

課題番号 : F-12-TT-0034
支援課題名 (日本語) : ラマン分光法を用いたナノカーボン成長過程の観察
Program Title (in English) : Growth observation of nano-carbon layer by Raman spectroscopy
利用者名 (日本語) : 小原佑太
Username (in English) : Yuta Kohara
所属名 (日本語) : 豊田工業大学 材料プロセス研究室
Affiliation (in English) : Toyota Technological Institute, Material Processing Lab.

概要 (Summary) :

グラファイトやカーボンナノチューブ (以下 CNT と称す) は電子・熱的特性だけでなく、摺動部材に適用することで固体潤滑剤として機能し、トライボロジー特性が向上することが報告されている[1][2]。本研究では、アセチレンを用いた CVD によりカーボン類を鉄基材上に成長させることにより摺動特性を向上させることに成功した。カーボン類は固体潤滑剤として働く事により摩擦係数が低減し摺動特性が向上すると共に、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) ほど硬度の高い皮膜ではないため、摺動部品の相手材に対する損傷性も小さい。また、最表面には CNT が確認され、CNT 同士が凝集しあう事により表面上に微細な凹凸が構築されている。この微細な凹凸形状により、濡れ性が小さくなる。そのため、高温の液体中で使用する摺動部材などに対して、液体と母材との反応を妨げる効果も期待できる。

このように、優れたトライボロジー特性を示すカーボン皮膜であるが、複雑な構造をなすカーボン皮膜がどのように成長しているかは十分に考察されていない。そこで、反応プロセスの各段階でどのように被膜が成長しているかを観察するため、走査型電子顕微鏡、ラマン分光機を用いて成長過程を観察し、皮膜の構造解析及び、構造変化を調査する。

実験 (Experimental) :

試験片には、 $\phi 20.0 \times t 7.0$ の円柱形上である鉄基材を用いている。CNT などのカーボン類に対する成長を促進させる触媒作用を鉄は有するため、ガス気相中に試験片を設置するだけで、カーボン類が成長する[3]。使用する炉はアセチレンなどの炭化水素ガスと、冷却用の窒素ガスなどが導入できる。試験片は耐水エミリー紙 #2000 まで研磨した後、炉に導入される前にアセトンを用いた超音波洗浄を 10 分間行い、表面に付着する油分や汚れを除去してから処理を施した。

炉内に試験片を導入後、処理時間 2 時間、処理温度 500°C 程度の低温雰囲気中でカーボン類の皮膜を成長させる。被膜を形成後、表面及び断面を観察するため走査型電子顕微鏡を用いて観察した。皮膜の構造解析を行う為にラマン分光法と XRD を使用した。

結果と考察 (Results and Discussion) :

カーボン類の皮膜を走査型電子顕微鏡で観察した結果を以下に示す。

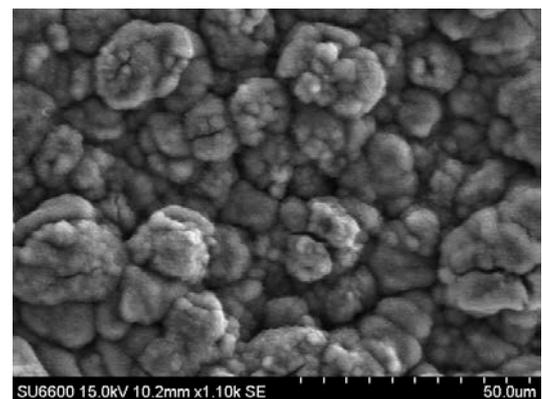


図 1 カーボン皮膜の表面観察 (x 1.10k)

表面上は球体上の凹凸が多数形成されている様子が観察された。しかし、それぞれの球体上の凹凸における大きさは均一ではなく、大きく成長する球体と小さな球体が観察された。それぞれの凹凸をさらに高倍率で観察した結果を以下に示す。

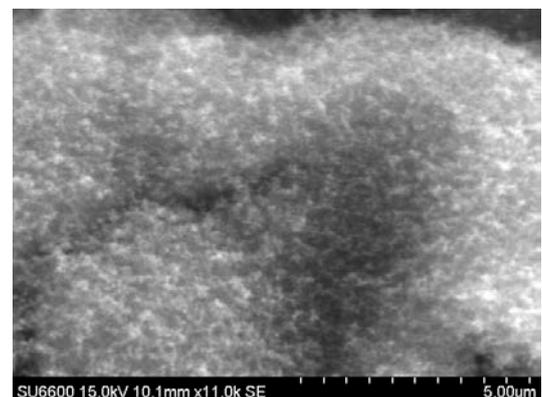


図 2 カーボン球体形状の表面観察 (x 11.0k)

球体の表面を観察することにより、CNT が凝集しあう事により形成されている事が確認された。凹凸形状と共に、表面上では CNT が微細なネット構造を形成することによりカーボン類で形成された皮膜の濡れ性が小さくなると推測される。次に、皮膜の断面を観察した様子を以下に示す。

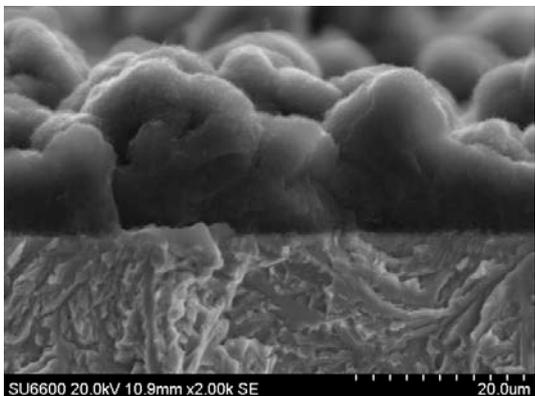


図 3 皮膜の横断面観察

表面上は CNT で形成された凹凸形状で構成されているが、内部には CNT 類は確認できず、緻密な層として成長していると考えられる。このカーボン類で形成されている皮膜の構造を解析するためにラマン分光法を用いた。以下にその結果を示す。

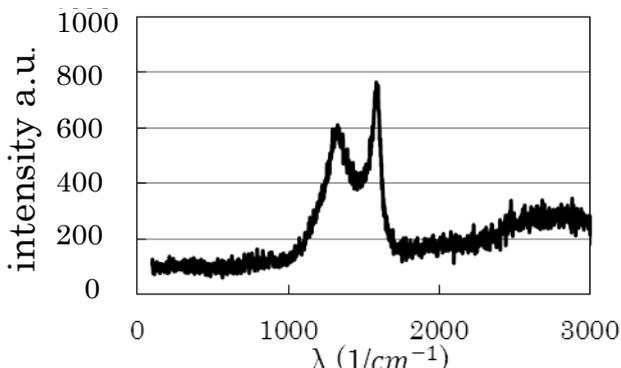


図 4 皮膜のラマンスペクトル

ラマン分光の結果より、 λ が 1570 付近に炭素の sp^2 軌道の運動に起因する G バンド、1340 付近に炭素の sp^3 起動の運動に起因する D バンドが観測された。一般的に非晶質のダイヤモンドライクカーボン (DLC) 皮膜では、1350 から 1600 にかけて全体を覆うブロードなスペクトルが観測されるが、今回の内部におけ緻密なカーボン類を有する被膜では DLC のようなブロードなスペクトルは確認されなかった。しかし、今回の測定は表面から行ったため、表面上に形成されている CNT のラマンスペクトルを計測していると考えられる。そのため、表面上に形成されている CNT は低温で成長しているため、非常に欠陥の多い状態で形成

していると推測される。対して、内部の緻密なカーボン類はグラファイトなどのカーボン類が緻密に積層して構成されていると推測されるが、今後さらに検討する必要がある。

その他・特記事項 (Others) :

今回、低温中におけるカーボン皮膜の構造を解析した。その結果より、表面には CNT が凝集しあった球体として凹凸形状を成し、対して内部は、グラファイトの積層構造と推測される緻密な層として形成されていた。今後、この皮膜における成長形態および、内部構造のさらなる調査が必要である。

参考文献 (Reference) :

[1] B.Suresha, Siddaramaiah, Kishore, S. Seetharamu, P. Sampath Kumaran, Wear 267 (2009) 1405-1414
 [2] L.Y. Wang, J.P. Tu, W.X. Chen, Y.C. Wang, X.K. Liu, Charls Olk, Wear 254 (2003) 1289-1293
 D.H. Cheng, X.B. Zhang
 [3] Haibo Zhao, Philip D Bradford, Xin Wang, Wei Liu, Tzy Jiun Mark Luo, Quanxi Jia, Yuntian Zhu, Fuh-Gwo Yuan, Materials letters 61 (2010) 1947-1950

共同研究者等 (Coauthor) :

豊田工業大学 材料プロセス研究室 奥宮正洋
 豊田工業大学 材料プロセス研究室 孔 正賢
 豊田工業大学 材料プロセス研究室 恒川好樹

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

1. Interfinish2012 “Characterization of growth of carbon film through Carburizing and Nitriding”