

腐食環境に対応する高性能プラスチック金型用鋼

Plastic Mold Steels for Corrosive Environments

遠山文夫*** Fumio Tohyama
井上義之* Yoshiyuki Inoue
中津英司** Hideshi Nakatsu
田村 庸* Yasushi Tamura
細田康弘*** Yasuhiro Hosoda

需要が拡大するエンジニアリングプラスチック成形における金型腐食問題、耐食精密金型の超鏡面仕上性、塗装レス化金型の温調部の錆び問題など、プラスチック金型材料の顧客が直面している実用特性の評価を通じて、新しい金型材料を提案する。

Molders are faced with corrosion problems from some kinds of engineering plastics polymers which demand is being enlarged. In addition, some kinds of precise molds need super mirror finishability that cannot be obtained using conventional mold steels. Molds designed for painting less fabrication need less rust on their steam grooves. New steels have been proposed after studies were conducted, which were closely related to subjects requested from customers.

① 緒 言

プラスチックの需要は近年アジア地域において急速に拡大しつつあり、また自動車・エレクトロニクス分野では高機能化も進んでいる。拡大を牽引しているのは世界の投資を吸収して驚異的な成長を続けすでに世界経済の中心的存在となった中国経済であり、アジア市場のプラスチック全体でも今後年率数%の需要拡大が見込まれている。またエンジニアリングプラスチック（以下エンブラと表記）およびスーパーエンブラは近年その機械的特性と耐熱性等の特性改善が進み、部品の軽量化、低コスト化の必要性を背景として金属部品を代替する傾向が顕著となっている。特にエレクトロニクス分野では、リサイクル対策や省燃費化のための軽量化を進めるため自動車用途の需要の増加が見込まれており、伸び率では汎用樹脂以上の拡大傾向が続くと予測されている¹⁾。一方、成形技術の分野では精密成形品、複雑形状品、金属代替耐熱樹脂部品の安定量産成形ニーズ、あるいは製品の塗装レス化、リサイクル対応の成形法によるニーズ等が新しい市場となり、金型用鋼にも新たな需要が生まれている。

本報ではこれら新しいニーズに対応するプラスチック金型用鋼を、耐食性、鏡面仕上性に注目し、シリーズ化された製品の特性評価と使用例の一部を紹介する。

② ウェルドレス成形型用鋼の耐錆性評価

ウェルドレス成形とは、成形と同期させ冷却水と蒸気などを交互に流して金型温調を行い、ウェルドラインを生じなくさせる成形方法であり、近年プラズマディスプレイや液晶TVの外枠やデジタルビデオカメラ、ゲーム機等の筐体の成形に適用されている。この成形法の利点

は、製品の質感アップと同時に製品塗装が省略できることにあり、製品コスト削減やリサイクル性向上に有効である。ウェルドレス金型はキャビティ側が蒸気溝を挟む2重構造となっており（図1）、精密加工のため、プリハードン状態で良好な鏡面仕上性、切削加工性が要求される他、従来鋼では水冷孔（溝）、蒸気孔（溝）の錆び起因の損傷が生じやすいことから40HRCに調質した含Cr析出硬化鋼（当社CENA1）が採用され、好評である。（図2）

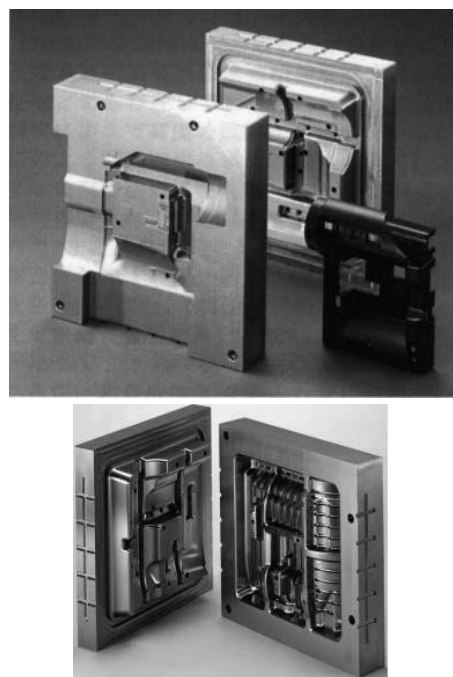


図1 ウェルドレス金型の一例（設計・製作：株式会社富士精工）
Fig. 1 Example of "weldless" mold.
(design and manufacturing: Fujiseiko Co., Ltd.)

* 日立金属株式会社 冶金研究所
** 日立金属株式会社 冶金研究所 工学博士
*** 日立金属株式会社 安来工場

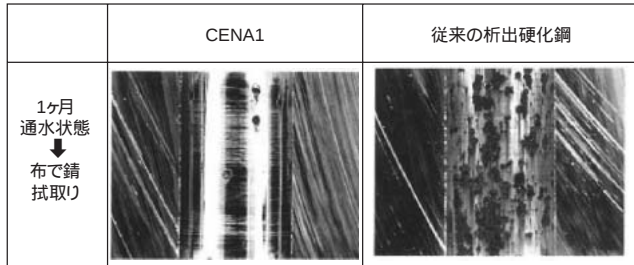


図2 水冷孔(水道水1ヶ月通水後布で拭取り)の錆比較

Fig. 2 Rust comparison of water cooling hole.

③ 超鏡面仕上用耐食鋼とその清浄度評価

鏡面仕上用耐食プラスチック金型用鋼の標準鋼種として、SUS420J2改良鋼(当社HPM38など)が広く用いられている。HPM38は特に鏡面仕上性および耐久性(耐食性、靱性)に重きを置いた合金設計と原料および製造プロセス管理を行い、ダイヤモンドコンパウンドの砥粒粒度にして#14,000級の鏡面仕上性を付与しているが、光ディスクメディア成形用のミラー盤など、HPM38の鏡面性をもってしても鏡面仕上性が不足とされる用途もある。同時に水冷溝の錆び低減や鏡面の曇り(腐食)防止のため、耐食性も重要である。こうした超鏡面仕上用用途には、製造プロセス開発により超高清浄化させたHPM38Sを用意している。

HPM38Sのような超高清浄鋼においてはJIS G0555やASTM E45等で示される光学顕微鏡介在物試験は被検面積が小さすぎて十分な評価が困難であり、EB(エレクトロンビーム)法などの併用が有効な評価手段となる。EB法とは試料を真空チャンバー中でEBにより急速溶解後、球状に凝固させ、その浮上介在物の面積率等をSEMで解析する手法である。図3にHPM38SのEB法による介在物SEM像の例を示す。HPM38Sは浮上介在物面積率の実績平均で約 $5\mu\text{m}^2/\text{g}$ 以下のレベルを実現、超鏡面ラッピングにおいてピンホールの発生要因となる介在物を低減し鏡面不具合ゼロを求めるユーザの要請に応えた。高度の鏡面を必要とする液晶導光板や光学プラスチックレンズ、プリズム、携帯電話の液晶表示窓等の成形用材への採用も増えている。

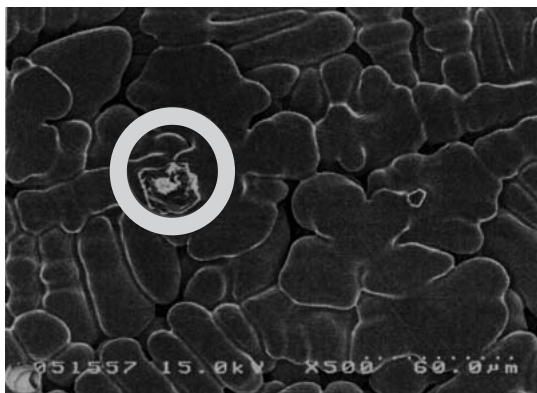


図3 EB法による浮上介在物(HPM38S試料1.1g)

Fig. 3 Oxide observed as raft on top of EB melt specimens.

④ 析出硬化型高耐食高硬度金型用鋼の開発

(1) 高硬度高耐食型用鋼の課題

ガラスフィラー強化エンブラおよびスーパーエンブラは機能特性改善が進み、金属部品代替用途等に使用が拡大しつつあり、同時に金型材料には、耐摩耗性と耐食性両性能の一層の向上が要求されてきている。特にスーパーエンブラなど成形樹脂温度が高い場合には、金型の腐食が進みやすい傾向が認められ²⁾、これは樹脂から発生する種々の有機ガスおよび水分の揮発量が樹脂温度とともに急激に増大するためと考えられる。金属腐食を促進する腐食性の有機ガスとして各種低分子カルボン酸(蟻酸、酢酸、プロピオン酸...)、樹脂の種類や添加剤によりハロゲン系ガス、硫化水素系ガスなどが考えられ、これらの発生ガスは樹脂の最終充填部に圧縮され高温となって金型材料を腐食するものと推測される。強化剤としてのガラスフィラー含有量も樹脂の高機能化とともに増大し、腐食と摩耗が同時に進行する、「腐食摩耗現象」が生じやすい。この腐食摩耗を防止する金型材料には高度の耐食性と同時に強化剤の硬さを考慮し少なくとも60HRC以上の硬さが必要と考えられる。

このような高硬度、高耐食性と高度の鏡面仕上性を必要とする金型用途には通常、SUS420J2系金型材が用いられてきたが、硬さが50~55HRC程度と低めで、また腐食環境によりCr炭化物周辺や粒界が優先腐食されやすいため、耐腐食摩耗性の点で十分とは言えなかった。また、60HRC級の高硬度を付与しうる鏡面仕上用耐食金型材料としては、SUS440C改良粉末鋼(当社ZDP282等、以下440C系粉末鋼と略記)もあるが、耐食性は420系よりさらに劣る。硬さアップのために炭素量+Cr量を増加させるほど、熱処理中に炭化物析出と共に粒界や炭化物周辺にCr欠乏層を生じて耐食性が減じられる傾向があるためである。焼入焼戻しの熱処理容易性も課題で特に440C系粉末鋼では熱処理温度が高めとなるので、変形や熱処理コストの増大、あるいは変形を抑えるために冷却が緩慢になることによる熱処理硬さ不足が生じやすい問題点があった。

(2) 高硬度高耐食型用新鋼種の開発

上述の理由から今回、耐食性に優れる低炭素析出硬化型ステンレスで簡易な時効処理のみで焼入焼戻し鋼並みの60HRC硬さの得られる金型用鋼の開発を行なった。

検討の結果、G相... $(\text{Co}, \text{Ni})_{16}(\text{Ti}, \text{Cr})_6\text{Si}_7$ 析出を主な硬化機構とすると考えられる一群の合金組成で60HRCが

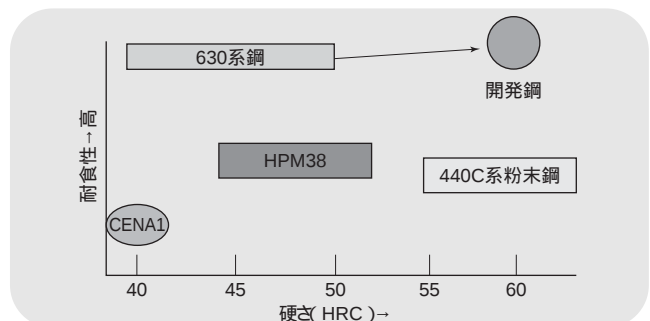


図4 プラスチック金型用従来鋼と開発鋼(ASL407)位置付け

Fig. 4 Properties of conventional grades and developed alloy.

得られる事を見出し、工場出荷時の固溶化熱処理において過大な熱処理歪みを生じさせないようφ200mm級の材料を大気中放冷しても安定的に時効硬さ60HRCが得られるよう成分調整し、新プラスチック金型用鋼ASL407を開発した。ASL407はその成分設計と精錬技術により、ミクロ組織の均一微細化と高純化を図り、ダイヤモンドコンパウンドの砥粒粒度にして#14,000仕上に対応する鏡面仕上性も付与した（図5）。

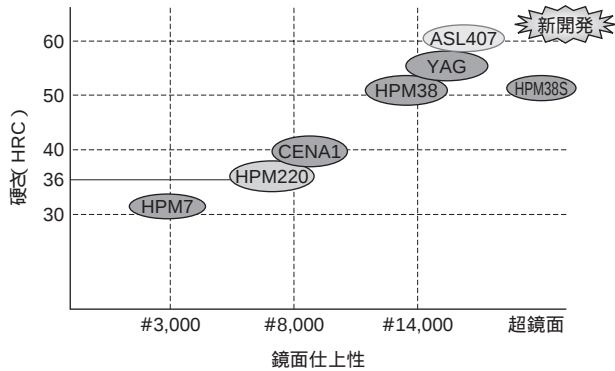


図5 ASL407とHPMシリーズ³⁾の鏡面仕上性位置付け
Fig. 5 Mirror polishability of HPM series grades and ASL407.

(3) ASL407の特性

i) 時効処理特性

ASL407は約36HRCの固溶化熱処理状態で供給され、ユーザーにて機械加工後、時効処理を施して硬さを付与し使用される。実際の製品での時効硬さ測定例を図6に示す。ASL407は490℃にて5時間以上保持後空冷することにより約60HRCの硬さが得られる。この時の時効変寸率は約0.02%の均一収縮であり、変寸管理がしやすい特長がある。また、大気中で時効処理した場合でも酸化の程度は少なく、時効処理後の仕上加工も容易である。

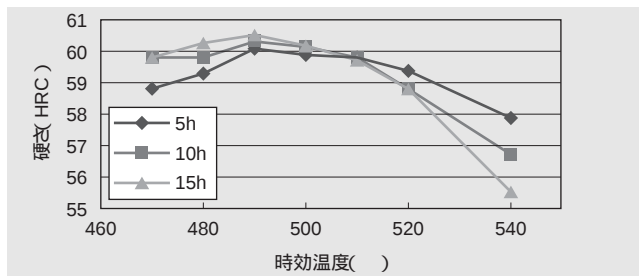


図6 丸棒素材（187mm径）の時効硬さ測定例
Fig. 6 Aged hardness of ASL407 (Dia.187mm).

ii) 物理特性

表1に物理特性の測定例を示す。熱伝導率についてはマトリックス中の固溶合金量の多い分、マルテンサイト系ステンレス鋼に比べて低めである。

iii) 塩水噴霧試験

ASL407の塩水噴霧試験結果を従来の440C系粉末鋼と対比して図7に示す。試験条件は5% NaCl水溶液噴霧中35℃にて保持、テストピースは表面を#800のエメリーペーパー仕上げ。ASL407は1,200h経過してもほとんど錆びを生じなかった。

表1 ASL407の物理特性
Table 1 Physical properties of ASL407.

	物性値		
	熱膨張係数 20-200 ($\times 10^{-6}$ [])	熱伝導率 [W/m・K]	ヤング率 [GPa]
ASL407	11.1	13.4	210
440C系粉末鋼	10.7	17.5	210

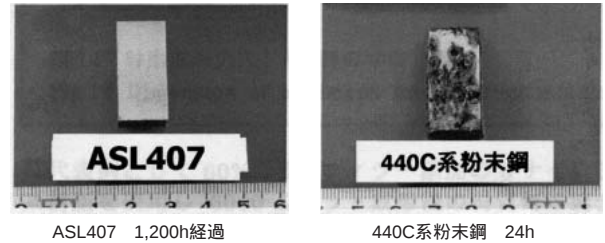


図7 塩水噴霧試験
Fig. 7 Salted water spray test.

iv) 腐食減量試験

塩酸、硫酸など各種の酸の50℃、1%水溶液に24時間浸漬した時のASL407の腐食減量試験結果を従来の440C系粉末鋼と対比して表2に示す。

表2 腐食減量試験結果
Table 2 Corrosion weight loss by acid.

試料	各酸による腐食減量 [g/m ² /h]				
	塩酸	硫酸	硝酸	酢酸	プロピオン酸
ASL407	0.37	26.03	0.03	0.02	0.01
従来鋼	70.29	65.78	25.30	5.46	2.06

硫酸については従来鋼に比較して1/2～1/3程度の腐食減量であったが、その他の酸に関しては従来鋼の約1/100またはそれ以下の腐食減量であった。

v) 切削加工性、放電加工性

φ5スクエアエンドミルによる切削加工時の工具摩耗量を従来の440C系粉末鋼と対比して図8に示す。ASL407の工具摩耗量は少なく、切削加工性は概して良好と言える。

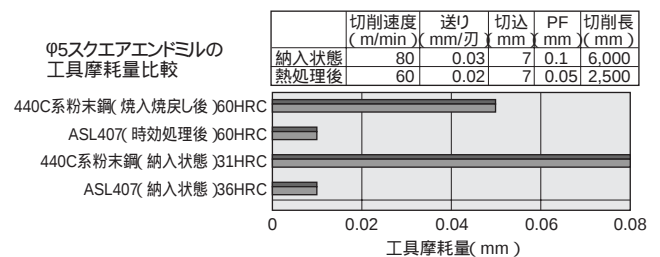


図8 ASL407の切削加工テスト
Fig. 8 Machining test.

また、放電加工においては表面溶融層が硬化しないので早期型破損の要因とされてきた放電加工起因の表面微細クラックが発生しにくい利点がある。

vi) ガス焼け加速成形テスト

図9に示す形状の固定型の試験入れ子金型⁴⁾を作製して、可動側は単純な鏡面仕上の平面入れ子とし、490kN射出成形試験機により、腐食の激しいといわれる樹脂で3,000ショット/シフトずつ2ヶ取り成形し腐食状況を比較観察した。固定側は腐食の起こり難いASL407として、可動型は供試材（ASL407、および440C系粉末鋼）とし

た。固定型の周囲に溝を設けることによって、樹脂の最終充填部が金型の中心位置となるようになっており、発生したガスがこの位置に閉じ込められる事によって、高温高圧化したガスが加速的に可動型表面を腐食させる形状となっている。

代表例として60%ガラスフィラー添加の6ナイロン系樹脂を使用し6,000ショット成形後の材質毎の腐食状況（拡大観察）を図10に示す。

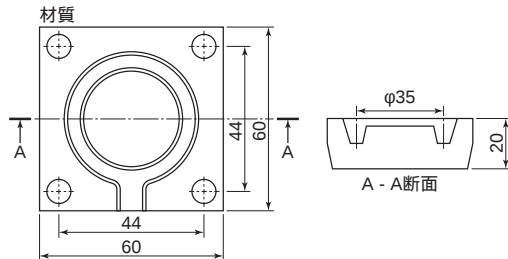


図9 射出成形テスト用固定型

Fig. 9 Static specimens for injection molding test.

ASL407はLaves相（金属間化合物の一種）部周辺が腐食したが各腐食部が孤立し、440C系粉末鋼では粒界および炭化物周辺が連続して深く侵食されていた。

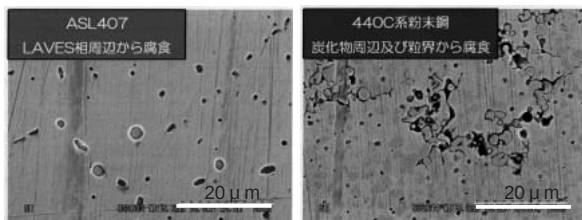


図10 ガス焼け加速試験片の腐食部拡大

Fig. 10 Magnification of corrosion part of specimen.

vii) パネルユーザー成形評価テスト

成形評価完了したユーザーより下記評価結果を得た。

表3 実成形評価事例

Table 3 Molders test results.

No.	1	2
成形樹脂	ナイロン系 スーパーエンブラ	フッ素樹脂
強化剤等	GF55%, Br系難燃	GF多量, その他
評価	型寿命 20倍 (440C系粉末鋼対比)	型寿命 20倍 (420系鋼材対比)

5 結 言

腐食環境に対応するプラスチック金型用鋼として、CENA1、HPM38S、ASL407の特性評価と使用事例の一部を紹介した。

- (1) ウェルドレス金型等に40HRCプリハードン鋼を用いる場合の錆び問題軽減に、NiAl析出硬化鋼でCrを添加したCENA1が有効である。
- (2) 光ディスク型等の超鏡面仕上性を要する耐食金型にはSUS420J2改良鋼で超高清浄化したHPM38S採用が鏡面不具合を回避するに有効である。
- (3) ガラスフィラー強化スーパーエンブラ成型型などの高耐食、高硬度、更に高鏡面仕上性を必要とする金型用に新しく60HRC級析出硬化型ステンレス金型

用鋼ASL407を開発した。従来鋼に対比し、耐食性、熱処理容易性、各種加工性、鏡面仕上性に優れ、高温成形樹脂の腐食問題の軽減と型寿命延長、さらに金型製作簡易化に有効と考えられる。

参考文献

- 1) 富士キメラ総研：最新市場調査レポート「2003年自動車用高分子材料の現状と将来展望」（2003/10/29）
- 2) 田村庸，中津英司，松本正治，細田康弘，遠山文夫：日立金属技報vol.20(2004)，p.63
- 3) 日立金属，カタログ：「YSS高級プラスチック金型鋼」
- 4) 望月智仁，大塚弘己，三輪勝正，小林博行：PPS樹脂用金型の表面処理報による腐食対策，成形加工シンポジウム'98(プラスチック成形加工学会)，p.211
(記：CENA1，HPM，ASL，YAG，PSL，ZDPは日立金属の登録商標です。)



遠山文夫

Fumio Tohyama

日立金属株式会社 安来工場



井上義之

Yoshiyuki Inoue

日立金属株式会社 冶金研究所



中津英司

Hideshi Nakatsu

日立金属株式会社 冶金研究所
工学博士



田村 庸

Yasushi Tamura

日立金属株式会社 冶金研究所



細田康弘

Yasuhiro Hosoda

日立金属株式会社 安来工場