

プラズマCVD法による型寿命向上

オリエンタルエンジニアリング(株) 河田 一喜*

鋼の切削加工分野においては、環境上の観点から切削油をまったく使用せずに、工具にTiAlN系膜を被覆することにより、ドライ切削が可能となり、その応用が広がってきている。

一方、金型加工分野においてもプレス加工における無潤滑化、ダイカスト、チクソモールディングにおける離型剤レス化が重要なテーマとなっている。

現在、PVD法やCVD法による各種セラミッ

クコーティングやDLC膜が各種金型に適用されているが、無潤滑化あるいは離型剤レス化には到達していない。また、それ以前の問題として、それらのプロセスは1つのプロセスで3次元立体形状物である金型に硬質膜を被覆する場合に、膜のつき回り性、密着性、金型寸法精度のすべてを満足できていない。

プラズマCVD(PCVD)法は、低温で密着性の良い皮膜をつき回り良く被覆できるため、各種金型に多く応用されてきた^{1)~5)}。最近ではPCVD法によるDLC(S-DLC)膜やTiAlSiCNO系ナノコンポジット膜も開発が進み、プレス加工の無潤滑化やダイカスト、チクソモールディングにおける離型剤レス化に大きく貢献できる可能性が出てきている。

そこで、本稿ではPCVD装置、膜特性および応用例について報告する。

量産型PCVD装置と特徴

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、パルスDC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、膜厚分布を良くしている。また、有効処理寸法はφ460×H800mmと大きく、200kg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

*Kazuki Kawata：研究開発部
〒350-0833 埼玉県川越市芳野台2-8-49
TEL(049)225-5811

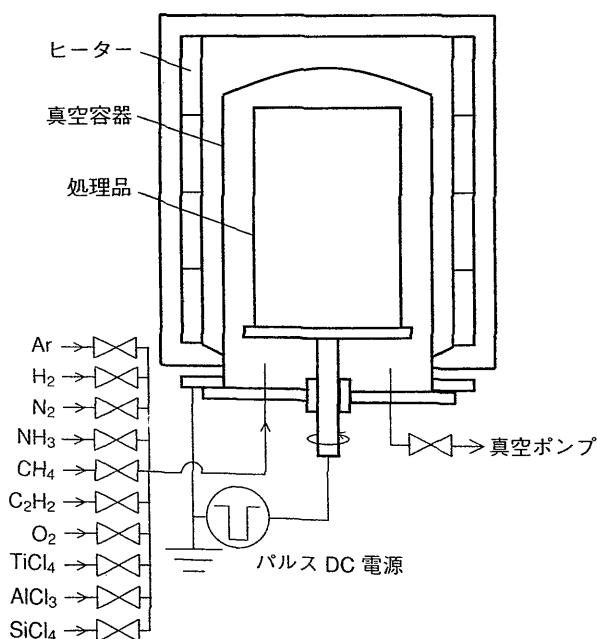


図1 量産型PCVD装置概略図

表1 PCVD法による各種硬質皮膜の特性

	TiN	TiCN	TiAlN	TiAlCN	TiAlON	TiAlSiCNO系	DLC
コーティング温度(°C)	450~550	450~550	450~550	450~550	450~550	450~550	≤200
硬さ(HV)	2000~2300	2300~3500	2300~3500	2300~4000	1400~2300	1500~5000	1000~5000
色	ゴールド	ピンク~シルバー パーグレー	バイオレット ~グレー	バイオレット ~グレー	ブラック	バイオレット~ 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	多層, 傾斜組成層 (ナノコンポジット)	(非晶質)
最高使用温度(°C)	600	500	800	750~800	850	750~1000	450
膜厚(μm)	1~5	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	0.1~0.5	0.02~0.2

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、窒化・浸炭などの各種拡散硬化処理、あるいは拡散硬化処理+硬質皮膜という複合処理が1つの装置で、真空を破らずに1回の工程でできる。現在、5台の量産型PCVD装置により、昼夜PCVD処理を行っている。

表1にPCVD法により作製した各種硬質皮膜の特性を示す。

塩素含有TiN膜による低摩擦係数化

PCVD法によるTiN膜はPVD法によるTiN膜と硬さは、ほぼ同等であるが、摩擦係数が低く、実際の冷間加工用金型に使用した場合に型寿命が長いと言われていた。

その理由として、PCVD法によりTiN膜を作製する場合、TiCl₄という塩化物系ガスを使用するため、膜中に塩素が含有されているためであると考えられている⁹⁾。潤滑剤に添加される塩素化パラフィンのような塩素系極圧剤は摩擦係数を低下させることはよく知られているように、塩素を適切な量含有させれば、摩擦係数を下げることができる。

図2に膜中塩素量を変化させたTiN膜の摩擦係数の違いを示す。

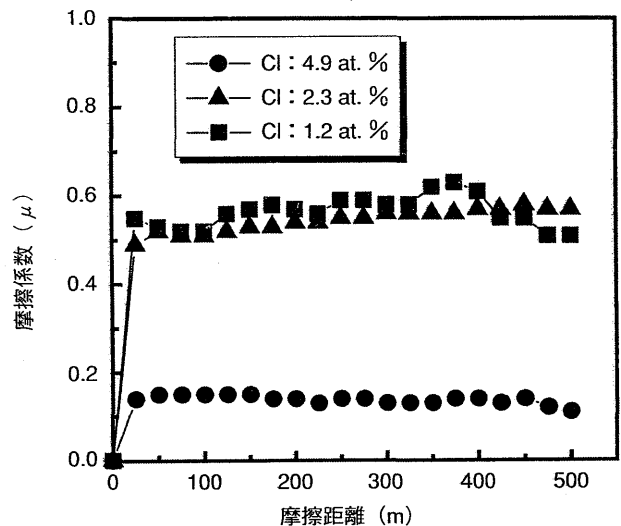


図2 含有塩素量の異なるTiN膜の摩擦係数と摩擦距離との関係
(ボール: SiC, 荷重: 1 N, 摩擦速度: 100 mm/s)

膜中塩素量が4.9at%のTiN膜は摩擦係数が約0.14と低く、また、その場合の摩耗量も最も少なかった。このように、PCVD法を使えば、膜中塩素量を調整することにより、2000 HV程度の硬さを持ち、TiCN膜より韌性のあるTiN膜で摩擦係数を低くすることができる。そのため、PCVD法によるTiN膜は冷間プレス・鍛造関連の金型に広く応用されている。

さらに、もともと摩擦係数が低く、硬さの高いTiCN膜と、この塩素含有TiN膜を多層化構造にすることにより、飛躍的な型寿命延長を達成している。

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: Si2C, 肉厚 3.1 mm)	SKH 51	・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 SCM 415, 肉厚 5 mm)	SKH 51	・CVD (TiC) : 15000 個 ・PCVD (TiCN/TiN 多層膜) : 48500 個
冷間形成ダイ (被加工材: SUS 304, 肉厚 1.6 mm)	SKD 11	・TRD (VC) : 25000 個 ・PCVD (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)	SKH 55	・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: SUS 304, 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: SUS 304, 肉厚 0.5 mm)	SKH 51	・CVD (TiC: 6 μm) : 60000 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)	DC 53	・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

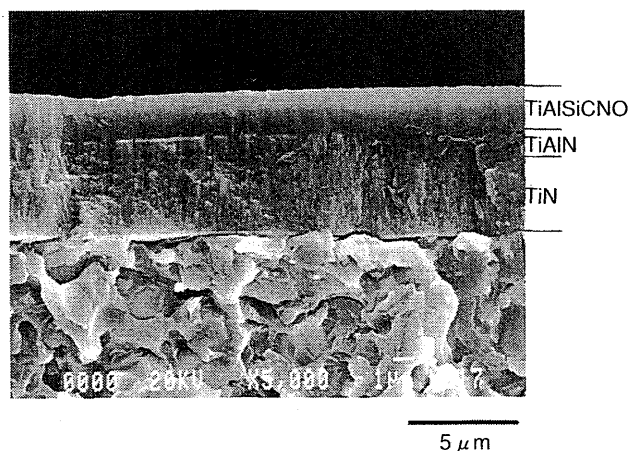


図3 TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜の断面 SEM 像

表2にPCVD法によるTiN/TiCN多層膜の冷間加工用金型に対する適用効果例を示す。

Ti-Al-Si-C-N-O系 ナノコンポジット膜

ダイカスト、チクソモールディングの業界において金型への離型剤の噴霧を廃止できれば、環境上および製品品質上からも大きなメリットがある。窒化、PVDおよびCVDなどの表面処理では、離型剤レスは、まったく不可能であった。

PCVD法は拡散層+TiAlN系多層膜を低温で、つき回り良くダイカスト金型などに形成できるた

め、1つの処理で耐溶損性、耐溶着性だけでなく、耐ヒートチェック性も併せもたせることができる。そのため、PCVD法によるTiAlN系膜は各種金型に多く応用されている。

このような各種特性に優れたTiAlN系膜にSiを添加することにより、TiAlSiCNO系多層膜をPCVD法によって作製した。このTiAlSiCNO膜はナノオーダーで結晶相と非晶質相がコンポジット化されていると考えられる。

図3にPCVD法により作製したTiN/TiAlN/TiAlSiCNO多層膜の断面SEM像を示す。最表層のTiAlSiCNO膜はアモルファス状の緻密な組織であることが分かる。また、図4にアルミ合金溶湯中における各試験片の浸漬時間と溶損量との関係を示す。

TiAlSiCNO系多層膜は、16時間浸漬後においても溶損量がほとんどなく、TiAlN膜より優れた耐溶損性を示した。さらに、アルミ合金の溶着が最も少なく、離型性に優れていることも確認された。このTiAlSiCNO系ナノコンポジット膜は、ダイカスト、チクソモールディングにおける離型剤レス用として応用が始まっている。

さらに、プレス・鍛造関連の金型に関しては、4000HV以上の硬さを有するPCVD法による

TiAlSiCN 系ナノコンポジット・スーパーハードコーティング膜を DLC 膜と複合することにより、無潤滑加工を実現する可能性がある。

次に、TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜の特徴と用途を示す。

<特徴>

- ・アルミやマグネの溶着、焼付きがなく、離型剤レスの可能性がある。
- ・窒化や他のコーティングに比べて、耐溶損性に優れている。
- ・複合処理（拡散硬化処理+TiAlSiCNO 系多層膜）により、耐ヒートチェック性に優れている。
- ・低温処理（450~550℃）のため、金型の変形、変寸がない。
- ・PVD 法に比べて膜のつき回り性に優れているため、ピンだけでなく、3次元立体形状の金型に応用可能。
- ・TiAlSiCN 系膜は、膜硬さが 4000 HV 以上と高いため、耐摩耗性に優れている。また、DLC 膜との複合処理により、冷間プレスでの無潤滑化の可能性がある。

<用途>

- ・アルミダイカスト金型
- ・マグネダイカスト金型、チクソモールド
- ・亜鉛ダイカスト金型
- ・スクイズキャスト金型
- ・アルミ押出金型
- ・各種温・熱間加工用金型
- ・冷間プレス・鍛造金型（TiAlSiCN 系膜）

DLC 膜による無潤滑プレス加工

DLC (Diamond Like Carbon) 膜は、高硬度、高熱伝導度、高電気絶縁性などの優れた特性をもっている。パルス DC プラズマ CVD 装置⁷⁾は大面積、複雑形状品への DLC 成膜がやりやすく、さらに、200℃ 以下の処理温度であるため、低温焼戻品や非鉄金属などの各種材料に応用可能である。

冷間プレス金型の無潤滑加工の可能性を調査するために、PCVD 法により SKH 51 に光輝プラズマ窒化+TiN/TiCN/DLC 複合処理を施した試料

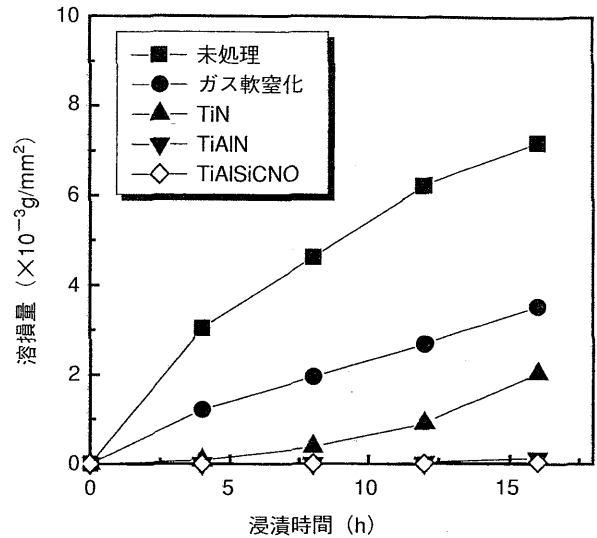


図4 各試験片の浸漬時間と溶損量との関係 (溶湯: ADC 12、溶湯温度: 680℃)

を作製した。

図5 (次頁参照) にその試料の断面組織を、図6 (次頁参照) に断面硬さ分布を示す。

この場合、窒化傾斜拡散硬化層は基材の強化と膜との密着性を増し、上層の膜構造は TiN, TiCN, DLC を多層化することにより、それぞれの膜間の密着性を確保している。図7 (次頁参照) に TiN/TiCN/DLC 多層膜の断面 SEM 像を示す。

次に、図8 (次頁参照) に各試料の摩擦係数の変化を示す。PCVD 法による光輝プラズマ窒化+TiN/TiCN/DLC 多層膜被覆品は摩擦係数が試験片の中で、約 0.08 と最も低く、また、ディスクおよびボールの摩耗も最も少なかった。そのため、この膜は今後、冷間プレスにおける無潤滑加工の可能性を大きく開く膜として期待される。

また、アルミ合金の熱間鍛造用金型へは耐熱性を改善した DLC 膜を他のセラミックコーティングと組み合わせた TiN/TiAlN/DLC 多層膜により、カジリに対して抜群の効果を発揮している。

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、膜のつき回りが良く、3次元複雑形状品に応用可能。

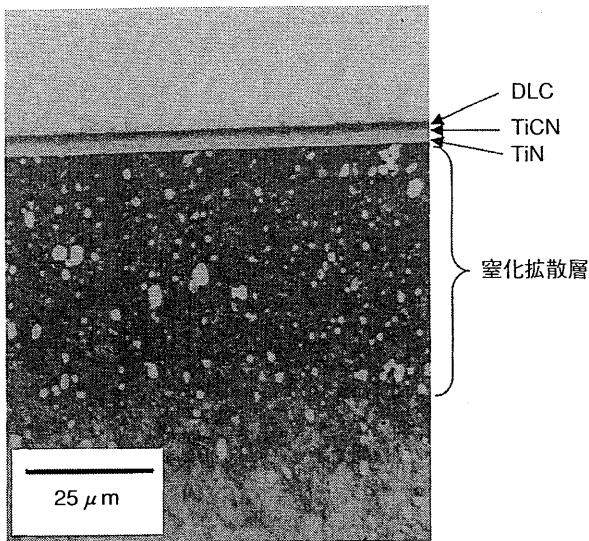


図5 光輝プラズマ窒化+TiN/TiCN/DLC 複合処理したSKH 51の断面組織

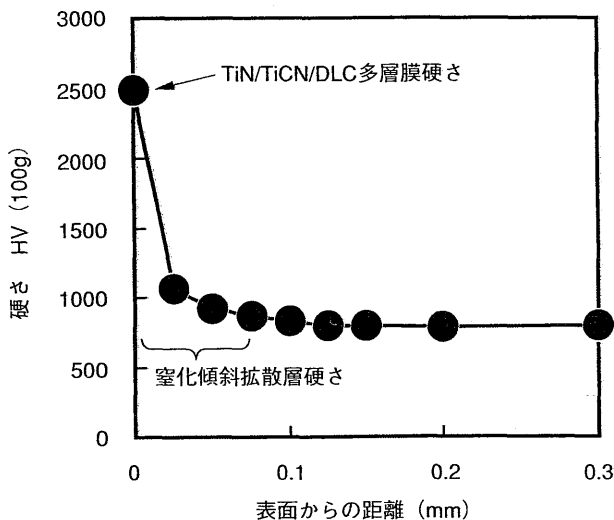


図6 光輝プラズマ窒化+TiN/TiCN/DLC 複合処理したSKH 51の硬さ分布

- ③ 膜内応力を制御することにより、 $1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 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などの炭素系新機能コーティングも処理可能。

☆

PCVD法は拡散硬化+硬質皮膜という複合処理を1つの装置で、真空を破らずに1回の工程で行うことができる。しかも、3次元立体形状物である金型に対し、低温で密着性の良い硬質皮膜をつき回り良く被覆できる。また、皮膜の種類も

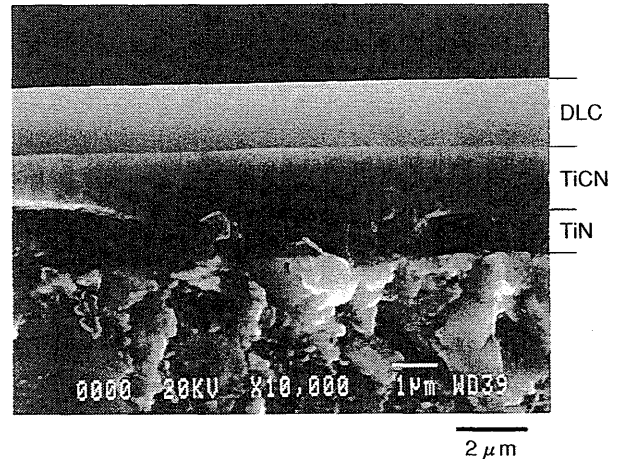


図7 PCVD法により作成したTiN/TiCN/DLC多層膜の断面SEM像

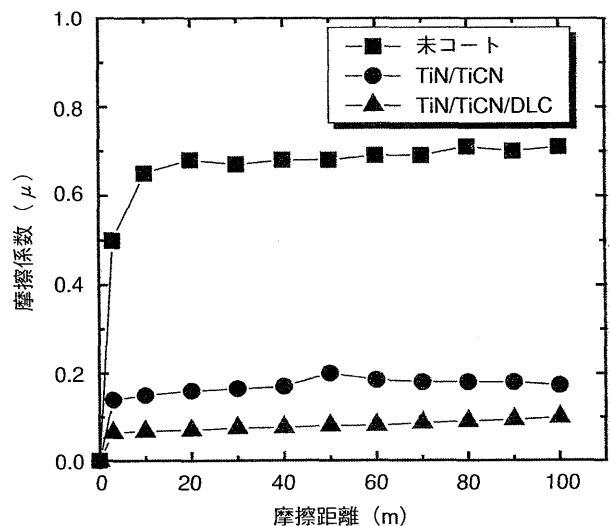


図8 各試料の摩擦係数と摩擦距離との関係 (ボール: SUJ 2, 荷重: 1 N, 摩擦速度: 30 mm/s, 大気中無潤滑)

TiAlN系膜, TiAlSiCNO系ナノコンポジット膜, DLC膜と増え, 冷間プレス・鍛造の無潤滑化および温・熱間加工の離型剤レス化に大きく貢献できるものと思われる。

参考文献

- 1) 河田一喜: 素形材, 38, 7 (1997), 15.
- 2) 河田一喜: 工業加熱, 37, 3 (2000), 51.
- 3) 河田一喜: エレクトロヒート, 115 (2001), 11.
- 4) 河田一喜: 型技術, 16, 5 (2001), 41.
- 5) 河田一喜: 型技術, 16, 9 (2001), 23.
- 6) K. Kawata, H. Sugimura, O. Takai: Thin Solid Films, 407 (2002), 38.
- 7) 河田一喜: 表面技術, 53, 11 (2002), 732.