解説

Review

最近の表面処理技術の動向

河田一喜*

Trend of Recent Surface Treatment Technology

Kazuki Kawata

Synopsis

The trend of recent surface treatment technology is reviewed. Various kinds of hard coating processes such as TRD, CVD, PVD and PCVD have been applied to dies and molds. As a recent trend of the surface treatment technology for dies and molds, a low-temperature process has been desired from a viewpoint of deformation and change in dimension, and a coating process for dies and molds of complicated geometry has become important. Furthermore, the duplex process (diffusion-hardening treatment + hard coating) has been used for prolongation of dies and molds lives.

The PCVD process has good film adhesion and good throwing power at low temperatures, and it can perform the duplex process continuously. Consequently, the PCVD process has been widely applied to dies and molds. It is expected that the nano-composite films of TiAlSiCNO system and the DLC films by the PCVD realize lubricant-free cold pressing and cold forging and lubricant-less warm and hot working.

1. はじめに

表面処理としては、表1に示すように各種の方法があるが、金型に適用できるプロセスとしては、窒化、硼化、浸硫窒化に代表される拡散処理法と湿式メッキの硬質クロムメッキや無電解ニッケルメッキ、PVD(Physical Vapor Deposition)、CVD(Cheical Vapor Deposition)に代表される被覆処理法とがある。

金型には、冷間加工用金型、プラスチック金型、熱間加工用金型と多くの種類があり、要求される特性が異なるため、表面処理も使い分ける必要がある。また、2つの表面処理を複合して適用する場合もある。

最近の傾向としては、寸法精度が厳しい金型が多くなっているため、なるべく低温で処理可能なプロセスが採用されることが多くなっている。また、低温処理であっても、高温処理なみの金型耐久性が要求されることも多い。

そこで、本稿では、各種金型に多く適用されている硬質皮膜被覆法であるTRD(Thermo Reactive Deposition and Diffusion)法、CVD法、PVD法およびPCVD(Plasma-Enhanced

Chemical Vapor Deposition)法の処理方法、膜種、特性、応用例などについて紹介する。

2. 各種硬質皮膜被覆法の特徴

各種金型に適用されている各種硬質皮膜被覆法の特徴の比較を表2に示す。

2.1 TRD法

豊田中央研究所で開発された熱反応析出拡散法(TRD法)は、別名TDプロセス(Toyota Diffusion Coating Process)とも呼ばれており、ホウ砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)やハロゲン化物からなる熔融塩浴に、主に炭化物形成元素を含む金属や酸化物の粉末を添加し、そこに炭素を含む品物を浸漬、保持することで、品物の表面に炭化物層(主にVC)を被覆する方法である。処理炉は図1¹⁾に示すように外熱加熱式で、900 ~ 1050 に保持された熔融塩浴中に30分から10時間浸漬後、塩浴から取り出し直接焼入れを行うものである。炭化物の生成速度は鋼種により異なるが、最大厚み20 μm 程度であり、処理後に再加熱焼入れを必要とするCVD法に比べ装置的に有利である。新しい方法として、

2005年8月8日受付

*オリエンタルエンジニアリング(株)研究開発部、工博(Dr., Eng., Research & Development Division, Oriental Engineering Co., Ltd.)

表 1 表面処理の種類と分類

表面処理	表面焼入れ	高周波焼入れ, 炎焼入れ, レーザー焼入れ, 電子ビーム焼入れ		
	拡散処理	浸炭・浸炭窒化焼入れ	ガス浸炭	変成炉式 滴注式 直接式 (炉内変成式)
			固体浸炭, 塩浴浸炭, 真空浸炭, プラズマ浸炭	
		窒化・軟窒化	ガス (軟) 窒化	変成炉式 直接式 (N ₂ ベース)
			塩浴軟窒化, 真空 (軟) 窒化, プラズマ (軟) 窒化	
	被覆処理	硼化	粉末法, ガス法, 熔融法, 電解法	
		浸硫	塩浴中電解, ガス浸硫, プラズマ浸硫	
		浸硫窒化	塩浴浸硫窒化, ガス浸硫窒化, プラズマ浸硫窒化	
		酸化	塩浴酸化, ガス酸化, プラズマ酸化	
		酸窒化	ガス酸窒化, プラズマ酸窒化	
		金属浸透	Al, Cr, Si, Zn	
		PCVD		
		PVD	真空蒸着, イオンプレーティング, スパッタリング	
		CVD	高温 CVD, 中温 CVD, 低温 CVD	
		TRD	塩浴 (高温), 流動層 (高温), 塩浴 (低温)	
		溶射	大気圧溶射, 常圧溶射, プラズマ溶射	
		肉盛		
		メッキ	電解, 無電解	

表 2 各種硬質皮膜被覆法の特徴の比較²⁾

処理法 比較項目	PCVD	PVD	CVD			TRD		
			低温 CVD	中温 CVD	高温 CVD	低温 TRD	流動層 TRD	高温 TRD
皮 膜	TiN, TiCN, TiAlN, TiAlSiCNO, DLC	TiN, TiCN, TiAlN, CrN, DLC	W ₂ C	TiCN	TiN, TiCN, TiC, Al ₂ O ₃	Cr(CN)	VC	VC
処理方法	プラズマ反応	プラズマ反応	熱化学反応	熱化学反応	熱化学反応	塩浴中における熱化学反応	流動層中における熱化学反応	塩浴中における熱化学反応
処理温度 (°C)	200 ~ 600	200 ~ 600	500 ~ 600	700 ~ 900	約 1000	500 ~ 650	約 1000	約 1000
処理圧力 (Torr)	10 ⁻² ~ 10	10 ⁻³ ~ 10 ⁻⁴	50 ~ 760	50 ~ 760	50 ~ 760	760	760	760
密 着 性								
緻 密 性								
つき回り性								
寸法精度								
局部被覆								
重量物の処理								
作業環境								
ランニングコスト								
前 処 理	不要	Ti コート必要	Ni 系めっき 必要	不要	不要	窒化処理必要	不要	不要

図 2 に示すような流動層炉¹⁾を利用した技術も開発されている。この方法は、主に炭化物形成元素を含む金属粉末とアルミナ粉末とから成る処理剤に塩化アンモニウムなどの反応促進剤を添加し、アルゴンガスで処理剤を流動化させながら品物を装入し、所定時間保持し溶融塩法と同様の炭化物などを品物表面に被覆する方法である。この方法は溶融塩法のようにソルトの付着がないため、CVD 法と同様に被覆後の洗浄が不要となる。また、被覆から焼入

れ、焼戻しまでの工程の自動化が可能になる。ただ、溶融塩法も流動層炉法も処理温度が約 1000 °C であるため、金型の変形、変寸には注意が必要である。一方、膜の密着性とつき回り性は優れている。

最近では、あらかじめ窒化した鋼材を低温域 (500 ~ 600 °C) で溶融塩法により Cr 炭窒化物層を被覆できる低温 TRD 法も開発されている²⁾。

図1 熔融塩式 TRD 法の装置概略図¹⁾

図2 流動層炉式 TRD 法の装置概略図¹⁾

2.2 CVD 法

化学蒸着 (CVD) 法は、ヨーロッパから導入された技術で、図3¹⁾に示すように約1000℃に加熱された金属容器中にTiやAlなどのハロゲン化物の蒸気、炭化水素、窒素および水素ガスなどを流し、常圧または減圧下でTiC、TiN、TiCN、Al₂O₃などのセラミックスを被覆する技術である。この方法では、被覆後の冷却速度が遅く、鋼などでは焼入れが不十分なため、再度真空炉などで再加熱焼入れを行う必要がある。また、装置的には排ガス処理装置が必要であり、品物を入れて出すまでの時間が長い。この方法はTRD法と同様に処理温度が高いため金型の変形、変寸には注意が必要である。ただ、膜の密着性につき回り性は優れているため高面圧のかかる金型には向いている。

図3 CVD 法の装置概略図¹⁾

図4 高速度工具鋼のCVD 処理ヒートプロセス⁴⁾

表3にCVD処理の代表的な化学反応例⁴⁾を示す。また、表4にCVDで作製される代表的なコーティング膜の物理的性質⁴⁾を示す。さらに、図4に高速度工具鋼にTiC/TiCN/TiN多層膜を成膜する場合のヒートプロセス⁴⁾を示す。低温CVD法は、500～600℃という低温でW₂Cという膜を被覆できるため、変形、変寸は少ないという利点はあるが、下地処理として無電解Niメッキ層を被覆しているため高面圧のかかる金型には密着性に関して問題がある。

2.3 PVD 法

PVD法は真空蒸着、スパッタリング (Sputtering)、イオンプレーティング (Ion Plating) という3つの物理蒸着法の総称で、金型用には主にイオンプレーティングが使われている。このイオンプレーティングの中で代表的なアーク式イオンプレーティング (Arc Ion Plating, AIP) 装置とHCD (Hollow Cathode Discharge, ホロカソード放電) 式イオンプレーティング装置の概略⁴⁾を図5に示す。

まず、アーク式イオンプレーティングは、固体金属(ター

ゲット)を陰極としアーク放電を起こすことにより熔融蒸発させ金属イオンを真空中に放出する。一方、バイアス電圧を被コーティング物に印加することにより、金属イオンは加速され反応ガスとともに、被コーティング物の表面に堆積する。この方式は次のような長所がある。すなわち、

図5 代表的な PVD 装置概略⁴⁾

処理温度が 200 程度と低い温度でもコーティングできる。合金ターゲットを使えば TiAlN 膜などの金属元素を 2 つ以上含む膜を作製できる。ターゲットが壁にあるため中心に被処理物をセットでき、大物から小物まで処理できる。一方、他の方式に比べてアーク放電によるドロップレットが発生するため、表面欠陥の多い膜になり精密金型には不向きであるという短所がある。

HCD 式イオンプレーティングは、プラズマ電子銃によりつぼ中の金属を熔融蒸発させ、蒸発した金属蒸気と反応ガスは電子銃からの電子によりイオン化され、バイアス電圧を印加された被コーティング物の表面に化合物膜として堆積する。この方式はアーク式イオンプレーティングに比べて、表面欠陥が少なく、表面粗さの小さいスムーズな膜ができる長所がある。一方、処理温度がアーク式に比べて 400 ~ 600 と比較的高く、また、TiAlN 膜のような

表3 CVD 処理の代表的な化学反応例⁴⁾

被覆材	反 応 例
TiC	$\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \xrightarrow[\text{950} \sim \text{1050}]{\text{H}_2} \text{TiC}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
TiN	$\text{TiCl}_4(\text{g}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow[\text{850} \sim \text{1000}]{\text{H}_2} \text{TiN}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
Ti(CN)	$\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow[\text{900} \sim \text{1050}]{\text{H}_2} \text{Ti}(\text{CN}) (\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
	MT-CVD $2\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{R-CN}(\text{g}) \xrightarrow[\text{700} \sim \text{900}]{\text{H}_2} 2\text{Ti}(\text{CN}) (\text{s}) + \text{HCl}(\text{g}) + \text{RCl}(\text{g})$
Cr_7C_3	$7\text{CrCl}_2(\text{g}) + 3\text{CH}_4(\text{g}) \xrightarrow[\text{800} \sim \text{1000}]{\text{H}_2} \text{Cr}_7\text{C}_3(\text{s}) + 14\text{HCl}(\text{g})$
Al_2O_3	$2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow[\text{950} \sim \text{1050}]{\text{H}_2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) + 6\text{HCl}(\text{g})$

MT: Moderate-Temperature (g): ガス, (s): 固体

表4 CVD で作製される代表的なコーティング膜の物理的性質⁴⁾

種類	炭化物	窒化物	炭窒化物	酸化物
物理的性質	TiC	TiN	TiCN	Al_2O_3
硬さ (HV)	3000 ~ 4000	1900 ~ 2400	2600 ~ 3200	2200 ~ 2600
溶融点 (°C)	3160	2950	3050	2040
密度 (g/cm ³)	4.92	5.43	5.18	3.98
熱膨張係数 (/°C) (200 ~ 400 °C)	7.8×10^{-6}	8.3×10^{-6}	8.1×10^{-6}	7.7×10^{-6}
電気抵抗 (20 °C) (cm)	8.5×10^{-5}	2.2×10^{-5}	5.0×10^{-5}	10^{14}
弾性率 (kg/mm ²)	4.48×10^4	2.56×10^4	3.52×10^4	3.90×10^4
摩擦係数 (μ)	0.25	0.49	0.37	0.15
適正被覆厚さ (μm)	2 ~ 8	2 ~ 8	2 ~ 10	1 ~ 3

金属元素を2つ以上含む膜は作製困難である。さらに、装置中心にるつぼがあるため、小物の処理にしか使えない。

表5にはPVDで工業的に可能なコーティング皮膜の特性および用途⁴⁾を示す。

2.4 PCVD法(プラズマCVD法)

TRD法およびCVD法は、膜の密着性につき回り性に優れているが、処理温度が約1000℃と高いため金型の変形、変寸が生じやすい。一方、PVD法は低温処理であるため金型の変形、変寸の問題はないが、TRD法およびCVD法に比べて膜の密着性およびつき回り性が劣っている。そのため、高面圧のかかる金型や複雑形状をした金型の処理には適用できない。

PCVD法は、CVD法とPVD法の両者の欠点を克服し、長所のみを融合した新しいプロセスである。すなわち、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、各種の金型に応用可能である。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され、プレス加工の無潤滑化やダイカスト、チクソモルディングにおける離型剤レス化に大きく貢献している。

図6に量産型PCVD装置の概略図⁵⁾を示す。この装置の構成は、外熱ヒーター、真空排気系、パルスDC電源、

図6 量産型PCVD装置概略図⁵⁾

表5 PVDで工業的に可能なコーティング皮膜の特性および用途⁴⁾

膜種	色調	硬度 (HV)	摩擦係数	耐食性	耐酸化性	耐摩耗性	耐焼付性	用途
TiN	金色	2000 ~ 2400	0.45					切削工具, 金型, 装飾品
ZrN	ホワイトゴールド	2000 ~ 2200	0.45					装飾品
CrN	銀白色	2000 ~ 2200	0.30					機械部品, 金型
TiC	銀白色	3200 ~ 3800	0.10					切削工具
TiCN	バイオレット~灰	3000 ~ 3500	0.15					切削工具, 金型
TiAlN	バイオレット~黒	2300 ~ 2500	0.45					切削工具, 金型, 装飾品
Al ₂ O ₃	透明~灰色	2200 ~ 2400	0.15					絶縁膜, 機能膜
DLC	灰色~黒色	3000 ~ 5000	0.10					切削工具, 機能膜, 金型

表6 PCVD法による各種硬質皮膜の特性⁵⁾

	TiN	TiCN	TiAlN	TiAlCN	TiAlON	TiAlSiCNO	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

各種ガス供給系，コンピュータ制御系より成る．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 460 × 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，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．

表 6 に PCVD 法により作製した各種硬質皮膜の特性⁵⁾を示す．

3．PCVD 法の応用

プレス，鍛造など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優れているということで，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 7 に

冷間加工用金型に対する PCVD 適用効果例⁵⁾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，また，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．

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 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などの熱間で使用される金型に多く適用されている．表 8 に PCVD による (Ti, Al)N 系多層膜の応用例⁶⁾を示す．

表 7 冷間加工用金型に対する PCVD 適用効果例⁵⁾

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

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。

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。

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。

ダイカスト、チクソモールド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。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 7 に PCVD 法による 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。また、この膜はアルミ合金溶湯中における溶損試験において、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

表 8 PCVD 法による (Ti, Al)N 系多層膜の各種金型に対する効果⁶⁾

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

図7 TiN/TiCN/TiAlSiCNO 多層膜の断面 SEM 像⁶⁾ 図8 光輝プラズマ窒化+TiN/TiCN/DLC 複合処理した SKH51 の断面組織⁵⁾ 図9 各試料の摩擦係数と摩擦距離との関係⁵⁾
(ボール: SUJ2, 荷重: 1N, 摩擦速度: 30 mm/s, 大気中無潤滑)

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。

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、低温焼戻し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8にその試料の断面組織⁵⁾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9に各試料の摩擦係数の変化⁵⁾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拡散硬化層+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) 膜の特徴はつぎのようになる。

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。

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。

膜内応力を制御することにより1μmから10μmまでの厚膜まで処理可能。

小物部品の大量処理から300kgまでの重量物の処理可能。

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。

4. おわりに

最近の金型用表面処理技術の動向としては、変形、変寸の観点から処理温度としては低温化に向かっており、また、表面の薄膜だけで寿命向上を図るのではなく、塑性変形能を増したり、耐熱疲労強度を増したりすることができる拡散硬化層の形成と表面皮膜との複合により寿命向上

を図っている。さらに、表面の膜も潤滑性に優れた DLC 膜や耐熱性に優れた TiAlN 系膜を従来の TiN 膜と多層化あるいは傾斜組成化によって密着性を確保して採用している。

各種のコーティング膜が開発されても、金型は 3 次元立体の複雑形状品が多いため、プロセスによってはその応用には制限がある。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理想的なプロセスである。しかも、深穴や狭スリットをもつ複雑形状した金型に対し、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、皮膜も TiN、TiCN、TiAlN 系膜以外に次世代の TiAlSiCNO 系ナノコンボジット・スーパーハードコーティングや DLC 膜により冷間プレス・鍛造加工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。

（文 献）

- 1) 太刀川英男, 新井透: 型技術, 5(1990) 10, 18.
- 2) 河田一喜: 工業加熱, 37(2000) 3, 51.
- 3) 杉本義彦, 新井透: 型技術, 9(1994) 5, 73.
- 4) 池永勝, 鈴木秀人: ドライプロセスによる超硬質皮膜の原理と工業的応用, 日刊工業新聞社(2000)
- 5) 河田一喜: 型技術, 18(2003) 12, 30.
- 6) 河田一喜: 塑性と加工, 45(2004) 518, 7.
- 7) 河田一喜: 表面技術, 53(2002) 11, 732.