

# プラズマ CVD 法による (Ti, Al) N 系多層膜の特性と応用

オリエンタルエンジニアリング(株) 河田 一喜\*

アルミダイカスト金型に要求される性能としては、耐焼付き性、耐溶損性および耐ヒートチェック性などがある。

従来の窒化、PVD、CVD などの表面処理では、これらすべての性能を同時に満足させることはできなかった。特に、PVD 法はピンや小さい入れ子には適用できても、高真空処理というプロセス原理のため、大重量で複雑形状のダイカスト金型には適用不可能である。また、ヒートチェック対策として別の装置で窒化などをしなければならないという問題がある。

プラズマ CVD (PCVD) 法は、真空を破らずに 1 回の工程で 1 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ができる。しかも、低温で膜のつき回り性、密着性および緻密性にも優れているという特徴を有する。そのため、PCVD 法による拡散層 + (Ti, Al) N 系多層膜は、耐焼付き性、耐溶損性だけでなく、耐ヒートチェック性も併せもたせることができる。そのような PCVD 法による拡散層 + (Ti, Al) N 系多層膜は、大重量で複雑形状のダイカスト金型に広く応用されている<sup>1)~5)</sup>。

本稿では、(Ti, Al) N 系多層膜の特性と主にダイカスト金型への適用効果について報告する。

## 量産型 PCVD 装置

図 1 に拡散層 + (Ti, Al) N 系多層膜を形成できる量産型 PCVD 装置の概略図を示す。本装置は、真空容器、外熱ヒータ、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、 $\phi 460 \times H 800$  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。PCVD

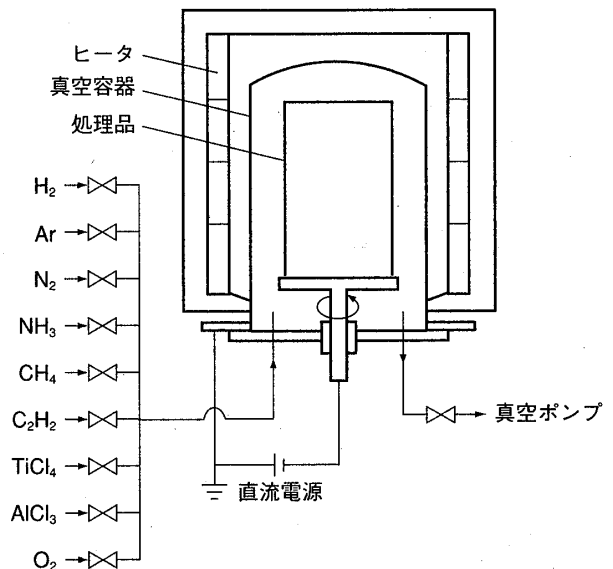


図 1 量産型 PCVD 装置の概略図

\* Kazuki Kawata : 研究開発部  
〒350-0833 埼玉県川越市芳野台 2-8-49  
TEL(0492)25-5811

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)	2,000~2,300	2,300~3,500	2,300~3,500	2,300~4,000	1,400~2,300	1,000~5,000
色	ゴールド	ピンク~シルバ 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

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。また、原料を装置の外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硬質皮膜の特性を示す。

## (Ti, Al) N 系多層膜の特性

### 1. 膜の組織および硬さ

SEM により PCVD 法により作製した各皮膜の破断面を観察した結果、TiN 膜、TiAlN 膜および TiAlCN はいずれも柱状組織であった。一方、TiAlON 膜は他の膜と違ってアモルファス状の緻密な組織が観察された。

また、各皮膜の表面を SEM 観察した結果、どの膜にもピンホールなどの欠陥は認められなかった。

次に、PCVD 法による代表的な TiAlN/TiN 多層膜、TiAlCN/TiAlN/TiN 多層膜および TiAlON/TiAlN/TiN 多層膜の表面硬さとマイクロビッカース測定荷重との関係を図 2 に示す。各皮膜とも測定荷重が低下するほど母材硬さの影響が少なくなり、表面硬さが増加している。荷重 0.1 N のときの表面硬さは、TiAlN/TiN 多層膜が 2608 HV、TiAlCN/TiAlN/TiN 多層膜が 2815 HV、TiAlON/TiAlN/TiN 多層膜が 1444 HV であった。すなわち、表面硬さは TiAlCN 膜がもっとも高く、TiAlON 膜は、TiN 膜 (2320 HV) より低い値であった。

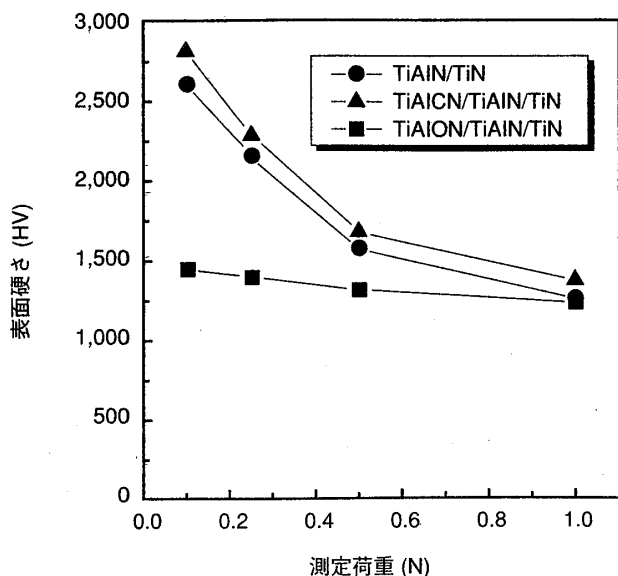


図 2 PCVD 法による (Ti, Al) N 系多層膜の表面硬さと測定荷重との関係

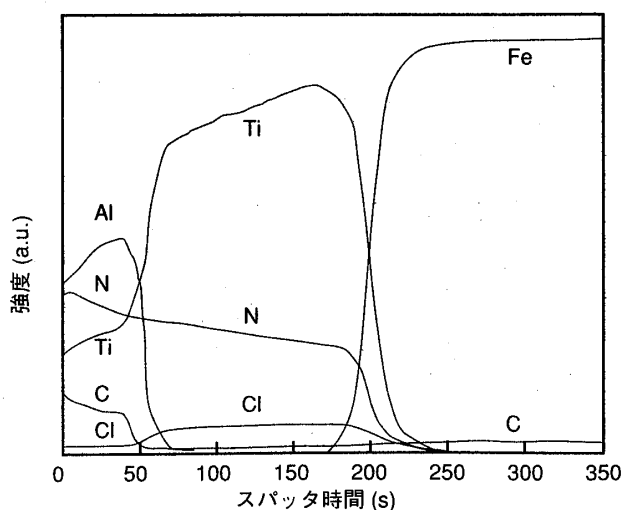


図 3 PCVD 法による TiAlCN/TiAlN/TiN 多層膜の GDOS による元素濃度分布

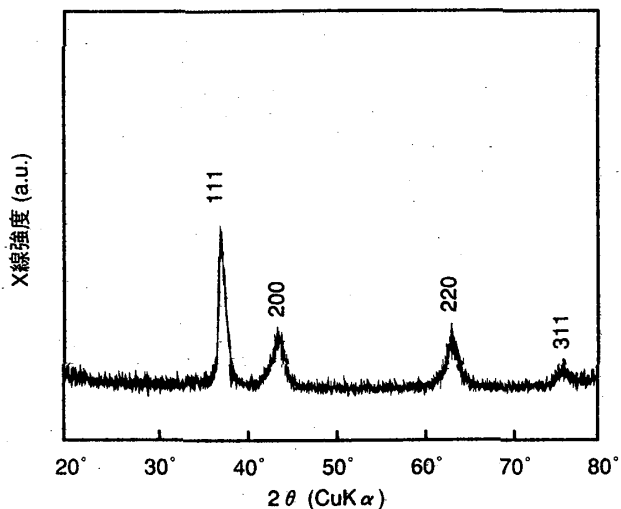


図4 PCVD法によるTiAlCN/TiAlN/TiN多層膜の薄膜X線回折図形

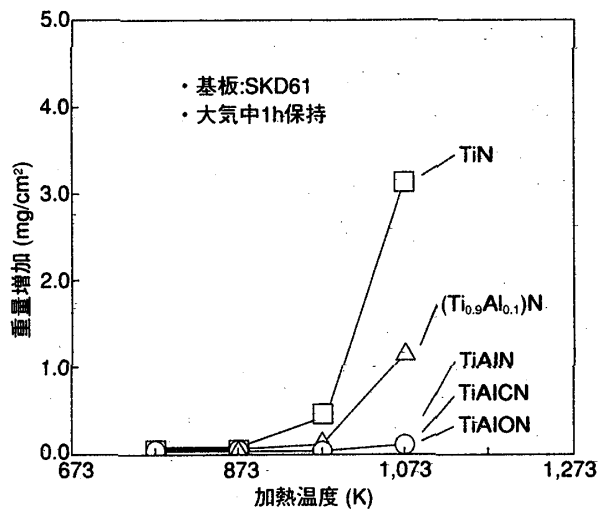


図5 PCVD法による各種皮膜の耐酸化性試験結果

## 2. 膜中の元素濃度分布

図3に代表的なTiAlCN/TiAlN/TiN多層膜のGDOSによる深さ方向の各元素の分析結果を示す。図3のTi, Al, C, 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法を使えば基材との密着性のいい皮膜を最下層に被覆し、最上層にアルミ溶湯に対して反応しない膜を被覆できる。

## 3. 膜の結晶構造

PCVD法により作製した各皮膜の薄膜X線回折を行った結果、TiAlN膜はTiN膜と同一の立方晶B1構造に指数づけできることがわかった。また、TiAlCN膜もTiAlN膜と同様に立方晶B1構造であった。図4にPCVD法によるTiAlCN/TiAlN/TiN膜の薄膜X線回折図形(入射角:1°)を示す。さらに、TiAlON膜については、そのX線回折図形が全体にブロードで結晶性が悪く、アモルファス状態に近づいているものと推察された。

## 4. 耐酸化性

図5にPCVD法により作製した各種皮膜の耐酸化性試験結果を示す。TiN膜は約600℃から酸化が始まり、温度上昇とともに酸化重量が増加している。

一方、TiAlN膜、TiAlCN膜およびTiAlON膜

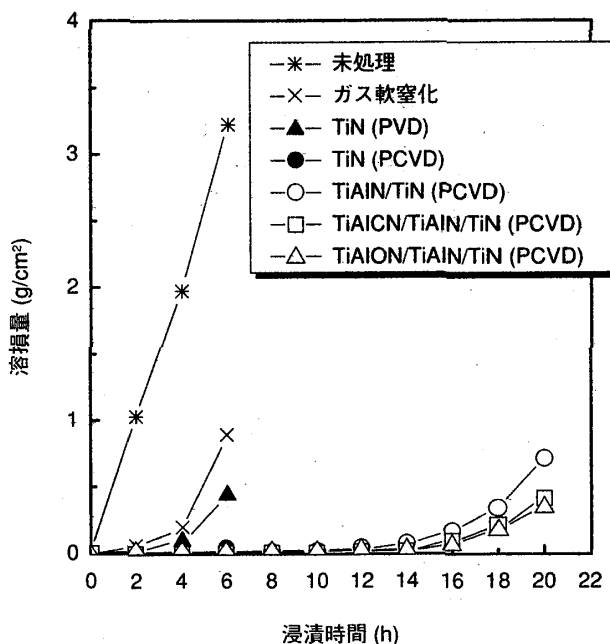


図6 各試験片の浸漬時間と溶損量との関係 (溶湯: ADC 12, 溶湯温度: 680℃)

は約800℃においても酸化による重量増加がほとんどない。このような耐酸化性に優れている理由としては、膜表面においてAlが優先的に酸化され緻密なアモルファスAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成するためにそれ以上の酸化を防止しているものと推察される。

## 5. 溶着および溶損特性

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、未処理品がもっとも

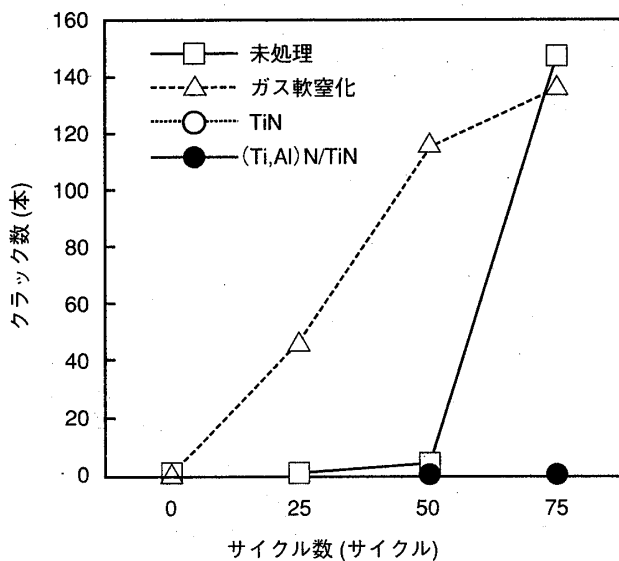


図7 各試験片のサイクル数とクラック数の関係  
(基材: SKD 61, 48 HRC)

多く、以下、ガス軟窒化品、PVD (TiN)、PCVD (TiN)、PCVD (TiAlN)、PCVD (TiAlCN)、PCVD (TiAlON)と少なくなっている。これより、PCVD法による (Ti, Al) N系多層膜がアルミニウム合金溶湯に対してもっとも耐溶損性に優れていることがわかった。また、試験片へのアルミニウム合金の溶着についてもPCVD法による (Ti, Al) N系多層膜がもっとも少なかった。

## 6. 熱疲労特性

耐ヒートチェック性を評価するために熱疲労試験を行った。熱疲労試験は、加熱 (600°C) -冷却 (25°C, 水中) の熱サイクルを試験面に所定回数負荷する方法で行った。図7に各試験片のサイクル数とクラック数との関係を示す。ガス軟窒化品については25サイクルからクラックが発生し、サイクル数が増加するとともにクラック数も増加しているのが観察された。また、未処理品に関しては50サイクルまでクラック発生数は少ないが、75サイクルで急激に発生数が増加しているのが観察された。

一方、TiN品、(Ti, Al) N/TiN品では75サイクルにおいてもクラックはまったく観察されなかった。また、試験後の試験片の表面を観察した結果、TiN品は試験前と比べて試験後は表面の色が酸化により変化していたが、(Ti, Al) N/TiN品は試験後においても表面の色は変化なく、光沢

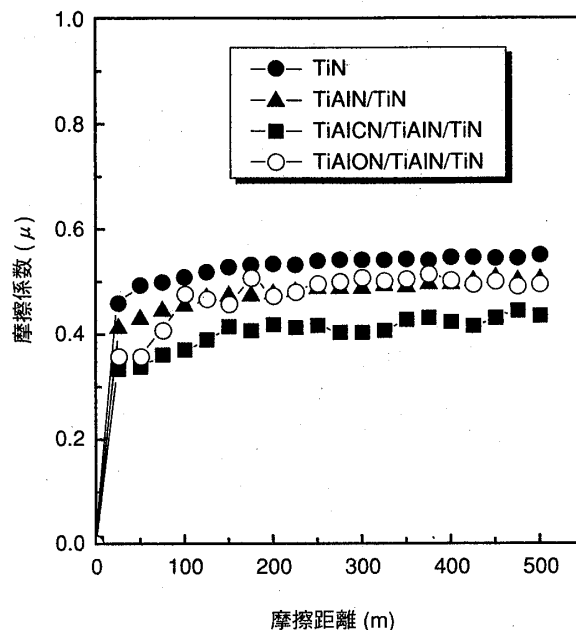


図8 PCVD法による各種皮膜の摩擦係数と摩擦距離との関係

(ボール: SUJ 2, 荷重: 10 N, 摩擦速度: 400 mm/s, 相対湿度: 60%, 無潤滑)

を保っていた。このことより、試験サイクルがさらに増加したとき、(Ti, Al) N/TiN多層膜が、もっとも耐ヒートチェック性に優れていることが予想される。

## 7. トライボロジー特性

トライボロジー特性についてボールオンディスク型摩擦摩耗試験機により評価した結果を示す。図8にPCVD法により作製した各種皮膜の摩擦係数と摩擦距離との関係を示す。このような高荷重、高速の摩擦条件下では、TiN膜に比べてTiAlN/TiN多層膜、TiAlCN/TiAlN/TiN多層膜およびTiAlON/TiAlN/TiN多層膜のほうが摩擦係数が低い。特に、TiAlCN/TiAlN/TiN多層膜は摩擦係数をもっとも低く、摩耗深さをもっとも浅かった。

## (Ti, Al) N系多層膜の応用

(Ti, Al) N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法の場合、一定組成のTiAl合金ターゲットにより

表2 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 (キャビティ)	【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°C	HAP 40 (66 HRC)	【ハードクロムめっき】 6,000 ショットで腐食, 摩耗 【PVD, TiN】 10,000 ショットで腐食, 摩耗 【PCVD, TiAlN】 18,000 ショットで一部腐食, 摩耗
アルミダイカスト金型 (ピン)	【自動車部品】 ・溶湯: ADC 12 ・溶湯温度: 700°C	DHA (49 HRC)	【ガス窒化】 5,000 ショットで溶損 【PCVD, TiN】 11,000 ショットで一部溶損始まる 【PCVD, TiAlN】 30,000 ショットの時点で溶損まったくなし
アルミダイカスト金型 (ピン)	【自動車部品】 ・溶湯: ADC 14 ・溶湯温度: 680°C ・湯口部近傍	SKD 61 (48 HRC)	【CVD, TiC+TiCN+TiN】 3,000~5,000 ショットで溶損 【PCVD, TiAlN】 10,000 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: ADC 3 ・溶湯温度: 680°C	DAC 55 (50 HRC)	【真空窒化】 25,000 ショットで溶損, ヒートチェックのため溶接補修 【PCVD, TiAlN】 100,000 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: ADC 14 ・溶湯温度: 800°C ・射出圧力: 1,250~1,300 kg/cm <sup>2</sup>	SKD 61 (48 HRC)	【タフトライド】 3,750 ショットで溶損, カジリのためピンを交換する 【PCVD, TiAlN】 11,250 ショットの時点で溶損, カジリまったくなし
熱間鍛造金型 (マンドレル)	【自動車部品】 被加工材 ・材質: SCM 415 ・肉厚: 25 mm ・温度: 1,060~1,100°C	MH 85 (58 HRC)	【未コート】 6,000 個 (1 ロット分) 【PCVD, TiAlN】 12,000 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: A 1197	超硬	【未コート】 1tまで加工可能 【CVD, TiC+TiCN+TiN】 3tまで加工可能 【PCVD, TiAlN】 5tまで加工可能

(Ti, Al) N膜を形成させるため、鉄鋼材料への密着性が劣るといわれている。また、PVD法は高真空処理であるため、膜のつき回り性が悪く、複雑形状をした金型への応用が困難であると考えられる。

一方PCVD法は、PVD法に比べて膜のつき回り性がよく、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。そのため、PCVD法による(Ti, Al) N系多層膜は、アルミダイカスト型や押し出し型など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。

このPCVD法による(Ti, Al) N多層膜の応用例を表2に示す。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系多層膜がもっとも優れていた。

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多層膜被覆品は、耐焼付き、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

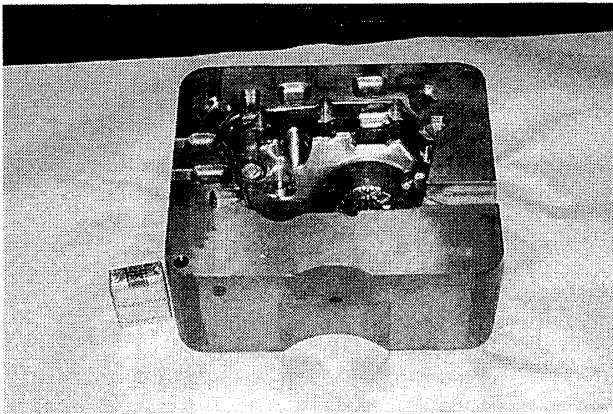


写真1 アルミダイカスト金型(金型重量：約100kg)

るアルミダイカスト金型(重量：約100kg)を示す。また、写真2にPCVD法を適用しているアルミダイカストピンを示す。

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ったものが、PCVD法による(Ti, Al)N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、自動車用アルミニウム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、低温で密着性のいい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もっと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ででき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、アルミニウムや銅合金の熱鍛型にも応用されている。特に、マグネチクソモールドの摩耗に対しては、窒化やPVD法の各種皮膜に比べて抜群の効果を発揮している。

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の低温処理のため、金型の変形、変寸がない。

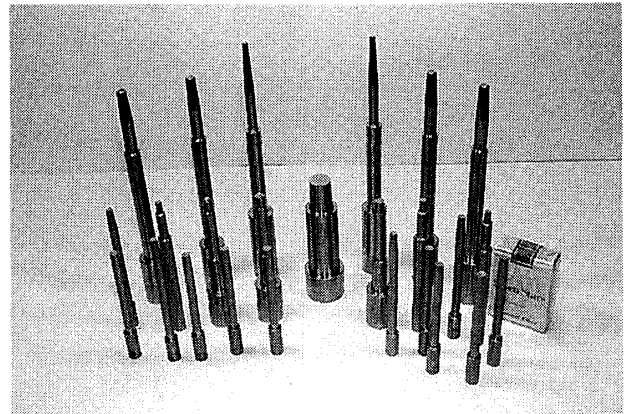


写真2 アルミダイカストピン

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系多層膜を1回の工程で形成できるため、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。

#### ☆

PCVD法によりPVD法ではコーティングできなかった大重量でしかも複雑形状のダイカスト金型に、拡散層+(Ti, Al)N系多層膜あるいは傾斜組成膜を形成できるようになったため、金型の焼付きだけでなく溶損やヒートチェックに対しても効果を発揮している。また、最近IT関連金型(マグネシウム合金製品、プラスチック製品用)に急速に応用が拡大しつつある。

今後、PCVD法により新機能コーティングの開発が進めば、アルミニウムあるいはマグネダイカスト型およびチクソモールドにおいて離型剤レスが実現できる可能性がある。

#### 参考文献

- 1) 河田一喜：型技術，Vol.9, No.5, p.58 (1994)
- 2) 河田一喜：金属プレス，Vol.29, No.6, p.12 (1997)
- 3) 河田一喜：素形材，Vol.38, No.7, p.15 (1997)
- 4) 河田一喜：型技術，Vol.14, No.5, p.65 (1999)
- 5) 河田一喜：工業加熱，Vol.37, No.3, p.51 (2000)