

放電皮膜によるアルミダイカスト金型の長寿命化（第2報）

Cr₃C₂皮膜の耐溶損性評価および実機への応用

材料科 材料スタッフ 大竹正寿 岩澤 秀
 テクノコート株式会社 桑原吉英 松永祐一

Development of Protective Coating for Aluminum Casting Die by Electrical Discharge Process
(2nd Report)Characterization of Cr₃C₂ Coating and its Field Test for Aluminum Die-Casting

Masatoshi Otake, Shigeru Iwasawa, Yoshihide Kuwabara and Yuichi Matsunaga

Cr₃C₂ coating on die steel (SKD61) was conducted by electrical discharge process using Cr₃C₂ electrode sintered by Cr₃C₂-Ni mixing powder. Its corrosion resistance to molten aluminum alloy (ADC12) and the mechanism of electrical discharge process were investigated. Further, coating was submitted to the field test for aluminum die-casting. The results obtained were as follows:

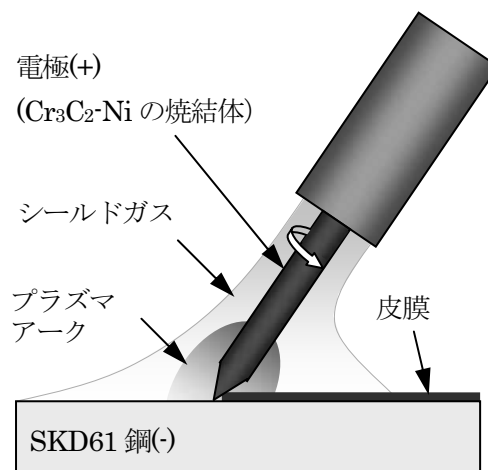
- (1) It was considered that this electrical discharge process involved the melting of SKD61 base materials and the formation of the coating through mixing SKD61 with the elements emitted from the electrode.
- (2) Weight loss by corrosion of SKD61 steel with 80 μm Cr₃C₂ coating for 3h fell by 30%. But at least 30 μm in thickness was needed for sufficient protection against molten aluminum.
- (3) From the field test for aluminum die-casting, any seizure was not observed on die cast pins with Cr₃C₂ coating even after 4000 and 8000 shot. It was proved that Cr₃C₂ coating was effective for prevention of die-cast seizure because this coating can prevent aluminum sticking to a die by 30-60%.

1. はじめに

大気中で簡便に皮膜をコーティングする方法として、アーク放電により電極材を被処理材の表面に移行・堆積させる皮膜形成技術がある（図1）。電極材として金属材料を用いて、もともと金型の肉盛り補修用として利用されていたものであるが、その代わりに金属-セラミック混合粉の焼結体を電極材に用いて、膜厚数 100 μm 以下のセラミック皮膜をコーティングすることも可能である。これまでの研究で、①TiC-Co, ②TiB₂-Co, ③Cr₃C₂-Ni, ④VC-Co, ⑤Mo, ⑥Ti-6Al-4V, ⑦WC-Co, ⑧W 焼結体の各電極を用いて SKD61 鋼の表面に皮膜を作製したが、これらの皮膜により、溶融アルミニウムに対する耐溶損性が3~5倍高まることが明らかとなった。¹⁾

本研究では、この中で保護性能が最も高かった Cr₃C₂ 系皮膜についてさらに詳しい耐溶損性評価を

行い、さらに、アルミダイカスト実機でのフィールド試験を実施した。また、これまでにほとんど報告されていない成膜メカニズムについての考察も行った。

図1 放電法による Cr₃C₂ 皮膜のコーティング

2. 方法

2.1 皮膜の作製

成膜にはテクノコート(株)製 SparkDepo300 を使用した。また、電極棒は Cr_2C_3 と Ni の焼結体 ($\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-Ni}$) を用い、実験の種類によって、SKD61 鋼または SS400 鋼の基板上に皮膜を作製した。

2.2 成膜メカニズム考察のための試験

放電法による成膜メカニズムを考察するために、以下の2つの実験を行った。

- (1) SS400 板(25mm 角、厚さ 12mm)の表面に、スパッタにより Au の皮膜をコーティングした。この皮膜上に、放電法により Cr_2C_3 を成膜した後、電子線マイクロアナライザーによる断面のマッピング分析を行った。
- (2) SS400 板(50mm 角、厚さ 12mm)を適当に2つに切断し、断面を鏡面研磨した。次に、マイクロビッカース硬度計を利用して、この鏡面の端から $200\mu\text{m}$ の範囲に、適当な間隔で圧痕を付与した。この鏡面の面に、切断する前の試験片をあわせ、 Cr_2C_3 を成膜した後、金属顕微鏡により断面観察を行った。

2.3 アルミニウム溶湯に対する耐溶損試験

耐溶損試験用試験片は SKD61 鋼のピン(80mm ×

$\phi 10\text{mm}$ 、図2左)である。このピン的一端 60mm の部分に膜厚が 20, 40, $80\mu\text{m}$ になるように Cr_2C_3 を成膜した。なお、膜厚が $80\mu\text{m}$ の試験片は、通常の作製方法の他に、表面粗さを小さくしたもの(成膜後の超音波振動処理による)も作製した。

このピンを4つまとめて棒の先端に固定し 680°C に加熱した ADC12 の溶湯に 3 h 浸漬した。この時、試験片の下端の約 25mm が溶湯中に接触するように高さを調整し、試験片を 30rpm で回転させながら試験を行った(図2右)。次に、試験片を 30wt% の NaOH 溶液中で約 1 h 加熱して付着した ADC12 の除去を行った後、試験片の重量測定から溶損量を算出した。

2.4 生産用金型でのフィールド試験

アルミダイカスト金型の鋳抜きピン先端部位に Cr_2C_3 皮膜を形成し、生産用金型に実装して、皮膜の性能評価を行った。実装した鋳抜きピンの写真を図3に示す。

金型には、皮膜処理を行ったピンを2本、処理を行わなかったピン(熱処理のみ行った)を2本取り付けた。この金型でダイカスト製品の量産を行い、4000ショットおよび8000ショット行ったところで、皮膜あり/なしピンを1本づつ交換用ピンと入れ替えた。取り出したピンは、EDX-SEM を用いて、表面形状の観察および表面組成の測定を行った。

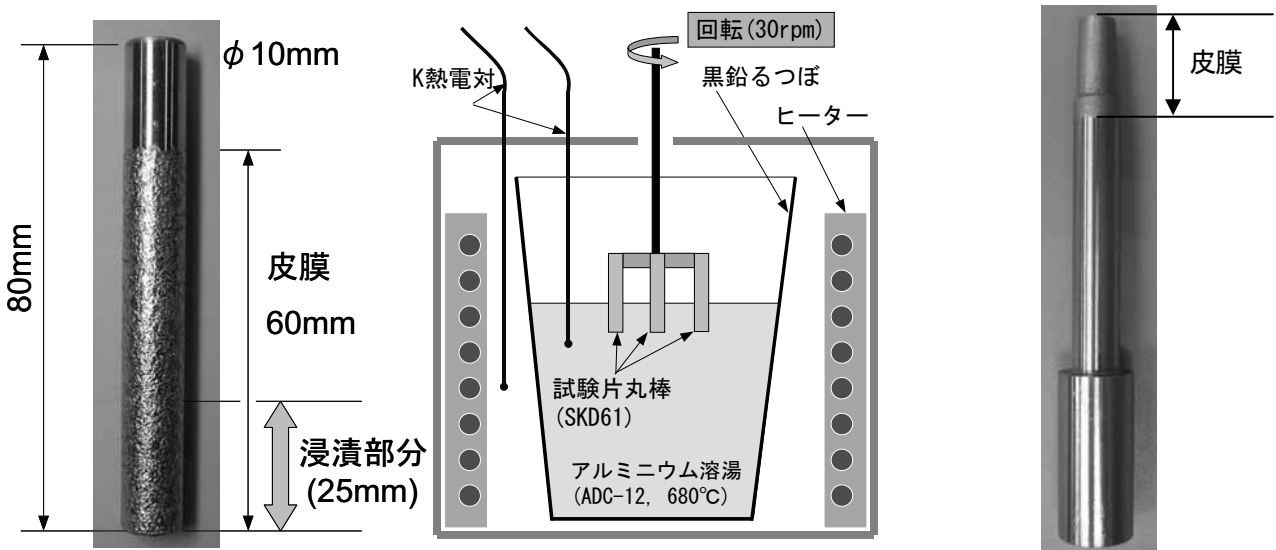


図2 耐溶損試験の試験片(左)および装置(右)



図3 フィールド試験用鋳抜きピン

【報告】

3. 結果および考察

3.1 成膜メカニズムについて

図4に示した断面のSEM像からわかるように、皮膜はクラックや気孔が見られず、ほぼ緻密な構造をしていた。しかしながら、EPMAによる元素マッ

ピング測定の結果(図5)、皮膜中には電極に含まれていないFe元素が10wt%程度含まれていることがわかった。

そこで、成膜メカニズムを考察するために、あらかじめ断面にビッカース硬度計で圧痕をつけた後、表面に成膜したサンプルの断面写真を図6に示す。

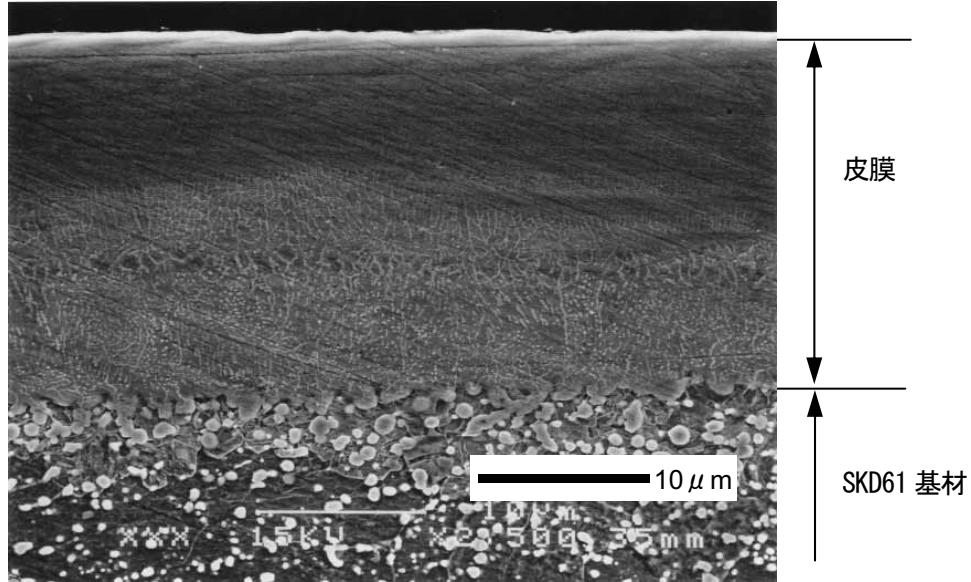


図4 Cr₂C₃皮膜の断面SEM像

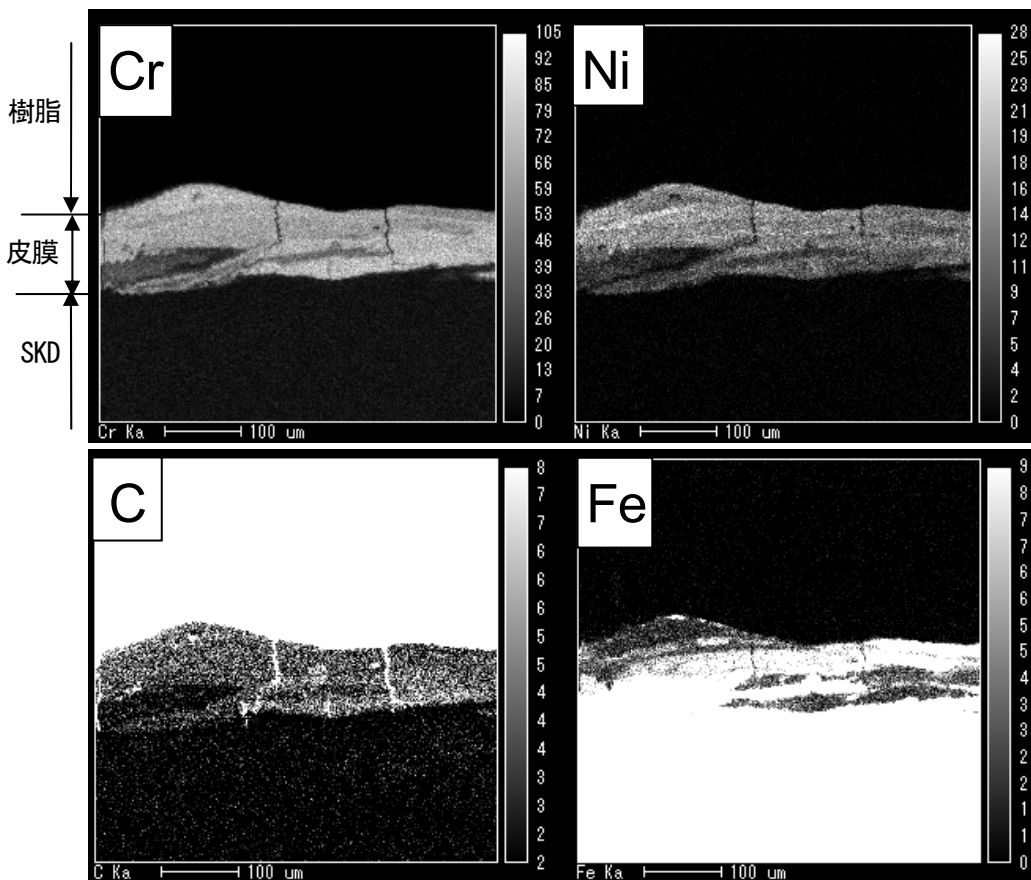


図5 Cr₂C₃皮膜の元素マッピング

表面から $35\mu\text{m}$ の間の圧痕は消失しており、成膜時の熱により、基材のある深さまで溶融されていることがわかった。また、成膜前の表面の位置にほとんど変化はなかった。

もう1つの実験で、表面に Au をスパッタリングした後成膜して、断面をマッピング分析した結果を図7に示す。表面にあった Au は、放電皮膜の形成により、膜の全体に分布し、また Fe 元素も同様に膜の全体に分布していることがわかった。以上の実験より、放電法によるコーティングでは、発生する熱で基材が溶融し、同時に電極から飛ばされた元素を巻き込みながら、ある深さの範囲がかき混ぜるような状態で、皮膜が形成されていることが推察され

た。

3.2 アルミニウム溶湯に対する耐溶損試験

Cr_2C_3 の皮膜厚さを変えたピンについて、溶湯に対する溶損量を図8に示す。80 μm 皮膜を付けたピンの3hの溶存量は $167\text{mg}/\text{cm}^2$ で、皮膜がない場合の $641\text{mg}/\text{cm}^2$ に比べ1/4の値に減少した。しかしながら、膜厚が30 μm 以下では、膜厚の減少とともに溶存量が大きく増加するため、十分な保護のためには30 μm 程度以上の膜厚が必要であることがわかった。なお、成膜した後、超音波処理で表面粗さを小さくしても溶損量は変化がなかった。

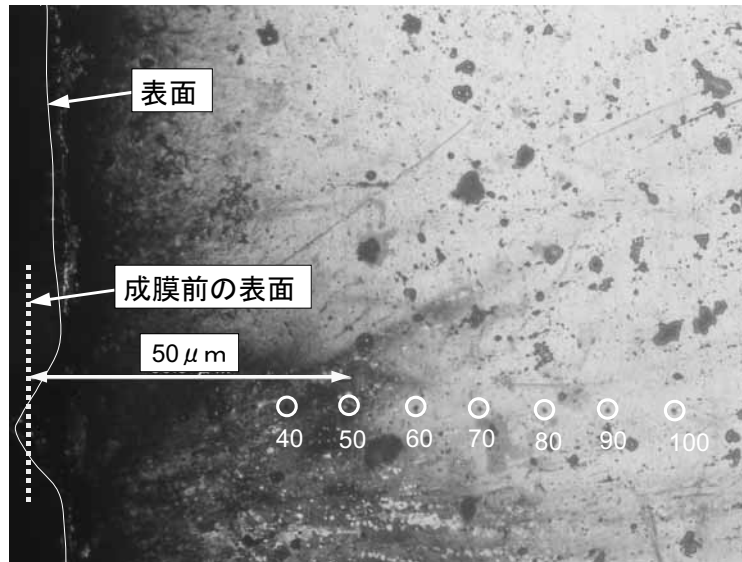


図6 圧痕を付けた後 Cr_2C_3 成膜した断面の金属顕微鏡写真

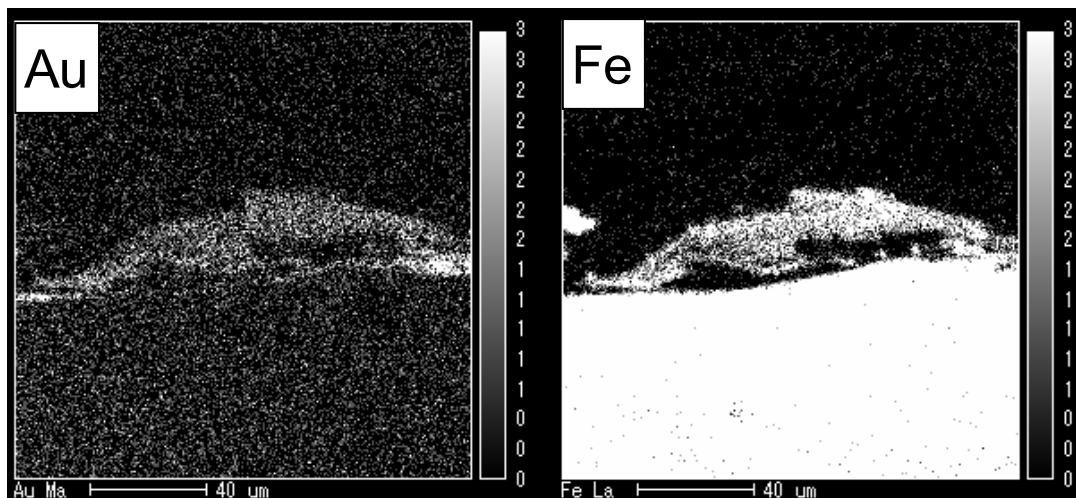


図7 Au で蒸着した後、 Cr_2C_3 成膜した断面の元素マッピング像

【報告】

3.3 生産用金型でのフィールド試験

アルミダイカスト金型に実装して 4000 および 8000 ショット行ったが、皮膜ありピン、皮膜なしピンともに、製品への焼きつきは見られず、今回の運転条件では両者に違いは見られなかった。

ショット後の、鋳抜きピンの外観を図9に示す。

アルミニウム溶湯と接触した部分は、皮膜ありピン、なしピンともに黒色に変化しており、高温のアルミニウム溶湯による表面酸化のためと考えられた。この部分を EDX-SEM で観察したところ (図10)、皮膜なしピンでは表面全体に酸化膜が広がっているのに対して、皮膜ありピンでは、まだら状に酸化膜が分布している様子が観察され、両者に違いが見ら

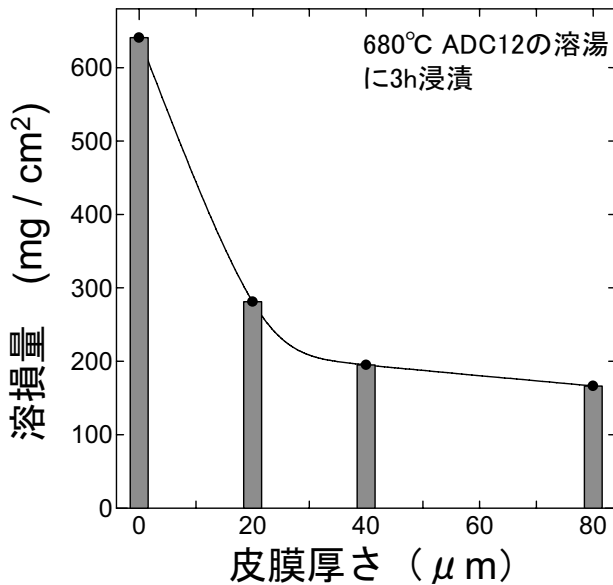


図8 アルミニウム溶湯に対する溶存量

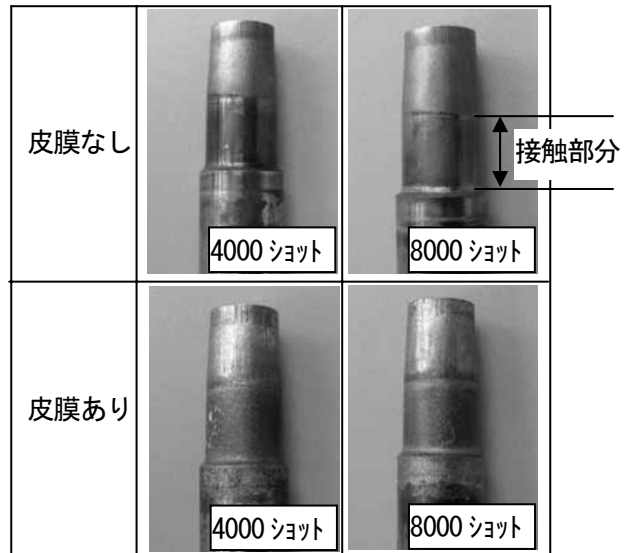


図9 ダイカストショット後の鋳抜きピンの外観

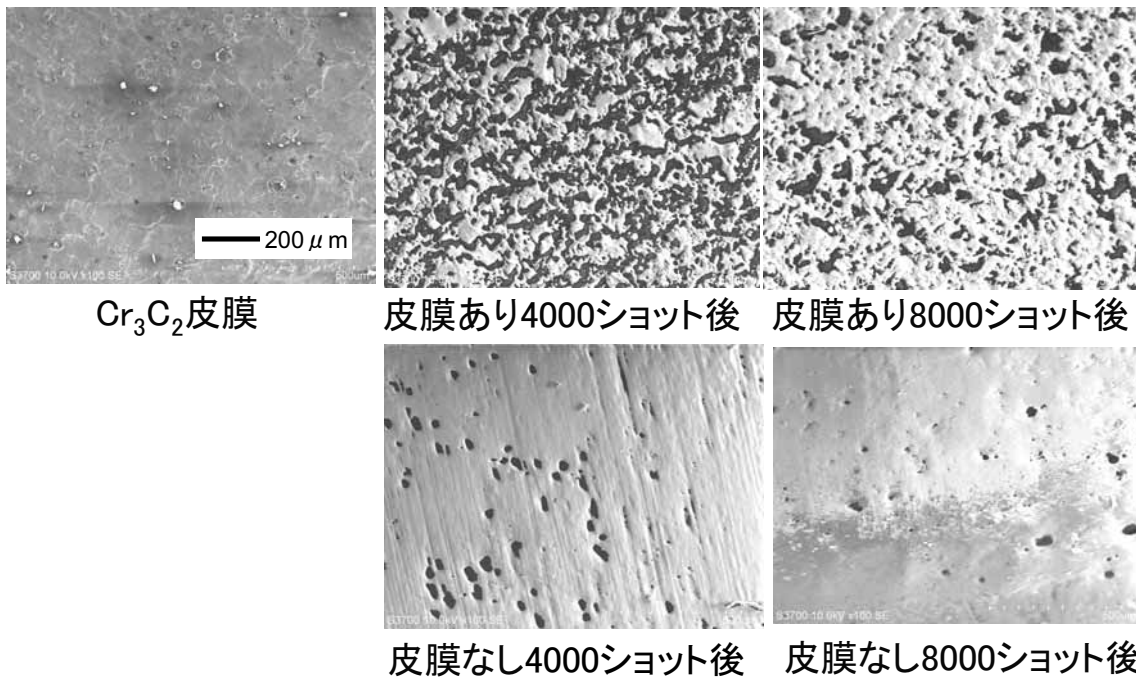


図10 ダイカストショット後の鋳抜きピンの表面 SEM 像

【報告】

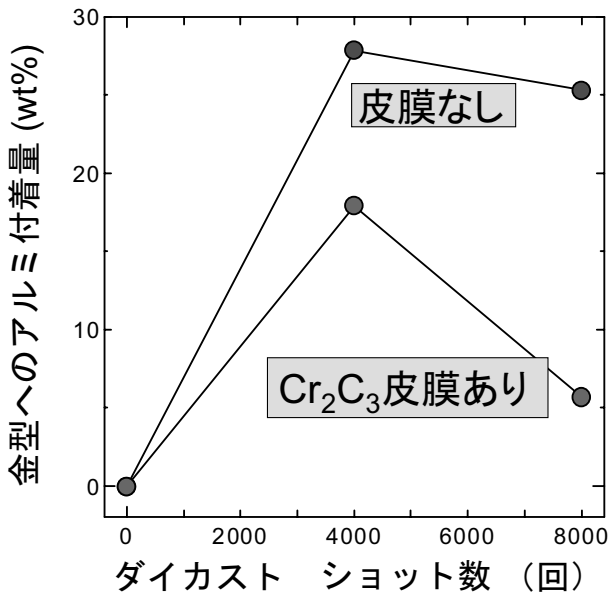


図11 鋳抜きピン表面へのアルミ付着量

れた。さらに、図10の写真範囲における平均のアルミニウム付着量をEDX-SEMで測定した結果(図11)、皮膜があることにより、金型へのアルミ付着量が1/3程度に減少する(8000ショットの場合)ことが明らかとなった。実際の現場でも、放電皮膜の施工箇所は焼きつきにくいことが報告されており、これは皮膜があることによってアルミニウム溶湯が金型表面に残留することを防いでいるためだと考えられる。

放電皮膜の施工は現場で簡便に行えることから、今後もダイカスト現場のツールとして利用されていくと考えられる。しかしながら、実際にはタングステン系材料等の一部の皮膜しか利用されていないため、今後、本研究のCr₂C₃皮膜のような新しい皮膜も利用し、生産性を高めていくことが期待される。

4. まとめ

アーク放電によって、電極材を被処理材の表面に移行・堆積させる皮膜形成技術を利用し、Cr₂C₃皮膜をSKD61鋼上に作製した。この皮膜のADC12溶湯に対する耐溶損性について、皮膜の厚さの影響を調べた。さらに、この皮膜をアルミダイカスト金型の鋳抜きピンに成膜して、フィールド試験を行った。得られた結果は次のとおり。

- (1) 放電法による成膜メカニズムを考察した結果、基材を溶融しながら、電極から飛ばされた元素

を巻き込む形で皮膜が形成されていると考えられた。

- (2) SKD61鋼をADC12溶湯に3h浸漬し、耐溶損性を調べたところ、Cr₂C₃皮膜を80μmコーティングしたものは167 mg/cm²と表面処理なしに比べて約1/4に減少した。ただし、十分な保護性能のためには膜厚が30μm以上必要であった。
- (3) Cr₂C₃皮膜をアルミダイカスト金型の鋳抜きピンに成膜して、4000ショットおよび8000ショットのフィールド試験を行った結果、皮膜があるほうがアルミニウムの付着量が1/3程度と少なく、耐焼きつきに効果があることが明らかとなった。

謝辞

(株)アルテックス浜北工場(浜松市浜北区永島)様のご協力でダイカストのフィールド試験を実施することができました。謹んでお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 大竹正寿他：静岡工業技術センター研究報告、No. 52、16-21 (2007)。