

熱間成形金型用ホウ化物硬質膜コーティングの創製

岡山大学 学術研究院環境生命自然科学学域
准教授 塩田 忠

(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021015-B2)

キーワード：硬質膜コーティング，遷移金属ホウ化物，金型

1. 研究の目的と背景

熱間加工で使用する金型は、大きな熱的負荷や機械的負荷により損傷するため、冷間加工用金型に比べて寿命が極端に短い¹⁾。例えば、熱間成形時のワークのひっかきや凝着により金型表面は摩耗する²⁾。また、成形時には、金型母材の熱軟化防止や焼付き防止のため、大量の潤滑剤を吹き付けて金型表面を急冷するが、加熱/冷却の熱サイクルによる割れや熱疲労亀裂が生じることもある。したがって、熱間加工用金型の寿命を向上させるための母材や表面処理法の改良・開発が望まれている³⁾。

金型の表面処理法として、近年、耐摩耗性と耐焼付き性を改善し寿命を向上させる硬質膜コーティングが用いられている。そのコーティング法としては、アークイオンプラズマコーティング法やスパッタリング法などの物理的蒸着法（PVD 法）が多く用いられている。PVD 法によるコーティング膜種としては、窒化チタンアルミ（TiAlN）や窒化クロム（CrN）が主に使用されている。さらに、硬さや耐摩耗性などの機械特性や耐酸化性向上のため、それらにいくつかの元素を添加したり積層製膜したコーティング膜も実用化されている³⁾。しかし、TiAlN 系や CrN 系コーティングは、熱間成形用金型の寿命を劇的に向上させるまでには至っておらず、より優れた機械特性や耐酸化性を示す硬質膜コーティングが求められている。すなわち、1990 年代に開発された従来の TiAlN 系や CrN 系コーティングの延長線上ではなく、機械特性・耐酸化性を飛躍的に向上した新規の次世代硬質膜コーティングの開発が必要である。

そこで本研究では、既存のコーティングよりも機械特性と耐酸化性に優れた次世代の熱間成形金型用硬質膜コーティングの創製を目的とする。具体的には、既存の窒化物や炭化物と同等以上の機械特性と耐酸化性を示すホウ化物、特に、硬度が高い第 5 族元素を含む遷移金属ホウ化物に着目し、ホウ化タンタル、ホウ化ニオブ、ホウ化バナジウムを摩擦摩耗特性の観点から比較検討した。

2. 実験方法

2.1 製膜装置と製膜条件

製膜には、ホウ化物のような高融点材料であっても蒸発させることができ、高品質の薄膜が得られるパルスレーザー堆積法（PLD 法）を用いた。PLD 製膜装置の概略を図 1 に示す。本装置では、波長 355nm、出力 0.5~0.6W のナノ秒パルス YAG レーザを、製膜する材料の焼結体（=ターゲット）表面に集光してターゲットを蒸発させ、対向す

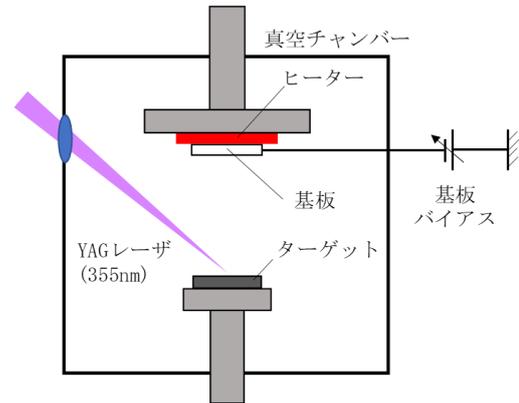


図 1 PLD 装置の概略図

る基板上に製膜する。本研究では、ターゲットにはホウ化タンタル、ホウ化ニオブ、ホウ化バナジウムの各焼結体を、基板には片面鏡面研磨の超硬合金基板（Ra=0.002 μ m、ナノインデンテーション硬さ=36GPa）を用い、基板温度を 400~600 $^{\circ}$ C とし、10⁻³Pa 台の真空中で製膜した。

2.2 コーティングの特性評価方法

製膜したコーティングの膜厚と表面粗さは、触針式表面粗さ計を用いて測定した。コーティングの結晶相は X 線回折（XRD）を用いて同定し、コーティングの硬さとしてナノインデンターを用いてナノインデンテーション硬さを測定した。コーティングの摩擦摩耗特性は、往復しゅう動試験機を用いて測定した。相手材には、直径 10mm の SUS304 ボールを用い、荷重 3N、すべり速度 20mm/s、室温、無潤滑下で摩擦摩耗試験を行った。

3. 実験成果

3.1 ホウ化物コーティングの膜特性

400~600 $^{\circ}$ C で製膜したホウ化タンタル、ホウ化ニオブ、ホウ化バナジウムの各コーティングの膜厚は、それぞれ 160~220nm、220~380nm、240~500nm となり、製膜温度および材料の融点の低下と共に増加する傾向を示した。これらのコーティングの表面粗さは、表 1 に示すようにほと

表 1 各コーティングの算術平均粗さ (μ mRa)

	400 $^{\circ}$ C 製膜	500 $^{\circ}$ C 製膜	600 $^{\circ}$ C 製膜
ホウ化タンタル	0.014	0.010	0.009
ホウ化ニオブ	0.018	0.015	0.054
ホウ化バナジウム	0.014	0.010	0.009

らの場合 $0.02\mu\text{mRa}$ 以下であった。ただし、図2の表面SEM像から分かるように、最大で数 μm 程度のドロップレットと考えられる突起物が一部で見られた。

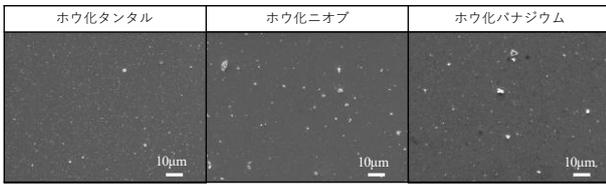


図2 500°Cで製膜した各コーティング表面のSEM像

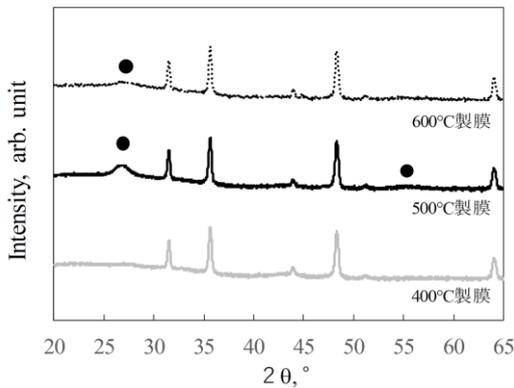


図3 (a) ホウ化タンタルコーティングのXRD

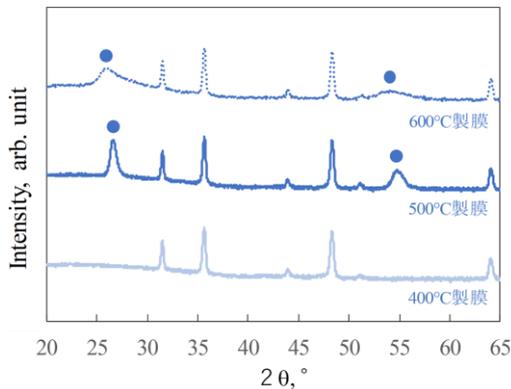


図3 (b) ホウ化ニオブコーティングのXRD

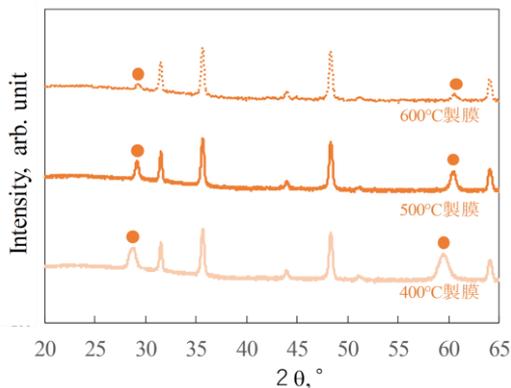


図3 (c) ホウ化バナジウムコーティングのXRD

図3(a)~(c)に、400°C~600°Cで製膜したホウ化タンタル、ホウ化ニオブ、ホウ化バナジウムの各コーティングのXRDパターンを示す。ホウ化タンタルコーティングの場合、400°Cで製膜したコーティングのXRDパターンには、基板の炭化タングステンに起因する回折ピーク以外は見られない。一方、500°Cと600°Cで製膜したコーティングのXRDパターンには、27°付近と56°付近に黒丸で示したTaB₂(0001)反射と(0002)反射の回折ピークが見られた。これより、製膜温度500°Cと600°Cの場合に、ホウ化タンタルが結晶化し、結晶方位が配向していることが分かる。

ホウ化ニオブコーティングの場合は、ホウ化タンタルコーティングと同様であった。400°Cで製膜したコーティングのXRDパターンにはホウ化ニオブの結晶に起因する回折ピークが見られないが、500°Cと600°Cで製膜したコーティングのXRDパターンには、26°付近と55°付近に青丸で示したNbB₂(0001)反射と(0002)反射の回折ピークが見られた。このように、製膜温度500°Cと600°Cの場合に、ホウ化ニオブも配向して結晶化していることが分かる。

一方、ホウ化バナジウムコーティングの場合、製膜温度が500°Cと600°Cの場合だけでなく400°Cで製膜したコーティングのXRDパターンにも29°付近と60°付近に赤丸で示したVB₂(0001)反射と(0002)反射の回折ピークが見られた。ホウ化バナジウムの場合も配向して結晶化していたが、ホウ化タンタルやホウ化ニオブと比べて低温で結晶化することが分かった。

これらのホウ化物コーティングのナノインデンテーション硬さを図4に示す。各コーティングとも製膜温度に対するナノインデンテーション硬さの明確な依存性は見られなかった。ホウ化タンタルでは30~38GPa、ホウ化ニオブでは30~46GPa、ホウ化バナジウムでは41~47GPaの硬さを示し、ホウ化タンタルとホウ化ニオブコーティングは超硬合金基板と同等、ホウ化バナジウムコーティングは超硬合金基板よりも高い硬さを示した。

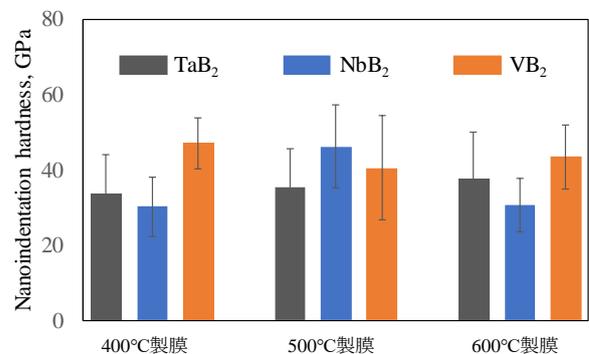


図4 各コーティングのナノインデンテーション硬さ

3・2 各ホウ化物コーティングの摩擦摩耗特性

図5(a)にホウ化タンタルコーティングの摩擦係数の経時変化を示す。いずれのコーティングも変動を伴いながら最終的には約0.77の摩擦係数を示した。この摩擦係数の変動は、相手材のSUS304ボールからコーティングへの移着物の付着と脱落によるものと考えられる。図5(b)にホウ化ニオブコーティングの摩擦係数の経時変化を示す。この場合もホウ化タンタルコーティングと同様の摩擦特性を示した。図5(c)にホウ化バナジウムコーティングの摩擦係数の経時変化を示す。500°Cと600°C製膜のコーティ

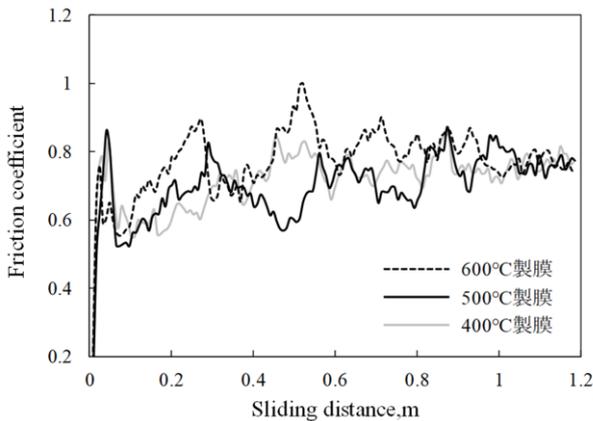


図5 (a) ホウ化タンタルコーティングの摩擦特性

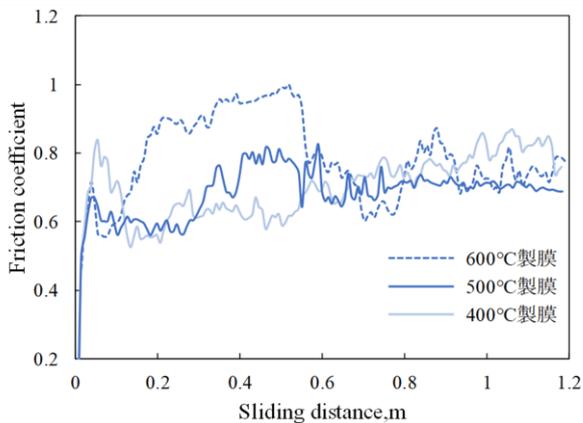


図5 (b) ホウ化ニオブコーティングの摩擦特性

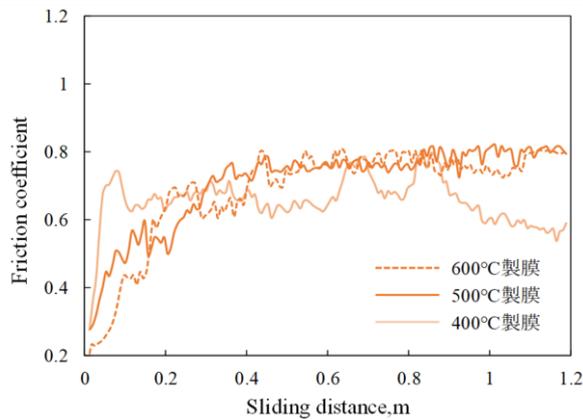


図5 (c) ホウ化バナジウムコーティングの摩擦特性

ングの最終的な摩擦係数は、ホウ化タンタルやホウ化ニオブと変わらないものの摩擦係数の変動は小さくなった。一方、400°C製膜のコーティングは、今回の研究の中では最も低い摩擦係数を示した。図6にホウ化バナジウムコーティングの摩耗痕の光学顕微鏡像を示す。500°C製膜と600°C製膜のコーティングの摩耗痕中央部に黒い領域が見られるが、これは相手ボールのSUS304が移着したことを示す。このような移着現象は、先述のようにホウ化タンタルやホウ化ニオブのコーティングでも見られた。一方、400°Cで製膜したコーティングでは、他のコーティングと比較して移着量が少なかった。このことから、SUS304の移着が抑えられたため、摩擦係数が他よりも小さく、変動も小さくなったと考えられる。

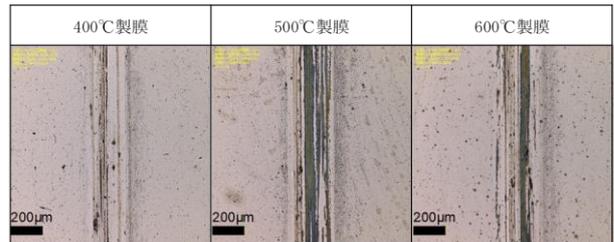


図6 ホウ化バナジウムコーティングの摩耗痕

図7に各コーティングの摩耗量を示す。摩耗量は、摩耗痕の断面曲線から求めた平均摩耗深さから算出した。これよりホウ化バナジウムコーティングの摩耗量が少ないことが分かる。ホウ化バナジウムコーティングの中では400°C製膜のコーティングの摩耗量が多いが、相手ボールの移着量が他よりも少なかったためと考えられる。

このように、3種類のホウ化物コーティングにおいて、摩擦特性には大きな差は見られなかったが、摩耗特性としては、ホウ化バナジウムコーティングが低摩耗を示した。

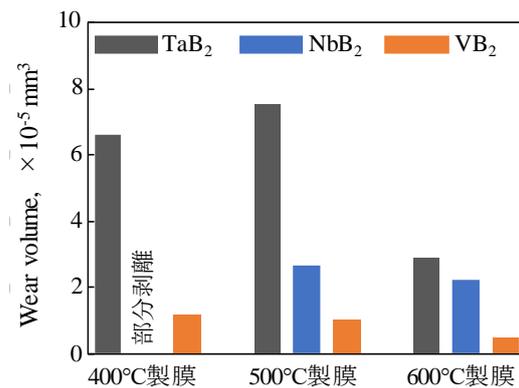


図7 各コーティングの摩耗量

3・3 積層コーティングの検討

摩擦相手材 (SUS304 ボール) からの移着の影響を排除し、コーティング自体の摩擦摩耗特性を把握するために、相手材を SUS304 ボールから不活性なアルミナボールに変更して、同条件で摩擦試験を実施した。ただし、アルミ

ナボールのヤング率が SUS304 よりも高いため、接触面圧は SUS304 ボールに比べて高い。その摩擦試験では、ホウ化タンタルコーティングは剥離しなかったが、400°Cで製膜したホウ化ニオブとホウ化バナジウムのコーティングは剥離した。このことから、ホウ化タンタルコーティングの基材への密着性は高いが、低摩擦低摩耗を示したホウ化バナジウムコーティングは、密着性が十分ではないと考えられる。しかし、500°Cと 600°Cで製膜したホウ化バナジウムコーティングは剥離しなかった。そこで、図 8 に示すように、基板直上に 600°Cで 50nm 程度製膜した後、製膜温度を下げながら製膜し、最終的には 400°Cで製膜する積層コーティングを検討した。

積層コーティングの結果、膜厚が 390nm 程度で表面粗さが 0.03 μ mRa のコーティングを得た。XRD パターンを図 9 に示す。合わせて示した 400°Cで製膜した単層コーティングの XRD パターンと同様に 29°付近と 60°付近に赤丸で示した $\text{VB}_2(0001)$ 反射と (0002) 反射の回折ピークが見られたが、半値幅が狭くなっていることから結晶性が向上したことが分かる。ナノインデンテーション硬さを測定すると 49GPa 程度を示し、400°C製膜のコーティングのナノインデンテーション硬さ 47GPa よりも高くなった。これは、積層製膜により結晶性が向上したためと考えられる。

相手材をアルミナボールとした摩擦試験を実施し、積層コーティングが剥離しないことを確認した後、SUS304 ボールを用いた摩擦試験を実施した。図 10 に結果を示す。図には、400°Cで単層製膜したコーティングの結果も合わせて示した。これより、400°C単層製膜コーティングよりも 600°C/400°C積層コーティングの摩擦係数の方が、最終的には少し高くなった。摩耗痕観察と摩耗深さを測定したところ、積層コーティングにより摩耗量は 1/3 程度に減少



図 8 積層コーティングの概念図

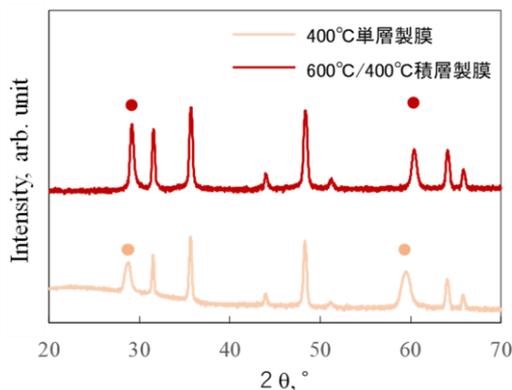


図 9 600°C/400°C積層コーティングの XRD

したが、SUS304 の移着量が 20%程度増加した。したがって、移着量が増加したため積層コーティングの摩擦係数が少し高くなったと考えられる。積層コーティングへの移着量増加の理由としては、積層コーティングの表面粗さが大きかったため、図 11 に示すように相手 SUS304 ボールの摩耗が多くなったことが考えられる。今後、製膜条件を最適化し、積層コーティングの表面粗さを低減することにより、さらなる摩擦摩耗特性の向上が期待される。

4. 結言

本研究では、熱間成形金型用の新しい硬質膜コーティング材料として第 5 族元素遷移金属ホウ化物に着目し、ホウ化タンタル、ホウ化ニオブ、ホウ化バナジウムコーティングを摩擦摩耗特性の観点から比較検討した。その結果、ホウ化バナジウムが低い温度から結晶化し、硬度が高く、摩擦摩耗特性に優れることが分かった。また、基板への密着性向上や結晶性向上には、積層コーティングの有効性が示唆された。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団一般研究開発助成の支援を受けて実施されました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 土屋能成：トライボロジスト, 63-7 (2018), 452.
- 2) 中溝利尚・笠井貴之・高須一郎：Sanyo Technical Report, 9-1 (2002), 27.
- 3) 土屋能成：FORM TECH REVIEW, 26 (2016), 10.

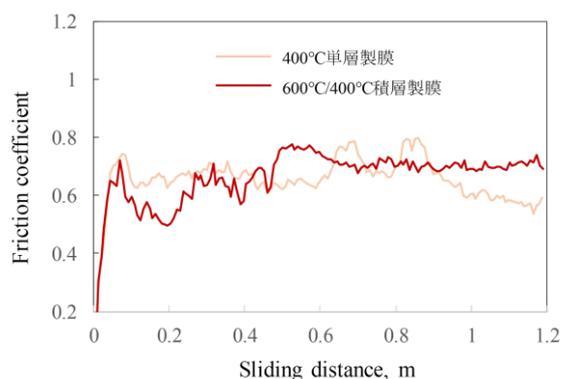


図 10 ホウ化バナジウムコーティングの摩擦特性

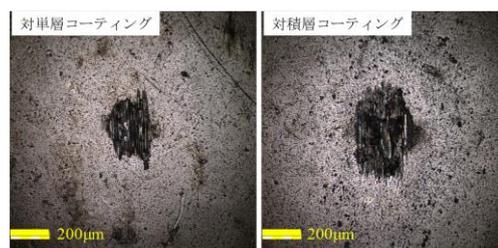


図 11 相手 SUS304 ボールの摩耗痕