

UDC 541.68:
531.43:
669.285'775

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-568

化学反応による2硫化モリブデン膜の潤滑特性
に関する研究

西村 允 ・ 野坂 正隆
宮川 行雄 ・ 坂本 潤

1979年4月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

目 次

1. はじめに	2
2. 実験装置および方法	3
3. 実験結果および検討	4
3.1 Brophy と Ingraham の方法の追試結果	4
3.2 水分添加をふくむ置換工程の改良による被膜の潤滑特性の向上	7
3.3 酸素添加による被膜の潤滑特性の向上	10
3.4 被膜の潤滑特性におよぼす酸処理時間の影響	11
3.5 被膜の温度特性	13
3.6 他の方法による 2 硫化モリブデン膜との潤滑特性の比較	14
3.7 被膜の潤滑特性におよぼすふん囲気の影響	15
3.8 被膜の分析	25
3.8.1 被膜の x 線回折による分析	25
3.8.2 被膜の x 線マイクロアナライザーによる分析	26
3.8.3 被膜より離脱する気体の質量分析計による分析	27
3.9 電着液にモリブデン酸アンモニウムを使用した場合	29
4. おわりに	29
5. 結 論	30
6. 謝 辞	30

化学反応による 2 硫化モリブデン膜の潤滑特性* に関する研究

西村 允** 野坂 正隆**
宮川 行雄** 坂本 潤***

The Friction and Wear of Molybdenum Disulfide Films Made by Chemical Process

By

Makoto NISHIMURA**, Masataka NOSAKA**
Yukio MIYAKAWA** and Jun SAKAMOTO***

ABSTRACT

The Brophy and Ingraham method for the formation of an MoS₂ film was tested with regards to the conversion conditions, film thickness, and lubrication characteristics of the films obtained in sliding contact. The addition of water to argon, that was used to replace the air in the autoclave, prolonged the wear life of a film of 3-4 μm thickness. The small amount of oxygen in the autoclave was found to be effective in improving the durability and the reliability of a film. The optimum conversion conditions for the film on both stainless steel SUS 304 and SUS 440C, were established.

The films thus obtained were tested under various conditions by using pin-on-disc type friction testers. They showed low friction and high durability at the sliding speed of 1.5 m/s in air, and nitrogen, but not in a vacuum. Low-friction films were, however, obtained by heating them in a vacuum to 400°C. At the speed of 0.1 m/s, the films without heat treatment exhibited a relatively high friction and wear rate in all surrounding atmospheres tested.

They were found to be amorphous by X-ray diffraction, yet showed some peaks that could be associated with MoS₂ when they were heated in a vacuum or even in air. Electron probe microanalysis revealed that the composition of a film under optimum conversion conditions is MoS_{2.8-3.0}. It lost sulfur to MoS_{2.4} when it was heated at 400°C for 1 hour in 10⁻⁷ torr. From these results it was concluded that the main component of a film is MoS₃, which explains well its frictional behavior as mentioned above.

要 旨

2 硫化モリブデン膜生成法の一つであるBrophyとIngraham法を生成条件、膜厚、すべり接触している被膜の潤滑特性に関して試験した。反応炉中の空気を置換する

のに用いられたアルゴンガスに水分を添加すると、膜厚 3~4 μm の被膜の摩耗寿命を延長することができた。オートクレーブ中に置換されずに残る少量の酸素は被膜の寿命延長および信頼性向上に有効であった。ステンレス鋼 SUS 304 および 440 C 上の最適被膜生成条件を確定した。

求められた最適生成条件下の被膜を種々の条件下においてピン/円板型摩擦試験機を用いて試験した。被膜は

* 昭和54年2月7日 受付
** 宇宙研究グループ
*** 慶応義塾大学大学院

1.5m/s のすべり速度において空气中、窒素ガス中では低摩擦、長寿命であったが、真空中では異なった。しかし、被膜を真空中で 400°C に加熱すると摩擦係数は低下した。0.1m/s のすべり速度下では、熱処理をしない被膜は試験したすべてのふん囲気中において比較的高摩擦で高摩耗速度を呈した。

被膜は x 線回折で非晶性であったが、真空中あるいは空气中で加熱処理した被膜は M_0S_2 に近い回折ピークを示した。EPMA による分析では、最適反応条件下の被膜の組成は $M_0S_{2.8-3.0}$ であった。それは 10^{-7} torr, 400°C に 1 時間加熱すると硫黄を失ない $M_0S_{2.4}$ となった。これらの結果より、被膜の主成分は M_0S_3 であると結論され、またそのように考えると上述の摩擦特性をうまく説明できることがわかった。

1. はじめに

2 硫化モリブデンは真空中、高温においても安定で低摩擦を維持するため、宇宙機器用固体潤滑剤としてもっともよく使用されている。

その潤滑部への適用法としては、軸受材料に混入して成形し軸受に仕上げる法、ベレットとして軸受の適当な箇所へ埋込む法、薄膜として軸受表面に直接付着させる法などがある。

固体潤滑剤を薄膜潤滑に使用する場合、被膜の付着強度をあげるため結合剤とともに使用するのが通例である。しかし結合剤を用いると真空中、高温といったか酷な条件下では結合剤の劣化が被膜の使用を制限し、2 硫化モリブデン本来の特性が発揮されない場合が多い。また宇宙機器への応用に際して、結合剤からのガス放出が宇宙船内部を汚染し、宇宙機器の作動を妨害する場合も考

えられる。これらの諸点を考慮して結合剤を使用しない 2 硫化モリブデン膜生成法としてスパッタリング法や化学反応による薄膜生成法が開発されてきた。

化学反応による 2 硫化モリブデン膜生成法にはモリブデン酸アンモニウムと硫化アンモニウムの水溶液より 2 硫化モリブデンを直接電着する法⁽¹⁾や硫化ナトリウムを含む塩化リチウム-塩化カリウム浴中でモリブデンに 2 硫化モリブデンを電着する法⁽²⁾などが報告されているが、実用域に達したのは Brophy と Ingraham の方法⁽³⁾のみのものである。彼等の方法とは、3 酸化モリブデンを試料に電着し、高温高圧の硫化水素と反応させて 2 硫化モリブデン膜を生成するもので、その後 IBM において改良され宇宙機器に実用されている^{(4),(5)}しかし、本法による被膜を主題とした報告は少なく、Vest⁽⁶⁾、Disapio⁽⁷⁾ の 2 論文のみと思われる。

Vest の論文は 3 酸化モリブデンの電着条件、下地処理、硫化水素炉の温度、圧力条件など被膜の生成されるまでの過程を主内容としている。Disapio は被膜の潤滑油の存在下における諸特性を論じている。

公表されている報告は上の 2 つであるが、このほかにも本法による被膜に付着している論文が散見される^{(8),(9)}ことからうかがえるように、米国ではこの被膜の潤滑特性はかなり高く評価されていると考えられる。

いっぽうスパッタリングによる 2 硫化モリブデン膜に関する論文は多く^{(10)~(16)}各方面で実用試験が行われている^{(17),(18)}

ここで Brophy らの方法の特徴をスパッタリング法と比較すると表 1 のようになる。概略すれば Brophy らの 2 硫化モリブデン膜生成法は厚膜生成に、またスパッタリング法は薄膜生成に適していると思われる。したがっ

表 1 化学反応法とスパッタリング法の比較

	化学反応法	スパッタリング法
付着強度	強い	強い
下地材料の選択性	あり。ただし電気メッキ膜を中間層に用いて、この問題を避けられる場合もある。	鉄系材料に対しては少ない。
下地前処理	下地により最適な酸処理法を見出す必要あり。前処理により寸法精度低下、表面あらさ大。	容易かつ下地表面状態の前処理による変化は少ない。
厚膜生成	6 μm まで可能	技術的には可能だが膜生成速度が低いため長時間を要す。
複雑な形状の部品への適用	容易	困難
経 済 性	高い	やや低い
そ の 他	試料を炉中よりとりだす際の硫化水素処理に注意を要す。	

てころがり軸受の場合、ボールおよび内外輪にはスパッタリング法を適用し、保持器には Brophy らの方法で厚膜を付着させるという具合に両者を併用するのが良いであろう。

以上の観点から、筆者らは Brophy らの方法およびスパッタリング法による2硫化モリブデン膜の潤滑特性を研究してきた。本報では Brophy らの方法による2硫化モリブデン膜について、追試結果、最適反応条件、水分添加を含む置換工程の改良および酸素添加による被膜の潤滑特性向上について述べる。さらに被膜の各ふん囲気中における潤滑特性を調べ、本法による被膜潤滑特性の特殊なふん囲気依存性に言及し、この原因は、被膜の主成分が3硫化モリブデンとなっているためであることを明らかにする。

2. 実験装置および方法

Brophy と Ingraham の特許の要点は3硫化モリブデン→2硫化モリブデンの反応条件で、硫化水素圧力0~28 kg/cm²、温度60~125℃、反応時間0.5~110時間を特許請求範囲としている⁽³⁾。その後、IBMでさらに研究が進められた結果、反応条件は硫化水素圧27.6 kg/cm²、温度195℃、反応時間4~8時間が最適とされた⁽⁶⁾。そこで本研究ではまずこれらの条件下で生成された2硫化モリブデン膜の潤滑特性を確認することより始められた。

電着液には蟻酸アンモニウム54.6gおよび3硫化モリブデン12.6g(ともに試薬特級)を1ℓの蒸留水に溶解したものを用い、電流密度1.86 mA/cm²で電着をおこなった⁽⁶⁾。

試料基板には直径43mm、厚さ7mmのSUS304円板(H_v220)および同じ寸法のSUS440C円板(H_RC61~63)を用いた。これらの円板はエメリー紙#06で最終仕上げをしたのち、酸化クロムで軽くみがき蒸留水で水洗し、さらにトリクレンおよびイソプロピルアルコール中で各5分間超音波洗滌し、最後にNaOH2%水溶液中で電解洗滌し、水洗乾燥した。

使用した硫化水素反応装置系の略図を図1に、外観写真を図2に示す。

実験の手順は次のとおりである。

- (1) 3硫化モリブデンを電着した試料基板をオートクレーブ内にとりつけ、真空排気する。
- (2) オートクレーブ内に硫化水素を導入し、所定圧力温度で一定時間保持する。
- (3) オートクレーブが冷却したのち硫化水素をKOH20%液に吸収させる。
- (4) 試料を取出す。

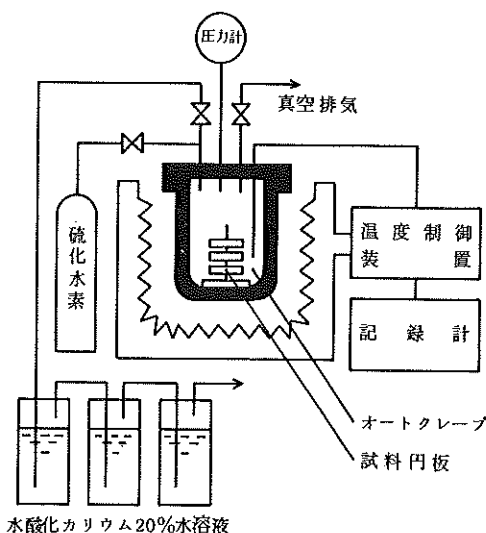


図1 硫化水素反応炉の概略

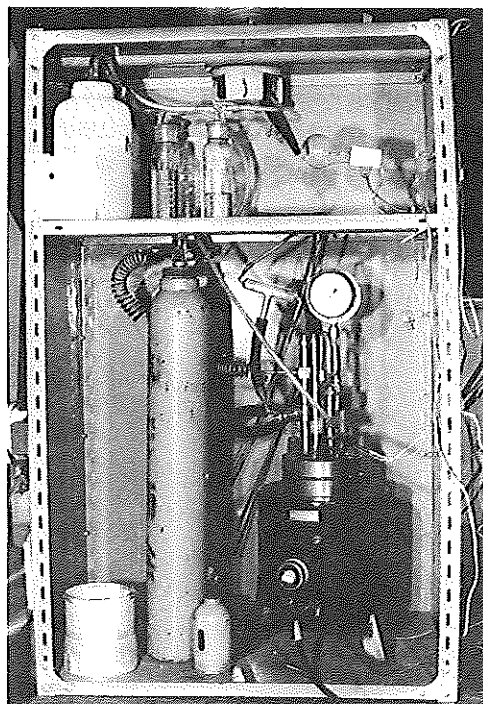


図2 硫化水素反応炉外観

生成した2硫化モリブデン膜の摩擦摩耗試験にはピン/円板型摩擦試験機^(19,20)を用いた。ピンにはSUS440Cの直径5/16インチの鋼球(H_RC65)を使用し、主として荷重1kg、速度1.5m/sで真空中、空气中、酸素中および窒素ガス中において摩擦試験をおこなった。な

お空気中の試験にはすべてボンベ入りの乾燥空気を使用した。

被膜の破断過程を知るため、直流 1.5 V を印加して摩擦試験中のピン-円板間の電気抵抗を測定した。測定法の詳細はすでに報告した⁽¹⁹⁾

その生成工程から、本法による被膜中には各種の不純物が含まれると考えられる。その主たるものは硫黄および硫化水素と推定される。それらの含有状態を知るため、真空加熱により被膜から離脱する気体を 4 極子型質量分析計を用いて測定した。

被膜の結晶構造および組成については x 線回折法および x 線マイクロアナライザーによる x 線分光分析法を用いて調べた。なお測定条件は測定結果の項において説明する。

3. 実験結果および検討

3.1 Brophy と Ingraham 法の追試結果

Brophy-Ingraham 法の特徴の一つは 3 酸化モリブデンの電着時間を制御することにより任意の膜厚の 2 硫化モリブデン膜を精度良くえられることであると言われている。図 3 は顕微干涉計で測定した 3 酸化モリブデンの膜厚と電着時間の関係である。なお試料には鏡面仕上げした SUS 304 板を使用した。電着膜厚は電着時間とともに

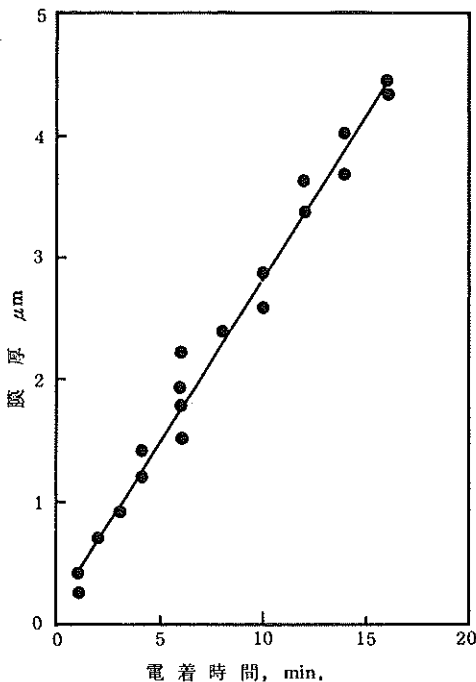


図 3 3 酸化モリブデン電着液による電着時間と生成膜厚の関係

ほぼ直線的に増加しており、測定値のばらつきも少ない。このように本法では 3 酸化モリブデン電着膜厚を精度よく制御できることがわかる。問題は電着膜厚が反応後の 2 硫化モリブデン膜厚に等しいかどうかであるが、Vest の実験によれば両者の差は極めて少ないことが明らかであるので⁽⁶⁾本実験では 3 酸化モリブデン電着膜厚と 2 硫化モリブデン生成膜厚が等しいとして実験を進めた。

Vest による Brophy 法の 2 硫化モリブデン生成工程は次のようである⁽⁶⁾

- (1) 酸洗いによる試料表面活性化
- (2) 3 酸化モリブデンの電着
- (3) 高温高圧の硫化水素炉中における化学反応
- (4) 硫化水素の KOH 20% 液による吸収および試料と

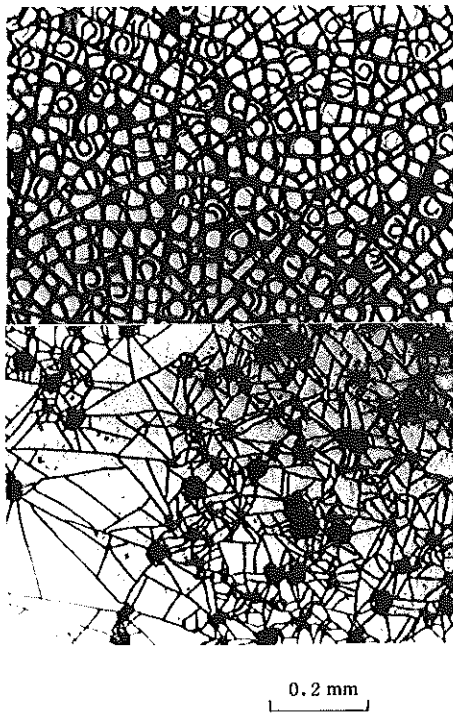
りだし

このうち生成被膜の潤滑特性に影響する工程は 1~3 であるが、作用する因子が非常に多く、最適条件を決定するには相当数の実験を繰返さなければならない。そこで、とりあえず(2)の電着条件を Vest のそれと同一として実験を行った。

(1)の表面活性化工程として Vest は酸洗いを行っているが、その効果は次のようである。(a)下地材料の表面層を溶解して新生面を露出させる。(b)表面に適度の凹凸を形成する。表面凹凸は電着膜の機械的付着を強化するとともに、凹部が固体潤滑剤の貯めとして作用し膜の自己補修に寄与する。いっぽう過度の酸洗いは以下の作用により被膜の潤滑特性を悪化させる。(c)表面凹凸を急峻にする。その結果、集中応力により凸部の被膜破断が起きやすくなる。(d)スマットの生成が膜の下地への付着強度を低下させる。(e)下地の寸法精度および表面仕上げ度が低下し、精密機械への適用が困難になる。(f)水素吸蔵量が増加する。

以上より、下地材料および適用箇所に応じて適当な酸の種類、濃度、温度、および処理時間を選ぶ必要がある。図 4 は SUS 304 に電着した M_0O_3 膜の失敗例である。酸処理が不適当であると電着膜は下地より容易にはく離することを示している。

Vest の報告には酸処理時間や液温などのデータの一部分が伏せられているため、これらの条件を決定する目的で SUS 304 および SUS 440 C を用いて種々の酸処理法を試みた。その結果 SUS 304 に対しては室温の濃塩酸に 90 秒又は 60°C、20% 硫酸に 90 秒、SUS 440 C については 60°C、20% 硫酸に 30 秒浸漬することにした。SUS 440 C の条件はころがり軸受など精密なかん合を要する機械要素への適用を考慮して決定した。なお試料の表面粗さおよび酸処理時間の被膜の潤滑特性におよぼす影響につい



例 1

例 2

図 4 付着が弱く下地よりはがれた MoS_2 メッキ膜 (SUS304 基板上)

ては項をあらためて検討する。

(3)の硫化水素炉中における反応条件についても Vest の実験条件を参考にして実験を繰返した。

はじめに SUS304 基板に膜厚を変えて 3 酸化モリブデンを電着し、硫化水素炉中 195 ~ 200°C, 8 時間の条件で反応させ、生成された被膜の摩擦特性におよぼす膜厚および硫化水素圧力の影響を調べた。摩擦実験は乾燥空気中において荷重 1 kg, 速度 0.5 m/s の条件下で行った。図 5 は塩酸処理した下地上の被膜の摩擦特性で、図 6 は酸処理を 20% 硫酸とした場合の同様の結果である。被膜の摩擦摩耗特性はこれらの条件変化の影響を強くうけることがわかる。すなわち、表面活性化を濃塩酸で行う場合、硫化水素圧力 18.5 kg/cm² で被膜の寿命は最長となり 11 万回の繰返し摩擦に耐えた。いっぽう 20% 硫酸で表面処理した場合には硫化水素圧力 16.0 kg/cm² で 8 万回が最長寿命であった。最長寿命を与える被膜の膜厚はともにも 0.9 μm であった。

基板摩擦痕巾はほぼ膜の寿命と対応しており、寿命が長いほど摩擦痕巾は狭く、短いほど広がっている。この結果は鋼球摩擦痕径の測定結果と一致している。つまり被膜の寿命が最長となる最適反応条件下の被膜は相手

材の摩耗を最小とする。いっぽう摩擦係数はこれら条件変化の影響をあまりうけず、どの被膜もほぼ 0.03 ~ 0.05 であった。

さて、膜厚 1 μm 以上の被膜の寿命が非常に短いという上の結果は満足できるものではない。摩擦係数はいずれも従来測定されている 2 硫化モリブデン膜のそれに近い値であることから、3 酸化モリブデン → 2 硫化モリブデンの反応は順調であり、問題は膜内の固体潤滑剤同士あるいは膜と下地との付着強度にあると推定された。この点をさらに調べた結果、厚膜の場合、膜面に発生した多数のクラックによって膜がフレーク状にはく離していること、しかもクラックは反応炉に試料をおさめる以前にすでに発生していることが明らかとなった。

Disapio によれば電着膜の主成分は水酸化モリブデン

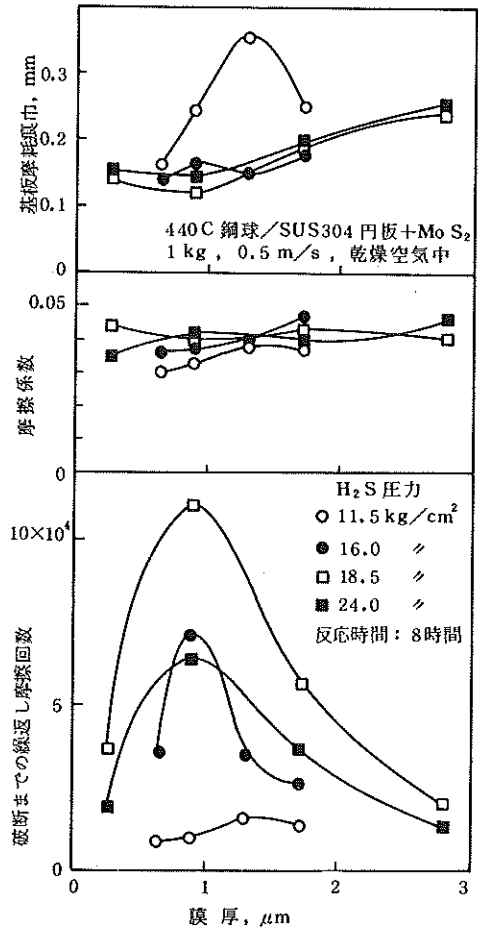


図 5 塩酸処理した SUS304 基板上の MoS_2 膜の寿命、摩擦係数、基板摩擦痕巾と膜厚の関係におよぼす硫化水素圧力の影響 (空気中)

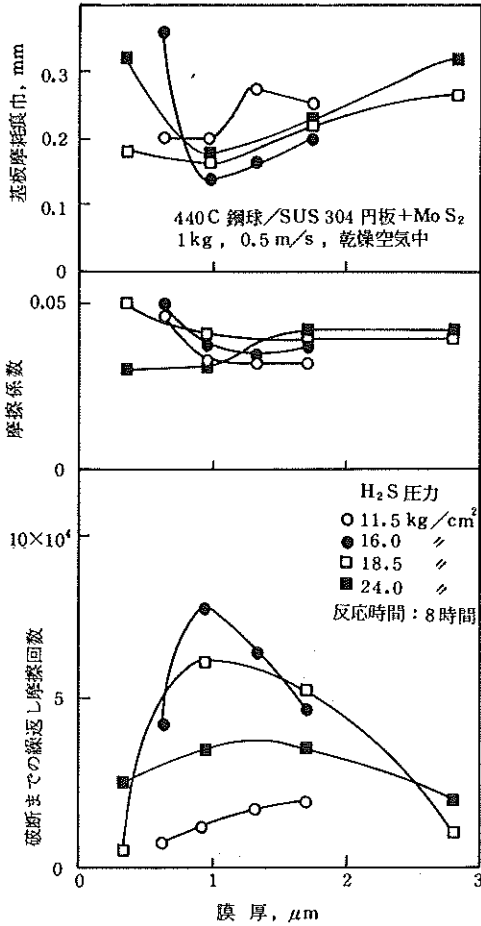


図 6 20%硫酸処理した SUS 304 基板上的 MoS₂ 膜の寿命, 摩擦係数, 基板摩耗痕巾と膜厚の関係におよぼす硫化水素圧力の影響 (空气中)

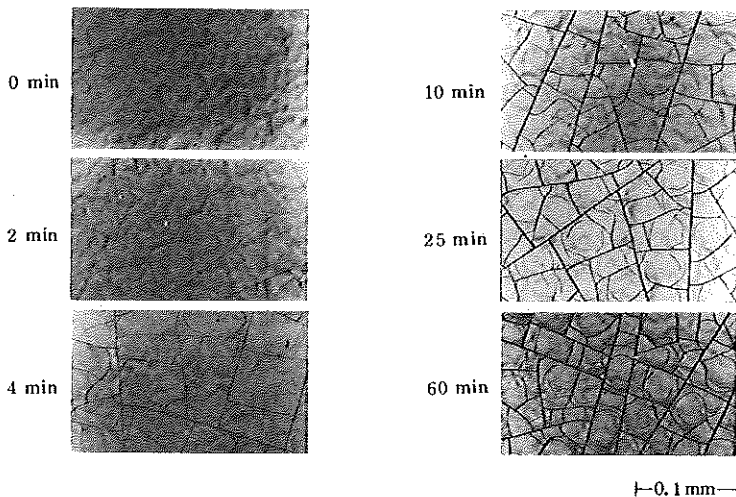


図 7 デシケータ中に保管した 3 酸化モリブデン電着膜 (膜厚 5 μm) のクラック発生状況

である⁽⁷⁾。このような水酸化物被膜では膜の結合状態に水分が影響する場合がある。本実験では 3 酸化モリブデン電着膜を反応炉に入れたのちロータリーポンプを用いて炉中の空気を排除しているため, 真空引きの際の膜内の水分の急速な離脱が電着膜の破壊を誘起していたと考えられる。

以上を確認するため表面の水分を軽くふきとった膜厚 5 μm の 3 酸化モリブデン電着膜をデシケータ中に保管し, 膜中の水分蒸発による膜の破壊過程を観察した。結果を図 7 に示す。デシケータ保管による電着膜中の水分除去はロータリーポンプによる真空引きに比較してはるかに緩やかな過程であるにもかかわらず, 保管開始 2 分後には膜上に細かいクラックの発生が見られる。そして時間とともにクラックの密度は増加し, クラックの巾も広がっている。

このように 3 酸化モリブデン電着膜の付着状態には膜中の水分の影響が大きい。したがって 2 硫化モリブデンの厚膜を生成するには, まず, クラック発生を極力防止した状態で 3 酸化モリブデン膜を反応条件下に置かなければならない。そのためには膜中の水分離脱を防ぐ必要があると考え, 置換工程をロータリーポンプ使用から水蒸気で飽和したアルゴンガスによる置換に変更した。

なお, Vest は炉内の空気排除法に言及していないが, 上述の理由から真空ポンプによる排気は行わず, 本法と同じ不活性ガス置換もしくは硫化水素自身による置換をしていると推定される。同様の理由から Landsdown の言うロータリーポンプによる 10⁻³ torr までの排気は論外であり, 彼の述べている工程は実験に基くものではないと判断される。

3.2 水分添加を含む置換工程の改良による被膜潤滑特性の向上

反応炉中に水分を添加する方法はDisapioによりすでに試みられている(7)。ただしその目的は反応時間を短縮することにあるとしており、厚膜生成の可能性については言及していない。そして、結果として従来の8時間の反応時間を4時間に短縮できたとしている。

本実験では厚膜生成を第一の目的として水分添加を試みた。前節で述べた理由から炉内の空気排除に真空ポンプを使用せず、水分で飽和したアルゴンガスで炉内の空気を置換し、別に炉内にあらかじめ水分を添加して炉内の水蒸気分圧を高める方法に変更した。この方法では炉中に硫化水素、水蒸気、アルゴンガスおよび空気(置換しきれず配管内に少量残留するもの)が共存する状態で加熱されるが、反応工程に影響するガスは不活性ガスのアルゴンガス以外の気体と考えられる。本節では硫化水素および水蒸気の $M_2O_3 \rightarrow M_2S_2$ 反応におよぼす影響について検討し、少量残留する空気の影響は次節で述べることとする。

まず、前節の結果にもとずいて硫化水素圧力を 18.5 kg/cm^2 一定とし、水蒸気分圧を変えて種々の膜厚の2硫化モリブデン膜を生成し、摩擦特性を調べた。反応時間はDisapioに従って4時間に短縮した。図8はその結果で、摩擦速度を今までの実験の3倍にあげ、 1.5 m/s として実験した。図中、水蒸気分圧 0 kg/cm^2 のデータは図5および6の最高値を再録したものである。本図より、水蒸気分圧をあげると厚膜の生成が可能となり、分圧を高くするほど寿命最長となる膜厚がより厚い方に移動することがわかる。特に水蒸気分圧が 7.5 kg/cm^2 の場合、摩擦係数は 0.03 以下に低下し、膜厚 $5 \mu\text{m}$ までの長寿命の2硫化モリブデン膜を生成できるようになった。

いっぽう膜厚の $0.9 \sim 1 \mu\text{m}$ の被膜では、水蒸気分圧を増加すると寿命低下の傾向を示した。この傾向は塩酸処理した基板の被膜に顕著であるため、以下の実験では試料前処理として硫酸処理を採用した。

ところで、膜厚 $0.9 \sim 1 \mu\text{m}$ の被膜において水分添加膜の寿命が無添加膜のそれと同程度であるのは、実験した摩擦速度の違いが影響している。図9に摩擦速度

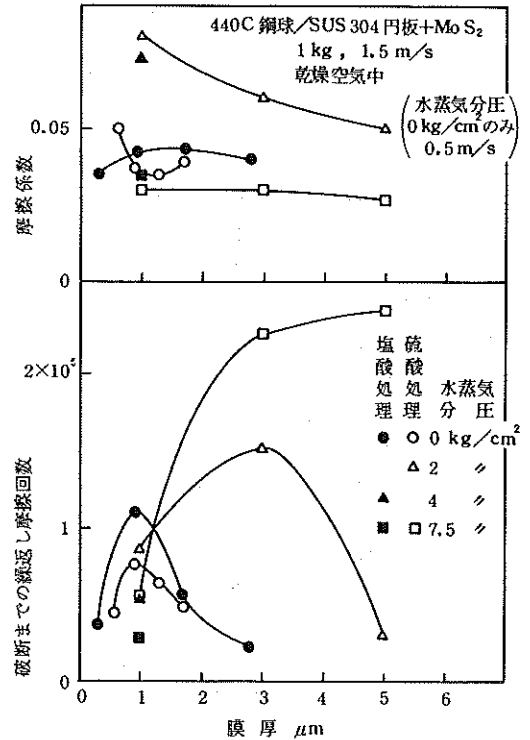


図8 SUS 304 上の MoS_2 膜の摩擦係数、寿命と膜厚の関係におよぼす水蒸気添加の影響

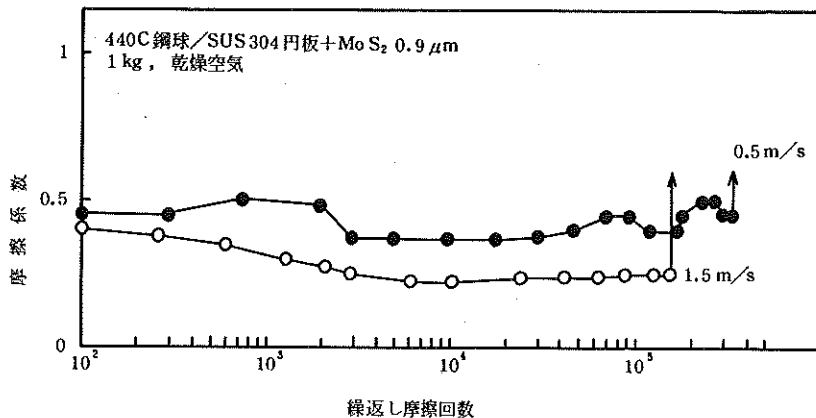


図9 被膜の寿命におよぼす摩擦速度の影響

を上の実験と同じ 0.5 m/s および 1.5 m/s とした時の摩擦特性 (膜厚 0.9 μm) を示す。0.5 m/s の摩擦速度下では 34 万回の繰返し摩擦に耐えた被膜が、速度を 1.5 m/s にあげると 16 万回の寿命に低下した。したがって、摩擦速度の低下が被膜寿命の延長をもたらすことを考慮すると、膜厚 0.9~1 μm の被膜でも反応時に水蒸気が少量存在する方がしない場合よりも長寿命であると推定される。図 9 において速度が 0.5 m/s に低下すると、摩擦係数は上昇している。このような摩擦係数の速度依存性が本法による被膜の特徴の一つである。この点については後述する。

図 8 では基板として SUS304 を使用したが、同一条件下で SUS 440C を基板とした場合の被膜の寿命特性を図 10 に示す。SUS440C 基板においても水蒸気分圧が高いほど被膜の耐久性は向上し、水蒸気分圧 7.5 kg/cm² の時 3 μm 膜で 96 万回の繰返し摩擦に耐えた。この寿命は SUS304 基板上の被膜の最長寿命 24 万回の 4 倍である。なおこの時の摩擦係数は 0.035 であった。

両基板上の被膜の水蒸気分圧を変えたときのクラック発生状況を図 11 に示す。水蒸気分圧が高いほどクラック発生が抑制されており、水分添加を含む置換工程の改良が当初の狙いどおりクラック発生を防止し、被膜の耐久性向上および厚膜生成に有効であることが明らかである。

水分添加は被膜のクラック発生を防止するが、いっぽうオートクレーブ内壁のふ蝕を促進する。また水蒸気分圧と被膜の寿命の関係をみると (図 12), 水蒸気分圧を 7.5 kg/cm² 以上にあげても寿命の大巾な改善は期待できそうにない。これらの事情を考慮して、このあとの実

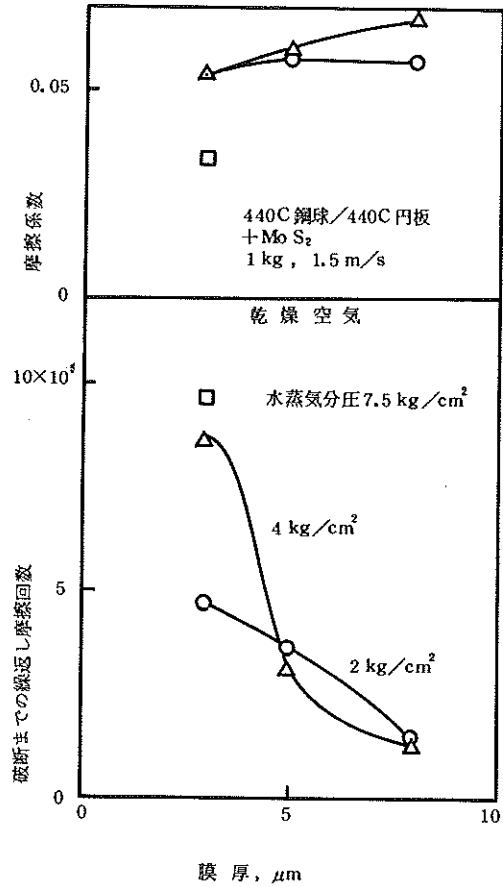


図 10 SUS 440C 上の MoS₂ 膜の摩擦係数、寿命と膜厚の関係におよぼす水蒸気添加の影響

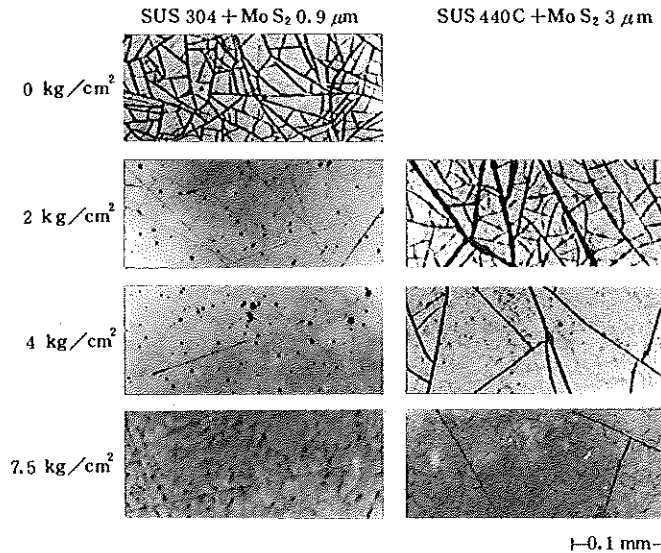


図 11 水蒸気分圧を変えて生成した MoS₂ 膜の顕微鏡写真

験では水蒸気分圧を 7.5 kg/cm^2 一定とした。

次に硫化水素分圧を 18 kg/cm^2 、水蒸気分圧を 7.5 kg/cm^2 一定として反応時間を変えて各種膜厚の2硫化モリブデン膜を生成し、潤滑特性を調べた。結果を図13に示す。両基板上の被膜とも膜厚 $3 \mu\text{m}$ で寿命は最長となり、また反応時間が長いほど被膜の寿命と摩擦係数は改善された。図14に反応時間8時間の被膜の光学顕微鏡写真を示す。膜厚 $3 \mu\text{m}$ まではクラックの発生は両基板とも認められないが、それ以上の膜厚ではクラックの存在が顕著となる。図13において膜厚が $5 \mu\text{m}$ 以上になると被膜の寿命が低下しているのはクラック発生によると思われる。

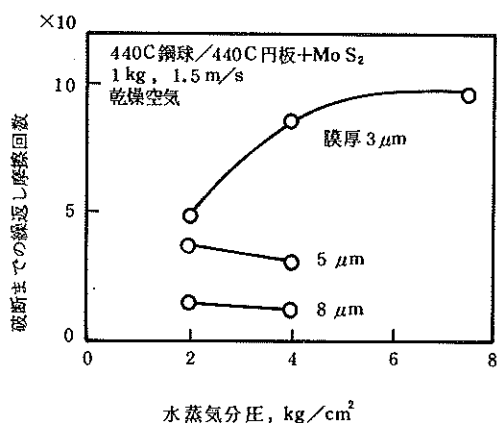


図12 SUS 440C基板上の MoS_2 膜の摩擦係数、寿命と膜厚の関係におよぼす反応時間の影響

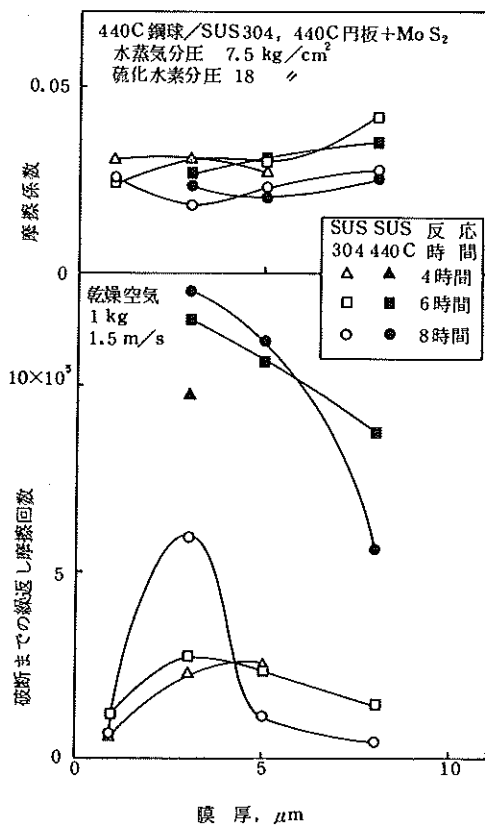


図13 MoS_2 膜の摩擦係数、寿命と膜厚の関係におよぼす反応時間の影響

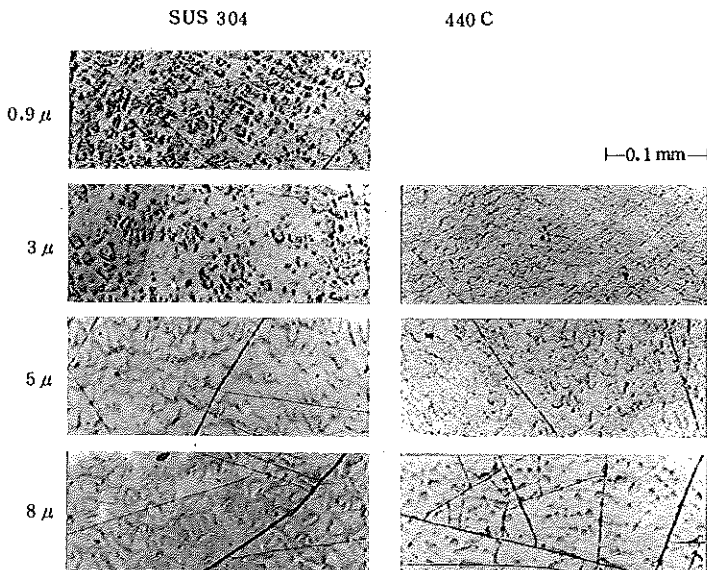


図14 MoS_2 膜の外観写真 (硫化水素分圧 18 kg/cm^2 + 水蒸気分圧 7.5 kg/cm^2 , 反応時間8時間)

る。

図13はまた反応時間を延長するほど被膜の耐久性が増大することを示している。しかし実験サイクルを考えると反応時間は8時間が限度で、これ以上反応時間を延長すると全工程を24時間以内におさめることが困難となる。そこで反応時間を8時間に固定し、硫化水素圧を上昇させて実験を繰返し、なお被膜の潤滑特性向上が望めるかどうかを調べた。結果を図15に示す。

SUS 440C 基板の場合、被膜の寿命は硫化水素分圧 22 kg/cm^2 で最長となり、膜厚 $3 \mu\text{m}$ の被膜で182万回に達した。いっぽう SUS304 基板では硫化水素圧力をあげても被膜の潤滑特性は改善されず、硫化水素分圧 18 kg/cm^2 の時の $3 \mu\text{m}$ 膜が最長寿命で、摩擦係数も 0.02 と低い値を示した。

以上の結果をもとに硫化水素圧力を 22 kg/cm^2 としてさらに反応時間を調整してみたが、被膜の摩擦摩耗は改善されず、結局、供試材料については次の条件下で最低摩擦係数、最長寿命の被膜が得られることがわかった。

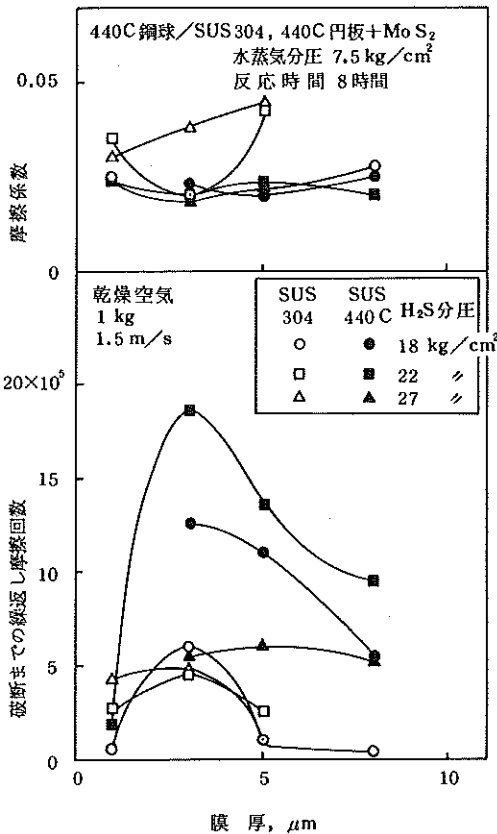


図15 MoS₂ 膜の摩擦係数、寿命と膜厚の関係におよぼす硫化水素分圧の影響

(1) SUS 304 基板：膜厚 $3 \mu\text{m}$ ，硫化水素分圧 18 kg/cm^2 ，水蒸気分圧 7.5 kg/cm^2 ，反応時間 8時間

(2) SUS 440C 基板：膜厚 $3 \mu\text{m}$ ，硫化水素分圧 22 kg/cm^2 ，水蒸気分圧 7.5 kg/cm^2 ，反応時間 8時間

なお SUS440C 基板と SUS304 基板を比較した場合、SUS440C 基板では SUS304 基板よりも長寿命の膜が得られるが、長寿命を与える諸条件の許容範囲がせまく最適条件をはずれると膜の耐久性は著しく低下する。これに対して SUS304 基板の場合、硫化水素圧力の許容変動巾が広い点の実用に際して利点となるであろう。

SUS304 基板よりも SUS440C 基板で長寿命の膜がえられるのは表面活性の相違に加えて、SUS440C 基板のかたさが SUS304 基板よりも高く、摩擦に際して下地の変形による被膜のはく離が少ないためと思われる。

SUS304 基板上の 2 硫化モリブデン膜について水分添加を含む置換工程改良前と改良後の耐久性を比較すると図16のようになる。工程改良により厚膜生成が可能となり、最長寿命同士を比較すると 5 倍以上に寿命が延長した。加えて摩擦速度の被膜の寿命におよぼす影響(図9)を考慮すると、両者の差はより大きくなると思われる。

以上により水分添加を含む置換工程改良は生成 2 硫化モリブデン膜の耐久性を著しく増大させることがわかった。

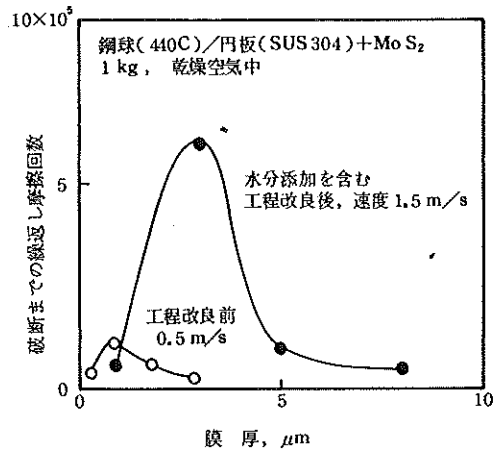


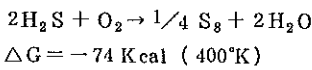
図16 水分添加を含む置換工程改良による MoS₂ 膜の耐久性向上

3.3 酸素添加による被膜の潤滑特性の向上

前節の実験では配管内の空気をアルゴンガスで完全に置換できなかった。アルゴンガス置換が完全に行なわれるよう配慮して実験したところ、被膜の耐久性は予想に反して低下した。そこで残留空気中の酸素が反応工程に

影響すると考え、置換ガスをアルゴンガスのみからアルゴンガスと酸素の混合ガスとして酸素濃度を変えて生成被膜の耐久性を調べた。図17はその結果で、被膜の寿命は酸素添加の影響をうけることが明らかとなった。すなわち、寿命は酸素分圧0.017~0.085 kg/cm²で最長となり、この範囲外では低下した。前節までの実験では炉中に約0.02 kg/cm²の酸素を含有していたと推定されるため、最適酸素分圧範囲内にあったことになる。

被膜耐久性向上への酸素の作用機構についてはかならずしも明確でないが、酸化物の影響や遊離硫黄の影響などが考えられる。酸素と硫化水素が共存する場合、次の反応が進行して硫黄を遊離する(25)。



Clauss Process と呼ばれるこの反応が炉中で進行するならば、遊離硫黄の析出が、反応生成膜の組成および潤滑特性に影響する可能性がある。これらの点については3.8において検討することとする。

なお以下の実験では、上に求められた最適条件を用いた。

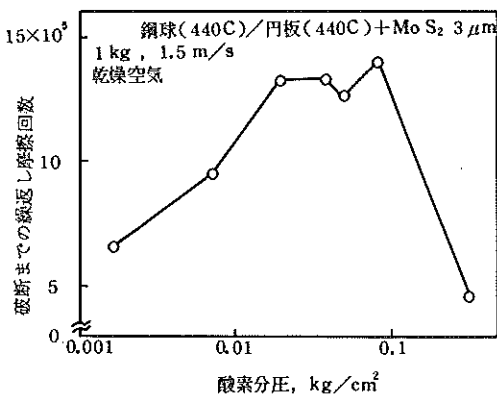


図17 MoS₂膜の寿命におよぼす酸素添加の影響

3.4 被膜の潤滑特性におよぼす酸処理時間の影響

前節までの実験においてSUS440Cを試料とした場合、ころがり軸受保持器などへの適用を想定して、基板の酸処理を短時間にとどめた。しかし3.1で述べた諸効果により酸処理時間には被膜の潤滑特性を最良にする最適点が存在するはずである。そこで酸処理時間を変えて電着を行い、生成膜の耐久性を調べた。酸には60°C、20%硫酸水溶液を使用した。結果を図18に示す。酸処理時間60秒までは処理時間の延長とともに被膜の耐久性は増大するが、それ以上の酸洗いはかえって寿命を低下させ

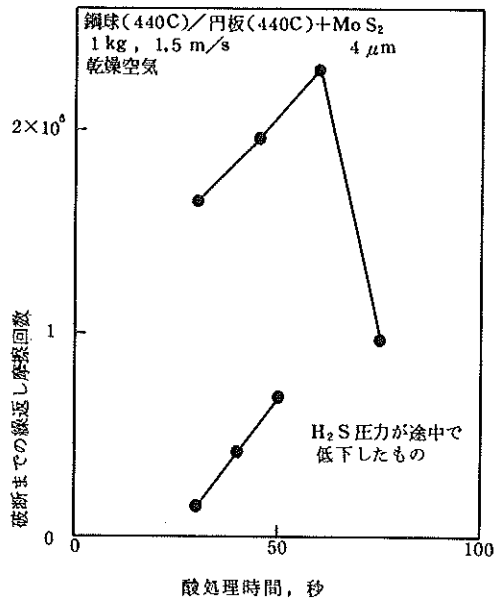


図18 MoS₂膜の寿命と60°C、20%硫酸による下地表面処理時間

る。図下部の直線は反応中に硫化水素がもれて反応が不完全に終わった場合のものである。この時の結果も上述の傾向と一致している。

このように被膜の耐久性増大という観点からは、SUS440Cの前処理としての酸洗いの時間は、前節までの30秒よりも60秒に延長した方がよい結果が得られる。しかし酸処理は表面を侵蝕し、表面精度を低下させるというマイナスの効果もあるので、酸処理による表面あらさ変化を表面あらさ計を用いて調べた。図19は測定結果である。酸処理前の基板表面あらさはR_{max} = 0.1 μmであるが、30秒酸洗いをするとR_{max} = 0.4 μmとなり、75秒の酸処理後はR_{max} = 1.4 μmとなる。図18において最長寿命を示した酸処理時間60秒の基板のR_{max}は0.9 μmである。酸処理時間をなおも延長して90秒とした時の基板表面の電子顕微鏡写真を図20に示す。表面の微細な凹凸は被膜の基板への機械的付着を強めるとともに、2硫化モリブデンのリザーブとして有効であろう。しかし上記のように酸処理時間の延長とともに表面精度はかなり低下するので、実用に際しては被膜寿命と表面精度の妥協点を見出す必要があると思われる。

酸処理を加減して強固に付着する電着膜をえても、硫化水素に蝕されやすい下地材料上の被膜は次の硫化水素炉工程中に界面の付着強度が低下する。特に湿気を含む硫化水素は乾燥硫化水素よりもふ蝕性が増大するので注

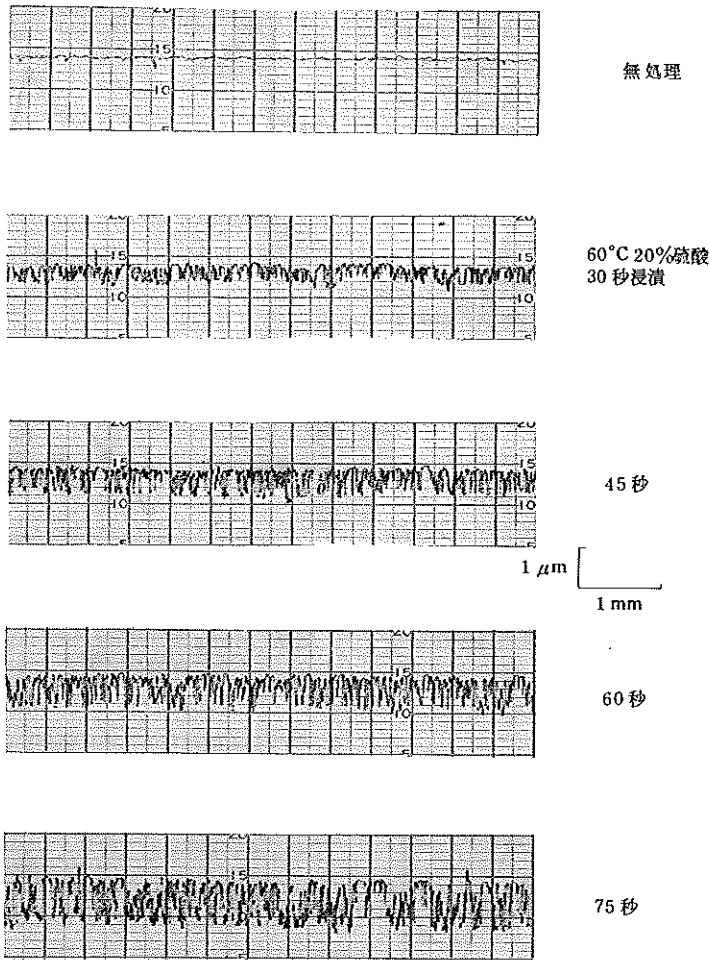
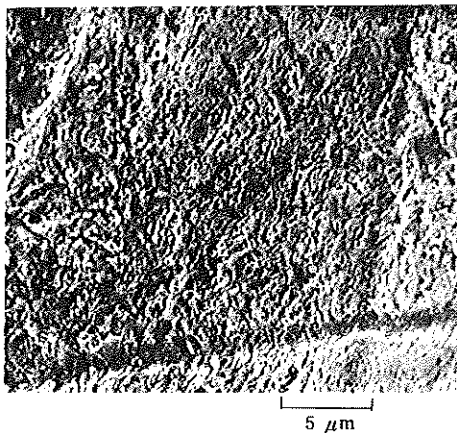


図19 酸洗いによるSUS 440C基板のふ蝕

図20 酸洗いしたSUS 440C表面の電子顕微鏡写真
(60°C, 20%硫酸90秒浸漬)

意を要する。図21は基板にSUJ 2を用いた場合の被膜の潤滑特性である。被膜の寿命が短く、摩擦係数も高いのはSUJ 2が硫化水素によりふ蝕されるためと考えられる。

硫化水素によりふ蝕されやすい材料を用いなければならぬ場合、耐ふ蝕性を持つメッキ膜で下地を保護し、その上に M_2O_3 を電着する方法が提案されている(7)。しかしこのような2層メッキ法は被膜の摩擦摩耗を悪化させる要因を増すだけに終る可能性もある。したがって本法の適用にあたっては、他に代用しうる素材がない場合を除いて硫化水素にふ蝕されない材料の選択を第一条件とすべきであろう。

仕上げが悪く、粗い表面に本法による被膜を適用すると潤滑特性はどうなるであろうか。図22はサンドペーパ

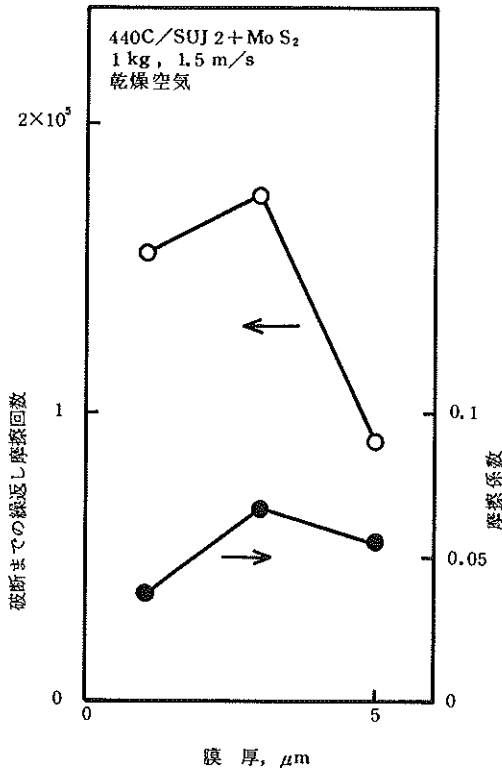


図21 SUJ 2 基板上的の2硫化モリブデン膜の潤滑特性

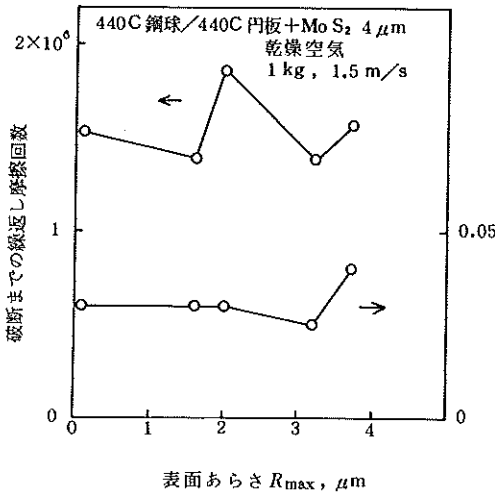


図22 基板の表面あらさと Mo S₂ 膜の寿命

一で表面あらさを $R_{max} = 0.1 \mu\text{m}$ から $3.7 \mu\text{m}$ までに仕上げた SUS 440C 基板上的の $4 \mu\text{m}$ 膜の摩擦, 摩耗である。酸処理条件は上述の最適条件を採用している。図のごとく

実験範囲内において摩擦, 摩耗におよぼす表面仕上げの影響は少なく, $R_{max} = 3.7 \mu\text{m}$ の場合, すなわち膜厚と同程度の最大表面あらさの場合のみ摩擦係数が幾分高い程度である。この原因はサンドペーパーによる表面凹凸が, 続いて行なわれた酸処理で均一化されたことによると考えられる。すなわち酸処理工程前の試料表面仕上げとしては, 本実験条件下では $R_{max} = 4 \mu\text{m}$ 程度でも許容できると言える。

3.5 被膜の温度特性

図23は2硫化モリブデン $4 \mu\text{m}$ 膜の空气中および真空中における温度特性である。

空气中では, 摩擦係数は温度に関係なく $0.02 \sim 0.03$ を維持するが, 被膜の寿命は 200°C で室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ のほぼ半分となり, 300°C では $1/20$ 以下に短縮する。この結果は本法による被膜の空气中における使用限界温度がたかだか 200°C であることを示している。ただし本実験では接触条件が点接触で, 摩擦速度も 1.5 m/s と高く, 固体潤滑膜にとってきわめてか酷な条件下にあるため, 摩擦条件を緩和すればより高温においても使用可能であろう。

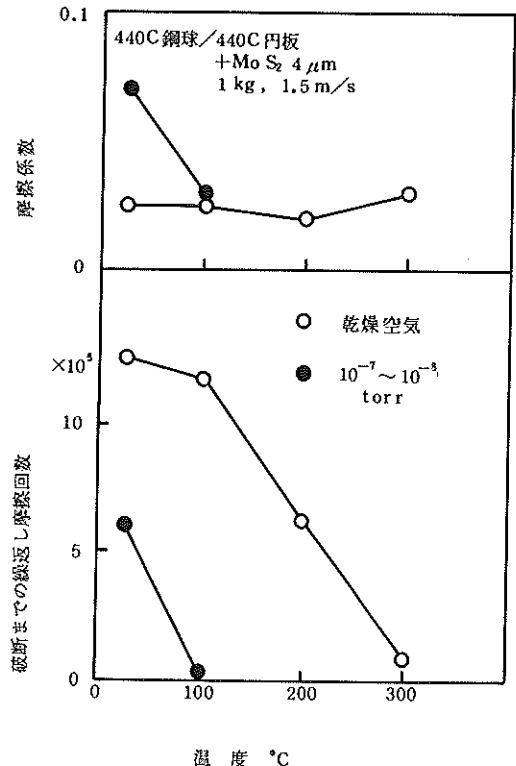


図23 Mo S₂ 膜の温度特性

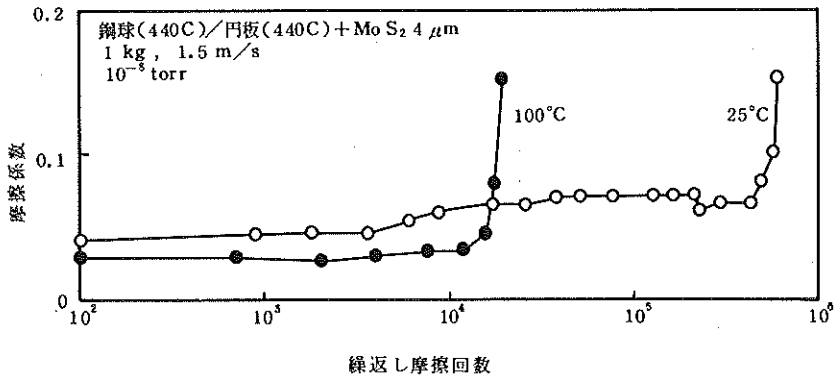


図24 MoS₂膜の真空中における温度特性

いっぽう真空中においては被膜の潤滑特性は全般的に空気中よりも低下する。すなわち室温における摩擦係数は0.07で空気中の2倍以上であり、膜の寿命は逆に1/2以下である。温度を100℃に上昇させると摩擦係数は0.025となるが、膜の耐久性も著しく低下する。真空中の摩擦特性を図24に示す。真空中、室温では摩擦係数ははじめ0.03を記録するが、繰返し摩擦5000回ころからしだいに上昇し、10,000回以上では0.06~0.07と2硫化モリブデンとしては比較的高い摩擦係数となる。このような真空中における高摩擦係数は他の方法による2硫化モリブデン膜では報告されていない。また空気中よりも真空中で寿命が短縮するという結果も津谷による2硫化モリブデン塗布膜の結果に反するものである(22)。すなわち、本法による被膜が2硫化モリブデンであることに疑問が生じてくる。次節以下でこの点を検討する。

3.6 他の方法による2硫化モリブデン膜との潤滑特性の比較

これまで本法による被膜を2硫化モリブデンと呼んできたが、これはいわば便宜的にそう呼んできただけで、

2硫化モリブデンが生成されているという証拠はなにもなかった。のみならず前節では本法による被膜の真空中における摩擦、摩耗が通常の2硫化モリブデン膜のそれとは異なることがわかった。本節では2硫化モリブデン塗布膜および高周波スパッタリング法による2硫化モリブデン膜の空気中における潤滑特性を調べ、それらと本法による被膜の特性とを比較することにより類似点と相違点を明確にする。

2硫化モリブデン塗布膜には、直径7mmの2硫化モリブデンペレットで試料円板を摩擦して生成された転移膜を利用した。摩擦にはビン/円板型摩擦試験機を用い、荷重3kg、速度0.5m/s、乾燥空気中の条件下で6万回摩擦した。膜厚は付着重量より求めた。

2硫化モリブデンのスパッタリングには市販の2極型高周波スパッタ装置を用い、アルゴンガス圧 1.5×10^{-2} torr、電力密度1.7W/cm²、周波数13.56MHzの条件下で膜厚5600Åの被膜を作製した。ターゲットには純度99.8%の2硫化モリブデン原石を使用した。

表2は空気中における各種被膜の代表的な摩擦摩耗特

表2 各種2硫化モリブデン膜の摩擦係数と寿命 (440C鋼球/440C円板, 1kg, 1.5m/s, 乾燥空気)

	膜厚 Å	摩擦係数	破断までの 摩擦回数	単位膜厚あたりの 摩擦回数
本 法 に よ る 被 膜 平均	1.	0.04	1,577,000	53回/Å
	2.	0.02	1,865,000	62
	3.	0.03	1,391,000	46
	4.	0.03	1,526,000	51
	5.	0.03	1,392,000	46
平均			1,550,000	52
塗布膜	1.	0.035	11,700	2.1
	2.	0.05	12,400	3.0
スパッタ膜	5,600	0.02	376,400	67

性である。本法による被膜の摩擦係数は0.02~0.04でスパッタ膜よりすこし高いが、塗布膜よりは低い。とはいえ摩擦係数の差は小さい。いっぽう摩耗を単位膜厚あたりの繰返し摩擦回数で比較すると、本法による被膜はスパッタ膜よりは少ないが、塗布膜よりはるかに多いことがわかる。すなわち1.5 m/sという比較的早い摩擦速度の下では、本法による被膜は2硫化モリブデンスパッタ膜に近い摩擦摩耗特性を持つ。

図25は本法による被膜とスパッタ膜の湿度を変化させた場合の摩擦摩耗特性である。双方の被膜はともに湿度が高くなるにつれて摩擦係数は上昇し、寿命は低下する

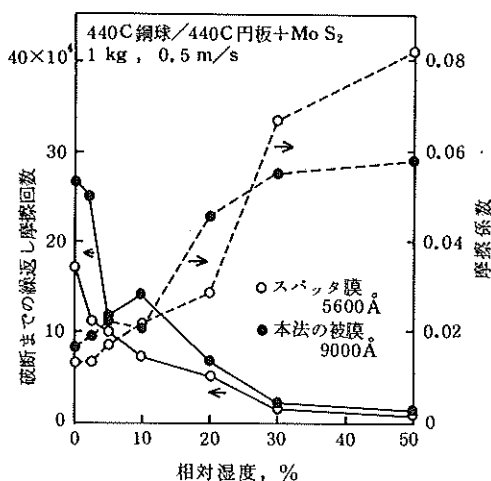


図25 各種MoS₂膜の摩擦係数、寿命と湿度の関係

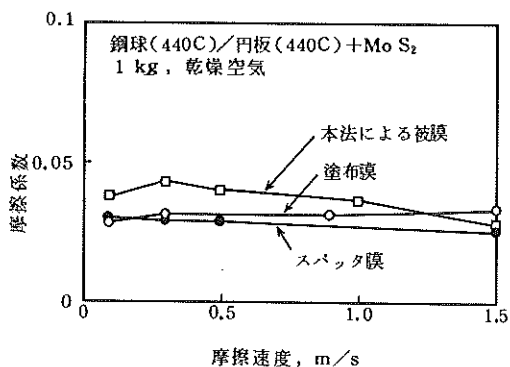


図26 各種2硫化モリブデン膜の摩擦の速度特性

が、その傾向はほぼ一致している。

図26は各種被膜の摩擦の速度特性である。塗布膜とスパッタ膜の摩擦特性は非常に近く、摩擦係数は摩擦速度に依存しない。いっぽう本法による被膜は摩擦速度が低下すると摩擦係数が増加する傾向を示す。

要約すれば、空気中において本法による被膜は高摩擦速度下においては2硫化モリブデン膜に近い摩擦摩耗特性を有するが^註、速度が低いと摩擦は2硫化モリブデン膜より大きくなる。

3.7 被膜の潤滑特性におよぼすふん囲気の影響

3.5~6節において本法による被膜がふん囲気および摩擦条件によっては通常の2硫化モリブデン膜とは異なる摩擦摩耗を示すことを明らかにした。この事実の確認と原因追求のため、ふん囲気を酸素、空気、窒素、真空と変化させて摩擦試験を行った。

図27は各ふん囲気中における被膜の寿命である。図23の結果と同様に3例とも空気中の寿命は真空中の約4倍であり、摩擦係数も空気中では0.02~0.03であるのに対して真空中では0.06~0.10と高かった。

この原因としてまず考えられるのは空気中の実験において生成される下地材料酸化物あるいは被膜酸化物の存在で、これらの酸化物が摩擦摩耗減少に寄与したとするものである。そこで窒素ガス中で実験し、酸素の影響を調べた。図27の試料3の結果がそれで、その時の摩擦係数および接触電気抵抗の推移を図28に示す。真空中における摩擦係数は摩擦の繰返しとともに上昇し、0.035~0.045の初期値から6万回摩擦後には0.10となった。いっぽう窒素ガス中では空気中の0.02~0.03より少し高い0.04~0.05の摩擦係数を被膜の破断まで維持した。接触電気抵抗は摩擦初期において3者ともほぼ同じ値であったが、2,000回の繰返し摩擦を経ると窒素ガス中および真空中では抵抗値が低下し、被膜の破断まで短絡状態となった。これに対して空気中では摩擦回数 2×10^5 回より 1×10^6 回まで $10^6 \Omega$ となり、その後 0Ω 近くまで急低下して被膜の破断に至った。

空気中での接触電気抵抗測定結果は、被膜の全面破断が発生するすこし前に抵抗値が 0Ω 近くまで低下することを示している。すなわち本実験条件下では接触電気抵抗測定により被膜破断の予知が可能である。

注： 2硫化モリブデンスパッタ膜が2硫化モリブデンになっているかどうかの検証が必要であるが、本実験のスパッタリング条件は、生成された被膜の組成が2硫化モリブデンにほぼ等しいことを確認したSpalvinsの実験条件(23)に電力密度および周波数以外はほぼ同じであり、上述のように摩擦特性も2硫化モリブデン塗布膜のそれに非常に近いことから、本実験のスパッタ膜は2硫化モリブデンに近い構造および組成を持つと推定される。なお本実験では電力密度および周波数がSpalvinsの実験のそれぞれ約半分および2倍となっているが、これらの条件変化はMaisselのいうスパッタリングにおける組成変化をもたらす条件(24)には該当しない。

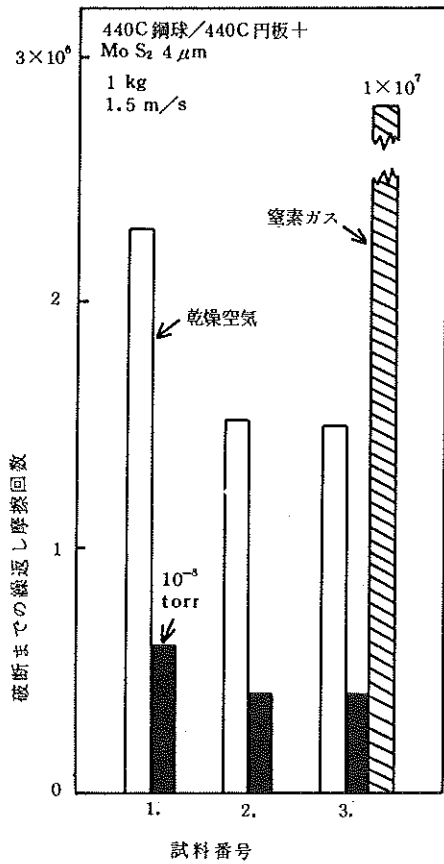


図27 各ふん囲気中における MoS₂ 膜の寿命

空気中の摩擦実験における電気抵抗値の増加はピンや円板上に生成される酸化物あるいは硫化物による。被膜の寿命が空気中よりも窒素ガス中であり長い事実は、これらの生成物が被膜の摩耗を促進する方向に作用することを示す。したがって、窒素中と比較した場合、真空中での著しい耐久性低下は真空という環境がもたらしたと考えられる。この観点から円板摩耗痕の状態を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。図29は円板摩耗痕の2次電子像および反射電子像である。2次電子像では明らかでないが、 10^{-8} torr 中実験の摩耗痕の反射電子像にはフレーク状はく離が観察される。図30にその部分の拡大図を示す。このようなはく離が摩擦初期から発生しているならば、真空中における被膜の寿命が他のふん囲気中よりも著しく短縮しても不思議ではない。そこで繰返し摩擦を途中停止して各ふん囲気中における摩擦初期の摩耗痕の状態を調べた。

図31は酸素、空気、窒素、 10^{-8} torr 中においてそれぞれ1万回摩擦したのちの円板摩耗痕の反射電子像である。図32にその時の摩擦特性と接触電気抵抗特性を示す。摩耗痕巾は酸素中がもっともせまく、つづいて空気、窒素、真空中の順に広がっている。とりわけ真空中摩擦の摩耗痕は他の3者より際立って広く、摩擦係数も高く、早期に摩耗が進行することを示している。また摩擦回数1万回ですでに摩耗痕中央部にフレーク状のはく離が認められ、他のふん囲気中とは異なる摩耗進行状況を示すことがわかる。

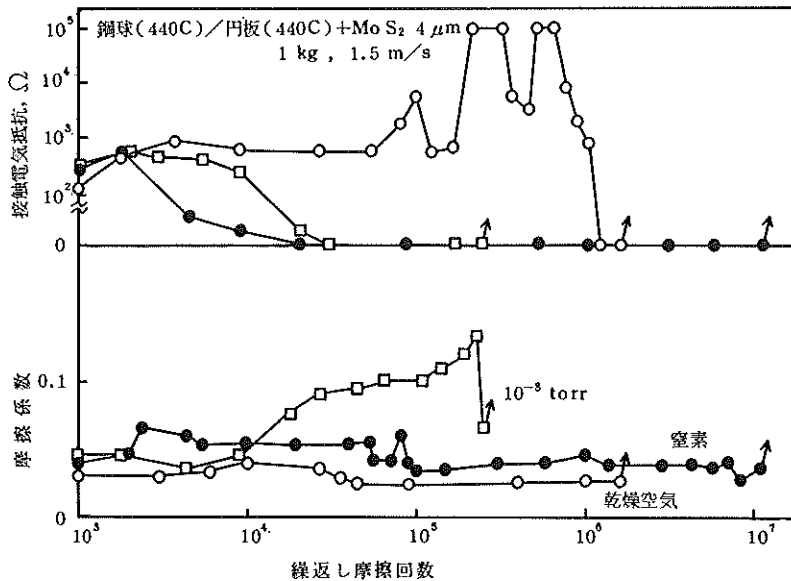


図28 MoS₂ 膜の各種ふん囲気中における摩擦特性およびピン - 円板間の接触電気抵抗

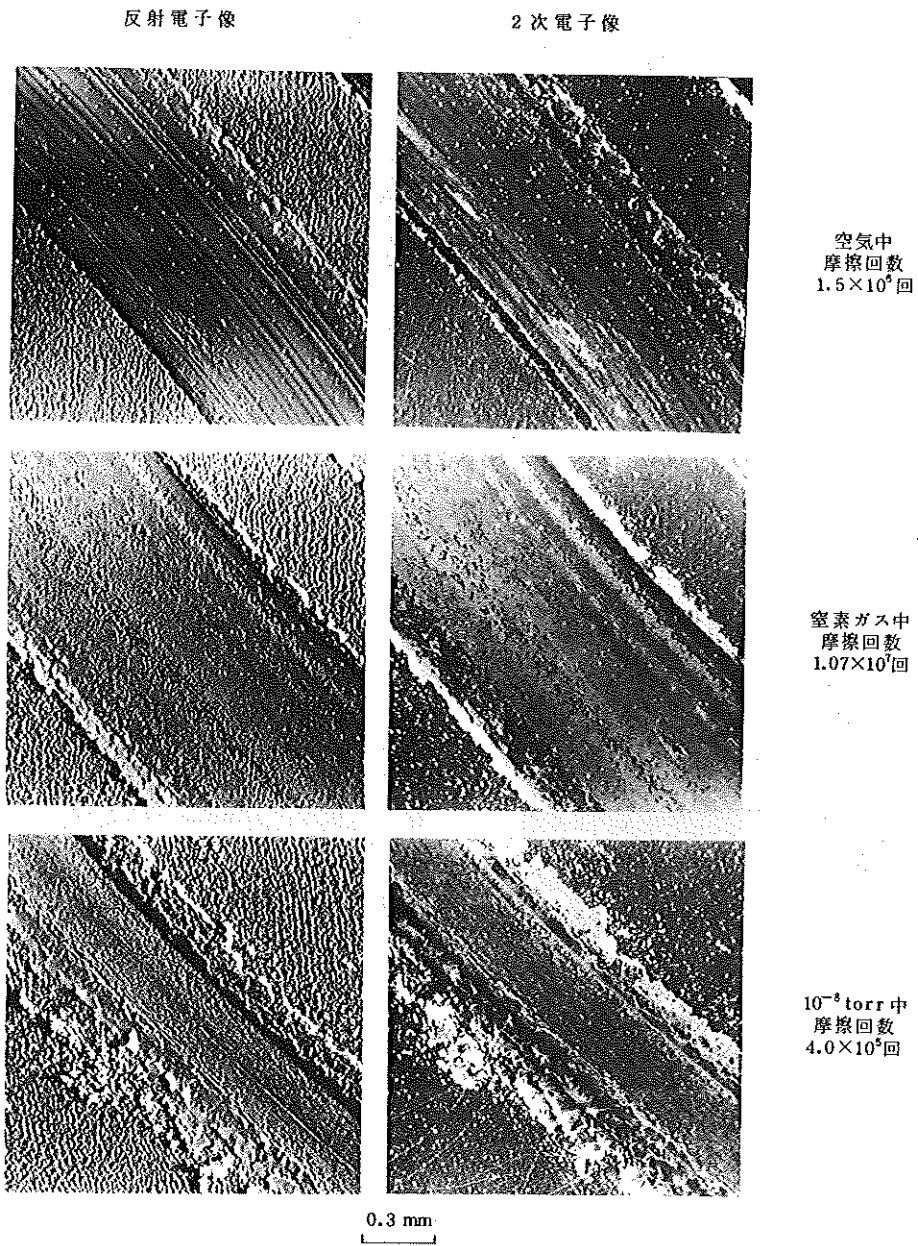


図29 各ふん囲気中における円板摩耗痕の電子顕微鏡写真

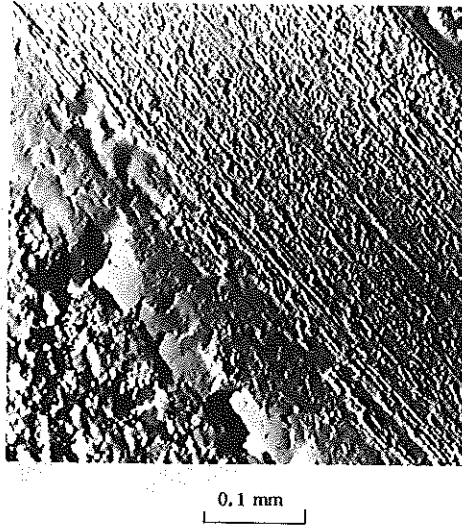


図30 10^{-8} torr 中における円板摩耗痕
(摩擦回数40万回)

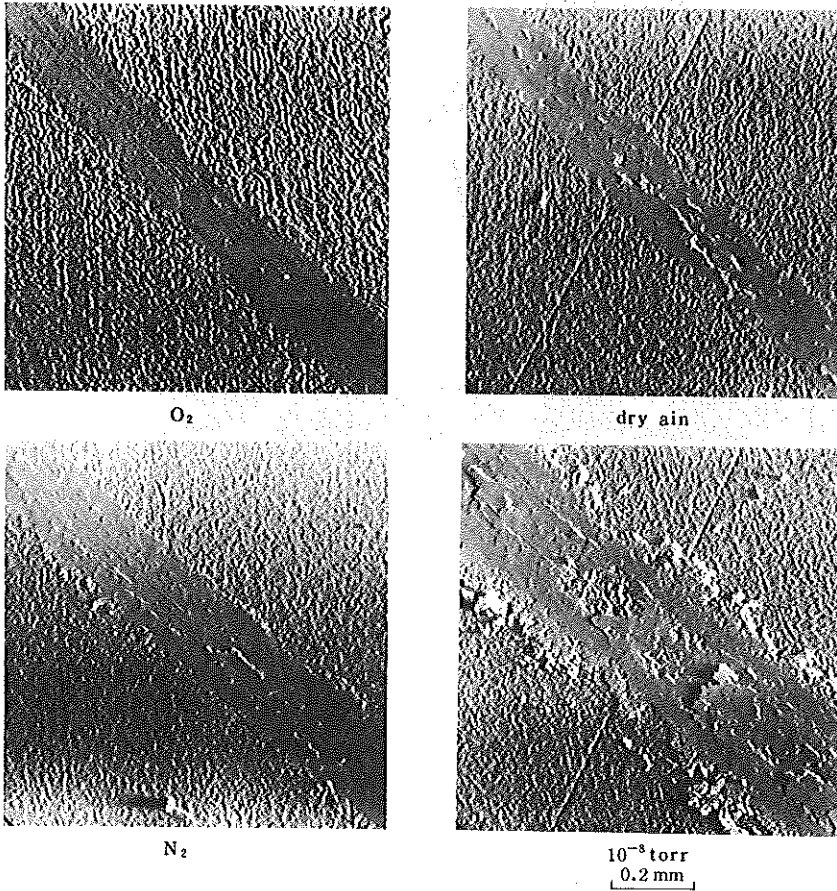


図31 各ふん囲気中における摩擦回数10,000回後の円板摩耗痕の
反射電子像 (1 kg, 1.5 m/s)

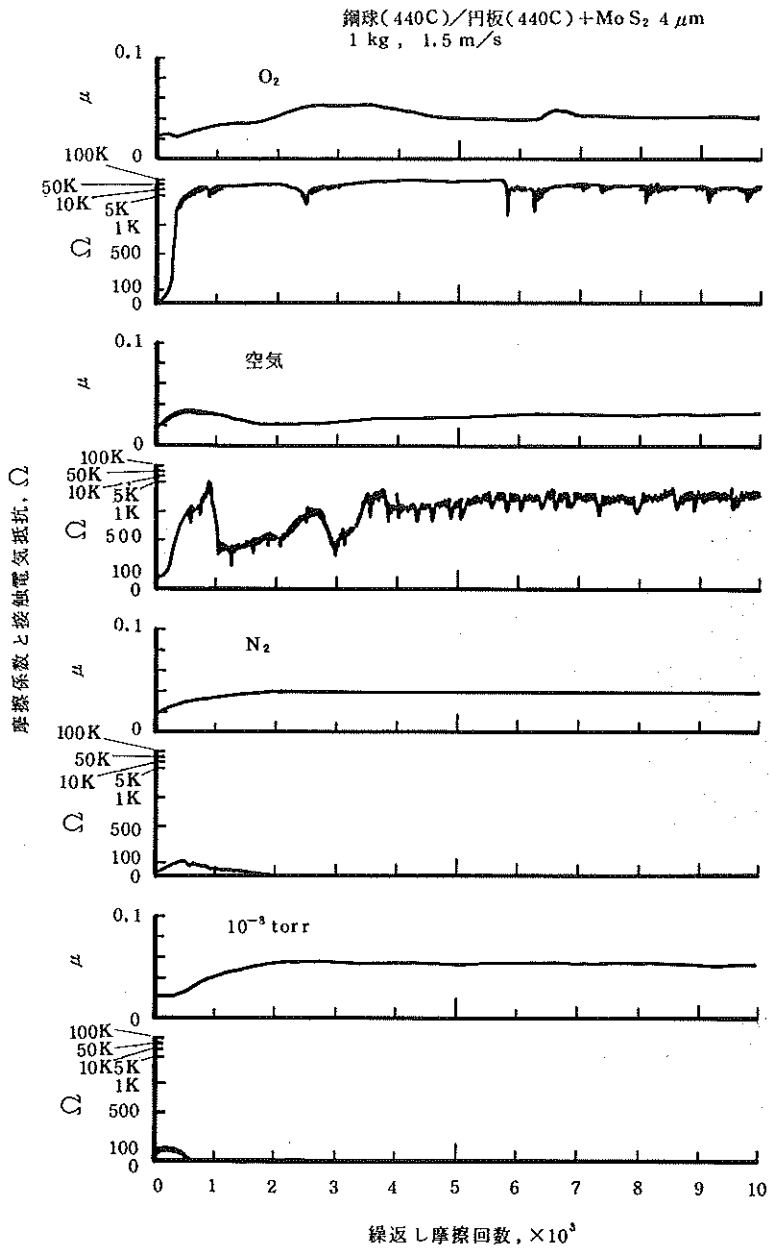


図32 各種ふん囲気中における摩擦特性と
ピン-円板接触電気抵抗
(1.5 m/s, 摩擦回数1万回)

低い摩擦速度で摩擦した場合、摩擦摩耗はどうなるであろうか。図33は0.1 m/s で各ふん囲気中において1万回摩擦した時の円板摩耗痕で、図34は摩擦係数および接触電気抵抗の推移である。摩擦速度を下げると、摩擦係数はふん囲気を問わず速度1.5 m/s の場合より増加し、0.05以上となる。円板摩耗痕巾は酸素中でもっとも狭く、以下空気、窒素、真空の順に拡大している。この傾向は摩擦速度1.5 m/s の場合と同様であるが、摩耗痕の損傷は0.1 m/s の方が著しく、どのふん囲気においても表皮のりん片状はく離が観察される。図35は図31および図33に対応するピン摩耗痕の光学顕微鏡写真である。摩擦速度0.1 m/s のピン摩耗痕径は、ふん囲気にかかわらず1.5 m/s の場合よりも大きい。なかでも窒素中および真空中ではピンの摩耗が著しい。これは、低摩擦速度下において本法による被膜がピン摩耗を促進する作用をする

ことを示す。この作用が酸素中および空气中であらわれないのは、酸化物が潤滑剤として働くためであろう。酸化物の存在はピン摩耗痕の写真および接触電気抵抗測定結果(図34)より明らかである。

なお、酸化物が潤滑作用をするという上の結果は前に述べた被膜の破断までの摩擦試験結果と矛盾している。すなわち、図28において被膜の寿命は窒素中よりも空气中の方がはるかに短かったのである。この原因は摩擦面に存在する酸化物の量的な差によると思われる。摩擦回数が1万回程度の場合、ピンおよび被膜上の酸化生成物は僅かで、これらは被膜の摩耗に有利に作用するが、摩擦回数を重ねて多量の酸化物が2面間に存在するようになると、酸化物は被膜の自己補修能を低下させると同時に研摩材として働き、被膜の寿命を短縮させる。その結果、被膜の摩耗におよぼすふん囲気ガスの影響は、摩擦初期

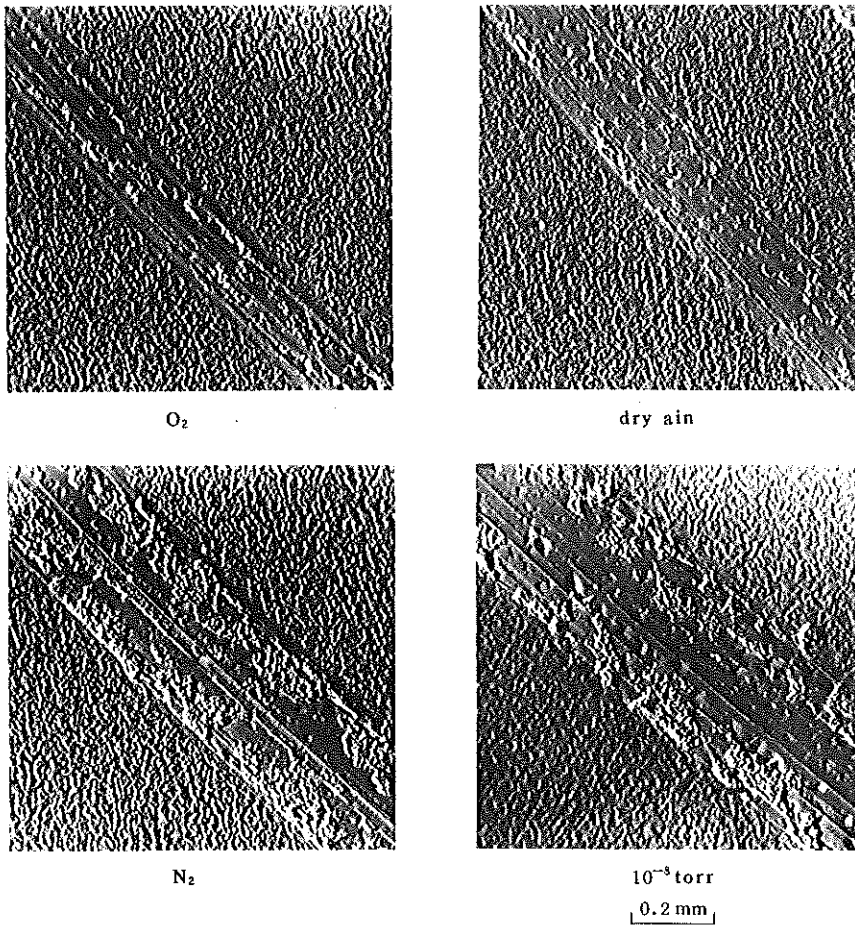


図33 各ふん囲気中における摩擦回数10,000回後の円板摩耗痕の反射電子像(1 kg, 0.1 m/s)

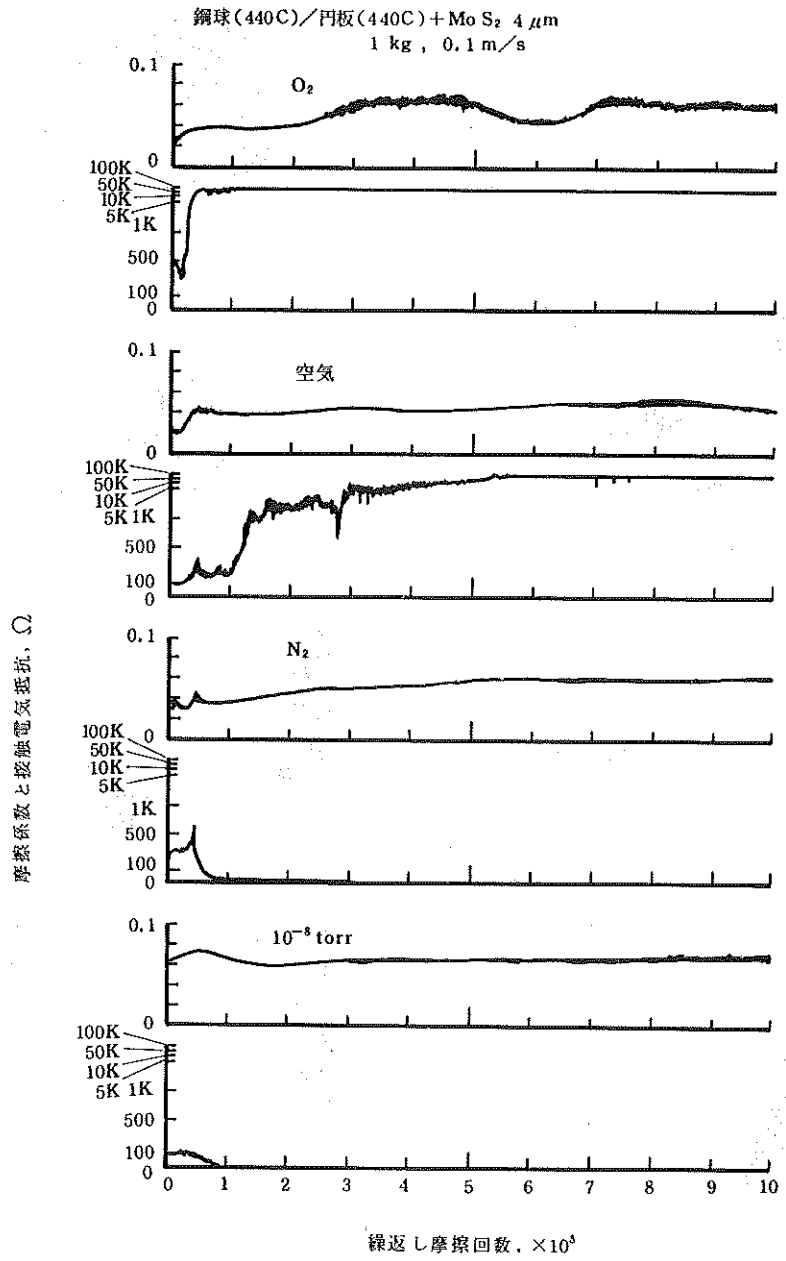


図34 各種雰囲気中における被膜の摩擦特性と
ピン-円板接触電気抵抗 (0.1m/s, 1万回摩擦)

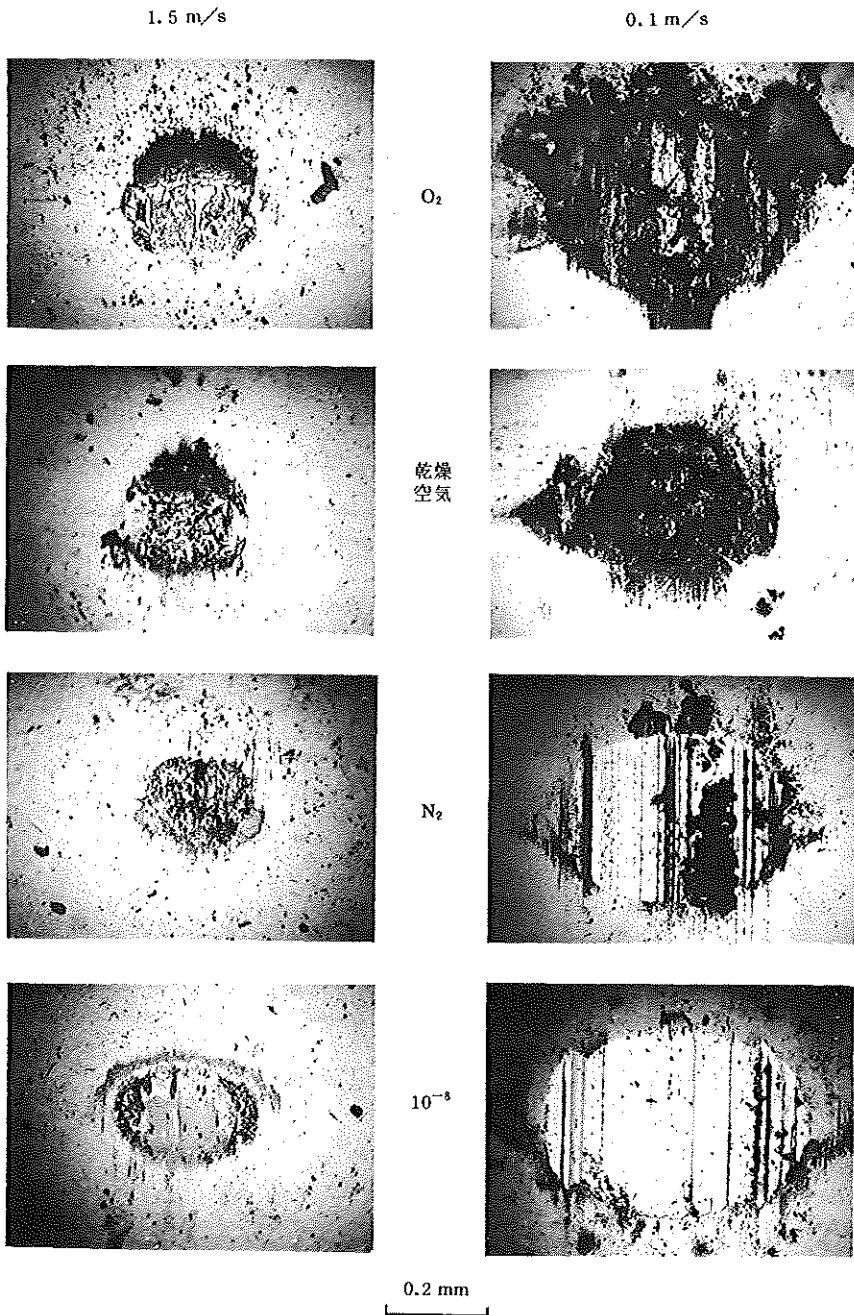


図35 各ふん囲気中における10,000回摩擦後のピン摩耗痕 (1 kg)

とその後で逆の傾向となるのであろう。

さて、摩擦速度が0.1 m/sと低い場合、どのふん囲気においても速度1.5 m/sの場合より摩擦摩耗が増加するという結果は、本法による被膜がもともと2硫化モリブデンとはなっておらず、高い摩擦速度で摩擦してはじめて2硫化モリブデンに近い状態となることを示唆している。この点で、なじみ運転したのちのところが軸受上の被膜が2硫化モリブデンに極めて近いx線回折像を示したとのKolbのWinerへの私信は注目される(25)。

高摩擦速度で摩擦すると本法による被膜は2硫化モリブデンに近い摩擦摩耗特性を示すことがわかったが、真空中のみは例外的に摩擦係数は高く摩耗も早い。この原因としてまず考えられるのは被膜の不純物の存在であろう。被膜中には硫化水素、水分、アルゴン、空気、電着液成分などが不純物として含有されており、これらの物質が摩擦熱により気化し、被膜を離脱する際被膜を破壊する可能性がある。これらの不純物のうち量的に多いと思われるものは硫化水素および水分である。そこでまず水分に着目して、加熱により水分を除去すると被膜の真

空中摩擦特性がどう変わるかを調べた。なお、膜中に含有される硫化水素については3.8.3において検討を加える。

図36は大気中100°Cに22時間保持した被膜の真空中における摩擦特性である。この加熱処理により被膜の摩擦係数は0.08から0.07に低下するが、それでも2硫化モリブデンよりは高い摩擦係数を示した。

次に加熱を真空中で行い、膜中の不純物を積極的に除去することを試みた。図37はその結果で、 10^{-7} torr中でそれぞれ100°C、250°C、400°Cに1時間保持のち、 10^{-8} torr、室温下で摩擦実験したものである。100°Cで熱処理すると、膜中の水分はほとんど蒸発し、空気、アルゴンなども膜中に残留していないと思われる。にもかかわらず、摩擦係数0.06~0.07と比較的高く耐久性も加熱前と変わらないのは、これらの不純物が被膜の摩擦摩耗特性にあまり影響していないことを示す。また後述するように、膜中の硫化水素も低温度のベーキングで除去できることがわかっている。したがって本法による被膜の真空中における高摩擦係数はこれら膜中の不純物によってもたらされるものではない。

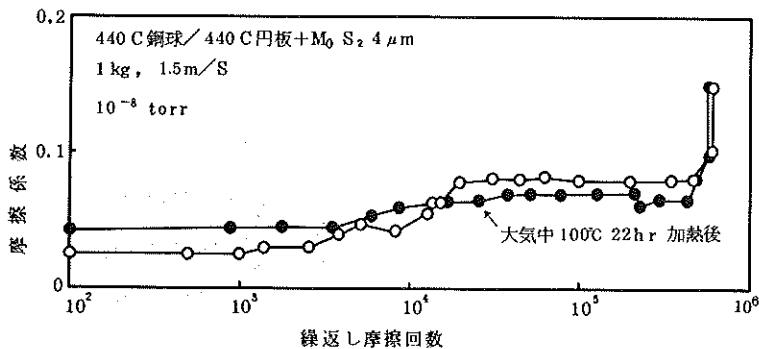


図36 被膜の摩擦特性におよぼす空气中加熱の影響

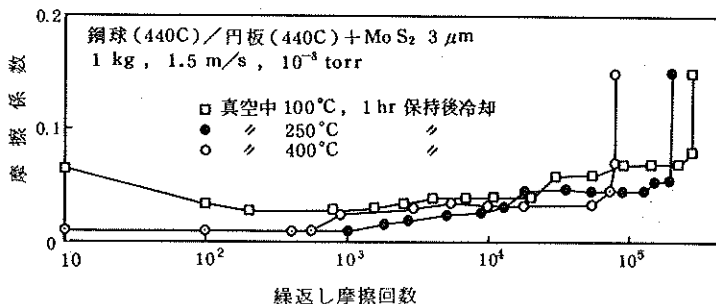


図37 被膜の摩擦特性におよぼす真空中加熱の影響

加熱温度を 250°C にすると摩擦係数は 0.05 に、400°C にすると 2 硫化モリブデン塗布膜に極めて近い 0.035 の値となった。またこれらの被膜は x 線回折において 2 硫化モリブデンに近い回折ピークを示した。回折ピークは温度上昇とともに鋭く、高くなり、かつ 2 硫化モリブデン粉末の格子定数に接近した。この結果については次節で検討する。

真空中 400°C 加熱処理により摩擦係数は著しく低下するが、被膜の寿命も短縮している。図 38 は熱処理前後の被膜の外観である。空气中で加熱した場合、被膜の様子にはクラック密度の増加以外さしたる変化は認められないが、真空中加熱の被膜にはクラック巾の拡大や部分的には離れにつけ加えて微細構造の変化が観察される。被膜の寿命低下は下地との付着強度低下および被膜自身のぜい弱化によると思われる。

2 硫化モリブデン粉末が真空中、高温においても安定であることは NASA において詳しく調べられているが、上記の結果は真空加熱により被膜が構造変化をおこすこと、言い換えれば、加熱前の被膜は 2 硫化モリブデンとは異なる、構造的に不安定な状態にあることを示している。

加熱処理が被膜の 2 硫化モリブデン化を促進するとすれば、摩擦速度をあげると摩擦係数が低下し、2 硫化モリブデンの摩擦係数と同程度になったという前述の結果も納得できるものとなる。また、真空中において被膜の摩擦摩耗が大きく、窒素中とは異なるという特性は次のように説明される。すなわち、真空中では被膜の 2 硫化モリブデン化が何らかの理由で妨げられるため、摩擦摩耗が大きい。これに対して窒素中では、ふん囲気ガスの存在が被膜の 2 硫化モリブデン化にプラスに作用する結果摩擦摩耗は低下するのではなからうか。この点の検討は 3.8.3 で行う。

以上は高摩擦速度の場合であるが、低摩擦速度下の諸特性は被膜の主成分である物質の性質を示すと見られる。

本法による被膜が通常の 2 硫化モリブデンとは異なる物理的・化学的状態にあると考えられるため、その状態を調べる必要が生じた。いっぽう、本法による被膜に関する諸文献を参照しても、被膜の構造、組成に関する記述は前述の Kolb 以外には見当らなかった。そこで、x 線マイクロアナライザ、x 線回折装置、および質量分析器を用いて被膜分析を行った。以下の節において分析結果を述べることにする。

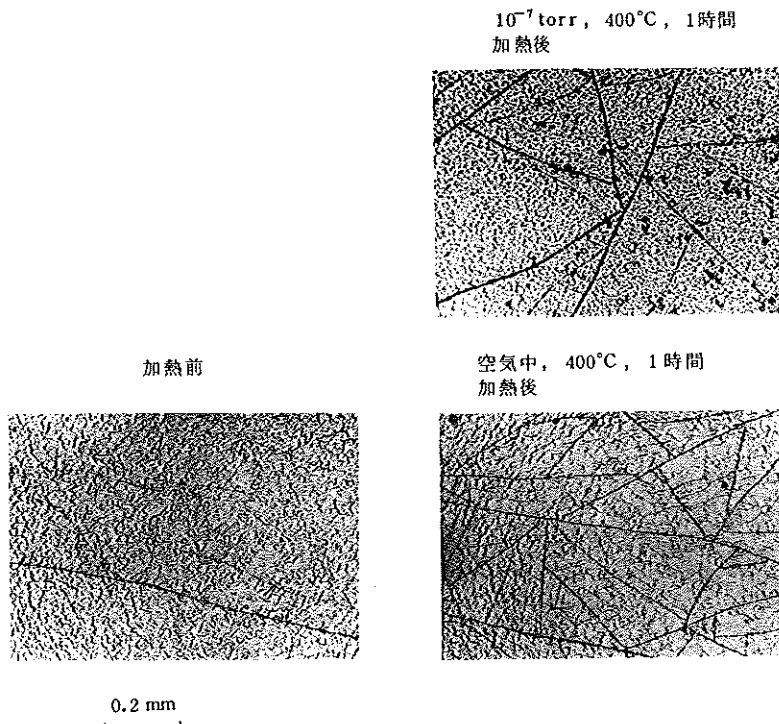


図 38 加熱による被膜の外観変化

3.8 被膜の分析

3.8.1 被膜のx線回折による分析

前節の結果より、本法の被膜はそのままの状態では2硫化モリブデンとなっており、加熱処理あるいは高速摩擦すると2硫化モリブデンに近い状態になるらしいことがわかった。いっぽう、本研究では被膜製作のつどx線回折を行ってきたが、反射ピークは検出されず、被膜の構造が非晶性であること以上の情報はえられなかった。しかしその後、真空中加熱の被膜より、つづいて空气中加熱の被膜からもx線回折ピークが観測され、しかもそれらのピークは2硫化モリブデン粉末のピーク位置に近いものであることが明らかとなった。

図39は 10^{-7} torr中において400°C、1時間加熱した被膜(膜厚4 μ m)のx線回折チャートである。図中には2硫化モリブデン粉末の(00.2)に近い回折角に鋭く、高いピークが観測される。また(00.4), (10.0), (10.1)に相当する回折角にも微小ピークが存在することがわかる。

真空中において加熱条件を変えた時の(00.2)の回折ピーク変化を図40に示す。 10^{-7} torr中、100°Cに1時間保持した被膜からは回折ピークは認められないが、250°Cに1時間保持すると半値巾の広いピークが現われ、400°C、1時間加熱後は鋭いピークとなる。また加熱温度が高いほどピーク位置はASTM6-0097による2硫化モリブデン粉末の値に接近する。

図37において真空熱処理温度を上げるほど被膜の摩擦特性が2硫化モリブデン本来のそれに近づくことを示したが、この結果は上記のx線回折結果によく対応している。すなわち本法による被膜は、生成された状態では2

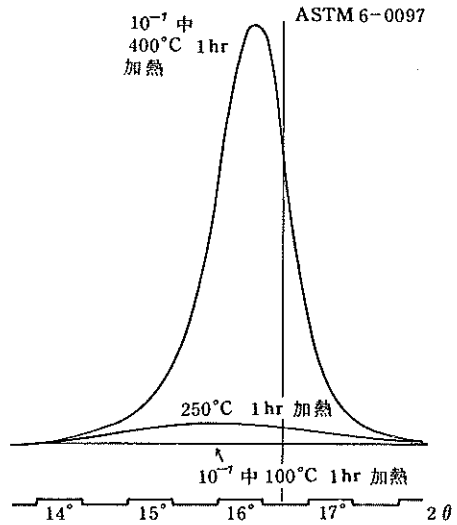


図40 被膜の加熱による結晶化④

硫化モリブデンとはなっており、加熱処理により2硫化モリブデンに近い状態となると推定される。

図41は空气中において400°C、1時間加熱した被膜の(00.2)面に相当する回折ピークで、図41の真空中250°C保持のピークと比較したものである。空气中加熱の場合にも半値巾は広いが回折ピークがあらわれることがわかる。

要約すれば、本法による被膜は加熱処理により2硫化モリブデンに近い結晶構造をとり、処理温度をあげると配列性が強まる。配列は基板面に(00.2)が平行となるように行われる。

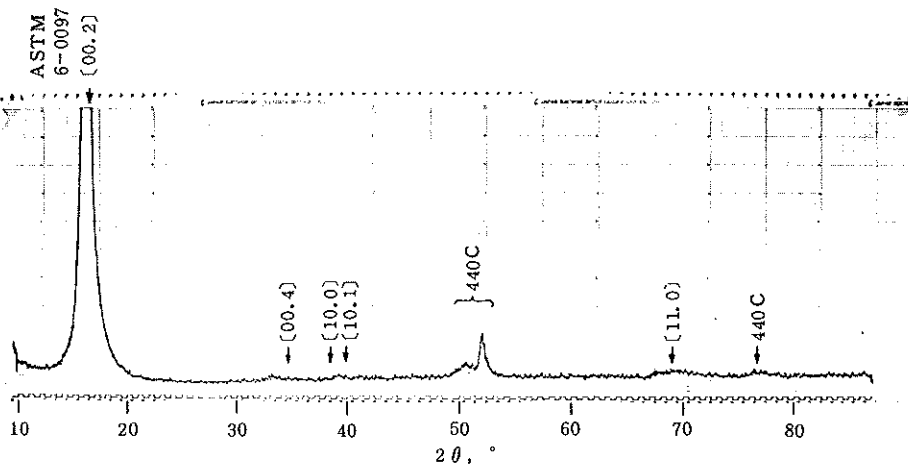


図39 真空加熱した被膜のx線回折結果 (膜厚4 μ m, 10^{-7} torr, 400°C, 1時間加熱)

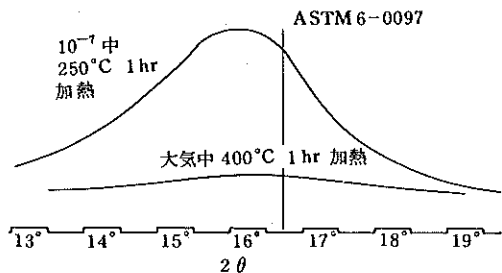


図41 被膜の加熱による結晶化②

表 3 被膜の加熱による格子定数の変化

	(002) の d (Å)
ASTM 6-0097	6.15
4μm膜 真空中 400°C	6.27
” 真空中 250°C	6.4
” 空气中 400°C	6.09 ~ 6.62

注
図41, 42の回折角より格子定数を求めると表3となる。加熱温度をあげるほど格子定数はASTM 6-0097による2硫化モリブデン粉末のそれに接近するが、本実験条件下では一致するには至らなかった。

3.8.2 被膜の x線マイクロアナライザによる分析

前節において本法の被膜が加熱によって結晶性を示すようになり、2硫化モリブデンに近い構造となることがわかったが、加熱前の被膜の構造、組成について何らの手掛りも得られなかった。そこで x線マイクロアナライザ（以下EPMA と略す）を用いて被膜の組成とそれにおよぼす真空加熱および酸素添加の影響を調べた。測定した被膜は膜厚3 μmおよび4 μmのもので、一次電子の侵入が下地に達しないよう考慮して、EPMAの加速電圧は7 kV および 10 kV とした。なお電子ビーム径は200 μmとし、標準試料には Fe S₂, M₀, および M₀S₂ 原石を使用した。組成比の補正計算には ZAF 法を利用し、膜の厚さ方向の組成を一様と仮定した。図28に示すように真空中における被膜の摩擦特性はくりかえし摩擦とともに変化している。摩擦特性の変化が組成変化にある程度対応すると考えれば、この仮定は当然修正を必要とするが、ここでは第一近似としてこの仮定を採用した。

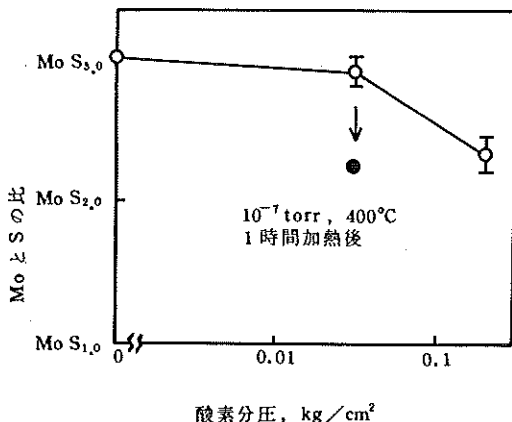


図42 被膜の組成におよぼす酸素分圧の影響

図42に結果を示す。図より明らかなように、本法による被膜はいずれも2硫化モリブデンに比較して硫黄過剰の状態にある。

3.3で述べた反応工程における酸素添加は被膜の硫黄含有量に影響することがわかる。すなわち酸素添加は被膜中の硫黄量を低下させ、酸素分圧約0.2 kg/cm²のもとは MoS_{2.3~2.45} となる。原因については必ずしも明確でないが、通常、硫化水素より硫黄を分離抽出するのに酸素を加えて加熱する方法がとられることから(26)、酸素添加がふん囲気の硫黄濃度に影響することが考えられる。酸素添加量を増加させるほど、オートクレーブ壁面に析出する硫黄量が増加する事実はこれをうらづけるが詳細は不明である。もっとも、最適酸素分圧0.017~0.085 kg/cm² (図17)で生成された被膜では、酸素添加による硫黄減少はわずかである。たとえば、図42においてこの範囲内にある被膜として O₂ 分圧 0.035 kg/cm² のデータがあるが、この被膜の組成は MoS_{2.8~3.0} で無酸素時の被膜の組成 MoS₃ に近い。したがって被膜中の硫黄量が直接、被膜寿命に影響するといよりも、むしろ酸素添加による酸化物生成が被膜の耐久性を左右しているのではなからうか。二硫化モリブデンスパッタリングにおいて、ある種の金属酸化物が結合剤として動き被膜の耐久性を高めることは Spalvins も指摘しているとうりである。(8)

最適反応条件下の被膜は MoS_{2.8~3.0} の組成を持つ。ただしこの値はモリブデンと硫黄の膜中における濃度比であって、主成分となるモリブデン硫化物は不明である。以下この点を検討する。

注：〔00.2〕以外のピークは微小なため格子定数を求めなかった。

モリブデンの硫化物としては Mo_2S_3 , MoS_2 , Mo_2S_5 , MoS_3 が知られているが(27), Mo_2S_5 の存在は定説となるに至っていない(28)。したがって被膜の主成分には組成のもっとも近い MoS_3 が第一候補となるであろう。

MoS_3 は熱力学的に不安定な物質で、アルゴン中、 400°C で加熱すると $\text{MoS}_{2.45}$ となり、 MoS_2 に近いx線回折像が得られる(29)。各種の方法で生成した MoS_3 はすべて非晶性であり、真空中 350°C に24~25時間加熱すると $\text{MoS}_{2.4}$ となる。 400°C 加熱で MoS_2 のx線回折ピークがあらわれる(30)。

文献にあらわれた MoS_3 に関するこれらの結果は本法による被膜の特徴と良く一致している。摩擦実験では被膜が構造的に不安定で、真空中では摩擦による被膜の分解がその寿命を短縮しているという結果を得たが、熱力学的に不安定な MoS_3 が主成分とすれば納得されるものである。また本法による被膜は非晶性で、 10^{-7} torr中、 400°C 、1時間加熱するとx線回折でも MoS_2 に近い回折ピークを示し、組成も $\text{MoS}_{2.2\sim 2.4}$ となり、上記の結果に近い値がえられている。 MoS_3 は遊離酸の存在下でモリブデン酸溶液に硫化水素を作用させて生成する(27)。すなわち製法も本法に極めて類似している。

さらに、本法による被膜の主成分として MoS_3 以外の MoS_2 や Mo_2S_3 を考える場合、測定された組成比が成立するには多量の遊離硫黄が存在しなければならぬ。しかし硫黄単体の 276°K における蒸気圧が 10^{-7} torr であることから、 10^{-7} torr 中では硫黄は室温においても固体として極めて不安定な状態にある。したがって MoS_2 や Mo_2S_3 が主成分の場合には、同真空中 400°C 、1時間の加熱処理後 $\text{MoS}_{2.4}$ という結果はありえないと考えられる。

MoS_3 は顕微鏡下で結晶状の外観を呈する場合でも、x線的には無定形である(30)から、x線回折結果のような直接証拠はえられていないが、上に述べた被膜の諸特性は本法による被膜が MoS_3 を主成分とするとの説を支持している。

さて、被膜主成分が MoS_3 であるとして、摩擦試験結果とどう対応するであろうか。3.7において説明が充分できなかったのは窒素ガス中と真空中の被膜寿命の違いで、真空中では何らかの理由により被膜の2硫化モリブデン化が妨害されるため、耐久性が低下すると述べたのみであった。しかし MoS_3 が被膜の主構成物質であるとすれば、真空中における被膜の摩擦摩耗増大は次のように理解できる。真空中では摩擦による MoS_3 の分解の際、硫黄の急速な離脱が被膜を破壊するため、被膜寿命は著しく低下する。その上、硫黄の真空中における不安定性のため、 $\text{MoS}_3 \rightarrow \text{MoS}_2$ の変換もスムーズに進まず、摩

擦係数も高い。いっぽう窒素中ではふん囲気ガスの存在が硫黄の蒸発を抑制し、被膜の2硫化モリブデン化が進行する結果、摩擦摩耗は低下する。高真空中では室温においても硫黄が固相として存在しえないことはすでに述べた通りである。

このように考えると、被膜の MoS_3 説は摩擦試験結果をよく説明できることがわかる。

3.8.3 被膜より離脱する気体の質量分析計による分析

本法による被膜はその製造工程から各種の不純物を含むと推定される。メッキ液(硝酸アンモニウム+3硫化モリブデン+水)、アルゴンガス、水、酸素、硫黄、硫化水素などである。これらのうちもっとも多量に含まれるものは水および硫化水素であろう。このうち水については3.7でとりあげ、水分の存在が被膜の摩擦摩耗にあまり影響しないことを示した。本節では4極子型質量分析計を用いて、被膜中の硫化水素の真空加熱による被膜からの離脱を調べた。この質量分析計は超高真空摩擦試験機に付属しているもので、その配置の詳細はすでに報告した(20)。その特徴および今回の測定で特に留意した点は次のようである。

- (1) 質量分析計のガス取入れ口は試料円板と距離3cmをへだてて直接対面していること。
- (2) 試料円板、電気炉および測定管をかこむ周囲壁はすべて液体窒素により冷却されるため、壁からのガス放出は無視しうる程度となり、壁に衝突する気体も壁に捕捉されること。
- (3) したがってガス取入れ口に入る気体は、測定管内部より発生する気体を除けば、試料円板および電気炉から発生する気体に限定されること。

最適条件下で製作した膜厚 $4\mu\text{m}$ の2硫化モリブデン膜を $10^{-6}\sim 10^{-8}$ torrの真空中で加熱し、試料上昇と質量数28, 32, 33, 34のピーク値の時間変化を求めた。結果を図43に示す。本実験では真空ひきの際のベーキングを試料附近で 40°C 以下におさえているため、質量数28は主として N_2^+ によると思われる。ここでは N_2^+ を他のガスとの比較の基準に選んだ。また質量数32は O_2^+ および S^+ 、33は HS^+ 、34は H_2S^+ がそれぞれ主成分と考えられる。図43の結果は次のように要約される。

- (1) 質量数32~34のピーク値は 160°C 以上で同様の推移を示すが、それ以下の温度領域では質量数32のピーク値は質量数33, 34のそれらより高く、異なる挙動を示す。
- (2) 質量数32~34のピーク値は 120°C 以上で急増し、 $200\sim 210^\circ\text{C}$ で極大となり、以後温度を上昇してもピーク

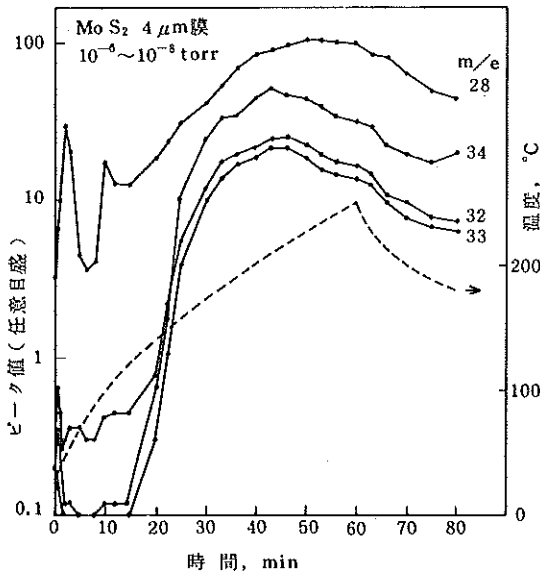


図43 真空中加熱による 2 硫化モリブデン膜からの脱ガス

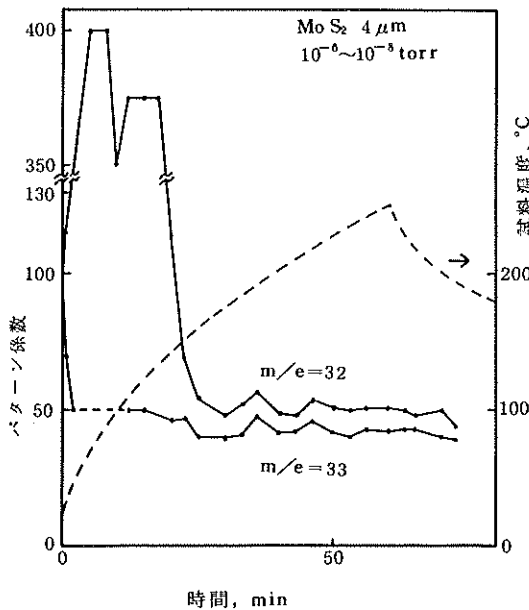


図44 m/e=34 を親ピークとする場合の m/e=32, 33 のパターン係数の変化

ク値は減少する。

(1)は次のように説明される。160°C以下の温度領域では、質量数32のピークは主としてH₂Sの子ピークであるS⁺、膜中の遊離硫黄のS⁺、およびO₂⁺よりなり、それらの合計として示される。したがってそのピーク値は、

H₂Sの親ピークであるH₂S⁺(質量数34)より高い。いっぽう、温度を160°C以上に上昇すると、遊離硫黄のS⁺とO₂⁺はほぼ出つくして、質量数32の主成分はH₂Sの子ピークであるS⁺となる。その結果、質量32, 33, 34のピークは連動して増減するようになる。この説明が正しいかどうかは質量数32, 33の質量数34に対するパターン係数の推移を観察すればよい。

図44に図43より求めた質量数34を100とした場合の質量数32および33のパターン係数と温度の関係を示す。160°C以上の温度範囲では、質量数32および33のパターン係数はほぼ一定で、その平均値はそれぞれ50.5および42.1である。これに対して160°C以下では、質量数32のパターン係数は著しく増大する。これは上述のように、H₂Sの子ピークS⁺に膜中の遊離硫黄のS⁺とO₂⁺が寄与するためと思われる。

さて、上で求められた質量数32および33, 34に対するパターン係数をAPIによる標準ガスとしての硫化水素のパターン係数と比較してみよう。

	本実験の m/e = 34 に対する パターン係数	APIによる H ₂ S の パターン係数 (31)
m/e=32	50.5	44.4
m/e=33	42.1	42.0

パターン係数は測定管、測定条件などによって変化することを考慮しても、両者は比較的よく一致している。したがって試料温度160°C以上では、質量数 m/e = 32 ~ 34 のピークは主として膜中の硫化水素よりなると考えてよいであろう。

(2)は膜中の硫化水素が10⁻⁷ torr, 200°Cのベーキングにより充分除去できることを示す。図42より被膜からの硫化水素の離脱は試料温度120°C以上で急増し、200~210°Cには室温時の220~260倍に達している。しかしそれ以上温度を上げても、ピーク値は逆に減少することから、含有硫化水素は量的にそれほど多くはなく、かつ上記の熱処理で除去しうると考えられる。

すでに述べたように試料温度が250°C近くまで上昇しても、質量数32および33の質量数34に対するパターン係数はほぼ一定で、分析管に捕捉される質量数32~34のイオンが主として硫化水素よりなることがわかる。いっぽう、10⁻⁷ torr, 250°Cに1時間保持すると、被膜は2硫化モリブデンに近い回折ピークを示すことから、同条件下では3硫化モリブデン→2硫化モリブデンの反応が進行すると推定される。とすればこの反応にともなう余剰硫黄の放出が本測定条件下でも検出されてよいと思われるが、上述のように試料温度を10⁻⁷ torr中で250°Cまであげても質量数32のピーク値に顕著な変化がないの

は、これらの条件下では上記の反応速度が比較的遅いことを意味すると考えられる。試料温度を400°Cまで上げると、反応速度増加とともに被膜の2硫化モリブデン化と硫黄量の減少が起ることはすでに述べたとおりである。

3.9 モリブデン酸アンモニウムを電着液に使用した場合

本実験においてはVESTの報告に基づいて電着液として蟻酸アンモニウムと3酸化モリブデンの水溶液を使用してきたが、液中では両者が反応してモリブデン酸アンモニウムになると考えられるため、モリブデン酸アンモニウム水溶液を電着液に使用することを試みた。

はじめに均一電着性を最良にするモリブデン酸アンモニウム濃度および電流密度を求めため、ハーリングセルを用いて実験を繰返した。結果を図45に示す。液温はすべて室温である。モリブデン酸アンモニウム0.1 mol溶液を用い1.8 mA/cm²の電流密度で電着した場合、理想的状態における均一電着性をT=100としてT=60となり、これがモリブデン酸アンモニウム水溶液でえられた最良の均一電着性であった。しかしこの場合でも同一電流密度下における蟻酸アンモニウム+3酸化モリブデン水溶液の均一電着性T=80に及ばないことがわかった。

なお、他のデータと比較して0.1 mol/lの測定値のみ特異な傾向を示している。この原因は不明であるが、測定値には再現性があつたことを付記する。

次に上の最適条件下で電着した被膜と従来法による被膜の潤滑特性を比較した。空気中における被膜の耐久性試験結果を図46に示す。モリブデン酸アンモニウム水溶液による被膜は蟻酸アンモニウム+3酸化モリブデン水溶液を用いた被膜と同等もしくはそれ以上の耐久性を示した。また摩擦係数は0.02~0.03で両者に差はなかった。

以上より、モリブデン酸アンモニウム電着液は均一電着性において従来の蟻酸アンモニウム+3酸化モリブ

ン水溶液より劣るものの、2剤混合型ではないので取扱いが容易であり、生成被膜の潤滑特性も従来液のそれと同等以上であることがわかった。

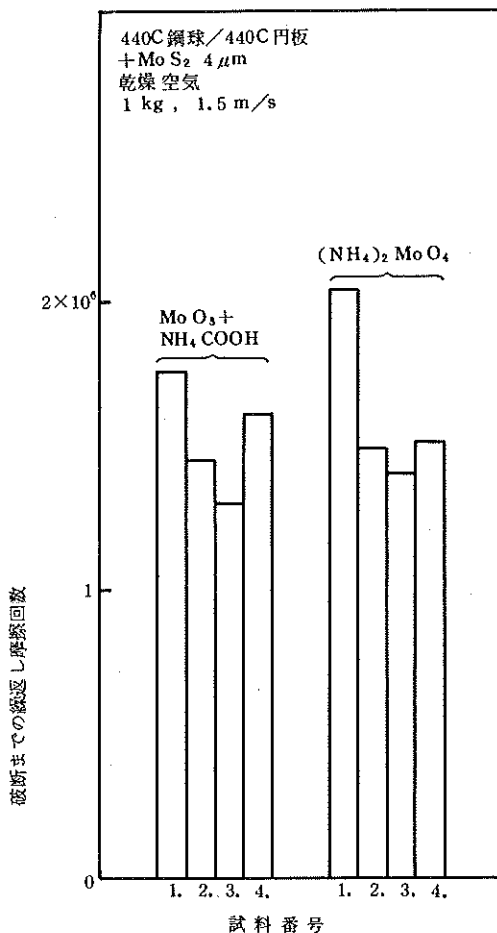


図46 被膜の耐久性におよぼす電着液の影響

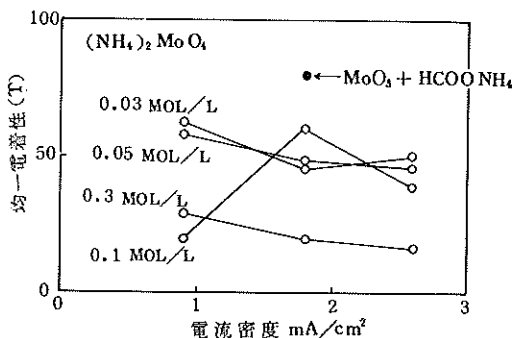


図45 モリブデン酸アンモニウム水溶液の均一電着性

4. おわりに

BrophyとIngrahamによつてははじめられた化学反応による2硫化モリブデン膜の諸特性を調べ、同法のすべり摩擦における実用性を確認し、その改良をおこなうとともに使用限界を明らかにした。

本法による被膜は特に窒素ふん囲気中において非常に長寿命であるので、窒素あるいは不活性雰囲気中の実用に適していると思われる。また真空中においては高速、軽荷重用として実用性があるが、現状では低摩擦速度あるいは高荷重用における被膜の耐久性は期待できない。ただしその原因が被膜の主成分であるMo₂S₃の構造不安

定性によることがわかっているため、適当な熱処理条件を選び M_0S_3 を M_0S_2 に変換することにより、被膜の耐久性改善は可能であろう。大気中においては湿度の低い条件を除いて実用できない。

本法による被膜は2硫化モリブデンよりも硫黄過剰な状態にある。スパッタリングにおいてターゲットに2硫化モリブデンを用いると、硫黄の少ない欠陥構造の被膜が得られる(32)。本法による被膜をターゲットに用いれば、正常な構造の2硫化モリブデン膜が生成される可能性がある。今後の研究課題としたい。

5. 結 論

(1) BrophyとIngrahamによる化学反応を用いた2硫化モリブデン膜生成法を追試し、生成膜の固体潤滑膜としての実用性を確認した。

(2) 水分添加を含む置換工程の改良により、膜厚4 μ mまでの長寿命の被膜が得られるようになった。

(3) SUS440CおよびSUS304基板に対する最適反応条件は下のようであった。

(a) SUS440C基板：膜厚3 μ mに対して硫化水素分圧22 kg/cm^2 ，水蒸気分圧7.5 kg/cm^2 ，反応時間8時間

(b) SUS304基板：膜厚3 μ mに対して硫化水素分圧18 kg/cm^2 ，水蒸気分圧7.5 kg/cm^2 ，反応時間8時間

(4) 炉中に分圧で0.017~0.085 kg/cm^2 の酸素を加えると、被膜の耐久性を向上させ、信頼性を増加させることがわかった。

(5) 被膜は乾燥空気中および窒素ガス中で低摩擦係数を示し、耐久性も非常に良いが、真空中では高摩擦、高摩耗である。これは被膜の主成分が3硫化モリブデンであるためと考えられる。

(6) 被膜の組成は $M_0S_{2.8\sim 3.0}$ であるが、炉中への酸素添加は被膜の硫黄濃度を低下させる。

(7) 真空中加熱により、被膜は2硫化モリブデンに近い摩擦特性を示すようになる。加熱処理後の被膜はx線回折による構造解析でもx線マイクロアナライザーによる組成分析でも2硫化モリブデンに極めて近い状態になっていることがわかった。

(8) 電着液として硫酸アンモニウム+3酸化モリブデンのかわりにモリブデン酸アンモニウム水溶液を使用することができる。この電着液は均一電着性で従来のそれに劣るが、生成被膜は従来液による被膜と同等以上の潤滑特性を示す。

6. 謝 辞

本実験にご協力いただいた当時慶応義塾大学学生の岡島正明、西野洋一、飯田義男の三君に感謝いたします。

文 献

- 1) C. Amsallem & Y. Robert; Traitement de Surface par Synthèse In Situ de Bisulfure de Molybdène pour Frotter à Sec Avec Un Très Bas Coefficient de Frottement, I. Mech. E. Conf. Publ., Vol. 18 (1973) pp. 241 ~ 245, Mech. Engng. Publ. LTD., London.
- 2) D. R. Atkins, J. P. G. Farr & G. W. Rowe; Electrochemical Deposition of Solid Lubricant Films, ASLE Trans., Vol. 10 (1967) p. 28.
- 3) J. E. Brophy & R. W. Ingraham; Application of Solid Lubricant Coatings to Surfaces, U. S. Patent No. 2,902,417, 19th Sept., 1956.
- 4) Lubrication, Friction, and Wear, NASA SP-8063 (1964) pp. 57.
- 5) E. J. Devine, H. E. Evans & W. A. Leasure; In-Flight and Laboratory Vacuum-Friction Test Results, NASA TN D-7419 (1973) pp. 7.
- 6) C. E. Vest; Adaptation of an MoS₂ "In-Situ" Process for Lubricating Spacecraft Mechanical Components, NASA TN D-2288.
- 7) A. Disapio & J. Moloney; The Lubricating Performance of an "In Situ" Process MoS₂ Film in Air and in Liquids, ASLE Trans., Vol. 11 (1968) pp. 56 ~ 63.
- 8) D. L. Kirkpatrick & W. C. Young; Evaluation of Dry Lubricants and Bearings for Spacecraft Applications, Tech. Memo. 33-382, Proc. 3rd Aerospace Mechanisms Symposium (1968).
- 9) W. O. Winer; Molybdenum Disulfide as a Lubricant; A Review of the Fundamental Knowledge, Wear, Vol. 10 (1967) pp. 422 ~ 452.
- 10) T. Spalvins & J. S. Przybyszewski; Deposition of Sputtered Molybdenum Disulfide Films and Friction Characteristics of Such Films in Vacuum, NASA TN D-4269 (1967).
- 11) J. S. Przybyszewski & T. Spalvins; Friction and Contact Resistance During Sliding in Vacuum of Some Low-Resistivity Metals Lubricated with Sputtered Molybdenum Disulfide Films, NASA TN D-5349 (1969).
- 12) T. Spalvins; Lubrication with Sputtered MoS₂

- Films, ASLE Trans., Vol. 14, No. 4 (1971) pp. 267 ~ 274.
- 13) M. T. Lavik & M. E. Campbell; Evidence of Crystal Structure in Some Sputtered MoS₂ Films, ASLE Trans., Vol. 15 (1972) pp. 237.
 - 14) T. Spalvins; Influence of Various Surface Pre-treatments on Adherence of Sputtered MoS₂ to Silver, Gold, Copper, and Bronze, NASA TN D-7169 (1973).
 - 15) T. Spalvins; Structure of Sputtered MoS₂ Films at Various Substrate Temperatures, ASLE Trans., Vol. 17, No. 4 (1974) pp. 1 ~ 7.
 - 16) T. Spalvins; Morphological Growth of Sputtered MoS₂ Films, ASLE Trans., Vol. 19, No. 4 (1976) pp. 329 ~ 334.
 - 17) T. Spalvins; Bearing Endurance Tests in Vacuum for Sputtered Molybdenum Disulfide Films, NASA TM X-3193 (1975).
 - 18) K. E. Demorest & E. L. McMurtrey; An Evaluation of Various Ball Bearing Lubricants Operating in Various Environments (A Status Report), Lub. Eng., Vol. 32, No. 10 (1975) pp. 521 ~ 529.
 - 19) 宮川, 関, 西村; 摩耗に及ぼす湿度とピン支持部剛性の影響, 日本潤滑学会誌, Vol. 18, No. 4 (1973) pp. 323.
 - 20) 宮川, 西村, 野坂, 宮脇; イオンプレーティング金, 銀膜の摩擦. 摩耗特性に関する研究, 航技研報告, TR-505 (昭52) pp. 17.
 - 21) A. R. Landsdown; Molybdenum Disulfide Lubrication A Continuation Survey 1975-76, ESA Rep. No. 77/363 (1977) pp. 71.
 - 22) Y. Tsuya; Microstructure of Wear, Friction and Solid Lubrication, Tech. Rep. of Mech. Eng. Lab. No. 81, pp. 39.
 - 23) T. Spalvins; Lubrication with Sputtered MoS₂ Films, ASLE Trans., Vol. 14, No. 4 (1972) pp. 267 ~ 274.
 - 24) L. Maissel; Application of Sputtering to the Deposition of Films, Handbook of Thin Film Technology (1970) pp. 4 ~ 39, McGraw-Hill.
 - 25) A. Kolb; Personal Communication to W. O. Winer 文献(9) pp. 447 より引用.
 - 26) J. C. Bailar ed.; Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 2, Pergamon (1973) pp. 798.
 - 27) グ・グエ・サムソフ, エス・グエ・ドロブドゥ; 硫化物便覧, 日通通信社 (1972) pp. 161.
 - 28) G. A. Tsigdinos; The Properties and Structures of Inorganic Molybdenum-Sulfur Compounds, Molybdenum Chemicals Bulletin Cdb-17, Climax Molybdenum Co., March (1973).
 - 29) W. Biltz u. A. Köcher; Notiz über MoS₂, Z. für Anorg. u. Allg. Chemie, Vol. 248 (1941) pp. 172 ~ 174.
 - 30) J. C. Wilderbank & F. Jellinek; Preparation and Crystallinity of Molybdenum and Tungsten Sulfides, Z. für Anorg. u. Allg. Chemie, Vol. 328 (1964) pp. 309 ~ 318.
 - 31) 荒木; 質量分析法, 付表2, 東京化学同人 (1972).
 - 32) 伊藤, 多賀, 中島; 欠陥構造を持つ2硫化モリブデンスパッタ膜の摩擦による構造変化, 日本潤滑学会誌, Vol. 20, No. 5 (1975) pp. 355.

航空宇宙技術研究所報告568号

昭和54年4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 共 進
東京都杉並区久我山4-1-7(羽田ビル)

Printed in Japan