

## 超潤滑研究概観

原稿受付 2006年7月10日

“トライボロジスト” 第51巻 第12号 (2006) 849~854

平野元久

岐阜大学 工学部数理デザイン工学科  
(〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1)

## 1. 摩擦の分子説

摩擦ゼロの超潤滑は、摩擦発生の原理と深く関わっている。そこで、摩擦の分子説や摩擦エネルギーの散逸の問題に立ち返り、摩擦の起源に関する研究の歴史を振り返ることから始めたい。

摩擦研究の科学史は、「摩擦の話」<sup>1)</sup>に興味深く記述されている。摩擦の科学は15世紀のイタリアのルネサンス期に始まる。Leonardo da VINCIは、日常手に触れる石や木を対象に注意深く観察と実験を行い、摩擦係数の概念を導入した。その後、摩擦研究はかなりの空白期間を経験するが、17~18世紀にかけて摩擦の法則性や摩擦発生の起源についての議論が深まった。これらの成果は18世紀の産業革命期に潤滑技術として工業に応用されるとともに、COULOMBの貢献により摩擦の性質が「摩擦の基本法則」としてまとめられた。摩擦の生ずる原理については、17世紀の終わりから18世紀の中頃まで論議が重ねられ、COULOMBによって凹凸説が完成された。一方、凹凸説とは真っ向から対立する分子説が18世紀中頃にDESAGULIERSによって提唱された。分子説によれば、摩擦の本当の原因は摩擦面のもつ分子力の交錯にあると考えられた。分子説は凹凸説の常識と真っ向から対立し、表面がなめらかになればなるほど摩擦面は互いに接近し、表面力の干渉が増すと考えられた。DESAGULIERSは試みとして、鉛球から数mmの小片を切り取り、同じように小片を切り取ったもう一つの鉛球の切り取った面と先に切り取った面とを強く押し付けたら、強固にくっつくことを経験した。しかも、引き離れた跡を観察したら、つけ合せた面の数分の1し

か実際には接触していなかった。この経験が、「平面をどこまでもなめらか磨いてゆけば、いずれは、摩擦は増大するはずだ。」との予言につながった。この予言は20世紀に表面加工技術が進歩するに至って、HARDYの実験によって証明された。HARDYは、十分に洗浄したガラス面の摩擦実験から、レンズ程度によく磨いたガラス表面の方が、あらく仕上げたガラス表面よりも大きな摩擦を示すことを発見した<sup>2)</sup>。さらに、摩擦による摩耗の痕跡は最初1ミクロンくらいの傷幅のものが、摩擦によってしだいに損傷が増大し50ミクロンほどに成長する事実が観察された。この実験により凹凸説は否定され、さらには、摩擦は分子間力の交錯によるエネルギー損失の問題だけでなく、表面の破壊を伴う材料学的現象であることが示された。HOLMの高真空下での実験によると、清浄表面は高真空下で高い摩擦を示し、そして、わずかな気体分子の吸着により摩擦は急激に減少することが実証された<sup>3)</sup>。このようにして分子説は論拠を獲得し、摩擦の原子論の礎となった。一方、現実の表面同士の摩擦モデルについては、HOLMによる真実接触の概念によって接触モデルが精密化され、真実接触部の凝着部のせん断モデルを基礎として、凝着説の立場から摩擦力と材料物性・表面物性との関連が詳細に調べられた。これらの成果は、今日に至って、たとえば、磁気ディスク装置のコンタクトスタートストップ方式を実現するヘッドディスクインタフェースの潤滑技術として結実し、さらに将来型のヘッドディスク常時接触方式では、潤滑技術がいっそう重要課題となる。

## Overview of the Study on Superlubricity

By Motohisa HIRANO, Department of Mathematical and Design Engineering, Faculty of Engineering, Gifu University (1-1, Yanagido, Gifu-shi, Gifu 501-1193, E-mail: hirano@cc.gifu-u.ac.jp)

**Key Words:** superlubricity, origin of friction, super-low friction

## 2. 摩擦発生 の原理 と理想摩擦実験

摩擦力によってなされる仕事は、重力によってなされる仕事とはかなりその性質を異にしている。重力による仕事は、いつも物体に作用している重力に抗してその物体を持ち上げることにより発生する。これに対して、摩擦力は重力の方向に直角に動かすのに必要な力であり、すべり運動が始まるとすべり運動の抵抗となって摩擦力が現れ、その結果摩擦仕事もたらされる。このように、摩擦力は物体がすべると現れ、静止すると消えるという不思議な力である。原子間に現れる力の場合でも、原子間力の合力がすべり方向と直角である限り摩擦仕事は発生しない。この疑問に最初に答えたのが英国の物理学者 TOMLINSON である。当時は、20 世紀初頭に英国の化学者 DALTON により近代原子論が確立された時代であった。TOMLINSON の論文 (Molecular Theory of Friction) の冒頭には、「摩擦は、十分に近接した分子間同士の相互作用の結果生ずることが一般に認識されている。」との記述がある<sup>4)</sup>。彼は、摩擦面での原子間相互作用の場合において原子の相対運動中に現れる力を調べ、接触面での原子の相互作用からいかにして摩擦が発生するかの問題、すなわち、摩擦によって力学エネルギーがいかにして熱エネルギーに散逸するかを、「断熱性」の概念を導入して合理的に説明することに成功し、摩擦の原子論の扉を開いた。図 1 は、論文に描かれているオリジナルなモデル図である。しかし、現実表面の複雑さを原子論的に扱うことの困難さにより、以後、摩擦の原子論に言及する研究はきわめて少ない状況が続いた。

最近のナノテクノロジーの進歩によって摩擦研

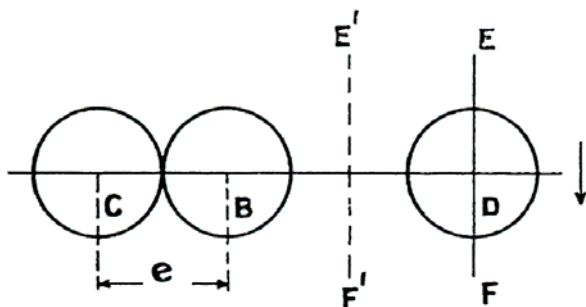


図1 トムリンソンの原子論モデル (出典: 文献4))

究は一新された。これまでは、摩擦の多要因を特定した理想系での摩擦研究は実験技術上困難であったが、近年の走査型プローブ顕微鏡などの測定技術や超高真空下での清浄表面の制御技術の進展によって理論モデルと実験との直接対比が可能になった。理論では、原子間相互作用の基本性質から摩擦発生の機構を、原子論モデルの計算機実験を駆使して明確に調べることができる。このようにして、摩擦の要因を厳密に特定した原子スケールの「理想摩擦実験」と「原子摩擦シミュレーション」との連携が可能になり、原子スケールの摩擦理論の妥当性を直接実証できるようになった<sup>5,6)</sup>。

石英結晶のマイクロバランス<sup>5)</sup>では、石英結晶の電極上に物理吸着した1~2原子層厚さの不活性元素薄膜のすべり摩擦を調べることができる。測定原理は真空中での薄膜形成に用いられる膜厚計と同様であり、石英結晶の振動特性から吸着膜が基板結晶表面をどのようにすべるかを知ることができる。これらの吸着膜の実験結果は、分子動力学コンピュータシミュレーションによって再現されることが確かめられている<sup>5)</sup>。原子間力顕微鏡では、片持りの先端に取り付けた探針表面とサンプル表面間に作用する摩擦力を光てこ方式と呼ばれる変位測定法を用いて高精度に測定する。たとえば、C<sub>60</sub>結晶を探針に引っかけてイオン結晶表面上をすべらせることにより、すべり界面の原子配列の摩擦に及ぼす影響が明らかにされている。このような最新の実験装置によって、摩擦や損傷の生じない摩擦が初めて観測された<sup>6)</sup>。次章で述べるように、特に、このような摩擦を伴わない摩擦を調べるには、従来理論の凝着説は適用不可能となり、原子論の立場から摩擦発生の起源を明らかにすることが重要となった<sup>7)</sup>。

## 3. 摩擦の原子論と超潤滑

摩擦におけるエネルギー散逸の原理の解明は古くから重要な問題として認識されてきた。最も多く観察されてきた、真実接触部の凝着によって現れる摩擦現象については、摩擦エネルギーは真実接触部の塑性変形によって散逸(消費)すると考えられてきた。これが凝着説の基本的な考え方



ある。凝着説では、表面の突起が相手面を掘り起こし、表面で塑性変形と破壊が生じて摩擦粉が生成され、これらが積み重なってエネルギー散逸が生ずると考える。この考え方は、バルク材料が巨視的スケールで変形するとき、その変形に要するエネルギーが材料内部の転位の運動やき裂の進展によって散逸するとする考え方と同様である。しかしながら、前章で述べたように原子スケールの摩擦実験では、塑性変形や摩擦の生じない新しい摩擦現象が観測されるようになり、原子論の立場から摩擦におけるエネルギー散逸の問題が改めて問題となった。

McClelland<sup>7)</sup>は、摩擦の生じない摩擦モデルのエネルギー散逸の問題を調べるために、無限平面が互いにすべる原子論モデルを考えた(図2)。図2(b)のIndependent oscillatorモデルでは、上の原子は互いに相互作用しないために、このモデルは本質的にTomlinsonのモデルと同等である。図2(c)は後述する、Frenkel-Kontorovaモデルである。このモデルでは、固体内の原子間には金属結合や共有結合に相当する強い力が作用し、一方、上下の表面原子間には、

ファンデルワールス力や水素結合のような相対的に弱い力が作用すると考えられている。このように考えられた理由は、後にも述べるように、摩擦と同様にすべり運動を記述する物理系である電荷密度波のモデルでは、イオン結晶と相互作用してすべる電荷密度波が、その相互作用が少しでも強くなると安定にすべることができなくなることがよく知られていたからと考える。そして、このような特性の摩擦モデルでは、接触表面が不整合(インコメンシュレート)、すなわち、上下のすべり面のすべり方向に沿った周期の比が無理数になると、二つの表面はエネルギー散逸なしにすべることが可能になることが指摘された。このようなエネルギー散逸のないすべり現象は、トライボロジー分野では馴染みが少ないかもしれないが、相互作用する二つの周期性を内在するいくつかの物理系では、普遍的に現れる現象であることはよく知られている<sup>8)</sup>。これらの物理系の例として、電荷密度波、イオン伝導、エピタキシャル結晶成長、吸着原子層等が挙げられる。これらの物理系を記述するためによく使われる理論モデルがFrenkel-Kontorovaモデルである。Sokoloffは、電荷密度波に対するFrenkel-Kontorovaモデルが摩擦におけるスティックスリップなどの現象を再現できることを示し、固体摩擦のモデルとしての有用性を指摘した<sup>9)</sup>。

このようにして、固体の接触表面の整合性の考え方は最近の原子スケール摩擦(ナノトライボロジー)の理論・実験研究に新しい展開をもたらしている。理想結晶表面の摩擦モデルとして、一次元の原子鎖が周期ポテンシャルと相互作用してすべり運動する系(運動エネルギー項を含むFrenkel-Kontorovaモデル)が調べられた<sup>7,9,10)</sup>。このような理想結晶のモデルでは、不整合接触面の原子構造が原子緩和後も保たれれば、すべり面における原子間相互作用エネルギーの損得は互いに打ち消し合い、すべり面の全エネルギーはすべり距離に対して不変となり、すべり速度ゼロの極限で無限系の摩擦はゼロになる<sup>11)</sup>。これに対し、表面間の相互作用が固体内の相互作用に比べて大きくなりしきい値を超えると、不整合接触面に局所的に整合構造が現れる構造相転移

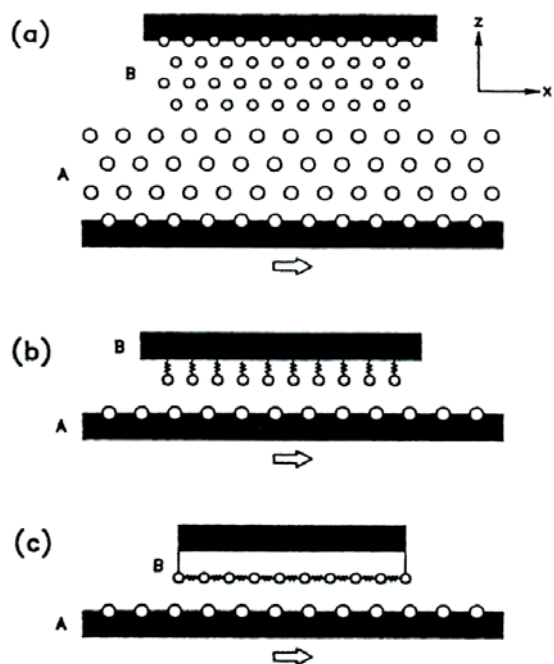


図2 (a)摩擦の原子論モデル, (b)Independent oscillatorモデル, (c)Frenkel-Kontorovaモデル(黒い部分は原子と結合する剛体を表す)

(出典:文献7))

(AUBRY 転移)が生じる<sup>12)</sup>. この場合, 原子は局所的にピン止めされ, 固体を断熱的<sup>13)</sup>に非常にゆっくりすべらせる場合でもピン止め原子はすべりによって急にその結合がはずれるために非断熱運動, あるいは非連続運動が生じ, 蓄積された弾性エネルギーが散逸する. これが TOMLINSON<sup>4)</sup>の摩擦発生の原理である. モデルに応じて不整合接触面の構造相転移はどう振舞うのか? その相転移の発生は固体内と表面間の原子間相互作用の競合によって決まる. 一次元 FRENKEL-KONTOROVA モデルでは ARBRY 転移が生じやすく, このために摩擦ゼロ状態は表面間相互作用が弱い場合にのみ現れると結論された<sup>7,9)</sup>.

これに対し, モデルの高次元性に伴う原子の運動の高い自由度が超潤滑発現に本質的に重要であることが指摘され, 金属結合等の強い相互作用が作用する現実的な三次元系において構造相転移は起こらず超潤滑が現れることが結論された<sup>11,14,15)</sup>. このように, ゼロ摩擦現象を意味する超潤滑の概念は, 原子スケール摩擦の原子論の研究<sup>4,7,9,11,16)</sup>から生まれた.

#### 4. 超潤滑: 高次元の重要性

現実の多原子摩擦系では原子の非連続的な運動は起こらないことが示された<sup>17,18,19)</sup>. この目的のために, 非連続的な運動の条件式を導きその条件式を使って現実系での原子の運動は連続的か非連続的かが調べられた. 非連続的な運動が生ずる条件は, 原子 1 のポテンシャルエネルギーの 2 階の微係数がある位置で負になることである (図 3). この条件式は,

$$\frac{d^2 v_1(q_1 - q_c)}{dq_1^2} + \frac{d^2 v_2(q_1)}{dq_1^2} < 0 \quad (1)$$

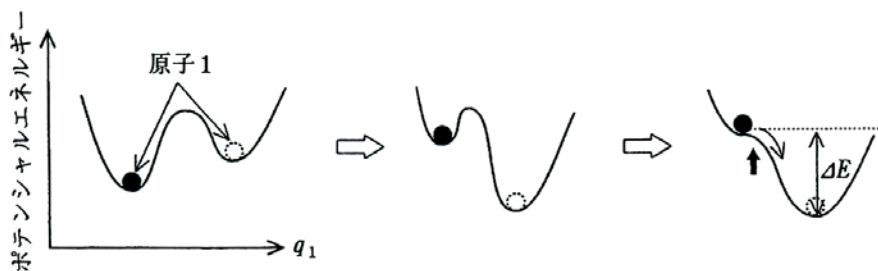


図 3 すべりに伴うポテンシャル変化 [出典: 文献 18)]

で与えられる. ここで,  $q_1$  は原子 1 の位置座標,  $q_c$  は重心の位置座標,  $v_1(q_1 - q_c)$  は原子 1 と重心座標  $q_c$  との相互作用,  $v_2(q_1)$  は原子 1 と接触表面との相互作用である. 原子 1 の平衡位置はポテンシャルの極小点の位置によって決まる. 二つの極小点原子 1 の二つの可能な平衡位置を示す (図 3). 原子 1 が運動し弾性エネルギーが蓄積されると, これに応じて左の極小点は消失する. このとき, ポテンシャルエネルギーの 2 階の微係数はその位置で負になりこのために原子 1 は不安定となり原子 1 は非連続的に隣の平衡位置に移る.

式 (1) の条件を三次元多原子系に拡張することができる. 現実的な相互作用で表現した摩擦系で, 三次元系に拡張した条件式を計算機実験によって調べると, 原子が非連続的に運動するためには現実的な凝着の強さに比べて数十倍程度に大きな凝着力が必要になることが結論された. このようにして, 個々の原子は現実系では連続的に運動することが結論され, インコメンシュレート接触の無限系では, すべり速度ゼロの極限で摩擦ゼロとなる超潤滑が現れることが示された<sup>19)</sup>.

このような原子の連続的な運動は接触面の高い次元性に起因する. 次元性は接触面における原子の運動の自由度を意味する. 図 4 は接触面での原子の運動に対する安定領域と不安定領域を示す. 原子は安定領域では連続的に運動する. 原子は不安定領域に近づいても不安定領域の傍らを迂回できるために依然として連続的に運動する. このようなフレキシブルな運動は原子の高い運動の自由度によって実現されている. これに対し, 一次元系では運動の自由度が小さいために原子の運動途中で少しでも不安定領域が現れると原子はそこでトラップされ隣の安定領域に移るときに非連続的



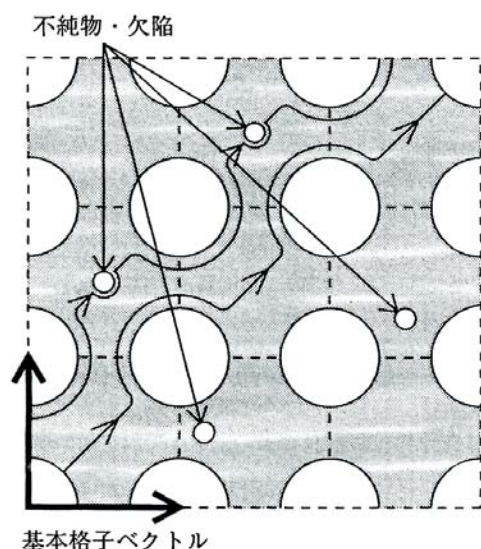


図4 原子の平衡位置の安定領域（シャドウ部）と不安定領域（空白部）  
〔出典：文献18〕

に運動し、これを原因として摩擦が発生する。

## 5. 超潤滑の観測：接触面の整合性に関する実験

原子レベルでよく制御された表面・界面の摩擦実験により、摩擦力が接触面の整合性に依存し、不整合の場合に摩擦が低下する傾向は清浄表面の摩擦の一般的な性質として認識されつつある。接触面の整合性の考え方は摩擦制御や摩擦系のデザインに有用と期待される。

弾性接触する白雲母単結晶へき開面の大気中のすべり摩擦において、摩擦力は接触面の格子ミスフィットに対して異方性を示す<sup>20)</sup>。接触面同士の結晶方位がそろって最大摩擦力が観測され、不整合接触で摩擦力は最小となる。類似の摩擦異方性が超高真空下のNi(100)結晶面で観測されたが、その異方性は固体内部の塑性変形の異方性に起因すると結論された<sup>21)</sup>。面心立方金属の摩擦では(111)面においてのみ超潤滑を示した分子動力学計算<sup>14)</sup>は、この実験結果を合理的に説明している。摩擦力顕微鏡（FFM, Friction Force Microscope）によって原子スケールの摩擦異方性が調べられている。超高真空下のLANGMUIR-BLODGETT膜と基板との摩擦では、探針の走査方向に対して膜の薄片を90度回転することによ

り、摩擦小の領域が摩擦大に転じ摩擦力像のコントラストが反転する<sup>22)</sup>。カーボンフラーレン(C<sub>60</sub>)とNaCl基板との超高真空FFM実験では、摩擦力が接触面の整合性と原子間相互作用の双方に依存することが指摘された<sup>23)</sup>。カーボンフラーレンをグラファイト基板間分子ベアリングとして機能する極小摩擦の潤滑系がFFM実験で実現されている<sup>24)</sup>。よく知られたグラファイトフレークのFFM実験で、摩擦力は整合接触でピークを示し不整合接触できわめて小さくなる摩擦異方性が観測された<sup>25)</sup>。カーボンナノチューブをFFMの探針とした実験では、探針と基板の整合性に依存してナノチューブの運動がすべりから回転に転ずる現象が観測された<sup>26)</sup>。整合接触で摩擦は大となってナノチューブは回転し、不整合接触では摩擦は小となりナノチューブは回転しないですべると説明された。多層のカーボンナノチューブ壁面の不整合面の摩擦が走査型電子顕微鏡試料室内のナノチューブの引張試験で調べられた<sup>27)</sup>。隣接するナノチューブ壁面間の整合性に依存した摩擦力変動は、ナノチューブの理論計算の結論<sup>28)</sup>と一致している。基板上の吸着膜の摩擦では、理論モデルと実験系との直接対比が可能である。Au上のKr吸着膜<sup>29)</sup>や二次元多孔質基板上のHe吸着膜<sup>30)</sup>の摩擦力は、液体状態の膜よりも不整合構造の固体膜で低下する。この傾向は分子動力学計算<sup>31)</sup>とも定性的に一致する。Pd(111)上の吸着水分子クラスターの拡散・成長は、界面の整合性に影響されることが指摘されている<sup>32)</sup>。超高真空走査型トンネル顕微鏡技術によって、理論モデルと同等の清浄表面の固体摩擦が調べられている。探針先端のW(011)とSi(001)のトンネルギャップ間の摩擦力が測定された。不整合接触で摩擦力は測定分解能の3 nN以下となる現象が観測された<sup>33)</sup>。マクロスケールで観測されたMoS<sub>2</sub>膜の超低摩擦係数は、観測された固体内の不整合すべり面の原子構造に起因すると説明された<sup>34)</sup>。今後、摩擦力測定の高精度化の推進により、透過電子顕微鏡等の表面分析技術やナノテクノロジーを融合した次世代のSTM(Scanning Tunneling Microscope)開発や、生体系のミクロスケールの摩擦研究が促進されることを期待する。

## 文 献

- 1) 曾田範宗：摩擦の話，岩波書店 (1980)。
- 2) Sir W. B. HARDY: Philos. Mag., **40** (1920) 236.
- 3) R. HOLM: Electric Contacts, Springer Verlag, Berlin (1967)。
- 4) G. A. TOMLINSON: Phil. Mag., **7** (1929) 905.
- 5) J. クリム：日経サイエンス, No.1 (1997) 52.
- 6) C. M. MATE, G. M. McCLELLAND, R. ERLANDSSON & S. CHIANG: Phys. Rev. Lett., **59** (1987) 1942.
- 7) G. M. McCLELLAND: in Adhesion Friction, edited by M. GRUNZE & H. J. KREUZER, Springer, Berlin (1990) 1.
- 8) P. BAK: Rep. Prog. Phys., **45** (1982) 587.
- 9) J. B. SOKOLOFF: Surf. Sci., **144** (1984) 267.
- 10) K. SHINJO & M. HIRANO: Surf. Sci., **283** (1993) 473.
- 11) M. HIRANO & K. SHINJO: Phys. Rev., **B 47** (1990) 11837.
- 12) S. AUBRY: J. of Phys.(Paris), **44** (1983)147.
- 13) H. GOLDSTEIN: Classical Mechanics, 2nd. Ed. Addison-Wesley, Reading (1980)。
- 14) R. SORENSEN, K. W. JACOBSEN & P. STOLTZE: Phys. Rev., **B 53** (1996) 2101.
- 15) G. HE, M. H. MUSSER & M. O. ROBBINS: Science, **284** (1999) 50.
- 16) H. MATSUKAWA & H. FUKUYAMA: Phys. Rev., **B 49** (1994) 17286.
- 17) 平野元久：数理科学, **10** (1993) 3.
- 18) 平野・新上：トライボロジスト, **39**, 5 (1994) 393.
- 19) M. HIRANO: Sur. Sci. Rep., **60** (2006) 159.
- 20) M. HIRANO, K. SHINJO, R. KANEKO & Y. MURATA: Phys. Rev. Lett., **67** (1991) 2642.
- 21) J. S. KO & A. J. GELLMAN: Langmuir, **16** (2000) 8343.
- 22) R. M. OVERNEY, H. TAKANO, M. FUJIHIRA, W. PAULUS & H. RINGSDORF: Phys. Rev. Lett., **72** (1994) 3546.
- 23) R. LUTI, E. MAYER, H. HAEFKE, L. HOWALD, W. GUTMANNBAUER & H. J. GUNTHERODT: Science, **266** (1994) 1979.
- 24) K. MIURA, S. KAMIYA & N. SASAKI: Phys. Rev. Lett., **90**, 5 (2003) 55509.
- 25) M. DIENWIEBEL, G. S. VERHOEVEN, N. PRADEEP, J. W. M. FRENKEN, J. A. HEIMBERG & H. W. ZANDBERGEN: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 126101.
- 26) M. R. FALVO, R. M. TAYLOR II, A. HELSER, V. CHI, F. P. BROOKS Jr, S. WASHBURN & R. SUPERFINE: Nature, **397** (1999) 236.
- 27) M.-F. YU, B. I. YAKOBSEN & R. S. RUOFF: J. Phys. Chem., **B 104**, 37 (2000) 8764.
- 28) J. C. CHARLIER & J. P. MICHENAUD: Phy. Rev. Lett., **70** (1993) 1858.
- 29) J. KRIM & A. WIDOM: Phys. Rev., **B 38** (1988) 12184.
- 30) E. D. SMITH, M. O. ROBBINS & M. CIEPLAK: Phys. Rev., **B 54** (1996) 8285
- 31) M. HIEDA, M. SUZUKI, H. YANO, N. WADA & K. TORII: Physica B, **263-264** (1999) 370.
- 32) T. MITSUI, M. K. ROSE, E. FOMIN, D. F. OGLETREE & M. SALMERON: Science, **297** (2002) 1850.
- 33) M. HIRANO, K. SHINJO, R. KANEKO & Y. MURATA: Phys. Rev. Lett., **78** (1997) 1448.
- 34) J. M. MARTIN, C. DONNET, Th. MOGNE & Th. EPICIER: Phys. Rev., **B 48** (1993) 10583.

## ■■■■■■■■■■■■■■■■■■■■ 著者プロフィール ■■■■■■■■■■■■■■■■■■■■■

平野 元久 1957年生まれ。名古屋大学工学部機械学科卒業。同大学院機械工学専攻修了。工学博士。理学博士。NTT電気通信研究所等を経て、現在岐阜大学工学部数理デザイン工学科教授。主に、原子スケール摩擦の理論と実験、センサと環境シミュレーション技術を統合した情報システム構築の研究に従事。