1B~4B 族金属および合金新生面の化学活性[†]

設 楽 裕 治・森 誠 之

岩手大学工学部 020 盛岡市上田 4-3-5

(1993年3月1日受付, 1993年5月6日掲載決定)

Chemical Activities of Fresh Surfaces of 1B~4B Metals and Alloys

Yuji SHITARA and Shigeyuki MORI

Department of Applied Chemistry and Molecular Science, Iwate University
4-3-5 Ueda, Morioka 020

(Received March 1, 1993: Accepted May 6, 1993)

Chemical activities of fresh surfaces of Cu, Zn, Al, Sn and Pb and copper-base alloys were investigated at room temperature. The fresh surfaces were formed by scratching under high vacuum conditions. Fresh copper surfaces exhibited the highest chemical activity among 1B~4B metals used. On the other hand, no organic compound chemisorbed on fresh lead surfaces. Judging from the chemisorption activities of organic compounds, the activities of fresh metal surfaces decreased in the following order; Pb < Sn < Al < Zn < Cu. The order of the adsorption activity of organic compounds on the fresh copper surfaces was: ether < sulfide < olefin and benzene < iodide. The order can be explained in terms of softness of functional groups. XPS measurements revealed that lead was concentrated on scratched surface of Cu-Pb alloys. Chemical activity of Cu-Pb alloy was similar to that of Pb. This can be explained by the concentrated Pb on the fresh surface. The chemical activity of copper-alloys for propyl iodide decreased by the addition of zinc or tin to copper. It was concluded that the chemical activity of fresh surfaces was controlled by chemical properties of metals and the functional groups to be adsorbed.

1. はじめに

トライボロジー(潤滑)現象は、吸着や表面反応など表面化学と密接に関連している。トライボロジーにおいては摩擦下で化学反応がおこるため、動的条件下における表面現象を明らかにする必要がある¹⁾。通常、金属材料の表面は金属酸化物で被覆されているが、摩擦など機械的作用により酸化物皮膜が除去されると金属新生面が生成する。したがって、新生面の化学活性が潤滑油の表面反応に関与すると考えられる。筆者らは、新生面における吸着や反応を解析するための手法²⁾を開発し、新生面の化学的性質について明らかにしてきた。たとえば、ニッケル新生面は芳香族化合物が室温でも分解するほど高い活性を有することを見出した³⁾。また、各種官能基

をもつ有機化合物の銅新生面に対する吸着活性は、官能基のソフトーハード性によって説明できることを示した⁴⁾。さらに、ニッケル新生面に対するエーテル類の吸着⁵⁾およびアルミニウム新生面に対する各種有機化合物の吸着⁶⁾により、本法で得られる吸着活性から金属表面の化学的性質を評価できることを示した。すなわち、本法により金属表面の化学的性質にかかわる情報が得られることがわかってきた。

そこで、本研究ではこれまでの成果をさらに発展させ、1B~4B 金属からそれぞれの代表として Cu, Zn, Al, Sn および Pb を用いた。その新生面に対する各種有機化合物の吸着から、これらの新生面の化学的性質を明らかにすることを目的とした。また、これらの金属を成分とする合金は軸受材料としても用いられていることから、その新生面の化学的性質についても検討した。

[†] 第12回表面科学講演大会(1992年12月15~17日)にて発表

2. 実験

2.1 金属試片および吸着試料

実験に用いた純金属および銅合金の純度、組成および硬さを **Table 1** に示す。試片は直径 30 mm である。銅合金のなかで、銅-亜鉛、銅-スズは固溶体となるためそれらの合金は均一な組成となるが、銅-鉛は固溶体を形成しない。EPMA による表面分析を行ったところ、鉛を含む銅合金では、鉛が数十マイクロメートル程度の島状に分布していることがわかった。

吸着試料を **Table 2** に示す。吸着試料は官能基により、①C=C 二重結合を有するオレフィンおよび芳香族化合物、②含酸素有機化合物、③ソフト性がより高い硫

黄化合物およびハロゲン化物に分類され、いずれも比較的簡単な構造のものを選んだ。これらの吸着試料に溶解している不凝縮気体を除くため、試料を液体窒素で凍結-排気-融解を数回繰返した。

2.2 装置および方法

実験装置を **Fig. 1** に示した。詳細な実験方法および解析法についてはすでに報告^{2,5,6)}してあるので、ここでは概要を述べる。内容積約 1 リットルのステンレス鋼製の反応容器内は、ロータリーポンプと油拡散ポンプを併用して 10^{-5} Pa 程度に排気される。回転導入機により反応器内で金属試片を回転させ、その表面を小型の旋盤の先に取り付けた炭化ニオブ系サーメットチップで切削し新生面を作った。なお切削による摩擦熱の発生をできるだけ避けるため比較的マイルドな条件で切削した（切削速度：2~6 cm/s、荷重：200~600 g）。この反応器内に可変リークバルブから試料気体を導入し、気体は質量分析計（Q-mass、日電アネルバ社製 NAG-536）を経て連続的に排気される。反応器内への試料気体の流入と流出がバランスし、反応器内の試料気体の分圧が一定となったところで切削を開始した。生成した新生面への試料気体の吸着および表面反応による分圧変化は、質量分析計で観察した。試料気体の導入圧力は $2.7 \sim 10.6 \times 10^{-4}$ Pa とし、吸着実験は室温下で行った。なお、切削時の工具先端は温度が上昇するが、本研究における実験条件下では工具先端から離れた表面に気体分子が吸着する。したがって吸着に対して切削時の温度上昇の影響はほとんどないと考えられる。

また、合金試片の切削面の組成は XPS（SURFACE SCIENCE INSTRUMENTS 社製 SSX-100、X 線スポットサイズ：1 mm）で分析した。深さ方向の分析では、

Table 1 Properties of specimens.

(a) 1 B~4 B metals

metal	purity, %	hardness (Hv)	period
Cu	99.9	117	1 B-4
Zn	99.9	33.6	2 B-4
Al	99.5	52.5	3 B-3
Sn	99.9	7.22	4 B-5
Pb	99.9	6.48	4 B-6

(b) copper alloys

alloy	composition, wt%	hardness (Hv)
Cu-20 Zn	Zn=19.9, Cu : bal.*	93.6
Cu-10 Sn	Sn=9.93, Cu : bal.	137
Cu-20 Pb	Pb=19.95, Cu : bal.	58.0
Cu-10 Sn-10 Pb	Sn=10.3, Pb=10.2, Cu : bal.	130

* bal. : balance

Table 2 Sample gases.

sample	formula
1-hexene	$\text{CH}_2=\text{C}_6\text{H}_{10}$
cyclohexene	C_6H_{10}
benzene	C_6H_6
1-butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
di-n-butyl ether	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$
tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
diethyl ketone	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$
methyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
diethyl sulfide	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$
n-propyl iodide	$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$

Fig. 1 Experimental apparatus.

S: specimen, C: vacuum chamber, T: tip for scratching, D: magnetic rotating assembly, V: variable leak valve, G: ion gauge.

アルゴンイオンスパッタリング (イオン源電圧: 3 kV, エミッション電流: 3 mA) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 新生面での吸着挙動

銅新生面への硫化ジエチルの吸着による圧力変化を Fig. 2 に示した。反応器内の試料気体の分圧が一定となったところで切削を開始すると、生成する新生面に試料気体が化学吸着するため分圧が低下した。切削を十分長い時間行くと試料気体の分圧が一定値に近づいた。これは、切削による新生面の生成と吸着による新生面の消失とがバランスし定常状態となっていることを示している。切削を終えると徐々に切削前の分圧に回復した。Fig. 2 に示した試料気体の分圧変化から、新生面への吸着に関する二つのパラメーターが得られる^{2,5)}。定常状態での圧力変化 (ΔP^*) から、試料気体の吸着速度、 R_a [molec./s] が (1) 式にしたがって算出できる。

$$R_a = C \Delta P^* / kT \quad (1)$$

ここで、 C , k および T はコンダクタンス、ボルツマン定数および絶対温度である。吸着速度は、新生面いかなれば活性点の生成速度に依存した^{5,6)}。切削条件 (切削速度、荷重) が厳しくなると新生面の生成速度が増大するので、吸着速度も増加した。このような吸着速度の切削条件依存性はいずれの金属でも認められた。また、試料気体の吸着速度と新生面の生成速度から、試料気体の吸着量は単分子層程度であることがわかった。このため試料気体の分圧が指数関数的に減衰したものであり、切削開始からの試料気体分圧の経時変化を (2) 式^{5,6)} にしたがって対数プロットしたところ、良い直線関係が得られた。

$$\ln(1 - \Delta P / \Delta P^*) = -Ct \quad (2)$$

Fig. 2 Adsorption profile of diethyl sulfide on a fresh copper surface.
initial pressure: 8.0×10^{-4} Pa, scratching rate: 6 cm/s, load: 400 g.

直線の傾き C は付着確率に比例することが知られており⁷⁾、ここでは新生面に対する試料気体の吸着しやすさを表わすパラメーターとして用いることにし、以下吸着活性と呼ぶ [min^{-1}]。なお、吸着活性は切削条件によらず一定値を示し、新生面の生成速度に依存しなかった。

3.2 純金属新生面の化学活性

本研究で得られた 1B~4B 族の金属新生面における吸着結果を Table 3 に示す。金属種で比較すると、1B 族である銅新生面の活性が高く、酢酸メチルを除きすべての有機化合物が吸着した。2B 族の亜鉛新生面には、エーテル、硫化物およびヨウ化物が吸着したのみであった。そして、3B 族のアルミニウム新生面には、含酸素有機化合物、硫化物およびハロゲン化合物が吸着したが、 $C=C$ 結合を有する化合物は吸着しなかった。一方、4B 族金属新生面に吸着した有機化合物種はわずかであり、特に鉛新生面が不活性であった。

そこで、1B~4B 族金属のなかで最も活性であった銅新生面に対する各有機化合物の吸着活性を Fig. 3 に示す。銅新生面に対して最も高い吸着活性を示したのは、よりソフトな化合物であるヨウ化 n-プロピルであった。ついでオレフィン、ベンゼン、および硫化ジエチルの吸着活性が高く、それらは同程度であった。これらに比べ、極性の官能基をもつ含酸素有機化合物の吸着活性は低かった。このように有機化合物の官能基により銅新生面への吸着しやすさに違いがみられ、ソフト性が高い化合物や π 電子を有する化合物の吸着活性が高いことがわかった。

Table 3 Adsorption properties on fresh surfaces of 1B~4B metals.

○: chemisorbed, Δ : slightly chemisorbed,
□: chemisorbed only under severe conditions,
×: chemisorption was not observed, —: no experiment.

period	1B	2B	3B	4B	4B
gases/metals	Cu	Zn	Al	Sn	Pb
$\text{CH}_2=\text{C}_5\text{H}_{10}$	○	×	×	×	×
C_6H_{10}	○	×	×	—	×
C_6H_6	○	×	×	×	×
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	○	Δ	○	×	□
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	○	○	○	○	□
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	○	×	○	×	×
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$	○	×	○	×	□
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	×	×	○	□	×
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$	○	○	○	○	×
$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	○	○	○	□	×

Table 3 に示したように、C=C 二重結合を有するオレフィンおよびベンゼンは 1 B 族の銅新生面にのみ吸着し、2 B~4 B 族金属新生面には吸着しなかった。また、ベンゼンやオレフィンは遷移金属である銅新生面に対して高い吸着活性を示すことはすでに報告している⁴⁾。一般に C=C 結合を有する化合物の吸着には金属表面の d 軌道電子が関与する⁸⁾。そして、この d 軌道は原子番号が大きくなるのにしたがって (周期律表の右方ほど)、核のごく近傍に局在した内殻状態になるとされている⁹⁾。つまり、C=C 結合と金属表面の d 軌道が化学的な相互

作用をしにくくなるため (d 軌道が吸着に関与できないことから)、亜鉛、スズおよび鉛新生面にこれらの化合物が吸着しなかったものと考えられる。一方、3 B 族のアルミニウムは d 軌道電子を有しないため、これらの化合物は吸着しなかったものと推察される⁶⁾。

つぎに、非共有電子対をもつ 3 種の化合物の各金属新生面における吸着活性を比べた (Fig. 4)。ジ- n -ブチルエーテル、硫化ジエチルおよびヨウ化 n -プロピルは、この順にソフト性が高くなる。ジ- n -ブチルエーテルは、鉛を除く金属新生面に吸着し、その吸着活性はいずれの金属でも低い値であった。酸素原子よりソフト性の高い硫黄を有する硫化ジエチルの吸着活性は、ジ- n -ブチルエーテルに比べて全体的に高くなった。さらにソフト性の高いヨウ化 n -プロピルでは、吸着活性が高くなるとともに明らかな金属種の影響がみられる。図の左上ほど高い吸着活性を示している。すなわち、吸着活性が金属の族および吸着質のソフト性に依存していることから、新生面での吸着が金属の化学的性質と密接に関係していることを示している。

3.3 銅合金新生面の化学活性

銅合金の吸着結果を Table 4 に示す。銅に亜鉛を 20 wt% 添加した Cu-20 Zn 合金には、C=C 結合を有する化合物が吸着せず、明らかな亜鉛の添加効果がみられた。また、スズを 10 wt% 添加した Cu-10 Sn 合金は、純銅新生面の吸着結果に類似した。一方、鉛を 20 wt% 添加した Cu-20 Pb 合金は、純銅に比べかなり活性が低下し、ベンゼンや硫化ジエチルが吸着しなかった。また、3 元合金である Cu-10 Sn-10 Pb 合金は、Cu-10 Sn 合金より Cu-20 Pb 合金の吸着結果に類似した。つま

Fig. 3 Adsorption activities of organic compounds on a fresh copper surface.

1: 1-hexene, 2: cyclohexene, 3: benzene, 4: 1-butanol, 5: di- n -butyl ether, 6: tetrahydrofuran, 7: diethyl ketone, 8: methyl acetate, 9: diethyl sulfide, 10: n -propyl iodide.

initial pressure: 5.3, 8.0, 10.7 $\times 10^{-4}$ Pa, scratching rate: 4 cm/s, load: 600 g.

Fig. 4 Adsorption activities of di- n -butyl ether, diethyl sulfide and n -propyl iodide on fresh surfaces of 1 B~4 B metals.

Table 4 Adsorption properties on fresh surfaces of copper alloys.
The symbols are the same to Table 3.

gases/alloys	Cu-20 Zn	Cu-10 Sn	Cu-20 Pb	Cu-10 Sn-10 Pb
$\text{CH}_2=\text{C}_5\text{H}_{10}$	×	△	—	×
C_6H_{10}	×	—	—	—
C_6H_6	×	○	×	×
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	△	△	△	△
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	○	○	○	○
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	△	○	—	×
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$	○	○	△	△
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	×	△	—	×
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$	○	○	×	×
$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	○	○	○	○

Fig. 5 Depth profiles of Cu-10Sn-10Pb alloy.

- ①: before scratching,
②: after scratching.

り, Cu-10 Sn-10 Pb 合金の化学活性は, Cu-20 Pb 合金と同様に鉛の影響を強く受けているものと考えられる。

そこで, 鉛を含む銅合金新生面の低い活性について, XPS による表面分析から検討した。**Fig. 5** に Cu-10 Sn-10 Pb 合金の切削による表面金属組成の変化を示す。切削前の合金表面はバルクでの組成と大差はなかった。しかし, 切削面を観察したところ, その最表面の半分程度が鉛で占められていることがわかった。これはバルクでの鉛の濃度の 5 倍に相当する。最表面からバルクになるのにしたが鉛濃度は低下したが, 切削前に比べ 2 倍ほど高い濃度であった。このように, 切削という機械的な処理を施すことにより, 切削表面における鉛の濃度が増加することがわかった。同様な表面組成の変化が Cu-20 Pb 合金でも認められた。これは, Cu-Pb 合金は合金中で Pb が島状に分布しているが, 鉛はその軟質さのた

Fig. 6 Adsorption activities of n-propyl iodide on fresh surfaces of copper alloys.

めに, 切削の過程で (チップ先端により) 切削面に広く引き伸ばされたものと推測される¹⁰⁾。つまり, 生成する合金新生面のかなりの部分を化学的に不活性な鉛が物理的に覆うことにより, 純鉛新生面と同様に活性が低くなったものと結論される。すなわち, 銅合金の切削面において, 鉛は物理的に活性を低下させたといえる。

銅合金新生面におけるヨウ化 n-プロピルの吸着活性を **Fig. 6** に示す。各成分金属新生面での値もあわせて示した。合金新生面での吸着活性は, それぞれの成分金属の間の値を示した。さらに, Cu-Sn 合金新生面に対するヨウ化 n-プロピルの吸着活性は, 銅へのスズ添加量が増加するにしたがい低下することがわかった。銅-亜鉛, 銅-スズは固溶体を形成するため, 合金中でそれら成分金属は互いに化学的な影響を及ぼしあっているものと推測される。また, 純スズ新生面にヨウ化 n-プロピルが吸着しなかったことから, スズの添加によって銅活性点の性質が化学的に変化したものと考えられる。この場合, 銅合金の化学活性に対して, 亜鉛およびスズが化

学的な添加効果を示したといえる。

このように、銅合金の化学活性は、添加金属種および添加濃度に影響を受けることがわかった。

4. ま と め

本研究では、切削というダイナミックな条件下で作られた1B～4B族の代表的金属および銅合金新生面に対する吸着活性から新生面の化学活性について検討し、以下の知見が得られた。

- ① 今回用いた1B～4B族金属のなかでは、1B族の銅が最も活性が高く、4B族の鉛が最も不活性であった。
- ② 銅新生面に対して吸着活性が高かったのは、ソフト性が高い化合物および π 電子を有する化合物であった。
- ③ 鉛を含む銅合金は、純鉛新生面と同様に不活性であった。XPS測定から切削面の鉛濃度が増加しており、銅合金の化学活性に対して鉛の物理的な添加効果が示唆された。
- ④ 銅に亜鉛あるいはスズを添加した合金は活性が低下し、合金の化学活性に対して亜鉛およびスズは

化学的な添加効果を示した。

謝 辞

本研究にご協力いただいた日立粉末冶金(株)四方英雄氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 森 誠之：潤滑 **33**, 348 (1988).
- 2) S. Mori, M. Sugino and Y. Tamai: ASLE Trans. **25**, 261 (1982).
- 3) S. Mori and M. Yoshida: STLE Trans. **31**, 128 (1988).
- 4) S. Mori and Y. Imaizumi: *ibid.* **31**, 449 (1988).
- 5) 森 誠之, 高橋邦彦: 表面科学 **11**, 340 (1990).
- 6) 森 誠之, 設楽裕治: 表面科学 **12**, 278 (1991).
- 7) S. Mori: Appl. Surf. Sci. **27**, 401 (1987).
- 8) 触媒学会(編): “固体物性と触媒作用”(触媒講座 2, 講談社 1985) p. 88.
- 9) V.V. Nemoshkalenko and V.G. Aleshin: “Electron Spectroscopy of Crystals” (Plenum, 1979).
- 10) 曾田範宗(訳): “固体の摩擦と潤滑”(丸善, 1961) p. 113.