

軟 X 線 XAFS を用いた移着炭素膜形成過程における in situ 分析

In situ Analysis of the Formation Process of Transferred Carbon Films by XAFS in the Soft X-ray Region

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
 京都工繊大・工（正）山下 直輝 東北大・工（正）足立 幸志 東北大・工（正）厨川 和哉
 JASRI（非）新田 清文 JASRI（非）伊奈 稔哲

Ryo Goda*, Naoya Hatano*, Tomoko Hirayama*, Naoki Yamashita**, Koshi Adachi***, Kazuya Kuriyagawa***,
 Kiyofumi Nitta****, Toshiaki Ina****

*Kyoto University, **Kyoto Institute of Technology, ***Tohoku University, ****Japan Synchrotron Radiation Research Institute

1. 緒言

アモルファス窒化炭素 (CN_x) 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 CN_x 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。また、試験後の相手材表面には、コーティングの初期構造が黒鉛化したナノスケール（約 10 nm 以下）の炭素膜が移着することが報告されている¹⁾。さらに、水素を含有した窒化炭素 (CN_xH) コーティングは、通常の CN_x では超低摩擦を示さない条件下においても、摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦を発現することが報告されている²⁾。これらの知見は、 CN_x 中の水素の存在が、超低摩擦界面の形成において重要な役割を果たしている可能性を示唆している。

本研究では、水素含有量が異なる CN_xH を用い、低真空中およびアルゴン雰囲気下で摩擦試験を実施した。さらに、摩擦試験中に軟 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のその場分析を行うことで、 CN_xH における摩擦低減メカニズムの解明を試みた。

2. 実験方法

真空チャンバー内にボールオンディスク試験機を導入し、一方向摩擦試験を実施した。試験は、低真空環境 (<10 Pa) およびアルゴン雰囲気下 (10^5 Pa) で行った。試験片には、PE-CVD 法により製膜した CN_xH コーティングを用いた。成膜条件として、バイアス電圧をそれぞれ -100 V および -300 V に設定し、水素含有量が異なる 2 種類の CN_xH 膜を SiC 基板上に作製した。なお、PE-CVD 法においては、バイアス電圧の絶対値が小さいほど水素含有量が高くなることが知られている²⁾。相手材としては、SiC ボールを用いた。試験条件は、滑り速度 50 mm/s、荷重 10 N とした。摩擦試験中の複数の代表的な点 ((i)-(vii)) において、ボール側摩擦痕の軟 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 を使用し、電子収量法によってシグナルを取得した。X 線の照射範囲は約 $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ だった。分析は以下の 2 つの方法で行った。まず、摩擦痕周辺において C-K 吸収端近傍のエネルギー値 (320 eV) における電子収量の信号強度をもとにカラーマップを作成し、ボール膜表面の移着炭素膜の分布を評価した。次に、摩擦痕近傍において 270-320 eV の範囲でエネルギーを走査し、C-K 吸収端での XANES スペクトルを取得した。得られたスペクトルに対して、ダイヤモンド、グラファイト、SiC および CN_xH コーティングをリファレンスとした線形結合フィッティング (LCF) を適用し、移着炭素膜の化学状態を分析した³⁾。加えて、摩擦試験後には光学顕微鏡を用いてボールおよびディスク側摩擦痕を観察した。

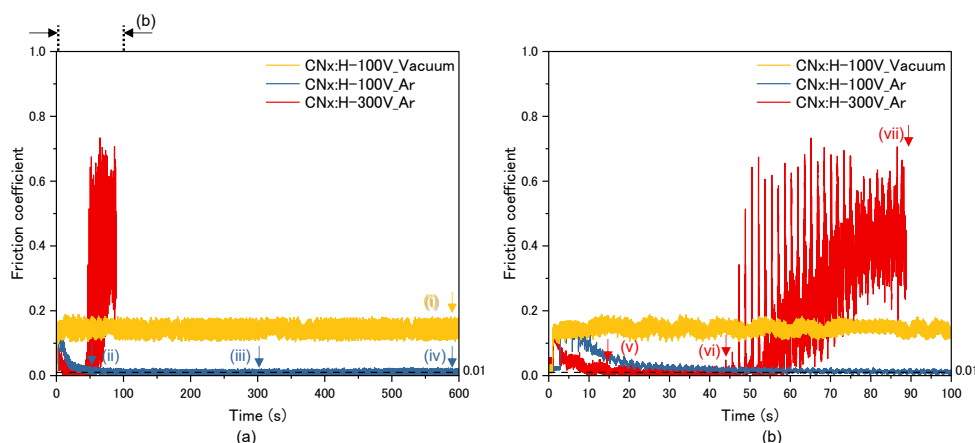


Fig. 1 (a) Friction properties of two types of CN_xH coatings with different hydrogen content (CN_xH -100V and CN_xH -300V) in an argon atmosphere and low vacuum environment (< 10 Pa). (b) Friction properties in the 0-100 seconds shown in (a).

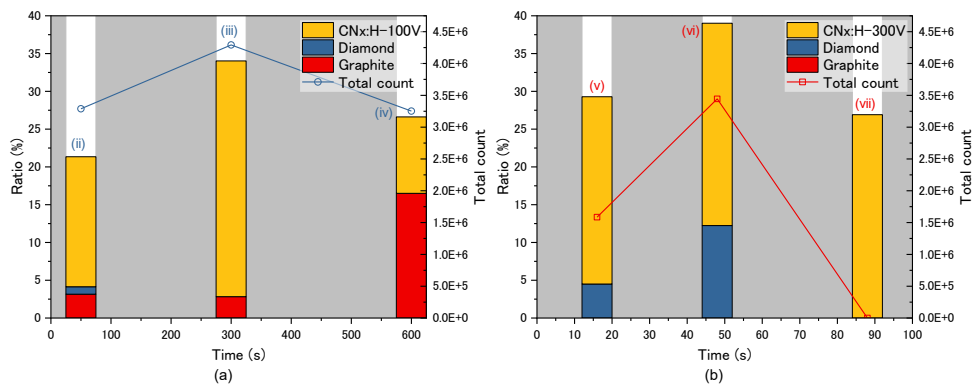


Fig. 2 Changes in tribo-film quality and carbon content during sliding processes of (a) CN_x:H-100V and (b) CN_x:H-300V in an argon atmosphere

3. 結果と考察

Fig. 1 に、摩擦試験の結果を示す。アルゴン雰囲気下においては、CN_x:H-100V, CN_x:H-300V とともに数秒間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した。CN_x:H-100V ではこの超低摩擦が持続したのに対し、CN_x:H-300V では、一定期間経過後に摩擦係数が増加し、約 0.4 の不安定な摩擦挙動へと変化した。一方、低真空下では、なじみ期間は観察されず、摩擦係数約 0.15 で安定した挙動が得られた。Fig. 2 に、アルゴン雰囲気下で実施した摩擦試験中の in-situ SX-XAFS 分析結果を示す。左軸には XANES プロファイルの LCF 解析から得られたトライボフィルム中のダイヤモンド、グラファイトおよび CN_x:H の構成比を、右軸には炭素強度マップ上における摩耗痕領域の炭素強度の積算値をそれぞれ示している。この結果から、CN_x:H-100V では、摺動時間の経過とともに、元のコーティングが構造変化を起こし、グラファイト化していることが明らかとなった。したがって、CN_x:H-100V における超低摩擦は、トライボフィルム内で形成されたグラファイトの層間滑りに起因すると考えられる。一方、CN_x:H-300V については、なじみ期間直後よりトライボフィルム中に摩擦低減効果を有するグラファイトは観察されず、ダイヤモンドのみが確認された。このことから、CN_x:H-300V における摩擦低下は、移着炭素膜の形成によるものでなく、コーティング自体の摩耗に伴うものであると推察される。結果として、コーティングの消費によりディスク母材が露出し、摩擦係数が急激に増加したと考えられる。さらに、Fig. 3 に示す摩耗痕の光学顕微鏡画像からも、ディスク上のコーティングが完全に剥離している様子が確認された。以上の結果は、移着膜の構造変化において、コーティング中に含まれる水素が重要な役目を果たしていることを示唆している。最後に、Fig. 4 の炭素強度マップより、低真空下では、相手材であるボール表面に炭素膜の移着が確認されなかった。このことが、摩擦係数が低下しなかった要因であると考えられる。ただし、低真空下で移着膜が形成されない原因については、今後さらなる調査が必要である。

4. 結言

本研究により、CN_x:H の摩擦挙動およびトライボフィルム形成過程に関する知見を得た。また、SX-XAFS は、移着炭素膜形成のその場観察において極めて有用なツールであることが明らかとなった。

- アルゴン雰囲気下において CN_x:H-100V では、移着炭素膜のグラファイト化によって安定した超低摩擦を発現した。
- アルゴン雰囲気下において CN_x:H-300V では、初期に超低摩擦を示すが、コーティングの摩耗により摩擦が増加した。
- 低真空下では炭素膜が移着せず、摩擦が低下しなかった。
- ビームラインに摩擦試験機を導入し、その場で SX-XAFS 分析を実施することで、摺動中の構造変化を定量的に可視化できた。

謝辞

本研究は、JST-CREST (課題番号: JPMJCR2191) によって行われた。実験は、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: 2025A1199) によって行われた。ここに謝意を記す。

文献

- 1) Wang, P., Hirose, M., Suzuki, Y., and Adachi, K., 2013, Surface and Coatings Technology, **221**, pp. 163–172.
- 2) Kuriyagawa, K., and Adachi, K., 2024, Tribology Online, **19**(1), pp. 62–73.
- 3) 合田稜, 波多野直也, 平山朋子, 山下直輝, 足立幸志, 厨川和哉, 山下翔平, 新田清文, 伊奈稔哲, トライボロジー会議 2025 春東京予稿集, (2025) B29.

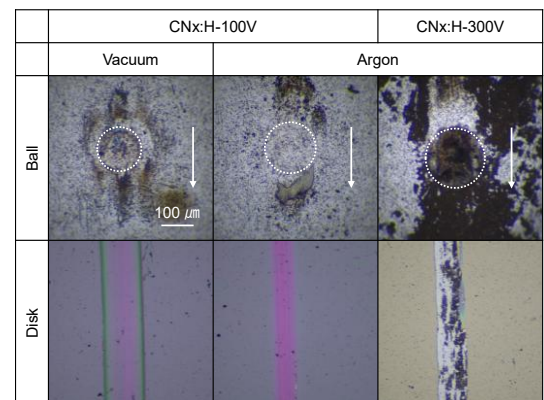


Fig. 3 Optical microscope images of wear marks on the ball side and disc side

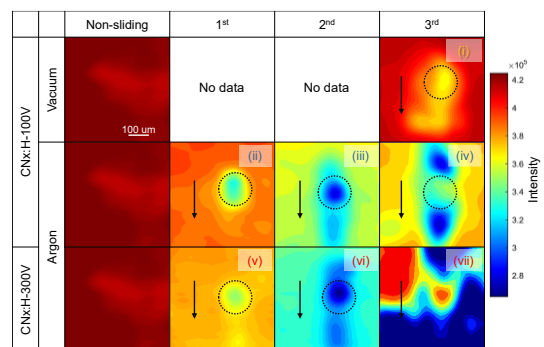


Fig. 4 Color mapping around ball-side wear marks during the sliding process using 320 eV SX-XAFS