ダイヤモンド—水晶表面間のすべり摩擦に起因する 雰囲気気体放電発光の観測*

三浦 崇^{*1}・荒川 一郎^{*1}

(受理2001年12月1日, 掲載決定2002年2月22日)

Observation of Ambient-Gas Discharge Luminescence due to Sliding Friction between Diamond and Quartz Surfaces

Takashi MIURA^{*1} and Ichiro ARAKAWA^{*1}

^{*1}Department of Physics, Gakushuin University Mejiro 1-5-1 Toshima-ku, 171-8588 Tokyo

(Received December 1, 2001, Accepted February 22, 2002)

An innovative technique to evaluate electric potential difference of triboelectricity between both dielectric surfaces was developed. Electric-discharge luminescence due to electrification during friction between a spherical diamond surface and a flat quartz one was observed using a microscope under various pressures of N₂ gas. Two-dimensional spatial distribution of the luminescence around a contact shows a strong luminescence immediately after the friction and ring pattern of luminescence outside of friction area. The distribution of the strong luminescence along sliding direction, i.e., breakdown characteristics depending on gap distance, was well explained by a semi-empirical equation of discharge-current and gap distance. The potential difference between the both sides was also evaluated. Using the relation between a potential difference and a charge density in parallel-plate capacitor, surface charge density in the discharge area was calculated.

1. はじめに

石英などの固体を摩擦や破砕したりするときに生じる発光は古くから知られている。このように固体物質に機械的エネルギーを付与することで生じる発光現象は triboluminescence と呼ばれている¹⁾。固体表面間の摩擦における発光は、発光スペクトルの測定により研究され、摩擦熱による熱放射、格子欠陥の生成と欠陥に捕らえられた電子の脱励起による発光、摩擦による帯電とそれに原因する気体の放電などの発光機構が明らかにされてきた¹⁾。

大気中のダイヤモンド圧子とセラミックスのスクラッチ実験においても発光が観測されており、発光の精密な

波長測定から接点近傍では、窒素を媒介とした放電が主たる原因であることが明らかになった²⁾。固体結晶を破砕した時に観測される大気放電との類似から、誘電体表面間のすべり摩擦においても、放電は摩擦によって生成した表面クラック中で起こっていると考えられてきた。しかし、光学顕微鏡による摩擦接点近傍の放電発光観測から、主たる放電は接点から少し離れた、2面間の隔たりが数 μm となる場所で起こっていることが明らかになった³⁾。これを受けて、ダイヤモンドの先端が球面であることを利用して、2面間の間隔に対する発光強度分布が得られ、平行板電極間の放電電流量を表す式をこの分布に適用することで、放電中の摩擦帯電の電位差が導出された⁴⁾。この結果、これまで明らかになっていない誘電体表面の摩擦帯電に対して、2つの誘電体間のすべり摩擦と放電発光観測という新しい研究方法が確立された。

これまでに大気中で行われてきた摩擦実験は、機械要

* 平成13年10月18日 第42回真空に関する連合講演会で発表 (18Ap-1)

^{*1} 学習院大学理学部 (〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1)

素における摩擦現象の実用的データとしては重要である。しかし、摩擦帯電と放電の物理現象を詳細に研究するためには、気体放電が気体種や圧力に依存する場合には、摩擦の雰囲気気を制御した実験が必要である。そこで、気体種とその圧力を制御した雰囲気中で摩擦実験ができ、その発光を観測する装置を製作した。光学顕微鏡と CCD カメラによって摩擦中に起こる気体放電の発光分布を測定した。そしてこれを、平行電極間での放電電流のモデルを用いて解析した。

2. 実験

すべり摩擦の実験には様々な方法があるが、ここでは、ピン-オン-ディスク法、すなわち、摩擦負荷をかけたピン（先端が球面）と回転する平滑なディスクを接触させることにより、すべり摩擦を実現する方法で行った。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。ピンにはダイヤモンド(100)面を曲率半径 $r_0 = 500 \mu\text{m}$ （精度 $\pm 0.1\%$ ）で球面加工したものを用いた。ディスクには z 軸カットした水晶（単結晶 SiO_2 ）を用いた。ディスクは表面研磨により光学的に透明であり、250 から 2000 nm の光に対し 90% 程度の透過率をもつ。

摩擦の負荷 F_N は、自然長 10 mm、バネ定数 0.3 N/mm のバネを 1.5 mm 圧縮することにより $F_N = 0.45 \text{ N}$ に設定した。

摩擦発光現象の雰囲気気体を制御するために、摩擦は真空槽内で行った。ディスクの回転は磁性流体軸受による回転導入機を通じてステッピングモーターにより 1 rps に設定した。ピンの位置は直線導入機によりディスク中心から 23.2 mm の距離に設定した。したがって、すべり速度は 14.6 cm/s である。ディスクのブレは最小限に抑えるように調節し、計測により $\pm 5 \mu\text{m}$ であった。

真空槽内の圧力は測定範囲 1000 Torr ($1.33 \times 10^5 \text{ Pa}$) 以下に対応したバロトロン真空計で計測した。雰囲気気体を導入するために、ターボ分子ポンプにより槽内を排気して背圧を 10^{-2} Pa 以下にし、バルブで遮断した後、微量リークバルブにより窒素ガスを導入し、バルブを適宜閉めて圧力を調節した。

摩擦中の接点近傍からの発光は、ディスクの接触面とは反対側から両面を鏡面研磨したサファイヤ（単結晶 Al_2O_3 ）製の覗き窓を透して、光学顕微鏡と CCD カメラにより観測した。顕微鏡の対物レンズには、倍率 10 $\times$ 、作動距離 30.5 mm、350 nm よりも長波長の光が透過するものを用いた。この長作動距離特性は、大気側からの真空槽内観察に適している。用いた CCD カメラの画像素子は背面照射型で、波長 120–1100 nm の光に感度があり、画素サイズは $14 \times 14 \mu\text{m}$ 、画素数は 640×480

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up for observing triboluminescence under pure ambient gas and a controlled gas pressure. 1: computer, 2: CCD camera controller, 3: CCD camera, 4: microscope with long working-distance objective lens, 5: sapphire view port, 6: linear motion feed-through, 7: pin, 8: spring, 9: disk, 10: rotational motion feed-through, 11: stepping motor, 12: diaphragm pump.

pixels である。観測される画像全体の大きさは $896 \times 672 \mu\text{m}$ である。露光時間は 1 秒とした。

3. 結果と考察

3.1 放電発光の分布

摩擦接点近傍の顕微鏡観測の結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2a は、ダイヤモンドの先端とディスクの接触部分をライトで照らして撮影したものである。中央の黒い丸はダイヤモンドの先端とディスクの接触面を示している。画像から接触面の直径は $70 \mu\text{m}$ である。ヘルツの接触理論、すなわち、球体と平面が接触して弾性変形するときの接触円の計算によると、曲率半径 $500 \mu\text{m}$ のダイヤモンドでは、ダイヤモンドと水晶のヤング率とポアソン比（それぞれ $1.1 \times 10^{12} \text{ N/m}^2$, 0.07 および $9.7 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, 0.2）から接触円の直径は $24 \mu\text{m}$ と計算される。観測された $70 \mu\text{m}$ はこの計算値より大きい。これは、繰り返し行われた真空中でのすべり摩擦によりダイヤモンド先端が削れたことを示している。ただし、今回の測定中では接触面の大きさはほとんど変化がなかった。

ダイヤモンドのピンは 0.45 N の力でディスクを押しており、画像内で接触の位置は固定されている。その位置と接触面を Fig. 2b, c, d の図中に白丸で示した。画像の撮影中、ディスクは右方向（図中の $\rightarrow$ の方向）に 14.6 cm/s の速度ですべり続けている。

Fig. 2 a) CCD image of contact point between the diamond pin and the quartz disk under the light. Luminescent distributions under the N₂ gas at pressures of b) 0.1 Pa, c) 2.1×10^4 Pa, and d) 1.0×10^5 Pa. e) Profile of light intensity along the line A-B in the image d).

窒素の圧力を変えて測定した発光分布を Fig. 2b, c, d に示す。発光の強度はモノクロのグラデーションで示した。黒色は発光がないことを示し、白になるにつれて発光強度が増すことを示している。これらの発光分布は摩擦開始直後から観測され、その後10分間にわたって同じ強度と分布であった。

分布の測定結果から発光の原因は2種類に分類できる。第一に接点（図中の白丸内部）の発光であり、Fig. 2b, c, d に共通して、すなわち、窒素の圧力に関係なく観測された。第二に、圧力が高い Fig. 2c, d では摩擦の直後（接点の右側）に強い発光と摩擦面の外側にリング状の発光が観測された。

接点での発光には窒素気体は関与していないと考えられる。その理由は、Fig. 2b に示されるように放電が起きない窒素圧力下でも同じく観測されていること、既に報告されているダイヤモンドとサファイヤの分光画像計

測³⁾から、摩擦接点では窒素放電による発光（波長300–450 nm）が観測されていないこと、である。摩擦によって接点の温度が上がる⁵⁾から、熱放射もこの発光の原因として十分に考えられる。しかし、摩擦による接点での格子欠陥に起因する、電子の脱励起が原因の発光⁶⁾である可能性もある。今後、この発光の機構は分光測定を行うことで明らかになると考えられる。すなわち、幅広い連続分布であれば熱放射であり⁵⁾、特定の波長にピークが見られれば欠陥における電子の関与する発光⁶⁾である。

窒素圧力が 10^5 Pa から 10^4 Pa の間では、摩擦接点の周辺に発光を観測したが、ダイヤモンド–サファイヤの摩擦における放電発光³⁾とも類似していることから、これらもまた摩擦帯電の結果生じた帯電電荷の放出に起因した窒素の放電発光であると考えられる。また、直接肉眼により青白い光を観察でき、これは窒素放電の光²⁾を示していると考えられる。

摩擦接点近傍において、リング状の発光が観測された。この発光は、摩擦直後の発光と同じく、0.1 Pa の気体圧力では観測されないため、やはり窒素の放電発光であると考えられる。絶縁性固体どうしの摩擦において、摩擦を受けない範囲で放電が見られる理由は分かっていないが、ピンやディスクの帯電の分布に関係しているとも思われる。材料、気体種、圧力などを変えて詳細に実験する必要があると考えている。

摩擦直後の強い発光の原因は、摩擦後にダイヤモンドと水晶の表面がそれぞれ異符号の電荷に帯電することで両面間に電位差が発生し、負に帯電した表面からの電子放出に起因した気体放電によるものである³⁾と考えた。Fig. 2e で示されるように、接点からある距離だけ離れたところ、すなわち、表面間の距離がある特定の値のときに放電が起こることは、パッシェンの法則で記述される放電が発生していることが最初に考えられる。この法則によると、最低放電電圧で放電が開始する時の表面間距離と気体の圧力は反比例する関係になる⁷⁾が、しかし、Fig. 2b, c が示すように圧力が数倍違うにもかかわらず放電位置、すなわち、平面間の距離はほとんど変わっていない。ここでは、放電の基礎過程である、気体分子に対する放出電子の衝突電離作用と電子流の増幅効果に基づき、モデルとして並行電極間の放電電流量の電極間距離依存性を説明する放電理論⁷⁾を適用し、放電発光分布の説明を試みた。

3.2 実験結果の解析

3.2.1 並行電極間の放電電流量

連続摩擦によってダイヤモンド表面と水晶表面はそれぞれ帯電し、両面間には電位差が生じる。水晶表面は横

Fig. 3 Graphs a) and b) indicate the luminescent distributions along the sliding direction and curve of the semi-empirical equation of the discharge current, depending on the distance between the diamond and quartz surfaces under gas pressures of 1.0×10^5 Pa and 2.1×10^4 Pa, respectively. Graphs c) and d) show calculated charge density from the equation of parallel-plate capacitor and the evaluated value of potential difference.

移動するので、接点の近傍で摩擦ラインに沿ったところでは、帯電と放電の平衡により、ある一定の電位差が生じていると考える。すると、摩擦をしている間はこの平衡状態が続くので、電位差を一定に保った平行電極間で発生する放電電流量の電極間距離依存性を説明する放電物理を適用することが出来る。ただし、この実験で測定されるのは放電発光量であるから、理論を適用するには、放電発光量が気中の放電電流量に比例するという仮定が必要である。

負に帯電した表面を飛び出した電子が電位差によって加速され、介在する気体分子と次々に衝突して新たな電子をたたき出し、電子なだれが起きて放電している状態を考える。この電子が単位距離の間に電離を起こす数、すなわち、電子の衝突電離係数を α と定義する。陰極を出た N_0 個の電子が陽極に入るまでに増幅した電子の数 N は、

$$N = N_0 e^{\alpha d} \quad (1)$$

と表せる。

衝突電離係数 α は様々な気体種と圧力範囲で測定されているが、パラメータを含んだ理論式から半実験式として知られている。 α は衝突相手の気体分子の数密度に比例するので、気圧 p に比例する。また、 α は電場 E により平均自由行程 λ 内の加速で得る電子のエネルギー、すなわち $E\lambda$ の関数になる。 $\lambda \propto p^{-1}$ であるから、 $\alpha = pf(E, p)$ となる。半実験式として、 α は次式で表され⁷⁾、

$$\alpha \approx pA \exp \left(-B \frac{p}{E} \right) \quad (2)$$

ここで、 A, B は気体種に依存したパラメータである。この論文では放電電流量は式(1)の N に比例し、式(2)を式(1)代入することで、放電電流量 j は、

$$j \propto \exp \left\{ pA \exp \left(-\frac{Bpd}{\phi} \right) \right\} \quad (3)$$

となる。

3.2.2 解析結果

発光量が放電電流量に比例すると仮定して、測定により得られた発光分布を放電電流量 $j(d, \phi)$ の式(3)でフィットすることにより、分布の形から電位差 ϕ を導出した。式(3)に窒素に対するパラメータの $A = 12.4 \text{ cm}^{-1}$, $B = 342 \text{ V/cm Torr}$ を代入した。ただし、その値の適用範囲は $E/p = 150\text{--}600 \text{ V/cm Torr}$ である⁷⁾。

Fig. 3a, b に、Fig. 2c, d の画像から得た、ダイヤモンドと水晶表面間の距離 d に対する放電発光量 (白丸) と式(3)を最小二乗法でフィットした結果 (実線) をそれぞれ示す。横軸のダイヤモンドと水晶表面間の距離 d は、接点中心からの距離 L より、

$$d = (r_0 - \sqrt{r_0^2 - L^2}) - d_0 \quad (4)$$

で計算した。 d_0 は球面が半径方向に削れた分の長さを表し、摩擦した接触面の直径 $70 \mu\text{m}$ から、 $d_0 = 1.2 \mu\text{m}$ と計算され、表面間距離の補正を行った。測定値と半実験式は全体として良い一致を示し、それぞれに電位差 ϕ が導出できた。窒素気体の圧力がほぼ大気圧の 1.0×10^5

Pa では $\phi = 1.2 \times 10^2$ V となり, 2.1×10^4 Pa では $\phi = 3.3 \times 10^1$ V となった. これらの電圧値から, パラメータ A, B の適用範囲 ($E/p = 150\text{--}600$ V/cm Torr) を d で示すと, 図中に点線で示した d_1 と d_2 の間がその範囲となる. 分布のピークがこの範囲に入り, パラメータの適用範囲内で解析できている. また, 導出した ϕ とコンデンサーの式 $\sigma = \epsilon\phi/d$ から電荷密度 $\sigma(d)$ を計算すると, Fig. 3c, d のようになる. 主に放電が起きているところでは, 気体圧力が大気圧に近い場合で $\sigma \sim 2 \times 10^{-4}$ C/m², 2.1×10^{-4} Pa で $\sigma \sim 5 \times 10^{-4}$ C/m² と計算された. 大気の絶縁破壊電場が 3×10^6 V/m であるので, 通常, 物質表面における大気中での最大帯電電荷密度は $\sigma \sim 10^{-5}$ C/m² とされている. 今回観察されたような摩擦直後の帯電と放電が平衡状態をなしているところでは, 一桁高い 10^{-4} C/m² 程度の電荷密度状態になっているという興味深い結果が得られた.

4. ま と め

放電の発光分布を観測することにより, 絶縁性物質表面間の摩擦帯電について研究した. 摩擦の雰囲気気体種と圧力を制御できるようにピン-オン-ディスク摩擦装置を真空槽内に設置し, 覗き窓を透して大気側から顕微鏡観測するシステムを構築した. 窒素ガスの圧力を変えてダイヤモンド球面と水晶ディスク平面間のすべり摩擦による発光像を測定した. すべり方向に沿った発光分布に

ついて, 一定電圧を印加した平行電極間の放電電流量の電極間距離依存性を表した半実験式により説明した. その結果, 摩擦帯電により両面間に発生した電位差を導出し, その値と並行板コンデンサーの式から, 表面電荷密度を計算した. 2つの絶縁体表面間の摩擦帯電における, 摩擦直後の放電領域の電荷密度が 10^{-4} C/m² 程度の大きい値になることが分かった.

Fig. 2c, d で観測されたような, リング状の放電発光について, その機構は明らかではない. また, 導出した電位差 ϕ や電荷密度の計算値 $\sigma(d)$ の物性的意味も十分ではない. 今後, 発光の分光計測や, 材料, 気体種, 圧力を変えた系統的な実験を詳細に行うことが必要である.

【文 献】

- 1) A. J. Walton: Adv. Phys., **26** (1977) 887.
- 2) T. Miura and K. Nakayama: J. Appl. Phys., **88** (2000) 5444.
- 3) T. Miura and K. Nakayama: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 2979.
- 4) 三浦 崇, 塩田 忠, 中山景次: 物性研究, **76** (2001) 168.
- 5) T. Yamashita, K. Imasato, N. Haraguchi and M. Nagashima: Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) L1632.
- 6) Y. Kawaguchi: Phys. Rev. B, **52** (1995) 9224.
- 7) 鳳誠三郎: 電離気体論 (電気学会, 東京, 1969年) p. 87.