

分子オーダの弾性流体潤滑膜厚さ に関する研究

1B15

(第2報 流体構造力によって生ずる圧力の計算)

東大・院 (学) * 松岡広成
東大・工 (正) 加藤孝久

1. はじめに

著者らは、第1報において分子オーダの流体潤滑膜厚さを実験的に測定した。その結果、液体がOMCTSやシクロヘキサンの場合には膜厚が離散的に変化することがわかった。さらに、実験データの解析の結果、この離散化の原因が液体の構造力であることがわかった。そこで、この構造力を圧力として計算し、従来の潤滑理論に組み込むことを考える。本報では、著者らの提案する構造圧力の計算法を示し、他の構造圧力モデルと比較する。

2. 従来の構造力モデル

第1報において述べたように、構造力は2面間距離に対して指数関数的に減衰する振動力である。このことを考え、次のようなexp-cos型の構造力モデルが提案されている。

2.1 Jang and Tichy のモデル

Jang and Tichy は、Chan and Horn の報告^[1] による類推から次のモデル式を提案している。

$$p_s = -C_s \exp(-h/\sigma) \cos(2\pi h/\sigma) \quad (1)$$

ここで、 p_s は構造圧力、 C_s は定数、 h は膜厚(2面間距離)、 σ は2面間に介在する液体の分子直径である。

ここでの問題は定数 C_s であるが、彼等はChan and Hornの実験結果により $C_s = 172$ MPaとして計算している。しかし、これはOMCTSを介在液体としたときの値であり、これ以外の液体の場合には適用できないことに注意する必要がある。 C_s にこの値を用いた場合の σ の値は約1 nm(OMCTSの分子直径)である。

2.2 Chan and Horn のモデル

式(1)における C_s の値は、Chan and Horn が彼等の論文^[1] の中で用いた次の式から得たものである。

$$F_s^{s-p} = -RC_F \exp(-h/\sigma) \cos(2\pi h/\sigma) \quad (2)$$

ここで、 F_s は構造力、 F_s の右肩の $s-p$ は球(sphere)と平面(plane)との相互作用、 R は球面曲率半径、 C_F は定数である。Chan and Horn は彼等が行った実験結果から最小二乗法を用いて定数 C_F の値を得ている。しかし、これは球と平面間にかかる力そのものを表しており、圧力ではない。式(2)から圧力を求めるにはDerjaguin近似^[2]を用いるのが適当である。これによれば、球-平面間の力 F_s^{s-p} と平面-平面間の単位面積

あたりのエネルギー W^{p-p} は次式で結び付けられる。

$$W^{p-p} = F_s^{p-p}/2\pi R \quad (3)$$

したがって、

$$p_s = F_s^{p-p} = -\frac{dW^{p-p}}{dh} = -\frac{\sqrt{1+4\pi^2}C_F}{2\pi\sigma} \exp(-h/\sigma) \cos(2\pi h/\sigma + \varphi) \quad (4)$$

となる。ただし、 $\tan\varphi = -2\pi$ である。式(4)の係数部分を C_s とおけば、 $C_F = 172 \times 10^{-3}$ N/m^[1] より、 $C_s = 174$ MPaとなる。したがって、式(1)の場合と係数に関してはほとんど変わらないが、位相が φ だけずれる。この場合も式(1)と同様にOMCTSに対するものである。

3. 動径分布関数による構造圧力の計算

3.1 概要

まず、構造力がどのようにして発生するかについて説明しておく。固体表面間の液体分子の状態をFig.1に模式的に示す。このような2面間の液体分子の密度を考えたとき、Fig.1(a)の状態では2面間の液体分子の密度が高く、Fig.1(b)の状態では密度が低くなることがわかる。構造力はこのような2面間の液体分子の周期的な密度変化^[3,4]によって引き起こされるものである。したがって、2面間の密度分布が2面間距離の関数として求まれば、構造力も計算できることになる。そこで、Fig.2のように、多数の粒子で構成される系を考える。この中の任意の1つの粒子に着目し、この粒子の中心から距離 r における粒子の分布(数密度分布)を距離 r の関数として $g(r)$ とする。これを動径分布関数という。注目している粒子から距離 r にあるもう1つの粒子との相互作用エネルギーは、線形理論を用いて、

$$W^{s-s}(r) \approx -k_B T \{g(r) - 1\} \quad (5)$$

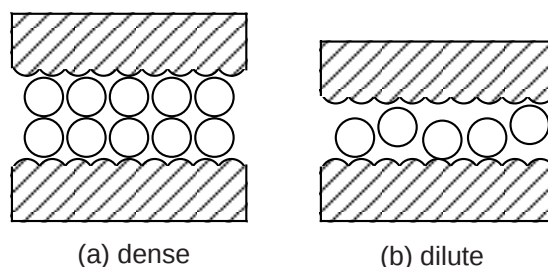


Fig.1 Liquid molecules between solid walls

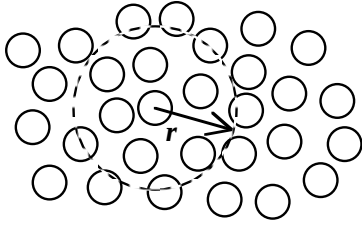


Fig.2 One-phase system

により近似できる^[5](この場合 r は2粒子の中心間距離)。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。これは、Fig.2のような多粒子系における粒子構造(粒子分布)によるエネルギーであり、構造エネルギーとでも言うべきものである。式(5)の相互作用エネルギーを用いて2球間に働く力が次式で求まる。

$$F^{s-s}(r) = -dW^{s-s}(r)/dr \quad (6)$$

これは、2球間の正味の構造力を表している。これを2平面間の単位面積あたりの力、すなわち圧力に換算するため、式(3)のDerjaguin近似を用いる。これにより単位面積あたりの力、すなわち圧力 p_s が次のように求まる。

$$p_s = -\frac{dW^{p-p}(r)}{dr} = -\frac{k_B T}{2\pi R} \frac{d^2 g(r)}{dr^2} \quad (7)$$

つまり、動径分布関数 $g(r)$ が求まれば、式(7)により構造圧力が求まることになる。統計的な近似によれば $g(r)$ は積分方程式で表されることが知られている。本研究では粒子を剛体と仮定し、積分方程式から得られた $g(r)$ により構造圧力を計算する。この積分方程式はOrnstein-Zernike方程式と呼ばれる。

3.2 2種粒子系における構造圧力の計算

さて、Derjaguin近似を用いて構造圧力を求める場合、注目する2つの粒子の分子直径は2面間距離に比べて十分大きくなくてはならない^[2]。例えば、OMCTSによる1種粒子系の構造圧力を求める場合、分子直径は約1nmであり、これよりも十分に小さな2面間距離でなければDerjaguin近似が成り立たなくなってしまう。通常、構造力は数nm程度の2面間距離まで働く力であり^[6]、このような長距離におよぶ構造圧力を求めるにはFig.3のように、大きな直径 σ_1 をもつ2つの粒子が小さな直径 σ_2 をもつ多くの粒子

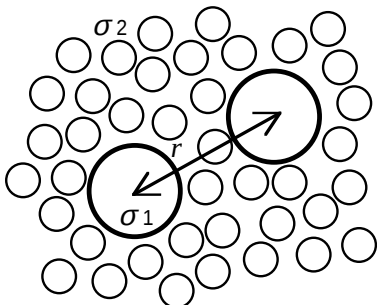


Fig.3 Two-phase system

中に存在するような2種粒子系を考え、この大きな粒子間の相互作用力を求めなければならない。こうしてはじめて、2平面間の構造圧力がDerjaguin近似により精確に求まるのである。以下の理論では、サフィックス1が大きな粒子、サフィックス2が小さな粒子を表すことにする。

Fig.3のような2種粒子系におけるOrnstein-Zernike方程式は、次式で表される^[7]。

$$h_{ij}^*(r) = c_{ij}^*(r) + \sum_{k=1}^2 \rho_k^* \int c_{ik}^*(s) h_{kj}^*(|r-s|) ds \quad (8)$$

ここで、 i, j は1または2であり、 h_{ij}^* は粒子 i と粒子 j との間の間接相関関数、 c_{ij}^* は直接相関関数、 ρ^* は $r \rightarrow \infty$ における粒子の数密度である。また、 $h_{ij}^* = g_{ij}(r) - 1$ である。これをPerramの方法^[8]で計算するため、transformed Ornstein-Zernike方程式を求めると、

$$r h_{ij}^*(r) = -q'_{ij}(r) + 2\pi \sum_{k=1}^2 \rho_k^* \int_{S_{ik}^*}^{R_{ik}^*} (r-t) h_{kj}^*(|r-t|) q_{ik}(t) dt \quad (9)$$

となる^[7]。ここで、

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{ij}^* = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ S_{ij}^* = \frac{\sigma_i - \sigma_j}{2} \\ q'_{ij}(r) = 0, \text{ for } r > R_{ij}^* \\ q'_{ij}(r) = a_i r + b_j, \text{ for } r \leq R_{ij}^* \\ q_{ij}(r) = 0, \text{ for } r > R_{ij}^* \\ q_{ij}(r) = \frac{1}{2} a_i (r^2 - R_{ij}^{*2}) + b_j (r - R_{ij}^*), \text{ for } r \leq R_{ij}^* \\ a_i = \frac{1 - \xi_3 + 3\sigma_i \xi_2}{(1 - \xi_3)^2} \\ b_i = \frac{-3\sigma_i^2 \xi_2}{2(1 - \xi_3)^2} \\ \xi_i = \frac{\pi}{6} \sum_{j=1}^2 \rho_j^* \sigma_j^i \end{array} \right. \quad (10)$$

である。

Fig.3の2粒子系において、式(9)の h_{ij}^* は4種類存在する。しかし、対称性から $h_{ij}^* = h_{ji}^*$ となることが知られており^[7]、3つの式に減らすことができる。この3つの式それぞれについてPerramの方法により離散化し、動径分布関数 $g(r)$ を数値的に求める。この $g(r)$ を式(7)に代入すれば、構造力が圧力として求まることになる。

本計算法は、パラメータの値がほぼ知られており、先に挙げた2つのモデルに比べて、困難な実験を必要としないことが利点である。なお、Perramの方法により離散化した結果は紙面の都合により割愛する。

4. 考察

2平面間の距離と構造圧力の関係に関して、Jang and Tichy、Chan and Homおよび本研究で提案した計算法の3つのモデルの比較をしたのがFig.4である(OMCTSに関する値)。全体的にJang and Tichy, Chan

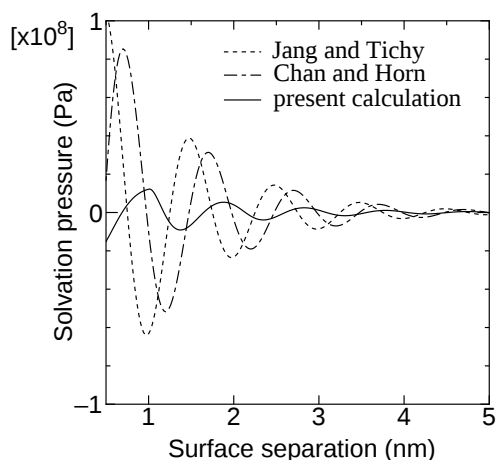


Fig.4 Comparison of three models

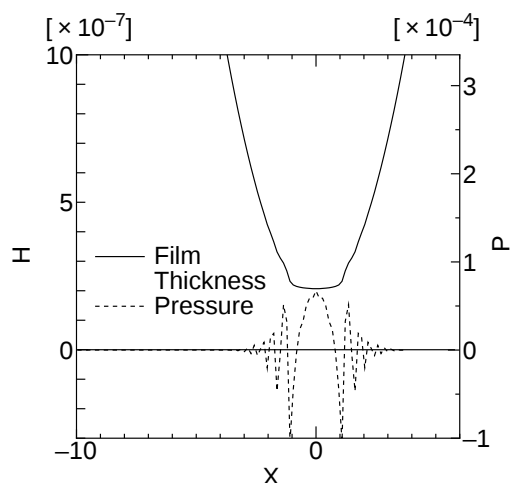


Fig.5 Elastic deformation by the solvation pressure

and Horn, 本研究による計算の順に小さくなり、位相もずれているのがわかる。

ここで、Jang and Tichy や Chan and Horn の構造圧力がなぜ大きくなるのかを考えておく。彼等は直交2円筒面を用いた実験の結果から式 (1),(2) の係数を計算しているが、そこでは2面を剛体と仮定している。ここで、構造圧力が働く場合、実際にはFig.5のように表面は構造圧力によっても弾性変形を起こすことを考慮しなくてはならない。しかし、彼等はこの弾性変形を無視して計算しているため、圧力を大きく見積もることになるのである。つまり、式 (1),(2) の係数は本来固体の弾性係数を含むべきものであり、彼等の実験ではこれを無視していることになる。なお、Fig.5 は、OMCTS について本計算法により得られた構造圧力による雲母表面の弾性変形の計算結果であり、各パラメータは $H = h/R$, $R = 10^{-2}$ m, $P = p_s/E'$, $E' = 36.0$ GPa, $X = x/a$, $a = 4.71 \times 10^{-6}$ m である。

5. おわりに

本報では、流体潤滑理論に構造力を組み込むため、構造力を圧力として算出する方法を述べた。これは、2種剛体粒子系の Ornstein-Zernike 方程式を Perram の方法で解いて動径分布関数を求め、さらに、Derjaguin 近似を用いて構造圧力を算出するものである。この方法は、未知パラメータを求めるための実験を必要としない。

さらに、Jang and Tichy および Chan and Horn の exp-cos モデルとの比較を行った。これらの過去の構造力モデルは実験を必要とし、また、固体表面の弾性変形を無視しているため、構造圧力を大きく見積もってしまうことを指摘した。

参考文献

- [1] D. Y. C. Chan and R. G. Horn, J. Chem. Phys., Vol. 83, 1985, pp. 5311.
- [2] L. R. White, J. Colloid Interface Sci., Vol. 95, 1983, pp. 286.
- [3] P. Tarazona and L. Vicente, Mol. Phys., Vol. 56, 1985, pp. 557.
- [4] I. Snook and W. van Megen, J. Chem. Phys., Vol. 70, 1979, pp. 3099.
- [5] D. Henderson and M. Lozada-Cassou, J. Colloid Interface Sci., Vol. 114, 1986, pp. 180.
- [6] R. G. Horn and J. N. Israelachvili, J. Chem. Phys., Vol. 75, 1981, pp. 1400.
- [7] R. J. Baxter, J. Chem. Phys., Vol. 52, 1970, pp. 4559.
- [8] J. W. Perram, Mol. Phys., Vol. 30, 1975, pp. 1505.

MEMO