研 究

水素化チタン電極による放電改質被膜生成プロセスの研究*

毛呂俊夫** 毛利尚武[†] 斎藤長男*** 三宅英孝^{††} 福島康弘^{†††}

Study of a Piling Process on Surface Modified Layer Using Electrical Discharge

Machine with TiH₂ Green Compact ElectrodeToshio MORO, Naotake MOHRI, Nagao SAITO, Hidetaka MIYAKE
and Yasuhiro HUKUSHIMA

Abstract

The surface modification process by EDC (EDC: Electrical Discharge Coating), which has been applied to cutting tools and die molds, is expected to realize a thick hard layer as an alternative technology to metal plating, laser alloying and spray welding. However, the thick layer production process has not been clarified up to now. Therefore this study was performed to clarify the process and the inner structure of a thick piling layer produced by using a TiH₂ composite electrode.

It is found that the piling process consists of two different processes, which are separated to the transition process at the initial machining and the stability process with a constant growth rate. Within the transition process, thickness growth rate, hardness changing, atomic components rate and electrode wear rate are influenced remarkably by the layer thickness. This transition process has been proceeding until the thickness reaches around 10 μ m of the piling layer.

Key words: electrical discharge machine, surface modification, electrical discharge coating, composite structure electrode, green compact electrode, hard layer

1. 結 論

表面改質放電加工 (EDC) は金属粉などを圧縮成形して構成した圧粉体あるいは、それを焼結して構成した焼結体などからなる複合構造体電極を用いて、液中放電加工をすることにより相手側材料表面に電極材あるいは、電極材との炭化物を堆積させる表面改質加工法の一つである¹⁾。

* 電気加工学会全国大会(1998)にて発表

** MITSUBISHI ELECTRIC EUROPE B.V.
GERMANY

*** 三菱電機 (株) (名古屋市東区矢田南 5-1-14)

[†] 東京大学 (東京都文京区本郷 7-3-1)

^{††} 三菱電機 (株) (尼崎市塚口本町 8-1-1)

^{†††} (株) インクス (川崎市高津区坂戸 3-2-1)

本方式による硬質炭化物の厚膜形成は、装置の小型化やコストダウンの観点からメッキ、溶射肉盛り、レーザアロイングなどの厚膜成形技術の置き換えとして実用化が期待される。

これまでに、放電加工を用いた厚膜成形は、WC-Fe 系混合粉末による複合構造体電極を用いた超硬被膜の処理法²⁾や、Ti 破碎粉と Al ガスアトマイズ粉による混合圧粉体電極を用いたダイカスト Al 合金材料の表面硬化処理法³⁾がすでに報告されている。

これらの多くは、表面改質放電加工によって得られる厚膜自体を分析、検討したものが多く被膜形成の進行に応じて被膜構造、電極消耗、表面性状およ

び生成プロセス全体との関連に着目して、議論したものが少ない。

工業的な厚膜を実現させるためには、被膜形成に応じた生成プロセスを明確にする必要がある。しかしながら、放電加工を用いた厚膜形成メカニズムに関しては、前述したようにまだ不明な点が多く、生成プロセス全体を工業的に実用化できるレベルで制御、管理する技術的な検討が今まで十分に実施されてこなかった⁴⁾。

従って、本論文では厚膜生成プロセスを明確にするため、厚膜が得られやすい水素化チタン系圧粉体電極⁵⁾を用いて、厚膜生成プロセスの解明を試みる。

Table 1 EDC conditions

Discharge current: i_e (A)	8
Discharge duration: t_e (μ s)	8
Pulse interval time: t_o (μ s)	128
Electrode polarity	(-)
Workpiece	S45C
Duty factor: τ (%)	5.9

2. 実験方法および実験条件

硬質厚膜を形成するにあたり、水素化チタンを主成分とする圧粉体電極⁶⁾を用い、機械構造用炭素鋼 S45C の焼きなまし材を工作物とし、その表面上に所定の厚さの被膜を形成し、検討対象とした。電極面積は原則として 10×10 mm を用い、必要に応じて変化させる。厚膜形成に用いた電気条件を Table 1 に示す。

厚膜生成プロセスの検討に際し、最初に加工時間と膜厚、およびその表面性状、電極消耗速度の関係を明らかにする。次に、厚膜の内部構造を検討するため、高さを変えて被膜を研削加工し、その表面性状に関する統計的な処理を行って、被膜内部構造を検討する。

被膜表面および被膜の研削表面は写真観察および先端半径 2μ m の測定プローブ(東京精密: surfcom)を用いて、その面粗さを計測し、研削面からの窪みの度合いを統計的に処理して検討する。実験に用いた放電加工機は三菱電機製 EA8 形彫放電加工機で、加工液は灯油系の日石三菱の EDF-K とした。

Fig. 1 Relation between the hardness on the surface and the piling thickness as function of the machining time on EDC by TiH_2 electrode

3. TiH_2 系電極による厚膜

3.1 TiH_2 系電極による厚膜形成

まず、 TiH_2 系電極の基本的な成膜特性を明らかにする。Fig. 1 は電気条件 $i_e=8$ A, $t_e=128 \mu$ s, $\tau=5.9\%$ に対応した電極面積別 450, 900, 1800 mm^2 の成膜特性を示す⁶⁾。加工時間とともに膜厚、表面硬度 (マイクロビッカース $HV_{0.01}$) は上昇し、硬度は膜厚約 10μ m を超える付近で最大値約 $3000 HV_{0.01}$ になる。膜厚はその後も同図に示すようにほぼ直線的に上昇しつづける。

この膜厚の増加に対し表面粗さのプロファイルを計測すると Fig. 2 を得る。観察を容易にするため、被膜の高さを変えて加工を停止し、加工位置をずらしてそれぞれの表面高さと表面性状を観察して求めた。同図は、それぞれ平均膜厚 4, 6, 10, 18, 30, 50μ m に対応する表面プロファイルを示す。同図に示すように加工時間の経緯つまり膜厚の高さに応じてその表面粗さは確実に粗くなっている。

Fig. 2 The profiles of measured surface as a function of the layer thickness

Fig. 3 Observation of the modified surface at 10μm thickness of the layer ($i_e=8A$, $t_e=8\mu s$)

しかしながら、膜厚 $6\mu m$ までの表面粗さの変化は小さく計測され、 $10\mu m$ を超えると表面の凹凸が激しくなる傾向を示し、 $18\mu m$ 以上では表面の凹部は部分的に母材表面近くまで達する。

Fig. 3 は Fig. 2 の膜厚 $10\mu m$ における表面観察であるが、放電痕の境界も識別され、単発放電の累積で生成され、その表面は激しい凹凸を含む様子がわかる。

3.2 厚膜の断面観察

Fig. 4 は、膜厚 $50\mu m$ の断面観察写真 (SEM) および EPMA 分析を示す。同図 (a) より、被膜断面についてはブロック状の結晶粒界が積層したような内部構造を示し、空隙が多い。また、母材との境界近傍ではその塊 (結晶粒) は比較的小さく、表面に近いところでは比較的大きい。また、同図の両側は大きく窪んでおり (図中の一先端部)、特に、右側は母材の表面近くまで達する。

境界近傍から上の被膜 (約 $10\mu m$ 以上) は脆弱で、ドライバーなどでこすれば簡単に除去できることから密着力は比較的弱い。ただし、境界近傍を含む厚さ数 μm までの厚さであればスクラッチ試験などにおいても十分な抵抗力を示す⁷⁾。

Fig. 4 (b) は、厚膜堆積層がチタンを含む成分で構成され、均一に分布していることを示すとともに、その化合物は硬さおよび X 線回折の分析より TiC と推定される⁹⁾。

4. 被膜生成プロセスの検討

4.1 電極消耗と膜厚の関係

(a) Cross sectional micrograph of the piling layer on the substrate

(b) Ti-Kα image (Cross section)

Fig. 4 Observation of the cross section at the piling layer with $50\mu m$ thickness

Fig. 5 Relation between the piling thickness and the electrode wear rate as a function of the machining time

膜厚の加工時間に対応した成長は、Fig. 1 を元に電極面積 $450mm^2$ の場合を描きなおすと Fig. 5 (左軸) を得る。初期の膜厚成長と一定加工時間経過後の膜厚成長パターンは異なる。膜厚約 $10\mu m$ までの成長率は大きく、その後は一定の成長率へと変化する。被膜の硬さおよび表面性状に関しても、前述したように膜厚約 $10\mu m$ を境に変化する。

次に、膜厚と電極消耗速度との関連を検討するため、同図に電極面積 $450mm^2$ の電極消耗速度を重ね

Fig. 6 Relation between the electrode wear rate and the thickness per pulse as function of the layer thickness

合わせて描いた。Fig.5 (右軸) によれば、電極消耗速度は初期の値から大きく減少し、一定時間経過後は低い値で一定値を維持する。これは、明らかに電極消耗と膜厚の成長には相関があるように観察される。極間に与えられる放電エネルギーは一定のため、電極消耗速度は一定と考えられる。しかしながら、同図に示すように電極消耗速度が急激に変化することは膜厚の成長に大きく影響されるためと考えられる。

この膜厚の変化量を、放電回数で割って単発放電当たりの堆積膜厚に変換して、先の電極消耗速度との関連を描くと Fig. 6 を得る。同図から判断する限り放電一発当たりの堆積膜厚は、電極消耗速度変化に対応し、ほぼ同期して減少し、その後一定値を保つ傾向となる。

つまり、加工初期の電極消耗速度が大きい場合は、これに対応して堆積厚さも大きく、速く成長する。一方、電極消耗速度が減少して一定値になると、それに応じて単発放電当たりの堆積厚さは減少する。このように、電極消耗速度、つまり電極材の極間への供給量によって、堆積特性が影響を受け、また被膜の増大に応じて電極消耗が影響を受ける相互依存関係になっていることがわかった。

4.2 TiC 被膜層と母材溶融深さ

これら一連の過渡的な変化は、電極の対極材料が母材である鋼材から TiC 成分を主体とする被膜へと変わる過程で生じると考えられ、鋼材表面の熱伝導

Fig. 7 Intensity profiles of the characteristic X-ray on the cross section of the piling layer by TiH_2
(EDC condition: $i_c=8\text{A}$, $t_c=8\mu\text{s}$, $\text{area}=100\text{mm}^2$)

率 ($\text{Fe}=80.3\text{W/m.K}$) は、加工の進行とともに膜厚が徐々に厚くなるに従って TiC の熱伝導率 (20.5W/m.K)⁸⁾ へと変化し、母材への熱伝導は減少する。上記被膜の熱伝導率変化は被膜内の成分濃度変化に対応すると考えられる。Fig. 7 は EPMA による線分析によって被膜堆積層における Ti 成分の濃度変化を調べたもので、同図 (a) の薄膜の場合において、Ti 成分は母材側より表面に向かって急激に上昇し、その後は被膜の欠落などによって減衰する。このように、境界近傍の成分濃度変化は約 $10\mu\text{m}$ の範囲内で終了する。同図 (b) $30\mu\text{m}$ の厚膜でも同様な特性が観察されており、成分変化の遷移領域は膜厚には基本的に依存しない。

つまり、成分濃度変化の範囲と電極消耗速度の変化および単発放電当たりの被膜成長率はお互いに関連しており、被膜形成の初期において母材の鋼材から TiC へ移行していく過程で、熱物性値の変化を伴い電極消耗速度の減少と被膜堆積率の減少が同時に進み約 $10\mu\text{m}$ 付近以降で一定の律速成長に移行していくものと考えられる。

すでに明らかのように、電極消耗は母材材質の影響を受けることがわかった。この変化は母材材質を変えて電極消耗を観察することでも確かめられると

Fig. 8 Relation between the electrodes wear rate in variance material of the work piece and the machining time

考えられる。

Fig. 8は電気条件 $i_e=8A$, $t_e=8\mu s$, $\tau=5.9\%$, 電極面積 $100mm^2$ で、鋼材、TiC焼結体 ($1300^\circ C$ 焼結処理)を母材として電極消耗長さを観察したもので、TiC焼結体を工作物とした場合の電極消耗速度は鋼材を相手とした場合に比べて少ない。これは、鋼材からTiC系硬質被膜へ移行していく過程で電極消耗速度が減少していく現象と一致する⁹⁾。

膜厚 $10\mu m$ 付近で過渡現象が終わることは、被膜表面から内部に向かって生じる放電加工による熱影響が作用しなくなることを意味する。

熱影響が作用することは、TiCとFeの拡散層を形成する最低限の温度、つまり鋼材の融点以上が確保されなければならない。従って、被膜直下の鋼材が融点以上であれば拡散融合が生じるため、被膜内部の母材との境界近傍の熱伝導率はTiCの熱物性値より大きな値になる。一方、膜厚 $10\mu m$ 以上となれば、被膜下の鋼材の温度が融点以下となり、TiCとFeの拡散層を形成することができなくなると想定される。

これを検証するため半無限物体における熱伝導方程式より、パルス幅 $t_e=8\mu s$ における表面温度 θ_s と深さ x に関する温度分布 θ の計算結果をFig. 9に示す。熱伝導方程式は半無限物体における一次元非定常熱伝導を用いた^{10) 11)}。なお、計算には表面温度として、沸点温度 (TiC=4573K, Fe=3013K)を採用した。

Fig. 9 The temperature distribution inside of the matrix as a function of the matrix depth from the surface of matrix

Fig. 10 Ground surface profile with the step feed shape for the thick layer with $50\mu m$

同図に示すように鋼材 S45C の融点($1809K$)は被膜下 $7\sim 10\mu m$ に位置する。前述の過渡現象が終了する膜厚とほぼ一致する。

5. 厚膜の内部構造と堆積プロセスの関係

Fig. 2より、被膜の縦断面の局所的な様子およびその膜厚成長との関係にある程度観察することはできるが、厚く堆積された膜全体の立体的な観察には不十分である。そこで、先に得られた厚膜を研削加工で高さを変えて加工し、その研削面をSEM写真および表面粗さ計で計測して膜全体の立体的な構造を検討する。

Fig. 10は約 $50\mu m$ の膜厚をFig. 4(a)に示すように10段階に分けて、研削した場合の研削面の粗さ曲線を示している。

Fig. 11はそれぞれの研削面高さ $0, 8, 24\mu m$ のSEM写真を示す。少なくとも、研削面高さが高くなるに従って研削面の平らな面積が減少して、空隙が多くなっていく様子が分かる。この空隙の度合い

Fig. 11 Observation of the ground surface at the height from the matrix with 0, 8, 24 μ m

を表すため、母材と同じ高さの研削面を 100 として、それより高い研削面での空隙率の変化を相対的に表示すると Fig. 12 を得る。

同図に示すように、研削面高さを徐々に高くしていくと、明らかに空隙が増加し平面部が減少する。しかも、この空隙の増加率は初期に大きく約 10 μ m 以上の高さではその増加率は減少し、一定の減少率に移行する。

空隙の増加は、そのまま被膜表面性状に大きく影響し被膜表面粗さを粗大にする。従って、膜厚の増大と面粗さの増大は相互に関連し、表面粗さの改善は同時に、内部の空隙発生を抑制することを意味する。

6. 表面粗さの粗大化要因

6.1 放電集中による面粗さの悪化

表面粗さが膜厚に応じて大きくなる現象は、異常加工などの特別な場合を除き、銅電極やグラフアイト電極を用いる除去型放電加工では見られない特異な現象である。

低消耗除去加工では、被加工物側の最も高い部分に放電が集中し、除去されるため最終的にはオス型の電極形状に依存したメス型の形状に加工され、その加工面粗さは電気条件に一存する。しかし堆積

Fig. 12 Relation between the cavity rate in % and the height from matrix surface

Fig. 13 Group of the single discharge crater by TiH₂ green compact electrode that sintered at 900°C ($i_c=8$ A, $t_c=8$ μ s)

加工の場合、逆の現象が発生し、最も電界強度の高い部位との放電加工になり、堆積が進行するため電極の形状依存性は解消される。このため、加工初期では比較的分散していた放電が膜厚を高くしていくに従い、高い部位にますます集中して、堆積が進行するため面粗さが大きくなっていくものと考えられる。

6.2 堆積加工と除去加工の混在による悪化

Fig.3 に示す表面性状に関する凹凸は単に放電集中のみだけで生じるのではなく、同時に一部除去加工も発生するためと考えられる。これは圧粉体電極の場合起こりえないと考えられるが、加工途中、工作物に対向する電極表面の一部が放電加工の熱衝撃によって圧粉体から焼結化し、固体電極として作用するため除去加工になることも推定される。

これを確認するため、TiH₂ 系電極を 900°C で仮焼結して単発放電痕を連続して生成させ観察した。そ

の結果, Fig. 13 に示すように, 堆積放電痕と除去放電痕が同時に存在することが確かめられた. つまり, 堆積加工といえども, 一部は除去加工も低い頻度ながら発生し, それらの積分として堆積するものの堆積表面では凹凸が激しくなる発散系の堆積現象が現れるものと考えられる.

6.3 熱衝撃作用による除去効果

すでに述べたように, 厚膜は極めて脆い. このため, 放電の熱衝撃作用, および同時に, 気化爆発力による除去作用も面粗さ悪化の一要因として考えられる. 特に, 膜厚 $10\mu\text{m}$ を超えると被膜構造が脆弱で, 剥がれ易い. このような被膜に対して放電が発生すると, 空隙の多い内部構造との関係から部分的に被膜表層部が吹き飛ばされ, 面粗さを悪化させることが考えられる.

7. 生成プロセスのまとめ

TiH_2 系電極を用いた堆積加工は, 堆積の過渡現象を伴う 2 段階の生成プロセスで構成される. Fig. 14 に生成プロセスの代表的な特性を加工時間に対応させて示す.

同図に示すように加工の初期は, 膜厚は加工時間に対応して急激に増大し, その後一定の膜厚を越える付近で膜厚の増加率は一定値に収束する傾向をもつ. この膜厚に対応し, 硬さは急激に高くなり, 最大硬度に達する. 硬さが最大硬度に達した後, 表面の見かけ上の被膜硬さは徐々に低下する. これは, 主に内部の空隙増加に起因する.

被膜は, 厚さに関係なく, 母材と被膜および被膜との混合拡散層とにより構成され, 拡散層はおよそ $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度の遷移領域を持つ. また, この遷移領域を含め母材から, 被膜に向かって成分の傾斜的な分布が確認される. $10\mu\text{m}$ 以上の被膜内部は, クラックが多く, 内部の空隙率も膜厚に応じて大きくなり脆弱な組織になる.

これら一連の変化に対応し, 電極消耗速度も影響を受ける. 初期は鋼材に対しての放電加工であったのが, 最終的には TiC 被膜との放電に移行し, 熱物性値の影響を受け電極消耗速度が低下し, その後一定値を保つ.

Fig. 14 The model of the piling process for EDC to produce the thick layer as a function of the machining time

初期の電極消耗速度と被膜堆積特性は大きく関係し, 電極消耗速度が大きいと単発放電当たりの堆積量も大きく, 電極消耗速度が減少すると前記の堆積量も減少する. 表面粗さは, 膜厚の増大に対応して徐々に大きくなり, 母材表面に到達する程度の局部的な凹みを伴う荒れた表面性状になり, 収束する傾向は見られない.

一方, 表面粗さに対して被膜内部の空隙増加は大きく影響し, 面粗さの悪化の度合いと空隙の増加の度合いは相関を持つ. ただし, 加工初期の膜厚 $10\mu\text{m}$ までの面粗さは比較的小さく, かつ局部的な窪みも少ない.

以上は, 加工時間軸に対応した膜厚の増大に伴う代表的な生成プロセスであるが, 被膜内部の特性としては, 被膜成分の傾斜性および母材から表面に向かって空隙が増加する構造的な特徴を持つ.

8. 結 言

鋼材表面に TiH_2 系圧粉体電極を用いて, 厚膜を形成させる場合, その堆積被膜生成プロセスに関して, 以下の結論を得た.

(1) 厚膜生成プロセスは, 堆積初期の過渡現象とその後の安定成長過程を伴う 2 つの異なった成長プロセスを持つ.

(2) 過渡現象過程では、被膜成長率、被膜硬さ、被膜成分濃度、電極消耗速度が加工時間（被膜厚さ）に対応して大きく変化する。

(3) 表面粗さは過渡現象の影響は受けず、むしろ加工時間とともにその値は増大し荒れた面性状を呈す。

(4) 表面粗さの悪化要因として、放電集中、堆積加工と除去加工の混在および放電による熱衝撃作用、気化爆発力の影響が考えられる。

(5) 膜厚の増加に応じて、被膜内部の空隙が増加する。その増加率は初期において高く、前述の過渡現象にほぼ同期する。この空隙の発生は、被膜硬さの低下と表面粗さに大きく影響する。

(6) 過渡現象は母材表面に堆積される TiC 層の厚みの影響を受け、熱物性値の変化に伴う熱伝導率の低下、放電溶融域の減少などにより被膜成長率は加工時間に対し徐々に低下する。

(7) 電極消耗に関して、過渡現象中と被膜一定成長過程とは異なった消耗速度を示す。これは、母材および母材表面の被膜材質による影響が大きいことを意味する。

(8) 被膜内部は、母材との拡散溶融層を含む遷移領域とその上部に形成されるブロック粒界から成る柱状集合体を主体とした構成を示し、ポーラスな組成である。

以上のように、TiH₂系圧粉体電極による硬質の厚膜生成プロセスを検討し、加工時間に対応した成膜特性、内部組成、および内部構造の変化、硬さ、表面粗さの支配要因などを明らかにすることができた。得られた厚膜は、厚膜生成プロセスを明らかにする目的で形成されたため、組成的には工業的用途への適応は現時点では無理であるが、問題解決の方向性はより明確にされた。

つまり、工業化には過渡現象に応じた電気条件の最適化、被膜内部の空隙防止のための電極構造、電極消耗速度の最適化、極間への投入エネルギー形態の見直しを含む放電波形の最適化などを検討する必要がある。

具体的には、電気条件の最適化に関して、被膜形成初期と被膜形成後とは電気条件を次のように変えるべきであると考え。つまり、初期においては、多くの電極消耗を必要とするが、被膜の形成に応じ

て、電極消耗を減らし、むしろ熱源としての放電エネルギー供給へと変えることが重要と考えられる。

本技術は、一部において工具、金型へ応用が始まったとはいえ、まだ基礎研究から 15 年程度しか経過していない。今後とも、更なる基本的な特性解明および改良を継続していく所存である。

参考文献

- 1) 毛利尚武, 斎藤長男, 恒川好樹, 初山英教, 宮川昭彦: 放電加工による表面処理, 精密工学会誌, Vol.59, No.4, (1993) pp.625-630.
- 2) 毛利尚武, 斎藤長男: 表面改質放電加工, 精密工学会誌, Vol.64, No.12, (1998) pp.1715-1718.
- 3) 恒川好樹, 奥宮正洋, 毛利尚武, 小杉利彦, 新美格: 放電融合によるダイカストアルミニウム合金への TiC/TiAl 生成複合層の形成, 精密工学会誌, Vol.65, No.10, (1993) pp.783-788
- 4) 毛呂俊夫, 後藤昭弘, 松川公映, 斎藤長男, 毛利尚武: 放電表面処理(EDC)被膜の機械的特性評価 (第 1 報), 電気加工学会全国大会講演論文集, (1998) 109.
- 5) 毛呂俊夫, 後藤昭弘, 毛利尚武, 斎藤長男, 松川公映, 福島康弘: 高速表面改質放電加工における堆積機構の研究, 日本機械学会論文集 C 編, Vol.69, No.683, (2003) pp.1914-1920.
- 6) 毛呂俊夫, 後藤昭弘, 毛利尚武, 斎藤長男, 松川公映, 秋吉雅夫: TiH₂ 圧粉体電極による放電表面改質の研究, 電気加工学会誌, Vol.35, No.78, (2001) pp.26-33.
- 7) Goto, Akihiro, Takuji, Magara, Toshio, Moro, Hidetaka, Miyake, Nagao, Saito, Naotake, Mohri: Formation of hard layer on metallic material by EDM, Proceeding of ISEM 12, (1998) pp.271-278.
- 8) 熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会編, (株) 養賢堂, (1983) pp.188-194.
- 9) 福島康弘: 放電表面改質のメカニズム, 東京大学修士論文, (2003) pp.70-73.
- 10) 庄司正弘: 伝熱工学, 東京大学出版会, (1997) 61
- 11) 斎藤長男, 毛利尚武, 高鷲民生, 古谷政典: 放電加工技術, 日刊工業新聞社, (1997) 56.

(2005 年 5 月 30 日受付)