

水素含有窒化炭素膜を用いた真空中摩擦システムにおける 超低摩擦安定性に及ぼす摩擦面温度の影響

Effects of Surface-Temperature on Super-Low Friction Stability of Tribological Systems with Hydrogenated Carbon Nitride Coatings in Vacuum Environments

東北大・工（院）*厨川 和哉 東北大・工（正）村島 基之 東北大・工（正）足立 幸志

Kazuya Kuriyagawa*, Motoyuki Murashima*, Koshi Adachi*

*Tohoku University

1. 結論

窒化炭素 (CN_x) 膜は窒化ケイ素 (Si_3N_4) を相手材として、大気中常温下で摩擦係数 0.5–1.0 を発現する。一方、表面を 100°C に加熱して摩擦させた場合、相手材上に炭素質のナノトライボレイヤを形成し、摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦を発現する^[1]。また、水素を含有させた CN_x ($\text{CN}_x\text{:H}$) 膜は、 CN_x が超低摩擦を発現し得ない条件下においても超低摩擦を発現する^[2]。以上の報告は、 CN_x への水素含有および摩擦面温度が超低摩擦界面形成の鍵であることを示す。

本研究では、高真空中において水素含有量が異なる $\text{CN}_x\text{:H}$ の加熱摩擦試験を実施し、摩擦面加熱および水素含有が超低摩擦安定性に及ぼす影響を明らかにする。特に、摩擦中に発生するトライボ化学反応生成物のその場分析により、摩擦面加熱が超低摩擦界面形成時のトライボ化学反応に及ぼす影響を明らかにする。

2. 実験方法

真空チャンバー内にボールオンディスク加熱摩擦試験機構を導入し、四重極質量分析計 (QMS) を取り付けた試験装置を構築した (Fig. 1)。本装置を用いて、高真空中 ($<10^{-3}$ Pa) における $\text{CN}_x\text{:H}$ ディスクの加熱摩擦試験と、トライボ化学反応生成物のその場分析を実施した。 $\text{CN}_x\text{:H}$ は、バイアス電圧-100、-200 V の PE-CVD 法により、水素含有量が異なる 2 種類を SiC ディスクに成膜した^[2]。それぞれ $\text{CN}_x\text{:H-100V}$ 、 $\text{CN}_x\text{:H-200V}$ とし、水素含有量は 45.1、36.5 at.% であった。相手材としては Si_3N_4 および CN_x ボールを用いた。 CN_x は、 Si_3N_4 ボールに IBA 法で成膜した^[2]。試験条件は、滑り速度 0.04–0.05 m/s、荷重 1 N とし、ステージヒータでディスク温度を約 25°C (非加熱) および約 100°C (加熱) に制御した。

3. 実験結果および考察

3.1 真空加熱下における $\text{CN}_x\text{:H}$ の摩擦特性

高真空中における 2 種の温度条件 (非加熱, 加熱) での、 Si_3N_4 に対する $\text{CN}_x\text{:H-100V}$ 、 $\text{CN}_x\text{:H-200V}$ の摩擦特性を Fig. 2 に示す。 $\text{CN}_x\text{:H-100V}$ 、 $\text{CN}_x\text{:H-200V}$ の場合共に、数十サイクルのなじみ期間を経て摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦を発現する一方、一定期間の後に摩擦が増加し、摩擦係数 0.05–0.2 程度の比較的高く不安定な摩擦挙動に変化する。 $\text{CN}_x\text{:H-200V}$ の場合、加熱による超低摩擦発現期間延長はわずかであり、非加熱および加熱の場合共に数百サイクル程度で摩擦が増加する。一方、 $\text{CN}_x\text{:H-100V}$ の場合の超低摩擦発現期間の長さは、非加熱では 700 サイクル程度である一方、加熱下では 10,000 サイクル以上であり、 $\text{CN}_x\text{:H}$ の水素含有量が多い場合に摩擦面加熱によって安定的超低摩擦発現の持続性が向上することがわかる。 $\text{CN}_x\text{:H}$ の超低摩擦界面はトライボ化学反応を経て形成されると考えられ、その寿命は、超低摩擦界面形成に不可欠な含有水素の脱離による形成プロセスの変化に起因すると考えられている^[2]。したがって、水素含有量が多い場合に加熱によって超低摩擦安定性が向上した本結果は、摩擦面加熱が、水素が関わるトライボ化学反応に影響を及ぼしていることを示唆している。

3.2 真空加熱下におけるトライボ化学反応生成物

高真空摩擦中における $\text{CN}_x\text{:H}$ のトライボ化学反応生成物として炭化水素ガスが発生すると想定し、炭素数 1–3 のメタン ($m/z=15$; CH_3^+), エチレン ($m/z=27$; C_2H_3^+), エタン ($m/z=29$;

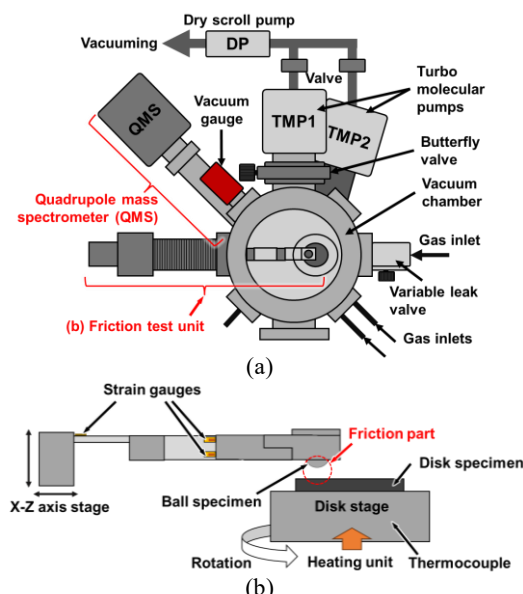


Fig. 1 Schematic images of the friction test apparatus with the vacuum chamber and QMS; (a) overview and (b) friction test unit inside the chamber.

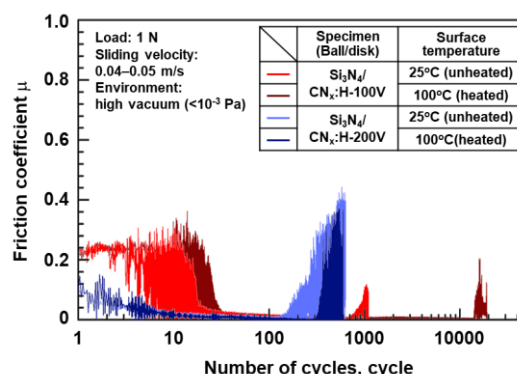


Fig. 2 Friction properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CN}_x\text{:H-100V}$ and $\text{CN}_x\text{:H-200V}$ in a high vacuum environment with at two different surface temperature (approx. 25 and 100°C).

C₂H₅⁺), プロペン ($m/z=41$; C₃H₅⁺), プロパン ($m/z=43$; C₃H₇⁺) を検出対象とした摩擦中のその場 QMS 測定を実施した。得られた測定結果に対し、バックグラウンドを曲線フィッティング補正し、摩擦期間中の検出強度(ΔI)を求めた。

まず、高真空中非加熱条件で CN_x/CN_x:H-200V を 20 min 摩擦させた際の摩擦特性と、 $m/z=15, 27, 29, 41, 43$ の ΔI 経時変化を Fig. 3 に示す。CN_x:H-200V は CN_x を相手材にした場合も Fig. 2 と同様に、超低摩擦発現の後に摩擦が増大する超低摩擦寿命を示す (Fig. 3 (f))。一方、 ΔI については、摩擦開始 (1 min) から終了時 (21 min) にかけてすべての m/z で増加し、摩擦によって炭素数 1-3 の炭化水素ガスが発生していることがわかる (Fig. 3 (a)-(e))。摩擦開始直後 (1-2 min) の急峻な増加は、界面のなじみと最表面のコンタミネーションの分解に起因すると考えられる。その後、定常的な超低摩擦挙動に遷移し (2-14 min), この間 $m/z=15, 27, 29, 41, 43$ 全ての ΔI は一定強度検出される。一方、摩擦増加後 (14-21 min), ΔI は増加し、その増加量は m/z に応じて異なる。Fig. 3 における超低摩擦発現時および摩擦増加後の ΔI 平均値から算出した分子発生速度 R_e [3] を Fig. 4 に示す。摩擦増加後の $m/z=15$ の R_e は、超低摩擦発現時と比較して約 10 倍に増加しているのに対し、 m/z の増加に伴い増加量が小さくなり、 $m/z=41, 43$ はほとんど増加しないことが明らかとなった。この超低摩擦寿命時における発生傾向の変化は、寿命前後で摩擦界面におけるトライボ化学反应を伴う摩耗・移着現象が異なることを示唆する結果といえ、超低摩擦界面が形成される際、炭素数 1-3 すべての炭化水素ガスが定常的に発生するトライボ化学反应が生じていると考えられる。

続いて、超低摩擦発現時のトライボ化学反应に及ぼす摩擦面加熱の影響を明らかにするため、CN_x と水素含有量が大きい CN_x:H-100V の高真空中での非加熱および加熱条件における摩擦試験およびその場 QMS 測定を実施し (N=2), それぞれの条件時における超低摩擦発現時の平均分子発生速度 R_e を比較した (Fig. 5)。CN_x:H-100V の場合、すべての m/z において R_e が CN_x:H-200V の場合 (Fig. 4) と比較して小さいことがわかる。一方で、摩擦面加熱によって炭化水素ガスの発生速度が増加する傾向があることが明らかとなった。超低摩擦寿命時 (Fig. 4) の場合とは異なり、摩擦界面で発生する摩擦力が変わらないにもかかわらず炭化水素ガスの発生速度増加傾向を示していることから、本結果は、摩擦面加熱によって超低摩擦発現時のトライボ化学反应が促進されていることを示していると考えられる。

4. 結論

高真空中における CN_x:H のボールオンディスク加熱摩擦試験とトライボ化学反应生成物のその場分析を実施し、以下の結論を得た。

1. CN_x:H-100V, CN_x:H-200V は Si₃N₄ を相手材として、摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦を発現した後、超低摩擦寿命を示す。その超低摩擦発現期間は、CN_x:H-100V の場合に摩擦面加熱 (約 100°C) によって大きく増大する。
2. CN_x/CN_x:H-200V の超低摩擦発現時、炭素数 1-3 の炭化水素ガスが定常的に発生する一方、摩擦増加後は発生速度が増加する傾向を示し、炭素数が小さいほど増加量が多いことが明らかになった。
3. CN_x/CN_x:H-100V の超低摩擦発現時の炭化水素ガス発生速度は、CN_x:H-200V と比較して小さい一方、摩擦面加熱によって炭化水素ガスの発生速度が増加する傾向がみられる。

参考文献

- [1] 渡友美, 山田脩裕, 竹野貴法, 足立幸志, トライボロジー会議 2015 春 姫路 予稿集, (2015) D17.
- [2] K. Kuriyagawa, K. Adachi, Tribology Online, 19, 1 (2024) 62-73.
- [3] S. Mori, Applied Science, 27 (1987) 401-410.

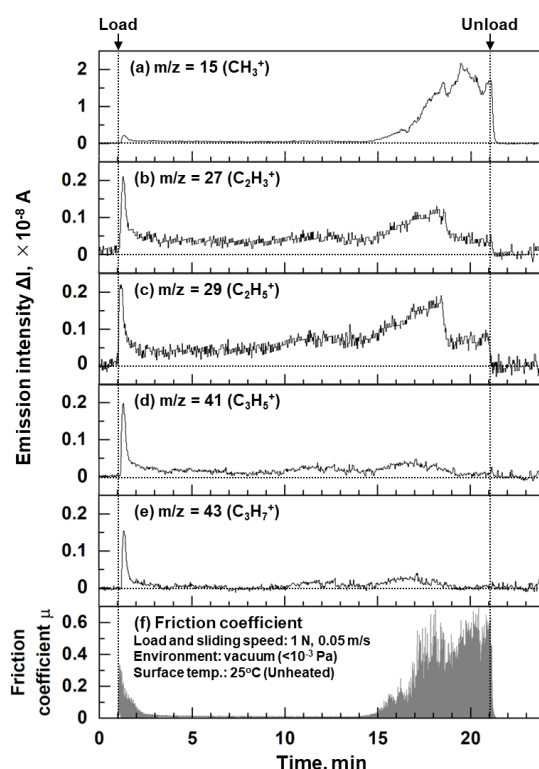


Fig. 3 Friction property of CN_x/CN_x:H-200V in a high vacuum and variations in emission intensities of secondary ions during friction; (a) $m/z = 15$, (b) 27, (c) 29, (d) 41, (e) 43, and (f) friction property.

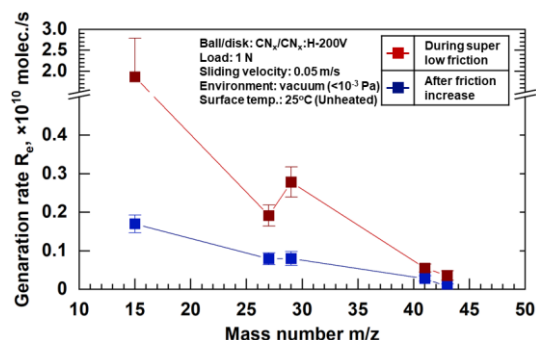


Fig. 4 Generation rates of hydrocarbon gases ($m/z=15, 27, 29, 41, 43$) during super-low friction and after friction increase in friction of CN_x/CN_x:H-200V. Error bars indicate the standard deviation.

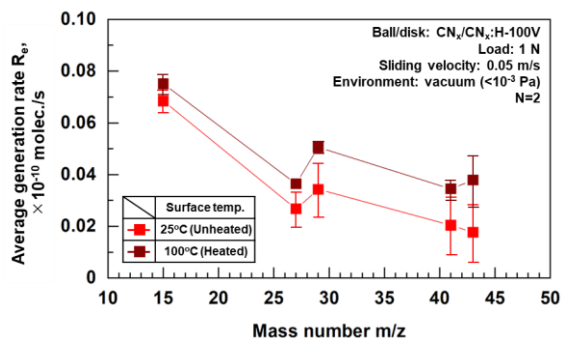


Fig. 5 Effects of surface heating on the average generation rates of hydrocarbon gases during super-low friction of CN_x/CN_x:H-100V (N=2). Error bars indicate maximum and minimum values.