



K. Katahira

成形金型材の新表面改質加工技術の研究

片平 和俊*

1. はじめに

機械加工プロセス中に工具とワークとの間で生じるトライボケミカル反応は、加工後のワーク表面の機械的・化学的特性に大きな影響を与える¹⁾。これら加工後のワーク表面の反応層は、従来は加工変質層としてネガティブに捉えられていた。しかしながら、最近の著者らの研究によれば、超精密鏡面加工法を使用すれば、例えば研削という除去加工でありながら、加工と同時にワークの表面を改質することが可能であることが明らかとなった^{2)~7)}。

具体的には、加工直後の活性な新生面で酸化反応を生じさせ耐食被膜を“被覆（加質）”する手法（**図中Ⅰ**）、使用する工具あるいは研削液の成分元素を積極的にワーク表面に“物質置換”する手法（**図中Ⅱ**）、さらにコーティング層との親和性に優れる界面をあらかじめ意図的に創製する（**図中Ⅲ**）など、様々な効果が期待できる。上記、ⅠおよびⅡの反応はワーク表面層を、Ⅲの反応はワークとコーティング層の界面を制御する技術であるが、そのいずれも研削加工中のナノスケールレベルのトライボケミカル反応を積極的に援用することにより発現させている。本稿では、これらの手法について、成形金型材に適用可能であると期待される幾つかの研究結果を報告することとする。

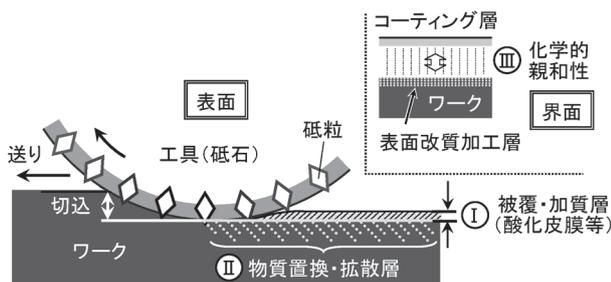


図1 研削による表面改質加工の概念図

2. 表面酸化反応を利用した改質加工法の成形材料への適用

高温・高負荷環境下で使用される成形金型材材料は、優れた耐食性、耐摩耗性、腐食疲労特性など幾つもの優れた機能が要求される。これらの機能は、素材に添加する金属元素を工夫することによりある程度向上させることができるが、それ以上に、仕上げ加工後の表面に安定な不導態被膜（一種の酸化被膜）をいかに効果的に形成し

得るかどうかという点が重要である。表面仕上げの際の研削や研磨のプロセス中に、より強固な酸化被膜を積極的に生成することが可能であれば、被加工物の表面機能の大幅な向上が期待できる。そこで、金属系生体材料の酸化被膜が一般的に電気化学的な反応によって形成されることに着目し、この反応を研削加工プロセス中に効率良く発現させることを試みた。

本研究で用いた加工システム、および研削加工プロセスにおける表面改質現象の模式図をそれぞれ**図2**、**図3**に示す。このシステム^{8) 9)}では、導電性のメタルボンド砥石に対局して電極を設置し（隙間0.1 mm程度）、それぞれを陽極(+)と陰極(-)として電位を与える。アルカリ性の導電性研削液を介して研削加工中に極短パルスの直流電流を流すことにより、水の電気分解を生じさせ、研削液中のOHイオン濃度の増加を図る。一方で、被加工物に対しても別回路から+電位を与えることにより、研削液中に大量に遊離したOHイオンを加工によって露出

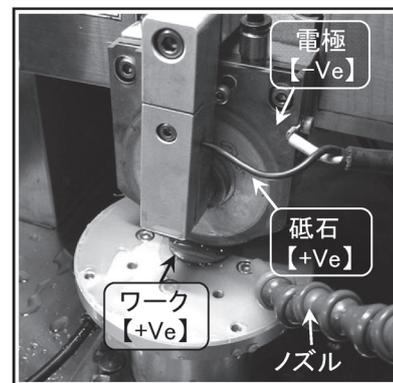


図2 加工システム

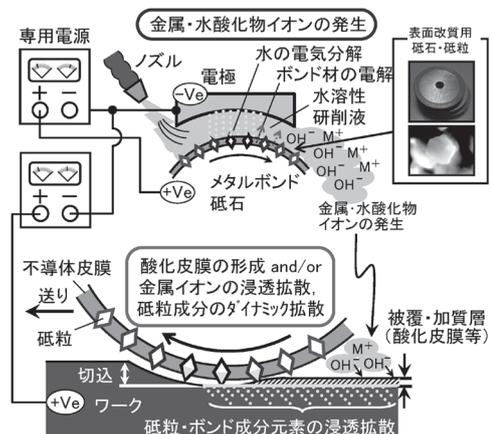


図3 研削加工プロセス中における表面改質現象イメージ

* (独) 理化学研究所 大森素形材工学研究室 専任研究員

した被加工物の新生面へと積極的に引き寄せ、陽極酸化反応を生じさせる¹⁰⁾。あるいは、砥粒成分元素 (C, Si, O など) や、金属ボンド材成分元素 (Cu, Co, Ti など) を積極的に浸透拡散させるトライボケミカル反応を研削加工中に実現することも可能である。

本稿では、被加工物として、成形金型材として一般的なステンレス鋼 (SUS420J2) を用い、上記の表面改質加工プロセスを適用する。まず、# 325 および # 2000 の粗加工から # 8000 の仕上げ加工に至るまでの平均粗さ Ra の値を整理して図 4 に、加工後のワークを図 5 に示す。いずれの結果からも、本手法を適用することにより、成形金型材材料である SUS420J2 に対して研磨加工と比較して遜色なく鏡面加工できることが明らかとなった。なお、これ以降、#8000 で仕上げたワークを表面改質加工材と称する。

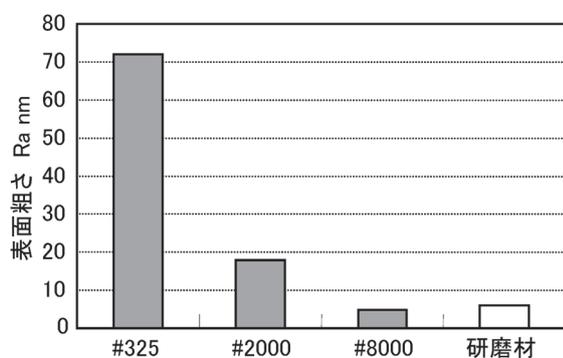


図 4 表面粗さ測定結果

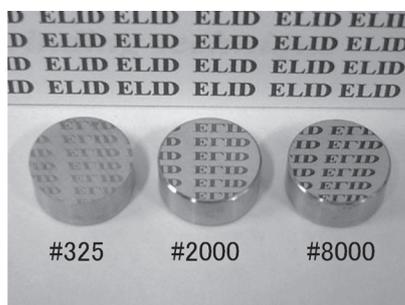


図 5 加工後のワーク

加工したステンレス鋼が表面改質効果を有するかを調べるため、エネルギー分散型元素分析装置 (EDX) を用いて表面元素分析を行った結果を図 6 に示す。図 6 中、特に注目すべき箇所を矢印で示すが、本手法を施した加工表面からは酸素元素の著しいピークが検出されている。これに対し、比較材である研磨加工を施した表面からは

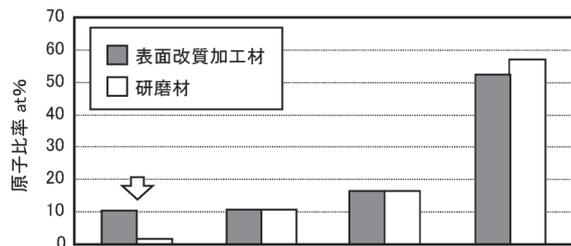
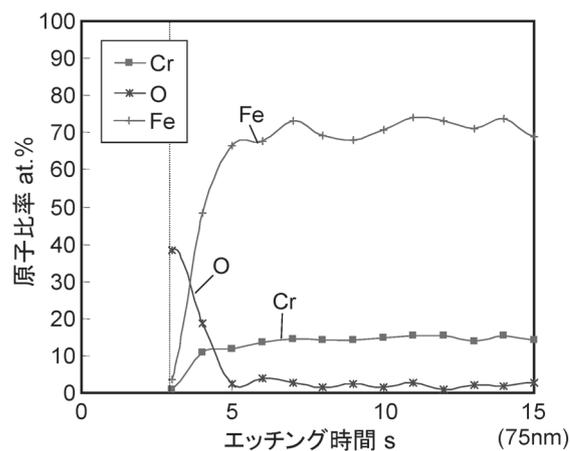


図 6 EDX による加工表面の元素分析結果

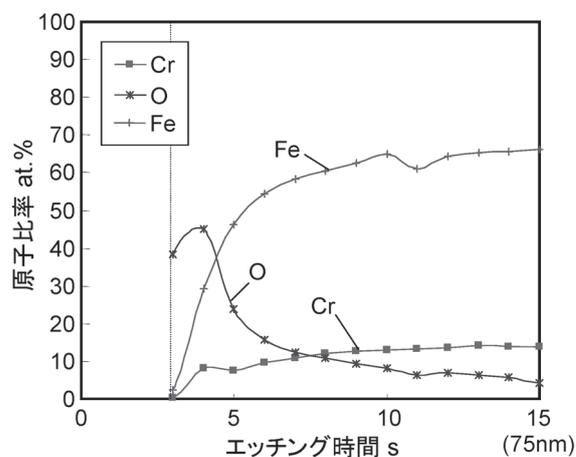
同元素は微量しか検出されていない。ここで、EDX はその測定原理の制約上、サンプル表面から数十ミクロン程度の深さまで検出した元素濃度の平均値を表示するものであるため、被膜の状態をより詳細に把握するためには、さらに検出分解能に優れた光電子分光装置 (XPS) を使用する必要がある。

加工したステンレス鋼の最表面の状態をより詳細に調べるため、XPS を用いてそれぞれ表面改質加工材、研磨材に対して表面から内部深さ方向に、Fe, Cr, O の元素を測定対象として分析した結果を図 7 (a), (b) に示す。同図より、本手法を施すことにより、研磨材と比較して表面付近の酸素の拡散濃度が高いことがわかる。本研究で適用した図 3 に示す研削加工法 (電解インプロセスドレッシング法) では、導電性砥石と電極の間に発生する高い電位差により、その隙間に供給されている研削液中において水の電気分解が生じ、水酸化物イオンおよび溶存酸素濃度が著しく高くなるものと考えられる。この水酸化物イオンおよび溶存酸素が、加工によって活性化されたワーク表面へ浸透拡散したものと推察される。

一方、ステンレス鋼をガラス成形へ適用する場合、実用上の圧縮成形工程の温度は 600°C 以上が求められ、金型が受けるダメージは甚大である。そこで本研究では、



(a) 研磨材



(b) 表面改質加工材

図 7 XPS による表面から内部深さ方向への元素分析結果 (測定対象元素 ; Fe, Cr, O)

上記の表面改質加工および研磨加工を施した試験片に対して、大気炉を用いて高温酸化処理を行い、処理後の試料表面がどのように変化するかについて、詳細な分析を行った。その結果に基づき、物質置換現象を伴う表面改質加工手法と高温酸化処理の新しい複合改質プロセス開発の可能性について検討した。

本実験では、600℃、10分保持の高温酸化処理を表面改質加工材および研磨材に施した。その後、大気炉から取り出して簡便にマクロ観察を行った結果を図8に示す。表面改質加工材は表面全体が光沢性を有し、青紫色に発色していた。一方、研磨材は光沢性を有せず、全体的に錆びたような茶褐色であり、局部的に表面が剥離している箇所も観察された。

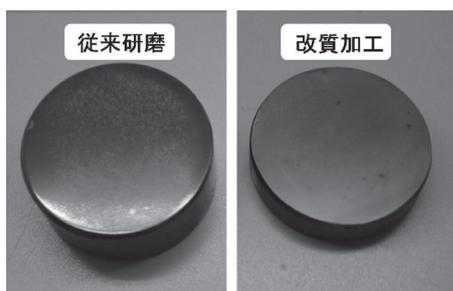


図8 高温酸化処理後のマクロ観察結果

表面改質加工材が研磨材の酸化挙動と全く異なる原因として、図6、7で分析したように、酸素を多く含む拡散層が高温酸化処理中の酸化被膜形成に大きな影響を及ぼすものと考えられる。すなわち、表面改質加工材では、高温酸化処理によりその表面に緻密かつ均一な結晶構造を有するスピネル型複酸化物 FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 が作製され、それらの被膜が保護層として作用したものと考えられる¹¹⁾。

これまでの結果より、ステンレス鋼に仕上げ加工として本手法を適用した場合、研磨した場合に比べて高温酸化処理後も光沢を有する高品位な表面が得られることが分かった。この結果は、金型の耐久性を左右する摩耗特性の改善に寄与するものと期待できる。そこで、高温酸化処理により表面改質加工材および研磨材の表面に形成された酸化被膜層の摩耗特性を調べるため、往復摺動型摩耗試験を行った。なお、試験条件は、摺動速度 5mm/s、試験荷重 0.1N とした。試験結果を摩擦係数 μ とすべり摺動回数の関係に整理し図9に示す。同図より、表面改質加工材の摩擦係数

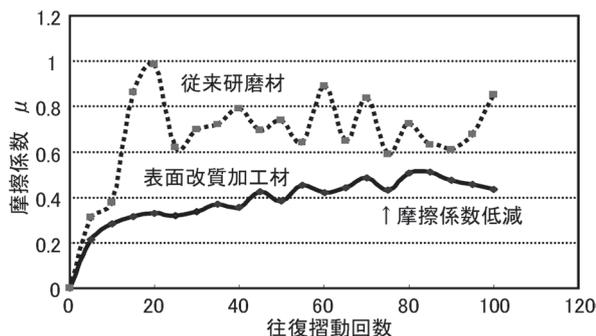


図9 往復摺動型摩耗試験結果

μ は、研磨材のそれに比べ低い値を保っていることがわかる。前述したように、表面改質加工材は研磨材に比べて高品位な表面粗さを有すること、また形成された酸化被膜と基材との密着性が良いことが優れた摺動特性を示した要因の一つであると考えられる。

3. DLC被膜と成形金型の密着性向上に果たす表面改質加工面の効果

前節でも述べたように、高温・高負荷環境下で使用される成型材料は、優れた耐食性、耐摩耗性が要求される。特に、レンズ成型金型は、表面機能のみならず、ナノレベルの形状精度・高品位表面が求められ、成型素材に対応した超精密加工技術（特に研削）が用いられる。

本節では、物質置換現象に基づく表面改質加工技術の応用として、成型金型の基材として使用されるステンレス鋼（前節同様 SUS420J2）に対し、超精密研削加工と同時に表面改質効果を発現させることを試みた。特にDLCコーティング層との化学的親和性に優れ密着性が向上する表面改質加工面の創製について検討を加えた。その際、本研削手法がもたらす表面改質層の生成メカニズムを解明し、改質プロセスをコントロールするための基礎実験として、ここでは研削砥石の砥粒成分に注目した。仕上げ加工には、ダイヤモンド (C-series)、 SiO_2 (Si-series)、ダイヤモンド+ SiO_2 (Hybrid, H-series) の3種類の異なった砥粒成分を有する砥石を使用した。

まず、# 8000 砥石による仕上げ加工において、上記3種類の砥石を用いて加工した場合の表面粗さ測定結果を図10に示す。同図より、砥粒成分の違いに係らず、表面粗さの値は十分に小さい値を示している。また、これらの試験片は従来法である研磨を施した試験片と比較するといずれも優れた値を示していることがわかる。このことは、本研究で用いた3種類の仕上げ砥石のいずれもが、ステンレス鋼の仕上げ加工において、研磨加工と遜色なく使用できることを示している。

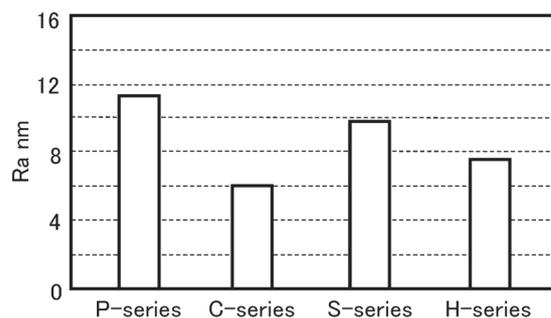


図10 表面粗さ測定結果

超精密研削加工により高品位に仕上げた表面の改質効果を調べるため、まず試験片の断面深さ方向に対する炭素元素の拡散状態をXPSにより分析した。図11は、炭素元素を検出対象として、250nm程度（エッチング時間105秒）の深さまで分析した結果である。エッチング初期に注目すると、C-series および H-series には多くの炭素元素が存在していることが確認された。その後、分析箇所が深くなると徐々に減衰していくが、表面から150nm

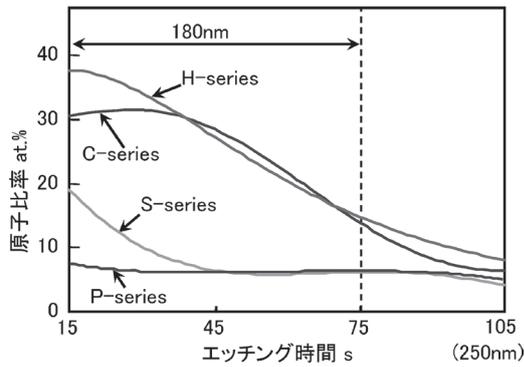


図 11 XPS による炭素元素の深さ方向検出結果

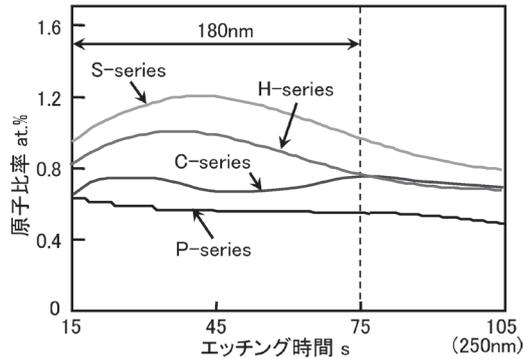


図 12 XPS による Si 元素の深さ方向検出結果

程度 (エッチング時間 60 秒) の深さまで高い値を示していることがわかる。

前述の炭素元素と同様に、XPS を使用して、試験片の断面深さ方向に対する Si 元素の濃度分布測定を行った。その結果を図 12 に示す。同図から、測定初期段階 (最表面) での Si-series および H-series の Si 元素濃度が他の 2 つの試験片よりも高い値を示していることがわかる。これらの結果は、本研削法を施すことで最表面部分に高濃度の Si 元素を含む層を形成できることを示すものであり、DLC 薄膜の密着性確保という観点から有効に寄与するものと考えられる¹²⁾。

これらの分析結果より、加工後の試験片表面から検出される元素は、使用する砥石の砥粒成分と深い相関があるものと推察される。すなわち、超精密研削プロセス中に砥石が被加工物と接触する加工点において、砥粒成分元素が試験片表面に浸透拡散することにより表面改質効果が発現したものと示唆される。

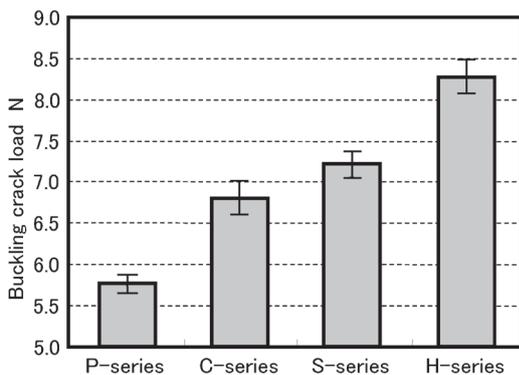


図 13 スクラッチ試験結果 (Buckling crack load; 被膜に穿かれたスクラッチ痕に割れが入り始める荷重)

本研削法を施したステンレス鋼に対して、加工後に DLC 薄膜を被覆して、それらの表面にスクラッチ試験を行い、Buckling crack の値を測定した。その結果を図 13 示す。まず、C-series は P-series よりも大きな値を示していることがわかる。この結果から、本研削法を施すことにより、DLC 薄膜との密着性が明らかに改善されたことがわかる。かかる密着性の向上の原因は、本研削法によって基材の表面硬さが向上し、コーティング層との硬度差が緩和された物理的密着力の改善に寄与していると考えられる。次に、H-series は C-series よりも大きな値を示した。この原因は、加工プロセス中に砥粒からの浸透拡散した Si 元素が DLC 薄膜との化学的親和性が優れるために密着性が向上した化学的密着力の改善であると考えられる^{3),4)}。

最後に図 14 は FE-SEM を用いて、拡散層の断面を観察し、検出された C 元素のマッピングを行った様子である。最表面に DLC 被膜があり、その下に表面改質層が存在して被膜との密着性を確保している様子をはっきりと観察される。

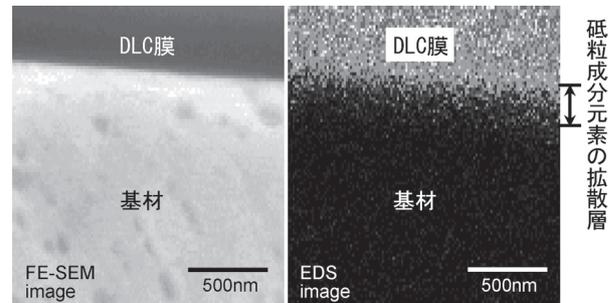


図 14 DLC 膜と基材界面の FE-SEM 断面イメージ像

なお、本節では砥粒成分元素の拡散に着目したため、炭素および Si 元素のみを対象として分析を行ったが、これら以外の元素、例えば酸素や窒素などについても超精密研削によって被加工物表面に浸透拡散することがすでに確認されている。物質置換現象に基づく表面改質効果の発現には種々の要因が重畳的に作用しているものと考えられ、これらを任意にコントロールする手法の開発に取り組む必要がある。

4. まとめ

研削という除去加工でありながら、“サイマルプロセス (同時工程内)” で加工と同時にワークの表面を改質するという表面改質加工法について、著者らが取り組んできた研究を紹介した。本手法は、これまで多数のプロセスにまたがっていた機械加工・表面処理技術を統合化するのみならず、これまでに実現できなかった新たな精度と機能の融合を果たすものとして期待している。現在、そのメカニズムと制御、解析に関わる基礎研究を進めているが、①表面の被覆による機能化、②物質置換による機能化、③親和性改善による機能化、などの新プロセスの確立と応用・実用を目指している。今後は図 15 に示すような幅広い応用が期待される。

本研究を遂行するにあたり、ご指導・ご支援を賜った

大森整主任研究員・水谷正義協力研究員（(独) 理化学研究所), 小茂鳥潤教授（慶應義塾大学), および関係者各位に厚く感謝する。また, 本研究の一部は, 財団法人天田金属加工機械技術振興財団の助成と援助を受けて行われたものである。ここに記して謝意を表す。



図 15 期待される表面改質加工のアプリケーション

参考文献

- 1) Brinksmeier, E., D. A. Lucca, Walter, A., 2004, Chemical aspects of machining processes, *Annals of the CIRP*, 53/2:685-699.
- 2) 片平和俊, 水谷正義, 齋藤智之, 小茂鳥潤, 上原嘉宏, 大森整: 耐食金属材料の高温酸化挙動に及ぼす表面改質加工の効果, *砥粒加工学会誌*, 50, 3 (2006) 124.
- 3) Ohmori H., Katahira K., Komotori J., Mizutani M., Maehama F., Iwaki M.: Investigation of Substrate

Finishing Conditions to Improve Adhesive Strength of DLC Films, *Annals of the CIRP*, 54, 1(2005) 511.

- 4) 片平和俊, 前濱文人, 小茂鳥潤, 水谷正義, 大森整, 西口晃, 岩木正哉, 進藤久宜, 島崎景正: DLC 皮膜と超精密金型の密着性向上に果たす表面改質加工面の効果, *砥粒加工学会誌*, 49, 3 (2005) 152.
- 5) Katahira K., Ohmori H., Uehara Y., Kato T.: ELID grinding characteristics and surface modifying effects of Aluminum nitride (AlN) ceramics, *Int. Journal of Machine Tools & Manufacture*, 45(2005) 891.
- 6) Katahira K., Watanabe Y., Ohmori H., and Kato T.: ELID grinding and tribological characteristics of TiAlN film, *Int. Journal of Machine Tools & Manufacture*, 42(2002) 1307.
- 7) 片平和俊, 永田仁, 大森整, 小茂鳥潤: 金属系生体材料 (SUS316) の ELID 研削特性と耐食性評価, *砥粒加工学会誌*, 46, 5 (2002) 245.
- 8) 大森整, ほか, ELID 研削加工技術, *工業調査会*, (2000) 9.
- 9) Ohmori, H., and Nakagawa, T.: Utilization of Nonlinear Conditions in Precision Grinding with ELID (Electrolytic In-Process Dressing) for Fabrication of Hard Material Components, *Annals of the CIRP*, 46/1(1997) 261.
- 10) 片平和俊, 大森整, 小茂鳥潤, 永田仁, 被加工物の表面機能改善方法及び装置, 特開 2003-19623
- 11) 齋藤安俊: “金属の高温酸化”, *内田老鶴圃*, 69.
- 12) Perry, A. J., 1983, Scratch Adhesion Testing of Hard Coatings, *Thin Solid Films*, 107:167-172.