

塑性加工のトライボロジーに関する表面化学的研究

岩手大学 工学部 応用分子化学科

教授 森 誠之

(平成5年度研究開発助成 AF-93003)

キーワード：加工新生面，潤滑油添加剤，トライボ化学反応，化学吸着

1. 研究の目的と背景

塑性加工において，加工性および表面仕上げ性は潤滑油の性能に密接に依存している。したがって，潤滑油成分と材料表面との化学反応や吸着現象など，加工材料表面における化学的挙動がトライボロジー特性に重大な影響を与えることが知られている。しかし，潤滑という動的条件下における化学挙動が複雑であることから，潤滑下の化学挙動は曖昧なまま残されてきた。したがって，より優れた潤滑油を開発するためには，加工面での化学挙動を明らかにする必要がある，これは近年トライボ化学として注目されるようになった。トライボ化学反応の活性因子は，摩擦による熱と材料表面の活性に大別されている。

本研究では，材料表面とくに塑性加工時に生じる金属新生面の化学的性質に着目し，各種金属新生面と潤滑油成分との化学的相互作用について解明することを目的とした。新生面の化学活性評価には，筆者らが開発した方法を用い，主として新生面における潤滑油成分のモデル化合物の化学吸着および分解反応を指標とした。本研究により，加工新生面の化学的性質が解明され，新しい潤滑油剤の開発あるいはより適切な潤滑油成分の選択に際し潤滑な指針が得られるものと期待される。

2. 実験方法

2.1 実験装置

新生面の活性評価法は，筆者らが開発した装置を用いて行った^{2, 3)}。その概要を図1にしたがって説明する。ステンレス製反応容器を油拡散ポンプで 10^{-6} Pa程度まで排気し，可変リークバルブより試料気体を導入し連続的に排気する。反応器への試料気体の流入速度と排気速度がバランスすると，反応器内の試料気体の分圧が一定になる。そこで試験片表面をセラミックチップで切削し，新生面を生成する。生成した新生面への吸着による分圧低下は四重極型質量分析計でモニターする。また，表面反応による生成気体も質量分析計で検出した。全圧はB-Aゲージによりモニターした。

2.2 試料

金属試験片は直径30 mmのV, Cr, Mn, Fe, CoおよびNiを用いた。試料気体として，基油成分

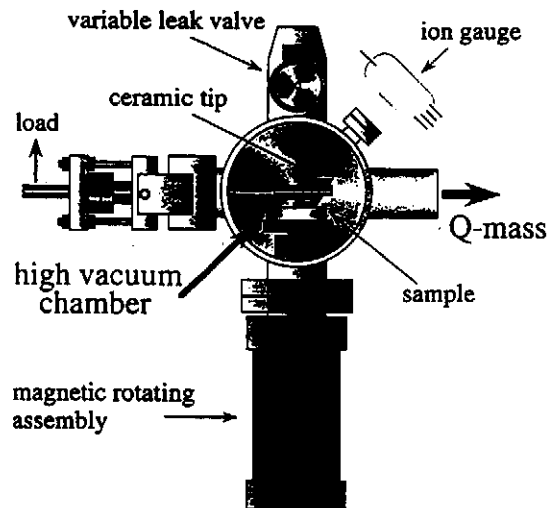


図1 実験装置

である芳香族化合物7種（ベンゼン、トルエン、p-キシレン、エチルベンゼン、ハロベンゼン3種）を用いた。n-ヘキサンやシクロヘキサンのような飽和炭化水素は，新生面に対し全く活性を示さなかった。添加剤成分として含酸素有機化合物（エチルアルコール、ジエチルエーテル、ジエチルケトン、プロピオン酸エチルおよび酢酸）を用いた。試験片の切削はできるだけ試片の温度が上昇しないように，荷重：200～600 gf，切削速度：2～6 cm s⁻¹で行った。なお，試料気体の分圧は，3～1.1×10⁻⁴ Paであった。全ての吸着実験は室温で行った。

2.3 結果の解析法

典型的な吸着挙動を図2に示した。ジエチルエーテル雰囲気下で，ニッケルを切削したときのジエチルエーテル分圧の経時変化を示したものである。切削開始と同時に，エーテルが切削により作られた新生面に化学吸着するため分圧が低下した。このとき，新生面は試片のトラック上と切削片の両方に作られており，試料気体は両方の新生面に吸着する。切削による新生面の生成と吸着による新生面の消失がバランスすると，圧力は定常に達する。切削を停止すると，吸着により新生面が失われるが，試料気体は連続的に供給されているの

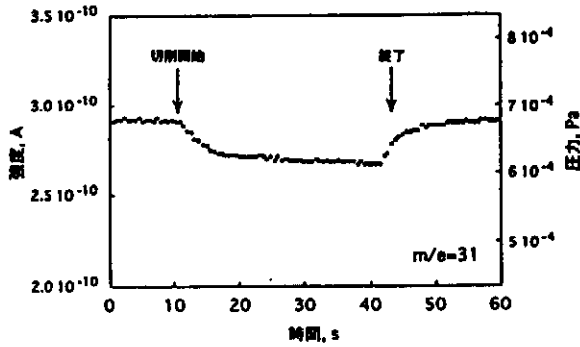


図2 Ni新生面へのジエチルエーテル吸着による分圧低下

で圧力が回復する。定常状態での圧力変化 (ΔP^*) から、吸着速度 (R_a) を求めることができる。ここで、 C 、 k および T は、それぞれ排気のコンダクタンス、Boltzmann 定数、反応器の温度である。

$$R_a = C \Delta P^* / kT \quad \text{式 (1)}$$

多くの場合、吸着速度は $10^{12} \sim 10^{13}$ molec./s であった。切削による新生面の生成速度が 10^{14} atoms s^{-1} 程度であることから吸着量は単分子層以下であり、化学吸着であることを示している。窒素雰囲気で行ったときは窒素分圧が低下しなかったことから、有機物が新生面に化学吸着していることは明らかである。さらに、吸着実験中に水素分圧が上昇することから、吸着した分子が分解していることがわかる (図3)。吸着速度に対する水素生成速度 (R_d) の比を、分解活性 (D) として新生面の化学活性のパラメータにすることとした。

$$D = R_d / R_a \quad \text{式 (2)}$$

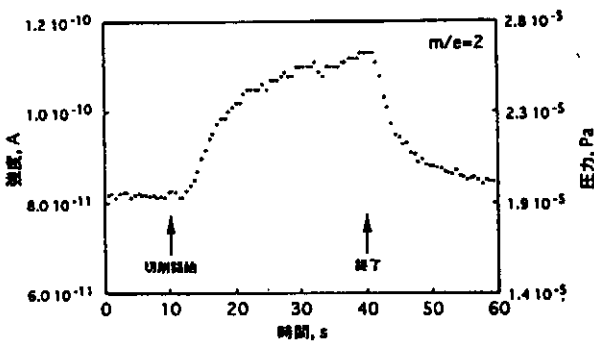


図3 Ni新生面でのジエチルエーテル分解による水素発生

一方、吸着に伴う分圧低下から、吸着分子と新生面との化学的相互作用の強さを見積もることができる。圧力の経時変化は式(3)で示される。ここで、 ΔP および ΔP^* は時間 t および定常状態での

分圧変化である。式(3)の関係を図4に示した。良い直線関係が得られ、直線の傾き c は付着確率に比例する値である。そこで、これを「吸着活性」として新生面の化学活性を示すもう一つのパラメータとすることとした。

$$\ln(1 - \Delta P / \Delta P^*) = ct \quad \text{式 (3)}$$

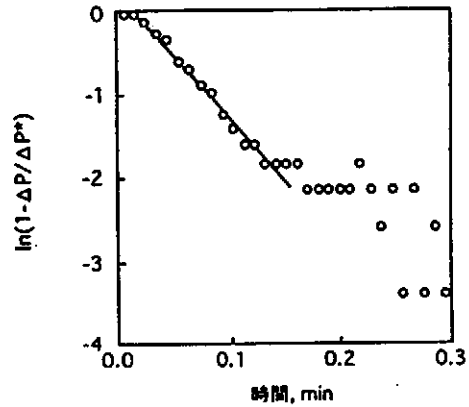


図4 分圧低下に関する式3の関係

3. 結果と考察

3.1 吸着の条件依存性

図5に吸着速度に対する条件依存性を示した。吸着速度は荷重および切削速度に対して直線的に増加しており、これは活性面である新生面の生成速度に吸着速度が依存していることを示している。すなわち、分子の吸着は気相から表面への衝突と、表面での活性点との相互作用の2段階で起こる逐次現象である。図5の結果により、吸着速度は表面における吸着過程が律速になっていると判断される。吸着速度は新生面の生成速度すなわち活性点の数に比例していることがわかる。

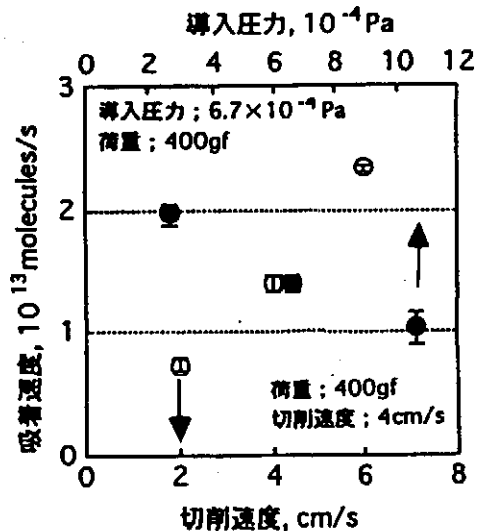


図5 吸着速度の条件依存性

図6は分解活性の条件依存性を示している。気体種によるB-Aゲージの各気体に対する感度係数を補正していないので、分解活性は相対的な値である。分解活性は切削速度に依存せず、ほぼ一定の値を示した。すなわち、吸着した分子の一部が分解し水素を生成した。切削は同じトラック上を繰り返し行っている。分子が吸着している切削面が再度切削されるので、切削時の温度上昇が分解反応に関与している可能性がある。しかし、分解活性が荷重や切削速度に依存していないことから、摩擦による熱分解よりも新生面の活性の影響が大きいものと考えられる。さらに、図3において、切削終了後も10s以上水素生成活性が持続していたことは、分解が表面の活性に依存していることを示している。摩擦熱により切削点の温度は上昇するが、切削終了後直ちに室温に戻るため、切削終了後も分解活性が持続したことから新生面では室温でも有機物が分解することが明らかである。芳香族化合物も、金属新生面で分解し水素生成が確認された。すなわち、新生面は室温でも有機物を分解するほど高い触媒活性を持つことを示している。これは、切削により作られた新生面には多くの格子欠陥が作られ、これらが分解の活性点になっていると推測される。しかし、先に述べたように飽和炭化水素は新生面に対し化学吸着が認められず、したがって分解も観察されなかった。潤滑油成分の中では、基油の芳香族成分や添加剤成分の反応が、金属の新生面で進むと考えねばならない。

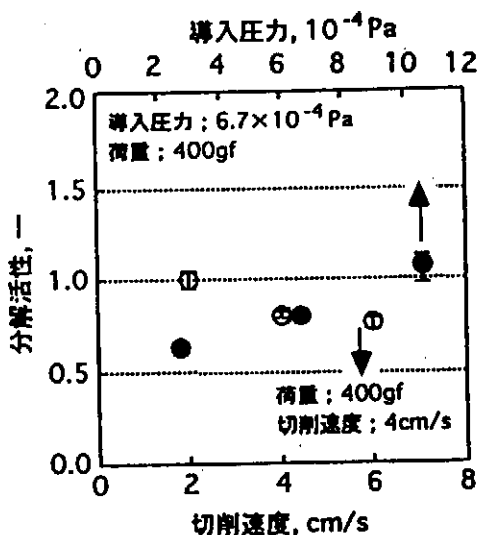


図6 分解活性の条件依存性

3.2 吸着活性

3.2.1 本法の有効性

吸着分子と新生面との化学的相互作用の強さを見積もるために、遷移金属新生面に対する各種有

機化合物の吸着活性を比較した。はじめに、遷移金属新生面に対するCOの吸着活性を求めた(図7)。FeからNiにかけて右下がりの傾向が認められる。清浄金属面に対するCOの吸着熱は遷移金属を周期律表の順に並べると、右下がりの傾向があることが報告⁴⁾されており、Fe以降ではその傾向が認められる。したがって、本法により機械的に作られた新生面の化学的性質を評価し、潤滑油成分の新生面に対する化学的相互作用の強さを検討することができる考えた。しかし、VおよびMnでは吸着活性に差がなく、Crでは活性が低下したことは、表面欠陥を多く有する新生面の特徴を示している。

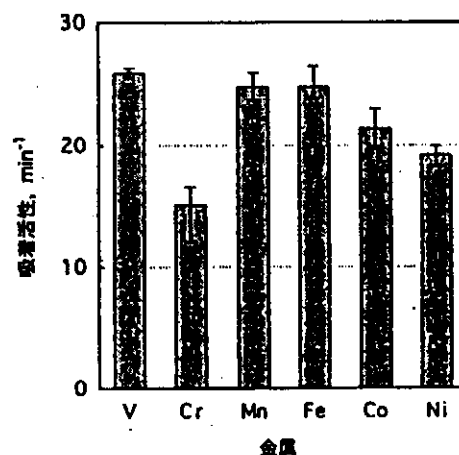


図7 遷移金属新生面に対するCOの吸着活性

3.2.2 芳香族化合物

以下、芳香族化合物および含酸素有機化合物の新生面に対する化学的相互作用について吸着活性から検討した。図8は各種芳香族化合物の吸着活性を示している。ベンゼンに比較して、アルキル鎖のついたトルエン、p-キシレンおよびエチルベンゼンは吸着活性が低下した。一方、ハロベンゼンはベンゼンに比べ低い吸着活性を示した。また、ハロベンゼンの吸着活性は、ハロゲンの電気陰性度の順に並び、プロモベンゼン<クロロベンゼン<フルオロベンゼンの序列であった。これらの結果から得られる興味深い関係は、吸着活性が芳香族化合物の電子状態に依存していることである。ベンゼン環に電子供与基がつくことにより吸着活性すなわち新生面との相互作用が低下し、電子吸引的なハロゲンがつくことにより新生面との相互作用が上昇していることである。したがって、新生面と芳香族化合物の相互作用は、ベンゼン環のπ電子の電子状態に依存していることを示唆している。また、ハロベンゼンでは活性が低くなったことから、ベンゼンに比べハロゲンの新生面に対する触媒毒的効果もあると予想される。他の、遷

移金属新生面においてもほぼ類似の結果が得られた(図8参照)。

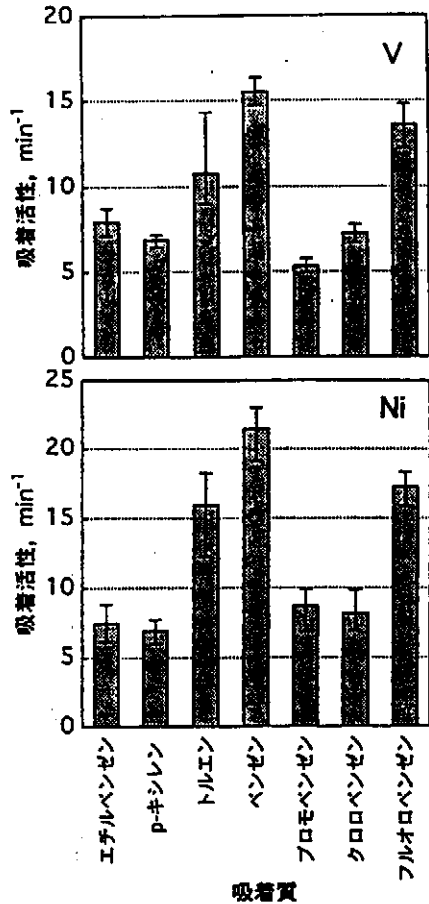


図8 芳香族化合物の吸着活性

3.2.3 含酸素化合物

含酸素有機化合物の吸着活性を図9に示した。いずれの遷移金属新生面においても、ジエチルエーテルの吸着活性が最も高く、酢酸が最も低い活性を示すという結果が得られた。これらの含酸素有機化合物の化学吸着現象を、表面における一種の酸-塩基反応として整理した。すなわち、有機化合物が金属新生面に電子供与して吸着をしていると考えれば、有機化合物がルイス塩基であり、電子を受容する遷移金属がルイス酸ということになる。ここで、PearsonのHSABの原理(Principle of Hard and Soft Acids and Bases)によれば、酸、塩基はhardあるいはsoftな種に分類でき、柔らかい酸と塩基同士あるいは硬い酸と塩基同士が反応しやすいとされている。ここで、極性の官能基を持つカルボン酸は硬い塩基であり、動きやすい電子を持つエーテルは柔らかい塩基に分類される。一方、金属は柔らかい酸に分類されており、柔らかい塩基であるエーテルが高い吸着活性を示し、硬いカルボン酸が低い吸着活性を示したと説明され

る。いずれの遷移金属においてもこの傾向が得られている。さらに、遷移金属新生面上では室温でも有機化合物が分解するほど高い活性を持つことを示した。しかし、吸着による分子と新生面との相互作用を整理すると、HSABの原理で説明できることがわかった。

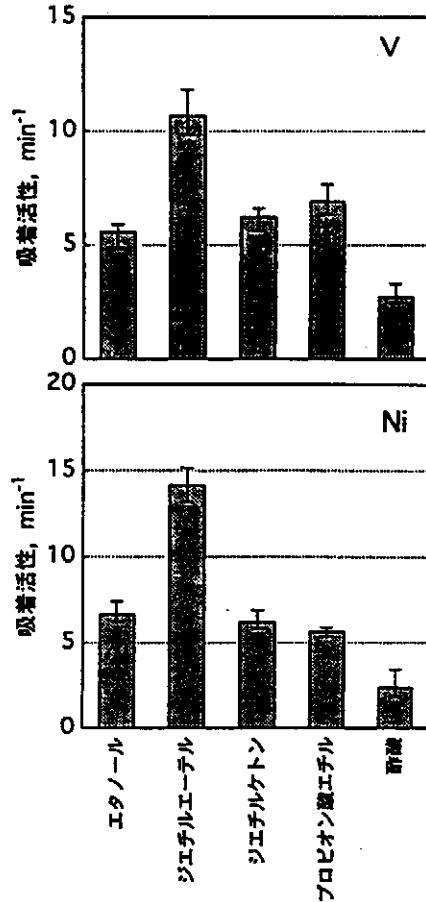


図9 含酸素有機化合物の吸着活性

さらに詳細に吸着活性を比較した。エチルアルコールとジエチルエーテルは類似の構造を持っている。アルコールの水素をエチル基で置き換えたのがジエチルエーテルであり、吸着活性が高くなった。アルコールおよびエーテルは酸素上の非共有電子対を金属に配位して化学吸着すると考えられる。この場合、アルコールの水素よりエーテルのエチル基の方が電子供与性が高いため、高い吸着活性を示したと考えられる。すなわち、吸着活性は非共有電子対の電子密度に依存していると考えられる。一方、カルボン酸とエステルを比較すると、何れの金属においてもエステルの方が吸着活性が高く、これも官能基のsoft性に基づくものと考えられる。このように、表面欠陥を多量に有する新生面であっても、有機化合物の吸着挙動から判断する限り、新生面にも化学の原理が当てはまることを示している。

3.3 分解活性

3.3.1 芳香族化合物

官能基のない飽和炭化水素を除き、いずれの有機化合物も新生面上で分解し水素を発生した。芳香族化合物の新生面における分解活性を図10に示した。吸着活性と異なり、アルキルベンゼンの分解活性が高かった。C-H結合の切れやすさの相違が原因の一つに上げられる。

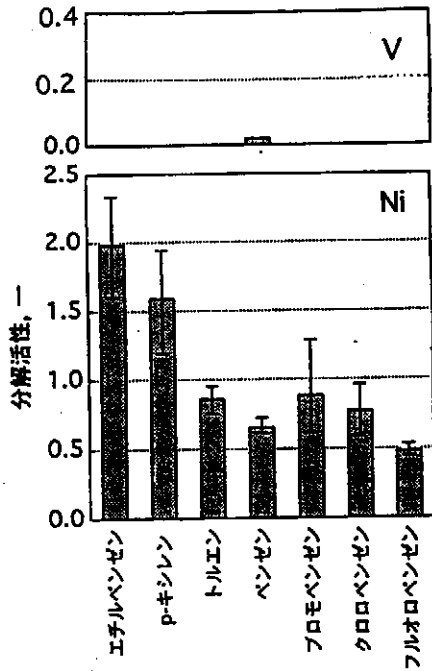


図10 芳香族化合物の分解活性

すなわち、芳香族化合物にはベンゼン環に結合する水素 (aro-H) とアルキル基の水素 (ali-H) がある。ali-Hの方がaro-Hよりも接触分解しやすいことから、アルキルベンゼンの水素生成比である分解活性が高くなったものと思われる。

分解活性は金属種に強く依存することがわかった。NiとCoでは分解活性が高く、これらに比べてFeは幾分低い値を示した。さらに、Cr新生面上での分解活性は1桁低くなり、Vでは分解による水素生成はほとんど認められなくなった。このように、吸着した分子からの水素生成量が金属種に強く依存し、周期律表で左ほど活性が低くなったことは大変興味深い。何れの遷移金属新生面にも芳香族化合物が化学吸着しているが、水素生成が金属種に依存したことから、新生面上では吸着過程と分解過程が連続して起こっていると考えられる。すなわち、吸着過程とは芳香族化合物のπ電子を金属新生面に供与する過程であり、引き続き吸着分子からの水素引き抜きが起こっているものと考えられる。Vには芳香族化合物の分子が吸着するものの水素生成が認められなかった理由として、V新生面では水素引き抜きが起こりにくいこと、

あるいは生成した水素が表面やバルクに拡散し気相に脱離しなかったことが上げられる。しかし、Vを他の遷移金属と比較した場合、後者の理由は考え難く、V新生面上では有機物の分解が起こりにくいと結論される。金属表面のステップサイトで水素引き抜きが起こりやすいことが知られているので、切削により作られた新生面上の格子欠陥が吸着分子の分解に関与したのと考えられる。

3.3.2 含酸素化合物

含酸素有機化合物の新生面での分解活性を図11に示した。ここでも、分解活性は金属種に依存しており、Ni、CoおよびFeで高く、Crの分解活性は1桁低い。さらにVの新生面はほとんど分解活性を示さなかった。このように、芳香族化合物および含酸素化合物いずれにおいても、分解活性が周期律表の序列と密接に関係していた。すなわち、新生面における有機化合物の分解しやすさは、金属種に依存しており、これは遷移金属の電子状態を反映しているものと考えられる。

CrやVの新生面で分解が起こりにくいことは、潤滑油の劣化の観点からも大変興味深い。芳香族化合物は基油の成分であり、遷移金属新生面で分解されると水素が発生し材料の水素脆化にもつながる重要な問題である。潤滑油の新生面による接触分解を防ぐためには、VやCrをコーティングしたり、表面偏析を利用した合金など材料選定に利用できると考えられる。一方で、潤滑油中の芳香族成分を減らすためには、CoやNiを主体とした金属を用いることで触媒活性を上げることができると推察される。

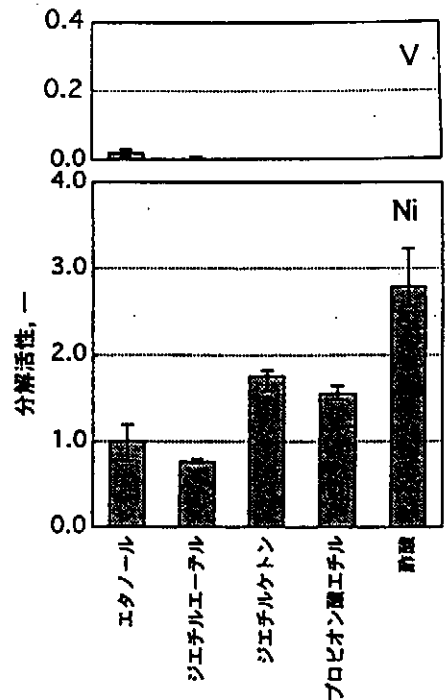


図11 含酸素有機化合物の分解活

4. 結 論

切削により生成した遷移金属新生面 (V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni) に対する、芳香族化合物および含酸素有機化合物の化学吸着挙動から、新生面の化学的性質について検討したところ、以下のような新生面の特徴的活性が明らかになった。

潤滑油成分である芳香族化合物はこれらの新生面に容易に化学吸着し、その一部が分解して水素を発生することが明らかになった。芳香族化合物の吸着活性はベンゼンよりもアルキルベンゼンの方が低く、ハロベンゼンの吸着活性は低かったが、ハロゲンの電子吸引性が増すほど活性は高くなった。芳香族化合物の分解活性はアルキルベンゼンが高く、芳香族水素より脂肪族水素の方が分解しやすいと推察した。

添加剤成分である含酸素有機化合物の吸着活性は、官能基の soft-hard 性に依存した。極性官能基を有するカルボン酸は、他の化合物 (アルコール、エーテル、エステルなど) と比べて吸着活性が低かった。これらの化合物の吸着活性の序列は、Pearson の HSAB の原理に対応することがわかった。また、吸着活性の序列 (エチルアルコール < ジエチルエーテル、酢酸 < プロピオンサンエチル) も、化合物の soft 性と対応した。

金属種で新生面の活性を比較すると、遷移金属の周期律表の序列に対応することが明らかになった (図 1 2)。すなわち、芳香族化合物および含酸素有機化合物とも、吸着活性は Co で最も高く、これより原子番号が小さくなる順に吸着活性が低下する傾向が認められた。分解活性も周期律表の上で右上がりの傾向が認められた (図 1 3)。とくに、Cr は他の遷移金属より 1 桁も分解活性が低く、V 新生面ではほとんど分解は認められなかったことは注目に値する。

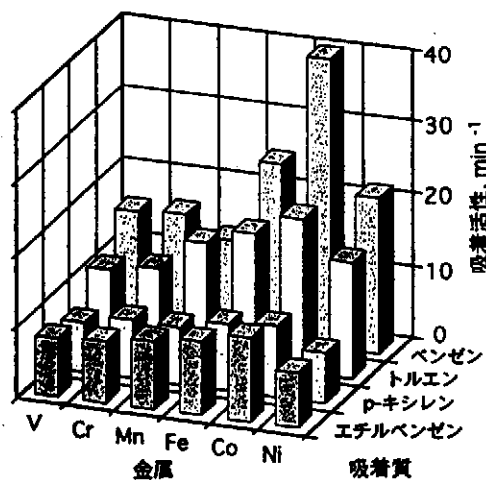


図 1 2 吸着活性と金属種の関係

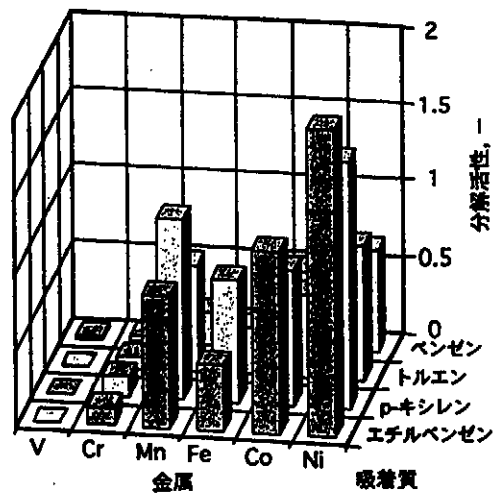


図 1 3 分解活性と金属種の関係

以上より、遷移金属新生面が高い化学活性を持つことは明らかであり、その活性序列は遷移金属および化合物の電子状態に依存していると結論される。また、分解油の新生面による接触分解の観点から整理すると、分解を促進するには Co および Ni を中心とする金属が適しており、分解を抑制するには V や Cr を用いると良いことが示唆された。

本研究で用いた、新生面の活性評価はトライボロジーの分野で評価されつつあり、たとえば表面分析のハンドブック⁵⁾にも引用されている。また、塑性加工を初めとするトライボロジーの研究者にも本法が応用され、実際の潤滑油開発の指針にも利用されるようになった。

謝 辞

本研究は塑性加工の観点からは基礎的の分野に属する。今回、天田金属加工機械技術振興財団より頂いた助成により、本法によるデータの蓄積ができた。成果は各方面での応用されており、本研究の発展に寄与すること多大であった。ここに、同財団に対し深甚の謝意を表する次第である。

引用文献

- 1) S. Mori and Y. Shitara, Appl. Surface Sci., 78, 269-273(1994).
- 2) S. Mori et al., ASLE Trans., 25, 261-266(1982).
- 3) S. Mori, Appl. Surface Sci., 27, 401-410(1987).
- 4) G. A. Somorjai, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", 310(1994) John Wiley & Sons, Inc.
- 5) J. C. Riviere and S. Myhra ed., Handbook of Surface and Interface Analysis, p.722, Marcel Dekker(1998).