ISSN 0389-4010 UDC 621.892.9: 546.222: 539.234:

### 航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-903

高周波スパッタリング法による二硫化 モリブデン膜の潤滑特性に関する研究

1986年3月

航空宇宙技術研究所 NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

### はじめに

第1章 前	<b>勇常のスパッタリング装置と試作したスパッタリング装置の特性比較</b>	4
1. 1	実験装置および実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
1. 2	両スパッタリング方式の諸特性の比較	5
1. 2.	1 イオンボンバードによる試料の硬度低下	6
1. 2. 3	2 被膜の生成速度	9
1. 2. 3	3 つきまわり性	10
1. 3	第1章の結論	10
第2章 3	すべり摩擦で評価した被膜の潤滑特性	11
2. 1	電力密度と被膜の潤滑特性	11
2. 2	イオンボンバード条件と被膜寿命	11
2. 3	内蔵ヒーターで加熱した試料上の被膜の寿命と平均試料温度	15
2. 4	冷却した試料上の被膜の寿命	17
2. 5	膜厚と寿命	18
2. 6	電子顕微鏡による被膜観察	19
2. 7	スパッタリング中の試料温度上昇と被膜の密度低下	24
2. 8	第 2 章の結論	
第3章 持	妾触電気抵抗測定による被膜の摩耗過程観察	27
3. 1	両面方式による被膜の摩擦係数と接触電気抵抗の推移	27
3. 2	ピン支持アーム剛性の接触電気抵抗変化および被膜寿命におよぼす影響	29
3. 3	接触電気抵抗測定を固体潤滑膜の潤滑状態モニタとして使用する可能性	
3. 4	接触電気抵坑上昇をもたらす原因	
3. 5	第3章の結論	
第4章	皮膜の分析	
4. 1	EPMAによる被膜の組成分析	
4. 2	x線回折による被膜の構造分析	
4. 3	第4章の結論	40

第5章 諸	5条件下における被膜の耐久性40
5. 1	下地材料および相手材の組合せの影響40
5. 2	高温下における被膜の潤滑特性 41
5. 3	超低温流体中における被膜の潤滑特性 42
5. 4	被膜の寿命におよぼす雰囲気および速度の影 <b>響</b> 42
5. 5	被膜の寿命におよぼす荷重の影響 43
5. 6	第 5 章の結論44
第6章 こ	. ろがり軸受に応用した場合 45
6. 1	実験装置および実験方法45
6. 1. 1	ころがり軸受試験機······45
6. 1. 2	試験軸受45
6. 1. 3	3 ころがり軸受部品の洗浄法とスパッタリング条件
6. 1. 4	実験法46
6. 2	真空中の実験結果46
6. 2. 1	総玉軸受46
6. 2. 2	保持器付玉軸受49
6. 2. 3	二硫化モリブデン化学反応膜による潤滑······ 54
6. 3	乾燥空気および窒素ガス中における実験結果 55
6.4	第 6 章の結論
第7章 総	8 括
7. 1	謝 辞
7.2	付 録

### 高周波スパッタリング法による二硫化 モリブデン膜の潤滑特性に関する研究\*

西村 允\*\* 野坂正隆\*\* 鈴木峰男\*\* 関 勝美\*\* 宮川行雄\*\*

# Lubrication Properties of Molybdenum Disulfide Films Deposited by RF Sputtering Method

by
Makoto NISHIMURA, Masataka NOSAKA, Mineo SUZUKI,
Katsumi SEKI, and Yukio MIYAKAWA

#### ABSTRACT

An RF sputtering apparatus with a pair of targets has been developed for depositing a film of uniform thickness onto a complex-geometric specimen such as the retainer of a ball bearing. The deposition characteristics of the apparatus were compared with those of the conventional sputtering apparatus. Lubrication properties of MoS<sub>2</sub> films made by these devices were also compared under a variety of conditions. Finally, friction and wear of MoS<sub>2</sub> films applied to angular-contact type ball bearings of 20 mm bore were studied in air, nitrogen and vacuo.

The two-target sputtering has an advantage mentioned above, however, the films deposited by the method exhibited a rather short wear life because of the temperature rise of the substrate during ion bombardment and during the sputtering process. This temperature dependence was observed in films on those substrates that had been heated with a built-in heater during sputtering. The film thickness measurement and the observation by a SEM showed this was attributed to the porous growth of films. Thus substrates should be kept at low temperatures when one wants to obtain an MoS<sub>2</sub> film of high quality.

As a whole, sputtered  $MoS_2$  films are an excellent lubricant under sliding contact as well as rolling contact conditions in regard to friction force and endurance life.

#### はじめに

宇宙機器用潤滑剤としては,現在,潤滑油および 固体潤滑剤が使用条件に応じて使い分けられている。 真空中で潤滑油を使用するにあたって,最大の問

\* 昭和61年1月7日

題点はその高い蒸気圧にある。蒸発しやすいという 性質は真空中における潤滑油の長期使用を不可能に するだけでなく、蒸発した油分子がレンズや鏡のよ うな宇宙機器要素表面を汚染して、ついにはその作 動を停止させる場合があるからである。しかし近年 蒸気圧の低い潤滑油の開発が急速に進み、市販の真 空用潤滑油のなかには蒸気圧が 10<sup>-9</sup> Pa という驚異 的な性能を持つものもあらわれるに至っている。も

<sup>\*\*</sup> 宇宙研究グループ

<sup>\*\*\*</sup> 元宇宙研究グループ

ちろんこの数値は室温における値であり、温度が上 昇するにつれて蒸気圧は急激に悪化する。とはいえ この蒸気圧は、温度制御さえ可能ならば、この種の 真空用潤滑油が宇宙用潤滑剤として長期使用に耐え ることを示している。

いっぽう宇宙機器のなかにはアースセンサ,スターセンサ,各種分光器のようなレンズや鏡などの光学部品を有するため表面汚染を極度にきらう機器もある。また外宇宙にさらされるため、使用温度範囲が $-200\sim+100^\circ$  にもおよぶものもある。これらの機器には固体潤滑剤を使用せざるをえない。したがって、今後とも固体潤滑剤と潤滑油は目的に応じて使い分けられていくと考えられる。

固体潤滑剤のうち宇宙用に最も多く使われている ものは二硫化モリブデンであろう。

一般に二硫化モリブデンを固体潤滑薄膜として機械要素に適用する場合,結合剤を添加して付着強度上昇を図る。このような薄膜を宇宙環境下で使用すると,結合剤が周囲条件に耐えきれず潤滑不能になる場合がある。二硫化モリブデンの性能を十分発揮させるためには,結合剤を用いなくとも付着強度の高い被膜を開発する必要がある。

以上の要求にこたえて、二硫化モリブデンのみからなる固体潤滑膜の開発がすすめられてきた。提案された諸方法のうち実用域に達したと思われるものに次の二方法がある。

- (1) Brophyと Ingraham による化学反応を用いた 二硫化モリブデン膜生成法 <sup>1)</sup>
- (2) スパッタリング法による二硫化モリブデン膜生成法

筆者らはこれらの二方法による二硫化モリブデン膜の潤滑特性を研究し、うち(1)の Brophy らの方法による被膜の諸特性についてはすでに報告した<sup>2)</sup>。本報では(2)のスパッタリング法による二硫化モリブデン膜の潤滑特性について述べる。

スパッタリング法とは、低圧力のガス雰囲気中に おいて発生するグロー放電を利用して被膜の原料を ターゲットよりたたき出し、ターゲットに対面する 試料に付着させる方法で、放電を誘起する方法にし たがって高周波スパッタリング法と直流スパッタリ ング法とがある。両方式の違いは、直流法がターゲ ットとして導電性材料しか使用できないのに対して 高周波法では不導体もターゲットに用いることがで きる点にある。ただし二硫化モリブデンのような半 導体には両方式とも適用可能である。

スパッタリング法を用いた二硫化モリブデン膜の 生成に関する研究はNASAのSpalvins によって精力的に進められてきた $^{3\sim10}$ )。 Przybyszewski と Spalvins は直流スパッタリング法により鍋,銀, ロジウム $^{3)}$ ,ニオブ,ニッケルクロム合金 $^{4)}$ などに 二硫化モリブデンを付着し,潤滑特性を調べた。彼 はこれらの被膜がX線回折では非晶性を示すこと, 平均粒径は約5 nm であること,分光分析によりそ の組成がMoS2 にきわめて近いことを示した $^{4)}$ 。ま た高周波スパッタリング法による二硫化モリブデン 膜が直流法による被膜と組成および粒径において変 らないこと,潤滑特性も良いことを見出した $^{5)}$ 。

さらにSpalvins は通常の表面処理法では付着したくい銅および青銅に二硫化モリブデン膜を付着させる方法として酸化膜をあらかじめ表面に生成させておくとよいことを発見した $^6$ )。彼は被膜成長におよばす基板温度の影響について研究し,基板温度 7 で以上において被膜は結晶性の電子回折像を示すが,-195 では非晶性となり $^7$ ),被膜の摩擦係数も0.4 という高い値に上昇することを示した $^8$ )。同報告はさらにバイアススパッタリング法により付着した极膜は摩擦係数が上昇することを見出し、その原因が膜中の硫黄減少によるとした。バイアススパッタリング法による被膜において硫黄が減少することは,Wheelerらにより X 線光電子分光分析法を用いて確認されている $^{11}$ )。

上記以外にも Spalvins は走査型電子顕微鏡による二硫化モリブデンスパッタ膜の特異な生成状態の観察 $^{9}$ や,グロー放電の変化を利用した被膜のつきまわり性向上法 $^{10}$ について報告している。

Spalvins の二硫化モリブデンスパッタ膜に関する研究はこのように広範囲にわたっているが、奇妙なことに被膜の摩擦特性については部分的にしか触れておらず、実用上重要な摩耗特性にいたってはほとんど言及していない。

二硫化モリブデンスパッタ膜の結晶成長について

はSpalvinsのほかにLavik らの報告がある<sup>12</sup>。彼らは加熱した基板に直流スパッタリング法により被膜を付着し、電子回折を行った。そして被膜が結晶性を示し、良好な潤滑特性を有することを認めた。

以上のほかに主な論文としては $MoS_2$ スパッタ膜の膜厚測定,下地の表面あらさと耐久性の関係を論じたGardos のものがあるが $^{16}$ ,これについては後節で触れるとして,次に国内における報告を紹介する。

伊藤らは高周波スパッタリング法で付着した二硫化モリブデン膜をX線回折,EPMAおよびオージェ電子分光分析で調べ,被膜の組成は $MoS_{16}$ という硫黄不足の欠陥構造となっており格子間隔( $a_0$  = 3.04 Å, $c_0$  = 13.5 Å)も原石の間隔( $a_0$  = 3.16 Å, $c_0$  = 12.30 Å)と異なること,摩擦により結晶回転が起りて面が基板表面に平行になること,それにつれてオージェスペクトルが二硫化モリブデンへき開面のスペクトルに近づくことなどを明らかにした  $^{13}$  。

松永らは 200  $\mathbb{C}$  に加熱した基板上の二硫化モリブデン膜を電子回折によって調べ,  $\mathbb{C}$  軸が基板表面に平行に配列するという結果を得た。また,被膜の格子定数については  $a_0=2.88\,\mathrm{Å}$ で,二硫化モリブデン原石の  $a_0=3.16\,\mathrm{Å}$  よりも短縮することを見出した 14 。 これらの結果は伊藤らの結果と定性的に一致している。

上に引用した諸論文は主として二硫化モリブデンスパッタ膜の物性面を主題としている。これに対して被膜の摩擦摩耗特性を論じた報告を次に記す。

被膜のすべり摩擦特性については矢口 $^{15}$ および  $^{16}$ の報告がある。矢口は二硫化モリブデンスパッタ膜の摩擦特性を金,銀,PTFEなどの被膜と比較し,この被膜がもっとも低摩擦かつ長寿命であったと述べている $^{15}$ 。 $^{16}$ 。 $^{16}$ 。  $^{16}$ 。  $^{16}$ 。  $^{16}$ 。  $^{16}$ 。  $^{16}$ 。  $^{16}$ 。 耐久性が良くなるとしている $^{16}$ 。

ころがり軸受に応用した場合については $Vest^{17}$  およびDomorestら $^{18}$ が発表している。Vestは R-2アンギュラ玉軸受に $MoS_2$ 膜を付着し,真空中において3600rpm の回転数で運転したところ,6例中2例において $1\times10^9$ 回転後トルク上昇を生じ

たと報告した。いっぽうDemorestらによれば、MoS<sub>2</sub>膜で潤滑した玉軸受の真空中における寿命は2~4×10<sup>8</sup>回転であった。これらの結果から、二硫化モリブデンスパッタ膜を付着した玉軸受は真空中においてかなりの耐久性を期待できると思われる。残念ながらVest も Demorest らもともに軸受性能の重要な指標である摩擦トルクを測定していない。

以上二硫化モリブデンスパッタ膜の諸論文を概観したが、論文の主題は被膜の物性にかたよっており、 潤滑特性を論じた報告は少ないと言える。特に実用 に際してもっとも重要な耐摩耗性およびその最適付 着条件を述べた論文はない。また二硫化モリブデン の摩擦摩耗は雰囲気の影響を強くうけることが知られているが、スパッタリング法で付着した二硫化モリブデン膜について雰囲気特性を調べた報告はない。 さらに、この被膜をころがり軸受潤滑に応用した場合、摩擦摩耗特性はどうなのか、それらが雰囲気によってどう変るのか、どのような応用法が最長寿命を与えるのかなどについても不明である。

そこで、本研究は高周波スパッタリング法による 二硫化モリブデン膜の潤滑特性、特に耐久性に着目 し、その向上のため諸条件を最適化するとともに被 膜をすべり、ころがり軸受に実用することを最終目 的として、下記の内容について行われた。

- (1) ころがり軸受を二硫化モリブデン膜で潤滑する ため、保持器のような複雑な形状の物体にも一様 な被膜を付着できるスパッタリング装置を開発す ること。
- (2) 被膜の摩擦摩耗特性をすべり摩擦試験により評価し、特に被膜寿命に着目して被膜付着条件を最適化すること。
- (3) すべり摩擦試験においてピン/円板間の接触電気抵抗を測定し、摩擦係数の推移と対比して接触電気抵抗測定により被膜の摩耗過程を知りうるかどうかを調べること。
- (4) 速度、荷重、温度、雰囲気を変えて二硫化モリブデンスパッタ膜の摩擦試験を行い、その適用限界を知ること。
- (5) 被膜をころがり軸受に応用し、宇宙機器用軸受として使用できるかどうかを評価すること。 以上の目的のために、ターゲットを上下に2面配

置し、中央に試料を置く新方式のスパッタリング装置を開発した。その結果、ころがり軸受の保持器や 鋼球にも一回で一様に近い膜厚の被膜を付着できる ようになった。

つぎにこの方式による被膜の摩擦摩耗特性を通常 の方式による被膜の特性と比較し,両方式による被 膜の耐久性はともに付着時の試料温度に依存するこ とを見出した。その原因について,試料温度をあげ ると被膜の密度が低下するため,被膜が摩耗しやす くなることを明らかにした。

被膜の組成については、MoS<sub>1.8</sub>という硫黄不足の 状態にある点で伊藤らの結果<sup>13)</sup>と一致すること、温 度上昇した試料上の被膜もほぼ同じ組成であり、被 膜の密度低下と組成とは無関係であることが分った。

ピン/円板間の接触電気抵抗測定では, 乾燥空気 中において摩擦係数と接触電気抵抗の推移はよく対 応しており, 接触電気抵抗測定により被膜の破断予 知が可能であることを示した。

つづいて摩擦条件を広範囲に変えて被膜のすべり 摩擦試験を行い、被膜の摩擦摩耗特性におよぼす下 地材および相手材の影響、膜厚、速度、荷重、温度、 雰囲気の影響を求め、実用限界を明確にした。

最後にころがり軸受を本被膜で潤滑し、その性能を調べた。今まで当所で行ってきた金、銀、鉛膜によるころがり軸受試験結果と比較して、スパッタリング法による二硫化モリブデン膜は摩擦トルクの絶対値、トルク変動、耐久時間などの点で軟金属膜よりも良く、宇宙機器用ころがり軸受潤滑剤として十分使用できることを明らかにした。

### 第1章 通常のスパッタリング装置と試作し たスパッタリング装置の特性比較

通常のスパッタリング装置はターゲットに対面して試料を配置するため、ターゲットに向いた面に被膜は厚く生成される。これではころがり軸受保持器のような複雑な形状の物体に一様な被膜を付与することは難しい。このためターゲットを2面有するスパッタリング装置を試作し、複雑な形状の物体に被膜を一様に付着することを試みた。本章では通常のスパッタリング装置と試作したスパッタリング装置の特性を比較する。

#### 1.1 実験装置および実験方法

本研究に用いた高周波スパッタリング装置は周波数 13.56MHzの市販の装置を改造したものである。 通常用いられているスパッタリング装置の概略を図 1に示す。この種の装置ではころがり軸受保持器のような複雑な形状の物体あるいは鋼球などに一回で一様な被膜を付着するのは困難である。そこで試料をはさんで二個のターゲットを配置するスパッタリング装置を開発した(図2)。本装置の特徴は次のようである。

- (1) 上下二個のターゲットより同時にスパッタリングを行うことにより、中央におかれた試料に一様に近い膜厚分布を持つ被膜と付着することができる。
- (2) スパッタリング中に試料を回転させることにより、付着膜厚の一様性をより向上させることがで

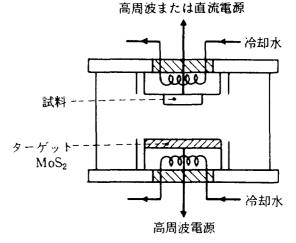


図1 通常のスパッタリング方式(通常方式)

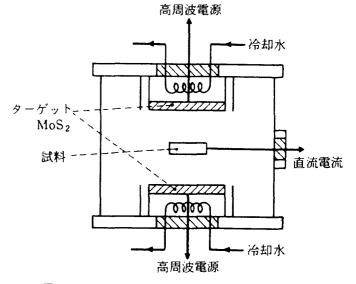


図2 ターゲットを上下2枚使用したスパッタ リング方式(両面方式)

きる。

- (3) 異なる材料を上下のターゲットに用いて同時にスパッタリングしながら試料を回転させることにより、2種類の材料の混合物又は化合物被膜が得られる。この場合時間経過とともに投入電力を変化させれば、深さ方向に混合比又は組成比の異なる被膜を生成することが可能である。
- (4) 一方のターゲットを取りはずし、かわりに試料を装着すれば、通常のスパッタリング装置として使用できる。

なお本研究では試料回転機構を用いず、試料を固 定して実験した。

本装置を通常のスパッタリング装置として使用する場合,ターゲットと試料の間に1回巻きのコイルを置き,陽極電圧で200 Vの高周波電力を供給した。これは放電の励起を容易にし、放電を安定して維持するためである。この結果0.66 Pa においても安定したスパッタリングが可能となった。

ターゲットとしては、二硫化モリブデン粉末をホットプレスにより円板状に仕上げたものが市販されている。しかし市販のMoS2粉末の純度は必ずしも高くない注。さらにホットプレスターゲットを使用すると粉末の表面酸化物や空隙に含有される酸素のため、酸化した被膜を生成する場合がある<sup>19,20)</sup>。ターゲットに厚みがあるため冷却しにくく、投入電力が制限されるという問題もある。このため本研究においては、実測純度 99.76 %の二硫化モリブデン原石をへき開して薄片とし、これをターゲットホルダーに接着してターゲットとした。ターゲット径は80ミリ、ターゲットー試料間距離は30~35ミリである。

なお、その後、粉末ホットプレスターゲットを用いて一連の実験を行った結果、本実験条件下ではターゲットへの投入電力を3W/cd以下にするとターゲット材質が被膜の潤滑特性に影響しないことが明らかとなった。

被膜を試料表面に強固に付着するには、付着前に

注 市販の公称純度 99.8%のMoS₂粉末を湿式化学 分析したところ、 97.5%の純度にすぎないことが 分かった。 試料表面を不活性ガスイオンで叩いて表面上の汚染物や酸化物を除去する必要がある。試料前処理としてのこのイオンボンバードの有効性についてはすでに述べた<sup>21)</sup>。本研究においてイオンボンバードは直流電源を用いて – 2.5 kV, アルゴンガス圧力 6.6 Pa中で行った。アルゴンガスには純度 99.9995 米の純ガスを用いた。なおイオンボンバードによる試料表面の硬度低下については次節で述べる。

二硫化モリブデンのスパッタリングは特にことわらないかぎりアルゴンガス圧 2.7 Pa投入電力 3~5 W/cdの条件下で行った。

生成された二硫化モリブデン膜の膜厚測定には干 渉顕微鏡を使用した。膜厚測定に用いるカバーには Gardos の結果<sup>16)</sup>に基づきテーパをつけた。

すべり摩擦試験には既報 $^{22)}$ のピン/円板型摩擦試験機を使用した。ピンには直径 5/16''のステンレス鋼製(SUS 440C) および高炭素クロム鋼製(SUJ2) 鋼球を,また円板には直径43m,厚さ 7mの同材料の試料を使用した。ピンおよび円板の硬度はともに $H_R$ C 60 ~ 65 である。ピンおよび円板の表面仕上げおよび洗滌法についてはすでに報告している $^{22)}$ 。

摩擦条件としては荷重 1 ~ 10 N, 速度 0.03 ~ 1.5 m/s, 温度 - 200 ~ + 300 ℃で, 乾燥空気, 窒素, 真空(室温では 10 <sup>-6</sup> Pa, 温度を上げた場合 10 <sup>-5</sup> Pa)の雰囲気中で試験した。

被膜の寿命は特に記す場合を除き摩擦係数が 0.15 に達した時点の繰返し摩擦回数であらわした。

すべり摩擦試験において被膜の破断状態を知るため,ピン/円板間の接触電気抵抗を測定しているが,その測定法には既報の方法を用いた $^{23)}$ 。

最後に本被膜をころがり軸受に付着して、各雰囲気中において耐久試験を行った。試験軸受は高炭素クロム鋼(SUJ2)製のアンギュラ玉軸受#7204Cと、ステンレス鋼(SUS440C)製#7204である。用いた軸受試験機、洗浄法、付着条件等の詳細は第6章で述べる。

被膜の X 線回折, EPMA分析の条件等については 各節で述べることとする。

#### 1.2 両スパッタリング方式の諸特性の比較

本研究で取り上げたスパッタリング方式は、①試

料とターゲットを対面させ、試料を常時水冷しながらスパッタリングを行う従来のやり方(以下これを通常方式と呼ぶ)と、②試料を上下においた二箇のターゲットではさみ、両ターゲットより同時にスパッタリングを行う新しいやり方(以下これを両面方式と称す)の2方式である。両面方式では次の諸点で通常方式と異なると考えられる。

- (1) 放電が互いに干渉しあって活発になる。
- (2) 裏側のターゲットから飛来した粒子により被膜の成長が影響される。
- (3) 試料は水冷されていないので、イオンボンバードおよびスパッタリング中に温度上昇する。

以下、これらの相違点が生成された被膜の諸特性、 特に潤滑特性にどう影響するかを述べる。

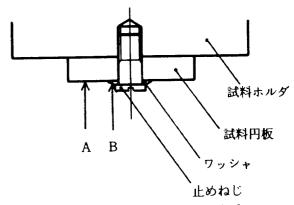
#### 1.2.1 イオンボンバードによる試料の硬度低下

真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどの乾式めっき法では、付着強度をあげるため、被膜付着前に試料をイオンボンバードするのが普通である。このイオンボンバードは試料表面上の避けがたい汚染物、酸化物を除去し、活性な新生面を露出するのに効果があるが、同時に表面温度上昇をもたらす。したがって焼入れした試料の場合、条件によっては表面硬度低下をきたす可能性がある。この効果は試料を水冷している通常方式よりも水冷できない両面方式に明瞭に表われる。

ころがり軸受の内外輪や鋼球に乾式めっき法を適用する場合,転送面の硬度低下は大きな問題となる。 このため,硬度低下が起きないようイオンボンバー ド条件を設定する必要がある。

筆者らはイオンプレーティング法の研究においてイオンボンバードによる表面層除去量および試料表面硬度低下を測定したが $^{24}$ )、本研究ではそれと異なるボンバード条件を採用したので、改めて前節で述べた条件下で試料円板の硬度低下を調べた。測定には SUS 440 C 円板を使用し、イオンボンバードを直接うける部分とボンバードされないようワッシャでカバーした部分の微小硬度をビッカース微小硬度計で測定した(図3)。結果を表1に示す。

両スパッタリング方式ともアルゴンガス圧 6.6 Pa - 2.5 KVDC で10分間イオンボンバードしたが、ボ



A部:イオンボンバードを直接うける部分

B部: ワッシャで遮へいされているためボンバード されない部分

図3 試料円板の固定法およびイオンボンバード による硬度変化測定部の説明

ンバード後の硬度は $H_RC65.5 \sim 68.7$  であり、硬度低下は認められなかった。測定硬度がイオンボンバード前の硬度 $H_RC60 \sim 65$ より高めに出ているのは、測定荷重が0.5 Nと低いためと考えられる。なお、干渉顕微鏡による表面除去量測定が不能であったことより除去量は50 nm以下と推定される。

本結果より、試料円板のイオンボンバード条件としてはアルゴンガス圧 6.6 Pa, - 2.5 KV DC で10分までは許容できると言える。

すべり摩擦試験用試料円板とは異なり、ころがり 軸受の内外輪の転走面あるいは鋼球の硬度を測定す るのは、表面の曲率のため容易ではない。しかしな がら、本法をころがり軸受に適用する場合、内外輪

表 1 イオンボンバードによる試料円板の 硬度変化

スパッ	ッタリ	]ンク	ブ方式	イオンボンバード後 の硬度 H <sub>R</sub> C				
				A	部	В	部	
通	常	方	式		6 7	6 5.5		
両	面	方	式		6 8.3	6 8.7		

-2.5 KVDC 10分間

ビッカース微小硬度計 荷重 0.5 N

測定値は3~4回の平均値

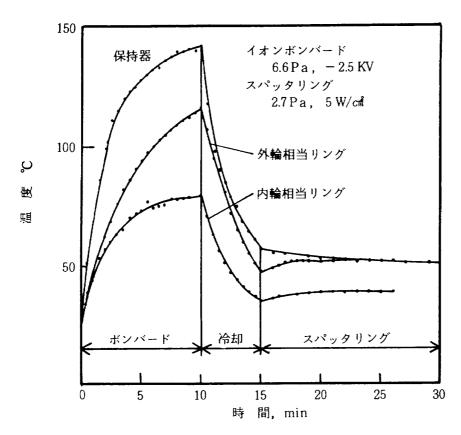


図4 イオンボンバードおよびスパッタリング中における保持器, 内外輪相当リング(#7204)の温度上昇(通常方式)

および鋼球の硬度低下をきたさない範囲内でイオンボンバード条件を設定する必要がある。そこで、イオンボンバードによるこれら部品の表面温度上昇を測定し、硬度低下を知る目安とすることにした。測定にはφ1のシース型CA熱電対を用い、これをアンギュラ玉軸受#7204の保持器および内外輪とほぼ同寸法のSUS 304製リングの転走面相当位置直下にそう入した。

この温度測定法でもっとも大きな問題となるのはイオンボンバード中に試料と同じく熱電対にも直流高電圧が印加されることで、放電防止のための熱電対およびリード線絶縁法、温度計の絶縁および危険防止対策などに工夫をこらさなければならない。これらの諸点については既報の方法<sup>25)</sup>を用いた。

イオンボンバードおよびスパッタリング中におけるころがり軸受部品の温度上昇を図4~6に示す。図4,5は通常方式および両面方式による保持器,内外輪相当リングの温度上昇で,図6は両面方式による鋼球の温度上昇である。

通常方式では保持器の温度上昇がもっとも高く, 10分のイオンボンバードで142℃に達する。いっぽ う同条件下で外輪相当リングの温度は116℃,内輪相当リングでは79℃である。スパッタリング中の温度はこれより低下し、保持器および外輪相当リングで52℃,内輪相当リングで40℃で平衡に達する。内輪相当リングが外輪相当リングより温度が低いのは、両者の試料台への固定法の違いによる(図7)。内輪の固定には中実となるよう補助具を使用しているため注、冷却効果があがりこのような温度差となったのである。保持器は外輪と同じ固定法を採用しているが、ポケット穴の分だけ熱伝導が悪くなり温度上昇が大きい。

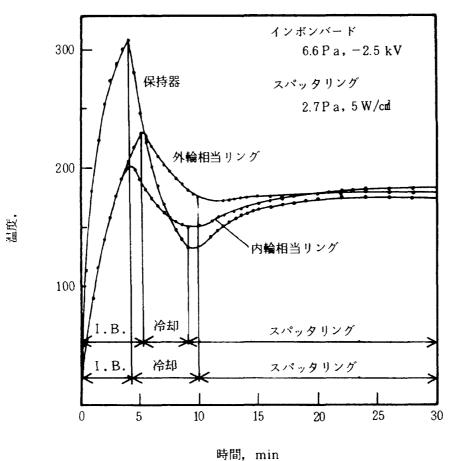


図5 イオンボンバードおよ びスパッタリング中にお ける保持器,内外輪相当 リング(#7204)の温度 上昇(両面方式)

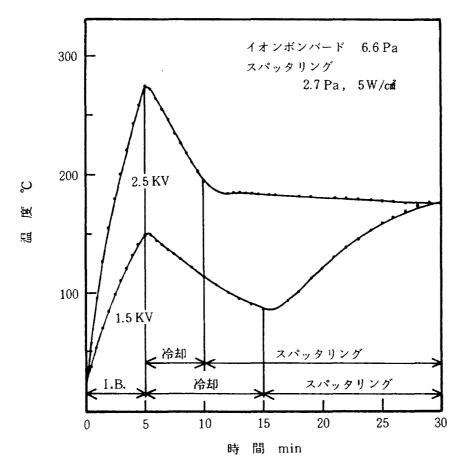


図6 イオンボンバードおよ びスパッタリング中にお ける鋼球の温度上昇 (両面方式)

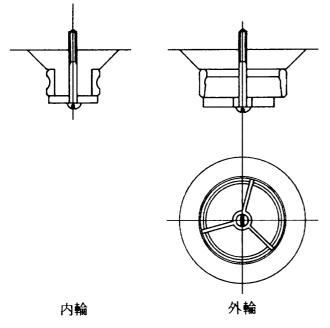


図7 内外輪の固定法(通常方式)

両面方式では、試料をターゲット間に置かれた金網にのせてあり、特に試料冷却を行っていないため温度上昇は通常方式の場合より著しい。保持器では4分のイオンボンバードで300℃を超え、スパッタリング中の温度も175~185℃に達する(図5)。いっぽう鋼球の場合、5分間イオンボンバード後の表面近傍温度は275℃、スパッタリング中の温度は176℃である。イオンボンバードの電圧を $-2.5\,\mathrm{KV}$ から $-1.5\,\mathrm{KV}$ にすると、温度は151℃に低下することが分る。

以上の結果よりイオンボンバードによる表面硬度 低下を避けるため、内外輪、鋼球とも温度上昇を 150℃以下に押えることにした。すなわち内外輪お よび保持器は通常方式により被膜を付着することと し、イオンボンバード条件には6.6 Pa、-2.5 KVDC、 10分間を採用した。また鋼球には両面方式を用い、 6.6 Pa、-1.5 KV、5分間のイオンボンバードを行う ことにした。

#### 1.2.2 被膜の生成速度

スパッタリング法による被膜の生成速度は投入電力およびアルゴンガス圧力によって変化する。図8はアルゴンガス圧力を2.7 Paとした時の高周波電力密度と被膜生成速度の関係である。両方式とも被膜の生成速度は電力密度の増加とともにほぼ直線的に増加する。ただし厚膜を生成する場合,両面方式で

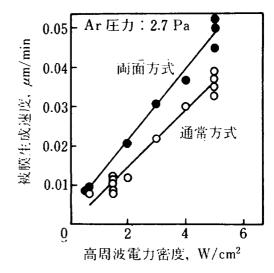


図8 高周波電力密度と被膜生成速度の関係

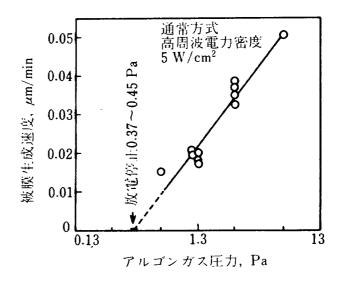


図9 被膜生成速度とアルゴンガス圧力の関係

は膜が厚くなるほど生成速度は増加する傾向にある。 この点については後述する。

両面方式の被膜生成速度が通常方式より高いのは、まわりこんで付着するスパッタ粒子があること、および相乗作用で放電がより活発になるためと考えられる。本図より、例えば  $2.7 \, \mathrm{Pa}$ 、  $5 \, \mathrm{W/cn}$ の電力条件下で  $1 \, \mu \mathrm{m}$  の $\mathrm{MoS}_2$  膜を生成するのに通常方式では  $28 \, \mathrm{Om}$  、両面方式では $21 \, \mathrm{Om}$  発度と要することが分る。

高周波電力密度を 5 W/cd一定とし、アルゴンガス 圧を変えた時の通常方式による被膜生成速度を図 9 に示す。実験に用いたスパッタリング装置の放電停止圧力は 0.37~ 0.45 Pa であったが、被膜生成速度 はこの圧力を生成速度ゼロとして片対数グラフ上は ば直線で近似される。なおこれらのパラメータ変化 による被膜摩擦特性への影響については後述する。

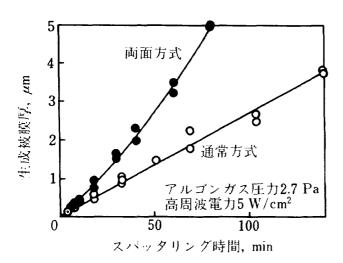


図10 両方式による生成被膜の膜厚とスパッタ リング時間の関係

図8のデータは膜厚 0.3~1 μmの被膜を付着する際 得られたものである。つぎに長時間スパッタリング を続けると被膜膜厚は時間とともにどう変化するか を調べた。図10がその結果である。

通常方式では、被膜膜厚はほぼ時間に比例して増加する。これに対して両面方式では、膜厚-時間の関係は直線とならず、上向きの曲線となる。言いかえれば、通常方式の被膜生成速度はスパッタリング時間に関係なく一定であるが、両面方式ではスパッタリングが長びくほど被膜生成速度が増加することになる。この点については後節において議論する。

#### 1.2.3 つきまわり性

両面方式の目的はころがり軸受保持器のような複雑な形状の物体にも一様な被膜を付着することにある。そこで本方式で得られた被膜の一様性がどの程度であるかを調べた。試料としてはすべり摩擦試験用の円板を用い,両面方式および通常方式で被膜を付着し,円板の上下面,側面の被膜膜厚を測定,比較した(表2)。試料円板およびターゲットの配置,表中の上下面,側面の定義を図11に示す。

表より、通常方式における円板側面への付着膜厚はターゲットに対面する面(下面)の33~36%であることが分かる。単純に計算すれば両面方式の場合その2倍すなわち66~72%の付着を期待できるはずである。実際には、側面に付着する被膜膜厚は上下面の76~96%に達している。したがって膜厚からみた両面方式の被膜一様性は満足すべきものであると

表 2 両方式による被膜のつきまわり性比較

	試料	膜厚μm					比 率 %		
	料番号	上	面	下	面	側	面	側面/下面	上面 / 下面
通常	1			1.4	4	0.4	1 6	3 3	
	2			1.	4	0.5	5 0	3 6	
両面	1	0.9	9 6	0.8	3 3	0.6	5 3	7 6	8 6
方式	2	1.	1	1.	0	0.9	9 6	9 6	9 1
力式	3	1.3	3	1.	1	0.9	9	9 0	8 5

スパッタリング: 2.7 Pa, 5 W/cm²

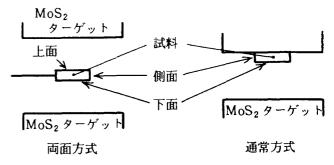


図11 試料円板, ターゲットの配置と上下面, 側面の定義

言える。両面方式で側面付着量が試算より多いのは、 両ターゲットからのスパッタ粒子が中央で衝突し、 散乱、付着するためであろう。

#### 1.3 第1章の結論

通常のスパッタリング方式と本研究に用いた上下 二面のターゲットを有する両面スパッタリング方式 との諸特性を比較し、次の結論を得た。

- (1) 通常方式および両面方式において内外輪相当品, 保持器,鋼球のイオンボンバード中およびスパッタリング中の温度上昇を条件を変えて測定した。 鋼球の場合 - 2.5 kV, 2.7 Pa において 5 分間イオンボンバードすると表面近傍温度は 275℃にも達することが分かった。
- (2) 通常方式による被膜生成速度は膜厚に依存せず 一定であるが、両面方式では膜が厚くなると生成 速度が増加した。
- (3) 通常方式による円板試料側面(ターゲットに直 角な面)への付着膜厚はターゲットに対面する面 の33~36%である。これに対して両面方式ではそ

の値が76~96%に達し、膜厚からみた被膜の一様性は満足すべきものである。

# 第2章 スパッタリング条件と生成被膜の すべり摩擦による潤滑特性評価

付着した二硫化モリブデン膜の潤滑特性に影響を あたえると思われるスパッタリング条件には下記の ようなものがある。

- (1) 投入電力密度
- (2) アルゴンガス圧力
- (3) ターゲット-試料間距離
- (4) イオンボンバード条件

てれらのうち(3)はグロー放電が安定して一様に発生する最短距離ということで容易に決定される。また(2)はスパッタ粒子が試料の側面にもよく付着する効果を考えると 2.7~4 Paが適当である。したがって残る(1)および(4)を最適にすることが必要である。以下に被膜潤滑特性からみた二条件の最適化を検討する。

#### 2.1 電力密度と被膜の潤滑特性

図8に示したように、電力密度と被膜生成速度は 比例している。電力密度を高くすれば被膜生成速度 が上るので、短時間に厚膜が得られる。しかしなが ら、電力密度増加はターゲットの温度上昇をともな う。その結果ターゲットからの放出不純物による生 成被膜の劣化あるいは選択性スパッタリングなどの 不都合が発生しやすくなる。そこで、まず、被膜の 摩擦摩耗におよぼす電力密度の影響を調べた。

図12は両面方式を用いイオンボンバード時間を変えて付着した二硫化モリブデン膜の寿命と電力密度の関係である。本実験範囲内において電力密度の被膜寿命におよぼす影響は小さい。この結果より、以後の実験においては特にことわらない限り電力密度3~5 W/cdを採用した。

摩擦係数に関しては、実験したすべての被膜が終始 0.02~0.03 の安定した値を維持した。さらにこの後に続く実験においても、すべての被膜が 0.02~0.04という固体潤滑膜としては最小に近い摩擦係数を示すことが分かったので、本法による被膜の潤滑特性としては主として摩耗特性、言いかえれば被膜

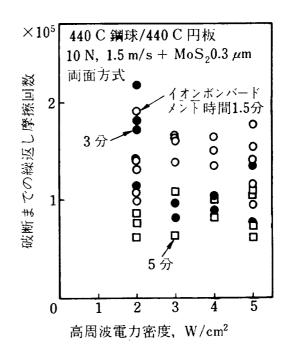


図12 被膜の耐久性と高周波電力密度 (両面方式,乾燥空気中)

寿命を研究対象とすることにした。

つぎに、被膜寿命におよぼすイオンボンバード時間の影響についてみると、図12はボンバード時間 1.5分の被膜が3分および5分の被膜よりもむしろ寿命が延長する傾向を示している。イオンボンバード処理は試料表面の汚染物を除去し、被膜の付着強度をあげるために行われる。したがってボンバード時間が長くなれば被膜寿命は延長するはずで、この結果は予想外である。そこでイオンボンバード条件と被膜寿命の関係を詳細に調べた。

#### 2.2 イオンボンバード条件と被膜寿命

スパッタリング法においては、被膜付着に先だってイオンボンバードによる試料表面浄化処理が行われる。イオンボンバードにより表面汚染物を除去して新生面を露出させれば、被膜の付着強度増加が期待できるからである。この効果は新生面を完全に露出させた時点で飽和するので、ボンバード時間をこの時点以上に長くすることは意味がないと考えられる。

前節において両面方式による被膜は上記とは逆に ボンバード時間が短い方が長寿命であった。このようなイオンボンバード時間と寿命の関係が通常方式 による被膜にも成立つかどうかを調べた。 イオンボンバード時間を変えて付着した被膜の摩擦特性とピンー円板間の接触電気抵抗の変化を図13に示す。いずれの被膜も摩擦開始より0.03~0.04の摩擦係数を示し、摩擦を重ねるにつれて0.02~0.03まで低下するがある時点で急上昇し、その後変動しながら所定の値(この場合にはμ=0.15)に到達し

て寿命となる。いっぽう接触電気抵抗は実験前50~ $200\,\Omega$ であるが,摩擦の繰返しとともに急上昇して $100\,\mathrm{K}\Omega$  以上となり,やがて徐々に低下して $0\,\Omega$ となる。その後再び上昇して変動しながら上昇下降をくりかえし,最後に $0\,\Omega$ となり寿命に達する。

図中↓印で示すように、摩擦係数が定常的な低い

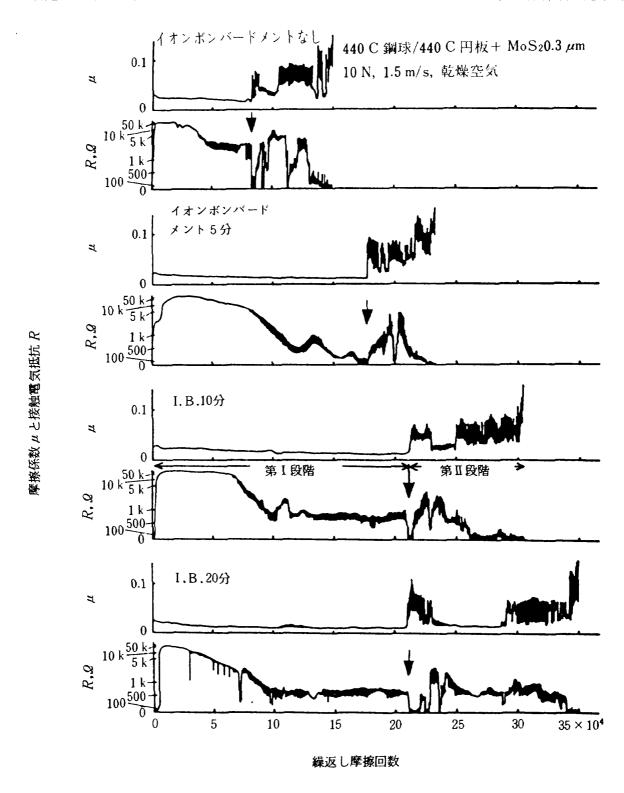


図13 被膜の摩擦係数および接触電気抵抗の推移とイオンボンバード時間の関係(通常方式)

値から立上る時点は接触電気抵抗が0Ωとなる時点に一致している。この時点で被膜は部分的に破断し、相手材と下地材との直接接触が発生したと考えられる。したがって、被膜の潤滑機構は被膜の部分破断一金属接触の発生を境に、摩擦開始よりこの時点までと、これ以降摩擦係数が所定の値に達するまでとに二分して議論したほうが理解しやすい。前者の過程はピンにより被膜がしだいにはぎとられていく段階で、摩擦は主としてピンー被膜あるいはピン上の移着膜一被膜の間で発生する。後者ではピンー被膜間のせん断にピンー下地材料間のせん断が加わり、境界潤滑状態となる。図中では、かりに前者を第Ⅰ段階、後者を第Ⅱ段階と名付けている。

寿命に占める第Ⅰ、第Ⅱ段階の割合は被膜の主成分をなす固体潤滑剤、下地材質、表面仕上げ、摩擦条件などによって異なる。これらの諸点については稿を改めて報告する予定であり、本稿では事実を指摘するにとどめる。

再び図13に戻って、第Ⅱ段階の末期を見ると、どの被膜も摩擦係数が 0.15に達して被膜の寿命がつきたと判定される以前に接触電気抵抗が 0 Ωに低下している。これより接触電気抵抗を測定すれば、被膜の寿命が予知できる可能性がある。筆者らは化学反応による二硫化モリブデン膜の研究においても同様のことを示唆した 260。この点については 3.5 節において検討する。

図13はボンバード時間の延長とともに被膜の耐久性が向上することを示している<sup>注</sup>。さらに実験を繰返した結果を図14に示す。結果は上述を裏づけている。

通常方式による被膜では、イオンボンバードによる表面清浄効果が被膜付着強度を向上させることが明らかとなったので、両面方式による被膜についても寿命とイオンボンバード時間の関係を詳細に調べた。図15はその結果である。両面方式では、やはり、

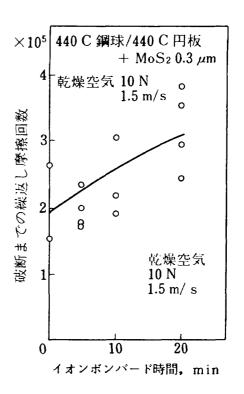


図14 イオンボンバード時間と被膜寿命との関係 (通常方式)

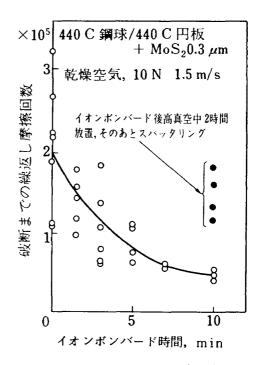


図15 イオンボンバード時間と被膜寿命との関係 (両面方式)

寿命とボンバード時間の関係が通常方式とは逆で, 表面清浄効果を上回る何らかの被膜耐久性劣化効果 が作用していることが明らかである。

両面方式と通常方式との被膜生成過程における主な相違点は下記の点である。

(1) 上下ターゲット間の放電の干渉が起こる。

注 第 I 段階だけを見る場合、イオンボンバード時間10分まではボンバード時間とともに第 I 段階の長さは長くなっているが、10分と20分ではほぼ同じ長さである。これは本節はじめに述べたように10分のボンバードで新生面が露出しきったためと思われる。

- (2) 反対側のターゲットから飛来した粒子の影響がある。
- (3) イオンボンバードおよびスパッタリング中に試 料温度が上昇する。

てれらのうち(1)と(2)はイオンボンバード時間とは 関係なく、常に発生することを考えると、(3)の影響 を、まず、考えるべきであろう。このような観点から、両面方式においてもスパッタリング中の試料温 度上昇を抑えた被膜を作成し、試験した。すなわち 試料を10分間イオンボンバードしたのち高真空中で 2時間放置冷却し、その後スパッタリングを行った。 得られた被膜の寿命を図15中に黒丸で示す。

高真空中といってもその中に新生面をさらせば徐々に表面汚染が進み、その上に付着した被膜の付着強度は低下するはずである。ところが、ボンバードに続いて直ちにスパッタリングを行った被膜に比較して、中間に高真空中冷却期間を置いた被膜は明らかに寿命が延長している。

以上の結果より被膜の寿命がスパッタリング中の 試料温度に関係するらしいと判明したので、通常方 式および両面方式による被膜の寿命をスパッタリン グ中の試料温度で整理することを試みた。まず、イ オンボンバード中およびスパッタリング中の試料表 面温度を条件を変えて測定した。熱電対には Ø 1 の シース型熱電対を用い、これを円板の表面下約 1 mm

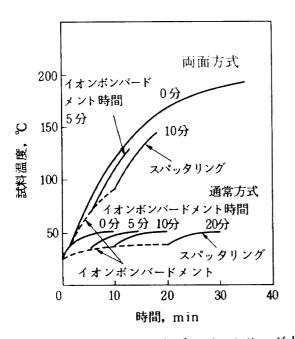


図16 イオンボンバードおよびスパッタリング中 の基板温度測定(電力密度 5W/cm², 2.7 Pa)

の位置に表面に平行にあけた φ 1 の穴にそう入した。 結果の一例を図16に示す。試料が水冷されている 通常方式の場合,ボンバードおよびスパッタリング 条件を変えても試料温度が52℃を超えることはない。 これに対して両面方式では、イオンボンバード中お よびスパッタリング中に試料温度は上昇しつづける ことが分る。

図16では、スパッタリングは5W/cdの電力密度で行ったが、つぎに電力密度を下げた場合の試料温度上昇を示す。図17が通常方式で電力密度を2~5W/cdとした時の試料温度上昇で、図18が両面方式の場合である。図より、両方式とも電力密度を下げるほど試料温度は低下するが、両面方式の場合、特にその効果は大きい。したがって温度上昇を避ける必要があるような試料では、電力密度を下げてスパッタリングを行えばよい。ただし電力密度低下とともに被膜生成速度も低下するから、被膜の製作に長時

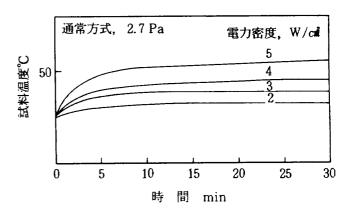


図17 通常方式スパッタリングによる試料円板の 温度上昇

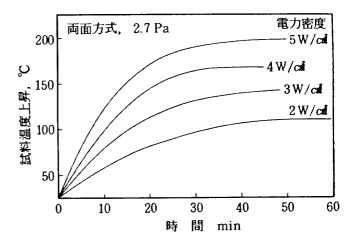


図18 両面方式スパッタリングによる試料円板の 温度上昇

間を要するようになるというデメリットをともなう。

以上のようにして条件を変えて試料温度上昇を測定した結果,任意の条件下で付着した被膜のスパッタリング中における平均試料温度が求められるようになったので,これまで得られた膜厚 0.3 μm の被膜寿命とスパッタリング中の平均試料温度をすべて同一図中にプロットした(図19)。なお,ここでは積分平均試料温度を平均試料温度とした。

両面方式による被膜の寿命はスパッタリング中の 平均試料温度で整理され、被膜の耐久性は平均試料 温度が上昇するほど低下することが分る。

通常方式による被膜の寿命を⊙印で表わす。データ点は両面方式による被膜寿命 - 平均試料温度の関係の延長上に散開している。これは、スパッタリング方式がどうであれ、被膜寿命がスパッタリング中の平均試料温度に支配されることを示唆するものである。

# 2.3 内蔵ヒータで加熱した試料上の被膜の寿命と 平均試料温度

上に述べた事柄を確認するため,通常方式においても試料温度を上げて被膜を付着し,耐久性と被膜付着時の平均試料温度の関係を調べた。試料の昇温には試料ホルダに内蔵されたヒータを用い,イオンボンバードは行わなかった。その理由は試料ホルダの熱容量が大きく,ボンバードのみでは試料が充分温度上昇しなかったためである。

得られた被膜の摩擦特性を図20に示す。真空中で 試料を加熱すれば、表面吸着物質が離脱するため表面清浄度は向上する。したがって加熱基板上の被膜 は付着強度が増加し寿命が延長してもよいのであるが、実際には、両面方式による被膜と同様に通常方式による被膜もスパッタリング中の平均試料温度が 高いほど耐久性が低下する。温度上昇による寿命低下は試料温度 100℃までは著しく、100℃以上では この傾向は緩和される。

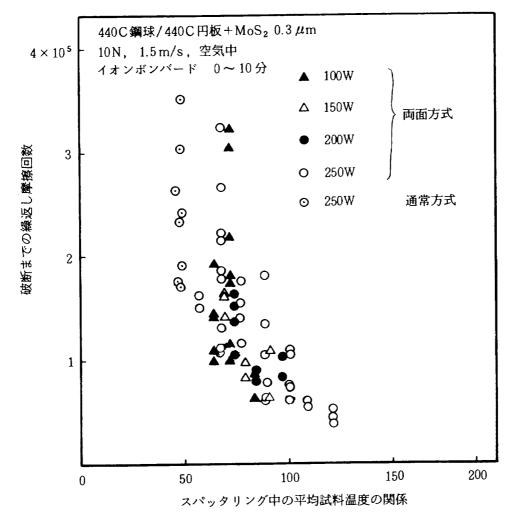


図19 被膜の耐久性とスパッタリング中の平均試料温度の関係

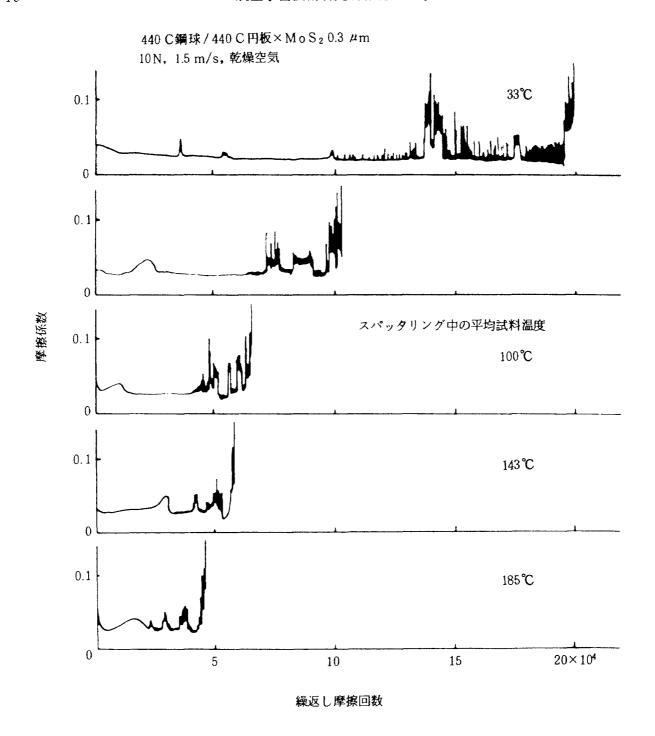


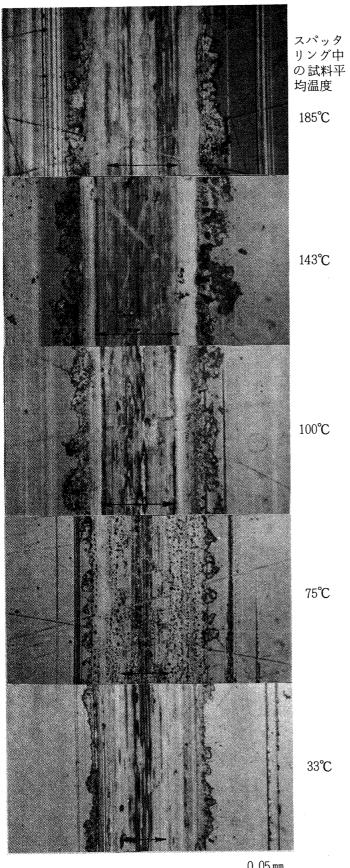
図20 通常方式による被膜の摩擦特性とスパッタリング中の平均試料温度 (イオンボンバードメントなし,内蔵ヒータで加熱)

それでは温度上昇による被膜の寿命低下は第 I 段階,つまり被膜が上から順にはぎとられる過程と第 II 段階,すなわち境界潤滑状態のどちらに顕著にあらわれるであろうか。摩擦係数の立上りで判断するかぎり第 I , II 段階は同じような割合で減少しており,どちらかが際だって短縮するということはないようである。この点に関する議論は 3.5 で行う。

昇温した基板上の被膜の第Ⅰ段階における摩耗進

行が早いことは図21にも伺える。図はこれらの被膜を一万回繰返し摩擦した後の円板摩耗こんである。 被膜付着時の平均試料温度が高い被膜ほど摩耗こん 巾が広がり,摩耗こん両脇にたい積する被膜摩耗粉 も多くなっている。

摩耗とん中央部では、被膜が薄くなって下地の研磨きずが見える箇所がある。この部分の巾を矢印で示してあるが、その巾もおおむね試料温度が高いほ



U. 03 IIII

図21 1万回繰返し摩擦後の円板摩耗こん乾燥空 気中 10N, 1.5m/s

ど広がっている。これらの観察から, 試料温度の高い被膜ほど多く摩耗すること, いいかえれば被膜の 摩耗速度が早いことが明らかである。

通常方式によって付着した被膜でも、付着時の試料温度が高いと被膜寿命が短縮することが分ったので、得られた被膜寿命を図20に加え、両方式による被膜の寿命-平均試料温度の傾向を比較した(図22)。通常方式および両面方式による被膜は同傾向を示すのみならず、通常方式による被膜寿命は両面方式による被膜寿命のばらつきの下限にほぼ一致している。

真空中で試料を加熱すると、表面の吸着物が離脱するため、試料表面の清浄性は向上する。しかしながら、加熱しただけの表面の清浄度はイオンボンバードにより積極的に表面層を除去した試料より低いであろう。同一試料温度で比較した場合、通常方式による被膜寿命が両面方式によるそれらの下限に位置するのは、表面清浄度の差がでたためと考えられる。同一試料温度の場合、イオンボンバード時間が長いほど被膜寿命が延長することは、図13、14に示したとおりである。

ところで図15のようにイオンボンバードが試料温度上昇を誘起する場合,さらに、単に加熱した試料の場合、その上に成長した被膜の耐久性が劣化するのは何故であろうか。これは表面清浄化による界面の付着強度増加を打ち消してあまりある物理的、化学的変化が被膜内に発生したと見るべきであろう。図21に見られた試料平均温度が高いほど被膜の摩耗速度が早くなるという事実は、昇温した試料上の被膜が構造的に弱くなっていることを示唆する。この点の検討は3.4以下で行う。

#### 2.4 冷却した試料上の被膜の寿命

図22では試料温度が低くなるほど被膜寿命は延長しているが、温度をもっと下げると寿命はさらに延長するであろうか。Spalvins は液体窒素で冷却した試料上の二硫化モリブデンスパッタ膜が 0.4 という高い摩擦係数を持つことを明らかにした<sup>27)</sup>。その報告によれば、生成された被膜はブリトルでこわれやすく、潤滑性を示さなかった。したがって、被膜の寿命は試料温度を上げすぎても下げすぎても低下すると考えられる。とすれば、被膜寿命を最長にす

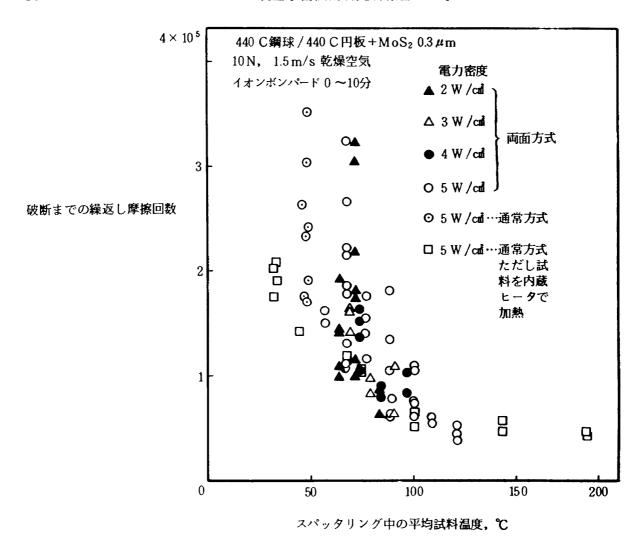


図22 被膜の耐久性とスパッタリング中の平均試料温度の関係

る最適試料温度が存在するはずである。この点を調べるため、9℃に冷却した冷水で試料を冷却し、10分ボンバードののち被膜を付着した。得られた被膜の寿命は1.36×10⁵回および1.86×10⁵回で、同条件下で水道水で冷却、付着した被膜の寿命よりむしろ低下することが分った。なおスパッタリング中の平均試料温度は32℃であった。

これらの結果より判断すれば、最適試料温度は50 ℃前後ということになるが、現時点では断定しうる だけのデータがない。しかしながら、試料を周囲よ り低い温度に保つと試料自身が真空ポンプとして働き、周囲のガスを吸着する結果、膜の品質が低下すると推定される。これを避けるには、周囲壁をも含めて真空槽内を低温に保たねばならず、スパッタリング装置は複雑となる。このようにして幾許かの寿命延長が得られたとしても、単純な装置構成および 容易な付着という利点が失われることになる。結局、 実用を考慮すると、二硫化モリブデンのスパッタリングには通常のスパッタリング装置を用い、ターゲットおよび試料を十分水冷するのが最適ということになろう。

#### 2.5 膜厚と寿命

図13, 14, 15より, 両スパッタリング方式の最適 付着条件を求めると, 下記となる。

- (1) 通常方式: イオンボンバード条件, アルゴンガス圧 6.6 Pa, 直流電圧 2.5 KV, 時間10分, スパッタリング条件, アルゴンガス圧 2.7 Pa, 高周波電力密度 3~5 W/cd。
- (2) 両面方式: スパッタリング条件, アルゴンガス 圧 2.7 Pa, 高周波電力密度 3~5 W/cd (イオンボ ンバードせず)。

以上の条件下で膜厚の異なる被膜を生成し、耐久性を調べた。結果を図23に示す。

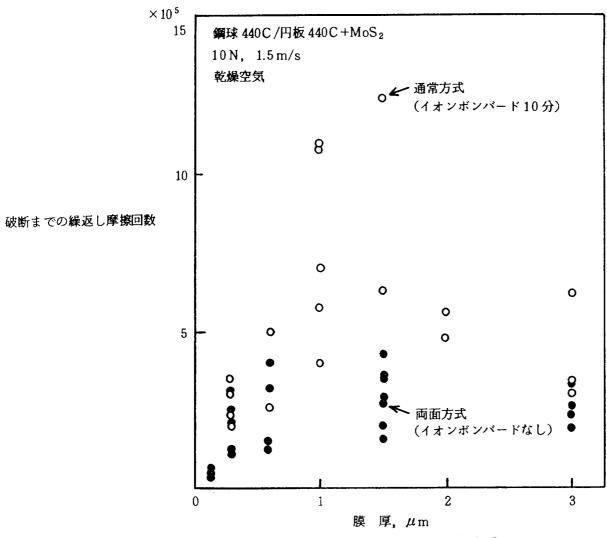


図23 通常方式および両面方式による寿命と膜厚

図より、膜厚 0.6 μm 以下では両面方式による被膜の寿命は通常方式によるそれらに近い。膜厚が厚くなると両面方式による被膜の寿命は通常方式に及ばない。

さらに、最長寿命をあたえる膜厚は両方式とも  $1.0 \sim 1.5 \, \mu \text{m}$  であり、膜厚をこれ以上厚くしても寿命は逆に低下する。本実験における摩擦条件下では 最適膜厚は  $1.0 \sim 1.5 \, \mu \text{m}$  である。この結果に基づいて、3.7 で述べる被膜の潤滑性能試験では主として  $1 \, \mu \text{m}$  膜厚の被膜を用いた。

#### 2.6 電子顕微鏡による被膜観察

これまで通常方式と両面方式による二硫化モリブ デンスパッタ膜の潤滑特性を比較し, どちらの方式 による被膜もその寿命が被膜付着時の平均試料温度 に依存することを明らかにした。この原因を調べる ため, 走査型電子顕微鏡による被膜観察を行った。 まず両方式による被膜の外観に相違がないかを調べた。図24は両スパッタリング方式による膜厚 0.6 ~  $3.0~\mu$ m の被膜写真である。両種の被膜とも前節で求められた最長の寿命をあたえる条件下で付着したものである。通常方式による被膜はなだらかな丘状組成の集合体で,丘は膜が厚くなるほど大きく,高くなる。膜厚  $0.6~\mu$ m 以下では,膜はまったく平坦で顕微鏡の焦点を合せるのが困難であった。これに対して,両面方式による被膜はランダムな繊維状の様相を呈し,粗い。その粗さは膜厚が増すほど発達する。

両面方式による被膜付着の初期段階を図25に示す。 付着初期において被膜は試料上に50~100 nm 径の 粒状に付着する。これが生長すると、上から見た限 りでは、繊維状組織を呈するようになる。

以上は主として一~三万倍の高倍率で見た両方式 による被膜の外観であったが、低倍率ではどうであ

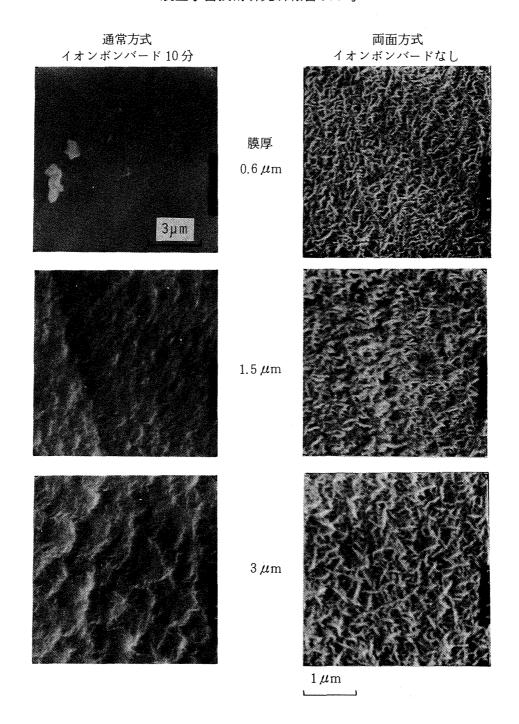
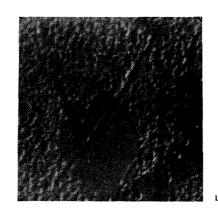


図24 最適付着条件で付着したMoS<sub>2</sub>膜の外観



 $1 \, \mu \mathrm{m}$ 

図25 付着初期における被膜の外観(両面方式)

ろうか。図26はイオンボンバード10分後の被膜の比較で,膜厚は1μmである。倍率三千倍でみると,両面方式による被膜には島状のむらが形成されている。倍率をあげると繊維状組織が明らかとなってくる。すなわち両面方式による被膜は,マクロには島状,ミクロには繊維状という複雑な組織を形成している。これに対して,通常方式による被膜は低倍率においても高倍率においても変りなく平坦である。このように通常方式と両面方式では主成されたMoS₂膜の外観は大きく相違する。

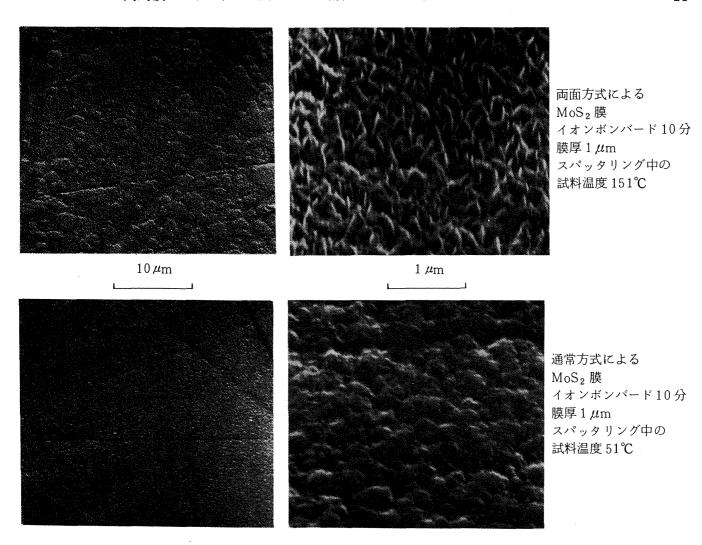


図26 通常方式および両面方式によるMoS。膜の外観比較

両面方式による被膜において、表面の繊維状組織が被膜内部にまで連続して三次元構造を作っているならば、被膜の密度は低下し、したがって被膜は早く摩耗するであろう。そこで、被膜の内部構造を調べることにした。

最初に両面方式による膜厚 1.5 μm の被膜をガーゼでよくこすったのち,表面を観察した(図27)。図より,ガーゼでこすった部分は目つぶれをおこして平坦となるが,なお空孔が存在することが分る。したがって空孔は表面近傍のみならず,膜の内部にも存在すると推定される。

ガーゼでこすったあとの被膜膜厚は 1.1 μm であった。これはこする前の膜厚のおよそ70%に相当する。目視ではガーゼの変色が認められなかったことから,摩擦によりガーゼに移着した被膜粒子は少ないと思われる。これより,大まかにいって本被膜の空孔率は30%以上と考えられる。

つぎに両方式による被膜の断面を観察した。観察には真空蒸着用のタングステンボードを利用した。すなわち、タングステンボードを試料表面に固定し、被膜付着後ボードを破断して被膜断面を得た。図28に観察結果を示す。通常方式による被膜が柱状構造をとり、基板面に垂直に密に成長するのに対して、両面方式による被膜では柱の成長が根元から被膜表面まで一貫せず、乱れているものが多い。この観察から両面方式による被膜は内部に空孔を含むと推定される。しかしながら表面の繊維状ないし網目構造は膜内部で三次元的に広がっている訳ではなく、両面方式においても被膜は基本的に柱状構造をとることが分る。

図29は両面方式で試料側面に付着した被膜の断面である。やはり柱状構造は乱れており、被膜内部に空孔を含むことをうかがわせる。

図30は両面方式による被膜の極端な場合である。

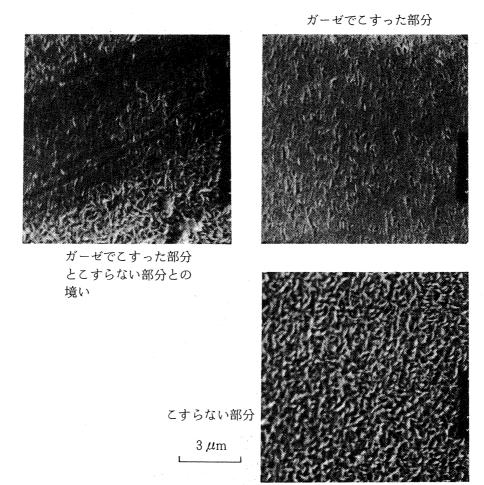


図27 両面方式によるMoS<sub>2</sub> 膜(ガーゼでこすった 部分とこすらない部分の比較)

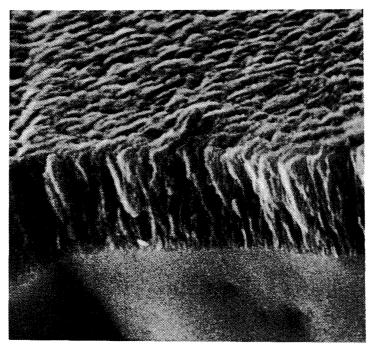
被膜は試料の陰におかれた試片に付着したものであるが、柱状構造の柱が一本ずつ独立した、いわば杉林のように成長している。このような被膜はすべり摩擦に対して弱く、当然、潤滑膜としての使用に耐えないであろう。とはいえ、表面積が大きいという特徴を生かして別の用途があるかもしれない。

以上,走査型電子顕微鏡による被膜観察から,通常方式による被膜と両面方式による被膜とでは外観のみならず内部構造も相違し,通常方式による被膜は平坦でち密であるのに対し,両面方式では繊維状で空隙を含むことが分った。この原因はどこにあるのであろうか。

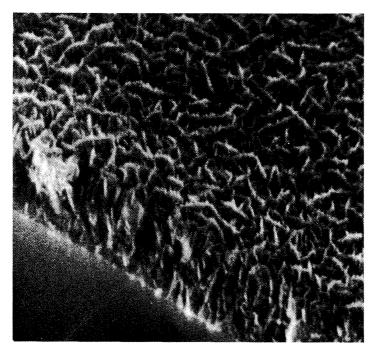
3.1で述べたように通常方式と両面方式の違いは、両面方式では①放電がより活発になる、②被膜の生長が反対側から飛来した粒子の影響をうける、③スパッタリング中の試料温度が高い。以上の三点である。

これらのうち③の試料温度については、試料温度

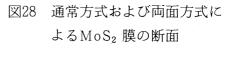
のあがらない被膜付着初期の段階においても繊維構 造の先駆けが観察されることから(図24)、影響あ るにしても主因とは考えにくい。この点の検討は次 節で行う。また①の活発な放電についても投入電力 密度の変化が被膜の外観にあらわれないことから、 その影響とは考えられない。結局、②のまわりこん で付着する反対側のターゲットからの粒子による可 能性が強い。スパッタ粒子は約1eV のエネルギー を持つ28)。ターゲットに対面する試料面へは、この エネルギを持って粒子は衝突するから、被膜は平坦 で密度が高い。いっぽう側面あるいは反対面にまわ りこむ粒子は雰囲気ガスとの衝突でエネルギーを失 なった状態で付着するため、空隙ができやすい。さ らに飛行距離が遠くなると粒子同士の衝突付着によ る大型化も空隙を膜内に残す原因となると思われる。 図29の試料側面へ付着した被膜断面あるいは図30の ターゲットに直面しない表面におかれた試片への被 膜の杉林的状態は,エネルギーを失ないかつ大型化

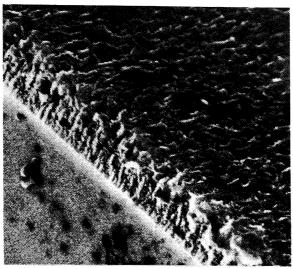


通常方式 1 μm



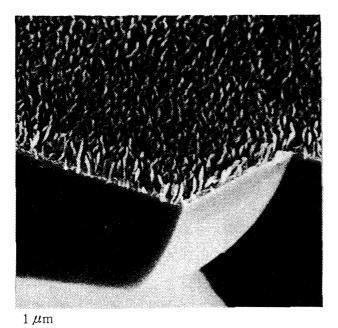
両面方式 0.5 μm

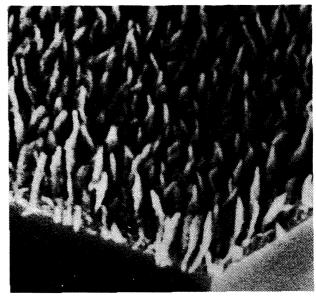




 $0.5 \, \mu \mathrm{m}$ 

図29 円板試料側面に付着した MoS<sub>2</sub> 膜の断面





 $0.5 \, \mu \mathrm{m}$ 

図30 ターゲットに直面しない表面上に成長した MoS₂ 膜



 $1 \, \mu \mathrm{m}$ 

図31 外力によって折れたMoS<sub>2</sub>の柱状構造 (柱の途中から折れていることに注意)

したスパッタ粒子が堆積したものではなかろうか。 いっぽう,両面方式における繊維状の表面はまわ りこんで来た大型粒子とターゲットより直線的に飛 んで来た小粒子との相互作用の結果,構築される。 したがって,被膜の成長にはスパッタ粒子の粒度分 布およびエネルギー分布が大きく影響することが確 実視されるが,そのメカニズムについては今後の研 究に委ねられる。 ところで被膜の耐久性をあげるには、なによりもまず、被膜と下地との付着強度を高くすることが要求される。本研究では通常方式による被膜の耐久性がもっとも高かったが、この方式によるMoS₂膜が下地と強固に付着していることの証左を図31に示す。本図では柱状構造が外力で折れた状態にある。注目すべきことは折れた箇所が被膜と下地との界面ではなく、柱の途中である点である。これは通常方式による被膜が下地と強固に付着していることを物語っている。

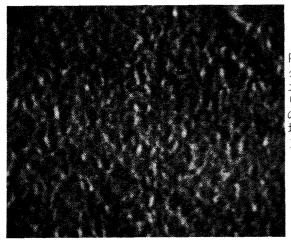
### 2.7 スパッタリング中の試料温度上昇と被膜の密度低下

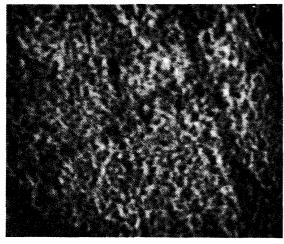
前節より、被膜の外観および内部構造は通常方式 と両面方式とで大きく異なり、両面方式による被膜 は密度が低下しているらしいことが分った。この密 度低下が試料温度上昇と関係づけられれば、温度上 昇した基板上の被膜の寿命低下は密度低下によると して理解できることになる。

試料温度上昇による被膜の寿命低下は通常方式による被膜でも観察される。この場合にも密度低下が起きているならば、両方式による被膜はともに上に述べた試料温度上昇→被膜の密度低下→耐久性低下として因果関係が明確となる。この観点から、通常方式による被膜を電子顕微鏡で観察した。



水冷 スパック リン 対温度 52℃





内タスリの均 でパン 試温 でパン 試温 で 185℃

 $0.5 \,\mu\mathrm{m}$ 

図32 内蔵ヒータで加熱した試料上のMoS₂膜 (通常方式, 膜厚 0.3 μm)

図32は図20および22に摩擦特性を示した被膜の表面写真である。通常方式でイオンボンバードなしで付着した被膜と、同条件下でさらに内蔵ヒータで昇温し、試料平均温度 100  $\mathbb C$  および 185  $\mathbb C$  で付着した被膜の外観を比較している。水冷した試料上の $MoS_2$  膜は非常に平たんであるのに対し、スパッタリング中の試料平均温度が 100  $\mathbb C$  の時の被膜は凹凸が目に

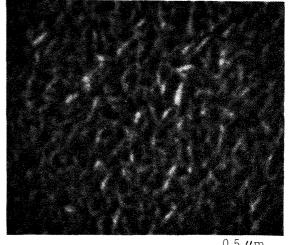
つく。 185℃の試料上の被膜は凹凸が激しくなり、 繊維状の様相となる。これら被膜の耐久性は試料温 度が上昇するほど低下したのである。

両面方式においては繊維状組織は膜が厚くなるほど発達したが(図24),通常方式においても同様の傾向が伺える。図33は平均温度 150  $\mathbb C$  の試料上の $MoS_2$  膜で,膜厚は  $1~\mu m$  である。繊維状組織は図32の場合よりも発達していることが分かる。

以上より通常方式,両面方式とも試料温度が上昇するほど被膜表面は繊維状となる。そのような被膜では内部構造の乱れが両面方式による被膜で観察されたが,恐らく通常方式による被膜でも同様の現象が見られると考えられる。それでは膜の密度低下を実測できないだろうか。

スパッタリング時間を一定とし、試料温度のみ変えて被膜を付着し膜厚を比較すれば、密度低下は膜厚の上昇となってあらわれるはずである。図20で被膜寿命の温度依存性を調べた試料は上の条件を満たしているので、膜厚を測定し、スパッタリング中の平均試料温度と膜厚の関係を求めた。図34に結果を示す。両面方式による被膜と比較する関係上、膜厚のかわりに得られた膜厚をスパッタリング時間で徐した、被膜の平均付着速度を縦軸に取った。

図より、通常方式においては被膜の平均付着速度は試料温度上昇とともに漸増する。第一近似として平均付着速度が平均密度に換算しうるとすれば、試料温度 185℃の被膜密度は32℃時の約70%まで低下



 $0.5 \,\mu\mathrm{m}$ 

図33 内蔵ヒータで加熱した試料上のMoS₂膜 (通常方式,膜厚1 μm, スパッタリング 中の試料平均温度150℃)

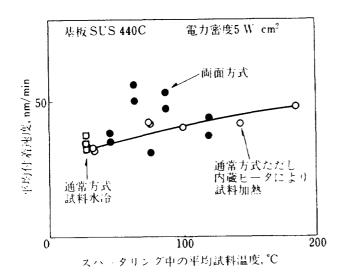


図34 スパッタリング中の平均試料温度と被膜の平均付着速度

することになる。

いっぽう両面方式による被膜の場合、データのばらつきが大きく上述の傾向は明白でない。ばらつきの厚因は二つのターゲットのインピーダンスマッチングに時間がかかるためである。すなわち測定に用いた  $0.3~\mu m$  の薄膜を付着するのに要するスパッタリング時間は約8分であるのに対し、上下ターゲットのインピーダンスマッチング1~2分を要するため、マッチングのための時間のばらつきが無視できなくなるのである。加えてスパッタリング開始時には放電が安定しないこともあずかっていると思われる。

厚膜を付着する場合には、当然のことながらマッチングに要する時間の影響は少くなる。その一例を図35に示す。図は両方式で厚膜を付着した時の被膜の平均付着速度とスパッタリング時間の関係である。両面方式の被膜においても平均付着速度のばらつきは小さい。興味深いのは両面方式による被膜付着速度のスパッタリング時間による変化で、スパッタリング時間が長くなるほど付着速度が増加している。このことは、両面方式ではスパッタリング時間が厚くなるほど平均付着速度が増加する、つまり密度は低下することを意味する。スパッタリング時間の延長は試料温度の上昇をもたらすから、以上の結果は試料温度が上昇すると被膜密度が減少することを示す。この事実は前節の顕微鏡観察結果と一致する。

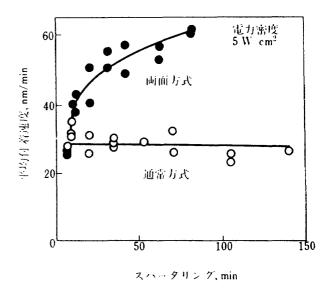


図35 スパッタリング時間と被膜の平均付着速 度の関係

以上においては平均付着速度で被膜の成長を評価したが実際には付着はじめと終りとで試料温度の違いによる密度の違いが出るはずである。つまり、スパッタリング中に温度上昇する試料では下地近傍でもっとも密度が高く、表面に近づくほど密度は低下すると思われる。電子顕微鏡観察はこれを裏付けている。図24によれば両面方式による被膜の繊維状構造は膜が厚くなるほど粗くなったのである。

#### 2.8 第2章の結論

通常方式および両面方式で付着した二硫化モリブデン膜の潤滑特性をすべり摩擦試験により評価するとともに、走査型電子顕微鏡により被膜の外観および断面を観察し、潤滑特性と被膜の状態とに関係があることを明らかにした。さらに被膜の耐摩耗性を最適にする付着条件を明確にした。得られた主な結論を記す。

- (1) 通常方式による二硫化モリブデンスパッタ膜の 寿命は付着前の試料表面のイオンボンバード時間 に依存し、-2.5 KVDC、アルゴンガス圧力 6.6 Pa、 においてボンバード時間10分まではボンバード時間が長いほど寿命は延長する。イオンボンバード 効果は10分で飽和し、これ以上ボンバード時間を 長くしても寿命の向上はない。
- (2) 通常方式とは異なり両面方式では、被膜の耐久性はイオンボンバード時間とともに低下する。通

常方式では試料を水冷してスパッタリング中の試料温度が一定に保たれるよう配慮されているが,両面方式ではイオンボンバード中に試料温度が上昇することから,両面方式による被膜ではイオンボンバード効果を上回る被膜の劣化効果が試料温度上昇によりもたらされたと考えられる。試料温度上昇による被膜の耐久性低下は,通常方式において内部ヒータを用いて試料温度上昇させて被膜を付着した場合にも観察される。すなわち,両方式とも付着した被膜の寿命はスパッタリング中の試料平均温度依存性を示す。

(3) 電子顕微鏡観察および昇温した試料上の付着膜の膜厚測定に基いて、(2)の原因は被膜が多孔性に成長するためである。

### 第3章 接触電気抵抗測定による被膜 の摩耗過程観察

図13において,通常方式による被膜の摩耗過程は下地同士接触の発生を境として二分されることを示した。具体的には、摩擦開始より金属接触の発生するまでと、それ以降、摩擦係数が所定の値に達するまでとで、前者を第 I 段階、後者を第 II 段階と名付けた。

固体潤滑膜の摩耗過程を上記のように二分して考えるという手法はすでに曽田らによって報告されている<sup>28)</sup>。彼等は第Ⅰ段階を連続膜型摩耗範囲,第Ⅱ 段階を不連続膜型摩耗範囲と命名した。

図13では通常のスパッタリング方式で付着した被膜を用いたが、本章では両面方式で製作した被膜を使用して摩擦係数と接触電気抵抗の推移を調べ、これらの被膜においても同様に両者間に対応性があることを示す。このことは接触電気抵抗のみを測定することにより、二硫化モリブデンスパッタ膜の潤滑状態を把握しうることを示唆する。本章ではこれが限定された条件下で可能であることを示すとともに、この特性を利用して摩擦試験機のピン支持部剛性が被膜にどう影響するかを検討する。さらに接触電気抵抗発生の原因についても検討を加える。

### 3.1 両面方式による被膜の摩擦係数と接触電気抵 抗の推移

図36は両面方式により付着した被膜の摩擦係数と 接触電気抵抗の推移で、イオンボンバード時間を0 分から7分まで変化させた4例を掲載している。図 において摩擦係数は摩擦開始より 0.02~0.03を維持 したのち立上り、その後上昇、降下を繰返し遂に所 定の値に達して寿命となる。いっぽう接触電気抵抗 は摩擦開始後まもなく当初の数10~数 100 Ωから50 KΩ 以上に増加するが、摩擦の繰返しが増すにつれ て抵抗値の変動が徐々に増加し, ある時点(図中矢 印)で急低下する。この抵抗値落下点と摩擦係数上 昇点とはおおむね一致することから、この時点で金 属接触が発生したと推定される<sup>注</sup>。その後,摩擦係 数も接触電気抵抗もともに変動を繰返し、最後に摩 擦係数は上昇して所定の値に達し、接触電気抵抗は 低下して寿命と判定される。これらの過程は図13に 示した通常方式による被膜の測定例とほぼ一致して

筆者らが摩擦開始よりこの時点(金属接触の発生点)までを第Ⅰ段階,この後被膜の寿命点までを第Ⅱ段階と呼んでいることはすでに述べたとおりである。

第 I 段階は固体潤滑膜が上から順に摩耗して行く 過程であり、下地材と相手材は固体潤滑膜により完 全にへだてられているから、良好な潤滑状態にある。 これに対して第 II 段階は金属接触部と固体潤滑剤に よる潤滑部とが混在する部分的潤滑不良状態となっ ており、油潤滑の場合の境界潤滑状態に相当する。 このように第 I 段階と第 II 段階では摩擦摩耗のメカ ニズムが相違する。したがって両者を分けて議論す るほうが固体潤滑膜の潤滑特性を理解しやすい。

固体潤滑剤には第Ⅰ段階において耐久性を示すものと第Ⅱ段階に入ってから効果をあらわすものとが

注:図37において接触電気抵抗が急低下しても $0\Omega$  に達しない場合があるのは,抵抗値の変動があってレコーダ(本実験では $\max 40 Hz$  のガルバノメータを使用)が平均値を記録しているためである。抵抗値が $0\Omega$ に達していることはオシロスコープで確認した。抵抗値変化の詳細については後述する。

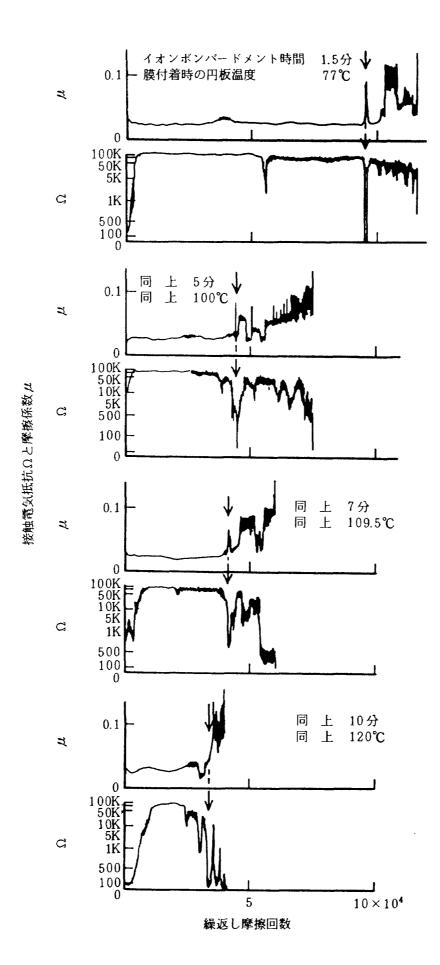


図36 両面方式による被膜の摩擦係数と接触電気抵抗の推移 (440C/440C+MoS<sub>2</sub>0.3 μm, 10N, 1.5m/s, 乾燥空気中)

ある。この点については、いずれ稿を改めて報告する予定である。

## 3.2 ピン支持アーム剛性の接触電気抵抗変化および被膜寿命におよぼす影響

図13において、第Ⅱ段階における摩擦係数の推移を再度検討してみよう。摩擦係数は第Ⅱ段階に入って上昇、変動しても再び低下し、安定した低い値を比較的長時間示す場合がある。図中下半分の二例がそれで、低摩擦の状態が数万回の摩擦の繰返しの間続いている。これは被膜の破断部分が補修され、潤滑性を回復したためである。補修に使われた固体潤滑剤は主としてピン先端部に付着していたものやピンの微小振動により摩耗こん両脇からはぎとられた被膜破片であると推定される。このうち後者に注目して以下に議論することにしたい。

ピンの微小振動,言いかえればピン支持部の剛性は従来ピン/円板型摩擦試験機の問題点の一つとされてきた。摩擦力測定にストレインゲージを用いる場合,ピン支持部剛性を下げざるをえず,したがってピンの微小振動を避けることはできない。このようなピン支持部剛性の低下が軟鋼の乾燥摩耗に影響することは,筆者らがすでに報告している<sup>23)</sup>。

固体潤滑膜の摩耗においてもピン振動が影響する ことは当然予想されることであり、ピン振動による 摩耗粉の拾い上げが寿命ばらつきの一因となって, ピン/円板型摩擦試験機による固体潤滑膜の評価を 難しくしていることも考えられる。

そこでピン支持部の剛性を高めたアームを用いて 被膜の摩擦試験を行い,ピン支持部剛性の被膜摩耗 におよぼす影響を調べた。

高剛性アームを装着した試験機の概略を図37に示す。またアームの形状および寸法はすでに報告した<sup>23)</sup>。本アームの円板回転方向のばね定数は7700 N/mmと高く(摩擦力測定の板ばね付きアーム注は13 N/mm),したがってピン振動による摩耗粉のピックアップは無視してよい。問題はこのようなアームを用いると摩擦力測定による被膜の摩耗進行把握が出来なくなることである。しかしながら本実験の場合,接触電気抵抗値が摩擦係数の変化に対応して変化することが分っているので,高剛性アームを使う場合でも接触電気抵抗の測定のみより被膜の潤滑状態を知りうる可能性がある。まずこの点を調べた。

図38に高剛性アームを用いた接触電気抵抗測定例を示す。抵抗値は摩擦初期に立上るが、摩擦の繰返

注:筆者らは本実験に用いたと同じ試験機で軟鋼の 摩耗試験を行い,摩耗におよぼすピン支持機構お よびばね定数の影響を調べた。その結果に基づい て,本実験ではばね分離形ピン支持機構を使用し ている。詳細は文献23を参照されたい。

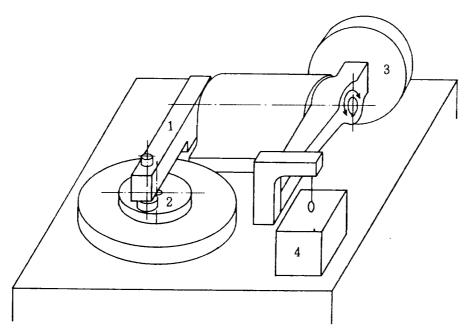


図37 高剛性アームを装着した摩擦試験機の概略 (1.高剛性アーム, 2.円板, 3.カウンタウェイト, 4. 垂直荷重用ウェイト)

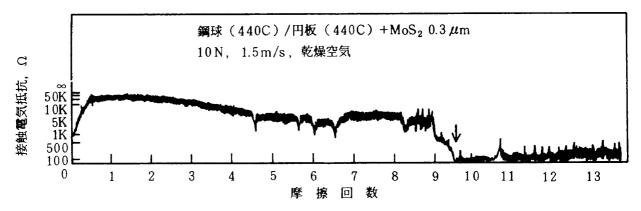


図38 高剛性アームを用いた時の接触電気抵抗測定による寿命判定(矢印)

しとともに低下し遂には $0\Omega$ となる( $\downarrow$ 印)。ここまでは従来のアームで測定した結果(図13)とよく一致しており,摩擦開始よりこの時点までが図13の第 I 段階に相当するとみてよい。問題はその後で,従来のアームでは接触電気抵抗が再び上昇し変動を繰返しながら $0\Omega$ に近づくという第 I 段階が存在するが,高剛性アームでは抵抗値が0~数百 $\Omega$ にとどまり,第 I 段階の存在ははっきりしない。この点については後述する。

図38より高剛性アームを用いる場合でも接触電気抵抗測定から第 I 段階の終了点らしい時点を定めうることが分ったので,両面方式で付着した被膜を用いて従来のアームで摩擦係数の立上りより求めた第 I, II 段階と高剛性アームで接触電気抵抗より定めた第 I 段階とを比較した(図39)。用いた被膜はイオンボンバード時間の被膜寿命におよぼす影響を調べるのに使ったのと同じものである。なお,今までの結果より第 I, II 段階の分岐点として $\mu$ =0.05に立上る時点をとればおおむね妥当であると分ったので、ここではそれに従った。

#### 本図より分ることは

- (1) 高剛性アームを用いた場合の接触電気抵抗より 求めた第 I 段階の長さは、従来のアームによる摩 擦係数に基づく被膜寿命によく対応している。し たがって、接触電気抵抗測定は摩擦係数測定に代 って被膜の摩耗進行を知るための指針として使う ことができる。
- (2) 接触電気抵抗により定めた第 I 段階の長さは摩擦係数をもとに推定した第 I 段階よりは長いが, $\mu$ =0.15 となる時点(被膜寿命)よりは短いことが多い。

(1)は次節に論ずるとして、まず、(2)を取り上げよ う。ピンの微小振動が固体潤滑膜の寿命に与える影 響としては,振動による寿命減少効果と振動に起因 する固体潤滑剤拾い上げによる寿命延長効果の二つ が主なものである。この二効果のいずれが支配的で あるかによって被膜寿命は延長したり、短縮したり するであろう。図39において第Ⅰ段階のみを考える と, 高剛性アームによる第1段階は従来アームのピ ン振動を伴う第Ⅰ段階よりも長い。この傾向は膜が 厚くなると一層顕著になる。図40に膜厚を図39の  $0.3 \mu m$  から  $1 \mu m$  に増加した場合の結果を示す。 膜厚が増加すると高剛性アームの第Ⅰ段階はさらに 延長する。第Ⅰ段階は被膜が上から順にはぎとられ て下地同士接触が発生するまでの過程であるから、 この過程ではピン振動は被膜摩耗を促進すると言え る。その効果は膜が厚くなるとより著しくなる。

それでは第Ⅱ段階におけるピン振動の作用はどうであろうか。図38の高剛性アームの接触電気抵抗測定例では,一旦0Ωに低下した抵抗値はその後も0Ωに近い値を維持しており,従来アームを用いた場合(図13,36)に見られる抵抗値の上昇はなかった。これは他の測定例においても同様で,ほとんどの場合抵抗値の推移は図38と同様の推移を示した。

例外的に一旦  $0 \Omega$ に低下した抵抗値が再上昇した例を図41に示す。ただしこの場合でも,抵抗値は短期間に  $0 \Omega$ に低下し,再び上昇することはなかった。

以上より高剛性アームにおいては、第Ⅱ段階はないか、あっても短期間で消失する。従来アームにおいて第Ⅱ段階は実に寿命の30~50%を占めていたことを考えると、ピン振動は第Ⅱ段階において固体潤滑剤の拾い上げ、被膜破断部の補修に効果がある。

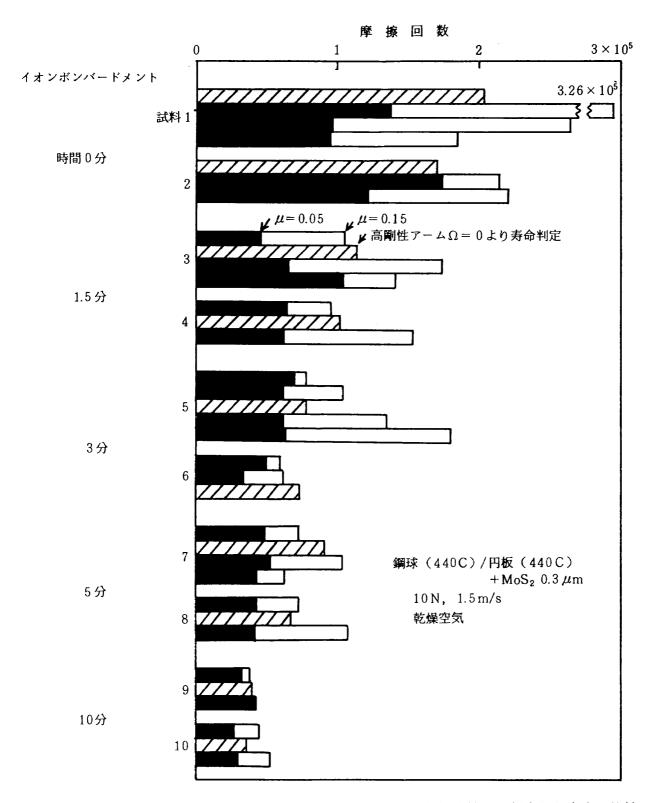


図39 摩擦係数より求めた被膜寿命と接触電気抵抗値より判定した寿命の比較 (両面方式,電力密度 5W/cd)

拾い上げが主として摩耗こん両脇の固体潤滑剤を対象とするとすれば、被膜が厚いほど、また振動振巾が大きいほどこの効果は出やすいと思われる。したがってピン/円板型摩擦試験機により厚膜を評価する場合、この効果を考慮して解析を進める必要があ

るだろう。

要約すれば、第Ⅰ段階においてはピン振動は被膜の摩耗を促進する方向に作用するが、第Ⅱ段階に入って境界潤滑状態になるとピン振動は固体潤滑剤の拾い上げ、被膜破断部の補修に効果があり、寿命を

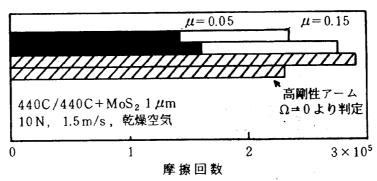


図40 摩擦係数より求めた被膜寿命と接触電気抵抗より判定した 寿命の比較(膜厚1 μm)

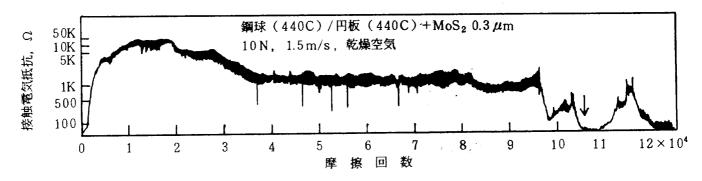


図41 高剛性アームを用いた時の接触電気抵抗による寿命判定(矢印 )

延長する。膜厚1 μm 以下という本実験条件下では、 第1, Ⅱ段階を通してピン振動の寿命におよぼす影響は小さい。

# 3.3 接触電気抵抗測定を固体潤滑膜の潤滑状態モニタとして使用する可能性

固体潤滑膜を実用する場合、被膜の破断が予知できれば機械の損傷防止や保守管理に役立つと思われる。特に最近では破断した固体潤滑膜を再付着する場合が増加しているが、このような場合には摺動面が焼付きのような決定的なダメージを受けては経済的な負担が大きくなる。そこで固体潤滑膜の潤滑状態モニタリング法の研究開発が要求されるようになった。

摩擦係数の測定は被膜の潤滑状態を知るのにもっとも有効な指針であるが、実際の機械で摩擦係数を測定するのは不可能に近い。前節より摩擦係数と接触電気抵抗変化とが対応し、接触電気抵抗測定を固体潤滑膜の潤滑状態監視に使用しうる可能性がでてきた。すなわち図39に代表されるように、抵抗値より求められた寿命と摩擦係数より定められた寿命との対応性は良い。

それではこの方法による被膜寿命測定の再現性は どうであろうか。図42は同一被膜を従来アームで2 回,高剛性アームで4回摩擦し,寿命を求めた結果 である。図より接触電気抵抗測定から求めた寿命の ばらつきは小さく,しかも摩擦力測定による寿命に よく対応している。

本実験は乾燥空気中で行われており、実験条件の変化範囲も狭い。この結果より結論を引きだすのは早計であるが、少くとも、固体潤滑膜の潤滑状態モニターに接触電気抵抗測定を使うことは検討に値すると思われる。

#### 3.4 接触電気抵抗上昇をもたらす原因

接触電気抵抗の上昇をもたらす原因は何であろうか。この疑問を調べる前にもう一度接触電気抵抗の推移をみてみよう。図43は両面方式による被膜の接触電気抵抗変化で、オシログラフで見た1回転中の抵抗値変化もまた回を追って示している。本図より1回転中の接触電気抵抗の変化は少なく、摩擦回数の増加とともに全体のレベルが低下していることが分る。興味深いのは境界潤滑状態の第Ⅱ段階においてもこの傾向が認められることで(図中の写真6、

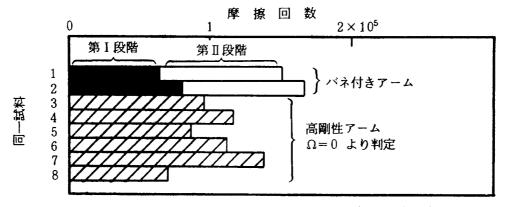


図42 高剛性アームを用い接触電気抵抗の低下より求めた被膜寿命 とバネ付きアームにより摩擦係数の上昇より求めた被膜寿命 の比較( $440C/440C+MoS_2$ 0.3 $\mu$ m, 10N, 1.5m/s, 乾燥 空気)

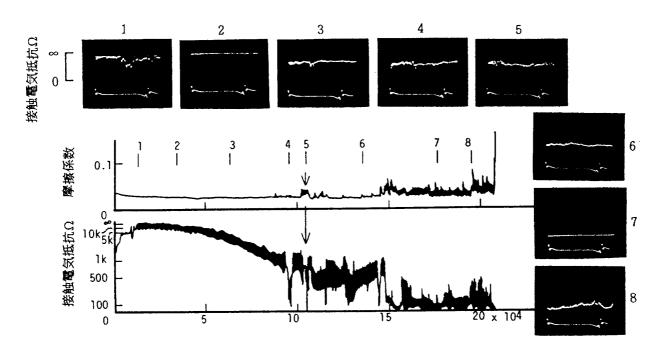


図43 通常方式による被膜の接触電気抵抗と摩擦係数の推移

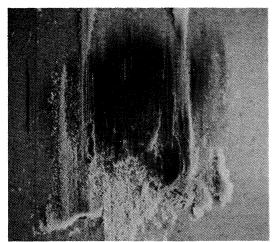
7,8),この点で油潤滑あるいはテフロン膜潤滑と相違する。すなわち油の境界潤滑では,1回転中の接触電気抵抗は激しく $0\Omega$ と $\infty\Omega$ の間を往復するのが常である。固体潤滑でもテフロン膜の場合には同傾向であった $^{29}$ 。

これに対して二硫化モリブデンスパッタ膜のように抵抗値のレベルが全体として上下する場合,接触電気抵抗の原因はピン上のなにかによることを示唆する。円板上の電気抵抗膜を想定する場合,上記の現象が観察されるには摩耗こんの全周に亘って抵抗値が一様に増減しなければならない一例えば抵抗膜の膜厚が円周上一様に増減する場合がそれに当る一

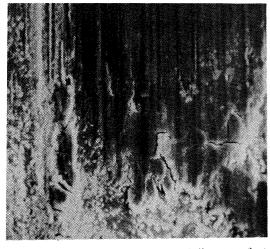
が、そのようなことは極めて稀れにしか起らないと 考えられるからである。結局、ピン上の被膜が摩擦 の繰返しによって薄くなったり、再生されたりする のに連動して抵抗値のレベルが上下するのであろう。

この高抵抗膜の正体として第一に考えられるのは 二硫化モリブデンのピンへの転移膜である。すでに 見てきたように二硫化モリブデン膜は摩擦開始前の 静的な状態で数十~数百 $\Omega$ の抵抗値を示す。この値 は摩擦開始とともに急上昇し数分で $50\,\mathrm{K}\Omega$  以上に達 する。この原因は転移膜がピン上に厚く形成される ためであるとして部分的に説明される。

摩擦開始 4 分後(摩擦回数4000回,乾燥空気中),







0.03 m

図44 ピン上に転移した二硫化モリブデンの二次 電子像(10N, 1.5m/s, 乾燥空気中, 摩 擦回数4000回)

接触電気抵抗が40 K $\Omega$  を超えた時点におけるピンの二次電子像を図44 に示す。摩擦方向は下方から上方に向いている。ピン先端部に二硫化モリブデンが厚く転移していることが分かる。この写真では二硫化モリブデンとピン摩耗面との区別がつかないが,光学顕微鏡では両者を区別することが出来る。図44の写真下と同一部の光学顕微鏡写真を図45に示す。二硫化モリブデンはもっぱらピン先端部に付着しており,ピン摩耗こん上への付着は少ない。光学顕微鏡のピント合せを用いて転移膜厚を測定したところ,膜厚は $2\sim3~\mu{\rm m}$ であった。円板上の被膜膜厚は $0.3~\mu{\rm m}$ であるから,ピン上にはその $6\sim10$ 倍の厚みに被膜が転移していることになる。したがって転移膜の形成が抵抗値上昇の一因であることは疑いの余地がない。

しかしながら抵抗上昇を転移膜の膜厚増加のみに 帰することは難しい。図44,45の転移膜を得る実験



0.05 mm

図45 ピン上に転移した二硫化モリブデンの光学 顕微鏡写真(図44と同一試料)

では摩擦開始直後の抵抗値は $60\,\Omega$ であり、 $4\,$ 分後の停止時には $40\,\mathrm{K}\Omega$  であったから、摩擦中に抵抗値は初期の約700倍に増加したことになる。いっぽうピン/円板間に存在する二硫化モリブデン膜は転移膜厚を $3\,\mu\mathrm{m}$ としても実験前の $0.3\,\mu\mathrm{m}$ のたかだか10 倍にしかなっていない。

二硫化モリブデンの導電率は結晶方位によって異なり、C軸に垂直な方向の導電率はC軸方向のそれの約10倍である<sup>31)</sup>。伊藤らによればMoS<sub>2</sub>スパッタ膜は摩擦によって基板表面とC面が平行になるよう再配列する<sup>13)</sup>。したがって、伊藤らのいうように摩擦によって結晶回転を起して基板表面とC面が平行になるように再配列したとすれば、抵抗値は増加することになり説明には都合がよい。もっとも伊藤らは円板上の被膜の配列を測定しており、ピン上の転移膜を測定の対象とはしていないのであるが、転移膜も円板上の被膜と同じ配向をしていると見てよい。

しかしながら,再配列による抵抗値の増加分を最大10倍とし,ピン/円板間の膜厚増加分を10倍としても抵抗値増加分は100倍にすぎず,前述した抵抗値増加分700倍には達しない。

転移膜の形成および再配列が抵抗値増加をもたらすとすれば、雰囲気ガスを変えても転移膜が形成される限り、抵抗値の同様の増加が認められるはずである。図46は酸素、空気、窒素中における被膜の摩

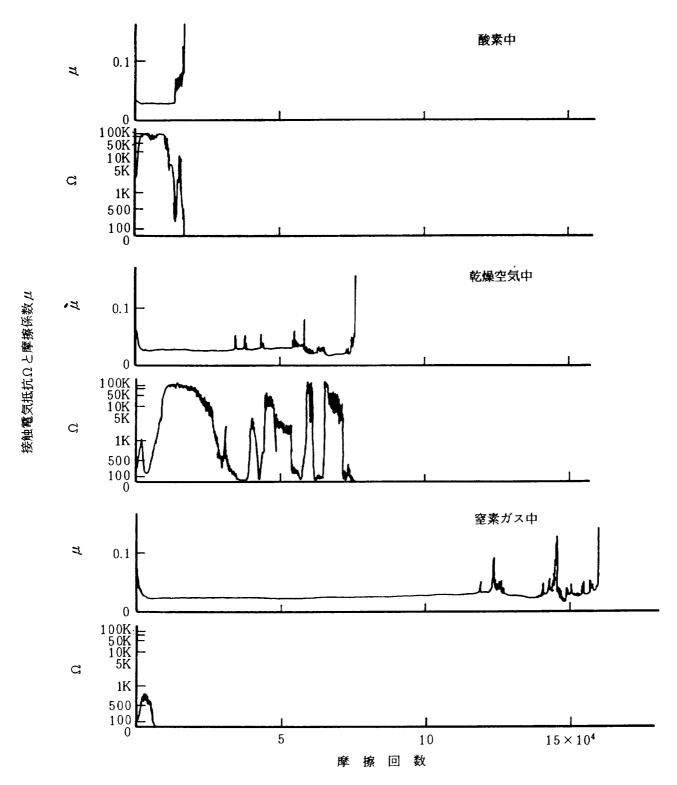
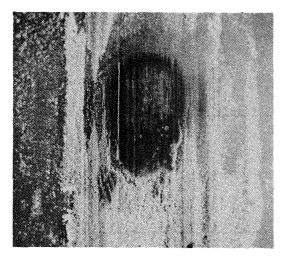


図46 両面方式による被膜の摩擦係数と接触電気抵抗の推移 (440C/440C+MoS<sub>2</sub> 0.3 μm, 10N, 1.5 m/s)

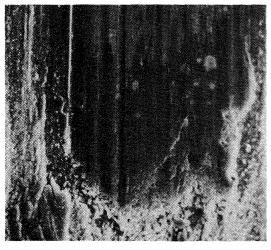
擦係数と接触電気抵抗の変化である。抵抗値の推移 は明らかに酸素の影響を受け、酸素中では空気中よ り短時間で高抵抗膜が形成されるが、窒素ガス中で は初期を除いて抵抗値はほとんど 0 Ωを保持するこ とが分かる。

それでは窒素ガス中においても厚い転移膜は形成

されるであろうか。図47に窒素ガス中において摩擦, 形成されたピン上の転移膜二次電子像を示す。雰囲 気ガス以外の条件は図44,45と同じである。転移膜 はピン上に形成されているものの、その膜厚は図44, 45の乾燥空気中において形成された膜よりもかなり 薄くなっている。その様子は光学顕微鏡写真からも



0.1 mm



J.03m

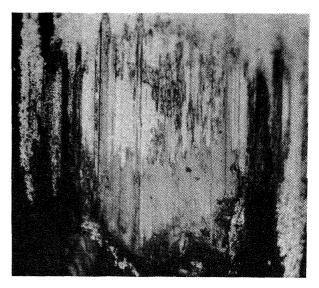
図47 ピン上に転移した二硫化モリブデンの二次 電子像

(10N, 1.5m/s, 窒素ガス中, 摩擦回数4000回)

伺える(図48)  $^{\dot{t}}$ 。図45と異なり図48では光学顕微鏡のピントがピン表面と転移膜表面で一致している。なおこの時の接触電気抵抗値は初期の $60\Omega$ より若干増加し約  $100\Omega$ であった。

このように窒素ガス中でも転移膜は形成されるものの膜厚が空気よりも薄く、その抵抗値増加への寄与は判然としない。ただし図46より雰囲気中の酸素が抵抗値を増加させることが明らかであるから、表面酸化物が抵抗上昇させていることも考えられる。摩擦試験の初期においては摩擦はピン上の転移膜と円板上の被膜間で発生していることから、影響する

注:図47の二次電子像と図48の光学顕微鏡像を比較すると,二次電子像が光学顕微鏡像よりも細長くなっている。これは二次電子像を撮影する際,試料を45°傾斜させたためである。



0.Q5 m

図48 ピン上に転移した二硫化モリブデンの光学 顕微鏡写真(図47と同一試料)

酸化物はモリブデン酸化物であろう。このように考 えて矛盾を生じないであろうか。

モリブデン酸化物には $MoO_2$ ,  $Mo_2O_5$ ,  $MoO_3$  が知られているが,電気伝導度は $MoO_3$  のみ測定されており,その値に 773 K において  $3.1 \times 10^{-4}$  v/m である 32 。一般に不導体の電気伝導度は温度が下るほど低下するから,本実験条件下では上述よりかなり低下するであろう。すなわち $MoS_2$  膜上にMo 酸化膜が形成されれば接触電気抵抗は増加すると考えられる。円板上の被膜と異なりピン上の転移膜は常に摩擦されているから,Mo 酸化膜はピン上により厚く生成されるはずである。これはピン上のなにかが抵抗値増加をもたらすという図43の結果と矛盾しない。

以上をまとめると、定性的な判断にとどまるものの接触電気抵抗の増加はピン上に形成される転移膜とその表面を覆うモリブデン酸化物の両効果によると考えるのが妥当であろう。図46において酸素含有量の多い雰囲気ほど被膜寿命が短いのは、モリブデン酸化物が被膜の摩耗を促進したり、補修を妨げたりすることも一因に数えられるのではあるまいか。

# 3.5 第3章の結論

通常方式による被膜において,摩擦係数と接触電 気抵坑の推移が対応することを前章で示したが、本 章では両面方式による被膜においてもこの関係が成立することを示すとともに、その対応性を調べ、接触電気抵抗測定を被膜の潤滑状態モニタリングに使用する可能性を論じた。主な結論を下に述べる。

- (1) 固体間滑膜の潤滑特性は曽田らの言うように金属接触の発生を境に二分して考えたほうが理解しやすい。本実験では摩擦係数の立上りと接触電気抵抗の00への低下がよく一致しており、分岐点を定めることが容易であった。
- (2) 本実験条件下では接触電気抵抗測定のみから被膜の潤滑状態を把握することが可能であった。
- (3) 摩擦開始から金属接触の発生までを第一段階, それ以降摩擦係数が所定の値に達するまでを第二段階と呼ぶとすれば, ピン/円板型摩擦試験機のピン振動は第Ⅰ段階において被膜の摩耗を促進する。これに対して第Ⅱ段階では, ピン振動は固体潤滑剤の拾い上げ, 被膜破断部の補修に効果があり, 寿命を延長する。膜厚1μm以下という本実験条件下では, ピン振動の寿命全体におよぼす影響は小さい。
- (4) 接触電気抵抗はピン上に形成される転移膜と、 恐らくはその表面を覆うモリブデン酸化物の両者 によってもたらされる。

#### 第4章 被膜の分析

#### 4.1 EPMA による被膜の組成分析

化合物をスパッタリング法で付着する場合,もとの組成比が得られないことがある。二硫化モリブデンのスパッタリングにおいても伊藤らの得た被膜は $MoS_{16\sim 1.8}$  で硫黄が減少しており,化学量論による組成からずれることが分った $^{33)}$ 。筆者らは両方式による二硫化モリブデンスパッタ膜を分析し,通常方式による被膜の組成が $MoS_{18}$ であることを知り,その原因として真空中における硫黄の不安定性にあることを示唆した $^{34)}$ 。本節では,各種条件下で付着した被膜の組成についてその後得られた結果を述べる。

分析には走査型電子顕微鏡に附属した波長分散型 X線分光器を使用し、ZAF法により補正計算を行った。なお、エネルギー分散型X線分光器を用い、発 生X線の分布をガウス分布と仮定してMoとSの波 形分離も試みたが、信頼性ある結果を得るに至らなかった。

前節までに試料温度をあげて付着した被膜の耐久性が低下することを示したが、この実験に使用した被膜の組成比を最初に調べた。これらの被膜は膜厚が  $0.3~\mu m$  しかなく、X 線発生領域を膜内にとどめるには加速電圧を下げて測定する必要がある。加速電圧決定法については巻末の付録に記す。その結果に基づいて、 $0.3~\mu m$  厚の被膜の場合、加速電圧は7~KV~とした。

表3は通常方式を用い、内蔵ヒータにより加熱した試料に付着した被膜の分析結果である。これらの被膜の耐久性は下地温度上昇とともに低下したが、組成は付着時の下地温度のいかんを問わずほぼ MoS<sub>1-8</sub>で、下地温度の影響をうけないことが分かった。

下地温度の被膜組成におよぼす影響をさらに調べるため、通常方式と両面方式による膜厚 0.6~4μm の被膜についてもその組成を測定した。通常方式では試料ホルダを水冷しているので、スパッタリング中の試料温度は52℃を超えることはない。これに対して両面方式では試料温度が196℃にも達する場合がある。したがって両方式による被膜組成を比較すれば、上の疑問に対する回答が明らかになると考えられるからである。測定は加速電圧10KVで行った。

表3 下地温度をあげて付着した被膜の寿命 と組成比

1	パッタ中の	組成比	μ=0.15 までの摩擦回数		
平	均基板温度		(1)	(2)	
	26 ℃	MoS <sub>1,7</sub>	1 3 9,5 0 0		
	32	$MoS_{1.8}$	201,600	173,600	
	33		189,900	208,000	
İ	36	$MoS_{1.8}$	108,900	75,600	
	36	$MoS_{1.8}$	104,400		
İ	75	$MoS_{1.7}$	101,700	104,000	
	100	MoS <sub>1.85</sub>	5 1,2 0 0	6 5,5 0 0	
	143	$MoS_{1.8}$	5 7,6 0 0	47,200	
	185	MoS <sub>1.9</sub>	4 4,1 0 0	4 4,8 0 0	

膜厚 0.3 μm, 摩擦条件10N, 1.5m/s 乾燥空 気中

組成比測定条件:加速電圧7KV, 測定回数1回

巻末の付図 2 より加速電圧10KVにおける X 線発生深さを求めると 0.5 μm である。すなわち測定箇所は被膜表面より深さ 0.5 μm までの範囲におさまる。したがって測定箇所における付着時の温度は試料平均温度より高いはずで,組成に温度の影響があるとすればより明確にあらわれるはずである。

表 4 がその結果で,膜厚およびスパッタリング中の平均試料温度を添えて示す。通常方式による被膜の組成は $MoS_{1.70}\sim_{1.93}$  であり,膜厚の影響は少ない。いっぽう本方式で,試料ホルダに内蔵されたヒータを使って被膜付着中の試料温度を 150  $\mathbb C$  まで上げた場合でも,被膜の組成は 1.77 で上の範囲内に入っており,試料温度の組成におよぼす影響ははっきりしなかった。さらに,両面方式で付着した被膜も膜厚試料温度の大きな変化にも影響されず $MoS_{1.74}\sim_{1.90}$  であり,通常方式による被膜組成とほぼ同等であった。

以上の結果を総合すると、本研究における被膜の組成はスパッタリング方式、試料温度、膜厚に依存せず $MoS_{1.7\sim 1.9}$ であった。

被膜組成が $MoS_{1.7}\sim_{1.9}$ と一定しない理由は必ずしも明らかでないが、ItoとNakajimaによれば二硫化モリブデンスパッタ膜の組成は真空槽内の残留がスの影響を受け、残留ガス圧力が $10^{-6}$  Paから $10^{-4}$ Pa

表 4 スパッタリング方式, 基板温度の違いと Mo-S 組成比

万式	膜 厚	スパッタリング中 の平均 <b>基板温度</b>	Mo とSの 組成比	
通	1 μm	5 2 <b>℃</b>	MoS <sub>1.92∼1.93</sub>	
	1	"	$MoS_{1.70}$	
常	2	"	MoS <sub>1,20</sub>	
	3	"	$MoS_{1,86}$	
方	3	"	MoS <sub>1.80∼1.87</sub>	
式	4	"	MoS <sub>1.82</sub> ~1.87	
	1	150°C*	MoS <sub>1.77</sub>	
=	0.6	155℃	MoS <sub>1.74~1.76</sub>	
両面	1	184	MoS <sub>1.76~1.86</sub>	
一方式	1.5	192	MoS <sub>1.77~1.80</sub>	
	2	196	MoS <sub>1.80</sub>	
	4 196		MoS <sub>1.86∼1.90</sub>	

\*基板ホルダ内蔵ヒータにより加熱 加速電圧10KV,測定回数2~4回 に変化すると、それに対応して組成比は $MoS_{20}$ から  $MoS_{1.66}$  に変る $^{35)}$ 。中島はさらに残留ガス中の $O_2$  分圧が組成に影響することを示唆している $^{36)}$ 。筆者らも化学反応による二硫化モリブデン膜の生成に関する研究 $^{37)}$ の中で、反応ガスの硫化水素に酸素を添加すると生成されるモリブデン硫化物の硫黄含有量が減少することを知った。

したがって中島の言うように残留ガス中の酸素が 二硫化モリブデンスパッタ膜の組成に影響する可能 性はある。しかしながら,この程度の真空度におけ るガス主成分が水蒸気であることを考えると,むし ろ水分が硫黄消失の主因であると思われる。水分は プラズマ中で励起されて分解し,H<sub>2</sub>Sあるいは SO<sub>2</sub> の形で硫黄分を除去するのであろう。そうとすれば, 被膜の組成をもとのMoS<sub>2</sub>に近づけるには残留ガス 中の酸素および水分を極力少なくすればよいことに なる。具体的にはスパッタリング装置の到達真空度 を出来るだけ良くすることと,高純度のアルゴンガ スを使うことであろう。

本研究に使用したスパッタリング装置は到達真空度が10<sup>-4</sup> Pa台である。到達真空度のばらつきや長期に渡った実験のため装置の経時変化があり、残留ガスの質と量が実験ごとに異なったことが考えられる。またターゲットの経時変化も影響する可能性がある。

残留ガス中の酸素および水蒸気の影響についてはなお研究の余地を残しているが、少なくとも到達真空度を極力あげて残留ガスの影響を押える努力は必要であろう。例えば使用するアルゴンを純ガスとすれば10-6台の不純物を含むはずである。このガスを用いて数Paで実験するとすれば、10-6Pa以下に到達真空度をあげないと残留ガスとアルゴンガス中の不純物が見合うだけの量にならない。この点では本実験に使用したスパッタリング装置は不満足なものであり、これが分析結果に反映していると考えられる。

それでは硫黄不足の状態がすすむと被膜の潤滑特性はどうなるであろうか。本実験において硫黄の少なかった被膜の組成と寿命を表 5 に示す。膜厚 0.81 ~  $1.0 \mu$ m, $MoS_{1.37} \sim 1.68$  の被膜寿命は  $5.0 \sim 6.9 \times 10^{5}$  回で,平均的な被膜より寿命が短かい。したがって被膜組成はできるだけ $MoS_2$  に近づけることが被膜

表 5 硫黄の少ない被膜の寿命

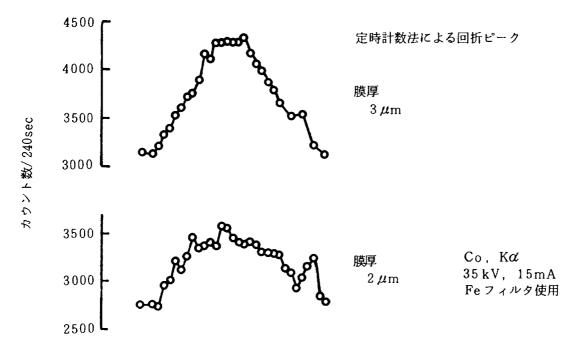
番	号	膜	厚	組	成	μ = 0.3まで の摩擦回数
1		106	600 Å	Мо	S <sub>1.37</sub>	6.9×10 <sup>5</sup>
2		8 1	0.0	Mo S <sub>1.50</sub>		5.0×10 <sup>5</sup>
3		101	00	Mo	S <sub>1.68</sub>	6.6×10 <sup>5</sup>

10N, 1.5m/s, 乾燥空気中

の潤滑特性を良くするうえで必要である。

# 4.2 X線回折による被膜の構造分析

 $MoS_2$ スパッタ膜の結晶構造については伊藤ら $^{38)}$  松永ら $^{39)}$ ,矢口 $^{40)}$ によって調べられている。伊藤らはガラス板に付着した被膜をX線回折法により調べ,被膜はC軸がガラス表面に平行になるよう付着して



ストリップチャートレコーディングによる回折ピーク

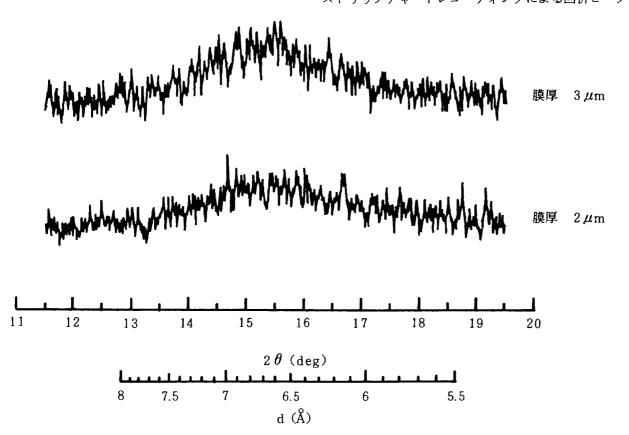


図49 通常方式で付着した被膜の X線回折チャート

いること、摩擦すると結晶回転を起してC軸が表面 に直角になるように配列しなおすことを見出した。 松永らも銅板上の被膜についてC軸と銅板表面が平 行になっていると報告している。

いっぽう被膜のCo を求めると1.36 nm で伊藤らの結果と一致しており、二硫化モリブデン標準試料のCo=1.23 nm より約10%長くなっている。さらに伊藤らは格子定数と組成比の関係を調べ、硫黄分が減少するほどCo が長く、 $a_0$  が短かくなるという、いわば縦長の結晶構造になることを発見している。 a 軸が短縮することは松 $\Lambda^{14}$ 、矢口 $^{15}$  も報告している。ただし被膜の潤滑特性と結晶構造の関係に関しては不明である。筆者らの実験では、結晶性を示した被膜と非晶性の被膜との間に摩擦摩耗特性の差はなかった。

#### 4.3 第4章の結論

被膜の組成および構造分析を行った結果,下記の 諸点が明らかとなった。

- (1) 被膜の組成はスパッタリング方式. 膜厚, 試料 温度にかかわりなくおおむね $MoS_{1.7}\sim_{1.9}$ であった。
- (2) 硫黄分の少ない被膜は耐久性が低下した。
- (3) X線回折法による被膜の結晶性分析では、約50例中2例を除いて回折ピークを見出せなかった。 2例の被膜のC軸は伊藤らの報告と同じくMoS<sub>2</sub>標準試料の10%増しであった。ただし伊藤らとは 異なり、被膜は底面を試料面に平行に配列していた。

# 第5章 諸条件下における被膜の耐久性

第2章において求められた被膜の最適付着条件を用いて軸受鋼SUJ2およびSUS440C 試料に膜厚1μmの被膜を付着し、下地の材質の影響、温度、速度、荷重、雰囲気と寿命の関係などを調べた。

#### 5.1 下地材料および相手材の組合せの影響

筆者らはイオンプレーティング法で付着した金, 銀膜の摩擦摩耗特性の研究において,被膜の付着強 度が下地材料によって相違し,金,銀はともにSUS 440 Cよりも SUJ 2 に強く付着することを報告した<sup>41)</sup>

本研究においても同じ SUS 440 C および SUJ 2を 用いて $MoS_2$  膜の付着強度が異なるかどうかを調べた。図50はその結果で、ピンを SUS 440 C とした場合の下地材料およびスパッタリング方式の相違を示す。

全般的に通常方式による被膜寿命が両面方式によるそれらよりも長いこと、およびその原因についてはすでに述べたとおりである。

両方式とも膜厚  $1 \mu m$  以上では下地材料の寿命におよぼす影響は少なく,下地が SUS 440 C であろうと SUJ 2 であろうと寿命の差は明らかでない。しかしながら膜厚  $1 \mu m$  以上では SUJ 2 を下地材料としたほうがスパッタリング方式に関係なく寿命が長くなっている。これは,金,銀膜と同様に $MoS_2$  膜も

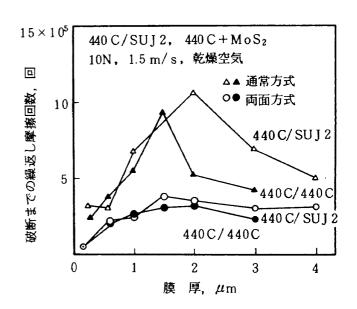


図50 被膜の膜厚,下地材料,スパッタ方式 と寿命の関係

SUS 440 Cよりも SUJ2 に強く付着するためと考えられるが、下地材料の被膜寿命におよぼす影響は金、銀膜の場合ほど明白でない。このように下地材料の差がはっきりと出ないところに二硫化モリブデンスパッタ膜の強みがあるとも言える。

図50より、最長寿命は両方式とも  $1.5\sim2~\mu$ m膜厚の被膜で得られている。膜厚をこれ以上厚くしても寿命はかえって低下する。本実験条件下では膜厚  $1.5\sim2~\mu$ mが最適膜厚ということになるが、この膜厚では被膜付着に長時間を必要とする。そこで、この後の実験では、標準試料として SUJ 2 円板に  $1~\mu$ m の被膜を付着し、SUS 440 C ピンを用いて摩擦試験を行った。

#### 5.2 高温下における被膜の潤滑特性

被膜の潤滑特性におよぼす温度の影響を図51(大 気中)および図52(真空中)に示す。被膜の耐久性 は大気中真空中とも温度上昇につれて半対数グラフ 上で直線的に低下する。ただし300℃のデータには 相手材および下地材の硬度低下の影響が入っている と考えられる。

真空中における被膜寿命は、本実験条件下では、 どの温度においても大気中の 1/3~1/4 である。

いっぽう摩擦係数は大気中,真空中を問わず温度が上昇すると若干上昇する。特に真空中においては上昇の傾向があり、200  $\mathbb{C}$   $\sigma$   $\mu$  = 0.05 に達する。

大気中の結果を見ると、室温を除いて下地材を SUJ2にしたほうが被膜の耐久性が改善されるよう である。室温においても、前節の結果はSUJ2下地 が、SUJ440C下地よりも長寿命となっている。し たがって寿命の上からも、さらに経済面からも、実 用に際してはSUS2の採用が有利であると思われる が、SUJ2は440Cよりも発錆しやすいという問題 が残る。また付着強度が強いということは二硫化モ リブデンとの反応性が強いとも考えられ、経年変化 を生ずる可能性がないとは言えない。これらを考慮 すると大気中と真空中の両環境下で使う軸受には SUS440Cを使わざるをえないであろう。さらに真

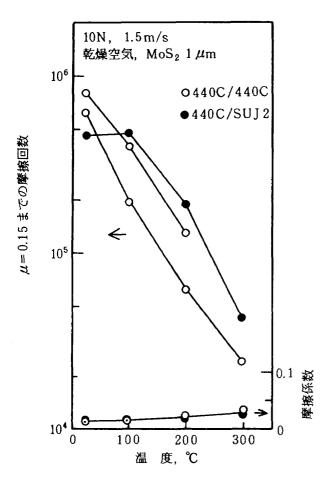


図51 被膜の寿命,摩擦係数と温度の関係 (大気中)

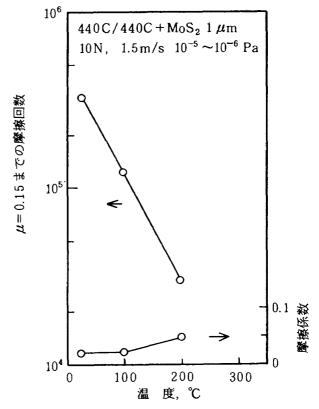


図52 被膜の寿命,摩擦係数と温度の関係 (真空中)

空専用の機器においても対流による熱除去がなく摺動部が高温になりやすいことから、高温硬度特性の良い SUS 440C を用いるのが無難であろう。

## 5.3 超低温流体中における被膜の潤滑特性

超低温流体中において二硫化モリブデン膜は使用できるだろうか。図53は液体窒素中における被膜の摩擦特性である。被膜の摩擦係数は0.02で他の条件下における値とほぼ同等であるが、寿命は真空中のそれよりさらに短かい約18万回である。このように寿命は室温時よりかなり短縮するものの、その−196℃における潤滑特性は潤滑油を固体潤滑膜として同条件下で用いた場合よりもはるかに良い。

潤滑油は超低温において固体となるから、潤滑油を試料円板に塗布して超低温状態にすれば、固体潤滑膜として使用できる。固体潤滑膜としてのふっ化シリコン油、#90タービン油および#90タービン油+ジアルキルジチオりん酸亜鉛20%の摩擦特性を図54に示す。摩擦速度は図53より遅い0.1 m/s である。液体窒素中においては、固体潤滑膜としての潤滑油の特性は良好とは言えず、ふっ化シリコン油の場合、約100回の繰返し摩擦で当初の0.1程度の摩擦係数が0.8 に達する。

いっぽう#90タービン油の場合, 潤滑特性はふっ 化シリコン油より良く, 摩擦回数 100回まで 0.1~ 0.15の摩擦係数を維持し, その後徐々に上昇して 300回で 0.75に到達する。

極圧添加剤ジアルキルジチオりん酸亜鉛は酸素のない雰囲気中における鉱油の耐荷重能低下を防ぐの

に効果的であるが<sup>42)</sup>、本実験のような超低温、低速 といった条件下では潤滑効果を示さない。

図55に 500回摩擦後におけるふっ化シリコン油および#90タービン油+ ZnDTP 20%添加油潤滑のピン, 円板摩耗こんを示す。ふっ化シリコン油使用時の摩耗こんが金属接触によるそ性流動を明示しているのに対して, #90タービン油+ ZnDTP 20%添加油の場合, ピン摩耗こんはまるく滑らかで, 円板摩耗こんにも摩擦開始前の研削きずが失われていない。摩擦係数の違いは小さいが, 両者の摩耗こんは明らかに相違しており, 固体潤滑膜としての潤滑油ではふっ化シリコン油よりも#90タービン油のほうが良い。しかしながら, #90タービン油でもその潤滑特性は二硫化モリブデンスパッタ膜に遠くおよばない。

# 5.4 被膜の寿命におよぼす雰囲気および速度の影響

真空中,乾燥空気中および窒素ガス中における被膜の摩擦速度と寿命の関係を図56に示す。実験速度範囲において窒素ガス中における寿命が最も長く,以下空気中,真空中の順であるが,0.3 m/s 以下の摩擦速度では空気中と真空中が逆転する。すなわち低速領域では、真空中における寿命は大気中よりも長い。

摩擦速度の寿命におよぼす影響では、窒素中、真空中の寿命特性が単純な曲線を画くのに対して、空気中の寿命は複雑な曲線で表わされる。これは相手材、下地材の酸化と前述した二硫化モリブデンの酸化の影響が複雑にからみあっているためと考えられる。

真空中では低速になるほど寿命が延長する傾向に

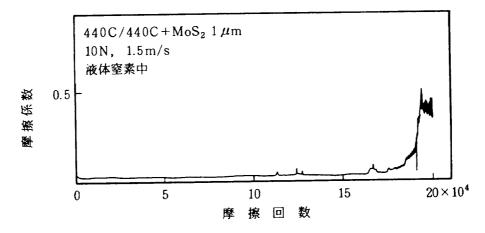


図53 通常方式による被膜の液体窒素中における摩擦特性

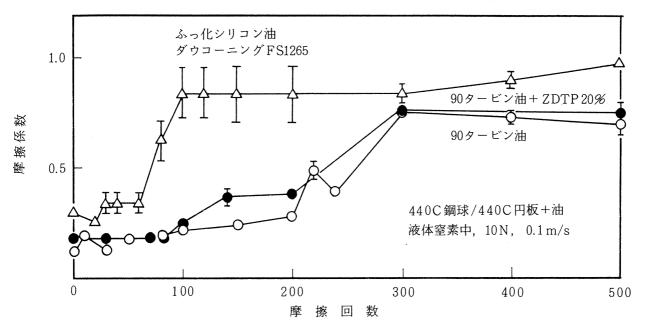


図54 固体潤滑膜としての各種潤滑油の摩擦特性(液体窒素中)

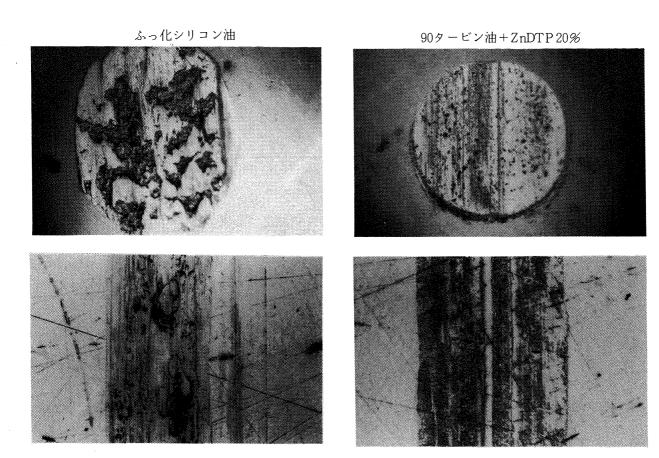


図55 固体潤滑膜としての潤滑油の特性(500回摩擦後のピンおよび円板摩耗こん,液体窒素中10N,0.1m/s)

あるのに対して、窒素中では 1 m/s を頂点に山形の 寿命特性を示し、低速および高速域では寿命が短縮 する。

# 5.5 被膜の寿命におよぼす荷重の影響

これまでの実験では荷重を $10\,\mathrm{N}$  としてきたが、荷重の被膜寿命におよぼす影響を調べるため、その 1/10 の  $1\,\mathrm{N}$  で摩擦試験を行った。表 6 はその結果 である。

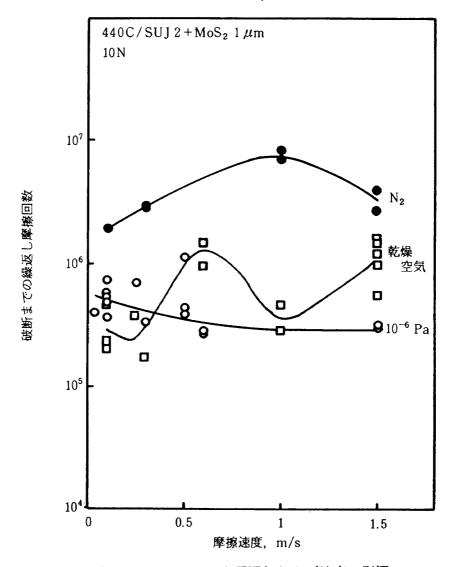


図56 被膜の寿命におよぼす雰囲気および速度の影響

真空中では荷重を1Nにすると寿命が5~15倍と 大巾に延長する。この傾向は窒素ガス中においても 同様である。すなわち10Nの荷重下において170万 回の耐久性を有していた被膜が1Nの荷重下では約 7倍の1150万回に延長している。これらの結果から、

荷重を低下させることは二硫化モリブデンスパッタ 膜の耐久性向上に大きく寄与すると言える。

## 5.6 第5章の結論

本章においては二硫化モリブデンスパッタ膜の実

基	試	破断までの繰返し摩擦回数						
	料番号	10 <sup>-6</sup> Pa		N <sub>2</sub>		乾燥空気		
板	号	1 N	10 N	1 N	10 N	10 N		
2	1	$3.27 \times 10^{6}$	$3.7 \times 10^{5}$	$1.15 \times 10^7$	1.7 2×10 <sup>6</sup>	$1.08 \times 10^{6}$		
440C	2	$1.47 \times 10^{6}$	1.1 ×10 <sup>5</sup>	$1.65 \times 10^7$		$1.08 \times 10^{6}$		
2	1	$4.5  4 \times 10^6$	$0.98 \times 10^{5}$	$1.4\ 5\times10^{7}$		$2.45 \times 10^{6}$		
SUJ	2	$2.4 \ 1 \times 10^6$	1.6 ×10 <sup>5</sup>	$0.85 \times 10^{7}$		1.3 5×10 <sup>6</sup>		
S	3	$1.90 \times 10^{6}$	3.6 ×10 <sup>5</sup>	$0.5 \ 3 \times 10^7$		$0.50 \times 10^{6}$		

表6 被膜の寿命におよぼす荷重の影響

ピン 440 C 鋼球 φ 5/16", MoS<sub>2</sub> 1 μm, 1.5 m/s

用に際して参考となるデータのうち,特に寿命が諸 条件の変化によってどう変るかを述べた。得られた 主な結論は次のようである。

- (1) 二硫化モリブデンスパッタ膜は SUS 440 C より も SU J 2 に強く付着するが、その差は小さい。
- (2) 本実験条件下において最長寿命を与える膜厚は 通常方式および両面方式による被膜とも  $1.5 \sim 2$  $\mu$ m であった。
- (3) 被膜の寿命は大気中,真空中とも温度上昇とともに指数関数的に短縮する。
- (4) 液体窒素中における被膜寿命は空気中, 室温時 の数分の一である。
- (5) 液体窒素中における固体化した潤滑油膜の寿命は300回以下である。
- (6) 室温における被膜の寿命は 0.1~0.5 m/s の速度 下において窒素ガス中が最も長く, ついで空気, 真空の順であるが, 0.3 m/s 以下では空気中と真 空中の寿命が逆転する。
- (7) 荷重を10Nから1/10の1Nに下げると被膜寿命は5~15倍と大巾に延長する。

## 第6章 ころがり軸受に応用した場合

高周波スパッタリング法で付着した二硫化モリブ デン膜は低摩擦で耐摩耗性が高く,真空用固体潤滑 膜として有望であることが分かった。そこでこの被 膜をころがり軸受の内外輪,鋼球などに用いて,材 質,軸受形式,雰囲気,荷重等の軸受耐久性におよぼす影響を調べ, ころがり軸受潤滑に実用しうるかどうかを検討した。

#### 6.1 実験装置および実験方法

#### 6.1.1 ころがり軸受試験機

ころがり軸受の超高真空中における耐久試験には, すでに報告した超高真空ころがり軸受試験機<sup>43)</sup>を用 いた。

乾燥空気および窒素ガス中の耐久試験には、図57 に示す試験機を用いた。主軸は2個の支持軸受によって支持され、モータによって駆動される。主軸の 右端に試験軸受が取付けられ、加圧ピストンによって試験軸受ハウジング中央の鋼球を介してスラスト 荷重を負荷する。試験軸受ハウジングの摩擦トルクは、ストレインゲージをはった板ばねをハウジングに取付けたビスの頭にあてて測定した。乾燥空気、窒素ガス中での実験には、試験軸受ハウジングにガスを送入し、常に一定量のガスが軸受を貫通して排気するようにした。軸受温度はハウジングを通して外輪に熱電対をあてて軸受の外輪温度を測定した。

#### 6.1.2 試験軸受

試験軸受には市販の高炭素クロム軸受鋼(SUJ2) 製のアンギュラ玉軸受# 7204 C と, ステンレス鋼 (SUS440C)で試作した内径20mのアンギュラ玉軸

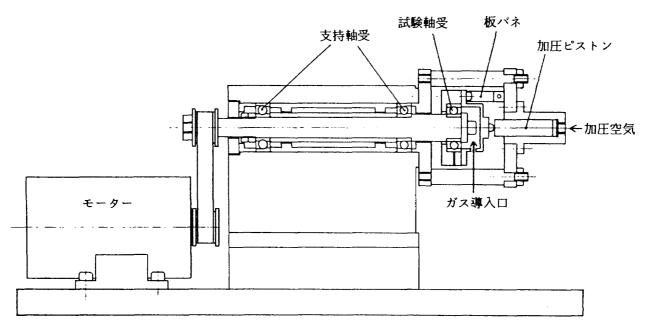


図57 てろがり軸受試験機(乾燥空気,窒素ガス中)

受(接触角30°)を用いた。保持器にはすべてステンレス鋼(SUS440C)のもみ抜き形を用いた。

# 6.1.3 ころがり軸受部品の洗浄法とスパッタリン グ条件

ころがり軸受部品はスパッタリング前にトリクロルエチレン, アセトン超音波洗浄をそれぞれ3分行った後, イソプロピルアルコール蒸気脱脂を10分行った。

ついでイオンボンバードによるクリーニングを行ったが、第2章で述べたようにイオンボンバード中に試料の温度が上昇するため、鋼球、内外輪のような焼入鋼では部材の硬度が低下しないように最適の条件を選定する必要がある。

スパッタリング方式としては、鋼球には両面方式、 内外輪、保持器には通常方式を用いたが、図6の鋼球、図4の内外輪、保持器についてのイオンボンバード、スパッタリング時間ならびに印加電圧と温度 上昇の関係から、イオンボンバード条件としてはつぎのように選定した。鋼球は両面方式で、アルゴンガス圧力6.7 Pa、印加電圧2 KVで5分間、内外輪、 保持器は通常方式でアルゴンガス圧6.7 Pa、印加電 圧2.5 KVで10分間行った。

イオンボンバード終了後直ちにスパッタリングをつぎの条件下で行った。アルゴンガス圧力 2.7 Pa,電力密度 5 W/cd で,鋼球は20分,内輪は 100分,外輪は 125分,保持器は 175分行った。第 2 章で述べた膜厚測定から,この条件下の二硫化モリブデンスパッタ膜厚は鋼球で約 0.5  $\mu$ m ,内外輪の軌道面で約 1  $\mu$ m である。ただし,通常方式による内外輪,保持器の二硫化モリブデンスパッタ膜はガーゼで強くこすってもとれないほど強固に付着しているが,両面方式による鋼球面のスパッタ膜はガーゼでこすると容易に上層部が取れ,表面にきわめて強固に付着しているのはせいぜい 0.1  $\mu$ m であると思われる。

#### 6.1.4 実験法

試験軸受は組立後、トリクロールエチレンの超音 波洗浄を3分、イソプロピルアルコールの蒸気脱脂 を5分行ったのち十分乾燥させた。 超高真空ころがり軸受試験機に試験軸受を取付けたのち、試験軸受は約 130 °C、真空槽は約 170 °Cで  $3 \sim 4$  時間ベーキングを行い、十分脱ガスを行ったのち実験を行った。真空度は $10^{\circ}$  Pa台である。

実験としては、回転速度を2000、3000、4000 rpm、スラスト荷重を20、200 N に変化して耐久試験を行った。耐久試験は連続で行い、軸受の摩擦トルクと軸受外輪温度を連続記録し、摩擦トルクがある設定値以上になると試験機を自動停止させた。

#### 6.2 真空中の実験結果

#### 6.2.1 総玉軸受

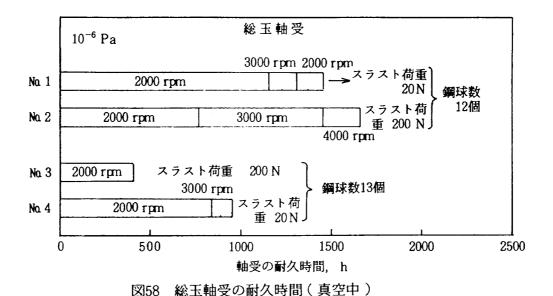
個体間滑膜は一般にすべり摩擦によって摩耗はく離しやすいため、ころがり軸受においてもできるだけすべり摩擦の少ない形式が望ましい。このため、イオンプレーティング金、銀膜の耐久試験<sup>44)</sup>に用いたと同様に、はじめに保持器なしの総玉軸受について実験を行った。この実験に用いたアンギュラ玉軸受#7204Cの鋼球数は10個であるが、鋼球数12個と13個の2種類の総玉軸受についても耐久試験を行った。このうち鋼球数12個の総玉軸受はイオンプレーティング金、銀膜の実験に用いてきた形式である。なお、鋼球、内外輪はすべて高炭素クロム鋼(SUJ2)製である。

図58に鋼球数12個および13個の総玉軸受の各種条件下における耐久時間を、図59に軸受の摩擦トルクと軸受外輪温度を示す。

#### (1) 鋼球数12個

図58の№ 1 は鋼球数12個の結果で、スラスト荷重20 N, 2000 rpmで1158時間, 3000 rpmで計1311時間, ついで2000 rpmで計1458時間運転し、特に異常がなかったのでここで試験を打切った。試験後の軸受の外観は図60に示すように非常にきれいで、内外輪の軌道面および鋼球の表面にはまだ薄く二硫化モリブデン膜が残っている。摩擦トルクも変動がなくなめらかな特性を示しており、2000 rpmで1.5×10<sup>-3</sup> Nm, 3000 rpmで2.5×10<sup>-3</sup> Nm程度と低い値を示している。軸受外輪温度も真空槽内温度20℃においてそれぞれ35℃、45℃程度である。

No. 2 は同一条件でスラスト荷重を20 Nから 200 N に増加したときの結果である。2000 rpmで 720 時間,



 $1.5 \times 10^{-2}$ 150 10<sup>-6</sup> Pa ⊙ 摩擦トルク 軸受外輪温度 真空槽内温度 100 1.0 スラスト荷重 スラスト荷重 ပ スラスト荷重 スラスト荷重 摩擦トルク, Nm 200 N 20 N 20 N 200 N **蚰受外輪温度**, (30°C) 50 (26°C) 0.5 (25°C (22°C) (20°C) (20°C 0 (25°C) (25°C) 0 3000 4000 rpm 2000 rpm 2000 3000 rpm 2000 3000 2000 2000 rpm No. 4 No. 2 No. 3 No. 1

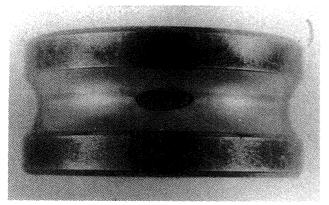
総玉軸受の摩擦トルクと軸受外輪温度(真空中)

3000 rpmで計1455時間,ついで4000 rpmで運転したが計1662時間からこれまで安定していた 9.5×10<sup>-3</sup> Nmの摩擦トルクが瞬間的に増大し,試験機が自動停止した。ついで再度運転を行ったが,はじめから摩擦トルクは 2.5×10<sup>-2</sup> Nmから 5×10<sup>-2</sup> Nm 以上と大きく約 4時間で自動停止装置が作動した。このときの軸受外輪温度もスタート後の 145℃から最高215℃にも達した。図61に試験後の軸受の外観を示すが,内外輪軌道面,鋼球表面の二硫化モリブデンスパッタ膜は完全に摩耗して下地金属が露出しており,軸受も手でまわらないほど固くなっている。し

たがって、1662時間が寿命で、2000rpmに換算する と 2211.5時間となる。

軸受の摩擦トルクはスラスト荷重 200 Nにおいても20 Nにおけると同様に変動がなくきわめてなめらかで安定している。図58において、2000、3000 rpmにおいて  $3.0\times10^{-3}$  Nm、 $3.3\times10^{-3}$  Nmであった摩擦トルクは4000 rpmでは  $9.5\times10^{-3}$  Nm に増大しているが摩擦トルクは変動もなくなめらかで安定している。また軸受外輪温度も2000 rpmで40℃、3000 rpmで47℃、4000 rpmで58℃である。

#### (2) 鋼球数13個



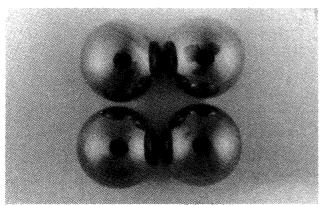


図60 No.1 総玉軸受(鋼球数12個)の1458時間運 転後の内輪,鋼球の外観

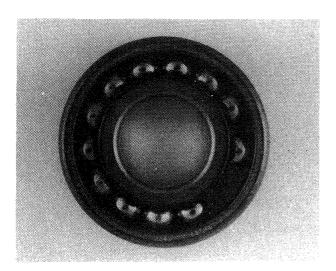


図61 No. 2 総玉軸受(鋼球数12個)の1666時間運 転後の外観

軸受内にまた鋼球数を増加させる余地があるため、鋼球数を13個に増加したときの結果がNo.3である。スラスト荷重は 200 Nである。2000rpmで 409.5 時間からこれまで約  $4\times10^{-3}$  Nm で安定していた摩擦トルクが瞬間的に増大し、自動停止装置が働いた。試験後の軸受は手で軽くまわり、鋼球表面、内外輪の軌道面に二硫化モリブデンスパッタ膜がまだ薄く残っている。このときの摩擦トルクと軸受外輪温度

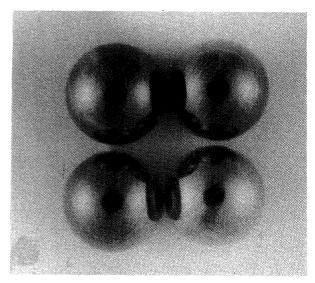


図62 No. 3 総玉軸受(鋼球数13個)の409.5 時間 運転後の鋼球の外観

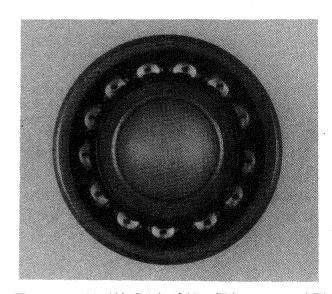


図63 No. 4 総玉軸受(鋼球数13個)の956.5 時間 運転後の外観

も、図59に示すように、鋼球数12個の同一条件のNo. 2と大差はない。したがって、鋼球数13個では、図62に示すように鋼球の二硫化モリブデンスパッタ膜にたすき状の擦傷痕が残っていることから、鋼球同士が互いに干渉しあって瞬間的に摩擦トルクの増大を生じたのではないかと考えられる。

No. 4 は同じく鋼球数13個で、スラスト荷重を20 N に減少したときの軸受の耐久時間である。2000 rpm で 842 時間、3000 rpm で計 956.5 時間からこれまで変動もなく約  $1.5 \times 10^{-3}$  Nm で安定していた摩擦トルクが急激に  $5 \sim 9 \times 10^{-3}$  Nm に増大し変動するようになった。 1006.7 時間で摩擦トルクは  $1 \sim 2 \times 10^{-2}$  Nm 軸受外輪温度は 110 ℃に達し自動停止装置が作動し

た。試験後の軸受は手でまわしても円滑に回転しない。図63の軸受外観でははっきりしないが、詳細に 観察すると二硫化モリブデンスパッタ膜は完全に摩 耗して下地金属が露出している。

このときの摩擦トルク、軸受外輪温度は図59に示すようにNa 1 と同等で、Na 2、Na 3 のスラスト荷重200 Nに比較するとかなり低くなっている。したがって、956.5 時間が寿命と考えられるが、2000 rpmに換算すると1013.8時間となる。Na 2 の鋼球数12個、スラスト荷重200 Nにおける2000 rpm換算の耐久時間が2211.5 時間であることから、鋼球数13個ではスラスト荷重を20 Nに減少しても耐久時間はNa 2 の半分以下である。

以上の結果から明らかなように、総玉軸受で鋼球数が多すぎるとかえって軸受の耐久時間は大巾に低下し鋼球数としては12個がよい。鋼球数12個の総玉軸受はスラスト荷重 200 N、回転速度4000 rpm においても変動のないきわめて安定した摩擦トルクを示し、2000 rpm 換算で2211.5 時間の耐久時間を示す。イオンプレーティング金、銀膜の耐久試験44)に用い

た総玉軸受も鋼球数は12個であったが、この結果と 比較して二硫化モリブデンスパッタ膜の方がはるか にすぐれた性能を示している。

#### 6.2.2 保持器付玉軸受

さきに述べたように固体潤滑ではすべり摩擦部分 の少ない総玉軸受が有利であるが、つぎに比較のた め保持器付玉軸受について実験を行った。

まず、プレス打抜き保持器を用いた市販の深みぞ 玉軸受(SUJ2製、#6204)に二硫化モリブデン粉 末をすり込んで潤滑したものを運転した。すり込む 方法としては、エタノールに混入したMoS₂粉を転 走面に流しこみ、内輪を1400rpmで回転させつつ外 輪を手で押えて適当にスラスト荷重をかけた。その 後、内外輪、保持器に付着している余分のMoS₂粉を エアガンで吹き飛ばした。このようにして転走面に 形成された二硫化モリブデン塗布膜は、スラスト荷 重20N、回転数1200rpmにおいて 50.1時間の耐久性 を示した。これは総回転数で 3.6×10<sup>6</sup>回となる。

続いて二硫化モリブデンスパッタ膜で潤滑した保

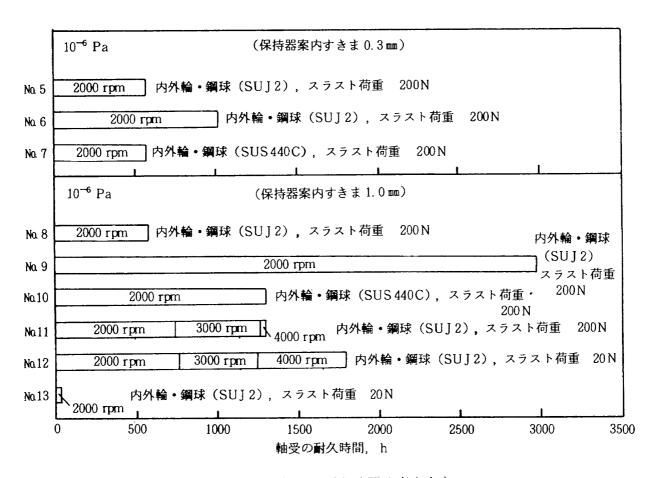


図64 保持器付玉軸受の耐久時間(真空中)

持器付アンギュラ玉軸受(SUJ2およびSUS440 C製)の性能試験を行った。図64に試験軸受の耐久時間,図65に摩擦トルクと軸受外輪温度を示す。図64、図65には保持器案内すきまが0.3 mmと1 mmの2種類を示しているが、このうち0.3 mmが正規のすきまで、案内すきまを1 mmに大きくした理由については後述する。

#### (1) 保持器案内すきま 0.3 m

No. 5, 6, 7 は保持器案内すきまが正規の $0.3 \, \mathrm{m}$  のときの軸受の耐久時間である。No. 5 は鋼球,内外輪にSUJ2を用いたときで,スラスト荷重 $200\,\mathrm{N}$ ,回転速度 $2000\,\mathrm{rpm}$ で562 時間からそれまで $6.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{Nm}$  で変動もなく安定していた摩擦トルクが増大しはじめ,565.4 時間で $5 \times 10^{-2}\,\mathrm{Nm}$  以上となり自動停止装置が作動した。軸受外輪温度も $32\,\mathrm{C}$ から $47\,\mathrm{C}$  に達した。

試験後の軸受は鋼球表面,内外輪軌道面の二硫化 モリブデンスパッタ膜はなくなっているが,摩擦ト ルク増大から停止までの時間が短かったためかさほ どの損傷は受けていない。保持器案内面には部分的 に二硫化モリブデンスパッタ膜が残っているが,保 持器ポケット面は完全に膜がなくなり下地金属の摩 耗を生じている。

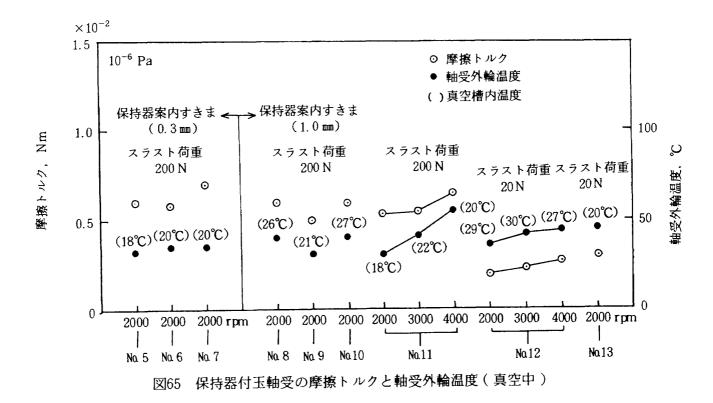
同一スラスト荷重における総玉軸受Na 2 の2000

rpm換算の軸受耐久時間が 2211.5 時間であったのに対し、保持器付玉軸受の耐久時間は 562時間で、約 1/4に減少している。このことは総玉軸受に比較して保持器付玉軸受では、保持器のすべり摩擦部分とくにポケット面で二硫化モリブデンスパッタ膜が摩耗しやすいため著しく不利であることを示している。

保持器付玉軸受でも総玉軸受と同様、摩擦トルクは変動がなくなめらかで安定しているが、図58の№2、図64の№5との比較から明らかなように、その値は総玉軸受よりも大きい。これは保持器のすべり摩擦が付加されたためである。

Na 6 も Na 5 と同一条件における結果で、スラスト 荷重 200 N、回転速度2000 rpmで1013時間からそれまで 5.8×10<sup>-3</sup> Nmの摩擦トルクが急激に 0.7~2×10<sup>-2</sup> Nm に増大して変動しはじめたため、1015時間で試験を停止した。試験後の軸受は、鋼球表面、内外輪転走面の二硫化モリブデンスパッタ膜は完全になくなっているが、損傷はほとんど受けていない。保持器案内面の膜はなくなっているが、下地金属の摩耗は生じていないのに対し、ポケット面では下地金属の摩耗を生じている。

なお同一条件で、Na 5 軸受の耐久時間が 562 時間 であるのに対し、Na 6 では1013時間であるのは、デ



ータのばらつきとして許容しうる範囲内にある。

No. 7 は鋼球,内外輪がステンレス鋼(SUS 440C)の結果で,スラスト荷重 200 N,回転速度 2000 rpm で 570.6 時間からそれまで  $7 \times 10^{-3}$  Nmであった摩擦トルクが急激に増大し  $0.8 \sim 2.5 \times 10^{-2}$  Nmで変動するに至った。このため 572.6 時間で試験を中止した。試験後の軸受の状況はNo. 6 と同様で,やはり保持ポケット面の二硫化モリブデンスパッタ膜が完全になくなり下地金属の摩耗を生じている。

以上の結果から、保持器玉軸受のスラスト荷200 N,回転速度2000 rpmにおける軸受の耐久時間は500~1000時間程度である。これに対し同一条件のNa2総玉軸受の換算耐久時間は2211.5時間である。したがって総玉軸受に比較して保持器付玉軸受では、保持器のすべり摩擦部分とくにポケット面の二硫化モリブデンスパッタ膜が摩耗しやすいため著しく不利である。

#### (2) 保持器案内すきま 1 皿

保持器付玉軸受で二硫化モリブデンスパッタ膜の 最も摩耗しやすいところは保持器のポケット面であ る。この保持器ポケット面の膜の摩耗速度を低減さ せる方法として、保持器の案内すきまを大きくする ことが考えられる。保持器の案内すきまを大きくす ると、回転に伴う保持器のラジアル方向の移動量が 大きくなるため、鋼球とポケット面の接触面積が増 大する。この結果、潤滑に案与する二硫化モリブデ ン膜の面積は増加することになるため、軸受の耐久 時間の増大が期待できる。

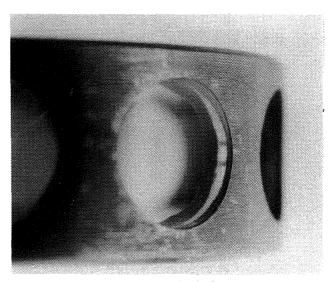
図63,64のNo.8,9,10,11,12は保持器案内すきまを1mとしたときの軸受の耐久時間と摩擦トルクおよび軸受外輪温度である。

No. 8 は鋼球,内外輪が SUJ 2 の結果で,スラスト 荷重 200 N,回転速度 2000 rpm で 580 時間から摩擦 トルクが急激に増大し,590 時間まで運転したが依 然として摩擦トルクが大きいので停止した。

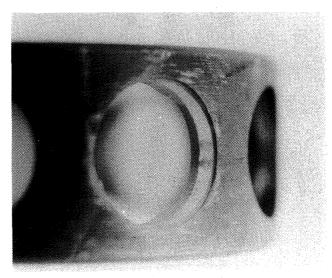
試験後の軸受は鋼球表面,内外輪転走面の二硫化モリブデンスパッタ膜が完全になくなっているが,下地金属はほとんど損傷を受けていない。保持器案内面,ポケット面の膜もなくなっているが,とくにポケット面では下地金属の摩耗を生じている。図66に保持器案内すきま 0.3 mmのNo.5 とNo.8 のポケット

面のあたりの状況を示すが、予想どおりNa 8 のあたり幅はNa 5 よりも大きい。しかし軸受の耐久時間はNa 5 、Na 8 とも同等で、保持器案内すきまを増大したことによる軸受の耐久時間の増加はみられない。この理由としては、Na 8 の実験で 575時間頃に真空ポンプが停止し、この状態で約 5 時間運転したことが考えられる。二硫化モリブデンスパッタ膜は真空中ですぐれた潤滑性能を示すが、後に述べるように乾燥空気、窒素ガス中では、軸受の耐久時間はきわめて短かい。したがって真空ポンプが停止した低真空中で約 5 時間運転したことがNa 8 軸受の耐久時間を短くしたのではないかと考えられる。

No.9は同一条件で再度実験した結果である。スラ



No.5 軸受の保持器

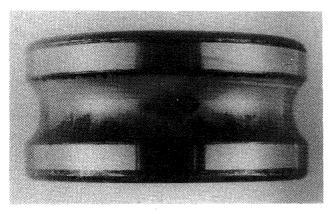


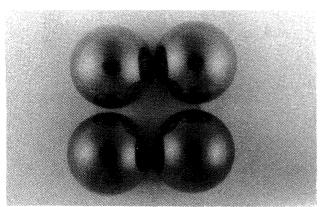
No. 8 軸受の保持器

図66 No.5 保持器付主軸受(保持器案内すきま 0.3 mm) とNo.8 保持器付玉軸受(保持器案内すきま 1 mm) の保持器ポケット面の接触状況

スト荷重 200 N,回転速度2000 rpmで2974時間から これまで  $5\times10^{-3}$  Nmで変動もなく安定していた摩擦 トルクが急激に増大し,自動停止装置が作動した。 再度運転したが摩擦トルクが  $1\times10^{-2}$  Nm以上と大き いため 2981.7時間で実験を中止した。

試験後の軸受は図67に示すように、鋼球表面、内外輪転走面の二硫化モリブデンスパッタ膜はなくなっているが、ほとんど損傷を受けていない。保持器案内面には部分的に薄く膜が残っているところもみられるが、ポケット面では下地金属の摩耗を生じている。図68に保持器案内すきまが 0.3 mmのNo.6 とNo.





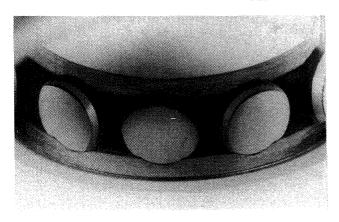
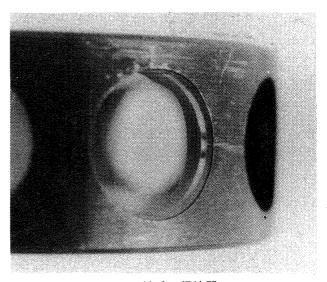


図67 Na.9保持器付玉軸受(保持器案内すきま1m) の2981.7時間運転後の内輪,鋼球,保持器の 外観

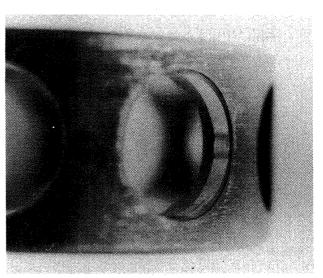
9の保持器ポケット面の外観を示すが、ポケット面の接触痕巾は軸受の運転時間が相違するため一概に比較することはできないが、No.9の接触巾はNo.6よりも非常に大きい。

No.10は鋼球,内外輪にステンレス鋼 (SUS 440C)を用いたときの結果で,スラスト荷重 200 N,回転速度2000 rpm で1300時間からこれまで  $6\times10^{-3}$  Nmで安定していた摩擦トルクが急激に増大し,1301 時間で  $3\times10^{-2}$  Nm以上となったため自動停止装置が作動した。

試験後の軸受は鋼球表面、内外輪転走面、内輪案 内面の二硫化モリブデンスパッタ膜はなくなってい るがほとんど損傷はうけていない。保持器案内面に



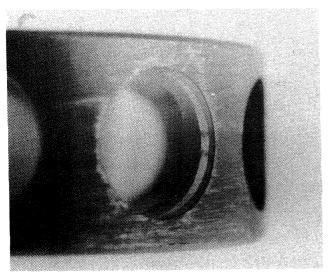
No.6 軸受の保持器



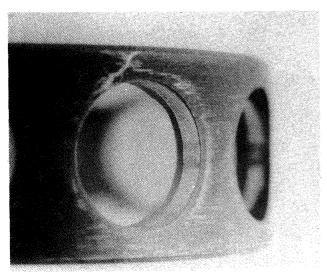
No. 9 軸受の保持器

図68 No.6 保持器付玉軸受(保持器案内すきま 0.3 m とNo.9 保持器付玉軸受(保持器案内すきま 1 m の保持器ポケット面の接触状況 は部分的に若干膜が残っている感じであるが、ポケット面は完全に下地金属が露出している。図69は保持器案内面すきま  $0.3 \, \text{mm}$  の $No.7 \, \text{c} \, No.10$  の保持器ポケット面の外観であるが、やはりNo.10 の接触巾は $No.7 \, \text{c}$  よりも大きくなっている。

保持器案内面すきまを 0.3 mmから 1 mmに増加すると、保持器の半径方向の運動距離はそれだけ増加する。その結果、保持器より鋼球に供給される二硫化モリブデンの量は増加することになり、軸受の耐久時間を延長させる。この効果はとくにNo.9 軸受の耐久時間に明瞭にあらわれている。すなわちその値は2974時間であり、No.2 総玉軸受の2000 rpm換算の2211.5 時間を超えている。保持器付玉軸受でも保持



No. 7 軸受の保持器



No.10軸受の保持器

図69 No.7保持器付玉軸受(保持器案内すきま 0.3 mm)と No.10保持器付玉軸受(保持器案内 すきま1 mm)の保持器ポケット面の接触状況

器案内すきまを増加することによって十分実用しう ることが分かる。

No.11, No.12はこれまでの実験が2000rpm一定であったのに対し、回転速度を4000rpmまで高めたときの結果である。鋼球、内外輪はいずれも高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)である。

No.11はスラスト荷重 200 Nの結果で、2000 rpmで 745時間、3000 rpmで計1268時間、4000 rpmで計 1294.3時間からこれまで  $6.5 \times 10^{-3}$  Nmであった摩擦トルクが急激に増大して  $5 \times 10^{-2}$  Nm 以上となり 1294.7時間で自動停止装置が作動した。2000 rpm換算の軸受の耐久時間は 1582.1時間である。試験後の軸受は保持器案内面に部分的に薄い二硫化モリブデンスパッタ膜が残っている以外は完全に摩耗している。

No.12は同一条件でスラスト荷重を20Nに低下したときの結果である。2000rpmで767時間,3000rpmで計1251時間,4000rpmで計1788時間からこれまで  $2.8 \times 10^{-3}$  Nmであった摩擦トルクが急激に増大し自動停止装置が作動した。2000rpm換算の軸受の耐久時間は2567時間である。これはNo.11のスラスト荷重 200 Nのときの約 1.6 倍である。また摩擦トルク,軸受外輪温度も図 9 に示したようにNo.11に比較してかなり低下している。試験後の軸受の状況は程度の差はあるがNo.11と同等である。

この結果から保持器案内すきまを大きくすることは軸受の耐久時間の増加に効果的であるが,一方高速で保持器の振動を誘発する原因となるが4000rpmまでは何んら問題がないといえる。

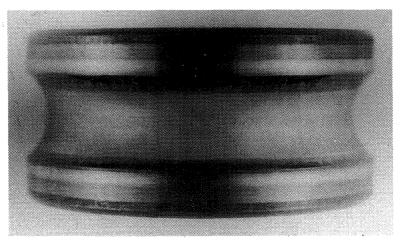
なおNo.6とNo.7, No.9とNo.10との比較から,同一条件で軸受材料がステンレス鋼(SUS 440C)よりも高炭素クロム軸受鋼(SUJ 2)の方が長い耐久時間を示している。これは第5章のすべり摩擦における結果と対応しており,二硫化モリブデンのSUJ 2 に対する付着強度がSUS 440 C に対するよりも大きいことに基因するのではないかと考えられる。しかしSUJ 2 軸受の接触角が15°であるのに対しSUS 440 C 軸受では30°であることから,この接触角の違いが影響していることも考えられる。この点については今後検討を行うこととしたい。

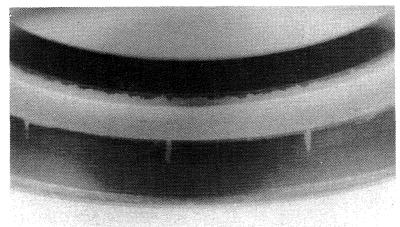
# 6.2.3 二硫化モリブデンの化学反応膜による潤滑

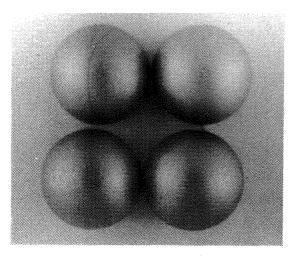
二硫化モリブデンスパッタ膜が最も摩耗しやすいところは保持器ポケット穴である。したがって保持器ポケット面の膜厚を増加させることによって軸受の耐久時間を増大させることが出来ると考えられる。しかしスパッタリング法では膜の付着速度が遅いため膜厚はせいぜい  $1~\mu m$ 程度が最大である。これに対しすでに報告した $^{2)}$  化学反応法によれば  $8~\mu m$ 程

度までの二硫化モリブデン膜の付着が可能である。 したがって鋼球、内外輪には二硫化モリブデンのスパッタ膜を、保持器には化学反応膜を適用することによって大巾な軸受の耐久時間の延長が期待できる。 図64のNo.13はこのような見地から実験を行ったものである。

No.13は鋼球,内外輪に高炭素クロム軸受鋼 (SUJ2)を用い,鋼球に  $0.5~\mu m$ ,内外輪に  $1~\mu m$  の二硫化







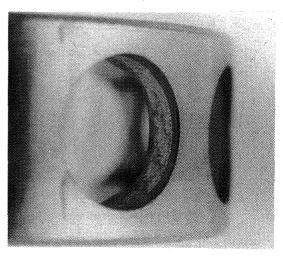


図70 二硫化モリブデンの化学反応膜で潤滑したNo.13保持器 付玉軸受の29.5時間運転後の軸受部品の外観

モリブデンスパッタ膜を付着し、ステンレス鋼保持器 (SUS 440C) に化学反応法により 5 μm の二硫化モリブデン膜を付着したときの軸受の耐久時間である。スラスト荷重20 N において、軸受の摩擦トルク、軸受外輪温度は図64に示すようにこれまでと同等であるが、わずか 29.5時間で摩擦トルクが急激に増大した。

試験後の軸受の状況を図70に示すが、保持器案内面および内輪案内面に部分的に薄く二硫化モリブデン膜が残っている以外は、鋼球表面、内外輪転走面、保持器ポケット面の二硫化モリブデン膜は完全になくなり、下地金属の著しい摩耗を生じている。図68に示したNa 9 軸受のスラスト荷重 200 N、回転速度 2000 rpm、運転時間 2981.7時間後の状況と比較して、Na 13軸受はスラスト荷重が20 N と小さいにもかかわらず、わずか 29.5時間で著しい損傷を生じている。

このように予想に反した結果となったが、化学反応法によって二硫化モリブデンの厚膜の形成は可能であるが、金属面に対する付着強度はスパッタリング法によるものより弱いことおよび膜が厚すぎたことにより、摩擦によって容易に摩耗、はく離したためと考えられる。逆にこの結果はスパッタ膜の金属面に対する付着強度がきわめて強いことを示すともいえよう。

#### 6.3 乾燥空気および窒素ガス中における実験結果

図71は総玉軸受(鋼球数12個),保持器付玉軸受 (保持器案内すきま 1 m)の乾燥空気,窒素ガス中のスラスト荷重20N,回転速度2000 rpm における軸 受の耐久時間である。図72はこのときの摩擦トルクと軸受外輪温度である。真空中におけると同様,乾燥空気,窒素ガス中においても摩擦トルクに変動はみられずなめらかで安定している。なおこの実験には鋼球,内外輪に高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)を用いた。

図71のNo.14は総玉軸受の乾燥空気中における軸受の耐久時間である。真空中では図57のMo.2に示したように、スラスト荷重 200 Nにおいても2000rpm換算の軸受の耐久時間は2211.5時間であったのに対し、乾燥空気中ではスラスト荷重20 Nでもわずか17時間で摩擦トルクが増大した。No.15、16、17は同一条件

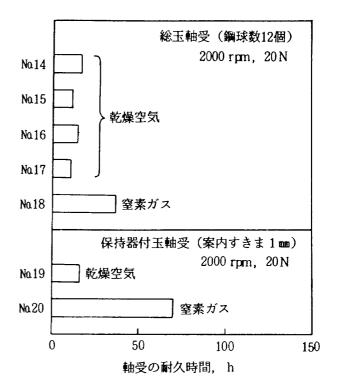


図71 総玉軸受,保持器付玉軸受の耐久時間 (乾燥空気,窒素ガス中)

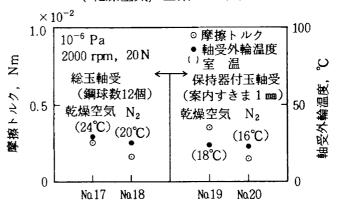


図72 総玉軸受,保持器付玉軸受の摩擦トルクと軸受外輪温度(乾燥空気,窒素ガス中)

で繰返し実験を行った結果であるが、いずれも耐久 時間は11~15時間できわめて短い。

Na 18は窒素ガス中で行った結果で、乾燥空気中よりも軸受の耐久時間は増大しているが、それでも36.7時間である。図71にNa 17とNa 18の摩擦トルクと軸受外輪温度を示したが、乾燥空気中よりも窒素ガス中のほうが低い摩擦トルクを示している。このように乾燥空気中よりも窒素ガス中のほうが軸受の耐久時間が長くかつ摩擦トルクが低いことは、第4章で述べたすべり摩擦の結果と一致している。しかしながら、乾燥空気中、窒素ガス中とも軸受の耐久時

間はきわめて短く、このような環境下で実用に供することはできない。

図71の保持器付軸受においても,真空中に比較して乾燥空気,窒素ガス中の軸受の耐久時間がきわめて短いこと,さらに乾燥空気中よりも窒素ガス中の軸受の耐久時間が長いことは総玉軸受におけると同じである。図72において,保持器付玉軸受の摩擦トルクは総玉軸受に比較すると乾燥空気中では大きいが,窒素ガス中では乾燥空気中よりも低下し,総玉軸受におけるとほぼ同等となっている。

以上のように総玉軸受、保持器付玉軸受とも、乾燥空気、窒素ガス中の軸受の耐久時間が真空中より も極端に短い理由としては、つぎのように考えられる。

真空中ではガス吸着が大巾に減少するため,摩擦面から脱落した二硫化モリブデン粒子は摩擦面に容易に再付着し,したがってはじめに軸受内部に付与された二硫化モリブデンは摩擦系外に排出される機会が少なく長期間にわたって保持されて潤滑作用を行う。これに対して,乾燥空気,窒素ガス中では摩擦面から脱落した二硫化モリブデン粒子へのガス吸着のため再付着が妨げられ,このため容易に摩擦系外に排出されると考えられる。以上のように考えれば,乾燥空気,窒素ガス中よりも真空中の軸受の耐久時間が著しく延長することが理解できる。

以上の結果から、二硫化モリブデンスパッタ膜で 潤滑した玉軸受は真空中では長寿命を与えるが、乾 燥空気、窒素ガス中では極端に寿命が短いことから、 常時真空中で使用しガス雰囲気中での使用はできる だけ避けるべきである。

#### 6.4 第6章の結論

内径20mのアンギュラ玉軸受の内外輪,保持器には通常方式で約1  $\mu$ m,鋼球には両面方式で約0.5  $\mu$ m の二硫化モリブデン膜をスパッタリングし,各種条件下で軸受の耐久試験を行った。

真空中

(1) 軸受形式としては保持器付玉軸受よりもすべり 摩擦部分の少ない総玉軸受が適しているが, 鋼球 数が多すぎると鋼球が互いに干渉し合うため, 軸 受の耐久時間は低下する。この実験に用いた内径 20㎜のアンギュラ玉軸受では、鋼球数12個が適当であった。

(2) 鋼球数12個の総玉軸受はスラスト荷重20, 200 N, 回転速度2000, 3000, 4000rpmにおいても摩擦トルクの変動がなくきわめて安定している。

スラスト荷重 200 Nで2000rpm換算の軸受の耐 久時間は約2200時間である。

- (3) 保持器付玉軸受では保持器ポケット面のすべり 摩擦部分の二硫化モリブデンスパッタ膜が摩耗し やすいため、スラスト荷重 200 N における軸受の 耐久時間は 500~1000時間に低下し、総玉軸受に 比較して不利である。
- (4) 保持器付玉軸受でも保持器案内すきまを大きくとることによって軸受の耐久時間を増大させることができる。保持器案内すきまを正規の0.3 mから1 mにとることによって、スラスト荷重200 Nにおける2000 rpm換算の軸受の耐久時間は1500~3000時間に増大し、総玉軸受と同等かそれ以上となる。
- (5) 保持器付玉軸受でも総玉軸受と同様, スラスト 荷重20, 200 N, 回転速度2000, 3000, 4000rpm においても摩擦トルクに変動がなくきわめて安定している。

すでに報告した<sup>21)</sup>イオンプレーティング金、銀膜よりも摩擦特性ははるかに安定しており、真空用固体潤滑剤としては二硫化モリブデンが最も適しているといえる。

(6) 二硫化モリブデンスパッタ膜と化学反応膜を比較すると、二硫化モリブデンの付着強度は前者のほうが後者よりもはるかに大きい。

乾燥空気、窒素ガス中

(1) 総玉軸受,保持器付き玉軸受の乾燥空気,窒素 ガス中の軸受の耐久時間は10~17時間程度で,真 空中に比較してきわめて短い。したがって,二硫 化モリブデンスパッタ膜で潤滑した玉軸受は常時 真空中で使用することが望ましく,大気中での使 用はできるだけ避けるべきである。

# 第7章 総 括

本研究は高周波スパッタリング法による二硫化モリブデン膜をすべり、ころがり軸受に実用することを目的として、複雑な形状の物体にも一様な被膜を付着することの出来る両面方式スパッタリング装置の開発、本装置と通常のスパッタリング装置との特性比較、耐久性から見た被膜の最適付着条件の決定、被膜の摩耗機構に関する検討、物理分析、各種条件下における被膜のすべり摩擦特性、ころがり軸受に応用した場合の潤滑特性などの各項目について行われた。

最適条件下で付着した二硫化モリブデン膜の耐久性は非常に高く,すべり摩擦で評価した場合,広い速度,荷重範囲で僅か膜厚 1 μm の被膜が10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> 回の繰返し摩擦に耐えることが分かった。両面方式による被膜はこれには及ばないが,それでも10<sup>5</sup> 回台の寿命を有する。

このように両面方式スパッタリングによって付着した被膜は耐久性において通常方式による被膜に劣るが、ころがり軸受保持器のような複雑な形状の物体にも容易に全面にわたって被膜を付着しうるという特徴を持つ。この特徴を生かして本方式により付着された保持器あるいは鋼球上の被膜は、通常方式により内外輪に付着した被膜と組合せて使用すると、真空中2000rpmにおいて20Nの荷重下で2.7×10<sup>8</sup>回、荷重を200Nに上げても1.9×10<sup>8</sup>回の回転が可能である。

特筆すべきことは、摩擦トルクが低く安定しており変動も少ないことで、その寿命と合せて既報の軟金属膜-金、銀膜より真空用固体潤滑膜として優れている。

固体潤滑膜としていかに優秀な特性を持つといっても、膜厚たかだか 1 μm であるから何時か寿命となる。より一層の耐久性が要求されるときは、

Spalvins が報告しているように、スパッタリング前の下地金属の表面処理<sup>45)</sup>などが考えられるが、あまり大きな期待はできないと思われる。この要求に対しては二硫化モリブデン入りの高分子系<sup>46)</sup>、あるいは金属系<sup>47)</sup>自己潤滑性複合材を保持器に用い、保持器案内面から鋼球あるいは内外輪転走面への転移

膜による潤滑を採用すべきである。

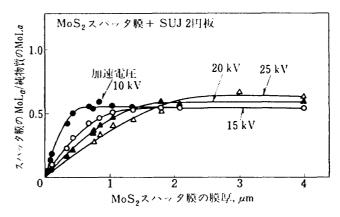
しかしながら、このような自己潤滑性複合材を保持器に用いるときでも、あらかじめ鋼球、内外輪に二硫化モリブデンをスパッタリングしておく必要がある。したがって二硫化モリブデンのスパッタリング技術は真空用すべり、ころがり軸受の潤滑の重要な基本技術といってよい。

## 7.1 謝 辞

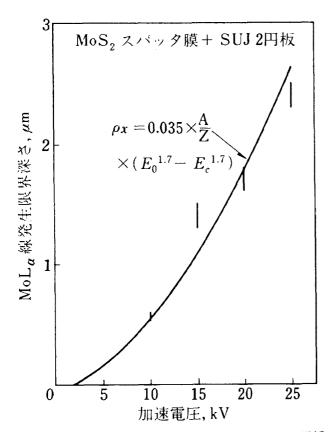
本研究において被膜の組成分析に使用した X線分 光器は工業技術院,機械技術研究所より管理換えされ た走査型電子顕微鏡附属の波長分散型のものである。 管理換えを推進された同所の関係諸氏,とりわけ原 動力となられた元同所基礎部トライボロジ課長,津 谷裕子博士に深く感謝する次第である。

# 7.2 付 録

膜厚3000Åの二硫化モリブデンスパッタ膜の組成をEPMAで分析するに当って、X線発生領域を膜内にとどめるには加速電圧を下げて測定する必要がある。そこで加速電圧をどこまで下げたら下地金属の影響なしに被膜を分析できるかを調べた。そのために種々の膜厚の $MoS_2$  膜をマスキングにより 2 枚の円板に通常方式で付着した。これらの被膜より発生する $MoL_\alpha$  線と純物質Mo 試料より発生する同線のカウント数の比を加速電圧を変えて測定した(図A1)。図よりある膜厚以上では発生する $MoL_\alpha$  線量が一定となることが分る。この膜厚が所定の加速電圧における X 線発生の限界深さということになる。各加速電圧について限界深さを図より求め,プロッ



図A 1  $MoS_2$  スパッタ膜における $MoL_\alpha$  線発生量 におよぼす加速電圧の影響



図A 2  $MoL_{\alpha}$ 線発生限界深さと加速電圧の関係トすると図A 2 となる。本図より限界X線発生深さと加速電圧の関係を求めると下式で表わされる。

$$\rho x = 0.035 \times \frac{A}{Z} \times (E_o^{1,7} - E_c^{1,7})$$

 $(\rho x$ :質量深さ、A:原子量、Z:原子番号、 $E_o$ :加速電圧、 $E_c$ :励起電圧)

本式を用いて限界 X 線発生深さが $3000\,\mathrm{\AA}$  の時の加速電圧を求めると  $7.6\,\mathrm{KV}$  となる。したがって  $7\,\mathrm{KV}$  の加速電圧を用いれば膜厚 $3000\,\mathrm{\AA}$  の被膜でも下地金属の影響をうけることなしに被膜の組成分析が可能である。ちなみに加速電圧  $7\,\mathrm{KV}$  における限界 X 線発生深さを求めると $2560\,\mathrm{\AA}$  となり,脚注で述べるように

密度の値に不明確さを考慮しても、3000Åの膜厚内に入ると思われる。

# 文 献

- J.E. Brophy & R.W. Ingraham; Application of Solid Lubricant Coatings to Surfaces, U.S. Patent No. 2,902,417, 19th Sept. 1956.
- (2) 西村允, 野坂正隆, 宮川行雄, 坂本潤; 化学反応による二硫化モリブデン膜の潤滑特性に関する研究, 航技研報告, TR-568 (昭54)
- (3) 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, July 1969.
- (4) T. Spalvins; Deposition of MoS<sub>2</sub> Films by Physical Sputtering and Their Lubrication Properties in Vacuum, ASLE Trans., Vol. 12, No. 1 (1969) pp. 36-43.
- (5) T. Spalvins; Lubrication with Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, ASLE Trans., Vol. 14, No. 4 (1972) pp. 267-274.
- (6) T. Spalvins; Influence of Various Surface Pre-treatments on Adherence of Sputtered Molybdenum Disulfide to Silver, Gold, Copper, and Bronze, NASA TN D-7169 1973.
- (7) T. Spalvins; Structure of Sputtered Molybdenum Disulfide Films at Various Substrate Temperature, ASLE Trans., Vol. 17, No.1 (1974) pp. 1-7.
- (8) T. Spalvins; Sputtering Technology in Solid Film Lubrication, Proc. 2nd. Int. Conf. on Solid Lubrication, ASLE (1978) 109—117.
- (9) T. Spalvins; Morphological Growth of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, ASLE Trans. Vol. 19, No. 4 (1976) pp. 329-334.
- (10) T. Spalvins; Radiofrequency Sputtered Coatings for Lubrication System Compo-

注:上式において $\rho$ , A, Zは $MoS_2$  の値を用いた。周知のようにスパッタリングで付着した被膜の組成比は化学量論による組成比と異なることが多い。したがってこれらの値は $MoS_2$  原石の値ではなく付着膜のそれを用いるべきであるが,不明であるので第一近似としてこれらの値を使用した。なおA/Zは $MoS_2$  でも通常方式による被膜に多い $MoS_{1.8}$  でも 2.23で変らず,結局, $\rho$  の値のみ不明確ということになる。

- nents and Other Complex Surfaces, NASA TM X-2498 1972
- (11) D.R. Wheeler & W.A. Brainard; X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Radiofrequency Sputtered Chromium Bromide, Molybdenum Disilicide, and Molydbenum Disulfide Coatings and Their Friction Properties, NASA TN D-8482, Aug. (1977)
- (12) M.T. Lavik & M.E. Campbell; Evidence of Crystal Structure in Some Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, ASLE Trans. Vol. 15, No.3 (1972) pp. 233-234.
- (13) 伊藤忠義, 多賀康訓, 中島耕一; 欠陥構造を持つ二硫化モリブデンスパッタ膜の摩擦による構造変化, 潤滑, Vol. 20, Na 5 (1975) pp. 355~359
- (14) 松永正久,竹内芳徳,中川多津夫; Frictional Behaviour of Sputtered Molybdenum Disulfide, 生産研究 Vol. 29, № 1 (1977) pp. 22~24
- (15) 矢口剛;高周波スパッタ被膜の摩擦に関する予備的研究,機械技研所報 Vol. 32, Na 1 (1978) pp. 1~12
- (16) M.N. Gardos; Quality Control of Sputtered
   MoS<sub>2</sub> Films, Lubr. Engg., Vol. 32, No.9
   (1976) p. 463.
- (17) C.E. Vest; Tests of a Sputtered MoS<sub>2</sub>
  Lubricant Film in Various Environments,
  Lubr. Engg., Vol. 34 No. 1 (1978) pp. 31—
  36.
- (18) K.E. Demorest & E.L. Mcmurtrey; An Evaluation of Various Ball Bearing Lubricants Operating in Various Environments (A Status Report), Lubr. Engg. Vol. 32 No. 10 (1976) pp. 521-529.
- (19) J.L. Vossen & W. Kern; Thin Film Processes, Academic Press (1978) p. 19, 41.
- (20) 前出文献(9)の p. 11
- (21) 宮川行雄, 西村允, 野坂正隆, 宮脇雄三; 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 (1977)

- p. 36
- (22) 同 上 p.17
- (23) 宮川行雄, 関勝美, 西村允; 摩耗におよぼす湿度とピン支持部剛性の影響, 潤滑 Vol. 18, No. 4 (1973) pp. 323
- (24) 文献(21)の p. 77
- (25) 同 上 p.21
- (26) 西村允, 野坂正隆, 宮川行雄, 坂本濶; 化学反応による二硫化モリブデン膜の潤滑特性に関する研究(第2報), 潤滑 Vol. 24, Na11 (1979) pp.749
- (27) T. Spalvins; Sputtering Technology in Solid Film Lubrication, Proc. 2nd. Int. Conf. Solid Lubr., ASLE (1978) p. 110
- (28) 曽田範宗, 宮原儀芳, 深谷敏夫; 二硫化モリブ デンの潤滑作用, 潤滑, Vol.21, Na 2(1976) p.82
- (29) 西村允, 渡辺幹男, 吉村良治; 未発表
- (30) 文献(13
- (31) ゲ・ヴュ・サムソノフほか;硫化物便覧(昭和 49年)日ソ通信社 p. 164
- (32) ゲ・ヴュ・サムソノフ;酸化物便覧(昭和45年) 日ソ通信社 p. 269
- (33) 前出文献(13)
- (34) M. Nishimura, M. Nosaka, M. Suzuki & Y.Miyakawa: The Friction and Wear of Sputtered Molybdenum Disulfide Films in Sliding Contact, Proc. 2nd Int. Conf. on Solid Lubrication, (1978) ASLE p. 128.
- (35) T. Ito & K. Nakajima: Non-stoichiometry of MoS<sub>2</sub> Phase Prepared by Sputtering., Phil. Mag. B., Vol. 37, No. 6 (1978) p. 773.
- (36) 中島耕一;第19回トライボロジ研究会講演前刷 4 (1979)
- (37) 西村允, 野坂正隆, 宮川行雄, 坂本濶; 化学反応による二硫化モリブデン膜の潤滑特性に関する研究, 潤滑, Vol. 24, Na 12 (1979) p.791
- (38) 文献(13)
- (39) " (14)
- (40) 矢口剛;RFスパッタ法によるMoS<sub>2</sub> 被膜の膜特性,昭和54年度日本潤滑学会春季講演会予稿,p.198.

- (41) 文献37の p.48
- (42) 西村允,松本豊;境界潤滑におよぼす雰囲気の 影響第2報,航空宇宙技術研究所報告,TR-468(昭51)p.6
- (43) 文献21の p. 76
- (44) 文献21の p. 81
- (45) T. Spalvins; NASA, TM X-3193 (1975).
- (46) 宮川行雄, 西村允, 関勝美;高分子複合材保持

- 器で潤滑したころがり軸受の性能(第1報), 日本潤滑学会東北大会(昭和57年度)予稿集, p.177~180
- (47) B.D. McConell & K.R. Mecklenburg: Solid Lubricant Compacts — an Approach to Long Term Lubrication Performance in Space, Lub. Engg., Vol. 33, No.10 (1972) p. 54.

# 航空宇宙技術研究所報告903号

昭和61年3月発行

発 行 所 航 空 宇 宙 技 術 研 究 所 東京都調布市深大寺東町 7 丁目44番地 1 電話武蔵野三鷹(0422)47-5911(大代表)〒182

印刷所 株式会社 実 業 公 報 社 東京都千代田区九段南4-2-12