

軟 X 線 XAFS を用いた移着炭素膜の化学状態分析とトライボロジー特性評価

Chemical State Analysis and Tribological Characterization of Transferred Carbon Films by Soft X-ray XAFS

京大・工（院）（正）*合田 稜 京大・工（正）波多野 直也 京大・工（正）平山 朋子

京都工織大・工（正）山下 直輝 東北大・工（正）足立 幸志 東北大・工（正）厨川 和哉

KEK（非）山下 翔平 JASRI（非）新田 清文 JASRI（非）伊奈 稔哲

Ryo Goda*, Naoya Hatano*, Tomoko Hirayama*, Naoki Yamashita**, Koshi Adachi***, Kazuya Kuriyagawa***,

Shohei Yamashita****, Kiyofumi Nitta***** Toshiaki Ina*****

*Kyoto University, **Kyoto Institute of Technology, ***Tohoku University,

****High Energy Accelerator Research Organization, *****Japan Synchrotron Radiation Research Institute

1. 緒言

アモルファス窒化炭素 (CNx) コーティングは、その優れた摩擦特性と耐摩耗性により、大きな注目を集めている。先行研究では、不活性ガスを吹き付けた条件下で CNx コーティングと窒化ケイ素を摺動させると、摩擦係数が 0.05 未満の低摩擦を示すことが確認されている¹⁾。また、Wang らによると、CNx コーティングが低摩擦を示す際、コーティングの初期構造が黒鉛化し、ナノメートルスケール（約 10 nm 以下）の炭素膜が相手材料表面に移着することが報告されている²⁾。近年、その摩擦特性や接着特性をさらに向上させるものとして、水素と窒素を含む炭素構造を有する水素化窒化炭素 (CNx:H) コーティングが開発された。CNx:H コーティングは、CNx コーティングと同様に、不活性雰囲気下の無潤滑条件において、低摩擦挙動と高い耐摩耗性を示すことが知られている。しかしながら、その摩擦低減メカニズムは未だ十分に解明されていない。そこで本研究では、軟 X 線吸収微細構造法 (SX-XAFS) を用いて移着炭素膜の化学状態を分析し、不活性ガス吹き付け条件における CNx:H コーティングの摩擦低減メカニズムの解明を試みた。

2. 実験方法

ボールオンディスク試験機を用いて、一方向摩擦試験を実施した。試験は、不活性ガスであるアルゴンを吹き付けた状態で行った。試験条件を Table 1 に示す。試験片には、SiC のボールと表面を CN:x でコーティングした SiC の基板を使用した。先行研究では、CNx:H の成膜時にバイアス電圧を変化させると、膜中の水素含有量が変化し、それに伴い膜のトライボロジー特性も大きく変化することが報告されている³⁾。本研究では、この影響を検討するため、バイアス電圧を -100 V および -300 V に設定して成膜したディスクを用いて摩擦試験を行った。摩擦試験後に顕微鏡を用いて摩耗痕を撮影し、ボール側摩耗痕については軟 X 線吸収微細構造法 (SX-XAFS) 分析を実施した。SX-XAFS 測定には、SPring-8 BL27SU および KEK PF BL-19B を使用し、電子収量法によってシグナルを取得した。この際の X 線の照射範囲は約 100 μm × 100 μm だった。SX-XAFS 分析は次の 2 つの方法で行った。まず、摩耗痕周辺において C-K 吸収端近傍のエネルギー値 (320 eV) での電子収量の信号強度をもとにカラーマップを作成し、移着炭素膜の分布を調べた。次に、摩耗痕近傍で 270 eV から 320 eV までエネルギーを走査し、C-K 吸収端での XANES プロファイルを取得し、リフレンスを用いて線形結合フィッティングすることで、ボール側に移着した炭素膜の化学状態を分析した。

3. 結果と考察

3.1 摩擦試験

Table 1 Test condition

Parameter	Value
Sliding speed, mm/s	50
Sliding distance, mm	72000
Normal load, N	2.9, 9.8
Average contact pressure, MPa	17
Maximum contact pressure, MPa	25
Argon gas flow rate, L/min	10

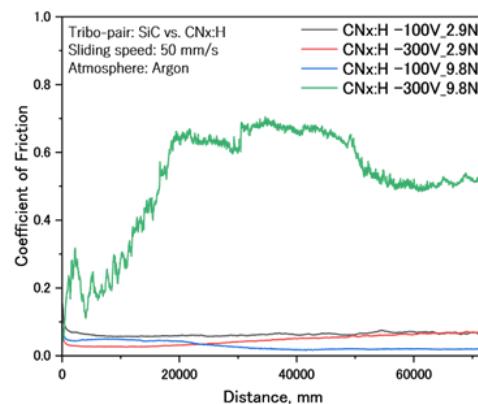


Fig. 1 Relationship between coefficient of friction and sliding distance

摩擦試験結果を Fig. 1 に示す。横軸が摩擦試験の摺動距離、縦軸が摩擦係数である。同条件で 3 回試験を行い、それらの各平均値を図中に異なる色の線で示している。低荷重時において、摩擦係数は CNx:H の成膜時のバイアス電圧によらず約 0.1 であった。これにより、ボール側移着膜の膜質には大きな違いが無いと考えられる。一方、高荷重時の摩擦挙動は二極化した。バイアス電圧が -100 V の CNx:H コーティング上では、摩擦係数は約 0.01 と極めて低摩擦であったが、バイアス電圧が -300 V の CNx:H コーティング上では、約 0.6 と非常に高摩擦になった。この違いは、ボール側に移着した膜の膜質の違いに起因すると考えられる。CNx:H コーティング内の水素含有量が多い場合 (-100 V)、ボール側に移着した CNx:H コーティングは高荷重での摺動によって黒鉛化し、低摩擦をもたらしたと推察される。しかし、水素含有量が少ない場合 (-300 V)、ボール側に移着したコーティングは十分に黒鉛化せず、高荷重に耐えられなかった。その結果、ディスク表面のコーティングが摩耗し破断に至り、高摩擦を引き起こしたと考えられる。

3.2 SX-XAFS 分析

Fig. 2 に、320 eV での電子収量の信号強度を基に作成したカラーマップを示す。カラーバーの範囲は $1.2 \times 10^5 \sim 2.6 \times 10^5$ で統一した。ボール表面に炭素膜が移着すると、未摺動面に比べて信号強度が低下することが確認された。一方で、ディスク表面のコーティングが破断すると、未摺動面と比較して信号強度が向上することが分かった。

また、摩耗痕近傍において C-K 吸収端での XANES スペクトルを取得し、グラファイト、ダイヤモンド、CNx:H コーティング、ボール母材およびディスク母材の SiC をリファレンスとして線形結合フィッティングを行った。その結果、移着炭素膜は CNx:H コーティングおよび炭素系トライボフィルムから構成されることが明らかとなった。さらに、ディスク表面のコーティングが破断した場合には、ディスク母材の SiC がボール表面に移着していることが確認された。最後に、摩耗痕位置におけるトライボフィルム内のダイヤモンドとグラファイトの比を算出し、その比と摩擦係数の関係を Fig. 3 に示した。これにより、トライボフィルムの構造がグラファイト構造に近いほど摩擦が低減することが明らかになった。これは、グラファイトが層状構造を持ち、層間滑りによって摩擦を低減するためだと考えられる。一方で、トライボフィルム内のダイヤモンド構造の割合が増加すると、グラファイトによる層間滑りが妨げられ、摩擦低減効果が阻害されると推察される。

4. 結言

CNx:H コーティングと SiC 球を用いて摩擦試験を実施し、ボール側摩耗痕の SX-XAFS 分析を行った。その結果、SX-XAFS を用いることによって、移着炭素膜の量および膜質を定量的に評価できることが確認された。これにより、SX-XAFS は移着炭素膜の化学状態を解析するための有効な手法であることが示された。本研究で得られた知見は以下のとおりである。

- 摺動によってディスク表面のコーティングがボール側に移着し、化学構造の変化を伴いながらトライボフィルムが形成される。
- トライボフィルム内の Diamond/Graphite 比と摩擦係数には高い相関がある。
- トライボフィルムの質が低い場合、高荷重に耐えられずディスク表面のコーティングが破断し、ボール表面にディスク母材の SiC が移着することで摩擦係数が増大する。

謝辞

本研究は、JST-CREST（課題番号：JPMJCR2191）によって行われた。実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験課題（課題番号：2024MP-S001）および公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）共同利用実験課題（課題番号：2024A1967, 2024A1418, 2024B1956）によって行われた。ここに謝意を記す。

文献

- Kato, K., Umehara, N., and Adachi, K., 2003, Wear, **254**(11), pp. 1062–1069.
- Wang, P., Hirose, M., Suzuki, Y., and Adachi, K., 2013, Surface and Coatings Technology, **221**, pp. 163–172.
- Kuriyagawa, K., and Adachi, K., 2024, Tribology Online, **19**(1), pp. 62–73.

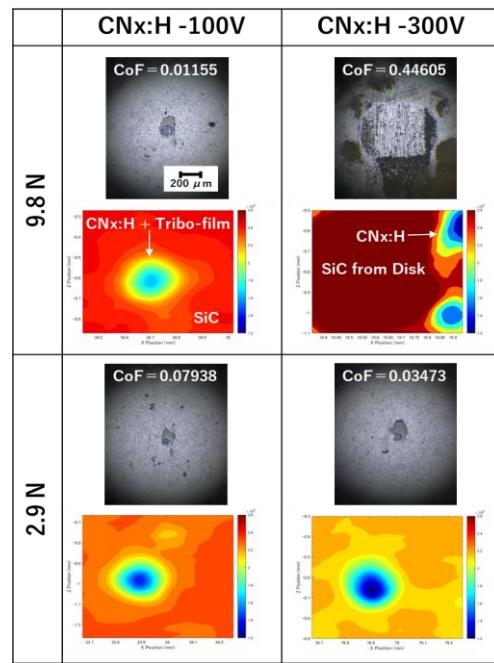


Fig. 2 Color mapping around the wear scar using 320 eV SX-XAFS

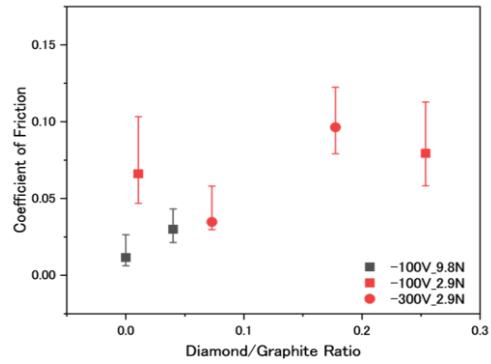


Fig. 3 Relationship between coefficient of friction and diamond/graphite ratio in the tribo-film by linear combination fitting of SX-XAFS spectra