研 究

気中放電による電極材移行を用いた表面改質*

薩田寿隆** 平井清人**

Surface Modification Using Electrode Transfer Induced by Discharge of Gas

Toshitaka SATSUTA and Kiyohito HIRAI

Abstract

A pulsed arc has been applied to deposit an electrode material on a metallic substrate. Die steels are sparked with electrodes of cermets containing both borides (TiB_2 , ZrB_2) and metals (Co, Ni) in argon atmosphere. A conventional NC EDM machine is used as a pulsed arc generator. A transistor-controlled capacitor circuit is adopted to obtain steep and high current electrical pulses promoting transfer of the electrode materials. Coatings of borides, which are difficult to build up, are deposited onto the substrates. Surfaces of the coatings are irregular and thickness varies in the range of 10 to 50 μm . No cracks are observed in interfaces between the coatings and the substrates. Vickers hardness value (0.098N load) changes between 1,000 to 3,200 Hv depending on both thickness of the coating and the electrode materials. Wear-out test is performed to investigate wear resistance of the coatings. Although the substrates without a coating are severely worn, the wear impression of the coated substrates is terminated in the coatings. An electrode mass transfer mechanism is observed. The electrode material is not transferred by a single discharge but by a highly concentrated discharge that occurs occasionally at arbitrary locations.

key words: EDM, surface modification, electrode transfer, boride

1. はじめに

近年、放電加工法を表面改質へ応用する様々な試みがなされている¹⁾⁴⁾。なかでも、放電加工油中で電極材を放電により溶融・飛散させ改質層を形成する手法においては、硬質な皮膜が形成されている。実用面でも、プレス金型、冷間鍛造金型および切削工具へ適用し、優れた耐摩耗性を有することが確認されている⁵⁾。しかしながら、放電加工油中で改質を行っているため、加工油が放電

により分解して生じた炭化雰囲気中で改質を行うことになり、この手法では形成できる改質層は炭化物に限定されている。

一方、放電加工油を用いずアルゴンなどの不活性な気中で放電を発生させ電極材を移行し改質層を形成するならば、用いる電極材に応じて、炭化物のみならず金属、窒化物、およびホウ化物など様々な組成の改質層を形成可能と思われる。

気中放電を用いた表面改質法としては、古くから放電被覆法が知られており、超硬合金成分をはじめとする様々な組成からなる改質層が形成されている⁶⁾。奥宮らは酸窒化物を含む改質層が形成可能なことを報告している⁷⁾。さらに、表面改質ではないが、早川らにより電極の移行・付着現象

* 電気加工学会全国大会(1999)にて発表

** 神奈川県産業技術総合研究所(海老名市下今泉 705-1)

E-mail : satsuta@kanagawa-iri.go.jp

を利用した形状創成が試みられている⁸⁾。このように気中放電は広い自由度を有している。

本研究では、気中放電による形成が報告されていないホウ化物からなる硬質層を形成することを試みた。電極材として、高融点、高硬度、および高耐酸化性といった特徴を有し表面改質材として優れた特性が期待できる TiB₂ (ニホウ化チタン) や ZrB₂ (ニホウ化ジルコニウム) からなるサーメットを用いた。アルゴンガス中で放電を発生させ、ダイス鋼に対して表面改質を試みた。そして改質層特性と改質層形成メカニズムについて検討した。

2. 実験方法

実験装置の構成をFig. 1に示す。放電雰囲気制御できるように電極及び工作物の周囲をポリプロピレン製の容器で覆った。供給ガスは、この容器の側面より導入し、電極と容器の間隙を通して容器上面より流出する。電流センサーおよびデジタル・オシロスコープを用い、放電時の電流、電圧を測定した。また、GPIB を介してオシロスコープとパソコンを接続し、オシロスコープのデータをパソコンに取り込み処理し、放電現象の解析に用いた。

実験条件をTable1に、電極材の組成比をTable2にそれぞれ示す。工作物は、いずれも熱処理（焼

Table1 Experimental conditions

EDM machine	Sodick A30R NF-40
Work piece	DC53, SKD61
Electrode	TiB ₂ , ZrB ₂ cermet (φ 7mm)
Atmospheric gas	argon (5 l/min)
Polarity	electrode : +
Open voltage	280 V
Discharge duration	10 ~ 20 μs (measured)
Discharge interval	16 μs (set)
Discharge current	50 ~ 140 A (measured)
Servo voltage	135 V
Electrode rotating rate	200 m ⁻¹
Coating duration	10, 20, 30, 60 min

Table2 Electrode compositions (mass %)

TiB ₂ : Co	85 : 15, 80 : 20, 75 : 25
TiB ₂ : Ni	85 : 15
ZrB ₂ : Co	85 : 15
ZrB ₂ : Ni	85 : 15

入れ・焼戻し)を施した、冷間ダイス鋼 DC53 (大同特殊鋼製 SKD11 改良鋼) および熱間ダイス鋼 SKD61 を用いた。電極は、Table2 に示す組成からなるサーメットを用いた。放電雰囲気は改質層と電極の酸化を防止することを目的にアルゴンとした。実験においては放電発生に先立ち、アルゴンガスで容器内を1分間置換している。予備実験において、電極極性がマイナスの場合には電極材の移行が起こらなかったため、電極極性をプラスとした。また、トランジスタパルスよりコンデンサーパルスのほうが放電が安定に発生しかつ電極材が工作物へ移行・堆積しやすい傾向にあった。そこで、放電加工機に備え付けられているトランジスタ制御コンデンサー回路を用いた。電極の片あたりを防ぐため電極を回転させた。

改質時間を 10 ~ 60 分と変化させて実験を行い、実験終了後、改質層の構成相、改質層形態、改質層の硬さ、および耐摩耗性について調べた。また、改質層形成のメカニズムについて検討した。

Fig.1 Experimental setup

3. 実験結果と考察

3.1 改質層の構成相

本手法で用いる放電は、電流・電圧値から判断すると、アークプラズマである。同様なアークプラズマを用いて皮膜を形成するプラズマ溶射においては、プラズマの熱により TiB_2 が分解、さらに場合によっては反応し、 TiB_2 は単相では形成困難なことが報告されている⁹⁾。そこで改質層に TiB_2 が形成されているか否かを確認するために、改質層の構成相を X 線回折により調べた。

Fig. 2 に改質層の X 線回折パターンの一例を示す。いずれの電極材とダイス鋼の組み合わせにおいても改質層には TiB_2 が形成されていることが確認できる。また同定した $\alpha\text{-Fe}$ は母材のものと思われる。他の電極と工作物の組み合わせでも同様に、電極材のホウ化物と母材の $\alpha\text{-Fe}$ のピークが同定された。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the coatings
(coating duration : 30 min)

3.2 改質層形態

工作物は気中放電により加工されることなく、工作物上に改質層が形成された。Fig. 3 に改質層外観の SEM (走査電子顕微鏡) 写真を示す。いずれの改質時間においても改質層形状は凹凸であり、明瞭な放電痕は見られない。改質時間が長くなるにつれ凸部は増える。

改質層の断面を研磨・エッチング (腐食液：ナイタル) し光学顕微鏡で観察した。Fig. 4 に断面

組織の一例を示す。母材の上には白層と改質層が見られる。白層の組成は母材と変わらないことから、放電の熱により組織が変化した熱影響層であると思われる。改質層の厚さは場所により異なりおよそ $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また局部的に改質層が未形成な領域が見られる。EPMA (電子線マ

Fig. 3 Secondary Electron Images of the coatings
(electrode : $\text{TiB}_2\text{-15Co}$, work piece : DC53)

Fig. 4 Microsection of a coating (electrode :TiB₂-15Co, work piece : SKD61, coating duration : 30 min)

イクロアナライザ)により分析すると、厚い改質層と母材との界面および薄い改質層中では、電極と母材の成分が混合していることが分かる。一方厚い改質層中では電極成分のみが認められた。改質層中には空孔および垂直方向にクラックが、また改質層と熱影響層との境界には空孔が、それぞれ認められる。改質層中にはクラックおよび空孔が見られるものの、母材(厳密には熱影響層)との界面にはクラックは見られず、改質層と母材の密着性は良いと思われる。他の電極材と工作物の組み合わせにおいても同様な断面形態が見られた。

3.3 改質層の硬さ

改質層の硬さをマイクロビッカース硬さ試験機を用いて調べた。測定荷重は 0.098N とし断面より各測定個所につき 5 箇所ずつ測定した。その結果をFig. 5にまとめて示す。

電極材が TiB₂-15Co を例に示すように、同一電極材において左側が薄い改質層の硬さを、右側が厚い改質層の硬さをそれぞれ示している。電極材と工作物のいずれの組み合わせにおいても、改質層が薄いところでは、厚いところに比べ硬さは低下している。これは、先に述べたように、薄い改質層では、電極材と母材の成分が混合し、硬さに寄与するホウ化物が希釈されたためと考えられる。また、電極が TiB₂-15Co, TiB₂-15Ni, ZrB₂-15Co, および ZrB₂-15Ni において、改質層の厚い場所での最大硬さは、各々のホウ化物単体の硬さ TiB₂ (3,400HV¹⁰) および ZrB₂ (2,200HV¹⁰) とほぼ同等な値となっている。

TiB₂-Co 系電極を用いた場合、金属成分の割合

Fig. 5 Influences of the electrodes and the work pieces on hardness of coatings (coating duration : 30 min)

が多くなるにしたがい厚い改質層の硬さは低下している。

TiB₂-15Co と TiB₂-15Ni, ZrB₂-15Co と ZrB₂-15Ni を比較すると用いるバインダの金属成分の違いによる硬さの大きな差は見られない。

TiB₂-15Co において、薄い改質層では SKD61 のほうが DC53 より平均的な硬さは低下しているが、厚い改質層では工作物の違いによる硬さの大きな差は見られない。

このように、改質層が厚いほど硬さの値は大きくなり、さらにバインダの金属成分が少ない場合には、ホウ化物単体の硬さに近づく。すなわち改質層の硬さはホウ化物の種類および改質層におけるその割合により決まると考えられる。

3.4 耐摩耗性

改質層の耐摩耗性を大越式摩耗試験機を用いて評価した。“3.2 改質層形態”で述べたように、改質層と母材の密着性はよいものと思われる。しかし、電極材が局所的に堆積した場合などは、改質層は一般的に脆いサーメットから形成されているため、母材との界面を残し離脱しやすいと予想される。離脱した改質層は、摩耗試験において遊離砥粒と同様の挙動を演じ、摩耗試験に悪影響を与えらると思われる。そこで、試験前に超硬合金製の

試試験片で改質層をこすり、離脱しやすい部分をあらかじめ除去した。Table3に試験条件を、

Table3 Wearing-out test conditions

Ring material	SUJ2 (60 HRC)
Sliding speed	1.63 m/s
Sliding distance	600 m
Final load	60.8 N
Lubricating oil	None

Fig. 6 Appearance of worn coatings (coating duration: 30 min)

Fig. 6に摩耗試験後の改質層の外観の一例をそれぞれ示す。改質層上に黒く見える領域および母材面上に横方向に擦過痕が生じている領域が摩耗痕の全体像である。改質層上の摩耗痕は母材面上のものと同程度の大きさのものや、局所的に摩耗しているものなど、様々な形状を呈している。いずれの場合も、Fig. 7の摩耗痕の拡大 SEM 写真に見られるように、改質層の凸部が損耗するのみで、摩耗は改質層で止まっている。外観で摩耗痕の形状に差が生じるのは次のように考えられる。改質層の凸部に高いところがあると、そこでリングが当たり始める。凸部は改質層が厚いところであるので硬さの値は大きく、摩耗の進行が妨げられその結果摩耗痕が小さくなる。一方、改質層の凸部の高さが揃っている場合には、リングが改質層に均一に当たり摩耗痕の外観が大きくなると思われる。

Fig. 6 で示した以外の電極材と工作物の組み合わせにおいても摩耗痕は改質層を突き抜けることなく、改質を施すことにより母材は保護されていることが分かった。

Fig. 7 Secondary Electron Image of a worn coating (electrode: TiB₂-15Co, work piece: DC53, coating duration: 30 min)

3.5 改質層形成のメカニズム

改質層の形成には放電現象が大きく影響すると考えられる。放電形態はFig. 8の放電波形に見られるように2つの形態が観察された。すなわち、Fig. 8 中のC, Dのように放電遅れ時間を伴って単発放電が生じる場合、およびA, Bのように放電遅

れ時間を伴った1発目の放電が発生した後、連続して放電が生じる場合である。後者の場合、2発目以降の放電は電圧の立ち上がりとともに生じている。電圧が再度印加された時には、直前の放電によるプラズマが極間に残存しており、極間の絶縁耐力が低下したためこのような現象が生じたと考えられる。この場合、放電が同じ場所で集中しているものと予想される。このように、単発放電と集中放電の2つの放電形態が観察される。これらの放電が改質層形成に及ぼす影響を次に考察する。

Fig. 9に工作物上に生じた単発放電痕のSEM像とその一部を拡大したEPMAの分析結果を示す。Ti-K α 線のプロファイルは右に行くにしたがい低下しているが、これは試料面の傾斜の影響と考えられる。このことを考慮すると母材と放電痕ではチタンの量に差が見られない。すなわち、単発放電では、電極材は工作物へ移行・堆積しないと思われる。

Fig. 10に見られる改質層断面の光学顕微鏡写真においては、改質層が厚いところで、熱影響層の領域が大きいことが確認できる。ここでは単位時間あたりの入熱量が大きいと予想される。すなわち放電の集中が生じたものと思われる。

以上の結果から、改質層の形成は放電の局所的

集中によりなされるものと思われる。

(a) whole appearance

Ti-k α
Scan
line

(b) Ti line profile

Fig. 9 Secondary Electron Image of a crater generated by a single pulse and Ti line profile (electrode : TiB₂-15Co, work piece : DC53)

Fig. 8 Gap voltage and discharge current (electrode : TiB₂-15Co, work piece : DC53)

Fig. 10 Microsection of a coating (electrode : TiB₂-15Co, work piece: DC53, coating duration: 10 min)

3.6 改質層体積

Fig. 11に改質層体積の経時変化を示す。改質による重量変化を測定し、それを各電極材の組成比

に応じた密度をもとに体積に換算した。各条件につき3試料の重量変化を測定した。いずれの電極材においても改質時間に対する体積の勾配すなわち改質層の堆積速度は改質時間 20 分を境に低下する。また、 $\text{TiB}_2\text{-15Co}$ と他の 2 つの電極材を比較すると、電極材の金属成分の割合が多いほうが改質層体積が大きい傾向にある。

これらの現象が生じた原因をまず放電頻度の観点から調べた。“3.5 改質層形成のメカニズム”で述べたように、改質層の形成は集中放電によりなされるものと思われる。放電が集中した場合、2 発目以降の放電は、コンデンサーの充電時間が短いため、放電電流のピークが低くなる。その値は最大で 55A 程度であった。そこで 60A 以下の放電数を測定すれば、改質層形成に寄与する集中放電の数が計測できると考え、これを測定した。測定は、電流センサーからの電流値をデジタルオシロスコープにてデジタル化し、GPIB を介してパソコンにそのデータを転送し、放電数を測定した。およそ 2 秒のサンプリング周期で各々の放電時間 250ms の間に発生した放電数を計測した。Fig. 12 には放電数および回帰曲線を示している。 $\text{TiB}_2\text{-25Co}$ は $\text{TiB}_2\text{-20Co}$ と同様な傾向を示すため省略した。どちらの電極においても 60 分の改質時間にわたって放電数は増加傾向にあるが、

Fig. 11 Volume increase of coating (work piece: DC53)

Fig.11 に見られたような改質時間 20 分を境に堆積速度が変化する理由は見あたらない。また、放電数はわずかに $\text{TiB}_2\text{-20Co}$ 電極のほうが少ないが、Fig.11 に見られるような電極の違いにより改質層体積に 2 倍近くの差を生じるような現象は認められない。したがって改質層の堆積速度の経時変化や電極材の違いによる改質層体積の差は、放電頻度の違いが原因ではなく、他の理由によるものと考えられる。

本手法と同様に気中で放電を発生させ、電極材を移行し改質層を形成する放電被覆においては、電極材と改質層の堆積量に関して次のことが報告されている¹¹⁾。超硬合金（コバルトをバインダーとした WC（炭化タングステン）の焼結材）を電

Fig. 12 Number of discharge occurred per 250 ms (work piece : DC53)

極とした場合には、改質時間が長くなると改質層は破壊され、改質層体積は最大値をとった後減少する。一方、金属電極ではこのようなことは起こらず、時間とともに体積は増加する。これらのことから推察すると、本手法でも超硬合金と同じく金属をバインダーとした化合物（ホウ化物）の焼結体を電極としているため、放電被覆と同様な現象が生じたものと考えられる。すなわち、改質時間が長くなると改質層の一部が破壊され堆積速度が低下するものと思われる。また、電極材の金属成分が多いほど改質層は破壊されにくく、TiB₂-20Co および TiB₂-25Co 電極のほうが TiB₂-15Co 電極より改質層体積が大きくなったと考えられる。

4. まとめ

気中放電を用いてホウ化物からなる改質層の形成を試みた。その結果以下の知見が得られた。

- 1) 電極材のホウ化物は他の相に変化すること無く形成される。
- 2) 改質層の厚さは場所により 10 ～ 50 μ m と異なる。
- 3) 改質層中のホウ化物の種類および割合により改質層の硬さは決まると考えられる。電極のバインダーの金属成分が少ない場合には、ホウ化物単体の硬さに近づく。
- 4) 電極材と工作物のいずれの組み合わせにおいても摩耗痕は改質層中で止まっており、改質を施すことにより母材は保護される。
- 5) 改質層の形成は放電の集中によりなされると推察される。
- 6) 改質時間が長くなるにつれて、改質層の堆積速度は低下する。また電極材の金属成分が多いも

ののほうが改質層体積は大きい。

参考文献

- 1) 毛利尚武, 齋藤長男: 表面改質放電加工, 精密工学会誌, 64,12(1998)1715.
- 2) 岡田晃, 宇野義幸, 平尾和久, 高木俊: チタン電極を用いた炭素粉末混入放電加工による表面改質, 電気加工学会誌, 33,73(1999)31.
- 3) 塚原秀和, 南久, 増井清徳, 出水敏, 曾根匠: 放電加工によるチタンの表面改質, 電気加工学会誌, 33,74(1999)9.
- 4) 佐野正明, 日原政彦, 八代浩二: 高品質放電加工面の創成に関する研究(第二報), 電気加工学会全国大会(2000)講演論文集,(2000)87.
- 5) 後藤昭弘, 毛呂俊夫, 松川公映: 放電表面処理装置(EDCOAT)の開発, 電気加工学会誌, 34,75(2000)38.
- 6) Roger N. Johnson, G. L. Sheldon: Advances in the electrospark deposition coating process, J.Vac.Sci.Technol.A4(6),Nov/Dec(1986)2740.
- 7) 奥宮正洋, 恒川好樹, 近藤浩, 吉田憲司: パルス放電によるアルミニウム上への酸窒化アルミニウムの生成, 日本金属学会誌, 61,2(1997)153.
- 8) 早川伸哉, ORI Ricardo Itiro, 糸魚川文広, 中村隆, 松原十三生: 微細放電付着加工による 3 次元形状創成法, 精密工学会誌, 66,12(2000)1943.
- 9) 加藤周一郎, 金気昭一, 浦山清, 伊ヶ崎文和: Ti-B 複合粉末のプラズマ溶射によって合成された皮膜の特性, 溶射, 29,1(1992)30.
- 10) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善(1984)136.
- 11) 電気加工ハンドブック編集委員会編: 電気加工ハンドブック, 日刊工業新聞社(1970)111.

(2001 年 2 月 20 日受付)