モリブデンのクラックレス放電加工（第1報）*

—シリコン電極を用いた加工—

金子 健正** 古谷 克司**

Crack-less Electrical Discharge Machining of Molybdenum (1st Report)
- Machining with Silicon Electrode -

Kensei KANEKO and Katsushi FURUTANI

For machining molybdenum (Mo), Electrical Discharge Machining (EDM) is generally used. However, a molybdenum carbide (MoC and Mo_2C) layer with high hardness and brittleness is formed by EDM in kerosene oil. Therefore, many cracks occurred in the EDMed surface. In this study, in order to obtain crack-less surface, EDM of Mo with silicon (Si) electrode and machining in deionized water have been carried out to determine the effect of crack generation. In case of machining with Si electrode in kerosene oil, cracks in the recast layer were decreased. In case of using Cu electrode in deionized water, many cracks occurred in the base material and recast layer. The cracks in the base material might generate by crystal grain boundary embrittlement. In contrast, using Si electrode, the EDMed surface indicated crack-less. In addition, the recast layer contained molybdenum silicide (MoSi_2). To clarify the effect of recrystallization on cracks in the base material, heat conduction equations were solved to predict the depth of recrystallization region on each setting discharge current. The calculated recrystallization region was equal to depth of cracks in the base material.

Key words: molybdenum, electrical discharge machining, crack, silicon, deionized water

1. 緒 言

モリブデン（以下 Mo）は古くから各種合金鋼の添加元素として広く用いられてきた。一方、近年では、高温域での優れた機械的性質から、単体で用いられることが多くなっている。また、Mo の薄板は液晶製造ラインやプラズマディスプレイパネルの電極としての利用も進んでいる。これらの用途においては、Mo の精密形状加工や微細穴加工が求められている。

Mo は高硬度で切削加工が困難であることから、加工方法としては主に放電加工が用いられている。しかし、加工油中において Mo や Mo 系複合材料を放電加工した場合、クラックが発生しやすい^{1)~4)}。これは加工表面に硬く脆い炭化層を形成することが原因であると考えられる⁵⁾。

発生したクラックは、電子ビームやレーザーによる表面処理や研磨によって低減することが可能であるが、微細穴側面などは処理が困難である。また、放電加工された Mo をアルゴン雰囲気中で熱処理を施すことで、クラックを消失させることができるが、結晶粒の粗大化が同時に起こり、延性が低下する⁶⁾。

以上のことから、クラックが発生しない放電加工法が求められている。一方、鋼材においてシリコン（以下 Si）を工具電極に用いることで、加工表面にアモルファス Si 層を形成し、クラックレス加工面が得られることが知られており⁷⁾、Mo に対しても効果がある可能性がある。また、脱イオン水を加工液に用いると、加工表面に硬く脆い炭化層を形成しないため、クラックレス加工が実現できる可能性がある。そこで本論文では、Mo の放電加工におけるクラックレス化を目的として、Si 電極と脱イオン水中の加工がクラック発生に及ぼす影響について調べた。

2. 実験 方法

板厚 2mm の Mo 板（純度 99.95%）に対して、 $\phi 5\text{mm}$ の銅及び、アンチモンがドーブされた比抵抗 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ の Si を工具電極として、底付穴加工を行った。加工条件を表 1 に示す。電極極性を（－）として、設定放電電流を 1～15A まで変化させて実験を行った。加工時間は 30 秒とした。また、加工液は灯油系の放電加工油または脱イオン水とした。脱イオン水の比抵抗は $0.2\sim 0.3\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ である。クラックの発生は、図 1 に示すように、被加工物の加工表面となる xy 平面及び断面となる yz 平面に対して走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察することで評価した。加工表面断面はエッチング液を用いて腐食させてから観察を行った。

Table1 Machining conditions

Tool electrode	Cu, Si ($\phi 5\text{mm}$)	
Electrode polarity	(－)	
Open circuit voltage : u_i	V	80
Discharge current : i_e	A	1, 2, 4, 8, 15
Discharge duration : t_e	μs	2
Duty factor : τ	%	10
Working fluid	Oil, Deionized water	
Specific resistance of deionized water	$\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$	0.2～0.3

Fig. 1 SEM observation of EDMed surface and cross section

* 原稿受付 平成 25 年 8 月 22 日

** 正 会 員 豊田工業大学（愛知県名古屋市天白区久方 2-12-1）

Fig. 2 SEM observation image of EDMed surface in working oil on each electrode

3. 放電加工油中における加工

3.1 加工表面及び断面のクラック観察

放電加工油中において、Cu 及び Si 電極を用いた場合の、各設定放電電流における加工表面の SEM 像を図 2 に示す。Cu 電極を用いた場合、設定放電電流によらず、加工表面にクラックが発生した。また、Si 電極を用いた場合においても同様にクラックが発生しており、クラックレス加工は実現できなかった。各工具電極及び設定放電電流における加工表面断面の SEM 像を図 3 に示す。Cu 電極を用いて加工を行った場合、設定放電電流が大きいほど、加工表面に形成された溶融再凝固層は厚くなった。また、いずれの設定放電電流においても、溶融再凝固層内では無数のクラックが発生した。Si 電極を用いて加工を行った場合、Cu 電極の場合と同様に、設定放電電流が大きいほど溶融再凝固層は厚くなった。一方、溶融再凝固層内に発生したクラックは少なかった。しかし、溶融再凝固層に発生したクラックは母材まで進展していた。

3.2 加工表面の分析

加工表面断面の観察を行った結果、溶融再凝固層内に発生したクラックの密度が、工具電極によって大きく異なることが分かった。これは、溶融再凝固層に含まれる工具電極材料の成分割合が増加し、引張強さなどの機械的性質が変化することが原因であると考えられる。そこで、エネルギー分散型 X 線検出器 (EDS) を用いて加工表面の元素分析を行った。

各工具電極における加工表面の分析結果を図 4 に示す。Cu 電極を用いた場合、被加工物である Mo と放電加工油の熱分解

Fig. 3 SEM observation image of cross section in working oil on each electrode

(a) Cu electrode

(b) Si electrode

Fig. 4 Component ratio of EDMed surface on each electrode

Fig. 5 X-ray diffraction spectrum of the EDMed surface on each electrode

カーボンと考えられる C が検出された。工具電極の成分である Cu も検出されたが、いずれの設定放電電流においても 1at.% 未満であった。一方、Si 電極を用いた場合においては、Mo と C に加えて、10at.% 程度の Si が検出された。放電除去量と相関が高い Si の熱伝導率 λ と融点 θ の 2 乗の積 ($\lambda \cdot \theta^2$)⁸⁾ は Cu と比較して 3 倍程度高く、熔融除去しにくいと考えられる。しかし、放電点近傍での急激な電圧降下に基づく Si 内部からのジュール発熱が熔融除去体積を増大させるため⁹⁾、極間に Si の加工層が多く存在することが原因と考えられる。また、設定放電電流が大きいほど C の割合は減少したが、Si の割合は一定であった。

EDS 分析において検出された C, Cu 及び Si が、熔融再凝固層において Mo と化合物を生成している可能性があるため、X 線回折装置 (XRD) を用いて分析を行った。設定放電電流 4A における加工表面の X 線回折スペクトル測定結果を図 5 に示す。Cu 電極を用いた場合、被加工物である Mo と熱分解カーボンである C との化合物と考えられる MoC 及び Mo₂C のピークが認められた。硬く脆い性質を示す¹⁰⁾ MoC 及び Mo₂C が熔融再凝固層として形成されるため、内部において多くのクラックが発生したと考えられる。

一方、Si 電極を用いた場合においては、MoC 及び Mo₂C に加えて、被加工物である Mo と工具電極である Si との化合物と考えられる MoSi₂ のピークが認められた。Si のピークは認められなかった。そのため、Si 電極を用いて鋼材を加工した際に形成される Si のアモルファス層は、Mo の加工においては形成されないと考えられる。MoSi₂ は熱衝撃に強く、高温で曲げても割れないなどの特徴がある¹¹⁾。さらに耐酸化性にも優れるため、母材である Mo を保護する働きがある。したがって、Si 電極を用いることで機械的性質に優れる MoSi₂ が熔融再凝固層に形成されることが、クラックが減少した原因として考えられる。

Fig. 6 SEM observation image of EDMed surface in deionized water on each electrode

Fig. 7 SEM observation image of molybdenum grain on EDMed surface

4. 脱イオン水中における加工

加工表面の分析結果から、放電加工油中で Mo に対して加工を行った場合、いずれの工具電極においても加工表面に MoC 及び Mo₂C が形成されることがクラック発生の要因であると考えられる。そこで、炭化物の生成を防ぐために脱イオン水を加工液に用いて実験を行った。

4.1 加工表面及び断面のクラック観察

脱イオン水中において、Cu 及び Si 電極を用いた場合の、各設定放電電流における加工表面の SEM 像を図 6 に示す。Cu 電極を用いた場合、設定放電電流 1A 及び 2A において、SEM 像の視野に対して縦方向に長いクラックが発生した。一方、設定放電電流 4~15A においては、発生したクラックに方向性は認められなかった。この原因について明らかにするため、本実験で使用した被加工物の結晶粒を観察した。加工表面となる xy 平面と、断面となる yz 平面の結晶粒観察結果を図 7 に示す。各

Fig. 8 SEM observation image of cross section in deionized water on each electrode

観察面は図1に示した被加工物の座標系と対応している。設定放電電流が小さい場合に発生したクラックの方向や密度が結晶粒界とよく一致する。また、各工具電極及び設定放電電流における加工表面断面のSEM像を図8に示す。Cu電極を用いて加工を行った場合、設定放電電流1Aにおいては明確な溶融再凝固層は確認できなかった。このことから、加工表面において観察された縦に長いクラックは母材の結晶粒界脆化によって発生したと考えられる。

加工表面の深さ方向に発生したクラックの長さは、放電加工油を用いた場合と同程度だった。また、加工表面に形成された溶融再凝固層は、放電加工油を用いた場合と同様に、設定放電電流が大きいほど厚い傾向が認められた。設定放電電流が4A以上においては、クラックは溶融再凝固層に発生しているだけでなく、溶融再凝固層と母材との境界を起点として、母材の深さ方向に新たにクラックが発生した。母材に発生したクラックは横方向へ進展している場合もある。図7(b)に示した被加工物断面の結晶粒は横方向に長いことから、結晶粒界にクラックが発生していると考えられる。以上の結果から、Moの放電加工において発生するクラックは、溶融再凝固層の凝固過程で発生する引張応力だけでなく、放電の熱による母材の結晶粒界脆化によっても発生すると考えられる。

一方、Si電極を用いた場合においては、加工表面と溶融再凝固層内部にクラックの発生は認められなかった。放電加工油を用いた場合に認められた母材のクラックも発生していない。また、設定放電電流が大きいほど、溶融再凝固層は厚くなる傾向が認められた。

(a) Cu electrode

(b) Si electrode

Fig. 9 Component ratio of EDMed surface on each electrode

(a) Cu electrode

(b) Si electrode

Fig. 10 X-ray diffraction spectrum of the EDMed surface on each electrode

4.2 加工表面の分析

脱イオン水を加工液として、Si電極を用いた場合にクラックレスとなった原因について明らかにするため、加工表面に対してEDS分析を行った。各工具電極におけるEDS分析結果を図

9に示す。いずれの工具電極においても、被加工物であるMo、工具電極材料成分（CuまたはSi）及び表面酸化によるものと考えられるOが検出された。また、いずれの工具電極においても、放電加工油を用いた場合と比較して、工具電極材料成分の割合が多い傾向が認められた。

次に、XRDを用いて加工表面に対して分析を行った。設定放電電流4Aにおける加工表面のX線回折スペクトル測定結果を図10に示す。Cu電極を用いた場合、被加工物であるMoと工具電極であるCuのピークが認められた。放電加工油を用いた場合と異なり、加工表面に化合物は形成されていない。そのため、脱イオン水を用いた場合に発生したクラックは、母材の再結晶脆化と、凝固過程で溶融再凝固層に生じる引張応力が原因であると考えられる。一方、Si電極を用いた場合は、 MoSi_2 と SiO_2 のピークが検出された。脱イオン水を加工液として用いたことで、硬く脆い性質を示す MoC 及び Mo_2C が溶融再凝固層として形成されず、熱衝撃に強い MoSi_2 が加工表面及び溶融再凝固層内部のクラックの発生を抑制することがクラックレスとなった要因として考えられる。

5. 放電による材料内部の温度分布

脱イオン水中において、Cu電極を用いた場合、溶融再凝固層と母材との境界から深さ方向にクラックが発生した。Moの再結晶温度は1400K程度であるから¹²⁾、この温度以上に加熱すると高温強さは著しく低下して脆くなる。よって、母材に発生しているクラックは、放電の熱によるMoの再結晶脆化によるものと考えられる。

図8に示したCu電極を用いて設定放電電流を15Aとしたときの例では、溶融再凝固層の厚さは6 μm 程度である。また、母材に発生しているクラックの長さは2~4 μm である。したがって、放電の熱による材料深さ方向の温度分布を考えた場合、Moの融点以上となる深さが少なくとも6 μm 以上、再結晶温度から融点となる深さが4 μm 以上になっていると考えられる。

そこで、母材に発生しているクラックが、Moの再結晶脆化によるものであることを明らかにするため、放電の熱による材料の深さ方向の温度分布を、非定常熱伝導問題として熱伝導方程式に基づいて求めた。

5.1 一次元熱伝導方程式の解

放電によって材料表面に熱エネルギーが加わった時の材料内部の温度変化を、熱伝導方程式に基づいて求める。深さ方向（ x 方向）のみの一次元熱伝導を考え、内部発熱がなく、熱伝導率 λ が空間的に一定とする。また、熱流束 q を一定とし、材料表面には常に熱の流入があるとして半無限固体内部の温度変化を求めると式(1)が得られる¹³⁾。式(1)における κ は温度伝導率と呼ばれ、材料の密度を ρ 、比熱を c とすると、 $\lambda/\rho c$ で定義される。

$$T(x,t) = \frac{2q}{\lambda} \left\{ \sqrt{\frac{\kappa t}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\kappa t}\right) - \frac{x}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa t}}\right) \right\} \quad (1)$$

5.2 深さ方向における温度分布の算出

式(1)を用いて、設定放電電流1, 2, 4, 8及び15Aにおける材料中の深さ方向の温度分布を算出する。Moの物性値を表2に示す¹⁴⁾。熱流束 q の値を求めるため、熱流束直径は20 μm とした¹⁵⁾。また、放電電圧、放電電流及び放電時間はオシロスコープとカレントトランスを用いて測定した波形から算出した。各設定放電電流における平均放電電圧、平均放電電流及び放電

Table2 Physical properties of Mo

Density : ρ	kg/m^3	10.2×10^3
Specific heat : c	$\text{J/kg}\cdot\text{K}$	247
Thermal conductivity : λ	$\text{W/m}\cdot\text{K}$	142
Melting point	K	2903
Boiling point	K	5100
Recrystallization temperature	K	1400

Table3 Discharge wave form parameter on each setting discharge current

Setting discharge current A	Average discharge voltage V	Average discharge current A	Discharge duration μs
1	25.2	1.18	3.73
2	30.4	1.83	4.27
4	28.7	3.07	4.57
8	22.5	5.14	4.96
15	26.1	9.98	5.39

Fig. 11 Effect of discharge current on the internal temperature distribution of workpiece

Fig. 12 Effect of average discharge current on the depth of vaporization, melt and recrystallization regions

時間を表3に示す。被加工物側へのエネルギー配分は30%とした¹⁶⁾。

熱エネルギーが加わってから放電時間が経過した時の材料内部の温度を図11に示す。被加工物の初期温度を293.15Kとして算出した。また、材料内部の温度分布より、モリブデンの沸点以上の温度となる領域を蒸発域、融点以上沸点以下の温度となる領域を溶融域、再結晶温度以上融点以下となる領域を再結晶域として、それぞれの深さを図12に示す。図8に示した脱イオン水中においてCu電極を用いた時の加工表面断面のSEM像と比較すると、実際の溶融再凝固層厚さは、温度分布の算出結果における溶融域の深さよりも浅い。これは実際には放電によって溶融した領域も除去されるため、算出した溶融域深さよりも

放電点に形成される溶融再凝固層は薄くなることが原因であると考えられる。

一方、算出した再結晶域の深さよりも、溶融再凝固層と母材の境界で発生したクラックの長さは短い。しかし、再結晶したMoの結晶粒界において必ずしもクラックが発生するとは限らず、オーダーとしては同程度であるため、再結晶域深さの算出結果については妥当であると考えられる。

以上の結果から、溶融再凝固層と母材の境界で発生したクラックは、放電による材料内部の温度分布の算出結果より、Moの再結晶脆化によって発生したと推測される。

6. 結 言

Moの放電加工におけるクラックレス化を実現するため、放電加工油と脱イオン水を加工液として、Si電極がクラックの発生に及ぼす影響について明らかにした。得られた主な結果を以下に要約する。

- (1) 放電加工油中でSi電極を用いた場合、熱衝撃に強く機械的性質に優れるMoSi₂が形成されるため、溶融再凝固層内部に発生するクラックが減少する。
- (2) 脱イオン水中でSi電極を用いた場合、クラックレス加工面が得られる。硬く脆いMoC及びMo₂Cが形成されず、MoSi₂がクラックの発生を抑制することが原因であると考えられる。
- (3) 加工表面にクラックが発生した場合、母材と溶融再凝固層の境界を起点としたクラックが発生する。この原因を明らかにするため、放電による材料内部の温度分布を熱伝導方程式に基づいて求めた結果、Moの再結晶温度以上融点以下に達する領域は10μm程度であり、母材に発生したクラック長さと同程度であることが分かった。

本論文で得られた結果に基づくと、微細放電加工を行うにはSi製の微細電極が必要である。しかし、Si電極は消耗が激しいため、微細放電加工への適用は難しい。そのため、今後の課題

として、φ100μm程度の加工穴に対してクラックレスが実現できる放電加工法の開発が考えられる。

謝 辞

本研究の一部には文科省私大戦略的研究基盤形成事業補助金「難環境作業スマート機械技術研究センター」を用いました。記して感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) R. Demellayer, J. Richard: High Precision Electro Discharge Machining of Molybdenum and Tungsten, *Procedia CIRP*, **6** (2013) 89.
- 2) P. Allen, X. Chen: Process Simulation of Micro Electro-Discharge Machining on Molybdenum, *Journal of Materials Processing Technology* **186** (2007) 346.
- 3) J. Monaghan, D. Brazil, C. Sheridan: The Production of Cavities in Nickel Based Superalloys and Metal Matrix Composites using Electro-Discharge Machining, *Key Engineering Material*, **118/119** (1996) 85.
- 4) J.S. Moya, M. Diaz, C.F. Gutierrez-Gonzalez, L.A. Diaz, R. Torrecillas, J.F. Bartolome: Mullite-refractory metal (Mo, Nb) Composites, *Journal of the European Ceramic Society*, **28** (2008) 479.
- 5) 塚原秀和, 南久, 増井清徳, 曾根匠: 放電加工による高融点金属の炭化物生成, *電気加工学会誌*, **39**, 91 (2005)16.
- 6) K. P. Cooper, J. D. Ayers, C. L. Vold: Removal of Surface Carbides from Spark-machined Molybdenum and Tungsten, *Journal of Material Science*, **27** (1992) 6417.
- 7) 齋藤長男, 毛利尚武, 大竹廣定, 吉田敏之: 放電加工による表面処理, *精密工学会春季大会学術講演会論文集* (1988) 569.
- 8) 山下正英, 北村朋生, 山下健, 福澤康: 形彫り放電加工の加工速度に及ぼす材料物性の影響, *電気加工学会誌*, **45**, 109 (2011) 71.
- 9) 宇野義幸, 岡田晃, 岡本康寛: 単結晶シリコンの放電加工, *精密工学会誌*, **64**, 12 (1998) 1739.
- 10) 日本金属学会編: 金属便覧, 丸善 (1982) 816.
- 11) 今井勇之進, 河嶋千尋: 耐熱材料ハンドブック, 朝倉書店 (1965) 235.
- 12) 今井勇之進, 河嶋千尋: 耐熱材料ハンドブック, 朝倉書店 (1965) 233.
- 13) 平田賢: 伝熱工学 (上), 丸善 (1982) 95.
- 14) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善 (1993) 10.
- 15) 曲超, 夏恒, 国枝正典: 放電加工アークプラズマ中の構成粒子の発光強度の測定による極間現象の解明, *電気加工学会全国大会講演論文集* (2011) 83.
- 16) 早川伸哉, 国枝正典, 西脇信彦: 放電加工における電極材料がエネルギー配分に及ぼす影響, *電気加工学会全国大会講演論文集* (1996) 21.