

# 新素材における機能性表面の形成に関する研究

## — 金型加工表面の高機能化に関する研究 —

日原 政彦・八代 浩二・萩原 茂・増沢 隆久\*

### Formation of Functional Surface of Materials

#### — A Functional Surface Modification of Die Steels Applied Various Surface Treatings —

Masahiko HIHARA, Koji YATSUSHIRO, Shigeru HAGIHARA and Takahisa MASUZAWA

#### 要 約

熱間金型用合金工具鋼 (SKD61) に窒化処理, PVD処理並びに放電加工面の改質処理を施した各試験材について, 加熱-冷却の繰り返し熱サイクル過程における処理面の残留応力に及ぼす熱サイクルの影響について検討した。窒化および複合窒化処理層の健全性は最表面直下に存在する拡散層中の圧縮応力の存在がクラックの発生や進展を遅延させ, SKD61金型鋼に比較し耐熱疲労特性は向上した。表面残留応力は熱疲労試験過程での表面処理層の耐ヒートチェック性や金型寿命等の評価にとって有効な手段となった。各種の表面改質処理は放電加工変質層の改善に有効な手法となった。

#### Abstract

Effects of thermal fatigue on die steels and surface treated ones, such as various nitriding and PVD process under the heating and cooling repetitions were evaluated by means of author developed specific testing method using a surface modified testing samples. X-ray residual stress measurement has proved to be effective to evaluate thermal fatigue phenomena in their samples. Various nitriding samples before and after thermal fatigue test were found to be much less substantial compared with the non-treated samples, and also, TiN and TiC thin films coated on the die steel surface, large compression stress were generated soon after the start of heating but it changed to the tensile stress as it was held heated. These surface modification techniques, especially the nitriding processes, were more effective to increasing with the life up and quality in the die steels.

#### 1. 緒 言

近年のダイカスト金型や鋳抜きピン等には表面品質の安定化や寿命向上を目的として, 軟窒化, 浸硫窒化およびガス窒化処理等の拡散処理やPVD, CVD, PCVDによる硬質皮膜処理等が使用目的に応じて施されている。

各種の表面処理を金型に適用する場合, 表面処理層や改質層の加熱-冷却の熱サイクル過程で発生する熱応力の影響を考慮しなければ, 目的とする安定化が維持できない場合が多い。すなわち, 表面処理層の安定化には窒化物等の化合物形態や拡散層深さの特性, 皮膜の耐摩耗性, 耐食性や加飾性等に加えて, 1) 耐ヒートチェック性・耐剥離性, 2) 耐熱衝撃性, 3) 熔融金属との反応性等<sup>1)~3)</sup>を考慮する必要がある。

そこで, 各種の表面処理および改質層がダイカスト金型や鋳抜きピンに適用し, 操業過程での安定性を維持するためには, 事前に各種の評価試験機を用いて表面近傍の残留

応力の発生, 拡散層の分解やクラックの進展挙動等を解析する必要がある。

本報告は各種の表面処理および改質処理した金型鋼について, 耐ヒートチェック性の評価並びに改善手法を試みたのでその結果を述べる。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 試験材

試験に用いた素材は熱間金型用合金工具鋼 (SKD61, 以下, 金型鋼と言う) であり, 焼入れ後, 2回焼戻し処理を行い, 表面硬さを48HRCおよび45HRCとした。

熱疲労試験に供した試験材は金型鋼表面に窒化処理およびPVD皮膜処理および放電加工面への表面処理を各々行った。ダイカスト金型等の熱疲労に関する評価試験方法には高周波誘導加熱方式, バーナ加熱方式および直接加熱方式等が提案<sup>4)</sup>されているが, 本報ではダイカスト金型等の温度勾配に類似した直接加熱方式の熱疲労試験機<sup>5)</sup> (Fig. 1)を用いて行った。

\*客員研究員 東京大学生産技術研究所教授

熱疲労試験は金型の操業過程に類似した加熱-冷却の熱サイクルを繰り返し試験材表面に負荷し、一定サイクル数を行った。なお、試験過程における試験材表面の残留応力測定は冷却後室温で行った。

試験は加熱ブロックに試験材の表面 (#800番研磨) を加熱 (加熱温度570℃, 保持時間160秒) 後, 水中に加熱表面を急冷 (冷却温度100℃, 保持時間15秒) する条件で行った。

試験後の各試験材はクラックの発生状態, 残留応力, 表面組織の変化等から表面処理層の違いに及ぼす熱疲労挙動の影響について検討した。

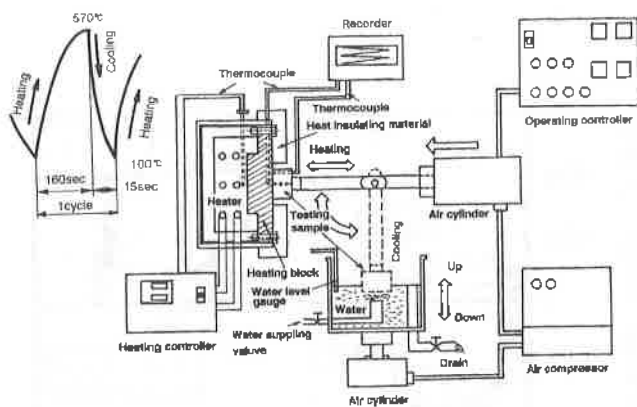


Fig. 1 Schematic view of thermal fatigue testing apparatus. (A type of Yamanashi Industrial Technology Center)

### 2-2 X線残留応力測定

Table 1 は試験材のX線残留応力測定条件を示す。なお、残留応力測定は材料学会編X線残留応力測定標準<sup>\*)</sup>に基づき行い、残留応力値は1式により求めた。

$$\sigma = - \frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \cdot \frac{\Delta 2\theta}{\Delta \sin^2 \psi} \dots\dots(1)$$

$$\sigma = -K \cdot M$$

ここで、 $\sigma$  : 残留応力 MPa,  $E$  : ヤング率 210GPa,  $\nu$  : ポアソン比 0.28,  $\alpha \text{Fe} (211)$  : 回折角  $\cot \theta_0$ ,  $K$  : 応力定数 -297MPa/deg,  $M$  :  $\Delta 2\theta / \Delta \sin^2 \psi$  線図の傾きである。なお、本報告における残留応力測定は全て生地 of 金型鋼から得られた  $\alpha \text{Fe} (211)$  回折面を用いた。

各種の試験材における熱疲労試験サイクルごとの残留応力並びに試験前後の残留応力分布およびクラック測定等は Fig.2 に示す位置について行った。また、試験材断面の残留応力測定は表面を電解研磨 (電解研磨液, 酢酸: 過塩素酸溶液 = 4 : 1) により表面を除去しながらそのつど行った。

Table 1 Conditions of X-ray residual stress measurement.

Target	Cr k $\alpha$
Diffraction plane	$\alpha \text{Fe} (211)$
Tube voltage	30kV
Filament current	10mA
$\psi_0$ angle	0, 15, 30, 45
Stress constant, K	-297 MPa/deg

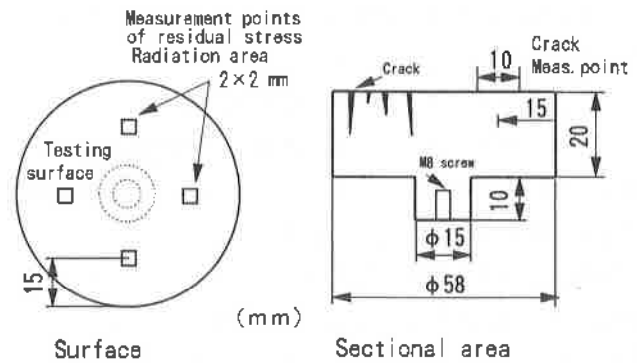


Fig. 2 Residual stress and crack measurements of samples before and after testing.

## 3. 実験結果と考察

### 3-1 熱疲労モデル

Fig. 3 は加熱-冷却の熱サイクルが試験材表面に負荷された場合の熱疲労モデルの概念図を示す。

加熱直後の表面近傍は急激な温度上昇が起こり、金型鋼の変形抵抗は高温域における材料強度 (降伏強度) に依存され、拘束された加熱部が弾性変形域を越えると、圧縮の塑性変形が発生する。その結果、塑性域では転位密度の上昇やすべり帯が形成され、主応力方向の結晶粒界が挫屈する。

その後、加熱面が急激に冷却されると表層部に局部収縮が起こるが、裏面の膨張領域に拘束され、表面には引張応力が発生する。この引張応力は加熱時に存在した転位やす

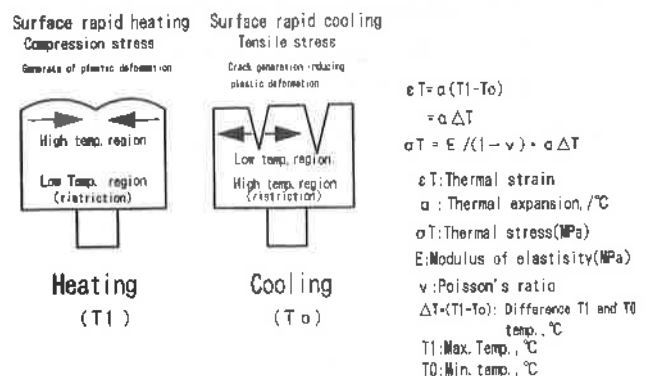


Fig. 3 Mechanisms of thermal fatigue.

べり帯を起点として微細なヒートチェックを誘発させる。

これらのヒートチェックは繰り返しの熱サイクルにより開口部への応力集中と界面の酸化を伴いながら大きなクラックに成長する。

金型（可動型と固定型）の操業過程においては、これらの熱疲労現象により機械加工傷、組織の不均一部（溶接補修部等）並びに鋭利な形状部に応力集中が起り、加圧保持に伴う機械的応力との相乗作用からヒートチェックやクラックが発生し、水溶性離型剤塗布による表面酸化を伴いながら生地内部に成長するメカニズム<sup>11)</sup>をとる。

なお、金型鋼表面に処理層や改質層が存在する場合、上述のメカニズムに加えて生地と処理層（窒化物、拡散層や皮膜）の熱応力差が付加されることから、健全性は表面処理部や境界部の特性に大きく影響される。

金型鋼における熱疲労特性の改善には、1) 素材の高温強度、2) 高温軟化特性の向上、3) 材料の放熱性（熱伝導率）の向上、4) 熱膨張率の低下等があり、近年多くの鋼種が開発<sup>12)~14)</sup>されて、金型への適用領域の拡大が図られている。

一方、窒化処理に代表される表面からの拡散層の存在は窒素の圧縮応力の傾斜組成を持ち、熱応力の発生が層内で分散されることが熱疲労にとって有効に作用<sup>14)</sup>しているものと考えられる。

### 3-2 皮膜の有限要素法解析

熱疲労試験と同様な熱サイクル条件を想定し、TiN およびTiC皮膜に発生する熱応力を有限要素法<sup>15), 16)</sup>を用いて解析した結果をFig. 4に示す。

加熱直後の最表面は急激に温度上昇し、表面と内部との温度勾配 ( $\Delta T$ ) が著しく大きくなり圧縮応力が発生する。保持時間の経過に伴い皮膜の応力は徐々に引張応力となるが、この現象はSKD61金型鋼の熱膨張率が皮膜に比べ大きく、全面拘束した皮膜の膨張に起因して皮膜には引張応力が発生すると考えられる。

また、TiNとTiC皮膜において、発生する引張応力値は異なるものの、SKD61金型鋼の熱膨張率 ( $11.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) が一定であり、各皮膜とSKD61金型鋼との熱膨張率差 ( $\Delta \alpha$ ) に起因した結果と考えられる。

すなわち、熱疲労試験過程においては熱膨張率とヤング率等の物性値は同一素材であれば同様な挙動を示し、温度依存性は相殺され、加熱-冷却の熱サイクル過程での温度勾配 ( $\Delta T$ ) が皮膜の健全性に大きな影響を与えることになる。

熱サイクル過程で発生する表面近傍の熱応力 ( $\sigma_T$ ) 並びに皮膜の熱ひずみ ( $\epsilon T$ ) は2式および3式で示される。

$$\sigma_T = \alpha E (T_1 - T_0) / (1 - \nu) \dots (2)$$

$$\epsilon T = (\alpha_c - \alpha_{\text{mix}}) \cdot (T_1 - T_0) \dots (3)$$

ここで、 $\sigma_T$ は熱応力 (MPa)、 $\alpha_c$ 、 $\alpha_{\text{mix}}$ は皮膜およびSKD61金型鋼の熱膨張率 ( $^{\circ}\text{C}$ )、 $T_1$ は最高加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )、 $T_0$ は冷却温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) および温度勾配は  $\Delta T = (T_1 - T_0)$  である。

また、皮膜に発生する熱ひずみ ( $\epsilon T$ ) は加熱 ( $T_1$ ) と冷却 ( $T_0$ ) の温度差 ( $\Delta T$ ) およびSKD61金型鋼と皮膜との熱膨張率差 ( $\Delta \alpha$ ) に依存され、両者の増加に伴い増加する。

よって、ダイカスト金型等に各種の皮膜を処理し、皮膜の健全性や安定性を保つには、これらの物理的な特性を考慮して皮膜組成の選択、適用領域・部位を決めなければ良好な効果が期待できない。

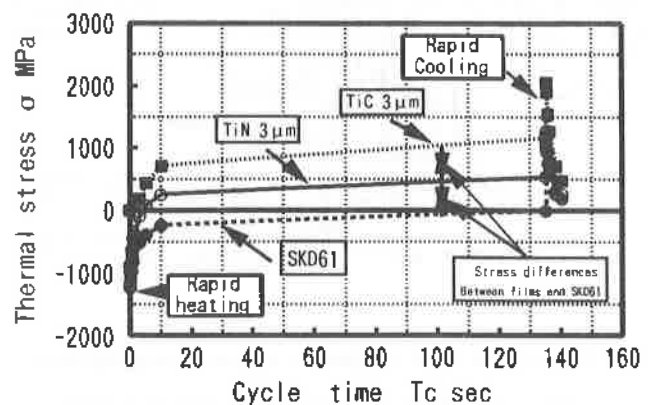


Fig. 4 FEM analysis for die steel and thin films as TiN and TiC.

### 3-3 各種の表面処理試験材の残留応力測定

ガス窒化処理は処理条件の選択により、表面に形成する窒化物の形態（化合物の形成、化合物と拡散層の共存および化合物の存在無し）を変化させることが可能である。耐ヒートチェック性の向上（熱疲労）には化合物と拡散層の共存あるいは拡散層の状態に処理すると有効<sup>17)</sup>であることが認められている。

なお、X線残留応力の測定において、化合物の存在する窒化処理等は  $\alpha \text{Fe} (211)$  回折線近傍に窒化物 ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) の回折線が存在し、両者の相互作用でブロードニングが著しく、その結果、半価幅が増加し、測定結果に与える影響も大きい。しかし、窒化物は熱疲労試験の加熱過程で分解・消失するために、本測定においては  $\alpha \text{Fe} (211)$  面として測定した。

なお、上述の影響を考慮して、 $\alpha \text{Fe} (211)$  と窒化物 ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) の混在した回折線による、 $2\theta - \sin^2\psi$  線図の解析では（残留応力値の信頼性がこの直線性に依存される） $\psi$  角を約50度まで変化させた場合においても良好な直線性を示し、工業的な管理レベルで使用する残留応力としては十

分な信頼性が得られるものと考えられる。

これらの根拠に基づき、金型鋼並びに各種の複合処理した試験材における熱疲労試験サイクル過程での表面残留応力の測定結果をFig. 6に示す。

金型鋼と窒化物の存在が認められる試験材 (G-B) の残留応力は試験サイクル数の増加に伴い減少する傾向を示した。一方、拡散処理 (G-A)、ピーニング-窒化処理 (P-G) およびピーニング-窒化処理-ピーニング (P-G-P) 試験材においては試験初期の大きな残留応力が試験過程でも維持され、表面近傍の圧縮応力の低下は少ない傾向を示した。

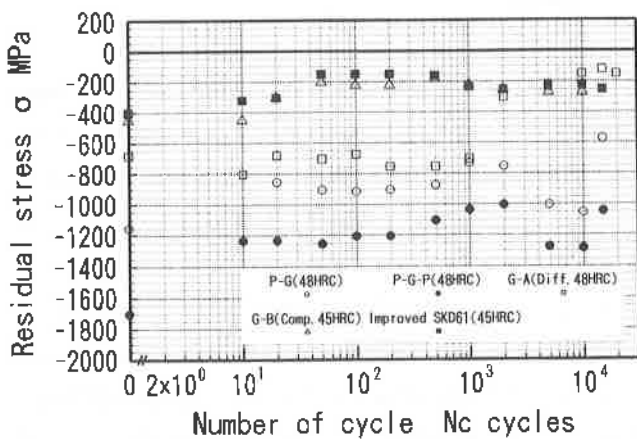


Fig. 6 Residual stress distribution curves for various samples during thermal cycles.

なお、窒化処理前後の表面残留応力に及ぼすピーニングの効果は窒化処理前よりも処理後の影響が大きく、大きな圧縮の残留応力が負荷され、その状態が高サイクルまで維持されることが明らかとなった。

Fig. 7は仕上げ放電加工面 (形彫り放電加工) とその表面にピーニング、ピーニング-ガス窒化処理-ピーニングやレーザ処理した各複合改質試験材における熱疲労試験過程での試験サイクル数と表面残留応力との関係を示す。

放電加工面は加工後に認められた引張応力が熱サイクルの増加に伴い徐々に低下し、5000サイクル程度でゼロとなった。この現象は放電加工時に形成した熔融再凝固層 (浸炭層) 内のマイクロクラックが熱疲労試験過程で徐々に大きなクラックに成長し、残留応力の測定条件範囲では応力が解放されたためと考えられる。

その表面に各種の複合改質処理を施すと、試験前の表面残留応力が引張応力から圧縮応力に変化し、熱サイクル数が増加しても圧縮応力で推移し、金型鋼に窒化処理を施した場合の残留応力分布形態と同様な挙動を示した。

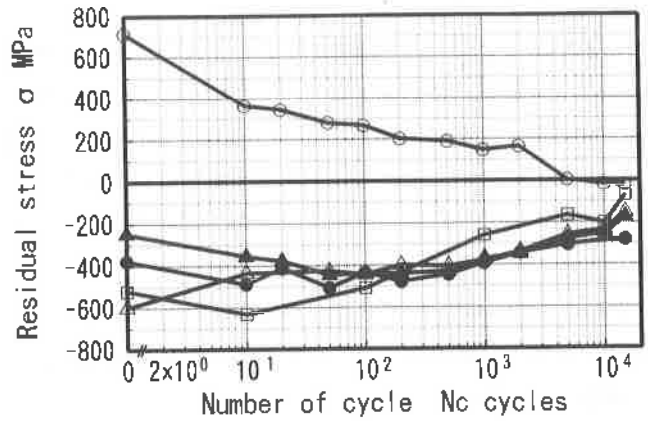


Fig. 7 Relationship between surface residual stress to testing cycles for surface modified EDM samples.

Fig. 8は各種の放電加工条件で加工した試験材に250℃、1時間と550℃、1時間の2種類の条件で焼戻し処理を行い、表面から電解研磨により除去した時の残留応力測定結果を示す。

250℃の焼戻し処理における残留応力分布は放電加工面の応力分布曲線に良く一致する結果を示した。

一方、550℃の焼戻し処理では前述の残留応力分布曲線に比べ、約50%の応力が解放され、引張残留応力の解放並びに組織改質の効果が顕著に認められた。

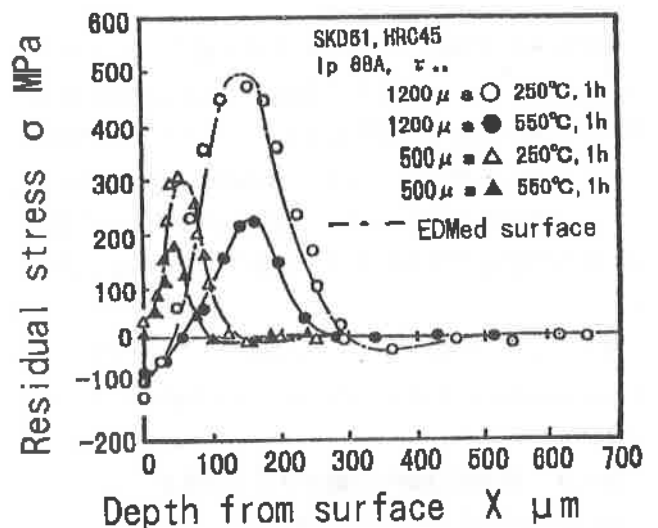


Fig. 8 Effects of difference temper treatments on residual stress in EDM samples.

この様に、金型鋼の放電加工表面の改善は高温域での焼戻し処理が有効であり、更に、放電加工面に存在した組織異常領域 (熔融再凝固層、鋳造組織および熱影響層) が微細炭化物に改質され著しい改善が認められた。なお、放電加工面の引張残留応力の存在はクラックや遅れ破壊の発生を引き起こし、金型寿命の低下を誘発させる原因<sup>11)</sup>となる

ために注意が必要となる。

これらのことから、複雑形状を持ったダイカスト金型への適用も同様に、機械加工傷（ツールマークなど）や放電加工変質層を完全に除去することは作業性や生産性等の問題から難しいため、上述の表面処理や複合処理による表面層の改善と安定化手法の確立が金型の品質維持にとって重要となる。

Fig. 9 はSKD61試験材表面にTiNとCrN皮膜を処理した時の、熱疲労試験過程におけるサイクル数と表面残留応力の関係<sup>20)</sup>を示す。

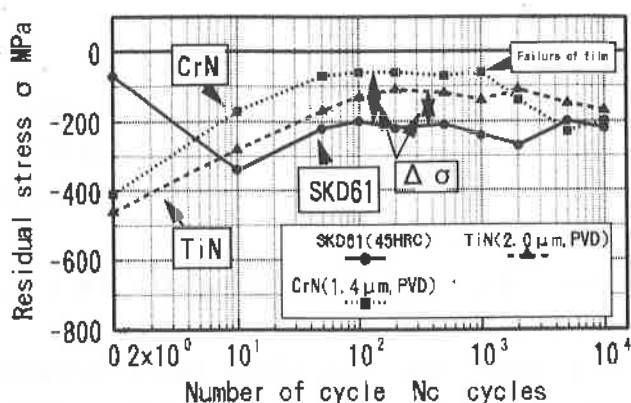


Fig. 9 Relationship between testing cycle and residual stress during thermal fatigue testing for PVD thin films.

残留応力は皮膜直下に存在する金型鋼の $\alpha$  Fe(211) 同折面から求めたが、熱サイクル過程での応力は皮膜が健全であれば生地への拘束力は解放されず、サイクル数が増加しても一定値で推移した。なお、試験過程で皮膜が破壊し、クラックが発生すると生地への拘束力は解放される結果、その後の残留応力分布形態は金型鋼のそれと同様に推移する。

また、これらはFig. 4 に示したTiNおよびTiC皮膜における熱疲労試験過程を再現した有限要素法解析の結果とも傾向はよく一致した。

### 3-4 熱疲労試験後の最大クラック長さ

Fig.10は金型鋼、ガス窒化処理 (G)、ピーニングーガス窒化処理 (P-G) およびピーニングーガス窒化処理ーピーニング (P-G-P) 処理した金型鋼試験材における15000サイクルの熱疲労試験後、断面に認められた最大クラック長さの測定結果を示す。

最大クラック長さを比較すると、金型鋼が約170 $\mu$ m、ガス窒化処理、約45 $\mu$ m、(P-G) 処理、約25 $\mu$ mおよび(P-G-P) 処理が約20 $\mu$ mと表面処理の複合化によりクラックの発生深さが低下し、処理効果が明らかとなった。

ガス窒化処理は表面に窒化物の形成が少なく、拡散層深

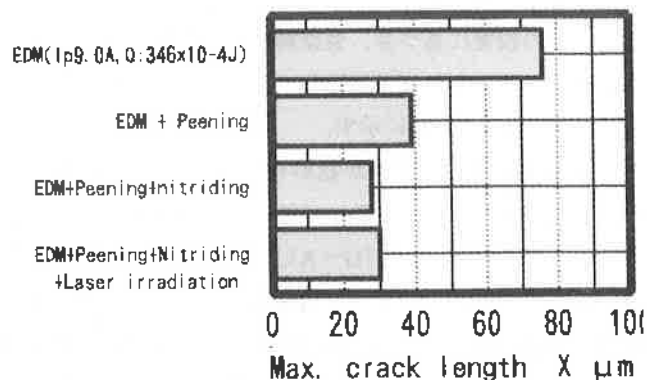


Fig.10 Comparisons of Max crack length for various nitrided and nitrided+peened samples after thermal fatigue testing.

さは約150 $\mu$ m、拡散層領域の硬さは100 $\mu$ m付近で700~600HVを示す。この硬さ領域は熱サイクル試験過程において疲労強度の向上に有効に作用し、破壊靱性値を増加させ、クラックの進展が遅延する結果、耐熱疲労特性が向上したものと考えられる。

また、ピーニング処理は加工時の低粒の衝撃力により、A<sub>1</sub>変態点を越えるエネルギーが付加され、表面近傍ではマルテンサイト変態と再結晶化が促進し、結晶粒が微細化<sup>20)</sup>する。よって、複合処理による熱疲労特性の向上は、これらのメカニズムが相乗的に作用して得られた結果と考えられる。

Fig.11は各種の放電加工条件で加工した放電面にガス窒化処理を施し、熱疲労試験を15000サイクル行った金型鋼試験材の断面に認められた最大クラック長さの比較を示す。

放電加工後の試験材表面には加工条件が異なっても小さいクラックから大きなクラックまで広い範囲で分布する傾向を示した。しかし、最大クラック長さは仕上げ条件 (Ip12.4A,  $\tau_{on}$ 250 $\mu$ s, 表面あらさ, 約80 $\mu$ mRmax) が仕上げ条件 (Ip12.4A,  $\tau_{on}$ 20 $\mu$ s, 表面あらさ, 約30 $\mu$ mRmax) に比べ減少する結果を示した。

放電加工条件が低下すると、表面あらさは改善されるが、放電頻度の不均一性から変質層（浸炭層）の形成も均一になり、熱サイクル過程における熱ひずみの発生が生地と変質層境界に集中し、その部分からクラックが発生・進展することから、クラック長さは増加するためと考えられる。

また、2種類の仕上げ放電加工面 (Ip4.2A,  $\tau_{on}$ 20 $\mu$ s, 表面あらさ, 約20 $\mu$ mRmaxおよびIp4.2A,  $\tau_{on}$ 6 $\mu$ s, 表面あらさ, 約15 $\mu$ mRmax) に同様な条件でガス窒化処理を行った試験材においては、前述の放電面に比べ逆の結果が認められた。しかし、これらの傾向はEliassonら<sup>21)</sup>の高周波加

熱による熱疲労試験結果とも傾向が良く一致した。

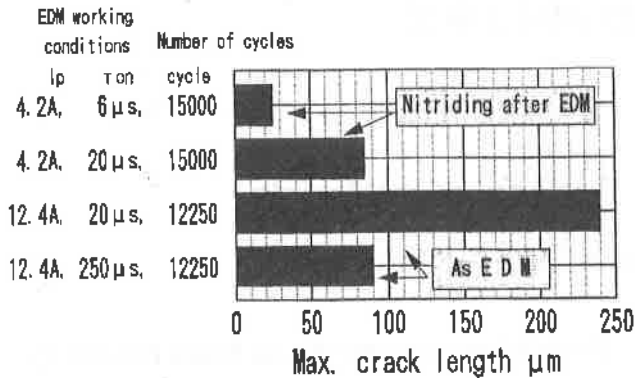


Fig.11 Comparisons with Max crack length of nitrided at the back of EDMed die steel samples after thermal fatigue testing.

すなわち、放電加工面の表面あらさ(変質層厚さの低下)が低下するに従い、窒化処理による表面からの窒素の拡散が促進され、生地の熱疲労特性が向上する結果、クラックの進展が阻害され、最大クラック長さも約50%低下したものと考えられる。

よって、仕上げ放電加工面やその後の磨き面への窒化処理は熱疲労特性の向上に有効になることが明らかとなった。

#### 4. 結言

ダイカスト金型鋼、表面処理および放電加工した金型鋼等の各試験材における各種の評価試験において、熱疲労特性等の検討結果を述べてきたが、要約すると下記のことが明らかとなった。

- 1) ヒートチェックおよびクラックの発生は金型鋼の高温特性に依存されるが、クラックは各種の加工欠陥(機械加工痕、放電加工面等)を起点として進展することが明らかとなった。
- 2) ガス窒化処理した金型鋼の熱疲労試験では無処理の金型鋼に比較して、拡散層の存在が耐熱疲労特性の向上に対し有効に作用することが明らかとなった。しかし、窒化物の存在は熱疲労試験過程において、耐熱衝撃性の低下からクラック発生の起点となった。
- 3) ダイカスト金型等に各種の表面処理を適用する場合、金型のキャビティ面に求められる特性(ヒートチェックおよび溶損)や形状を考慮して実施しなければ有効な成果は得られないと考えられる。
- 4) 放電加工表面の改善は変質層を手仕上げによる研磨等で除去し、高温焼戻し処理、ガス窒化処理および

ピーニング処理並びにそれらを含めた複合処理が有効になることが明らかとなった。

- 5) 金型、表面処理金型鋼および放電加工面等の品質管理並びに各種の熱疲労特性の挙動解明にとって、X線残留応力測定で得られるひずみ・残留応力や半価幅は操業過程での有効な管理データになることが明らかとなった。

#### 参考文献

- 1) 奥野利夫, 田村庸: 鉄と鋼, 79, 9 (1993) 1.
- 2) S.Malum and L-A.Norstrom: Metal Sci., Sep. (1979) 544.
- 3) 辻井信博, 阿部源隆, 深浦健三, 砂田久吉: 鉄と鋼, 81, 6 (1995) 55.
- 4) 日原政彦, 藤原和徳, 向山芳世, 緒方 勲: 精密工学会誌, 55, 10 (1989) 1869.
- 5) M.HIHARA and Y.MUKOYAMA: Int.J.of JSPE, 25, 3 (1991) 187.
- 6) (株)日本熱処理技術協会「金型のヒートチェックに関する研究」研究部会報告書, 東京, 3月 (1995).
- 7) 日原政彦, 八代浩二: 1994年精密工学会秋季学術講演会論文集, 10月 (1994) 267.
- 8) 日本材料学会編: X線材料強度学, 養賢堂, 東京 (1973) 209.
- 9) 日原政彦著「ダイカスト金型の寿命向上と対策」軽金属通信アル社, 大阪 (1994) 64.
- 10) 2) に同じ
- 11) A.L-Norstrom, B. Johanson and N. Ohrberg: 11th.SD CE, Jun. (1993) G-T-093.
- 12) 1) に同じ
- 13) 3) に同じ
- 14) 日原政彦, 藤原和徳, 向山芳世, 緒方 勲: 精密工学会誌, 56, 8 (1990) 1507.
- 15) 日原政彦共著: PVD・CVD皮膜の応用, 積書店, 東京 (1994) 227.
- 16) 日原政彦, 八代浩二, 向山芳世: 精密工学会春季学術講演大会論文集, 3月 (1993) 223.
- 17) M.HIHARA and Y.MUKOYAMA: Int.J.of JSPE, 26, 5 (1992) 120.
- 18) 日原政彦, 向山芳世: 電気加工学会誌, 26, 52 (1992) 16.
- 19) 日原政彦, 藤原和徳, 向山芳世, 緒方 勲: 精密工学会誌, 56, 5 (1990) 906.
- 20) (株)不二製作所: 特許公報, H2-17607号 (1990).
- 21) L.Eliasson and Q. Sandberg: 2 nd. Int. Conf. on Tooling, West-Germany, Sep. (1989) 3.