大学院教育支援機構　企業寄附奨学制度（DDD）　報告書

氏名	合田　稜
研究科･専攻	工学研究科機械理工学専攻
修士/博士･学年	修士一年
支援企業名	京都製作所

奨学金を得て行った研究の成果

奨学金を得て，「軟 X 線 XAFS によるカーボン移着膜の化学状態分析とトライボロジー特性評価」をテーマに研究に取り組んだ．　その中で得られた成果を以下に示す．

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，リファ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．

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

3.　結果と考察

3.1　摩擦試験

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．

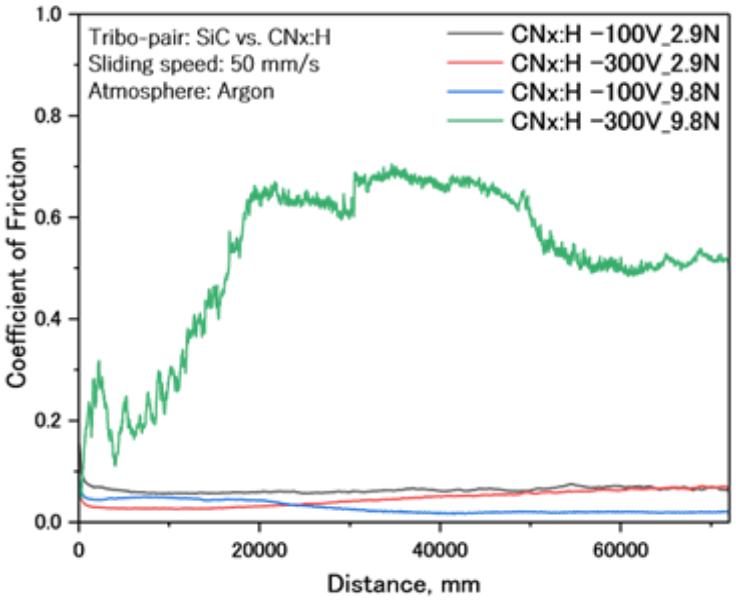

Fig. 1　Relationship between coefficient of friction and sliding distance

3.2　SX-XAFS 分析

Fig. 2 に，320eV 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1.2×10^5~2.6×10^5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．

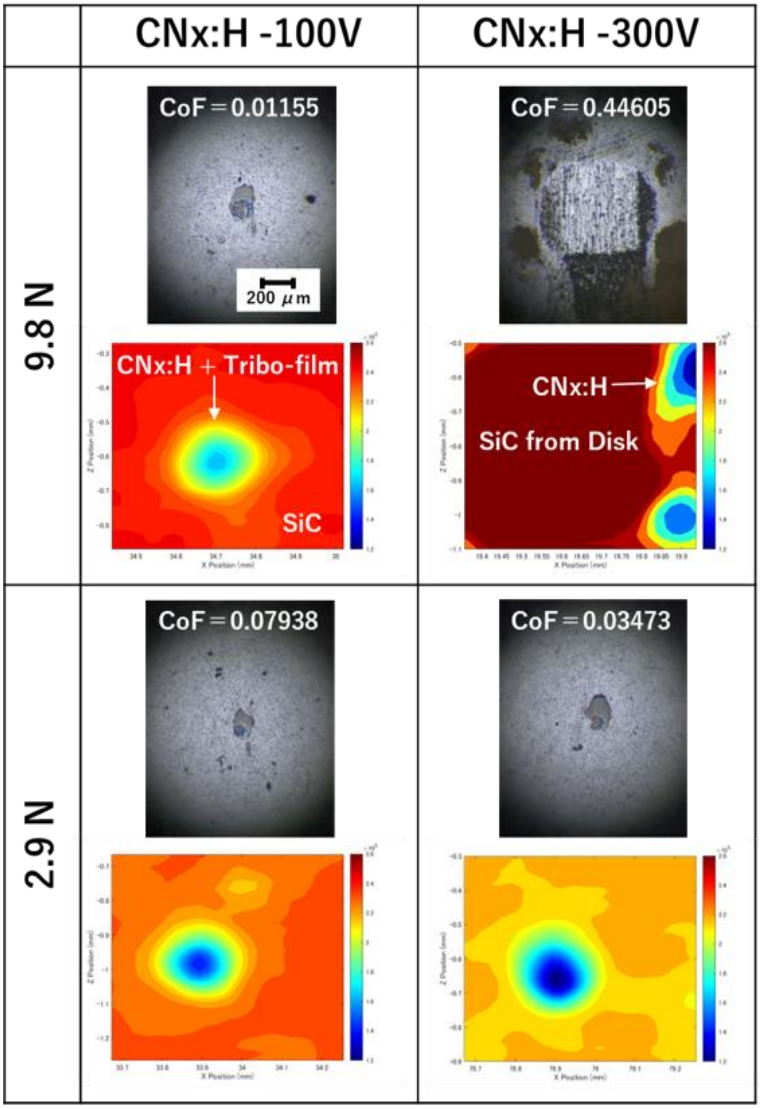

Fig. 2　Color mapping around the wear scar using 320 eV SX-XAFS

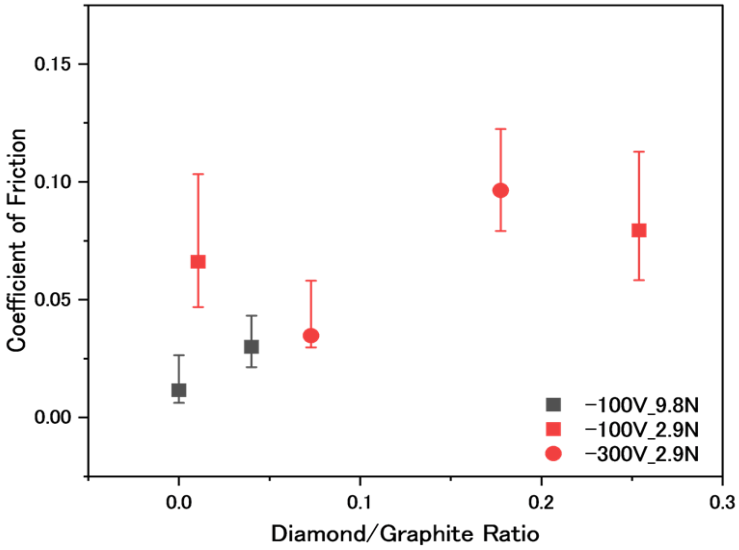

Fig. 3　Relationship between coefficient of friction and diamond/graphite ratio in the tribo-film by linear combination fitting of SX-XAFS spectra

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．

文献

1)　Kato, K., Umehara, N., and Adachi, K., 2003, Wear, **254**(11), pp. 1062–1069.

2)　Wang, P., Hirose, M., Suzuki, Y., and Adachi, K., 2013, Surface and Coatings Technology, **221**, pp. 163–172.

3)　Kuriyagawa, K., and Adachi, K., 2024, Tribology Online, **19**(1), pp. 62–73.

産学協同の取組における成果

産学協同の取組として，株式会社京都製作所の工場見学に参加したことで，普段見ることができない工場内部の様子を間近で見学する貴重な機会を得ることができた．その際，実際に製品が製造される過程や，それに関わる技術や工夫について詳しく説明を受けたことにより，製造現場の実態や課題を具体的に理解することができた．また，社員の方々と直接お話をする機会を通じて，仕事に対する姿勢や業務遂行における工夫を学ぶことができ，自身のキャリア設計に対する意識が高まった．この経験を通じて，理論だけでなく実践的な知識や視点を身につけることができたことは，今後の学生生活や社会人生活において大いに役立つと考える．産学協同教育の機会を通じて得た知見を活かし，さらに自己成長を図っていきたい．

今後の展望

今後は,「軟 X 線 XAFS によるカーボン移着膜形成プロセスの in-situ 分析技術の構築」を目指して研究に取り組む予定である．修士一年では，摩擦試験後のサンプルを用いて軟 X 線 XAFS で化学状態分析を行なった．その結果，トライボロジー特性がトライボフィルムの膜質に強く影響を受けることを明らかにすることができた．しかし，トライボフィルムの形成プロセスについては，未だ解明されていない部分が多く残されている．そこで，摩擦試験を行いながら軟 X 線 XAFS を用いたその場分析（in-situ 分析）が可能となる技術の構築に取り組む予定である．具体的には，Fig. 4 に示すように，真空中で摩擦試験と軟 X 線 XAFS 分析の両方を行えるような真空チャンバーおよび摩擦試験装置を設計した．それを用いて放射光施設で摩擦試験と軟 X 線 XAFS 分析を交互に行うことで（Fig. 5），摩擦係数の時間変化とトライボフィルムの化学状態の変化との関係性を明らかにすることを目指す．最終的には，トライボフィルムの形成プロセスを解明し，摩擦特性の向上に貢献する知見を得ることが本研究の目的である．

Fig. 4 真空チャンバー

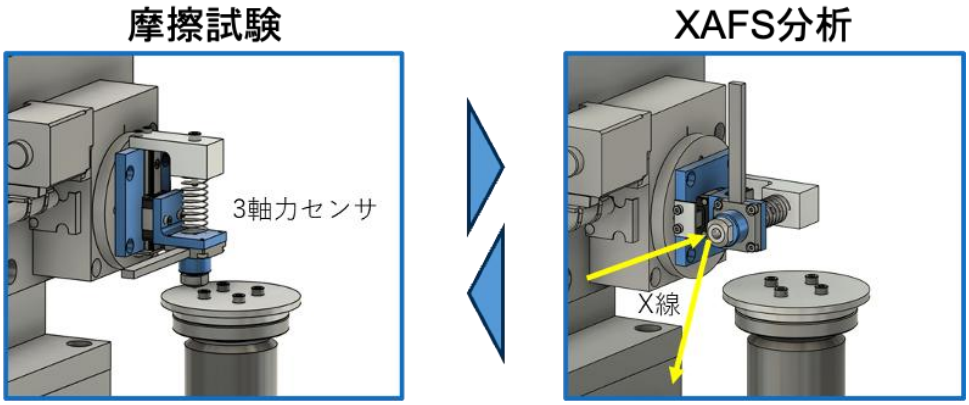

Fig. 5 in-situ 試験の概略図