

アルミニウム合金の高温での
界面現象を利用した
高機能材料の創製

Development of High-performance Materials
Using Interfacial Phenomena of Aluminum
alloys at High temperatures

2024年3月

古川 雄一

目次

第1章 緒論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 各種素形材のライフサイクルアセスメント (LCA) の概要.....	2
1.3 アルミニウムの LCA について.....	4
1.4 アルミニウム合金製品の LCA 視点の高機能化.....	6
1.5 本研究の目的.....	7
参考文献.....	12
第2章 アルミニウム合金溶湯とダイカスト金型表面の濡れの制御による 生産性の向上と製品の高機能化.....	13
2.1 はじめに.....	13
2.2 カーボン系コーティングによるアルミニウム合金ダイカストの溶湯と 金型表面間の断熱と伝熱の両立.....	15
2.2.1 緒言.....	15
2.2.2 炭素の種類と耐久性の基礎調査.....	16
2.2.2.1 湯流れ性の評価.....	16
2.2.2.2 離型抵抗と耐久性.....	20
2.2.3 ダイカスト実铸込み試験.....	22
2.2.4 アルミニウム合金ダイカストの環境下におけるフラーレンの挙動.....	25
2.2.5 CF 被膜における加圧時の伝熱性の調査.....	26
2.2.6 CF 被膜における湯流れ時の伝熱性の調査.....	29
2.2.7 CF 被膜と離型剤によるダイカスト時の伝熱性調査.....	35
2.2.8 実部品ダイカストへの CF 被膜の適用.....	42
2.2.9 CF 被膜の改良と CC 被膜の開発および実用化.....	44
2.2.10 結言.....	45
2.3 まとめ.....	46
参考文献.....	47
第3章 アルミニウム合金ダイカスト環境下における炭素や窒素の高温分解を活用した 金型表面の炭化および窒化による高機能化.....	50
3.1 はじめに.....	50
3.2 CC 被膜の劣化とフラーレンによる自己補修機能の調査.....	51
3.2.1 緒言.....	51
3.2.2 実験方法.....	52
3.2.3 結果および考察.....	53
3.2.4 小括.....	57
3.3 尿素を活用した金型脱窒のインプロセス自己補修技術.....	57
3.3.1 緒言.....	57

3.3.2	実験方法.....	59
3.3.3	実験結果および考察.....	60
3.3.3.1	純鉄基材の軟窒化.....	60
3.3.3.2	尿素の熱分解.....	62
3.3.4	CC被膜を施したSKD61基材の軟窒化.....	65
3.3.5	小括.....	69
3.4	まとめ.....	69
	参考文献.....	70
第4章	アルミニウム合金中の化学反応を活用した部分複合化による高機能化.....	72
4.1	はじめに.....	72
4.2	複合化によるアルミニウム合金の高機能化.....	72
4.3	アルミニウム合金溶湯中のケイ素含有量による炭素繊維铸ぐるみ界面の 化合物制御.....	73
4.3.1	緒言.....	73
4.3.2	実験方法.....	74
4.3.3	実験結果.....	75
4.3.3.1	CALPHAD法によるSiC生成条件の検討.....	75
4.3.3.2	アルミニウムおよびAl-Si合金溶湯とカーボンファイバーの浸漬濡れ.....	76
4.3.4	考察.....	80
4.3.5	結言.....	83
4.4	まとめ.....	83
	参考文献.....	84
第5章	アルミニウム合金溶湯の表面張力と凝固計算を活用した型レス铸造法による 高機能製品の作製.....	85
5.1	はじめに.....	85
5.2	型を無くす铸造方法の研究.....	85
5.2.1	緒言.....	85
5.2.2	型レス铸造法の概要.....	86
5.2.3	型レス铸造法による自動車部品の高機能化.....	88
5.2.4	クラッシュボックスの作製と性能調査.....	90
5.2.5	結言.....	92
5.3	まとめ.....	93
	参考文献.....	94

第6章 アルミニウム合金への鉄分混入を許容する Al-Si-Fe-Mn 系の高温析出による 材料製造時の CO ₂ 原単位の低減と熱処理レス化.....	95
6.1 はじめに	95
6.2 アルミニウムの材料製造時 CO ₂ 排出量低減と高機能化	96
6.3 Al-Si 系合金の不純物元素の鉄分を含めた高温析出物による 材料 CO ₂ 原単位の低減.....	97
6.3.1 緒言.....	97
6.3.2 AC2B 合金における熱処理簡略化.....	97
6.3.3 高延性材のアルミニウムダイカスト合金における熱処理簡略化.....	102
6.3.4 結言.....	107
6.4 まとめ.....	107
参考文献.....	109
第7章 結論.....	110
今後の課題と展望	116
参考文献.....	117
論文目録	118

第1章 緒論

1.1 はじめに

カーボンニュートラル（CN）は、ものづくりを根本から革新するチャンスであると捉えており、高機能かつ適正な寿命の製品を省エネルギーで生産し、製品のリユースやリサイクル性が優れるライフサイクル全体を考えたものづくりを推進していかなければならない。

2022年7月より開始された内閣官房GX（グリーントランスフォーメーション）実行会議では、2022年12月の第5回会議において、基本方針案が示された。今後10年を見据えたロードマップにおいては、材料やエネルギー源に関する重要度の高まりが示されている。

近年、温室効果ガス（GHG：Greenhouse Gas）の排出量は、製品の価値指標となり、製品設計にライフサイクルアセスメント（LCA）の視点が盛り込まれるようになった。LCAは、ある製品とサービスのライフサイクル全体（資源採取、原料生産、製品生産、流通、消費、廃棄、リサイクル）、または、その特定段階における環境負荷（CO₂、NO_x、SO_x等）を定量的に評価する手法であり、ISO14040(JIS Q14040)に枠組みが示されている。環境影響を総合的に捉え、最適解を導くことが求められている。そのため、分野を超えた連携を促進していくことと、それぞれの分野で相互研鑽していくことが求められている。特に、素形材分野においては、ライフサイクル全体と関連があるため、環境負荷軽減を率先して行かなければならないと考えている。2019年3月に欧州において、自動車のLCA規制の検討が開始されたことを機会に、近年、LCAへの注目度が高まっている¹⁾。Fig.1-1に自動車に関するLCAの概要とタイヤを駆動する範囲（Well to Wheel：WtW）の位置付けを示す²⁾。

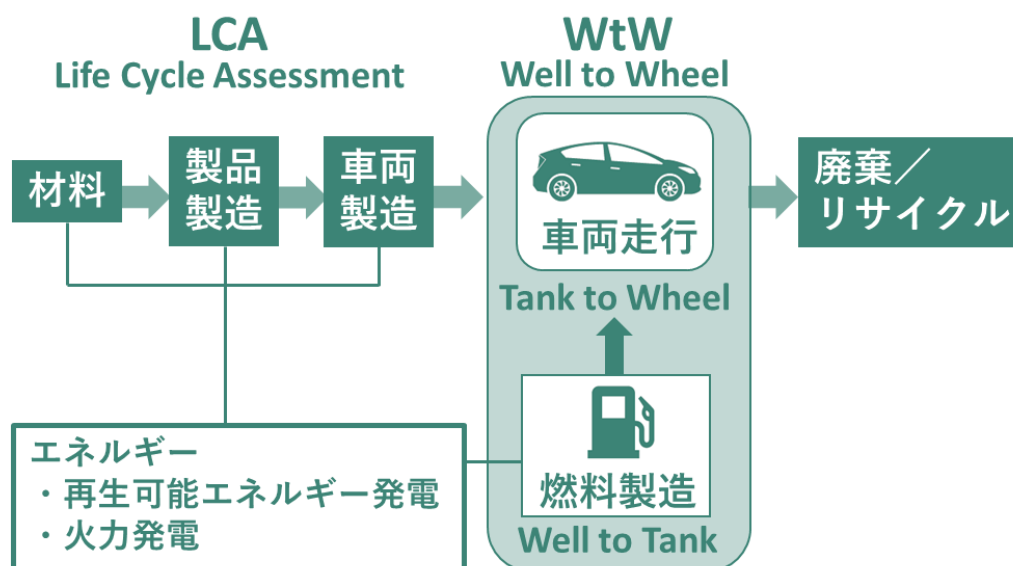


Fig.1-1 自動車のLCAとWtWの位置付け²⁾

LCA での CN の実現とは、走行時に排出する GHG だけでなく、材料製造、部品や車両製造、物流、エネルギー製造、廃棄およびリサイクル等、ライフサイクルを通じて発生する GHG を CN にすることである。

近年、多くの分野で LCA に関する検討がなされ、製品のライフサイクル全体における GHG の排出量を原単位化し、CN を促進している事例が増えてきている。例えば、鉄からアルミニウムへ材質を変更し、自動車の軽量化を検討したが、アルミニウムの材料製造時の CO₂ 排出量の原単位が大きく、軽量化の効果が相殺され、従来通り鉄部品を採用する製品もある³⁾。これは、材質によって部品製造時に発生する CO₂ よりも材料製造時に CO₂ を多く発生する場合があります、LCA を考えた対応は、これまでの材料選定や工法選定とは異なることを意味する。

1.2 各種素形材のライフサイクルアセスメント (LCA) の概要

主な素形材の材料に関する CO₂ 排出量原単位の相対比較事例を Fig.1-2 に示す³⁾。この CO₂ 原単位は、2021 年時点の各種データベースや、実態調査によって算出した値を用い、各材料を相対比較して表記した。アルミニウムは、電解製錬により新地金を製造するため、製造時の CO₂ 排出量の原単位が大きい。一方、リサイクルアルミニウムを再溶解して得る再生地金は、アルミニウムの融点が金属の中において比較的低いことから、再生のためのエネルギーが新地金製造の 1/10~1/20 程度と少ない⁴⁾。ここで、CO₂ 排出量の値に関して補足する。CO₂ 排出量は、各種データベースや算出方法により異なる。日本アルミニウム協会が発行した 2050 年ビジョン⁵⁾によると、アルミニウムの新地金について、LCA 計算を行う際の CO₂ 原単位は、LCA 日本フォーラム (JLCA) に登録されたデータを使用することが一般的となっており、9.24 kg-CO₂/kg を用いるとされている。JLCA 以外にも、アルミニウムの CO₂ 原単位を計算し公表している機関があり、それを基に、アルミニウムの新地金の CO₂ 原単位は、11.1 kg-CO₂/kg とされる場合もある。LCA 日本フォーラム LCA データベース委員会の資料に、各種データソースに関する情報が記載されている⁶⁾。CO₂ 原単位の数値の根拠の確認や認証資格を有する第 3 者の機関の認証が必要であり、ここでは参考値として記載する。

Fig.1-2 の材料種類別の比較³⁾を見ると、天然素材を始め、再生鉄等の CO₂ 排出量が少なく、高強度化を目的とした樹脂系複合材料は、CO₂ 排出量が多い。

天然素材は、素材の個性があり、同一の製品を生産するためには、材料の個性に合わせた調査が必要となるが、生産技術や製品設計で補い、素材を使いこなしていくことが、より一層求められる。鉄は溶解温度が高く、一見 CO₂ の排出が多いように思えるが、資源が豊富で鉄鉱石やリサイクル材料から無限に近い形で循環使用でき、還元によって不純物を無害化し、高品位化技術が蓄積されている。製造過程で発生する熱エネルギーを発電所の熱エネルギー源に有効活用することで実質上の低熱エネルギー化が実現出来ている⁷⁾。

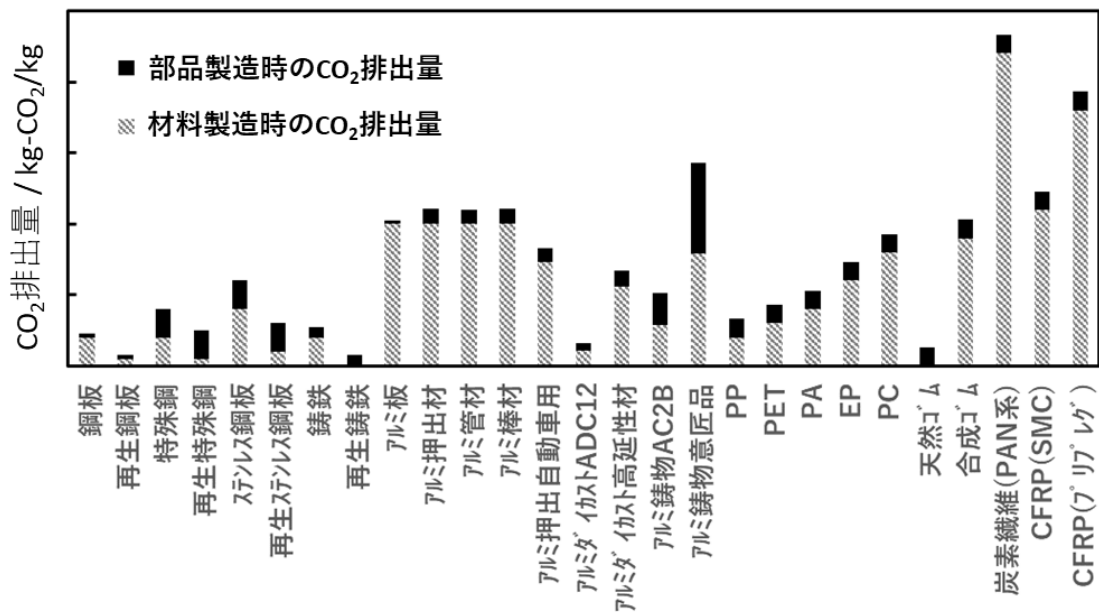


Fig.1-2 各種素材の材料製造と部品製造のCO₂排出量の相対比較事例³⁾

鉄鋼材料は、比重が高く軽量化には不向きであるイメージがあるが、実際にはハイテン材など比強度の高い材料が開発され続けており、今後の更なる発展が期待される。鉄のハイテン化にともない、マンガンなどの添加元素が増え、リサイクル性が懸念された場合であっても、ハイテン材を鋳鉄へ適用する際に、マンガンの無害化技術の研究や開発がなされ、リサイクル基盤を支え続けている⁸⁾。また、鉄は、肥料などにも活用され、地中の鉄分が木々の栄養として吸収⁹⁾されることや、人体にとって必要な物質であり、各種調理器にも多く活用され、自然と調和する材料である。

樹脂に関しては、軽量化により製品の重量を低減し、製品使用時のCO₂排出量低減に貢献している。複合化した樹脂の強化フィラーの分離や、リユースの技術開発が行われ、材料製造時のCO₂の排出量低減が期待されている¹⁰⁾。近年、強化フィラーの天然素材への置換や再生樹脂の活用などの研究が進んでおり、今後の期待値は高い。

各素材の製造時のGHG排出量を抑え、リサイクルやリユースのネットワークをレベルアップしていくことが、LCA規制の対応に繋がる。リサイクル材料の活用が定着化している鋳造分野では、CN対応に向けた研究部会や議論する場が、多々設けられてきている¹¹⁾。また、海外との交流^{12), 13)}や、複数の学協会が連携した活動が盛んに取り組まれている¹⁴⁻¹⁷⁾。鋳造は、Fig.1-2より、LCA原単位が低く、優れた工法である。これは鉄鋼業界やアルミニウム業界の再生材の活用ルートが確立されていることと、再生材に混入する不純物元素の無害化や許容が持続的に取り組まれているためである⁸⁾。鋳鉄においては、再生鋳鉄、アルミニウムにおいては、ADC12ダイカストが100%の再生化が可能となっており、今後の更なる活用が期待される。特に、アルミニウム合金は、再溶解時の温度が低いことから、CN

に向けた可能性が期待できる。

1.3 アルミニウムの LCA について

自動車に使用される主要材料の中で、材質によって材料製造時のエネルギーが高い材料の事例としてアルミニウムが挙げられる。アルミニウムは、ボーキサイトから多くのエネルギーを使用して製錬される。不純物が少ない新地金は、生活用の部材や耐久性などが求められる安心および安全のための部材へ活用されている。それは、不純物の影響により、アルミニウムの腐食や疲労強度などの様々な影響が出る場合や、不純物を除去するためのロスが多く、出来る限り純度の高い材料が選択されている。アルミニウムは鉄と同様、リサイクルのネットワークが充実しており、不純物を許容できる製品や不純物を無害化する技術が発展している。アルミニウムの採掘から製品、廃棄の一連の流れを示すマテリアルフローの事例を Fig.1-3 に示す³⁾。

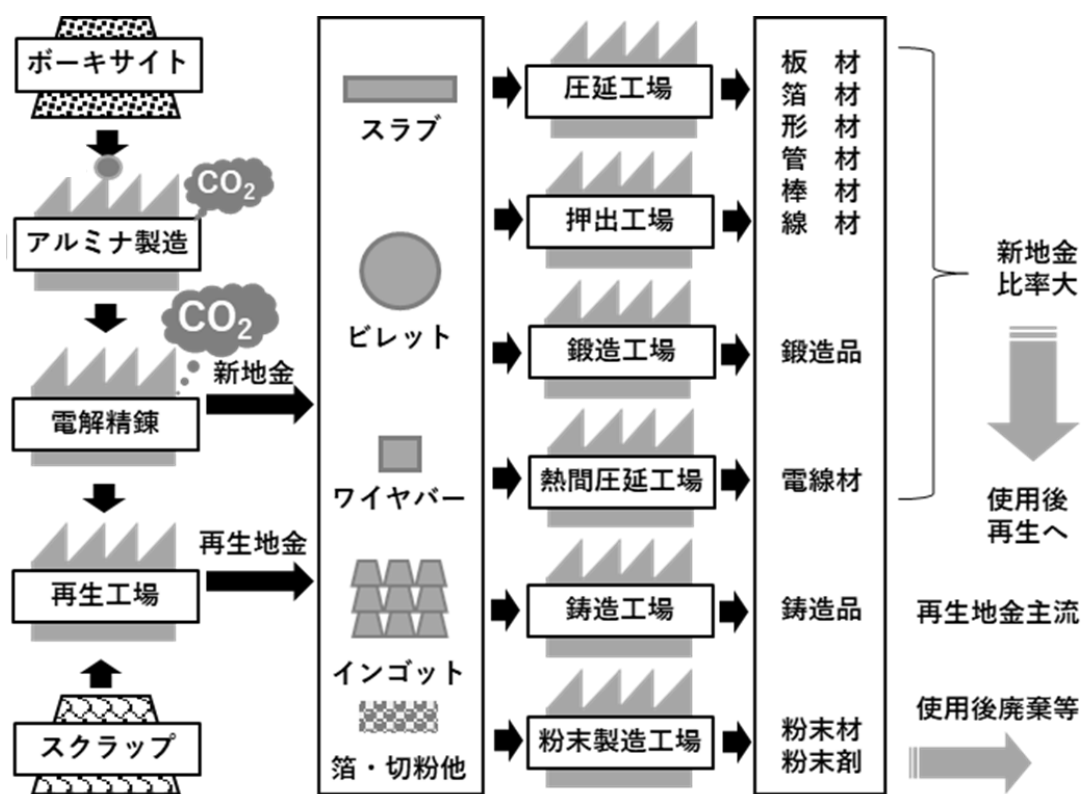


Fig.1-3 アルミニウム全体のマテリアルフロー概要³⁾

圧延製品用の素材であるスラブ、押出材、鍛造材を提供するビレット、また、配線類等に使用されるワイヤバーは、素材を準備する段階で、連続鋳造や圧延等が必要なため、不純物元素が多いと素材表面に欠陥が発生し、製品用の素材に至らないことがある。そのため、不

純物元素が少ないアルミニウムの新地金が用いられる。また、不純物元素は、製品の腐食や経年変化を誘発することがあり、食品や意匠製品などに使用することが困難となっている。各種製品が使用された後、空き缶や建材の様に使用時と近い形で選別回収される場合や、自動車の様に分別および粉碎され、スクラップ回収される場合がある。回収されたスクラップは、再生地金となり、インゴット化される。インゴット化された再生地金は、溶解して製品を成形する鑄造用の素材として使用されることが多い。

鑄造品においては、用途によって不純物元素を許容できるものや、伸び特性や耐腐食性が重要視され、不純物元素の少ない新地金を活用する製品や部品がある。不純物元素を取り除くために、溶解する前の材料の選別や選定を行う。また、溶解の際に、ドロスと呼ばれる金属酸化物などの不純物が発生する。酸化物の還元、有害ガスの除去などの目的でフラックスと言われる添加剤を用いて化学反応により、不純物を合金化および吸着して除去している¹⁸⁾。アルミニウム合金鑄造用材料の溶解時に発生するフラックスと混在したドロスは、鉄鋼材料の添加材料等へリサイクルされており、アルミニウム合金鑄造は材料リサイクルにとって重要な役割を果たしている。しかし、リサイクル性が良いアルミニウム合金であってもリサイクルが困難なものがある。例えば、製品をショットブラストした後に発生するショットカスや AM (Additive Manufacturing) の残存材料である微粉が挙げられる。微粉は、粉塵爆発の危険があり、取り扱いに注意が必要である。

1924 年から 2002 年の世界の金属粉の種類別爆発事故は、27 種類の材料での発生が報告され、アルミニウムとマグネシウムの爆発事故発生件数が突出して多いことや、バリ取り工程や研磨工程で多いこと、また、爆発のし易さや影響に関する考察等が詳しく報告されている¹⁹⁾。自動車に多く使用されている 6 種類の材料の種類別爆発事故発生状況を Fig.1-4 に示す。アルミニウムによる爆発事故発生が年代に関わらず多いことが示されている。

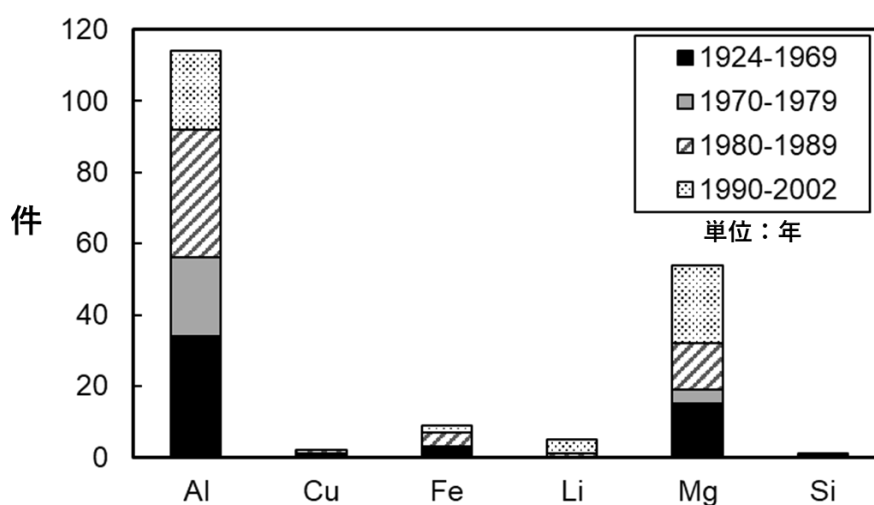


Fig.1-4 金属粉 6 種類における世界の爆発事故発生状況¹⁹⁾

バリや微粉の特性を理解した現場管理や、廃棄を無くすための活動がより一層求められる。対策事例として、近年、アルミニウム合金のバリ、切粉、微粉、廃材の再生に関する各種取組みが報告されている²⁰⁻²²⁾。廃棄物を無くし、リユースすることは、新しく材料を製造する必要がなくなり、アルミニウムの場合、新地金の使用量が減少することで、材料製造時のCO₂の排出量が削減できる。そのためには、廃材を減らし、再生地金を使いこなしていくことが大切である。ライフサイクル全体で考えた場合、部品や製品の寿命や生産時のGHG低減、製品使用時のGHGの低減を両立していかなければならない。

1.4 アルミニウム合金製品のLCA視点の高機能化

LCA視点でGHG排出量の最小化を進めるためには、各国・各地域で異なるエネルギー事情を考慮し、最適な製品を追求していく必要がある。また、製品の使用環境や使用方法によっても大きく異なる。自動車の場合、GHG排出量の原単位が低い材料と製造方法によって製品を生産し、リサイクルやリユースを考えた上で、高機能な製品にしていくことでライフサイクル全体のGHGを低減できる。そのためには、製品の高機能化が重要となってくる。高機能化とは、例えば自動車の場合、近年のEV(Electric Vehicle)化の事例で例えると、温度制御や充放電制御によりバッテリーの寿命を出来るだけ長くする様な機能等が含まれる。ナビゲーションと連動して目的地に到着する前にEV走行に切り替えることで、次に運転を開始する時に、エンジンの暖機運転と同時にバッテリーへの充電を行うことで、実用上の燃費を上げる制御の高機能化事例がある²⁾。また、GHG排出量低減に直接関連深い高機能化として、転がり抵抗の低減や、部品のコンパクト化および軽量化の様な、機械的な高機能化等がある。

材料や形状は、これらの高機能化を支える重要な役割を果たす。例えば、バッテリーの寿命を延命していくためには、充放電の制御に加えて温度制御や温度と調和した充放電の制御が求められるため、断熱や伝熱の機能を具備する材料や、冷却フィンや中空形状等、形状の自由度を拡張していきたい。また、エンジンやバッテリーは、熱膨張収縮を繰り返すため、出来るだけ少ない材料で疲労特性の優れる材料が求められる。万一の衝撃に備えた衝撃吸収性を有する材料や構造をコンパクトな構造で実現し、車両空間の拡大やホイールベースの最適化などによる走行性能の向上など、安全、快適性、GHG排出量低減のためには、材料や構造による高機能化を進めて行く必要がある。

材料や形状による高機能化の事例として、一体構造で部品点数を減らし、走行性能を向上するアルミニウム合金ダイカストによる一体成形が提案されている²⁾。大型のアルミニウム製品ゆえに、アルミニウム合金材料の使いこなしが、これまで以上に重要視される。アルミニウムによる更なる製品の高機能化を実現するためには、アルミニウムの特徴を活かした材料や形状の自由度を拡張していく研究開発が必要である。アルミニウムの特徴は軽量で、熱伝導率が良く、耐食性に優れることなど多くの長所がある。アルミニウムは、素材に傷が

発生した際に、新生面が露出しても瞬時に緻密な酸化膜が表面に生成し、材料の劣化を防護する。その反面、アルミニウムの酸化膜は、他の材料との複合化や接合を妨げる。また、ダイカストや切削加工の場合、アルミニウムの表面が酸化する前に、型や工具に接触すると直ちに焼付きや凝着を起こし、生産性を阻害する。この様に、アルミニウム合金は、異種材料との接合が困難でありながら、金型や工具と凝着する相反する特徴を有している。また、融点前後のアルミニウム合金は、各種元素や化合物の晶出および析出、また、マクロ組織の形成により、様々な材料特性に変化する。アルミニウム合金の融点前後の高温域における様々な特徴を解明および活用し、材料を高機能化することにより、ものづくりの工程が簡素化され、安全、環境、生産性を高める一途となる。アルミニウムは、他の金属と比べて再溶解時の温度が低い。リサイクル材の活用は、カーボンニュートラルに向けた貢献度が高く、材料選定、製造、製品使用時、リサイクル、廃棄のそれぞれの GHG 排出量低減をライフサイクルリサイクル全体の影響を考えた高機能化、成形性の向上、生産時の良品率の向上、また、生産時の GHG 排出量の低減、リサイクル時に混入する物質の影響調査や活用、リサイクル時の歩留まりや安全性の向上が求められる。

1.5 本研究の目的

本研究の目的は、ライフサイクルにおける GHG の排出量を最小化するために、材料製造時の CO₂ 排出量の低減、軽量、且つ、高機能な製品の創出、材料再生の際の CO₂ 排出量削減をスルーで考えた生産技術を提供する。以上の背景より、本研究の方針を以下の 2 点とした。

<研究方針①>

再生材の活用が確立されている LCA 視点で優位であり、且つ、ボリュームゾーンであるアルミニウム合金ダイカストを省エネルギー化し、残存する生産時の熱エネルギーを製品や工法の付加価値向上に繋げる研究を行う。

<研究方針②>

再生材の活用の難易度が高く、LCA 視点で不利な高延性製品の CO₂ 排出量の原単位の低減を進めるため、新たな工法を開発し、再生材の活用を促進するとともに、更なる高機能製品を提供する研究を行う。

近年、エネルギー自体の CN 化が進められており、材料製造時のエネルギーが大きくてもエネルギー自体が CO₂ フリーであればエネルギーの使用の大小の影響が無くなると言った捉え方をする場合が出てきている。しかし、エネルギーを活用することは、エネルギー源にかかるインフラやメンテナンスなどの影響を考慮する必要がある。再生エネルギー設備の

維持管理や老朽更新の課題は徐々に顕在化してきており、出来る限り少ないエネルギーにしていくことは必要不可欠である。そのため、研究方針としては、省エネルギー化と製品の高機能化の両立を推進する方針とした。

ここで、研究方針の課題を細分化し、各研究方針を2つの課題に分解した。

<研究方針①の課題細分化>

(1)アルミニウム合金ダイカストの省エネルギー化

Fig.1-2 に示した様に、ADC12 ダイカストは、CO₂ 排出量原単位が小さく、また、使用量が多い材料である。このボリュームゾーンの CO₂ 排出量を CN にしていくためのステップ案を Fig.1-5 に示す³⁾。ステップ I として、材料製造時の CO₂ 排出量を見える化し、再計算し、第三者認証を取得することで、原単位を見直すことが可能となる。加工時の CO₂ 排出量の低減のためには、歩留り向上や品質不良の低減、鑄造圧力の低圧化等を継続的に推進し、ステップ II では、中長期的な課題を解決し、更なる研究開発や改善を進める案を示している。特に、ADC12 ダイカストは、製品以外の鑄造用に使用する材料である鑄造方案が、鑄込み重量の約 50 mass%を占めており、歩留りが課題である。歩留り向上、鑄造圧力低減、流動長の短縮を実現するためには、ダイカスト中の湯流れを変える必要がある。そこで、本研究は、湯流れに関する研究を行い、金型表面物性や構造に関する影響を第 2 章で述べる。

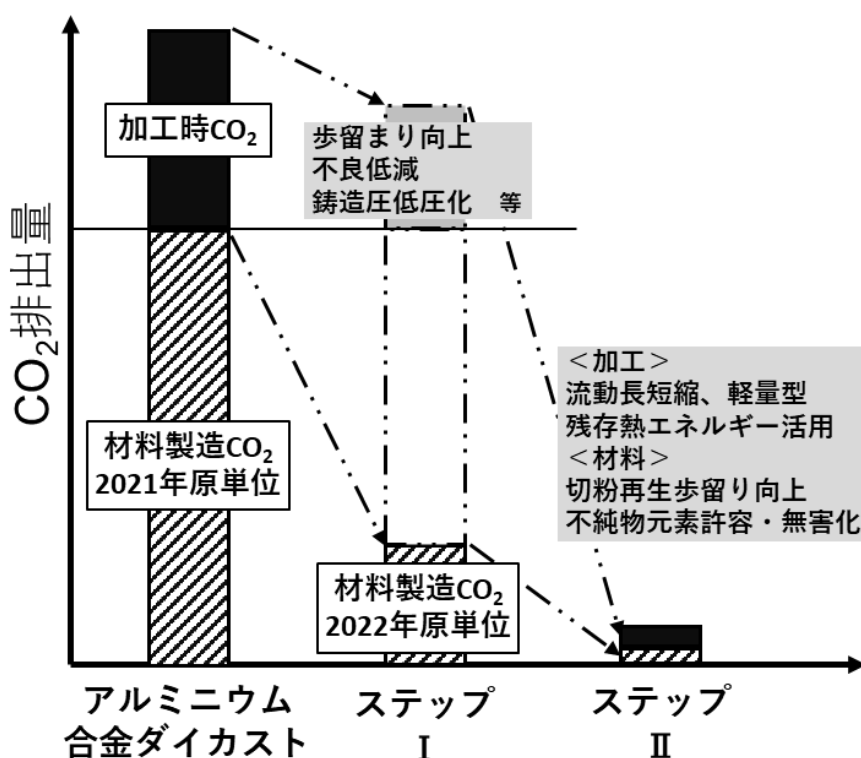


Fig.1-5 ADC12 ダイカストの CO₂ 排出量 CN 化に向けたステップ案³⁾

(2)アルミニウム合金ダイカストのエネルギー活用

アルミニウム合金ダイカストの省エネルギー化を推進する中で、ダイカストの特徴である数十 MPa の casting 圧力は残存する。 casting 時の温度や圧力を有効活用するために、ダイカスト中のアルミニウム合金と金型の間の物質が金型に及ぼす影響を調査し、LCA 視点で GHG 排出量を低減する方法を検討した。そこで、金型の表面処理をダイカストの環境下においてインプロセスで実現する研究を行った。第3章において金型表面のインプロセス軟窒化および炭化の研究について述べる。

また、アルミニウム合金ダイカストの材料に含まれるケイ素は、湯流れ性を確保する上で代表的な主成分である。ケイ素の材料製造時の CO₂ 排出量の原単位は、5~20 kg-CO₂/kg と高く¹⁵⁾、含有量の低減が求められている。または、ケイ素を有効活用し、製品の高機能化することによって、製品使用時の GHG 排出量の低減に貢献できる。そこで、本研究では、 casting 材料の主成分であるケイ素を活用し、炭素を複合化する研究を行った。アルミニウム合金の部品における熱マネジメント性を向上する素材に関する研究を第4章において述べる。

<研究方針②の課題細分化>

(1)アルミニウム合金における高延性製品の casting 化

Fig.1-3 で示した様に、アルミニウム合金の圧延、押出し、鍛造等は耐腐食性や高延性を求められる製品へ適用されることが多く、不純物影響による伸びの低下や腐食を避けるため、新地金の使用比率が高い。また、 casting とその他の工法で異なる点として、 casting 以外の工法においては、素材を溶解し、連続 casting やロールキャスティング等によりビレット、スラブ、ワイヤバー等を作製し、成形の原料を準備する過程を要する点である。この原料の準備段階においても不純物影響による伸びの低下は、原料の欠陥を誘発することがあるため、再生地金の使用を妨げる一因となっている。一方で、展伸材を casting に用いる場合は、湯流れ性や凝固割れ、 casting 等の casting 欠陥の課題から、展伸材の casting における活用は困難であった。そこで、本研究においては、湯流れ性に依存しない casting 方法を考案し、展伸材の casting に関する研究を行い、第5章で考案した casting 方法の研究について述べる。

(2)高延性製品の再生材使用率の向上

再生材に含まれる不純物の代表事例として、鉄分の混入が挙げられる。鉄分が混入したアルミニウム溶湯は、凝固時に鉄が針状に晶出するため、素材の伸びを低下させる。溶解前の選別が大切である。アルミニウム合金ダイカストの高延性材料を使用する自動車の骨格部分に関しては、鉄分の混入を少なくする必要がある、新地金を使用せざる負えない。近年の自動車の電動化シフトにともない、自動車の作り方を変えるようになってきており、ギガキャスト²⁾と呼ぶ、大物一体の高延性アルミニウム合金ダイカストの採

用が報告されている。溶湯からの鉄分や亜鉛の除去方法に関する研究が重要視されている^{23),24)}。そこで、高延性材料に鉄分が混入しても析出を制御して伸びの悪化を無害化する方法に関する研究を第5章で述べる。

これらの目的を達成するために、本論文は以下の構成とした。

第1章 緒論

本研究の背景と課題を明らかにするとともに、目的ならびに意義を述べた。

第2章 アルミニウム合金溶湯とダイカスト金型表面の濡れの制御による生産性の向上と製品の高機能化

一般的な離型剤を用いて、湯流れ時は溶湯温度を下げず、圧力付与時にはキャビティ全体の溶湯へ圧力が効率よく伝播し、その後、溶湯が急速凝固する断熱と伝熱を両立する金型表面の実現を目指し繊維状カーボンとフラーレンの組み合わせの表面処理を施し、その後、アモルファスカーボンに変化する被膜を創出した。被膜の機能を維持し、耐久性を向上する改良を重ね、浸窒化過程において気相生成するアモルファスカーボンとフラーレンの複合被膜である「ナノカーボンハイブリッド被膜」を創出した。この被膜の活用により、品質不良低減に繋がり、部品製造時のCO₂排出量の低減が可能となった。ナノカーボンハイブリッド被膜を創出する過程で、アルミニウム合金ダイカストにおける湯流れ時と鑄造圧力付与時の伝熱性をそれぞれ調査し、金型表面形状や物性について考察を行った。

第3章 アルミニウム合金ダイカスト環境下における炭素や窒素の高温分解を活用した金型表面の炭化および窒化による高機能化

アルミニウム合金ダイカストの金型は、溶損およびヒートクラック等の損耗が激しい。本研究において金型表面の物性、温度、圧力の環境を整えることで、金型を保護する条件があることを見出した。金型の使用環境下において、金型寿命を向上する使い方をするすることで、金型製作時のCO₂排出量低減、金型不具合低減による製品良品率向上や可動率向上、金型修理の低減による生産時のCO₂排出量低減を支えることが可能となる。ダイカスト金型の表面物性や機能を鑄造中に修復させることを実現するため、ダイカスト環境下におけるインプロセス上での軟窒化および炭化の基礎検討を行った。

第4章 アルミニウム合金中の化学反応を活用した部分複合化による高機能化

製品使用時のCO₂排出量を低減するための高機能材料について研究を行った。必要最小

限の部分を高機能化するために部分複合化の検討を行い、リサイクル性や軽量特性を考慮し、アルミニウム合金材料と炭素の複合化の研究を行った。鑄造用の合金成分として主流であるケイ素に着目し、複合界面に SiC を形成する条件を熱力学計算と濡れの考察により明らかにした。アルミニウムへのケイ素の含有量と溶湯温度および炭素繊維との接触時間が、Al-Si 合金/炭素繊維間の濡れや界面反応に及ぼす影響を調査した。複合界面の観察や、熱力学計算による検証を行った。

第5章 アルミニウム合金溶湯の表面張力と凝固計算を活用した型レス鑄造法による高機能製品の作製

材料の選択肢の拡大による材料製造時の CO₂ 排出原単位の低減と型レスによる製品製造時の CO₂ 排出量低減、他の工法では作ることができない中空長尺複雑形状の高機能化による製品使用時の CO₂ 排出量低減等、ライフサイクル全体に寄与する工法の検証を行い、溶湯を引上げながら形状を付与して成形する型レス鑄造法を提案した。型レス鑄造法の基本条件の調査と製品形状の自由度および材質選択肢を拡張させ、部品の高機能化を狙った研究を行った。その結果、一般的には鑄造が困難とされる展伸材を用いて、中空長尺複雑形状の部品作製が可能であることを確認した。また、形状自由度を活かし、自動車部品の骨格部分の高機能化や、クラッシュボックスの高機能化に関する研究を行った。

第6章 アルミニウム合金への鉄分混入を許容する Al-Si-Fe-Mn 系の高温析出による材料製造時の CO₂ 原単位の低減と熱処理レス化

自動車エンジンのシリンダヘッド等に使用される AC2B や、ダイカスト高延性材の再生材使用率を向上するために、再生材に含まれる不純物元素の代表例である鉄の混入による伸びの低下や製品使用時の自然時効による硬さ変化等の無害化について、鑄造後の高温領域で Al-Si-Fe-Mn 系の析出物を優先的に析出させる研究を行った。AC2B における 400°C 以上の高温領域での析出物の研究を行い、その知見を活用し、高延性アルミニウム合金ダイカストへ応用した。再生材率向上に向け、鉄分の許容に関する研究を行った。

第7章 結論

本論文の全体を総括し、得られた成果に関する結論ならびに今後の課題について述べた。

参考文献

- 1) Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, **95** [6] pp.281-286 (2023).
- 2) Toyota Motor Corporation, *Sustainability Data Book*, pp.18-26 Oct. (2023).
- 3) Y. Furukawa, *SOKEIZAI, Japan*, **63** [7] pp.10-15 (2022).
- 4) S. Aoki, *Japan Light Metal Association*, **63** [7] pp.260-270 (2013).
- 5) 一般社団法人日本アルミニウム協会, アルミニウム VISION 2050, Sep. (2020).
- 6) LCA 日本フォーラム LCA/DB 委員会, LCA 日本フォーラム「インベントリデータベース動向調査報告書」, Mar. (2013).
- 7) NIPPON STEEL Corp., 季刊 新日鉄住金, **20** pp.26-33 Dec. (2017).
- 8) H. Nakae, T. Kanno and M. Kawasaki, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, **68** [4] pp.348-353 (1996).
- 9) Y. Yamaguchi, 産学官連携ジャーナル, **15** [4] pp.16-18 (2019).
- 10) T. Kamo, 廃棄物資源循環学会誌, **29** [2] pp.133-141 (2018).
- 11) I. Matsuoka and H. Kanbe, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, **95** [3] pp.146-153 (2023).
- 12) Y. Furukawa, *Korea Foundry Eng. Soc., Korea, Summer Casting Industry Transformation Competition, Proc.* pp. 25-55 Jul. (2023).
- 13) Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, **95** [9] pp.54-55 (2023).
- 14) Y. Furukawa, *Japan Diecasting Association, Japan*, 第 68 回ダイカスト技術交流会, テキスト, pp.31-43 Jul. (2023).
- 15) Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, アルミニウム鑄造講座 I, 講義 1, Aug. (2023).
- 16) Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, アルミニウム鑄造講座 II, 講義 1, Sep. (2023).
- 17) Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, アルミニウム鑄造講座 III, 講義 1, Oct. (2023).
- 18) 公益社団法人 日本鑄造工学会編, 図解 鑄造用語辞典 p.145 Aug. (2012).
- 19) H. Enomoto, *Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **66** [11] pp.513-524 (2019).
- 20) 株式会社 NTT データ ザムテクノロジーズ, Press Release, 金属 3D プリンター使用時に
出るくずを約 100%再利用する新たな手法を確立, Oct. (2023).
- 21) Y. Furukawa, T. Tomita and K. Nishioka, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 181 回全国講演大会 (近畿大学) 講演概要集, May 21, Osaka, Japan, p.103 (2023).
- 22) J. Nakazawa, S. Tamura and Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 182 回全国講演大会 (ビッグパレット福島) 講演概要集, Oct. 22, Fukushima, Japan, P.82 (2023).
- 23) T. Minoura, J. Yaokawa, Y. Aoki, Y. Iwata, Y. Furukawa, T. Tomita, Y. Inuki and R. Tsutsui, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 182 回全国講演大会 (郡山) 講演概要集 81, Oct., Koriyama, Japan, p.80 (2023).
- 24) K. Hibi, H. Kawahara, J. Yaokawa, Y. Furukawa, T. Tomita, Y. Inuki and R. Tsutsui, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 182 回全国講演大会 (郡山) 講演概要集 82, Oct., Koriyama, Japan, p.81 (2023).

第2章 アルミニウム合金溶湯とダイカスト金型表面の

濡れの制御による生産性の向上と製品の高機能化

2.1 はじめに

アルミニウム合金ダイカストの自動車部品は、各種ケースやカバー類から始まった。その後、求められる機能が増え、燃料を供給するデリバリパイプ、多くの機能が求められるエンジブロック、衝突要件や高い疲労強度が求められる足回り部品への適用が一般化した。近年では、熱マネージメントの機能が求められる電池ケース、耐食性や衝突要件が求められる車体ボデー部品が生産されている。それぞれの部品において、難易度が異なり、素材の選定、方案設計、射出条件、金型設計、離型剤の選定や塗布方法が発展してきた。難易度が高い部品の事例として、複雑な油路や水路を具備するモータケースや、トランスミッション用のバルブボディ等がある。特にバルブボディの複雑な油路に異物が混入すると、走行に直接的な影響を及ぼすため、徹底した異物混入防止措置が行われている。バルブボディをダイカストで生産した後、次工程の加工において粗材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場合がある。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チル層や、キャビティに溶湯が触れて瞬時に凝固した後に、断続的に流入してきた溶湯が、初期の凝固層と結合していない等の一因がある¹⁾。一方で、鋳物表面部のチル層は、内部の一般組織よりも機械的特性が優れることが知られている^{2,4)}。しかし、キャビティに溶湯が流入する前に、プランジャースリーブ内でチル層が発生すると製品に巻き込まれ機械的特性が悪化することや、鋳造圧力の伝播を阻害することがある⁵⁻⁸⁾。スリーブ内におけるチル層の発生を抑制する方法として、粉体潤滑剤の適用がある^{9,10)}。また、スリーブの断熱から発展し、キャビティに粉体離型剤を適用することで鋳肌品質を向上させる方法が報告されている¹¹⁾。スクイズ鋳造法における研究では、粉体離型剤をキャビティに薄く均一に塗布するために静電塗布を用いることで、鋳造圧力が低い場合は断熱し、90 MPa の高い鋳造圧力を与えると粉体皮膜を溶湯が通過し、キャビティに接することにより伝熱が促進する報告がされている¹²⁾。これにより、鋳物の内部品質の向上が期待できる。しかし、条件によっては、鋳物表面への粉体離型剤が固着することや、粉体離型剤がキャビティに残存して部分的な断熱となってしまうことがあるため、粉体離型剤の取扱いや、鋳造条件の管理、金型の維持管理を的確に行う必要がある。一般的な水性離型剤や油性離型剤を用いて、湯流れ時は溶湯温度を下げず、溶湯への圧力付与時には、キャビティ全体の溶湯へ圧力が効率よく伝播し、その後、溶湯が急速凝固する様な、断熱と伝熱を両立する金型表面が望まれている。実現すると、溶湯温度を下げることで溶解時の GHG 排出量が減少する。また、溶湯温度が下がると金型への熱衝撃や金型との反応が抑制され、金型寿命が向上する。断熱されたキャビティにおいては溶湯への圧力伝播が良くなり、鋳造圧力を下げることが可能となる。その結果、ダイカストマシンのダウンサイジングや金型のコンパクト化、また、ダイカストマシンの稼働時における CO₂ 排出量の低減が期待できる。更に、これまでに生産が困難であった大物薄肉の製品の鋳造が可能になる。この様に、鋳造時の金型表面における断熱特性と伝熱特性の使い分けは、波

及的な効果が期待される。

離型剤は、様々な役割や種類があるため¹³⁾、離型剤の特徴を考慮した金型表面の断熱特性と伝熱特性の使い分けを具現化していく必要がある。離型剤の分類を Table 2-1 に示す。ダイカストは、毎ショット離型剤を塗布し、金型表面に数 μm の離型膜を施す。離型膜は、ダイカストの高速高圧の条件によって鋳物に転写されることが一般的であり、金型表面や周辺に離型剤が残存、あるいは堆積しない水溶性離型剤か油性離型剤が用いられることが多い。本研究では、一般的な水性離型剤や油性離型剤を用いて、湯流れ時は溶湯温度を下げず、溶湯への圧力付与時には、キャビティ全体の溶湯へ圧力が効率よく伝播し、その後、溶湯が急速凝固する様な、断熱と伝熱を両立する金型表面を実現するために、まずは断熱系の離型剤が有する機能を金型表面への表面処理で補うことを検討した。断熱系離型剤の成分はタルク、マイカ、黒鉛、BN（窒化ほう素）、ワックス、樹脂がある¹³⁾。その中で、金型表面処理として用いるには金型の主成分である鉄との反応性を有する黒鉛をベースに検討し、カーボン系の金型表面処理の研究を行った。

Table 2-1 離型剤の分類¹³⁾

種類		主要な成分	分散媒体	希釈倍率	特徴
水溶性離型剤	一般ダイカスト用	鉱油、合成油、植物油、ワックス、シリコーン油、乳化剤、水等	水	0～数百倍	<ul style="list-style-type: none"> ・金型表面の抜熱が可能 ・火災リスクの低減 ・離型被膜の薄膜化が容易
	鋳肌へ直接塗装等を施すダイカスト用	鉱油、合成油、植物油、ワックス、乳化剤、水等	水	0～100倍	<ul style="list-style-type: none"> ・水残りおよび低温付着性の課題
油性離型剤	一般ダイカスト用	鉱油、合成油、植物油、シリコーン油等	油	0	<ul style="list-style-type: none"> ・付着性が良い ・金型表面の防錆
	鋳肌へ直接塗装等を施すダイカスト用	鉱油、合成油、植物油等	油	0	<ul style="list-style-type: none"> ・離型剤保管時の成分安定性 ・静電塗布が可能 ・ガス発生性の課題
断熱系離型剤	粉体	タルク、マイカ、黒鉛、BN（窒化ほう素）、ワックス、樹脂等	なし	0	<ul style="list-style-type: none"> ・湯回り性が良い ・耐焼付き性が良い ・静電塗布が可能
	懸濁分散	タルク、マイカ、黒鉛、BN（窒化ほう素）等	水	0～40倍	<ul style="list-style-type: none"> ・金型への堆積の課題
			油	0	<ul style="list-style-type: none"> ・潤滑性が悪い
その他	無機塩	水溶性無機塩、水等	水	40～80倍	<ul style="list-style-type: none"> ・ガス発生しない ・火災リスクの低減 ・潤滑および離型性の課題 ・水残りの課題 ・周辺設備等の腐食および堆積の課題
	油水溶性	鉱油、合成油、植物油、乳化剤、水等	水あるいは油	0～40倍	<ul style="list-style-type: none"> ・希釈液を選ばない ・水残りの課題 ・ガス発生性の課題

2.2 カーボン系コーティングによるアルミニウム合金ダイカストの 溶湯と金型表面間の断熱と伝熱の両立

2.2.1 緒言

アルミニウム合金ダイカストにおいて、湯流れ時は溶湯と金型表面を断熱し、鑄造圧力付与時には、溶湯の熱を金型に伝熱させる様にするためには、金型表面に薄膜の断熱層が必要となる。薄膜の断熱層を設けるためには、熱伝導率の低い材料を用いて、厚い被膜にすることで、断熱は可能であるが、鑄造圧力付与時の伝熱性を阻害する。そこで本研究では、「濡れ」に着目した。固体表面における濡れ性については、1805年に平滑面における濡れについて発表された Young の研究に始まった¹⁴⁾。凹凸を考慮し、凹部まで液体が濡れると考えると Wenzel により提案されたモデルや、撥水性を高める条件の一つとして表面構造の空隙に空気をトラップすることを考慮した Cassie-Baxter のモデルがある¹⁵⁾、¹⁶⁾。

アルミニウム合金ダイカストは、溶湯がキャビティへ高速充填されるため、流動中は金型表面の微細な凹凸内部まで溶湯が侵入しづらい。充填完了後、高圧がかかることによって凹凸部の凹部まで溶湯が充填されると考えられる。これをモデルで表すと Fig.2-1¹⁾のように、(a)湯流れ時は Cassie-Baxter のモデル、(b)加圧下状態で凝固開始時は Wenzel のモデル、(c)凝固完了時はアルミニウム合金が収縮し、再び Cassie-Baxter のモデルに近い形で上部の液体が固体状態に変化した形をとり、本研究の断熱と伝熱を両立する金型表面のコンセプトが実現される。

金型表面への凹凸が粗すぎると凹部にアルミニウムが差し込み、鑄物表面が損傷するかじり不良を誘発する。金型の表面粗さの概要を検討した。アルミニウム合金ダイカストの一般的な肉厚を 1.5mm 以上を前提として、その縮代¹⁷⁾より、表面粗さ限界を R_a で 3.2 μm 以下とした。また、金型表面への凹凸形状の付与方法については、エッチング、レーザー加工、溶射等の方法があるが、環境や形状安定性、コストの観点からショットブラストを選定した。

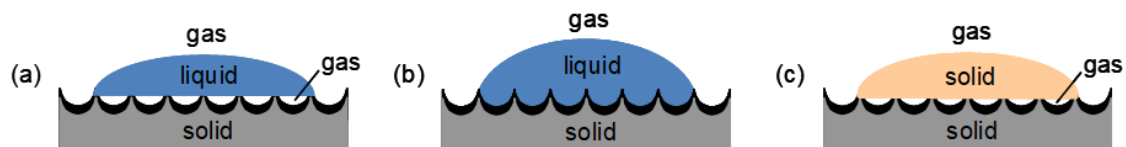


Fig.2-1 金型表面と溶湯間の濡れモデル¹⁾

(a)湯流れ時のモデル¹⁶⁾、(b)加圧下状態における凝固開始時のモデル¹⁵⁾、(c)凝固完了時のモデル¹⁶⁾

2.2.2 炭素の種類と耐久性の基礎調査

2.2.2.1 湯流れ性の評価

金型表面粗さと炭素の種類による湯流れ性の評価を実施した。実験装置の模式図を Fig.2-2¹⁾に示す。実験装置は ADC12 溶湯を 650 °C に保持した電気炉と 200×200×t30 mm の SKD61 製の模擬金型から構成した。湯流れ性の評価は、Fig.2-1¹⁾の湯流れ時のモデル¹⁶⁾に従い、金型表面に凹凸形状の水準を変えることで溶湯と金型表面の間に空気層の違いを与えた。また、アルミニウム合金ダイカストの潤滑剤や離型剤で古くから使用される炭素を異なる凹凸を有する金型表面に塗布し、炭素の種類による物性上の濡れ性の水準を振り、異なる湯流れ性を持つ金型表面の試料として準備した。異なる湯流れ性の模擬金型を 20° 傾け、湯流れのための勾配を設けた。実験方法は、溶湯 265 g を柄杓（ひしゃく）ですくい、模擬金型の傾斜上部の溶湯滴下ポイントより 50 mm 上方から注湯した。溶解炉から模擬金型上に溶湯を注湯開始するまでに要する時間は 2.3 sec であり、ビデオ撮影により計測した。金型表面を赤外線サーモカメラで撮影し、湯流れ直後の金型表面への伝熱状態を調査した。湯流れ評価は、流れ方を Fig.2-3¹⁾のように 4 段階に分け、0 (Worse) から 3 (Good) までの点数を付与し、3 回の鑄込みによる点数の合計を湯流れ指数として定義し、評価した。赤外線サーモカメラの赤外画像で撮像後、金型表面の注湯開始部分 (drop point) を接触式温度測定器で測温した結果、湯流れ直後の金型表面温度は、湯流れ指数が 3 点以下のものは、いずれも 75~83 °C、5~7 点のものは、62~70 °C、8 点以上のもは 50 °C 以下であり、湯流れ時の伝熱と湯流れ性の関係が認められた。

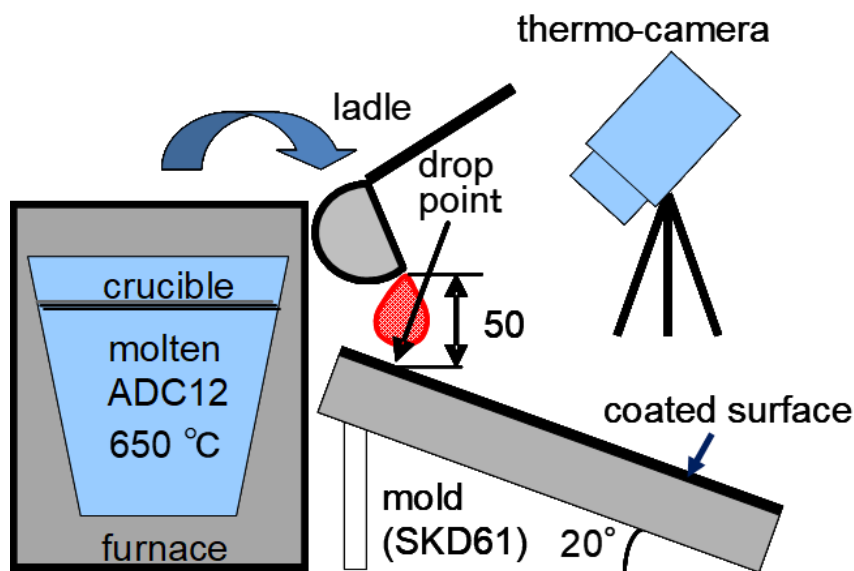


Fig.2-2 湯流れ性評価の実験装置の模式図¹⁾

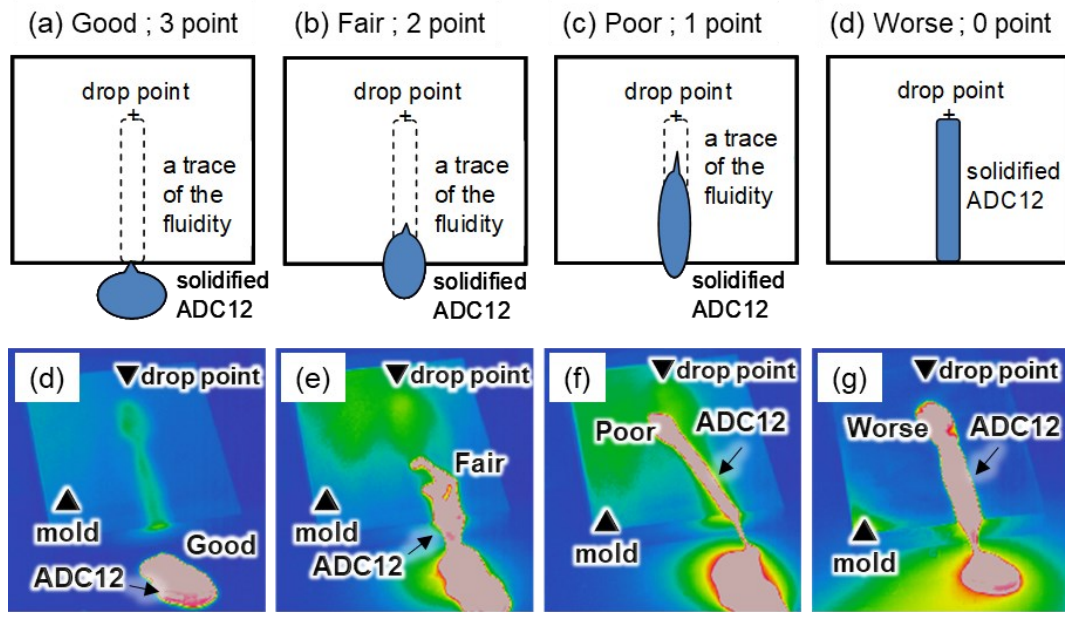


Fig.2-3 湯流れ性評価の模式図、(a), (b), (c), (d) 湯流れ指数のランク毎の模式図、(d), (e), (f), (g) 湯流れ試験時のサーモカメラ画像¹⁾

炭素の種類選定は、黒鉛系塗型材や離型剤等の液状に調合された炭素、鉛筆等の固形状に成形された炭素類、各種黒鉛粉末、ナノカーボン粉末類等の様々な炭素類を金型表面に塗布し、事前に予備実験を行った。溶湯との接触時の安全性、ガス化による環境影響、密着性、金型形状への被覆追従性、コスト等を検証した。その結果、フラーレン粉末を布に付着させ、金型表面にその布を手で擦り付けることで、フラーレンが金型表面を被覆できることを見出した^{18),19)}。フラーレンは、バインダー等が無くても鏡面の金型表面の微細な凹凸に入り、ダイカストの環境で使用できることを確認し、本実験条件としてフラーレン(F)を選定した。使用したフラーレンは、60wt%-C₆₀ フラーレン、25wt%-C₇₀ フラーレン、13wt%-C₆₀/C₇₀ フレライトが主成分であり、不純物としてトリメチルベンゼンが含まれる。F以外の炭素は単体の繊維や粒子では、金型表面を密着状態で被覆させることが出来なかった。そこで各種表面処理方法を検討した。金型母材の機械的特性を維持するために 600 °C以下の処理温度を前提として炭素系の表面処理方法を検討した。まず、PVD 法による DLC 被膜は、摩擦係数が低く様々な摺動部材に一般的に適用されており、大型の金型や、表面粗さが粗い金型への適用は困難と思われるが、部分的な適用の可能性を考慮し、実験条件に加えた。次に、新たな金型表面処理として開発された、化学気相法を用い、ガス浸硫窒化時にアセチレンガスを付与して繊維状カーボンを生成する方法^{20),21)} (CまたはC被膜とする。)を検討した。この方法における処理条件の概略および被膜の断面を Fig.2-4 に示す。Fig.2-4(a)に生成条件の概要を示す。金型の大きさや炉のサイズにより昇温速度、保持時間、ガス流量が異なるため、代表的な処理パターンの概略を示した。昇温過程でNH₃、H₂S、C₂H₂ガスを導入し、約480 °Cまで炉内を昇温する。その後、H₂Sガスを停止し、NH₃とC₂H₂を約30 min付与した後、NH₃のみ付与し5 h以上保持する。その後、炉内においてN₂雰囲気中で30 min以上冷却

をする方法である。この処理により、金型母材に窒化と繊維状カーボンが同時に生成され、他の炭素塗布方法とは異なり、気相からのグラファイト成長により、密着性が優れる炭素系の表面処理である。昇温保持の温度を 480 °Cより上げていくとカーボンナノチューブ等の結晶性のある炭素繊維が生成され易くなる。C の構成を示す断面 SEM 像を Fig.2-4(b)に示す。繊維状のカーボン被膜の厚さが 20~40 μm で、繊維の直径は約 100 nm (φ50~200 nm) の構成である。炭素種類事前選定時の評価においてアルミニウム合金ダイカストの環境下で C 層の上部が欠落し、厚さが 0~10 μm となった。欠落防止措置のため、炭素粒子の G や F を加え、CG および CF^{22), 23)}を条件に加えた。なお、Fig.2-4(b)の繊維状カーボンの凹部の鱗片状黒鉛 (グラファイト : G) は、CG の塗布条件検討時に C に G を塗布した時の断面 SEM 像である。

CF の概要を Fig.2-5 に示す。Fig.2-5(a)の C に F を布で擦り付けた(b)は、C の凹部へ捕獲され、表面が平滑になる。この状態でダイカストを行うと Fig.2-5(c)の様に緻密になり、C 層上部の欠落が防止できる。

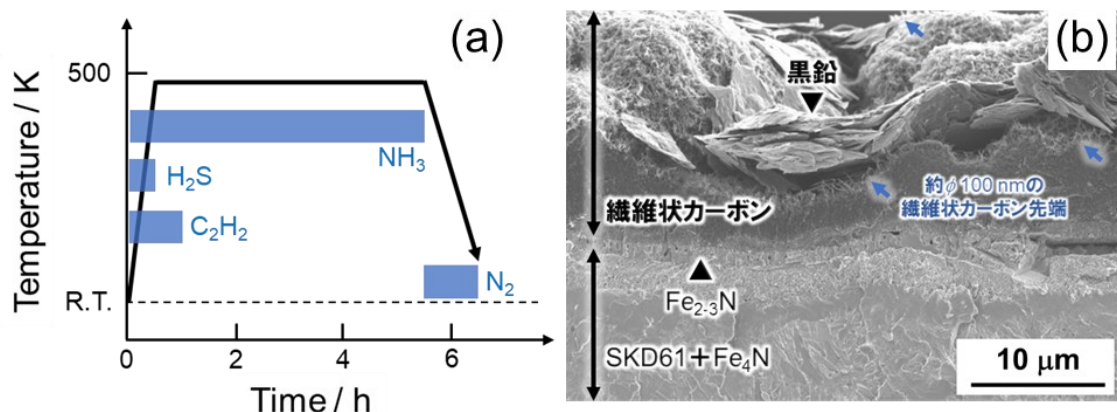


Fig.2-4 繊維状カーボン(C)の概要、(a)繊維状カーボン(C)被膜の生成条件概要、(b)SKD61 基材に繊維状カーボン(C)を生成した試料の破断面 SEM 像

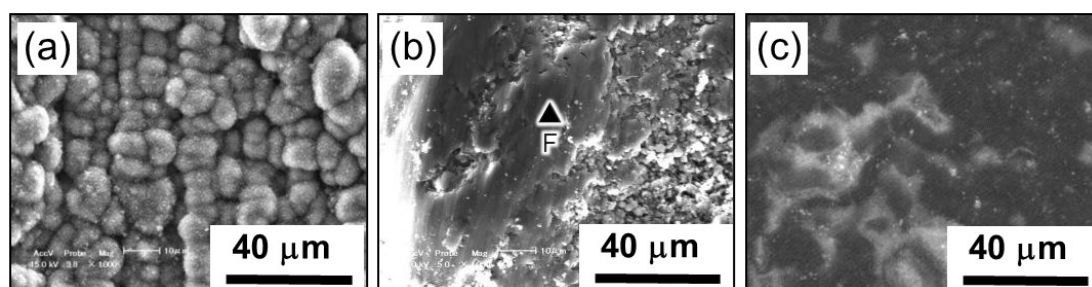


Fig.2-5 CF 被膜の概要 (表面 SEM 像)、(a)フラーレン塗布前の C 表面、(b)C 表面にフラーレン粉末を布で擦り付けた直後の表面 (CF 被膜)、(c) casting 後の CF 被膜表面

実験に使用した模擬金型の表面粗さ、炭素の種類および試料の表記を評価結果と共に Fig.2-6¹⁾に示す。金型の表面粗さは、各種炭素を塗布する前に計測した値である。SKD61 材の表面の粗さを変えた金型を、それぞれ、SKD₁₀、SKD₁₅、SKD₃₀ の記号とし、金型表面に炭素被膜を加えた試料を準備した。炭素被膜の種類と湯流れ性試験を 3 回実施した結果を Fig.2-6¹⁾ (metal flow index) に示す。いずれの炭素種においても鏡面では湯流れが悪く、炭素種によらず $R_a = 1.5 \mu\text{m}$ 以上で良好な結果を示した。

F は鏡面であっても湯流れ性を改善する効果が認められた。F は種類によるが直径が約 0.7 nm で細かく、F 粉末を固める際に成形性が良い²⁴⁾。また、熱伝導率が 0.4 W/mK と言われている²⁵⁾。また F は 400 °C で分解が始まり、CO、CO₂ となって気化する特徴があり、他の種の炭素と比べて酸化しやすいことが知られている^{26), 27)}。F の内、C₆₀ フラーレンは 300 °C、C₇₀ フラーレンは 350 °C の不活性雰囲気において昇華すると言われている²⁸⁾。鏡面状態の金型表面に密着した F は、溶湯が触れると炭素による低濡れと凝集して被膜化しているフラーレンの一部が酸化あるいは昇華をする可能性があるが、湯流れ性試験の結果から金型表面は 100 °C 以下であり、サーモカメラでは計測できない極表面の一部が酸化あるいは昇華する可能性はあるものの、見かけ上は変化が認められなかった。そのため、F が鏡面であっても本実験条件下における湯流れ性が良い理由は、F の低い熱伝導率と炭素と溶融アルミニウムの濡れの影響と推察する。

$R_a = 1.5 \mu\text{m}$ 以上の条件で比較すると CG と CF が最も良い結果となった。C の被膜厚さは 20 μm 以上あり、模擬金型に付与した粗さよりも粗いため、被膜の断熱効果が影響していると思われる。C 単体では若干湯流れ性が劣るのは、湯流れ時のファイバーへの溶湯の差し込み等による引っ掛かりの影響であると、湯流れ試験時の溶湯挙動の観察から推測するが、C の表面を G や F が覆うと、空気層が増え、より一層断熱効果が高くなるとともに、ファイバーへの溶湯の差し込みが軽減されることによるものと考えられる。

surface coating	roughness	symbol	metal flow index		
without coating	$R_a < 1.0$	SKD ₁₀	3	6	9
	1.5	SKD ₁₅			
	3.0	SKD ₃₀			
graphite	1.5	G15			
	3.0	G30			
fullerene	<1.0	F10			
	1.5	F15			
	3.0	F30			
carbon nanofiber	1.5	C15			
	3.0	C30			
diamond like carbon	<1.0	DLC10			
CG	1.5	CG15			
	3.0	CG30			
CF	1.5	CF15			
	3.0	CF30			
DLC+F	<1.0	DF10			

Fig.2-6 炭素被膜の種類と湯流れ性試験を 3 回実施した時の湯流れ指数の合計比較¹⁾

2.2.2.2 離型抵抗と耐久性

離型抵抗および被膜耐久性基礎調査用の装置を Fig.2-7¹⁾に示す。アルミニウム合金の溶解には、Fig2-2¹⁾と同じ電気炉および模擬金型を用い、金型表面に炭素種を付着させ、その上に内径 $\phi 80$ mmのリング状の外型を乗せ、リング内に溶湯を注湯し、40s凝固させる。鋳物上部に9.8kgの錘を乗せ、錘および鋳物、外型を同時に引張り、移動開始の力を離型力とした。装置の保護のために、引張り力の限界値を20kgfとし、ハリツキと判定する^{29),30)}。この装置は、Lub テスター³¹⁾という名称で一般化され、離型剤や金型表面処理用の評価方法として鋳造産業や副資材産業で活用されている³²⁾。近年、更なる改良が加えられ発展し続けている³³⁾。なお、今回の評価においては、離型剤は使用せずに実施した。溶解炉から650℃のADC12溶湯480gを柄杓ですくい、リング内に注湯し、連続鋳込みの評価を行った。

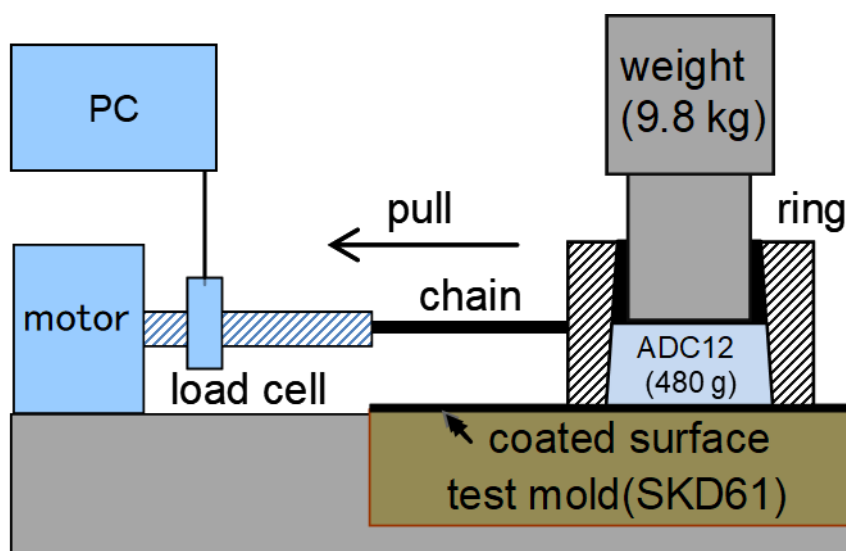


Fig.2-7 離型抵抗および被膜耐久性の基礎調査用装置の概要¹⁾

離型抵抗および被膜耐久性の調査結果を Fig.2-8¹⁾に示す。G15は、2ショットで張り付いた。G15、F15、C15は、いずれも剥離試験回数が少ない間は、約6Nと一定の剥離抵抗(荷重)を示すが、試験回数が増えると急激に剥離抵抗が大きくなる。F15は17ショット、C15は40ショットの耐久性を示した。図示していないが、C15にGを塗布したCG15はC15と同じ40ショットの耐久性となった。C15とFを組み合わせたCF15は、100ショット以上ハリツキが発生しない高い耐久性を示した。なお、溶湯の保持容量の都合上、30ショット注湯した後、インゴットを追加溶解し、約1時間待機する。C15、CG15、CF15の様に30ショット以上の耐久性を示した試験においては、30ショット経過した後、放冷する。30ショット連続で鋳込みを行うことで模擬金型内部の熱電対(鋳込み面から模擬金型内部の深さ2mmの位置)の温度は約380℃まで上昇した。

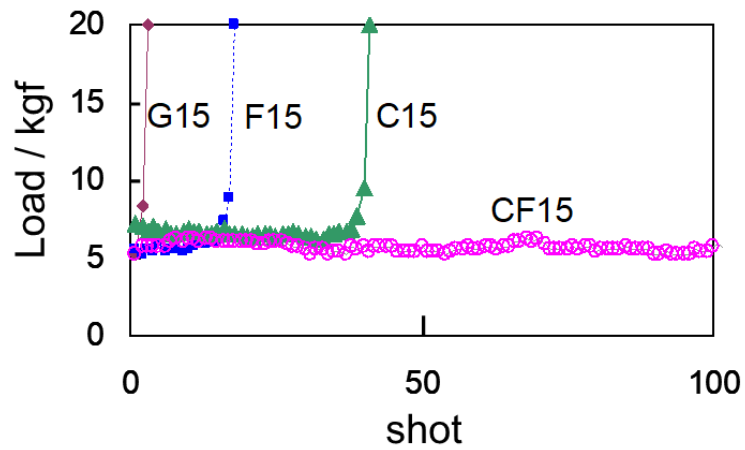


Fig.2-8 離型抵抗および被膜耐久性試験結果¹⁾

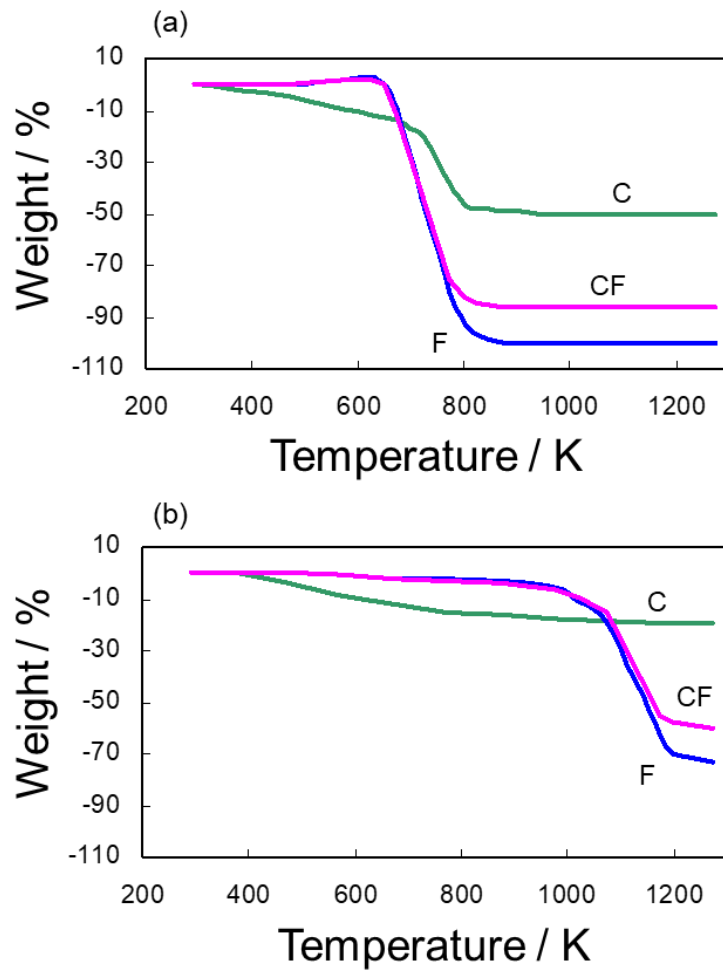


Fig.2-9 各炭素種の示差熱分析によるTG曲線¹⁾

(a) 大気雰囲気下のTG、(b)窒素雰囲気下のTG

CF15 の耐熱性を確認するため C、F、CF の示差熱分析を行った。示差熱分析は大気雰囲気中、窒素雰囲気中で行った。温度に対する TG を Fig.2-9¹⁾に示す。

大気雰囲気中において C は温度上昇とともに重量減少し、400~600 °C (673~873 K) で急激に消失する。ただし、50wt%の減少に留まった。C 被膜は、窒化層を介して金型母材と結合しており、被膜の表層を削ぎ落して検体を採取したため、窒化物等が混入することや、化学気相法による C 被膜生成時の触媒となる金型母材中の鉄が、繊維状カーボンの表層に残存していたため、600 °C (873 K) 以下で熱分解しない成分が残存していたと思われる。

一方、F および CF は、いずれも 400 °C (673 K) までは重量減少が認められ無いが、C と同様に 400 °C (673 K) を境に急激に重量減少する。これは、前述した F の高温酸化温度を明らかにした従来文献と一致した結果を示した²⁶⁻²⁸⁾。本実験において模擬金型内部の最高到達温度が 380 °C を示したことから、鋳物と被膜の接触面の温度は 400 °C を超え、F が酸化する温度領域に到達しているものと思われる。鋳造後、鋳物と模擬金型表面の間は空気から遮断された状態で徐冷され、その後、離型抵抗の測定になるため、被膜の表層は 400 °C 以上の酸化雰囲気さらされていない。また、今回の分析結果から 400 °C 以下において、F により C の高温劣化を抑制する作用がある可能性が認められた。

不活性雰囲気において F は、900 °C (1173 K) まで分解されずに安定することが知られている²⁸⁾。窒素雰囲気中における TG は、C では、温度上昇とともに、緩やかに重量減少する。一方、F および CF は、いずれも 650 °C (923 K) まで C よりも重量減少の割合は少ない。大気中と同様に F による C 保護作用の可能性が見い出せる。本実験において、被膜耐久性が C と比べて、CF が優れていたのは、F による C 保護作用による影響と考察する。以上の結果から、ダイカストにおいて CF 被膜を活用するためには、キャビティ充填時の湯温を 650 °C 以下とし、キャビティ内にある酸素を酸化速度の速いアルミニウムが奪いながら充填させることでキャビティ内を無酸化雰囲気にし、離型時の金型表面温度を 400 °C 未満にすることで、CF 被膜の高温劣化は防止できると考えられる。

2.2.3 ダイカスト実鋳込み試験

離型抵抗と耐久性が優れた CF15 についてダイカストの実鋳込み試験を行った。実鋳込みで使用した金型の外観と評価用の鋳抜きピン写真を Fig.2-10 に示す。CF 被膜を大気雰囲気中で 400 °C 以下に保つため、ピンの内部に水冷用の内部冷却回路を設け、往復管による冷却を行った。図示していないが、ピン内部に $\phi 1.1$ mm の熱電対設置用の穴を空け、先端から 3 mm の位置の温度を計測した。 $\phi 16.6$ mm のピン先端部に CF15 の処理を施し、CF の非酸化雰囲気での劣化開始温度 650 °C より低い 640 °C の ADC12 溶湯を用い、鋳造圧力 50 MPa で 100 ショットの鋳造を型締め力 135 t のダイカストマシンにて鋳造した。なお、CF 被膜の挙動を調査するため離型剤は塗布していない。

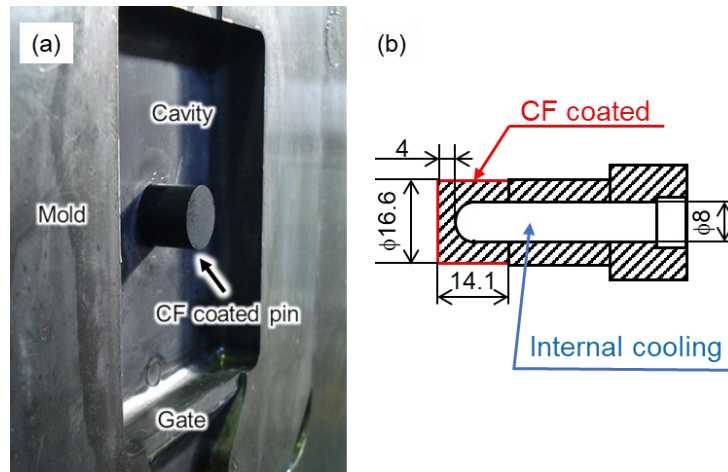


Fig.2-10 ダイカスト実铸込み試験用金型

(a)金型キャビティ表面の写真、(b)铸抜きピンの断面模式図

铸造前後の铸抜きピンの表面および断面の SEM 像および断面 EPMA 分析の結果を Fig.2-11¹⁾に示す。铸造前後で比較すると表面、断面ともに铸造前の CF 被膜表面(a)および断面(b)には白色の矢印で示した空隙が認められる。一方、铸造後の CF 被膜表面(d)と断面(e)には空隙が比較的少ない。铸造後に CF 被膜が緻密になっていることが確認された。また、被膜の厚さに変化が無く、本実験条件下において、アルミニウム合金ダイカストにおける CF 被膜の耐久性が確認された。断面 EPMA 分析の結果、铸造後の CF 被膜下部の金型母材側に炭素が多く分布している。この現象は C 単体では認められなかった。C の場合、CF に比べて密度が低く、離型剤を付与していない本実験のダイカスト条件下においては早期にアルミニウムが被膜間に侵入し被膜が欠落した。ダイカスト環境下で CF 被膜が緻密化する理由を調べるために、Fig.2-11¹⁾(a)および(d)のラマン分光分析による調査を行った。表面 SEM の黒色部位と灰色部位の 2 箇所を選定し分析した結果を Fig.2-12¹⁾に示す。黒色部位は、いずれも G バンドのピークがアモルファス状態を示す領域であった。一方、灰色の部位を分析した結果、異なる構成であることを確認した。

铸造前は、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレンが主体の構成であるが、铸造後はフラーレンの波形が認められず G バンドピークがアモルファスカーボンを示す 1339 cm^{-1} および 1599 cm^{-1} のブロードなピークを示した。フラーレンが消失した可能性も考えられる。しかし、Fig.2-11 より铸造後の CF が緻密化されていることから、繰り返しの铸造により、密閉状態の環境下における加熱と加圧を繰り返し C と F が緻密なアモルファスカーボンに変化していったものと考えられる。そこで、次節にてアルミニウム合金ダイカストの環境におけるフラーレンの挙動について考察する。

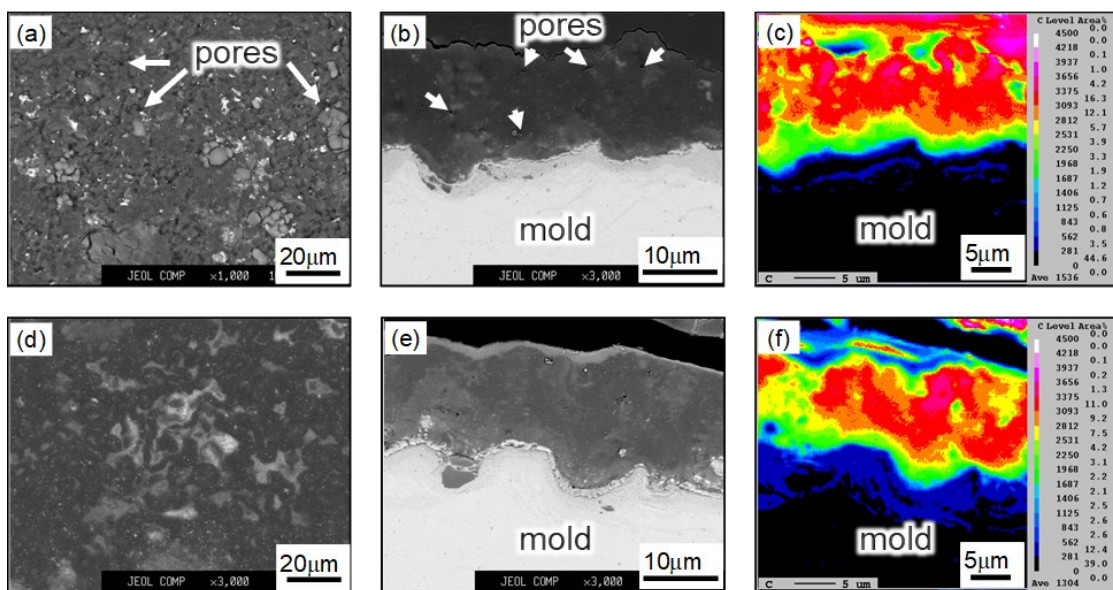


Fig.2-11 鋳抜きピンの表面および断面のSEM像および断面EPMA分析の結果¹⁾

(a), (b), (c)鋳造前のCF被膜、(d), (e), (f)鋳造後のCF被膜、(a), (d)CF被膜表面SEM像、(b), (e)CF被膜断面SEM像、(c), (f)CF被膜断面EPMA (C-K α)

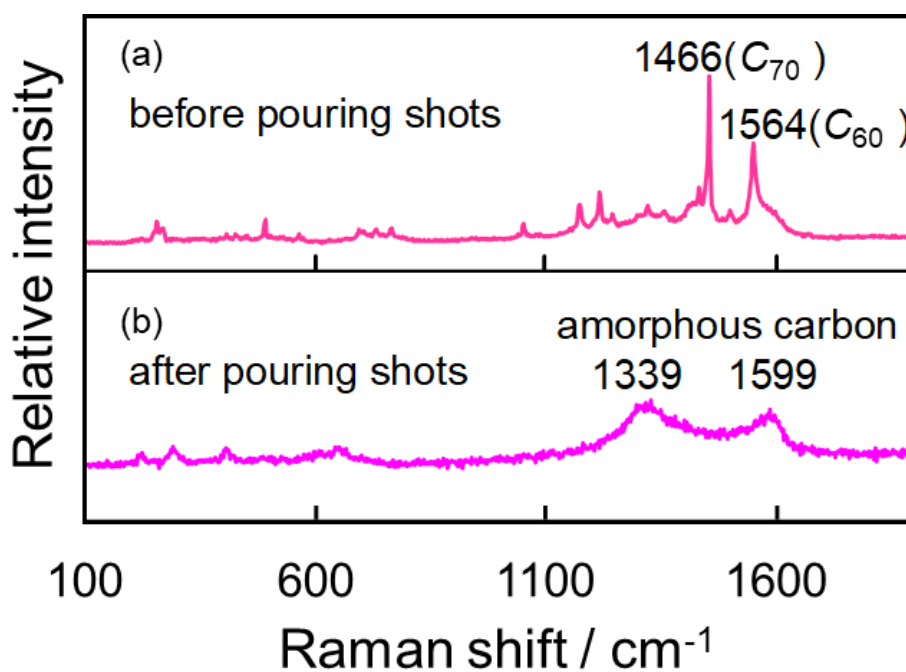


Fig.2-12 鋳造前後のCF被膜のラマン分光分析結果¹⁾

2.2.4 アルミニウム合金ダイカストの環境下におけるフラーレンの挙動

不活性雰囲気下における C_{60} フラーレンおよび C_{70} フラーレンは、それぞれ、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で昇華すると報告されている²⁸⁾。アルミニウム合金ダイカストにおいては、キャビティ内に飛散した溶湯がキャビティ内の酸素をアルミニウム溶湯が瞬時に奪いながら充填され、その後、アルミニウム合金によって金型表面は密閉加熱される。金型表面にフラーレン(F)が存在していた場合、溶湯の熱により密閉されたまま昇華しようとするが、 50 MPa の圧力下のため、昇華温度は高い側にシフトすると考えられる。アルミニウムが凝固すると casting 圧力の伝播が無くなり、フラーレン(F)が昇華する環境が整う。この状態になった時に、フラーレン(F)は、繊維状カーボンとの結合や金型母材への侵入が考えられる。フラーレン(F)の直径が約 0.7 nm であるため、金型母材の結晶粒界や窒化物層の密度が低い Fe_2N の隙間に侵入する可能性が考えられる。また、金型を開いて、離型する際の CF 被膜の温度次第では、フラーレン(F)が大気中に放出される可能性が考えられる。今回の実験条件下ではピン内部に水冷の回路を設けており、離型時のピン表面の温度は $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満であったため、フラーレンは大気中に放出されることなく、CF 被膜の緻密化や金型母材への侵入に至った可能性が高いと考えている。CF 被膜をダイカスト環境で適用する場合の離型後の温度は $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満に抑えることが望ましいと推察する。

C_{60} フラーレンは、 $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ および 5 GPa の条件下で、1 時間処理するとポリマーを形成する骨格変化が起こると言われている³⁴⁾。一方、 C_{70} フラーレンの構造変化は 11 GPa から壊れ始め、 18 GPa になるとアモルファス化することが知られている³⁵⁾。アルミニウム合金ダイカストは、これらの研究結果の条件よりも casting 圧力自体は低いが、繰り返しの加熱および加圧の付与や金型全体の型締めや熱膨張収縮による変形により、金型表面へは大きな引張力や圧縮力が繰り返し作用する。例えば、X 線回折による金型表面から深さ約 $15\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の残留応力は、型締め力 500 t のダイカストマシンで $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ の ADC12 溶湯を casting した時の金型表面の残留応力測定において、無ショット時での残留応力が $400\sim 700\text{ MPa}$ の圧縮応力が残存している状態から 100 ショット後に再度測定すると $100\sim 500\text{ MPa}$ の引張応力へと応力が急激に変化した結果が示されている³⁶⁾。残留応力差は $0.5\sim 1.2\text{ GPa}$ であることから casting 圧力や casting 中の熱膨張および収縮を加味し、残留しなかった応力を考慮すると金型の表層は、 casting 中に数 GPa 圧力が作用しており、フラーレン(F)のアモルファス化は十分に考えられる。本実験条件下において 100 ショットで CF 被膜が緻密化し、アモルファスカーボンに変化理由は、フラーレン(F)への繰り返しの加熱と加圧による骨格構造の変化が生じたものと考察する。

以上の結果から、アルミニウム合金ダイカストの環境下で CF 被膜を繰り返し使用しても密着性を維持できる条件が明らかになった。実製品に適用していく上での CF 被膜の伝熱性に関する調査を行った。

2.2.5 CF 被膜における加圧時の伝熱性の調査

CF 被膜の鋳造時の伝熱性を調査するために、一般のダイカストより肉厚が厚い鋳物形状を有する金型に熱電対を配置した。また、溶湯内部の温度を計測するために、湯流れ速度が遅い条件にする必要があり、下部から溶湯を層流で射出する方法で鋳造圧力付与時の伝熱性の調査を行った。調査に使用した金型の模式図を Fig.2-13¹⁾に示す。鋳物の形状は高さ 70 mm、幅 60 mm の大きさで上部の厚肉部の肉厚が 20 mm、高さ 20 mm、薄肉部の肉厚が 10 mm で下部より $\phi 40$ mm のプランジャーにて溶湯を圧入した。鋳造圧力は 50 MPa、溶湯は ADC12、650 °C である。キャビティ内部の溶湯と型内の温度をそれぞれ 2 箇所測定した。溶湯に伝播する圧力を上部 P_{m1} 、下部 P_{m2} の位置で測定した。溶湯温度は鋳物の中心部で上部を T_{m1} 、下部を T_{m2} とした。型内温度は T_{m1} 、 T_{m2} と同じ高さでキャビティより 2 mm 離れた部位を計測し、それぞれ T_{d1} 、 T_{d2} とした。

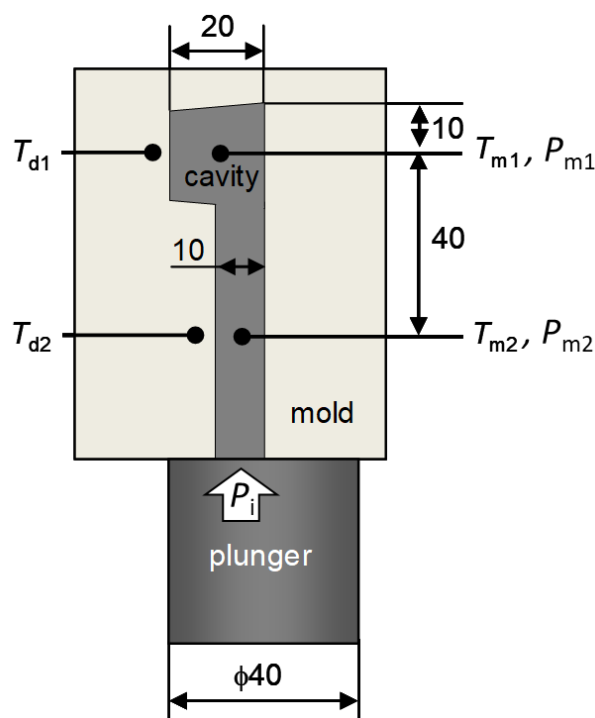


Fig.2-13 鋳造圧力付与時の CF 被膜の伝熱性調査の金型の概略図¹⁾

上部厚肉部の T_{d1} 、 T_{m1} の測温結果を Fig.2-14¹⁾に示す。射出開始を 0 sec として、0 sec から 6 sec の T_{d1} (a)を見ると、CF を施した場合、型温が上昇している。一見、CF 施工型は、伝熱が促進されているように見える。しかし、 T_{m1} (b)を見ると、キャビティ内到達直後の湯温が高く、その後の冷却速度が遅い。

次に 0 sec から 1 sec の T_{m1} の温度履歴を(c)に示す。CF 無しの場合、低い湯温で測温位置に到達し、その後の急激な温度低下が認められる。測温位置に到達するまでに型に熱が奪われることで到達湯温が低く、充填中に既に凝固した層を充填時に再加熱あるいは再溶融させるための熱エネルギーとして

使用されることにより、本測温部位においてこのような温度履歴を示したと考える。つまり、湯流れ開始の上流部（キャビティ下部）においては、CF 被膜無しにおいては、充填中に伝熱されることで、型温が高くなる。図示していないが、キャビティ下部の T_{d2} 、 T_{m2} の温度履歴から溶湯温度は CF 有無の差異は認められ無い。それにも関わらず(c) T_{m1} の溶湯温度が CF 無しの方が低いことから、湯流れ開始の上流部（キャビティ下部）において既に溶湯が抜熱されていることが明らかである。湯流れ開始時の T_{d1} の温度履歴を(d)に示す。鑄込み開始時は金型への伝熱が多いが、0.36 sec で逆転している。鑄造圧力付与を開始した後に CF の型温が高くなっている。これは、溶湯加压時の伝熱性の調査を目的とした本実験条件下において、CF 被膜による湯流れ時における断熱性と加压時における伝熱のコンセプトを示す結果である。

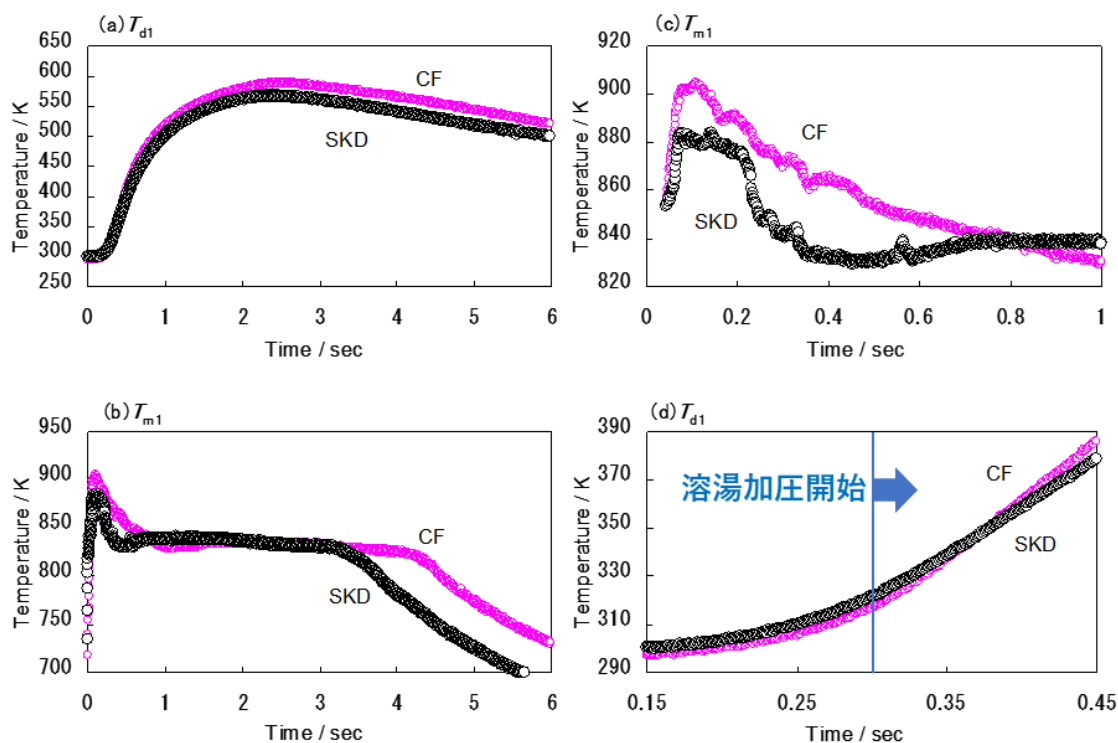


Fig.2-14 上部厚肉部の T_{d1} 、 T_{m1} の測温結果¹⁾

(a)および(b)0~6 sec の間の温度履歴、(c)および(d)射出開始直後を拡大した温度履歴

鑄造圧力の波形の概略を Fig.2-15 に示す。プランジャー圧力は、射出開始から 0.23 sec の t_1 で圧力が上昇し始め、0.48 sec 経過した t_2 で 42.5 MPa に達した。その後、射出開始から 1.05 sec 後で 45 MPa となり一定になった。溶湯圧力 P_m は、SKD 並びに CF 共に、上部の圧力 P_{m1} 、 P_{m2} は t_2 でピークとなり、31.0 MPa となった。ピーク圧力に到達後、緩やかに圧力が下がり、 t_3 を過ぎると急に圧力が低下した。凝固の進行にともない、圧力伝播が減少することから、 t_3 から t_4 の間で凝固が完了しているものと推察される。 t_3 時点での圧力を P_d と、圧力伝播が終了する t_4 は各条件や測定部位によって差異が認められたため、これらを抜粋した測定値を Table 2-2 に示す。また、 t_1 から t_4 の間に溶湯が受圧した

圧力を溶湯への圧力伝播 ΣP とし、Table 2-2 に算出結果を併記した。 ΣP の比較から、本実験条件下において、CF被膜を施すことにより、およそ14~22%の受圧力の向上が確認された。ダイカストにおける低圧化によるGHG排出量低減や、鋳巣等の欠陥低減の効果が期待される。次に湯流れ時の伝熱性の詳細を調査した。

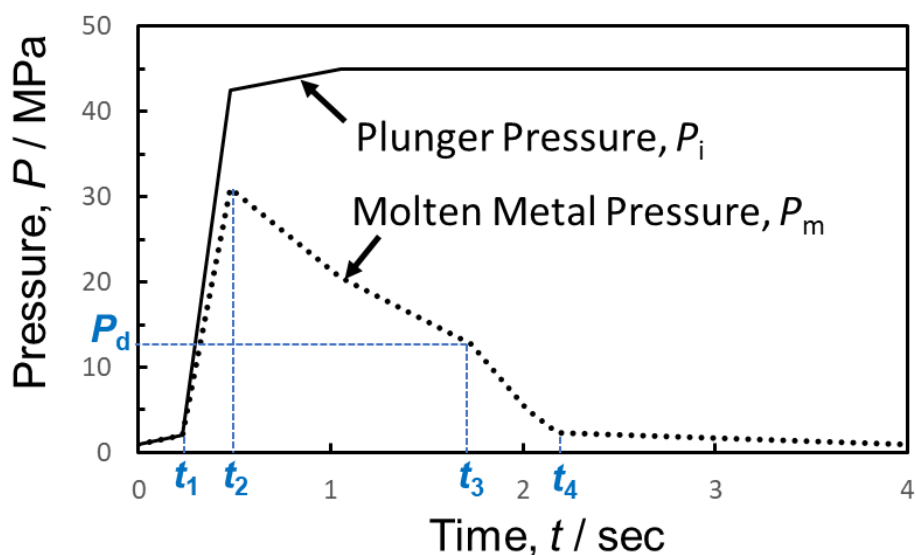


Fig.2-15 プランジャー圧力と溶湯受圧力履歴の概略

Table 2-2 凝固中の溶湯受圧力の時間および圧力と圧力伝播の比較

	t_3 / sec	t_4 / sec	P_d / MPa	$\Sigma P / \text{MPa} \cdot \text{s}$
$P_{m1} (\text{SKD})$	1.798	2.15	12.8	36.4
$P_{m2} (\text{SKD})$	2.08	2.42	12.8	42.5
$P_{m1} (\text{CF})$	2.22	2.69	10.9	44.3
$P_{m2} (\text{CF})$	2.42	2.89	10.9	48.5

2.2.6 CF 被膜における湯流れ時の伝熱性の調査

湯流れ時における伝熱性は、溶湯が経路を流れる際の金型への溶湯の濡れ、溶湯の衝突圧力等に影響される。一般的なコールドチャンバーアルミニウム合金ダイカストの場合、ゲートから高速で噴霧的に射出された溶湯が乱流状態で流れる³⁷⁾。Heymann³⁸⁾の近似式から、50 m/secの非定常水流が壁面に衝突する際の衝撃圧力はおよそ75 MPaとなり、ダイカストの鑄造圧力程度となる。つまり、キャビティ表面と直角方向に衝突した溶湯は加圧時の伝熱と考えれば良い。ゲートから噴霧した溶湯が衝突した後、壁面に沿う湯流れが多くなり、この時のキャビティへの衝撃圧力は、ほとんど作用しない³⁹⁾。そこで、今回湯流れ時の伝熱特性を調査するため、湯流れの影響が少ない領域での伝熱特性を最初に調査することとした。

伝熱性の評価用装置を Fig.2-16 に示す。評価用装置は、電気炉、溶解および溶湯保持用のるつぼ、溶湯を注湯するラドル、溶湯を所定の位置に供給するためのロート、内壁に断熱材を設置したリング型、下型（長さ200 mm×幅80 mm×厚さ10 mm, SKD61 製）から構成されている。下型の底部へは断熱材を設けた。各所へ断熱対応を施すことで、ノイマン条件に近づけ、熱流束一定の環境下における熱伝達係数の算出を行った。

実験方法は、溶湯（662 °C, ADC12, 229±12 g）をラドルに入れロートへ注湯した。湯温は、ラドルやロートへの伝熱や固着を考慮し、金型表面で約650 °Cになるよう662 °Cで準備した。注湯後の鑄物高さは27 mm±2 mmである。溶湯内部には伝熱面表面より10 mmの部位に熱電対を設けた。また、溶湯を受ける下型内部には伝熱界面から2 mm離れた部位および6 mm離れた部位の2か所に熱電対を設置し、注湯後の温度履歴を計測した。

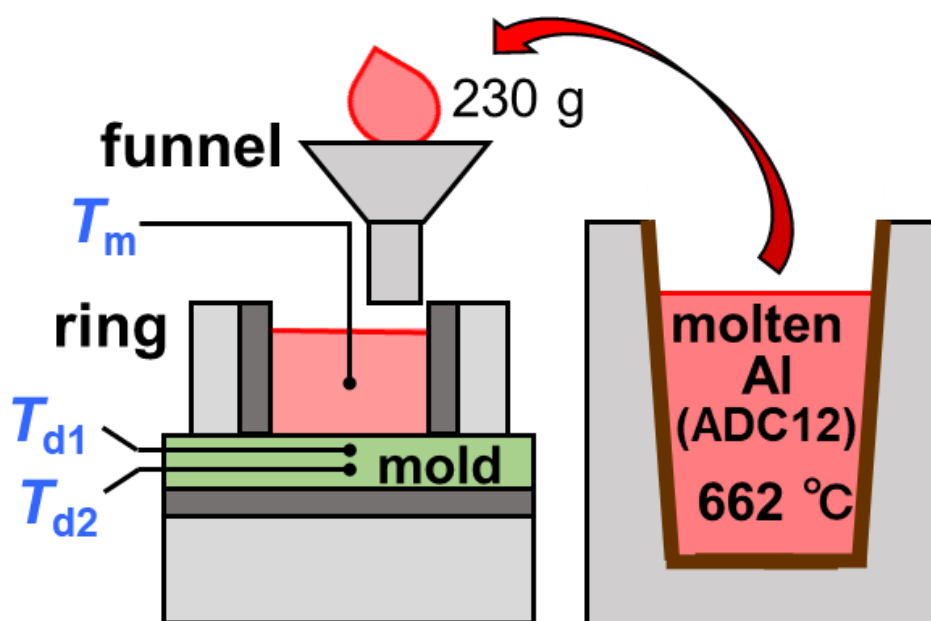


Fig.2-16 伝熱性評価用装置の概略図

注湯前の溶湯を受ける下型表面に関する条件を Table 2-3 に示す⁴⁰⁾。下型の温度は、伝熱差を明確化するためにできる限り室温に近い温度が望ましいと考え、事前の表層の水分除去をバーナー加熱で行い、その後、放冷を行うことから室温より若干高い 43 ± 5 °Cとした。実铸造では離型剤を使用するため、CF に離型剤を付与した金型表面を条件に加えた。ただし、本実験条件下では安全上、離型剤に関しては、室温でも塗布できる粉体系離型剤（ボロンナイトライド：BN）、液体系においてはシリコン系の油性離型剤とした。BN の膜厚測定は電磁膜厚計を使用した。シリコン系油性離型剤に関しては、下型表面に 0.1 g を均一塗布し、CF コーティング有無による伝熱影響を調べた。

Table 2-3 注湯前の溶湯を受ける下型表面に関する条件⁴⁰⁾

symbol	surface coating	lubricant	surface roughness R_a of mold before coating / μm	amount of painted lubricant / g
(a)	SKD	no	0.3	0.0
(b)	SKD+OIL	oil based lubricant	0.3	0.1
(c)	SKD+BN	powder lubricant	0.3	9.4
(d)	CF	no	1.5	0.0
(e)	CF+OIL	oil based lubricant	1.5	0.1

実験結果を Fig.2-17 に示す⁴⁰⁾。表面処理および離型剤無しの(a)においては、注湯後に金型が急速に温度上昇し、伝熱性が良い。油性離型剤を塗布した金型(b)の T_{d} は、(a)の T_{d} と比べて立ち上がり早いのは、溶湯が金型に接した後、(a)は鋳物の金型に接している部分の鋳物の表面にひげが発生し、金型への伝熱が減少したためであると鋳込み品の外観観察から推察した。SEM による鋳物表面観察結果および伝熱性との考察は後述する。一方、CF 被膜(d)は BN(c)と比べても断熱性が高い。油性離型剤を塗布した CF 被膜(e)は、CF 被膜単体の(d)よりも伝熱性が向上している。伝熱性を比較するために Fig.2-18 の伝熱モデル⁴¹⁾を用いて熱伝達係数を計算した。

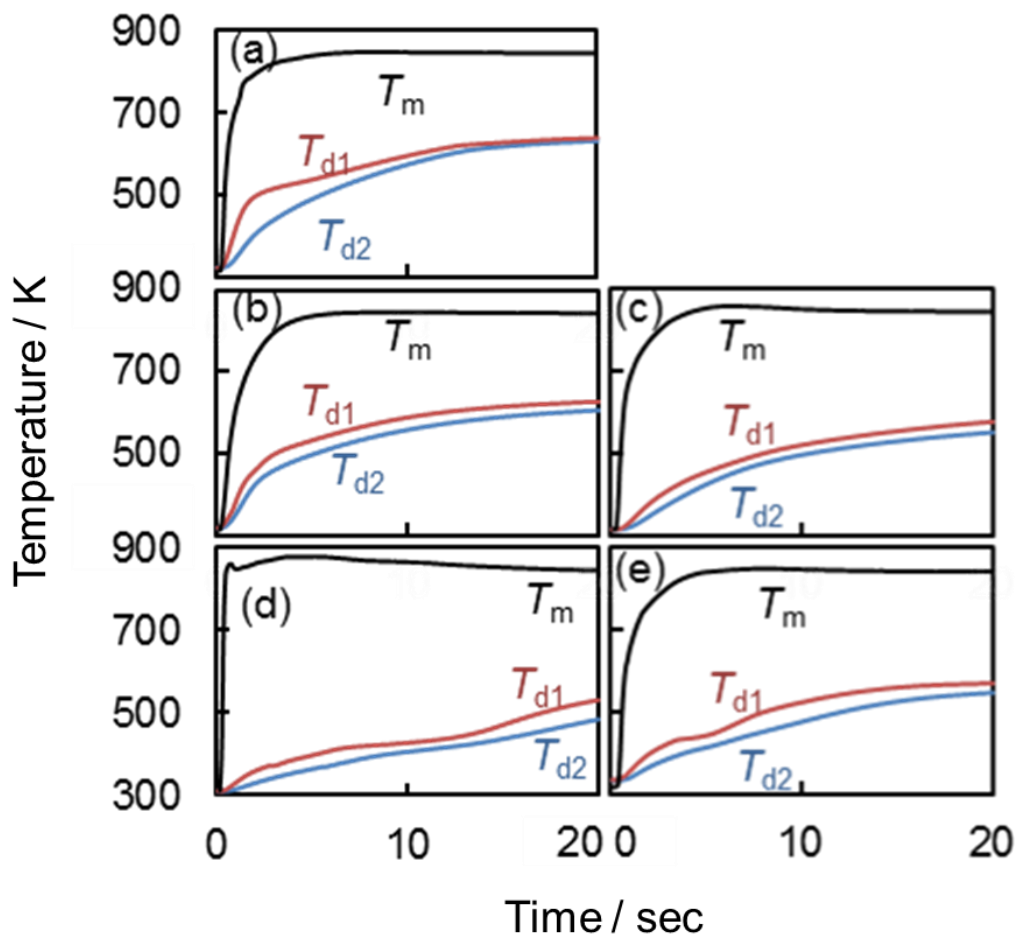


Fig.2-17 伝熱性評価における各測温部位の温度履歴⁴⁰⁾、(a)SKD (コーティング無し)、(b)SKD+油性離型剤、(c)SKD+BN、(d)CF被膜、(e)CF被膜+油性離型剤

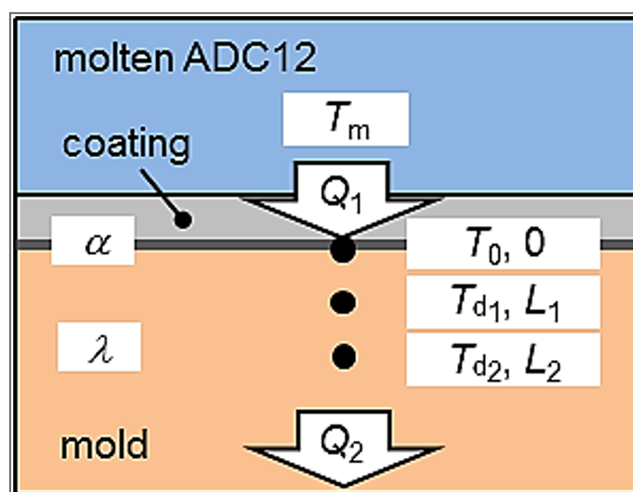


Fig.2-18 伝熱計算用モデル⁴¹⁾

溶湯から金型へ移動する熱流束 Q_1 は式(1)で表わされる。

$$Q_1 = \alpha(T_m - T_0) \quad \dots(1)$$

ただし、 α は熱伝達係数、 T_m と T_0 は溶湯温度と鑄造界面の温度である。金型から雰囲気へ移動する熱流束 Q_1 は式(2)で表わされる。

$$Q_1 = -\lambda \frac{(T_{d1} - T_0)}{L_1} \quad \dots(2)$$

ただし、 λ は金型の熱伝導率 (21.2 W/mK)、 T_{d1} は鑄造界面から距離 L_1 (2 mm)に位置する金型温度である。定常状態の伝熱を仮定すると金型内の熱流束は一定であり L_2 を伝導する熱流束 Q_2 は、式(3)で表される。

$$Q_2 = -\lambda \frac{(T_{d2} - T_{d1})}{L_2 - L_1} \quad \dots(3)$$

ただし、 T_{d2} は鑄造界面から距離 L_2 (6 mm)に位置する金型温度である。また、 $Q_1 = Q_2$ から T_0 が式(4)式のように求まる。

$$T_0 = T_{d1} + L_1 \frac{(T_{d1} - T_{d2})}{(L_2 - L_1)} \quad \dots(4)$$

式(1)、式(2)、式(3)および式(4)より鑄造界面における熱伝達係数 α は式(5)のように求まる。

$$\alpha = \lambda \frac{(T_{d1} - T_{d2})}{(L_2 - L_1)(T_m - T_{d1}) - L_1(T_{d1} - T_{d2})} \quad \dots(5)$$

熱伝達係数を算出し、最大値および最大値に到達した注湯後からの経過時間をまとめた表を Table 2-4 に示す⁴⁰⁾。油性離型剤を塗布した金型においては、熱伝達係数が半減し、粉体離型剤塗布の場合は更に断熱化した。油性離型剤を塗布した金型の場合、熱伝達係数が最大になる時間は、塗布していないものと同様であるが、BNを塗布したものは到達時間が遅れ、緩やかな伝熱となる。CF処理を施すとさらに断熱系となり、最大熱伝達係数に達する時間も大幅に遅れる。ここで注目すべき点は、油性離型剤を塗布したCF被膜の場合において断熱が緩和され、伝熱傾向になる点である。

各条件における鑄肌のSEM観察を行った結果を Fig.2-19 に示す⁴⁰⁾。(a)SKD表面で凝固した鑄物表面は、直径が10 μ m 前後の白い球形凸状の像が認められ、その周辺には白い矢印で示した亀裂が多数存在する。

Table 2-4 熱伝達係数最大値および最大値到達時間算出結果⁴⁰⁾

symbol		$\alpha_{\max} / \text{W/m}^2\text{K}$	elapsed time at $\alpha_{\max} / \text{sec}$
(a)	SKD	2003	1.7
(b)	SKD+OIL	972	1.5
(c)	SKD+BN	469	3.3
(d)	CF	431	6.2
(e)	CF+OIL	551	3.4

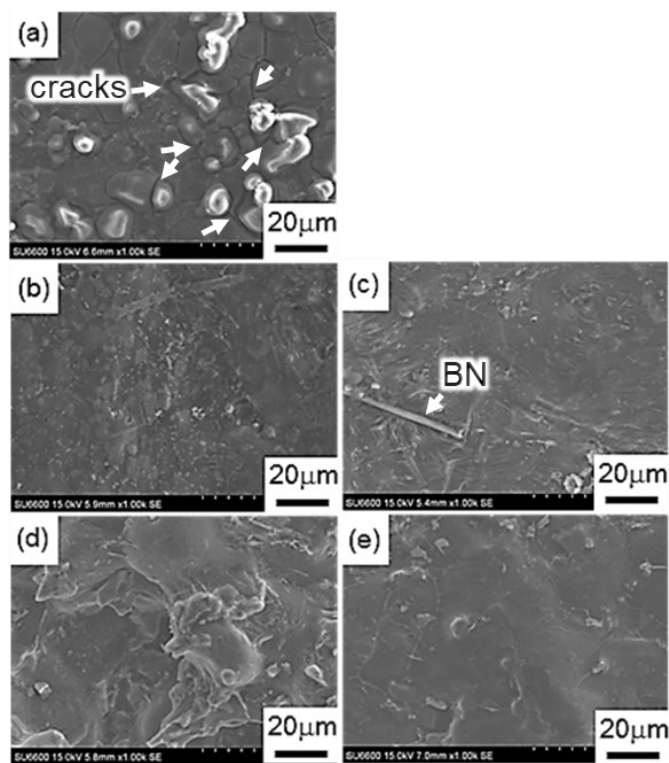


Fig.2-19 伝熱性評価時の鋳物の鋳肌表面 SEM像⁴⁰⁾、(a)SKD (被膜無し)、(b)SKD+油性離型剤、(c)SKD+BN、(d)CF 被膜、(e)CF 被膜+油性離型剤

Fig.2-20 に鋳物の断面マイクロ組織を示す⁴⁰⁾。粒状のケイ素と思われる晶出物が認められる。(a)SKD は離型剤が無い場合、鋳物表面に Fe-Al-Si の化合物が晶出する可能性が高いが本実験条件下においては、特に溶損に起因する Fe-Al 系化合物らしき組織は認められなかった。Fig.2-19(a)の白色凸部およびその周辺のクラックは、不均一凝固現象の凸変形⁴²⁾によるものと考えられる。これは、鋳物の一部が金型に接し、鋳物表層の一部分のみが拘束された後、凝固収縮により一部の密着した部分の周辺にひ

け割れ等のクラックが生じたものとする。油性離型剤を付与した金型で鋳造された鋳物の表面 (Fig.2-19(b)) は平滑に見える。Fig.2-19(c)では、BN と思われる付着物が観察される。CF 被膜の Fig.2-19(d)および(e)においては、離型剤を塗布していない(d)は、およそ 40 μm の球形の凹凸が認められるのに対し、油性離型剤を塗布した CF 被膜 (e)においては、比較的平滑に見える。鋳物の断面マイクロ組織から、鋳物表面の凹凸に関しては、Fig.2-20(c)の SKD+BN が最も凹凸が大きく深さ凹部の深さが約 20 μm あり、BN から発生したガスや断熱凝固によるひけであると思われる。マイクロ組織は、Table 2-4 の各金型表面における熱伝達係数に従い、比較的伝熱性の良い(a)SKD, (b)SKD+OIL は細かく、断熱系の(c)SKD+BN, (d)CF, (e)CF+OIL においては粗い結果を示した。

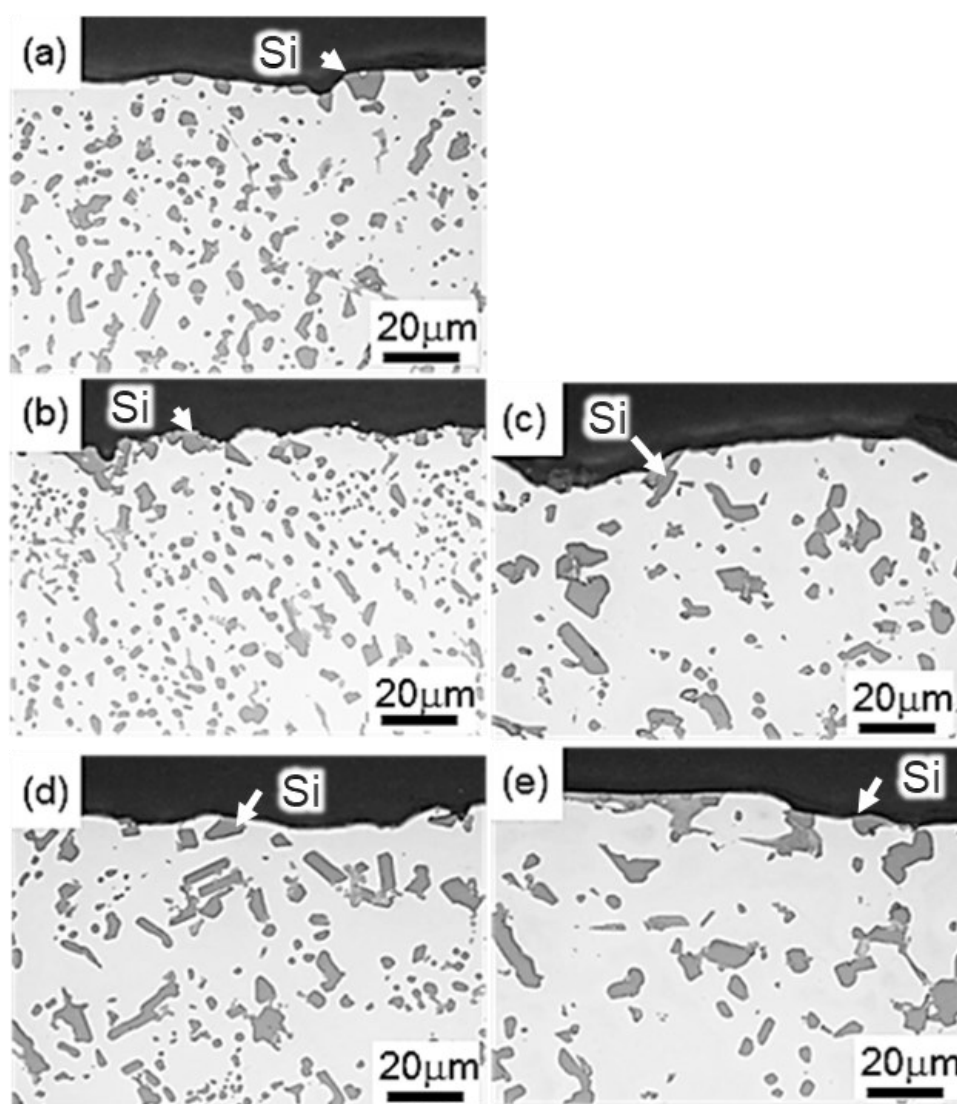


Fig.2-20 伝熱性評価における金型接触面鋳物断面マイクロ組織写真⁴⁰⁾、(a)SKD (被膜無し)、(b)SKD+油性離型剤、(c)SKD+BN、(d)CF 被膜、(e)CF 被膜+油性離型剤

Table 2-5 金型表面物性によるダイカスト時の伝熱性調査の実験条件⁴⁰⁾

die-cast machine	135 t cold chamber type
casting pressure	50 Mpa
plunger velocity	slow : 0.2 m/sec
	fast : 2.0 m/sec
gate thickness	2.5 mm
pouring temperature	650 °C (923 K)
casting weight	600 g
curing time	5 sec

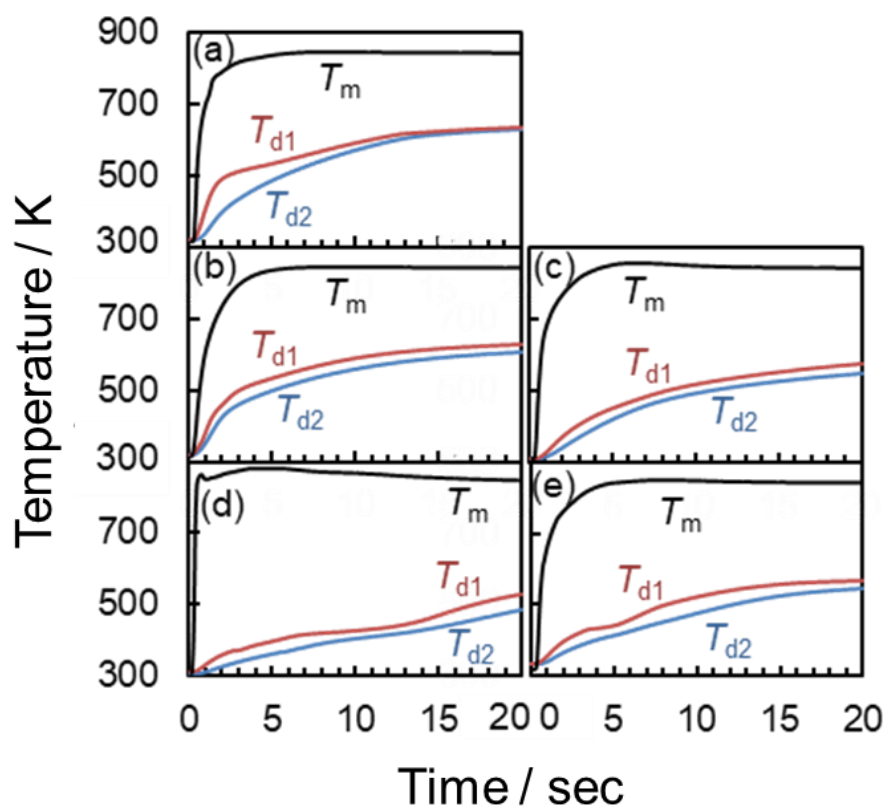


Fig.2-22 金型表面物性によるダイカスト金型および溶湯の各測温部位の温度履歴⁴⁰⁾、(a)SKD (コーティング無し)、(b)SKD+油性離型剤、(c)SKD+BN、(d)CF被膜、(e)CF被膜+油性離型剤

鑄造圧力を付与した時の熱伝達係数と熱伝達係数が最大に到達する時間を Table 2-6 に示す⁴⁰⁾。湯流れ途中の熱伝達とは異なり、(a)SKD と(b)SKD+OIL 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。(d)CF は、(a)SKD と比べ熱伝達係数が低い、油性離型剤を塗布した(e)CF+OIL は最も高い熱伝達係数を示した。(d)CF 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。

射出開始後 1sec 後以降の各金型表面物性の熱伝達係数を Fig.2-23 に示す。1 sec 時点での熱伝達係数はすべての条件がほぼ同じ値を示すが、3.6 sec 時点では、すでに Table 2-6 で示した差異が生じ始めている。(a)SKD、(b)SKD+OIL は、4.2 sec 以下でピークの熱伝達係数となり、その後減少するが、(d)CF および(e)CF+OIL に関しては、凝固時間中に熱伝達係数が保持される。

Table 2-6 金型表面の違いによる熱伝達係数の最大値および最大値到達時間⁴⁰⁾

symbol	$\alpha_{\max} / \text{W/m}^2\text{K}$	elapsed time at $\alpha_{\max} / \text{sec}$
(a) SKD	9499	4.1
(b) SKD+OIL	10523	4.2
(c) SKD+BN	5639	4.8
(d) CF	7677	4.6
(e) CF+OIL	14156	5.7

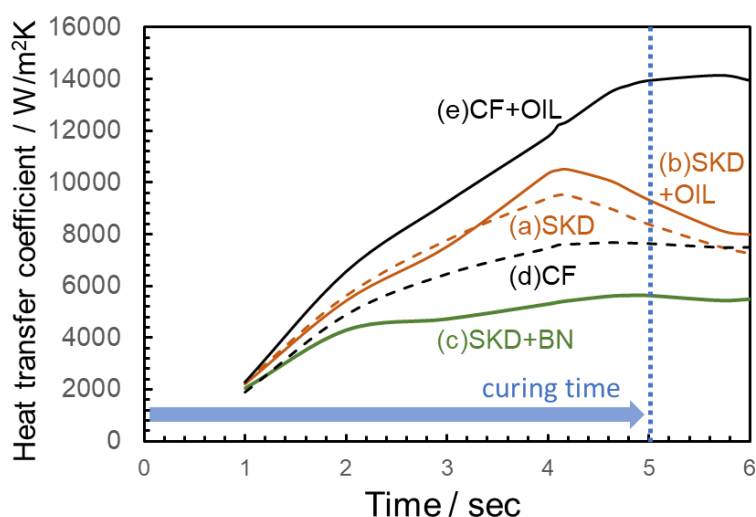


Fig.2-23 射出開始後 1sec 後以降の各金型表面物性の熱伝達係数

ピン先端部における鋳物の表面 SEM 像を Fig.2-24 に示す⁴⁰⁾。(a)SKD および(b)SKD+OIL の表面には金型ピン先端のツールマークと思われる筋状の模様を呈している。筋に沿った形で表面にひげや湯じわが多数認められる。(c)SKD+BN においてはボロンナイトライドと思われる粉末状のものが多数認められる。(d)CF および(e)CF+OIL は CF 被膜表面と類似した SEM 像を示す。

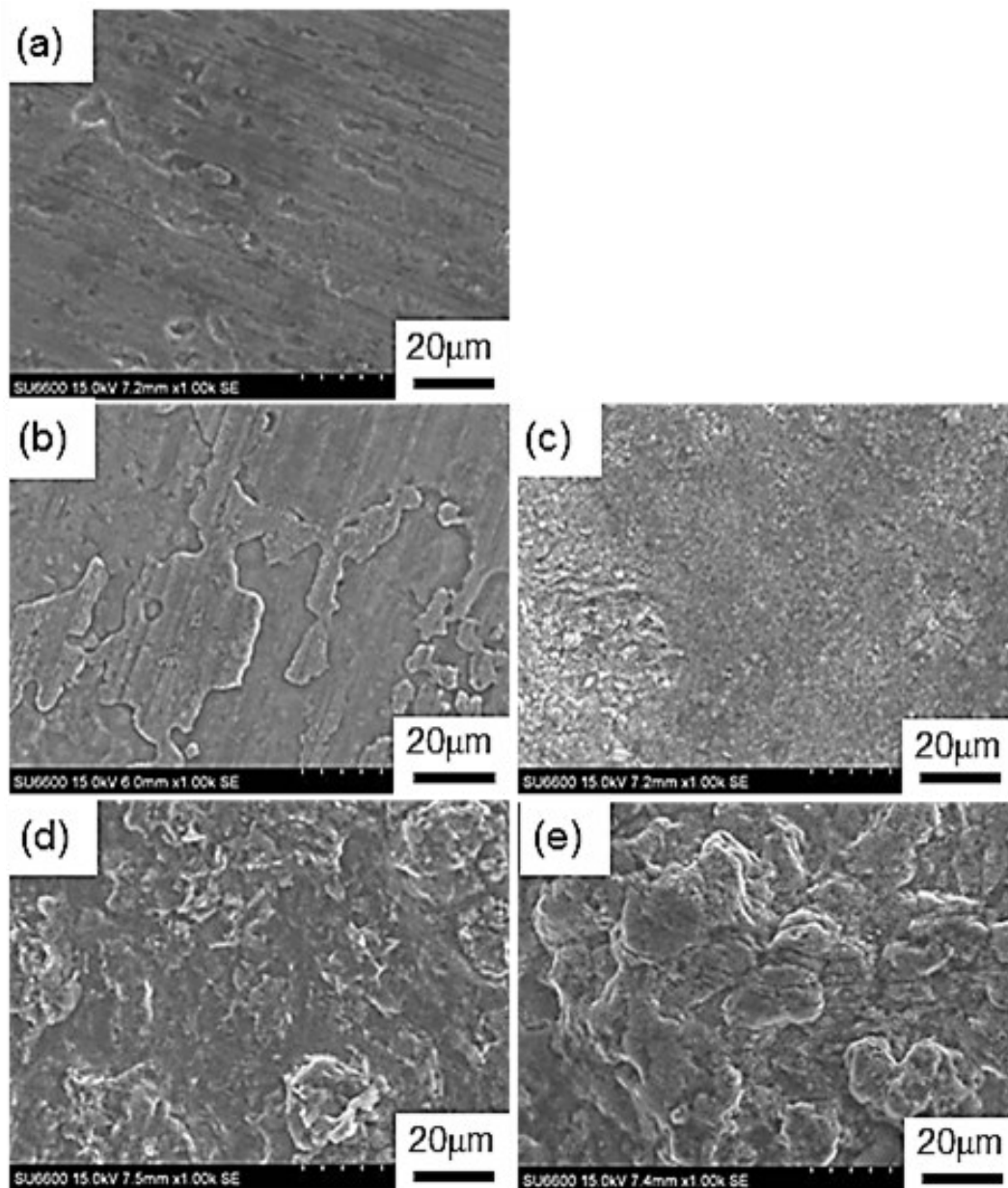


Fig.2-24 ピン先端部における鋳物の表面 SEM 像⁴⁰⁾、(a)SKD (被膜無し)、(b)SKD+油性離型剤、(c)SKD+BN、(d)CF 被膜、(e)CF 被膜+油性離型剤

ピン先端部の鋳物断面マイクロ組織写真を Fig.2-25 に示す⁴⁰⁾。(a)SKD の断面マイクロ組織は表層約 50 μm において微細結晶となっている。表面より約 50 μm の位置に微細な共晶が集合し、 $\alpha\text{-Al}$ の大きさが急激に大きくなっている。(b)SKD+OIL は、(a)SKD とほぼ同等の組織であるが、共晶が集合した境界がより明確に観察されており、ポロシティが若干認められる。(a)SKD および(b)SKD+OIL は表層が急速に凝固し、次に流入した溶湯が後から凝固することで境界を有する組織形態となり、一般的なダイカスト組織となっている。(c)SKD+BN は SKD 表層の微細層が無い状態である。表層から 2 次デンドライトアームまで明確に観察され、比較的緩やかな凝固速度であったことを表している。表層には、ひげや欠陥の存在が認められる。(d)CF では粒状化した $\alpha\text{-Al}$ が多く認められる。表層は凹凸があるが欠陥は認められず、共晶は比較的大きく表層と内部組織に大きな変化や境界が認められない。Fig.2-25(a),(b)および(c)とは組織形態が明らかに異なる。(e)CF+OIL は、(d)CF と同様に粒状化した $\alpha\text{-Al}$ が多く認められ粒径は、(d)CF より小さい。共晶 Si は(d)CF より小さいが、表層の凹凸が CF 被膜断面 SEM 像 (Fig.2-11(b),(e)) と比べて明らかに大きい。

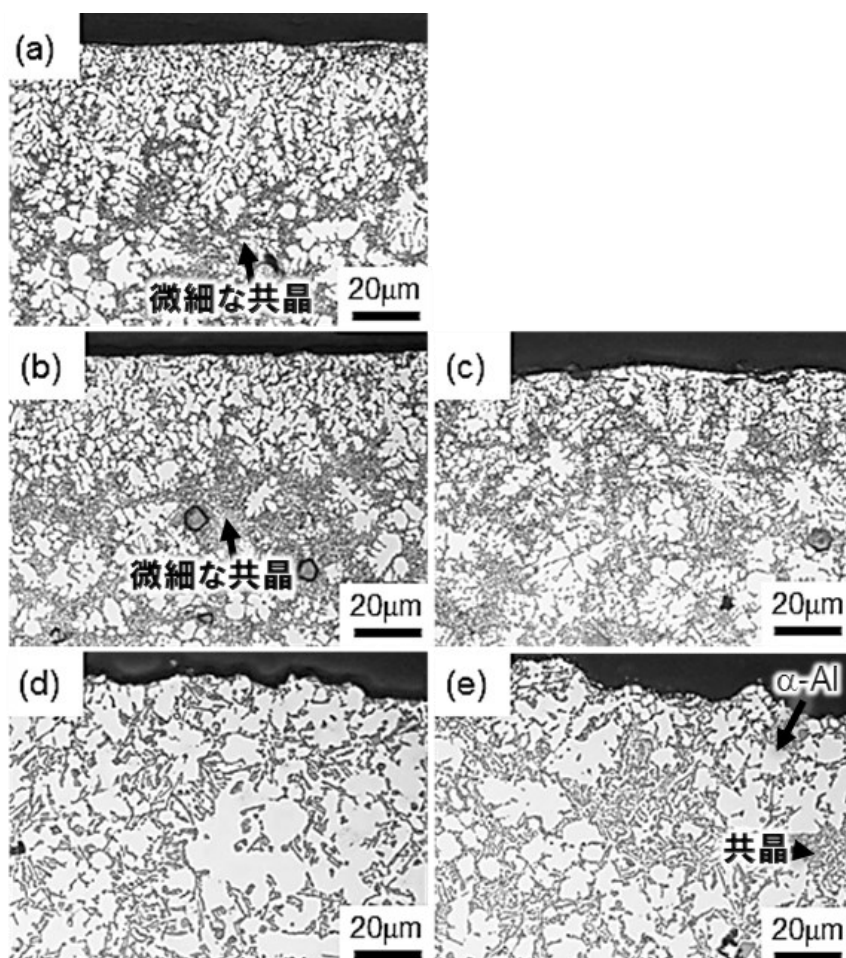


Fig.2-25 ピン先端部の鋳物断面マイクロ組織写真⁴⁰⁾、(a)SKD (被膜無し)、(b)SKD+油性離型剤、(c)SKD+BN、(d)CF 被膜、(e)CF 被膜+油性離型剤

CF 被膜の繊維状カーボンは、表層をショットブラストした金型をガス浸硫窒化炉において、アセチレンガスを供給することで生成させる。母材に窒化が入り、窒化物層、セメントタイト、浸硫層等と化合した繊維状カーボンが生成する。繊維状カーボンの成長の過程において、繊維状カーボン同士の干渉が起こり隙間や凹凸が生じる。この隙間や凹凸に存在する空気と形状が蓮の葉の構造と類似しており、表面の自由エネルギーを高め、アルミニウム合金溶湯との濡れを悪くすることを可能にする。しかし、繊維状のカーボンの先端は直径がおよそ 100 nm (Fig.2-4(b)) であり、ダイカストの環境下では先端の繊維が折れる。また、繊維状カーボン同士の間空隙 (Fig.2-11(a), (b)) があることから、溶湯の衝撃により、繊維状カーボン被膜が破壊されることから耐久性の課題がある。そこで、繊維状カーボン間の隙間の空気の代わりに、熱伝導率が 0.4 W/mK⁴³⁾と低く、直径がおよそ 0.7 nm の微細なフラーレンを浸透させることで、カーボン層を強化すると同時に低濡れの特性を保つことが可能となった。この繊維状カーボンとフラーレンの組み合わせの CF 被膜は、前述の通り、油性離型剤が浸透するため、窒化物層の表層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、CF 被膜が摩耗していても、処理前のショットブラストによる凹凸の凹部だけにカーボン層が残存し潤滑性を補助し続ける。一方、摩擦摩耗が少ないキャビティや湯口等では数万ショットの耐久性を有している。

このような構成から、高い鋳造圧力を付与するアルミニウム合金ダイカストにおいては、鋳物表層に数 μm ~数十 μm の凹凸が生成されやすい。凹凸が生成される条件では、金型の凹部に溶湯が入り込めば、接触面積が増加したことになるが、空気層を介せば断熱層となる。ワックスや油分の気化による溶湯を浮上させる機構が報告⁴⁴⁾されている。油性離型剤を含む CF 被膜においては、鋳物表面の凹凸が大きく、熱伝達係数が高いことから、この条件においては転写性が高かったと考えられる。CF 被膜と鋳物界面に発生したガスがダイカストの加圧時に CF 被膜内にガスが吸収されることや CF 被膜を介して金型合わせ面等にガスが排出されたと推察する。これまでの研究から CF 被膜は、湯流れ中の断熱作用により、キャビティ充填後の圧力伝播が大きくなる傾向を明らかにしている。SKD+BN においても湯流れ中は、断熱状態であるため、鋳造圧力を付与した時は、圧力伝播が良いと思われる。しかし、圧力伝播が良くても BN 被膜の熱伝導率が低いため熱伝達性が悪い。

実用合金における鋳造条件と鋳物組織に与える影響を研究した報告⁴⁵⁾と本研究で得られた ADC12 合金の組織を照らし合わせると、(a)SKD、(b)SKD+OIL および(c)SKD+BN は、一般的な ADC12 の結晶形態と類似しているが、(d)CF および(e)CF+OIL は比較的 $\alpha\text{-Al}$ が多く ADC10 に近い。亜共晶側の組織となった理由としては高圧下での Al-Si 系合金の凝固形態における研究^{46),47)}から明らかにされているように、圧力が高まるほど共晶点が過共晶側へ移行するためであると思われる。(a)SKD および(b)SKD+OIL はキャビティにアルミニウムが触れると瞬時に凝固し、その後、充填される溶湯は、湯道の BN が減少することで湯口に凝固層が生じ充填が完了した際には圧力伝播が阻害されると思われる。

(c)SKD+BN の場合は、充填開始時にキャビティにアルミが触れても優れた断熱性によりチル層が発生しないが、追って充填してくる溶湯により湯道の BN がはがれることで SKD の場合と同様に充填完了時には圧力伝播が阻害される。

(d)CF および(e)CF+OIL の場合は湯道も数万ショットの耐久性を有する CF 被膜が存在するため、充填完了時も湯道の凝固層が少なく圧力伝播が良くなる。凝固中の溶湯への圧力が高まることで亜共晶よりの組織形態となり α -Al が比較的多く晶出したものと考えている。

最後に、油性離型剤を含む CF 被膜の熱伝達の向上について考察する。湯流れ中は、前述したように CF 被膜のカーボン層中の空気の代わりに油が入ることで被膜の熱伝導率がわずかに向上したが、鑄造圧力付与時には(d)CF と(e)CF+OIL では 1.9 倍の差が生じた。

(b)SKD+OIL と(e)CF+OIL における鑄造時の金型表面におけるアルミニウム合金溶湯と油性離型剤の挙動を模式的に表した図を Fig.2-26 に示す⁴⁰⁾。

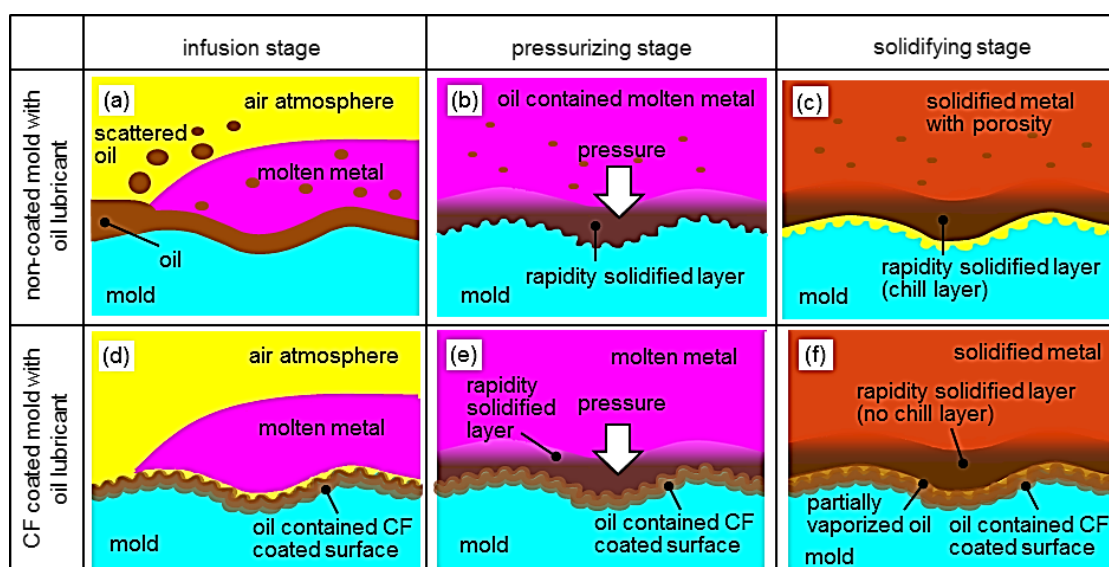


Fig.2-26 SKD+OIL と CF+OIL における鑄造時の金型表面におけるアルミニウム合金溶湯と油性離型剤の挙動の考察に関する模式図⁴⁰⁾

SKD+OIL の場合、表層に塗布された油性離型剤は、溶湯に触れるとガス化あるいは飛散する (Fig.2-26(a))。充填中には、これらの一部が溶湯に巻き込まれる (Fig.2-26(b))。また、ガス化あるいは飛散しなかった油性離型剤は鑄造界面に留まり、アルミニウム合金に覆われることによりガス化し、溶湯を引き離そうとする。凝固収縮時 (Fig.2-26(c)) には拡大した鑄造界面のスペースにガスが充満し離型工程に移行する。

CF+OIL の場合、カーボン被膜に油性離型剤が染み込んだ状態の表層に溶湯が充填される (Fig.2-26(d))。溶湯と接した際に若干のガス化はするものの、カーボン被膜の底部の油は直接溶湯に触れないことと染み込んだ油が出てくるまでのタイムラグが生じることが想像され、溶湯に巻き込まれるガスを減らし、油自体の飛散も少ないと思われる。充填時間がおよそ 100 msec であり、充填が完了した後 (Fig.2-26(e)) の例えば 0.5 sec 経過時点の T_{d1} の温度は 74 °C で 1.0 sec 経過時点で 149 °C を示している。図示していないが、今回使用した油性離型剤の示差熱分析によるとガス化を開始するのがおよそ 150 °C であり、207~377 °C 付近では急激にガス化する特性を有す

る。また、油の気化速度は燃料液滴の燃焼の研究によると急激な加熱（着火）をしても数 sec の発火遅れがあることが報告されている⁴⁸⁾。液滴の粒径が小さいほど発火遅れが短いことおよびダイカストの充填速度から考えると CF 被膜のカーボン層に含油した油は、アルミが充填してくるときの飛散がしづらいことと、充填速度が速いことから、ガス化が開始されるのは溶湯充填が完了した後であると考えられる。凝固時間の間 (Fig.2-26(f)) は、含油したカーボン膜を 426~548 °C のアルミニウムと T_{di} が最大 311 °C に達する型の中に密閉された状態となる。この時点においては、カーボン膜中の油が急激に膨張しようとすると思われるが、アルミニウムに覆われているため、油の逃げ場がない。そのため、カーボン層内および鑄造界面におけるガス圧が上昇し飽和域に達することで油の沸点上昇が起こり、油が液体状態を維持すると考えられる。この仮説を検証するために、実際に溶湯浮遊に関する計測を行い、溶湯浮遊現象が確認された⁴⁹⁾。

また、鑄造圧力付与時にアルミニウム合金溶湯が CF 被膜の凹凸へ強く転写されることで伝熱面積が増加した状態で伝熱が始まり、その後の凝固時間の中に CF+OIL においては CF 被膜中で油が閉じ込められ鑄造界面が液体伝熱界面となることから、極端な熱伝達係数の向上となったと考察する。射出時の金型表面は、溶湯により、一瞬、約 577 °C になる。この時の空気熱伝導率は 0.06 W/mK⁵⁰⁾ となる。一方、離型剤が塗布された金型表面においては、例えば、最も多く使用されているシリコン系の離型剤の主成分であるシリコン油は、文献⁵¹⁾や各社カタログ値より 0.10~0.16 W/mK と思われる。離型剤の熱伝導率の方が空気より高いことから、油性離型剤を含んだ CF 被膜は断熱が緩和されるものと考えられる。しかし、熱伝達係数を向上させたとしても、その後の金型内部への熱拡散を促進しなければ、アルミニウム合金鑄物の抜熱が阻害され健全な鑄物をつくることできない。本実験条件下において 15 mm の厚肉の鑄物で内部冷却を具備していないことから油性離型剤を含む CF 被膜により熱伝達は促進したものの、その後の熱拡散が不足し、Fig.2-25 に示したように、アルミニウム合金鑄物の断面マイクロ組織が比較的大きくなったと考える⁴⁰⁾。

2.2.8 実部品ダイカストへの CF 被膜の適用

複雑な油路を有するオイルコントロールバルブやバルブボディ等は油路に異物混入防止するため、加工時に鑄肌の剥離が生じた場合は、手仕上げで除去し、その後の検査や洗浄等が徹底的に行われている。そこで、これまでの調査結果から、CF 被膜を適用することでアルミニウム鑄物の結晶組織が改質し、鑄肌の剥離が発生しない鑄物を得られると考え、実機での検討を行った。

鑄物断面の組織写真を Fig.2-27 に示す¹⁾。CF 被膜処理前(a)は表層から約 30 μm の間、チル層が存在し、そこから α -Al 粒が粗大化しており、境界が明確に認められる。これは Fig.2-26(c)で示した、鑄造中に金型に触れて瞬時に凝固する層と、次いでキャビティに流入する溶湯が凝固する境界である。チル層は、ダイカストの気密性向上や機械的特性を向上する優れた特性を有する。しかし、チル層と一般層の境界に欠陥や酸化膜の介在や加工条件によっては、鑄造後の加工時に剥離が発生することがあり、手仕上げ工程の増加に繋がる。一方、CF 被膜処理した金型で製造した鑄物断面(b)の表層は(a)と同等の結晶粒径であり、境界線が無く内部に至るまで緻密で徐変的な組織を呈してい

る。これは、Fig.2-26(f)の仮説通りの結果を示すものである。チル層による境界を無くし、目的であった鑄肌の剥離を減少することができた。また、厚肉の基礎評価時の鑄物断面マイクロ組織 (Fig.2-25) は、粗大となっていたが、実部品の様な薄物鑄物においてはマイクロ組織が微細化および鑄肌表面層からの徐変的な組織を呈し、鑄巣や焼付き不良の低減も認められた。以上の結果から、CF 被膜は、オイルコントロールバルブやバルブボディ等の油路を具備するダイカストにおいて適用が検討された。バルブボディの外観写真と剥離不良の事例を Fig.2-28 に示す。また、実用化検討当初の剥離不良や鑄巣不良の低減実績を Fig.2-29 に示す。品質改善効果は認められたが、CF 被膜の実用化検討当初^{52),53)}は、CF 被膜の早期剥離やダイカスト使用後2万ショット程度で効果が減少し、被膜の施工安定性や寿命向上の課題が顕在化した。

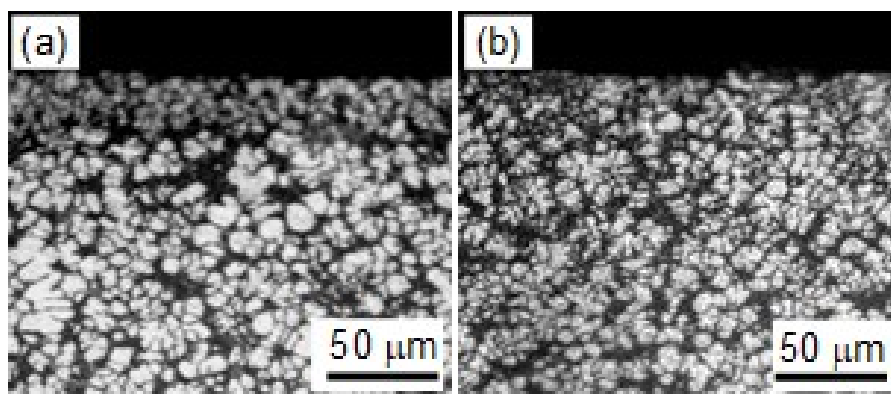


Fig.2-27 オイルコントロールバルブダイカスト品の断面組織¹⁾、(a)CF 被膜無し、(b)CF 被膜有り

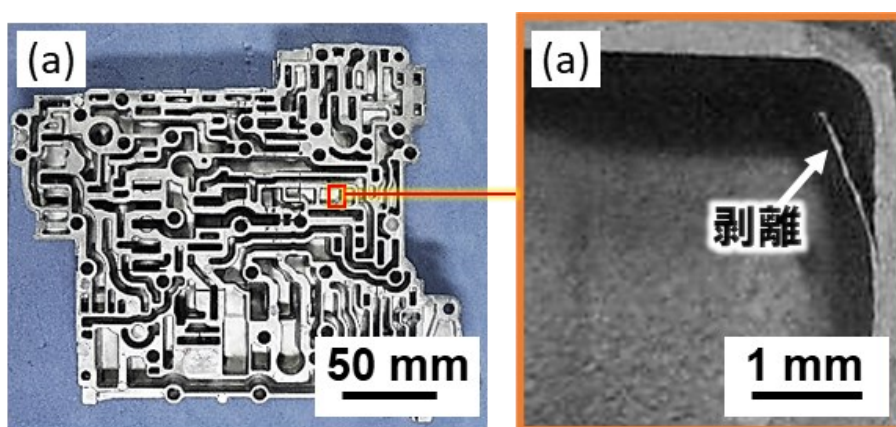


Fig.2-28 実用化検討に使用したバルブボディダイカスト品の外観写真
(a)粗材外観写真、(b)剥離不良の外観写真

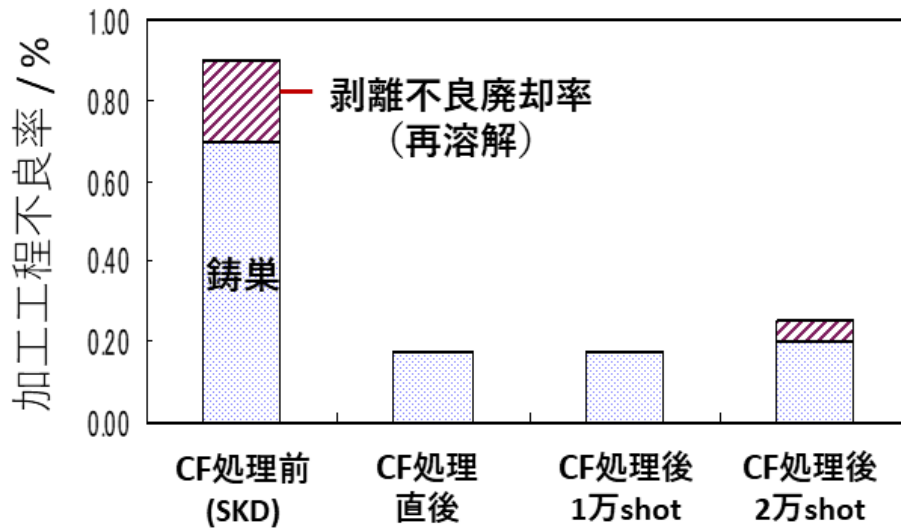


Fig.2-29 バルブボディ適用検討当初の効果確認結果

2.2.9 CF被膜の改良とCC被膜の開発および実用化

CF被膜の早期剥離不具合の事例を Fig.2-30 に示す。CF被膜剥離の部分は、繊維状カーボン被膜の厚さ 20~40 μm の内、上部の十数 μm の厚さが剥離し、残存している膜厚がおおよそ 10 μm となっていた。金型表面に約 10 μm の段差が生じ、ダイカストの铸肌に転写される不具合となった。段差が発生した原因は、フラーレンを塗布する前の下地である繊維状カーボン被膜が、被膜の厚さが 10 μm を超えると被膜内部の構成に変化が生じ、場合によっては段差や空隙等が生じる場合があった。溶湯の衝撃や型の変形が小さい小型のダイカストでは、CF被膜は十分な耐久性を有するが、型締め力が 800 t 以上のダイカストにおいては部位によって、被膜の途中で剥離が生じるため、改良を行った。

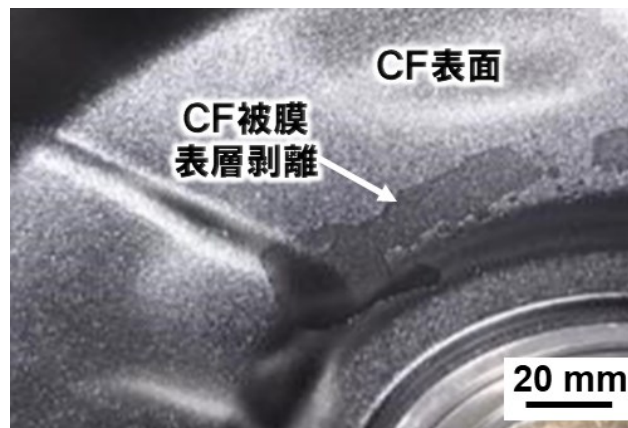


Fig.2-30 CF被膜の表層が剥離し被膜の段差が生じた金型表面外観写真

改良の最初に、膜厚がおよそ 10 μm 以上における繊維状カーボン被膜内の構成変化を防止するため、繊維状カーボン被膜の処理条件を見直し、およそ 10 μm に被膜化するための薄膜化の改良を行った⁵⁴⁻⁶⁰。また、Fig.2-12 で示した様に、ダイカストで使用した CF 被膜は、アモルファスカーボンに変化することから、繊維状カーボン被膜の薄膜化の改良時に、結晶性の繊維状カーボンを減少させる改良を行った。その結果、フラーレン塗布前にアモルファスの薄膜のナノファイバーの施工とフラーレンの組み合わせの処理に改良することで、初期の被膜剥離を抑制した。更に、フラーレン塗布方法の当初は、フラーレン粉末を直接擦り付けて塗布していたが、液体に分散させて塗布する方法が確立され、アモルファスの薄膜ナノファイバーの内部までフラーレンを浸透させることが可能となった。その結果、被膜の安定生産、被膜寿命の向上を確認し、型締力が 800 t 以上のダイカストへの適用やすリーブ等への適用進み、各種実部品に適用されている。アモルファスカーボンとフラーレンの組み合わせと複合窒化の処理の組み合わせの本被膜の名称を「ナノカーボンハイブリッド被膜：カーボンコーティング (CC 被膜)」とした^{61,62}。

2.2.10 結言

アルミニウムダイカストにおける湯流れ中の断熱性と casting 圧力を付与した時の伝熱性をそれぞれ調査し、金型表面形状や物性について考察を行い、以下の結論を得た。

- (1) 炭素被膜の種類と金型表面粗さの水準を振り、基礎的な湯流れ評価を実施した結果、本実験条件で使用した炭素種においては鏡面では湯流れが悪く、炭素種によらず金型表面粗さ $R_a = 1.5 \mu\text{m}$ 以上で良好な結果を示した。その中において、特に繊維状カーボンにグラファイトやフラーレンを付与した表面が最も良い結果が得られた。
- (2) 湯流れ性の良い各種被膜の離型性能や耐久性を基礎試験により評価した結果、繊維状カーボンにフラーレンを付与した表面は、本実験条件下において、極めて良好な結果が得られた。フラーレンの挙動を考察した結果、フラーレンによる繊維状カーボンの保護作用による影響と考察した。
- (3) ダイカストにおいて CF 被膜を活用するためには、フラーレンの熱分解の影響を考慮し、離型剤を使用しない場合は、キャビティ充填時の湯温を 650 $^{\circ}\text{C}$ 以下とし、離型時の金型表面温度を 300 $^{\circ}\text{C}$ 未満にすることで、CF 被膜の高温劣化は防止できると考えられる。
- (4) CF 被膜はダイカスト環境下における繰り返しの加熱と加圧により、フラーレンがアモルファス化し CF 被膜の構造が変化する。
- (5) CF 被膜により、アルミニウムダイカスト環境下における溶湯の断熱充填と加圧時の伝熱のコンセプトの実現を確認し、実製品の鋳込み評価において、ダイカスト特有のチル層と一般層の組織の境界が無くなり、鋳肌の剥離不良を低減する効果が得られた。
- (6) CF 被膜は、油分を浸透および捕獲し、鋳造中の油分のガス化を遅らせ、溶湯を浮遊させることで湯流れ時の断熱と、加圧時の油分を含む熱伝達により、断熱と伝熱のコンセプトを強化できる可能性を確認した。
- (7) CF 被膜は小型ダイカストにおいては十分な耐久性を示すが、適用範囲を拡大するために、被膜

の改良を行い、薄膜のアモルファスカーボンナノファイバーを下地とし、フラーレンの浸透率を向上する改良を加え、耐久性の高い被膜を作製し、CC 被膜を創出した。

2.3 まとめ

一般的な離型剤を用いて、湯流れ時は溶湯温度を下げず、圧力付与時にはキャビティ全体の溶湯へ圧力が効率よく伝播し、その後、溶湯が急速凝固する湯流れ中の断熱性と鑄造圧力を付与した時の伝熱性を両立する金型表面の実現を目指し繊維状カーボンとフラーレンの組み合わせの表面処理を施し、この被膜の活用により、品質不良低減に繋がり、部品製造時の CO₂ 排出量の低減が可能となった。更に、被膜の耐久性を向上する改良を加え、CC 被膜を創出した。

また、被膜を保護するために、湯温を下げ、金型温度を下げる必要があるため、結果的に材料製造時の CO₂ の低減に繋がった。更に、溶湯がキャビティに充填されてから凝固が開始する傾向となるため、鑄造圧力の伝播が良くなり、鑄造圧力の低減が可能となる。その結果、型締め力を下げ、ダイカストマシンのダウンサイジングに繋がる。離型剤を被膜に浸透および捕獲する効果は、離型剤の塗布のバラつきを吸収することや、離型剤塗布量の低減が期待でき、CO₂ に限らず、油脂使用低減等各種 GHG の波及的な減少を期待できる。

参考文献

Figure 2-1~4, 2-7~9, 2-11~14 and 2-26 was originally published in AFS Transactions, Vol. 121, pp. 89-98 (#13-1243), "Key Issues for Quality Stabilization of Aluminum Die Casting," and is reprinted with permission from the American Foundry Society, Inc, Schaumburg, Illinois, USA (www.afsinc.org).

- 1) Y. Furukawa and Y. Tsunekawa, *AFS Trans.* **121** pp.89-98 (2013).
- 2) M. Suzuki, *J. Jpn. Inst. Light Metals*, **21** [3] pp.111-119 (1971).
- 3) M. Suzuki, K. Furumoto and K. Sakamoto, *J. JILM.*, **21** [6] pp.379-394 (1971).
- 4) T. Miwa, *J. JILM.*, **32** [3] pp.159-165 (1982).
- 5) H. Iwahori, *J. JILM.*, **34**, [7] pp.389-394 (1984).
- 6) N. Nishi, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **64** [11] pp.806-811 (1992).
- 7) H. Iwahori, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **67** [8] pp.521-526 (1995).
- 8) A. Hasuno, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **71** [7] pp.449-454 (1999).
- 9) S. Aoyama, K. Sakamoto and T. Umemura, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **64** [6] pp.385-387 (1992).
- 10) S. Aoyama, M. Tashiro, K. Sakamoto and T. Umemura, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **64** [10] pp. 687-692 (1992).
- 11) H. Yae, R. Kimura, M. Yoshida, G. Sasaki, J. Pan, K. Yokoyama, and H. Fukunaga, *J. Jpn. Inst. Light Metals*, **52** [7] pp.303-307 (2002).
- 12) K. Sakamoto, M. Tashiro, and S. Aoyama, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **66** [12] pp.898-903 (1994).
- 13) N. Amano, R. Izawa, H. Sasaki, S. Aoyama, M. Yoshida and Y. Okada, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **87** [11] pp.789-796 (2015).
- 14) T. Young, *Philosophical Trans. Royal Soc. London*, **95** pp.65-87 (1805).
- 15) R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28** [8] pp.988-994 (1936).
- 16) A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40** pp.546-551 (1944).
- 17) T. Kanno and T. Uehara, *J. JILM.*, **11** [5] pp.87-92 (1952).
- 18) Y. Furukawa, S. Hayakawa, M. Suzuki, T. Matsuo and T. Niimi, Japanese Patent Examined Publication No. 2007-144499 (2007).
- 19) Y. Furukawa, S. Hayakawa, M. Suzuki, T. Matsuo and T. Niimi, Japanese Patent Registration No. 4694358 (2011).
- 20) Japanese Patent Examined Publication No. 2008-105082 (2008).
- 21) Japanese Patent Registration No. 5008944 (2012).
- 22) Japanese Patent Examined Publication No. 2010-36194 (2010).
- 23) Japanese Patent Registration No. 5036656 (2012).
- 24) Japanese Patent Registration No. 5701713 (2015).

- 25) R.C. Yu, N. H. Tea, M. B. Salamon, D. C. Lorents, R. Malhotra, *APS. Phys. Rev. Lett.*, **68** [13] pp.2050-2053 (1992).
- 26) Chen, H.S., Kortan, A.R., Haddon and R.C., Fleming, D.A., *J. Phys. Chem.*, **96**, pp.1016-1018 (1992).
- 27) Saxby, J.D., Chatfield, S.P., Palmisano, A.J., Vassallo, A.M., Wilson, M.A., and Pang, L.S.K., *J. Phys. Chem.*, **96** pp.17-18 (1992).
- 28) Cox, D.M., Behal, S., Disko, M., Gorun, S.M., Greaney, M., Hsu, C.S., Kollin, E.B., Millar, J., and Robbins, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **113** pp.2940-2944 (1991).
- 29) Japanese Patent Examined Publication No. 2005-9971 (2005).
- 30) Japanese Patent Registration No. 3960951 (2007).
- 31) Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 160 回全国講演大会 (名古屋) 講演概要集, May, Nagoya, Japan, p.150 (2012).
- 32) M. Goto, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 146 回全国講演大会 講演概要集, Japan, p.52 (2005)
- 33) Japanese Patent Examined Publication No. 2022-94455 (2022).
- 34) Iwasa, Y., Arima, T., Fleming, R.M., Siegrist, T., Zhou, O., Haddon, R.C., Rothberg, L.J., Lyons, K.B., Carter Jr. H.L., Hebard, A.F., Tycko, R., Dabbagh, G., Krajewski, J.J., Thomas, G.A., and Yagi, T., *Science*, **264** pp.1570-1572 (1994).
- 35) Christides, C., Thomas, I.M., Dennis, T.J.S., and Prassides, K., *Europhys. Lett.*, **22** pp.611-618 (1993).
- 36) M. Hihara, K. Fujihara, M. Yoshitsugu and I. Ogata, *JSPE.*, **55** [10] pp.1869-1873 (1989).
- 37) H. Iwahori and Y. Iwata, *J. Jpn. Soc. Precision Engineering*, **73** [2] pp.183-187 (2007)
- 38) F. J. Heymann, *Proc. 5th Int. Conf. on Erosion by Liquid and Solid Impact*, **20** pp.1-10 (1979).
- 39) S. Hattori and M. Kakuichi, *Trans. Soc. Japan, Mechanical Engineers Series A*, **78** [791] pp.1023-1032 (2012).
- 40) Y. Furukawa and Y. Tsunekawa: *Proc. 71st WFC*, Bilbao, Spain (2014).
- 41) R. Kimura, M. Yoshida, G. Sasaki, J. Pan and H. Fukunaga, *J. Materials Processing Technology*, **130** pp.289-293 (2002).
- 42) K. Anzai, S. Saito and E. Niyama, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **73** [5] pp.305-310 (2001).
- 43) R.C. Yu, N. H. Tea, M. B. Salamon, D. C. Lorents, R. Malhotra, *APS. Phys. Rev. Lett.*, **68** [13] pp.2050-2053 (1992).
- 44) N. Nishi, K. Sato and I. Hayano, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **78** [8] pp.396-402 (2006).
- 45) T. Komazaki, Y. Maruyama and N. Nishi, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **67** [4] pp.258-264 (1995).
- 46) I. Shirayanagi, Y. Nishida, T. Imai, H. Matsubara, and S. Suzuki, *J. Jpn. Inst. Light Metals*, **31** [11] pp.726-732 (1981).
- 47) Y. Minamino, T. Yamane, T. Sato, Y. Miyamoto, T. Okamoto and H. Araki, *J. JILM.*, **38** [12] pp.800-806 (1988).

- 48) L. Zhang, R. Matsumoto and K. Shimizu, *J. Jpn. M.E.S.J.*, **23** [37] pp.210-215 (1988).
- 49) K. Nagato, M. Murakami, Y. Furukawa, E. Tabata and M. Nakao, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **91** [7] pp.415-419 (2019).
- 50) J.P. Holman, "Heat Transfer, 6th ed.," McGraw-Hill Book Company, New York, NY, pp.131-206 (1986).
- 51) S. Aratani and K. Sato, *J., Ceramic Soc. Jpn.* **103** [4], pp.365-369 (1995).
- 52) Japanese Patent Examined Publication No. 2011-92972 (2011).
- 53) Japanese Patent Registration No. 4868052 (2011).
- 54) World Patent Examined Publication No. WO2013/038503 (2013).
- 55) Japanese Patent Registration No.5660221 (2014).
- 56) Japanese Patent Examined Publication No. 2012-180577 (2012).
- 57) Japanese Patent Registration No. 5016016 (2012).
- 58) Japanese Patent Examined Publication No. 2011-110587 (2011).
- 59) Japanese Patent Registration No. 5644590 (2014).
- 60) Y. Kohara, M. Okumiya, Y. Tsunekawa, J-H. Kong, Y. Furukawa, and T. Nakamoto, *Proc. AES-ATEMA 13th Int. Conference*, Jun. Montreal Canada, pp.77-84 (2013) .
- 61) Y. Furukawa, H. Shirakawa and T. Yamaguchi, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 165 回全国講演大会 (名古屋) 講演概要集, Oct, Nagoya, Japan, p.16 (2014).
- 62) Y. Furukawa, H. Shirakawa and T. Yamaguchi, 文部科学省, H27 年度 科学技術分野の文部科学技術大臣表彰, 科学技術賞, 開発部門, Apr. Tokyo Japan, p.25 (2015).

第3章 アルミニウム合金ダイカスト環境下における

炭素や窒素の高温分解を活用した金型表面の

炭化および窒化による高機能化

3.1 はじめに

アルミニウム合金ダイカストの多くは、コールドチャンバーダイカスト方式であり、溶湯を高速で射出し、短時間でキャビティに充填することを特徴とする。ダイカストでは、ゲートと呼ばれる湯口にて溶湯が通過する断面積を絞り、溶湯の速度を数十 m/s の速度にして鑄造する。射出時のゲート速度を増加させることにより、鑄物の機械的性質が改善されることが知られている¹⁾。しかし、なぜ機械的特性が改善されるか必ずしも明確にはなっていない。近年、ゲートからの流出状態を J 値 (J Factor) で評価し、機械的性質との関係性を評価する研究が行われている²⁾。また、 J 値と溶湯周辺の雰囲気に関する研究により、大気と比べて、窒素雰囲気にすることで、鑄物の硬さが向上することが報告されている³⁾。従来から鑄物の高品質化の手法として知られる PF 法 (Pore Free Diecast 法) は、キャビティ内を酸素で置換することで、鑄物を無孔化する方法である⁴⁾。この様に、アルミニウムダイカストにおけるアルミニウム周辺の雰囲気は、鑄物品質へ様々な影響を及ぼす。ただし、窒素やアルゴンガスなどの不活性雰囲気にすると、アルミニウム溶湯の表面が酸化しない状態で金型に触れるため、金型の焼付きや溶損が生じる場合があり、酸素雰囲気の場合は、離型剤の消失や金型表面の腐食等へ影響を及ぼすことがある。型割れの修理費用はダイカストのコストを圧迫する要因の一つとなっている。そこで、ダイカストの環境下で金型表面を高機能化し、金型寿命を向上する方法について研究を行った。例えば、離型剤に還元性有機酸を加えることにより、ダイカスト中に金型表面に Fe_3O_4 が生成し、耐溶損性や腐食を防止する機能を付与する離型剤を開発し実用化した^{5),6)}。しかし、この離型作用が発現するメカニズムが明らかになっていないため、その後の応用や発展がなされていない。

著者等は、2章で述べた、繊維状カーボン被膜にフラーレンを加えた CF 被膜から始まり、その後の改良により、フラーレンの浸透性や被膜密着性等の改良を加えて開発したアモルファスカーボンとフラーレンの組み合わせと複合窒化の処理を組み合わせ、ナノカーボンハイブリッド被膜 (カーボンコーティング: CC 被膜と呼ぶ) を実部品へ適用した。その結果、使用方法によっては、CC 被膜の摩耗や窒化層が消失する脱窒が生じるという課題が顕在化した。そこで、これらの課題を克服する方法を 3.3 節で検討し、ダイカストの環境下で金型表面を高機能化する方法の創出に取り組んだ。3.2 節では、CC 被膜の使用環境による劣化の実態調査とフラーレンによる金型材料への浸炭挙動について他の炭素と比較した現象解明の研究について述べる。2章で述べた各種炭素の選定において、フラーレンのみ鏡面の金型へバ

インダー等が無くても付着させることが可能であり、ダイカスト環境における耐久性があることや、CF 被膜のダイカスト使用後にアモルファスカーボンになる特徴が認められた。フラーレンのダイカスト環境下における挙動を調査し、CC 被膜の強化やインプロセスの金型表面処理等への応用を目的として研究を行った。3.3 節では、500 °C以上で炭化および窒化用のガスが生成される尿素を活用し、ダイカスト環境下で金型表面処理をインプロセスで行う方法に関する研究について述べる。本研究は、CC 被膜の脱窒や炭素被膜の補修を目的としているが、近年、表面処理炉に入らない大型の金型への窒化や炭化のニーズが生じており、インプロセスの表面処理としての応用を目指している。

3.2 CC 被膜の劣化とフラーレンによる自己補修機能の調査

3.2.1 緒言

CC 被膜の特徴であるアルミニウム合金ダイカストにおける溶湯と金型間の湯流れ時の断熱と加圧時の伝熱の作用により、実部品生産用の金型への適用の初期には、主に湯流れ対策用として活用した。その後、CC 被膜は、金型の焼付き対策、耐摩耗性や潤滑性のニーズが高い加圧ピン、近年では射出スリーブ内面やダイカストにおいて溶湯をスリーブ内から押し出し加圧するプランジャーチップの先端に施し、初期凝固片防止措置と耐摩耗対策等へ適用され、品質向上、金型寿命向上、铸造圧力の低圧化等の取組みが各社で行われている。2013 年以降から現在に至るまで、年間 400~1000 件の処理が安定的に行われている。その結果、CC 被膜の劣化や、使いこなしに関する知見が蓄積され続けている。CC 被膜の劣化は、使用開始直後の金型の変形や、溶湯の衝撃による摩耗等の比較的初期に発生するものや、焼付きを除去するための型磨き等により、部分的に削られる損耗、繰り返しの摺動による損耗等がある。初期に CC 被膜を施工し、金型寿命まで使い切る場合や、途中で再施工する場合に大別される。その中で加圧ピンは、アルミニウム合金ダイカストのキャビティ内において、凝固途中の鋳物の厚肉部を部分加圧するため、ピン先端に加わる応力や加熱による負担、また、摺動部へのバリの差込み等があり、ピンにとって特に過酷な環境である。CC 被膜の各種劣化モードの様々な要素が集約されているため、被膜の劣化調査用として適している。

CC 被膜を使用し、4 年経過した加圧ピンの断面観察結果を Fig.3-1 に示す⁷⁾。先端部ポイント A の断面 EPMA 像 (Fig.3-1(b)) の C-K α は、カーボン層が損耗しており、窒化層や母材 (SKD61 材) へ炭素が拡散している。先端部は、アルミニウム合金溶湯に铸造圧力が加わった状態の凝固過程において肉厚部位へピンを高圧で加圧挿入する部分であり、アルミニウム合金による加熱および加圧されるため、焼付きが発生しやすい。一方、摺動部 B の断面 EPMA 像 (Fig.3-1(c)) の C-K α を見ると CC 被膜が残存しており、炭素の窒化層への拡散が比較的少ない。摺動部 B はアルミニウム合金溶湯と接触しない部位であり、300 °C以下の部位である。温度と各種炭素による金型への炭素の侵入についての基礎評価を行った⁷⁾。

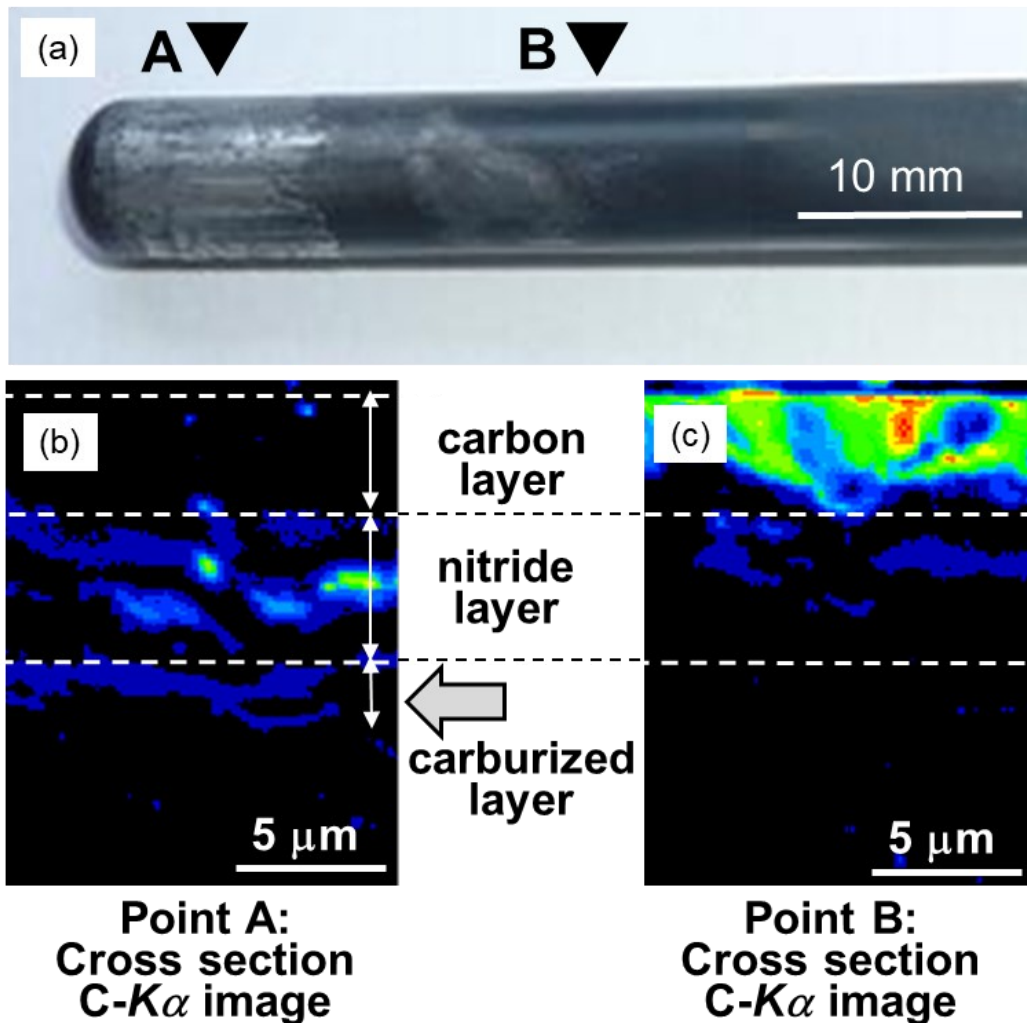


Fig.3-1 4年間使用したダイカスト用加圧ピン⁷⁾、(a)加圧ピン先端部外観写真、(b)加圧ピン加圧先端部の断面 EPMA 分析 C-Kα、(c) 加圧ピン摺動部の断面 EPMA 分析 C-Kα

3.2.2 実験方法

フラーレン (C_{60} mix)、グラファイト (純度 99.99%)、カーボンナノファイバー (CNF) による金型への炭素の侵入調査の実験装置を Fig.3-2 に示す⁷⁾。フラーレンの C_{60} mix は C_{60} を主成分とし、 C_{70} および高次フラーレンから構成されている。試験片は $\phi 12.7$ mm、厚さ 10 mm の純鉄 (純度 99.9%) を用いた。試験片の表面は、湿式の #2000 による研磨後、 $0.05 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末で湿式の鏡面バフ研磨をし、アセトン洗浄を行った。各種炭素を試験片とともにケース底部に入れ、試験片上部からダイカスト環境下と同様の荷重を加え、ケース下端よりヒーターによる加熱をした。テストピースに接触させた熱電対温度で $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 Pa 以下の雰囲気中で 48 h の加熱を行った後、試験片表面の観察を行った。

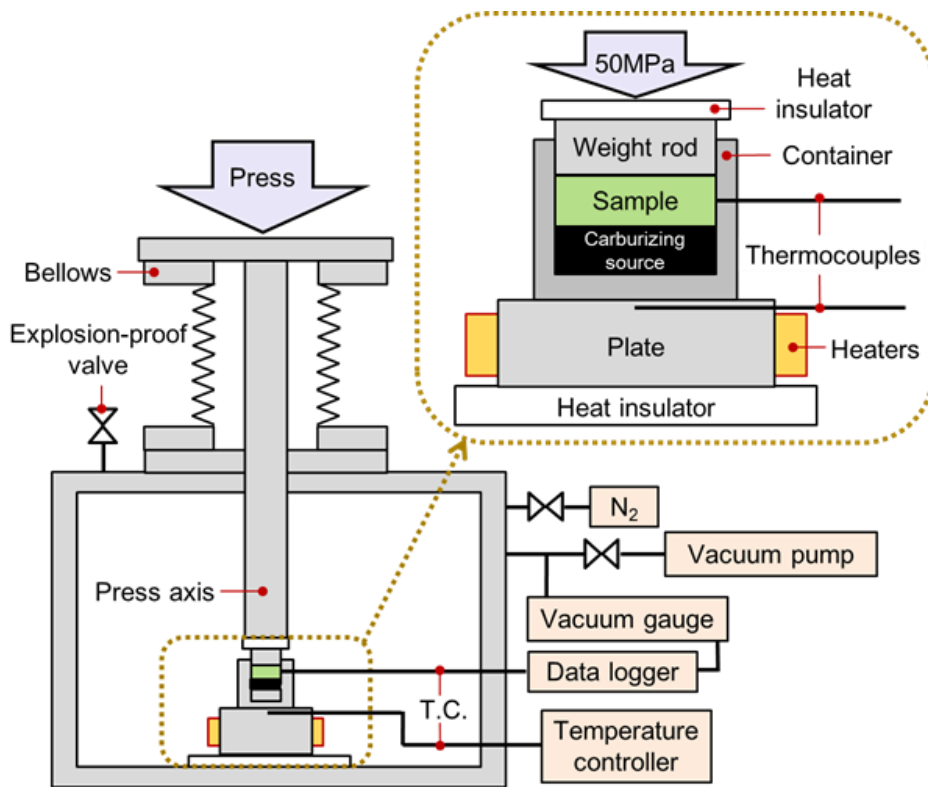


Fig.3-2 各種炭素の金型表面への侵入を調査する実験装置⁷⁾

3.2.3 結果および考察

純鉄への各炭素との加熱実験の結果を Fig.3-3 に示す⁷⁾。(a)フラーレンの表面のみ化合物が認められ、X線回折の結果 Fe_3C であることを確認した。その他は、特に化合物等は認められ無い。純鉄とフラーレンの組み合わせで加熱温度を $550\text{ }^\circ\text{C}$ および $600\text{ }^\circ\text{C}$ にした実験結果を Fig.3-4 に示す⁷⁾。温度の上昇とともに、 Fe_3C が増加した。フラーレンによる $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下での鉄基材の表面への Fe_3C 化の作用を確認し、炭素被膜の補修の可能性を確認した。

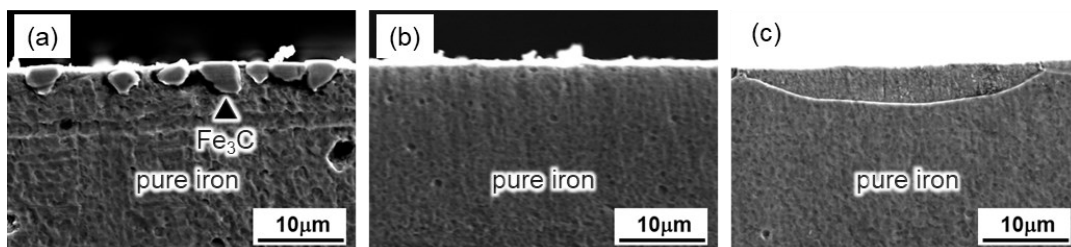


Fig.3-3 純鉄と各炭素の $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、48 h の加熱実験後の試験片断面ナイトル腐食後の断面 SEM 像⁷⁾、(a)フラーレン(C_{60} mix)、(b)グラファイト、(c)カーボンナノファイバー(CNF)

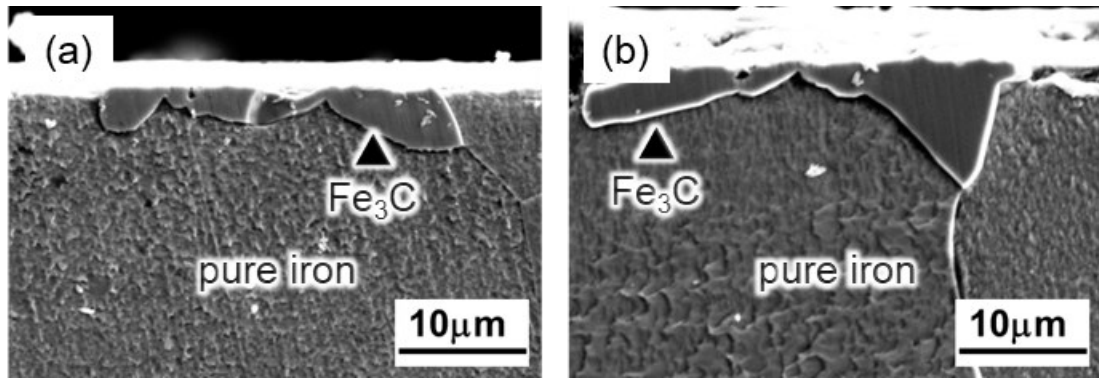


Fig.3-4 純鉄とフラーレンによる加熱実験後の試験片断面ナイトル腐食後の SEM 像 ⁷⁾、(a) 加熱温度 550 °C、保持時間 48 h、(b)加熱温度 600 °C、保持時間 48 h

純鉄とフラーレンによる加熱温度 550 °Cにおける加熱実験後の試料断面について、試料表面から厚さ方向に対する炭素濃度プロファイルを図.3-5(a)に示す ⁷⁾。C-K α の炭素特性 X 線の強度は約 6 wt%の濃度になっている。Fig.3-5(b)の光学顕微鏡写真より、主に粒界に化合物の析出物が見られる。基材表面の XRD を Fig.3-6 に示す ⁷⁾。 α -Fe と Fe₃C のピークを確認した。Fe-C の状態図を図.3-7 に示す。フェライト中の炭素の固溶量は、最大で約 0.02 wt%で、550 °Cにおいては約 0.01 wt%であり、炭素原子は α 鉄中には、ほぼ固溶しない。固溶限度以上の炭素原子は、熱平衡状態では、炭素結晶のまま表面に残存するか、準安定状態では鉄原子と炭素原子が化合してセメンタイト (Fe₃C) として析出する。

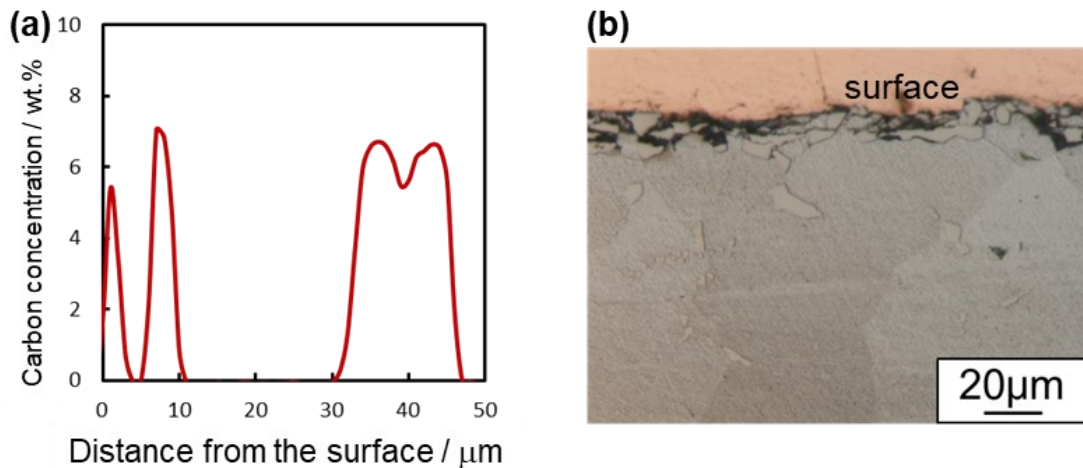


Fig.3-5 純鉄とフラーレンによる 550 °C加熱実験試料断面 ⁷⁾
 (a)炭素濃度プロファイル、(b)光学顕微鏡写真 (ナイトル腐食)

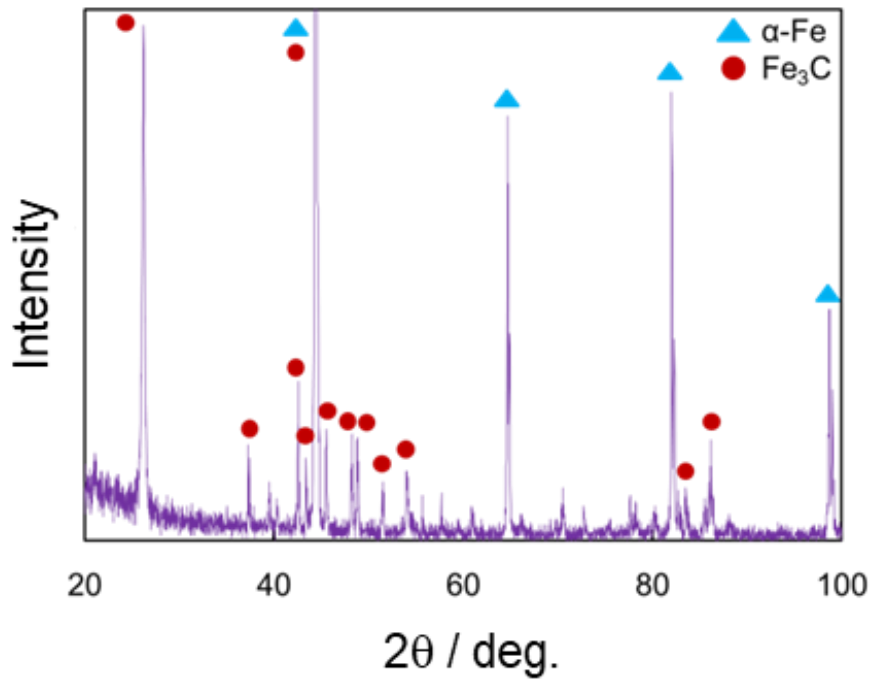


Fig.3-6 純鉄とフラレンによる 550 °C加熱実験試料表面 XRD⁷⁾

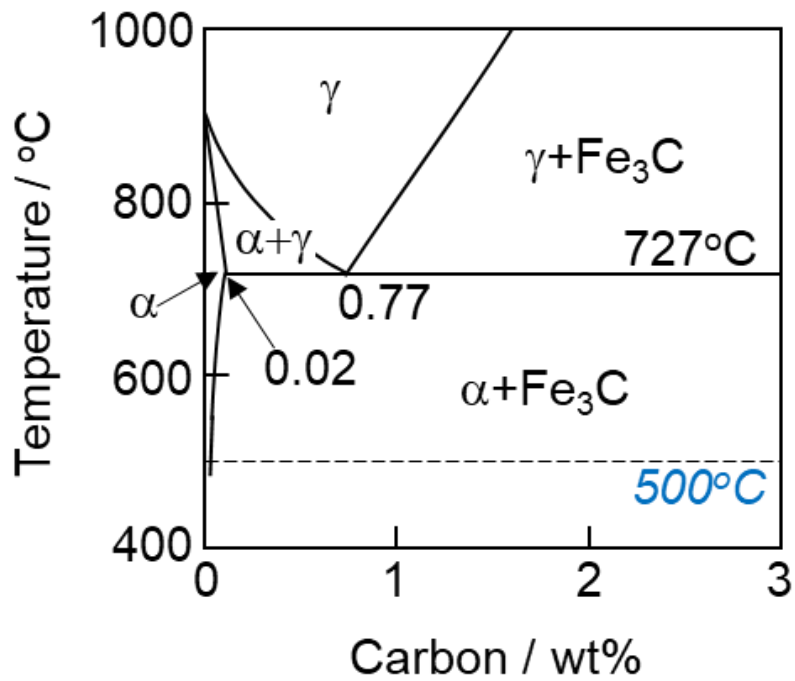


Fig.3-7 Fe-C 状態図

第2章で示したようにフラーレンは C_{60} フラーレンが $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 C_{70} フラーレンが $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で昇華する。密閉加熱環境下では、昇華したフラーレンは、直径約 0.7 nm の粒子として分散しているものと思われる。しかし、鉄原子の直径は 0.25 nm であり、bcc 構造の α 相の格子間には、定常状態において、およそ $\phi 0.038\text{ nm}$ 以上のサイズのものは、侵入が困難であると思われる。つまり、炭素原子のサイズは $\phi 0.14\text{ nm}$ であり、微細であるが、 α 相の格子間への侵入は困難であると考えられる。一方、鉄の結晶粒のサイズは $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であり、結晶粒界の欠陥や表層においては、炭素原子が存在すれば Fe_3C を析出することは可能である。

本実験で用いた各炭素の窒素雰囲気における示唆熱分析 TG 曲線 (Thermogravimetric profiles) を Fig.3-8 に示す⁷⁾。 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、重量減少が認められるのは、フラーレンのみである。フラーレンは、前述した通り、鏡面の金型へバインダーが無くとも付着させることが可能である。本実験条件下における純鉄表面のフラーレンを付与したことで Fe_3C が析出した原因は、純鉄試料表面に密着したフラーレンが、 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ の不活性雰囲気における密閉加熱環境において、準安定状態となり、フラーレンを構成する炭素原子が $\alpha\text{-Fe}$ と接触し、 Fe_3C が表層や結晶粒界に析出したものと考察する。アルミニウム合金ダイカストの環境下においても同様に、金型表面のフラーレンは、アルミニウム合金溶湯による密閉加熱状態によりフラーレンが準安定状態となり、金型表層や結晶粒界の空隙や欠陥等に Fe_3C を析出させる作用が他の炭素種よりも起こりやすく、炭素被膜の補修性が期待できる。

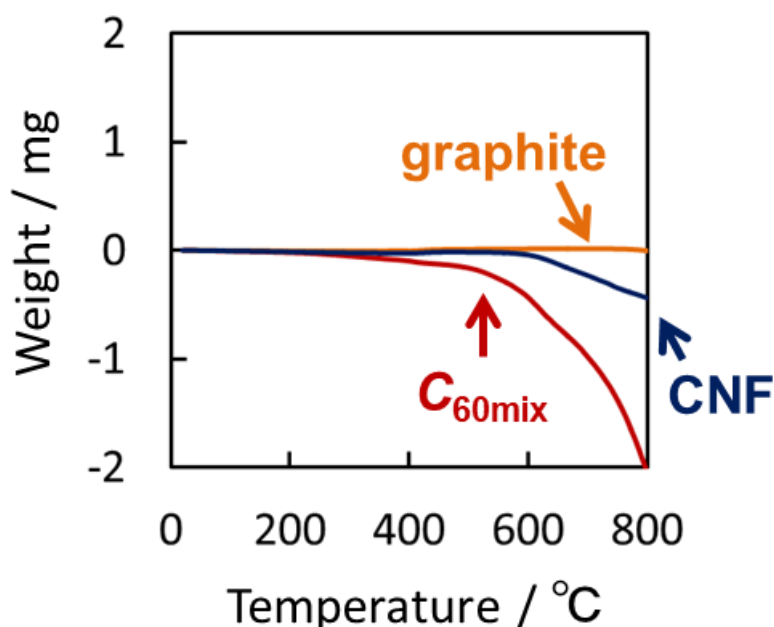


Fig.3-8 各炭素の窒素雰囲気における示唆熱分析 TG 曲線 (昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)⁷⁾

3.2.4 小括

CC被膜の劣化モードの内、摺動や型磨きによる損耗した部位への補修方法の一つとして、劣化した部位にフラーレンを塗布し、密閉加熱をすることで金型表面に Fe_3C を生成できることを確認した。表面処理を補修するために金型の分解、洗浄、運搬、再処理を行うと、その過程で CO_2 やGHGを排出する。フラーレンと鉄が他の炭素より低い温度で Fe_3C になる作用を活用することで、アルミニウム合金ダイカストにおいて、金型表面の必要な部分にフラーレンを塗布し、ダイカストを行うことで、部分的な補修を簡易的に実施できることが示唆された。

3.3 尿素を活用した金型脱窒のインプロセス自己補修技術

3.3.1 緒言

ダイカストのキャビティ表面の温度や圧力は、岩堀ら^{8),9)}によって詳細に調査され、明らかにされている。計測結果に関する事例の模式図を Fig.3-9 に示す⁹⁾。キャビティ内の溶湯圧力や温度は、10 sec 未満の間、50 MPa、500 °C以上の環境となる。また、高速充填が特徴であるアルミニウム合金ダイカストは、湯口（ゲート）近傍において溶湯が霧化することや乱流となり、アルミニウム合金溶湯の表面積が増え、溶湯表面には、瞬時に緻密な Al_2O_3 が随時生成される。その結果、金型表面近傍は、ほぼ無酸素状態となり、凝固後は、減圧下におかれること等が想定される。アルミニウム合金の高温強度から離型時の鋳物の温度が300 °C以上の場合、鋳物表面が軟化し、金型表面/鋳物界面で、鋳肌が損傷する、かじりが発生する懸念がある。反対に離型時の鋳物温度が低すぎると、鋳物の凝固収縮で金型に鋳物が張り付いてしまう。そのため、250 °C前後の温度離型することが一般的である。離型後は、金型表面に離型剤やエアブローが塗布され、次のショットを迎える。

金型表面は、熱疲労に起因する微細な表面割れ（ヒートチェック）が生じ、亀裂（ヒートクラック）に進展する。また、熱膨張した金型を、ダイカストマシンによる型締め力で変形させるため、熱疲労以外にも金型表面への亀裂発生要因がある。この様に、ダイカストの金型表面は過酷な環境となっている。金型表面の亀裂防止や損傷防止のために、窒化、酸窒化、各種コーティング等が施される^{10), 11)}。一方で、ダイカストの圧力や湯温を出来る限り下げることにより、金型表面の保護が可能となる。金型表面へのナノカーボンハイブリッド被膜（CC被膜と呼ぶ）処理は、溶湯充填時に断熱性を示し、加圧凝固時には高い熱伝達性能を示す特徴がある。その結果、溶湯の流動性を高め、圧力伝播を高めることから鋳造圧力を下げる効果や、溶湯温度を下げる効果があり、金型表面への熱や流体による衝撃を抑制することが可能となる¹²⁾。CC被膜を更に有効活用していくために、鋳造中にCC被膜の劣化を防ぐとともに、インプロセスで自己補修できる研究を行った。

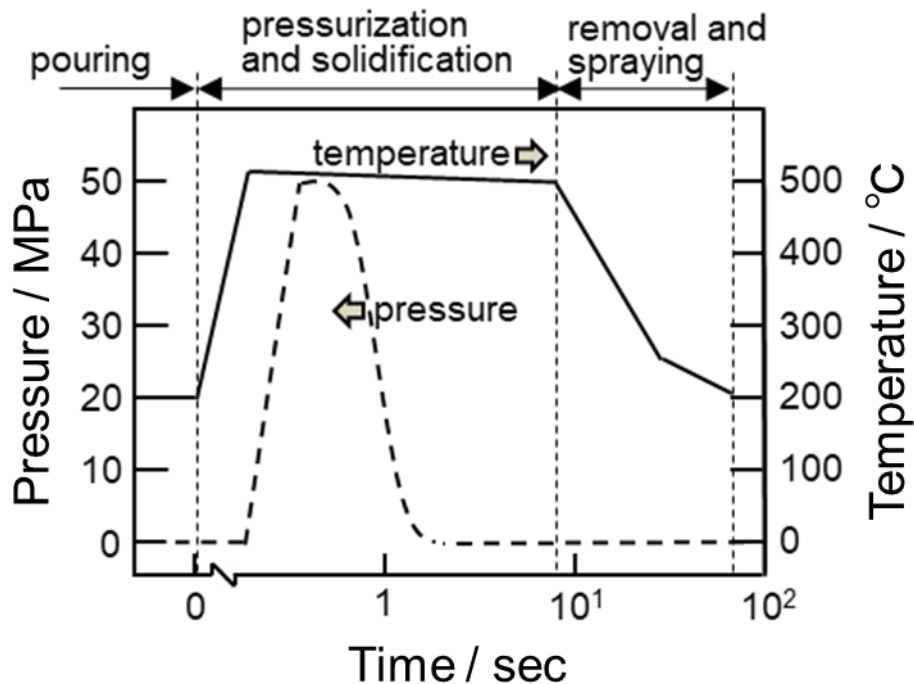


Fig.3-9 ダイカスト工程における溶湯温度と圧力変化の模式図⁹⁾

まず、現状把握として、CC被膜の劣化の調査を行った。CC被膜が完全に劣化する前に、金型を外し、金型を切断して調査を行った。

CC被膜を施した金型の断面の窒素濃度について、鑄造前後にそれぞれ測定した結果をFig.3-10に示す¹³⁾。2万ショット経過後の、窒素濃度は、表層でおよそ30%低下している。CC被膜は、ガス浸硫窒化時にアセチレンガスを入れて下地の炭素被膜を生成するが、通常ガス軟窒化を行ったダイカスト金型も同様に、Fig.3-10の脱窒によって劣化すると考えられる。場合によっては、金型寿命の延長を目的として、再窒化¹⁴⁾あるいは、再度CC被膜を施す必要が出てくる。金型の表面処理の再生は、金型を設備から取り外し、金型を分解、洗浄、研磨、運搬等のGHG排出量の増加を誘発する。

本研究では、ダイカストにおける金型表面における圧力、温度、雰囲気熱処理環境として活用し、ダイカスト中の金型表面インプロセス軟窒化および炭化の基礎検討を行う。CC被膜は窒化層とカーボン被膜から構成される。インプロセス中に金型表面へ炭素源と窒素源を付与し続けられると良く、アイデアとして離型剤に炭素源や窒素源を混入する方法を提案した¹³⁾。安全、環境、コスト面を考慮し、化粧品やディーゼルエンジンの排ガス浄化の補助剤として使用されている尿素[CO(NH₂)₂]を用いることとした。尿素は、水に溶けやすく、水溶性離型剤に容易に混ぜることが出来る。また、古くから窒素および炭素源として用いることが検討され、570℃に加熱する無公害ガス軟窒化が報告されている^{15),16)}。本研究では、まず、尿素単体で試験し、その後、尿素を含む離型剤を検討するステップで研究を行った。

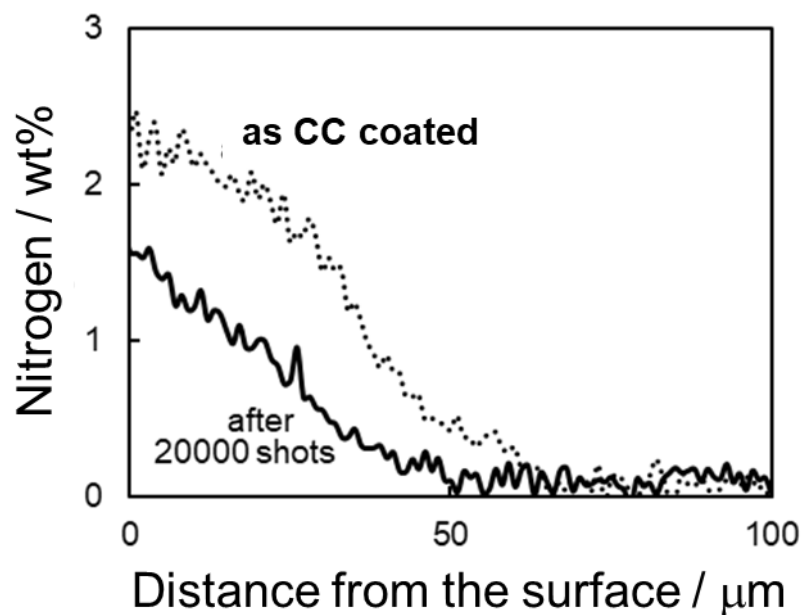


Fig.3-10 CC被膜を施したダイカスト金型断面の鋳造前後における窒素濃度プロファイル比較¹³⁾

3.3.2 実験方法

供試用の基材として、 $\phi 12.7$ mm、厚さ 10 mm の純鉄(純度>99.9 wt%)と熱間ダイス鋼のSKD61を選定した。ただし、SKD61材は、通常の金型に近づけるために、一般的な金型と同様に焼入れ、焼戻しを行い、CC被膜を施した^{12), 17), 18)}。

ダイカストインプロセス軟窒化を模擬するための実験用の加熱炉の概要を Fig.3-11 に示す¹³⁾。加熱炉内は窒素置換が可能であり、減圧(<1 Pa)から加圧(<150 kPa)状態まで対応できる構造とした。基材下部に 0.80 g の尿素を入れ、SUS304 製容器 (Fig.3-11: container) に格納し、設置した。容器下部の 2 本のカートリッジヒータで加熱した。容器の貫通穴から基材側面に接触させたシース熱電対 (K 型) を基材温度 T_{C1} とし測温した。基本条件としては、炉内を 1Pa まで減圧し、ほぼ無酸素雰囲気とした後、加熱を開始した。2 万ショットのダイカスト加熱時間に相当する条件として基材を 500 °C、48 h 保持した。尿素単体の試験後に、尿素を 25 wt%溶解させた離型剤 1.0 mm³ を浸透させた状態で容器に入れ、同様の加熱条件で軟窒化および炭化の実験を行った。なお、尿素入り離型剤の尿素以外の各種成分の配合は、炭化水素 41 wt%、アルキルナフタレン 15 wt%、ポリ α オレフィン 5 wt%、水 11 wt%、界面活性剤 3 wt% である。また、尿素離型剤の塗布量は、実際のダイカスト金型への塗布量¹⁹⁾ に比べて 3 倍程度多量とした。加熱処理後の基材は、アセトン中の超音波洗浄を施し、基材端面表層を XRD(Cu-K α 照射)で調査した。その後、基材断面の SEM 観察、EDS 分析、EPMA

分析を行った。また、尿素、尿素入り離型剤の熱分解挙動を窒素気流中における熱重量分析（加熱速度：10 °C/min）およびガス種の調査をガスクロマトグラフィで定量分析した。発生するガス量を増加させ、雰囲気ガスの採取を容易にするため、ガス分析には 20 g の尿素を供試した。さらに、加熱開始前の炉内圧力を窒素雰囲気 80 kPa とした。ガス分析は、500 °C までの昇温過程に加え、500 °C 到達後 5 h 経過するまで断続的に行った。ただし、分析ガス種は、ガス軟窒化で重要となるアンモニア(NH₃)、水素(H₂)及び一酸化炭素(CO)に限定した。

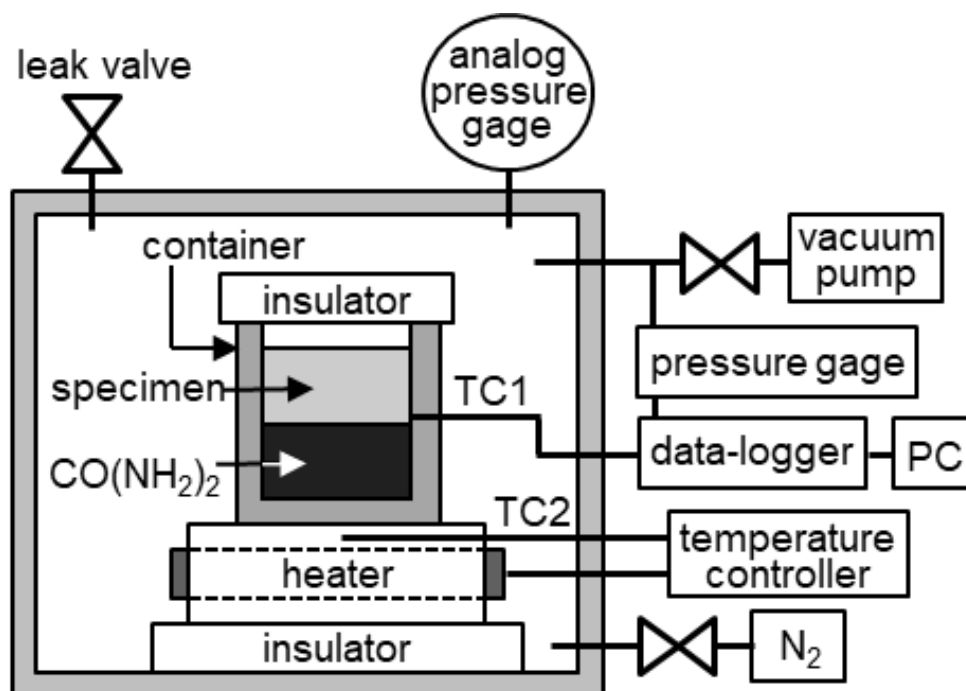


Fig.3-11 雰囲気制御できる軟窒化用加熱炉の模式図¹³⁾

3.3.3 実験結果および考察

3.3.3.1 純鉄基材の軟窒化

純鉄基材下部に尿素を入れ、無酸素雰囲気中の 500 °C で 48 h 加熱した。加熱後の基材端面の XRD 図形を Fig.3-12 に示す¹³⁾。α-Fe、ε-Fe₂₋₃N、γ-Fe₄N および Fe₃C の回折線が検出された。続いて SEM 観察および EDS 分析の一例を Fig.3-13 に示す¹³⁾。表面に厚さが数 μm から 10 μm 程度まで変化する析出物が認められる。また、この層状の析出物の下部には、板状の析出物が表面より約 100 μm の深さまで析出している。複数の箇所において、層状の析出物の EDS 分析の結果、窒素と炭素の共存する箇所と、一方のみが存在する場合があった。層状の析出物には、ε-Fe₂₋₃N、γ-Fe₄N 及び Fe₃C が混在していると考えられる。一方、板状の析出物の EDS 分析の一例として、Fig.3-13 中の板状の析出物①は 79 at%Fe-21 at%N で

あり、炭素はほぼ検出されなかった。すなわち、表面から下部に多く認められる板状の析出物①は、 γ -Fe₄N であると思われる。形状が異なる析出物②の EDS 分析結果は、74 at%Fe-26 at%C と窒素は認められず、Fe₃C であると思われる。

尿素を用いて軟窒化および炭化した純鉄基材の断面の EPMA を Fig.3-14 に示す¹³⁾。表面の層状の析出物には、窒素と炭素が認められる。XRD の結果と EDS 分析結果から、 ϵ -Fe₂₋₃N, γ -Fe₄N と Fe₃C が混在し、表面で層状の析出物を形成していると思われる。500 °C における炭素の α -Fe 中への拡散係数は、窒素より大きい²⁰⁾、炭素の固溶度は小さい。そのため、先ず Fe₃C が析出し、次いで窒素の濃化とともに γ -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N が生成し、析出層を形成するものと考察する。層状の析出物の下には、N-K α 像にも明瞭に板状の窒化物 γ -Fe₄N が存在しており、C-K α 像の Fe₃C とは析出の位置が合致していない。表面層より下部の α -Fe 相中に窒素が認められ、炭素はほとんど認められない。これは、炭素の α -Fe 相への固溶度が、窒素より著しく低濃度であるためと思われる²⁰⁾。無酸素雰囲気中で尿素と純鉄を 500 °C で加熱すると純鉄に窒素と炭素が拡散および浸入し、表面に窒化物と炭化物から成る軟窒化層を生成する。

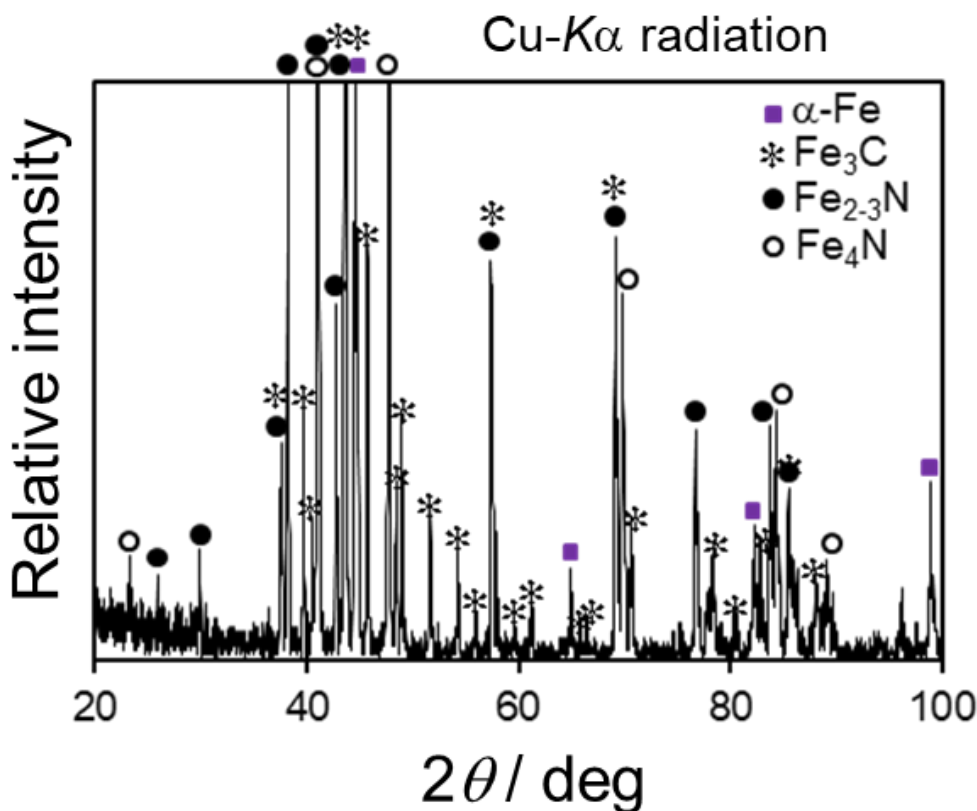


Fig.3-12 尿素とともに無酸素雰囲気中 500 °C で 48 h 加熱した純鉄基材の X 線回折図形¹³⁾

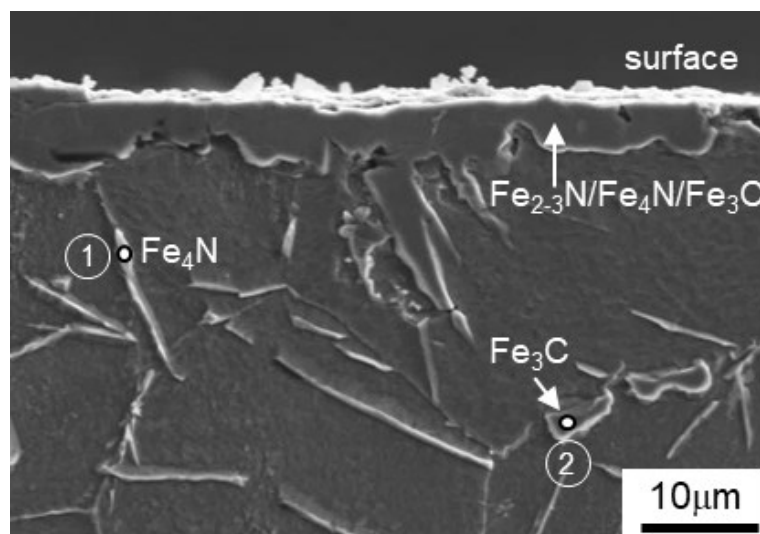


Fig.3-13 尿素と共に無酸素雰囲気中 500 °Cで 48 h 加熱した純鉄基材断面のマイクロ組織 (ナイトル腐食)¹³⁾

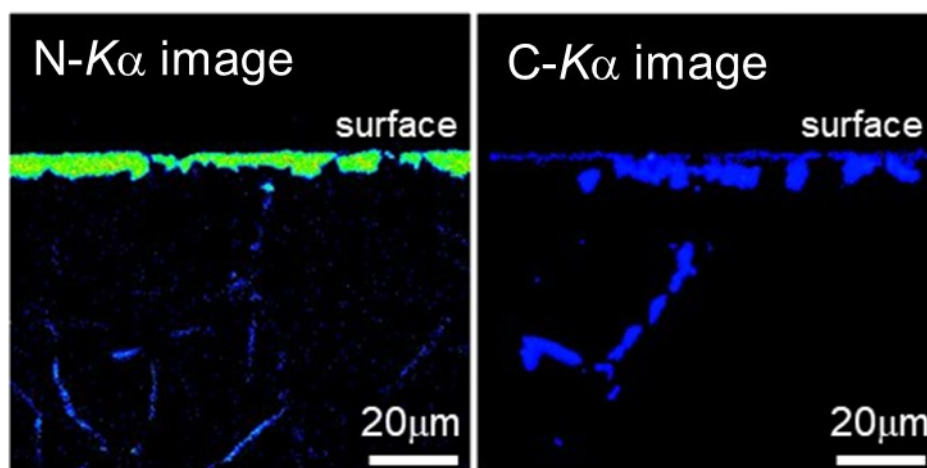


Fig.3-14 尿素と共に無酸素雰囲気中 500 °Cで 48 h 加熱した純鉄基材断面の N-Kα及び C-Kα特性 X 線像¹³⁾

3.3.3.2 尿素的熱分解

尿素有酸素気流中で 800 °Cまで加熱して熱分解時に発生するガスを調べ、効率的に窒素および炭素源として活用する方法を検討した。尿素的熱重量曲線を Fig.3-15 に示す¹³⁾。尿素的熱分解は、第 1 段階：132 °C (融点) ~235 °C、第 2 段階：235~350 °C、第 3 段階：350~430 °Cに大別できる。430 °C以上では、わずかに重量減少をし、約 600 °Cで熱分解が終了する。次に、昇温過程における熱分解反応の推定のため、炉内のガス分析を行った。その結果を Fig.3-16 に示す¹³⁾。

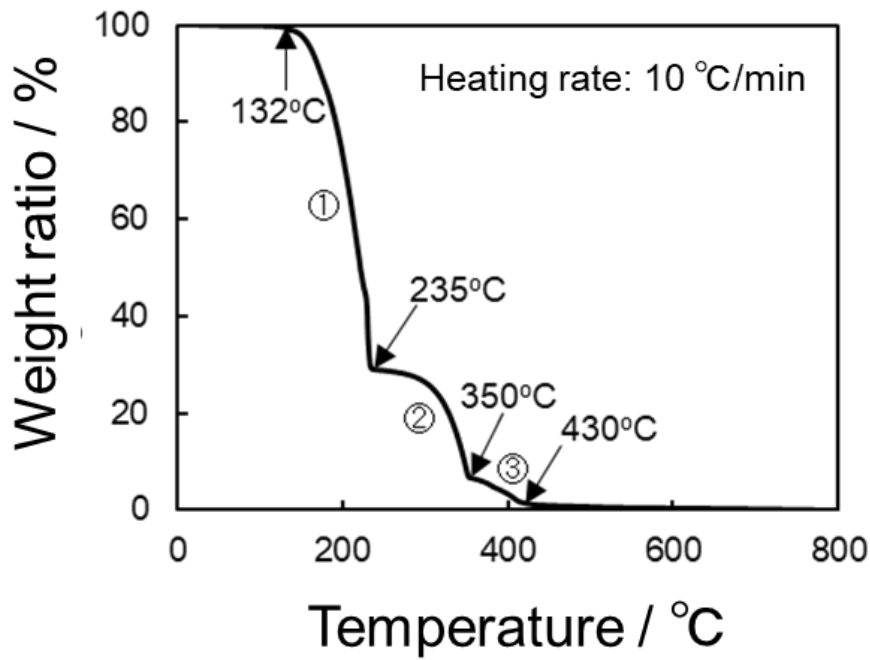


Fig.3-15 窒素雰囲気中で 800 °Cまで加熱した時の尿素の熱重量曲線¹³⁾

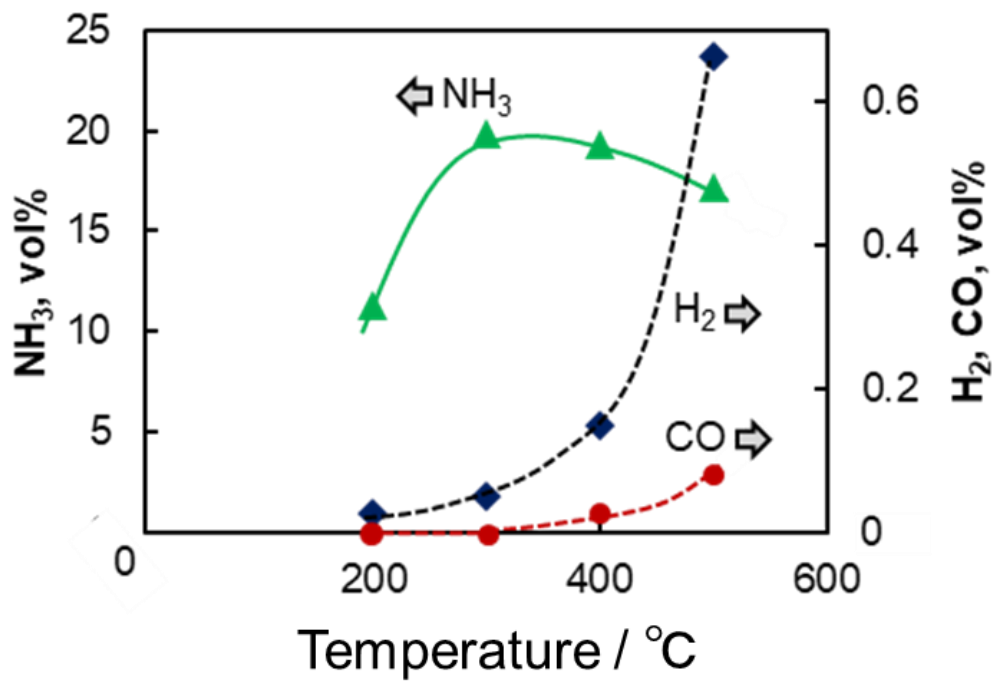
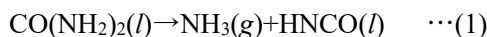
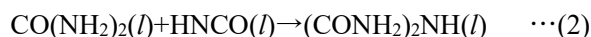


Fig.3-16 窒素雰囲気（初期炉内圧力：80 kPa）で尿素から発生するガス種の加熱温度による体積率変化¹³⁾

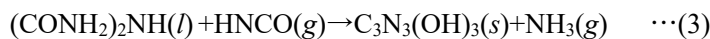
第 1 段階の尿素の融点を越えた 200 °Cにおいて、アンモニア (NH₃) 濃度が 10 vol%以上まで急上昇することから、NH₃ とイソシアン酸 (HNCO) の発生が考えられる^{21), 22)} :



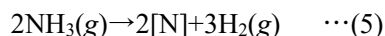
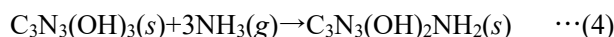
また副反応として、ビウレット [(CONH₂)₂NH]の生成が報告されている²²⁾ :



第 2 段階では、さらに NH₃ 濃度が増加し、気化したイソシアン酸からのシアヌル酸 [C₃N₃(OH)₃]の生成が主体となる²²⁾ :



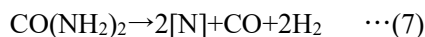
第 3 段階では、水素濃度が増加し始め、CO も検出される。後述する容器内の残渣がアンメリド [C₃N₃(OH)₂NH₂]であったことから、アンメリドの生成と、NH₃ の分解および CO の発生が予想される :



第 3 段階以降の 430 °C以上でもガス濃度の変化があるため、尿素の熱分解過程が続くと考えられる。500 °Cに達すると、水素濃度が急増し、NH₃ の分解が進む。以上より、500 °Cに昇温された時点で、尿素の熱分解が進み、軟窒化に必要な NH₃ および CO の生成が明らかになった。また、ガス分析のためにガスを断続的に採取し、圧力が下がる傾向になるはずであるが、500 °Cの到達時点において炉内の圧力は、昇温開始時の 80 kPa から 130 kPa まで増加した。

500 °Cまで昇温した尿素を引続き 500 °Cで保持した時、雰囲気ガス組成の時間変化を Fig.3-17 に示す¹³⁾。500 °Cでの時間経過とともに水素と CO 濃度は増加を続け、NH₃ は減少する。5 h 経過した時の残留 NH₃ 濃度は 10 vol%以上であり、CO は、1 vol%以下である。500 °Cで 5 h 加熱した後のガス分析容器には、白色の残渣が存在していた。XRD を行った結果、残渣はアンメリド [C₃N₃(OH)₂NH₂]であった。式(4)で生成したアンメリドは、430 °C以上の高温域で分解する。

一般的な 570 °Cにおける軟窒化の事例では、窒素浸入速度を維持するため、窒素源となる尿素を断続的に炉内に供給することがある¹⁵⁾。ダイカストにおけるインプロセス軟窒化は、尿素は離型剤とともに毎ショット、少量ずつ金型に付与される。溶湯との接触によって尿素は、500 °C以上に急加熱される。その結果、尿素は、前述の尿素の熱分解の第1段階から第3段階までの熱分解過程を経ることなく、次式によって熱分解が進む¹⁴⁾：



その結果、各種酸類やアンメリド等が生成されない状態で、窒素および炭素源が生成し、インプロセス軟窒化にとって極めて望ましい雰囲気と考えられる。

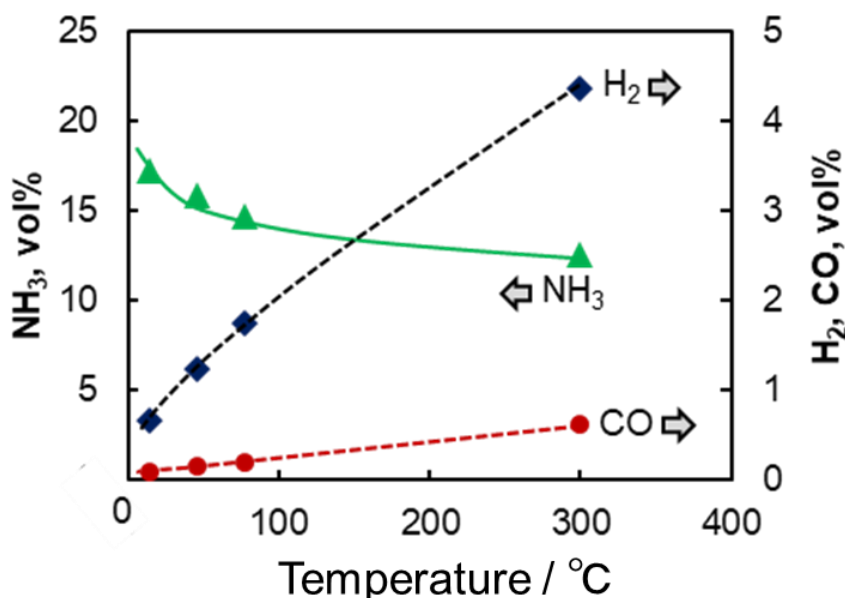


Fig.3-17 窒素雰囲気（初期炉内圧力：80 kPa）で尿素から発生するガス種の 500 °Cでの経過時間による体積率変化¹³⁾

3.3.4 CC 被膜を施した SKD61 基材の軟窒化

純鉄における調査結果より、CC 被膜下部の窒化層への影響について調査を行った。CC 被膜を施した SKD61 基材下部に尿素を入れ、純鉄の調査時と同様に、無酸素雰囲気中 500 °C で 48 h 加熱した。断面マイクロ組織の一例を Fig.3-18 に示す¹³⁾。基材端面の XRD と EPMA 面分析結果から、基材表面に認められる層状析出物は、 ϵ -Fe₂N, Fe₃C, FeS および Fe₃O₄ から構成されていると考えられる。しかしながら、供試基材には、尿素により軟窒化する前から ϵ -Fe₂N, Fe₃C, FeS および Fe₃O₄ が存在しているため^{16), 23)}、層状析出物が存在しても尿素による軟窒化の進行が実証されたとは言えない。

Fig.3-18 と同一基材断面の窒素濃度プロファイルを EPMA (線分析) で測定し、その一例を軟窒化前の CC 被膜 SKD61 基材断面の結果とともに Fig.3-19 に示す¹³⁾。CC 被膜を施した SKD61 基材に対して尿素を用いる軟窒化を行った結果、深さ方向への窒素の拡散が進んでいることを確認した。通常の CC 被膜施工時の窒化深さよりも明らかに深いが、尿素による CC 被膜への軟窒化および炭化の作用を明らかにするため。EPMA (面分析) によって、更に拡張した調査を行った。その結果を Fig.3-20(a), (b) に示す¹³⁾。

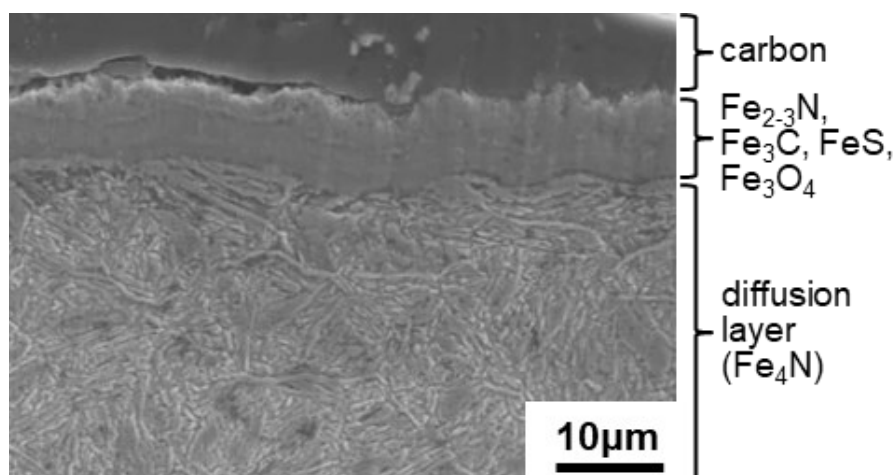


Fig.3-18 尿素と共に無酸素雰囲気中 500 °C で 48 h 加熱した CC 被膜 SKD61 基材断面のミクロ組織 (ナイタル腐食)¹³⁾

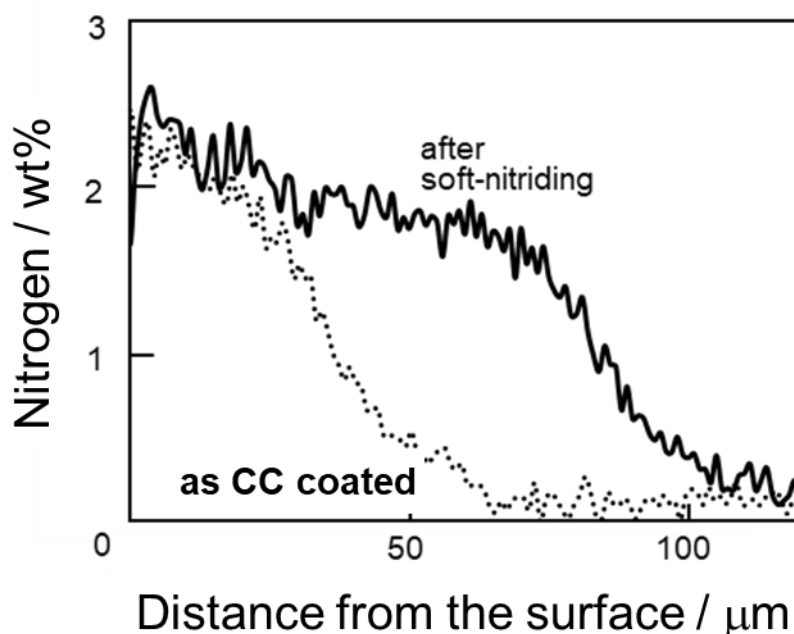


Fig.3-19 尿素と共に無酸素雰囲気中 500 °C で 48 h 加熱した CC 被膜 SKD61 基材断面における窒素濃度プロファイルの変化¹³⁾

CC 被膜 SKD61 基材表面には、Fig.3-20(a)のように Fe_3C が層状に形成され、尿素を用いて軟窒化を行った基材表面の XRD 図形に Fe_3C が認められたことから、Fig.3-20(b)の基材表面には、 Fe_3C 層が成長したと考えられる。

同一基材断面の硬さ分布を Fig.3-21 に示す¹³⁾。Fig.3-19 に示した窒素濃度プロファイルとよく一致している。尿素による軟窒化によって硬化深さが拡大した。また、尿素による軟窒化温度の $500\text{ }^\circ\text{C}$ は、SKD61 基材の焼戻し温度以下であり、基材内部の硬さは軟窒化前とほぼ同じである。以上のように、CC 被膜を施した SKD61 基材に対し、尿素を用いて、窒素および炭素源とする軟窒化の作用が明らかになった。

インプロセス軟窒化および炭化を実現するために、最後に尿素を含む離型剤による調査を実施した。まず、尿素を 25 wt%溶解させた離型剤を試作した。濃度は、離型剤として成立するめの離型剤の粘度の限界値等から、出来る限り、尿素の濃度を高めた実験用の離型剤を作製した。実験用離型剤 1.0 mm^3 を SKD61 基材表面の CF 被膜に浸透させ、無酸素雰囲気中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ で 48 h 加熱した。基材断面における窒素濃度プロファイルを EPMA(線分析)で測定し、その結果を Fig.3-22 に示す¹³⁾。尿素単体と同等の窒素の拡散が明瞭に認められた。次に、基材断面における炭素分布を Fig.3-20(c)に示す¹³⁾。XRD 図形に Fe_3C が認められることから、基材表面への Fe_3C の生成は明らかである。Fig.3-20(c)の軟窒化に使われた離型剤中の尿素量は、Fig.3-13 や Fig.3-18 で用いた尿素量の $1/1000$ 以下と換算されるにも拘らず、CC 被膜 SKD61 基材への軟窒化層の形成、特に顕著な窒素の拡散浸入が確認され、尿素入り離型剤によるインプロセス軟窒化による金型の自己修復の可能性が確かめられた。

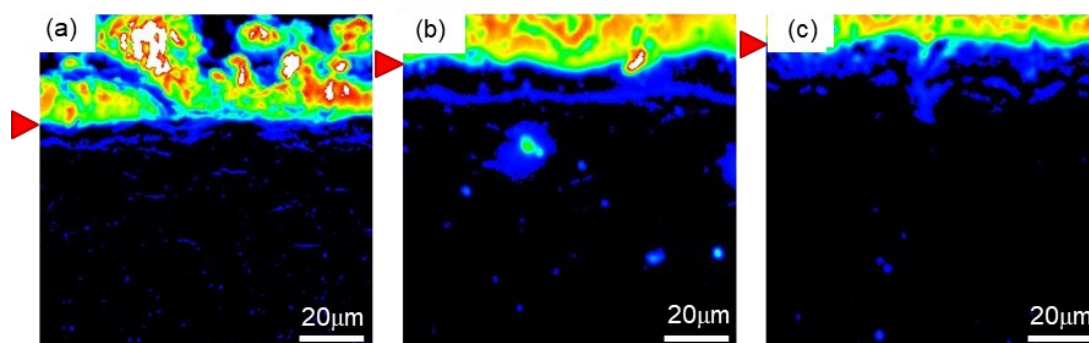


Fig.3-20 (a) CC 被膜後、(b)尿素と共に加熱後、(c)尿素を含む離型剤と共に加熱後の CC 被膜 SKD61 基材断面の C-K α 特性 X 線像 (各赤色の三角形は、基材表面を示す。)¹³⁾

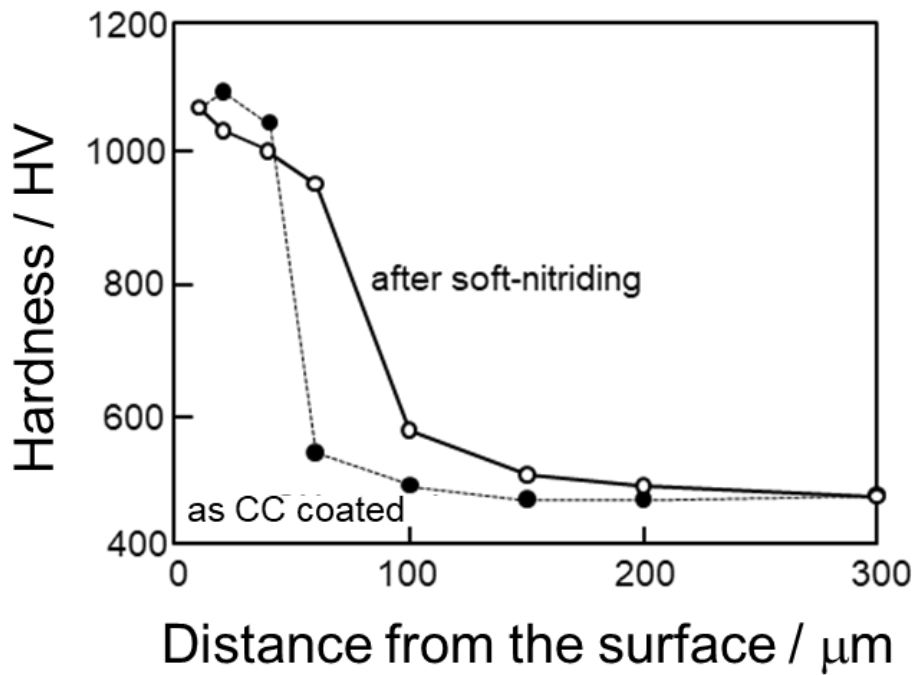


Fig.3-21 尿素と共に無酸素雰囲気中 500 °Cで 48 h 加熱した CC 被膜 SKD61 基材断面における硬さプロファイルの変化¹³⁾

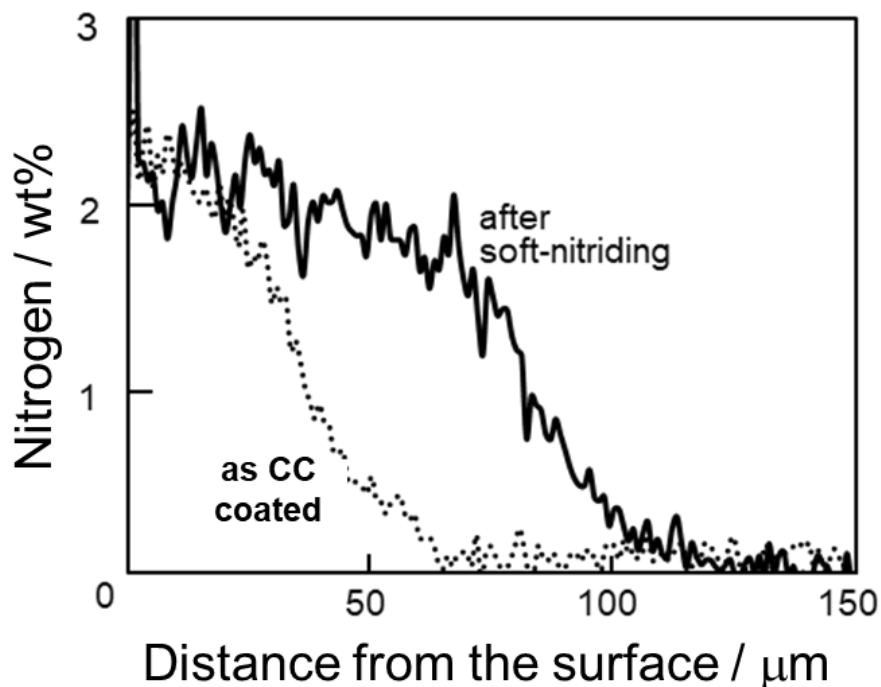


Fig.3-22 尿素を含む離型剤とともに無酸素雰囲気中 500 °Cで 48 h 加熱した CC 被膜 SKD61 基材断面における窒素濃度プロファイルの変化¹³⁾

3.3.5 小括

本研究では、ダイカスト金型表面の自己修復を実現可能とするため、尿素を用いる低温軟窒化の基礎検討を行ない、以下の結論を得た。

- (1) 尿素を窒素および炭素源とし、無酸素雰囲気中 500 °C で 48 h (ダイカスト 20000 ショットに相当) 加熱すると、純鉄基材表面には、 ϵ -Fe₂₋₃N、 γ -Fe₄N と Fe₃C から成る層状析出物が形成される。さらに、表面下 100 μ m 程度まで板状 γ -Fe₂₋₃N と Fe₃C が生成する。
- (2) 尿素の熱分解挙動を調べた結果、500 °C に昇温されると、3 段階からなる尿素の熱分解過程を経て、軟窒化において窒素源となるアンモニア、炭素源となる一酸化炭素が発生する。
- (3) 尿素を用いる軟窒化は、CC 被膜 SKD61 基材に対しても有効であり、主として窒素の基材内部への拡散によって硬化深さが拡大する。
- (4) 尿素を 25 wt% 含む離型剤を CC 被膜 SKD61 基材とともに加熱すると、油膜厚さ約 3 μ m に相当する離型剤塗布量でも、基材内部への顕著な窒素の拡散が進行する。したがって、インプロセス軟窒化による金型表面の自己修復が期待できる。

3.4 まとめ

アルミニウム合金ダイカストの金型は損耗が激しいことが一般的であったが、本研究において金型表面の物性、温度、圧力の環境を整えることで、返って金型を保護する条件があることを見出した。炭化のみであれば、フラーレンを付着させ、密閉加熱すれば Fe₃C の被膜化が可能となる。窒化および炭化の場合は、尿素単体や尿素を含む離型剤を金型表面に付着させ、密閉加熱すると補修が可能となる。その後、実際のダイカストにおける尿素入り離型剤の調査においては、一般的な水溶性離型剤に少量の尿素を含ませるのみでインプロセスにおける窒化および炭化が可能であることが報告された²⁴⁾。

今後、大型の製品のダイカスト部品が拡大している中で、金型製作時の表面処理が困難なケースも予想される。金型の使用環境下で金型寿命を向上する使い方をすることで、金型製作時の CO₂ 排出量低減、金型不具合低減による製品良品率向上や可動率向上、金型修理の低減による生産時の CO₂ 排出量低減を支えることが可能となる。

参考文献

- 1) N. Nishi, E. Sasaki, T. Hirahara and Y. Takahashi, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **60** [12] pp.777-783 (1988).
- 2) Y. Kaneuchi, *Hitachi metals tec. Rev.*, **23** [3] pp.27-32 (2007).
- 3) J. Nakazawa, S. Tamura, Y. Furukawa, and N. Naomi, *Jpn. Foundry Eng. Soc.*, 第179回全国講演大会（名古屋）講演概要集, May, Nagoya, Japan, p.63 (2022).
- 4) I. Miki, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **60** [12] pp.732-736 (1988).
- 5) Y. Furukawa, T. Uchida and S. Hayakawa, Japanese Patent Examined Publication No. 2007-118035 (2007).
- 6) Y. Furukawa, T. Uchida and S. Hayakawa, Japanese Patent Registration No. 4638802 (2010).
- 7) Y. Takemoto, Y. Tsunekawa, M. Okumiya, E. Tabata, M. Kobayashi and Y. Furukawa, *The 13th Asian Foundry Congress, Proc.*, Hanoi, Vietnam, (2015).
- 8) Y. Sugiyama, H. Iwahori, K. Yonekura and Y. Ogouchi, *J. Jpn. Foundry Eng., Soc.*, **66** [6] pp.412-417 (1994).
- 9) H. Iwahori and Y. Iwata, *J. Jpn. Society of Precision Eng.*, **73** [2] pp.183-187 (2007).
- 10) N. Nishi, *J. Japan Society of Precision Eng.*, **77** [7] pp.648-651 (2011).
- 11) H. Sasaki, N. Nishi, M. Nagasawa and A. Hasuno, *J. Jpn. Society of Precision Eng.*, **87** [7] pp.483-495 (2015).
- 12) Y. Furukawa and Y. Tsunekawa, *AFS Trans.* **121** pp. 89-98 (2013).
- 13) Y. Furukawa, E. Tabata, H. Matsubara, Y. Takemoto and Y. Tsunekawa, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **88** [11] pp.668-674 (2016).
- 14) K. Yashiro, M. Sano, M. Hihara, S. Okada and M. Kuramoto, *J. Jpn. Soc. For Non-destructive Inspection*, **51** [2] pp.98-104 (2002).
- 15) T. Takase, Y. Nakamura, M. Makino, R. Kikuchi and T. Asaka, *鉄と鋼*, **60** [11] p.263 (1974).
- 16) T. Asaka and R. Kikuchi, 日本熱処理技術協会講演大会概要, 10 (1973).
- 17) Japanese Patent Examined Publication No. 2011-92972 (2011).
- 18) Japanese Patent Registration No. 4868052 (2011).
- 19) H. Sasaki, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **86** [4] pp.311-318 (2014).
- 20) W. F. Gale, T. C. Totemeier (ed): *Smithells Metal Reference Book*, (Elsevier), 11-157, 11-286, pp.13-21 (2004).
- 21) M. Eichelbaum, R. J. Farrauto, M. J. Castaldi: *Applied Catalysis B*, **97** [90] (2010).
- 22) W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, G. Schoch, S. Tischer, O. Deutschmann: *Chem. Eng. Sci.*, **106** [1] (2014).
- 23) Y. Furukawa and Y. Tsunekawa: *Proc. 71st WFC*, Bilbao, Spain (2014).
- 24) Y. Furukawa, E. Tabata, H. Matsubara, Y. Takemoto and Y. Tsunekawa, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*,

第 169 回全国講演大会（東京）講演概要集，講演 No. 102 May, Tokyo, Japan, (2017).

第4章 アルミニウム合金中の化学反応を活用した

部分複合化による高機能化

4.1 はじめに

自動車の走行時における CO₂ 排出量の低減を推進するためには、自動車の空気抵抗や、ころがり抵抗の軽減、軽量化等が挙げられる。また、ベースとなる、安全性、乗り心地、耐久性、リサイクル性等を全体的にレベルアップしていく必要がある。自動車の中の材料は鉄、アルミニウム合金、銅、樹脂等の材料で構成されているが、出来る限り CO₂ 排出量の原単位が小さい材料の選定と、小さい体積で求められる機能を発揮する材質および構成を追求していく必要がある。また、材質や構成によって、リサイクル性を阻害しないようにしなければならない。本研究テーマにおけるアルミニウム合金による高機能材の創製をしていく上で、特別な添加物を追加せずに、リサイクルし易い材料構成による高機能化の研究を行った。

4.2 複合化によるアルミニウム合金の高機能化

アルミニウムは、成分の調合や異種材料の複合化により様々な特性を得ることができる優れた材料である。異種材料の鋳造中の複合化においては、セラミックス粒子の分散による耐摩耗性の向上や繊維強化による引張強さの向上などの事例がある¹⁻³⁾。

近年の電動化や安全機能、自動運転化にともない、大電流のモータ、バッテリー、センサ類の電気・電子部品の搭載が増加している。バッテリーの温度調節は充放電の性能や電池寿命にとって大切であり、車室内の電装品の発熱に対する温度調節は、静粛さが求められファンの数や出力を最小限に抑えたい。そのため、各種電動化関係部品のケース、ハウジングに使用されているアルミニウム合金に、部分的な高熱伝導化や断熱等の温度調節機能を高めることや、更なる軽量化求められている。

材料の複合化は、高機能化により製品を小さくできる等、多くのメリットがあるが、リサイクル性の課題がある。複合材料をリサイクルする時には、固体の状態でも容易に分別できることが望ましい。しかし、分別が容易ということは、一般的に複合界面に化合物等がない密着状態であるため、用途によっては耐久性が不足する。アルミニウム合金の場合は、金属の中でも融点が低いため、再溶解する時に分別することで CO₂ の排出量を抑えられる。また、複合化界面のバインダーや化合物が、再溶解時に溶湯品質を悪化させる場合がある。使用時は使用環境に耐え、リサイクル時に被複合材の分離や、アルミニウム合金溶湯の品質を悪化させない部分複合化が求められる。

部分複合化は、短繊維成形体を用いる加圧溶浸が実用化されている⁴⁾。また、粒子や短繊維

維を含む複合スラリ、あるいは強化材の複合化時に遠心力を作用させ、強化材を偏析させる方法が報告されている⁵⁻⁷⁾。アルミニウム合金溶湯による鋳ぐるみでは、溶湯表面の酸化膜が接合を阻害することが知られている。この阻害作用を低減するには、被接合材への被覆処理⁸⁾や、高圧付与⁹⁾等の工法による工夫が必要とされる。複合化において超音波による物理的な濡れ改善プロセスの研究も行われている。本研究においては、熱力学計算に基づいた部分複合化をアルミニウム合金と炭素の濡れや、アルミニウム合金中のケイ素の活用に関する研究を行った。

4.3 アルミニウム合金溶湯中のケイ素含有量による炭素繊維

鋳ぐるみ界面の化合物制御

4.3.1 緒言

近年の自動車は、安全機能の発展、電動化、自動運転技術、マルチメディアとの連携等、多くの電気・電子機器類が搭載されている。モータケースや電子機器類の筐体は、様々な熱的特性が求められる。熱伝導率を向上させたいニーズもあれば、断熱をしたい場合もある。従来からバッテリーの温度制御は、バッテリーの寿命を左右するため、温度制御や充放電の最適化を追求し続けている。渋滞時や高速走行、寒冷地や温暖地域など、多くの場面を想定し、バッテリーの配置、熱マネジメント、充放電制御を最適化していかなければならない。近年、電動化シフトにともない、バッテリー容量が増え、更に熱マネジメントのニーズが高まっている。水冷や空冷、伝熱や断熱を効率良く行うことができれば、部品点数を減らすことや、部品の体積を小さくすることが可能となり、自動車の軽量化、燃費の向上、室内空間の拡張や、冷却ファン等が減ることによる、静粛性の向上等に繋がる。

そこで、アルミニウム合金の各種部品において、部分的な高熱伝導化を実現する方法を研究した。高熱伝導材料を鋳造プロセス中に複合化をすることで、鋳造時の熱エネルギーを有効活用することが可能となる。また、アルミニウムの優れたリサイクル性を阻害せずに複合化を実現するために、鋳造合金で多く含有しているケイ素を活用し、溶解時に分離が容易な炭素材料の複合化を検討した。

アルミニウムと炭素複合化で課題になるのが、 Al_4C_3 の化合物の生成等がある。 Al_4C_3 は、熱伝導率を阻害することや硬く脆いため、使用環境によっては、機械的特性の低下を招く。そのため、炭素表面に、表面被覆を施す方法などの研究が行われている^{10, 11)}。また、炭素基材への濡れに及ぼすアルミニウム合金側の成分の影響に関する研究においては Al-25 mol%Si 合金および Al-40 mol%Si 合金溶湯の濡れの経時変化が明らかにされ、炭素基材とアルミニウム合金の濡れ界面に SiC が生成する事例が紹介されている¹²⁾。本研究は、一般的な鋳造用アルミニウム合金のケイ素含有量の条件下における炭素とアルミニウムおよび Al-

Si合金溶湯との濡れおよび界面物性の制御に関する調査を行い、界面の化合物が Al_4C_3 からSiCに変化する条件とメカニズムを考察し、炭素繊維の顕著な分解が生じない健全な複合界面を得るための研究を行った¹³⁾。

4.3.2 実験方法

実験装置をFig.4-1に示す¹³⁾。実験装置は、高周波誘導加熱コイル、るつぼ、溶湯温度測定用の熱電対から構成されている。るつぼ内にアルミニウムおよびAl-Si合金を入れ、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し溶解した。るつぼは3層で構成し、溶湯と接する部分はMgO製のるつぼを用いた。Al-Si合金の組成は、 $Al-x\text{ mol}\%Si$ ($x=0, 5, 10, 20$)とした。Al-Si合金の作製は、純度99.99%の粒状アルミニウム(平均粒径:5~10 mm)と純度99.99%の高純度粒状ケイ素(平均粒径:2~5 mm)を用いた。 Al_2O_3 製パイプに炭素繊維を取り付け、所定時間アルミニウムおよびAl-Si合金溶湯へ浸漬した。一定時間浸漬を行った後に、炭素繊維(Cfと呼ぶ)を取り付けた Al_2O_3 製パイプを溶湯から引き上げ、冷却後にCf表面を被覆するアルミニウムおよびAl-Si合金の面積率を計測する方法である。この方法は、Dip coverage method¹⁴⁾,¹⁵⁾であり、溶湯表面の酸化膜による濡れの阻害効果を受けにくい。被覆面積率を浸漬時間で整理することにより、濡れが進行する過程を定量的に評価できる。

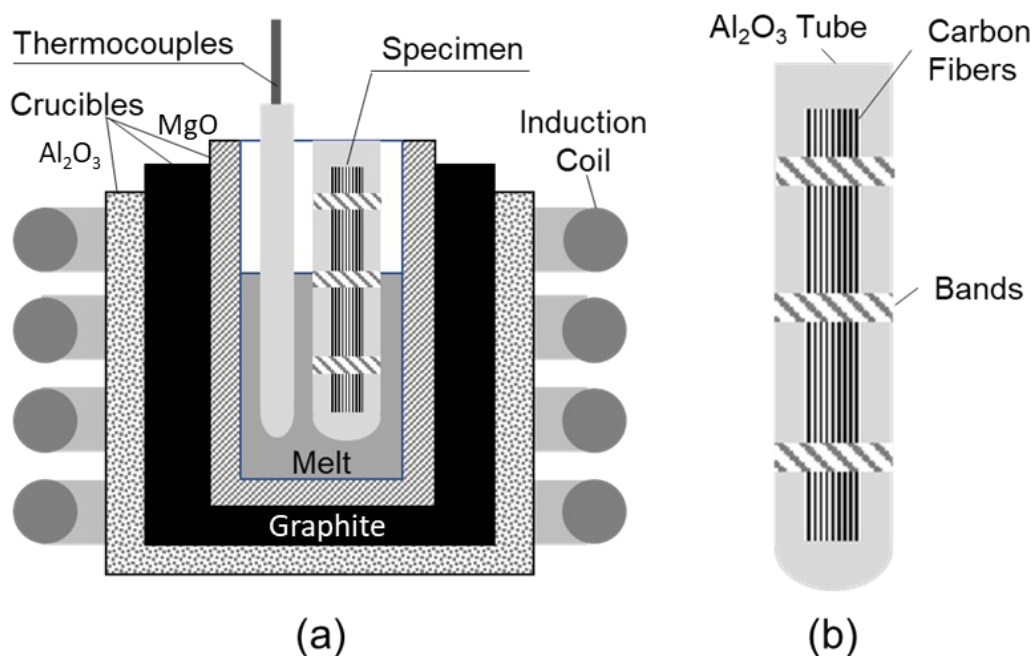


Fig.4-1 実験装置概要¹³⁾、(a)実験装置全体図、(b)Cfの固定方法の概略図

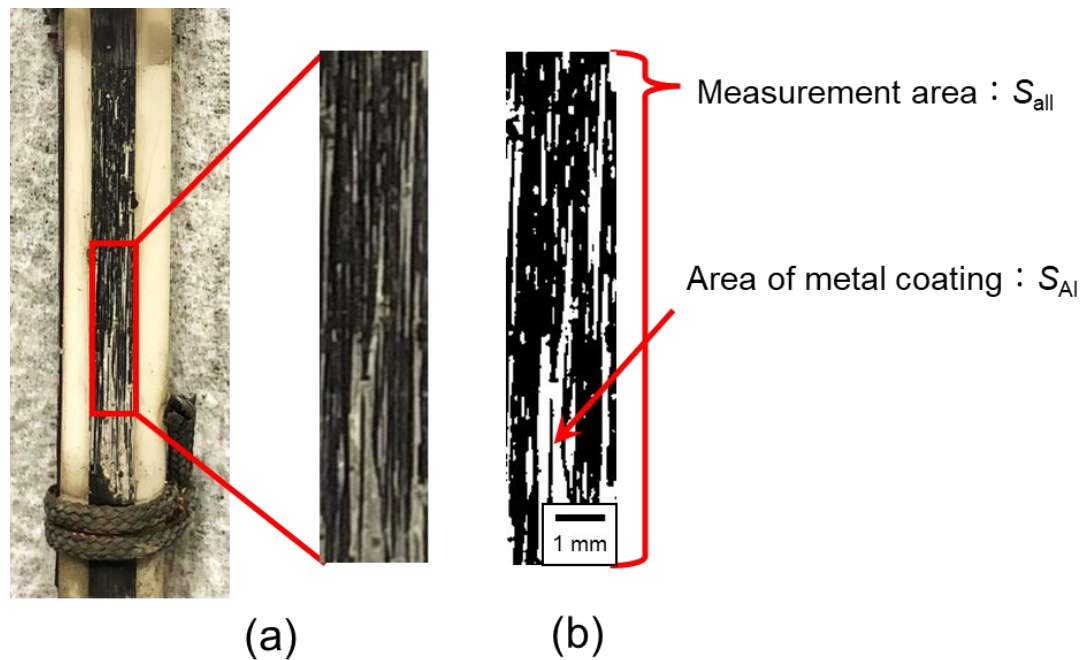


Fig.4-2 実験後の試料観察結果の例¹³⁾、(a)Al-Si 合金溶湯浸漬後の炭素繊維の撮影画像の代表例と(b)その二値化画像

Cfは、 $\phi 10 \mu\text{m}$ の Pitch 系連続炭素繊維で熱伝導率が 320 W/mK のものを用いた。事前に濡れに影響を及ぼす可能性のある Cf 表面上にある不純物を除去するため、アセトン洗浄を行った。Cf と Al_2O_3 製パイプの構成を Fig.4-2 に示す¹³⁾。溶湯温度は、界面反応の進行を加速させるために、実用温度よりも高い $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。既存の熱力学データベース (Al 多元系データベース PanAl: CompuTherm LLC, PanAluminum. Thermodynamic Database for Multi-Component) を用いて熱力学計算を行い、Cf/Al-Si 合金溶湯間の固液界面反応による生成物を予測した後、Cf の浸漬実験を行った。実験後の Cf/Al-Si 合金界面を走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-6610A、日本電子製) で観察した。また、Cf 周囲の元素分布をエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS)、界面生成物の結晶構造を X 線回折 (XRD、Ultima-IV、リガク製) により分析した。

4.3.3 実験結果

4.3.3.1 CALPHAD 法による SiC 生成条件の検討

CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 法によるアルミニウム合金中のケイ素含有量と炭化物の生成に関する熱力学計算結果を Fig.4-3 に示す¹³⁾。計算は、既存の熱力学データベースを用いて Al-Si-C 三元系の計算状態図の $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ における等温断面図を作成した。

固液界面反応では、液相中の原子拡散が固相中よりも速いことから、固相から液相への原子の溶出が支配的となり、液相と平衡する相が初期に形成し易い傾向がある。

Fig.4-3 より、ケイ素含有量が 17 mol%以下では液相は Al_4C_3 と平衡し、17 mol%を超えると SiC と平衡するという予測結果を得た。すなわち、ケイ素含有量が 17 mol%付近を境にして界面で生成する炭化物が Al_4C_3 から SiC に変化することが予想される¹³⁾。

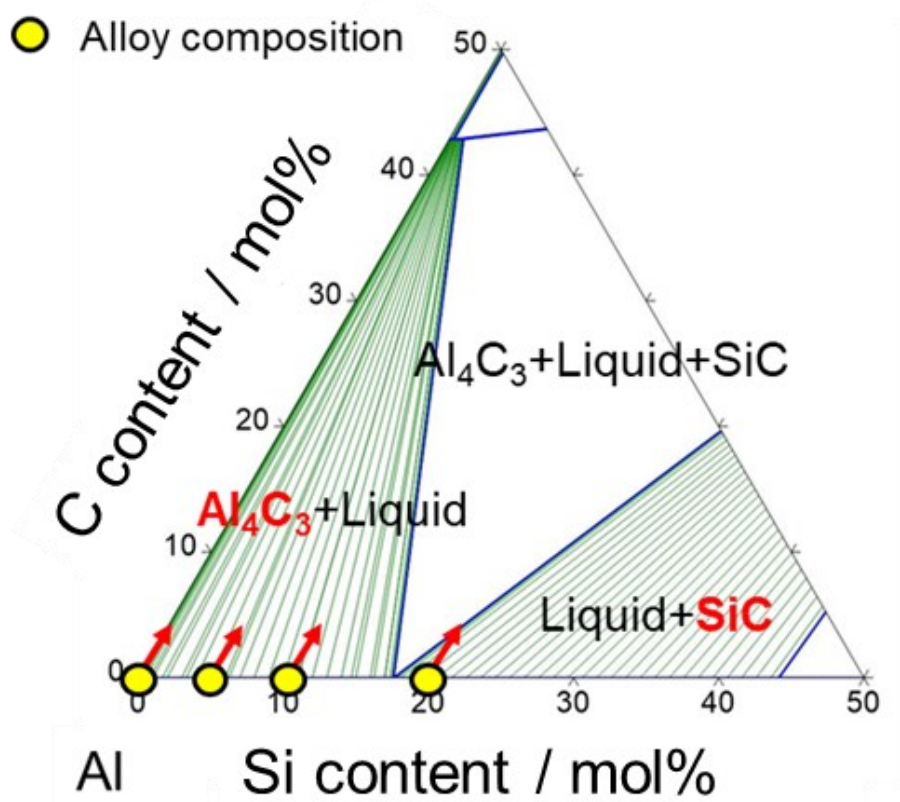


Fig.4-3 アルミニウム合金中のケイ素含有量と炭化物の生成に関する熱力学計算結果¹³⁾

4.3.3.2 アルミニウムおよび Al-Si 合金溶湯とカーボンファイバーの浸漬濡れ

アルミニウムおよび Al-Si 合金にカーボンファイバー (Cf) を所定時間浸漬することにより、Cf 表面をアルミニウムおよび Al-Si 合金が被覆する様子を Fig.4-4 に示す¹³⁾。浸漬時間の増加とともに Cf へのアルミニウムおよび Al-Si 合金の被覆面積が増加している。浸漬時間 100 sec のとき、Al-5 mol%Si においては、アルミニウムおよび Al-20 mol%Si と比べて Al-Si 合金の被覆面積が小さい。また、300 sec のとき、Al-20 mol%Si の被覆面積は、アルミニウムおよび Al-5 mol%Si に比べて大きい。ケイ素含有量を変化させ、同様の観察を行い、アルミニウムおよび Al-Si 合金による被覆面積率を求めた結果を Fig.4-5 に示す¹³⁾。すべての試料において、被覆面積率は浸漬時間に対してシグモイド曲線に沿って増加した。ケイ素含

有量の影響は、浸漬時間 1000 sec 以下の範囲に顕著に表れた。この浸漬時間において、ケイ素含有量が 0~10 mol% の範囲では含有量の増加にともない、被覆面積率が低下するが、ケイ素含有量が 20 mol% では、同じ浸漬時間でも被覆面積率が高いという結果を得た。

各溶湯に Cf を 1000 sec 以上浸漬した試料の Cf 周囲の SEM 像および EDS 元素マッピングを比較した結果を Fig.4-6 に示す¹³⁾。浸漬時間が 1000 sec 以上においては、Fig.4-5 より、いずれの条件においても Cf へのアルミニウムおよび Al 合金の被覆面積率が 0.8 以上であり、Cf への濡れが生じてからの浸漬時間に差異が少ないため、断面観察の比較対象とした。ただし、ケイ素含有量が 0 のアルミニウムに関しては、被覆面積率が 0.8 以上に到達してからの浸漬時間が最も長いため、Cf の亀裂が多く発生している可能性があり、ケイ素含有量が 0 mol% のアルミニウム溶湯と Cf 間の断面様相に関しては参考データとする。

ケイ素含有量が 0 から 10 mol% の範囲では、含有量が増える毎に複合化界面の化合物に矢印で示す空隙や亀裂の様相を呈する。一方、ケイ素含有量が 20 mol% では、Cf の周辺の化合物が比較的緻密な状態となっている。また、ケイ素含有量が 0 から 10 mol% の範囲では、Cf 周囲には Al と C が検出されたが、ケイ素含有量が 20 mol% では、CF 周囲にケイ素の濃化が認められた。化合物の違いを見るために、それぞれの Cf 周囲の X 線回折を実施した結果を Fig.4-7 に示す¹³⁾。ケイ素含有量が 0~10 mol% の範囲では、 Al_4C_3 が生成し、ケイ素含有量が 20 mol% では、 Al_4C_3 だけでなく、SiC のピークも認められた。X 線回折結果と前述の Fig.4-6 の EDS の結果より SiC の厚さは約 5 μm で生成していることが明らかになった。

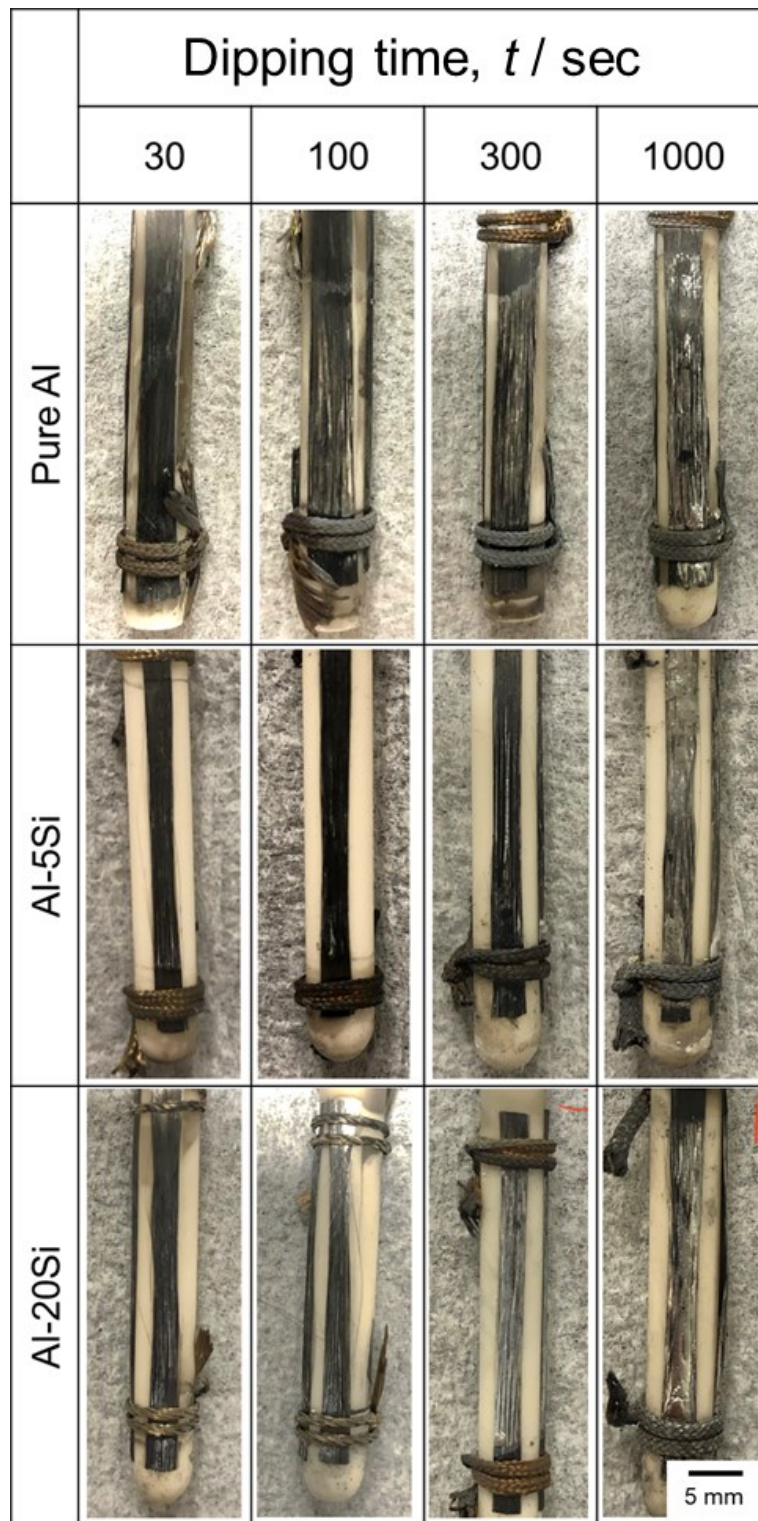


Fig.4-4 1000 °Cで溶融した純 Al および Al-Si 合金に浸漬した炭素繊維束の外観写真 ¹³⁾

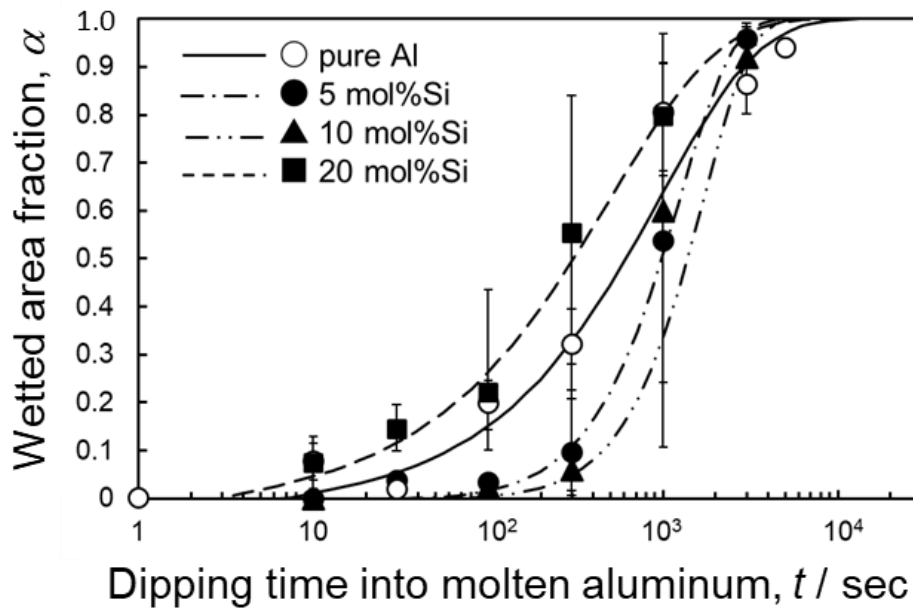


Fig.4-5 純 Al および Al-Si 合金 1000 °C への浸漬時間と被覆面積の変化¹³⁾

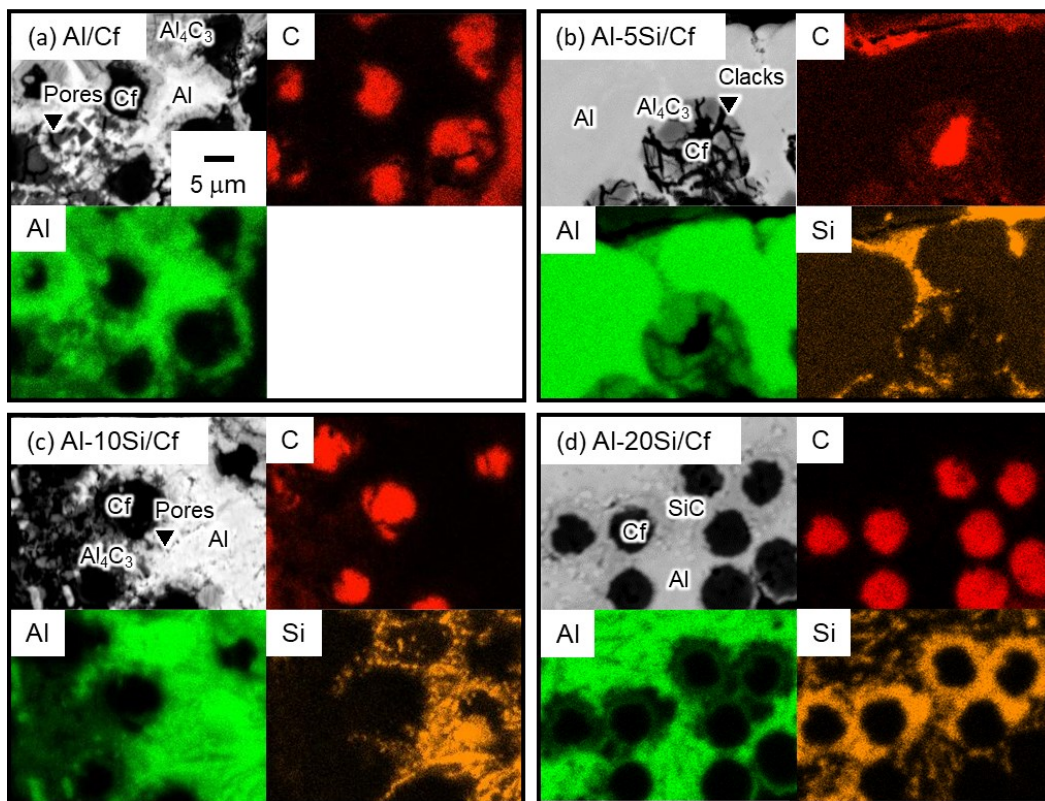


Fig.4-6 1000 °C の溶湯へ浸漬した Cf 周辺の SEM 像と EDS 元素マップ¹³⁾

(a)純 Al へ 3000 sec 浸漬、(b)Al-5 mol%Si 合金へ 3000 sec 浸漬、(c)Al-10 mol%Si 合金へ 3000 sec 浸漬、(d)Al-20 mol%Si 合金へ 1000 sec 浸漬

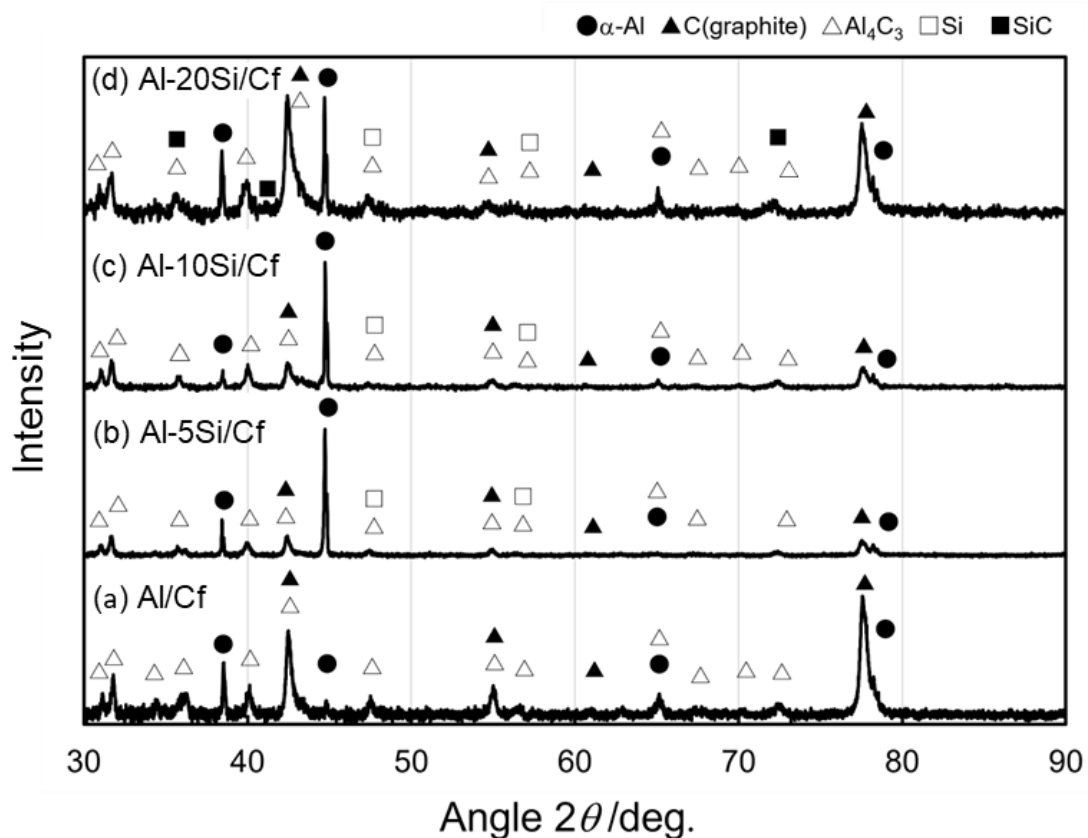


Fig.4-7 1000 °Cにおける浸漬資料の X 線回折プロファイル¹³⁾

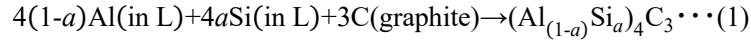
(a)3000 sec 浸漬した Al/Cf、(b) 3000 sec 浸漬した Al-5 mol%Si 合金/Cf、(c) 3000 sec 浸漬した Al-10 mol%Si 合金/Cf、(d) 1000 sec 浸漬した Al-20 mol%Si 合金/Cf

4.3.4 考察

ケイ素の含有量が 0 から 10 mol%では、Al-Si 合金溶湯/Cf 界面での生成物が同様であるにも関わらず、濡れに変化が生じた。また、ケイ素含有量を 20 mol%とすることで、形成する炭化物が Al_4C_3 から SiC へ変化し、一部 Al_4C_3 が残存する形で濡れが向上した。Fig.4-3 に示した三元系計算状態図においては、ケイ素含有量を 20 mol%とすることで、 Al_4C_3 が残存することは無いはずであるが、実際には Al_4C_3 が残存していた。

一方、本研究においてケイ素含有量による被覆面積率の変化は、浸漬時間が 1000 sec 以下の比較的短い時間が顕著であった。したがって、被覆面積率に及ぼすケイ素含有量の影響は、浸漬初期における炭化物の形成速度に起因すると推察される。この点について検証するため、熱力学計算に基づいて炭化物形成の駆動力を見積もった。

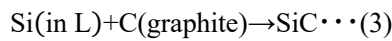
Fig.4-3 に示した Al-Si-C 三元系計算状態図において、 $\text{Al}_4\text{C}_3+\text{Liquid}$ の二相領域となるケイ素含有量での、Al-Si 合金/Cf 界面における Al_4C_3 の形成の駆動力を下に示す反応式(1)を仮定して算出した¹³⁾。



ただし、 a は、ケイ素濃度の液相と平衡する Al_4C_3 内に固溶するケイ素のアルミニウムに対する組成比である。熱力学データベースを用いて、Al-Si 合金液相の自由エネルギー曲線からアルミニウム、ケイ素の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Al}}^{\text{L}}$ および $\mu_{\text{Si}}^{\text{L}}$ を算出し、これとグラファイトの化学ポテンシャル $\mu_{\text{C}}^{\text{graphite}}$ を用いて式(1)における反応前のギブス自由エネルギーを算出した。これと生成物である $(\text{Al}_{(1-a)}\text{Si}_a)_4\text{C}_3$ のギブス自由エネルギー $G_{(\text{Al}_{(1-a)}\text{Si}_a)_4\text{C}_3}$ の差 $\Delta G_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ を各溶湯組成において求めた。この計算式を式(2)に示す。

$$\Delta G_{\text{Al}_4\text{C}_3}=G_{(\text{Al}_{(1-a)}\text{Si}_a)_4\text{C}_3}-\frac{1}{7}\left[3\mu_{\text{C}}^{\text{graphite}}+4\{(1-a)\mu_{\text{Al}}^{\text{L}}+a\mu_{\text{Si}}^{\text{L}}\}\right]\cdots(2)$$

式(2)は、 $(\text{Al}_{(1-a)}\text{Si}_a)_4\text{C}_3$ 形成の駆動力と見なせるが、Cf の化学ポテンシャルに関して、グラファイトの化学ポテンシャルを代用し、溶湯中への炭素の溶出および Cf へのアルミニウムおよびケイ素の拡散を考慮していない。なお、固液界面反応では固相から液相への原子の溶出が支配的であり、固相への原子拡散は顕著ではないことから、 $\mu_{\text{C}}^{\text{graphite}}$ は含有元素濃度に対して一定とみなすことができる。同様に、SiC+Liquid 二相領域となるケイ素濃度での Al-Si 合金/Cf 界面における SiC 形成の駆動力 ΔG_{SiC} を以下の反応式(3)を仮定し、式(4)を用いて算出した。



$$\Delta G_{\text{SiC}}=G_{\text{SiC}}-\frac{1}{2}\left(\mu_{\text{C}}^{\text{graphite}}+\mu_{\text{Si}}^{\text{L}}\right)\cdots(4)$$

ここで、SiC はアルミニウムをほとんど固溶しないため、アルミニウムは SiC のギブス自由エネルギー G_{SiC} に関与しないとみなすことができる。しかし、ケイ素濃度によって溶湯中のケイ素の化学ポテンシャルは変化するため、SiC 形成の駆動力はケイ素濃度依存性をもつ。得られた Al_4C_3 および SiC の形成の駆動力を各ケイ素濃度に対してプロットしたグラフを Fig.4- 8(a)に示す¹³⁾。ここで黒のプロットが実際に駆動力を計算したケイ素濃度のものであり、黄色のプロットはそれらから内挿される本実験で用いた合金組成における駆動力である。ここから SiC 形成の駆動力は Al_4C_3 形成の駆動力よりも負に大きいため、SiC は Al_4C_3

と比較して形成速度が速いと予測できる。Fig.4-8(b)¹³⁾に各 Si 濃度での濡れ曲線において、被覆面積率が 0.5 となる時間 $t_{0.5}$ をプロットしたグラフを示す。Fig.4-8 の 2 つのグラフを比較すると、ケイ素濃度に対する $t_{0.5}$ および炭化物形成の駆動力の変化の傾向が対応していることが確認できる。

これらより、Al-Si 合金/Cf 間の濡れ挙動は、界面反応の影響を強く受けており、形成の駆動力が大きい化合物を介して濡れが改善できる。つまり、界面反応の制御により、濡れの制御が可能になることを示唆している。また、アルミニウムおよび Al-Si 合金と炭素間の濡れは、既存の熱力学データベースより作成した計算状態図から、界面生成物の推定およびその形成の駆動力の計算を行うことで、おおよその濡れ挙動を予測できることが示された。ただし、Si 含有量が 20 mol% の条件において、 Al_4C_3 が残存する結果となり、予測と異なった。これは、考察で算出した様に、SiC の生成が優先的に行われることから、Si 含有量が 20 mol% の条件において部分的に Si 濃度が低下し、Si 濃度が 17 mol% 以下になり、 Al_4C_3 が残存する結果となったと考察する。Fig.4-6(d)のケイ素、炭素、アルミニウムのマッピングを重ね合わせると部分的にケイ素の強度が下がり、アルミニウムと炭素が接している界面にケイ素が存在していない部位が認められる。

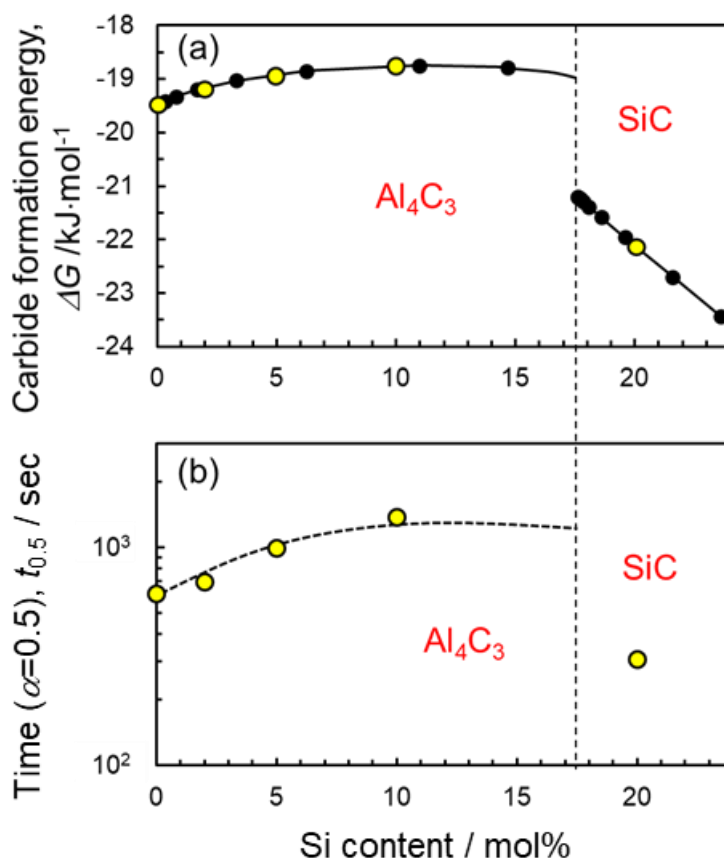


Fig.4-8 Si 濃度と(a)炭化物形成駆動力の関係, (b) $\alpha=0.5$ における炭化物形成駆動力変化¹³⁾

4.3.5 結言

アルミニウムへのケイ素含有および溶湯温度が、アルミニウム/Cfおよび Al-Si 合金/Cf間の濡れや界面反応に及ぼす影響を調査した。アルミニウム/Cfおよび Al-Si 合金/Cf界面観察や熱力学計算を通し、以下の知見を得た。

- (1) 溶湯温度 1000 °Cにおいて、アルミニウム溶湯へのケイ素含有量が 0~10 mol%では、含有量の増加にともない、アルミニウム溶湯/CF間および Al-Si 合金溶湯/Cf間の濡れが減少し、ケイ素含有量が 20 mol%では濡れが促進された。
- (2) アルミニウム/Cfおよび Al-Si 合金/Cf界面における生成物は、アルミニウム溶湯へのケイ素含有量が 0~10 mol%では Al_4C_3 、ケイ素含有量が 20 mol%では、SiC と一部 Al_4C_3 が残存した。これは計算状態図に基づく予測と差異があり、ケイ素含有による濡れの変化は、界面生成物の違いに起因する一方で、部分的にケイ素の濃度が下がり、ケイ素が 17 mol%以下になった部分においてアルミニウムと炭素が接触したことによるものと考えられる。
- (3) 熱力学計算に基づき、炭化物形成の駆動力を求めた結果、反応にともなう濡れの速度と対応関係が認められた。したがって、ケイ素含有によるアルミニウム合金溶湯の炭素への濡れの速度は炭化物の形成速度に起因すると推察される。

4.4 まとめ

製品使用時の CO₂ 排出量を低減するため、アルミニウム合金の熱マネジメント性を高める、高熱伝導材の炭素繊維の複合化による高機能材料創生に関する研究を行った。LCA 視点を考慮し、素材に特別な添加物を加えず、複合界面にバインダー等を用いないこと、また、鑄造時の熱エネルギーを活用する方法を検討した。鑄造材料の湯流れ性確保のために含有されているケイ素を活用し、炭素繊維との濡れを促進するとともに、複合界面の化合物が SiC となり、従来の課題であった Al_4C_3 と異なる複合界面を得た。製品や部品が使用済となった後のリサイクル時には、複合界面にバインダー等が無いことから、溶解によって、被複合材の炭素の分離性も良いものと考えている。今後、リサイクル材の益々の活用に向け、既に含まれている元素を活用し、高機能材料の創製を LCA 視点で追求していく。

参考文献

- 1) K. Asano and T. Noguchi: *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **78** [3] pp.96-105 (2006).
- 2) S. Hiratsuka, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **82** [12] pp.769-771 (2010).
- 3) K. Asano, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **92** [12] pp.688-693 (2020).
- 4) T. Donomoto, K. Funatani, N. Miura and N. Miyake : *SAE Tech. Paper*, No. 830252 (1983).
- 5) B. P. Krishnan, H. R. Shetty and P. K. Rohatgi : *AFS Trans.* **84** [2] pp.73-80 (1976) .
- 6) L. Lajoie and M. Suery, *Proc. 3rd International Conf. Solidification Processing*, Sheffield, UK 473 (1987) .
- 7) Y. Sawada, M. Okumiya, Y. Tsunekawa and H. Niimi, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **62** [6] pp.447-451 (1990).
- 8) T. Noguchi and S. Kamota, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **70** [12] pp.920-927 (1998).
- 9) K. Takada and M. Tsukuda, *The Japan Institute of Light Metals, J. JILM.*, **30** [9] pp.473-479 (1980).
- 10) M. F. Amateau, *J. Compo. Mater.*, **10** [4] pp.279-296 (1976).
- 11) D. M. Goddard, *J. Mater. Sci.*, **13** pp.1841-1848 (1978).
- 12) N. R. Calderon, R. Voytovych, J. Narciso and N. Eustathopoulos, *J.Mater.Sci.* **45** pp.2150-2156 (2010).
- 13) Y. Furukawa, T. Miwa, A. Suzuki, N. Takata, M. Kobashi, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.* “Control of Reaction Compounds at Carbon Fiber/ Molten Metal Interface by Si Contents in Al-Si Alloys” accepted.
- 14) T. Ninomiya and T. Choh., *The Japan Institute of Light Metals, J. JILM.*, **41** [8] pp.528-533 (1991).
- 15) A. Suzuki, R. Ishiguro, T. Miwa, N. Takata, M. Kobashi, Y. Furukawa, *J. Alloys Compd.*, **968** (2023) 172168.

第5章 アルミニウム合金溶湯の表面張力と凝固計算を

活用した型レス鑄造法による高機能製品の作製

5.1 はじめに

自動車の部品は、2～3万点で構成され、そのほとんどで型が使われる。そのため、型は製品の生みの親と言われている¹⁾。我が国における金型の生産量は、経済産業省生産動態統計の2020年および2021年の統計データによると年間約13.5万トン生産され、各種部品の生産に使用されている。型材質はキャビティには工具鋼や特殊鋼が用いられるが設備と型を繋ぐ主型部分には鑄鉄が用いられることが多い。形状の自由度と振動吸収性やコストの面でメリットがあるためである。プレス型や鍛造型は数秒で型が開閉し、樹脂成型や鑄造は数十秒から数分で型が開閉する。省エネルギー化のためには型の軽量化が大切である²⁾。

アルミニウム部品を成形するための型および工法は、プレス、押出し、圧延、鍛造、鑄造等がある。プレスは、高速で大型の製品を精度よく成形できる優れた工法であるが、プレスの衝撃や製品寸法精度を確保するための必要な型サイズや剛性があり、型が大きく、重くなる。重量物の型を素早く上下運動するため、生産時に使用するエネルギーに影響する。押出しや圧延は、他工法の素材として生産することが主であるため、形状の複雑さは、他の工法よりは求められないが、寸法精度や表面および内部の品質が重要である。型を動かすエネルギーは他の工法を比べて少ないが、新地金比率が高くなる課題がある。鍛造や鑄造は、高温の材料に衝撃を与えることや、材料からの高圧力を受けるため、金型キャビティ表面は、高温強度や耐摩耗性などの特性が必要で、耐衝撃の構造や温度調整の冷却回路などが必要になり、型のサイズや重量が大きくなる。型の軽量化、型が不要な鑄造方法に関する研究を行った。

5.2 型を無くす鑄造方法の研究

5.2.1 緒言

鑄造における型の役割は、寸法精度を向上し、加工を極力減らす、ニアネットシェイプ化や、凝固速度を制御し、製品の機械的特性を付与すること、また、生産のサイクルタイムを早くし、生産性を高めるための役割を担う。型が無い状態での鑄造合金の成形方法としてAM(Additive Manufacturing)がある。複雑で高精度な製品が繰り返し作れるように進化してきていることや急速凝固の影響で条件によっては機械的特性の向上が認められる優れた工法である。ただし、アルミニウム微粉を取り扱うための設備、自重による成形中の変形、材料費、廃棄材の取り扱いなどの課題があり、今後の更なる発展が期待されている。

本研究では、溶湯を引上げながら形状を付与して成形する型レス鋳造法を発案³⁻²²⁾し、アルミニウム合金の凝固形態や形状自由度、部品の高機能化に関する研究を行った。

5.2.2 型レス鋳造法の概要

型レス装置の概要を Fig.5-1 に示す²¹⁾。型レス鋳造法は、溶湯に Starting Device を浸漬し Shaper Device を通過した溶湯をエアで冷却し、凝固する方法である。各 Device の制御により様々な形状を作製することが可能となる。例えば、パイプ形状を作製するための装置の構成を Fig.5-2 に示す。溶湯上に Shaper Device をセットし、溶湯導出部の異物を除去する。次に、パイプ形状の Starting Device を溶湯に表面に設置し、酸化膜が破壊され溶湯が Starting Device に濡れる状態にし、所定の速度で Starting Device を引き上げる。パイプの外部と内部には冷却用のエアを設置し、引き上げた溶湯を冷却する。Shaper Device を可動させることにより肉厚や断面形状を変化させることが可能となり、例えば蛇腹形状やスクリー形状等を付与することができる。また、Starting Device の位置を徐変させることにより、パイプに曲げ形状を付与することができる。

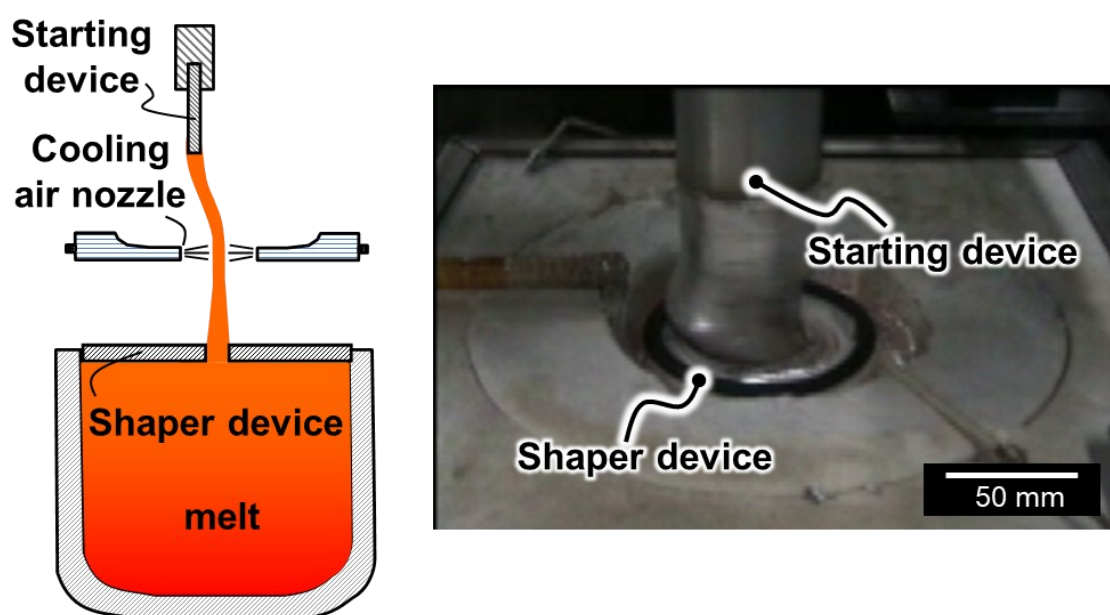


Fig.5-1 型レス鋳造装置の概要²¹⁾

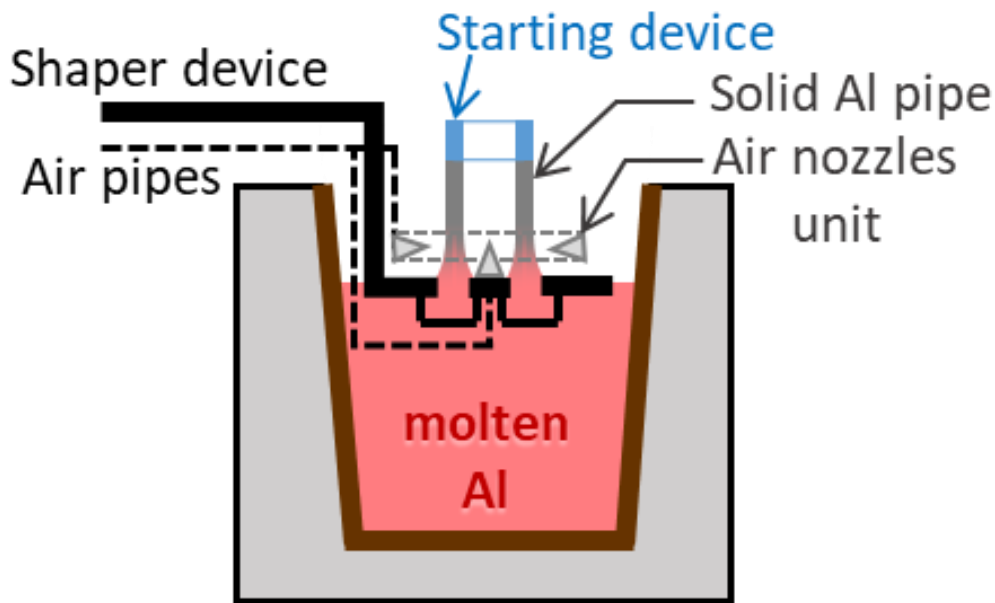


Fig.5-2 パイプ形状を作製するための装置構成

型レス鋳造法により作製した部品の事例を Fig.5-3 に示す。開発初期は、Fig.5-3(a)の円筒形状（内径 46 mm，外径 56 mm の円形）を開口部が幅 5 mm の Space Device を用いて造形した。材料は、JIS-6N01 アルミニウム合金の溶湯を用いて 706 ± 3 °C で保持した状態で作製した。成形の良品条件、メカニズム、結晶の状態、機械的特性等について研究を行った²²⁾。特に引き上げ時の固相率分布が大切であり、6N01 合金の温度と固相率の関係は、熱力学ソフト Thermo-Calc (ver.S) と熱力学データベース SSOL4 を用いて求めた。この円筒形状により良品条件を見出し、各種材料で各種形状の検証を行った。材料は 6000 系に加え、7000 系材料などを使用できるため、これまで鋳造では扱えなかった材料の成形が可能となった。Fig.5-3(b)は、円筒形状の中に直接のリブを設ける構造、Fig.5-3(c)は、中空形状で外部の幅を 55 mm から 80 mm に可変させる形状を作製した。Fig.5-3(d)の内部に十字リブを具備した波形状の中空部材は形状的に押し出し成形が困難であり、材質的に鋳造が困難であることから、型レス鋳造法の特徴を活かした部材と言える。Fig.5-3(e)は、内部に十字のリブを具備した中空形状で、全長が約 1500 mm で湾曲した形状を作製した。この様に、型レス鋳造法は、展伸材の鋳造が可能になったことで不純物の許容がし易く、再生材使用率を高められる可能性を見出した。設計自由度を上げ、部品の付加価値を高めることで、製品使用時の CO₂ や再生材活用による材料 CO₂ 排出量の低減に貢献できる工法であると考えている。

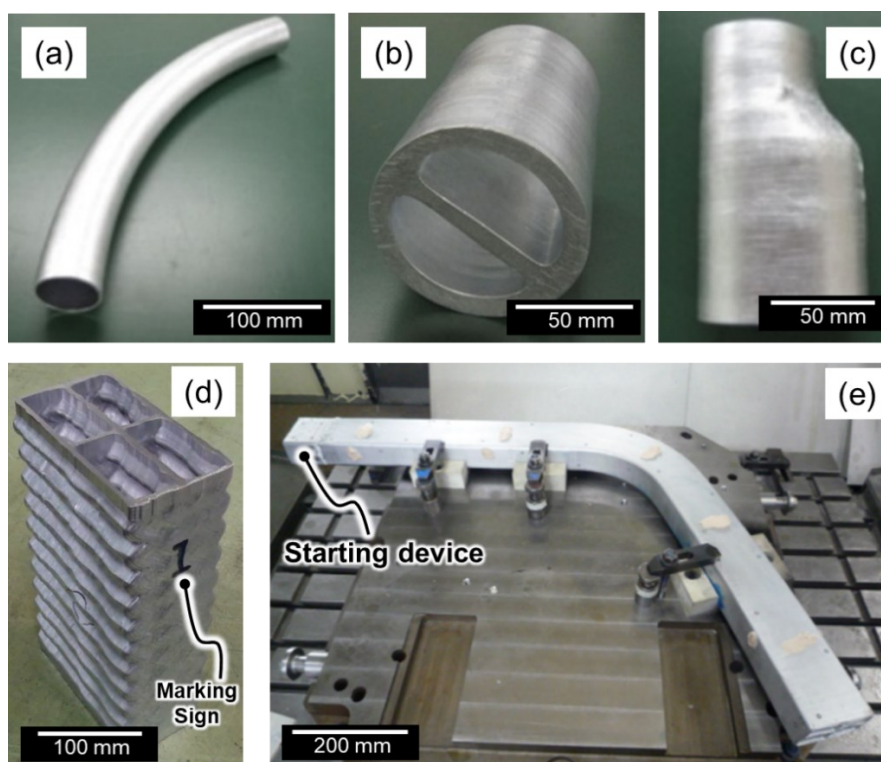


Fig.5-3 型レス鋳造法で作製した部品の事例

(a)円筒中空パイプ湾曲形状、(b)円筒パイプ内にリブを具備した部材、(c)中空形状で外部寸法を可変させた部材、(d)内部に十字のリブを具備した波型角柱パイプ、(e)内部に十字のリブを具備した全長約 1500 mm の湾曲角柱パイプ

5.2.3 型レス鋳造法による自動車部品の高機能化

型レス鋳造法の特徴を活かした自動車部品の高機能化の検討を行った。Fig.5-4 は²¹⁾、2015 年東京モーターショーに出展したコンセプトカー KIKAI であり、機能を見せ、機能美を楽しむコンセプトカーである。型レス鋳造の材質および形状の自由度を活かし、車両の骨格であるサイドメンバーに採用された。この部品は、Fig.5-3(e)に示した部材であり、内部の十字リブと湾曲形状により、軽量かつ高剛性の機能を実現している。外部から構造部材が直接見えるというコンセプトの機能美を具現化するために、曲線形状や外観品質に拘った仕様となっている。

型レス鋳造法の特徴を活かした材料と形状の一例として、展伸材を用いて、中空形状内部にリブを具備し、外部や内部を蛇腹形状にすることが可能であることから、衝突時の衝撃吸収をするクラッシュボックスという部品について検討を行った。その概要を Fig.5-5 に示す²¹⁾。クラッシュボックスは、車の前後のバンパーリーンホースの内側に設置され、衝突時に衝撃を吸収する機能が求められ、鋼板性のものや、アルミニウム合金製のもの等がある。クラッシュボックスは出来るだけコンパクトにしていきたい部品の一つである。その理由は、

この部品をコンパクトにすることにより、デザインの自由度が高まり、車内の空間を広くすることや、車輪の配置を変え、走行性能を高める等の嬉しさがあるためである。

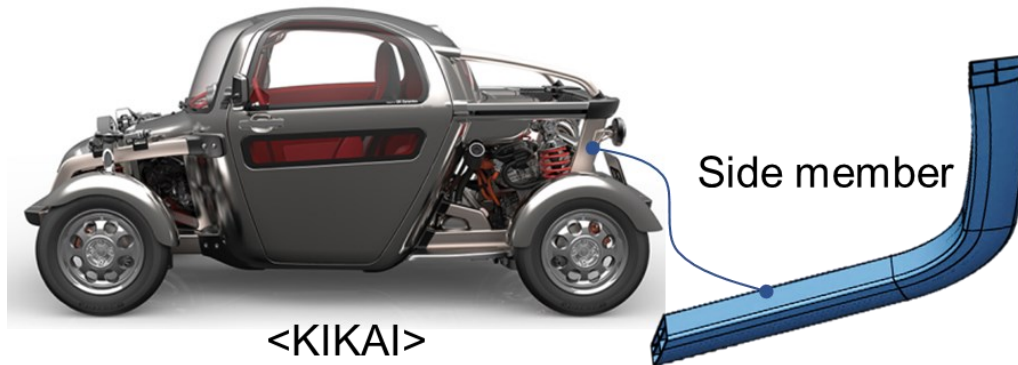


Fig.5-4 2015年東京モーターショー出典車両へ採用された型レス鋳造製サイドメンバー²¹⁾

型レス鋳造法による形状自由度を活かしたクラッシュボックスを構想し、CAE解析等で検証した結果 Fig.5-5(b)に示す形状が考案された。クラッシュボックスは、衝撃吸収する際に、Fig.5-5(c)に示すように割れずに小さく折りたたまれる必要がある。また、衝撃に耐えながら衝撃を吸収する必要があるため、圧縮強度を必要量具備する必要がある。材質と形状の選定が重要である。型レス鋳造法は、中空形状の内部へのリブ配置や、内部や外部の可変形状の付与が可能のため、圧縮強度を内部の十字リブで支え、衝撃吸収を外部の波形状によって細分化することによる高機能化を検討した。

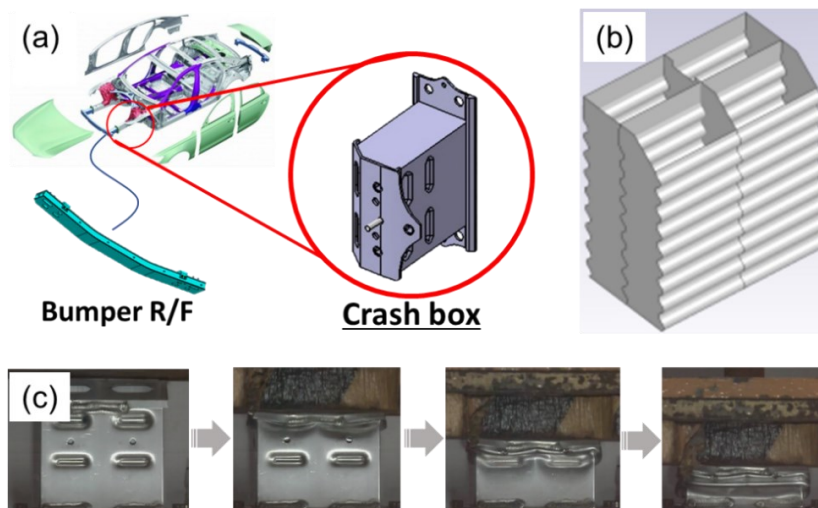


Fig.5-5 車両の衝突を吸収するクラッシュボックスの概要²¹⁾

(a)クラッシュボックスの車両搭載位置と外観モデル、(b)型レス鋳造法を活用した場合の衝撃吸収機能の高機能化案モデル（中空蛇腹形状）、(c)クラッシュボックスの衝撃吸収特性評価時の経時変化写真

5.2.4 クラッシュボックスの作製と性能調査

クラッシュ特性を高めるための形状案を型レス铸造法で作製した。作製したクラッシュボックスの一部を切り出し、機械的特性を従来品と比較した。引張り強さと伸びの測定結果を Fig.5-6 に示す²¹⁾。既存品と比べて、引張強さは向上し、伸びが下回っている。共に T6 処理をしているが、既存品は溶接による加熱の影響が含まれる。型レス铸造品の T6 熱処理の溶体化温度および処理時間の変更により伸びを向上させる条件に調整することで、同等の機械的特性が得られると考えている。断面のマクロ組織観察の結果、造形方向に縦長のマクロ組織となり、造形方法の特徴から鑄巣が無く、健全な断面であった。

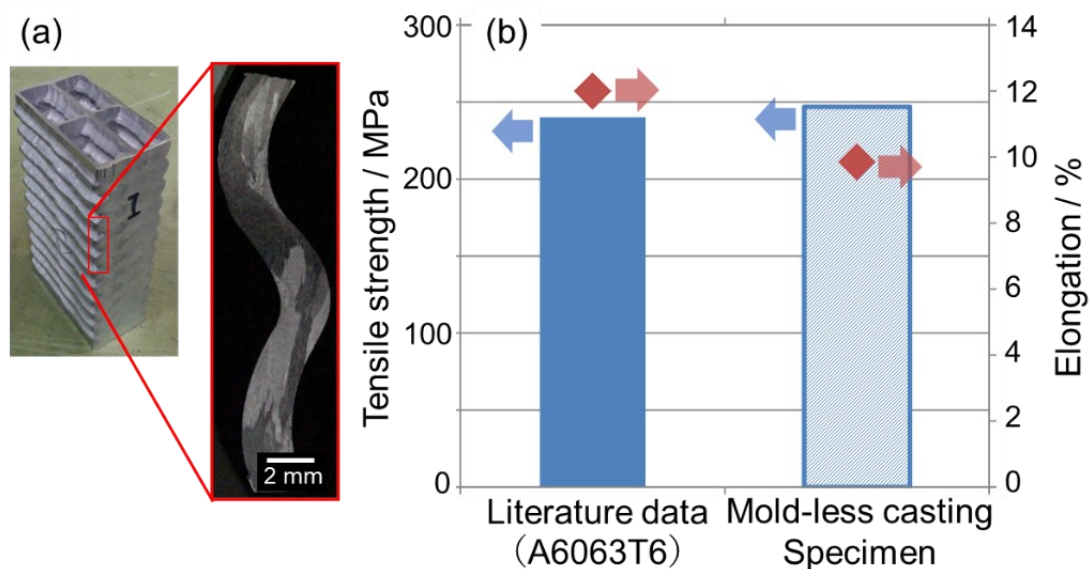


Fig.5-6 作製したクラッシュボックスの外観と機械的特性²¹⁾

(a) 粗材断面マクロ組織、(b)引張強さと伸びの比較

既存部品とのクラッシュ特性比較実験の様子を Fig.5-7 に示す²¹⁾。共に破片等が出ず、折りたたまれながら衝撃を吸収している様子が確認された。型レス铸造法のクラッシュボックスは波形状に沿って、折りたたみが細かく制御されることを確認した。この時のエネルギー吸収性を比較した結果を Fig.5-8 に示す²¹⁾。初期の反力が高すぎると衝突時の衝撃が大きくなり、反力が小さすぎると衝撃が吸収されずに他の部位に影響を及ぼすため、既存品と同程度を狙ったが、実際には型レス铸造法のクラッシュボックスは、初期の反力が小さい値を示し、先端形状の改善が必要である。続いて、潰れ量が 40 mm までの領域は、既存品と比べて応力振動の振幅および周期が小さく、8 mm ピッチの蛇腹形状の効果を得られた可能性が推測される。また、衝撃吸収が一定となる潰れ量が 50~100 mm のプラトー領域においては、既存品の初期反力と同等の反力を安定的に保っている。単位体積あたりのエネルギー吸

収量 W は、圧縮応力-ひずみ曲線を 50%ひずみまで、または緻密化開始ひずみ（プラトー終了ひずみ e_0 ）まで積分して求めた面積とされており、(1)式で表される²³⁾。 $e_0=100\text{ mm}$ として比較を行った。その結果、型レス铸造法のクラッシュボックスは既存品と比べて 25%のエネルギー吸収率の向上を確認した。また、部品重量は従来比 93%であるため、型レス铸造法により単位体積当たりのエネルギー吸収量を向上し、部品のコンパクト化が期待できる結果が得られた。

$$W = \frac{1}{100} \int_0^{e_0} \sigma(e) de \cdots(1)$$

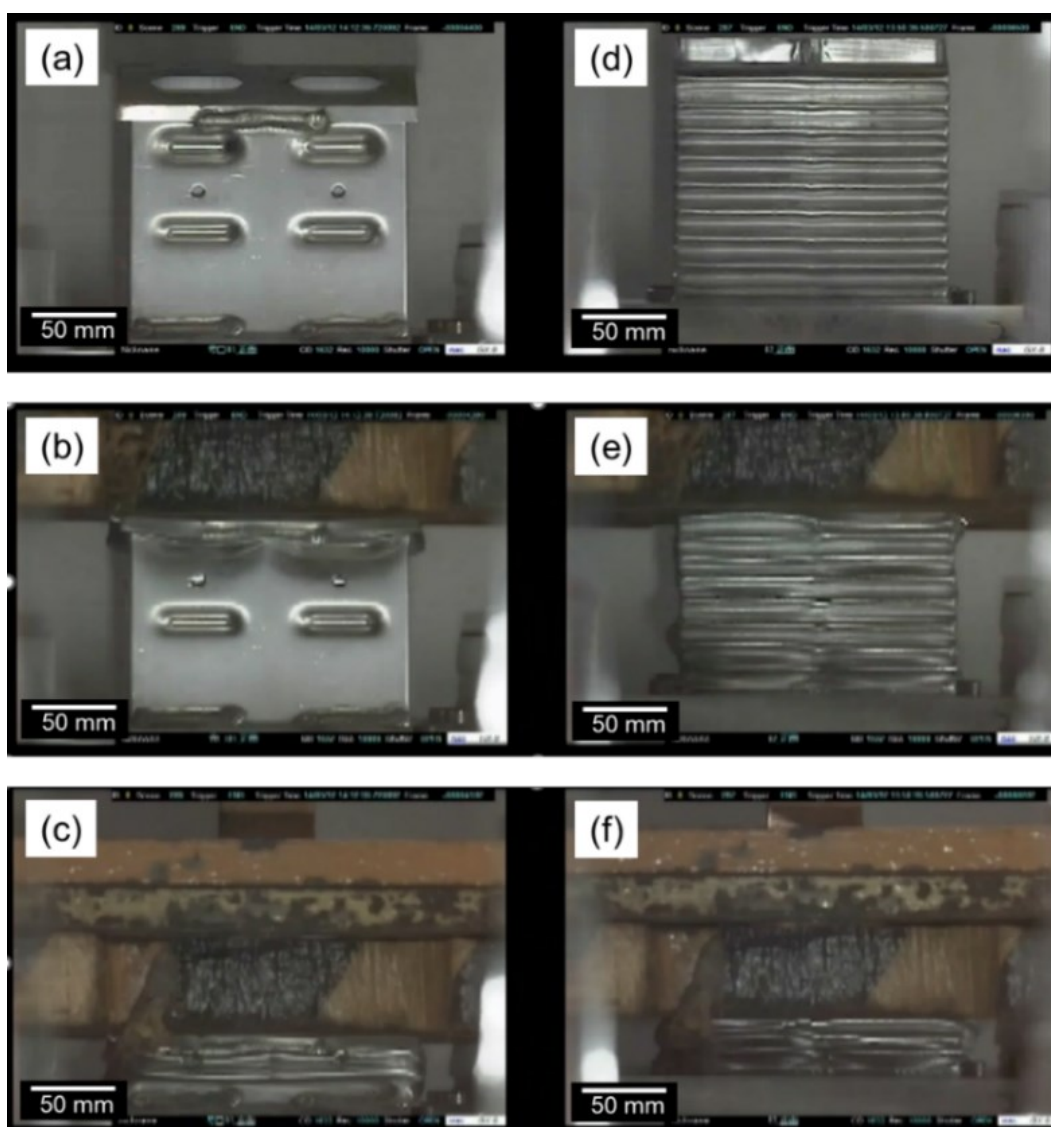


Fig.5-7 圧壊距離による形状変化の比較
(a), (b), (c)従来品、(d), (e), (f)型レス铸造品

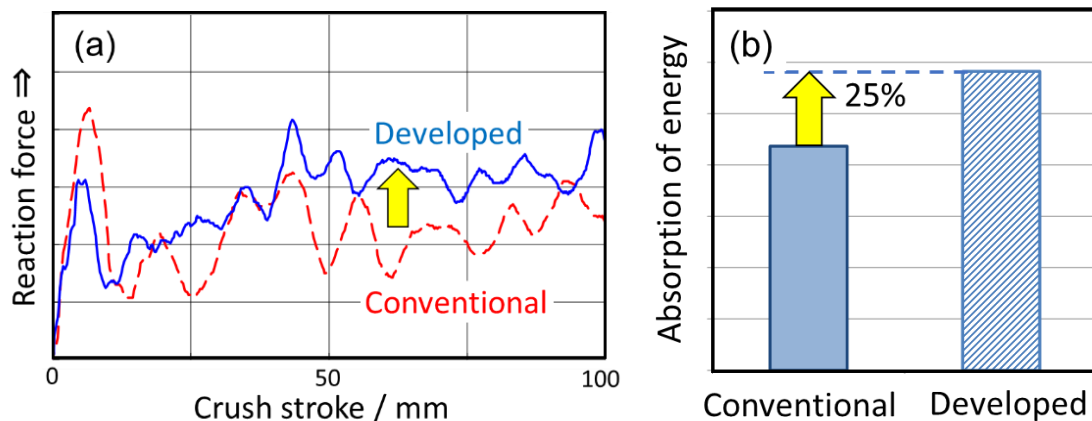


Fig.5-8 クラッシュ特性比較概要
 (a)圧壊距離と反力の関係、(b)衝撃吸収エネルギー比較

5.2.5 結言

溶湯を引上げながら形状を付与して成形する型レス鋳造法を提案し、材料選択や製品形状の自由度を拡張させることによる部品の高機能化についての研究を行った。その結果、一般的には鋳造が困難とされる展伸材による部品作製が可能であることを確認した。形状自由度を活かし、自動車部品の骨格部分の高機能化やクラッシュボックスの高機能化に関する研究を行い、以下の結論を得た。

- (1) 作製したクラッシュボックスの一部を切り出し、機械的特性を調査した結果、既存品と比べて、引張強さが向上し、伸びが下回る結果であった。熱処理の条件調整により、同一特性に調整が可能な範囲であると考えられ、一般的に鋳物としては使用しない展伸材において、同等の機械的特性が得られる可能性を確認した。
- (2) 断面のマクロ組織観察の結果、造形方向に縦長のマクロ組織となり、造形方法の特徴から鋳巣が無く、健全な断面であった。
- (3) 型レス鋳造法で作製したクラッシュボックスと既存品とのクラッシュ特性比較実験の結果、共に破片等が出ず、折りたたまれながら衝撃を吸収している様子が確認された。型レス鋳造法のクラッシュボックスは、波形状に沿って、折りたたみが細かく制御されることを確認した。この時のエネルギー吸収性を比較した結果、型レス鋳造法のクラッシュボックスは既存品と比べて25%のエネルギー吸収率の向上を確認した。また、部品重量は従来比93%であり、型レス鋳造法により単位体積当たりのエネルギー吸収量を向上し、部品のコンパクト化が期待できることを確認した。

5.3 まとめ

本研究により、型レス鋳造法は、材料の選択肢の拡大による材料製造時の CO₂ 排出量原単位の低減と、型レスによる製品製造時の CO₂ 排出量低減、他の工法では作ることができない中空長尺複雑形状の高機能化による製品使用時の CO₂ 排出量低減等、ライフサイクル全体に寄与することが期待される工法であると考えている。課題としては、内部の形状が設計通りに作製されているかを形状保証する方法が必要となる点であるが、近年、大型の高速CTが実用化²⁴⁾されてきており、今後の量産製品への適用がこれまで以上に期待できる。

参考文献

- 1) 型技術編集部, 型技術, **38** [1] p. 94 (2023).
- 2) Y. Furukawa, 型技術ワークショップ2022 in ぎふ 講演概要集, オープニング講演, Nov.17 (2022).
- 3) Japanese Patent Examined No. 2014-057980 (2014).
- 4) Japanese Patent Registration No. 5926161 (2016).
- 5) Japanese Patent Examined No. 2014-091124 (2014).
- 6) Japanese Patent Registration No. 5730836 (2015).
- 7) Japanese Patent Examined No. 2014-144483 (2014).
- 8) Japanese Patent Registration No. 5700057 (2015).
- 9) Japanese Patent Examined No. 2014-133255 (2014).
- 10) Japanese Patent Registration No. 5928350 (2016).
- 11) Japanese Patent Examined No. 2014-140859 (2014).
- 12) Japanese Patent Registration No. 5892078 (2016).
- 13) Japanese Patent Examined No. 2015-116585 (2015).
- 14) Japanese Patent Registration No. 6036671 (2016).
- 15) Chinese Patent Examined No. 103791170 (2014).
- 16) Chinese Patent Registration No. CNP201310532299.0 (2016).
- 17) US. Patent Examined No. 2016-0158832 (2016).
- 18) US. Patent Registration No. USP9713840 (2017).
- 19) J. Yaokawa, Y. Iwata, Y. Sugiyama, N. Sugiura and Y. Furukawa : *Acta Mater.* **104** pp.180-189 (2016).
- 20) J. Yaokawa, Y. Sugiyama, Y. Iwata, N. Sugiura and Y. Furukawa : *Proc. 72nd World Foundry Congress*, Nagoya, (World Foundry Organization) , O-29 (2016) .
- 21) N. Sugiura, M. Kobayashi, Y. Furukawa, J Yaokawa and Y. Iwata : *Proc. 72nd World Foundry Congress*, Nagoya, (World Foundry Organization), O-30 (2016).
- 22) J. Yaokawa, Y. Iwata, Y. Egawa and Y. Furukawa, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **90** [8] pp.457-462 (2018).
- 23) S. Suzuki, M. Kobashi, F. Ono and N. Kanetake, *JILM.*, **67** [11] pp.554-558 (2017).
- 24) E. Tabata, M. Nishihata and Y. Furukawa, *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, **93** [10] pp.639-642 (2021).

6.2 アルミニウムの材料製造時 CO₂ 排出量低減と高機能化

アルミニウムの新地金の CN の取組み事例として、例えば、ELYSIS 社 (Alcoa 社、Rio Tinto 社、Apple 社が出資) が、2018 年 5 月に発表したカーボンフリーのアルミニウム精錬方法がある。2019 年には Apple 社が使用を開始した記事が掲載されている。精錬時の電極を炭素から新開発した電極を用いることにより、従来は CO₂ の排出をともなった精錬に対し、精錬時に酸素を生成し、且つ、電極寿命が従来比 30 倍の画期的な方法と言われている。近況においては、開発を活発化する記事が掲載されている¹⁾。

近年、グリーンアルミと呼ばれる再生可能エネルギーで精錬したアルミニウム新地金ブランドが複数ある。また、それらの製造過程のトレーサビリティを定着、発展していく取り組みが行われている^{2),3)}。再生可能エネルギーで精錬したアルミニウム新地金の CO₂ 原単位は一般的に 4~8 kg-CO₂/kg と低く、今後、更に低減が進むと思われる。ただし、現時点においては、再生アルミニウム合金の CO₂ 排出量原単位は、0.3~0.4 kg-CO₂/kg であり、再生地金の活用を推進する必要がある。

新地金と再生地金の違いは、主に不純物元素の量の違いがある。不純物元素の影響としては伸びや腐食等がある。不純物の影響を無害化するための方法として、精錬による不純物の除去や熱処理による制御、あるいは製品の設計変更等、様々な方法がある。我が国においては、2021 年 7 月の NEDO の「アルミニウム素材高度資源循環システム構築事業」採択テーマにおいて、高純度アルミニウム合金精錬技術のテーマや、アルミニウム資源のアップグレードリサイクルのテーマが開始された。この事業は、アルミニウム合金材料に混入する異金属 (特に鉄およびケイ素) の不純物元素除去技術、微量不純物存在下の材料特性向上技術の開発を行う等の記載がされている。今後、環境負荷が低い精錬方法や、非熱処理材の開発が期待される⁴⁾。また、NEDO の採択テーマとは別の取り組みでは、例えば、アルミニウム合金溶湯中の不純物元素の一種である鉄や亜鉛の除去において、別の元素を溶湯中へ投入し化合して除去する方法、また、溶湯を減圧して不純物元素を蒸発し除去する方法などが報告されている^{5),6)}。この様に、近年、アルミニウム合金のリサイクル性向上のニーズが高く、研究開発がこれまで以上に盛んに取り組まれてきている。

鋳物およびダイカスト用アルミニウム合金の 90 % 以上は Al-Si 系を基本とした合金である⁷⁾。近年、ケイ素は、資材高騰の影響で、2022 年にアルミニウムの価格の 3 倍を超える時期があった。また、ケイ素は、材料 CO₂ 排出量の原単位が、アルミニウムの再生地金より高く、原単位によっては新地金を超える場合もある。鋳造用の材料中のケイ素は、湯流れ性を確保するために重要な成分である。重力鋳造や低圧鋳造法ではケイ素量が 6 % 前後の亜共晶の合金を用いる。亜共晶合金では、初晶としてアルミニウムが晶出する。アルミニウム合金ダイカストは、ケイ素量が 10 % 前後の共晶合金を用いることが多い。もっとも多いコールドチャンバー方式のダイカストは、スリーブへ溶湯を注ぎ、高速および高圧でキャビティに溶湯を充填するため、スリーブ内での成分の偏析やキャビティ内での湯流れを考慮して

ADC10 や ADC12 合金が用いられることが一般的である。また、自動車のエアコンコンプレッサ用のピストンの摺動部位や、マニュアルトランスミッションのシフトフォークの摺動部位は、耐摩耗性を必要とするため、14%を超えるケイ素を入れ、過共晶にすることで、初晶ケイ素を晶出させ、耐摩耗性の機能を付与する。アルミニウム合金の鑄造製品は、ケイ素を活用し、生産性や製品機能をコントロールしている。ケイ素の晶出を制御する方法として、超音波のキャビテーションが崩壊する時の局所的な圧力を利用し、亜共晶合金において本来晶出するはずのない初晶ケイ素を晶出させる研究が報告されている⁸⁾。アルミニウム鑄造合金のケイ素を減らすことで、ケイ素の価格高騰対応、ケイ素による材料製造時の CO₂ 排出量増加の抑制、共晶領域に近いケイ素量の配合によって、液相線温度を低下させて溶解温度を下げる効果等が期待できる。

以上のように、アルミニウム材料製造時の CO₂ を低減するために、新地金比率を下げることや、新地金自体の CO₂ 排出量を下げること、また、再生材の不純物を取り除き、新地金と同等の品質にする方法を紹介した。本研究では、材料製造時の CO₂ 排出量を低減し、且つ、素材の高機能化を両立することを目的とし、材料に含まれるスクラップ由来の不純物を無害化すること、また、不純物元素を許容する方法や、材料の各種特性を向上する方法についての研究を行った。

6.3 Al-Si 系合金の不純物元素の鉄分を含めた高温析出物による

材料 CO₂ 原単位の低減

6.3.1 緒言

自動車用のエンジンの燃焼部分であるシリンダヘッドは、燃料の噴射、圧縮、爆発、排気を高サイクルで十数年以上繰り返される環境に耐える機能が求められる。燃料やエンジンオイル、排ガス、水分との化学反応、冷熱サイクルや圧縮並びに膨張による耐疲労特性など多くの機能が求められる。そのため、材料成分範囲の決め込みや成分管理、マクロ組織およびミクロ組織の調質のための熱処理を施し、均質で安定的な鑄物を提供する必要がある。そこで、シリンダヘッド用の材料として使用されている、AC2B 合金を用いて、熱処理の簡略化を検討した⁹⁾。また、得られた知見を応用して近年ニーズが高まっている高延性材のアルミニウムダイカスト合金における熱処理簡略化の研究を行った¹⁰⁾。

6.3.2 AC2B 合金における熱処理簡略化

シリンダヘッド用の熱処理は、これまで T6 処理を主体としてきた。一旦 500 °C 近辺で溶体化した後、急冷し、200 °C 近辺で時効処理することで、CuAl₂ や Mg₂Si を析出させ、必要

な特性の確保と、製品や部品を使用している間の時効を抑えている。材料成分と熱処理を厳密に決めるために材料成分の不純物影響を避け、新地金比率が高い材料を用いることが多く、材料製造時の CO₂ 排出量の原単位が比較的大きくなる。再生材に多く含まれる鉄分は、針状の晶出や塊状の粗大晶出物を形成することがあり、機械的特性や耐腐食性に影響を及ぼす。材料製造時の CO₂ 排出の原単位の低減には、再生材を積極的に活用する必要があり、鉄分などの不純物の無害化や許容が求められる。鉄分の溶体化温度領域での析出について研究を行った。

Table 6-1 に AC2B 合金の成分と熱力学計算に用いた各成分値を示す⁹⁾。Al-6 mass%Si-x mass%Cu における計算状態図と CCP (Continuous Cooling Precipitation) 線図および時効温度領域における析出の時間変化の模式図を Fig.6-2 に示す⁹⁾。一般的に時効処理で析出する Al₂Cu の代わりに 400~540 °Cの高温域の Si 相の析出に着目し、高温域で Si 相の析出を優先的に行うことで、時効処理の簡略化を検討した。

Table 6-1 AC2B 合金の成分および熱力学計算に使用した各成分値⁹⁾ (mass%)

Element	Cu	Si	Mg	Fe	Zn	Mn	Ni	Ti	Pb	Sn	Cr	Al
AC2B Nominal	2.0-4.0	5.0-7.0	≤0.5	≤1.0	≤1.0	≤0.5	≤0.35	≤0.2	≤0.2	≤0.1	≤0.15	Bal.
ICP Analyzed	2.4	6.35	0.29	0.42	0.28	0.3	0.03	0.05	0.01	0.01	0.03	Bal.

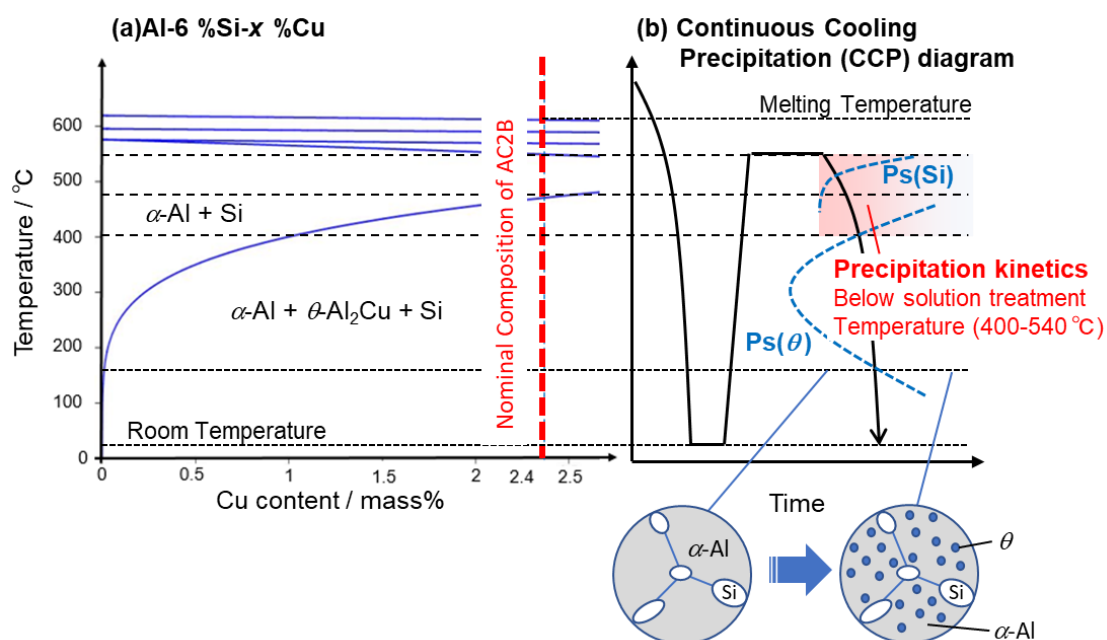


Fig.6-2 熱力学計算による AC2B 主要成分の状態図および CCP 線図⁹⁾

実験方法は、AC2B 合金を一旦、520 °Cで 18h 保持し、溶体化させ後、急冷し調質した試験片を準備し、400~500 °Cの温度域で 5 min~10 h 保持し、再度急冷した試験片を作製した。試験片を切り出し、 $\phi 25$ mm の金型に入れ樹脂埋めした。サンプル用の表面研磨は湿式研磨後、粒径 3 μm のダイヤモンド研磨剤でバフ研磨を行った。仕上げとしてコロイダルシリカ（粒径 0.05 μm 、pH 9.8）を用いて研磨を行った。それぞれの試験片の硬さを調べることで、高温域での各保持温度と保持時間による硬さの変化を確認し、特徴的な結果が出た試験片に関しては組織の調査を行った。調質した AC2B の各温度の保持時間と硬さの変化を Fig.6-3 に示す⁹⁾。保持温度が 400 °Cと 450~500 °Cでは硬さのピーク時間が異なるため別々のグラフで表記した。保持温度 400 °Cにおいては 5 min の保持時間で硬さがピークとなった。一方で、保持時間 480 °Cの硬さは保持時間 1 h までの間で硬さの上昇が認められ、特徴的な傾向を示した。そこで、Fig.6-3 の a, b, c, d の試験片について組織観察を行った。

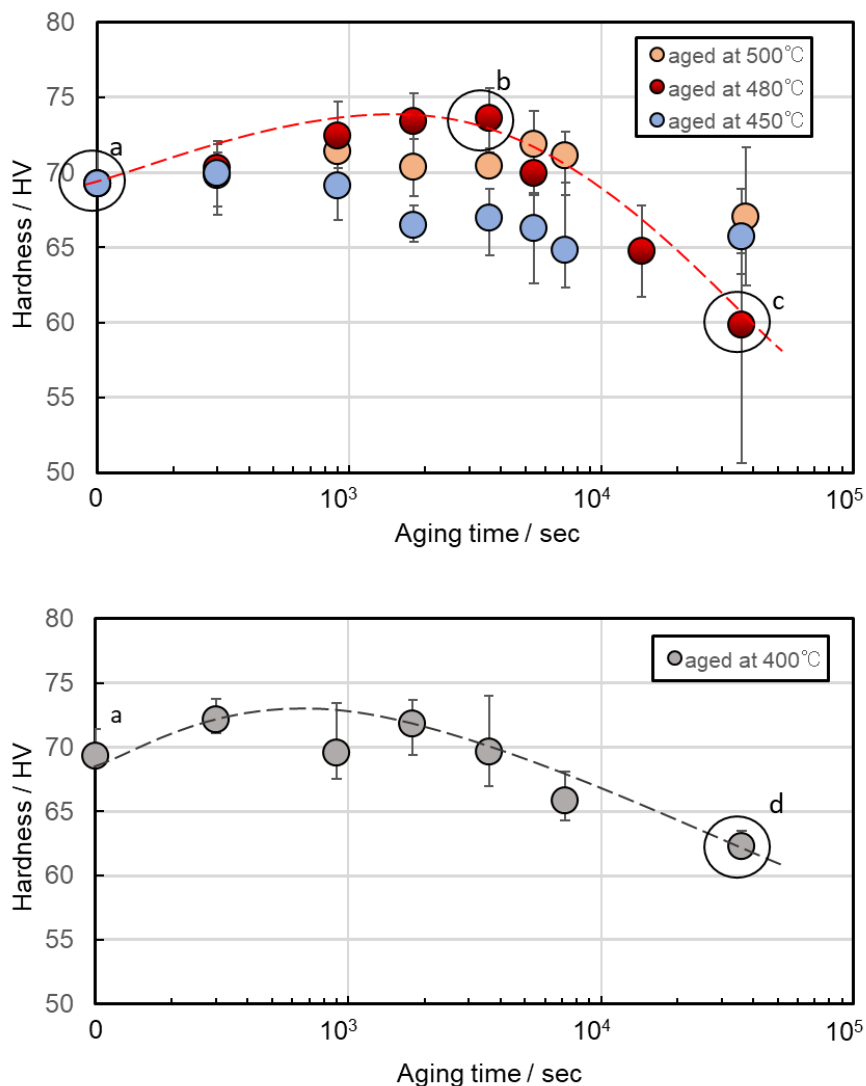


Fig.6-3 AC2B 合金の高温域の各保持温度および保持時間における硬さの変化⁹⁾

Fig.6-3 の a, b, c, d の試験片の断面 SEM 像（反射電子像）を Fig.6-4 に示す⁹⁾。Fig.6-4(a)と (b)は組織として大きな差異は認められ無い。(c)は析出物の量が増えており、(d)は微細な析出物が認められる。(c)と(d)の元素を EDS で確認した結果をそれぞれ、Fig.6-5 および Fig.6-6 に示す⁹⁾。Fig.6-5 の保持温度 480 °C、保持時間 10 h の析出物は $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_3$ の構成であった。一方、Fig.6-6 より、保持温度 400 °C、保持時間 10 h の析出物は、 CuAl_2 の析出に起因する $\text{Q-Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ 相が認められた。保持温度 480 °C の特徴的な析出物である $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_3$ について TEM 観察を行った。比較のために保持温度 480 °C、保持時間 1h の TEM 観察結果をまとめて Fig.6-7 に示す⁹⁾。 $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_3$ 析出物は、微細な塊状を呈していることを確認した。1h から微細な塊状が安定していることから、時効時に硬さを変化させず安定的な析出物であるということを確認した。自然時効硬化挙動を 480 °C の領域の析出物で防ぐことが出来ることと 400~500 °C の範囲においての自然時効硬化は、アルミニウム合金中の銅およびケイ素の含有量に強く依存することが明らかになった⁹⁾。また、その後の研究でマンガン添加および鉄およびマンガンの同時添加は $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_3$ 析出を促し、銅やケイ素の粗大化を抑制することで硬さの低下を抑制する実験結果を報告している¹¹⁾。アルミニウム合金の融点前後の高温領域は材料の高機能化や不純物元素の許容や活用の可能性が潜在しており、再生材利用率の向上や材料製造時の CO_2 排出量の原単位の低減の糸口が今後も見出されることが期待できる。

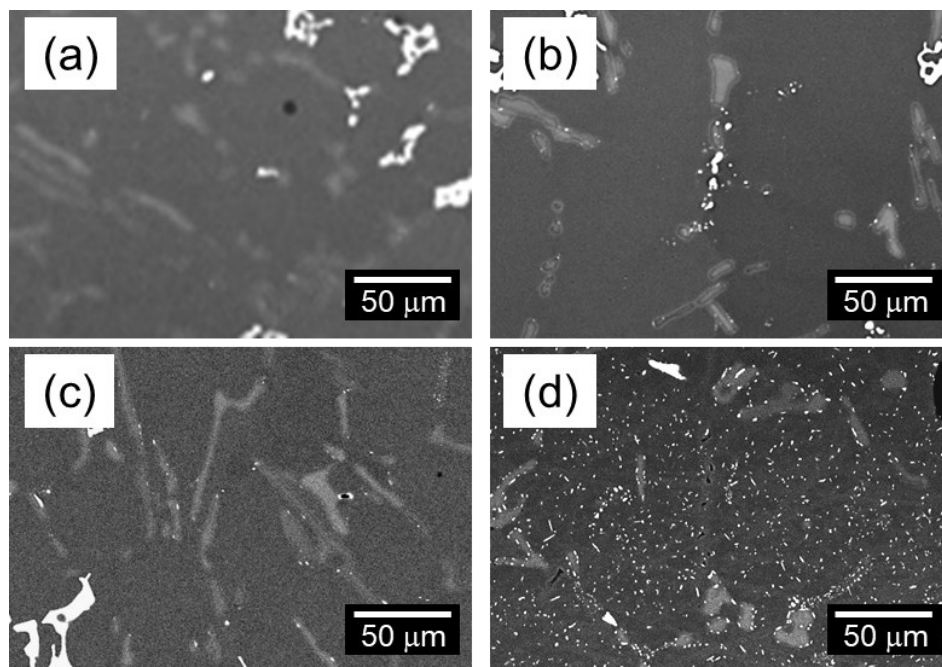


Fig.6-4 AC2B 合金の高温域の各保持温度および保持時間における析出物の SEM 像（二次電子像）⁹⁾、(a)試験片初期状態（520 °C、18 h 溶体化後急冷）、(b) 480 °C、1 h、(c) 480 °C、10 h、(d) 400 °C、10 h

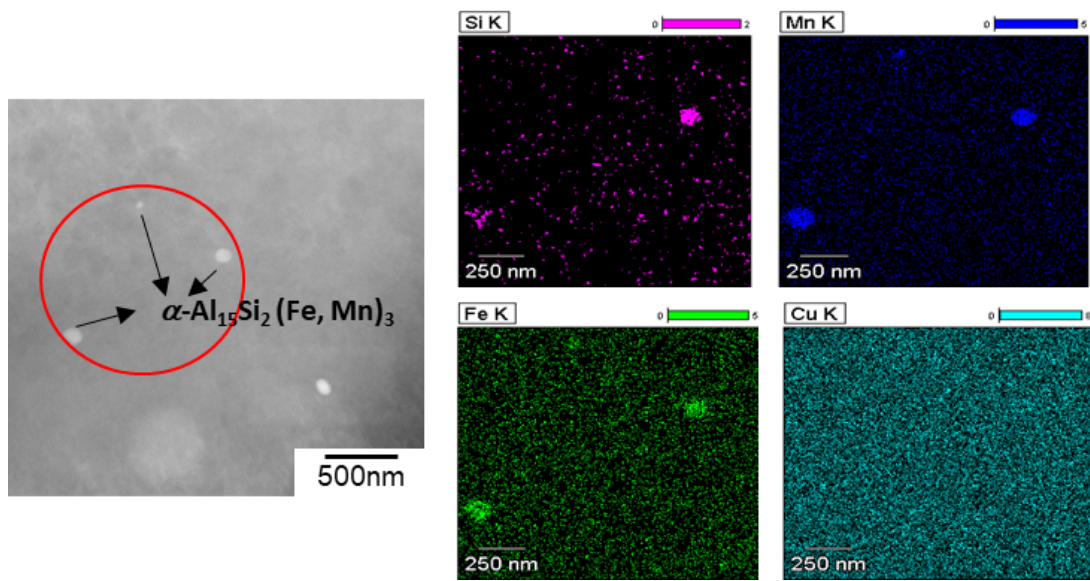


Fig.6-5 AC2B 合金の保持温度 480 °C、保持時間 10 h の断面 EDS による元素の調査結果 ⁹⁾

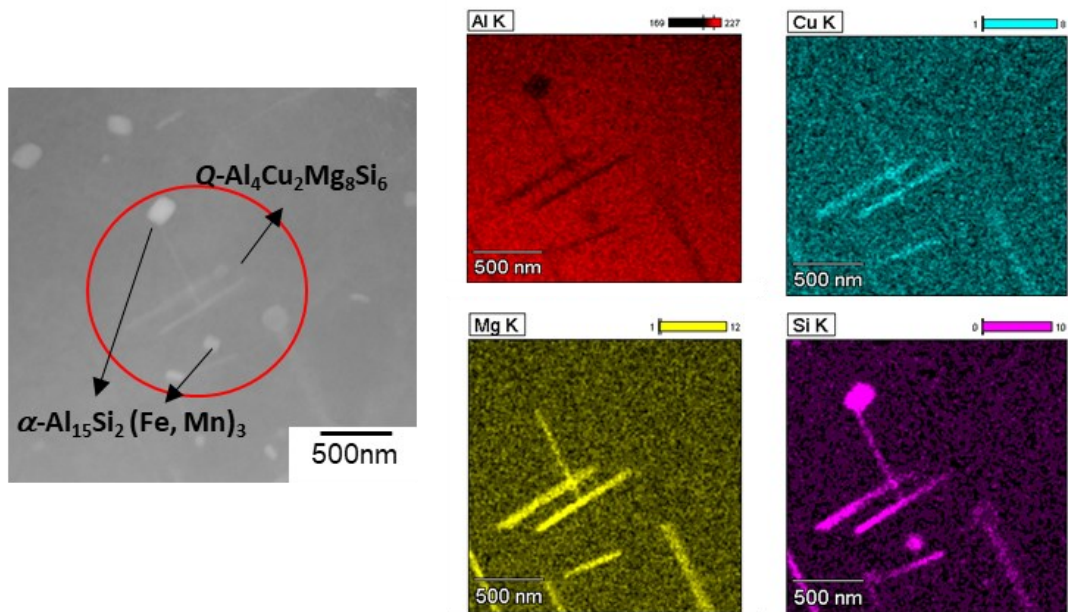


Fig.6-6 AC2B 合金の保持温度 400 °C、保持時間 10 h の断面 EDS による元素の調査結果 ⁹⁾

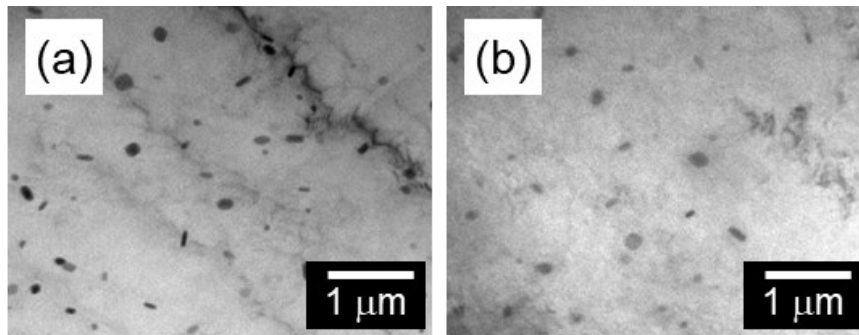


Fig.6-7 AC2B 合金の保持温度 480 °Cにおける保持時間による析出物の TEM 観察比較⁹⁾
 (a) 保持時間 1 h、 (b) 保持時間 10 h

6.3.3 高延性材のアルミニウムダイカスト合金における熱処理簡略化

AC2B 合金の研究で得られた知見を活用し、新地金比率の高い自動車のボデーや足回り部品用の材料として使われる高延性のアルミニウム合金ダイカストの熱処理レスと再生材使用率向上を両立するための研究を行った。本研究の対象となるダイカストの熱処理パターン事例を Fig.6-8 に示す。鋳造時と熱処理の温度履歴を合わせて3つの山が存在する。本研究では、鋳造時の温度履歴における鉄を含む析出物を活用し、熱処理を無くし、鋳造の温度履歴のみの最適パターンで熱処理を完結できる方法について研究を行った¹⁰⁾。

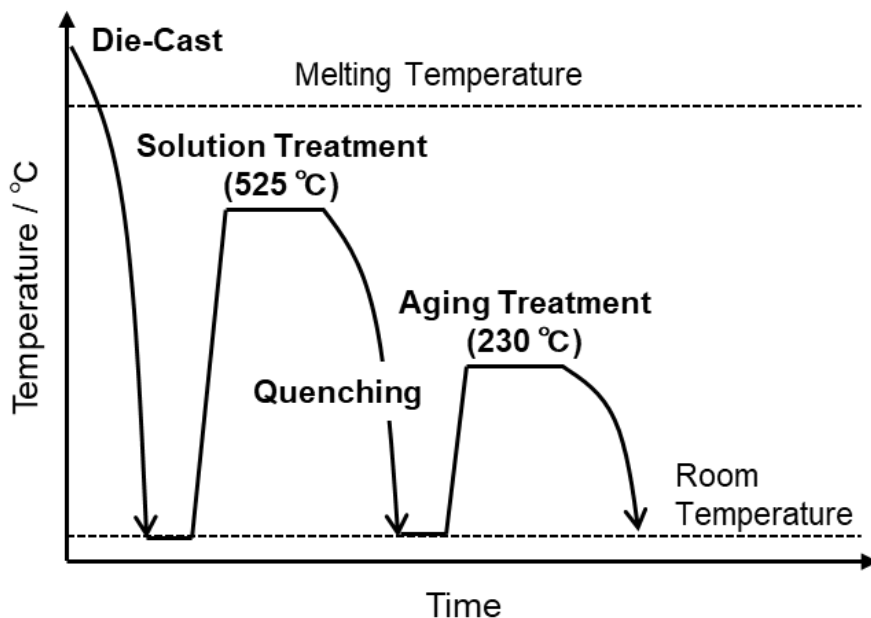


Fig.6-8 本研究の対象となるダイカスト熱処理パターン

一般的な Al-Si-Mg 系三元系状態図では Mg_2Si の析出が各種教科書や文献等で示されている¹²⁾。この Mg_2Si は、GP ゾーンと呼ばれる不安定な状態であり、自然時効現象の原因であると言われている。そのため、アルミニウム合金鋳物は、溶体化処理および時効処理を行うことによる機械的特性の向上をすることで活用範囲が拡大されているが、その反面、大きなエネルギーを使用する原因ともなっている。今回対象とする合金鋳物について CALPHAD 法に基づく統合型熱力学計算ソフトウェアであるサーモカルク (Thermo-Calc Software) を用いて平衡状態での析出物の検討を行った。既存の熱力学データベースを用いて Al-Si-Fe-Mn-Mg の 5 元素の析出物を計算した。各元素の影響を確認する際は、1 元素ずつ固定値にして計算を行った。

本研究で検討した Al-Si 系合金の成分を Table 6-2 に示す。ダイカスト用高延性材料の一例として、湯流れを確保するためのケイ素を多く含み、機械的特性を調整するためのマグネシウムが主成分の材料である。耐腐食性や機械的特性の観点から鉄や銅は少ないが、鉄が少ないと鋳造時に金型が焼付きを起こすので若干の鉄を許容している。そのため、鉄の晶出を粒状化させるマンガンを含んでいる。

Table 6-2 に示す、Al-Si 系合金成分のインゴットを用いて型締力 135 t ダイカストマシンを使用し、溶湯温度 700 °C、鋳造圧力 50 MPa の条件下でダイカストをし、短冊形状 (長さ 100 mm×幅 30 mm×板厚 3 mm) の試料を作成した。硬さ測定は、試験荷重 1 kgf のビッカース硬さ試験を実施した。Al-Si-Mg 合金では Mg_2Si が 450 °C 以下で析出することが示されており、高温度域から急冷して過飽和固溶体を作ること、自然時効により素材の硬さが変化する。計算で導出した状態図や上記試験は平衡状態のものであり、過飽和固溶体を作らない状態下では高温度域からの冷却過程による析出に関する文献は見られないため、確認実験を行った。実験結果を Fig.6-9 に示す。鋳造から 24 h 経過するまで自然時効が進み、その後、1720 h までは硬さが安定した状態になることを確認した。

熱処理簡略化は、鋳造直後の型の内部や離型あるいは抜型直後の温度制御で必要な析出を完了させることを理想としている。これにより、熱処理炉が不要になるためである。そこで、試料を環状炉に入れ、熱処理温度 460~520 °C×熱処理時間 30 min. の温度で熱処理を施し、放冷により室温まで下げることで、鋳造後の熱エネルギー制御を模擬することとした。その後、製品が使用される環境において時効による硬さ変化が無いことを確認する目的で 210 °C×90 min の時効処理を施し、高温析出物の安定性について検証した。試料の時効処理前後の硬さを Fig.6-10 に示す。過飽和固溶体を作らないように徐冷したにもかかわらず、低温側および高温側である 460 °C、520 °C では時効処理後に硬さの増加が認められた。それに対し、480 °C および 500 °C では時効処理前後で硬さの増加が認められてなかった。

Table 6-2 本実験に用いた Al-Si 系合金の成分 (mass%)

Element	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Al
Al-Si alloy	9.03	0.27	0.11	0.01	0.42	Bal.

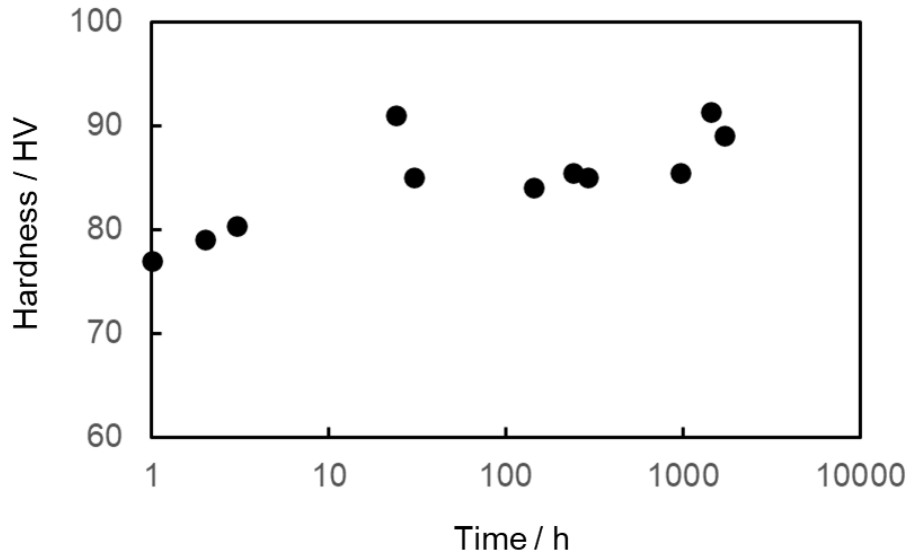


Fig.6-9 高延性材ダイキャスト後の自然時効調査にともなう経過時間による硬さ測定結果

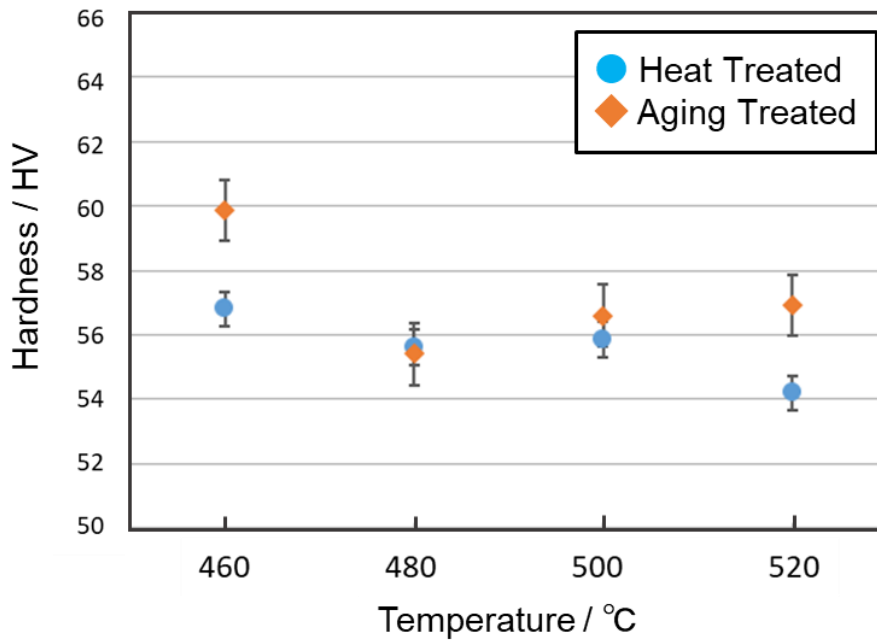


Fig.6-10 高温析出処理温度による溶体化処理後の硬さと時効処理後の硬さの比較

時効による硬さに変化が無かった 480 °C の高温析出処理検体と、硬さに変化があった 520 °C の 2 検体について、EPMA により析出状態の確認を行った。時効処理後の EPMA の分析結果を Fig.6-11 に示す。時効後の硬さに変化が無かった 480 °C の条件においては、最大約 4 μm の塊状のマグネシウムが点在している。また、鉄およびマンガンが同一部位に最大 5 μm の塊状の析出物が点在している。マグネシウムの点在と鉄およびマンガンの塊状の析出物の部位は、必ずしも一致していない。また、ケイ素とも特に一致はしていないように思われる。一方、時効後の硬さが変化した 520 °C の条件では、マグネシウムとケイ素が比較的一致した位置で塊状の析出が認められる。鉄とマンガンは同一部位で針状の析出となっていると思われる。EPMA の分析で顕著に確認された鉄、マンガンを条件に加えて非平衡状態における析出物の計算を行った。その結果を Table 6-3 に示す。

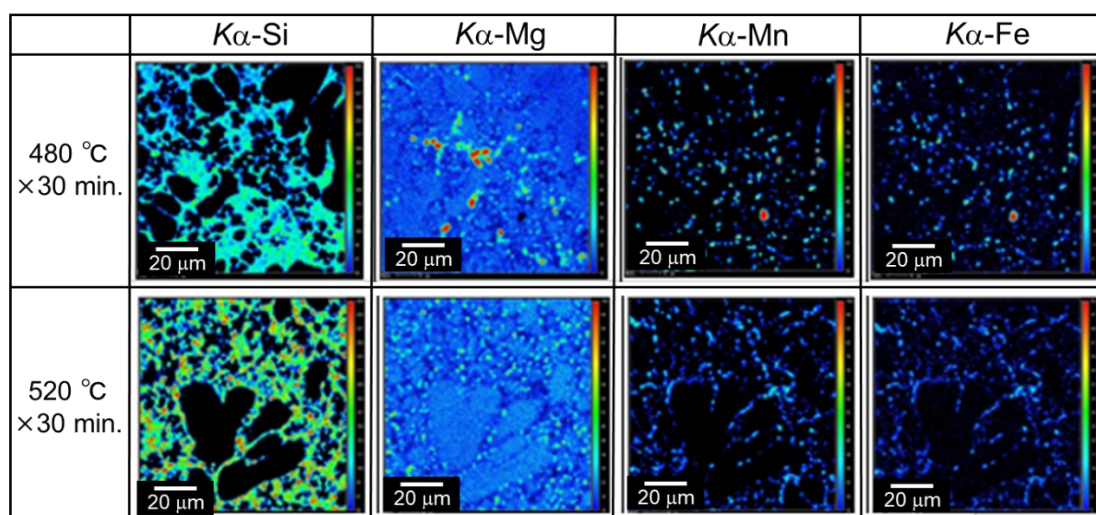


Fig.6-11 高温析出処理温度による時効処理後の EPMA 面分析比較

Table 6-3 本実験条件下の高延性アルミニウム合金の平衡状態における析出物計算結果

Temperature / °C	Equilibrium Phase					
	$Al_{15}Si_2 (Fe, Mn)_4$	$Al_9Fe_2Si_2$	Si	Al	Mg_2Si	Liq.
599.2 - 700.0						○
577.6 - 599.2				○		○
574.2 - 577.6	○			○		○
568.6 - 574.2	○		○	○		○
451.9 - 568.6	○		○	○		
394.5 - 451.9	○		○	○	○	
100.0 - 394.5	○	○	○	○	○	

前述の AC2B の高温析出物 $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_3$ と類似した、 $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_4$ が高温領域で優先的に析出し、低温域に至る広い範囲で析出する計算結果が得られた。 $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_4$ が初晶 Al の次に析出することから、初晶 α に着目した調査を行った。析出物の TEM 観察を行った結果を Fig.6-12 に示す。時効による硬さ変化が無かった(a)の 480 °C の数十 nm の Mg_2Si とは異なる塊状の析出物が認められる。一方で、時効による硬さ変化があった(b)の 520 °C の条件においては初晶 α 内に Mg_2Si の析出を確認した。Al [100]面方向に成長した Mg_2Si が存在し転移が絡まった状態を呈している。また、[010]面と[001]面に平行な針状の Mg_2Si が析出している。

以上の結果から、時効後の硬さが変化しなかった 480 °C の条件では、 α -Al 中にマグネシウムが介在しない塊状の $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_4$ が優先的に析出し、先にケイ素が析出したことから、 Mg_2Si の析出を抑制し、残存した Mg は粒界に塊状に析出したものと考察する。その結果、硬さは低めに安定し、引張強度は落ちるが、伸びが確保される材質となったと思われる。不純物の鉄が伸びを低下させる課題を克服する可能性を確認した。

今後、粒界のマグネシウムの塊が機械的特性や腐食性に及ぼす影響を調査し、伸びが重視される高延性材料への不純物の鉄の活用や許容を検討していく。

本研究では、従来から一般的に活用されている熱処理による Mg_2Si の析出に頼った自然時効抑制から脱却し、 casting 時の熱エネルギー制御だけで析出物をコントロールして自然時効を抑制する可能性を見出した。また、その析出物には従来リサイクル材料活用時のデメリットとなっていた不純物元素である鉄やマンガンが含まれていることから、鉄やマンガンの成分許容範囲を積極的に拡大し、リサイクル材料活用の弊害を無くすことで、 CO_2 排出量の低減を促進する可能性がある。これらの結果から、熱処理工程（溶体化処理、時効処理）の廃止、新塊を使用しない 100%リサイクル材料の活用が可能となり、製品製造時の CO_2 排出量を 80%以上削減できる可能性を見出すことができた。なお、製品としての強度確保を目的とした材料の硬さについては、析出物コントロール後の冷却過程において、必要な結晶粒サイズに応じた冷却速度を選択することで十分な材料の硬さを確保できる見込みである。

鉄、マンガンを含む化合物が、自動車を始めとする今後のモビリティの使用環境における影響の調査を引続き検証していく。また、材料組成について、リサイクル材料の積極的な活用を想定し、各微量元素の添加許容量を拡大した上でその挙動について調査を進めていく。

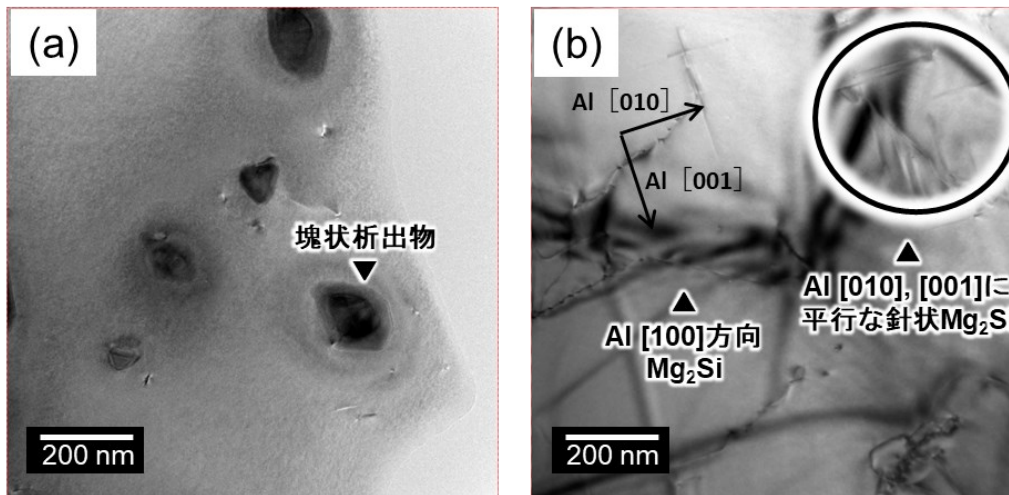


Fig.6-12 各高温析出処理温度による時効処理後の TEM 観察比較
 (a) 480 °C, 30 min. (b) 520 °C, 30 min.

6.3.4 結言

自動車のシリンダヘッド材に使用される AC2B や骨格材料に使用される高延性アルミニウム合金ダイカスト材の再生材使用率向上を目的とし、不純物元素の代表例の一つである鉄の混入を凝固直後の高温領域の析出挙動に関する調査を行い、以下の結論を得た。

- (1) 本実験条件下におけるシリンダヘッド材に使用される AC2B 材や高延性アルミニウム合金ダイカスト材は 480 °C の保持条件下で AC2B では高温析出物 $Al_{15}Si_2 (Fe, Mn)_3$ 、高延性アルミニウム合金ダイカスト材においては、 α -Al 中にマグネシウムが介在しない塊状の $Al_{15}Si_2 (Fe, Mn)_4$ が優先的に析出する。 Mg_2Si よりも先にケイ素を含む析出が行われ、一般的な Mg_2Si の析出が抑制されることが明らかになった。
- (2) 高延性アルミニウム合金ダイカスト材においては、塊状の $Al_{15}Si_2 (Fe, Mn)_4$ により硬さは低めに安定し、不純物の鉄が伸びを低下させる課題を克服する可能性を確認した。

6.4 まとめ

本研究においては、400 °C 以上の高温領域の温度制御により、Al-Si-Fe-Mn 系の析出物が優先的に析出され、一般的な Mg_2Si を析出させる熱処理とは異なり、高温領域の温度制御のみで製品を使用している間の硬さ変化を抑制できる可能性を見出し、時効レスや熱処理レスの期待ができる結果を得た。Al-Si-Fe-Mn 系の化合物は、従来研究において、本研究の目的とは、異なる形の価値が見い出されている。例えば、アルミニウム合金ダイカストの離型力へ鉄とマンガン量の影響について研究がなされており、鉄が 0.8 mass% 添加された ADC10 の針状の Al_5FeSi 相に対し、マンガン を 0.4 mass% 添加することにより粒状の $Al_{15}(Fe,$

Mn)₃4Si₂相になることが示され、鋳肌の硬さ増加への影響、金型の溶損量の低減効果が明らかにされている¹³⁾。また、最近の研究においては、アルミニウム合金溶湯中の鉄除去を促進するために溶湯中にマンガンを添加し、Al-Fe-Mn-Si化合物を残渣として残す方法が報告されている⁵⁾。

本研究および従来研究や近年の他の研究をまとめると、アルミニウム合金ダイカストにおけるLCA視点のCNに向け、Al-Fe-Mn-Si化合物は、様々な価値があると考えられる。例えば、鉄分が規格よりも多い場合は、溶解時にマンガンを添加することで、Al-Fe-Mn-Si化合物を溶解炉底へ沈殿させ、清浄化することができる⁵⁾。また、鋳造時に鉄分が規格の上限であれば焼付きを緩和できることは一般的に知られおり、生産性や金型寿命を向上させる。鉄が多い状態でマンガンが出来る限り規格の上限に近い量が含有されていることで、鉄による針状析出物が粒状になる可能性が高まり、伸びの確保、鋳肌の硬さ増加、金型の溶損低減等が期待できる¹³⁾。鋳造後の冷却過程で400℃以上の高温領域において、Al-Fe-Mn-Si化合物を優先的に析出させることにより、熱処理が簡素化し、部品製造時のCO₂排出量を低減する可能性がある。その化合物は、製品を使用する際の硬さ変化を抑制し、設計通りの材料特性を維持でき、製品使用時のCO₂排出量の変化等を抑制できる可能性がある。以上より、Al-Fe-Mn-Si化合物は、鋳造の工程で一貫した各種効果を同時に得ることが期待でき、リサイクル材料の使いこなしを助長するアイテムの一つと考えている。

材料製造時のCO₂排出量の低減は、材料設計や材料を製造する時のCO₂排出量の低減に着目することが多いが、本研究で示した様に、材料の構成だけでなく、ものづくりの観点を加えることで不純物を許容し、再生材使用率を増やすことが可能であることを明らかにした。その結果、今後の課題としては、これまで不純物としていた元素が必要な微量元素になる場合を想定していかなければならない。つまり、素材の成分管理がこれまで以上にシビアになることを意味する。自然時効は、数か月以上経過した後も硬さが変化していくことがあり、製品を製造した直後に確認するためには材料成分保証と製造条件のトレーサビリティの対応を行う必要がある。近年、REACH規則(Regulation concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)など世界の化学物質規制への確実な対応が求められており、材料成分管理の重要度が増している。化学物質の規制の管理は微量元素の分析が必要であり、本研究の課題と共通している。今後、ものづくりの現場における分析の進化とともに本研究の実用化を目指していきたい。

参考文献

- 1) A. Svendsen, *LIGHT METAL AGE*, pp.32-33 Feb. (2022).
- 2) Aluminum Stewardship Initiative, *INTERNATIONAL UNION CONSERVATION OF NATURE*, International Press Release, Aluminum Stewardship Initiative unveils new global standard for sustainability, Dec.16 (2014).
- 3) S. Obara, *Japan Light Metal Association*, **72** pp.556-560 (2022).
- 4) S. Kumai, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, **95** [6] pp.308-319 (2023).
- 5) T. Minoura, J. Yaokawa, Y. Aoki, Y. Iwata, Y. Furukawa, T. Tomita, Y. Inuki, and R. Tsutsui, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, 第 182 回全国講演大会 講演 81, Oct. 21-22, Fukushima, Japan, (2023).
- 6) K. Hibi, H. Kawahara, J. Yaokawa, Y. Furukawa, T. Tomita, Y. Inuki, and R. Tsutsui, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, 第 182 回全国講演大会 講演 82, Oct. 21-22, Fukushima, Japan, (2023).
- 7) S. Kitaoka, C. Fujikura, A. Kamio, *Japan Light Metal Association*, **38** pp.426-446 (1988).
- 8) S. Suetsugu, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 162 回全国講演大会 講演 108, May. Yamanashi, Japan, (2013).
- 9) R. Li, N. Takata, A. Suzuki, M. Kobashi, Y. Okada and Y. Furukawa, *Materials* **14** [23] 7155 (2021).
- 10) T. Tomita, Y. Furukawa, Y. Okada and N. Shinohara, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 第 181 回全国講演大会 講演 104, Mar. 20-21, Osaka, Japan, (2023).
- 11) N. Takata, R. Li, K. Kunda, A. Suzuki, M. Kobashi, Y. Okada and Y. Furukawa, *Japan Foundry Eng. Soc.*, 東海支部非鉄鋳物研究部会, Dec. 8, Nagoya, Japan, (2022).
- 12) S. Ikeno, *Japan Light Metal Association*, **63** [9] pp.318-328 (2013).
- 13) N. Nishi and S. Kami, *Japan Foundry Eng. Soc., Japan*, **70** [9] pp.648-654 (1998).

第7章 結論

ライフサイクルにおける GHG の排出量を最小化するために、材料製造時の CO₂ 排出量の低減、軽量、且つ、高機能な製品の創出、また、材料再生の際の CO₂ 排出量削減をスルーで考えた生産技術を提供するため、アルミニウム合金の融点前後の高温域における様々な特徴を活かし、溶解、鋳造、凝固過程における溶湯の流動制御、金型表面のインプロセス補修、鋳物表層の結晶組織の制御、型レス鋳造法、高機能材の複合化の研究を行った。共通点として、アルミニウム合金が異種材料に及ぼす濡れの影響がポイントとなり、濡れを制御し、アルミニウム合金溶湯の熱を金型へ伝達するタイミングを制御することで高品質化と生産性を両立する可能性を見出した。その過程で、アルミニウム合金ダイカスト環境下を活用した熱処理炉を使用しない金型表面処理方法を考案した。アルミニウム合金の濡れや表面張力と凝固を制御することにより、型レスでの鋳造が実現でき、鋳造材として使用できなかった展伸材の鋳造、また、押出しや、圧延では作製できない中空形状を生産する方法を開発した。

アルミニウム鋳造合金の湯流れ性確保のために添加しているケイ素を活用した炭素の複合化により、炭素とアルミニウム合金溶湯の濡れと SiC の化合物生成の制御が可能となった。これにより、一般的な材料でリサイクル性が良い複合化の方法を創出した。

本研究により、一般的なアルミニウム合金材料に特別な添加物を加えずに湯流れ性の向上や異種材との複合化を可能にした。これは、材料の選択肢を拡げることに繋がることを意味する。また、鋳造中の金型表面の湯流れを促進することで、金型への負担を無くし、型のコンパクト化が促進され、省エネルギー且つ、省スペースでの生産を可能にする。その結果、部品や製品を製造する時の CO₂ 排出量および GHG 排出量の低減に繋がる。更に、生産中の金型表面の環境を活かした表面処理は、金型全体を熱処理するために必要な型の運搬、熱処理、型の組付けが低減でき、生産時の GHG 排出量の低減に繋がる。本研究における生産技術を活用した、これらの工法から作製される部品は、一般的な材料で高機能な製品を提供し、部品のコンパクト化や、製品使用時の GHG 排出量低減に貢献する。また、一般的な材料の活用は再生を容易にし、循環社会と調和する。

部品や製品の材料は、一般的な材料や再生材の活用を進める一方、先端材料であるフラーレンを活用することで、金型表面のインプロセス補修を可能とする。本研究においては、フラーレンによる低温での炭化などの特異な作用を確認し、実用化した。フラーレンは、約 20 年前から我が国で大量生産が可能な素材となり、活用が拡大してきている¹⁾。生産技術として先端材料のフラーレンを活用することにより、部品や製品の生産時の GHG 排出量低減に繋がることを実証した。また、窒化材料として古くから研究^{2),3)}されている尿素を活用して、インプロセスの金型補修用の軟窒化および炭化の研究を行った。尿素は、ディーゼルエンジンの排ガス浄化や化粧品に使用される一般的な材料であるが、本研究において、インプロセスでの金型の補修や、生産時の GHG 低減に貢献することを見出した。本研究における尿素の作用も一般的な用途と同様に、補修や浄化であり、各種素材が持つ機能の活用が多岐に渡

ることを新たに学んだ。

以下に、各章をまとめ、本研究を総括する。

第1章 緒論

本研究の背景と課題を明らかにすると共に、目的ならびに意義を述べた。

第2章 アルミニウム合金溶湯とダイカスト金型表面の濡れの制御による生産性の向上と製品の高機能化

一般的な離型剤を用いて、湯流れ時は溶湯温度を下げず、圧力付与時にはキャビティ全体の溶湯へ圧力が効率よく伝播し、溶湯が急速凝固する断熱と伝熱を両立する金型表面の実現を目指し、繊維状カーボンとフラーレンの組み合わせの表面処理を施し、その後、アモルファスカーボンに変化する被膜を創出した。被膜の構成や作製方法の改良を重ね、アモルファスカーボンとフラーレンを複合した「ナノカーボンハイブリッド被膜」を創出とした。この被膜の活用により、品質不良低減に繋がり、部品製造時のCO₂排出量の低減が可能となった。ナノカーボンハイブリッド被膜を創出する過程でアルミニウムダイカストにおける湯流れ時と铸造圧力付与時の伝熱性をそれぞれ調査し、金型表面形状や物性について考察を行った。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. 炭素被膜の種類と金型表面粗さの水準を振り、基礎的な湯流れ評価を実施した結果、本実験条件で使用した炭素種においては、鏡面では湯流れが悪く、炭素種によらず金型表面粗さ $R_a = 1.5 \mu\text{m}$ 以上で、湯流れが良好であった。特に、繊維状カーボンにグラファイトやフラーレンを付与した表面が最も良い結果が得られた。
2. 湯流れ性の良い各種被膜の離型性能や、耐久性を基礎試験により評価した結果、繊維状カーボンにフラーレンを付与した表面は、本実験条件下において、極めて良好な耐久性が得られた。フラーレンの挙動を考察した結果、フラーレンによる繊維状カーボンの保護作用による影響と考察した。
3. ダイカストにおいてCF被膜を活用するためには、フラーレンの熱分解の影響を考慮する必要がある。離型剤を使用しない場合は、キャビティ充填時の溶湯温度を 650 °C以下とし、離型時の金型表面温度を 300 °C未満にすることで、CF被膜の高温劣化を防止できると考えられる。
4. CF被膜は、ダイカスト環境下における繰り返しの加熱と加圧により、フラーレンがアモルファス化しCF被膜の構造が変化するとと思われる。
5. CF被膜により、アルミニウムダイカスト環境下における溶湯の断熱充填と加圧時の伝熱のコンセプトの実現を確認し、実製品の鋳込み評価において、ダイカスト特有のチル層と、一般層の組織の境界が無くなり、鋳肌の剥離不良を低減する効果が得られた。
6. CF被膜は、油分を浸透および捕獲し、鋳造中の油分のガス化を遅らせ、溶湯を浮遊させること

で、湯流れ時の断熱と、加圧時の油分を含む熱伝達により、断熱と伝熱のコンセプトを強化できる可能性を確認した。

7. CF 被膜は、型締力 800 t 以下クラスのダイカストマシン等の環境においては、十分な耐久性を示す。大型サイズへの適用拡大のために、被膜耐久性の改良を行い、薄膜のアモルファスカーボンナノファイバーを下地とすることと、フラーレンの浸透率を向上する改良を加え、耐久性の高い被膜を作製した。この被膜をナノカーボンハイブリッド被膜 (CC 被膜) とした。

第 3 章 アルミニウム合金ダイカスト環境下における炭素や窒素の高温分解を活用した金型表面の炭化および窒化による高機能化

アルミニウム合金ダイカストの金型は、溶損およびヒートクラック等の損耗が激しい。本研究において、金型表面の物性、温度、圧力の環境を整えることで、金型を保護する条件があることを見出した。金型の使用環境下で金型寿命を向上する使い方をすることで、金型製作時の CO₂ 排出量低減、金型不具合低減による製品良品率向上や可動率向上、金型修理の低減による生産時の CO₂ 排出量低減が可能となる。ダイカスト金型表面の自己修復を実現可能とするため、ダイカスト環境下におけるインプロセス軟窒化および炭化の基礎検討を行った。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. 純鉄基材表面にフラーレンを塗布し、窒素雰囲気中で密閉加熱をすることで、他の炭素種よりも効率的に Fe₃C を析出することが可能である。表面処理を補修するために、金型の分解、洗浄、運搬、再処理を行うと、その過程で多くの CO₂ や GHG を排出する。フラーレンと鉄が他の炭素より低い温度で Fe₃C になる作用を活用し、部分的にフラーレンを塗布した後、アルミニウムダイカストを行うことで、部分的な補修を簡易的に実施できることが示唆された。
2. 尿素を窒素および炭素源とし、無酸素雰囲気中 500 °C で 48 h (ダイカスト 20000 ショットに相当) 加熱すると、純鉄基材表面には、 ϵ -Fe₂₋₃N、 γ -Fe₄N と Fe₃C から成る層状析出物が形成される。さらに、表面下 100 μ m 程度まで板状 γ -Fe₂₋₃N と Fe₃C が生成する。
3. 尿素の熱分解挙動を調べた結果、500 °C に昇温されると、3 段階からなる尿素の熱分解過程を経て、軟窒化において窒素源となるアンモニア、炭素源となる一酸化炭素が発生する。
4. 尿素を用いる軟窒化は、ナノカーボンハイブリッド被膜 (CC 被膜) の金型母材である SKD61 基材に対しても有効であり、主として窒素の基材内部への拡散によって、硬化深さが拡大する。
5. 尿素を 25 wt% 含む油性離型剤をナノカーボンハイブリッド被膜 (CC 被膜) の金型母材

である SKD61 基材とともに加熱すると、油膜厚さ約 3 μm に相当する離型剤塗布量でも、基材内部への顕著な窒素の拡散が進行する。したがって、インプロセス軟窒化による金型表面の自己修復が期待できる。

第 4 章 アルミニウム合金中の化学反応を活用した部分複合化による高機能化

製品使用時の CO_2 排出量を低減するための高機能材料について研究を行った。必要最小限の部分を高機能化するための部分複合化検討を行い、リサイクル性や軽量特性を考慮し、アルミニウム合金材料と炭素の複合化の研究を行った。鋳造用の合金成分として主流であるケイ素に着目し、複合界面に SiC を形成する条件を熱力学計算と濡れの考察により明らかにした。アルミニウムへのケイ素含有量および溶湯温度が、アルミニウム/炭素繊維および Al-Si 合金/炭素繊維間の濡れや界面反応に及ぼす影響を調査した。アルミニウム/炭素繊維および Al-Si 合金/炭素繊維界面観察や熱力学計算による検証を行った。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. アルミニウム合金溶湯の温度が 1000 $^{\circ}\text{C}$ の条件下においては、アルミニウム溶湯へのケイ素含有量が 0~10 mol% の範囲において、ケイ素含有量の増加にともないアルミニウム溶湯/炭素繊維間および Al-Si 合金溶湯/炭素繊維間の濡れが減少し、ケイ素含有量が 20 mol% では濡れが促進された。
2. アルミニウム/炭素繊維および Al-Si 合金/炭素繊維界面における生成物は、アルミニウム溶湯へのケイ素含有量が 0~10 mol% では Al_4C_3 、ケイ素含有量が 20 mol% では、 SiC と一部 Al_4C_3 が残存した。これは計算状態図に基づく予測と差異があり、ケイ素含有による濡れの変化は、界面生成物の違いに起因する一方で、部分的にケイ素の濃度が下がり、ケイ素が 17 mol% 以下になった部分においてアルミニウムと炭素が接触したことによるものと考えられる。
3. 熱力学計算に基づき、炭化物形成の駆動力を求めた結果、反応にともなう濡れの速度と対応関係が認められた。したがって、ケイ素含有によるアルミニウム合金溶湯の炭素への濡れの速度は、炭化物の形成速度に起因すると推察される。

第 5 章 アルミニウム合金溶湯の表面張力と凝固計算を活用した型レス鋳造法による高機能製品の作製

材料の選択枝の拡大による材料製造時の CO_2 排出原単位の低減と、型レスによる製品製造時の CO_2 排出量低減、他の工法では作ることができない中空長尺複雑形状の高機能化による製品使用時の CO_2 排出量低減等、ライフサイクル全体に寄与する工法の検証を行い、溶湯を引上げながら形状を付与して成形する型レス鋳造法を提案し、材料選択や製品形状

の自由度を拡張させることによる部品の高機能化についての研究を行った。その結果、一般的には鋳造が困難とされる展伸材による部品作製が可能であることを確認した。また、形状自由度を活かし、自動車部品の骨格部分の高機能化やクラッシュボックスの高機能化に関する研究を行った。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. 型レス鋳造法により、展伸材の溶湯で作製したクラッシュボックスの一部を切り出し、機械的特性を調査した結果、既存品と比べて、引張強さは向上し、伸びが下回る結果であった。熱処理条件の調整により同一特性にすることが可能なレベルであると考察した。型レス鋳造法は、一般的に鋳物としては使用しない展伸材において、同等の機械的特性が得られることを確認した。
2. 断面のマクロ組織観察の結果、造形方向に縦長のマクロ組織となり、造形方法の特徴から鑄巣が無く、健全な断面であった。
3. 型レス鋳造法で作製したクラッシュボックスと既存品とのクラッシュ特性比較実験の結果、共に破片等が出ず、折りたたまれながら衝撃を吸収している様子が確認された。型レス鋳造法のクラッシュボックスは波形状に沿って、折りたたみが細かく制御されることを確認した。この時のエネルギー吸収性を比較した結果、型レス鋳造法のクラッシュボックスは既存品と比べて 25% のエネルギー吸収率の向上を確認した。また、部品重量は従来比 93% であり、型レス鋳造法により単位体積当たりのエネルギー吸収量を向上し、部品のコンパクト化が期待できることを確認した。

第 6 章 アルミニウム合金への鉄分混入を許容する Al-Si-Fe-Mn 系の高温析出による材料製造時の CO₂ 原単位の低減と熱処理レス化

シリンダヘッド材に使用される AC2B や、ダイカスト用の高延性材の再生材使用率を向上するために、再生材に含まれる不純物元素の代表例である鉄の混入の無害化を鋳造後の高温領域で鉄を含む化合物として優先的に析出させる研究を行った。AC2B における 400 °C 以上の高温領域での Al-Si-Fe-Mn 系の析出物の研究で得られた知見を高延性アルミニウム合金ダイカストへ応用し、再生材率向上に向けた鉄分の許容について検証した。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. 本実験条件下におけるシリンダヘッド材に使用される AC2B 材や高延性アルミニウム合金ダイカスト材は、480 °C の温度保持の条件下で AC2B では、Al₁₅Si₂ (Fe, Mn)₃、高延性アルミニウム合金ダイカスト材においては、 α -Al 中にマグネシウムが介在しない塊状の Al₁₅Si₂ (Fe, Mn)₄ が優先的に析出する。Mg₂Si よりも先にケイ素を含む析出が行われ、一般的な Mg₂Si の析出が抑制されることが明らかになった。

2. 高延性アルミニウム合金ダイカスト材においては、塊状の $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_4$ により硬さは低めに安定し、不純物の鉄が伸びを低下させる課題を克服する可能性を確認した。

今後の課題と展望

2023年7月の使用済み自動車（End Life of Vehicle: ELV）の管理に関する欧州議会のレポート⁴⁾では、再生材料に関する定義についての議論が行われた。生産工程で発生する不良品やバリ、切粉等が再生材使用率に含まれない可能性が示唆されている。準備した素材を無駄無く製品にすることが求められている。そのため、素形材分野では、ネットシェイプ化をより一層進化させていく必要がある。 casting の場合、形状の自由度が高く、ニアネットシェイプ化が得意な工法であるが、製品以外の casting 方案と呼ばれる部分が、一般的に約 50 mass% の割合を占める。AM（Additive Manufacturing）は、均一な微粒素材を準備するための材料製造時の GHG 排出量や、造形後に使用できなくなった材料の再生に関する課題がある。押出し、圧延、鍛造等は、素材ピレットを準備する上で、亀裂等が発生しないように不純物が少ない新地金を使用すること多い。再使用率向上を進める ELV 由来の材料は、様々な環境で使用されているため、不純物の混入や材質の特定が懸念される。化学物質規制の管理をともなった再生材の使いこなしや、ネットシェイプ化を LCA 視点の GHG 排出量低減と併せて最適解を追求していかなければならない。

例えば、廃車を適正に処理する社会システムの構築、資源回収しやすい「易解体性」を考慮した製品設計などが挙げられる⁵⁾。材料選別、成分の分析技術、成分規格緩和、不純物除去や無害化、リサイクル設計、材料リサイクル技術等、多くの研究開発を社会全体で進め、地球環境改善をより一層加速させていきたい。

参考文献

- 1) Frontier Carbon Corporation, *Nature research custom*, Oct. 6 (2022).
- 2) T. Takase, Y. Nakamura, M. Makino, R. Kikuchi and T. Asaka, 鉄と鋼, **60** [11] p.263 (1974).
- 3) T. Asaka and R. Kikuchi, 日本熱処理技術協会講演大会概要, 10 (1973).
- 4) EUROPEAN COMMISSION, *CONNISION STAFF WORKING DOCUMENT IMPACT ASSESSMENT REPORT, Brussels, SWD(2023) 256 final PART 3/4*, Jul.13 (2023).
- 5) Toyota Motor Corporation, *Sustainability Data Book*, pp.28-30 Oct. (2023).

論文目録

論文題目	公表の方法および時期	著者
I. 学会誌等 原著論文		
1 Key Issues for Quality Stabilization of Aluminum Die-casting (第2章, 第3章に記載)	American Foundry Soc., Trans., Vol. 121, pp. 89-98 (2013).	<u>Yuichi FURUKAWA,</u> Yoshiki TSUNEKAWA
2 Creation of Castings/Mold Interface Characterized by Heat Insulation and Good Heat Transfer in Aluminum Die-casting (第2章, 第3章に記載)	71st World Foundry Congress, Proc. Bilbao, Spain 19-21 May (2014).	<u>Yuichi FURUKAWA,</u> Yoshiki TSUNEKAWA
3 In-process Soft-nitriding of Die Surface using Heat of Molten in Aluminum Alloy Diecasting (第3章に記載)	Japan Foundry Eng. Soc., Japan, Vol. 88, No. 11, pp. 668-674 (2016).	<u>Yuichi FURUKAWA,</u> Eiji TABATA, Hiroyuki MATSUBARA, Yuto TAKEMOTO, Yoshiki TSUNEKAWA
4 Control of Reaction Compounds at Carbon Fiber / Molten Metal Interface by Si Contents in Al-Si Alloys (第4章に記載)	Japan Foundry Eng. Soc., Japan, accept.	<u>Yuichi FURUKAWA,</u> Takumi MIWA, Asuka SUZUKI, Naoki TAKATA, Makoto KOBASHI

共著論文			
1	Ultrasonic Cast Joining of Aluminum Matrix Composites Performed by Molten Aluminum Alloy	Japan Foundry Eng. Soc., Japan, Vol. 71, No. 10, pp. 691-697 (1999).	Yoshiki TSUNEKAWA, Masahiro OKUMIYA, <u>Yuichi FURUKAWA</u> , Yoshikazu GENMA
2	Liquid Adhesion at Ultrasonically Vibrating Horn End and Its Application to Casting Process	Japan Foundry Eng. Soc., Japan, Vol. 77, No. 11, pp. 752-758 (2005).	Satoshi TAMURA, Tetsuya SATO, Yoshiki TSUNEKAWA, Masahiro OKUMIYA, <u>Yuichi FURUKAWA</u>
3	Semisolid Casting of Hypereutectic Al-Si-Cu Alloy with Sono-solidified Slurry	Key Engineering Materials Vols. 622-623, pp.804-810 (2014).	Yoshiki TSUNEKAWA, Shinpei SUETSUGU, Masahiro OKUMIYA, <u>Yuichi FURUKAWA</u> Naoki, NISHIKAWA (その他 1 名)
4	Thermal Stability Fabricating Hollow Aluminum Alloy Products Using the Capillary Shaping Technique (第 5 章に記載)	Acta Mater., Vol. 104, pp. 180-189 (2016).	Jun YAOKAWA, Yasushi IWATA, Yoshio SUGIYAMA Naoya SUGIURA, <u>Yuichi FURUKAWA</u>
5	Soldering Behavior of ADC12 Alloy Die Castings and its Mechanism	Japan Foundry Eng. Soc., Japan, Vol. 89, No. 12, pp. 757-763 (2017).	Yasushi IWATA, Hiroaki IWAHORI, <u>Yuichi FURUKAWA</u>
6	Improvement of Pulling Rate during Capillary Shaping of Hollow Products by Control of Inside Air Pressure (第 5 章に記載)	Japan Foundry Eng. Soc., Japan, Vol. 90, No. 8, pp. 457-462 (2018).	Jun YAOKAWA, Yasushi IWATA, Yuta EGAWA, <u>Yuichi FURUKAWA</u>

7	Development of Moldless Casting Technique for the Fabrication of Aluminum Alloy Frame Components	R&D Review of Toyota CRDL, Vol. 50, No. 4, pp. 15-21 (2019).	Jun YAOKAWA, Yasushi IWATA, Naoya SUGIURA, <u>Yuichi FURUKAWA</u>
8	Anisotropic Mechanical Properties of Columnar and Equiaxed A6005C Aluminum Alloys Fabricated by Capillary Shaping	Materials Trans., Vol. 60, No. 1, pp. 10-18 (2019).	Jun YAOKAWA, Yasushi IWATA, <u>Yuichi FURUKAWA</u>
9	Dynamic Mechanism Aluminum Alloy Flow on Carbon-Coated Metal Mold Using Measurement of Clearance Between Mold and Molten Metal (第 2 章に記載)	Japan Foundry Eng. Soc., Japan, Vol. 91, No. 7, pp. 415-419 (2019).	Keisuke NAGATO, Masato MURAKAMI, <u>Yuichi FURUKAWA</u> , Eiji TABATA, Masayuki NAKAO
10	Dispersion of Shrinkage Cavity in Aluminum Alloy Casting Using Ultrasonic Melt Treatment for Generating Microbubbles	Japan Foundry Eng. Soc., Japan, Vol. 93, No. 7, pp. 394-399 (2021).	Yasushi IWATA, Kazuma HIBI, Hiroshi KAWAHARA, Takuma MINOURA, Jun YAOKAWA, <u>Yuichi FURUKAWA</u>
11	Precipitation Hardening at Elevated Temperatures above 400 °C and Subsequent Natural Age Hardening of Commercial Al-Si-Cu Alloy (第 6 章に記載)	Materials Vol.14, No.23, 7155 (2021).	Ruoqi LI, Naoki TAKATA, Asuka SUZUKI, Makoto KOBASHI, Yuji OKADA, <u>Yuichi FURUKAWA</u>

<p>12 In Situ X-Ray Observations and Microstructural Characterizations for Understanding Combustion Foaming and Reaction Processes to Synthesize Porous Al₃Ti Composites from Al-Ti-B₄C Powders</p>	<p>Advanced Eng. Mater., 2001284, pp. 1-11 (2021).</p>	<p>Takamasa INUKAI, Asuka SUZUKI, Naoki TAKATA, Makoto KOBASHI Yuji OKADA, <u>Yuichi FURUKAWA</u></p>
<p>13 Dispersion of Shrinkage Cavity in Aluminum Alloy Casting Using Ultrasonic Melt Treatment for Generating Microbubbles</p>	<p>Materials Trans., Vol. 63, No. 1, pp. 51-56 (2022).</p>	<p>Yasushi IWATA, Kazuma HIBI, Hiroshi KAWAHARA, Takuma MINOURA, Jun YAOKAWA, <u>Yuichi FURUKAWA</u></p>
<p>14 Evaluation of reactive wetting kinetics of carbon fibers by molten Al-Ti alloy and its application to the fabrication of Al/carbon fiber composites (第4章に記載)</p>	<p>Journal of Alloys and Compounds, Vol. 968, 172168 (2023).</p>	<p>Asuka SUZUKI, Renkichi ISHIGURO, Takumi MIWA, Naoki TAKATA, Makoto KOBASHI <u>Yuichi FURUKAWA</u></p>

II. 国際会議		
1 Key Issues for Quality Stabilization of Aluminum Die-casting (第2章, 第3章に記載)	American Foundry Society, Cast Expo '13 St. Louis, MO, USA April 6-9 (2013).	<u>Yuichi FURUKAWA,</u> Yoshiki TSUNEKAWA
2 Growth Characterization of Carbon Coating through Carburizing and Nitriding (第2章に記載)	Advanced Engineering Solutions, ATEMA 13th Int. Conf. Proc. Montreal, Canada June 3-7 pp. 77-84 (2013).	Yuta KOHARA, Masahiro OKUMIYA, Yoshiki TSUNEKAWA, Jyun Hyun KONG, <u>Yuichi FURUKAWA,</u> Tomoaki NAKAMOTO
3 Creation of Castings / Mold Interface Characterized by Heat Insulation and Good Heat Transfer in Aluminum Die-casting (第2章, 第3章に記載)	71 st World Foundry Congr., Proc., Bilbao, Spain (2014).	<u>Yuichi FURUKAWA,</u> Yoshiki TSUNEKAWA
4 In-process Low Temperature Carburizing of Hybrid Carbon Coated Diecast Mold (第3章に記載)	The 13th Asian Foundry Congress Hanoi, Vietnam, (2015).	Yuto TAKEMOTO, Yoshiki TSUNEKAWA, Masahiro OKUMIYA, Eiji TABATA, Mitsuhiro KOBAYASHI, <u>Yuichi FURUKAWA</u>
5 The Mold-less Casting Technique for Production of the Wrought Aluminum Alloy Components (第5章に記載)	Proc. World Foundry Congr., O-29, Japan Foundry Eng. Soc., (2016).	Jun YAOKAWA, Yasushi IWATA, Yoshio SUGIYAMA, Naoya SUGIURA, <u>Yuichi FURUKAWA</u>

<p>6 The Mold-less Casting Technique for Applying to Automobile Parts (第 5 章に記載)</p>	<p>Proc. World Foundry Congr., O-30, Japan Foundry Eng. Soc., (2016).</p>	<p>Naoya SUGIURA, Mitsuhiro KOBAYASHI, <u>Yuichi FURUKAWA</u>, Jun YAOKAWA, Yasushi IWATA</p>
<p>7 Efforts to Achieve Carbon Neutrality in Foundry. (第 1 章に記載)</p>	<p>Korea Foundry Eng. Soc., Korea, Summer Casting Industry Transformation Competition, Jul. (2023).</p>	<p><u>Yuichi FURUKAWA</u></p>
<p>8 Efforts to Achieve Carbon Neutrality in Foundry the Scope 1 to 3</p>	<p>Korea Diecasting Soc., Korea, THE 8th KOREA DIE CASTING CONFERENCE, Nov. pp.19-43 (2023).</p>	<p><u>Yuichi FURUKAWA</u></p>

Ⅲ. その他		
特許		
1. 特開 2003-340563 (超音波成形方法) 特許第 4050093 号	出願日：2002 年 5 月 23 日 登録日：2007 年 12 月 7 日	<u>古川 雄一</u> ， 恒川 好樹
2. 特開 2005-009971 (ダイカスト離型剤または潤滑剤の評価方法) 特許第 3960951 号	出願日：2003 年 6 月 18 日 登録日：2007 年 5 月 25 日	平井 裕磨， <u>古川 雄一</u> ， 内田 敏男， 早川 説勇， (その他 2 名)
3. 特開 2006-150395 (ダイカスト鑄造システム及びダイカスト鑄造) 特許第 4870347 号	出願日：2004 年 11 月 29 日 登録日：2011 年 11 月 25 日	<u>古川 雄一</u> ， 鈴木 憲一， 岩堀 弘昭
4. 特開 2006-327892 (フラーレン含有押出成形体の製造方法) 特許第 4723908 号	出願日：2005 年 5 月 27 日 登録日：2011 年 4 月 15 日	<u>古川 雄一</u> ， 松尾 武士， 鈴木 光男， 新美 高明， 早川 説勇
5. 特開 2006-306010 (膜形成用品および膜形成方法ならびに離型剤) 特許第 4680712 号 EPP1787956	出願日：2005 年 8 月 2 日 登録日：2011 年 2 月 10 日 登録日：2014 年 10 月 29 日	<u>古川 雄一</u> ， 松尾 武士， 鈴木 光男， 新美 高明， 早川 説勇
6. 特開 2007-118035 (離型剤又は鑄造方法) 特許第 4638802 号 CNP2006800078762 EPP1940570	出願日：2005 年 10 月 27 日 登録日：2010 年 12 月 3 日 登録日：2011 年 2 月 2 日 登録日：2011 年 9 月 21 日	<u>古川 雄一</u> ， 内田 敏雄， 早川 説勇

<p>7. 特開 2007-100210 (浸炭処理された金属材料、及びその製造方法) 特許第 4832918 号 CNP200680017389.4 EPP1892312 USP8147961</p>	<p>出願日：2006 年 2 月 15 日 登録日：2011 年 9 月 30 日 登録日：2010 年 2 月 24 日 登録日：2019 年 1 月 9 日 登録日：2012 年 4 月 3 日</p>	<p><u>古川 雄一</u>， 松尾 武士， 鈴木 光雄， 新実 高明， 早川 説勇， (その他 1 名)</p>
<p>8. 特開 2008-030063 (成形用金型の冷却システム及び成形用金型) 特許第 04475260 号 USP8074702</p>	<p>出願日：2006 年 7 月 26 日 登録日：2010 年 3 月 19 日 登録日：2011 年 12 月 13 日</p>	<p><u>古川 雄一</u></p>
<p>9. 特開 2010-036194 (鋳造型の表面処理方法およびそれを用いた鋳型) 特許第 5036656 号 CAP2730893 CNP200980129008.5 EPP2314399 KRP10-1193429 USP8256493 USP8413708 (第 2 章に記載)</p>	<p>出願日：2008 年 7 月 31 日 登録日：2012 年 7 月 13 日 登録日：2012 年 7 月 3 日 登録日：2014 年 10 月 22 日 登録日：2014 年 10 月 15 日 登録日：2012 年 10 月 16 日 登録日：2012 年 9 月 4 日 登録日：2013 年 4 月 9 日</p>	<p><u>古川 雄一</u>， 河原 文雄， 松岡 秀範， 椛澤 均</p>
<p>10. 特開 2011-110587 (表面処理済金型と、その製造方法) 特許第 5016016 号 (第 2 章に記載)</p>	<p>出願日：2009 年 11 月 27 日 登録日：2012 年 6 月 15 日</p>	<p><u>古川 雄一</u>， 八百川 盾， 岩田 靖</p>

<p>11. 特開 2011-092972 (金型の 表面処理方法) 特許第 4868052 号 CNP201010528585.6 USP8895102 (第 2 章, 第 3 章に記載)</p>	<p>出願日: 2009 年 10 月 29 日 登録日: 2011 年 11 月 25 日 登録日: 2013 年 9 月 11 日 登録日: 2014 年 11 月 25 日</p>	<p><u>古川 雄一</u></p>
<p>12. 特開 2012-152809 (離型剤 の塗布装置及び塗布方法) 特許第 5728974 号</p>	<p>出願日: 2011 年 1 月 27 日 登録日: 2015 年 4 月 17 日</p>	<p>五十嵐 久人, 山内 郁生, <u>古川 雄一</u></p>
<p>13. 特開 2012-180577 (表面処 理方法) 特許第 5644590 号 (第 2 章に記載)</p>	<p>出願日: 2011 年 3 月 2 日 登録日: 2014 年 11 月 14 日</p>	<p><u>古川 雄一</u></p>
<p>14. 特開 2012-233221 (金属材 の表面処理方法) 特許第 5630767 号</p>	<p>出願日: 2011 年 4 月 28 日 登録日: 2014 年 10 月 17 日</p>	<p><u>古川 雄一</u>, 奥宮 正洋, 恒川 好樹, 久米本 奈緒, (その他 2 名)</p>
<p>15. 特開 2014-024083 (離型剤 の塗布装置及び塗布方法) 特許第 5776646 号</p>	<p>出願日: 2012 年 7 月 26 日 登録日: 2015 年 7 月 17 日</p>	<p>山内 郁生, <u>古川 雄一</u>, 五十嵐 久人</p>
<p>16. 特開 2014-079780 (引上式 連続铸造装置及び引上式連 続铸造方法) 特許第 5926161 号</p>	<p>出願日: 2012 年 10 月 16 日 登録日: 2016 年 4 月 28 日</p>	<p><u>古川 雄一</u>, 加藤 司, 森田 啓一, 中島 徹也, 岩田 靖 (その他 2 名)</p>

<p>17. 特開 2014-091124 (リブ付 パイプ及びその製造方法) 特許第 5730836 号 CNP201310532299.0 USP9713840 (第 5 章に記載)</p>	<p>出願日：2012 年 10 月 31 日 登録日：2015 年 4 月 17 日 登録日：2016 年 11 月 23 日 登録日：2017 年 7 月 25 日</p>	<p><u>古川 雄一</u>， 加藤 司， 森田 啓一， 中島 徹也， 岩田 靖 (その他 2 名)</p>
<p>18. 特開 2014-133255 (引上式 連続铸造方法) 特許第 5928350 号 (第 5 章に記載)</p>	<p>出願日：2013 年 1 月 11 日 登録日：2016 年 5 月 13 日</p>	<p><u>古川 雄一</u>， 中島 徹也， 加藤 司， 森田 啓一</p>
<p>19. 特開 2014-140859 (引上式 連続铸造装置及び引上式連 続铸造方法) 特許第 5892078 号 (第 5 章に記載)</p>	<p>出願日：2013 年 1 月 23 日 登録日：2016 年 3 月 4 日</p>	<p><u>古川 雄一</u>， 門野 英彦， 中島 徹也， 森田 啓一， 加藤 司</p>
<p>20. 特開 2015-086409 (金属の 表面処理方法) 特許第 6197579 号</p>	<p>出願日：2013 年 10 月 29 日 登録日：2017 年 9 月 1 日</p>	<p><u>古川 雄一</u></p>
<p>21. 特開 2018-053317 (窒化層 修復方法) 特許第 6434946 号 CNP201710866703.6 USP10322446</p>	<p>出願日：2016 年 9 月 29 日 登録日：2018 年 11 月 16 日 登録日：2020 年 3 月 6 日 登録日：2019 年 6 月 18 日</p>	<p>田端 英二， <u>古川 雄一</u>， 恒川 好樹， 松原 弘之</p>
<p>22. 特開 2019-122999 (複合体 の成形方法) 特許第 7035549 号</p>	<p>出願日：2018 年 1 月 18 日 登録日：2022 年 3 月 7 日</p>	<p>猿橋 謙， <u>古川 雄一</u></p>

参考文献		
1 鋳造工場におけるカーボンニュートラルの取り組み (第1章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc., Japan, 95</i> [6] pp. 281-286 (2023).	<u>古川 雄一</u>
2 アルミニウム合金ダイカストにおける LCA (ライフサイクルアセスメント) の切口 (第1章に記載)	<i>SOKEIZAI, Japan, 63</i> [7] pp. 10-15 (2022).	<u>古川 雄一</u>
3 LCA 視点の材料選定の動向 (第1章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc., Japan, アルミニウム鋳造講座 I, 講義 1, Aug.</i> (2023).	<u>古川 雄一</u>
4 金型のカーボンニュートラルと金型初期使用時のお手入れ議論 (第1章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc., Japan, アルミニウム鋳造講座 II, 講義 1, Sep.</i> (2023).	<u>古川 雄一</u>
5 アルミニウム合金鋳造におけるカーボンニュートラルの動向 (第1章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc., Japan, アルミニウム鋳造講座 III, 講義 1, Oct.</i> (2023).	<u>古川 雄一</u>
6 金属間化合物沈殿法を用いた Al 合金溶湯からの Fe 除去技術 (第1章, 第6章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc., Japan, 第 182 回全国講演大会 講演 81, Oct. 21-22, Fukushima, Japan,</i> (2023).	箕浦 琢真, 八百川 盾, <u>古川 雄一</u> (その他 5 名)
7 減圧下のアーク加熱を用いた Al-Zn 合金溶湯からの蒸発除去 (第1章, 第6章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc., 第 182 回全国講演大会 講演 82, Oct. 21-22, Fukushima, Japan,</i> (2023).	日比 加瑞馬, 川原 博, <u>古川 雄一</u> (その他 4 名)

8 ソノ凝固による過共晶 Al-Si-Cu 合金のヘテロ構造創成 (第 6 章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc.</i> , 第 162 回全国講演大会 講演 108, May, Yamanashi, Japan, (2013).	末次 晋平, 恒川 好樹, 奥宮 正洋, <u>古川 雄一</u>
9 材料製造時の CO ₂ 排出量原単位低減に向けたアルミニウム合金鋳物の熱処理簡略化 (第 1 章, 第 6 章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc.</i> , 第 181 回全国講演大会 講演 104, May 20-21, Osaka, Japan, (2023).	富田 高嗣, <u>古川 雄一</u> , 岡田 裕二, 篠原 伸幸
10 Al 鋳造合金の熱処理プロセス簡略化を実現する制御冷却に向けた基礎研究 (第 6 章に記載)	<i>Japan Foundry Eng. Soc.</i> , 東海支部 非鉄専門部会 Dec. 8, Aichi, Japan, (2022).	高田 尚記, 黎 若琪, <u>古川 雄一</u> , (その他 4 名)
11 ダイカストの内部冷却機能に及ぼす冷却条件の影響	<i>Japan Foundry Eng. Soc.</i> , <i>Japan</i> , 80 [4] pp. 245-250 (2008).	<u>古川 雄一</u>
12 金型ナノカーボンハイブリッド皮膜の開発によるアルミダイカスト品質向上	型技術, 29 [3] pp. 24-28 (2014).	<u>古川 雄一</u>
13 自然界から学ぶ高付加価値な金型表面の創生	電気製鋼, 85 [1] pp. 21-27 (2014).	<u>古川 雄一</u>
14 黒い金型の創出とアルミダイカストへの適用	自動車技術, 70 [6] pp. 37-42 (2016).	<u>古川 雄一</u>
15 アルミニウム合金溶湯熱を利用するダイカスト工程内金型軟窒化プロセス (第 3 章に記載)	日本鋳造工学会 第 169 回全国講演大会 講演概要集, 講演 No. 102 May 28, Tokyo, Japan, (2016).	<u>古川 雄一</u> , 田端 英二, 松原 弘之, 竹本 悠人, 恒川 好樹

<p>16 アルミニウム合金塊の非溶解成形方法開発による材料製造時の CO₂ 排出量低減 (第 1 章に記載)</p>	<p>日本鑄造工学会 第 181 回 全国講演大会 講演概要集, p.102 May 19-22, Osaka, Japan, (2023).</p>	<p><u>古川 雄一</u>, 富田 高嗣, 西岡 和彦</p>
<p>17 アルミニウム合金材料を用いた水素およびアルミナ水和物の生成と活用 (第 1 章に記載)</p>	<p>日本鑄造工学会 第 182 回 全国講演大会 講演概要集, p.82 Oct. 20-23, Fukushima, Japan, (2023).</p>	<p>中澤 潤也, 田村 茂樹, <u>古川 雄一</u></p>

謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なるご指導とご鞭撻を受け賜りました名古屋大学 物質プロセス工学専攻 小橋 眞 教授、高田 尚記 准教授に厚く御礼申し上げます。また、本論文をまとめるにあたり、査読していただくとともに貴重なご指導とご助言を受け賜りました名古屋大学 材料デザイン工学専攻 原田 寛 教授、産業総合技術研究所 磁性粉末冶金研究センター磁性材料プロセスチーム 田村 卓也 チーム長に深く感謝の意を表します。

また、学生時代から現在に至る 30 年間ご指導をいただいております豊田工業大学 恒川 好樹 名誉教授を始め、共同研究および日本鑄造工学会において多々ご指導を受け賜りました科学技術交流財団 岩堀 弘昭様、ダイカスト関係で永年ご指導を受け賜りました、ものづくり大学 西 直美 名誉教授、アールスティ 青山 俊三様、アドバンスコンポジット 佐々木 英人様を始めとする日本鑄造工学会の皆様、日本ダイカスト協会の皆様に深く感謝の意を表します。

更に、本研究の実用化および展開に多大なご協力を受け賜りました、明和グループ 会長 河原 文雄様を始めとする明和グループの皆様、テトラ 会長 深澤 國宏様、社長 胡 翔蔚様、共同研究を共に遂行いただき、ご指導を受け賜りました、東京大学 中尾 政之 教授、長藤 圭介 准教授、豊田中央

研究所 岩田 靖様、八百川 盾様、に深く感謝の意を表します。

そして、トヨタにおいて、研究開発を温かく見守り、ご指導を賜りました、元大豊精機社長 佐藤 理通様、元トヨタ執行役員（現プライムアース EV エナジー社長）岡田 政道様、トヨタ東日本 工場長 林 富雄様、元トヨタ衣浦工場長（現 愛知製鋼 副社長）中村 元志様を始めとする諸先輩および、この度、博士号へのチャレンジを快諾いただき、支えていただいた、現上司 素形材技術部長 小島 敬士様、基盤開発室長 金澤 孝明様、そして、これまで共に研究開発および実用化を遂行いただいた、多くの仲間にも厚く御礼申し上げます。

最後に、今日に至るまで、チャレンジに対し理解し、支え、励ましてくれた家族に心から感謝いたします。

令和 6年 3月吉日
古川 雄一