

原 著 論 文 (3)

機械的に作ったアルミニウム新生面の化学活性[†]

森 誠 之・設 楽 裕 治

岩手大学工学部資源化学科 〒020 盛岡市上田 4-3-5

(1991年3月1日 受理)

Chemical Activity of Fresh Aluminum Surfaces Formed by Scratching in High Vacuum

Shigeyuki MORI and Yuji SHITARA

Faculty of Engineering Iwate University
4-3-5 Ueda, Morioka 020

(Received March 1, 1991) (Accepted April 9, 1991)

Chemical activity of fresh aluminum surfaces were investigated by a newly developed method. Pressure decrease owing to chemisorption of organic compounds were monitored by a quadrupole mass spectrometer. The adsorption activity of organic compounds increased as in an order of ethers < alcohols < carbonyl compounds. Benzene and 1-hexene which have π -electrons exhibited no chemical activity to fresh aluminum surfaces. Hydrogen evolution due to decomposition of chemisorbed molecules was observed during scratching. The desorption rate increased linearly with adsorption rate excepted for water. A large amount of hydrogen was produced from adsorbed water molecules during scratching. Reactivity of ROR' type compounds on fresh aluminum surface was ranked as follows: ethers < alcohols < water.

1. 緒 言

トライボロジー (潤滑) においては材料表面での化学反応が潤滑特性と密接に関係している。たとえば、材料表面に潤滑油成分が吸着し表面を保護することによって潤滑効果を得られ、潤滑条件が厳しい場合 (極圧条件)、潤滑油成分が材料表面と反応して保護膜を形成する¹⁾。しかし、過剰な反応は腐食摩耗を引き起こすことになる。一般に金属材料表面は金属酸化物で被覆され、化学的には安定である。しかし、金属材料同士の直接接触が起こるような過酷な潤滑条件下では、酸化物皮膜が機械的に除去され金属の新生面 (fresh surface) が生成される。この新生面は、化学的に安定な金属酸化物とは異なり非常に活性であることが知られている²⁾。したがって潤滑油成分の選択に際しては、表面との親和性ならびに使用条件を十分考慮しなければならない。

近年、単結晶などのいわゆる well-defined surface を用いた研究により、表面化学の理解が進んできた。しかし、トライボロジーにおいては、機械的エネルギーが作用するいわば dynamic な条件下での表面現象をとらえなければならない。筆者らは、dynamic な条件下で作られる新生面に着目して、その化学的特性を明らかにしてきた³⁻⁷⁾。すなわち、高真空中で金属試片を機械的に切削することで新生面を作り出し、そこへさまざまな有機化合物を吸着させた。前報では遷移金属新生面の化学的性質を検討した⁸⁾。ここでは、軽量化と高機能性を目的とした素材として期待されているアルミニウムについて、そ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。

2. 実 験

2.1 試片および吸着試料

使用した金属試片は、純度 99.5%、直径 30 mm、のアルミニウムである。また吸着試料として用いた有機化合

[†] 第 10 回表面科学講演大会 (1990 年 12 月 3~5 日) にて発表。

Table 1 Sample gases.

n-hexane : C_6H_{14}
cyclo-hexane : C_6H_{12}
1-hexene : $CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_3$
benzene : C_6H_6
water : H_2O
methanol : CH_3OH
ethanol : C_2H_5OH
diethyl ether : $C_2H_5OC_2H_5$
di-n-butyl ether : $C_4H_9OC_4H_9$
tetrahydrofuran : C_4H_8O
furan : C_4H_4O
acetone : CH_3COCH_3
3-pentanone : $C_2H_5COC_2H_5$
cyclopentanone : C_4H_8CO
propionic acid : C_2H_5COOH
methyl acetate : CH_3COOCH_3
n-propyl iodide : $CH_3CH_2CH_2I$
diethyl sulfide : $C_2H_5SC_2H_5$

物を Table 1 に示した。それぞれの官能基の効果をわかりやすくするため比較的簡単な構造のものを選んだ。

2.2 装置および方法

実験装置を Fig. 1 に示した。実験方法および解析法についてはすでに報告^{3,4)}してあるので、ここでは本法の概要についてのみ記す。内容積が約 1 リットルのステンレス鋼製真空容器には、回転導入機に据え付けられている金属試片とこれを切削するための炭化ニオブ系サーメットチップが取り付けられている。この反応器はロータリーポンプと油拡散ポンプを併用して 10^{-5} Pa まで真空排気される。この反応器内に可変リークバルブより試料気体を導入し、気体は四重極型質量分析計を経て連続

的に排気される。反応器への試料気体の流入と流出が定常となり、反応器内の分圧が一定となったところで切削を開始する。生成する新生面への試料気体の吸着および表面反応による気体成分の分圧変化は質量分析計でモニターした。なお切削時に試片の温度が上がらないようにできるだけ穏やかな条件（切削速度：2~6 cm/s, 荷重：200~600 g）で切削した。また、反応器への試料気体の導入圧力は $2.7 \sim 10.6 \times 10^{-4}$ Pa とし、すべての吸着実験は室温で行った。なお試料気体を導入する前に残留気体中で試片を切削したところ、わずかな水素の発生がみられた。しかしその発生量は、試料気体の分解で生成する水素（後述）の量に比べ十分少なかったことから、以下の議論に影響しない。

3. 結果および考察

3.1 試料気体の新生面への吸着

Fig. 2 にメタノールの新生面への吸着によるマスペクトルの変化を示した。吸着によって、試料気体のフラグメントが一様に減少しているのがわかる。しかし、 $m/e=2$ (H_2^+) のフラグメントは逆に増加しており、試料気体が吸着後直ちに分解し水素を発生していることがわかった。このような表面反応による水素の発生は、新生面に吸着したすべての試料気体で認められた。

そこで、新生面への吸着によるメタノールの代表的なフラグメントピーク (CH_2OH^+) の経時変化を Fig. 3 に示した。反応器内のメタノール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への吸着により分圧が減衰し一定となった。これは、切削による新生面の生成と試料気体の吸着による新生面の消失がバランス

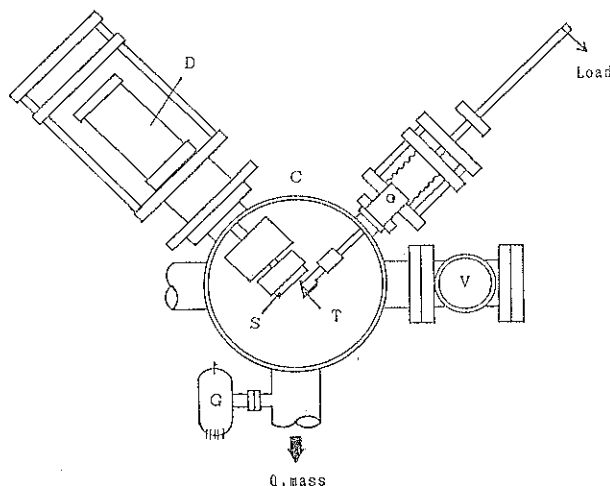


Fig. 1 Experimental apparatus. S : specimen, C : vacuum chamber, T : tip for scratching, D : magnetic rotating assembly, V : variable leak valve, G : ion gauge.

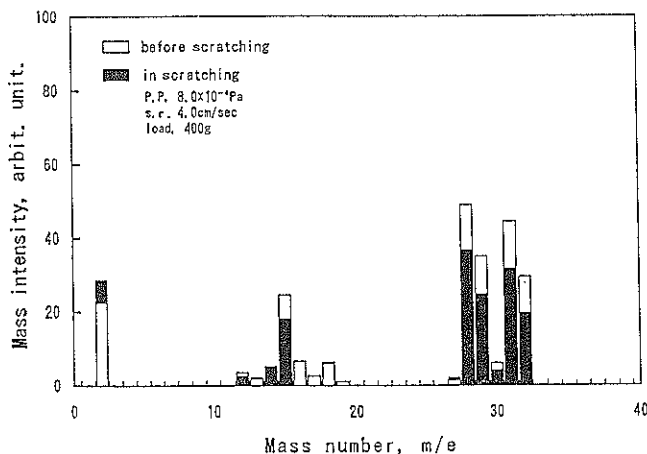


Fig. 2 Change in mass spectra owing to chemisorption of methanol on a fresh aluminum surface.

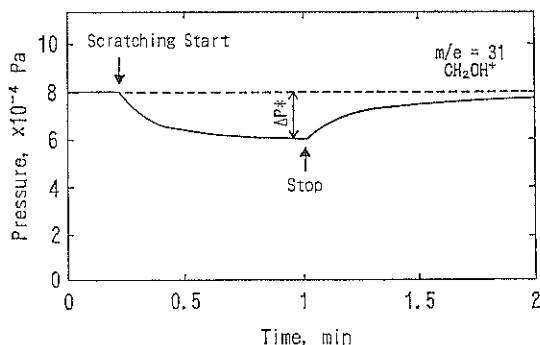


Fig. 3 Adsorption profile of methanol on a fresh aluminum surface. initial pressure: 8×10^{-4} Pa, scratching rate: 4 cm/sec, load: 400 g.

したところで定常状態となったためである。その後、切削を終えると新生面が吸着分子で飽和するため、再び切

削前の導入圧力にもどった。Fig. 3 にみられる試料気体の吸着による分圧変化から、吸着に関する2つのパラメーターが得られる。詳細な算出法についてはすでに報告^{3,4)} してあるので、ここでは簡単に記す。1つは(1)式に示されるように定常状態での圧力低下 (ΔP^*) から求められる吸着速度 (Ra : molecules/s) である。

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

なお、ここで C , k および T は反応器出口側のコンダクタンス、ボルツマン定数および絶対温度である。

また切削開始より試料気体の分圧は指数関数的に減衰した。切削直後の分圧の経時変化から試料気体と新生面との吸着の強さを表すパラメーターが得られる。

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

(2) 式の関係を Fig. 4 に示した。よい直線関係が得られた。ここで ΔP および m はそれぞれ切削時間 t での

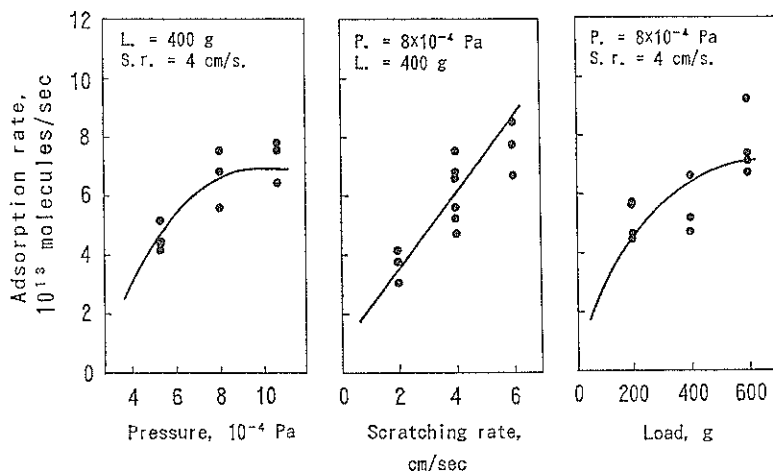


Fig. 4 Effect of experimental conditions on adsorption rate of methanol on a fresh aluminum surface.

圧力低下および定数である。この直線の傾き m は試料気体の新生面への付着確率に比例する定数であり⁵⁾、以下、吸着活性と呼ぶことにする。

3.2 吸着速度

メタノールのアルミニウム新生面に対する吸着速度の切削条件依存性を Fig. 5 に示した。導入圧力を大きくしていくにつれて、吸着速度は頭打ちの傾向を示した (Fig. 5(a))。試料気体の導入圧力が十分高いときは、新生面への試料気体の供給が十分であり、吸着速度は新生面上の活性点の量に依存するものと考えられる。そこで導入圧力が十分高い条件で、吸着速度の切削速度および荷重依存性を調べた (Fig. 5(b, c))。切削速度および荷重をそれぞれ大きくすると、新生面がより多く生成するため吸着速度は増加した。これらは以前行った遷移金属の実験結果と同様の傾向である⁸⁾。すなわち、試料気体分圧が十分高ければ、吸着による圧力低下は新生面上の活

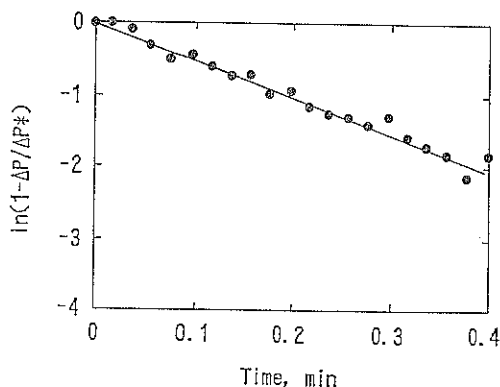


Fig. 5 Logarithmic relation of pressure decrease owing to adsorption on a fresh aluminium surface.

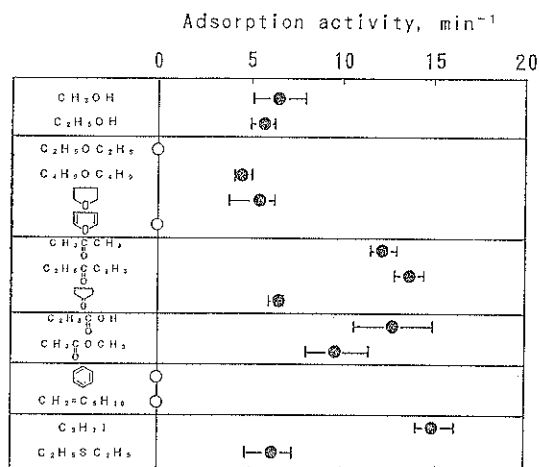


Fig. 6 Adsorption activity of organic compounds on a fresh aluminum surface.

性点量に依存するため、(2)式の関係から吸着活性を求めることができる。

3.3 吸着活性

アルミニウム新生面に対する各種有機化合物の吸着活性を Fig. 6 に示した。遷移金属であるニッケルに対して高い吸着活性を示したベンゼン⁶⁾ がアルミニウム新生面には全く吸着しなかった。つまり 6π 電子がアルミニウム新生面と化学的相互作用をもたないことになる。この理由として金属表面の電子状態の違いが挙げられる。ニッケルの場合、 $3d$ 軌道にある空の軌道に π 電子を供与して結合を形成する。しかし d 軌道を有しないアルミニウムはこのような結合を作ることはできずベンゼンが吸着しなかったといえる。オレフィンである 1-ヘキセンも同様の理由で吸着しなかったと考えられる。このほか、飽和炭化水素である、 n -ヘキサン、シクロヘキサンも吸着しなかった。

アルコール類ではメタノール，エタノールの吸着活性に大きな差は認められなかった。遷移金属であるニッケル新生面へのアルコール類の吸着活性は，アルキル基の電子供与性が大きくなると増加したが，アルミニウム新生面に対してはアルキル基の影響は吸着活性には現れなかった。またエーテル類ではジエチルエーテルとフランが吸着しなかったのに対して，ジ-*n*-ブチルエーテルとテトラヒドロフランは似た吸着活性を示した。酸素原子を有する有機化合物 (ROR') の金属表面への吸着過程は，酸素上の孤立電子対の金属への供与によって始まるとされている⁹⁾。したがって酸素を有するにもかかわらずフランが吸着しなかったのは，共鳴によって 6 π 電子系となったことで酸素上の孤立電子の密度が低下したためと考えられる。

ケトン類のアセトンと 3-ペンタノンと同じ炭素数のアルコールやエーテルに比べて吸着活性が高いことがわかった。ここで興味深いのは、3-ペンタノンに比べて同じ炭素数のシクロペンタノンの吸着活性が半分程度であり、吸着活性が分子構造の影響をうけていることである。吸着分子と金属表面との相互作用の強さを支配する要因には、①官能基の電子状態および、②アルキル基の立体的な効果がある。一般に、有機化学ではシクロペンタノンのほうが立体的に有利であるとされており¹⁰⁾、上記の結果は立体的な効果では説明できない。したがって、シクロペンタノンの吸着活性が低かったのは、アルキル基の立体障害の影響よりもカルボニル基の電子状態によると考えられる。

ヨウ化-n-プロピルが高い吸着活性を示した。この事実はアルミニウム新生面がヨウ素原子と結合を形成したことを意味する。ヨウ化物がアルミニウム材料のよい切

削油剤になることが知られており、トライボロジー材料に対して高い吸着活性を示す潤滑油成分は、潤滑膜の形成過程が有利となることを示している。しかし、先に述べたように、金属材料と潤滑油の間には適度な親和性が必要であり、過度の相互作用は材料表面の腐食摩耗になるので注意が必要である。

3.4 分解反応

アルミニウム新生面へのメタノールの吸着における $m/e=2$ のフラグメントピークの経時変化を Fig. 7 (実線) に示した。切削開始直後にやや増加し、切削終了後に一度減少した。これは、2つの H_2^+ 源があることで説明できる⁷⁾。1つはメタノールの表面反応で生成する水素 (曲線①) であり、もう1つはメタノールのフラグメントとしての H_2^+ である。後者の場合、アルコールの吸着によって減少 (曲線②) する。したがって、実測される H_2^+ の経時変化は両者を合成したものとなる。

そこで吸着による H_2^+ の減少分 (曲線②) を補正したうえで、実際に試料分子が吸着後分解によって生成する水素の生成速度 (molecules/s) を求めた。先に示した吸着速度と同様に (1) 式を用い、 ΔP^* には気体生成による圧力上昇を代入して算出した。なお、各分子の B-A ゲージに対する感度補正は行っていない。水素生成速度と試料気体の吸着速度との関係を Fig. 8 に示した。多少ばらつきはあるが、吸着速度と水素の脱離速度は相関しており、吸着した分子の一部が表面反応により水素を発生したことがわかる。ここでは、表面反応を詳細に論ずることはできないが、アルコールの吸着に際しては、アルミニウムアルコキシドが表面に生成したものと思われる。水は新生面との反応によって著しく水素を発生しやすいことがわかった。またアルコール類にも水素の発生が認められたが、エーテル類のテトラヒドロフランは、吸着速度・水素生成速度ともに低くジエチルエーテルは吸着さえしなかった。つまり ROR' 型化合物のアルミニウム新生面に対する反応性は、

エーテル類 < アルコール類 < 水

の順であるといえる。ところでアルミニウム単結晶 (111) 面における低温での水、メタノールおよびジメチルエーテルの昇温脱離実験¹¹⁾によると、水が 90 K で解離吸着するほど反応性が高く、ジメチルエーテルは物理吸着するだけで分解には至らないと報告されている。本研究の吸着実験は室温で行ったが、反応性は同様の傾向を示した。すなわち、機械的に作ったアルミニウム新生面の化学的性質を本法により評価できることがわかった。

またケトン類は吸着速度・水素生成速度ともに比較的高く、先に示したように吸着活性も高い値であったことから、吸着しやすいが分解もしやすくアルミニウム新生

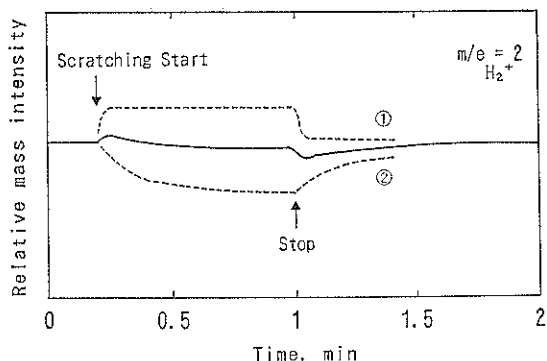


Fig. 7 H_2 pressure change for adsorption and decomposition of methanol on a fresh aluminum surface. ①: desorbed H_2 , ②: H_2 from CH_3OH .

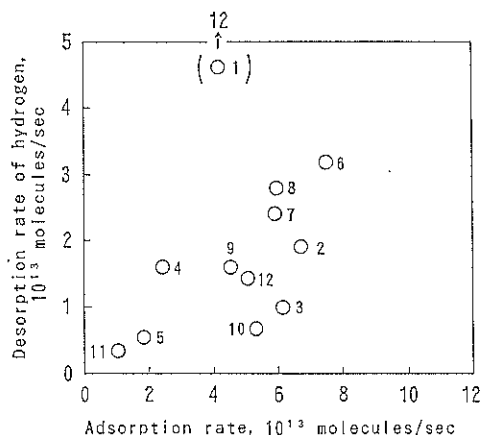


Fig. 8 Relation between adsorption and decomposition of organic compounds on a fresh aluminum surface. 1: water, 2: methanol, 3: ethanol, 4: di-n-butyl ether, 5: tetrahydrofuran, 6: acetone, 7: 3-pentanone, 8: cyclopentanone, 9: propionic acid, 10: methyl acetate, 11: diethyl sulfide, 12: n-propyl iodide.

面に対して反応性に富むことがわかった。同分子量のプロピオン酸と酢酸メチルを比べると、酢酸メチルのほうが吸着速度が高いにもかかわらず、水素生成速度はプロピオン酸が2倍近く高かった。これは (3) 式に示すような反応でプロピオン酸がアルミニウム新生面上で水素を生成しやすいためと思われる。



4. 結 論

アルミニウムを高真空中で機械的に切削することで新生面を作り出し、さまざまな有機化合物を吸着させ以下のことを明らかにした。

1) 飽和炭化水素および π 電子をもつ 1-ヘキセンや

ベンゼンは吸着しなかった。

- 2) 吸着した分子の一部が反応し、水素を発生した。
ROR' 型分子の反応性はつぎの順で大きくなった。

エーテル類 < アルコール類 < 水

- 3) テトラヒドロフランはアルミニウム新生面に吸着したのに対し、 6π 電子構造をとるフランはアルミニウム新生面に化学吸着しなかった。
4) 3-ペンタノンに比べアルキル基の立体障害が小さいシクロペンタノンの吸着活性が低かった。
5) ヨウ化-n-プロピルの吸着活性がもっとも高かった。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、日本パーカライジング(株)総合技術研究所 田中成夫氏ならびに吉田昌之氏の協力を得た。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 森 誠之：潤滑 **33**, 585 (1988).
- 2) 玉井康勝：表面 **24**, 189 (1986).
- 3) 森 誠之, 杉本正明, 晴山 昭：表面科学 **5**, 22 (1984).
- 4) S. Mori, M. Sugino and Y. Tamai: ASLE Trans. **25**, 261 (1982).
- 5) S. Mori: Appl. Surf. Sci. **27**, 401 (1987).
- 6) S. Mori and M. Yoshida: STLE Trans. **31**, 128 (1988).
- 7) S. Mori and Y. Imaizumi: STLE Trans. **31**, 449 (1988).
- 8) 森 誠之, 高橋邦彦：表面科学 **11**, 340 (1990).
- 9) B. A. Sexton and A. E. Hughes: Surf. Sci. **140**, 227 (1984).
- 10) J. D. Roberts, R. Stewart and M. C. Caserio: 有機化学概論 上 (東京化学同人), 272 (1975).
- 11) J. G. Chen, P. Bath, L. NG and J. T. Yates, Jr.: Surf. Sci. **194**, 397 (1988).

Bookstand

理工学基礎 物 性 科 学

坂 田 亮 著

培風館 295 頁 2,472 円

「雨が一定速度で降ってくるのは、雨粒が、落下速度に比例する空気からの抵抗力を受けるからであるという。電界 E が加わっている場合、電子が一定速度 v で移動するのも、電子が種々のものと衝突する結果、速さ v に比例する抵抗力を受けるからであると仮定する。」(本書 75 頁より) この一例でもおわかりのように、イメージを彷彿とさせる表現が随所に使われていることに本書の特徴がある。

全体を一読して気がつくのは、非常に細かいところまで神経の行き届いた教科書ということである。それはたとえば、半導体、磁性体、誘電体の物性を原理的なところまで遡って説明していること、図の説明が非常に丁寧になされていること、脚注に物性科学における重要な仕事が行なわれた時の各研究者の年齢(20 代後半～30 代前半が多い)を記し、若い読者に「よし、俺も」という気にさせるよう仕向けられていること、など枚挙にいとまない。また、式の使われ方を必要最小限にし、かつ登場した式に関しては手抜きなしで展開してあるので、フラストレーションなしで読めることも、入門的教科書として優れているところである。

「内容について」「1 序論」では短文ではあるが、坂田先生のお人柄、研究フィロソフィーが披瀝されており、興味深い。欲をいえば、坂田流の厳しい演習問題があれば、読者が自分の理解度をチェックするのに助けになったであろう、という程度である。

(杉 井)