

パルス DC-PCVD 法による
各種硬質皮膜の金型への応用

河田 一喜

解説



K. KAWATA

パルス DC-PCVD 法による
各種硬質皮膜の金型への応用

河田 一喜*

1. はじめに

金型寿命あるいは機能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 法は膜の密着性につき回り性は優れているが、処理温度が約 1000°C 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。

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。

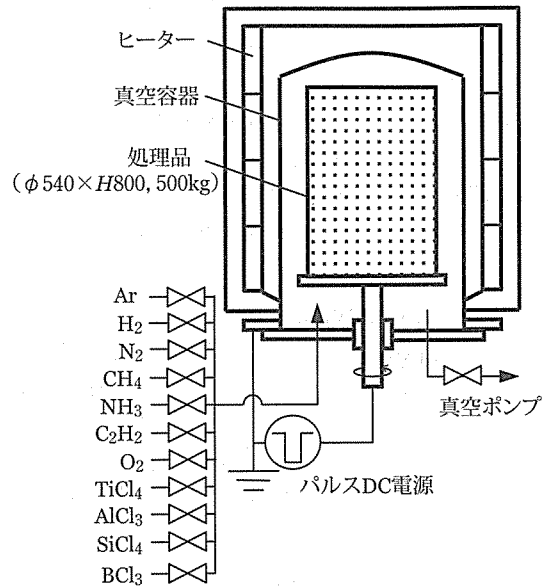
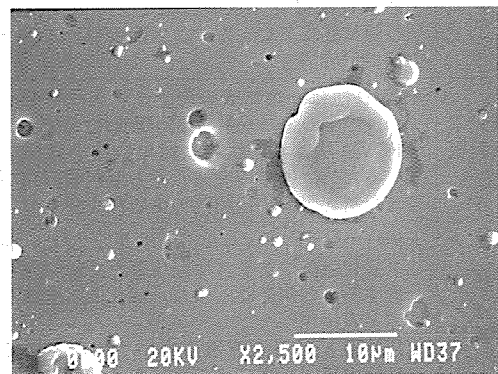
本稿では、量産型パルス DC-PCVD 装置の構造と PCVD 法により作製した高面圧冷間加工用金型向け TiCN 傾斜組成膜、ダイカストの離型剤フリーを達成できる TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜、DLC 膜および次世代スーパーハードコーティングの特性と応用について報告する。

2. 量産型パルス DC-PCVD 装置

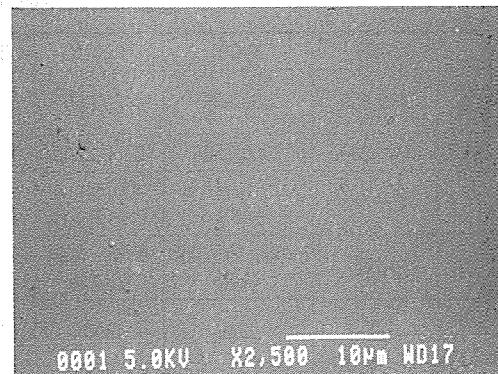
プラズマ CVD 法の中でも、パルス DC-PCVD 法は DC-PCVD (直流 PCVD) 法、RF-PCVD (高周波 PCVD) 法および MW-PCVD (マイクロ波 PCVD) 法に比べて異常放電のない安定したプラズマを複雑形状品に発生できるため量産処理に最も適している。

図 1 に量産型パルス DC-PCVD 装置概略図¹⁾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の均一化を図っている。また、有効処理寸法は $\phi 540 \times H800$ mm と大きく、500kg までの金型の処理にも対応できる構造になっている。

図 2²⁾ に示すように、PCVD 法は PVD 法のように固体の蒸発源を用いなくて、原料はすべてガス状であるため、ドロップレット (マクロパーティクル) やピンホールのよ

図 1 量産型パルス DC-PCVD 装置概略図¹⁾

(a) PVD (アークイオンプレATING) 法により作製した TiAlN 膜



(b) PCVD 法により作製した TiAlSiCNO 膜

図 2 PVD 法と PCVD 法により作製した皮膜の表面 SEM 像²⁾

原稿受付 平成 21 年 4 月 1 日

* オリエンタルエンジニアリング(株)研究開発部

〒350-0833 川崎市芳野台 2-8-49

うな欠陥が発生しなく緻密な皮膜が形成できる。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、(拡散硬化層+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。このように、PCVD法は、PVD法に比べてその特徴に違いがあり、表1³⁾にその違いをまとめて示す。また、表2にパルスDC-PCVD法により作製した各種硬質皮膜の特性¹⁾を示す。

3. TiCN 傾斜組成膜

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。パルスDC-PCVD法により作製したTiCN傾斜組成膜をGDOS(グロー放電発光分光分析法)により各元素の濃度分布を調査した結果、窒素は基板と膜の界面より膜表面に向かって連続的に減少し、逆に炭素は増加していた⁴⁾。このよう

表1 PCVD法とPVD法の違い³⁾

(1)膜のつき回り性	<ul style="list-style-type: none"> • PVD法は固体原料を使用するため、プロセス原理から高真空中(10⁻³~10⁻⁴Torr)の処理である。そのため、膜のつき回り性が悪く、穴やスリットのある3次元立体的な複雑形状をした金型本体への応用には限界がある。 • PCVD法は原料はすべてガス状であるため、膜のつき回り性が良く、ピンから複雑形状をした金型本体まで応用可能である。
(2)膜の欠陥	<ul style="list-style-type: none"> • PVD法は固体原料を使うため、マクロパーティクル(ドロップレット)やピンホールという欠陥が多数存在する。そのため、耐食性が悪く耐溶損性が低下する。 • PCVD法はガス状の原料をプラズマ反応により膜に変えていくため、欠陥のないスムーズな膜が形成できる。
(3)金属元素の傾斜組成化	<ul style="list-style-type: none"> • PVD法は一定組成の合金ターゲットを使うため、膜中の金属元素の傾斜組成化が困難である。 • PCVD法はガス状の金属化合物を数種類使用するため、膜中の金属元素の傾斜組成化が容易で母材と膜および膜間の密着性を向上できる。
(4)窒化+コーティングの連続処理	<ul style="list-style-type: none"> • PVD法はヒートチェック対策として、別のガス窒化装置やプラズマ窒化装置で母材を窒化処理する必要がある。また、窒化後の磨きも必要である。 • PCVD法は真空を破らずに1回の工程で1つの装置で(光輝プラズマ窒化+硬質皮膜)という複合処理を行うことができる。

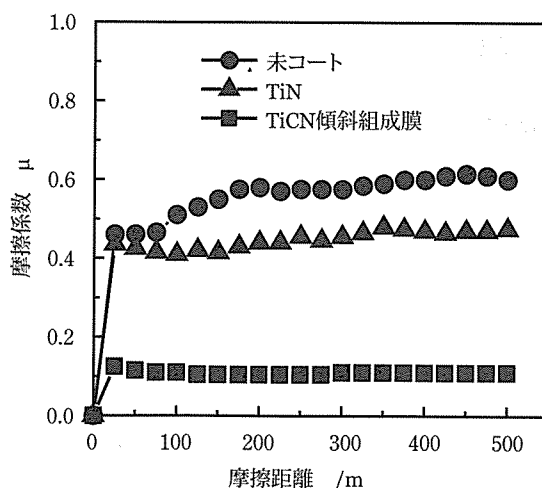


図3 各試料の摩擦係数と摩擦距離との関係¹⁾ (ボール: SiC, 荷重: 10 N, 摩擦速度: 100 mm/s)

なTiCN傾斜組成膜は、基板との密着性が良く、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、3400HV(0.05)と非常に高い値であった。また、図3にこの傾斜組成膜と未コート品、TiN単層膜(PVD)のボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験結果⁴⁾を示す。TiCN傾斜組成膜は、摩擦係数が0.11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TiCN傾斜組成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TiCN傾斜組成膜は、耐摩耗性と潤滑性を併せもっているといえる。

このようなTiCN傾斜組成膜と窒化拡散硬化層を複合し膜の密着性を向上させることにより、表3⁵⁾に示すような高面圧のかかる高張力(ハイテン)鋼板用プレス金型や鍛造金型に効果を発揮している。

4. TiAlSiCNO系ナノコンポジット膜

PCVD法による拡散硬化層+TiAlN系多層膜はダイカスト金型に多く適用され、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膜にSiを添加することにより、TiAlSiCNO膜を作製した。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。

表2 パルスDC-PCVD法による各種硬質皮膜の特性¹⁾

	TiN	TiCN	TiAlN	TiAlCN	TiAlON	TiAlSiCNO	TiAlSiBCNO	DLC
コーティング温度/°C	450-550	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	1000-6000	1000-5000
色	ゴールド	ピンク~シルバークレイ	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	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)	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	750-1200	500
膜厚/μm	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5	1-10	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	0.05-0.5	0.02-0.2

表3 TiCN 傾斜組成膜の高面圧冷間加工用金型への適用効果例⁵⁾

適用品名	金型材質	耐久性効果
自動車部品用ギヤパンチ (被加工材: 高張力鋼板 SPFH780, 板厚 3.2mm)	マトリックス ハイス	<ul style="list-style-type: none"> 未コート (SKD11): 4000 ショットでかじり発生 PVD (TiN): 10000 ショットでかじり発生 PCVD (TiCN): 24000 ショットにて継続使用中
インターナルギヤ用冷間 鍛造パンチ (被加工材: SCr420 相当材)	マトリックス ハイス	<ul style="list-style-type: none"> 未コート: 500 ショット以下でかじり発生 PVD (TiCN): 1000 ショット以下でかじり発生 (0~1000 ショットとばらつき大) CVD (TiCN): 10000 ショット以下でかじり発生 (0~10000 ショットとばらつき大) PCVD (TiCN): 20000 ショット以上に継続使用中 (ばらつきも小)
穴抜きパンチ (被加工材: S45C)	SKH51	<ul style="list-style-type: none"> CVD (TiCN): 6000~7000 ショット PCVD (TiCN): 28000 ショット

図4にパルス DC-PCVD 法により作製した TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜の断面 SEM 像⁶⁾を示す。最表面の 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5にパルス DC-PCVD 法により作製した各種硬質皮膜の耐酸化性試験結果²⁾を示す。TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜は、各種皮膜の中で最も耐酸化性に優れていることがわかる。また、図6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⁶⁾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最も少ない。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。

4.1 マグネダイカスト金型への応用

携帯電話部品用金型において、従来離型剤を使っても数千ショットから焼付き、かじりが発生するためメンテが入

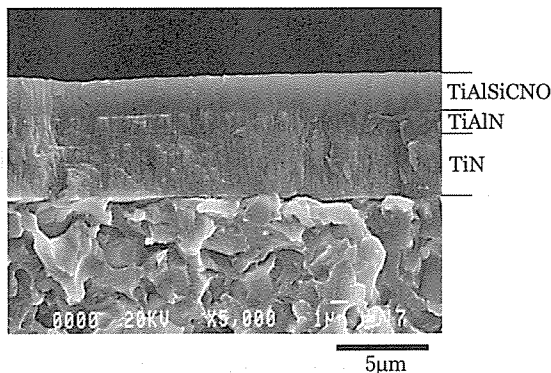


図4 パルス DC-PCVD 法により作製した TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜の断面 SEM 像⁶⁾

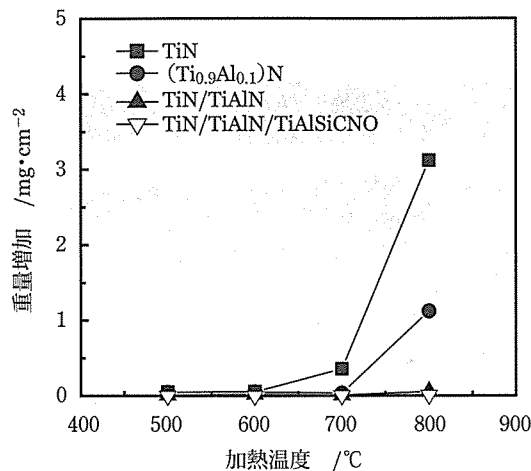


図5 パルス DC-PCVD 法により作製した各種皮膜の耐酸化性試験結果²⁾

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ミスト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、PCVD 法による窒化拡散硬化層+TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層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铸造できた。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、湯流れ向上により、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、離型剤噴霧時間削減により铸造サイクルタイムが短縮し生産性がアップした。図7に離型剤フリーを達成したマグネダイカスト金型²⁾を示す。

また、従来マグネダイカスト製品は铸造時における離型剤が付着し、その除去が困難であるため後メッキ等の表面処理に問題があった。そのような金型に対して、PCVD 法による窒化拡散硬化層+TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜を適用したところ、離型剤を使わずに成形できたため、後メッキ等の表面処理がスムーズに実行できるようになった。

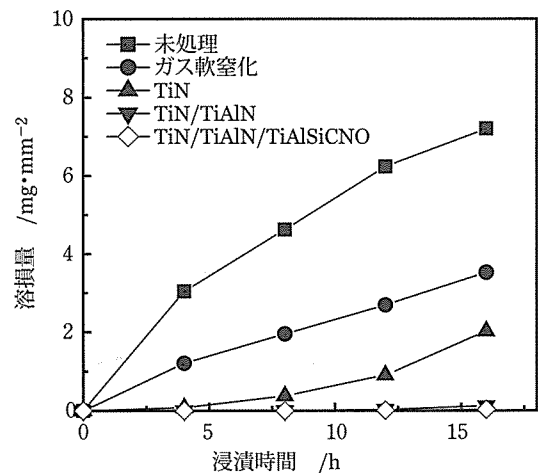


図6 各種試験片の Al 合金溶湯中への浸漬時間と溶損量との関係⁶⁾ (溶湯: ADC12, 溶湯温度: 680°C)

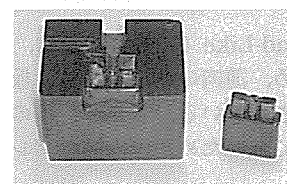


図7 離型剤フリーを達成したマグネダイカスト金型²⁾ (携帯電話部品用金型)

表4 パルス DC-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²⁾

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 5000 ショットで焼付きが発生し、30000 ショットで型寿命 (離型剤使用) ・PCVD (TiAlSiCNO)：300000 ショットまでノーメンテで使用 (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あり ・PCVD (TiAlSiCNO)：従来の 1/8 の離型剤塗布量で湯周りが改善され、製品の歩留まりおよび生産性がアップ
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 50000 ショットで溶損、ヒートチェック発生 ・PCVD (TiAlSiCNO)：120000 ショットまで溶損、ヒートチェック発生なし
アルミダイカスト金型	【自動車部品】 ・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 (TiAlSiCNO)：100000 ショットまで溶損、ヒートチェック発生なし
アルミダイカスト金型	【自動車部品】 ・ADC12 ・溶湯温度：660℃	DH31S (48HRC)	・未コート：離型剤無しでは 1 ショットも打てない ・PCVD (TiAlSiCNO)：100 ショットまで離型剤フリーで打てた

4.2 亜鉛ダイカスト金型への応用

カメラ部品成形において、従来毎ショット離型剤を塗布しても湯流れが悪く湯ジワが発生し、製品の仕上がり肌に問題があり、不良率が高かった。この金型に窒化拡散硬化層+TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜を適用したところ、従来の 1/8 以下の離型剤塗布量で湯流れが改善され、湯ジワ発生のないきれいな製品仕上がりになった。そのため、製品の歩留まりおよび生産性がアップした²⁾。この金型は、最終的には、離型剤フリー実現に向けてテストを継続している。

4.3 アルミダイカスト金型への応用

自動車部品成形において、従来離型剤を大量に噴霧して成形していたが、約 6 万ショットで溶損、ヒートチェックが発生し溶接補修していた。また、水溶性離型剤使用のため、ガスが発生し鑄造欠陥がでやすく不良率も多かった。この金型に窒化拡散硬化層+TiN/TiAlN/TiAlSiCNO 多層膜を適用したところ、従来の 1/2 以下の離型剤噴霧量で約 12 万ショットまで鑄造できた。この場合、型寿命が延長しただけでなく、離型剤低減により鑄造欠陥の発生も抑制され歩留まりが向上した。また、離型剤噴霧に伴うミストの発生が減少し、作業環境も改善できた。さらに、PCVD 法の複合処理の効果により耐ヒートチェック性、耐焼付き性、耐かじり性、耐溶損性も向上した。アルミダイカストに関しては、現在のところ 100 ショットまで、離型剤フリーが実現できている金型もあり、鑄造方案、膜組成の最適化を図れば完全量産ベースの離型剤フリーが達成できると思われる。

表4にパルス DC-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²⁾を示す。

5. DLC 膜の応用

DLC (Diamond-Like Carbon) 膜は、無潤滑下での摩擦係数が低いため、薄肉の鉄板やアルミ板の冷間プレス加工用に一部使用されている。しかし、膜の密着性が従来の硬質皮膜に比べて悪いため、厚肉品のプレス加工には限界があった。

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 1μm 被覆した場合のスクラッチ試験を行った。その結果、パルス DC-PCVD 法は低温においても、SCM420 材、SKD11 材ともに 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った⁵⁾。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。SKH51 材に (窒化拡散硬化層+TiN/TiCN/DLC 多層膜) 複合処理⁶⁾を行った。その結果、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、上層の膜構造は多層化によりそれぞれの膜間の密着性を確保することができた。この (窒化拡散硬化層+TiN/TiCN/DLC 多層膜) 複合処理品は、摩擦摩耗試験の結果、相手材 (SUJ2) との摩擦係数が 0.08 と低く、摩耗量も少なかった。このような複合処理により厚肉品の無潤滑冷間プレスにも応用が始まっている。

アルミ合金の熱間鍛造用金型へは、図8に示すような耐熱性を改善した 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 多層膜と母材窒化拡散硬化層との複合処理³⁾によりかじりに対して抜群の効果を発揮している。また、このパルス DC-PCVD 法による耐熱性 DLC 膜は、図9³⁾に示すように耐焼付き性にも優れていることがわかる。

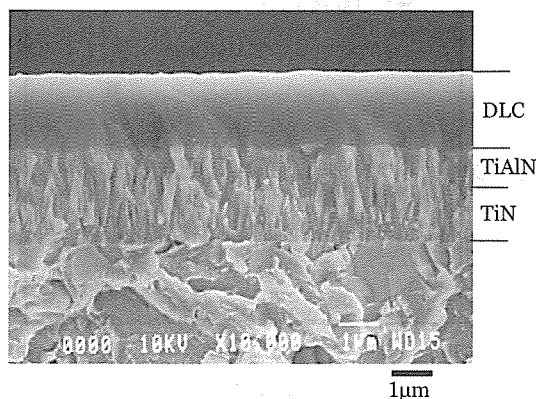


図8 パルス DC-PCVD 法により作製した窒化拡散硬化層+TiN/TiAlN/DLC 多層膜の断面 SEM 像³⁾

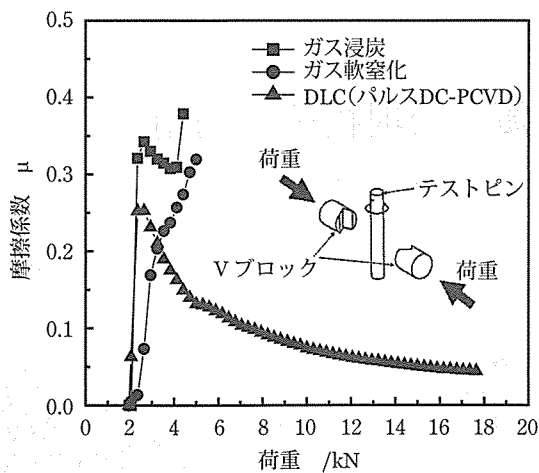


図9 各試料のファビリー摩擦摩耗試験結果³⁾ (ピン, Vブロック, SCM415 浸炭焼入れ焼戻し品, 表面硬さ 60HRC, 摩擦速度: 100mm/s, 大気中無潤滑)

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る. 現在, TiAlSiCNO 系ナノコンポジット膜との複合化によりさらに応用範囲を広げている.

6. 次世代スーパーハードコーティング

パルス DC-プラズマ CVD 法は各種のガスを供給すれば, 各種のハードコーティングが作製できる. ボロン (B) を含んだガスを使えば, TiB_2 , $TiBN$, $TiBCN$, $TiAlBN$, $TiAlBCNO$, $TiAlSiBCNO$, BN , BCN , B_4C 等の各種の硬質膜が作製できる. たとえば, $TiAlBN$ 膜は, 図 10 に示す TEM 像⁷⁾からも緻密な構造の膜で, 硬さが 4000HV 以上になるため, スーパーハードコーティングと言われている. また, この $TiAlBN$ 膜は摩擦係数が低く, 耐酸化性にも優れている⁸⁾. さらに, 図 11⁸⁾ に示すようにアルミ合金溶湯中における耐溶損性に優れており, 離型性にも優れていることが確認されている. 現在, このようなスーパーボロンコーティングは, 高張力鋼板加工用プレス金型, ダイカスト金型, 押出し金型, 鍛造金型への応用も進んでいる.

このように, パルス DC-プラズマ CVD 法により Ti, Al, Si, C, N, B, O 元素の組み合わせにより各種の膜や拡散層が形成できる. 今後は, 従来にない耐摩耗性, 耐酸化性, 離型性, 潤滑性を向上できる元素の組み合わせを選択すれば, 用途に応じて飛躍的に型性能を向上できる可能性がある.

7. 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の金型, 機械部品に対し, 低温で密着性・密着性に優れた硬質皮膜をつき回り良く被覆できる. 特に, パルス DC-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. また, アルミや亜

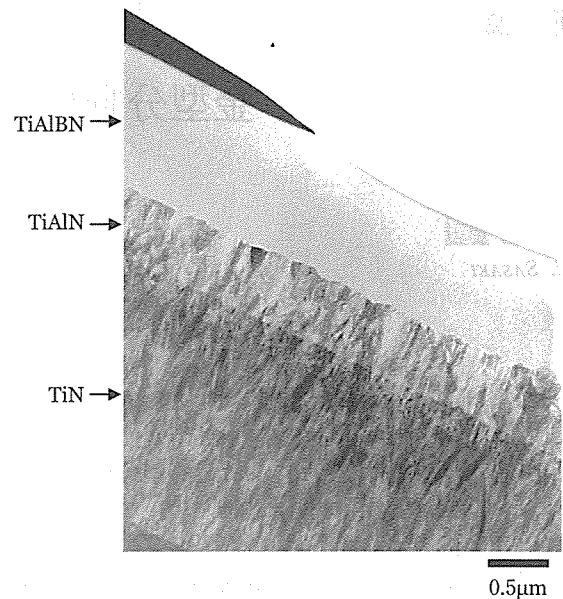


図 10 パルス DC-PCVD 法により作製した $TiN/TiAlN/TiAlBN$ 多層膜の断面 TEM 像⁷⁾

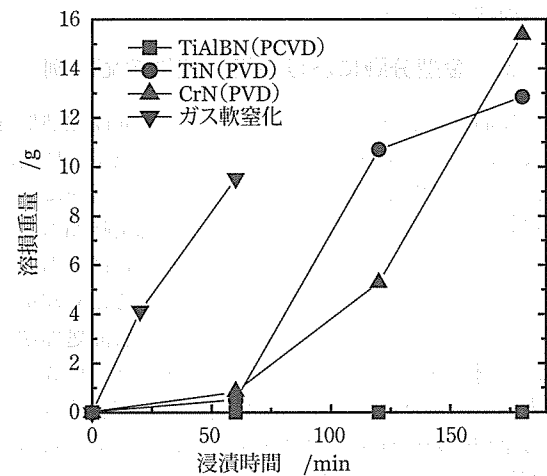


図 11 各試験片の Al 合金溶湯中への浸漬時間と溶損重量との関係⁸⁾ (試験片: 200rpm 回転, 溶湯: ADC12, 溶湯温度: 750°C)

鉛ダイカスト金型においても離型剤低減を実現するとともに溶損, ヒートチェック, 焼付き, かじりに対しても優れた効果を発揮している. 今後は, 従来にない耐摩耗性, 耐焼付き性, 耐かじり性, 耐酸化性, 離型性および潤滑性を発揮するスーパーボロンコーティング等により飛躍的に型性能を向上させていけば, プラズマ CVD の応用分野はさらに広がるものと思われる.

参考文献

- 1) 河田一喜: 素形材, 49-2 (2008), 11-17.
- 2) 河田一喜: 型技術, 22-4 (2007), 62-66.
- 3) 河田一喜: アルトピア, 37-6 (2007), 23-28.
- 4) 河田一喜: 型技術, 16-9 (2001), 23-29.
- 5) 河田一喜: 素形材, 48-10 (2007), 36-42.
- 6) 河田一喜: 型技術, 18-12 (2003), 30-34.
- 7) 型技術協会 型寿命向上研究委員会編: 金型高品質化のための表面改質, (2009), 237, 日刊工業新聞社.
- 8) 河田一喜・関谷慶之・木立徹・飯沼育雄: 2008 日本ダイカスト会議論文集, JD08-03 (2008), 23-28.