

令和元年6月7日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04540

研究課題名(和文) cBN/hBN混相ナノ結晶窒化ホウ素膜の形成による難加工材用金型の開発

研究課題名(英文) Development of die coating system for difficult-to-process materials by forming cBN/hBN mixed phase nanocrystalline boron nitride film

研究代表者

楊明(YANG, Ming)

首都大学東京・システムデザイン研究科・教授

研究者番号：90240142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,940,000円

研究成果の概要(和文)：hBNとSiCをnm厚さで積層可能な成膜技術を開発した。hBN/SiCナノ積層膜による鍛造金型コーティングを行い、鍛造時の高い応力に耐える硬さを有すると同時にせん断方向には優れて潤滑性を有する膜が得られた。また、硬質膜SiCの厚さを変えると、膜全体の機械特性が変わることで、金型への要求に応じて、その機械特性を制御可能であることが分かった。

鍛造評価試験の結果から、無処理の金型では、数回で表面にチタンが凝着するのに対して、本ナノ積層膜金型の場合は100回以上試験しても、金型表面に損傷が見られず、チタンの凝着もなかったことから耐焼付き性が大幅向上したことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義として、耐熱性・潤滑性に優れたhBN膜と高強度のSiC膜をナノ積層にすることにより、チタンなどの精密鍛造金型に求められる異方性機能膜を実現した。また、硬質膜SiCの厚さを変化させることで、要求に応じた膜の機械的・トライボ的性質を制御することができる点が挙げられる。

一方、社会的意義として、本ナノ積層膜の開発は、チタンなどの難加工材の精密鍛造技術の躍進につながるものであり、先端医療をはじめとした各種精密部品の飛躍的な高精度化に繋がるもので、日本の先端のものづくり技術に大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：We have developed a deposition technology that can stack hBN and SiC at a thickness of several nm. Forging dies coating with hBN/SiC nanometer-laminated film was performed, and a film having hardness that resists high stress during forging and having excellent lubricity in the shear direction was obtained. In addition, it was found that the mechanical characteristics of the entire film can be controlled by changing the thickness of the hard film SiC, so that the mechanical characteristics can be controlled according to the demand for the dies. According to the result of the forging evaluation test with pure titanium, titanium adheres to the surface in several times with the non-treated die, while in the case of the present nanometer-laminated film coated dies, even if it is tested 100 times or more, no damage and no adhesion was observed. It was found that seizure resistance was greatly improved.

研究分野：材料工学、材料加工、処理材料工学

キーワード：薄膜プロセス HFCVD hBN/SiCナノ積層膜 金型コーティング チタンの鍛造

## 様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

先端医療用部品に対する需要が高まる中、チタン系材料やその他難加工材の精密成形加工技術への要求が年々高まっている。一般的にチタン材料は活性な金属であり、金型との焼付きが生じやすく、耐焼付き金型コーティングが大きな技術課題とされている。また、精密温間成形においても耐熱性金型コーティングが重要な課題となっている。これまで、TiN、TiAlN など高硬度なセラミックス系金型コーティングや高面圧下での摺動に耐えうる優れた密着性・摩擦特性を有するダイヤモンド状炭素 (Diamond Like Carbon: DLC) のアモルファス膜の開発がなされてきたが、耐凝着性や耐熱性などの課題解決には至っていない。本課題解決には、高い耐焼付き性を実現する優れた耐熱性を有する金型表面被膜の適用が必要となる。

これに対して、窒化ホウ素 (BN) 膜が耐熱性保護膜として注目されている。特に立方晶窒化ホウ素 (cBN) はダイヤモンドに次ぐ硬さと高熱伝導率および 1000°C 以上の高温耐熱性を有し、鉄鋼材料と不活性という特性から、鉄系材料の研削・切削工具等への応用が期待されてきた。cBN 薄膜の研究は 1990 年代を皮切りに、物理蒸着 (PVD) 法および化学蒸着 (CVD) 法の非常に多岐にわたる成膜手法で研究が行われてきたが、cBN 結晶の生成には 50 eV 以上の高い入射イオン衝撃エネルギーを要するため、従来法では安定した膜特性が得られないことや 10-20 GPa もの高い残留応力が導入され密着性が著しく低下することが大きな技術課題として挙げられる。一方、常温・常圧で安定な熱平衡相である六方晶窒化ホウ素 (hBN) は、優れた潤滑特性を有することが知られているものの、金型への被膜材料としては、耐摩耗性が極めて低く耐久性に劣るため、hBN 単相で適用することは難しい。また、cBN 結晶と hBN 結晶を交互にナノレイヤ積層することにより、膜内部の残留応力を緩和し、基板との密着性を改善する研究もなされている。しかし、金型コーティングとして要求される耐熱性・耐久性及び潤滑性を同時に満足できる機能膜ではないのが現状である。そこで、cBN と hBN の混合相の形成が可能となれば、チタン材料などに対する耐焼付き性だけでなく、潤滑性にも優れる理想的な金型コーティングシステムの実現が期待できる。

### 2. 研究の目的

医用チタン材料のマイクロフォーミングにおける実耐久性と安定した低摩擦摺動を両立する革新的な金型コーティング技術の創出を目指し、立方晶/六方晶混合相ナノ結晶窒化ホウ素膜の形成プロセスを提案する。熱フィラメントを用いた cBN と hBN 混在ナノ結晶膜創製プロセスを確立させ、cBN と hBN 混相ナノ結晶 BN 膜特性評価と摩擦・摩耗特性との関連性を明確にし、医用部材の精密成形用金型への適用を目的とする。

### 3. 研究の方法

ナノ積層膜の成膜プロセスを開発し、膜組成を制御しつつ、その機械的特性およびトライボロジー特性を評価する。最終的にはマイクロ鍛造用金型に製膜し、チタン材のマイクロ鍛造を行い、金型コーティング膜として機能の評価する。また、当初 cBN と hBN の積層膜を提案したが、より低温かつ高いレートで成膜が可能な条件で hBN と SiC を交互に成膜することに変更し、同様な耐凝着の金型コーティング膜の形成を目指した。hBN と SiC 膜に変更した理由として、SiC 膜のほうがより低い温度 (800°C 程度) かつ高い成膜レートで成膜が可能であること、また SiC は cBN と同じ立方晶の構造をしていることで高強度を有することが挙げられる。

具体的に以下のような方法で研究を進めた。

(1) ALD (Atomic Layer Deposition) 成膜が可能な HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) 装置を開発し、hBN と SiC を数 nm 厚さで積層することでナノ積層膜を形成した。また、積層する hBN と SiC のそれぞれの厚さを変えることにより、膜の機械的特性を制御し、チタンなど難加工材の鍛造金型コーティングに適した膜開発を行った。

(2) シリコン基板に製膜した hBN/SiC ナノ積層膜 (計 400 層) に対して、膜の機械特性を評価した。ナノインデンテーション試験により、膜のヤング率、硬さの評価を行った。ボールオンディスク試験により、膜に対するチタン材などの摺動摩擦特性を評価し、さらにチタン材のピンを用いた直線摺動試験により、耐凝着性評価を行った。また、高分解能 TEM を用いて、膜の構造分析を行った。

(3) 同様な成膜条件で金型材料 WC (Tungsten Carbide) 表面に製膜し、膜特性を評価した。さらにマイクロ鍛造評価試験のためにチタン棒材を鍛造するための半円筒形状金型を製作し、金型表面に hBN/SiC ナノ積層膜を形成し、眼鏡や医療部品に使用するチタン材を用いた鍛造評価試験を行った。

### 4. 研究成果

上述のアプローチに従って、研究を行い、得られた主な研究成果を以下に示す。

(1) ALD 成膜が可能な HFCVD 装置を開発し、より低温かつ高いレートで成膜が可能な条件で hBN と SiC を数 nm 厚さで交互に成膜するナノ積層膜の創製を行った。装置概要を図 1 に示す。シーケンサーを用いてそれぞれの膜成長に必要な前駆体ガスを交互に導入し、数 nm 厚さで交互に積層するナノ積層膜を創製した。鍛造用金型表面保護膜として、高い面圧への耐久性、基板との

接着性、チタンへの耐凝着性を総合的に満足するために、hBN/SiC 積層膜のプロセス条件を制御し、膜構造の最適化を図った。主な成膜条件を表 1 に示す。コンセプトとしては、hBN/SiC を交互に 400 層積層し、トータルで  $2\mu\text{m}$  程度の膜厚にすることで、鍛造時の高い応力に耐える硬さを有すると同時にせん断方向には優れて潤滑性を有する膜を形成する。また、繰り返し鍛造加工による表面への凝着を防ぐためにナノ積層された hBN/SiC 膜のトップ層から順に剥離していくことができる。

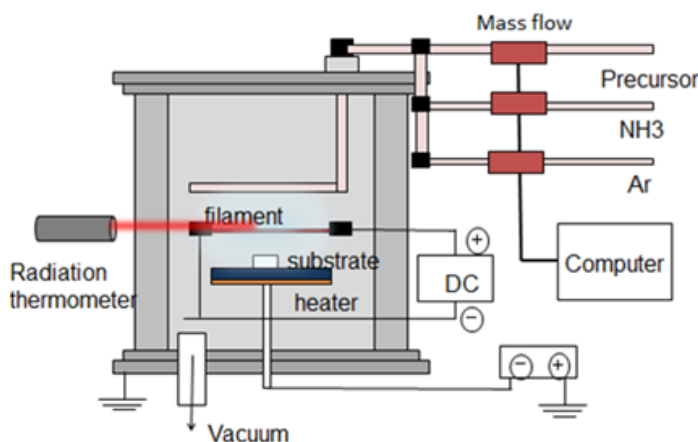


図 1 HFCVD 装置概要

表 1 成膜条件

圧力[Pa]	21
基板温度[°C]	800
ガス流量[sccm]	
SiC層	VS 10
	Ar 230
hBN層	TDMAB 6
	Ar 130
	NH3 100
成膜時間[s]	
SiC層	1, 2
hBN層	30
サイクル数[回]	400
フィラメント温度[°C]	2000

(2) シリコン基板に製膜した hBN/SiC ナノ積層膜 (計 400 層) に対して、高分解能 TEM を用いて、膜の構造分析を行った。図 2 にナノ積層膜の TEM イメージを示す。高分解能 TEM の分析結果より、hBN/SiC ナノ積層膜がそれぞれ 2, 3nm 程度の厚さで交互積層されていることが分かった。膜の機械特性を評価するためにナノインデンテーション試験により、膜のヤング率、硬さの評価を行った。SiC の成膜条件を変え、異なる膜厚さが膜の機械特性に及ぼす影響を調べた。比較のために hBN 及び SiC の単層膜も製膜し、その機械特性を調べた。積層膜の硬さ及びヤング率の測定結果を図 3 に示す。結果から、hBN/SiC ナノ積層膜に対して、硬質膜 SiC の厚さを変えると、膜全体の機械特性がそれに依りて変わることが分かった。加工プロセスからの要求に応じて、軟質膜 hBN と硬質膜 SiC の間でその機械特性を制御することが可能であることが分かった。

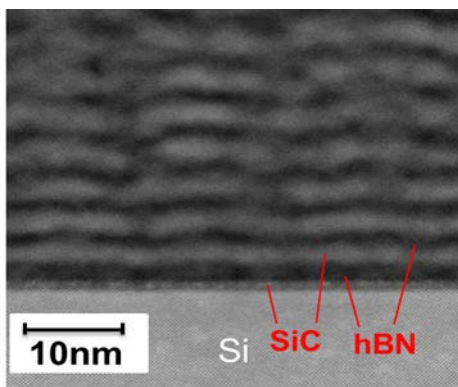


図 2 ナノ積層膜の TEM イメージ

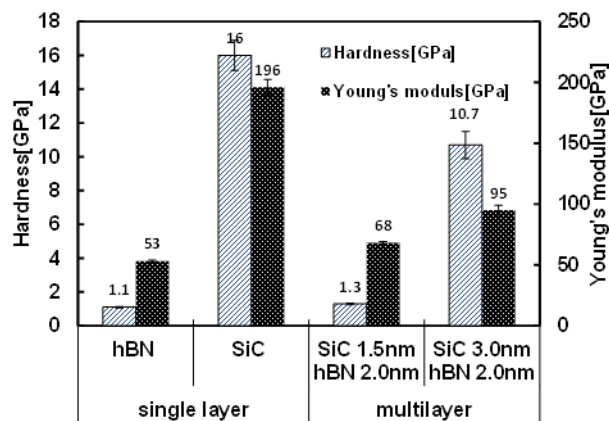


図 3 積層膜の硬さとヤング率

チタン製ボールを用いたボールオンディスク試験により、膜に対するチタン材などの摺動摩擦特性を評価し、さらにチタン材のピンを用いた直線摺動試験により、耐凝着性評価を行った。ボールオンディスク試験及び直線摺動試験結果を図 4 に示す。図 4(a) の結果より、SiC の厚さによって、その摩擦挙動が大きく異なり、SiC 層が厚いほうが摩擦係数も大きくなる傾向がある。それは連続的な摺動試験のなか、多層膜内の SiC の結晶割合の増加により SiC の特性が支配的になったためだと考えられる。また、図 4(b) は SiC 層の厚さが 3nm の積層膜を用いた結果であり、最初 10 回の摺動後には、SEM-EDX で観察した結果、表面へのチタンの凝着による移着物が見られるが、摺動回数を増やすと、移着物が減り、膜表面が大変平滑であることが分かる。これは高い面圧に耐えつつ、直線摺動面の表面層が剥離することで、表面が平滑な状態が保たれていると考えられる。したがって、hBN と SiC のそれぞれの層厚さを適切に設計することで、鍛造時高い面圧への耐久性かつチタンなどへの耐凝着性を満足することが可能であると考えられる。

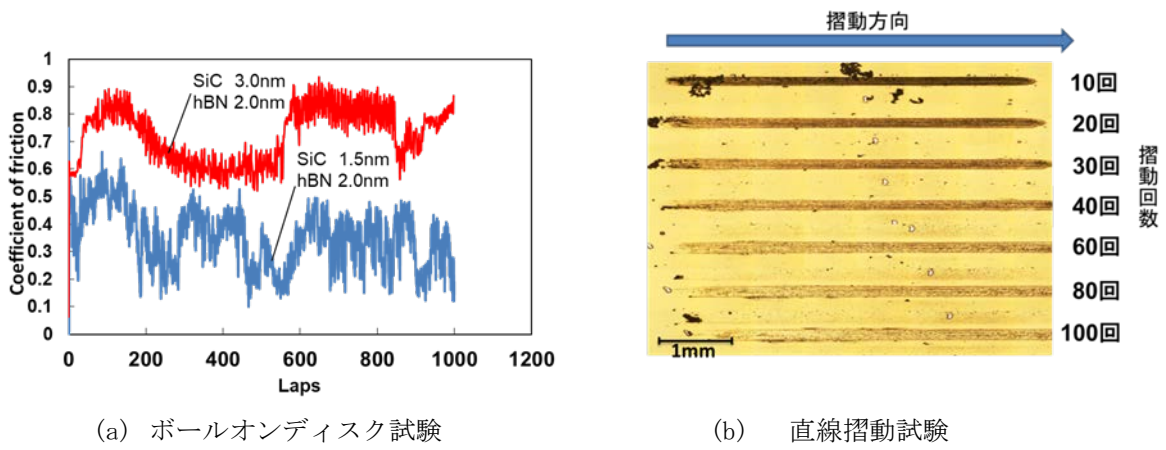


図4 ナノ積層膜のトライボロジー特性評価試験結果

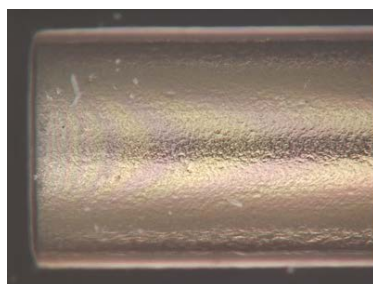
(3) 同様な成膜条件で金型材料 WC(Tungsten Carbide)に製膜し、膜特性を評価したが、ほぼ同様な結果が得られた。それを踏まえて、マイクロ精密鍛造での効果を評価するために、チタン棒材を鍛造するための半円筒形状金型を製作し、金型表面に hBN/SiC ナノ積層膜を製膜した。図5に製作した金型を示す。眼鏡や医療部品に使用する純チタン材を用いた鍛造評価試験を行った。試験条件を表2に示す。従来の金型では、数回で金型表面にチタンが凝着するのに対して、本ナノ積層膜コーティング金型の場合は100回以上試験しても、金型表面に変化が見られず、チタンの凝着も見受けられないことが分かった。図6に試験前と試験後の金型表面の顕微鏡写真を示す。膜のマクロ的な破損がなく、チタンの移着物も見られないことから、チタン材の鍛造において、耐焼付き性が大幅向上したことが分かった。今後、さらに hBN と SiC の膜厚がトライボロジー特性に及ぼす影響を評価し、チタン材などへの耐焼付き性に優れた hBN/SiC ナノ積層膜を加工条件に応じて膜の硬さ、潤滑性を設計できるような指針を今後示していきたい。



表2 実用性評価加工条件

材質	材料寸法 加工数	压下率	加工モーション 振動周波数	スライド速度
純チタン 2種材	φ1.0mm × 15mm 100個	20%	振動印加 24Hz	0.5mm/s

図5 マイクロ鍛造用金型



加工前金型表面



100個加工後金型表面

図6 鍛造試験評価前後の金型表面状態の比較

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 5 件)

- ① Ken Ishimaru, Jin Yong, Shigeo Yasuhara, Tetsuhide Shimizu, Ming Yang, Synthesis of SiC/hBN Nano-laminated Coating Films by Atomic Layer Deposition and its Anti-adhesive Properties for Titanium, The 11<sup>th</sup> Asian Workshop on Micro/Nano Forming Technology (AWMFT2018), 2018 年
- ② 石丸兼, 金勇, 安原重雄, 森河和雄, 木原武志, 清水徹英, 楊明, 原子層堆積法による SiC/hBN ナノ多層膜の形成と耐チタン凝着特性評価, 平成 30 年度塑性加工春季講演会, 2018 年
- ③ 木原武志, 中村浩, 金勇, 安原重雄, 森河和雄, 白鳥智美, 尾ノ井正裕, 立花昇一, 清水徹英, 楊明, SiC/hBN ナノ多層膜金型コーティングがチタン鍛造に及ぼす影響, 平成 30 年度塑性加工春季講演会, 2018 年
- ④ Hironori Kan, Tetsuhide Shimizu, Yang Ming, The Effect of Geometrical Parameters of Micro-Textured DLC Coating on Tribological Properties under Dry Sliding Friction, The 1<sup>st</sup> Asia Pacific Symposium on Technology of Plasticity, 2017 年
- ⑤ 清水徹英, 高橋秀治, 小宮英敏, 寺西義一, 楊明, 高密度イオン化PVD法によるAlTiNの残留応力制御とそのナノ積層化の効果, 第 68 回塑性加工連合講演会, 2017 年

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：森河 和雄

ローマ字氏名：(MORIKAWA, Kazuo)

所属研究機関名：地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター

部局名：事業化支援本部技術開発支援部先端材料開発セクター

職名：主任研究員

研究者番号 (8 桁)：60463048

研究分担者氏名：清水 徹英

ローマ字氏名：(SHIMIZU, Tetsuhide)

所属研究機関名：首都大学東京

部局名：システムデザイン学部

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：70614543

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：安原 重雄

ローマ字氏名：(YASUHARA, Shigeo)

研究協力者氏名：木原 武志

ローマ字氏名：(KIHARA, Takeshi)

研究協力者氏名：石丸 兼

ローマ字氏名：(ISHIMARU, Ken)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。