

技術解説

Technical Review

自然界から学ぶ高付加価値な金型表面の創成

古川雄一*

Creation of High Value-Added Mold Surface through Learning from Nature

Yuichi Furukawa

Synopsis

Cold chamber die casting process has widely spread owing to its high productivity. Because of the formation of rapidly solidified chill layers, molten metal is required to fill up a mold cavity as quickly as possible to maintain the high casting quality. In order to relieve the effect of chill layers on castings, heat insulating mold material and/or a powder-typed parting agent have been applied to a mold cavity and sleeve surfaces contacted with molten metal. However, it is difficult to construct an internal mold cooling system for the achievement of heat management especially in complex shaped components. It is also hard to deposit a parting agent uniformly on a heavily uneven mold surface. Coatings with poor wettability to molten aluminum alloys and with good thermal conductivity on mold surface are expected to insulate thermally during the infusing step, and to turn into a good heat transfer interface during the pressurization step. We have developed the carbon nanofiber coating mixed with fullerene which securely endures in high pressure die casting. This coating has an action containing oil and is long life for the composition like the mother-of-pearl of a shellfish.

1. はじめに

自動車業界におけるアルミダイカスト部品はカバー部品などの生産から始まり、現在ではエンジンブロックや足回り部品への適用が一般化している。近年においてはハイブリッド車に使用しているモーターを具備するケース類の生産が増加している。モーターケースは大電流による発熱を水冷・空冷により取り除くための水路やフィンが設けられている。また、オートマチックトランスミッションにおいても、変速の円滑化や高出力・低燃費化を両立するために複雑な油路の成形が求められている。このような複雑な制御を行うための水路、油路を具備するユニットは、内部への異物混入があってはならない。異物混入を防止するため、鋳物加工後の洗浄、組み付け工程におけるクリーンルーム化などの徹底した措置がとられている。しかし加工直後に加工物に欠けや剥離

が発生することや洗浄時に剥離が発生することもある。その原因は、コールドチャンバーダイカスト法の特徴である初期凝固層が原因であることが明らかになってきている¹⁾。

2. ダイカスト金型に求められる要件

コールドチャンバーダイカストは、その名の通り冷えたスリーブやキャビティに溶湯を注ぐため瞬時に凝固層が形成される。安定的に高品質なダイカスト品を提供するためには、溶湯が固まらない間に素早くキャビティ内に溶湯を充填させることが基本である。初期凝固層の発生を少なくし、高速、高圧のアルミ溶湯の衝撃に耐え得る金型が求められる。

一方、初期凝固層の発生を防止する方法として断熱性の高いスリーブや温調による昇温がある。また、スリー

2014年4月28日受付

*トヨタ自動車(株) 鋳造生技部 グループ長 (Group Manager, Foundry Engineering Div., Toyota Motor Co.)

ブやキャビティへの粉体離型剤の適用も一般的に行われている^{2), 3)}。粉体離型剤は熱伝導率が低い材質でポーラス状の皮膜を形成することから、初期凝固層を抑制するだけでなく、優れた湯流れ性を示す。しかし、複雑なキャビティに均一に付着させることや金型への離型剤の堆積といった課題を克服する技術が必要である。また、低い熱伝導率によりアルミの凝固が遅くなり、アルミの組織を粗大化させることもある。したがって、金型に求められる要件としては、湯流れ時は断熱し鋳造圧付与時に伝熱する、相反する伝熱特性が求められる。

また、ダイカスト金型の寿命に関しては、古くから様々な研究がなされており、キャビティにおいては熱疲労や溶損による劣化に関する問題が注目されている。主な対策としては、窒化や複合改質処理などが報告されており^{4), 5)}、近年においては、更に金型の高度化が進み、高熱伝導材、硬質皮膜、多孔質皮膜などを組み合わせ、これまで以上の難造品が製造できるようになってきている^{6), 7)}。しかし、各種表面皮膜に関しては、処理コストや型締め時の変形によるワレなどの懸念から適用範囲が限定されている。安価で広範囲に処理ができ、ダイカストの高速、高圧の溶湯衝撃に耐え、型締めの変形にも耐える高強度かつ高靱性の相反する機械的特性が求められる。以上の観点から今後のアルミダイカスト金型表面に求められる要件として以下の項目が挙げられる。

- (1) 高強度と高靱性を両立し、耐ヒートショック性が高い。
- (2) 湯流れ時は断熱し加圧時は伝熱する。
- (3) 伝熱された熱は瞬時に拡散される。
- (4) アルミ溶湯と反応せず、凝固したアルミとの摩擦係数が低い。

これらを具現化するためには一つの技術だけで解決することは困難であり、これまでとは異なったアプローチが必要である。今回、自然界に目を向けた切り口により今後のアルミダイカスト金型表面のあり方について検討した内容を解説する。

3. 自然界に学ぶ金型表面構成へのアプローチ

3. 1 高強度と高靱性を両立する金型表面の構想

貝殻の真珠層は階層的高靱化機構を有し、高強度と高靱性を両立することが知られている⁸⁾。アワビの貝殻の

内面真珠層の模式図を Fig. 1 に示す。厚さ数百 nm、径が数 μm ~ 数十 μm の多角形板状の炭酸カルシウムプレートが緻密に敷き詰められた積層構造を持っており、そのプレート間には厚さ数十 nm の網目状の有機相が数 nm の粒子とともに存在している。亀裂エネルギーを吸収する作用（ブリッジング効果）により高強度・高靱性の相反する特性を両立できる。

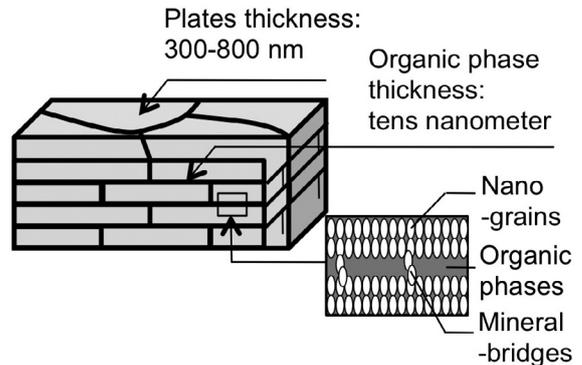


Fig. 1. Schematic drawings showing layer pearl state of abalone.

こういった構造は、骨なども同じであるが、ここで着目すべき点は液体や超微粒子の存在である。骨は乾燥した状態では脆くなることは経験的にも理解できるが、乾燥後に水分を与えたとしても高強度と高靱性が復活するわけでもない。そこに必要な液体や超微粒子があることによって、効率の良い特性を生み出すことが可能となる。また、骨が損傷した場合であっても再生することも可能であり、金型にも欠陥が発生しても自己組織化して再生する機能があれば著しい長寿命化も可能となることであろう。

金型を高寿命化するために必要な液体や超微粒子として油と炭素について検討することとした。選定した理由は、アルミダイカストの金型を使い続け安定化した状態になると金型表面が黒色化するが、その際に表層に生成する物性としては、 Fe_3O_4 や Fe_3C が主体となっており、この状態に初期から近づけるとともに、使用中にも常にこの状態になるような使い方をすることが望ましいと考えたためである。 Fe_3O_4 は酸素が少ない環境における酸化や Fe_2O_3 を還元することにより生成することができ、数 μm の薄膜で靱性を有し、耐溶損性に優れることが知られている^{9), 10)}。一方、 Fe_3C はピッカース硬さで 1200 ~ 1500 HV であり耐摩耗性を有する^{11), 12)}。また、炭素はアルミと相性が悪く、潤滑性が高いため、古くから離型剤として利用されている。

以上により炭化水素で構成される油と炭素の微粒子を用いて高強度と高靱性の特性を両立する金型表面を検討

することにした。なお、数 nm の炭素微粒子としては、化粧品、エンジンオイル、スキーワックスなどにも一般的に使用されているフラーレンを選定することとした。

3. 2 断熱と伝熱を両立する金型表面の構想

湯流れ時の断熱と鑄造圧力付与時に伝熱する方法として「濡れ」に着目した。濡れといえば、蓮の葉や里芋の葉で代表されるように微細な凹凸や形状により液体をはじく作用を有し古くから研究されている。濡れ性とは固液界面における液体の接触角で表わされ、接触角が大きい場合は濡れが悪く液体を固体表面上ではじく作用を示す^{13), 14), 15)}。この場合、液体と固体の接触面積が小さくなり、伝熱が阻害される。反対に濡れが良くなると液体と固体の接触面積が増加し伝熱が促進される。この作用に着目し湯流れ時に低濡れ性を有し、鑄造圧力付与時に伝熱する鑄造界面を実現する方法としてダイカストの環境で耐え得る薄膜の炭素皮膜を検討することとした。

3. 3 自然界から学んだアルミダイカスト金型表面構想のまとめ

以上の構想をまとめると Fig. 2 のような構成が一案として挙げられる。ダイカスト金型で発生するひずみやヒートショックを考慮すると下地に窒化層を有し、その上に縦方向に数百 nm の柱が数十 nm の間隔で存在し、その隙間に油とフラーレンが存在する状態が望ましい。

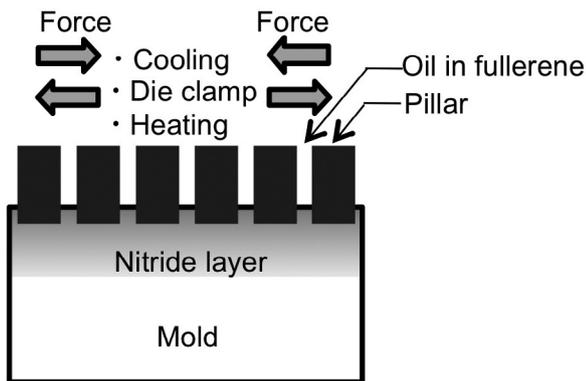


Fig. 2. Schematic drawing showing high-added mold surface model.

これにより、湯流れ時には油分を巻き込まずに極表層の油分が気化し断熱した状態で溶湯が流れ皮膜の損傷を防止するとともにアルミ溶湯の初期凝固層を無くすることができる。溶湯が充填された直後、鑄造圧力付与時には

炭素皮膜と油分による伝熱媒体となり、金型へ熱が伝わりやすくなる。また、離型時は残存する油分と炭素膜により摩擦係数が下がりアルミの凝着が減少する。さらに、スプレー工程では油性離型剤を塗布し、皮膜に残存する油分と付着しやすい状態となると考えられる。最後に、型締め時に発生する応力ひずみにも油分やフラーレンによるブリッジング作用により皮膜が損傷されことなく次のショットを迎える。

4. 薄膜炭素皮膜の具現化

提案したコンセプトの具現化の一例としてカーボンナノファイバーとフラーレンを併用したナノカーボンハイブリッド皮膜 (CF コーティング) を開発した^{1), 16)}。このカーボン皮膜の作り方は、最初に金型表面にショットブラストを施し、その後、ガス浸炭処理の過程でアセチレンガスを入れ、金型とカーボンナノファイバーが浸炭窒化層を介して結合した状態をつくり、さらにフラーレンを付与することで緻密なカーボン皮膜を生成させる方法である。ここで使用するフラーレンは、C60 と C70 を主成分とし、それぞれ 60 wt%, 25 wt% であり、その他は高次フラーレンなどが含まれる構成である。

皮膜の断面写真を Fig. 3 に示す。フラーレンを付与する前はカーボン層および窒化合物層はポーラスな状態となっているが、フラーレンを付与した後は緻密になる。フラーレンは直径が約 1 nm 以下でありカーボンナノファイバー同士の隙間数十 nm 前後に対しては十分小さい。そのため、ファイバーの隙間を容易に埋めることが可能である。

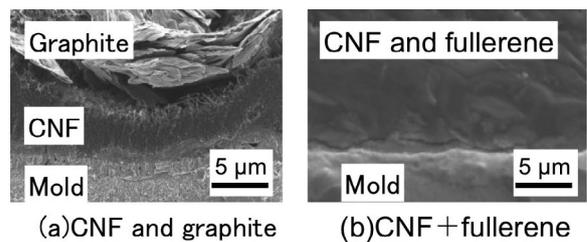


Fig. 3. Typical SEM micrographs showing cross-section of carbon based coating.

使用前後の皮膜断面 EPMA (電子線マイクロアナライザ) 面分析結果を Fig. 4 に示す。使用前後で比べると使用後に炭素の浸入が深くなっている様子が認められる。通常の浸炭温度は一般的に 1173 K 以上と言われる。しかし、ダイカストのアルミ溶湯温度はおよそ 910 ~ 960 K 程度であり通常の浸炭温度と比べ 200 K 以上低い温度である。この現象はフラーレンを用いた場合に顕著にな

る傾向がある¹⁾。

C60 フラーレンは 573 K, C70 フラーレンは 623 K の不活性雰囲気において昇華すると言われている¹⁷⁾。アルミダイカストの環境下においては、溶湯が酸素を瞬時に奪いながら充填され、アルミによって密閉加熱されることにより、昇華したフラーレンが逃げ場を失い、アルミよりも拡散しやすい金型の方に染み込むと考えられる。すなわち、密閉昇華におけるフラーレンの低温浸炭作用であると考えている。

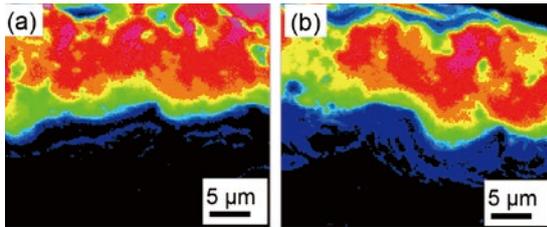


Fig.4 . Typical SEM micrographs cross-sections C-Ka image of carbon based coating.

Note: (a) taken from CF coating before die casting, and (b) after 100 times shots.

カーボン皮膜使用前後のカーボンの結晶構造の変化について考察するため、鋳込み前後のカーボン皮膜のラマン分光分析を行った。

分析結果を Fig. 5 に示す。使用前は、C60 フラーレン、C70 フラーレンを主体とした構成であるが、使用後の波形にはフラーレンが認められない。Gバンドのピーク波数が 1339 cm^{-1} および 1599 cm^{-1} アモルファスカーボンのブロードを示す。フラーレンが消失した可能性も考えられるが、Fig. 3 で示したように、使用後の方が緻密になっていることから、カーボンナノファイバーにフラーレンを塗布し、アルミ溶湯により密閉状態の環境で加熱を繰り返すことにより被膜全体が緻密なアモルファスカーボンになると考えられる。

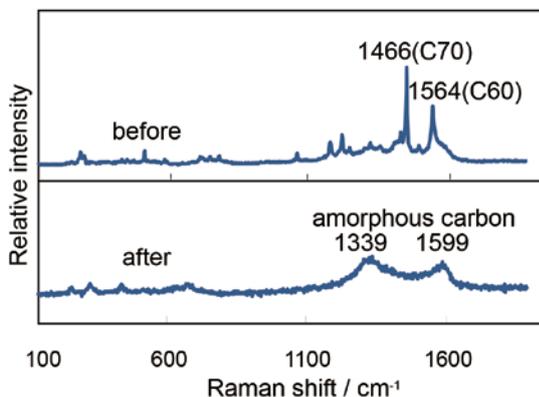


Fig. 5. Typical Raman spectrums at grey area in carbon based coating surface (a) before die casting, (b) after 100 times shots.

C60 は 5 GPa, 温度 573 ~ 1073 K のもとで 1 時間処理すると骨格構造が変化しポリマーを形成することが示唆されている¹⁸⁾。C70 は、室温で 11 GPa 以上の圧力において骨格構造が壊れ始め、18 GPa においてすべてアモルファス化することを X 線回折より示されている¹⁹⁾。ダイカストの環境は、これらの事例に比べて圧力が低いですが、繰り返し圧力が付与されることにより、骨格構造が少しずつ変化しカーボンナノファイバーと結合あるいはフラーレン同士の結合により被膜自体をアモルファス化していると考えられる。

以上の結果からアルミダイカストの環境下フラーレンを混合するカーボン皮膜を繰り返し使用することで、金型母材への炭素の拡散をともなう密着性の高いアモルファスカーボン被膜が得られることが明らかになった。

5. 金型表面の熱伝達係数の調査

湯流れ時の伝熱特性の評価に用いた実験装置を Fig. 6 に示す。また、ダイカストにおける伝熱性の評価装置を Fig. 7 に示す。両実験の金型表面条件を Table 1 に示す。

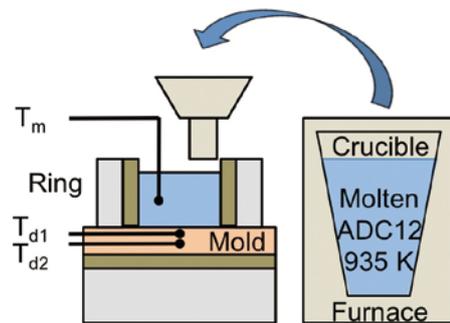


Fig. 6. Experimental set up of gravity casting for measurement of heat transfer coefficient.

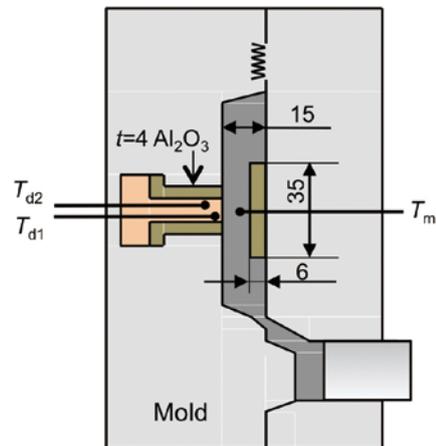


Fig. 7. Mold constituent of high pressure die casting for measurement of heat transfer coefficient.

Table 1. Preparation of mold surface in gravity casting and die casting.

Surface coating	Lubricant	Symbol
No	No	SKD
No	Oil based lubricant (OIL)	SKD+OIL
No	Powder lubricant (BN)	SKD+BN
Carbon-based coating (CF)	No	CF
Carbon-based coating (CF)	Oil based lubricant (OIL)	CF+OIL

離型剤に関しては室温でも塗布できるものを選定し、粉体系ではボロンナイトライド (BN)、液体系においては油性離型剤 (OIL) とした。BN の膜厚は電磁膜厚計による測定結果である。油性離型剤に関しては、溶湯が触れる伝熱面に綿棒により 0.1 g 塗布し、カーボン皮膜 (CF) 有無による伝熱影響を調べた。湯流れ時の熱伝達係数の代用として圧力が低い重力铸造系における熱伝達係数を求め、加圧時の熱伝達係数はダイカストの実鑄込みによって求めることとした。

重力铸造用の実験装置 Fig. 6 は ADC12 溶湯 - (935 K) を電気炉により保持したるつば、溶湯を手注湯するためのラドル、注湯状態を安定させるためのロート、断熱材を具備したリング型、溶湯を受け伝熱面から構成されている。下型は SKD61 (SKD) を用いた。注湯後のリング型内の溶湯および型内の温度履歴を計測し熱伝達係数を算出した。ダイカスト鑄造時のキャビティ表面物性が伝熱性に及ぼす影響を調べるために、Fig. 7 の金型を用いた。スリーブ内における初期凝固を抑制するため、スリーブおよびプランジャーチップ先端をカーボン皮膜を施し、さらに BN を塗布した。可動キャビティ以外は BN を塗布した。熱伝達を計測するために別体化した熱電対を 2 箇所セットできるピンを設け、ピン周辺には厚さ 4 mm のセラミック製のリングで覆った。ピンに面する固定型キャビティ部にも厚さ 6 mm のセラミック製の断熱シート (熱伝導率: 0.13 W/mK (873 K)) を設けた。キャビティ内の ADC12 の温度を計測する熱電対は表面には保護管や離型剤などは使用していないそのため、数ショットから数十ショットで破損する。金型の予熱および低速ショットは行わず、1 ショット目から高速鑄造

を実施した。実験開始時および条件変更時は接触温度計を用いて金型表面温度を測温し 320 K 以下になるまで冷却してから次ショットを実施した。射出開始から離型完了までの間の溶湯温度と金型温度の変化を各金型表面別に測温し鑄造圧力付与時の熱伝達係数算出した。

熱伝達係数を計算した結果を Fig. 8 に示す。

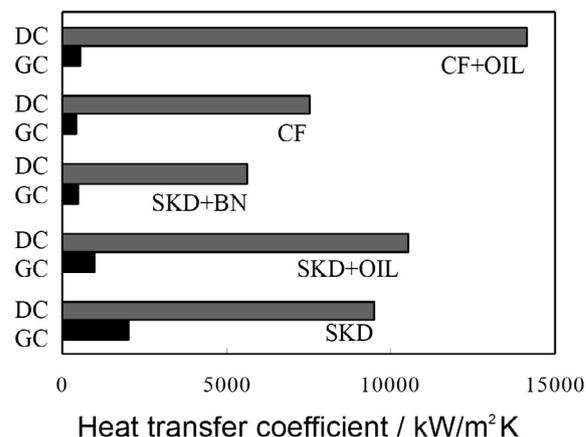


Fig. 8. Heat transfer coefficient on different mold surfaces at gravity casting (GC) and die casting (DC).

重量鑄造時の熱伝達係数は、皮膜が無い場合、油性離型剤の塗布により熱伝達係数が半減し、粉体離型剤塗布の場合は 1/4 程度に断熱化する。図示していないが各条件における鑄肌の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った結果、皮膜が無い場合、直径が 10 μm 前後の白い像となって現れる球形凸状のものがあり、その周辺には亀裂が多数存在し不均一凝固現象で言われる凸変形²⁰⁾により鑄物が部分的に金型に接し、接した部位には離型剤が無いことから密着あるいは結合すると思われる。密着により鑄物表層の一部分が拘束された後、凝固収縮過程で密着部位周辺にクラックが生じたと考える。白く見えるのは部分的に密着した凸部に若干の鉄が存在しているためであると推察する。油性離型剤を付与した鑄肌には白色凸部が認められず平滑に見える。BN においては BN の付着が観察された。カーボン皮膜に油性離型剤を塗布したものは比較的平滑に見える。カーボン皮膜に油性離型剤を塗布した場合の鑄肌は平滑に見える。転写していないように思えるが前述したカーボン皮膜に離型剤を付与しない場合と比べて断熱が緩和される。カーボン皮膜は窒化化合物層やカーボン層などから構成される。カーボン層は約 10 μm あり、含油性を有すること

が明らかになっている¹⁾。含油性はカーボン層中の空隙に油が浸透するためであるが、注湯後の下型表面はおよそ 850 K の溶湯にさらされる。この温度における空気熱伝導率は一般的に 0.06 W/mK 程度となる。一方、離型剤に使用されている主成分の油分は文献²¹⁾や各社カタログ値より 0.10 ~ 0.16 W/mK と言われ、油性離型剤の熱伝導率の方が空気より高い。そのため、カーボン皮膜に油性離型剤を塗布した場合に断熱が緩和される理由は、カーボン層へ含油されることで、空気と油分が置換されることで被膜自体の熱伝導率が上がることによるものであると考える。しかし、その差はわずかであり、SKD 材と比べて 1/4 程度の熱伝達係数を示し、断熱性を維持していると言える。

一方、ダイカストにおける熱伝達係数は、重力 casting 時の熱伝達とは異なり、SKD 材と SKD 材に油性離型剤を塗布したものを比較すると油性離型剤を塗布した方の熱伝達係数が約 1.1 倍高い。カーボン皮膜は SKD 材のみと比べ熱伝達係数が低い。油性離型剤を塗布したカーボン皮膜に油性離型剤を使用した場合に最も高い熱伝達係数を示した。カーボン皮膜の離型剤を付与しない場合と比べておよそ 1.9 倍高い値を示した。

カーボン皮膜の隙間や凹凸に存在する空気と形状がアルミ溶湯との濡れを悪くするが、ダイカストの環境下では耐久性が無い。その空気かわりに熱伝導率が 0.4 W/mK²²⁾と低く直径が 1 nm 以下のフラーレンを浸透付与させることで、カーボン層を強化すると同時に低濡れ特性を保つことが可能となる。また、前述したように含油性があり、窒化化合物層表面近傍まで油が浸透する。摩擦摩耗が繰り返される部位では、処理前のショットブラストによる凹凸の凹部にのみカーボン層が残存し潤滑性を補助する。油性離型剤とカーボン皮膜の組合せにより湯流れ時は断熱し、 casting 圧力付与時に伝熱する金型表面が創出された。

6. 量産機における耐久評価

800 t ダイカストマシンにカーボン皮膜を施した金型を適用した。55000 ショット経過した時点でゲート前の casting 抜きピンを抜き取り、断面観察を行った結果を Fig. 9 に示す。カーボン層は施工当初の厚さを維持した状態で残存している。窒化層に関しては皮膜を施工した当初に

存在していた窒化化合物層が認められない。繰り返し casting することでカーボン層だけではなく、窒化層も変化しており今後、更なる調査が必要である。また、図示していないが、キャビティ内の摺動部位において 40000 ショット使用した金型断面観察した結果、皮膜施工当初の膜厚は維持していないものの凹部にカーボンが残存しており部分的に含油することにより摺動特性なども長期間維持できると考えられる。

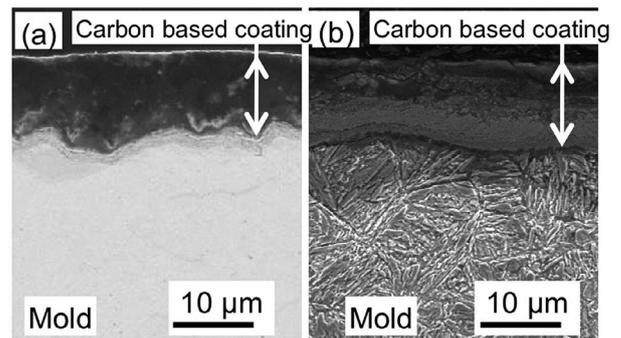


Fig. 9. Typical SEM micrographs of cross-sections carbon based coating.

Note: (a) coated after 100shots of die casting. (b) coated after 55000 shots of die casting.

7. おわりに

自然界から学び、これまでと異なったアプローチで金型表面のあるべき姿を追求した結果、開発した薄膜カーボン皮膜と油性離型剤の組合せにより高強度と高靱性、断熱と伝熱という相反する作用を両立する金型表面の提案に至った。今後、高熱伝導材や冷却強化との組合せにより熱拡散を促進することにより、より高品質で高い生産性を有するダイカスト工程に発展すると考えている。

(文 献)

- 1) Y. Furukawa and Y. Tsunekawa: *Trans. AFS.* , 121 (2013), 89.
- 2) 青山俊三, 田代政巳, 坂本勝美, 梅村晃由: *鋳物*, 64(1992), 10, 687.
- 3) 八戸仁志, 木村亮介, 吉田誠, 佐々木元, 藩進, 横山幸一, 福永秀春: *軽金属*, 52(2002), 7, 303.
- 4) 日原政彦: *電気工学*, 35(2001), 78, 1.
- 5) 北川利博, 小林喜一: *電気製鋼*, 78(2007), 4, 342.
- 6) 西直美: *精密工学*, 77(2011), 7, 648.
- 7) 河野正道, 井上幸一郎: *まてりあ*, 48(2009), 1, 32.
- 8) 垣澤英樹: *未踏科学技術協会, エコマテリアルマガジン*, 4(2011), 1, 1.
- 9) 麻田宏: *金属表面技術*, 8(1957), 119.
- 10) 古川雄一, 内田敏雄, 早川説勇: 特許第 4638802号
- 11) P. L. Ewing: *Trans. Am. Soc. Met.*, 44(1952) , 348.
- 12) 井上茂保: *鉄と鋼*, 73(1987), 11, 1461.
- 13) T. Young,: *Philosophical Trans. Royal Soc.*, 95(1805), 65.
- 14) R. N. Wenzel: *Ind. Eng. Chem.*, 28(1936), 8, 988.
- 15) Cassie, A.B.D., Baxter, S.: *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944), 546.
- 16) 古川雄一: *型技術*, 29(2014), 3, 25.
- 17) D. M. Cox, S. Behal, M. Disko, S. M. Gorun, M. Greaney, C. S. Hsu, E. B. Kollin, J. Millar, J. Robbins, W. Robbins, R. D. Sherwood and P. Tindall: *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991), 2940.
- 18) 岩佐義宏, 有馬孝尚: *高圧力の科学と技術*, 4(1995), 3, 231.
- 19) C. Christides, I. M. Thomas, T. J. S. Dennis and K. Parassides: *Europhys. Lett.*, 22(1993), 611.
- 20) 安齋浩一, 齊藤新一郎, 新山英輔: *鋳物*, 73(2001), 5, 305.
- 21) 荒谷眞一, 佐藤恭三: *日本セラミックス協会*, 103 (1995), 1196, 365.
- 22) R. C. Yu, N. H. Tea, M. B. Salamon, D. C. Lorents and R. Malhotra: *APS. Phys. Rev. Lett.*, 68(1992), 13, 2050.