HIP 複合シリンダーの耐食・耐摩耗性

羽田 晋介*・南出 俊幸*

1. はじめに

射出成形・押出成形技術の向上にともなって、パソコン・携帯端末等のOA機器、自動車、家電製品、精密機械分野などに、各種のエンジニアリングプラスチック（以下、エンブラと略す）の用途が拡大してきている。

このような状況のなかで、エンブラに対する要求特性は多岐に渡り、成形性の改善、ポリマー自体の改良、添加剤・充填材の改善などの手法により、新規グレードの種々エンブラの開発が盛んに行われ、上市されている。

これらのエンブラにはガラス繊維（Glass Fiber，以下GFと略す）などの強化材や炭酸カルシウムなどの増量剤が添加される場合が多く、最近では耐熱性向上のため上記充填材が40～50%以上添加されてきている。さらに、エンブラ製品の使用環境に応じて、ポリマー自体の難燃性を高めたり、あるいは難燃剤などを添加することにより、樹脂溶解時にハロゲン系の強腐食性分解ガスが発生する。

これらの影響により、エンブラおよび充填材が多量に添加された汎用プラスチックの射出および押出成形に用いられるシリンダーは、摩耗と腐食による損耗が従来に比べてますます激しくなっている。このため、これらのプラスチックの成形に対しては、窒化鋼製シリンダーでは耐食性と耐摩耗性の観点から対応できず、内面にNi基あるいはCo基合金をライニングしたバイメタリック構造のシリンダーを使用することが一般的になっている。

バイメタリックシリンダーを製造方法で大別すると次のように分類される。

- ①HIP 接合による方法
- ②遠心鋳造による方法
- ③その他（粉末冶金法等）

また、材質的に見ると、以下ようになる。

- ①Ni 基合金あるいはNi 基合金に硬質粒子添加
- ②Co 基合金あるいはCo 基合金に硬質粒子添加
- ③Fe 基合金に硬質相を分散

さらに近年、成形のハイサイクル化や薄肉製品の成形のため、高速・高圧射出成形が増えてきており、シリンダーに対して従来よりも高い耐圧強度が要求されるようになってきている。

本稿では、HIP 接合法によるバイメタリック構造のシリ

ンダー（以下、HIP 複合シリンダーと略す）の耐食・耐摩耗性について紹介する。

2. HIP 複合シリンダーの製造法と特徴

ライニング層に粉末合金を用いる HIP 複合シリンダーの製造工程を図1に示す。

ライニング粉末は高温（900～1,000℃）、かつ高圧（1,000 kgf/cm² 前後）のHIP 処理条件下で、加圧焼結すると同時に本体母材に固相にて拡散接合され、シリンダー内孔面に2～5 mm 厚さの緻密なライニング層が形成される。このHIP 接合法は、従来のバイメタリック構造シリンダーの製造法として一般的となっている遠心鋳造法と比べて、以下の特徴を有している。

- 1) ライニング合金は粉末のため成分設計の自由度が高く、要求特性に合せて高合金化が可能である。また、メカニカルアロイング法（以下、MA 法と略す）を採用¹⁾し、各種セラミックスとの複合化・分散強化も容易である。
- 2) ライニング層は微細かつ均一なマイクロ組織となるので、優れた耐食・耐摩耗性と高強度・高靱性を有している。
- 3) ライニング層と本体母材の間では強固な接合が形成され、欠陥のない健全な接合部が得られる。
- 4) ライニング層の品質が製品サイズの影響を受けにくいプロセスであるので、シリンダーの品質が安定し、再現性も高い。
- 5) Near-Net Shape ライニングが可能で、シリンダーの先端面やホップ穴へのライニングが可能である。

3. シリンダー用ライニング合金

従来の窒化鋼製シリンダーでは、成形樹脂ごとにその耐食性あるいは耐摩耗性を考慮した材質の選択の範囲が限られているが、バイメタリック構造のシリンダーでは、成形樹脂ごとに適正ライニング合金にて対応できるメリットを有している。このため、成形樹脂・成形条件等に応じたライニング合金の使い分けが主流となっており、そのライニング合金はシリンダー製造メーカーのオリジナル合金が用いられ、種々のライニング合金が開発され、提供されている^{2)～5)}。

最も多く使用されるのはNi 基合金で、窒化鋼にない優れた耐食性を有しており、用途に応じてCr、Mo等の合金元素を添加し、成分設計している。また、母地合金それ自体ではさほど耐摩耗性を有していないため、B、Siを添加し、ホウ化物、ケイ化物を析出させることにより耐摩耗性を著しく向上させている場合が多い。特に耐摩耗性を重

* Hada, Shinsuke / Minamide, Toshiyuki
 (株)神戸製鋼所 鍛鍛鋼事業部 粉末製品センター
 高砂市荒井町新浜 2-3-1 (〒676-8670)
 2001.12.27 受理

視する場合は、VC、WC等の炭化物を添加し、分散強化を図っている。

表1に高耐食・耐摩耗性が要求されるシリンダーのライニング合金として良く用いられているNi基のHIP複合シリンダーライニング合金を示す。

4. シリンダーの腐食・摩耗形態

シリンダーの摩耗が生じ易い部位は、一般的に樹脂供給

部と射出先端側チェックリングとの摺動部の2箇所である。
樹脂供給部は、樹脂ペレットが溶融し始める部位で、樹脂中のGF等の強化材がペレットから一部頭を出した状態で、スクリュ回転によりシリンダー内面を摩耗させる。この部位は、樹脂から発生する腐食ガスの影響をほとんど受けない単純なアブレッシブ摩耗が支配的である。

一方、射出先端側は、樹脂が完全に溶融し、腐食性ガスによる腐食と強化材およびチェックリングとの接触による

図1 HIP複合シリンダーの製造工程概略

表1 HIPシリンダー用ライニング合金の特性と適用樹脂

ライニング合金	組 成	硬さ (HRC)	特 性	適 用 樹 脂
C 300	Ni 基高合金	57～62	耐 摩 耗 耐 食	汎用プラスチック (PP, ABS など) エンブラ (PA, PBT, POM, PC など)
C 304	Ni 基高合金 +セラミックス	63～68	高耐摩耗 耐 食	フィラー高含有 (40 wt%以上) エンブラ, スーパーエンブラ, プラマグ, 金属粉末, セラミックスなど
C 330	Ni 基高合金	58～62	耐 摩 耗 高 耐 食	難燃グレード樹脂, スーパーエンブラなど
C 334	Ni 基高合金 +セラミックス	63～68	高耐摩耗 高 耐 食	フィラー高含有 (40 wt%以上) 難燃グレード樹脂, スーパーエンブラ, プラマグ, 金属粉末, セラミックスなど
C 350	Ni 基高合金	58～62	耐 摩 耗 超 耐 食	PPS, 難燃グレード樹脂, スーパーエンブラ
C 355	Ni 基高合金 +セラミックス	63～68	高耐摩耗 超 耐 食	PPS, フィラー高含有 (40 wt%以上) 難燃グレード樹脂
C 703	Ni 基高合金	60～65	耐 摩 耗 超 耐 食	フッ素樹脂
C 900	Ni 基高合金 +セラミックス	60～65	耐 高 圧 耐 摩 耗 高 耐 食	2600 気圧を超える高圧成形に対応可能 フィラー高含有 (40 wt%以上) 難燃グレード樹脂, スーパーエンブラ等

摩耗が混合した形態を示し、チェックリングとの接触で‘かじり’をとまう複雑な場合もある。

シリンダー内面の損耗傾向を成形樹脂に着目してその形態で分類すると、図2から図4に示す三つのタイプに大別される⁶⁾。

<Aタイプ>

ガラス繊維などの強化材含有率が0~30 wt%程度のエンブラ成形では、樹脂供給部と射出先端側チェックリングとの摺動部が初期摩耗する程度で、その他の箇所の摩耗はさほど進まない。

<Bタイプ>

GF含有量が30 wt%を超える高フィラー樹脂、あるいはGFに加えてSiC等のセラミックス粉末を強化材として含有する樹脂では、樹脂供給部と射出先端側チェックリングとの摺動部の摩耗が比較的速く進む。

<Cタイプ>

特殊エンブラのなかで、PPS樹脂あるいはその他難燃強化グレード樹脂では、成形時にフッ素、塩素あるいは硫黄系の強腐食性ガスが発生する。このため、摩耗に加えて腐食の影響が強まり、樹脂供給部と射出先端側チェックリ

ングとの摺動部の摩耗速度がBタイプ樹脂よりさらに速くなり、かつ計量・圧縮部においても腐食によって内径拡大が進むのが特徴となっている。

5. 耐摩耗性

シリンダーの摩耗挙動は、前述したように(1)強化材(GF等)とライニング合金とのアブレッシブ摩耗、(2)スクリュ・チェックリング等とライニング合金との接触による摺動摩耗、(3)腐食をとまう腐食摩耗、とシリンダーの部位により異なる。その評価には、種々の方法が用いられているが^{3)~5)}、最も一般的に用いられる評価方法は、大越式摩耗試験で、主に摺動摩耗特性を評価する方法である。図5に比較試験結果を示す。

HIP接合法により、均一な組織を有するNi基合金では、硬質セラミックス添加等の影響はあるが、摩耗特性は概ね硬さと相関し、硬さが高い合金ほど摩耗が少ない。アブレッシブ摩耗の場合は、硬さが高いほど耐摩耗特性は良くなることが知られており、樹脂供給部の摩耗に対しては、硬さの高いライニング合金の方が有利と言える。

一方、腐食をとまう射出先端側は、使用樹脂等の腐食

図2 シリンダー内径摩耗プロファイル (GF含有量が標準的なエンブラの成形例)

図3 シリンダー内径摩耗プロファイル (GF含有量が多いエンブラの成形例)

図4 シリンダー内径摩耗プロファイル（腐食性が強く、GF含有量が多いエンブラの成形例）

図5 ライニング合金硬さと比摩耗量(大越摩耗試験による)

ガスの影響も強いいため評価が難しく、各種の試験が試みられている。弊社で実施している腐食・摩耗評価試験方法の一例を図6に示す。

6. 耐食性

6.1 樹脂からの発生ガス

成形加工温度と樹脂の分解開始温度が接近しているPOM,PPSのようなエンブラの場合、多かれ少なかれ分解生成物を生じる。また、多くの樹脂は難燃剤や熱安定剤などの添加物を含有しており、それらから熱分解ガスが発生する。そのなかで、金属材料の腐食に影響を及ぼすガスはNO, NO₂, SO₂, H₂S, NH₃, HCN, HCl, HFなどである。これらのガスは酸素、水分の存在下でライニング合金を腐食させる⁷⁾。表2に、弊社での各種樹脂の発生ガス測定の一例を示す。

6.2 腐食試験結果

樹脂の熱分解により発生する腐食性ガスを考慮して、最もライニング合金の腐食に影響すると思われるHCl, HF, H₂SO₄, H₂Sについて、弊社の代表的なNi基ライニング合金にて比較試験を実施した例を図7～図10に示す。

Ni基合金の場合、Ni自体に多少の耐食性はあるものの、

図6 腐食摩耗試験機

Cr, Mo等の添加により耐食性は著しく向上する。一般的に遠心鑄造法などによって得られる合金と比べて、HIP接合法はライニング材料の高合金化が可能であるため、得られる合金の耐食性は優れている。また、Cr, Mo等の合金元素添加量が多い合金系ほど耐食性に優れる傾向を示す。

なお、高硬度化のために行う硬質セラミックスの添加は

耐食性にはほとんど影響を与えない。

次に、HIP 接合法の Ni 基と Co 基ライニング合金の腐食特性を比較した例を表 3 に示す。この試験は、Ni 基ライニング合金 C 900 と C 900 の Ni を Co に置き換え、その他成分を同一とした Co 基合金で比較した。

HCl および HF における腐食の点で、Ni 基ベースの方

が優れる傾向を示している。一方、H₂SO₄ に対しては、C 900 は Ni 基遠心鑄造材などに比べて著しく優れているが、Co 基のほうがさらに優れる結果となっている。

このように、Ni 基と Co 基では多少異なった特性を示すことから、用途に応じて使い分けられている。

表 2 樹脂加熱時に発生するガスの分析結果

樹脂名	加熱温度 (℃)	発生ガス量 (μg/g)						備考 (樹脂のグレード)
		F ⁻	Cl ⁻	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	その他	
ABS	245	25	40	—	△	△		超耐熱
PA 46	320	2	1	4000	—	—	SO ₄ ²⁻ : 1	ガラス強化
PA 66	250	—	11	32	—	—		ガラス強化
PA 66	265	48	58	159	—	—		難燃
PA 6 T	330	—	130	680	—	—	SO ₄ ²⁻ : 1, Br ⁻ : 1400, HCl : 48	ガラス強化・難燃
PBT	250	43	41	2	—	—		強化・難燃
PPS	330	22	23	△	△	△		電子・電気用
PPS	330	11	30	7	—	△		電子・電気用 (低反り)
PPS	330	—	55	5	—	9	SO ₄ ²⁻ : 28, HCN : 9	電子・電気用
PSF	330	32	138	—	171	—	SO ₄ ²⁻ : 280, HCl : 98	ガラス強化・絶縁 (低反り)
LCP	320	5	9	1	—	—	HCl : 4	高寸法安定・低異方性

— : ガス発生無し △ : 0~5 ppm の微量ガス発生

<ガス分析方法>

- 1) イオンガスクロマトグラフ : F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₃, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻
- 2) ガスクロマトグラフ : COS, H₂S, CH₃SH, CS₂
- 3) 検知管 : NH₃, HCN, HCl, Cl₂, SO₂

図 7 各ライニング合金の耐食性

図 9 各ライニング合金の耐食性

図 8 各ライニング合金の耐食性

図 10 各ライニング合金の耐食性

表3 Ni基とCo基の耐食性**比較

	19% HCl	5% HF	15% H ₂ SO ₄	7% HBr	6% HNO ₃
Ni基(C 900)	1	1	9.3	1	1
Co基比較材*	5.2	6.0	1	1.1	1.1

* C 900 の Ni を Co に置換えた試験材

** 腐食減量が少ない方を基準とした比率（数字が大きいほうが耐食性が悪い）

7. 耐食・耐摩耗を考慮したライニング合金の選定

7.1 一般耐食・耐摩耗用ライニング合金

耐食・耐摩耗性をあまり必要としない汎用プラスチックおよび強化材を多量に含まないエンブラの成形に対しては、硬質粒子を含まない C 300 で十分な性能を発揮する。C 300 は (Ni, Cr) の複合ホウ化物および炭化物を Ni 基合金マトリクス中に均一に分散した組織を有する。

しかし、GF を 40 wt% 以上含有したエンブラの成形に対しては摩耗がより激しくなるため、C 300 に硬質セラミックスを MA 法により分散強化させた C 304 の方が望ましい。

さらに、難燃グレード等を成形する場合、耐食性を考慮し、C 304 と比べて Cr, Mo 量を増やした C 334 が適している。

7.2 超耐食・耐摩耗用ライニング合金

(1) PPS 用

PPS の成形に際しては、成形時にフッ素、塩素およびアンモニア系ガスに加え、H₂S や SO₂ などの硫黄系ガスを発生する特徴があり、ライニング合金は、厳しい腐食環境に曝される。このため、H₂S や SO₂ などの硫黄系ガスに対する耐食性が低いライニング合金の場合、シリンダー寿命が著しく短くなる（図4；C タイプの損耗が生じる）。

また、PPS 樹脂のほとんどのグレードは GF 等の強化材が 40 wt% を超えるため、高 Cr 配合により硫黄系ガスに対する耐食性を高めた C 350 に耐摩耗性を考慮して、特殊セラミックを添加した C 355 が適している。C 355 は一般耐食・耐摩耗用の C 300 合金と比較して数倍の耐食性を示しており、PPS 樹脂成形に対するシリンダー寿命の大幅な改善が可能となる。

(2) フッ素樹脂用

腐食性の厳しい PFA などのフッ素樹脂の成形には、現在、超耐食合金であるハステロイ C が用いられているが、硬さが低いためにスクリュとのかじりの発生や充填材が添加された場合の耐摩耗性の点で問題が生じる場合がある。

この場合、ハステロイ C とほぼ同等の耐食性を備え、また硬さが HRC 60~65 の範囲とするように、高合金配合と MA 法によるセラミックの分散強化が施された C 703 が適する。

C 703 の使用例として、GF 3 wt% 含有した PFA 成形で、従来のハステロイ系シリンダーに対し、寿命が約 6 倍

に達する例もあり、フッ素樹脂成形に威力を発揮している。

7.3 高温高压成形用

形状が微細・高精度化した部品や薄肉部品の増加、樹脂流動性が悪いエンブラの採用、あるいは成形のハイサイクル化により、成形条件が高速・高压化する傾向にある。LCP を始めとするスーパーエンブラの成形などでは、加熱温度が 400℃ を超える高温となるとともに、高速・高压成形が必要となっている。このため、シリンダーに対しては従来にも増して、耐食性・耐摩耗性はもちろんのこと、高温での耐圧強度が要求されるようになってきている。

このような、最近の高温・高压化、さらには高速化への対応には、HIP 接合法により Cr, Mo 添加量を増やし、MA 法により硬質な複合ホウ化物を分散させ、高強度かつ高靱性が得られる C 900 が望ましい。

また近年、射出圧力が 3200 kgf/cm² を超え、C 900 シリンダーで対応できないような高压成形に対しては、シリンダー射出側先端部に高強度スリーブ材を焼嵌めした C 900 焼嵌めシリンダーを使用するケースが増えてきている。

なお、C 900 焼嵌めシリンダーにて、400℃、4000 kgf/cm² と非常に過酷な射出条件にも対応している例もある。

8. おわりに

以上、HIP 複合シリンダーの腐食・摩耗特性について述べたが、HIP 複合シリンダーは広範な用途に適用が可能であり、従来タイプのバイメタリックシリンダーよりも安定した寿命延長が図れており、樹脂を問わず成形品質の安定・向上に役立っている。

さらに、今後、プラスチック材料の高機能化にともなって、シリンダーおよびスクリュに対する要求特性はますます厳しくなり、これに応えるために、今後とも種々の耐食・耐摩耗性材料とその加工法、あるいは表面処理法が実用化されてくるものと考ええる。

本稿で紹介した HIP 接合法による複合シリンダーは、将来的にも高性能化に対応できる発展性の高い技術であり、特性改善に効力を発揮するものと考ええる。

参考文献

- 1) 梅田孝一, 中村茂樹, 草部一郎, 南出俊幸, 森下政夫: 素形材, 5, 7 (1991)
- 2) 梅田孝一, 常陰武良: プラスチックエージ, 38 (9), 153 (1992)
- 3) 是永逸生, 森 孝志, 沖津俊夫, 福沢 宏, 天野正則, 山下栄一: 日立金属技報, 6, 95 (1990)
- 4) 肥田 修: プラスチック成形技術, 8(12), 29 (1991).
- 5) 中野和則: プラスチック成形技術, 8(12), 23 (1991).
- 6) 南出俊幸, 西川正寿: プラスチック成形技術, 8 (12), 35 (1991).
- 7) 黒江龍朗, 林 隆一: プラスチックエージ, 38 (9), 130 (1992)