潤滑とメカノケミストリー

玉井 康 勝^{*1}

1 潤滑におけるメカノケミカルな問題点

潤滑はその機構から完全潤滑と境界潤滑に大別される。完全潤滑の特徴は流体潤滑剤の粘性にもとづく流体力学的なくさび効果で、摩擦する2固体面は流体の薄膜で完全に隔離されていることである。この場合のメカノケミカルな問題は流体薄膜がきわめて強いせん断をうけることであろう。潤滑条件によって例えば2固体の相対すべり速度が1 m/sec、間隙が10 μ であるとせん断速度は 10^5 sec^{-1} になる。このため流体によっては物理的・化学的変化をうける。この変化が実際の潤滑で問題になっている一例を挙げると、鉱油にその粘度温度変化を小さくするため有機ポリマーを添加したときのポリマーの切断による分子量低下がある。分子の切断は 10^5 sec^{-1} 位からみられ、乱流でキャピテーションを伴うとき起こりやすく層流ではさらに大きなせん断速度が必要とされるが¹⁾、力学的エネルギーが化学変化を生ずる代表的な一例といえよう。

境界潤滑では摩擦固体の接触が特徴となる。潤滑剤がグラファイトや二硫化モリブデンなどの粉末、インジウムや有機ポリマーの薄膜などの場合はもちろん、油のような流体でも相対すべり速度が小さいか固体にかかる荷重が大きくもはや流体層で固体面をへだてられなくなった状態の潤滑である。このときは固体の塑性変形、せん断摩擦による新しい表面の出現がさけられない。この潤滑条件では固体と潤滑剤の間にきわめて特異な化学反応がおこることが最近20年の間にかなり報告されてきた。本稿ではこの種のメカノケミストリーに問題を限定し、さらに摩擦固体としては金属を主にしてのべたいと思う。

2 摩擦金属表面での特異な化学反応

金属表面が摩擦によって活性化されたために生ずる特異な化学反応について、現在はまだ活性化の原因や機構について定説がえられず、むしろ実験事実の集積を必要とする段階にある。そこでまず興味ある事実を紹介することから始める。

2.1 切削面での反応

金属の摩擦による特殊な化学活性の報告は1948年のShawの「機械的活性化-新化学過程の開発」と題した論文²⁾が最初のものであろう。これは金属の切削における切削液と金属の特異な反応が金属有機化合物の製造その他の化学工程として有利な手段となりうることを示唆したもので、例えばエチルエーテルとヨウ化フェニルの混合液中で金属マグネシウムを室温で $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ の厚さの切削リボンにするとマグネシウムは数秒の中に完全にグリニヤ試薬となって消費され

また四塩化炭素中でアルミニウムを切削するとやはり室温で塩化

アルミニウムと六塩化エタンになる。この反応もアルミニウムの切削片が完全に消失するまで進行する。

やはり潤滑の立場から興味あるものに各種金属を室温でノナデカン酸の2.63 mg/l シクロヘキサン溶液中で切削して金属面への脂肪酸吸着を調べた実験³⁾がある。結果を表1に示す。吸着量は

表1 金属切削面へのノナデカン酸の吸着

浸漬時間 (min)	みかけ表面積 100 $\text{\AA}^2$ あたりノナデカン酸分子							
	Mg	Al	Ni	Pb	Cu	Ag	Au	Pt
1	3.09	3.18	3.50	2.35	2.15	2.33		
2	3.71	3.60	3.88	3.75	2.89	3.04	1.88	
5	4.03	3.85	4.10	4.03	3.87	3.65	2.14	1.59
10	4.17	4.32	4.30	4.13	4.12	3.88	2.55	
60	4.26	4.28	4.32	4.10	4.15	3.88	1.67	1.07

酸の吸着断面積は24 $\text{\AA}^2$ であるから切削面が幾何学的平面であれば約4.2分子で完全な単分子膜吸着になる。浸漬時間は切削後溶液中に放置した時間である。これによるとMgからCuまでの金属はきわめて希薄溶液からであるのに単分子膜吸着し、Au、Ptでは少ししか吸着しないことがわかる。脱着させて分析するとAuとPt以外は各金属のイオンが検出され、セッケンを作ったこともわかる。また60分後の吸着量がAuとPtでは減少している。これらの事実は普通の金属面と切削面とが異なることを明確に物語っているといえよう。

2.2 伸延面での反応

切削では機械加工で完全に新しい面ができるが、伸延では加工度に応じて新しい面ができ同時にかなりの塑性変形をうける。この場合にも特異な化学変化がおこり、その一例として軟鋼の線引きに潤滑剤としてセッケンを用いたときのパラフィン鎖の炭素数の加工前後における変化をあげる⁴⁾。表2は結果の一つである。セッケンはステアリン酸ナトリウムである。これによるとせん断速度はあまり関係がないし、また単純なパラフィン鎖の切断でないことは炭素数が増加するものがあることからわかる。

表2 線引き前後のセッケン鎖の変化

線引き速度 (m/sec)	セッケンの組成(%)				
	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
(原料)	—	3.0	95.0	2.0	—
0.5	2.5	5.5	83.5	6.6	1.9
5.6	2.6	6.2	83.5	6.8	0.8

次に伸延面での吸着の特異性を示す例をあげよう。実験はステアリン酸の0.002% シクロヘキサン溶液中で各種金属板を一定の伸延速度でのばし、3% のばして10分放置、また3% のばして10分放置という操作を室温でくりかえし最終的に15% のばした。その結果が図1である。たて軸は単位面積当りの吸着量の増加%でこれから伸延による活性化がよくわかる。⁵⁾

2.3 すべり面での反応

すべり面の特徴は新しい面の生成よりも表面の高さ10~0.1 μ 位の微小な凹凸の塑性変形にある⁶⁾。すべり面については軸受、歯車をはじめ實際上重要な潤滑部分がそれであるため多くの研究

^{*1} Yasukatsu TAMAI 東北大学非水溶液化学研究所：仙台市片平丁。

図1 伸延による金属表面へのステアリン酸吸着の増加

がなされているので多少くわしくのべる。

中でも最もよく調べられているのは、鋼と極圧添加剤すなわちリン、イオウ、塩素などを含む有機化合物との高荷重下すべりの反応である。極圧剤はすべり面が摩擦で焼付がおこる直前に有効に潤滑性を発揮するもので、その作用は摩擦熱による高温のため添加剤が分解し、その結果リン、イオウ、塩素が鉄と反応して焼付の原因となる鋼同士の直接接触をさまたげる保護膜を作り、これが同時に摩擦係数をも低い値に保つことによる。問題はこの保護膜の性質であって、今まで一応定説とされていたところでは

i) イオウ化合物は FeS 膜を作り、 $1500 \text{ \AA}$ 厚以上で有効で高温まで膜は安定である。摩擦係数は 0.5。

ii) リン化合物は Fe_2P ないし鉄との合金膜を作り、融点を 500°C 近く下げ容易にとけて表面の凹凸をなくし、完全潤滑になりやすくする。

iii) 塩素化合物は FeCl_2 膜を作り、 $1000 \text{ \AA}$ 厚以上で有効だが $300\sim 400^\circ\text{C}$ で破断する。摩擦係数は 0.2。

のようであった。しかしこれらの研究は例えば添加剤を鋼表面に塗布して適当な方法で温度を上昇させ、反応生成物を調べるといような方法によっている。ところが最近になって例えば実際のエンジンのタペットとかベアリングとか歯車さらに摩擦試験機を用い、摩擦面による反応の研究が行なわれるようになった。この結果によると

i) イオウ化合物の存在下でも生成するのは $0.5\sim 1 \mu$ 厚の Fe_3O_4 の膜で S はその中にわずかに含まれ、酸化膜成長を促進する触媒的作用をする⁷⁾。

ii) リン化合物は金属に吸着し有機リン酸塩となり、これが分解してリン酸鉄の膜を作る⁸⁾。

iii) 塩素化合物は塩素を含むポリマーの膜となる⁹⁾。というように以前考えられていた機構とは大分異なる。これらの結果はまだ確立したものとはいえず、現在の境界潤滑の中心的な研究課題であるが¹⁰⁾、摩擦が特異なメカノケミカル反応をおこすことは疑いない。

すべり面での他の興味ある現象は摩擦重合物 (friction polymer) の生成であろう。これは電気接点の作動不良の原因としてまず Hermance らによってとり上げられた¹¹⁾。ベンゼンなどを 0.1% 内外含む空气中で各種金属の接点をくりかえし往復すべりさせると接点に金属によってポリマーができる。クロム、モリブデン、パラジウム、白金などでおこるが、ニッケル、鉄、タングステン、亜鉛、銅、銀ではみられない。これに対して鋼のすべり

摩擦面をシクロヘキサン蒸気で潤滑し、すべり面に分子量 $300\sim 850$ ないしそれ以上のポリマーを認めた報告がある¹²⁾。この場合共存酸素量の効果が大きく、シクロヘキサンに対しモル分率 10^{-2} 以下のときポリマーができるようである。

すべり面と潤滑剤の作用はもちろん有機物に限らない。鋼を二硫化モリブデンの粉末で潤滑した一例を示すと潤滑性はふん囲気中の酸素に大きく支配され、室温、荷重約 60 kg 、すべり速度 1 m/sec の条件で滑らかなすべりが持続した有効時間は表 3 のようであった¹³⁾。水蒸気の影響も大きく、同一摩擦条件で雰囲気を相対湿度 90% のアルゴンにしたときすべりが起こるとすぐ硫化水素が発生し、ついで二硫化モリブデンは酸化されて酸化モリブデンになった。この反応は室温ではおきないものである。

表 3 二硫化モリブデンの潤滑性と酸素の効果

ふん囲気	酸素	空気	アルゴン+ 0.05% 酸素
有効時間(hr)	2~4	6~9	>150

3 金属のメカノケミカルな活性の原因

以上の実験事実から摩擦金属面が特別な活性をもつことは明らかであるが、これが何に基づくかは必ずしも明らかではない。摩擦面では圧力は軟かい金属の硬度により $10^3\sim 10^4 \text{ atm}$ に達する。摩擦熱による局部的温度上昇は金属の融点が上限である。もちろん高圧は融点に、高温は硬度に影響を与えるから、事柄はさらに複雑になる。摩擦による強いせん断、大きな歪をもった新生面の生成も活性の原因になりうる。次に現在考えられているいくつかの因子を上げる。

3.1 局部的高温高圧の発生

金属表面の微小な凹凸で実際に摩擦が行なわれた部位に瞬間的にせよ高温高圧が発生する。この状態を Thiessen はマグマ・プラズマに類似したものとした⁶⁾。実験的には摩擦を単純化するために金属表面に炭化ケイ素などの微粉末を 10^4 cm/sec の速度でいろいろの入射角で衝突させ、金属に残る痕跡の結晶学的な観測、衝突時にみられる $10^{-5}\sim 10^{-6} \text{ sec}$ の寿命の発光現象、電子放射から推定したもので、マグマ・プラズマとは金属が局部的に高圧の下でほとんど融解、沸とうしており、高度に励起され原子、イオン、電子の混合した状態にあるという意味である。

このような衝突摩擦によって金属を活性化させるとその表面で特異な化学反応がおこるが、その特徴は

i) 気体に関与する反応でも反応速度は気体の分圧によらない

ii) 反応速度は温度に無関係である

ということである。温度依存性の例としては活性化されたニッケル

図2 衝突摩擦活性化ニッケルと一酸化炭素の反応の温度依存性

ルと一酸化炭素からニッケルカルボニルができる反応

の速度と温度の関係を図2に示す。高温では熱化学反応が加わって温度上昇とともに速度大となるが、 -40°C 以下では低温でむしろ速度大となる。これは低温ではニッケルの変形抵抗が大となり、衝突のとき貯えられる歪エネルギーが大きくなるためとされる。

3.2 新生面の生成

摩擦が単に表層の塑性流動ないし変形だけでなく、切削、伸延や摩耗をとまなうとき、必ず新生 (nascent) 面ができる。金属の場合は分子結晶やイオン結晶と異なり表面に化学結合力の不飽和を生じるから、この面は化学的にきわめて活性となる。

金属の新生面の活性は実験的には高真空での蒸着膜を利用して研究される。炭化水素を蒸着面と接触させると室温ないしそれ以下の低温でも分解がおこるが、一、二の例を挙げるとエタンと重水素の水素交換はニッケル、コバルト、鉄、クロム、銀、白金では 0°C で、またモリブデン、タンタル、ジルコニウムでは -78°C でおこる¹⁴⁾。これらは 10^{-5} mmHg 内外で作られた蒸着膜で C-H 結合の切断しかみられないが、 10^{-9} mmHg で作られたロジウム膜で C-C 結合の切断も報告され¹⁵⁾、例えば 27°C でプロパンは水素、メタン、エタンと金属表面に結合した炭素と水素になる。また蒸着ニッケルに硫化水素を接触させると 0°C でもニッケルの硫化がおこり内部にまで進行する¹⁶⁾。そこで新生面と接触する潤滑油は成分元素の水素、炭素、酸素、窒素などに分解し、それが金属格子内へ普通の 10^6 倍もの拡散速度で浸透し、水素などは金属の脆化をおこすとも考えられている¹⁷⁾。

これに関連して蒸着面以外の例えば反応雰囲気ないし液体中で金属を切削する手段でも、当然新生面の活性の研究が行ないうられると思われる。実際水中で亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、ニッケルなどを切削すると、切削面積にはほぼ比例した過酸化水素の発生がみられる¹⁸⁾。しかし亜鉛を空気中で切削しその切り粉を水中に投入しても量は水中切削の 3/5 位に減るが、やはり過酸化水素が生成する。これは新生面の活性、さらにまた摩擦による局部的高温高圧による活性以外にも因子があることを示している。

3.3 表面格子欠陥の増大

摩擦あるいは伸延によって塑性変形をうけた金属表面では格子欠陥が増大する。摩擦によって表層に結晶的にほとんど無定形に近いペルビー層ができることや、伸延によって結晶のすべり面が表面に原子の階段を作ることとは周知である。

このような活性の研究の一例を挙げると、18-8 クロム-ニッケル鋼を塩化マグネシウムの飽和水溶液中でアノード溶解し、鋼を延伸しながら溶出させるときと静置のままのときの必要過電圧の差から活性を測ったものがある¹⁹⁾。この方法だと活性化が定量的に求められるので、その原因が延伸による結晶格子の歪エネルギーによるか活性な格子欠陥の増大によるか数値的に検討でき、その結論として欠陥ないし活性点によることを推定している。

3.4 エキソエレクトロン現象

摩擦ないし機械加工をうけた金属表面から加工後しばらくの間室温でも電子放射が観測されることが 1940 年代の末 Kramer によって発見されて、この電子をエキソエレクトロン (exo-electron) とよんでいる。この現象は金属の延伸によってもみられ、アルミニウム、亜鉛などでは放射が強く、鉄、銅などでは弱い

表 4 エキソエレクトロンの酸素圧依存性

酸素分圧 (mmHg)	0	7×10^{-6}	5×10^{-5}	8×10^{-4}
放射強度 (counts/sec·cm ²)	0	2000	20000	14000
Al				
Zn	0		70	

ほとんどの金属に共通である。放射量はガイガー・ミュラー管の中に金属を直接いれて測った場合 $10^2 \sim 10^4$ counts/sec·cm² で、加工後数十分から数時間で大体減衰して消える。

低温で電子放射がおこる理由については、はじめは加工によって生じた格子歪が復元するときの発熱によって電子が励起されると考えられた。しかし歪エネルギーの大きさは励起に十分なものではない。ついでこの電子放射には雰囲気中の酸素が大きな影響を与えることがわかった。表4は鋼線のブラシでアルミニウムと亜鉛を引掻いた直後の最大放射強度を室温で測った値である²⁰⁾。そこで酸素の吸着熱が原因とされたが、これも大きさが仕事関数の約 1/40 で小さい。現在でも完全な機構はまだ明らかでないが、低温電子放射が金属ばかりでなくイオン結晶にもみられ、また放射特性が蛍光現象との間に密接な相似関係があることから、結晶の格子欠陥に関係するものと思われる。すなわち表面酸化膜の表面にごく近い所にある酸素イオン欠損に捕捉された電子が室温で容易に励起されることによる。これに関連して興味ある実験に亜鉛単結晶を延伸してオートラジオグラフ乳剤を塗って感光部位を調べ、それがすべり線ないし転位線の表面末端であることを明らかにしたものがある²¹⁾。金属の酸化がまずそれらの部位から始まることはよく知られたことである。要するに新しくできたばかりの、または大きな歪をうけた酸化物層の存在が必要である。

エキソエレクトロンは約 1 eV (~ 20 kcal/mol) のエネルギーをもつと考えられ、これが表面の化学反応に触媒の効果をもたらすことは想像に難くない。すでにのべた切削面での特異な反応の水からの過酸化水素の発生、脂肪酸の吸着と貴金属の間のセッケン生成などもこの電子の活性によると推定されている。実際にエキソエレクトロンの放射強度と化学反応性の相関を調べたものも、ことに機械加工した金属表面に有機物の蒸気を接触させて強度変化をみたものは少なくない^{22,23)}。触媒活性の例にはエチレンの酸化に対する銀の効果で酸化エチレンの生成が放射強度と直線関係にあることを示したものがある²⁴⁾。また潤滑に関連して無極性炭化水素の鋼上への吸着がエキソエレクトロンを放射する面と減衰しきった面と異なり、吸着面上での摩擦係数も前者の方が低いという報告もある²⁵⁾。

以上にのべた諸原因は、局部的高温高圧や新生面のように摩擦中でしか期待できないものと、結晶格子歪ないし表面活性点やエキソエレクトロンのように摩擦後も作用するものとに分けられるが、実際の摩擦と潤滑ではこれらの効果を区別することは困難である。どの因子が最も有力であるかは今後の研究によらざるをえない。

4 メカノケミカル反応を利用した潤滑

境界潤滑の下で摩擦を小にし摩耗を減らし焼付を防ぐためには鉱油に油性剤ないし極圧剤を添加するが、その作用は金属表面に強く吸着し、それ自体で被膜を作るか反応して化合物層を作るかである。そこで添加剤に要求される性質の第一は強い吸着をすること、いままでは一般の吸着の概念に基づいて分子は大きい極性をもたねばならぬと考えられていた。しかし潤滑で吸着が問題

表 5 アルミニウムの切削

潤滑剤	なし	セタン	市販品	1-セタン
切削力 (kg)	52	33	25	8

になる面は新生面であるから、必ずしも極性でなくてもいいはずである。アルミニウムを 10^{-9} ~ 10^{-10} mmHg で蒸着してエチレンと接触させると吸着したエチレンは 100°C 以上にしないと脱着せず、これに重水の蒸気を送ると $\text{CH}_2\text{D}\cdot\text{CH}_2\text{D}$ が生成することからアルミニウム上ではエチレンは 2 個の C-Al 結合を作ると思われる²⁰⁾。この事実を利用してアルミニウム切削用潤滑剤として α -オレフィンが使われ、表 5 の結果がえられた。切削力はもちろんすべて同一切削条件でえられたもので、性能比較には十分である。またきわめて機械加工しにくいニッケル、チタン、コバルトなどの新生面がヨウ素と反応して層状格子結晶の金属二ヨウ素化物たとえば NiI_2 を作るが、これが二硫化モリブデンのようにせん断しやすいことを利用し、ヨウ素を油にとかすためアニゾールなどと電荷移動型錯体にした潤滑剤が開発されている²⁷⁾。これは毒性、腐食性に問題を残しているが、きわめてすぐれた潤滑性をもっている。

潤滑のメカノケミストリーは最近ようやく研究が盛んになりはじめた分野であるが、境界潤滑に関する限りきわめて重要でますます発展するものと思われる。

一文 献

- 1) J. R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 63, 1725 (1959).
- 2) M. C. Shaw, *J. Appl. Mech.*, 15, 37 (1948).
- 3) H. A. Smith, R. M. McGill, *J. Phys. Chem.*, 61, 1025 (1957).
- 4) P. Funke, B. Werdelmann, W. Lueg, *Stahl u. Eisen*, 80, 918 (1960).
- 5) T. Liu, R. J. Benzing, *Lubrication Eng.*, 19, 339 (1963).

- 6) G. Heinicke, *Schmiertech.*, 13, 81 (1966).
- 7) D. Godfrey, *ASLE Trans.*, 5, 57 (1962).
- 8) F. T. Barcroft, S. G. Daniel, *J. Basic Eng.*, 87, 761 (1965).
- 9) F. G. Rounds, *ASLE Trans.*, 9, 88 (1966).
- 10) T. Sakurai, K. Sato, *ASLE Trans.*, 9, 77 (1966).
- 11) H. W. Hermance, T. F. Egan, *Bell System. Tech. J.*, 37, 739 (1958).
- 12) R. S. Fein, K. L. Kreuz, *Symp. Petrol. Chem.*, 13, No. 2, B 27 (1968).
- 13) G. Salomon, A. W. J. DeGee, J. H. Zaat, *Wear*, 7, 87 (1964).
- 14) J. R. Anderson, C. Kemball, *Proc. Roy. Soc.*, A 223, 361 (1954).
- 15) R. W. Roberts, *J. Phys. Chem.*, 66, 1742 (1962).
- 16) J. M. Saleh, C. Kemball, M. W. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1771 (1961).
- 17) G. I. Epifanov, N. A. Pleteneva, P. A. Rehbinder, *Doklady Akad. Nauk.*, 97, 277 (1954).
- 18) L. Grunberg, *Proc. Phys. Soc.*, B 66, 153 (1953).
- 19) T. P. Hoar, J. M. West, *Proc. Roy. Soc.*, A 268, 304 (1962).
- 20) J. Lohff, *Z. Phys.*, 146, 436 (1956).
- 21) A. H. Meleka, W. Barr, *Nature*, 187, 232 (1960).
- 22) T. Lewowski, B. Sujak, *Acta Phys. Pol.*, 20, 119 (1961).
- 23) J. F. Young, D. J. Williams, *J. Appl. Phys.*, 35, 2279 (1964).
- 24) 大橋弘士, 佐藤教男, 岡本 剛, *工化*, 69, 997 (1966).
- 25) Y. Tamai, M. Suzuki, Y. Momose, *Symp. Petrol. Chem.*, 13, No. 2, B 159 (1968).
- 26) L. E. St. Pierre, R. S. Owens, R. V. Klint, *Nature*, 202, 1204 (1964).
- 27) L. E. St. Pierre, R. S. Owens, R. V. Klint, *Wear*, 9, 160 (1966).