

UDC 621.892-977:  
669.45'787

# 航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-285

高温固体潤滑剤としての一酸化鉛 (PbO)  
に関する基礎的研究

宮川行雄・西村 允・安部 亘

1972年5月

航空宇宙技術研究所  
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

既 刊 報 告

TR-265	ガスタービン用流体温度検出器 Fluidic Turbine Inlet Gas Temperature Sensor	1972年1月	西尾健二, 遠藤征紀 遠藤篤和
TR-266	鈍い頭部を有するロケット胴体の空力特性に関する二, 三の考察 Some Consideration on the Aerodynamic Characteristics for a Body of Rocket with Blunt Nose	1972年1月	河本 巖
TR-267	フロント・ファンの研究 Aerodynamic Design and Test Result of Front Fans	1972年1月	藤井昭一, 西脇英夫 五味光男, 菅原昇 武田克巳
TR-268T	Aerodynamic Design and Test Results of Front Fans	Jan. 1972	Shoichi Fujii, Hideo Nishiwaki, Mituo Gomi
TR-269T	Approximation of Linear Operator Semigroups	Feb. 1972	Tadayasu Takahashi
TR-270	円筒殻の座屈実験 The Experiments on the Buckling of Circular Cylindrical Shells	1972年2月	戸田 勲, 日下和夫
TR-271	並列結合はりの振動 On the Vibration of Three-Parallel-Beams	1972年2月	林 洋一, 築地恒夫
TR-272	遷音速軸流タービンの研究 (第一報) —タービンノズル円環翼列の実験— An Investigation of a Transonic Axial-Flow Turbine (I) —A Cold Air Test of the Annular Turbine Nozzle Cascade—	1972年2月	鳥崎忠雄, 能瀬弘幸 森田光男, 井上重雄 関根静雄
TR-273	高速軸流タービンの研究 (第二報) —1段軸流タービンの研究 An Investigation of a High Speed Axial-Flow Turbine (II) —A Investigation of a Single Stage Turbine—	1972年2月	鳥崎忠雄, 森田光男 能瀬弘幸, 関根静雄 井上重雄
TR-274	軸流圧縮機ディスクの強度 (1外周付近に多数のピン孔を有するディスク) Investigation of Strength of Axial-Flow Compressor Disc (1 On the Disc with Many Pin hole)	1972年2月	松末勝利
TR-275	高度制御試験設備 Height Control Test Equipment for VTOL Aircraft	1972年2月	松木正勝, 鳥崎忠雄 西尾健二, 遠藤征紀 吉田晃, 遠藤晋 岩部柱相, 武田克巳 関根静雄, 越沼 威
TR-276	フライングテストベッド機体総合実験 —エンジンを除く本体の機能— Overall Ground Experiments on Flying Test Bed for VTOL Aircrafts at National Aerospace Laboratory	1972年2月	滝沢直人, 田辺義一 波谷昭義, 小川敏夫 藤枝郭俊, 甲斐忠夫 西村博史, 小野幸一 後藤芳夫
TR-277	円環状ディフューザの乱流境界層の発達 Development of Turbulent Boundary Layers Along the Curved Walls of an Annular Diffusing Passage	1972年2月	藤井昭一, 五味光男 西脇英夫 Theodore H. OKISHI
TR-278T	Development of Turbulent Boundary Layers Along the Curved Walls of an Annular Diffusing Passage	Feb. 1972	Shoichi FUJII Theodore H. OKISHI
TR-279	直線硬化特性材料での有孔帯板内の応力およびひずみの集中係数について Stress and Strain Concentration Factor of Strips With a Control Circular Hole in Linearly Strain-Hardening Materials	1972年2月	青木由雄, 倉元真実 小林芳人, 国尾 武

## 目 次

まえがき	1
第1章 一酸化鉛 (PbO) の高温における摩擦, 摩耗特性	3
1.1 まえがき	3
1.2 実験装置と実験条件	3
1.2.1 実験装置	4
1.2.2 実験条件	4
1.3 実験結果	4
1.3.1 PbO ペレット同士	4
1.3.2 PbO ペレットとステンレス鋼	7
1.3.3 PbO 塗布膜	10
1.3.4 金属の酸化物の影響	13
1.3.5 下地金属の影響	15
1.4 考 察	18
1.4.1 PbO の摩擦の温度特性	18
1.4.2 PbO の摩擦と相変換	21
1.5 第1章の結論	23
第2章 一酸化鉛 (PbO) のコーティング法とコーティング膜の摩擦, 摩耗特性	23
2.1 まえがき	23
2.2 実験装置と実験法	23
2.3 実験結果および考察	23
2.3.1 PbO のコーティング法	23
2.3.2 PbO 溶射膜の摩擦, 摩耗特性	25
2.3.3 SiO <sub>2</sub> および B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の添加効果	29
2.3.4 PbO, PbO+SiO <sub>2</sub> , PbO+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶射膜の摩擦, 摩耗特性	30
2.4 第2章の結論	34
第3章 一酸化鉛 (PbO) の摩擦, 摩耗におよぼす雰囲気の影響	35
3.1 まえがき	35
3.2 実験装置と実験法	35
3.3 実験結果および考察	37
3.3.1 湿度の影響	37
3.3.2 摩擦におよぼす雰囲気の影響	38
3.3.3 摩擦の速度・荷重特性におよぼす雰囲気の影響	46
3.3.4 摩擦の温度特性におよぼす雰囲気の影響	50
3.4 第3章の結論	54
む す び	56

# 高温固体潤滑剤としての一酸化鉛 (PbO) に関する基礎的研究\*

宮川行雄\*\*・西村 允\*\*・安部 亘\*\*\*

## Study on Lead Monoxide as A Solid Lubricant for High Temperatures

By Yukio MIYAKAWA, Makoto NISHIMURA and Wataru ABE

A study of the friction, wear and endurance life of lead monoxide (PbO) was made in room air, in controlled atmospheres and in vacuum at high temperatures up to 800°C. Also, studies were made to determine the lead monoxide coating procedure on stainless steel.

A cylindrical rider was rubbed with a rotating disk, at sliding velocities from 0.01 m/s to 3 m/s. The rider specimen was tool steel and the disks were austenitic stainless steel and pure metals of Fe, Ni, Cu, and Al. The lubricating properties of PbO of the layer made on the surface of a rotating disk and the PbO pellet were examined.

The following results were obtained:

### 1. High Temperature Friction and Wear Properties of PbO in Air

(1) The PbO pellet and PbO film gave good lubricating properties at temperatures from 300°C to 700°C. However, at low temperatures (20°C to 300°C), the lubricating properties were poor.

(2) Lead monoxide exists in two forms, litharge (a red tetragonal form) and massicot (a yellow orthorhombic modification). It is well known that massicot is more stable at high temperatures. However, there was no relation between phase change and friction temperature characteristics. The low friction obtained at high temperatures can probably be related to a decrease of bulk shear strength of PbO rather than to lubrication by shear along a crystal cleavage plane, as is the usual case with solid lubricants.

(3) At lower temperatures (350°C to 500°C) PbO had poor oxidation resistance and was converted to red lead oxide (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). The presence of Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in PbO reduced significantly the endurance life of the film.

(4) A base metal oxide had an effect on the lubricating properties of PbO by influencing such properties as adhesion and hardness. The oxide had generally a beneficial influence on the endurance life of the PbO film.

### 2. Coating Procedure of PbO and Lubricating Properties of the Coatings

(1) Of the various coating methods, the thermo-spray method gave a satisfactory coating of PbO.

(2) Friction, wear and endurance life of the ceramic coatings of PbO by means of a thermo-spray process were measured. In general, the friction coefficient of ceramic coatings of PbO was larger than that of the rubbed films of loose powder PbO, except at high velocity. However, the endurance life of the ceramic coatings was much better than that of the rubbed films.

(3) Addition of 5 percent boric oxide (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) markedly improved the lubricating properties of PbO coatings, serving as an oxidation inhibitor of the PbO and increased the range of softening temperatures. Silicone dioxide (SiO<sub>2</sub>) was apparently not as effective as B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

\* 昭和47年3月4日受付

\*\* 宇宙研究グループ

\*\*\* 研修生 (オイレス工業株式会社)

### 3. Effect of Surrounding Atmospheres on Lubricating Properties of PbO.

(1) Friction coefficients of PbO were greater at high humidity than in dry air.

(2) PbO films in vacuum at room temperature have shown a lower friction coefficient and a better endurance life than that in air at the same temperature. For example, in air at room temperature, the friction coefficient of PbO ceramic coatings was approximately 0.7 at a sliding velocity of 0.01 m/s. In vacuum under pressure from  $10^{-2}$  torr down to  $10^{-9}$  torr, low friction coefficients of 0.1 or less were obtained under the same conditions. The endurance life of 20  $\mu\text{m}$  thick ceramic coatings was at least thirty times greater at room temperature in vacuum than at the same temperature in air. Similar results were obtained in Ar and  $\text{N}_2$  atmospheres and in a blanketing medium (to restrict the availability of oxygen to specimen surfaces) such as ethyl alcohol, benzene and distilled water. These experimental results can be well explained by the formation of a thin lead film on the frictional surface by mechano-chemical reaction at low oxygen pressure level during repeated friction.

(3) The endurance life in air increased with increasing ambient temperature; however, in vacuum or inert atmospheres, the endurance life decreased significantly with increasing temperature. Especially at  $500^\circ\text{C}$ , the film ruptured after only a few repeated friction. This reduction of endurance life at high temperature in vacuum is due to the fact that PbO dissociates at  $177^\circ\text{C}$  and is fully converted to Pb, whereas PbO is stable in air at temperatures up to  $800^\circ\text{C}$ .

(4) It was concluded that PbO gave good lubricating properties at temperatures from  $300^\circ\text{C}$  to  $700^\circ\text{C}$  in air and at room temperature in vacuum, inert atmospheres and in a blanketing medium.

## まえがき

近年技術の進歩とともに高温潤滑ということが大きな問題となっている。潤滑油が使用できるのは約  $350^\circ\text{C}$  までで、これ以上の温度には固体潤滑剤を使用せざるを得ない状況にある。現在固体潤滑剤の代表的なものとしては、黒鉛と二硫化モリブデンをあげることができる。空気中で前者は約  $500^\circ\text{C}$  まで使用できるが、後者は  $400^\circ\text{C}$  付近から酸化してアプレシブな酸化物 ( $\text{MoO}_3$ ) を形成するため  $400^\circ\text{C}$  以上の高温には使用できない。またこれらの固体の潤滑剤は種々の樹脂を結合剤に用いて表面にコーティングすることが多く、その際は使用する樹脂の耐熱性から実際の使用限界温度はさらに低下するのが普通である。二硫化モリブデンの潤滑性能に関しては種々の評価があるが、空気中で酸化のため  $400^\circ\text{C}$  程度で潤滑能力を喪失することから高温潤滑剤としては問題であろう。ただ黒鉛の潤滑作用は水蒸気その他の存在を必要とするが、二硫化モリブデンは水蒸気やガスなどの存在しないほうが摩擦が低く、さらに真空中では酸化も起らないためかなり高温まで使用するという大きな特長がある。したがって二硫化モリブデンは超高真空中で使用してはじめてその真価を発揮するものと考えられる。

以上の主旨から 1954 年に Peterson<sup>1)</sup> らによって

空気中で  $400\sim 500^\circ\text{C}$  以上の高温度を対象とした固体潤滑剤の試験が行なわれ、各種の金属酸化物の中で PbO がもっとも優れていることが明らかにされた。Peterson らの研究に続いて Sliney<sup>2), 3), 4)</sup> らは PbO の潤滑性におよぼす酸化の影響について実験を行なっている。PbO は  $350\sim 500^\circ\text{C}$  の温度領域においてとくに  $450^\circ\text{C}$  でもっとも大きな反応速度で酸化して  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  になり、この酸化物は PbO の潤滑性を著しく害するが、 $\text{SiO}_2$  などを添加することによってある程度この酸化を防止しうることを示した。実用に際しては金属表面への PbO のコーティングが問題となるが、Sliney らは強固な PbO 被膜を形成するために必要なコーティング法について実験を行ない、その得られた PbO 被膜の摩擦摩耗特性を明らかにし、ついでころがり軸受による実用試験も行なっている<sup>5)</sup>。

しかし PbO に関する研究は二硫化モリブデンや黒鉛のそれに比較すると非常に少なく、上記 Sliney らの一連の研究以外に見るべきものはない。また Sliney らの研究も実用的な立場から行なったもので、PbO の潤滑機構そのものについてはほとんど明確にされていない。たとえば PbO には二つの結晶構造が知られており、それは低温で安定な赤色形 ( $\beta\text{PbO}$ ) と高温で安定な黄色 ( $\alpha\text{PbO}$ ) 形である。一般に用いられている固体潤滑剤がある限られた結晶構造であることが

ら、PbO の相変換が潤滑性能になんらかの影響をおよぼすと考えられる。さらに近年固体潤滑剤に対する雰囲気の影響が大きく取り上げられているが、PbO については明確にされていない。

本研究は PbO に関してその潤滑機構を明らかにするとともに、実用に際して必要となる PbO の金属面へのコーティング法の基礎的研究について行なったものである。そして本研究はつぎの段階にわけて行なわれた。

(1) PbO の高温における摩擦、摩耗特性とこれに影響する諸因子、とくに金属酸化物ならびに下地金属の影響。

(2) PbO の金属面への新しいコーティング法の開発とそれによって得られた PbO の溶射膜の諸特性。

(3) PbO の摩擦、摩耗特性におよぼす雰囲気の影響。

第1章では上記(1)の項目について述べ、以下上記各項目にしたがって述べる。なおころがり軸受による PbO の実用研究については別報で報告する。

## 第1章 一酸化鉛 (PbO) の高温における摩擦、摩耗特性

### 1.1 まえがき

PbO が高温固体潤滑剤としてすぐれていることは Slincy<sup>2),3),4)</sup> らによって報告されているが、その低摩擦を与える潤滑機構についてはほとんど明確にされていない。この潤滑機構を明らかにする際、従来の実験

では金属面間に PbO 被膜を介在させて行なっているため局所的な金属接触や金属酸化物の影響が避けられず PbO 本来の性質がとらえにくい難点があり、まず PbO ペレットを用いてその本来の性質を確認する必要がある。ついで下地金属の酸化物が PbO の潤滑作用にどのような影響を与えるかを明らかにする必要がある。この下地金属の酸化物の影響に関しては Slincy<sup>2),3),4)</sup> によっても明らかにされているが、その詳細に関しては必ずしも十分とはいえない。さらに PbO には低温で安定な赤色形 ( $\beta$ PbO) と高温で安定な黄色形 ( $\alpha$ PbO) の二つの結晶構造があり、一般に用いられている固体潤滑剤がある限られた結晶構造であることから、この相変換が PbO の潤滑作用に大きな影響をおよぼすのではないかと考えられるが、これについては明確にされていない。

以上の点から PbO の潤滑機構を明らかにするためには上記の各目について実験を行ない総合的に検討する必要がある。本章では上記の各項目を主体とし PbO の高温における摩擦、摩耗特性を各種条件下で実験し、PbO の潤滑機構を明らかにすることを試みた。

### 1.2 実験装置と実験条件

#### 1.2.1 実験装置

第1章で用いた高温摩擦試験機を図 1.1 に示す。摩擦部分は一種の付着すべり機構で、回転する円板 A の上に棒状の試片 B をすべらせた。B は D の 2 個の玉軸受で支持されたアーム C によって支えられる。荷重は

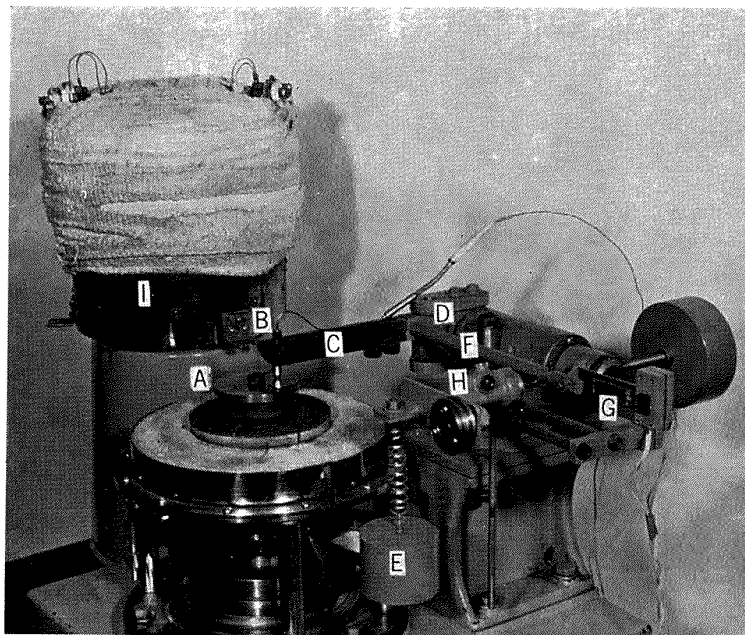


図 1.1 高温摩擦試験機

重錘Eによって負荷される。AとBの接触部に生ずる摩擦力はレバーFによってストレインゲージを貼った板ばねGに伝えられる。Hはダンパである。摩擦抵抗は自動ペン書きひずみ計で記録した。AとBの摩擦部分は2kWの電気炉Iによって最高900°Cまで加熱できる。温度の測定は棒状試片の中心に孔をあけ先端から2mmの所と、回転円板の表面から2mm上の雰囲気温度をシーズ熱電対(アルメル・クロメル)により測定した。回転円板は無段変速機を介してモータで駆動され、すべり速度は0.001m/sから6m/sまで変化しうる。

### 1.2.2 実験条件

実験に用いたPbOはすべて200メッシュ以下のメーカ製粉末でとくに断らない限り黄色形( $\alpha$ PbO)を用いた。表1.1に黄色形( $\alpha$ PbO)の試験成績表を示す。

実験は大別して次の三通りの方法で行なった。第1はPbO自体の摩擦特性をしらべるために、PbO粉末をバインダを使用せず圧力6000kg/cm<sup>2</sup>で加圧成形した直径12mmのペレットから切り出した、直径11mmの円板と直径3mmの棒状試片との組み合わせである。第2はPbOの金属面への転移をしらべるた

表 1.1 PbO 試験成績表

試験品名	一酸化鉛	試験等級	特級
酢酸不溶分		0.05%以下	
強熱減量		0.2%以下	
塩化物 (Cl)		0.005%以下	
硝酸塩		限度内	
硫化水素で沈澱しない物質		0.25%以下	
ビスマス		限度内	
銅		0.002%以下	
鉄		0.002%以下	
アルミニウム		0.005%以下	
銀		限度内	
含量		99.0%	

めに、PbOペレットと金属試片との組み合わせである。第3は直径70mmの金属製円板にPbOをろ紙で塗布し、金属製の棒状試片で摩擦する方法である。円板には主としてステンレス鋼(SUS27)を用い、これ以外に市販の純金属Fe, Ni, Cu, Alを用いた。棒状試片は高速度工具鋼(SKH-4A)でかたさはHRC50~60、直径8mm、先端は4Rの半球状である。表1.2にステンレス鋼、高速度工具鋼の化学組成を示す。

金属試片は実験に先だってベンゼン潤滑のもとでエメリー紙06#でみがき、ついで水と酸化クロムでみがいた。この際表面のあらさが方向性をもたないように注意した。さいごに2%NaOH<sup>aq</sup>で数分間電解洗浄し、蒸留水で洗ってデシケータ中で乾燥した。

本章における実験はすべて大気中で行なった。

### 1.3 実験結果

#### 1.3.1 PbO ペレット同士

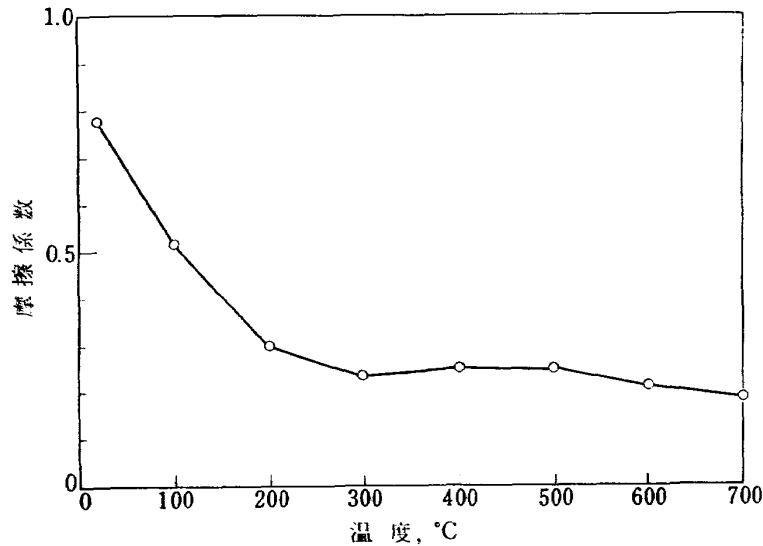
PbOの高温における摩擦特性をしらべるため、はじめにPbOペレット同士の摩擦組み合わせについて実験を行なった。これはSlaneyらが行なっているように、金属間にPbO被膜を介在させて実験を行なうと、局部的な金属接触や金属酸化物の影響があらわれPbO本来の性質がとらえにくくなるためである。

図1.2に直径11mmのPbOペレット円板上を直径3mm先端平面状のPbOペレット棒で摩擦したときの、摩擦係数と温度との関係を示す。各温度における摩擦係数の値はそれぞれ同一個所を10回摩擦し平衡状態に達した時の値をとった。室温における摩擦係数は約0.8で非常に大きい。温度上昇とともに急激に低下し、300°C以上では約0.2の低い摩擦係数で700°Cまで一定する。この温度に対する摩擦係数の変化は可逆的で、700°Cから温度を降下したときも上昇時と同一の変化を示した。

以上の結果から明らかなようにPbOが潤滑剤として有効なのは300~700°Cである。しかしここで問題となるのはPbOが大気中で350~500°Cの温度範囲

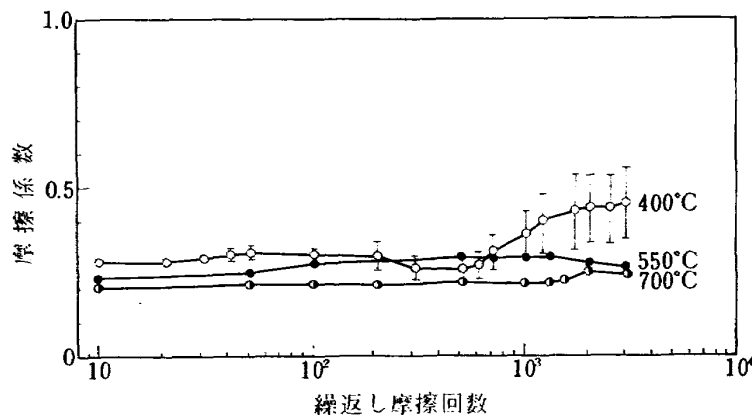
表 1.2 試験片の化学組成

材質	成分	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Co	V
ステンレス鋼 (SUS 27)		0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	8.00~ 1.00	18.00~ 20.00	—	—	—
高速度工具鋼 (SKH-4A)		0.70~ 0.85	0.35 以下	0.60 以下	—	3.50~ 4.50	17.00~ 19.00	9.00~ 11.00	1.00~ 1.50



(荷重: 1 kg, 速度: 0.002 m/s)

図 1.2 PbO ペレット同士の摩擦係数と温度



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 1.3 PbO ペレット同士の繰返し摩擦特性

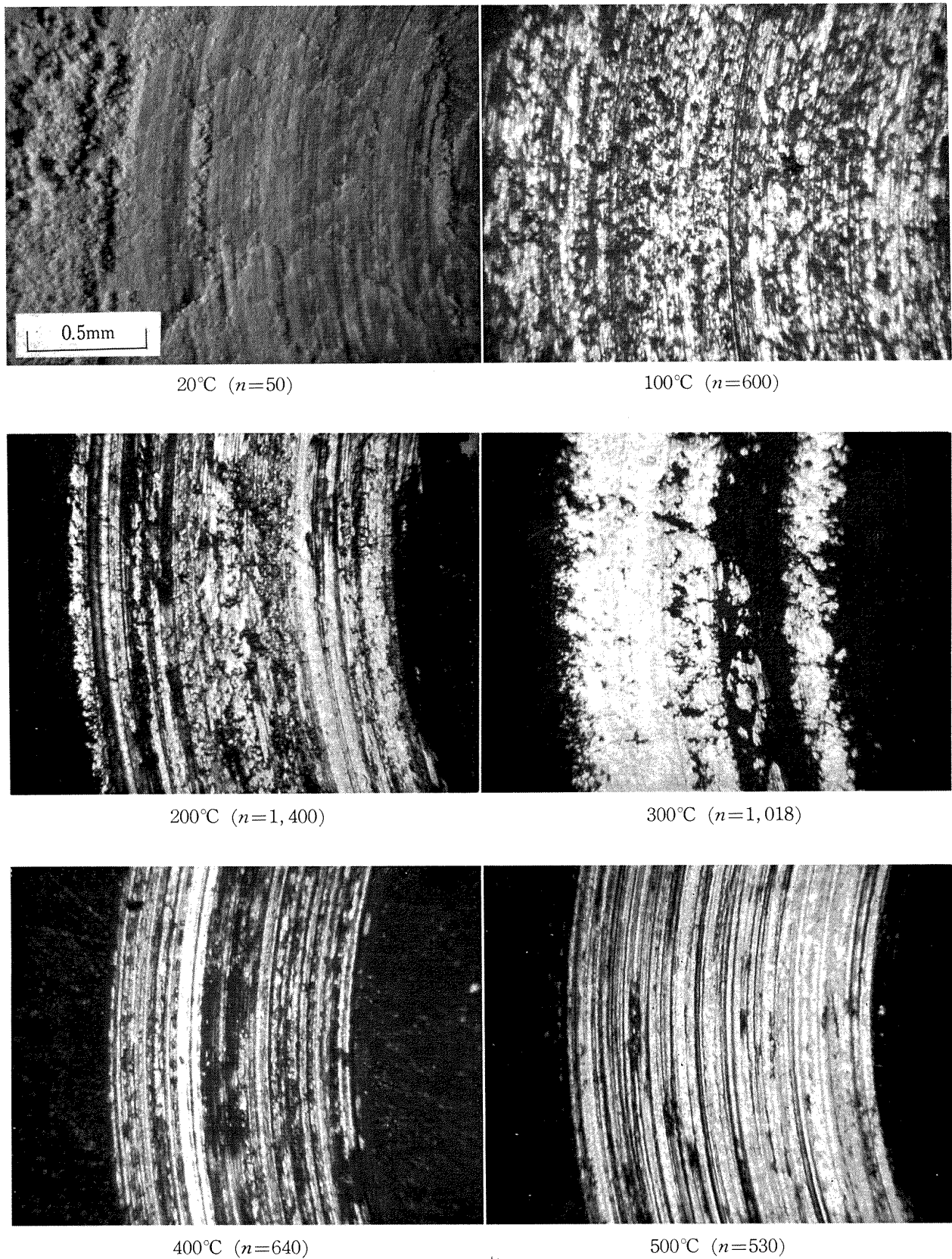
では酸化により  $Pb_3O_4$  に変わり 530°C 以上では再び PbO に変化することである。この酸化速度は 440°C 付近で最大で、この温度で 2 時間加熱されると PbO の 35% が  $Pb_3O_4$  になるとされている<sup>6)</sup>。Slincy らの実験によると、この  $Pb_3O_4$  は PbO に比較してアブレシブで摩擦、摩耗を増大させる。図 1.2 の摩擦係数と温度の関係で 350°C 以上にとくにこの影響はあらわれていない。これは繰返し摩擦回数が少なかったため PbO の酸化が十分に進まなかったためと考えられる。この点を明らかにするために 400°C, 550°C, 700°C の一定温度で繰返し摩擦回数を増加して実験を行なった。この結果を図 1.3 に示す。予想どおり 400°C では繰返し摩擦回数 600 回ぐらいまではほぼ一定の摩擦係数を示しているが、次第に摩擦係数が増大すると

ともに摩擦係数の変動の幅も増加する。これに対し 550°C, 700°C では 3000 回繰返し摩擦してもほとんど摩擦係数に変化は認められない。

図 1.4 は各温度における摩擦痕の顕微鏡写真である。20°C では摩擦痕のでこぼこが非常に大きくかつ大きな摩耗粒子が多く存在している。温度上昇とともに摩擦係数の変化に対応して摩擦痕もなめらかとなっているが、400°C では  $Pb_3O_4$  とみられる橙色の粉末を生じており、表面には引き傷が多くみられる。600°C 以上では摩擦痕は非常になめらかとなり、とくに 700°C では表面は燐面状態を呈し結晶粒界に相当するものがみられる。

以上の結果から PbO 自体の潤滑性は 300°C 以上からあらわれ、とくに 600°C, 700°C の高温で非常に





(荷重: 1 kg, 速度: 0.002 m/s)

(図中の  $n$  は繰返し摩擦回数を示す)

図 1.4 PbO ペレット同士の各温度における摩擦痕

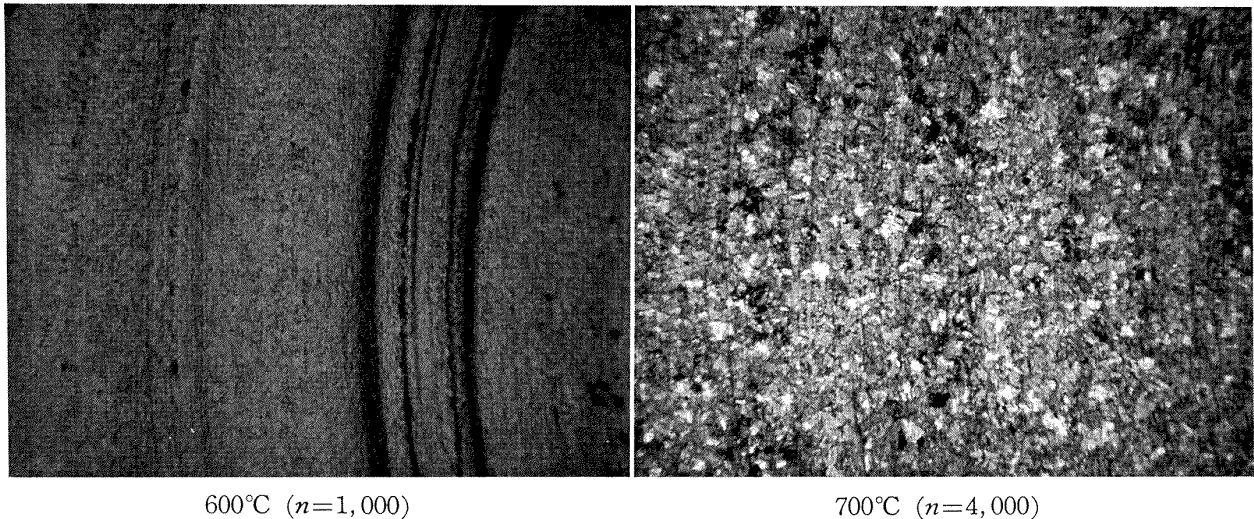


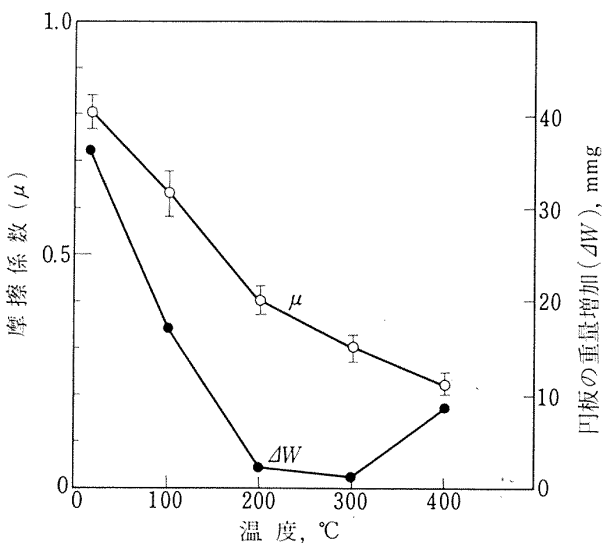
図 1.4 のつづき

優れている。ただ 350~520°C の温度範囲では PbO が酸化して Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を形成しその潤滑性を害する。

### 1.3.2 PbO ペレットとステンレス鋼

実用に際しては PbO 自体の潤滑性と同時に相手金属に安定した転移膜が構成されなければならない。このため PbO ペレットと金属の組み合わせによりこの点を検討した。

図 1.5 は直径 3mm の PbO ペレット棒状試片でステンレス鋼円板を摩擦したときの温度と摩擦係数および PbO ペレットの摩耗量との関係である。摩耗量はステンレス鋼円板の重量増加で示しており、したがってたんに PbO の金属面への付着量だけでなく脱落摩耗粉や金属の酸化による重量増加も含まれている。

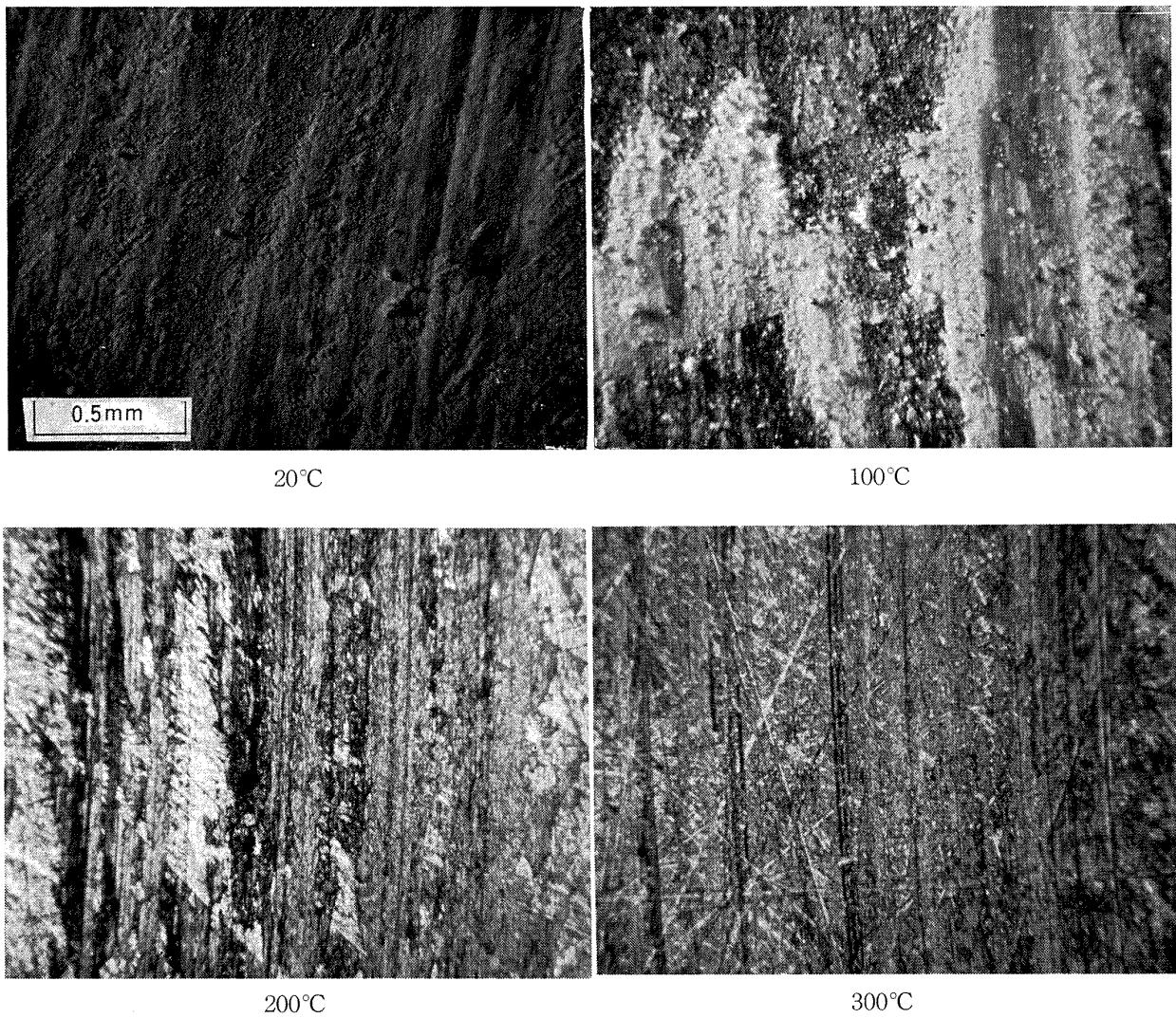


(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s, 摩擦回数: 10 回)

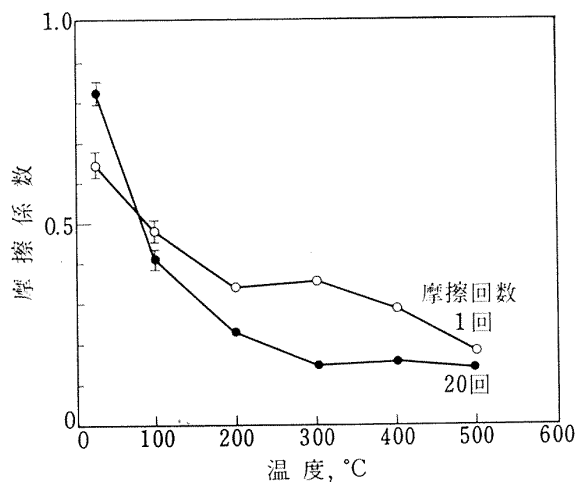
図 1.5 PbO ペレット/ステンレス鋼の摩擦・摩耗と温度

温度による摩擦係数の変化は図 1.2 の PbO ペレット同士のそれと類似である。PbO ペレットの摩耗量は室温では非常に大きく、温度上昇とともに急激に低下し 200°C 以上で低い値で一定する。ただ 400°C では増加しているが、これは金属の酸化によるものと考えられる。図 1.6 は各温度における PbO のステンレス鋼への付着状態である。室温では PbO ペレットの摩耗が大きく、比較的大きな脱落粒体の集まりでこぼれが著しい。100°C では PbO ペレットの摩耗が減少し室温におけるような脱落粒子が存在しているが、転移膜がある程度形成されている。さらに 200°C では一個の付着の塊りが小さくなめらかな転移膜を形成している。これから明らかなように室温における PbO の付着状態と 100°C とくに 200°C 以上におけるそれとは全く異質である。

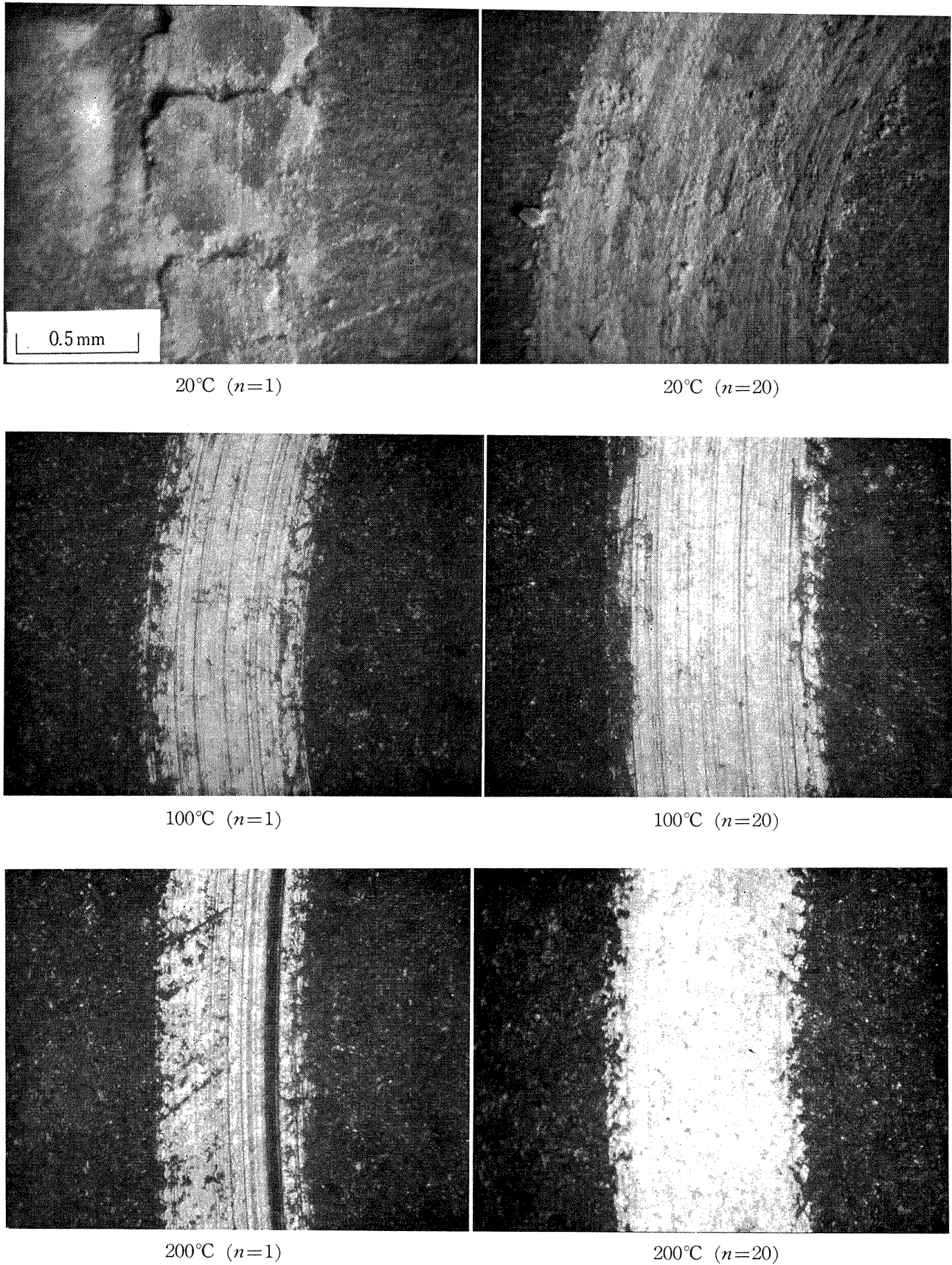
図 1.7 は高速鋼棒状試片で PbO ペレット円板を摩擦したときの摩擦係数と温度の関係である。温度上昇とともに摩擦係数が低下し、約 200°C 以上からはほぼ一定するのは先きに示した結果と同一である。しかし注目すべきことは繰返し摩擦の影響が温度によって違ってあられることである。すなわち、室温では繰返して摩擦すると摩擦係数は次第に増加するが、100°C 以上ではかえって減少している。図 1.8 は各温度における繰返し摩擦回数が 1 回と 20 回ときの PbO ペレット上に形成された摩擦痕を比較したものである。室温の 1 回目の摩擦では摩擦痕に大きな凹凸が見られ、繰返し摩擦することにより摩擦痕の幅も増大し粉末状の摩耗粉が数多く形成されている。100°C 以上では摩擦痕もなめらかで繰返し摩擦しても摩擦痕の幅は室温におけるほど増大せず、初期の摩擦痕の幅の中で全面に



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)  
 図 1.6 PbO ペレット/ステンレス鋼の各温度における摩擦痕



(荷重: 1 kg, 速度: 0.001 m/s)  
 図 1.7 高速度鋼/PbO ペレットの摩擦係数と温度



(荷重: 1 kg, 速度: 0.001 m/s)

(図中の数字は繰返し摩擦回数を示す)

図 1.8 高速度鋼/PbO ペレットの各温度における摩擦痕

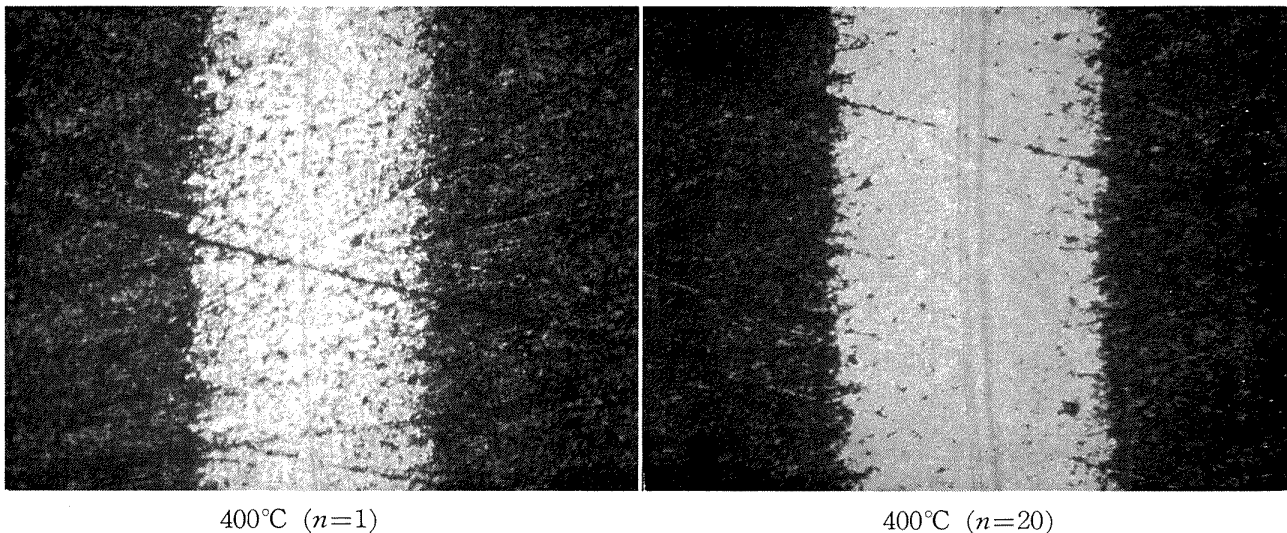


図 1.8 のつづき

接触するようになる。このように PbO は室温では脆性的であるが、100°C 以上では靱性的な性質が大きくなり、100°C を境にして PbO の潤滑性に大きな相違が存在している。

### 1.3.3 PbO 塗布膜

前節で PbO ペレットを用いて PbO 自体の潤滑性について検討したが、つぎに PbO が金属面間に存在する場合についてしらべることとする。実験はステンレス鋼円板にろ紙で PbO 粉末をすりこみ一様な塗布膜を形成し、高速度鋼の棒状試片で摩擦する方式を用いた。

PbO 塗布膜について検討する前に固体潤滑剤の効果を評価する一つの基準として金属同士の乾燥摩擦について実験を行なった。図 1.9 はその結果である。

摩擦初期には摩擦係数は非常に大きく、最大で 1.5 を越える場合が多いが、空気中であるため繰返し摩擦により急速に酸化膜が形成され、この酸化膜の潤滑作用により摩擦係数は低下し低い値で一定するようになる。図 1.9 の摩擦係数はこの安定状態における摩擦係数を示しており、いずれの条件においても摩擦係数の大きさは 0.5 前後である。ただ速度 0.01 m/s で 800°C において摩擦係数が著しく増大しているのは、金属の軟化によるものと考えられる。

図 1.10 はステンレス鋼円板の表面に PbO を塗布し、高速度鋼の棒状試片で摩擦したときの摩擦係数と温度との関係である。摩擦係数は一般にはじめ大きく繰返し摩擦により低下し安定するが、図 1.10 にはこの安定した所の値をとった。室温における摩擦係数は

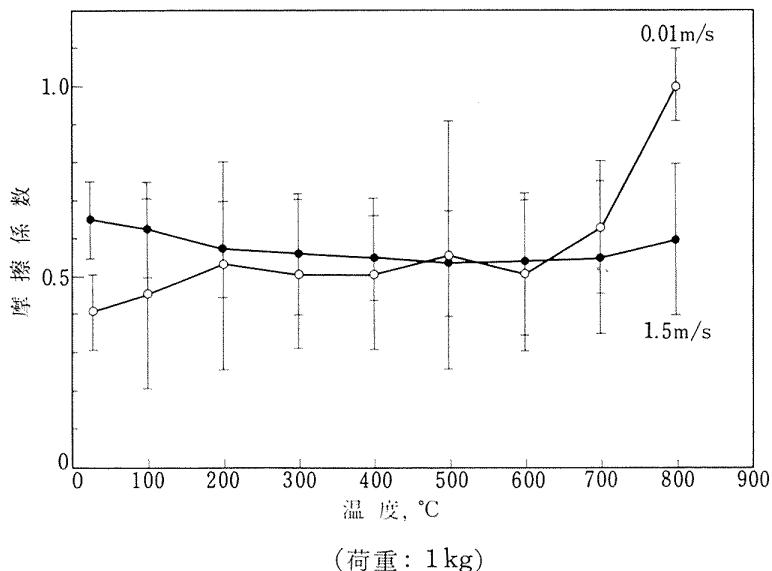
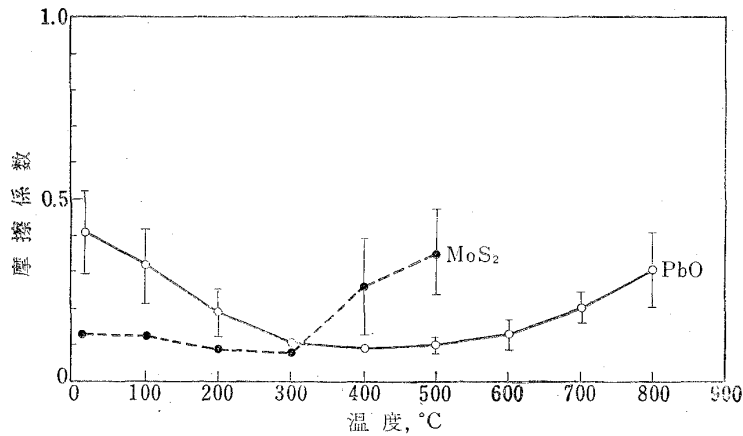


図 1.9 高速度鋼/ステンレス鋼の乾燥摩擦係数と温度



(高速度鋼/ステンレス鋼, 荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

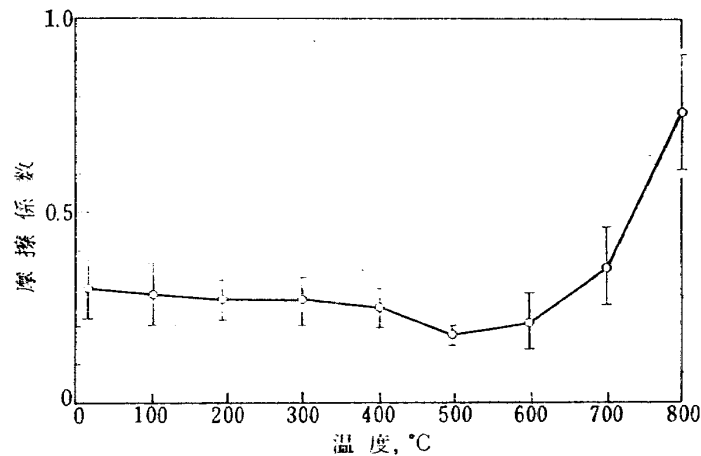
図 1.10 PbO および MoS<sub>2</sub> 塗布膜の摩擦係数と温度

0.3 から 0.5 の間で変動し, 平均で 0.4 である。この大きさは図 1.2 のペレット同士, 図 1.5, 図 1.7 の PbO ペレットと金属の組み合わせにおけるよりも低い。しかし塗布膜の値は繰返し摩擦により安定した値をとっており, はじめの摩擦係数は表面の PbO 粉末の量によって著しく変化し, 多量の粉末が存在するときは 1 に達する大きな摩擦係数を示し, また繰返し摩擦により低い値に安定したとき PbO 粉末を補給すると摩擦係数は再び著しく増加する。これは前節で示したように PbO は室温ではほとんど潤滑作用がなく, むしろ砥粒的な作用を行なうためであろう。温度上昇とともに摩擦係数が低下し, 300°C で低い値に落ちつくことは先きの PbO ペレットを用いた結果と同一である。ただ 300°C 以上で図 1.2 の PbO ペレット同士では 700°C まではほぼ一定の摩擦係数を示しているのに対し, PbO 塗布膜では 500°C 以上から摩擦係数が増加している。これは金属の酸化物の形成による影響で, これについては後に詳しく論ずることにする。800°C で摩擦係数が著しく増大しかつ摩擦変動も大となっているのは, PbO の融点が 885°C であることから融点近くなったため膜の強度が低下したためと考えられる。

図 1.10 に比較のため代表的な固体潤滑剤である MoS<sub>2</sub> についての結果も示した。MoS<sub>2</sub> は室温から 300°C までは PbO に比較して非常に低い摩擦係数を示す。しかし 400°C で摩擦係数は急激に増大し, それまでなめらかであった摩擦係数は大きな変動を示すようになる。この 400°C における摩擦係数の増加はすでに明らかにされているように MoS<sub>2</sub> が酸化によりアプレシブな MoO<sub>3</sub> に変化するためである。もちろん酸化反応であるから摩擦係数の変化は加熱保持時間に

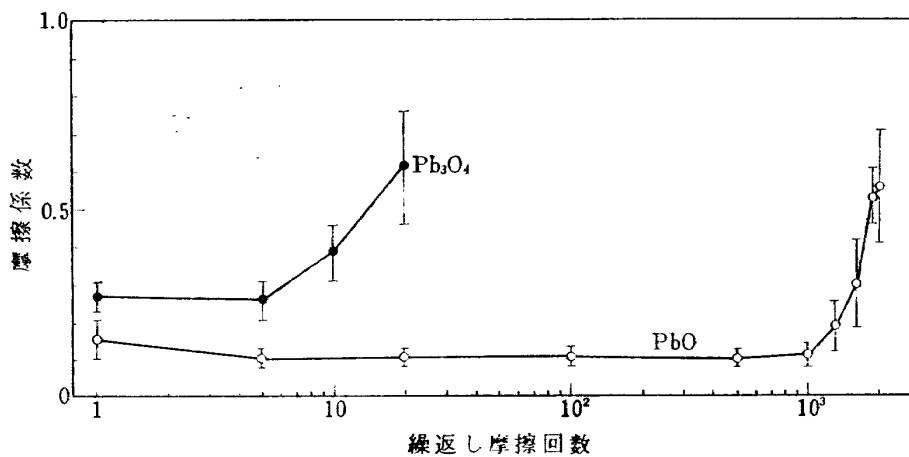
よって影響され, 400°C で 1 時間保持したときの摩擦係数は 0.1 と低い, 保持時間が長くなるとともに摩擦係数は増加し, 図 1.10 に示した値は 400°C で 12 時間保持したときの値である。図 1.10 の 500°C の摩擦係数は 500°C で 1 時間保持したときの結果で, 500°C では MoS<sub>2</sub> の酸化速度は非常に大きい。

以上の結果から明らかなように PbO は MoS<sub>2</sub> が潤滑能力を喪失する温度から優れた潤滑性を発揮し, 高温潤滑剤としての PbO の優位性を示している。しかし PbO も 350~500°C の温度範囲では酸化により Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化することから, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> がどのような摩擦特性を示すかということが問題となる。図 1.11 は Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜についての結果である。Sloney らは Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は PbO に比較してアプレシブで摩擦係数を著しく増大させるとしているが, 室温, 100°C ではむしろ Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の方が PbO よりも低い摩擦係数を示している。したがって低温度では PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の摩擦係数に大きな差はなく, その摩擦係数の温度特性に大きな相違が存在している。すなわち PbO は温度上昇とともに摩擦係数が低下し, 300°C から十分低い値に落ちつくのに対し, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> では 400°C まではほぼ室温と同じ摩擦係数を示し, 500°C においてはじめて摩擦係数が低下し, それ以上の温度では PbO と類似の特性を示す。Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は 500°C 付近から PbO に変化することからいって当然の結果であろう。図 1.12 は PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜の 300°C における繰返し摩擦したときの被膜の耐久性を比較したもので, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜は PbO 塗布膜にくらべて非常に少ない繰返し摩擦回数で膜がはく離し摩擦を増大する。これはこの温度で Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の摩擦係数が PbO よりも大きいことと, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の金属面に対する付着性が PbO に比較して劣るためと考



(高速度鋼/ステンレス鋼, 荷重: 1kg, 速度: 0.01 m/s)

図 1.11 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜の摩擦係数と温度



(高速度鋼/ステンレス鋼, 温度: 300°C, 荷重: 1kg, 速度: 0.01 m/s)

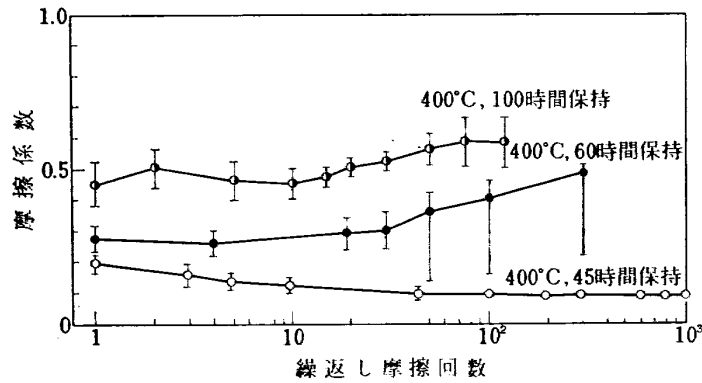
図 1.12 PbO および Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜の寿命

えられる。

図 1.10 の PbO 塗布膜の摩擦係数と温度との関係において 350~500°Cの温度範囲で PbO が Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化する事による摩擦係数の増加は認められない。これは各温度における加熱保持時間が1時間であったために PbO が完全に Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化していないためであろう。先きに述べたように PbO は 440°Cで2時間でその 35%が Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> になるといわれている。この酸化速度を検討するために、400°Cにおいて加熱保持時間が摩擦係数にどのように影響するかをしらべた。図 1.13 はその結果で、400°Cで45時間保持しても摩擦係数には全く変化は認められない。MoS<sub>2</sub> が 400°Cで12時間保持されるとその潤滑性を完全に失ったことから、PbO の Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> への酸化速度は MoS<sub>2</sub> におけるよりも著しく小さいことがわかる。400°Cで60時間保持すると摩擦係数は増加し、膜の繰返し摩

擦に対する耐久性は著しく低下する。これは PbO の大部分が Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化したためと考えられる。100時間保持すると摩擦係数はさらに増加するが、膜の耐久性は60時間保持したときよりも若干よくなっている。100時間保持したときは下地金属の酸化がかなり進み、その酸化物の影響が摩擦特性にあらわれたものと考えられる。この点については後で述べることとする。

以上の結果から PbO 塗布膜は 300°Cから 700°Cにわたって優れた潤滑性を示すが、350~500°Cの温度範囲で Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に酸化すると摩擦係数が増加するとともに膜の耐久性は著しく低下する。PbO から Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> への酸化速度は MoS<sub>2</sub> に比較すると著しく小さいが実用上からは大きな問題である。この PbO の酸化は SiO<sub>2</sub> や B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加することによってある程度防止することが可能であり、その詳細については第2章で



(高速度鋼/ステンレス鋼, 荷重: 1kg, 速度: 0.01 m/s)

図 1.13 PbO 塗布膜の 400°Cにおける保持時間と摩擦係数

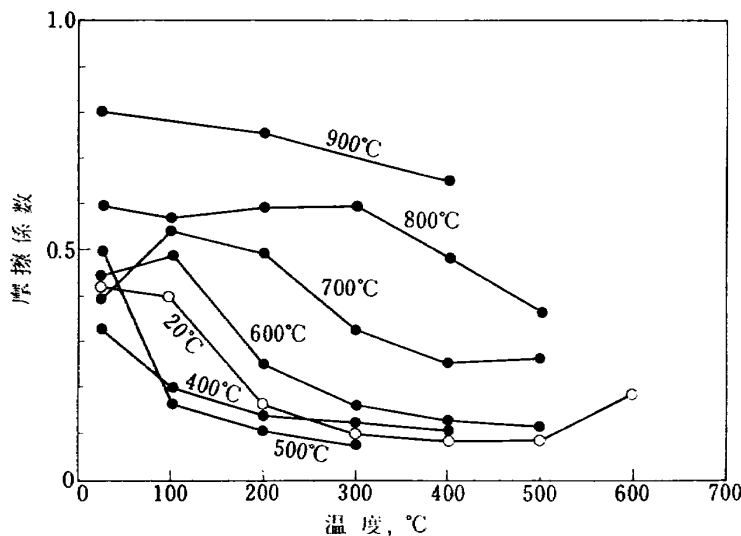
述べることにする。

### 1.3.4 金属の酸化物の影響

PbO を金属面に塗布して高温で使用するときは下地金属が酸化するため、金属酸化物が PbO の潤滑作用に大きな影響をおよぼすと考えられる。図 1.2 の PbO ペレット同士の摩擦で、その摩擦係数は 300~700°C にわたってほぼ一定であるが、図 1.10 のステンレス鋼に塗布したときは 500°C 以上で摩擦係数が次第に増大している。この高温における摩擦係数の増大は下地金属の酸化物の形成ならびに PbO と金属面とのなんらかの反応によるものと考えられる。したがって PbO を実用するには下地金属の酸化物が PbO の潤滑性能にどのような影響をおよぼすかを明らかにしなければならない。

図 1.14 はステンレス鋼に PbO を塗布し摩擦前に

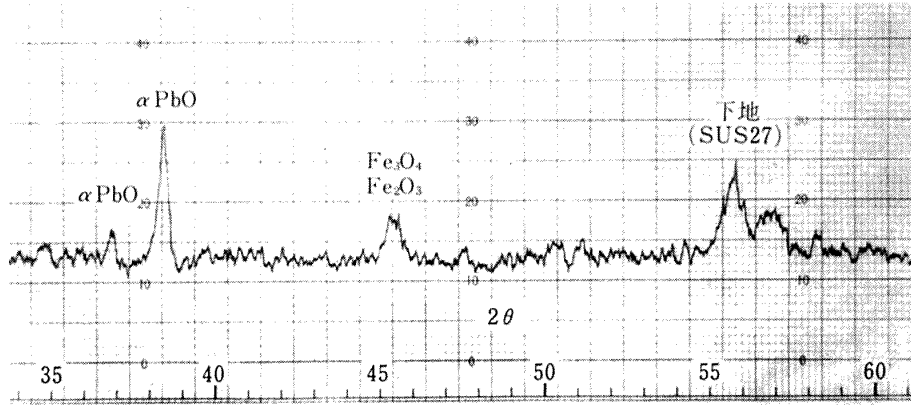
100°C から 900°C まで 100°C おきにそれぞれの温度で 30 分間加熱し、その後室温から温度上昇したときの摩擦係数と温度の関係である。あらかじめ 100°C, 200°C, 300°C で 30 分間加熱したときはその摩擦の温度特性は加熱を行なわないものと同一であった。400°C, 500°C の加熱を受けると、加熱を受けないときは 200°C から低い摩擦係数を示すのに対し 100°C から低い摩擦係数を示す。300°C でも加熱保持時間を 30 分から 2 時間 30 分にすると、400°C で 30 分加熱したときと全く同一の摩擦の温度特性を示した。図 1.15 はステンレス鋼に PbO を塗布し 300°C で 30 分間保持した後 X 線回折でしらべた結果で、30 分の加熱でも  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  の形成されていることが認められる。したがって 300°C で 2 時間 30 分保持したとき加熱しない場合に比較してより低温度から低い摩擦係数



(高速度鋼/ステンレス鋼, 荷重: 1kg, 速度: 0.01 m/s)

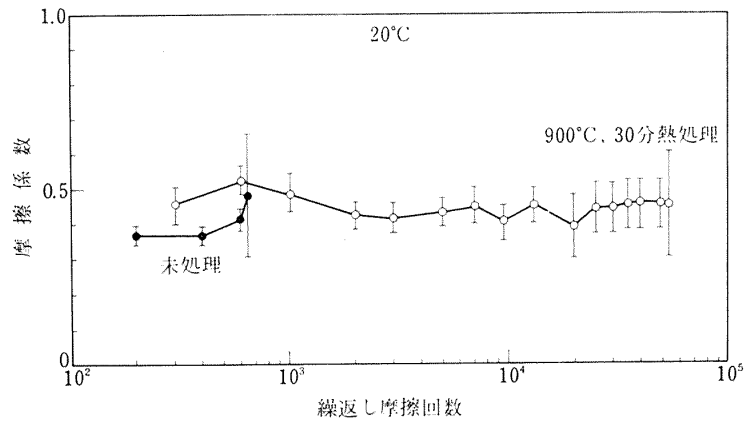
図 1.14 PbO 塗布膜の摩擦係数におよぼす熱履歴の影響





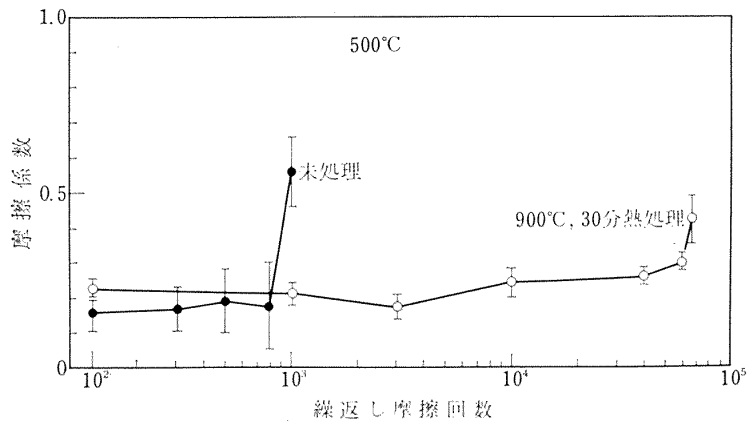
〔試料：αPbO，下地金属：ステンレス鋼(SUS 27)  
加熱温度：300°C，加熱保持時間：30分〕

図 1.15 加熱による下地金属の酸化物の形成 (X線回折)



(高速度鋼/ステンレス鋼，荷重：2 kg，速度：2 m/s)

図 1.16 PbO 塗布膜の寿命におよぼす熱履歴の影響



(高速度鋼/ステンレス鋼，荷重：2 kg，速度：2 m/s)

図 1.17 PbO 塗布膜の寿命におよぼす熱履歴の影響

を示すことは下地金属の酸化物の影響と考えられる。すなわち酸化物が PbO 塗布膜に拡散し PbO の金属面に対する付着を強める作用を行なうと思われる。400°C，500°Cでは加熱保持時間 30 分でこの現象が認

められるのは 300°C に比較して酸化速度が大きいためである。600°C で 30 分加熱したときは摩擦係数は加熱しないものに比較し全体的に増加し，さらに加熱温度の高いほど摩擦係数は高くなり，かつ温度による摩

摩擦係数の変化が減少している。この結果は高温で下地金属の酸化が急速に進み、多量の酸化物が形成され PbO の潤滑性を害したことを示している。すなわち少量の酸化物は PbO の金属面に対する付着を強め摩擦を低下させるが、多量に存在すると摩擦係数に悪影響があらわれる。図 1.16, 図 1.17 はたんに PbO を塗布した被膜と塗布後 900°C で 30 分間保持した被膜の室温, 500°C における繰返し摩擦特性である。たんに塗布したものは摩擦係数は小さいが急速に膜がはく離し短い繰返し摩擦回数で破断する。これに対して予め 900°C, 30 分の加熱を受けたものは摩擦係数は大きい、膜の破断までの繰返し摩擦回数は著しく増大している。したがって多量の酸化物の存在は摩擦係数を増大し悪作用を行なうが、一方膜を強固にしてその耐摩耗性を大にするという効果が大きい。

### 1.3.5 下地金属の影響

ステンレス鋼に PbO を塗布したときその潤滑性下地金属の酸化が大きな影響をおよぼすことから、下地金属の種類によってもその潤滑性は大いに影響される筈である。この点をあきらかにするために市販の純金属 Fe, Ni, Cu, Al の 4 種類を円板試片に、棒状試片に高速度鋼を用いて PbO 塗布膜の摩擦の温度特性をしらべた。

図 1.18, 図 1.19, 図 1.20, 図 1.21 にその結果を示す。実験に際し、温度上昇の場合は各温度ごとに新しい棒状試片を用い円板試料の摩擦位置を変えて測定し、温度降下の場合は実験の最高温度での摩擦状態のまま温度を降下して測定を行なった。これは温度上昇時には低温領域で一般に摩擦係数が大きく被膜もはく離しやすく、いったんはく離すると下地金属が軟

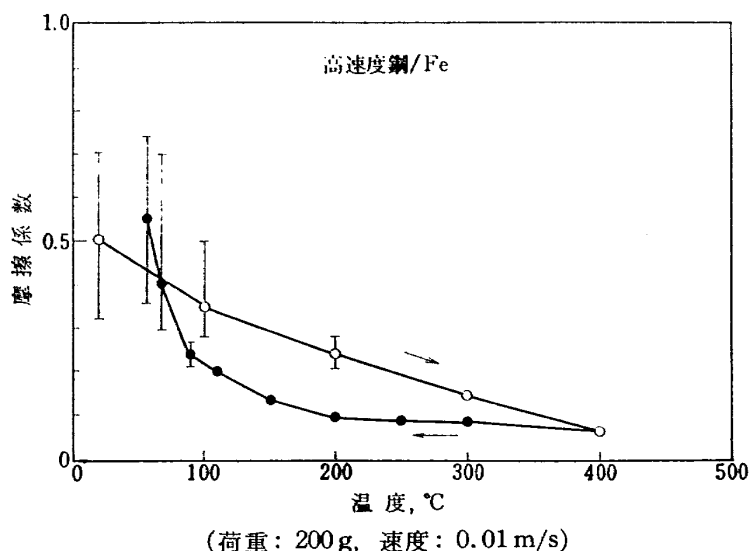


図 1.18 下地金属に鉄を用いたときの PbO 塗布膜の摩擦係数と温度

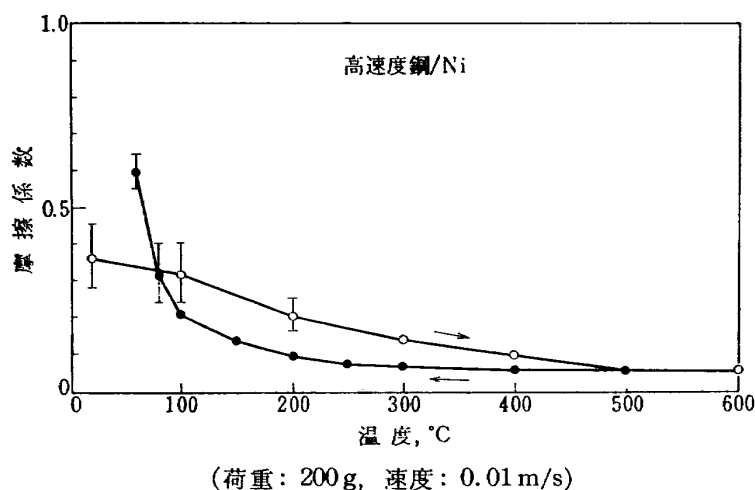


図 1.19 下地金属にニッケルを用いたときの PbO 塗布膜の摩擦係数と温度

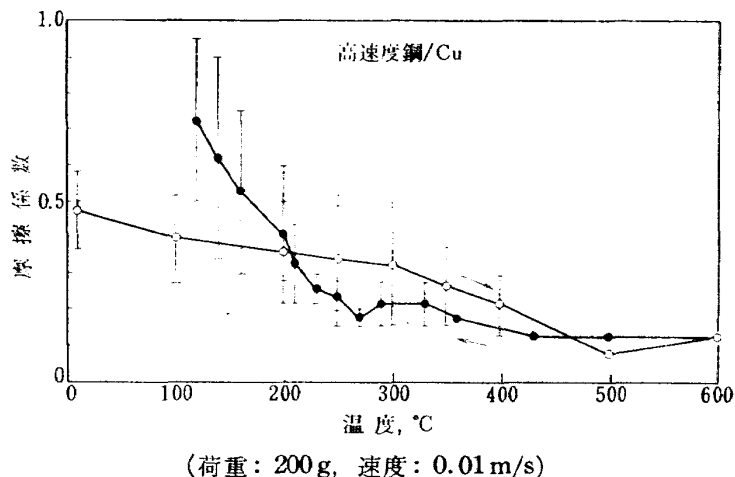


図 1.20 下地金属に銅を用いたときの PbO 塗布膜の摩擦係数と温度

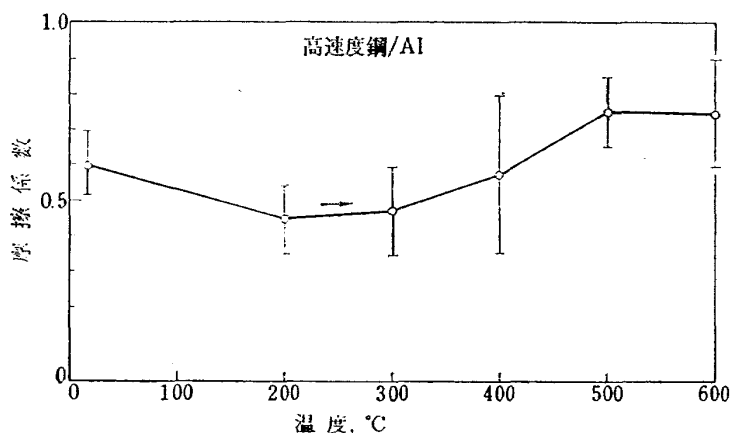


図 1.21 下地金属にアルミニウムを用いたときの PbO 塗布膜の摩擦係数と温度

かいため表面が傷つきその影響がつぎの測定にあらわれることを懸念したためである。図 1.18, 図 1.19 の下地金属に Fe, Ni を用いたときの摩擦の温度特性はさきに示したステンレス鋼の場合と類似である。温度降下時の摩擦係数が温度上昇時よりも低いことは、ステンレス鋼の場合で述べたように、下地金属の酸化物により PbO の金属面に対する付着が増大したためである。図 1.20 の下地金属に Cu を用いたときは、温度上昇時に 200~400°C の温度範囲で Fe や Ni におけるよりも摩擦係数は大きく、500°C においてはじめて低い摩擦係数を示す。Cu の酸化速度は 450°C 以上で増大することから、400°C 以下では PbO の Cu 面への付着を増大させるほど酸化が進まなかったと考えられる。600°C から温度を降下するとその摩擦係数は温度上昇時よりも低く酸化物による付着の増大が認められる。全般に下地金属に Cu を用いたときは Fe, Ni に比較して摩擦係数は大きい。これは酸化の挙動が前者と違うことと、Cu が比較的軟かい

ため膜の破断を生じやすいためと考えられる。図 1.21 の Al では室温から 600°C まで摩擦係数が非常に大きく、PbO の摩擦効果は全くみられない。Al は表面に薄い安定した酸化膜を形成しそれ以上酸化が進まないことから、酸化物の拡散による PbO の付着の増大という効果が少ないことと、Al の酸化物が他の金属の酸化物に比較して硬度が大きいためと考えられる。このことは Al では 600°C から温度を降下しても Fe, Ni, Cu におけるような温度上昇時よりも低い摩擦係数を示さないことから明らかである。加うるに Al の酸化膜は下地よりも硬く薄いため潤滑膜が破断されやすいということも、その傾向を助長していると考えられる。

下地金属の影響はたんに摩擦係数の上だけでなく、PbO 塗布膜の繰返し摩擦に対する耐久性にも顕著にあらわれる。図 1.22, 図 1.23, 図 1.24 は室温、300°C, 500°C における 4 種類の下地金属に対する PbO 塗布膜の繰返し摩擦特性である。室温ではいずれも摩

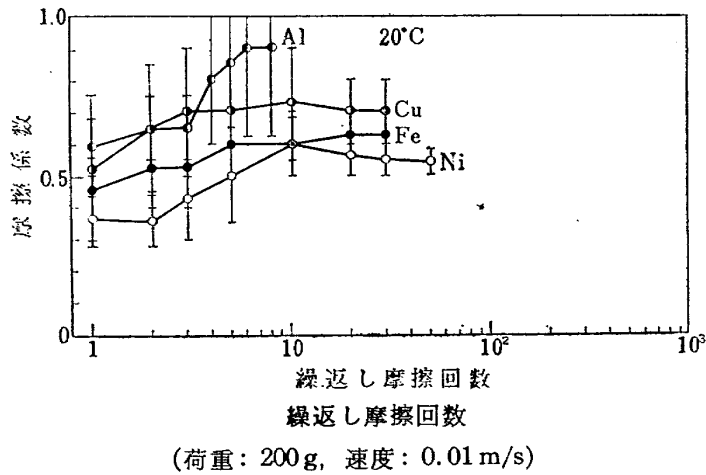


図 1.22 各種下地金属における PbO 塗布膜の寿命

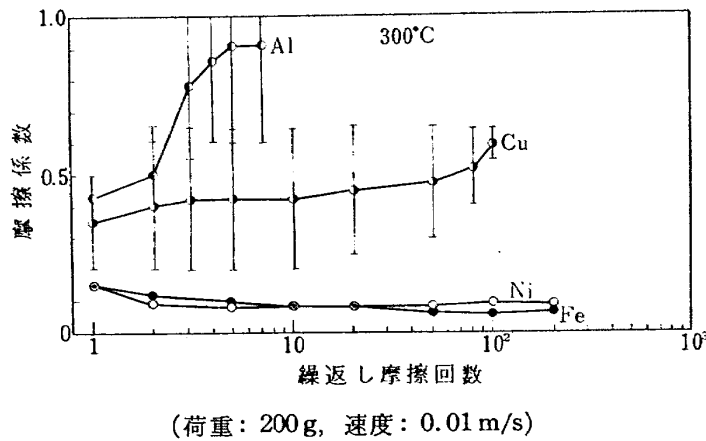


図 1.23 各種下地金属における PbO 塗布膜の寿命

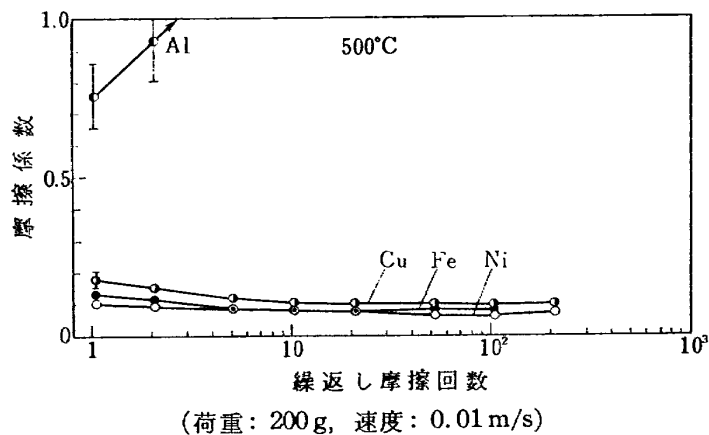


図 1.24 各種下地金属における PbO 塗布膜の寿命

擦係数は大きく、PbO 塗布膜の寿命も短い、とくに Al では初回の摩擦係数が一番大きいとともに数回の繰返し摩擦で膜の破断を生じている。この結果から高温における酸化物の拡散の効果は別としても Al に対する PbO の付着性は他の金属に比較して著しく劣っているようである。300°Cでは Fe, Ni は初回の摩擦

係数が著しく低下するとともに、200 回の繰返し摩擦を行ってもこの低摩擦が持続され膜の破断は生じていない。Cu では初回の摩擦係数は室温におけるよりも若干低下しているが、繰返し摩擦により摩擦係数は増大し、約 100 回程度の繰返し摩擦回数で膜の破断を生じている。Al は室温におけると変りなく数回の

繰返し摩擦回数で破断している。500°Cでは Cu も Fe, Ni と同じ特性を示し、いずれも初回の摩擦係数が小さく 200 回の繰返し摩擦でも膜の破断を生じていない。これに対し Al は 500°Cでも繰返し摩擦により簡単に膜のはく離を生じている。

以上の結果から下地金属の酸化物は一種のバインダの作用をし、PbO の金属面に対する付着を増大させ耐摩耗性の大きい被膜を形成するに非常に有効である。固体潤滑剤はそれ自体の潤滑性がいかに優れていても表面に付着し強固な膜を形成することができなければ実用できない。MoS<sub>2</sub> でもたんに機械的に表面に塗布したものは簡単に摩耗はく離することから、樹脂などをバインダとして強固な膜を作ることが行なわれている。MoS<sub>2</sub> のように 400°Cで酸化し低い温度でしか使用できないものには樹脂などが適しているが、PbO のように高温に用いられるものには耐熱性からいって樹脂などは使用できない。しかし高温では下地金属の酸化物がバインダの作用をし、この酸化物を利用することによって PbO の被膜を形成することが可能である。ただし少量の酸化物の存在は図 1.14 に示したように PbO の摩擦低下に有効であるが、多量の酸化物は膜の耐久性を増大させるが、一方摩擦係数を著しく増加させる。したがって実際のコーティングに際しては、下地金属の酸化物の過度の発生をおさえ、適量をバインダとして使うというところに問題点がある。また Al のように酸化しがたい金属には PbO のコーティングは困難で、PbO の潤滑性能は下地金属を含めて考えねばならない。この酸化物を利用した PbO のコーティング法の詳細については第 2 章で述べることにする。

## 1.4 考察

### 1.4.1 PbO の摩擦の温度特性

図 1.2 の PbO ペレット同士の摩擦の温度特性から明らかのように、室温の摩擦係数は非常に大きいが温度上昇とともに急激に摩擦係数が減少し、約 200°C で低い値に落ちつく。金属同士の摩擦組合せや MoS<sub>2</sub> のような固体潤滑剤においてもこのように狭い温度範囲で大きな摩擦変化を示すことはない。図 1.4 の PbO ペレット同士の摩擦痕において、室温では多数の大きな PbO 摩耗粒子を生じ内部まで破壊がおよんでいる。これに対し 100°Cでは脱落摩耗粒子は激減し摩擦痕も比較的なめらかとなり、すべりは主として接触面で生じ室温におけるような著しい内部破壊は生じていない。室温と 100°Cにおけるペレットの摩擦による破壊は全く異質であり、わずか 100°C足らずの温度

増加により PbO の材料的性質に大きな変化が生じていることは明らかである。

摩擦の凝着説によれば、摩擦係数は掘りおこしの抵抗が無視できるときは次式であらわされる。

$$\mu = s/p \quad (1.1)$$

ここに、 $s$  は凝着部のせん断強さ、 $p$  は軟かい方の材料のかたさである。いま上式が PbO ペレットの場合にも適用できるとすれば、PbO の摩擦係数が温度によって大きく変化するということは、 $s$  あるいは  $p$  の温度依存性が大きいためである。一般に金属同士の摩擦では温度上昇により特に著しい軟化が起らない限り、 $p$  が変化すればそれに対応して  $s$  も変化するため、摩擦係数は温度によってあまり変化しないのが普通である。PbO の摩擦係数が室温から 200°C にかけて急激に減少することと、さらに室温と 100°Cにおける摩擦による PbO ペレットの破壊が全く異質であることは、 $s$  あるいは  $p$  に大きな変化を生じたことを示すものである。つぎに PbO の潤滑作用に関連して PbO の  $s$  および  $p$  の温度依存性について検討しよう。

PbO ペレットのかたさと温度との関係であるが、これに関するデータがないためつぎのような実験から求めた。先端が頂角 90° の円錐のステンレス鋼棒状試片で PbO ペレットを摩擦し、そのとき形成された摩擦痕の幅を測定し、次式でかたさ  $p$  を計算した。

$$p = 4W/\pi d^2 \quad (1.2)$$

ここに、 $W$  は垂直荷重、 $d$  は摩擦痕の幅である。図 1.25 は各温度における摩擦痕の一例で、このようにして求めた PbO ペレットのかたさと温度との関係を図 1.26 に示す。室温のかたさは 27 kg/cm<sup>2</sup> で、PbO がモースかたさで 2 といわれていることとほぼ一致する。温度によるかたさの変化は非常に小さく、400°C においても 25 kg/cm<sup>2</sup> に低下するにすぎない。このかたさの温度係数は Cu や Al などの金属に比較して小さい値である。

このように PbO ペレットのかたさが温度によってほとんど変わらないことから、図 1.2 の PbO ペレット同士の摩擦係数の温度による変化はせん断強さ  $s$  の温度による変化をあらわしていることになる。ただし PbO ペレットのバルクのかたさが温度によってほとんど変化しないにもかかわらず、一方凝着部のせん断強さが温度上昇とともに急激に低下しているということに対しては、バルクのせん断強さと摩擦面近傍における表面層のせん断強さとを分けて考えるべきではなかろうか。すなわち一般にかたさ  $p$  とせん断強さ  $s$

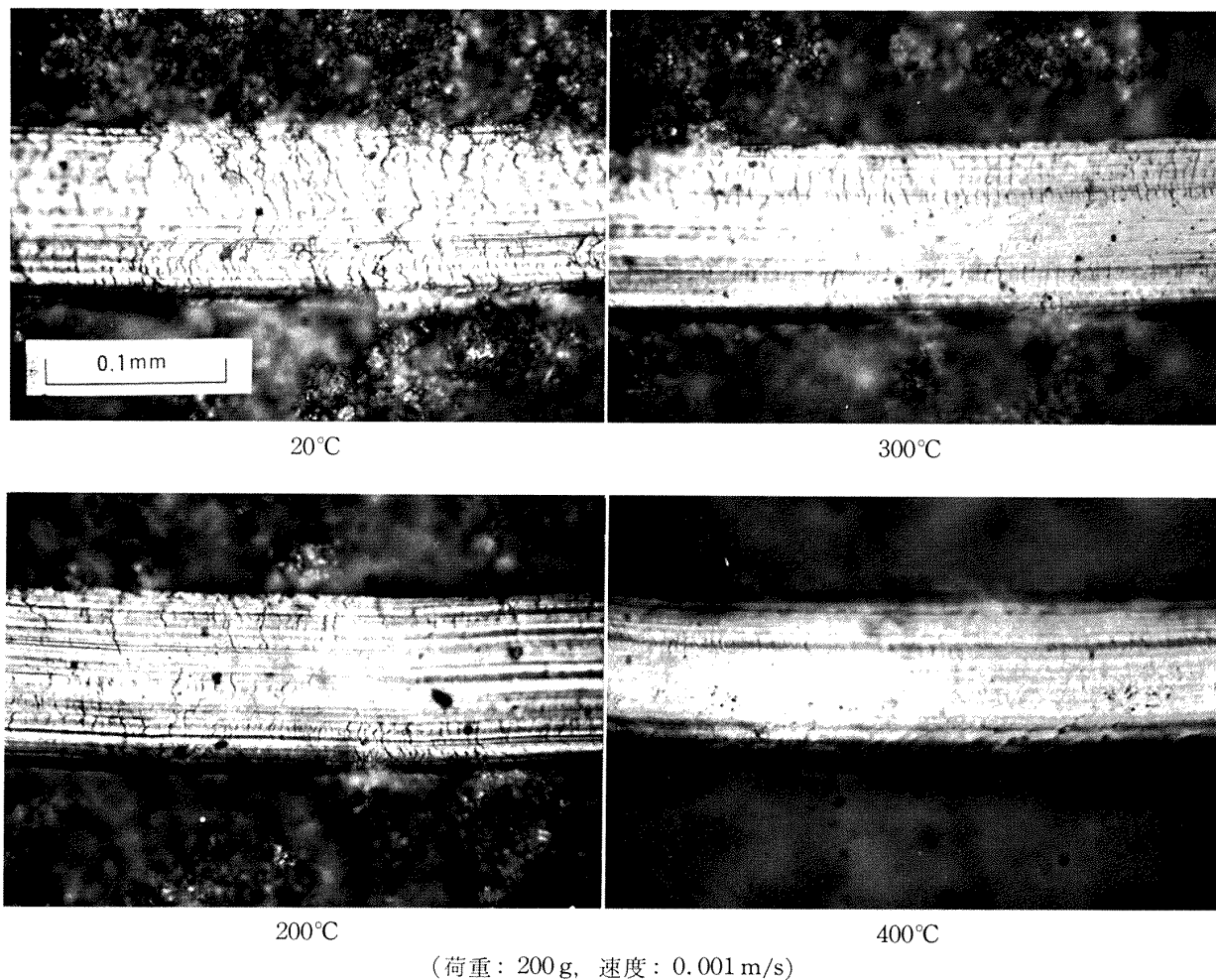


図 1.25 ステンレス鋼円錐/PbO ペレットの摩擦痕

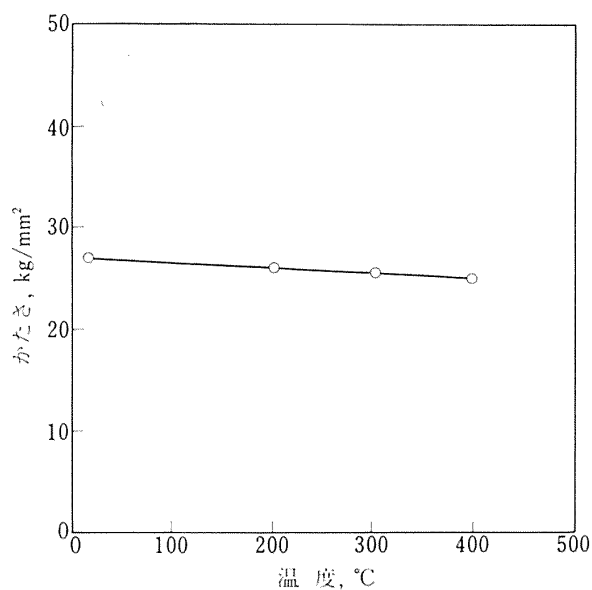


図 1.26 PbO のかたさと温度

とは対応関係にあり、 $p$  が温度に対してほぼ一定であれば  $s$  も温度によってあまり変化しない。PbO ペレットにおいてもバルクのかたさが温度に対してほぼ一定であることから、バルクのせん断強さも温度によってあまり変化しないのではないかと考えられる。一方摩擦面近傍の表面層は垂直応力とせん断応力を受けることにより、そのせん断強さはバルクのせん断強さよりも温度依存性が大きくなるのではないかと推定される。図 1.4 の PbO ペレット同士の摩擦痕において、室温ではせん断による破壊は PbO ペレット内部までおよんでいるが、温度上昇とともに接触面においてすべりを生じ破壊は内部までおよんでいない。この結果はバルクよりも表面層のせん断強さが温度によって大きく変化することを示している。このことは図 1.25 のステンレス鋼円錐で PbO ペレットを摩擦したときの摩擦痕にもみられる。室温では摩擦痕にすべり方向に直角に多数のクラックが発生している。このようなクラックはガラスなどの脆性材料を摩擦したと

きにみられるもので、したがって PbO ペレットは室温では脆性的性質が大きいといえる。しかし温度上昇とともにクラックの発生は急激に減少し、400°Cではほとんどクラックは発生していない。このことは PbO ペレットのバルクのかたさが温度によってあまり変化していないことから、高圧を受ける接触面附近のせん断強さが温度上昇とともに急激に低下し、その表面層は脆性から韌性に変りすべりはもっぱら接触面内でおこり破壊が内部まで進行しないと考えられる。

以上の関係は PbO ペレットと金属との摩擦組合せにおいてもみられる。PbO ペレットでステンレス鋼円板を摩擦した図 1.5 において、PbO ペレットの摩耗量は温度上昇とともに急激に低下し、200°Cから一定する。このときの摩擦痕も図 1.6 において、室温では PbO ペレットの粒子が摩擦面に堆積し、せん断は PbO ペレット内部で生じているが、温度上昇とともに PbO ペレットの表面と金属面間ですべりを生じ、表面層のせん断強さが温度上昇とともに急激に低下したことを示している。高速度鋼棒状試片で PbO ペレットを繰返し摩擦したときの図 1.7, 図 1.8 との結果には上記の関係が一層明瞭に示されている。室温では摩擦による変形は PbO ペレット内部にまでおよんでおり、繰返し摩擦することにより破壊が進み摩擦痕の幅が増加し、これにともない大きな摩擦粒子が形成され摩擦係数も増大する。これに対し、100°Cではせん断は PbO ペレットと棒状試片との間で生じ破壊は PbO ペレットの内部までおよんでいない。繰返し摩擦しても摩擦痕の幅はほとんど増加せず初期の摩擦痕の中で一様に接触するようになり、これにともなって摩擦係数は室温におけるとは逆に繰返し摩擦によって低下する。図 1.27 は図 1.8 の初回の摩擦痕の幅か

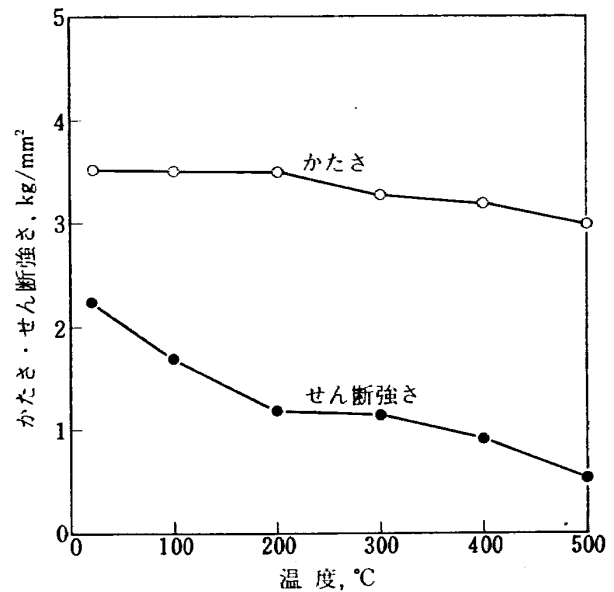
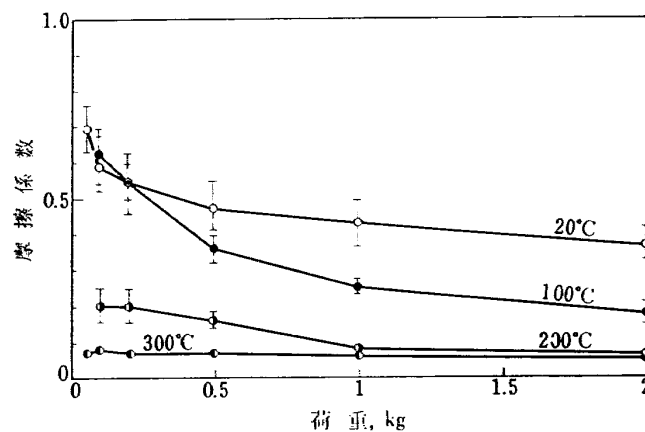


図 1.27 高速度鋼/PbO ペレットにおけるかたさとせん断強さ

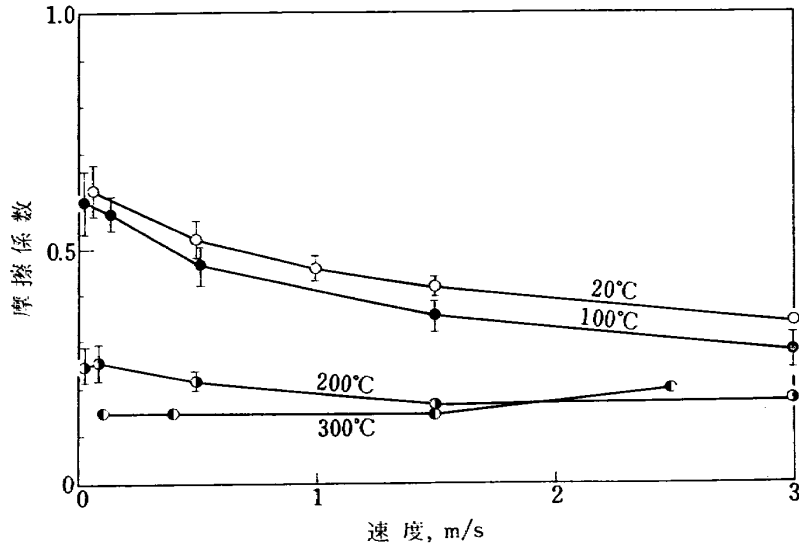
ら計算した PbO ペレットのかたさとせん断強さである。かたさは温度によってほとんど変わらないことは図 1.26 の結果と同一である。これに対しせん断強さは室温では 2 kg/mm<sup>2</sup> と大きい温度上昇とともに急激に低下しやがて一定するが、500°Cでは 0.5 kg/mm<sup>2</sup> で Pb のせん断強さ 0.75 kg/mm<sup>2</sup> と同程度になる。なおかたさの大きさは約 3.5 kg/mm<sup>2</sup> で図 1.26 のステンレス鋼円錐によって求めた PbO ペレットのバルクのかたさよりも著しく小さい。これは PbO ペレットの垂直応力とせん断応力を受ける表面層の性質が内部とはかなり違うことによるためと考えられる。

図 1.28, 図 1.29 は PbO 塗布膜の摩擦係数と荷重, 速度との関係である。低温度では摩擦係数は荷



(高速度鋼/ステンレス鋼, 速度: 0.01 m/s)

図 1.28 PbO 塗布膜の摩擦係数と荷重



(高速度鋼/ステレンス鋼, 荷重: 200 g)

図 1.29 PbO 塗布膜の摩擦係数と速度

重, 速度の増加とともに大きく減少しているが, 温度増加とともにその割合は減少し, 300°Cではほぼ一定している。これは低温度では PbO 薄膜のせん断強さが荷重, 速度により影響されることを示しており, PbO ベレットにおいてバルクよりも高圧下にある表面層のせん断強さが大きな変化を示すことと対応している。そして 300°Cぐらいからせん断強さがほぼ一定することを示している。

以上の結果から摩擦面間で PbO の薄層が圧力とせん断を受けるときは, 温度上昇とともにそのせん断強さが急激に低下し高粘性のガラス状となり, ガラス潤滑のような潤滑作用を行なうと考えられる。この点は黒鉛や MoS<sub>2</sub> などのように劈開面のすべりやすさが低摩擦をもたらすことと根本的に相違している。ただし PbO において高温はともかく室温付近でせん断強さが大きく潤滑性の悪いことは大きな欠点である。しかし PbO 以外の CaF<sub>2</sub> などの高温固体潤滑剤も同一傾向を示しており<sup>7)</sup>, 高温固体潤滑剤に共通したことのようである。これに対し MoS<sub>2</sub> や WS<sub>2</sub> などのように室温から低い摩擦係数を示すものは比較的低い温度で酸化して潤滑能力を失う。この両者の性質を兼ね備え, 室温から高温度にわたって一様な低い摩擦係数を示す固体潤滑剤が理想的であるが, 現状では開発されていない。この点は高温固体潤滑剤の今後の大きな課題であろう。

1.4.2 PbO の摩擦と相変換

PbO には二つの結晶構造が知られている。それは低温度で安定な赤色形 (βPbO) と高温度で安定な黄

色形 (αPbO) である。前者は正方晶形で, 後者は斜方晶形である。この両者は温度, 圧力によって相変換を生じ, 常圧下では 550°Cで βPbO から αPbO に変換し, 圧力が増加するとこの相変換を生じる温度は低下する。図 1.30 は White<sup>8)</sup> らによって明らかにされた PbO の相変換と温度, 圧力との関係で, その転移エンタルピーは非常に小さく 27°Cで 57 cal/mol といわれている。さらに Dachille<sup>9)</sup> らの研究によるとこの相変換は, すべり摩擦が加わると急激に促進される。一般に固体潤滑剤として使用されているものは大体ある結晶構造に限られていることから, この PbO の相変換が摩擦特性に大きな影響をおよぼすのではな

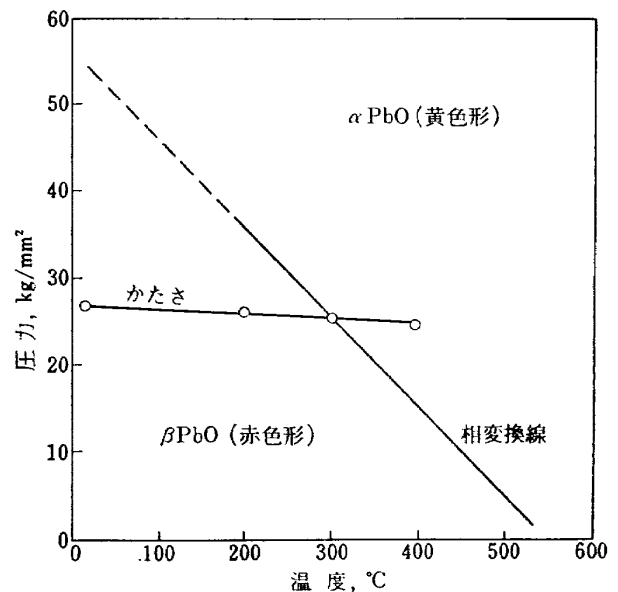


図 1.30 圧力, 温度における PbO の相変換



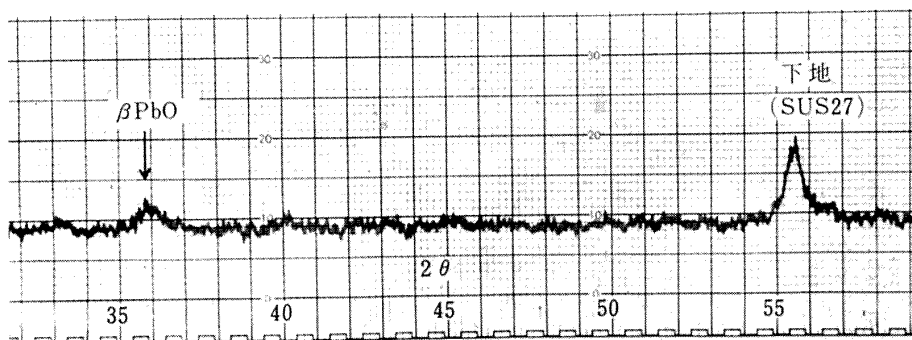
いかと考えられる。

PbO ペレット同士の接触において、PbO ペレットはかなり脆性的であるが、真実接触部においては塑性変形をしていると考えてよいであろう。塑性変形であれば真実接触圧力は PbO の降伏圧力に等しく、この降伏圧力は先きに求めた図 1.26 の PbO ペレットのかたさとはほぼ同一としてよい。この PbO ペレットの各温度におけるかたさを図 1.30 に示したが、PbO の相変換を生じる直線と 300°C で交叉している。この結果から 300°C 以下では  $\alpha$ PbO ペレットを用いても摩擦面では  $\beta$ PbO になり、一方 300°C 以上では  $\beta$ PbO ペレットを用いても摩擦面に形成されるのは  $\alpha$ PbO である。図 1.31 は室温において  $\alpha$ PbO ペレットでステンレス鋼円板を摩擦し、ステンレス鋼表面に付着した PbO を X 線回折でしらべた結果で、 $\beta$ PbO の存在が認められる。同一条件で 400°C で摩擦したときはステンレス鋼に対する PbO の付着量が少なく、付着量を増すために繰返し摩擦回数を増加すると PbO が  $Pb_3O_4$  に酸化して、このため  $\alpha$ PbO の存在は確認できなかったが  $\beta$ PbO から  $\alpha$ PbO に変化していると考えられる。

図 1.2 の PbO ペレット同士の摩擦の温度特性において、 $\alpha$ PbO ペレットを用いたが 300°C 以下は  $\beta$ PbO、300°C 以上は  $\alpha$ PbO の摩擦特性を示していることになる。したがって室温から温度上昇とともに摩擦係数が急激に減少するのは  $\beta$ PbO の摩擦特性で、300°C 以上ではほぼ摩擦係数が一定するのは  $\alpha$ PbO の特性となる。この結果からは PbO が低い摩擦係数を示すためには相変換直線で示される温度以上で  $\alpha$ PbO であることが必要であるといえる。しかし  $\alpha$ PbO が 300°C 以下でどのような摩擦特性を示すかが明らかにならなければ PbO の相変換と摩擦の変化と関連があ

ると結論することはできない。図 1.30 から圧力が 60 kg/mm<sup>2</sup> 以上であれば室温においても  $\alpha$ PbO になり得ることから、もしも  $\alpha$ PbO が  $\beta$ PbO に比較して本質的に低摩擦であるならば、圧力を 60 kg/mm<sup>2</sup> 以上にとることにより室温から低い摩擦を示さねばならない。ステンレス鋼円板に PbO を塗布し高速度鋼棒状試片で摩擦したときは、ステンレス鋼のブリネルかたさは 140 kg/mm<sup>2</sup> であるから、真実接触圧力は室温で容易にこの程度の大きさになりうる。したがってこの場合は室温から全温度領域で  $\alpha$ PbO で図 1.10 の PbO 塗布膜の摩擦の温度特性は  $\alpha$ PbO のそれである。しかし図 1.10 の PbO 塗布膜の摩擦の温度特性はさきの  $\beta$ PbO の特性と全く同一で、室温では摩擦係数が大きく 300°C から低い摩擦係数で一定する。

以上の結果から、PbO には  $\alpha$ PbO と  $\beta$ PbO の二種類が存在するが、両者とも摩擦の温度特性は同一で結晶構造による相違は認められない。いずれも温度上昇とともに摩擦係数が低下するのはせん断きの低下によるもので相変換とは関係はない。むしろ PbO の潤滑性に大きな影響をおよぼしているのは金属表面に対する PbO の付着である。PbO 自体の潤滑性がいかに優れていても金属表面に付着しない限り良好な潤滑作用を行ない得ない。たとえば 1.3.5 で述べたように PbO は Fe, Ni, Cu に対しては潤滑作用を示すが、Al に対しては全く潤滑作用がない。この PbO の金属面に対する付着に大きな影響をおよぼしているのは金属の酸化物である。金属酸化物がバインダの役割を行ない PbO の金属面の付着を助けていることは、PbO の潤滑作用を考える上で重要である。Al のように高温で薄い安定した酸化膜を形成する金属には PbO の強固な被膜を形成することは困難である。また一方過度の金属酸化物の存在は PbO の潤滑性を著



(折試:  $\alpha$ PbO 料ペレット, 下地金属: ステンレス鋼  
温度: 20°C, 荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 1.31 繰返し摩擦による  $\alpha$ PbO の  $\beta$ PbO への変換 (X 線回折)

しく害するため、高温で著しい酸化を生じる金属も不適当である。PbO の高温潤滑性は下地金属とあわせて考慮しなければならない。

### 1.5 第1章の結論

PbO は高温潤滑剤として有望なものの一つであるが、その潤滑機構については必ずしも明確でない。第1章では主として PbO の摩擦の温度特性ならびにそれに影響する諸因子について述べたが、主な結果はつぎの通りである。

(1) PbO は室温から 200°C 付近まで摩擦係数が大きく潤滑性が悪い。しかし 300°C~700°C の温度範囲では非常に低い摩擦係数を示し高温潤滑剤として優れた性能を示す。これは空气中で MoS<sub>2</sub> が酸化により使用困難となる温度以上で使用可能であることを意味する。

(2) PbO が 300°C 以上から低い摩擦係数を示すことは、PbO が低温で安定な赤色形 ( $\beta$ PbO) から高温で安定な黄色形 ( $\alpha$ PbO) に変わる相変換とは関係ない。赤色形あるいは黄色形においても同一の摩擦特性を示し、これはいずれも温度上昇とともにせん断強さが急激に低下し、300°C 付近からはほぼ一定するためである。

(3) PbO は 350~500°C の温度範囲で酸化し Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> になり、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は PbO に比較して摩擦係数が大きい、そのことよりも繰返し摩擦に対する耐久性が非常に低下することが問題である。

(4) PbO は単独では金属表面に強固な被膜を形成することは困難である。下地金属の酸化物の共存により PbO の強固な被膜をつくることができ、金属酸化物はバインダとして重要な作用をしている。この金属酸化物の存在により PbO 単独よりも一般に摩擦係数は増大するが、繰返し摩擦に対する耐摩耗性は著しく向上する。摩擦、摩耗の見地からみてこの金属酸化物の最適量の決定は重要な問題である。

(5) PbO の潤滑作用は下地金属によって非常に相違する。これは下地金属の酸化に対する挙動が相違するため、薄い安定した酸化膜を形成する Al では PbO の潤滑性は非常に悪い。

## 第2章 一酸化鉛 (PbO) のコーティング法とコーティング膜の摩擦、摩耗特性

### 2.1 まえがき

第1章で PbO は室温附近の温度で摩擦係数は大き

いが、温度上昇とともに急激に摩擦係数が減少し、200°C ないし 300°C 以上から 700°C の温度範囲にわたって非常に低い摩擦係数を示すことを明らかにした。このように PbO は 300°C 以上の高温固体潤滑剤としてきわめて優れた性能をもっているが、しかし金属面にたんに塗布しただけでは繰返し摩擦によって比較的短時間に摩耗はく離する。したがって固体潤滑剤を実用するに際してもっとも大きな問題となることは、いかにそれ自体の潤滑性が優れていても摩擦面に強固な被膜を形成することができなければ潤滑の作用をなし得ないことである。この点に関しては第1章で下地金属の酸化物が PbO に対してバインダの作用を行ない金属面への付着を増大させ、この結果被膜の摩擦係数は増加するが耐摩耗性を著しく向上することを明らかにした。

すでに下地金属の酸化物をバインダとした PbO のコーティングに関しては Sliney<sup>4)</sup> らが行なっているが、本章では実用的な新しいコーティング法を開発し、それによって得られた PbO 溶射膜の高温における摩擦摩耗実験からその潤滑効果を確認した。さらに第1章で述べたように、PbO は 350~500°C の温度範囲で酸化し Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> になり、この Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は摩擦係数を増大させるとともに被膜の耐久性を著しく低下させる。したがってこの PbO の酸化を防ぐことも実用面からいって重要であり、各種の添加剤により PbO の酸化を緩和させることを試みその効果を明らかにした。

### 2.2 実験装置と実験法

摩擦実験装置は第1章の高温摩擦試験機を用いた。PbO に 200 メッシュ以下の黄色形 ( $\alpha$ PbO) を用いたこと、その他試験片の仕上げ洗浄などは第1章におけるおなじである。試片としては、円板 (直径 70 mm) にはステンレス鋼 (SUS 27)、棒状試片 (直径 8 mm, 先端半球状) には高速度工具鋼 (SKH-4A, かたさ H<sub>R</sub>C 50~60) を用いた。

ただ回転円板に形成した PbO 膜の摩擦時の破断状況をみるため、図 2.1 に示す回路によって棒状試片と回転円板間の電気抵抗を測定した。測定にはシンクロスコープを用い、回転円板の回転と同期させ一回転中の抵抗変化を測定し、PbO 膜の破断状況をしらべた。

実験はすべて大気中で行なった。

### 2.3 実験結果および考察

#### 2.3.1 PbO のコーティング法

Sliney<sup>4)</sup> らは金属表面に PbO 塗布し、電気炉で 900~1000°C に加熱して PbO を熔融し、この状態で

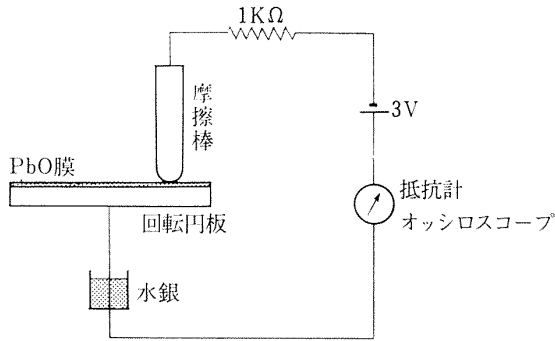


図 2.1 摩擦接触部電気抵抗測定回路

7~10 分間保持してから電気炉から取り出して空冷するコーティング法を用いた。このようにして形成された被膜は PbO と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  とからなり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の拡散により耐摩耗性の大きい PbO セラミック膜が得られたことを報告している。しかしこの方法は、電気炉中で表面に塗布した PbO を溶融させるためコーティングすべき試片を水平にしておかないと PbO が流れて一様な膜を得ることはむずかしい。このため、ブッシュのような円筒内面や複雑な形状をもった表面などにこの方法を適用することは困難である。

以上の点から実用的な方法として新しくガス式溶射法による PbO のコーティングを試みた。溶射には METCO 2P gun を使い、酸素およびアセチレンガスの燃焼炎により PbO 粉末を溶融し、金属表面に衝突積層した。図 2.2 はその溶射装置で試片は旋盤のチャックに取りつけられ、溶射時に試片は約 20 rpm で回転される。溶射ガンはバイト台に固定され、試片と溶射ガンとの距離はバイト台を移動することにより容

易に変化する。図の右側にあるのは酸素およびアセチレンガスの流量計である。

溶射法としてはまず試片を酸素とアセチレンの燃焼炎で高温に加熱し、ついで PbO 粉末を炎の中に送給し試片の表面に PbO を衝突積層させ、所定の厚さになったとき溶射を止め試片を空冷する。最良の PbO 溶射膜を得るために問題となったのは、被溶射体の温度と溶射距離であった。この兩者についていろいろ条件を変えて実験を行なったが、まず溶射距離については、溶射ガンのノズル先端から被溶射体までの距離が 10 cm 以下および 30 cm 以上では良好な溶射膜を形成することはできなかった。溶射距離としては 15~20 cm がよく、この範囲内では距離の影響はほとんどなかった。最適な被溶射体温度は試片の材料によって相違し、表 2.1 にステンレス鋼 (SUS 27) に対する最適な溶射条件を示す。溶射膜の厚さは  $5\mu\text{m}$  から  $100\mu\text{m}$  ぐらいまで溶射時間によって変化できる。

図 2.3 はステンレス鋼 (SUS 27) に上記の方法で  $20\mu\text{m}$  の厚さに PbO 溶射膜を形成したものである。ガス式溶射法は先きに述べたように複雑な形状の表面にコーティングできるところに従来の方法と違った大き

表 2.1 ステンレス鋼 (SUS 27) に対する PbO 溶射の最適条件

被溶射体温度	850~900°C
被溶射体回転数	22 rpm
溶射距離	20 cm
$\text{O}_2$ ガス圧	1.5 kg/cm <sup>2</sup>
$\text{C}_2\text{H}_2$ ガス圧	0.7 kg/cm <sup>2</sup>

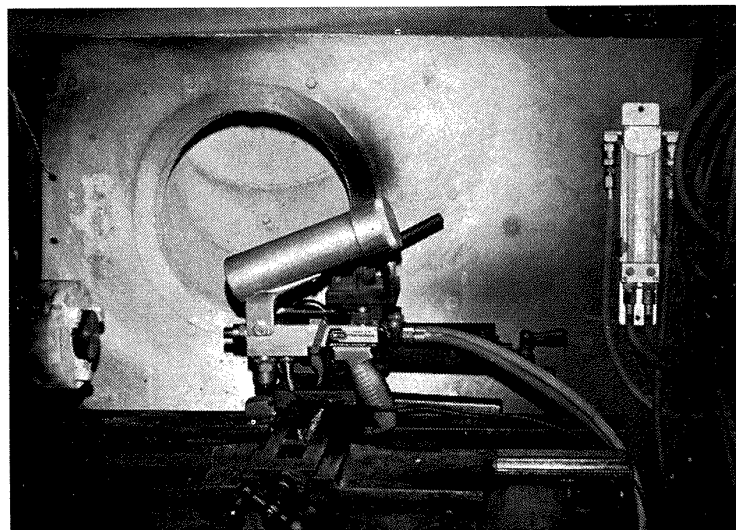


図 2.2 PbO 溶射装置

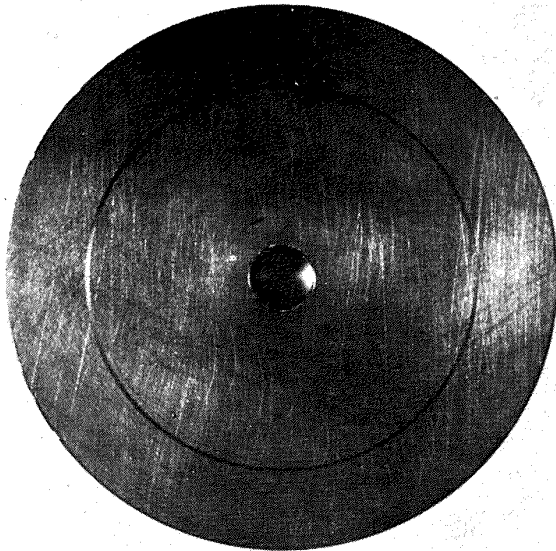


図 2.3 ステレンス鋼 (SUS27) 上の PbO 溶射膜

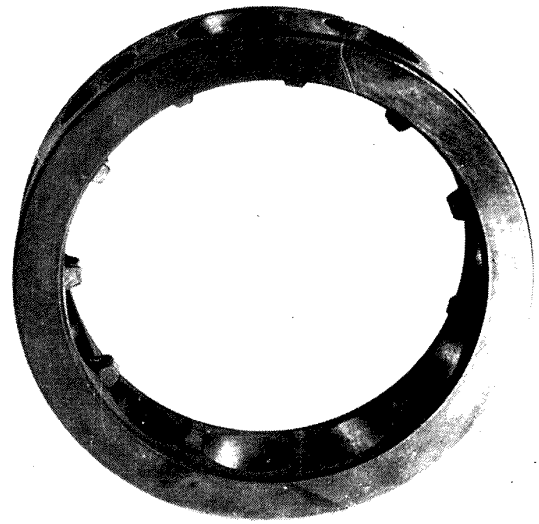


図 2.4 PbO を溶射した保持器

な特長がある。図 2.4 はころがり軸受の保持器にコーティングした例である。

2.3.2 PbO 溶射膜の摩擦、摩耗特性

(1) 膜厚の影響 PbO 溶射膜の膜厚はその摩擦係数や膜の耐摩耗性などに大きな影響をおよぼすことが考えられ、PbO 溶射膜の諸特性を比較検討する前に最適な膜厚を明らかにしておく必要がある。

図 2.5 は膜厚 6 $\mu$ m、14 $\mu$ m、44 $\mu$ m、112 $\mu$ m の PbO 溶射膜の室温における繰返し摩擦特性である。繰返し摩擦の初期における摩擦係数は膜厚 6 $\mu$ m で 0.3<sub>3</sub>でもっとも低く、膜厚 14 $\mu$ m では 0.43 に増加し、膜厚がこれ以上 114 $\mu$ m まで増加しても摩擦係数は変わらない。膜厚が小さいときはそれに応じて溶射時間も短くなるため、膜厚 6 $\mu$ m では第 1 章で述べたように下地金属の酸化物の拡散が少なく摩擦係数が低いと考えられる。膜厚 14 $\mu$ m 以上で摩擦係数が一定していることは、これ以上では下地金属の酸化物が飽

和することを示している。膜厚 6 $\mu$ m では初期の摩擦係数は小さいが繰返し摩擦とともに摩擦係数は次第に増加し、膜厚 14 $\mu$ m 以上の値に近づく。これは PbO 溶射膜の上部が摩耗し PbO と金属界面の酸化物の多い層に達したことを示すもので、このあと摩擦係数は急激に増大し膜の研断を生じている。膜厚 14 $\mu$ m 以上ではかなりの繰返し摩擦回数にわたってほぼ一定の摩擦係数が保持され、膜全体に酸化物が拡散していることを示している。膜の破断近くでは摩擦係数に変動を生じ、ついに破断するが膜厚の厚いほど破断までの繰返し摩擦回数は増加している。

図 2.6 はおなじく 400 $^{\circ}$ Cにおける結果である。繰返し摩擦の初期における摩擦係数は 20 $^{\circ}$ Cにおけるときとは逆に膜厚 6 $\mu$ m が 0.33 ともっとも大きく、膜厚 14 $\mu$ m 以上では 0.23 前後で膜厚にかかわらずほぼ同一である。膜厚 6 $\mu$ m では溶射時間が短いことからコーティング時の下地金属の酸化物の割合は少ない

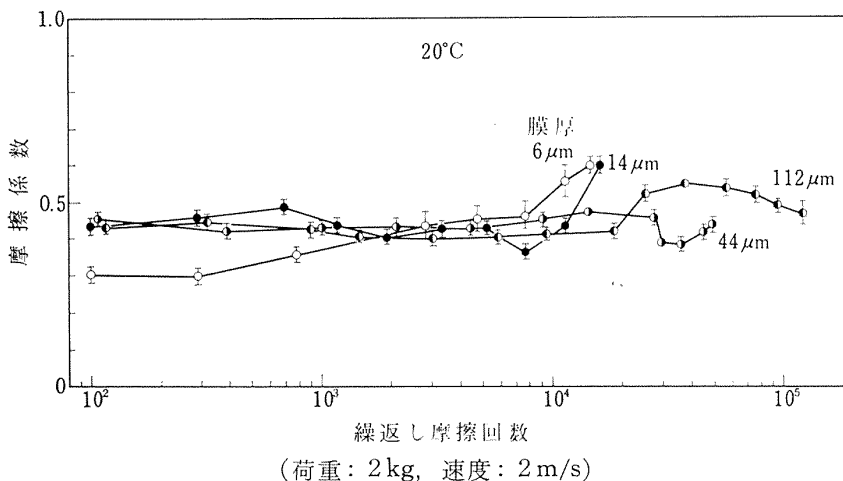
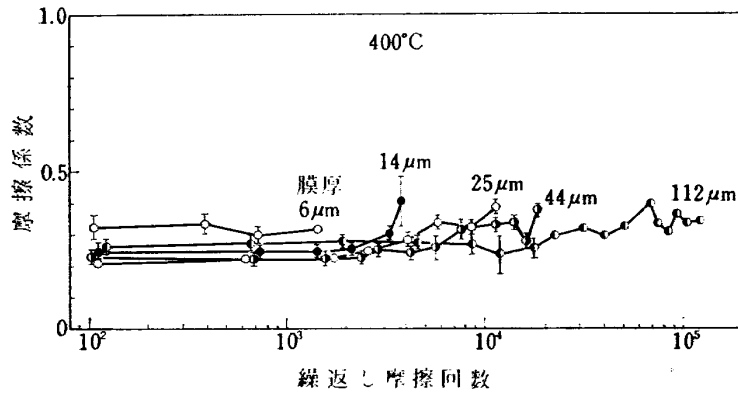
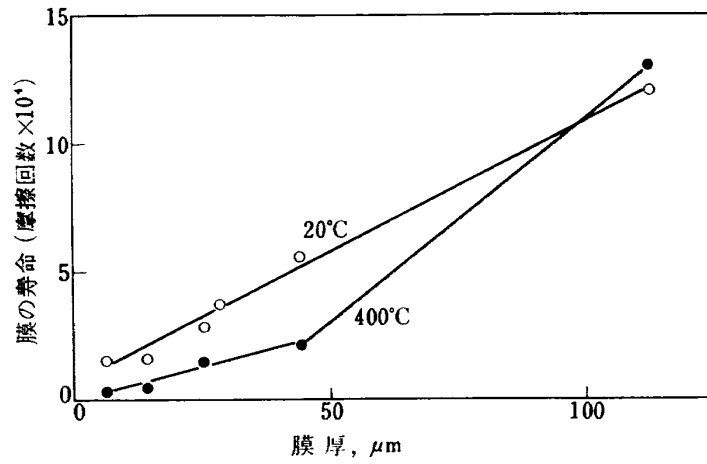


図 2.5 PbO 溶射膜の膜厚と繰返し摩擦特性



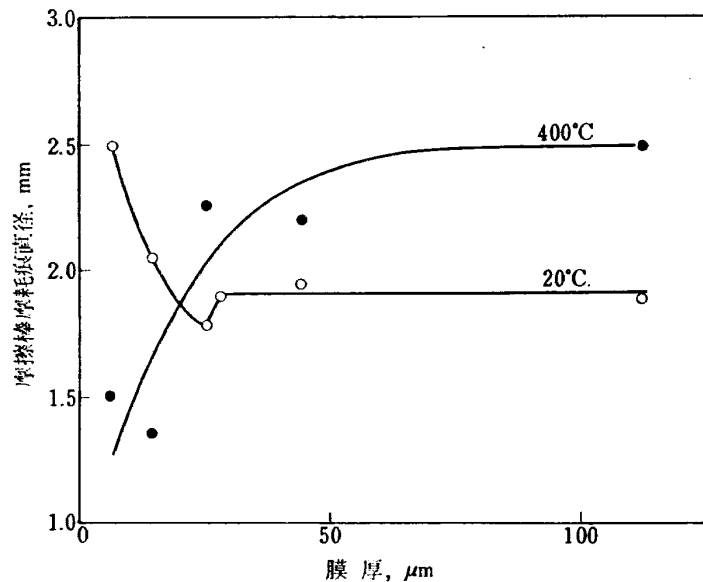
(荷重: 2kg, 速度: 2m/s)

図 2.6 PbO 溶射膜の膜厚と繰返し摩擦特性



(荷重: 2kg, 速度: 2m/s)

図 2.7 PbO 溶射膜の膜厚と寿命



(荷重: 2kg, 速度: 2m/s)

図 2.8 PbO 溶射膜の膜厚と棒状試片の摩耗

が、400°Cで繰返し摩擦を受けたときは膜厚が小さいため下地金属の酸化物の拡散の影響が大きくあらわれたためと考えられる。膜厚が大きいほど膜が破断するまでの繰返し摩擦回数が増大していることは室温にお

けると同じである。

図 2.7 は図 2.5, 図 2.6 からまとめた PbO 溶射膜の膜厚と膜が摩耗はく離するまでの繰返し摩擦回数との関係である。20°Cでははく離までの摩擦回数は膜

厚にほぼ比例して増加している。400°Cでも同一傾向であるが、膜厚が小さいときは20°Cにおけるよりもはく離までの摩擦回数は減少しており、膜厚が112 μmになると20°Cにおけるよりも増加している。

図2.8は膜がはく離を生じたときの棒状試片(先端4R半球状)の摩耗痕直径と膜厚との関係である。20°Cでは膜厚が増加するにしたがって摩耗痕直径は減少し、膜厚約20 μmくらいから一定する。これに対し400°Cでは膜厚が増加するほど摩耗痕直径は増加し、膜厚約30 μmくらいから一定している。このように20°Cと400°Cで傾向が全く逆にあらわれることは棒状試片、下地金属の酸化の影響と考えられる。

以上の結果から、摩擦係数の点からは膜厚6 μmでは下地金属の酸化の影響を受けやすく、安定した摩擦状態を維持するためには少なくとも14 μm以上の膜厚が必要である。膜が摩耗はく離するまでの摩擦回数は膜厚にほぼ比例して増加しており、膜が厚いほど有利である。ただし膜が非常に厚いときは膜全体の強度が低下し割れを生じたりするため実用上から一つの制限があろう。一方相手材の摩耗は室温では膜厚が増加しこれに伴ってはく離までの繰返し摩擦回数が増加するにもかかわらず減少しやがて一定するが、第1章で述べたようにPbOを実用し得るのは200~300°C以上であるから400°Cにおける結果を基準とすべきであろう。400°Cでは膜厚約30 μmくらいから一定する。以上の点を総合すると20~30 μmの膜厚が実用上最適であると思われる。したがって以下の実験ではPbO溶射膜の膜厚は20 μm一定にして行なった。

(2) 摩擦の温度特性 図2.9にPbO溶射膜の速度0.01 m/s, 3 m/sにおける摩擦係数と温度との関係を示す。各温度における摩擦係数は同一箇所を繰返し摩擦し平衡状態に達したときの値をとった。なお図

には比較のため第1章のPbO塗布膜についての結果も示した。速度0.01 m/sの室温における摩擦係数は0.73でこれは同一条件におけるPbO塗布膜の0.4~0.5と比較して非常に大きい。またPbO塗布膜では300°Cから低い摩擦係数を示しているが、PbO溶射膜では600°Cまで温度上昇による摩擦低下はわずかで、700°Cにおいてはじめて摩擦係数が急激に低下しPbO塗布膜における摩擦係数に近づく。しかし速度が3 m/sになると低温においても摩擦係数は著しく低下し、塗布膜と類似の摩擦特性を示すようになる。

図2.10はPbO溶射膜の各温度における摩擦係数と速度との関係である。低温においては摩擦係数は速度によって大きく変化し、速度が0.01 m/sから0.1 m/sに増加すると摩擦係数は急激に低下し、1 m/s以上では比較的低下する割合は減少している。700°Cでは速度による摩擦係数の変化は減少し摩擦係数は速度に対してほぼ一定するようになる。これに対しPbO塗布膜では第1章の図1.29において、20°C, 100°CにおいてはPbO溶射膜と同様に速度の影響は大きい。200°Cから速度による摩擦係数の変化は減少し、300°Cでは速度に対して摩擦係数は一定している。このようにPbO溶射膜では摩擦係数に対する速度の影響が大きいということが特徴で、低摩擦を得るためにはPbO塗布膜におけるよりも高い速度を必要とする。この原因としては下地金属の酸化物による影響と考えられる。

(3) 膜の寿命 図2.11はPbO溶射膜と塗布膜の各温度における膜が摩耗はく離を生じたときの繰返し摩擦回数である。PbO溶射膜の寿命は塗布膜と比較して著しく増大している。これは溶射膜では下地金属の酸化物の拡散により、たんに表面にPbOを塗布したときよりも強固な膜が構成されたことを示して

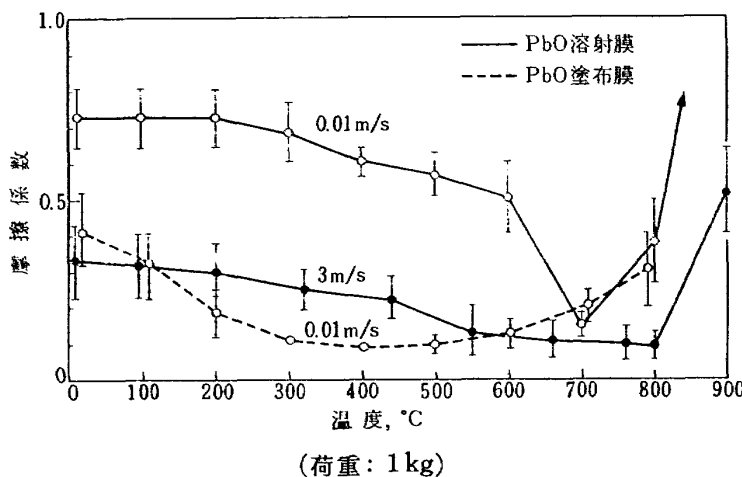
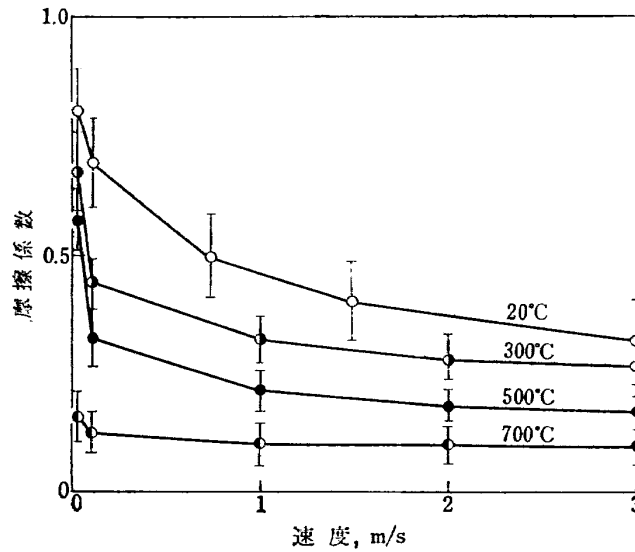
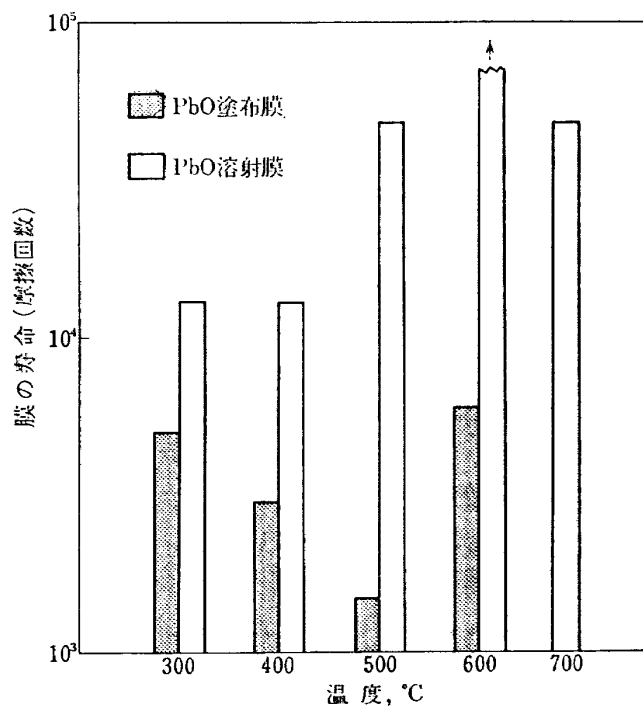


図 2.9 PbO 溶射膜の摩擦係数と温度



(荷重: 1 kg)

図 2.10 PbO 溶射膜の摩擦係数と速度



(荷重: 2 kg・速度: 2 m/s)

図 2.11 PbO 塗布膜, PbO 溶射膜の寿命

いる。PbO 溶射膜の寿命は以上の高温とくに 600°C においてもっとも大きく、300°C、400°Cの低温ではかえって低下している。300°C、400°Cにおける寿命の低下は PbO の  $Pb_3O_4$  への酸化および膜の流動性が低下し、摩擦部分へのまわりからの補修再潤滑が行なわれにくくなったためと考えられる。この点については次節で詳しく述べることにする。

以上の結果から PbO 溶射膜は塗布膜に比較して低速度で摩擦係数は大きいがある程度速度を高くすれば塗布膜に相当する低い摩擦係数が得られ、かつ膜の耐摩耗性が著しく増大しており十分実用可能である。また Sliney<sup>2)</sup> らが行なった電気炉加熱による結果と比較しても性能的に大きな相違は認められない。したがって実用面からいって新しいガス式溶射法は電気炉法

に比較して複雑な形状へのコーティングが容易であり、かつ膜厚を溶射時間により容易に調節できるなどで優れているといえよう。

2.3.3 SiO<sub>2</sub> および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加効果

PbO 溶射膜は塗布膜に比較して低速度における摩擦係数は大きい、膜の耐摩耗性は著しく増大する。しかし 300°C、400°C における膜の寿命は 500°C 以上に比較して短い。これは第1章で述べたように PbO が酸化して Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> になるためと考えられる。さらにこの温度では膜が完全に摩耗する前に局部的な離れを生じており、これは膜の流動性がよくないことによるものと考えられる。Slincy<sup>3)</sup> らは PbO の酸化を防止しかつ膜に流動性を与えるために SiO<sub>2</sub> を添加することを試みている。図 2.12 は PbO-SiO<sub>2</sub> 系の状態図であるが、SiO<sub>2</sub> を重量比で 6.7% 以下添加したと

きは 4PbO-SiO<sub>2</sub>+PbO の組織が得られ、4PbO-SiO<sub>2</sub> の組織に PbO を分散させることができる。この 4PbO-SiO<sub>2</sub> により PbO を外気から断して酸化を防止することができる。さらに PbO の融点は 885°C であるが、4PbO-SiO<sub>2</sub>+PbO の融点は 715°C であるから、その使用限界温度は低下するが低温における膜の流動性を増加し膜の寿命の延長ができる。

Slincy<sup>3)</sup> らは PbO に SiO<sub>2</sub> を添加することによって良い結果を得たと報告しているが、後に示すように本実験では SiO<sub>2</sub> の添加効果は認められなかった。このため本実験では SiO<sub>2</sub> 以外に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加を試みた。PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の状態図も図 2.13 に示すように PbO-SiO<sub>2</sub> 系と比較的よく類似しており、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を重量比で 7% 以下添加すると 4PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+PbO が得られ、SiO<sub>2</sub> におけると同様な効果がある。さらに

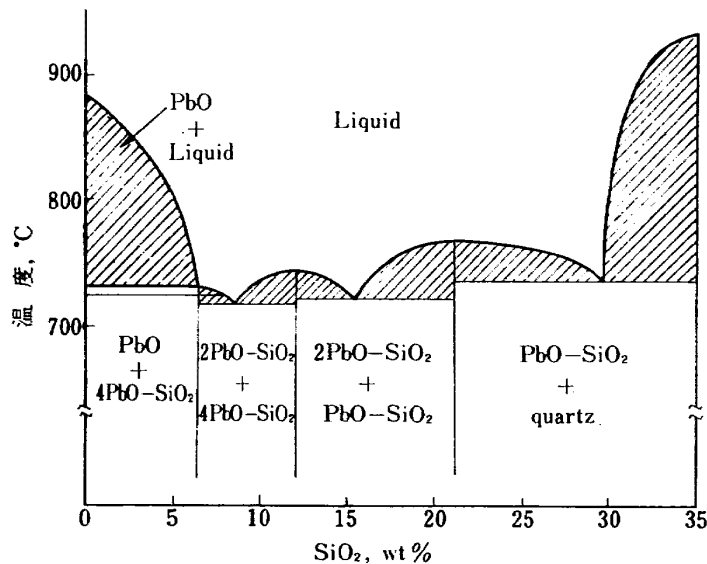


図 2.12 PbO-SiO<sub>2</sub> 系状態図

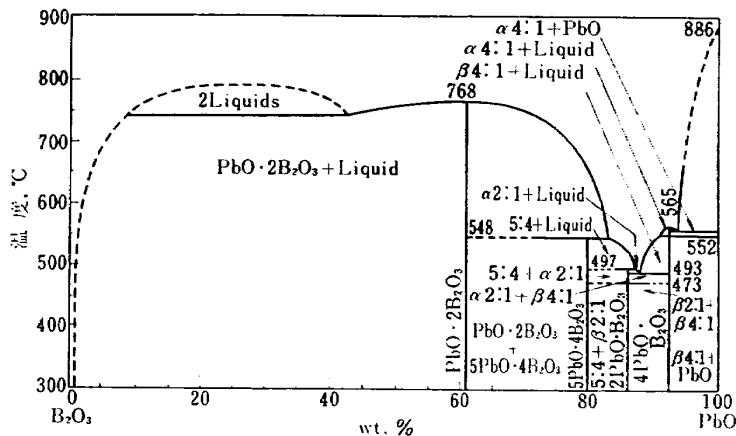
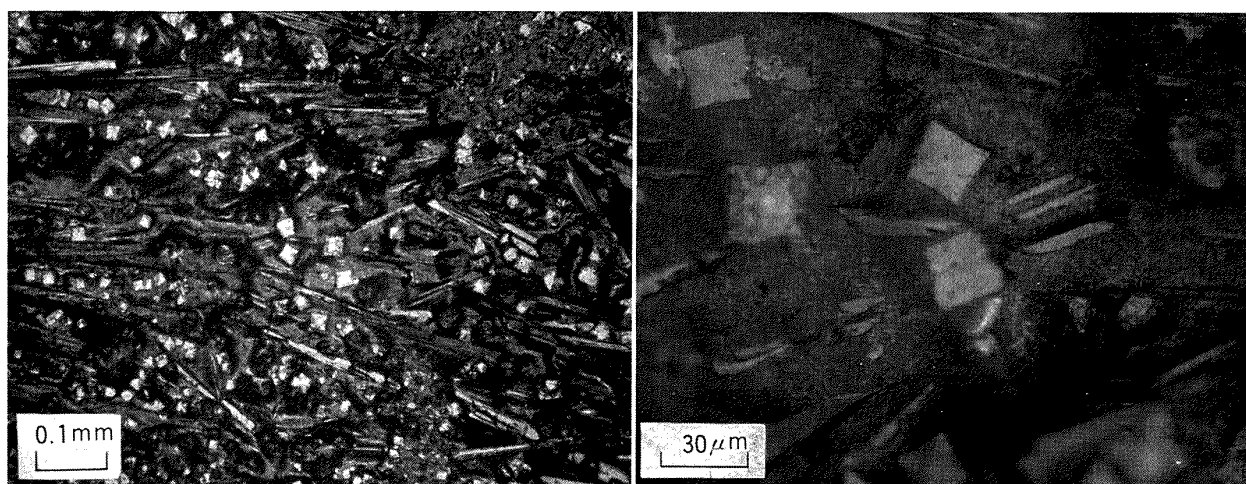


図 2.13 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図



図 2.14 PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜

4PbO-SiO<sub>2</sub>+PbO の融点は 715°C であるが、4PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+PbO の融点は 560°C に下がり、SiO<sub>2</sub> を添加したときに比較して使用限界温度は低下するが、膜の流動性はさらに増大し低温度における性能向上が期待できる。

PbO に重量比で 5% の SiO<sub>2</sub> あるいは B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加してガス溶射によるコーティングを行なったが、PbO 単体におけるとは非常に異なった結果が得られた。表 2.1 と同一条件でガス溶射を行なっても均一な膜を得ることはできなかった。とくに B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したときは非常に結果が悪かった。

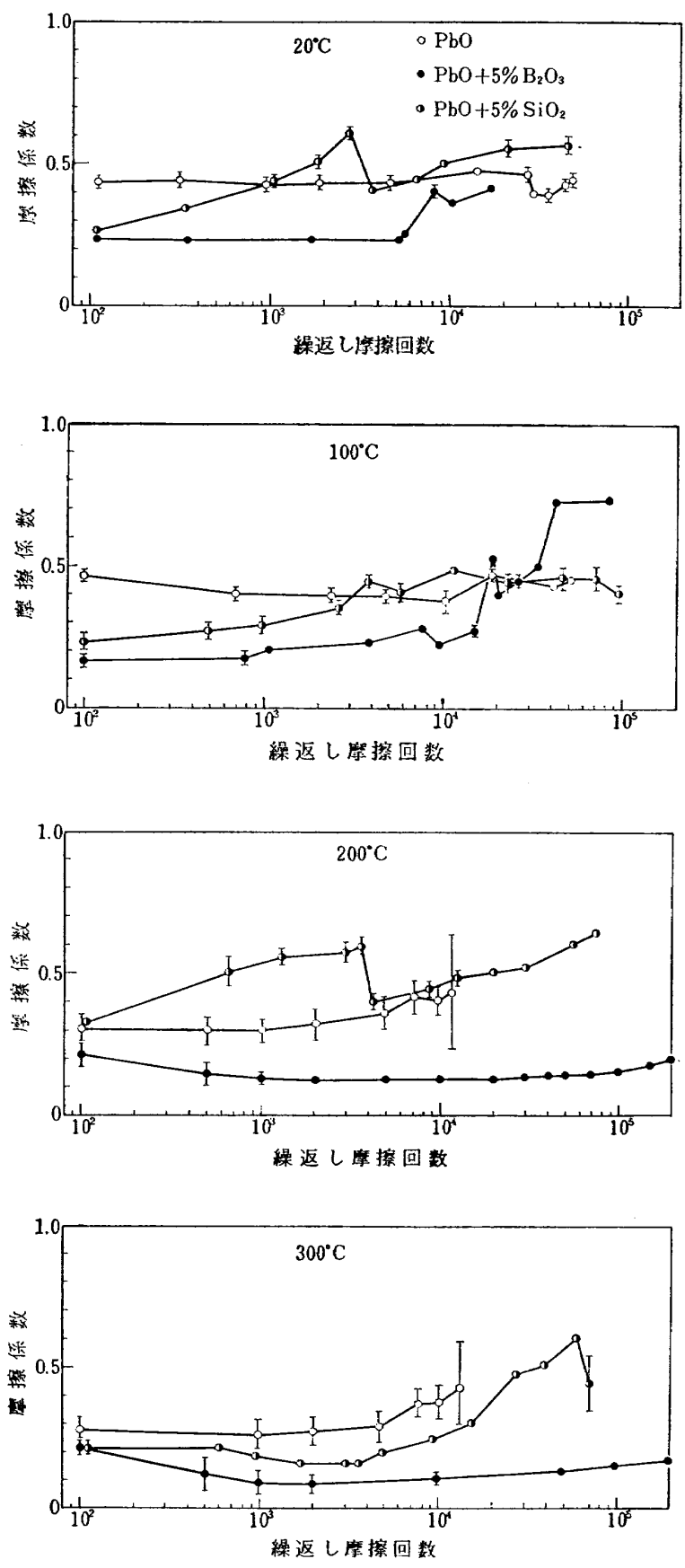
これは溶射に際し SiO<sub>2</sub> や B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が金属面でききに溶融し、均一な組織の膜が形成されないためと考えられる。被溶射体の温度、溶射距離などいろいろ条件を変えて実験した結果、予め 900°C に加熱された被溶射体にアセチレンを使用せず、酸素ガスのみを用いて粉末を衝突積層させる方法が一番よい結果を与えた。PbO に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 5% 添加し酸素ガスだけによる方式で形成した膜の顕微鏡写真を図 2.14 に示す。組織は図 2.13 の状態図から予想されるように 2 相からなっており、組織中の菱形状に点在しているのは PbO の初晶であると思われる。

### 2.3.4 PbO, PbO+SiO<sub>2</sub>, PbO+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜の摩擦、摩耗特性

図 2.15 に PbO, PbO+5% SiO<sub>2</sub>, PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜の各温度における摩擦係数と繰返し摩擦回数との関係を示す。

PbO に SiO<sub>2</sub> を 5% 添加したときは PbO 単体に比較して一般に摩擦係数も増加し、膜の耐久性の向上に寄与するところが少なく SiO<sub>2</sub> を添加することによ

てかえて寿命が低下している場合もある。Slincy<sup>3)</sup> らの実験では SiO<sub>2</sub> の添加はよい結果を与えているが、上記の結果では SiO<sub>2</sub> の添加はかえて潤滑性を低下させ有害である。この理由としては Slincy<sup>4)</sup> らは電気炉によるコーティング法を用いており、本実験ではガス溶射式によっていることからコーティング法の相違によるものかもしれない。これに対し B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 5% 添加したものは非常に性能が向上している。室温、100°C においても B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したものは PbO 単体に比較して摩擦係数は低い。ただし PbO 単体に比較すると膜が摩耗はく離する繰返し摩擦回数は低下している。しかし 200°C では摩擦係数が低いとともに膜の耐久性は著しく増大し、PbO 単体では摩擦回数 10<sup>4</sup> 程度で膜は完全に摩耗はく離するに対し、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したものは 2×10<sup>5</sup> 回でもまだ摩耗はく離を生じていない。300°C、400°C においても同様に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加は非常に効果的である。しかし 500°C、600°C では PbO 単体と PbO+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間に大きな差はなくなり後者のほうの摩耗はく離までの繰返し摩擦回数が若干大きい程度である。700°C では PbO 単体に比較して B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したものはやはり繰返し摩擦初期の摩擦係数は小さいが、少ない繰返し摩擦回数で摩擦係数は PbO 単体よりも増加し、また摩耗はく離を生ずる繰返し摩擦回数も低下している。このように 700°C では B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加が悪影響を与えているのは 4PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+PbO の融点が 560°C であることから膜が溶融し強度が低下したためと考えられる。しかし融点よりも高い 600°C でこのような現象が認められないのは、実際には下地金属の酸化物の拡散によって状態図に示される融点よりも高くなっているためであろう。



(荷重: 2kg, 速度: 2m/s)

図 2.15 PbO, PbO+5% SiO<sub>2</sub>, PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜の各温度における繰返し摩擦特性

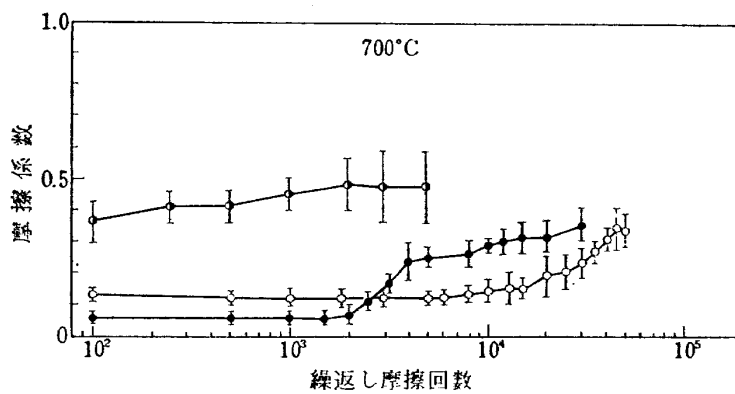
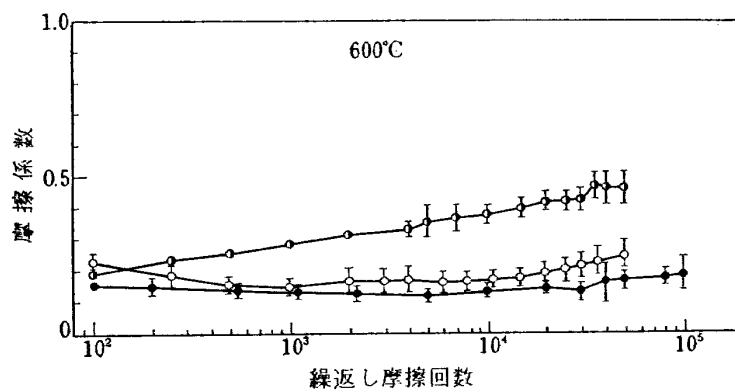
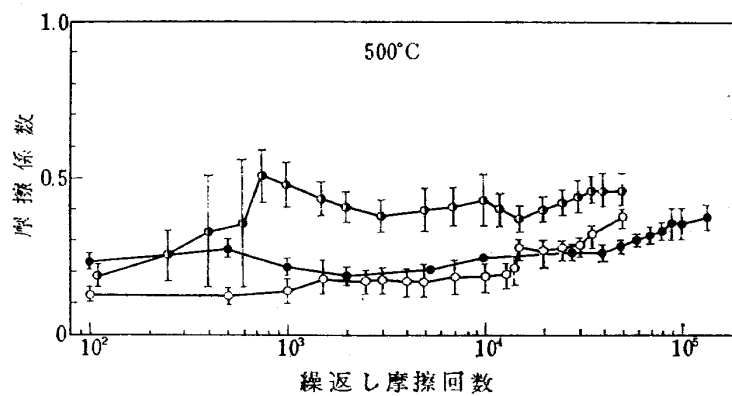
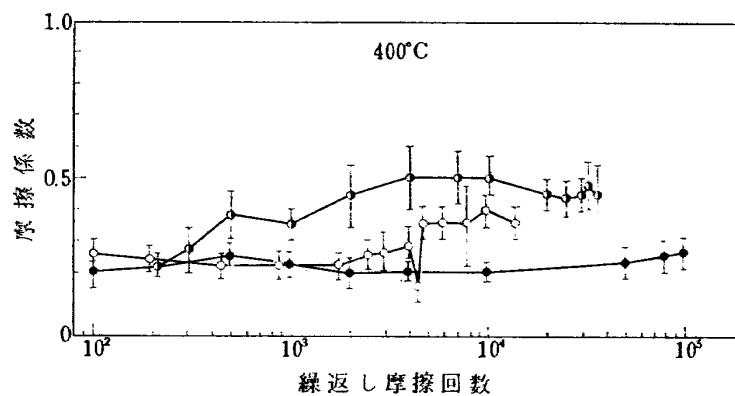
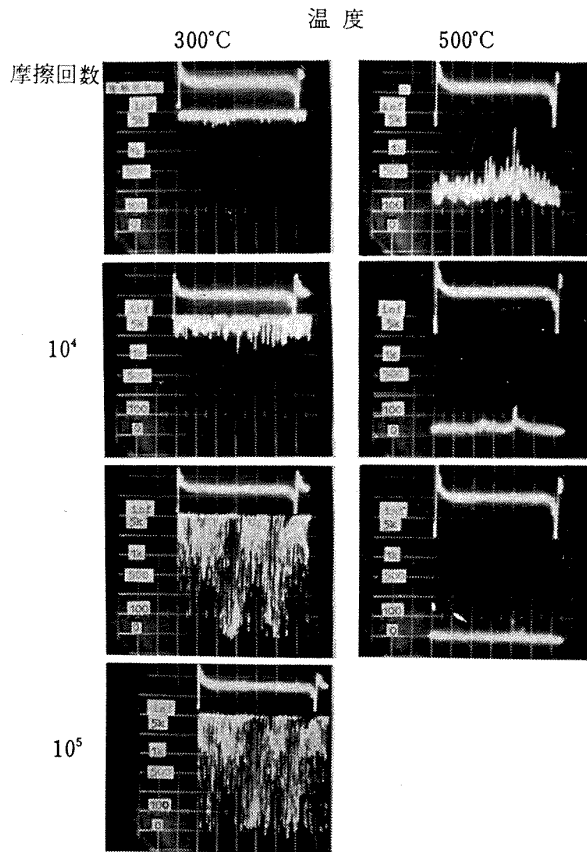


図 2.15 のつづき

図 2.16 は 300°C と 500°C における PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜を介した棒状試片と回転円板間の 1 回転中の電気抵抗の変化である。300°C でははじめの無限大の電気抵抗は繰返し摩擦が進むとともに局部的に減少し、繰返し摩擦回数 10<sup>5</sup> においても 1 回転中に測定される電気抵抗は無限大から 0 ときわめて短時間に変動を繰

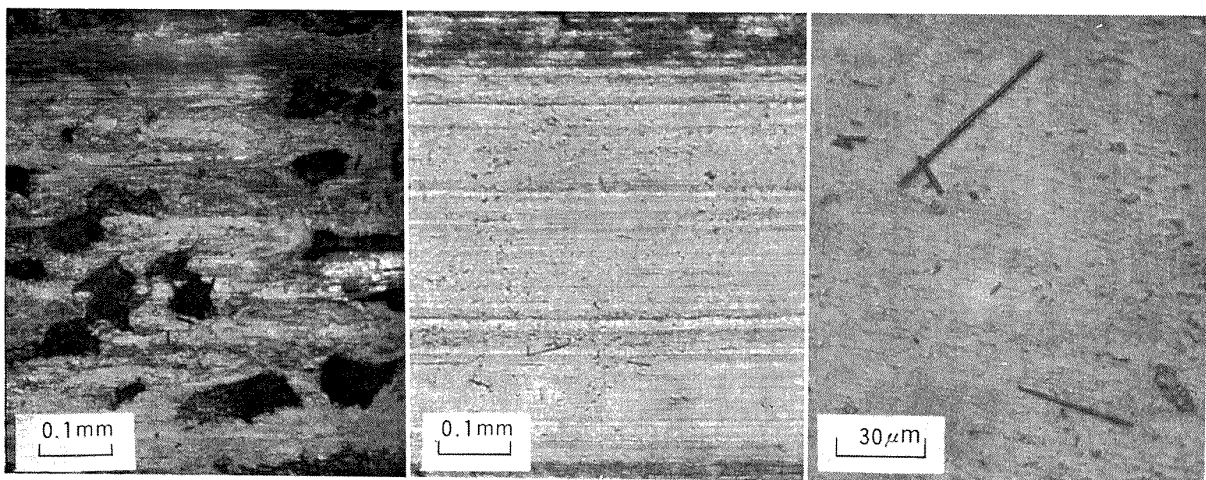
返している。このことは膜が部分的にはく離し金属接触を生じていることを示している。500°C では繰返し摩擦とともに電気抵抗は一樣に低下していき、抵抗がひとたびゼロになっても再び抵抗が増大することもみられた。したがって 500°C では部分的なはく離を生ずることなくほぼ一樣に膜が摩擦し、ひとたび抵抗がゼロになっても再び抵抗が増大することは、膜の流動性によりまわりからの補修により潤滑膜が形成されることを示している。



(荷重: 2 kg, 速度: 2 m/s)  
 図 2.16 PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜の 1 回転中の電気抵抗変化

図 2.17 は PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜の上記の電気抵抗の結果に対応する摩擦痕である。300°C では摩擦痕内に多数の局部的なはく離を生じており、これに対し 500°C では局部的なはく離はみられず一樣に摩擦しており、上記の電気抵抗の変化とよく対応している。

図 2.18 は PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜の各温度における摩擦係数と速度の関係である。PbO 溶射膜では図 2.10 に示したように速度による摩擦係数の変化が大きく、700°C においてはじめて速度に対して摩擦係数はほぼ一定した。PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜では室温でも速度による摩擦係数の変化は少なく、500°C で摩擦係数は速度に対してほぼ一定している。PbO 溶射膜で速度の影響が大きくあらわれているということは、下地金属の酸化物によって膜は強固になるが PbO の潤滑性は害され、かなり高温にならないと膜が軟化しないため速度増加による温度上昇が摩擦低下に要求されるためであろう。PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜では PbO が 4PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組地に分散しており、4PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 自体が下地金属の酸化物と同様とバインダの作用を行なうため、バインダとして要求される下地金属



温度: 300°C  
 摩擦回数: 2×10<sup>5</sup> 回

温度: 500°C  
 摩擦回数: 1.35×10<sup>5</sup> 回

(容重: 2 kg, 速度: 2 m/s)

図 2.17 PbO+5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射膜の摩擦痕

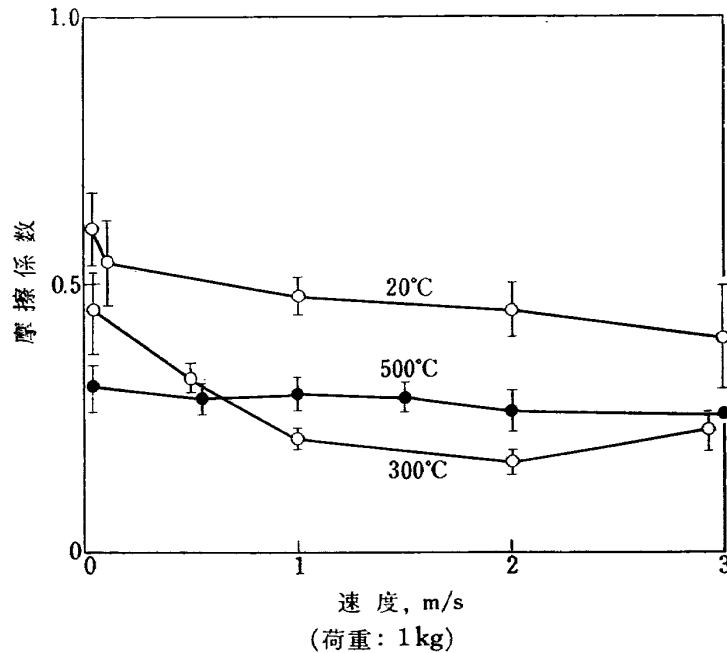


図 2.18  $\text{PbO} + 5\% \text{B}_2\text{O}_3$  溶射膜の摩擦係数と速度

の酸化物の量は  $\text{PbO}$  溶射膜よりも少なくともよい。したがって下地金属の酸化物による  $\text{PbO}$  の潤滑性への悪作用が減少し、かつ比較的低い温度で軟化しやすいことから摩擦係数に対する速度の影響は減少し、 $500^\circ\text{C}$  から速度に対して摩擦係数が一定するようになったと考えられる。第1章の図 1.29 の  $\text{PbO}$  塗布膜で、下地金属の酸化物の影響が少ないときは  $300^\circ\text{C}$  から速度に対して摩擦係数が一定したことからみても、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を添加したときはかなり  $\text{PbO}$  本来の性質に近づいたといえよう。

以上の結果から  $\text{PbO}$  に対する  $\text{SiO}_2$  の効果はほとんどみられなかったが、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の添加は非常に効果的であった。 $\text{B}_2\text{O}_3$  の添加は融点を下げるので、その使用限界温度は  $\text{PbO}$  の  $700^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  に低下するが、コーティングに際してバインドとしての下地金属の酸化物の量を減少でき、かつ  $350\sim 500^\circ\text{C}$  の温度範囲で  $\text{PbO}$  の酸化を防ぐため低い摩擦係数を与えるとともに、膜の流動性が大きいため高温で膜の摩耗はく離に対し補修再潤滑の作用が大で膜の耐久性は著しく増大する。この結果使用最高温度  $600^\circ\text{C}$  までは  $\text{PbO} + 5\% \text{B}_2\text{O}_3$  溶射膜が、 $600\sim 800^\circ\text{C}$  の高温には  $\text{PbO}$  単体の溶射膜が適している。

#### 2.4 第2章の結論

本章では  $\text{PbO}$  の金属面へのコーティングに関して実験を行ない、Slincy<sup>4)</sup> らが用いた  $\text{PbO}$  を塗布し、試片を電気炉中で加熱する方法は実用性に乏しいことから、新たにガス式溶射によるコーティング法を開発し

た。この方式によって得られた  $\text{PbO}$  溶射膜の摩擦、摩耗特性を明らかにし、実用性を確認した。主な結論はつぎの通りである。

(1) 高温で下地金属に生成する酸化物をバインダに利用し、ガス式溶射法により金属面に  $\text{PbO}$  潤滑膜を形成する方法を明らかにした。このようにして得られた  $\text{PbO}$  溶射膜は電気炉によるものとほぼ同一の摩擦、摩耗特性を示した。ガス溶射式は電気炉式に比較して、複雑な形状の表面にコーティングできること、また膜の厚さの調節が容易にできることなどから実用性に優れている。

(2)  $\text{PbO}$  溶射膜は塗布膜に比較して低速度で摩擦係数は非常に大きく、速度が高くなると塗布膜に近い摩擦係数を示す。したがって  $\text{PbO}$  溶射膜はある程度速度の高いところで使用する必要があるが、膜の耐久性は塗布膜に比較して著しく増大する。これは下地金属酸化物がバインダとして強固な膜を作るのに有効であるが、一方  $\text{PbO}$  自体の潤滑性を害するためである。

(3)  $\text{PbO}$  は  $350\sim 500^\circ\text{C}$  の温度範囲で酸化して  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  となり、この結果摩擦係数は増大し、膜の耐久性は著しく低下する。この  $\text{PbO}$  の酸化を防止し、バインダとして有効であるが  $\text{PbO}$  の潤滑性を害する下地金属の酸化物を減少させるため、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の添加を試みた。 $\text{PbO}$  に  $5\% \text{SiO}_2$  の添加は全く効果はなく、むしろ悪影響を与えた。 $5\% \text{B}_2\text{O}_3$  の添加は非常に効果的で、摩擦係数を低下させるとともに被膜の耐摩

耗性を著しく向上させた。ただし使用限界温度は PbO の 700°C から 600°C に低下する。

### 第3章 一酸化鉛 (PbO) の摩擦, 摩耗に およぼす雰囲気の影響

#### 3.1 まえがき

固体潤滑剤に対し雰囲気の影響が大きくあらわれることをはじめて明らかにしたのは Savage<sup>10)</sup> である。黒鉛の摩擦低下の機構は劈開面のすべりやすさにあるとされていたが, Savage は黒鉛の潤滑作用が吸着分子層の作用によるものであることを明らかにした。Savage の研究を契機として固体潤滑剤に対する雰囲気の影響は, その潤滑機構に関する本質的な問題として大きく取り上げられるようになった。Johnson<sup>11)</sup> らは真空中で二硫化モリブデンの摩擦が低いのは, 摩擦により遊離したいおうが黒鉛における吸着層の作用をすとした。これに対して Rowe<sup>12)</sup> は二硫化モリブデンは劈開底面ですべりがおこりやすいため摩擦が低くとし, 雰囲気によって摩擦係数が変化するのはこの底面でのせん断強さが雰囲気によって左右されるためと考えた。Haltner<sup>13)</sup> もこの立場から, 各種固体潤滑剤について大気圧から, 超高真空の雰囲気中で実験を行ない, 黒鉛, 窒化硼素は真空中で摩擦係数を増加するが, 一方 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub> など多くの層状

固体潤滑剤は一般に真空中で摩擦係数が低下し, 気体吸着分子の存在しないほうが摩擦が低いことを明らかにした。この結果から固体潤滑剤は, 黒鉛のように吸着物質を必要とするものと, MoS<sub>2</sub> のようにそれ自体が低摩擦で吸着物質の存在がむしろ摩擦を増加させるものの二種類に大別されるようである。

以上のように固体潤滑剤に対する雰囲気の影響はその潤滑作用を考えるにあたって非常に重要である。第1章でのべたように PbO は外部条件によって相変換を生じやすく, たとえば高温では低温で安定な赤色形 (βPbO) から黄色形 (αPbO) に変わる。このように PbO は外部条件によって相変換をおこしやすいことからいっても, 摩擦に雰囲気が大きな影響をおよぼすのではないかと考えられる。しかし PbO について雰囲気の影響に関する研究は全く行われておらず, 上記の黒鉛や MoS<sub>2</sub> の考え方がどのように適用できるかも不明である。本章では主として PbO の潤滑作用におよぼす雰囲気の影響について報告する。

#### 3.2 実験装置と実験法

第3章で用いた超高真空摩擦試験機の概略の構造図を図 3.1 に示す。摩擦部分は第1章の高温摩擦試験機と同一で, 回転する円板 A の上に棒状試片 B をすべらせた。B はアーム C に支えられ, C はステンレス・ベローズ D で真空槽としゃ断されて真空槽外にたの

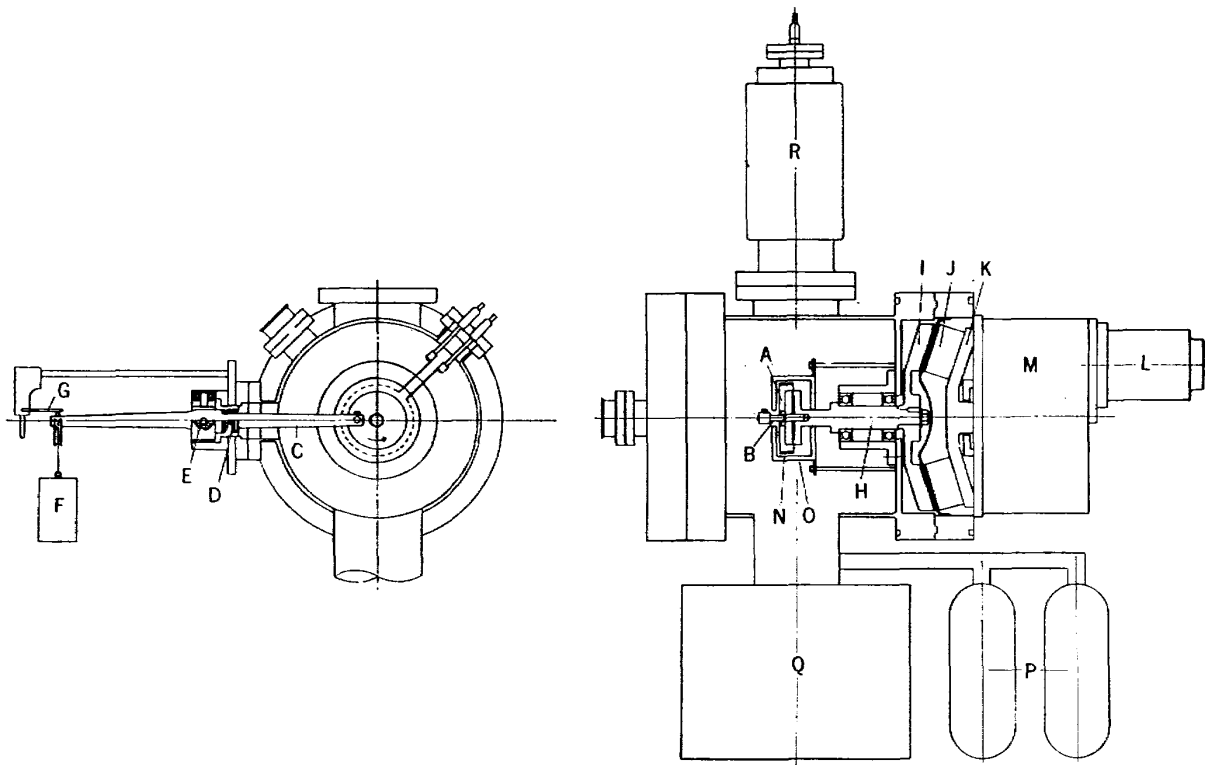


図 3.1 超高真空摩擦試験機の構造

ち、4個の玉軸受を用いたジンバル機構で支持される。棒状試片Bは重錘Fによって負荷され、摩擦抵抗はアームに接する板バネGにはりつけたストレインゲージでとり出し、自動ペン書きひずみ計で記録した。円板Aを支える軸Hは2個の玉軸受(#6206)によって支持され、他端に24個のスリットを設けた直径24cmの円板Iに直結している。この円板Iは厚さ1mmの真空槽の外板をへだてて真空槽外の24個のフェライト系磁石を円周に配置した円板Kによって駆動される。駆動は1PSの油圧モータLと、1:1, 1:10, 1:100の3段切替の変速機Mを介して行なわ

れ、毎分1回転から1000回転まで自由に变化できる。円板Aと棒状試片BはNのタンタルヒーターで最高600°Cまで加熱できる。Oは反射板である。試片の温度は円板Aを固定するボルトの中央と棒状試片のできるだけ摩擦面の近くまで1.5mmφの穴をあけ、1mmφのシーズ熱電対(クロメル・アルメル)を差し込んで測定した。真空槽内の雰囲気は荒引き用のソープションポンプPの2台と、125l/sの排気容量をもつイオンポンプQの1台で排気される。Rは排気速度を高めるためのサブリメーションポンプである。真空度は真空槽内の摩擦部分の近くにヌードイオ

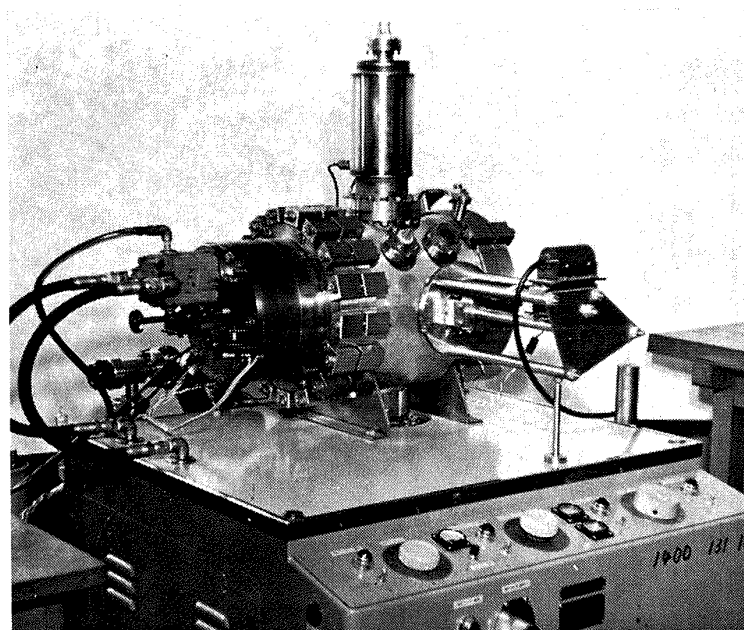


図 3.2 真空摩擦試験機 (1)

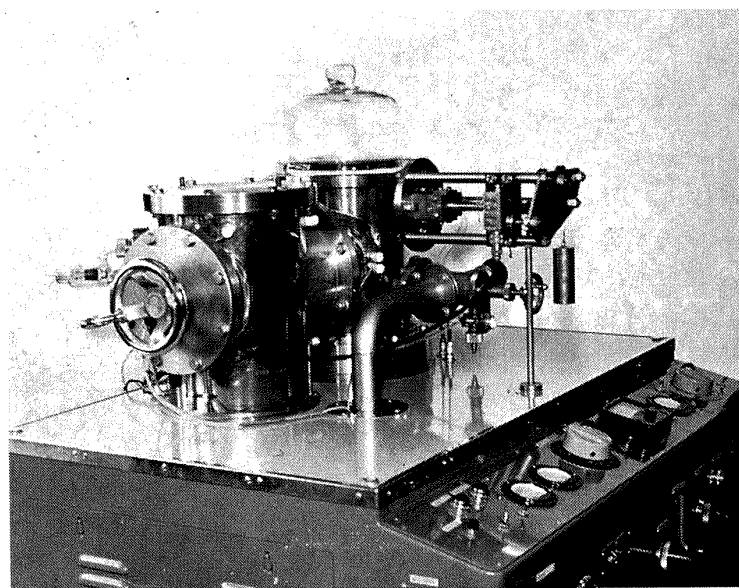


図 3.3 真空摩擦試験機 (2)

ンゲージを取り付け電離真空計で測定した。装置全体はシーズヒータにより 300°Cにベーキング可能で、最高到達真空度は  $10^{-10}$  torr である。真空槽の内径は 25 cm で装置全体は図 3.2 のようになる。

なお高い真空度を必要としない実験には図 3.3 の排気系に 2 台の油拡散ポンプと 1 台の油回転真空ポンプを用いた摩擦試験機を使用した。内部構造は図 3.1 の装置と全く同一であるが、排気系の関係から縦形になっている。この試験機の到達真空度は  $10^{-7}$  torr であるが、雰囲気を変化して行なう実験が手軽にかつ迅速にできる利点がある。排気系の途中に液体窒素のトラップを使用し、油拡散ポンプから油蒸気の逆流を防ぎ摩擦に影響しないことを図 3.1 のイオンポンプを用いたオイルフリーの超高真空摩擦試験機の結果と比較して確認した。

乾燥空気、Ar, N<sub>2</sub> などの雰囲気中の実験を行なうには、一度真空槽内の空気を回転ポンプで  $10^{-3}$  torr まで排気したなかにそれぞれ導入した。Ar, N<sub>2</sub> は市販のボンベ入り純ガスである。

PbO にとくにことわらない限り 200 メッシュ以下の黄色形( $\alpha$ PbO) を用いたこと、その他試験片の仕上げ、洗浄などは第 1 章におけるおなじである。

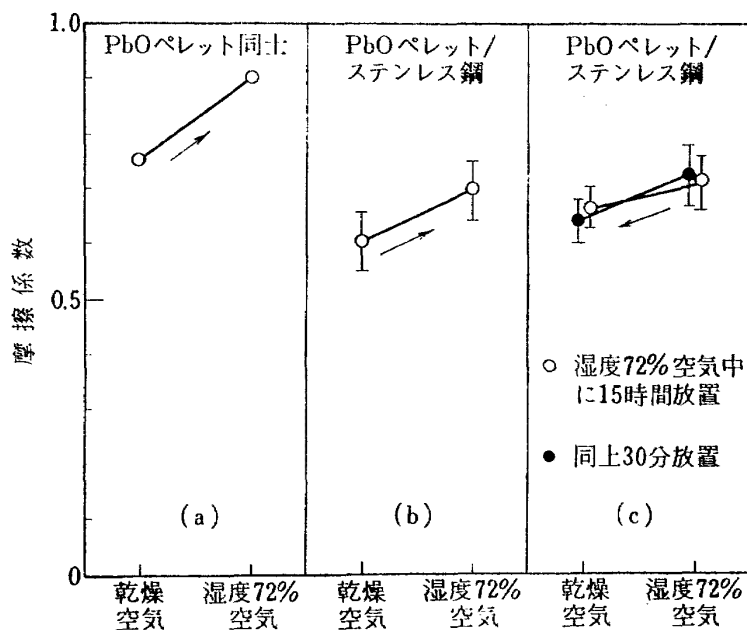
試片としては PbO ペレットの直径 11mm の円板および直径 3mm の棒状試片以外は、すべて円板(直径 70mm) にはステンレス鋼 (SUS 27), 棒状試片(直径 8mm 先端半球状) には高速度工具鋼 (SKH-

4A, かたさ H<sub>R</sub>C 50~60) を用いた。

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 湿度の影響

図 3.4 は PbO ペレット同士, PbO ペレットとステンレス鋼の摩擦係数におよぼす湿度の影響である。図 3.4 の (a) は PbO ペレット同士の場合で、あらかじめ  $10^{-8}$  torr の真空で 100°C, 1 時間のベーキングを行なってから真空槽に乾燥空気を導入して測定した摩擦係数と、ついで乾燥空気を相対湿度 72%の空気に置換して直ちに測定した摩擦係数を示した。乾燥空気中では摩擦係数は 0.75 であるが相対湿度 72%の空気中では 0.9 に増加する。図 3.4 (b) は PbO ペレットとステンレス鋼の場合で、乾燥空気を導入する前に真空中でベーキングを行なったなど条件は (a) と同一である。PbO ペレット同士に比較してそれぞれの摩擦係数の大きさは小さいが、湿度の影響は全くおなじにあらわれている。図 3.4 (c) は (b) とおなじく PbO ペレットとステンレス鋼との組み合わせであるが、(a) および (b) とに逆にはじめ相対湿度 72%の空気中に 15 時間および 30 分それぞれ放置したときの摩擦係数と、ついで乾燥空気に置換したときの摩擦係数である。相対湿度 72%の空気中に 15 時間あるいは 30 分放置しても摩擦係数はほぼ同一で、また (b) の乾燥状態から相対湿度 72%の空気に置換し直ちに測定した摩擦係数とほぼ同一である。ただ相対湿度 72%の空気中に 15 時間おいてから乾燥空気を導



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.4 PbO に対する湿度の影響

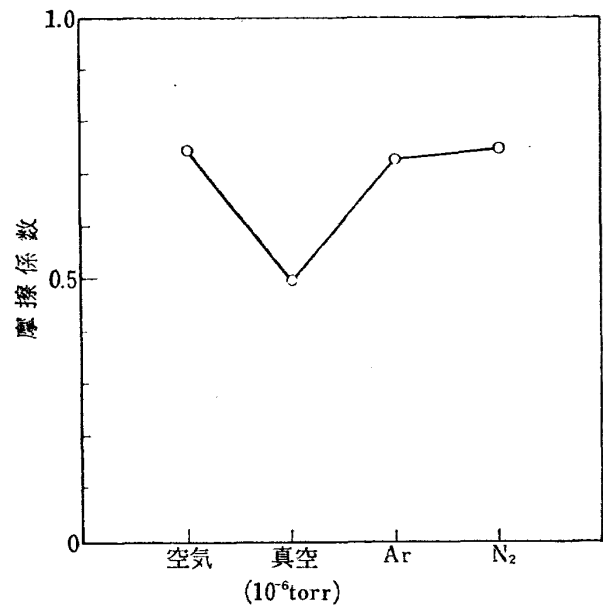


入したときの摩擦係数は、30 分放置したときの摩擦係数よりも若干大きく、かつ両者とも (b) の乾燥空气中におけるよりも大きい。これは乾燥空气中に置換した後短時間において測定したため、乾燥空气中の保持時間を長くすれば (b) の値に近づくものと考えられる。

以上のように湿度の影響はきわめて短時間にあらわれ、とくにその中に長時間においても摩擦係数に変化はなく、また図 3.4 (b) と (c) との比較から明らかなように湿度の影響は可逆的である。MoS<sub>2</sub> でも空气中の相対湿度が増加すると摩擦係数は増加する<sup>14)</sup>。Rowe<sup>12)</sup> は MoS<sub>2</sub> では本質的に劈開底面のすべりやすさが低摩擦の原因であり、水蒸気の吸着は劈開強さを増加させるため摩擦係数が増加するとしている。しかしこの考えがそのまま PbO にも適用できるかどうかは問題である。第 1 章でのべたように PbO は MoS<sub>2</sub> などと異なり劈開底面におけるすべりやすさよりも、バルクのせん断強さが温度上昇とともに著しく低下し、これが高温における低摩擦の原因となっている。室温附近ではせん断強さが著しく大きく PbO 自体にほとんど潤滑性はない。空气中の相対湿度が大きくなると表面に水の吸着分子層が形成され二面間の凝着が著しく増大するという実験結果<sup>15)</sup> からみて、PbO の場合は湿度によるせん断強さの変化よりも水の吸着分子層の影響と考えられる。また MoS<sub>2</sub> では水と反応して酸などの反応生成物を生じ腐食による摩擦が増加することなどが報告されているが<sup>14)</sup>、PbO ではこのような現象はみられなかった。むしろ PbO が水中で摩擦されるときは MoS<sub>2</sub> と全く違った挙動を示したが、この点については後でのべることにする。

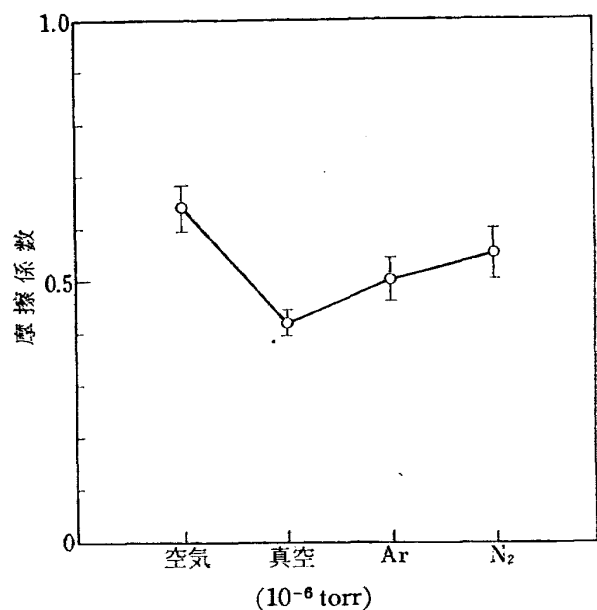
### 3.3.2 摩擦におよぼす雰囲気の影響

(1) PbO ペレット同士 図 3.5 は PbO ペレット同士の摩擦に対する雰囲気の影響である。乾燥空气中の摩擦係数は 0.75 であるが、10<sup>-6</sup> torr の真空中でははじめの摩擦係数は空气中におけると変わらないが繰返し摩擦とともに次第に摩擦係数は低下し 0.5 で一定する。この状態に空気を導入すると摩擦係数は次第に増加しふたたびもとの 0.75 に戻り、この変化は可逆的である。なお PbO ペレット同士および後でのべる各種条件下で雰囲気圧力を 10<sup>-9</sup> torr の高真空中にしても 10<sup>-6</sup> torr における同一結果が得られたので、実験の便から以下真空度としては 10<sup>-6</sup> torr を基準とした。雰囲気圧力の影響に関しては後でのべる。Ar, N<sub>2</sub> 中では真空中におけるほどの摩擦変化は生じていない。Ar 中で空气中におけるよりもごくわずか摩擦



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.5 PbO ペレット同士の摩擦係数と雰囲気



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.6 PbO ペレット/ステンレス鋼の摩擦係数と雰囲気

係数が低下しており、N<sub>2</sub> 中では空气中におけるとほとんど変わらない。

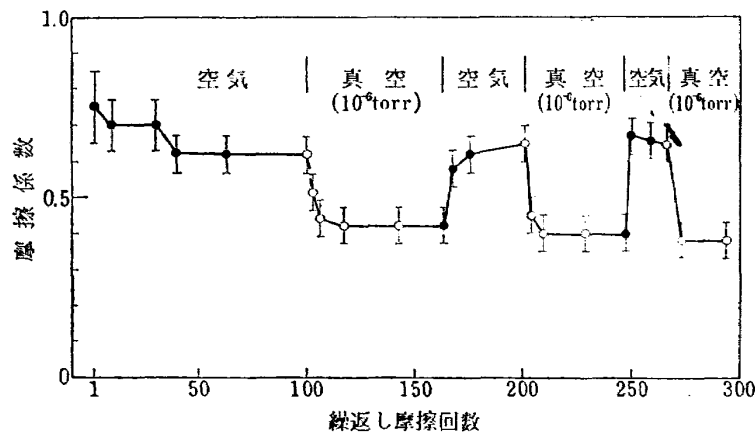
(2) PbO ペレット/ステンレス鋼 図 3.6 は PbO ペレットでステンレス鋼円板を摩擦したときの雰囲気の影響である。乾燥空气中における摩擦係数は 0.65 で図 3.5 の PbO ペレット同士の 0.75 より低い。真空中でも PbO ペレット同士の 0.5 から 0.4 に低下し、雰囲気による摩擦低下の大きさはおなじであ

る。PbO ペレット同士におけるととくに相違していることは、Ar, N<sub>2</sub> 中でも乾燥空气中に比較して摩擦係数の低下を生じていることである。ただし真空中に比較すると摩擦係数が大きく、N<sub>2</sub> よりも Ar のほうが摩擦係数が低いことは PbO ペレット同士における同一である。なおこの変化はいずれも PbO ペレット同士におけるとおなじく可逆的である。

空气中よりも真空あるいは Ar, N<sub>2</sub> 中の摩擦係数は低いが、PbO ペレット同士でのべたように、このような雰囲気中で摩擦したとき初回から低い摩擦係数を示すのではなく繰返し摩擦によって次第に摩擦係数が低下し低い値に落ちついている。図 3.7 はこの挙動を示したもので、空气中で初回の摩擦係数は 0.75 であるが多数回の繰返し摩擦を行なうと 0.65 で安定し、ついで 10<sup>-6</sup> torr に排気して摩擦するとはじめの摩擦係数は空气中におけると変わらないが、繰返し摩擦により次第に摩擦係数は低下し 0.4 で一定する。しかしいったんこの状態に達すると、空気、排気を繰

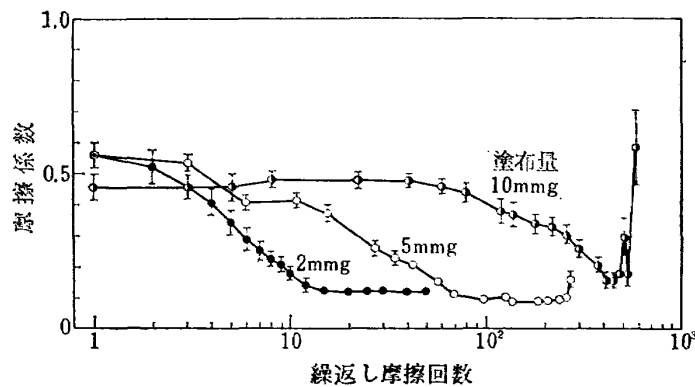
返したときは比較的少ない繰返し摩擦回数で定常状態に達する。Ar, N<sub>2</sub> においても傾向は同一で、このことから真空中あるいは Ar, N<sub>2</sub> 中における摩擦係数の低下にはその雰囲気と同時に摩擦作用も大きな寄与をしていることがわかる。

(3) PbO 塗布膜 ステンレス鋼円板に PbO の粉末を一様に塗布し、真空中で高速度工具鋼の棒状試片で摩擦したときの結果を図 3.8 に示す。PbO の塗布量は 3 種類に変化した。繰返し摩擦の初期における摩擦係数は空气中におけると同一であるが、次第に摩擦係数は低下し PbO ペレットにおけるよりも非常に低い値に落ちつく。ここで注目すべきことは塗布量が少ないほどすなわち膜厚が小さいほど少ない繰返し摩擦回数で定常状態に達していることである。ただし多数回の繰返し摩擦で安定した摩擦係数の大きさは塗布量の大小にかかわらず同一で約 0.1 である。塗布量によってこのように定常状態に達する繰返し摩擦回数に大きな相違があるが、いったんこの定常状態に達す



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.7 PbO ペレット/ステンレス鋼の繰返し摩擦特性と雰囲気



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

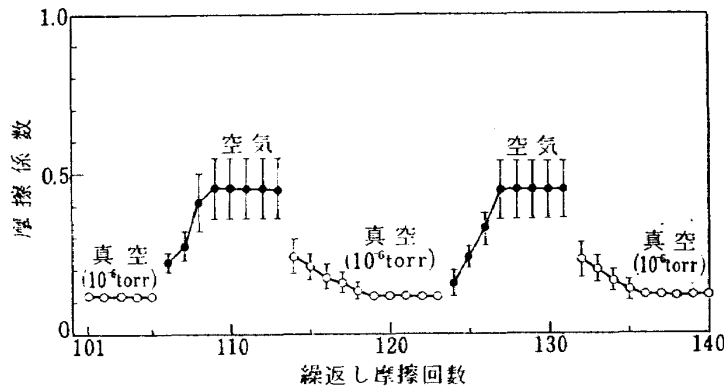
図 3.8 PbO 塗布膜の真空中 (10<sup>-6</sup> torr) における繰返し摩擦特性

ると塗布量の大小にかかわらず雰囲気の影響はすみやかにあらわれるようになる。図 3.9 は真空中で多数回の繰返し摩擦を行ない摩擦係数 0.1 の定常状態に達したところで、雰囲気を空気、真空と変化したときの摩擦係数と繰返し摩擦回数との関係である。塗布後真空中で摩擦をはじめたときは定常状態に達するのに、塗布量 2mg の非常に薄いときで 10 回、塗布量 10mg で 400 回の繰返し摩擦を要した。これに対し定状態になった後では塗布量に関係なくわずか 5~6 回の繰返し摩擦で雰囲気の影響を示すようになる。

以上の傾向は Ar, N<sub>2</sub> においても全くおなじであった。図 3.5 のペレット同士, 図 3.6 の PbO ペレット/ステンレス鋼における空気中と真空中の摩擦係数の差は 0.25 であったが, PbO 塗布膜では約 0.4 で真空の影響は大きくなっている。さらに PbO ペレット同士では N<sub>2</sub>, Ar の影響がほとんどあられず, PbO ペレット/ステンレス鋼で若干その影響があらわれたが, 塗布膜では N<sub>2</sub>, Ar 中でも大きく摩擦係数が低下し真空中の値に接近している。ただ

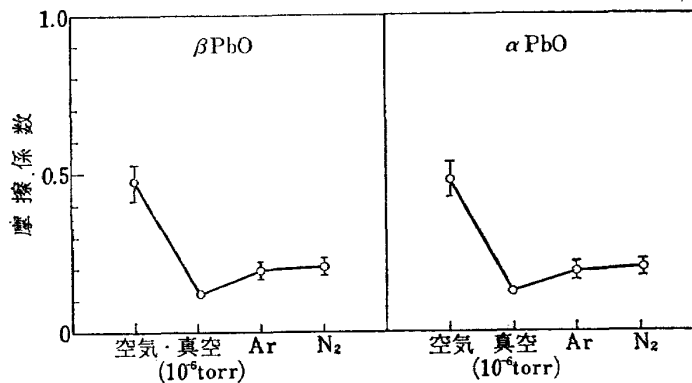
し真空中に比較するとやはり摩擦係数が大きく, N<sub>2</sub> よりも Ar のほうが摩擦が低いという傾向は変わらない。図 3.10 は αPbO, βPbO 塗布膜の空気中と真空, Ar, N<sub>2</sub> 中における定常状態の摩擦係数を示したものである。雰囲気の影響は結晶構造が違う αPbO と βPbO においても全くおなじにあらわれている。これは第 1 章でのべたように, この摩擦条件では βPbO は αPbO に変わっていると考えられるためである。

(4) PbO 溶射膜 図 3.11 は PbO 溶射膜の雰囲気を空気, 真空と変化したときの摩擦係数と繰返し摩擦回数との関係である。PbO ペレット同士, PbO ペレット/ステンレス鋼および塗布膜では真空中で摩擦しても多数回繰返し摩擦しないと低い摩擦係数を示さないが, いったん定常状態に達した後では少ない繰返し摩擦回数で雰囲気の影響を示すようになった。PbO 溶射膜では摩擦はじめから PbO 塗布膜などの多数回の繰返し摩擦を行ない定常状態に達したあとの挙動を示し, 5~6 回の繰返し摩擦で定常状態に達している。



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.9 PbO 塗布膜の繰返し摩擦特性と雰囲気



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.10 αPbO, βPbO 塗布膜の摩擦係数と雰囲気

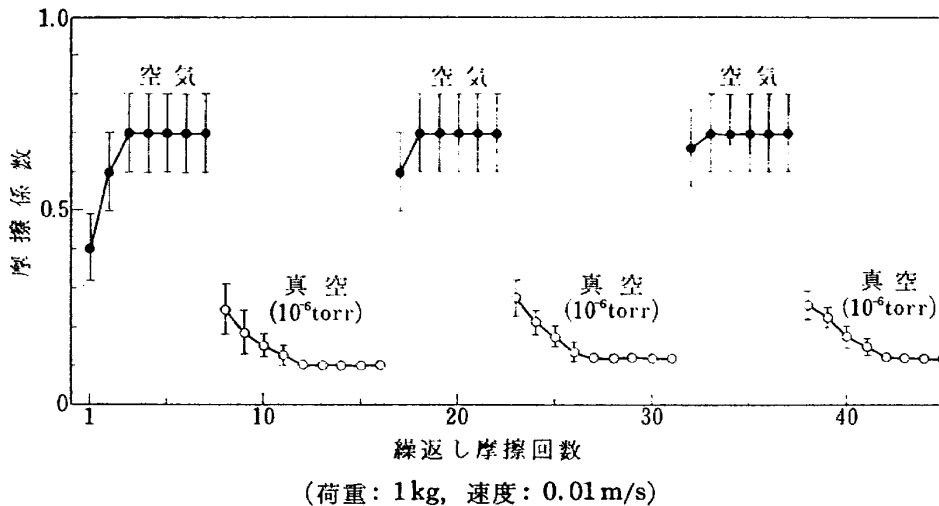


図 3.11 PbO 溶射膜の繰返し摩擦特性と雰囲気

図 3.12 は PbO 溶射膜の各種雰囲気中における摩擦係数で、空気中の摩擦係数は 0.7 で塗布膜よりも大きいですが、真空中の摩擦係数は 0.1 で塗布膜におけるよりもやや小さい。Ar や N<sub>2</sub> 中でも大幅な摩擦低下を生じており真空中の値に接近している。ただし真空中におけるよりはいずれも若干大きく、N<sub>2</sub> よりも Ar のほうが摩擦係数が低いという傾向はさきの PbO 塗布膜などとおなじである。

(5) 摩擦におよぼす雰囲気の影響に関する考察

前項でのべた PbO ペレット同士、PbO ペレット/ステンレス鋼、塗布膜、溶射膜の各種雰囲気中の摩擦係数をまとめて図 3.13 に示す。図 3.13 で空気中の

摩擦係数は PbO の適用条件によって相違しているが、この理由についてはすでに第 1 章で論じたので省略する。図 3.13 から摩擦係数に対する雰囲気の影響に関してつぎの特徴的なことがみられる。第 1 は PbO ペレット同士における N<sub>2</sub> を除いていずれの場合でも空気中よりも真空、Ar、N<sub>2</sub> 中では摩擦係数が減少するということである。またいずれの場合にも真空中の摩擦係数をもっとも低く、ついで Ar、N<sub>2</sub> の順で摩擦係数が大となっていることである。第 2 は PbO ペレット、塗布膜、溶射膜など PbO の適用条件によっ

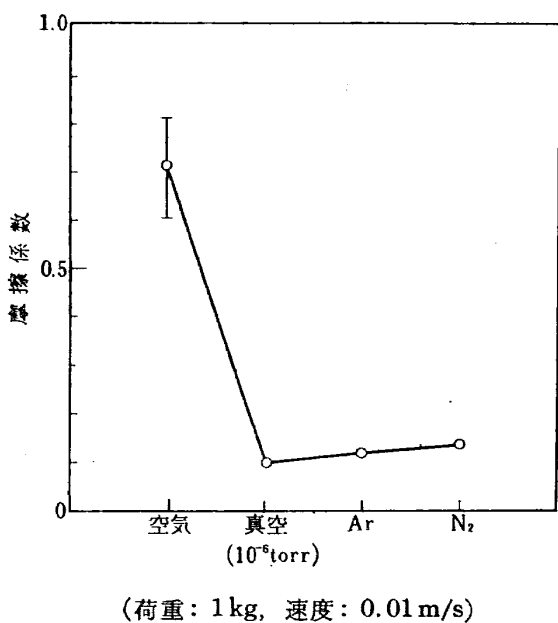


図 3.12 PbO 溶射膜の摩擦係数と雰囲気

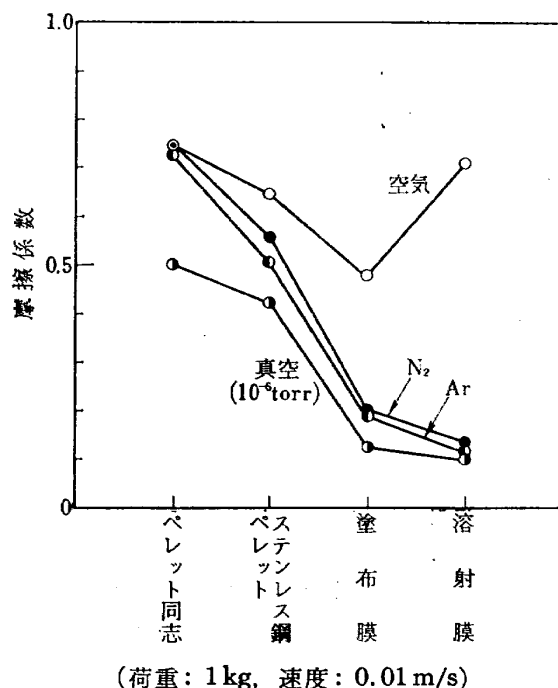


図 3.13 PbO の摩擦係数と雰囲気

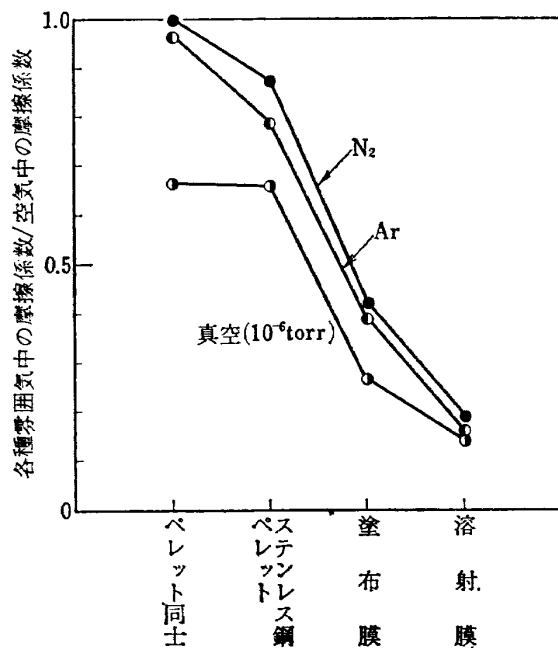
て雰囲気による摩擦低下の様相が大幅に相違していることである。図 3.14 は各種条件における空気中の摩擦係数に対する真空, Ar, N<sub>2</sub> 中の摩擦係数の比を示したもので, PbO 溶射膜が雰囲気の影響がもっとも大きくあらわれている。

PbO ペレット, 塗布膜あるいは溶射膜など PbO の適用条件によって雰囲気による摩擦低下に著しい相違があることにについては後で論じることとし, まず PbO 塗布膜や溶射膜で明瞭に認められるように PbO が空気中よりも真空, Ar, N<sub>2</sub> 中で摩擦係数が小さいということについて考察する。黒鉛や窒化硼素などを除いて MoS<sub>2</sub> や WS<sub>2</sub> などの層状固体潤滑剤は空気中より真空中で摩擦係数が小さいということが Haltner<sup>15)</sup> によって報告されている。この説明として湿度の項ですでにのべたように, MoS<sub>2</sub> などの層状固体潤滑剤は本質的に劈開底面のすべりやすさが低摩擦の原因であり, 気体分子の吸着は劈開強さを増加させるため摩擦が増大するというのである。この気体吸着の考えがそのまま PbO に適用できるかどうかは問題である。PbO は MoS<sub>2</sub> などと異なり劈開面でのすべりよりもバルクのせん断強さに摩擦が依存し, 高温でバルクのせん断強さは著しく低下するが室温附近ではせん断強さは非常に大きく PbO 自体にほとんど潤滑作用はない。たとえば図 3.12 の PbO 溶射膜で真空, Ar, N<sub>2</sub> 中では摩擦係数は約 0.1 で MoS<sub>2</sub> などの摩擦係数と

同程度であるが, 空気中では 0.7 と非常に大きい。MoS<sub>2</sub> では真空中の摩擦係数 0.07 が空気中で 0.1 に増加しており, 空気中の摩擦係数が真空中より大きいといっても空気中でも良好な潤滑作用を示しており, 真空中でさらに潤滑性がよくなるということにすぎない。PbO の場合気体分子の吸着によるせん断強さの増加を考慮しても, 溶射膜において空気中のせん断強さが真空中の 7 倍にも増大するということは考えにくい。また PbO 溶射膜でとくに顕著であるが, 真空のみならず Ar, N<sub>2</sub> 中でも真空中と同程度の低い摩擦係数を示している。したがって PbO が真空, Ar, N<sub>2</sub> 中で空気中よりも非常に摩擦が小さいということに対しては MoS<sub>2</sub> などにおけるとは違った機構によるものと考えられる。

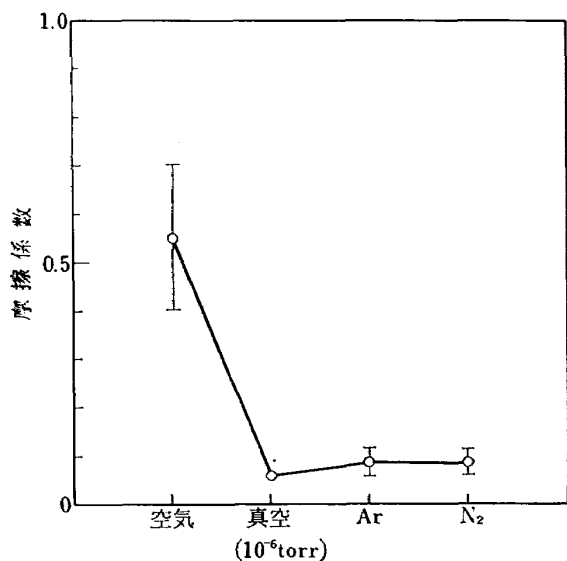
第 1 章でのべたように PbO は MoS<sub>2</sub> などとは違って外部条件によって相変換を生じやすいことから, この見地から, 雰囲気の影響を検討する必要がある。PbO は雰囲気中の酸素の分圧が少ないときは  $2\text{PbO} \rightleftharpoons 2\text{Pb} + \text{O}_2$  なる反応を生じ, 25°C でこの反応をおこす酸素の分圧は  $1.9 \times 10^{-67} \text{ atm}$  といわれている<sup>16)</sup>。本結果における真空は  $10^{-6} \text{ torr}$  程度であるから, この程度の真空では上記の反応はおこり得ない。また Ar, N<sub>2</sub> も市販の純ガスで当然かなりの酸素が混入しており, この場合にも上記の反応はおこり得ない。しかし摩擦作用が付加された場合には上記の反応がおこり得る可能性がある。このような現象はメカノケミストリーとしてよく知られている<sup>17)</sup>。もしも真空, Ar, N<sub>2</sub> 中の低摩擦が上記の反応によるものとするれば, 空気中の大きな摩擦係数は PbO 本来のものであり, 真空, Ar, N<sub>2</sub> 中の低い摩擦係数は Pb によることになる。Pb が真空, Ar, N<sub>2</sub> 中でこのように低い摩擦係数を示すかどうかをみるために, ステンレス鋼円板に Pb の薄膜を塗布し, 高速度鋼棒状試片で各種雰囲気中で摩擦した結果が図 3.15 である。Pb 塗布膜に対する雰囲気の影響は図 3.12 の PbO 溶射膜におけると全くおなじである。この結果から PbO は真空, Ar, N<sub>2</sub> 中で摩擦作用によって上記の反応を生じ, 摩擦面に形成された Pb が低摩擦をもたらしていることが明らかである。Pb 塗布膜で空気中で非常に摩擦係数が大きいのは, 空気中で Pb が酸化し PbO になり PbO の摩擦を示したためである。

PbO が Pb に変わる反応が  $10^{-6} \text{ torr}$  程度の真空あるいはかなり酸素が混入していると思われる Ar, N<sub>2</sub> 中でもおこり得るのは, 摩擦によってメカノケミカル反応が誘起されるためであるとしたが, このことは前



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.14 PbO の各種雰囲気中と空気中の摩擦係数との比



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.15 PbO 塗布膜の摩擦係数と雰囲気

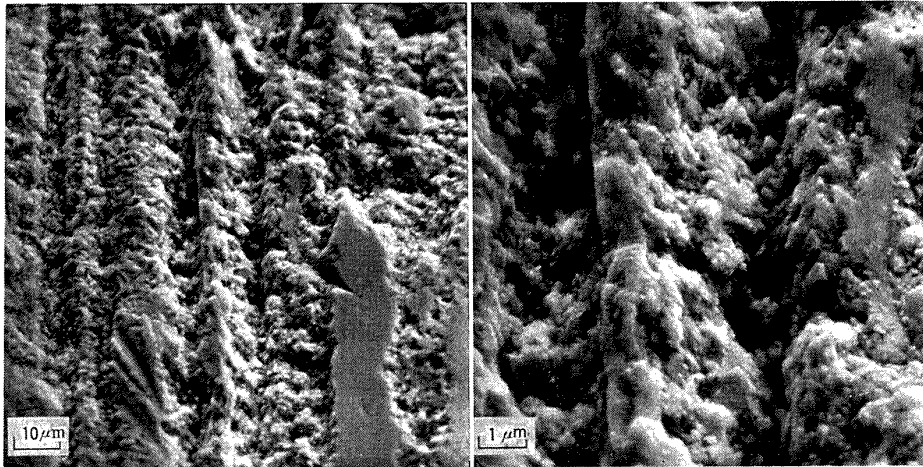
節の多くの実験事実からも証しうる。すなわち図 3.7, 図 3.8 で PbO をたんに真空あるいは Ar, N<sub>2</sub> 中で摩擦してもはじめは空気中におけるとおなじ摩擦係数を示し, 数多く繰返し摩擦を行なうことによって低い摩擦係数に到達することである。このように摩擦作用が重要な役割を果していることから, さきにのべた雰囲気の影響に関する第 2 の問題である PbO の適用条件によって摩擦低下の様相が相違するというのも理解できるのである。PbO ペレット同士ではペレットの摩耗が大きく繰返し摩擦の際同一の PbO 粒子が摩擦を受ける割合が少ないため摩擦面で PbO が Pb に変わる反応がおこりにくく, このため真空中で多数回繰返し摩擦しても摩擦係数の低下は小さい。ただし空気中に比較して N<sub>2</sub> では摩擦係数に変化がなく, Ar で若干低下しているのは, 真空に比較して N<sub>2</sub>, Ar 中の酸素量が多いためか, 酸素以外の気体の存在は真空中におけるほど上記反応に対して効果的でないためと考えられる。PbO ペレット/ステンレス鋼では N<sub>2</sub> でも摩擦低下を生じるようになり PbO ペレット同士より雰囲気の影響が大になっているのは, 一方がステンレス鋼のため繰返し摩擦したとき同一 PbO 粒子が摩擦を受ける機会が増加したためである。

図 3.7 で定常状態に達した後では雰囲気を変化したとき比較的短い繰返し摩擦回数で変化することも, それだけ摩擦面がなじみ同一の PbO 粒子が摩擦を受けるようになったためである。PbO 塗布膜では真空中, さらに Ar, N<sub>2</sub> 中でも著しい摩擦係数の低下を

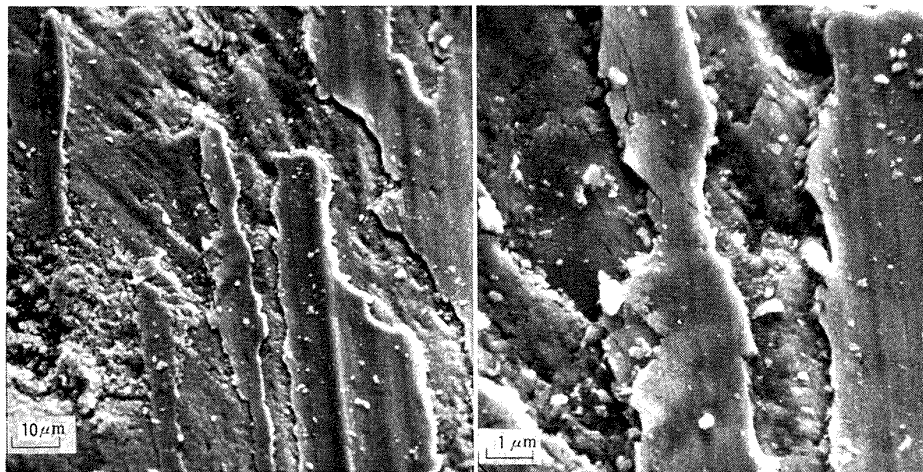
生じているのは, PbO ペレットのようにそれ自身が摩擦することなく膜が薄いため同一の PbO 粒子が繰返し摩擦を受ける機会が著しく増大したためである。ただし図 3.8 で塗布膜でもはじめは摩擦面間にルーズな粒子が存在しているため摩擦は大きく, 繰返し摩擦によって膜がなじみ, 同一の PbO 粒子が繰返し摩擦を受ける機会が増加するようになってはじめて上記の反応が摩擦面でおこり摩擦が低下している。PbO の塗布量が少ないほど少ない繰返し摩擦回数で低い摩擦係数に到達するのは, 膜が薄いほど早く定常状態に達し同一の PbO 粒子が繰返し摩擦を受けやすくなるためである。また図 3.9 のようにいったん定常状態に達した後では真空中で摩擦ははじめから低い摩擦係数を示し非常に少ない摩擦回数で一定するようになることもおなじ理由による。PbO 溶射膜では図 3.11, 図 3.12 のように真空中のみならず Ar, N<sub>2</sub> でも大きな摩擦低下を生じ, また摩擦ははじめから数回の繰返し摩擦で定常状態に達している。PbO 溶射膜では PbO 粒子が下地金属の酸化物によって固定されており, 繰返し摩擦に際してははじめから同一の PbO 粒子が摩擦を受けやすく PbO から Pb への反応が促進されるためである。図 3.16 は PbO 溶射膜の空気および真空中における摩擦痕の写真である。空気中では凸凹が大きく摩擦痕が非常に荒れているのに対し, 真空中では摩擦された部分が圧延されたようになっておりかつ表面もなめらかである。これは摩擦面で Pb が生成されたためと考えられる。

上記のように PbO は  $2\text{PbO} \rightleftharpoons 2\text{Pb} + \text{O}_2$  なる反応がおこり得ない  $10^{-6}$  torr 程度の真空中でも摩擦されると摩擦面でメカノケミカル反応が誘起されるが, つぎにどの程度の真空度からこの反応を生じ得るかを検討する。図 3.17 は PbO 溶射膜の雰囲気圧力と摩擦係数との関係である。数 10 torr の圧力から摩擦係数の低下を生じ,  $10^{-2}$  torr から  $10^{-9}$  torr まで低い摩擦係数で一定している。したがって摩擦作用が共存するときは上記の反応はかなり低い真空度でもおこり得るわけで, PbO は雰囲気圧力の変化に対して非常に敏感であるといえる。

PbO が空気中では非常に摩擦係数は大きい真空あるいは Ar, N<sub>2</sub> 中などで摩擦係数が低いのは, PbO が酸素の分圧が小さい雰囲気中で摩擦作用により摩擦面に Pb を形成するためであると結論された。このことから真空あるいは Ar, N<sub>2</sub> 中のみならず他のなんらかの手段で PbO を酸素から断すれば摩擦係数は低下する筈である。図 3.18, 図 3.19 は PbO 塗



空 気 中

真 空 中 ( $10^{-6}$  torr)

(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.16 PbO 溶射膜の空气中, 真空中における摩擦痕

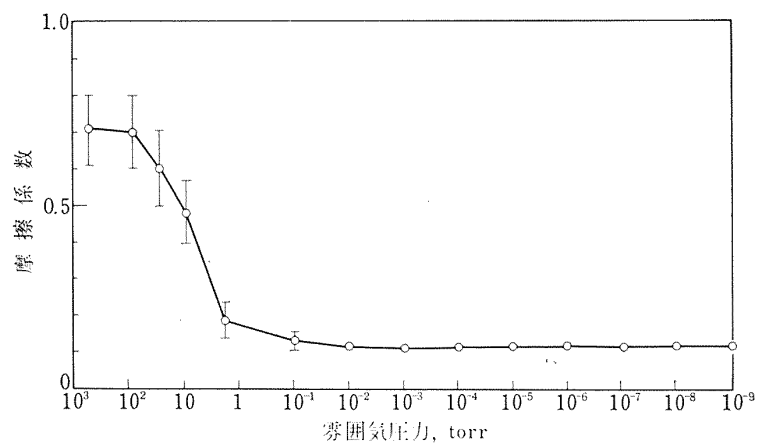
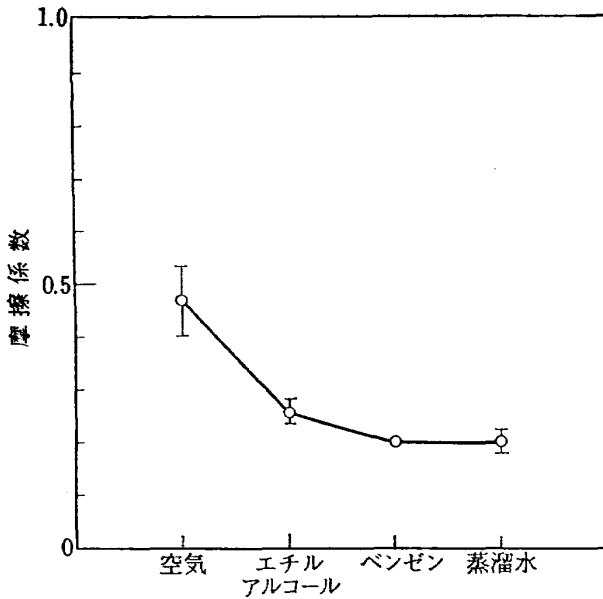
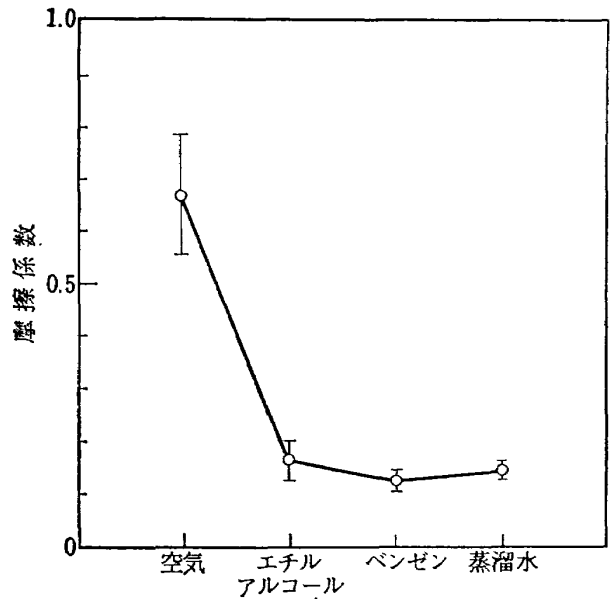


図 3.17 PbO 溶射膜の摩擦係数と雰囲気圧力



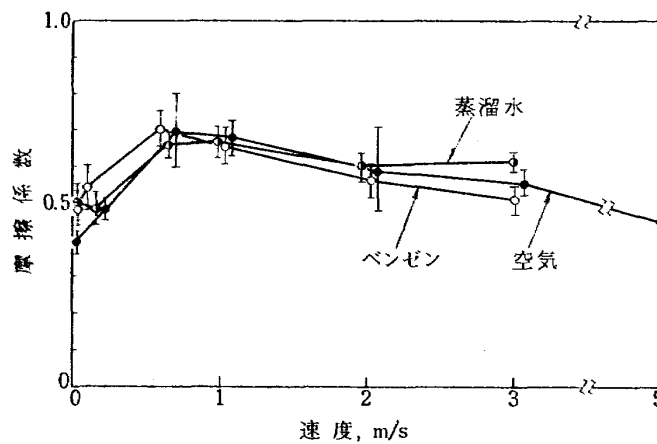
(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.18 PbO 塗布膜の摩擦係数と雰囲気



(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

図 3.19 PbO 溶射膜の摩擦係数と雰囲気



(荷重: 1 kg)

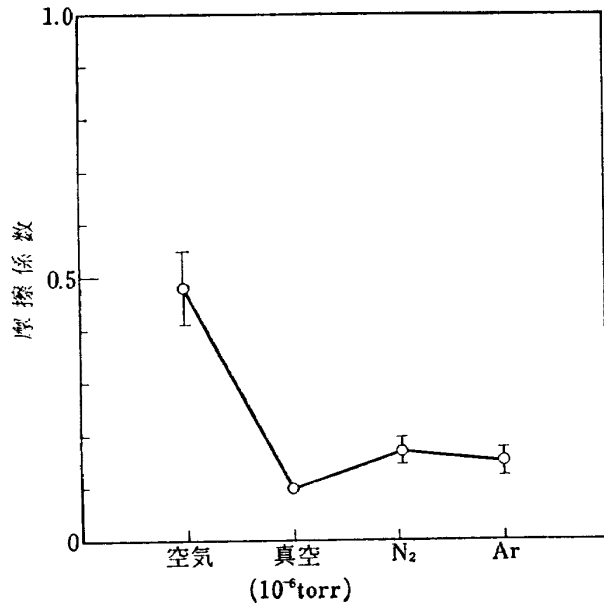
図 3.20 高速度鋼/ステンレス鋼の各種雰囲気中における摩擦係数と速度

布膜、溶射膜についてエチルアルコール、ベンゼン、蒸溜水で膜を被覆して摩擦した結果である。予想通り酸素をしゃ断することによって摩擦係数は低下しており、この摩擦低下がエチルアルコール、ベンゼン、蒸溜水の潤滑によるものでないことは図 3.20 の PbO 膜が存在しないときのそれぞれの流体中の摩擦係数の大きさから明らかである。3.3.1 でのべたように MoS<sub>2</sub> では水が存在すると反応し、その反応生成物が腐食をおこすと報告されているが、これに対して PbO では数分子層程度の水の存在は摩擦を増大させるが、水の層が厚く形成されると摩擦が著しく小さくなり、

かつ腐食作用がないということは興味ある特性である。

PbO でみられた雰囲気の影響は PbO 以外の Pb 酸化物についてもみられる。PbO は 350~500°C で酸化し Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> になるが、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> においても図 3.21 のように雰囲気の影響は PbO と全く同一である。これも真空あるいは Ar, N<sub>2</sub> で Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が PbO に変わりついで Pb を形成するためである。なおこれ以外にも表 3.1 のように Pb 系は一般に空気中よりも真空中が摩擦が低い。ただしこれら全部について PbO における機構が適用できるかは問題である。





(荷重: 200 g, 速度: 0.01 m/s)

図 3.21 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜の摩擦係数と雰囲気

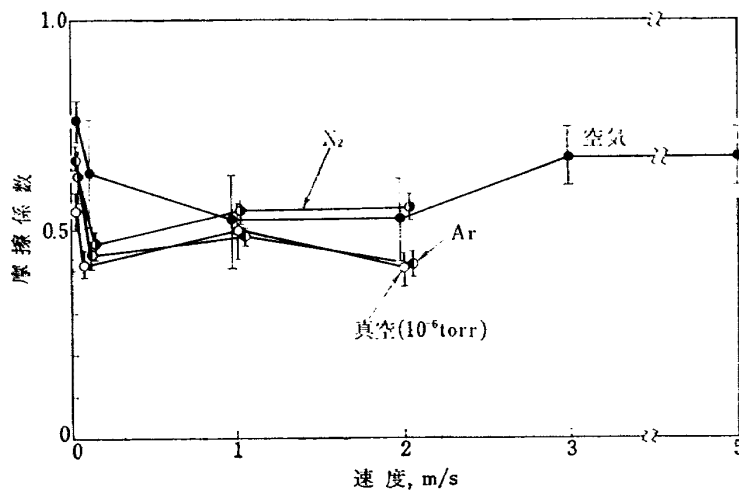
表 3.1 Pb 化合物塗布膜の空气中, 真空中における摩擦係数  
(荷重: 1 kg, 速度: 0.01 m/s)

	摩 擦 係 数	
	空 気 中	10 <sup>-6</sup> torr 中
PbF <sub>2</sub>	0.25	0.13
PbCl <sub>2</sub>	0.26	0.10
PbBr <sub>2</sub>	0.24	0.18
PbI <sub>2</sub>	0.18	0.14
PbS	0.15	0.13

### 3.3.3 摩擦の速度・荷重特性におよぼす雰囲気の影響

(1) 摩擦の速度特性 図 3.22, 図 3.23, 図 3.24, 図 3.25 に PbO ペレット/ステンレス鋼, PbO 塗布膜, PbO 溶射膜の各種雰囲気中における摩擦の速度特性を示す。図 3.22 の PbO ペレット/ステンレス鋼では PbO ペレットの摩耗も大きくこのため速度が大きいところでは摩擦係数のばらつきも大きく明瞭でないが、いずれもはじめ速度増加とともに摩擦低数が低下し、ついで速度に対しほぼ一定する傾向を示している。とくに空気中と真空中あるいは Ar, N<sub>2</sub> 中との間の摩擦の速度特性に大きな相違はみられない。しかし図 3.23 の PbO 塗布膜では空気中で速度増加とともに摩擦係数が低下するに対し、真空中では速度に対し摩擦係数は一定である。図 3.24, 図 3.25 の PbO 溶射膜では空気中で塗布膜よりもさらに速度による摩擦係数の変化が大きく、速度増加とともに摩擦係数は大幅に低下しているが、真空中その他 Ar, N<sub>2</sub>, エチルアルコール, ベンゼン, 蒸留水中でも塗布膜とおなじく速度に対して摩擦係数はほぼ一定している。なお図 3.26 は Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜の結果で、PbO 塗布膜と同一の速度特性を示している。

以上の結果から PbO ペレットのようにそれ自体の摩耗が大きく雰囲気の影響があらわれ難い場合は別として、空気中では速度増加とともに摩擦係数は大きく低下するが、真空中では摩擦係数自体が小さいとともに速度によって摩擦係数はほとんど変化しない。空気中で速度の影響が大きいということは、速度増加により摩擦面の温度が上昇し、第 1 章, 第 2 章でのべたように PbO は温度上昇とともに摩擦係数が大きく低下



(荷重: 1 kg)

図 3.22 PbO ペレット/ステンレス鋼の各種雰囲気中における摩擦係数と速度

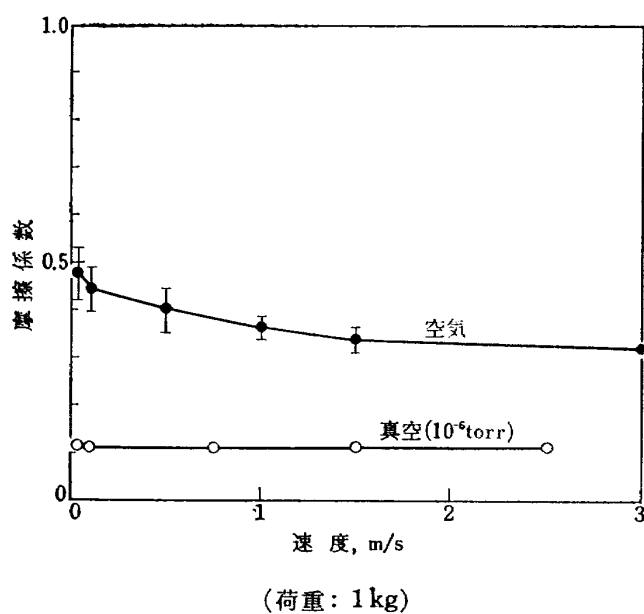


図 3.23 PbO 塗布膜の各種雰囲気中における摩擦係数と速度

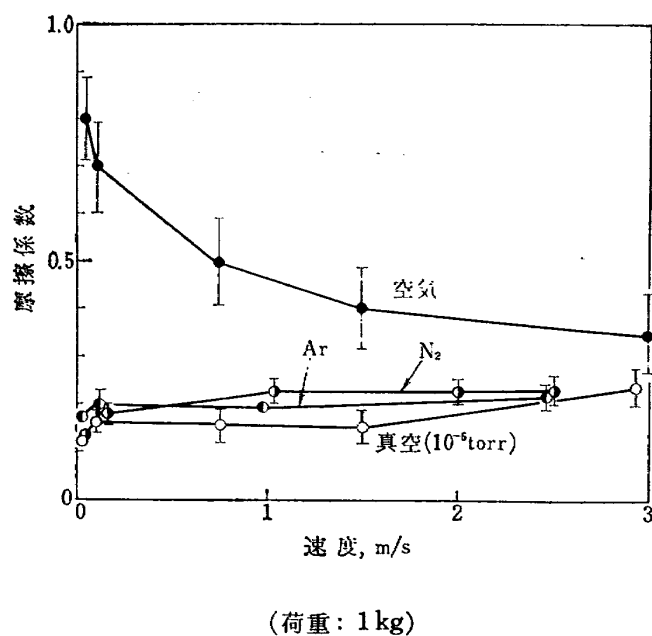


図 3.24 PbO 溶射膜の各種雰囲気中の摩擦係数と速度

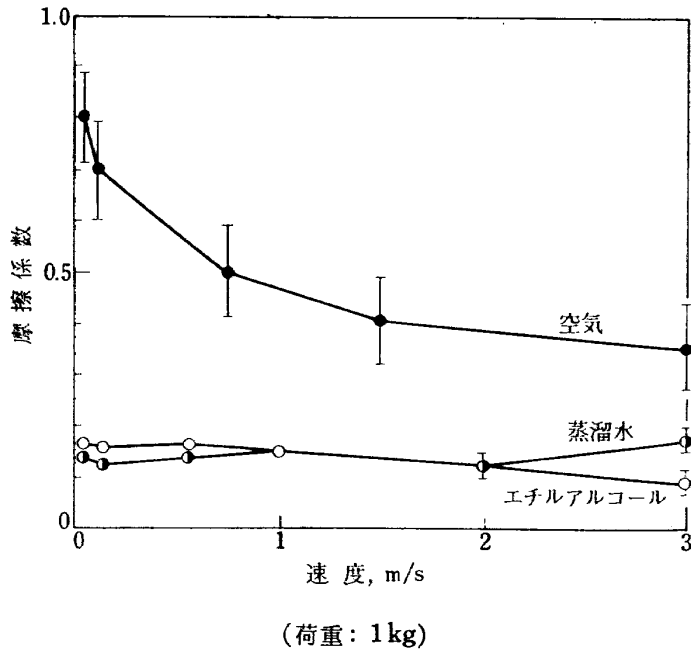


図 3.25 PbO 溶射膜の各種雰囲気中における摩擦係数と速度

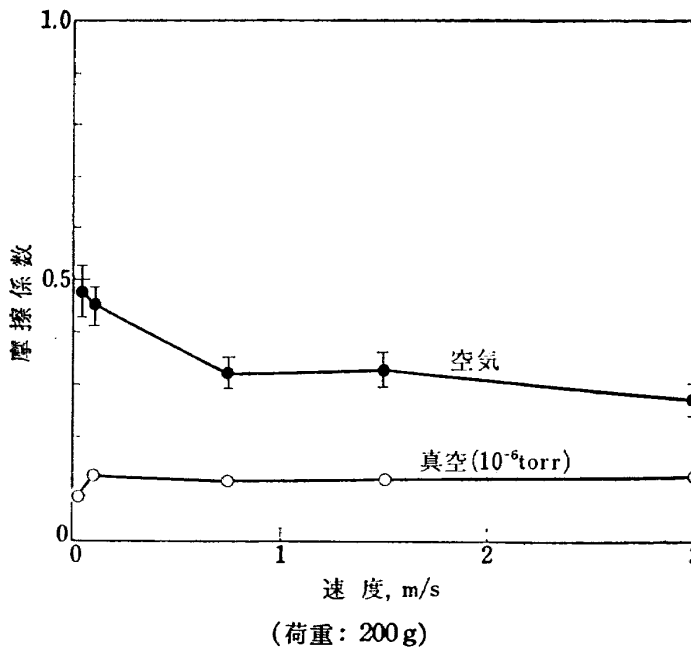


図 3.26 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜の各種雰囲気中における摩擦係数と速度

することから、摩擦の温度特性によるものと考えられる。しかし第2章図 2.9 の PbO 溶射膜の摩擦の温度特性において、速度 0.01 m/s において摩擦係数が 0.5 になるのは 600°C であることから、図 3.24 の空気中の摩擦の速度特性において摩擦係数が 0.5 となる 0.75 m/s の速度では摩擦面温度は 600°C ということになる。摩擦面の真実接触部の温度が高温度になることは実験、理論からも明らかにされているが<sup>18)</sup>、こ

の程度の速度でこのような高温度になるかは疑問である。Rabinowicz<sup>19)</sup> は真実接触面の温度上昇  $\theta_m$  の近似式として次式を与えている。

$$\theta_m = 9400 f r v / J(k_1 + k_2) \quad (3.1)$$

ここに、 $J$  は熱の仕事当量、 $k_1$  および  $k_2$  は摩擦面の熱伝導率、 $f$  は摩擦係数、 $r$  は表面エネルギー、 $v$  はすべり速度である。Rabinowicz はいろんな摩擦材料の組み合わせについて上式を計算し、 $\theta_m/v$  は 0.5~

1.5°C/cm/s の範囲にあるとしている。したがって速度 0.75 m/s における温度上昇は 37.5~112°C となる。棒状試片に熱電対を挿入し摩擦面から 2 mm のところの温度を測定した終果では温度上昇として 30°C が得られている。この結果から速度 0.75 m/s における摩擦面温度は 600°C よりはるかに小さいと考えられる。しかしこの速度で 0.01 m/s の 600°C における摩擦係数が得られていることから、摩擦に対する速度の影響にはたんに温度上昇の効果だけでなく他の因子も影響していると考えられる。たとえば曾田、笹田<sup>20)</sup>は凝着摩耗の研究で、結合部が破断してからその点がふたたびつぎの結合部を形成するまでの自由時間だけ処女面は露出するとし、この自由時間はすべり速度と見掛け接触圧力  $p$  の積  $pv$  に逆比例することを明らかにしている。したがって速度あるいは圧力が大になるということは真実接触部では空気中といえども真空中

の状態に近づくことにはかならない。もしそうであるならば空気中の摩擦の速度特性には温度の効果も当然入っているが、それと同時に速度が高くなると、次第に真空中の状態に近づき、それによる摩擦低下も大きくきいてくると考えられる。とくに図 3.17 に示したように高真空中でなくとも比較的低い真空度でも PbO から Pb の反応がおこることからみても速度の効果は大きいと思われる。このように考えると PbO の空気中の摩擦係数に速度の影響が大きくあらわれるということも理解できる。

(2) 摩擦の荷重特性 図 3.27 は PbO 塗布膜、図 3.28 は PbO 溶射膜の摩擦係数と荷重との関係である。速度特性と同一傾向を示しており、空気中ではいずれも荷重増加とともに摩擦係数は減少し、真空中では荷重に対しほぼ一定である。空気中で荷重による摩擦係数の変化が大きいということについては前節の

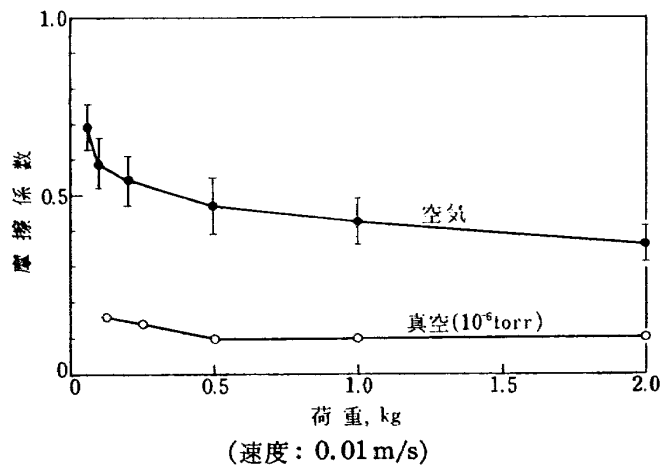


図 3.27 PbO 塗布膜の各種雰囲気中における摩擦係数と荷重

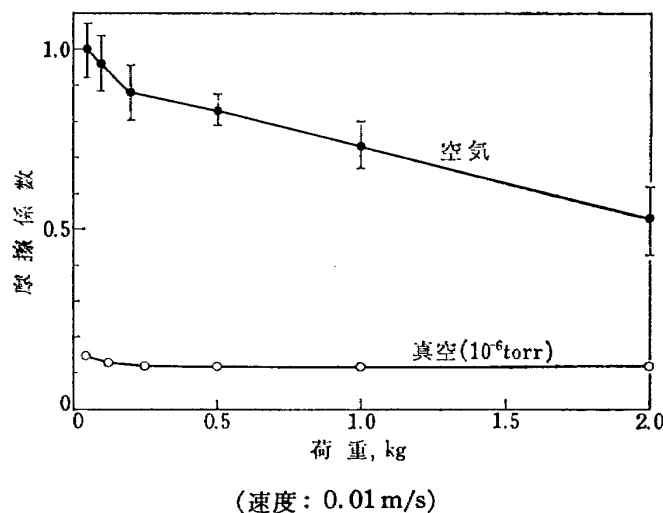
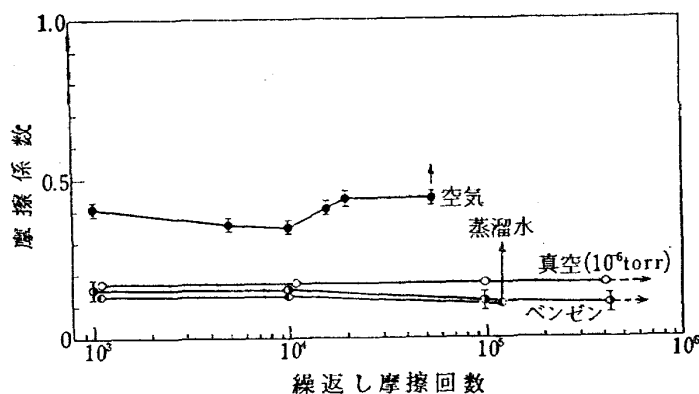
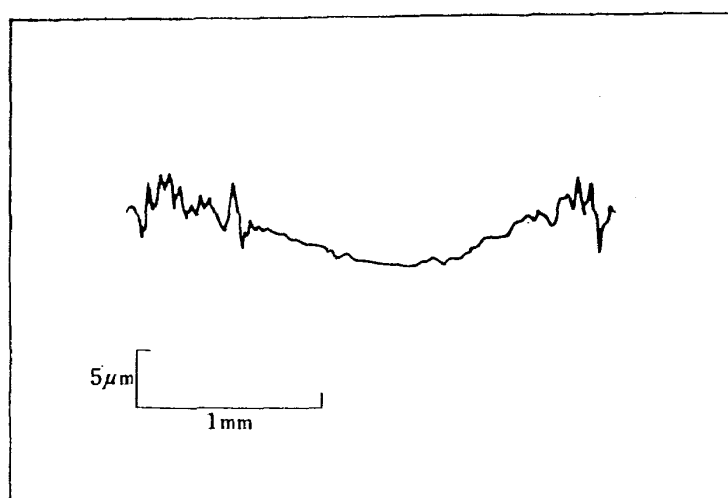


図 3.28 PbO 溶射膜の各種雰囲気中における摩擦係数と荷重



(荷重: 2 kg, 速度: 2 m/s)

図 3.29 PbO 溶射膜の各種雰囲気における寿命



(荷重: 2 kg, 速度: 2 m/s, 摩擦回数: 4 × 10<sup>5</sup> 回)

図 3.30 PbO 溶射膜の真空中 (10<sup>-6</sup> torr) における摩擦痕

速度の影響と同様に考えることができよう。

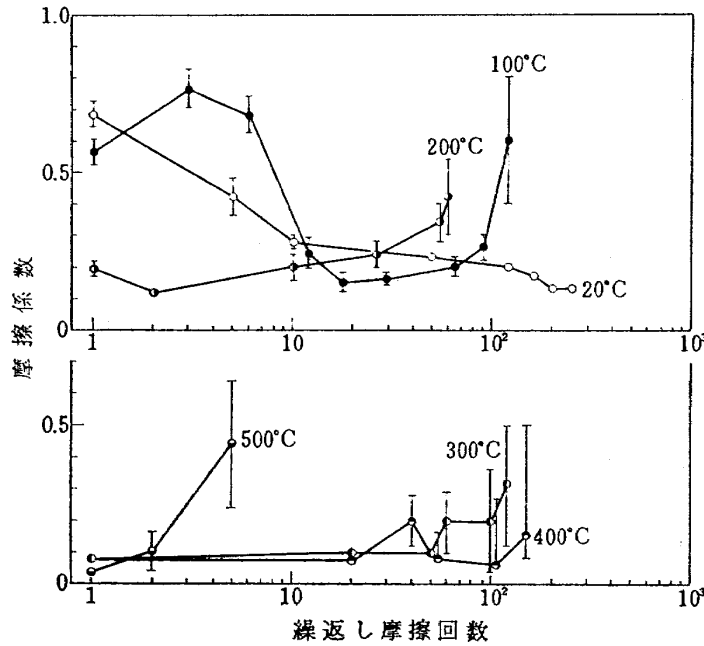
(3) 膜の寿命 図 3.29 は PbO 溶射膜 (膜厚 20 μm) の空気中および各種雰囲気中における摩擦係数と繰返し摩擦回数との関係である。空気中では摩擦係数が大きいとともに約 5 × 10<sup>4</sup> 回の繰返し摩擦で膜は完全に摩耗はく離する。これに対し真空中およびベンゼン中では 4 × 10<sup>5</sup> 回の繰返し摩擦を行なっても膜の上層がわずかに摩耗しているにすぎない。図 3.30 は真空中の 4 × 10<sup>5</sup> 回繰返し摩擦後の摩擦痕を触針式あらさ計で測定したプロフィールで、膜の上部が約 5 μm 程度摩耗しているにすぎない。したがって膜が完全に摩耗はく離するに要する繰返し摩擦回数は 1.6 × 10<sup>6</sup> となり空気中の約 30 倍以上ということになる。なお蒸溜水中では摩擦係数は真空中とおなじく低いが、1.2 × 10<sup>6</sup> 回の繰返し摩擦で膜の摩耗はく離を生じており、真空中およびベンゼン中よりも短い。これは αPbO の水

に対する溶解度が 0.1065 g/lit (25°C) で、水溶液中で水酸化鉛を形成することや蒸溜水中の溶解酸素により真空中におけるほど酸素のしゃ断が十分行なわれなかったためと考えられる。しかし空気中の 2 倍以上の寿命を示している。

このように PbO は酸素が稀薄な状態では摩擦によって摩擦面に Pb が形成され、この結果空気中に比較して摩擦係数が著しく低下するとともに、膜の耐摩耗性が空気中の 30 倍以上にも増大するということが注目すべきことである。

### 3.3.4 摩擦の温度特性におよぼす雰囲気の影響

(1) 真空中の摩擦の温度特性 図 3.31 に PbO 塗布膜の真空中の各温度における摩擦係数と繰返し摩擦回数との関係を示す。室温ではさききのべたようにはじめの摩擦係数は空気中と変わりなく大きい、繰返し摩擦とともに次第に低下し低い値に落ちつく。



(荷重: 500 g, 速度: 0.01 m/s)

図 3.31 PbO 塗布膜の真空中 ( $10^{-6}$  torr) における摩擦係数と温度

100°Cも室温と類似の傾向を示しているが、低い摩擦係数に達した後室温に比較して少ない繰返し摩擦回数で膜の摩耗はく離を生じている。200°C以上では室温、100°Cのように繰返し摩擦を行なわくともはじめから低い摩擦係数を示すことが注目される。ただし初期の摩擦係数は室温、100°Cに比較して非常に小さいが、膜の摩耗はく離を生ずる摩擦回数は室温よりもやはり低く、400°Cまでは100°Cとほぼ同程度であるが、500°Cではわずか数回の繰返し摩擦で破断している。

第1章、第2章でのべたように空気中ではPbO塗布膜の膜が摩耗はく離する繰返し摩擦回数は温度の高いほうが室温よりも増加している。しかし真空中で室温では空気中よりも膜が摩耗はく離する摩擦回数は著しく増大するにもかかわらず、空気中におけるとは逆に温度上昇とともに減少し、とくに500°Cでは簡単に破断している。これは真空中の高温におけるPbOの特殊な挙動によるもので、つぎの考察で詳しくのべることにする。

(2) アルゴンガス中の摩擦の温度特性 図 3.32 は PbO 塗布膜の Ar 中の温度における摩擦係数と繰返し摩擦回数との関係である。図の白丸は Ar 中で各温度において繰返し摩擦を行なったときの摩擦係数の変化を示し、黒丸は Ar 中で所定の温度に加熱した後そのまま室温まで冷却してから摩擦したときの結果である。

Ar 中においても温度が上昇すると真空中における

とおなじ傾向を示している。室温に比較して100°C以上でははじめの摩擦係数は小さいが、膜が摩擦はく離する繰返し摩擦回数は減少しており、とくに500°Cにおいて著しい。

なお Ar 中であらかじめ所定の温度に加熱してから室温に冷却して摩擦すると、200°C以上では繰返し摩擦初期の摩擦係数は非常に低下し、加熱を受けない室温における多数回の繰返し摩擦後の低い摩擦係数をはじめから示すようになる。また膜の耐久性はいずれもほぼ加熱を受けない室温におけるとおなじに回復している。

(3) 摩擦の温度特性におよぼす雰囲気の影響に関する考察 3.3.2 (5) 項でのべたように PbO は真空ならびに Ar, N<sub>2</sub> 中で Pb を形成し、この結果摩擦係数は著しく低下する。ただし室温では  $2PbO \rightleftharpoons 2Pb + O_2$  の反応をおこすには摩擦によるメカノケミカル反応を必要とし、このため摩擦面に Pb を形成して低い摩擦を示すためには多数回の繰返し摩擦を要した。図 3.31 で室温、100°C で多数回の繰返し摩擦後に低い摩擦係数に達しているのはこれを示している。しかし PbO は真空中で加熱されると摩擦によるメカノケミカル反応によって促進されなくとも上記の反応を直接生じうる。真空中でこの反応をおこす温度は 177°C といわれている<sup>21)</sup>。図 3.31 において 200°C 以上で初回から低い摩擦係数を示しているのは、この温度以上では摩擦作用がなくとも上記の反応を生じ PbO

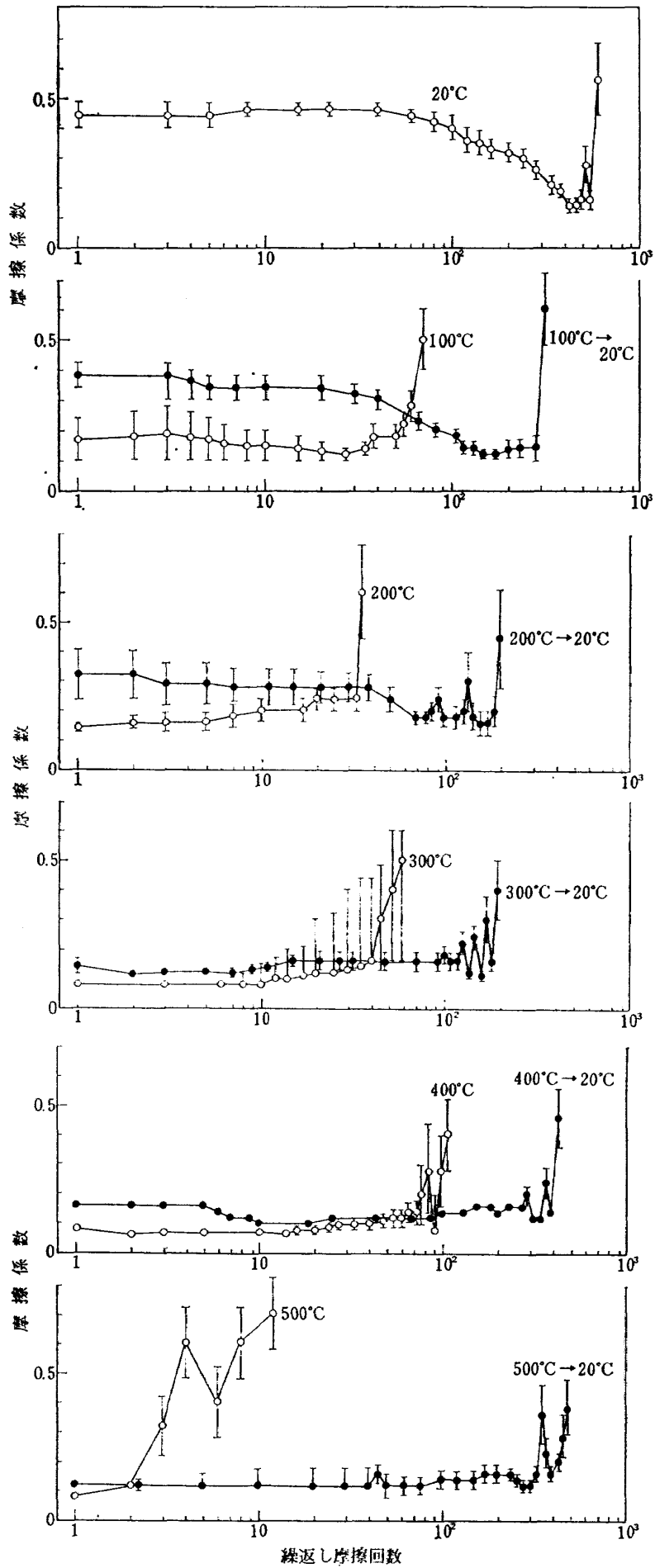
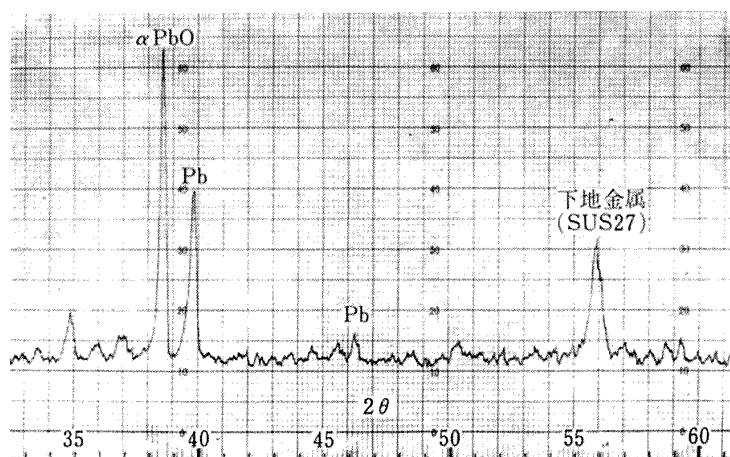


図 3.32 PbO 塗布膜のアルゴン中における摩擦係数と温度



(試料:  $\alpha$ PbO, 下地金属: ステンレス鋼  
温度: 500°C, 加熱保持時間: 15分)

図 3.33 アルゴン中で加熱による PbO からの Pb の形成 (X線回折)

が全面的に Pb になったためと考えられる。真空中で加熱したとき 300°C以上で PbO の蒸発がかなり大きく、棒状試片の先端に黒い被膜が形成され、500°Cではとくに著しかったこともこれに対応している。Ar 中においても図 3.32 のように真空中におけると同様な摩擦係数の変化を示しており、真空中におけるおなじく 200°C以上では上記の反応が生じていることを示している。ただし Ar 中では真空中におけるほど PbO の蒸発は大きくはなかった。図 3.33 はステンレス鋼に PbO を塗布し、Ar 中で 500°Cに 15 分保持し、室温に冷却したときの X線回折の測定結果で Pb の形成が認められる。ただし  $\alpha$ PbO も残存しており、これは加熱保持時間が短いため反応が完了しなかったためか、あるいは下地金属の酸化物の影響と考えられる。

以上のように PbO は真空、Ar 中で室温、100°Cでは繰返し摩擦によって摩擦面に Pb が形成され、200°C以上では  $2\text{PbO} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{O}_2$  の直接反応によって全面的に Pb を形成し低い摩擦係数を示す。この Pb 形成の効果は図 3.32 で Ar 中で所定の温度に加熱後室温で測定した摩擦係数の変化にも明瞭にあらわれている。Ar 中で 100°Cに加熱後室温で摩擦した結果は加熱を受けないときとほぼ同一である。したがって Ar 中の 100°Cの加熱は PbO になんら変化を与えていない。200°Cに加熱して室温で摩擦したときの摩擦係数は加熱を受けないときに比較してかなり低下し、200°Cの摩擦係数に近づいている。加熱温度が上昇するにしたがって摩擦係数はさらに低下し、それぞれの温度における摩擦係数と同等となる。このように Ar

中で 200°Cとくに 300°C以上の加熱をし室温に戻すとすでに Pb が形成されているため全然加熱を受けないときの多数回の繰返し摩擦後の低い摩擦係数が初回の摩擦から得られるようになる。

一方膜の耐摩耗性であるが、空気中と真空中あるいは Ar 中とを比較すると室温では後者のほうが膜が摩耗はく離する摩擦回数は著しく大きい。しかし温度が上がると空気中では室温におけるよりも膜の耐摩耗性が増加するに対し、真空あるいは Ar 中では著しく減少し、500°Cではわずか数回の繰返し摩擦で膜の破断を生ずる。この高温における耐摩耗性の低下は PbO が全面的に Pb に変わったためと考えられる。図 3.34, 3.35 は Pb 塗布膜の真空および Ar 中における摩擦係数と繰返し摩擦回数との関係である。温度が上昇するにしたがって膜の耐摩耗性は低下し、Pb の融点に近い 300°Cでは数回の繰返し摩擦によって Pb 膜の破断を生じている。この結果から PbO が真空あるいは Ar 中の高温で膜の耐摩耗性が著しく低下するのは PbO が分解し全面的に Pb が形成されることによることが明らかである。なお Pb 塗布膜では 300°Cで、PbO は真空、Ar 中で 500°Cで急速に膜の摩耗はく離を生じており、この膜が破断する温度は後者のほうが高いが、これは図 3.33 にみられるように 500°Cにおいても PbO が 100% Pb に変化したわけではなく、ある程度 PbO が残存しているためである。

なお PbO 溶射膜においても真空あるいは Ar 中の高温では膜からの蒸発が大きく、PbO 塗布膜と同一の傾向を示した。ただし溶射膜では下地金属の酸化物の拡散により塗布膜が強固になっているため、塗布膜



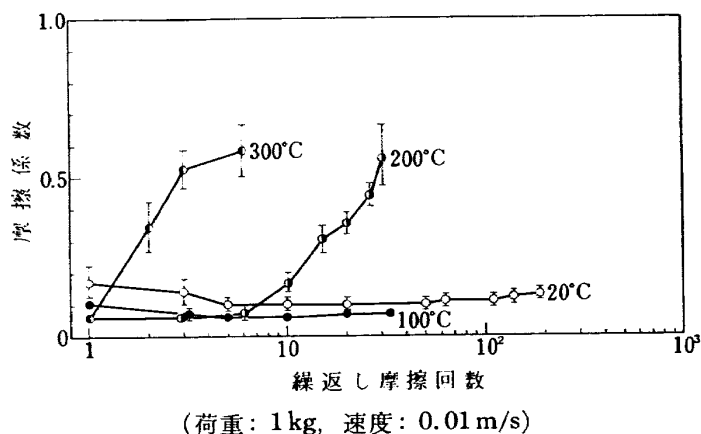


図 3.34 Pb 塗布膜の真空中 ( $10^{-6}$  torr) における摩擦係数と温度

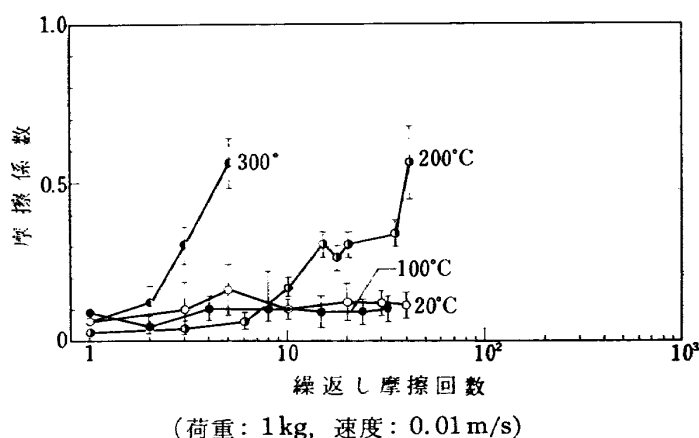


図 3.35 Pb 塗布膜のアルゴン中における摩擦係数と温度

の  $500^{\circ}\text{C}$  のように数回の繰返し摩擦によって破断することはなかったが、やはり高温の膜の耐久性は著しく低下している。

図 3.36, 図 3.37 は  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  塗布膜の真空および Ar 中の各温度における摩擦係数と繰返し摩擦回数との関係である。PbO と類似の傾向を示しており、これも PbO と同一の機構によるものである。

以上の結果から PbO は空気中では  $300\sim 700^{\circ}\text{C}$  にわたってよい潤滑性を示すが、真空あるいは不活性ガス中では高温で PbO が全面的に Pb に変わり摩擦係数は低下するが、その使用限界温度は大幅に低下する。したがって PbO が高温で潤滑作用を行なうには PbO の形を保持していることが必要で、このためには酸素の存在が不可欠である。これを示す一例として Pb 塗布膜の空気中における摩擦係数と温度との関係を図 3.38 に示す。真空中では図 3.34 に示したように Pb の融点に近い  $300^{\circ}\text{C}$  で膜の破断を生じたのに対し、空気中では Pb の融点以上でも低い摩擦係数が持続され、膜の破断は PbO とおなじく  $800^{\circ}\text{C}$  で生じている。これは Pb が

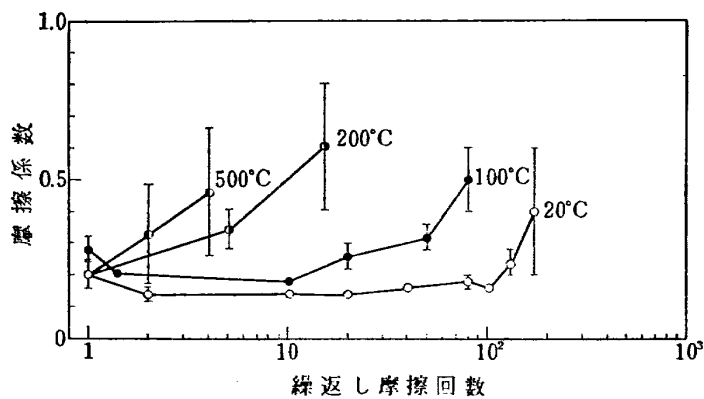
空気中で酸化により PbO になったことを示している。

### 3.4 第3章の結論

PbO の潤滑性におよぼす雰囲気の影響について実験を行なったが、主な結果はつぎのとおりである。

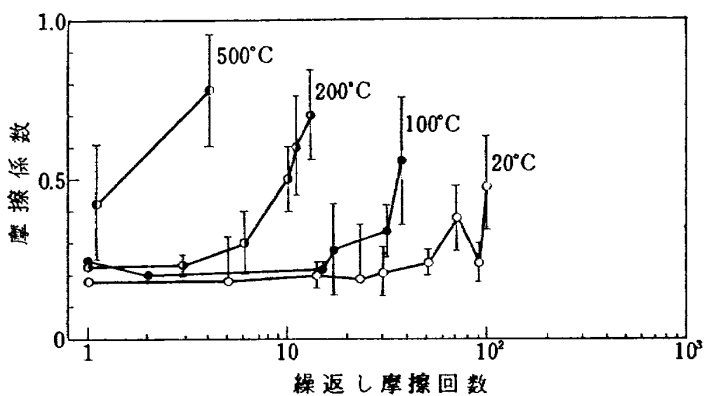
(1) PbO は空気中の相対湿度が大きいと乾燥空気におけるよりも摩擦係数が増大する。しかし  $\text{MoS}_2$  におけるほど摩擦係数の変化は大きくない。また  $\text{MoS}_2$  では水との反応生成物による腐食の影響が大きいが、PbO では可逆的で水との化学反応によるものではない。物理吸着した水の分子層による凝着の増大によるものと考えられる。

(2) PbO は空気中の摩擦係数は  $0.5\sim 0.7$  と非常に大きい、 $10^{-2}\sim 10^{-9}$  torr の真空あるいは Ar,  $\text{N}_2$  中の室温では  $0.1$  程度の非常に低い摩擦係数を示し、膜の耐摩耗性も著しく増大する。このような条件下の室温では  $2\text{PbO} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{O}_2$  の反応は起こり得ないが、摩擦によるメカノケミカル反応として上記の反応が摩擦面におこり Pb が形成されるためである。この現象はエチルアルコール、ベンゼン、蒸留水中など酸素が



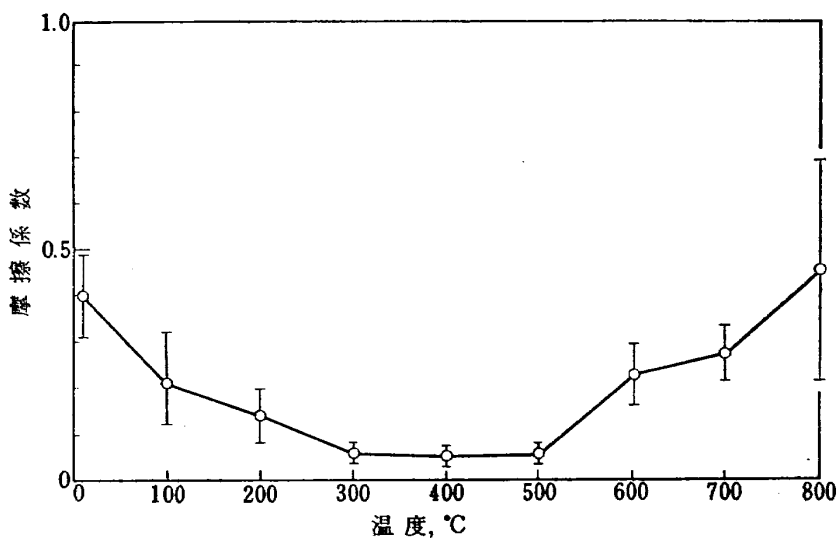
(荷重: 500 g, 速度: 0.01 m/s)

図 3.36 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜の真空中 (10<sup>-6</sup> torr) における摩擦係数と温度



(荷重: 500 g, 速度: 0.01 m/s)

図 3.37 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 塗布膜のアルゴン中における摩擦係数と温度



(荷重: 500 g, 速度: 0.01 m/s)

図 3.38 Pb 塗布膜の空気中における摩擦係数と温度

稀薄な状態でもおこる。

(3) 真空あるいは Ar, N<sub>2</sub> 中で温度が上がると 177°C で  $2\text{PbO} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{O}_2$  の反応を生じ、このため高温では PbO は全面的に Pb に変わる。室温でメカノケミカル反応で摩擦表面に Pb が形成されることは潤滑性をよくするが、高温で全体が Pb に変わると摩擦係数は小さいが膜の耐摩耗性を著しく低下し、500°Cでは急速に膜の研断を生ずるにいたる。

(4) PbO は空気中では 300~700°Cにわたってよい潤滑性を示すが、真空や不活性ガス中など酸素が稀薄な状態では 100°C以上の使用はできない。

## む す び

第1章から第3章で PbO の各種条件下における摩擦特性を明らかにしたが、以上を総合して固体潤滑剤としての PbO の占める位置について検討しまとめとする。

固体潤滑剤として代表的なものは黒鉛と MoS<sub>2</sub> である。空気中で黒鉛は 550°C, MoS<sub>2</sub> は 400°C附近から酸化しこれ以上の温度では使用できない。これに対し PbO は空気中で 300~700°Cまでよい潤滑性を示すが、300°C以下では潤滑性の悪いことが欠点である。ただし第2章でのべたように PbO に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を5%添加することによって低温における潤滑性の向上をはかることができるが、せいぜい 200°C までである。PbO は 300°C以下における潤滑性に劣るが 700°Cまで使用できるということは大きな強味である。とくに MoS<sub>2</sub> が酸化により使用できない温度以上から PbO の潤滑性がよくなるということは実用上の価値が大きい。しかし真空中や不活性ガス中ではその優劣は逆となる。黒鉛は空気中では MoS<sub>2</sub> より使用限界温度が優れているが、真空および不活性ガス中では摩擦や摩耗が大きく使用不可能である。PbO は真空中や酸素の稀薄な雰囲気中では約 100°Cまでは非常に低い摩擦係数を示し、膜の耐摩耗性も空気中よりも著しく増大する。これは  $2\text{PbO} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{O}_2$  の反応が摩擦によるメカノケミカル反応によって摩擦面に誘起され、摩擦を受けたところに Pb が形成されるためである。しかし 200°C 以上になるとこの反応は摩擦作用がなくともおこり、膜全体が Pb になるため耐摩耗性は急激に低下し 200°C以上の使用は困難である。これに対し MoS<sub>2</sub> は真空中や不活性ガス中では酸化がおこらず、また PbO のように低い温度で分解することがないため 800°Cという高温まで使用可能である。したがって真空あるいは不活性ガス中といった条件下では MoS<sub>2</sub> が

もっとも優れており、このような用途にこそ MoS<sub>2</sub> の本来の利用価値があるといえよう。PbO もこのような条件下で 100°C以下では MoS<sub>2</sub> はに匹敵するが、やはり MoS<sub>2</sub> を使用すべきであろう。

以上から PbO は空気中で 300~700°Cの温度範囲で MoS<sub>2</sub> や黒鉛が使用できない温度以上の固体潤滑剤として現在のところ最も優れた潤滑剤といえよう。ただし酸素が存在しないと高温潤滑性が著しく害されるということは使用にあたって注意すべきである。しかし MoS<sub>2</sub> は酸素が存在すると高温潤滑性が害されるに対し、PbO はむしろ酸素の存在を必要とするといったところに空気中で使用できる固体潤滑剤としての特色があるといえよう。なお MoS<sub>2</sub> は水の存在下では腐食を生じ使用できないが、PbO は水に対して比較的安定でかつこのような条件下では摩擦係数も非常に小さく膜の耐摩耗性も向上することから、このような方面に用途があるかもしれない。

終りにのぞみ、本研究を行なうに当りご支援いただいたオイレス工業株式会社川崎景民博士ならびに村越新一博士に厚くお礼申し上げます。また実験に協力された航空宇宙技術研究所の関勝美君に感謝の意を表す。さらに、超高真空摩擦試験機の製作に関しては高純度物質研究所の竹村宏氏ならびに上西一生氏に多大の御協力をいただいた。末筆ながら厚く感謝する次第である。

## 文 献

- 1) M.B. Peterson & R.L. Johnson; Solid Lubricants for Temperature to 1000 °F, Lub. Engg., Vol. 13, No. 4 (1957), pp. 203-207
- 2) H.E. Sliney; Effect of Sliding Velocity on Friction Properties and Endurance Life of Bonded Lead Monoxide Coatings at Temperatures up to 1000 °F, NACA RM, E58 B 11 (1958), pp 1-15
- 3) H.E. Sliney & R.L. Johnson; Bonded Lead Monoxide Films as Solid Lubricants for Temperatures up to 1250 °F, NACA RM, E57 B 15 (1957), pp. 1-25
- 4) H.E. Sliney; Lubricating Properties of Lead-Monoxide-Base Coatings of Various Compositions at Temperatures to 1250 °F, NACA Memo., 3-2-59 E (1959), pp. 1-22
- 5) E.E. Bisson & W.J. Anderson; Advanced Bearing Technology, NASA SP-38 (1964), pp. 226-233
- 6) R.L. Johnson & H.E. Sliney; High-Tempera-

- ture Friction and Wear Properties of Bonded Solid Lubricant Film, *Lub. Engg.*, Vol. 15, No. 12 (1959), pp. 487-491
- 7) H.E. Sliney; Lubricating Properties of Ceramic-Bonded Calcium Fluoride Coatings on Nickel-Base Alloys, NASA, TN D-1190(1962), pp. 1-39
  - 8) W.B. White, F. Dachille & R. Roy; High-Pressure-High-Temperature Polymorphism of the Oxides of Lead, *J. Am. Ceramic Soc.*, Vol. 44, No. 4 (1961), pp. 170-174
  - 9) E.N. Klemgard; Review of Transformation in Solid Lubricants Effected by Shear, Pressure and Temperature, *Lub. Engg.*, Vol. 20, No. 5 (1964), pp. 184-188
  - 10) R.H. Savage; Graphite Lubrication, *J. Appl. Phys.*, Vol. 19, No. 1 (1948), pp. 1-10
  - 11) V.R. Johnson & G.W. Vaughn; Investigation of the Mechanism of MoS<sub>2</sub> Lubrication in Vacuum, *J. Appl. Phys.*, Vol. 27, No. 10 (1956), pp. 1173-1179
  - 12) G.W. Rowe; Some Observations of the Frictional Behaviour of Boron Nitride and of Graphite, *Wear*, Vol. 3, No. 4(1960), pp. 274-285
  - 13) A.J. Haltner; Sliding Behavior of Some Layer Latlice Compounds in Ultrahigh Vacuum, *Trans. ASLE*, Vol. 9, No. 2 (1966), pp. 136-148
  - 14) M.B. Peterson & R.L. Johnson; Friction and Wear Investigation of Molybdenum Disulfide, I-Effect of Moisture, NACA, TN 3055 (1953), pp. 1-28
  - 15) F.P. Bowden & D. Tabor; *The Friction and Lubrication of Solids* (1950), pp. 299-306, Oxford
  - 16) J.W. Mellor; *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry VII* (1960), pp. 648-, Longmans
  - 17) 桜井俊男; 潤滑とメカノケミストリー, *潤滑*, Vol. 11, No. 1 (昭和41), pp. 27-34
  - 18) 文献 15), pp. 33~57
  - 19) E. Rabinowicz; *Friction and Wear of Materials* (1964), pp. 89-90, John Wiley and Sons
  - 20) 曾田範宗, 笹田 直; 凝着摩耗の研究, 東京大学航空研究所集報, 第4巻, 第1号 (昭和39), pp. 49-83
  - 21) D.H. Buckley, M. Swikert & R.L. Johnson; Friction, Wear, and Evaporation Rates of Various Materials in Vacuum to 10<sup>-7</sup> mmHg, *Trans. ASLE*, Vol. 5, No. 1 (1962), pp. 8-23

TR-280	ガンタンネルによる鈍頭円錐の極超音速空力特性試験 Experimental Study on the Hypersonic Aerodynamic Characteristics of Spherically Blunted Cones by the Gun Tunnel	1972年5月	曾 我 国 男, 小野寺信幸
TR-281	ジェットエンジンのデジタル制御 (1) 装置および予備実験 Digital Control of Jet Engines (1) Control System and Preliminary Experiments	1972年7月	西尾健二, 遠藤征紀 杉山七契, 越沼威雄 大畑敏美, 松田幸雄 吉田晃, 中山晋
TR-282	高温タービン試験設備およびその計測装置 On the High Temperature Turbine Test Facilities and the Data Processing System	1972年5月	原動機部
TR-283	エンジン特性の実時間シミュレーション(I) (装置および特性) Real-time Simulation of Jet Engines with Digital Computer (I) (Fabrication and Characteristics of the Simulator)	1972年7月	西尾健二, 杉山七契 越沼威, 橋本武男 大畑敏美, 市川英夫
TR-284	高 $dn$ 値における玉軸受の性能に関する研究 Study on Performance of Ball Bearings at High $dn$ Values	1972年5月	宮川行雄, 関勝美 横山正幸

---

## 航空宇宙技術研究所報告 285号

昭和47年5月発行

発行所 航空宇宙技術研究所  
東京都調布市深大寺町1880  
電話武蔵野三鷹(0422)47-5911(大代表) 182

印刷所 株式会社 東京プレス  
東京都板橋区桜川 2-27-12

---

