

平成 2 1 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ダイヤモンドコートドライフ工具用高靱性超硬合金の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 2 年 3 月

委託者 関東経済産業局

委託先 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

# 目 次

## 第 1 章 研究開発の概要

1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標	
1.1.1 研究開発の背景	2
1.1.2 研究目的および目標	2
1.2 研究体制	
1.2.1 研究組織及び管理体制	3
1.2.2 研究者氏名及び協力者	4
1.3 成果概要	6
1.4 当該研究開発の連絡窓口	7

## 第 2 章 本論

2.1 本論-(1) 高靱性超硬合金及び傾斜機能付超硬合金の開発	
2.1.1 ダイヤモンドコーティング用高靱性超硬合金の開発	8
2.2 本論-(2) ダイヤモンド膜コーティング技術の確立	
2.2.1 超硬合金の前処理	9
2.2.2 試作した超硬合金に対するダイヤモンド膜の付着力評価	9
2.2.5 ボロン添加による超硬合金の付着力の向上	12
2.3 本論-(3) ダイヤモンド膜の研磨条件の確立	
2.3.1 研磨結果	13
2.4 本論-(3) ダイヤモンド膜の研磨条件の確立(打抜き, 絞りダイスの研磨)	
2.4.1 研磨結果	14
2.5 本論-(4) ダイヤモンド膜の寿命評価と膜-基板間の接合界面の評価技術	
2.5.1 ダイヤモンド膜と基材の界面の状態	15
2.5.2 ダイヤモンド膜の密着性	16
2.5.3 ダイヤモンド膜の表面形態	16
2.5.4 ダイヤモンド膜中の炭素の状態	17
2.5.5 ダイヤモンド膜中の水素量	18
2.5.6 ダイヤモンド膜の摩擦係数	18
2.6 本論-(5) CVD ダイヤモンド膜コーテッド金型の最適化設計と実機評価	19
2.7 本論-(5) CVD ダイヤモンド膜コーテッド金型の最適化設計と実機評価	
2.7.1 実験結果(せん断加工実験)	20

## 第 3 章 最終章

21

# 第 1 章 研究開発の概要

## 1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標

### 1.1.1 研究開発の背景

地球温暖化対策としての温室効果ガスの低減のみならず，EU(欧州連合)を中心とした RoHs 規制，REACH 規則などの環境に悪影響を与える恐れのある化学物質への規制が世界で強まっている．

このような状況に鑑みて我が国のプレス加工関連企業において，潤滑油や洗浄剤を全く使用しないプレス加工や，環境負荷の少ない植物系(西洋アブラナ等)油の少量使用などを前提としたドライプレス加工，あるいはセミドライプレス加工技術の開発が急務となっている．

### 1.1.2 研究目的及び目標

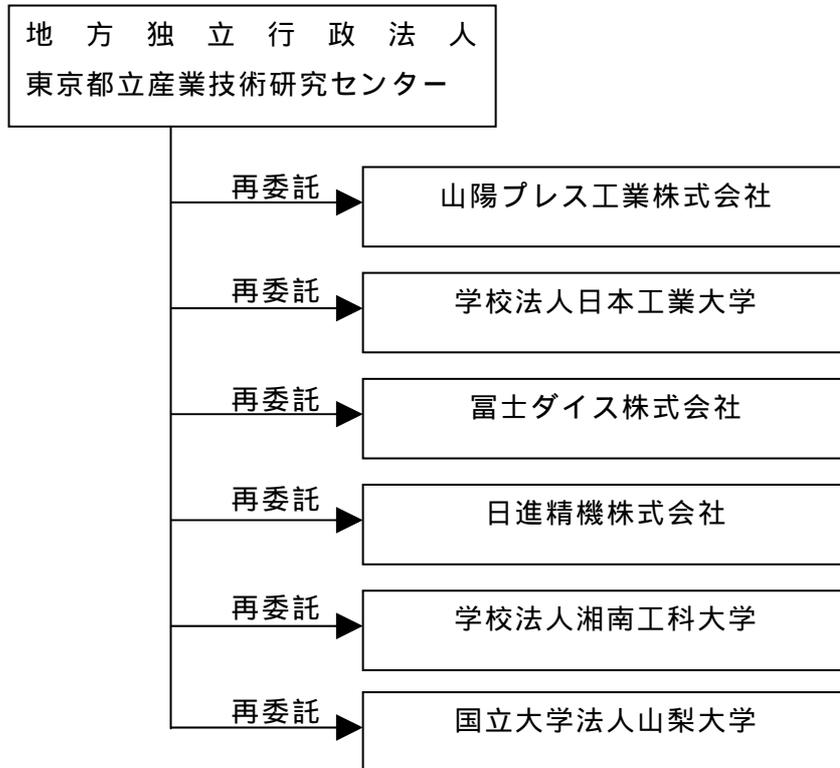
平成 19 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「CVD ダイヤモンド膜を用いたドライプレス加工の実用化」及び平成 20 年度地域イノベーション創出研究開発事業「CVD ダイヤモンド膜を用いたドライプレス加工の実用化(II)」において，ダイヤモンド膜をコーティングしたプレス金型を世界で初めて生産ラインに組み込んでの実機評価を実施し，完全ドライ条件下でアルミニウム板の 10 万回の絞り加工，およびしごき加工を難なくクリヤーするとともに，ステンレス鋼板についても，板厚 1mm のドライ絞り加工では 1 万回以上を達成し，ダイヤモンド膜コーテッド金型により難加工材のドライプレス加工を実現できることを確認した．

しかしながら，実用化する上で克服すべき問題点も明らかになった．板厚 1mm のステンレス鋼板のドライ打抜き加工においてダイヤモンド膜コーティングの基材である超硬合金パンチがわずかに数百回でチップングするという問題である．この原因は，パンチに用いた超硬合金の靱性が不十分で，打抜き加工における繰返し衝撃荷重に耐えられなかったためである．耐衝撃性を向上させるためにはバインダー成分の量を増やす必要があるが，この場合熱膨張係数の増大を招きダイヤモンド膜の付着力を低下させる．すなわち，ダイヤモンド膜の付着力と基材の靱性はトレードオフの関係にある．したがって，ダイヤモンド膜を用いたドライプレス加工を広く実用化していくために，ダイヤモンド膜のコーティングへの適正とプレス加工用途への適正という双方の要求を満たす低い熱膨張係数を有する高靱性超硬合金の開発を目的とする．

## 1.2 研究体制

### 1.2.1 研究組織及び管理体制

#### (1) 研究組織

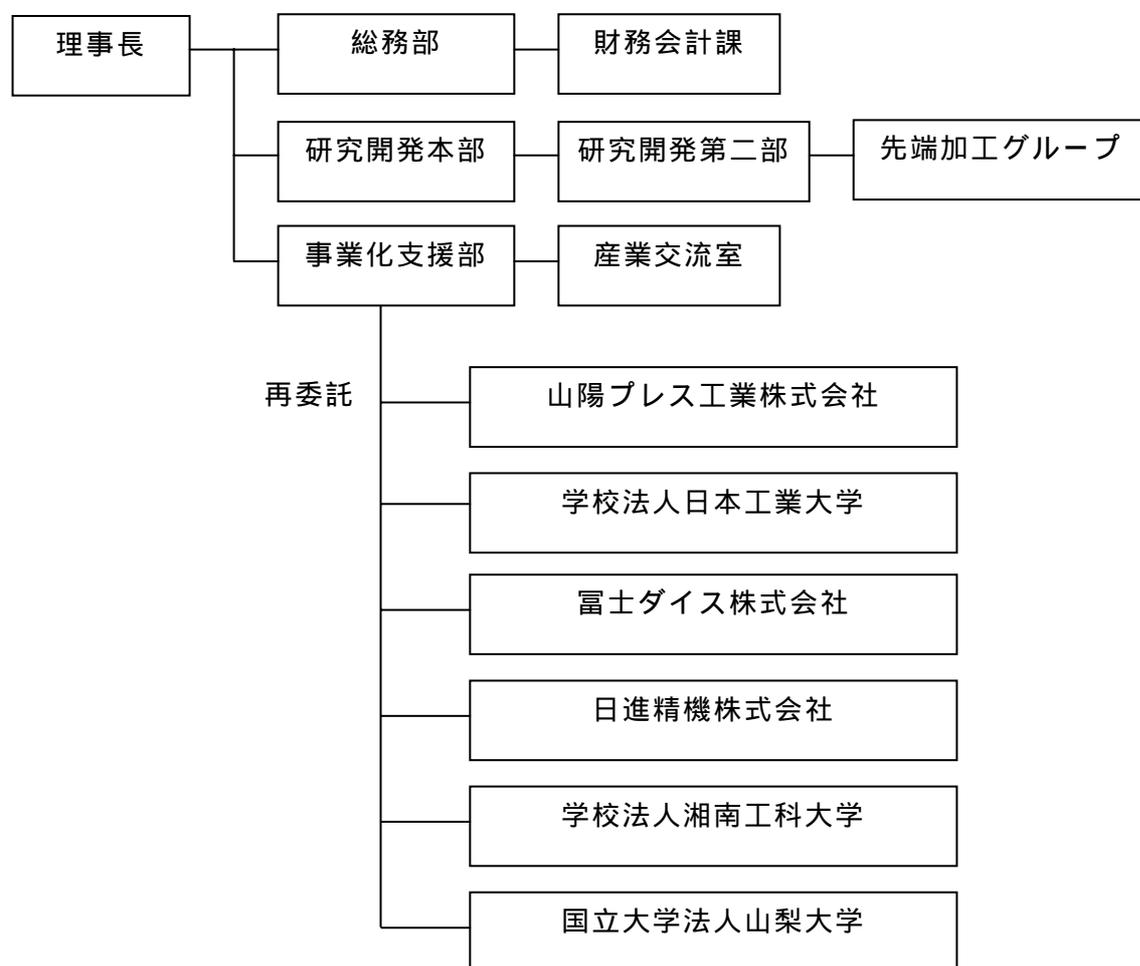


統括研究代表者（PL）  
山陽プレス工業株式会社  
取締役社長 檜垣昌子

副統括研究代表者（SL）  
日本工業大学  
教授 竹内貞雄

## (2) 管理体制

管理法人は地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターとする



### 1.2.2 研究者氏名及び協力者

#### (1) 【事業管理者】地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター 管理員

氏名	所属・役職
立花幸子	産業交流室 交流支援係 係長
金野清彦	財務会計課 経理係 係長
和田雅明	財務会計課 経理係 係員

#### 研究員

氏名	所属・役職
横澤毅	研究開発第二部 主任研究員
藤巻研吾	研究開発第二部 研究員
玉置賢次	研究開発第二部 副主任研究員
中村健太	研究開発第二部 研究員
寺西義一	研究開発第二部 研究員

## (2) 再委託先

(研究員)

山陽プレス工業株式会社

氏名	所属・役職
檜垣昌子	取締役社長
菅谷敬太	茨城工場 金型設計課 課長
井口満	茨城工場 機械課 課長
橋口秀典	茨城工場 副工場長

学校法人日本工業大学

氏名	所属・役職
竹内貞雄	機械工学科 竹内研究室 教授

富士ダイス株式会社

氏名	所属・役職
多田隈豊	生産開発本部 生産技術部 部長
福島崇洋	生産開発本部 研究開発部 主査
高橋優太	生産開発本部 研究開発部
番匠秀行	生産開発本部 市場開発部 主査
木村貴紀	生産開発本部 生産技術部 主査
春日井雅登	生産開発本部 市場開発部 主査
渡部心睦	生産開発本部 研究開発部

日進精機株式会社

氏名	所属・役職
加藤忠郎	取締役相談役
須永浩	製造部金型1課 課長
中島賢治	製造部 工場長代理
塩沢正直	営業部設計課 次長
伊藤明彦	製造部プレス課 課長

学校法人湘南工科大学

氏名	所属・役職
片岡征二	機械デザイン工学科 教授
村木正芳	機械デザイン工学科 教授

国立大学法人山梨大学

氏名	所属・役職
吉原正一郎	医学工学総合研究部 准教授

### (3) 他からの指導・協力者

技術検討委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
檜垣昌子	山陽プレス工業株式会社 取締役社長	総括研究代表者
竹内貞雄	学校法人日本工業大学 機械工学科 教授	副総括研究代表者
多田隈豊	富士ダイス株式会社 生産開発本部 生産技術部 部長	
加藤忠郎	日進精機株式会社 取締役相談役	
片岡征二	学校法人湘南工科大学 機械デザイン工学科 教授	
吉原正一郎	国立大学法人山梨大学 大学院 医学工学総合研究部 准教授	
横澤毅	地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター 開発本部 研究開発第二部 主任研究員	
大泉幸乃	地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター 事業化支援部 産業交流室 室長	
伊藤冽	東京都金属プレス工業会 専務理事	アドバイザー

## 1.3 成果概要

### (1) 高靱性超硬合金及び傾斜機能付超硬合金の開発

超硬合金の靱性を高めるためにはバインダー量の増加と添加物を加えることが考えられる。しかし、バインダー量の増加は熱膨張係数の増加につながり、ダイヤモンド膜の耐剥離性にはマイナスに作用する。本実験においては、バインダー量はダイヤモンドコーテッド金型の基材として従来使用してきた D10 のバインダー量 (6%) と同一条件として、主成分の WC の粒径および添加物の有無を変化させて 9 種類の超硬合金を開発した。

### (2) ダイヤモンド膜の最適合成条件の確立

120 分の村上氏液によるウエットエッチング処理により加工変質層の除去を行った後、基盤温度 1,250 において水素 酸素プラズマを用いるドライエッチング処理を 60 分行うことで、ダイヤモンド膜の密着性を向上させることを明らかにした。

更に特に高靱性と密着性に優れる以下の 3 種類の超硬合金を実用実験用金型材料として選定した。

また、ポロンドーピングによりダイヤモンド膜自体の破壊強度および耐摩耗性、さらには超硬合金に対する密着性も向上することを明らかにした。今後さらに継続的に検討する予定である。

### (3) ダイヤモンド膜の研磨条件の確立

Ta や Ti で研磨工具を作成し、これに超音波を印加しながらダイヤモンド表面を擦ることによって、ダイヤモンドが熱拡散によって摩耗、すなわち研磨できることを明らかにしている。

また、金型形状の複雑な順送型にコーティングされたダイヤモンド膜の研磨にチャレンジした結果、何ら問題なく研磨できることが分かった。

### (4) ダイヤモンド膜の寿命評価と膜 - 基板間の接合界面の評価技術

ダイヤモンド膜のコーティングにおいて密着性向上は大変重要な課題である。本プロジェクトで推進しているコーティング法が、他社ですでに商業ベースに乗っているコーティング方法に比べてどの程度のレベルにあるかを確認することは今後の実用化を目指す上で重要である。ここでは、ダイヤモンド膜と基材との間の中間層の存在と、ダイヤモンド膜の構造、トライボ特性について調査するための分析を行った。

### (5) CVD ダイヤモンド膜コーテッド金型の最適化設計と実機評価

新たに開発した超硬合金の中から高靱性で、かつダイヤモンド膜の密着性が優れると評価された No.2, No.3 および No.7 超硬合金で実際のドライせん断型を作成し、実機による寿命試験を実施した。比較のために、これまでの超硬合金である D10 についても実験を実施した。被加工材はステンレス鋼 SUS304, t=1mm を対象とした。

## 1.4 当該研究開発の連絡窓口

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

開発本部研究 開発第二部 先端加工グループ

TEL 03-3909-2151

FAX 03-3909-2590

## 第2章 本論

### 2.1 本論-(1) 高靱性超硬合金及び傾斜機能付超硬合金の開発

#### 2.1.1 ダイヤモンドコーティング用高靱性超硬合金の開発

ダイヤモンドコーティング用超硬母材として、低熱膨張係数、低C<sub>o</sub>バインダーである必要がある。それらの組成条件より、これまで富士ダイス製超硬合金フジロイD10を使用してきた。しかし、板厚1mmのステンレス鋼板のドライ打抜き加工においては超硬合金の靱性が不十分のために数百Shotでチッピングする問題がある。超硬合金の靱性を高めるには、バインダー量を多く、また添加物を加えることで靱性を高めることが可能である。しかし、その要素の1つであるバインダー量の増加することに伴い、熱膨張係数の増加によるダイヤモンド膜と母材との内部応力の増加、および、ダイヤコーティングにおける下地処理効果の低下によりダイヤモンド膜の付着力を低下する問題がある。そこで本検討では、コーティング用超硬母材として従来使用してきたフジロイD10のバインダー量(6%以下)と同一条件とし、主成分であるWCの粒径、添加物の有無により10種類の超硬合金の製作を行った。

#### 2.1.2 ダイヤモンドコーテッドドライプレス用超硬金型の製作

今回開発した10種類の超硬合金うち、D10と比較して靱性が向上したWC粒径が中～中粗粒を使用した粉末で、実際の絞り加工、および打抜き加工に使用される金型を製作した。図2.1.1に金型の外観写真を示す。金型表面はダイヤモンドコーティングの下地処理の際研削加工による研削痕の影響をなくす為に鏡面仕上げを行った。

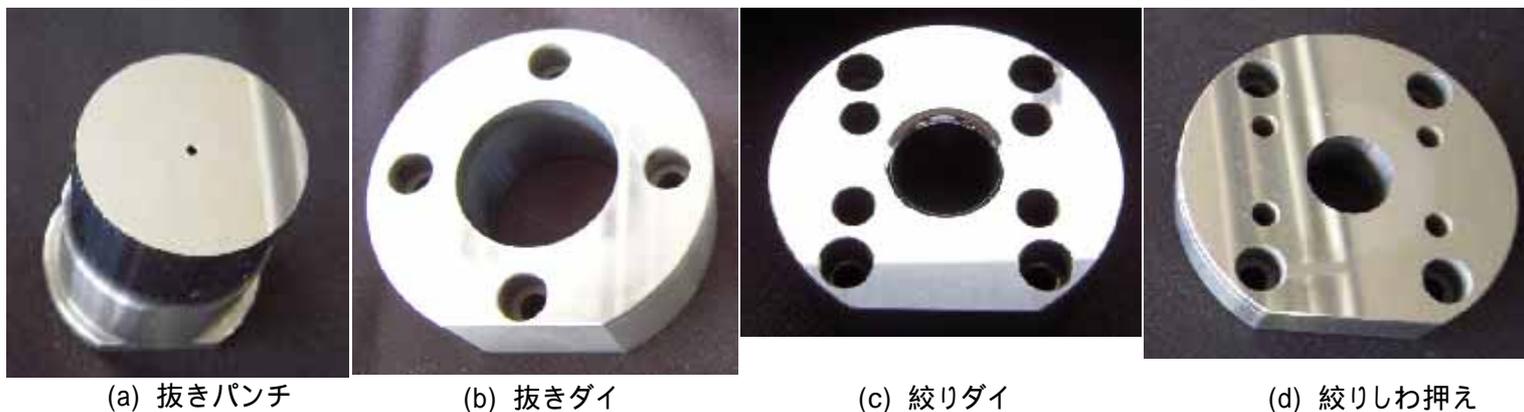


図 2.1.1 試験金型外観写真

## 2.2 本論-(2) ダイヤモンド膜コーティング技術の確立

### 2.2.1 超硬合金の前処理

120 分の村上試液処理により加工変質層の除去を行った後、基板温度 1250 において水素-酸素プラズマ処理を 60 分行うことで、すなわち微細な凹凸形状を維持しつつ表面を脱炭させることでダイヤモンド膜の付着力を向上できることを明らかにした。

### 2.2.2 試作した超硬合金に対するダイヤモンド膜の付着力評価

ダイヤモンドコーティング金型に適用することを目的に試作した 10 種類の超硬合金に対して、実際にダイヤモンド膜をコーティングして付着力の比較評価を行った。表 2.2.1 に基本的な機械的特性と組成を示す。なお、試験片の形状は 25×8×4 mm(t)である。

表 2.2.1 各種超硬合金基板の特性値

試料 No.	抗折力 (MPa)	$K_{Ic}$ (MPa $\cdot$ m <sup>1/2</sup> )	WC 粒径	添 加 物
D10	2940	4.5	中粒	なし
1	3020	4.5	細粒	なし
2	3140	6.5	中粗粒	なし
3	3080	6.6	粗粒	なし
4	3450	6.5	粗細混粒	なし
5	3400	5.1	細粒	Cr
6	3760	6.2	中粒	Cr
7	3690	6.6	中粗粒	Cr
8	2690	6.8	粗粒	Cr
9	3570	6.1	粗細混粒	Cr
10	2980	5.2	中粒	Ta

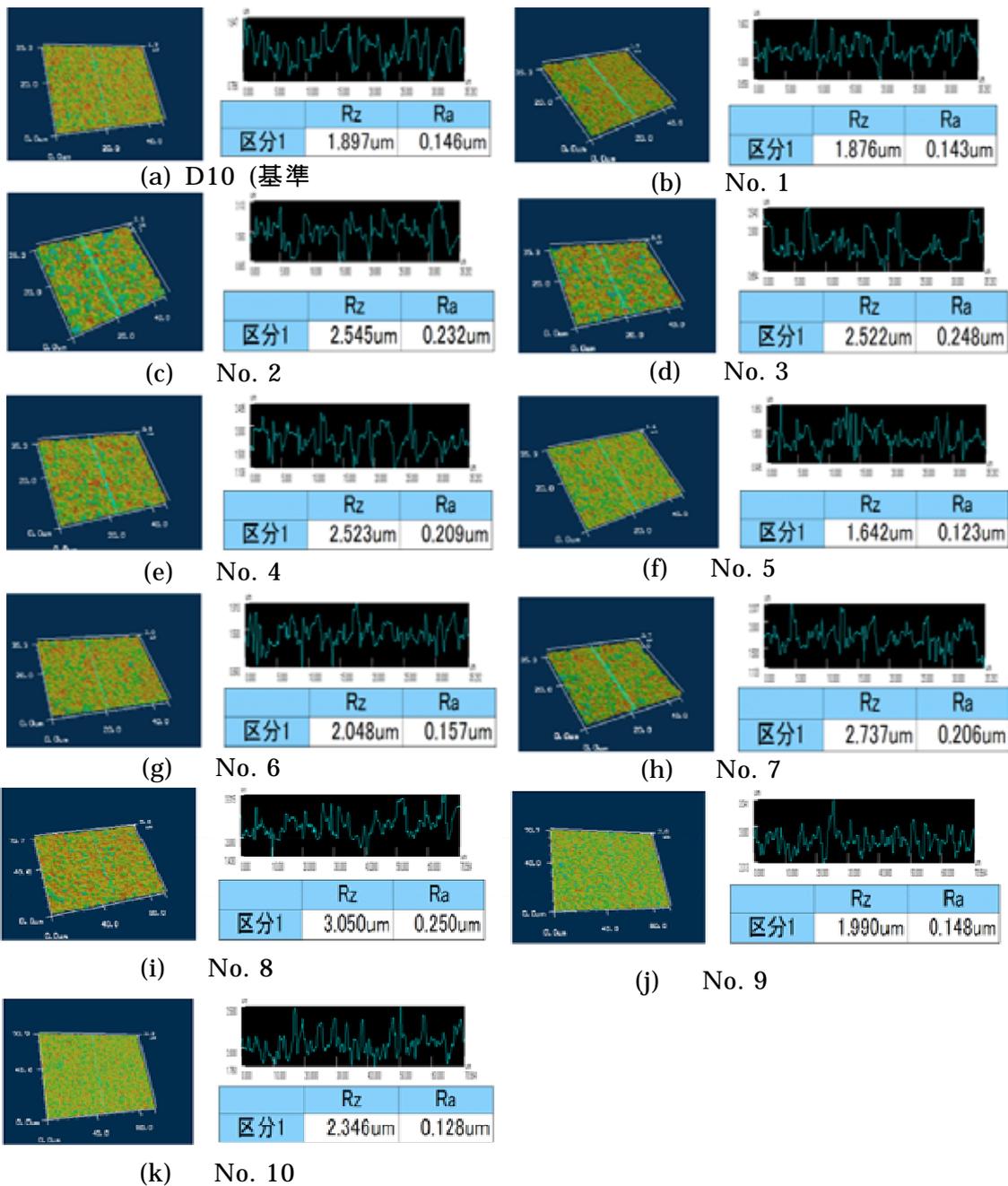


図 2.2.1 試作した超硬合金の基板処理後の表面性状観察結果

前節で明らかにした，基板処理条件(村上試液:120分，水素-プラズマ処理 60分)を行った時の各種超硬合金の表面性状測定結果を図 2.2.1 に示す．

先の表 2.2.1 示した超硬合金の組成において，粗粒 WC 粒子を用いた No.3, No.8 の Rz が最も大きく次いで中粒，粗細混粒が小さな値を示し，細粒 No.1 と No.5 が最も低い値を示した．

#### ・ダイヤモンド膜合成条件の最適化

次に，先に示した基板前処理を施した 11 種類の超硬合金基板にダイヤモンド膜をコーティングして付着力評価を行った．いずれの場合もダイヤモンド膜の膜厚は，12～

15  $\mu\text{m}$  となるように合成時間を調整した。得られたダイヤモンドコーテッド基板に対し、先端半径 0.2 mm のダイヤモンド球圧子による押し込み試験を実施した。押し込み荷重は、500 N と 600 N の 2 種類としてダイヤモンド膜の剥離状況の比較を行った。この結果を図 2.2.2 に示す。

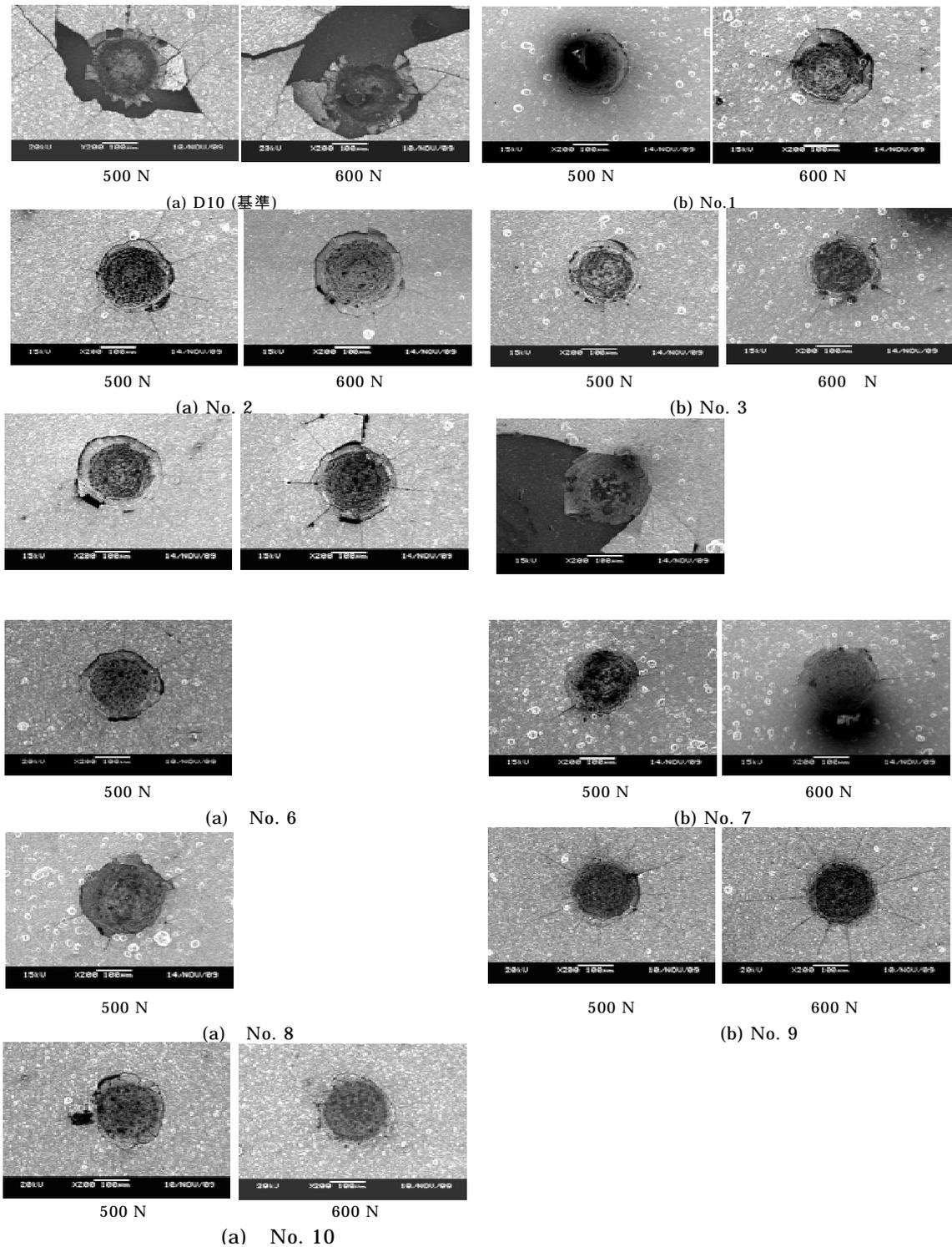


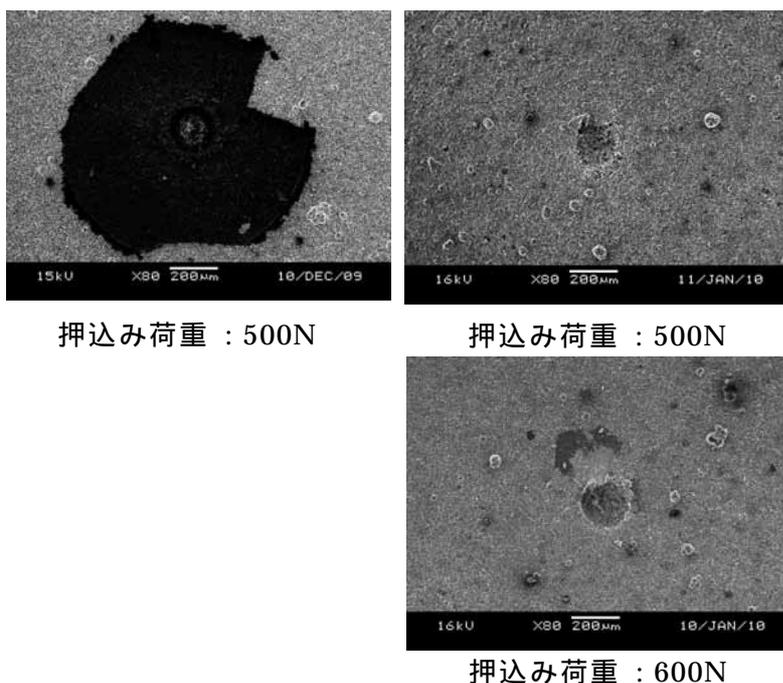
図 2.2.2 試作した超合金に対するダイヤモンド膜の付着力の評価結果

市販品で最も良好なダイヤモンド膜の付着力が得られる(a)D10 超合金において、500 Nの押し込み荷重でダイヤモンド膜が大きく基板から剥離していることがわかる。これに対して、今回試作した No.1~No.10 の 10 種類の超合金は、No.5 以外は、全て D10 を上回る付着力が得られていることがわかる。これらの超合金に対するダイヤモンド膜の付着力は、定性的にはほぼ同等であると考えられる。したがって、破壊靱性値、抵折力が高い素材が繰り返し衝撃荷重が繰り返されるプレス加工用金型に有効であると考えられる。No. 2, No.3, No.7 が良好なダイヤモンド膜の付着力と高靱性を兼ね備えており、この 3 種類と基準である D10 を素材として実機用の金型を製作することにした。

### 2.2.3 ボロン添加による超合金の付着力の向上

多結晶ダイヤモンド膜にボロンを添加することで膜自身の耐摩耗性や破壊強度が向上することが明らかとなった。そこでダイヤモンド膜の応用に際して問題となる超合金への付着力に及ぼす影響について検討を行った。ダイヤモンド膜合成時のボロン添加量は最も優れた耐摩耗性を示した B/C 3000 ppm の条件で超合金基板にコーティングを行った。

図 2.2.3 に押し込み試験結果を示す。比較のために用意したノンドーパダイヤモンド膜は、500 Nの押し込み試験後にダイヤモンド膜が大きく剥離しているのに対して、合成雰囲気中に B/C:3000 ppm を添加したダイヤモンド膜は、600 Nの押し込み試験後もダイヤモンド膜には球圧子の圧痕が監査されるだけでクラック等の損傷は認められない。なお、700 Nの押し込み試験では、ダイヤモンド製球圧子が破壊した。このようにダイヤモンド膜中にボロンを添加することで超合金に対する付着力も向上することが明らかになった。



(a) ノンドーパダイヤモンド (b) ボロンドープダイヤモンド  
 図 2.2.3 ボロンドープダイヤモンド膜の付着力測定結果

## 2.3 本論 - (3)ダイヤモンド膜の研磨条件の確立

### 2.3.1 研磨結果

砥粒レス超音波研磨法によって研磨したドライプ用 CVD ダイヤモンド膜コーテッド工具は以下の4点。

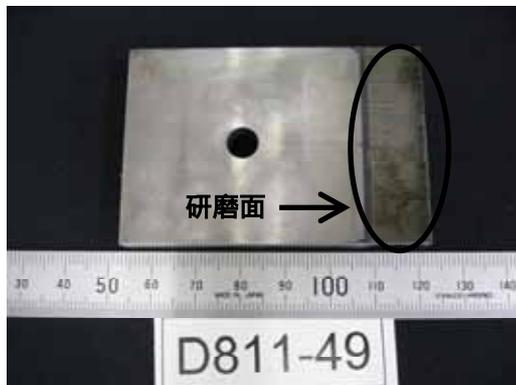


図 2.3.1 パンチ(スクラップカット)

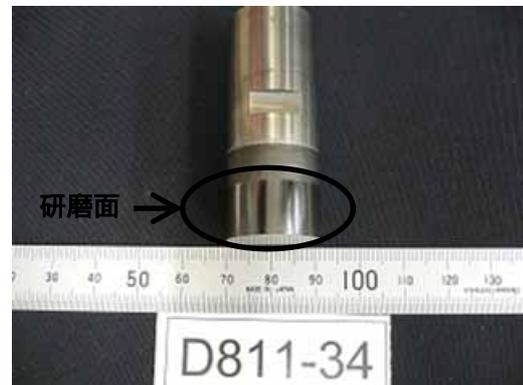


図 2.3.2 パンチ(外形)



図 2.3.4 絞りダイス

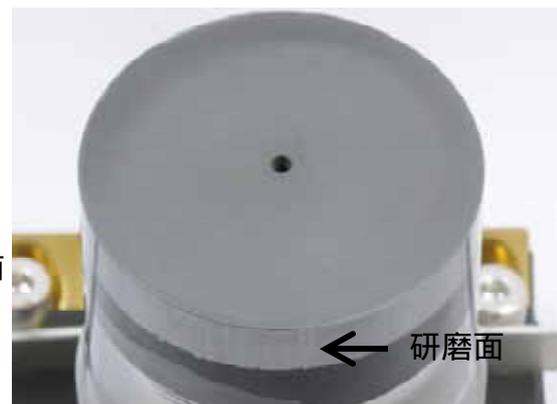


図 2.3.5 抜きパンチ

## 2.4 本論 (3)ダイヤモンド膜の研磨条件の確立(打抜，絞りダイスの研磨)

### 2.4.1 研磨結果

図 2.4.1 および図 2.4.2 にダイヤモンドコーティングされた順送型パンチにおける研磨前後の表面粗さを示す．研磨前では，表面粗さは  $1.35\mu\text{mRz}$  であるのに対して，研磨時間が 50 時間の表面粗さは  $0.39\mu\text{mRz}$  であった．グラフからも分かるように研磨前の極端な凹凸は研磨によって消去されている様子が確認でき，研磨は良好に実施できたことが裏付けられる．同様に，図 2.4.3 および図 2.4.4 にダイヤモンドコーティングされた順送型絞りダイス平面部における研磨前後の表面粗さを示す．研磨前の表面粗さは  $1.30\mu\text{mRz}$  であったが，50 時間の研磨後， $0.36\mu\text{mRz}$  であった．絞りダイスもパンチと同様に，極端な凹凸すなわち，粗さのピークは消去され，表面粗さが良好な状態になっている様子が確認できる．また，絞りダイスの場合，うねりのような曲線を描いているように思えるが，このような場合も研磨によって，ある程度の消去可能であることも確認できた．一方，順送型絞りダイスの内側の曲面部の研磨では，平面部とは別に研磨を実施した．この場合も平面部と同様に研磨時間は 50 時間として実施した．表面粗さは， $0.40\mu\text{mRz}$  を下回る結果を得た．

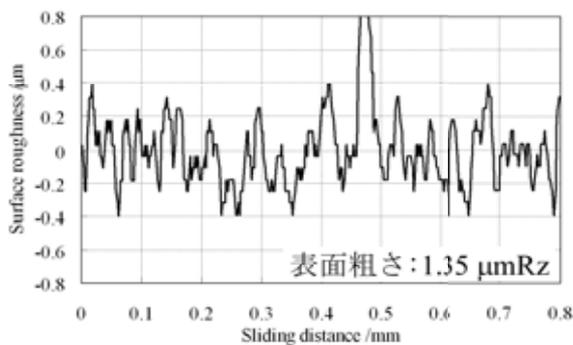


図 2.4.1 パンチの表面粗さ(研磨前)

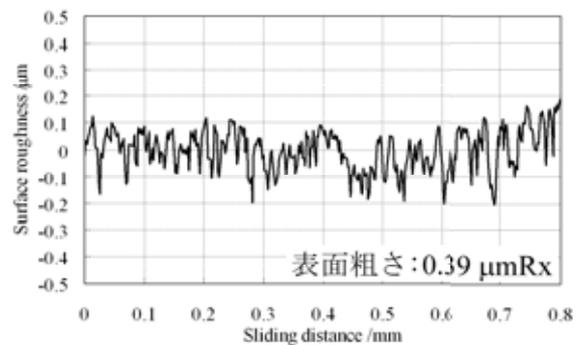


図 2.4.2 パンチの表面粗さ(研磨後)

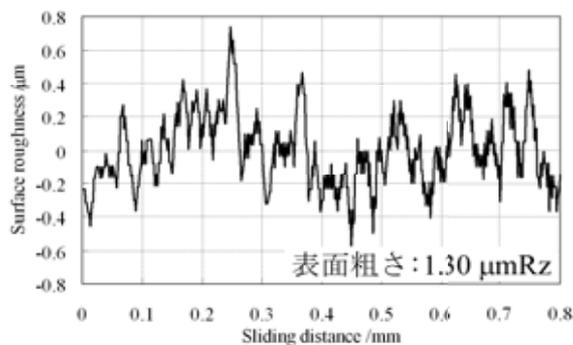


図 2.4.3 絞りダイスの表面粗さ(研磨前)

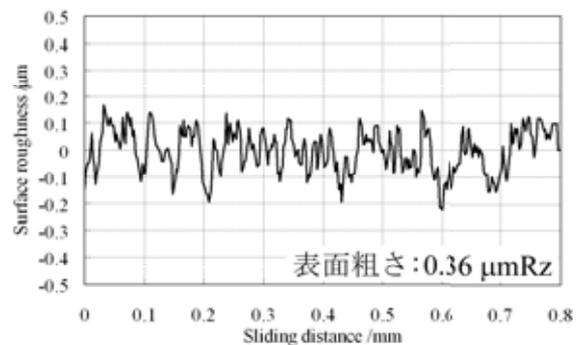


図 2.4.4 絞りダイスの表面粗さ(研磨後)

## 2.5 本論 - (4)ダイヤモンド膜の寿命評価と膜-基板間の接合界面の評価技術

ダイヤモンド薄膜の基材との界面の状態，密着性，表面形状，薄膜の構造と化学状態，膜中の水素量について調べた．なお，試料の分析位置は，図 2.5.1 に示す側面，摺動部，未摺動部の 3 箇所とした．

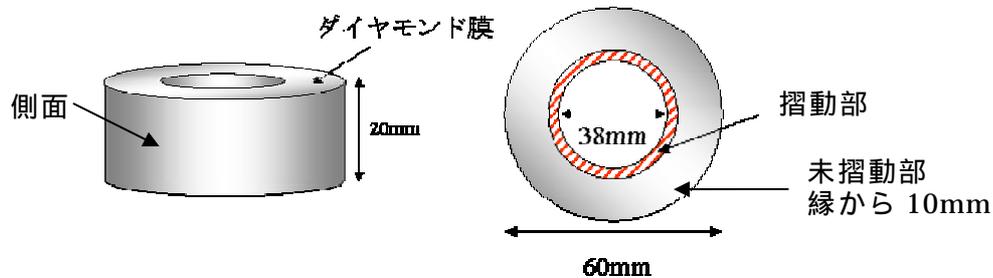


図 2.5.1 分析箇所

### 2.5.1 ダイヤモンド膜と基材の界面の状態

(1) 分析内容：光学顕微鏡と SEM による断面観察を行う．さらに，試料を収束イオンビーム加工装置 (FIB) にて作製した薄片化試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行う．加えて，界面近傍の電子エネルギー損失分光法 (EELS) および界面 WC-Co 側のエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDX) による分析を行う．

(2) 断面観察：

2-1) 分析条件

装置：光学顕微鏡 Leica 製 DM6000M

電界放射型走査電子顕微鏡 日立製作所製 S-4000

前処理：試料を切断・樹脂包埋・研磨を行い，観察試料とした．

2-2) 観察結果

D60 と D10 のいずれもダイヤモンドの膜厚は  $10\mu\text{m}$  程度である．

(3) EDX 定性分析

3-1) 分析条件

装置：EDAX 社 Phoenix (走査型電子顕微鏡エリオニクス社製 ERA-8800 付属)

前処理：断面 SEM 観察後の試料を分析試料とした．

3-2) 分析結果

D60, D10 とともに，ダイヤモンド膜と WC-Co 界面に中間層は認められない．

切断時に，D60 の方が界面付近の WC-Co が欠けやすいことから，界面付近がもろくなっていると考えられる．

(4) TEM 分析，EELS 分析

4-1) 分析条件

TEM 試料作製装置：デュアルビーム FIB/SEM 複合装置 FEI 製 Nova200 NanoLab

TEM 観察装置：電界放射型透過分析電子顕微鏡 FEI 製 Tecnai G2 F20 (5)

EELS 分析装置：透過電子エネルギー損失分光分析装置 Gatan 製 GIF2001(Tecnai G2 F20 付属)

EDX 分析装置：エネルギー分散型 X 線分光分析装置 EDAX 製 r-TEM  
(Tecnai G2 F20 付属)

#### 4-2) 分析結果

D60 は界面下層の WC 層まで Co が抜けている様子が見える。一方、D10 は界面のみ Co が抜けている。

D60 は界面下層で Co が抜けているため WC 粒子間の付着力が弱いと考えられる。このことが密着性に影響していると推測される。

D10 と D60 のいずれも、領域 1 に比べて基板との界面の領域 2 の方が \*ピークが大きく、アモルファス層の存在が観察される。なお D10 と D60 で有意差はなく、いずれも WC の上に 10nm 程度のアモルファス層を介してダイヤモンド層が存在していると考えられる。

D60 の EELS 分析を行った箇所を高分解能 TEM で観察した結果、界面の状態は明確には確認できなかった。

### 2.5.2 ダイヤモンド膜の密着性

(1) 分析内容：D10 と D60 の未摺動部のスクラッチ試験及び球形インデンテーション試験を行い膜の密着力を評価する。

(2) スクラッチ測定条件：

装置名：Hysitron Inc. 製 Tribo Indenter

使用圧子：球形圧子（先端曲率半径：11 $\mu$ m）単一押し込み測定

(3) 球形インデンテーション測定条件：

装置名：日産アーク内製マクロインデント

使用圧子と測定条件：球形圧子（先端曲率半径：200  $\mu$ m）単一押し込み測定

(4) 測定結果

スクラッチ測定結果では、表層の膜が非常に硬質であったため、装置の最大荷重を負荷しても膜の破壊に至らなかった。

D10 の方が複合弾性率が高い（D10:Er=300GPa, D60:Er=230GPa）。ダイヤモンド膜が同じであるなら、界面や基板の影響と考えられる。

材料全体としては D60 の方が壊れやすい。

### 2.5.3 ダイヤモンド膜の表面形態

(1) 分析内容：ダイヤモンド膜の表面形態を観察する。

(2) 分析条件：

装置：Digital Instruments 製 NanoscopeIIIa+D3100

前処理条件：ヘキサソール、エタノール、アセトンで洗浄後、支持台に固定し、測定を行った。

測定条件：タッピングモード AFM, 大気中

測定箇所：摺動部, 未摺動部, 側面

視野：1×1μm

### (3) 分析結果

摺動部，未摺動部，側面のいずれも，表面に粒状物は存在していたが，成分の違いに起因するコントラストの変化は確認できなかった．

表面粗さ（Ra）を比較すると，未摺動部 > 摺動部 > 側面であった．

#### 2.5.4 ダイヤモンド膜中の炭素の状態

(1) 分析内容：ラマンマッピング分析を行い，ダイヤモンド膜のカーボンの状態を調査する．また試料表面の導電性分布を調べ，リーク部および非リーク部において I-V カーブを測定する．

(2) ラマンマッピング分析：

##### 2-1) 分析条件

装置：共焦点顕微鏡分光分析装置 日産アーク仕様

励起波長：532 nm

測定領域(x,y)：(100 μm, 100 μm) (D10 未摺動部，D10 摺動部)

測定領域(x,y)：(50 μm, 50 μm) (D10 側面)

測定点数：40,000 (200 x 200) (D10 未摺動部，D10 摺動部)

測定点数：10,000 (100 x 100) (D10 側面)

空間分解能：～400 nm

##### 2-2) 分析結果

ダイヤモンド，a-C，C-H が検出された．

a-C, C-H 強度：側面 > 未摺動部 > 摺動部

ダイヤモンド強度：摺動部 > 未摺動部 > 側面

研磨，摺動によって a-C，C-H 層が砕かれて細くなり除去されたと考えられる．

(3) コンダクティブ AFM 分析

##### 3-1) 分析条件

装置：Digital Instruments 製 NanoscopeIIIa+D3100

測定条件：コンダクティブ AFM，大気中

測定視野：50×50μm

試料バイアス電圧：-12V

I-V カーブ測定電圧：-12～+12V

##### 3-2) 分析条件

側面はほぼ流れない．ただし，スポット状に僅かに電流が流れる．

未摺動部はほぼ流れない．ただし，スポット状に僅かに電流が流れる．

摺動部は流れる場所と，流れない場所がある．I-V カーブより，摺動部はプラスのバイアス電圧で電流が流れやすかった．摺動部最表面は半導体的な性質の可能性はある．

### 2.5.5 ダイヤモンド膜中の水素量

(1) 分析内容：試料を切断し、ダイヤモンド膜の深さ方向二次イオン質量 (SIMS) 分析を行う。

(2) SIMS 分析条件：

装置名：二次イオン質量分析装置 CAMECA 製 IMS-6f

1 次イオン種：Cs+

2 次イオン種：H(Negative)

(3) 分析結果：

D10 未摺動部約 0.1at%，D10 摺動部約 0.05at%であった。

D10 未摺動部では深さ 5 $\mu$ m まで一定。

D10 摺動部では深くなるほど濃度が減少する。表層 1 $\mu$ m 程度は約 0.05at%程度、深さ 6 $\mu$ m では 1ppm 以下。

D10 摺動部で深さ方向に分布が見られることから、ダイヤモンド膜全体が変質している可能性がある。

### 2.5.6 ダイヤモンド膜の摩擦係数

(1) 分析内容：D10 のナノスクラッチ試験を行い、摺動部と未摺動部の摩擦係数を比較評価する。

(2) ナノスクラッチ測定条件：

装置：Hysitron Inc.製 Tribo Indenter

前処理条件：供試品を支持体に固定し測定に用いた。

使用圧子：Conical (圧子先端径：4 $\mu$ m)

測定条件：スクラッチ測定

最大負荷荷重：3000 $\mu$ N

スクラッチ距離：4 $\mu$ m

各試料につき 10 回測定を実施した。

測定箇所：摺動部、未摺動部

(3) 測定結果

摺動部と未摺動部を比較すると、摺動部の方が低い摩擦係数を示す。最表層が柔らかい可能性がある。

## 2.6 本論 (5)CVD ダイヤモンド膜コーテッド金型の最適化設計と実機評価

今回開発する高靱性超硬合金を用いる，実際の工業製品に用いられるような形状の製品を成形する順送金型の設計製作を行った．ステンレス材（SUS304）のせん断加工を潤滑油を用いないドライ加工で行うとダイヤモンドコーティングしたパンチがチッピングを起し易いのでパンチの先端形状は未定のままとし，最適な形状を検討をするためのテスト金型を製作し，テストの結果を順送金型のパンチの先端形状に反映させることにした．



図 2.6.1 テスト金型



図 2.6.2 順送型(上型)



図 2.6.3 順送型(下型)

## 2.7 本論 (5) CVD ダイヤモンド膜コーテッド金型の最適化設計と実機評価

CVD ダイヤモンド膜の耐剥離性および寿命を評価する為、サーボプレス機を使用し、せん断金型と絞り金型で板厚 1mm のステンレス鋼板 SUS304 の連続 1 万回のドライプレス加工の実験を行う。



図 2.7.1 サーボプレス機

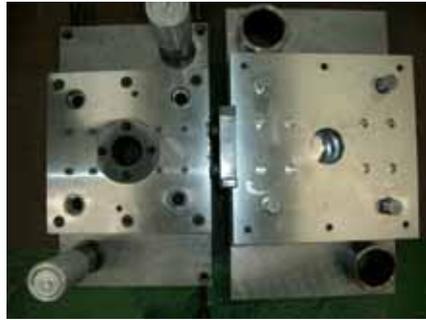


図 2.7.2 せん断金型



図 2.7.3 絞り金型

### 2.7.1 実験結果（せん断加工実験）

T1・・・D10 せん断パンチ（不二越コーティング・研磨有り）

D10 せん断ダイス（日本工業大学コーティング・研磨有り）

27 ショット目でパンチ刃先がチッピングし実験中止。ダイス異常なし。

T2・・・No.2 せん断パンチ（日本工業大学コーティング・研磨無し）

No.2 せん断ダイス（日本工業大学コーティング・研磨無し）

3956 ショット目でパンチ刃先がチッピングし実験中止。ダイス異常なし。

T3・・・D10 せん断パンチ（日本工業大学コーティング・研磨無し）

D10 せん断ダイス（不二越コーティング・研磨有り）

47 ショット目でパンチ刃先がチッピングし実験中止。ダイス異常なし。

T4・・・No.7 せん断パンチ（コーティング無し，研磨無し）

No.7 せん断ダイス（コーティング無し，研磨無し）

10 ショット目でパンチ刃先がチッピングし実験中止。ダイス異常なし。

T5・・・No.3 せん断パンチ（コーティング無し，研磨無し）

No.3 せん断ダイス（コーティング無し，研磨無し）

24 ショット目でパンチ刃先がチッピングし実験中止。ダイス異常なし。

上記実験結果より T2 (No.2) の超硬パンチ・ダイスで 3955 ショットまでドライせん断加工することが出来た。

## 第3章 最終章

本年度のプロジェクト研究では、ステンレス鋼板のせん断加工にも耐えられる高靱性を有し、かつダイヤモンド膜の密着性も良い低熱膨張係数を有する超硬合金の開発を行った。

その結果、以下の結果が得られた。

超硬合金の開発では、添加剤の有無にかかわらず WC 粒径が小さくなるほど硬さが向上すること、また、抗折力については Cr を添加した中粗粒で向上し、破壊靱性値については WC 粒径が大きくなるほど高くなる傾向が確認できた。一方、Cr、Ta の添加剤を加えることによって、熱膨張係数は実験の温度領域内ではいずれも大きくなる方へ作用することが明らかとなった。

また、開発した超硬合金にダイヤモンド膜をコーティングする技術開発では、ダイヤモンド膜の密着性を向上させるためには、基板表面に凹凸を形成し膜との接触面積を増大させるために、村上氏液を用いるウエットエッチングと水素-酸素プラズマを用いるドライエッチングの併用によって、ダイヤモンド膜の密着性を向上させることを明らかにした。

本プロジェクト研究で新たに開発した 9 種類の高靱性超硬基材に対して、本コーティング法によってコーティングしたダイヤモンド膜の密着性の評価を行った結果では、従来の超硬合金である D10 (抗折力 2,910MPa) にコーティングしたものより、ほとんどの高靱性超硬基材において密着性が優れることを確認した。また、ダイヤモンド膜にボロンをボロンドーピングすることによって、ダイヤモンド膜自体の破壊強度および耐摩耗性、さらには超硬合金に対する密着性も向上することも明らかにした。今後さらに継続的に検討する予定である。

更に、このようにして開発した CVD ダイヤモンド膜コーテッド金型の実用性を確認するために、実機によるドライせん断加工の寿命試験を行った。なお、被加工材はステンレス鋼 SUS304、 $t=1\text{mm}$  である。その結果、WC 中粗粒、抗折力 3,140MPa の超硬合金のみ、3,965 ショットまでチッピングが発生せずに加工することができた。この場合、パンチ側のみチッピングが発生し、ダイス刃先は何ら異常がないことを確認した。パンチ側刃先は糸面取り程度のものであり、0.05mm あるいは 0.1mm の肩半径を付与することによって寿命は大幅に向上することが考えられる。今後継続的な実験によって、さらなる寿命向上を目指したい。