (α は稠密六方晶、 β は体心立方晶) に対し、アニール材は α 単独組織を示し、六方晶の MoS_2 とは同一の結晶構造である。この基材の結晶構造が、その上に蒸着する MoS_2 被膜の摩耗寿命に関係しているのではないかと考えられる。アニール

表 5 各試料の摩擦係数の推移と摩擦係数

試料No	摩擦係数の推移のタイプ	定常状態での摩擦係数
1	1	0.04 - 0.08
7	2	0.02 - 0.03
10	1	0.04 - 0.06
11	2	0.01 - 0.03

ル処理の場合、前記の塩浴処理条件なら熱処理時の焼鈍し温度以下であるので金属組織の変化は考えなくて良く、したがって歯車などの設計にはアニール材の物性値を用いればよい。

本項の結論として以下のことが言える。基材熱処理条件もスパッタ MoS_2 被膜の寿命に大きな影響を与える因子であり、潤滑機器基材にチタン合金を適用する場合は、STA材よりむしろアニール材が適している。

3-3. 表面処理による基材表面粗さの影響

3-3-1. 供試試料および試験条件

3-2項の実験結果から、供試材にはアニール処理の試験片を用いた。試験片の加工段階での面粗度を4段階に振

って、全試料に前項と同一の塩浴処理を施し、面粗度の異なる4種の塩浴処理試験片(試料 No.11~No.14)を得た。これに MoS₂ 被膜をスパッタリング法で付着させ、荷重9.8 N(ヘルツ面圧900 MPa)、室温での摺動試験に供した。供試材の一覧を表6に示す。

3-3-2. 摩擦・摩耗挙動

摩擦挙動に関しては面粗度による変化は認められなかった。概要を表7にまとめて示す。

摩耗寿命に関する結果を図8に示す。塩浴処理を施した

場合、MoS₂ 被膜の摩耗寿命は加工面粗度が良いほど長く、可能な限り面粗度を良くする必要があると判断された。面粗度が MoS₂ 被膜の摩耗寿命に与える影響は、図8に示したように約1桁の範囲の変化を示し、決して無視できるレベルではなく充分考慮する必要がある。しかしながら、塩浴処理材において最も摩耗寿命の短いものでも、無処理ディスク試験片の MoS₂ 被膜と比べれば1桁以上長い摩耗寿命を示している。塩浴処理によって、面粗度では現わせない表面の機械的・幾何学的な因子の変化や、表面の何らかの化学的な変化が生じ、これがスパッタ MoS₂ 被膜の長寿

表6 面粗度の影響調査に供した基材の表面処理、面粗度、硬さ

試料No	基材	表面処理	面粗度, (μm)	硬さ, Hv
11	Ti-6Al-4V (熱処理アニール)	塩浴(シアン酸塩)処理 NaCNO-KCNO, 833K x 30hr	Rmax= 2.1 Ra = 0.39	534
12	〃	〃	Rmax= 0.32 Ra = 0.46	563
13	〃	〃	Rmax= 4.43 Ra = 0.61	543
14	〃	〃	Rmax= 5.27 Ra = 0.66	569

表面処理前の面粗度は、試料No11がRa 0.04μm、No12がRa 0.13μm、No13がRa 0.32μm、No14がRa 0.40μm

表7 各試料の摩擦係数の推移と摩擦係数

試料No	摩擦係数の推移のタイプ	定常状態での摩擦係数
11	2	0.01 - 0.03
12	2	0.02 - 0.03
13	2	0.01 - 0.02
14	2	0.01 - 0.02

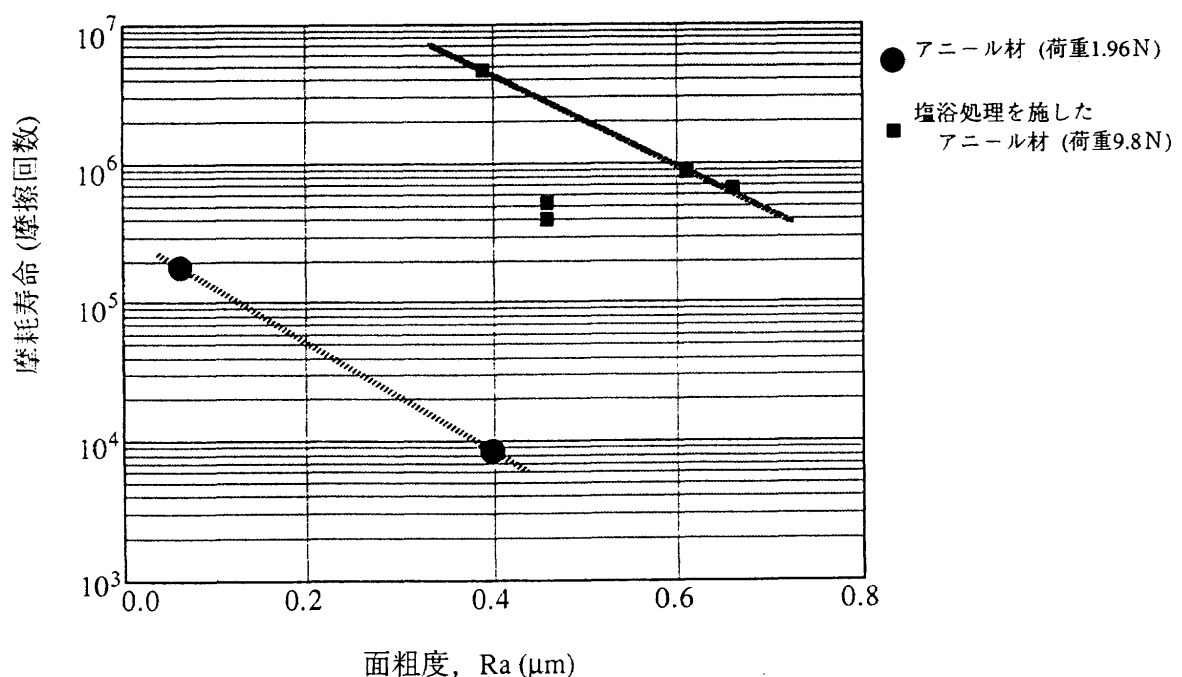


図8 基材面粗度が MoS₂ 被膜の摩耗寿命に与える影響

命化をもたらしたものと考えられる。

3-3-3. 塩浴処理による表面層の観察

図8より、同一の基材なら表面面粗度は可能な限り良くした方がスパッタ MoS₂ 被膜の寿命は長くなることが分かる。一方、同じ図8において、同一の面粗度 (Ra で 0.4 μm) の場合を比較すると、無処理の試料が荷重 1.96 N で試験したのに対し、塩浴処理の試料は荷重 9.8 N の高荷重の実験であるにもかかわらず、塩浴試料の MoS₂ 被膜の方が約 2 桁も寿命が長い。そこで、塩浴処理層の表面ならびに断面の観察を試みた。

図9aに、塩浴処理されたチタン基材ならびに SUS440C 基材の表面の SEM 写真を示す。いずれの試料にも処理表面には粒状生成物が観察された。また機械加工傷に沿って大きな粒状生成物が観察されることから、基材金属の表面エネルギーと粒状生成物の成長には相関があるものと考えられる。この粒状生成物の大きさと表面処理前の面粗度との間には相関が認められた。すなわち表面面粗度の粗いものほど粒状生成物も大きい傾向が認められた。図9bに、塩浴処理されたチタン基材表面の粒状生成物のエネルギー分散型 X線分析 (EDX) による点分析の結果を、図9cに SUS440C 基材表面の粒状生成物の点分析の結果を示す。これらの図から、表面に生成する粒状生成物は、粒の大小を問

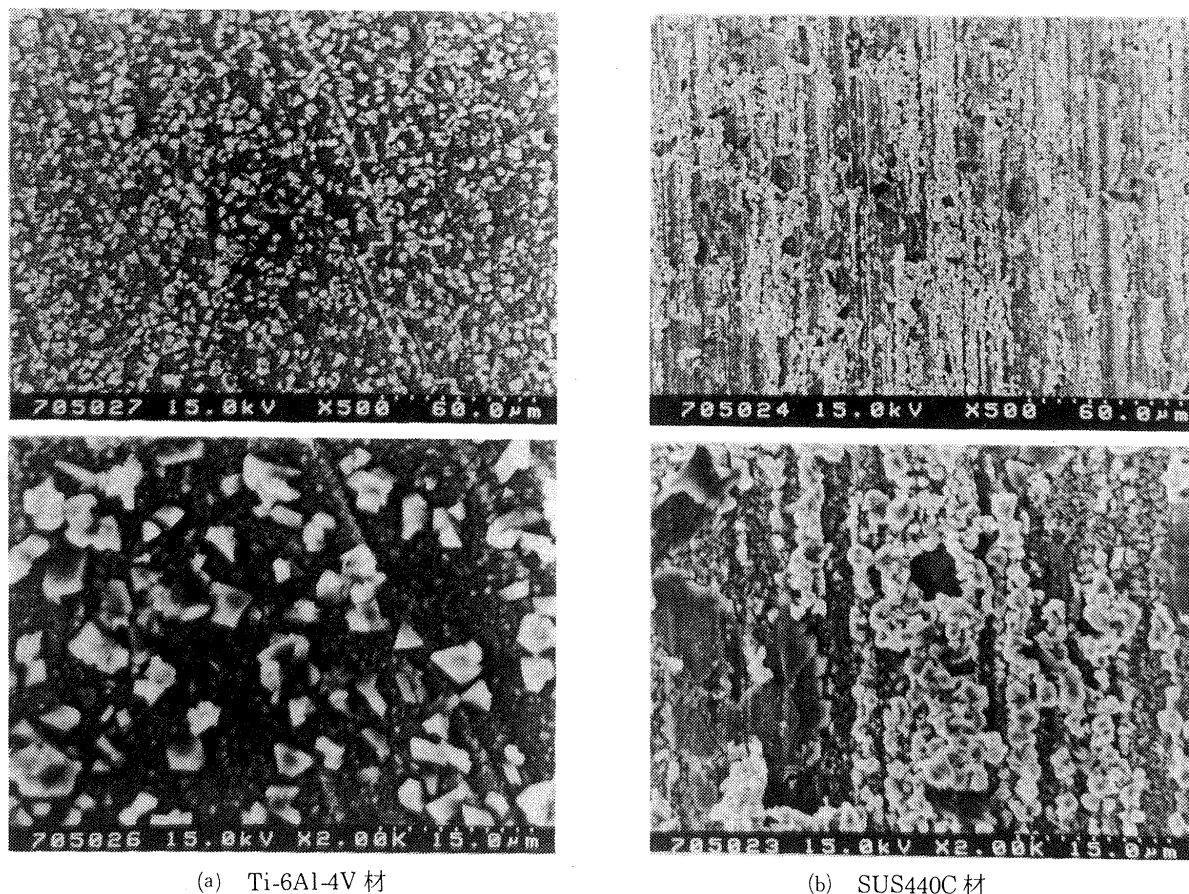
わず同一のものであり、全面に生成していることが分かる。また、SUS440C 材表面の粒状生成物の成分は Fe と Cr であり、基材の内部より生成したものであると考えられるのに対し、チタン材表面の粒状生成物は Ti だけではなく、Ti-6Al-4V には本来含まれていない Si や Mn などの不純物を含んでいる。図10に塩浴処理されたチタン基材断面の SEM 写真、ならびに各元素の面分析結果を示す。図10の面分析結果から分かるように、Si や Mn は均一に分散しており偏析は認められない。なお、これらの粒状生成物は、4-3-1 項にて後述するが Ti₂O を主成分としている。

同一の面粗度の場合でも、無処理の試料では機械加工による方向性を有する面性状であるのに対し、塩浴処理の試料は粒状酸化物による方向性のない面性状である。基材を塩浴処理することによるスパッタ MoS₂ 被膜の寿命改善の主因が、これら粒状生成物による下地基材の幾何学的な因子によるものか、下地の粒状生成物の構成成分による化学反応的なものなのかは、4 項以下で追求する。

3-4. 試験荷重および試験温度の影響

3-4-1. 供試試料および試験条件

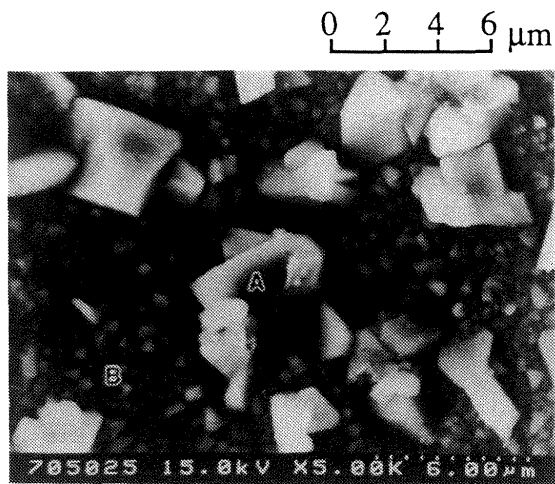
3-1 項で試験した各表面処理後のディスク試験片において、無処理のディスク試験片より長寿命を示した 3 種の試験片、すなわち、TiN + TiC イオンプレーティング材 (試



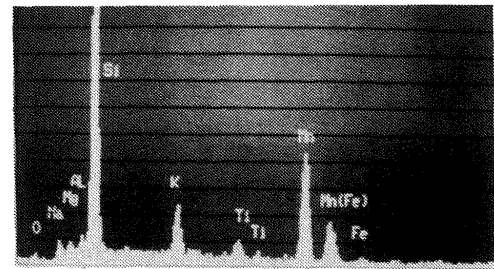
(a) Ti-6Al-4V 材

(b) SUS440C 材

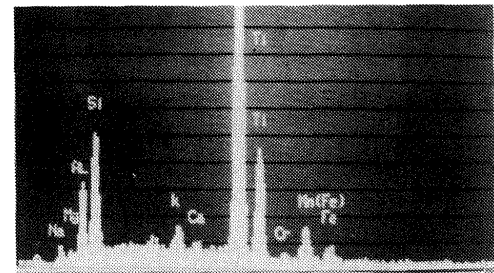
図9a シアン酸塩浴処理材の表面 SEM 観察



Ti-6Al-4V の塩浴処理材表面

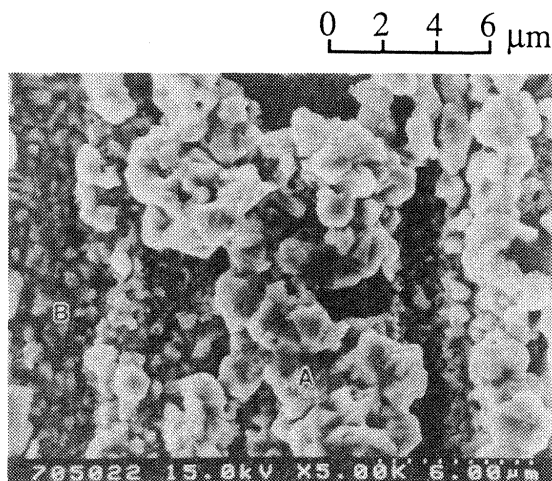


(a) 左写真上の A 点の点分析結果

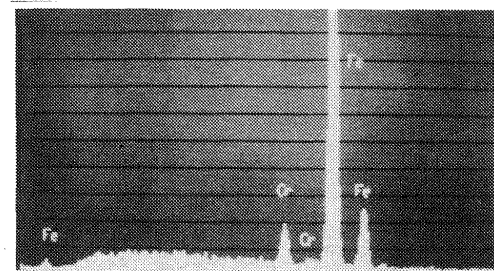


(b) 左写真上の B 点の点分析結果

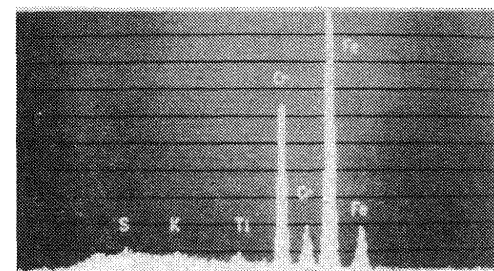
図 9 b シアン酸塩浴処理材の表面 SEM 観察



SUS440C の塩浴処理材表面



(a) 左写真上の A 点の点分析結果



(b) 左写真上の B 点の点分析結果

図 9 c シアン酸塩浴処理材の表面 SEM 観察

料 No.4), 窒素ガス中でのガス窒化材(試料 No.8), 塩浴処理材(試料 No.14), ならびに基準材として無処理材(試料 No.1 と No.10)について, 試験荷重および試験温度が MoS_2 被膜の寿命に及ぼす影響を調べるため, 真空摺動試験を行なった。試験条件は, 荷重1.96N および9.8N, 試験温度は室温および423K とした。また9.8N での実験においては, SUS440C ディスク試験片(試料 No.A)も比較材として実験に供した。さらに塩浴処理材が非常によい摺動特性を示すことから, SUS440C 材に塩浴処理を施し

た試料(試料 No.B)についても試験を行なった。供試材の一覧を表8に示す。

なお, チタン合金とSUS440C ではヤング率が異なるため, 荷重9.8Nの実験でのヘルツ面圧はチタン合金の場合は900 MPa であるが, SUS440C では1100 MPa となる。

3-4-2. 摩擦・摩耗挙動

摩擦挙動に関しては, 高温時, 高荷重時とも3-1-2項にて示した結果と全く変わらなかった。概要を表9にまとめ

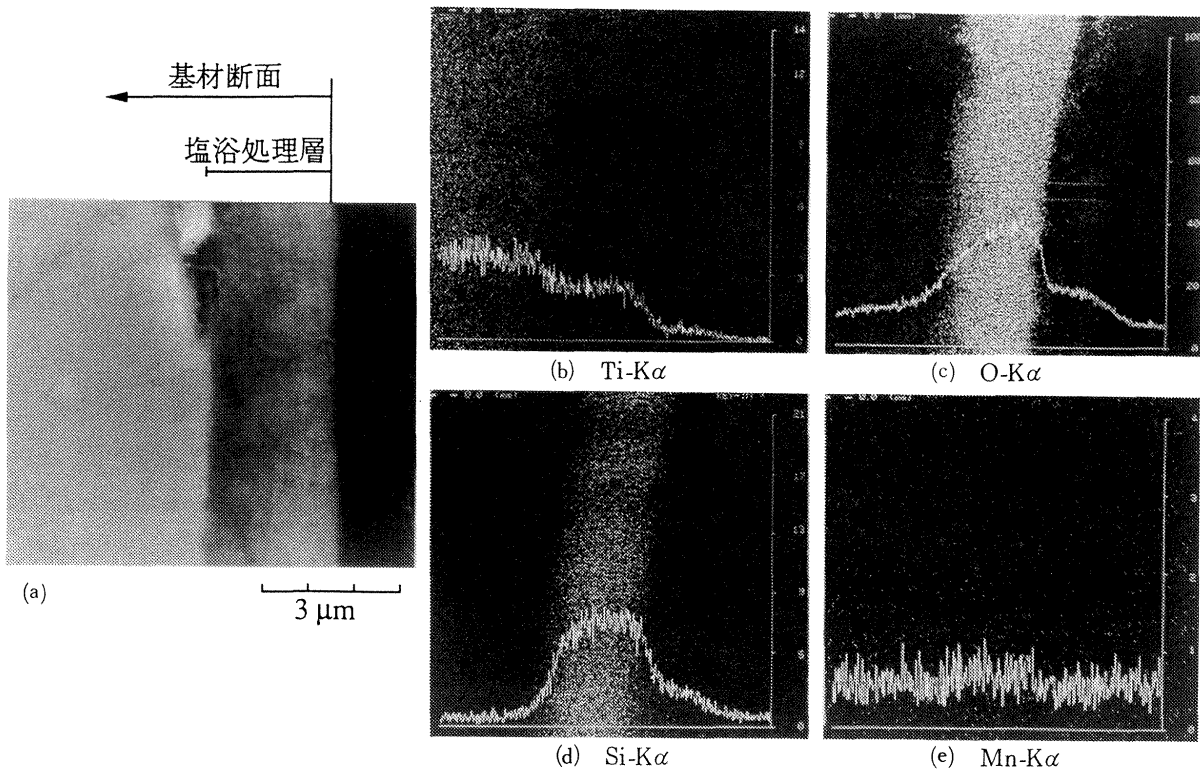


図10 塩浴処理試料(試験片No.11)の断面 SEM 写真と EPMA での面分析結果

表 8 温度の影響調査に供した基材の表面処理, 面粗度, 硬さ

試料No	基材	表面処理	面粗度, (μm)	硬さ, Hv
1	Ti-6Al-4V (熱処理STA)	無処理 —	Rmax= 0.31 Ra = 0.05	397
4	〃	TiN-TiC イオンプレート N ₂ +C ₂ H ₆ ガス, 30min	Rmax= 0.37 Ra = 0.08	760
8	〃	ガス窒化1 N ₂ ガス, 1023K x 20hr	Rmax= 3.81 Ra = 0.55	845
10	Ti-6Al-4V (熱処理アニール)	無処理 —	Rmax= 0.37 Ra = 0.06	354
14	〃	塩浴 (シアン酸塩) 処理 NaCNO-KCNO, 833K x 30hr	Rmax= 5.27 Ra = 0.66	569
A	SUS440C (熱処理STA)	無処理 —	Rmax= 0.33 Ra = 0.06	780
B	〃	塩浴 (シアン酸塩) 処理 NaCNO-KCNO, 833K x 30hr	Rmax= 4.31 Ra = 0.55	1053

表 9 各試料の摩擦係数の推移と摩擦係数

試料No	摩擦係数の推移のタイプ	定常状態での摩擦係数
1	1	0.04 - 0.08
4	2	0.02 - 0.05
8	2	0.02 - 0.05
10	2	0.04 - 0.06
14	2	0.01 - 0.03
A	1	0.03 - 0.06
B	2	0.02 - 0.05

て示す。

MoS₂被膜の摩耗寿命については、荷重1.96Nでの実験結果を図11aに、荷重9.8N下での実験結果を図11bに示す。なお塩浴処理材は、荷重1.96Nでの実験では室温、423K いずれの試験でも、摩擦回数が 2.5×10^6 を越えても摩擦係数の増加が認められなかったため、実験を打ち切った。

3-4-3. 検討結果

高面圧下においても、無処理のチタン材と比べると、N₂

ガス窒化材で約1桁、塩浴処理材では約2桁、スパッタMoS₂被膜の寿命改善が認められた。またいずれの試験片においても、試験温度が高いほどMoS₂被膜の寿命が低下する傾向が認められた。図11bから分かるように、SUS440Cを基材に用いた場合に比べ、チタン合金を基材に用いると試験温度がMoS₂被膜の寿命に与える影響が小さくなる。また塩浴処理を施すことにより、SUS440C基材でもMoS₂被膜の寿命の改善が認められるが、その改善の度合はチタン合金基材の場合より少ない。

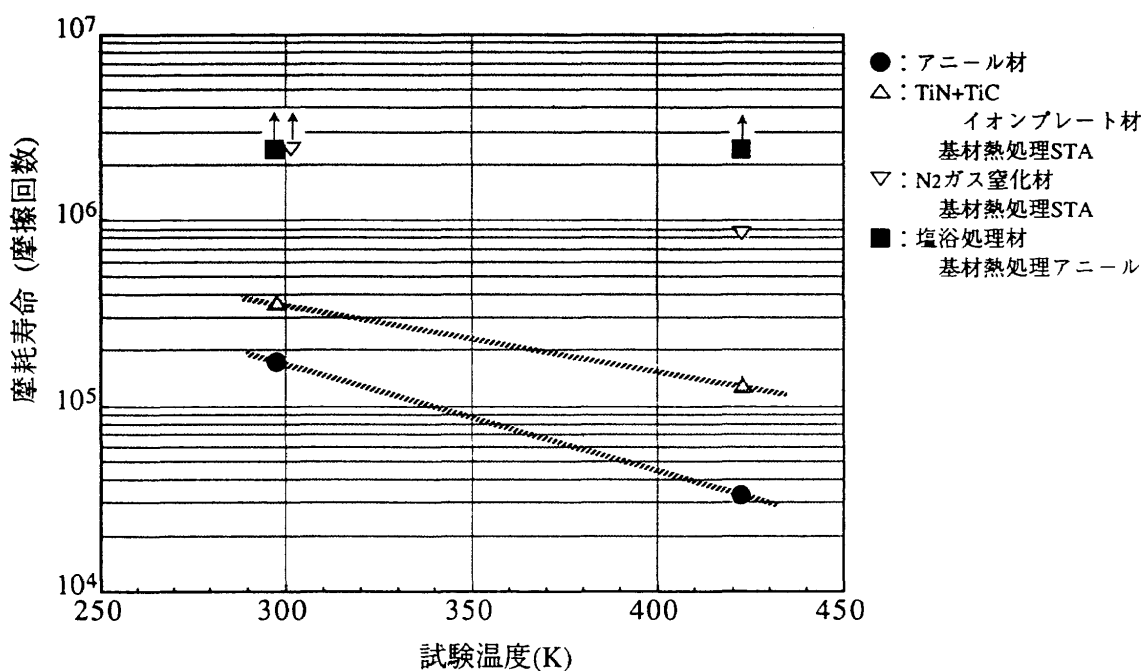


図11a 試験温度が MoS₂ 被膜の摩耗寿命に与える影響 (荷重1.96N)

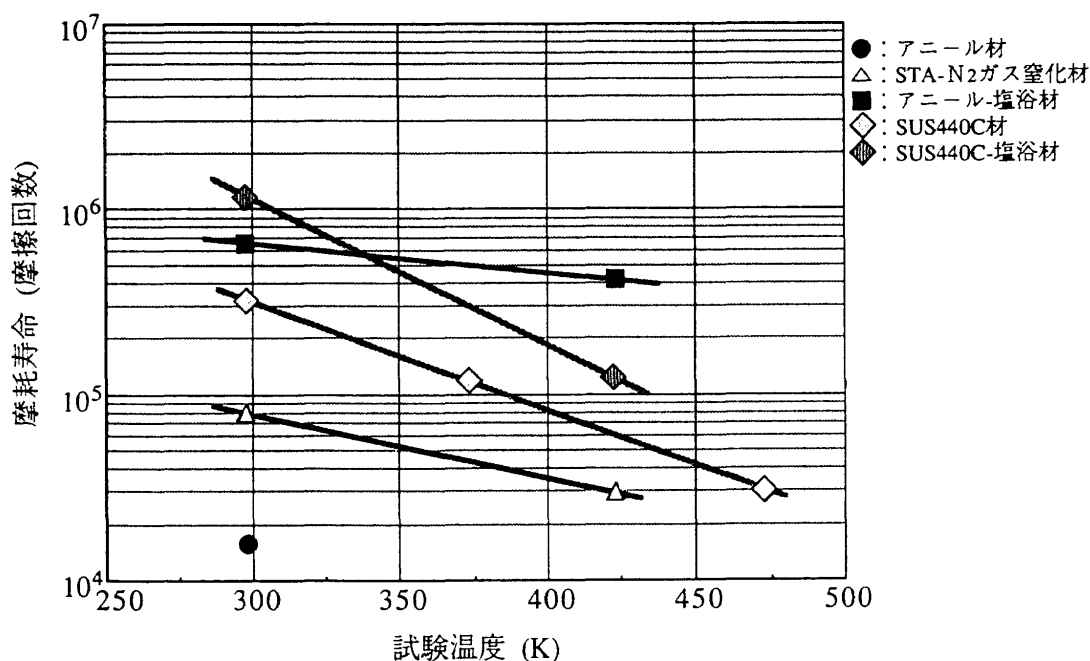


図11b 試験温度が MoS₂ 被膜の摩耗寿命に与える影響 (荷重9.8N)

3-5. 最適表面層化合物の選定実験

3-5-1. 供試試料

前項までの実験結果から、単純な窒化材より塩浴処理材の方が MoS_2 被膜の寿命向上は顕著である。塩浴処理においては、窒素、酸素、炭素の3元素が金属中に拡散浸入し、表面層を形成する。これら3種の拡散浸入元素は、チタン合金中で α 安定化元素として働き、チタン合金の強度を上げる。比較的低温 (850K 以下) では、チタン中に酸素が最も速く拡散浸入し、ついで窒素であり、炭素は最も拡散が遅い。比較的高温 (1050K 以上) では、逆に炭素が最も拡散速度が速く、酸素は最も遅い²⁰⁾。したがって、 MoS_2 被膜の寿命に与える拡散窒素の効果、拡散酸素の効果、拡散炭素の効果を各々確認する必要がある。基材への拡散窒素の効果は TiN イオンプレーティング材 (試料 No.5) とガス窒化材 (試料 No.8) より判断でき、窒素と炭素の複合効果は TiN+TiC イオンプレーティング材 (試料 No.4) より判断できるので、窒素+酸素+炭素の複合効果として更に2種の処理温度の異なる塩浴処理材 (試料 No.15, 16) を、また、窒素+酸素の複合効果を確認するためにガス酸窒化の試料 (試料 No.17) を準備した。

なお、この他に酸素のみの効果を確認するために低温塩浴 ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 浴, 450°C×8hr) の試料を、炭素のみの効果を確認するため高温塩浴 (塩成分不明, 950°C×20hr) も準備したが、低温塩浴では処理前に8mmの厚さであった試験片基材が、処理後には7.2mmにまで減少するという問題が生じ、明らかにTiは熔融硝酸塩中では溶解すると考えられたこと、また高温塩浴では、処理後の表面粗さが R_{max} で50 μm を越え、とても実用性は無いと判断されたことから、以上2点の処理試験片は摺動実験には供しなかった。

また、同一の塩成分で処理温度のみ変化させることも考えられたが、シアン酸塩の場合、蒸気圧の関係であまり高温にはできないなどの問題があり、また実用性の点からも

処理温度が異なる既存の塩を用いた方が良いと判断した。

準備した供試基材は Ti-6Al-4V 合金のアニール材であり、摺動面の表面処理前の面粗度が R_a で0.04~0.06 μm のものに統一した。

以上の検討を踏まえ、表10に示した各表面処理を施したディスク試験片を作製した。また、比較基準材として前項に示したチタン合金無処理材 (試料 No.10, アニール材)、およびSUS440C無処理材 (試料 No.A, STA材) の試料も準備した。

各試験片の特徴は、上述したように、シアン酸塩浴処理材 (試料 No.11) の試料は最も酸素の拡散の影響を受けており、炭酸塩浴処理材 (試料 No.16) の試料は炭素の拡散の影響を最も多く受けているはずである。さらに、ガス酸窒化処理材 (試料 No.17) の試料は、炭素の影響を全く受けていない試料である。なお本試料は NH_3 ガス中で570°C×1.5時間保持した後、焼入れする直前に数分間、大気にさらしたものである。

これら全ての処理において、表面処理による表面化合物層の厚みが2~4 μm の範囲になるように条件を選定した。

3-5-2. 摩擦・摩耗挙動

今回の試験で認められた全ての試料の摩擦挙動も、やはり前述の図4に示した摩擦挙動に大別できた。概要を表11にまとめて示す。なお、試験はすべて室温で行っている。無処理のものがタイプ3の挙動を示し、表面処理したもの、もしくは表面粗さの大きいものがタイプ2の挙動を示した。

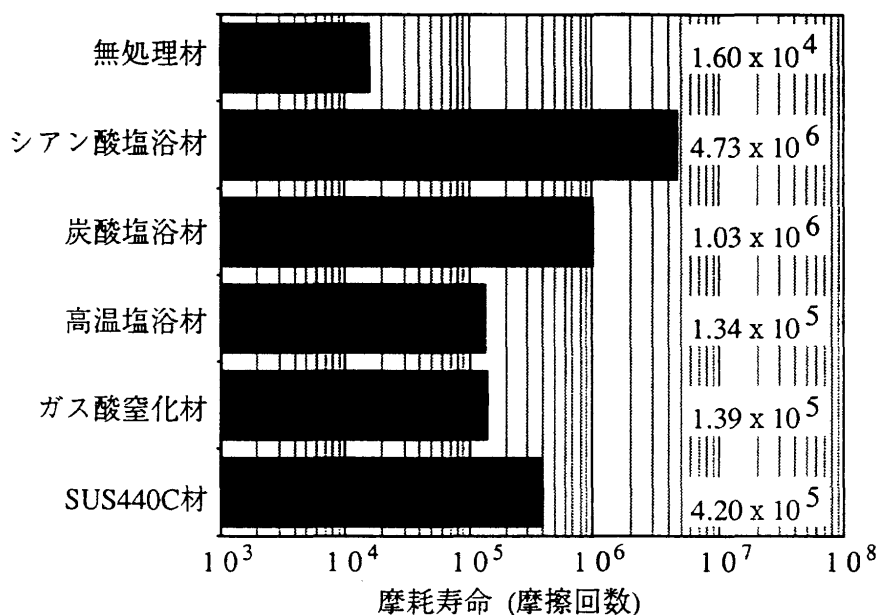
図12に各試料の MoS_2 被膜の摩耗寿命を示す。図中には、無処理の試料およびSUS440C鋼の場合の摩耗寿命を他の試料の基準材として示した。基準材の摩耗寿命は、無処理材については計6回の試験を行い、その最大値をもって決定した。6回の試験のばらつきは約1桁のオーダーであり、3500~16000回の範囲であった。またSUS440C鋼の場合は計7回の試験の最大値であり、7回の試験のばらつきはや

表10 表面層化合物の影響調査に供した基材の表面処理、面粗度、硬さ

試料No	基材	表面処理	面粗度, (μm)	硬さ, Hv
10	Ti-6Al-4V (熱処理アニール)	無処理 —	$R_{\text{max}} = 0.37$ $R_a = 0.06$	354
11	〃	塩浴 (シアン酸塩) 処理 NaCNO-KCNO , 843K x 30hr	$R_{\text{max}} = 2.1$ $R_a = 0.39$	534
15	〃	塩浴 (炭酸塩) 処理 $\text{NaCO}_3\text{-KCO}_3$, 908K x 16hr	$R_{\text{max}} = 1.1$ $R_a = 0.21$	574
16	〃	高温塩浴処理 不明, 1073K x 2hr	$R_{\text{max}} = 3.9$ $R_a = 0.55$	831
17	〃	ガス酸窒化処理 Air/NH_3 , 843K x 1.5hr	$R_{\text{max}} = 0.52$ $R_a = 0.08$	766
A	SUS440C (熱処理STA)	無処理 —	$R_{\text{max}} = 0.33$ $R_a = 0.06$	780

表11 各試料の摩擦係数の推移と摩擦係数

試料No	摩擦係数の推移のタイプ	定常状態での摩擦係数
10	3	0.04 - 0.06
11	2	0.01 - 0.02
15	2	0.03 - 0.04
16	2	0.04 - 0.06
17	2	0.01 - 0.03
A	3	0.02 - 0.05

図12 最適表面層の MoS₂ 被膜の摩耗寿命評価結果

はり 1 桁の範囲であった。

試験の結果、全ての処理試料で無処理の場合より10倍以上摩耗寿命が改善されることを示し、特に炭酸塩を用いた表面処理の試料では150倍、シアン酸塩を用いたものは300倍以上の改善を示した。すなわち、本実験条件下では、無処理の状態では1時間しか保たなかったものが、シアン酸塩による表面処理を施すことにより10日以上連続摺動が可能になるという大きな寿命改善が得られた。特記すべきことは、炭酸塩およびシアン酸塩で処理した試料では、SUS440Cを基材として用いた場合の寿命の最大値よりも長寿命を示したことである。

4. 考 察

基材に表面処理を施すことにより、図12に示した結果のように極めて顕著な固体潤滑膜の寿命改善が得られたが、そのメカニズムとしては以下の3つが考えられる。

- 1) 表面処理を施したことによって、スパッタリング過程で MoS₂ 被膜の膜質自体に変化が生じた可能性、
- 2) 基材の硬さや基材の表面粗度などの機械的因子が MoS₂ 被膜の寿命に影響を与えた可能性、

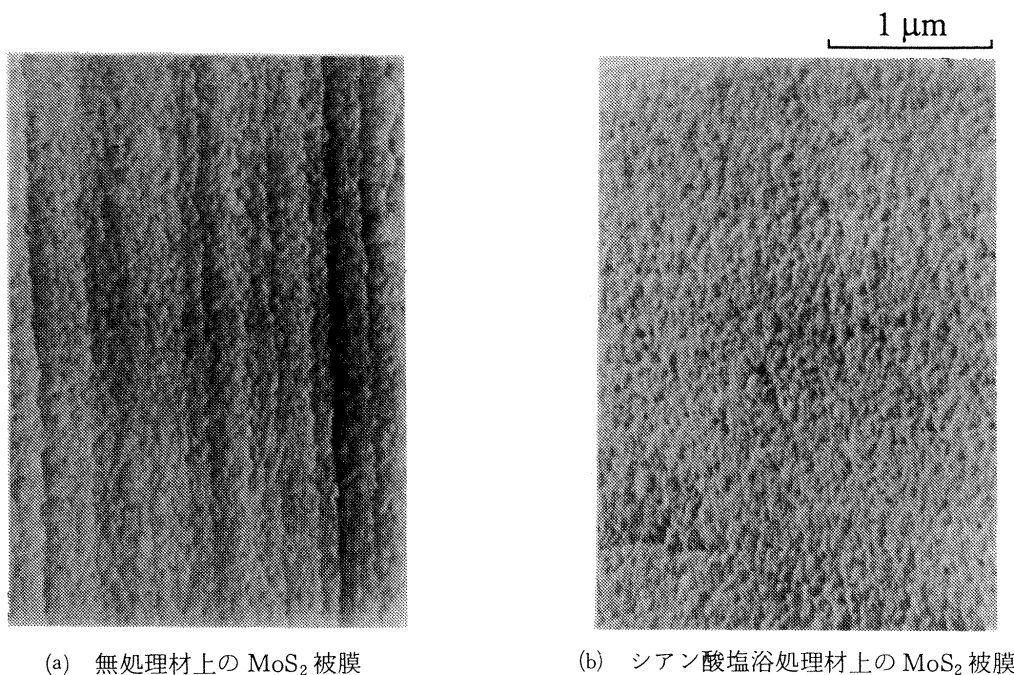
- 3) MoS₂ 被膜と処理されたチタン基材との化学反応により、付着力が著しく向上した可能性。

以下、この3つの可能性について検討する。

4-1. MoS₂ 被膜の寿命に及ぼす被膜の質的变化の可能性

図13に、MoS₂ 被膜の表面形態のSEM写真を示す。図からみられるように、SEM観察の結果では表面形態には変化が認められなかった。加えてX線回折の結果では、全ての膜が従来のSUS440C上の膜と同様のアモルファスを示した。このような表面形態の MoS₂ 被膜は、断面構造ではラメラ組織を示すことが分かっている¹⁶⁾。さらに EPMA で定量分析した結果、本研究で準備した総ての試料において、Mo:S比は1:1.68~1:1.72の範囲でほとんど差異はみられなかった。この定量分析では、スパッタリングの MoS₂ ターゲット材を基準とし、この Mo:S比を1:2としてピーク強度比を用いたZAF法で算出した。なお、参考として測定した鉬石の MoS₂ 粉末の Mo:S比は1:2.1であった。

以上の結果は、表面処理された試料だけでなく、SUS440

図13 スパッタ MoS₂ 被膜の表面形態 (SEM 写真)

C を基材とした場合と比べても MoS₂ 被膜の膜質が変わっていないことを示している。表面処理によってスパッタ MoS₂ 被膜に質的变化が生じ、それが寿命に差をもたらした可能性はないと判断した。

4-2. MoS₂ 被膜の寿命に及ぼす機械的要因の可能性

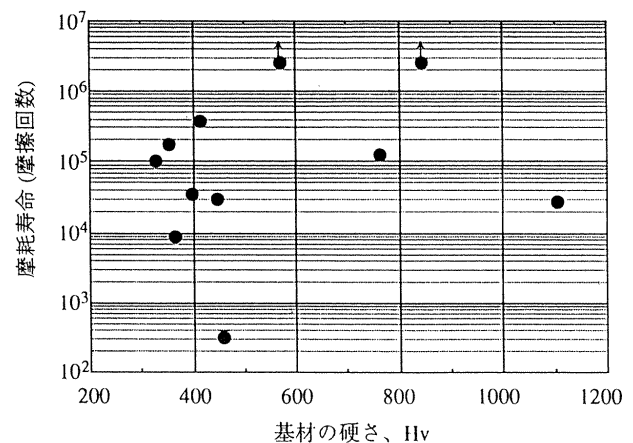
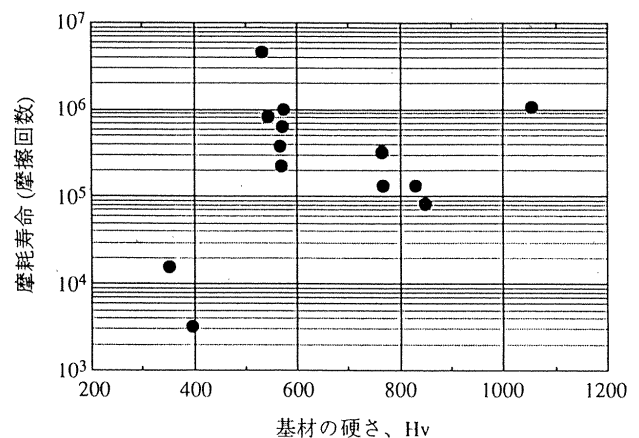
4-2-1. 基材の硬さの影響

本実験で評価した各試料の硬さと MoS₂ 被膜の寿命との相関を調べるため、MoS₂ 被膜の寿命を縦軸とし、硬さ（マイクロビッカース硬さ、荷重0.98Nでの測定）を横軸にして整理したのが図14である。図14aは荷重1.96Nでの実験結果、図14bは荷重9.8Nでの実験結果である。

図14から、基材の硬さがスパッタ MoS₂ 被膜の摩耗寿命に与える影響には明確な傾向はみられない。また、津谷¹⁴⁾や松井¹³⁾の実験結果では、基材の硬さとスパッタ MoS₂ 被膜の摩耗寿命の間には相関が認められ、基材が硬いほど MoS₂ 被膜の摩耗寿命は長くなっているが、今回の実験では、無処理の試料に関しても前述の図7に示されるように、硬いSTA熱処理のチタン基材 (Hv=397) より、むしろ柔らかいアニール熱処理のチタン基材 (Hv=354)の方がスパッタ MoS₂ 被膜の摩耗寿命は長く、津谷¹⁴⁾や松井¹³⁾の実験結果とは相反した結果が得られた。以上のことから、基材の硬さは無視できる因子ではないが、MoS₂ 被膜の摩耗寿命が飛躍的に増大した要因は、表面処理によって基材が硬くなったためではないと判断した。

4-2-2. 基材の表面粗度の影響

本実験で評価した各試料の表面粗度と MoS₂ 被膜の寿

図14a 基材の硬さと MoS₂ 被膜の摩耗寿命との相関 (荷重1.96N)図14b 基材の硬さと MoS₂ 被膜の摩耗寿命との相関 (荷重9.8N)

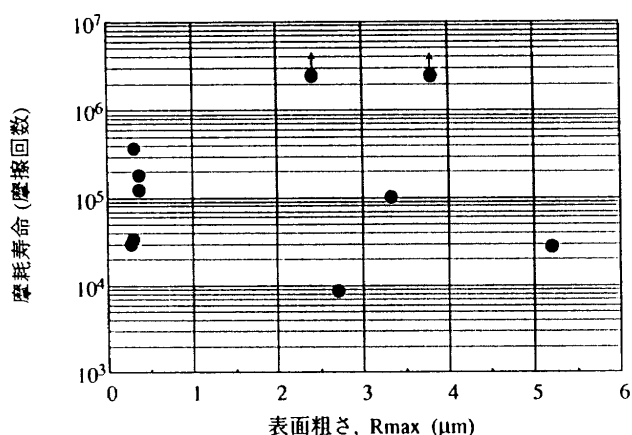


図15a 基材の表面粗さと MoS₂ 被膜の摩耗寿命との
相関 (荷重1.96N)

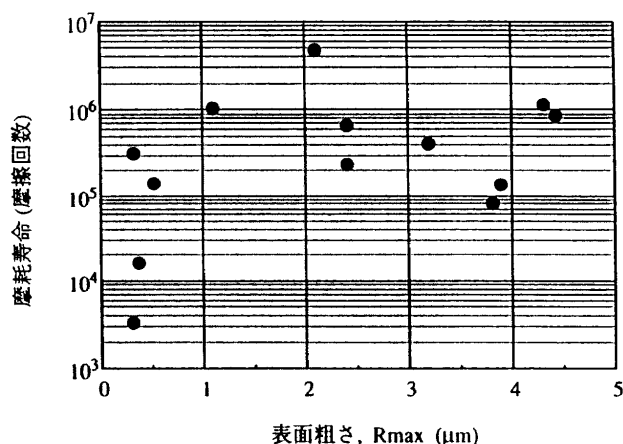


図16a 基材の表面粗さと MoS₂ 被膜の摩耗寿命との
相関 (荷重9.8N)

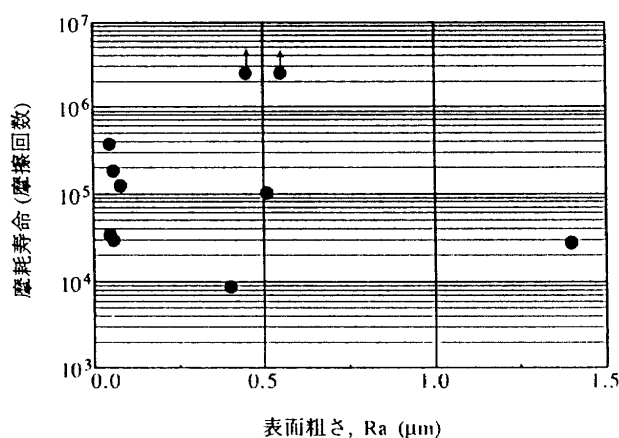


図15b 基材の表面粗さと MoS₂ 被膜の摩耗寿命との
相関 (荷重1.96N)

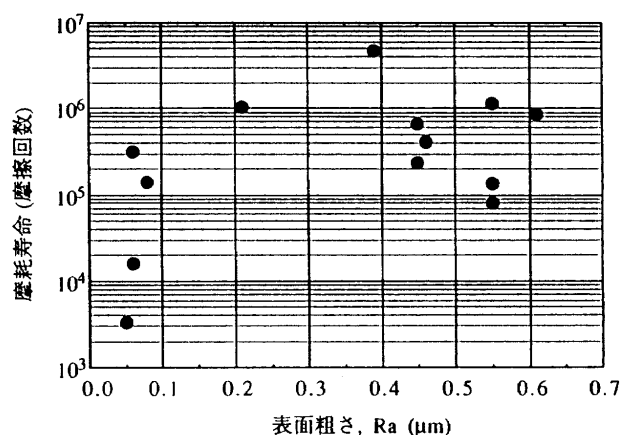


図16b 基材の表面粗さと MoS₂ 被膜の摩耗寿命との
相関 (荷重9.8N)

命との相関を調べるため、スパッタ MoS₂ 被膜の寿命を表
面粗さに対してプロットした。荷重1.96Nでの実験デー
タを Rmax で整理した結果を図15aに、Ra で整理した結
果を図15bに、さらに荷重9.8Nでの実験データを Rmax
で整理した結果を図16aに、Ra で整理した結果を図16b
に示す。いずれの図においても、基材の表面粗さとスパッタ
MoS₂ 被膜の摩耗寿命の間に明確な相関は認められない。

先の図8で示したように、同一の表面処理を施した場
合には表面粗さが小さいほど MoS₂ 被膜の摩耗寿命は長
くなった。このことから、表面粗さは MoS₂ 被膜の摩耗
寿命を左右する因子の一つであることは確かである。し
かし、同じ表面粗さであっても表面処理の種類が異な
れば摩耗寿命が大幅に異なっている。以上のことから、
表面処理によって表面粗さが変化したために MoS₂ 被
膜の摩耗寿命が飛躍的に増大したのではなく、表面処
理の種類に依存する他の何らかの因子が MoS₂ 被膜
の摩耗寿命を決定する要因であったと考えられる。

4-3. MoS₂ 被膜の寿命に及ぼす化学反応の可能性

4-3-1. 表面解析

基材表面と MoS₂ 被膜との化学反応の存在の有無を
確認するため、まずX線回折により各表面処理による表
面生成化合物の同定を行なった。スパッタ膜厚が1μm
あり、さらに下地の表面処理層が3-5μmあることを考
慮し、X線が深くまで侵入する Cu-Kα をX線源として
用い、電圧50kV、電流180mAの条件でX線回折を行
なった。この条件における理論上のX線脱出深さは20μm
である。図17aに無処理の試料(試料 No.10)のX線回
折結果を示す。本試料は表面処理を施していないので、
当然α-Tiのピークしか観察されない。図17bにシアン
酸塩浴処理を施した試料(試料 No.11)のX線回折結
果を示す。α-Tiのピークと同時に Ti₂O₃ のピークが
観察される。シアン酸塩浴処理より高温で処理され
た炭酸塩処理の試料(試料 No.15)の結果を図17cに
示す。α-Ti、Ti₂O₃ の2種のピークの他に、さら
に Ti₃O₅ のピークが観察される。図17dは、最も高
温で処理された市販の高温塩浴処理の試料(試料 No.
16)の場合である。上記のα-Ti、Ti₂O₃、Ti₃O₅ の
3種のピークの他に、

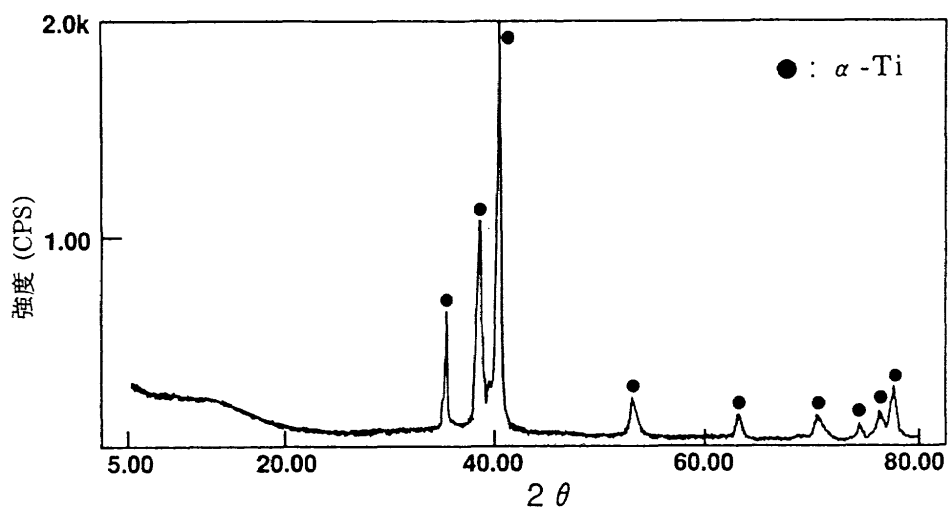


図17a 無処理材のX-線回析結果(試料No.10)

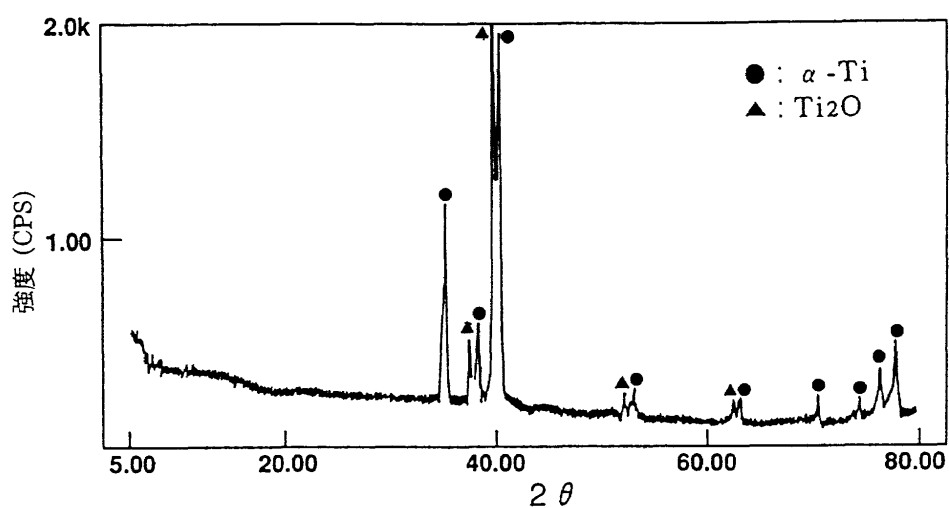


図17b シアン酸塩による塩浴処理材のX-線回析結果(試料No.11)

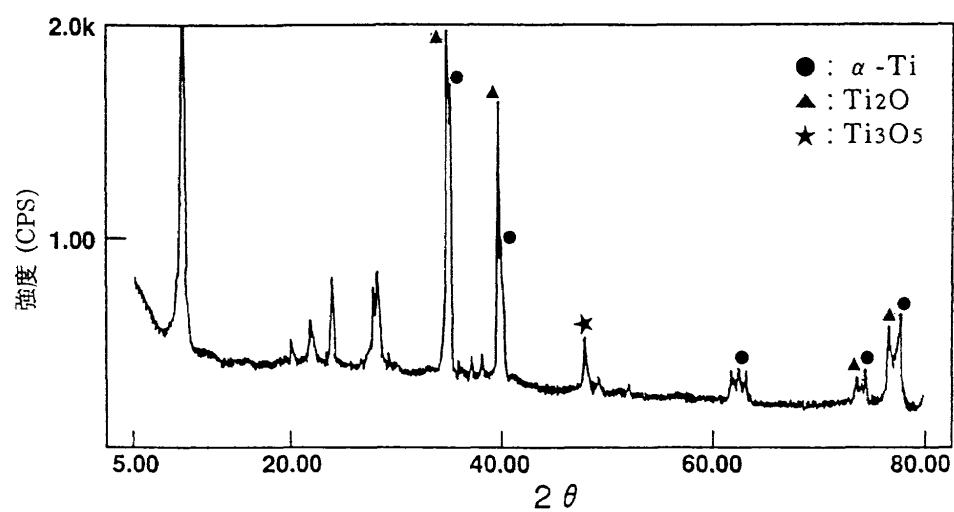


図17c 炭酸塩による塩浴処理材のX-線回析結果(試料No.15)

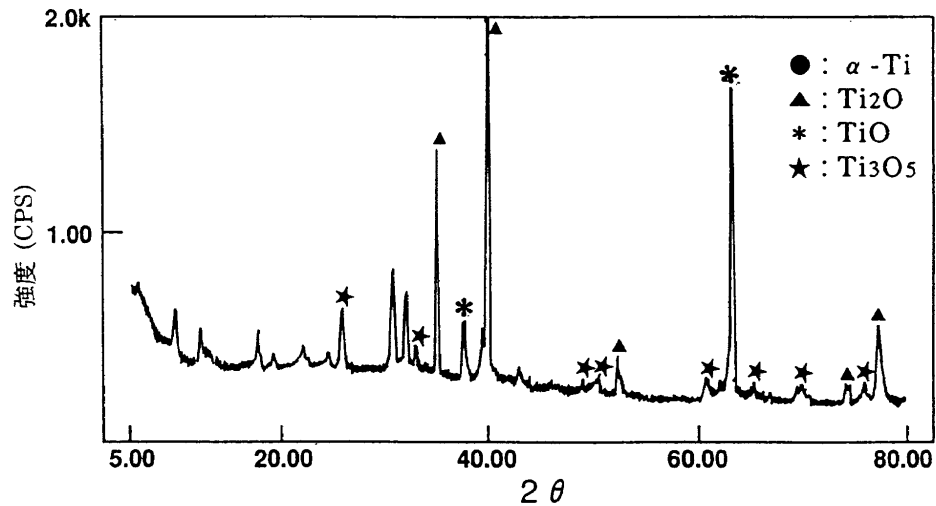


図17d 市販の高温塩浴処理材のX-線回折結果(試料No.16)

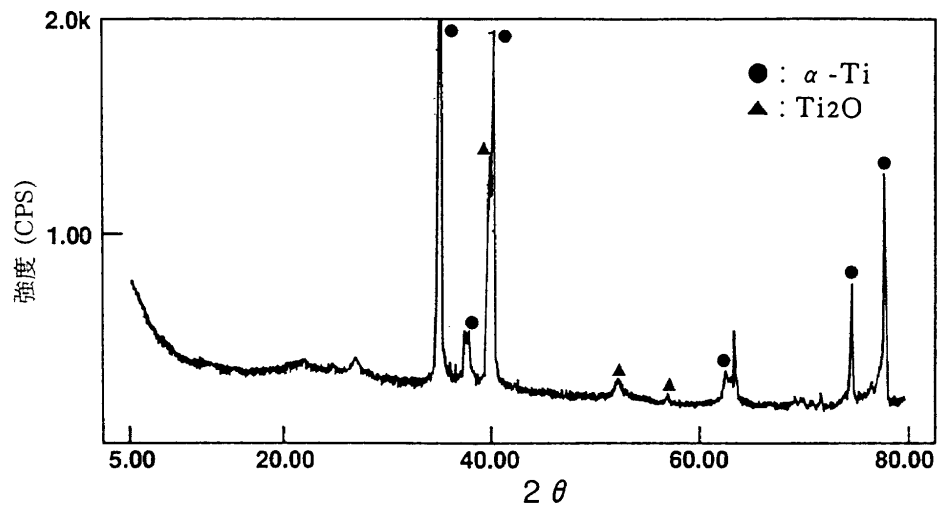


図17e ガス窒素処理材のX-線回折結果(試料No.17)

さらにTiOのピークが観察される。一方、図17eに示したガス窒素化の試料(試料No.17)においては、図17bのシアン酸塩浴処理試料と同様、 α -Tiのピーク以外ではTi₂Oのピークしか観察されない。ただし、ガス窒素化試料のTi₂Oのピーク強度は α -Tiのピークより小さく、図17bのシアン酸塩浴処理試料のピーク強度とは逆転している。このことから、シアン酸塩浴処理を施した試料(図17b)は、ガス窒素化の試料(図17e)より酸化が進んでいることが分かる。

X線回折の結果、いずれの表面処理においても処理された表面から検出されたのは酸化物のみであり、窒化物、炭化物は認められなかった。

表12に検出されたすべてのチタン酸化物の結晶構造を示す。摩耗試験での結果と表12の酸化物の結晶構造を比較すると、最も寿命が長いのはTi₂Oのみを生じさせた試料であり、他の酸化物が混在するに従い、寿命が短くなっていく傾向がみられる。注目すべきことは、Ti₂OのみがMoS₂

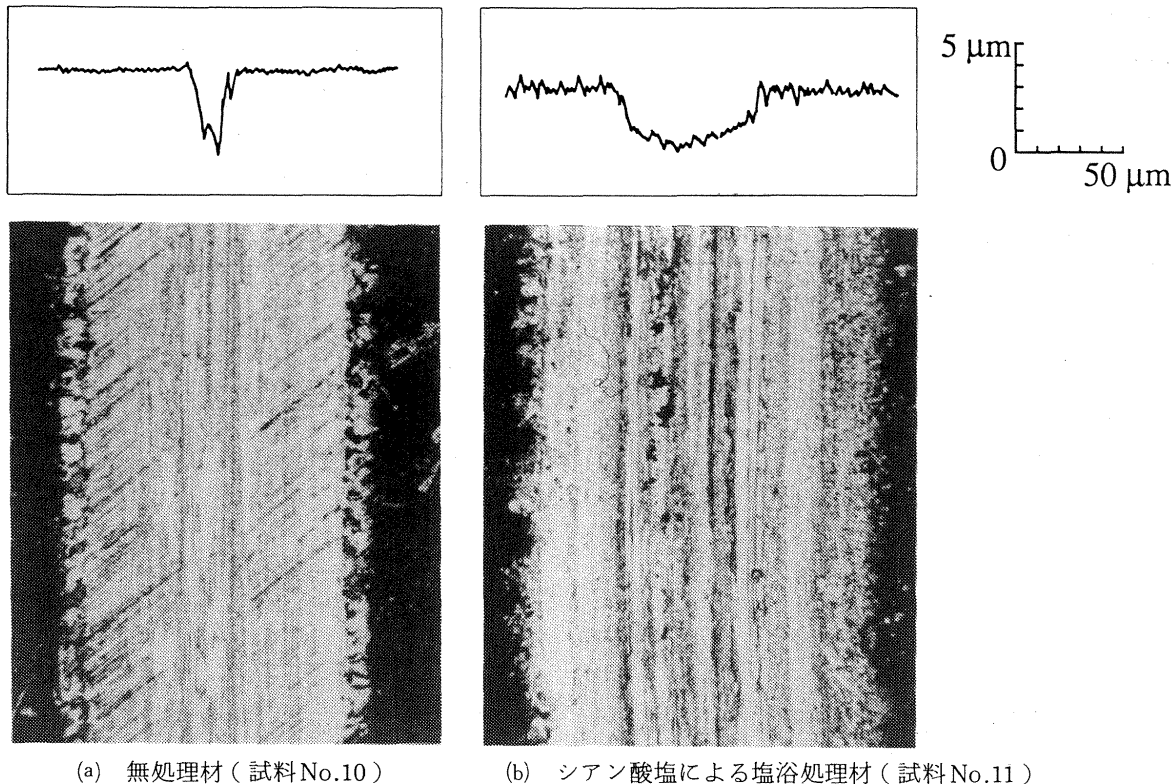
表12 結晶構造の一覧

単位: Å			
	結晶構造	a軸の長さ	c軸の長さ
MoS ₂	六方晶	3.162	12.298
α -Ti	六方晶	2.950	4.686
Ti ₂ O	六方晶	2.959	4.845
TiO	立方晶	4.177	-
Ti ₃ O ₅	斜方晶	3.754	9.734
TiO ₂	正方晶	4.593	2.959

と同じヘキサゴナル結晶構造をもつ点である。

4-3-2. 表面形態

図18に基準材である無処理材(試料No.10)の試料と最も長い寿命を示したシアン酸塩浴処理を施した試料(試料No.11)の摺動痕の写真とプロフィールを示す。図18の写真において、シアン酸塩浴処理を施した試料の摺動痕の幅が無処理材試料より大きい。これは無処理材の試料がわず



(a) 無処理材 (試料No.10)

(b) シアン酸塩による塩浴処理材 (試料No.11)

図18 摺動痕の比較

か1時間しか摺動していないのに対し、シアン酸塩浴処理を施した試料は10日以上摺動していたことによる。図18の摺動痕のプロフィールをみると、無処理の試料の摺動痕がスライダーであるボールとは無関係の形状で、金属接触が生じたことを示しているのに対し、シアン酸塩にて塩浴処理された試料の摩耗痕は、あたかもスライダーのボールの形状をそのまま写したような、なめらかな形状を示している。興味深いことは、先に示した図10の同一ロット処理の試料の断面 SEM 写真と比較すると、図18(b)の摺動痕の深さが図10での表面処理層の厚みと一致することである。しかもスパッタ MoS_2 膜の膜厚が $1\mu\text{m}$ しかないのに、摩耗深さは $3\sim4\mu\text{m}$ にも達しており、それでも図18(b)からみられるように金属接触の痕跡は認められない。本試料の摩擦係数の推移は、前述したように図4のタイプ2に分類され、試験中に一時的に摩擦係数が上昇しても、再度低く安定した摩擦係数に戻るといった特徴が認められた。基材金属の表面処理層の露出後も速やかに MoS_2 の自己補修（ボールへ移着した MoS_2 のディスクへの再移着）が起り、これにより無処理材に比べて300倍という寿命改善がなされたと考えられる。 MoS_2 と塩浴処理により生成された基材表面化合物 Ti_2O が同じヘキサゴナル結晶構造をもつために親和性が良く、 MoS_2 が再移着する場合にその付着力が大きいため MoS_2 の自己補修が容易であったと推定される。また、表面処理に伴う酸化によってチタンの焼付き易い性質が迎えられていたと推定される。

4-3-3. 界面での反応生成物

MoS_2 被膜と基材の界面では MoS_2 と塩浴処理により生成された基材表面化合物層の間になんらかの化学反応による付着力の向上が生じている可能性も考えられた。この点を確認するため、X線光電子分光分析(XPS)により被膜の深さ方向分析を行った。

XPSで深さ方向の分析を行なう場合、長時間のスパッタエッチングは表面物質の化学状態を変化させ、本来の化学結合状態を表わさない場合が多い。このため、シアン酸塩浴処理を施した試料（試料 No.11）と同一ロットでシアン酸塩浴処理した別の試料に2-2項のスパッタリング条件で5分間のみ（膜厚は約100nm） MoS_2 をスパッタした試料を準備した。スパッタエッチングは、作動ガスとしてアルゴンを用い、加速電圧5keVの条件で行った。スパッタエッチング時間に対するTiとMoのピーク強度の推移から推定したところ、この条件では約60分スパッタした深さが MoS_2 と基材表面との界面と推定された。なお、この条件でのエッチング速度は、 SiO_2 での測定では $1\text{nm}/\text{min}$ であった。

Tiに関しては、450~460eVにピークが出現する内殻準位2p_{3/2}のピークを分析した。図19aにTi2p_{3/2}のスペクトル変化を示す。図中のスペクトルのTi2p_{3/2}の結合エネルギーは458.6から459.3eVの範囲にあり、結合エネルギー位置の変化など、特に注目すべき事象は見られず、 MoS_2 をスパッタしない段階での試料で認められた結合エ

エネルギー位置と変わらなかった。ちなみに金属Tiの場合のTi2p_{3/2}の結合エネルギーは453.9 eV, TiOの場合454.7 eV, TiO₂の場合は458.2 eVであるので²²⁾, シアン酸塩浴処理を施した本試料のピークはTiO₂のピークに非常に近い。

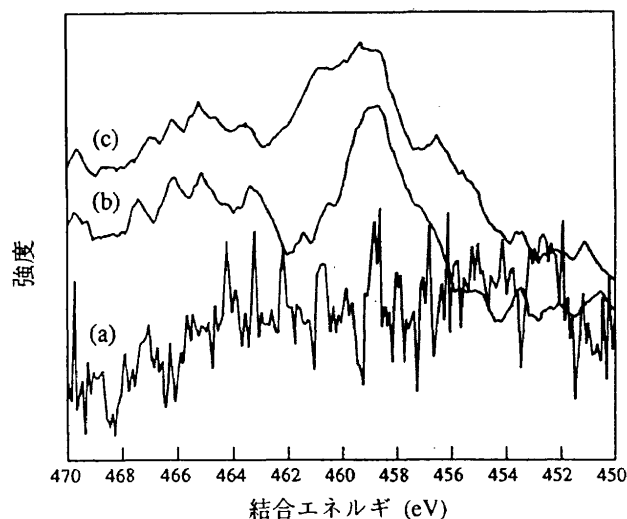


図19a シアン酸塩浴処理材の XPS 分析結果
(Ti2p_{3/2} スペクトル)
分析のために5分間のみ MoS₂ をスパッタした試料
(a) Ar によるエッチング時間20分
(b) Ar によるエッチング時間60分
(c) Ar によるエッチング時間90分

MoS₂ 被膜と金属基材との界面でなんらかの化学反応が生じているなら, MoS₂ 被膜内部と界面近傍で Mo もしくは S の結合エネルギー位置の変化, すなわち化学シフトが現れるはずである。Mo に関しては結合エネルギー230eV 付近に現れる内殻準位 3d_{3/2} および 3d_{5/2} のピークを, また S

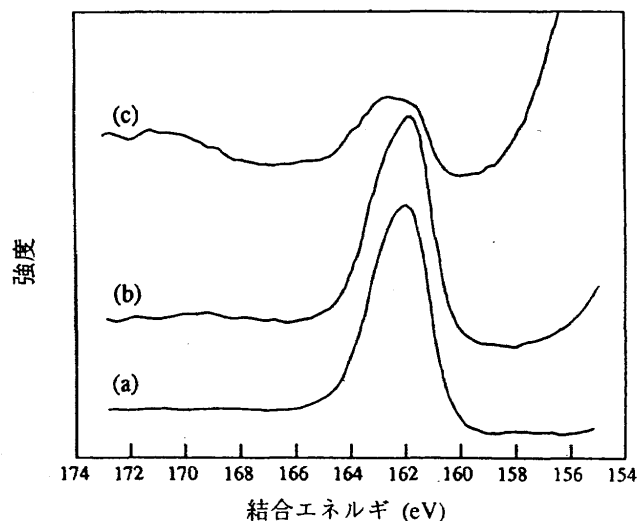


図19c シアン酸塩浴処理材の XPS 分析結果
(S2p スペクトル)
分析のために5分間のみ MoS₂ をスパッタした試料
(a) Ar によるエッチング時間20分
(b) Ar によるエッチング時間60分
(c) Ar によるエッチング時間90分

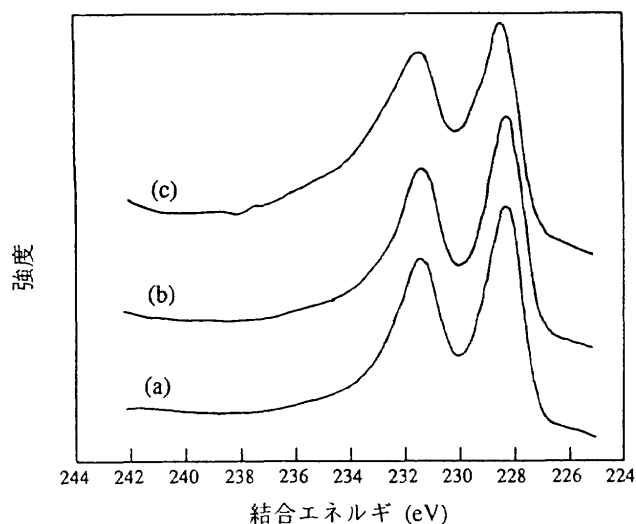


図19b シアン酸塩浴処理材の XPS 分析結果
(Mo3d スペクトル)
分析のために5分間のみ MoS₂ をスパッタした試料
(a) Ar によるエッチング時間20分
(b) Ar によるエッチング時間60分
(c) Ar によるエッチング時間90分

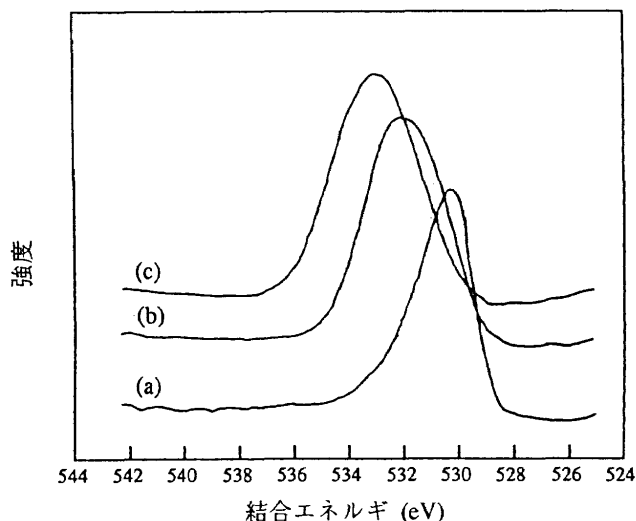


図19d シアン酸塩浴処理材の XPS 分析結果
(O1s スペクトル)
分析のために5分間のみ MoS₂ をスパッタした試料
(a) Ar によるエッチング時間20分
(b) Ar によるエッチング時間60分
(c) Ar によるエッチング時間90分

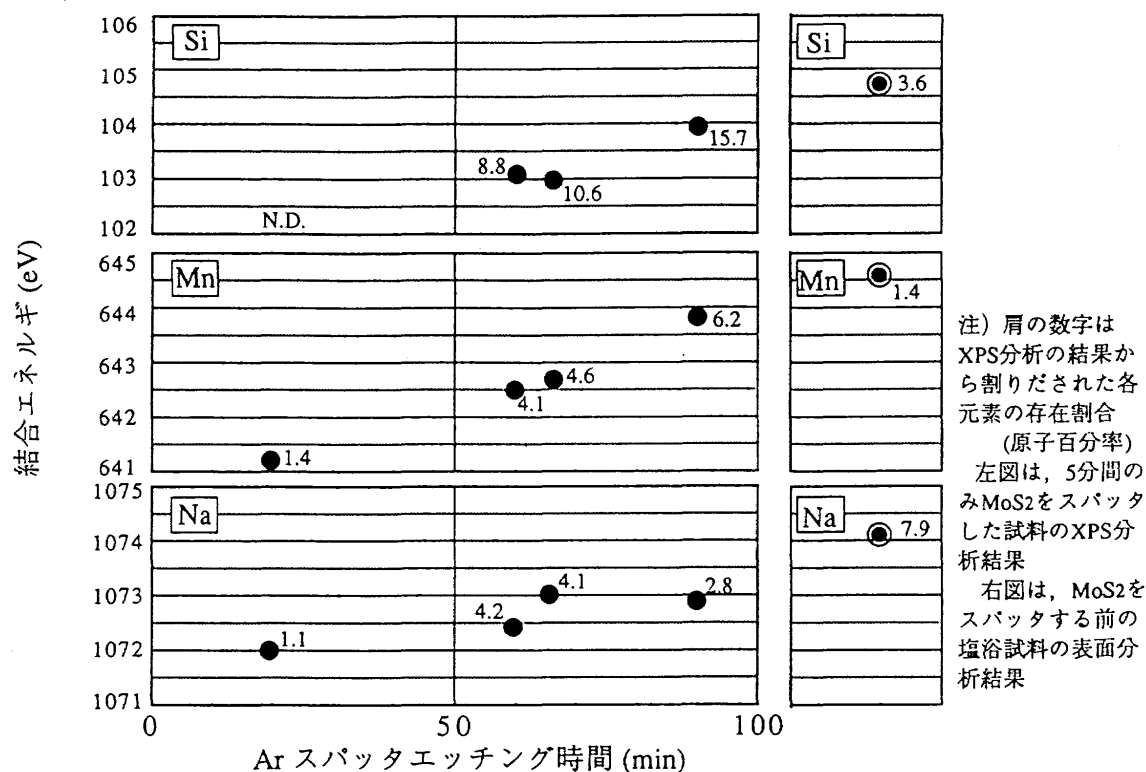


図19e 試料表面に存在するその他の元素の XPS 分析結果のまとめ

に関しては結合エネルギー165eV 付近に現れる内殻準位 2p_{1/2} および 2p_{3/2} のピークを追いかけた。

図19b に Mo3d のスペクトル変化を示す。ピークはいずれも 228.7～228.4eV の範囲であり、化学シフトの発生は認められない。MoS₂ の場合の Mo3d の結合エネルギーは 228.9eV、MoO₂ の場合は 229.4eV であるので²²⁾、本試料の Mo は金属基材との界面でも MoS₂ の形で存在していると考えられる。

図19c は S2p のスペクトル変化である。ピークは 161.9～162.7eV の範囲で、やはり殆ど変化せず化学シフトは見られなかった。MoS₂ の場合の S2p の結合エネルギーは 162.1eV であるので²²⁾、本試料の S も金属基材との界面でも化学状態は変化しておらず、MoS₂ の形で存在していると考えられる。

前述の図10で示したように、本試料の表面は酸化物層であることから、さらに酸素についても調べた。O に関しては結合エネルギー532eV 付近に現れる内殻準位 1s_{1/2} のピークを調べた。

図19d に O1s のスペクトル変化を示す。明確な化学シフトが発生しており、結合エネルギーは60分エッチング後で 530.3～531.8eV に、さらに90分のエッチング後には 534.5eV まで増加した。MoO₂ の場合の O1s の結合エネルギーは 531.1eV、MoO₃ の場合は 530.9eV である²²⁾。しかしながら、もし酸素が関与する化学反応が生じたなら、金属酸化物に近い位置、すなわち低結合エネルギー側に O1s のピーク

がシフトするはずである²¹⁾。また被膜成分の Mo、S にはシフトが見られないこと、エッチング時間とシフト量の間に相関が認められることから、このピークシフトは MoS₂ 被膜と基材表面との化学反応によるものではなく、長時間のスパッタエッチングによる帯電の影響ではないかと考えられる。

図19e に、本試料の表面塩浴処理層で確認された他の元素の XPS の分析結果を、まとめて示す。前述の図8で示した本試料と同一ロットの処理材の断面の EDX 面分析結果で確認された Si に関しては、ピーク位置に変化は認められず、またそのピーク位置から SiO₂ として存在していると考えられる。また、Mn のピーク位置はシフトを生じているようにも見えるが、ピーク位置が直線的に変化していることから、酸素同様に帯電の影響ではないかと思われる。

XPS 分析では、被膜成分である Mo、S のピーク位置には変化が認められず、スパッタリング過程で MoS₂ 被膜とシアン酸塩浴処理されたチタン合金表面層との間に化学反応が生じていた可能性には否定的な結果が得られた。

今回、分析試料の大きさの関係で、摺動試験片自体を XPS 分析に供することが出来なかったが、摺動痕を XPS 分析すれば、寿命向上のメカニズムの解明に役立つかも知れない。

5. 結 論

潤滑膜としてのスパッタ MoS_2 被膜は、基材に強固に付着することにより良好な潤滑特性と長寿命を示すはずである。特に宇宙機器では、固体潤滑剤の寿命が最も重視されるパラメタであり、基材と潤滑膜の間の付着力は重要である。本研究では Ti-6Al-4V 合金に表面処理を施すことにより、スパッタ MoS_2 被膜の寿命が改善できるか否かを評価した。そして適切な表面処理条件を求めるとともに、その寿命改善のメカニズムを追求した。本研究の結論は以下の通りである。

- 1) Ti-6Al-4V 合金に表面処理を施すことにより、スパッタ MoS_2 被膜の寿命を大幅に改善することは可能である。
- 2) チタン合金の場合、スパッタ MoS_2 被膜の基材としては、シアン酸塩による塩浴処理を施した場合がベストであり、無処理の場合に比べ被膜寿命は 300 倍以上になった。この時、チタン基材の熱処理はアニール処理が好ましく、かつ面粗度は可能な限り良くすることが好ましい。
- 3) スパッタ MoS_2 被膜に対する最適なチタン合金基材の表面処理層は、六方晶である MoS_2 と同一の結晶構造をもつ Ti_2O のみで形成されたものだった。
- 4) MoS_2 被膜の寿命改善のメカニズムについては、基材への表面処理によってスパッタ MoS_2 被膜に膜質変化は認められないこと、基材の硬さ、表面面粗度とも相関が認められないことなどから、 Ti_2O と MoS_2 の親和性が付着力を改善するためと考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたって、日産自動車(株)宇宙航空事業部の行木徹氏、秋山正雄氏に全面的に支援して戴いた。チタン材への各種窒化処理に関しては、日本パーカライジング(株)総合技術研究所の協力を戴き、さらにパーカ熱処理工業(株)技術部には塩浴処理に関し、表面膜厚を一定にするための予備実験を含め、試作炉で各種の塩浴処理をして戴いた。各種表面処理材の表面分析、ならびにその解析に関しては、(株)日産アークの志知雄二博士の協力を戴いた。以上の皆様に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) P. D. Fleischauer and R. Bauer ; Chemical and Structural Effect on the Lubrication Properties of Sputtered MoS_2 Films, STLE Tribology Transactions, Vol.31, No.2 (1988) pp.239-250
- 2) D. E. Pierce et al. ; Thermal Desorption Spectroscopy of Sputtered MoS_2 Films, STLE Tribology

- Transactions, Vol.34, No.2 (1991) pp.205-214
- 3) M. R. Hilton et al. ; Tribological Performance and Deformation of Sputter-Deposited MoS_2 Solid Lubricant Films during Sliding Wear and Indentation Contact, Thin Solid Films, Vol.188 (1990) pp.219-236
- 4) R. R. M. Johnson and A. J. W. Moore ; The Burnishing of Molybdenum Disulphide on to Metal Surface, Wear, Vol.7 (1964) pp.498-512
- 5) T. Spalvins ; Lubrication with Sputtered MoS_2 Films, ASLE Trans. Vol.14, No.4 (1971) pp.267-274
- 6) T. Spalvins ; Coating for Wear and Lubrication, NASA TM-78841 (1978)
- 7) T. Spalvins ; Tribological Properties of Sputtered MoS_2 Films in Relation to Film Morphology, Thin Solid Films, Vol.73 (1980) pp.291-297
- 8) T. Spalvins ; Morphological and Friction Behavior of Sputtered MoS_2 Films, NASA TM-82809 (1982)
- 9) P. D. Fleischauer et al. ; Effects of Microstructure and Adhesion on Performance of Sputter-Deposited MoS_2 Solid Lubricant Coatings, AD. Rep. AD-A220900 (1990)
- 10) P. D. Fleischauer and R. Bauer ; The Influence of Surface Chemistry on MoS_2 Transfer Film Formation, ASLE Trans., Vol.30, No.2 (1987) pp.160-166
- 11) P. D. Fleischauer et al. ; Electronic Structure and Lubrication Properties of MoS_2 : A Qualitative Molecular Orbital Approach, AD. Rep. AD-A220566 (1990)
- 12) R. A. Rowntree ; Surface-treated Titanium Alloy Gears for Space Mechanisms, Proceedings of the second European Space Mechanisms & Tribology Symposium, ESA SP-231 (1985) pp.167-171
- 13) 松井昭彦 ; MoS_2 スパッタ膜の超高真空中潤滑特性の向上—TiN 中間層とイオン注入の効果, トライボロジー会議予稿集 (東京1991-5) pp.245-246
- 14) 津谷裕子 ; 摩擦・摩耗の微視的研究, 機械技術研究所報告, No.81 (1975) pp.41-46
- 15) M. Nishimura et al. ; The Friction and Wear of Sputtered Molybdenum Disulfide Films in Sliding contact, Proc. of 2nd Int. Conf. on Solid Lubrication, ASLE SP-6 (1978) pp.128-138
- 16) 西村允, 野坂正隆, 鈴木峰男, 関勝美, 宮川行雄 ; 高周波スパッタリング法による二硫化モリブデンの潤滑特性に関する研究, 航技研報告, TR-903 (1986)
- 17) 岸克宏, 有田正司, 相川俊彦, 秋山正雄, 西村允 ; 二

- 硫化モリブデン膜の潤滑特性に及ぼす基材表面処理の影響ーチタン合金の場合ー, 日本潤滑学会第34期全国大会(富山)予稿集 (1989) pp.673-676
- 18) K. Kishi et al. ; Effects of Surface Treatments of Ti-alloy Substrate on Lubrication Characteristics of Sputter Deposited MoS₂ Film, Proceedings of Japan International Tribology Conference Nagoya, Vol.Ⅲ (1990) pp.1803-1808
- 19) 岸克宏, 有田正司, 寺内克徳, 西村允 ; 二硫化モリブデン膜の潤滑特性に及ぼす基材表面処理の影響ー第2報ー, トライボロジー会議予稿集(東京1991-5) pp.307-310
- 20) 中島英雄, 小岩昌宏 ; チタンにおける拡散, 日本金属学会会報, Vol.30, No.6 (1991) pp.526-535
- 21) D. Briggs and M. P. Seah ; Practical Surface Analysis : second edition, Volume 1, John Wiley & Sons (1983) pp.595-634
- 22) C. D. Wgner et al. ; Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie (1979)

航空宇宙技術研究所報告1213号

平成5年10月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺東町7丁目44番地1
電話三鷹(0422) 47-5911(大代表) ㊦182
印刷所 株式会社三興印刷
東京都新宿区西早稲田 2-1-18

Printed in Japan