

## ノート

## メカニカルシール用多結晶ダイヤモンド膜の成長速度と摩擦摩耗特性

長坂 浩志\*<sup>1)</sup> 中村 勲\*<sup>2)</sup>

## Growth rate and tribological properties of polycrystalline diamond films for mechanical seal

Hiroshi Nagasaka\*<sup>1)</sup>, Isao Nakamura\*<sup>2)</sup>

キーワード: 熱フィラメント化学気相成長法, 多結晶ダイヤモンド, 摩擦摩耗特性

Keywords: Hot-Filament Chemical Vapor Deposition, Polycrystalline Diamond, Tribological properties

## 1. はじめに

メカニカルシールとは, ポンプや攪拌機など, 様々な機械の回転部分からの流体漏れを防止する機器であり, 石油化学, 医療, 食品, 半導体, エネルギー関連分野などで利用されている。シール搭載部の断面を図 1 に示す。メカニカルシールは, 通常の運転時に, プロセス流体膜を形成して混合潤滑となる端面シールの構造になっているが, 始動および停止時に, 固体間の滑り接触が起こるため, 摩擦係数が低く, かつ耐摩耗性に優れた材料が要求される。回転シールリングの従来材料として, 耐摩耗性に優れた炭化ケイ素 (以下 SiC と略す) などの焼結材料が利用されてきた。SiC 材料は, ウェットの特殊な環境 (酸性液体, アルカリ液体, 超純水<sup>(1)</sup>) などで使用した場合, SiO<sub>2</sub> の発生により短期間に異常摩耗が進展し, 漏洩に至ると考えられる。

本研究では, ユーザーの要望である長寿命化, 高信頼性に対応することを目的に, 多結晶ダイヤモンド (Polycrystalline Diamond, 以下 PCD と略す) の耐摩耗性と低摩擦性<sup>(2)</sup>に着目し, シール部材に適した PCD 膜メカニカルシール<sup>(3)</sup>を開発した。本稿では, その概要を紹介する。

## 2. 熱フィラメント CVD 法による高速成膜技術

化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition, 以下 CVD と略す) 法は, 大気圧以下の圧力で原料ガス (通常, メタンなどの炭化水素と水素) を熱またはプラズマによって分解し, 生成した成長種が基板表面で化学反応して PCD 膜を成長させる方法<sup>(4)</sup>である。代表的な手法として, 熱フィラメント CVD (Hot-Filament CVD, 以下 HF-CVD と略す) 法とマイクロ波プラズマ CVD 法が挙げられる。マイクロ波プラズマ法は, 他の手法に比べて高品質のダイヤモンド合成が可能であるが, 均一プラズマ形成技術の難しさから, 大型部品, 量産化を対象とした大面積化処理には不向きである。一方, HF-CVD 法は, 処理面積の制約がないといった利点があるが, 成膜速度は 0.5  $\mu\text{m}/\text{h}$  以下であり, 処理コスト高となる課題がある。

CVD 法によるダイヤモンド成長機構は, まだ明確に解明されていない。Harris らは, HF-CVD 法を用いた実験で, ダイヤモンド成膜速度が炭化水素ラジカル濃度に依存していることを報告している<sup>(5)</sup>。最近, Lommatzsch らは, 半導体レーザを使ったキャビティリングダウン吸収分光法 (CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy) を用いて, HF-CVD 装置のチャンパー内の炭化水素ラジカルの活性種の in-situ 測定結果を報告している<sup>(6)</sup>。フィラメントからの距離に応じた炭化水素ラジカル生成密度を測定した結果, PCD 膜を効率よく生成するには, 基板とフィラメント間の距離が極めて重要であることを示している。ダイヤモンド成長速度を高めるためには, 基板表面にフィラメントをできるだけ近づけ, 熱フィラメント近傍で発生する炭化水素ラジカルを基板表面に多く導くことが重要である。さらに, 加熱された複数のフィラメント線が均一の張力で張られている必要となる。

PCD 成膜速度および膜厚分布の均一性に及ぼすフィラメント線/基板間距離の影響を調べることを目的として, 複数のフィラメント線の張架治具, 基板ホルダー上下機構および基板回転機構を有する有効処理径  $\phi 100 \text{ mm}$  の HF-CVD 装置を試作した。基板ホルダー上下機構を導入することで,

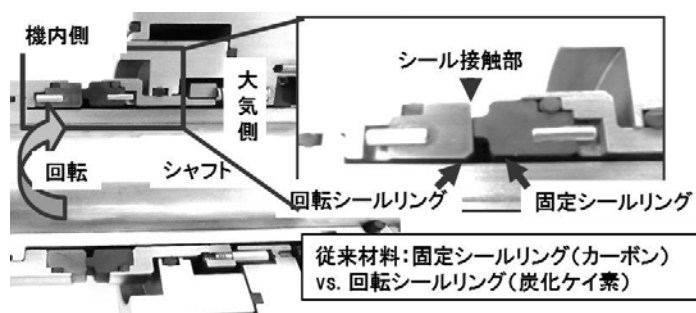


図 1. メカニカルシール搭載部の断面

事業名 平成 22 年度 基盤研究

\*<sup>1)</sup> 表面・化学技術グループ\*<sup>2)</sup> 機械技術グループ

フィラメント線/基板間距離を 0.01 mm 精度で任意の調整を可能とした。基板には、常圧焼結 SiC を用いた。

PCD 成長速度に及ぼすフィラメント/基板間距離の影響を調べた。基板間距離が小さくなるに従い、PCD 成長速度が増大することが認められた。基板間距離が 5 mm で、PCD 成膜速度が 5  $\mu\text{m/hr}$  以上となった。フィラメント線と基板間距離を調整することによって、ダイヤモンドの成長速度を制御できることがわかった。また、基板回転機構を設けてサンプルリングを回転させると、膜厚の均一性が $\pm 20\%$ から $\pm 10\%$ に向上することが確認された。PCD 膜の表面を SEM 観察した結果を図 2 に示す。得られた PCD 膜は、X 線回折測定から (111) 面に優先配向していることが確認された。

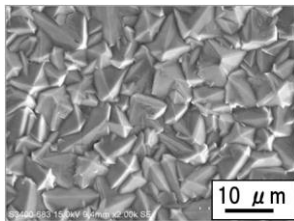


図 2. PCD 膜表面の SEM 像

### 3. 水中における摩擦摩耗特性

試作したポンプ用メカニカルシールの外観および試験部概略図を図 3 に示す。シール面は、高精度の加工技術が要求されるので、PCD 膜は、仕上げ面(平面度:1  $\mu\text{m}$  以下, 表面粗さ:0.1  $\mu\text{m}$  以下)まで研磨加工を行った。なお、従来材料には、常圧焼結 SiC (回転リング) とカーボン (固定リング) を使用した。リング形状および仕上げ面は開発材料と同一とした。ポンプ用メカニカルシール試験装置を用いて、リング形状の試験片同士を一定のすべり速度 (13.3 m/s)、密封圧力の下で互いに摺動させた摩擦摩耗試験を行った。

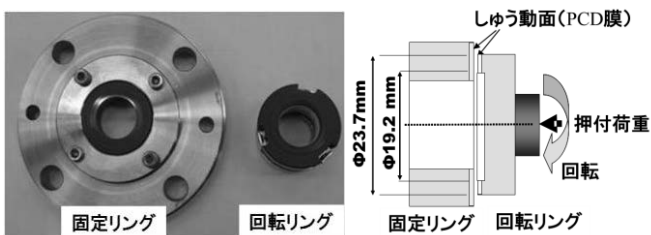


図 3. すべり面に PCD 膜を形成したポンプ用メカニカルシールの外観および試験部概略図

水道水中 (室温) における従来材料と開発材料の摩擦特性を図 4 に示す。0.2 MPa から開始し、0.2 MPa ずつ段階的に最大 5.0 MPa まで増加させ、トルクが急激に上昇するか、あるいは基準値の漏れ量 (1 ml/20 min) を超えた場合を限界密封圧力とした。従来材料の場合、密封圧力 2.6 MPa までトルクが安定した摩擦特性を示したが、密封圧力 2.8 MPa になると、トルクが急激に上昇しており、限界密封圧力となった。一方、開発材料の PCD 膜の場合、密封圧力が試験機の限界である 5.0 MPa になっても安定した摩擦係数を示し、漏

れ量も基準値以下であることから、限界密封圧力は 5.0 MPa 以上であることが判明した。

摩擦摩耗試験後、従来材料および開発材料の摺動面を観察した結果、従来材料の摺動面に、数  $\mu\text{m}$  以上の凹状の溝が観察された。一方、PCD の開発材料では、わずかな摺動痕が認められるが、摩耗損傷が極く軽微であった。これらの結果から、PCD 膜は、従来材料と比較すると、優れた摩擦摩耗特性を示すことが確認された。

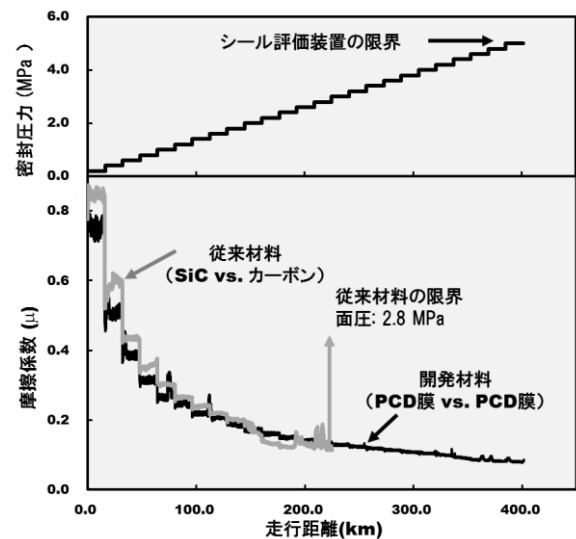


図 4. 水中における PCD 膜の摩擦摩耗特性

### 4. まとめ

開発された PCD 被覆メカニカルシールは、従来材料と比較して高い耐摩耗性を得ることができた。現在、高温高压用回転機械への応用を目指した本メカニカルシールの各種試験および耐久試験を実施中である。

本研究の成果は、回転機械および流体機械等への幅広い応用展開が期待できると考える。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 25 日再受付)

### 文 献

- (1) 杉山憲一:「超純水潤滑すべり軸受の開発」,エバラ時報, 245, pp.3-7(2014)
- (2) B. Bhushan, V. V. Subramaniam, A. Malshe, B. K. Gupta, and J. Ruan: "Tribological properties of polished diamond s films", J. Appl. Phys. 74, pp. 4174 (1993)
- (3) 長坂浩志, 森穰:「回転機械用メカニカルシールへの応用を目的としたCVD多結晶ダイヤモンド成膜技術の開発」, NEW DIAMOND, Vol.32, No.1, pp.21-24(2016)
- (4) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setake: "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane", Jpn. J. Appl. Phys. 21, L183 (1982)
- (5) S.J. Harris, A.M. Weiner, T.A. Perry: "Measurement of stable species present during filament - assisted diamond growth", Appl. Phys. Lett. 53, 1605 (1988)
- (6) U. Lommatzsch, E.H. Wahl, T.G. Owano, C.H. Kruger, and R.N. Zare: "Cavity ring-down spectroscopy of CH and CD radicals in a diamond thin film chemical vapor deposition reactor", Chem. Phys. Lett.320, 339 (2000)