

ホウ化物コーティング技術の開発

－窒化ホウ素(BN)膜の摩擦摩耗特性におよぼす中間層の影響－

鷹合滋樹* 安井治之* 谷内大世*

金型やチェーンなどの摺動部では、近年の高速化やオイルレス化に伴い、高い滑り性や耐摩耗性が求められている。本研究では、金型に用いられる超硬合金(WC-Co合金)に対して、鋼に対する摩擦特性が優れているとして注目されている窒化ホウ素(BN)の電子ビーム蒸着法を用いたコーティング技術について検討した。基材が鉄やコバルトなどの金属の場合、BN膜との界面で脆弱層を形成して、密着力が著しく劣る課題があることから、膜と基板界面の間に金属およびセラミックスなど種々の中間層を挿入し、密着力の改善を試みた。その結果、炭化ケイ素セラミックスを中間層とした場合、密着力および鋼に対する摩擦係数において、最も効果があることを明らかにした。また、クロムやチタンなどの金属を中間層とした場合、BN膜中に酸素が混在し、特性が低下することがわかった。

キーワード: 窒化ホウ素(BN), 薄膜, コーティング, 密着力, 中間層, 電子ビーム蒸着法

Development of a Boride Coating Technique

- Influence of the Intermediate Layer on the Friction and Wear Properties of Boron Nitride (BN) Film -

Shigeki TAKAGO, Haruyuki YASUI and Taisei YACHI

Due to the increase in speed and transfer to oilless environments for mechanical parts such as metal die, molds and chains, high wear-resistance and lubricity are required. In this study, we investigated the electron boron nitride (BN) beam deposition coating technique on cemented carbide (WC-Co alloy) used in metal dies and molds. This technique is gathering attention for its excellent frictional property against steel. For metal substrates such as iron and cobalt, a brittle layer is formed at the BN film interface, causing a significant decrease in adhesion. To address this, we tried inserting a variety of intermediate layers including metals and ceramic materials between the coating and substrate to improve the adhesion strength. As a result, we found that an intermediate layer of silicon carbide ceramic was the most effective in terms of adhesion strength and the frictional coefficient for steel. However, when metal intermediate layers such as chromium and titanium were used, the adhesion and frictional properties were inferior due to the mixture of oxygen within the BN film.

Keywords: boron nitride (BN), thin film, coating, adhesion strength, intermediate layer, electron beam deposition

1. 緒 言

金型や圧延ロールなどの部品には、耐摩耗向上のため硬質クロムめっきや溶射などの各種表面硬化処理が施されており、近年のオイルレス化や高速加工への対応から、表面処理技術の高度化が益々重要となっている。また、プレス加工や鍛造、高速回転が必要なチェーンなどの伝達機械製造業においても、耐摩耗性に優れた表面処理技術を求める要望が高い。

表面処理は製品や部品の最終仕上工程で用いられる

技術であり、製造業においては商品の付加価値を左右する重要な生産技術である。最近ではダイヤモンドライクカーボン(以下DLC)膜が、各種金型や摺動部材への表面処理として普及しており、高硬度化、高密着力化の検討が行われている¹⁾⁻⁵⁾。しかし、DLC膜は主成分が炭素であるため、鋼との親和性が高く、耐摩耗性や耐熱性において課題があるとして、鋼同士の摺動環境における表面処理の開発が求められている。

そこで我々は、高温での安定性や耐摩耗性に優れる窒化ホウ素(以下BN)に着目し、これを強固に密着させるコーティング技術について検討した。一般にBN膜

*機械金属部

は基材との界面で脆化層を生成して、密着力が低いことから、実用化が難しいとされている^{6)~9)}。そのため、上述のDLC膜の研究において効果がある中間層を適用し、BN膜の密着力改善を検討したので報告する。

2. 実験方法

BN膜の作製には、電子ビーム蒸着装置((株)アルバック・UEP-4000)を用いた。その概要を図1に示す。真空槽内には原料を入れた複数のるつぼを設置し、適宜選択することで、多層膜の試作を行えるようにしている。基材には、ラップ仕上げした超合金(WC-6mass%Co)を用い、種々の中間層を蒸着してからBN膜の蒸着を行い、試料とした。中間層には、チタン(Ti)、クロム(Cr)および炭化ケイ素(六方晶系SiC)の3種類を用い、蒸発源にはそれぞれの原料を直径10×厚さ5mmに切断した純度99.9%のバルク材を用いた。BN膜の生成では、窒化ホウ素粉末の成形体(直径10×厚さ5mm)を蒸発源として用いた。この成形体のX線回折波形

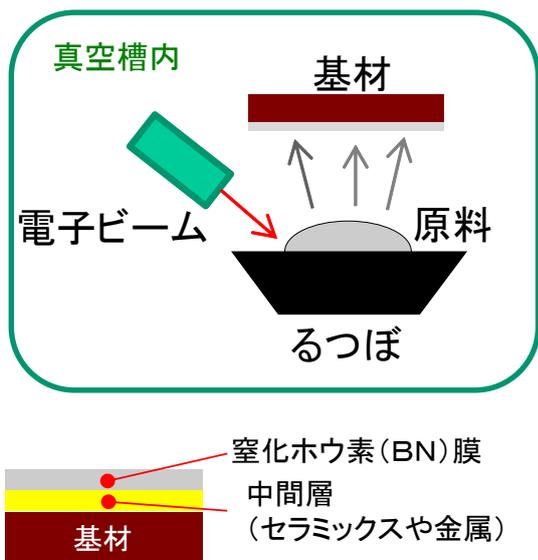


図1 電子ビーム蒸着によるコーティングの概要

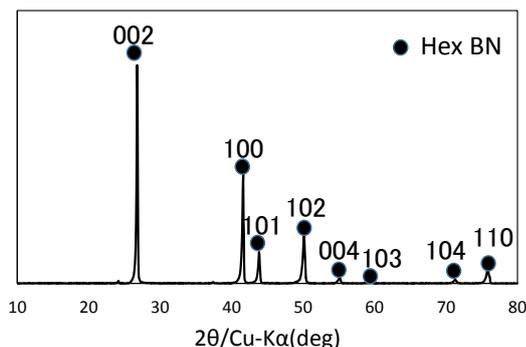


図2 原料BNのX線回折波形

(Cu-Kα線)を図2に示す。同定結果からわかるように六方晶系-BNの結晶構造である。コーティングは真空層内で中間層とBN膜の蒸着を連続して行った。BN膜の膜厚は50~100nmを目標とし、膜厚は接触式表面粗さ計で測定した。なお、真空層内の真空度は 1×10^{-4} Pa、成膜速度は0.1nm/秒であった。温度は室温である。

試料表面の定性分析には、電子線マイクロアナライザー(以下EPMA)を用い、分析時の加速電圧は10kVとした(分析径300μm)。

膜の密着力測定には、スクラッチ試験機(CSM・レベテスト)を用い、スクラッチ速度は4mm/minとした。軸受鋼(JIS-SUJ2)の鋼球(硬さ870HV、直径6mm)を圧子として、荷重を1Nから徐々に増加させながら膜面を走査し、膜が完全に剥離したときの荷重を密着力とした¹⁰⁾。

鋼に対する摩擦特性評価では、トライボメータ((株)アントンパール・ジャパン・THT)を使用し、スクラッチ試験機と同じ形状の鋼球を垂直荷重2Nで試験片に接触させ、摩擦係数が一定になる値を求めた。このときの試験速度は、ファインセラミックスの摩耗試験(JIS R 1613)に準じて100mm/secとした。

3. 結果および考察

試作したコーティング試験片の外観を図3に示す。試料の表面は中間層Tiが黄色、Crは紫色、SiCが水色を呈していた。

図4に、SiCを中間層としたBN膜のEPMA分析結果を代表として示した。分光結晶は窒素N、ホウ素Bに対する測定感度が高いW/SiおよびMo/B4C単結晶を用いた。波形からはBNの構成元素である窒素(N)およびホウ素(B)の存在が確認できた。また、一方で炭素および酸素(O)のピークもあり、皮膜中あるいは表層部にBN以外の不純物が混在している様子も見うけられた。

それぞれのコーティング試験片のスクラッチ試験を行い、皮膜の完全剥離が生じる荷重を求めた結果を図5に示す。カッコ内の数値は中間層の膜厚を示す。剥

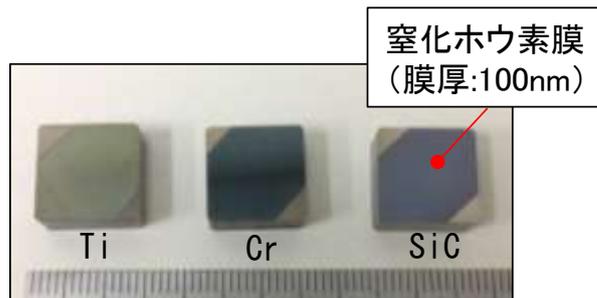
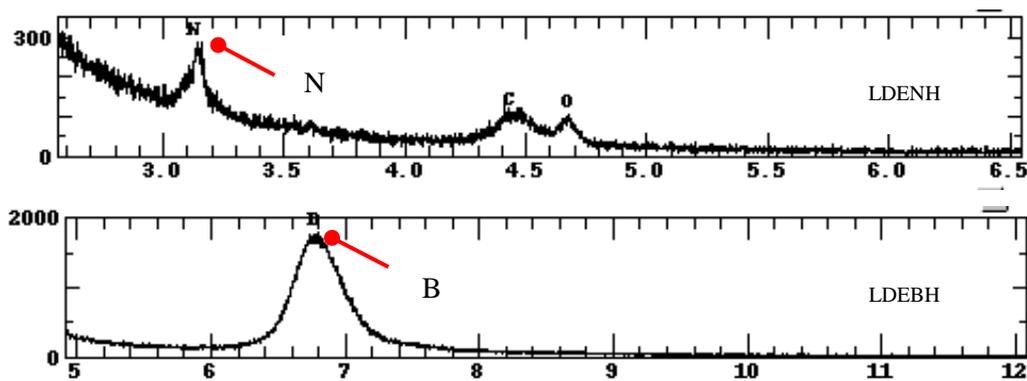


図3 試作したコーティング試験片の外観



縦軸：X線強度(Counts)、横軸：波長(nm)

図4 電子線マイクロアナライザーによるコーティング表面(SiC中間層)の分析結果
(加速電圧10kV, 使用結晶：LDENH, LDEBH)

離は光学顕微鏡により試験片の表面を観察し、基材である超合金が完全に露出して光沢面を呈した位置での荷重を密着力とした。中間層Tiについては膜厚が異なる試料も評価した。最も高い密着力が得られたのは、SiCを中間層に用いた場合であり、以下Cr、Tiの順で低くなり、中間層Tiで膜厚を増やしたものが最低となった。中間層の材質としては、セラミックス系の方が金属系よりも適している傾向を示した。この原因としては、先の表面分析結果で検出された酸素の影響が考えられる。

EPMAの分析データをZAF(原子番号, 吸収, 蛍光)補正して定量計算を行った結果を図6に示す。数値はいずれも重量%である。密着力が最も高かったSiCでは酸素割合が最小で、密着力との相関性が確認できた。真空槽内は高真空下であるものの、電子ビームを材料に照射した際に原料表面の酸化膜が分解して、少なからず酸化雰囲気になっているためと考えられる。その結果、BN膜中でホウ酸(例えば BO_3 系化合物)等の酸化物を生成し、密着力が低下したものと考えられる。中間層Tiは活性金属であるため、酸化物を生成しやすく、密着力が大きく低下したものと考えられる。

鋼に対する摺動性の評価として、ボールオンディスク型の摩耗試験で動摩擦係数を測定した。本試験片の膜厚は50~100nmと機械的摩耗試験を行うには極めて薄い部類になるため、各試験片の摩擦係数に差異が認められた2Nで摩耗試験を行った。その結果を図7に示す。ここでは基材に超合金だけではなく、鉄系の高速度工具鋼SKH51(鋼基材)を用いた試料の結果も併せて記載した。摩擦係数は密着力が最大であった中間層SiCの試料が最小となり、鋼に対するすべり性が高い

ことがわかった。また、鋼基材に対してのSiC中間層、BN膜をコーティングした場合でも摩擦係数は0.2で、鋼系の材料にコーティングする場合でも中間層にSiCを用いることは有効である。しかし、中間層にCrやTiを用いた場合では、摩擦係数は0.6以上となった。

中間層にCrを用いると中間層Tiに比べて密着力が大

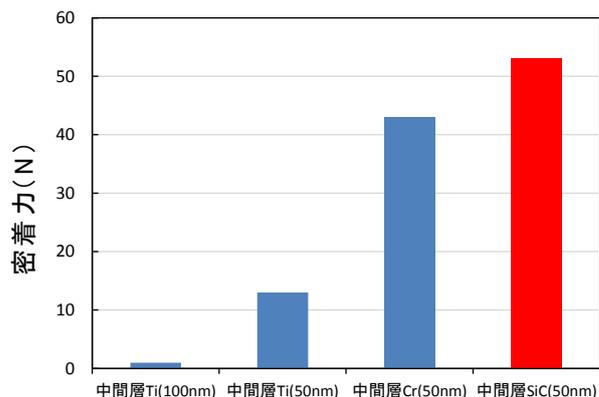


図5 スクラッチ試験で測定した全剥離荷重

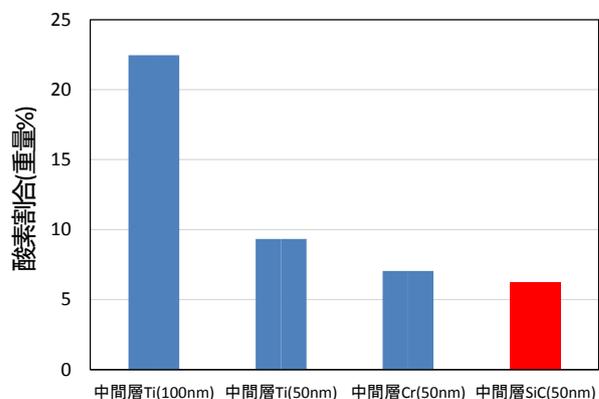


図6 表面における酸素成分分析結果

大きく、摩擦係数は高い。この原因としては、それぞれの元素の結晶構造が影響しているものと考えられる。つまりCrは体心立方晶であるが、今回用いた皮膜、中間層素材の結晶系はすべて六方晶である。この結晶構造の違いがBN膜中で内部応力を発生させ、摩擦時の抵抗につながったのではないかと推察される。

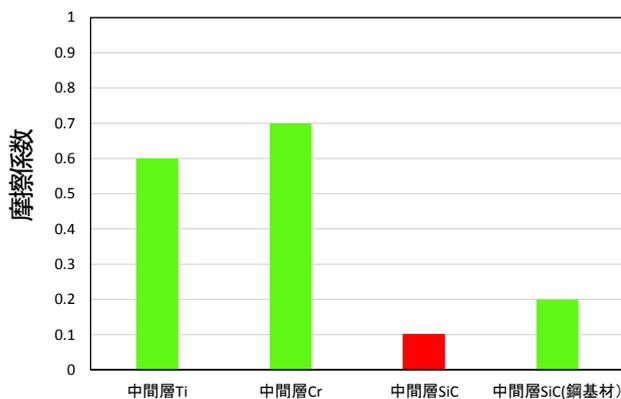


図7 鋼に対する摩擦係数

4. 結 言

本研究では、電子ビーム蒸着法により、窒化ホウ素(BN)膜をコーティングし、その密着性改善に効果の高い中間層種を検討し、密着力におよぼす効果を検討した。その結果は、次のとおりである。

- (1)超硬合金基材に電子ビーム蒸着法で生成したBN膜の密着力は、炭化ケイ素を中間層とした場合が最も高くなった。一方、中間層にクロムやチタンなどの金属を用いた場合では、密着力は低かった。
- (2)中間層に、SiCを使った場合では、BN膜に含まれる酸素の割合が最も小さく、膜中の酸素の存在が密着力を低下させているものと考えられる。
- (3)鋼とBN膜の摩擦係数は、密着力の高い中間層SiCの場合が最小となった。また、基材に高速度工具鋼を使った場合でも中間層SiCは適していた。一方、中間

層Crは密着力が高かったがBN膜の摩擦係数は大きくなった。

参考文献

- 1) 安井治之, 鷹合滋樹. 放射線と産業. 中性子を用いたDLC膜の密度評価の検討. 2011, no. 139, p. 15-20.
- 2) Shigeki Takago, Haruyuki Yasui, Makoto Taki. Influence of Film density on Adhesions of HD-DLC Films Prepared by FAD System. Transaction Material Research Society Japan. 2012, no. 37, p. 233-236.
- 3) Haruyuki Yasui, Makoto Taki, Yushi Hasegawa, Shigeki Takago. Mechanical properties of high-density diamond like carbon (HD-DLC) films prepared using filtered arc deposition. Surface & Coating Technology. 2011, no. 206, p. 1003-1006.
- 4) 寺山暢之. PIGプラズマCVD法によるDLCコーティング技術. プラズマ核融合学会誌. 2011, no. 87, p. 548-555.
- 5) 伊藤弘高. スパッタリング法によるDLC薄膜の作製. プラズマ核融合学会誌. 2016, no. 92, p. 454-459.
- 6) 稲川幸之助. PVD法によるc-BN膜の生成. 真空. 1988, no. 31, p. 621-627.
- 7) Haruyuki Yasui, Kaoru Awazu, Noriaki Ikenaga, Noriyuki Sakudo. Synthesis and characterization of BN thin films prepared by plasma MOCVD with organoboron precursors. Vacuum. 2009, no. 83, p. 582-584.
- 8) 大堀鉄太郎, 白幡淳, 浅見廣樹, 鈴木常生, 中山忠親, 末松久幸, 新原皓一. Si添加による立方晶窒化ホウ素薄膜の密着性向上と厚膜化. 日本金属学会誌. 2010, no. 74, p. 36-41.
- 9) 今宮麻衣, 坂本幸弘. RFスパッタリングによる窒化ホウ素膜作製におけるスパッタガスの影響. 砥粒加工学会学会誌. 2011, no. 55, p. 108-112.
- 10) Shigeki Takago, Haruyuki Yasui, Akihiro Uemura, Tomomi Inoue, Kenji Sakurai. Influence of mechanical properties on the adhesion strength of the nickel plating. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, no. 53, 05HF08, p. 1-4.