

表面工学

——金属の表面損傷とその防止法——

京都大学教授

工学博士

遠藤吉郎 著

は し が き

機械材料は各種の表面損傷によってその精度、機能が低下して寿命が定まることが多く、ときにはこれが破壊の原因となることも多い。このような表面損傷は単にその機械要素の交換に止まらず、そのため全機能の停止や、思いがけない災害事故となってあらわれて、莫大な損失を招くおそれがある。機械設計に当って従来は機能と強度に重点がおかれていたが、さらに耐食、耐摩耗に注目した設計が必要となる。

表面に損傷を与える因子としては力学的損傷と化学的損傷がある。化学的損傷は主として腐食によるものであるが、これが力学的応力によって加速され、衰耗、脆化などにより破壊に至ることがある。力学的損傷として、表面に応力が繰返されてき裂の発生、摩耗、転動疲労、エロージョン、フレッキングなどを生じるが、これらが吸着、腐食に大きく影響をうける。また材料はすべて環境中で使用されているので、強度に及ぼす環境効果も重要である。破壊、とくに疲労破壊が環境に起因していたことに気付いていなくて、最近問題とされるようになったケースも多く、環境と表面の反応に注意する必要がある。

このような問題は機械工学と化学の境界にあって、どちらを専攻したものにとってもなじみの少ないことがらであるが、今後の機械技術者としては必要な知識となるであろう。表面工学と題する書物は最近相当にみられるようになったが、表面物性に関するものが多く、実際に機械技術にたずさわるものにとって必要なことが知り難い点があった。本書は上記のような趣旨で、筆者が京都大学の機械工学科の学部学生、大学院学生に講義してきた内容を抽出して述べたものである。

本書においては、始めに基礎的知識を得る意味で、表面性状の観察方法と表面の性質、接触と摩擦、腐食の基礎などを説明した。環境脆化は本書の範囲外であるが、環境疲労に関係するので、ごく簡単に説明したのち、摩耗、

環境疲労をやや詳しく述べた。その他の表面損傷として転動疲労，キャビテーション・エロージョン，フレッティングについて簡単に解説したものである。内容は多岐にわたっているが，表面疲労と環境効果に重点がおかれていて，各種の損傷に互いに深い関係があることを認識されたい。なお，紙数の関係で説明を簡略化しており，詳細を知りたい人のためと，データの出所を明らかにするため，各章末に文献をあげてある。

本稿を書くことができたのは，筆者が若いころ，指導していただいた京都大学名誉教授 西原利夫先生によって得られた基盤と，多年我々の研究室で行なわれた研究の成果とがあったからである。西原先生はもちろん，共同研究をしてきた各位に厚く御礼申し上げる次第である。また国内外の文献を引用させていただき，それぞれの著者に謝意を表する。

1975 年 11 月

著 者

目 次

第1章 表面性状	1	3-2.c 腐食の種類	58
1-1 表面の観察	1	3-2.d 防食法	60
1-1.a 表面の形状	1		
1-1.b 表面の性質	8	第4章 摩 耗	63
1-2 表面の物理化学的性質	11	4-1 凝着摩耗	64
1-2.a 表面エネルギー	11	4-1.a 凝着摩耗の機構	64
1-2.b 固体表面の構造	13	4-1.b 荷重と速度の影響	67
1-2.c 吸 着	15	4-1.c 材料性質の影響	68
1-2.d 凝 縮	20	4-1.d 潤滑の効果	71
1-2.e 油 膜	21	4-2 アブレシブ摩耗	73
1-3 表面反応と機械的性質	21	4-2.a アブレシブ摩耗の機構	73
1-3.a 機械的活性化	21	4-2.b 材料性質の影響	76
1-3.b 吸着の機械的性質に 及ぼす影響	23	4-2.c アブレシブ粒子の影響	79
1-3.c 腐食の機械的性質に 及ぼす影響	26	4-3 疲労摩耗	80
1-4 表面層の機械的性質	27	4-3.a 疲労摩耗の機構	80
1-4.a 加工層	27	4-3.b 摩耗率	83
1-4.b 疲労強度に及ぼす表 面効果	28	4-3.c 疲労摩耗の例	85
1-3.c 疲労強度に及ぼす表 面処理の効果	29	4-4 腐食摩耗	90
		4-4.a 腐食摩耗の機構	91
		4-4.b 各種条件の影響	96
第2章 接触と摩擦	31	第5章 環境脆化	102
2-1 脆性接触	31	5-1 応力腐食割れの機構	102
2-2 弾性接触	34	5-2 破壊力学	104
2-3 摩擦面温度上昇	39	5-3 破 壊	108
2-4 摩 擦	43		
2-5 境界潤滑	46	第6章 環境疲労	110
第3章 腐 食	49	6-1 あらかじめ腐食をうけた 材料の疲労強度	110
3-1 乾 食	49	6-2 環境疲労の機構	111
3-2 湿 食	51	6-2.a 腐食疲労	112
3-2.a 電極電位	51	6-2.b SCC (H ₂ を含む) の 共存効果	118
3-2.b 分 極	54	6-2.c ガス環境中の疲労	121
		6-2.d 高温疲労	124

6・2・e 油中の疲労……………126	8・2・e 材 料……………169
6・3 応力状態と腐食疲労強度……………129	8・3 フレッシング疲労の機構……………171
6・3・a 速度効果……………129	8・4 フレッシング疲労の被害……………175
6・3・b 波形の影響……………132	8・5 フレッシング疲労に及 ぼす各種条件の影響……………176
6・3・c 応力の種類……………135	8・5・a すべり振幅……………176
6・4 腐食疲労による材料の劣化……………136	8・5・b 接触圧……………177
6・5 材質と環境……………137	8・5・c 速度効果……………178
6・6 表面処理……………141	8・5・d 応力種類……………179
6・7 防食法……………142	8・5・e 材料組合せ……………179
第7章 転動疲労……………148	第9章 キャビテーション ン・エロージョン……………183
7・1 転動疲労の機構……………149	9・1 キャビテーション・ エロージョンの機構……………184
7・2 各種条件の影響……………156	9・2 キャビテーション・ エロージョンに及ぼす 各種条件の影響……………189
7・2・a すべり率……………156	9・2・a 液の物理的性質……………189
7・2・b 潤滑剤……………159	9・2・b 液の化学的性質……………190
7・2・c 転動体の寸法効果……………162	9・2・c 材料の耐エロージョ ン性……………192
7・2・d 表面仕上げ……………163	9・3 油中におけるエロージョン……………194
第8章 フレッシング……………165	索 引……………199
8・1 フレッシング摩耗の機構……………165	
8・2 フレッシング摩耗に及 ぼす各種条件の影響……………167	
8・2・a すべり振幅……………167	
8・2・b 接触圧……………167	
8・2・c 振動数……………168	
8・2・d 環 境……………168	

第1章 表面性状

表面は完全に清浄にすることができないので環境の影響をうけているが、そのほか物理的、化学的に材料の内部とは異なった性質をもつ、種々の表面現象はこのような表面の性質に支配されるが、表面の幾何的な形状も大きい影響をもっている。また表面がその処女状態より損傷するに従って、その形状と性質が変化するので、表面の接触や損傷を考えると、まず表面の形状と性質を観察する必要がある。始めに、このような観察の技術と表面の性質について説明しよう。

1・1 表面の観察

1・1・a 表面の形状*

一般に材料表面は比較的規則正しく大きいうねりと、うねりの中に細い凹凸をもち、普通後者をあらさという。この凹凸の断面形状が図1・1のような場合、数式的には

$$y(x) = a_0 + a_1 \cos x + a_2 \cos 2x + \cdots \\ + b_1 \sin x + b_2 \sin 2x + \cdots$$

なるフーリエ級数に展開でき、低次の係数が小さく高次の係数が大きいとき、うねりが小さくあらい面をあらわす。しかし、うねりとあらさをこのように規定することは実用的ではなく、しばしばうねりとあらさは比例的であるので、ある基準長さをサンプル長さとしてその間のあらさが用いられる。

サンプル長さを大きくとるとうねりの成分が入るが、小さくとるとあらさをあらわすことになる。電気的なあらさ測定装置では低周波成分を電気的に除去することによって、うねり成分をとり去ること

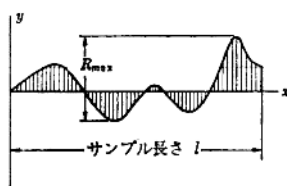


図 1・1 表面形状のモデル図

* topography

(2) 第1章 表面性状

ができる。この限界の波長をカットオフ*値といい、サンプル長さと等しく 0.8 mm とするのが標準とされている。

何らかの方法で図 1・1 のような表面の断面曲線が得られたとき、凹凸差の最大値を最大あらし $R_{\max}$ として用いる。また基準長さの間でその上下の面積が等しくなるような直線を中心線として引いて、これより得る算術平均値

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx \quad (1.1)$$

を中心線平均あらしという**、また二乗平均あらし***は

$$R_{\text{rms}} = \left[\frac{1}{l} \int_0^l y^2 dx \right]^{1/2} \quad (1.2)$$

であらわされ、表面あらしの標準偏差に相当する。さらに十点平均あらしとして中心線に平行な直線のうち、高い方から 3 番目の山頂を通る直線と、低い方から 3 番目の谷底を通る直線の間隔を R_z として用いることが規格されている。ISO では最高から 5 番目までの山頂の平均値と最低から 5 番目までの谷底の平均値との差をもって十点平均あらしと規格されており、両者のあいだに有意な差は認められないとされている。さらに断面曲線上に円を転がし、中心の軌跡を表面あらしの基準曲線とする E システムのあらしも用いられる。大きい円を用いれば真直度が、それより小さい円を用いればうねりが、円の中心点の軌跡で得られる。

表面の形状は凹凸の高さだけでなく、その形も問題になることが多い。直線的な凹凸を考えたとき、一般の仕上面では傾角が $\theta = 6^\circ \sim 26^\circ$ といわれるが、摩擦、摩耗を対象とするときは θ や $R_a, R_{\max}$ だけでは十分でない。そこで、 l の範囲の $y(x)$ の最小値を $y(x)_{\min}$ とするとき、

$$K = \frac{\int_0^l \{y(x) - y(x)_{\min}\} dx}{l} \cdot \frac{1}{R_{\max}} \quad (1.3)$$

なる形状係数が用いられることがある。 K の値は $0 < K < 1.0$ であるが、 K が小さいほど突起が先鋭で接触や摩耗による表面形状の変化が甚だしく、 K

* cut off ** center line average roughness, RCLA とも書かれる。 *** root mean square roughness

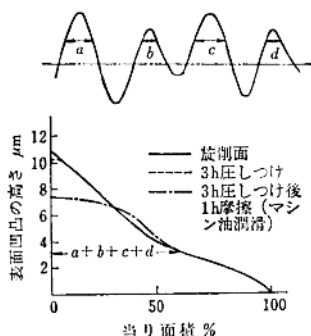


図 1-2 Abbott の負荷曲線とその接触による変化

軟鋼旋削面に硬鋼平滑面を押しつけた場合 ($p=0.37 \text{ kg/mm}^2$)

は 1 に近いことが望ましい。

また、山の最も高いところから、どれだけの深さで、何パーセントの当りが得られるかというあらわしかたがある。断面曲線を中心線に平行な線で細分して、その実質部の長さの和を連ねて図 1-2 のように描く。これを Abbott の負荷曲線* という。山の最も高いところで当り面積が 0%、谷の最も深いところでは当り面積が 100% で、表面が次第に摩擦したときの接触面積の変化を示すとされている。図は比較的あ

らい面を硬い平滑面におしつけた場合で、接触によって突起部は塑性変形するが、わずかな摩擦力を加えることによって負荷曲線の形が著しく変化している。負荷曲線の頭部の減少は摩擦によるよりも塑性変形が促進されたためで、もとの負荷曲線よりはみ出していることがみられる。またのちにも述べるように、摩擦は山から次第に摩擦するとは限らず、摩擦によって平滑な面があらくなることがあり、摩擦と直接つながると考えるのは危険であるが、接触状態や漏れについてはよい情報を提供する。面の押しつけによる接触面積の変化として、真実接触面積 A_r とみかけの接触面積 A_a との比 $\eta = A_r/A_a$ であらわした負荷曲線の形を示す実験式

$$\eta = b\varepsilon^p \quad (1.4)$$

の係数が表 1-1 で与えられている⁽¹⁾。ただし、 $\varepsilon = h/R_{\max}$ で、 h は山の最高点よりの深さで、これはまた二面の接近量である。

しかし表面の形状は非常に複雑なことが多く、このように、簡単に規定することが困難である。断面形状が不規則な凹凸をもつとき

表 1-1 負荷曲線の係数⁽¹⁾

表面処理	p	b
旋削, フライス削	2	1~3
研削	3	4~6
ポリッシング	3	5~10

* bearing curve

は、この形状をスペクトル解析することによって、表面の平均的な諸性質を知ることができる。いま、図 1.1 のような断面曲線が得られ、 x 点の高さを $y(x)$ 、 x より β だけ離れた位置の高さを $y(x+\beta)$ とするとき、自己相関関数は

$$R(\beta) = \frac{1}{l} \int_0^l y(x)y(x+\beta)dx \quad (1.5)$$

で与えられる。 $\beta=0$ としたとき、

$$R(0) = R_{rms}^2 \quad (1.6)$$

で、 $y(x)$ のパワーである。(1.5) 式を (1.6) 式で割った $\gamma(\beta) = R(\beta)/R(0)$ を自己相関係数という。 $R(\beta)$ のフーリエ変換をパワースペクトルといい、

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} R(\beta) \cos(\omega\beta) d\beta \quad (1.7)$$

であらわされる。 $R(\beta)$ は $S(\omega)$ のフーリエ逆変換で、

$$R(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) \cos(\omega\beta) d\omega \quad (1.8)$$

(1.5) (1.6) (1.8) 式より

$$R(0) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) d\omega = \frac{1}{l} \int_0^l y(x)^2 dx \quad (1.9)$$

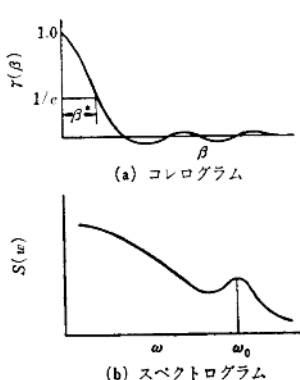


図 1.3 コレログラムとスペクトログラムの例

したがって、 $S(\omega)$ を ω の全域に沿って積分したものが $y(x)$ のパワー、すなわち R_{rms}^2 として得られる。 $R(\beta)$ または $\gamma(\beta)$ を β について示したものがコレログラム、 $S(\omega)$ を ω について示したものがスペクトログラムである。図 1.3(a) のコレログラムにおいて、 β の大きいとき、 $\gamma(\beta) \approx 0$ になり、 $y(x)$ と $y(x+\beta)$ の間に関係のないことを示し、 β が小さいとき $\gamma(\beta) > 0$ であり、 x と $(x+\beta)$ における y に相関のあることを示す。相関の及ぶ幅

原書缺頁

表 1-2 触針法 ($\rho=3\mu\text{m}$, $P=0.5\text{g}$) と
光干渉法 ($\lambda=0.55\mu\text{m}$) の比較

材 料	か た さ H_v	仕上エメ リー番号	$R_{\text{max}} \mu\text{m}$	
			触 針 法	光干渉法
Cu {	90	1000	0.33	0.43
		2000	0.23	0.33
0.1% C 炭素鋼 {	170	600	0.40	0.48
		1000	0.25	0.31
0.9% C 工具鋼 {	590	600	0.28	0.30
		1000	0.20	0.23

1000~50000 がよく用いられているが、断面曲線は一般に縦と横の倍率が、著しく異なって表示されているので注意を要する。断面形状を電気信号で送り、 R_a を直接知り得るなど便利な点がある。

また測定物に光線定盤を接して、これを通して単色の平行光線をあてる光干渉法* もよく用いられる。両者の間隔が波長 λ の $1/4$ の奇数倍のとき、光線定盤よりの反射波と試料面よりの反射波の行路差が $\lambda/2$ の奇数倍になって打ち消しあって暗い線ができる。また間隔が $\lambda/4$ の偶数倍のところでは明るい線ができて、明暗の縞を生じる。隣接した干涉縞は試料の高さが $\lambda/2$ だけ異なった位置を示す。実際には光線定盤を試料面に直接あてるのではなく、試料面に直角方向に置いて、それぞれの反射光を等距離の位置で合成する方法がとられる。仕上面や摩擦面のように方向性をもつ試料面と光線定盤とが小さい角 α で傾いているとき、試料面の形状を示す曲線がほぼ平行に得られる。この縞曲線の平均間隔を m 、一つの縞の凹凸の高さを a とすると、 $\alpha=1/m \cdot \lambda/2$ であるので、最大あらさは

$$R_{\text{max}} = \frac{a}{m} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (1-10)$$

で与えられる。 $\lambda=0.3\sim 0.6\mu\text{m}$ で約 $0.03\mu\text{m}$ のあらさが測れる。とくに平滑な面の測定には半透明な接触ガラスを用いて、試料面との間で反射を繰返す多重光束干渉法が用いられ、この方法は結晶の劈開面の観測やき裂先端のひずみ集中の測定に応用される。

触針法は先述の種々のあらさ表示に関する量的情報を与えてくれるが、軟い材料では塑性変形のためあらさが小さく得られる。光干渉法ではこのよう

* interferometry method

なことがないが、 $1\mu\text{m}$ 程度以上のあらい面やランダムなあらさをもつ表面に適用が困難である。各種のかたさとあらさをもつ材料の触針法と光干渉法の比較を表1.2に示す。

間接的な表面の検査法としてモアレ縞* が用いられる。すだれを2枚合せて光線を通すと縞模様がみえる。この波形をモアレ縞とい

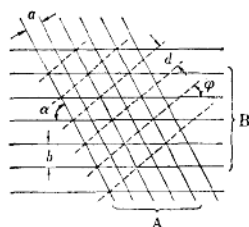


図 1.5 モアレ縞の説明図

う。いま間隔 a の縞をもつ格子 A と、間隔 b の縞をもつ格子 B が角 α をなして重ねられるとき、図 1.5 にみえるように、B と φ の角をなし、 d の間隔をもつモアレ縞ができる。この間の関係式はつぎのように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \sin \varphi &= \frac{b \sin \alpha}{\sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \alpha}} \\ d &= \frac{ab}{\sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \alpha}} \end{aligned} \right\} \quad (1.11)$$

$\alpha=0$ 、すなわち両格子が平行のとき、 $\varphi=0$ で

$$d = ab/(a-b)$$

d に対する A 格子の 1 ピッチの比、すなわち

$$d/a = b/(a-b) = m \quad (1.12)$$

をモアレ倍率という。 $a \approx b$ のとき非常に大きい拡大率が得られる。結晶の上に非常に薄い結晶板を重ねることによって転位を電子顕微鏡で観察した例がある。材料表面に格子を焼き付けておき、同じ間隔の透明格子を重ねることによって、荷重を受けたときのひずみ分布、とくにき裂先端のひずみ分布が測定される。

表面の形状を直接観察する方法として、試料表面とわずかな角度をもつ断面を作り、顕微鏡その他で観察する斜め切断面法**がある。傾斜角を α すると、縦と横の倍率の比は $\text{cosec } \alpha$ になる。断面を作るとき、縁のだれと表面凹凸の破損を防ぐため試料を硬質樹脂に埋めこむが、その前に試料とかたさの近

* moiré fringe ** taper section method

い金属を蒸着またはめつきしておくのがよい。

1.1.b 表面の性質

金属のような不透明体の表面検査には反射光線による光学顕微鏡が使用される。ポリシした金属表面には非晶質に近いベイルビ層* があり、このままでは普通光沢面がみられるだけである。表面を適当にエッチングすると、ベイルビ層がとれて結晶面に光があたり、各結晶の方位により反射光線の具合が異なり、各粒子が区別されるとともに、化学反応速度の相異のため着色に差があつて組織が明らかにされる。また粒界は格子ひずみや不純物のため、とくに腐食が進むので粒界が明らかにみられるようになる。エッチング剤は検査しようとする金属材料と目的に応じたものが知られており、鉄鋼には普通1~5%硝酸アルコール溶液(nital), 4%ピクリン酸アルコール溶液(picral)が、不銹鋼には硫酸銅の酸溶液、銅合金にはアンモニア水と過酸化水素の混合液が用いられる。電解研磨を行なうときには表面の研磨とエッチングを兼ねることができる。

顕微鏡にて2点として見分け得る最短距離、すなわち分解能を ϵ 、光の波長を λ とすると、

$$\epsilon = 0.61 \lambda / NA \quad (1.13)$$

NA は開口数**で、 $NA = n \sin \frac{\alpha}{2}$ である。ここに n は対物レンズと試料間の媒質の屈折率、 α は開口角である。たとえば、 $\lambda = 0.61 \mu\text{m}$ の黄色光を用い、 $\alpha = 90^\circ$ とすると、空中では $n=1$ より $NA=0.707$ 、 $\epsilon = 0.51 \mu\text{m}$ であるが、対物レンズと試料の間にセンダン油を挿入すると $n=1.51$ より $\epsilon = 0.34 \mu\text{m}$ に分解能が向上する。なお、表面の対照を強調する光学的方法として暗視野法、偏光法、位相差法などが応用される。

光の波長には限度があり分解能が制限されるので、波長の短い電子線による電子顕微鏡が用いられる。 h をプランクの定数、 m を電子の質量、 e を電荷とすると、 E なる電圧で加速される電子の波長 λ は

$$\lambda = h / \sqrt{2 meE} \simeq \sqrt{150.3/E} \text{ \AA} \quad (1.14)$$

* Beilby layer ** numerical aperture

で与えられる。 $E=100\text{ kV}$ にすると、 $\lambda \approx 0.04\text{ \AA}$ であり、分解能 δ は $10\text{ \AA}$ 以下になり、倍率は 10 万倍以上まで可能になる。陰極より出た電子は磁場または電場で光学レンズと同様に集光、結像し、蛍光板あるいは乾板上に拡大像を示す。試料は電子が透過できるように、普通カーボン・レプリカがとられる。試料の表面に少量の酢酸メチルを溶媒としてたらし、アセチル・セルロースの膜をその上にはる。これを剝して、剝離面を上にしてガラス板上におき、上より炭素を蒸着させる。さらに凹凸を明らかにするためには Cr その他の重金属の薄片を高真空中で加熱して、その原子をレプリカに斜方向から蒸着させるシャドウイングを行なう。そのうち、溶媒中でセルロース膜を溶解除去し、レプリカをメッシュの上にとって試料として用いる。シャドウイングの投射角が小さいとき表面の凹凸は長い影を作り、その長さで投射角より突起の高さが計算される。

レプリカをとらないで直接電子顕微鏡で観察できる走査型電子顕微鏡* がある。電子ビームを非常に小さい点に焦点を結ばせて試料面に入射し、試料面より出る二次電子線をブラウン管に結像させる。入射電子線をスキャンニングして試料面の拡大像を得る。分解能は入射電子ビームの直径によるので、 $100\text{ \AA}$ 程度であるが、倍率が低倍率より連続的に変化できるので、観察する場所をみつけ易い。さらに、この顕微鏡の特色は焦点深度が大きいことで、表面の凹凸の状況が大そう見やすいので、破面解析などに有効である。のちに示す図 6-12 はその例である。

また電子ビームを試料にあてると、材料の性質に応じた X 線が放射されるので、X 線を解析することによって表面の成分を知り得る。これを X 線マイクロアナライザ** といい、細束の電子ビームで試料の表面をスキャンニングし、知ろうとする元素の特性 X 線だけを通るようにして、ブラウン管上の明るさでその成分の分布を知ることができる。走査型電子顕微鏡には X 線マイクロアナライザを併設することができる。

表面の結晶格子の状態を知るためには X 線回折が用いられる。結晶の表

* scanning electron microscope (SEM) ** X-ray micro-analyzer

面に X 線を入射すると、その波長 λ は格子面間距離 d に近いので、各格子面での反射が互いに干渉して回折し、

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1 \cdot 15)$$

を満足する方向に反射光束が得られる。これを Bragg の法則といい、 n は整数で、普通 1 である。そのため結晶格子の状態に応じた Laue 斑点のコントラストによって、結晶格子の局部的ひずみや不完全性が知られる。なお、単色 X 線によって得られる Debye-Scherrer の輪の半径より、内部応力の測定も行なわれる。X 線は透過力が強いので、ごく表面だけを見たいときは電子線によって回折を行なう。電子線の波長 λ は加速電圧 E によって自由に調整でき、数百ボルトにては $\lambda = 1 \sim 4 \text{ \AA}$ の低速の電子線が得られる。この電子線は物質に対する透過力が極めて小さく、数分子層の程度にすることができるので、電子回折は非常に薄い表面層の観察に適する。

表面の性質を論ずるとき、表面の電極電位や腐食電位が問題になることがしばしばある。基準となる電極と電解液中で電池を作って、両者の電位差を測定する。基準電極には標準水素電極* が用いられる。ガラス容器内に白金板を浸して 1 気圧の H_2 ガスを送ると、H 原子が白金面に吸着して水素電極となる。これによって測定された電位差を基準電位として用いるが、実際には取扱いが不便であるので照合電極が普通用いられる。照合電極としては、飽和甘汞電極** が用いられることが多い。これは KCl 飽和溶液中に Hg と Hg_2Cl_2 を入れたものであって、 25°C において標準水素電極に対して 0.2415 V の電位をもっている。測定しようとする物体表面へは甘汞電極を直接近づ

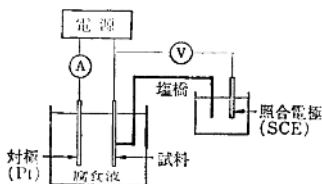


図 1-6 分極の測定回路

けないで、塩橋を用いて液間電位差の影響を減少させる。分極曲線を求めるには図 1-6 のように、白金または黒鉛の対極を用いる。二極間の電位差を測定するにあたって、電流を通じるとき分極を生じて値が変化す

* standard hydrogen electrode (SHE) ** saturated calomel electrode (SCE)

るので、電流をできるだけ通じない電位差計を用いることが必要である。電極電位の測定は腐食電位を求め、あるいは分極曲線を描くために用いられるが、その実際については第3章で詳述する。

1.2 表面の物理化学的性質

1.2・a 表面エネルギー

固体を構成する原子は相互の引力と斥力が平衡した状態で配列されている。しかし、表面においては周囲の原子の半分が除かれているため、表面原子が表面より内部の原子に及ぼす引力は、内部の原子が隣りの原子に及ぼす引力よりいくらか強くなる。その結果、表面の原子列は収縮しようとして、内部に圧縮、表面に引張りの応力を生じる。この表面引張りがいわゆる表面張力であって、この表面張力によって表面エネルギーをもち、環境と反応する。

液体の表面張力を考えると、液体内部の分子は6方向に結合されており、表面の分子は5方向に結合されている。したがって、内部の分子を表面にもってくるには全結合の $\frac{1}{6}$ を破壊すればよい。一方、分子を蒸気にするには6結合を全部破壊する仕事が必要であり、これがいわゆる蒸発潜熱である。すなわち表面張力は蒸発潜熱の $\frac{1}{6}$ である。たとえば、水分子の直径は $d \approx 3 \times 10^{-8}$ cm であり、室温での蒸発潜熱は約 2.5×10^{10} erg/g (600 cal/g) である。1 g の水を1分子の厚さで並べたときの面積は $1/d$ であるので、水の表面張力は

$$\sigma = \frac{2.5 \times 10^{10}}{6} d = 125 \text{ erg/cm}^2$$

と略算される。実測値は $\sigma = 115 \text{ erg/cm}^2$ である。金属の場合はこれが、金属とその融体との界面エネルギーに相当するが、金属は結晶系と、その面とによって結合が異なるので、上にのべたことはそのままでは成立しない。大體界面エネルギーは潜熱の $\frac{1}{2}$ になるといわれている。

固体のもつ全エネルギー U は内部エネルギーと表面エネルギーの和より

なる。これを内部エネルギーを変化しないで（塑性変形を伴わないで）2個の部分に引き離すとき、新しくできたそれぞれの面積を S とすると、 $2S$ の表面を作る仕事が必要であるので、全エネルギーは

$$U' = U - 2S\gamma \quad (1.16)$$

になる。ここで γ は単位面積の固体の表面エネルギーである。固体においては表面エネルギーと表面張力は一致しないが、表面原子がかなり移動性をもつので、両者は大体等しいと考えて扱われる。液体の表面張力の測定は容易であるので、熔融状態の表面張力で代用されることが多い。温度が低下すると表面エネルギーはやや大きくなるので、これより少し高い値である。しかし、熔融状態では表面エネルギーを最小にするため球状になろうとして、表面エネルギーに方向性がないが、固体では結晶方位によって表面エネルギーに相異がある。固体をある面で格子を乱さないで、表面積を増大することができれば、その仕事はその面の表面エネルギーである。一般には困難であるが、塑性変形しないで完全な劈開をする材料では、表面エネルギーが求められる。この場合にも、空中における劈開仕事は真空中のそれより著しく小さく、表面エネルギーはふん囲気の吸着に大きく影響されるものである。

結晶の表面エネルギーの方向性が岩塩についてつぎのように説明されている⁶⁾。岩塩は Na, Cl 両イオンよりなる立方晶であり、劈開は (100) 面で生じる。いま岩塩の立方晶に (110) 面に沿ってナイフを立てて衝撃を与えると、(110) で破壊するが、これに要する仕事は

$$U_1 = 2\gamma_{(110)}S_1$$

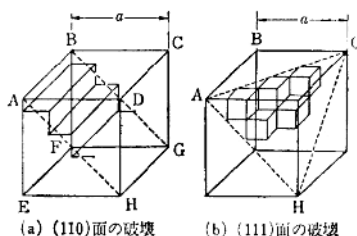


図 1.7 NaCl の破壊と劈開

となる。ここに $\gamma_{(110)}$ は (110) の面の表面エネルギー、 S_1 は図 1.7 (a) の ABGH の面積である。しかし実際の破壊は上に述べたように、ABGH 面ではなく、(100) に沿う劈開面のステップの集りである。ステップの総面積を S_2 とす