

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月30日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20510097

研究課題名（和文） 結晶表面ナノ・ミクロ構造変化とバルク物性

研究課題名（英文） Relationship between nano-/micro-scale structure changes at crystal surfaces and bulk physical properties

研究代表者

新藤 斎（SHINDO HITOSHI）

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：90245986

研究成果の概要（和文）：結晶表面の原子・分子配列の方向性の違いや電荷分布の偏りが、ミリメートルサイズで観測される摩擦現象や結晶の形態形成にどのように結びつくのかを明らかにした。摩擦現象については、ナノメートルスケールでは直観的な解釈が成り立つが、より大きなサイズで荷重が大きくなると結晶の滑りや劈開などの塑性変形が起こって磨耗が生じ、針による引掻き方向・向きに対する摩擦の強弱が変わることを証明した。

研究成果の概要（英文）：Effects of atomic/molecular arrangements and charge distributions at crystal surfaces upon frictional properties and crystal morphologies observed in larger scales were clarified. In contrast with nm-scale friction where intuitive interpretation holds, frictional properties in larger scales are different. Above threshold values in mechanical stresses, plastic deformations including slip and cleavage change anisotropies and asymmetries in friction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：結晶工学・結晶成長・走査プローブ顕微鏡・トライボロジー・表面界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 固体表面の摩擦については摩擦力顕微鏡を用いてナノメートルスケールで行う測定と、引掻き針を用いてミリメートルスケールで行う古典的な摩擦測定が行われてきたが、異なるスケールでの現象を一貫して説明するような理論づけが行われていなかった。異なるスケールでは結果に食い違いのある例が見られたが、その理由が明らかでなかった。試料の表面の平坦性が保証できない点が問

題であった。

(2) 結晶表面の原子レベルでの構造変化については用途の明確な特定面について詳しく行われていたが、その他の結晶面と安定性を比較することはあまり行われていなかった。結晶全体の形と成長条件の関係を議論するには成長実験が行われて来たが、平衡に近い条件を作ることが難しく、実験法による影響が大きく、結果を全面的には信頼できなかった。

た。

## 2. 研究の目的

(1) 表面形状がよく定義された原子平坦な結晶面を用い、ナノスケールからミリスケールに至る摩擦測定を行い、摩擦係数の変化と表面の微視的な構造変化の関係を調べる。スケールの違いがなぜ摩擦特性を変えるのかを明らかにする。

(2) 結晶の溶解実験を平衡に近い条件で行うことにより、面方位による結晶面の安定性の本質的な差異を明らかにする。

(3) 実用材料として応用が期待されるガラス状炭素材料について、液状の酸化剤による酸化処理および酸素イオンの打ち込みを行い表面での構造変化および摩擦特性の変化を調べる。

## 3. 研究の方法

(1) 劈開性がよく結晶系が異なる単結晶として三方晶のカルサイト、立方晶の蛍石、MgOなどを選び、引掻き針による摩擦係数の測定を行った。併せて結晶表面から内部にかけて生ずる滑りや劈開などの痕跡を光学顕微鏡、電子顕微鏡、原子間力顕微鏡などにより精密に観察した。針の掻引方向および荷重を変えていくときに摩擦特性や塑性変形がいつどのように起こるかを調べた。

(2) 天然にさまざまな形状で産出される硬石膏 (CaSO<sub>4</sub>)、アラレ石 (CaCO<sub>3</sub>) などの単結晶を用い、準安定な結晶面を切り出して共存イオンの異なる水溶液中で溶解させたときにできるエッチピットの多面体形状を原子間力顕微鏡により調べることで、どのような結晶面がどの程度安定であるかを同時に比較した。化学組成の異なる結晶を用いた場合の比較、共存イオンの種類を変えた時の結果などから、結晶面の安定性を決める因子を探り出し、結晶の形態形成の仕組みを明らかにした。

(3) ガラス状炭素については濃硫酸、濃硝酸、過酸化水素水などの過酷な酸化条件におかれたときの表面の腐食の進行状況を電子顕微鏡、X線光電子分光法などにより観察した。また、高電圧を印加して酸素原子を直接ガラス状炭素に打ち込んだ時の表面形状や摩擦特性の変化についても調べた。

## 4. 研究成果

(1) 三方晶のカルサイト結晶については、炭酸イオンの傾斜方向に沿って向きと荷重を変えて摩擦測定を行ったところ、図1に示したように特定の荷重において摩擦の非対称

性が反転することが分かった。

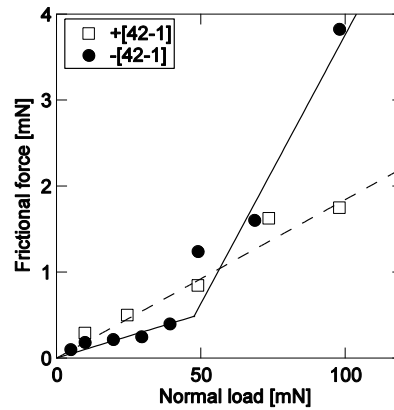


図1. カルサイト表面における炭酸イオンの傾斜に沿った正逆二方向の摩擦力の荷重依存性.

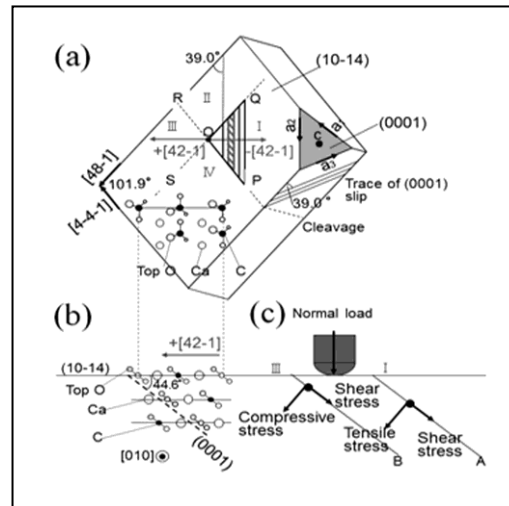


図2. (a) カルサイトの結晶外形と表面の塑性変形パターン、(b) 内部構造と滑り面、(c) 滑り変形のメカニズム.

反転が起こった時、C=O 結合の傾斜と逆方向 (-[42-1] と表示) の摩擦に伴い、結晶表面に図2 (a) の△OPQ で示したような塑性変形の痕跡が生じた。このとき(0001)結晶面での滑り、およびこれに伴って進行する別の{10-14}面での劈開による機械的仕事が摩擦力の増大を起こしていることが分かった。滑りが生ずるメカニズムは図2 (c) に示した単純なモデルで説明することができる。さらに、カルサイトと同じ構造を持つが、(0001)面の間隔が少し小さいMgCO<sub>3</sub>結晶では同じ滑りが起こりにくいことから、このメカニズムが支持される。

以上のことは、摩擦現象においてナノスケールとミリスケールの間に不連続があることを明瞭に示した。また、その理由も説明できた。本研究の主目的は異なるスケールの間

に橋を架けることであったが、ナノ科学としての摩擦と実用スケールの摩擦を一貫して説明できたことでこの目的を果たすことができた。摩擦の分野では世界的にも大きなインパクトを与える成果だと考えている。

上で述べた塑性変形メカニズムの適用可能性を広げるため、立方晶のフロライト(CaF<sub>2</sub>)結晶についても調べた。この結晶はよく知られた食塩結晶と対照的な{100}面での滑り、{111}面での劈開という特徴を持つ。この結晶の基本的な結晶面である(100)、(111)、(110)の3つの面について摩擦実験、針の押し込み実験を行った。表面に生ずる変形を原子間力顕微鏡等で詳しく観察することにより、図2(c)で示した垂直応力による変形メカニズムが成立すること、また、表面層における水平圧縮によっても滑りが引き起こされることが示された。荷重による表面の変形が摩擦に及ぼす影響をより一般的に示すことができた。

複数の滑り方向を持つ複雑な系において、摩擦から磨耗に至る変化を説明できたことは理論の説得力を増したと思われるが、今後、さらに対称性の異なる斜方晶結晶にも適用することが重要だと考えている。

(2)溶液中における結晶面の安定性の比較については、硬石膏(CaSO<sub>4</sub>)の場合とアラレ石型炭酸塩鉱物(CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub>)について明確な結論を得るに至った。

CaSO<sub>4</sub>については高濃度のCaイオンあるいは硫酸イオンの存在下で準安定な(011)表面、(111)表面に形成される微小なエッチピットの形(図3に一例を示した)から結晶面の相対的安定性の違いを評価することにより、天然結晶の形態形成と成長時の溶液組成の関わりを明らかにした。

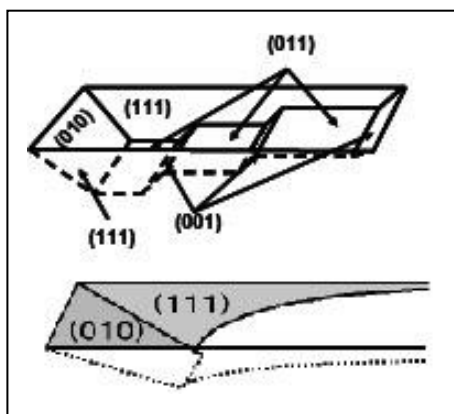


図3. CaSO<sub>4</sub>(011)面で(上)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中および(下)CaCl<sub>2</sub>水溶液中で形成されたエッチピットの形

アラレ石型結晶表面の安定性については、同じ溶液を用いて3種の鉱物を溶解したと

きの振る舞いの違いから、陽イオンの影響を明らかにした。イオン結晶表面の安定性には極性の大小が重要であるが、陽イオンの分極率、すなわち「酸としての柔らかさ」も大きな効果を持つことを明らかにした。同じ結晶構造を持つ天然鉱物でも、化学組成の違いにより異なる形状をとる理由を説明できた。このことから、天然鉱物の形状からそれを実現した地球科学的環境条件が推定できる。

全体として、結晶表面のマイクロ構造から地球規模のマクロな環境を推定する方法が一つ得られたことになる。マイクロとマクロをつなぐという研究目的にかなう成果である。鉱物の分野では一定の評価を得ている。ただし、実証例を増やさないと研究手法が容易には普及しないと思われるので、さらに研究を継続することが必要である。

(3)ガラス状炭素(GLC)については、燃料電池用電極としての使用の可否を探るため、過酷な湿式酸化環境中(硫酸中、硝酸中、過酸化水素水中)での表面形状・組成の変化を調べた。硫酸は炭素と結合を作りながらGLC内部に浸透すること、硝酸はGLCの隙間に浸透し、モザイク状薄片を作りながら内部に浸透するが、硝酸イオンは炭素と結合しないこと、過酸化水素は表面に大きな穴をあけながら、高速で表面を酸化分解することが分かった。酸化剤の種類によりマイクロ構造の変化が異なることが明らかとなった。GLCを実用に供する場合の耐腐食性の目安の一つが得られた。

GLCに生体適合性を付与する目的で、表面層に高電圧をかけて酸素イオンの打ち込み実験を行った。これによりマクロなパラメータの一つである親水性が改善されることを示した。摩擦特性については、酸素注入量が少なきときは摩擦が低下するが、注入量が多くなると表面形状が粗になり、高摩擦になることが分かった。生体適合性改善の観点からは酸素打ち込み量を小さくする方がよいことが分かった。

ガラス状炭素のような新しい素材の実用可能性を評価するには、マイクロな構造・組成の変化とマクロな物性の変化の両方を並行して調べることにより、条件の検討を要領よく行うことができる。

(4)湿潤空气中で高分子溶液表面上に生成するハニカム構造の形成メカニズムを光学顕微鏡により調べた。これは当初の計画にはなかったことである。直径2センチメートル程度の溶液表面上に、膜内の温度差により1mmほどの大きさのセル構造が形成される様子、およびμmサイズの微小水滴が移動・集合してハニカム膜を作る過程を観察することができた。観察に用いる視野を広範囲に変える

ことにより初めて全体のプロセスを理解することができた。この例ではマクロな温度差がミクロの構造を支配していることが分かった。異なるスケールをつないで観察をすることの重要性を示すよい例となった。

本研究ではいくつかの性格の異なる研究対象について、微細構造と全体構造の関係を調べた。同じものを対象としても、異なるサイズで観察することによりまた別の姿が見えてくる。実験技術の制約を超えて異なる角度から対象に迫ることにより、初めて物質の真の姿が見えてくる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Kaori Niki, Gaku Mochimaru, Hitoshi Shindo, “Participation of {100} <011> slip system in sliding friction at (001), (111) and (110) surfaces of fluorite (CaF<sub>2</sub>) crystal”, Tribology Online, Vol. 7, No. 2, 2012, pp. 81-86. 査読有
- ② Kaori Niki, Mai Kobayashi, Hitoshi Shindo, “Frictional asymmetry and wear pattern formation by slip and cleavage detected at directional r{10-14} face of calcite”, Tribology Online, Vol. 7, No. 1, 2012, pp. 8-12. 査読有
- ③ Kaori Niki, Mai Kobayashi, Hitoshi Shindo, “Contribution of slip and cleavage in friction and wear at (10-14) surface of magnesite (MgCO<sub>3</sub>) crystal”, Tribology Online, Vol. 6, No. 7, 2011, pp. 317-322. 査読有
- ④ Yusuke Shirota, Kaori Niki, Hitoshi Shindo, “Stability of crystal faces of aragonite-type strontianite (SrCO<sub>3</sub>) and cerussite (PbCO<sub>3</sub>) compared by AFM observation of facet formation in acid”, Journal of Crystal Growth, Vol. 324, No. 1, 2011, pp. 190-195. 査読有
- ⑤ Hitoshi Shindo 他 5 名 ( 1 番目 ), “Stabilities of crystal faces of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) compared by AFM observation of facet formation processes in aqueous solutions”, Journal of Crystal Growth, Vol. 312, 2010, pp. 573-579. 査読有
- ⑥ 新藤 斎, 他 4 名 ( 5 番目 ), NaCl 結晶間架橋のメカニズムと固結防止剤の作用, 日本海水学会誌, 63 巻, 3 号, 2009,

pp. 183-189. 査読有

[学会発表] (計 22 件)

- ① Kaori Niki, Mai Kobayashi, Hitoshi Shindo, “Contribution of (0001) slip and {10-14} cleavage in friction and wear at (10-14) surfaces of calcite (CaCO<sub>3</sub>) and magnesite (MgCO<sub>3</sub>) crystals”, International Tribology Conference, 2011, Hiroshima. 2011 年 10 月 31 日
- ② Hitoshi Shindo, Toshinori Igarashi, Yusuke Shirota, Ryohei Yamamura, Kaori Niki, “Conjecturing chemical environment of crystal growth by AFM observation of polyhedral micro-etch pits during dissolution” (招待講演), Japan Geoscience Union Meeting 2011, Makuhari. 2011 年 5 月 23 日
- ③ Yusuke Shirota, Kaori Niki, Hitoshi Shindo, “Stability of crystal faces of aragonite-type carbonate minerals, strontianite (SrCO<sub>3</sub>) and cerussite (PbCO<sub>3</sub>), compared by AFM observation of facet formation processes during dissolution in dilute aqueous acetic acid”, The 16<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth, 2010, Beijing. 2010 年 8 月 9 日
- ④ K. Nakamura, Y. Teranishi, I. Nakamura, H. Shindo, “Surface modification behavior of glass-like carbon by oxygen implantation”, 16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 2008, Dresden. 2008 年 9 月 1 日

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~surface/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

新藤 斎 (SHINDO HITOSHI)  
中央大学・理工学部・教授  
研究者番号: 9 0 2 4 5 9 8 6

##### (2) 研究分担者

中村 和正 (NAKAMURA KAZUMASA)  
中央大学・理工学部・助教  
研究者番号: 9 0 4 3 3 8 7 0

二木 かおり (NIKI KAORI)  
中央大学・理工学部・助教  
研究者番号: 1 0 5 4 8 1 0 0