

大型パルス DC-PCVD 装置による新機能コーティング

オリエンタルエンジニアリング(株)
 研究開発部
 河田 一喜

1. はじめに

金型寿命向上のために適用されている硬質皮膜被覆法としては、代表的なものに PVD 法(Physical Vapor Deposition)、CVD 法(Chemical Vapor Deposition)および TRD 法(Thermo Reactive Deposition and Diffusion)等がある。これらの方法は、一長一短があるため、金型の用途に応じて使い分ける必要がある。すなわち、CVD 法は膜の密着性とつき回り性は優れているが、処理温度が約 1000 と高いため、母材の変形や変寸が生じやすく、再熱処理も必要となる。一方、PVD 法は CVD 法より低温処理のため、変形、変寸は抑えられるが、膜の密着性が CVD 法に比べて悪く、また、膜のつき回り性も悪いため複雑形状の金型には適用できない。

そこで、弊社では 1986 年に、世界で初めて従来の硬質皮膜被覆法とは違う新しいプロセスとして、量産対応可能な装置によるプラズマ CVD(PCVD)法を開発し、各種金型に応用している。

PCVD 法は、原料は全てガスを使い、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良く被覆できる。また、PCVD 法は真空を破らずに 1 回の工程で 1 つの装置の中で窒化、浸炭等の拡散硬化処理 + 硬質皮膜という複合処理が簡単にできる。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制御の下で PCVD 処理を行っている。以下にパルス DC-PCVD 法により作製した TiAlN 系多層膜、DLC 膜およびマグネダイカストの離型剤フリーを達成した TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜の特性と応用について報告する。

2. 量産型パルス DC-PCVD 装置

図 1 に量産型パルス DC-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

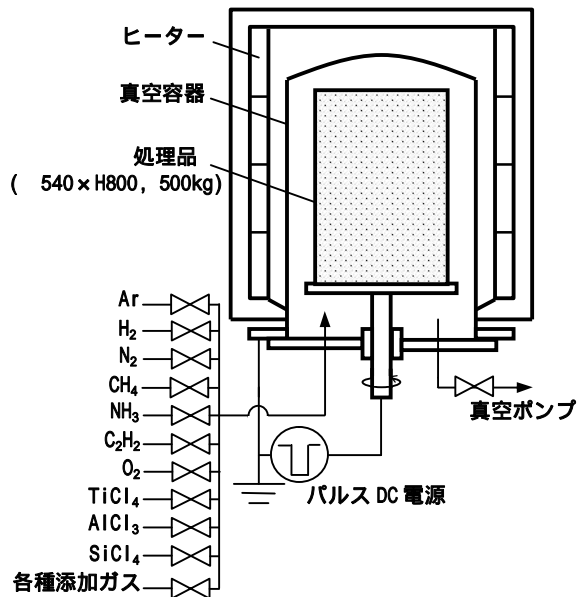


図 1 量産型パルス DC-PCVD 装置概略図

表 1 パルス DC-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 ()	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 ()	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

クレ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 540×H800mm と大きく、500kg 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、原料は全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、浸炭等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。プラズマ CVD 法の中でも、パルス DC-PCVD 法は DC-PCVD(直流 PCVD)法、RF-PCVD(高周波 PCVD)法および MW-PCVD(マイクロ波 PCVD) 法に比べて異常放電のない安定したプラズマを複雑形状品に発生できるため量産処理に最も適している。表 1 にパルス DC-PCVD 法により作製した各種硬質皮膜の特性を示す。

3. TiAlN 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良く、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、密着性良く被覆できる。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出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。表 2 に PCVD 法による(Ti,Al)N 系多層膜の応用例を示す。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つぎのようになる。

TiN 膜に比べて耐酸化性に優れている。工具鋼の焼戻温度以下という低温処理のため、金型の変形、変寸がない。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。PVD 法と違って膜のつき回りに優れているため、複雑形状をした各種金型に応用できる。

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

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	【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】: 1 t まで加工可能 【CVD, TiN/TiCN/TiC】: 3 t まで加工可能 【PCVD, (Ti, Al)N 系多層膜】: 5 t まで加工可能

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。

4. 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 等の表面処理では、離型剤レスは全く不可能であった。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等に形成できるため、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持たせることができる。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 法により作製した。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 2 に PCVD 法による 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わかる。図 3 に PCVD 法により作製した各種硬質皮膜の耐酸化性試験結果を示す。TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜は、各種皮膜のなかで最も耐酸化性に優れていることがわかる。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。TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 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。実際の応用例としては、図 5 に示す携帯電話部品用金型がある。この金型は、従来離型剤を使っても数千ショットからメンテが入り、約 3 万ショットでエロージョンにより溶接補修していた。しかも、離型剤を使うためその飛散により作業環境が悪く、バリの発生により製品精度維持も困難であった。そこで、TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜をこの金型へ適用したところ、離型剤を全く使用しないで約 30 万ショットまでノーメンテで使用できた。そのメリットは、型寿命延長だけでなく、離型剤フリーによる作業環境の改善、TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜の断熱効果や湯との未反応性により湯流れが向上し、バリ発生が抑制され製品精度が向上したことである。また、

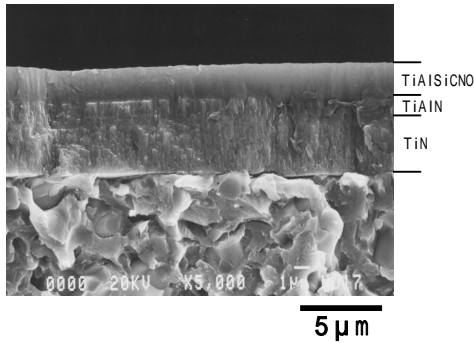


図 2 TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜の断面 SEM 像

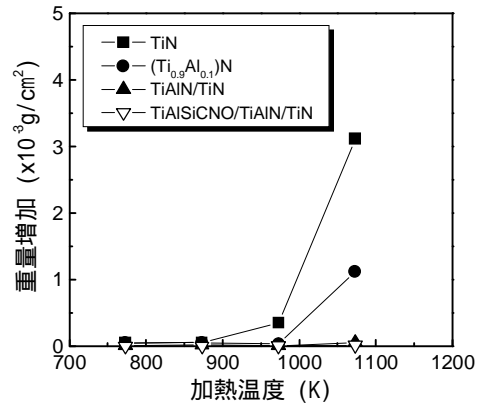


図 3 パルス DC PCVD 法により作製した各種皮膜の耐酸化性試験結果

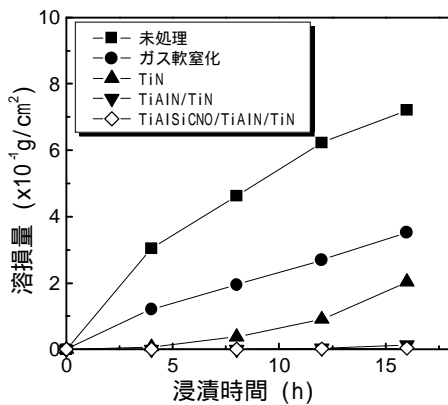


図 4 各種試験片の Al 合金溶湯中への浸漬時間と溶損量との関係 (溶湯: ADC12, 溶湯温度: 953K)

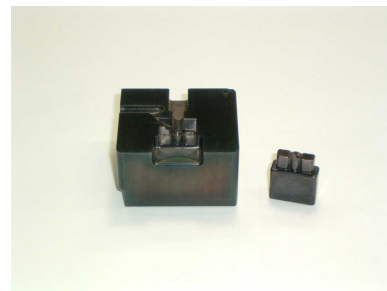


図 5 離型剤フリーを達成したマグネダイカスト金型 (携帯電話部品用金型)

離型性が良く、耐エロージョン性も大幅に改善された。

現在、PCVD 法による TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜はマグネダイカストあるいはチクソモールディング用の各種金型に多く採用されている。亜鉛およびアルミダイカストについては、離型剤低減はできているため、今後膜組成の最適化を図れば、亜鉛およびアルミダイカストについても離型剤フリーが達成できるものと思われる。表 3 に PCVD 法による TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜の各種ダイカスト金型への応用例を示す。

表 3 PCVD 法による TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜の各種ダイカスト金型への応用例

金型の種類	適用品名	金型材質	適用効果
マグネダイカスト金型	【携帯電話部品】 ・溶湯：AZ91D ・溶湯温度：650	SKD61 改良鋼	・未コート：約 5,000 ショットで焼付きが発生し、30,000 ショットで型寿命（離型剤使用） ・PCVD(TiAlSiCNO)：300,000 ショットまでノーマンテで使用（離型剤フリー）
亜鉛ダイカスト金型	【カメラ部品】 ・ZDC2 ・溶湯温度：400	SKD61 (48HRC)	・未コート：毎ショット離型剤塗布しても湯ジワが発生し製品歩留まりに問題があった。 ・PCVD(TiAlSiCNO)：従来の 1/8 の離型剤塗布量で湯周りが改善され、製品の歩留まり及び生産量がアップした。
アルミダイカスト金型	【自動車部品】 ・ADC10 ・溶湯温度：700	DH21 (48HRC)	・未コート：約 50,000 ショット溶損、ヒートチェック発生 ・PCVD(TiAlSiCNO)：120,000 ショットまで溶損、ヒートチェック発生なし

5. DLC 膜の特性と応用

DLC(Diamond Like Carbon)膜は、高硬度、低摩擦係数、高熱伝導度、高電気絶縁性等の優れた特性をもっている。しかし、一般的に DLC 膜は鉄鋼基板との密着性が他の硬質皮膜と比べて低いため高負荷のかかるプレス・鍛造金型等への応用は少ない。パルス DC-PCVD 装置は大面積、複雑形状品への DLC 成膜がやりやすく、また、200 以下の処理温度であるため、低温焼戻品や非鉄金属等の各種材料に応用可能である。パルス DC-PCVD 法により 200 以下の低温で SCM420 材(浸炭焼入れ+焼戻し, HRC:59)と SKD11 材(焼入れ+焼戻し, HRC:61)に DLC 膜を約 1 μm 被覆した場合のスクラッチ試験結果を図 6 に示す。パルス DC-PCVD 法は低温においても、SCM420 材で 60N 以上、SKD11 材で 70N 以上の臨界荷重値を示しており、密着性に優れていることがわかる。また、パルス DC-PCVD 法は以下に示すような母材への拡散硬化処理や他のセラミックスコーティングとの複合により DLC 膜の密着性をさらに増すことができる。

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、パルス DC-PCVD 法により SKH51 に光輝プラズマ窒化 + TiN/TiCN/DLC 複合処理を施した試料を作製した。図 7 にその試料の光学顕微鏡による断面組織を、図 8 に断面硬さ分布をそれぞれ示す。この場合、窒化傾斜拡散硬化層は母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

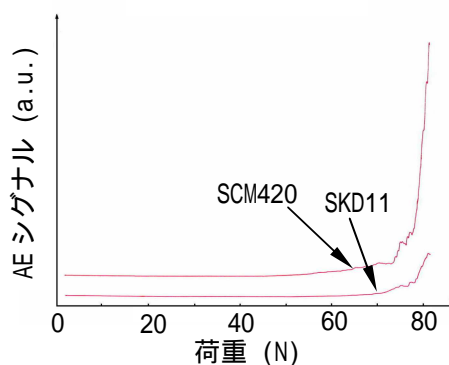


図 6 パルス DC-PCVD 法により作製した DLC 膜のスクラッチ試験結果

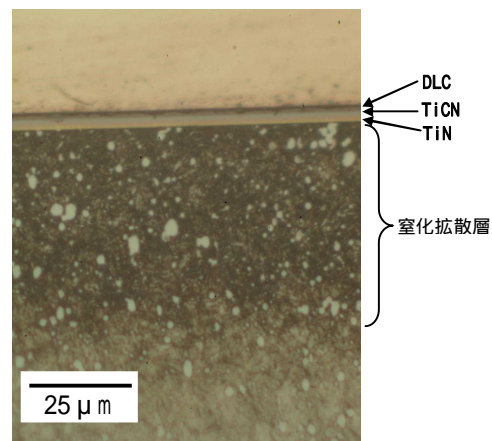


図 7 光輝プラズマ窒化+TiN/TiCN/DLC 複合処理した SKH51 の断面組織

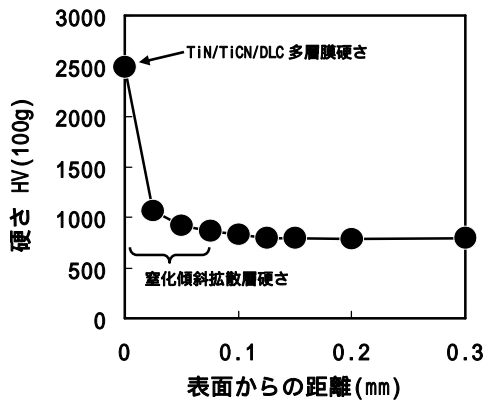


図8 光輝プラズマ窒化+TiN/TiCN/DLC 複合処理した SKH51 の硬さ分布

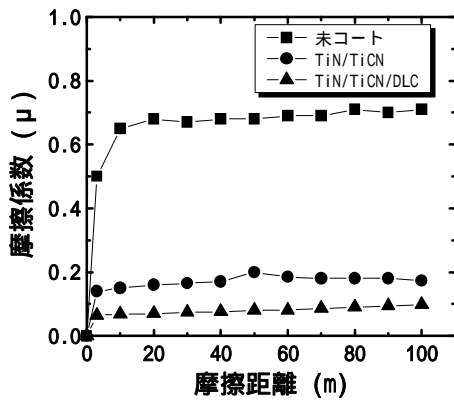


図 10 各試料の摩擦係数と摩擦距離との関係 (ボール:SUJ2, 荷重:1N, 摩擦速度:30mm/s, 大気中無潤滑)

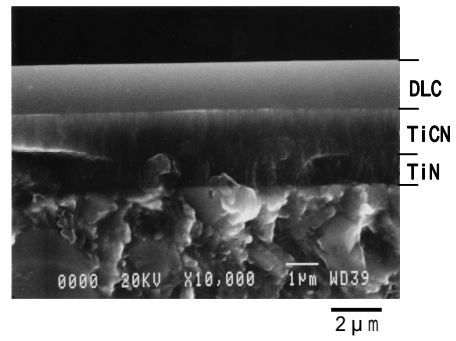


図 9 パルス DC-PCVD 法により作製した TiN/TiCN/DLC 多層膜の断面 SEM 像

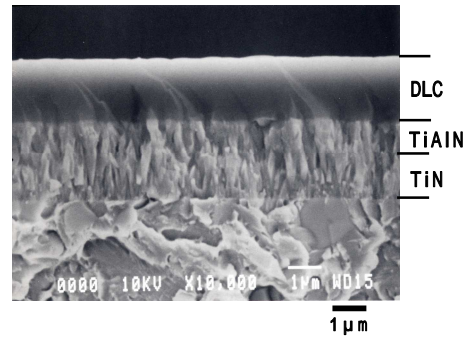


図 11 パルス DC-PCVD 法により作製した TiN/TiAlN/DLC 多層膜の断面 SEM 像

性を確保している。図 9 に TiN/TiCN/DLC 多層膜の断面 SEM 像を示す。

次に、図 10 に各試料の摩擦係数と摩擦距離との関係を示す。パルス DC-PCVD 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摩耗量も最も少なかった。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スコーティングと組み合わせた TiN/TiAlN/DLC 多層膜(図 11)により、カジリに対して抜群の効果を発揮している。

DLC 膜の耐焼付き性に関しては、ファビリー摩擦摩耗試験により評価した結果を図 12 に示す。ガス浸炭品は約 500kg の荷重で焼付き、また、ガス軟室化品は約 600kg の荷重で焼付いている。それに対し、パルス DC-PCVD 法による DLC(S-DLC) は約 1850kg の荷重においても摩擦係数が低く焼付きが発生していない。

以上のように、密着性を改善し DLC 膜の本来の潤滑性を発揮させるためには、母材の強化と他の硬質皮膜との多層化・傾斜組成化が最も効果があ

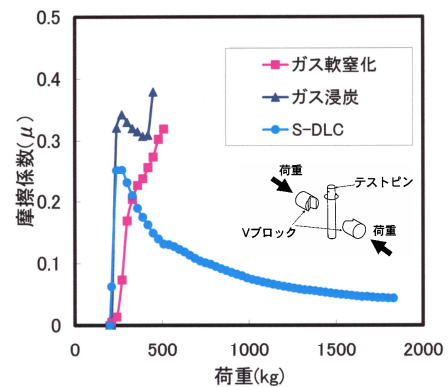


図 12 各試料のファビリー摩擦摩耗試験結果(ピン, V ブロック, SCM415 浸炭焼入焼戻品, 表面硬さ 60HRC, 摩擦速度:100mm/s, 大気中無潤滑)

り、現在、前述の TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜との複合化のテストも進行している。

6. おわりに

パルス DC-PCVD 法は(拡散硬化層 + 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、PVD 法では不可能な深穴や狭スリットをもつ複雑形状した金型、機械部品に対し、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、皮膜も TiCN 系新機能コーティング、TiAlN 系新機能コーティング、TiAlSiCNO 系ナノコンポジット新機能コーティングおよび DLC 系新機能コーティングと種類が増え、無潤滑摺動・加工化に大きく貢献している。

特に、パルス DC-PCVD 法による TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜はアルミや亜鉛ダイカスト金型の溶損、ヒートチェック、焼付き、カジリに対し優れた効果を発揮しており、離型剤低減にも寄与している。また、マグネダイカスト金型への適用例では、世界初の離型剤フリーを達成し、型寿命延長、製品精度向上および作業環境改善を果たしている。