研究論文

DLC 表面改質による射出成形金型の離型性改善

土 屋 文 隆*, 鈴 木 秀 人**

*茨城大学 大学院理工学研究科(〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

**茨城大学 工学部(〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

Improvement of the Mold Releasing Properties by DLC Surface Modification
for the Injection Processing

Fumitaka TSUCHIYA* and Hideto SUZUKI**

*Graduate School of Ibaraki University (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

**Faculty of Engineering, Ibaraki University (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

This paper aims to evaluate the mold releasing properties of DLC (Diamond Like Carbon) film coating on the injection mold. The thin walled plastic products need bigger mold releasing force than the ordinary products in the opening stage of the plastics injection molding process. Reducing mold releasing force by the mold surface modification makes stable production. DLC film coating was performed on the injection mold for reducing the mold releasing force and compared with non-treatment and hard chromium electroplating. Furthermore, the sliding friction coefficient between the DLC film specimen and PMMA resin was measured under the different surface temperatures, and each surface property was investigated by SPM (Scanning Probe Microscope) from a microscopic standpoint. As the result of cross-section measurement and evaluating the bearing length ratios of two perpendicular axes, the surface of the DLC film coating was remarkably smooth and had no sharp edges or directionality that compared with non-treatment and hard chromium electroplating specimens. Such characteristics restrain the deformation and adhesion of the outer layer part when the product slides on a metal surface. DLC film coating has shown 27%-35% less releasing force than the ordinary surface treatments.

Keywords: DLC, Surface Modification, Mold Releasing Properties, Thin Walled Product

1. 緒 言

近年、射出成形にて生産されるプラスチック製品は、環境負荷低減への対応および製品コストの低減を背景に薄肉化、軽量化の要求が高まっている。しかしながら薄肉製品の生産展開においては、成形加工面で多くの技術的課題をかかえている¹⁾。中でも高速高压での成形にともなう離型抵抗の増大は、型開放時の製品のすり傷、変形および型残りなどの問題を発生し生産の弊害となっている。

製品の薄肉化は、金型内の樹脂流路を狭めるために末端部への充填により高い射出圧力、金型温度を必要とする。成形時のより高い射出圧力および金型温度は、金型内の樹脂密度を高め、同時に金型表面への押付け力を増大するため、冷却固化時の樹脂収縮を抑制し、離型時のせん断抵抗の増大を引き起こす。結果として薄肉製品を金型から離型する際には大きな離型力を必要とする。

これまで離型抵抗を低減するためのさまざまな表面改質が実施されているが画期的な低減までには至っていないのが現状である。高硬度基材の適用による面粗度の向上、硬質クロムめっき処理に見られる耐食性・耐摩耗性の改善、最近ではフッ素樹脂コーティング²⁾やマイクロショットピーニング³⁾などが行われている。しかしながらフッ素樹脂コーティング

やマイクロショットピーニングによる表面改質を施してもなお金型表面性状の均一性、耐熱性、耐摩耗性などで改善の余地を残している。

本研究は、薄肉製品の金型からの離型性を飛躍的に改善するため、皮膜特性として優れた低摩擦性、耐摩耗性を有す DLC (ダイヤモンド・ライク・カーボン) 皮膜^{4),5)} を金型に適用し、従来の硬質基材の研磨磨き処理および硬質クロムめっき処理との離型性の比較評価を行った。また、製品 (樹脂) と接する金属表面の性状をマクロ的な対応からミクロに視点を移し観察することで離型性への影響を検証した。

2. 実成形による DLC 皮膜の離型力評価

2.1 試験方法

金型の型開き時の離型抵抗 (開放力) を測定するために以下に挙げる 3 種類の金型を準備した。すなわち、基材の SKD11 に DLC 皮膜処理 (膜厚; 4 μm) を施したもの (DLC)、従来の表面処理方法としての研磨処理 (R_a ; 0.1 μm) を施したもの (Virgin) および硬質クロムめっき処理 (めっき厚; 20 μm) を施したもの (HCr) であり、同一成形条件における表面処理の相違による型開放力への影響を比較評価した。

DLC の製膜方法は、PVD の一つであるイオン源を用いた

イオン化蒸着法であり、原料にベンゼン (C₆H₆) を用い直
流アーク放電プラズマ中で炭化水素イオンを生成し、被コー
ティング材に衝突させ固体化する製膜方法にて作成した。

成形材料は、PMMA (ポリメチルメタクリレート) 樹脂
を使用し、型締力 1000 KN の射出成形機に 3 種類の箱型金
型 (製品形状; 縦 100 mm×横 75 mm×高さ 45 mm, 製品肉
厚 2.0 mm, 抜き勾配 0.5°) を取付け、PMMA 樹脂を金型
内に充填し、金型温度を 25°C から 90°C の間で変化させて離
型時の開放力を成形機に取付けた圧力センサーにて測定し開
放力を算出した。

2. 2 試験結果

図 1 に型締力 1000 KN の射出成形機にて金型温度を変え
た場合の開放力の測定結果を示す。本図より、DLC 皮膜処
理を施した金型の開放力は、従来の表面処理を施した金型と
比較して低減されることが分かる。すなわち、金型表面温度
が 50°C の場合、DLC 皮膜処理金型における開放力は、硬質
クロムめっき処理を施したものと比較して約 27%, SKD11
に研磨処理を施したものと比較して約 35% 低減されている。

また、金型表面温度が 75°C の場合では硬質クロムめっき
処理に比べ 30%, SKD11 の研磨処理に比べ 50% 低減されて
いる。

箱形状の製品の場合、開放時に受ける抵抗は、金型スプ
ルーの抵抗を無視すれば、型開放にともなう外側面 (4 側
面) のせん断抵抗と底面の剝離抵抗の和である。成形条件的
には、冷却時間、射出圧力、製品肉厚および金型面性状に依
存する。冷却時間は金型表面温度に影響し⁶⁾、射出圧力、製
品肉厚は樹脂収縮に影響を与える^{7),8)}。外側面のせん断抵抗
は、底面のはく離抵抗より大きく、薄肉製品の場合、樹脂収
縮率の低下、内部残留応力の増大にともなうひずみの増大で
側面のせん断抵抗は増大する。試験条件的には、金型面性状
の相違が開放力の差 (離型抵抗の差) として現れた。このよ
うな成形条件下で、従来の研磨磨き処理および硬質クロム
めっき処理と比較し、DLC 皮膜による金型表面の改質は、
25~90°C の金型温度範囲においてせん断抵抗の低減に貢献で
き、開放力が低減できることが検証できた。

Fig. 1 Mold opening force variation with temperature
Polished SKD11 with Ra=0.1 μm (Virgin) ; 20 μm hard
chromium electroplating on SKD11 (HCr) ; DLC film
coating with 4 μm on SKD11 (DLC)

そこで、DLC 皮膜処理の開放力低減効果を検討するため
に、試験片レベルで金属面上での樹脂のすべり試験を行い、
樹脂と金属との接触界面での挙動をミクロ的な観察まで掘り
下げて検討した。

3. モデル試験片でのすべり摩擦試験

3. 1 試験方法

金型と樹脂とのすべり摩擦係数を調べるために、試験片レ
ベルでのすべり摩擦試験を実施した。供試材料は金型に使用
される SKD11 を板状に加工 (35 mm×70 mm×10 mm) し、
この板に硬質クロムめっきを施した HCr 材、DLC 皮膜処理
を施した DLC 材および研磨磨き処理のみの未処理材 (Vir-
gin) の 3 種類を準備した。表 1 に各供試材の表面性状を示
す。相手材は PMMA を板状に加工 (30 mm×30 mm×10
mm) して使用した。

試験装置は図 2 に示すように、恒温槽にて加熱した供試材
(金属板) を試験台に固定し、供試材上で PMMA 板をスラ
イダーとして滑らせ、このときの抵抗力 (摩擦力) を測定し
た⁹⁾。

試験条件は、引張速度 200 mm/min, 荷重 (相手材の重
さ) 26.5 gf, 接触面積は 900 mm² であり、スライダの抵
抗力の測定結果から、式 (1) により摩擦係数を算出した。

$$\mu = F/N \dots\dots\dots (1)$$

ここで、F: 摩擦力, N: 荷重, μ: 摩擦係数である。

3. 2 すべり摩擦試験結果

未処理材 (研磨後磨き), HCr 材および DLC 材の摩擦係
数測定結果を図 3, 図 4 に示す。PMMA 樹脂と金属間のす
べり摩擦では、摩擦係数の値には表面処理の影響があること
が分かる。表面温度を変化させた場合の摩擦係数は、DLC
材が最も低い値を示し、次に HCr 材、未処理材の順に大き
くなっている。また、いずれの試料においても表面温度の依

Table 1 Surface condition of specimens
Ra, Ry express roughness on the surface.
SKD11 : non-treatment surface condition,
HCr : hard chromium electroplating on SKD11,
DLC : Diamond Like Carbon film on SKD11

Material	SKD11	HCr	DLC
Ra ; (μm)	0.1	0.1	0.1
Ry ; (μm)	0.5	0.25	0.25
Thickness (μm)	—	20	4
Hardness (Hv)	583	830	1035

Fig. 2 Schematic drawing for sliding friction measurement
A ; Slider (PMMA), B ; pre-heated specimen, C ; Fixed
Stopper
D ; Spring, E ; Load Cell, F ; Winding Instrument

存性が大きいことがわかる。すなわち、摩擦係数は25~70°Cでは一定の低い値となっているが(図3), 70°C付近から急激に大きく変化していることがわかる(図4)。摩擦係数のピーク値は、未処理材が表面温度100°C付近で現れるのに対し、HCr材およびDLC材では150°C付近のさらに高い温度でピーク値を示した。これらの結果は図1に示した実成形における開放力測定の結果とよく一致している。

また、温度上昇に伴う摩擦係数の上昇は、PMMA樹脂の動的粘弾性特性の変化による影響が考えられる。すなわち、樹脂と金属との摩擦では、金属と接しているPMMA樹脂の表層部が温度上昇とともに貯蔵弾性率(弾性回復率)が低下し、金属表面の凸部に入り込み、せん断抵抗の増大を引き起こす。

PMMAのガラス転移温度は95°Cであり¹⁰⁾、ガラス領域から粘弾性領域への変化温度である。金型温度が高くなり、樹脂が粘弾性領域(貯蔵弾性率の急激な低下域)に入ると金型との真実接触面積が増加し粘着部をせん断する力が支配的となり、摩擦力を増大させると示唆される。

Fig. 3 Friction coefficient variation with Temperature. Temperature measurement range is in glass domain of PMMA

Fig. 4 Friction coefficient variation with temperature. Measurement range is from glass domain to visco-elasticity domain of PMMA. DLC showed low friction coefficient even higher temperature range of mold. Details of friction coefficient from 25°C to 70°C see Fig. 3.

3. 3 摩擦係数の上昇に及ぼす表面性状の影響

すべり摩擦試験の結果の要因を検討するために、SEMによる試験後の供試材の表面観察を行った。図5は100°Cで試験を行った結果の各供試材の表面写真である。本図よりPMMA樹脂の付着状態がそれぞれ異なることが分かる。すなわち、PMMA樹脂の付着は、未処理材およびHCr材では筋状に残る金属面の溝に食込む形で付着残存しているのに対し、DLC材では筋状の溝が見られず吸着付着(化学吸着)での残存の様相を呈している。これより、樹脂表面の軟化が

(a) Virgin

(b) HCr plating

(c) DLC coating

Fig. 5 Surface adhesion things on metal (SEM) (a) Non-treated surface of SKD11, (b) hard chromium electroplating, (c) DLC film coating. Figure shows each surface of metal side after sliding at the same magnification. Tested temperature was 100°C.

温度上昇にともない進んだ場合、PMMA 樹脂と真実接触する金属側の先端部の山形状が付着に大きく影響すると思われる。

3. 4 負荷長さ率による評価

そこで、表面凸部の形状および分布状態を評価するために表面粗さ測定器にて 1.5mm 間で各供試材の凹凸を測定した。測定した X および Y 方向 (X 方向; 切削方向, Y 方向; 切削方向に対して直角方向) の粗さの測定結果を負荷長さ率で表した表面性状を図 6 に示す。図 6 (a) は未処理材, (b) は HCr 材, (c) は DLC 材の結果である。本図より, X 方向では, 未処理材および HCr 材が 0 ~ 40 の範囲でシャープな凹凸を示すのに対し, DLC は緩やかな凹凸となっている。また, Y 方向では未処理材, HCr 材ともに X 方向より凹凸は緩やかである。DLC 材では, X 方向, Y 方向がほぼ一致している。このことより, DLC 材の表面では, 面として分散接触が方向性を持たずに行われていることが考えられる。DLC 材の表面のこのような凹凸が相手材に対し非攻撃的であることが離型性を改善できる一つの要因であることが示唆される。

Fig. 6 Comparison of bearing length ratio (a) Non-treated surface of SKD11, (b) hard chromium electroplating, (c) DLC film coating. X-axis shows machining direction and Y-axis shows right angle direction intersecting X-axis.

3. 5 SPM によるマイクロ表面観察

これまでの考察では, DLC 材と HCr 材の表面粗さは同じである ($Ra; 0.1\mu m$, $Ry; 0.25\mu m$) にもかかわらず摩擦係数が異なることについては説明がつかない。そこで, 表面の性状を SPM (Scanning Probe Microscope) を用いてナノレベルまで観察することによって表面の形状を 3 次的に検討した。図 7 に (a) 未処理材, (b) HCr 材および (c) DLC 材について $5\mu m \times 5\mu m$ の範囲の観察結果を示す。本図より各供試材において表面の性状が異なっていることが分かる。未処理材では研磨痕が観察されるのに対し HCr 材および DLC 材では研磨痕は確認されないものの, HCr 材では, 鋸刃状の細かい三角山の連続が見られるのに対し, DLC 処理の皮膜表面は, 石畳状の性状を呈している。

Fig. 7 Surface observation of specimen (SPM) Maximum height of each specimen with same range ($5\mu m \times 5\mu m$); (a) 430 nm, (b) 44 nm, (c) 151 nm

そこで、それぞれの断面形状を比較するため、A—B断面とその直角方向のC—D断面のある箇所を凹凸を採取した結果を図8に示す。本図より最大高さ（Ry）は、未処理材ではA—B方向が396 nm、C—D方向が158 nm、HCr材では、A—B方向が16 nm、C—D方向が30 nm、DLC材では、A—B方向が95 nm、C—D方向が67 nmの値を示している。これより、未処理材では研磨方向とこれに対する直角方向で明らかに形状に方向性があることが確認され、Ryで比較すると研磨方向と直角方向で2.5倍以上の差があることが分かる。一方、HCr材およびDLC材では、それぞれRyの差がHCr材で約2倍、DLC材で約1.5倍であることが分かる。したがって、この方向性の相違が各供試材における摩擦係数の相違に影響を及ぼすものと示唆される。研磨加工方向と直角方向とで明らかに形状に方向性を有する未処理材は、摩擦係数が大きくなり、一方、方向性の小さいHCr材および

(a) Virgin

(b) HCr plating

(c) DLC coating

Fig. 8 Cross sectional shapes. C-D shows cross section to be perpendicular to A-B

DLC材は摩擦係数が小さくなる。さらに、HCr材およびDLC材における摩擦係数の相違は、方向性がナノレベルでDLC材の方が小さいこと、さらには、HCr材では細かなシャープエッジが連続的に存在するが、DLC材では滑らかな曲線に近い凹凸を呈していることが要因であると考えられる。

4. DLC 表面改質による離型性改善

以上の結果から、金型表面と樹脂表面のすべり摩擦に係わる抵抗力は式(2)により整理される。

$$F = F_{def} + F_{adh} \dots \dots \dots (2)$$

図9の模式図に示すように、軟らかい樹脂材料と硬い金属材料の摩擦においては、摩擦抵抗力（F）は、金属材料が軟らかい樹脂材料を掘り起こし、変形させることによる項（Fdef）と金属材料と樹脂材料の接触面で発生する粘着部をせん断することによる項（Fadh）の和によって表わされる。また、粘着部でのせん断力Fadhは、真実接触面積A'と樹脂のせん断応力 τ の積によって式(3)で表わされる。

$$F_{adh} = A' \times \tau \dots \dots \dots (3)$$

ガラス領域（ガラス転移温度以下）では、図8(a)に示すように面粗さが大きい場合は、せん断による掘り起こし力（Fdef）が支配的となる。固体接触の場合、接触部は分散接触と考えると面粗さが大きいほど接触点は減少し、同一荷重が働く場合は接触点にかかる押込み圧力は増大する。したがって面粗さが大きくなるとせん断抵抗は増大する。

表面粗さが大きく研磨方向とその直角とで明らかに形状が異なる未処理材は、熱変形温度以下での掘り起こし変形および樹脂の付着をせん断するためのせん断力が大きいため摩擦抵抗力が増大する。そのため、金型の離型力が大きくなる。一方、表面粗さが小さいHCr材およびDLC材は、ガラス領域では掘り起こし変形が小さくなるため摩擦係数が小さくなり、金型の離型力は低下する。さらに、DLC材の凹凸はナノレベル評価で方向性が小さいことおよび形状が滑らかな曲線に近い凹凸を呈しており¹¹⁾、この滑らかでかつ方向性を有さない凹凸が相手材とのせん断抵抗力を低減するため摩擦抵抗力が抑制され、離型性が改善されることが示唆される。

5. 結 言

樹脂製品の薄肉化に対応した射出成形金型の型開放時における製品と金型の離型性を飛躍的に改善させるため、DLC皮膜の適用による新たな低減方法を検討した。特に従来の処理方法である研磨処理および硬質クロムめっき処理との比較を行った結果、以下の結論を得た。

Fig. 9 Conception Diagram for sliding friction

- 1) DLC 皮膜処理によって従来の処理方法である研磨処理および硬質クロムめっき処理に比べ離型性が改善された。金型表面温度 50°Cでの離型力は、研磨処理に比べ 35%、硬質クロムめっき処理に比べ約 27%の低減が図れた。
- 2) DLC 皮膜処理によって金型表面が平滑化した。1.5mm 範囲での負荷長さ率評価では DLC 皮膜は凸部の先端 (0~20/100 域) においてシャープエッジを持たないかつ方向性のない形状を示した。
- 3) したがって DLC 皮膜処理による離型性の改善は、金型表面の凹凸をシャープエッジがなく方向性のない平滑面とすることで、離型時の製品表層部の変形および凝着に起因するせん断抵抗力を低減できることにより達成されたと理解し得る。

(Received September 19, 2006 ; Accepted December 11, 2006)

文 献

- 1) T. Aoba ; *Plastics Age*, 46, (10), 70 (2000) (in Japanese).
- 2) H. Matsuyosi, M. Saito and T. Nagashima ; Seikei Kakou, 2001 Symposium papers, p. 309 (in Japanese).
- 3) M. Ohno, K. Ohkubo, T. Fujii, M. Nakama and H. Fujii ; 34 th FRP Symposium papers, p. 22-24 (2002) (in Japanese).
- 4) H. Suzuki and M. Ikenaga ; *DLC Coating Technology*, p. 19 (The Nikkan Kogyo Shinbun Ltd., 2003) (in Japanese).
- 5) A. Kawana ; *Plastics* ; 49, (12), 55 (1998) (in Japanese).
- 6) D. Delaunay and P. Lebot ; *Polymer Engineering and Science*, 40, 1682 (2000).
- 7) AOYU XU and DAVID KAZMER ; *Journal of Injection Molding Technology*, 3, (3), 99 (1999).
- 8) H. Wang, K. Kabanemi and G. Salloum ; *Polymer Engineering and Science*, 40, 826 (2000).
- 9) Robert. B. Gregory ; *SPE Journal*, 25, 55 (1969).
- 10) Ioannis. M. Kalogera ; *Acta MATERIALIA*, 53, 1621 (2005).
- 11) Mitsuo, Kawamori, Nihei, Sumiya and Suzuki ; *Tokyo Metro-politan Industrial Technology Research Institute, Research Report*, 4, (1), (2001) (in Japanese).