

# 亜鉛ダイカスト金型用アモルファス炭素膜の開発

水林 舞<sup>1)</sup> 櫻木卓也<sup>2)</sup> 渡邊直樹<sup>3)</sup>

## 1. 開発の背景

ダイカストはアルミニウム、マグネシウム、亜鉛、銅などの溶融合金を精密な金型の中に圧入し、高精度で铸肌の優れた铸物を短時間にハイサイクルで生産する铸造技術として、産業の発展とともに拡大してきた。亜鉛合金はアルミニウム合金に次いで多く利用されている。亜鉛合金の特徴は耐衝撃性に優れ、めっきがつけやすいことが挙げられる。ダイカストの铸造条件は他の铸造方法と比較し高圧かつ高速射出のため、金型表面には過酷な铸造条件に耐えうる耐溶損性、耐磨耗性、耐ヒートチェック性などが要求され、金型寿命を向上させるための技術が開発されている。また近年薄肉化や複雑形状铸物への展開が進められている中、铸物内部のブローホール、铸物表面のふくれ、湯じわ、湯境などの欠陥、そして金型表面の焼付き等の課題対策として金型温度を上げることが有効であることはよく知られている。しかし金型温度を上昇させることは、金型の焼付きを促進させることになり、溶湯の急冷が抑制されるため凝固が遅延し湯回りがよくなり、ばりの発生や溶損など金型破損を引起す要因になる。そのため金型表面の焼付きは実操業において未だ大きな課題である。焼付きが進行すると铸物の肌荒れが深刻になり铸物側に欠肉が発生するため、定期的なアルカリ或いは酸による金型洗浄が行われるが、これらの溶剤による金型洗浄は金型自体に損傷を与え金型寿命を短くする要因にもなっている。

本研究では、まず亜鉛ダイカスト(ZDC1)の焼付きによって亜鉛付着を引き起こす因子を明らかにし、その対策として金型に硬質保護膜を施した。硬質保護膜として弊社独自のアモルファス炭素膜(a-C膜)を開発した。次に、窒化処理金型とa-C膜を成膜した金型の特性について比較し、a-C膜が

亜鉛付着を抑制するメカニズムを明らかにした。最後に開発したa-C膜による金型洗浄回数の低減効果を確認した。

## 2. 金型における亜鉛付着メカニズム

亜鉛合金ダイカストにおける焼付きの原因と進展メカニズムを明らかにするため、汎用技術である窒化金型を用いてダイカスト試験を行った。使用した金型と亜鉛付着が観察された箇所を図1に示す。比較的低温の環境下で発生する亜鉛合金と金型鋼材との界面反応物の生成に着目し、金型の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察した(図2)<sup>(1)</sup>。

観察の結果、亜鉛付着層の総厚さは10~15μmで図2の元素マッピングから付着層の下層は、Fe、Al、Znからなる酸化層が形成されていることが観察された。薄膜酸化層の下層に鋼材由来のFeが観測されていることから、酸化層に含有されるFeは鋼材からの拡散によるものであることが確認された。

図1で確認されるダイカスト後の窒化金型表面の観察か



図1 ダイカスト後の可動型表面の観察像。

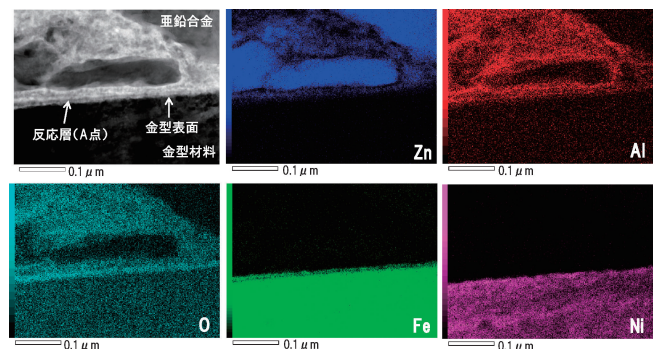


図2 ダイカスト後の窒化金型表層のTEM解析結果。

\* YKK株式会社 工機技術本部 分析・解析センター；  
1)PJ マネージャー 2)専門役員 工機技術本部 分析解析技術担当 3)エンジニア  
Development of Amorphous Carbon Films for Zinc Die Casting Molds; Mai Mizubayashi, Takuya Sakuragi and Naoki Watanabe (YKK CORPORATION, Machinery and Engineering Group)  
2019年10月31日受理[doi:10.2320/materia.59.96]

ら、特に領域Aの付着が著しい。一方、鋳物表面の温度分布をシミュレーションにより予測した結果、領域Aは必ずしも高温ではないことが確認できた(図3)。そこで、亜鉛付着を促進する原因を探るため走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った結果、領域Aでダイカスト工程の鋳造欠陥である二重乗り欠陥を確認した(図4)。二重乗り欠陥は急冷凝固により鋳物表面に緻密な組織のチル層が発生し、母材層は結晶粒径が大きく、異なる組織をもつ層が不連続に接触する鋳造欠陥である。このチル層は鋳物が金型から離型される際、金型表面に付着するため亜鉛付着の要因となり、鋳物表面は逆に欠肉となって現れることがよく知られている<sup>(2)</sup>。

以上のことから、金型の亜鉛付着対策として前述の薄膜酸化層の抑制と併せて二重乗り欠陥の抑制も重要である<sup>(1)</sup>。製造工程では、ダイカスト後の鋳物は研磨、めっき工程を経て製品化される。しかしながら二重乗り欠陥がある場合、研磨工程で外力によりチル層と母材層の不連続面にクラックが発生する(図5)。そのクラックにめっき工程での薬液が侵入し置換反応により水素ガスが発生し、図6に観察されるようなふくれ欠陥が発生する。このように、二重乗り欠陥は亜鉛付着を促進するだけでなく製品の品質にも悪影響を及ぼすことが知られている。

### 3. 亜鉛ダイカスト用 a-C 膜の開発

亜鉛付着の対策として a-C 膜に着目した。a-C 膜は低摩擦係数、高硬度、化学的安定性、そして酸素や窒素に対するガスバリア性等の優れた特性を持つことが知られている。我

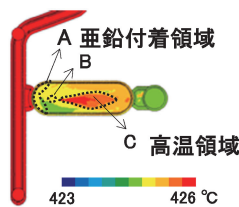


図3 可動型側鋳物表面の温度分布。

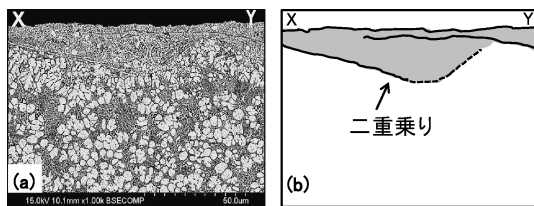


図4 窒化金型で鋳造した鋳物の断面観察。(a)SEM断面観察像 (b)模式図

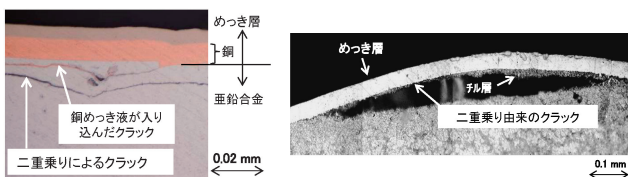


図5 鋳物の断面観察。図6 二重乗り由来フクレの観察像。(a)フクレ外観 (b)フクレの断面観察像

々は、ダイカスト金型専用膜として高圧射出に対する耐久性を上げるため成膜温度とバイアス条件の改良を行い、金型との密着性を向上させた。図1と同様のダイカスト試験を行い、非接触式粗さ計を用い亜鉛付着量を測定した結果、開発した a-C 膜において亜鉛付着の抑制効果が確認された(図7)。a-C 膜金型において薄膜酸化層の生成が抑制されていることを確認するため、図1で示される金型の領域Bに対して透過型電子顕微鏡(TEM)による構造解析を行った(図8、図9)。窒化金型は金型最表面に Al, Zn, Fe 等から成る酸化層を形成しており、金型最表面下に厚さ10~20 nm の Fe, Zn, Al からなる薄膜酸化層を確認した。一方 a-C 膜金型の最表面は僅かに Zn 酸化物の生成が観測されるものの Al, Zn, Fe の酸化層は確認されなかった(図9)<sup>(3)</sup>。5千、10万ショットまで鋳込んだ金型の拡散元素の相対比較を行うため、二次イオン質量分析法(SIMS)測定を行い、二次イオン強度を棒グラフで示した(図10)。窒化金型と比較し、a-C 膜金型は Fe, Al, Zn は殆ど観測されず、金型最表面下の薄膜酸化層の生成を抑制していることが確認された。更に a-C 膜は窒化金型と比較して断熱性が向上するため、急冷凝固が抑制され a-C 膜金型で製造した鋳物表面には二重乗りが形成されることがわかった(図11)。

この結果より、a-C 膜型が薄膜酸化層の生成を抑制し、製品の二重乗り生成も防ぐ対策であることを示唆している。

窒化金型及び a-C 膜金型に亜鉛が付着した反応層の模式図を図12に示す。窒化金型では亜鉛付着層の下部と金型最表面下に Al, Zn, Fe の薄膜酸化層が生成され、亜鉛合金の Al が鋼材に鋼材の Fe が亜鉛付着層内に拡散する相互拡散が発生する(図12(a))。一方、a-C 膜金型では亜鉛付着層は図7の実験で確認されるように 1 μm 以下で、a-C 膜下の鋼材

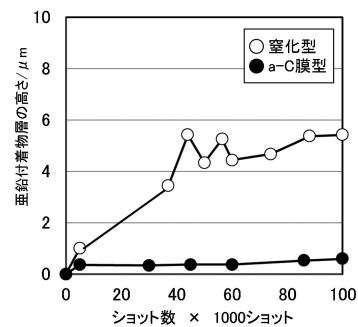


図7 図1A部における亜鉛付着物高さの経時的変化。

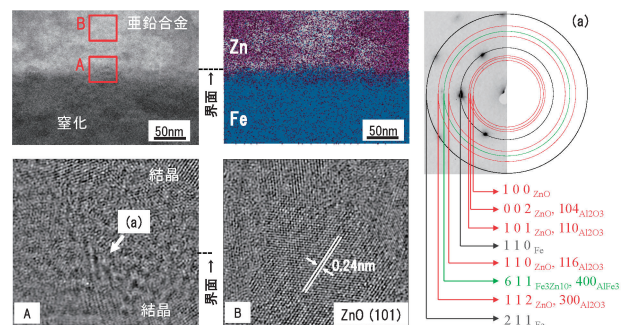


図8 亜鉛合金と窒化金型界面のTEM解析結果。

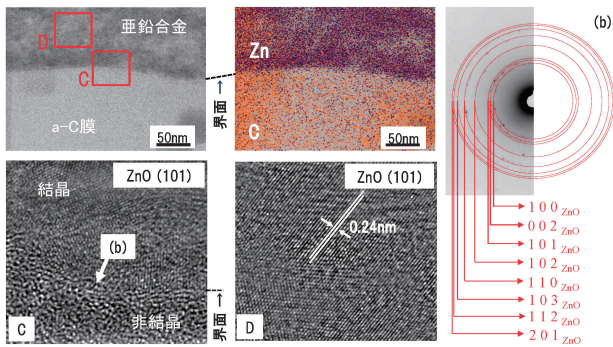


図9 亜鉛合金とa-C膜金型界面のTEM解析結果。

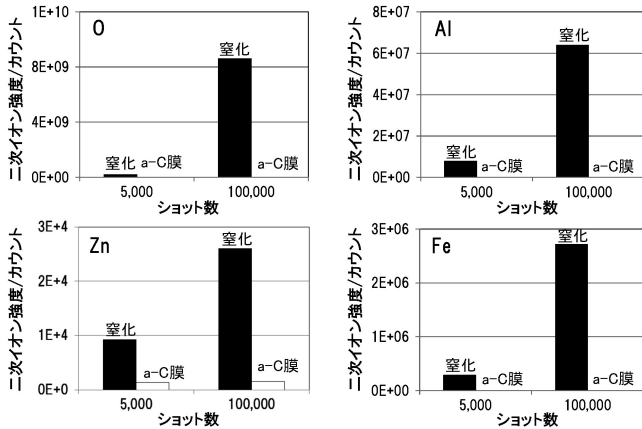


図10 金型界面におけるSIMS点分析の結果。

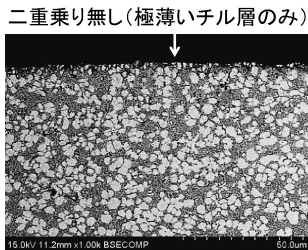


図11 a-C膜金型で铸造した铸物の断面観察。

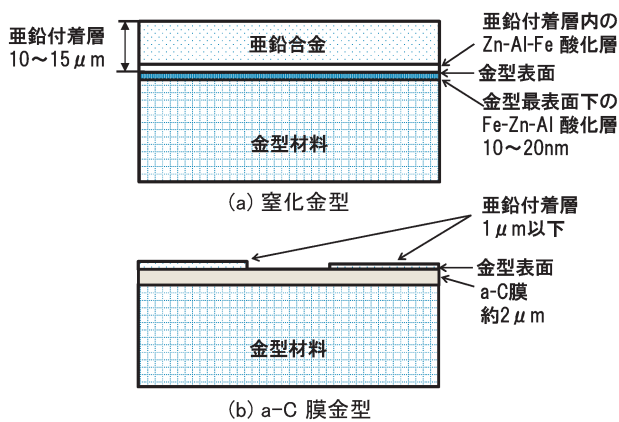


図12 反応層の模式図。

表1 フクレ発生率 (%) 表2 亜鉛付着由来マシン停止時間。

窒化金型	a-C膜金型
1.0	0.2

経過日数	金型洗浄時間/hr	
	窒化金型	a-C膜金型
1日	2.0	0.0
2日	0.9	0.0
3日	1.5	0.0
4日	0.9	0.0
5日	0.9	0.0
計	6.2	0.0

無洗浄  
運転

内には Al, Zn, Fe の酸化層は生成されない(図12(b)).

#### 4. a-C膜による铸物品質と生産性向上

窒化金型とa-C膜金型を用いて铸造した铸物品質を確認するため、二重乗り由来のフクレ不良率を比較した(表1)。

フクレ不良率はめっき処理後の製品1千個の抜き取り検査を行った。その結果、a-C膜金型のフクレ率は窒化金型の5分の1であった。次に、亜鉛付着した金型を洗浄するためにダイカストマシンを停止した時間を比較した(表2)。窒化金型は平均1.24時間/日停止し、5日間で6.2時間の停止が確認された。一方、a-C膜金型は亜鉛付着の抑制により金型洗浄によるダイカストマシンの停止はなかった。金型洗浄回数低減によるダイカストマシンの停止はなかった。金型洗浄回数の低減は洗浄薬品由来による金型の損傷の抑制にも効果があることが確認されている。以上の結果から、本研究で開発したa-C膜は铸物品質、金型寿命の向上、ダイカストマシンの生産効率の観点から非常に有効な技術であることが確認された(4)。

#### 5. 総括

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

1. 亜鉛合金(ZDC1)ダイカストの焼付きによって亜鉛付着を引き起こす因子を明らかにし、抑制対策として独自のa-C膜を開発した。
2. 窒化金型とa-C膜金型の特性について比較し、a-C膜が亜鉛付着を抑制するメカニズムをTEMによる構造解析、二次イオン質量分析より明らかにした。
3. a-C膜金型のフクレ欠陥率低減と金型洗浄回数低減によるダイカストの生産性向上効果を確認した。

#### 文献

- (1) M. Mizubayashi, T. Sakuragi, N. Watanabe, T. Kurokawa, I. Nakayama, K. Matsuda and M. Nose: J. JFS, **89**(2017), 174-181.
- (2) D. Fuwa, T. Sakuragi, M. Mizubayashi, M. Kobayashi and T. Katsumi: Mater. Trans., **60**(2019), 793-801.
- (3) M. Mizubayashi, T. Sakuragi, N. Watanabe, K. Matsuda and M. Nose: Mater. Trans., **58**(2017), 1695-1701.
- (4) M. Mizubayashi, T. Sakuragi, N. Watanabe, M. Ishida, K. Matsuda and M. Nose: Program book of ICMCTF2019, G2-FrM1, San Diego, U.S.A., 20, May (2019), 122.