# チャンネル型微細溝を有した塑性加工金型用硬質厚膜の開発

地方独立行政法人 大阪府立産業技術総合研究所 金属表面処理科 研究員 小畠淳平 金属表面処理科 科長補佐 三浦健一 加工成形科 主任研究員 四宮徳章 金属表面処理科 科長 森河 務 (平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012007)

#### キーワード: PVD, めっき, 塑性加工, 金型

# 1. 研究の背景と目的

近年,金属材料部材の多様化・薄肉化・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、生産性向上が求められており、金型の 使用環境は苛酷になってきている。金型の耐久性向上として、 PVD 硬質膜コーティングの採用と潤滑油の併用が行われてきた が、環境問題の観点から、潤滑油の極王添加剤の制限や使用量 削減が強く求められており、塑性加工分野では金型の耐久性向 上だけでなく潤滑油の削減も重要な課題とされている。

このような背景から、当研究所では、金型の耐久性向上と潤 滑油の効率的な利用を両立させるために、PVD 硬質膜に独立した 半球状の微細孔(約4~5µm)を多数形成させて潤滑油の保持性 を持つ膜の成膜技術を開発した<sup>1)</sup>. この微細孔硬質膜は、摩擦 摩耗試験や深絞り試験により、微細孔の無い通常の硬質膜に対 する優位性を示すことが確認されている<sup>24)</sup>. しかし、この膜は、 微細孔を形成する際に使用する微粒子サイズの影響により、形 成できる PVD 硬質膜の膜厚は 3µm 程度であった. 塑性加工用金 型にコーティングされる PVD 硬質膜は、耐久性とメンテナンス 回数の低減の観点から、10µm以上の厚膜コーティングが採用さ れることが多く、厚膜化ができない微細孔硬質膜技術の適用範 囲は限られていた.

そこで、本研究では、保油効果を示す PVD 硬質膜の厚膜化技 術を新たに開発することを目的とした.具体的には、基材に電 気めっき法により硬質 Cr めっきを施した後、エッチング溶液に 浸漬して化学反応により微細で連続的な網目状の溝(以下、チ ャンネル型と称す)を硬質 Cr めっきに形成する.その上にめっ きの微細溝形状を連続的に引き継ぐように PVD 硬質膜を厚く形 成させることで、保油効果を持つ形状を備えた PVD 硬質厚膜を 実現させる(図1).なお、本研究で扱う PVD 硬質膜については、 耐焼き付き性と膜の内部応力が小さく厚膜化がしやすいとされ る CrN を採用した<sup>5</sup>.

本技術を確立できれば、3次元ネットワーク状のチャンネル型 微細構による高い保油性を有した硬質厚膜を形成することがで き、硬質膜の耐久向上に効果を発揮するだけでなく、潤滑油の 使用量と注油工程の低減化による成形プロセスの効率化も同時 に達成できる.本技術を確立するにあたり取り組むべき課題 として(1)耐摩耗性の高い CrN 膜の成膜条件の探索,(2)硬質 Cr めっきに形成する微細溝の溝幅に関する検討,(3) チャンネ ル型微細溝を有した CrN 厚膜の摩擦特性の評価,(4) チャンネ ル型微細溝を有した CrN 厚膜の金型性能の評価があり,本報告 書では、これら課題を解決するために実施した実験の結果と考 察を報告する.



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 CrN 膜の成膜実験

(㈱神戸製鋼所製UBMS202 に搭載されているファインカソード 蒸発源を用いて,調質した SKD11(60HRC; 30×60×t6mm, ラッピ ング加工)基板に, N<sub>2</sub>雰囲気下での Cr ターゲットの真空アーク 放電により成膜を行った.表1に CrN 膜の成膜条件を示す.な お,基板バイアス電圧を変化させる際には, N<sub>2</sub>ガス圧力を3.3 Pa に固定し, N<sub>2</sub>ガス圧力を変化させる際には,基板バイアス電 圧を-50 V に固定して成膜を実施した.

表1 CrN 膜の成膜条件

ベース圧力	1×10 <sup>-3</sup> Pa
基板バイアス電圧	0, -50, -100, -150, -200, -300 V
処理温度	400 °C
N <sub>2</sub> ガス圧力	0.3, 0.7, 1.3, 2.3, 3.3 Pa
アーク電流	70 A
処理時間	40 min
基板回転数	5 rpm

#### 2.2 CrN 膜の特性評価

成膜条件を変えて形成した CrN 膜について、硬さを超微小押 し込み硬さ試験機(押し込み荷重3 mV)で測定した. 膜の摩擦 摩耗特性評価については、Ball-on-plate型の往復動摩擦試験機 を用いて、摩擦相手材3/8インチAl<sub>2</sub>0<sub>3</sub>ボール、垂直荷重0.98 N, ストローク6 mm、往復周波数2 Hz,往復回数10000 サイクル、 温度約25 ℃、湿度約50 %の条件で実施した. なお、摩耗痕断 面積は、接触式表面粗さ計による計測と解析により求めた.

#### 2.3 硬質 Cr のめっきとエッチング

硬質 Cr の電気めっき形成および微細溝形成のためのエッチン グ処理は、オテック(株)に依頼した.表2に電気めっきの条件を 示す.調質した SKD11(60HRC; 30×60×t6mm, ラッピング加工) 基板上へ電気めっき法により硬質 Cr めっきを施した後、エッチ ング溶液に浸漬して化学反応により微細溝を形成した.

表2 硬質Crのめっき条件

クロム酸	250 g/L	
硫酸	2.5 g/L	
電流密度	20 A/dm <sup>2</sup>	
浴温度	50 °C	

# 2.4 チャンネル型微細溝を有した CrN 厚膜の性能評価 2.4.1 ピンオンディスク試験

通常の微細溝を持たない CrN 厚膜(以下, CrN 厚膜と称す), チャンネル型微細溝を有した CrN 厚膜(以下, 微細溝 CrN 厚膜と称す)を用意し, ピンオンディスク試験により油潤滑下および 固体潤滑下での摩擦特性を評価した.表3に CrN 膜の成膜条件 を,表4にピンオンディスク試験の条件を示す.なお,油潤滑 下の試験は,試験面に潤滑油を滴下し, 布で試験面全体に塗り 広げた状態で行った.固体潤滑下の試験も同じ方法で行った.

表3 CrN 厚膜の成膜条件および本条件で形成した膜の膜厚

ベース圧力	1×10 <sup>-3</sup> Pa
基板バイアス電圧	50 V
処理温度	400 °C
N <sub>2</sub> ガス圧力	3.3 Pa
アーク電流	70 A
処理時間	140 min
基板回転数	5 rpm
膜厚	$10 \ \mu\mathrm{m}$
表4 油潤滑および固体潤滑下のピンオンディスク試験条件	

潤滑油	流動パラフィン (1 mL)
摩擦相手材	SKH51 ピン (直径3 mm)
荷重	15 kg
摩擦半径	5 mm
回転速度	100 rpm

潤滑剤	二硫化モリブデン粉末 (0.3g)
摩擦相手材	SKH51 ピン (直径3 mm)
荷重	4 kg
摩擦半径	5 mm
回転速度	100 rpm

#### 2.4.2 円筒深絞り試験

表5に示した材質・形状のダイならびにしわ抑え上に、ピン オンディスク試験と同様の2種の膜を形成した金型を用いて円 筒深絞り試験を行った.被加工材は公称板厚 1mmのステンレス 鋼(SUS304-2B)板を用いた.ブランキングはレーザーカットにて 行い、ブランク径は $\phi$ 80 mmとした.潤滑油としてフォーマ油 MS70(動粘度 70 mm²/s [40 °C])を用いた.試験には200 kN 自動 型万能深絞り試験機を用いて、しわ抑え力5 kN一定下、成形速 度 80 mm/min で行い、その際の深絞り最大荷重の変化を調べた.

表5 円筒深絞り試験に用いた金型の形状と材質

	パンチ	ダイ	しわ抑え
内径×肩R	$\phi 40  imes R8 mm$	$\phi$ 42. 5×R8 mm	$\phi  40   \mathrm{mm}$
材質	SKD11	SKD11	SKD11

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 耐摩耗性を示す CrN 膜の成膜条件の探索と膜特性の評価

薄膜形成において成膜条件は膜の構造および諸特性に大きな 影響を与える. AIP 法においては基板バイアス電圧とガス圧力が 膜の諸特性に大きな影響を与える<sup>6,7</sup>. 一方,塑性加工金型用の コーティングにおいては,膜の耐摩耗性が最も重要とされる. そこで、本研究においても、基板バイアス電圧とN<sub>2</sub>ガス圧力を 変えて CrN 膜を形成し、それらの摩擦摩耗特性を調べることで、 耐摩耗性が最も優れている条件を探索した. なお、耐摩耗性と 関連が深いとされる膜の硬さについても試験を実施した.

図2に基板バイアス電圧を変えて作製した CrN 膜の(a) 硬さ, (b) 摩耗痕断面積,(c) 図2(b) の-50~-300 V の範囲を拡大 した図を,図3 に $N_2$ ガス圧力を変えて作製した CrN 膜の(a) 硬さ と(b) 摩耗痕断面積を示す.0 V の膜では,硬さは約5 GPa と低 い値であったのに対し,基板バイアス電圧を印加した全て膜は, 硬さが 18 GPa 前後の高い硬さを示した.摩耗痕断面積も基板バ イアス電圧の印加により大幅に減少し,耐摩耗性が大きく改善 された.しかしながら,同程度の硬さを持つ-50~-300 V の膜 においても、摩耗痕断面積は異なっており,-50 V が最も優れ た耐摩耗性を示した.次に, $N_2$ ガス圧力を変えて作製した膜は, 圧力の上昇に伴い硬さが減少する傾向があるものの,全ての膜 で 19GPa 前後の高い硬さを示した.摩耗痕断面積は圧力の上昇 に伴い減少し,3.3 Pa が最も優れた耐摩耗性を示した.これら 実験結果から、本研究で形成する CrN 膜の成膜条件について, 耐摩耗性の観点から、基板バイアス電圧は-50 V, $N_2$ ガス圧力は 3.3 Paとした. なお、硬さと摩耗痕断面積の関係について、基板バイアス電圧を変えた膜では、硬さの減少と共に摩耗痕断面 積は増加し、N<sub>2</sub>ガス圧力を変えた膜では、硬さの減少に伴い摩 耗痕断面積は減少しており、逆の傾向が見られる. この違いに ついては、膜の摩耗現象が、膜の硬さのみ依存するものではな く、膜の残留応力、表面粗さ、成長形態、結晶構造の配向性等 の影響も受けているからだと思われる.



図2 基板バイアス電圧を変えて作製した CrN 膜の(a) 硬さ, (b) 摩耗痕断面積,(c) 図(b) -50~-300 V の範囲の拡大図



図3 N<sub>2</sub>ガス圧力を変えて作製したCrN膜の(a)硬さと(b)摩耗痕 断面積

#### 3.2 硬質 Cr めっきに形成する微細溝の溝幅に関する検討

CrN厚膜(膜厚10 µm)にチャンネル型微細溝を形成するために、下地である硬質Crめっきにエッチングによって形成する溝幅の検討を行った.

図4 に(a) 溝幅約 0.5  $\mu$ m の硬質 Cr めっきと(b) それを下地と した CrN 厚膜, (c) 溝幅約 5.5  $\mu$ m の硬質 Cr めっきと(d) それ を下地とした CrN 厚膜の表面 SEM 像を示す. 溝幅約 0.5  $\mu$ m の場 合, CrN 厚膜表面に微細溝の痕跡が確認できたものの, 溝は完 全に閉口していた. 一方, 溝幅約 5.5  $\mu$ m では, 開口したチャ ンネル型微細溝が形成されていた.



図4 (a) 溝幅約0.5 µm の硬質 Cr めっきと(b) それを下地とした CrN 厚膜, (c) 溝幅約約5.5 µm の硬質 Cr めっきと(d) それ を下地とした CrN 厚膜の表面 SEM 像

図5に(a) チャンネル型微細溝を有した CrN 厚膜の断面の SEM 像と(b) EDX による窒素のマッピング画像を示す.断面試料は, Ar ビームによるクロスセクションポリッシャーにより作製した. 断面観察の結果,下地の硬質 Cr めっきに形成された微細溝が CrN 厚膜の表面まで連続的に継承されていることが分かった. また, CrN 厚膜に形成される微細溝の特徴として,膜厚が5 µm 前後で一度溝幅が収縮し,その後再び拡大している形態となっ ていた.なお,下地の硬質 Cr めっきの溝内にも CrN が入り込ん でおり,溝内部を被覆していることも確認できた.最終的に CrN 厚膜表面に形成される溝幅は,下地の硬質 Cr めっきの溝幅 より約1 µm 程度縮小していた.



図5 (a) チャンネル型微細溝を有した CrN 厚膜の断面の SEM 像 と(b) EDX による窒素のマッピング画像

表6に溝幅約約5.5 μmの硬質 Cr めっきおよびそれを下地と した CrN 厚膜における溝が占める面積率を示す. なお, 面積率 の算出には画像解析ソフト (Image J)を用いた. 硬質 Cr めっき における面積率に比べ, CrN 厚膜における面積率は減少した. こ れは, 図5で示したように, CrN 膜の堆積過程に伴う溝幅の縮小 と部分的な溝の閉口によるものと思われる.

表6	溝幅約5.5	µm の硬質 Cr めっきおよび
それを下歩	也とした CrN	厚膜における溝が占める面積率

	硬質 Cr めっき	CrN 厚膜
溝が占める面積率 (%)	15. 1	7.8

以上、断面観察結果から、硬質 Cr めっきに形成された微細溝 は、CrN の成膜により溝内が CrN で覆われ溝幅が減少するが、溝 形状は上層の CrN 膜にそのまま継承され、CrN 厚膜の表面にまで 達していることが分かった。 3.3 チャンネル型微細溝を有した CrN 厚膜の性能評価3.3.1 ピンオンディスク試験による摩擦特性の評価

チャンネル型微細溝の保油・保剤効果を確認するために、CrN 厚膜と微細溝 CrN 厚膜を用意し、油潤滑下および固体潤滑下で のピンオンディスク試験を実施した.図6に各膜の表面 SEM 像 を示す.

図7に試験面に流動パラフィンを薄く塗布した状態で実施し たピンオンディスク試験の結果を示す. CrN 厚膜では100秒付近 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,微細溝 CrN 厚膜は,終始安定して低い摩擦係数を維持し た. 両試験の違いについて,CrN 厚膜は油を保持できることが出 来ず摺動部で油切れを起こし,焼き付きが発生したことで,急 激に摩擦係数が増加したと思われる.一方,微細溝 CrN 厚膜で は、チャンネル型微細溝の保油効果により,油切れを起こすこ となく,安定した摩擦挙動を示したと思われる.

図8に試験面に二硫化モリブデン粉末を塗布した状態で実施 したピンオンディスク試験の結果を示す. CrN 厚膜では,800秒 付近から摩擦係数が増大し,その後は高い摩擦係数を維持した. 一方,微細溝 CrN 厚膜は,終始低い摩擦係数を維持した. CrN 厚 膜では,試験の進行に伴い摺動面の粉末が減少してゆき,800秒 付近から部分的な焼き付きが発生し始めたことで,摩擦係数が 増大したと思われる.一方,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,摺動面に供給され続けることで, 安定した摩擦挙動を示したと思われる.

これらピンオンディスク試験結果から、チャンネル型微細溝 は優れた保油・保剤効果を発揮し、摩擦挙動を安定させ耐焼き 付き性を大幅に改善できることが確認できた.



図6 (a) CrN 厚膜および(b) 微細溝 CrN 厚膜の表面 SEM 像



図7 油潤滑下での各 CrN 厚膜のピンオンディスク試験結果



図8 固体潤滑下での各 CrN 厚膜のピンオンディスク試験

#### 3.3.2 円筒深絞り試験による金型性能の評価

基礎的実験で保油効果を確認できたチャンネル型微細溝について、塑性加工における金型性能を、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304-2B)の円筒深絞り試験により評価した.

図9にCrN厚膜と微細溝CrN厚膜の深絞り最大荷重の変化を 示す.なお、本試験では、試験毎に加工材の両面に潤滑油を塗 布した.両厚膜とも深絞り成形を重ねるにつれ、最大荷重が 徐々に減少する傾向が見られた.これは、膜表面の微小な突起 物(マクロパーティクル等)が試験を重ねるごとに除去・平滑 化される"なじみ"によるものと思われる. CrN厚膜では、最 初から10試験までは成形中に割れが発生し、成形が安定するま でに20試験を要した.一方、微細溝を有するCrN厚膜は、終始 安定して成形ができた.また、最大荷重について、微細溝CrN 厚膜は、通常のCrN厚膜に比べ、最大荷重が低く、30~40試験 の平均最大荷重で比較した場合、微細溝を形成することにより 最大荷重が約7%低減することが分かった.

図10に試験開始前に金型へ潤滑油を塗布し,試験開始後は金型と加工材への注油を一切行わずに試験した際の各 CrN 厚膜処理金型による深絞り最大荷重の変化を,図11 に各 CrN 厚膜処理 金型によって成形した成形品を示す.なお,本試験で使用した 金型は、試験毎に加工材の両面に潤滑油を塗布した試験(図9) で使用した金型を利用している.CrN厚膜では、4試験で最大 荷重の大幅な増加が起こり、6試験で割れにより成形が不能とな り、成形できた品物は5個であった.一方、微細溝CrN厚膜で は、20試験まで低い最大荷重を維持しながら安定して成形でき ており、その後は最大荷重が徐々に増加するものの、26個の品 物を成形することができた.



図9 試験毎に加工材の両面に潤滑油を塗布した試験における 各 CrN 厚膜処理金型による深絞り最大荷重の変化



図10 試験開始後は注油を行わずに試験した際の 各 CrN 厚膜処理金型による深絞り最大荷重の変化



図11 各 CrN 厚膜処理金型によって成形した成形品

これら筒深絞り試験により、チャンネル型微細溝を有した CrN 厚膜は、通常の CrN 厚膜と比較して、最大荷重の低下・成形の 安定性向上・耐焼き付き性の向上を示し、優れた金型性能を示 すことを確認できた.その理由として、微細溝を有する CrN 厚 膜では、微細溝内に浸潤した潤滑油が、3 次元的なネットワーク を通じて金型の広い範囲に拡散して保持されているためと考え られる.保持された潤滑油は、加工時に金型表面にかかる圧力 によって、加工面上に自己拡散することで、焼き付きを防止し ていると考えられる.

# 4. 結論

長期耐久性と潤滑油低減を両立する塑性加工金型の開発を目 的として、チャンネル型微細溝を有する PVD 硬質厚膜の開発に 取り組んだ.

PVD 硬質膜の下地に、エッチングによって微細溝を形成した 硬質 Cr めっきを採用し、その微細溝幅を最適化することで、10 umの膜厚を持つCrN 厚膜にチャンネル型微細溝を形成すること に成功した. また, CrN 厚膜についても, 幅広い成膜条件の探索 を行い、耐摩耗性に優れた成膜条件を見出した. 本研究で開発 したチャンネル型微細溝を有した CrN 厚膜は、油潤滑下および 固体潤滑下におけるピンオンディスク試験において、通常の CrN 厚膜に比べ優れた耐焼き付き性を発揮した. さらに、試作 金型による SUS304-2B 材の円筒深絞り試験では、最大荷重の低 下と耐焼き付き性の向上を達成した。本研究結果から、保油効 果を持つチャンネル型微細溝は、硬質膜の耐摩耗性向上に効果 を発揮するだけでなく、潤滑油使用量と注油工程の低減化に対 しても効果を発揮することが明らかとなった. なお、本開発技 術で扱った硬質クロムめっき処理と PVD 硬質膜処理は、塑性加 工分野で広く普及している表面処理技術であり, 既存工程を複 合化するだけで実用化できる利点もある. 今後は、本開発技術 の塑性加工用金型への実用化を行いつつ、機械・輸送機等の摺 動部品への適用など幅広い展開を図っていきたい.

#### 謝辞

本研究開発は、公益財団法人天田財団平成24年度一般研究開発 助成により行われたものであり、ここに深く感謝の意を表しま す.

#### 参考文献

- 三浦 健一,石神 逸男,星野 英光,榮川 元雄,大森 直 之,畠中 喜代治:皮膜の形成方法および皮膜被付与物, 特許第 3504930 号 (2003).
- 2) 三浦 健一, 森河 務, 出水 敬, 白川 信彦, 横井 昌幸: 微細孔硬質膜形成のためのパルス電析法微粒子作製技術の開発, 公益財団法人天田財団, 研究概要報告書 第24回 (2001) 66.
- 白川 信彦,三浦 健一,出水 敬,大西 潔,辻村 映規, 原一也: 微細孔を有する高潤滑性硬質膜の深絞り金型へ の適用と評価,第56回塑性加工連合講演会講演論文集 (2005) 307.
- 三浦 健一, 森河 務, 横井 昌幸: 微細孔 PVD 硬質膜形成のための硫酸銅めっき浴中での電析と溶解による Cu 微粒子形成,表面技術 63 (2012) 259.
- 小島 淳平,三浦 健一: 塑性加工金型用硬質膜,科学と 工業 88 (2014) 283.
- 祭川 元雄,三浦 健一,横井 昌幸,石神 逸男:アークイ オンプレーティング法によるクロム窒化物皮膜の摩擦・摩 耗特性に及ぼす表面粗さの影響,表面技術 57 (2006) 283.
- 山本 兼司,湯瀬 文雄,中山 武典,上窪 文夫: AIP 法に より Ti-6A1-4V 基板上に形成した Cr-N 膜の構造および耐 溶融 A1 性に与える成膜時の窒素圧の影響,表面技術 48 (1997) 446.