

平成25年度 戰略的基盤技術高度化支援事業

新規低温拡散表面処理による高耐久性  
アルミニウムダイカスト用金型の開発

研究開発成果等報告書

平成26年3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 学校法人龍谷大学

## 一目 次一

### 第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1-2 研究体制	4
1-3 成果概要	9
1-4 当該プロジェクト連絡窓口	10

### 第2章 本論

2-1 【サブテーマ1】 最適な溶融塩処理技術の確立	12
2-2 【サブテーマ2】 母材中の窒素拡散制御技術の確立	14
2-3 【サブテーマ3】 新規低温拡散表面処理の開発	16
2-4 【サブテーマ4】 新規低温拡散表面処理による高耐久性アルミニウムダイカスト用 金型の評価	18
最終章 全体総括	25



# 第1章

# 研究開発の概要

## 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

### 1) 研究開発の背景

自動車や家電の部品製造に欠かすことのできないアルミニウムダイカスト用金型は、熱衝撃割れ、溶損、焼き付き・付着等の課題があり、品質及びコスト面において改善が求められている。

本研究開発では、これらの問題を解決すべく、浸炭窒化処理と溶融塩処理の融合による新規低温拡散表面処理法を開発し、川下製造業者のニーズに応える高耐久性のアルミニウムダイカスト用金型の表面処理を開発・実用化する。

### 2) 研究の目的

母材表面に窒素を優先的に拡散させる表面窒化技術と低温で窒化クロム(CrN)を形成する表面被覆技術を融合化することにより、高耐久性アルミニウムダイカスト用金型を開発する。具体的には以下のサブテーマを設定し、目標達成を図る。

#### サブテーマ1. 最適な溶融塩処理技術の確立

塩浴中の還元剤やクロム源を検討し、処理温度500°C以下で化学量論組成Cr:N=1:1を有し、表面硬度HV1600以上のCrNが安定して被膜形成できる技術を開発する。

#### サブテーマ2. 母材中の窒素拡散制御技術の確立

窒化処理の前に浸炭処理を施すことにより、母材表面の窒素濃化層直下に炭窒化物、炭化物および炭素の過飽和固溶領域からなる障壁効果を有する炭素濃化層を形成して、溶融塩処理時に窒素の母材内部への拡散を抑制し、表面への拡散を優先させる窒素拡散制御技術を開発する。

#### サブテーマ3. 新規低温拡散表面処理の開発(浸炭窒化処理と低温溶融塩処理の複合化)

適切な窒素・炭素濃度プロファイルを設計し、浸炭窒化処理を施した金型母材に処理温度500°C以下の低温で、溶融塩処理を行い、寸法精度0.05%以下で、表面被膜直下に窒素欠乏層のない、化学量論組成Cr:N=1:1を有するCrN層を3~5μm成膜できる新規低温拡散表面処理法を実現する。

#### サブテーマ4. 新規低温拡散表面処理による高耐久性アルミニウムダイカスト用金型の評価

##### 4-① 基礎特性試験

溶損試験において、溶損量が従来品(窒化処理品)との比較で1/3以下の実現を目指す。

また、熱衝撃試験において、一定サイクル数での破損量(表面欠陥数)が従来品(窒化処理品)との比較で1/3以下、もしくは劣化までのサイクル数が従来品(窒化処理品)との比較で3倍以上の実現を目指す。

#### 4-② ダイカスト鋳造実試験

自動車用ステアリング部品用金型において、従来品（窒化処理品）の3倍以上の耐久性の実現（3万ショット⇒10万ショット）を目指す。

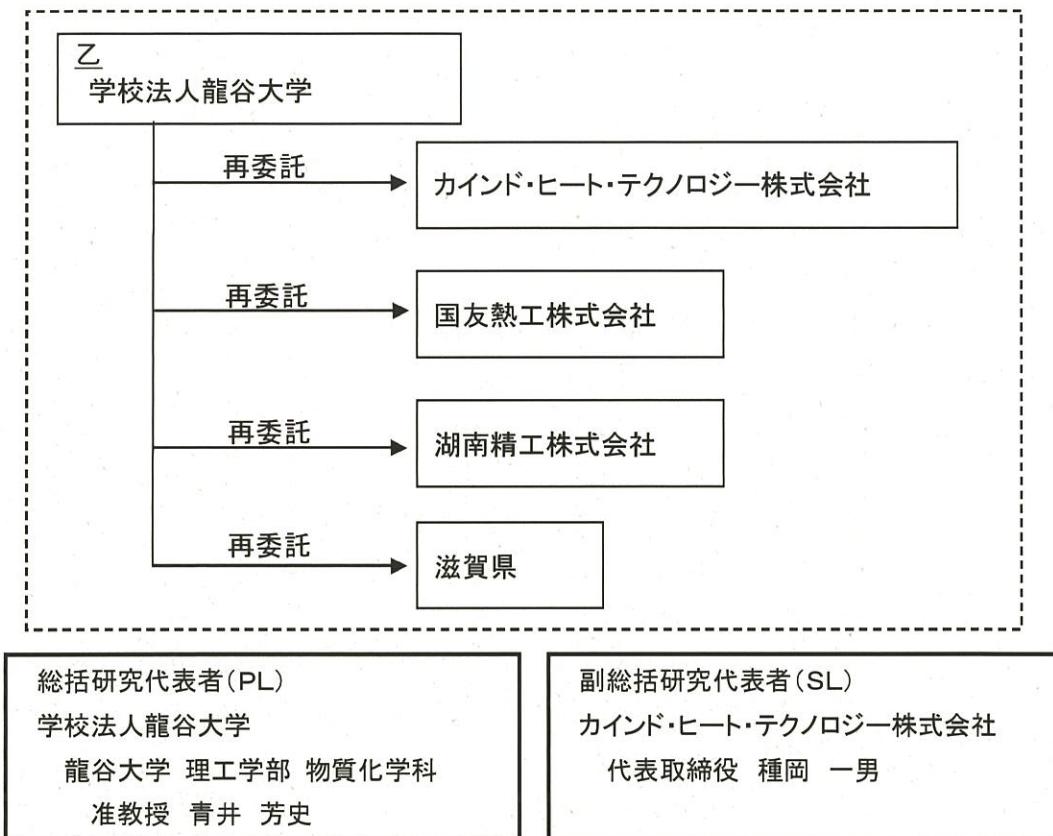
また、サブテーマ毎の解決すべき研究開発課題に応じた、目標を以下に示す。

«サブテーマ毎の年度目標»

サブテーマ	平成23年度	平成24年度	平成25年度
1. 最適な溶融塩処理技術の確立	従来の処理温度である570°C以下の処理条件の確立	化学量論組成 Cr:N=1:1 の CrN 層、表面硬度 HV1600 以上の確立	
2. 母材中の窒素拡散制御技術の確立	窒化及び浸炭処理における熱拡散挙動の解明	溶融塩処理に適した障壁効果を有する炭素濃化層の形成、 浸炭窒化処理技術の確立	最終目標の確立 ◆処理温度 500°C以下
3. 新規低温拡散表面処理の開発		最適な窒素・炭素濃度プロファイルの設計、確立 500°C以上の処理において3倍以上の耐久性の確立	◆化学量論組成 Cr:N=1:1 ◆表面硬度 HV1600 以上
4. 新規低温拡散表面処理による高耐久性アルミニウムダイカスト用金型の評価	試験・評価方法の確立 バックデータの収集	溶損試験の実施 熱衝撃試験の実施	◆従来品の3倍以上の耐久性
	試験・評価方法の確立 ダイカスト金型の設計	耐久試験の実施・評価	

## 1-2 研究体制（研究組織・管理体制・研究員等氏名・アドバイザー）

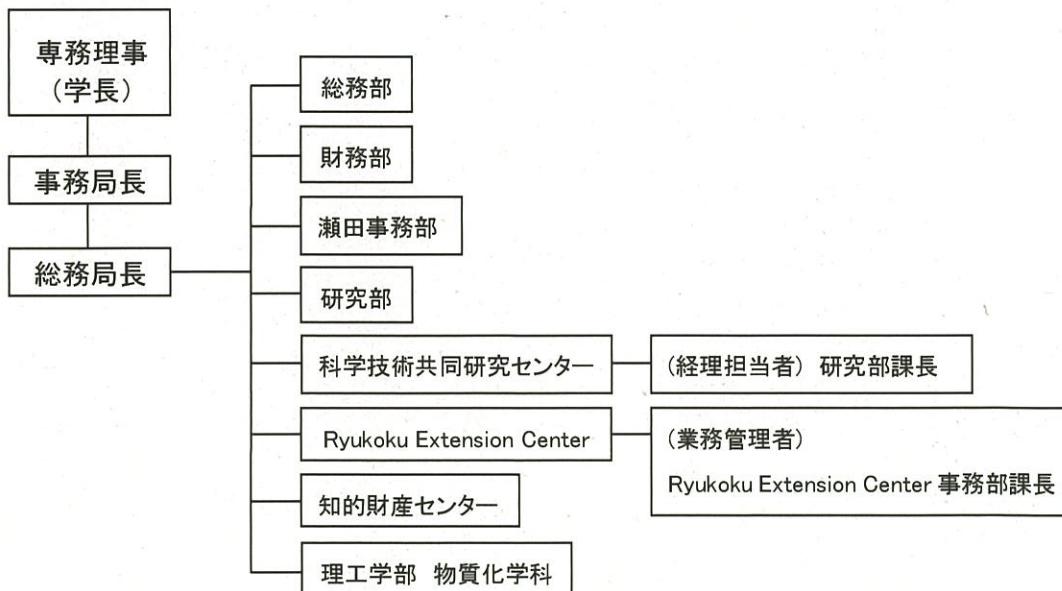
### 1-2-1 研究体制



### 1-2-2 管理体制

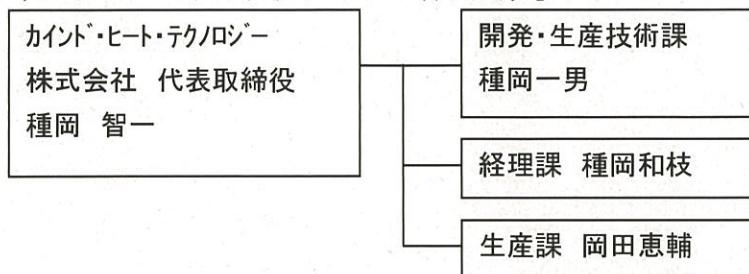
#### 1) 事業管理機関

[学校法人龍谷大学]

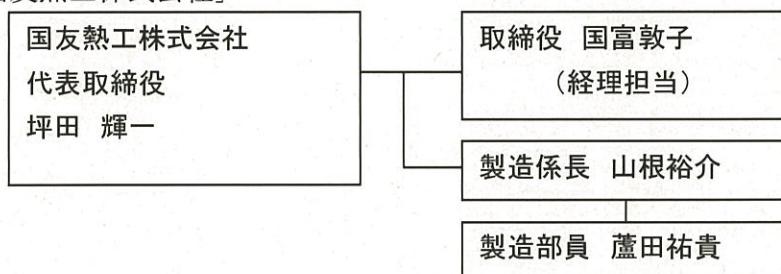


2) 再委託先

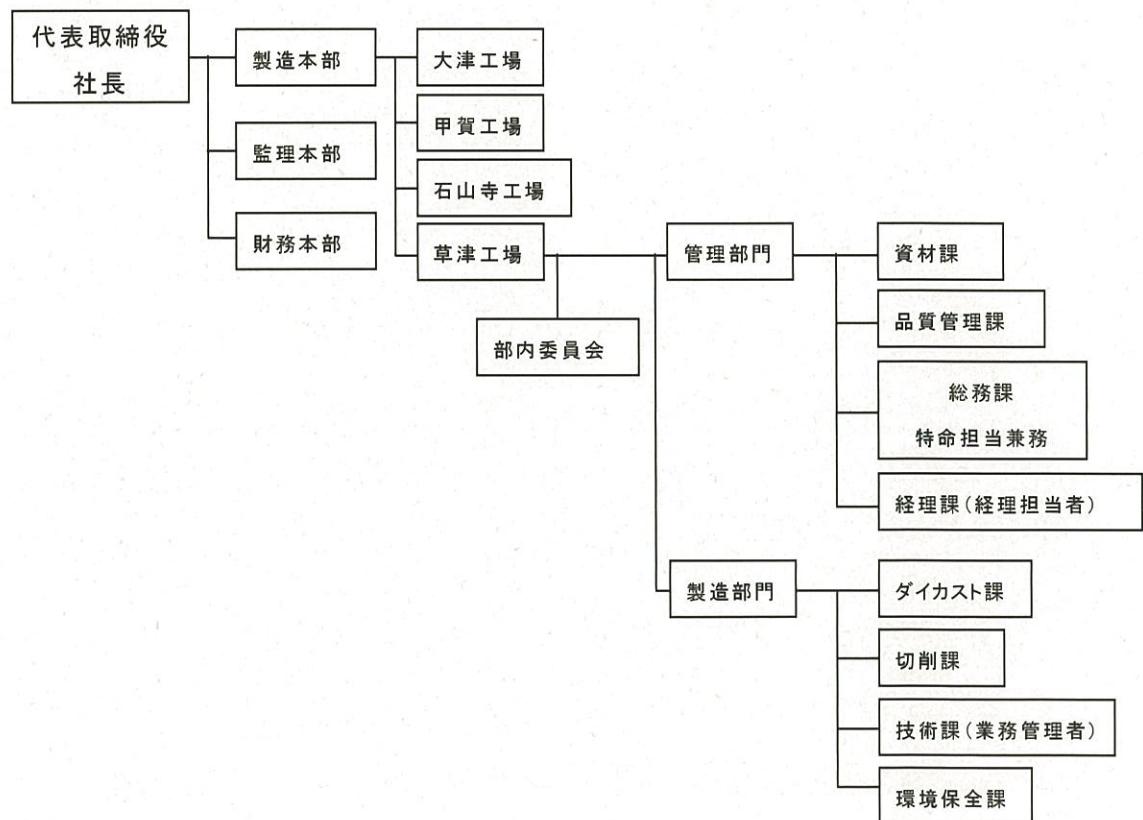
① [カインド・ヒート・テクノロジー株式会社]



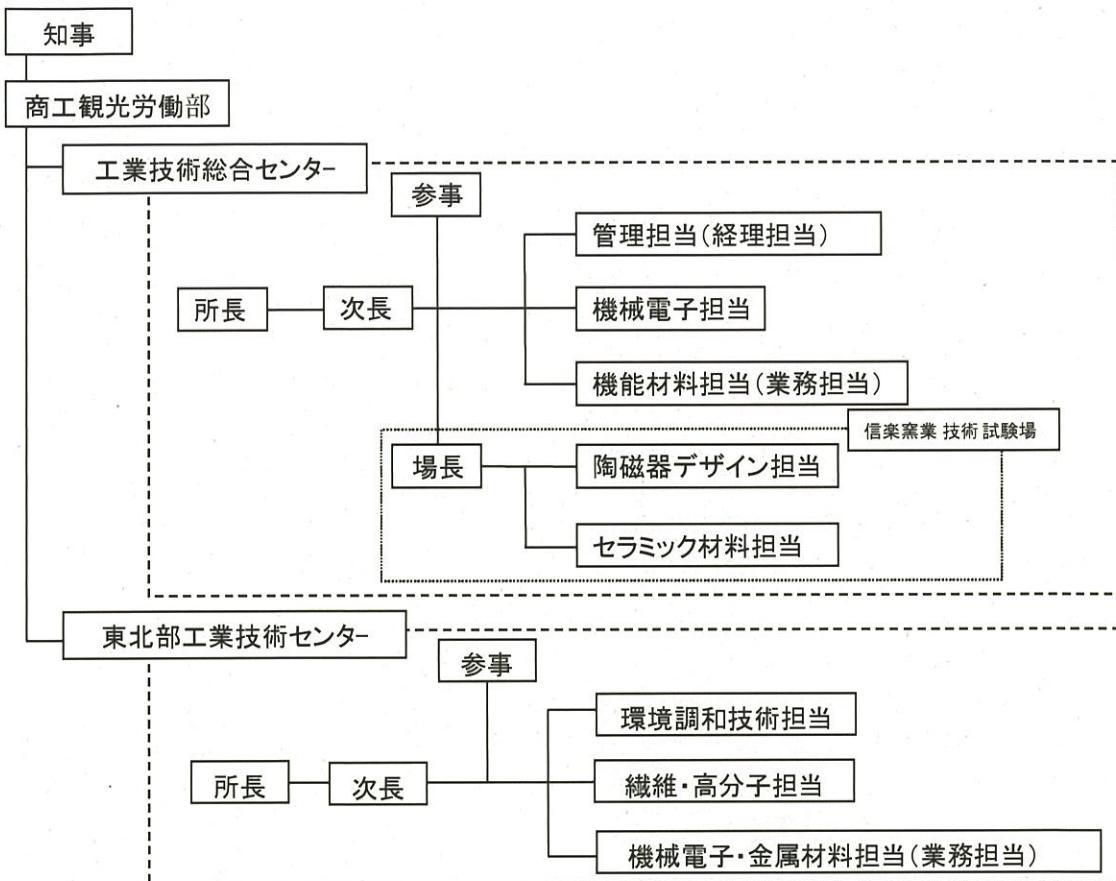
② [国友熱工株式会社]



③ [湖南精工株式会社]



④ [滋賀県]



3) 所在地

①事業管理機関（及び研究実施場所）

学校法人龍谷大学（最寄り駅：JR 琵琶湖線瀬田駅）

〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1番5

②研究実施場所

カインド・ヒート・テクノロジー株式会社（最寄り駅：JR 篠原駅）

〒523-0056 滋賀県近江八幡市古川町1823-2

国友熱工株式会社 竜王工場（最寄り駅：JR 近江八幡駅）

〒520-2501 滋賀県蒲生郡竜王町大字弓削1218

湖南精工株式会社 草津工場（最寄り駅：JR 南草津駅）

〒525-0071 滋賀県草津市南笠東1丁目3-43

滋賀県 工業技術総合センター（最寄り駅：JR 手原駅）

〒520-3004 滋賀県栗東市上砥山232

### 1 - 2 - 3 研究員等氏名

#### 1) 【事業管理機関】

学校法人龍谷大学

##### ①管理員

氏名	所属・役職
青井 芳史	理工学部 物質化学科 准教授
鶴野 善久	Ryukoku Extension Center事務部 次長
中川 昭文	Ryukoku Extension Center事務部 課長
田中 雅子	研究部 課長
甲斐 聰	Ryukoku Extension Center事務部 課員
筒井 長徳	Ryukoku Extension Center産学連携コーディネータ
土田 浩平	研究部 課員

##### ②研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
青井 芳史(再)	理工学部 物質化学科 准教授	①、③

#### 2) 【再委託先】

カインド・ヒート・テクノロジー株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
種岡 智一	代表取締役社長	②、③
種岡 一男	開発・生産技術課 代表取締役	②、③
岡田 恵輔	生産課	②、③

国友熱工株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
坪田 輝一	代表取締役社長	②、③
山根 裕介	製造係長	②、③
蘆田 裕貴	製造部員	②、③

湖南精工株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
盛田 学	草津工場 技術課 主任	④
平尾 康文	草津工場 ダイカスト課 係長	④

滋賀県工業技術総合センター

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
佐々木 宗生	東北部工業技術センター 主任主査	①、③
山本 和弘	工業技術総合センター 主査	①、③

1-2-4 アドバイザー

氏名	所属等	役割
前田 規雄	株式会社メタルアート 技術部金型室 主担当員	熱応力・熔着・摩耗に関する助言及び金型の提供。
向井 利二	株式会社サニーエンジニアリング 顧問	試験金型について技術的アドバイス。表面処理技術の商品販売についてのアドバイス。金型（ピン）表面処理の市場（ニーズ）について。
菊池 和彦	株式会社菊池金型 専務取締役	

## 1 - 3 成果概要

### 【サブテーマ 1】

#### 最適な溶融塩処理技術の確立

昨年度までの研究結果から、500°C、10時間の塩浴処理によってCrN層が形成されることが確認されたが、500°CにおけるSiO<sub>2</sub>添加量の効果、事前予熱の効果は検討されていなかったため、今年度は塩浴処理時間の短縮、500°Cでの塩浴に対する還元剤添加量の効果を検討することを目的とし、研究を行った。

その結果、塩浴剤: Cr=5:1で、少量の還元剤を加えた塩浴組成を用いて、500 °Cで5時間の処理を行うことで Cr:N=1:1 の化学量論比を持ち、表面硬度 HV = 1600 以上の CrN 皮膜の形成が確認された。また、組織観察、XRD、GDS 測定から、この条件で作製した CrN 層は 5 μm 以上の膜厚であった。

上記の塩浴処理条件を用いて浸炭・窒化処理を施した試料に CrN 層を形成させるためには、塩浴処理前に形成される化合物層の厚みおよび質なども重要なため、母材への浸炭量、窒化条件も重要な検討事項である。

### 【サブテーマ 2】

#### 母材中の窒素拡散制御技術の確立

500~620°Cの低温溶融塩処理で均一な CrN 層を形成するには、窒化処理により被処理品表層の窒素原子の分布形態や濃度を最適化する必要がある。窒化処理は窒化物の形成を伴って窒素原子が鋼表面から内部に拡散侵入するが、鋼中には窒素と同様に侵入型に固溶している炭素および炭化物が存在し、これらが窒素原子拡散の障壁になることが予測される。そこで本年度は、均一な CrN 層形成を目的に予め炭素原子を被処理品表層部に侵入させて窒素原子の拡散制御と CrN 層形成に及ぼす浸炭の効果について検討した。

その結果、窒化処理前に予め浸炭することにより、塩浴処理において Cr : N=1 : 1 の CrN 層の形成が促進された。また、以下のことことが明らかとなった。

化合物層直下に[N]の内部拡散を抑制する炭窒化物層が形成され。その析出量は炭素濃度が高くなるにつれ増加する。

上述の炭窒化物層はクロム窒化物形成の為の[N]供給源となっている。

表面炭素濃度が高過ぎると窒化処理時の[N]の侵入を阻害し、化合物層およびクロム窒化物層の形成を不安定化させる。この境界となる表面炭素濃度は 0.8~1.3% の間に存在する。

### 【サブテーマ 3】

#### 新規低温拡散表面処理の開発（浸炭窒化処理と低温溶融塩処理の複合化）

本年度は、新規低温拡散表面処理（浸炭窒化処理と低温溶融塩処理の複合化）の生産技術に関する技術の積み上げを行うと共に、技術上の問題点の把握及び生産設備の問題点を認識する事で必要設備選択並びに主要設備の改良面を見つめ、本生産活動の

ための基盤とする事を目的とした。

その結果、セミ量産設備での処理が可能で、実験室レベルでの結果の再現がセミ量産設備で実現することができた。母材へ浸炭・窒化処理を行ったものへのセミ量産設備での 550 °C、5 時間の溶融塩処理により、CrN 層が 2.5 μm 生成され、その時のビックアース硬さは約 1200 であった。また、窒化処理のみを行った試料への溶融塩処理ではビックアース硬さ 1400～1800 であった。更に、X 線回折測定から、明瞭な CrN、Cr<sub>2</sub>N のピークが確認された。

今年度実施したセミ量産試験の結果、塩浴管理法・搅拌法・耐食性・洗浄法・潮解性・生産設備の 6 点について、新たな課題が見つかった。今後これらの課題への対応が、生産性、安定性の向上に重要である。

#### 【サブテーマ 4】

##### 新規低温拡散表面処理による高耐久性アルミニウムダイカスト用金型の評価

本年度は本研究で開発した処理品に対して耐溶損試験、耐熱衝撃性、ダイカスト実鋳造における寿命評価を行った。

その結果、いずれの試験においても以下に示すとおり、本研究開発での新規低温拡散表面処理を施すことにより従来品（タフトライト処理品）の数倍以上の長寿命化を達成することができた。

##### 耐溶損試験

- 窒化 CrN 処理 ····· 数十倍以上
- 浸炭+窒化 CrN 処理 ····· 約 7 倍

##### 耐熱衝撃試験

- 窒化 CrN 処理 ····· 2 倍以上
- 浸炭+窒化 CrN 処理 ····· 約 5 倍

##### ダイカスト実鋳造における寿命評価

- 窒化 CrN 処理 ····· 約 4 倍
- 浸炭+窒化 CrN 処理 ····· 約 3 倍

#### 1-4 当該プロジェクト連絡窓口

##### 【学校法人龍谷大学】

龍谷大学 Ryukoku Extension Center 事務部

課長 中川 昭文

TEL : 077-543-7743

FAX : 077-543-7771

e-mail : [rec@ad.ryukoku.ac.jp](mailto:rec@ad.ryukoku.ac.jp)

# 第2章

# 本論

## 2-1 【サブテーマ1】最適な溶融塩処理技術の確立

### 1. 目的

塩浴中の還元剤やクロム源および塩浴作製手法を検討し、処理温度 500°C 以下で化学量論組成 Cr:N=1:1 を有し、表面硬度 1600HV 以上の CrN が安定して被膜形成できる技術を開発する事を目的とした。

### 2. 実験方法

本プロジェクトで用いる溶融塩処理は、母材中の窒素と溶融塩中の Cr により CrN 被膜を形成する技術である。金型に用いられる母材は窒素含有量が少ないとから母材表面に窒化処理を行った。

処理用母材として、アルミダイカスト金型で一般に用いられている SKD61 を使用した。

溶融塩処理前に母材表面の窒化処理法として、プラズマ窒化処理を行った。プラズマ窒化処理は、窒素ガス ( $N_2$ ) および水素ガス ( $H_2$ ) を窒化炉に導入することにより行った。

上記の窒化処理後、溶融塩処理を行った。使用した溶融塩はこれまでと同様に恒温加熱剤を用いた。また、塩浴中の Cr 供給源である金属 Cr そして、金属クロム（純度 99%）を用いた。添加ざいとして還元剤 XPF6 を用いた。

まず、恒温加熱剤、Cr、還元剤の総重量が 10 kg となるように秤量して混合し、室温から 620°C までポット炉で昇温・融解し塩浴を攪拌した。その後、一旦室温まで冷却した後に、総重量が 6.25 kg となるように別途秤量して混合したものを持ち戻して、再び 620°C まで昇温・融解して攪拌した。再び室温まで冷却した後に、620°C まで昇温して充分に攪拌することで組成を均一化し、その後 500°C まで降温した。

試料はステンレス製ワイヤーで縛るよう固定し、5 時間の塩浴処理を行った。なお、5 時間の処理中に 1 時間毎に塩浴の攪拌を行った。

塩浴で処理を行った試料は熱湯洗浄することで表面の固着した塩を落とし、超音波洗浄を行った後、0.3 μm のアルミナ砥粒を用いてバフ研磨を行った。

溶融塩中の  $SiO_2$  の効果を検討するために、表 1 に示す条件で窒化後の溶融塩処理を行った。

表 1. 溶融塩処理条件

試料名	処理 温度	溶融塩混合比（重量比） 塩浴剤 : Cr、還元剤	処理 時間
A	500°C	5 : 1, なし	5 時間
B	500°C	5 : 1, 微量	5 時間
C	500°C	5 : 1, 少量	5 時間

### 3. 結果と考察

図1に塩浴処理を行った試料(A、B、C)のXRD測定の結果を示す。

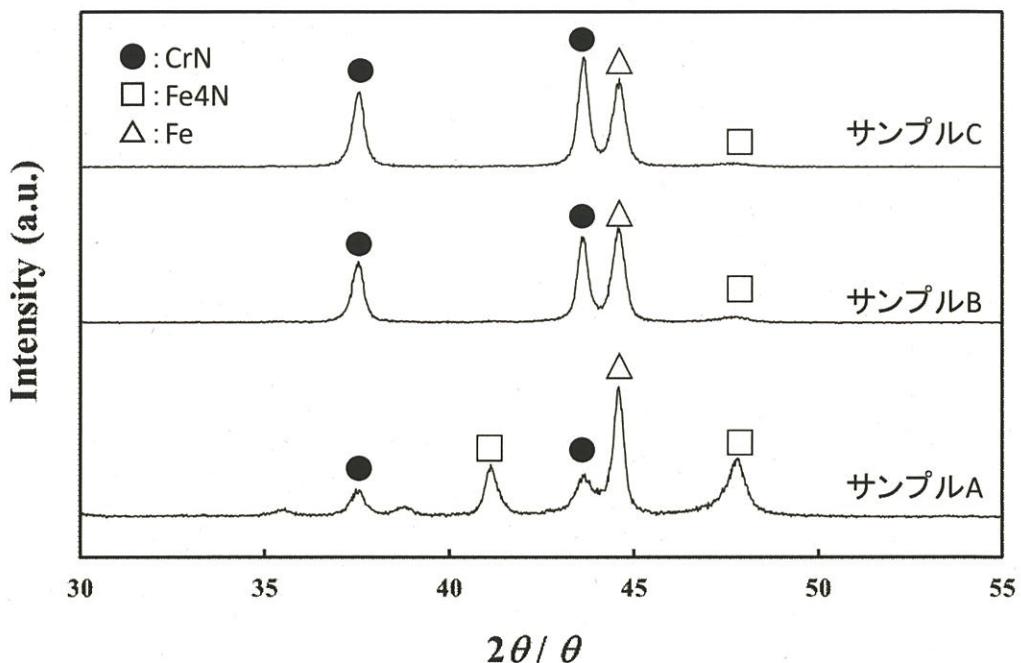


図1. 塩浴処理後の試料A、B、CのXRDパターン

塩浴の組成比が塩浴剤:Cr=5:1で、微量の還元剤を加えた試料Bと、少量の還元剤を加えた試料CではCrNの回折ピークが明瞭に観測されており、若干ではあるが化合物層のFe<sub>4</sub>Nが観測された。また、還元剤添加量が今回最も多い試料Cにおいて、最も強いCrNの回折ピークが観測された。一方、還元剤を塩浴に添加しないで処理を行った試料AでもCrN、Fe<sub>4</sub>Nの回折ピークが観測されているが、その強度比は試料B、Cとは異なりCrNのピークは非常に弱いがFe<sub>4</sub>Nのピークは非常に強く観測されている。この強度比の違いは試料Aでは還元剤が添加されていないため、塩浴中の試料表面に対する還元効果が弱く、CrNの形成が促進されなかつたためと考えられる。これは還元剤を添加することでCrNのピークの成長、Fe<sub>4</sub>Nのピークの減少が観測されている試料B、Cの結果と符合している。また、還元剤添加量を変えている試料B、Cでは還元剤の添加量が多い試料Cが試料Bと比較してわずかに強いCrNのピークが観測されている。これは今回の塩浴組成において還元剤添加によるCrN層形成を促進する効果が飽和していないことを示唆している。このXRDの結果はグローブ放電発光分析(GDS)および組織観察の結果とよく一致していた。

本研究により塩浴処理は500°C、10時間の処理においては塩浴剤:Cr=5:1で微量の還元剤を加えた組成が処理に適した組成比であった。さらに、塩浴の予備加熱、還元剤添加量依存性の評価、化合物層の形成を十分に行うことで、さらなる低温・短時間でCr:N=1:1の組成比、HV1600以上の硬度を有するCrN層の形成が可能になることを見出した。

また、塩浴剤 : Cr = 5 : 1 で少量の還元剤を加えた塩浴組成を用いて 5 時間の処理を行うことで CrN 層が 5μm 以上の厚みで皮膜可能であることが組織観察、XRD、GDS 測定の結果から確認された。

## 2-2 【サブテーマ 2】母材中の窒素拡散制御技術の確立

### 1. 目的

500~550°C の低温溶融塩処理で均一な CrN 層を形成するには、窒化処理により被処理品表層の窒素原子の分布形態や濃度を最適化する必要がある。窒化処理は窒化物の形成を伴って窒素原子が鋼表面から内部に拡散侵入するが、鋼中には窒素と同様に侵入型に固溶している炭素および炭化物が存在し、これらが窒素原子拡散の障壁になることが予測される。そこで当該研究では、均一な CrN 層形成を目的に予め炭素原子を被処理品表層部に侵入させて窒素原子の拡散制御と CrN 層形成に及ぼす浸炭の効果について検討した。

### 2. 実験方法

浸炭処理は、浸炭時間 (Tc) と拡散時間 (Td) の比率を変えて表面炭素濃度を 0.5%、0.8%、1.3% に調整した。

窒化処理は直流のプラズマ窒化装置を用いて、以下の条件で処理した。

- 550°C × 8 時間

塩浴処理によるクロム窒化物層形成は、

- 580°C × 20 時間
- 550°C × 20 時間
- 550°C × 5 時間

の 3 条件で行った。

### 2. 結果と考察

#### 1.3% 浸炭 + 窒化処理による CrN 層形成への影響

表 2. に 1.3% 浸炭処理後に各種の条件で窒化処理および塩浴処理を施した場合に形成されたクロム窒化物層厚さを示す。

表 2. 1.3% 浸炭試料のクロム窒化物層厚さと窒化および塩浴処理条件の関係

		塩浴処理条件		
		550°C × 5 時間	550°C × 20 時間	580°C × 20 時間
窒化条件	550°C × 8 時間	0~2.5 μm (不安定)	2.5~5.0 μm	2.5 μm
	550°C × 8 時間 × 2 回	2.5 μm	-	-

550°C × 8 時間の窒化処理後、550°C × 5 時間の塩浴処理を施した場合はミクロ組織観察ではクロム窒化物層が形成される場合と、未形成の場合があり、X線回折で僅かに CrN および Cr<sub>2</sub>N のピークが確認された。詳細な原因が不明であるが安定的にクロム窒化物層が形成しなかった。塩浴処理条件を 550°C および 580°C で 20 時間とすると、クロム窒化物層は安定的に形成された。

550°C × 8 時間の窒化処理では、550°C × 5 時間の塩浴処理時にクロム窒化物層形成に供する[N]量が不足していると考え、1.3% 浸炭後に 550°C × 8 時間の窒化処理を 2 回繰返したものと 550°C × 5 時間の塩浴処理に供した。その結果、2.5 μm 程度のクロム窒化物層が安定的に形成された。

窒化処理のみを施した後に 550°C × 5 時間の塩浴処理を施した場合は、CrN および Cr<sub>2</sub>N からなる 2.5~5.0 μm のクロム窒化物層が安定的に形成されているが、1.3% 浸炭 + 窒化処理で得られる化合物層は 550°C × 5 時間の塩浴処理によるクロム窒化物層形成に [N] 供給源として寄与せず、化合物層より内部に [N] 供給源があると推察される。

1.3% 浸炭 + 1 回窒化処理の場合は窒化処理時の僅かな条件の違いにより、化合物層が形成される場合と形成されない場合があり、形成された化合物層も 2 回窒化処理のものに比べて薄くなっていた。表面炭素濃度を 1.3% とした場合は、窒化処理による [N] の侵入を阻害する可能性がある。

図 2 に 1.3% 浸炭 + 2 回窒化処理後に塩浴処理を施し、クロム窒化物層を形成した試料の断面硬さ分布を示す。表面の硬さはクロム窒化物層 (CrN と Cr<sub>2</sub>N) の形成により硬化しているが、表面から 0.03mm 深さに窒素濃度の減少による硬さの極小が見られた。これは、この極小近傍までの窒素原子がクロム窒化物層形成のために表面へ拡散していることを表している。また、表面 0.03mm 以上内部の硬さは塩浴処理を施した方が高くなっているが、0.03mm 深さ近傍の窒素は内部へも拡散していると推察される。これらのクロム窒化物層形成による表面への窒素拡散と内部への窒素拡散により、硬さの極小が生じたものと考えられる。

窒化 + 塩浴処理試料の断面硬さ分布を図 3 に示す。表面から 0.03mm 深さ付近には、窒素のクロム窒化物層形成と内部拡散による硬さの極小が現れている。

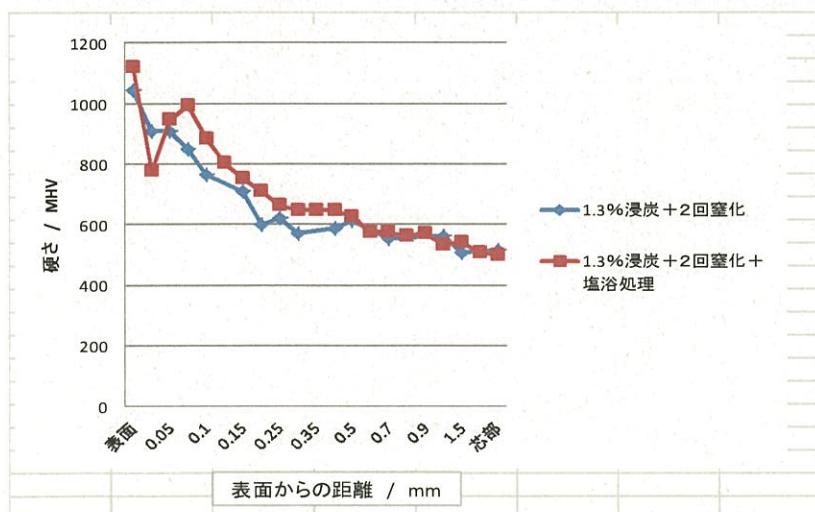


図 2. 浸炭窒化+塩浴処理および浸炭窒化処理試料の断面硬さ分布

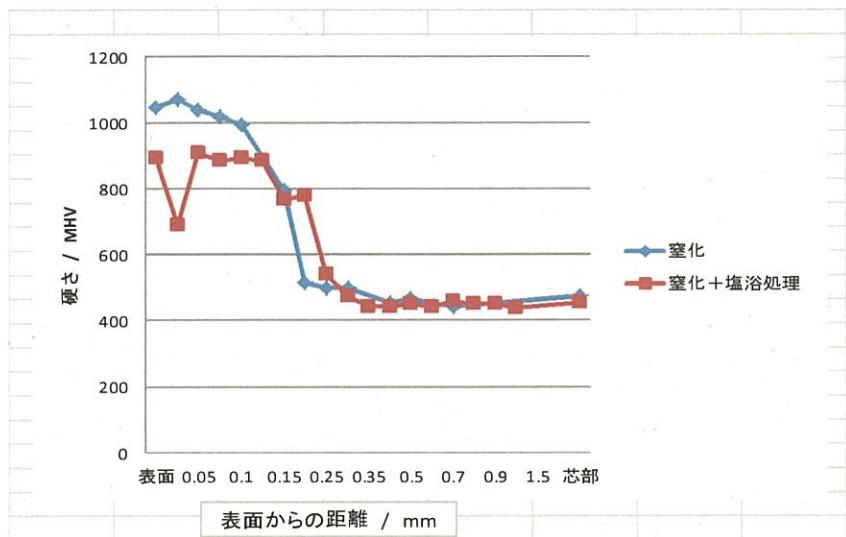


図3. 窒化+塩浴処理および窒化処理試料の断面硬さ分布

窒化処理+塩浴処理は極小より内部の硬さは窒化処理後のそれよりも低下し、内部に張出した硬さ分布となっている事より、極小近傍の窒素の内部拡散は1.3%浸炭+2回窒化処理に比べ多いものと推察する。また、極小部のかたさもHV100程度低くなっていた。

### 2-3【サブテーマ3】新規低温拡散表面処理の開発

#### 1. 目的

サブテーマ3では、生産技術に関する技術の積み上げを行うと共に、技術上の問題点の把握及び生産設備の問題点を認識する事で必要設備選択並びに主要設備の改良面を見つめ、本生産活動のための基盤とする事を目的とした。

#### 2. 実験方法

大気雰囲気で、炉の乾燥を行った後、200℃に保持をして、恒温加熱剤、金属クロム(Me-Cr 200メッシュ)と還元剤を投入した。この際、Me-Crは塩浴に比べ比重が大きい為重力沈降するので攪拌を頻繁にして炉中のMe-Crを均一化させる必要がある。

試料はSKD61を用い、国友熱工株式会社で炭素濃度0.8%の真空浸炭処理を行った後、炉内窒素濃度7.5%のプラズマ窒化を行った。

#### 3. 結果と考察

500℃ 60時間保持の窒化処理品・12%拡散処理品への溶融塩融合(CrN)処理

本実験では500℃の低い温度で60時間処理した場合にCrN生成層を得ることができるかの確認を行った。

☆ 窒化処理品・12%拡散処理品溶融塩融合処理組織



Photo 2 3. 窒化溶融塩融合処理  
CrN 層 ; 5 μm



Photo 2 4. 12%拡散窒化溶融塩融合処理  
CrN 層 ; 無し

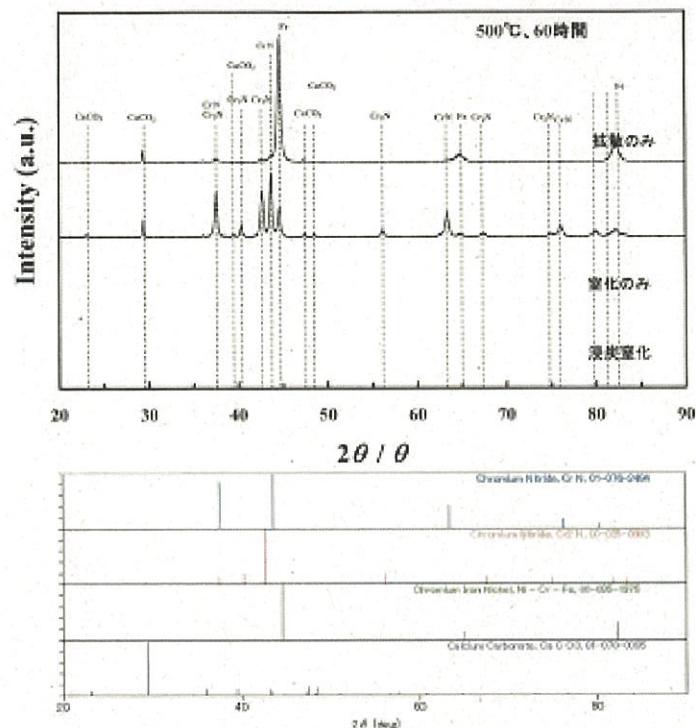


図 4. 75%、12%拡散窒化処理溶融塩融合処理のX線回折

500°Cの温度で60時間溶融塩融合処理を施工した結果、75%窒化処理は5μmの層が生成されている。12%拡散窒化処理は層の生成は認められない。

X線回折測定の結果、75%窒化処理の場合、CrN層のピークが大きく次にCr<sub>2</sub>N層が確認され、500°Cという低温においてもCrN層の形成が確認された。

500°Cという低温における処理によりCrN層の形成が可能であることが明らかと

なったが、現実生産を考えると処理時間が長すぎる。そこで、処理温度を 550 °C とし、より短時間での処理の検討を行った。

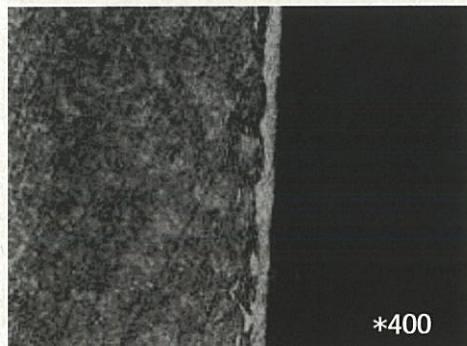


Photo 26. 窒化処理組織  
 $\varepsilon$  層 ; 12.5  $\mu\text{m}$

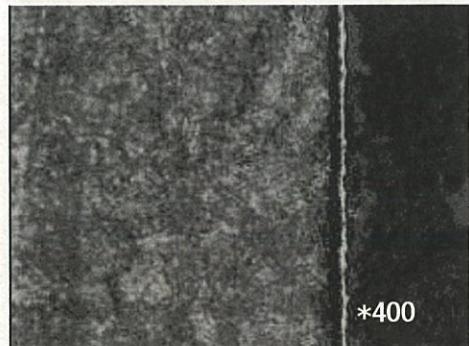


Photo 27. 窒化と融合処理組織  
生成層 ; 2.5  $\mu\text{m}$

窒化処理では 12.5  $\mu\text{m}$  の  $\varepsilon$  層が生成されており、550 °C の溶融塩に浸漬して 30 分毎に上記記載した攪拌作業を行った結果で CrN 層が 2.5  $\mu\text{m}$  生成していることが確認できた。

硬さ測定の結果、表面層直下の硬さが Hv800 と成っており、表面層直下のソフトニング層の改善が見られた。

## 2-4 【サブテーマ4】新規低温拡散表面処理による高耐久性アルミニウムダイカスト用金型の評価

### 1. 目的

①未処理、②タフトライト処理、③窒化 CrN 処理、④浸炭+窒化 CrN 処理の 4 種の試料で耐溶損試験と耐熱衝撃試験を行うこと、および、実際のダイカスト鋳造上で、それぞれを使用した場合、金型寿命として向上しているか、ターゲット製品を決め評価することとした。

### 2. 耐溶損試験

#### 2. 1 実験方法

溶損試験は丸棒材を使用して行った。

試験条件は次のとおりである。

試験材 : SKD61 材  $\phi 20\text{mm}$

比較表面処理 : ①未処理材、②タフトライト処理（現状の金型に使用処理）、③窒化 CrN 処理、④浸炭+窒化 CrN 処理

溶湯材料 : ADC12 材

溶湯温度 : 710°C  $\pm 10\text{°C}$

試験片の動き : 8m/min

試験片数量 : 1 試験 2 本

浸漬時間 : 連続 5 時間 、 連続 35 時間

試験片を溶湯中で回転させ、その変化を評価した。

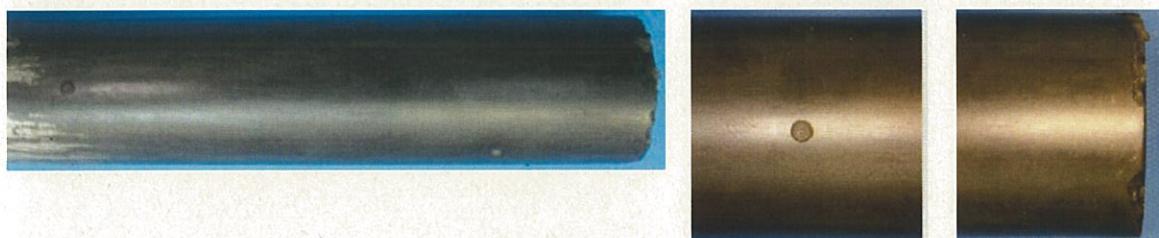
## 2. 2 結果と考察

### 【3 5時間試験の結果】

①未処理 ⇒ 鋼材形状が無くなつた。



②タフトライト処理試験片結果



③窒化 CrN 処理



④浸炭+窒化 CrN 処理

図5はアルキメデス法により、試験前試験片先端より 100mm位置までの体積変化の測定を行つたものである。①未処理は35時間で全損した為、100%溶損扱いとした。

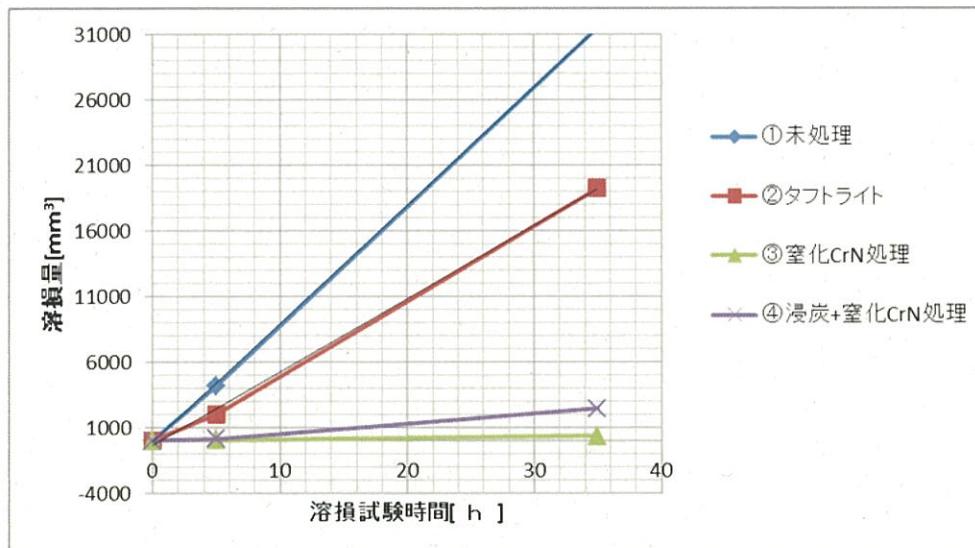


図 5. 溶損試験時間と溶損量の比較

耐溶損性は③窒化CrN処理、④浸炭+窒化CrN処理の双方共に②タフトライト処理に比べ飛躍的に向上していることがわかる。特に③窒化CrN処理においては35時間経過後も先端他、一部分以外溶損の進行が見られない状態にあった。②タフトライトに比べ数十倍の耐溶損性を示すような結果となった。

また、④浸炭+窒化CrN処理は初期段階で発生した小さな凹形状が徐々に大きなクレーター凹形状に進行していく様子が見られた。こちらは35時間経過時点で②タフトライト処理の5時間時点の溶損量とほぼ同量で②タフトライト処理の約7倍の時間で同等の溶損量となった。

結果として本研究テーマである③窒化CrN処理、④浸炭+窒化CrN処理の双方とも耐溶損性が目標値である②タフトライトの3倍以上であった。

### 3. 耐熱衝撃性

#### 3. 1 実験方法

熱衝撃試験は図6のテストピース形状で行い、切欠きを入れ、ボルトによる応力を加えた状態で行う試験方法を採用した。耐溶損性同様、本研究テーマである窒化CrN処理、浸炭+窒化CrN処理をそれぞれ施した試験片で耐熱衝撃性の評価を行った。

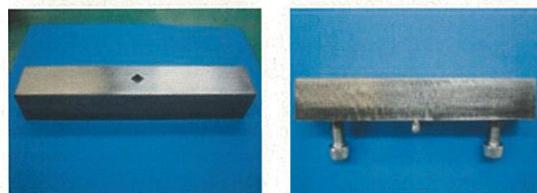


図 6. 熱衝撃試験片

#### 試験条件

試験は以下の条件でヒートクラック発生までの熱衝撃繰返し回数で評価を行った。

試験片評価表面処理

: ①無処理材、②タフトライト処理材、③窒化CrN処理材、④浸炭+窒化CrN処理材

試験片材料	: SKD61 材
試験片表面加熱温度	: 670°C (溶湯接触時間で調整)
試験片表面冷却温度	: 20°C (離型剤温度で設定)
試験片負荷条件 (加速試験)	: ア) 試験片ピッチ 120mm間隔引張り イ) M8 ボルト 13.75 [N・m] ウ) M8 ボルト軸力 8000 [N]

ヒートクラック発生確認繰返し回数 : 100 回毎

### 3. 2 結果と考察

各ヒートクラック発生までの繰返し回数をまとめたものを図 7 に示す。①未処理試験片と②タフトライト試験片は加速試験を行うことにより、それぞれ 4900 回、6800 回でヒートクラックが確認された。③窒化 CrN 処理試験片はボルト締結部より腐食が進み、14200 回で ADC12 溶解釜に中に落下した。その為、クラック未発生の確認がとれた最大回数で記録し、それ以降の回数評価をまだ行えていない。また、④浸炭+窒化 CrN 処理は切欠き部に薄く欠けが見られた為その時点での記録としたが、②タフトライト試験片で入るクラックと比較すると様子が異なっていた。

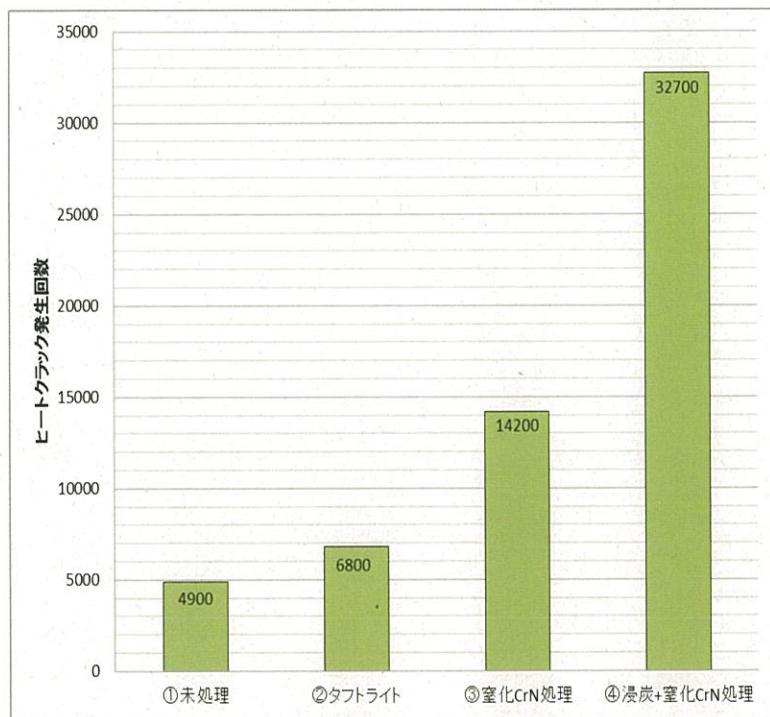


図 7. 耐熱衝撃試験結果の比較

耐熱衝撃性試験において、②タフトライト処理を基準とし、比較した場合、③窒化 CrN 処理では 2 倍以上、④浸炭+窒化 CrN 処理では約 4.8 倍の結果となった。③窒化 CrN 処理に関しては、クラック発生まで確認がとれていなかったが、再度試験を行う必要がある。

ある。しかし、確認できた範囲で、耐熱衝撃性を向上させていることがわかった。また、④浸炭+窒化 CrN 处理が大きく耐熱衝撃性が大きく向上した。これは浸炭などにより母材の強度から上がっていたことも考えられる。その為、②タフトライトのような「割れスジ」ではなく、局部的な「欠け」で欠陥が発生していた。これらが、浸炭によるものかを検証する為、引き続き③窒化 CrN 处理サンプルとの比較が必要であり、再試験を予定している。

#### 4. ダイカスト実鋳造における寿命評価

##### 4. 1 実験方法

耐溶損性と耐熱衝撃性のそれぞれにおいて本研究試験片は向上していることがわかった。一般的には耐溶損性と耐熱衝撃性が向上することにより金型寿命は延びると言われている。しかし、実際のダイカスト鋳造においては、溶損と熱衝撃の双方が複合的に影響する上、他の細かな要素も金型寿命に影響する。よって、本研究表面処理の商品化等を視野に入れると、実際にダイカスト鋳造による評価を行う必要がある。

昨年度まで計画、考案してきた図8でターゲット製品形状をした試験片を製作し、それに本研究表面処理を施し実鋳造試験で評価を行った。



図8. ターゲット製品

##### 試験条件

試験片 : SKD61

表面処理 : ② タフトライト、③ 窒化 CrN、④ 浸炭+窒化 CrN

鋳込溶湯 : ADC12 材 680°C

離型剤 : グラフェース 575 (水溶性)

鋳造機 : 125 t 型締め／鋳造圧力 61MPa／射出最高速度 2.5m/s  
／1 ショット 30 s

試験片温度 : 最高 280°C で調整

試験片取り数 : 2 個 ②タフトライト 比較試験

##### 4. 3 結果と考察

###### 【底平面度評価】

ターゲット製品の実生産において金型寿命の原因となるもので、最も多い原因が底平面度の規格を外れることによるものである。製品平面度規格 0.07mm より大きくなることで生産が継続できなくなる。

NG ライン時点でのショット数を比較すると

- |             |            |
|-------------|------------|
| ② タフトライト    | 17000 ショット |
| ③ 窒化 CrN    | 59000 ショット |
| ④ 浸炭+窒化 CrN | 50000 ショット |

※参考 PVD イオンプレーティング多層 CrN 37000 ショット  
となつた。

各試験片が品質基準上で NG 判定となるショット数とその NG 原因は以下の通りであつた。

- |             |            |                     |
|-------------|------------|---------------------|
| ② タフトライト    | 17000 ショット | 底平面度値オーバー           |
| ③ 窒化 CrN    | 5000 ショット  | C 面部溶損焼付き (処理未面)    |
|             | 12000 ショット | C 面部焼付き製品取られ (処理未面) |
|             | 59000 ショット | 底平面度値オーバー           |
| ④ 浸炭+窒化 CrN | 6000 ショット  | C 面部溶損力ヶ焼付き (処理未面)  |
|             | 7000 ショット  | C 面部溶損力ヶ焼付き (処理未面)  |
|             | 50000 ショット | 底平面度値オーバー           |

本研究テーマである試験片③、④はいずれも 10000 ショット未満で NG となっており、その時点で実際の生産では金型寿命とし金型交換が必要とされる状態となつた。しかし、それらは本研究の処理が乗っていない面があり、その面より発生したため、試験は継続をした。実用に向けては、金型のスミ面や凹面形状箇所（表面処理が乗り難い箇所）に対し安定して表面処理を行えるようにする必要がある。

以上の結果より、本研究表面処理が SKD61 鋼材に乗っている箇所においては②タフトライト処理に比べ、③窒化 CrN で 3.47 倍の寿命 ④浸炭+窒化 CrN で 2.94 倍の金型寿命という結果となつた。③、④はそれぞれ寿命を迎えるまでの変化する推移が違う、③窒化 CrN は徐々表面が荒れ、ある一定以上（表面処理が無くなる）地点から急激に進行する。対して④浸炭+窒化 CrN は常時一定の状態から急激に変位するところからの進行は早い。つまり、③、④双方で特性の違いによる使い分けが期待できる結果となつた。

この研究開始と共に、湖南精工株で様々な市販表面処理を生産実用トライし、その中で最も高寿命となった表面処理が「※参考 PVD イオンプレーティング多層 CrN 処理」であった。今回、この表面処理より更に上回る寿命を達成した結果であった。本研究表面処理が金型のスミ部まで施すことが出来れば現状可能である。



# 最終章

# 全体総括

## 【研究目的】

現在、自動車エンジン、エアコンパイプ、パソコン筐体用の部品には、強度、加工性、軽量化、コストの面に鑑みアルミニウムが用いられている。これらの部品を製造するためのアルミニウムダイカスト用金型は、熱衝撃割れ、溶損、焼き付き・付着等の課題があり、品質及びコスト面において改善が求められている。特に、アルミニウムは反応性が強いため、金型の腐食、焼き付き、ヒートチェック及び溶損等が発生し、金型の寿命が短いことが問題となっている。

現在、アルミニウムダイカスト金型の超寿命化や強硬度化を実現するために、塩浴軟窒化処理（タフトライド処理）、塩浴窒化処理やガス軟窒化（尿素パック法、加圧窒化、減圧窒化、プラズマ窒化）による表面窒化処理、及びPVD、CVD等の表面コーティングが行われているが、コストの向上や表面処理の際の環境負荷が課題となっている。

本研究では、これらの問題を解決すべく、母材表面に窒素を優先的に拡散させる表面窒化技術と、低温で窒化クロム（CrN）を形成する表面被覆技術を融合化することにより、高耐久性アルミニウムダイカスト用金型を開発する事を目的とした。

具体的には、以下に示すサブテーマを設定し、最終的に、①処理温度500°C以下、②化学量論組成 Cr:N=1:1、③表面硬度HV1600以上、④従来品の3倍以上の耐久性、を有する金型を開発することを目指し研究開発を実施した。

サブテーマ1. 最適な溶融塩処理技術の確立

サブテーマ2. 母材中の窒素拡散制御技術の確立

サブテーマ3. 新規低温拡散表面処理の開発（浸炭窒化処理と低温溶融塩処理の複合化）

サブテーマ4. 新規低温拡散表面処理による高耐久性アルミニウムダイカスト用金型の評価

## 【研究成果】

【サブテーマ1】については、処理温度500°C以下で化学量論組成Cr:N=1:1を有し、表面硬度HV1600以上のCrNが安定して被膜形成できる技術を開発する事を目的とし、研究開発を実施し、以下に示す成果を得た。

母材にはSKD61を使用し、N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=3:1の条件で5時間のプラズマ窒化処理を行った試料に対して溶融塩処理を行った。溶融塩処理は溶融塩として恒温加熱剤を用い、これにCr供給源である金属Cr、および添加剤として還元剤を加えた。種々の塩浴組成について検討した結果、還元剤無添加の場合、500 °Cでの溶融塩処理ではCrN層の形成はごく僅かであったが、塩浴中への還元剤への添加により500 °Cという低温でCrN層が形成されることを明らかにした。塩浴剤：Cr=5:1で微量の還元剤を加えた組成で、500 °C、10時間での溶融塩処理の結果、ビッカース硬さHV1400～1700で厚さ約3 μmのCrN皮膜の作製に成功した。さらに還元剤添加量を増加した塩浴組成を用いたところ、500 °C、5時間の処理で、5μm以上の厚みでCrN層が生成可能であることを見出した。

**【サブテーマ2】**においては、窒化処理の前に浸炭処理を施すことにより、母材表面の窒素濃化層直下に炭窒化物、炭化物および炭素の過飽和固溶領域からなる障壁効果を有する炭素濃化層を形成して、溶融塩処理時に窒素の母材内部への拡散を抑制し、表面への拡散を優先させる窒素拡散制御技術を開発する事を目的として研究開発を実施し、以下に示す成果を得た。

表面の炭化物量の異なる試料にプラズマ窒化処理を施した試料の、組織および表面層の元素分布の調査より、表面炭素濃度が0.8%の場合が最も深くまで窒素原子が拡散侵入しており、表面に10 μm程度の化合物層が形成され、内部には窒素凝集層と窒素拡散層が見られた。また、表面炭素濃度0.38%と1.30%の試料に窒化処理を施した場合のGDS元素分布では、1.30%の方が窒素原子の高濃度領域は浅くなっている、窒素濃度が急激に低下する10 μm付近から炭素濃度の増加が見られ、化合物層直下には網目状の炭化物が析出していた。表面炭素濃度1.30%のGDS元素分布からは網目状の炭化物が析出する程度の炭素が表面に存在すると、窒素の内部拡散を抑制すると同時に表面からの侵入量を低下させると考えられた。また、表面炭素濃度の違いは、後のプラズマ窒化処理で形成される化合物層の厚さと化合物層直下の組織に大きな影響を与えることが明らかとなった。

また、このように窒化処理前に予め浸炭することにより、塩浴処理においてCr:N=1:1のCrN層の形成が促進された。浸炭処理後のプラズマ窒化により化合物層直下に[N]の内部拡散を抑制する炭窒化物層が形成され、その析出量は炭素濃度が高くなるにつれ増加する。この炭窒化物層はクロム窒化物形成の為の[N]供給源となっており、表面炭素濃度が高過ぎると窒化処理時の[N]の侵入を阻害し、化合物層およびクロム窒化物層の形成を不安定化させることが明らかとなった。また、この境界となる表面炭素濃度は0.8~1.3%の間に存在することがわかった。

**【サブテーマ3】**では、浸炭窒化処理を施した金型母材に溶融塩処理を行い、化学量論組成Cr:N=1:1を有するCrN層を成膜できる新規低温拡散表面処理法を実現する事を目的とし、特に事業化を視野に入れたセミ量産レベルでの処理についての検討を行った。

母材へ浸炭・窒化処理を行ったものへのセミ量産設備での550 °C、5時間の溶融塩処理により、CrN層が2.5 μm生成され、その時のビッカース硬さは約1200であった。また、窒化処理のみを行った試料への溶融塩処理ではビッカース硬さ1400~1800であった。更に、X線回折測定から、明瞭なCrN、Cr<sub>2</sub>Nのピークが確認された。以上の結果より、あらかじめ浸炭窒化処理、あるいは窒化処理を施したものに対してセミ量産レベルで溶融塩処理を行うことによりCrN層の形成が実現できることを明らかにした。また、より低温の500 °Cでの処理においては、60時間という長時間の処理ではあるがビッカース硬さ1800程度のCrN層の形成が確認された。

**【サブテーマ4】**では、本研究で開発した処理品に対して耐溶損試験、耐熱衝撃性、ダイカスト実鋳造における寿命評価を行った。

溶損試験は丸棒材を使用し、710 °Cの溶湯中で試験片を回転させ、試験片の溶損状態の観察を行った。その結果、耐溶損性は窒化CrN処理、浸炭+窒化CrN処理の双方

共に、従来品であるタフトライト処理に比べ飛躍的に向上した。特に窒化CrN処理においては35時間経過後も先端部、一部分以外溶損の進行が見られない状態にあり、タフトライトに比べ数十倍の耐溶損性を示すような結果となった。浸炭+窒化CrN処理は35時間経過時点で、タフトライト処理の5時間時点の溶損量とほぼ同量であり、タフトライト処理の約7倍の時間で同等の溶損量となつた。

熱衝撃試験は試験片表面加熱温度670°C、試験片表面冷却温度20°Cで、ヒートクラック発生までの熱衝撃繰返し回数で評価を行つた。その結果、耐熱衝撃性試験において、タフトライト処理を基準とし比較した場合、窒化CrN処理では2倍以上、浸炭+窒化CrN処理では約4.8倍の結果となつた。

上述の基礎試験評価の結果より、耐溶損性と耐熱衝撃性ともに本研究試験片は向上していることがわかつた。一般的には耐溶損性と耐熱衝撃性が向上することにより金型寿命は延びると言われているが、実際のダイカスト鋳造においては、溶損と熱衝撃の双方が複合的に影響する上、他の細かな要素も金型寿命に影響する。そこで、図に示すターゲット製品形状をした試験片を製作する実鋳造試験で評価を行つた。



実鋳造試験のターゲット製品形状

その結果、タフトライト処理に比べ、窒化CrNで3.47倍の寿命、浸炭+窒化CrNで2.94倍の金型寿命という結果となつた。

以上の評価結果をまとめると次のようになる。

#### 窒化CrN

- 耐溶損性・・・数十倍
- 耐熱衝撃性・・・2倍以上
- 実鋳造・・・約4倍

#### 浸炭+窒化CrN

- 耐溶損性・・・約7倍
- 耐熱衝撃性・・・約5倍
- 実鋳造・・・約3倍

### 【今後の課題と事業化展開】

実験室レベルでの処理では500 °C、5時間の溶融塩処理で十分な厚さ、硬さを有するCrN層を形成することが可能であったが、セミ量産レベルでは60時間という長時間処理が必要であった。コスト低下のためには、量産レベルでより短時間での処理で十分な厚さ、硬さのCrN層を形成することが必要である。この実現のためには、特に量産レベルでの塩浴の適切な管理法を確立する必要があるとともに、溶融塩処理時の塩浴の攪拌等の生産技術の向上が必要である。

また、金型への実用化に向けては次のような課題を解決する必要がある。

- ・製品形状の凹み部分へ対しての安定な表面処理。
- ・溶融塩処理液が金型へ残ることによる腐食の防止。
- ・表面処理による寸法変位の傾向データ。

事業化に対しては上述の課題解決のための補完研究を実施しながら、まずは本研究開発メンバーである湖南精工(株)において、アルミダイカスト用金型への適用を進める。実鋳造評価の結果、本研究で開発した新規低温拡散表面処理により金型寿命の大幅な向上が見込めるが、現在のところコスト面での評価が不十分である。今後、コスト面での評価を進めメリットの見込める部分から適用を進め、同時に生産性の向上によるコスト低減を進める。また、本処理品はアルミダイカスト用金型のみならず、熱間鋳造金型、プレス金型への適用が期待される。これらの分野への展開については、本研究開発にアドバイザーとして参画して頂いている企業で評価を実施し、事業化へ向けた展開を図る。