プラスチック成形部品へのコーティング適用による 耐摩耗・耐食性の向上

高瀬 伸夫*・田村 賢一*・中尾 敦巳*・中嶋 康勝*

1. はじめに

プラスチック・ゴムなどの樹脂成形品の機械強度，電気，耐熱，光学・耐紫外線など各種特性に対するユーザーの要求は留まることを知らず，原料&コンパウンドメーカーは，それらを満足する新しい樹脂を開発してきた。

しかし，これら樹脂は硬いガラスフィラーなどの強化剤が配合され，また，成形中に強い腐食ガスを発生する成分を有しているものがほとんどである。そのため，多くの成形機部品や金型，並びに各種周辺装置部品においては，非常に高いレベルで耐摩耗性と耐食性の両方が要求されるようになった。

この要求に応えるべく，われわれコーティングメーカーは，耐摩耗・耐食性を大きく改善する，CVD 法または PVD 法による各種セラミックハードコーティングを開発し，各種部品・金型に適用している。

本稿では，樹脂成形分野へのさらなるコーティング適用拡大を期待して，近年当社で開発したコーティングを中心に，その耐摩耗・耐食効果例を紹介する。

2. 耐摩耗性

コーティングした品物の損耗の形態は，①摩擦摩耗，②腐食摩耗，③酸化摩耗（熱損）④基材との境界剥離や膜内剥離による摩耗などが一般に良く知られている。

膜剥離は被膜と基材の密着性に大きく影響を受ける。ただし，ここ 10 年位の間に各社の品質改善が進み，各被膜の密着性は非常に向上してきており，あまり大きな問題として取り上げられることがなくなってきた。したがって，本稿では摩擦，腐食，酸化摩耗に絞って，これを改善するコーティングを紹介する。

(1) 万能なチタン系被膜

摩擦摩耗条件下の品物の寿命は，基本的に膜硬さと膜厚に大きく依存することは明らかである。チタン系の膜は一般に超硬合金の数倍の硬さを有しており，樹脂成形分野で耐摩耗性が求められる多くの部品・金型に適用されている。図 1 に代表的な表面処理の膜硬さを示す。

CVD 法による TiC 膜や TiCN 膜は HV 2500～3800 と硬く，膜厚も約 8μm と PVD 法の膜に比べ厚いことから，現在，ガラスフィラー入りの硬い樹脂を成形するスクリュをはじめ，他分野の多くの部品・金型に適用されており，非常に万能なコーティングとして知られている。表 1 と表 2 にスクリュへの TiC および TiCN コーティング適用例を示す^{1),2)}。

(2) 今後期待される炭化水素系被膜

最近，銅やアルミなどの軟質金属加工用金型に適用され成功しているカーボンを主成分とする DLC（Diamond Like Carbon）膜が，樹脂成形分野の部品・金型へもかなり適用され始めている。当社では，標準の DLC の他に，その膜構造や組成を変えて硬度，導電性，撥水性をさらに高めた応用膜 BLC（Bluish (Diamond) Like Carbon）膜/ GLC（Graphite Like Carbon）膜/ FLC（Fluorine Like Carbon）膜を製造（開発）しており，精密電子部品のランナー

図 1 各種表面処理の膜硬さ

* Takase, Nobuo/Tamura, Kenichi/Nakao, Atsumi/
Nakashima, Yasumasa
トーヨーエイトック株式会社 表面処理本部
広島県広島市南区宇品東 5-3-38 (〒734-8501)
2001.12.25 受理

表1 TiC コーティングしたスクリュの耐摩耗効果

樹 脂	ナイロン 66 + ガラス繊維 30wt%
成 形 品	モーター部品のキャップ

— 寿 命 比 較 —

窒化 (SACM材)	6ヶ月
TiC (SKD11材)	3年

表2 CVD-TiCNコーティングしたスクリュの耐摩耗効果

樹 脂	PPS + ガラス繊維 30wt%
成 形 品	コネクター

— 寿 命 対 比 — (基材SKD11相当)

TiN (PVD法)	1
TiN (CVD法)	3倍

表3 DLC と応用製品の特徴と適用分野

製品名	膜硬さ	標準膜厚	特徴	主な適用分野
DLC 膜	Hv 3,000～5,000	1±0.2μm	硬さ・耐凝着性がほどよくバランスされた汎用性の高い硬質膜 ●摩擦係数：0.1	【軟質金属加工】 ・Al&はんだ用の切削工具とプレス型 【樹脂成形】 ・モールド型/切断刃
BLC 膜	Hv 7,000	1±0.2μm	平滑性・離型性に富んだ硬質膜 ●摩擦係数：0.07	【樹脂成形】 ・超鏡面部品/モールド型 【その他】 ・摺動部品 ・軟質金属加工金型
GLC 膜	Hv 1,700～3,000	1±0.2μm	僅かに導電性をもつ グラファイト系の硬質膜	【樹脂成形】 ・モールド部品, カッタ 【帯電防止加工】 ・IC/家電部品/磁石等
FLC 膜	Hv 1,500～2,500	1±0.2μm	高い撥水・離型性をもつ フッ素重合膜	【粉末成形】 ・薬剤圧粉成型型 【ノングリース加工】 ・摺動・回転部品 【樹脂成形】 ・ゴム金型

切断用のカッタなどに適用している。表3にこれらDLC系膜の特徴と主な適用分野を示す³⁾。今後、DLC系膜に関しては、上記の切削工具やモールド金型の他に、スクリュ周辺部品への適用拡大が期待されている。

3. 耐 食 性

樹脂成形では、いろいろな腐食性ガスが発生する場合が多く、スクリュなどの成形機部品や金型などの耐食性向上が永遠のテーマとなっている。

代表的なものとしては、PVC樹脂ではHClガス、フッソ樹脂ではHFガス、また難燃目的の添加剤からはHBr、HCl、H2Sガスが発生する²⁾。

実際、使用されたコーティング部品・金型の損傷部を観察すると、微小な腐食ピットが発生しているものが結構多い。腐食摩耗では、成形中に発生する腐食性ガスが膜に存在する小さなピンホールやミクロクラックを通して基材表面に浸透し、最初に基材表面を腐食させ、次にその上に蒸着している被膜を剥離させる場合が多い。したがって、耐食性向上を考えるとときには、膜そのものの耐食性だけでなく、膜の液体&ガス遮断性も考慮に入れる必要がある。

(1) クロム系被膜の躍進

近年、従来のTiNなどのチタン系被膜よりも腐食に強いクロム系被膜が開発され、耐食性を優先する品物への適用が拡大している。クロム系被膜としては、PVD法の窒化クロム膜(CrN)とCVD法の炭化クロム膜(CrC)などが有名であり、かなり実績を上げてきている。腐食性の高い樹脂成形用のスクリュ3点セット(スクリュヘッド、スクリュチェックリング、チェックシート)などでは、従来のTiNからCrNへのシフトが進んでいる。図2にCrN

の耐食性試験結果を示す。この試験は、パソコンのコネクタなどの材料としてよく活用されるPPS樹脂(ポリフェニレンサルファイド)を用い、各種のPVD膜の耐食性を比較したものである。試験結果より、PPS樹脂に対しては、CrNは非常に高い耐食性を有していることが改めて実証された³⁾。

また、CVD法のCrC膜は、約1000℃でコーティングするため、品物の寸法精度に関しては約500℃でコーティングするPVD法のCrNに一步譲るものの、耐食性で優り、非常に厳しい腐食環境下で使用される成形機部品やゴム成形金型に適用されている。表4にCrCしたスクリュ3点

図2 ポリフェニレンサルファイド(PPS)ガスに対する各表面処理の腐食減量比較

表4 CrCコーティングしたスクリュ3点セット耐食効果

— 寿 命 対 比 —

従来の表面処理していない品物は、成形中に発生するアミンガス及びイオウ系ガスによる腐食のため、約3ヶ月で交換しなければならなかった。CrCコーティング品は腐食摩耗に強く、1年2ヶ月(4倍)まで寿命をのばすことが可能となった。

セットの効果例を示す³⁾。

(2) 多層膜&複合処理 (耐食・耐摩の両立)

これまでに、耐摩耗性または耐食性の高いコーティングを紹介してきたが、これら被膜の優れた特性を維持しながら他の特性を補うべく、化学組成の大きく異なる膜を組み合わせたものが開発されている。

当社では、高次元で耐食・耐摩耗性の両立を可能とした多層膜 (PVD 法) や複合処理膜 (CVD 法) を製造している。以下にその概要を紹介する。

①TiCrN 多層膜 (PVD 法)

低比率で強化剤が添加されたナイロンや PPS 樹脂成形用の高精度部品・金型に対しては、耐食性の高い CrN 層の上に、硬い TiN 層を傾斜的に成膜した TiCrN 膜を適用し、良好な結果を得ている³⁾。

②TiC-F 複合処理膜 (CVD 法)

TiC コーティングは耐摩耗性および耐食性が高いが、より耐食性を向上させるために、耐食性の高い CrC を下層に、硬い TiC を上層にもつ TiC-F 膜が開発された。

この複合処理膜は、副次効果をもたらし、CrC 単層の標準コーティングよりも耐食性が高い。この理由としては、CrC 蒸着後に TiC コーティングすることによって、結晶構造・方向性の異なる 2 層でバリアすることになり、膜への腐食液・ガスの透過性が低下したためと考えられている。表 5 にマレイン酸の強酸雰囲気で使用されたスクリュへの TiC-F 適用例を示す³⁾。

4. 耐酸化性

原料を熔融するためにスクリュ周辺部品は一般に 200℃～400℃ に加熱される。したがって、これら部品に適用される被膜はこの加熱温度でダメージ (酸化) を受けないことが要求される。

TiC は耐摩耗性に大変優れてはいるが、耐熱温度が約

350℃ であるため、これよりも高い温度で成形する部品・金型では、徐々にではあるが最表面が酸化し、摩耗していく²⁾。したがって、成形温度の高い場合には、耐熱温度の高い TiN,CrN,CrC,TiALN,HD 膜 (Hyper Dry Coating : 当社特許申請中) が推奨される。図 3 に各種コーティングの耐熱温度を示す³⁾。特に、耐熱温度が 900℃ 以上と大変高い TiALN と HD 膜は、現在ノートパソコンやカメラなどの箔体成形で注目を浴びているチクソモールド成形 (約 600℃～700℃) で使用される成形機部品・金型への適用拡大が多いに期待される場所である。

図 3 各種表面処理の耐熱温度

表 5 TiC-F コーティングした押出スクリュの耐食効果

— 寿命対比 —

錫マレート系安定剤添加のポリ塩化ビニルの二軸押出機スクリュは、先端部に、塩酸およびマレイン酸が原因と推定される腐食が発生しライフアウトしていたが、TiC-Fコーティングすることにより、1.5倍の寿命が得られた。

5. おわりに

実際の樹脂成形では、摩耗・腐食の他に、樹脂の離型性やコンタミの問題も存在する。セラミックハードコーティングは、これら問題も飛躍的に改善する⁴⁾。この効果事例は、また別の機会にご紹介させて頂くことにする。

なお、コーティングの効果をより高めるには、①樹脂の種類、②要求される性能、③成形条件、④部品の形状・精度などに応じて、部品の材質と適用するコーティングを選択する必要がある。そのため、適用に際してはコーティングメーカーに相談されることが重要である⁵⁾。

今後、当分野に関係する方々が表面処理適用を検討され

る際に、本稿が少しでも参考になれば幸甚である。

参考文献

- 1) 田村 賢一, 高野 正: プラスチックエージ, 37 (3), 214 (1991)
- 2) 高野 正, 中尾敦巳: 合成樹脂, 41 (4) (1995)
- 3) トーヨーエイトック(株), 各種コーティング技術資料
- 4) Hirahara, T., Ichijo, S., Tamura, K., Takano, T. and Nakao, A.: Proceedings of EURO CVD 8, C 2-497 (1991)
- 5) 平原 民雄: PVD・CVD皮膜の基礎と応用, 313 (1994) 槇書店

書 評

「図解ナノテクノロジーのすべて」

「ナノテクノロジー (ナノテク)」と言ってしまえば言葉は短いですが、そこに含まれる技術の範囲は広く、用いられる材料も応用分野も実に多岐にわたる。本書は70余名の著者によって、エレクトロニクスから化学、バイオ、医療、環境、エネルギーにいたるまで、実に幅広くナノテクについて解説がなされている。このような幅広い分野の解説をまとめた書物は他にも多くあることとは思いますが、これまでに私が目にした解説書にはなかった特徴がある。

ナノテクに限らず、広い技術分野について解説される本は、解説された個々の技術がはたしてどれほど新しいものなのか、以前からあるものなのか、近々実現するものなのか、それとも遠い未来に実現するかもしれない夢物語に近いものなのか、この点が読者にわかり辛いことが多い。複数の著者による執筆となるとなおさらである。しかし、その点で本書は、個々の解説の頭に実用化の時期を「すでに実用化、短期、中期、長期」と明示する工夫がなされている。このような解説書を必要とする読者

監修 川合知二

(株)工業調査会
2001年11月16日発行
B5判・287頁
定価 (本体2,857円+税)

の多くは、それまで馴染みがなかったナノテクがどういうものか理解したい人や、ナノテクの分野に新しい研究開発のターゲットを見つけようとする人であろう。本書の工夫はまさにそのような読者にとってわかりやすい。すでに当たり前の技術を未来の技術と取り違えたり、実現に程遠いものに期待を寄せるような誤解を生まない、この工夫には感心した次第である。

本書のもう一つの特徴は、「ナノテクで何ができるのか」に力点を置いていることである。特定の材料や技術でひとまとめにすることができないナノテクというものを理解するためには、「何ができるのか」を多く紹介することが最も適した方法ではなかろうか。

最終章で監修の川合先生は、ナノテクを日本で定着させることが産業界の重要課題であり、今後日本の産業の差別化図る有効な手段であると力説しておられる。ナノテクの中に新たな研究開発の方向を求める人にとって、いろいろなきっかけを与えてくれる一冊ではないだろうか。
(宇部興産(株) 市橋秀樹)