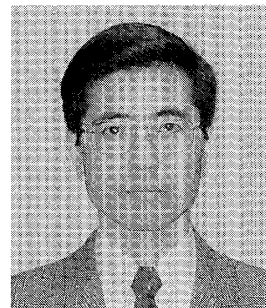


プラズマ CVD 法の金型への応用

河田 一喜*

Application of Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition to Metal Molds

Kazuki KAWATA



* オリエンタルエンジニアリング (株)
(Oriental Engineering Co., Ltd.)

住所: 〒 350-0833 埼玉県川越市芳野
台 2-8-49 (2-8-49 Yoshinodai
Kawagoe-shi Saitama 350-0833)

連絡方法: Tel 0492-25-5811

Fax 0492-25-2325

1. はじめに

従来、工具、金型にセラミックコーティングするプロセスとしては、そのほとんどが欧米から技術導入された PVD 法 (Physical Vapor Deposition) と CVD 法 (Chemical Vapor Deposition) であった。そのような状況において、当社では 1986 年に、世界で初めてこれらの技術とは違う新しいプロセスとしてプラズマ CVD (PCVD) 法を開発し、現在まで多くの工具、金型に適用している^{(1)~(5)}。

CVD 法は、膜の密着性は優れているが、その処理温度が約 1000℃ と高いため、変形、変寸が大きい。そのため、その適用範囲はあまり伸びていない。一方、PVD 法は低温処理で膜の種類も多いことから、主に切削工具への適用が進んでいる。ただ、この PVD 法は、アーク、ホロカソード、マグネトロンスパッタリングのどの方式も金属を蒸発させるため高真空中の処理である。そのため、穴、スリット等のある複雑で 3 次元立体形状物である金型の処理には不向きである。

PCVD 法は、原料はすべてガスを使い、プラズマ化学反応により膜を形成させるため、低温で密着性および緻密性に優れた皮膜を複雑形状品につき回りよく被覆できる。そのため、PCVD 法は 3 次元立体形状物である各種金型の処理に向いている。

現在、Ti 系セラミックコーティング用装置 4 台と DLC 膜用装置 1 台の合計 5 台の量産装置により、昼夜無人でコンピュータにより PCVD 処理を行っている。

本稿では、この PCVD 法により作製した TiN, TiCN 膜および最近開発した TiAlN, TiAlCN, TiAlON, DLC 膜の特性と応用について報告する。

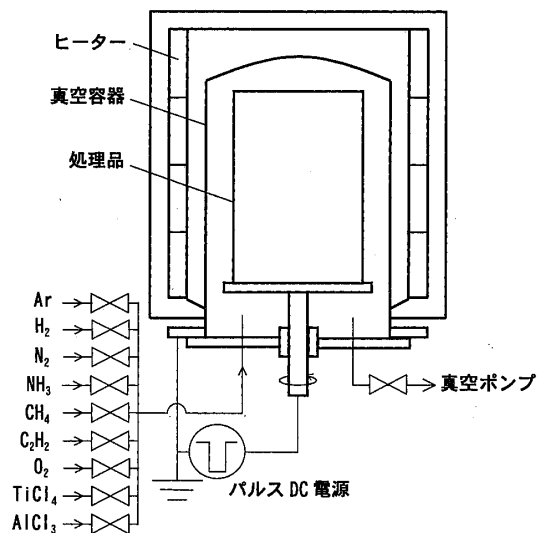


図 1 量産型 PCVD 装置概略図

2. 量産型 PCVD 装置

図 1 に量産型 PCVD 装置の概略図を示す。本装置は、真空容器、外熱ヒーター、真空排気系、直流電源、各種ガス供給系、コンピュータ制御系より構成されている。ワークテーブルを回転させることにより膜厚分布をよくしている。また、有効処理寸法は $\phi 460 \times H800$ mm と大きく、200 kg 以上の金型の処理にも対応できる構造になっている。

PCVD 法は PVD 法のように固体の蒸発源を用いないで、原料はすべてガス状であるため装置の有効処理寸法が大きくとれる利点がある。また、PCVD 法はガスの種類を変えれば各種の膜が作製でき、単層膜だけでなく多層膜や傾斜組成膜も作製しやすい。さらに、原料を外

表 1 PCVD 法による各種硬質皮膜の特性

	TiN	TiCN	TiAlN	TiAlCN	TiAlON	DLC
コーティング温度 (°C)	450~550	450~550	450~550	450~550	450~550	≤200
硬さ (HV)	2000~2300	2300~3500	2300~3500	2300~4000	1400~2300	1000~5000
色	ゴールド	ピンク~シルバー グレイ	バイオレット~グ レイ	バイオレット~グ レイ	ブラック	ブラック
膜構造	単層	多層, 傾斜組成層	多層, 傾斜組成層	多層, 傾斜組成層	多層, 傾斜組成層	(非晶質)
最高使用温度 (°C)	600	500	800	750~800	850	450
膜厚 (μm)	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	0.1~10
摩擦係数	0.1~0.5	0.1~0.2	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5	0.02~0.2

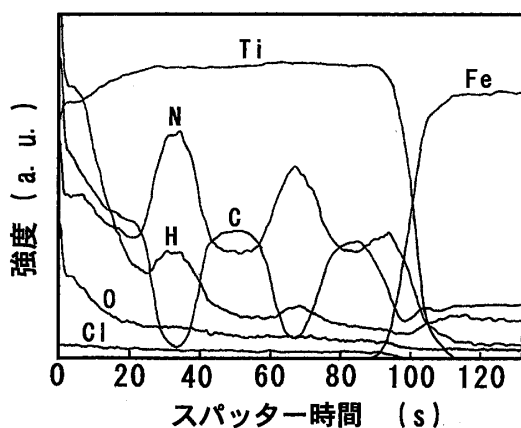


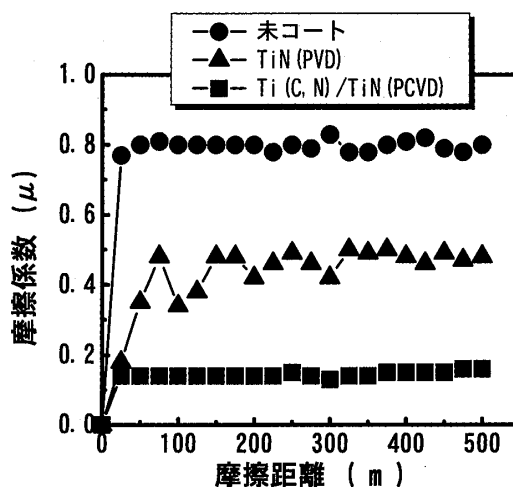
図 2 PCVD 法による Ti (C, N) / TiN 多層膜の GDOS による元素濃度分布

部から供給できるため、厚い膜も作製しやすい。

表 1 に PCVD 法により作製した各種皮膜の特性を示す。

3. TiN, TiCN 膜の特性

PCVD 法は PVD 法と違って原料はすべてガスで供給できるため、多層膜や傾斜組成膜を作製しやすい。図 2 に PCVD 法により作製した Ti (C, N) / TiN 多層膜の GDOS (グロー放電発光分光分析) による各元素の濃度分布を示す。この図の窒素と炭素の濃度分布より Ti (C, N) / TiN / Ti (C, N) / TiN / Ti (C, N) / TiN / 基板という 6 層膜であることがわかる。このようにして作製した Ti (C, N) / TiN 多層膜は、基板との密着性がよく、しかも表面の組成により耐摩耗性にも優れているという特徴がある。この場合の膜の硬さは、2850 HV (10 gf) と高い値であった。また、図 3 にこの多層膜と未コート品、TiN 単層膜のボール・オン・ディスク型摩擦・摩耗試験結果を示す。Ti (C, N) / TiN 多層膜は、摩擦係数が 0.16 と著しく低く、またその摩耗量も他の試料に比べて極端に少なかった。さらに、この Ti (C, N)



(ボール: Al₂O₃, 荷重: 1 N, 摩擦速度: 100 mm / s, 無潤滑)

図 3 各試料の摩擦係数と摩擦距離との関係

/TiN 多層膜に対する相手ボール材の摩耗も最も少なかった。そのため、この Ti (C, N) / TiN 多層膜は、耐摩耗性と潤滑性をあわせもっているといえる。

この Ti (C, N) / TiN 多層膜は、相手材が各種の鉄鋼材料や非鉄材料に対しても摩擦係数が低く、耐摩耗性もよかった。

また、Ti (C, N) 傾斜組成膜⁽⁵⁾も Ti (C, N) / TiN 多層膜と同様に、密着性およびトライボロジー特性に優れていた。

4. TiN, TiCN 膜の応用

4.1 冷間加工用金型

プレス、鍛造等の冷間加工用金型で特に負荷のかかるものには、従来高温 CVD 法や高温 TRD 法 (Thermo Reactive Deposition and Diffusion) のような高温プロセスが多く使われてきた。また、低温処理である PVD 法は、変寸は少ないが、負荷のかかる金型には膜の密着

表 2 冷間加工用金型に対する PCVD 適用効果例

適用品名	金型材質	耐久性効果
冷間穴抜きパンチ (被加工材: S12C, 肉厚 3.1 mm)	SKH51	・未コーティング : 20000 ショット ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 330000 ショット
冷間圧造ダイ (被加工材: ボールジョイント部ソケット SCM415, 肉厚 5 mm)	SKH51	・CVD (TiC) : 15000 個 ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 48500 個
冷間成形ダイ (被加工材: SUS304, 肉厚 1.6 mm)	SKD11	・TRD (VC) : 25000 個 ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 120000 個
トリミングダイ (被加工材: ボルト)	粉末ハイス	・CVD : 30000 ショット ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 61900 ショット
冷間鍛造パンチ (被加工材: ボルト)	SKH55	・未コーティング : 45000 個 ・PVD (TiN) : 45000 個 ・CVD (TiN/TiCN/TiC) : 75000 個 ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 150000 個
鋼管加工用マンドレル (被加工材: SUS304, 肉厚 4→2 mm)	粉末ハイス	・TRD (VC) : 530 本 (再コーティング品は新品の半分以上) ・CVD : 780 本 (再コーティング品は新品の半分以上) ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 1200 本 (再コーティング品は 1815 本)
座押バーリングパンチ (被加工材: SUS304, 肉厚 0.5 mm)	SKH51	・CVD (TiC: 6 μm) : 15000 ショット ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 52000 ショット
モーターケース加工用パンチ (被加工材: 肉厚 1.5~3.5 mm)	DC53	・未コーティング : 60000 ショット ・Cr メッキ : 70000~80000 ショット ・CVD (TiN/TiCN/TiC) : 200000 ショット ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 400000 ショット

性の観点からその適用には問題があった。

PCVD 法は、低温処理で膜の密着性がよいということで、これまで高温 CVD 法や高温 TRD 法が使われていた金型にも多く適用され、効果を発揮している。

表 2 に冷間加工用金型に対する PCVD 適用効果例を示す。この表からもわかるように、PCVD 法は従来の高温プロセスと同等以上の型寿命を達成している。

このように、工具鋼の焼戻し温度以下の低温処理である PCVD 法は型寿命延長の効果だけでなく、寸法管理上も高温プロセスに比べて有利で、なおかつ再コーティングして何回でも型を使えるというトータルメリットがある。

4.2 プラスチック金型

一般にプラスチック金型は、変寸と面粗度の観点から PVD 法が適用されている。しかし、PVD 法はピンホールやドロップレットが発生しやすく、また、膜のつき回り性も悪いという問題がある。

PCVD 法は、各種の硬質皮膜被覆法の中でも膜の緻密性に最も優れているため、光ディスク金型 (CD, LD, CD-R, MO, DVD 用鏡面金型) への標準処理として

定着しつつある。PCVD 法で TiN 膜をコーティングした光ディスク金型の表面粗さは、 $R_a : 0.002 \mu\text{m}$ 以下、 $R_y : 0.03 \mu\text{m}$ 以下で、金型の平坦度も $1 \mu\text{m}$ 以下に収まっている。

最近では、膜質も TiN から TiCN 膜等に変え、さらに寿命アップしている。

PCVD 法は、プラスチック金型に対しては、ガスに対する耐食性用途、ガラスやセラミックス繊維の入った樹脂に対する耐摩耗用途、精密加工やシボ加工を施した部分への均一被覆等の各種の用途に適用されている。

4.3 アルミダイカスト金型

アルミダイカスト金型の表面処理には、窒化、コーティング、窒化+コーティングと各種の方法はあるが、いずれも一長一短がある。PCVD 法は低温で緻密性および密着性の良好な皮膜をつき回りよくコーティングできるため、アルミダイカスト金型についても標準処理になりつつある。

図 4 にアルミダイカストピンの溶損に至るまでの各種表面処理の比較を示す。この場合、高シリコン溶湯で、ピンも湯口に最も近い場所であったため溶損が激しかつ

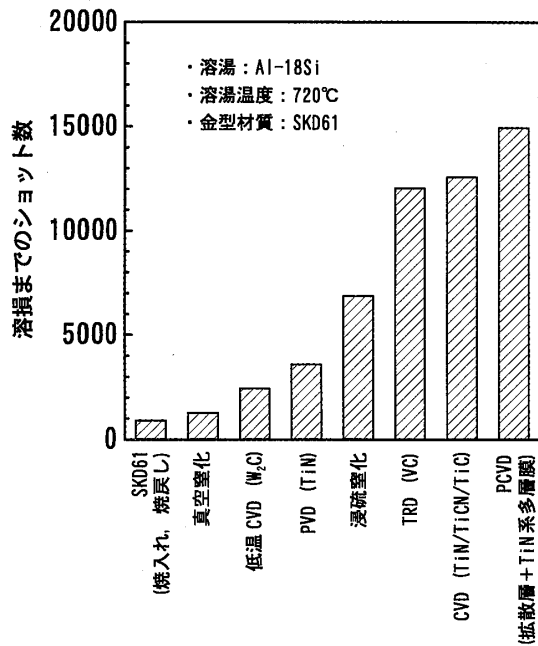


図4 アルミダイカストピンの溶損に至るまでの各種表面処理法の比較

た。このピンに対して、従来最も耐溶損性のよかった高温CVD法 (TiN/TiCN/TiC) よりもPCVD法のほうが優れた結果が得られた。しかも、PCVD法は低温処理であるため、ピン以外にも金型全体に適用できるということで金型にピンを挿入して一体で処理している。

また、PCVD法は単なる皮膜処理ではなく、拡散硬化層+硬質皮膜を一工程で形成できるため、耐溶着、耐溶損だけでなく耐ヒートチェックや耐クラックに対しては従来のプロセスを寄せつけない性能を発揮している。

5. (Ti, Al) N系多層膜の特性と応用

TiAlN膜は、耐摩耗性と耐酸化性を兼ね備えているため、ドライ切削用の有力な膜としてPVD法により被覆されている。しかし、PVD法は高真空処理であるため、膜のつき回りが悪く、複雑形状をした金型への応用が困難である。

一方、PCVD法はPVD法に比べて膜のつき回りがよく、ガス組成を切り替えることにより多層膜や傾斜組成膜を形成できるため、密着性よく被覆できる。また、PCVD法は真空を破らずに1回の工程で一つの装置の中で拡散層+(Ti, Al)N系多層膜を形成させることもできる。そのため、PCVD法による拡散層+(Ti, Al)N系多層膜は、アルミダイカスト型や押し出し型等の熱間で使用される金型に対して応用が拡大しつつある。

図5にPCVD法により、作製したTiAlON/TiAlN/TiN多層膜のGDOSによる各元素の濃度分布

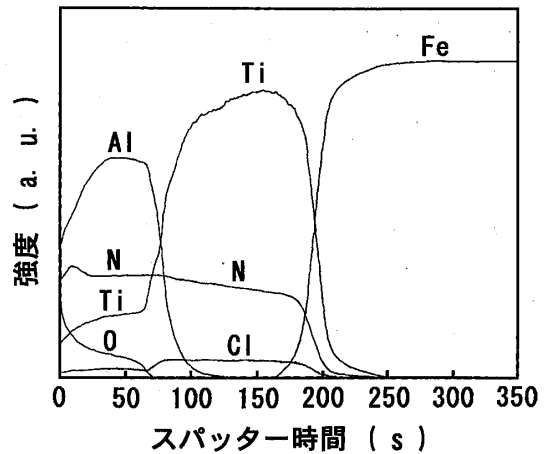
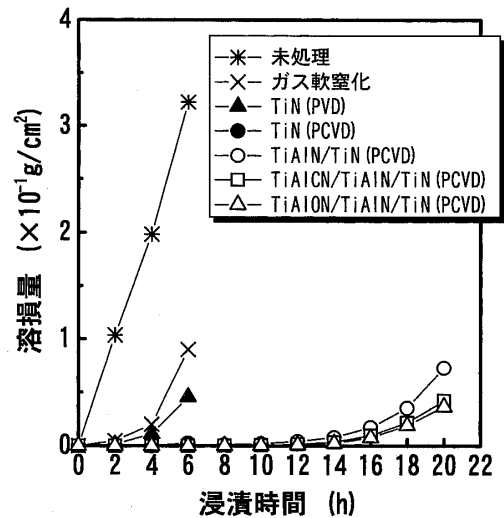


図5 PCVD法によるTiAlON/TiAlN/TiN多層膜のGDOSによる元素濃度分布



(溶湯: ADC12, 溶湯温度: 680℃)

図6 各種試験片の浸漬時間と溶損量との関係

を示す。この図のTi, Al, O, Nの濃度分布よりこの膜が3層構造であることが確認できる。このように、PCVD法を使えば基板との密着性のよい皮膜を最下層に被覆し、最上層にアルミ溶湯等に対して反応しない膜を被覆できる。

次に、各種試験片のアルミ溶湯における溶損試験結果を図6に示す。溶損量は、未処理品が最も多く、以下、ガス軟窒化品、PVD (TiN)、PCVD (TiN): $2.5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ (6 h)、PCVD (TiAlN): $4.4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ (6 h)、PCVD (TiAlCN): $4.2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ (6 h)、PCVD (TiAlON): $1.5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ (6 h)と少なくなっている。これより、PCVD法による(Ti, Al)N系多層膜がアルミ合金溶湯に対して最も耐溶損性に優れていることがわかった。また、試験片へのアルミ

表 3 PCVD 法による (Ti, Al) N 系多層膜の各種金型に対する効果

金型の種類	適用品名	金型材質	適用効果
プラスチック金型	【家電部品】 ・フェノール樹脂 (20~30%ガラス繊維入り) ・樹脂温度: 200℃	HAP40 (66HRC)	【ハードCrメッキ】: 6000 ショットで腐食、摩耗 【PVD, TiN】: 10000 ショットで腐食、摩耗 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 18000 ショットで一部腐食、摩耗
プレス金型	【自動車部品】 被加工材 ・材質: S35C ・肉厚: 2.6 mm	YXR33 (56HRC)	【PVD, TiN】: 750 ショット 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 1700 ショット以上
アルミダイカスト金型 (ピン)	【自動車部品】 ・溶湯: ADC12 ・溶湯温度: 700℃	DHA (49HRC)	【ガス窒化】: 5000 ショットで溶損 【PCVD, TiN】: 11000 ショットで一部溶損始まる 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 30000 ショットの時点で溶損全くなし
アルミダイカスト金型 (ピン)	【自動車部品】 ・溶湯: ADC14 ・溶湯温度: 680℃ ・湯口部近傍	SKD61 (48HRC)	【CVD, TiN/TiCN/TiC】: 3000~5000 ショットで溶損 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 10000 ショットの時点で溶損なし
アルミダイカスト金型 (可動入れ子)	【自動車部品】 ・溶湯: ADC3 ・溶湯温度: 680℃	DAC55 (50HRC)	【真空窒化】: 25000 ショットで溶損、ヒートチェックのため溶接補修 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 100000 ショットまで溶損、ヒートチェックなし
アルミスクイーズキャスト金型 (ピン)	【自動車部品】 ・溶湯: ADC14 ・溶湯温度: 800℃ ・射出圧力: 1250~1300 kg/cm ²	SKD61 (48HRC)	【塩浴軟窒化】: 3750 ショットで溶損、カジリのためピンを交換する 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 11250 ショットの時点で溶損、カジリ全くなし
熱間鍛造金型 (マンドレル)	【自動車部品】 被加工材 ・材質: SCM415 ・肉厚: 25 mm ・温度: 1060~1100℃	MH85 (58HRC)	【未コート】: 6000 個 (1 ロット分) 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 12000 個以上 (2 ロット分を金型を取り替えないで加工可能)
アルミ押し出し金型	【自動車部品】 (コンデンサチューブ) 被加工材 ・材質: A1197	超硬合金	【未コート】: 1t まで加工可能 【CVD, TiN/TiCN/TiC】: 3t まで加工可能 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 5t まで加工可能

合金の溶着についても PCVD 法による (Ti, Al) N 系多層膜が最も少なかった。

また、熱疲労試験を行った結果、(Ti, Al) N 系多層膜は、未処理品、窒化品に比べて耐ヒートチェック性に優れていることが確認された⁽⁶⁾。

表 3 に PCVD 法による (Ti, Al) N 系多層膜の応用例を示す。プラスチック金型への応用例では、耐摩耗性、

耐食性および樹脂の離型性において PCVD 法による (Ti, Al) N 系多層膜が最も優れていた。

また、アルミダイカスト型やスクイーズキャスト型については、他の窒化や CVD 処理に比べて PCVD による (Ti, Al) N 系多層膜被覆品は、耐溶損および耐ヒートチェック性に効果を発揮している。写真 1 に PCVD 法を適用しているアルミダイカスト金型 (重量: 約

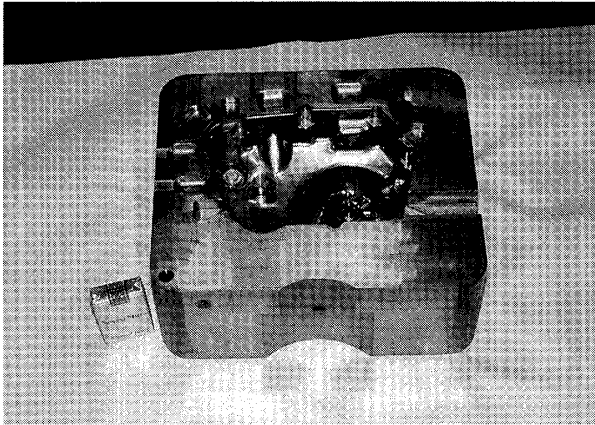


写真1 アルミダイカスト金型 (重量: 約 100 kg)

100 kg) を示す。

鉄鋼材料の熱間鍛造用金型の適用例より、未コート品で1ロット分しか加工できなかつたものが、PCVD法による(Ti, Al)N系多層膜被覆品では、2ロット分を金型を取り替えないで加工できるようになった。

さらに、自動車用アルミ熱交換器部品であるコンデンサチューブ加工用の押し出し金型については、形状が複雑で年々スリットも狭くなってきているため、窒化やPVD法による各種皮膜処理では対応できなくなっている。PCVD法は、低温で密着性の良好な皮膜をつき回りよく被覆できるため、このコンデンサチューブ型には最も適した処理になっている。現在、PCVD法による(Ti, Al)N系多層膜被覆処理は、ダイス鋼および超硬合金で出来たコンデンサチューブ型の標準処理になりつつある。

その他、PCVD法による(Ti, Al)N系多層膜は、マグネダイカスト型、マグネチクソモールド、アルミや銅合金の熱鍛型にも応用されている。

PCVD法による(Ti, Al)N系膜の特徴をまとめると次のようになる。

- (1) TiN膜に比べて耐酸化性に優れている。
- (2) 工具鋼の焼戻し温度以下という低温処理のため、金型の変形、変寸がない。
- (3) PVD法と違って多層膜、あるいは傾斜組成膜を作製しやすいため、膜の密着性に優れている。
- (4) PVD法と違って膜のつき回り性に優れているため、複雑形状をした各種金型に応用できる。
- (5) 拡散硬化処理と(Ti, Al)N系多層膜の作製を1回の工程でできるため、金型の寿命向上が期待できる。

特に、アルミダイカスト金型に対しては、耐ヒートチェックと耐溶損の両方に効果を発揮できる。

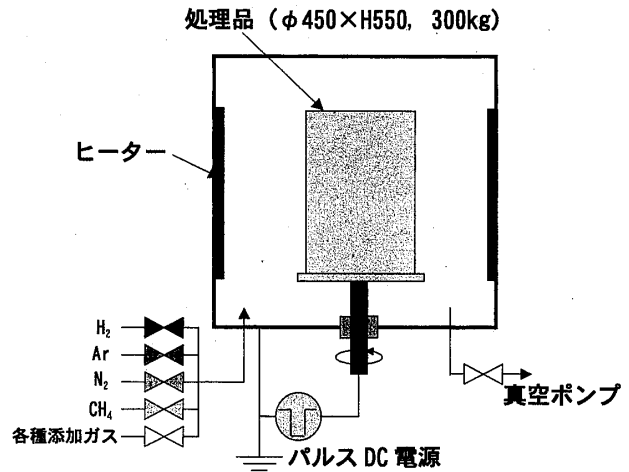
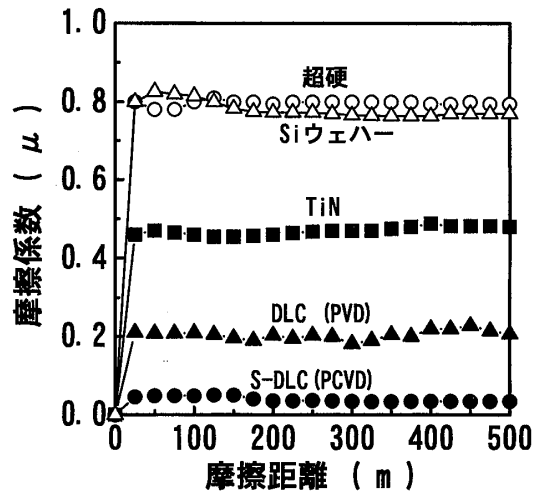


図7 DLC膜用パルスDCプラズマCVD装置概略図



(ボール: SUJ2, 荷重: 5 N, 摩擦速度: 100 mm/s, 無潤滑)

図8 各種試料の摩擦係数と摩擦距離との関係

6. DLC膜の特性

DLC (Diamond-Like Carbon) 膜は、高硬度、高熱伝導度、高電気絶縁性等の優れた特性をもっている。PCVD法でのDLC膜形成は、大面積、複雑形状品への成膜がやりやすく、さらに、200℃以下の処理温度であるため、低温焼戻し品や非鉄金属等の各種材料に応用可能である。

図7にDLC膜用パルスDCプラズマCVD装置概略図を示す。

図8にボール・オン・ディスク型摩擦・摩耗試験機により各種試料の摩擦係数と摩擦距離との関係を調査した結果を示す。PCVD法によるDLC(S-DLC)膜は他の試料と比べて摩擦係数が最も小さく、また、摩耗量も

最も少なかった。このことより、PCVD法によるDLC膜は、耐摩耗性と潤滑性を兼ね備えた膜であるといえる。

パルスDCプラズマCVD法によるDLC(S-DLC)膜の特徴は次のようになる。

(1) 中間層、各種拡散硬化層やイオン注入との複合処理、金属や軽元素含有による膜内応力緩和により密着性が大幅に向上可能。

(2) PVD法と違って処理圧力が高いため、膜のつき回りがよく3次元複雑形状品に応用可能。

(3) 膜内応力を制御することにより1 μm から10 μm までの厚膜まで処理可能。

(4) 小物部品の大量処理から300kgまでの重量物の処理可能。

(5) a-C:N, Me-DLC, DLN, a-CBN等の炭素系新機能コーティングも処理可能。

7. おわりに

PCVD法は、低温で密着性の良好な皮膜をつき回り

よく被覆できる特徴がある。そのPCVD法により耐摩耗性と耐酸化性を兼ね備えた(Ti, Al)N系膜や、耐摩耗性と潤滑性を兼ね備えたDLC膜が作製できるようになったため、冷間から熱間までのすべての金型への応用のほかに、各種機能性部品への応用も拡大してきている。

今後さらに、PCVD法により新機能コーティング膜の開発が進めば、各種産業分野に広く貢献できるものと思われる。

(2001年8月22日受理)

参考文献

- (1) 河田一喜：素形材, **38**, 7, p.15 (1997).
- (2) 河田一喜：工業加熱, **37**, 3, p.51 (2000).
- (3) 河田一喜：エレクトロヒート, **115**, p.11 (2001).
- (4) 河田一喜：型技術, **16**, 5, p.41 (2001).
- (5) 河田一喜：型技術, **16**, 9, p.23 (2001).