研究論文

超硬合金上に合成したボロンドープダイヤモンド膜の疲労特性評価

竹内 貞雄^{a,*}, 倉林 佑輔^b^a 日本工業大学 機械工学科 (〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)^b 日本工業大学 大学院工学研究科 [現: 旭ダイヤモンド工業(株)] (〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Evaluation of Fatigue Properties of Boron Doped Diamond Film Synthesized on WC-Co Alloy

Sadao TAKEUCHI^{a,*} and Yusuke KURABAYASHI^b^a Department of Mechanical Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1 Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)^b Graduate School of Engineering, Nippon Institute of Technology [Present: Asahi Diamond Industrial Co., Ltd.] (4-1 Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

Because of its excellent hardness and tribology properties, diamond films have been applied not only to molds for plastic working but also to cutting tools. Nevertheless, for the application of diamond film to the die for plastic working, difficulties remain such as peeling off of the film and breakdown of the die because of repeated deformation under heavy loads. Accordingly, the evaluation of diamond film fatigue properties is necessary to assure diamond-coated mold quality.

This study assessed the pre-treatment conditions of the surface of tungsten carbide substrate to improve bonding force of the diamond film and examined fatigue properties of a diamond film coated substrate. We evaluated the properties of diamond film coated substrate using a custom-made four-point bending tester and a plane bending fatigue tester. The experimentally obtained results demonstrated that a substrate with boron-doped diamond film has (1) bending strength higher than that of a substrate with no diamond film, (2) greatly improved fatigue strength, and (3) a diamond film fatigue limit equal to or greater than that of a WC-Co alloy substrate.

Keywords : Diamond Film, Boron Doping, Fatigue Property, Adhesion Strength

1. 緒 言

ダイヤモンドや DLC (Diamond-like carbon) に代表される炭素系硬質膜は高硬度で優れた耐摩耗性を有することから切削工具や摺動部品に応用展開されている。ものづくり分野においても地球環境保護への対応が重要な課題となっており、プレス加工分野では、潤滑油を用いないドライプレス加工の実用化が期待されている¹⁾。高い硬度と自己潤滑性を兼ね備えた DLC 膜に着目してアルミニウムの絞り加工においてドライ加工実現の可能性が示唆され²⁾、より厳しいしごき加工にも応用展開が進んでいる³⁾。DLC 膜の場合、被加工材との摩擦係数は 0.1 程度でアルミニウムの加工に限定される。これに対してダイヤモンド膜は、その表面を 0.5 μm Rz に研磨することで、オーステナイト系ステンレス(SUS304)に対して 0.05 程度まで摩擦係数を低減できる⁴⁾。この値は油潤滑と同程度であり、実際にダイヤモンド膜をコーティングした絞りダイスを用いて SUS304 の連続絞り加工が実現している⁵⁾。ダイヤモンド膜をコーティングした金型を実用化する場合、耐摩耗性はもとより重荷重下での繰り返し変形による膜の剥離が問題となる。ダイヤモンド膜中にボロンを添加することで、耐摩耗性が向上することは明らかになっている⁶⁾が

疲労特性の評価についての報告はない。

本研究では、超硬合金基板(以下、超硬基板と称す)にボロンをドーピングしたダイヤモンド膜を合成して、曲げ強度や疲労特性について検討を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 超硬基板の前処理条件

実験には Co 含有量 6 wt% の超硬基板を用い、ダイヤモンド膜と基板との密着力を向上させるため 3 工程の前処理を行った。具体的には、①基板表面のエッチングにより凹凸面を形成し、機械的結合力を向上させるための村上氏試液処理⁷⁾、②基板表層のコバルト(以下、Co と称す)を除去することでダイヤモンド合成を阻害するグラファイトの生成を抑制するための硝酸処理、③基板表層を脱炭し、ダイヤモンド膜合成時の再炭化を利用することで化学的結合力を向上させるための処理⁸⁾である。なお、脱炭処理にはマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。表 1 にこれらの前処理条件をまとめて示す。

2.2 ボロンドープダイヤモンド膜の合成

ボロンドープダイヤモンド膜の合成には図 1 に示す熱フィラメント CVD 装置を用い、主原料はメタンである。ダイヤモンド膜中へのボロン添加は水素で 1000 ppm に希釈された $\text{B}(\text{CH}_3)_3$: トリメチルボロンを合成雰囲気中に供給すること

* E-mail : take@nit.ac.jp

Table 1 Pretreatment conditions for WC-Co alloy

Murakamis treatment	$K_3Fe(CN)_6$ (g)	10
	KOH (g)	10
	H_2O (cc)	100
	Processing time (min)	120
	Processing temperature (K)	297
Acid etching	Processing time (min)	30 ~ 60
	HNO_3 Concentration (%)	1.46
	Processing temperature (K)	297
Decarburization treatment ※ By MPCVD Method	Flow rate of H_2 (cc/min)	300
	Flow rate of O_2 (cc/min)	5.9
	Input power (w)	1500
	Pressure (kPa)	6.6
	Processing time (min)	30 ~ 120

Fig. 1 Schematic view of the hot filament chemical vapor deposition system

で行った。今回の合成では、水素流量 1000 cc/min, メタン流量 10 cc/min としてボロン供給量を変化させてダイヤモンド膜の合成を行った。ボロン供給量(B/C と称する)は供給する炭素量に対してボロンを 0, 1000, 3000 ppm とした。なお、合成圧力は 4 kPa, 基板温度は 1173 K である。

2. 3 前処理した超硬基板とボロンドープダイヤモンド膜の構造解析

前処理を行った超硬基板について、走査型顕微鏡(SEM)による表面性状の観察, SEMに付属するEDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)によるCo除去深さの測定を行った。また、X線回折装置による脱炭の有無の確認、および合成後のダイヤモンド膜と超硬基板表面に残留する応力の測定も行った。ターゲットにはCuを用い、応力測定に用いた回折ピークはダイヤモンド(331): 140.588°, 超硬はWC(211): 117.298°である。合成したボロンドープダイヤモンド膜について結晶性の評価とボロン含有量の有無をラマン分光分析により行った。同測定では波長 532 nm のグリーンレーザ光を用い、測定波数範囲は 2000 ~ 200 cm^{-1} , ステップは 1 cm^{-1} で行った。

2. 4 機械的特性の評価

機械的特性の評価として曲げ強度と平面曲げ疲労強度の評価を行った。いずれの場合も、ダイヤモンド膜はマスキングは行わずに試験の片側(表面)の全面にコーティングした。試

Fig. 2 Schematic view of the fatigue testing machine and test piece

験片のコーナーエッジは、オイルストーンで軽く磨く程度の面取りを行った。曲げ試験片は長さ 50 mm, 幅 5 mm, 板厚 2 mm の形状とした。曲げ試験は、支点間距離: 40 mm, 荷重点間距離: 10 mm とし試験片指示具には直径 5 mm, 長さ 20 mm の超硬丸棒を用いる 4 点曲げ治具を自作した。同治具を万能試験機(シマズ: オートグラフ AG-X 100 kN)に取付けて、荷重計測と荷重速度(1 mm/min)の調整は万能試験機の機能を利用した。なお、ダイヤモンド膜は引張り応力を受けるように設置した。

ダイヤモンド膜をコーティングした超硬基板の疲労特性の評価は、図 2 に示す自作した平面曲げ疲労試験機を用いた。本試験機は試験片を単純片持ち梁とし、カムの偏心を調整することで、試験片に任意の平面曲げ応力を付与した完全両振りから、引張/圧縮の完全片振り試験が可能である。疲労試験条件は偏心量 0.24 ~ 0.56 mm (応力振幅 670 ~ 1500 MPa), 試験速度を 30 Hz (主軸回転数 1850 rpm)とし、疲労試験片のコーティング面に引張り応力のみを繰り返し付与できる完全片振り(引張)条件で実施した。

繰返し変形を受けることでダイヤモンド膜と超硬基板の結合界面に変化が生じダイヤモンド膜の密着力が低下する可能性がある。このような密着力の変化を検証するため、先端半径 0.2 mm のダイヤモンド圧子を用いた押し込み試験機⁹⁾により疲労試験前後のダイヤモンド膜の密着力を評価した。具体的には、500 N の押し込み荷重を付与した後、圧痕周辺に生じたダイヤモンド膜の剥離やクラック進展状況の比較を行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 基板前処理の最適化

図 3 に村上氏試液により凹凸面を形成した基板について硝酸濃度と処理時間を調整してコバルト除去深さを 6 μm 程度に設定し、マイクロ波プラズマ処理時間(脱炭時間)を変えて処理を行った基板の X 線回折結果を示す。処理前の基板に

は WC (タングステンカーバイド) の回折ピークが認められるのに対して、30 分間の処理により、WC のピークは完全に消失し、W (タングステン) のピークだけが認められる。すなわち、意図したように超硬基板表面が脱炭していることがわかる。

図 4 に脱炭深さを知るために行った元素濃度分布結果をまとめて示す。いずれの処理時間においても、反射電子像で白くコントラストのついた領域と、タングステンリッチとなり炭素が減少している領域が一致している。すなわち、30 分間の脱炭処理で $16.5\ \mu\text{m}$ 、60 分間の処理で $27.0\ \mu\text{m}$ の脱炭層が得られることがわかる。図示はしないが 120 分間の処理では $32.0\ \mu\text{m}$ の脱炭層が得られていた。また、コバルトの除去深さに着目すると脱炭処理に伴う 1073 K 程度の加熱を受けているにもかかわらず当初の除去深さから変化していない。すなわちコバルトの表面への拡散は認められなかった。これらのことから、ダイヤモンド膜をコーティングするための基板処理として、村上氏試液処理 120 分による凹凸面の形成、硝酸処理による深さ約 $6\ \mu\text{m}$ のコバルト除去、水素-酸素プラズマによる 60 分の脱炭処理を行うことにした。なお、全ての前処理を行った状態で表面粗さは $R_a: 0.25 \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、 $R_z: 2.5 \sim 3.0\ \mu\text{m}$ の範囲を示した。

3. 2 ボロンドープダイヤモンド膜の構造解析

図 5 に合成したボロンドープダイヤモンド膜の表面性状の観察結果を示す。ボロン添加の有無に関わらず、粒径 $2.5 \sim$

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of various WC-Co alloy after decarburization treatment

$4.0\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド特有の自形面が認められる。図 6 にラマン分光分析結果を示す。どの条件においても $1332\ \text{cm}^{-1}$ 付近にダイヤモンドに起因するピークが認められる。また、合成雰囲気中のボロン供給量を増やすことでダイヤモンドピークが次第に小さくなり $1200, 500\ \text{cm}^{-1}$ 付近にボロンに起因するピークが現れ、ダイヤモンドピークがブロードになることが認められた。このことからダイヤモンド膜中にボロンが含有されていることが明らかである。なお、CVD ダイヤモンド中のボロン量については、ラマンスペクトルの形状と SIMS による測定結果に強い相関があり¹⁰⁾合成雰囲気中に B/C : 1000 ppm を添加した場合で 2.5×10^{20} 個/ cm^3 、3000 ppm を添加した場合で、 1.0×10^{21} 個/ cm^3 程度のボロ

Fig. 4 EDS results of W Ma, C Ka, Co Ka for the cross section of pre-treatment substrate

Fig. 5 SEM micrographs of various diamond films

ンが添加されていることが推察できる。

3. 3 機械的特性の評価結果

3. 3. 1 4点曲げ強度試験結果

図7に4点曲げ強度試験結果を示す。鏡面研磨した超硬基板とダイヤモンド膜と基板との密着力を向上させるための最適化した前処理を施した基板の曲げ強度は1140～1400 MPaの範囲でばらつき有意な差は認められない。なお、この曲げ強度はメーカーカタログ値の50%程度で、基板コーナーの面取りがオイルストーンで軽く磨く程度のシャープエッジ仕上げが原因である。コーナーに十分な丸みをつけることでカタログ値を示すことは確認済みである。これに対して、前処理基板にダイヤモンド膜をコーティングすることで曲げ強度は1550～1750 MPaと約25%向上している。さらにボロン添加量が3000 ppmの場合1700～1900 MPaまで向上している。なお、ボロン添加の有無に関わらず、ダイヤモンド膜の厚さは約5 μm であり、特段の違いは認められない。

曲げ強度が向上する理由は、合成終了後の冷却に伴う熱膨張係数のミスマッチに起因する熱応力が影響していることが予想される。図8にダイヤモンド膜と超硬基板表面近傍の残留応力測定結果を示す。今回の応力測定では、図中に示す誤差範囲が極めて狭く信頼性のあるデータが得られていることがわかる。まずはじめにダイヤモンド膜中にボロンを添加することで膜内部に残留する圧縮応力が1600 MPaから、ボロン添加量が増えるにしたがい1800～1900 MPaと増大する

Fig. 6 Raman spectra of the various diamond films

Fig. 7 Measurement results of bending strength of WC-Co substrate and diamond coated substrate

傾向が認められる。この理由について、ダイヤモンド中に置換できる原子は原子番号で隣り合うボロンと窒素に限定される。炭素よりも原子番号の大きい窒素の場合、空孔とペアを組むAセンターあるいはN3センター構造を形成することが多いのに対して炭素よりも小さなボロンでは単純な置換が主体となり、孤立置換した炭素よりも小さなボロン原子周辺の結晶格子がひずむことで応力が上昇したと推察している。なお、ボロン添加に伴い膜中の残留応力に影響するような結晶粒径やモルフォロジーの変化はSEM観察では認められなかった。

注目すべきは、ダイヤモンド膜との界面近傍の超硬基板の応力である。ダイヤモンド膜のコーティングが無い場合、200 MPa圧縮応力を示したのに対して、ダイヤモンド膜をコーティングした基板ではダイヤモンド膜の圧縮応力の上昇にともない300～900 MPaと高い圧縮応力が生じていることがわかる。この値はX線の侵入深さに方向の残留応力の平均値であり、最表面にはさらに高い圧縮応力が生じていると推察される。このような高い圧縮応力の存在は、試験片の曲げに伴い発生するみかけの引張り応力を相殺し、実質的にダイヤモンド膜あるいは基板表面に発生する引張り応力を低下させる。すなわち、引張に伴う亀裂開口を阻止する役割を果たし、ダイヤモンド膜をコーティングした基板の曲げ強度が向上したと考えられる。なお、コーティング無しの超硬基板について、ダイヤモンドコーティングに伴う熱履歴の有無により、強度や残留応力に違いが生じ無いことを確認している。

3. 3. 2 平面曲げ疲労試験結果

図9に平面曲げ疲労試験結果を示す。繰り返し数が 10^7 回を超えても破断に至らなかった基板に関しては疲労限度に達したとみなし試験を打切った。疲労試験の場合、基板に前処理を施した基板(◇印)の疲労強度は鏡面研磨基板(○印)に比較して大きく低下することがわかる。この原因は切欠き感受性が高いため、表面の軽微な凹凸が疲労亀裂の基点となるためである。これに対してダイヤモンド膜をコーティングした基板は、いずれの場合も鏡面処理基板を上回る疲労強度が得られていることがわかる。ボロン含有量と疲労強度の関係については、4点曲げ試験ほど明瞭な相関は得られていないが、B/C:3000 ppm(▼印)のボロン含有量の多い試料は応力振幅

Fig. 8 Measurement results of residual stress of diamond films and WC-Co substrate

Fig. 9 Results of plane bending fatigue test

1400 MPa 以下の条件では 10^7 回までの繰返し数での破断は認められない。さらに、1500 MPa の条件では破断までの繰返し数が最も多く、高い疲労強度を示した。

一方、繰返し変形を受けることで、ダイヤモンド膜と超硬基板界面の結合が部分的に損傷し、密着力が低下している可能性がある。このことを検証するために、970 MPa の繰返し引張り応力を受けて 10^7 回で破断しなかった基板について押込み試験を行い、疲労試験前後におけるダイヤモンド膜の密着力の変化を観察した。図 10 に 500 N の押込み荷重により形成された、圧痕周辺のダイヤモンド膜の観察結果を示す。なお、疲労試験後の測定箇所は最も高い応力が付与されたとびれ部分である。いずれの試験片においても疲労試験前と 10^7 回の繰返し変形を受けた後のダイヤモンド膜に剥離やクラックの進展状況の違いは認められない。すなわち、繰返し変形を受けたダイヤモンド膜に密着力の低下は認められない。また、今回の疲労試験において、ダイヤモンド膜の剥離や損傷が先行することは一切なく、ダイヤモンド膜の疲労強度は超硬合金の疲労強度を上回っていた。これらの事より、高い圧縮応力が残留するダイヤモンド膜をコーティングした超硬基板は、繰返し変形に対して、鏡面研磨した超硬合金と同等以上の性能を発揮できることが明らかとなった。

4. 結 論

本研究で明らかにしたことを以下にまとめる。

- 1) ダイヤモンドコーティングのための超硬合金の前処理として、村上氏試液処理、硝酸によるコバルト除去、水素-酸

(a) Before test

(b) After test
(970 MPa, 10^7 times)

Fig. 10 Observation results of indentation test

素プラズマによる脱炭処理により、ダイヤモンド膜の高密着力化を実現した。

- 2) 超硬合金へのボロンドープダイヤモンド膜のコーティングにおいて、ボロンドープ量の増加に伴い曲げ強度が向上することを明らかにした。
- 3) 超硬合金にダイヤモンドコーティングを施すことで疲労強度は大幅に向上する。また、ボロン添加の有無に関わらず、ダイヤモンド膜の疲労限度は超硬合金基板と同等かそれ以上であることを明らかにした。

(Received June 29, 2017 ; Accepted October 5, 2017)

文 献

- 1) 片岡征二; 塑性と加工, **46**, (532), 60 (2005).
- 2) M. Murakawa, N. Koga, S. Takeuchi ; *Trans. ASME, J. Manuf. Sci. and Eng.*, **121**, 674 (1999).
- 3) 村木正芳, 片岡征二, 寺山暢之, 竹内貞雄, 玉置賢次; 日本機械学会論文集C編, **76-4**, 960 (2010).
- 4) 玉置賢次, 片岡征二, 神田一隆, 高野茂人; 材料試験技術, **53**, 247 (2008).
- 5) 竹内貞雄, 横澤 毅; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 152 (2011).
- 6) 竹内貞雄, 村石貴志; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 274 (2010).
- 7) R. Haubner, S. Kubelka, B. Lux, M. Griesser, M. Grasserbauer ; *Journal de physique IV*, Vol. 5, C5-753 (1995).
- 8) K. Saijo, M. Yagi, K. Shibuki, S. Takatsu ; *Proc. 1st Applied Diamond Conf.*, Auburn, USA., 18 (1991).
- 9) 竹内貞雄, 町田成康, 鈴木 航, 角谷 均; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 764 (2012).
- 10) K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Abe, I. Sakaguchi, M. N-Gamo, Y. Sato, H. Kanda ; *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 1719 (1998).