

F1601-(4) 超潤滑技術の最前線

平野元久

岐阜大学 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1 Email: hirano@gifu-u.ac.jp

1. 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。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」の基本的な考え方である。凝着説では、表面の突起同士が行嫡子、凝着部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に、その変形に要するエネルギーが材料内部の転移の運動や、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、前節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再び問題となった。

McClelland¹⁾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。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、電子-イオン間の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、それら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、2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示された。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2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²⁾。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³⁾

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きた。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^{1,3,4)}。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⁵⁾。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(Aubry 転移)が生じる⁶⁾。この場合、原子は局所的にピン止めされ、固体を断熱的¹³⁾に非常にゆっくり滑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切断されるために非断熱運動(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 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る舞うのか? 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。1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^{1,3)}。

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3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^{5,8)}。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^{1,2,5,9)}から生まれた。

2. 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。

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¹⁰⁾。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¹¹⁾。よく知られたグラファイトフラーレンの 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極めて小さくなる摩擦異方性が観測された¹²⁾。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¹³⁾。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り試験で調べられた¹⁴⁾。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¹⁵⁾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¹⁶⁾や 2 次元多孔質基板上の He 吸着膜¹⁷⁾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。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¹⁸⁾。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¹⁹⁾。マクロスケールで観測された MoS₂ 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²⁰⁾。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が期待される。

文献

- 1) G. M. McClelland : in Adhesion Friction, edited by M. Grunze and H. J. Kreuzer, Springer, Berlin (1990), p.1.
- 2) P. Bak, Rep. Prog.Phys. 45, (1982) 587
- 3) J. B. Sokoloff : Surf. Sci. 144, (1984) 267.
- 4) K. Shinjo and M. Hirano : Surf. Sci. 283, (1993) 473.
- 5) M. Hirano and K. Shinjo : Phys. Rev. B 47, (1990) 11837.
- 6) S. Aubry : J. of Phys.(Paris) 44, (1983)147.
- 7) H. Goldstein. : Classical Mechanics, 2nd. Ed. Addison-Wesley, Reading (1980)
- 8) R.Sorensen, K.W. Jacobsen, and P. Stoltze : Phys. Rev. B 53, (1996) 2101.
- 9) H. Matsukawa and H. Fukuyama : Phys. Rev. B49, (1994) 17286.
- 10) R. M. Overney, H. Takano, M. Fujihira, W. Paulus, and H. Ringsdorf, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 3546
- 11) K. Miura, S. Kamiya, and N. Sasaki, Phys. Rev. Lett. 90, 5 (2003) 55509.
- 12) M. Dienwiebel, G. S. Verhoeven, N. Pradeep, J. W. M. Frenken, J. A. Heimberg and H. W. Zandbergen, Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 126101.
- 13) M. R. Falvo, R. M. Taylor II, A. Helser, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine, Nature, 397 (1999) 236.
- 14) Min-Feng Yu, Boris I. Yakobsen, and Rodney S. Ruoff, J. Phys. Chem. B 104, 37 (2000) 8764.
- 15) J. C. Charlier, J. P. Michenaud, Phy. Rev. Lett., 70 (1993) 1858.
- 16) J. Krim and A. Widom, Phys. Rev. B 38 (1988) 12184.
- 17) E. D. Smith, M. O. Robbins, and M. Cieplak, Phys. Rev. B 54 (1996) 8285
- 18) T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, Science, 297 (2002) 1850.
- 19) M. Hirano, K. Shinjo, R. Kaneko, and Y. Murata, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 1448.
- 20) J. M. Martin, C. Donnet, Th. Mogne, and Th. Epicier, Phys. Rev. B 48 (1993) 10583.