

表面化学から見た境界潤滑

—潤滑油添加剤のトライボケミカル反応に対する新生面の役割—

Boundary Lubrication from the Viewpoint of Surface Chemistry

—Role of nascent surface on tribochemical reaction of lubricant additives—



森 誠之*

Prof. Shigeyuki MORI

Chemical properties of nascent surfaces of tribo-materials were reviewed from the view point of tribochemical activation. In general, material surfaces are covered with metal oxides and organic contaminants, and are chemically stabilized. Once the surface layers are removed mechanically, nascent surfaces are formed at mechanical contact. The chemical nature of the nascent surfaces of metals and ceramics were estimated by a method developed by the author. Chemisorption and surface reactions of model compounds of lubricant components on nascent surfaces were monitored during friction tests in vacuum by a quadrupole mass spectrometer. The chemical activity of nascent steel surface can be explained by Pearson's HSAB principle. Chemical nature of nascent aluminum surface was different from nascent steel surface as a transition metal. Nascent ceramic surfaces exhibited so high activity that even hydrocarbons could chemisorb on them. It was found that a synthetic-hydrocarbon base oil was decomposed during lubrication tests in vacuum, and hydrogen and hydrocarbons with low molecular weight were evolved under the effects of nascent steel surface and temperature rise at the contact.

The role of tribochemical process on boundary lubrication properties of lubricant additives was discussed by the chemisorption activity of nascent surfaces of metals and ceramics based on tribological performance of additives. For example, tribological behavior of extreme pressure additives under severe conditions can be explained by the chemisorption and reaction of EP additives on nascent steel surfaces. In conclusion, surface chemistry of boundary lubrication is closely dependent on the contact condition.

Key Words: boundary lubrication, tribochemistry, nascent surface, adsorption, surface reaction, lubricant additive,

1. 境界潤滑と表面化学

境界潤滑におけるトライボロジー特性は、接触界面にある境界潤滑膜の力学的特性に強く依存している。この境界潤滑膜は材料表面の吸着膜や反応膜であり、摩擦中の反応により形成される。したがって、境界潤滑現象を理解するには接触界面における化学反応を知らなければならない(図1)。反応には、(A)潤滑油成分はもちろんであるが、(B)材料および(C)雰囲気中の酸素や水なども関与する。さらに、境界潤滑膜形成には、荷重(面圧)や摩擦速度など、(D)接触条件も反応の重要な因子である。すなわち、境界潤滑には、潤滑油成分のほか、トライボ材料、環境および接触条件が、境界潤滑膜の形成を

介して関与しており、摩擦界面におけるトライボケミカル反応が境界潤滑に深く関わっていることは明らかである。

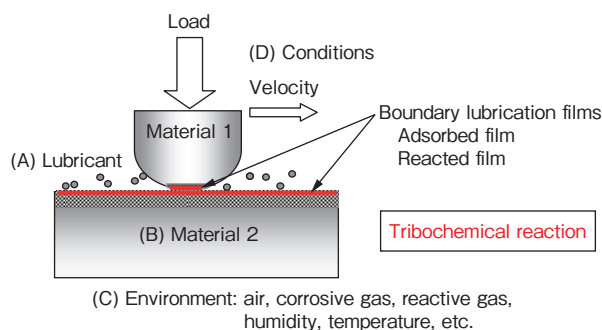


図1 トライボケミカル反応による境界潤滑膜形成に対する4つの因子

Four factors for boundary film formation by tribochemical reactions

*岩手大学 工学部 応用化学・生命工学科 教授 工学博士

2. 不思議な現象

トライボロジーにおける化学現象を我々はトライボケミストリーと呼んでいる。一方、粉体を扱う研究者は粉砕などにおける化学現象をメカノケミストリーと呼んでいる。この分野で先駆的な仕事をした Heinicke が執筆した著書¹⁾では Tribochemie つまりトライボケミストリーとしているが、力学的（機械的）エネルギーが関与する化学現象という意味では、メカノケミストリーが適切であろう。この著書で、Heinicke は有機物、無機物の合成と分解など多数の反応においてメカノケミカルな反応例を挙げており、化学現象一般について力学的作用による活性化が可能であることを示している。

トライボロジーの論文を読んでいると、不思議な現象に遭遇したときにトライボケミカル反応の言葉が出てくる。異常な摩擦・摩耗のデータが出て、それまでの常識では説明できないとき、「トライボケミカル反応が起こって」とか、「トライボ化学反応によると思われる」などと、原因不明をトライボケミストリーのせいに行っていることがある。たとえば、20 年来の知人である Stevens Institute of Technology の Fischer 教授は、官能基を持たない炭化水素油がセラミックスの摩擦係数を低下させたことから、摩擦面でトライボケミカル反応が進行したためと説明している²⁾。しかし、反応生成物を分析していないので、当時トライボケミカル反応を確認したわけではない。

化学反応は「化ける現象」であるから、化学反応により生じた生成物の物性がかかなり変化する。硬質のダイヤモンドが酸化反応を起こせば二酸化炭素になるから、全く似つかない性質を持つ生成物になる。リトマス試験紙は、酸性のとき赤く、アルカリ性になると青くなる。このように現象が非線形であるため、現象の予測が困難なのである。化学の祖先は錬金術である。不思議なことが起こっても不思議ではないと思われている節があり、トライボケミストリーはなおさらでミステリーかミラクルかのように使われることもある。しかし、トライボケミストリーも自然現象であり、化学の原理に従った現象が起こっており、必ず論理的に説明でき、技術的には制御ができるであろう。

3. 化学反応とエネルギー

化学の考え方は、二つに大別できる³⁾。一つは分子の構造に基づいて自然現象を理解しようとする、ミクロなものの方である。近年のナノテクノロジー、計算科学の進歩あるいは分子生物学など、分子構造に基づく自然現象の理解が進み、さらに分子設計が可能な時代になってきた。もう一つの見方は、温度、圧力、濃度などにより自然現象を理解しようとするマクロな見方である。熱力学がそれであり、上記のマクロなパラメータで自然現象を理解する見方である。熱機関、工場の熱収支、熱化学反応、いずれも熱エネルギーが関与する技術あるいは自然現象であり、ギブスの自由エネルギー ΔG が負のとき、その変化が観察される。熱化学反応もビーカの中で観察するとき、温度・圧力・濃度などの条件を与えれば、反応による結果を予測することができる。たとえば酸化反応で、発熱するのは化合物が持っていた化学エネルギーが反応によって放出されたと見ることができる。

トライボケミカル反応の予測が困難であるのは、熱以外の力学的エネルギーが関与するためである。水素と酸素の熱反応により水が生成する。その逆反応は ΔG が正であるから常温で起こらない。しかし、水の電気分解により水は水素と酸素になり、これは電気エネルギーが関与したからである。一方、糖を燃焼（酸化）することにより水と二酸化炭素および反応熱が得られる。これに対して、炭酸同化作用は水と二酸化炭素から糖と酸素を作る逆反応であり、これも常温では起こらないが、光エネルギーにより可能になる。

トライボケミカル反応は力学的エネルギーが関与する化学反応である。エネルギーには質があり、力学的エネルギーは電気、光、化学および熱エネルギーよりも質が高い（図 2）。質の高い力学的エネルギーからは他のエネルギーに容易に変換される。たとえば、グラインダで金属を研削すれば、光や電気（プラズマ）あるいは熱エネルギーに変換されていることを容易に実感できる。すなわち、力学的エネルギーが作用する接触界面には、力学的エネルギーのほかに、電気エネルギー、光エネルギー

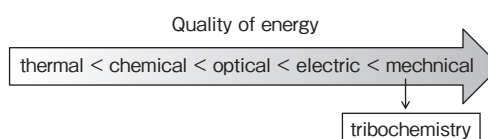


図2 化学反応に関わる各種エネルギー
Energies for chemical reactions

一さらに熱エネルギーが複合的に作用して化学反応を引き起こすため、トライボケミカル現象が複雑になってしまう。

電気化学反応では電位により、光化学反応では光の波長により反応を制御できる。これらに比べて、トライボケミカルな現象は制御が難しい。トライボケミカル反応を制御するには、接触する表面状態を同じにしなければならないが、それは接触や反応により刻々と変化している。力学的エネルギーとして、1kgの鋼球を1mの高さから落とすとき、接触界面で形成される酸化皮膜の厚さを予測することは困難である。与えるエネルギーを正確に制御しても、接触する界面の構造に依存してエネルギーが変換され、その変換の割合は表面のマイクロな構造に依存すると推測される。したがって、接触界面におけるマイクロな力学的エネルギーの変換過程を予測できないければ、トライボケミカル反応も正確に予測できないことになる。これがトライボケミストリーひいては境界潤滑現象の理解を難しくしている大きな原因である。摩擦によって表面状態が変化するため、さらに予測を困難にしている。

4. トライボケミカル反応の原因

トライボケミカル反応は接触界面で起こる現象であるため、それ自身複雑である。複雑な現象を明らかにするには、現象を要因分析して、要因ごとにトライボケミカル反応に対する影響を調べることが近道になる。1996年に米国のWilliamsburgで開催されたLimits of Lubricationと題する国際研究会で、境界潤滑に関わる重要課題を討論した。課題の一つがトライボケミストリーである。そこでまとめられたことは、力学的エネルギーが固体表面に様々な変化を生みだし、それがトライボケミカル反応に関与するというものである。すなわち、摩擦熱、せん断による化学結合切断、固体の変形による

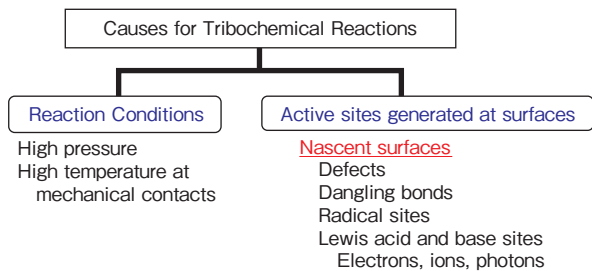


図3 トライボケミカル反応の原因
Causes for tribochemical reactions

格子欠陥などの活性点形成である。因子として取り上げられたのは、温度・圧力、格子欠陥、新生面、ラジカル、エキソエミッションなどである。これを、反応に関与する因子で分類すれば図3のように、反応の条件と固体表面の活性因子になる。接触部における温度上昇や接触面圧については、ある程度計算により予測ができる。したがって、熱化学的反応が主要因であるなら、熱力学的に反応を予測できる。しかし、現実には熱化学反応だけで説明できない境界潤滑の結果が多数得られている。上記研究会では、それぞれの因子を解明するために新しい手法を用いた研究が望まれた。本報では、新生面の化学活性に焦点をあて、筆者らの方法による結果を紹介する。

5. 新生面

トライボロジー材料といえば多くの場合金属であり、その表面は金属酸化物および有機汚染物質で被覆され、化学的には安定な状態になっている(図4)。しかし、厳しい潤滑条件下で固体接触が起こると、表面の皮膜は力学的に除去され格子欠陥に富んだ金属の表面が露出する。これを新生面(nascent surface)と呼んでいる。新生面における潤滑油成分の反応が境界潤滑膜形成、さらには境界潤滑特性に関与すると考えられ、その化学的性質を知る努力が続けられてきた。たとえば、切削により活性面を作り、有機金属化合物の合成⁴⁾や有機酸の化学吸着⁵⁾が検討されてきた。

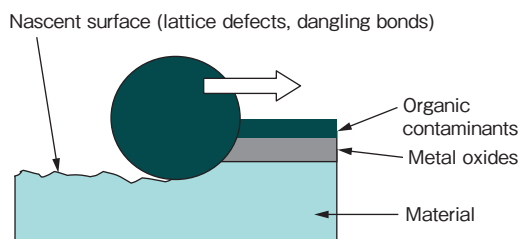


図4 表面構造と機械的な刺激による新生面の生成
Surface structure and formation of nascent surface by mechanical stimulation

一方、表面科学の立場から、金属新生面の化学的性質を大気中で検討することは困難であり、触媒化学の手法と同様に真空が利用されるようになった。すなわち、大気圧下で切削により新生面を作っても、約100万分の1秒で表面は酸化皮膜に覆われてしまう。したがって、大気中の酸素や水の影響がない環境で金属表面を得るために、真空下で金属表面を準備しその化学的性質の研究

が進められてきた。歴史的にも Bowden⁶⁾ 以来、境界潤滑を表面科学の立場から研究するために真空環境における清浄な表面を用いたトライボロジー研究が行われてきた(図5)。NASA や現 JAXA あるいは半導体製造技術では、本質的に真空下での潤滑を必要としているが、摩擦・摩耗の本質を知るために真空が利用されている。最近では、各種電子分光法など真空を利用する高感度表面分析法が進歩し、表面構造とトライボロジー特性との関係が明らかにされてきた。

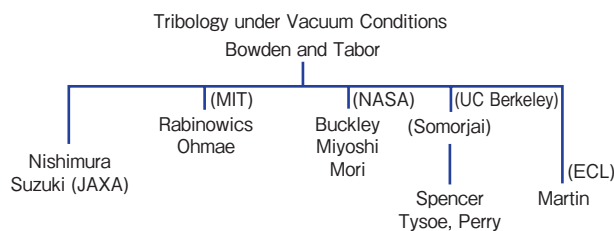


図5 真空環境を用いたトライボロジー研究者
Researchers who have used vacuum conditions

トライボケミカル反応を明らかにするためにも真空が用いられてきた。具体的には、真空中で調製した金属の蒸着膜⁷⁻⁹⁾を新生面のモデル表面として利用した。さらに、表面科学的な研究をするために、より理想的な表面を利用するようになってきた。それは、超高真空条件で高純度の単結晶金属を用い、表面が清浄であることを表面分析装置で確認したいわゆる well defined surface を用いた研究である。すなわち、境界潤滑中の表面反応を解析することが困難であることから、トライボケミカル反応に関わる因子のそれぞれを単純化した条件下で細密に研究することが行われてきた。さらに、オージェ電子分光法、X線光電子分光法、二次イオン質量分析法など先端の表面分析装置を用いて、表面の化学構造とトライボロジー特性の関係を真空中で研究するようになってきた。具体的には、D. H. Buckley¹⁰⁾らの研究であり、最近では N. D. Spencer や J. M. Martin らの研究がある。日本でも、真空下での研究がおこなわれており、大前¹¹⁾らの研究は最も表面科学的に洗練された研究である。これらの研究の結果、表面現象の素過程が明らかになってきた。

一方で、well defined surface は一種の理想表面であり、実在表面で起こるトライボケミカル過程を明らかにするには工夫が必要である。新生面の特徴の一つは、力学的な作用で固体の表面が作られるため、表面は非平衡の状態になっていると考えられ、格子欠陥などその構造

に依存した化学活性を持つと予想される。そこで、筆者らは真空という単純化した環境を用いながら、摩擦という力学的作用により新生面を作り、その化学活性を明らかにするとともに境界潤滑との関係を検討してきた。以下、その原理と概要を述べ、境界潤滑理解のためのトライボケミストリーを紹介する。

6. 新生面の化学活性評価法¹²⁾

摩擦試験は真空チャンバ(内容積約 1L)内で行われる(図6)。ターボ分子ポンプで真空排気したチャンバに、可変リークバルブから試料気体が導入され、連続的に排気される。すなわち、試料気体の流通系で摩擦試験が行われるが、チャンバへの流入速度と排気速度がバランスするとチャンバ内の圧力 P は定常になる(図7式(1))。チャンバ内に多少残留気体(主成分は水)が残っていても、常に新しい試料気体が導入されることにより、残留気体の影響を最小限にして新生面と試料気体の相互作用を調べることができることが特徴である。この方法はいわばコロンブスの卵である。摩擦により試料気体が新生面に吸着すると、気体の圧力 P' が低下する(図7式(2))。この圧力変化 ΔP から、マスバランスにより吸着速度 R_a (molecules/s) が求められる(図7式(3))。また、新生面での反応により気体が発生する場合、圧力上昇によりこれを検出することができる。チャンバに取りつけた質量分析計により、成分ごとの圧力変化をモニタすることから、吸着成分あるいは反応による生成成分を分離して観察できることが特徴である。図8に摩擦新生面における気体分子の反応プロセスを示した。摩擦で生成した新生面に吸着する分子および表面反応で生成する分子を質量分析計でモニタする。この方法は、表面化学で一般に用いられている昇温脱離法(Temperature Programmed Desorption, TPD)に類似している。TPDは熱脱離により発生する成分から吸着分子と表面の相互作用と反応を解析するので、いわば Thermally Induced Desorption である。我々の方法は、摩擦により活性化した新生面での吸着と反応を観察することができる。Mechanically (Tribochemically) Induced Adsorption and Reaction と呼べるものであり、試料気体をプローブとした、新生面の化学的性質のダイナミックな解析法である。

先に示した式により、摩擦中の吸着速度 R_a を計算で求めることができる。気体の圧力が十分あり摩擦速度が

遅い時には、吸着速度は摩擦速度すなわち新生面の生成速度に比例する。この場合、傾きは単位新生面当りの吸着分子数であるから、新生面の活性点密度を定量的に知ることができる。鋼の新生面におけるベンゼン吸着を求めたところ、ほぼ単分子層であることが分かった¹³⁾。これは、ベンゼンが鋼新生面に化学吸着していることを示している (図7)。

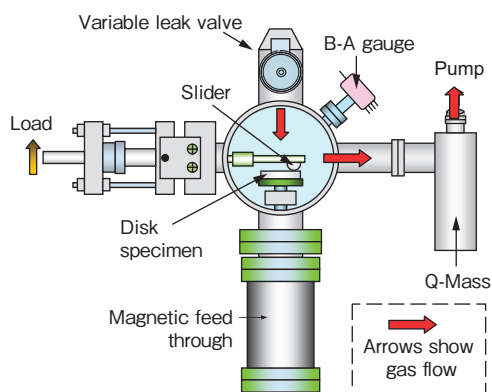


図6 新生面試験装置の概略図

Schematic diagram of test apparatus for nascent surfaces

化学吸着すなわち単分子吸着を前提とすると、摩擦により生成する新生面への分子の吸着過程は一次反応であるので、吸着により指数関数的に圧力が減少する¹²⁾ (図9(a))。新生面は摩擦により作られ、化学吸着により消失する (図9(b))。生成と消失がバランスすると定常になり、その時の圧力低下が図9(a)に示した ΔP^* である。圧力低下の関係を示したのが式(5)であり、図9(c)に結果を示したように、良い直線関係が得られる。この式を変形すると、対数関係の傾きは付着確率に比例することから、表面での相互作用が大きいほど付着確率が大きくなる¹³⁾。付着確率とは、表面に衝突する分子のうち、化学吸着する分子の割合であり、吸着分子と表面との相互作用の強さを表す。そこで、式(5)の傾き c を吸着分子と新生面との化学的相互作用を表すパラメータとして「吸着活性 (adsorption activity)」と呼んでいる。通常、吸着特性は吸着熱により評価され、油性剤の酸化鉄への吸着熱が大きいほど耐摩耗性が向上することが知られている¹⁴⁾。この場合、熱平衡条件での吸着であり、酸化鉄と油性剤分子の相互作用を見ている。しかし、摩擦により作られた新生面の吸着活性は、格子欠陥を持つ金属表面と吸着分子との相互作用であるので、熱力学的

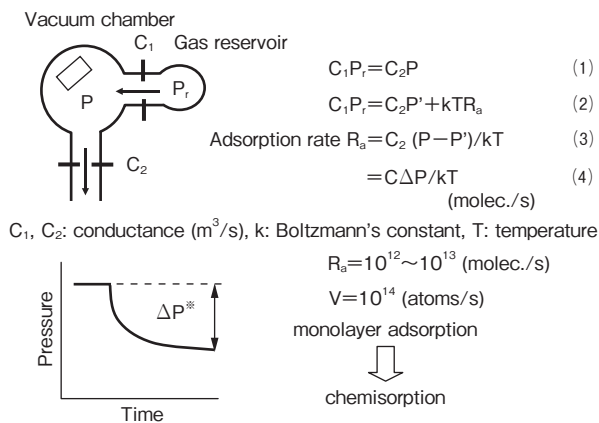


図7 気体流れのマスバランスと吸着速度
Mass balance of gas flow and adsorption rate

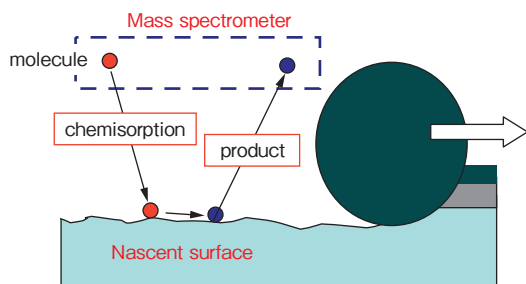
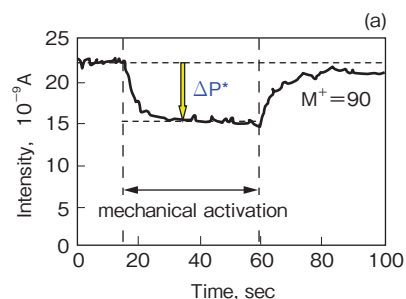


図8 機械的に誘起される化学吸着と反応
Mechanically induced chemisorption and reaction



$\ln(1 - \Delta P/\Delta P^*) = -ct$ (5)

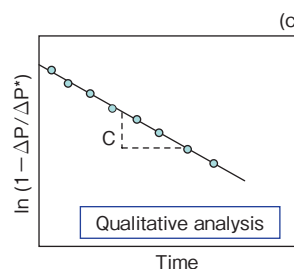
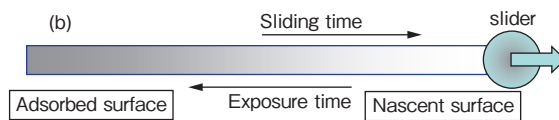


図9 圧力変化の時間依存性と片対数関係
Time dependence of pressure change and semi-logarithmic relation

に平衡状態でない表面の化学的性質を示している。したがって、新生面に対する吸着活性と境界潤滑性には相関があると考えられ、これは後述する。

7. 摩擦新生面の化学的性質

金属新生面の化学的性質については、これまで解説^{15~20)}してきたので、ここではその概要を述べる。金属表面を被覆している金属酸化物は多くの場合イオン結合であり極性を持っている。このため、極性の官能基を持った化合物、たとえば脂肪酸やアミンあるいはリン系極圧剤として知られるリン酸トリクレジル (TCP) などが吸着しやすいことは良く知られている。これに対して、金属新生面は極性がなく、上記のような極性を持つ化合物の化学的親和性が低いと考えられる。特に興味深いのは、同じ極圧添加剤に分類されるリン系のリン酸エステル ((RO)₃P=O) と硫黄系の硫化アルキル (RSR や RSSR) では、新生面に対する吸着しやすさが全く異なることである。これは、Pearson の Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) の原理により容易に説明できる (図10)。すなわち、Pearson は酸と塩基を hard と soft に分類し、hard 同士あるいは soft 同士が反応しやすいという原理²¹⁾を見出した。一方、化学吸着とは表面と吸着分子との酸-塩基反応である。金属酸化物は hard な酸であり、hard な塩基である極性の官能基を持った化合物たとえばリン酸エステルが吸着しやすい。これに対して、soft な酸である金属新生面には、hard な塩基ではなく soft な塩基の硫化アルキルが吸着しやすかったと説明される。鋼の主成分は遷移金属であるため、部分的に空いた d 軌道を有する。ここに配位する π 電子や非共有電子対を持つ化合物が吸着しやすいと説明できる²²⁾。基油成分である炭化水素でも、π 電子を持つベンゼンやオレフィンが高い吸着活性を示すのに対して、官能基を持たない飽和炭化水素 (n-ヘキサン, cyclo-ヘキサン) は新生面であっても吸着しない。大気成分である酸素は高い活性を持つが、窒素は吸着しない。水は極性を持ち、鋼新生面への吸着活性は低い。

図10は潤滑油成分の立場から、鋼新生面に対する吸着しやすさを分類したものである。油性剤として知られる脂肪酸やアミンは極性の官能基を持つため hard な塩基であり、新生面との相互作用は弱い。すなわち、極性の官能基を持つ油性剤は酸化物表面に吸着し、境界潤滑性を示すが、鋼新生面ではその効果が低いと考えねばな

らない。脂肪酸はエステルにすることにより soft な塩基になり、鋼新生面との相互作用がしやすくなる。また、極圧添加剤に分類されるリン酸エステルおよび硫化アルキルは、化学的には全く性質が異なる化合物である。リン酸エステルは極性の官能基を持ち hard な塩基であるので、金属酸化物に吸着しやすく、新生面に対する吸着活性は低い。これに対して、硫化アルキルは soft な塩基であり、金属新生面に吸着しやすく、P系 (リン酸エステル) と S系 (硫化アルキル) の EP 剤では吸着しやすい表面が異なることが重要な結果²³⁾である。

アルミニウムは非鉄金属の代表であるが、その新生面の化学的性質は遷移金属のニッケルとはかなり異なる (図11)。アルミニウムは d 軌道を持たないため、π 電

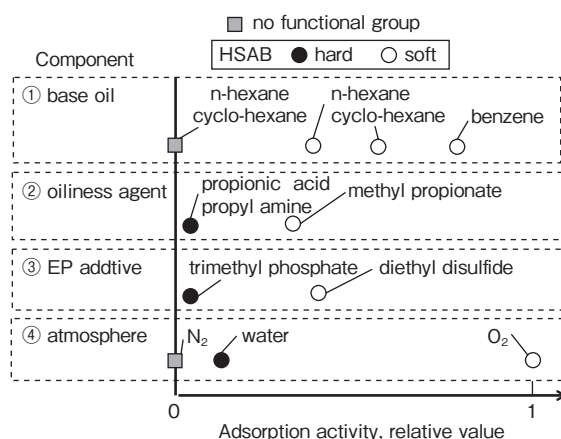


図10 潤滑油成分モデル化合物の鋼新生面に対する吸着活性とPearsonのHSABの原理

Adsorption activity of model compounds of lubricant components on nascent steel surface and Pearson's HSAB principle

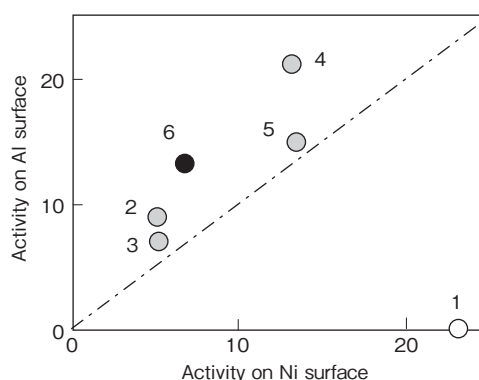


図11 有機化合物の吸着に対するアルミニウムとニッケル新生面の活性の比較

Comparison of surface activity of aluminum and nickel nascent surfaces for organic compounds
1. benzene, 2. ethanol, 3. n-butyl ether, 4. sec-butyl ether, 5. acetone, 6. ethyl sulfide

子を持つオレフィンや芳香族化合物の吸着が弱い。アルコールやエーテルなどの非共有電子対を持つ含酸素有機化合物はアルミニウム新生面に吸着しやすい。さらに、有機硫黄化合物やハロゲン化アルキル (RX:X はハロゲン) もアルミニウム新生面に容易に化学吸着する。

さらに、セラミックスの新生面も高い化学吸着能力を示す¹⁶⁾。金属酸化物、金属窒化物あるいは金属炭化物などのセラミックスは高い耐熱性、強度を持ち、化学的にも安定と理解されている。しかし、摩擦によりセラミックスの結合が切断されると、余った化学結合の手いわゆる dangling bond が生じるため、非常に高い化学活性を示すと考えられる。実験の結果、金属新生面に吸着しなかった飽和炭化水素でも、セラミックスの新生面には化学吸着するほど高い活性が認められた。また、化学的に安定であるフロン HFC-134a (CH₂FCF₃) でも、セラミックス新生面に化学吸着し、脱フッ化水素、オレフィン生成さらに生成したオレフィンの重合などが起こる²⁵⁾ (図12)。これは、イオン結合のセラミックスでは新生面に Lewis 酸点や塩基点が生成し、また、共有結合性の高い炭化物、窒化物では結合の切断によりラジカルサイトが作られるため、高い活性を示したと説明される。化学的に安定なセラミックスであっても、力学的に結合が切断されることにより非常に活性な表面が作られることを示している。

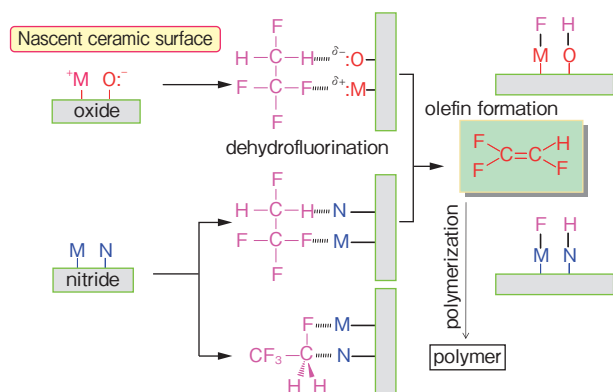


図12 セラミックス新生面でのCH₂FCF₃の化学吸着とオレフィン生成
Chemisorption of CH₂FCF₃ and olefin formation on nascent ceramic surfaces

8. 新生面の活性と境界潤滑性

これまで述べてきた新生面の化学的性質に基づいて、境界潤滑における添加剤の作用機構を説明したい。油性剤は比較的穏和な条件下で効果を示す添加剤である。こ

れまで、摩擦面の温度が低ければ油性剤が吸着し潤滑効果を示すが、温度が上昇すると脱離し効果を失うと説明されてきた。たとえば、脂肪酸の油性効果は振り子試験では効果が認められても、四球試験ではその効果を知ることができない。この結果は、吸着膜の熱脱離も関与するが、表面の化学的性質の違いにより説明できる。すなわち、油性剤は極性の官能基を有し、酸化物皮膜には吸着するため、振り子試験のようなマイルドな条件の場合は材料表面の金属酸化物に吸着し境界潤滑性を示した。しかし、四球試験のようなシビアな条件で生成する新生面に脂肪酸は吸着しがたいことから油性剤の効果が得られないと説明できる。

極圧添加剤は、TCPのようなリン酸エステル (P系) と硫化アルキル (S系) に大別される。これらの化合物は新生面に対して異なる化学的親和性を持っていることを述べた (図10)。この結果は、TCPのようなリン酸エステルは酸化物皮膜に吸着して境界潤滑膜を形成しやすい。したがって、酸化物皮膜が残るようなマイルドな条件では TCP は優れた境界潤滑特性を示す。また、あらかじめ酸化物皮膜に吸着した境界膜で潤滑する場合にも TCP は効果を示すであろう。さらに、シビアな条件でも空気に新生面がさらされると、酸素が反応し金属酸化物皮膜は再生される。しかし、窒素雰囲気や真空中など酸素がない環境条件では酸化物皮膜が再生されないため、TCPのようなリン酸エステルは効果が得られない。たとえば、TCP を乾燥窒素雰囲気 で用いると、耐摩耗性が低下するとの報告²⁶⁾がある。これに対し、硫化アルキルは新生面と反応しやすいため、より厳しい条件で潤滑効果を発揮することになる²⁷⁾ (図13)。さらに、過酷な条件におけるギヤの寿命試験で、硫黄系極圧添加剤が効果を示すことが報告されている²⁸⁾。これも、厳しい条件で生成する金属新生面に硫黄化合物が反応したためと説明できる。

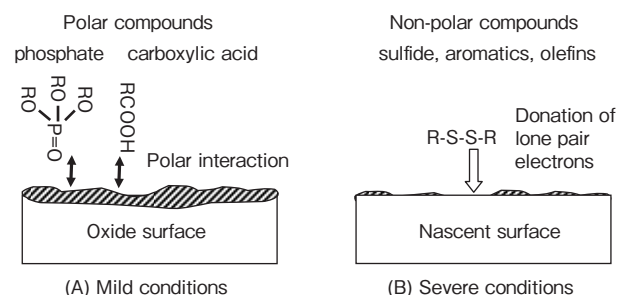


図13 潤滑条件に依存する表面化学
Surface chemistry controlled by lubricating conditions

Forbes は、硫化アルキル等の極圧性を化合物の構造に基づく熱反応性により説明した²⁹⁾。たとえば、耐摩耗領域ではRSSRのS-S結合が切れて吸着し耐摩耗性を示し、厳しい極圧領域では温度が上昇しC-S結合が切れて金属硫化物が生成し、極圧性が得られると説明している。しかし、厳しい条件では新生面が生成し表面の化学的性質が変わることに着目しなければならない。Forbesの結果は、厳しい条件で生成する新生面とRSSRが直接新生面と反応すると考えれば容易に説明できる。また、硫黄系極圧剤のモデル化合物である二硫化ジブチル(BuSSBu: Buはブチル基)を用いた耐摩耗試験で、n-ブチル基よりもt-ブチル基を用いた方が耐摩耗性および耐焼付性ともに優れると報告³⁰⁾されている。BuSSBuの鋼新生面への吸着実験によれば、t-ブチルの方がn-ブチル基よりも4倍も活性が高いことが分かった¹⁶⁾。これは、ブチル基から硫黄原子への電子供与性がn-Bu < t-Buであるため、吸着に参与する硫黄上の非共有電子対(S:)の電子密度が高く、t-Buの方が新生面に化学吸着しやすいと説明できる。すなわち、硫化アルキルを用いる場合、アルキル基の構造を変えるだけで新生面に対する反応性を高めて極圧性が向上できることを示している³¹⁾。

新生面の活性については様々な分野において、境界潤滑性との関係を検討する研究が行われている。若林らは、切削加工における潤滑性と新生面の活性との関係について検討している³²⁾。また、柴田らは、アルミニウムの塑性加工における潤滑性とアルミニウム新生面における吸着との関係を報告している³³⁾。

先に述べた代替フロンHFC-134a雰囲気中でセラミックスを摩擦した実験において、トライボケミカルにフロンがセラミックス新生面に化学吸着することを示し

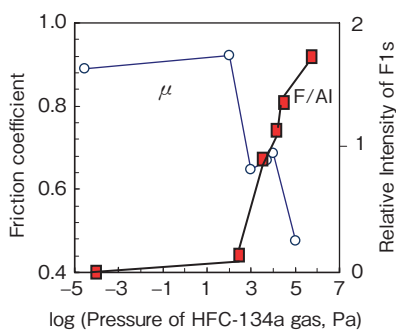


図14 摩擦係数とフッ化物の強度に対する代替フロンの分圧の効果

Effect of partial pressure of HFC-134a on friction coefficient and intensity of fluoride

た。この反応により金属フッ化物が形成し摩擦係数の低下および耐摩耗性の向上が認められた³⁴⁾。図14に示したように、摩擦・摩耗特性に対するフロン分圧依存性で、分圧が 10^3 Pa付近から摩擦・摩耗が低下した。XPSで分析した金属フッ化物の生成量の増加とトライボロジー特性の向上が良く一致した。これは、トライボケミカルな反応により生成したフッ化アルミニウムが境界潤滑膜として潤滑効果を発揮したと説明できる。

これまで熱反応だけでは説明が困難な境界潤滑現象であっても、新生面の化学的性質に基づいて説明できることが多い。潤滑条件や材料が変わると、熱化学反応では潤滑特性を説明できないことがある。そのようなときには、新生面への吸着および反応に基づいた検討を試みていただきたい。

9. トライボケミカル分解

これまで述べてきたのは、気体分子と新生面との化学的相互作用である。では、潤滑油の存在下で新生面を作ったら反応は起こるであろうか。基本的には図6と同じ手法を用い、真空中で摩擦実験を行う。真空中で用いるため蒸気圧が非常に低い炭化水素油(multiply-alkylated cyclopentane: MAC, 分子構造は図中に示した)を軸受鋼ディスク(SUJ2)に塗布して、鋼球(SUJ2)で摩擦実験を行った。その結果、摩擦によって炭化水素油が分解し、発生した水素やメタンなどの低分子量炭化水素を質量分析計で検出した³⁵⁾(図15)。この結果は、摩擦面で炭化水素油が分解したことを示している。この水素は、一定の距離摩擦し鋼表面の酸化膜が除去されたのち発生したことから、新生面が関与していることは明らか

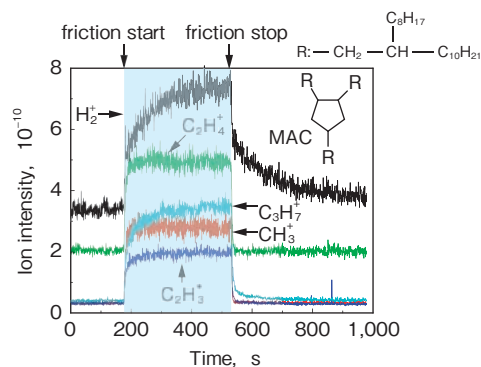


図15 炭化水素油のトライボケミカル分解による気体生成

Gas evolution by tribochemical decomposition of hydrocarbon oil(MAC)

である。しかし、**図10**で示したように、新生面が活性であっても、官能基を持たない飽和炭化水素は新生面に吸着しなかった。したがって、炭化水素油の分解には、新生面だけでなく接触部の摩擦熱が複合的に関わっている。分解による水素生成と接触条件の関係を検討すると、水素発生速度は摩擦速度に比例し、荷重の3分の1乗に対して直線的に増加した(**図16**)。これは、摩擦新生面(活性点)の生成速度に水素発生が依存していることを示している。すなわち、**図17**に示すように新生面は摩擦速度 V に比例して生成する。また、摩擦痕の幅 d は Hertz 接触面積の平方根であり、接触面積は荷重の3分の2乗に比例する。したがって、摩擦痕の幅すなわち活性な新生面は荷重の3分の1乗に依存する。興味深いのは、**図16**の荷重依存性が原点を通らず、 x 軸に切片を持つことである。この荷重以上でないと分解生成物が検出されないことから、この荷重を「臨界荷重」と名付けた³⁵⁾。臨界荷重が高いほど分解を抑制できることになる。炭化水素油のトライボケミカルな分解により生成される水素は軸受材料のぜい化に関わっていると考えられており、この分解反応は添加剤で抑制できることが分かりつつある。

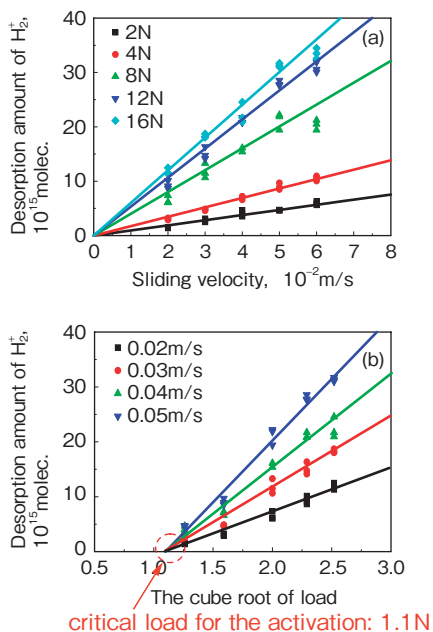


図16 水素脱離量の摩擦速度および荷重の3分の1乗依存性

Dependence of desorption amount of hydrogen on sliding velocity and the cube root of load

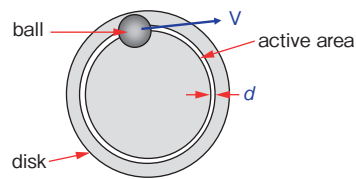


図17 新生面生成に関する因子
Parameters for active site formation

10. おわりに

先に紹介した Fischer 教授から 20 年ほど前に、「森の新生面の結果は面白いが、摩擦摩耗を同時に測っていないからトライボロジーでない」と指摘されたことがある。また、「真空中で評価した新生面の活性が、実際の境界潤滑に適用できるか」との質問もいただく。接触界面で起こるダイナミックな化学現象は複雑であり、これを解明するには単純化した系での研究が必要である。ここで紹介した方法は、摩擦しながら気体の吸着や発生を検出する、いわば摩擦表面反応のその場観察であり、ダイナミックな表面化学現象を直接観察している。真空中で得られた結果は、オイルや空気と共存する実在表面とのギャップはあるが、**第8節**で述べたように、実際のトライボロジー特性が新生面の化学的性質で説明でき、新生面の化学的性質が境界潤滑特性に関与している証拠である。また、この結果を境界潤滑現象に適用してみると、これまで理解が困難であった結果を容易に説明することができる。これは、現実の境界潤滑においても厳しい条件では新生面が作られ、新生面に潤滑油成分あるいは雰囲気成分が競争吸着し、境界潤滑膜の生成に新生面が関与していることを支持している。新生面と添加剤の反応を考えると、大気中の酸素や水と競争することになるが、潤滑油中の酸素や水の濃度は添加剤に比べて低いため、添加剤の反応が優先されることが多い。また、新生面の評価に用いた潤滑油のモデル化合物は、気体で導入するため添加剤に比べて低分子量である。しかし、新生面と相互作用するのは分子の官能基であるため、新生面に対する添加剤の親和性の評価に利用することが可能であると考えられる。

先にも述べたように、トライボケミカル反応には材料表面の活性の原因が複合的に関与する。接触面において、力学的エネルギーが固体表面に作用しさまざまな活性点(**図3**)を作りだす。それらの活性点が複合的に作用して、トライボケミカル反応が進行する。活性の因子は複数であっても、潤滑油成分、潤滑条件、材料および環境に依存

して、活性の因子は絞られる。言い換えれば、対象としている潤滑油成分、材料、環境、接触条件に着目して活性因子を選択すれば良い。たとえば、摩擦熱に着目して、熱反応性で潤滑現象を説明できれば良いが、そうでないとき表面の活性点に原因を求めてみたい。

条件が穏やかな場合やあらかじめ潤滑油成分を表面に吸着させておく場合は、金属酸化物に対して吸着しやすい分子構造を選ぶ。しかし、条件が過酷で新生面が生成する場合は、新生面に対して親和性を持つ化合物に着目したい。特に、厳しい接触条件での添加剤の作用機構には新生面の化学活性が関与するであろう。添加剤が吸着した表面を加工するような場合は、酸化物表面への吸着膜が効果を示すであろう。条件によって潤滑油成分を選択する理由はここにある。また、材料が変われば、その材料新生面の化学的性質に依存した潤滑油成分を選択すべきである。図12に示したように、鋼とアルミニウムではその新生面の化学的性質は大いに異なっている。湿度など環境成分と潤滑油成分の競争吸着も考慮しなければならない。すなわち、摩擦界面におけるトライボケミカル反応は、潤滑油成分だけでなく、材料、接触条件、環境条件に依存することから、境界潤滑特性も、これらの因子の影響に注意して現象を理解すべきである。

田中教授は流体潤滑と比較して、「……境界潤滑モデルは、性能の定量的予測が可能な数式モデルとして提示されているとは言い難い」と述べている³⁶⁾。Bowden-Taborの境界潤滑モデルはあっても、境界潤滑膜の構造(=力学特性)と被覆率は接触界面のトライボケミカル反応によって決められる。さらに、トライボケミカル反応は、複数の因子によって決まるため、境界潤滑膜の予測が大変困難であり、設計に使えるモデルにはなっていない。トライボケミカル現象の定性的理解は進むであろうが、トライボケミカル反応の定量的制御を通じた設計に至るまでにはまだ道のりは長い。しかし、見方を変えるなら、材料や潤滑油成分などの組み合わせによって多様な反応が起こることから、境界潤滑の世界には技術革新につながるトライボケミカル反応を発見する種が多数残っていることを示している。教科書や古い常識にとらわれることなく、新しいトライボケミストリーの理解を介して新技術に迫ることができ、トライボケミストリーは開拓を待っている世界であるといえるであろう。本報が、境界潤滑の理解と技術開発に少しでもお役に立てば、望外の喜びである。

参考文献

- 1) G. Heinicke: *Tribochemistry*, Carl Hanser Verlag (1984).
- 2) T. E. Fischer M. P. Anderson, S. Jahanmir and R. Salher: Friction and wear of tough and brittle zirconia in nitrogen, air, water, hexadecane and hexadecane containing stearic acid, *Wear*, 124(1988) 133.
- 3) 森 誠之: ミクロとマクロ, 表面科学, 第24巻, 第6号(2003)1.
- 4) M. C. Shaw: Mechanical activation – a newly developed chemical process, *J. Appl. Mech.*, 15(1948) 37.
- 5) H. A. Smith and T. Fort, Jr.: Some properties of surface films formed by adsorption of n-nonadecanoic acid on mechanically activated metal surfaces, *J. Phys. Chem.*, 62(1958)519.
- 6) F. P. Bowden and T. P. Huges: Friction of clean metals and influence of adsorbed gases, *Proc. Roy. Soc.*, A172(1939)263.
- 7) L. E. St. Pierre, R. S. Owens and R. V. Klint: Chemical effects in the boundary lubrication of aluminum, *Nature*, 202(1964)1204.
- 8) D. W. Morecroft: Reactions of octadecane and decanoic acid with clean iron surfaces, *Wear*, 18(1971) 333.
- 9) I. L. Goldblatt: Model for lubrication behavior of polynuclear aromatics, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 10(1971)270.
- 10) D. H. Buckley: *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*, (1981)Elsevier.
- 11) N. Ohmae, J. M. Martin and S. Mori: *Micro and Nonotribology*, (2005)ASME Press.
- 12) S. Mori, M. Suginoya and Y. Tamai: Chemisorption of organic compounds on a clean aluminum surface prepared by cutting under high vacuum, *ASLE Trans.*, 25, 2(1982)261.
- 13) S. Mori: Adsorption of benzene on the fresh steel surface formed by cutting under high vacuum, *Appl. Surface Sci.*, 27(1987)401.
- 14) 木村好次, 岡部平八郎: *トライボロジー概論*, 養賢堂 (1982)211.
- 15) 森 誠之: 固体表面の活性と吸着および境界潤滑との関連, *潤滑*, 第33巻, 第8号, (1988)585.
- 16) 森 誠之: セラミックスと潤滑—吸着と化学反応—, *トライボロジスト*, 第36巻, 第2号, (1991)130.
- 17) 森 誠之: 摩擦新生面の化学的性質, *トライボロジスト*, 第38巻, 第10号, (1993)884.

- 18) 森 誠之, 七尾英孝: 固体新生面の化学活性, 金属, 第 69 巻, 第 12 号, (1999)1025.
- 19) 森 誠之: 境界潤滑とトライボケミストリー, トライボロジスト, 第 45 巻, 第 12 号, (2000)859.
- 20) 森 誠之: 非鉄金属新生面の化学的性質と境界潤滑性, トライボロジスト, 第 55 巻, 第 12 号, (2010)印刷中.
- 21) R. G. Pearson (ed.): Hard and Soft acids and Bases, Dowden, Huchinson & Ross, Inc. (1973).
- 22) S. Mori and M. Yoshida: Decomposition of aromatic compounds on cut nickel surface, STLE Trans., 31 (1988)128.
- 23) S. Mori and Y. Imaizumi: Adsorption of model compounds of lubricant on nascent surfaces of mild and stainless steels under dynamic conditions, *ibid.*, 31(1988)449.
- 24) 森 誠之, 設楽裕治: 機械的に作ったアルミニウム新生面の化学活性, 表面科学, 第 12 巻, 第 5 号(1991)278.
- 25) X. Wu, P. Cong, H. Nanao, K. Kobayashi and S. Mori: Chemisorption and Tribochemical Reaction Mechanisms of HFC-134a on Nascent Ceramic Surfaces, Langmuir, Vol.18, No.26, (2002)10122.
- 26) H. M. Ghose, J. Ferrante and F. C. Honey: The effect of tricresyl-phosphate (TCP) as an additive on wear of Iron (Fe), NASA TM 100103(1987).
- 27) M. Tomaru, S. Hironaka and T. Sakurai: Effects of some chemical factors on film failure under EP conditions, Wear, 41(1977)141.
- 28) 市橋俊彦, 高倉 豊, 松本 将: FZG 歯車試験でのピッチング寿命に及ぼす自動変速機用潤滑油添加剤と試験条件の影響, トライボロジスト, 第 54 巻, 第 4 号(2009) 293.
- 29) E. S. Forbes, K. G. Allum, E. L. Neustadter and J. D. Reid: Load carrying properties of diester disulphides, Wear, 15(1970)341.
- 30) E. S. Forbes: The load-carrying action of organo-sulphur compounds -A review, *ibid.*, 15(1970)87.
- 31) T. Kubo, I. Minami and S. Mori: Investigation of tribochemical reactions by organic sulfides on nascent metal surfaces, Tribology Online, vol. 2, no. 3, (2007)89.
- 32) 若林利明: 環境に優しい MQL 加工におけるトライボロジーの役割, JTEKT Engineering Journal, no. 1007 (2009)2.
- 33) J. Shibata, T. Wakabayashi and S. Mori: Adsorption characteristics and Lubricating performance of coolant components in cold rolling of aluminum, Tribology International, 40(2007)748.
- 34) Peihong Cong, Hidetaka Nanao, Jun Imai and Shigeyuki Mori: Tribological behavior and tribochemical reactions of alumina in HFC-134a environment, Tribology International, 35(2002)145.
- 35) Renguo Lu, Ichiro Minami, Hidetaka Nanao and Shigeyuki Mori: Investigation of decomposition of hydrocarbon oil on the nascent surface of steel, Tribology Letters, vol. 27, no. 1(2007)25.
- 36) 田中正人: トライボシミュレーションの世界, 第 8 回トライボロジー研究会前刷, (1997)15.
(田中正人: トライボシミュレーションとトライボ設計, トライボロジスト, 第 51 巻, 第 3 号(2006)223.)