AES による 摩 擦 機 構 の 研 究

高 橋 昇

(昭和50年10月1日受理)

Studies of the Mechanism of Friction by AES

Noboru TAKAHASHI

(Faculty of Engineering, Yamanashi University, Kofushi, Yamanashi)

(Received October 1, 1975)

1. は じ め に

摩擦は機械工学において古くから重要な研究題目であり、巨視的立場ではおびただしい研究成果があるが、微視的見地から摩擦の本性に触れた研究は未だ十分なされていない。摩擦は純粋に表面現象であり、接触面の最外皮部の表面構造、物性に左右される事が大きいので、AES の応用分野として最も適当なものの一つと思われる。摩擦や研磨も基本的には摩擦現象で、二つの固体表面が加圧下で接触し相対的に移動する時に現われる表面損傷である。摩擦面の結晶構造はバルクの状態と著しく異なり、これ等の変化は電子回折や電子顕微鏡により詳細に検討されている。元素分布についても同様の事実が期待されるが、その実態は研究手段に乏しかった為ほとんど研究されていない。本稿では最近における摩擦面の最外皮部の元素分布状態を AES により検討した結果について説明する。

2. 摩擦機構の AES による検討事項

二つの固体表面が接触する時、両者のかたさの差が問題になるが、三つの組合せ、硬硬、軟軟、硬軟のうち、ここでは硬軟の組合せについて述べる。摩擦力 F は

$$F = F_d(\text{変形}) + F_a(\text{凝着})$$

の二部分から成るとされ、硬軟の組合せでは、 F_d は堀り起こし力で、硬い表面にある多くの微小突起が軟かい表面を堀り起こして、みぞ(傷)を作る。この際 F_a の影響はすくない。 F_a は清浄二表面が接触した時作用する凝着の項で、硬硬、軟軟の組合せで重要になる。AES による摩擦機構の研究では、摩擦力が作用した時表面の元素分布がどの様に変化するか、それが摩擦係数の変化と

どういう関係にあるかを研究する事になるので、どういう組合せをとるにしても、始めの状態の検討が重要であり、どういう組合せでどういう表面状態からスタートするかで結果は多様に変ってくる。

始めの状態は厳密には清浄平面で変形のない(バルクと同様の)状態である事が肝心で、かかる表面を大気中で作る事は難かしい。変形の方からいえばバルクと同様な非変形平面を得るため無機械的力を用いて表面を作ると、加工変質層が表面に生じ、表面のたさ等の機械的性質が増加し、摩擦条件が著しく変わるので、電解研磨により加工層を溶解除去する事が必要である。しかし、電解研磨面は AES で見ればかなり汚れており、微視的スケールで摩擦を検討する際には摩擦に影響があり、大気中の実験ではこの汚れが除かれても、大気中の元素が吸着して清浄表面にはならない。 F_d の項と F_a の項の影響を大気圧下の実験で分離する事は難かしく、傷をつける時には汚れも同時に除くので、傷底では F_a の項の影響が現われてくる。

なお、すべり速度が大きくなると、摩擦熱の発生により表面の温度上昇が著しくなり、表面酸化が起こって現象が複雑になる。

3. 電解研磨面の摩擦

最もありふれた摩擦の実験室的例はエメリー紙による研磨で、被研磨試料が金属や合金の場合には、エメリー紙の粒度、摩擦の圧力、速度を変える事により、被研磨面に大小様様な傷がつけられる。この場合の表面の加工度は手仕上げの場合でも極めて激しく、これに応じて結晶学的にバルクと著しく異なる状態が現われるので加工変質層として古くから多くの研究成果がある¹⁾。摩擦の際の表面は電解研磨でこの層を溶解し、水洗、超音波洗

* 山梨大学工学部 (山梨県甲府市武田 4-3-11)

図1 Al表面から得られるオージェスペクトル

(a) 燐酸、硫酸混合液による電解研磨面 (b) 過塩素酸ブチルセロソルブ混合液による電解研磨面 (c) ZrO₂粉末を用いた鹿皮上研磨面 (d) #800エメリー紙による研磨面 (e) #3000エメリー紙による研磨面

浄等で十分清浄にした表面を用いているが、これが案外汚れており、一度摩擦すればすぐ加工層が生成するので、傷の観察においては加工層の外皮の性質を理解しておく必要がある。

さて、電解研磨面と機械的研磨面とのAESによる研究結果の一例を示すと図1の通りである²⁾。試料は純度99.999のAlで、電解研磨後、十分洗浄してあるが、(a)ではC, Oのピークのほかに、P, Sのピークが現われており、(b)ではP, Sは認められず、代りにClのピークが現われている。これ等は電解液の微量が表面に残っている為で、従来の物理的、化学的な清浄法では除去出来ず、イオンエッチ等で表面層を取り去って始めて除去される。この意味では電解研磨面は電解液で汚れており、これに大気圧で表面に吸着した元素が加わっている事になる。

(c)は電解研磨面をさらに0.12 μm位の粒子径のZrO₂

粉末で200g/cm², 5 cm/secの摩擦条件で鹿皮上で手磨きした表面で、電解液の残さは除去されているが、代りにZrのピークが現われ、ZrO₂粉末の微量が表面に食い込んでいる事がわかる。しかし、Alのピークも減少し、Cのピークが著しく増し、Nのピークが現われ、鹿皮から汚れが移行した事が察せられる。しかし、微細粉末により表面は微量に削られて、前から表面にあった汚れが除去される一方、粉末を保持して摩擦力を加えるため使用する鹿皮から新たな汚れが金属表面に移着するのであるから、この事がなければ機械的研磨は表面を清浄化する事が期待される。(d), (e)は新しいエメリー紙でAlの電解研磨面を研磨した場合のオージェスペクトルであるが、粒度#800(粒子径20 μm)ではAlのピークが増し、Cのピークが減って、表面の清浄化が期待される。Nのピークも増しているが、これは表面の清浄化による事が大きく、N/Alで見ると(c)より少ない。しかし、Alの様な軟かい金属ではこの程度のあらさのエメリー紙でも粒子接着剤(大部分がにがわ)からの汚れが移着する様である。すなわち、エメリー紙表面の凸凹の谷に相当する接着剤が摩擦面に顔を出し、これ等による汚れが現われるものと思われる。#3000(粒子径5 μm)による研磨面で、C, Nのピークがさらに増大している事実はこれを証明している。

金属面からは一般にかなりの量のCの存在が認められこれには種種の起源が考えられるが、図1で、仕上げに有機化合物を用いない(a)の場合にCのピーク長が著しく小さいことから、試料作製に際して用いた有機化合物から金属面への移行がかなり多く、大気中からの吸着によるものをしのぐ事が推測せられる。この意味で表面の洗浄に有機溶媒を使用することは却って表面を汚す事になる。

図2 18—8 ステンレス鋼の表面から内部へのOの含有量の変化

abcde: 燐酸硫酸系電解研磨面

a'b'c'd'e': #800エメリー紙研磨面

○に関しても電解中あるいは摩擦中に表面に移着する機会が多い。この場合には、○がしばしば表面に顔を出しているバルクの元素と化学的に反応するので現象が複雑になるから、研究結果の解釈に十分な注意が必要である。

電解研磨面における○の量から、表面に生じている成分異常層の深さを18-8ステンレス鋼について AES で検討し摩擦面と比較して見ると、図2のようになる³⁾。これは試料表面からのオーグメントの○とFeとのピーク長比を電解研磨面と#800エメリー紙仕上げ面(圧力200g/cm², 5 cm/sec, 大気圧, 常温で100回一方向摩擦)について測定し、後、Ar イオンで順次エッチしながら深さの方向への○/Feの変化を観察した結果である。表面に存在する○の量は電解研磨面の方がエメリー紙仕上げ面より多いが、深さ方向に次第に減少して最終的には両者共に同一の含有量 l (バルクの含有量)に到達する。領域I, I'はそれぞれ○の量が l よりも多い場所で、電解面の方がエメリー紙仕上げ面より約1.5倍厚い多酸素表皮層を持っている事がわかる。もち論、この値は研磨条件により大幅に変わるので定量的結論を得る事は難しいが、今の場合、エメリー紙#800仕上げでは未だ研削過程が主役を演じており、○、C共に含有量が少なく、研削による清浄効果が優先的に現われている。#3000位になると、前にも述べた様にエメリー粒子以外の接触が増大し、かえって摩擦面は汚れる。

図3に18-8ステンレス鋼につきAESにより検討した研磨面における○の量とエメリー紙粒度との関係を示

図3 18-8ステンレス鋼のエメリー紙研磨面の○の含有量および仕上げ面のあらさと紙の粒度との関係

エメリー紙粒度	120	240	500	800	1200	2000	3000#
エメリー粒子サイズ	160	80	34	20	13	8	5μm

図4 鋳鉄のエメリー紙仕上げ面における○とCとの含有量と紙の粒度との関係

す⁴⁾。図にあわせて触針式あらさ計で測定した表面のあらさ(山と谷との高さの差の平均値)を示してあるが、#800位で仕上げ表面のあらさがほぼ一定になることと、○/Feの値が飽和することが関連していて、ある程度細かいエメリー紙(平均粒子径20μm位)で磨くと表面の○の含有量が飽和してくること、これが他方ではRHEE Dで調べるとハローを示して表面に不働性薄膜(酸化膜)を生じている事に対応していることが観察されている。

Cについては18-8ステンレス鋼ではオーグメントの値がばらつき、まとまった結果が得られなかった。しかし、黒鉛の形でCを含む鋳鉄については、エメリー紙の粒子径が細くなるに従い、C/Feの値が減少して一定値に近づく傾向が見られる(図4)⁴⁾。この場合、○/Feはほとんど変わらず、破断面における値と同一である。Cの量はあらい目のエメリー紙で仕上げた表面ほど多く、破断面で最大となっている。鋳鉄をエメリーで磨いた場合、表面から削り取られた黒鉛粉(これは常に(0001)面で微視的にへき開された微小薄片である)はエメリー紙と試料表面との間に入って潤滑剤の役をし、黒鉛粉末が鋳鉄表面に付着する。表面の凹凸が黒鉛粉末より大きい場合(あらい目のエメリー紙仕上げ、圧縮力は黒鉛粉末に十分作用せず、黒鉛粉末は配列を示す事なく表面に付着している。次に、表面の凹凸が黒鉛粉末より小さくなると(細かい目のエメリー紙仕上げ)、圧縮力が黒鉛粉末に作用し、(0001)面を表面に平行にした黒鉛粉末が多くなり、また、この圧縮力のため、いわば摩擦面から絞り出される黒鉛が増加し、一方、下地から掘り起こされる黒鉛の量は減るため、全体としてC/Feの量は減るも

のと思われる。

摩擦表面における元素のうち、下地から来るものについて、どのような変化が起こるかが最も興味あるものである。O, Cについては、その起源が下地から試料作製過程ないしその後大気中からと両方にわたるため、実験条件で敏感にこれ等が変る場合には、オージェピークのぼらつきが著しく大きい。しかし、エメリー紙仕上げでは、仕上げ表面の汚れは摩擦条件特にエメリー紙粒度を適当にとれば、かなりきれいな表面が得られる。研削作用は表面の結晶を粉砕するものの、一方ではこれ等の破砕された粒子を運び去る効果もあるので、清浄効果を期待する事が出来る。すなわち、硬軟二表面の組合せでは、硬い表面にある多くの微小突起（刃）の先で軟かい表面を削り去るので、刃自体が摩耗したり、刃先に軟かい表面の削りくずが付着したり、また、刃を固定している材料が摩擦面に顔を出したりしなければ、本質的には、低速における摩擦は一種の清浄を有しており、摩擦面は案外清浄である。大気圧中の摩擦では、大気中に含まれる N_2 , O_2 , CO , H_2O 等の吸着は必至であるが、摩擦面におけるバルク元素の表面濃度の検出は、余り長期間摩擦面を大気にさらさなければ（常温で1日以内なら）AESにより可能である。

摩擦により表面の元素濃度がバルクとどの様に異なるかは、AESによる定量分析の問題が未だ十分解決されていないので、はっきりした結論が得られていないが、摩擦条件により元素分布が大幅に変わり、また、合金の場合、溶質原子が表面に移動する傾向があることを中島らが観察している⁵⁾。ただ、摩擦面からのオージェスペクトル強度がバルクより強くなることは、かなりの程度、清浄効果に依存するので、摩擦条件を十分厳密に規定しないと結論を過まり易い。しかし、筆者らの大気中摩擦実験でも、傷底における単体の元素濃度が著しく増大し、合金で溶質元素の濃度が著しく減少する事実が観察されている⁶⁾。定量的検討が必要である。

摩擦の速度や圧力が大きくなって摩擦熱による表面の温度上昇が著しくなると、表面における化学反応、特に酸化が促進され、現象が複雑になる。先ず、摩擦実験過程を出来るだけ簡素化して考察して見たい。

4. 摩擦の素過程の AES による観察

エメリー紙仕上げ面、さらに一般に研削面は多粒引っかきによる摩擦面であり、硬い刃で軟かい表面に多くの傷がつけられている。一般に、二つの工業的仕上げ面を接触させた時、接触状態は微視的に見れば点接触の集合で、真の接触面積は見掛けの接触面積の数百分の一以下である⁷⁾。従って、一つ一つの傷は微視的には点接触部に

作用する強大な圧力（1 gの荷重で $15\mu m$ の曲率半径の突起が及ぼす平均応力は $80 kg/mm^2$ 位になる⁸⁾。）の下に生じたもので、その周辺は変形は著しく大きく、塑性変形の程度をはるかに越えている。この事に関しては多くの論文があり、ここでは詳述しないが、摩擦傷周辺では表面の結晶はすべて細かく破砕されており、合金の場合にはしばしば金相学的に変態を生ずる。この場合の元素濃度の変化がどの様になるかを検討するには、AESにおける電子線の太さを傷の幅以下に絞り、かつ電子線の照射位置の確認が必要である。

以上の見地から、筆者らはダイヤモンド針による低速引っかき実験を実施し、摩擦力の変化が十分明らかな傷を Scanning Auger microprobe (日本電子製 JAMP-3) により、傷底の元素分布を検討して見た。この種の実験は国外でも行なわれていないので、種々問題もあるが、紹介することにする。

摩擦装置は実験室に組み立てたもので、ブロックダイアグラムを図5に示す⁹⁾。摩擦熱発生を量小限にとどめるため、低速度で安定した摩擦特性を発揮出来る様にしてある。固定針(1)とすべり台(3)にとりつけられた試料板(2)との間の摩擦力は板ばね(4)のふれる変換され、板ばねに貼りつけられたひずみゲージにより測定される。板ばねのばね定数はばね(5)により調節される。荷重はマルテンス引っかき試験機の場合同様、死荷重(6)と活荷重(7)により固定針（試料をすべらせる方が安定性能がよいので、針を固定する方式をとったが、摩擦運動としては、針をすべらせたと同一である。以後固定針をスライダと呼ぶ）に加えられる。試料のすべり速度はピストン(8)と分銅(9)により微細に調節され、 $0.0003 \sim 0.5 mm/sec$ の変化が可能である。板ばねのふれとすべりの時間とが写真印画紙面上に記録され、摩擦力(摩擦係数)一時間曲線が得られる。スライダは頂角 85° のダイヤモンド円すい(先端の曲率半径 $15\mu m$)を用い、無潤滑、大気圧、室温、すべり速度、 $0.01 mm/sec$ ばね定数 $0.8 g/\mu m$ です

図5 摩擦曲線記録装置

図6 Scanning Auger Microprobe による摩擦実験要素

べらせた。荷重は1～50 gである。

単粒引っかき実験の要素を図式的に図6に示した。(a)はダイヤモンドスライダーが試料表面に食い込んでいる状態で、これに対応して(c)の様な傷が出来る。この際の摩擦曲線が(b)で、曲線に付着すべり $S_1, S_2 \dots$ が現われる場合には、傷底にこれに応じた $S_1, S_2 \dots$ の様な痕跡 (S-trace) が現われる。(d)は傷の縦断面で、 S_1, S_2 部では著しく試料が圧縮(傷周辺にすべり帯がある場合にはすべり帯が集積、圧潰)された結晶組織が観察される。AESで傷に沿う表面元素分布の変動(線分析)と摩擦力との関係(e)を調べる事が最も重要である。また、点分析により傷底と非変形部との元素分布変化を調べて、静摩擦に対応する状況が分る。

図7に一例として18—8ステンレス鋼に関する結果を示す¹⁰⁾。付着すべりは10 g以上の荷重で起こる。摩擦曲線とS-traceとの対応は傷の全長のSEM像から確認した。この場合には同一傷の中で摩擦過程が種々変化しており、付着状態では静摩擦、すべり状態では動摩擦となっており、付着からすべりに移行するS-traceの場所は、表面結晶の破碎、圧縮、移動に伴い、微小な(しばしば0.1 μm以下)ステップとなっており、当然元素分布も変っている。すべり過程ではスライダーは側面と前面に材料を排除して盛り上り部を作りながら進むが、前面ではさらに、すでに出来た盛り上り部を押し潰して進行する。この際、次第に清掃された接触面では凝着効果が強くなって付着過程に移行する。図7で汚れを構成する元素に次第にスライダー前面に集積し、付着部で密度が最大となり、すべり部で減少している。Clの様に清掃され

てから供給源のないものは、摩擦力最大の付着部では強大な圧力下で絞り出されて濃度が減少している。ただ、汚れとばかりいえない(下地から供給される)Oの様な元素は、摩擦面にある下地元素と反応する事もあり、オージェスペクトルの強度増大が清掃効果のみによると解釈するのは危険で、β黄銅のダイヤモンド引っかきで、Znの変化とOの変化が完全に対応して変動しZnOの存在が示されることもある¹¹⁾ので十分注意が肝要である。

下地の金属元素のFe, Cr, Niについても、それぞれの元素は付着部で増大、すべり部で減少の傾向を示し、清掃効果のほか、摩擦力増大に伴う特有の元素分布の変化が認められる。ただ、18—8ステンレス鋼の場合には、Crのスペクトルの位置(529 eV)がO(515 eV)に接近していて、線分析の際の分離が難しく、Niは摩擦面から雑音の分離が困難の為、定量的結論を得る事が難しかった。なお、非変形部(電解部)と比較しても、電解部では選択溶解があつて、検討が困難であつた。しかし、傷底について各元素のオージェ電子像をとって見ると(f)に示す様に、付着すべりに対応する各元素の濃度変化は明らかに認められ、また、傷底で電解面との点分析による比較(e)からも上記の観察を裏付ける結果が認められる。微視的に強大な圧力を受けて摩擦された領域がバルクに対しどの様な元素変化を示し、付着すべりに際してそれ等がどの様に变化するか、定量的観察を今後に期待したい。

また、傷底のAESによる検討では、表面のトポグラフィによるオージェシグナルの変化を考慮に入れる事が重要であり、傷の始端、末端、側面における著しい傾

図7 18-8 ステンレス鋼に対する単粒引っかきにより出来た傷の AE(S-SE)M による観察

斜部 (図7(a), (b)) からのシグナルは著しい増減を示すので、この部分からの情報は除外して考えねばならない。しかし、傷底は滑らかで、トポグラフィーによる効果は少なく、摩擦による元素分布変化が示されていると考えられる。傷底では材料は極度に圧縮 (Al 合金では99%以上の冷間圧延率に対応¹²⁾) されていて、この状態で付着すべりが起こるので、こういう領域からのオージェシグナルが非変形部からのものとどの位異なるかも検討の余地があり、合金で表面拡散の状態が異しく異なる事もすでに観察されている¹¹⁾。

5. 凝着効果の AES による観察

摩擦Fのうちの凝着の項 Feの影響は静摩擦で著しく現われ、清浄な二接触表面間に働らく力を検討する事になるので、少なくとも 10^{-10} Torr 以上の超高真空中で清浄にした表面の間でないとは凝着は認められない。このため実験は超高真空中で実施せざるを得ず、装置は複雑になる。

Buckley らは LEED-AES を使って、清浄な鉄 (011) 面に接触する種類の金属の凝着を研究した¹³⁾。装置は図8に示す様なもので、真空室 (10^{-10} Torr) の真中に直径 8 mm、長さ 6 mm の鉄単結晶をおき、これが 360° 回転出来る様になっていて、互に直角に配置された LEED と AES により、それぞれ表面の二次元的原子配列の検討

と元素分析とが出来る。鉄と接触させる単結晶は直径3 mm、長さ6 mmの棒で、これを直径1.5 mmのステンレス鋼ビームの一端にとりつけ、他端にとりつけた小円筒形の永久磁石に外部の電磁石により電磁石から電磁力を作用させ、点線で示す様な付着、引き離し運動をさせる。電磁石に流す電流を、凝着実験の際加える力で較正しておけば、表面を接触させ、また引き離すため要した力が測定できる。

イオン衝撃、焼き出しを繰り返して十分清浄にした純鉄(011)表面に20 dynesの荷重で接触させたPb, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Taや酸化した金属表面について、次の様な結論を得ている。

1. 清浄状態ではこれ等の金属はすべて鉄表面に強く凝着した。
2. 一般に清浄金属表面同士の界面に出来る凝着ボンドは、二つの物質の中弱い方の凝集ボンドより強い。一例を図9にあげる。PbはFe表面に移着する。
3. 化学的により活発な金属はより強い結合を示すから、化学的反応度も凝着の結合力の測定値に影響している様である。たとえば、Al, Cu, AgはFeより小さい類似の凝集エネルギーを持っており、Feに移着する。しかし、測定された凝着力はAlに対し最大、Agに対し最小となっている。
4. 清浄な鉄に接触する金属の表面にOが存在する時には、凝着 junctionの破壊は金属とOとの間で起こる。金属とOとの結合は金属自身の結合より弱いからである。従ってこの場合凝着力の測定値は金属とOとの化学結合エネルギーに関連したものである。

以上の結論は摩擦の基礎概念である凝着の考察に貴重な資料を与える。大気中での摩擦現象をさらにAESで検討すると共に、真空中にさらに種種の気体、特にOやCOなどを導入したふん囲気中での摩擦(動摩擦も含め)をAESにより検討する事が必要であろう。

6. おわりに

摩擦現象は複雑で、特に微視的スケールにおける検討はやっとここ十年来研究が緒についたに過ぎない。AESによる研究も未だAES自身の基礎的研究にかなり未解決の部分があり、装置の発達も今後に期待する点が多い。しかし、LEED-AESの出現で表面現象の研究に著しい進歩が見られ、AE(S-SE)Mの発達はさらに多くの進展をもたらした。摩擦機構の研究は清浄表面の接触と共に大気中におけるいわば汚れた表面の接触を問題とせねばならない。境界領域にあるこの分野も近年ようやくTribologyという名の下に各分野からの関心が集まり発展しつつある。今後の研究を希望する次第である。

図8 LEED-AESによる凝着実験装置(Buckley¹³⁾)

図9 凝着実験で鉄(011)面に移着したPbの存在を示すオージェスペクトル(Buckley¹³⁾)

〔文 献〕

- 1) 松永正久：精密機械38(1972)759. 文献を網羅
- 2) N. Takahashi and K. Okada: Proc. Int. Conf. Prod. Engg. Part II (1974) 126.
- 3) 高橋昇・岡田勝蔵：真空15(1972)441.
- 4) 高橋昇・岡田勝蔵：真空16(1973)141.
- 5) 中島耕一・島田寿：日本金属学会会報12(1973)73.
- 6) 未発表
- 7) F. P. Bowden and D. Tabor: The Friction and Lubrication of Solids. I (Clarendon Press, Oxford, 1954) 2nd. ed. p. 20.
- 8) N. Takahashi and K. Okada: Wear 28(1974)285.
- 9) 吉田誠：日本機械学会講文集 No. 218(1969)93.
- 10) N. Takahashi and K. Okada: C. R. Acad. Sci. (France) 80B(1975)73.
- 11) N. Takahashi and K. Okada: Wear (印刷中).
- 12) M. v. Heimendal: Acta metallurgica 15(1967)417.
- 13) D. H. Buckley: Wear 20(1972)89.