

# セラミック・コーティング

日本アイ・ティ・エフ株式会社 辻岡正憲

## 1. はじめに

金属部品（機械部品、工具、金型）への表面処理としての硬質セラミックコーティング技術は、金属部品の耐摩耗性、耐食性、耐熱性、摺動性等を向上させる技術として古くから活用されている。特に地球環境問題がクローズアップされ始めた近年、部品の延命化、省資源、省エネルギーを解決する手法の一つとして特に注目されている。本稿では、セラミックコーティングプロセスおよび膜材質の変遷を用途別に紹介するとともに、弊社での事例を中心に最新の適用例について紹介する。

## 2. 代表的硬質セラミックコーティング膜

耐摩耗、耐食、摺動用途に利用される硬質セラミックコーティングは大別すると、①TiN に代表される Ti 系窒化物、②CrN に代表される Cr 系窒化物、③DLC（Diamond Like Carbon）に代表される非晶質硬質炭素膜に分類できる。ベースとなる TiN、CrN、DLC の特徴を硬質セラミックコーティングに要求される特性で整理したものを表 1 に示す。

表 1. 代表的セラミックコーティングの特徴

	耐摩耗	耐熱	耐食	耐焼付	摺動
TiN	○	△～○	○	△	×
CrN	△	△～○	○	○	△～○
DLC	○	×～△	○	◎	◎

### （1）Ti 系窒化物コーティング

表 1 に示すように TiN は耐摩耗性、耐食性に優れ、耐摩製品の表面処理として一般的に利用されているが、最近では、耐摩耗性の一層の向上、より高温雰囲気での安定性を求められることが多く、TiN に Al や Si を添加させた三元系の窒化物が主流になりつつある。

Al を添加した TiAlN は、結晶構造を変えることでより高硬度になり、Al の酸化物の安定性により耐酸化性が上がる。TiN が硬度 Hv1800、耐熱性<600℃に対して、TiAlN では硬度 Hv2500、耐熱性<900℃が得られている。また、Si を添加させた TiSiN は、SiN のナノ構造を膜内に形成することにより耐熱性、硬度が向上し、Hv3000、耐熱性>1000℃が得られている。

### （2）Cr 系窒化物コーティング

CrN は耐食性、耐焼き付き性、摺動性に優れた被膜であり、金型の離型性改善や機械部品の焼き付き防止に利用されている。最近では、さらに耐摩耗性、耐熱性を上げる目的から、Al を添加した AlCrN や CrN/AlN の交互積層膜が実用化されている。CrN が硬度 Hv1600、耐熱性<800℃に対し、AlCrN では硬度 Hv>3000、耐熱性>1000℃を得た例もある。

### （3）非晶質硬質炭素膜

DLC は摺動性（低摩擦抵抗）、耐焼き付き性に優れた被膜であり、機械部品の摺動用途や軟質金属の成型時の凝着防止に利用され、最近特に注目されているコーティングである。DLC は非晶質炭素膜であり、膜中の炭素の化学結合状態は、ダイヤモンド結合である SP<sup>3</sup> 結合とグラファイト結合である SP<sup>2</sup> 結合が混成されている。この SP<sup>3</sup> と SP<sup>2</sup> の比率を変化させることにより、膜の特性を変えることが可能であり、一般に SP<sup>3</sup> が多いほどダイヤモンドに近くより硬く絶縁性の膜になり、SP<sup>2</sup> が多いほどグラフ

タイトに近く黒色の導電性膜になるが、最近では、膜中に金属をドーピングした DLC 等種々の DLC が考案、実用化されている。また、製法、原料によって膜中に水素が取り込まれるが、その水素量によって潤滑下での摩擦係数が異なることが知られている。一般に、無潤滑下では水素含有 DLC が、潤滑下では水素フリーDLC が用いられる。

### 3. セラミックコーティングの代表的用途

#### (1) 切削工具

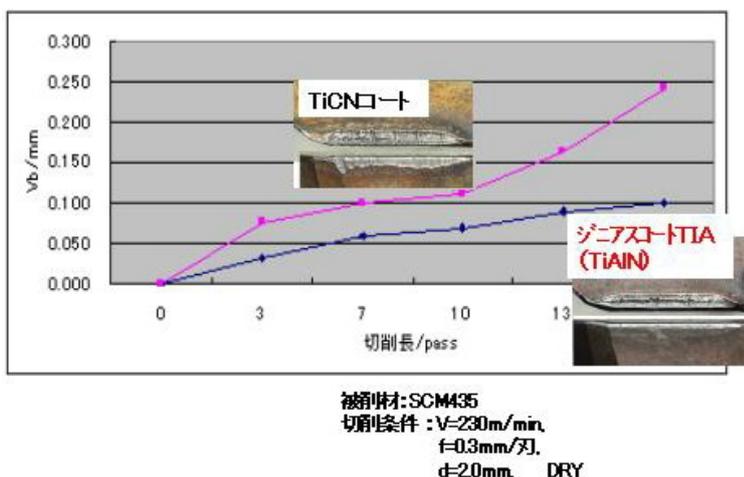
切削工具の耐摩耗性をアップのためのセラミックコーティングは、従来 CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学的蒸着法) による TiN、TiCN、アルミナコートが主流であったが、1985 年に PVD (Physical Vapor Deposition ; 物理的蒸着法) による TiN コート工具が実用化されて以来、特にフライスカッター、エンドミル、ドリルに代表される回転工具の表面処理として PVD コーティングが広く利用されている。これは、CVD に比べ PVD の方が密着力に優れること、低温で処理できること、膜が緻密で圧縮応力を持つため、薄膜で強靱な膜が得られ、ドリル等の刃先形状を損なわずにコーティングできること等の理由による。切削加工の場合、被削材、切削条件によって最適な膜種を選ぶ必要がある。表 2 に代表的な被削材によるコーティング膜の選定基準を示す。

表 2. 代表的な被削材によるコーティング膜の選定基準

被削材		推奨膜	推奨膜厚	特徴
鋼材一般		TiN	2~3 $\mu$ m	
鋼材	水性クーラント ドライ切削 高速切削	TiAlN、TiSiN、AlCrN	2~3 $\mu$ m	高硬度で耐摩耗性に優れる。 耐酸化性に優れる。
	油性クーラント 低速重加工	TiCN	2~3 $\mu$ m	高硬度で滑りに性に優れる。
	極小径穴あけ	TiAlN、TiCN の超薄膜	<0.5 $\mu$ m	超薄膜で精密加工可能。
アルミ合金全般		DLC(ta-C)	0.1~0.3 $\mu$ m	Al の耐焼き付き性。 超薄膜でシャープな刃先形状。
銅合金全般		CrN 系複合膜、DLC	2~4 $\mu$ m	Cu に対する耐摩耗性。

鋼系のワークの場合は、切削油を用い低速で加工する場合は、高硬度で耐溶着性に優れた TiCN が一般的に使われ、効率を上げるための高速加工や環境に配慮したドライ加工の場合は、切削加工時の熱が問題になるため、より耐熱性に優れ高硬度の TiAlN や AlCrN、TiSiN 等が用いられる。図 1 にドライ下におけるフライス加工での TiCN と TiAlN (弊社商品名：ジニアスコート TIA) の逃げ面摩耗量の比較を示す。TiCN より耐熱性の高い TiAlN の方が摩耗量が少なく、耐摩耗性が高いことがわかる。

図 1. フライス加工における切削評価結果



鋼以外のワークの加工例として、Cu 合金、Al 合金での実用例を以下に示す。Cu 合金の場合、高温化では Cu と Ti が化学反応を起こし、Ti 系被膜の摩耗を促進してしまう現象が起こるため、TiN 等の Ti 系窒化物コーティングを用いるのは好ましくなく、Cr 系窒化物や DLC を用いることが望ましい。一方、Al 合金に代表される軟質金属の場合は、排出される切りくずが工具刃先

に凝着し、切削抵抗が著しく高くなり、仕上げ面粗度が悪くなる。酷い場合は工具の欠損を生じる。これを解決するためには DLC コーティングが極めて有効である。DLC は化学的に安定であり、Al 等の軟質金属の凝着反応を防止し、摩擦抵抗が低いためスムーズに切りくずを排出することが出来る。特に DLC の中でも切削性、刃先形状維持性を考慮すると、よりダイヤモンドの性質に近い高硬度の水素フリーDLC (ta-C) を 0.5 μm 以下の薄層コーティングした工具が主流になりつつある。

写真 1. Al 切削時のすくい面の凝着状態

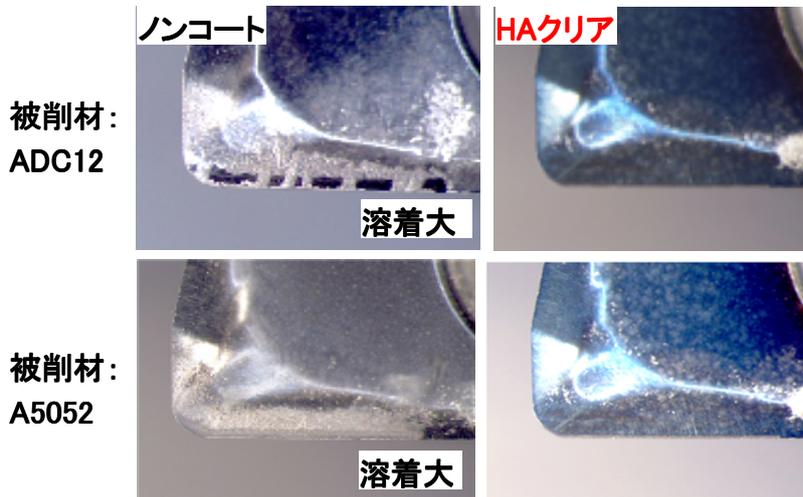


写真 1 にノンコート工具と水素フリーDLC (弊社商品名: ジニアスコートHAクリア) コート工具の切削後のすくい面の Al 凝着状態を示す。DLC コートすることにより凝着が抑えられ、仕上げ面精度が向上する。

(2) 金型

部品の軽量、薄肉化や省資源のためのニアネット化の動向

の中で、種々の部品が金型を用いた成型技術を用いて製造されているが、切削工具同様、金型へのセラミックコーティングもワークや環境によって最適な膜・プロセスを選定する必要がある。表 3 に代表的な成型加工における要求特性と推奨膜の一覧を示す。

表 3. 代表的な成型加工における要求特性と推奨膜

成型方法	被成型材質	膜に要求される特性							推奨膜	
		耐 磨 耗 性	韌 性 ・ 耐 チ ッ ピ ン グ	耐 焼 付 き ・ 凝 着 性	滑 り 性	離 型 性	耐 熱 性 ・ 熱 疲 労	耐 酸 化 性		耐 食 性
一般プレス	鉄系	◎	○	△	△	△				TiN、TiCN
切断	軟質金属 (Al,Cu,はんだ等)	◎	○	◎	○	◎				DLC(ta-C)
冷間鍛造	鉄系	◎	○	○	△	△				TiN
温・熱間鍛造	鉄系	◎	○	○	○	○	◎	◎		CrN 系複合膜
ダイキャスト	Al 合金	◎	△	○	◎	◎	○	○		CrN 系複合膜
射出成型	高分子材料	△		○	○	◎			◎	CrN、DLC
精密ガラス成型	ガラス	○	△	○	○	◎	◎	△	○	DLC(ta-C)

Al 合金をはじめとする軟質金属の成型には工具同様、水素フリーDLC が主に使われ、摩耗低減による金型寿命の向上、焼き付き抑制による作業効率向上、部品の仕上げ精度向上等の効果を発揮している。軟質金属の成型加工用として、パソコンやデジタルカメラ、携帯電話の Al 合金、Mg 合金の筐体の絞り加工、飲料用 Al 缶の成型、電子デバイスのリードフレームの切断、曲げプレス、Al ダイキャスト後のトリミング加工、Al 線材の曲げ、撚り線加工、電子部品や電池ケース用のめっき鋼板の絞り加工、封

止カシメ加工、半田や金・銀ロー材の箔の切断やボールの成型、金属粉末プレス等に広く活用されている。また、軟質金属以外では、レンズ金型のガラスとの離型性向上にも適用が進められている。

鋼材の成型の場合、常温で加工する冷間鍛造、曲げ、切断等のプレス加工の場合は、TiN が一般的に使われるが、特にすべり性が必要な深絞り加工のような場合は TiCN も使われる。一方、高温で加工する熱間鍛造の場合、金型酸化の問題と急激なヒートサイクルによる金型への熱亀裂の問題が生じる。金型表面処理としては、窒化等の拡散処理が一般に用いられている。弊社は耐熱性に優れる TiAlN を他の窒化物と多層積層することで亀裂伝搬性を抑制した複合膜で相応の効果をj得ている。

Al、Mg、Zn 合金のダイカストの場合、熱間鍛造と同様に酸化、熱亀裂の問題に加え、溶湯が直接金型表面に触れることによる溶損の問題がある。従来 CVD による厚膜酸化物コーティングや拡散処理が用いられており、効果も得られているが、コーティング処理時の金型の熱変形や熱亀裂部やピンホールからの金型母材への溶湯の侵入・拡散による溶損、溶着の問題が一部で残存していた。弊社では上述の熱間鍛造型と同様、耐熱性に富む TiAlN や耐食性に富む CrN を他の窒化物と多層積層した厚膜の複合膜でこれらの対策をはかりつつある。Mg ダイカストの鋳抜きピンでは、TiN や窒化に比べ、ショット数で3倍以上、ピンに溶着した Mg の除去作業時間で 1/6 以下と寿命、作業効率両面で複合被膜の効果を確認した。

樹脂やゴム等の高分子材料の成型加工における離型性向上のための表面処理は古くから検討されているが、多種多彩な成分を含む高分子材料に対して一種類の被膜で対応することには限界があり、我々も未だトライアンドエラーを繰り返しながらデータを蓄積している段階であるが、一般的に高分子材料成型時に発生するガスによる金型汚染の防止と離型性の両面から CrN 系および DLC が比較的效果のあるコーティングである。今後はこれらの膜をベースに高分子組成との相性を細かく分析しながら、最適構造を検討していく必要がある。

### (3) 機械部品

機械部品においては、耐摩耗性、耐焼き付き性に加え、低摺動性（低摩擦抵抗）が重要な因子になる。そういう意味で一部 CrN が用いられてはいるが、DLC が圧倒的に幅広く採用されている。

国内で DLC 膜が機械部品において採用、実用化されたのは、今から約 20 年前である。その後様々な部品において実用化されてきている。表 4 に弊社における代表的な採用例を示す。

表 4. 日本アイ・ティ・エフにおける DLC 採用例

DLC の特性	代表的適用例		効果
	分野	具体的用途	
耐摩耗、摺動	電気・電子	VTR テープ走行部品	磨耗減による送り精度向上 磨耗粉による面傷乱れ防止
	半導体製造	ウェハーチャック 搬送用アーム	磨耗粉による発塵防止
	自動車	エンジン周辺部品	低摺動による燃費改善 焼付き防止
		駆動系部品	低摩擦による伝達力効率化 磨耗減による異音、焼付き防止
	産業機械	工業用マシン部品	部品の長寿命化
		半導体実装機部品	設備稼働率向上
	家庭用キッチン機器	湯水混合バルブ	完全グリースレス化 ハンドル性の向上
カメラ	ズームレンズ用 シールリング	磨擦抵抗低減による電池長寿命化 レンズ組み立て歩留の向上	
化学的安定性	医療	医用機器部品	低摺動による操作性向上 滅菌、細菌洗浄の安定性
固着防止	自転車	燃料系部品	固着による事故防止
紫外透過性	光学	光学窓、レンズ保護膜	レンズ、窓材の傷つき防止
電気抵抗抑制	半導体製造	ウェハーチャック	電気抵抗付与による帯電防止
高弾性率	音響	スピーカー振動板	音の伝播速度アップによる 高音再現性向上
	スポーツ	テニスラケット	ラケットの剛性、反発率向上

DLC 膜はその特異なトライボロジー特性（無潤滑下での低摩擦、耐摩耗、低相手攻撃性）ゆえ、この特性に着目した適用例が最も多い。家庭用蛇口の湯水混合栓（低摺動を用いたグリースレス化）やビデオデッキテープ走行部のシャフト（シャフトの

耐摩耗、テープへの低攻撃性)等はその代表例である。また、生産ラインとしての機械部品にも幅広く使われており、給油回数を減らしかつ部品の焼き付きを防止する目的で、携帯電話等の電子機器製造用ロボットの部品や工業用ミシン部品に、摩耗による発塵を低減する目的で、半導体製造ラインのウェハー搬送用部品やウェハー固定用チャックに使われている。しかしながら、これらの採用例、用途は比較的負荷が軽く面圧の低い環境に限られていた。

一方、高負荷用途では DLC 膜と基材界面での密着性、DLC 膜自身の高い内部応力、脆さの問題で、十分な信頼性が得られず、なかなか実用化されていないのがこれまでの実態であったが、2000 年以降、様々な構造、製法の DLC 膜が出現し、膜の密着性、内部応力、脆さが大幅に改善され、高い信頼性が要求される用途にも採用されるようになってきた。その代表が自動車部品である。

自動車部品においては、高回転で使用されるレース車用部品の油切れに対する焼き付き防止として DLC が 10 年ほど前より採用されていた。一方、一般市販車においては、価格、信頼性、生産性すべての面において、要求が厳しく採用は困難であったが、近年、信頼性と生産性がクリアされ、市販車への採用が始まりつつある。まず採用されたのが、ディーゼル燃料噴射ポンプ部品であり、次に SUV 用ディファレンシャルギアや 4WD 用トルク制御カップリングクラッチに採用された。これらの用途はともに部品の耐摩耗性向上が主目的であり、ギアやクラッチでは、加えて DLC 膜の摩擦係数の滑り速度に対する安定性を期待したものである。膜としては、比較的靱性の高い水素含有 DLC(a-C:H)や金属複合 DLC(a-MeC:H)が使われている。さらに近年、水素フリー DLC (ta-C) がエンジンオイル中で他の表面処理を凌ぐ低摩擦係数を有し、さらにエンジンオイル中の添加剤によっては転がり摩擦に匹敵する摩擦係数を有することが見出され、摩擦抵抗低減による燃費改善効果を期待して、エンジン部品への採用が注目を集めており、その第一段としてバルブリフターに採用され、現在適用車種が拡大しつつある。

燃費改善、クリーン化が必須命題の自動車産業においては、今後ますます DLC に対する期待が高まるものと予想される。さらにこれらの目的以外にも、原油高騰による安価燃料対応、部材の軽量化に伴う摩耗・焼き付き対策、異音、振動、ビビリ防止等のフィーリング性向上に対して DLC への期待は高まっており、実用化が加速されつつある。

#### 4. 今後の展開

以上述べたように、セラミックコーティングは既存の部品の形状や材質の設計変更を伴わず、表面のみにコーティングすることによって、耐摩耗性、摺動性を大幅に向上できるという簡便な手法ゆえさまざまな産業分野で活用され、発展し、その結果、エコロジー対応の表面処理技術としての地位を築きつつある。今後も自動車部品をはじめ広範な分野において大きな成長が期待されている。これら産業分野の期待に応えるためには、一層の低コストプロセス、様々な材料、形状に適用できるプロセス、構造のフレキシビリティが望まれる。これらのハードルを乗り越え、一歩ずつ製品として具現化して行くことが、我々コーティングメーカーに与えられた使命だと考えている。また、部品への適用、実用化に当たっては、膜の開発だけでなく、部品基材との相性、使用環境(温度、面圧、速度等)を総合的に検討し、設計することが今後ますます重要になる。そういう観点から、コーティングを使うユーザー側の設計部門や製造部門と一体となり、コーティングに適した基材選定、形状設計を行うことも必要であり、今後そういった連携、共同作業がますます重要になると考えられる。