

参 考 文 献

- 301) S. S. Manson: Thermal Stress and Low-cycle Fatigue, McGraw-Hill, N. Y. (1958) 404.
- 302) 竹内洋一郎: 熱応力, 日新出版, 東京 (1981) 293.
- 305) B. D. Cullity 著, 村松源太郎訳: X線回折要論, アグネ, 東京 (1970) 355.
- 306) 日本材料学会編: X線材料強度学, 養賢堂, 東京 (1980) 56.
- 307) 三好良夫: X線による表面残留応力の解析, 精密工学会誌, 55, 8 (1989) 1355.
- 308) 日本材料学会編: X線応力測定法, 養賢堂, 東京 (1969) 353.
- 309) 土居 修, 鶴飼隆好: 連載, 残留応力(13)-侵入深さを考慮したX線法の測定理論, 機械の研究, 39, 1 (1987) 90.
- 310) 佐々木敏彦, 倉元真実, 吉岡靖夫, 湾曲した $\sin^2\psi$ 線図を有する試料のX線弾性定数測定法及び Zn-Ni合金電気めっきへの応用, 第92回X線材料強度部門委員会資料 (1990) X92-R5.
- 311) SEA Handbook: Residual Stress Measurement by X-Ray Diffraction, SAE. (1971) J784a.
- 312) 日本工業規格, JIS H 5302 (1990)
- 313) 岡村一男, 川嶋寿一: 熱処理応力の有限要素解析, 熱処理, 28, 3 (1988) 142.
- 314) 山崎善夫, 横幕俊典: アルミニウム合金鋳造用金型材料の高温熱疲労特性に及ぼす酸化皮膜の影響, 熱処理, 30, 4 (1990) 213.
- 315) 安斉浩一, 内田敏夫, 片岡勝利: 改良擬三次元モデルによる平板状ダイカストの湯流れ解析, 鋳物, 62, 3 (1990) 174.

第 4 章

熱間金型工具鋼の諸特性と 寿命評価

第4章 熱間金型工具鋼の諸特性と 寿命評価

第4.1節 緒言

第2章において、ダイカスト金型の表面温度測定及び表面残留応力測定等をおして、金型の寿命低下に関わる特性要因解析に基づき、現状の金型における熱疲労特性の解析を行った。得られた研究成果から、ダイカスト金型の寿命低下は複雑形状表面に発生する不均一な熱応力（温度勾配）と高速・高圧射出された溶融アルミニウムの接触によるキャビテーションエロージョンとの相互作用により、湯口部及びゲート近傍に発生するヒートチェック、クラック及び溶損等の欠陥が主要因であることを明らかにした。また、操業過程での表面には金型素材の高温における降伏応力（600℃、降伏応力、80～90 kgf/mm²）に近い引張残留応力の発生が認められた。この引張残留応力は操業過程での、100～5000ショットサイクル程度まで存在し、寿命低下に著しく影響を及ぼすことが検証できた。

また、第3章においては、熱間金型工具鋼等における寿命評価のための熱疲労試験機の試作及び溶損試験方法を提案した。また、その結果に基づき、各種の評価法についての提案と評価法の妥当性について検証し、寿命評価手法の客観性について述べてきた。この成果はダイカスト金型への適用を目的とした金型鋼及び表面処理金型鋼等の寿命評価が上述の各評価試験方法を用いることで可能となることを明らかにした。

そこで、本章では、第2章のダイカスト金型の熱疲労挙動の解析及び第3章における金型鋼の寿命評価の解析等の成果に基づき、金型鋼の熱疲労に伴う、ヒートチェック及びクラックの発生・進展状況の挙動解析及び溶損特性等について、評価試験から検証及び追求を行った。これらの研究はダイカスト金型の品質安定性のための改善対策を推進するうえで、ダイカスト鑄造企業に有効な

情報を提供することが可能となり、操業リスクの回避及び生産性の向上を追求するためには必須条件になるものであると考えた。これらの背景から、金型鋼等の寿命評価は今後、関連企業の技術的な発展にとって重要課題であるとの認識に基づき、熱疲労挙動及び溶損特性等、各種寿命評価試験法を用いて検討を行った。

なお、本研究過程において、ダイカスト鋳造企業における金型等の寿命低下に関わる問題意識の高まりが、各製鋼メーカーのダイカスト金型に対する素材品質（高温熱疲労特性等）の向上を促進させ、ダイカスト金型素材は新鋼種の開発及び従来鋼種の改良が活発に行われるようになってきた。

そこで、本研究においても、ダイカスト金型鋼素材の時代的な変遷（技術の進歩）に伴う素材品質の違いが各種の寿命評価試験結果に及ぼす影響についても併せて検討し、熱疲労に係わる諸特性の基礎的な現象の解明を行った。

本研究において主眼点とした項目を以下に示す。

- (1) 金型鋼の熱疲労及び溶損特性の基礎的な挙動の解明
- (2) ダイカスト鋳造過程と類似した熱疲労試験機による評価技術の検証
- (3) 金型鋼の素材品質の違いに及ぼす熱疲労挙動及び溶損特性の検討
- (4) 金型鋼のヒートチェック、クラック及び溶損等の挙動解析

第4.2節 実験方法

ダイカスト金型鋼等の寿命評価試験手法については第3章においてすでに述べてきたが、熱疲労試験では金型鋼の素材組成の違いに及ぼすヒートチェック及びクラック発生挙動の解析について、また、溶損試験では各種の金型鋼の溶損特性に及ぼす影響、溶融アルミニウムと金型鋼表面との冶金的な反応性及びそれらの挙動の検証を各々行った。また、試験後の各種の金型鋼は表面観察、走査型電子顕微鏡観察（SEM）及びX線マイクロアナライザ（XMA）分析

等の評価機器を用い、試験後に認められるヒートチェック、クラック及び生地との反応性等の挙動について解析を試みた。

4.2.1 金型鋼素材及び熱処理

本試験で使用した素材は熱間金型工具鋼（JIS規格ではSKD61、AISI規格ではH13）であり^{401)~403)}、第1章、1.2.2項において述べた鋼種のものである。成分組成を表4-1に示す。これらの素材について、各種の寿命評価試験を行った。なお、表中に示した、従来材と改良材の基本的な組成は5Cr-1.5Mo-1V（重量％）を持った鋼種であるが、改良材は製鋼技術の進歩に伴い、素材の機械的特性が改良された鋼種である。また、相当材はダイカスト金型及び熱間

表4-1 熱間金型工具鋼（SKD61）の成分組成

（重量％）

組 成	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
従来材	0.38	1.0	0.40	5.0	1.5	1.0
改良材	0.40	0.96	0.48	5.1	1.30	0.56
相当材	0.40	0.30	0.80	2.3	2.60	0.90

鍛造金型等の寿命向上を考慮して開発された鋼種である。この素材はSi, Mo, Mn及びV等の各成分添加量を変化させて、高温熱疲労強度の増加、高温軟化特性の向上及び熱伝導率の改善が達成され、熱疲労特性は従来材及び改良材に比べ向上している鋼種である⁴⁰⁴⁾。この鋼種（相当材）は従来からの熱間鍛造及び熱間押し出し用金型に使用されていた素材（JIS規格SKD7）を基本に開発されたものである。

これらの金型鋼素材は熱疲労試験及び溶損試験用金型鋼に機械加工し、寸法形状は第3章、図3-1に示したように、直径58mm x 厚さ20mmの寸法を持つ円

筒形状とした。この各種の金型鋼は焼入れ-焼戻しの熱処理により、ダイカスト金型に使用されている硬度HRC45及びHRC48に調整して評価試験用金型鋼とした。

金型鋼の熱処理は金型の品質を大きく左右する重要な処理であり、熱処理による基本的な現象の認識は重要なことと考え、ここではそれらの挙動について概観する。

金型鋼の熱処理は焼戻し時の冷却速度の違いにより著しく変化する。すなわち、上部ベーナイト、パーライト及びオーステナイト組織等の残留するノーズを越えるような遅い冷却速度（図中の半冷時間の増加、半冷とは素材の冷却時の温度が約 500℃程度になる時間）を選択すると、靱性の低下、硬度低下及び高温熱疲労特性等を著しく低下させることになる。そこで、連続冷却曲線⁽⁴⁰⁵⁾及び焼戻しパラメータ（素材の大きさと処理時の保持時間との関係）等⁽⁴⁰⁶⁾の検討を充分に行い、健全な焼戻しマルテンサイト組織を得る必要がある。

図4-1はSKD61金型鋼の連続冷却曲線とその時に存在する組織との関係を示す。金型鋼の熱処理は図中に示すベーナイト変態温度（380～180℃）領域の温度コントロール（冷却速度はSKD61の場合、300℃/h程度が良いとされている）

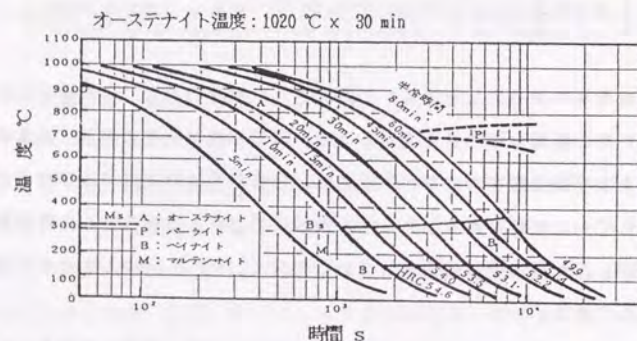


図4-1 連続冷却曲線と組織との関係

が重要となり、品質を大きく左右させる要因になることを田村ら⁽⁴⁰⁷⁾は指摘している。すなわち、上部ベーナイト組織の出現はダイカスト金型鋼の靱性を低下させ、熱衝撃特性の低下に伴う、早期クラックの発生・増殖・成長を促進させ、金型寿命の低下を引き起こす原因となる。よって、ダイカスト金型等の大型及び厚肉材料等の場合、熱処理に細心の注意が必要となる。

図4-2は金型鋼の焼戻し温度と表面硬度との関係を示す。SKD61 金型鋼は焼入れ時に空冷処理を行った場合でも、焼入れ性が良く、高温焼戻し（500～600℃）領域で二次硬化が認められ、軟化現象が少ない特長を示す鋼種である。

よって、ダイカスト金型等の大型材料にとって、硬度維持が容易となり、金型の熱処理時の軟化防止等の品質保持に大きな利点となる。また、金型の場合、各種の機械加工を行っていることから、これらの加工欠陥の改善にとっても、高温領域での焼戻し処理は素材の靱性向上及び欠陥近傍の改質のために有効となる。

金型鋼素材（従来材と改良材）の焼入れ-焼戻し処理後に認められる組織の一例を写真4-1、（a）、（b）に各々示す。従来材には素材によって、写真（a）に示すような、圧延時の層状偏析が明確に認められ、マルテンサイト、

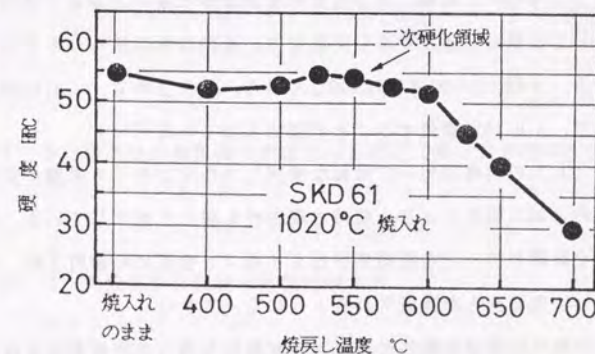
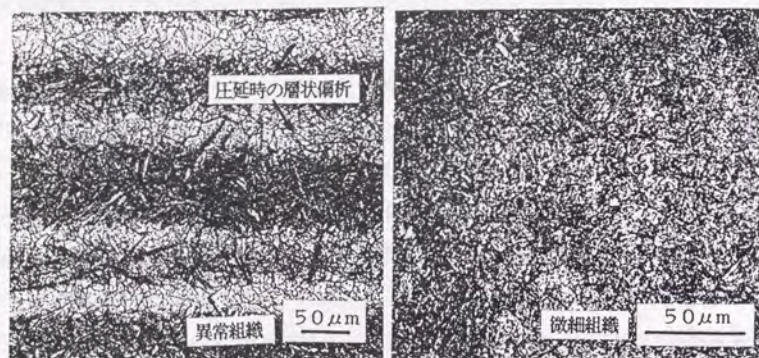


図4-2 SKD61金型鋼の硬度分布曲線

ペーナイト及びフェライト組織の混在した異常組織を呈する場合もある。また、マルテンサイトもラスマルテンサイト（板状晶）組織のラス（板状）形状が著しく成長した状態を示している。



(a) 従来材

(b) 改良材

写真4-1 SKD61従来材と改良材の焼戻し組織

このような不均一な組織を持った素材を金型等に用いた場合、材料取りの方向性によっては機械的強度が著しく異なり、金型寿命のばらつきを誘発させる原因となる。（SKD61の変寸率は500℃の場合、鍛伸方向で、-0.2%程度収縮、半径方向で、+0.15%膨張することが認められている⁴⁶⁶⁾）

一方、(b)の組織は均一で微細な焼戻しマルテンサイト組織が認められ、熱間圧延時の加工偏析による、組織の異方性も著しく低下している。近年では、このような組織を持った金型鋼素材がダイカスト金型にも使用され、従来素材に比べ著しい寿命向上が達成されるようになってきた。

熱疲労試験及び溶損試験等の寿命評価試験は各種の金型鋼素材を焼入れ後、焼戻し処理により、硬度調整して行った。なお、熱疲労試験面は試験過程にお

いて、ヒートチェック及びクラックの発生状況を観察する目的で、エメリー紙により600番まで研磨した。この時の研磨面の表面あらさを表面あらさ計で測定すると、図4-3に示すように、最大あらさは $0.8 \mu\text{mRmax}$ 程度であるが、平均の表面あらさは約 $0.04 \mu\text{mRmax}$ となり、この値は通常のダイカスト金型の表面磨きの値（ $1 \sim 2 \mu\text{mRmax}$ 程度）に比べ良好な表面状態を示している。

ダイカスト金型の場合、表面の加工欠陥（ツールマーク、放電加工変質層等）の残存は熱サイクルの繰返しによる熱疲労によって、ヒートチェック及びクラック発生等の起点となることが多い。よって、金型の品質を安定に維持するために、研磨（金型表面のみがき工程）は重要な作業工程となる。

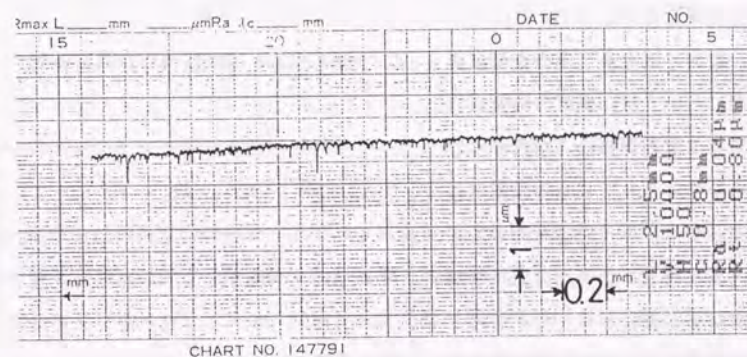


図4-3 研磨後の金型鋼の表面あらさ測定（測定長さ範囲2.5mm）

4. 2. 2 熱疲労評価試験と溶損試験方法

各種の金型鋼における寿命評価試験は第3章、第3.2節で述べた方法で行った。熱疲労挙動については試作した熱疲労試験機を用い、加熱—冷却熱サイ

クル過程での、金型鋼表面のヒートチェック及びクラック発生状況の観察について検討を行った。熱疲労試験の熱サイクル条件は加熱温度 570℃、135s保持、冷却温度 100℃、5s保持を基準とした。また、加熱-冷却熱サイクル条件の違い（温度勾配の違い）に及ぼす熱疲労挙動の影響を検討するため、金型鋼の改良材については加熱温度 260℃、135s保持、冷却温度 40℃、5s保持の熱サイクル条件についても実験を行った。試験サイクル数は10000及び15000サイクルを基準とした。各試験サイクル数での表面残留応力測定は試験面端部から15mmの位置について、円周面の4か所（90°間隔）を測定し、その平均値を各サイクルにおける残留応力値とした。また、試験面（直径58mm面）の残留応力測定は素材の軸方向に平行な方向の表面について行った。表4-2に試験面の熱疲労試験測定条件を示す。

なお、試験終了後の金型鋼断面については、表面の残留応力測定位置と同様に、端面から15mmを中心として10mmの範囲内に存在するクラックの発生形態、成長状況及びクラック分布等の観察及び測定を行った。これらの結果から、各金型鋼の熱疲労特性について検討した。

また、溶損試験は溶融アルミニウム保持炉中に浸漬し、各浸漬時間に対する重量減少量の関係から結果を整理した。

表4-2 X線残留応力測定条件

測定条件	
対 陰 極	Cr K α
フ ィ ル タ	Ni
管 電 圧	35 kV
フィラメント電流	20 mA
走 査 速 度	4 deg/min
照 射 面 積	2.5 x 2 mm
タイムコンスタント	2 or 5 s
ψ 角	0, 15, 30, 45°

4. 2. 3 試験後の金型鋼におけるX線マイクロアナライザ分析

熱疲労試験及び溶損試験後の各金型鋼の表面及び断面について、クラック内の酸化物の挙動、酸化物と生地界面の組成変化及び溶損表面の変質状況等について、ミクロ的な現象の解明を顕微鏡、SEM観察並びにXMA分析等から検討した。

この解析の目的は各金型鋼の熱疲労試験における、クラックの発生、成長及び酸化物のクラック内の存在が残留応力測定及びクラック数に与える影響等の対応性の検証並びに溶損試験後の表面の溶損挙動の解析における検証を行うためであり、得られる結果は現象を理解する上で有効な手段になると考えた。

第4.3節 実験結果及び考察

4. 3. 1 金型鋼の熱疲労試験サイクル数と残留応力との関係

熱疲労試験過程において、表面のX線残留応力の測定から金型鋼の加熱-冷却熱サイクルに伴う、熱疲労挙動の解析を試みた。図4-4は金型鋼の従来材、改良材及び相当材における、試験サイクル数と表面残留応力との関係を示す。なお、従来材及び改良材の表面硬度はHRC45とし、相当材はHRC48にしたものであり、熱疲労試験サイクル数は前者の場合10000サイクル、後者は15000サイクルとした。

熱疲労試験前の各金型鋼における表面残留応力は圧縮応力が認められた。この圧縮残留応力は試験前、表面のクラック発生数を測定するために、エメリー研磨したためである。X線残留応力測定の場合、測定面の加工は残留応力値に著しい影響を与えるが、この方法（エメリー研磨）は金型のクラック発生数の測定と実際の金型加工工程において、同様な作業を行っていることを考慮して行ったものである。

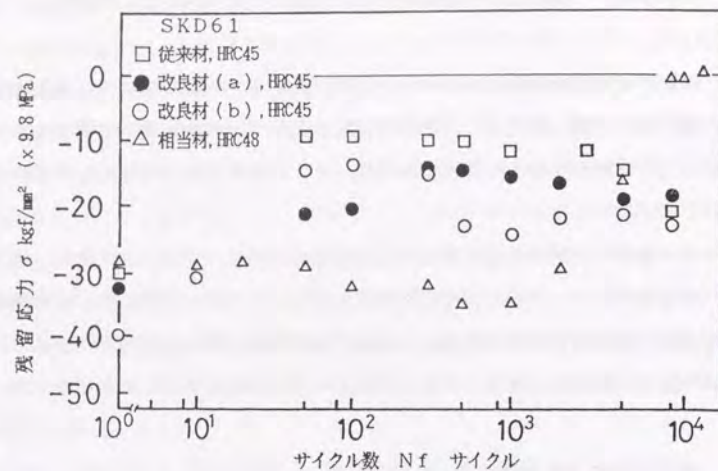


図4-4 熱疲労試験サイクル数と残留応力との関係

研磨面及び研削面は各結晶粒が圧縮及びミクロ的な塑性流動等を引き起こし、表面近傍は圧縮応力が存在することは認められている⁴⁰⁾。なお、本実験に用いた金型鋼の熱処理後の表面残留応力は0~9kgf/mm²程度の圧縮応力が認められ、熱処理により発生する残留応力は著しく小さいことを確認している。よって、エメリー研磨では圧縮残留応力が20~30kgf/mm²程度となり表面近傍の応力は増加する。藤原⁴⁰⁾は金型鋼の表面の加工状態を熱処理のまま、旋盤加工面及び電解研磨面と変化させた時のヒートチェック発生に与える影響を検討している。それによると、電解研磨面は表面の応力発生が少なく、耐ヒートチェック性が他の加工法に比べ向上することを指摘している。このことは、金型鋼表面のヒートチェック性が表面あざ（表面の凹凸による鋭利なコーナー部への応力集中）に依存されることを意味している。また、L-A.Norstromら⁴¹⁾は金型鋼表面に研削加工を行い、ヒートチェック及びクラック発生形態の観察から、熱応力の主応力発生方向と直角方向における加工傷の場合が平行方向のそれに比べ、ク

ラック発生量及びクラック深さが増大することを示し、繰返し熱サイクル試験において、せん断応力の発生を促進させる加工方法は金型鋼表面の寿命に大きく影響を与えることを指摘している。

本実験の残留応力は金型鋼の軸方向に平行な面での応力状態について測定した結果を示している。また、本測定条件の場合、Cr対陰極（管球）を用いた場合、金型鋼表面からのX線透過深さは約10~20μm程度であることを確認していることから、得られる応力値は表面近傍の情報となる。これらのことは第3章、第3.4節で述べた、有限要素法解析結果からも明確のように、熱疲労試験での加熱-冷却熱サイクル過程で発生する熱応力（温度勾配）の高い領域は表面から200μm程度の深さとなっている。よって、X線残留応力測定結果は熱疲労試験過程での温度勾配が最も大きい領域の測定結果を示していると考えられる。また、X線残留応力測定において、素材の測定方向の違い（平行方向と直角方向）により、得られる残留応力値は異なることが認められている。そこで、本実験ではαFe(211)回折面を用いて解析を行い、全ての結果は軸に平行な方向から得られた残留応力値を示している。

これらの表面状態を持った各金型鋼について、熱疲労試験サイクル数に伴う残留応力を測定すると、従来材の残留応力は初期のサイクル数から徐々に減少する傾向を示すが、サイクル数が100~200サイクル近傍から1000サイクル数までの領域は応力値が明確に変化しない状態（安定域）を示した。

この安定域は第2章のダイカスト金型表面の残留応力測定でも認められた、引張応力の変化しない領域と同様な挙動と考えられる。この挙動は初期サイクルでの起点（変曲点）が微細なクラックの発生に対応するものと考えられ、その後、サイクルの増加に伴い、クラックの増殖及び成長が促進される領域と考えられる。

改良材（a）の応力変化曲線は従来材の場合と明確な違いが認められないが、熱疲労試験過程での圧縮応力の推移曲線は増加する傾向を示した。なお、安定な応力値となる初期サイクル数（変曲点の交点）は約500サイクルとなり、従

来材に比べ、約5倍高サイクル側に移行することが認められた。また、従来材と改良材(a)の10000サイクル近傍の残留応力は約20kgf/mm²程度の圧縮応力を示した。一方、改良材(b)金型鋼の場合は試験初期から応力値は低下するが、安定域のサイクル範囲は50~200サイクル程度となり、その後は徐々に応力値が増加する応力形態をとった。この2種類の金型鋼の組成はともに、同様なSKD61成分であるが、製鋼メーカーの異なる素材であることから、得られる残留応力の挙動は異なる結果を示した。

また、相当材は他の金型鋼の残留応力状態とは著しく異なり、初期段階から約1000サイクル程度まで約30kgf/mm²程度の圧縮残留応力で推移する変化形態を示した。この金型鋼は表面硬度をHRC48としたものであり、2.3Cr-2.6Mo-0.9V(重量%)の組成を持ち、高温の熱疲労特性を向上させている。よって、高温の降伏応力、引張応力及び靱性値等がSKD61素材に比べ約20%程度向上している鋼種である。また、物理物性値の中で、熱伝導率が従来材に比べ大きいことも、残留応力の変化に大きく影響しているものと考えられる。

また、S.Schindler⁴¹⁾によると、ダイカスト金型の熱疲労寿命サイクル数に及ぼす硬度の影響はHRC43以下の場合、熱疲労挙動が優先し、HRC46~48の硬度領域では熱疲労と摩耗挙動が同時に発生することを指摘している。すなわち、熱疲労特性の向上にとって、硬度の増加は生地靱性及び切り欠き靱性(衝撃値)を向上させ、クラックの伝播速度を著しく遅延させる効果を持つことから、大きな圧縮残留応力が高サイクル数まで存在するものと考えられる。しかし、1000サイクル以上になると、圧縮応力は徐々に低下し、15000サイクルでの圧縮応力は零近傍となり、表面応力は開放される状態を示した。

このように、各金型鋼における、表面残留応力値に与えるサイクル数の影響は素材の製造履歴及び素材組成により異なることが明らかとなった。

表面の残留応力値は金型鋼の熱サイクル過程で発生する熱ひずみ等による、素材の機械的特性及び物理的特性に大きく依存される。すなわち、加熱-冷却熱サイクル過程での、表面近傍の温度勾配に起因して発生する応力は素材の持

つ弾性ひずみ成分が繰返し熱サイクル試験過程において、塑性ひずみ成分に変化することが原因と考えられる。塑性ひずみ成分の増加は最表面近傍の結晶が転位の増殖・固着により、塑性変形を起し、測定面積内の弾性ひずみ成分が低下するために、X線残留応力測定では残留応力の低下として認められることになる。よって、圧縮応力の低下は表面近傍に大きな熱応力の発生を示唆できるものであり、有限要素法による解析では冷却時の大きな引張応力の発生と加熱時の圧縮応力の発生が熱疲労に伴い、塑性変形を誘発させる要因となり、クラックの発生する大きな応力となることから、応力値の低下はクラックの発生に起因した挙動であると考えられる。

また、高サイクル領域において、金型鋼の従来材及び改良材は圧縮応力の増加を示した。この挙動の明確な説明はできなかったが、サイクル数の増加に伴ない、表面の塑性変形領域にヒートチェック及びクラックの発生が起り、クラック開口部内には酸化物の形成が認められる。この酸化物の形成はクラック内を膨張させ、この作用により、生地が圧縮され则认为、圧縮応力が高サイクル数領域で増加する現象が理解できる。しかし、現在においては明確な知見が得られていないために今後の検討課題と考えている。

4. 3. 2 試験温度の違いに及ぼす残留応力の影響

金型鋼の改良材における、熱疲労試験時の加熱-冷却熱サイクル(温度勾配)の加熱温度を変化させた時の、サイクル数と残留応力との関係を図4-5に示す。

各金型鋼の表面硬度は共にHRC45とした素材である。試験面の加熱温度は570℃と260℃とし、各試験サイクルごとに金型鋼表面の残留応力を測定した。

これらの各金型鋼の温度勾配は従来の熱疲労試験の熱サイクル($\Delta T=470^\circ\text{C}$)に比べ、260℃の場合($\Delta T=220^\circ\text{C}$)、約1/2の値である。低温における、残留応力は高温の場合に比べ、高い圧縮応力で推移するが、約5000サイクル程度か

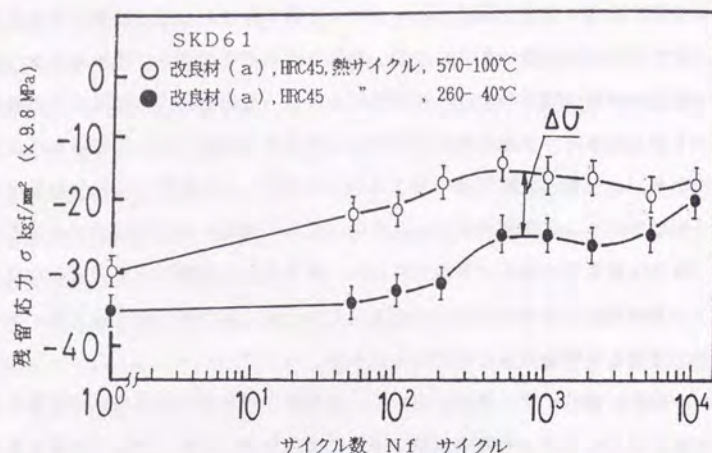


図4-5 試験温度の違いによる残留応力の影響

ら高温の場合と同様に圧縮応力の低下が認められた。残留応力変化曲線は両者の間で、応力差、 $\Delta\sigma$ は約10kgf/mm²程度存在し、5000サイクル程度まで推移する。応力差、 $\Delta\sigma$ は温度勾配の違いに起因して発生する熱ひずみが異なる結果であり、低温の場合、素材の高温疲労強度が高サイクルまで低下しないことを示している。

素材の熱疲労挙動は加熱-冷却熱サイクル過程で発生する熱ひずみ振幅に依存し、熱ひずみ振幅が大きい高温の試験（570～100℃、ひずみ振幅、0.8%）での素材の0.2%耐力は約70～80kgf/mm²であり、低温の試験（260～40℃、ひずみ振幅、0.2%）のそれは約140～150kgf/mm²となり、耐力で約2倍の値を、ひずみ振幅で約1/4程度となる。このことは、低温試験の場合の加熱-冷却熱サイクル過程で発生する塑性ひずみ量は高温の試験に比べ著しく低下させることになり、金型鋼の素材強度の低下が少なく、高い圧縮応力が試験過程で維持されるものと考えられる。なお、この結果は図4-4に示した、相当材の残留応力変化の挙動とも低温の試験結果は傾向がよく一致した挙動を示すことが

明らかとなった。

4. 3. 3 クラック発生数及び発生頻度と素材組成との関係

表4-3は各金型鋼において、各熱疲労試験サイクル数ごとに、表面に発生したクラックを顕微鏡で観察し、写真視野内に認められたクラック数を測定した結果を示している。クラックの測定方法はすでに第3章において述べたが、クラック総長（C）は（4-1）式を、クラック発生頻度は（4-2）式を用いて求めた結果を各々示す。なお、クラック発生サイクル数（Nf）は顕微鏡観察において、クラックの存在が表面に認められた時のサイクル数とした。表中に示した結果のなかで、従来材及び改良材の各金型鋼は10000サイクルの場合であり、相当材は15000サイクルまで試験を行ったが、他の金型鋼の結果と比較するために、10000サイクルの結果を示した。

また、各金型鋼の表面に発生したクラックの成長過程の評価はクラック発生頻度、Cf から行った。このクラック発生頻度はクラック総長（C）とサイクル数（ln Nf）との関係から得られた勾配（dC/dlnNf）に対するlnNfとの関係で整理すると、本試験に用いた金型鋼等の場合、試験サイクル数が約100～5000サイクルの範囲で直線を示すことが確認できた。そこで、この勾配値により、金型鋼のクラック増殖頻度を評価できると考え、上記に示す4-2式から求めた値によって整理した。

$$C = K \sum L / A \quad \text{-----} \quad (4-1)$$

ここで、C：各サイクルの単位面積当たりのクラック総長、mm/cm²

$\sum L$ ：視野内に認められたクラック総長、mm

A：測定倍率での単位面積、cm²

K：測定倍率

$$C_f = \Delta C / \Delta \ln N_f \quad \text{----- (4-2)}$$

なお、表面のクラック総長及びクラック発生頻度の測定結果において、相当材の結果は他の金型鋼に比べ、約1.5倍高い値を示した。熱疲労試験過程での表面のクラック発生数において、相当材は他の金型鋼の結果に比べ著しく増加する傾向を示した。相当材の場合、表面硬度がHRC48と他の金型鋼（HRC 45）に比べ高いこと及び素材組成の違いによる、ヒートチェック及びクラック発生形態が表面の薄層領域に著しく発生する特長をもっているためと考えられる。

なお、近年開発された金型鋼は表面硬度（約 HRC48）を従来材及び改良材等

表4-3 各金型鋼におけるクラック発生サイクル数と発生頻度の比較

金 型 鋼	クラック発生 サイクル数, Nf, サイクル	単位面積当りの クラック総長, C, mm/cm ²	クラック 発生頻度, dC / dlnNf
従来材 SKD61	100	24000	3.9
改良材 SKD61(a)	500	22000	2.8
改良材 SKD61(b)	200~500	20000	2.3
相当材 SKD61	200~500	30000 [*]	4.5

*) 相当材の場合、単位面積当りのクラック総長及びクラック発生頻度は他の金型鋼と比較するために、10000サイクルでの値を示した。

に比べ増加させて使用することが多いが、生地の靱性等機械的特性が向上し、熱伝導率が高くなっている。このことは、試験最表面近傍は加熱-冷却熱サイクル過程での温度勾配が大きくなることから、表面の薄層領域に微細なヒートチェックが多数発生する形態をとる。しかし、生地の高温軟化特性の向上はクラックの生地内部への成長を阻害する要因になることが考えられる。

また、この挙動は熱疲労試験後の表面から研磨した時の残留応力測定結果においても明らかとなるが、残留応力の低下は表面近傍が著しく、研磨量の増加に伴い、応力が増加する挙動からも生地の靱性の低下が表面近傍の薄層領域であることが推定できる。よって、熱疲労過程での生地の高強度の低下は従来材に比べ少ないことが明らかとなり、靱性の向上及び硬度の低下が少ない相当材は他の金型鋼に比べ、生地深くまで成長したクラックの存在が少なく、熱疲労特性は向上しているものと考えられる。これらの相当材は表面硬度、HRC 48程度で自動車部品及び電気部品等のダイカスト金型に使用されているが、上述の挙動から、大型の金型に高硬度で使用した場合でも、「大割れ」の発生が少ないものと考えられる。

図4-6は熱疲労試験後の金型鋼の改良材及び相当材について、表面から内部への残留応力の変化を示す。また、これらは熱疲労試験後の改良材（10000サイクル終了後）及び相当材（15000サイクル終了後）の各金型鋼について、表面から電解研磨^{41,2)}により除去した時の、残留応力の測定結果を示している。

改良材の最表面残留応力は図4-4に示した熱疲労試験サイクル終了時の圧縮応力を示し、電解研磨によりその表面を除去すると、研磨量の増加に伴い、圧縮応力は徐々に低下する傾向を示した。また、生地内部の応力値は約500μm程度の研磨において、零となる応力変化形態を示した。

半価幅はX線残留応力測定時の、αFe(211)回折面のψ=0における値から求めたが、改良材における、半価幅の変化形態は最表面近傍は大きく、その後、徐々に低下するが、100μm以上の研磨では徐々に増加する傾向を示した。このことは、表面近傍において、クラックの発生及び酸化物の形成等により組織内

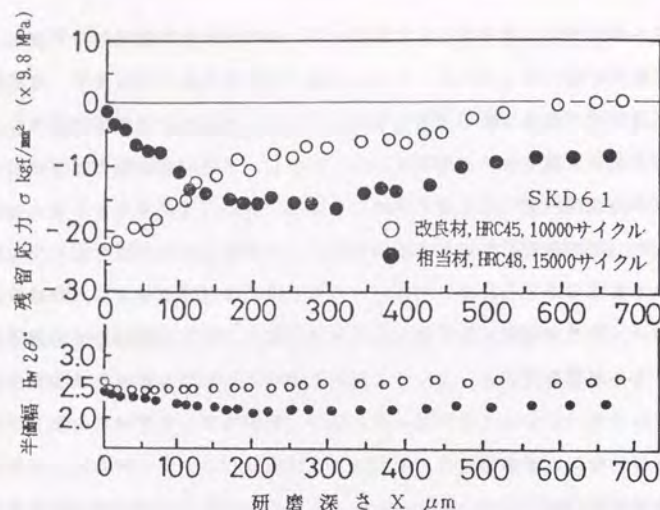


図4-6 熱疲労試験後の残留応力と研磨深さとの関係

の結晶粒のひずみ及び転位等の欠陥による影響から、半価幅は増加するが、生地内部になるに従い、素材の軟化及び靱性の低下等の要因と内部にひずみの存在が推測される挙動であり、測定方向が異なった場合、応力の存在が検出されるものと考えられる。

一方、相当材の場合の残留応力変化形態は改良材と比較して逆の傾向を示した。すなわち、表面近傍では残留応力は低下し、内部になるに従い応力値が増加する結果となった。しかし、半価幅の変化は表面から、徐々に低下する傾向を示し、約400 μ m程度において、半価幅値は2.1(2 θ°)となった。この値は金型鋼の焼なまし時における半価幅と同様な値であり、軸方向の測定では、内部領域のひずみの存在は少ないことが考えられる。

これらの結果については現在明確な結論を得ていないが、改良材及び相当材の残留応力形態の対照的な挙動については素材の組成及び表面硬度の違いが熱疲労力の発生挙動に大きく影響を与えていることが推察される。

このように素材の組成及び機械的特性の異なる金型鋼において、熱疲労挙動の違いはS. Malm³¹⁸⁾によると、熱疲労試験過程で発生する、クラックの形態が異なることを指摘している。すなわち、改良材の場合、クラックの成長と微細クラックの混在した状態を示すが、熱衝撃特性及び切り欠き靱性の向上した相当材の場合は微細なヒートチェックの存在が優先し、生地深くまで成長したクラックの存在が少ないことを示している。よって、両者の金型鋼の残留応力形態の違いは素材の持つ熱疲労特性の違いに起因するものと考えられる。

また、熱疲労試験後の各金型鋼断面について、クラックの発生数及びクラック分布の測定を行った。

図4-7は金型鋼の従来材及び改良材について、10000 サイクル熱疲労試験後における断面の10mm以内に存在したクラック数及びクラック分布測定結果を示す。

従来材及び改良材のクラック発生数は各素材の製造履歴により異なり、従来材は微細クラックから成長したクラックまで多数認められた。また、50 μ m以上に成長したクラックの存在が他の金型鋼に比べ多いことも明らかとなった。

また、改良材の結果は製鋼メーカーにより発生量が異なり、改良材(a)は改良材(b)に比べ微細クラックから成長したクラックまで存在するが、改良材(b)の場合は初期の微細なクラック(10~20 μ m)が多く認められた。

これらのクラック発生数の違いは各試験サイクル当りのクラック進展速度が素材により異なることに原因していることが明らかであり、田村ら⁴⁸⁷⁾の研究では切り欠き試験片でのクラック進展速度は素材の靱性及び硬度に依存することを指摘している。また、従来材は写真4-1に示したとおり、焼戻し組織内には層状偏析の存在が多く認められる。これらの組織を持った金型鋼をダイカスト金型に使用した場合、発生したクラックは靱性低下の著しいフェライト及びベイナイト組織等の結晶粒間を伝播しながら生地内部へと進展することになる。このような組織の存在はまた、クラックの伝播速度を促進させ、金型の破壊を誘発する原因となる。

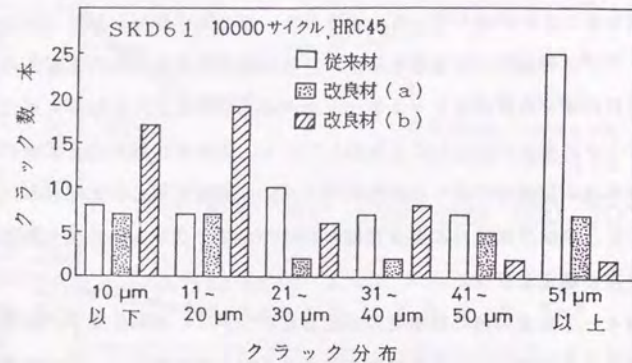


図4-7 熱疲労試験後の従来材と改良材のクラック分布

よって、従来材は改良材に比べ大きなクラックの発生が認められることになる。一方、改良材の場合、生地組織の結晶粒の微細化、圧延異方性の改善及び靱性の向上等による素材の改善が、クラックの成長を阻止している要因となっている。

熱疲労試験後におけるクラックの増殖速度は金型の健全性を著しく左右する要因となるが、従来材の場合、SEM観察における試験後の表面近傍の生地組織には結晶粒界の剥離及び微細なクラックの存在が認められた。これらの現象は熱サイクルの繰返しにより発生する熱応力の重畳が素材の機械的強度の違いにより異なることに起因するものと考えられる。

なお、表4-4は各金型鋼の熱疲労試験後における断面観察から認められた最大クラック深さの測定結果を示す。これらの結果からも明確なとおり、素材の品質が向上している、改良材及び相当材は従来材に比べ試験サイクル数の増加によっても、クラックの成長・進展が著しく抑制されることが明らかとなり、

これらの結果と残留応力測定結果等はよく一致した挙動が示された。なお、このクラック深さについて、試験した金型鋼の表面と中心部とを測定すると、最大クラックは中心部の場合が表面部に比べ大きい値となることが確認できた。このことは丸棒の場合、引き抜き加工時の塑性変形量は中心部と表面部とで異

表4-4 金型鋼の熱疲労試験後の最大クラック深さ

金型鋼の種類		試験サイクル数, Nf	最大クラック深さ, μm
従来材	a*)	13000	1800~1900
	b	18000	700~800
	c	18000	700~800
	d	10000	450~600
改良材 a		10000	250~350
改良材 b		10000	80~100
改良材 c		13000	200~300
相当材		15000	110~200

*) この結果は、従来材の焼なまし状態の素材である。
 なお、他の素材はすべて、焼入れ-焼戻し処理を行い、HRC45及びHRC48（相当材）としたものである。

なり、加工度は中心部が低くいために、結晶粒の粗大化及び不純物の集積部の存在が著しいことから、熱疲労特性が低下するためであると考えられる。

4. 3. 4 クラック発生状況の観察

熱疲労試験後の表面及び断面に認められた、クラックの発生形態を顕微鏡及びSEM観察した結果を写真4-2、(a)、(b)、(c)及び(d)に各々示す。

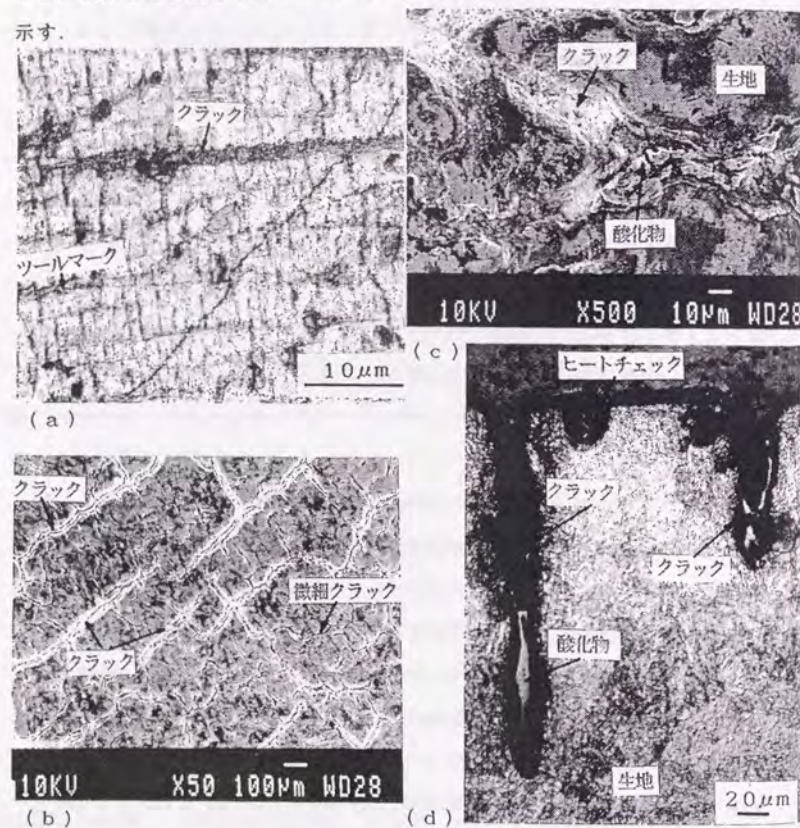


写真4-2 クラック発生状態の観察（顕微鏡及びSEM観察）

写真(a)、(b)及び(c)は表面の観察状態を示し、(d)は断面の状態である。表面のクラック発生状況は(a)～(c)の写真から明らかなように、クラックの発生は加工傷(ツールマーク)を起点として、成長していることが認められた。これらのクラックは熱疲労試験過程で徐々に成長し、表面の開口幅を増加させながら生地中に成長する形態をとるが、クラックとクラックとの間には新たに発生した微細なクラックが多数存在している形態をとることが認められた。また、(b)及び(c)において、クラックの内部には酸化物の形成が認められた。表面の酸化物は破壊され脱落するものと、密着しているものが混在した状態をとった。(d)の断面観察では、クラック内に形成した酸化物は生地内部に成長したクラック内にも存在していることが明らかとなった。この挙動は第2章の金型の表面及び断面観察において認められた状態と同様、酸化物の存在であることが確認できた。なお、酸化物の形成はヒートチェック等表面の薄層の微小な開口部内にも認められ、これらの形成はクラックの開口と同時に生地表面で発生するものと考えられる。

なお、クラックの成長は熱疲労試験過程での熱応力がクラック先端近傍の応力集中を誘発し、クラックの開口と同時に酸化物が開口部に形成することの繰返しにより進行する。また、酸化物の形成過程で、生地組成のFe及びCr元素の界面領域が酸化に伴い組成変化を引き起し、この領域の靱性低下を誘発させる。その結果、クラックは靱性低下領域に沿って内部に進展する形態をとるものと考えられる。

これらの観察から、熱疲労に伴う金型寿命低下はヒートチェック及びクラックの発生・成長が主要因となり、熱疲労特性の向上は生地組織の健全性を如何にして安定に維持するかによって大きく左右されることになる。なお、クラック内に存在した酸化物はクラック先端近傍では均一な形成状態を示すが、表面近傍はクラック中の酸化物が破壊・脱落した状態を示すことが断面観察の結果から明らかとなった。

4. 3. 5 金型鋼の溶損試験による重量減少量の関係

各金型鋼の溶損特性は溶融アルミニウム（ADC 12）中に浸漬した時の重量減少量の変化から評価を行った。

表4-5は金型鋼の従来材、改良材及び相当材について、43.5時間まで浸漬した時の重量減少量を各々示す。従来材及び改良材においては浸漬初期から重量減少量は増加し、浸漬時間の経過に伴い、ほぼ直線的に増加する傾向を示した。溶損現象は金型鋼表面と溶融アルミニウム（ADC 12）との冶金的な反応性に大きく左右される。金型鋼の反応形態は、第3章に示したように、3種類の反応形態が認められるが⁴¹³⁾、本実験に用いた金型鋼の場合は全面的な溶損形態を示すことが多かった。また、金型鋼の改良材（a）の重量減少量は改良材（b）のそれに比較して、約2倍の値となり、素材品質及び成分の微妙な違いが耐溶損性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。また、相当材の重量

表4-5 金型鋼の溶損試験結果

	種 類	重量減少量 mg/cm ²
金 型 鋼 SKD61	従 来 材	1 1 4 0
	改良材（a）	6 3 0
	改良材（b）	3 8 0
	相当材（c）	2 8 0

試験方法：Al保持炉，ADC12，溶湯温度，680℃，
浸漬時間：43.5 h

減少量は他の金型鋼に比べ、著しく低いことが認められた。溶損特性のこのような違いは、製鋼メーカーにより、素材組織の健全性及び表面酸化物の形成状態等の違いに起因しているものと考えられる。

本試験の場合、静止溶融アルミニウム中に浸漬しているが、溶損試験後の直径58mm面には溶損状態が溶湯の流動による縞状の凹凸の存在が認められた。よって、静止溶湯においても、溶湯の対流が発生しているものと考えられ、実験中では溶融アルミニウムとの反応により表面に形成した金属間化合物が脱落、再形成が繰返され、溶損が進行するものと考えられる。

4. 3. 6 金型鋼の熱疲労挙動の検証と実験結果の対応性

金型鋼の熱疲労試験過程における残留応力測定結果とヒートチェック及びクラック発生数並びにクラック分布測定等の研究成果に基づき熱疲労挙動の検証を試みる。図4-8は本実験に用いた各種の金型鋼における、熱疲労試験サイクル数（Nf）と単位面積当りのクラック総長（C）との関係を両対数で示している。

これらの結果は従来材を除く、他の金型鋼には約1000サイクル近傍を境として、直線の勾配が異なる傾向を示した。試験初期から1000サイクルまでは直線の勾配が約1.0程度を示し、それ以降では約0.2～0.5程度の勾配となることが認められた。試験初期における、勾配の増加は表面の熱ひずみの重畳から、微細クラックの発生が著しいことに起因している。このことは、残留応力測定時に認められた、圧縮応力の低下域から安定域となるサイクル数とも対応した傾向を示しているものと考えられる。

よって、1000サイクル程度まではクラックの増殖率の勾配が大きくなる。なお、従来材は試験初期から微細クラックの発生が起り、それらのクラックが徐々に成長する機構をとるために、変曲点が存在しないものと考えられる。

試験初期過程では各金型鋼の改良材及び相当材のクラック発生サイクル数は

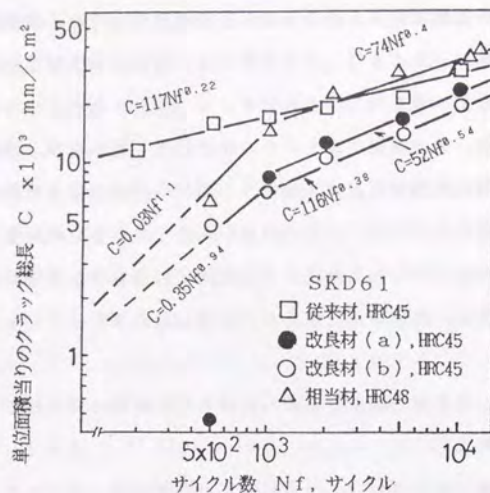


図4-8 試験サイクル数とクラック発生数との関係

100サイクルから500サイクル程度の間で観察されている。このことは試験初期において、表面近傍の加熱-冷却熱サイクルに伴う表面の塑性変形が著しく、新たなクラックが増加するためであり、1000サイクル以降は新たなクラックの発生もわずかに認められるが、むしろ、クラックの成長及び生地中への進展過程に対応する挙動が優先することから、直線の勾配が低下するものと考えられる。

熱疲労強度に関する評価は熱サイクル過程での塑性ひずみの発生と破壊までの繰返し数との関係で行うことができると考えられる。Coffin-Mansonら⁴¹⁵⁾は熱疲労挙動について、4-3式に示す実験式を提案している。

4-3式は熱サイクルの繰返し数とその過程で発生する素材の塑性ひずみ量との関係を示し、塑性ひずみ量の増加に伴い、クラックの発生を誘発させる。

$$Nf^n \epsilon_p = Z \epsilon_f \quad \text{---- (4-3)}$$

ここで、Nf: クラック発生サイクル数、

ϵ_p : 塑性ひずみ量、

ϵ_f : 破壊変形ひずみ量

n: 係数 ($0 < n < 1$)、一般に0.5を提案している。

Z: 係数 ($0 < Z < 1$)、Coffinは0.5を提案している。

この4-3式の両辺を対数で表し、移項すると、4-4式となる。

$$n \ln Nf = \ln Z + \ln (\epsilon_f / \epsilon_p) \quad \text{---- (4-4)}$$

4-4式の第3項を $C = \epsilon_f / \epsilon_p$ ---- (4-5) とおくと、

$$n \ln Nf = \ln Z + \ln (C) \quad \text{---- (4-6) と表される。}$$

4-6式は熱疲労試験過程での繰返し熱サイクル数と熱ひずみ(温度勾配)との間には比例関係が成立することを示している。ここで、nは直線の勾配を、 $\ln Z$ は切片を示す。

S. Malmら⁴¹³⁾は4-4式の第3項、 $\ln (\epsilon_f / \epsilon_p)$ の塑性ひずみ項(分母)を温度勾配と金型鋼の加熱-冷却時における、熱応力により発生する熱ひずみと加熱及び冷却に発生する素材のひずみ量を考慮して解析を試みている。(第3章、3-25式)。よって、この第3項はクラックの発生を示す項と考えられる。

そこで、本研究の単位面積あたりのクラック総長をこの項に対応させ各係数を計算から求めた。

これらの結果から金型鋼の熱疲労挙動を解析すると、1000サイクル以前の勾配 n は0.9~1.1程度の値を示し、それ以降の勾配 n は0.2~0.5程度の値を各金

型鋼において示した。このことは Coffin-Manson⁴¹⁵⁾により提案された、係数値、 n が $0 < n < 1$ としている値（一般に0.5としている）とよく一致した結果が得られた。なお、切片 $\ln Z$ の値は勾配値、 n と同様な値をとるとしているが、本実験結果の場合、1000サイクル以前では従来材を除き、 $Z = 0.9 \sim 0.03$ 程度の値を示すが、1000サイクル以降の直線を外挿すると、大きな値となった。この切片、 Z は実験条件に関する係数であり、Coffin はこの値を引張試験の破断伸びから求め、熱疲労試験の場合、 $Z = 1/2$ がよく実験式に良く一致するとしている。

それらの結果から考えると、試験初期段階においては本結果もよく一致するが、1000サイクル以降の挙動が説明できない。これらの理由として、熱疲労試験過程でのクラック発生数の測定は顕微鏡観察で認められたクラックを計数していることから、非常に微小なクラックの測定が困難であること及び酸化物の存在が測定値に微妙な影響を与えているためと考えられる。

なお、今後より精度の高い測定方法等について検討しなければならないと考えている。

しかし、本結果は金型鋼における、熱疲労挙動及び金型鋼の寿命挙動に関し多くの有益な知見が得られ、今後、ダイカスト金型等加熱-冷却熱サイクルを伴う、寿命評価には本研究結果が有効に活用されるものと考えられる。

4. 3. 7 金型鋼の溶損特性に関する表面挙動の考察

ダイカスト金型鋼の溶損挙動については、金型鋼表面と溶融アルミニウムとの反応性が重要な要因となることから、溶損試験後の金型鋼の改良材について、表面近傍での溶融アルミニウムと金型鋼との反応性を検討した。

図4-9は溶損試験後の表面の元素分析結果を、断面観察写真と対応させて示している。なお、この結果は溶融アルミニウムを除去しない状態を示している。最表面近傍には溶融アルミニウム（ADC12）の付着が認められるが、その直下には溶湯成分であるAl及びSi元素と金型鋼成分のFe及びCr元素との反応に

より形成した、金属間化合物の存在が認められた。この領域の金属間化合物はFe-Al-Si系金属間化合物の形成が考えられる。なお、ADC12は高Si系（第3章、表3-3）であることから、新家⁴¹⁶⁾は約800℃の溶湯に浸漬した時に形成される、化合物は $FeAl_3$ であると報告している。

しかし、Al-Fe-Si系3元状態図⁴¹⁷⁾では680℃近傍には $FeSiAl_3$ 金属間化合物が優先して形成されることが考えられる。なお、高温域でのAl-Si-Fe系に認められる、金属間化合物は Si 、 $Fe_3Si_2Al_{12}$ 、 $FeSiAl_3$ 及び $FeAl_3$ 等が存在する可能性もあるが、本結果による、相対積分強度値から求めた金属間化合物領域の濃度はSiが10~20%、Alは30~40%、Feは20~30%及びCrは1~3%となり、市川⁴¹⁴⁾らによって求められた値とよく一致する傾向を示したことから、生地との境

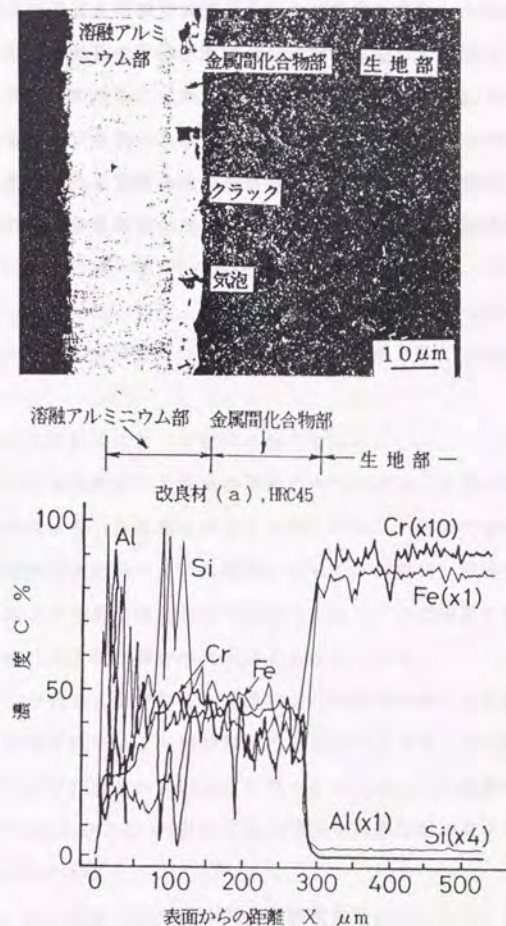


図4-9 溶損試験後のXMA分析

界近傍に形成する金属間化合物は FeSiAl_3 であると考えられる。

なお、金属間化合物中に認められるFe及びCr元素の存在は金型鋼からの金属成分が溶出し、溶湯と反応した結果である。

また、金属間化合物領域にはクラック及び気孔等の欠陥の存在が多く認められた。溶損試験過程ではこれらの欠陥が金属間化合物領域を剥離させ、面脱落を起こす。よって、溶損量の増加はこの機構の繰返しにより、徐々に金型鋼表面全体が消耗するためと考えられ、この機構を如何に防止するかが溶損特性を向上させる重要な課題になると考えられる。それらのことから、相当材の耐溶損性は他の金型鋼に比べ良好な結果が得られ、溶損の発生を嫌う、オーデオ機器等の精密部品の金型への適用には効果が発揮されるものと考えられる。

第4.4節 本章の総括

ダイカスト金型鋼の熱疲労挙動及び溶損特性について、熱疲労試験及び溶損試験から各種の検証・追求を行ってきた。

金型鋼の品質向上はめざましく、従来の素材から新たな特性を付加した素材等が開発されている。本結果はこれらの背景を考慮して、現在までの間に開発された各種の金型鋼の諸特性を含め、熱疲労挙動等の特性を相互に比較検討してきた。これらの結果は金型鋼の寿命向上及び評価技術の進歩を促進させることとなり、ダイカスト鑄造企業が抱えている諸問題の解決にとって、工業技術の発展に大きなインパクトを与える成果であり、工学的にも熱疲労試験評価手法はセラミックス等の複合材料の熱疲労挙動の解明等に有用性が認められ、適用領域の拡大が図られようとしている。また、時代的な背景と技術の変化に対応した、金型鋼の寿命評価に関する研究成果は関係業界に技術情報として有効に活用されるものと考えられる。

本章で得られた研究成果を要約すると、下記のとおりである。

- 1) 熱疲労試験過程での表面残留応力測定結果において、測定した金型鋼は圧縮応力状態で推移することが明らかとなった。しかし、有限要素法による解析では、加熱-冷却熱サイクル過程において、加熱時に圧縮応力、冷却時に引張応力の発生が認められていることから、この繰返しが金型鋼の熱疲労挙動に大きな影響を与えていると考えられる。
- 2) 金型鋼の改良材について、温度勾配を変化させた熱疲労試験での残留応力の検討では、温度勾配の低下（加熱温度の低下）によって、残留応力は高サイクル領域まで開放されないことを明らかにした。この圧縮応力差（ $\Delta\sigma$ ）は約 10kgf/mm^2 となり、熱ひずみの発生が温度勾配の低下により低下することを明らかにした。
- 3) 金型鋼の従来材、改良材及び相当材の熱疲労試験結果から、クラックの発生サイクル数は従来材の場合100サイクル、改良材及び相当材200～

500 サイクル程度となることが認められた。この結果は素材品質の向上により、クラックの発生サイクル数が高サイクル側に移行し、近年開発された金型鋼は従来材に比べ約5倍、寿命の向上が達成されることを明らかにした。

また、クラックの発生形態は相当材の場合、表面の薄層領域に存在するヒートチェック形態をとり、従来材及び改良材はヒートチェックとクラックの混在した状態を示し、クラックは生地内部まで成長することを明らかにした。

- 4) クラック分布の測定では、従来材と改良材とで、発生形態が異なり、クラック長さも改良材が従来材に比べ少ない傾向を示した。このことは、素材の品質向上に起因した結果と考えられる。
- 5) 単位面積当りのクラック総長と試験サイクル数との関係は各金型鋼ともに、1000サイクル以降では Coffin-Mansonの提案した、熱疲労強度式の勾配 ($0 < n < 1, n = 0.5$) と本結果から得られた勾配, n は $0.2 \sim 0.5$ 程度となり、よい一致を示した。このことから、クラック発生数は塑性ひずみと破壊ひずみとによる関係として示されることを明らかにした。
- 6) 溶損試験結果において、43.5時間浸漬した時の、重量減少量は相当材が最も良好な結果を示し、従来材の結果と比較し、約4倍の耐溶損性を示した。また、改良材の溶損性は素材の製造メーカーの違いにより異なり、相互の違いは2倍程度の相違のあることが認められた。
- 7) 溶損試験後の改良材のXMA分析では金型鋼と溶融アルミニウムとの境界に FeSiAl_3 の金属間化合物の存在が認められた。また、この金属間化合物と生地との境界にはクラック及び気孔等多くの欠陥が存在し、非常に不安定な界面になっていることが明らかとなった。よって、金型鋼の溶損はこの領域から面脱落が発生し、金属間化合物の脱落・再形成の繰返しが大きな要因となることを明らかにした。

参 考 文 献

- 401) ウッデホルム(株)技術レポート(1989)。
- 402) 大同特殊鋼(株)技術レポート(1989)。
- 403) 日立金属工業(株)技術レポート(1989)。
- 404) L-A. Norstrom and L. Jonson; New Premium Die Steel for the 1990S, Die Casting Eng., Jun/Feb. (1988)12.
- 405) 奥野利夫: 最近のニーズに対応した新しいアルミニウムダイカスト型用鋼アイソトロピーパートⅡを中心に、日立金属工業(株)技術レポート。
- 406) 西村富隆; 熱間金型用鋼の基礎特性, 特殊鋼, 27, 12(1978)1.
- 407) 田村 康, 奥野利夫; 最近のダイカスト用金型材料, 鋳物, 62, 12 (1990)1008.
- 408) 米谷 茂; 連載講座, 残留応力(5) - 切削・研削加工における残留応力の発生 -, 機械の研究, 38, 5(1986)75.
- 409) 藤原達雄; 鋼のヒートチェックについて, 日本金属学会会報, 21(1957)73.
- 410) L-A. Norstrom; Influence of Various Parameter on Heat Checking, 日本ダイカスト会議論文集, 10月(1990)JD90-01.
- 411) A. Schindler, A. Kulmborg and J. H. Stuhl; Thermal Fatigue of H-13 in Die Casting Application, 9th SDCE, Jun. (1977)G-T77-065.
- 412) M. E. Hilley et al; Residual Stress Measurement by X-ray Diffraction, SEA Handbook, SEA. (1971)J784a.
- 413) S. Malm and L-A. Norstrom: Metal Related Model for Thermal Fatigue to Tool steels in Hot-Work Applications, Metal Science, Sep. (1979)544.
- 414) 市川二郎, 須藤興一, 大木武博, 河辺訓受: 溶融Al合金の高速流動条件下におけるSKD61の溶損挙動について, 電気製鋼, 60, 4(1989)343.

- 415) S.S.Manson: Thermal Stress and Low Cycle Fatigue, McGraw-Hill, N.Y. (1966) 185.
- 416) 新家光雄, 上田淑完: 溶融アルミニウム-珪素合金による鉄合金の溶損に及ぼす流動の影響, 鋳物, 54, 8(1982) 45.
- 417) ASM: Metal Handbook, 8(1973) 394.

第 5 章

PVD・CVD 処理

金型鋼の寿命評価

第5章 PVD・CVD処理金型鋼 の寿命評価

第5.1節 緒言

第4章では各種の金型鋼における熱疲労挙動及び溶損特性等について追求・検証を行った。これらの成果から、金型鋼素材の製造履歴、品質及び素材への温度勾配の負荷状態等の違いがヒートチェック及びクラックの発生形態、残留応力の変化等に与える影響の大きいことを明らかにし、金型鋼の寿命向上に関わる諸現象の解明及び適用企業への技術指針等について提案した。

しかし、ダイカスト関係技術の進歩に伴い、ダイカスト製品に対する高品質化等の諸要求がますます厳しくなり、金型鋼の持つ熱疲労特性だけに依存している状態では、操業中の金型を安定に維持することが難しい状況となってきた。

そこで、ダイカスト鑄造企業ではPVD(Physical Vapor Deposition, 物理的蒸着法)及びCVD(Chemical Vapor Deposition, 化学的蒸着法)等をダイカスト金型及び鋳抜きピン等に適用して、金型寿命向上を図ろうとする気運が強くなってきた。これらの状況を考慮すると、各種の皮膜処理金型鋼及び鋳抜きピンに対する寿命評価はダイカスト金型等の品質安定化を図るうえで重要な研究課題になると考えた。なお、これらの寿命評価試験をとおして得られる成果についてはダイカスト金型等の適用領域の拡大に限らず、PVD・CVD処理した各種の機能部品等が耐熱性等を要求される部位に適用された場合の評価にも充分な技術情報を提供することが可能になると考えられる。

よって、皮膜の熱的な物性の解明及び熱疲労挙動は工学的にも、工業的な観点にたっても大きな意義を持つものと考えられる。なお、PVD・CVD処理は多くの工業材料に利用され、機能性の付与及び付加価値を高める手段として各種の有用性が認められている。また、PVD処理皮膜は切削工具、冷間金型、時計、眼鏡、スポーツ用具及び装飾製品等に用いられ、耐摩耗性、耐焼付き性、耐食

性及びカラー化等の機能性が向上し、利用度が高い。また、CVD 処理皮膜は各種の金型、ピン、ドリル、化学機器等の広い分野の工業製品に応用され、耐磨耗性、耐焼付き性及び耐食性等の向上に大きく寄与している。しかし、これらの各皮膜は一般的に硬度が高く、皮膜厚さが薄いこと及び皮膜の剥離による摺動部等のかじりが発生する等の欠点があり、適用領域が限定されていた。

ダイカスト鑄造の場合、冷間金型等と異なり、加熱-冷却熱サイクルが処理表面に負荷されることから、従来から行われていた評価方法（摩耗試験及び引っかかり試験方法等）による結果では、ダイカスト金型等に適用した場合、皮膜本来の機能及び性能を発揮できるか否かの判断が難しいと考えられる。また、PVD・CVD処理技術及び処理方法等の多くは比較的近年になって確立された技術領域であることから、皮膜と素材との密着性の解明、形成皮膜の品質及び皮膜の物性等が明確にされていない。特に、ダイカスト金型のような、機械構造部品に使用したときの皮膜の健全性及び適用技術については、従来から報告が少なく、本研究は試行錯誤的な状態で各種の寿命評価試験を行った。

Martichら⁵⁰¹⁾はH-13熱間金型工具鋼にCVD 処理によって数種の皮膜を形成し、それらの皮膜特性を耐磨耗性及び密着性等から検討しているが、熱サイクルを負荷した状況における評価は行っていない。また、Liら⁵⁰²⁾は高周波加熱方式での窒化処理及び浸炭窒化処理層表面の熱サイクル過程における表面処理層のクラック発生挙動をSEM 観察から行っているが、熱疲労挙動の詳細な検討はされていない。新井ら⁵⁰³⁾はTD (VC) 処理した金型鋼の皮膜の健全性を検討しているが、これらの結果においても、摩耗試験による評価及び錆抜きピン等の使用寿命についての報告が多い。このように、現在においても、ダイカスト金型等への表面処理材の熱疲労挙動及び溶損特性等については系統的に検討された報告は非常に少なく、処理技術及び現場への適用が優先し、各皮膜性状等の評価技術が遅れており、不明確な点が多い状況である。

そこで、本研究はPVD・CVD処理した金型鋼の熱疲労挙動及び溶損特性について試験を行い、各種の皮膜処理金型鋼の加熱-冷却熱サイクル過程での寿命評

価手法の確立及び皮膜層の挙動解析等を主目的として検証・追求を試みた。また、得られた成果に基づき、数種の皮膜について、金型及び錆抜きピンに処理を行い、各ダイカスト鑄造企業で実証試験を実施し、寿命評価試験結果と実証試験との対応性について追求した。このような、工業への適用技術はこの研究における評価法の妥当性が検証できることにもなり、寿命評価法の確立は関係業界に大きく寄与できるとものと考えた。

第5. 2節 実験方法

5. 2. 1 PVD・CVD皮膜組成及び処理方法

本試験に用いた皮膜処理前の素材は熱間金型工具鋼 (SKD61)であり、素材寸寸及び形状は既に、第3章、図3-4に示したように、直径 58mm厚さ20mmの円筒形状のものである。この金型鋼の試験面はエメリー紙により 600番まで研磨を行い、その後、焼入れ-焼戻しの光輝熱処理（表面酸化の無い、処理前の表面と同様な表面を得る熱処理、通常、冷却に窒素ガスを用いている）を施し、素材硬度を HRC45に調整した。なお、エメリー研磨後の試験面の表面あらさは第4章、図4-3に示したが、最大表面あらさは $0.8\mu\text{mRmax}$ 程度であり、平均表面あらさは $0.04\mu\text{mRmax}$ 程度であることを確認している。このような表面状態を持った金型鋼に各種の皮膜処理を行った。

PVD・CVD処理は熱処理後、金型鋼試験面をバフ研磨及び脱脂した後、全面に各組成の表面処理を行った。なお、各種のPVD・CVD処理は専業メーカーに依頼し、通常の工業製品に処理する方法・条件で行い準備した。表5-1に各表面処理の皮膜組成とその膜厚を示す。表中からも明らかなように、各皮膜の膜厚は処理方法、皮膜組成及び処理メーカーにより各々異なるが、通常のダイカスト金型及び錆抜きピンにはこのような膜厚が用いられている。一般に、加熱-冷却熱サイクルを伴う金型等に用いる場合、皮膜厚さは5~10 μm 程度の膜厚が耐剥離

表 5-1 各表面処理金型鋼の皮膜組成と膜厚

処 理 方 法	PVD		CVD				
	TiN	CrN	TiN	TiC	W ₂ C	TD (VC)	TiCN
膜 厚 μm	2.0	1.4	3.2	5.6	8.5	8.5	7.2
処 理 方 法	CVD						
	TiC-TiN		TiC-TiCN-TiN(a)		TiC-TiCN-TiN(b)		
膜 厚 μm	8.7		5.0		4.7		

性及び耐割れ性にとつて有効であることが知られている⁵⁰⁴⁾。そこで、工業的に使用する目的で処理された各種の皮膜における寿命評価は実戦的であり、ダイカスト金型等へ適用することを考慮すると意義あるものと考えられる。

なお、PVD・CVD処理方法についての認識は今後の研究過程及び皮膜挙動の解析にとって重要と考えられることから、ここにおいては各皮膜の処理方法について概観する。

PVD 処理は真空中の放電現象を利用して、蒸発金属をイオン化した後、加速して被蒸着物質に蒸着する方法である。本試験に用いたTiN及びCrN皮膜はイオンプレーティング法の中のARE法⁵⁰⁵⁾ (Reactive Evaporationの略)により処理されたものである。PVD処理の一般的な皮膜形成は50～600℃の温度範囲で可能となるが、膜の密着性等を考慮すると、被蒸着物質の処理温度は高温領域がよいとされている。本研究に用いたTiN及びCrN皮膜の形成はTi及びCr金属を電子ビームにより溶融・蒸発させ、イオン化した状態にして、反応ガス(N₂, NH₃)を炉内に導入し、各皮膜を形成させる。その時の反応は下記に示される。



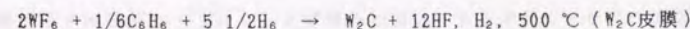
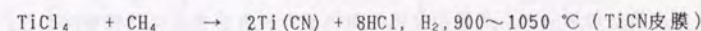
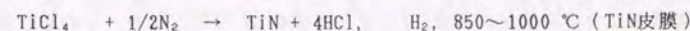
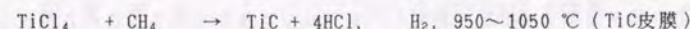
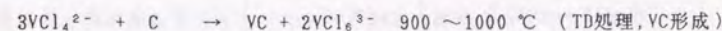
一方、CVD 処理は皮膜組成により処理方法は各々異なるが、一般的には処理

素材を 900～1050℃に加熱後、反応ガスを挿入して、素材表面に各種の皮膜を形成する方法が多い。この方法では高温に被処理素材がさらされることになり、素材の変質、変形及び強度の低下等の問題が発生する。そこで、大型で複雑な形状を持つダイカスト金型の場合、処理後の金型は寸法変化が許容値以上(処理後の変形限度は2/100～5/100mm程度)になることが多く、主として、鋳抜きピンを対象にして処理されている。また、皮膜処理後は処理素材を焼戻し処理により、金型鋼の使用目的の硬度に調整し、各処理部品として使用している。TD⁵⁰³⁾ (Toyota Diffusion Processの略、組成はVC) 処理の場合、処理温度範囲は他のCVD処理と同様、900～1020℃近傍で行うが、反応は中性塩浴中に炭化物形成元素を添加して、素材表面に炭化物を形成する方法をとっている。また、W₂C処理⁵⁰⁶⁾は約500℃近傍の温度領域で皮膜形成が行われることから、素材の変形、ひずみの発生及び変質が少ない利点がある。そこで、ダイカスト金型等、複雑な形状のものにも処理が可能となり、CVD 処理の中で金型に処理できる唯一の皮膜である。

特に近年、CVD 処理皮膜の多くはダイカスト金型及び鋳抜きピンに用いられ、多くの実績を獲得してきているが、皮膜の特性が処理メーカーにより各々異なることから、使用企業間で得られる寿命のばらつきが大きいことも皮膜処理の抱えている問題になっている。

なお、各CVD処理の反応形態を下記に一括して示す。また、図5-1にCVD処理の代表的な装置⁵⁰⁷⁾の概要を示す。

また、上述した皮膜の他に、近年、TiC(表面側)-TiCN-TiN(生地側)等の



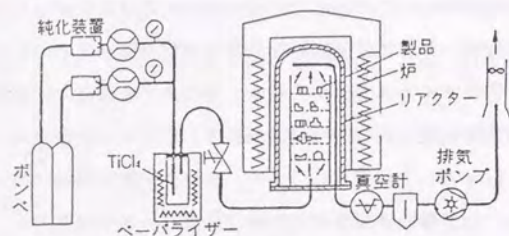


図5-1 CVD処理装置の概要図

複合皮膜が開発されている。これらの複合皮膜は、今後、機能性向上を指向する電子部品及び構造材料への表面処理法として、大きな発展が望める領域であり、各表面処理メーカーでは需要に応じた各種の機能性皮膜を開発している状況である。

5. 2. 2 熱疲労試験方法及び溶損試験方法

各種の皮膜処理金型鋼の熱疲労試験は加熱-冷却の繰返し熱サイクルを負荷される操業状態を想定し、1サイクルを加熱時570℃、135s 保持及び冷却時、100℃、5s 保持とした熱サイクルを各皮膜処理金型鋼表面に負荷させ、各皮膜の熱疲労特性を検討した。また、熱疲労試験過程での皮膜面に発生したヒートチェック及びクラックの評価方法は各サイクルごとに皮膜処理面を金属顕微鏡により同一倍率（×200）で撮影し、得られた写真からクラック長さ測定し、単位面積当たりのクラック総長（C）として求めた⁵⁰⁰⁾。なお、この値と試験サイクル数との関係から各種の皮膜の耐熱疲労特性を相互に比較検討した。また、皮膜面のクラック発生サイクル数は各試験サイクルごとに試験面を顕微鏡によ

り観察し、クラックの発生が認められた時点のサイクル数とした。なお、各種の皮膜処理金型鋼における熱疲労試験過程でのクラック数の測定は第3章、3. 2. 3項、図3-5に述べた方法に準じて行った。

また、溶損試験は各種の皮膜について、熔融アルミニウム中（ADC12、680℃）に皮膜処理金型鋼を浸漬する方法によって行い、各浸漬時間に対する重量減少量（投入前と投入後の重量差を浸漬全表面積で除した値）との関係から各種の皮膜について評価した。

5. 2. 3 熱疲労試験過程でのPVD皮膜面の残留応力測定

TiN及び CrN 皮膜処理金型鋼と無処理金型鋼について、加熱-冷却熱サイクルを負荷した時の熱疲労試験過程における金型鋼側の残留応力はX線残留応力測定法により測定した。なお、PVD・CVD処理における各皮膜の結晶構造の解析はX線回折法を用いて行い、残留応力測定は表5-2に示すX線残留応力測定

表5-2 X線残留応力測定条件

残 留 応 力 測 定 条 件		
対 陰 極	Cr, Cu Kα	応力定数: $K = (-E/2(1+\nu)) \cdot (\pi \cot \theta_0 / 180)$ $\text{kgf/mm}^2/\text{deg}$, $E: 2.1 \times 10^4 \text{ kgf/mm}^2$, $\nu: 0.28 \theta_0: 156.08^\circ$, $\alpha \text{ Fe}(211)$ を使用. $K = -30.33 \text{ kgf/mm}^2 \text{ or}$ -297.2 MPa
フィルター	V, Ni	
管 電 圧	35 kV	
フィラメント電流	20 mA	
走 査 速 度	4 deg/min	
照 射 面 積	2 × 2 mm ²	
時 定 数	2 or 5 s	
ψ 入 射 角	0, 15, 30, 45°	

条件で行った。PVD処理皮膜は膜厚が薄く、皮膜直下の素材（SKD61）の α Fe回折線が明確に認められた。そこで、各皮膜と生地との熱疲労試験過程で発生する応力が素材表面にどのように影響を及ぼすかを α Fe(211)回折面の残留応力測定から検討した。この理由は、各皮膜のX線応力定数（弾性定数及びポアソン比）が明確にされていないためである。しかし、一部の皮膜については、高角度側に認められた回折線を用い、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾きから、皮膜に存在する残留応力の推定を行った。これらの皮膜から得られた結果と無処理金型鋼の残留応力との結果を比較検討した⁵⁰⁹⁾。

5. 2. 4 PVD・CVD処理皮膜の観察

各種のPVD・CVD皮膜処理金型鋼の熱疲労試験及び溶損試験過程及び試験終了後の試験面及び断面については、皮膜の挙動、ヒートチェック及びクラックの発生状況を金属顕微鏡やSEMにより観察した。また、断面領域の皮膜の挙動についてはSEM観察及びX線マイクロアナライザ分析（XMA）等により検証を試みた。

第5. 3節 実験結果と考察

5. 3. 1 皮膜面のX線回折による組成解析

PVD・CVD処理した金型鋼（SKD61）の各種の皮膜について、X線回折法により測定して得られた回折図形を図5-2（a）～（g）に各々示す。

（a）及び（b）はPVD処理したTiNとCrN皮膜の結果を、（d）～（g）はCVD処理皮膜を各々示す。これらの皮膜の膜厚は前者が2.0 μ m及び後者は1.4 μ mと膜厚が薄いために、金型鋼の α Fe回折線が明確に認められた。また、TiN(220)面の積分強度はTiN組成によるJCPDS値⁵¹⁰⁾に比べ弱く、本実験に用い

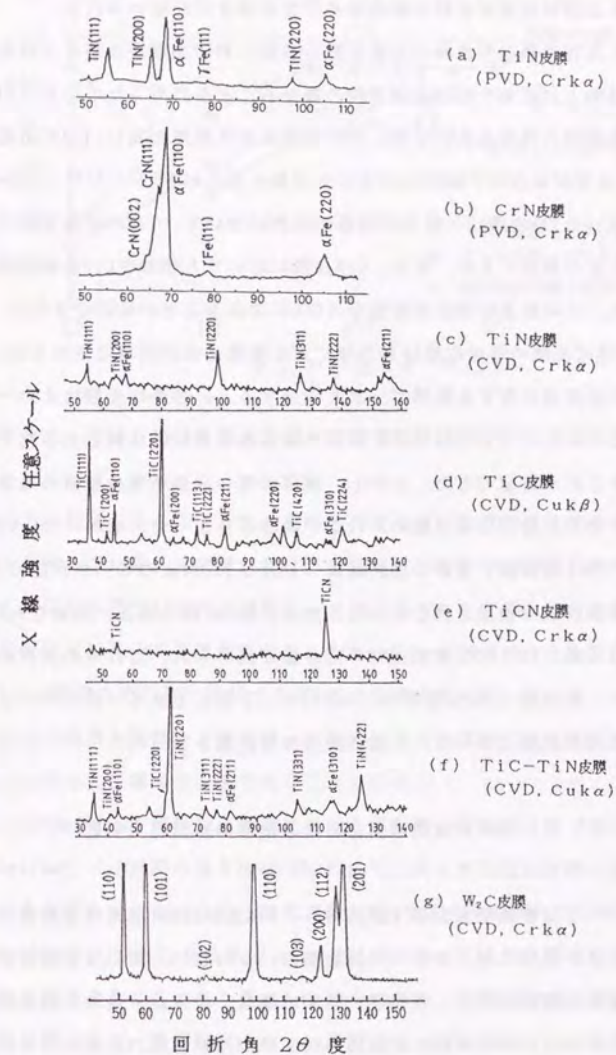


図5-2 金型鋼に形成した各皮膜のX線回折図形

たTiN 皮膜は皮膜形成時の結晶成長に方位依存性が認められた。

PVD 処理皮膜は形成時の放電状態、基盤への印加電圧及びガス圧等により、被処理物上に成長する結晶面方位の異なることが認められている。TiN 皮膜は皮膜形成時の処理条件により、TiN 皮膜に比べ硬度の高い、 Ti_2N 組成の形成とTiN組成等が混在して認められることは知られている^{511), 512)}。しかし、本試験で用いたTiN皮膜はX線回折図形の解析において、TiNの組成を持った皮膜であることが確認できた。また、CrN皮膜においても明確なCrN組成の回折線が認められ、この結晶は体心立方格子(BCC)であることが確認できた。

CVD処理皮膜の各回折線は各処理による皮膜組成が明確に認められ、JCPDSカードの各皮膜に対する標準ピークと照合すると、各処理皮膜はよい一致を示した。また、TiN、TiC 及びTiCN 皮膜の各結晶構造は共に面心立方格子(FCC)であることが確認できた。しかし、膜厚の厚い皮膜処理金型鋼の場合、生地(αFe)の回折線が明確に認められない場合が多かった。なお、TiC(生地側)-TiCN-TiN(表面側)皮膜の回折線はTiN及びTiC組成のピークが認められ、TiCN組成の回折線は検出されなかった。また、 W_2C 皮膜の場合、明確な W_2C 組成のみが認められ、TD(VC)皮膜はVCの回折線が認められ、これらの皮膜の結晶構造は共に、六方晶(HCP)を持ち、JCPDSカード値とも良く一致した。これらの各皮膜処理金型鋼について、各種の寿命評価試験を行った。

5. 3. 2 熱疲労試験過程における皮膜の残留応力挙動

図5-3は無処理金型鋼(改良材)、TiN及びCrN皮膜処理金型鋼の熱疲労試験サイクル過程における各々の試験面の、 $\alpha Fe(211)$ 面による残留応力とサイクル数との関係を示す。無処理金型鋼の場合、焼入れ-焼戻し熱処理を行っていることから、熱処理後の表面応力は $6.0 kgf/mm^2$ 程度の圧縮応力を示した。この金型鋼について、10 サイクル 程度の熱疲労試験を行うと、表面は圧縮応力が $37.0 kgf/mm^2$ と増加した。この変化は熱サイクルの繰返しにより試験面に発生

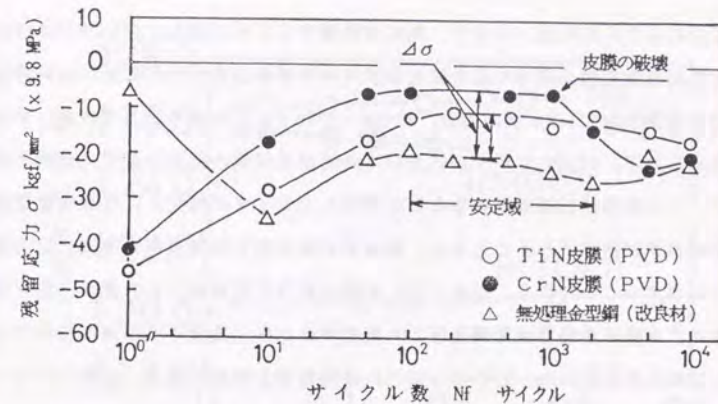


図5-3 PVD処理皮膜金型鋼の熱疲労試験過程での残留応力変化

した熱応力に起因するものであり、素材のひずみ量が熱疲労過程において増加することを示している。その後、サイクル数の増加に伴い、熱サイクルによる熱疲労に起因して塑性ひずみが増加し、クラックの発生に伴う応力の開放から圧縮応力が徐々に減少する傾向を示す。なお、50 ~ 2000サイクル近傍まで約 $20.4 kgf/mm^2$ 程度の応力値で推移するが、この領域は第4章、4. 3. 1項、図4-5に示す結果と同様な「安定域」に対応し、この領域で、金型鋼の表面にクラックの発生及び増殖が促進されることになる。

一方、TiN及びCrN皮膜処理金型鋼における試験前の残留応力はTiN皮膜の場合、 $50 kgf/mm^2$ 、CrN皮膜の場合は $40.8 kgf/mm^2$ と、共に無処理金型鋼の圧縮応力に比べ大きな値を示した。この圧縮応力差(500サイクルの応力で比較、TiN皮膜は $\Delta\sigma \approx 10 kgf/mm^2$ 、CrN皮膜は $\Delta\sigma \approx 14 kgf/mm^2$)は各皮膜の形成が金型鋼の生地を拘束することにより発生した応力であり、TiN及びCrN皮膜等を金型鋼表面に処理すると、熱膨張率の違いに起因して、約 $30 \sim 40 kgf/mm^2$ の拘束応力の発生が認められ、この圧縮応力差が金型鋼表面の自由変形を拘束し、試験前における無処理金型鋼とTiN皮膜時の金型鋼表面に発生する応力値の違いとし

て現れることになる。しかし、熱疲労試験サイクルの増加に伴い TiN及びCrN 皮膜処理金型鋼の場合の応力変化曲線は無処理金型鋼のそれに比べ低い圧縮応力で推移した。TiN皮膜の場合、約200～2000サイクルまで応力の明確な変化が認められず、10000 サイクルにおいて無処理金型鋼の応力に近づく傾向を示した。この現象は試験後期になると皮膜面にクラックが発生し、生地 of 金型鋼表面の拘束が緩和されることから、熱疲労試験過程での無処理金型鋼の応力挙動に類似することになる。なお、TiN 皮膜の応力変化曲線の応力値が一定となるサイクル数は無処理金型鋼及びCrN 皮膜等と比べ、高サイクル側へ移行することが明らかとなった。このことはTiN 皮膜処理金型鋼の場合、皮膜のクラック発生がCrN 皮膜のそれに比べ遅延されるためと考えられ、TiN 皮膜は加熱-冷却熱サイクルに対する耐熱衝撃性がCrN皮膜に比べ高いことを示唆している。

一方、CrN皮膜処理金型鋼の応力変化はTiN皮膜及び無処理金型鋼等と比べ低い圧縮応力で推移する傾向を示し、応力変化曲線は約50～1000サイクル近傍まで応力が顕著に変化しない状態となった。しかし、1000サイクル以降は圧縮応力が増加し、10000 サイクルで無処理金型鋼の応力と同様な値となる形態をとった。このサイクル数近傍でのCrN 皮膜はクラックの増殖・成長により金型鋼表面から皮膜の脱落が表面観察から認められている。そのために、皮膜による金型鋼への拘束力の影響が無くなり、無処理金型鋼の状態と同様な応力変化形態となるためである。これらの結果から、皮膜の組成及び皮膜と生地との熱膨張率の違いによつて、残留応力の発生形態が各々異なることが明確となり、皮膜処理した金型鋼における生地の残留応力測定結果からもヒートチェック及びクラックの発生状況及び皮膜の健全性を推定できることが明らかとなった。

また、試みに、各PVD・CVD処理皮膜の中で、比較的高角度側に回折線ピークが認められた皮膜（PVD処理のTiN、CVD処理のTiN及びTiCの各皮膜）におけるTiN（311）及びTiC（224）回折面について、各 ψ （ $\psi=0, 15, 30, 45^\circ$ ）角に対する 2θ 度との関係（ $2\theta - \sin^2\psi$ 線図）による傾きから応力発生状態を推定した。

図5-4は各皮膜の $2\theta - \sin^2\psi$ 線図を示す。この解析は $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の

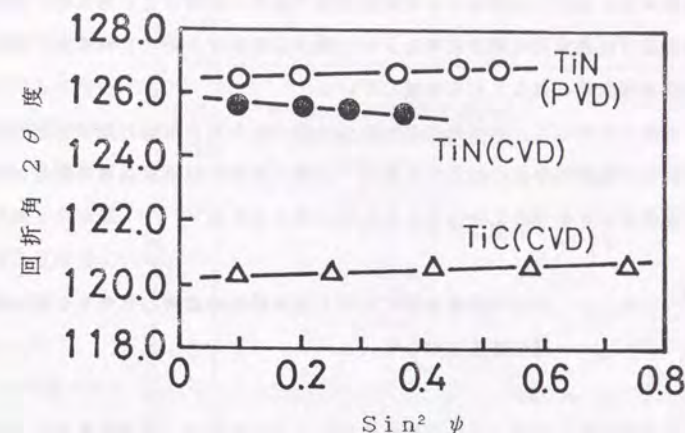


図5-4 各皮膜の $2\theta - \sin^2\psi$ 線図

傾きがひずみの発生状態を示すことに基づいている。PVD 処理の TiN皮膜及びCVD処理のTiC 皮膜は共に正の傾き（ $2\theta / \sin^2\psi$ = 約1.60～1.70）が認められ、これらの皮膜面には圧縮応力が、また、CVD処理のTiN皮膜は負の傾きを示し、引張応力の存在を各々示唆している。よつて、TiN皮膜（PVD処理）の金型鋼の残留応力測定においても、金型鋼と同様な圧縮応力形態で熱疲労試験過程の応力が推移することから皮膜の健全性が向上しているものと考えられる。

近年、皮膜形成に各種の処理方法（PVD 法、イオンプレーティング法、イオンドーピング法、スパッタリング法及びCVD 法等）が用いられ、機能性表面処理における皮膜面の評価技術に対する研究が盛んになってきている。なかでも、PVD 処理した皮膜のような薄膜の残留応力の解析等もX線回折法⁵¹³⁾、電子線回折法⁵¹⁴⁾及び超音波顕微鏡⁵¹⁵⁾等の評価機器を用いて行われる状況になってきている。入野野らは⁵¹³⁾皮膜の応力をX線回折法により測定し、皮膜の形成時に熱的な変化が生じる場合の見かけの応力は熱応力と皮膜に起因した応力との相互作用で発生するとしている。すなわち、温度勾配に伴う素材と皮膜の熱

膨張率差に起因した熱応力と皮膜形成時の皮膜の体積変化に伴う格子欠陥等の導入及び結晶成長の異方性等により皮膜内に発生する応力とが重畳されて、表面応力が認められることを指摘している。

このことから、本研究に用いた各皮膜の応力発生形態の違いは熱疲労試験過程での熱膨張率差に起因する影響と皮膜形成時の結晶成長及び転位等の格子欠陥等が大きな要因になっているものと考えられる。

5. 3. 3 熱疲労試験過程における皮膜処理金型鋼のクラック発生数及び発生頻度について

熱疲労試験は加熱-冷却の熱サイクルを各皮膜処理金型鋼に負荷し、温度勾配による熱応力の重畳から皮膜面に発生するヒートチェック、クラック発生の時期及びクラック発生頻度について検討する目的で行った。

クラック発生サイクル数、単位面積当りのクラック総長及びクラック発生頻度については各皮膜処理金型鋼の熱疲労試験における、各サイクルごとの試験面に発生したクラック総長と試験サイクル数との関係から求めた。なお、これらの結果を一括して表5-3に示す。表に示す単位面積当りのクラック総長は熱疲労試験を10000サイクルまで行ったときの結果を示し、これらの寿命評価試験における単位面積当りのクラック総長及びクラック発生頻度については第3章において既に提案した式を用いて行った。なお、図5-5にこれらの値を求めるための根拠となる試験サイクル数と単位面積当りのクラック総長との関係を示す。

PVD処理したTiN皮膜処理金型鋼のクラック発生サイクル数は約1000サイクルと、無処理金型鋼(従来材)の約1/10程度、PVD処理のCrN皮膜処理金型鋼の約1/100となり、熱疲労試験過程でのTiN皮膜は他の金型鋼等に比較して高い耐ヒートチェック性を示すことが明らかとなった。また、CrN皮膜の熱疲労試験過程での皮膜は約10サイクルからクラックの発生が認められ、1000サイクル

程度になると、皮膜面の表面脱落が著しくなることが明らかとなり、熱疲労試験過程での皮膜の健全性は悪いことが明らかとなった。

PVD処理のTiN及びCrN皮膜のクラック発生頻度

($\Delta C / \Delta \ln N_f$)を求めると、前

者は1.0、後者が5.7、無処理金型鋼(従来材)3.9及び改良材が2.8の各値を示し、TiN皮膜の耐熱疲労特性はCrN皮膜及び無処理金型鋼に比べ、単位面積当りのクラック総長は少なく、クラック発生頻度は低い値になることが明らかとなった。

一方、CVD処理及びTD処理した各種の皮膜処理金型鋼における、熱疲労試験過程及び10000サイクル後のクラック発生サイクル数、単位面積当たりのクラック総長及びクラック発生頻度の違いについて検討すると、クラック発生頻度の大きい値を示す皮膜はTiC、TD、TiC-TiCN-TiN(b)及び W_2C 皮膜等であり、クラック発生サイクル数はTiN及びTiC-TiCN-TiN(a)の皮膜が他の皮膜に比べ高サイクル側になることを示している。しかし、TiC-TiN皮膜のように、クラック発生サイクル数は50サイクルと初期に認められるが、クラック発生頻度はTiCN及び W_2C 皮膜に比べ低い結果を示す皮膜もあり、各皮膜の特性を詳細に検討したうえで、ダイカスト金型や鋳抜きピン等への適用が寿命向上及び金型等の品

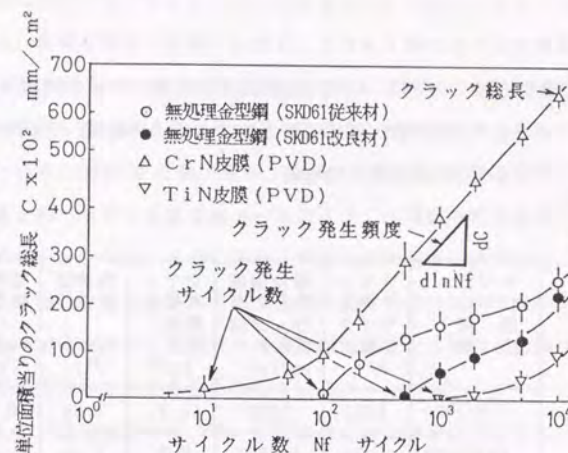


図5-5 熱疲労試験結果の解析方法

表5-3 PVD・CVD皮膜処理金型鋼の熱疲労試験後のクラック発生サイクル数, 単位面積当りのクラック総長, クラック発生頻度の結果及び各皮膜の特性値

PVD・CVD 処理 皮膜	クラック発生 サイクル数, Nf	単位面積 当りのク ラック総 長, C, mm/cm ²	クラック発生 頻度, dC/ lnNf	熱膨張 係数, ×10 ⁻⁶ /°C	縦弾性 係数, × 10 ⁴ kgf /mm ²	ビッカース 硬 度 HV
TiN(PVD)	1000	5000	1.0	9.30	2.56	1900-2400
CrN(PVD)	10	64000	5.7	2.30	----	1000-2000
TiN(CVD)	2000	2000	0.9	9.30	2.56	1900-2400
TiC(CVD)	10	26000	3.0	7.40	4.48	3300-4000
TiCN (CVD)	200	14500	1.2	8.10	3.52	2600-3200
TiC-TiN (CVD)	50	15000	0.9	----	----	-----
TiC-TiCN- TiN(a, CVD)	3000	1000	0.7	----	----	-----
TiC-TiCN- TiN(b, CVD)	500	17500	2.3	----	----	-----
W ₂ C(CVD)	500	20000	2.7	3.84*	5.36*	2300-2400
TD(VC)	10	60000	6.0	7.25	2.60	2800
金型鋼 従来材	100	24000	3.9	10.3	2.10	450(HRC45)
金型鋼 改良材	500	22000	2.8	11.6	2.10	450(HRC45)

* : W₂Cの値が不明のためWCの値を示す.

質安定化を図るためには必要であることをこの結果は示している. また, TiN及びTiN-TiCN-TiN(a) 皮膜等は他の皮膜と比較し, クラック発生サイクル数は高サイクルとなり, なおかつ, クラック発生頻度も低い. これらの皮膜は加熱-冷却熱サイクルの繰返し熱疲労過程においても, 最良の耐熱疲労特性を持つ皮膜である. また, TiN-TiCN-TiN 皮膜の場合, (a)及び(b)の2種類の皮膜について寿命評価試験を行ったが, 皮膜処理メーカにより, 各熱疲労特性値は著しく異なることが明らかとなった. このことは, 同様な皮膜組成に処理を行っても, 得られる皮膜の物性や性状は処理方法や条件の微妙な違いにより異なることを意味し, 実際の適用においては事前の皮膜評価結果をよく検討しなければ, 目的とする性能が発揮できないことを示唆している.

また, 後述するが, 溶損試験において, 耐溶損性が良好な結果を示した, TiC, TiC-TiN 及びTD等の各皮膜は初期サイクル(10, 50サイクル)から試験面にクラックが発生した. これらの皮膜は他の皮膜に比べ皮膜硬度が高く, 熱衝撃に対する耐割れ性の低下及び加熱-冷却熱サイクルによって発生した熱応力の繰返しに対する, 皮膜の靱性の低下等に起因して, クラックが初期サイクルで発生することが多い.

これらの実験結果に基づき, 表中に示した各皮膜の物理定数から, 熱疲労試験過程でのクラックの発生について考察を試みる. 各皮膜のクラック発生は熱疲労試験過程での皮膜と金型鋼の熱膨張率の違いにより発生する熱応力の影響が大きいのと考えられる. そこで, 各皮膜の熱膨張率と金型鋼のそれとの相互作用から表面に発生する熱応力について検討する. クラックが比較的初期の試験サイクルで発生する皮膜の熱膨張率を金型鋼の値と比較すると, 金型鋼(SKD61)の熱膨張率が $11.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ に対し, CrN(PVD)皮膜は $2.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, TiC(CVD)皮膜は $7.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, TD皮膜は $7.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 及びTiCN(CVD)皮膜は $8.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の各値⁵¹⁵⁾を示す. このことは金型鋼の熱膨張率に比較して各皮膜の熱膨張率差は約80%(CrN皮膜), 36%(TiC皮膜), 38%(TD皮膜)及び30%(TiCN皮膜)と大きいことが明確となる. 熱疲労試験過程での金型鋼の表面

は加熱時、表面の膨張により圧縮応力が発生し、冷却時には表面の収縮に伴い引張応力が発生する形態をとる。この繰返しの応力振幅（熱ひずみ振幅）から、金型鋼表面は熱疲労現象でクラック等の欠陥が発生し、寿命低下を起こす。しかし、皮膜処理金型鋼の場合、表面の皮膜と生地（金型鋼）との熱膨張差により発生する熱応力が皮膜の寿命を大きく左右する要因となる。よって、熱疲労試験過程によって発生する熱ひずみ、 ϵ_T は加熱-冷却熱サイクル時の温度勾配（ ΔT ）が支配的になると考えられる。

そこで、熱疲労試験過程での加熱-冷却熱サイクルを皮膜面及び金型鋼表面に負荷したときに発生する熱応力及び熱ひずみをPVD処理したTiN皮膜の金型鋼の残留応力測定結果を例にして発生機構の考察を行う。一般に温度勾配の存在する試験での熱ひずみ、 ϵ は下記の式によって表される。

$$\epsilon = \alpha (T_h - T_o) \quad \text{----- (5-1)}$$

ここで、 ϵ : 熱ひずみ
 α : 熱膨張率、 $1/^\circ\text{C}$
 T_h : 到達加熱温度（ $^\circ\text{C}$ ）
 T_o : 到達冷却温度（ $^\circ\text{C}$ ）

また、皮膜のひずみ、 ϵ_c と金型鋼のひずみ、 ϵ_m との相互作用により表面に発生する見かけの熱ひずみ、 ϵ_T は5-2式で現される。ここで、皮膜及び金型鋼のひずみは

$$\epsilon_T = \epsilon_m - \epsilon_c \quad \text{----- (5-2)}$$

$$\epsilon_m = \alpha_m (T_h - T_o) \quad \text{----- (5-3)}$$

$$\epsilon_c = \alpha_c (T_h - T_o) \quad \text{----- (5-4)}$$

5-2式、5-3式及び5-4式から、見かけの熱ひずみ、 ϵ_T は5-5式となる。

$$\epsilon_T = (\alpha_m - \alpha_c) (T_h - T_o) \quad \text{----- (5-5)}$$

また、5-5式にCoffin-Mansonの熱応力式、 $\sigma = (E / (1 - \nu)) \cdot \epsilon (T_h - T_o)$ を対応させて変形した後、皮膜及び金型鋼の見かけの熱ひずみを求めると、5-6式となる。

$$\epsilon_T = \frac{(1 - \nu_m)}{E_m} \sigma_m - \frac{(1 - \nu_c)}{E_c} \sigma_c \quad \text{----- (5-6)}$$

この5-6式及び5-5式から、各皮膜及び金型鋼の応力は5-7式により求められる。

$$(\alpha_m - \alpha_c) (T_h - T_o) = \frac{(1 - \nu_m)}{E_m} \sigma_m - \frac{(1 - \nu_c)}{E_c} \sigma_c \quad \text{----- (5-7)}$$

この(5-7)式を変形し、皮膜の応力 σ_c と金型鋼の応力 σ_m とを求めると、

$$\sigma_c = \frac{(1 - \nu_m)}{E_m} \sigma_m \cdot \frac{E_c}{(1 - \nu_c)} - \frac{E_c}{(1 - \nu_c)} [(\alpha_m - \alpha_c) (T_h - T_o)] \quad \text{----- (5-8)}$$

$$\sigma_m = \frac{(1 - \nu_c)}{E_c} \sigma_c \cdot \frac{E_m}{(1 - \nu_m)} + \frac{E_m}{(1 - \nu_m)} [(\alpha_m - \alpha_c) (T_h - T_o)] \quad \text{----- (5-9)}$$

で現される。

ここで、

σ_c, σ_m : 皮膜に発生する応力、金型鋼に発生する応力、 kgf/mm^2
 E_c, E_m : 皮膜の縦弾性係数、金型鋼の縦弾性係数、 kgf/mm^2
 ν_c, ν_m : 皮膜のポアソン比、金型鋼のポアソン比
 T_h, T_o : 到達加熱温度（ $^\circ\text{C}$ ）、到達冷却温度（ $^\circ\text{C}$ ）

5-9式から皮膜と金型鋼の加熱-冷却過程での1サイクルにより発生する表面応力を求めることが可能と考えられる。ここで、試験面の温度差はTiN皮膜の場合、皮膜厚さが数 μ であることから、皮膜の温度勾配及び皮膜のポアソン比は無視できると仮定して、発生する応力を計算から求めた。なお、皮膜組成及び金型鋼素材の各定数は一般に提案されている値（表5-3参照）を用いて計算を行った⁵¹⁰⁾。金型鋼の応力の計算にはTiN及びTiC皮膜の応力としてTiC皮膜の値が明確にされていないことから、TiN皮膜の曲げ強度（ 20kg/mm^2 ）の値を用い、また、TiN及びTiC皮膜の応力の計算には金型鋼の引張強度（ 80kg/mm^2 、 600°C ）の値を用いて計算した。なお、CrN皮膜の応力は各定数が明らかでない

ことから計算は行っていない。

これらの式から求めた各皮膜の値を表5-4に示す。TiN皮膜（PVD処理）処理金型鋼の表面に発生する応力は約31kgf/mm²、TiN皮膜の応力は約59kgf/mm²となった。また、TiC皮膜（CVD処理）処理金型鋼の応力は約49kgf/mm²となり、TiC皮膜の応力は約74kgf/mm²の値に各々なった。これらの計算結果から、両者の皮膜の影響による金型鋼表面に発生する応力はTiC皮膜の場合がTiN皮膜に比べ1.5倍大きいことが明確となる。よって、熱サイクルを重ねられる試験における皮膜の健全性は素材との熱

膨張率差の小さい組合せが皮膜品質を安定に維持できることをこの結果は示している。なお、残留応力測定結果からはTiN皮膜（PVD処理）処理金型鋼の10サイクル後の応力は約20～30kgf/mm²の圧縮応力を示した。計算から求めた応力は加熱—冷却時の1回の温度差により発生する熱応力であり、加熱時及び冷却時の各過程での発生する応力の絶対値を示していると考えられる。よって、加熱時及び冷却時に発生する圧縮及び引張応力は計算値の値が各過程で発生する応力になると考えられる。

そこで、TiN皮膜処理金型鋼に認められる応力値は妥当性のある値と思われる。この結果から、皮膜と金型鋼の熱膨張率の違いにより発生する熱応力は皮膜の曲げ強度の値に比べ、大き

表5-4. 金型鋼及び皮膜面に発生する
応力の比較

金 型 鋼 及 び 皮 膜	計 算 値 kgf/mm ²	測 定 値 kgf/mm ²
TiN皮膜処理 金 型 鋼	31.0	-20 ～ -30
TiC皮膜処理 金 型 鋼	49.0	-----
TiN皮膜 (PVD)	59.0	-----
TiC皮膜 (CVD)	74.0	-----

な応力が発生することになり、熱応力の発生は皮膜の健全性及びクラックの発生に大きな影響を与えることになる。

なお、皮膜の生成過程において、皮膜と金型鋼とのミクロ的な相互拡散層の存在やW₂C皮膜の場合のように、インサート材を使用して皮膜形成をしている場合等では、皮膜と生地との相互作用等により、発生する熱応力及び熱ひずみの発生機構はより複雑になると考えられるが、一般の皮膜に対しては前述の式から皮膜の寿命評価が可能になると考えられる。

また、PVD・CDV処理した各TiN皮膜処理金型鋼の場合、クラックの発生サイクル数を無処理金型鋼と比べると、TiN皮膜（PVD処理）の場合、10倍の1000サイクル、TiN皮膜（CVD処理）は20倍の2000サイクルとなり、耐熱疲労特性が著しく向上している。これらの要因として、クラック発生頻度が他の皮膜処理金型鋼と比べ小さいことや、金型鋼との熱膨張率差（ $\Delta\alpha$ ）が15%とCVD処理のTiC皮膜やTD皮膜等の熱膨張率差と比較して（TiN皮膜は $9.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）約1/2の値を示す。また、皮膜の硬度の違い（TiN皮膜はTiC皮膜等に比べ低い）による靱性等に起因して、クラックの発生が阻止されることも、クラック発生サイクル数を遅延させる要因になっている。

また、TiCN皮膜はTiCとTiN中間的な性質を有するものと言われており、本実験においてもクラック発生頻度及び単位面積当たりのクラック総長ともTiC及びTiN皮膜処理金型鋼の結果と比較して、ほぼ中間的な値を示した。この皮膜のX線回折図形（図5-2, e）による回折線から求めた格子定数により、皮膜形成過程でのTi中のCとNとの組成が連続的に変化し、皮膜組成がVegardの法則⁵¹⁷⁾（5-1式）に従うと仮定して、化合物の濃度を求めると、TiC=62.5%、TiN=37.5%となり、組成比率はTiC_{0.4}N_{0.6}となり、この組成は工業的に処理されている皮膜であることが確認できた。

$$(X1 - Mb) / (Ma - Mb) = Ca / 100 \quad \text{---- (5-10)}$$

ここで、 X_1 ; A及びB化合物の測定格子定数(A), TiCN皮膜の格子定数値

M_a ; A金属の格子定数(\AA), TiN皮膜の格子定数値

M_b ; B金属の格子定数(\AA), TiC皮膜の格子定数値

C_a ; A金属の原子濃度(%), TiN皮膜の濃度

また、TiC-TiN皮膜処理金型鋼の場合は重層皮膜であり、最表面層のTiN皮膜と生地側のTiC皮膜との熱膨張率が異なるためか、また、皮膜間の密着性低下の影響が明確でないが、クラックの発生は50サイクル近傍から認められた。なお、熱疲労試験過程におけるクラック発生数の観察ではサイクル数の増加に伴い徐々にクラック数が増加する傾向を示した。

表中に示す結果からも明らかなように、単一皮膜処理金型鋼ではPVD及びCVD処理したTiN皮膜が最も耐熱疲労特性が良好であり、クラック発生頻度も低い傾向を示した。この原因はXMA分析結果でも明らかとなるが、TiN皮膜の生地への成長が加熱-冷却熱サイクル過程における皮膜のクラック発生及び剥離を阻止すること及び皮膜と金型鋼との熱膨張率差($\Delta\alpha$)が他の処理皮膜に比べ小さいことに起因している挙動であると考えられる。また、TiC-TiN皮膜処理金型鋼において、クラック発生サイクル数は試験初期に認められるが、クラックの発生頻度は低い値を示した。これは表面に形成した靱性の高いTiN皮膜がTiC皮膜のクラックの発生、増殖及び進展を阻止するためであり、単位面積当りのクラック総長も単一のTiC及びTiN皮膜の約1/2の値を示し、良く一致した傾向が得られた。

5. 3. 4 熱疲労試験前後の皮膜観察及び皮膜領域のX線マイクロアナライザ分析

(1) 皮膜面の観察

各皮膜処理金型鋼の熱疲労試験前のSEMによる断面観察写真を写真5-1に各々示す。これらの観察から明らかなように、 W_2C とTD(VC)皮膜を除くPVD

及びCVD処理の各皮膜は均一な皮膜形成状態を示している。また、各皮膜の膜厚は共に約 $10\mu m$ 以下となっている。なお、 W_2C とTD(VC)皮膜については皮膜と生地との境界近傍は不均一な状態を示し、特に、 W_2C 皮膜の場合、皮膜層と生地との境界に空孔等の存在が認められた。この処理は W_2C 皮膜形成過程で生地と皮膜との密着性及び反応促進の目的で中間素材を介して皮膜形成を行っていることによるために発生した欠陥と考えられる。

これらの各皮膜について、熱疲労試験及び溶損試験を行い、各試験後の表面及び断面の皮膜状態について観察した。写真5-2及び3に特長ある皮膜の状態について示す。10000サイクルの熱疲労試験終了後の各皮膜処理金型鋼の表面に認められるヒートチェック及びクラックの発生状況観察では、PVD処理したCrN皮膜、CVD処理したTiC、TD皮膜等は初期試験サイクルから表面にヒートチェックが発生し、その後、クラックに成長することが明確となった。一方、TiC-TiCN-TiN(a)皮膜は試験後期になるまで明確なクラックの存在が認められなかった。熱疲労試験過程における、各皮膜のクラック発生形態はまず、微細なヒートチェックが表面の加工傷(ツールマーク、表面に認められる方向性のある精模様)及び生地の欠陥等を起点として発生し、試験サイクルの増加に伴い、クラックが表面の他の領域に伝播すると同時に、初期に発生したクラック近傍はその部分から生地内部に成長する形態をとることが明らかとなる。よって、試験初期ではヒートチェック(表面の薄層領域を伝播するクラックを称している)とクラックの混在した状態をとり、試験後期になると、クラックの成長が優先的になる。特に、CrN皮膜においては試験後期、皮膜面に網目状のクラックの成長に伴う面剥離及びクラックの生地中への成長に伴う皮膜の密着性の低下等が著しいことが認められた。

また、熱疲労試験後及び溶損試験後のPVD・CVD処理したTiN皮膜処理金型鋼の場合、生地中に皮膜の成長及び空孔の存在が観察された。皮膜の成長機構及び挙動については明確にできなかったが、空孔の形成はこれらの皮膜が健全な状態を保つために金型鋼の生地内に存在する不純物元素の硫黄及び窒素等のガ

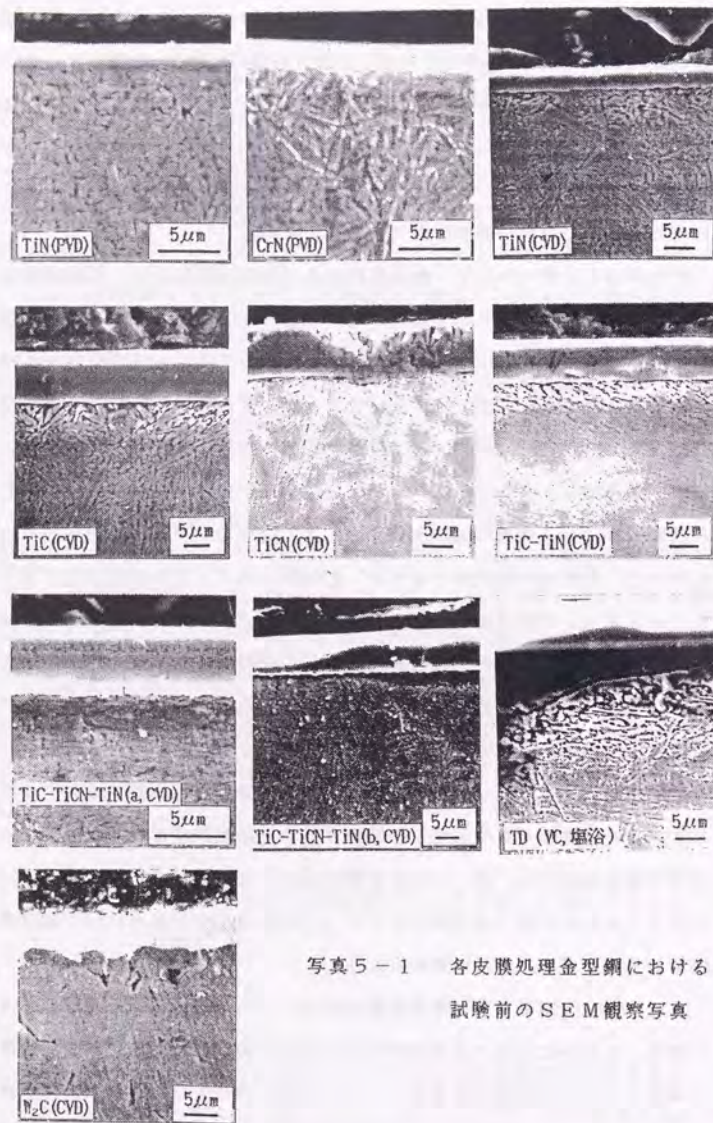


写真 5-1 各皮膜処理金型鋼における
試験前のSEM観察写真

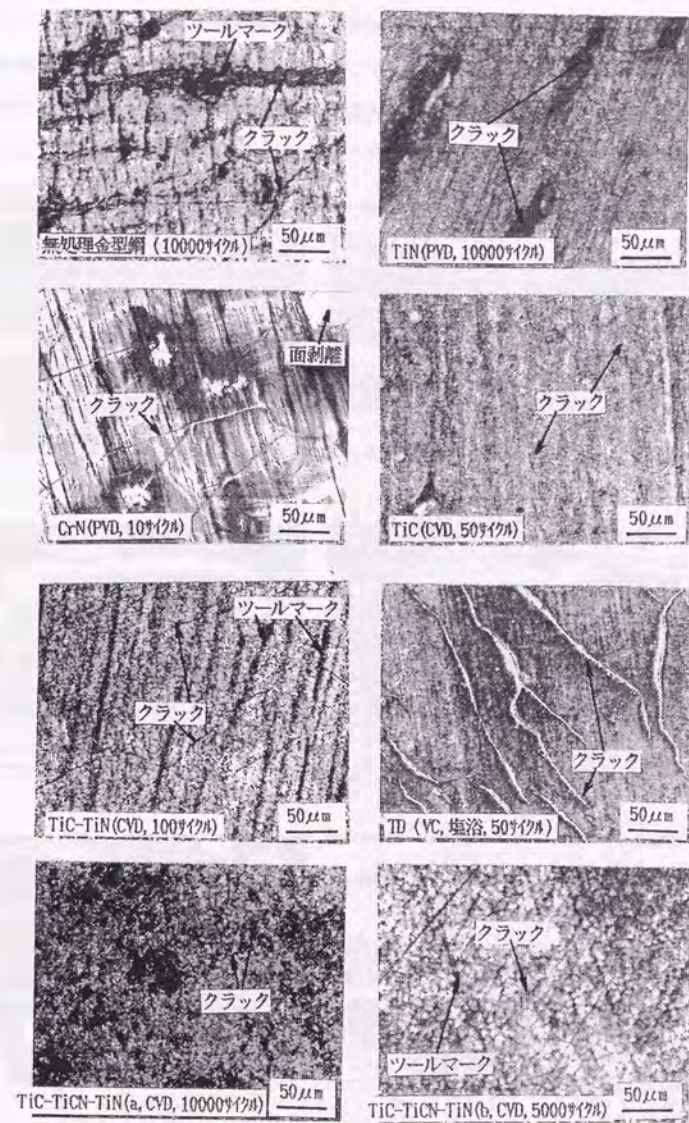


写真 5-2 熱疲労試験後の皮膜表面の金属顕微鏡観察

ス成分が表面拡散により集積して形成した結果である。

このように、TiN 皮膜の耐ヒートチェック性の向上は生地中への皮膜の成長が「ピン打ち効果、Pin effect」となり、皮膜のクラック発生数の減少及び剥離の防止に大きく寄与しているものと考えられる。

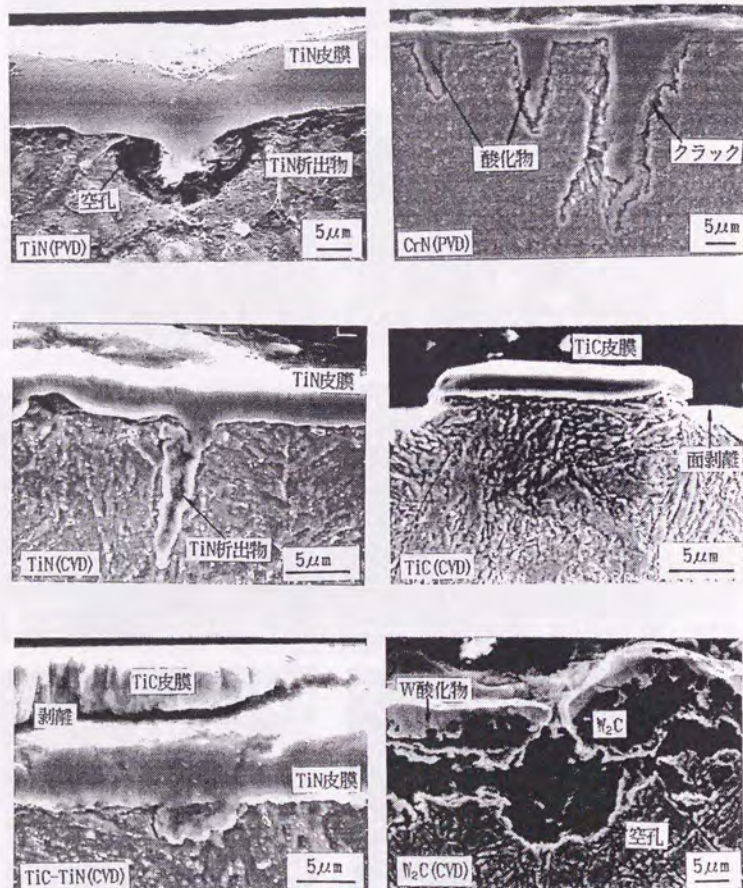


写真5-3 熱疲労試験後の皮膜断面のSEM観察

また、 W_2C 皮膜処理金型鋼の場合は熱疲労試験及び溶損試験の初期段階で、皮膜表面に黄緑色⁵¹⁾の酸化物が認められた。この酸化物をX線回折による結晶構造の解析及びESCAによる軽元素の解析から確認した結果を図5-6、(a)及び(b)に各々示す。試験前の表面には W_2C 回折線が明確に認められ、JCPDSカードによる W_2C 値と良く一致したが、試験後においては W_2C 及び $\alpha-Fe$ 以外に W_2O_5 及び W_2O 等の酸化物が確認された。これらの酸化物は表面の W_2C 皮膜が熱疲労試験及び溶損試験過程において、表面の W_2C 化合物が分解し、酸化物に変化するためであり、各分析結果からもW酸化物であることが明確となった。

また、写真で示さないが、溶損試験後のPVD・CVD処理の各皮膜面の断面観察においては、TiN系単一皮膜処理金型鋼は試験過程において明確な皮膜の残存

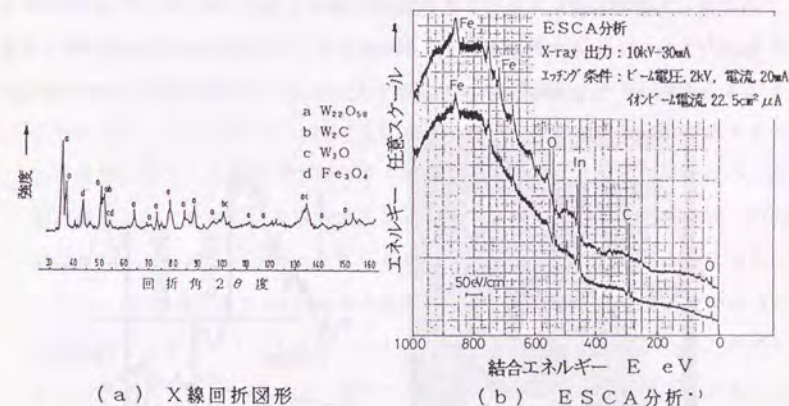


図5-6 W_2C 皮膜の熱疲労試験後の皮膜解析

* ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysisの略、X線光電子分光法)は軟X線を物質面に照射し、物質面の結合状態に関する電子の結合エネルギーを測定し、極表面(照射面積、数mm、分析深さ10Å程度)層の元素分析を行う方法である。近年、金属材料、電子材料、ガラス及び高分子材料及び薄膜等の表面分析手法として利用されている⁵¹⁾。

が認められ、生地と皮膜の境界近傍に熱疲労試験後に認められたと同様な、空孔の存在が明らかとなった。また、CVD処理によるTiCN及びTiC-TiN皮膜の場合は皮膜膜厚の中心部近傍で皮膜の剥離が観察された。TiCN皮膜はTiNとTiC皮膜の中間組成が認められ、TiC-TiN皮膜は各皮膜組成を積層した状態であることから、熔融アルミニウム中に浸漬している過程での加熱（680℃）により各成分の層間で組成分離及び皮膜-皮膜の密着性の低下による剥離が発生したものであり、熱が負荷される領域への適用には皮膜形成過程での処理条件等を充分考慮しないと、皮膜間の密着性の低下を誘発する原因になることを示している。

（２）X線マイクロアナライザ分析

PVD・CVD処理したTiN皮膜処理金型鋼の各試験後の断面観察を行うと、皮膜の生地への成長が認められた。この皮膜成長の状態をX線マイクロアナライザ分析（XMA）から解明を試みた。PVD処理したTiN皮膜処理金型鋼の場合を図5-7に示す。この皮膜は熱疲労試験を10000サイクルまで行った後の断面の

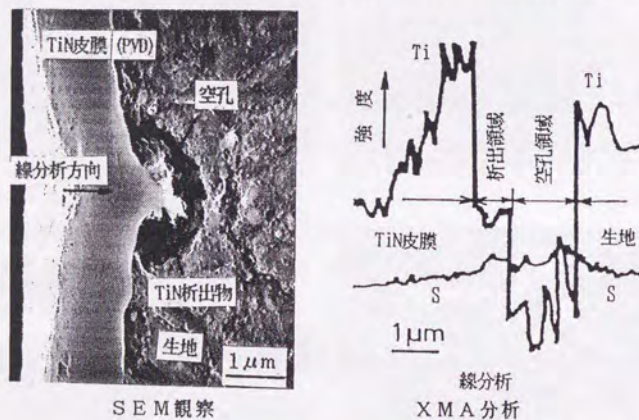


図5-7 PVD処理したTiN皮膜処理金型鋼のSEM観察及びXMA線分析

SEM観察及び皮膜部の線分析結果を各々示している。試験後のTiN皮膜は変形が認められるが、皮膜内には割れの存在が認められず、TiN皮膜の靱性は他の皮膜に比べ高いことを示した。また、TiN皮膜と金型鋼の生地との境界には空孔の存在が多数認められた。この空孔は金型鋼中に存在する硫黄等の不純物元素が試験過程における長時間の加熱-冷却熱サイクルによって、金型鋼の表面に拡散し、本来ならば大気中に逃散してしまうところ、TiN皮膜が非常に健全であることから、皮膜直下に集積して、空孔を形成したものと推察される。なお、無処理金型鋼における、断面観察においてはこのような気泡の存在は認められていない。

空孔の存在した領域内の突起物を横断して測定したXMAによる線分析結果は皮膜及び突起物に明確なTi元素の存在が認められた。また、皮膜と生地との境界には粒界偏析によるものと考えられる硫黄の存在が認められた。

さらに、SEM観察から明らかなように、TiN皮膜が空孔内へ析出したと考えられる突起物が認められた。この突起物の生成過程及び機構は明らかにできなかったが、TiN皮膜の応力変化及びクラック発生数等の結果から考察すると、TiN皮膜の耐ヒートチェック性（耐クラック性）の向上は他の皮膜に比べ、皮膜の靱性及び金型鋼との熱膨張率の差（ $\Delta\alpha = 15\%$ ）による効果に加えて、TiN皮膜の生地中への成長が皮膜の耐剥離性を向上させていることが明らかにできた。

また、CVD処理したTiN皮膜処理金型鋼の場合における、熱疲労試験後のTiN皮膜近傍を図5-8（a）及び（b）に示す各研磨方法により除去した時のXMA分析結果を図5-9（a、傾斜の場合）及び（b、垂直の場合）に各々示す。

この皮膜においてもTiN皮膜（PVD処理）の場合と同様に、皮膜の生地中への成長が認められた。そこで、これらの挙動がTiN皮膜によるものか確認するために、XMAによる線分析及び面分析を行った。

（a）は熱疲労試験後の皮膜処理金型鋼を傾斜し、皮膜表面を残留させた状態で研磨した場合の面分析及び線分析結果を示している。また、（b）は試験

後の皮膜面を垂直に除去し、表面からの除去量に伴う、皮膜の成長状態を観察

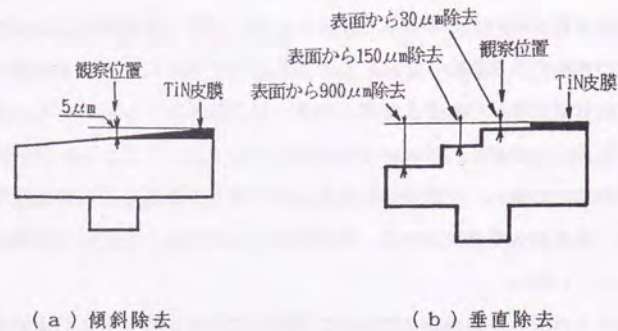
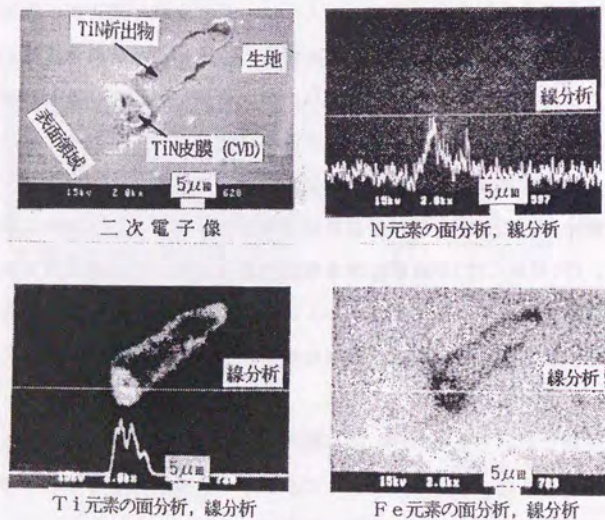
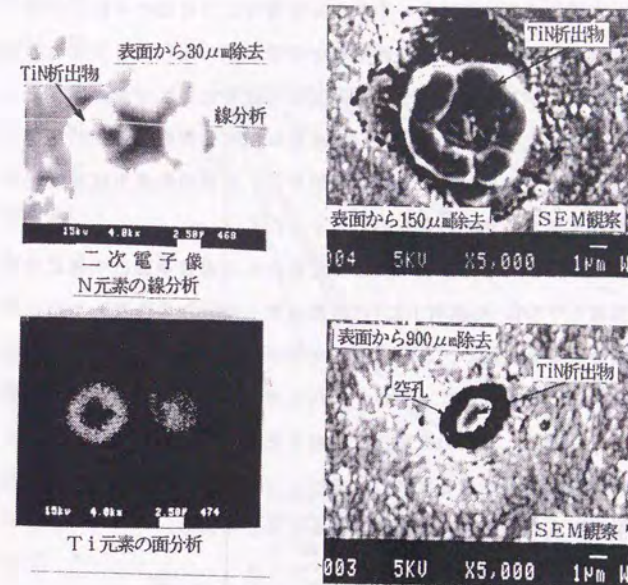


図5-8 熱疲労試験後の皮膜の観察方法



(a) TiN皮膜面を傾斜して研磨した場合



(b) TiN皮膜面を表面から研磨した場合

図5-9 CVD処理したTiN皮膜処理金型銅のXMA分析

及び分析した結果を示している。研磨後の表面を金属顕微鏡で観察すると、両者の表面にTiN皮膜の存在を示す「金色」を呈した析出物が金型銅の生地内に認められた。

なお、この皮膜処理前の金型銅表面の表面あらさは前項、第5.2.2項で述べたが、最大表面あらさは $0.8 \mu\text{mRmax}$ 程度であり、平均表面あらさは $0.04 \mu\text{mRmax}$ 程度であることを確認している。よって、皮膜の析出深さは表面あらさの最大値に比べ著しく深く、金型銅表面の鏡面加工によるミクロ的な凹凸内に存在した皮膜の観察ではなく、試験過程における皮膜の金型銅の生地中への成長であることが明確となる。なお、TiN皮膜の試験前の生地との境界にはこ

のような皮膜の成長は写真5-1からも明確なように認められていない。Ti元素の分析は面分析及び線分析共に明確な存在が認められ、N元素の存在は線分析によって明らかとなった。また、Fe元素の分析はTiN皮膜の存在する領域では存在が認められない。よって、TiN皮膜は熱疲労試験過程において、生地内部に皮膜の成長が明確となり、この挙動がTiN皮膜の熱疲労試験過程での皮膜の耐剥離性を向上させているものと考えられる。

これらのTiN皮膜処理金型鋼の皮膜の生地中への成長挙動は明確にできなかったが、福富ら⁵²⁰⁾はMo基材上にTiC皮膜処理したときの皮膜と生地との境界にTiC皮膜の成長を確認し、この皮膜の成長が皮膜の耐割れ性を向上させている要因になることを指摘しているが、これらの成長機構及び現象については議論していない。近年、皮膜の挙動及び評価方法等について、多くの領域から検討され始めた状態であり、各皮膜の現象はとらえられていても、それらの挙動の説明は不明な点が多く今後の課題であると考えられる。

5. 3. 5 皮膜の溶損挙動

ダイカスト鋳造時、金型キャビティ面は高速射出された熔融アルミニウムによりキャビテーションエロージョンが発生する。そこで、各PVD・CVD処理した各種の皮膜処理金型鋼について、溶損性を熔融アルミニウム中（ADC12, 680℃）に浸漬する溶損試験から検討し、各浸漬定時間ごとに重量変化を測定して浸漬時間に対する重量減少量から各皮膜の溶損性を評価した。

図5-10は各種の皮膜の熔融アルミニウム中に一定時間投入したときの各投入時間における単位表面積当たりの重量減少量と投入時間との関係を示す。

PVD処理したTiN及びCrN皮膜処理金型鋼において、CrN皮膜は約7h程度まで、無処理金型鋼（改良材）の重量減少量と同様な変化を示すが、浸漬後期（19h近傍）になると、共に全面溶損が起り、金型鋼寸法が減少する状態を示した。よって、CrN皮膜の溶損性は無処理金型鋼と同様な挙動を示し、19h浸漬後の重

量減少量は59

0mg/cm²と、無処理金型鋼の値、740mg/cm²とを比較しても明確な違いが認められなかった。

一方、TiN皮膜の場合は5h程度まで重量減少量の著しい変化が認められなが、その後、19hの浸漬で140mg/cm²の重量減少量を示し、

無処理金型鋼及びCrN皮膜のそれに比べ

、約1/5及び1/4程度となり、耐溶損性は良好な結果が得られた。TiN皮膜の場合の溶損形態は初期段階で皮膜の一部にビット状の溶損が発生し、その部分から金型鋼内部に進展する状態を示し、19h浸漬後におけるTiN皮膜の存在は明確に認められた。このことは、TiN皮膜が熔融アルミニウムとの反応性が低いこと及び皮膜の熱衝撃性が高いことに起因した現象であり、耐溶損性はCrN皮膜に比べ向上することが明らかとなった。

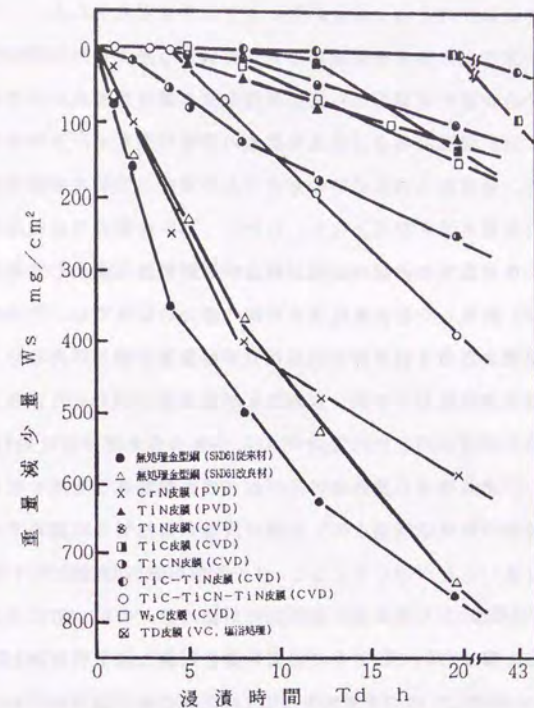


図5-10 各皮膜の溶損試験結果

無処理金型鋼の溶損性は表面の金型鋼成分と溶融アルミニウム成分との高温での金属学的な冶金的反応性により大きく左右される。

一方、皮膜処理金型鋼の場合、皮膜面は浸漬時の熱衝撃と生地との熱膨張差による皮膜の破壊等から溶損が発生する機構が優先して溶損が進行する。よって、CrN 皮膜の場合、前述の現象の影響が大きく、浸漬初期に皮膜の破壊が起こり、金型鋼への溶融アルミニウムの浸透と皮膜の表面脱落の相互作用から溶損を促進させる原因となる。しかし、TiN 皮膜の場合は溶融アルミニウムとの反応性の低下や皮膜の耐割れ性及び耐剥離性が向上した結果と考えられる。

CVD 処理した各皮膜処理金型鋼の場合の結果では、Ti系の皮膜処理金型鋼は無処理金型鋼（従来材と改良材）の重量減少量とは異なり、TiN 皮膜の場合、初期浸漬時間において減少量の変化が認められず、それ以降も急激な低下を示さない。浸漬時間、19hにおいてTiN 皮膜の重量減少量は約120mg/cm²程度の値を示し、無処理金型鋼の値に比べ約 6倍の耐溶損性を示した。この皮膜における試験後の表面は明確なTiN 皮膜の残存が確認でき、溶融アルミニウムとの反応性は低いことが明らかとなる。TiC及びTiC-TiN皮膜については、19h浸漬後においてもほとんど重量減少量の変化が認められなかった。そこで、これらの2種類の皮膜についてはさらに浸漬時間を延長し溶損性を検討した。各皮膜の34.5 hまで浸漬した時の重量減少量はTiC皮膜の場合は 86mg/cm²となり、TiC-TiN皮膜は40mg/cm²と他の皮膜処理金型鋼と比較して著しく低い値となった。

W₂C 皮膜は溶融アルミニウムに浸漬後、数時間で表面に緑黄色の皮膜が形成された。この皮膜の変化は熱疲労試験においても同様に観察され、表面近傍のW₂Cが加熱により酸化され、タングステン酸化物が形成されたことを示している。

CVD 皮膜処理金型鋼の場合、初期段階から溶損が進行するものは皮膜が破壊し、クラックが表面に形成され、開口部から溶湯が浸透して生地を侵食しながら、皮膜の脱落を起す形態を示すものが多く認められた。なお、各皮膜について、試験後の断面観察を観察すると、溶融アルミニウムと反応して皮膜自体が変質した皮膜はW₂C 皮膜のみであった。なお、TiC-TiN 等の積層皮膜は熱疲労

試験において認められた現象と同様、各皮膜組成の界面が剥離する状態となることが明らかとなった。

また、PVD処理とCVD処理によるTiN 皮膜処理金型鋼の溶損性を比較すると、本試験結果においては両者の重量減少量に明確な違いは認められなかった。このことは皮膜処理時における皮膜の膜厚の違いよりもむしろ皮膜組成及び金型鋼と皮膜との熱的な特性及び皮膜物性に溶損性は依存されることを示している。

5. 3. 6 金型等への皮膜の適用と寿命評価試験結果との対応性

PVD・CVD処理した各皮膜処理金型鋼の寿命評価試験結果に基づき、数種の皮膜について、ダイカスト金型及び鋳抜きピンに適用し、寿命評価試験との相互比較を行った。なお、CVD処理の場合、W₂Cを除く各種の皮膜は処理温度が高温度のために、処理後の金型の変形が大きく、修正が不可能なために金型への適用が難しいことから、鋳抜きピンへ処理を行った。また、ダイカスト金型にはW₂C処理を行い、その寿命評価の検証を行った。

実際の金型にはW₂C皮膜（CVD処理）を行い、鋳抜きピンにはTiN皮膜（PVD処理）、TiC-TiN皮膜（CVD処理）、TiC-TiCN-TiN(a),(b)皮膜（CVD処理）について、操業状態の各金型に使用し、その寿命及び皮膜挙動について解析を行った。

PVD処理したTiN皮膜の場合、鋳抜きピンに処理し、適用テストを行ったが、操業初期段階で摺動部の皮膜にかじりが発生した。この皮膜の場合、膜厚が薄いことから、操業中の鋳抜きピンの可動時に、ピンの生地領域までもかじりが発生し、十分な処理効果が発揮できなかった。

TiC-TiN皮膜（CVD処理）についてプレハードン鋼（快削鋼、金型鋼の硬度、HRC40）に処理した場合の状況を図5-11に示す。このダイカスト金型は自動車部品であり、鋳抜きピンの形状は図に示すとおり、ピン先端が溶融アルミニウムに接触し、他の部分は摺動部分となる状態である。

この金型の鋳抜きピンへの適用は寿命が約6000ショットでピン先端の鋭利な

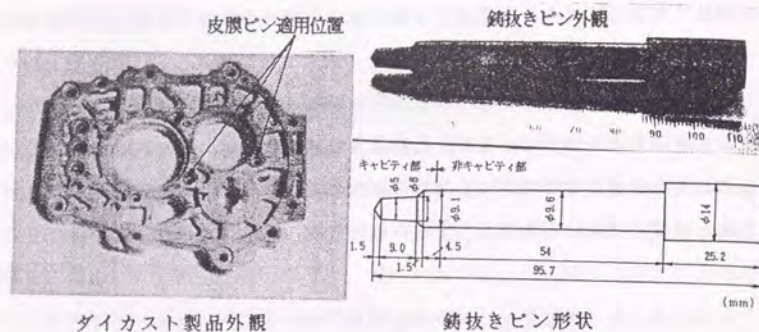


図5-11 TiC-TiN皮膜の適用例

コーナ部から皮膜の剥離及びピンの膨れが発生し、使用不能となった。

プレーハードン鋼（快削鋼）は、熱処理後の硬度がHRC40程度の値を持ち、企業現場でピン加工が容易であることから、使用事例が多いが、しかし、操業過程での加熱による軟化が大きく、素材の挫屈による膨れを発生させる欠点がある。通常、鋳抜きピンは操業過程で、曲がり及び挫屈が発生すると、金型の離型が不連続となり、ダイカスト鋳造機の作業性を損なう。また、鋳抜きピンの曲がりの発生は連続操業及び自動操業時、金型の挿入位置ずれを起こし、金型面にピンをはさむことになり、金型を破損させるする場合もある。そこで、鋳抜きピン硬度は通常の金型硬度に比べ高く（HRC50～55程度）して使用している。これは折損のトラブルが起きた場合においても、金型の損傷を極力少くするためである。よって、皮膜は熱による破壊の他に皮膜処理金型鋼の生地硬度の低下による原因から逆に破壊される場合もあることから、鋳抜きピン等に皮膜を適用する場合、ピンの生地硬度を十分に管理しなければ、皮膜の効果的な性能・特性が得られないことをこの結果は示している。

また、使用後の鋳抜きピンの断面を観察し、クラックの発生及び成長状況を観察したSEM写真を写真5-4に、表面近傍のXMAによる面分析結果を

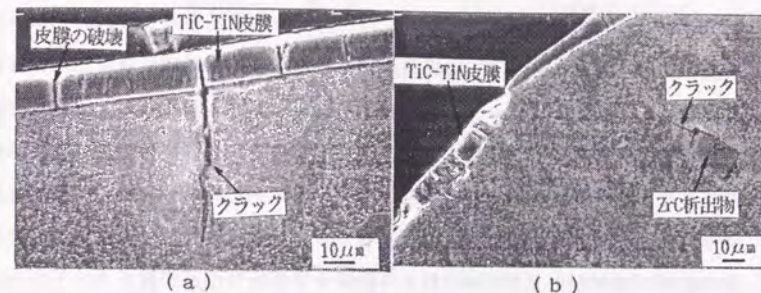


写真5-4 プレーハードン鋼鋳抜きピンの使用後のSEM観察

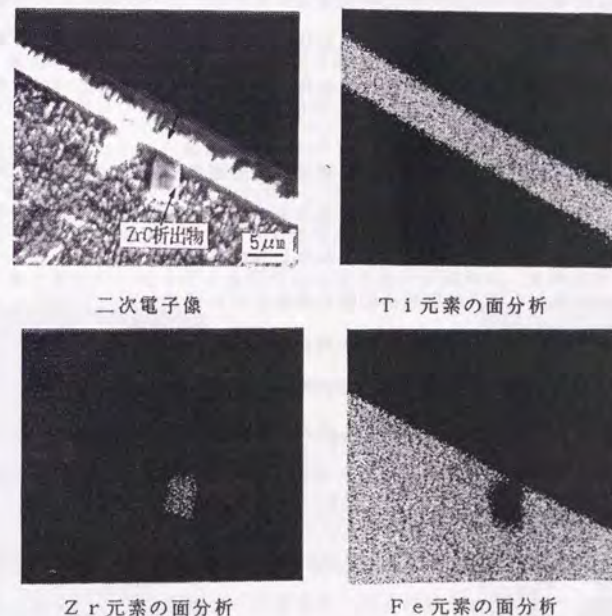


図5-12 プレーハードン鋼鋳抜きピンの使用後のXMA分析

図5-12に各々示す。SEM観察では、(a)の写真の場合、鋳抜きピンの皮膜の破壊部分からクラックの成長が認められ、皮膜の破壊近傍の生地は僅かに酸化され、微小なクラックの存在が明らかとなる。また、(b)の写真では生地中に存在する矩形状の析出物のコーナ部からクラックの発生及び成長が観察された。この微細な析出物(快削性を向上させるための分散粒子)近傍は操業中の加熱-冷却熱サイクルによる影響から、生地との密着性の低下及び析出物の破壊が認められ、これらの粒子分散型金型鋼は粒子の形状をコントロールした金型製造方法及び熱処理方法を考慮しなければ、熱応力の重畳でクラック発生 の 起 点 とな る こと を 示 唆 し て い る 。 な お 、 こ の 粒 子 近 傍 の 面 分 析 (図 5 - 1 2) では表面にはTi元素の存在が明確となり、TiC-TiN皮膜成分の存在を示唆しているが、皮膜直下に存在する矩形状の析出物はZr元素であることが明らかとなった。よって、生地中に存在する微細な分散粒子の組成はZrCであることが推定できる。

図5-13は電子部品のダイカスト製品に無処理金型鋼及びTiC-TiCN-TiN(a)皮膜(CVD処理)の各鋳抜きピンを各3本作製し、皮膜処理ピンと無処理ピンとの寿命比較を行った時の製品と鋳抜きピンの位置を示す。

これらの結果からは、無処理金型鋼の鋳抜きピンは15000~17000ショットで折損及び寿命となったが、皮膜処理の鋳抜きピンは60000~70000ショットまで十分な寿命向上が達成でき、約5~6倍の寿命向上効果が得られた。この皮膜は熱疲労試験の寿命評価結果においても非常に良好な結果を得ているが、実際の場合においても十分な寿命向上結果を示し、本研究における寿命評価試験の客観性を裏付ける結果となった。

また、ダイカスト金型への適用はW₂C皮膜(CVD処理)について、各3種類の金型に処理し、皮膜寿命を検討した。実験を行った各ダイカスト金型、金型図面及びダイカスト製品を図5-14(a)、(b)及び(c)に各々示す。

(a)及び(b)のダイカスト製品は電気・電子部品であり、ダイカスト鋳造後の鋳造肌の品質が非常に厳しく、ヒートチェック及びクラックの成長に伴

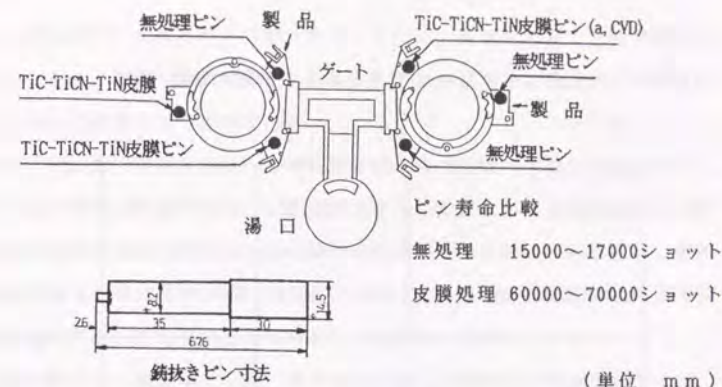


図5-13 TiC-TiCN-TiN(a)の鋳抜きピンへの適用例

う、鋳造品表面への転写を著しく嫌う製品である。また、(c)のダイカスト製品はガスボンベ部品であり、鋳造後、ショットブラスト及び塗装仕上げ等の処理を行うことから、表面性状はあまり重要にならない製品である。

W₂C処理皮膜をした3種類の金型における、寿命比較を表5-5に示す。W₂C処理した金型の場合、ダイカスト鋳造機の容量及び操業条件等が各使用企業により各々異なり、得られる金型寿命に各々違いが現れる。皮膜処理金型と無処

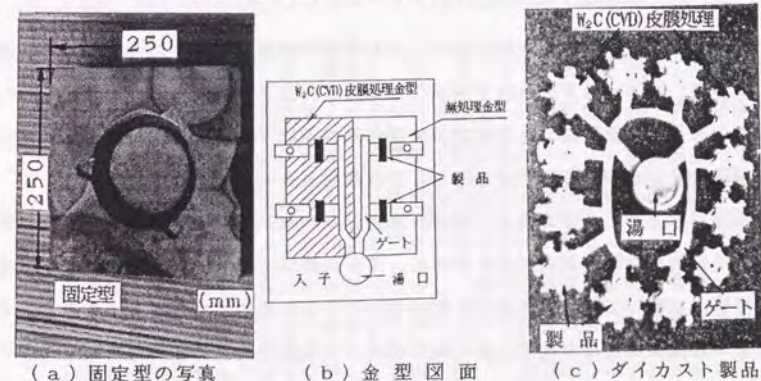


図5-14 W₂C皮膜処理金型の外観、図面及び製品

表5-5 W₂C 皮膜処理した金型の寿命比較

条件項目 \ 金型	(a) 金型	(b) 金型	(c) 金型
W ₂ C皮膜厚, μm	7.0 ~ 10.0	7.0 ~ 12.0	7.0 ~ 12.0
鋳造温度, °C, ADC12	680	680	650
鋳造機, トン	250	135	250
皮膜処金型寿命, ショット	8000	61000	100000
無処理金型寿命, ショット	2500	10700	7000

理金型とを比較すると、W₂C 処理による皮膜の寿命向上は、この皮膜処理金型を使用したダイカスト鋳造企業が異なっても向上していることが明確となった。しかし、使用企業間の金型管理技術レベルの違い（a 及び b 金型の寿命の違い）が金型寿命に大きく影響することもこの結果から明らかとなる。

なお、（c）金型の場合、表面に発生したヒートチェック及びクラックに対しては後工程の各処理があるために、（a）及び（b）金型の製品に比べ品質限界の範囲が大きく、表面の欠陥が発生しても金型の寸法限界を越えるか、あるいは凹部の欠陥が発生しない限り使用できる金型のためである。

しかし、W₂C 皮膜処理は操業過程で、皮膜処理金型の皮膜が剥離及びクラックの成長によるダイカスト製品への転写が著しくなった場合、初期の皮膜を除

去し、新規のW₂C 皮膜処理が可能である。よって、高価な金型を一回で廃型にすることなく、繰返し使用可能なことから、この皮膜処理は金型の維持管理にとって大きな利点を持つ処理である。

また、TiC(CVD)皮膜の場合、溶損試験及び熱疲労試験の各寿命評価結果を比較すると、溶損試験結果は良好な耐用損性を示した。しかし、この皮膜を鋳抜きピンに適用すると、熱サイクルに伴う皮膜の割れ及び剥離等が発生し、良好な結果が得られない場合が多い。このことは、本熱疲労寿命評価試験の結果が実際の適用においても反映されていることを意味するものである。

上述の結果から明確のように、同一皮膜処理した金型においても、ダイカスト製品の品質のなかで、鋳造品の精度や強度を要求される場合と無加工・無塗装等のための鋳造肌の高品質化を要求される場合では、皮膜処理金型の金型寿命は変化することが明らかとなる。また、金型寿命においても、ダイカスト鋳造企業の鋳造技術・管理技術レベルやダイカスト製品の要求品質によって皮膜処理金型の寿命限界レベルも異なり、皮膜処理メーカは各使用企業の現状を的確に把握した上での適用を考慮しなければ、効果的な成果が得られないものと考えられる。

*) ダイカスト金型等の寿命限界には、（１）ダイカスト鋳造製品の品質管理限界に到達した時とする場合と（２）ダイカスト金型を補修しても使用不能になる時（廃棄）とする場合がある。

（１）の場合、金型はダイカスト鋳造製品の外觀品質をシビアに管理する必要がある。オーディオ関係部品及び電気部品の品質管理に適用する場合が多い。これらの製品における品質管理限界はダイカスト鋳造製品の特定位置（欠陥発生頻度の高い位置）をマーカとし、金型欠陥の製品への転写状況を観察し、欠陥発生状態が許容値内にあるか否かの判断から行う手法である。この管理手法はダイカスト鋳造機を停止することなく、操業過程で金型を管理できるメリットがあり効率的な方法である。

（２）の場合、金型は表面性状よりもダイカスト鋳造製品の内部品質の安定性を重要視する製品の場合に適用し、金型を廃棄する時の寿命を表す場合が多い。

これらのことから金型の寿命は各ダイカスト鋳造企業における操業状況及び鋳造製品の品質要求度により異なる。よって、金型寿命は各企業での無処理金型の寿命と相互比較し、議論しないと問題になることが多い。

第5. 4節 本章の総括

PVD・CVD処理した各種の皮膜処理金型鋼における、各種の寿命評価試験及びダイカスト金型や鋳抜きピンへの適用試験において、皮膜処理の熱疲労挙動及び溶損特性等を検討してきた。これら各種の皮膜処理は電子部品、配管及び金型等の工業分野に使用され始め機能性皮膜としての大きな成果を上げつつある。

しかし、工業的な製造技術及び新たな皮膜組成の開発等は非常に活発化しているが、反面、それらの各種の皮膜における各種の適用領域での評価技術は今後の発展を期待される分野であるが、その対応は遅れていると考えられる。

技術の進歩は製造技術とその評価技術とが相互に確立されて、製品本来の信頼性及び寿命予測が図られるものと考えられる。

本研究は各種の皮膜処理金型鋼に対するダイカスト金型等への適用性を目的として熱疲労特性の解析及び寿命評価について検証・追求を行い、皮膜の熱疲労挙動及び溶損特性等を明らかにした。なお、これらの成果及び熱疲労寿命評価手法は工業的に利用される各種の皮膜における品質安定性・信頼性のための評価及びセラミックスと金属との複合材料の熱応力解析や寿命評価等、熱サイクルを負荷される実装製品の寿命評価・寿命予測技術の進歩・発展にとって、有益な実験手法・評価技術を提供できるものと考えられる。

本章で得られた主たる研究成果を要約すると、以下のとおりである。

- 1) TiN及びCrN皮膜処理した金型鋼の金型鋼表面の残留応力測定結果において、試験前の皮膜処理金型鋼は各皮膜の拘束により、無処理金型鋼の応力に比べて大きい圧縮応力 ($\Delta\sigma=10\sim14\text{kgf/mm}^2$) が認められた。その後、試験サイクル数の増加に伴い、各皮膜処理金型鋼の応力は $8\sim10\text{kgf/mm}^2$ 程度の圧縮応力で推移する。また、CrN皮膜処理金型鋼は試験過程で皮膜の破壊・脱落が発生し、1000サイクル以降の応力は無処理金型鋼の応力変化曲線に近づく。TiN皮膜処理金型鋼の応力は10000サイクル近傍で開放され無処理金型鋼の応力に近づくことが認められた。

- 2) 本実験に使用したTiN皮膜 (PVD処理)、TiN皮膜 (CVD処理) 及びTiC皮膜 (CVD処理) 金型鋼表面の皮膜の残留応力はTiN皮膜 (PVD処理) 及びTiC皮膜 (CVD処理) の場合、圧縮応力の存在を、また、TiC皮膜 (CVD処理) の場合、引張応力の存在が各々認められることを明らかにした。

- 3) 熱疲労試験におけるクラック発生サイクル数はTiN皮膜 (PVD, CVD処理) 及びTiC-TiCN-TiN皮膜 (a, CVD処理) 処理金型鋼はクラックの発生が高サイクルとなることが明らかとなった。これらの各皮膜処理金型鋼は単位面積当たりのクラック総長及びクラック発生頻度も他の皮膜処理金型鋼と比較し著しく低い値を示した。これらの現象は、各皮膜の熱膨張率と硬度が熱サイクル過程での皮膜の健全性に大きく影響していることを明らかにした。また、TiCN皮膜 (CVD処理) 処理金型鋼の熱疲労挙動はTiN皮膜とTiC皮膜との中間的な値を示し、前述の挙動と一致することが明確となった。TiC-TiCN-TiN皮膜 (CVD処理) の場合、同一皮膜組成にも拘らず、処理メーカーが異なると、熱疲労挙動は異なることを明らかにした。また、 W_2C 皮膜 (CVD処理) 処理金型鋼は熱疲労試験及び溶損試験過程で皮膜表面は黄緑色の $\text{W}_2\text{O}_{5.8}$ 及び W_2O 等の酸化物が形成し、 W_2C 皮膜の加熱による分解であることを明らかにした。

- 4) 溶融アルミニウム中における、19h投入後の溶損試験結果における重量減少量は熱疲労試験結果と異なり、TiC及びTiC-TiN皮膜 (CVD処理) 処理金型鋼が最良の耐溶損性を示し、溶損性は皮膜と溶融アルミニウムとの反応性に大きく左右されることが明らかとなった。

- 5) TiN皮膜 (PVD, CVD処理) 処理金型鋼の熱疲労試験後のSEMによる断面観察及びXMA分析において、TiN皮膜 (PVD処理) には生地との境界近傍に空孔が形成し、空孔内の生地には硫黄元素の存在が認められた。この元素は熱疲労試験過程の加熱により、生地中から空孔近傍に拡散したためと考えられる。また、TiN皮膜 (PVD, CVD処理) の生地中への析出と考えられる突起物の存在が認められた。これらの析出物をXMA分析

を行うと、明確なTiN成分の存在が確認できた。よって、各TiN皮膜の熱疲労特性は、これらの皮膜の析出物が「ピン打ち効果, Pin effect」皮膜の熱疲労寿命の向上に大きな影響を与えていることを明らかにした。

- 6) 本寿命評価試験後の一部の皮膜について、ダイカスト金型及び鋳抜きピンへ適用し、寿命評価試験と実装試験との比較において、TiC-TiCN-TiN皮膜(a, CVD処理)の場合、評価試験と同様、4~5倍の大幅な寿命向上が得られた。また、金型鋼素材硬度が低い、プレハードン鋼等への皮膜の適用は生地が軟化が著しく、素材の変形から皮膜の破壊を誘発させることが明らかとなった。

なお、分散粒子型素材を使用した金型鋼の場合、熱サイクルの重畳から、分散粒子と生地との境界からクラックの発生が認められた。よって、これらの鋼種のダイカスト金型等への利用は注意が必要となる。また、低温処理で金型の変形等が問題とならない、 W_2C 皮膜(CVD処理)処理した金型の寿命比較では、無処理金型の寿命に比較し、3~14倍の寿命向上効果が得られたが、表面品質を重要視する金型ではヒートチェック及びクラックの発生が使用中期に金型のコーナ部に認められた。このことは評価試験結果のクラック発生サイクル数が低い結果とも傾向が一致する現象である。まお、同一皮膜を使用しても、その金型を使用する企業により、皮膜処理した金型の寿命が著しく異なる傾向を示した。よって、ダイカスト金型等の寿命向上には使用する企業技術力及び金型管理技術等も大きく影響することを明らかにした。

参 考 文 献

- 501) M.J.Mirtich : Sputtered Protective Coating for Die-Casting Die, Thin Solid Films, 84(1981)295.
- 502) C.M.Li and X.H.Liu : The effect of Surface Treatment on Thermal Fatigue Behaviour of H13, Proc. of 2nd International Conference on Tooling, West Germany, Sep.(1989)391.
- 503) 新井 透: 金型の長寿命化と表面処理技術の活用, 型技術, 2, 12(1987) 18.
- 504) 馬場 茂: コーティング膜の密着性評価, 熱処理, 29, 4(1989)223.
- 505) 井村泰二: PVDの非晶質膜の生成, 32, 12(1981)2.
- 506) 上松一雄: W_2C コーティングのアルミダイカスト型への適用, 型技術, 2, 12(1987)55.
- 507) 池永 勝: CVD法によるセラミックスコーティング, 工業材料, 32, 3 (1987)51.
- 508) 日原政彦, 藤原和徳, 向山芳世, 緒方 勳: ダイカスト金型鋼に関する研究(第一報)-金型と試料の残留応力測定-, 精密工学会誌, 55, 10 (1989)137.
- 509) 河野 昌: CVDとPVDの比較, 金属材料, 16, 12(1976)38.
- 510) JCPDS : Powder Diffraction File(1987).
- 511) N.J.Archer: The Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of TiC, TiN and TiC_xN_{1-x} , Thin solid films, 80(1981)221.
- 512) 玉垣 浩, 中山 明: アークイオンプレーティング法による硬質皮膜コーティング, 神戸製鋼技報, 39, 1(1989)32.
- 513) 入戸野修, 金子忠夫: 薄膜の応力とその物理冶金的現象への影響, 金属学会報, 29, 4(1990)235.
- 514) 入戸野修: 膜の微細構造の解析法-解析図形から得られる情報-, 表面

技術, 40, 12(1989)27.

- 515) 成田敏夫: 超音波顕微鏡による接合界面近傍の残留応力測定の可能性,
金属学会報, 29, 11(1990)918.
- 516) 沖 猛雄: 表面改質技術の動向, 熱処理, 27, 5(1987)258.
- 517) B. D. Cullity 著, 村松源太郎訳: X線回折要論, アグネ, 東京(1970)355.
- 518) 科学辞典, 森北出版, 東京(1985)492.
- 519) 島津製作所技術資料: 光電子分光法の基礎
- 520) M. Fukutomi, M. Fujistuka, M. Kitajima, T. Shikama and M. Okada : Effect
of Substrate Temperature Control During Deposition on the Adher-
ence of Ion-Plated Titanium Carbide and Vanadium Carbide Films
on Molybdenum, Thin Solid Films, 80(1981)271.

第 6 章

軟窒化及び浸硫窒化処理

金型鋼の寿命評価

第6章 軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の寿命評価

第6.1節 緒言

第5章においては、ダイカスト金型鋼及び鋳抜きピン等にPVD・CVD処理を行い、それらの寿命評価に関する研究成果を述べた。時代の変遷及び表面処理における適用技術の変化に伴い、従来から、機械構造部品等の耐摩耗性の向上を目的として利用されていた、軟窒化処理及び浸硫窒化処理がダイカスト金型や鋳抜きピン等に使用される状況となってきた。

本研究を開始する時点では、これらの処理はダイカスト金型鋼及び鋳抜きピンに適用した場合、表面に形成する硬度の高い(HV1000~1400)各窒化物等(Fe_3N 及び Fe_2-3N)はダイカスト鑄造時の加熱-冷却の熱サイクルによる熱衝撃から、初期サイクルで割れが発生し、ダイカスト金型等に適用しても余り効果が発揮できないと考えられていた。しかし、ダイカスト金型の寿命向上対策を推進するためには、多くの表面処理材について、適用のための可能性を追求することが重要になると考えた。そこで、本研究では塩浴中で処理した、軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の熱疲労挙動及び溶損特性等について検討し、ダイカスト金型への適用領域の拡大を図る目的で実施した。

ダイカスト金型への表面処理の適用は、近年、アルミニウムダイカスト鑄造製品における高品質化の要求や高強度アルミニウム材料の開発⁶⁰¹⁾による溶湯の高温化、加圧鑄造法等新鑄造法の適用⁶⁰²⁾等により、金型の操業状況の過酷化に伴う寿命低下が著しくなってきたことに起因している。また、熱間金型鋼工具鋼(SKD61)は不純物濃度の低減化及び結晶粒微細化による高温領域での熱疲労特性(耐ヒートチェック性)、割れ性及び溶損特性の向上した鋼種が開発され、金型の寿命向上に大きく貢献しているが、しかし、金型鋼の熱疲労寿命にはおのずと限度がある。

これらの背景に基づき、近年のダイカスト金型等にはほとんど、なんらかの表面処理が施されていると言っても過言でない状況である。よって、工業的には表面処理した金型鋼の寿命評価技術の確立がダイカスト鋳造企業の操業リスクの回避、生産性向上にとって関係業界に大きな影響を与えるものと考えられる。一方、窒化処理金型鋼表面の加熱-冷却に伴う、窒化層の挙動解析は従来から解析されてきた、大越式摩耗試験機等による耐摩耗性の検討等の報告が多かった⁶⁸³⁾。これらの評価手法は高温の加熱を伴わない構造物においては有効な評価手段となるが、ダイカスト金型のように加熱-冷却の熱サイクルを伴うような構造材料への適用には、熱疲労試験及び溶損試験等による寿命評価手法を用いた評価が重要となる。これらのことから、ダイカスト金型に関わる軟窒化処理及び浸硫窒化処理に対する評価方法及び窒化層の挙動については、現在においても明確にされていない状況を考慮して、各種の検証・追求を行った。

なお、本章において、主眼とした検討項目を下記に示す。

- (1) 各窒化処理層の加熱-冷却熱サイクル過程での挙動解析と溶損特性の解析。
- (2) 各窒化処理層の窒化物の熱サイクル負荷時の挙動解析。
- (3) ダイカスト金型への適用性の検証

第6.2節 実験方法

6.2.1 軟窒化及び浸硫窒化処理方法

本研究に用いた金型鋼素材は従来材であり、焼入れ-焼戻し処理後、表面硬度をHRC45とした。素材は厚さ20mm x 径58mmの円筒形状のものを用いた。これらの素材について、表面全体に塩浴中で軟窒化及び浸硫窒化処理を行った。

軟窒化処理はシアン化ソーダ(NaCN)中に素材を浸漬し、処理温度560℃、保持時間3h、空冷の条件で処理を行った。また、浸硫窒化処理はシアン化ソー

ダ(NaCN)中に、硫化剤として硫酸ソーダ(Na_2SO_4)及びチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)を添加した還元塩浴剤中で、処理温度565℃、保持時間10.3h、空冷の各処理条件により金型鋼表面に処理した^{684), 685)}。

また、塩浴中の窒化処理等は均一液体に処理材が接触することから、表面に形成する窒化物は均一な厚さとなる利点がある。

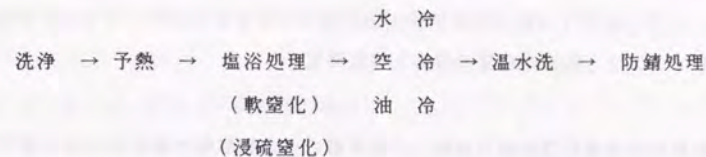


図6-1 塩浴窒化処理の工程概要

図6-1は軟窒化及び浸硫窒化処理の工程概要を示す。なお、各種の冷却方法は処理部品の大きさ、容積により、生地硬度を調整する目的で各々の冷却方法を選択している。

また、これら塩浴中での処理は処理温度が金型鋼の焼戻し温度領域(500 ~ 600℃)と同様なために、金型の変形^{*}が少ない利点がある。なお、浸硫窒化処理金型鋼表面は硫化物(FeS)が存在し、処理時間10hの場合、処理後の表面はポーラスな硫化物及び酸化物が認められる。通常、表面のポーラスな硫化物は構造部材の摺動部、シリンダ、バルブシート、プレス打ち抜きパンチ及び射出成形のスクリュウ等耐摩耗性を要求される部分に適用すると、潤滑作用により効果が認められている⁶⁸⁶⁾。

しかし、ダイカスト鋳造用金型に処理した場合、表面が余りポーラスな状態

* ダイカスト金型の場合、表面処理後の金型変形が基準寸法に比べ約2/100mm以上存在すると、後工程での寸法調整が研磨作業で不可能となる。よって、表面処理を行う場合、予め、加工寸法を処理による膨張増加分を見込み、負の値とし、処理終了後、仕上がり図面寸法にする方式をとることが多い。

であると、熔融アルミニウムの処理層中への浸透が発生し、金型寿命向上にあまり良い結果が得られないとされている。また、表面は硬度の高い窒化物層が形成され、この層は耐溶損性に効果があり、拡散層は耐ヒートチェック性を向上させることが考えられる。また、処理温度が 550℃ 近傍の場合には、処理前に存在した加工ひずみの除去及び加工変質層等の改善にとっても有効に作用し、窒化処理効果と熱処理効果との両者が相互補完できる等の利点がある。

6. 2. 2 表面処理層の観察と硬度測定

軟窒化処理及び浸硫窒化処理した金型鋼の化合物形態の観察及び硬度測定は熱疲労試験前後の挙動観察にとって有効な知見が得られるものと考え詳細な検討を行った。

硬度測定はマイクロビッカース硬度計を用いて、熱疲労試験前後の断面の窒化物領域について検討を行った。

熱疲労試験及び溶損試験後の表面及び断面については、試験過程での処理層の形態について、顕微鏡及びSEM等により観察し、窒化物等の組成変化はX線マイクロアナライザ分析(XMA)により検討した。

これらのことから、熱疲労試験過程での軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の各寿命挙動について検証・追求を行った。

6. 2. 3 表面処理層の熱疲労試験及び溶損試験方法

各寿命評価試験方法は既に、前章まで述べてきていることから、ここでは概略について述べる。熱疲労試験は軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の表面を加熱した鋼製ブロックに接触させ、加熱—保持(570℃, 135s)した後、処理金型鋼表面を3方向(120° 分割)から水冷(100℃, 5s)する方法で行った。

熱疲労試験の各サイクル過程において、各試験面は窒化物の分解等の挙動を

観察するために、X線回折法を用い表面の化合物の組成変化を追跡観察した。

アルミニウムダイカスト casting では、高速射出された溶湯によりゲート部及びキャビティ内の一部にキャビティ—シオンエロージョンが発生し、金型に凹部の欠陥を作る。溶損試験方法はそれらを考慮して、無処理金型鋼、軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼について、アルミニウム溶解炉中に一定時間浸漬する溶損試験を行った。試験は680℃に保持したADC12の溶湯を用い、試験した金型鋼の浸漬時間に対する単位表面積当りの重量減少量から耐溶損性を評価した。

6. 2. 4 クラック発生数の測定

軟窒化及び浸硫窒化処理後の金型鋼表面は鏡面状態でなく、特に、浸硫窒化処理の場合はポーラスな状態を示したために、熱疲労試験過程における、表面のクラック発生数の測定は不可能となった。そこで、規定の試験サイクル数終了後の断面に存在した、クラック数、最大クラック及びクラック分布等の測定を各々行った。また、発生したクラック先端近傍の硬度測定から、窒化物の変化及び拡散層領域へのクラックの成長挙動を検討した。

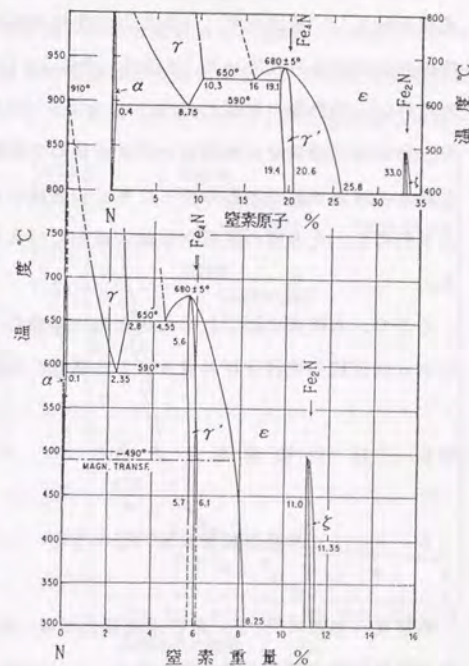


図6-2 Fe-N系2元状態図

6. 2. 5 熱疲労試験前後の窒化物の解析

熱疲労試験後の各試験表面及び断面はクラック発生状態、クラック発生数の測定及び加熱-冷却熱サイクルに伴う処理層の挙動等について、SEM観察及びXMA分析を行った。また、熱疲労試験過程の軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の表面はX線回折法により回折線の変化を各処理した金型鋼表面について、熱サイクルの重量に伴う窒化物の挙動を観察した。

なお、熱疲労試験過程での窒化物の挙動を考える上で、Fe-N系状態図の検討は多くの示唆を与えるものであり、図6-2で概観する。図に示すように、鉄中への窒素の固溶限は590℃で0.1重量%と少なく、それ以上の濃度の場合、窒素化合物として析出する。一般に、窒化処理表面には Fe_2-3N 及び Fe_4N 等の化合物の存在が認められている。しかし、 Fe_2-3N (ϵ 相)窒化物は不安定な化合物のために、加熱等の影響により、 $\epsilon = \gamma + \gamma'$ に分解することが多い⁶⁰⁷⁾。そこで、窒化及び浸硫窒化処理層の熱疲労挙動の観察は、本試験のみならず、今後、これらの表面処理が加熱を伴った多くの領域に適用されることを考慮した場合、工学的にも、化合物の熱的な挙動の解明には大きな意義を持つものと考えられる。

そこで、本研究ではこれらの化合物の挙動について、硬度測定、X線回折法による回折線の検討及びXMAによる窒素の分析等から検証を試みた。

第6. 3節 実験結果と考察

6. 3. 1 熱疲労試験前後の硬度分布

軟窒化(処理時間, 3h)及び浸硫窒化処理(処理時間, 10h)した金型鋼の熱疲労試験前後の硬度分布曲線を図6-3に示す。試験前の分布曲線は実線と一点斜線とで示し、ともに表面硬度は窒化物の存在に起因して、HV1200~1400と

高い硬度を示した。なお、浸硫窒化処理金型鋼の最表面にはポーラスな酸化物が数 μm 確認されたことから、測定にはその領域を除外した。硬化層深さは各表面処理金型鋼ともに、200~250 μm 程度認められ、表面の化合物層領域は軟窒化処理の場合、約10 μm 程度、浸硫窒化処理, 10hでは約40 μm 程度存在し、その直下に拡散層が各々200~250 μm 程度認められた。これらの各表面処理金型鋼について、熱疲労試験後の表面から硬度分布曲線を求めると、軟窒化処理金型鋼の16000サイクル試験終了後の最表面硬度はHV650~700、浸硫窒化処理金型鋼の場合はHV900~950に低下した。しかし、拡散層領域を含めた硬化層深さは試験前後において明確に変化しないことが明らかとなった。

各表面処理金型鋼における表面硬度の低下は窒化処理及び浸硫窒化処理によって形成した硬度の高い窒化物領域が熱疲労試験過程の加熱-冷却熱サイクルにより分解したものであり、軟窒化処理は拡散層に変化し、浸硫窒化処理は酸化物と窒化物との混在した層になる。軟窒化処理における熱的な挙動は山田ら⁶⁰⁸⁾によると、650℃、

1hの焼戻し処理した軟窒化処理金型鋼の場合、表面硬度はHV800程度に低下することが認められている。このことは、表面の窒化物が650℃の処理温度で、一部はFeに固溶するが、他の余剰窒素は大気中に逃散するために、拡散層領域の硬度になるとしている。

よって、本結果においても、一部の窒化物は加

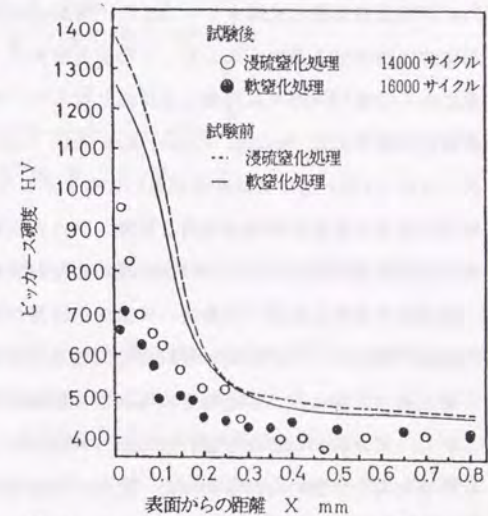


図6-3 軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の硬度分布曲線

熱時に分解し、拡散層に変化するとすると、硬度低下の理由が理解できる。この現象から、表面に形成した窒化物及び酸・窒化物内の挙動は熱疲労挙動に大きな影響を持つことが明らかとなった。また、熱疲労試験後の生地硬度は長時間の加熱により、素材が焼なまされるために、初期硬度に比べ、生地軟化による影響から低下する。このことから、初期硬度(HRC45, HV ≒ 450)に比べ、低い値を示すことになる。

6. 3. 2 表面処理層のX線回折図形の観察

熱疲労試験前と3000サイクル試験後の各表面処理金型鋼表面におけるX線回折図形の変化を図6-4に示す。軟窒化処理金型鋼における試験前の測定では α Fe, Fe_{2-3}N 及び Fe_3O_4 等の回折線が明確められたが、3000サイクル試験後では、高角度領域の Fe_{2-3}N 窒化物回折線は消失し、低角度領域に存在した強い Fe_{2-3}N 回折線は著しく減少した。また、熱疲労試験過程で Fe_3O_4 酸化物回折線の強度は増加する傾向を示した。この回折線及び α Fe(211)回折線は試験後期になるに従い、徐々に明確な回折線となった。浸硫窒化処理金型鋼の場合、熱疲労試験前には Fe_{2-3}N , Fe_3O_4 , FeS 及び Fe_2S 等の多くの回折線が認められ、 α Fe(211)回折線は非常に弱い状態を示した。しかし、3000サイクル試験後の結果は軟窒化処理金型鋼と同様、 Fe_{2-3}N 回折線強度が低下し、 Fe_3O_4 酸化物回折線強度の増加並びに α Fe回折線の存在が明確になった。

浸硫窒化処理金型鋼の試験後のX線回折図形の解析からは酸化物の回折強度の増加が著しい。この現象は浸硫窒化処理層の表面に存在する酸・窒化物層内の窒化物の分解に伴う酸化物層の増加による影響が大きいことを示唆している。しかし、試験前から存在が認められた FeS及び Fe_2S の回折線は試験後においても明確な変化が認められなかった。また、無処理金型鋼の試験前は焼戻しマルテンサイト組織を持つために、回折線の半価幅は焼なましの値に比べ増加するが、熱疲労試験過程における生地軟化及びひずみの開放等から α Fe(211)

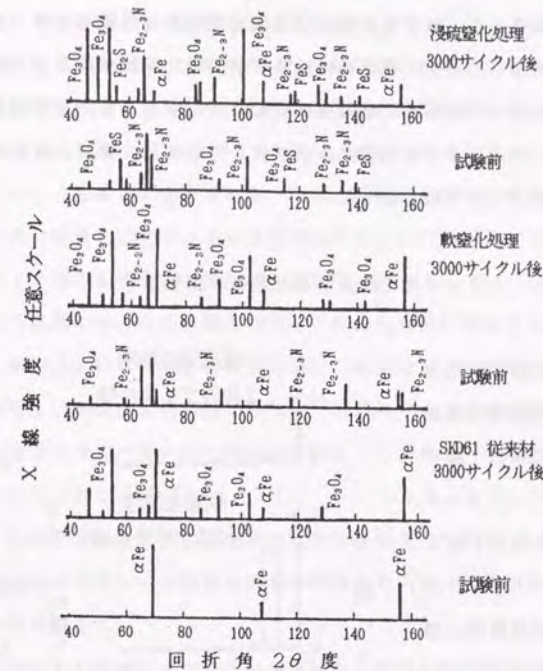


図6-4 軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼のX線回折図形の変化

回折線がシャープになる。しかし、無処理金型鋼は試験過程での表面酸化に伴い Fe_3O_4 酸化物回折線が明確に認められるようになる。

これらのことから、 Fe_{2-3}N 窒化物は熱疲労試験過程の加熱(570℃)によって化合物の分解が明らかとなり、硬度分布の測定結果とも良く一致した。また、浸硫窒化処理金型鋼においては表面に存在する酸・窒化物及び窒化物層内の窒化物が分解し、窒化物が酸化物層に変化する。X線回折法によるX線の試験材

への浸入深さは本試験の場合、15~20 μ m程度であり、酸化物回折線強度の増加は窒化物拡散後の酸化物層の増加に起因した挙動であることが明らかとなった。

これらの結果から、軟窒化処理及び浸硫窒化処理金型鋼の加熱-冷却による熱疲労試験過程において、窒化物は試験初期段階で分解が起こり、軟窒化処理金型鋼表面は鉄中に固溶した拡散層の状態に変化する。また、浸硫窒化処理金型鋼の場合、表面近傍の窒化物のみが拡散して分解し、表面に酸化物が残留する形態をとることが明確となった。

6. 3. 3 クラック発生数及び窒化物の形態観察

無処理金型鋼、軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の各熱疲労試験終了後の断面について、クラック発生数の測定結果を図6-5に示す。クラックの測定は各金型鋼断面の端面から15mmを中心として、10mmの範囲内に存在した0.05mm以上のクラックについて測定を行った。

無処理金型鋼は18000サイクル終了後の結果を示す。クラック分布形態は0.05mmから0.8mmの深さまで分布する大小のクラックの存在が明かとな

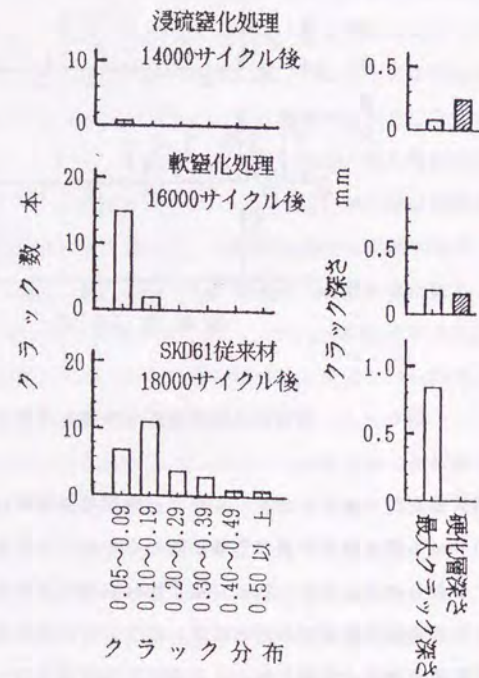


図6-5 各金型鋼のクラック数の測定結果

った。

また、この金型鋼の試験後に認められた最大クラック深さは約0.8mm程度と生地内部深くまで進展している結果を示した。

軟窒化処理金型鋼の場合、16000サイクル終了後の結果を示すが、クラック分布形態は無処理の場合と異なり、0.05~0.09mmの範囲の微小クラックが最も多く、それ以上のクラックは少ない。しかし、最大クラック深さの一部は硬化層を横断するものも僅かに認められた。一方、浸硫窒化処理金型鋼は14000サイクル終了後の結果を示すが、この金型鋼はクラックの発生数が非常に少なく、最大クラック深さも硬化層領域内に存在していた。

これらの結果から、各金型鋼のクラック数の分布及び最大クラック深さ等は各表面処理材において特徴ある結果を示し、軟窒化処理金型鋼における微小クラックの発生は熱疲労試験過程での加熱-冷却熱サイクルの初期段階において、表面に存在する硬度の高い窒化物が熱衝撃により破壊し、微細クラックの発生を誘発させるためである。

また、熱疲労試験過程での窒化物は加熱時の温度(570℃)により、不安定な Fe_2-3N 窒化物は分解し、余剰窒素は表面近傍から大気へ放出され、残留領域は拡散層の状態となる。

表面に発生した微細なクラックは窒化物から変化した拡散層により、表面への網目状のクラックの増殖が阻止され、初期に発生したクラックが単独で生地領域内に進展する形態をとることが考えられる。鋼中の固溶窒素は格子ひずみを増加させ、生地は固溶強化される。なお、この固溶窒素領域は圧縮応力の存在が認められ、この応力が鋼の熱疲労特性を向上させている原因となりっている⁶⁰⁾。そのために、クラックの進展がこの拡散層領域で遅延する結果、生地深くまで成長した大きなクラックの存在が少ないものと考えられる。

一方、浸硫窒化処理金型鋼は表面に存在するポーラスな酸化物層及び窒化物の分解によって新たに形成された酸化物層が熱疲労過程によって発生する熱応力を緩和し、クラックの発生及び進展を遅延させるために生地中へまで成長し

たクラックの存在が少なくなるものと考えられる。

図6-6は軟窒化処理金型鋼の16000サイクル熱疲労試験後に認められた、クラック先端における硬度測定結果を示す。測定方法は図6-7に示す方法で行った。この金型鋼の場合、微細なクラックが生地内部に単独に成長する形態をとり、各クラックの先端近傍の硬度を測定すると、約HV510~620近傍にクラックが集中していることが認められた。この領域は拡散層領域と生地との境界近傍に対応することは硬度分布曲線の結果から明らかとなっている。

よって、軟窒化処理金型鋼内に存在する拡散層領域はクラックの進展を遅延させる効果のあることが明確となった。なお、窒化物は試験初期段階で分解するが、拡散層領域が残留することで、クラックの進展が表面全体に伝播せずに、単独で生地内部に成長する挙動をとるとすると、得られた結果がよく理解できる。

X線応力測定における窒化処理金型鋼の拡散層内の残留応力測定結果からは表面領域で大きな圧縮応力の存在が認められ、その後、徐々に応力値が低下する傾向を示した。

この結果は残留応力変化曲線と硬度分布曲線との傾向がよく一致することを示すものであり⁶¹⁸⁾、圧縮応力の存在は熱疲労強度の向上を示すことから、クラック先端の応力集中に伴う引張応力の発生が圧縮応力場において相殺されるために、クラックの成長及び進展がこの領域で阻止及び遅延されることが考えられる。

図6-8は浸硫窒化処理金型鋼の14000サイクル熱疲労試験後に存在したクラック先端の硬度測定結果を示す。この結果においても、軟窒化処理金型鋼に認められた結果と同様な挙動を示した。しかし、クラック進展阻止領域の硬度範囲はHV550~700と軟窒化処理金型鋼に比較し、僅かに高い値となるが、これらの違いは、浸硫窒化処理層の酸・窒化層領域の酸化物の影響によるものと考えられる。

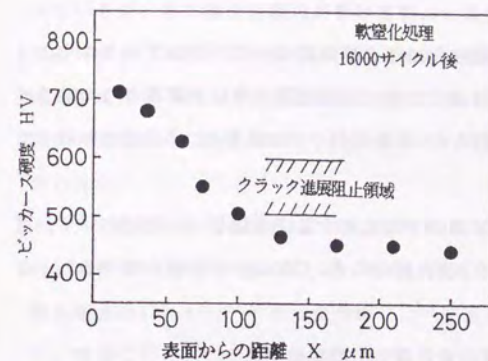


図6-6 軟窒化処理金型鋼のクラック先端近傍の硬度測定

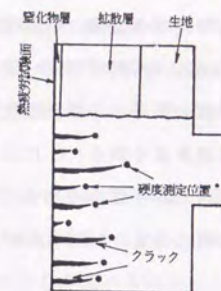


図6-7 クラック近傍の硬度測定方法

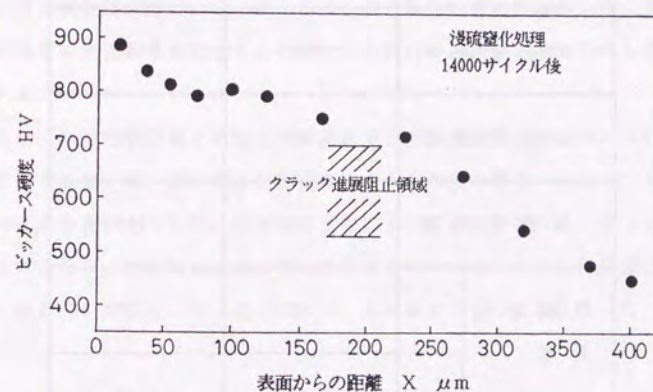


図6-8 浸硫窒化処理金型鋼のクラック先端近傍の硬度測定

6. 3. 4 表面処理層の溶損特性

無処理金型鋼、軟窒化及び硫酸化処理金型鋼について、熔融アルミニウム（ADC12）溶解炉中に一定時間浸漬した時の浸漬時間と単位表面積当りの重量減少量の関係から耐溶損性を評価した。各金型鋼の19.5及び43.5h浸漬における重量減少量を表6-1に示す。

無処理金型鋼の場合、浸漬初期から重量減少量は増加し、43.5hにおいて、従来材の場合、1140mg/cm²の値を、改良材の場合、380mg/cm²の値を各々示し、金

表6-1 各種の金型鋼の溶損試験結果

浸 漬 時 間		重量減少量 mg/cm ²	
		19.5 h	43.5 h
金 型 鋼			
SKD61 従 来 材		870	1140
SKD61 改 良 材		65	380
軟 窒 化 処 理		30	225
浸 硫 窒 化 処 理	3 h	5	18
	10 h	10	120

熔融アルミニウム，ADC12中に浸漬

試験温度，680℃

型鋼表面全体が溶損される状態となった。この結果は第3章においても既に述べているが、無処理金型鋼の溶損は熔融Alと表面のFeとの液相-固相反応により進行する。Al及びSiはFe中に固溶して高温領域で固溶体を形成するが、温度の上昇に伴いFe-Al-Si系金属間化合物となる。よって、無処理金型鋼の場合の溶損の進行は、この金属間化合物の溶湯中への脱落と再固溶によることを明らかにした。

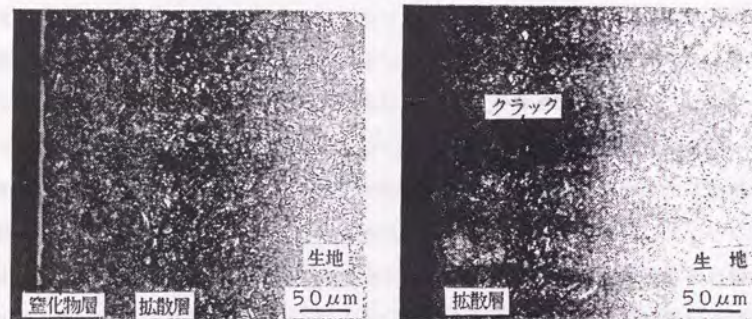
一方、軟窒化処理金型鋼における溶損量は225mg/cm²と無処理金型鋼（従来材）の約1/5と少ない値を示した。また、浸硫酸化処理金型鋼における、10h処理の場合は120mg/cm²と他の金型鋼に比べ耐溶損性の向上が認められた。しかし、参考に行った3h処理では18mg/cm²となり、10hに比べ更に良好な耐溶損性を示した。これらの結果を無処理金型鋼と比較すると、10hは約1/10、3hは1/60となり、耐溶損性は著しく向上した。なお、浸硫酸化処理金型鋼の10h及び3h処理したものの断面観察においては表面のポーラスな酸化物層厚さが著しく異なり、3hは軟窒化処理金型鋼断面と同様な状態であった。よって、10h処理金型鋼は溶損試験過程において、ポーラスな酸化物内に熔融アルミニウムが浸透し、酸化物層の表面脱落が発生するために3hと比べて溶損量が増加したものと考えられる。

また、無処理金型鋼と軟窒化及び浸硫酸化処理金型鋼の溶損量の違いは表面に存在する窒化物、酸化物及び硫化物等の化合物層の厚さ、熔融アルミニウムとの反応性及び化合物層の耐熱衝撃性等により耐溶損特性が各々異なるものと考えられるが、酸化物及び硫化物と熔融アルミニウムとの反応性は窒化物及びその拡散層の溶損性に比べ低いことが、本試験からも明らかとなった。

6. 3. 5 試験前後の断面及び表面観察

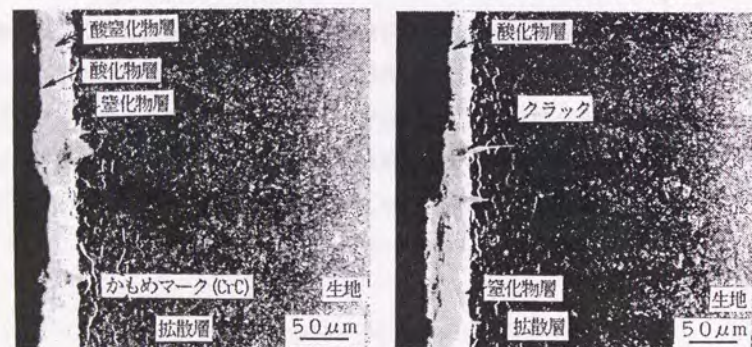
軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼（10 h）の各熱疲労試験前後の断面について、顕微鏡観察結果を写真6-1、（a）及び（b）に各々示す。

軟窒化処理後の表面近傍には白色の窒化物の存在が認められ、その直下に、黒色を呈した、拡散層領域が存在している。この金型鋼について、16000 サイクルの熱疲労試験を行うと、表面の白色を呈した、窒化物は消失し、拡散層の状態となることが明らかである。また、表面から成長したクラックは拡散層の



（a） 軟窒化処理，試験前

16000サイクル試験後



（b） 浸硫窒化処理，試験前

14000サイクル試験後

写真6-1 軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の断面観察

中間領域まで成長していることが認められる。しかし、拡散層領域は明確に変化が認められない。

一方、浸硫窒化処理金型鋼（10 h）後の表面は最表面に厚い酸・窒化物が存在し、その直下に白色を呈した窒化物が認められ、その後、拡散層が存在する形態をとる。この浸硫窒化処理は保持時間が 3h 及び 10h により表面の窒化物の形成厚さが異なるが、表面の各化合物形成状態は変化がなかった。この金型鋼に 14000 サイクルの試験を行うと、断面領域では最表面近傍に厚い酸化物層の存在が明確に認められ、酸化物領域からクラックの成長が明らかとなるが、拡散層中に成長したクラックの存在は少ない。また、一部の酸化物は表面脱落により層が薄くなる状態を示した。また、拡散層領域には白色を呈した「かもめマークあるいはヨーロッパ圏では Snake like carbide と言っている」化合物の存在が認められた。これは SKD61 素材の一般的な窒化処理及び浸硫窒化処理時に認められる特長的な挙動であり、CrC の結晶粒界への析出と考えられる。

無処理金型鋼、軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の各熱疲労試験後の試験表面をバフ研磨し、酸化物を除去した時の SEM 観察結果を写真6-2、（a）、（b）、及び（c）に示す。各金型鋼表面は特徴あるクラック発生形態を示した。無処理金型鋼（a）はクラックの開口幅及び長さも大きく成長し、連結したものや微細なクラックが多数認められた。また、表面のクラックは研磨傷や表面欠陥等が起点となり、その部分から成長した状態が認められた。

軟窒化処理金型鋼の場合（b）は表面の窒化物が熱衝撃により破壊し、その部分からクラックが進行して、生地中へ成長する形態をとり、微細で単独のクラックが多数認められた。一方、浸硫窒化処理金型鋼の場合（c）、表面近傍に成長した亀甲状のクラックが認められた。これらは表面に形成した酸化物が破壊し発生したものであり、亀甲状クラックの増殖は試験サイクルの増加に伴い、酸化物層厚さが増加し、表面脱落を誘発することが認められた。

よって、浸硫窒化処理金型鋼の表面近傍に存在する窒化物は熱疲労試験過程において分解するが、分解後には酸化物の残留が明らかとなっている。そのた

めに、表面近傍はポーラスな酸化物のためにクラックの生地への成長が遅延するものと考えられる。



(a) SKD61 従来材
18000 サイクル後



(b) 軟酸化処理
16000 サイクル後



(c) 浸硫酸処理
14000 サイクル後

写真6-2 各表面処理金型鋼の熱疲労試験後の表面SEM観察

6. 3. 6 軟酸化・浸硫酸処理金型鋼の熱疲労試験前後の処理層の挙動

軟酸化及び浸硫酸処理金型鋼の熱疲労試験前、5000サイクル及び試験終了後の各断面の最表面から各元素について、XMAによる線分析結果を図6-9(a)及び(b)に示す。なお、図中に示した各元素のFe(x1)、Cr(x10)及びN(x10)の表示は測定感度の倍率を示し、(x1)倍の場合、縦軸が直読目盛りとなり、(x10)倍表示の縦軸目盛りは1/10の尺度(濃度)になることを示している。

軟酸化処理金型鋼(a)における試験前の窒素濃度は16%と高く、この領域は約10 μ m程度存在し、明確に窒化物の形成が認められる。10 μ m以降は窒素濃度が約6%程度となり、この領域が拡散層に対応し、その後は生地中の濃度となる分布形態を示した。表面近傍の高濃度窒素領域はFe及びCrの低下が認められ、この領域に存在する化合物の大部分はX線回折からもFe₂₋₃N窒化物が認められているが、組織観察によると窒化物の直下の結晶粒界近傍に僅かなCrN化合物(カモメマークと呼ばれている波状の炭化物)の存在が認められた。また、塩浴中での窒化及び浸硫酸処理の場合、表面には僅かな酸化物の存在が認められた。

これらの各金型鋼による5000及び16000サイクル試験後の窒素濃度分布は試験前と異なり、最表面近傍に存在した高濃度領域は消失し、拡散層領域の窒素濃度(6%程度)となり、試験前の拡散層領域と同様な濃度となった。この挙動は試験初期の5000サイクルにおいても同様な結果を示すことから、最表面に形成した窒化物は加熱-冷却の熱疲労試験における初期段階で分解し、拡散層中の窒素濃度になることが明確となった。

本熱疲労試験における加熱温度は570℃と窒化処理温度と同様な温度であることから、試験サイクル数の増加に伴い、不安定な窒化物(Fe₂₋₃N)は加熱過程で消失することを示している。

しかし、拡散層の状態は試験過程では変化しないことが、この解析で明確と

なり、図6-8に示した、クラック進展阻止領域はこの拡散層の存在が大きく影響していることを、この結果からも充分に検証できた。

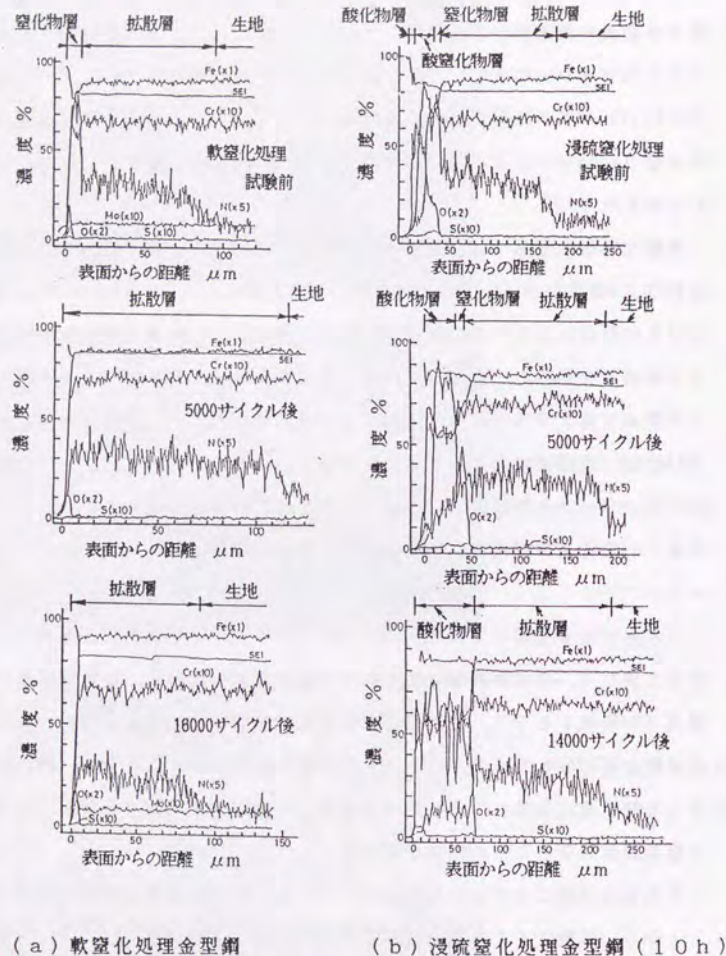


図6-9 軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の熱疲労試験前後のXMA分析

一方、浸硫窒化処理金型鋼(b)の場合、試験前の各元素の濃度分布測定結果は最表面に酸化物層が存在し、その後、酸化物と窒化物の共存する複合層、窒化物層、拡散層及び生地となる分布形態を示した。この金型鋼について、5000サイクルの熱疲労試験後の各元素分析結果は表面近傍に存在した、酸・窒化物層内の窒化物は消失し、酸化物となることが明確となった。なお、酸化物内の窒素濃度はその後に認められる、拡散層内の窒素濃度に比べ低下が認められた。また、表面の酸化物内のFe及びCr元素は生地内の濃度に比べ低下が著しく、酸化物組成はFe及びCr化合物等であることが推測できる。

14000サイクルの熱疲労試験後の分析結果は表面近傍に存在した複合層内の窒化物及び単一の窒化物層は分解し、酸化物層に変化した。また、酸化物層内の窒素濃度は生地濃度と同様、非常に低い値となることが明らかとなった。

この窒素の減少挙動は窒素が加熱過程で分解し、表面のポーラスな酸化物層から大気へ放出され、表面に残留したFeは熱疲労試験過程で酸素との結合力が強く、酸化反応が優先的に進行するために、窒素濃度が著しく低下することになる。なお、拡散層領域の窒素濃度は試験前後において明確な変化がなく、軟窒化処理金型鋼の場合と同様な挙動を示した。また、X線回折測定によって認められた硫化物はこの測定において僅かに認められたが、これらの結果の違いは測定法及び測定面積の違いによる原因と考えられる。

軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の熱疲労試験過程における窒化物の挙動を硬度分布、X線回折線の観察及びXMAによる線分析結果等から検討すると、窒化物は本試験初期段階で分解することが、各試験結果から明確となった。本金型鋼の熱処理後の組織は焼戻しマルテンサイト組織となっている。この組織への窒素の最大固溶量は590℃で0.1重量%⁽⁸⁷⁾であり、過飽和の窒素は試験表面から逃散する可能性が高い。しかし、試験温度と平衡する窒素濃度は表面に残留し、拡散層領域の濃度となる。この拡散層領域の窒素は本試験の加熱温度では窒素の拡散が遅いために、熱疲労試験過程において、拡散層領域の窒素濃度に変化しない結果を示すものと考えられる。また、拡散層領域は固溶窒素の影

響により圧縮応力が存在し⁶¹¹⁾、この応力が熱疲労強度を向上させることも明らかとなり、A.Schindler⁶¹²⁾らの結果とも本研究結果はよく一致した。

金型鋼表面に軟窒化及び浸硫窒化処理した時の、熱疲労試験過程における、各化合物の挙動解析は現在まで、明確に解析がなされていなかった。今後、これらの表面処理が多くの素材に処理され、適用領域を拡大してゆくものと考えられるが、加熱を伴う領域への適用にあたって、本研究で得られた成果は工学的にも大きな意義を持つものであり、窒化物の熱的な挙動についての工業的及び技術的な価値は大きいものと考えられる。

これらの成果を考慮して、ダイカスト鋳造企業においては、金型の品質管理を行うと、操業リスクの回避及び対応策の検討が可能となる。

6. 3. 7 溶損試験後の処理層の挙動

軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の溶損特性については第6. 3. 4項で述べてきた。ここでは、溶損試験後の断面領域における、溶融アルミニウムと表面処理層の挙動について観察した結果から考察を試みる。

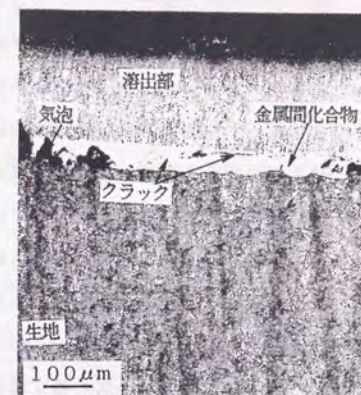
写真6-3は無処理金型鋼(a)、軟窒化(b)及び浸硫窒化処理(c, 3h)(d, 10h)金型鋼の溶損試験後の断面観察写真を示す。この断面は溶融アルミニウムが付着した状態のままで観察した結果である。

無処理の金型鋼は表面に溶融アルミニウムの付着と生地との境界近傍に金属間化合物の形成が認められる溶損形態を示し、著しい溶損状態を呈している。軟窒化処理金型鋼の場合は溶融アルミニウムの形成が均一で、生地との境界領域には金属間化合物が認められるが、この金属間化合物内には気泡やクラックの存在が明らかとなる。また、生地領域は拡散層の存在を示す、エッチング後の黒色を呈する領域は存在しない。軟窒化処理金型鋼の溶損試験後には、窒化物及び拡散層は存在しないことが明らかとなった。

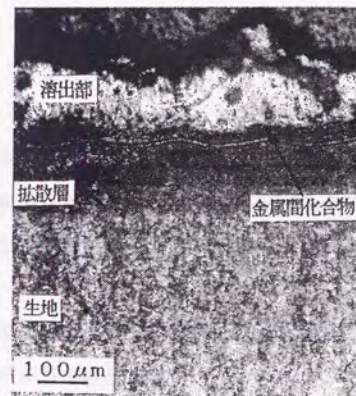
しかし、無処理金型鋼の改良材の重量減少量とこの金型鋼の結果を比較する



(a) 無処理金型鋼



(b) 軟窒化処理金型鋼



(c) 浸硫窒化処理金型鋼, 3 h



(d) 浸硫窒化処理金型鋼, 10 h

写真6-3 溶損試験後の断面観察

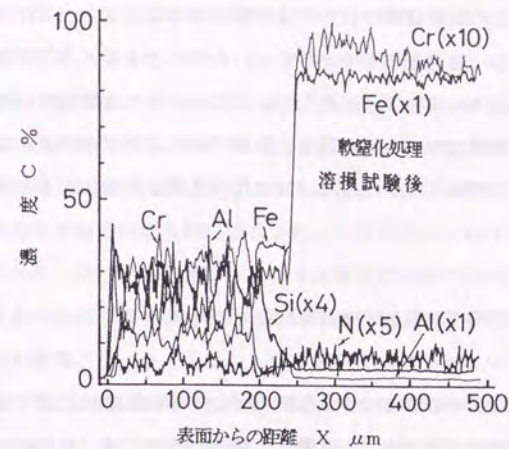
と、約 50%程度低い値を示していることは、表面に形成している窒化物が耐溶損性を向上させている結果である。すなわち、窒化物は浸漬初期段階では分解までの時間の遅れが起こり、化合物の分解後は、拡散層中の固溶窒素が加熱により放出され、窒素ガスになる。その結果、溶融アルミニウムがガス放出に伴う、結晶粒界等から浸透し、溶損が促進される機構をとることが考えられる。

一方、浸硫窒化処理金型鋼においては10h 処理の場合に比べ、3h処理金型鋼の場合、拡散層の存在が明確に認められ良好な耐溶損特性を示した。なお、表面に金属間化合物の形成は認められるが、他の金型鋼の場合に比べ、化合物内に存在する欠陥が少ない状態を示した。この処理金型鋼(3h)の表面には緻密な酸化物等が形成し、この層の健全性が耐溶損性を著しく向上させているものと考えられる。また、10h 処理金型鋼の場合は、表面に非常にポーラスな化合物が形成されることから、溶融アルミニウムの浸透が著しいためと考えられる。

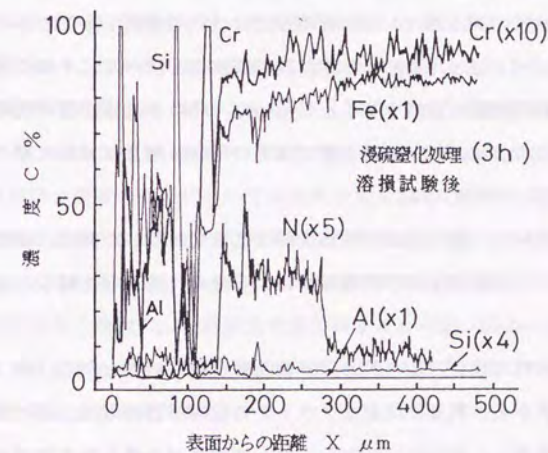
これらの観察結果に基づいて、軟窒化処理(a)及び浸硫窒化処理(b, 3h)金型鋼における溶損試験後(43.5 h)の断面領域の最表面からXMAによる、各元素の線分析結果を図6-10(a)及び(b)に各々示す。

軟窒化処理金型鋼は表面領域から生地領域まで窒素の存在は認められず、溶損時に形成される金属間化合物層が生地境界まで存在する。よって、軟窒化処理金型鋼の場合、溶損試験後には窒化物及び拡散層は分解し、生地領域まで溶損が進行する。

一方、浸硫窒化処理(3h)金型鋼の溶損試験後の線分析結果は表面近傍にはFe-Al-Si系の金属間化合物の形成が示唆されるが、生地との境界近傍にはCrの増加が認められ、この領域にはCr酸化物が形成されているものと考えられる。また、生地内部には写真観察によっても、明らかなように拡散層の存在を示す、窒素濃度約6%程度の領域が認められた。浸硫窒化処理, 3h の場合、表面の化合物は緻密な酸化物、硫化物及び窒化物の混在した層となっている。溶損試験の場合、表面に存在する酸化物は溶融アルミニウムとの親和性が悪いことから、これらの化合物の存在が耐溶損特性を向上させているものと考えられる。



(a) 軟窒化処理金型鋼



(b) 浸硫窒化処理金型鋼, 3 h

図6-10 軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼のXMA分析

また、硫化物はこの試験温度においては分解しないことから、これらの層が窒素の拡散を阻止し、耐溶損性を向上させているものとする、この現象が理解できる。なお、10 hの場合は、前述したようにポーラスな酸化物が形成されることから、化合物層のポーラスな領域に熔融アルミニウムの浸透が起り、脱落現象から溶損が促進されるために、3hに比べ溶損量が増加すると考えられる。

6. 3. 8 金型への適用と評価試験結果との対応性

これらの軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の寿命評価試験結果に基づき、実際のダイカスト金型及び鋳抜きピンに適用した場合の結果では、軟窒化処理はダイカスト鋳造の初期段階で、微細クラックの存在が認められるが、そのクラックは鋳造段階で明確に進展しないことが明らかとなった。

これらの観察は、ダイカスト鋳造時の金型について観察することが不可能なために、各ショットごとの製品の特定位置を観察点と決めて、その位置におけるクラックの転写状態を観察する手法を用いた。この手法は金型の現場管理手法として、多くのダイカスト鋳造企業で金型の寿命管理及び補修時期の決定等の指標として用いられている。

この手法を用いて、電子部品の外装金型に軟窒化処理した時の、金型寿命について、ダイカスト鋳造企業の検査基準による寿命尺度から比較した結果を述べる。

金型鋼の従来材の場合、この製品は外観品質が厳しいことから、約 500～1000ショット程度から、製品に微細なクラックの転写が認められ、その後、徐々にクラックは成長し、10000～15000ショットで補修が必要となる状態を示した。

軟窒化処理の場合、金型のコーナ部では、微細クラックが 500～1000ショットから発生し、その他の部分では 10000ショット程度から製品への転写が認められる。しかし、クラックの製品への転写状態はその後、約15000～20000ショ

ットまで変化しない状態を示し、クラックの進展・開口は少なく、充分製品として使用可能となった。また、この時の無補修製品としての限界ショット数は約30000～35000ショットとなり、寿命向上効果が明らかに認められた。

また、浸硫窒化処理、10hの場合、マシン部品の平板金型に適用した場合、ゲート及び湯口近傍の熔融アルミニウムの流速の激しい部分では、表面のポーラスな酸化物層領域が優先的に除去され、金型表面のうねりが大きくなることが認められた。ダイカスト製品への転写は表面のうねりに起因した膨れとクラックの発生が初期段階で認められたが、品質管理上の限界寿命は約40000～45000ショット程度となった。しかし、操業終了後の金型について、切断後、断面観察を行うと、浸硫窒化層（拡散層）直下の生地との境界からクラックの発生が認められた。このことは、熱疲労試験過程で表面に発生する熱応力と表面処理層中の応力との釣合が生地境界に影響を与えるものと推察できる。

なお、近年、軟窒化処理及び浸硫窒化処理方法も従来の方法から、ダイカスト金型の加熱－冷却熱サイクルの重畳を考慮した処理方法が検討され開発されてきている。これらの大きな改善点は耐摩耗性を要求される機械構造部品への処理には処理時間（10 h処理）を長くし、ポーラスな処理層を形成させることが有効となる。しかし、加熱－冷却熱サイクルの負荷されるダイカスト金型及び熱間鍛造金型等の適用においては緻密な化合物層の形成（3h）が耐熱疲労特性及び耐溶損性の向上にとって効果的に作用するものと考えられる。

これらのことを考慮して、ダイカスト金型に適用する場合には使用金型の製品要求度を良く検討し、耐溶損性を重要視するものか、あるいはクラックの発生阻止を優先するか等、使用目的及び製品品質の要求に応じた処理方法及び処理時間を選定する必要がある。

第6. 4節 本章の総括

無処理金型鋼、軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の熱疲労挙動及び溶損特性について金型への適用性を目的に寿命評価試験から検証及び追求を行った。

軟窒化処理及び浸硫窒化処理層の解析は耐摩耗性等の評価方法が主体であったが、ダイカスト金型への適用を目的として行った熱疲労試験過程での、処理層の窒化物及び拡散層の挙動解析は工学的にも、窒化物の分解及び拡散層への変化及び浸硫窒化層中の窒素の挙動等興味ある成果及び知見が得られた。また、工業的にも、金型に処理したときの窒化物の挙動によって金型寿命の推定及び管理時期等、改善対策が可能となることを明らかにした。

しかし、実際の金型及び鋳抜きピン等への適用にあたってはダイカスト鋳造時の操業条件等を考慮した上で、各種の表面処理材を選択しなければ、効果的な寿命向上が得られないことも明確となった。しかし、窒化処理はPVD・CVD処理に比較して、処理温度が低く、金型の加工ひずみの除去と窒化処理効果を併用できることから、本処理は熱疲労特性の向上を図る上で金型等に対し著しく悪影響を与えないことが特長であると考えられる。

なお、本研究によって得られた成果を要約すると、下記のことが明らかとなった。

- 1) 軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の硬度測定において、熱疲労試験後の表面近傍の硬度は試験前に比較して低下するが、硬化層深さは変化しない。また、熱疲労試験過程で窒化物は分解し、硬度低下の原因となることを明らかにした。
- 2) X線回折図形の観察において、軟窒化処理金型鋼は試験前に存在した $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ 窒化物は試験初期段階で分解し、高角度領域に認められた回折線は消失し、低角度に存在したそれは強度の著しい低下が認められた。浸硫窒化処理金型鋼の場合、 $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ 窒化物の挙動は軟窒化処理の場合と同様な挙動を示すが、 Fe_3O_4 酸化物の回折線強度の増加が認められ、この

増加は酸・窒化物内の窒素の分解に伴う、酸化物領域の増加によることを明らかにした。

- 3) 軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼の熱疲労試験前後の断面でのXMAによる線分析結果において、表面近傍の窒化物の存在を示す、高濃度窒素領域は初期試験後に分解し、拡散層領域と同様な窒素濃度となることを明らかにした。また、拡散層領域の窒素濃度及び存在深さは試験前後において変化しないことも明らかとなった。

一方、浸硫窒化処理金型鋼では、表面から酸化物、酸・窒化物、窒化物及び拡散層と形成されることが認められ、熱疲労試験後の領域は酸化物が残留し、窒化物は分解する傾向を示した。また、酸化物内では窒素濃度が著しく低下することを明らかにした。

- 4) 各処理金型鋼の溶損試験においては、浸硫窒化処理3h金型鋼の耐溶損性が最も良く、無処理金型鋼の従来材に比べ約1/60、軟窒化処理に比べは1/5及び浸硫窒化処理10hとでは約1/10となることが明らかとなった。このことは、浸硫窒化処理3hの場合、表面に緻密な酸化物及び硫化物の形成が耐溶損性を向上させているものと考えられる。
- 5) 熱疲労試験後の各金型鋼の表面に発生したクラックのSEM観察では無処理金型鋼、軟窒化及び浸硫窒化処理金型鋼ともに、特徴あるクラック発生形態を示した。よって、表面処理層の状態がクラック挙動に反映されることを明らかにした。
- 6) 各処理金型鋼の熱疲労試験過程における窒化物の挙動は硬度分布測定、X線回折による回折線の観察及びXMA分析等の結果から相互に検討・追求すると良く傾向が一致し、評価試験の妥当性及び窒化物の挙動の関連性を明確にすることが可能となった。窒化物及び酸・窒化物の加熱・冷却熱サイクル過程の挙動は、熱的な多くの適用領域の利用方法の検討に有効な知見を与えることが可能となった。