

大気中高温環境下におけるタンタル含有 ta-C 膜のトライボロジー特性

Tribological properties of Tantalum containing ta-C films under high temperature in air

名大・工（学）滝田 莉子 名大・工（正）野老山 貴行 名大・工（正）梅原 徳次

Takita Riko*, Takayuki Tokoroyama*, Noritsugu Umehara*

*Nagoya University

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC : Diamond-like Carbon) 膜は, sp^2 由来のグラファイト構造と sp^3 由来のダイヤモンド構造をあわせ持つ材料で, 高耐摩耗及び低摩擦材料として注目されている¹⁾. DLC 膜はダイヤモンドより低温での処理が可能であり, sp^2 / sp^3 比により硬度を変化させることができるなど, ²⁾. DLC 膜の超低摩擦発現の機構を検討する上で, 物理蒸着 (Physical vapor deposition : PVD) 法を用いて DLC 膜に窒素を添加した窒化炭素 (Carbon Nitride : CNx) 膜はより低摩擦機構を発現させやすいと明らかになった³⁾. 様々な元素を添加することで DLC 膜の有用性を高める試みが行われる中, タンタル含有 CNx 膜 (Tantalum Carbon Nitride : CNx:Ta 膜) は大気中において低摩擦係数を発現することが報告された⁴⁾. 従来の CNx:Ta 膜はイオンビームスパッタリング法を用いて成膜されていたが, 膜硬度が小さく比摩耗量が大きいことが課題であった⁴⁾. そこで, フィルタードアークデポジション (Filtered Arc deposition : FAD) 装置とマイクロ波イオン源及びアークプラズマガンを組み合わせたイオンビームアシスト (Ion Beam Assisted Filtered Arc Deposition : IBA-FAD) 法を用いて, sp^3 を多く含むタンタル含有硬質 CNx 膜 (tetrahedral amorphous Tantalum Carbon Nitride : ta-CNx:Ta 膜) を作製したところ, より膜硬度の高い DLC 膜を得ることができた⁵⁾. 室温乾燥大気吹き付け下において, 接触する二面に ta-CNx:Ta 膜を成膜し摩擦試験を行ったところ, 膜内の窒素含有量が低くタンタル含有量が高いほど低摩擦を示し, 低い比摩耗量を示したと報告されている⁶⁾. 低摩擦を実現する機構について, 摩擦に伴い摩耗痕内の O/C 比が減少することで ta-CNx 膜の構造がグラファイト構造に近づき, 低摩擦面が得られるものと推測されている. 膜内に含有されている窒素の脱離⁷⁾, 酸素の脱離⁸⁾は比較的摩擦係数が高い初期なじみ期間の摩擦により得られることから, 例え C-N 結合や C-O 結合の切断のために接触点で発生する閃光熱やトライボマイクロプラズマ⁹⁾, プラズマに励起された紫外線¹⁰⁻¹²⁾が駆動源と考えられている. 膜内の元素脱離に伴う炭素骨格構造のグラファイト構造への変化は, 環境温度が高いほど発生しやすいものと考えられ, 大気中摩擦の場合, 雰囲気の酸素が炭素原子を酸化して摩耗が促進するものと予想される. これらの結果をもとに, 野老山らは IBA-FAD 法を用いてタンタル含有量の異なるタンタル含有硬質炭素膜 (tetrahedral amorphous Tantalum Carbon : ta-C:Ta) を WC (タングステンカーバイド) ディスクに成膜し, 室温, 100°C 及び 200°C の大気中で WC 球との摩擦試験を行った. 高温大気中で ta-C:Ta 膜は低摩擦, 高耐摩耗性を示し, タンタル含有量が大きいほど低摩擦を示す結果となった¹³⁾. そこで本研究ではタンタル含有量の高い ta-C:Ta₃₀₀ 膜について, より高温である 300°C の大気中で同条件の実験を行った.

2. Ta 含有 ta-C 膜の IBA-FAD 成膜, 大気中摩擦試験装置

タンタルを含有する DLC 膜の作製に IBA-FAD 法を用いた. ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて, チャンバ内の圧力を 4.0×10^{-4} Pa 程度まで真空引きする. アーク放電により炭素骨格部分を構成する炭素のイオンビーム蒸着を行い, タンタルはマグネットロンスパッタリング法により基板表面へ向かって照射される. 炭素イオンビームをマグネットロンスパッタリング装置が対向しているため, 成膜中は基板ステージを回転させることで同時に照射を行った. 基板ステージの回転速度は 4 rpm, 回転方向は重力の加わる方向から見て時計回りの方向とした. 成膜用の基板には膜との密着強度が高い WC ディスクを用いた. 基板の直径は 22.5 mm, 厚さ 4.0 mm である. マグネットロンスパッタリングの電流値を 0, 100 及び 300 mA に設定し, タンタル含有量の異なる 3 種類の膜を成膜した. 以下 0 mA でタンタルを含まない膜を ta-C 膜, 100 mA 及び 300 mA でタンタルを照射した膜をそれぞれ ta-C:Ta₁₀₀, ta-C:Ta₃₀₀ と表記する.

摩擦試験には放射型赤外線ヒータを有するピンオンディスク型摩擦試験機を用いた. ta-C:Ta₃₀₀ を成膜した WC ディスクを回転ステージ上に, 直径 8.0 mm の WC 球をボールホルダに固定し, おもりにより垂直荷重 1.0 N を与えた. 300°C の条件で実験を行うため, 試験片全体に放射型赤外線ヒータの赤外光を照射した. ディスクの中心から半径 4 mm の位置に球を接触させ, ステージを 200 rpm で回転させて 10 分間の摩擦試験を 3 回行った. アームに作用する摩擦力をこの原理を介してロードセルで測定し, モーメントのつり合いから摩擦係数を算出した. なおレーザ顕微鏡を用いて測定した ta-C:Ta₃₀₀ 膜の膜厚は 362.0 μ m である.

3. 大気中 300°C における摩擦試験結果及び比摩耗量測定結果

大気中 300°C における摩擦試験の試験結果の 1 つを Fig. 1 に示す. また, 得られた結果から初期のなじみ期間と考えられる高摩擦係数領域を省き平均値を取り, さらに 3 回の試験の平均値を算出した結果を Fig. 2 に示す. ただし 0~200°C の結果については先行研究を参照したものである¹³⁾. 200°C までの試験では低摩擦を示していたが, 300°C では約 0.55 と非常に高い摩擦係数が計測された. 摩擦試験後の ta-C:Ta₃₀₀ ディスク側摩耗痕の光学顕微鏡による観察像

を Fig. 3 に示す。摩擦係数が上昇した原因について、膜がはく離し基板表面に接触したと考え、レーザ顕微鏡を用いて摩耗痕の深さを測定した。膜厚約 360 μm に対し摩耗痕の深さは約 30 nm であり、摩耗深さは基板まで到達していない。200°C 環境において取得された摩耗深さに比べ 300°C 環境においても摩耗深さはほぼ同程度であったことから、環境温度の変化による摩耗機構の大幅な変化は無いものと考えられる。炭素強化プラスチックのドリル切削時温度は約 250°C と報告されていることから¹⁴⁾、ta-C:Ta 膜の耐摩耗性は 300°C でも維持可能であると考えられる。一方、200°C から 300°C に環境温度が変化した場合、低摩擦係数が維持されない原因として、①炭素骨格部分である ta-C の結晶構造におけるグラファイト成分が摩耗して除去されてしまう、②膜内に含有されるタンタルが酸化および酸素脱離する速度において酸化速度が速くなることで酸化物と相手材料との摩擦が起こるためのいずれかではないかと考えられる。

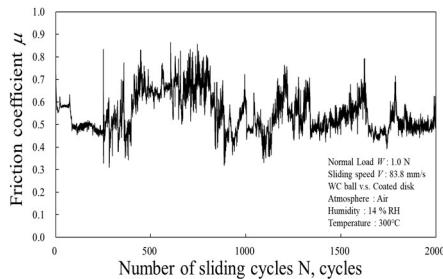


Fig. 1 Friction test result of ta-C:Ta₃₀₀ under 300°C air

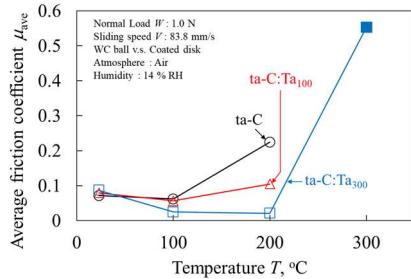


Fig. 2 The effect temperature on average friction coefficient

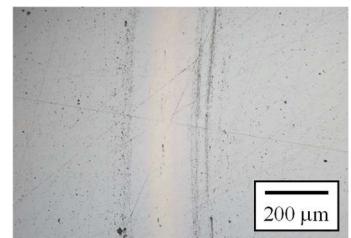


Fig. 3 Optical microscope image of wear scar on ta-C:Ta₃₀₀ disk

4. おわりに

タンタルを含有した ta-C:Ta 膜の大気中摩擦試験において、200°C 大気中では約 0.02 の低摩擦係数が測定されたが、300°C では低摩擦は発現しないものの、耐摩耗性は 200°C と同程度であることが明らかとなった。また、300°C 環境における摩擦係数の増加機構として、膜の極表面に存在するグラファイト構造の除去、あるいはタンタル酸化物の存在が示唆された。

文献

- 1) H. Nyberg, T. Tokoroyama, U. Wiklund & S. Jacobson, Design of low-friction PVD coating systems with enhanced running-in performance - carbon overcoats on TaC/aC, Surface and Coatings Technology, 222 (2013)48.
- 2) T. Tokoroyama & N. Umehara, The Clarification of Superlow Friction of DLC and CNx Coating and Frictional Property of DLC with Tantalum, Journal of the Vacuum Sositiy of Japan, 58, 6(2015)209.
- 3) N. Umehara, K. Kato, T. Sato, Tribological properties of Carbon nitride coating by ion beam assisted deposition, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, (1998)151
- 4) T. Tokoroyama, T. Hattori, N. Umehara, H. Kousaka, K. Manabe, M. Kishi & Y. Fuwa: Ultra-low friction properties of carbon nitride tantalum coatings in the atmosphere, Tribology International, 103 (2016) 388.
- 5) Y. Tagami, N. Umehara, H. Kousaka and D. Xingrui, The effect of tantalum on the friction and wear properties of DLC deposited by filtered arc deposition, Machine design & Tribology, 16, (2016) A1-5.
- 6) T. Tokoroyama, Y. Tagami, M. Murashima, W.-Y. Lee, N. Umehara & H. Kousaka: Tribological Property of ta-CN_x:Ta Deposited via Ion Beam Assisted-Filtered Arc Deposition, Tribology International, 168 (2022) 107450.
- 7) T. Tokoroyama, M. Goto, N. Umehara, T. Nakamura & F. Honda: Effect of Nitrogen atoms desorption on the friction of the CN_x coating against Si₃N₄ ball in Nitrogen gas, Tribology Letters, 50, 9 (2006) 215.
- 8) 北條・梅原・野老山・村島：ta-CN_x 膜の摩擦摩耗特性に及ぼす膜中又は摩擦相手材タンタルの影響、日本機械学会論文集, 86, 888 (2020) 10-00018.
- 9) 宮平・野老山・梅原・不破：CN_x 膜の摩擦面その場観察手法を用いたトライボマイクロプラズマの観察と移着膜形成が摩擦係数に及ぼす影響、トライボロジスト, 56, 6 (2011) 378.
- 10) 野老山・神谷・梅原・不破：窒化炭素膜のトライボロジー特性におよぼす紫外線照射の影響、トライボロジスト, 55, 9 (2010) 659.
- 11) 野老山・羽田野・梅原・不破：ダイヤモンドライクカーボン膜の大気中摩擦摩耗特性に及ぼす紫外線照射の影響、日本機械学会論文集 (C 編), 76, 771 (2010) 3166.
- 12) T. Tokoroyama, M. Kamiya, N. UMEHARA, C. Wang & D.F. Diao: Influence of UV irradiation for low frictional performance of CN_x coatings, Lubrication Science, 24, 3 (2012) 129.
- 13) 野老山・前田・谷川・橋詰・村島・梅原：タンタル含有 ta-C 膜の大気中高温低摩擦発現、トライボロジー会議(2022), C9
- 14) 坂本, K. Frank, W. Andre, B. Ekkard, 安井：CFRP(炭素繊維プラスチック)のドリル加工に関する研究、精密工学会春季大会(2006), H13