

解析編

## 摩擦面の化学分析への導入

推薦者 南 一郎

岩手大学 工学部応用科学・生命工学科  
(〒020-8551 岩手県盛岡市上田4丁目3-5)

原稿受付 2011年8月28日

“トライボロジスト” 第57巻 第4号 (2012) 246~248

## 1. はじめに

“トライボロジーはカオスだ”と開き直ってしまうと研究は進歩しない。複雑な現象を筋道立てて説明するために摩擦面に介在する物質の同定を試みる。今や潤滑剤やコーティングのトライボロジー特性を評価・解析するために表面の化学分析(以後“表面分析”と略す)は必須のツールとなっている。しかし表面分析は“打出の小槌”でも“アラジンの魔法のランプ”でもない。高価な測定料を払うのだから相応の価値ある解析結果を導きたい。そのためには分析の原理やテクニックよりも分析試料の素性を知ることには焦点を当てるとよい。このような観点から本稿では摩擦面の分析戦略を練るための情報源を精選して紹介する。

## 2. 摩擦面を試料とするための要点

化学分析とは試料中に存在する元素を同定してその存在量や存在状態を求める手段で、前者を定量分析、後者を定性分析という。ここで“存在状態”とは該当する元素が、①どのような化合物を構成するか、②その化合物が三次元構造中にどのようなかたちで存在するか、を意味する。表面分析の役割はそこに存在する物質を認識することであって、潤滑剤の作用機構に対して直接の解を与えるものでない。

ここでSTRIBECK線図をご覧いただきたい。右側の流体潤滑から弾性流体潤滑の領域ではin lubro条件下でのみ形成する油膜が潤滑性を向上する。よって摩擦面の物理・化学的性質は潤滑性能にあまり影響を及ぼさないので、分析対象としては面白味に欠ける。

混合潤滑から境界潤滑領域では摩擦面が部分的であれ直接接触するので潤滑性能は表面の物理・化学的性質に大きく左右される。ここで表面分析の出番となる。この領域をさらに詳しく見ると機械的負荷が低い順に、①界面活性剤などの単分子吸着膜が潤滑性を向上するFriction modifying領域、②無機塩が摩擦面を保護するAnti-wear領域、③摩擦面を穏やかに摩耗させて焼き付きを防ぐLoad carrying領域(あるいはExtreme pressure領域)がある<sup>1)</sup>。このうち表面分析が最も活躍する舞台は②の解析である。①では標的物質が有機化合物で存在量が少ない。現行技術では有機化合物に対して感度と化学分解能の両方を満足する表面分析法はない。③では試料が凹凸面となることが多いので分析そのものが難しい。すなわち現状の表面分析技術では物理的・化学的制約によって分析対象となる潤滑領域に限られる。このように潤滑条件の認識は試料の素性を知る大きな手がかりである。

## 3. 表面分析をトライボ化学に役立たせる

表面分析とは電磁波や粒子線などを介して表面に存在する分子に一定のエネルギーを入射し、それに対する応答を測定・解析して標的分子の化学情報を得る手段である。これまでに様々な表面分析技術が開発されており、表面分析の特徴と分析事例を端的にまとめた成書に『表面分析図鑑』<sup>2)</sup>がある。同書は発行から十数年が経っているがこれに勝る書は現時点では出版されていない。代表的な表面分析法の測定原理と解析法を調べるには『An Introduction to Surface Analysis by XPS

## Analytical Technology —Introduction to Chemical Analysis of Tribo-Surfaces—

By Ichiro MINAMI, Department of Chemistry and Bioengineering, Faculty of Engineering, Iwate University (3-5, Ueda 4-chōme, Morioka-shi, Iwate 020-8551, E-mail: ichiro@iwate-u.ac.jp)

**Key Words**: surface chemistry, surface analysis, chemical composition, boundary film, tribo-chemistry

and AES』<sup>3)</sup>と『Surface analysis-The Principal Techniques』<sup>4)</sup>がお薦めである。特に後者は解析事例が多く、要所にカラーの図を入れて理解を助けている。化学分析一般をまとめた成書『機器分析の辞典』<sup>5)</sup>は原理中心の内容で、表面分析以外にもトライボロジーに役立つ化学分析法が載っている。

トライボロジー関連の文献に載っている主要な表面分析法として、①電子プローブ微少分析法(EPMAあるいはSEM-EDX)、②X線光電子分光法(XPSあるいはESCA)、③オージェ電子分光法(AES)、④赤外分光法(IR)がある。これらはトライボロジー以外の分野でも主要な分析法なので市販の機器が使えて測定と解析のソフトウェアも充実している。以下では、摩擦面の表面分析で着目すべき3項目“分析感度と精度(分解能)”, “分析環境” “アウトプットと解析”に関する留意点を説明する。

### 3.1 分析感度と精度(分解能)

分析対象は母材上のナノメートルレベルの物質なので分析の感度が肝要である。分析標的のトライボ膜部分に対して分析領域(平面方向と深さ方向)があまりにも異なると正しい解析ができない。試料中にどの元素がどのような状態で存在するのかについて留意すべきである。より質の高い化学情報を与える分析法は化学分解能が高いという。表面分析では原子量の小さい元素は分析感度が低いか検知できないことがあるので、試料の組成と照らして分析可能な元素を確認しておく(文献2)を薦める。

### 3.2 分析環境

赤外分光法のように大気中で測定できるものもあるが、試料を真空容器に挿入して測定する表面分析が多い。揮発性の物質など蒸気圧の高い成分を含む試料は真空装置を汚染するので要注意である。装置によっては試料サイズの制約もあり、分析に先立って切断する際には分析面への影響を最小限にする必要がある。

### 3.3 アウトプットと解析

測定結果をどのような形式で視覚化するか、多くの場合は、X軸にエネルギーを、Y軸に強度をとったスペクトルで表現される。化学マッピング

(特定の化学種の存在度を表す地形図のような図)は、摩擦面の表面形状と比較するとトライボフィルムの解析に役立つことが多い。標的化学種に対する定量分析の精度も確認しておきたい。

電子プローブ微少分析法はBeよりも原子番号の大きい元素(約80種)の存在を検出(元素分析)するので、機器付属の解析ソフトで十分な情報が得られる。X線光電子分光法は標的要素の酸化状態まで同定できるのでスペクトルは複雑である。機器付属のソフトウェアだけでは不足する場合は、『Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy』<sup>6)</sup>で試料の見当をつけるとよい。アメリカ国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology)ではXPSスペクトルのデータベースNIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (<http://srdata.nist.gov/xps/>)を公開しているので標的物質のスペクトルが見つかるかも知れない。アメリカ化学会(American Chemical Society)が運営するSciFinder (<http://www.cas.org/products/sfacad/index.html>)は化学文献のデータベースで、表面分析の結果だけでなく関連する化学情報を調べるのに強力なツールである。このデータベースには学術文献はもとより公開特許の情報も抄録されている。それらの原著が馴染みのない言語で書かれてあっても英文概要と化学式を追ってゆけば理解できる。同データベースには『Toraiborojisuto』も抄録されている。これらのデータベースからの確かな化学情報を引き出すには、国際純正・応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry)が定めた化合物命名法(IUPAC命名法)<sup>7)</sup>に従う正しい物質名を入力する必要がある。

## 4. 表面分析の成功法

大抵の摩擦面上には複雑な混合物が存在する。それらを一一つ同定して定量するのはいかに高感度の分析法であっても至難の業である。表面分析が最も得意とするのは標準試料、すなわち純物質の平滑面であって、種々雑多な物質が混合する摩擦面はあまり歓迎されない。このような問題解決を図るには科学の基本である“仮説を立てて検

証する”に戻るとよい。

トライボ化学過程の解釈は未だ諸説紛々であるが、一定の観点に基づいて整理した成書<sup>8-11)</sup>は一読に値する。標的試料の由来(母材, 潤滑剤, 摩擦条件)と類似する系をそれら成書から探し出してトライボ化学反応を仮定する。その仮定に矛盾しない分析結果を得ればまずはめでたし。ここで大切なことは、仮定した標的物質の同定に有利な、すなわち感度や分解能が高い、表面分析法と条件を選定することである。高価な分析法から高質の情報を得るためには高度な戦略が肝要である。

それぞれの分析法は感度や分解能が異なるので、標的分子に対する得手不得手があることはすでにご理解いただけたと思う。それぞれ得手不得手を補完しあう複数の分析法を組み合わせることは、雑な混合物の解析に有力である。

発展途上ではあるが、表面分析に対して感度の高いモデル化学種を潤滑剤に含めてそれを追跡する試みがある<sup>12)</sup>。仮説を立てて表面分析で検証するアプローチとして注目したい。

分析機器のメーカーや委託分析機関の情報は JuntsuNet 21 ([http://www.juntsu.co.jp/surface/surface\\_kaisetsu\\_02.html](http://www.juntsu.co.jp/surface/surface_kaisetsu_02.html)) に詳解されている。なお同サイトにはトライボロジーに関連する Q&A コーナーもあり表面分析に限らず実用トライボロジー全般にわたって痒いところに手が届く情報が掲載されている。

## 5. 講習会の勧め

実験操作上のノウハウは文献よりも講習会で得られることが多い。各学協会や装置メーカーによ

る表面分析の講習会は数多くあるが、摩擦面に特化したものならば本学会に限る。本学会の教育講習委員会が主催したスキルアップ講座“摩擦面の化学分析”は教室の定員を超える申込があり、アンコールを開催したほどである。本学会のホームページ (<http://www.tribology.jp/kyoiku/seminar.htm>, 教育講習のページ) に開催案内が掲載されたらすぐにクリックするとよい。

## 文 献

- 1) F. P. BOWDEN & D. TABOR: The Friction and Lubrication of Solids, Oxford University Press (2001) Chapters 9-10, ISBN 0-19-850777-1.
- 2) 日本表面学会編: 表面分析図鑑, 共立出版 (1994) ISBN 4-320-04322-7.
- 3) J. F. WATTS & J. WOLSTENHOLME: An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley and Sons (2003). ISBN 0-470-84712-3.
- 4) C. VICKERMAN & Ian S. GILMORE: Surface Analysis - The Principal Techniques, 2nd Edition, John Wiley and Sons (2009) ISBN 978-0-470-01764-7.
- 5) 日本化学会編: 機器分析の辞典, 朝倉書店 (2005) ISBN 978-4-254-14069-9.
- 6) J. CHASTAIN, R. C. KING, Jr. (editors): Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ULVAC-PHI, Inc. (1995).
- 7) 日本化学会命名法専門委員会編: 化合物命名法, 東京化学同人 (2001). ISBN 978-4-8079-0755-7.
- 8) 久保輝一郎: 有機物のメカノケミストリー, 総合技術出版 (1986) ISBN 4-915603-17-2.
- 9) 久保輝一郎: 無機物のメカノケミストリー, 総合技術出版 (1987) ISBN 4-915603-19-9.
- 10) Z. V. TODRES: Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications, Taylor & Francis (2006) ISBN 0-8493-4078-0.
- 11) Z. PAWLAK: Tribochemistry of Lubricating Oils, Elsevier (2003) ISBN 0-444-51296-9.
- 12) T. GHRIB (editor): New Tribological Ways, InTech (2011) Chapter 21, ISBN 978-953-307-206-7.