

# 金属塑性加工用金型に適用可能な 超硬質 Cr-C 合金めっき皮膜の開発

地方独立行政法人 大阪産業技術研究所 金属表面処理研究部  
研究員 林 彰平  
(平成 29 年度 奨励研究助成 B (萌芽的研究) AF-2017041)

キーワード：表面処理，湿式めっき，摩擦摩耗試験

## 1. 研究の目的と背景

年々、金属部材の複雑形状化・難加工材化が進み、塑性加工金型の使用環境は苛酷になってきている<sup>1,2)</sup>。その状況下においても加工品質の維持と生産性の向上が求められており、PVD (物理蒸着)、CVD (化学蒸着) などのドライプロセスによる硬質皮膜は金型寿命において大きな役割を果たしている。しかし、PVD や CVD は真空装置を使用するため、高コストであり、また複雑形状や大寸法の金型への対応が難しいという短所があることから使用可能な対象に制限がある。

一方、湿式めっきはドライプロセスと異なり大気中かつ常温で処理可能なため、低コスト、大寸法の金型への対応が容易、という特長があり、古くから硬質クロムめっきや無電解ニッケル-リン合金めっきが利用されている。しかしこれらは耐摩耗性および耐熱性がドライプロセスによる硬質皮膜に比べ大きく劣ることから、現在では被加工材が軟鋼板である場合など使用条件が厳しくない金型や大寸法で他の処理が困難な金型に限られている。

我々は上記問題を解決すべくめっき皮膜の特性向上のため、非晶質 Cr-C 合金めっき (以下 Cr-C めっき) の開発に取り組んできた。このめっきの皮膜は成膜時においては非晶質構造 (アモルファス) であるが、300~600 °C の温度で熱処理を行うことで組織の微結晶化と微細炭化物の析出により、図 1 に示すように皮膜の硬さが大きく上昇する。これまでの研究により、1600~2000 HV の硬さと、アルミナを相手材とする摩擦試験において通常の Cr めっきより著しく優れた耐摩耗性を示すことを明らかにした<sup>3)</sup>。代表的なめっき技術である硬質クロムめっきの硬さが 900 HV 程度、ドライプロセスによる汎用的な硬質皮膜である CrN および TiN の硬さが 1600~2300 HV 程度<sup>2)</sup>で

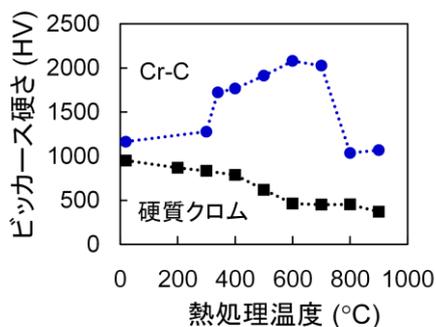


図 1 硬質クロムめっきおよび Cr-C 合金めっきの熱処理温度と硬さの関係

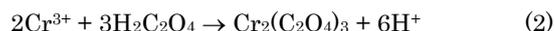
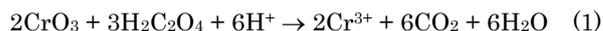
あることから、Cr-C めっきはドライプロセスに匹敵する耐摩耗性を達成できる可能性がある。Cr-C めっきを金型用の硬質皮膜として実用化できれば、これまでドライプロセスを適用していた金型に対して大幅な低コスト化を達成できるだけでなく、複雑な形状を持つ金型や大型の金型にも均質に成膜できることから、これまでドライプロセスの適用が難しかった金型の寿命向上も可能となる。

しかしながら現段階では、金型への表面処理において求められる、鉄鋼材料との耐焼付き性、密着性、耐熱性など<sup>4)</sup>は把握できていない。一方、これまでの研究から、めっき条件や熱処理条件により皮膜組織が、前処理条件により密着性が、それぞれ大きく変わることが分かっている。そこで、処理条件と鉄鋼材料との摩擦摩耗特性、密着性および耐熱性との関係を解明することで、金型用硬質皮膜として有用な特性を持つ Cr-C めっきの処理条件を見出すことを目的に研究に取り組んだ。本報告書では上記課題に対する取り組みで得られた結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 非晶質 Cr-C 合金めっき条件

非晶質 Cr-C 合金めっき (以下、Cr-C めっき) の建浴成分およびめっき条件を表 1 に示す。建浴は次の手順で行った。クロム酸水溶液を加温し、所定量のシュウ酸を少しずつ添加し反応させた。次に硫酸アンモニウムを加え、めっき浴を 1 時間以上煮沸して熟成させた。その後、室温でアンモニア水を用いて pH を調整した。なお、前述のクロム酸とシュウ酸の反応においては、添加したシュウ酸のおよそ半量が式 (1) に示すとおり還元剤として働きクロム酸の 6 価クロムを 3 価クロムイオンへ還元させ、残りが式 (2) に示すとおり 3 価クロムイオンの錯化剤として働く。



ただし、式 (2) における 3 価クロムシュウ酸錯体の表記は簡略化しており、実際には  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  などの複数の錯体が共存していると考えられる<sup>5)</sup>。

## 2・2 試料の作製

基板には、熱処理の違いにより試料間の基板物性に差異が生じ皮膜の評価へ影響することを防ぐため、焼戻し温度 650 °C の SKD11 板 (30×60×6 mm) を鏡面研磨して用いた。基板への前処理を電解脱脂および 5 %硫酸浸漬とした場合、Cr-C めっきの成膜途中に基板からの剥離が認められた。密着性を改善するため、上記工程の次に 18 %塩酸浸漬およびウッドニッケルストライクめっきを追加したところ、めっき皮膜は均一に析出し、かつ容易に剥離しないことが認められた。このため、試料作製ではウッドニッケルストライクめっきを含む前処理条件を採用した。Cr-C めっきを厚さ 15 μm 以上めっき後、大気中にて所定の温度で 1 時間の熱処理を行なった。その後、熱処理中に生成した酸化皮膜の除去とめっき皮膜の平滑化のために仕上げ研磨を行った。一部の試料については仕上げ研磨後に熱処理を行い、酸化皮膜が形成されたまま評価に用いた。比較対象として、湿式めっきによる硬質クロムめっき (以下、Cr めっき) 皮膜、カソーディック真空アーク法による CrN 皮膜および TiN 皮膜の試料を作製した。Cr めっきは表 2 に示す条件で厚さ 30 μm 以上成膜した。CrN および TiN は株式会社神戸製鋼所製 UBMS202 により、Cr ターゲットもしくは Ti ターゲットを用いて表 3 の条件で厚さ 5 μm に成膜した。

## 2・3 表面硬さ

CrN および TiN は皮膜が薄く、マイクロビッカース硬

表 1 Cr-C めっき建浴成分およびめっき条件

建浴成分	CrO <sub>3</sub>	200 g/L
	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	640 g/L
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75 g/L	
pH	2.0	
浴温	60 °C	
電流密度	20 A/dm <sup>2</sup>	

表 2 Cr めっき条件

浴成分	CrO <sub>3</sub>	250 g/L
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5 g/L
浴温	45 °C	
電流密度	20 A/dm <sup>2</sup>	

表 3 CrN および TiN 成膜条件

基板バイアス電圧	-50 V
処理温度	420 °C
N <sub>2</sub> ガス圧力	3.3 Pa
アーク電流	70 A
ステージ回転	5 rpm

さ試験が適さないため、各種皮膜の硬さを比較するためにナノインデンテーションテスター (株式会社エリオニクス, ENT-1100a) により表面硬さを測定した。三角錐バーコピッチ圧子を用い、荷重 50 mN にて測定した。全ての測定で最大押し込み深さが膜厚の 10 分の 1 未満であった。なお、Cr-C めっきについては、熱処理後に研磨し酸化皮膜を除去した試料を対象とした。

## 2・4 酸化皮膜厚さの評価

仕上げ研磨後に熱処理を行い、酸化皮膜が形成されたままとした試料について、分光エリプソメーター (ジェー・エー・ウーラム・ジャパン株式会社, M-2000UI) を用いて酸化皮膜の厚さを評価した。

## 2・5 摩擦摩耗特性の評価

耐摩耗性の評価には往復摺動式摩擦摩耗試験機を用いた。相手材には直径 3/8 インチの SUJ2 ボールを用い、試験条件は、荷重 300 gf、往復ストローク 6 mm、往復速度 2 Hz、往復回数 7200 回とした。試験後、各試料の摩耗痕形状を触針式粗さ計にて計測し、各試料の耐摩耗性を比較した。

## 2・6 耐熱性の評価

Cr-C 合金めっき皮膜の耐熱性を TG-DTA にて評価した。測定試料には、圧延銅板を基板として Cr-C 合金めっきを約 10 μm 成膜したのち、基板をクロム酸-硫酸混液にて溶解除去して得られた箔を試料とした。試料約 10 mg をアルミナるつぽにとり、TG-DTA (株式会社ネッチ・ジャパン社, TG-DTA2200S) にて大気雰囲気中で室温から 10 K/min の速度で 1500 °C まで昇温し、重量変化を測定して耐熱性を評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 表面硬さ

各種皮膜の硬さを比較するため、ナノインデンテーションテスターにより表面硬さを測定した。結果を表 4 に示す。Cr-C めっきのインデンテーション硬さは熱処理なしでは 12.5 GPa と、Cr めっきの 12.2 GPa よりわずかに高い程度であった。一方、熱処理した Cr-C では硬さが上昇し、熱処理温度 600 °C の場合は 22.7 GPa と、CrN の 20.5

表 4 ナノインデンテーション硬さ測定結果

皮膜	熱処理	硬さ (GPa)
Cr-C	なし	12.5
	400 °C × 1h	18.3
	600 °C × 1h	22.7
Cr	なし	12.2
CrN	なし	20.5
TiN	なし	28.2

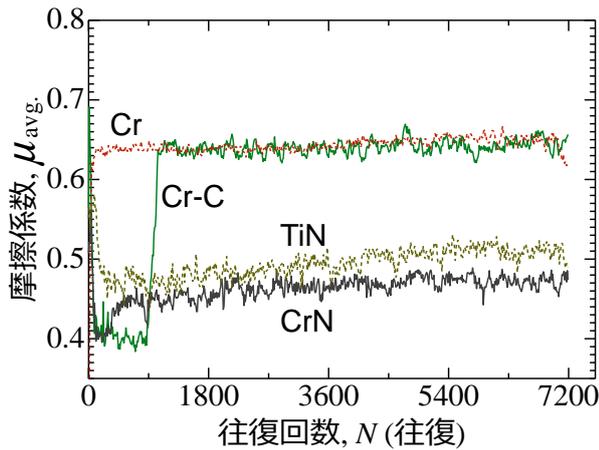


図2 各種皮膜（熱処理なし）とSUJ2の摩擦係数

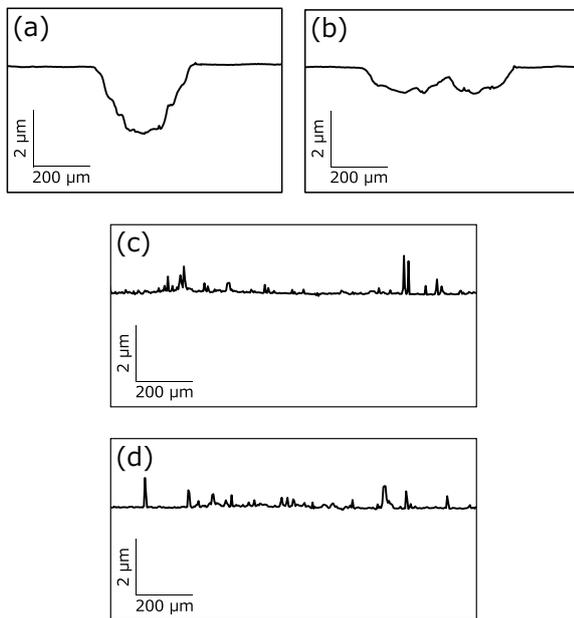


図3 各種皮膜（熱処理なし）の摩耗痕形状 (a) Cr, (b) Cr-C, (c) CrN, (d) TiN

GPaを超える値を示した。この結果により、Cr-Cめっきは処理条件を最適化することでドライプロセスにより得られた硬質皮膜に匹敵する硬さを有することが示された。

### 3・2 非晶質Cr-C合金めっきの摩擦摩耗特性

熱処理なしの各種皮膜とSUJ2ボールの摩擦摩耗試験より得られた摩擦係数を図2に、摩耗試験後の摩耗痕の断面形状を図3にそれぞれ示す。CrおよびCr-Cの摩擦係数はCrNおよびTiNに比べて大きい値を示した。摩耗量については、熱処理なしのCr-CめっきはCrめっきより浅い摩耗痕が形成され、CrNおよびTiNでは摩耗が見られなかった。熱処理なしのCr-Cめっきは硬さがCrめっきに近く、CrNおよびTiNに対して耐摩耗性が劣ることは硬さの測定結果から予想されるとおりである。

次に、Cr-Cめっきへの熱処理温度の違いによる摩擦摩

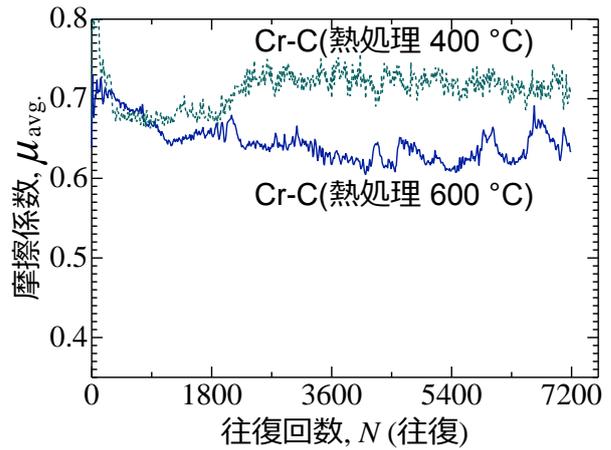


図4 Cr-Cめっき皮膜（熱処理後に研磨）とSUJ2の摩擦係数

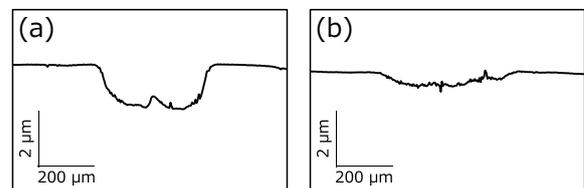


図5 Cr-Cめっき皮膜（熱処理後に研磨）の摩耗痕形状 (a) 400 °C, (b) 600 °C

耗特性への影響を評価した。摩擦係数を図4に、試験後の摩耗痕形状を図5に示す。熱処理温度400 °Cでは摩擦係数がやや高めであった。また、硬さが上昇しているにも関わらず摩耗量が増加した。熱処理温度600 °Cでは摩擦係数は熱処理なしの結果に近く、摩耗量は大きく減少した。しかしながら摩耗による凹みが認められた。

600 °Cで熱処理したCr-Cめっきは硬さがCrNと同等以上であるにも関わらず、耐摩耗性に劣るという結果は、硬さ以外の要因により耐摩耗性に差が生じていることを示唆している。その理由として、Cr-Cめっき皮膜の炭素濃度は2~4 wt%であるためその皮膜物性は金属的であり、セラミックスであるCrNおよびTiNより相手材のSUJ2と凝着しやすい可能性が考えられる。また、Cr-Cめっきの摩擦係数がCrNおよびTiNより大きいという結果も凝着の可能性を示唆している。

そこで凝着の影響を検証するため、Cr-CめっきおよびCrめっきに対し、仕上げ研磨の後に熱処理を行い、熱処理時の酸化皮膜を残した状態で摩擦摩耗試験を行った。めっき皮膜上に薄い酸化皮膜が存在することで相手材との凝着が抑制され、摩擦摩耗特性が変化するかを検証した。なお、これらの試料の酸化皮膜厚さは、分光エリプソメトリーによる評価でいずれも0.1 μmであった。摩擦係数を図6に、摩耗痕形状を図7に示す。酸化皮膜の存在により、Cr-Cの摩擦係数は酸化皮膜がない場合より低く、CrNおよびTiNと同程度の値を示した。また、摩耗痕についてはCrNおよびTiNと同様に摩耗が認められなかった。

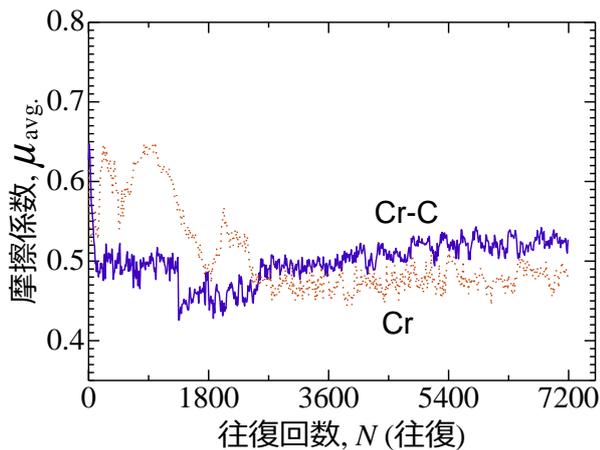


図6 Cr-CおよびCrめっき皮膜（研磨後に熱処理）とSUJ2の摩擦係数

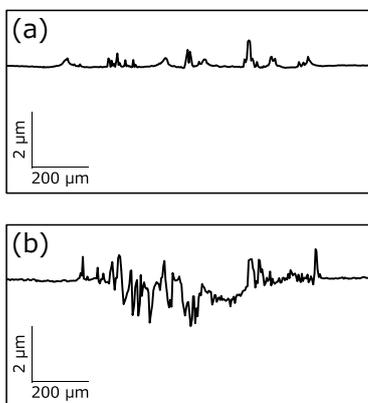


図7 研磨後に熱処理した皮膜の摩耗試験後の摩耗痕形状 (a) Cr-Cめっき, (b) Crめっき

この結果より、Cr-Cめっきに適切な処理を行う事で、優れた耐摩耗性が実現できることが分かった。

なお、Crめっきについては酸化皮膜があっても図7(b)に示す大きな摩耗痕が形成された。このことから、酸化皮膜のみでは耐摩耗性は実現されず、Cr-Cめっきの高硬度と両立することで初めて高い耐摩耗性が達成されたと言える。

### 3.3 耐熱性

耐熱性を評価するため、大気雰囲気中でCr-Cめっき皮膜のTG-DTAを測定した結果を図8に示す。酸化による重量増加は700℃付近から始まり、1000℃付近で主に進行することが分かった。なお、文献によると、TiNはおよそ700℃から酸化が激しくなり<sup>6)</sup>、CrNは1000℃付近で酸化が急速に進行する<sup>7)</sup>とされる。以上を比較すると、Cr-Cめっき皮膜の耐熱性はTiNより優れ、CrNと同程度であるといえる。

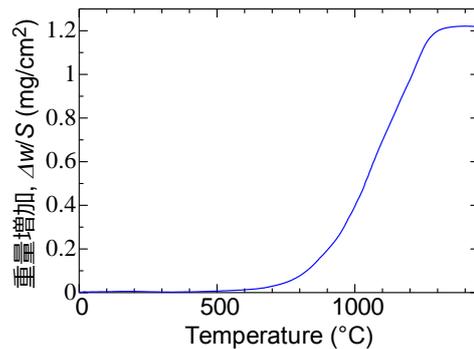


図8 Cr-Cめっき皮膜のTG測定結果

## 4. 結論

低コストかつ大寸法への対応と耐摩耗性および耐熱性を両立する金型用硬質皮膜の成膜技術の実現を目的として、Cr-C合金めっきの開発に取り組んだ。

Cr-C合金めっき皮膜に適切な熱処理を行う事で、CrN皮膜を上回る硬さを実現した。熱処理条件および熱処理工程の最適化により、SUJ2に対する摩擦摩耗試験において、通常の硬質クロムめっきに比べ著しく優れた耐摩耗性を実現した。また、Cr-C合金めっき皮膜の酸化温度はTiNより高く、CrNと同程度であることが示された。今後は本技術を適用した金型の実用化を行いつつ、使用条件に合わせた性能が得られるよう、Cr-C合金めっき皮膜の最適化を行い、幅広い展開を目指す。

## 謝辞

本研究開発は公益財団法人天田財団平成29年度奨励研究助成B（萌芽的研究）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

- 1) 土屋能成：豊田中央研究所 R&D レビュー, 34-4 (1999), 3.
- 2) 武田裕正：塑性と加工, 55 (2014), 402.
- 3) 林彰平・中出卓男・森河務：表面技術協会第134回講演大会講演要旨集 (2016), 1B-24.
- 4) 日原政彦：型技術, 27 (2012), 96.
- 5) 江口晴一郎・横井昌幸・山崎清：金属表面技術, 33-3 (1982), 109.
- 6) 三尾淳・内田聡・仁平宣弘・山田仁・狩野茂・岩木正哉：表面技術, 49-3 (1998), 316.
- 7) 井手幸夫・仁野章弘・岸武勝彦：表面技術, 55-9 (2004), 601.