固体表面間の相互作用力に関する研究（第1報）*

——界面エネルギーの原子論的評価——

森 勇蔵** 杉山和久*** 遠藤勝義** 後藤英和†

Interaction Force between Solid Surfaces (1st Report)
—An Atomistic Estimation of Interfacial Surface Energy—

Yuzo MORI, Kazuhisa SUGIYAMA, Katsuyoshi ENDOH and Hidekazu GOTOH

This paper describes an estimation of interfacial surface energy γ_0 from atomistic aspect and measurement of adhesion force, i. e. interaction between solid (Au, Ag, Cu) surfaces in an elastic contact condition in air. Assuming that chemical bonds occurs at the interface and the interatomic potential is Morse potential, surface energy and interface energy are calculated. The calculated surface energy of Au, Ag and Cu which is released at the interface between (111) and (100) lattice planes were 3.38, 2.69 and 4.20 J/m², respectively. The interaction force required to separate the contact between the tip and flat plane were theoretically estimated using the calculated γ_0 . Then, the interaction force between the flat plane and the tip of radius 5–20 μm was measured by using a microelectrobalance. The contact pressure was controlled to be less than 2 μN in order to realize the elastic contact. The interfacial surface energy measured for Au, Ag and Cu were 1.57, 0.25 and 0.28 J/m², respectively. The values for Ag and Cu seemed to be consistent with van der Waals attraction. However, the value for Au was considerably large being 1.57 J/m² in spite of measurements in air, which was about 46% of atomistically calculated value. This suggests that the chemical bond (metallic bond) must be taken into consideration in the estimation of interfacial surface energy.

Key words: interaction force, adhesion, elastic contact, surface energy, interface energy, atomistic model, solid surface, chemical bond

1. 緒 言

超精密加工や、摩擦、摩耗の微視的機構を界面現象という立場から明らかにするうえで、固体表面間の相互作用力、いわゆる付着力を把握することは重要である。

たとえば、超精密切削においては、工具の摩耗や欠損を最少限にとどめる必要性から、工具-工作物間の親和性が重要な問題となってくる。さらに、切削加工表面の創成過程を考える場合、切込みがサブミクロン程度になってくると、工具-工作物間の界面現象を中心に取り扱わなければならないことが予想される。このように、超精密切削加工の分野では工具-工作物間の相互作用力は、親和性、適合性といったあいまいな表現で

はあるが、被削性や切削の精度限界¹⁾に影響を及ぼす因子として注目されている。

また、EEM^{2)~6)}などの超精密研磨技術に関しても、工具-工作物間の界面現象を明らかにしなければ、加工機構の本質を理解することはできない。実際、原子単位の加工を実現しているEEMでは、同じ力学的環境の中で工具であるサブミクロンの粉末粒子と工作物材料の組合せの違いによって、また同種の粉末でもその結晶性の違いによって、加工速度が数倍にわたって変化することが報告されている。これは界面での相互作用力を考慮しなければ理解できないことである。このように、加工の超精密化が進み、加工単位が小さくなるに従って界面での相互作用が加工を支配するようになる。

もちろん、2固体表面間の相互作用、いわゆる付着と加工や摩擦、摩耗現象とは力学的および熱的環境が大きく異なっている。しかし、加工や摩擦、摩耗の界面現象を第一原理から理解するために、相互作用力の大きさを明らかにすることは意味がある。相互作用力

* 原稿受付 昭和61年1月8日、昭和58年度精機学会秋季大会学術講演会（昭和58年10月14日）にて発表

** 正 会 員 大阪大学工学部（吹田市山田丘2-1）

*** 正 会 員 大阪大学教養部（豊中市待兼山町1-1）

† 正 会 員 京都工芸繊維大学工芸学部（京都市左京区松ヶ崎御所海道町）

は、原理的には2固体を接触させた後に分離し、そのときに必要な力として測定できる。しかし、従来の研究^{7,8)}では、接触時の塑性変形や破壊、接触部への熱エネルギーの供給などの影響で、界面現象の本質を見失いがちであった。

そこで、本研究の目的は、清浄な2固体表面が真に接触した場合に、どのような相互作用力が生じるかということ、理論的、実験的に明らかにすることである。本報では、固体表面間の相互作用力を界面で化学結合が生じるという仮定のもとに、表面エネルギー、界面エネルギーの概念を用い、原子論の見地から評価する。そして、実験的には、真実接触面積の評価が可能で、測定試料のバルクとしての性質の影響がないように、微小領域かつ弾性接触状態で相互作用力を測定する。具体的には、先端半径10 μm 程度のチップをプレートに弾性接触させることで微小領域の接触を実現し、それを引き離す時の力を表面間相互作用力として測定する。

2. 固体表面間の相互作用力の評価

固体表面間相互作用力を理論的に評価するために表面エネルギー、界面エネルギーの概念を、最近接原子間に化学結合が生じているという仮定のもとに原子論的立場から明らかにする。そして、チップとプレート間の相互作用力を測定した結果を評価するために球と平面間の接触にモデル化し、表面間相互作用力を求める。すなわち、接触部に蓄えられる弾性ひずみエネルギーを Hertz の接触理論から求め、その界面で解放される表面エネルギーとの収支から相互作用力を計算する。

2.1 界面エネルギーの原子論的評価

接触している2固体を分離するのに必要な単位面積当たりの仕事 γ_0 は、接触前の各固体の表面エネルギー γ_1, γ_2 、2固体間の界面エネルギーを γ_{12} としたとき次式のようにになる。

$$\gamma_0 = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

ここに、固体の表面エネルギー γ_1, γ_2 は、最近接原子間にボンドが生じるという化学結合論的描像に従うことで、凝集エネルギーから計算できる。すなわち、結晶面ごとに新しい表面を作るのに単位面積当たり何本のボンドを切れば良いかを考え、そのときに必要なエネルギーが表面エネルギーである。たとえば、fcc 構造の (111) 面、(100) 面、また bcc 構造の (110) 面はそれぞれ次式のようにになる。

$$\gamma_{\text{fcc}}(111) = \sqrt{3} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (2)$$

$$\gamma_{\text{fcc}}(100) = 2 \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3)$$

$$\gamma_{\text{bcc}}(110) = \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (4)$$

ただし、 E_0 は1ボンド当たりの凝集エネルギーであり、 r_0 は平衡原子間距離である。このようにして求めた表面エネルギーは表面である影響を考慮していない理想的な状態のものである。現実の表面では、真空側の結合力が欠けることによる乱れから表面原子の位置は新しい平衡位置に移され、いわゆる表面緩和が生じる。さらに、大気中であることから吸着物の影響があり、実際の表面エネルギーはもっと小さな値になるはずである。

次に界面エネルギー γ_{12} を求める。界面エネルギーも表面エネルギーと同様に化学結合論的描像に基づいて計算する。つまり、界面でも最近接原子間で結晶内と同様に化学結合が生じると考える。もし、同じ結晶面で結晶面方向も一致し、ミスフィットなく完全に接触したならば $\gamma_{12} = 0$ となる。しかし、実際の界面では結晶面は異なっており、たとえ結晶面が同じでも結晶面方向のずれ（以下ミスフィット角、図4参照）が生じる。このように、2固体を接触させたとき、その界面が結晶内部と同じ結合状態にもどる可能性はほとんどなく、必ずミスフィットが起こり、 $\gamma_{12} > 0$ となる。そのため、界面原子には、原子間ポテンシャルに基づく力が働き、各原子は最もエネルギーが低くなる平衡位置に移動し、界面緩和を起こすと考えられる。ここでは、界面エネルギー γ_{12} の要因として、結晶面の相違から界面で結合できないボンドが持つエネルギーと、界面緩和から生じる界面に蓄えられる原子レベルのひずみエネルギーの二つを考慮する。

図1に界面エネルギーの計算手順を示す。fcc 構造の (100) 面と (111) 面の接触を例に考える。まず、原子間の相互作用を支配する原子間ポテンシャルを決める。ここでは、次式および図2に示すような経験に基づく Morse ポテンシャル $E_p(r)$ を用いる。 $F(r) = \partial E_p(r) / \partial r$ は原子間相互作用力である。

$$E_p(r) = E_0 \{ \exp\{-2c(r-r_0)\} - 2 \exp\{-c(r-r_0)\} \} \quad (5)$$

$$F(r) = -2cE_0 \{ \exp\{-2c(r-r_0)\} - \exp\{-c(r-r_0)\} \} \quad (6)$$

ここに、 c は弾性率から求まる定数である。次に上面原子と下面原子のミスフィット角を定め、界面原子の座標 d_j を決める。そして、図3に示すように界面のボンドを結び、初期結合状態を決める。これは原子の配位数（最近接原子数）を越えることなく、できるだけ

Fig. 1 Flow chart of interface energy calculation

Fig. 2 Morse potential

近くの原子同志が結合し、かつボン密度が小さい方の表面ボンがすべて他方の表面原子と結合するようにボンを配置してある。このように初期結合状態が決まったところで結合できないボンの数 n がわかる。それから、上面と下面を接触させ、三次元的に界面を緩和させ、界面エネルギーが最低になるように

Fig. 3 Bonding structure of interface between fcc(111) and fcc(100)

Fig. 4 Acting force at interface atoms

個々の原子を変位させればよい。しかし、各原子の三次元的な変位を厳密に計算することは困難であるため、以下のような近似計算を行う。まず、2固体表面を面内での相対変位を許さず表面に垂直な z 方向に作用する力が0になる $z = z_0$ まで接近させる。すなわち、図3のような結合をしている場合、各ボンの長さを r_i 、界面ボンの数を N とすると z_0 は、

$$F_z(z) = \sum_{i=1}^N F(r_i) \frac{z}{r_i} \quad (7)$$

が0となるような解である。上下面が z_0 の距離隔てて接触したのち、図4のように上面原子の一つに注目し、表面から第2原子層までの影響を考慮し、その原子に作用する力 $F_j(d_j)$ を求める。そして、他の原子は固定したまま、注目した原子に三次元の自由度を与え、

$$F_j(d_j) = 0 \quad (8)$$

となるように変位させる。このような条件のもとで、各原子の新たな平衡位置を求め、界面原子を再配列する。上面原子数 M のとき、式(8)の計算を原子 $j = 1 \sim M$ まで何回か繰り返すことにより、界面エネルギーが最少となる結合状態に落ち着く。このとき、図

Table 1 Calculation results of interface energy

Lattice plane	Interface energy J/m ²
Cu(111)-Cu(100)	1.10
Cu(100)-Cu(100)	1.28
Cu(110)-Cu(100)	1.80

Fig. 5 Contact model between a sphere and a plane

2に示すように、各ボンドの長さが r_i となるため、そのボンドが持つひずみエネルギーは、結晶内で結合している場合のエネルギー E_0 との差から W_i となる。したがって、界面全体の原子レベルのひずみエネルギー E_s は、

$$E_s = \sum_{i=1}^N W_i = \sum_{i=1}^N |E_0 - E_p(r_i)| \quad (9)$$

となる。結局、界面エネルギー γ_{12} は、界面の面積を S とすると、結合していないボンドの数 n と、ひずみエネルギー E_s から次式のようになる。

$$\gamma_{12} = \left(E_s + \frac{1}{2} n E_0 \right) / S \quad (10)$$

このように計算したCuの種々の結晶面間の界面エネルギーを表1に示す。これは、 10×10 個の原子数の接触領域で、ミスフィット角 10° の場合である。

2.2 弾性接触状態における球-平面間の相互作用力

チップとプレートの接触を図5のような球と平面の接触にモデル化し、Hertzの接触理論と前節で求めた表面エネルギーと界面エネルギーの値を用いて、表面間相互作用力を推定する。

Hertzの接触理論より、接触円半径 a 、荷重 P は、それぞれ次式のように示される⁹⁾¹⁰⁾。

$$a = R^{1/2} \delta^{1/2} \quad (11)$$

$$P = K^{-1} R^{1/2} \delta^{3/2} \quad (12)$$

ここに、 R は球の半径、 δ は接近量、 K は弾性定数項で、 $K = 3/4 \{ (1-\nu_1^2)/Y_1 + (1-\nu_2^2)/Y_2 \}$ である。 Y, ν はそれぞれヤング率、ポアソン比である。接触部に蓄えられるマクロな弾性ひずみエネルギーは、

$$U_E = \int_0^\delta P(\delta) d\delta \quad (13)$$

となる。そのとき、接触部で開放される表面エネルギー U_s は、次式のようになる。

$$U_s = -\pi a^2 \gamma_0 \quad (14)$$

よって、接触系全体のエネルギー U は、

$$U = U_E + U_s \quad (15)$$

となる。したがって、表面間相互作用力は、 $F(\delta) = -\partial U / \partial \delta$ から求め、2固体を分離するときの最大の表面間相互作用力は次式のようになる。

$$F_{\max} = \pi \gamma_0 R \quad (16)$$

このようにして、弾性接触状態における固体表面間の相互作用力が理論的に推定できる。そして、実験から、チップとプレート間の相互作用力のチップ先端半径依存性が明らかになれば、式(16)から γ_0 が評価できる。ただし、界面の原子間ポテンシャルは、経験に基づくものであり、界面での電子構造の変化は考慮されておらず、また表面吸着層の影響も無視されていることには注意を要する。

3. 大気中での固体表面間相互作用力の測定

3.1 実験方法

図6に固体表面間相互作用力を測定する装置の概略を示す。チップとプレートを弾性接触させ、引き離すときの力を精密電気天びん(Cahn社製、最高感度20 nN)で測定する。

Fig. 6 A schematic view of the apparatus for measuring interaction force

Fig. 7 An example of SEM microphotograph of Au evaporated tip

試料は、金属である Au, Ag, Cu を選ぶ。吸着層の少ない清浄な表面を得るために、金属の試料を形状が整えやすい W チップ、Si プレートに 5 000 Å 以上の厚さ真空蒸着し、測定試料とする。

まず、粗さも含めた表面形状の影響を小さくするために、微小領域の弾性接触を実現しなければならない。そのため、先端半径 5~20 μm のチップと表面粗さ 1 nm 以下のプレートを、荷重 2 μN 以下で接触させ測定する。このとき、接触円半径は数十 nm となり、図 7 のチップ先端の SEM 写真と、図 8 のプレート表面粗さ曲線から判断して、幾何学的に完全な球と平面の弾性接触と考えられる。そして、接触荷重 2 μN 以下では、応力場の計算¹¹⁾¹²⁾と推定される転位密度から考えて塑性変形が起こらない条件である。また、実験後チップの先端を SEM で観察することで塑性変形が無いことを確認した。

接触荷重は、プレートを 2 μm/min の速度で上下することで制御する。このとき、表面間相互作用力が本条件の接触荷重、引離し速度に依存しないことは確認した。また、微小な力の測定であるため、十分な防振対策を施し、帯電防止のためにチップとプレートはともにアースをとってある。雰囲気は、 1×10^{-4} Pa の真空中で測定したが、この程度の真空度では大気中の結果と差がなかったため、室温、大気中で測定した。しかし、厳密な意味では超高真空中での測定が不可欠である。

Fig. 8 An example of surface profile of Ag evaporated plate

Fig. 9 An example of measured interaction force

Fig. 10 Interaction force between an Au evaporated tip and an Au evaporated plate

3.2 実験結果および考察

図 9 に測定結果の例を示す。直線 AE が天びんの平衡位置を表している。プレートを静かに上昇させると、点 A でチップは AB で示される力で急に引きつけられて接触する。そして、点 C で接触荷重 P が加えられたのち、徐々にプレートを下降させると、点 D でチップとプレートは引き離される。このとき、DE が引き離す最大の力であり、式 (16) の $F_{\max}$ にあたる表面間相互作用力である。

Au, Ag, Cu を試料とし、チップ先端半径依存性を求めた結果を図 10~13 に示す。Cu の場合は、真空蒸着面と電解研磨面の 2 種類の試料で測定した。また、実験結果から式 (16) を用いて求めた γ_0 と 2 章の理論に従って計算した γ_0 の値の比較を表 2 に示す。

実験値が計算値より小さいのは、大気中での測定であることから、表面酸化層の影響と考えられる。そこで、まず表面酸化層があっても生じる van der Waals 力で評価してみる。H. C. Hamerker によれば、van der Waals 力によって支配される球と平面の接触では、 $\gamma_0 = A/6\pi r_0$ の関係が成立し、 A の値は、大抵 $10^{-20} \sim 10^{-19}$ J 程度で、最大では 3×10^{-19} J と主張されている。Au, Ag, Cu の γ_0 を平衡原子間距離

Fig. 11 Interaction force between an Ag evaporated tip and an Ag evaporated plane

Fig. 12 Interaction force between a Cu evaporated tip and a Cu evaporated plane

Fig. 13 Interaction force between a Cu evaporated tip and an electrolytic polishing Cu plate

r_0 を代入して、 $A=3 \times 10^{-19}$ Jで計算すると、それぞれ 0.19, 0.19, 0.24 J/m²となる。AgとCuは、実験値 $\gamma_0=0.25, 0.28$ J/m²とよく一致しており、今まで付着の第一の原因と考えられてきた van der Waals 力で説明できる。また、Kohno¹⁴⁾による W チップと Fe プレート間の同様の測定によれば、 $\gamma_0=0.19$ J/m²となっており、これも van der Waals 力で説明できる

Table 2 Comparison of calculated values of interaction energy with those measured

unit : J/m²

Material	γ_1 (111)	γ_2 (100)	γ_{12}	γ_0	
				Calculated	Measured
Au	2.13	2.45	1.20	3.38	1.57
Ag	1.63	1.89	0.83	2.69	0.25
Cu	2.46	2.84	1.10	4.20	0.28

程度の値である。

ところが、Auの実験値は1.57 J/m²となり、2章で提案した考え方で計算した値の46%である。これは、AuがAg,Cuと比較して酸化されにくく安定な物質であることが原因と思われる。Auの場合は、van der Waals 力だけでなく化学結合(ここでは金属結合)の可能性も考慮しなければならない。従来の研究で、このような大きな相互作用力を弾性接触状態で測定した例はみられない。いずれにしろ、2章の議論の妥当性を証明するには、超高真空中で表面酸化層を除去して実験する必要がある。

Cuの場合、真空蒸着面と電解研磨面で大きな相互作用力の差が表れた。これは、表面の結晶構造や吸着層などを含めた表面状態の違いによるものと考えられる。このように、本実験法では、表面状態の微妙な違いによる相互作用力の差も検出できた。

最後に、 γ_0 の計算法の問題点について考察する。まず、原子間ポテンシャルとして経験に基づく Morse ポテンシャルを用いるため、現在のところ同種材料間だけで異種材料間の計算はできない。また、表面エネルギー、界面エネルギーを求める場合、原子間ポテンシャルは結晶内と全く同じであるという仮定のもとに計算している。厳密には、表面、界面という特殊な場でのエネルギー状態を考える必要がある。結局、これらのことを解決するためには、表面、界面での結合状態、電子のエネルギー状態を明らかにしなければならない。そのためには、量子力学的考察が不可欠である。

超高真空中での相互作用力の測定および量子力学に基づく表面エネルギー、界面エネルギーの考察については、次報で述べる。

4. 結 言

固体表面間の相互作用力を、表面エネルギー、界面エネルギーの概念を用いて原子論的立場から計算する方法を提案した。そして、Au, Ag, Cu の3種の金属について大気中で相互作用力を測定し、以下の結論を得た。

(1) 表面酸化層の影響を考慮しない場合の表面エ

ネルギー，界面エネルギーを化学結合論的描像に基づいて計算した。そして，材料および結晶面方位が異なる場合の表面エネルギー，界面エネルギーの違いを明らかにした。

(2) Hertzの接触理論と(1)の結果から，球と平面間の相互作用力を推定した。

(3) 微小接触領域かつ弾性接触状態での，2固体表面間相互作用力の大気中での測定法を確立した。そして，材料および表面作製法の異なることによる表面状態の微妙な違いによる相互作用力の差が検出できた。

(4) Ag, Cuの大気中での相互作用力の測定結果は，それぞれ $\gamma_0=0.25, 0.28 \text{ J/m}^2$ となり van der Waals 力で説明がつく値であった。

(5) Auの測定値は， $\gamma_0=1.57 \text{ J/m}^2$ となり，(2)で原子論的立場から推定した値の46%であった。このことから，Au同志の接触の場合は，金属結合の可能性を考慮する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 井川直哉：切削加工の精度限界，機械の研究，**24**，12(1972) 1545.
- 2) 森 勇蔵，津和秀夫，杉山和久：EEM(Elastic Emission Machining)の基礎研究（第1報）——極微量弾性破壊の概念とその可能性，精密機械，**43**，5(1977) 542.
- 3) 森 勇蔵，井川直哉，奥田 徹，杉山和久，山内和人：EEM

(Elastic Emission Machining)による超精密数値制御加工法)——流体の挙動と膜厚分布，精密機械，**49**，11(1983) 1540.

- 4) 森 勇蔵：Elastic Emission Machiningとその表面，精密機械，**46**，6(1980) 659.
- 5) Y. Mori, K. Sugiyama and T. Okuda: Numerically Controlled Elastic Emission Machining, Proc. 3rd Int. Conf. Prod. Engg., (1977) 337.
- 6) 森 勇蔵，杉山和久，山内和人：Elastic Emission Machining—粉末粒子，工作物間の界面現象の解析，昭和59年度精機学会春季大会学術講演会講演論文集(1984) 769.
- 7) F. P. Bowden and D. Tabor: Friction and Lubrication of Solids, Oxford University Press, London. (1950).
- 8) N. Gane, P. E. Pfaelzer and D. Tabor: Adhesion between Clean Surfaces at Light Loads, Proc. Roy. Soc. Lond., A 340, (1974) 495.
- 9) K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts: Surface Energy and Contact of Elastic Solids, Proc. Roy. Soc. Lond., A 324, (1971) 301.
- 10) 河野彰夫：マイクロアドヒージョンについて，日本物理学会会誌，**32**，7(1977) 584.
- 11) G. H. Hamilton and L. E. Goodman: The Stress Field Created by a Circular Sliding Contact, Trans. ASME, Ser. E, J. Appl. Mech., **33**，2, (1966) 371.
- 12) 森 勇蔵，井川直哉，杉山和久，奥田 徹，山内和人：EEM(Elastic Emission Machining)の基礎研究（第2報）——応力場から見た格子欠陥の発生，増殖の可能性，精密機械，**51**，6(1985) 1187.
- 13) H. C. Hamerker: The London-Van Der Waals Attraction between Spherical Particles, Physica, **4**, (1937) 1058.
- 14) A. Kohno and S. Hyodo: The Effect of Surface Energy on the Microadhesion between Hard Solids, J. Phys. D, **7**, (1974) 1243.

会誌記事の公募について

会誌編集委員会では，昭和62年1月号(Vol.53, No.1)として，小特集「これからの日本の基礎研究」を企画し，その一環として，会員の方々から“基礎研究に対する会員の声”を伺うことになりました。我が国の研究のあり方について，今ほど基礎研究の重要性が云々されている時はないと思われます。ちょうど新年号にあたりますので，正月の夢のような感じで，日ごろ皆様方が基礎研究に対して持たれている期待，ご意見，成功したり，またご苦労された事例，または評価に関する事など，なんでも結構でございますので，お気軽にお寄せいただきたく存じます。なお記事の採否は編集委員会にご一任ください。

1. 記 事：400字詰原稿用紙2枚以内
2. 期 限：昭和61年10月31日(金)
3. 送付先：(社)精密工学会会誌編集委員会