

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3691623号  
(P3691623)

(45) 発行日 平成17年9月7日(2005.9.7)

(24) 登録日 平成17年6月24日(2005.6.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

**C 2 3 C 14/06**  
**B 2 2 D 17/20**  
**B 2 2 D 17/22**

C 2 3 C 14/06 A  
B 2 2 D 17/20 F  
B 2 2 D 17/20 G  
B 2 2 D 17/22 Q

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-45741  
(22) 出願日 平成9年2月28日(1997.2.28)  
(65) 公開番号 特開平10-237624  
(43) 公開日 平成10年9月8日(1998.9.8)  
審査請求日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(73) 特許権者 000001199  
株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2  
6号  
(74) 代理人 100089196  
弁理士 梶 良之  
(72) 発明者 山本 兼司  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所 神戸総合研究所地区  
内  
(72) 発明者 湯瀬 文雄  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所 神戸総合研究所地区  
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐溶融Al性に優れる鋳造用部材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

母材表面上に、CrとNを含む被覆層を形成してなる、溶融Al合金と接触する部分に用いられる鋳造用部材であって、前記被覆層中の酸素量が少なくとも最表面で3原子%以下であることを特徴とする耐溶融Al性に優れる鋳造用部材。

【請求項2】

前記被覆層中のN量が少なくとも最表面で30～55原子%である請求項1記載の耐溶融Al性に優れる鋳造用部材。

【請求項3】

前記被覆層の厚さが5～20μmである請求項1又は2記載の耐溶融Al性に優れる鋳造用部材。

【請求項4】

前記母材は、その一部または全部がTi合金製である請求項1又は2又は3記載の耐溶融Al性に優れる鋳造用部材。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかに記載の耐溶融Al性に優れる鋳造部材を製造するに当たり、PVD法により、7μm/hr以上の成膜速度で母材表面上に前記被覆層を形成することを特徴とする耐溶融Al性に優れる鋳造用部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、ダイカスト法を初めとする金型鑄造法において、熔融 A 1 合金と接触する部分に用いられる鑄造部材（例えば、金型、プランジャースリーブ、プランジャーチップ、中子ピン、湯口等）およびそのような鑄造用部材を製造するための有用な方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

金型鑄造法には、重力金型鑄造法、低圧力鑄造法（差圧鑄造法）、高圧鑄造法（溶湯鍛造法）、ダイカスト法等がある。この中でも、A 1 合金鑄物の製造には、ダイカスト法が多く使用されている。

10

**【0003】**

ダイカスト法は、熔融金属を加圧下で金型内に噴射して成型するものである。また、高圧鑄造法は、金型内に噴射された熔融金属をさらに加圧して成型するものである。これらの方法に用いられる鑄造用部材は、他の重力金型鑄造法、低圧力鑄造法に用いられる鑄造用部材よりも、厳しい環境下で使用されることになる。

**【0004】**

このような、熔融金属と接触する部分に用いられる鑄造用部材には、（イ）熔融金属との接触による溶損が発生しないこと、（ロ）高温摺動条件下で摩耗が発生しないこと、（ハ）加熱冷却の熱サイクルの条件下でヒートクラックが発生しないこと、等の特性が要求される。すなわち、鑄造用部材は、耐溶損性、耐摩耗性および耐熱サイクル性に優れていることが必要である。

20

**【0005】**

ところで、A 1 のダイカスト法で用いられる鑄造用部材としては、従来から S K D 6 1 に代表されるダイス鋼が用いられてきたが、近年では熱伝導率が小さく熔融金属の保温性に優れることから、前記ダイス鋼に代わって T i - 6 A l - 4 V 等の T i 合金も有望視されるようになってきている。しかしながら、この T i 合金を用いた場合においても、耐溶損性および耐摩耗性については十分な特性を有しているとは言えなかった。

**【0006】**

こうしたことから、特に T i 合金を母材とした鑄造用部材の特性を改善するための各種の技術も提案されてきた。例えば、特開昭 6 4 - 4 4 2 5 6 号公報には、窒化処理による窒化チタン皮膜や酸化処理による酸化皮膜等を、母材表面上に形成する方法が提案されている。また特開平 4 - 2 2 4 0 6 9 号公報や同 4 - 2 5 1 6 5 0 号公報には、プランジャースリーブ等の部材の内側に、T i 又は T i 合金とセラミックスとの複合材料からなる内筒を嵌入し、この内筒の内側はホウ化処理によってホウ化チタン層を形成したり、ガス浸炭法によって炭化チタンを形成する等の方法が提案されている。さらに、特開平 4 - 2 2 4 0 6 7 号には、T i 合金製のスリーブ内面に、セラミックス含有率が内面側になるにつれて増加するような T i 合金とセラミックスの複合材料からなる内筒を挿入する方法が提案されてきた。

30

**【0007】**

しかしながら、これらの提案されてきた方法は、拡散処理によって T i 合金製母材表面に被覆層を形成する表面処理法が主流を占めているのである。そしてこれらの方法においては、各種元素の T i 合金への拡散係数が小さいことから、900 を越えるような高温までの拡散処理を施すことがよぎなくされている。例えば、前記特開昭 6 4 - 4 4 2 5 6 号公報では、窒化チタン皮膜形成する際における窒化処理温度は 930 である。また、特開平 4 - 2 2 4 0 6 9 号や同 4 - 2 5 1 6 5 0 号に記載されたホウ化処理（975）や炭化処理（1000）においても、いずれも処理温度は 900 を上回るものである。

40

**【0008】**

また、熱伝導率が小さく鑄造用部材としての適用が有望視されている前記 T i - 6 A l - 4 V 合金では、結晶構造の変態点である 変態点が純 T i の 変態点の 950 より低くなって 800 ~ 900 程度での温度領域にあり、900 を越えるような温度範囲で熱

50

処理を行うと、部材の熱歪みの発生や強度低下が著しくなってしまう。したがって、上記のように900を越える温度範囲で熱処理した鑄造用部材は、スリーブ等の寸法制度が要求される部材には適用できないという問題がある。

【0009】

一方、特開平4-224067号公報に開示された技術では、部材の熱歪みの発生という問題は生じないものの、スリーブの構造が複雑になり、セラミックスを使用することによる強度低下の問題がある。また構造が複雑になることによって、コストが上昇するという問題も生じる。

【0010】

なお、前記特開昭64-44256号公報には、900を越えるような温度範囲での熱処理に代わる方法として、スパッタリング法、イオンプレーティング法あるいはイオン注入法の適用を示唆する記載も認められるが、蒸発源からコーティング物質がコーティング面に直接的に飛来するこれらの方法を適用して、スリーブや湯口等の円筒形状部材の内面に如何にして均一な皮膜を形成するかという点についても具体的に記載されているとは言えないものであった。

10

【0011】

以上の技術的課題を解決するため、特開平8-109331号公報では、熔融金属と接触する部分に用いられる鑄造用部材(ダイカスト用部材)は、母材表面上にCrとNを含む被覆層を形成するものであり、好ましい条件として、この被覆層中のN量が被覆層の少なくとも最表面で30~55原子%であり、母材はその一部または全部がTi合金製であることを開示している。

20

この鑄造用部材は、900以下でCrとNを含む被覆層を形成できることにより、保温性に優れたTi合金を母材に使用が可能となった。さらに、このTi合金の表面上に、CrとNを含む被覆層を形成することにより、耐溶損性、耐摩耗性および耐熱サイクル性のいずれにも優れた鑄造用部材を得られた。

【0012】

また、鑄造用部材の製造方法は、円筒状の母材及び棒状のCr製蒸発源を用いると共に、Cr製蒸発源を母材に挿入した状態とし、N<sub>2</sub>雰囲気によりアークイオンプレーティング(AIP)法を実施することによって、前記母材の内壁面に前記被覆層を形成することにより、均一な皮膜を付き回り性良く形成できることを開示している。

30

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

特開平8-109331号公報でのTi-6Al-4V合金を母材とした鑄造用部材は、保温性に優れ、耐溶損性、耐摩耗性および耐熱サイクル性のいずれにも優れた鑄造用部材である。しかしながら、このような、鑄造用部材でも、長時間Al合金の鑄造に使用する場合には、鑄造用部材に溶損を生じる場合がでてきた。さらに、鑄造温度の上昇、鑄造時の加圧力の上昇、Al合金の組成の変化によっても、鑄造用部材に溶損を生じる場合がある。このため、溶損が生じた鑄造用部材の交換を余儀なくされ、鑄造工程での生産性が低下する問題がある。

そこで本発明は、熔融Al合金と接触する部分に用いられる鑄造部材であって、保温性、耐摩耗性および耐熱サイクル性を損なうことなく、Al合金における耐溶損性がさらに改善された、耐熔融Al性に優れた鑄造用部材を提供するとともに、この鑄造用部材を製造するための有用な方法を提供するものである。

40

【0014】

【課題を解決するための手段】

前述した目的を達成するために、発明者らは、熔融Al合金と接触する部分に用いられる鑄造部材の耐溶損性をさらに改善するために鋭意検討を行った。CrとNを含む被覆層のAl溶湯中における耐溶損性を調査した結果、CrとNを含む被覆層とAl溶湯の界面にAlN反応層が形成されており、この反応層がAl溶湯で保護皮膜として作用し、Al溶湯に対する優れた耐溶損性を示すがことを明らかになった。さらに、このAlN反応層が

50

形成にはCrとNを含む被覆層中の酸素量が大きき関与する、すなわち、前記被覆層中の酸素量の増加とともに保護皮膜であるAlN反応層の形成を阻害するという考えをもとに、CrとNを含む被覆層中の酸素量が10原子%以下にすることにより、熔融Al合金と接触する部分に用いられる鑄造部材の耐溶損性を改善できるという知見を得て、本発明を完成した。

#### 【0015】

本発明のうちで第1の発明は、母材表面上に、CrとNを含む被覆層を形成してなる、熔融Al合金と接触する部分に用いられる鑄造用部材であって、前記被覆層中の酸素量が少なくとも最表面で10原子%以下であることを特徴とするものである。被覆層中の酸素量が少なくとも最表面で10原子%以下とすることによって、鑄造部材の耐溶損性を改善

10

できる。被覆層中の酸素量が10原子%以上になると、AlN反応層の形成が阻害されるとともに、酸素の含有により形成されるクロム酸化物が熱的安定性に劣り、分解されやすいのではないかと考えられる。さらに、過度の酸素含有量は被覆層の硬度を低下させることになり、耐摩耗性の面よりも望ましくない。

また、鑄造部材の耐溶損性をさらに改善するために、CrとNを含む被覆層中の酸素量は5原子%以下にすることが好ましい。

#### 【0016】

なお、「被覆層の少なくとも最表面」としたのは、被覆層全体が必ずしも酸素量が10原子%以下とする必要はなく、熔融金属と接触する最表面が少なくとも酸素量が10原子%以下であれば、その効果が発揮されるからである。したがって、最表面以外の部分が酸素量が10原子%を越えた被覆層を形成しても良いのはもちろんである。ただし、被覆層全体が酸素量が10原子%以下、より好ましくは5原子%以下であることが好ましい。これにより被覆層の欠陥を少なくでき、被覆層の品質を安定することができる。

20

#### 【0017】

また第2の発明は、上記第1の発明の構成に、前記被覆層中のN量が少なくとも最表面で30~55原子%にするものである。被覆層中のN量が少なくとも最表面で30~55原子%にすることによって、鑄造部材の耐溶損性をさらに改善できる。

被覆層中のN量が30~55原子%の範囲で化学的安定性を有する岩塩構造の結晶であるCrN単相の被覆層を形成でき、このCrN単相の被覆層がAl溶湯に対する耐溶損性をより改善させる。被覆層中のN量は40原子%であることが好ましい。N量は40原子%以上とすることにより、CrN被覆層のAl溶湯に対する耐溶損性を著しく改善できる。また、被覆層中のN量を40原子%以上とすることにより、被覆層の硬度が増加し、被覆層の耐摩耗性も向上できる。

30

#### 【0018】

また第3の発明は、上記第1又は第2の発明の構成に、前記被覆層の厚さを5~20μmにするものである。被覆層の厚さを5~20μmにすることによって、鑄造部材の被覆層の耐溶損性を安定することができる。

被覆層の厚さについては、特に限定されるものではないが、5~20μmが最適である。すなわち、被覆層の厚さがあまり薄いと、被覆層に不可避免的に存在するピンホール等の母材に達する欠陥によって母材が溶損する場合があるので、少なくとも5μm以上であることが好ましい。上記欠陥は厚さの増加とともに減少する傾向にあり、厚さが8μm以上では実用上問題のない程度まで上記欠陥が減少するので、その厚さは8μm以上であることがより好ましい。

40

一方、この厚さあまり厚くなり過ぎても、その効果が飽和するばかりか、被覆層を形成するのに要する時間が長くなるので、厚さは20μm以下、好ましくは15μm以下が適当である。

#### 【0019】

また第4の発明は、上記第1又は第2又は第3の発明の構成に、前記母材を、その一部または全部がTi合金製にするものである。母材を、その一部または全部がTi合金製に

50

することによって、鑄造部材の保温性及び熱サイクル性を改善できる。

【0020】

被覆層が形成される母材の種類については、特に限定されるものではないが、母材を従来、用いられているダイス鋼からTi合金にすることにより、鑄造部材の保温性及び耐熱サイクル性をさらに向上させることができる。

【0021】

すなわち、SKD61の熱伝導率は $28.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であるのに対し、Ti-6Al-4Vの熱伝導率は $7.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ とSKD61の $1/4$ 以下であり、母材にTi合金を適用することによって、従来のダイス鋼を用いた場合に比べて保温性が良好になるのである。

10

【0022】

また、Ti合金は熱膨張率がSKD61等のFe基合金と比べて、CrNの熱膨張率に近く、例えば、Ti-6Al-4V、SKD61およびCrNの各々の熱膨張率は、各々 $8.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $11.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ および $2.39 \times 10^{-6} / \text{K}$ である。したがって、母材にTi合金を適用することによって、熱サイクル下で使用しても、被覆層と母材の熱膨張率の差に起因する熱応力はSKD等を用いた場合に比べて小さくなり、被覆層に亀裂が発生しにくくなるのである。なお、Ti合金を適用する部分として「一部」を含めたのは、鑄造用部材はそのすべてがTi合金が用いられるとは限らず、その一部についてTi合金を適用するのがむしろ一般的であるので、このような場合を想定したからである。

20

【0023】

また第5の発明は、上記第1乃至第4のいずれかの発明に係る耐溶融Al性に優れる鑄造部材を製造するに当たり、PVD法により、 $2 \mu\text{m/hr}$ 以上の成膜速度で母材表面上に前記被覆層を形成することを特徴とするものである。PVD法により、 $2 \mu\text{m/hr}$ 以上の成膜速度で母材表面上に被覆層を形成することにより、被覆層中の酸素量を10原子%以下にすることができ、しかも成膜装置中に残留する酸素や成膜装置壁に吸着している酸素の被覆層への混入を抑制することができる。

【0024】

PVD法に、アーカイオンプレーティング(AIP)法、ホローカソード法、スパッタリング法等があり、本発明の方法にはAIP法を用いることが好ましい。AIP法は、成膜速度を最大 $10 \mu\text{m/hr}$ 程度まで早めることができ、さらに酸素量の少ない被覆層を得ることができる。

30

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明の実施例を表1により説明する。表1は本発明の鑄造用部材の製造方法と、鑄造用部材の試験結果を示すものである。

【0026】

Ti-6Al-4VまたはSKD61を機械加工した後洗浄したものを母材として用い、これを表1に示す被覆層を形成して各種鑄造用部材を製造した。

被覆層の形成にはAIP法、スパッタリング法及び比較としてイオン窒化法を用いた。供試材1と供試材3~5は、図1に示す円筒状の供試材の内面に被覆層を形成した。また、供試材2と供試材6~12は平板状の供試材の上面に被覆層を形成した。なお、円筒状の供試材の内面に被覆層を形成には、AIP法のみ使用した。スパッタリング法では円筒状の供試材の内面に均一な被覆層を形成するのは困難だからである。

40

【0027】

【表1】

供試材 No	母材	被覆層の 形成法	被覆層組成 (at%)	成膜速度 ( $\mu\text{m}/\text{時}$ )	被覆層厚さ ( $\mu\text{m}$ )	耐溶損性		備考	
						3時間	6時間		
1	Ti-6Al-4V	AIP	Cr (50) - N (49.9) - O (0.1)	10	12	◎	◎	実施例	
2		AIP	Cr (46) - N (53.5) - O (0.5)	9	9	◎	◎	実施例	
3		AIP	Cr (50) - N (49) - O (1)	8	9	◎	◎	実施例	
4		AIP	Cr (50) - N (44) - O (6)	3	5	◎	△	実施例	
5		AIP	Cr (52) - N (40) - O (18)	0.3	4	××	××	比較例	
6		スパッタリング	Cr (50) - N (36) - O (14)	1.5	2	○	×	比較例	
7		スパッタリング	Cr (40) - N (40) - O (20)	0.2	3	××	××	比較例	
8		AIP	Cr (48) - N (49) - O (3)	7	7.5	◎	○	実施例	
9		AIP	Cr (50) - N (43) - O (7)	3	5	◎	△	実施例	
10		SKD61	スパッタリング	Cr (50) - N (43) - O (7)	2.5	7.5	◎	△	実施例
11			スパッタリング	Cr (45) - N (40) - O (15)	1	23	○	×	比較例
12			イオン窒化	Fe <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	-	-	××	××	比較例

## 【0028】

供試材1と供試材3～3と5は、円筒状の供試材の内面にCrN被覆層を形成する方法は、図1に示すように、円筒状の母材1に棒状のCr製蒸発源3を挿入すると共に、母材1を対極2にして、N<sub>2</sub>雰囲気中で成膜速度を0.3～10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ に変化させてAIP法を実施した。

供試材2、8、9は、平板状の供試材の上面に、Crターゲット(平板状)を使用してN<sub>2</sub>を反応ガスとして成膜速度を変化させてAIP法でCrN被覆層を形成した。

供試材6、7、10、11は、平板状の供試材の上面に、Crターゲット(平板状)を使

用してN<sub>2</sub>を反応ガスとして反応性DCスパッタリングでCrN被覆層を形成した。  
供試材12のSKD61母材に窒化処理(550)を行って、Feの窒化皮膜を形成した。

【0029】

得られた上記各供試材については、皮膜層組成(最表面)、皮膜厚さおよび耐溶損性を調査した。この結果を表1に示す。

皮膜層組成はEPMaおよびAESを併用して測定し、皮膜層の結晶構造はX線回析により調査し、さらに皮膜厚さはSEMにより測定した。耐溶損性は、Al合金(JIS規格AC8C)溶湯における浸漬試験により評価した。試験温度は750で、浸漬時間は3hrと6hrの2水準で、試験前後の膜厚変化より溶損量を測定して下記の規準で評価した。

- : 溶損なし
- : 被覆層20%未満溶損
- : 被覆層20%以上溶損
- × : 被覆層100%溶損
- ×× : 母材の溶損あり

【0030】

供試材12以外の供試材1~11の被覆層の結晶構造は、何れもCrN単相であり、被覆層のN量は40~53.5原子%で本発明の好ましいN量の範囲にあることを確認した。

【0031】

被覆層の酸素量は成膜速度が速いほど減少していることを確認した(供試材1~6参照)。本実施例の成膜速度が2μm/hr以上の供試材は、いずれも被覆層の酸素量は10原子%以下となり、成膜速度を2μm/hr以上にすることにより、母材表面上の被覆層の酸素量は10原子%以下にできることがあきらかである。

また、被覆層の酸素量を5原子%以下にするには、成膜速度を5μm/hr以上にする必要がある。

【0032】

次に、耐溶損性の測定結果について説明する。被覆層の酸素量が10原子%以下の供試材1~4、8~10の場合は3hrの浸漬時間では溶損が観察されず、良好な耐溶損性を示す。6hrの浸漬時間では、供試材1~3は溶損が観察されず、供試材8も実用上問題のない溶損量であった。被覆層の酸素量の好ましい範囲は5原子%以下であり、より好ましい範囲は1原子%以下であることが判明した。

【0033】

また、本実施例から被覆層の厚さは5μm以上あれば、耐溶損性の問題がないことはあきらかである。

【0034】

さらに、耐溶損性に優れているTi-6Al-4V合金を母材に用いた供試材1、3、4について、耐摩耗性、耐熱サイクル性、および付き回り性について調査した。

耐摩耗性試験は、ピンオンディスク型の摺動摩擦試験機を使用して、相手材のピンとして窒化処理を施したSKD61を使用し、温度:400、荷重:10kg/cm<sup>2</sup>で1000m摺動後の摩耗量を測定した。

耐熱サイクル性試験は、高温槽(650)および低温槽(冷水)を有する熱サイクル試験機を用い、1回のサイクルが約2分となるように両槽の繰り返し往復試験を行い、供試材に熱サイクルを負荷した。そして、クラックが発生するサイクル回数によって評価した。

付き回り性は被覆層の被覆率で評価した。

【0035】

いずれの供試材とも被覆層の摩耗が認められず、熱サイクルが1000回ではクラック発生も認められなかった。さらに、被覆率も100%であった。

以上の結果より、Ti-6Al-4V合金を母材に用いた供試材1、3、4は、耐摩耗

10

20

30

40

50

性、耐熱サイクル性、および付き回り性に優れていることを確認した。

【0036】

本発明の耐溶融Al性に優れる鋳造用部材およびその製造方法は本実施例に限定されることない。鋳造用部材として、実施例で説明したダイカスト法だけでなく、他の金型鋳造法、例えば、重力金型鋳造法、低圧力鋳造法（差圧鋳造法）、高圧鋳造法（溶湯鍛造法）に用いることができる。

また、鋳造用部材の被覆層の形成方法として、実施例のAIP法とスパッタリング法に限定されることなく、他のPVD法でもよい。さらに、鋳造用部材の母材に使用する材質によっては、CVD法等の900以上で被覆層を形成する方法を用いて被覆層の酸素量を10原子%以下にしても良い。被覆層の酸素量を10原子%以下することにより、鋳造用部材の耐溶損性を改善できる。

10

【0037】

【発明の効果】

以上の説明したように、本発明の鋳造部材は保温性、耐摩耗性および耐熱サイクル性を損なうことなく、Al合金における耐溶損性をさらに改善することを可能とするものである。また、本発明の方法により、被覆層の酸素量を低減できその結果、Al合金における耐溶損性の優れた鋳造部材を製造することを可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

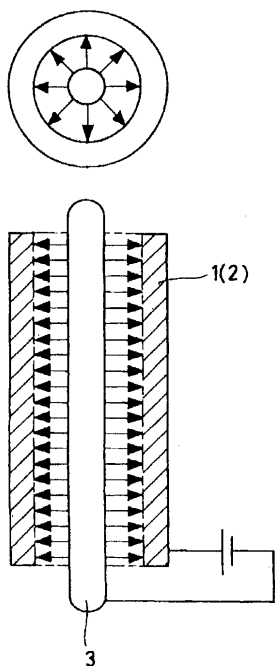
【図1】本発明の実施例の被覆層を形成する一方法を説明するための概略図である。

【符号の説明】

- 1 円筒状の母材
- 2 対極
- 3 Cr製蒸発源

20

【図1】





---

フロントページの続き

(72)発明者 中山 武典

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合研究所地区内

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開平08-209331(JP,A)

特開平08-133762(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C23C 14/06

B22D 17/20

B22D 17/22