

和文題目：宇宙用固体潤滑剤としての使用を
目指した二硫化タングステンのトライ
ボロジー特性評価

英文題目：Tribological Evaluations of Tungsten
Disulfide for Space Solid Lubricant

帝京大学大学院理工学研究科
総合工学専攻

平成 24 年度 博士課程進学

学籍番号：12D102

氏 名：高橋 綾香

概要

ISSや往還機以外の宇宙機，例えば人工衛星や惑星探査機等は基本的に打ち上げ後の保守や点検ができない中，真空や高温低温等の過酷な宇宙環境における使用に対して，メンテナンスフリーでミッションを完了する事が求められる．宇宙機の長寿命や駆動部の信頼性を向上させ，効率的な動作を実現する方法の一つとして，潤滑処理を施す方法は広く活用されている．特に凝着が懸念される部位やしゅう動部分には，潤滑処理が不可欠とされ，宇宙用の潤滑剤は低圧力環境や低温高温を繰り返す温度変化，各惑星の大気や温度条件での使用に耐えられる必要があり，特殊な環境での使用に適した固体潤滑剤が活躍している．現在の宇宙用固体潤滑剤の一つに二硫化モリブデンが使われているが，近い将来，人類の宇宙開発は今以上に過酷になることが予想され，極高温惑星と言われている金星やその他より高度な宇宙環境への進出を目指すためには今以上に潤滑剤・潤滑処理の性能や信頼性の向上が重要であり，現在の宇宙用固体潤滑剤よりも優れた潤滑剤が必要となる．

高温での耐性が二硫化モリブデンよりも優れているとされる二硫化タングステン潤滑剤を用いて，同条件で実験を行い比較を行った．二硫化タングステンの研究は二硫化モリブデンよりも遥かに少ないため，実用化を検討するために二硫化タングステンの潤滑性能を高度な測定機器と分析機器を用いて，高精度の実験を行った．

今回使用した二硫化タングステン被膜は3種類で，最表面を二硫化タングステンのみで仕上げることができるショットピーニング被膜およびスパッタリング被膜にて潤滑剤そのものの性質を知る．その上で宇宙用や高温用として実績のある二硫化モリブデン焼成膜と同様の製法にて被膜し，比較をした．実験設備は宇宙航空研究開発機構所有の真空往復動摩擦試験機と真空高温回転摩擦試験機の2種類を使用し，試験条件は荷重10Nで真空度は 10^{-4} ～ 10^{-6} Paで評価し，温度条件は室温，100℃，200℃，300℃，400℃，500℃とパラメータを変化させた．試験後の状態は顕微鏡やあらさ測定器，各種X線および電子線を用いた機器で原子状態や結合状態，構造解析を行った．

各種潤滑剤の摩擦摩耗特性試験結果を比較すると，潤滑剤としての性能を測る一つの指標である二硫化タングステンの摩擦係数は，真空中において0.01以下という極めて低く，超潤滑と呼ばれる域に達していることを確認した．また，真空400℃環境においては摩擦係数0.1以下であることも確認できた．真空高温環境では摩擦係数が0.1を下回することは極めて稀であり，二硫化タングステンが高温用潤滑剤としての有用性を明らかに

した。

二硫化モリブデン焼成膜と二硫化タングステン焼成膜における比較では、高温用焼成膜の室温真空における結果では実用化されている二硫化モリブデン焼成膜と類似の傾向を示し、100℃真空における結果では試験初期段階では二硫化タングステン焼成膜の摩擦係数がわずかに低いことを示し、摩擦係数0.02以下であった。500℃においても二硫化タングステン焼成膜は二硫化モリブデン焼成膜よりも寿命が長く宇宙用として適用の可能性を見出した。

低摩擦係数を示すメカニズムを明らかにするために、EDS分析およびIPXRD解析を行った。IPXRDの結果から低い摩擦係数を示した試料はディスク表面と平行に二硫化タングステン(002)面が配向していることが初めて直接観察した。低摩擦を示す理由はランダムに存在している微細結晶が摩擦によって変形し、層状構造に配向することによって得られると考えられる。さらに、規則化が進行した試料の摩擦係数は規則化が進行していない試料の摩擦係数よりも低いという結果から、(002)面の存在が弱く面に乱れが生じている場合において低摩擦係数を発現することを初めて明らかにした。また、XAFSによる分析から、W原子の第二近接原子の配位数が摩耗部で小さくなっていることが明らかとなり、低摩擦を示す要因には層状構造の他に、結晶構造の格子欠陥も関係している可能性が示唆された。同様にXPS分析を行い、結合力の低下が確認されたためXAFSの結果を裏付けるデータが得られた。

摩擦試験の結果から二硫化タングstenは宇宙用として実績がある潤滑剤と同程度の性能があり、条件によってはより低摩擦、超寿命を示すことが明らかになった。「WS₂の摩擦現象は格子欠陥の働きによって低摩擦係数を示す」という新しい潤滑メカニズムを結晶学的考察から独自に導いた。

目次

第 1 章 序論	1
1.1. 緒言	1
1.2. 宇宙機が受ける環境要因	3
1.2.1. 地上保管時や輸送時, 打ち上げ時, 宇宙機から発生する影響	3
1.2.2. 自然宇宙環境	4
1.3. トライボロジーに関する不具合事例	6
1.3.1. トライボロジー現象	6
1.3.2. 宇宙機の不具合事例	6
1.4. 宇宙用潤滑剤への要求	11
1.4.1. 潤滑の信頼性	11
1.4.2. 宇宙用潤滑剤	11
1.4.3. 固体潤滑剤	13
1.4.4. 二硫化タングステン (WS_2) と二硫化モリブデン (MoS_2)	15
1.5. 本研究の目的	21
第 2 章 評価方法	22
2.1. 供試体	22
2.2. 実験方法	23
2.1.1. ピン・オン・ディスク真空往復動摩擦試験	23
2.1.2. ピン・オン・ディスク真空高温回転式摩擦試験	27
2.3. 観察と分析手法	32
2.3.1. 表面観察および分析	32
2.3.2. X 線光電子分光分析 (XPS) による結合状態の分析	33

2.3.3. X線回折による結晶構造解析	33
2.3.4. XAFS (X線吸収微細構造解析) による結晶構造解析	36
第3章 結果	38
3.1. WS ₂ スパッタリング膜	38
3.1.1. スパッタリング膜の成膜方法	38
3.1.2. 摩擦試験結果と試験後の表面状態	43
3.1.3. IPXRD による結晶構造解析	52
3.1.4. WS ₂ スパッタリング膜に関するまとめ	58
3.2. WS ₂ ショットピーニング膜	61
3.2.1. ショットピーニング膜の成膜方法	61
3.2.2. 摩擦試験結果と試験後の表面状態	63
3.2.3. IPXRD による結晶構造解析	79
3.2.4. XAFS による微細結晶構造解析	89
3.2.5. XPS 分析の結果	94
3.2.6. WS ₂ ショットピーニング膜に関するまとめ	99
3.3. WS ₂ 焼成膜	101
3.3.1. WS ₂ 焼成膜の成膜方法	101
3.3.2. 摩擦試験結果と試験後の表面状態	104
3.3.3. IPXRD による結晶構造解析	115
3.3.4. WS ₂ 焼成膜の摩擦試験及び分析結果に関するまとめ	124
第4章 考察	125
4.1. 摩擦係数の比較	125
4.1.1. 摩擦係数の評価	125
4.1.2. 真空・室温における摩擦係数の比較	127

4.1.3. 真空・高温における摩擦係数の比較	127
4.1.4. 圧力と摩擦係数の関係	129
4.2. WS ₂ 固体潤滑剤被膜の潤滑メカニズムに関する考察	130
4.2.1. 従来の潤滑メカニズム	130
4.2.2. IPXRD 2次元回折結果からの考えられる潤滑メカニズム	130
4.2.3. XAFS とXPS の結果の考察	134
4.2.4. WS ₂ の格子欠陥モデル	134
第5章 結論	140
参考文献	141
謝辞	146

第 1 章 序論

1.1. 緒言

宇宙機器には様々な駆動部が存在し、例えば太陽電池パドルの展開駆動機構や観測衛星のカメラの駆動部が動作不良になれば、修理ができない宇宙機器は運用停止を余儀なくされ、ミッションの失敗につながることもある。そのため、宇宙機にとって重要な役割を担う駆動部の動作を支える技術の一つに宇宙用潤滑剤の存在がある [1]。地上用機器においても潤滑技術は広く使われているが、宇宙用機器の潤滑技術において、地上用機器と異なる点は、特殊な環境における運用にも関わらず、ISS（国際宇宙ステーション）や往還機を除き、基本的には打ち上げ後の保守や点検、修理ができない点にある [2]。宇宙用潤滑剤にはメンテナンスフリーで宇宙機器の動作を助け、不具合発生を防止する、高い信頼性が要求される。

宇宙環境において懸念される要因には真空や高温・低温を繰り返す温度サイクル等がある。潤滑剤の中では液体潤滑が低摩擦・長寿命で知られており、液体潤滑が使用可能な場合は一般的に液体潤滑を採用するが、宇宙環境に暴露状態で使用するには液体潤滑は適さないため、暴露宇宙環境における潤滑剤は固体潤滑剤を使用することが多い。現在、地球軌道上での運用において使用されている固体潤滑剤やその技術レベルは、確立されつつあるが、今後も軌道上における宇宙機の運用は盛んになり、地球周回衛星だけでなく遠方宇宙への探査も益々盛んになることが予想される。そのため、宇宙機に使用される潤滑技術も常に発展し続けることは必須であり、潤滑性能の不足や成膜技術の不足が原因で宇宙開発が困難になることが無いように備える必要がある。

宇宙開発において高い信頼性を維持するためには、実績や研究蓄積が多い潤滑技術を採用することが主流である。現在多くの宇宙用固体潤滑剤が活躍しているが、中でも

MoS₂ (二硫化モリブデン) が圧倒的なシェアを占めており、研究実績も豊富にある。MoS₂ は真空中で低摩擦係数を得ることができる潤滑剤として知られており、MoS₂ を高温真空中で使用する試みもあり、条件によっては高温環境において低摩擦・長寿命の実験報告もある[3]。

宇宙用としての実績が多い MoS₂ と類似の結晶構造を持ち、耐熱性においては MoS₂ よりも優位性があることが知られている潤滑剤として WS₂ (二硫化タングステン) がある。WS₂ が MoS₂ と同じ真空用潤滑剤として研究開発されるようになったのは、今から 50 年以上も前のことである[4]。その際、真空高温用として MoS₂ よりも僅かではあるが優れた特性を示したが、その後 WS₂ は軍用機密として登録され[5]、研究成果がほとんど世に公開されなくなった。一方、MoS₂ の研究報告はその後も増加し、様々な実績が公開されるようになり、大きく成長し今日に至る。

WS₂ 潤滑剤の研究報告数においては MoS₂ 潤滑剤よりも圧倒的に少ないが、WS₂ 潤滑剤はこれまで実績がある MoS₂ 潤滑剤と同等もしくは条件によっては優れた潤滑剤であり、MoS₂ を超えた潤滑剤として位置付けることも可能である。1969 年の NASA による報告[6] では十分な成膜技術が確立されておらず、またその後の研究においても詳しい潤滑メカニズムの解明には至っていない。本研究の目的は以下の 2 つである。まず WS₂ 潤滑剤を様々な成膜方法で作成し、宇宙機に適用することを想定して真空室温および真空高温環境における潤滑試験を行う。そして、各種分析技術を用いて結晶構造の解析を行い、原子レベルで詳細な潤滑メカニズムの解明を行うことである。メカニズムを解明することで、適した使用環境や問題点を抽出することが可能になり、技術の発展や信頼性の向上に繋げることで可能となる。

1.2. 宇宙機が受ける環境要因

宇宙機の開発設計ではメンテナンスフリーでも厳しい宇宙環境や使用環境に耐えられるように、あらゆる環境条件に配慮する必要がある。そのため、宇宙機が曝される環境を把握することが重要である [7]。

本項では、宇宙開発で留意すべき要因について、宇宙機器や材料が基点となる影響および自然宇宙環境による要因について述べる。

1.2.1. 地上保管時や輸送時、打ち上げ時、宇宙機から発生する影響

宇宙機器に使用されている潤滑剤が受ける環境要因として、まずは地上保管時や打ち上げ時の振動、そして打ち上げ後も宇宙機器から発生するアウトガスに留意する必要がある[8]。

宇宙機器用の潤滑剤は真空中における動作に対しては優れた性能を示すが、真空中において優れた潤滑剤は大気中の湿度や雰囲気条件における摩擦においては摩擦抵抗や摩耗が大きいという弱点を持つ。地上保管時においても衛星の納品や発射場への移動による振動が加わることがあり、大気中で想定以上の振動が加われば、潤滑面が損傷し、潤滑不良の原因になる可能性が高い。また、金属面が露呈し腐食が生じることもあり、これらの不具合がミッションの失敗に繋がる懸念は常にある。地上保管時においても十分な管理が必要とされる。

また、ロケット打ち上げ時の影響は特に大きく、宇宙用潤滑剤が苦手とする大気環境において、ロケットエンジン点火時やエンジンの噴流、多段式ロケットの分離などによる振動や音響は接触部に摩擦を生じさせる重大な要因となる。接触部は可能な限り固定をして、大きな振動を受けても摩擦が起きないように対策がとられているが、想定外の摩擦が生じ、下地材同士が接触し固着が起きた場合、駆動機構が正常に動作しない可能

性がある。そのため、打ち上げ時の影響を緩和できる設計が重要である。

打ち上げに成功してもアウトガスの懸念は残る。アウトガスとは宇宙機等に使用している表面処理物質が、低圧力状態の影響を受けて蒸散する現象のことであり、アウトガスの発生自体は大きな問題ではないが、分子やクラスターが周辺の機器等に付着した場合、機器の劣化や放電、表面接触部の抵抗に悪影響を与える。発生しても機器内部や表面に付着させないためにコーティングによる防護方法や、打ち上げ前にあらかじめ蒸散処理をさせておくベーキングという手法がある。ただし、これらの処理は完全なものではないため、アウトガスによる影響が特に懸念される場合には、アウトガス発生源となる物質の使用を控える対策がとられることもある。

1.2.2. 自然宇宙環境

宇宙機に影響する様々な自然宇宙環境の影響を説明する。

宇宙用潤滑剤を研究する上でまず考慮すべき要因が真空環境である。真空環境は5レベルに大別される。低真空（Low Vacuum） 10^2 Pa 以上、中真空（Medium Vacuum） $10^2 \sim 10^{-3}$ Pa、高真空（High Vacuum） $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Pa、超高真空（Ultra-high Vacuum） $10^{-7} \sim 10^{-9}$ Pa、極超高真空（Extreme Ultra-high Vacuum） 10^{-10} Pa 以下と定義されており、高度が高くなるにつれて圧力は低下する。高度 36,000 km の静止軌道では高真空または超高真空となり、さらに遠方宇宙では極超高真空である。ISS や主要な人工衛星が航行している地球低軌道（高度 400 km 前後）は高真空環境である。真空環境では低圧力、低分子密度であることが潤滑剤に影響することもある。低圧力環境では油潤滑やグリース潤滑は蒸散してしまい、機能低下に繋がる。また、低分子密度が影響して、物質表面の吸着分子層や酸化膜層が剥離した際にこれらの保護層の再形成が遅れ、接触面の凝着や固着が生じることもあり、駆動機構の動作を妨げる可能性がある。以上のように

に真空環境では大気環境では起こりえない現象が発生する[9].

次に温度サイクルについてである. 宇宙機器は太陽光を直接受ける日照中と地球の陰に入る日陰中とでは, 外部との熱収支が大きく異なり, 地球を周回する宇宙機は表面温度が+100 °Cから-150 °Cの温度サイクルを受ける. そのため, 何らかの熱制御を行う必要があるが, 真空である宇宙環境では放熱が行われず, 無重力のため対流による放熱も行われない. 機器の熱伝導, または宇宙機表面を覆い, 熱放射吸収特性を変えるなどの方法をとる必要がある. 宇宙機の表面はポリイミド製断熱材で保護するなど, 断熱対策は宇宙機器内部の温度を一定に保ち, ミッションを安全に進めるための対策として, 重要な位置づけにある[10].

1.3. トライボロジーに関係する不具合事例

前項までに述べたような要因に対し、宇宙という特殊環境下で機器を使用するためには多くの影響があり、十分な対策がされていても、想定できない事態が生じた場合、運用に支障をきたすこともある。本項では潤滑に関連する現象について述べる。

1.3.1. トライボロジー現象

潤滑とは摩擦による動力の損失、温度上昇、摩耗等による、機器の不具合や損傷を軽減させることを目的とした処理である[11]。凝着は金属材料同士が接触している際、摩擦により最表面の吸着分子層や酸化層が失われた場合、強い接合が生じる現象である。これまでも、凝着に起因する不具合が報告され、数多くの宇宙潤滑の研究が行われてきたが、摩擦部位には潤滑処理を施して使用して凝着を防止するのが基本である。凝着がさらに強固に発生する現象を固着 [12][13][14]という。真空環境下で滑らかな金属表面同士が接触している際に発生する現象で、接触面が強固に付着し合うことが確認されている。分子レベルで起きているとされているが、固着現象自体は十分に明らかにされていない。この現象に起因する宇宙機の不具合も報告されている。そして、固体表面どうしが接触し擦れ合うと、荷重や接触時間に比例して表面の摩耗が生じる。さらに摩耗により発生した摩耗粉が周辺機器へ悪影響を及ぼし、故障の原因になることもある。

1.3.2. 宇宙機の不具合事例

宇宙機の不具合は開発技術が進んだ今日でも尽きることはない。原因は、機械干渉、調整ミス、固着、摩耗などが多岐にわたる。表 1-1 に宇宙機の不具合事例について紹介し、中でも潤滑に起因するとされる不具合事例について詳細を解説する。

表 1-1 宇宙機展開機構の不具合事例[15]

Year	Space Craft	Failure Cases and Reasons	Condition
1981	Apple	No deployment of solar panel : Adhesion of Latch	△
1982	Insat 1A	No deployment of solar sail : Latch does not work	△
1983	Insat 1B	Positioning failure of solar paddle : Thermal bonding of deployment system	○
1984	GMS-3	Driving rate decrease of camera and bearings : Deposit of wear contamination	△
1985	ArabSAT 1A	No deployment of solar panel and band antenna : Mechanical interference	○
1987	TVsat 1	No deployment of solar sail : Latch does not work	×
1989	Galileo	High-gain antenna have not fully deployed : Adhesion of pole socket joint	△
1990	Magellan	No deployment of solar panel : Miss alignment micro switch	△
1991	Anik-E2	The problem with the band antenna deployment : Thermal blanket, Mechanical interference	○
1992	JERS 1	No deployment of SAR : Adhesion of a pin for deployment	○
1992	TSS	No deployment of tether : Cause unknown	○
1994	ETS-VI	Malfunction of two liquid propellant valves : Adhesion of valves due to vibration	×
2005	MUSES-C	Breakdown of two reaction wheels : Cause unknown	×

○: Recoverable, △: Enabled partially, ×: Out of order

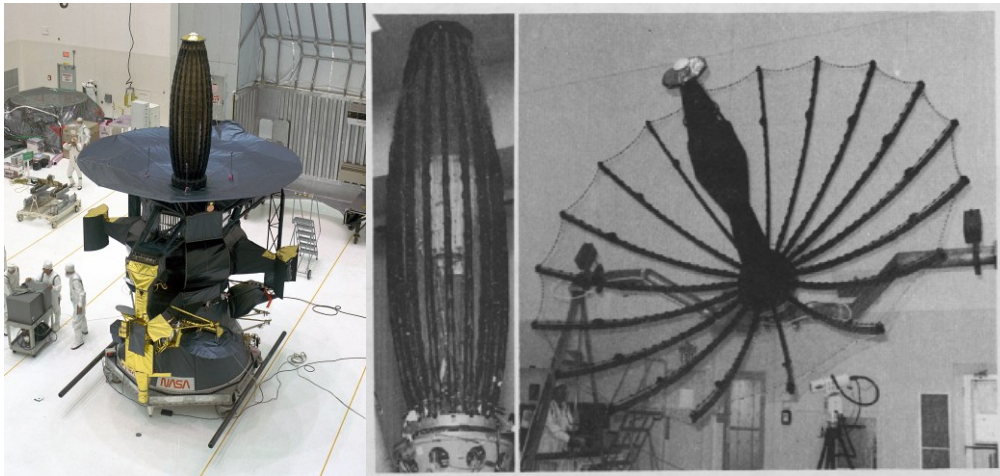
(1) 木星探査機ガリレオ

図 1-1 は 1989 年 NASA のスペースシャトルによって打ち上げられた木星探査機ガリレオのイメージである。地球との通信用に傘のように開閉する高利得アンテナを搭載しており、地球軌道離脱後にする展開する予定だったが、傘の骨の中間部を支持するリブが固着し、展開できなかつたと推定されている [16]。打ち上げ前の高利得アンテナの様子、および検証試験により展開不良が再現された高利得アンテナと不具合が生じたとされるリブの簡易図を図 1-2 に示す。

固着箇所には宇宙用潤滑剤として実績がある MoS_2 が塗布されていたのにも関わらず、このような不具合が生じた要因の一つは、チャレンジャー事故の影響でアメリカ大陸を往復する地上輸送が行われたからとされている。輸送中の大気中における振動の影響で膜が破断し、真空環境で固着が発生したと推測されている。木星探査機ガリレオは高利得アンテナの展開不良によって通信に遅れが生じ、当初の予定よりもはるかに長期間のミッションを終了し、木星大気圏に突入させられた。

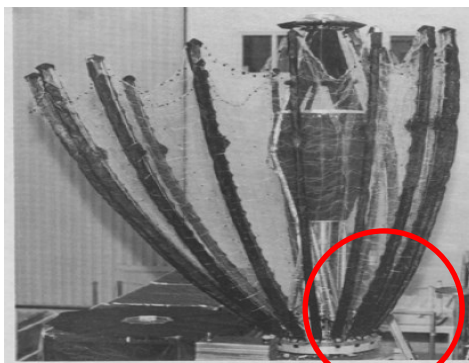


図 1-1 ガリレオ衛星の運用イメージ[17]



Storage State

Normal Deployment



Ribs

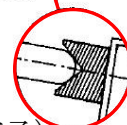
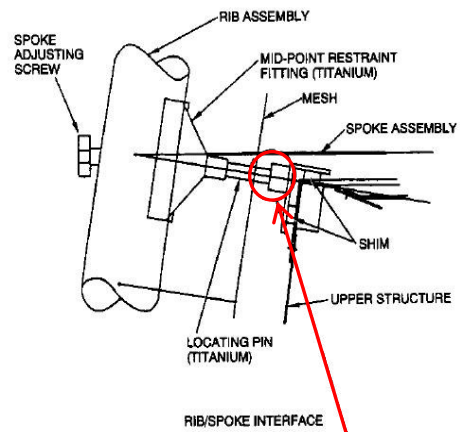


図 1-2 ガリレオ衛星の展開不良状態と固着部

(左下の写真はデモ機による検証試験時の展開不良の様子)

(2) ひまわり3号

ひまわり3号(図1-3)は1984年に打ち上げられた気象観測衛星で、1985年に走査鏡カメラに異常が発生し、正常に画像の撮影が行えなくなった[18]。原因は、走査鏡を支持している軸受け内部の摩擦トルクが増大し、摩耗粉が堆積するようになったことによるものと結論付けられている。回転体の摩耗粉堆積対策として、運用時には定期的に振動角を大きく回転させ、しゅう動面から摩耗粉を取り除くことが効果的であるとされている。固体潤滑材を使用している場合、摩耗粉の発生は必ずついてまわり、その対策は必要不可欠である。ひまわり3号は不具合発生後、運用停止を余儀なくされた。



写真：JAXA

図1-3 ひまわり3号
(GMS-3)

1.4. 宇宙用潤滑剤への要求

1.4.1. 潤滑の信頼性

宇宙開発は地球軌道用の人工衛星を中心に進められているが、近年では月面探査および内外惑星の探査機の開発も盛んに行われている。これらの宇宙機には多くのしゅう動部があり、アンテナや太陽電池パドルの展開機構のような1度限りの確実な作動を求められる機器もあれば、太陽電池パドルの駆動機器やロボットアームの関節機構等の様に数万回もの動作を安定的に続けられる設計が求められる機構もある。これらの機器は密閉状態で守られているものもあるが、宇宙空間に曝される開放型にせざるを得ない機器も多くある。密閉型は地球で確立した技術が利用可能だが、開放型の場合は過酷な宇宙環境の影響を大きく受けるため、宇宙開発独自の技術が必要となる。

しゅう動部の安定的な動作を助けるために潤滑剤を用いる手法は一般的であり、宇宙開発の初期段階から宇宙用潤滑剤の研究は続けられている。潤滑剤に起因する宇宙機の不具合事例は報告されているだけでも数十例存在し、潤滑剤が宇宙機の寿命や信頼性に大きく関わる場合もあることを常に考えなければならない。今後の宇宙開発を安全に確実に進めるためにも潤滑技術の向上は必要不可欠である。宇宙環境や打ち上げ環境における接触状態の全ての影響を同時に評価することは困難であるため、通常はいくつかに分けて検討を行う。一般に大気中では金属表面は酸化膜に守られているため、厳密には材料表面同士の接触はなく、接合現象は起きにくい環境にある。しかし、真空環境においては酸化膜の様な保護膜の生成が期待できず、直接接触した表面同士が凝着・固着する可能性がある。

1.4.2. 宇宙用潤滑剤

宇宙用潤滑剤も基本的には地球用潤滑剤と分類は同じである。図 1-4 に宇宙用潤滑

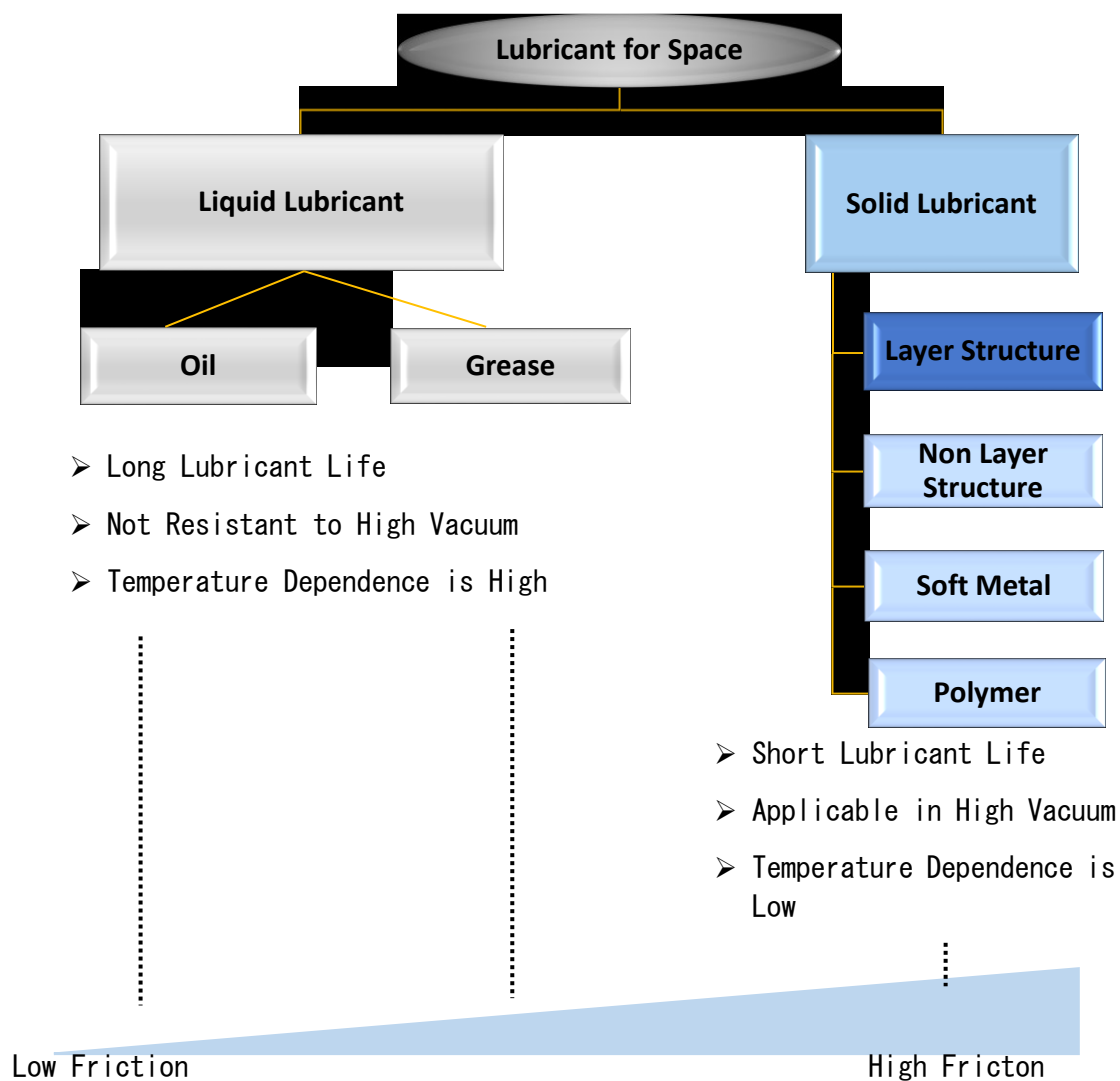


図 1-4 宇宙用の潤滑剤

剤の分類を示す[19].

潤滑剤は液体潤滑（油潤滑，グリース潤滑），固体潤滑に分類される．これらの中では油潤滑の摩擦係数は極めて低く，非接触の油潤滑の場合，超潤滑と言われる摩擦係数を示すことが多い．また，接触の場合の使用においても潤滑が失われてもすぐに潤滑の供給があるため，寿命を長く使用することが可能で，その性質から様々な産業で使用されている．液体潤滑が使用可能な環境では油潤滑を採用すべきだが，温度が変化すれば液体潤滑にとって重要な粘性が変化してしまい，温度変化が起きる使用環境

には適さない。また、液体のため低圧力環境下では蒸散が起きてしまい、潤滑面に液体が留まることが困難である[20]。グリース潤滑は油潤滑と固体潤滑の中間的位置づけで、油潤滑より摩擦係数的には高いが、潤滑が必要な表面に留まりやすいため、グリースを選択的に採用する場合もある。しかし温度の影響を受けやすいため、油潤滑同様の弱点もある。

1.4.3. 固体潤滑剤

固体潤滑とは接触面に低摩擦の固体物質を介在させて、しゅう動抵抗を軽減させる潤滑方法である。表 1-2 に示している通り、宇宙用固体潤滑剤には種類があり、層状構造物質 (MoS₂, WS₂, グラファイト)、非層状構造物質 (フッ化カルシウム, 二酸化ケイ素, カーボンナノチューブ)、軟質金属 (Au, Ag, Cu, Pb)、高分子材料 (PTFE: Poly Tetra Fluoro Ethylene) などの種類がある。これらの固体潤滑に求められる特性は低摩擦係数や低摩耗性で、せん断されやすさと強固な密着性により実現できるが、この二つの特性は相反するものであり、両者に優れた潤滑剤は限られている。宇宙用固体潤滑剤では MoS₂ が圧倒的な市場占有率を占めている[21]。

固体潤滑剤は油潤滑やグリース潤滑よりも宇宙用潤滑剤として優れているが、その反面、留意しなければならない事もある。固体潤滑は自己表面を擦ることで潤滑性を得ていることから摩耗や摩耗粉の発生によって潤滑に限りがある点である。摩耗粉は無重量環境下では思わぬ隙間に入り込んでしまい、機器やしゅう動部に悪影響を与えるという不安要素がある。同様に、寿命に関しても扱いにくさの要因の一つで、相手材や使用環境により一律ではなく、またその評価も大変困難とされている。

宇宙用の固体潤滑剤はバインダーとの組み合わせを含めて多くの種類があり、現在でも研究開発が行われている。上記に示したような利点と欠点をふまえた上で、利用部に適した潤滑剤の選定を行えば、宇宙機の信頼性を向上させることができる。

表 1-2 固体潤滑の主な種類[22]

Classification	Substance	The main reason for the low friction	
Soft Metal Type	Au Ag Cu Pb	<p>Slip Plane (111) Slip Direction (101)</p>	<p>面心立方結晶の金属はすべり面及びすべり方向が他の結晶に比べて多いため、塑性変形しやすく、そのため低摩擦を示す。</p>
Layer Structure Type	MoS ₂ WS ₂ Graphite	<p>S Mo Slipping Plane (002)</p>	<p>Mo と S もしくは W と S の結合は強固であるのに対し、S と S の結合力は弱い。結合力が弱い結晶面間が層状に存在するため、低摩擦を示す。</p>
Polymer Type	PTFE	<p>Crystal Band Crystal Flakes Slip Direction</p>	<p>結晶層と非結晶層が交互に並んだバンド構造をしており、非結晶部でせん断されて、低摩擦を示す。</p>

1.4.4. 二硫化タングステン (WS₂) と二硫化モリブデン (MoS₂)

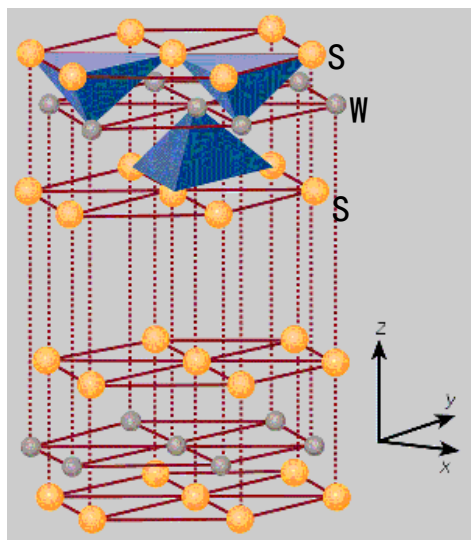


図 1-5 WS₂ の 2H 結晶構造 [23]

図 1-5 に示すように WS₂ は MoS₂ と同様の六方晶が Z 軸方向に 2 個積層した層状結晶構造を持ち、硫黄原子 (S) と硫黄原子の原子間力が弱く、その層間が滑りやすい状態にあるため、潤滑剤として機能する。MoS₂ と WS₂ の類似点は他にもあり、潤滑性能の雰囲気依存性に関しても、両者は真空中や不活性ガス中での摩擦係数が低い傾向にある [24]。結晶構造や潤滑メ

カニズムに類似点があることは知られており、宇宙用固体潤滑剤として WS₂ を評価する上で現在使用されている MoS₂ との比較が基準となる [25]。しかし、表 1-3 に示すように相違点も多くある。顕著な違いとしては MoS₂ は天然鉱物から精製されるのに対し、WS₂ はタングステンと硫黄を化学反応させた [26] 人工物であるため、高純度での品質管理も行い易いという利点がある。さらに、耐酸化特性においては MoS₂ が 350℃ で酸化が開始するのに対し、WS₂ は 425℃ で酸化が開始するというデータも存在する [27] など、高温での使用については WS₂ が優れている可能性がある。また、構造の細部にも相違点は存在する [28]。

1969 年アメリカの NASA でも行われた WS₂ と MoS₂ の潤滑剤の比較について、真空高温環境における特性について Technical report で報告されている [11]。この頃から日本でも WS₂ に関する研究がされるようになり、WS₂ の物性やそれまでの WS₂ の製造方法に加えて日本で新たに特許取得された製造方法に関する報告も発表されるように

表 1-3 二硫化タングステンと二硫化モリブデンの比較

	WS ₂	MoS ₂
Purity	99.999	99.9
Density/g/cm ³	7.5	5.06
Tungsten or Molybdenum size/ Å	1.93	1.90
Interlayer distance/Å	3.36	3.08
Decomposition temperature/°C	1250	1185
Load pressure/MPa	2500	2000
Oxidation temperature/°C	425	350
Mohs hardness	1~1.5	1~1.5
Friction coefficient	0.001	0.001

なった[29]。実用的に WS₂ はボールベアリングや電動モータのブラシ等に適用され、工業的に生産がおこなわれている[30]。

1987 年イスラエルから、固体-ガス反応によって生成した中空ナノ粒子 WS₂ (HN-WS₂:Hollow Nano-WS₂) 平均粒子径 120nm の摩耗特性を 4μm の 2H-WS₂ および 2H-MoS₂, 0.5μm の 2H-WS₂ と比較により、ボール-フラット 摩擦試験で摩擦係数が 0.03 (荷重 300N), ディスク-ブロック試験機にて 0.034 (荷重 600N), 0.028 (荷重 300N) と他の固体潤滑剤よりも優れた特性を示したという発表がある[31]。つまり、MoS₂ で提案されている層間の弱いファン・デル・ワールス力によるせん断メカニズムではなく、中空ナノ粒子の形状から転がりが出てきているという結論で、2H-WS₂ の粒子サイズが減少すると摩擦係数と摩耗量が増加するのは、ダングリングボンドが増加することと関連していると考えられている。HN-WS₂ は露出したダングリングボンド

が 2H 構造と比較して少なく、低い摩擦係数に寄与していると考えられる。HN-WS₂は安価な原料を使っているため、大きなスケールに移行する場合価格の点でも優位とされている。

同じくイスラエルより 2003 年に、無機物フラーレン状 WS₂ ナノ粒子 (IF-WS₂: Inorganic Fullerene-WS₂) を飽和させた粉末材料の摩耗特性について調べた文献がある [32]。Fe-Ni-黒鉛に 2H-WS₂ を 6.5 wt% 混合した場合は荷重 300N で摩擦係数 0.05 から荷重が増加するにつれて摩擦係数が増加し、荷重 650N で摩擦係数 0.53 に達し、IF-WS₂ を 6.5 wt% 混合したものは 300 N から 650 N まで摩擦係数が 0.05 の低い状態のままであり、650 N から 750 N で 0.05 から 0.3 に増加する。さらに IF-WS₂ を 8.4 wt% 加えたものは 800 N まで安定して 0.05 を示した後、増加した。これらの結果から IF-WS₂ ナノ粒子が高荷重において優れた潤滑材であることが明らかとなった。さらに油を加えると摩耗量の低減が確認できた。IF-WS₂ の摩耗メカニズムは透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察から、第 3 の物体が関与しているモデルで説明できる。摩耗によるデブリと IF-WS₂ ナノ粒子が界面に混在していることによってせん断応力が減少し、非常に低い摩擦係数を示す。オイルの役割も第 3 の物体を形成するのに寄与しているとして結論されている。

最近では 2013 年の英国の文献によると、WS₂ ナノ粒子 (粒子径分布 20 nm と 200 nm にピーク) を MTM2-SLIM 装置を用いて、油中に分散させ、ディスク上でスチールボールを転がす方法で回転速度と摩擦係数の関係を測定した結果、耐摩耗性向上のための添加物亜鉛 II チオリン酸 (ZDDP) と類似性を示唆したものがある。40°C では回転速度の減少とともに摩擦係数が 0.04 から 0.1 に増加した。100°C においては速度が 1000 mm/s から 100 mm/s までは速度の減少とともに増加したが、100 mm/s から 10 mm/s までは減少し、摩耗部の状態を 3 次元的に観察し、SIMS, XPS を用いて解析

を行った結果を示している。安定的な層状の移着膜が形成されていると摩擦係数が小さくなることを明らかにしており、移着膜は WS_2 , WO_3 , 鉄の酸化物, 鉄の硫化物その下層に鉄とタングステンが存在を示している [33].

2013 年, 電気化学法によってフラーレン類似 (IFL) の WS_2 ナノ粒子を成膜した試料とスパッタ法で成膜した WS_2 を用いて, 種々の湿度環境におけるボール・オン・ディスク摩擦試験の結果が発表されている [34]. PVD (Physical Vapor Deposition) WS_2 と IFL WS_2 とともにドライの状態では摩擦係数 0.01 であるが, 湿度の上昇とともに上昇し, 湿度 60% では 0.1 以上となる. ドライな窒素雰囲気中で繰り返し荷重を負荷し, 荷重との関係を調べた結果, 荷重を 10 N から 50 N に増加させると摩擦係数は 0.04 から 0.01 に減少したことについて, 摩耗痕とボール表面を観察した結果, 形成された移着膜は類似し, ナノ粒子がはがされ, 界面への再配向を観察している. PVD WS_2 は成膜の状態では短範囲規則構造をとっているが, 摩擦試験中に更なる結晶化が起こり長範囲規則構造をとるように変化し, 六方晶の底面が表面と平行に配列しているのを TEM によって観察している. 荷重の影響はより大きな荷重が底面を表面方向により配向していると考えられ, 湿度はコーティング膜の結合を弱める作用があると示唆している. 水蒸気や酸素を取り込み, 移着膜が長範囲規則構造を形成しないため摩擦係数が増大したと結論している.

かねてから WS_2 は世界中で注目されており, 添加剤としての有用性や高荷重での摩擦係数の安定性, 高温真空中での低摩擦係数, そして高温時のアウトガス発生量など, 優れた特性について証明されている. 条件によっては MoS_2 よりも優れた結果を示しているに関わらず, WS_2 に関する文献は MoS_2 より遥かに少なく, 特に真空高温における詳しい特性については全く報告がない.

表 1-4 本研究の WS₂に関する文献

Year	Author	Detail	References
1966	P. M. Magie	高温環境中アウトガス発生量について、700°Cにおいて MoS ₂ のアウトガス発生量が 0.1cc/g であるのに対し、WS ₂ は 0.01cc/g であり、温度上昇とともにその差が開く傾向を示唆した	[35]
1969	NASA	W および Mo の硫化物、セレン化合物、テルル化合物について、真空高温環境における摩擦特性について示している。MoS ₂ は WS ₂ より 100°C低い温度で摩擦係数が上昇を始めた。	[28]
1974	大蔭	WとSを加熱し発熱反応させることによって、鱗片状のWS ₂ が得られる。 粒子の成長は加熱温度により変わり、粒度は温度に比例して大きくなる。真空安定性は 600°Cにおいて 10 ⁻⁶ orr より低く、熱安定性は 1100°Cより W と S に分解が始まる。低摩擦メカニズムは極めて薄い鱗片同士の摩擦抵抗が低いことに起因すると述べられている。	[29]
1974	津谷	WS ₂ は MoS ₂ より金属と反応しにくく、添加物として使用する際、比較的少量でも効果を発揮する。 MoS ₂ の高温時における (002) 面回折 X 線強度は温度上昇とともに低くなる傾向がみられる。	[36]
1987	L. Report ら	固体-ガス反応によって生成した中空ナノ粒子 WS ₂ (HN-WS ₂) 平均粒子径 120nm の摩擦特性を 4 μm の 2H-WS ₂ および 2H-MoS ₂ , 0.5 μm の 2H-WS ₂ と比較。中空ナノ粒子の形状から転がりがか起きているという結論で、2H-WS ₂ の粒子サイズが減少すると摩擦係数と摩擦量が増加する。	[31]
1983	高木	層状構造潤滑剤の中にも潤滑剤として優れた物質とそうでない物質があり、潤滑剤として適した層間距離があり、WS ₂ および MoS ₂ の層間距離にある。	[37]

1988	三宅ら	スパッタリング膜の作製に成功し、ガス圧や下地面あらさおよび下地材料による摩擦係数や寿命の依存性について紹介している。真空中最低摩擦係数は0.01であった。	[38]
2003	L. Rapoport ら	無機物フラーレン状WS ₂ ナノ粒子(IF-WS ₂)を飽和させた粉末材料の摩耗特性について、IF-WS ₂ ナノ粒子が高荷重において優れた潤滑材であることが明らかとなった。	[32]
2013	M. Ratoi ら	WS ₂ ナノ粒子(粒子径分布20nmと200nmにピーク)をMTM2-SLIM装置を用いて、オイル中に分散させ、ディスク上のスチールにボールを転がす方法で回転速度と摩擦係数の関係を測定した結果、耐摩耗性向上。移着膜はWS ₂ , WO ₃ , 鉄の酸化物, 鉄の硫化物その下層に鉄とタングステンが存在を示している	[33]
2013	O. Goldbart ら	フラーレン類似(IFL)のWS ₂ ナノ粒子を成膜した試料とスパッタ法で成膜したWS ₂ を用いて、種々の湿度環境における摩擦試験の結果について発表。試験後、ナノ粒子がはがされ、界面に再配向しているのが観察された。PVD WS ₂ は成膜の状態では短範囲規則構造をとっているが、摩擦試験中に更なる結晶化が起こり長範囲規則構造をとるように変化し、六方晶の底面が表面と平行に配列しているのをTEMによって観察している。荷重の影響はより大きな荷重が底面を表面方向により配向していると考えられ、湿度はコーティング膜の結合を弱める作用があると示唆している。	[34]

1.5. 本研究の目的

WS₂潤滑剤は既知の情報だけでも現在実用化されている宇宙用潤滑剤であるMoS₂潤滑剤より高温環境での特性が良いことが知られているが、MoS₂潤滑剤に比べて文献等の調査報告が遥かに少なく、今後、高温特性に優れたWS₂潤滑剤の実用化を検討するうえで必要な諸特性、特に室温や高温宇宙環境で使用する上でのトライボロジー特性、そして潤滑メカニズムが明らかにされていない部分が多くある。

最表面を WS₂ 潤滑剤で成膜することができる、スパッタリング法およびショットピーニング法にて WS₂ 潤滑膜を作製し、真空室温および真空高温環境下で摩擦試験を行い、成膜や環境条件が摩擦係数に及ぼす影響について調べる。さらに WS₂ 潤滑剤の有用性を計るために、既存の宇宙用潤滑剤である MoS₂ 潤滑剤と同様の製法である焼成法にて WS₂ 焼成膜を作製し、真空環境における摩擦試験の結果について MoS₂ 焼成膜との比較により WS₂ 潤滑剤の評価を行う。

WS₂ 潤滑剤の潤滑メカニズムについては層状構造により硫黄原子面で、せん断されることにより低摩擦を示すことは知られているが、原子レベルでのメカニズムに関しては証明されていないため、最新の分析技術を用いて摩擦メカニズムを示す原子の解明を行う。本研究の目的は各種分析により得られた結果から、WS₂ の潤滑メカニズムについて原子レベルで考察を行い、結晶構造モデルを提案することである。

第 2 章 評価方法

2.1. 供試体

実機での使用を目的とした試験では、実使用環境に試料や実験条件を合わせるが、本研究では用途と目的が決まっていないため、成膜用の試料は汎用性のある SUS304 の耐腐食性を向上させた SUS316 の炭素量を減らした SUS316L を共通母材とし、相手材は SUS316 とした。表 2-1 に各材質の成分表を示す。

試験試料は内径 $\phi 8$ mm で、外径 $\phi 45$ mm または $\phi 50$ mm、高さ 8 mm の表面を平行研磨処理後、潤滑膜を成膜したディスクで、相手側のボール材は $\phi 7.93$ mm (5/16 in) を使用した。

実験は潤滑評価で一般的であるピン・オン・ディスクタイプの摩擦試験機を 2 種類用いて、真空室温もしくは真空高温で試験した。

表 2-1 試験用材料成分表

Inclusion (%)	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	C
SUS316L	16~ 18	10~ 14	2~ 3	Under 2	Under 1	Under 0.045	Under 0.03	Under 0.003
SUS316	16~ 18	10~ 14	2~ 3	Under 2	Under 1	Under 0.045	Under 0.03	Under 0.008

※ Other Ingredients: Fe

2.2. 実験方法

宇宙機器の駆動部には往復駆動と回転駆動を行うものが存在するため、本研究における摩擦試験もこれらの駆動に即した試験機を用いて試験を行う。

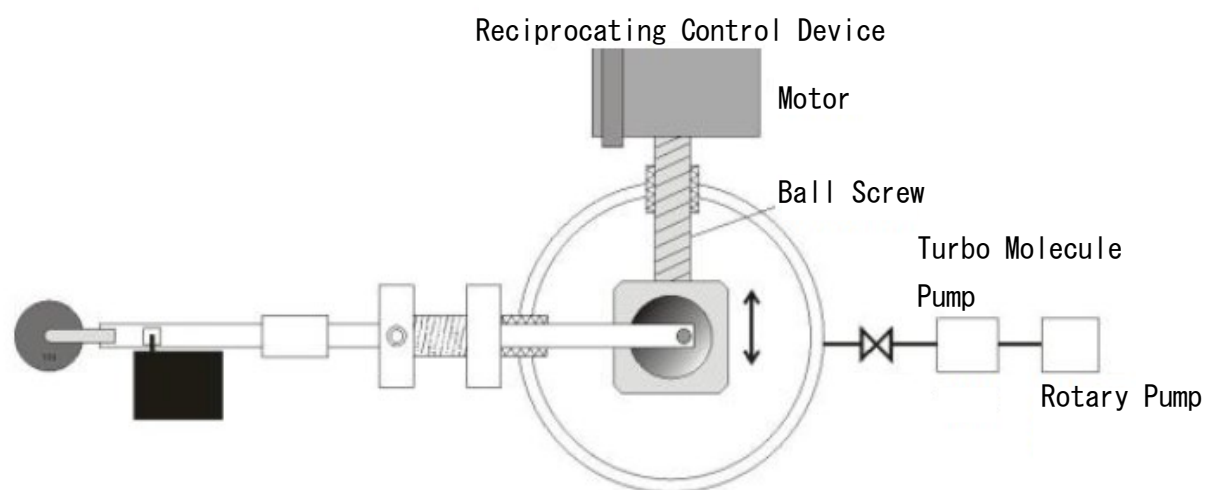
2.2.1. ピン・オン・ディスク真空往復動摩擦試験

簡易的に摩擦摩耗特性の評価が可能のため、試験機はピン・オン・ディスク式の往復動摩擦試験を採用し、真空室温にて試験を行った。装置の概要を図 2-1 に、試験機の外観を図 2-2 に示す。また、試料と相手材の位置関係および動作の様子を示した概要を図 2-3 に示す。

試験装置となる真空チャンバーの内部にあるステージが往復運動装置と繋がっており、ステージを駆動させることによって試験を行った。ピンを固定する軸は2つの滑車を介して、錘が吊り下げられるようになっており、チャンバーとは反対側の軸を上方向へ持ち上げることができ、ピン側が下方向に押しつけられる仕組みである。吊り下げる錘の質量で荷重を調節した。ロータリーポンプを用いて真空チャンバーの気圧をある程度下げ、その後ターボ分子ポンプで所定の真空度まで下げた。真空引き時間はおよそ12時間以上として、チャンバー内部の真空度は 10^{-5} Pa以下で試験を行った。

試験開始直前に所定の重りを相手ボール材のピンを固定している軸の対面側に吊り上げて、往復駆動ステージを動かすことにより、試験を開始した。往復動摩擦試験時の試験条件を表 2-2 に示す。所定の試験回数終了時、もしくは摩擦係数が0.2に達した時点で寿命と判断し、試験終了とした。

Top View



Side View

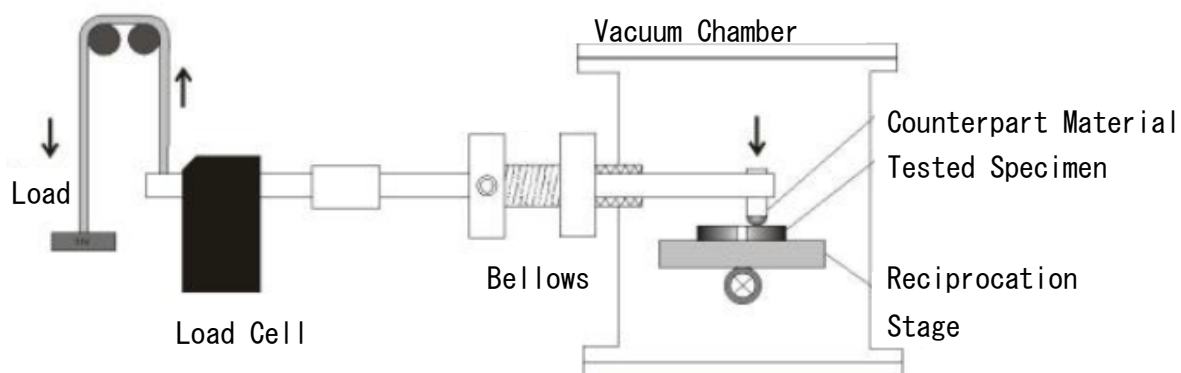


图 2-1 往復動真空摩擦試驗機概要

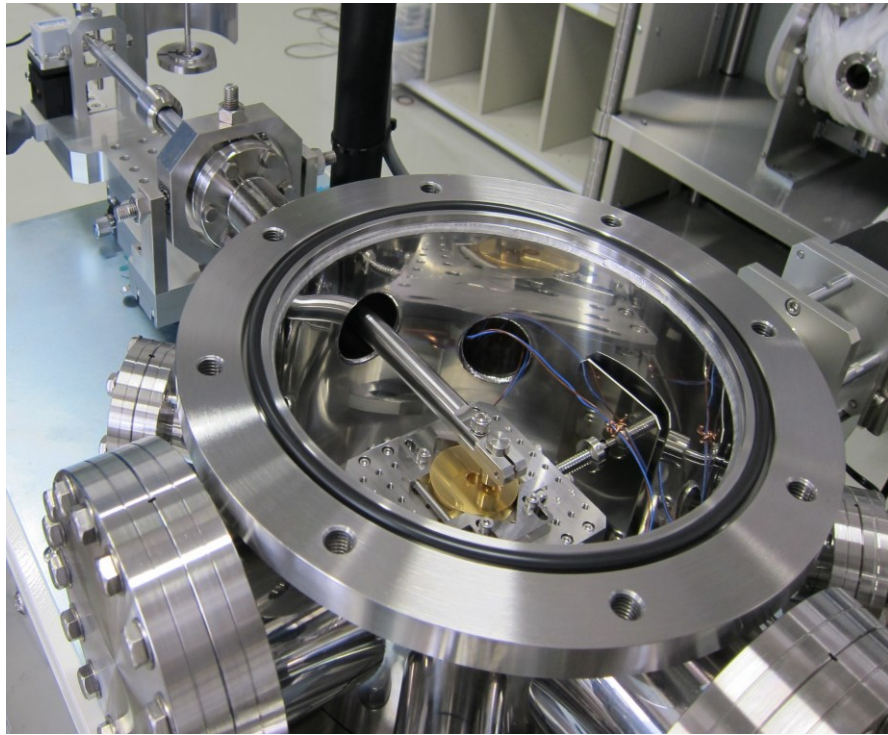


図 2-2 往復動真空摩擦試験機の外観

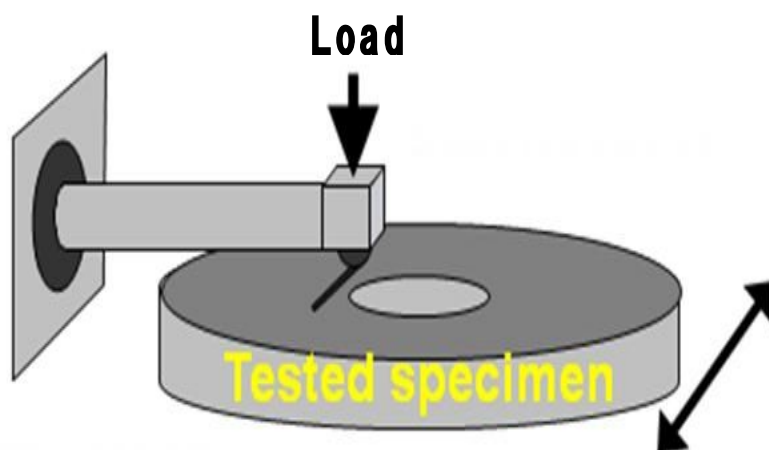


図 2-3 往復動真空摩擦試験機チャンバー内の様子

表 2-2 試験条件

Load	10 N
Contact Pressure	0.35 GPa
Speed	10 mm/s
Friction Distance	10 mm
Number of Friction	100,000 (50,000 Cycle) 10,000 (5,000 Cycle) Lubricant Life
Temperature	22-24 °C
Atmosphere	Vacuum (Under 10^{-5} Pa)
Base Material	SUS316L
Counterpart Material	SUS316 [$\phi 7.93$ mm]

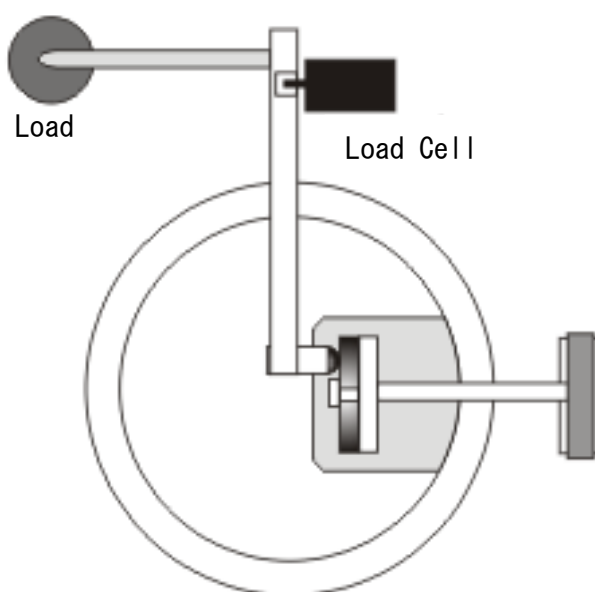
2.2.2. ピン・オン・ディスク真空高温回転式摩擦試験

宇宙機の駆動は回転機構が多く、速度を要する場合もある。また、本研究の目的でもある真空中で高温環境における摩擦特性を評価するため、図 2-4 に示す真空高温回転摩擦試験機を用いた。この試験機を用いることにより実際の駆動に近い摩擦摩耗特性の評価が可能であり、往復動式よりも高速の摩擦条件で真空高温における特性を知ることができる。真空引きは往復動真空摩擦試験機と同様にロータリーポンプで真空チャンバー内の気圧をある程度下げた状態で、ターボ分子ポンプで所定の真空度まで気圧を下げる構造である。試料温度を変えた際、チャンバー内部に付着している水分が試験中の試料に及ぼす影響をできるだけなくすために、ベーキング機構が備えてあり、真空引き後にベーキングを 30 分～1 時間程度行った。

潤滑ディスクと相手材との構成は、潤滑ディスク試験試料をモータ軸に固定し、モータの回転速度を所定の回転数に合わせることによって、試験速度の調整を行う。モータの速度調整後に相手材を接触させて試験開始とした。接触荷重を決める錘は真空チャンバーの外側に設置する構造になっており、相手材を取り付けている軸に滑車を介して試料の対面側に錘を吊るすことで、図 2-5 に示すような荷重の接触状態と摩擦試験を行うことができた。

当試験機は真空チャンバー内部に設置されているモリブデンヒーターによって温度調整を行った。温度制御は図 2-6 の様に試料と試料外壁に取り付けた熱電対によって、ヒーター電流との関係を校正データとして予め取得し、試験中の電流値と試料外壁温度によって試料温度を推定し、校正データを表 2-3 と図 2-7 に、真空高温回転摩擦試験における試験条件を表 2-4 に示す。

Top View



Side View

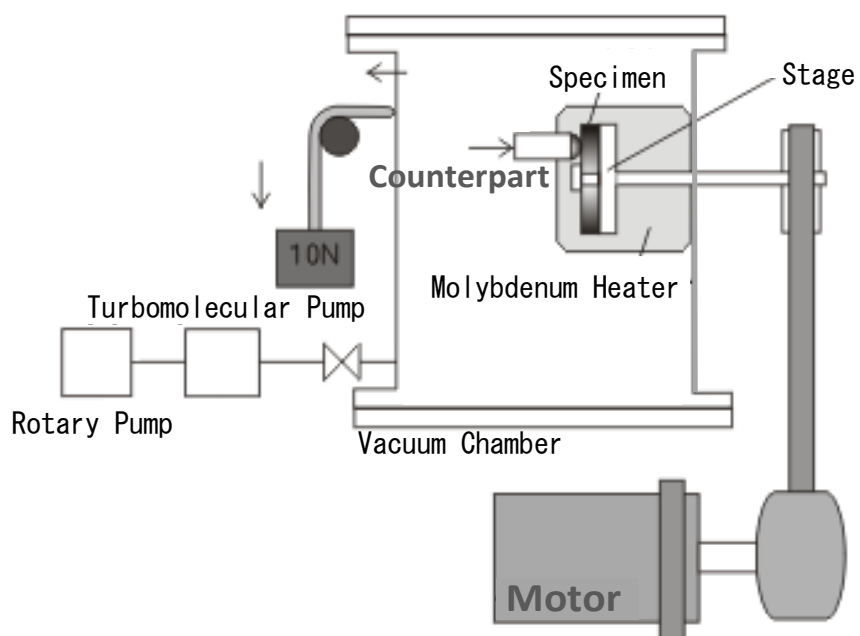


图 2-4 回轉式真空高温摩擦試驗機概要

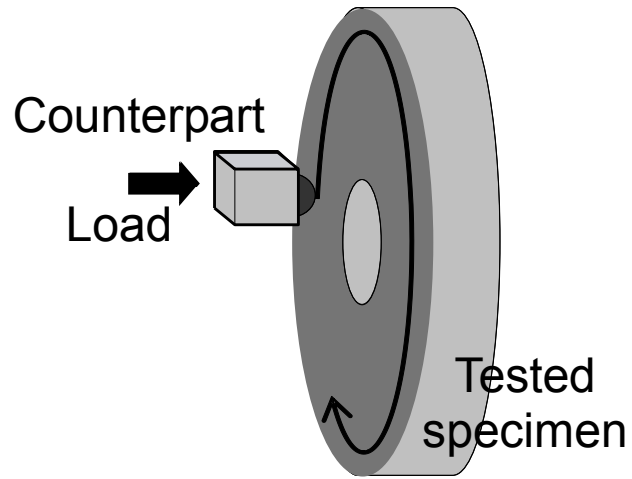


図 2-5 回転式真空高温摩擦試験機の駆動概要

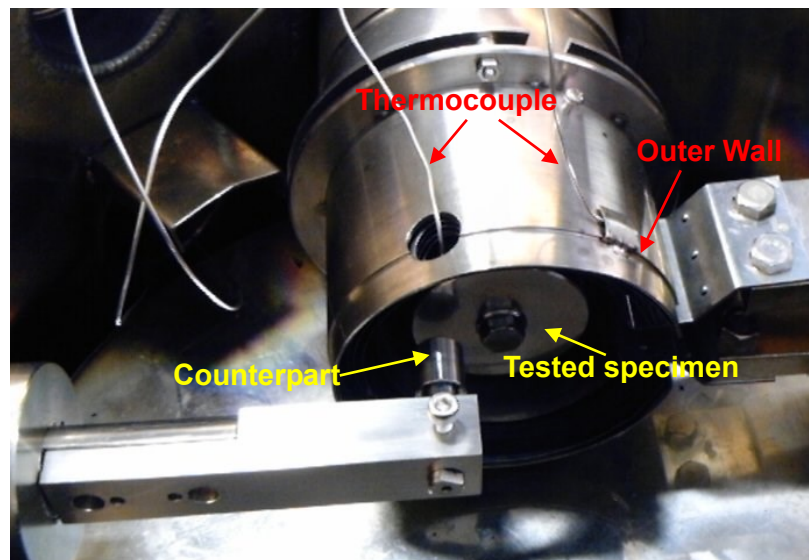


図 2-6 回転式真空高温摩擦試験機チャンバー内部の写真温度校正時の様子

表 2-3 真空高温回転摩擦試験機の試験温度較正值

Disk Temperature (°C)	100	200	300	400	500
Heater Current (A)	75	95	110	136	155
Temperature of Outer Wall (°C)	92	140	180	245	300

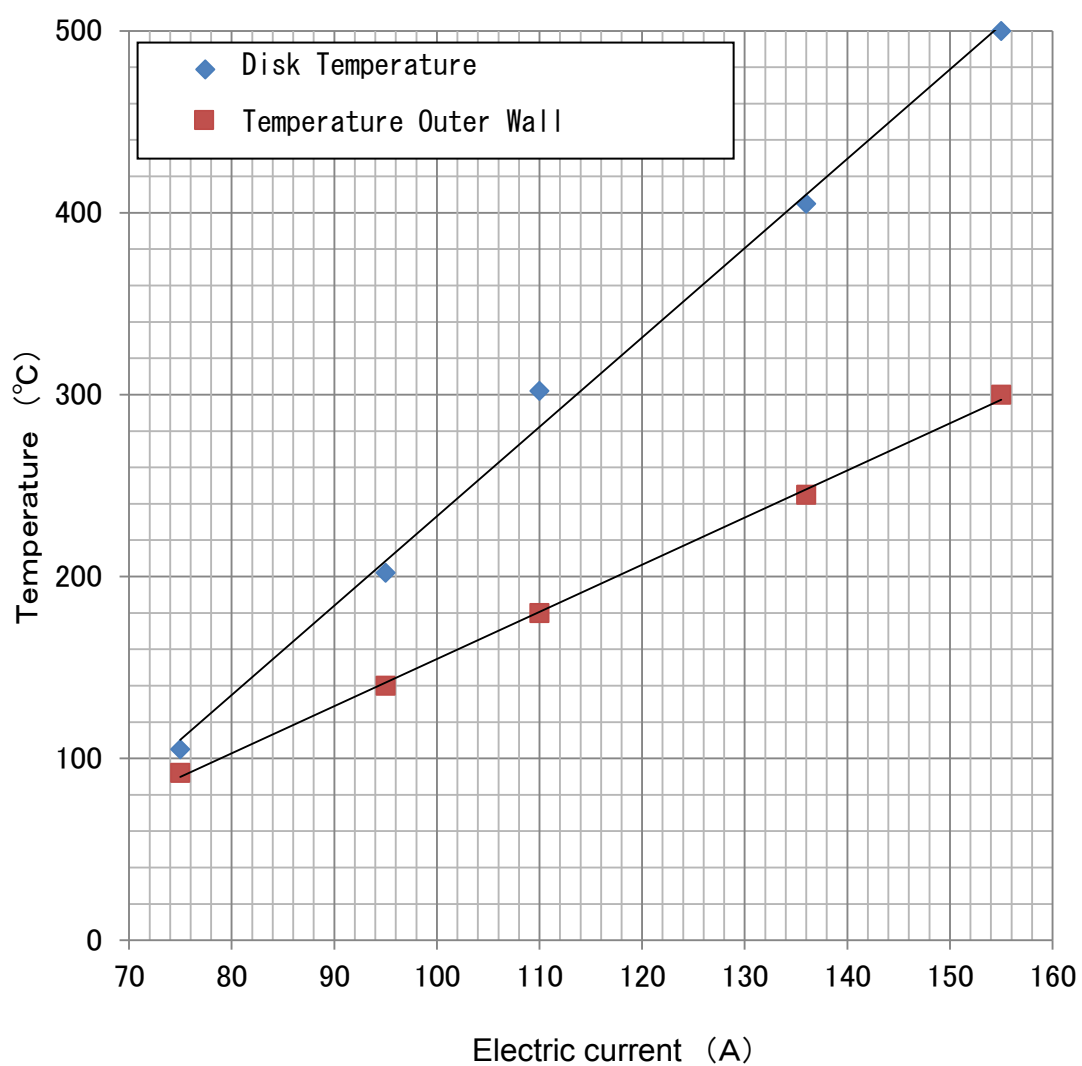


図 2-7 試料温度および試料外壁温度と電流値の関係

表 2-4 回転式真空高温摩擦試験の試験条件

Load	10 N, 30 N
Speed	①0.1 m/s, ②0.5 m/s
Friction Distance	φ 40 mm (①47.7 ②238.7)
	φ 36 mm (①53.0 ②265.2)
	φ 32 mm (①59.7 ②298.4)
	φ 28 mm (①68.2 ②341.0)
	() rpm
Number of Friction	1000 回 and/or Reach Wear Life
Atmosphere	Vacuum (Under 10^{-5} Pa)
Base Material	SUS316L
Counterpart Material	SUS316 [φ 7.93 mm]

2.3. 観察と分析手法

摩擦試験後の試料表面の状態を捉えるために各種観察・分析機器を利用した。

2.3.1. 表面観察および分析

試験後の表面観察ではデジタルマイクロスコープを用いて、100倍から1000倍までの倍率で摩耗面や移着面の観察を行い、接触部の状態を確認したのち、接触式（触針式）の表面粗さ測定器を用いて摩耗面や移着面の形状測定を行った。

デジタルマイクロスコープでは捉えきれない詳細な表面状態の観察を行うために電子線を絞り、電子ビームとして観察面をスキャンする走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Spectroscopy）と SEM に備えられているエネルギー分散型 X 線分析（EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry）を用いて元素分析を行った。

EDS は電子線を照射した試料面から反射する X 線による情報を検知し、元素分析を可能とする分析手法である。EDS は特定範囲のスキャンを行い、表面上の元素分布を調べるマッピングが可能である。摩擦試験後の摩耗状態（破断や移着）を調べるために用いる。

特性 X 線は原子の電子構造を直接反映していることから原子番号と特性 X 線のエネルギーの間にはモーズレイの法則がある。

$$\text{モーズレイの法則} \dots \dots \sqrt{E_{k\alpha}} = (10.2)^{1/2} (Z-b) (k eV)^{1/2}$$

$E_{k\alpha}$ は K_{α} の特性 X 線エネルギー、 Z は原子番号、 b は定数である。各ピーク位置（エネルギー）から存在する元素を特定することができる。EDS スペクトルにウインドウをつけて、特定の元素の X 線のみをカウントし、画像にすると元素マッピングをとることができる。

2.3.2. X線光電子分光分析(XPS)による結合状態の分析

X線を固体表面に照射すると、電子の結合エネルギーがX線の持つエネルギーよりも小さければX線による電子の励起が生じ、その結果電子が発生する。この電子は光電効果で発生するため光電子と呼ばれる。この光電効果を利用した表面分析方法がX線光電子分光法である。またX線を固体表面に照射し、光電子が放出された後には、空孔が生じる。この空孔に、より外殻の電子がX線を放出して遷移する。この放出されたX線を蛍光X線と呼ぶ。X線の入射角を小さくして、表面で全反射させることにより、表面に敏感にした分析方法が全反射蛍光X線分析法である。摩擦試験後の基板材料のX線光電子分光分析装置(XPS: X-ray Photo Electron)分析ではアルバック・ファイ(株)の走査型X線光電子分光分析装置/PHI5000 VersaProbe IIを使用した[39]。本測定装置は固体試料表面に単色化した軟X線を照射し、光電効果で励起される光電子の運動エネルギーを分光することで、試料表面の元素組成並びに化学結合状態を定性・定量分析する装置である。10 μm 程度のX線ビームを走査することで、2次元方向での元素組成及びその化学結合状態の情報を得ることが可能であり、焦点範囲を絞ることができるため、ディスク表面の摩耗部や、ボール表面の移着部に限定した分析を行える。

2.3.3. X線回折による結晶構造解析

原子の配置や、結晶構造を解析する手段としては、X線が広く用いられている。波長が一定の特性X線を試料に照射して、得られた回折像を解析することにより、結晶構造、格子常数、結晶の大きさ、規則度等を解析することができる。表2-5に回折条件を、図2-8に本研究で使用したイメージングプレートX線回折(IPXRD: Imaging Plate X-Ray Diffraction)について、測定試料とイメージングプレートに映し出され

る 2 次元回折像との角度関係を示す。試料台の回転軸を ϕ 軸，装置全体の回転軸を ω 軸とする。X 線は電磁波であるため，X 線を試料に入射すると，結晶格子により回折される。X 線は固体試料の内部まで侵入するため，散乱は試料全体で生じる。従って，通常の X 線回折法は表面分析には用いられない。しかし，低角度に X 線を入射させるとともに，できるだけ平行な入射 X 線の線束を用いて回折線の発散を小さくすると，薄い試料の構造解析が可能となる。また，コリメータを用いて X 線照射させるため，スポットサイズを使用コリメータサイズまで絞ることが可能で，試料上の X 線照射範囲を指定できる。そのため，摩耗部・非摩耗部・移着部を分けて回折することが可能となる。IPXRD は CCD カメラで試料位置を観察しながら，X 線照射位置を決め，その範囲からの X 線回折が得られる構造であり，CCD カメラの光学系（焦点）と X 線の光学系が一致するように調整されている。回折図形はイメージングプレートにより二次元回折像として得られ，中心から同方向 2θ 回折角の強度分布を変換ソフトにより変換する（ β -強度変換）と通常の 2θ -強度の回折パターンが得られる。

X 線回折測定で得られた回折データは粉末回折パターン総合解析ソフトウェアの JADE7 [40] を用いて，X 線回折測定で得られたデータの成分分析（パターンシミュレーション）を行った。JADE7 プログラムを使用すると，XRD による定性的構造解析だけでなく，試料が持つ情報をデータベース登録されている多数の結晶情報と照合し，両者のピーク高さを一致させるように重回帰分析を行うことができる。これにより試料に含まれる個々の結晶成分の組成比を定量的に決定することができる。

表 2-5 XRD 分析条件

Target	Cu
Tube Voltage	40 kV
Tube Current	30mA
Collimator	0.1 mm, 0.3 mm
Exposure Time	Collimator: 0.1 mm (60~120 Minutes) Collimator: 0.3 mm (15 Minutes)
ω -Axis	Fix: 20° ~23°
ϕ -Axis	0° Fix,

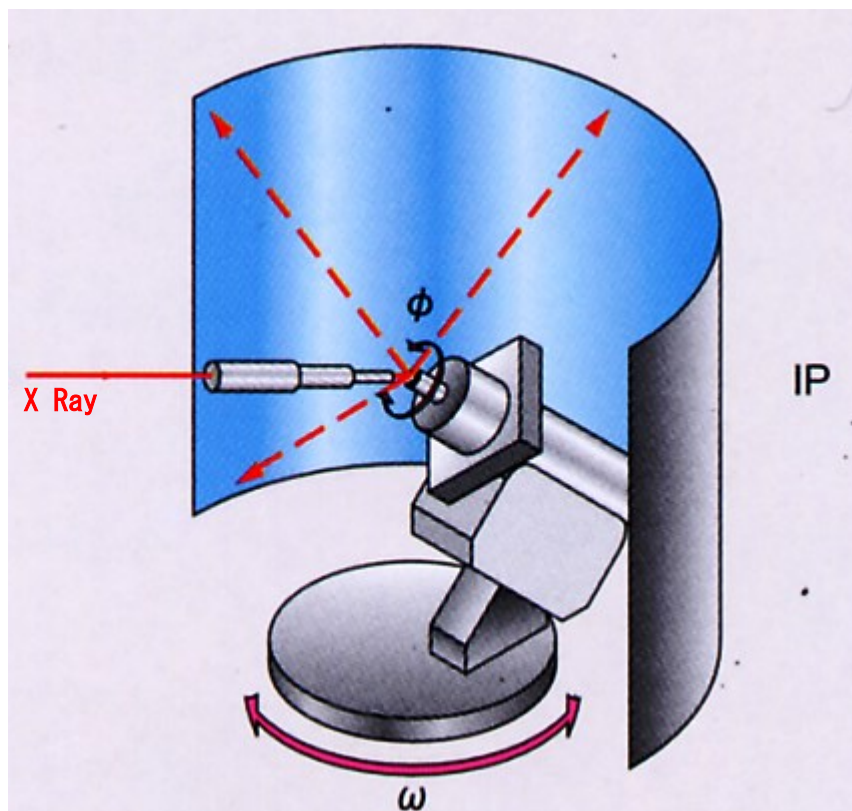


図 2-8 コリメータから測定試料に照射する入射 X 線と 2 次元回折像の角度関係

2.3.4. XAFS (X線吸収微細構造解析) による結晶構造解析

X線吸収微細構造解析 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) は IPXRD と同様に X線を使用して物質の結晶構造を解析する手法だが, IPXRD では測定することができない詳細な結晶構造状態を知ることができる. 波長を連続的に変化させた白色 X線を物質に照射すると, X線の吸収特性が変化する. 吸収率は K殻, L殻の電子構造を反映した不連続 (K吸収端, L吸収端) を生じる. 吸収端近傍のエネルギーは構造に敏感であり, 図 2-9 の様に, 最内核電子の情報から物質によって異なる電子エネルギーの違いを利用し, 局所構造 (配位数, 原子距離) を知ることが可能である. 図 2-10 に示すように測定後のピークを解析することによって, 各近接原子の位置をピークで示すことが可能である. 本研究では高エネルギー加速器研究開発機構 (KEK) ビームラインの BL-15A (表 2-6) [41] を使用し, 摩耗部と非摩耗部の微細構造状態の違いを測定する. 表 2-7 に分光器およびハッチ内概要を示す.

表 2-6 BL-15A ビームラインにおけるパラメータ

Accelerator Parameters	Acceleration energy	2.5GeV
	Current Value	450mA
	Horizontal Emittance	36nm rad
	σ_x	0.582mm
	$\sigma_{x'}$	0.072mrad
	σ_y	0.010mm
	$\sigma_{y'}$	0.026mrad
SGU#15 Parameters	Cycle length	17.6mm
	Frequency	27
	Maximum K Value	1.61
	Minimum Gap	4mm
	Beam Size	6.0 μ m

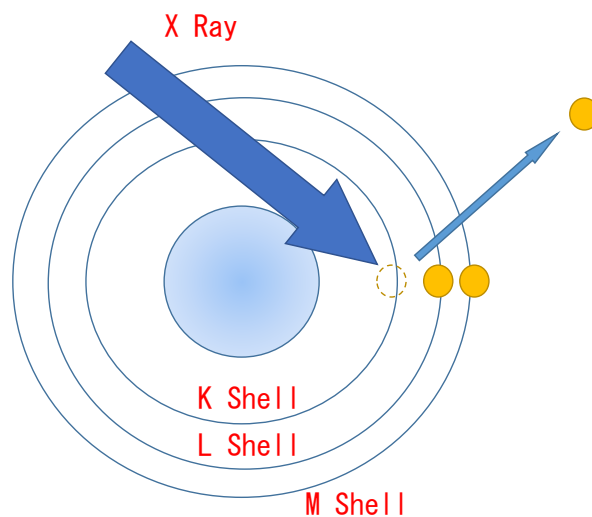


図 2-9 X線の吸収

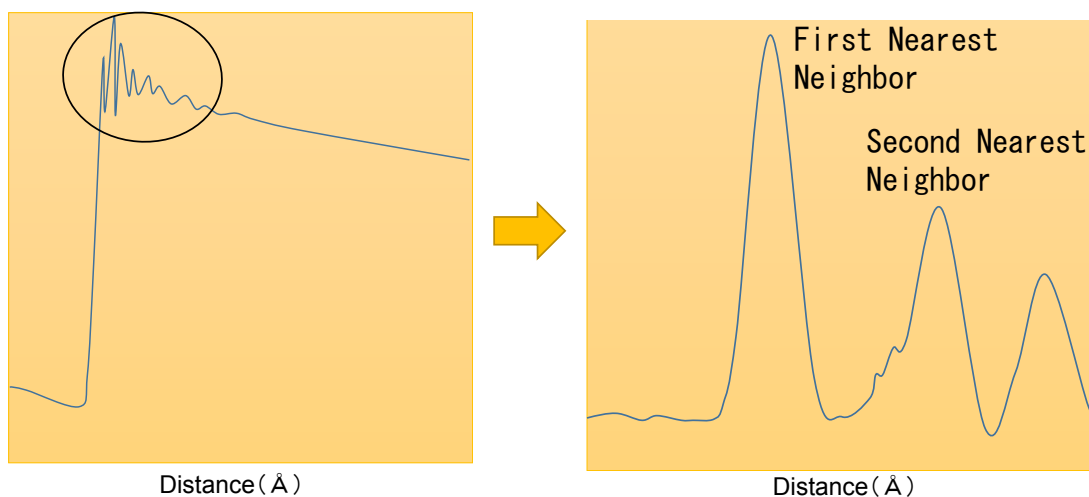


図 2-10 XAFS 解析の流れと測定結果

表 2-7 分光器およびハッチ内概要

Crystal Spectroscopy (Yamato Corp.)	
Si (III)	
Cooling :Liquid Nitrogen	
Quasi-cumdrive	
Data Accumulation	0.2 deg/s , 2.1~15 keV (7~72deg)

第 3 章 結果

3.1. WS₂スパッタリング膜

最表面を高純度の WS₂ で仕上げるために、物理的成膜法として広く利用されているスパッタリング法による成膜を行った。予備試験の結果、密着性の良い成膜を行うためには表面粗さが重要なパラメータであることが明らかとなった。スパッタリング法は均一に成膜が可能な方法であり、最適な表面粗さを評価するために摩擦試験の試験回数は 10,000 回までとして、摩擦係数の推移とともに試験終了時の状態を評価し比較を行った。

3.1.1. スパッタリング膜の成膜方法

スパッタリング膜は真空槽内でターゲットに気体分子を衝突させ、粒子を下地材に積もらせる成膜方法であり、汚染が少ない状態で精密な膜厚調整が可能な物理的成膜方法として知られている。

膜の密着性に起因する潤滑性能は下地の表面粗さに依存することがあり、WS₂ 潤滑剤も他の潤滑剤と同様の傾向を示す可能性がある [42]。その場合、適した表面粗さがあることが予想されるため、表面粗さをパラメータとして変化させ、精密な膜厚調整が可能なスパッタリング膜にて試験を行い、膜厚の影響を調べた。

表面粗さを調整する方法としてショットブラスト処理を用いた。表面粗さを変化させたものを 4 種用意した。ショットブラスト処理は新東工業（株）に依頼し、表面粗さの調整を行った。ブラスト加工条件を表 3-1-1 に、噴射圧力と表面粗さの関係を図 3-1-1 に示す。また、ショットブラスト処理後の表面粗さ測定結果を表 3-1-2 に示す。

表 3-1-1 ブラスト加工条件

Equipment	MY-30A		
Shot Material	#220Alumina Particle Size (45~75 μ m)		
Shot Time (sec)	20		
Surface Roughness (Ra: μ m)	0.4	0.7	0.9
Injection Pressure (MPa)	0.01	0.25	0.40

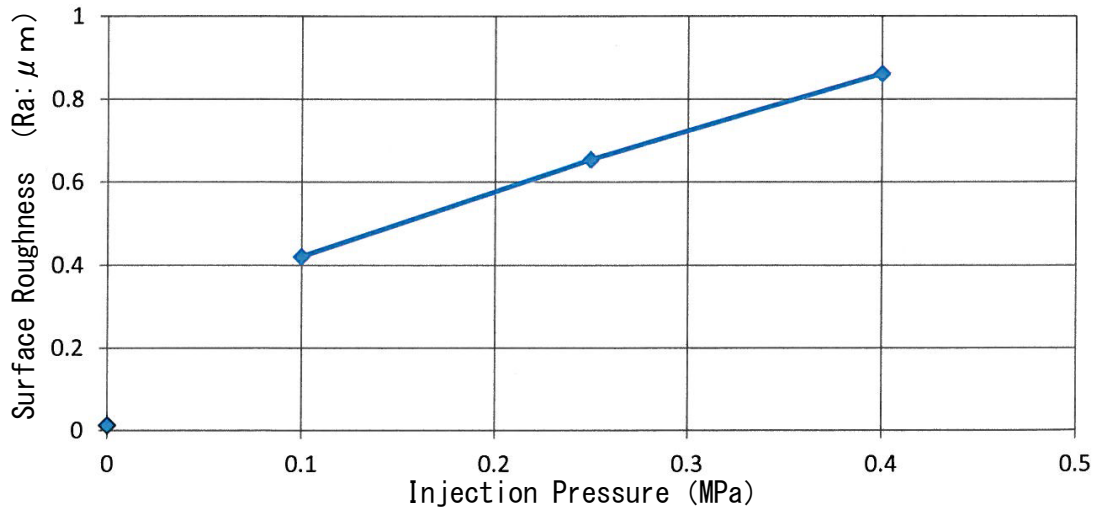


図 3-1-1 ショットブラスト圧力と表面粗さの関係

表 3-1-2 スパッタ成膜用 SUS316L ディスクの表面粗さ測定

Tested specimen	Non	0.4	0.7	0.9	
Injection Pressure (MPa)	-	0.1	0.25	0.4	
Surface Roughness (Ra: μ m)	No. 1	0.0137	0.4411	0.6433	0.8538
	No. 2	0.0128	0.4216	0.6978	0.8487
	No. 3	0.0139	0.3971	0.6179	0.8803
	Ave	0.0135	0.4199	0.6530	0.8609

表 3-1-3 にスパッタ成膜条件を示す。RF スパッタ装置にて成膜を行った。図 3-1-2 にスパッタの概要図を示す。成膜には高純度化学株製で純度 99%以上（不純物：Cr-0.002 % + Fe-0.008 % + Mn-0.001 % = total 0.011 %）の WS₂ 粉末を圧墳で作製したターゲットを用いた。ターゲットサイズはφ101.6 mmで、高さ 5 mm である。WS₂ のみで SUS316L 基盤に成膜を行うと密着性が十分でないため、2 つの手法にて密着性の向上を図る。一つは SUS316L と WS₂ の中間層にチタン (Ti) を用いて、密着性能を向上させた。そのため、チャンバー内には Ti と WS₂ のターゲットを入れた状態で真空引きを行い、シャッターの切り替えにて、ターゲットのスイッチを行った。二つ目はアルゴン (Ar) エッチングにて表面の酸化膜をクリーニングした。Ti スパッタ前に 30 分、WS₂ スパッタ前に 30 分行う。プレスパッタ圧力は 4×10^{-3} Pa まで真空引きし、スパッタガスは不活性ガスである Ar を用い、Ar 流量を 7.5 ccm で固定した。Ar 流入後のチャンバー内圧力は 3.2×10^{-1} Pa とし、高周波出力は 100 W にて室温による成膜を行う。成膜後試料の写真を図 3-1-3 に示す。Ra:0.013 μm のスパッタ膜は黒色に近いが、下地材の表面粗さを変えた 3 つの試料については青灰色になった。実験に用いたスパッタ装置は東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻：小池研究室の高周波スパッタ装置である。

表 3-1-3 WS₂ スパッタ膜の成膜条件

Surface Roughness of Base Materials	Ra:	0.013 0.4 0.7 0.9	μm
Target Material		Ti WS ₂	
Pre Sputtered Pressure		4 × 10 ⁻³ Pa	
Ar Injection Pressure		3.2 × 10 ⁻¹ Pa	
Output		100W	
Ar Flow		7.5ccm	
Ar Etching Time		Ti : 0.5 H WS ₂ : 0.5 H	
Sputtered Time		Ti : 1 H WS ₂ : 4 or 5 H <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\left. \begin{array}{l} \text{Ra}=0.01 \\ 0.4 \\ 0.7 \\ 0.9 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 4\text{H} \\ 5\text{H} \end{array}$ </div>	
Film Thickness		1.5~1.8 μm	

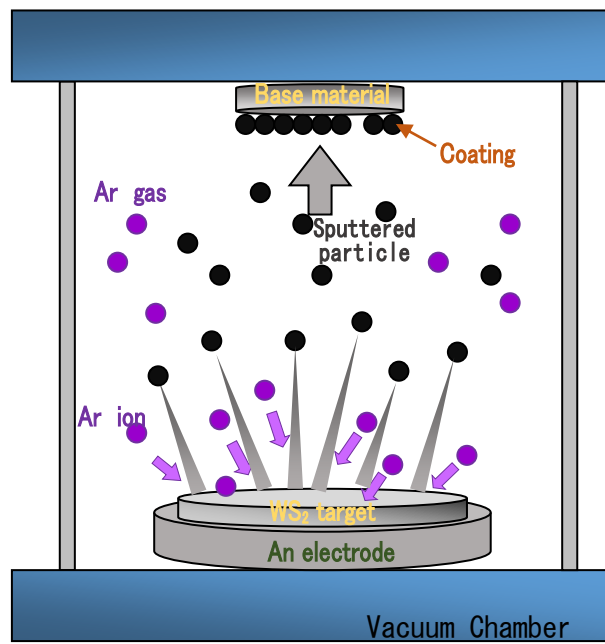


図 3-1-2 スパッタ成膜イメージ

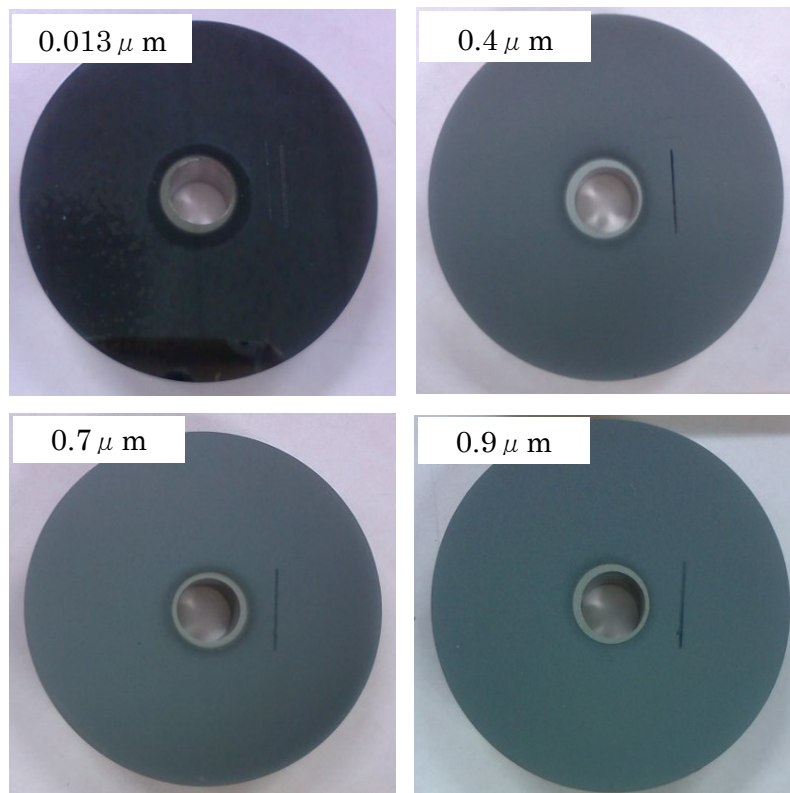


図 3-1-3 下地材粗さ別 WS₂ スパッタ膜試料

3.1.2. 摩擦試験結果と試験後の表面状態

WS₂スパッタ膜の密着性を高める手段として、表面状態（表面粗さ）の影響が最も大きいことが予備実験により明らかになったため、下地材の表面粗さを変えた試料作成し、表面粗さの違いによる摩擦試験の結果を以下に記す。

図 3-1-4 に WS₂スパッタリング膜の真空往復動摩擦試験による摩擦係数の推移を示す。下地材表面粗さ Ra:0.013 μm の WS₂スパッタリング膜における真空往復動摩擦試験の摩擦係数結果（青）は、試験開始時に摩擦係数が上昇した後、すぐに摩擦係数が 0.06 に低下したが、摩擦回数 3,000 回を超えたところで、摩擦係数は 0.06 から上昇を始め、摩擦係数が 0.2 に達したので試験を終了した。下地材表面粗さ Ra: 0.4 μm の WS₂スパッタリング膜における摩擦係数の推移（淡緑色）は試験開始時に摩擦係数が上昇した後、すぐに摩擦係数が 0.04 に低下し、摩擦係数の振れはあるものの一定の摩擦係数のまま試験終了まで大きな変化はなかった。下地材表面粗さ Ra:0.7 μm の WS₂スパッタリング膜における摩擦係数推移（紫色）は試験開始時に摩擦係数が上昇した後、すぐに摩擦係数が 0.017 に低下し、摩擦回数 6000 回まで一定の摩擦係数を示した。摩擦回数 6000 回を過ぎてからは摩擦係数 0.019 に上昇したがその後試験終了まで一定を保ち、摩擦係数 0.02 以下で終了した。摩擦回数 8000 回から試験終了前までのデータはエラーが生じて計測できなかったが、エラー前と後の摩擦係数に差がないことから、エラー中に大きな変動がなかったものとした。下地材表面粗さ Ra: 0.9 μm の WS₂スパッタリング膜の摩擦係数推移（エンジ色）は試験開始時に摩擦係数が上昇した後、すぐに摩擦係数が 0.02 に低下し、摩擦係数の振れはあるものの一定の摩擦係数のまま試験終了まで大きな変化はなく、全体として摩擦係数 0.04 以下であった。

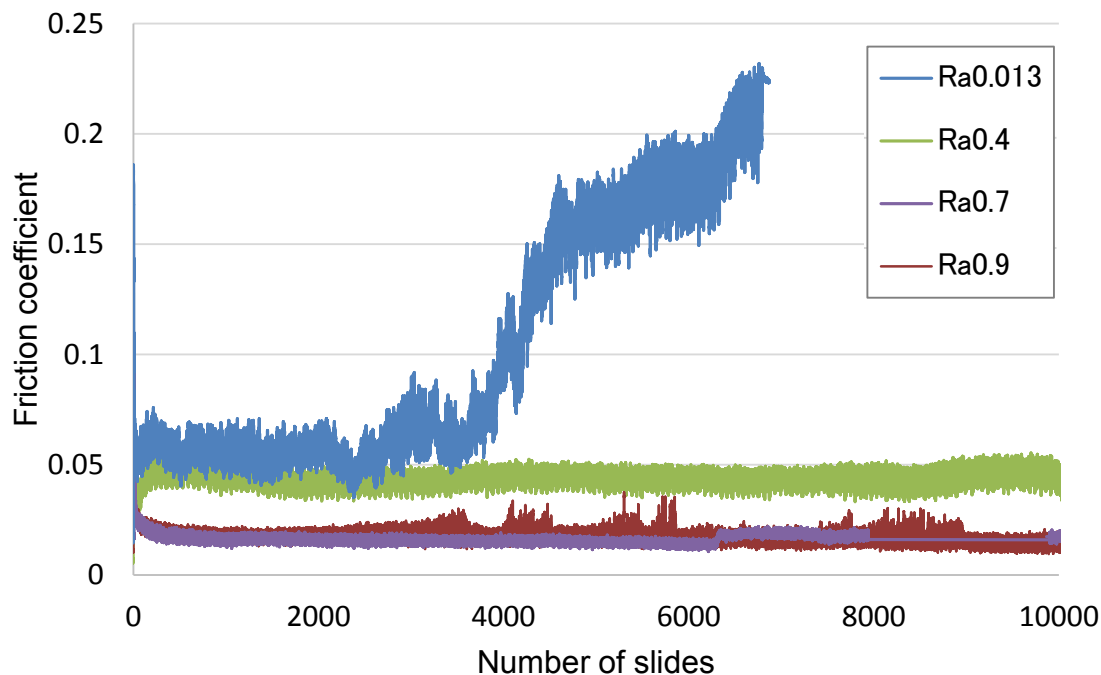


図 3-1-4 WS₂ スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験における摩擦係数推移
 (青: Ra0.013 μm, 淡緑色: Ra0.4 μm, 紫色: Ra0.7 μm, エンジ色: Ra0.9 μm)

下地材表面粗さ Ra: 0.013 μm の試験終了時におけるディスクおよびボールの表面状態を示す顕微鏡写真および表面粗さ計測結果を図 3-1-5 に示す。試験後のディスク側の摩耗深さは 1.5 μm 程度で、摩耗幅は 400 μm 程であった。一見、滑らかに見える摩耗部だが、摩耗深さは膜厚に相当し、激しく損傷して被膜の破断によって下地が露出していると思われる光沢箇所が点在しており、摩擦係数の上昇の原因と推察される。ボール側にはディスク側の潤滑剤が移着したと思われる移着膜が付着しており、その周囲には摩耗粉と思われる黒色物質が多く発生している。移着膜はディスク側の損傷に反して、均一で滑らかに存在している。

ディスクとボールの表面状態をより詳細に知るために SEM および EDS 分析を行い、図 3-1-6 に示す。SEM 像からもわかるように、ディスク側の摩耗部の損傷は激しく、EDS 分析の結果から、顕微鏡写真で確認できる上に下地の Fe 成分が露出し、潤滑成分であるタングステンや硫黄が破断し、不連続に分布していることがわかる。

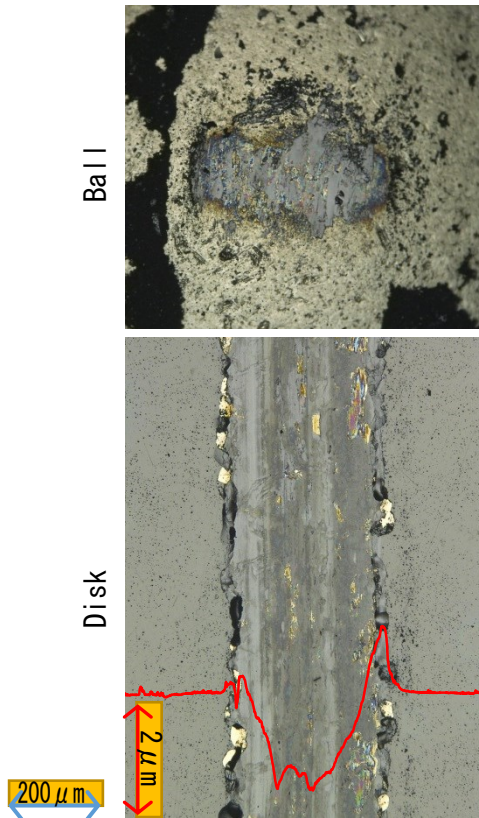


図 3-1-5 WS₂スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果（下地表面粗さ Ra: 0.013 μm）

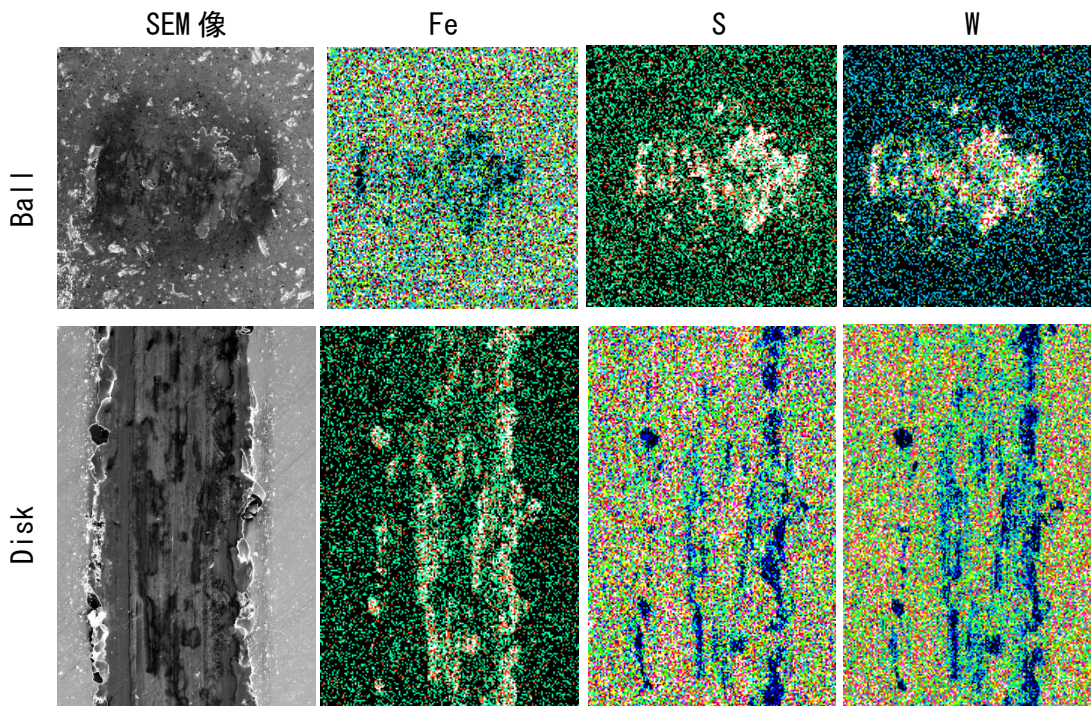


図 3-1-6 WS₂スパッタリング被膜における真空往復動摩擦試験後の SEM および EDS 分析結果（下地表面粗さ Ra: 0.013 μm）

下地材表面粗さ Ra: $0.4 \mu\text{m}$ 試験終了時におけるディスクおよびボールの表面状態を示す顕微鏡写真および表面粗さ計測結果を図 3-1-7 に示す。試験後のディスク側の摩耗深さは $1.5 \mu\text{m}$ 程度で、摩耗幅は $300 \mu\text{m}$ 程であった。滑らかに見える摩耗部は金属光沢をしており、摩耗深さも膜厚に相当する。ボール面の中央にはディスクとの摩擦で生じたと思われる筋状の傷があり、その周囲を囲むようにして潤滑剤が移着したと思われる移着膜が付着している。さらに、その周辺には摩耗粉と思われる黒色物質が点在している。

ディスク摩耗部とボールの表面状態をより詳細に知るための SEM および EDS 分析結果を図 3-1-8 に示す。ボールの SEM 像から摩耗粉が多く発生し、付着していることがわかる。ディスク側の SEM 像を見ると、特別際立った損傷や凹凸が無いようにみとれる。表面粗さの計測結果では膜厚に近いほどの摩耗深さが生じていたが、EDS 分析の結果から、潤滑成分であるタングステンや硫黄が斑なく存在していることから、被膜の破断は無く、鉄成分が露出していないことも証明された。ボール側の EDS 分析結果から、摩擦部分には顕著な移着膜の形成は無く、周囲を円形に囲むようにして潤滑成分が検出されている。これは摩擦の過程でディスクから摩耗した潤滑成分が接触部周辺に押し広げられて形成されたものと推察できる。

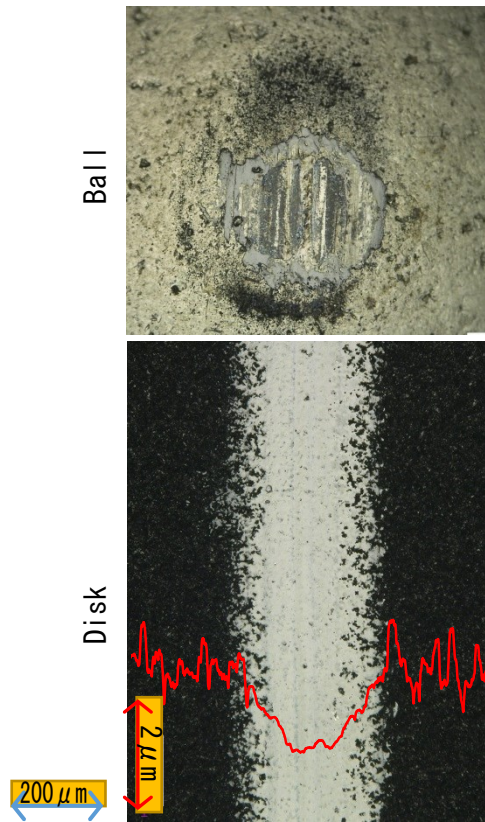


図 3-1-7 WS_2 スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果（下地表面粗さ $Ra: 0.4 \mu m$ ）

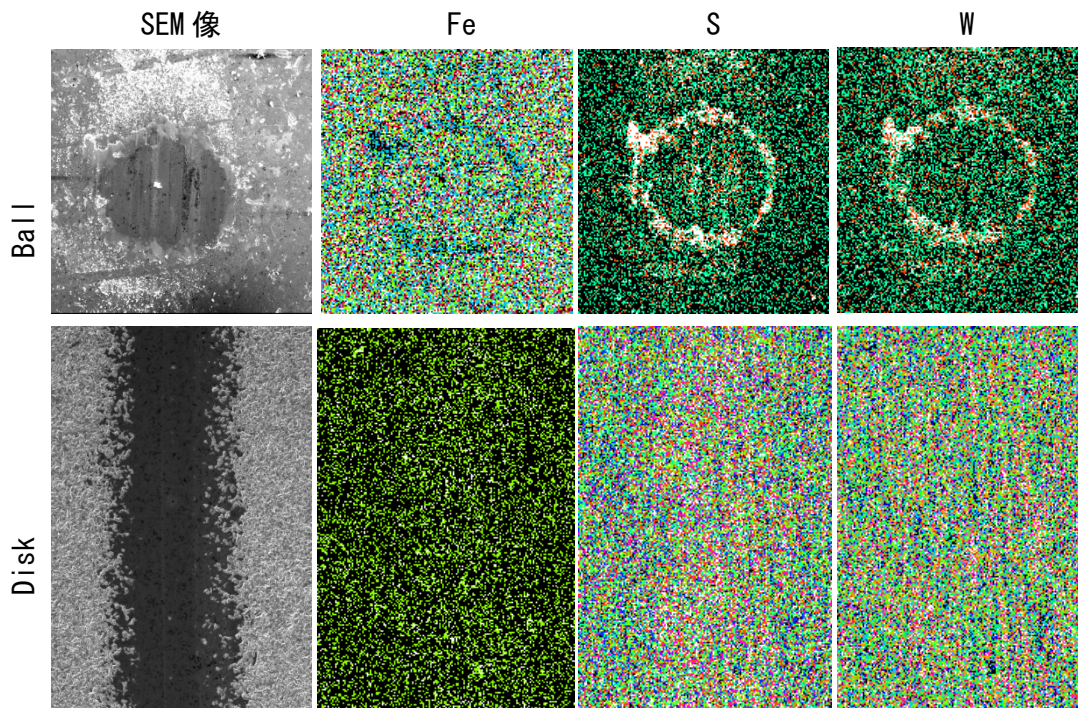


図 3-1-8 WS_2 スパッタリング被膜における真空往復動摩擦試験後の SEM および EDS 分析結果（下地表面粗さ $Ra: 0.4 \mu m$ ）

下地材表面粗さ Ra: $0.7\ \mu\text{m}$ 試験終了時におけるディスクおよびボールの表面状態を示す顕微鏡写真および表面粗さ計測結果を図 3-1-9 に示す。試験後のディスク側の摩耗深さは $1.5\ \mu\text{m}$ 程度で、摩耗幅は $400\ \mu\text{m}$ 程であった。摩耗部は金属光沢と黒色部をまばらに有しており、摩耗深さは膜厚に相当している。ボール面はおよそ $\phi 500\ \mu\text{m}$ 程の移着膜と思われる円形状の滑らかな面が形成されており、表面に摩擦によるものと思われる筋状の線が引かれている。その周囲に摩耗粉と思われる黒色物質がわずかに付着している。

ディスク摩耗部とボールの表面状態をより詳細に知るための SEM および EDS 分析結果を図 3-1-10 に示す。ボールの SEM 像から摩耗粉が多く発生し、付着していることがわかる。SEM 像からもディスク側の摩耗部の斑が確認でき、ボール側の移着と移着面の楕状の線により凹凸が生じていることがわかる。摩耗深さは膜厚相当であったが、ディスク側の EDS 分析の結果から、潤滑成分であるタングステン や硫黄が斑なく存在していることから、そして Fe 成分が露出していないことから被膜の破断が無いことがわかる。ボール側の EDS 分析結果からは移着面上に縦縞状の潤滑成分の分布があることが確認できる。

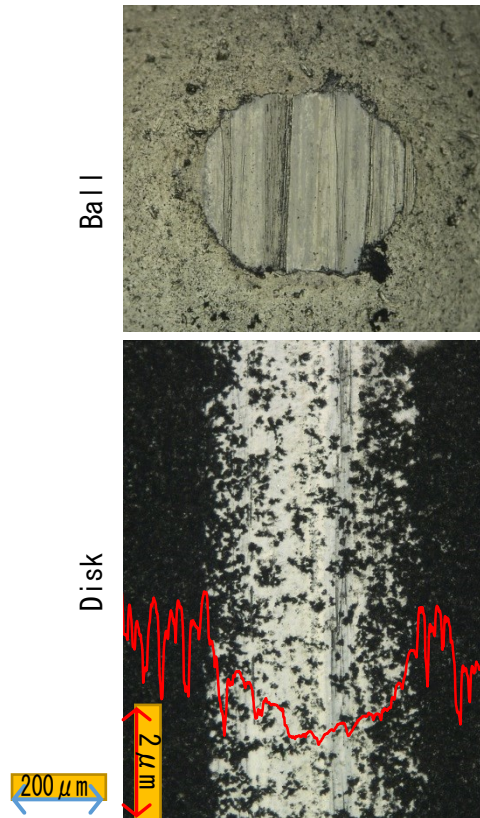


図 3-1-9 WS₂ スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果（下地表面粗さ Ra:0.7 μm）

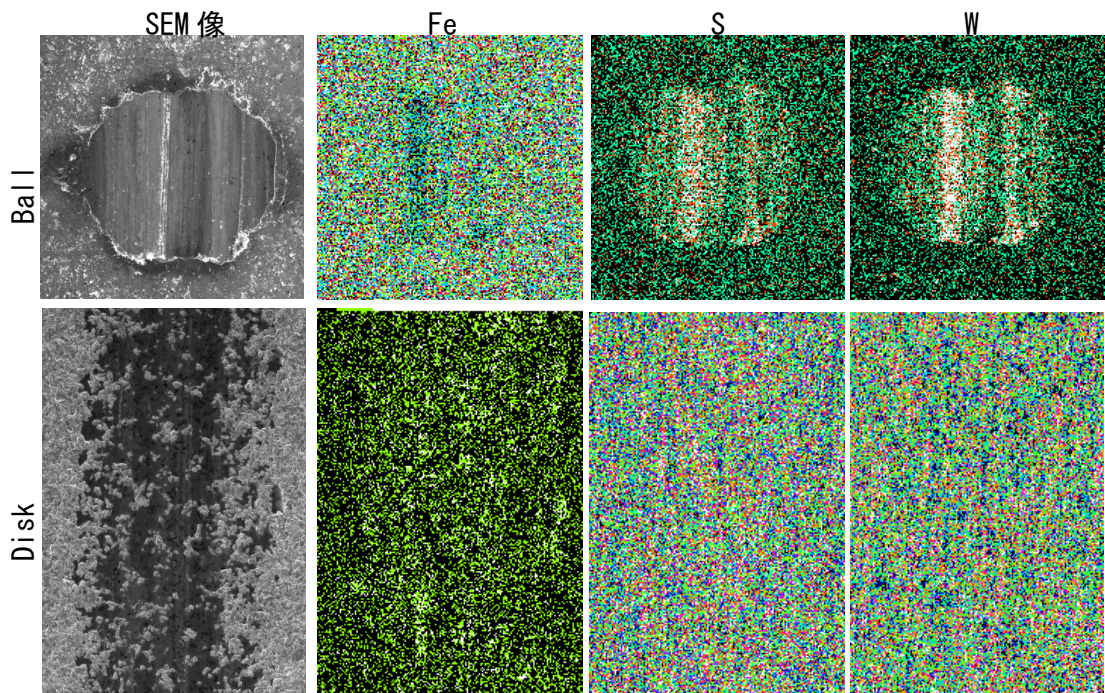


図 3-1-10 WS₂ スパッタリング被膜における真空往復動摩擦試験後の SEM および EDS 分析結果（下地表面粗さ Ra: 0.7 μm）

下地材表面粗さ Ra: $0.9\mu\text{m}$ 試験終了時におけるディスクおよびボールの表面状態を示す顕微鏡写真および表面粗さ計測結果を図 3-1-11 に示す。試験後のディスク側の摩耗深さは $1.5\mu\text{m}$ 程度で、摩耗幅は $500\mu\text{m}$ 程であった。摩耗部は金属光沢と黒色部をまばらに有しており、激しく損傷し摩耗深さは膜厚に相当している。ボール面はおよそ $\phi 500\mu\text{m}$ 程の移着膜と思われる円形状の滑らかな面と線上の傷が縞状に交互に形成されており、移着表面に摩擦によって筋状の傷が生じたと思われる。その周囲に摩耗粉と思われる黒色物質が多々付着していた。

ディスク摩耗部とボールの表面状態の SEM および EDS 分析結果を図 3-1-12 に示す。ボールの SEM 像から摩擦面に凹凸が生じていることがわかる。ディスク側の SEM 像を見ると、摩耗部に斑があるが特別際立った損傷や凹凸が無いようにみとれる。EDS 分析の結果から、タングステン分析では明らかではないが、硫黄分析では部分的に斑が生じていることがわかる。EDS 分析では硫黄分析で斑が生じていた箇所に鉄が多く検出されていることがわかる。ボール側の EDS 分析結果からは摩擦部分の中央に多くの潤滑成分が移着していることがわかる。摩擦係数の傾向と表面状態から、試験中盤あたりから徐々に破断と移着膜からの潤滑剤の供給が繰り返し、10000 回の試験に至ったものと推察できる。

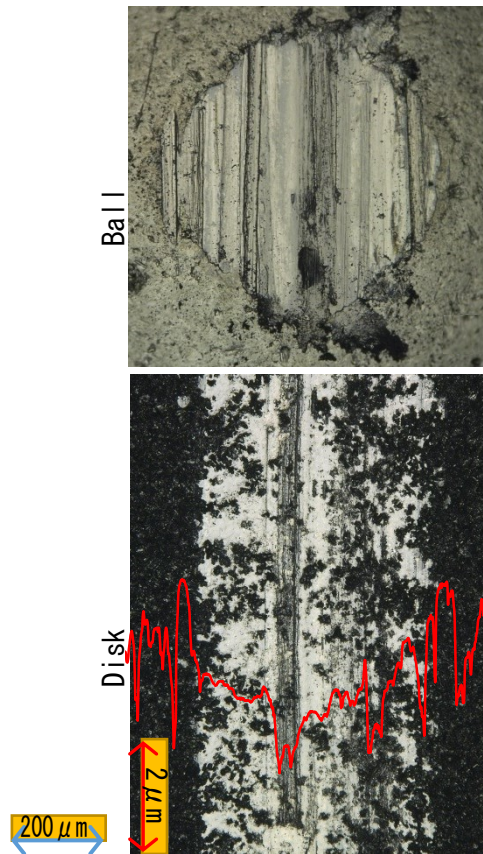


図 3-1-11 WS_2 スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果（下地表面粗さ $Ra : 0.9 \mu m$ ）

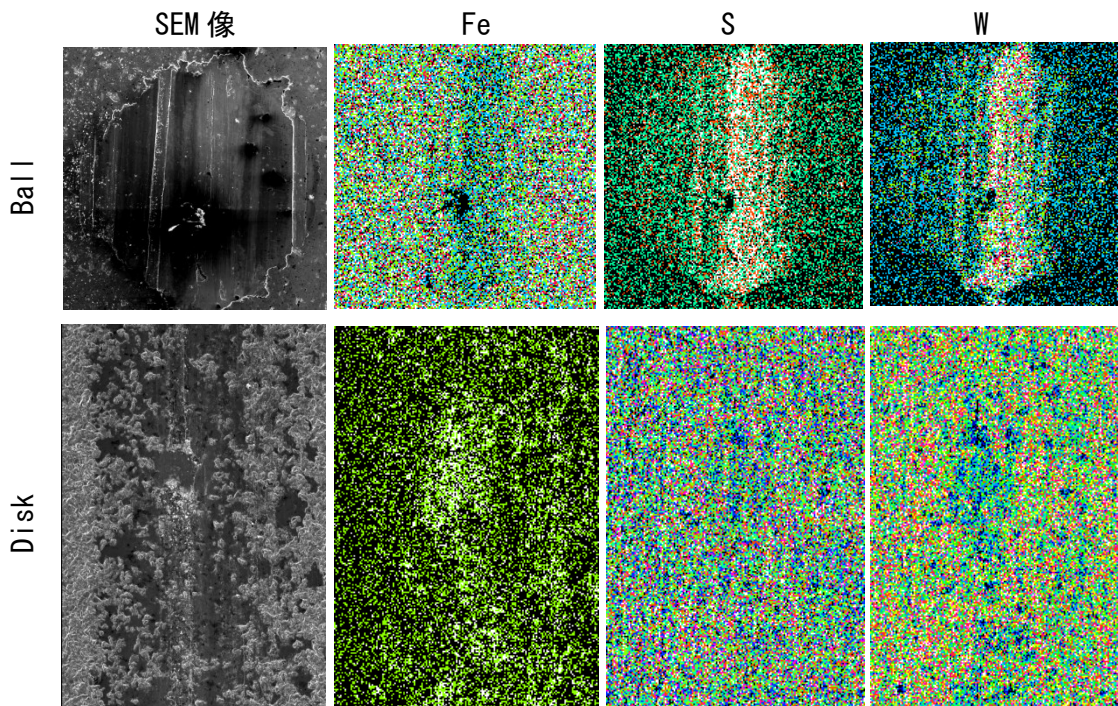


図 3-1-12 WS_2 スパッタリング被膜における真空往復動摩擦試験後の SEM および EDS 分析結果（下地表面粗さ $Ra : 0.9 \mu m$ ）

3.1.3. IPXRD による解析結果

試験後の結晶構造を解析するために、ディスク側摩擦部の IPXRD を行った。図 3-1-13 に各試料の摩耗部における XRD パターンを示す。黒線は 2H 構造のシミュレーションパターンであり、赤線は実測した 2θ - 強度のパターンである。どの結果も硫黄面の存在を示す (006) ピークは検出されたが、滑りのメカニズムである 2H 構造を示す (002) ピークは確認できなかった。(002) ピークを明確に確認するべく、まずは $R_a: 0.4 \mu\text{m}$ についての 2 次元回折画像を図 3-1-14 に示す。ある特定の角度にのみ、(002) ピークが確かに存在していることが確認できた。この (002) ピークが確認できた 2θ の角度 14.3° の位置で 2θ 一定の β 変換し、円周上の回折結果を図 3-1-15 に示す。図 3-1-15 の結果から、図 3-1-14 で確認できた (002) の像の位置は β 角 315° でピークが出ていることが確認できる。

スパッタ膜の摩耗試験後の試料から (002) ピークが検出された。(002) ピークはリング状ではなく狭い角度領域のみに現れた。ピーク位置は 315° であり、これはディスク面の膜面に平行に 2H 層状構造が発達したことを示す証拠である。 $R_a: 0.4 \mu\text{m}$ と同様に $R_a: 0.7 \mu\text{m}$ の全体的な 2 次元回折像を図 3-1-16 に示す。 $R_a: 0.7 \mu\text{m}$ においても特定の角度にのみ (002) 回折像が検出された。(002) ピークが確認できた角度 $2\theta = 14.3^\circ$ の位置で β 変換し、円周上の回折結果を図 3-1-17 に示す。図 3-1-17 の結果からも特定の角度にのみ、顕著なピークがあることが確認できた。この結果から、図 3-1-13 で (002) ピークがわずかにしか検出されなかった理由が明らかとなった。 315° に現れる (002) ピークは、ランダムに配向していた WS_2 単位胞が摩擦試験によって、2H 構造をとり、表面に平行に配向したことを示すものである。

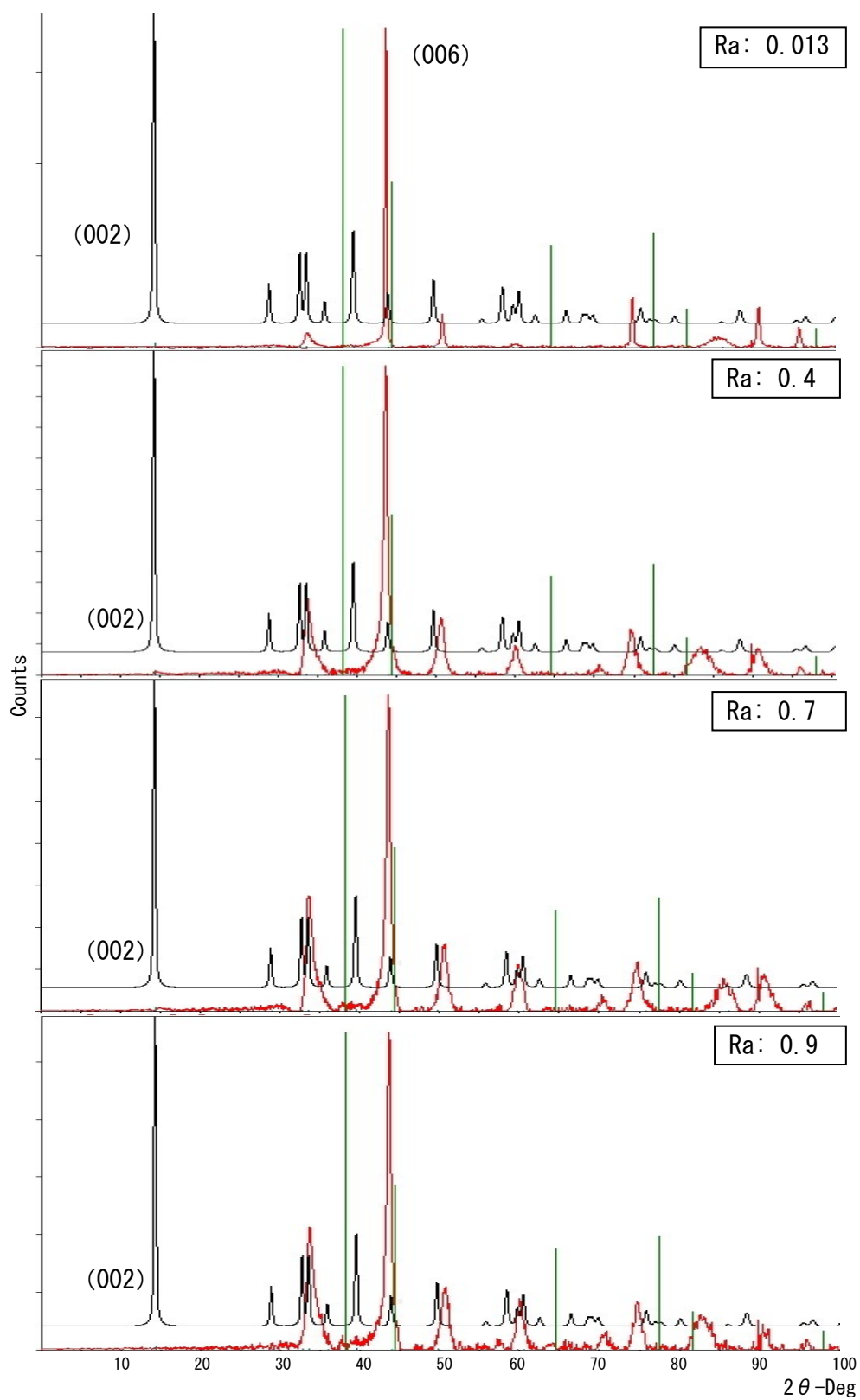


図 3-1-13 下地表面粗さ別の WS_2 スパッタリング被膜における摩耗痕からの回折パターン（黒線：2H 構造シミュレーションパターン，赤線：実測した 2θ-強度パターン）

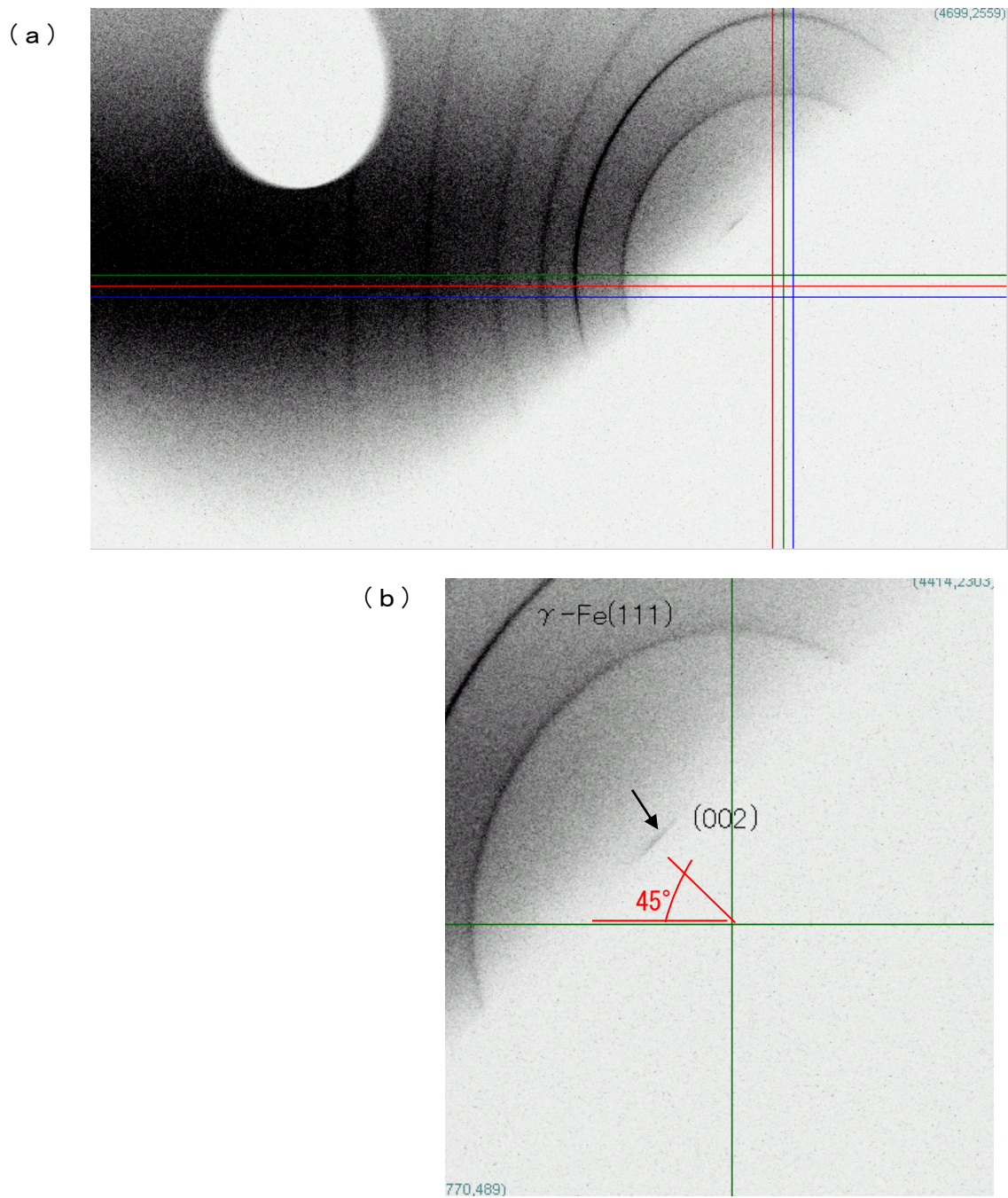


図 3-1-14 WS_2 スパッタリング膜（下地表面粗さ $Ra:0.4 \mu m$ ）ディスクの摩耗部からの 2 次元 X 線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す），（a）：全体像 （b）：拡大した像

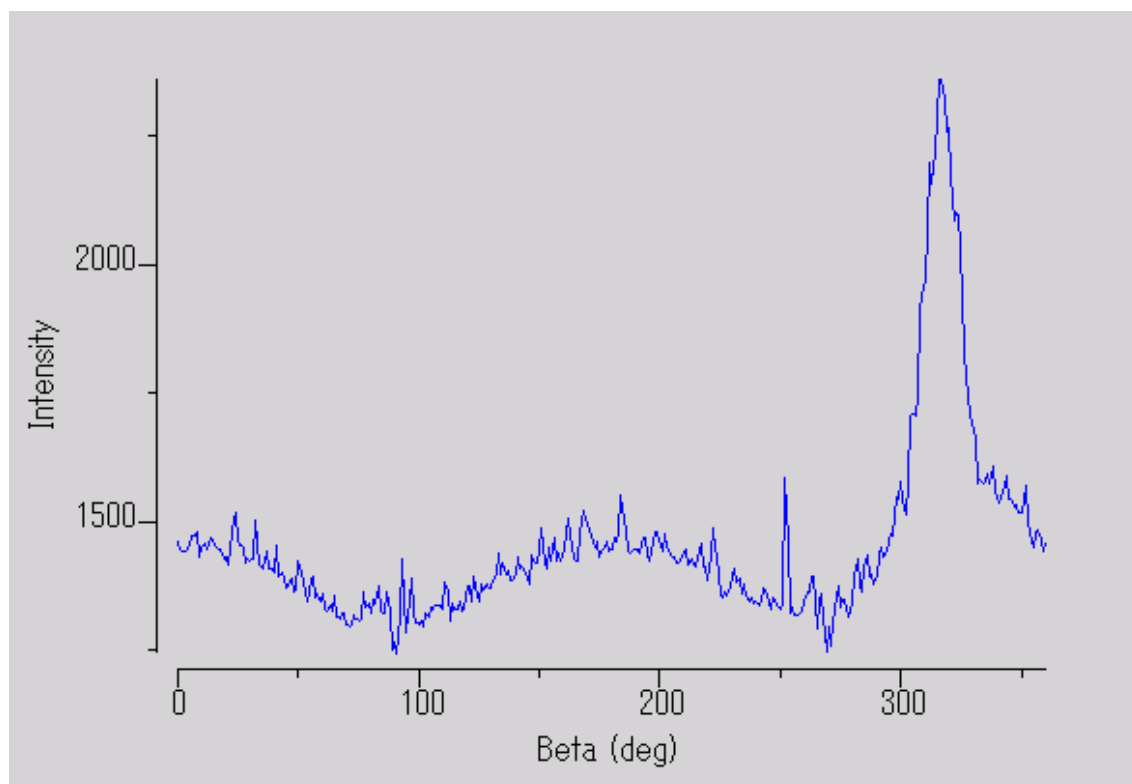


図 3-1-15 WS₂スパッタリング膜（下地表面粗さ Ra:0.4 μm）ディスクの摩耗部から回折された WS₂（002）面上のデバイリングに沿った強度分布

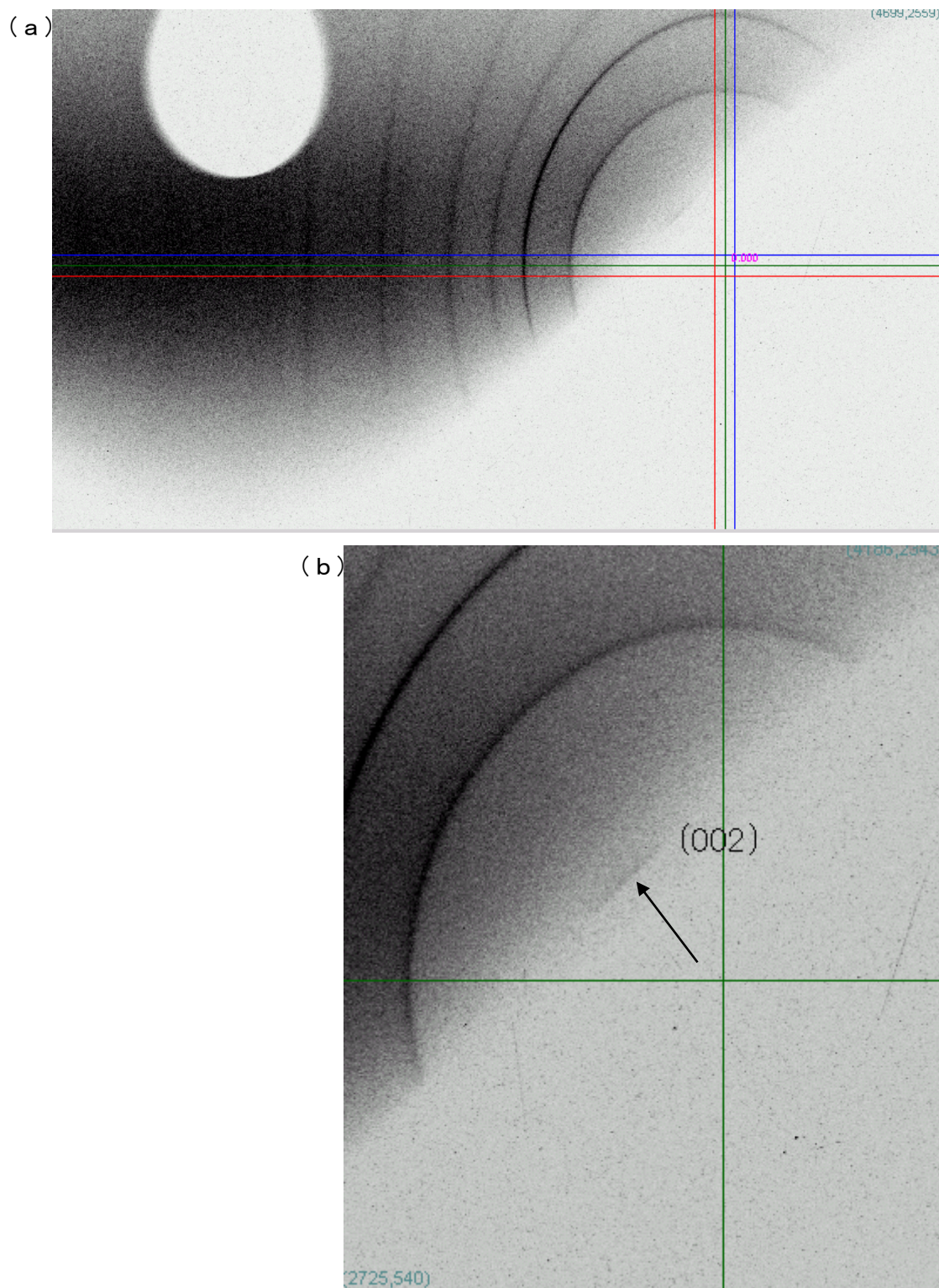


図 3-1-16 WS₂スパッタリング膜（下地表面粗さ Ra:0.7 μm）ディスクの摩耗部からの 2 次元 X 線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す）（a）：全体像 （b）：拡大した像

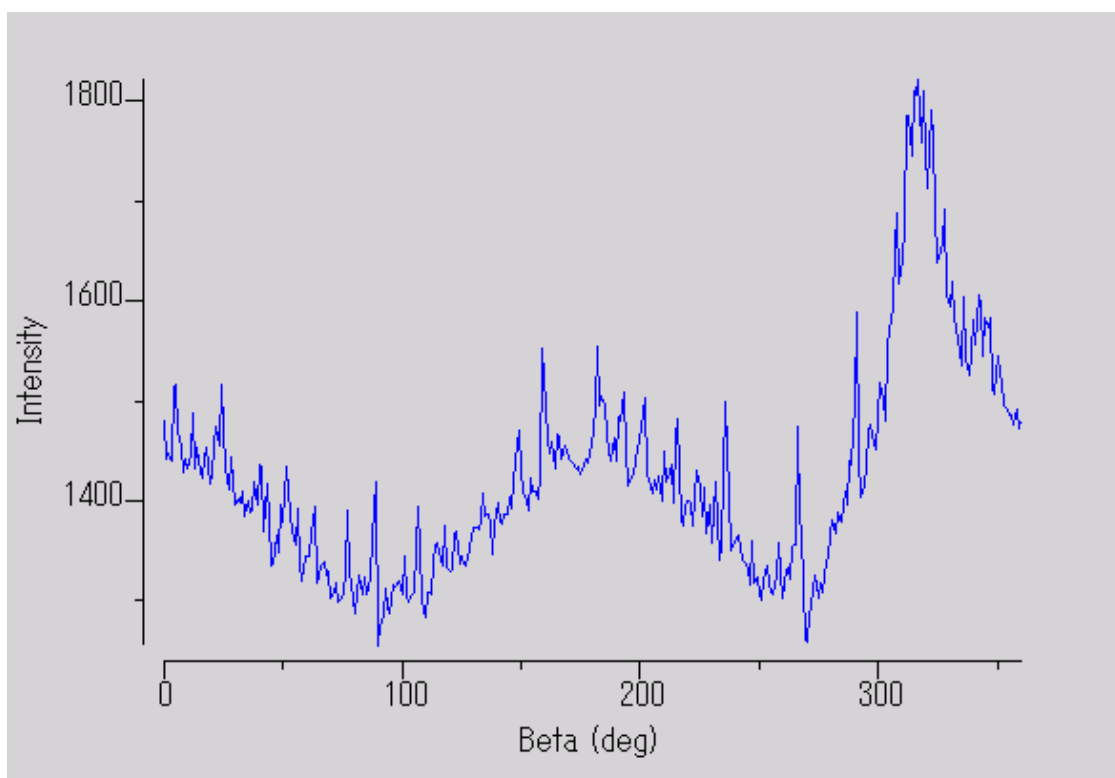


図 3-1-17 WS₂スパッタリング膜（下地表面粗さ Ra:0.7 μm）ディスクの摩耗部から回折された WS₂（002）面上のデバイリングに沿った強度分布

3.1.4. WS₂スパッタリング膜に関するまとめ

図 3-1-18 に WS₂スパッタリング膜の下地材表面粗さと摩擦係数および摩耗量の関係を示す。図 3-1-18 (A) が下地材表面粗さに対する摩擦係数の傾向について、同図の (A) が下地材表面粗さに対する摩耗量の傾向である。Ra : 0.013 μm の結果は摩擦係数が 0.2 に達した時点の摩擦回数が 7,000 回における値で、その他の試料については摩擦回数が 10,000 回の時の値である。図 3-1-18 (A) からわかるように、地材表面粗さが Ra=0.7 μm の時に最低摩擦係数を示し、表面を粗くすれば摩擦係数が低くなる傾向がみられる。それに対し、同図 (B) に示す摩耗量は、表面が粗くなると摩耗量が増加する傾向がみられる。表面粗さの違いにより影響する摩擦係数、摩耗量、IPXRD の (002)面の検出、そして摩擦係数の安定性に関するまとめを表 3-1-4 に示す。Ra:0.013 μm の結果は他の結果と摩擦回数が違うため、摩耗量については他の結果と比較することはできないが、摩擦係数と IPXRD 解析による (002) 面の検出の有無は比較ができるため、参考として載せる。摩擦係数の低さが上位である Ra : 0.7 μm および Ra:0.9 は両者とも摩耗量が多いという特徴がある。これは、表面が粗いことにより摩耗が多く発生し、摩耗することによって低摩擦係数を示すと考えられる。摩擦係数の安定性については Ra:0.4 μm および Ra:0.7 μm が、摩擦係数の数値に違いがあるものの数値の安定性を示した。同じく Ra:0.4 μm および Ra:0.7 μm について、IPXRD の β 解析により、(002) 面が存在していることを確認した。摩擦係数の安定性と基板面に平行に配置した (002) 面の存在に関係があると考えられる。低摩擦係数を発現させ、安定した摩擦係数を維持するためには、表面粗さと結晶構造の (002) 面の存在が大きく関係している。

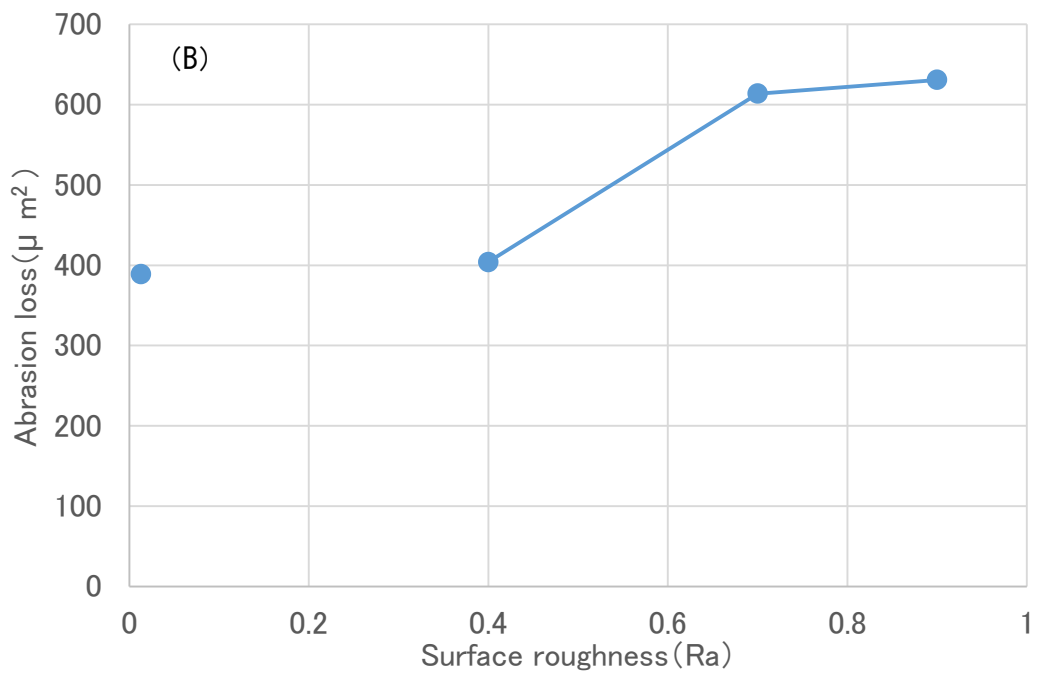
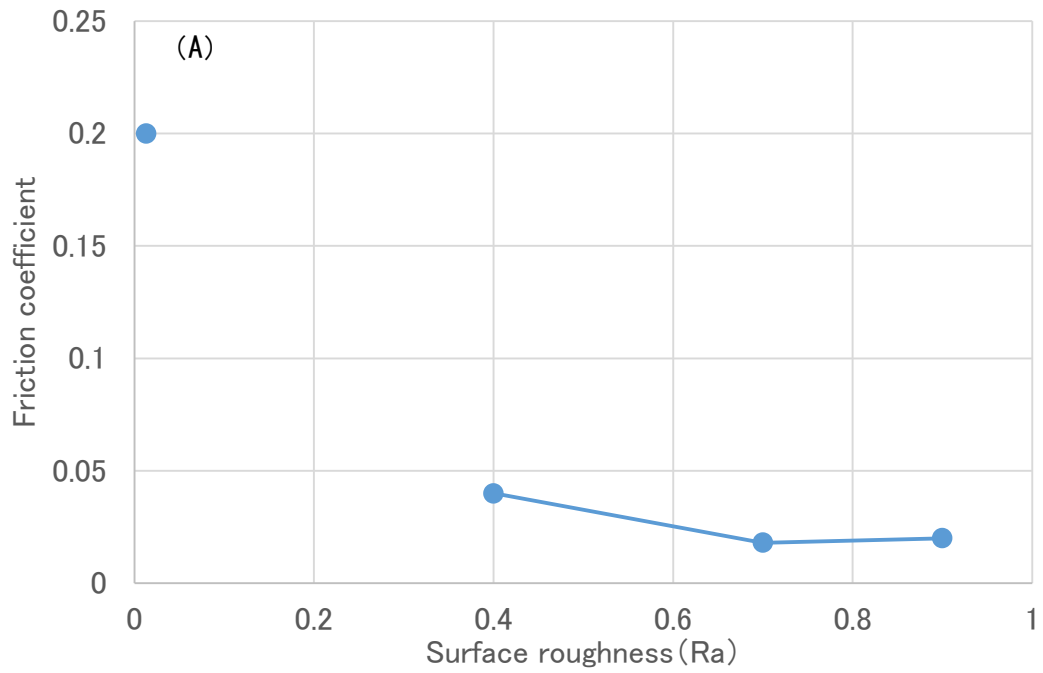


図 3-1-18 WS₂スパッタリング膜の下地材表面粗さ摩擦係数および摩耗量の関係
 (A) : 摩擦係数 (B) : 摩耗量

表 3-1-4 表面粗さの違いによる影響

Surface Roughness (Ra : μm)	0.013	0.4	0.7	0.9
摩擦係数の低さ (順位)	4	3	1	2
摩擦係数の安定性	乱れあり	安定	安定	乱れあり
摩耗量	中	中	大	大
(002) Plane	×	○	○	×

WS₂スパッタリング膜の結果をまとめると、次のようになる。

- (1) 下地材が鏡面ではWS₂のディスク上の密着性が乏しく、摩擦係数および寿命性能が向上しない。
- (2) 表面をあらすことにより、アンカー効果により、物理的密着性を高めた結果、潤滑性能を向上させることが可能である。
- (3) 下地材表面粗さがRa = 0.7 μm 付近に適した表面粗さ条件がある。
- (4) WS₂は摩擦によってランダム粒子が滑り、ディスク表面に対してすべり面が平行になる。すなわち層状構造が(002)に配向することによって低い摩擦係数を示すと考えられる。

3.2. WS₂ショットピーニング膜

実用化されている固体潤滑剤は寿命や密着性、潤滑性などの性能を向上させるために結合剤や添加材を駆使して成膜されることが多いが、実用化を目指すためには WS₂ そのものの性能も知る必要がある。最上面を WS₂ の粉末で仕上げることができ、薄膜による成膜が可能なショットピーニング処理を用いて試料を作製した。粉末粒径により性能が異なることが考えられるので、粉末粒径の影響を明らかにするために、実用実績がある 2 μm の WS₂ 粉末および米国で実用実績を持つ 0.5 μm WS₂ 粉末を用いたショットピーニング膜について、往復動摩擦試験および回転摩擦試験を行った。回転摩擦試験では真空雰囲気中で温度条件を①室温、②100 °C、③200 °C、④300 °C、⑤400 °C、⑥500 °Cに変えて、摩擦試験を行った。

3.2.1. ショットピーニング膜の成膜方法

ショットピーニング法とは、金属材料表面に金属球体や非金属球体（ガラスビーズ等）を高圧ガスで吹き付けて表面の加工を行う手法で、金属が粒子による圧力によって鍛えられることにより硬くなる特性を利用し、金属表面を自己で硬質化させるために用いられている [43]。

この手法を応用して WS₂ 潤滑粉末を特定のガス圧力で吹き付けることにより基板材表面に高速流体を衝突させ、潤滑コーティングを行う方法である。図 3-2-1 にショットピーニングの成膜イメージを表 3-2-1 に成膜条件を示す。ショットピーニングによる成膜は最表面を潤滑剤である WS₂ のみで仕上げることが可能であり、図 3-2-2 に示す WS₂ ショットピーニング試料の写真から見られる青灰色の表面は WS₂ から成り、膜厚は 0.5 μm 以下である。最表面を潤滑剤のみで仕上げることにより、潤滑剤そのものの性能を評価することができる。

ショットピーニングによるWS₂試料は摩擦試験後の分析に重きを置いた試料である。使用する粉末により潤滑性能が異なり、優れた粉末条件を検討するために、日本潤滑剤株式会社により製品化され、地上用真空機器では既に採用実績がある2μm-WS₂粉末によるショットピーニング膜、そしてMicro surface Inc. によって製品化されている0.5μm-WS₂粉末によるショットピーニング膜と2種類の粉末粒径条件でショットピーニング成膜を行った。

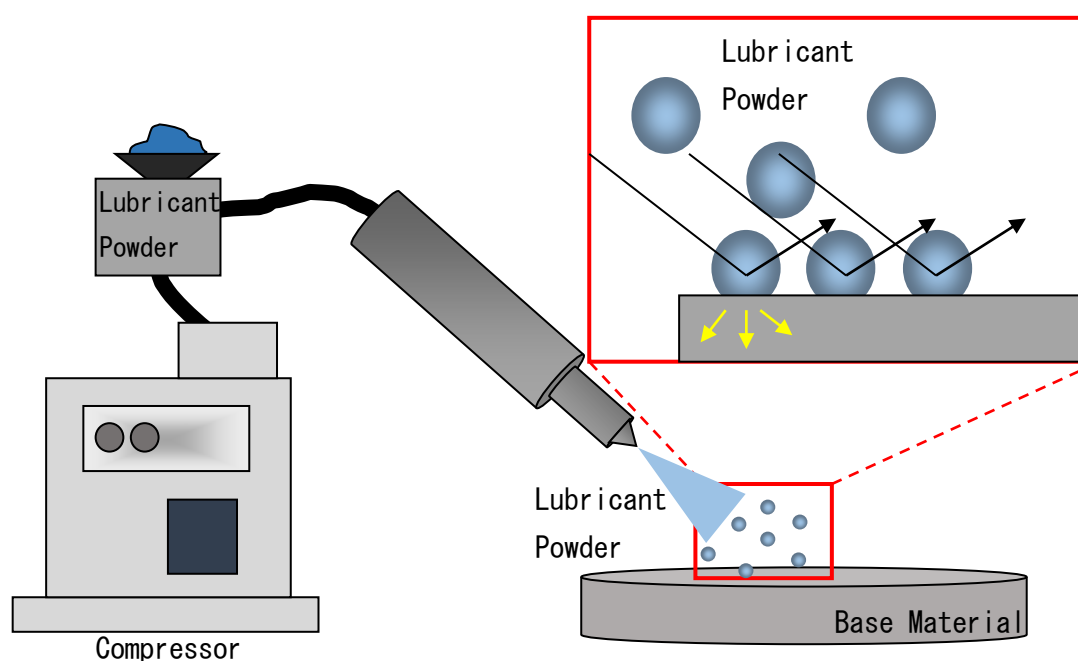


図 3-2-1 WS₂ ショットピーニング成膜イメージ

表 3-2-1 WS₂ ショットピーニング膜の成膜条件

Lubricant Powder Size	Coating Pressure	Thickness
2 μm	8 MPa	>0.5 μm
0.5 μm		

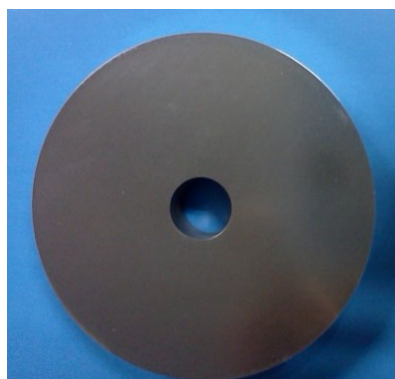


図 3-2-2 WS₂ショットピーニング膜の外観

3. 2. 2. 摩擦試験結果と試験後の表面状態

(1) 往復動摩擦試験結果

粒径が 2 μm の WS₂ 粉末および粒径が 0.5 μm の WS₂ 粉末ショットピーニング膜における往復動摩擦試験機結果を図 3-2-3 に示す. 真空中試験では摩擦係数 0.02 程度と極めて低い摩擦係数となった. 優れた摩擦係数の傾向を示した真空中ステンレス材の摩擦試験の再現性を確認するために, 再試験を行ったがおおよそ類似の傾向を示した. 特に試験回数 4000 回までの摩擦係数推移はほぼ一致しており, 4000 回以下では極めて低い摩擦係数で再現性もあるといえ, さらに 2000 回前後の摩擦係数が極めて低いことがわかる. 試験後の試料を観察した結果を図 3-2-4 に示す. ディスクの摩耗痕深さはおよそ 30 μm 程で, 幅は真空中試験で 300 μm であった.

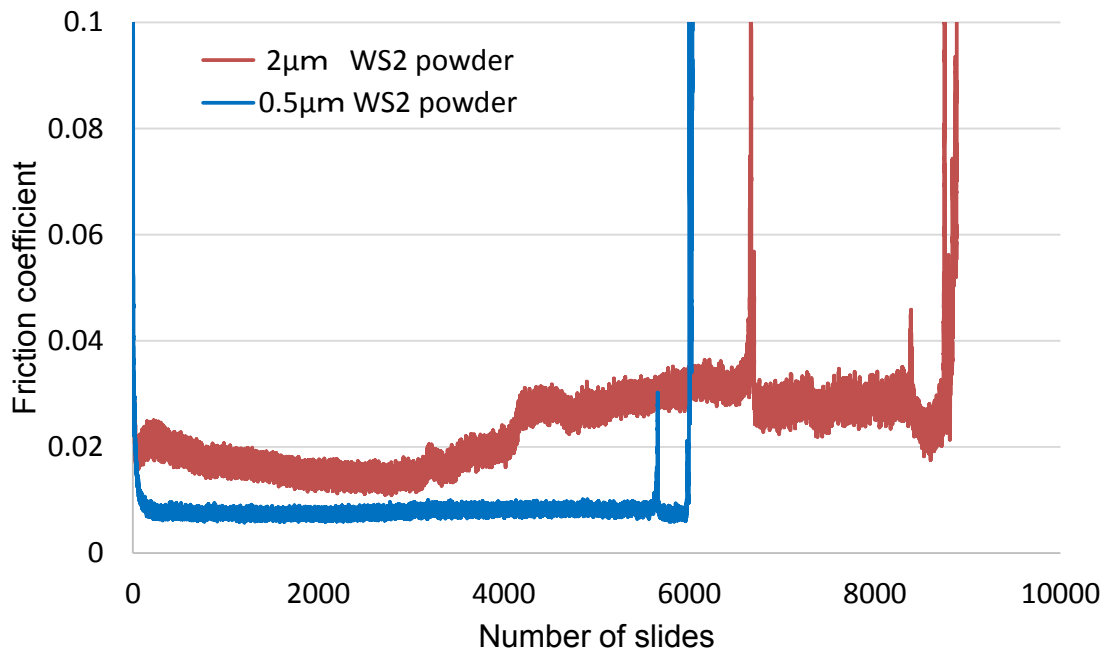


図 3-2-3 2 μm WS₂ 粉末および 0.5 μm WS₂ 粉末ショットピーニング膜の往復動摩擦係数推移

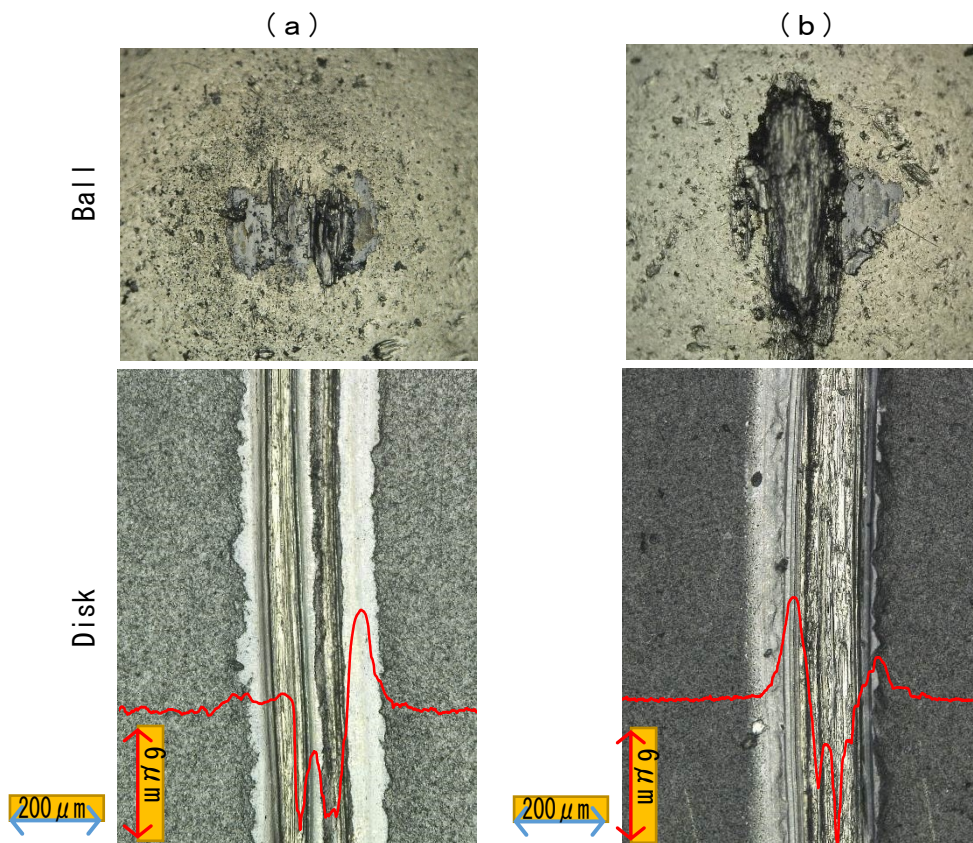


図 3-2-4 2 μm WS₂ 粉末および 0.5 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜の往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (a) : 2 μm WS₂ 粉末, (b) : 0.5 μm WS₂ 粉末

(2) 真空高温回転摩擦試験

図 3-2-5 に $0.5 \mu\text{m}$ WS_2 粉末を使用したショットピーニング被膜の摩擦速度 0.1 m/s 真空室温回転式摩擦試験の室温, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ における摩擦係数推移を示す. 室温は摩擦係数が計測不能なほど低かったため, 参考値とする. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 試験では摩擦係数が 0.01 を下回るほど低い値で安定した状態で試験を終了した. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 試験では平均摩擦係数 0.03 程度であり, 低摩擦であったが, 摩擦回数 600 回ほどで摩擦係数が上昇し寿命に到った. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 試験では摩擦係数 0.04 以下であったが, 摩擦初期に寿命に到った. 摩擦係数および寿命において温度依存性がみられる結果となった.

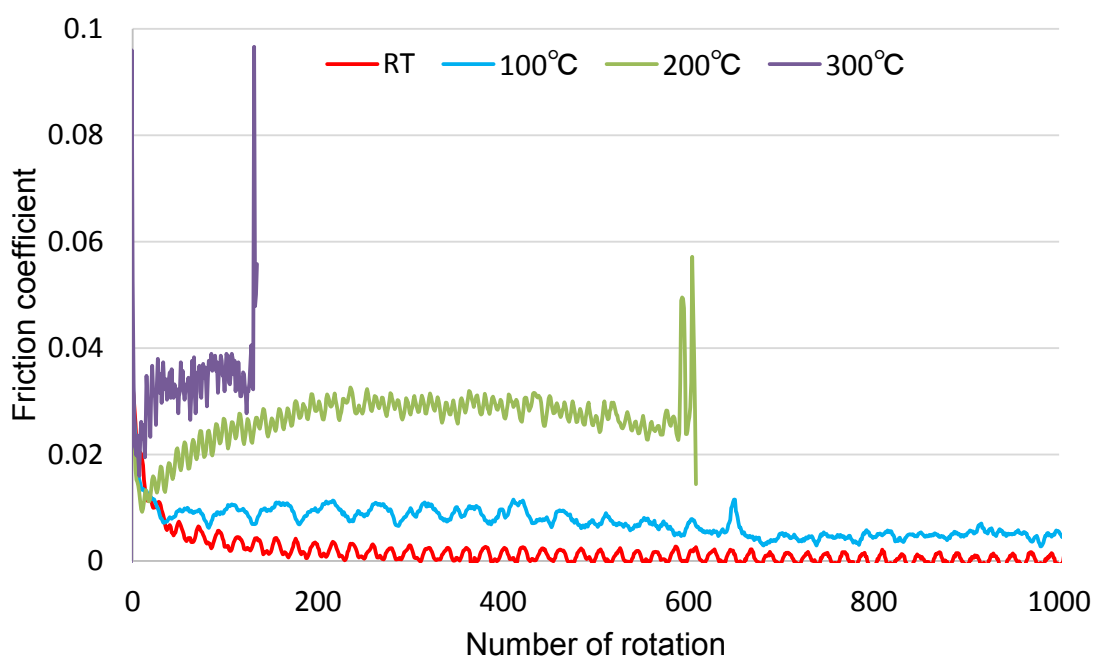


図 3-2-5 $0.5 \mu\text{m}$ WS_2 粉末を使用したショットピーニング被膜の摩擦速度 0.1 m/s 真空室温回転式摩擦試験における摩擦係数推移

図 3-2-3 で示したように 2 μm WS_2 粉末ショットピーニング被膜は真空室温環境において摩擦回数 2000 回前後で低摩擦係数を示した。よって、真空高温回転試験ではその直近の 1000 回時点で試験を終了し、摩擦回数を一律にして、摩擦係数や摩擦試験後の表面状態の評価を行った。摩擦速度は 0.1 m/s および 0.5 m/s で行った。

図 3-2-6 に 2 μm WS_2 粉末ショットピーニング被膜の真空室温での摩擦試験による摩擦係数の推移を示す[44]。試験温度は室温, 100 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$ の 6 条件である。室温では回転速度に関わらず摩擦係数は類似の傾向を示し、試験開始時に摩擦係数が上昇した後、すぐに摩擦係数が 0.01 を下回る低摩擦係数を示した。その後、摩擦係数 0.01 から 0.02 の間で安定した数値を示し、試験を終了した。

100 $^{\circ}\text{C}$ でも回転速度に関わらず摩擦係数は類似の傾向を示し、試験開始時に摩擦係数が上昇した後、すぐに 0.01 に達するほどの低摩擦係数を示した。摩擦係数 0.01 から 0.04 の間で安定した数値を示した。

200 $^{\circ}\text{C}$ では回転速度 0.1 m/s の試験では摩擦回数 200 に摩擦係数 0.04 まで上昇したが、その後摩擦係数は下がり、試験終了時には摩擦係数が 0.01 以下であった。回転速度 0.1 m/s の試験に反し回転速度 0.5 m/s の試験では摩擦回数 100 回を超えたところで、急激に摩擦係数が上昇し、試験を停止させた。

400 $^{\circ}\text{C}$ でも回転速度に関わらず摩擦係数は類似の傾向を示し、試験開始時に摩擦係数が 0.08 近くに上昇した後、回転速度 0.1 m/s 試験では摩擦係数 0.1 から 0.06 の間で変動はあるものの一定した値で、平均摩擦係数 0.08 で試験を終了した。400 $^{\circ}\text{C}$ において摩擦係数に大きな振動がみられる理由は被膜面に膜厚が不均一な分布があることにより実振動に幅が生じ、サンプリング周波数と干渉によってエリアジングが発生し、実際の 25 倍程度の振動として現れている。回転速度 0.5 m/s 試験では摩擦係数 0.08 で安定したまま試験を終了した。500 $^{\circ}\text{C}$ 真空環境では試験続行不可能となった。

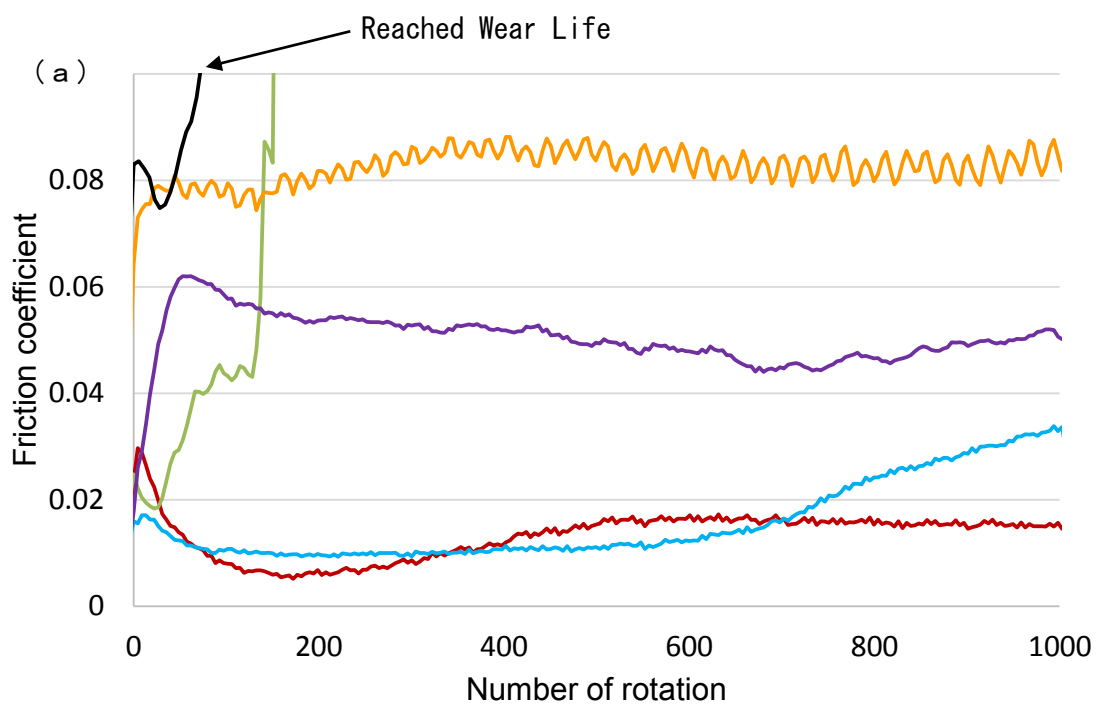
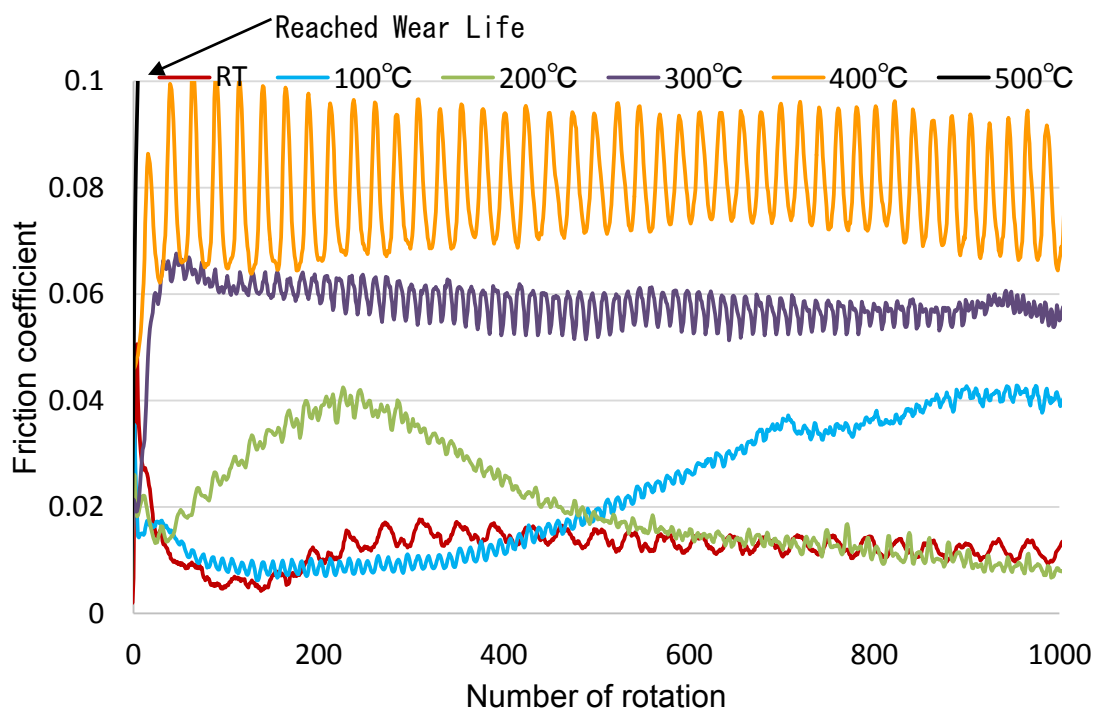


図 3-2-6 $2\mu\text{m WS}_2$ 粉末を使用したショットピーニング被膜の真空室温回転式摩擦試験における摩擦係数推移 (a) : 摩擦速度 0.1m/s, (b) : 摩擦速度 0.5m/s

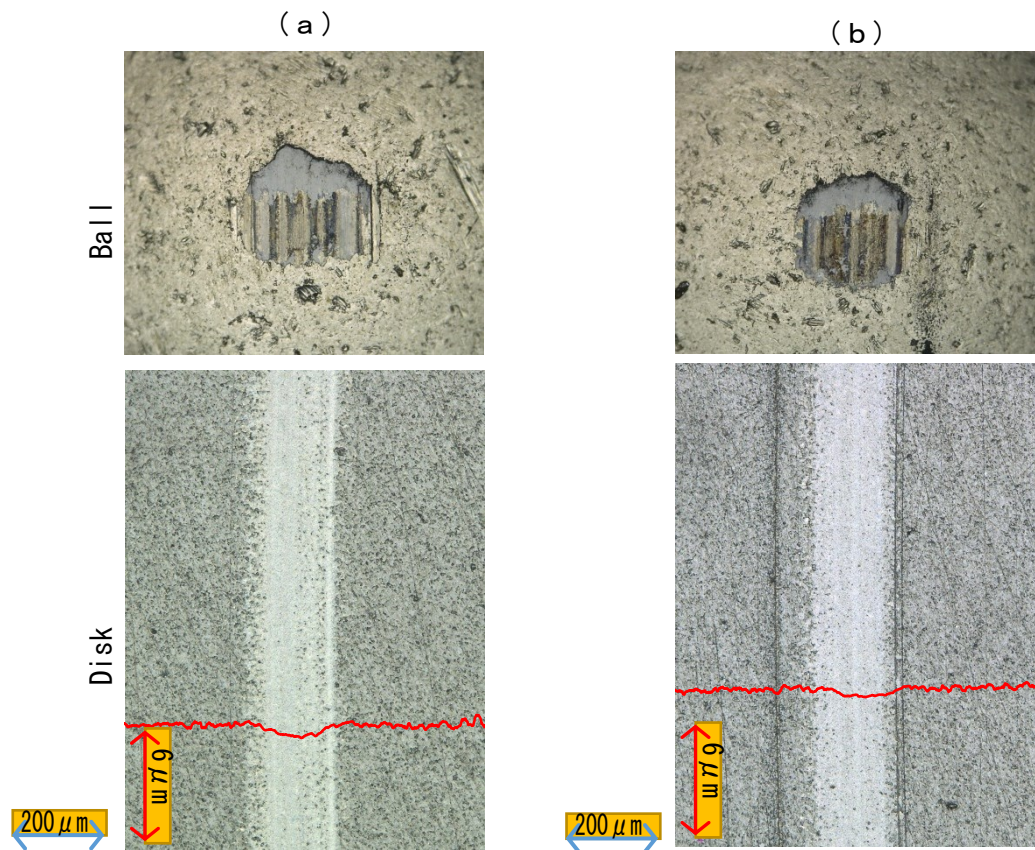


図 3-2-7 2 μm WS_2 粉末を使用したショットピーニング被膜の真空室温回転式摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (a) : 摩擦速度 0.1 m/s, (b) : 摩擦速度 0.5 m/s

試験終了時におけるディスクおよびボールの表面状態を示す顕微鏡写真および表面粗さ計測結果を図 3-2-7～図 3-2-12 に示す。図 3-2-7 に示す真空室温試験の結果から摩擦速度 0.1 m/s と摩擦速度 0.5 m/s の両速度条件におけるディスク側の摩耗深さはほぼ同じで、0.1 m/s 試験では 1 μm 程度で、0.5 m/s 試験では 0.5 μm 程度であることがわかる。摩耗幅は両者とも 200 μm 程であった。ボール側にはディスク側の潤滑剤が移着したと思われる移着膜が付着している。移着膜の中央部に摩擦方向によるものと思われる縦の縞模様と、その周囲には潤滑被膜と同様の色の移着膜が確認できる。100 $^{\circ}\text{C}$ 試験終了時におけるディスクおよびボールの表面状態を示す顕微鏡写真お

よび表面粗さ計測結果を図 3-2-8 に示す。速度条件による摩耗形状には差があり、ディスク側の摩耗深さは 0.1 m/s 試験では 2 μm 程度で、0.5 m/s 試験ではほとんど摩耗が確認できず、粗さ計でも測定できない程であった。摩耗幅は 0.1 m/s 試験では 300 μm 程度で、0.5 m/s 試験では 200 μm であった。また、0.1 m/s 試験では摩耗部は摩擦によって金属光沢が現れているのに対し、0.5 m/s 試験では非摩耗部と同色の個所が摩擦面に点在していた。両者ともボール側にはディスク側の潤滑剤が移着したと思われる移着膜が付着していた。

200 $^{\circ}\text{C}$ 試験終了時におけるディスクおよびボールの表面状態を示す顕微鏡写真および表面粗さ計測結果を図 3-2-9 に示す。試験後の表面状態からもわかるように、優れた摩擦係数で試験を終えた回転速度 0.1 m/s の試験ではディスク側の摩耗深さは 1 μm 程度であるのに対し、回転速度 0.5 m/s 試験では 5 μm 以上であった。摩耗幅は 0.1 m/s 試験では 300 μm 程度で、0.5 m/s 試験では 500 μm であった。ボール側の観察結果から回転速度 0.1 m/s の移着膜は室温試験の形状に近いが、回転速度 0.5 m/s 試験では、ディスクの下地材と擦れ合ったかのような状態が見られた。両者とも全く異なる結果となった。図 3-2-6 に示す回転速度 0.5 m/s の摩擦係数推移では 200 回以前に潤滑膜が破断し寿命に達していた。200 $^{\circ}\text{C}$ における試験では摩擦係数の推移と顕微鏡観察、表面粗さの測定において特異な挙動を示した。

図 3-2-9 は 300 $^{\circ}\text{C}$ 試験終了時におけるディスクおよびボールの表面状態を示す。ディスクの摩耗量は速度による違いが見られず摩耗状態も両者に顕著な違いは認められないが、ボール側の移着面は 0.5 m/s の方が摩擦方向に引き伸ばされたような跡が見られた。室温や 100 $^{\circ}\text{C}$ のボール面と比較すると、300 $^{\circ}\text{C}$ では移着膜に滑らかさがなく、歪な凹凸が存在し、摩耗粉と思われる黒色物質の生成も多く発生していることがわかった。しかしながら、摩擦係数は 0.06 に上昇しているが摩耗部分、ボール表面は室温

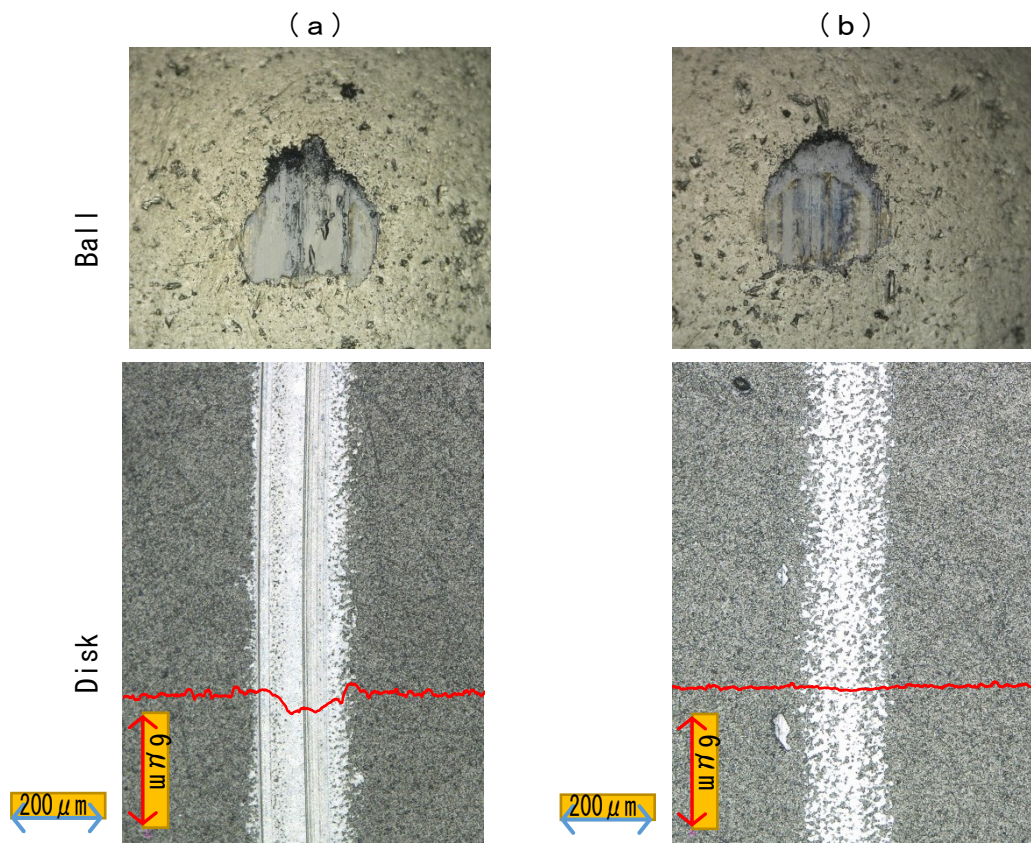


図 3-2-8 2 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜の真空 100 °C回転式摩擦試後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (a) : 摩擦速度 0.1 m/s, (b) : 摩擦速度 0.5 m/s

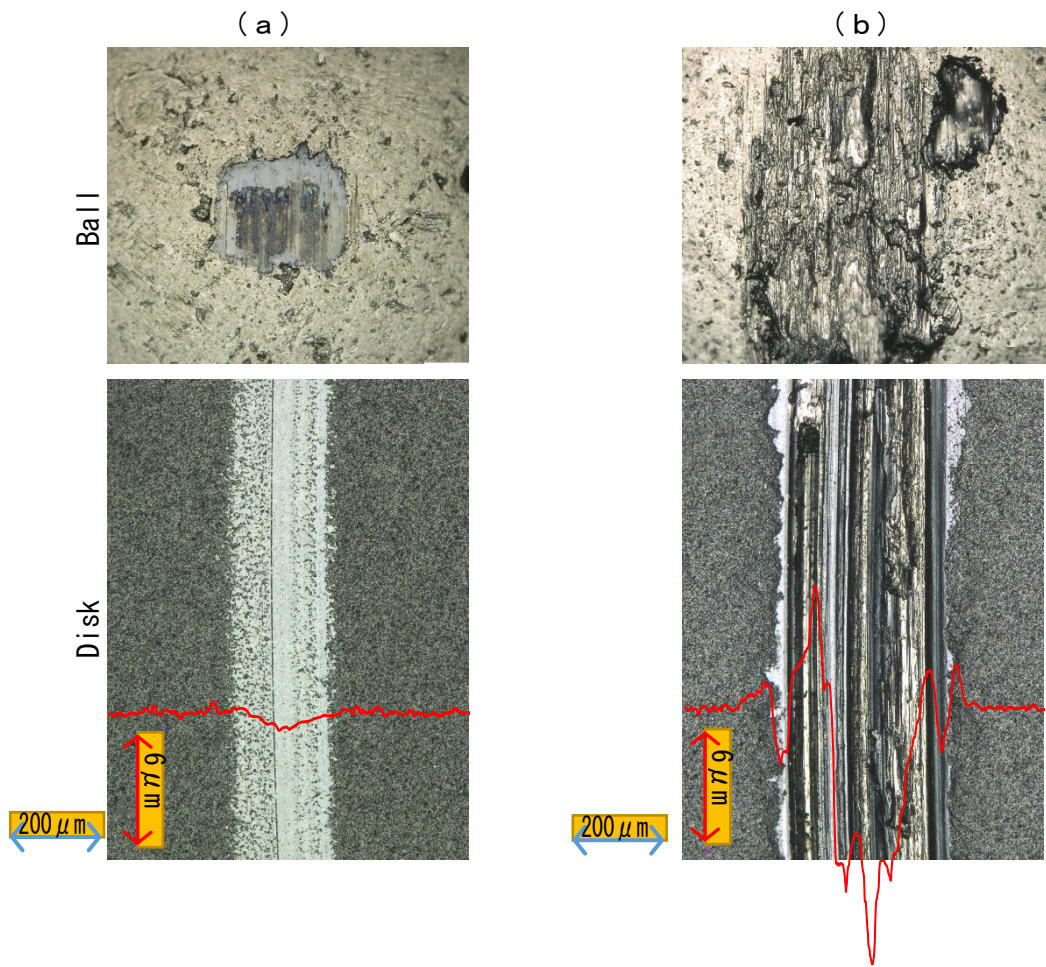


図 3-2-9 2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の真空 200 °C回転式摩擦試後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (a) : 摩擦速度 0.1 m/s, (b) : 摩擦速度 0.5 m/s

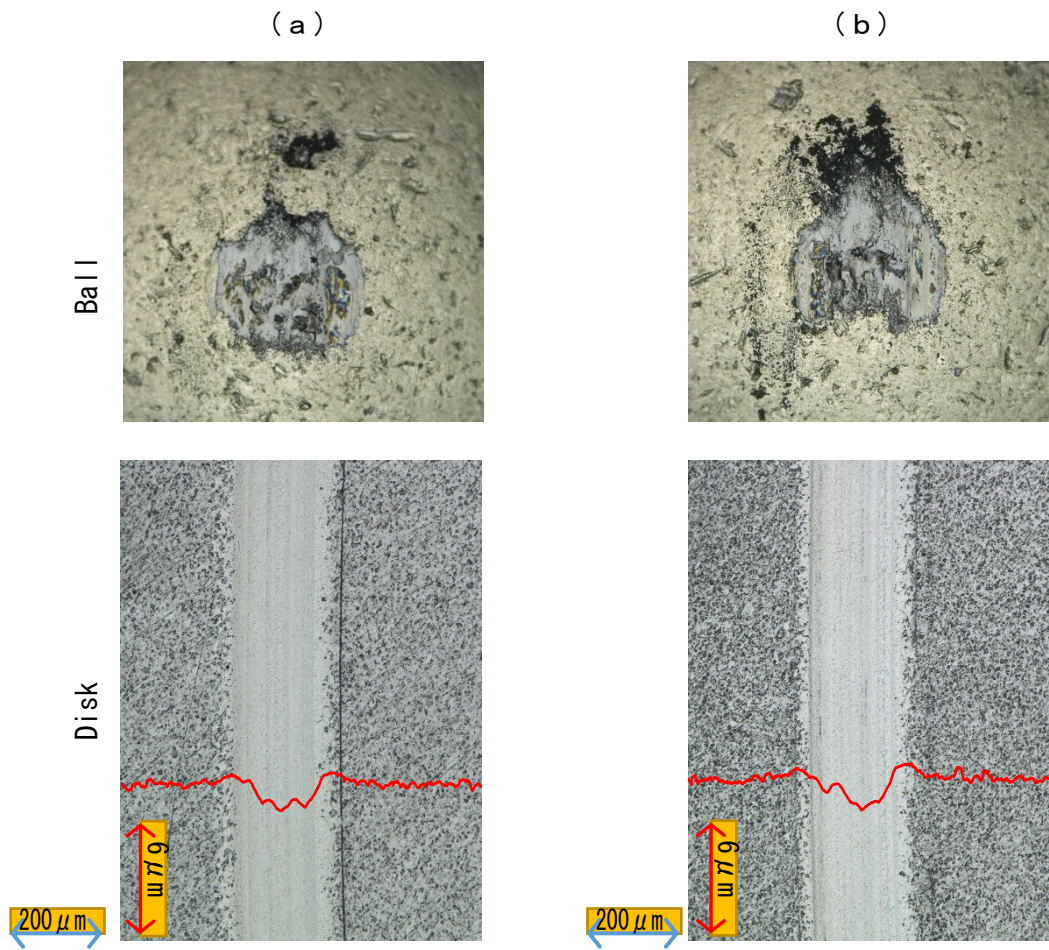


図 3-2-10 2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の真空 300 °C 回転式摩擦試後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (a) : 摩擦速度 0.1 m/s, (b) : 摩擦速度 0.5 m/s

や 100 °C の試験結果と同様の傾向であった。

図 3-2-11 に示すように 400 °C では速度条件による摩耗形状には差があり、ディスク側の摩耗深さは 0.1 m/s 試験では 4 μm 程度で、0.5 m/s 試験では 3 μm 程度だった。摩耗幅は 0.1 m/s 試験では 400 μm 程度で、0.5 m/s 試験では 500 μm で、両者とも摩擦面が滑らかである。ボール側にはディスク側の潤滑剤が移着したと思われる移着膜が両試験とも付着していた。写真の配置に対して縦方向の移着膜長さに違いがあり、0.1 m/s 試験では 300 μm 弱で、0.5 m/s 試験では 500 μm 程度であった。これは、試験速度による影響で、速度が速い方が移着膜を引き延ばす力があつたものと考えられる。

図 3-2-12 に示す 500 °C の結果から速度条件による摩耗形状には差があり、ディスク側の摩耗深さは 0.1 m/s 試験では 4 μm 程度で、0.5 m/s 試験では 6 μm 程度であった。摩耗幅は 0.1 m/s 試験では 400 μm 程度で、0.5 m/s 試験では 600 μm で、激しく損傷していることがわかる。両者ともボール側にはディスク側の潤滑剤が移着したと思われる移着膜が若干確認できるが、最表面にはディスクの下地材と擦れ合ったかのような金属同士の擦れ合いの状態が観察できた。

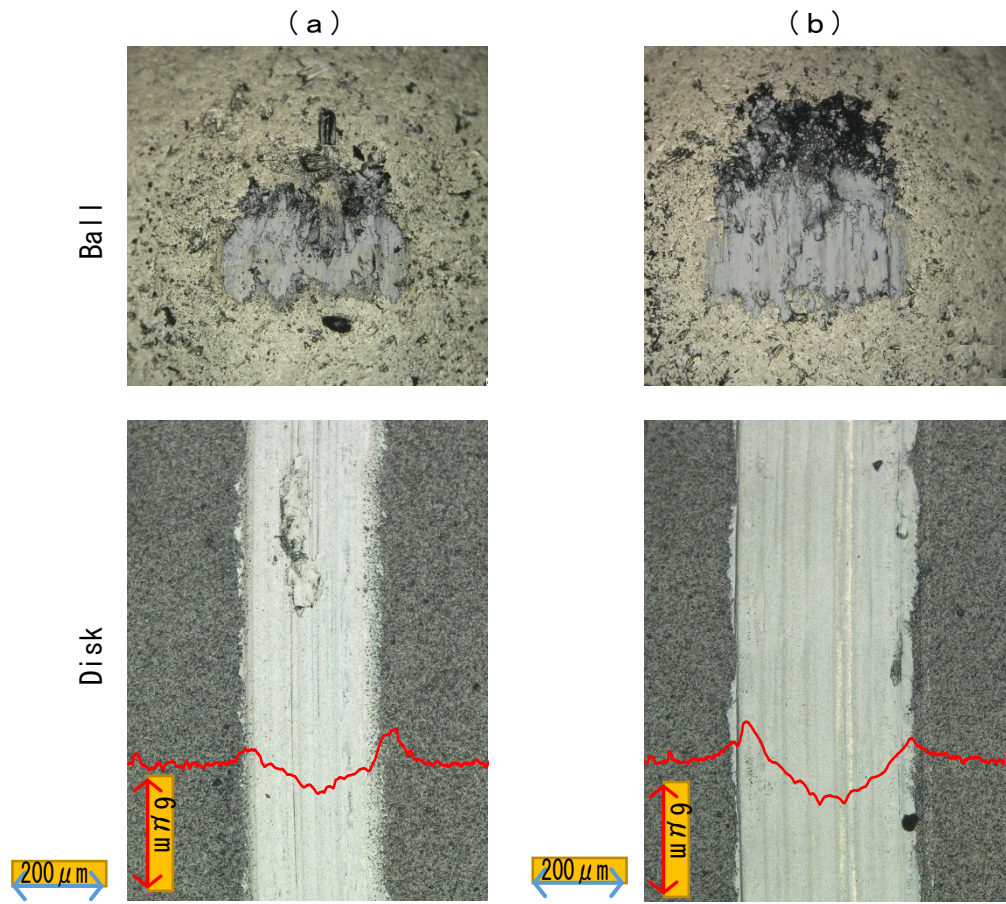


図 3-2-11 2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の真空 400 °C 回転式摩擦試後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (a) : 摩擦速度 0.1 m/s, (b) : 摩擦速度 0.5 m/s

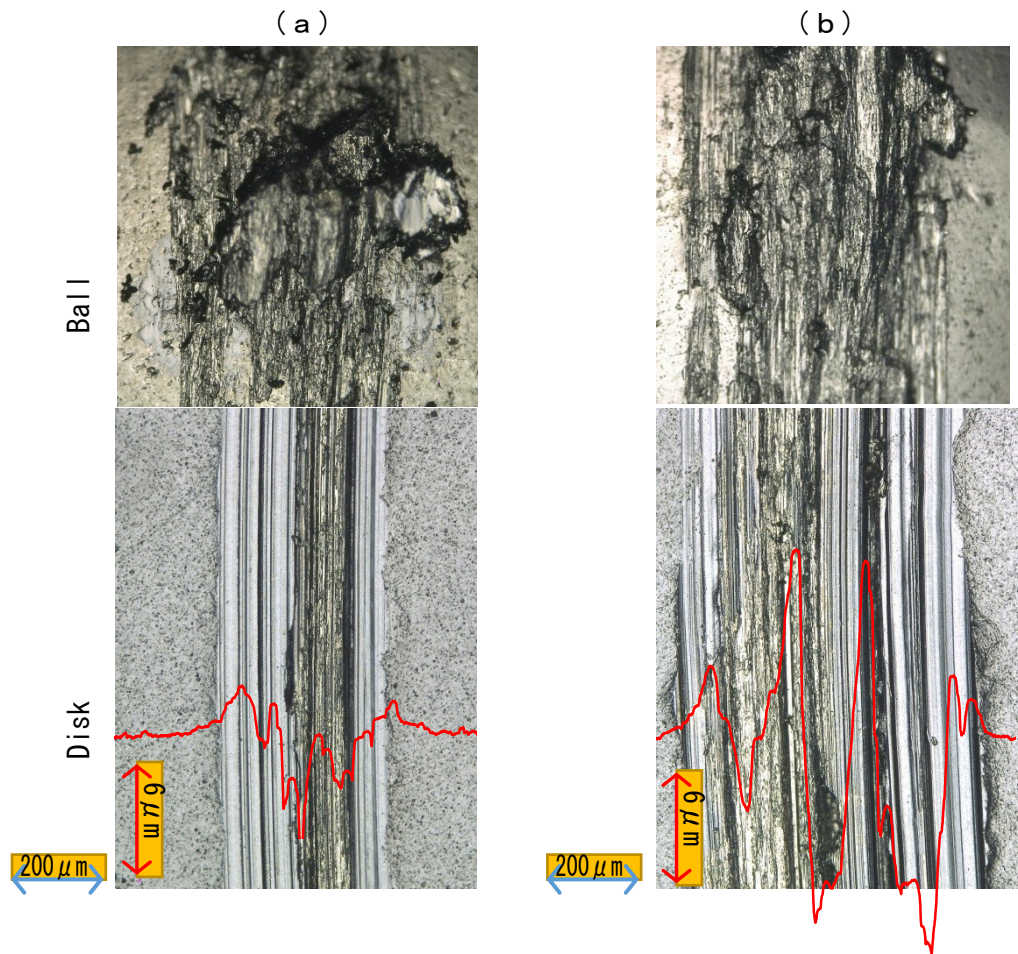


図 3-2-12 2 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜の真空 500°C 回転式摩擦試後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (a) : 摩擦速度 0.1 m/s, (b) : 摩擦速度 0.5 m/s

(3) WS₂ 粉末ショットピーニング膜摩擦試験の試験温度の影響

2 μm WS₂ 粉末ショットピーニング膜については摩擦速度 0.1 m/s, 0.5 m/s で試験を行ったが, どちらの速度条件においても明確な温度依存性が見られる結果となった。

試験全体を通して注目すべきことは, どちらの速度試験においても 400 °C 真空環境で摩擦係数 0.1 以下を示した点にある。この高温試験条件での摩擦係数としては大変低い値と言える。また, 400 °C 真空環境では低摩擦を示したが, 500 °C 真空環境では試験開始初期の段階で寿命に到った。この結果から 2 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜の真空中における温度限界が 400 °C~500 °C の間にあることが明らかとなった。

2 μm WS₂ ショットピーニング被膜の 0.1 m/s の結果と比較すると, 200 °C 真空および 300 °C 真空における寿命の差が明らかとなり, 0.5 μm 粉末の方が明らかに短い結果となった。対して, 摩擦係数の値は 0.5 μm 粉末の方が顕著に低いという傾向を示した。以上の結果から, 真空 100 °C 以下で低摩擦係数を求める場合は粉末サイズが 0.5 μm が優れており, 300 °C や 400 °C 真空である程度の寿命を要求する場合は 2 μm が有効であると結論できる。

図 3-2-13 は摩擦初期から摩擦回数 200 回までの摩擦係数と試験終了時である摩擦回数 1000 回における摩擦係数結果の温度依存性を示すグラフである。0.5 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜は試験温度を上昇させると摩擦係数も高くなるという正の温度依存性を示した。2 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜と 0.5 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜を比較すると 0.5 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜の寿命は短い, 低い摩擦係数を示した。2 μm WS₂ 粉末ショットピーニング被膜の前者の結果では摩擦速度 0.5 m/s の 200 °C が摩擦回数 200 回到達前に摩擦係数が急に上昇したため, 温度依存性から外れる結果となった。また, 試験終了時の結果では同じく 200 °C にお

いて摩擦速度 0.1 m/s の試験では室温試験での摩擦係数に重なる程の低摩擦係数を示した。これらの結果から 2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の摩擦係数の温度依存性は温度とともに摩擦係数が上昇する傾向にあるものの、200 $^{\circ}\text{C}$ において特異点が認められる。200 $^{\circ}\text{C}$ において特異点が現れた原因は真空チャンバー内の吸着した水分が影響していると考えられる。真空チャンバーは 100 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間のベーキングを行った後、試験を行っているが、ベーキングを行っても残留する吸着した水分が存在する。速度 0.1 m/s の試験において摩擦係数が 0.04 でピークを示し再び低い摩擦係数になったことから、真空チャンバー内の吸着水分の影響が考えられる。

0.5 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の試験温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上における移着膜は 2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の試験温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上の移着膜形状に類似しており、横に引き伸ばされたようないびつな形状をしている。

ディスク側も同様のことが言える。2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の摩擦速度 0.5 m/s の 200 $^{\circ}\text{C}$ 試験を除き、試験温度 300 $^{\circ}\text{C}$ までは摩耗部の幅がどの被膜も 200 μm 程度だが、2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜のディスク表面の摩耗部と非摩耗部の境目が顕著でなく、摩擦範囲内に関わらず、非摩耗部と同色のエリアが点在しているのに対し、0.5 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜は摩耗部と非摩耗部の境目が明確で波状の線で区切られており、2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の試験温度 400 $^{\circ}\text{C}$ における摩耗形状に類似している。移着面の形状と寿命に相関関係があると考えられる。

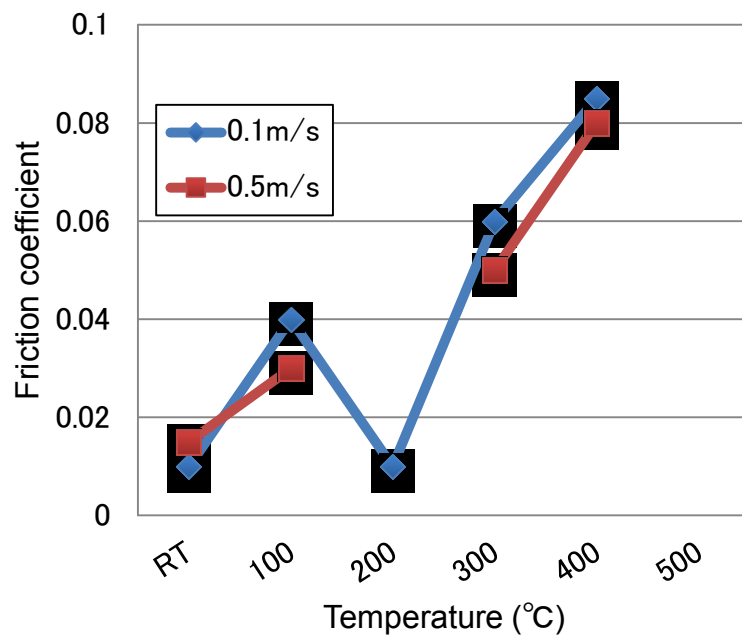
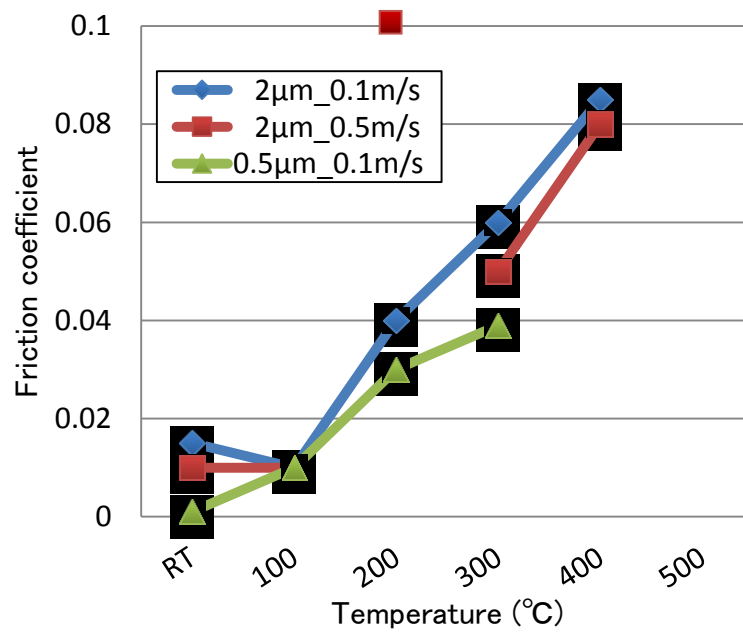


図 3-2-13 WS₂ ショットピーニング膜の試験温度条件と摩擦係数の相関図
 (上段: 試験回数 200 回まで, 下段: 試験終了時)

3.2.3. IPXRD による結晶構造解析

WS₂ ショットピーニング膜における試験後の分子構造や表面結合状態を調べるために IPXRD 分析, XPS 分析および XAFS 分析を行った。

2 μmWS₂ 粉末ショットピーニング被膜の回転摩擦試験後における相手側ボール表面の移着膜について IPXRD 回折を行った。図 3-2-14 に 2θ-強度回折パターンを示す。

WS₂ ショットピーニング膜を摩耗試験したボールからの強度は非常に弱いですが, (002) ピークが検出された。図 3-2-15 はボール表面からの 2 次元回折パターンである。14° ~ 15° の間に (002) ピークが存在している。この (002) ピークが確認できた角度 14.3° の位置で β 変換した円周上の強度分布を図 3-2-16 に示す。図 3-2-16 の結果から, (002) ピークが 315° の像の位置に明らかなピークが出ていることが確認できる。これは摩耗により WS₂ がボール面に移着した移着膜からの回折パターンの結果であり, その WS₂ の構造が 2H 構造を持ってボール表面に (002) 面が平行に配向していることを示す直接的な証拠である。図 3-2-17 に X 線回折パターンから推測できる WS₂ (002) 面の配向を模式的に示す。

図 3-2-18~図 3-2-21 に 100 °C真空および 400°C真空摩擦試験で使用した摩耗部および非摩耗部における 2 次元回折像と (004) ピーク, (002) ピーク, (103) ピークの位置で β 変換した円周上の強度分布結果を示す。(004) 面, (002) 面は摩擦面あるいは平行な面に配向し, 同様に变化する可能性があるが, (103) ピークは摩擦面と交差している面なので摩擦による変化はないと考えられる。温度条件や摩耗部および非摩耗部における (004) 面配向度および (002) 面配向度を比較するために, (103) ピーク高さを基準とし, (004) ピーク高さおよび (002) ピーク高さの割合を数値化し比較を行った。

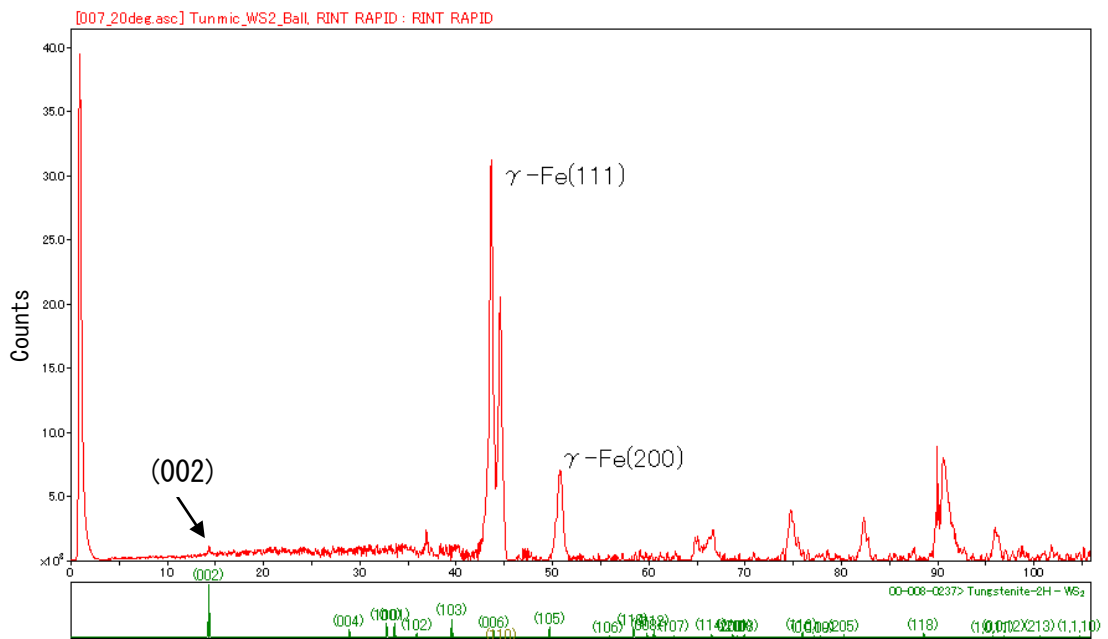


図 3-2-14 WS₂ ショットピーニング膜摩擦試験で使用したボール摩耗部の IPXRD による 2θ 回折パターン

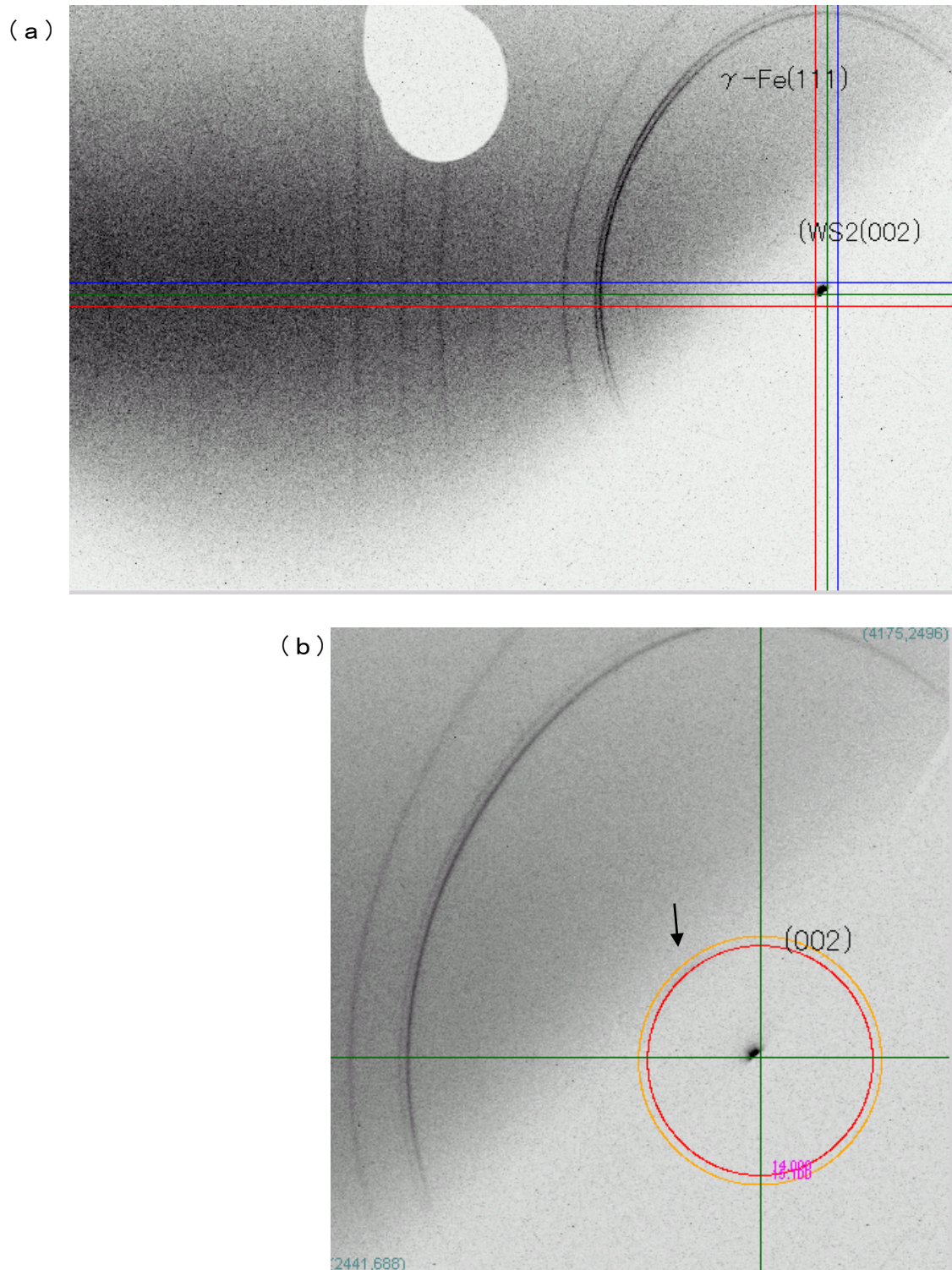


図3-2-15 WS_2 ショットピーニング膜摩擦試験で使用了ボール摩耗部の2次元X線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す）（a）：全体像（b）：拡大した像

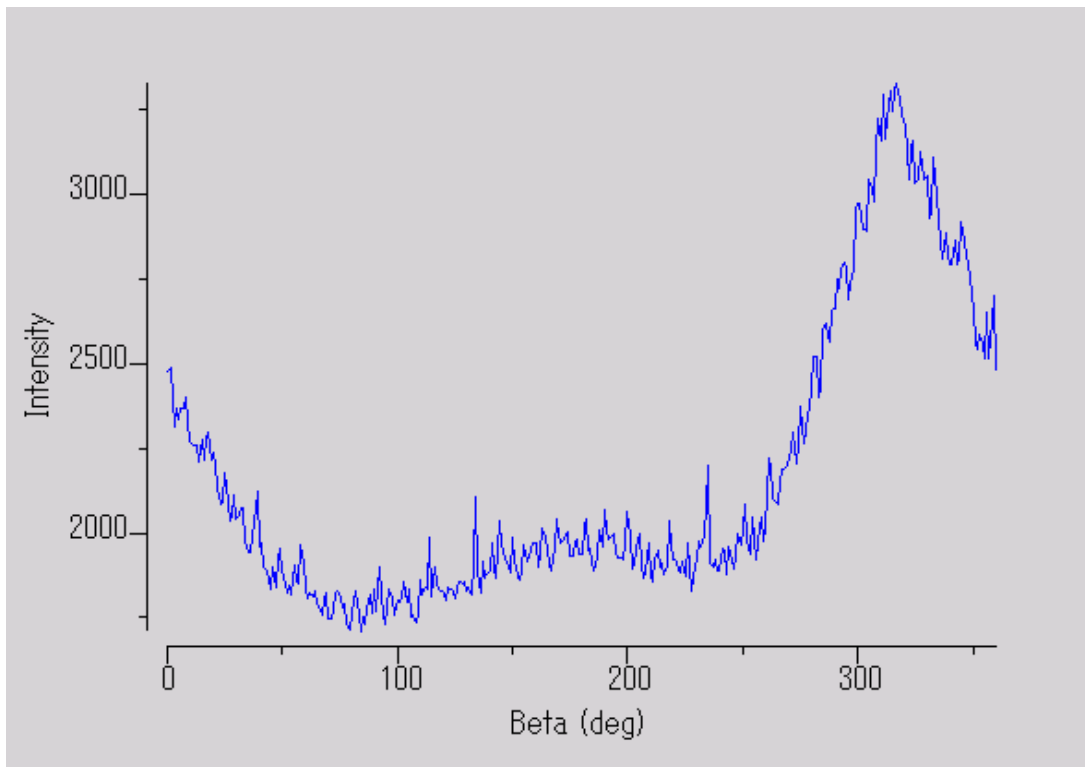


図 3-2-16 WS₂ショットピーニング膜摩擦試験で使用了ボール摩耗部から回折された WS₂ (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布

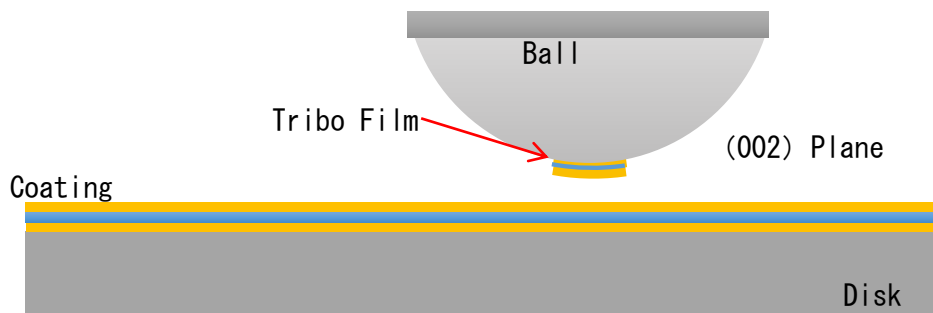


図 3-2-17 X線回折パターンから推測できる WS₂ (002) 面の配向

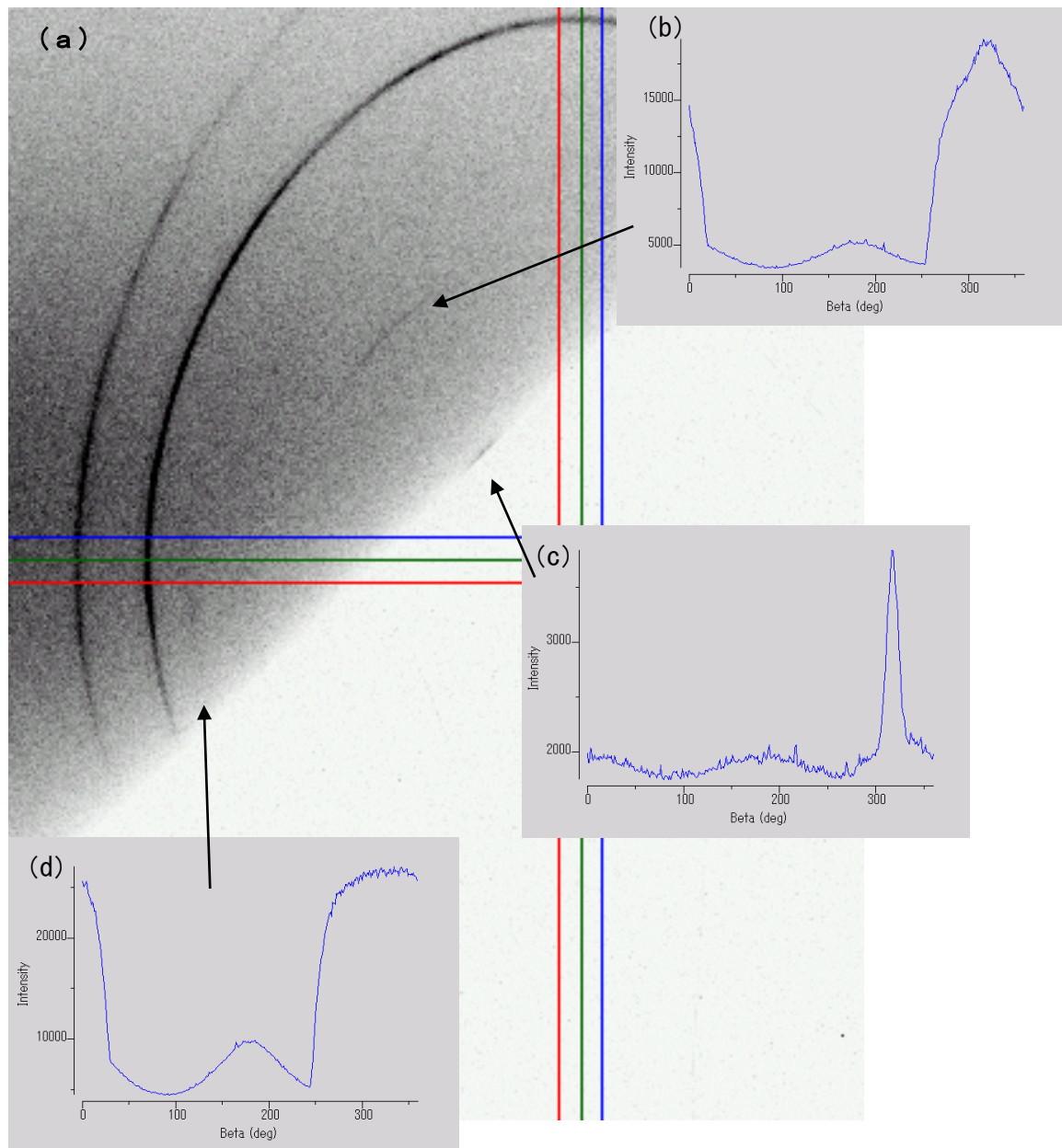


図 3-2-18 WS_2 ショットピーニング膜 100°C 真空摩擦試験で使用了したディスク非摩擦部から回折された 2 次元 X 線回折像とデバイリングに沿った強度分布 (a) 2 次元 X 線回折像 (b) (004) 面上のデバイリング $28.5^\circ \sim 29.5^\circ$ (c) (002) 面上のデバイリング $14^\circ \sim 15^\circ$ (d) (103) 面上のデバイリング $39^\circ \sim 40^\circ$

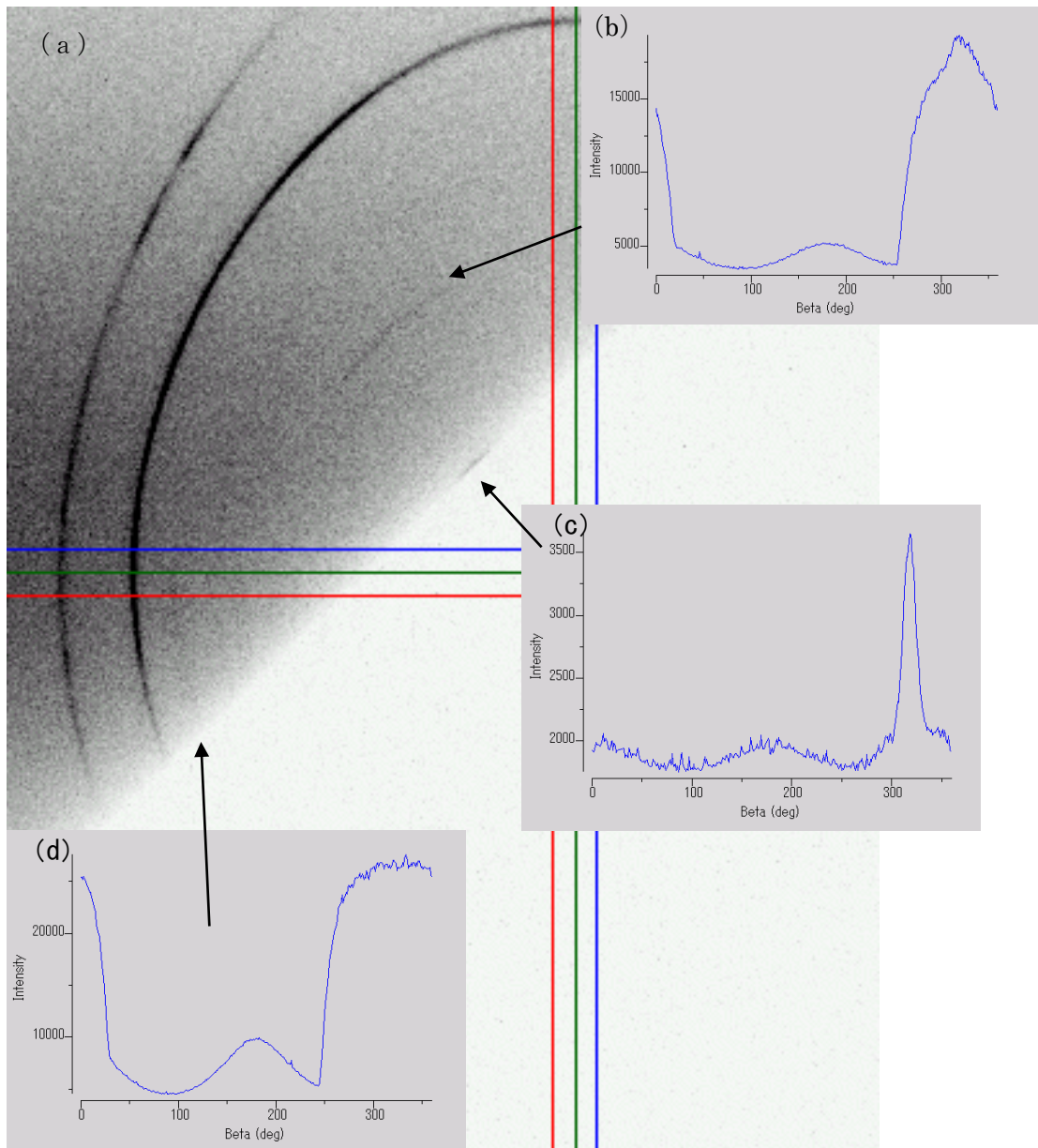


図 3-2-19 WS_2 ショットピーニング膜 100°C真空摩擦試験で使用したディスク摩擦部から回折された 2 次元 X 線回折像とデバイリングに沿った強度分布 (a) 2 次元 X 線回折像 (b) (004) 面上のデバイリング $_{28.5^\circ \sim 29.5^\circ}$ (c) (002) 面上のデバイリング $_{14^\circ \sim 15^\circ}$ (d) (103) 面上のデバイリング $_{39^\circ \sim 40^\circ}$

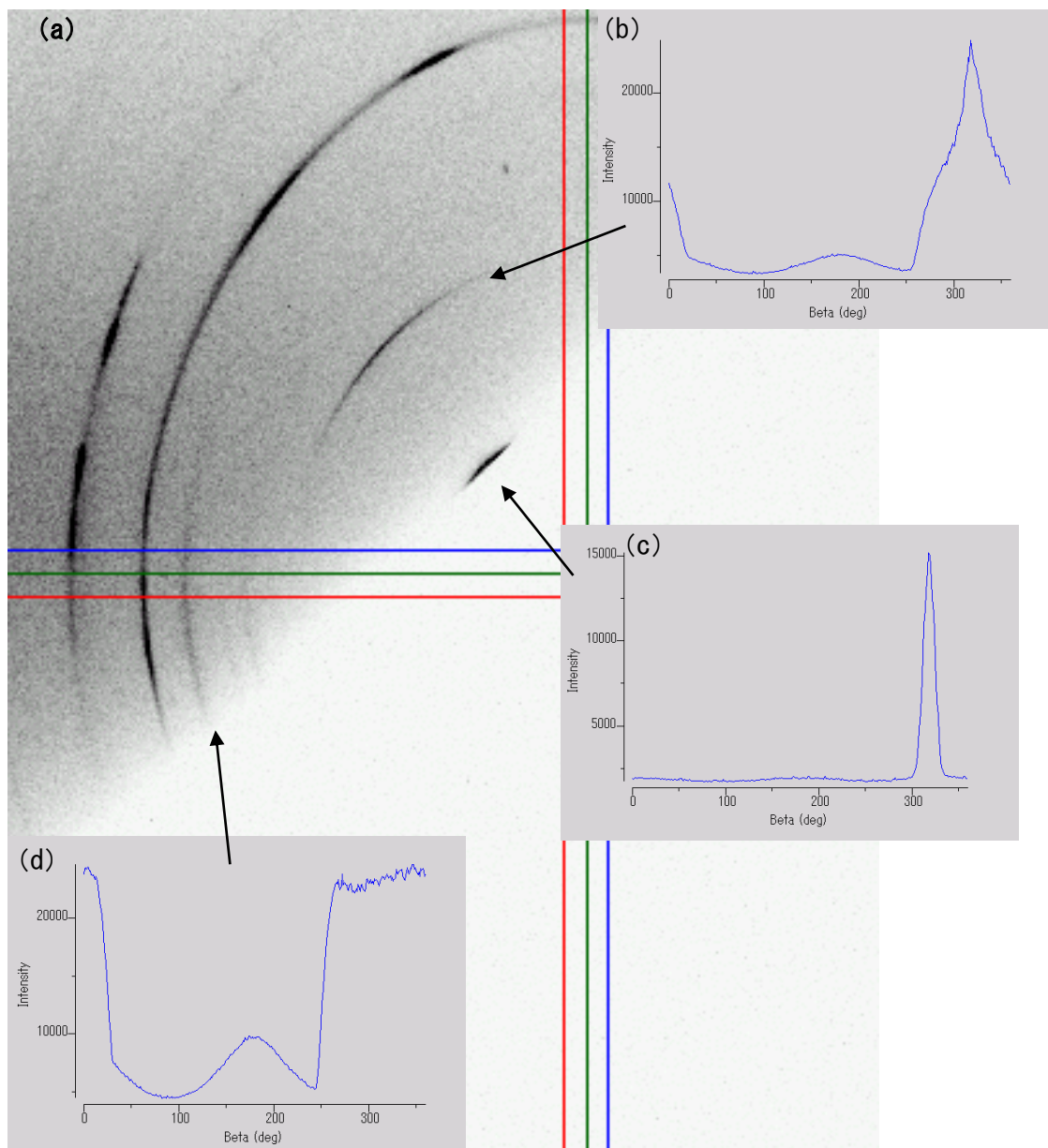


図 3-2-20 WS_2 ショットピーニング膜 400°C真空摩擦試験で使用したディスク非摩擦部から回折された 2次元X線回折像とデバイリングに沿った強度分布 (a) 2次元X線回折像 (b) (004) 面上のデバイリング $_{28.5^\circ \sim 29.5^\circ}$ (c) (002) 面上のデバイリング $_{14^\circ \sim 15^\circ}$ (d) (103) 面上のデバイリング $_{39^\circ \sim 40^\circ}$

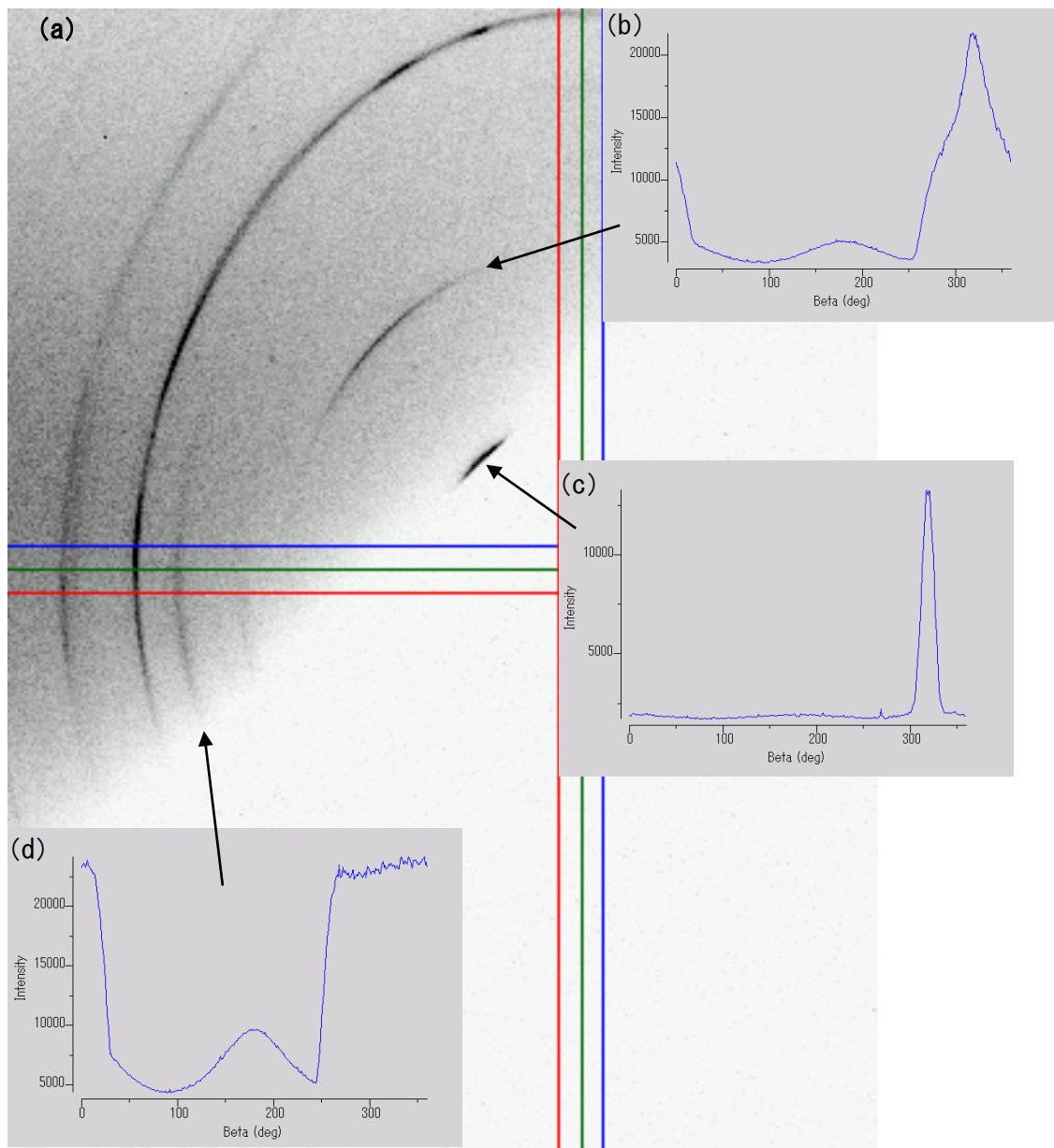


図 3-2-21 WS_2 ショットピーニング膜 400°C真空摩擦試験で使用したディスク摩耗部から回折された 2 次元 X 線回折像とデバイリングに沿った強度分布 (a) 2 次元 X 線回折像 (b) (004) 面上のデバイリング_28.5° ~ 29.5° (c) (002) 面上のデバイリング_14° ~ 15° (d) (103) 面上のデバイリング_39° ~ 40°

表 3-2-6 に WS_2 -2H 構造の X 線回折データ (JCPDS カード) を示す。完全に規則化した WS_2 -2H 構造は (002) ピークが最も強く、次に (103) ピークの順になる。しかしながら、ショットピーニング膜は IPXRD によって、(002), (004), (103) ピークが検出されたが、その強度比はデータファイルのそれとは著しく異なる。X 線回折ピークの強度はそれぞれの結晶面が規則的に配列し X 線を回折した面の数を示すものであり、表 3-2-6 のデータとかけ離れていることは、それぞれの単位胞が結晶構造の集合として配向していないことを示す。図 3-2-22 に WS_2 -2H 構造を a 軸方向に 10 個、b 軸方向に 10 個、c 軸方向に 2 個の単位胞を拡張した結晶を示す。(002) 面と (004) 面は平行なので独立には変化しないので、(002) 面、(004) 面に交差する面として (103) 面を選択し、その強度比を計算した。表 3-2-7 に各温度試験で使用したディスク摩耗部および非摩耗部における (103) 面の 2 次元回折強度に対する (002) および (004) 面の 2 次元回折強度比についての算出結果を示す。表 3-2-7 をもとに各温度条件におけるピーク高さの割合を図 3-2-22 に示す。非摩耗部と摩耗部の比較から (002) 面および (004) 面の強度比に

表 3-2-6 WS_2 -2H 構造の X 線回折データ

Plane	Plane Distance (Å)	2θ	Intensity	Intensity*
(002)	6.1800	14.320	100	184
(004)	3.0900	28.871	6.1	11.2
(100)	2.7314	32.760	18.3	33.6
(101)	2.6671	33.574	26.9	49.4
(102)	2.4983	35.917	12.4	22.8
(103)	2.2766	39.554	54.4	100
(006)	2.0600	43.916	6.6	12.1
(104)	2.0465	44.221	3.0	5.51
(105)	1.8328	49.704	19.3	35.5

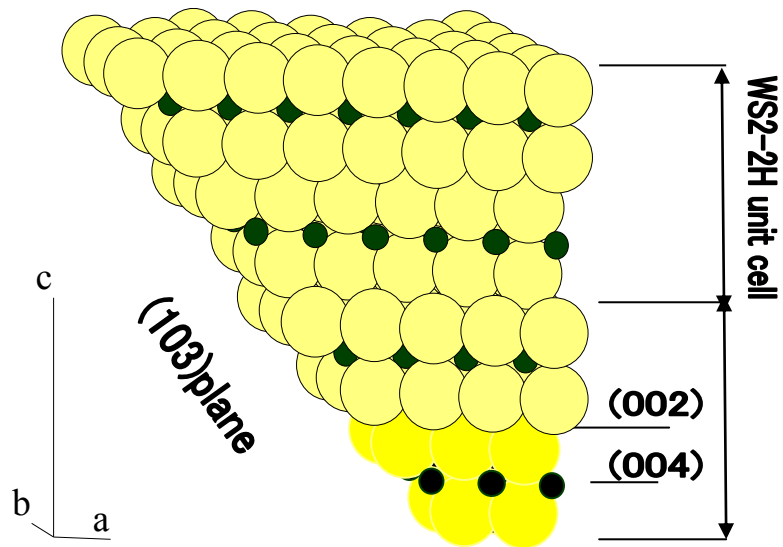


図 3-2-22 WS₂-2H 構造 (10a × 10b × 2c) の (103) 面, (002) 面および (004) 面の位置関係

差は少ない。これは、ショットピーニングによって WS₂ を成膜した段階においてすでに、ディスク表面と平行に (002) 面と (004) 面が配向していることを示しており、摩擦試験で (002) 面がすべったと考えられる。しかしながら、表 3-2-6 に示すように、WS₂-2H 構造の理論値は (002) 面が強度比 100 に対して (004) 面は 6.1 の強度を示す。表 3-2-7 の結果は理論値と著しくずれている。測定結果は (002) 面よりも (004) 面の強度がすべての試験条件で大きいことを示している。これは (004) 面は配向しているが、(002) 面は格子欠陥が多数導入され、面の配向が完全でないことを示している。試験温度 400 °C では、室温、100 °C、200 °C と比較して (002) ピークの強度が上昇していることから、400 °C において、原子がジャンプし動くことによって格子欠陥が消滅し、より安定な長距離規則構造をとったものと考えられる。非摩耗部と摩耗部の比較から、(002) 面および (004) 面の増減の差が少ないことから、ショットピーニング膜は成膜時に面配向が揃っている可能性を示す。温度特性による違いを比較すると室温から 200 °C までにおけるピーク値の割合に高低が少ないことに対して、400 °C においては著しくピーク高さの割合が上昇していることがわかる。これは 400 °C という温度の影響により、WS₂ の結晶構造の面配向がより均一に揃ったことを示している。

表 3-2-7 各温度試験で使用したディスク摩耗部および非摩耗部における (103) 面の 2 次元回折強度に対する (002) および (004) 面の 2 次元回折強度比

Temperature (°C)	RT	100	200	400
Wear (002) Plane	17.14	13.77	16.39	56.17
Non-Wear (002) Plane	18.91	14.45	20.61	64.68
Wear (004) Plane	79.24	72.45	73.83	91.49
Non-Wear (004) Plane	81.45	71.70	71.93	105.53

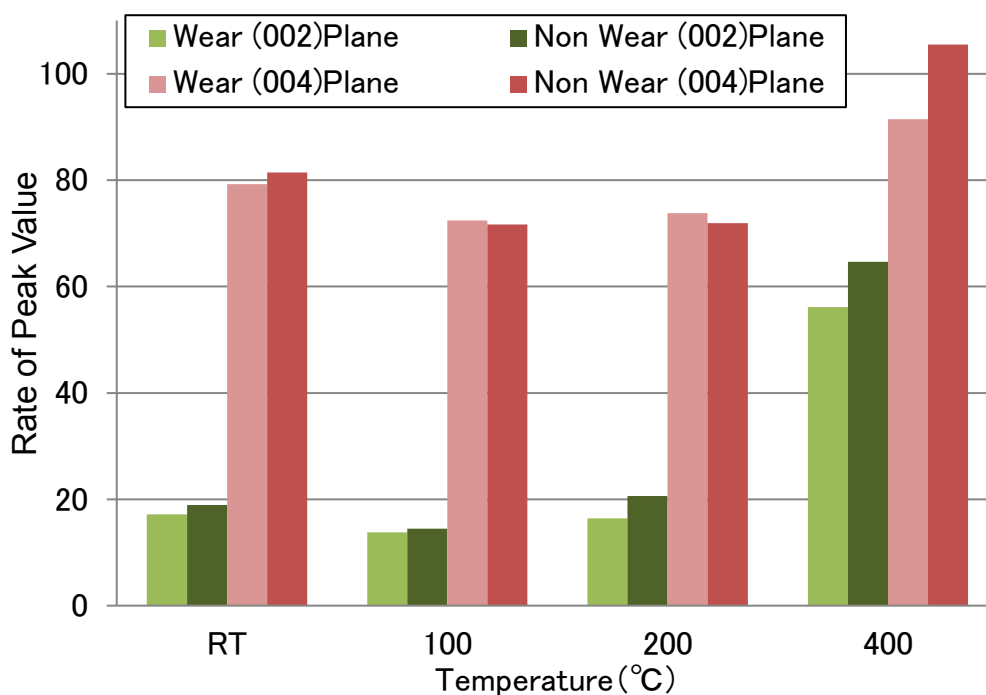


図 3-2-23 各温度試験で使用したディスク摩耗部および非摩耗部における (103) 面の 2 次元回折強度に対する (002) および (004) 面の 2 次元回折強度比

3. 2. 4. XAFS による微細結晶構造解析

図 3-2-24 は KEK の放射光ビームライン BL15-A におけるマイクロ XAFS 実験に供した室温真空摩擦試験後のディスク上の測定位置を示す。銅線を配置することによって、摩耗痕の相対的位置を特定できるようにした。図 3-2-25 はそれぞれの測定箇所におけ

る Photon Energy [45] を示している。タングステンピークの位置に変化は見られないので、 WS_2 構造をとっていることが明らかとなった。しかしながら、図 3-2-26 の 5 の回転摩擦試験摩耗部については WS_2 の量が少なく構造も乱れていることを示している。

図 3-2-26 は XAFS の結果を解析して得られた WS_2 構造のタングステン原子を中心とした周りの原子の位置と存在確率分布を示す。2H 構造を示す WS_2 が完全な結晶構造をとっている場合、表 3-2-8 に示すように第一近接原子として硫黄原子が 6 個、2.478 Å の位置にある。第 2 近接原子としてタングステン原子が 6 個、3.154 Å の位置にある。

図 3-2-26 の #0 : 非摩耗部 (Red) は 2.0 Å にピークがあり、2.8 Å に第 2 ピーク 3.6 Å に第 3 ピークがある。すなわち、表 3-2-8 に示す第一近接原子、第 2 近接原子、第 3 近接原子が存在し、 WS_2 の規則構造をとっていることを示している。これに反して、#2 : 往復動摩擦試験 (Green) と #3 : 回転式摩擦試験 (Purple) は第一近接原子の位置と存在確率は #0 : 非摩耗部 (Red) と同一であるが、第 2 近接原子 (タングステン) のピークが #0 : 非摩耗部 (Red) と比較して著しく低い。これは第 2 近接原子である W 原子の配位数が非摩耗部のそれと比較して小さいことを示している。すなわち、長距離規則構造 (LR0 構造: Long Range Order 構造) [46] が乱れていることを示している。LR0 構造の状態つまり、第二近接原子の検出結果と結晶状態の関係については、第 4 章考察において潤滑メカニズムの提案により詳しく考察する。

摩擦によって、 WS_2 層状結晶の硫黄原子層と硫黄原子層間で滑ることは知られてきたが、XAFS による結果は S 原子-W 原子からなる六方晶層構造にも格子欠陥が導入されていることを示すものである。最近接の S 原子-W 原子の結合は非常に強固であるが、次のタングステン原子との距離は格子欠陥によって乱れていることが明らかとなった。原子空孔、格子間原子、転位、回位、あるいは積層欠陥等の格子欠陥が考えられるが、どのような欠陥が導入されているかは明らかでない。透過型電子顕微鏡による詳細な

観察によって、S 原子の位置と W 原子の位置を 特定することができるならば、格子欠陥の性質を解明することができる。これまで、低い摩擦係数の原因は (002) 面で S 原子同士が滑ることによってもたらされると考えられてきたが、本研究によって、さらに格子欠陥が導入され、格子欠陥の働きによって、さらに低い摩擦係数を発現していると結論できる。

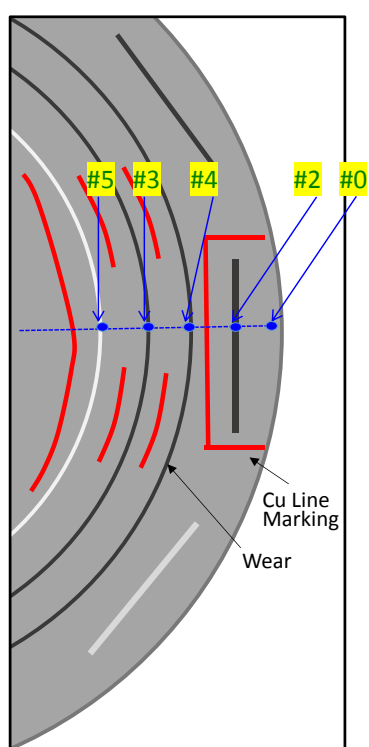


図 3-2-24 放射光ビームライン BL15-A におけるマイクロ XAFS 実験における測定位置

#0 : 非摩耗部 #2 : 往復動摩擦試験 (摩擦回数=9000 回) #3 : 回転式摩擦試験 [摩擦速度 0.5m/s] (摩擦回数=1000 回) #4 : 回転動摩擦試験 [摩擦速度 0.1m/s] (摩擦回数=1000 回) #5 : 往復動摩擦試験 (寿命)

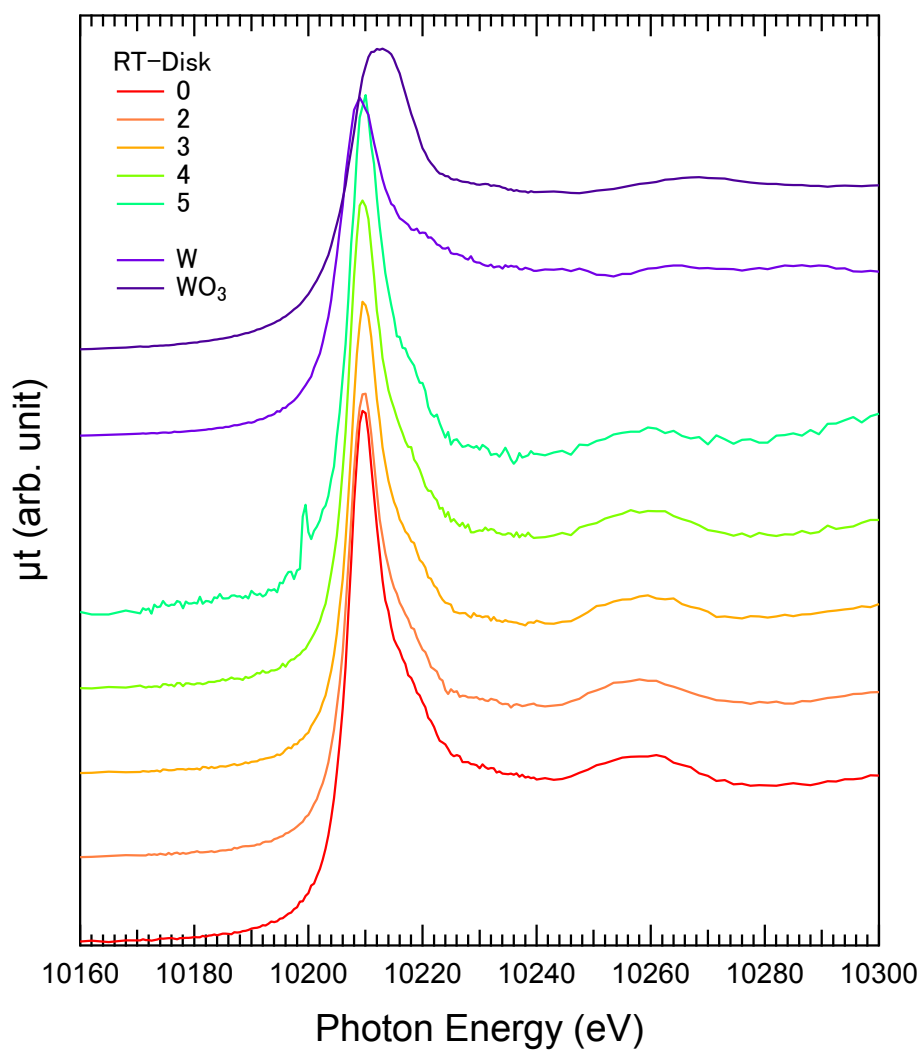


図 3-2-25 WS₂ 構造の W (タンゲステン) Photon Energy の分布 (0 : 非摩擦部, 2 : 往復摩擦試験後の摩擦部 (摩擦回数=9000 回), 4 : 回転摩擦試験後の摩擦部 (摩擦回数=1000 回), 3 : 回転摩擦試験後の摩擦部 (摩擦回数=1000 回), 5 : 回転摩擦試験後の摩擦部 (寿命), W : タンゲステン, WO₃ : 三酸化タンゲステン)

表 3-2-8 WS₂H 結晶の W 原子の周りの原子配位数と距離

Nearest Neighbor Atoms	Atom	Coordination Number	Distance Between the W Atom (Å)
First	S	6	2.478
Second	W	6	3.154
Third	S	6	4.011
Fourth	S	2	4.499
Fifth	S	12	5.103
Sixth	W	6	5.463

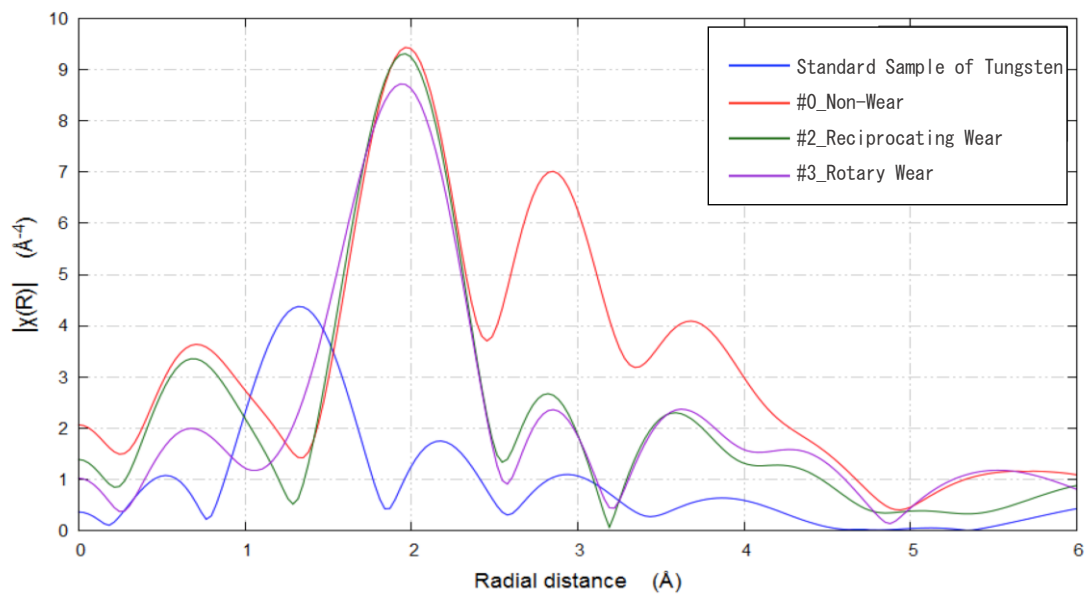


図 3-2-26 各測定箇所における W 原子の周りの近接原子の配位確率

3.2.5. XPS 分析の結果

XPS によって、摩耗試験後のボールを観察し、 WS_2 が移着した領域の中心部と周辺部に X 線を照射し、構成原子の結合エネルギースペクトルを得た。硫黄 (S) は 2p 軌道、酸素 (O) は 1s 軌道、炭素 (C) は 1s 軌道、タングステン (W) は 4f 軌道、鉄 (Fe) は 2p 軌道のスペクトルを得た。NIST XPS Database[47] がインターネット上で公開されており、これまで標準試料を用いて測定された各元素と原子間の結合エネルギーについてデータベースが構築されている。可能性のある化合物について結合エネルギー (Binding Energy) について、硫黄は表 3-2-5、酸素は表 3-2-6、タングステンは表 3-2-7 にまとめた。

図 3-2-27 (b) にボール表面の硫黄 2p のスペクトルを示す。 WS_2 の 2p_{3/2} ピークの結合エネルギーに 162.00 eV があり、中心部と周辺部ともに WS_2 がピークのシフトを起こさず存在していることが明らかとなった。ピーク幅がブロードなことから WS_2 以外に S 単独で存在している可能性がある。

図 3-2-27 (a) にボール表面の酸素 1s のスペクトルを示す。ピーク位置は WO_3 1s の 530.6 eV で一致し、タングステンが酸素と結合し WO_3 を形成していることが明らかとなった。ピーク幅がブロードなことから WO_3 以外にも酸化物として存在している。

図 3-2-27 (c) はタングステンのスペクトルを示す。周辺部のピーク位置は WO_2 4f_{7/2} の 34.2 eV と O_2/W 4f_{7/2} の 32.0 eV ピークに一致している。したがって、表面で酸素と結合しあるいは酸素が吸着していると考えられる。さらに、ピークとしては現れていないが、 WS_2 4f_{5/2} の 35.00 eV と WS_2 4f_{7/2} の 32.80 eV がメインピークに重なっていると考えられる。タングステンは酸化物と硫化物として存在する。図 3-2-27 (d) は鉄の 2p₃ スペクトルを示す。

図 3-2-28 に $2\mu\text{mWS}_2$ 粉末ショットピーニング被膜の真空往復運動摩擦試験後におけるディスク表面の XPS 分析を示す。図 3-2-28(a) は酸素の 1s スペクトルを示している。摩擦部、非摩擦部でわずかなピークシフトはみられるが、 WO_3 などの酸化物が存在していると考えられる。図 3-2-28 (b) は硫黄 2p のスペクトルを示す。摩擦痕から離れた被膜部分からはシャープな 2 つのピークが現れ、硫黄原子単独の $2p_{3/2}$ 163.7eV と WS_2 $2p_{3/2}$ 162.0, 162.1, 163.0, 163.1eV のピークが検出された。したがって、硫黄原子と二硫化タングステンが存在していると考えられる。摩擦痕では硫黄原子のピークがなくなり、 WS_2 のピークが低エネルギーにシフトしている。摩擦によって、表面の WS_2 の化学結合エネルギーが小さくなったと考えられる。これは、 WS_2 の原子構造変化を示唆している。

図 3-2-27(c) はタングステン (W) の 4f スペクトルである。周辺非摩擦部の被膜は WS_2 4f_{5/2} 35.00eV と WS_2 4f_{7/2} 32.80eV のピークとして説明ができる。摩擦部は非摩擦部で示した 2 つのピークが低エネルギー側にシフトし、ピーク幅も大きくなっている。ピークシフトの量は摩擦痕中央部が最も大きい。酸化物と硫化物の混在している可能性があり、さらに摩擦によって表面の結合状態が変化したと考えられる。図 3-2-27 (d) は鉄 (Fe) の 2p₃ スペクトルを示す。摩擦痕の中央、摩擦痕の中心から外の位置、非摩擦部についてピークのシフトは認められなかった。摩擦痕中央部が最もカウント数が大きい理由は、 WS_2 膜が消費され被膜が薄くなったため、基板である鉄のカウント数が他の領域よりも大きくなったと考えられる。

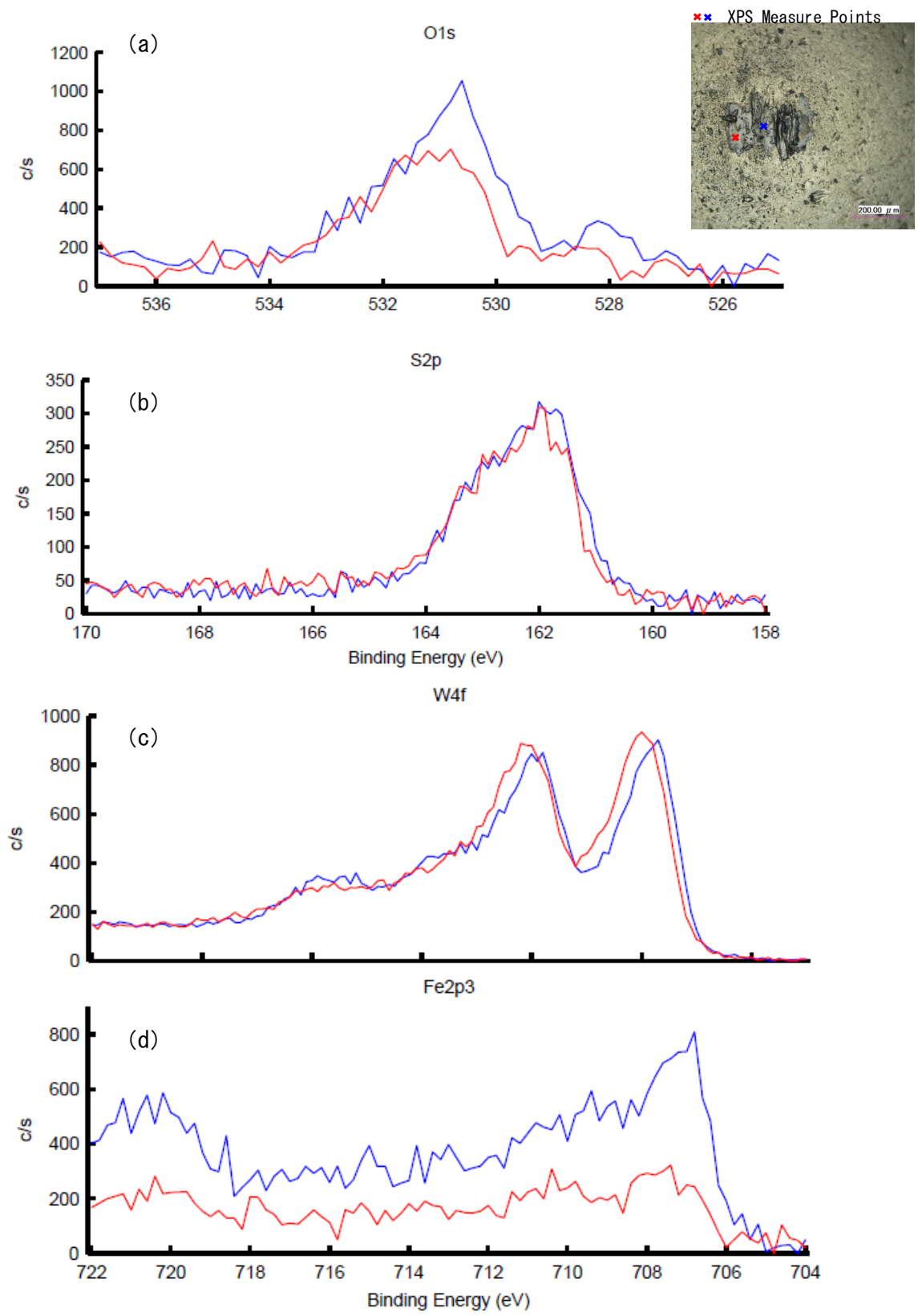


図3-2-27 $2\mu\text{m WS}_2$ 粉末ショットピーニング被膜の真空往復動摩擦試験後におけるBall 表面 XPS 分析

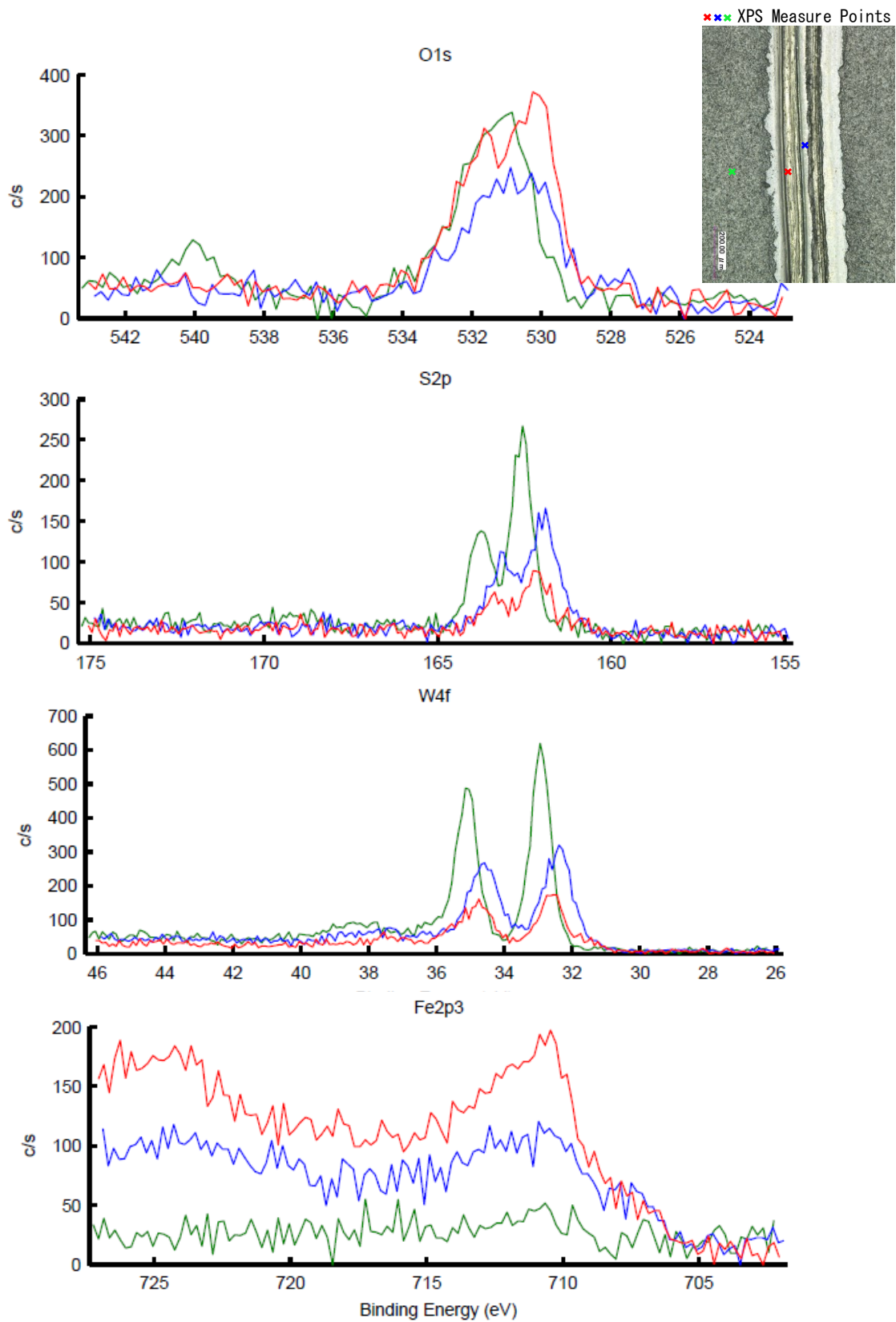


図 3-2-28 2 μm WS_2 粉末ショットピーニング被膜の真空往復動摩擦試験後における Disk 表面 XPS 分析

表 3-2-5 硫黄とその化合物の結合エネルギー

Element	Spectral Line	Formula	Binding Energy (eV)
S	2p3/2	WS ₂	162.00
S	2p3/2	WS ₂	162.10
S	2p3/2	WS ₂	163.00
S	2p3/2	WS ₂	163.10
S	2p3/2	S	163.7

表 3-2-6 酸素とその化合物の結合エネルギー

Element	Spectral Line	Formula	Binding Energy (eV)
O	1s	WO ₃	530.5
O	1s	WO ₃	530.6
O	1s	WO ₃	530.8
O	1s	Fe ₂ O ₃	529.8

表 3-2-7 タングステンとその化合物の結合エネルギー

Element	Spectral Line	Formula	Binding Energy (eV)
W	4f5/2	W	33.40
W	4f5/2	W	33.20
W	4f5/2	W	33.70
W	4f5/2	W	33.60
W	4f5/2	W	33.00
W	4f5/2	WS ₂	35.00
W	4f7/2	WS ₂	32.80
W	4f7/2	WS ₂	32.10
W	4f5/2	O ₂ /W	33.8
W	4f7/2	O ₂ /W	32.00
W	4f7/2	S/W	31.44
W	4f7/2	WS ₃	33.10
W	4f7/2	WS ₃	35.30
W	4f7/2	WO ₂	32.90
W	4f7/2	WO ₂	34.20
W	4f7/2	WO ₃	35.70

3.2.6. WS₂ショットピーニング膜に関するまとめ

WS₂固体潤滑の高温宇宙環境への可能性を検討するために、真空高温環境における摩擦試験を行った。試験温度は①室温、②100 °C、③200 °C、④300 °C、⑤400 °C、⑥500 °Cと6種の温度パラメータを変化させ、各温度における特性を評価した。また、使用するWS₂固体潤滑剤は平均粒径2 μmと0.5 μmの粉末を使用し、粒径の違いによる特性の違いも確認した。さらに試験後の被膜についてIPXRD, XPS分析およびXAFS分析を行い、試験後の状態変化を解析した。

- (1) 2 μm-WS₂ショットピーニング膜における室温および100 °C環境試験では、摩擦係数0.01に達するほどの低摩擦係数を示した。
- (2) 2 μm-WS₂ショットピーニング膜は室温および400 °C環境試験では、摩擦係数0.1以下と温度条件に対して低摩擦を示したが、500 °Cでは潤滑剤として機能できなかった。
- (3) WS₂の粒径に関わらず、摩擦係数の温度依存性が存在する。200 °Cでは異常値を示した。
- (4) WS₂は摩擦によって粒子内部ですべり、層状構造が(002)に配向することによって低い摩擦係数を示す。多くの格子欠陥が導入されていると考えられる。
- (5) XPS 分析により摩耗部でWS₂の結合エネルギーが低エネルギー側にシフトしており、構造変化が起こっている。さらに被膜面に酸化物が形成されており、潤滑特性に影響した可能性がある。
- (6) XAFS の結果から、タングステン (W) 第一近接原子 (硫黄 : S) は摩耗部も非摩耗部も変化していないが、第二近接原子 (タングステン : W) 以降の原子には摩擦試験によって格子欠陥が導入され、乱れが生じている。非常に低い摩擦係数は、導入された格子欠陥の働きによって、さらに(002)面で滑り易くなった

めと考えられる.

3.3. WS₂ 焼成膜

3.3.1. WS₂ 焼成膜の成膜方法

有機系結合剤を用いた MoS₂ 焼成膜は宇宙用として使用されており [48]，無機系結合剤を用いた MoS₂ 焼成膜は真空高温用として評価されている [49]．これらの実績をもつ MoS₂ 焼成膜の製造法を参考にし，WS₂ 潤滑被膜の試料を作成して摩擦試験結果を比較し，有用性を検討する．

表 3-3-1 に潤滑粉末条件，表 3-3-2 に各焼成膜試料の成膜条件を示す．実用化されている固体潤滑剤は寿命や密着性，潤滑性などの性能を向上させるために結合材や中間層，添加材を駆使して成膜されることが多い．既に実用化されている MoS₂ は長きにわたり研究されており，宇宙環境に適した結合材の使用や細かな成膜条件や手法の確立がなされている．宇宙用として実用化されている有機系結合材ポリアミドイミド

表 3-3-1 成膜に使用した潤滑粉末条件

	MoS ₂	WS ₂
Grain size(μm)	0.94	0.94
Degree of crystallization(%)	80	-
Powder morphology circularity(%)	0.7~1	0.7~1
Organic specimen Vol (%)	30	30
Inorganic specimen Vol (%)	40	40

表 3-3-2 焼成膜試料

No.	Lubricant	Binder	thickness
A	MoS ₂	PAI	10 μm
B	WS ₂		
C	MoS ₂	Na ₂ SiO ₃	
D	WS ₂		

(PAI : Polyamide-Imide) を用いた MoS₂ の焼成膜と高温用として実用化されている無機系結合剤 (Na₂SiO₃) を用いた MoS₂ の焼成膜 (株式会社川邑研究所製品) を参考に、同じ結合剤配合比、同様の製法で WS₂ 焼成膜を作製し評価を行った。ただし、実用化されている MoS₂ の焼成膜の MoS₂ 潤滑粉末と同粒径の WS₂ 潤滑粉末が入手できないため、粒径サイズについては MoS₂ 潤滑粉末および WS₂ 潤滑粉末で粒径サイズを合わせることができるものを採用した。よって、MoS₂ の焼成膜に使用している潤滑粉末は製品化されているものと異なる。図 3-3-1 に使用している有機系結合剤の構造式を示す。結合剤と潤滑剤粉末を混合し、高温焼成することで成膜するので、焼成膜と呼ばれる。成膜前処理として下地材の脱脂後にアルミナ #220 粉末でブラスト加工した後に成膜を行った。潤滑剤粉末と結合剤を混練したゾルを試料に成膜後 80℃で 20-30 分程度の予備乾燥を行い、焼成は大気中、温度 190℃で 60 分程度行った。膜厚は全て 10 μm とした。

図 3-3-2 に示した写真が各焼成膜試料である。各試料について色に大きな差はない。成膜後表面状態の模式図を図 3-3-3 に示す。結合剤を使用しているため、潤滑剤粉末が結合材上に島状に分布している。

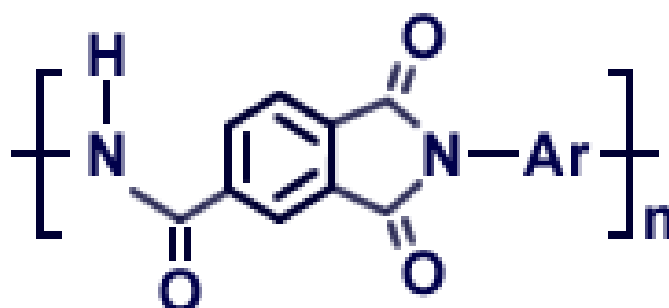


図 3-3-1 ポリアミドイミド構造式

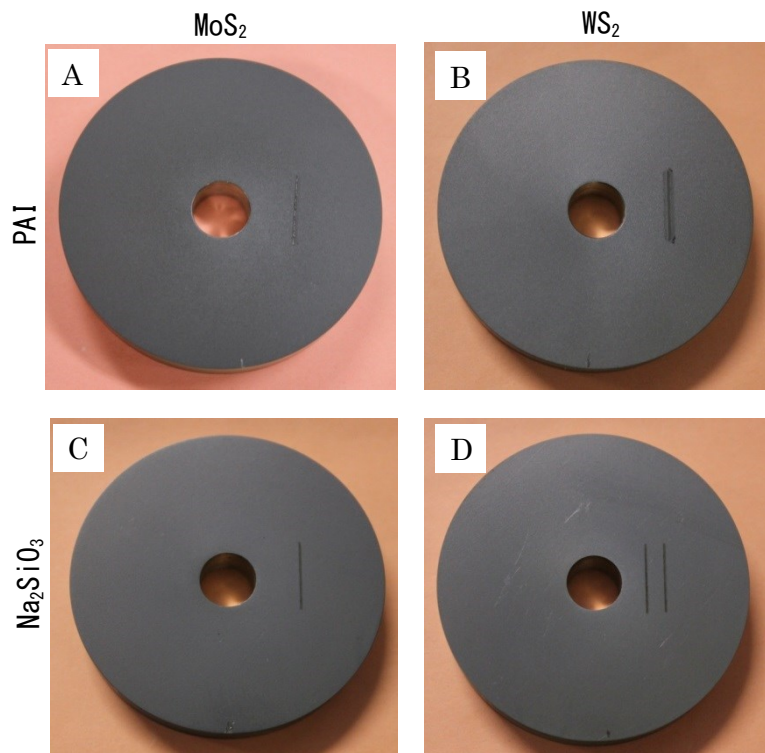


図 3-3-2 WS₂ 及び MoS₂ 各種潤滑コーティング試料

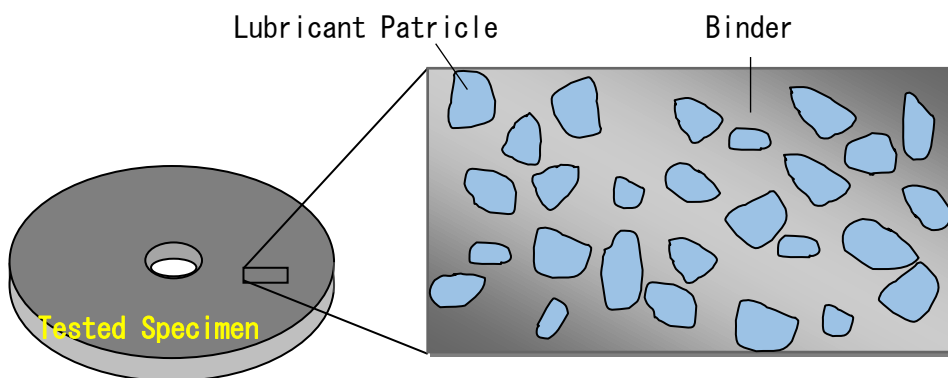


図 3-3-3 焼成膜表面状態の模式図 [50]

3.3.2. 摩擦試験結果と試験後の表面状態

有機系結合材の PAI を使用した WS_2 焼成膜の真空往復動摩擦試験結果により得られた摩擦係数の推移を MoS_2 焼成膜と比較して図 3-3-4 に示す[51]. MoS_2 焼成膜は摩擦係数 0.01 で極めて安定した推移を示し、摩擦回数 100,000 回の試験を終了した. WS_2 焼成膜の試験結果は試験開始から摩擦回数 40,000 回まで徐々に摩擦回数が上昇し、摩擦係数 0.08 に至った. その後摩擦係数 0.05 に下がったが、試験終了時には再び上昇し、試験終了時の摩擦係数は 0.07 という結果であった. よって、有機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜の試験終了時の摩擦係数は、試験終了時の摩擦係数が試験開始時と変わらず 0.01 であった有機系結合材の MoS_2 焼成膜とは大きな差が出る結果となった. 両焼成膜の優劣は明らかであるが、有機系結合材を使用した WS_2 焼成膜の摩擦係数は 0.1 を上回ることはなく、固体潤滑剤として十分に適用できる水準である.

次に無機系結合剤の Na_2SiO_3 (ケイ酸ソーダ) を使用した WS_2 および MoS_2 焼成膜の試験真空往復動摩擦試験結果を図 3-3-5 に示す. 図 3-3-5 (C) に示すように無機系結合剤の MoS_2 焼成膜は有機系結合剤の MoS_2 焼成膜とは異なる摩擦係数の推移を示し、試験開始時は摩擦係数 0.01 だったが、試験途中で上昇し、その後すぐに数値は下がり、また上昇する傾向となった. 無機系結合剤の WS_2 焼成膜も MoS_2 焼成膜と類似の推移を示した. 無機系結合剤の WS_2 焼成膜も試験初期に 0.01 と低い摩擦係数を示すが、一定の摩擦係数で安定することはなく、試験の半ばで一度上昇を見せ、その後試験終了時に再び上昇した. 試験終了時の摩擦係数は MoS_2 焼成膜が 0.04 で WS_2 焼成膜は 0.06 であった.

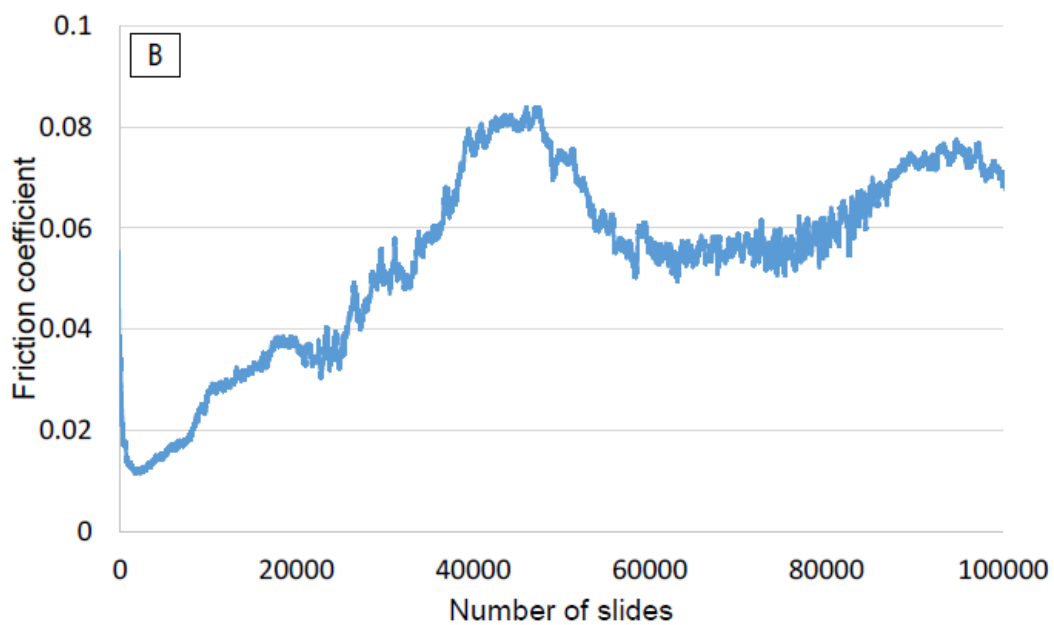
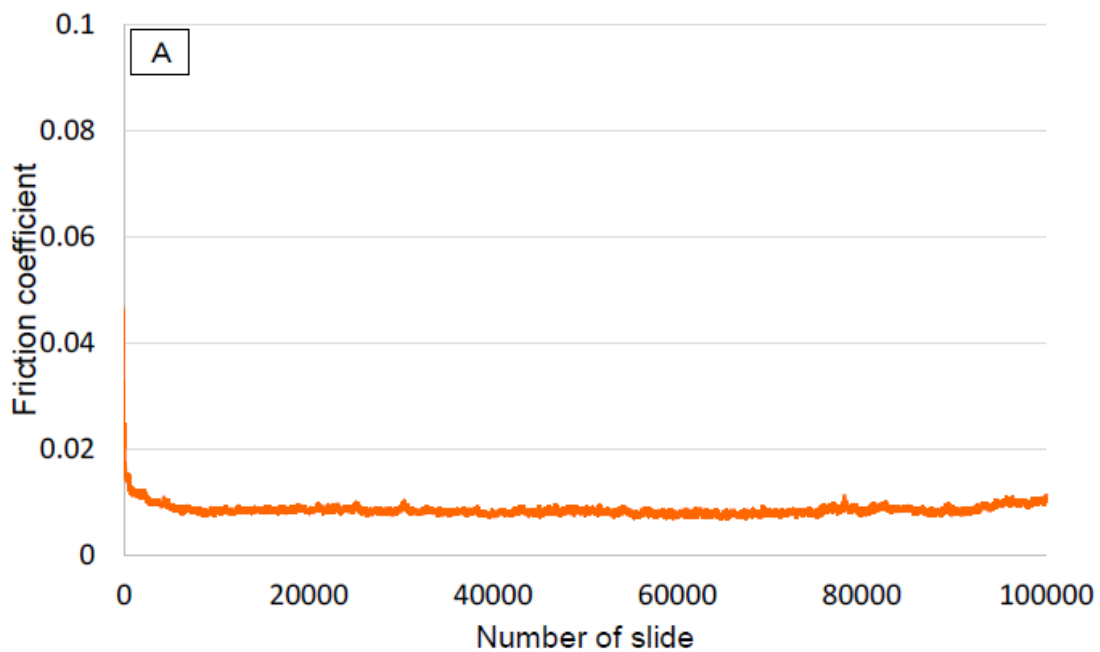


図 3-3-4 有機系結合剤を用いた焼成膜の摩擦係数の推移 (A:MoS₂+PAI B:WS₂+PAI)

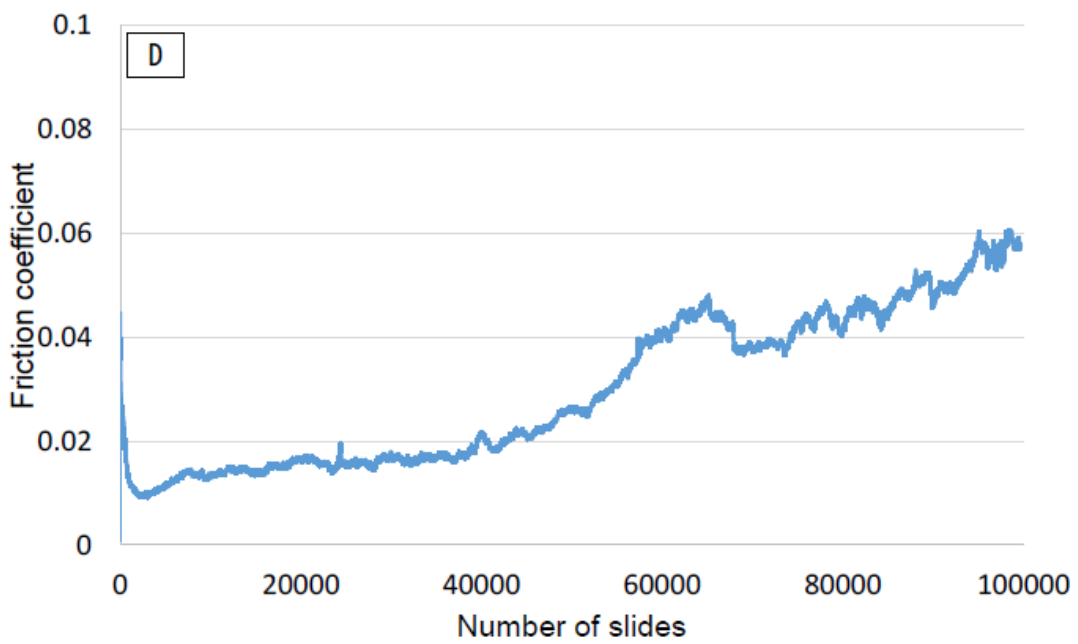
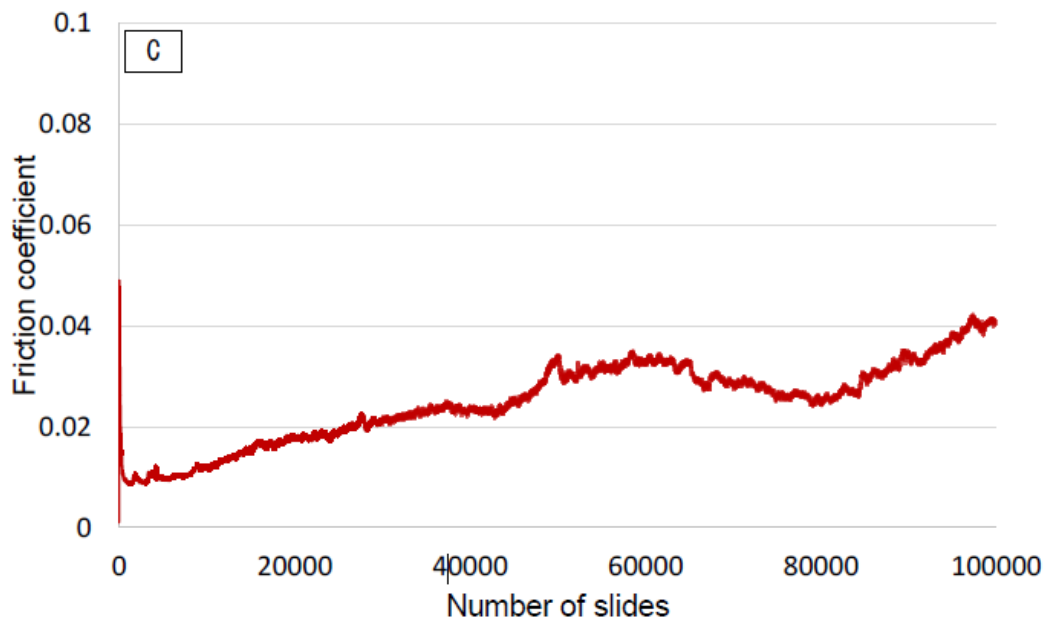


図 3-3-5 無機系結合剤を用いた焼成膜の摩擦係数の推移 (C : $\text{MoS}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ D : $\text{WS}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$)

摩擦回数にともなう摩擦係数の変化は有機系結合材を使用した WS_2 焼成膜と類似の傾向を示した。

試験終了後の顕微鏡観察写真と摩耗痕形状の計測結果を図 3-3-6 に示す。被膜の摩耗状態はディスク側の顕微鏡写真と表面粗さ計測結果から確認することができる。有機系結合材の被膜同士を比較すると WS_2 焼成膜の方が MoS_2 焼成膜よりも幅広で深く摩耗していることが分かる。摩擦係数の値や安定性は潤滑剤そのものに起因する場合と結合剤や成膜条件の影響を受ける場合がある。 MoS_2 焼成膜の方が非常に小さく安定した摩擦係数を示した理由に、 MoS_2 の場合研究実績が多く、配合比、ミリング条件、添加剤などの成膜に必要な条件が十分に研究され、最適な条件が確立している。 MoS_2 に比べると WS_2 焼成膜は成膜実績が少なく、今回 MoS_2 の成膜条件に合わせて作製したことによって成膜条件が不適合であった可能性が大きいと考えられる。 WS_2 については結合剤との配合比、 WS_2 の粒径等のプロセスパラメータを変化させ最適化する必要がある [52]。

次に無機系結合材焼成膜同士を比較した。無機系結合材を使用した焼成膜はどちらの潤滑剤でもディスク側の損傷具合に顕著な差はないことが分かる。ディスク側の摩耗具合を全体的に比較すると摩擦係数が一番低い有機系結合材の MoS_2 焼成膜のディスク側損傷が一番少なく、摩擦係数が一番高い値で試験を終了した有機系結合材の WS_2 焼成膜のディスク側損傷が一番の大きかったことから、摩耗損傷具合には摩擦係数に依存することが推察できる。

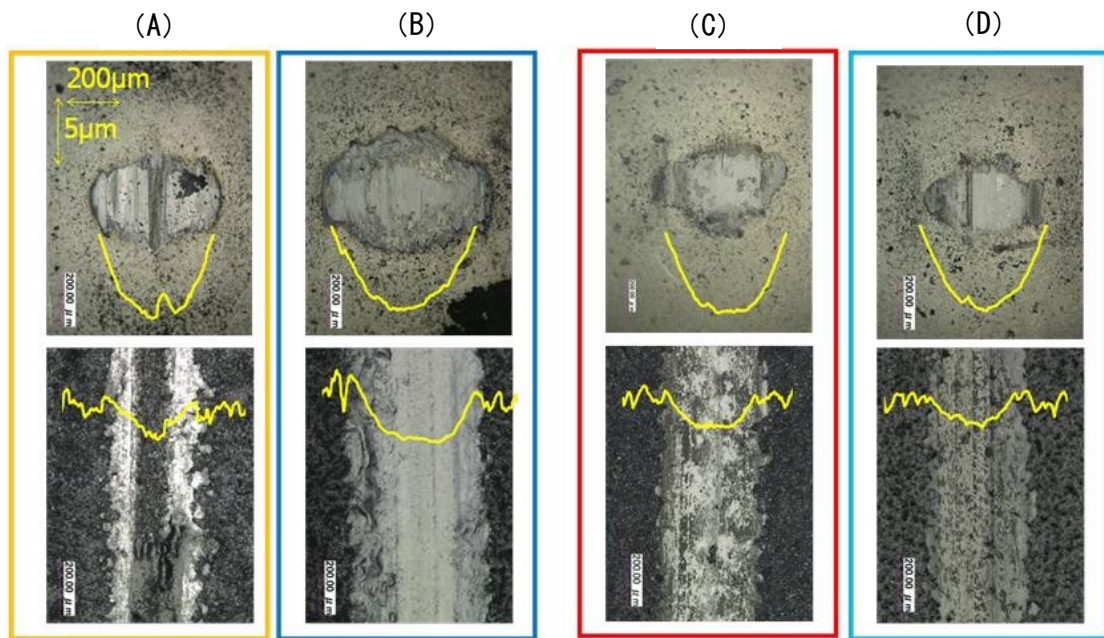


図 3-3-6 各結合剤を使用した MoS_2 焼成膜および WS_2 焼成膜の往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 ((A) : $\text{MoS}_2 + \text{PAI}$ (B) : $\text{WS}_2 + \text{PAI}$
 (C) : $\text{MoS}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (D) : $\text{WS}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$)

ボールの顕微鏡写真からは、ボールの中央部にディスク側から移着したと思われる潤滑膜の形成が確認できる。この潤滑膜は移着膜と呼ばれ、移着膜が形成されることによって、優れた潤滑効果を示す場合もあるため、移着膜の形成は潤滑剤にとって大変重要であり、互いの摩擦面には双方の物質が互いに付着している可能性があるため、顕微鏡写真だけでは区別することできない摩耗面の状態を、走査型電子顕微鏡による表面観察およびエネルギー分散 X 線分光法を用いた元素分析を行った。その結果を図 3-3-7 に示す。図 3-3-7 (A) に示すように有機系結合剤 (PAI) の MoS_2 コーティングはボールにモリブデンの移着が見られるとともに、ディスクでは Fe が十分検出され、中心部はコーティング膜がほとんど残っていないと考えられる。図 3-3-7 (B) PAI と WS_2 試料の場合、ボールにタングステンが移着しているとともに、ディスクにもタングステンが十分に残っており、十分な膜厚を維持している。図 3-3-7 (C) 無機系結合剤 (Na_2SiO_3) と MoS_2 試料ではモリブデンのボール側への移着と、ディスク上の Mo が観察された。 Na_2SiO_3 と WS_2 試料においても同様にタングステンのボール側への移着とディスク上のタングステンが観察された。ボールへの移着量としては EDS の分析結果から、図 3-3-7 (D) $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{WS}_2$ の場合が最も少ない結果となった。どちらの場合も被膜の破断は確認されないもののボール側に潤滑成分が付着していることが確認できる。ディスク側の分析では有機系結合剤の場合においてのみ、Fe 成分が検出される結果となった。ボール側の Fe 成分が摩耗し、潤滑表面に付着することは考えにくいいため、ディスク下地材が露出したものと考えられる。

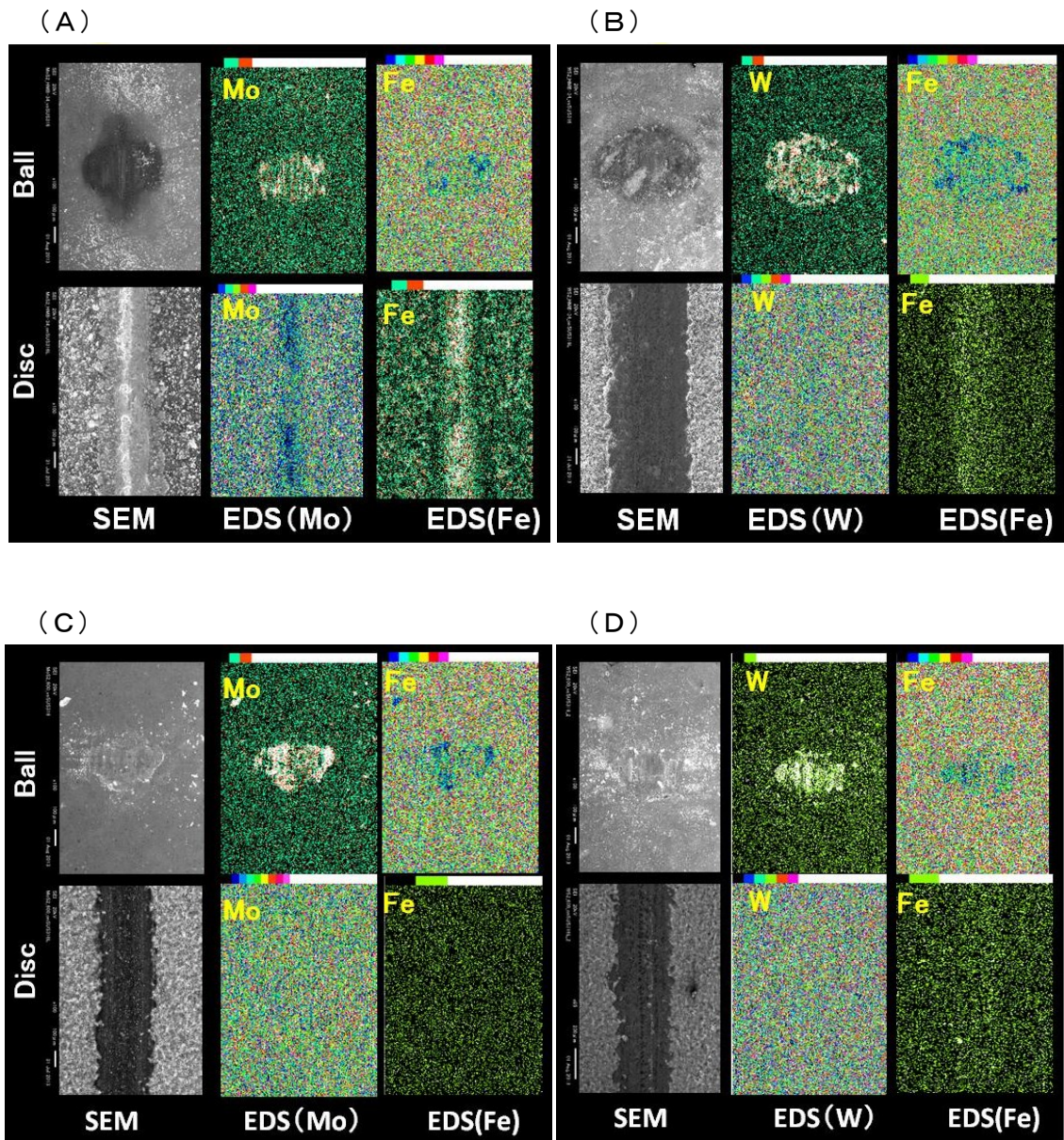


図 3-3-7 各結合剤を使用した MoS₂ 焼成膜および WS₂ 焼成膜の往復動摩擦試験後における SEM 写真と EDS マッピングの結果 (A: MoS₂+PAI B: WS₂+PAI C: MoS₂+Na₂SiO₃ D WS₂+Na₂SiO₃)

有機系結合材を使用した WS_2 焼成膜は同製法の MoS_2 焼成膜に及ばない結果となったが、無機系結合剤の WS_2 焼成膜はすでに MoS_2 焼成膜に類似の傾向を示し、使用した結合剤が高温耐性にも優れていることから、無機系結合剤を使用した焼成膜を高温真空環境における摩擦試験を行った。無機系結合剤を使用した MoS_2 焼成膜および WS_2 焼成膜の真空 $100^\circ C$ 環境における摩擦試験結果を図 3-3-9 に示す。

図 3-3-8 (A) は摩擦回数 1,000,000 回目までの摩擦係数の推移を示す。図 3-3-8 (B) は摩擦回数 1,000 回までを対数グラフで示した。どちらの被膜も摩擦回数 500,000 回までは摩擦係数が上昇する傾向にあるが、その後急激に摩擦係数が低下し、若干の安定を示す結果となった。最大摩擦係数は MoS_2 焼成膜が 0.045 で WS_2 焼成膜は 0.07 で摩擦回数 1,000,000 の時点での摩擦係数は両者とも 0.025 程度であった。図 3-3-8 (B) から摩擦回数 1,000 回までは摩擦係数が 0.02 以下で安定し、僅かではあるが WS_2 焼成膜の方が低い摩擦係数を示した。また、 $100^\circ C$ 真空環境での試験にも関わらず室温真空試験とほぼ変わらない摩擦係数であった。

図 3-3-9 に高温真空環境における無機系結合剤焼成膜の回転摩擦試験による摩擦係数の推移を示し、 WS_2 焼成膜と MoS_2 焼成膜の比較を行う。試験荷重は 30N で摩擦した。図 3-3-9 (A) は $300^\circ C$ における摩擦係数の推移である。摩擦係数は MoS_2 焼成膜の方が低く安定しており、摩擦回数約 7,000 回程度で摩擦係数が上昇し、試験を終了した。 WS_2 焼成膜は最大摩擦係数 0.25 で最低摩擦係数が 0.04 で、摩擦回数 8,800 回を超えたところで、摩擦係数が上昇し試験を終了した。寿命直前の摩擦係数が一番低い結果となった。図 3-3-9 (B) は $400^\circ C$ における摩擦係数の推移である。試験開始直後の摩擦係数は、 MoS_2 焼成膜の方が WS_2 焼成膜よりも低く安定していたが、 MoS_2 焼成膜は摩擦回数が 500 回で摩擦係数が上昇し、試験を終了した。それに比べ、 WS_2 焼成膜は試験開始直度摩擦係数が 0.2 を超えたが、摩擦回数 250 回から 1,000 回の間で摩擦係数が

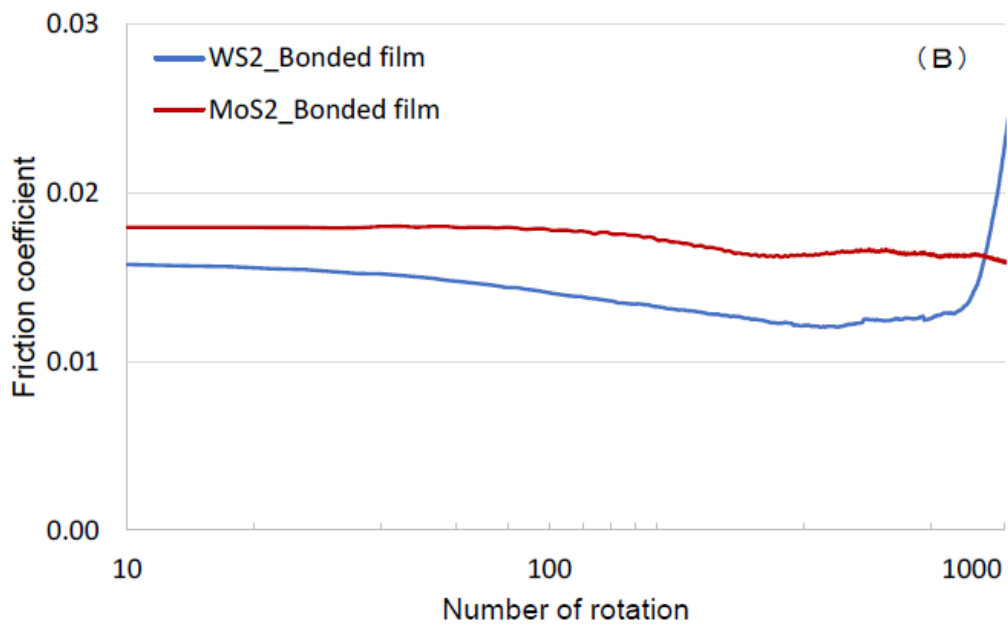
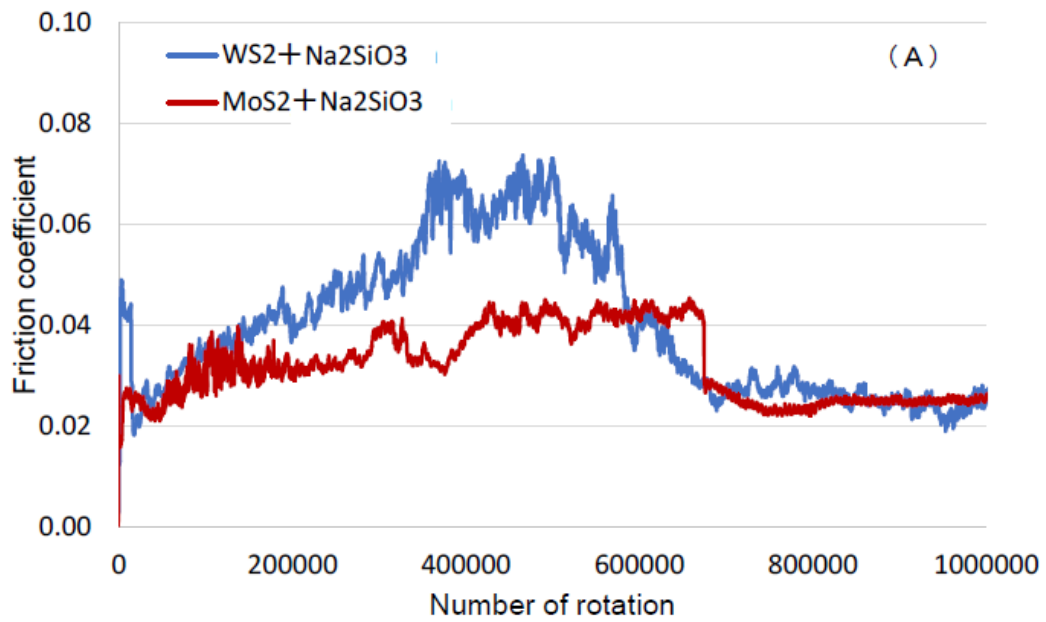


図 3-3-8 無機系結合剤を用いた焼成膜の真空 100°C環境摩擦試験における摩擦係数の推移 (A:Normal Scale B:Log Scale)

下がり、試験後半では摩擦係数が 0.05 に達するまで下がり、摩擦回数約 1800 回で摩擦係数が上昇し試験を終了した。図 3-3-9(C)は 500°Cにおける摩擦係数推移である。他の温度試験と同様に MoS₂ 焼成膜の摩擦係数は常に安定している。試験開始から終了まで摩擦係数 0.07 を維持した状態で、摩擦回数 900 回を超えたところで試験を終了した。WS₂ 焼成膜は試験開始後に摩擦係数が 0.15 を超え、その後は摩擦係数 0.07 まで下がり安定していたが、再び摩擦係数が上昇、そして低下を繰り返し、摩擦回数 1800 回を超えたところで試験を終了した。最低摩擦係数は 0.05 であった。

図 3-3-9 の摩擦係数推移の結果から、WS₂ 焼成膜の摩擦係数は不安定ではあるが、MoS₂ 焼成膜よりも寿命は長く、400°Cや 500°C環境における試験において MoS₂ 焼成膜との差は顕著であった。

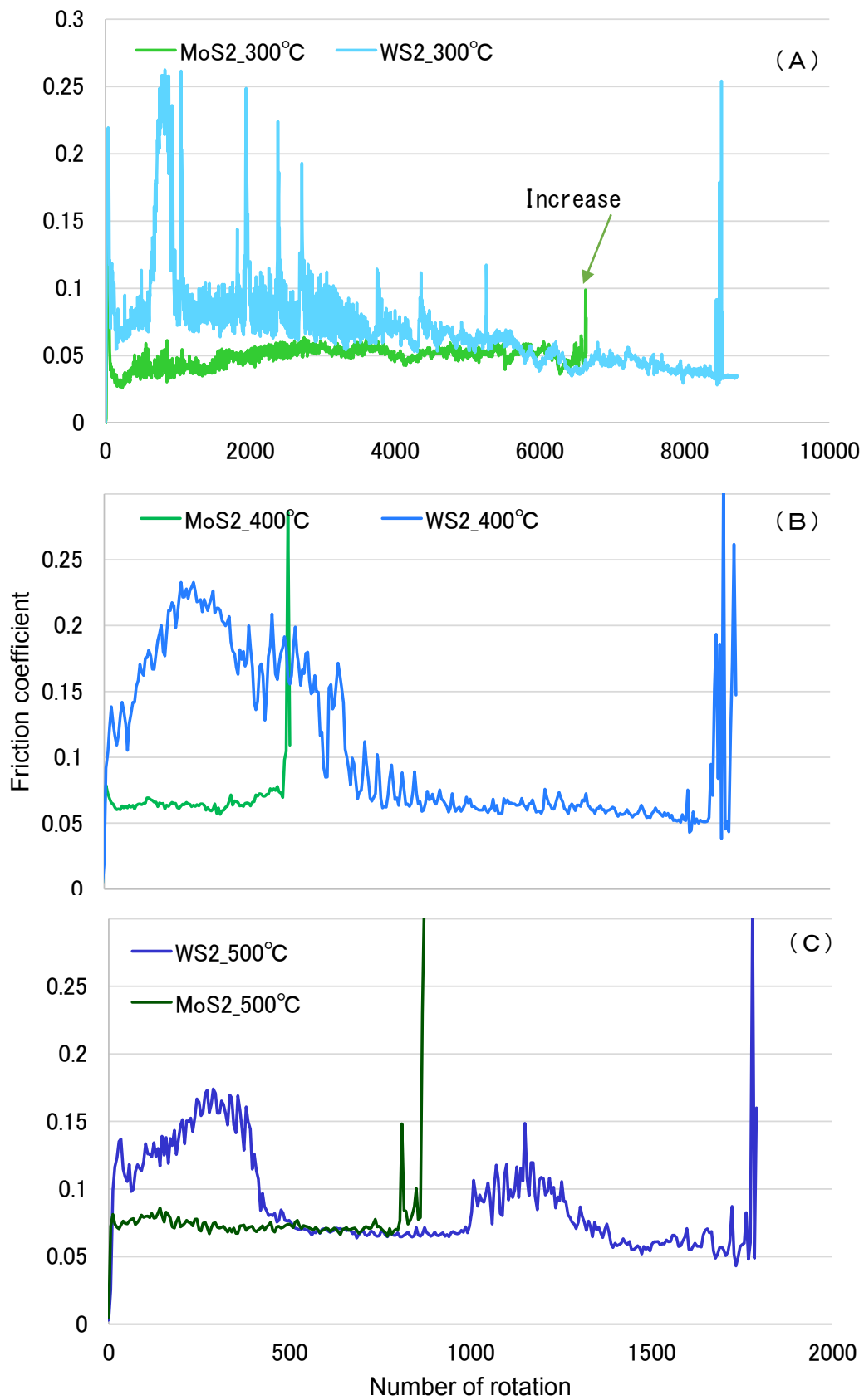


図 3-3-9 無機系結合剤焼成膜の高温真空回転式摩擦試験による摩擦係数推移
 (A): 300°C (B): 400°C (C): 500°C

3.3.3. IPXRD による結晶構造解析

4 種類の焼成膜については摩擦係数の傾向や摩耗状態に差があるが、どの被膜も摩擦係数 0.1 以下という固体潤滑剤として極めて低い値を示した。MoS₂ 及び WS₂ は図 1-5 に示すように結晶構造が hcp を有しており、単位胞が 2 個積層した 2H 構造である。硫黄の原子層と硫黄の原子層、すなわち (002) 面で滑ることによって優れた潤滑性能を示す。しかし、成膜段階では MoS₂ 粒子と WS₂ 粒子は多結晶で粒子内に層状構造がランダムな方向に存在していると考えられる。摩擦することによって、滑りやすい面が配向し、接触面の滑りを助ける構造になる。よって、低摩擦係数が発現したメカニズムを明らかにするために摩擦面の IPXRD 解析を行った。

図 3-3-10 に各種焼成膜の XRD パターンを示す。結晶構造から計算によって得られる MoS₂ および WS₂ の 2H 構造の回折パターン(上部)と A, B, C および D のディスク試料摩耗痕中心部からの XRD パターン(下部)を示す。有機系結合剤を使用した MoS₂ 焼成膜を除き、摩耗痕部分から層状構造であることを示す (002) ピーク ($2\theta = 14.3^\circ$) の存在を確認した。しかし、ピーク高さは計算した 2H 構造 WS₂ の回折パターンと著しくかけ離れており、相対強度は非常に低い。さらに、(002) に比較してその半分の面間隔を持つ (004) ピークが比較的高い。これは試料とビーム方向を固定しているためピーク強度が平均化されていないことと (002) 面の配向が十分発達していないことを示唆するものである。原料の WS₂ 粉末試料の XRD パターンからは (002) ピークが観察されなかった。従って、粉末の状態では WS₂-2H の結晶構造が発達していないと結論できる。

(002) 面が出現した理由は、摩擦試験中に (002) 面への配向が起きた結果、ピークが現れたと考えられる。摩擦係数が 0.01 で安定した推移を示した MoS₂ 焼成膜については (002) ピークが検出されなかった。これは SEM 観察から下地の鉄が露出しており、MoS₂ の膜厚が十分な厚さではなかったためと考えられる。

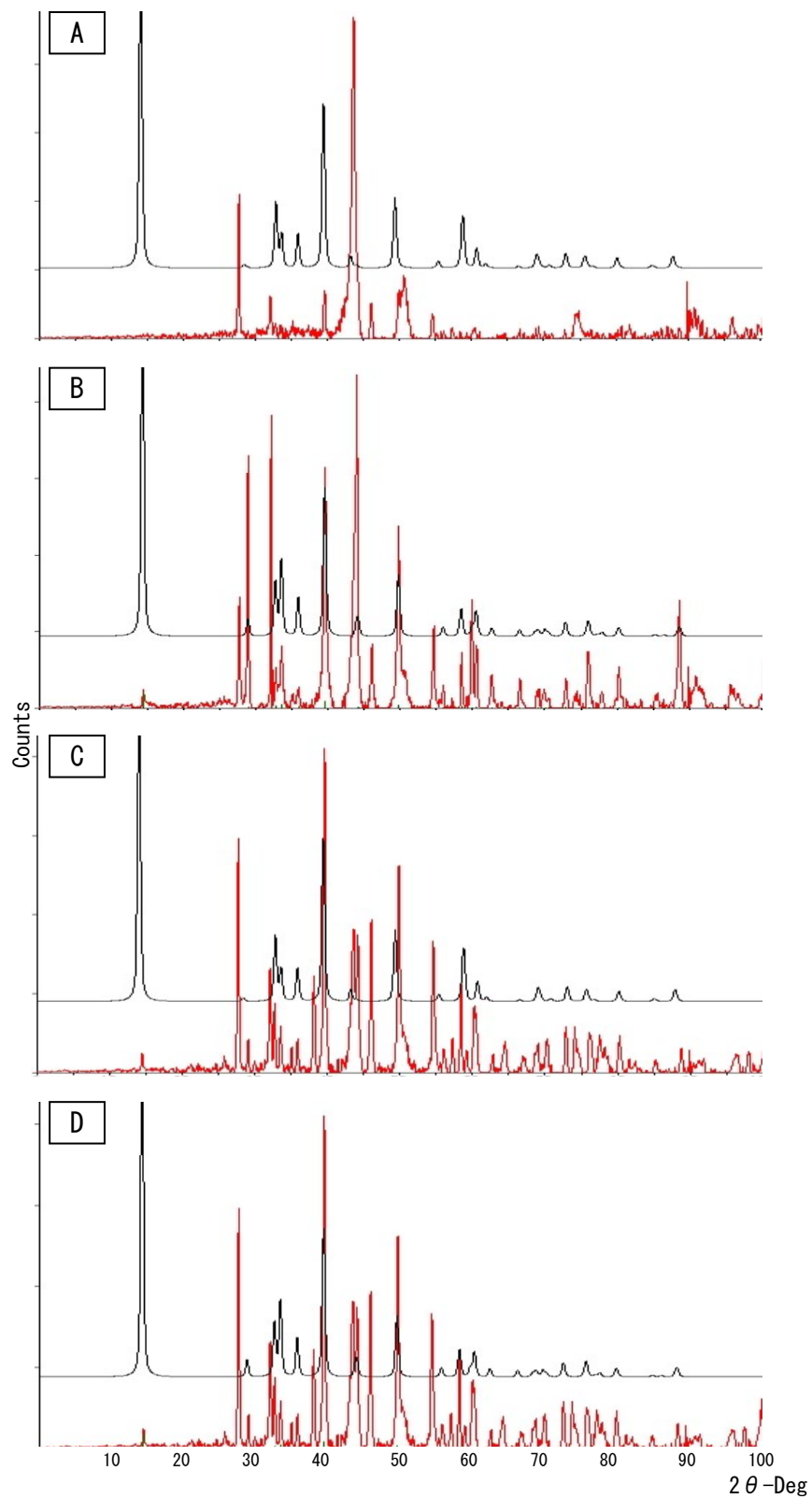


図 3-3-10 各被膜の摩耗痕からの回折パターン

- A: 有機系結合材 MoS₂ 焼成膜 B: 有機系結合材 WS₂ 焼成膜
 C: 無機系結合材 MoS₂ 焼成膜 D: 無機系結合材 WS₂ 焼成膜

図 3-3-11 は有機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜の摩耗部における IPXRD の 2 次元回折像である。図 3-3-11 (a) 全体像で図 3-3-11 (b) は中心から 40° までの拡大像である。図 3-3-12 は (002) ピークを示す $14^\circ \sim 15^\circ$ におけるリングに沿った強度分布を示す β 解析の結果である。2H 構造を示す回折像が、ある特定の角度にのみ検出されており、図 3-3-12 の結果から、 315° の位置に明確なピークがあることを示している。

図 3-3-13 は無機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜の摩耗部における IPXRD 2 次元回折像で、図 3-3-14 は β 解析の結果である。図 3-3-15 は無機系結合剤を使用した MoS_2 焼成膜の摩耗部における IPXRD 2 次元回折像で、図 3-3-16 は β 解析の結果である。これらも有機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜の回折像と同様にある特定の角度に 2H を示す回折像の存在が確認され、 β 解析の結果からも 315° の位置に明確なピークがあることを示している。

315° に回折像が現れたことから、 WS_2 焼成膜、 MoS_2 焼成膜の摩耗部からは摩擦面に平行に配列した 2H 構造の WS_2 および MoS_2 が検出された。IPXRD の試料ステージはイメージングプレートの面に対して 45° の角度を持っている。回折パターンが 315° ($= -45^\circ$) にピークを持っていることから、試料ディスク表面に平行に層状構造が発達していることが明らかとなった。

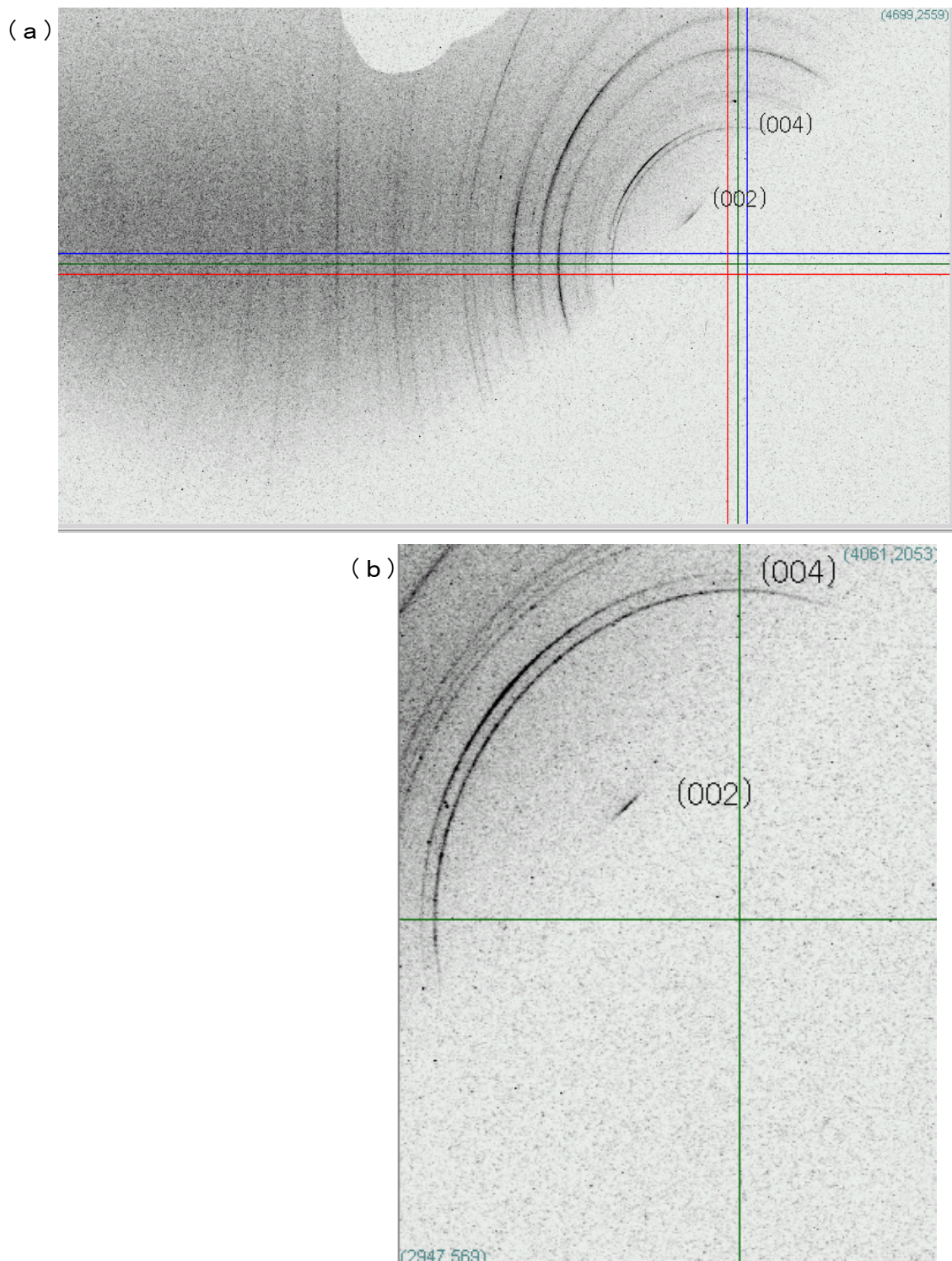


図 3-3-11 有機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜ディスクの摩耗部からの 2 次元 X 線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す），（a）：全体像 （b）：拡大した像

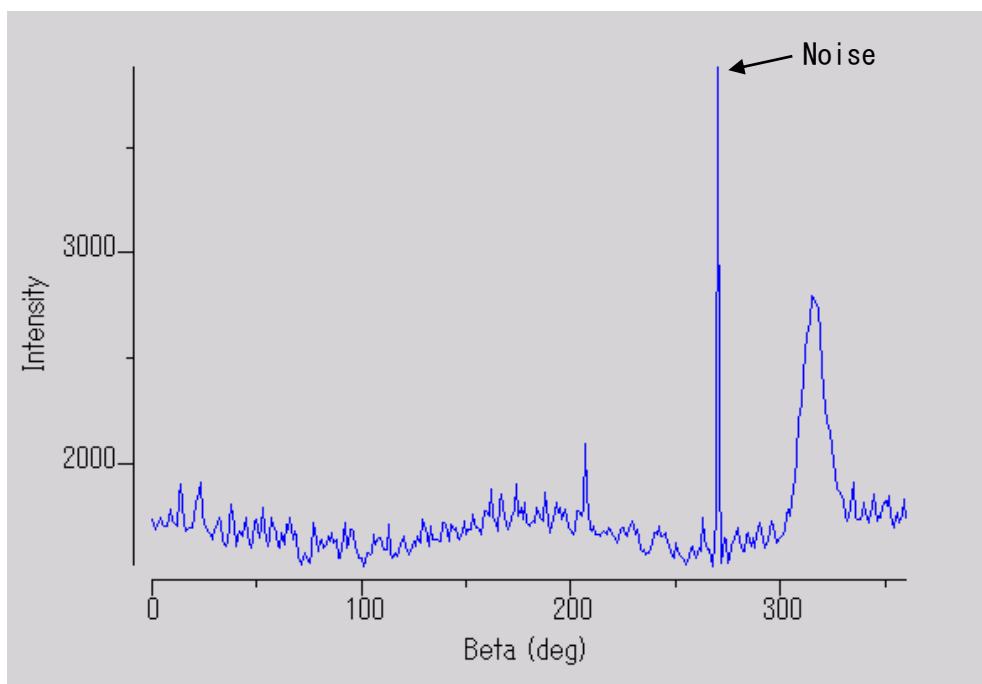


図 3-3-12 有機系結合剤を使用した WS₂ 焼成膜ディスクの摩耗部から回折された WS₂ (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布

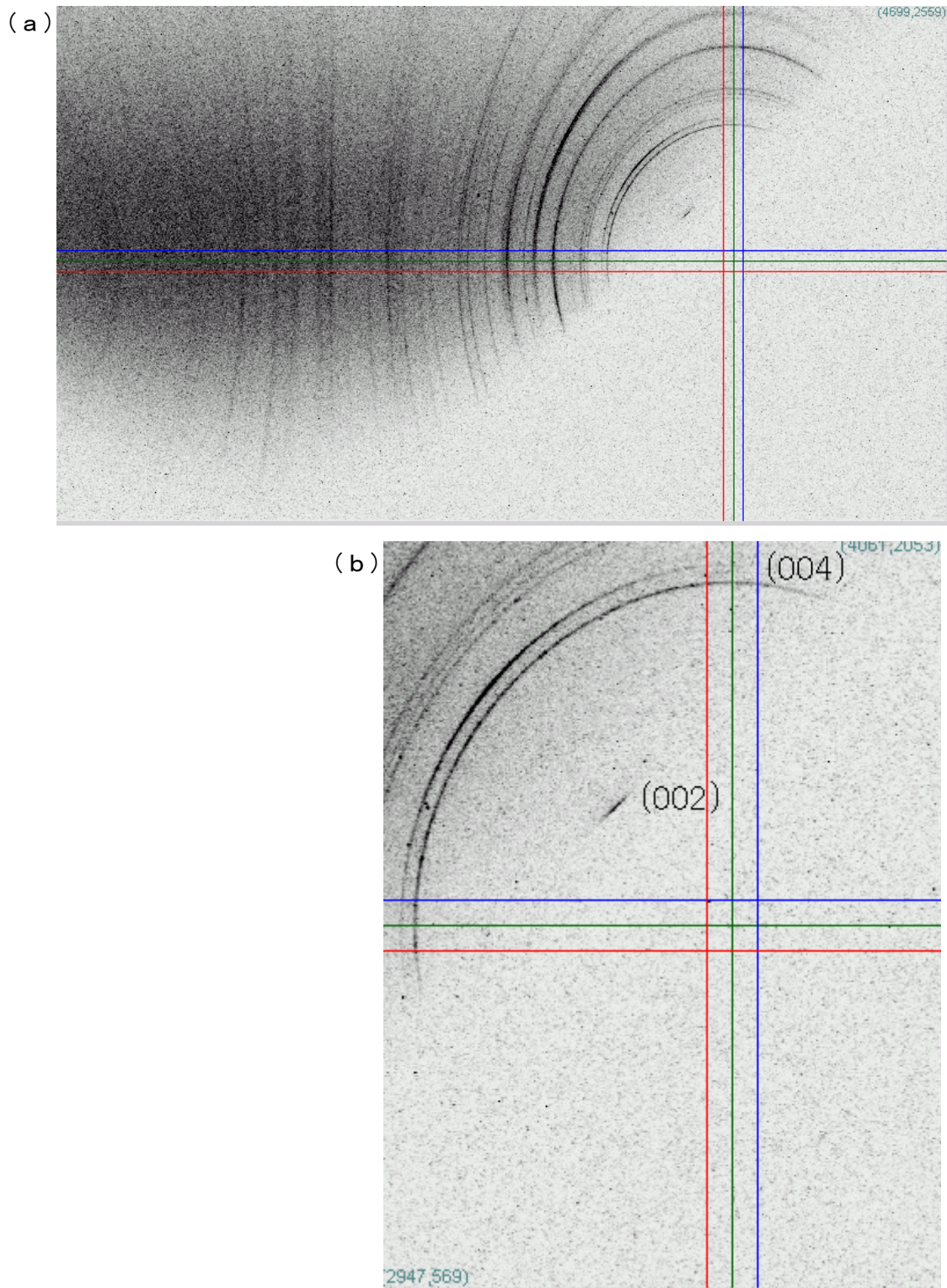


図 3-3-13 無機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜ディスクの摩耗部からの 2 次元 X 線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す）（a）：全体像（b）：拡大した像

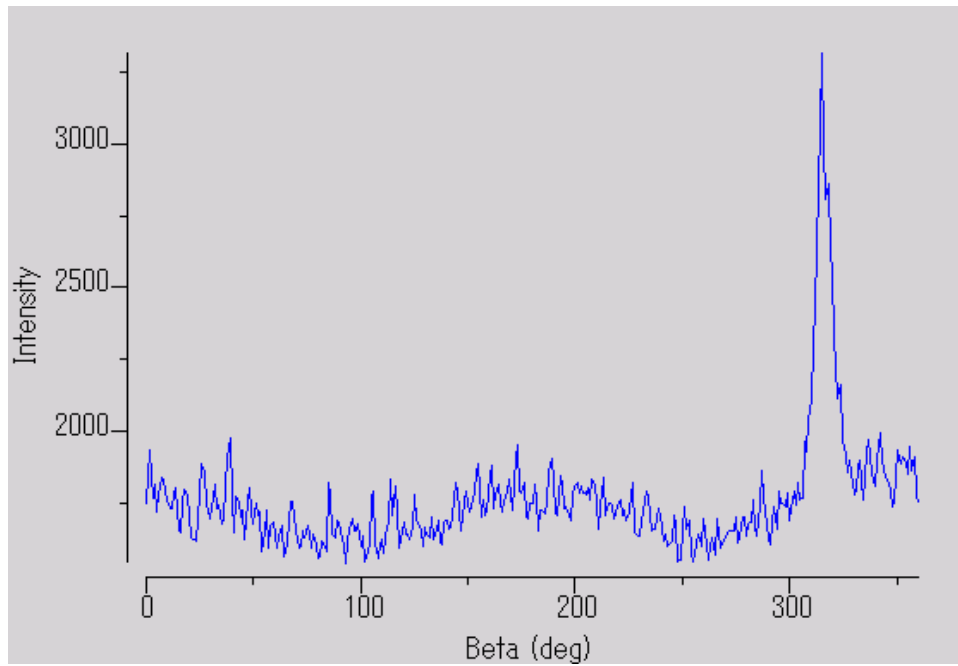


図3-3-14 無機系結合剤を使用したWS₂焼成膜ディスクの摩耗部から回折されたWS₂ (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布

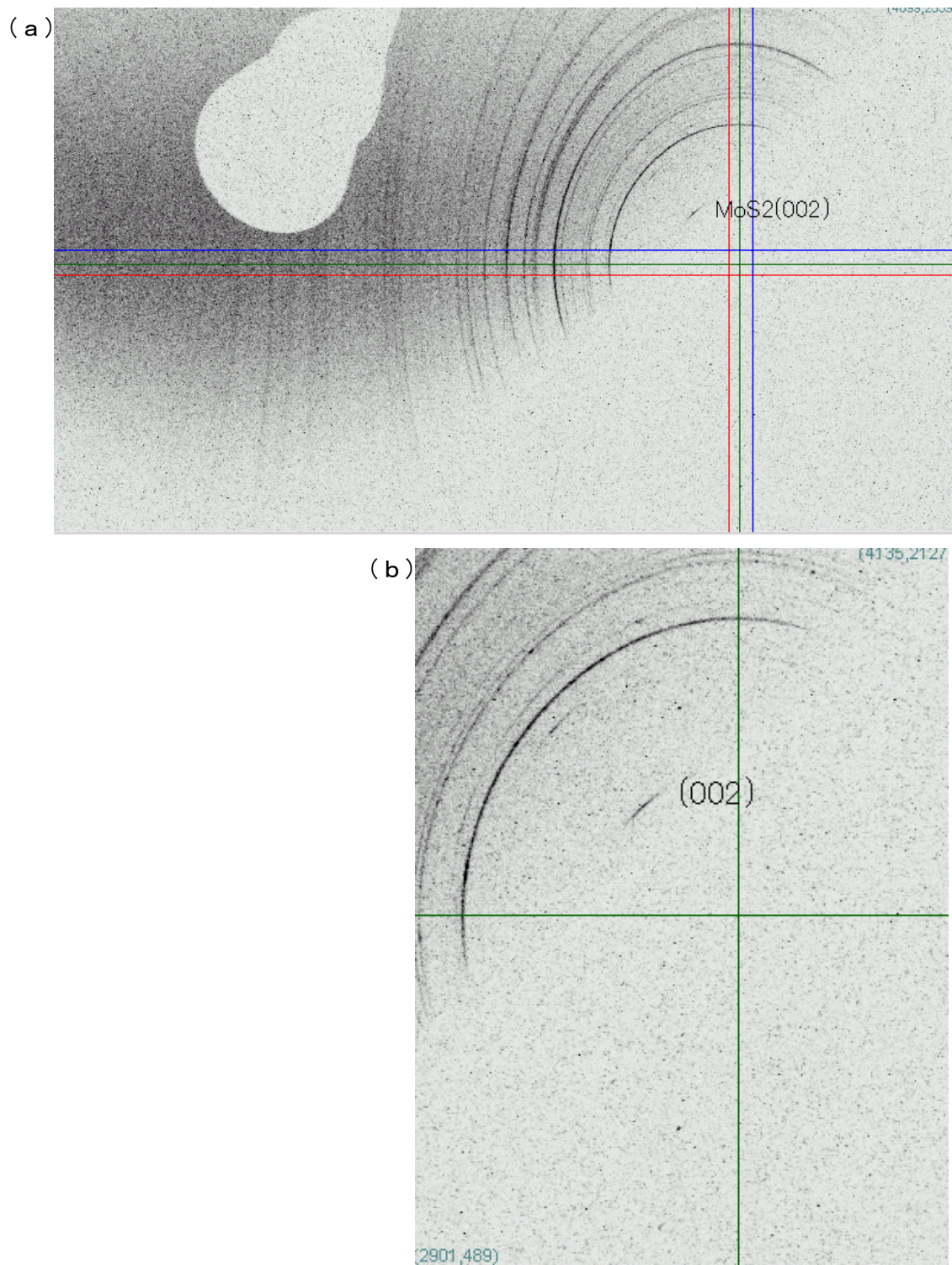


図 3-3-15 無機系結合剤を使用した MoS₂ 焼成膜ディスクの摩耗部からの 2 次元 X 線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す）（a）：全体像（b）：拡大した像

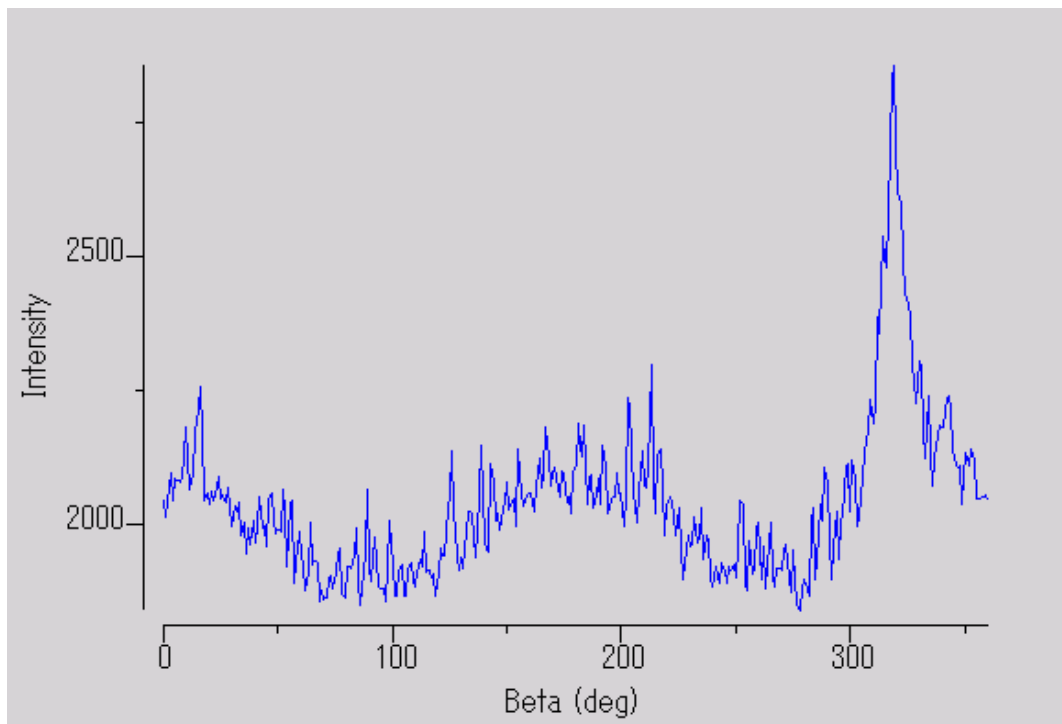


図 3-3-16 無機系結合剤を使用した MoS₂ 焼成膜ディスクの摩耗部から回折された MoS₂ (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布

3.3.4. WS₂ 焼成膜の摩擦試験及び分析結果に関するまとめ

WS₂ 固体潤滑の可能性を検討するために、既に宇宙用として実績がある有機系結合剤を用いたMoS₂ 焼成膜および高温用として製品化されている無機系結合剤MoS₂焼成膜を参考にして、同一の成膜方法でWS₂ 焼成膜およびMoS₂ 焼成膜を作製した。真空中での往復動摩擦試験および高温での回転摩耗試験による摩擦試験を行い、摩擦係数の変化および試験後の被膜の状態について評価を行った結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 有機系結合剤を使用した場合のWS₂ 焼成膜は従来から宇宙用として使用されているMoS₂ 焼成膜よりも高い摩擦係数を示したが、摩擦係数は0.1以下であり、固体潤滑剤として可能性がある。
- (2) 無機系結合剤を使用した場合のWS₂焼成膜は同結合剤を使用したMoS₂ 焼成膜の摩擦係数と類似した傾向を示し、試験後の状態も際立った損傷が確認されなかった。
- (3) 100 °C試験において、初期摩擦係数はWS₂焼成膜の方がMoS₂ 焼成膜よりも低く、試験後半においては同等の摩擦係数を示し、300 °Cから500 °Cにおいて、WS₂焼成膜の寿命はMoS₂焼成膜よりも長いことから、WS₂潤滑剤は将来的な宇宙用固体潤滑剤としてMoS₂潤滑剤の代用になりうる可能性を示す。
- (4) 無機系結合剤のWS₂焼成膜とMoS₂焼成膜はともにIPXRD2次元回折像で315° に(002)ピークが現れたことから、摩耗面で(002)面が表面に対して平行に配向していることが明らかとなった。

第 4 章 考察

4.1. 摩擦係数の比較

4.1.1. 摩擦係数の評価

宇宙用固体潤滑剤として二硫化タングステン (WS_2) が注目されたのは、NASA による Mariner ミッション (1960s-1975) が最初である。Stanford 大学の R. D. Nelson によって真空雰囲気、サブゼロ温度から $260^\circ C$ という過酷な環境における潤滑剤の 1 つとして開発された。この技術はその後 Micro Surface 社に引き継がれショットピーニングによる WS_2 成膜法として製品化された。 WS_2 被膜は航空および防衛関係で適用されるとともに機密事項 (Military Spec. 登録 No. DOD-L-85645) となった。日本では日本潤滑剤株式会社が Micro Surface 社からライセンス導入してタンミックコート™として商品化している。その他、日本では富士ダイス株式会社によって NF メタル™ (No Friction Metal) として WS_2/W , (WS_2 +黒鉛+h-BN)/Cu の真空用軸受を製造している。

WS_2 はすでに航空機、自動車等で適用されていながら、宇宙機への適用を目指した基礎研究はほとんど行われてこなかった。これは、NASA によるテクニカルレポートとそれ以降、機密事項になったことが大きいと考えられる。本研究においては、実用化可能な 3 つの成膜方法①スパッタリング法、②ショットピーニング法、③焼成膜法によって、 WS_2 膜を成膜し、真空中において室温および高温 ($100^\circ C$, $200^\circ C$, $300^\circ C$, $400^\circ C$, $500^\circ C$) における摩擦特性を評価した。表 4-1-1 に本研究で評価した WS_2 膜の成膜方法、摩擦試験温度、負荷荷重、摩擦係数 (平均値) を示す。

表 4-1-1 成膜法および試験条件と摩擦係数の関係

Coating Film		Temperature	Load	μ
Sputtered Film	Ra:0.4 μ m	RT	10 N	0.04
	Ra:0.7 μ m	RT		0.02
Shot Peening Film		RT		0.015
		100°C		0.01
		200°C		0.03
		300°C		0.04
		400°C		0.08
		500°C		×
Bonded Film With Inorganic Binder		RT		0.06
		100°C		0.04
		300°C	30 N	0.15
		400°C		0.1
		500°C		0.13

μ :Friction Coefficient

4.1.2. 真空・室温における摩擦係数の比較

室温の摩擦係数を比較するとショットピーニング膜の 0.015 が最も小さく次にスパッタリング膜、無機系結合剤焼成膜の順であった。どの成膜方法も摩擦係数が 0.1 以下と十分に小さく潤滑剤としては非常に高性能であるが、摩擦係数に違いが生じた理由は、その微細組織に起因していると考えられる。最も摩擦係数の低いショットピーニング膜は、膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以下と薄く、さらに WS_2 のすべり面である (002) 面が成膜した時から基板ディスクの表面に平行に配向していることが、IPXRD の 2 次元回折像から明らかとなっている。すなわち、すべりの抵抗となるような原因がほとんど取り除かれている。これに反して、スパッタリング膜は同じ高純度な WS_2 のみで成膜されていながらその微細組織は結晶の方向がランダムであり、微細結晶である。さらに、表面を粗くした基板上のみで十分な摩擦回数の試験が実施できた。 WS_2 が (002) 面ですべると同じ摩擦機構でありながら、摩擦係数に差が生じたのは表面粗さの影響が表れたと考えられる。無機系結合剤焼成膜がショットピーニング膜とスパッタリング膜よりも摩擦係数が高い理由は、 WS_2 粒子が結合剤の間に分布した状態のため (002) 面が連続していないことが影響していると考えられる。低摩擦を求めるなら、ショットピーニング膜やスパッタ膜を選択することが好ましい。スパッタ膜は膜厚調整にも適しているため、下地表面粗さの調整が可能な場合はスパッタ膜によるクリーン環境での成膜が可能となる。表面粗さが調整できない場合はショットピーニングが適している。焼成膜の場合は短時間で厚膜による成膜が可能のため、摩擦係数においてはショットピーニング膜やスパッタ膜には劣るが、長寿命を必要とする場合に適している。

4.1.3. 真空・高温における摩擦係数の比較

真空高温回転摩擦試験を行ったのはショットピーニング膜と無機系結合剤 WS_2 焼成

膜である。ショットピーニング膜は 100°C, 300°C, 400°Cにおいて焼成膜よりも低い摩擦係数を示していることが表 4-1-1 から明らかとなった。これは、真空・室温における摩擦係数の比較で考察したように、膜が WS_2 のみで構成されているか、結合剤の中に島状に分布しているかの違いによるものと考えられる。しかしながら、500°Cにおいてショットピーニング膜は試験初期に摩擦係数が上昇し寿命に達した。無機系結合剤 WS_2 焼成膜は 500°Cにおいても摩擦試験を行うことができた。摩擦係数 0.13 で潤滑剤として働き、1750 回で寿命に達した。500°Cという摩擦試験では非常に過酷な条件においても、潤滑剤として機能することが明らかとなった。これは結合剤である Na_2SiO_3 が温度によって軟化し、結合剤と WS_2 粒子が絶えず混練されている状態であったと考えられる。高温環境で使用する場合焼成膜が適している。

ショットピーニング膜同士の比較においては、室温真空および高温真空摩擦試験の結果から摩擦係数に温度依存性があることが明らかとなったが、一般的に低摩擦係数の試料は摩耗が多く、摩耗が少ない場合は摩擦係数が高くなるというのが固体潤滑剤の考え方である。しかし、今回はこの通りにはならなかった。その理由に基盤材と潤滑被膜との熱膨張率の違いが関係していると推察することが可能である。高温になるに際し、熱膨張率の差が大きくなり、高摩摩擦であっても摩耗が進んだものと考えられることができる。

これまで、 WS_2 の摩擦係数についての実験データは非常に少なく、特に、真空・高温における実験データは 1969 年の NASA による技術レポートしか見出せなかった[6]。 MoS_2 については、JAXA によって 500°Cまでの試験データがすでに得られている[49]。米国ではすでに WS_2 の高温における摩擦係数の実験データを取得していると考えられるが、公知のデータとはなっていない。本研究ではこれまで未知であった WS_2 の宇宙用固体潤滑剤としての性能評価を異なる三種類の成膜方法を用い、室温から高温

(500°C)まで行った。本研究による実験データはWS₂の摩耗特性に関する基礎的知見としておおいに価値があり、WS₂の適用可能性を大きく広げることに寄与すると考えられる。

4.1.4. 圧力と摩擦係数の関係

摩擦係数は雰囲気（真空，大気，不活性ガス），温度によって変化するとともに，圧力（面圧）によっても変化する。本研究においては面圧の変化に対する摩擦係数の変化については系統的な実験を行っていない。日本潤滑剤株式会社の技術データから引用した摩擦係数と圧力の相対関係を図 4-1-1 に示す[53]。主な固体潤滑剤である MoS₂，WS₂そして黒鉛（Graphite）の摩擦係数と面圧の関係が示されている。WS₂は MoS₂と黒鉛と比較して 100,000～300,000 psi において相対的に低い摩擦係数 0.02 を示す。本実験条件では荷重 10 N が面圧 0.35 GPa（50,000 psi）に相当する。図 4-1-1 においては低圧力の範囲にあてはまる。

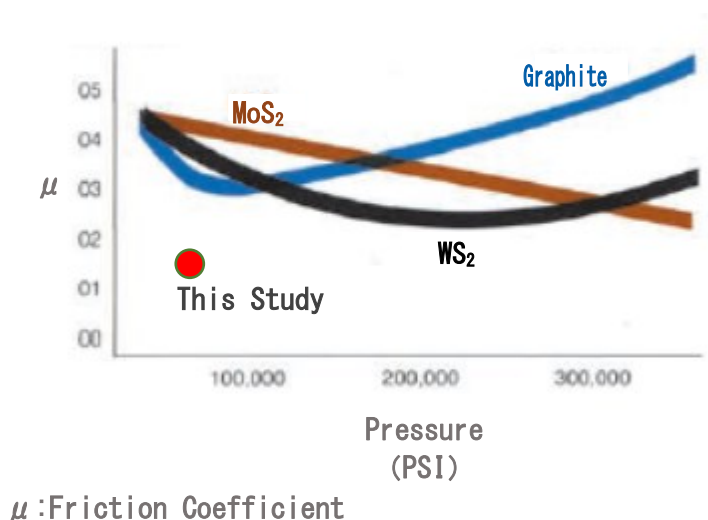


図 4-1-1 MoS₂，WS₂，Graphite 固体潤滑剤の摩擦係数に及ぼす圧力の影響

4.2. WS₂ 固体潤滑剤被膜の潤滑メカニズムに関する考察

4.2.1. 従来の潤滑メカニズム

二硫化タングステン (WS₂) の 2H 結晶構造は図 1-5 に示すように、六方晶を基本とした層状構造であり、S 層, W 層, S 層, S 層, W 層, S 層の順で六層積層されている。硫黄原子とタングステン原子は共有結合性が強く結合力が比較的強いが、中間の S 層と S 層の間はファン・デル・ワールス力のみが働いている。黒鉛も同様な層状構造であり、ファン・デル・ワールス力のみが働く層間ですべりやすい。WS₂ の 2H 構造についても S 層と S 層の層間すなわち (002) 面ですべることが予想されていた。同じく層状化合物である雲母については平野によって単結晶を用いて、結晶面上のすべる方向と摩擦係数の関係が実験的に求められている [54]。平野によると摩擦係数は方位依存性があることが明らかとなった。WS₂ についても、摩擦係数が 0.01 を示す超潤滑が実験結果として得られており、大きな結晶がファン・デル・ワールス力に打ち勝って一度にすべるというモデルでは説明できないほど低い摩擦係数であると考えている。したがって、新しい潤滑メカニズムの構築が求められる。

4.2.2. IPXRD2 次元回折結果からの考えらえる潤滑メカニズム

表 4-1-1 から明らかな通り、室温における摩擦係数が最も低かった被膜がショットピーニング膜であったため、低摩擦メカニズムの解明を目的とした分析はショットピーニング膜を用いて行った。表 4-2-1 に各被膜と摩擦係数及び分析結果のまとめを示す。IPXRD の 2 次元回折像から得た (002) ピークの有無についてみると、ディスク上の摩擦部すべてにおいて (002) 面のピークを観察した。さらに観察した (002) ピークは β 変換した円周上の強度分布においてすべて $\beta = 315^\circ$ ($=45^\circ$) にピークを持ち、ディスク表面に対して平行に (002) 面が配向していることを証明している。図 4-2-1 は

IPXRD 試料ステージとイメージングプレートの位置関係を示している。さらに、データは少ないが、図 3-2-14 に示すように、ボール面に移着した WS_2 から (002) ピークを観察することができた。

表 4-2-1 各被膜と分析結果のまとめ

Coating Method	Sputtered	Shot Peening	Bonded
Lubricant	WS_2		
Temperature	Room Temperature		
Friction Coefficient	0.02	0.015	0.55
(002) Plane in Non-Wear Region	×	○	△
(002) Plane in Wear Region	○	○	○

○:Exist ×:Not Exist △: Partially Exist

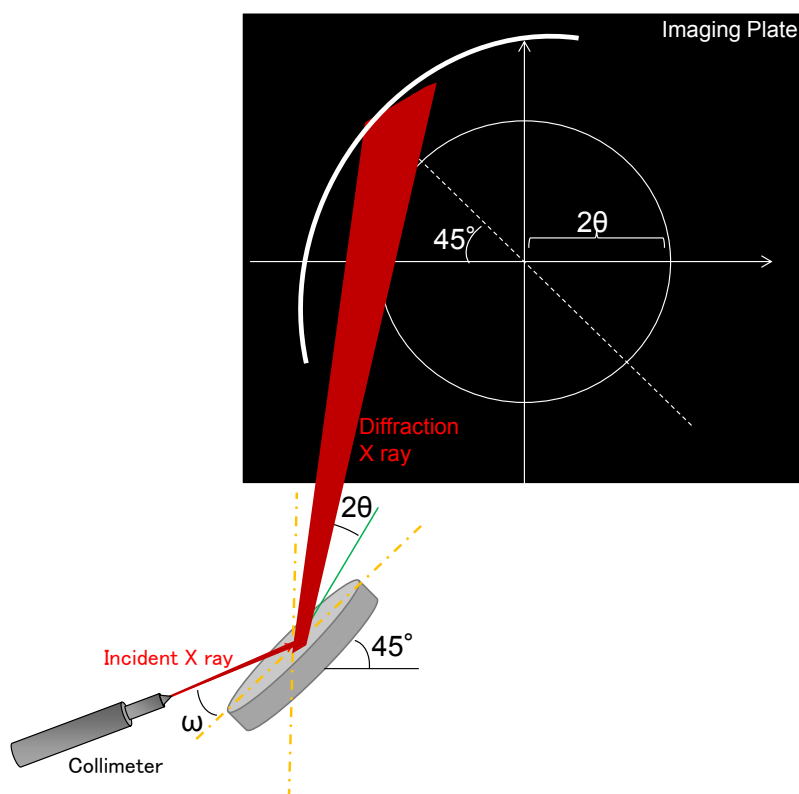


図 4-2-1 IPXRD 試料ステージとイメージングプレートの位置関係

これらの直接的な証拠によって、 WS_2 が摩擦試験において(002)面ですべりがおこっていることを確かめることができた。さらに、ショットピーニング膜のIPXRD 2次元回折像をさらに詳細に解析することによって、(002)への配向度が試験温度によって変化することが明らかとなった。分析結果から得られる結晶構造状態を分かりやすく示すため、図4-2-2のような構造モデルを用いる。図4-2-2(a)はシミュレーションソフト(CaRline Crystallography)を使用して原子構造を原子サイズや原子間距離に忠実に描いた原子シミュレーションモデルで、図4-2-2(b)が WS_2 の微細結晶(～10nm)が六方層状構造であることをわかりやすく描いた簡易モデルである。図4-2-2(a)の集合体で図4-2-2(b)が形成されている。図4-2-3にIPXRD分析による(002)面の2次元回折強度の違いにより予想される WS_2 結晶配向モデルを示す。図4-2-3(a)は高摩擦係数の結晶状態で、図4-2-3(b)は低摩擦係数の結晶状態である。低摩擦係数の方が(002)面の配向度が比較的低い状態を示していることがIPXRDの結果から考察することができる。微細結晶間に配向のわずかな乱れがあることによって低摩擦係数を示す可能性があることを支持する更なる証拠を得るために、400℃で摩擦試験を行ったショットピーニング試料について、真空雰囲気、室温で非摩耗部を選び、再度回転摩耗試験を行った。図4-2-4に再試験における摩擦係数の推移を示す。参考データとしてショットピーニング後、室温で摩擦試験を行った結果(摩擦係数 0.015)を合わせて示す。図から明らかなように400℃での試験を経た試料は室温での摩擦試験において、より高

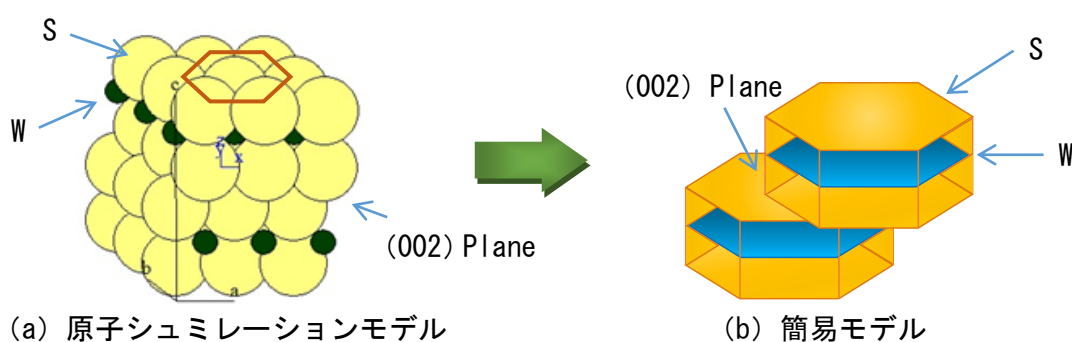


図 4-2-2 WS_2 結晶モデル

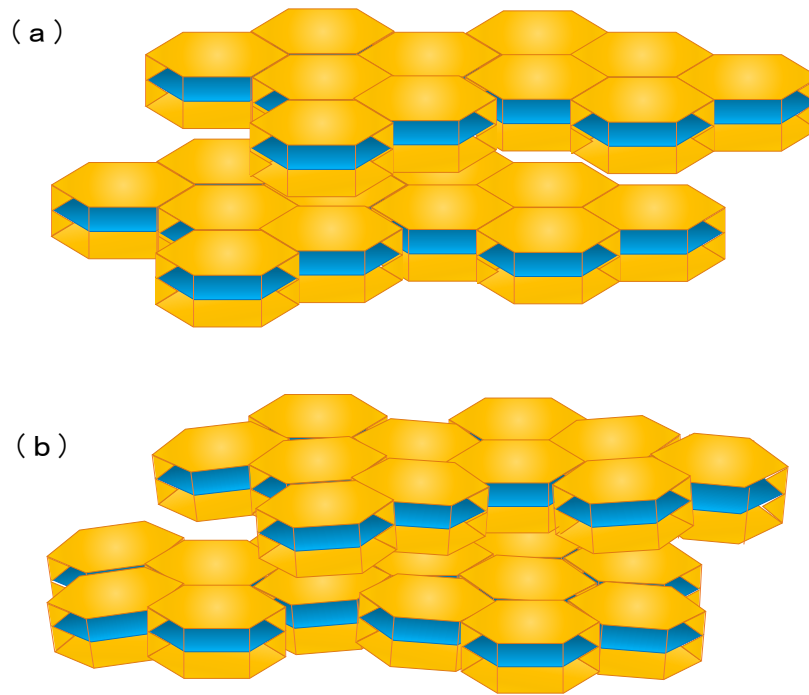


図 4-2-3 IPXRD 分析による (002) 面の 2 次元回折強度の違いにより予想される WS_2 結晶配向モデル (a) 2 次元回折強度が強い場合 →400°C (規則化が進行) (b) 2 次元回折強度が弱い場合→室温, 100°C, 200°C (規則化が不十分)

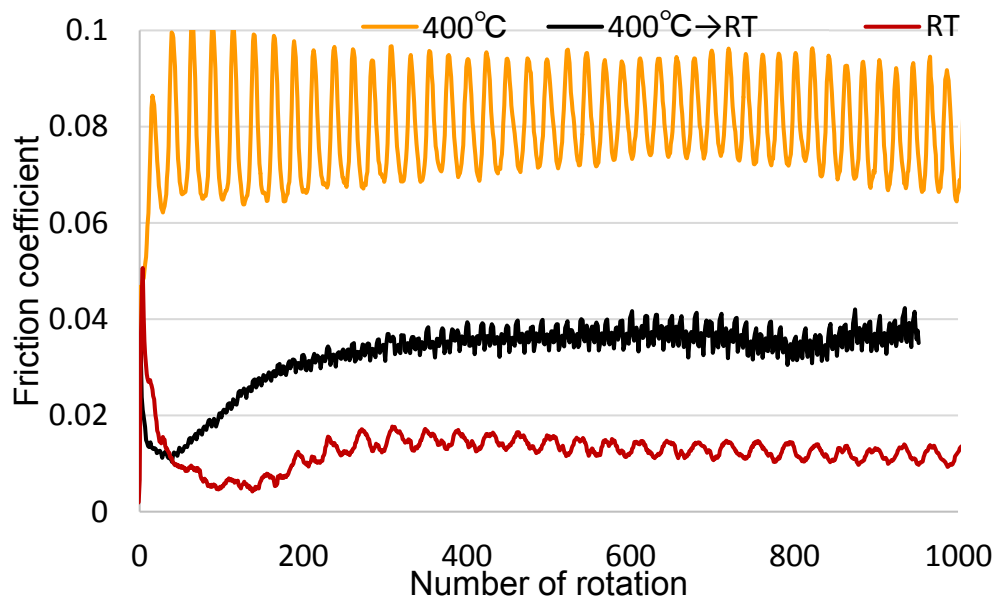


図 4-2-4 400°Cで摩擦試験を行った試料の室温真空摩擦試験結果

い摩擦係数 0.04 を示している。すなわち、(002)面が規則的に配向した状態がより高い摩擦係数を示している。低摩擦係数の原因は(002)面の配向度の乱れが大きく寄与していると考えられる。

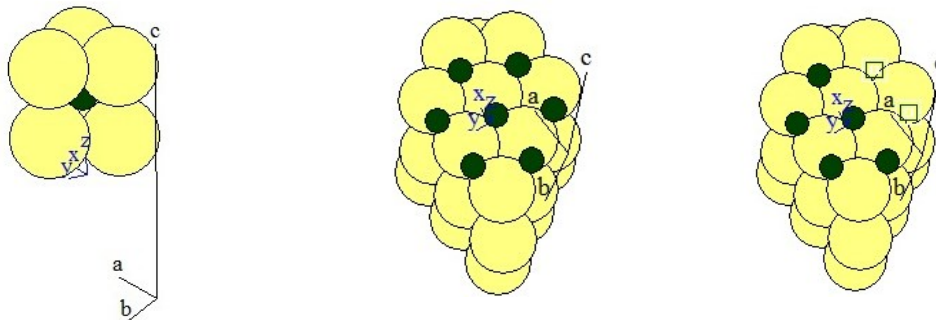
4.2.3. XAFS と XPS の結果の考察

ショットピーニング膜の真空雰囲気中室温で摩擦試験を行った試料は、さらに詳細な構造を明らかにするために XAFS による解析と XPS による解析を行った。図 3-2-26 から非摩耗部は 2H 構造で予想される W 原子の周り第一近接原子位置に S 原子が 6 個、第 2 近接原子位置に W 原子が 6 個、第 3 近接原子位置に S 原子が 6 個配置していることがわかる。しかしながら摩耗部については W 原子周りの第一近接原子は S 原子が 6 個存在し同一と考えられるが、第 2 近接原子についてはそのピークが非摩耗部に比較して著しく低い。これは第 2 近接原子の W 原子が結晶系から予想される位置に存在している確率が低いことを意味している。すなわち、結晶が格子欠陥を含み乱れていることを示している。

さらに、XPS の結果からも同様な結論を導くことができる。図 3-2-28 の S2p スペクトルと W4f スペクトルは摩耗部からの XPS スペクトル（青線と赤線）は非摩耗部のスペクトル（緑線）よりも低エネルギー側にシフトしている。すなわち摩耗部において W 原子と S 原子の間の結合エネルギーが減少したと考えられる。この現象は格子欠陥によって配位数が変化し、原子間の距離が変化したことによって説明できる。

4.2.4. WS₂ の格子欠陥モデル

結晶学的に考えられる格子欠陥はこれまで数多く提案されているが[55] [56]、分析結果とすべり現象に関連した格子欠陥としては、次の 4 つが考えられる。



第一近接原子 (S) 第二近接 W 原子 原子空孔が生成した例

図 4-2-5 第一近接原子および第二近接原子と第二近接原子に電子空孔が生成した際の原子モデル (黄色 : S 原子, 濃緑 : W 原子)

(1) 原子空孔モデル (Vacancy Model)

格子欠陥のうち、最もシンプルな点欠陥は原子空孔である[55]。図 4-2-5 に第 1 近接原子及び第 2 近接原子と第 2 近接原子の W 原子が 2 個空孔になった場合のモデルを示す。W 原子周りの第 2 近接原子である W 原子が存在しないことによって、XAFS のピーク変化すなわち配位数の減少は説明できる。

(2) 転位モデル (Dislocation Model)

金属のすべり現象は転位モデルで説明できる[56]。稠密六方晶 (hcp) のすべり面は底面である (001) 面が支配的であるが、他の面もすべり面として働くことが知られている。WS₂ の 2H 構造の場合 (002) 面で最もすべりやすいことは明らかであり、他の面でのすべりを考える必要はない。図 4-2-6 に (002) 面をすべり面とした刃状転位 (Edge Dislocation) を考えた。WS₂ は化合物であるがすべり面は上下面ともに S 原子のなので、金属間化合物特有の逆位相境界等の複雑な欠陥は生じない。したがって、通常の刃状転位が導入されることによって、非常に小さなせん断応力で (002) 面すべることができる。

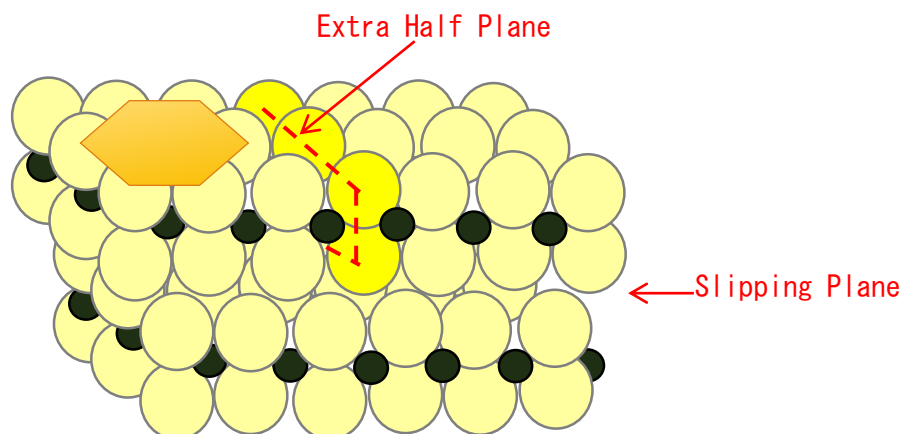


図 4-2-6 (002)面をすべり面とした刃状転位モデル (黄色 : S 原子, 濃緑 : W 原子) [58]

(3) 回位モデル (Disclination Model)

金属のすべり現象では転位が支配的であるが, 回転型の格子変位をもつ線状の格子欠陥として回位 (Disclination) が結晶学的に考えられている [57]. 回位モデルの原子面を図 4-2-7 に示す. 60° の正の回位は通常の六角形で構成される最密面から楔状に原子を引き抜き 5 角形につなげた形となる. すなわち第二近接原子の配位数が 5 となり XAFS のピーク変化を説明できる. さらにさまざまな角度を持つ回位が面上に存在したモデルを図 4-2-8 に示す. 回位を導入することによって, 第 2 近接原子の配位数の減少と結合エネルギーの減少を説明することができる.

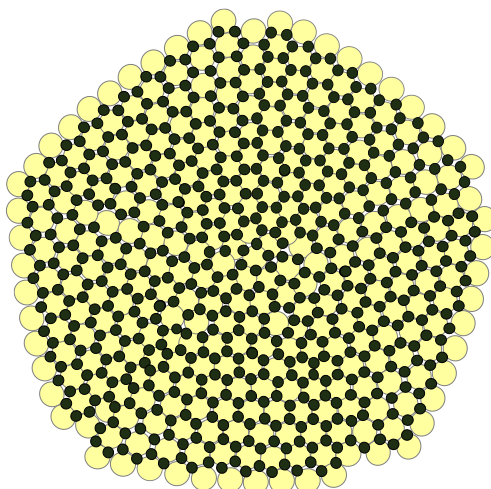


図 4-2-7 原子面の回位モデル (黄色 : S 原子, 濃緑 : W 原子)

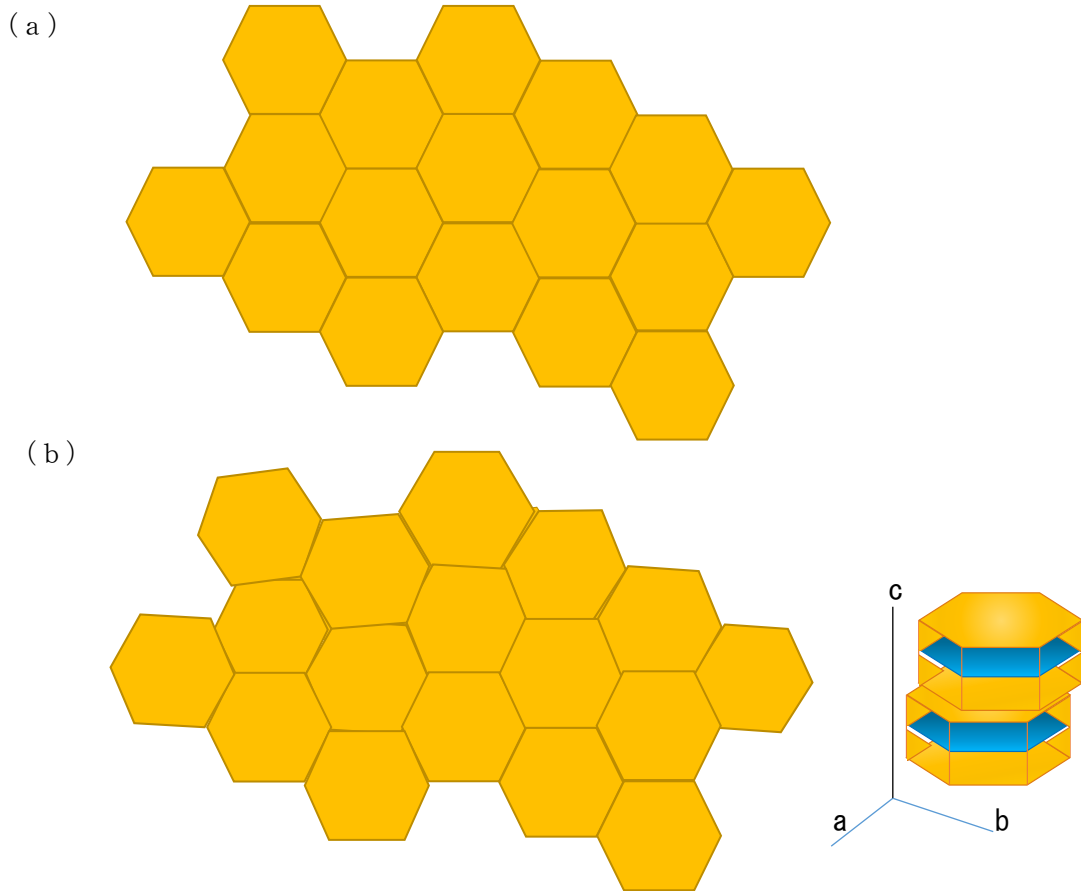


図 4-2-8 第二近接原子が検出されない場合に予想される C 方向から見た際の結晶面内配向モデル (a) 第二近接原子が検出された場合, (b) 第二近接原子の検出が弱い場合

(4) 積層欠陥モデル (Stacking Fault Model)

積層欠陥も面心立方格子をもつ金属ではしばしば観察される。積層欠陥は層状の原子の積み重ねのシーケンスが狂うことであり、余分な原子面が導入されたり、ある一つの原子面がなくなったりした状態である。図 4-2-9 に積層欠陥の例を示す。積層欠陥によっても、原子の平均的位置が変化し、第 2 近接原子の存在状態に影響を及ぼす。

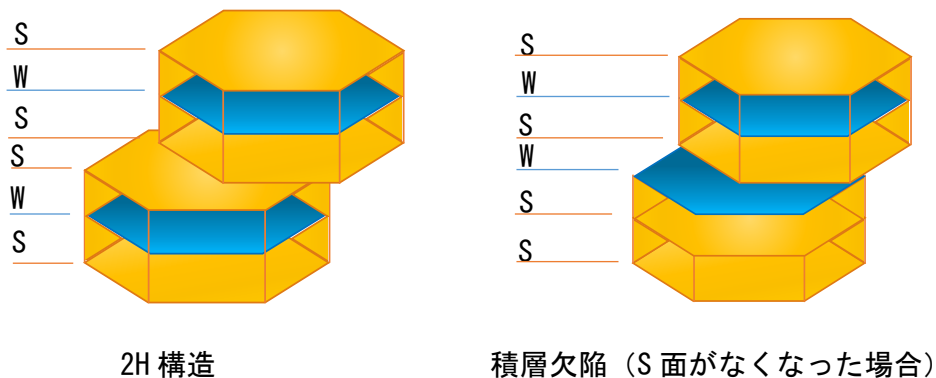


図 4-2-9 WS_2 の積層欠陥

(1) ~ (4) が結晶学から導かれる可能性のある格子欠陥であるが、今までのデータではどのモデルが働いているかを決定することはできない。最も有力な方法として高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscope) や原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) FIM (Field Ion Microscope) があげられる。HRTEM は規則的に配列しているものを画像としてとらえることに優れており、摩耗部の WS_2 被膜を直接観察し、W 原子と S 原子の原子位置を直接決定することが可能だが、1 原子層のみの格子欠陥は観察できない。また、AFM は格子欠陥の有無に関係なく原子レベルで構造を知ることが出来る装置だが、最表面の情報しか得ることができず、下層の情報を知ることができない。FIM は格子欠陥を含んだ部分の針状試料の作製が必要であり、現時点で試料作製は不可能である。

そのため、摩擦係数の温度依存性 (図 3-2-13) と XAFS による近接原子の配位確率 (図 3-2-26) との関連性から有力な候補を導くことにする。摩擦係数は低温で低摩擦係数、高温で高摩擦係数であった。原子は高温に曝されると原子振動が増し、原子が動き安定状態に変化しやすくなる、一般的に温度の上昇とともに空孔濃度は増加し、融点近傍では 10^{-4} 程度になる [56]。 (1) の空孔モデルでは温度依存性と濃度が低い点で、観察結果を説明できない。 (2) 転位モデルと (3) 回位モデルは温度の上昇とともに欠

陥の密度を減少させる方向に原子が動き、温度依存性については傾向が一致している。さらに、図 3-2-26 では非摩耗部に比べ、摩耗部の第二近接原子の存在確率は大幅に低くなっている事が分かり、すなわち格子欠陥がほぼ全体的に存在していることが推察できる。(2) の転位モデルと (4) の積層欠陥モデルを考えると格子欠陥の密度を転位密度で 10^{14}cm^{-2} 程度と著しく大きく見積もる必要がある。(3) 回位モデルは一部が欠損することにより原子全体の位置関係が変わり、その為、多くの第二近接原子が同距離に存在できないことを推測する事が可能である。よって、低摩擦メカニズムを説明する有力なメカニズムは (3) の回位モデルであると考えられる。

本項にてショットピーニング膜の分析結果から二硫化タングステンの低摩擦メカニズムの解明を行ったが、図 4-2-1 に示す IPXRD の結果において、全ての被膜の摩耗部から (002) 面が検出されているため、ショットピーニング膜で得られた摩擦メカニズムを全ての被膜に適用することが可能である。

第 5 章 結論

本研究では従来より宇宙用として実績がある MoS_2 潤滑剤と類似の潤滑構造を持ち、高温環境下での使用に優れている可能性がある WS_2 潤滑剤について、スパッタリング膜、ショットピーニング膜、焼成膜の 3 種類の被膜を作製し、室温および 500 °C までの高温真空雰囲気における潤滑特性の評価を行った。焼成膜では、 MoS_2 潤滑剤と WS_2 潤滑剤の比較から WS_2 潤滑剤は宇宙用として実用を検討できるレベルであることを明らかにした。また、ショットピーニング被膜による WS_2 潤滑剤の試験後における潤滑被膜について OM, SEM, EDS, の他 IPXRD, XAFS, XPS の様な最新の分析技術を用いて分析を行い、原子レベルでメカニズムの解明を行った。

WS_2 潤滑剤の潤滑メカニズムに関するこれまでの知見は硫黄同士が (002) 面で滑るということまでしか明らかにされていなかった。しかし、 WS_2 潤滑剤は低摩擦で知られており、既知のメカニズムでは説明できないほど優れた潤滑剤であることが真空高温摩擦試験から明らかとなった。

IPXRD 分析により、(002) 面が摩擦によって摩擦面に平行に配向し、低摩擦を示すことが証明できた。さらに、規則化が進行していない試料の摩擦係数は規則化が進行した試料の摩擦係数よりも低いという結果から、(002) 面の配向が不完全で面に乱れが生じている場合において低摩擦係数を発現することを初めて明らかにした。

さらに、摩耗部と非摩耗部の XAFS 分析によって、摩耗部は第二近接原子の配位数が小さくなっており、格子欠陥を伴っていることを発見した。同様に XPS 分析を行い、結合力の低下が確認されたため XAFS の結果を裏付けるデータが得られた。これらの実験結果から「 WS_2 の低摩擦現象は格子欠陥の働きによって起こり、中でも原子面の回位が有力である」という新しい潤滑メカニズムを結晶学的考察から独自に導いた。

参考文献

- [1] Robert L. Fusaro : Lubricant of Space System, NASA/ TM-1994-106392, (1994).
- [2] 鈴木峰男, 小原新吾ら : Hi Technology Information, 第 5 章 宇宙, シーエムシー出版, p282, (2007 発行) .
- [3] Matsumoto, K., Suzuki, M, Kimoto, Y, : Evaluations of solid lubricant in JEM/SEED experiment, Proceedings of ISTS, (2011).
- [4] Virgil R. Johnson, Melvin T. Lavik and George W. Vaughn, : Mechanism of WS₂ Lubrication in Vacuum, J. Appl. Phys. 28, 821, (1957).
- [5] MilitarySpec. 登録 No. DOD-L-85645.
- [6] William A. Brainard : The thermal stability and friction for the disulfides, diselenides, and ditellurides of molybdenum and tungsten in vacuum, NASA Technical note NASA TN D-5141, (APR. 10. 1969).
- [7] K.L. Belding field, R.D. Leach, and M.B. Alexander, Editor, Spacecraft System Failures and Anomalies Attribute the Natural Space Environment, National Aeronautics and Space Administration Marshall Space Flight Center · MSFC, Alabama 35812, p1865-1876, (Aug 1996).
- [8] 浦山文隆 : 宇宙環境下での高分子材料からのアウトガス付着量のシミュレーションとその付着防止に関する研究, p4, 長崎大学大学院, (2007. 12).
- [9] 岩崎信夫, : 宇宙工学概論, 丸善プラネット, p58 (1999. 3. 1 発行).
- [10] 石澤淳一郎 : 宇宙機用材料の耐環境性, 平成 21 年度 日本大学理工学部 理工学研究所講演会.
- [11] William R. Jones, Jr., and Mark J. Jansen : Space Tribology, NASA/ TM-2000-209924, (2000).
- [12] C. Eugene, and Michael.C.Noland, : Cold Welding Tendencies and Frictional Studies of Clean Metals in Ultra-High Vacuum. : ASLE TRANSACTIONS, 10, pp. 146-157, (1967).
- [13] Gregory S. Ferguson., Manoj K. Chaudhury., George B. Sigal., George M. Whitesides., : Contact Adhesion of Thin Gold Films on Elastomeric Supports : Cold Welding Under Ambient Conditions : Science, New Series, Vol.253,

No. 5021, 776-778, (Aug. 16, 1991).

- [14] A. Mersta llinger, M. Sales, E. SemeradB. D. Dunn., : Assesment of cold welding between separatable contact surface due to impact and fretting under vacuum: Science, ESA : STM-279November, (2009).
- [15] 藤森義則, 西村允 : 宇宙におけるトライボロジー実験, トライボロジスト, 第 36 卷 第 3 号 pp181~188, (1991) .
- [16] M. R. Johnson, The Galileo High Gain Antenna Development Anomaly, : Proceedings of 28th Aerospace Mechanism Symposium, pp. 359-368, (1994).
- [17] Galileo/Missions to Jupiter NASA ホームページ
<http://solarsystem.nasa.gov/missions/profile.cfm?MCode=Galileo>
- [18] 岩崎信夫, : 宇宙工学概論, 丸善プラネット, p80, (1999. 3. 1 発行).
- [19] 岩木雅宣, 小原新吾 : 宇宙環境におけるトライボロジー, The journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol. 63, No1, (2012).
- [20] 鈴木峰男, 小原新吾 : トライボロジーの最新技術と応用 第 5 章 宇宙, シーエムシー出版, p282, (2007 発行) .
- [21] 松本康司, 高田仁志 : 宇宙機器の信頼性を支えるトライボロジー試験技術, トライボロジスト, 第 56 卷 第 12 号 p750~757, (2011) .
- [22] 岩崎信夫, : 宇宙環境利用のサイエンス, (2000. 3. 30 発行).
- [23] Somuri Prasad and Jeffrey Zabinski : Nature 387, 761-763, (19 June 1997).
- [24] 広中ら : 金属二硫化物の酸化および構造特性による潤滑特性, トライボロジスト 第 53 卷 第 6 号, p393~400, (2008).
- [25] 大蔭 斎 : 固体潤滑剤-二硫化タングステナー, 潤滑 第 19 卷 第 10 号 p699~702, (1974).
- [26] 日本トライボロジー学会固体潤滑研究会編 : 新版固体潤滑ハンドブック, p162, (2010 年発行).
- [27] 平林 : 固体潤滑剤-硫化物-, 潤滑 第 19 卷 第 10 号 (1974) p712~p713
- [28] 高木 理逸 : 層状固体潤滑剤の構造と性能, 潤滑 第 28 卷 第 5 号 p330~337, (1983).

- [29] 日本特許 昭 47-11-27, 特許番号 692, 072 (固体潤滑剤の製造法) .
- [30] 日本トライボロジー学会固体潤滑研究会編：新版固体潤滑ハンドブック, p26, (2010 発行).
- [31] L. Rapoport, Yu. Bilik, F. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen and R. Tenne : Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants, Nature Vol. 387, (19 JUNE 1997).
- [32] L. Rapoport, V. Leshchinsky, M. Lvovsky, I. Lapsker, Yu. Volovik, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne : Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles, Wear 255, p994-800, (2003).
- [33] Monica Ratoi, Vlad Bogdan Niste, Jhon Walker, Jurgita Zekonyte : Mechanism of Action of WS₂ Lubricant Nanoadditives in High-Pressure Contacts, Tribol Lett DOI 10.1007/s11249-013-0195-x , (21 August 2013).
- [34] Fredric Gustavsson, Fredric Svahn, Ulf Bexell, Staffan Jacobson : Nanoparticle based and sputtered WS₂ low- friction coating - Difference and similarities with respect to friction mechanisms and tribofilm formation, Surface & Coating Technology, 232 p616-626, (2013).
- [35] Peter M. Magie : A review if the properties and potentials of the new heavy metal derivative solid lubricant , Lub eng, (JUL. 1966).
- [36] 松永正久, 津谷裕子 : 固体潤滑ハンドブック, 幸書房, (1978 発行).
- [37] 高木 理逸 : 層状固体潤滑剤の構造と性能, 潤滑 第 28 卷 第 5 号 p330~337, (1983).
- [38] 三宅 正二郎 : 二硫化タングステンスパッタ膜の潤滑特性, 潤滑 第 38 卷 第 1 号 p45~p53, (1988).
- [39] アルバック・ファイ株式会社ホームページ
<http://www.ulvac-es.co.jp/products/phi-5000-versaprobe-ii/>
- [40] Jade Software Corporation
- [41] N Igarashi, N Shimizu, A Koyama, T Mori, H Ohta, Y Niwa, H Nitani, H, Abe, M Nomura, T Shioya, K Tsuchiya and K Ito, J. Phys. : New high-brilliance beamline BL-15A of the photon factory Conf. Ser. 425 072016, (2013).

- [42] 日本トライボロジー学会固体潤滑研究会編：新版固体潤滑ハンドブック，p57，(2010 発行).
- [43] ショットピーニング技術協会：金属疲労とショットピーニング，現代工学社，(2004. 4 発行).
- [44] 高橋綾香，橋本敬三，松本康司：二硫化タングステンショットピーニング膜の真空高温摩擦摩耗特性評価，トライボロジー会議 2014 秋，予稿集 D12.
- [45] 太田俊明，雨宮健太，近藤寛：エネルギー分散型表面 XAFS 法，放射光第 16 巻第 1 号 (2003) .
- [46] 平林真，山口貞衛：六方晶系金属における長周期構造，日本結晶学会誌 13，10 (1971) .
- [47] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database ホームページ
<http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [48] 平岡尚文：二硫化モリブデン焼成被膜の潤滑性能向上に関する研究，(2004. 12).
- [49] 松本康司，鈴木峰男，野木高，青木由雄，川邑正広：種々の MoS₂ 焼成膜の各条件下でのトライボロジー特性，JAXA-RM-07-020，(2008. 3. 31).
- [50] 松本康司：極限宇宙環境下における固体潤滑剤のトライボロジー特性に関する研究，神戸大学博士論文，(2011. 7).
- [51] 高橋綾香，橋本敬三：宇宙用潤滑剤を目指した二硫化タングステンの特殊環境評価，第 57 回宇宙科学技術連合講演会，鳥取県，3J07，(2013. 10).
- [52] Ayaka Takahashi, Keizo Hashimoto :Tribological characteristic evaluation of tungsten disulfide solid lubrication films” , TRANSACTIONS OF THE JAPAN SOCIETY FOR AERONAUTICAL AND SPACE SCIENCES, AEROSPACE TECHNOLOGY JAPAN, Vol. 12 No. ists29, (July 26, 2014).
- [53] Micro Surface Corporation ホームページ [http:// Micro Surface Corporation](http://Micro Surface Corporation)
- [54] 平野元久：超潤滑の理論と実験的検証の試み，表面科学 Vol.19, No. 6, pp368-373, (1998)
- [55] 高村 仁一：材料強度の基礎，京都大学学術出版会，(1999. 1. 20 発行).
- [56] 三浦ら：機械材料学，p103，コロナ社，(2010. 2. 1 発行).

[57] 加藤雅治：入門転位論，p168，裳華房，(1999. 6. 10 発行).

謝辞

本研究を進めるに当たり，多くの御支援と御指導を賜りました．指導教官である橋本敬三教授には大変お世話になりました．筆者の進学を応援して下さい，3年間という長くもあり短くもある博士研究生生活の中で，終始暖かい激励と御指導，御鞭撻を頂き，研究の道を導いて頂きましたこと，深く感謝申し上げます．

博士論文をまとめるに際し，副査の先生方には多大なご迷惑をお掛け致しました．至らない点も多い中，諦めずに厳しくご指導頂きましたこと，とても幸せなことと感じております．厳しいお言葉にはとても得るものが多く，論文を完成させることができました．中島先生，平本先生，柳原先生，吉田先生に心から御礼申し上げます．

また，本研究のテーマである宇宙用固体潤滑剤の摩擦試験を進める上で多大なご助力を賜りました宇宙航空研究開発機構の皆様にご心よりお礼申し上げます．

実験で使用する金属試料の加工は帝京大学技術職員の内山様・植竹様に御協力賜りました．難しいご相談にも大変親切にご助言下さり，実験の基盤となるディスク試料の加工に関して，多大なご協力に深く感謝申し上げます．

WS₂研究に関心を示して頂き，設備利用や研究について多くの御指導やご助力を頂きました信州大学：中山先生ならびに研究室の皆様には大変お世話になりました．皆様の温かいご支援に報いることができず心からお詫びを申し上げるとともに，筆者の研究に対する応援誠にありがとうございました．

当研究の核である WS₂潤滑被膜の作成や材料については多くの民間企業の方々に御協力頂きました．研究を始めた当初，自ら成膜を行うに当たり WS₂粉末はワダトレーディング株式会社様にご提供頂きました．また，成膜に必要なポリアミドイミド結合剤はニッポン高度紙株式会社様にご提供頂きました．WS₂ショットピーニング膜は日本潤滑剤株式会社様にご提供頂きました．高価な試料にも関わらず無償で御提供頂き，

加工に関して多くのアドバイスを下さいました。皆様の多大なご支援に厚く御礼申し上げます。WS₂スパッタリング膜は東北大学：小池先生，須藤先生，豊田様そして小池研究室の皆様のご協力の元，成膜を成功させることができました。温かいご支援に心からの感謝を申し上げたく存じます。MoS₂焼成膜およびWS₂焼成膜は株式会社川邑研究所：川邑様より御提供頂きました。製品に無い被膜製作のお願いでしたが，快く御引受け下さり，加工条件や潤滑物性について貴重な情報を御提供下さいました。誠にありがとうございました。

分析を行うに際し，兵庫県産業センターの本田様には貴重なご指導を賜りました。高エネルギー加速器研究開発機構：木村正雄教授には XAFS による分析にてご助力ご助言頂きました。御協力に心から感謝致しております。研究を進めるにあたり，ご支援，ご協力を頂きながら，ここにお名前を記すことができなかつた多くの方々にも心から感謝致しておりますことをこの場を借りてお伝えしたく存じます。

最後になりますが，学士・修士・博士研究を進めるに際し，いつも心の支えになってくれた家族に心から感謝しております。

付 録

用語集

語句	説明
Adhesion	凝着
AO	Atomic Oxygen 原子状酸素
Binding energy	結合エネルギー
Cold welding	低温での固着
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometry エネルギー分散 X 線分光
ESA	European Space Agency 欧州宇宙機関
HN-WS ₂	hollow nanoparticles of WS ₂ 中空ナノ粒子
IF-WS ₂	Inorganic Fullerene-like WS ₂ Nanoparticles 無機物フラーレン状 WS ₂ ナノ粒子
Interstitial atom	格子間原子
IPXRD	Imaging plate X-ray Diffraction 湾曲イメージングプレート X 線回折装置
ISS	International Space Station 国際宇宙ステーション
JADE 7	X 線データ解析ソフト (X 線回折データベース)
JAXA	Japan Aerospace Exploration Agency 宇宙航空研究開発機構
KEK	大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構
LRO	Long Range Order 長距離規則構造
MoS ₂	Molubdenum Disulfide 二硫化モリブデン
Na ₂ SiO ₃	ケイ酸ソーダ
NASA	National Aeronautics and Space Administration アメリカ航空宇宙局
NIST XPS Database	National Institute of Standards and Technology アメリカ国立基準技術研究所の XPS データベース
O radical	原子状酸素
PAI	Polyamide Imide ポリアミドイミド
PVD WS ₂	Physical Vapor Deposition WS ₂ 物理蒸着 WS ₂

語句	説明
Ra	表面粗さを表すパラメータとして, 算術平均粗さ (Ra)
SEM	Scanning Electron Microscope 走査型電子顕微鏡
SIMS	Secondary Ion Microscopy 2次イオン顕微鏡
SRO	Short Range Order 短範囲規則構造
SXI	Scanning X-ray Image 走査 X 線イメージ
tribofilm	潤滑膜
vacancy	原子空孔
WS ₂	Tungsten Disulfide 二硫化タングステン
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure X 線吸収微細構造
XPS	X-ray Photo Electron Spectroscopy X 線光電子分光分析装置
ZDDP	Zinc Dithiophosphate 亜鉛 2 チオリン酸 耐摩耗性添加物

図表一覧

第1章 序論

表 1-1 宇宙機展開機構の不具合事例

表 1-2 固体潤滑の主な種類

表 1-3 二硫化タングステンと二硫化モリブデンの比較

表 1-4 本研究の WS_2 に関連する文献

図 1-1 ガリレオ衛星の運用イメージ

図 1-2 ガリレオ衛星の展開不良状態と固着部

図 1-3 ひまわり 3 号 (GMS-3)

図 1-4 宇宙用の潤滑剤

図 1-5 WS_2 の 2H 結晶構造

第2章 評価方法

表 2-1 試験用材料成分表

表 2-2 試験条件

表 2-3 真空高温回転摩擦試験機の試験温度較正值

表 2-4 回転式真空高温摩擦試験の試験条件

表 2-5 XRD 分析条件

表 2-6 BL-ISA ビームラインにおけるパラメータ

表 2-7 分光器およびハッチ内概要

図 2-1 往復動真空摩擦試験機概要

図 2-2 往復動真空摩擦試験機の外観

図 2-3 往復動真空摩擦試験機チャンバー内の様子

図 2-4 回転式真空高温摩擦試験機概要

図 2-5 回転式真空高温摩擦試験機の駆動概要

図 2-6 回転式真空高温摩擦試験機チャンバー内部の写真温度較正時の様子

図 2-7 試料温度および試料外壁温度と電流値の関係

図 2-8 コリメータから測定試料に照射する入射 X 線と 2 次元回折像の角度関係

図 2-9 X 線の吸収

図 2-10 XAFS 解析の流れと測定結果

第 3 章 結果

表 3-1-1 ブラスト加工条件

表 3-1-2 スパッタ成膜用 SUS316L ディスクの表面粗さ測定

表 3-1-3 WS_2 スパッタマクの成膜条件

表 3-1-4 表面粗さの違いによる影響

表 3-2-1 WS_2 ショットピーニング膜の成膜条件

表 3-2-2 WS_2 -2H 構造の X 線回折データ

表 3-2-3 各温度試験で使用したディスク摩耗部および非摩耗部における (103) 面の 2 次元回折強度に対する (002) および (004) 面の 2 次元回折強度比

表 3-2-4 WS_2 -2H 結晶の W 原子の周りの原子配位数と距離

表 3-2-5 硫黄とその化合物の結合エネルギー

表 3-2-6 酸素とその化合物の結合エネルギー

表 3-2-7 タングステンとその化合物の結合エネルギー

表 3-3-1 成膜に使用した潤滑粉末条件

表 3-3-2 焼成膜試料

図 3-1-1 ショットブラスト圧力と表面粗さの関係

図 3-1-2 スパッタ成膜イメージ

図 3-1-3 下地材粗さ別 WS_2 スパッタ膜試料

図 3-1-4 WS_2 スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験における摩擦係数推移

図 3-1-5 WS_2 スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (下地表面粗さ: $Ra0.013\ \mu m$)

図 3-1-6 WS_2 スパッタリング被膜における真空往復動摩擦試験後の SEM および EDS 分析結果 (下地表面粗さ: $Ra0.013\ \mu m$)

図 3-1-7 WS_2 スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (下地表面粗さ: $Ra0.4\ \mu m$)

図 3-1-8 WS_2 スパッタリング被膜における真空往復動摩擦試験後の SEM および EDS 分析結果 (下地表面粗さ: $Ra0.4\ \mu m$)

図 3-1-9 WS_2 スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果 (下地表面粗さ: $Ra0.7\ \mu m$)

図 3-1-10 WS_2 スパッタリング被膜における真空往復動摩擦試験後の SEM および EDS 分析結果 (下地表面粗さ: $Ra0.7\ \mu m$)

- 図 3-1-11 WS_2 スパッタリング被膜の真空往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果（下地表面粗さ： $Ra0.9\mu m$ ）
- 図 3-1-12 WS_2 スパッタリング被膜における真空往復動摩擦試験後の SEM および EDS 分析結果（下地表面粗さ： $Ra0.9\mu m$ ）
- 図 3-1-13 下地表面粗さ別の WS_2 スパッタリング被膜における摩耗痕からの回折パターン
- 図 3-1-14 WS_2 スパッタリング膜（下地表面粗さ $Ra:0.4\mu m$ ）ディスクの摩耗部からの 2次元 X線回折像
- 図 3-1-15 WS_2 スパッタリング膜（下地表面粗さ $Ra:0.4\mu m$ ）ディスクの摩耗部から回折された WS_2 (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-1-16 WS_2 スパッタリング膜（下地表面粗さ $Ra:0.7\mu m$ ）ディスクの摩耗部からの 2次元 X線回折像
- 図 3-1-17 WS_2 スパッタリング膜（下地表面粗さ $Ra:0.7\mu m$ ）ディスクの摩耗部から回折された WS_2 (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-1-18 WS_2 スパッタリング膜の下地材表面粗さ摩擦係数および摩耗量の関係
- 図 3-2-1 WS_2 ショットピーニング成膜イメージ
- 図 3-2-2 WS_2 ショットピーニング膜の外観
- 図 3-2-3 $2\mu mWS_2$ 粉末および $0.5\mu mWS_2$ 粉末ショットピーニング膜の往復動摩擦係数推移
- 図 3-2-4 $2\mu mWS_2$ 粉末および $0.5\mu mWS_2$ 粉末ショットピーニング被膜の往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果
- 図 3-2-5 $0.5\mu mWS_2$ 粉末を使用したショットピーニング被膜の摩擦速度 $0.1m/s$ 真空室温回転式摩擦試験における摩擦係数推移
- 図 3-2-6 $2\mu mWS_2$ 粉末を使用したショットピーニング被膜の真空室温回転式摩擦試験における摩擦係数推移
- 図 3-2-7 $2\mu mWS_2$ 粉末を使用したショットピーニング被膜の真空室温回転式摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果
- 図 3-2-8 $2\mu mWS_2$ 粉末ショットピーニング被膜の真空 $100^\circ C$ 回転式摩擦試験後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果
- 図 3-2-9 $2\mu mWS_2$ 粉末ショットピーニング被膜の真空 $200^\circ C$ 回転式摩擦試験後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果
- 図 3-2-10 $2\mu mWS_2$ 粉末ショットピーニング被膜の真空 $300^\circ C$ 回転式摩擦試験後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果
- 図 3-2-11 $2\mu mWS_2$ 粉末ショットピーニング被膜の真空 $400^\circ C$ 回転式摩擦試験後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果
- 図 3-2-12 $2\mu mWS_2$ 粉末ショットピーニング被膜の真空 $500^\circ C$ 回転式摩擦試験後の顕微鏡観察および表面粗さ測定結果

- 図 3-2-13 WS_2 ショットピーニング膜の試験温度条件と摩擦係数の相関図
- 図 3-2-14 WS_2 ショットピーニング膜摩擦試験で使用したボール摩耗部の IPXRD による 2θ 回折パターン
- 図 3-2-15 WS_2 ショットピーニング膜摩擦試験で使用したボール摩耗部の 2 次元 X 線回折像
- 図 3-2-16 WS_2 ショットピーニング膜摩擦試験で使用したボール摩耗部から回折された WS_2 (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-2-17 X 線回折パターンから推測できる WS_2 (002) 面の配向
- 図 3-2-18 WS_2 ショットピーニング膜 100°C 真空摩擦試験で使用したディスク非摩耗部から回折された 2 次元 X 線回折像とデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-2-19 WS_2 ショットピーニング膜 100°C 真空摩擦試験で使用したディスク摩耗部から回折された 2 次元 X 線回折像とデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-2-20 WS_2 ショットピーニング膜 400°C 真空摩擦試験で使用したディスク非摩耗部から回折された 2 次元 X 線回折像とデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-2-21 WS_2 ショットピーニング膜 400°C 真空摩擦試験で使用したディスク摩耗部から回折された 2 次元 X 線回折像とデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-2-22 WS_2 -2H 構造 (10a × 10b × 2c) の (103) 面, (002) 面および (004) 面の位置関係
- 図 3-2-23 各温度試験で使用したディスク摩耗部および非摩耗部における (103) 面の 2 次元回折強度に対する (002) および (004) 面の 2 次元回折強度比
- 図 3-2-24 放射光ビームライン BL15-A におけるマイクロ XAFS 実験における測定位置
- 図 3-2-25 WS_2 構造の W (タングステン) Photon Energy の分布
- 図 3-2-26 各測定箇所における W 原子の周りの近接原子の配位確率
- 図 3-2-27 2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の真空往復動摩擦試験後における Ball 表面 XPS 分析
- 図 3-2-28 2 μmWS_2 粉末ショットピーニング被膜の真空往復動摩擦試験後における Disk 表面 XPS 分析
- 図 3-3-1 ポリアミドイミド構造式
- 図 3-3-2 WS_2 及び MoS_2 各種潤滑コーティング試料
- 図 3-3-3 焼成膜表面状態の模式図
- 図 3-3-4 有機系結合剤を用いた焼成膜の摩擦係数の推移
- 図 3-3-5 無機系結合剤を用いた焼成膜の摩擦係数の推移
- 図 3-3-6 各結合剤を使用した MoS_2 焼成膜および WS_2 焼成膜の往復動摩擦試験後における顕微鏡観察および表面粗さ測定結果

- 図 3-3-7 結合剤を使用した MoS_2 焼成膜および WS_2 焼成膜の往復動摩擦試験後における SEM 写真と EDS マッピングの結果
- 図 3-3-8 機系結合剤を用いた焼成膜の真空 100°C 環境摩擦試験における摩擦係数の推移
- 図 3-3-9 機系結合剤焼成膜の高温真空回転式摩擦試験による摩擦係数推移
- 図 3-3-10 各被膜の摩耗痕からの回折パターン
- 図 3-3-11 有機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜ディスクの摩耗部からの 2 次元 X 線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す）
- 図 3-3-12 有機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜ディスクの摩耗部から回折された WS_2 (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-3-13 無機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜ディスクの摩耗部からの 2 次元 X 線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す）
- 図 3-3-14 無機系結合剤を使用した WS_2 焼成膜ディスクの摩耗部から回折された WS_2 (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布
- 図 3-3-15 無機系結合剤を使用した MoS_2 焼成膜ディスクの摩耗部からの 2 次元 X 線回折像（緑線の交差点がビーム方向を示す）
- 図 3-3-16 無機系結合剤を使用した MoS_2 焼成膜ディスクの摩耗部から回折された MoS_2 (002) 面上のデバイリングに沿った強度分布

第 4 章 考察

- 表 4-1-1 成膜法およびし試験条件と摩擦係数の関係
- 表 4-2-1 各被膜と分析結果のまとめ
- 図 4-2-1 IPXRD 試料ステージとイメージングプレートの位置関係
- 図 4-2-3 IPXRD 分析による (002) 面の 2 次元回折強度の違いにより予想される WS_2 結晶配向モデル
- 図 4-2-4 400°C で摩擦試験を行った試料の室温真空摩擦試験結果
- 図 4-2-5 第一近接原子および第二近接原子と第二近接原子に電子空孔が生成した際の原子モデル
- 図 4-2-6 (002) 面をすべり面とした刃状転位モデル
- 図 4-2-7 原子面の回位モデル
- 図 4-2-8 第二近接原子が検出されない場合に予想される C 方向から見た際の結晶面内配向モデル
- 図 4-2-9 WS_2 の積層欠陥