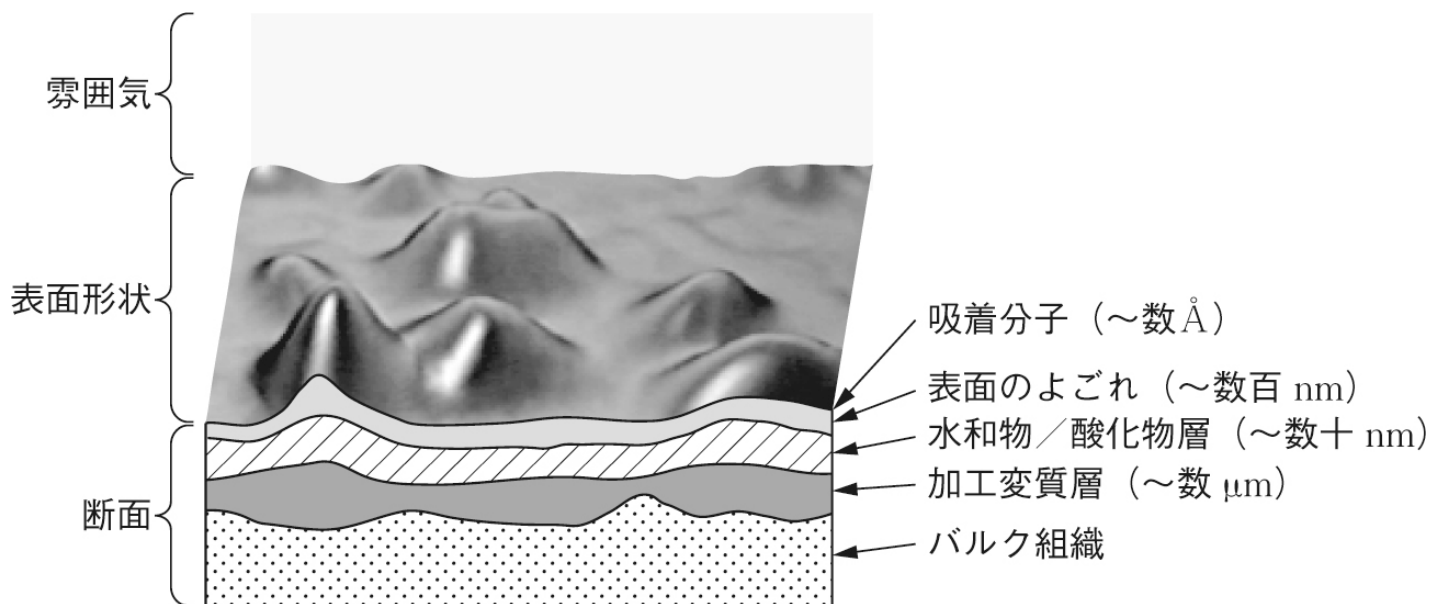


表面の計測・分析

表面測定・分析の目的と意義

固体表面は、**周囲の雰囲気とバルク固体との間を連続させる界面構造**を有している。ナノ・マイクロオーダーの構造は、より大きな表面構造であるサブミクロンオーダーのうねりや粗さの上にシームレスに形成されており、それぞれのスケールレベルにおける様々な因子が、表面物性およびトライボロジー特性に影響を及ぼしている。



表面形状(うねり、粗さ)

相手表面との接触状態を決定し初期なじみ過程に大きな影響を及ぼすとともに、二固体間の硬度差が大きい場合には、**アブレシブ摩耗の支配的要因**となる。

表面テクスチャリング(パターンニング)

表面性状をコントロールして、トライボ特性向上を図ることができる(**表面改質技術の1つ**)。



ナノオーダーからミリメートルオーダーまでの**広いダイナミックレンジでの高さ方向分解能**と、センチメートルオーダーの**広い測定領域**でないと、十分な特性評価ができない

表面元素分析

摩擦表面では界面構造を構成する元素種も増え、かつその構造も様々に変化

鉄：酸化物の種類、結晶構造の乱れにより、摩擦特性が変化

異種金属：凝着や合金化、複合酸化物などにより表面状態が複雑化

潤滑剤：分子の吸着、反応生成物により、表面が経時変化する



反応メカニズムを解明するためには、最表面の反応生成物を分析するだけでなく、深さ方向の3次元分析も必要

* 分析のために前処理を施した表面は、**存在していたはずの様々な情報が欠落した状態**にあることに注意

表面の機械的性質

硬さやヤング率は、摩擦面の弾性・塑性変形および真実接触状態などに直接影響する因子であるため、その定量的な評価は必要不可欠



ナノインデントーやSPM(走査型プローブ顕微鏡)などの利用により、硬質薄膜や反応生成膜などの表面極近傍の機械的特性が高い精度で測定できる



表面改質や潤滑油添加剤の設計などにも測定データが活用されるようになった

表面形状の測定技術

大別すると、**接触式**と**非接触式** (第2章でも説明)

分解能: 垂直分解能: 高さ方向の識別限界

水平分解能: 縦、横方向の識別限界

(接触範囲や照射範囲に関係)

測定範囲: 測定できる範囲 (コンピュータの容量に関係)

測定法による分解能と測定範囲

	プローブ	計測装置	垂直 分解能*	水平 分解能*	測定範囲*
接触式	ダイヤモンド針 AFMカンチレバー	触針式表面粗さ計 原子間力顕微鏡 (AFM)	1 nm 0.01 nm	10 nm 1 nm	25 × 25 mm 50 × 50 μm
非接 触式	光	レーザー変位式 3次元形状測定器 白色干渉光学式 3次元形状測定器 共焦点レーザー走査型顕微鏡	0.1 μm 0.1 nm 10 nm	10 μm 1 μm 0.5 μm	100 × 100 mm 10 × 10 mm 2 × 2 mm
	電子／ イオン	走査型電子顕微鏡 (SEM) 走査型イオン顕微鏡 (SIM)	空間分解能 2 nm 5 nm		1 × 1 mm

*分解能ならびに測定範囲はあくまでも目安。

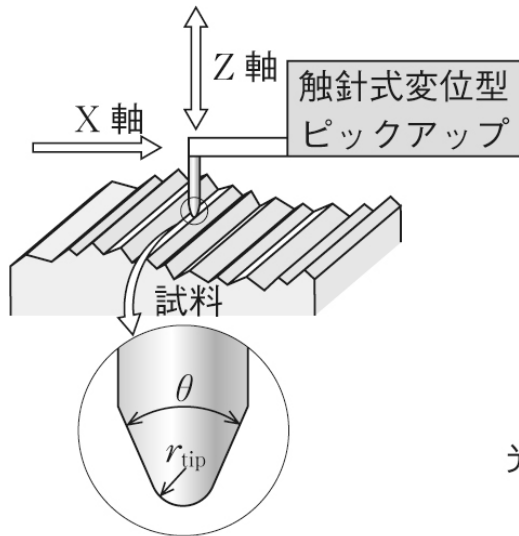
(1)接触式形状測定装置

・触針式

鋭い触針が表面に接触し、上下した変位を計測

・原子間力顕微鏡

原子間力が一定になるようにすきまを一定にするように上下させた変位を計測 → 実際には接触していない



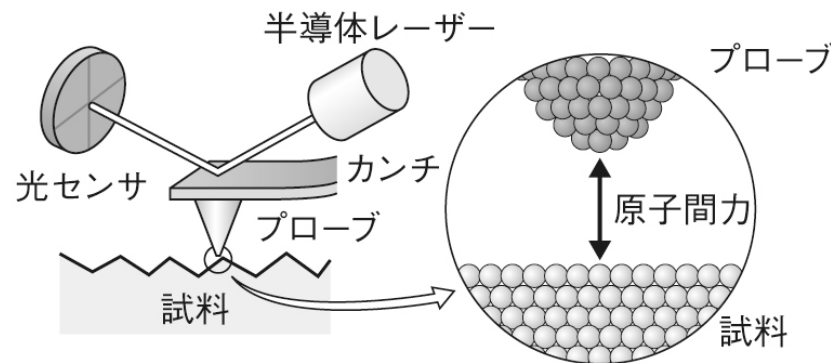
触針先端形状

$\theta = 60^\circ$ (または 90°) 円すい

$r_{tip} = 2 \mu\text{m}$ (または $5, 10 \mu\text{m}$)

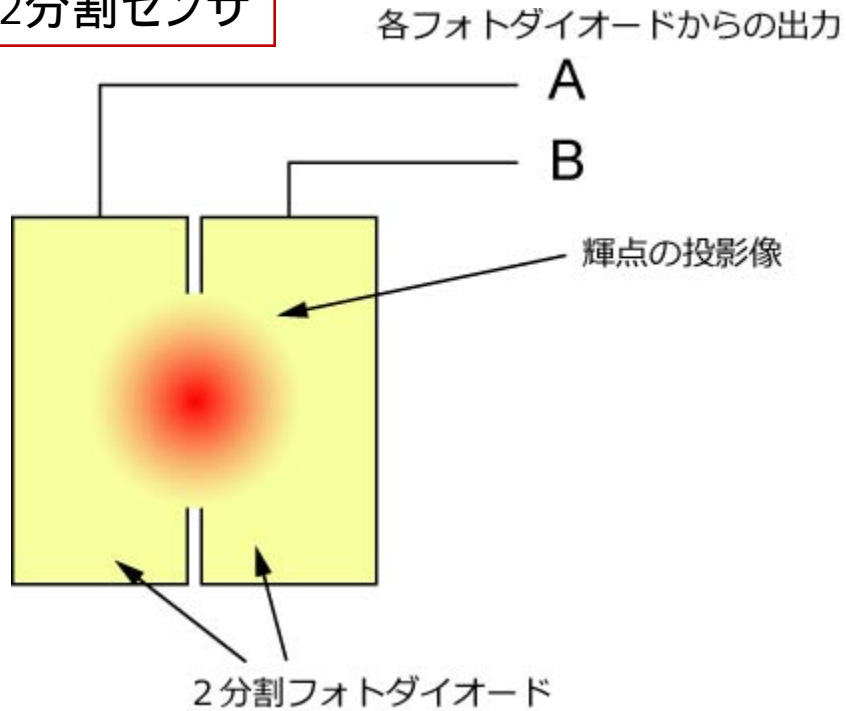
(a) 触針式表面粗さ計

分割光センサ面上のどこに反射光が当たるかで、変位がわかる



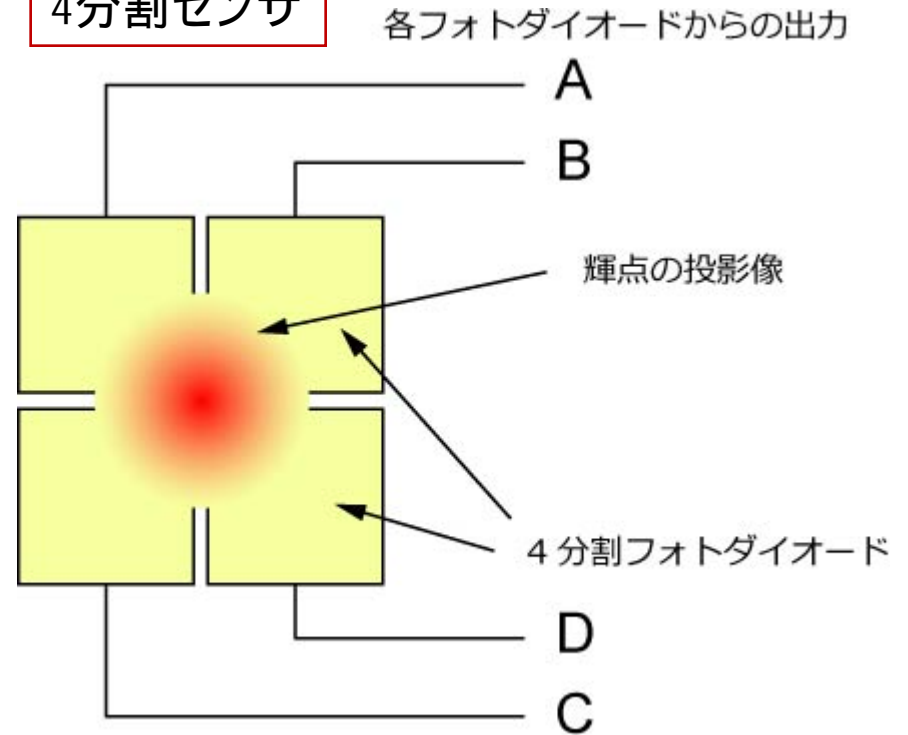
(b) 原子間力顕微鏡

2分割センサ



輝点のX位置: $A - B$

4分割センサ



X方向(画面の横方向とする)の変位

$$(A + C) - (B + D)$$

Y方向(画面の縦方向とする)の変位

$$(A + B) - (C + D)$$

6個アンプ
が必要



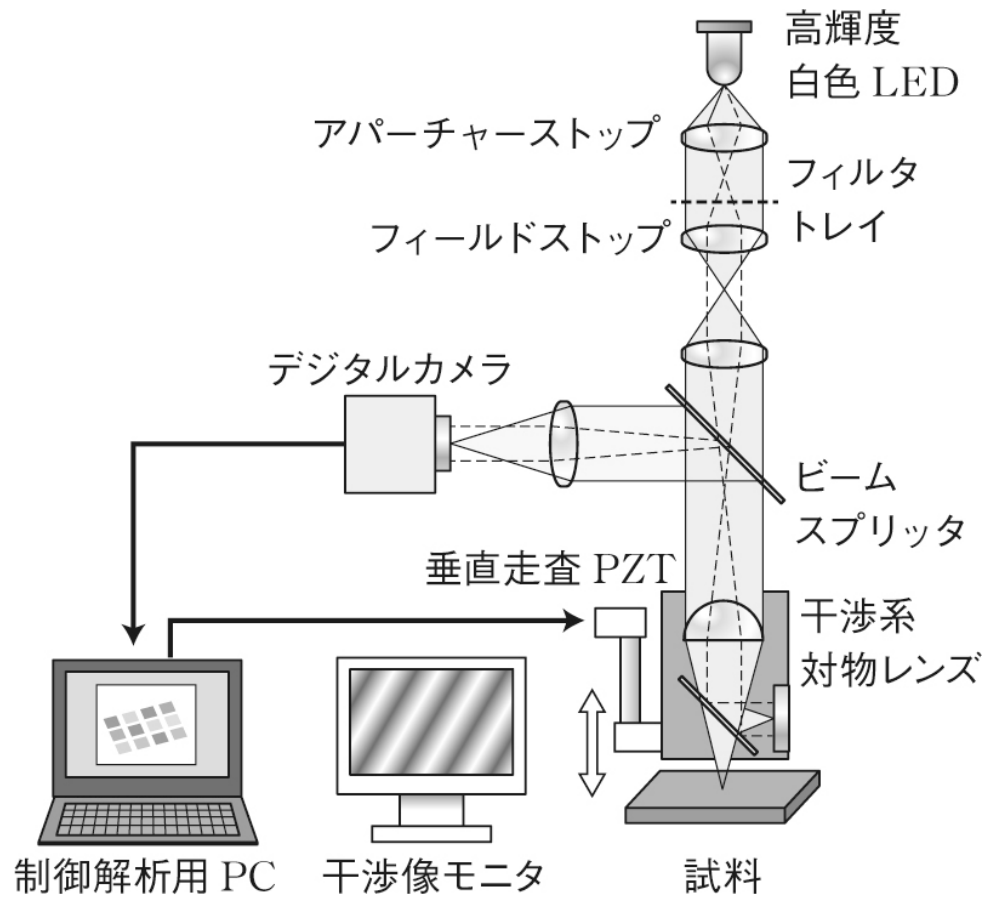
$$X: (A - D) - (B - C) = (A + C) - (B + D)$$

$$Y: (A - D) + (B - C) = (A + B) - (C + D)$$

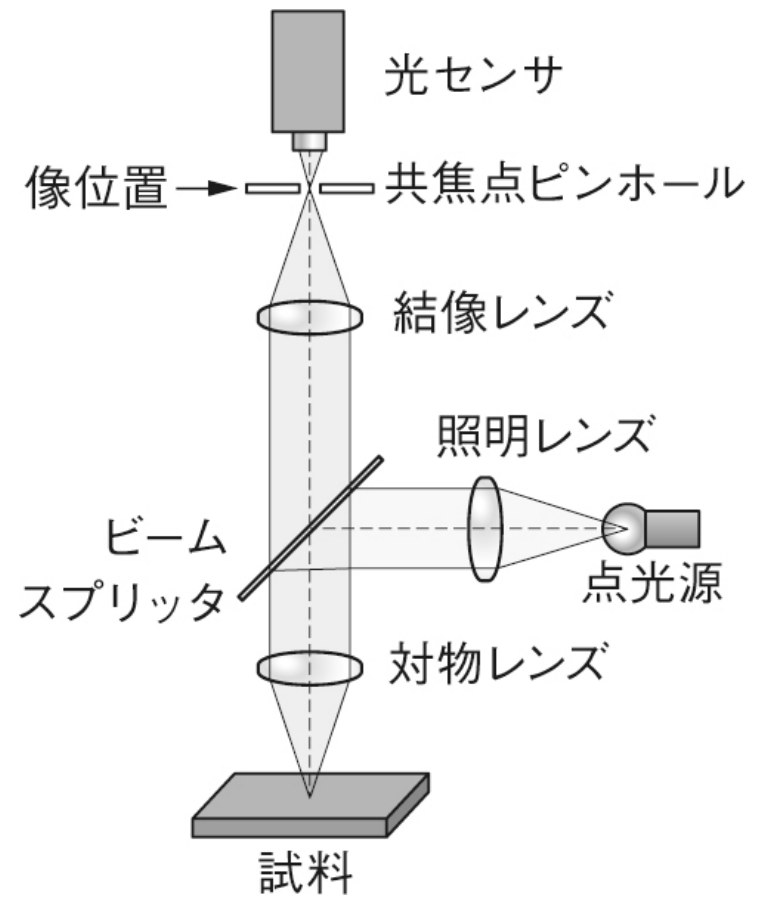
4個のアンプで済む

(2) 非接触式形状測定装置

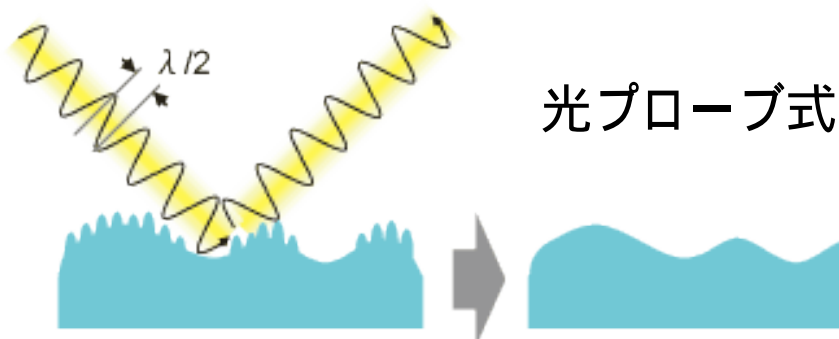
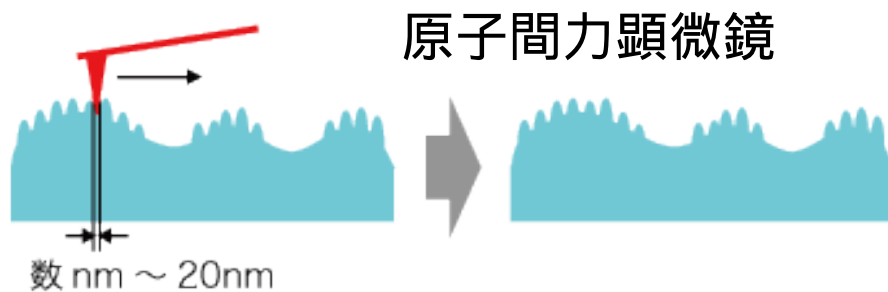
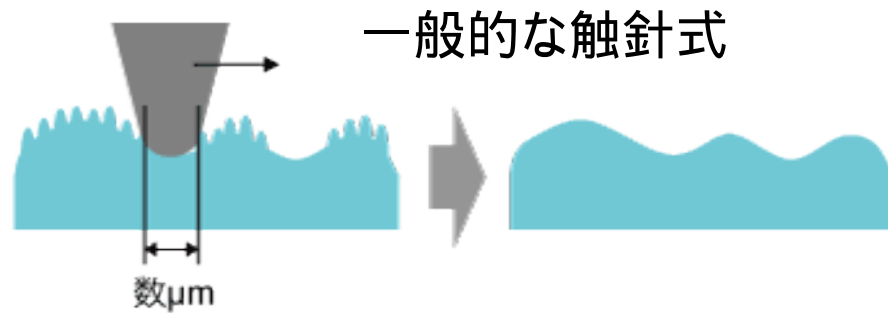
光プローブ: ビームを絞って**表面に焦点**を形成し、**焦点の大きさ**を維持するように**レンズや資料を上下させた変位**を測定



白色干渉光学系



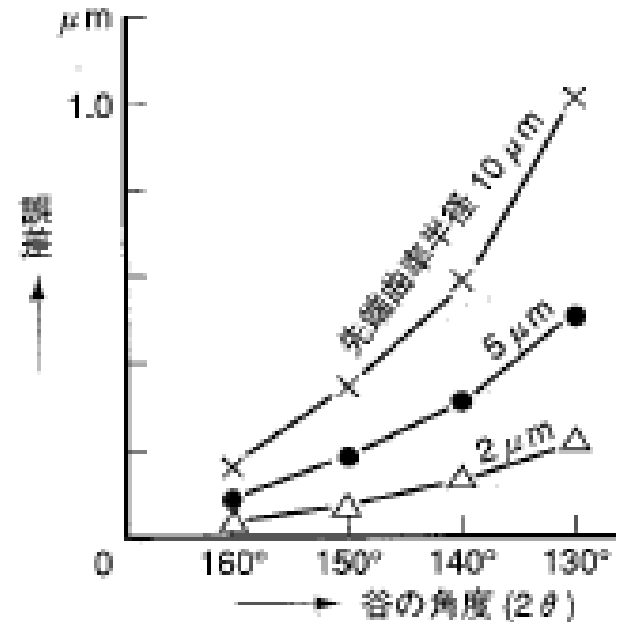
共焦点光学系



接触(焦点)の大きさに依存

横方向分解能の概念図

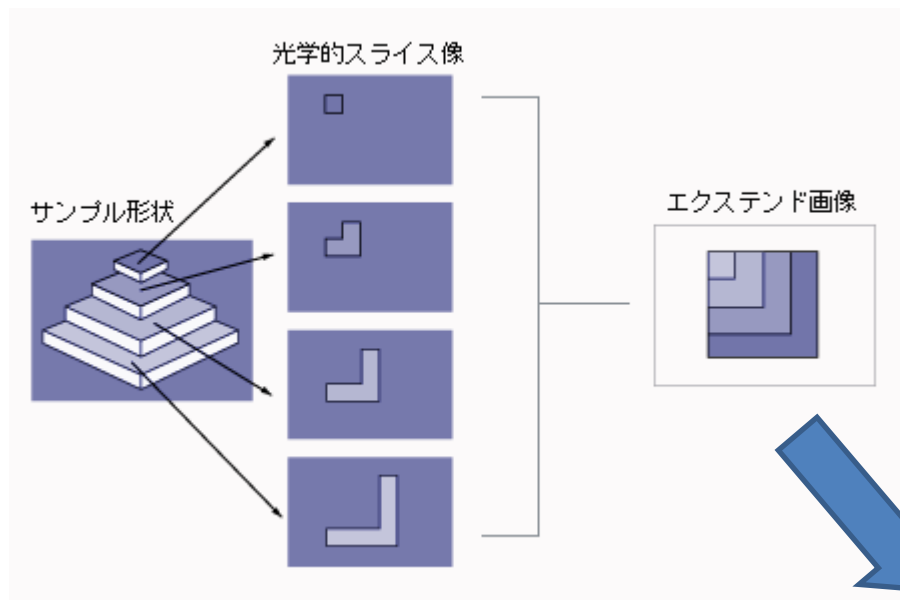
触針と測定面の
接触角度による
誤差も生じる



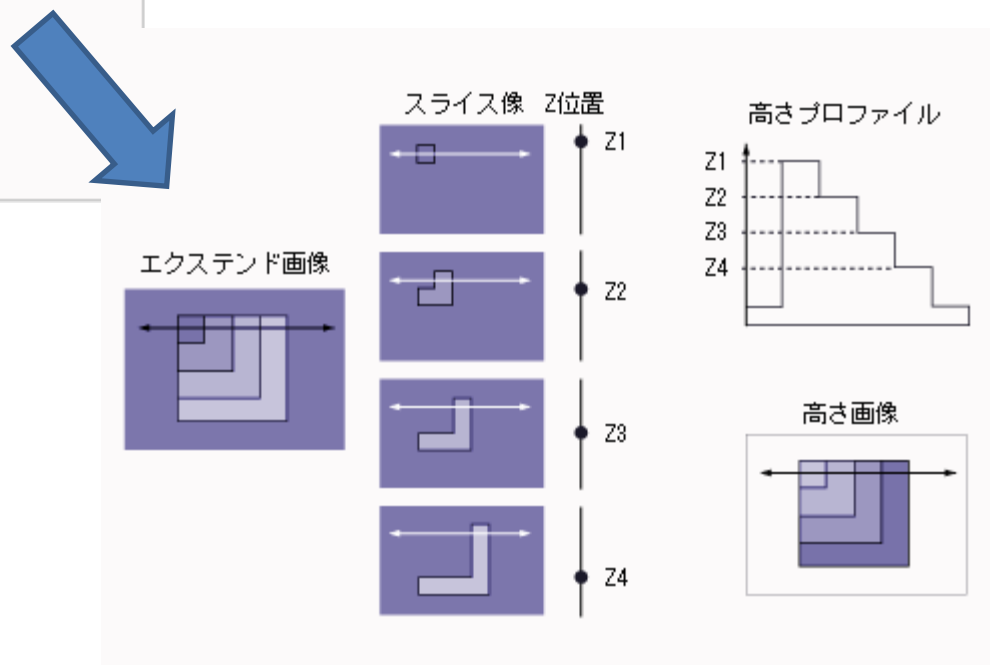
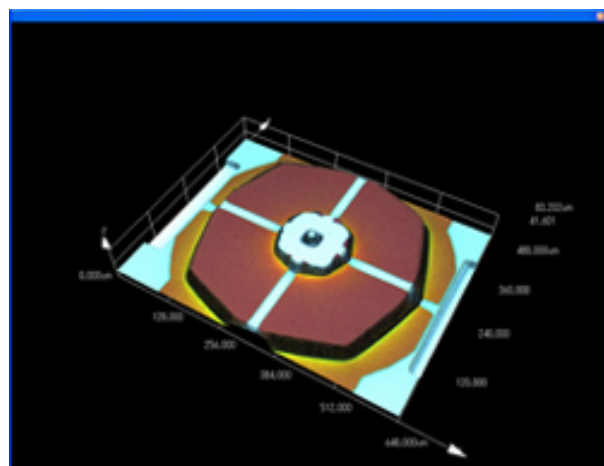
凹凸の傾斜による測定誤差

レーザ顕微鏡

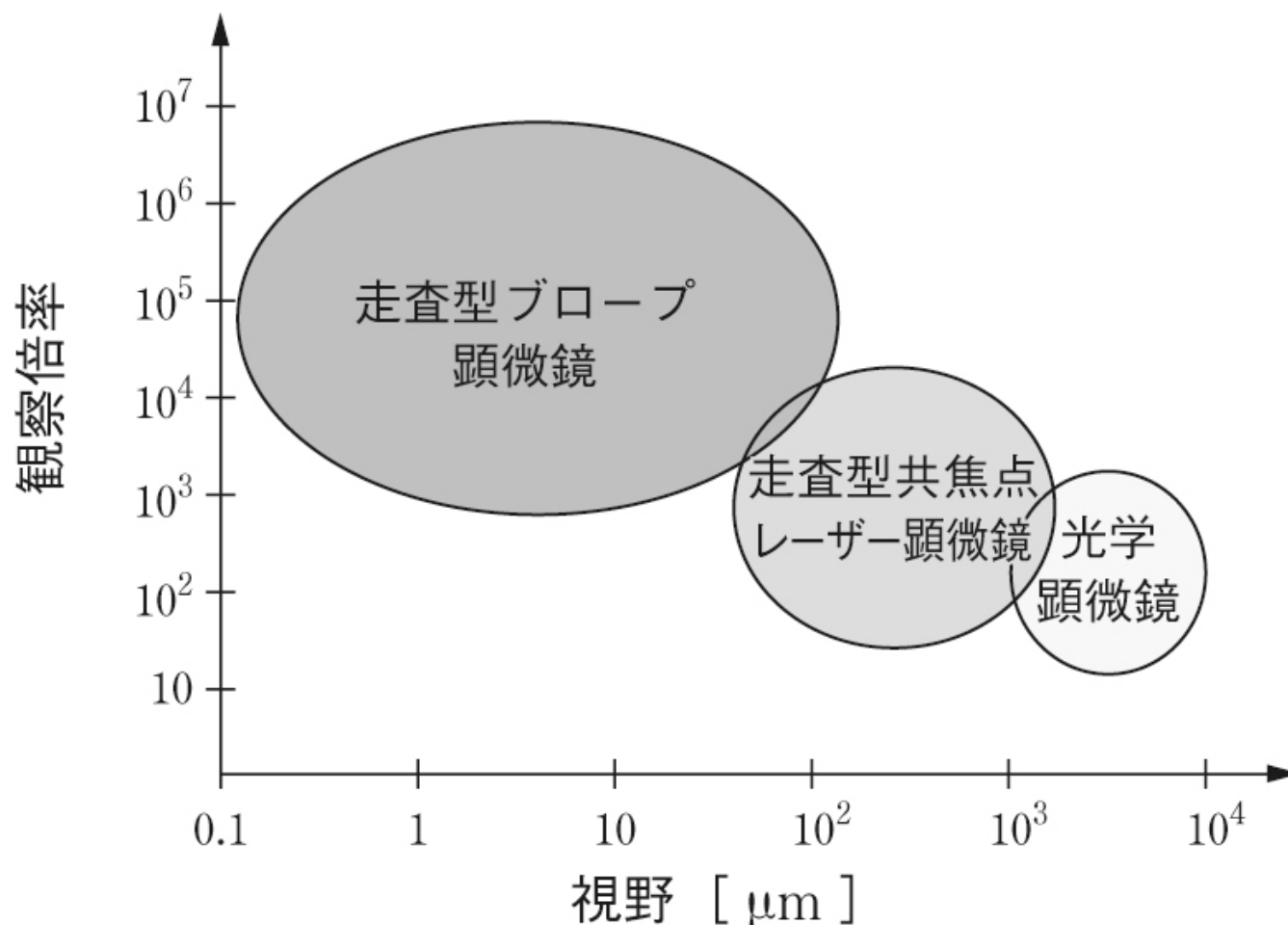
高さ情報と画像情報の両方が得られる



フォーカスの合った高さで
写真を撮り、それらを合成
するとすべての高さでピント
の合った画像が得られる



装置をうまく使えば、切れ目のない測定が可能となる



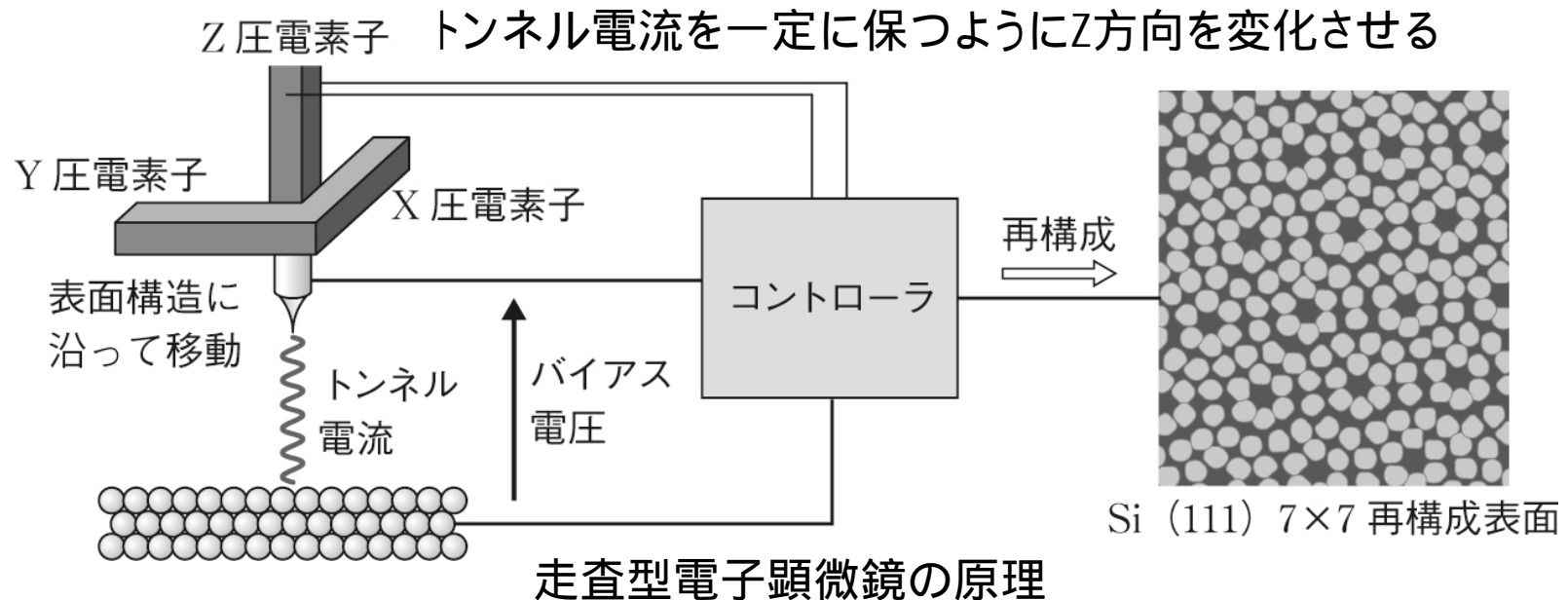
表面の計測・分析

「固体は神が創り給うたが、表面は悪魔が創った」



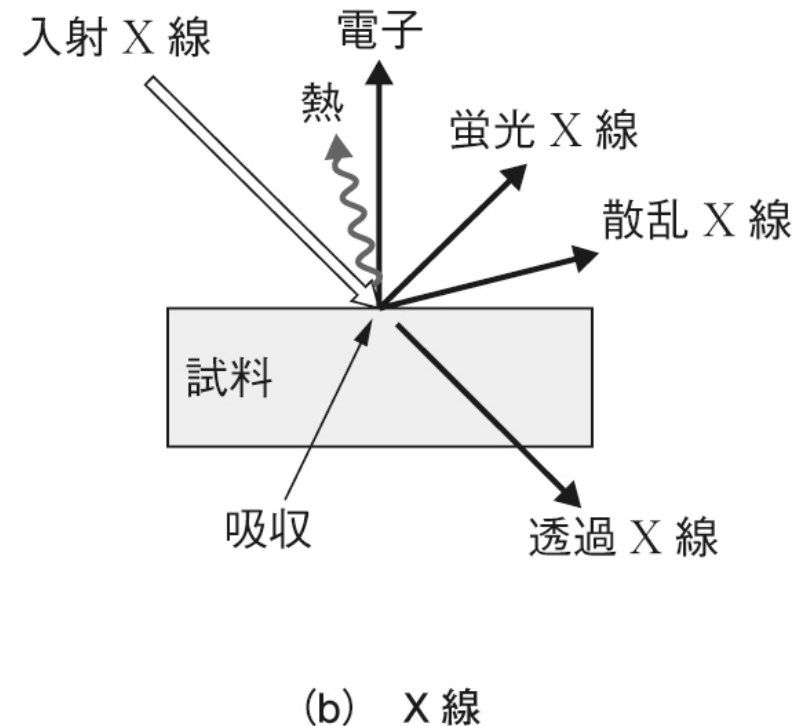
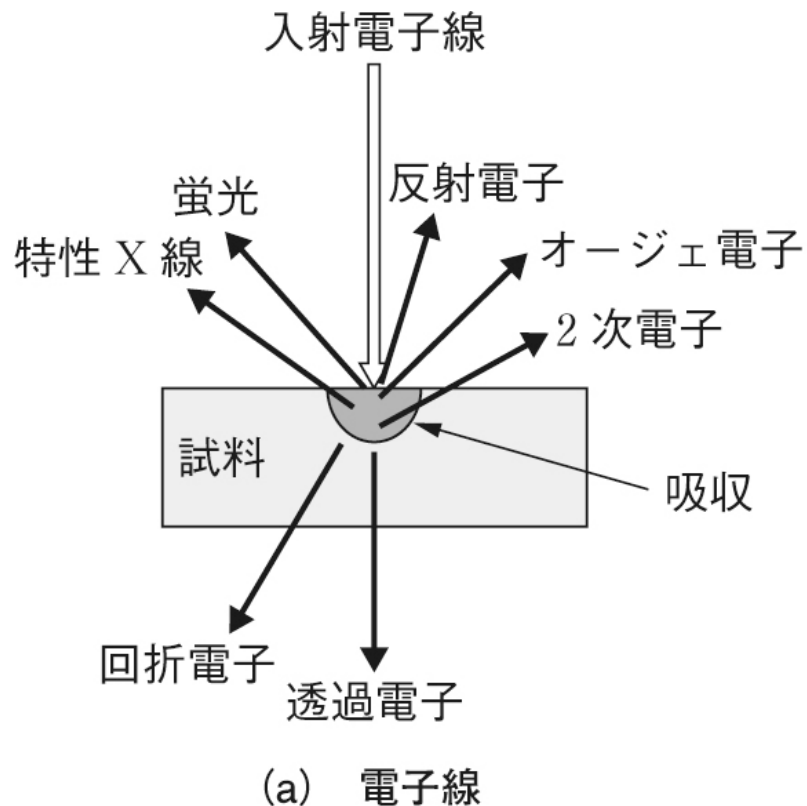
固体内部は素性がよいが、表面は複雑怪奇でよくわからない

表面の原子・分子レベル解析の草分け → 走査型電子顕微鏡 (SEM)



表面の化学組成、化学状態の分析

分析対象に電子，イオン，X線などを入射し，反射もしくは新たに放出される物質を検出する

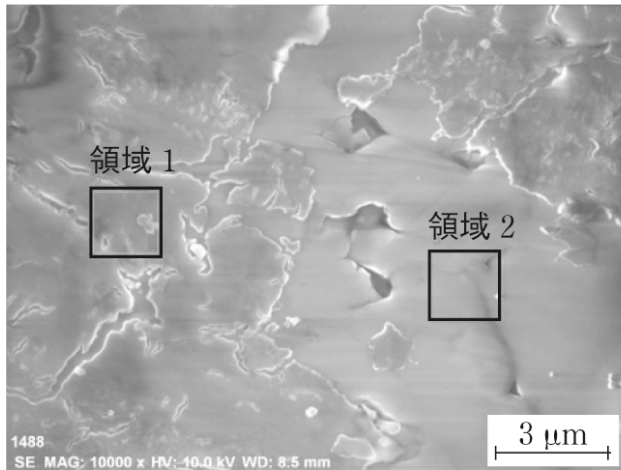


主な表面分析手法の名称と特徴

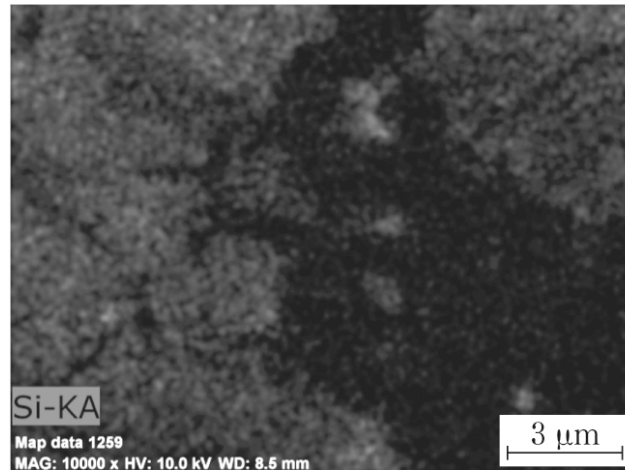
入射源	検出種	分析手法・装置	得られる情報
電子	透過電子 2 次電子 (後方散乱回折電子) 反射電子 オージェ電子 特性 X 線	透過型電子顕微鏡 (TEM) 走査型電子顕微鏡 (SEM) (電子線後方散乱回折法 (EBSD)) 電子エネルギー損失分光 (EELS) オージェ電子分光 (AES) X線マイクロアナライザ (EPMA)	固体内部の結晶構造 表面 3 次元形状 (結晶系や結晶方位) 構成元素と電子構造 元素の化学結合状態と分布 元素分布, 組成
イオン	2 次イオン 散乱イオン	2 次イオン質量分析 (SIMS) 飛行時間質量分析計 (TOF-SIMS) ラザフォード後方散乱分光 (RBS) 反跳粒子検出法 (ERDA)	微量元素分布や分子組成 元素, 組成 水素濃度
光	反射・透過赤外線 ラマン光 和周波光 偏光	赤外分光 (IR) フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) ラマン分光 (RAMAN) 和周波発生分光法 (SFG) 偏光反射解析法 (エリプソメトリー)	分子の構造や状態 分子の構造や状態 表面吸着分子の構造や状態 薄膜の屈折率や膜厚
X 線・紫外線	光電子	光電子分光 (XPS・UPS)	元素の化学結合状態と分布
X 線	2 次 X 線 回折 X 線	蛍光 X 線分析 (XRF) X 線回折法 (XRD)	元素組成 結晶構造, 残留応力
超音波	超音波	超音波顕微鏡 (Acoustic Microscope)	内部構造, 欠陥

・SEM-EDS法

SEMと元素分析を合わせた測定装置：**位置情報を特定して
元素分析ができる**

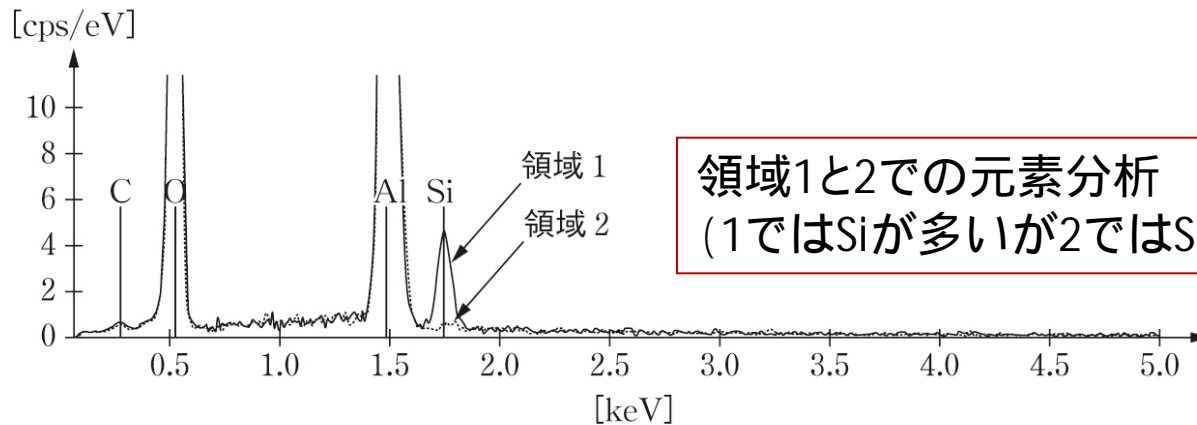


(a) アルミナしゅう動面の2次電子像



(c) アルミナしゅう動面の Si-K α 線像

左側写真の
Si元素の分布



領域1と2での元素分析
(1ではSiが多いが2ではSiが少ない)

(b) 領域1と領域2からの特性X線スペクトルの比較 (Si-K α 線のピークに違いが見られる)

・X線光電子分光分析法 (XPS)

X線を表面に照射することで、
このときに放出される電子の
エネルギー状態から、表面
の元素種とその結合状態に
関する情報を得る分析法

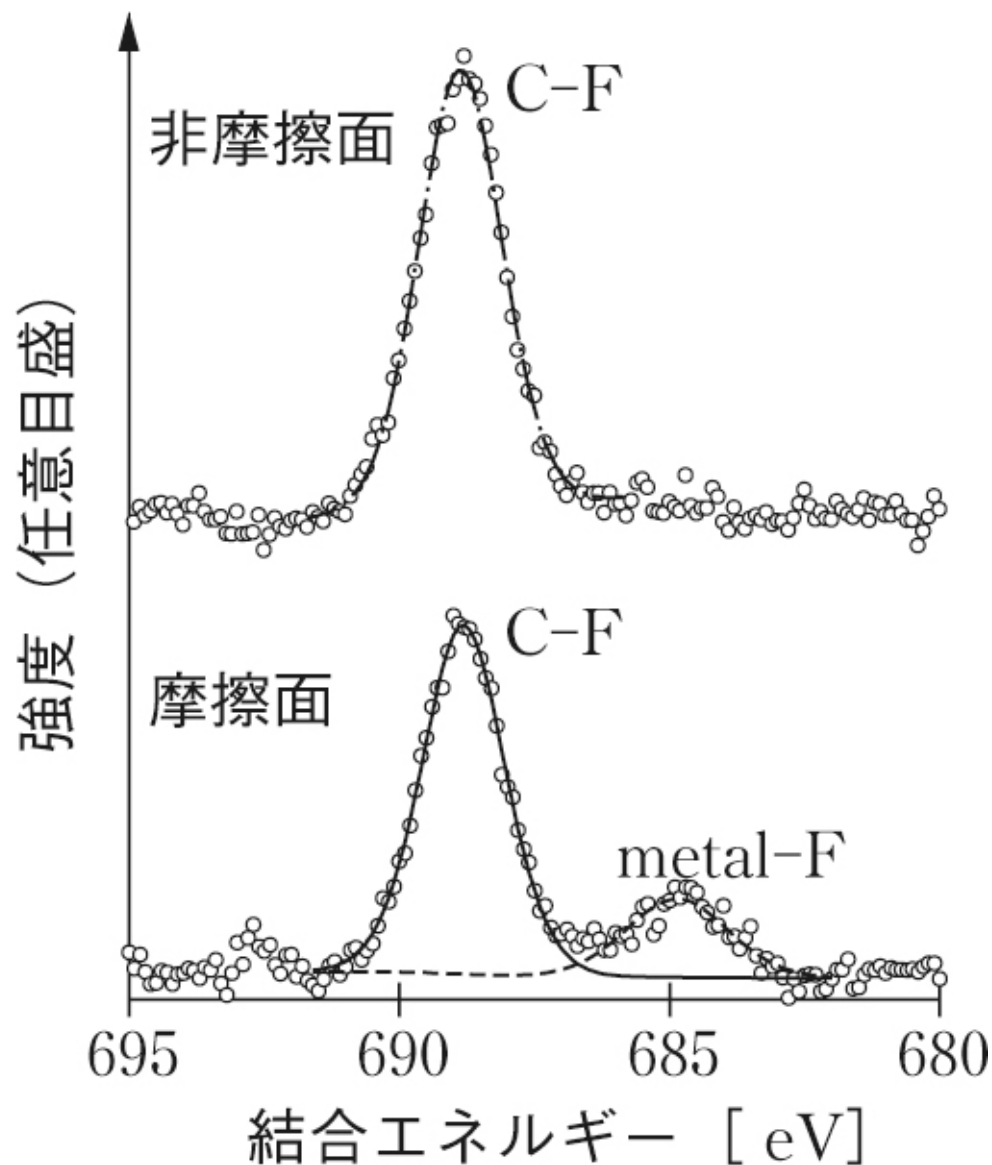
フッ素の結合エネルギー

C-F: イオン液体の成分

metal-F: フッ素が金属
と反応

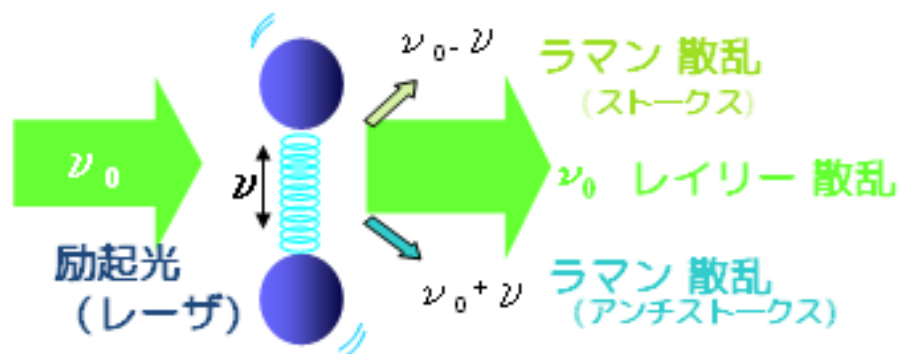


摩擦面では、イオン液体と
鉄が反応して、化合物が
できていた

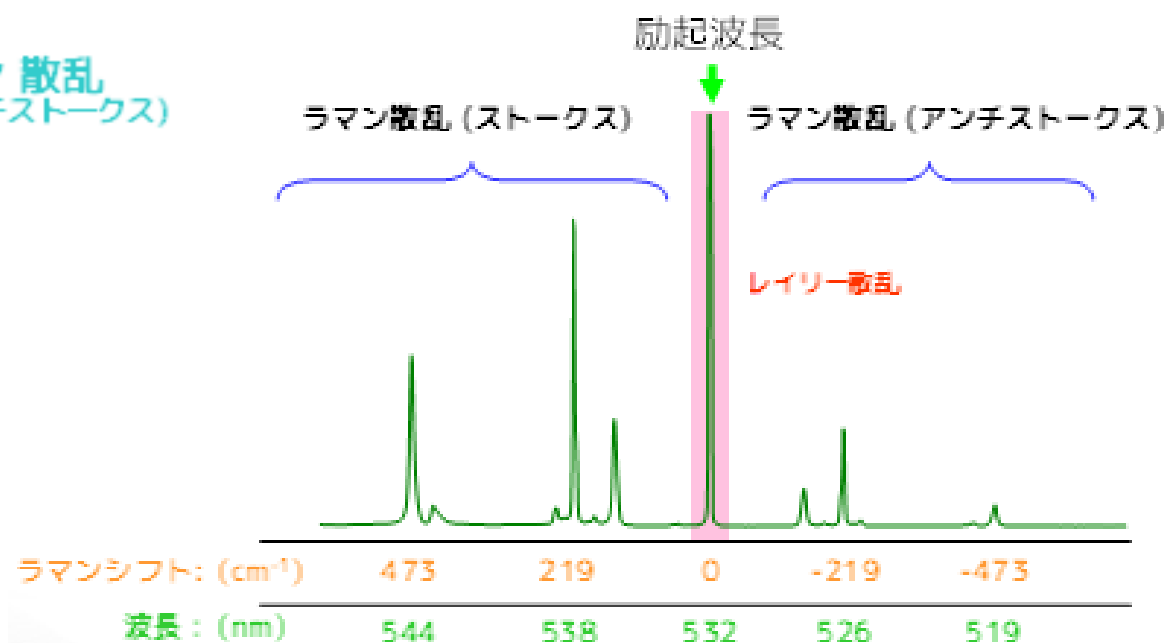


・ラマン分光法

表面に振動数 ν_i の光を入射した際に、表面分子とエネルギーのやり取り(非弾性衝突)をしたラマン散乱光の振動数($\nu_i \pm \nu$)より、分子の化学結合状態に関する情報を得る分析法



ν : 分子の振動数
 ν_0 : 励起光の振動数



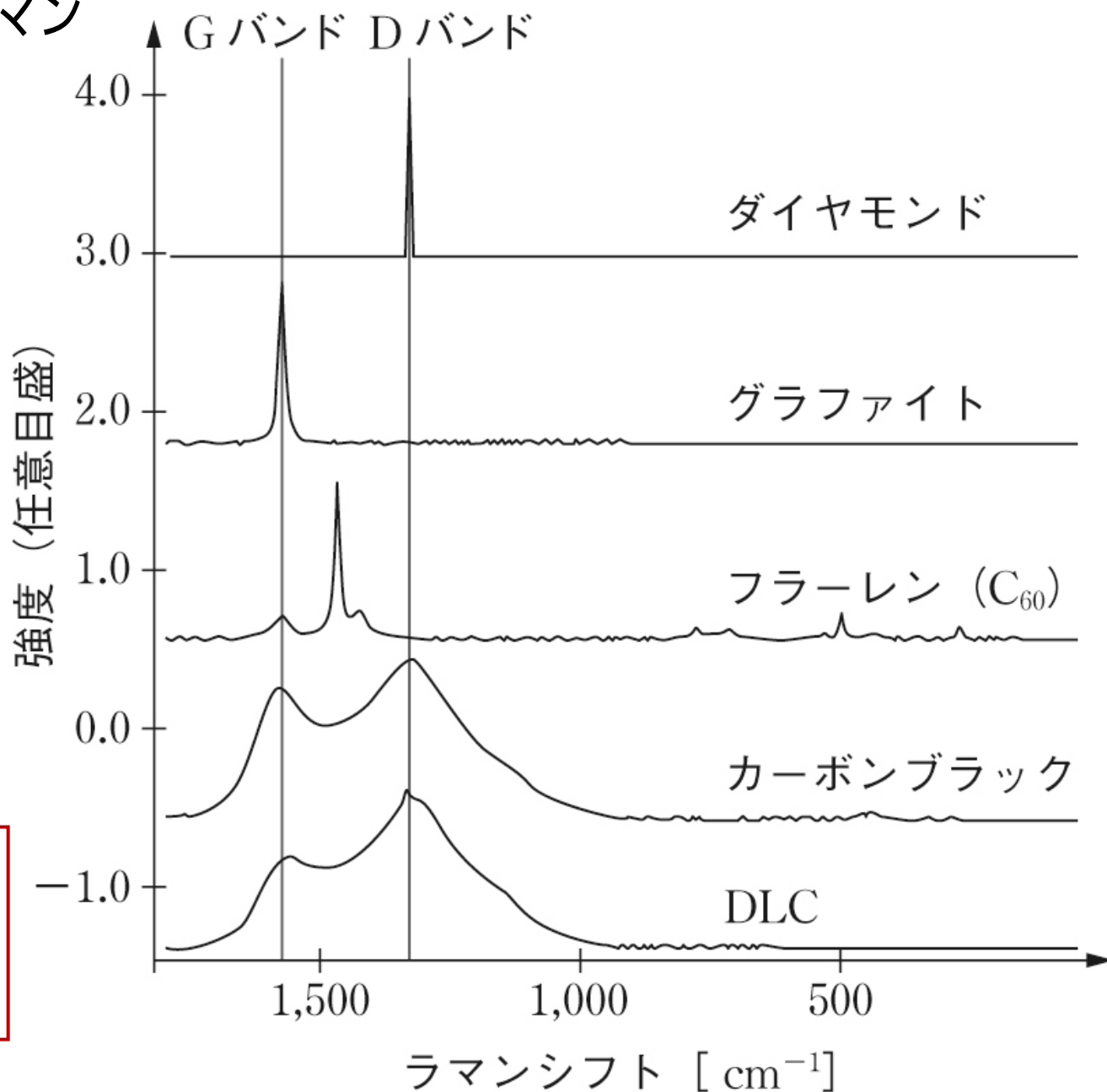
炭素系材料のラマン 分光スペクトル



炭素という同じ
元素であっても
結晶構造や
分子量などで
ラマンスペクトル
は異なる



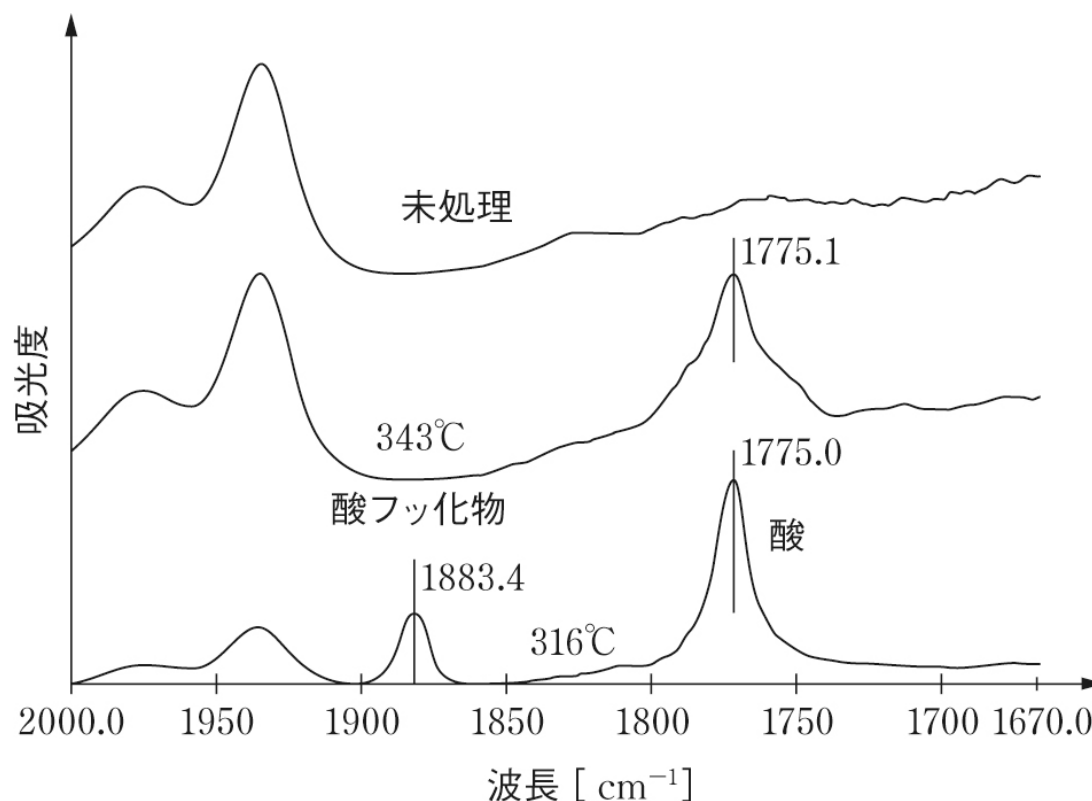
炭素系材料の
分析には非常に
有効な方法



・赤外線分光法

物質に赤外線を照射すると、物質を構成する分子の振動・回転を励起することによってエネルギーの吸収が起こる。この赤外線吸収(IR)スペクトルを測定することによって、分子の構造や状態に関する情報を得る方法

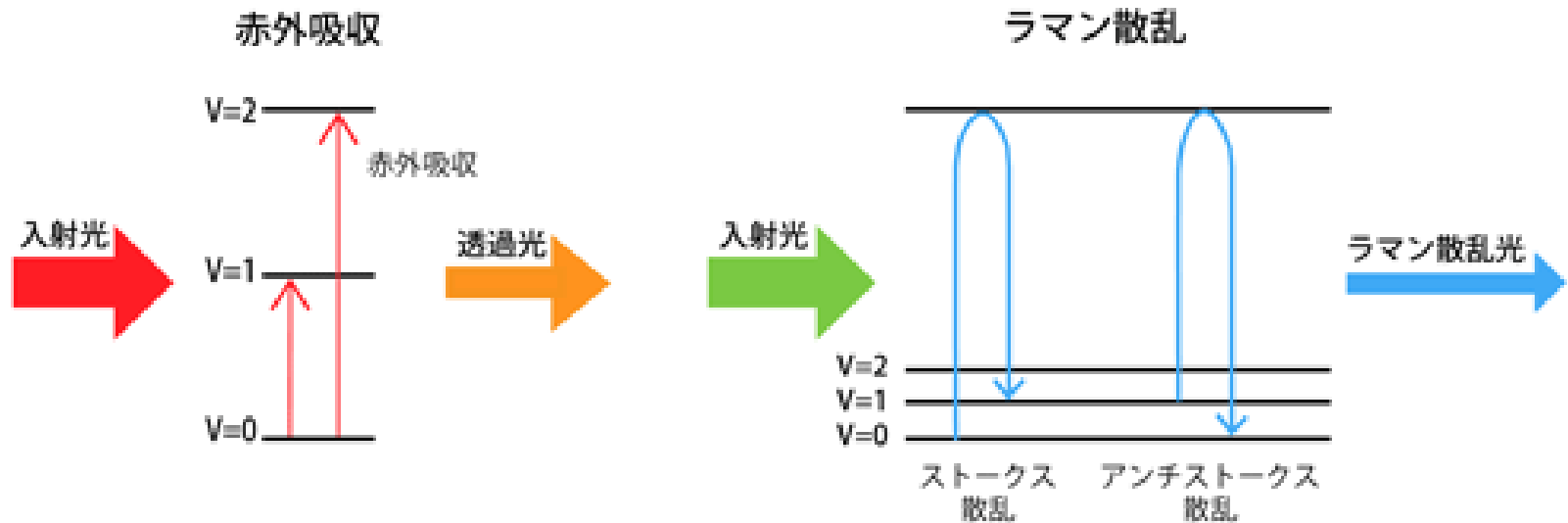
現在の主流は、
フーリエ変換型赤外
分光光度計
(FT-IR)



FT-IRの分析例(PFPE油の高温劣化生成物)

ラマンと赤外線分光の比較

物質に光をあてて分子の振動情報を得る、という点で両者はとてもよく似ており、実際、強度の違いはあるが、分子結合情報は同じ波数に検出される。赤外吸収分光では分子内に電場の偏りがあるものに対して活性が高いが、ラマン分光では外部からの電場によって偏りが誘起されるものに対して活性が高いという違いがあり、相補的な情報を取り出すことができる。極性の高い官能基を検出するには赤外吸収分光のほうが向いているが、ラマン分光ではガラス越し観察や水溶液中での観察および微小領域の分析が可能という利点もある。



赤外吸収は、透過光のうち分子振動により吸収された振動数の光を調べることで、分子振動数すなわち分子と振動の種類を把握する。一方ラマン散乱は、入射光と散乱光の振動数の差から分子の情報を得る。

機械的性質

トライボロジーに大きな影響を及ぼす**表面の機械的性質は、硬さとヤング率**



塑性流動圧力を硬さと同じと
して説明したが、そもそも硬さは表面に傷や損傷の起こりやすさの間接的な評価手段として用いられたもので、**材料物性という観点からは物理的意味を持たない値**

モース硬度(修正モース硬度)


石同士を擦りつけて、傷をつけたほうがより硬い石という基準で作られた評価値

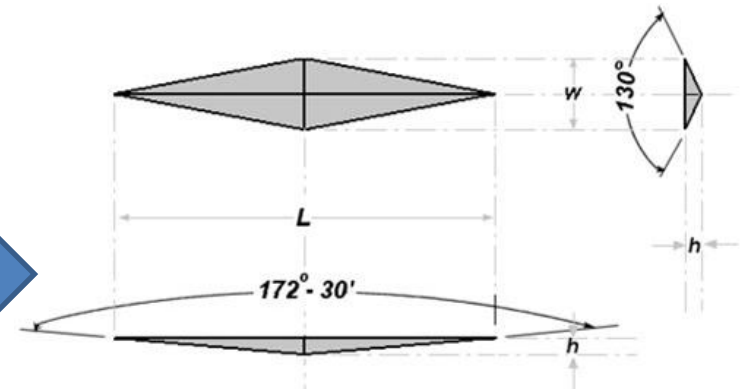
【新モース硬度(修正モース硬度)一覧表】

硬度No	鉱物名	化学式
新モース硬度No1	滑石(かっせき/talc)	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
新モース硬度No2	石膏(せっこう/gypsum)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
新モース硬度No3	方解石(ほうかいせき/calcite)	$CaCO_3$
新モース硬度No4	蛍石(ほたるいし/fluorite)	CaF_2
新モース硬度No5	燐灰石・アパタイト(りんかいせき/apatite)	$Ca_5(PO_4)_3(OH^-, Cl^-, F^-)$
新モース硬度No6	正長石(せいちょうせき/orthoclase)	$KAlSi_3O_8$
新モース硬度No7	溶融石英・シリカガラス(silicaglass)	SiO_2
新モース硬度No8	石英(せきえい/quartz)	SiO_2
新モース硬度No9	トパーズ・黄玉(topaz)	$Al_2SiO_4(OH^-, F^-)_2$
新モース硬度No10	ガーネット・柘榴石(ざくろいし/gemus)	$A_3B_2(SiO_4)_3$
新モース硬度No11	溶融ジルコニア(zirconia)	ZrO_2
新モース硬度No12	溶融アルミナ(alumina)	Al_2O_3
新モース硬度No13	炭化ケイ素(silicon-carbide)	SiC
新モース硬度No14	炭化ホウ素(boron-carbide)	B_4C
新モース硬度No15	ダイヤモンド・金剛石(diamond)	C

測定方法による分類

(1) 静的な押込み

- ・ブリネル硬さ: ボール
- ・ビッカース硬さ: 正四角錐
- ・ヌープ硬さ: 
- ・ロックウェル硬さ: 円すい



(2) 動的反発: ショア硬さ

(3) 引っ掻き: マルテンス硬さ

代表的な硬さ測定法

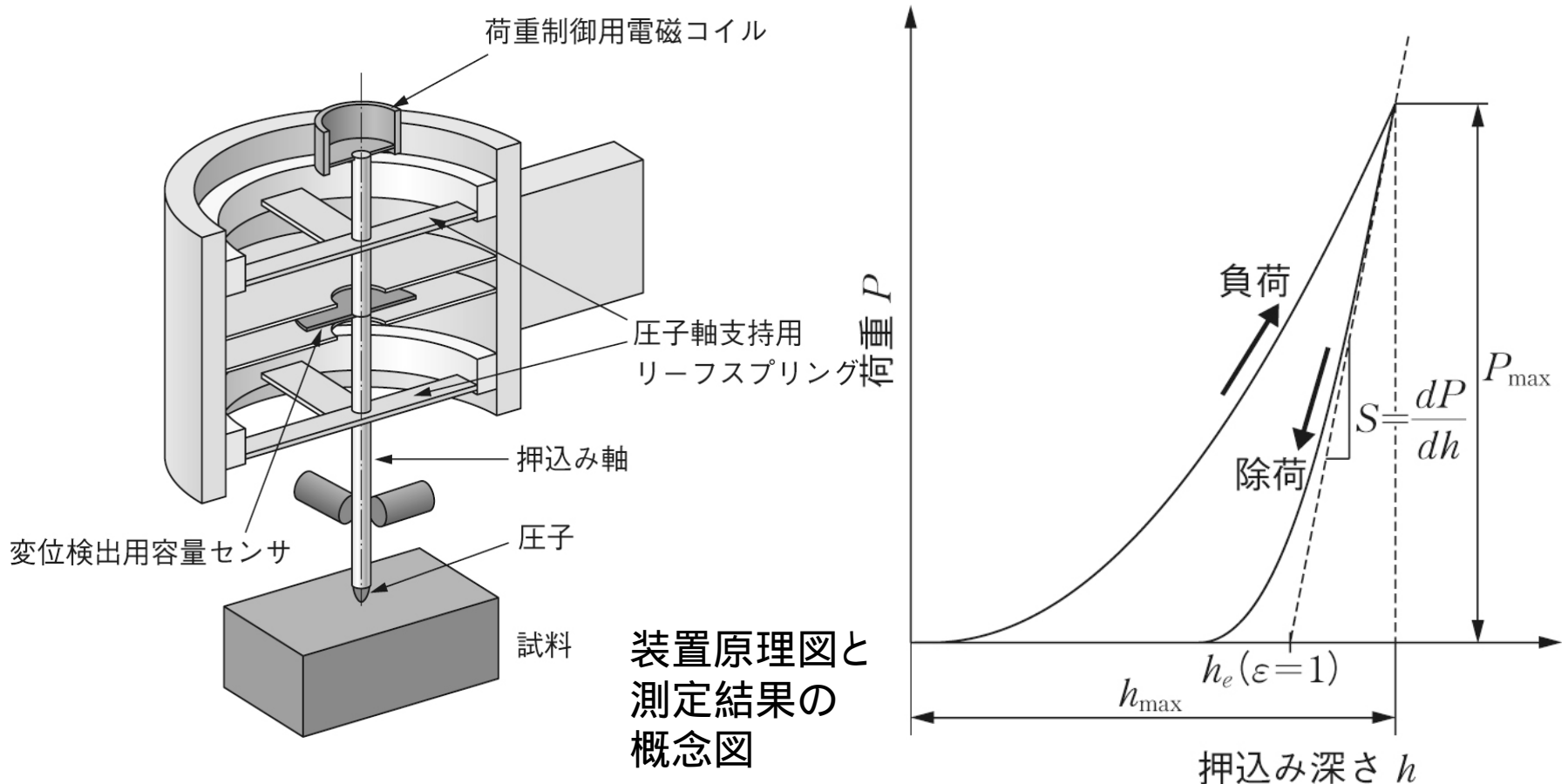
硬さ試験法	圧子	試験力	くぼみ直径	くぼみ深さ
ビッカース硬さ	ダイヤモンド 正四角すい圧子	0.09807~980.7 N	1.4~ 0.005 mm	0.2~ 0.001 mm
ロックウェル硬さ C スケール	ダイヤモンド 円すい圧子	1471.0 N	1~ 0.4 mm	0.16~ 0.06 mm
ブリネル硬さ	超硬合金球 1~10 mm 径	29.42 kN	6~ 2.4 mm	1~ 0.15 mm
ショア硬さ	ダイヤモンド先端 の落下用ハンマー	一定の高さからの 落下による衝突	0.6~ 0.3 mm	0.04~ 0.01 mm

表面の硬さ
と言える?

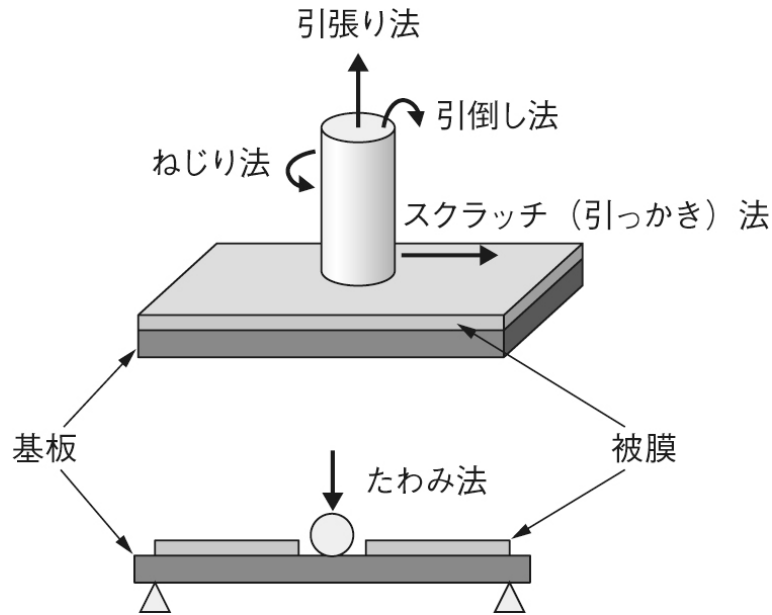
表層部の物性測定

表層部の物性を測定するには、微小荷重であることが必須であるが、表面粗さがあるため、測定値はばらつくことが多い

ナノインデンテーション法



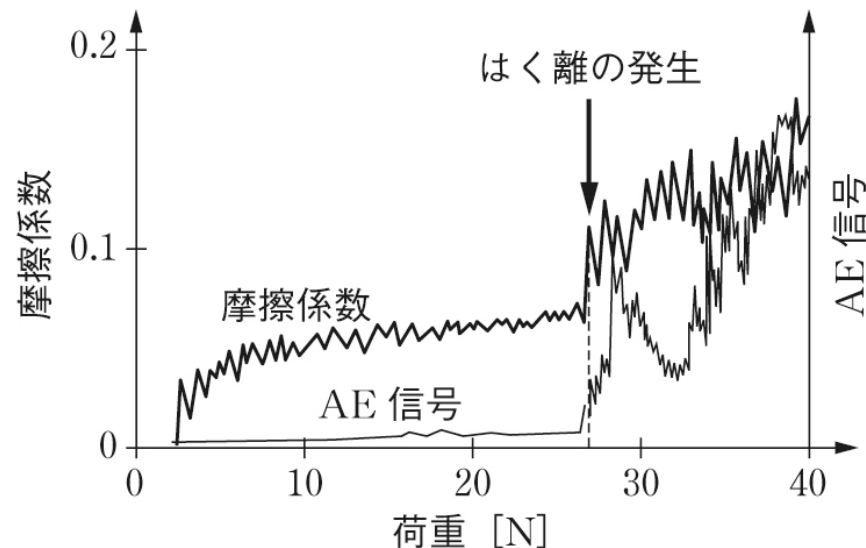
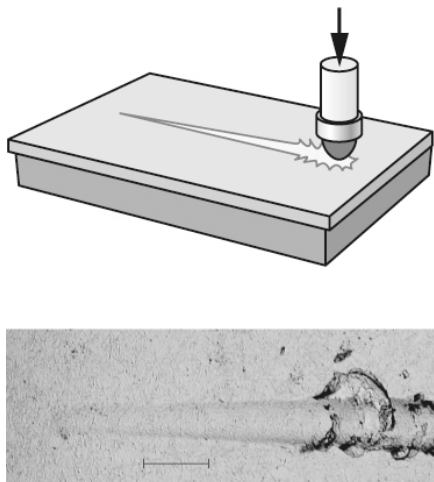
表面の破壊じん性: セラミック材料では重要



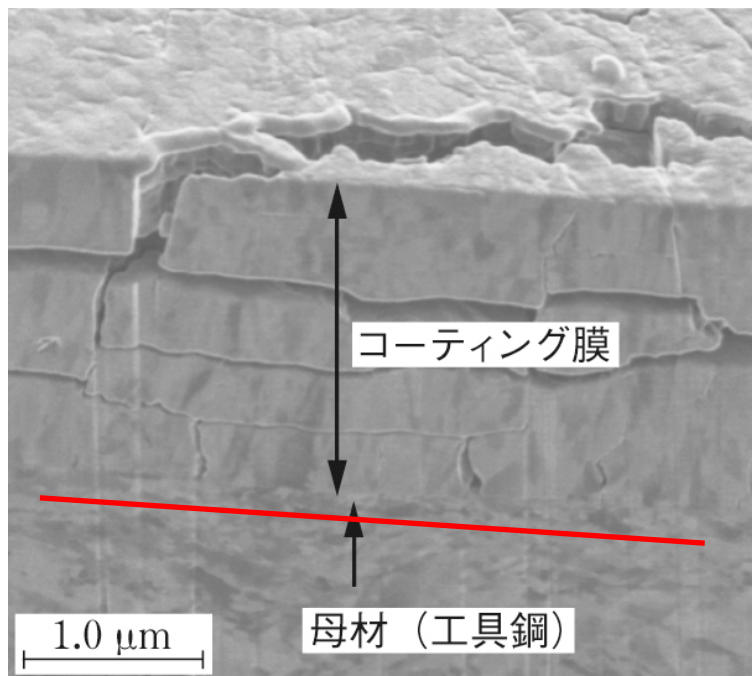
薄膜の密着強度評価



同じ試験装置を用いての大小には意味があるが、装置が異なると比較はできない

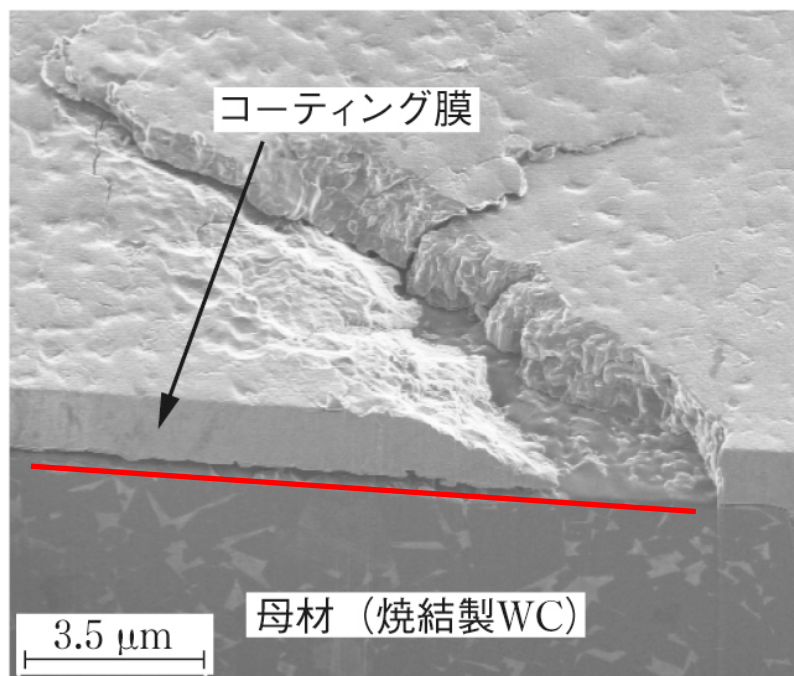


薄膜の密着強度においては、画像と組み合わせると具体的な状況を把握できる



(a)

コーティング膜内部で破壊が発生
(境界面は異常なし)



(b)

コーティング膜の境界面から破壊
(境界面に亀裂)

表面計測・分析で留意すべきこと

どのような情報を求めるかにより計測・分析手法を選択し、**基本原理や特徴を十分に理解した上で摩擦表面の解析に適用**することを心がけなければならない。

摩擦状態から解放された表面はすでに**真の摩擦面ではなく**、計測や分析のために表面洗浄等の処理が施された表面は、生き物に例えるならば“化石”状態にある。

(その場観察が望ましい)