

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K06955

研究課題名(和文) 宇宙用駆動機器への炭素系硬質被膜の適用に関する研究

研究課題名(英文) Research on application of hard carbon coating for driving mechanisms in space

研究代表者

松本 康司 (Matsumoto, Koji)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・研究領域主幹

研究者番号：10470072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：月面など真空粉塵環境で駆動する機器の摺動面には、耐摩耗性の優れた被膜が必要となる。CVD法によるダイヤモンド被膜は優れた耐摩耗性を示すが、熱膨張率の違いなどから金属材料表面への成膜ができず実用化に至っていない。熱膨張率等を最適化した被膜を中間層として成膜することにより、チタン合金などの金属基板上にダイヤモンド被膜を成膜することに成功した。また、温度が250℃低い条件でも通常温度の被膜と同等の特性を得ることができ、基板材料や中間層の選択の幅を広げられた。トライボロジー特性評価や表面分析の結果から、中間層上のダイヤモンドの成長過程や被膜はく離のメカニズム解明に繋がる多くの重要な知見も得られている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中間層を設けることにより、金属基板上に硬質被膜であるダイヤモンド被膜を成膜することに成功した。また、その成膜温度が通常温度よりも250℃低くても同様の性能を有した被膜が生成可能であることを見出した。その結果、実際に月面で使用する機器へダイヤモンド被膜を適用できる可能性が得られたほか、宇宙機器を始めとする様々な機器の耐摩耗性を必要とする摺動面の潤滑設計の選択範囲が大きく広がった。また、様々な中間層上のダイヤモンドの成長過程やダイヤモンド被膜のはく離のメカニズムに関する試験・分析データおよびそこから得られた多くの知見は学術的にも大きな意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：Application of high wear-resistant coating will be required for sliding surface in mechanical parts performed in vacuum and dust environment on the moon. A diamond coating by chemical vapor deposition (CVD) method has excellent wear resistance, however, it can not be coated on metal surfaces due to difference in coefficient of thermal expansion. It has never applied to space mechanisms.

A diamond coating could be deposited on titanium alloy metal substrate by putting intermediate layers with suitable coefficient of thermal expansion. In addition, a diamond coating deposited at 250 degree C lower temperature showed almost the same tribological performance as normal temperature. This result widens choice of substrate materials and intermediate layers. From the results of tribological tests and surface analyses, a lot of significant knowledge concerning process of diamond growing and mechanisms of film peeling were also obtained.

研究分野：工学

キーワード：機構潤滑 耐摩耗性 トライボロジー 宇宙環境 ダイヤモンド被膜 CVD 中間層

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

今後、宇宙での活動はますます広がりを見せることが予想され、これまでに経験のないミッションの成功と宇宙機器の高信頼性が求められている。例えば探査においては、月面や火星表面における真空粉塵環境下での活動や、月面の極域や深宇宙探査における真空極低温環境での活動が計画されている。これらのミッションやプロジェクトの成功に必要なキー技術の一つとして、機構潤滑技術があげられる。機構潤滑技術は、宇宙機に搭載される駆動機器や機構部品のスムーズな駆動、高信頼性、長寿命を得るために必須の技術である。特に宇宙への曝露環境や、これまでに経験のない真空粉塵環境や極低温環境などでは、油やグリース等の液体潤滑剤の使用は難しく、固体潤滑剤の使用が見込まれる。しかし、これまでの宇宙用固体潤滑剤(二硫化モリブデン(MoS₂)や PTFE など)では、今後の新たな宇宙活動における要求として十分な性能が得られない可能性がある。更なる特性改善や新たな固体潤滑被膜の適用が必要となり、これまで宇宙用としては使用されて来なかった硬質被膜の適用が期待される。

2. 研究の目的

耐摩耗性のある硬質被膜の一つとして、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)被膜やダイヤモンド被膜等の炭素系硬質被膜があげられる。これらの被膜は、耐摩耗性、潤滑性、低凝着性、耐食性など、その優れた特性から、地上で使用される機構部品等においては、様々な用途に使用されている。一方、それらの優れた特性を有しながら、現状では宇宙機器へは適用されていない。これらの被膜は、真空中における潤滑特性や被膜寿命が問題となってきた。近年では、水素含有の DLC や CVD により成膜した多結晶ダイヤモンドで、真空中でも低摩擦が得られるようになってきている。しかし、基板への高い密着性を確保し実用に十分な被膜寿命を得るためには、基板材料が限られており、宇宙機器で使用される金属材料への適用は進んでいない。特にダイヤモンド被膜は、被膜自体は真空中でも優れた特性を示すものの、高温での成膜条件から限られた下地材しか使えていない。今後の耐摩耗性を必要とする宇宙機器の実現のためには、これらの硬質被膜における問題を解決し、適用に結びつけられるかが大きな鍵となる。

そのため本研究の目的として、月面など真空粉塵環境下で駆動する機器のしゅう動面の信頼性を確保するための耐摩耗性被膜を見いだすことがあげられる。月惑星探査では、真空粉塵環境下で使用できる駆動機器を開発する必要があり、そのしゅう動部には、対粉塵用の耐摩耗性の優れた硬質被膜が必要となる。これまでの研究で CVD ダイヤモンド被膜が優れた潤滑性・耐摩耗特性を示すことが分かっている。一方で CVD ダイヤモンド被膜は熱膨張率の違いから、一般的に宇宙用に使われる金属材料の表面に成膜するのが難しく、宇宙用としては実用にいたっていない。この問題を解決するため、成膜条件の最適化と、適切な中間層の材料及びその成膜方法を見だし、宇宙用の金属材料表面上に CVD ダイヤモンド被膜の成膜を実現する。それにより、月面で使用されるローバ等の駆動機器の信頼性を確保する。

3. 研究の方法

中間層や基板材料を変化させ、その上にダイヤモンド被膜を成膜した試料を製作する。被膜の密着性やトライボロジー特性を評価するため、それらの試料に対し真空中でボールオンディスク摩擦試験を実施する。中間層については、熱膨張率や表面性状から材料や成膜方法を選択し、その効果を評価する。ダイヤモンド被膜自体および摩擦試験後の摩耗痕に対する表面分析を行い、摩擦・摩耗メカニズムを解明する。得られた知見から、成膜条件、下地材、中間層それぞれの最適化とそれらの最適な組合せを見つけ出し、炭素系硬質被膜の宇宙機器への適用への道筋を立てる。

(1) 評価試料の製作

基板材料：中間層およびダイヤモンド被膜の金属基板として、宇宙用として多く使われ、高硬度の材料から選別した。ダイヤモンドの成膜の CVD プロセスで高温になることから、比較的その影響の小さいチタン合金(Ti-6Al-4V)を選定した。また、ダイヤモンド被膜そのものの評価として、中間層をとまなう場合と比較するため、ダイヤモンドと熱膨張率が比較的近いセラミックス、SiC、Si₃N₄、ZrO₂の基板にも成膜し評価を行った。

中間層：ダイヤモンド被膜と金属基板間の中間層として、双方への密着力が強く、熱膨張率が中間にあるものから選別した。本研究では、候補材料として WC-Co、B₄C、SiC、窒化 Cr-Al、W、Mo を選定した。中間層の成膜方法は金属基板との密着性を重視した。WC-Co と B₄C 被膜は溶射にて成膜し、およそ 100 μm の膜厚とした。SiC と窒化 Cr-Al は PVD により成膜し、それぞれ膜厚 5 μm、3 μm とした。W と Mo はスパッタリングにより 1 μm 厚の成膜を行った。

ダイヤモンド被膜：本研究では、2種類の CVD 方法によるダイヤモンドの成膜を試みた。一つは、マイクロ波プラズマ CVD である。¹⁾ マイクロ波プラズマ CVD は不純物の混入が少なく、再現性が高く成膜が安定していることに優位性がある。成膜中の温度は約 850 °C で、5 μm 厚の被膜を成膜した。もう一つの方法は、熱フィラメント CVD である。²⁾ 熱フィラメント CVD では広範囲への成膜が可能であるが、成膜に時間を要するため、厚い被膜を作るのは難しい。本研究では、

3 μm 厚の成膜を行った。この方法による成膜は通常 865 °Cで行うが、金属基板や中間層の選択肢が広がることを期待し、615 °Cと 250 °C低い温度での成膜も試みた。

(2) 評価方法

摩擦試験：ダイヤモンド被膜の密着性と摩擦摩耗特性を評価するため、ボールオンディスク摩擦試験を実施した。ダイヤモンド被膜が成膜されたディスク試料がボール試料に対して相対的に往復運動する試験形態で、試験荷重は 2 N もしくは 10 N、すべり速度としゅう動距離はそれぞれ 10 mm/s、10 mm とした。宇宙環境を模擬するため、真空中 10⁻⁵ Pa 台で評価を行った。試験は一定回数のしゅう動後に摩耗量の計測や分析を行って評価したが、摩耗が多い場合は、しゅう動痕幅が一定以上になった時点で停止した。

表面分析：ダイヤモンドの結晶の存在を確認するため、ラマン分光分析を実施した。1330 から 1333 cm⁻¹ がダイヤモンドの成長を示している。被膜表面および摩擦試験後の摩耗痕は、光学顕微鏡および電子顕微鏡 (SEM) にて表面観察を行った。

4. 研究成果

マイクロ波プラズマ CVD と熱フィラメント CVD によるダイヤモンド被膜の成膜について、結果の概要を表 1 に示す。

表 1 ダイヤモンド被膜の成膜結果概要

基板	中間層	マイクロ波プラズマ CVD			熱フィラメント CVD					
		成長	剥がれ	結果	通常温度			低温度		
					成長	剥がれ	結果	成長	剥がれ	結果
Ti-6Al-4V	WC-Co	○	---	○	○	---	○	○	---	○
	B ₄ C	△	---	△	○	---	○	○	---	○
	SiC		#	×	○	*, #	×	○	*, #	×
	窒化 Cr-Al				○	*	×	○	*	×
	W	○	*	×						
	Mo	△		×						
Ti-6Al-4V					○	*	×	○	*	×
SiC		○	---	○	○	---	○	○	---	○
Si ₃ N ₄		○	---	○	○	---	○	○	---	○
ZrO ₂		○	*	×						

* : ダイヤモンド被膜が中間層からはいく離
: 中間層が基板金属からはいく離

ダイヤモンド被膜の成膜の可否については、2つの CVD 方法で大きな違いは無く、どちらの方法でも溶射により成膜した中間層の WC-Co, B₄C を成膜することにより、チタン合金基板上にダイヤモンド被膜を成膜することに成功している。しかし、マイクロ波プラズマ CVD で B₄C 上に成膜した被膜はラマン分光分析からボロンドープダイヤモンドのような被膜であることが判明した。被膜の成膜可否およびうまく成膜できなかった場合の被膜のはく離箇所について、熱フィラメント CVD の結果を例に、熱膨張率の値から整理して図 1 に示す。図中の青い線は、成膜後にはく離が見られなかった箇所、赤い線は、被膜がはいく離した箇所である。部分的にはく離した場合も赤線で示している。ダイヤモンド被膜と中間層間において、熱膨張率の違いは成膜の可否に大きな影響を及ぼしていることが分かる。中間層と基板材料の間においても、熱膨張率の違いは大きな影響があると考えられるが、B₄C は大きな違いがあるにも関わらず、被膜の維持に成功している。B₄C 被膜は 100 μm と厚い膜で、37 W/mK と低い熱伝導率であり、基板材の膨張を抑えていた可能性が考えられる。

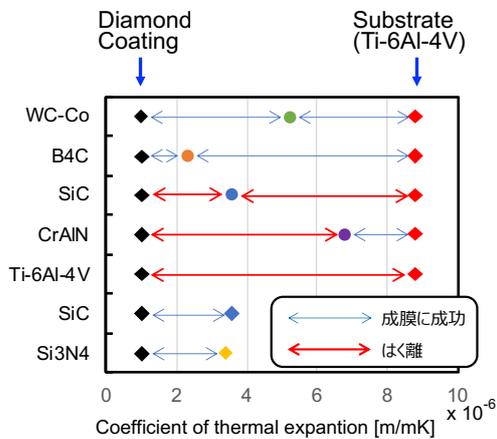


図 1 ダイヤモンド被膜成膜の成否と熱膨張率の関係

熱膨張率の差は大きい、SiC 中間層に成膜した場合よりダイヤモンド被膜のはく離は少なかった。ダイヤモンドとチタン合金の密着強度が影響していたと考えられる。

熱フィラメント CVD の低温度での成膜によって、はいく離量が減少していたものの、中間層としての SiC 被膜はチタン合金基板からはいく離していた。それは、被膜が薄いことによるバッファ効果が低かったためだと思われる。チタン合金基板に直接ダイヤモンド被膜を成膜した場合において、その熱膨張率の差は大きい、SiC 中間層に成膜した場合よりダイヤモンド被膜のはく離は少なかった。ダイヤモンドとチタン合金の密着強度が影響していたと考えられる。

(1) マイクロ波プラズマ CVD と熱フィラメント CVD の差異

表 1 に示した通り、マイクロ波プラズマ CVD と熱フィラメント CVD によるダイヤモンド被膜の成膜の成否については、大きな違いは見られなかった。一方で、成膜されたダイヤモンド被膜の特性を比較するため、荷重 10 N での摩擦試験後の摩耗痕写真と断面形状を図 2 に示す。上の図が SiC 基板に直接ダイヤモンド被膜を成膜したものであり、下の図が WC-Co の中間層を置いて、チタン合金上に成膜したものである。中間層上のダイヤモンド被膜は表面あらさが大きく、摩耗深さが明確ではないが、SiC 上の被膜は明らかにマイクロ波プラズマ CVD による被膜の方が大きく摩耗していることが分かる。成膜方法によって、耐摩耗性に違いが出るのが分かった。

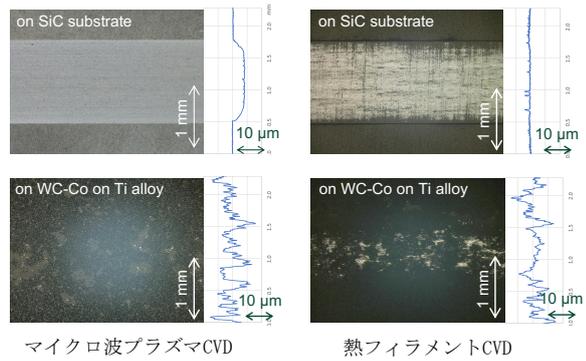


図 2 マイクロ波プラズマ CVD と熱フィラメント CVD によるダイヤモンド被膜の摩耗特性の比較

(2) 熱フィラメント CVD におけるダイヤモンド被膜の特徴と成膜温度の影響

溶射による中間層の WC-Co と B₄C 上、および直接セラミックス基板の SiC と Si₃N₄ 上に、熱フィラメント CVD により通常温度 865 °C で成膜したダイヤモンド被膜の SEM 写真（倍率 2 種類）とラマン分光分析結果を図 3 に示す。他の中間層も含めて、今回評価した全ての中間層、基板材料上でダイヤモンドの成長が確認できた。一方、結晶のサイズは下地材料により違いが現れた。セラミックス基板上に成膜したダイヤモンド被膜の表面は、WC-Co、B₄C の中間層上に成膜したダイヤモンド被膜より結晶の大きさが細かく、滑らかな表面が観察できる。また、ラマン分光分析から、非ダイヤモンド成分の割合が低く、より純粋な膜であることが分かる。より低温の 615 °C の条件下で成膜したダイヤモンド被膜の表面の SEM 写真を図 4 に示す。セラミックス上のダイヤモンド被膜の結晶の様子は、通常温度の場合と大きく変わらないように見えるが、通常温度の被膜で見られた穴状の欠陥は、低温度の被膜では見られない。中間層上に成膜したダイヤモンド被膜については、通常温度での成膜に比べて結晶のはっきりとしないように見える。ラマン分光分析における、ダイヤモンド成分のピークと非ダイヤモンド成分のピーク比を表 2 に示す。低温度で成膜した何れの被膜もダイヤモンドの成長が確認できるが、通常温度の被膜に比べてダイヤモンドピーク/非ダイヤモンドピーク比が低下しており、ダイヤモンドの純度が低下しているのが分かる。特に、金属基板上に中間層を入れたケースでは、ピーク比がより大きく低下している。

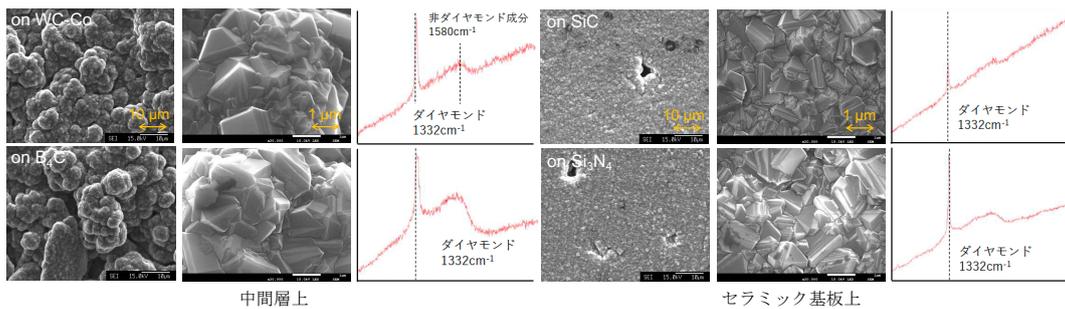


図 3 熱フィラメント CVD (865 °C) によるダイヤモンド被膜表面の SEM 写真とラマン分析結果

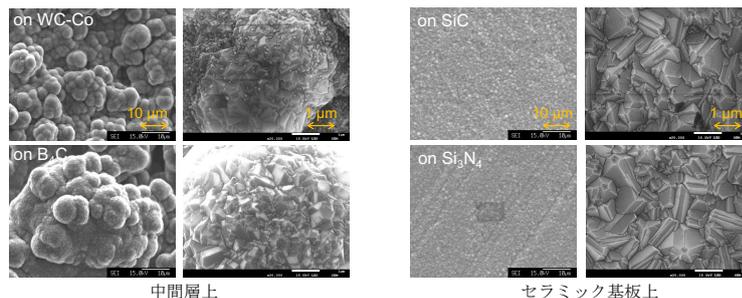


図 4 熱フィラメント CVD (615 °C) によるダイヤモンド被膜表面の SEM 写真

(3) 熱フィラメント CVD におけるダイヤモンド被膜のトライボロジー特性

通常温度 (865 °C) と低温度 (615 °C) で成膜したダイヤモンド被膜の真空中、荷重 2 N での摩擦試験の結果として、試験後の摩擦痕の写真および断面形状を図 5 に示す。どちらの成膜温度においても、SiC のセラミック基板に直接成膜した場合と、中間層を設けた場合で、ダイヤモンド

表 2 成膜温度の違いによるラマン分析のダイヤモンドピーク比

基板	中間層	ラマン ピーク比	
		通常温度	低温度
Ti-6Al-4V	WC-Co	3.6	0.4
	B ₄ C	2.5	0.8
SiC		6.7	3.3
Si ₃ N ₄		3.7	2.8

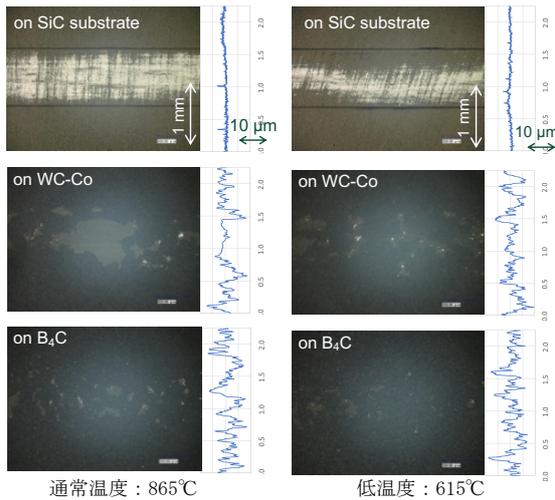


図 5 熱フィラメント CVD によるダイヤモンド被膜の摩擦試験後の摩擦痕の写真

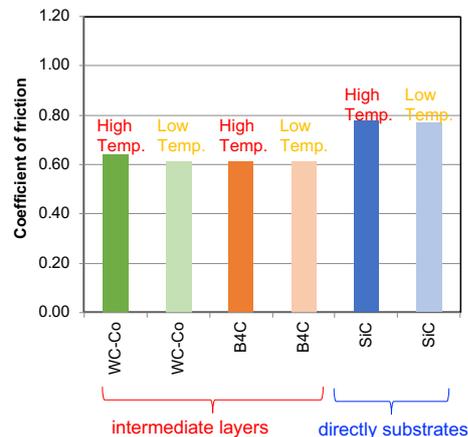
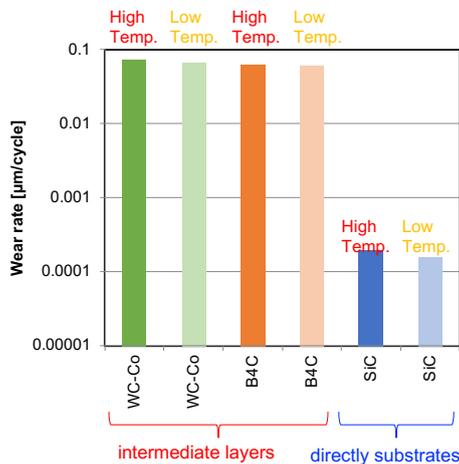


図 6 熱フィラメント CVD によるダイヤモンド被膜の摩耗率 (左図) と摩擦係数 (右図) の比較

これらの結果から、実際に月面で使用する機器へダイヤモンド被膜を適用する可能性が得られたほか、宇宙機器を始めとする様々な機器の耐摩耗性を必要とするしゅう動面の潤滑設計の選択範囲が広がった。また、様々な中間層上のダイヤモンドの成長過程や被膜はく離のメカニズムに関する試験・分析データは学術的にも大きな知見と言える。

<引用文献>

- 1) Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S., and Setaka, N., Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma, J. Crystal Growth, 62, 3, (1983) 642-644.
- 2) Matsumoto, S., Sato, Y., Tsutsumi, M., and Setaka, N., Groth of Diamond Particles from Methane-hydrogen Gas, J. Materials Science, 17, (1982) 3106-3112.

被膜表面の表面あらさに違いが現れている。これは、ダイヤモンドが成膜される面の表面あらさが影響していると考えられるが、WC-Co, B₄C 被膜表面がある程度粗いことによってダイヤモンドが成長しやすくなっている可能性もある。顕微鏡写真上で、摩擦痕が若干薄い色に変わっている箇所については、EPMA による分析から Si が検出されており、相手材である SiC がダイヤモンド被膜の表面の凹凸を平すように摩耗して付着したと思われる。成膜温度による違いは、摩擦試験後の摩擦痕の観察からは見られなかった。摩擦試験によるしゅう動回数単位の摩耗深さ、平均的な摩擦係数を図 6 に示す。摩耗率については、SiC 基板に直接成膜した場合と、金属基板に中間層を設けた場合で大きな差があるように見えているが、中間層上のダイヤモンド被膜の表面あらさが大きいことに起因する可能性が高い。摩擦係数についても両者の差異が若干現れており、中間層上のダイヤモンド被膜の方が若干低い値となった。2つの中間層 WC-Co, B₄C 間では、摩耗率、摩擦係数とも大きな違いは見られなかった。また、成膜温度の影響についても、どの基板・中間層上のダイヤモンド被膜においても、摩耗率、摩擦係数の違いは見られなかった。250 °C低い温度で、高温時と同等の成膜が可能であることが判明し、さらに最適な中間層の選択や、基板材料の選択が可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Koji MATSUMOTO and Satoshi TAKADA
2. 発表標題 Research on Diamond Coating as Wear-Resistant Film for Mechanical Parts in Spacecraft
3. 学会等名 33rd International Symposium on Space Technology and Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koji MATSUMOTO, Satoshi TAKADA, Hiromitsu KAKUDO, Takashi YOKOYAMA, Hidetoshi KASAHARA, Takafumi OTA, Jiro OKADO, and Masao OKA
2. 発表標題 Development of Mechanical Seal against Dust for Lunar Exploration
3. 学会等名 32nd International Symposium on Space Technology and Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高田 仁志 (Takada Satoshi) (30358569)	国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・研究領域主幹 (82645)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------