

2021 年度財団法人 JKA 研究補助事業

層状物質内不整合界面層生成による
内部超潤滑の発現機構解明補助事業 (2021M-125)

研究報告書

平野元久

法政大学理工学部機械工学科 平野元久

2022 年 5 月 27 日

1. 研究の目的と意義

摩擦消失状態の超潤滑の実現は、人類発展の基幹を担ってきた機械技術の夢である。粗面同士の摩擦ではマクロ形状の凹凸の変形が重要となるのに対し(図1(a)と(b))、原子的清浄平坦な表面同士では原子間力の作用が支配的になる(図1(c))。特に、両面の格子定数が無理数比のとき原子間力が互いに打消し合い摩擦が実効的に消失する超潤滑が発現する(図2(b))。超潤滑は限られた系で観測されるが、地球規模の産業振興と環境保全の両立にとって極めて重要である。

本研究の目的は、格子不整合界面を層状物質材料内部に組込む**内部超潤滑**の新概念・新機能を実現し、**極小摩擦係数 $\mu \sim 0.0001$ の超潤滑材料を開発**することである。このために以下の課題説明をはかる。

1. 層状物質材料内部のすべり面に強せん断加工等を用いて格子不整合を導入する**潤滑性微小結晶の材料組織制御機構**の解明。
2. 微小結晶の配向制御・焼結による**超潤滑薄膜の成膜機構**の解明。

これにより、層状物質内部のすべり面での摩擦・超潤滑理論と超潤滑安定条件の理解が進展し、マクロスケール超潤滑界面の設計指針や新しい超潤滑系が見出され**超潤滑実装**の可能性が拓がる。

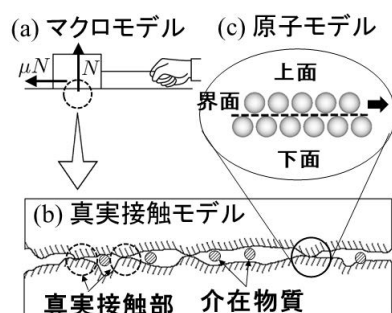


図1 摩擦のマルチスケールモデル

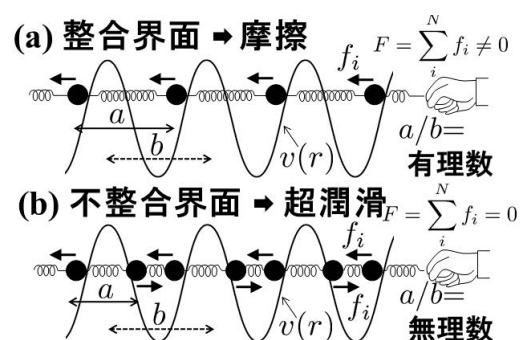


図2 (a) 摩擦発生と(b) 摩擦消失(超潤滑). 上下面の原子間隔比 a/b が無理数のとき超潤滑が発現。

物質と物質が接触すると摩擦が現れる。20世紀の機械文明の発展には人類と摩擦との格闘の歴史が刻まれている。動力を伝えるのに必要な摩擦をいかにして取り込み、無駄な摩擦をどうなくすのか、この絶妙なバランスを求めて人類は知恵をしばってきた。近代の摩擦研究は18世紀産業革命の機械技術振興の社会的要請に源流をもち、その成果は産業に活かされた。本研究代表者、1990年という極めて早期に世界に先駆けて超潤滑と自ら命名した摩擦消失状態の新概念を提唱した。本研究代表者らは、完全結晶表面モデルの静摩擦・動摩擦・超潤滑の発現機構を解明し、図2に示すように両面の格子定数が有理数比の格子整合界面では摩擦が現れ(図2(a))、それらが無理数比となる格子不整合界面では現実系においても摩擦消失の超潤滑が発現する(図2(b)) ことを見出した(M. Hirano, Phys. Rev. B41, 11837 (1990)). 図3に示すように、超潤滑提唱(1990年)を起点として、世界各国でさまざまなナノ構造の超潤滑(ナノ超潤滑)の観測実験が進められた。日本発の超潤滑は摩擦研究に新しい視点を与え世界の研究者はこれに共鳴した。

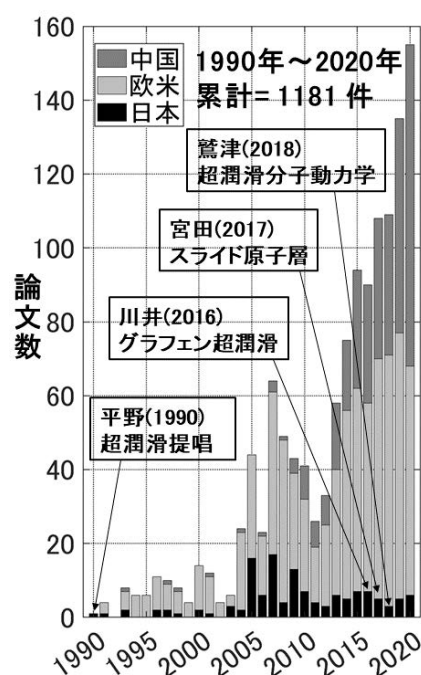


図3 超潤滑の論文動向

2. せん断変形による潤滑剤改質実験

せん断強加工を与える実験方法の一つとして、図4に示す ECAP 法を基本とするせん断加工法を採用した。圧延、線引き、押出しなどの一般的成形加工法では材料の成形を主目的にしており、二次的に加工硬化や回復・再結晶を利用して材料組織制御を可能にしている。これに対し、ECAP 法(図4(a))では金型中で交差する同じ径の二つの溝穴を通して材料を押出し、交差部の曲がり角で材料にせん断変形を与える。加工前後で材料の断面形状は変わらないので原理的に押出プレス回数には制限がなく、バルク状態のままで極めて大きな加工ひずみを加えることができる。図4(b)は溝穴の曲がり角付近の断面を示す。せん断変形は曲がり角のせん断面上でのみ起こり、図4(c)に示すように要素1はせん断面を通過すると要素2のように形状が変化することが期待される。

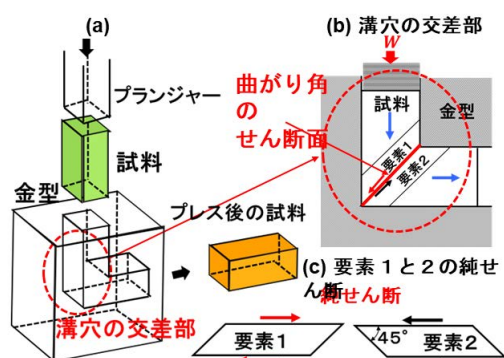


図4 ECAP(Equal-Channel Angular Pressing) 法の原理

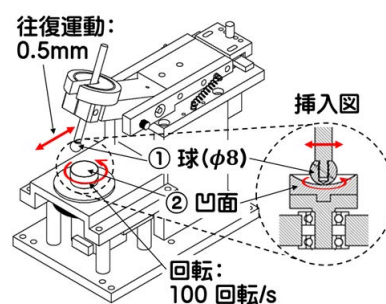


図5 潤滑材料改質機構

2.1. 加工条件制御可能な潤滑剤改質用せん断試験機の試作

図12はせん断加工による潤滑材料改質機構の設計図の概略を示す。光学レンズの研磨加工技術を基盤として、図12の挿入図のように球と凹面の接触部に MoS₂ 等粉体を挟み、球の往復運動と凹面の回転を同時に加え、所定の接触圧力とせん断変形を同時に付与することによりねじれ原子層の作製を試みる。本機構は、仏リヨン工科大の摩擦実験(J. M. Martin et al., Superlubricity of molybdenum disulphide, Phys. Rev, B48, 10583 (1993).)で超高真空下の MoS₂ スパッタ膜で観測された超低摩擦係数の実験条件(弾性接触圧力 0.4 GPa, 往復摺動速度 0.5 mm/s, 球径 8mm)を参考条件として、これを再現できる設計とした。

MoS₂ 等の遷移金属カルコゲン化合物は多くの先行研究で摩擦に伴う材料の酸化による潤滑性能劣化が知られている。試みに、MoS₂ を大気雰囲気下で簡易的なせん断加工を加えたところ、加工前後の SEM(走査電顕) 観察を比較すると加工後の酸化(観察試料の帯電)がみられた図13。このことから、カルコゲン化合物は真空下でのせん断加工が必要と考え、図12の機構を真空下で稼働するための真空系が必要となり、機器設備費として予算計上した。

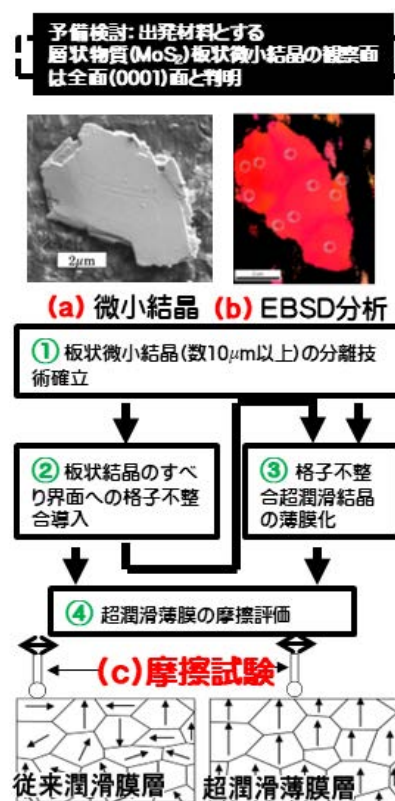


図6 成膜方法と摩擦実験

3. 超潤滑の動力学的安定性解析

摩擦は日常身のまわりに存在し、物体運動の抵抗として古代より認識されてきた。摩擦により機械製品には摩擦や摩耗が引き起こされ、膨大なエネルギーが失われている。試算によると全世界で生産されるエネルギーの約 25% が摩擦に消費され、機械故障の約 70% は摩擦に伴う摩耗や材料疲労が原因とされている。このように摩擦を極力少なくする技術開発があらゆる産業において大きな役割を担うことは明らかである。

3.1. フレンケル-コントロワモデル

原子レベルで発見された摩擦消失現象である超潤滑の原子論的機構は理論・実験の両面から解明されつつある。これまでに、摩擦・超潤滑の原子論的機構の全貌解明および超潤滑応用の実現に向けて、摩擦の原子論研究に取り組んできた。図 4 に示す

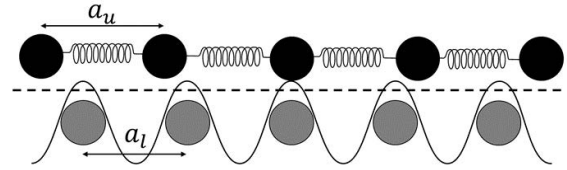


図 7 フレンケル-コントロワモデル

フレンケル・コントロワモデル (Frenkel-Kontorova model) を用いて、すべり速度と摩擦ポテンシャル振幅 (凝着エネルギー) のパラメータ空間で摩擦領域と超潤滑領域を記述する**摩擦相図** (図 5) を作成し原子論モデルの摩擦特性を調べてきた [1,2]。

摩擦相図に示された摩擦領域と超潤滑領域の考察から、超潤滑が発現するかどうかは初速度と摩擦ポテンシャル振幅の 2 つのパラメータと原子間隔に強く依存しており、これらのパラメータに依存して現れる摩擦特性を調べ考察することは摩擦・超潤滑の発生機構解明の重要課題となる。このように摩擦相図が高精度に作成され、超潤滑領域と摩擦領域の境界が特定された。

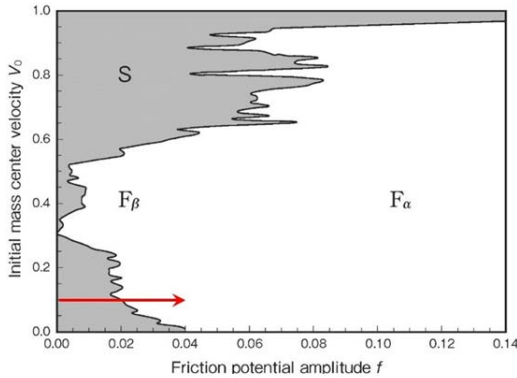


図 8 摩擦相図

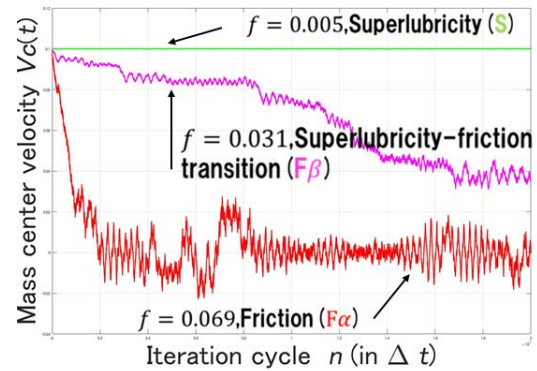


図 9 超潤滑-摩擦遷移現象

FK モデルは、バネ定数 k の線形バネによって連結された質量 m の多数の質点がすべり方向に沿って $\sin$ 関数で表される周期ポテンシャルを受けて運動するモデルである。原子摩擦運動では、これらの質点を原子とし上の固体の原子間力をバネ定数 k の線形バネ力によって表現し、上の固体が下の固体から受ける固体間相互作用を振幅 f の周期ポテンシャルによって表現する。1 次元 FK モデルのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{k}{2} (x_{i+1} - x_i - \ell)^2 + \frac{f}{2\pi} \sin(2\pi x_i) \right\}, \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 N は上側の固体の原子数、 p_i は各原子の運動量、 x_i は上の固体の各原子の位置、 k はバネ定数、 ℓ はバネの自然長、 f は摩擦振幅ポテンシャルの大きさを表す。

3.2. すべり摩擦シミュレーション

- (1) 原子間隔を黄金比として配置した各原子に、高温でのマックスウェル・ボルツマン分布に従うように速度を与える。各原子の速度を徐々に減少させて固体の温度を下げるという操作を、固体が絶対零度に達するまで繰り返し、固体の原子間相互作用エネルギーが最小となる安定な原子の初期位置を決定した。
- (2) 上の手順で得られた初期位置に各原子を配置し、初期条件として摩擦振幅ポテンシャル f と初期速度 v_0 を与え、すべり運動のシミュレーションを行った。計算には速度ベルレ法を用いた。計算条件を表 1 に示す。

表 1 Model parameters in molecular dynamics simulation

原子間隔比 1 :	$\ell = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ (黄金数)	$\frac{8}{5}$ (5 次連分数)
構成原子数 N	100	80
時間ステップ Δt	0.001	
くり返し数	2×10^7	
計算時間 ($= \Delta t \times$ くり返し数)	20000	
初速度 v_0	0.001~1.000	
摩擦ポテンシャル振幅 f	0.001~0.140	

3.3. 計算結果

表 1 の計算条件に基づいてすべり摩擦シミュレーションを実施した。特に、超潤滑状態から不安定化し、摩擦発生に至るその境界部についての重心速度変化を図 3 に示す。

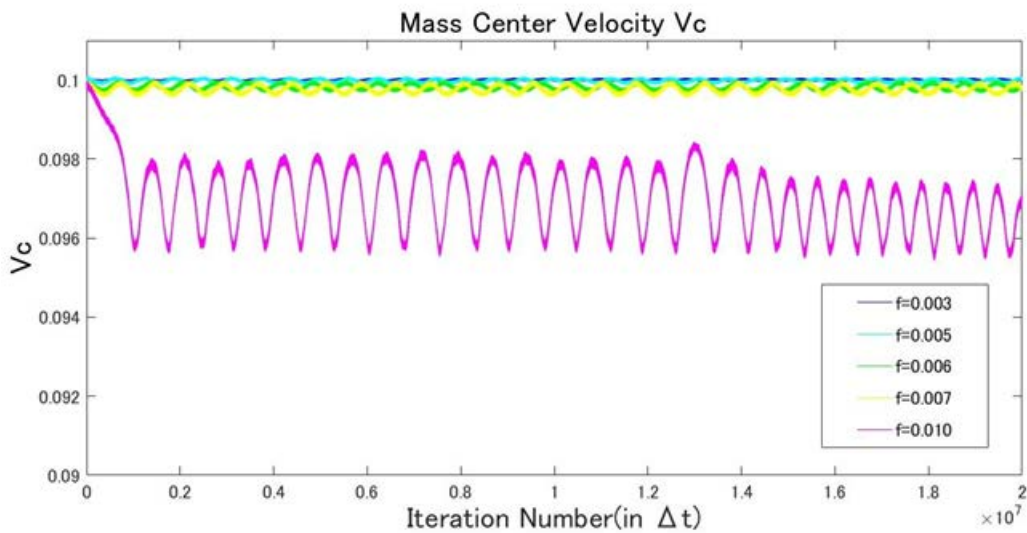


図 10 摩擦・超潤滑・摩擦-超潤滑遷移状態

3.4. フロケ乗数による安定性評価

図 7 に示したように、FK モデルのパラメータである摩擦ポテンシャル f が増加することにより、超潤滑が不安定化する傾向を観察した。しかし、グラフの観察から安定性を評価することは客観性

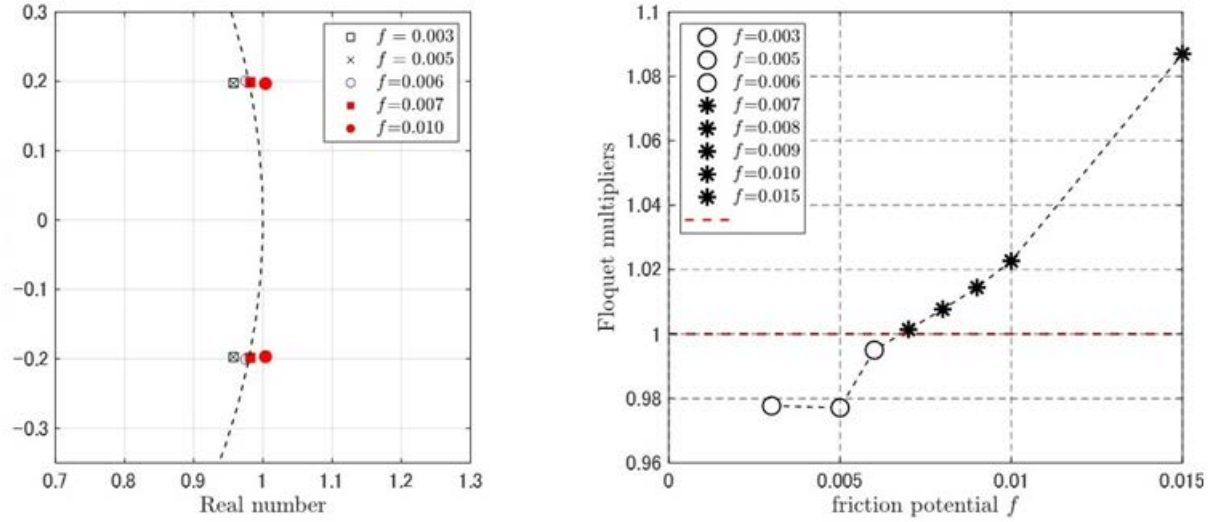


図 11 Floquet multipliers calculated in friction models for friction potential of $f = 0.003 \sim 0.015$).

に欠く．そこで，図 7 から観測時間のスケールでは重心速度は再起時間 T_R で振動し，その再起時間に渡る平均値は一定であることから，超潤滑を概周期解ととらえ，周期解の安定性をフロケ乗数によって評価することを検討した．計算方法を述べる．

速度ベレ法によるすべり運動の数値計算により原子鎖の重心速度位置を原点とした座標系での原子の位置 x' と速度 v' を計算し，モード解析の手法にしたがって ξ と $\dot{\xi}$ を求めた．次に，FFT 解析から求めた基本周期を用いてポアンカレマップを作成した．FK モデルの周期解のポアンカレマップは次式で表される．

$$\xi_i(t+1) = f_i(\xi_i(t+1)), \quad (\xi(t)), i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

ここで， $\xi(t)$ は i 番目の変数を示し， f_i は非線形関数である．ここで，周期解の安定点 ξ^* を仮定すれば

$$\xi(t+1) = \xi(t) = q^* \quad (3)$$

となり，以下の線形近似

$$\xi(t+1) = A(\xi(t) - \xi^*) \quad (4)$$

を得る．ここで A は $n \times n$ のヤコビ行列である． A の固有値がすべて複素平面の単位円の内側にあれば周期解は安定と判断できる．図 8 はその計算結果を示す．

これより， $v_0 = 0.100$ の条件では， $f=0.006$ 以下で超潤滑は安定と判定できる．一方， $f=0.007$ より大きくなると超潤滑は不安定となる．したがって，摩擦ポテンシャルの増加にともない超潤滑が不安定化すると結論される．

3.5. まとめ

超潤滑状態の安定性は，すでに確認されていた初速度依存性に加え，摩擦振幅ポテンシャルの増加に従って超潤滑状態は不安定になっていく摩擦振幅ポテンシャル依存性が確認された．

参考文献

- [1] M. Hirano and K. Shinjo, Atomistic locking and friction, Phys. Rev. B **41**, 11837-11851 (1990).

- [2] K. Shinjo and **M. Hirano**, Dynamics of friction: superlubric state, Surf. Sci. **283**, 473-478 (1993).
- [3] **M. Hirano**, Atomistics of superlubricity, Friction, **2** (2), 95-105 (2014).
- [4] **M. Hirano**, Atomistics of friction, Surf. Sci. Rep., **60**, 8, 159-201 (2006).
- [5] M. Hirano, *Friction at the Atomic Level: Atomistic Approaches in Tribology* (Wiley-VCH, Weinheim, 2018);
- [6] **M. Hirano**, K. Shinjo, R. Kaneko, and Y. Murata, Observation of superlubricity by scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. Lett. **78**, 8, 1448-1451 (1997).
- [7] **M. Hirano**, K. Shinjo, R. Kaneko, and Y. Murata, Anisotropy of frictional forces in muscovite mica, Phys. Rev. Lett., 67, 19, 2642-2645 (1991).