

## 表面化学からみたマイクロトライボロジー

森 誠之・七尾 英孝

岩手大学工学部応用分子化学科 ☎ 020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5

(1998 年 3 月 5 日受理)

## Surface Chemistry in Microtribology

Shigeyuki MORI and Hidetaka NANO

Department of Applied Chemistry and Molecular Science, Faculty of Engineering, Iwate University  
4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate, 020-8551

(Received March 5, 1998)

The important role of surface chemistry was reviewed in order to understand microtribology. Tribological properties are closely dependent on surface chemical states at the friction interface. Organic films provide a good lubricity at the thickness more than monolayer. Conformation of molecules in the surface films affects tribological properties. The thin layer lubricants on magnetic recording disks are decomposed tribochemically even under a low load and the decomposition was strongly affected by the surface activity of the slider materials. The chemical nature of nascent surfaces and exoemission were discussed as an active source for the tribochemical reactions.

## 1. は じ め に

機械類の微小化は日進月歩であり、これまでのトライボロジー技術ではカバーしきれない問題が数多く発生している。すなわち、マイクロトライボロジーは先端技術の諸問題を解くためのキーテクノロジーとなっている。

機構や機械部品のサイズの微小化がもたらす特異性は、サイズ効果として知られている。ある物体を動かそうとすると、加速度 ( $\alpha$ ) に比例した慣性力 ( $F_i$ ) が必要である。

$$F_i = \alpha m \quad (1)$$

質量 ( $m$ ) は、密度 ( $d$ ) と体積に相当する長さ ( $l$ ) の 3 乗で表わされるので、

$$F_i = \alpha d l^3 \quad (2)$$

$F_i$  はサイズの 3 乗に比例する。一方、界面力  $F_s$  は、接触界面の長さ ( $l$ ) に比例する。

$$F_s = \gamma l \quad (3)$$

ここで、 $\gamma$  は表面張力である。したがって、界面力と慣性力の比は、次式のようにサイズの 2 乗に逆比例することになる。

$$\text{界面力/慣性力} = F_s/F_i = (\alpha d/\gamma)/l^2 \quad (4)$$

つまりサイズが小さくなると、慣性力  $F_i$  に比べて、界面力  $F_s$  が顕在化してくる。これは、マイクロトライボロジーのように低荷重条件においては、表面張力 (界面力) がトライボロジー特性に強く関与してくることを示している。表面張力は表面の化学構造に強く依存していることから、表面の化学構造とトライボロジー特性の関係を明らかにすることが、マイクロトライボロジーを理解する上で重要な課題の一つになる。

一方、表面の化学状態は摩擦によってダイナミックに変化し、これがトライボロジー特性に影響を与える。したがって、摩擦界面における構造変化を適切にとらえることが、マイクロトライボロジー特性を理解する上で必要になる。つまり、表面の化学状態とトライボロジー特性の関係を明らかにするだけでなく、摩擦によるダイナミックな化学構造変化をとらえることも、マイクロトライボロジー現象を理解する上で重要となる。以下本稿では、表面化学的な観点から表面状態とトライボロジー特性の関係、および摩擦による表面の化学状態変化、いわゆるトライボケミカルな挙動について解説する。

## 2. 境界潤滑と表面膜の化学構造

二つの固体が直接接触するような境界潤滑条件では、固体表面の軟質被膜がトライボロジー特性に関与していることはよく知られている。トライボロジー特性は表面状態に敏感であるにもかかわらず、対象としている固体の表面状態が必ずしも明らかになっていない。そこで、構造や状態のよくわかった表面を用いて、境界潤滑の基礎的研究が行われるようになってきた。たとえば Buckley<sup>1)</sup>は、超高真空中で遷移金属表面をイオンエッチングすることで清浄な金属表面を準備し、その摩擦係数を測定した。この研究の結果として、遷移金属の化学活性が高い（パーセント  $d$  特性、すなわち  $d$  電子準位の電子で満たされた割合が小さい）ものほど摩擦係数も高いことがわかった（Fig. 1）。つまり、摩擦には本質的に界面における化学結合が関与していることを実験的に示した。

Martin ら<sup>2)</sup>は固体潤滑剤においても化学構造が摩擦特性に関与することを報告している。固体潤滑剤である MoS<sub>2</sub> を、超高真空中で高い純度を保ったままスチール表面にスパッタコートした。その結果、摩擦係数を約 0.001 まで下げることに成功した（Fig. 2）。一般的な MoS<sub>2</sub> 膜の摩擦係数 0.01~0.03 と比較すると、高純度の MoS<sub>2</sub> を用いたほうが摩擦係数が著しく低く、さらに、耐久性

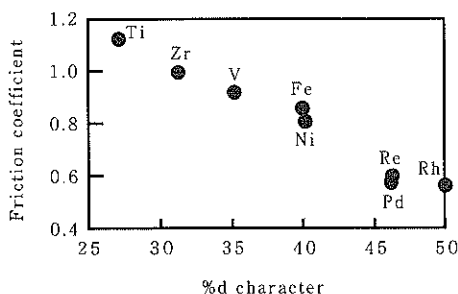


Fig. 1 Friction coefficient and chemical activity of transition metals.

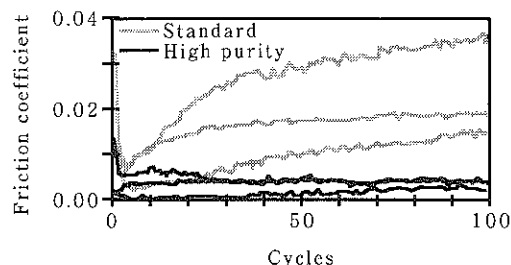


Fig. 2 Evolution of the friction coefficient of highly purified MoS<sub>2</sub> sputtered films.

にも優れていることがわかる。つまり、ここでは往復摩擦試験だが、摩擦回数（Fig. 2 では Cycles と表現）が増えても潤滑効果を保持していた。これは、極低摩擦に関与する結晶粒子サイズや結晶の配向効果などは、MoS<sub>2</sub> の純度に依存するからであると説明されている。このように、境界潤滑下において表面の化学的因子がきわめて重要であることがわかった。

### 2.1 表面膜の構造

制御した表面膜の潤滑性について多数の研究が行われている。Gelman<sup>3)</sup>は、S をオーバーコートした Ni 表面へエタノール吸着膜を形成し、その被覆率と摩擦係数の関係を調べた。吸着膜が単分子層付近で摩擦係数が急に低下する。しかしながら、その摩擦挙動としてはスティックスリップ、すなわち界面で凝着を起こしており、これは吸着膜が破壊していることを示している。低摩擦係数でなおかつ滑らかな潤滑効果を得るには、多分子層の吸着膜が必要であることがわかる。

このように、固体表面に化学吸着した単分子膜が潤滑性を示すことから、この吸着膜の安定性が耐荷重能や耐久性に関与することになる。安定な表面膜を得るためには、固体表面と潤滑油分子の相互作用が強い方がよい。また、耐荷重能（荷重を支える）という観点からは、膜内分子同士の相互作用が強い方が望ましい。一方、低摩擦係数を得るためには、接触界面での膜同士の相互作用は弱くしなければならない。このように、膜分子と表面および分子間の相互作用を制御することにより摩擦の制御が可能になる。固体表面への吸着性は膜分子中の極性官能基の構造に依存する。磁気記録媒体に用いる潤滑剤の場合、膜分子末端にヒドロキシル基やピペロニル基を導入するなどして、媒体表面への吸着性を高めている。

膜の耐荷重能は、膜内の分子間に働くファンデルワールス力によるところが大きい。カルボン酸で潤滑した場合、そのアルキル鎖が長いほど耐久性に優れていた<sup>4)</sup>。一方、膜分子の配列構造もトライボロジー特性に関与している。Yoshizawa ら<sup>5)</sup>は、dihexadecyl-dimethyl-ammonium acetate (DHDA) のラングミュア-ブロッジェット膜を雲母基質に累積し、表面力測定装置（SFA）を用いて摩擦試験を行った。摩擦挙動は摩擦速度に強く依存した（Fig. 3）。摩擦速度が 0.1  $\mu\text{m/s}$  付近ではスティックスリップ挙動がみられ、摩擦力が 1~2 mN にも達した。一方、0.4  $\mu\text{m/s}$ （臨界摩擦速度）を越えると摩擦力は 0.5 mN 程度となり、断続的にはあるが 0.1 mN 以下まで低下した。これは臨界摩擦速度以下では、両固体表面の膜分子同士が噛み合った状態であるのに対し、それ以上の速度では噛み合いが解かれ摩擦力が低下したと説明されている。この結果は、界面における膜構造が摩擦挙動に反映され

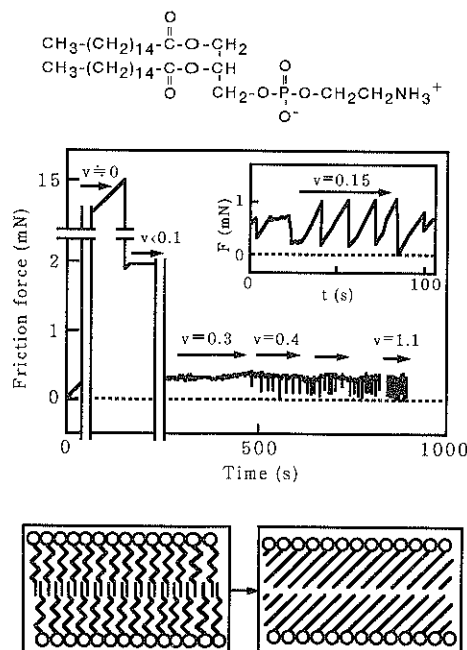


Fig. 3 Effect of sliding speed on the frictional property of LB film measured by a Surface Force Apparatus.

ることを示している。

ファンデルワールス力による膜分子間相互作用に比べ、共有結合を形成するほうが強固な膜となることは明白である。しかし、これは一種の固体膜であり、摩擦により破壊されると膜が修復されないという欠点がある。そこで膜の修復性という点から、非共有結合性の分子間相互作用の適用が考えられる。一例として、水素結合があげられる。小さな分子パーツの水素結合による自己組織性を利用した、液晶性分子ネットワーク構造の発現が可能であるとの報告がある<sup>9)</sup>。このような手法を境界膜に应用すると、摩擦によって破壊された膜構造が自己修復されるという効果が期待される。

一方、接触界面での相互作用を低く抑えるには、表面エネルギーを低くすればよい。そのため磁気ディスク用の潤滑剤として、パーフルオロポリエーテル (PFPE) 油が用いられている。その詳細については後述する。

## 2.2 水のトライボロジー特性

マイクロトライボロジー挙動は、雰囲気湿度に敏感である。これは、固体表面の接触部に水蒸気が毛管凝縮するためである。凝縮水のメニスカス力により付着力を高め、結果として、摩擦力を増大させてしまう。井上<sup>7)</sup>は、磁気ディスクヘッド間の吸着力と雰囲気湿度との関係を検討し、相対湿度が90%を越えると吸着力が急増するという結果を得ている。Enkeら<sup>8)</sup>による、スチ

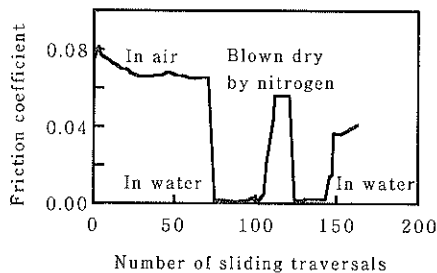


Fig. 4 Lubrication with water at diamond/diamond interface.

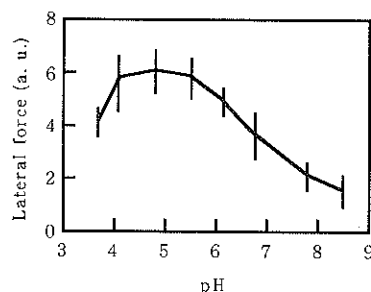


Fig. 5 Effect of pH on friction force between silicon and silicon nitride surfaces measured by AFM.

ールボールとダイヤモンドライクカーボン膜における摩擦試験 (荷重 1 N) でも、相対湿度が10%を越えると摩擦係数が増加した。

一方、固体表面全体が完全にぬれる水中では、水が潤滑効果を発揮するようになる。Tzeng<sup>9)</sup>はダイヤモンド同士の摩擦試験を水中と乾燥窒素中で行い、水の潤滑効果を確認した (Fig. 4)。三宅ら<sup>10)</sup>も、水潤滑したダイヤモンド同士の摩擦試験 (荷重 4.9 N) において、摩擦係数が一時的にはあるが 0.01 と低くなる結果を得ている。

## 2.3 pHの影響

水潤滑において、摩擦特性は水の pH に敏感である。一般的に固体表面は酸化されており、表面の水酸基と  $\text{H}^+$  や  $\text{OH}^-$  が相互作用し帯電するからである。マイクロトライボロジーではこのような微小な電気的相互作用の影響が大きくなる。

Marti<sup>11)</sup>らは原子間力顕微鏡 (AFM) を応用し、水潤滑に及ぼす pH の影響を調べた。 $\text{SiO}_2$  表面 (試片は Si) と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  カンチレバを用い、荷重は 2~40 nN とかなり低い。pH 4.0~5.5 の範囲で摩擦力が高くなった (Fig. 5)。これは両表面の等電点の違いにより、この pH 領域では  $\text{SiO}_2$  表面が負電荷を、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面が陽電荷を帯び、表面間に引力が働いたからである。しかし  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の等電点である pH 6 を越えると両表面が負電荷を帯び、その結果

電気的斥力によって、摩擦力が低下したと説明されている。

水は医療分野におけるマイクロマシンなどの潤滑に都合がよい。また、人工関節の潤滑にも生理食塩水など、水系の潤滑が必要とされている。Sokoloff ら<sup>12)</sup>は人工関節を模した実験として、ガラスと天然ゴムの電解質水溶液中で摩擦係数を測定し、pH の他にカチオン種の違いによる摩擦への影響を検討した。この場合も、pH 4 以下の電解質水溶液中で摩擦係数が増加し、等電点の違いによる二表面間の静電的相互作用によるものと説明されている。また、カチオン種が3価のAlやFeであると、pH が5.5~6.3の範囲で水酸化物の沈殿により摩擦係数が増加した。このような電気二重層形成による電気的相互作用や沈殿物の影響は、水潤滑では重要な問題となる。

### 3. トライボケミカル反応

境界潤滑における摩擦面では化学状態のダイナミックな変化が起きている。境界膜が破壊され、固体表面の接触により、膜分子の化学的な分解を引き起こす。つまり、直接接する固体表面は化学的にきわめて高い活性を持つため、摩擦面で様々な化学反応を起こすと考えられる。このような摩擦面で起こる化学反応をトライボケミカル反応と呼んでいる。ここでは、マイクロトライボロジーの具体例である磁気記録媒体におけるトライボケミカル反応を示すとともに、活性の原因についてもふれた。トライボケミカル反応の活性因子としては、摩擦熱による温度上昇のほかに表面化学的な因子があり、ここでは、摩擦新生面とエキソエミッションについて取り上げた。

#### 3.1 磁気記録媒体上でのトライボケミカル反応

磁気記録媒体、そのひとつであるハードディスクの分野では、磁気記録密度の向上のためのヘッド-ディスク間距離を縮めねばならない。このため、ヘッドとディスクの接触により、潤滑油などの界面ではトライボケミカルな表面反応が起きている。

Bhushan ら<sup>13)</sup>は、磁気ディスクの耐久性に対する雰囲気の影響を調べた。酸素を含む雰囲気では不活性気体に比べて寿命は短かった。これは摩擦面で起こったトライボケミカルな酸化により、カーボン膜が消耗したためと考えられている。Strom<sup>14)</sup>も同様にカーボンコーティングのトライボケミカル酸化を報告している。

筆者ら<sup>15)</sup>は、真空中で磁気ディスクの摩擦試験を行い、その時に発生する潤滑油の分解気相成分を質量分析計でモニタした。その結果、100 mN 程度の低荷重でも、潤滑油であるPFPE油が分解することが明らかになった。摩擦中に検出されたフラグメントは、種々のフルオロカーボン ( $C_nF_n^+$ )、二酸化炭素 ( $CO_2^+$ )、水素 ( $H_2^+$ ) で

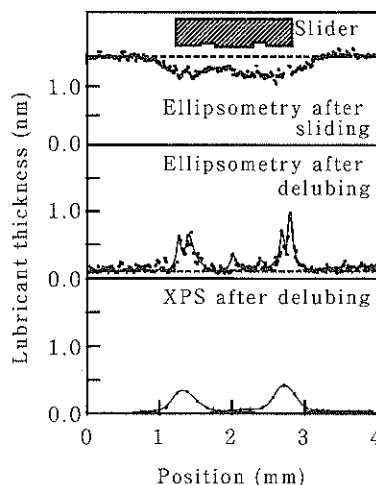


Fig. 6 Surface analysis of the reacted film on a magnetic recording disk using XPS.

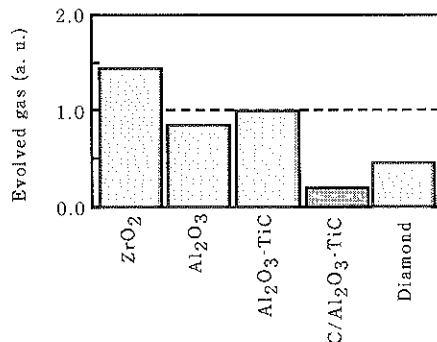


Fig. 7 Effect of slider materials on tribochemical decomposition of perfluorinated oils on magnetic recording disks.

あった。 $CO_2^+$ はディスクのカーボン保護膜、潤滑油の分解反応により発生するもので、 $H_2^+$ は摩擦によって露出した磁性層金属と残留水との反応によって発生するものである。また、XPS分析により、摩擦面には金属フッ化物が形成されることが明らかとなった。

同様に、Novotny ら<sup>16)</sup>は磁気ディスク用潤滑油の摩擦による化学変化を観察した。ディスク、スライダともにカーボンコートしたものを用い、摩擦試験(荷重 60 mN)後、溶媒洗浄して未反応の潤滑油を除いた。摩擦領域には、溶媒洗浄後も摩擦による潤滑油反応膜の残存がエリプソメータおよびXPS分析により確認された (Fig. 6)。

さらに筆者ら<sup>17)</sup>は、トライボケミカルな反応に対して、スライダ表面の活性が関与することを示した (Fig. 7)。摩擦による分解ガスの生成量を縦軸に示した。 $Al_2O_3$ -TiC

スライダーに比べ、 $ZrO_2$ は潤滑油の分解活性が高く、ダイヤモンドは低い活性を示した。 $Al_2O_3$ -TiCの表面をカーボンコートしたスライダを用いた場合、分解反応が抑制された。この結果は、磁気ディスク用潤滑油のトライボケミカルな分解反応が、摩擦面の化学的な性質に依存することを示している。

### 3.2 新生面

固体表面は通常酸化物被膜や有機汚染物質に覆われているが、これらが摩擦により機械的に除去されると、固体そのものの表面すなわち新生面が現われる。このような過程で生成した新生面は格子欠陥を持つため、化学的に活性と考えられている。筆者<sup>18)</sup>は、種々の金属および合金新生面の特異な活性を見出ししてきた。たとえば、金は一般的に化学活性が低いとされているが、金の切削面(新生面)に1-ヘキセン、シクロヘキセン、ベンゼンなど $\pi$ 電子を有する化合物が化学吸着した<sup>19)</sup>。さらに、吸着したこれらの分子が室温でも分解するほど高い活性を示した。また、セラミクス( $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ )の摩擦新生面には、官能基を持たない飽和炭化水素でさえ化学吸着を起こした<sup>20)</sup>。このように化学的に安定な系であっても、摩擦という機械的な作用によって生成した新生面上で容易に反応が起こることは非常に興味深い。

### 3.3 トライボエミッション

摩擦時に電子、正、負のイオンが放出され、これらをトライボエミッションと呼んでいる<sup>21)</sup>。これらの荷電粒子は、周囲の化合物、例えば潤滑油の反応を引き起こすと考えられている。Nakayamaら<sup>22)</sup>は大気中、スライダに取り付けた電極での微小電流検出により、各種材料の

トライボエミッションを測定し、Fig. 8のような結果を得ている。負電荷粒子が銅などの金属からは検出されないのに対し、 $Al_2O_3$ などの絶縁体からは多量の負電荷粒子放出が確認された。

また、金属からのトライボエミッションは雰囲気気に敏感であり、Ni切削中に雰囲気を窒素から酸素にするとエキソ電子の放出強度が増加した<sup>23)</sup>。Niの新生面に酸素が化学吸着することによって電子放出(Chemie-emission)をしていると考えられている。このように摩擦面から放出した荷電粒子が周囲の化合物に作用して、トライボケミカル反応を引き起こすと考えられている<sup>24)</sup>。

## 4. お わ り に

マイクロトライボロジー現象は本質的に表面の構造とくに化学構造に敏感であるため、現象を基礎的に理解しトライボロジー特性を制御するためには表面化学的な研究が必要である。とくに、境界膜と呼ばれる固体表面の薄膜の化学構造、さらには薄膜を構成する分子の配列構造など膜の高次構造とトライボロジー特性の関係を明らかにして行くことが今後の課題である。

また、固体接触界面の構造は摩擦によりダイナミックに変化しており、しばしばトライボケミカル反応により全く性質の異なった被膜が出現することになる。界面構造の変化は、すなわちトライボロジー特性が変わることを意味している。これらのダイナミックな表面化学現象は、まだ解明されたとは言えない。今後、各種の表面化学的解析法を駆使して、接触界面における未解明の部分が明らかになって行くことを期待している。

## 文 献

- 1) D.H. Buckley: "Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication (Tribology Ser. Vol. 5)" (Elsevier, New York, 1981).
- 2) J.M. Martin, H. Pascal, C. Donnet, Th. Le Mogné, J.L. Loubet and Th. Epicier: Surf. Coatings Technol. **68**, 427 (1994).
- 3) A.J. Gellman: J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 180 (1992).
- 4) R.L. Cottingham, E.G. Shafrin and W.A. Zisman: J. Phys. Chem. **62**, 513 (1958).
- 5) H. Yoshizawa, P. McGuiggan and J.N. Israelachvili: Science **259**, 1305 (1993).
- 6) T. Kato and J.M.J. Frechet: Macromol. Symp. **98**, 311 (1995).
- 7) 井上陽一、田中勝之: トライボロジスト **36**, 296 (1991).
- 8) K. Enke, H. Dimigen and H. Hubshen: Appl. Phys. Lett. **36**, 291 (1980).
- 9) Y. Tzeng: Appl. Phys. Lett. **63**, 3586 (1993).

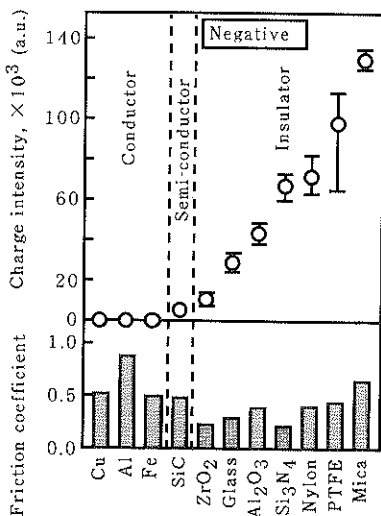


Fig. 8 Exoemission intensity from various materials during friction test.

- 10) 三宅正二郎：トライボロジー会議'94秋金沢予稿集 (1994) p.341.
- 11) A. Marti, G. Hahner and N.D. Spencer: *Langmuir* **11**, 4632 (1995).
- 12) L. Sokoloff and S.L. Lee: *Wear* **88**, 207 (1983).
- 13) B. Bhushan and J. Ruan: *Surf. Coatings Technol.* **68**, 644 (1994).
- 14) B.D. Strom, D.B. Bogy, R.G. Walmsley, J. Brandt and C. S. Bhatia: *J. Appl. Phys.* **76**, 4651 (1994).
- 15) S. Mori, N. Onodera and M. Itoh: *Wear* **168**, 85(1993).
- 16) V.J. Novotny, X. Pan and C.S. Bhatia: *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2879 (1994).
- 17) 小野寺浩, 沼田俊充, 今井 潤, 森 誠之：トライボロジー会議'97春東京予稿集 (1997) p.214.
- 18) 森 誠之：塑性と加工 **36**, 586 (1995).
- 19) S. Mori and Y. Shitara: *Appl. Surf. Sci.* **78**, 269 (1994).
- 20) S. Mori and K. Hiwatashi: *Proc. JSLE Int. Tribology Conf.* **1** (1985) p.105.
- 21) 大前伸夫, 中山景次, 森 誠之：トライボロジスト **40**, 363 (1995).
- 22) K. Nakayama, N. Suzuki and H. Hashimoto: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 303 (1992).
- 23) 中山景次：JASTトライボロジー・フォーラム'96予稿集 (1996) p.103.
- 24) B.D. Strom and D.B. Bogy: *Wear* **168**, 31 (1993).