

# 金型鋼の品質および寿命向上に関する研究 (第3報)\*

## —W<sub>2</sub>C皮膜の挙動について—

日原 政彦

### Study on the Quality and Life up of Die steel (Part III)

—Behavior of W<sub>2</sub>C Film Formed on Die Cast Die Steel—

Masahiko HIRAHARA

#### 要 約

ダイカスト金型の寿命向上を目的として、金型表面にW<sub>2</sub>C皮膜を形成し、皮膜の溶損性および耐ヒートチェック性について検討した。W<sub>2</sub>C皮膜はCVD法のなかでも、比較的低温(500°C近傍)で皮膜形成が可能のために、金型の変形等の問題が少ないことから実装金型への適用を考慮している企業が多くなってきている。各試験によって得られた結果は溶損試験の場合、無処理に比べ約1/5の溶損量であった。又、W<sub>2</sub>C皮膜は溶損試験の初期段階で皮膜表面にタングステン酸化物が形成された。ヒートチェック性については、クラック発生が200サイクル程度から認められ、その後徐々にクラック数が増加する傾向を示す。断面観察において生地と皮膜との境界部に多くの欠陥が認められた。実装金型へのW<sub>2</sub>C皮膜の適用においては無処理金型に比べ約6倍の寿命向上が得られた。

#### 1. 緒 言

熱間金型工具鋼(SKD61)はダイカスト金型および熱間鍛造金型等に広く用いられ、耐ヒートチェック性、耐溶損性、高温強度の向上および高靱性などの諸特性が優れた鋼種である。

しかしながら、ダイカスト金型に用いた場合、操業過程が過酷であることから、金型へのヒートチェックの発生防止は難しい。このヒートチェックは金型表面の健全性を損うばかりか、製品品質を著しく低下させる原因となる。

著者らは、数年前から、ダイカスト金型における寿命向上の一手法として、金型表面へ各種の皮膜を形成し、その特性を検討してきた<sup>1)2)</sup>。なかでもW<sub>2</sub>C皮膜は皮膜形成温度が低く、金型等の皮膜処理による変形が少ない利点がある。そこで、本研究はW<sub>2</sub>C皮膜の性状および皮膜の評価試験から金型への適用性を検討する目的で行った。

#### 2. 実験方法

素材はSKD61の鍛造材に、焼入れ、焼戻し処

理を行い、硬度をH<sub>RC</sub>45に調整したものである。

寸法形状および熱処理条件については前報<sup>3)</sup>に詳細してあるのでここでは省略する。

皮膜評価試験は溶損試験およびヒートサイクル試験の二種類の方法で行った。

溶損試験はダイカスト金型の場合、溶融A<sub>1</sub>によるエロージンの評価をするためであり、試料の重量減少量の測定から行った。

また、ヒートサイクル試験は加熱-冷却の熱サイクルを試料表面に与え、熱応力負荷に伴って発生するヒートチェックの発生量から皮膜の健全性を評価する方法である。

なお、各試験終了後、試料断面観察から、皮膜と生地との境界状況、組成変化およびクラックの成長などについて各々検討を行った。

W<sub>2</sub>C皮膜処理は通常行われているCVD皮膜処理温度(1050°C近傍)に比較して、低温(500~550°C)で皮膜生成が可能であることから、操業金型への適用については非常に有望な皮膜と考えられる。

\* 本研究の一部は昭和61年度山梨県工業技術センター研究管理要綱、指導補完研究条項(17, 18)に基づいて行った結果であり、昭和62年度精密工学会秋期講演会(1987年、10月)において発表した。

すなわち、低温処理でのW<sub>2</sub>C皮膜生成は生地  
の結晶粒粗大防止、金型変形の低減および寸法精  
度維持にとって多くの利点がある。また、W<sub>2</sub>C皮  
膜硬度は2300~2500HVで、TiN皮膜と同様な値を示  
すことから、耐摩耗性および耐焼付性が良好な皮  
膜と考えられる。

W<sub>2</sub>C皮膜の生成は次の反応によって行われる。



なお、本実験に用いたW<sub>2</sub>C皮膜の膜厚は約7~  
18μmであった。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 皮膜組成

W<sub>2</sub>C皮膜の結晶組成を図1に示す。実験前の組  
成は明確なα-W<sub>2</sub>Cの回折線が認められ、皮膜生  
成過程で他の成分は生成されていないと考えられ  
る。

得られた回折線からW<sub>2</sub>Cの結晶構造を解析する

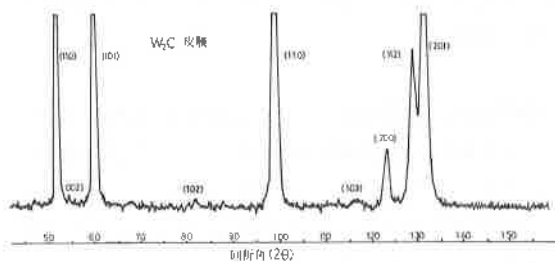


図1 W<sub>2</sub>C皮膜試験片のX線回折図形 (Cr-V, 2000cps)

表1 W<sub>2</sub>C皮膜の結晶構造解析

回折線	観察 W <sub>2</sub> C			JCPDS値		hkl
	回折角(2θ)	面間隔(dÅ)	強度	面間隔(dÅ)	強度	
1	131.5	1.256	100	1.25	50	201
2	128.95	1.269	70	1.26	50	112
3	123.0	1.303	25	1.29	40	200
4	117.3	1.341	5	1.34	50	103
5	99.2	1.504	100	1.49	60	110
6	82.3	1.741	5	1.74	40	102
7	60.2	2.284	100	2.27	100	101
8	58.1	2.359	10	2.36	40	002
9	52.1	2.608	50	2.60	50	100
結晶構造	六方晶(Hexagonal)			六方晶(Hexagonal)		
格子定数	a=3.010 Å c=4.717 Å c/a=1.57			a=2.99 Å c=4.72 Å c/a=1.58		
	Alpha-TUNGSTEN CARBIDE			Alpha-TUNGSTEN CARBIDE		

と表1に示すとおり、六方晶(Hexagonal Latti  
ce)で格子定数はa=3.01Å、c=4.72Å、軸比  
c/a=1.57となり、JCPDS値<sup>6)</sup>と良い一致を示  
す。しかしながら、相対積分強度の比較では生成  
皮膜の(201)、(110)面の回折強度が強いこと  
から、W<sub>2</sub>C皮膜の成長方位が生成条件によって異  
なると考えられる。

また、W<sub>2</sub>C皮膜試料について、溶損試験を行っ  
た場合、浸漬初期段階で、皮膜表面に黄緑色の生  
成物が認められる。この生成物はW<sub>2</sub>Oおよび  
W<sub>2</sub>Oの酸化物と考えられ、W<sub>2</sub>C皮膜表面の一部は  
酸化されタングステン酸化物が形成されることが  
明らかとなった(図2)。また、試験前の皮膜は  
W<sub>2</sub>C組成だけが認められたが、試験後の皮膜表面  
にはαFe、γFeおよびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの回折線が  
新たに出現する。

これらは、W<sub>2</sub>C皮膜生成温度が約500℃傍と溶  
損試験温度(680℃)に比べ低いために生じた皮  
膜表面化合物の酸化による分解生成物であると考  
えられる。

また、これらの生成物をXMA分析およびESC  
A分析を行うと図3および図4に示す結果が得ら  
れた。

XMA分析結果(図3)においては、明確にタ

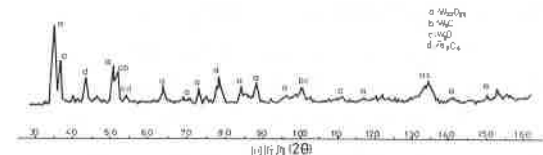


図2 W<sub>2</sub>C皮膜における溶損試験後のX線回折図  
形 (Cr-V, 2000cps)

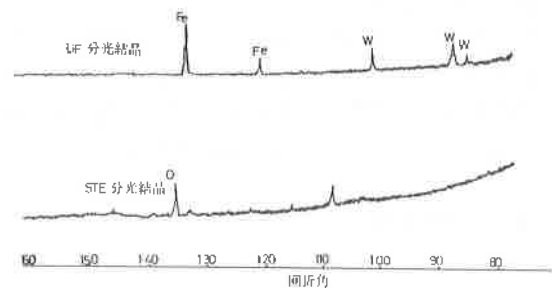


図3 溶損試験後のW<sub>2</sub>C皮膜試料表面における  
XMA分析

ングステン、鉄および酸素ピークが認められ、図2に示したX線回折結果とよく一致する。一方、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 光電子分光法) 分析<sup>9)</sup> (図4) においては、表面の数10Å程度の物性評価であることからW<sub>2</sub>C皮膜の最表面近傍の元素を確認することができる。この結果からは鉄、炭素および酸素のピークが認められ、相互の分析結果からタングステン

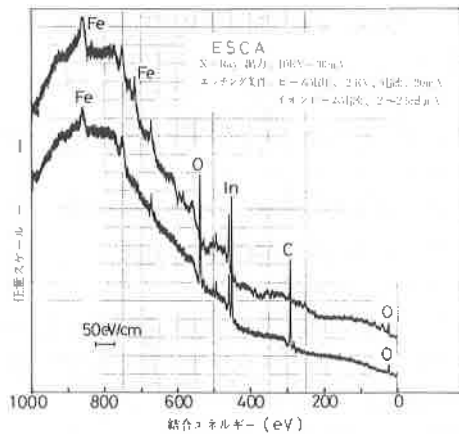


図4 W<sub>2</sub>C皮膜の溶損試験後の表面分析

酸化物、タングステン炭化物および鉄酸化物が表面に存在していることが明らかとなった。

3-2 溶損試験およびヒートサイクル試験

W<sub>2</sub>C皮膜試料の溶損試験は溶融Al (ADC12、溶湯温度680°C) 中に一定時間浸漬し、各浸漬時間に対する重量減少量から健全性を評価した。

また、ヒートサイクル試験はW<sub>2</sub>C皮膜試料を加熱 (570°C) と冷却 (100°C) の繰返しによる熱応力を負荷させ、表面に発生する単位面積当りのクラック総長によって皮膜の耐割れ性を評価した。

二種類の評価試験から得られた結果を表2に示す。溶損試験結果は19時間浸漬した時の重量減少量 (mg/cm<sup>2</sup>) と約1/5程度であった。

溶損状態は鋭利なコーナ部が徐々に浸蝕され、溶融Alの付着量が多くなり、その後、Alの浸蝕の進行に伴い皮膜が溶出し、生地へと溶損が進展する形態を取る。

ヒートサイクル試験においては、10000サイクルでのクラック総長とクラック発生サイクル数とを示している (200倍撮影による表面のクラック数)。10000サイクルでのクラック総長は、無処

表2 溶損試験とヒートサイクル試験結果

項目	試験	溶損試験 (19時間浸漬後)		
	試料	無処理試料 (SKD61)	無処理試料 (等方性SKD61)	W <sub>2</sub> C皮膜試料
重量現象量 (mg/cm <sup>2</sup> )		770	750	150
溶損立 (%)		100	97	19
項目	試験	ヒートサイクル試験		
10000サイクルでのクラック総長 (mm/cm <sup>2</sup> )		24000	22000	2600
比率 (%)		100	110	135
クラック発生サイクル数(回)		100	500	200
比率 (%)		100	500	200

理材のそれとはほぼ同じであるが、クラック発生サイクルは約100サイクル程度遅くなる。

また、クラックの増殖率は1000サイクル近傍までを比較すると無処理材のそれに比べ約1/2.5程度であり、クラックの増殖はW<sub>2</sub>C皮膜によって阻止されることが明らかとなった。

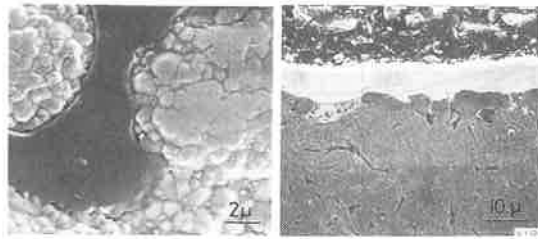
しかしながら、W<sub>2</sub>C皮膜の場合、皮膜表面のW<sub>2</sub>C層の分解がどのように進行するかで寿命が著しく異なると考えられる。

3-3 皮膜観察

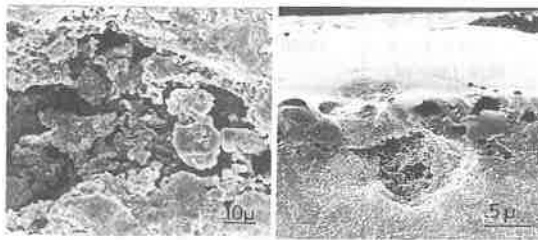
写真1に各段階におけるW<sub>2</sub>C皮膜のSEM観察結果を示す。(a)は試験前のW<sub>2</sub>C皮膜であり、W<sub>2</sub>C層形成が均一でなく、粒状生成物と均一皮膜とが混在した状態を呈し、それらの境界近傍には空孔状の欠陥が認められる。(b)は(a)の断面観察を示す。

W<sub>2</sub>C皮膜の場合、CVD処理によるTiNおよびTiCなどに比べ、皮膜と生地との境界部は非常に欠陥が多く、生地部の組織が変質している。これらは皮膜生成段階でのふっ化水素酸による鋼表面の腐食であるが明確でないが、膜厚の不均一性や組織異常が認められる。(c)、(d)はヒートサイクル試験後における皮膜表面(c)と断面(d)観察を示している。

表面観察においては粒状W<sub>2</sub>C皮膜部が熱歪によって破壊する形態が多く示された。また、断面観察では表面のW<sub>2</sub>C皮膜の存在は認められるものの、皮膜直下の生地領域が破壊され、ヒートクラック



(a) 表面 (b) 断面  
試験前



(c) 表面 (d) 断面  
ヒートサイクル試験 (10000サイクル) 終了後

写真1 W<sub>2</sub>C皮膜のSEM観察

がその部分から成長している状況が認められる。

#### 4. 実装試験

形状が単純なダイカスト製品への金型にW<sub>2</sub>C皮膜を適用し、皮膜処理効果について検討した。

金型 (入子) の寸法は縦160×横80×厚さ50mmの可動型と固定型にW<sub>2</sub>C皮膜処理を行った。

ダイカスト鑄造機は135tonを使用し、ショットサイクル、22秒で行った。

W<sub>2</sub>C皮膜処理による金型寸法の変化は0.01~0.02mm程度であったが、一部分0.15mm程度になる領域が存在し、皮膜生成厚が形状によって異なるようである。

W<sub>2</sub>C皮膜処理した金型の型寿命を比較すると、無処理材の金型補修は約10000ショットから行う必要があるものの、皮膜処理金型は約61000ショット程度まで無補修であった。よって、金型の寿命延長効果は明確に認められた。

又、W<sub>2</sub>C皮膜の利点として、再皮膜処理が可能であることから、皮膜層の脱落、エロージョンおよびクラック等の発生時期を操業中に管理するならば、金型母材の性能を損なわず、製品品質を保持することが可能であり、経費の削減が計られるものと考えられる。

#### 5. 結 言

ダイカスト金型鋼にW<sub>2</sub>C皮膜処理を行った試料について各種の試験により、皮膜の健全性を検討した結果、下記のことが明らかとなった。

- 1) W<sub>2</sub>C皮膜は酸化性雰囲気中での加熱において、W<sub>2</sub>C組成の一部がタングステン酸化物に分解すると考えられる。
- 2) 溶損試験による重量減少量は無処理材のそれに比べ、約5倍の耐溶損性を示した。
- 3) ヒートサイクル試験におけるクラック発生サイクル数およびクラック総長は無処理材のそれと比較して前者は1/2.5程度となり、後者は明確な違いが認められなかった。
- 4) 皮膜の断面観察においてはクラックの成長が皮膜直下から進展していることが認められた。
- 5) 実装金型への適用において、寿命比較を行うと、無処理金型に比べ約6倍の寿命向上が認められた。

#### 文 献

- 1) 日原政彦、藤原和徳、向山芳世、緒方勲；精密機械学会講演論文集；10月 (1984) P55
- 2) 日原政彦、藤原和徳、向山芳世、緒方勲；山梨県機械金属工業指導所年報；14、44 (1984)
- 3) 日原政彦、藤原和徳；山梨県機械金属工業指導所研究報告；15、40 (1985)
- 4) 後藤製作所テクニカルレポート (1984)
- 5) JCPDS；Powder Diffraction File, (1987)
- 6) 島津製作所技術レポート；光電子分光法の基礎、CA148-019A