

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04162

研究課題名(和文) トライボケミカル反応を利用した高機能六方晶窒化ホウ素薄膜製造技術の開発

研究課題名(英文) Developments of the forming techniques of hexagonal boron nitride films using tribo-chemical reactions

研究代表者

村上 敬 (Murakami, Takashi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：40344098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：近年高温用金型や火力発電の分野で、高温で低摩擦・低摩耗を示す材料が求められている。最近研究代表者は高硬度で低摩耗のMoBを大気中800～1000℃でSi3N4と摺動した時、低摩擦を示すことを明らかにしている。この低摩擦は摺動面上に低摩擦のh-BN、MoO3薄膜が形成されたためであると考えている。本研究では室温～1000℃でh-BNを利用した低摩擦低摩耗の硬質材料を開発しながら、高純度のh-BN被膜形成技術の開発を行い、ReB2が室温と800～1000℃で低摩擦を示すこと、SiB6やB4CとSi3N4の組み合わせを1500℃で保持すると高純度のh-BN被膜を形成できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来より高温用金型や火力発電、自動車、航空機などの業界で大気中室温～1000℃で連続して低摩擦・低摩耗を示す材料が求められてきているが、現在のところそのような材料は開発されていない。また六方晶窒化ホウ素は半導体であるため、深紫外線発光素子材料等への応用も期待されているが、現在の製造方法である気相合成法は毒劇物を使用するため環境負荷が大きい欠点がある。本研究で得られた低摩擦・低摩耗材料や六方晶窒化ホウ素の作製方法がさらに発展し、工業的に利用されるようになれば、そのインパクトは非常に大きいのではと考えている。

研究成果の概要(英文)：Nowadays, new materials showing low friction and low wear rates at high temperatures have been explored in the high-temperature mold and thermal power generation industries. Recently, we clarified that MoB, which is one of the hard and low wear materials, showed low friction when sliding against Si3N4 at temperatures between 800 degree C and 1000 degree C in air. We considered that this low friction was due to the formation of low friction h-BN and MoO3 films on the worn surfaces. In this study, we explored low friction and low wear materials in the temperature range of room temperature to 1000 degree C in air. Besides we explored the forming method of high purity h-BN film. We found that ReB2 specimens showed low friction at room temperature, 800 degree C and 1000 degree C when sliding against Si3N4 balls in air. Also we found that high purity h-BN film was obtained by holding the SiB6 and Si3N4 specimens in Si3N4 and B4C powders, respectively, at 1500 degree C in a vacuum.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー ホウ化物 高温 放電プラズマ焼結 窒化ホウ素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年高温用金型、火力発電用タービンのシール材、自動車のターボチャージャーの軸受等の用途で、高温で低摩擦・低摩耗を示す摺動材料の必要性が高まっている。現在高温では六方晶窒化ホウ素 (h-BN) やフッ化バリウム (BaF₂)、フッ化カルシウム (CaF₂) 等のフッ化物、硫酸バリウム (BaSO₄)、硫酸ストロンチウム (SrSO₄) 等の硫酸塩、銀等のように低摩擦 (一般的に摩擦係数 0.3 以下) を示す材料が数種類報告されている。しかしこれら従来の低摩擦材料は軟らかいものがほとんどで、低摩擦と同時に低摩耗を示す摺動材料はほとんど報告されていない。研究代表者は、従来高温や水中等特殊環境下で低摩擦・低摩耗を示す摺動材料の開発を行っており、その結果、摺動中摺動面間でトライボケミカル反応を起こさせ、摺動面上に低摩擦化合物薄膜を形成させる元素を予め硬質の摺動材料に含ませておき、連続的に低摩擦・低摩耗現象を同時に得る方法を明らかにしている。特に最近研究代表者は高硬度で耐摩耗性が期待できるホウ化モリブデン (MoB) を大気中 800 及び 1000 で窒化珪素 (Si₃N₄) と摺動させた時、0.15 程度の非常に低くかつ安定な摩擦係数を示すことを明らかにしており、この低摩擦現象は、摺動面上に低摩擦の h-BN、三酸化モリブデン (MoO₃) 薄膜が形成されたためであると考えている。このため窒素やアルゴンガス中でホウ化物と窒化物を摺動させれば、トライボケミカル反応で低摩擦の h-BN 薄膜が得られ、高温で低摩擦・低摩耗を示す摺動面が得られると考えている。また h-BN は半導体でもあり、深紫外線発光素子材料等への応用も可能とされていることから、高純度の h-BN 被膜が得られれば、従来より環境負荷の小さい深紫外線発光素子材料被膜製造法になると考えている。現在 h-BN 薄膜の代表的な製造方法は熱 CVD 法、プラズマ CVD 法等の気相合成法であるが、三塩化ホウ素 (BCl₃) やアンモニア (NH₃)、ジボラン (B₂H₆) 等の毒劇物を原料ガスとして用いなければならない欠点がある。

2. 研究の目的

本研究では、高温でホウ化物と窒化物を摺動させた時、摺動面に低摩擦の h-BN 薄膜が形成される機構を利用して、室温 ~ 1000 で低摩擦かつ低摩耗を示す摺動材料を開発する。また h-BN は深紫外線発光素子材料としての用途も期待できるため、高温での摩擦試験中窒素ガスを摺動部にかけることにより高純度の h-BN 薄膜の作製条件も明らかにする。

3. 研究の方法

まず 2, 3 種類の原料粉末を混合し得られた粉末について放電プラズマ焼結することにより、代表的なホウ化物 (酸化六ホウ素 B₆O、六ホウ化珪素 SiB₆、二ホウ化レニウム ReB₂) を数種類作製した。均質なホウ化物が形成されているかどうかについては、XRD や SEM などによって確認を行った。次に得られたホウ化物素材をマイクロカッターで切り出し、表面研磨を行うことにより高温摩擦試験片を作製した。作製した試験片について、Si₃N₄ 相手に摺動幅 10mm、周波数 1Hz、試験温度室温 ~ 1000、雰囲気は大気か、摺動部に窒素ガスをかける条件で、摩擦係数を常にモニターする仕様の摩擦試験を行った。摩擦試験後、得られた試験片の摩耗痕形状を表面粗さ試験機を用いて調べ、また摩耗痕表面を SEM や XPS 等を用いて分析し、h-BN の形成状況を調べた。

また研究代表者が管理する高温摩擦試験機は最高試験温度が 1000 であったことから、それ以上の温度域における h-BN 被膜の形成状況を調べるために、Si₃N₄ 試験片を炭化ホウ素 B₄C 粉末に埋め込んだり、SiB₆ 粉末を Si₃N₄ 粉末に埋め込んだアルミナるつぼを真空中 1500 で 2 時間保持し、表面反応層を調べる実験も実施してみた。

4. 研究成果

(1) ReB₂ 試験片 / Si₃N₄ 試験片について、室温 ~ 1000 で高温摩擦試験を行ったところ、400 周辺でやや高めの摩擦係数を示したものの、室温周辺で約 0.3 ~ 0.4、800 で約 0.15、1000 でも低いところで 0.1 以下の低摩擦係数の得られることが分かった (図 1)。なお摩耗痕表面を XPS 分析したところ、室温付近

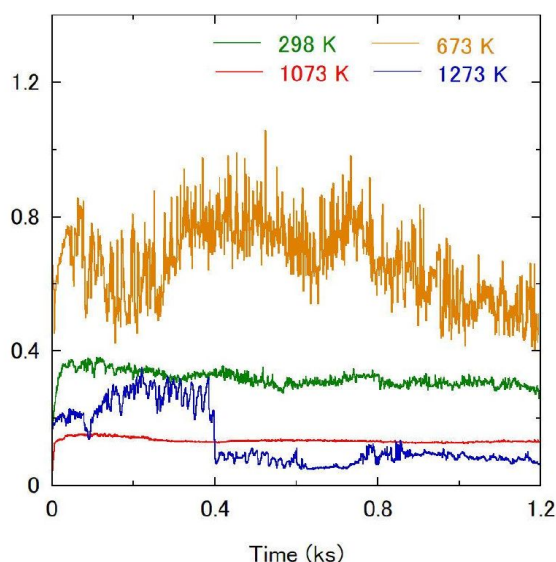


図 1 ReB₂/Si₃N₄ の高温大気中における摩擦係数変化

では低摩擦で知られる Re 酸化物、800 では若干量の h-BN が検出されたが、 B_2O_3 の比率の方が大きいことが分かった。

(2) 窒素ガスをかけながら 1000 で試験した時、 B_6O は 0.05 の超低摩擦を示す一方、 SiB_6 プレートは 0.3 程度の摩擦係数を示すことがわかった。一方窒素ガスをかけながら 800 で試験した時はいずれも摩擦係数は 0.6 以上とかなり高くなる傾向を示した。窒素ガスをかけながら 1000 で摩擦試験した両プレートサンプルの摩耗痕表面を XPS 分析したところ、 B_6O プレート上には主に B_2O_3 被膜が、 SiB_6 プレート上には大気中で行った時より高強度の h-BN が検出された。このことから、 B_6O/Si_3N_4 の組み合わせより、 SiB_6/Si_3N_4 の組み合わせでできるだけ高め温度で摺動させた方が、h-BN が形成されやすいことがわかった。

(3) $B_6O-Si_3N_4$ 、 $SiB_6-Si_3N_4$ 、 $B-Si_3N_4$ 粉末をそれぞれ 1:1 の質量比で混合したものを 1200 で 2hr 真空中で熱処理を行い、粉末 X 線回折を行ったところ、いずれも h-BN のピークが検出されたが、強度はかなり弱めであった。次にアルミナるつぼ中に B_4C 粉末を詰め、その中に窒化珪素試験片を埋め込んだもの、アルミナるつぼ中に窒化珪素粉末を詰め、 SiB_6 試験片を埋め込んだもの両方について、真空中 1500 で 2 時間熱処理を行ったところ、XPS 分析では窒化珪素試験片、 SiB_6 試験片共に表面上に強い h-BN のピークを検出することができた。しかし SEM による断面観察では、ミクロン単位の h-BN 被膜の形成を確認することはできなかった。このため、窒化珪素試験片、 SiB_6 試験片共に XPS で検出可能で、SEM では検出しにくい、10~100nm 程度の h-BN 被膜が形成されていると考えている。なおさらに膜厚を増大させるには摩擦時間をさらに長くするか、もしくは摩擦温度をさらに高くする必要があると考えている。

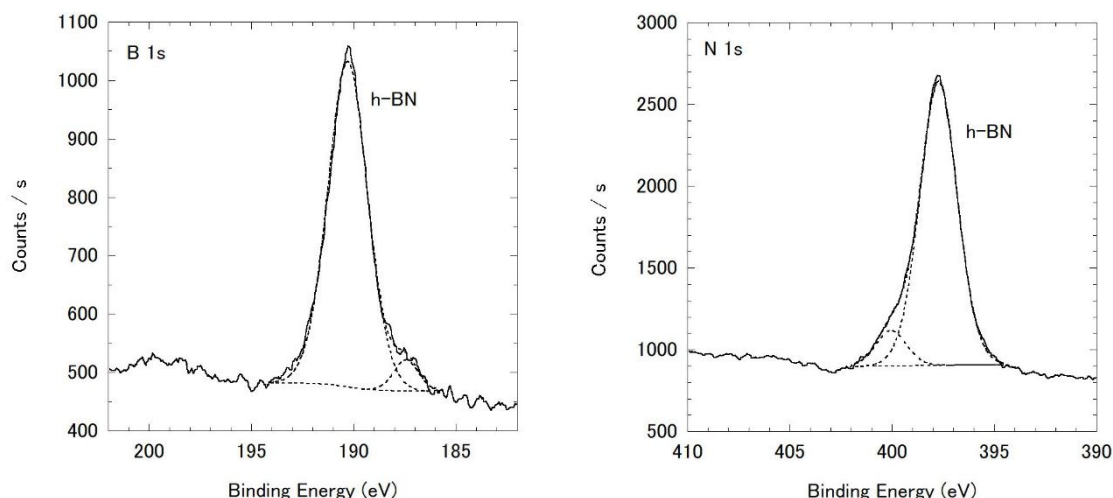


図 2 アルミナるつぼ中の Si_3N_4 粉末中に埋め込んだ後、真空中 1500 で 2 時間熱処理した SiB_6 試験片表面の XPS スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takashi Murakami, Tsuguyori Ohana	4. 巻 1016
2. 論文標題 High-Temperature Tribological Properties of ReB ₂ -based ceramic/Si ₃ N ₄ Sliding Pairs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 978-983
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.978	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Murakami, Atsushi Korenaga, Tsuguyori Ohana	4. 巻 61
2. 論文標題 Tribological Behaviors of B ₆ O/Si ₃ N ₄ and B ₆ O/Al ₂ O ₃ Sliding Pairs in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 475-481
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2019253	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 村上 敬
2. 発表標題 ReB ₂ 基セラミックスの高温トライボロジー特性
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋別府
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashi Murakami, Tsuguyori Ohana
2. 発表標題 Friction and Wear Properties of Borides at High Temperatures
3. 学会等名 THERMEC 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上 敬、大花 継頼
2. 発表標題 ReB2基セラミックス/Si3N4摺動面の高温摩擦・摩耗特性
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上敬
2. 発表標題 産総研の概要及び研究紹介
3. 学会等名 宇都宮高校首都圏研修（招待講演）
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------