

高温真空環境におけるホウ素含有水素化ダイヤモンドライクカーボン (a-C:H:B)の低摩擦発現

Low friction behavior of hydrogen and boron containing DLC (a-C:H:B) in high temperature and high vacuum

名大（正）森 康大 名大（正）梅原 徳次 名大（正）野老山 貴行 東京科学大（正）張 鋭璧

Kodai Mori*, Noritsugu Umehara*, Takayuki Tokoyama*, Ruixi zhang**

*Nagoya University, **Institute of Science Tokyo

1. 緒言

現在、宇宙産業や半導体産業の発展に伴い、高温や真空、高温真空環境における高寿命かつ低摩擦な表面設計が求められている。現在、コーティングとして水素を 10%程度含む水素化ダイヤモンドライクカーボン（hydrogenated amorphous carbon, a-C:H）が注目されており、真空環境において、摩擦係数 0.01 を下回る反面、a-C:H 膜は 300℃において水素の脱ガスが起こり sp^2 構造の増加による軟化や、水素の脱離によるダングリングボンドの増加により摩擦係数が増加することが報告されている[1]。従来用いられた a-C:H 膜は CVD (chemical vapor deposition)法により作製され、 sp^3 構造が少なく、硬度が低い（～15 GPa）ことから十分な耐摩耗性を得ることができていなかった。一方、我々は膜の耐摩耗性を向上させるため、 sp^3 構造の多い ta-C (tetrahedral amorphous carbon)膜を、フィルタードカソード真空蒸着（Filtered cathodic vacuum arc, FCVA）法を用いてホウ素を含有させ[2]、大気中における低摩擦化を行ってきた。この膜を 300℃程度の高温かつ真空環境において低摩擦化させるため、膜内に存在するダングリングボンドを減少させる必要があると考え、成膜時に水素を膜内に導入する新しい成膜手法を検討した。ホウ素及び水素が摩擦係数に及ぼす影響を明らかにするため、a-C:B, a-C:H および a-C:H:B 膜を作製し、真空高温摩擦試験機にて摩擦試験を行った。各膜の耐熱性を評価するため、真空中加熱に伴う膜構造変化をラマン分光分析法により明らかにし、X 線光電子分光法（XPS）を用いて摩擦メカニズムの解明を行った。

2. 実験装置

2.1 T-FAD 成膜装置

コーティングディスク試験片の成膜には、T 字型フィルタードカソード真空蒸着（FCVA）を用いた T-shaped Filtered Arc Deposition (T-FAD) 装置を使用した (Figure 1)。a-C:H 膜のターゲットには炭素固体ターゲットを使用し、a-C:B 膜および a-C:H:B 膜のターゲットには 5 at.%のホウ素を含む炭素固体ターゲットを使用した。これにより、アーク放電により炭素とホウ素を同時にイオン化し、コーティング内に導入した。また、a-C:H 膜および a-C:H:B 膜への水素の添加には、イオンガンを用い、水素ガスをイオンビーム照射することで水素を添加した。FAD 法によるホウ素・炭素イオンビーム蒸着と水素イオンビーム照射を同時に行い、成膜を実施した。

2.2 摩擦試験機 真空アニール試験機

ボール・オン・ディスク摩擦試験機を使用して、23℃の大気中、23℃の真空中、高温の大気中、及び高温の真空中の 4 条件における摩擦特性を評価した。装置の概要図を Fig. 2 に示す。試験片は回転ステージに保持され、 Si_3N_4 ボール（直径 8 mm）と対向してすべらせた。回転速度は 200 rpm に設定され、ディスク試験片の直径は 6 mm で、これに対応するすべ走速度は 62.8 mm/s である。正荷重は 1.0 N に設定され、動かない重りで加えられた。高温環境は赤外線ランプで試験片の温度が安定するまで 10 分間加熱した。真空環境では、摩擦試験機を真空チャンバ内部に設置し、まずロータリーポンプで大気圧から 1 Pa まで真空引きを行い、その後、ターボ分子ポンプで 5.0×10^{-3} - 5.0×10^{-4} Pa まで真空引きを行った。温度と真空度が安定した後、摩擦試験を 10 分間（2000 サイクル）行った。試験片の摩耗痕とボールの摩耗痕は共焦点レーザ走査顕微鏡を用いて観察し、比摩耗量を算出した。また、膜の耐熱性評価のため行われたアニール試験では回転ステージを停止し、真空引きを行った後 100℃、200℃、300℃、400℃、500℃で 30 分間加熱を行った。

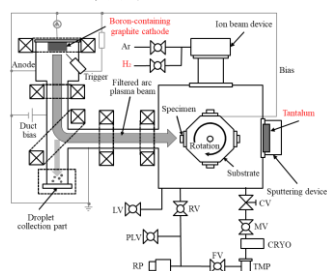


Fig. 1 Overview diagram of the T-FAD system

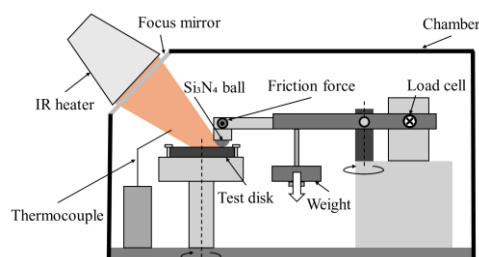


Fig. 2 Overview of the high-temperature vacuum friction tester

3. 実験結果及び考察

3.1 温度、真空度が異なる4条件下での a-C:H:B の低摩擦化

本実験では、温度と真空度を変化させた4つの条件下で、a-C:B 膜、a-C:H 膜、a-C:H:B 膜の3種類の試験片を用いて摩擦試験を実施した。Fig. 3 に各条件下におけるしゅう動回数に対する摩擦係数の推移を示す。条件(a)では、a-C:B 膜および a-C:H 膜の摩擦係数が 0.2 であったのに対し、a-C:H:B 膜は摩擦係数 0.01 を示した。また、条件(b)および(c)においても、a-C:H:B 膜は a-C:B 膜および a-C:H 膜よりも 0.04 程度低い摩擦係数を示した。また条件(d)では a-C:B 膜および a-C:H 膜ははく離する中、a-C:H:B 膜は摩擦係数 0.04 という低摩擦を維持し続けた。a-C:H:B 膜においてホウ素と水素がそれぞれ過酷な環境下での耐性を提供し、DLC の性能を維持することを示した。

a-C:H 膜よりも a-C:H:B 膜の方がすべての条件において低摩擦を示したメカニズムとして、a-C:H:B 膜の方が高いグラファイト割合を有していることが考えられる。X 線光電子分光法の結果から a-C:H 膜の sp^2/sp^2+sp^3 比は 0.56、a-C:H:B 膜の sp^2/sp^2+sp^3 比は 0.64 と a-C:H:B 膜の方が約 14% 高い値を示している。a-C:H:B 膜の摩擦現象は低せん断力で層状構造を持つグラファイトが支配的であり、そのため低摩擦を発現していると考えられる。

3.2 アニール試験による a-C:H₈₀:B の水素脱離抑制効果

本実験は(d)の摩擦試験にて a-C:H:B 膜のみが低摩擦を維持したメカニズムとして熱や真空による水素の脱離が a-C:H:B 膜では抑制されていると考える。そのため摩擦試験をせずアニールのみを行い a-C:H 膜、a-C:H:B 膜の水素量推定を行った。またコーティング内部の水素量を増加させ比較を行いやすくするため成膜時の水素イオンビーム流入量を 10 sccm から 80 sccm に変更し新たに a-C:H₈₀ および a-C:H₈₀:B を作製した。Fig. 4 に各アニール温度の水素推定量の変化を示す。アニール試験において a-C:H₈₀ の 300, 400, 500℃でははく離が見られたため 23℃, 100℃, 200℃のみのデータを記載する。a-C:H₈₀ は初期 23℃での 34%から 200℃での 24%まで水素量の減少傾向が見られたのに対し、a-C:H₈₀:B は 400℃までのアニールにおいて 54%で水素含有量の変化は見られなかった。その後 500℃で 36%まで減少した。高温真空環境において a-C:H:B 膜は 400℃まで水素の脱離が見られなかった。

ホウ素を導入することで水素脱離を抑制しているメカニズムとして、従来研究よりホウ素及び窒素をドーピングしたアモルファスグラファイトは純炭素と比較し吸着熱が 1.66 倍増加することが明らかとなっている[3]。これはグラファイト内部の水素と結合する炭素がホウ素や窒素によりヘテロ原子置換され結合の安定性が向上したため起こったものとされている。本研究の a-C:H:B 膜においてもホウ素が導入されることによりコーティング全体の熱安定性が向上し、水素の脱離が抑制されていると考える。

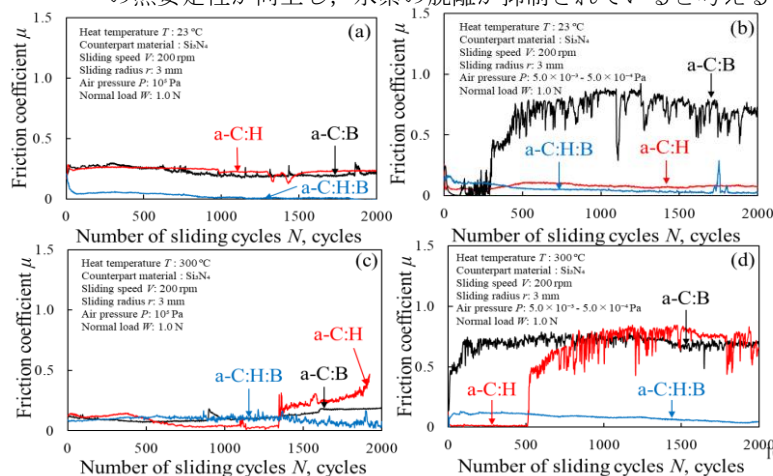


Fig. 3 Friction test results under four different conditions of temperature and vacuum

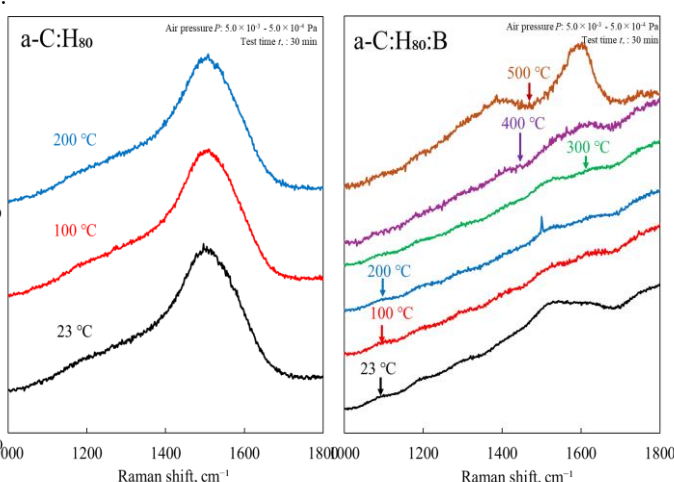


Fig. 4 Raman spectra after annealing at different temperatures

4. 結言

本研究では従来、耐熱性に優れているとされている a-C:B 膜と耐真空性に優れるとされている a-C:H 膜の摩擦特性の評価に加え、新たに提案した a-C:H:B 膜の摩擦特性の評価、摩擦メカニズムの解明を行った。a-C:H:B 膜は温度、真空度を変化させた4条件すべてにおいて平均摩擦係数 0.04 を下回る低摩擦を示した。またアニール試験においても 400℃まで水素の脱離は見られなかった。これらの結果より a-C:H:B 膜は水素脱離を抑制し長寿命化することで宇宙環境におけるしゅう動面での使用に期待できると考える。

文献

- 1) Ruixi Zhang, Daiki Yasuda, Noritsugu Umehara, Takayuki Tokoroyama: Effect of Hydrogen Doping for ta-C on Friction of ta-C:H Sliding Against Bearing Steel in High Temperature and High vacuum, ITS-IFTOMM (2024) 149–158.
- 2) K. Nemoto, N. Umehara, T. Tokoroyama, M. Murashima, Y. Takimoto, K. Nakamichi, Tribological properties of ta-C:B films prepared by FCVA method using boron-containing carbon targets up to 300°C, Tribologist, Vol. 63 (2018) 699-705
- 3) Lifeng Wang, Frances H. Yang & Ralph T. Yang: Hydrogen storage properties of B- and N-doped microporous carbon, AIChE J., 55, 7 (2009) 1823.