論文・Paper

ZrB₂ 複合焼結体の放電加工

万波和夫・酒井恒蔵・奥宮正太郎

(旭硝子(株) 研究開発部)

ZrB₂ は、高融点、高硬度、低電気抵抗、更には熔融金属、スラグに対する耐食性が高いなどの特長を持つ。特に電気抵抗が低いことから ($15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)、ZrB₂ を主成分とする複合焼結体の放電加工の可能性に着目し、加工特性及び加工メカニズムについて検討した。

その結果、ワイヤー放電加工、形彫り放電加工ともに加工速度は金型用鋼の 50~70%、超硬合金の 1.5~2 倍であり、実用的加工が可能なが分かった。また加工後の組織観察などから、加工は放電による熔融と、ぜい性破壊の両方で進行すると考えられる。電極材質によって電極消耗は異なるが、どの材質でも極性を (-) としたときの方が消耗は少ない。また消耗が少ないときの電極には、ZrB₂ 成分が多量に付着しているので、これが保護層の役割を果たしていると考えられる。

(1985 年 8 月 14 日受付)

Electrical Discharge Machining of ZrB₂-Based Composite Ceramics

Kazuo MANNAMI, Kohzo SAKAI and Masataro OKUMIYA

(Research & Development Div., Asahi Glass Co., Ltd.)
(Hazawa, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221)

ZrB₂ ceramics has high melting point, high hardness, low electrical resistance and high corrosion resistance against molten metal and slag. Because of the low electrical resistance, electrical discharge machining is available for ZrB₂-based composite ceramics. Electrical discharge machining (wire-type and ram-type) for ZrB₂-based composite ceramics has been studied. Cutting rate of ZrB₂-based composite ceramics is 50~70% of conventional steel and 1.5~2 times of cemented carbide. This is the commercial base cutting rate. Machining mechanism is melting and brittle fracture of ZrB₂-based composite ceramics by electrical discharging. Wear of positively polarized electrodes is more remarkable than those of negatively polarized one. ZrB₂ ceramics adhere to the electrode during electrical discharge machining. Because of this adhering, wear of the electrode decreases.

[Received August 14, 1985]

Key-words : ZrB₂, Electrical discharge machining, cutting rate, Machining mechanism**1. 緒 言**

セラミックスは、硬度の高いことが長所の一つでもあるが、加工の点では、それが加工性を低下させる一要因となる。難加工材であるセラミックスの加工に、現在広く用いられている方法は、ダイヤモンド工具による研削加工である。この加工法は、加工効率が良いとは言えずまた、複雑形状加工が困難であるため加工形状に制限がある。これら加工上の制約が、セラミックスの用途拡大において、大きな障害となっていることも事実である。

二ホウ化ジルコニウム (ZrB₂) は、高融点、高強度、高硬度、電気伝導性大、更には熔融金属、スラグに対する耐食性が高いなどの特長を有する材料である。用途と

しては、これまでに

- 1) 高融点、高耐食性を利用した熔融金属用各種ノズル、ろつば、フィルターなどの金属及び鉄鋼製鍊用部材、温度測定用保護管等の高温耐食部材、
 - 2) ZrB₂ の導電性を利用した各種電極類及び発熱体等の強電用部材、
 - 3) 硬さを利用した産業機械用部品、耐摩耗部材及び切削工具等、
- が提案されている^{1), 2)}。

しかし、この材料は、難加工性材料の部類に属し、ダイヤモンド工具による加工は、困難である。

一方、精密金型には、WC 系超硬合金や金型鋼、ダ

イス鋼 (SKS 3, SKD 11 等) などの高硬度ぜい性金属材料が使われ、複雑形状かつ精密な加工が要求される。その加工法として、放電加工が最も効果的であることが実証され、最近急速に普及している。

セラミックスに対しての放電加工の応用は、最近、SiC ウィスカー添加 Si_3N_4 ³⁾ や TiN 添加 Si_3N_4 ⁴⁾、遊離の Si を含む反応焼結 SiC (RB-SiC)⁵⁾ について、加工速度、加工面粗さなど加工特性を検討した例が、報告されている。これらは、絶縁性材料に導電物質を添加して導電性を与え放電加工を可能にしようとするものである。

また古くは、SiC と C (炭素) とを添加した ZrB_2 焼結体についての例が報告されている⁶⁾。しかし、この報告では、形彫り放電加工の結果についてのみであり、ワイヤー放電加工の報告はなされていない。

本論文では、 ZrB_2 を主成分とする複合焼結体の高電気伝導性を生かし、放電加工の応用を試みた結果を述べる。

著者らは、二つのタイプの放電加工機、すなわち、ワイヤー放電加工機と形彫り放電加工機を用いて、SiC を添加した ZrB_2 複合焼結体の加工速度、加工面状態、電極消耗等の放電加工特性を調べ、現在、放電加工が広く用いられている超硬合金や金型用鋼と比較検討した。更に形彫り放電加工では、電極材の材質が加工特性に与える影響が大きいので、電極の違いによる加工特性をも検討した。

2. 実験

2.1 試料

被加工材として用いた SiC 添加 ZrB_2 焼結体の組成、物理的及び機械的性質を、表 1 に示す。

図 1 は、 ZrB_2 複合焼結体の研摩面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。濃い色の部分 (図 1, a) は SiC である。比較のための被加工材は、超硬合金 (WC-5% Co) 及び金型用鋼 (SKD-11) である。

Table 1. Composition and properties of ZrB_2 -based composite ceramics.

Composition (wt%)	ZrB_2 SiC	90 10
Density (g/cm^3)		5.40
Bending Strength (kg/mm^2)	r.t. 1200°C	55 48
Young's Modulus ($\times 10^4 \text{ kg/mm}^2$)	r.t.	4.7
K _{IC} -value ($\text{MN/m}^{3/2}$)	r.t.	4.2
Vickers Hardness Hv (kg/mm^2)	r.t.	1300~1600
Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)		6.2
Thermal conductivity ($\text{kcal/mhr}^\circ\text{C}$)	r.t. 600°C	56 70
Electrical Resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)		15

Fig. 1. Microstructure of ZrB_2 -based composite ceramics.

a: SiC

2.2 実験装置

実験には、牧野フライス製作所社製のワイヤー放電加工機 (EC-3025)、形彫り放電加工機 (EDNC-22) を、用いた。加工液は、ワイヤー放電加工では、防錆剤添加のイオン交換水を、また、形彫り放電加工では、出光興産社製ダブニーカット HL-25 を使用した。

放電加工の原理や装置に関しては、多くの優れた解説があるので省略する⁷⁾。

2.3 実験方法

2.3.1 ワイヤー放電加工

加工試験法を、図 2 に示す。端面での影響をなくし加工条件を一定とするために、厚さ 10 mm の被加工材端面より 10 mm 切り込んだところから試験を開始し、更に 10 mm の加工に要する時間より加工速度を求めた。加工面粗さ R_{max} が 8~15 μm になる条件で、超硬合金、金型用鋼との速度比較を行った。加工時の各種パラメータは、表 2 に示す。電極は、直径 0.2 mm の黄銅ワイヤーで、張力は 850 g である。

2.3.2 形彫り放電加工

図 3 に加工試験法を示す。形彫り放電加工では、加工粉の除去状態が加工速度に大きく影響する。被加工材

Fig. 2. Method of Wire-EDM.

Table 2. Conditions of Wire-EDM.

On Time	Off Time	Duty Factor	Voltage	Current
μs	μs	%	V	A
1.0~2.0	3.5~4.0	20~35	100~140	90~130

Fig. 3. Method of EDM.

は、 $10 \times 20 \times 10$ mm のブロックとし、直径 5 mm の電極を用い、電極底面の半分で、被加工材の一端を、10 分間加工した。また、加工部分より約 1 cm の距離から 0.2 kg/cm^2 の圧力で加工液を噴出させ、更に、電極を周期的に上下させた。これらにより、加工粉が円滑に除去でき、かつ、安定な放電状態が得られた。電極を上下させることによる非加工時間は、全加工時間の 50% である。したがって、加工速度は、実際の加工時間に換算するために 2 倍にして表した。

超硬合金、金型用鋼、 ZrB_2 複合焼結体との加工速度は、加工面粗さ R_{max} $10 \sim 15 \mu\text{m}$ となる条件で比較した。電極は、工業用純銅を用いた。加工時の各種パラメーターを、表 3 に示す。

更に電極による加工速度の違いを比較するために、電極材として銅のほかに、工業用黄銅 (Cu 59%, Zr 38%, Pb 3%), 銅-タングステン (Cu 35%, W 65%), 銀-タングステン (Ag 30%, W 70%) を用い、表面粗さ R_{max} $4 \sim 6 \mu\text{m}$ となる条件を選定、パラメーターとしては、表 3 のような同一条件にて試験を行った。

2.3.3 加工面の粗さ測定と状態観察

加工面の表面粗さの測定は、東京精密社製サーフコム 300 B で行い、基準長さは 2.5 mm とした。

X 線マイクロアナライザー (EPMA), X 線光電子分光分析 (ESCA), X 線回折により加工面の状態及び生成物の分析を行った。EPMA による特性 X 線強度の測定は、加速電圧: 20 kV, 試料電流: 20 nA, 測定時間: 10 秒として、広い範囲の平均的な元素の情報を得るために、 $130 \times 90 \mu\text{m}$ の範囲で電子線を走査し、この範囲の X 線強度を求めた。

Table 3. Conditions of EDM

Workpiece	On Time μs	Off Time μs	Duty Factor %	Voltage V	Current A	Polarity	
Steel (SKD-11)	55~70	7.5~12.5	85~88	240	3~5	+	a1
Cemented Carbide (WC-Co)	2.5	15~25	9~14	210	12~17	-	
ZrB_2 -Based Composite Ceramics	5~10	20~25	20~25	210	17~22	-	a2
	2.5	35	6.7	210	14.5	+/-	

a1 Conditions for various workpieces

a2 Condition for various electrodes

2.3.4 加工粉の分析

加工粉末を、加工槽、加工液濾過フィルターより採取し、アセトンで洗浄後、 120°C で 24 時間乾燥し、EPMA, X 線回折により分析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 金属材料との加工特性比較

3.1.1 加工速度比較

ZrB_2 複合焼結体と超硬合金、金型用鋼とのワイヤー及び形彫り放電加工での加工速度比較結果を、図 4 及び図 5 にそれぞれ示す。 ZrB_2 複合焼結体、超硬合金、金型用鋼共に、加工速度が増すと表面粗さ R_{max} は大きく

Fig. 4. Cutting rate by Wire-EDM.

●: ZrB_2 -based composite ceramics,
 ■: Cemented carbide (WC-Co),
 ▲: Steel (SKD-11)

Fig. 5. Cutting rate by EDM.

●: ZrB_2 -based composite ceramics,
 ■: Cemented carbide (WC-Co),
 ▲: Steel (SKD-11)

Table 4. Electrical resistivity of workpieces.

Workpieces	Electrical Resistivity ($\mu\Omega \text{ cm}$)
ZrB_2 -Based Composite Ceramics	15
Cemented Carbide (WC-Co)	17
Steel (SKD-11)	44

Fig. 6. Surface of workpieces after Wire-EDM.
(A) ZrB_2 -based composite ceramics, (B) Cemented carbide (WC-Co), (C) Steel (SKD-11)
a: Melt→solidify, b: Brittle fracture, c: Micro crack, d: Pore produced by EDM

なる傾向にある。 ZrB_2 複合焼結体の加工速度は、ワイヤー及び形彫り放電加工とも同様の傾向を示し、超硬合金の約 1.5~2 倍、金型用鋼の約 50~70% である。

一般に電気抵抗により加工速度が変わると考えられる。表 4 は、これら被加工物の比抵抗を、四端子法で測定した結果である。これより、この程度の比抵抗の差は、加工速度に影響を与えないことが分かる。

3.1.2 加工面の状態

図 6 に、 ZrB_2 複合焼結体、超硬合金、金型用鋼のワイヤー放電加工面の SEM 写真を示す。 ZrB_2 複合焼結体では、熔融再凝固した部分 (図 6(A), a) と、機械的な加工 (例えばダイヤモンド砥石による研削, 図 7) と同様なぜい性破壊により除去されたと思われる部分 (図 6(A), b, 図 7, a) とがある。熔融再凝固した部分には、小さなき裂が見られる (図 6(A), c)。

超硬合金の加工面は、 ZrB_2 複合焼結体に近い状態ではあるが、ほとんどが熔融再凝固した部分からなり、その中に小さな粒子が取り込まれている。

金型用鋼は、すべて熔融再凝固したもので表面が覆われており、凝固時に発生したと思われる多数のき裂がある。

すべての被加工物について、全面に分布する穴 (図 6, d) は、放電加工によって発生した穴である。

EPMA による元素分析の結果を、図 8, 図 9, 図 10

に示す。

ZrB_2 複合焼結体の熔融再凝固部分 (図 8, a) には、Zr, B (ホウ素) が分布し、Si は少ない。粒子の形状が比較的是っきり分かる部分 (図 8, b) は、Si と Zr が偏在している。この部分は、ぜい性破壊で除去されたと考えられる。

超硬合金の場合は、Co が全体に分布しているのに比べ W は点在している。

金型用鋼の場合、Fe と Cr が均一に分布している。また、どの加工面も、銅の付着が認められ、ワイヤーの黄銅が付着していると考えられる。

Fig. 7. ZrB_2 -based composite ceramics after grinding.
a: Brittle fracture

Fig. 8. X-ray image of ZrB_2 -based composite ceramics after Wire-EDM.
a : melt→solidify, b : brittle fracture, c : micro crack, d : pore produced by EDM

ZrB_2 複合焼結体の加工表面の変質層を調べるため、X線回折、ESCAによる測定を行った。

X線回折の結果を、図11に示す。ワイヤー及び形彫り放電加工試験とも、 ZrB_2 と添加したSiCのほかに、微量のSiが検出された。

ESCAの結果を、図12に示す。ワイヤー放電加工では、ジルコニウムの水酸化物が検出され(図12, b)、その厚みは数千Åである。形彫り放電加工では、ZrC

が生成している。この量は、電極を(－)にしたときの方が若干多く、 2000Å 前後である(図12 c, d)。

3.1.3 加工粉

ワイヤー放電加工によって除去された加工粉のSEM写真を、図13に示す。きれいな球状粒子と丸みをおびた粒子、角ばった粒子の3種類がある。

EPMAによる元素分析の結果を、図14に示す。球状粒子は、黄銅等の金属粒である(図13, a)。丸みを

Fig. 9. X-ray image of cemented carbide (D-10) after Wire-EDM.

おびた粒子と、角ばった粒子 (図 13, b, c) は, ZrB_2 (C 元素を含有している粒子もある) である。

X 線回折の結果を, 図 15 に示す。ワイヤー放電加工粉では, ZrB_2 , ZrC , 黄銅 (Cu, Zn) が, また形彫り放電加工粉では, ZrB_2 , ZrC , 銅が検出された。

加工粉の調査結果からも, ZrB_2 複合焼結体の放電加工が, 熔融とぜい性破壊の二つの機構で進むことを示している。

3.1.4 加工機構

ZrB_2 複合焼結体の放電加工では, ZrB_2 が放電エネルギーによって熔融, 吹き飛ばされる部分と, ぜい性破壊的に除去される部分とがあり, 熔融, 吹き飛ばしとぜい性破壊との複合除去により加工が進むと考えられる。超硬合金では, Co, WC が熔融・吹き飛ばされて除去が進む。熔融再凝固物中の WC は, 未溶解のものと, 再析出のものと 2 種類が考えられる。金型用鋼では, 熔融・吹き飛ばされて除去が進む。

金型用鋼は, 融点が低いいため熔融しやすく溶融物が吹

Fig. 10. X-ray image of steel (SKD-11) after Wire-EDM
c : micro crack

Fig. 11. X-ray diffraction pattern of machined surface.
(a) Grinding, (b) Wire-EDM, (c) EDM
○ : ZrB_2 , x : SiC, Δ : Si

Fig. 12. ESCA spectra of machined surface.
(a) Polishing, (b) Wire-EDM, (c) EDM : Electrode polarity (-), (d) EDM : Electrode polarity (+)

Fig. 13. Sludge of Wire-EDM.
a : metal grain, b : spherical grain, c : angular grain

き飛ばされやすいので、他の2種類の材料よりも加工速度が大きい。ZrB₂ 複合焼結体と超硬合金は、ともに融点が高いので、熔融しにくく、熔融しても粘度が高く吹飛ばされにくいことが考えられる。この両者を比較すると、

1) ZrB₂ 複合焼結体の熱伝導率(58 kcal/m·h·°C)は、超硬合金のそれ(68.4 kcal/m·h·°C)よりも小さいためスパークによる温度上昇が容易。

Fig. 15. X-ray diffraction pattern of sludge.
(a) Wire-EDM, (b) EDM
○ : ZrB₂, ▲ : ZrC, ■ : Cu, ◆ : (Cu, Zn), □ : (Cu_{0.61}Zn_{0.39})

2) 強度及び K_{IC} は、ZrB₂ 複合焼結体の方が若干小さいため、ぜい性破壊的にも除去が進む複合型と考えられる。

これらのことから、ZrB₂ 複合焼結体の方が、超硬合金より加工速度が大きいと考えられる。

3.2 電極の加工性への影響

Fig. 14. X-ray image of Wire-EDM sludge.
a : metal grain, b : spherical grain, c : angular grain

3.2.1 加工速度と電極消耗

各種電極材を用い、電極極性を変えて加工した場合の加工速度と電極消耗を図16、図17に示す。純銅、黄銅、銅-タングステン、銀-タングステンのいずれを電極としても電極極性を(−)にした方が、加工速度が大きく、電極消耗が小さい。電極極性が(−)の場合に注目すると、電極消耗が大きい方がやや加工速度が大きくなる傾向にある。表面粗さ R_{max} は、すべて4~6 μm である。

黄銅電極を用い電極極性(−)で加工した場合、電極消耗は大きい、最も早い加工速度が得られた。電極極

性(+)で加工した場合は、消耗が桁はずれに大きくなり、加工速度も小さくなる。銀-タングステン電極を用い、電極極性(−)で加工した場合、加工速度は若干小さくなるが、消耗は少ない。

3.2.2 加工面及び電極表面

ZrB_2 複合焼結体を、黄銅電極で電極極性を変えて加工したときの電極表面と、被加工面の SEM 写真を図18に示す。表面状態は、極性により電極表面、被加工面ともに大きく異なっている。

電極表面の元素分析を EPMA により行い、特性X線

Electrode		Cutting Rate mm ² /min				
Material	Polarity	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Copper	−	[Bar chart showing cutting rate around 0.85]				
	+	[Bar chart showing cutting rate around 0.4]				
Brass	−	[Bar chart showing cutting rate around 0.9]				
	+	[Bar chart showing cutting rate around 0.45]				
Copper-Tungsten	−	[Bar chart showing cutting rate around 0.7]				
	+	[Bar chart showing cutting rate around 0.65]				
Silver-Tungsten	−	[Bar chart showing cutting rate around 0.7]				
	+	[Bar chart showing cutting rate around 0.65]				

* Surface Roughness R_{max} 4~5 μm

Fig. 16. Effect of electrode materials and polarity on cutting rate.

Electrode		Wear Ratio %					
Material	Polarity	40	80	120	160	440	1100
Copper	−	[Bar chart showing wear ratio around 40]					
	+	[Bar chart showing wear ratio around 440]					
Brass	−	[Bar chart showing wear ratio around 100]					
	+	[Bar chart showing wear ratio around 1100]					
Copper-Tungsten	−	[Bar chart showing wear ratio around 20]					
	+	[Bar chart showing wear ratio around 120]					
Silver-Tungsten	−	[Bar chart showing wear ratio around 10]					
	+	[Bar chart showing wear ratio around 160]					

$$\text{Wear Ratio} = \frac{\text{Volume of Electrode Wear}}{\text{Volume of removal}}$$

Fig. 17. Effect of electrode materials and polarity on wear ratio.

Fig. 18. Surface of ZrB_2 -based composite ceramics after machining.

(A) Workpiece (E.P. −), (B) Workpiece (E.P. +), (C) Electrode (E.P. −), (D) Electrode (E.P. +), E.P. : Electrode polarity

強度を測定した。電極極性を(+)としたときのX線強度と、電極極性を(-)としたときのX線強度を、表5に示す。電極を(-)にした方が、電極へのZr, Bの付着が多い。これら付着物が保護層となって電極消耗が少ないと考えられる。またZrB₂複合焼結体の被加工面においては、電極が(-)のときよりも、(+)のときの方が電極成分(Cu)の加工面への付着が大きい(約

Table 5. Characteristic X-ray intensity of brass electrode surface after machining obtained by EPMA.

Electrode Polarity	Zr La	B Ka	Si Ka	C Ka	Cu Ka
+	920	44	686	3152	16213
-	1256	60	439	2498	21562

Table 6. Characteristic X-ray intensity of ZrB₂-based composite ceramics surface after machining.

Electrode Polarity	Zr La	B Ka	Si Ka	C Ka	Cu Ka
+	11491	178	3842	2353	7344
-	25891	721	9986	2533	1826

Electrode material: Brass

Table 7. Characteristic X-ray intensity of electrode surface after machining.

Electrode Materials	Zr La	B Ka	Si Ka	C Ka
Brass	942	57	368	2164
Silver- Tungsten	2404	129	763	3046

Electrode polarity (-)

Fig. 19. Surface of silver-tungsten electrode after machining. Electrode polarity (-)

4倍、表6)。

したがって電極消耗は、電極が(+)の方が(-)の場合よりも大きいことが理解できる。

図19に、銀-タングステン電極(電極(-))の加工後表面のSEM写真を示す。黄銅に比較すると、ZrB₂複合焼結体加工面に類似している。黄銅表面の特性X線強度と、銀-タングステン電極表面のX線強度とを、表7に示す。黄銅に比べ、銀-タングステンの方が、Zr, B, Si, Cの電極表面への付着が大きい。このように銀-タングステン電極の消耗が小さいのは、融点の差(黄銅: 約900°C, 銀-タングステン: 約1230°C)だけでなく、ZrB₂複合焼結体成分の付着が保護層の役割をしているためと考えられる。

4. 結 論

(1) ZrB₂複合焼結体は、ワイヤー、形彫り両放電加工共超硬合金の約1.5~2倍、金型用鋼の約50~70%の加工速度で加工できる。これは、十分実用可能な加工速度である。

(2) ZrB₂複合焼結体の放電加工は、放電により溶融したZrB₂の吹き飛ばしによるだけでなく、ぜい性破壊的な除去との複合により進行する。

(3) ZrB₂複合焼結体の成分が電極表面に付着することにより保護層となり、電極の消耗が抑えられる。電極極性を(-)とした方が、付着が多くなり、電極の消耗が少なくなる傾向にある。

付 記 ESCA 分析は、旭硝子(株)研究開発部・松本潔氏の協力による。

文 献

- 1) 奥宮正太郎, 雨宮義英, ファインセラミックス, 5, 108-15 (1984).
- 2) 奥宮正太郎, 日本化学会, 第50春期年会講演予稿集(1985) p. 1938-39.
- 3) 上野和夫, 樋端保夫, 窯業協会昭和58年年会講演予稿集(1983) p. 443.
- 4) 竹内久雄, 上條英治, 工業材料, 32, 96 (1984).
- 5) 中村 守, 久保勝司, 平井幸夫, 窯協, 92, 648-53 (1984).
- 6) J.W. MacCallous and W.P. Coppfer, AIAA/ASME/SAE Struct., Struct. Mater. Conf., Collect. Tech. Pap., 13th, Vol. 12, (1972) p. 1-12.
- 7) 斎藤長男, “放電加工のしくみと100%活用法”, 技術評論社(1979).