



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	CVD法によりTiB ₂ /TiN二層被覆したSKD61鋼の溶融Alにおける耐浸食性
Author(s)	佐藤, 忠夫; 堀米, 毅; 上田, 幹人
Citation	表面技術, 51(6), 640-645 https://doi.org/10.4139/sfj.51.640
Issue Date	2000-06-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74942
Type	journal article
File Information	51(6) 640.pdf



CVD 法により TiB₂/TiN 二層被覆した SKD 61 鋼の 溶融 Al における耐浸食性

佐藤 忠夫*, 堀米 毅*, 上田 幹人**

Improvement of Corrosion Resistivity for a Melted Aluminum Alloy of SKD 61 Steel by a TiB₂/TiN Bilayered Coating Formed by Chemical Vapor Deposition

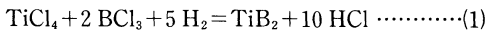
Tadao SATO*, Takeshi HORIGOME* and Mikito UEDA**

TiB₂ and TiN films were coated by chemical vapor deposition on SKD61 steel to improve the corrosion resistivity of a diecasting machine in a melted aluminum alloy. The protectivity of the film in the melted aluminum alloy was examined by an immersion test at 900°C and a thermal cycle test between room temperature and 900°C. TiN film, which serves as a binder, greatly improves the adhesion of TiB₂ film on the steel substrate. The thermal cycle test indicated that the optimum thickness of TiB₂ and TiN layers is at 4 and 6 μm, respectively. Compared to ion-nitrized steel, steel coated by TiB₂/TiN exhibits significantly higher degree of corrosion resistivity.

Key Words: TiB₂/TiN, CVD Coating, Corrosion Resistivity, in Melted Aluminum

1. 緒 言

アルミニウムダイカスト用の押出工具および金型には、合金工具鋼である SKD 鋼が用いられているが、溶融アルミニウムによって浸食される問題がある。一般に、寿命の原因の大部分は熱亀裂や高温度での強度低下や摩耗に起因する変形変寸であり、極少ない原因として溶損があげられている¹⁾。しかし、現在のアルミニウムの高圧鑄造の条件は過酷であり、ダイカストの製品の大形化、注湯温度の上昇にともなって、ダイカスト機の溶湯注入部分の溶損による寿命低下が増えている。現在、SKD 材に耐食性、耐疲労性をもたせる目的でイオン窒化などの処理を施しているが、さらなる耐食性の向上が求められている。溶融アルミニウムに対する耐食性に優れている物質として TiB₂^{2),3)} が知られている。純粋でち密な TiB₂ 皮膜は化学気相析出(CVD)法により比較的容易に生成することができる⁴⁾。また、著者らはち密な TiB₂ 皮膜を(1)式の CVD 反応により軟鋼板上へ生成することに成功している⁵⁾。



そこで、本研究では、CVD 法により SKD 61 鋼材表面へ TiB₂ を被覆し、アルミニウム溶湯浸漬試験と繰り

返し加熱冷却試験により寿命延長の可能性を検討した。

2. 実験方法

2. 1 CVD 法による TiB₂/TiN 皮膜の形成

TiB₂ 皮膜を SKD 基材上に直接形成すると熱膨張係数の違いにより皮膜ははく離してしまう。TiB₂ 皮膜と基材との密着性を高めるために、その中間皮膜として、熱膨張係数が TiB₂ と SKD 61 の中間程度の値をもつ TiN⁶⁾ 層を(2)式の CVD 反応により形成した。



また、TiB₂ 層は(1)式の CVD 反応により形成した。

被コーティング材は SKD 61 合金工具鋼でその化学組成 (JIS 値, mass %) は C : 0.32~0.42, Si : 0.80~1.20, Mn : 0.5 以下, P : 0.03 以下, S : 0.03

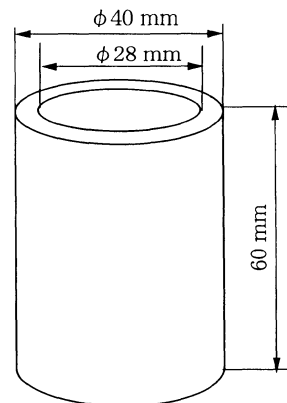


Fig. 1 Shape of cylindrical steel sample for CVD.

* 室蘭工業大学 工学部 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

Fac. of Eng., Muroran Inst. of Tech. (27-1, Mizumotocho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585)

** 北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-8623 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Graduate School of Eng., Hokkaido Univ. (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

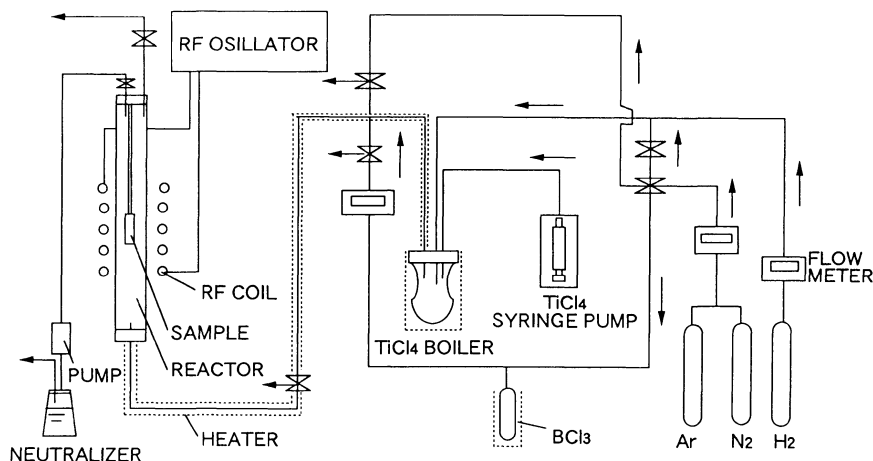


Fig. 2 Schematic diagram of the CVD apparatus.

以下, Cr: 4.50~5.50, Mo: 1.00~1.50, V: 0.80~1.20, Fe: balである。また, 試料の形状は図1に示すように, 本研究ではダイカスト機のプランジャスリーブを模して円筒状とした。反応原料はTiCl₄(キシダ化学, 99.9%), BCl₃(キシダ化学, 99.999%), H₂(99.9999%)およびN₂(99.9999%)である。不活性ガスとしてAr(99.9999%)を使用した。

CVD装置の概略図を図2に示す。TiCl₄(沸点: 136°C)はシリンジポンプにより速度制御しながらボイラーに注入し, 140°C以上に加熱されているボイラー内で気体となる。その後, リボンヒーターにより140°C以上に加熱されている送給経路をキャリアガスとともに反応管へ送給した。ポンペに充填しているBCl₃(沸点: 12.5°C)は, ポンペの外側からラバーヒーターにより20°C以上に加熱し気化後, 反応管へ送給した。反応管には透明石英ガラス管(外径63mm, 内径56.5mm, 長さ1000mm)を使用した。また, 補助的にリボンヒーターにより上部と下部を加熱した。

試料表面は耐水研磨紙(#1000)で研磨し, アセトン脱脂した。反応管への取り付けは, 試料上部の4点穴にステンレス鋼ワイヤーロープを2本使用して反応管内中央部に吊した。次に, 反応ガス経路内をAr置換した後, 反応管内にH₂あるいはH₂とN₂を流しながら, 高周波誘導加熱により加熱を開始し, 試料表面温度が900°C(高周波コイルの隙間を通して放射温度計を用いて測定)に達した時にTiCl₄の注入を開始した。TiB₂皮膜析出の際には, 同時にBCl₃の送給も開始した。予備実験により定めた基準となる成膜の反応ガス流量と温度は次の通りである。

TiN 皮膜生成

試料表面温度: 900°C

TiCl₄ 流量: 0.0024 mol/min

H₂ 流量: 0.0480 mol/min

N₂ 流量: 0.0060 mol/min

TiB₂ 皮膜生成

試料表面温度: 900°C

TiCl₄ 流量: 0.0065 mol/min

BCl₃ 流量: 0.0024 mol/min

H₂ 流量: 0.0480 mol/min

所定の時間処理後, H₂のみを10分間送給し, 次に, Arを0.04 mol/minにて送給を開始し, H₂の送給と高周波誘導加熱を停止し, 自然冷却した。SKD 61は900~950°Cから冷却すると焼きが入るため, 550~650°Cまで再加熱し焼き戻しを行った。焼き戻し終了後, Arを送給しながら試料を冷却した。

2.2 アルミニウム合金溶湯浸漬試験

浸漬試験用の試料は, 図1に示した形状の試料に第1層にTiNを6μm, 第2層にTiB₂を4μm被覆(後述のNo.3の条件で作製)したもの, 8等分に切断して用いた。これを図3に示す(切断面には被覆膜はない)。また, 比較のために焼き入れ, 焼き戻しを行った同一寸法のSKD材およびイオン窒化処理を施した試料も準備

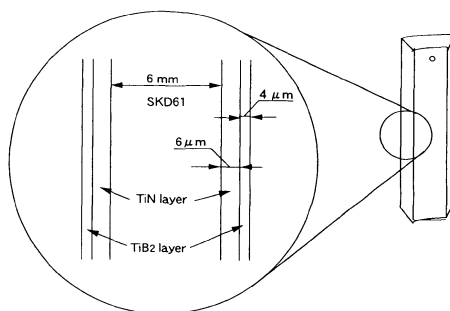


Fig. 3 Schematic diagram of specimen for immersion test.

した。Al 溶湯温度は 800℃ である。用いた合金は鑄造用の AC 4 CH であり、その化学組成 (mass%) は Si : 7.1, Mg : 0.37, Zn : 0.01, Fe : 0.15, Mn : 0.01, Ni : 0.01, Ti : 0.11, Al : bal である。試験手順は、まず、Al 溶湯中にワイヤーで吊るした試料を各種 3 本ずつ浸漬させ、所定の時間 (2, 4, 8 h) で引き揚げ、次に、試料にアルミニウム合金が付着したままの状態、樹脂埋めし、試料下部より 10 mm の箇所における試料の肉厚を光学顕微鏡にて測定した。耐食性は肉厚減で評価した。

2. 3 繰り返し加熱冷却試験

試料は後述の試料 No. 3 の条件で作製したもので、図 1 に示したものをそのまま用いた。使用するアルミニウム合金は、溶湯浸漬試験と同様に AC 4 CH である。試験装置の概略を図 4 に示す。試験法は、試料の下降時間 1 分、アルミニウム合金溶湯浸漬時間 5 分、引上げ時間 1 分、送風機による空冷時間 8 分の計 15 分間を要する 1 連の動作 (以後、これを 1 サイクルと呼ぶ) を目的の回数まで繰り返すものである。この時の試料表面の温度変化を図 5 に示す。100 回サイクル毎に試料を装置からはずし、表面に付着した Al を 1 % 硝酸アルコール溶液中で溶解後、質量を測定し、外観の変化を観察した。その後、再度装置に取り付け、同様の操作を所定のサイクル数まで繰り返した。また、300 サイクル毎にアルミニウム合金溶湯を交換した。

3. 実験結果および考察

3. 1 SKD 61 鋼材上への TiB₂/TiN 皮膜形成の最適条件

形成された皮膜の外観観察による評価を以下の 3 段階で評価し、表 1 に示した。

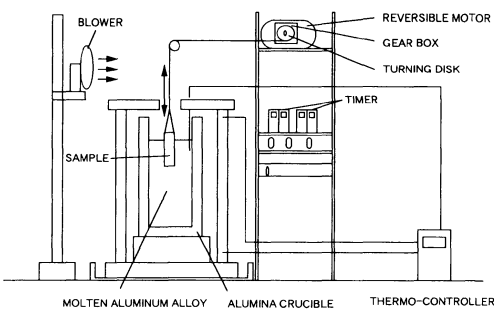


Fig. 4 Schematic diagram of an apparatus for thermal cycle test.

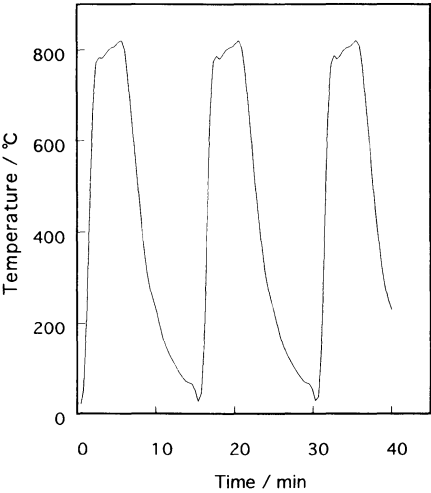


Fig. 5 Temperature change of specimen during thermal cycle test.

Table 1 Evaluation of the films formed in various CVD conditions.

CVD conditions	Rayer construction of CVD film 3rd / 2nd / 1st	Deposition time for each layer (min) 3rd / 2nd / 1st	Evaluation of the film	Remarks
No. 1	TiN / TiB ₂ / TiN	15 / 20 / 15	B	Three layers construction
No. 2	TiB ₂ / TiN	15 / 15	B	Standard CVD conditions
No. 3	TiB ₂ / TiN	8 / 15	A	H ₂ supply 1.5 times as much as that of No. 2
No. 4	TiB ₂ / TiN	8 / 15	B	BCl ₃ supply 1.5 times as much as that of No. 2
No. 5	TiN / TiB ₂	15 / 8	C	Layer piles in reverse order
No. 6	TiB ₂ / TiN	8 / 15	C	Chemical polishing for specimen before CVD

A: smooth surface and no flaking off
B: flaked in small spots
C: flaked in some spots

A：滑らかな表面で、はく離がない。

B：僅かなはく離がある。

C：はく離がある。

ここでTiB₂/TiNの表示は第1層にはTiNが形成され、その上に第2層目のTiB₂皮膜が形成されていることを表している。成膜条件No.1ではTiN/TiB₂/TiN皮膜(第1層のTiNは6μm、第2層のTiB₂は13μm、第3層のTiNは6μm)の3層皮膜の形成を試みたところ、皮膜にわずかなはく離が生じた。

No.2は予備実験より定めた基準条件である。この条件では、TiN皮膜生成はTiCl₄流量を基準にすると、H₂流量は(1)式に基づく化学量論比の10倍、N₂流量は5倍となる。TiB₂皮膜生成においてはBCl₃流量を基準にすると、TiCl₄流量は5.4倍、H₂流量は8倍となる。H₂、N₂の流量を化学量論より多くすることによりTiN、TiB₂皮膜生成反応の促進と、反応副生成物であるHClを強制的に排気することができるものと考えられる。得られた膜厚は第1層のTiNが6μm、第2層のTiB₂が8μm、計14μmであり、皮膜にわずかなはく離がみられた。TiB₂、TiN、SKD 61の熱膨張係数の一例としてTiB₂⁷⁾:8.3×10⁻⁶/°C、TiN⁸⁾:9.4×10⁻⁶/°C、SKD 61:13×10⁻⁶/°C(合金組成からの推定値⁹⁾)を採用すると、円筒状の試料において膜厚がこの条件より厚い場合には、成膜後冷却時に外壁で引っ張り応力、内壁で圧縮応力が無視できなくなり、皮膜がはく離を起こすと考えられる。予備実験において、TiB₂皮膜およびTiN皮膜は12μm以上になるとはく離の可能性が特に外壁側において高くなること、また、SKD 61材上に直接形成したTiB₂皮膜はTiN皮膜と比較して皮膜形成後の早期に皮膜がはく離することが確認されている。そこでNo.3以降の皮膜の厚さを単純にTiB₂皮膜は12μmの1/3の4μmとし、TiN皮膜は12μmの1/2の6μmとした。No.3は、水素流量をNo.2の1.5倍とした際の結果である。皮膜の表面形態は全く平滑であり、はく離、亀裂は一切みられなかった。試料No.3は反応ガスの流速も常温で2.6×10⁻⁴m/sから3.0×10⁻⁴m/sと速くなったことで、試料表面への反応ガスの送給と表面からの反応生成ガス(HCl)と未反応ガスの排出がスムーズになり、皮膜性状が向上したと考えられる。No.4はBCl₃流量を試料No.2の1.5倍とした。皮膜にわずかなはく離がみられた。No.5は皮膜析出順序を入れ替え、第1層にTiB₂を成膜し、第2層にTiNを成膜し、基材と被覆がよりはく離しやすい条件を設定したものである。結果は皮膜の密着性が極めて悪く、基材とTiB₂皮膜の中間層にTiN皮膜の必要性が再認識された。試料No.6は試料表面の前処理を、化学研磨(0.01 N-HCl中に60分間浸漬)→研磨(1000番)→アセトン洗浄に変更したものであるが、皮膜の密着性は

むしろ悪化した。予備実験および本実験より、TiB₂/TiN皮膜の膜厚は、2層合わせて10μmが適当であり、14μm以上になると皮膜形成時の自然冷却の過程でTiB₂、TiN、SKD 61の熱膨張係数の差からはく離を起こすことが確認された。なお、皮膜のはく離は早い時で冷却後30 min、遅い時で24 hで開始した。

本研究で用いた反応管サイズ(内径56.5 mm×長さ1 m)と円筒形SKD 61試料サイズ(外径40 mm×内径28 mm×長さ60 mm)でのTiB₂/TiN皮膜形成の最適条件はNo.3であり、それを次に示す。

本研究における最適皮膜形成条件

(1) TiN皮膜析出

試料表面温度：900°C

TiCl₄流量：0.0024 mol/min

H₂流量：0.0576 mol/min

N₂流量：0.0060 mol/min

析出時間：15 min(膜厚6 μm)

(2) TiB₂皮膜析出

試料表面温度：900°C

TiCl₄流量：0.0065 mol/min

BCl₃流量：0.0024 mol/min

H₂流量：0.0576 mol/min

析出時間：8 min(膜厚4 μm)

3. 2 アルミニウム合金溶湯浸漬試験

3. 2. 1 浸漬試料の熔融アルミニウムによる溶損の進行

図6に示した溶湯浸漬後の試料の断面写真からわかるように、TiB₂/TiN皮膜は熔融アルミニウムによる損傷を受けておらず、アルミニウムの溶損に対し優れた保護特性を持つことがわかる。しかし、本浸漬実験で用いた被覆試料の側面部分(切断面)はむき出しになっているた

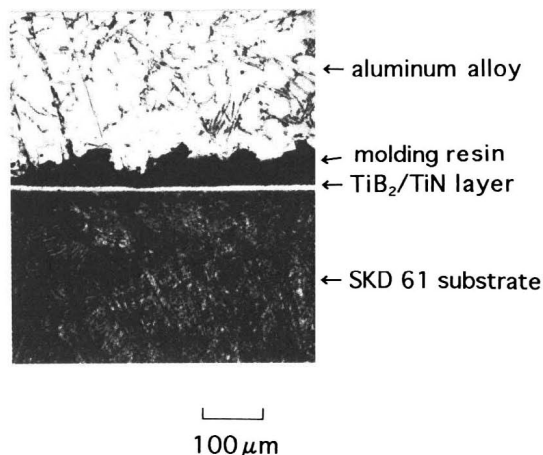


Fig. 6 Cross-sectional micrograph of TiB₂/TiN coated sample immersed for 4 h in melted aluminum alloy.

め、まず、被覆されていない側面部分から浸食され、次に TiB_2/TiN 皮膜と基材表面の境界部分から TiB_2/TiN 皮膜に亀裂が入り、削りとられるように溶損が進行した。16h 後には TiB_2/TiN 皮膜の部分は残っているものの、基材の大部分は溶損してしまった。

一方、被覆が施されていない SKD 61 の場合は試料表面からの浸食とはく離の繰り返しで溶損が進行した。

3. 2. 2 浸漬後の試料の厚さの経時変化

TiB_2/TiN 皮膜は、皮膜の損傷がない限りは基材を保護しているが、皮膜自体に微小亀裂やはく離がある箇所からアルミニウム合金が侵入し、基材を浸食した。浸漬後の試料の厚さの経時変化を図 7 に示す。厚さは、それぞれの試料について 10 箇所測定した。これによると 2 h 後は 3 種類とも厚さの変化に大差は見られない。しかし、イオン窒化処理と未処理試料については、4 h 後に急激に試料厚さを減じている。このことは 2 h の時点ですでにアルミニウム合金による浸食反応は進行しており、2～4 h の間で一気に表面がはく離し、その後、小刻みにはく離を繰り返したものと推定される。浸食深さがイオン窒化試料の方が浅いので、浸漬初期の耐浸食性に効果があったと考えられる。4～8 h の間での浸食深さの変化は両試料ともほぼ同じとなっている。 TiB_2/TiN 被覆試料のデータの最上部の点は全く浸食されていない箇所にもかかわらず、浸漬時間の経過とともに厚さが初期値より 2～3 % 減少しているように見える。これは、浸漬前の SKD 61 鋼(基材)は冷却時に生じたマルテンサイト変態にともない、基材は膨張したが(マルテンサイト変態による膨張は最高約 4 %¹⁰⁾とされている)、2～4 h の浸漬中に焼鈍(硬さ試験より推定)さ

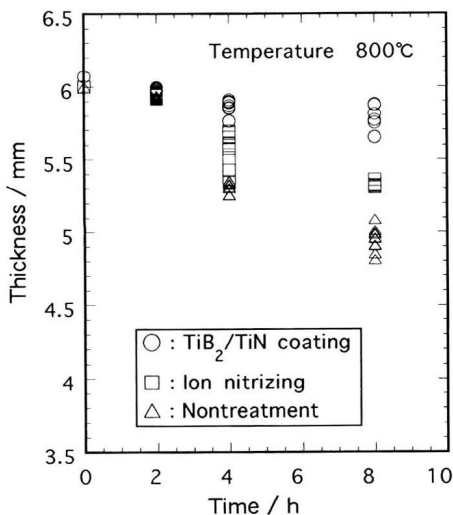


Fig. 7 Relation between the thickness of samples and the immersing time in melted aluminum alloy.

れ、膨張前の寸法に戻ったためと考えられる。寸法変化が終了している 4～8 h 間における浸食深さの変化は、 TiB_2/TiN 被覆試料の場合は他の 2 種の試料の 1/5 程度であり、 TiB_2/TiN 皮膜の耐浸食性が格段に優れていることが認められた。皮膜自体に問題がなければ完全に皮膜を保護するものと確信される。

3. 3 繰り返し熱応力ははく離試験

実験開始後 500 サイクルで試料下部のエッジの微小な範囲にはく離が認められた。エッジの部分は皮膜応力が最も高いところであるが、基材の溶損までには至らなかった。2500 サイクルまで繰り返し熱応力ははく離試験を行ったが、試料内壁表面部分のはく離は認められなかった。2500 サイクル後の外観写真を図 8 に示す。試料下部のエッジ周辺に損傷が認められる。サイクル回数と質量の関係を図 9 に示す。これによると、試験を繰り返す毎にごくわずかに試料質量が減少しているが、この減少の主たる原因はエッジ部分の皮膜のはく落によるものと考えられる。これらのことより、ブランチャースリーブへの被覆を考えた場合、実際に被覆する箇所が鋼管内面に相当する部分であることを考慮すると 2500 サイクル以内においてははく離の問題はないと思われる。なお、2500 サイクルまでの浸漬時間の累積は 208 h に達するにも関わらず、エッジ周辺の皮膜ははく離部分で露出



Fig. 8 Appearance of TiB_2/TiN coated steel after thermal cycle test of 2500 times.
The photograph was taken after chemical removing of aluminum adhered to sample.

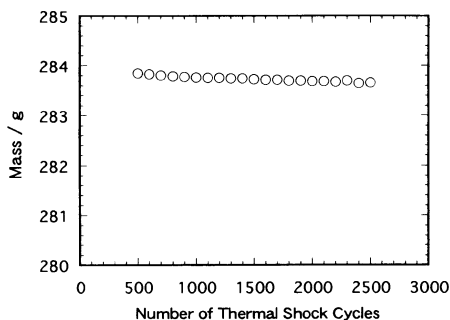


Fig. 9 Change of mass of specimen in thermal cycle test.

した基材に浸食が起こっていない。この理由として、質量測定毎に試料に付着したアルミニウム合金を1%硝酸アルコール溶液で溶解し乾燥したが、その過程で生成した酸化膜が溶融アルミニウム合金に対し保護皮膜として作用し、その効果が1回の浸漬時間(5 min)程度は持続したことが考えられる。

4. 結 言

CVD法によりSKD 61鋼管内外表面にTiB₂/TiN皮膜を形成し、アルミニウム合金溶湯浸漬試験および繰り返し熱応力はく離試験にて皮膜の評価を行い、以下の結果を得た。

(1) CVD法でSKD 61材表面にはく離を生じさせないTiB₂皮膜を形成させる際には中間層としてTiN皮膜は

有効であり、また、その膜厚としてTiB₂は4 μm、TiNは6 μmが適当であった。

(2) TiB₂/TiN被覆処理はイオン窒化処理よりも溶融アルミニウムに対する耐食性は大幅に優れている。欠陥がないTiB₂/TiN皮膜を形成できれば耐溶融アルミニウム性をさらに向上することが示唆された。

(3) 繰り返し熱応力はく離試験の結果、500サイクルで試料下部のエッジの部分で微小な範囲ではなく離はみられたが、2500サイクルでも試料内表面ではなく離はみとめられなかった。

(Received October 14, 1999 ; Accepted February 24, 2000)

文 献

- 1) 金型工業会；ダイカスト金型寿命調査報告書，(1980)
- 2) 阿刀田徹三；粉体粉末冶金技術講座 3，p 129（日刊工業新聞社，1964）
- 3) 渡辺忠彦，徳永洋一；日本金属学会会報，25，1018（1986）
- 4) たとえば H. O. Pierson and A. W. Mullendore；*Thin Solid Films*，95，99（1989）
- 5) 佐藤忠夫，太刀川哲平；電気化学，55，762（1987）
- 6) 佐々木恒；表面技術，41，1133（1990）
- 7) 渡辺忠彦，徳永洋一；日本金属学会会報，25，1018（1986）
- 8) 堂山昌男，高井 治；表面改質データハンドブック，p 208（サイエンスフォーラム，1991）
- 9) W. T. Lankford, Jr., N. L. Somways, R. F. Craven, and H. E. McGannon；*The Making, Shaping and Treating of Steel*, 10th ed., p 1373（United States Steel, 1985）
- 10) 宮川大海，吉葉正行；金属材料通論，p 56（朝倉書店，1987）