研究ノート

二、三の液体中で研磨した金属表面の性質

西山 諒行*, 蘇 貴品**

Surface Properties of Metals Polished in Some Liquids

Yoshiyuki NISHIYAMA* and Guipin SU**

1. 結 言

金属の加工時や使用中に新しい表面が形成されることは極めて多い。新生金属面ではバルク金属の反応性が表面皮膜や吸着層に妨げられずに直接的に発現するほか、加工時のメカノケミカルな効果も働いて、通常の安定化した表面とは異なる性状を示す。たとえばエキソエレクトロン放射、摩擦重合、水中切削面での過酸化水素生成などがその例である^{1)~4)}。また摩擦時の新生面が極圧潤滑剤の作用に重要であることもよく知られている^{5), 6)}。

新生面は空気中では酸素や水蒸気と反応して安定化するが、他のふん囲気下では異なる表面状態になるであろう。油中での切削や塑性加工で作られるであろうそのような表面のキャラクタリゼーションは実用上重要だが、まだ充分には知見がまとめられていない。ここでは研磨金属面の表面特性（ぬれ性）のふん囲気依存性を調べ、生成した表面膜について若干吟味した結果を報告する。

2. 方 法

金属試料は鉄（Fe：電磁軟鉄板、純度99.9%）、純銅（Cu：99.5%）およびアルミニウム（Al：99.9%以上）の3種の板（35×25×2 mm）を用いた。

研磨はフェルトを用いた通常の回転円盤方式で、研磨液には水、シクロヘキサン（以下 Chx）などに0.3 μmのAl₂O₃粉（Al板の場合にはMgO粉も用いた）を懸濁させて用いた。研磨時に面が直接空気に触れないよう、円盤外周に液止めを設け、鏡面に仕上げた。研磨後同種溶媒中で十分に洗浄し、風乾後ぬれ性試験に供した。

ぬれ性試験は3種の炭化水素（n-ヘキサン、シクロヘキサン、およびオクタン）中に浸せきした試片上に径2 mm程度の水滴を作って、接触角をゴニオメーターで

測定し、玉井らの方法⁷⁾（2液法）により表面エネルギーの分散力成分（ γ_s^d ）と、水との極性相互作用（ I_{sw}^p ）を評価した。同一試片上の6個以上の液滴についての測定値を平均して用いたが、 γ_s^d の精度は±5 mJ/m²程度であり、一方 I_{sw}^p はおおむね ±0.5 mJ/m² 以内におさまった。

炭化水素はいずれも特級試薬を蒸留してから（ぬれ性試験ではさらに活性アルミナカラムで精製してから）用いた。炭化水素の表面張力、水との界面張力はWilhelmy法で測定し、文献値とほぼ一致することを確めた。

3. 結 果 と 考 察

3-1 研磨面のぬれ性

本研究で得られた表面エネルギー成分の主な値を表1に示す。これから次のことが導かれる。

Table 1 Surface energies of polished metals.

Metal	Polished in : a)	Kept in :	γ_s^d (mJ/m ²)	I_{sw}^p (mJ/m ²)
Cu	Chx	-	26	6
	"	Water(25 h)	52	40
	Chx+5% CA	-	35	7
	"	hot CH ₃ OH(3 h)	28	1
	Hexyl alcohol	-	32	13
	Water	-	38	60
	"	20% H ₂ O ₂ (20 min)	29	59
	"	3% HCl(20 min)	59	14
Al	Chx	-	57	33
	"	Water(46 h)	38	73
	Chx+5% CA	-	56	34
	Water	-	36	92
	"	3% NaOH(20min)	65	48
Fe	Chx	-	42	44
	"	Water(16 h)	26	76
	Water	-	33	94

a) Chx : cyclohexane, CA : caproic acid

* 東北大学非水溶液化学研究所（〒980 仙台市片平2-1-1）
Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions,
Tohoku University (1-1, Katahira 2-chome, Sendai-shi
980)

** 同上、現在ハルビン工業大学（ハルビン市）
Harbin Institute of Technology

Fig. 1 Effect of heat-treatment in hydrogen atmosphere (at 1 atm for 3 h) on polar nature of copper surface polished in cyclohexane.

- (1) Chx 中での研磨面は水中のに比べて明らかに疎水性であり、アルキル基の金属表面への結合を示す。一方水中研磨面は $I_{sw}P$ が大きく、表面が水酸基が酸化物で占められていることを示唆する。水中で研磨した Al 面の特性は Al_2O_3 面の文献値⁹⁾ とほぼ等しい。
- (2) Chx にカブロン酸を添加しても表面性状はほとんど変わらず、酸基の優先的な吸着の徴候はみられない。
- (3) Chx 中での研磨面の親水性は $Cu < Al < Fe$ の順であって、銅がもっとも疎水化されやすい。
- (4) Chx 中で研磨後、水中で長時間保存すると水中研磨面の特性に近づくが、一致には到らない。
- (5) 水中研磨後、Cu に対して HCl, Al に対して NaOH などの腐食剤を用いると γ_s^d は増加するが、 $I_{sw}P$ はかえって減少する。これは表面親水性層が部分的に除去されて、裸の金属面が露出したためと考えられる。

3-2 表面膜の安定性

Chx 中で研磨した疎水性 Cu 面は熱メタノールまたはアセトンでの洗浄 (3h, ソックスレー抽出器使用), 45 d 程度の空气中放置や HCl 洗浄でも表面性状には変化がなく安定であった。

熱的安定性をみるため、1 atm の水素気流下 (石英管中) で温度を変えて 3 h ずつ加熱してから室温でのぬれ性を測定した。その結果 γ_s^d は $30 \sim 40 \text{ mJ/m}^2$ と大きくは変らなかったが、 $I_{sw}P$ の変化は図 1 の如くで、まず 100°C までに脱離しやすい付着物は除かれるが、残りは比較的安定で、 600°C 以上で水素化分解され、清浄な金属面が露出するものとみられた。

3-3 ぬれ性の経時変化

ぬれ性試験では多くの場合に測定液 (炭化水素) への浸せきと水滴作成との時間間隔に応じた接触角変化が観察された。水中研磨 Cu 板を Chx 中に浸し、時間を

Fig. 2 Changes in contact angle with time of water droplets on copper polished in water and immersed in cyclohexane. Arrows indicate the time when water droplets were put on the surface.

において作った水滴の接触角を図 2 に示す。初期の水滴は長時間後の平衡状態と大差はないが、Chx への浸せきが長いと水滴作成直後の接触角は Chx 中研磨面の値 (150.5°) に近く、放置すると経時的に接触角が減少した。この現象はぬれ性測定系によって程度の差はあるが大部分の研磨面でみられたが、同じ測定液でもガラス表面ではみられなかった。

図 2 は炭化水素中で表面が徐々に疎水化し、水滴との接触部では可逆的に親水化するが、その変化に時間を要することを示している。ガラス面でみられないことから単なる吸着分子の置換とは考え難いので、研磨時に生成する表面変質層 (Beilby 層など) に液体の侵入できる構造があり、そこでの水-炭化水素の置換が関与しているのではないかと考えられる。

3-4 新生面の变成

炭化水素中研磨面はその表面性状の熱安定性や清浄蒸着面での知見⁹⁾ から考えて、生成時のふん囲気物質が単に物理吸着しているだけでなく、分解吸着や表面変質層への包埋のような変成を受けているものと思われる。脂肪酸の添加が格別の効果を持たないのは、新生面と接触した分子が非選択的に固定されるためであろう。このような表面の形成にはメカノケミカルな効果——局所的な昇温と加圧や電子放射など——が関係しているであろう^{10), 11)}。3-1の(3)で述べた疎水性序列が文献でみられるエキソエレクトロン活性¹²⁾ と同じであるのは興味深い。ただし上の疎水性序列には研磨液に溶存した酸素による親水化効果も関与している可能性は考えられる。

図 2 の説明ではある程度の厚みを持つ加工変質層への液体の侵入を考えた。これはまだ吟味を要するが、このような表面変成を利用して、接合性や塗装性を制御するという事は興味ある課題と考えている。

(1985-2-14 受理)

文 献

- 1) 西山諒行, 玉井康勝; 金表誌, **15**, 67 (1964)
- 2) 玉井康勝; 工化, **71**, 1341 (1968)
- 3) 金属表面技術講座2 “金属表面科学Ⅱ”, p.163 (1970, 朝倉書店)
- 4) 村川享男; 金表誌, **26**, 58 (1975)
- 5) 玉井康勝; 潤滑, **28**, 231 (1983)
- 6) 桜井俊男; 潤滑, **24**, 416 (1979)
- 7) Y. Tamai, K. Makuuchi, M. Suzuki; *J. Phys. Chem.*, **71**,

- 4176 (1967): 新実験化学講座18 “界面とコロイド”, p.105 (1977, 丸善)
- 8) Y. Tamai, T. Matsunaga, K. Suzuki; *Proc. 7 th Intern. Congr. Surface Active Substances, Moscow 1976*
- 9) D.W. Morecroft; *Wear*, **18**, 333 (1971)
- 10) 正野崎友信, 石渡秋二; 潤滑, **23**, 167 (1978)
- 11) S. Mori, O. Kuriyama, Y. Maki, Y. Tamai; *Z. anorg. allg. Chem.*, **492**, 201 (1982)
- 12) 文献3), p.176

— 次 号 予 告 —

< 巻 頭 言 >

安谷屋 武 志 (日本鋼管株式会社)

< 総 説 >

スパッタリングの歴史と応用

福 島 志 郎 (日電アネルパ株式会社)
ほか1名

< 研 究 >

無電解銅析出におよぼす添加剤および溶存酸素の影響

永 田 弘 人 (早 稲 田 大 学)
ほか3名

WC-Co 系超硬合金の拡散被覆

坂 井 徹 郎 (東 海 大 学)

—低温浸炭に関する二, 三の考察—

18—8 ステンレス鋼の耐食性におよぼす

滝 沢 貴久男 (東京三洋電機株式会社)

鋼中SおよびMn量の影響

ほか3名

溶融亜鉛めっき鋼板のPVC被覆用としての

市 島 真 司 (東洋鋼板株式会社)

Zn-Co 処理

ほか2名