## Review



# チャンネル型微細溝を有した塑性加工金型用 PVD 硬質厚膜の開発

小畠 淳平\*

J. Kobata

## 1. まえがき

塑性加工用金型の長寿命化に対しては,物理蒸着(PVD) 法や化学蒸着(CVD)法などによる耐摩耗性に優れた硬 質膜のコーティングと潤滑剤の併用が大きな効果を挙げ てきた<sup>1,2)</sup>.近年,金属材料部材の多様化と高強度化が進 み,塑性加工分野では難加工が急増している.その状況下 でも,品物の高精度化と高品質化,さらには生産性の向上 も求められており,金型の使用環境は益々苛酷になってい る.生産現場における難加工においては,焼付き・かじり による金型の損傷を避けるために,添加剤を含む高粘度の 潤滑油を大量に使用しているのが現状である.一方で,環 境問題の観点から,潤滑油中の極圧添加剤の削減と使用量 低減を達成する必要があり,金型の高寿命化と潤滑油の削 減を両立できる硬質膜の開発が望まれてきた.

このような背景から, 耐摩耗性に優れた硬質膜の表面に 微細な凹凸構造を形成することで, 保油性を硬質膜に付与 する表面テクスチャリング技術が注目されてきた. 硬質膜 に微細な凹凸構造を付与する技術としては, メッシュによ るマスキングやレーザーによる加工等が報告されており, 成果を挙げている<sup>3,4)</sup>.一方, 我々は, 湿式めっきと PVD 法を複合化させた表面処理プロセスにより, 保油効果を発 揮する多数の微細孔を硬質膜の表面に形成する技術を開 発した<sup>5,6)</sup>. この微細孔硬質膜は, SUS304の円筒深絞り試 験において, 優れた成形特性を示すことが分かっている.

通常,金属材料の塑性加工用金型の表面処理には,10 μm以上の厚膜処理が望まれる.そのため,使用により膜 の摩耗が進行しても常に高い保油性を維持するためには, 下地表面から硬質膜の表面まで連続した保油構造を硬質 厚膜に付与する必要がある.しかしながら,開発した微細 孔硬質膜の膜厚は3μm程度が限界であった.

そこで,我々は,硬質厚膜に保油構造を付与する新たな 複合成膜技術として,PVD硬質膜の下地に硬質 Cr めっき を採用する方法を検討した.具体的には,電気めっき法に より基材表面に硬質 Cr めっきを行い,めっきに対してエ ッチング処理を施す.これにより,めっきに内在する網目 状の極微小なクラックをマイクロスケールに拡張し,微細 で連続的な網目状の溝に変化させる.このようにして形成 しためっき表面に PVD 硬質膜を形成することで,下地か ら厚膜表面まで貫通しつつ,膜の平面方向にも網目状に連続した溝(以下,チャンネル型微細溝と称す)を持つ PVD 硬質厚膜を形成する. 図1にチャンネル型微細溝を有した PVD 硬質厚膜の概念図を示す.

本稿では、チャンネル型微細溝を有した CrN 硬質厚膜 の形成方法、ならびに、得られた膜について、ピンオンデ ィスク試験による摩擦特性の評価および試作金型による 円筒深絞り試験を実施した結果<sup>7)</sup>について報告する.



図1 チャンネル型微細溝を有した PVD 硬質厚膜の 概念図

## 2. 実験方法

## 2. 1 硬質 Cr めっき処理およびクラックの拡張

基材には、ロックウェル硬さ 60 HRC に調質した形状 30×60×t6 mm の合金工具鋼鋼材 SKD11 を用いた. Cr めっ きに用いた浴組成は、クロム酸 250 g/L, 硫酸 2.5 g/L で あり、電析条件は、電流密度 20 A/dm<sup>2</sup>、浴温度 50 ℃で ある. 基材に Cr めっきを施した後、希硫酸溶液への浸漬 によるエッチングにより Cr めっきの極微細なクラックを 拡張させた. エッチングは、約1 mol/L 硫酸ベースの溶液 (オテック(㈱製)を用い、約5分間の浸漬により実施した. エッチング後の Cr めっきの腹厚は、約 50 µm であった.

## 2. 2 チャンネル型微細溝 PVD 硬質厚膜の形成および 密着性の評価

PVD 硬質膜には CrN を採用し,株式会社神戸製鋼所製 のファインカソード蒸発源を用いて,カソーディック真空 アーク法により,エッチングした Cr めっき上に CrN 膜を 形成した.成膜条件は,窒素ガス圧力 3.3 Pa,基板バイア

\*大阪府立産業技術総合研究所金属表面処理科 研究員

ス電圧 -50 V,処理温度 400 °C,アーク電流 70 A,処理 時間 140 min,基板回転数 5 rpm である.本条件により形 成した CrN 膜の膜厚は約 10  $\mu$ m である.なお, CrN 膜の 硬さを,株式会社エリオニクス製の超微小押し込み硬さ 試験機 (ENT-1100a) により,試験荷重 3 mN で試験した 結果,約 18 GPa であった.各膜の密着性については, NANOVEA 製のスクラッチ試験機 (Macro Mechanical Tester) によるスクラッチ試験および株式会社ミツトヨ製 のロックウェル硬さ試験機 (HR-400) による圧痕試験に より評価した.スクラッチ試験には,先端頂角 120°,曲 率半径 0.2 mm の円錐形ダイヤモンド圧子を用い,荷重負 荷速度 100 N/min,スクラッチ速度 10 mm/min の条件で引 っ掻き,光学顕微鏡により膜の剥離状態を観察した.圧痕 試験は,ロックウェル硬さ C スケールにて圧痕を付与し, 光学顕微鏡により圧痕周辺の膜の剥離状態を観察した.

## 2.3 チャンネル型微細溝 CrN 厚膜の特性評価

2. 3. 1 ピンオンディスク試験

微細溝のない通常の CrN 厚膜とチャンネル型微細溝 CrN 厚膜に対してピンオンディスク試験を行った. 試験は, 神鋼造機株式会社製の摩擦摩耗試験機を用いて実施した. 潤滑剤は, 流動パラフィン(試薬一級)および二硫化モリ ブデン粉末(試薬一級)を使用した. 潤滑剤は, 試験前に 摩擦面に直接塗布し, ワイプを使用して摩擦面全体に塗り 広げた. 使用した潤滑剤の量は, 流動パラフィン約1ml, 二硫化モリブデン粉末約0.3gである. 摩擦相手材として 直径3mmのSKH51ピンを用いて, 荷重15kg(流動パラ フィン)および4kg(二硫化モリブデン粉末), 摩擦円半 径5mm, 回転速度100rpmの条件でそれぞれの摩擦特性 を評価した.

#### 2. 3. 2 円筒深絞り試験

チャンネル型微細溝 CrN 厚膜をコーティングした金型 の性能を評価するために、円筒深絞り試験を行った. 試験 に用いた SKD11 製のダイ, しわ抑えおよびパンチの寸法 形状(内径×肩 R)は、 *ϕ*42.5×8 mm、 *ϕ*40×8 mm および *ϕ*40×8 mm である. ピンオンディスク試験と同じ CrN 膜をダイス およびしわ抑えに成膜し、試験に供した. 被加工材には、 公称板厚 1 mm のオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304-2B) 円板を用いた. 板のブランキングはレーザ ーカットにて行い、ブランク径はØ80mmとした. 潤滑油 は、フォーマ油 MS70 (動粘度 70 mm<sup>2</sup>/s [40 ℃])を用い た. 試験方法としては、試験毎に潤滑油をブランクの両面 に注油して行う試験と試験前にダイスおよびしわ抑えに 潤滑油を塗布し、その後は注油を一切行わない試験の2 種類を行った. 試験機には、東京試験機製の 200 kN 自動 型万能深絞り試験機 (SAS-200D) を用い、しわ抑え力 5 kN 一定,成形速度 80 mm/min で試験を行い,最大絞り荷重 の変化を調べた.なお、試験前注油のみの試験に使用した 金型は,試験毎に注油をする試験で使用した金型を使用し た。

## 3. 結果と考察

## 3.1 チャンネル型微細溝 CrN 厚膜の形成

図2に, (a) Cr めっきおよび (b)その一部を拡大, (c)エ ッチングした Cr めっきおよび(d)その一部を拡大した表面 SEM 像, (e) エッチングした Cr めっきの破断面の SEM 像 を示す<sup>7)</sup>. めっきままのCrめっき表面には,幅が10~30 nm 程度の極めて微細な網目状のクラックが存在していた. 一 方, エッチングにより Cr めっきの溝幅は,約5.5 μm に拡 張された. また, 図 2(d)に示したように, エッチングによ り拡張された最表面の溝の底部には多数の別の溝が確認 できる. 図 2(e)に示すエッチングした Cr めっきの破断面 にも,最表面の溝だけでなく,めっき内部に溝が形成され ていることが分かる.このように、表面および断面観察か ら,エッチングにより拡張された溝は3次元的に溝同士が 連結した状態となっていることが分かった. Cr めっきは 数 10~数 100 本/cm の極微細なクラックを有する層の積 層構造であることが分かっている<sup>8,9</sup>.本研究のエッチン グ時には、層間で連結しているクラックを通じてエッチン グがめっき内部まで進行したことにより,表面のみならず 内部のクラックも拡張されたと考えられる.



図 2 (a) Cr めっきおよび (b)その一部を拡大, (c)エッチ ングした Cr めっきおよび(d)その一部を拡大した表面 SEM 像, (e) エッチングした Cr めっきの破断面 SEM 像

図3に(a) エッチングした Cr めっき上に形成した CrN 膜および(b)その一部を拡大した表面 SEM像,(c)破断面 のSEM像を示す.下地である Cr めっきの微細溝構造が CrN 厚膜にも継承されており,継承された溝は10 µm も の厚膜表面においても開口していた. CrN 厚膜表面のチャ ンネル型微細溝の溝幅は約3µmであった。また,図3(b) に示すチャンネル型微細溝 CrN 厚膜の溝部を高倍率で観 察した SEM 像から,溝底部には多数の溝の存在も確認で きた.これは,図2(d)に示した下地のCrめっき内部に存 在する溝である.図4にチャンネル型微細溝 CrN 厚膜の 断面を Ar ミリング装置により研磨した試料の(a)断面 SEM 像および(b) EDX による窒素の元素マッピングを示 す<sup>7)</sup>.下地である Cr めっきの表面に形成された溝は CrN 膜に連続的に継承されていることが明確に確認できた.ま た,マッピングの結果から,CrN は下地のCr めっきの溝 の内部壁も被覆していることも分かった.

これらの結果から、本方法により、下地から厚膜表面ま で貫通しつつ膜の平面方向にも網目状に連続した溝、すな わちチャンネル型微細溝を有する PVD 硬質厚膜を形成で きることが明らかになった.また、チャンネル型微細溝の 溝底部は、下地の Cr めっき内部の溝と連結していること から、チャンネル型微細溝 CrN 厚膜の表面に塗布した潤 滑油が下地の Cr めっきにも浸透・保持される構造であり、 高い保油性が期待できる.



図3 (a) エッチングした Cr めっき上に形成した CrN 膜 および (b)その一部を拡大した表面 SEM 像, (c) 破断面 SEM 像. 図3(b)中の矢印は,チャンネル型微細溝 CrN 厚 膜の溝底部に存在する Cr めっき内部の溝を示している.



図 4 チャンネル型微細溝 CrN 厚膜の断面を Ar ミリング 装置により研磨した試料の(a) 断面 SEM 像および(b) EDX による窒素の元素マッピング

## 3.2 チャンネル型微細溝 CrN 厚膜の密着性

図5に (a) Cr めっきなしおよび(b)エッチングした Cr めっき上に形成した各 CrN 厚膜のロックウェル圧痕試験後の圧痕の光学顕微鏡像を示す. Cr めっきのない CrN 厚膜では,圧痕周りに放射状に多数の亀裂が形成されたが,基材からの CrN 厚膜の剥離は確認できず,良好な密着性を示した.エッチングした Cr めっき上の CrN 厚膜では,圧 痕周辺のセグメントが陥没していたが,Cr めっきからの CrN 厚膜の剥離や亀裂の形成はなく,非常に良好な密着性 を示した.



図5 (a) Cr めっきなしおよび(b)エッチングした Cr めっ き上に形成した各 CrN 厚膜のロックウェル圧痕試験後の 圧痕の光学顕微鏡像

図6に(a) Cr めっきなし(基板直上)および(b)エッチン グした Cr めっき上に形成した CrN 厚膜のスクラッチ痕の 光学顕微鏡像を示す<sup>7)</sup>. 図中の矢印は, CrN 厚膜が下地か ら剥離した臨界荷重位置を示している.なお,臨界荷重は, ISO 20502:2005(E)に規定されている膜の破壊様式 Lc3 (ス クラッチ痕の中央における基材の露出)が発生した荷重と した. 各膜の臨界荷重値は, (a) 71 N, (b) 85 N であった. Cr めっきのない通常の CrN 厚膜では, 39 N でスクラッチ 痕のエッジ部に破壊が発生し,臨界荷重に至るまでエッジ 部での破壊が継続した. 一方, エッチングした Cr めっき 上の CrN 厚膜では, 30 N でエッジ部に破壊が生じたもの の,破壊の規模は通常の CrN 厚膜に比べ終始小規模であ り,臨界荷重も高い値を示した.

通常の CrN 厚膜に比べ, チャンネル型微細溝 CrN 厚膜 の方が,破壊規模が小さく高い密着性を示したのは, チャ ンネル型微細溝により CrN 厚膜がセグメント化している ことに起因すると考えられる. セグメント構造を持つ硬質 膜では, 亀裂の発生と伝播が抑制されることが明らかにな っている<sup>4,9</sup>. 本研究でも, チャンネル型微細溝 CrN 厚膜 の破壊は, セグメント単位で発生しており, セグメント構 造が密着性の向上に寄与していると考えられる. もう一つ の理由として, エッチングした Cr めっき表面の微細な凹 凸によるアンカー効果が考えられる。エッチングした Cr めっきの表面は, エッチングにより 300 μm 程度の微細な 凹凸形状が形成されていた. 下地表面に数百μm の凹凸を 形成することにより, PVD 膜の密着性が改善することが 報告されていることから<sup>10</sup>, エッチングした Cr めっき表 面の微細な凹凸も密着性向上に寄与したと考えられる.



図 6 (a) Cr めっきなし(基板直上)および(b)エッチングした Cr めっき上に形成した CrN 厚膜のスクラッチ痕の光 学顕微鏡像。図中の矢印は, CrN 厚膜が下地から剥離した臨界荷重位置を示している。

#### 3.3 チャンネル型微細溝 CrN 厚膜の摩擦摩耗特性

図7に (a)流動パラフィンおよび(b)二硫化モリブデン粉 末を潤滑剤として用いた場合の、通常の CrN 厚膜とチャ ンネル型微細溝 CrN 厚膜のピンオンディスク試験の結果 を示す<sup>7)</sup>. なお,本試験では,膜の保油性を確認するため に、流動パラフィンおよび二硫化モリブデン粉末とも、摩 擦試験面に極少量だけ塗布した状態で実施している.通常 の CrN 厚膜では、試験を開始して約 100 秒で急激に摩擦 係数が増加したため、この時点で試験を中断した.一方、 チャンネル型微細溝 CrN 厚膜は、安定して低い摩擦係数 を維持した. 通常の CrN 厚膜は、しゅう動部での油切れ による焼き付きにより,摩擦係数が急激に増加したと考え られる. 一方, チャンネル型微細溝 CrN 厚膜では, 微細 溝に保持された潤滑油が、しゅう動面に供給されることで、 非常に安定した摩擦挙動を示したと考えられる. 二硫化モ リブデン粉末を用いた試験については、通常の CrN 厚膜 では、試験を開始して約800秒で摩擦係数が増大し、その 後は高い摩擦係数を維持した. 一方, チャンネル型微細 溝 CrN 厚膜は、安定して低い摩擦係数を維持した. 通常 の CrN 厚膜では、試験の進行に伴い、しゅう動面で粉末 が十分に保持されず,部分的な焼き付きが発生したことで, 摩擦係数が増大したと考えられる. 一方, チャンネル型 微細溝 CrN 厚膜では、チャンネル型微細溝に保持された 粉末がしゅう動面に供給されることで,安定した摩擦挙動 を示したと考えられる.これらピンオンディスク試験の結 果から, チャンネル型微細溝は, 液体ならびに固体潤滑剤 の保持効果を示すことが明らかである.なお,既報である 微細孔 CrN 膜においても、二硫化モリブデン粉末を用い た同様のピンオンディスク試験を実施している<sup>6</sup>. 両膜の 試験結果を比較すると、本研究の微細溝 CrN 膜は、微細 孔 CrN 膜と同等以上の優れた摩擦特性を示した.

図 8 にチャンネル型微細溝 CrN 厚膜における流動パラ フィンを潤滑剤として用いたピンオンディスク試験後の しゅう動部の断面形状を示す.断面形状は,接触式表面粗 さ計により測定した.しゅう動部では目立った摩耗は起こ っておらず,チャンネル型微細溝 CrN 厚膜は優れた耐摩 耗性を示した.



図 7 (a)流動パラフィンおよび(b)二硫化モリブデン粉末 を潤滑剤として用いた場合の,通常の CrN 厚膜とチャン ネル型微細溝 CrN 厚膜のピンオンディスク試験の結果



図 8 チャンネル型微細溝 CrN 厚膜における流動パラフ ィンを潤滑剤として用いたピンオンディスク試験後のし ゅう動部の断面形状

#### 3. 4 チャンネル型微細溝 PVD 硬質厚膜の金型特性

図9にチャンネル型微細溝 CrN 厚膜を形成した金型の 外観写真およびダイR部のSEM像を示す.ダイR部にも 均質にチャンネル型微細溝が形成されており、本技術は、 平面と曲面が混在する品物にもチャンネル型微細溝をほ ぼ均質に形成できることを示している.



図 9 チャンネル型微細溝 CrN 厚膜を形成したダイおよびしわ抑えの外観写真およびダイ R 部の SEM 像

図10に通常のCrN厚膜およびチャンネル型微細溝CrN 厚膜を形成した金型を用いて、(a)試験毎に加工材に潤滑 油を塗布および(b)試験前に金型に潤滑油を塗布してその 後は注油をしなかった円筒深絞り試験の結果を示す<sup>7)</sup>. 試 験毎に注油を行った試験(a)においては、通常の CrN 厚膜 では、割れによる成形不良が多発し、成形が安定するまで に20試験を要した.一方,チャンネル型微細溝 CrN 厚膜 は、終始安定して成形ができた.なお、チャンネル型微細 溝 CrN 厚膜は,通常の CrN 厚膜に比べ,最大荷重が約7% 低減することが分かった. 試験前注油のみの試験(b)にお いては,通常のCrN厚膜では,4試験で最大荷重の増加が 発生し、6試験で成形が不能となった.一方、チャンネル 型微細溝 CrN 厚膜は,20 試験まで低い最大荷重を維持し て成形できており、その後は最大荷重が徐々に増加するも のの、最終的に26個の品物を成形することができた、以 上の結果から、チャンネル型微細溝 CrN 厚膜を形成した 金型は,最大荷重の低減および潤滑油削減効果があること が明らかとなった.これらの理由として、チャンネル型微 細溝に保持された潤滑油がしゅう動面に供給されること で固体接触や凝着が抑制されるためと推測される.

## 4. まとめ

PVD 硬質膜の下地にエッチングした Cr めっきを採用す ることで、下地から厚膜表面まで貫通しつつ、膜の平面方 向にも網目状に連続したチャンネル型微細溝を持つ密着 性に優れた PVD 硬質厚膜を形成できることが分かった. チャンネル型微細溝 CrN 厚膜は、ピンオンディスク試験 では、優れた保油効果により通常の CrN では得られない 優れた摩擦特性を示した.円筒深絞り試験では、最大荷重 の低減および潤滑油削減効果を示した.本研究で開発した 技術は、金属塑性加工用金型に望まれている高寿命化・潤 滑油削減効果・厚膜化に対して非常に有効な表面処理であ ることが分かった.



図 10 CrN 厚膜およびチャンネル型微細溝 CrN 厚膜を形 成した金型を用いた円筒深絞り試験結果;(a)試験毎に注 油実施,(b)試験前に注油して試験開始後は注油なし.

## 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの一般研究開発助成 (AF-2012007)により実施した研究に基づいていること を付記するとともに、同財団に深甚なる謝意を表します. また、本研究にご協力頂いたオテック株式会社の原田知巳 様と森本泰行様、(地独)大阪府立産業技術総合研究所の三 浦健一様、四宮徳章様、森河 務様に謝意を表します.

#### 参考文献

- 1) 土屋能成:豊田中央研究所 R&D レビュー, 34 (1999) 3.
- 2) 野村博郎: 塑性と加工, 56 (2015) 171.
- 3) 大竹尚登:表面技術, 56 (2005) 587.
- 4) 佐々木信也:表面技術, 65 (2014) 568.
- 三浦健一, 森河 務, 出水 敬, 白川信彦, 横井昌 幸:表面技術, 63 (2012) 259.
- 三浦健一, 森河 務, 出水 敬, 白川信彦, 横井昌 幸:表面技術, 63 (2012) 381.
- 小畠淳平,三浦健一,四宮徳章,森河 務,原野知 巳,森本泰行:表面技術,67 (2016) 440.
- 8) 金尾嘉徳:表面技術, 43 (1992) 667.
- 7) 青木 佑一, 足立 雄介, 大竹 尚登: 精密工学会誌論 文集, 71 (2005) 1558.
- 10) 沢田博司,川原公介,二宮孝文,森 淳暢,黒田忠 彦:2005年度精密工学会春季大会学術講演会講演論 文集, p.555 (2005).