

課題番号 : F-13-TT-0037  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名 (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 (English) : Growth observation of nano-carbon layer by Raman spectroscopy  
 利用者名 (日本語) : 小原佑太、奥宮正洋  
 Username (English) : Y. Kohara, M. Okumiya  
 所属名 (日本語) : 豊田工業大学 大学院工学研究科 先端工学専攻  
 Affiliation (English) : Dep. of Advanced Science and Technology, Graduate School of Engineering,  
 Toyota Technological Institute

## 1. 概要 (Summary)

グラファイトやカーボンナノチューブ (CNT) 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、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、構造変化を調査した。

## 2. 実験 (Experimental)

供試材には、 $\phi 20.0 \times t 7.0$  の円柱形上である SKD61 鋼基材を用いた。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。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

硫黄触媒の存在下で、炭素皮膜が形成されることから、硫黄はアセチレンの分解を促進させている。そこで硫黄による皮膜形成への影響を調査するため、アセチレン分解度測定を行った。アセチレン分解度は炉内に導入時の体積濃度に対する、排ガス中の体積濃度の比として導出した。炉内には鉄基材のみまたは鉄基材と硫化鉄粉末 50mg または硫黄 25mg を設置し、炉内雰囲気温度は 510°C として行った。Fig.1 に測定結果を示す。

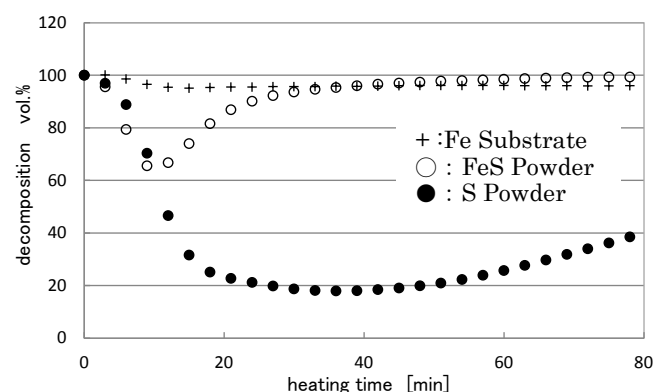
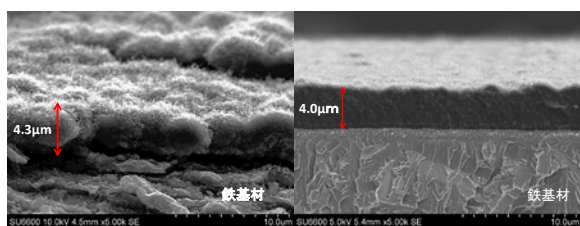


Fig.1 Effect of S catalysts on decomposition of  $C_2H_2$  ( $C_2H_2$  5.0ml/min,  $N_2$  45ml/min; 510°C)

鉄基材のみではほとんどアセチレンは分解していないのに対して、硫黄または硫化鉄が存在するとアセチレンが著しく分解している。ガスクロマトグラフィ

一を用いた炉内ガス分析によると、アルカン、アルキンや脂肪族等が検出された。一方、炭素皮膜の XPS 分析では硫黄は検出されなかった。アセチレンの重合体が成長する過程で、硫化炭素などの硫黄化合物として熱脱離しているため、炭素皮膜中に硫黄が含有していなかったと考えられる。

Fig. 2 に窒素/アセチレンおよびアンモニア/アセチレン雰囲気中で合成した皮膜の断面図を示す。アンモニア雰囲気中で形成された皮膜は、表面が平坦である。窒素雰囲気中で形成した皮膜では剥離した箇所が多いのに対し (Fig. 3), アンモニア雰囲気中で合成した皮膜は基材からの剥離が無かった。アンモニア雰囲気中で形成した皮膜を XPS および EPMA 分析を行った結果、皮膜内部に窒素が固溶していた。触媒下におけるアンモニア/アセチレン雰囲気では CN 基をもった有機炭素物質が形成されやすいため [4], CN 基同士の結合が生じ皮膜内部に窒素が含有したと考えられる。これにより、皮膜内部の剥離が抑制されたと考えられる。



(a)  $N_2/C_2H_2=0.95$  (b)  $NH_3/C_2H_2=0.95$

Fig.2 Cross sectional SEM images of synthesized films under (a)  $N_2/C_2H_2=0.95$  and (b)  $NH_3/C_2H_2=0.95$

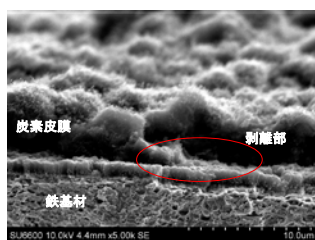


Fig.3 Cross sectional SEM images of synthesized films under Nitrogen

次にアンモニアの炭素皮膜に対する影響を調査するため、反応ガス中のアンモニア濃度を変化させて炭素皮膜を形成した。表面の S 濃度は、希硫酸塗布後に表面の S 重量濃度を EDX で評価し、5.0-7.0 wt.% の試料を使用した。アンモニア/アセチレン濃度は 50.0-95.0 vol.% とし、総流量は 200ml/min で行った。

Fig. 4 に炭素皮膜の膜厚変化を示す。アンモニア濃度が 70.0-80.0 vol.% の時に最大膜厚を得られた。こ

れは、アンモニア/アセチレンで生じるシアン化物の生成量は反応ガス濃度に依存する事に起因すると考えられる。過去の報告によれば、440°C でアンモニア/アセチレン濃度が 67.3 vol.% の時に最も生成量が多いことから [5], 本実験でも、アンモニア 70.0 vol.% 濃度で最も膜厚が厚くなったと考えられる。

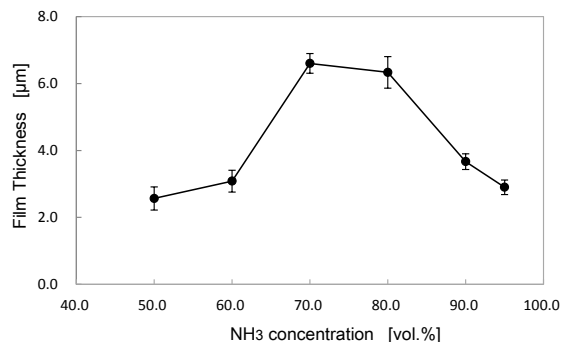


Fig.4 Effect of  $NH_3$  concentration on thickness of carbon layer

#### 4. その他・特記事項 (Others)

硫黄物質の添加により低温での非晶質炭素の形成が可能である。また皮膜形成と同時に  $NH_3$  を導入する事で、皮膜内部からの剥離が防止できる。皮膜中から剥離する事は膜の機械的強度の低下につながる為、アンモニアによる密着性の向上は皮膜の長寿命化を可能にすると期待できる。

#### 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
- [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
- [4] C. F. CULLIS AND J. G. YATES; Acta Cryst. (1964). 17, 1433
- [5] K. M. Akhmerov, Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii, No.2(1975)pp.221-224

#### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) Y. Kohara, M. Okumiya, J. H. Kong, Y. Tsunekawa, Y. Furukawa: Proceedings of ICSE2013 (International Conference on Surface Engineering), p198, Oct 2013, Busan

6. 関連特許 (Patent)

なし