

表面酸化による鋳造用金型の耐溶損性向上

近畿大学 理工学部機械工学科 浅野 和典

1. はじめに

アルミニウム (Al) 合金鋳物は主にダイカストや低圧鋳造法で作製され、これら鋳造法には金型が用いられている。しかし長期間使用するうちに、高温の Al 合金溶湯の流動によって湯口や金型表面に溶損が発生するため、金型の寿命 (耐溶損性) 向上が求められている。従来、材料の溶損性向上の手段として、表面被覆法などが用いられてきた¹⁻⁴⁾が、工程が複雑で高コストであることや、皮膜が損傷・消失した際の耐溶損性や補修の煩雑さなどが課題であった。金型基材自体の耐溶損性を向上させるために Cr や Mo, V などの合金化も試みられている⁵⁻⁷⁾が、格段の耐溶損性向上には至っていない。これらのことから、安価な材料・プロセスによる優れた耐溶損性を持つ金型材料の開発が必要である。研究代表者ら⁸⁾はこれまでに、安価な酸化粒子を表面に焼付け・複合化した金型基材を作製し、合金溶湯に対して安定な酸化物が溶損を抑制することで基材の耐溶損性が著しく向上することを明らかにした。また研究代表者らは、保守の際に金型に掛かる衝撃を想定し、より高い密着強度を持つ酸化層を得るため、酸化層の反応生成に着目した。金型材料として多用される鉄鋼材料の多くは大気中で加熱することで鉄基の酸化物を生成する⁹⁻¹¹⁾。しかし一般に鉄基酸化物は Al 合金溶湯と容易に反応するので、基材の耐溶損性向上のためには Al 合金溶湯中でより安定な酸化物を生成させることが有効である。そこで Al を添加した鋳鉄 (Al 鋳鉄) に着目した。Al 鋳鉄は加熱することで表面に酸化物 (Al_2O_3) を生成する。 Al_2O_3 は鉄の酸化物に比べて Al 合金溶湯中で安定であるため、低コストで基材 (鋳鉄) の耐溶損性を向上させることができると考えられる。本手法によって基材表面に強固で耐溶損性に優れた酸化物の生成が可能となるだけでなく、表面の溶損や破損が生じた場合も再度加熱処理することで同様の酸化物を生成させることが可能となる。Al 鋳鉄を加熱して表面に Al_2O_3 を生成させることで、鋳鉄の耐摩耗性や耐酸化性が向上することはすでに報告されている¹²⁻¹⁴⁾が、その耐溶損性を調べた報告は見当たらない。

2. 目的

そこで本研究では、複雑形状の成形が容易な鋳造法を用いて Al 鋳鉄を溶製し、その耐溶損性に及ぼす Al 含有量や加熱処理条件、Al 合金溶湯組成の影響を特に化学熱力学・材料組織学的観点から考察することで、低コストで金型の耐溶損性を向上させるための基礎的な知見を得ることを目的とする。

3. 実用的な価値、実用化の見込など

本研究で得られた知見を基に特許申請・開発を行うことで、実用化へつながると考えている。また金型材料が Al 合金溶湯に対して化学的に安定であることは、先に述べたような金型の長寿命化に有用なだけでなく、従来ダイカストを始めとする金型鋳造において懸念されてきた、溶湯の金型表面への焼付き抑制も期待できる。これによって JIS ダイカスト用 Al 合金に焼付き防止のために通常添加される鉄の量を減らすことができる。Al 合金に鉄を添加すると Al-Fe 化合物が生成し、これが増えると Al 合金鋳物の機械的特性、特にじん性が著しく低下する¹⁵⁾が、本法によって鉄含有量の少ない Al 合金を使用することが可能になれば、合金鋳物自体のじん性向上にも寄与できると考える。

4. 研究内容の詳細

4-1. 実験方法

高周波誘導炉を用いて鋳鉄原材料 (鋳鉄, 鋼屑, Fe-Si 合金) および純 Al 塊をるつぼ中で溶解、1773K で砂型および化学組成分析用金型に鋳造した。この際、鋳鉄中の目標炭素量は 3.2 mass%、けい素量は 2.0 mass%とした。酸化物 (Al_2O_3) を生成させるためには鋳鉄中の Al 含有量は多い方が望ましいと考えられるが、一般に Al 含有量が多くなると鋳鉄溶湯の鋳造性や鋳鉄鋳物の強度が低下する^{16, 17)}。本研究ではこれらを考慮し、鋳鉄中の Al 含有量は 1~7 mass%とした。砂型に鋳造した試料を切削加工し、耐溶損性評価のための棒状試験片 ($\phi 8 \times 50$ mm) と引張試験片 (JIS-8C 号) を得た。引張試験により試料の引張強さを測定するとともに、試験片の切断面を研磨し、ブリネル硬さを測定した。

棒状試験片をマッフル炉中・大気雰囲気中で加熱した。この際、加熱温度は 973~1373 K、加熱時間は 1~10 h とし、加熱後は炉冷した。

試料の耐溶損性評価のための装置の概略図を図 1 に示す。棒状試験片をるつぼ炉内で 973 K で溶解した Al 合金 (Al-9Si-Mg 合金) 溶湯に浸漬し、回転攪拌、所定時間経過後に溶湯から取り出し、試験片の損傷挙動を調べた。この際、試料の溶損挙動に及ぼす Al 合金溶湯組成の影響を検討するため、Al 合金中のマグネシウム (Mg) 含有量を 0~1.5 mass% と変化させた。また試験片の回転速度は Al 合金溶湯の低圧鋳造時に金型部材を通過する溶湯流速を想定して 180 rpm (37.7 mm/s) とした。

試験片の組織解析には光学・電子顕微鏡および粉末 X 線回折装置を、元素分布状態の解析には X 線マイクロアナライザ (FE-EPMA) を用いた。

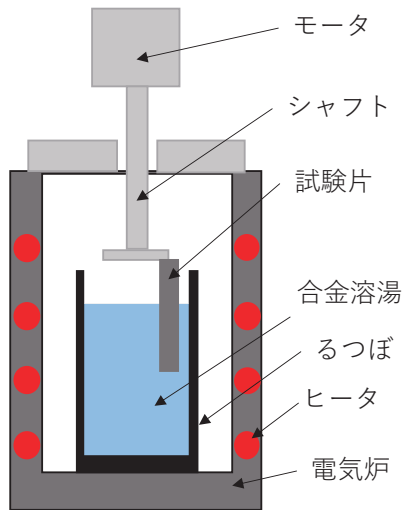


図1 耐溶損性評価装置の概略図

4-2. 実験結果および考察

4-2-1 試料(加熱処理前)の組織と諸特性

溶製した鑄鉄の化学組成分析結果を表1に示す。試料 No.は、Al 添加量がわかるように設定した(例えば 1 mass%添加の場合は FC-1AL)。表1より、いずれの試料もほぼ目標通りの組成となっていることがわかる。

表1 試料の化学組成 (mass%)

試料 No.	C	Si	Mn	P	S	Al
FC	3.1	2.0	0.12	0.02	0.01	-
FC-1AL	3.1	2.0	0.12	0.02	0.01	1.0
FC-2AL	3.2	2.0	0.12	0.03	0.01	1.9
FC-3AL	3.0	1.9	0.10	0.02	0.01	3.1
FC-5AL	3.1	2.0	0.10	0.02	0.02	4.7
FC-7AL	3.2	1.9	0.09	0.01	0.01	7.3

試料の光学顕微鏡組織(ナイトール腐食)を図2に示す。普通鑄鉄(FC)は一般的な鑄鉄に見られる組織で、パーライト基地(濃灰色相)にA型の片状黒鉛が分散した組織である。Al含有量が増加すると、基地のパーライトが減少するとともにフェライト(淡灰色相)が増加し、FC-3ALはほぼフェライト基地となったが、基地にパーライトとは異なる相が見られるようになった。Al含有量が5 mass%になると、片状黒鉛の多くは細くなるとともに塊状の黒鉛も見られるようになり、基地にはパーライトとは異なる相(濃灰色相)が明確に認められるようになった。Al含有量が7 mass%になるとこれらの傾向はより顕著になった。

高Al含有量の試料に見られた相をSEMにより高倍率で観察した結果を図3に示したが、この相は微粒子状であることがわかる。EPMA定量分析と粉末X線回折による解析結果から、この相は $Fe_3AlC_{0.5}$ か $Fe_3AlC_{0.69}$ のいずれかであると判断した。ナイトール腐食をせずに撮影した光学顕微鏡組織写真を用いて画像解析した結果、3 mass%までは

Al量の増加とともに黒鉛面積率が上昇するが、5 mass%を超えると面積率が減少傾向が認められた。

またEPMA定量分析の結果、一定量のAlがフェライトに固溶することがわかった。Alは鑄鉄の黒鉛化促進元素として知られている¹⁷⁾が、本研究においてもAl含有量の増加とともに黒鉛化が促進されると同時に基地のフェライト化が促進され、またAl量が増加してフェライト地への固溶限を超えると上記の炭化物が生成することがわかった。

Al含有量と引張強さの関係を図4に示す。Al含有量の増加とともに引張強さが低下する傾向が認められる。

引張破面をSEMにより観察した結果、特に高Al含有試料の破面には黒鉛の割れた平坦な面が多く見られた。このことから、Al含有量の増加とともに黒鉛量が増加し、引張強さが低下すること、また図2でも示したように、さらにAl含有量が増えると塊状

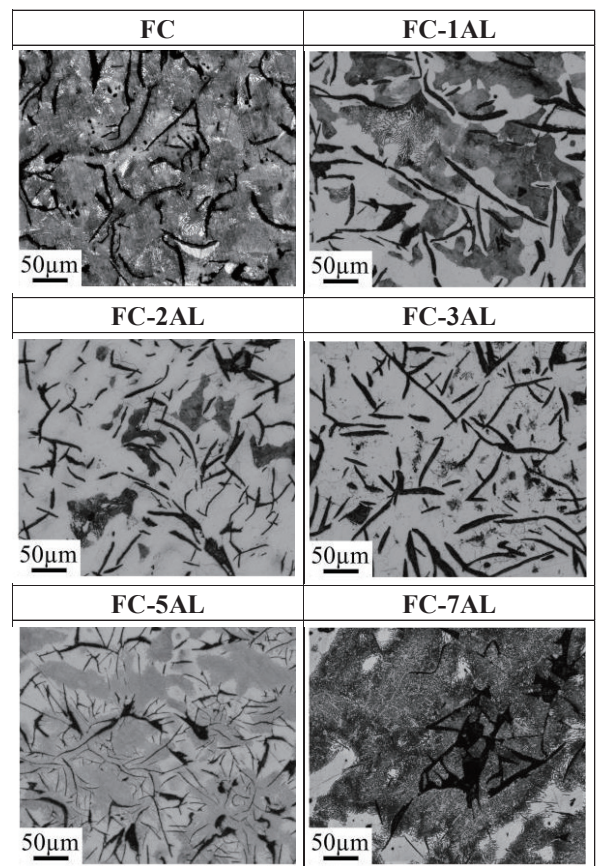


図2 試料の顕微鏡組織(ナイトール腐食)

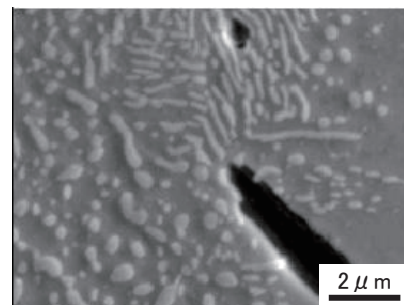


図3 試料(FC-5AL)の基地組織

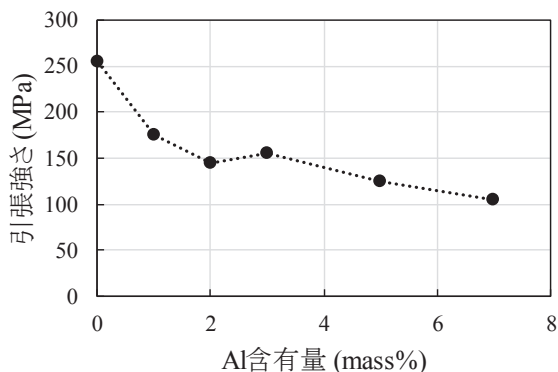


図4 Al含有量と引張強さの関係

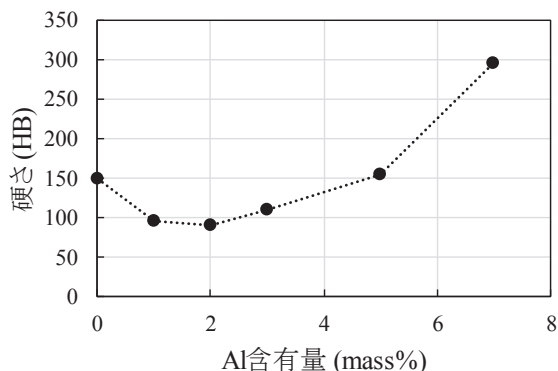


図5 Al含有量と硬さの関係

黒鉛が見られるようになり、これが破壊の起点となって引張強さの低下につながったものと考えられる。

Al含有量と硬さの関係を図5に示す。Al含有量が2 mass%付近で硬さが最小となったが、Al含有量が増えると硬さが再び上昇することがわかる。2 mass%付近で硬さが最小となるのは、図2でも示したように基地のフェライト化によるもの、硬さが再び上昇したのは炭化物の生成によるものと考えられる。

JIS-Al合金鋳物の代表例であるAC4A合金(Al-9Si-0.5Mg合金)の溶湯に鋳鉄試験片を浸漬させ、1時間ごとに試験片を取り出して外観を観察し、溶損が認められるまでの時間を溶損時間とし、鋳鉄のAl含有量との関係をまとめたものを図6に示す。普通鋳鉄(FC)は4hの浸漬で溶損が認められた。Al含有量が3~5 mass%で溶損時間が最大となり、7 mass%Alになると溶損時間は再び減少した。

溶損後のFC-7ALの試験片の表面近傍部の断面をEPMA面分析した結果を図7に示す。表面近傍では溶損によってFe-Al系の化合物が生成していることがわかる。この化合物中にも片状黒鉛が認められることから、基地が溶損しても黒鉛はすぐには溶損せずに残存すると考えられる。

以上の結果から、Al含有量とともに片状黒鉛量が増加する低Al含有量の範囲ではAl含有量とともに耐溶損性も向上するが、Al含有量がより増加して片状黒鉛量が少なくなると耐溶損性も減少すると考えられる。この場合、基地に分散する炭化物も耐溶損性に何らかの影響を及ぼすと考えられるが、微

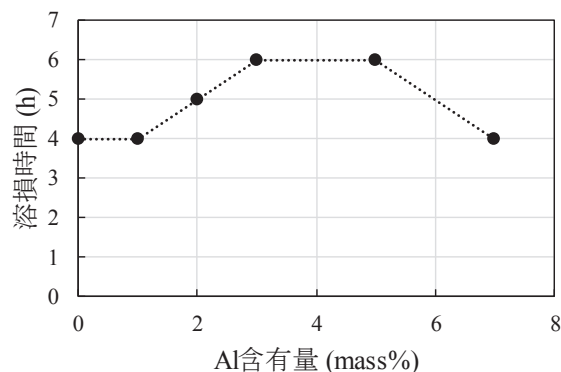


図6 Al含有量と溶損時間の関係(AC4A合金溶湯に浸漬)

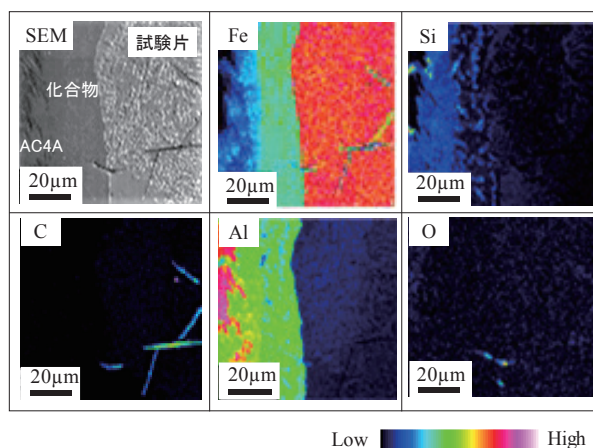
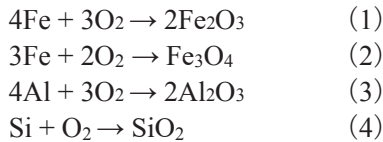


図7 溶損後のFC-7AL試験片の表面近傍部断面における面分析結果(AC4A合金溶湯に浸漬)

粒子状に分散していることなどもあって、基地の溶損とともに脱落あるいは溶損すると考えられることから、黒鉛に比べると耐溶損性に及ぼす影響は小さいと考えている。

4-2-2 加熱試料の組織と耐溶損性

加熱試験片の表面近傍断面をSEM観察およびEPMA面分析した結果を図8に示す。ここでは一例としてFC-3ALを1173 Kで加熱した試験片を示している。図8(a)より、表面近傍は試験片内部に比べて炭素(C)が少ないことがわかる。表面近傍を拡大して観察すると(図8(b)), Cは主に黒鉛から検出されていること、加熱時間の増加とともに黒鉛の分解による脱炭が生じていることがわかる。また図8(a)より、表面近傍におけるAl, Oの検出強度が高いこと、(図8(b))より長時間の加熱によってAl, Oは黒鉛が分解していた箇所に黒鉛と置き換わるように分布していることがわかる。なお、表面近傍にはFeやSiの分布も認められた。表面近傍を切削して得られた切りくずを粉末X線回折によって解析した結果、 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , SiO_2 が検出されたことから、表面近傍にはこれらの酸化物が混在していると考えられる。これらの酸化物は、Al鋳鉄を大気中で加熱することにより、以下の式に示す反応により生成したと考えた。



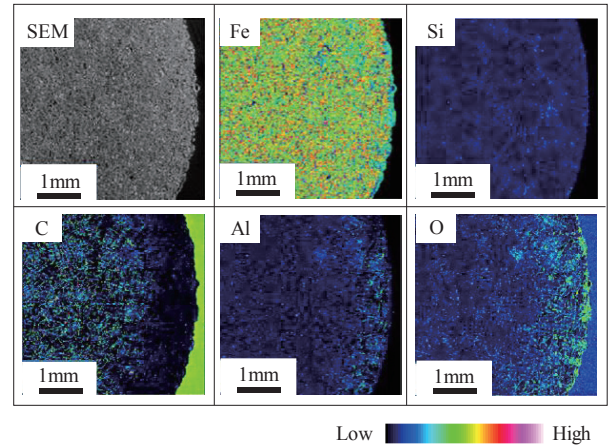
加熱温度を 1373 K に上昇させた試験片を同条件で分析した結果を図 9 に示す. 1173 K で加熱した場合(図 8)と比べて表面近傍の酸化物が層状であること, また層と基材間の空隙が明瞭であることがわかる. この空隙がどの時点で形成されたのかは明確でないが, 層と基材間の密着強度は低いことが示唆される.

本研究では, 加熱温度の上昇, 加熱時間の増加とともに表面の酸化が促進すること, また鉄の Al 含有量の増加とともに表面近傍の Al 量が増加することがわかった. Al は Fe(および Si)に比べて酸化物の標準自由エネルギーが小さい, すなわち酸化物を生成しやすく¹⁸⁾, 加熱処理によって表面近傍の Al 酸化が促進(式(3)の反応が促進)されたと考えられる. また Al₂O₃ が Fe の酸化物に比べて安定であることは, 密着性が高いことも期待できる. 表面に形成された酸化物の密着性については定量的な評価を行っていないが, 試験片加熱後に強制空冷を行うと, Al 量が少なく加熱温度が高い試験片では表面の酸化物のはく離が認められた. また図 4 にも示したように, Al 含有量の増加とともに鉄の引張強さが低下する傾向が認められた. これらの結果を考慮し, 以降に示す加熱試料の耐溶損性評価は, FC-3AL を 1173 K-10 h 加熱した試料について評価することとした.

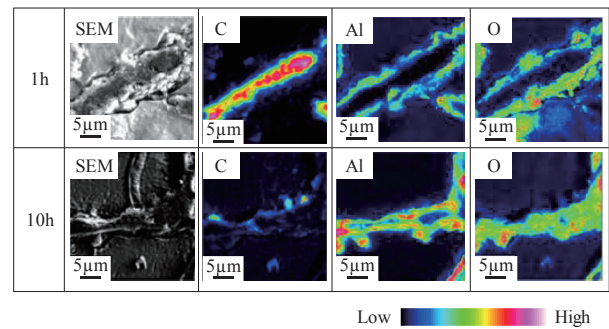
AC4A 合金溶湯へ浸漬後に取り出し, 水酸化ナトリウム水溶液で付着した AC4A 合金を除去した試験片(FC-3AL)の外観を図 10 に示す. 図 6 でも示したように, 非加熱試料は 6 h で溶損が認められたのに対し(図 10(a)), 加熱処理した試験片は 9 h 浸漬させても溶損は認められず(図 10(b)), 形状・寸法ともに浸漬前のそれとほぼ同じであった. この試験片は, 20 h の浸漬で溶損が認められた(図 10(c)).

加熱処理した試験片を Mg 含有量の異なる Al 合金溶湯に浸漬させ, Mg 含有量と溶損が認められるまでの時間(溶損時間)との関係をまとめたものを図 11 に示す. 本研究範囲内では, Mg を含まない合金溶湯に浸漬させた場合に溶損時間が最も長く(49 h)なった. Mg 含有量の増加とともに溶損時間が短くなり, 0.75 mass%付近で溶損時間が最短となった後, それ以上 Mg 含有量が増加すると耐溶損時間が再び長くなった.

試験片(FC-3AL, 1173 K-10 h 加熱)を Mg を含まない Al-9Si 合金溶湯に 5 h 浸漬後取り出し, 合金が付着した状態で切断し, 断面を SEM 観察および面分析を行った結果を図 12 に示す. 図 11 にも示したが, この試験片は本条件ではまだ溶損が認



(a) 低倍率(1173 K-10 h加熱)



(b) 試験片表面近傍を拡大(1 h, 10 h 加熱)

図8 FC-3AL加熱試験片の表面近傍部断面における面分析結果(1173 K加熱)

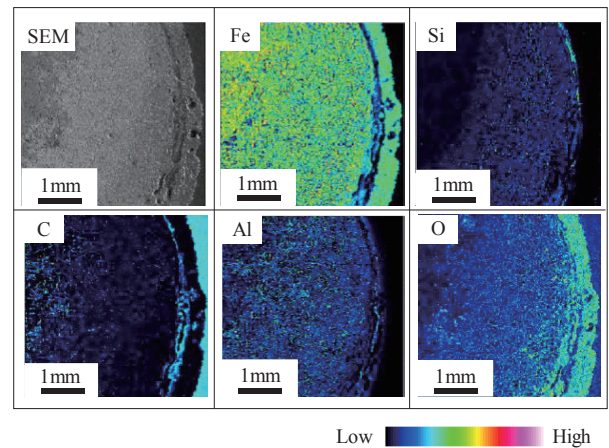


図9 FC-3AL加熱試験片の表面近傍部断面における面分析結果(1373 K-10 h加熱)

められない状態である. 試験片表面近傍から Al, Fe, O がほぼ同一箇所から検出されていること, また Al と Fe のみが同一箇所から検出されていないことから, 表面近傍の酸化物が鉄基材と溶湯の反応を抑制することによって溶損が抑制されていることが示唆される.

同じ試験片を Al-9Si-0.6, 0.75, 0.9Mg 合金溶湯に 9 h 浸漬後の試験片の表面近傍の断面における面分析結果を図 13 に示す. 図 11 からわかるように, 外観上, 9 h 浸漬により試験片は Al-9Si-0.6Mg

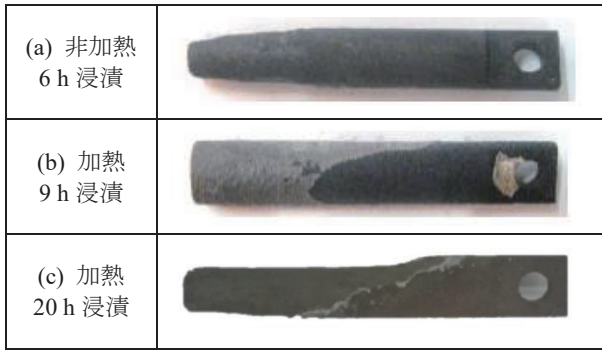


図 10 AC4A 合金溶湯へ浸漬後に取出した試験片 (FC-3AL, 加熱試料は 1173 K-10 h で加熱) の外観

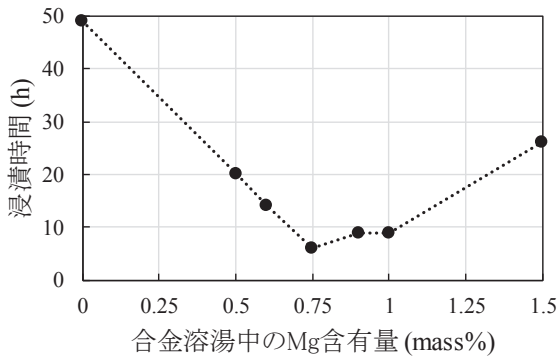
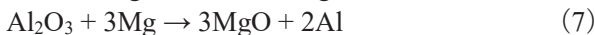
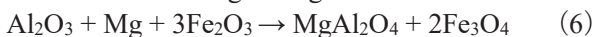


図 11 合金溶湯中の Mg 含有量と試験片 (FC-3AL, 1173 K-10 h 加熱) の溶損時間の関係

合金溶湯中では溶損直前, 0.75 および 0.9Mg では溶損が認められ始めた状態である. いずれの試験片も加熱処理による酸化物が表面に残存しているものの, その一部が消失しており, 合金溶湯の基地への浸食が部分的に認められる. また表面近傍には Al, Mg, O の分布状態から, 図中に示す化合物が生成したと考えられる. Mg は Al や Fe よりも酸化物を生成しやすい¹⁸⁾ため, Mg を含む溶湯に試験片を浸漬することによって試験片表面近傍の酸化物 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3) が溶湯中の Mg, Al と反応し, 例えば以下に示すような反応により MgAl_2O_4 や MgO が生成したと考えられる.



このうち, 0.6Mg 溶湯を用いた場合には MgAl_2O_4 が, 0.75 および 0.9Mg 溶湯の場合には MgAl_2O_4 と MgO が混在していること, また 0.9Mg 溶湯の場合にはこれらの酸化物に加えて Al_3Mg_2 が認められた. Al 合金溶湯中に SiO_2 粒子を添加した場合, 溶湯の Mg 含有量が多くなると反応生成物が MgAl_2O_4 から MgO に変化すると報告されている²⁰⁾. また Al_3Mg_2 は Al-Mg 平衡状態図¹⁹⁾にも見られる共晶化合物であるが, 晶出温度は 723 K である. この温度は, 本研究における Al 合金の溶湯温度

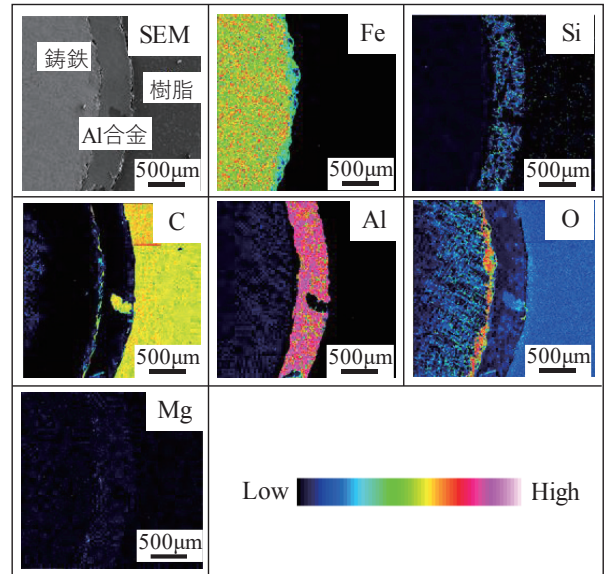


図 12 Al-9Si 合金溶湯に 5 h 浸漬後の試験片の表面近傍の断面における面分析結果

(973K) より低いので, 図 13 に見られた Al_3Mg_2 は試験片取り出しの際の溶湯凝固時に晶出したと考えられ, 耐溶損性に及ぼす影響は小さいと考える. これら反応生成した酸化物が試験片を保護し溶損を抑制することができれば, 耐溶損性向上に寄与するとも考えられる. 図 13 にも示したように, 表面の酸化物層は反応・はく離などによって消失した痕跡が認められること, また図 11 にも示したように, 溶損時間は表面に MgAl_2O_4 のみが生成した 0.6Mg 溶湯を用いた場合より, MgAl_2O_4 と MgO が生成した 0.75Mg 溶湯の場合の方が短かった. これら酸化物が耐溶損性に及ぼす影響は明らかでないが, MgAl_2O_4 に比べて MgO は構造上のすき間が少ない²⁰⁾ことから, MgAl_2O_4 に比べて MgO の方が試験片の溶損を抑制する効果が大きいとも考えられる. MgAl_2O_4 がまだ多く, MgO が比較的少ない 0.75 や 0.9Mg の場合は溶損抑制効果がまだ小さいものの, 溶湯中の Mg 含有量が増加し MgO が表面に占める量が多くなると, この抑制効果も増加すると考えられる.

以上のことから, 本研究では溶湯中の Mg 含有量が増加すると, 加熱により表面に形成された酸化物と溶湯中の Mg, Al が反応してすき間の多い MgAl_2O_4 が生成し, これが溶湯攪拌の過程で反応・はく離などによって消失することで溶損時間が減少するが, Mg 含有量が一定量以上になるとより緻密な MgO が生成することで溶損時間が再び長くなったと考えた.

5. まとめ(結言)

- (1) Al 含有量の増加とともに鋳鉄の引張強さは低下する. Al 含有量が 2 mass% 付近で硬さが最小となるが, Al 含有量が増えると硬さが再び上昇する.
- (2) Al 鋳鉄を大気中で加熱することにより, 表面

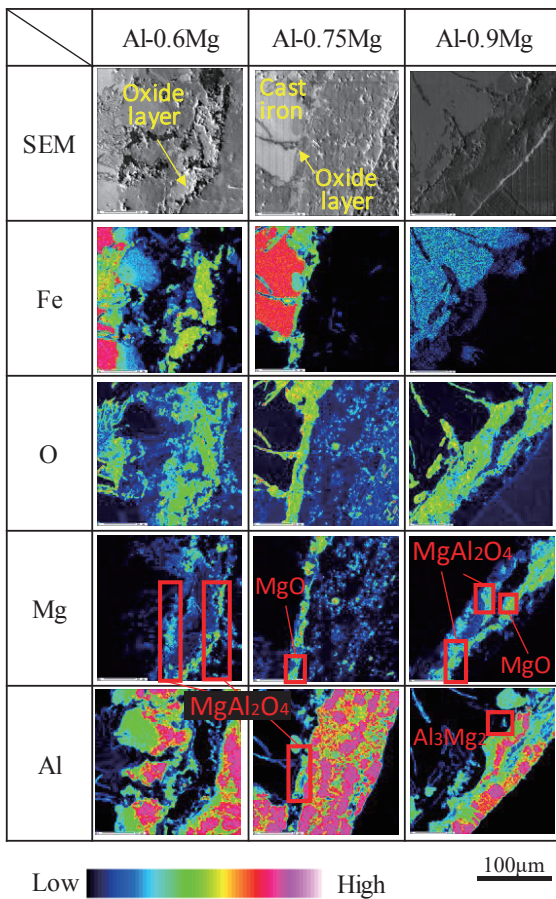


図 13 Al-9Si-0.6~0.9Mg 合金溶湯に 9 h 浸漬後の試験片の表面近傍の断面における面分析結果

に Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , SiO_2 から成る複合酸化物層が形成される。鑄鉄の Al 含有量が多いほど Al_2O_3 が多くなる。酸化物の密着状態を考慮し、加熱条件は 1173 K-10 h が最適と判断した。

- (3) 加熱処理によって鑄鉄の耐溶損性は著しく向上する。溶湯中の Mg 含有量が耐溶損性に及ぼす影響は大きく、実用 Al 合金鑄物の組成範囲では Mg を含まない場合が溶損までの時間が最も長くなる。
- (4) 以上の結果から、Al 鑄鉄の加熱処理は、金型材料の耐溶損性向上にきわめて有効であるといえる。

6. 参考文献

- 1) 安齋正博: 金型高品質化のための表面改質 (日刊工業新聞社) (2009) 156.
- 2) 佐藤忠夫, 堀米毅, 上田幹人: 表面技術 51 (2000) 640-645.
- 3) 野間正男, 所敏夫, 山下満, 島秀貴: 精密工学会学術講演会講演論文集 (2011) 525-526.
- 4) 山本兼司, 安永龍哉, 佐藤俊樹: 表面技術 50 (1999) 185-190.
- 5) 市川二郎, 須藤興一: 電気製鋼 64 (1993) 152-159.
- 6) 飯居忠, 江草佐市, 西内紀八郎, 滝石久朗:

特公平 03-046539.

- 7) 中川師夫, 酒井淳次, 大河内敬彦, 大越斉: 鉄と鋼 82 (1996) 226-231.
- 8) 津田優介, 浅野和典: 日本機械学会関西支部第 92 期定時総会講演会講演論文集 (2017).
- 9) 梶山正孝: 金属表面技術 10 (1959) 323-328.
- 10) 大平五郎, 渡辺融: 鑄物 40 (1967) 12-19.
- 11) 渡辺融, 大平五郎: 鑄物 40 (1967) 20-26.
- 12) 高森晋, 木村隆, 大澤嘉昭: 鑄造工学 74 (2002) 3-8.
- 13) 高森晋, 大澤嘉昭, 劉新宝, 木村隆: 鑄造工学 76 (2004) 760-766.
- 14) 高森晋, 青柳岳史, 向井敏司, 木村隆, 大澤嘉昭: 鑄造工学 81 (2009) 70-76.
- 15) 軽金属学会編: アルミニウムの組織と性質 (軽金属学会) (1991) 244.
- 16) 児玉洋介, 平原宏: 特開 2004-124170.
- 17) 素形材センター編: 鑄鉄の生産技術 (改訂版) (素形材センター) (1999) 87.
- 18) 日本金属学会編: 冶金物理化学 (日本金属学会) (1982) 73.
- 19) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagram (ASM) (1986) 130.
- 20) 辻川正人, 橋本哲, 日野実, 川本信: 鑄造工学 75 (2003) 737-742.