



T. Akao

## 電子ビーム加工機を利用した 金型鋼の表面改質

赤尾 尚洋\*

### 1. まえがき

近年、自動車製造を中心としてハイテン等の高強度鋼の搭載率が高まっており、この強度の高いハイテン等を成形する冷間加工用金型や切削加工用工具の短寿命化が問題となっている<sup>1)</sup>。これを解決するための材料開発等さまざまな技術開発が行われており、成果も現れてきている<sup>2)</sup>。しかしコスト面で言えば、従来用いられている金型鋼 (SKD11 等) の長寿命化処理の実現が求められている。このような目的を為、一般的には金型や工具鋼の表面に耐摩耗性・耐熱性に優れた硬質セラミックス (CrN, TiN, TiCN 等) のコーティングが行われている。しかしながら、コーティング材料と母材間での熱膨張係数や熱伝導率など物性値の差による界面剥離等の問題から膜厚は  $10\mu\text{m}$  程度に抑えられており、耐久性が大きな課題となっている。一方、電子ビーム表面加工機は、電子ビーム (EB) を照射し材料表面を局所加熱することにより、鏡面加工やバリ除去加工、表面仕上げ加工などに用いられてきた<sup>3), 4)</sup>。さらに最近では、EB 照射による熱間工具鋼の熱疲労特性の向上<sup>5)</sup>、超硬合金の平滑化<sup>6)</sup> など幅広い応用研究が報告されている。

そこで本研究では図 1 に示す模式図のように、EB 加工機により母材表面において局所的高温を発生し母材合金を溶融することで塗布した硬質セラミックス粉末と複合化し、耐摩耗性に優れた皮膜を形成する手法を検討した。ここでは、まず EB 照射により母材である金型工具鋼が受ける影響を調査し、つぎに硬質セラミックス粉末を塗布した試料に対し EB 照射を行い、硬化複合層の形成およびその性質を調査した。

鉄鋼材料と硬質セラミックスの傾斜機能複合化は、これまでも SPS<sup>7)</sup> や液相焼結法<sup>8)</sup> 等により精力的に研究されているが、ここで注目している EB 照射による溶融複合化が実現されれば、既存の金型や工具に対して母材表面の深

さ方向に傾斜組成を持たせることが可能となり、母材とコーティング層との接合強度は大幅に改善され、比較的低コストで耐久性の高いコーティングが可能となる。また、超硬合金皮膜の形成は高速フレーム溶射 (HVOF) 等でも報告されているが<sup>9)</sup>、本手法で用いる EB 照射では局所加熱が可能となるため、母材への熱影響が抑制できることから精度の高い金型等にも適用でき、さらに真空中で行われるため酸化物や窒化物の生成が抑制され高品質の皮膜形成が期待される。

### 2. 実験方法

基板として用いる金型工具鋼は JIS(G4404) で規定されている冷間金型鋼 (SKD11) および熱間工具鋼 (SKD61) を用意した。それぞれの化学組成を表 1 に示す。これらの圧延板材 (厚さ  $3\text{mm}$ ) を  $10\text{mm}$  角に切断したのち、圧延面を鏡面研磨した。EB 照射のみの影響を調査する際には、この鏡面試料をそのまま用いた。次に金型鋼と複合化させるセラミックス材料として、SiC (99.5%,  $2\sim 3\mu\text{m}$ )、TiN (99%,  $1\sim 2\mu\text{m}$ )、WC (99%,  $\sim 5\mu\text{m}$ )、および WC-Co 混合粉末を用いた。ここで WC-Co 粉末は WC 粉

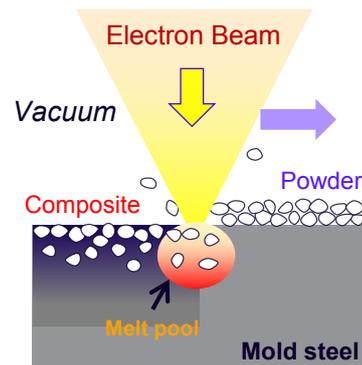


図 1. 電子ビーム照射による金型表面への硬化複合層形成の模式図

表 1. 本研究で用いた冷間金型鋼 (SKD11) および熱間金型鋼 (SKD61) の化学組成 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
SKD11	1.40 ~ 1.60	~ 0.40	~ 0.60	~ 0.03	~ 0.03	11.00 ~ 13.00	0.80 ~ 1.20	0.20 ~ 0.50
SKD61	0.35 ~ 0.42	0.80 ~ 1.20	0.25 ~ 0.50	~ 0.03	~ 0.02	4.80 ~ 5.50	1.00 ~ 1.50	0.80 ~ 1.15

\* 福島工業高等専門学校機械システム工学科 特命准教授

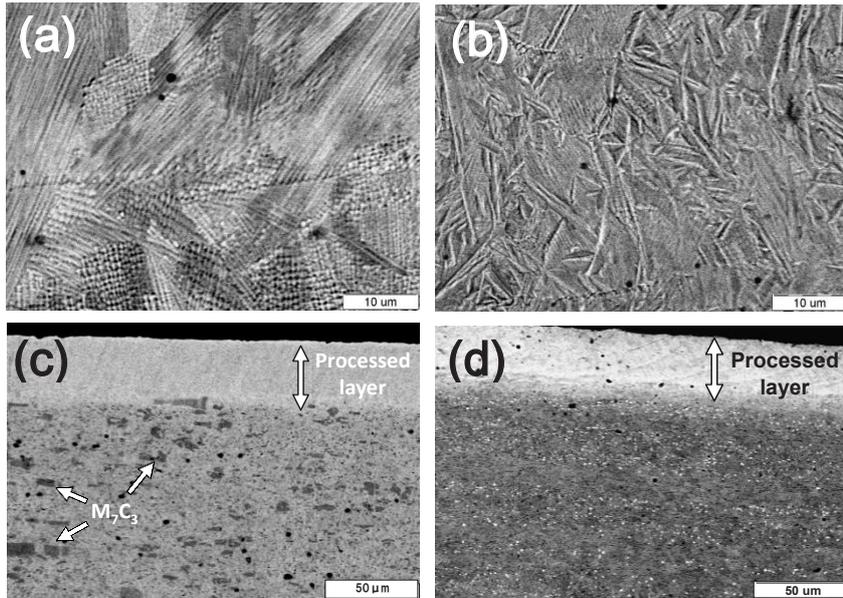


図 2. EB照射処理(4mA)を施した金型鋼のSEM像 (a) SKD11表面, (b) SKD61表面, (c) SKD11断面, (d) SKD61断面

末に対し粒径  $5\mu\text{m}$  の Co 粉末を 17 wt.% 添加し、メカニカルリング処理を行い作製した。これらのセラミックス粉末をエタノール中に分散しスラリー状にしたものを金型鋼の研磨表面に筆を用いて塗布した。このとき、塗布された粉末厚さが  $50\mu\text{m}$  程度となるようスラリー濃度を調節した。乾燥後、電子ビームマルチ加工機（多田電機、e-Flush）を用い、EB照射処理を 40 kV、1~4 mA の出力条件にて真空中（ $\sim 1\text{Pa}$ ）で行った。また走査条件はピッチ 0.04 mm、周波数 10 kHz に固定し、これにより最終的な走査速度を 0.4 m/s とした。試料評価として、光学顕微鏡、SEM による表面および断面観察、XRD による相同定、電子線プローブマイクロアナライザー（EPMA）による元素分析を行った。また照射による硬さの変化を調査する為、断面深さ方向のマイクロビッカース硬さを荷重 10gf、15s 保持にて測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1. EB照射による金型鋼の微細組織、結晶相及び硬さへの影響

金型鋼とセラミックス粉末との複合化を試みる前に、まず EB 照射により金型鋼母材が受ける影響を調査した。EB照射処理後（4mA）の SKD11 および SKD61 各試料の表面および断面の SEM 観察結果を図 2 に示す。どちらの金型鋼においても、EB照射により表面付近に厚さ  $40\mu\text{m}$  程度の加工層が形成された。SKD11 に関しては、断面下部に見られる SKD11 に特有の Cr と Fe の複炭化物（ $M_7C_3$ ）の相（濃い灰色）が加工層では消失している（図 2(c)）。一方、表面には成長方位の異なる微細な樹枝状組織が観察された（図 2(a)）。これは EB照射熱により局所的に熔融し、その後急冷されることにより、 $M_7C_3$  の析出前に急速に凝固成長した結果だと考えられる。SKD61 に関しては、表面にはマルテンサイト変態の痕跡と見られるレンズ状の起伏が見られ（図 2(b)）、また断面からは SKD61 母相に観察される白い斑点状の VC 微粒子が加工層では消失している（図 2(d)）。このような EB照射による加工層に関しては、これまでにも SKD11 へのレーザー加工<sup>10)</sup> や大面積電子ビーム照射<sup>4)</sup> および SKD61 への電子ビーム照射<sup>5)</sup> においても同様の加工層の形成が報告さ

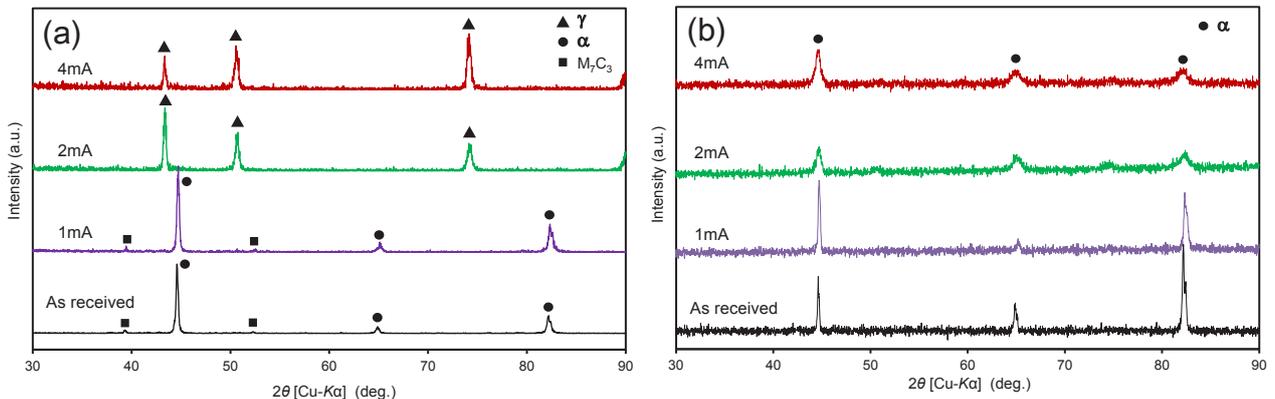


図 3. 電流値を変化させてEB照射処理を施した金型鋼試料のXRDパターン (a) SKD11, (b) SKD61

れている。

これらの加工層の構成相を確認する為、電流条件を変えEB照射を行った各金型鋼試料に対しXRD測定を行った結果を図3に示す。まずSKD11に注目すると、EB照射前および1mA照射の試料ではフェライト相( $\alpha$ 相)の母相に僅かな $M_7C_3$ が存在しているのに対し、2mA以上のEB照射では、すべてオーステナイト相( $\gamma$ 相)に変化している。これは、上記の観察結果を考慮すると、EB照射によりSKD11が溶融する際、 $M_7C_3$ も融解し、均一な融液となり、それが急速凝固する過程において、Cr(12%)およびC(1.5%)が母相中に過飽和に固溶することで、 $\gamma$ 相が非平衡相として室温で準安定化した状態であると考えられる。一方、SKD61においては、照射前後で母相である $\alpha$ 相に変化は見られなかった。しかしながら、電流値が2mA以上の場合、各ピークがブロードになっており、表面観察からも示唆されるようにマルテンサイト変態により微細な $\alpha'$ 相バリエーションが生成した組織であると考えられる。

EB照射した金型鋼に対し、表面から深さ方向のビッカース硬さを測定した結果を図4に示す。ここでは、金型鋼と比較するため、純鉄(ME1F)に対する照射結果も示してある。まず、焼入れ前のSKD11母材の硬さはおよそHV250を示したが、EB照射により表面から50 $\mu$ m付近より徐々に硬度が上昇し、表面付近ではHV500に達した。この硬化挙動はレーザー加工で確認されている硬度上昇と一致する<sup>10)</sup>。また、上述の断面観察および、XRDの結果より、この硬度上昇はマルテンサイト変態によるものではなく、 $\gamma$ 相中へのCrやCなどの合金元素の固溶強化と組織微細化によるものであると考えられる。一方、SKD61に関しては、母相がHV200程度であったのに対し、表面から50 $\mu$ m付近より急激に硬度が上昇し、表面付近ではHV700に達している。ここでの硬度上昇は、SEM観察およびXRDの結果よりEB照射後の冷却時におけるマルテンサイト変態による硬化が主要な要因であると考えられる。このようにEB照射のみによっても、金型鋼表面の硬

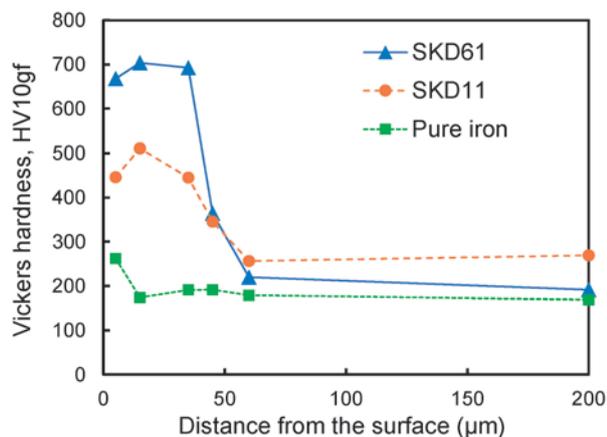


図4. EB照射処理したSKD11, SKD61および純鉄基板の深さ方向の硬さ分布

さが上昇することがわかった。純鉄はEB照射により特に硬度が変化しなかったことから、EB照射による加熱およびその後の急冷により、合金元素が母相中に固溶し、組織が微細化することで硬度が上昇したと言える。特にSKD61の場合に顕著な硬度上昇がみられたが、マルテンサイト変態に起因する表面起伏が生じる為、表面性状に大きな影響を与えることが予想される。このため、これ以降のセラミックス粉末との複合層形成の実験は、EB照射により均一な加工層が得られるSKD11を用いて行った。

### 3.2. EB照射によるセラミックス粉末とSKD11母材との複合層形成

次に、EB照射により硬質セラミックス粉末をSKD11表面に溶融複合化する実験を行った。本研究では、複合化するセラミックス材料として、炭化珪素(SiC)、窒化チタン(TiN)、超硬(WC)および超硬合金(WC-Co)の各粉末を用いた。

まず、SiCおよびTiN粒子を塗布し、EB照射した試料について断面観察をした結果を図5に示す。SiCに関しては、表面に僅かに付着している様子がみられるが、基材との複合化は生じていない。また、TiNについては、一部の粒子が基材内部に存在しており表面付近にも部分的に複合化している様子がみられるが、充填量は非常に少なくコーティングとしては充分ではない。この要因として、これらのセラミックス材料が絶縁性を有しかつ低密度のため、EB照射時のチャージアップや熱衝撃により、ほとんどの粉末粒子が照射初期に飛散してしたため複合層が形成されなかったと考えられる。一方、導電性および比較的高い比重を有するWC粉末を用いて同様の実験を行ったところ、表面での残存量は増大したものの、WC粒子のみが溶融凝固し、下層への熱流を遮蔽したため金型鋼が溶融

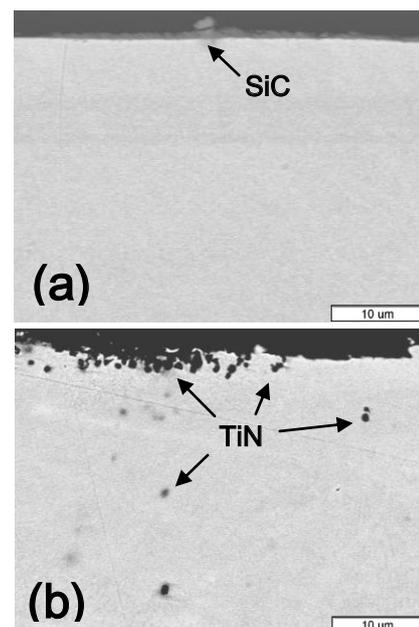


図5. セラミックス粉末を塗布しEB照射処理(4mA)したSKD11基板の断面SEM像 (a) SiC粉末, (b) TiN粉末

せず、ここでも溶融複合化は生じなかった。

次に Co をバインダーとして含む WC-Co 粉末を使用した実験結果を示す。SKD11 試料に対し、WC-Co 粉末を塗布し EB 照射 (4mA) を施した試料の表面および断面の SEM 像を図 6 に示す。表面観察から、明るいコントラストで示される WC が偏在している様子が見られ、断面には加工層内に WC をリッチに含むコントラストの異なる領域がマーブル様に存在している。この白いマーブル模様を示す組織が WC-Co をどのように含んでいるかを確認する為、EPMA により作成した元素マップを図 7 に示す。SEM 像に見られる加工層内の白い領域と対応するのは主に W と Co の分布であり、C は加工層内に比較的均一に分散しており顕著に対応していないように見える。一方、この白い領域内では Fe や Cr と呼ばれた母材の元素濃度が低い傾向が見て取れる。また、加工層全体に Co の成分が含まれており、Co がバインダーとして機能していることが確認できた。さらに、このマーブル模様の界面はぼやけており、はっきりとした析出物-母相界面を形成せず、濃度勾配を有する固溶体を生成していると考えられる。

次に、SKD11 に対し WC-Co 粉末を塗布した場合と、塗布していない場合の EB 照射後の XRD パターンを図 8 に示す。WC-Co 粉末を塗布後 EB 照射した試料では、WC だけでなく W<sub>2</sub>C が存在していることがわかる。また、母材が EB 照射された際に生成する γ 相も僅かながら見られることから、EB 処理表面全体が WC、Co および W<sub>2</sub>C で覆われているのではなく、部分的に母材が露出していることが示唆され、上記観察結果と一致する。WC だけでなく、W<sub>2</sub>C が存在していることから、W-C 系の状態図<sup>11)</sup>より、EB 照射により WC が分解する温度 (> 2750°C) まで上昇したのち、さらにその W<sub>2</sub>C が溶融し、すでに溶融している母材および Co と融合し、それらが急速冷却時に固溶体として凝固したものと考えられる。通常、WC-Co の状態図<sup>12)</sup>からは連続的な組成を有する固溶体は形成されな

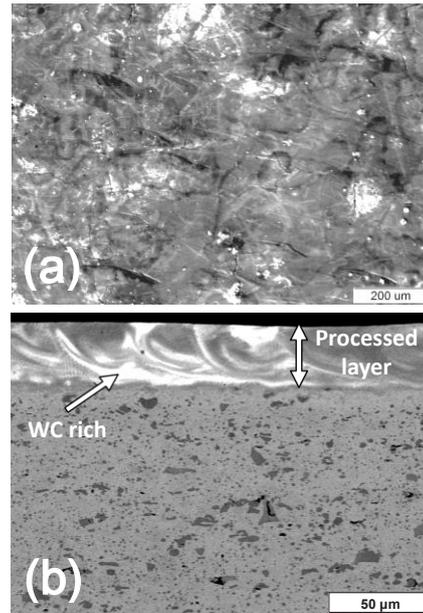


図 6. WC-Co 粉末を塗布し EB 照射処理(4mA)した SKD11 の(a)表面および(b)断面 SEM 像

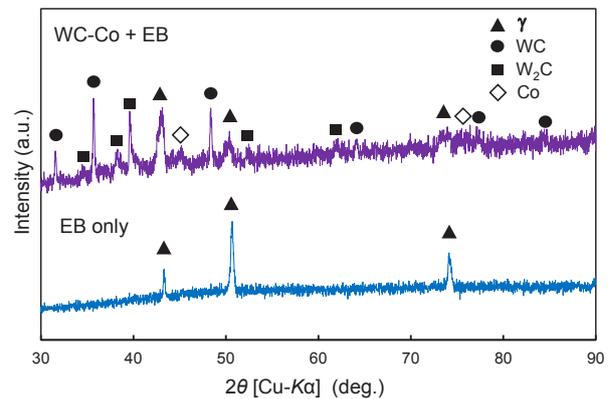


図 8. EB照射処理のみ及びWC-Co粉末を塗布しEB照射処理したSKD11試料表面のXRDパターン

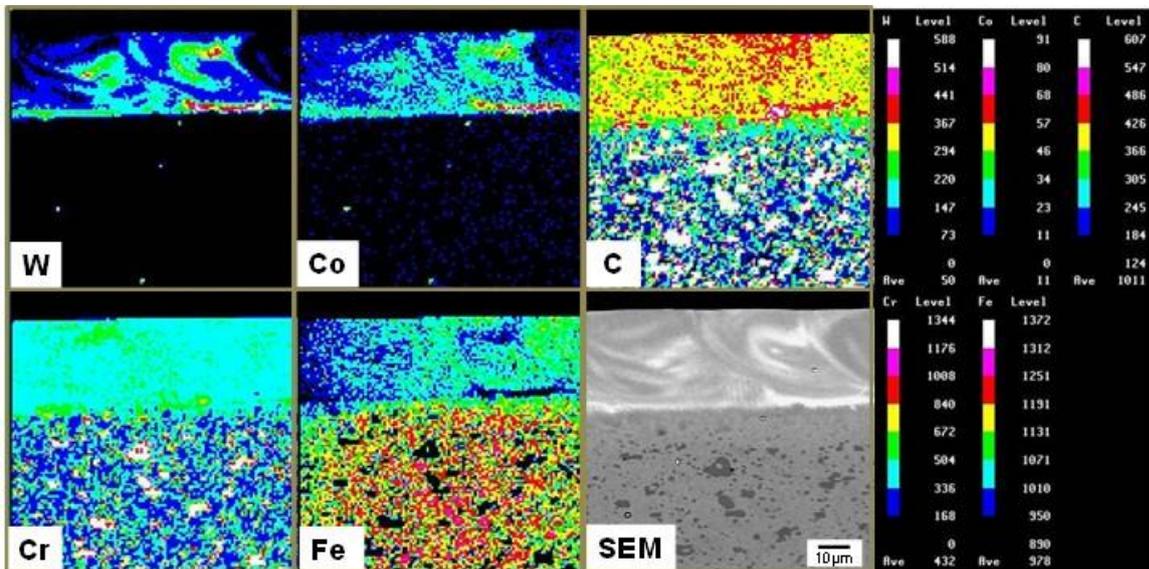


図 7. WC-Co 粉末を塗布し EB 照射処理した SKD11 試料断面の面分析結果 (元素マッピング)

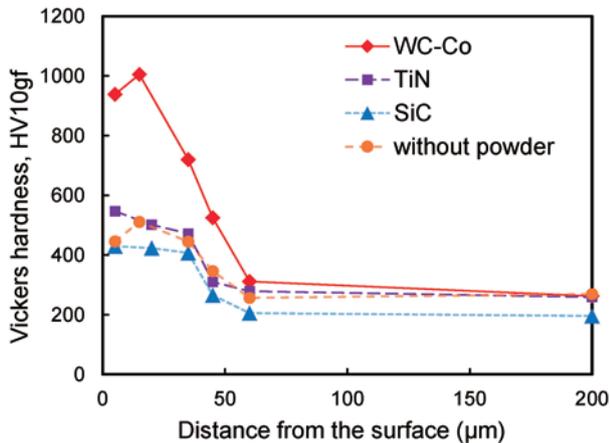


図 9. SKD11 基板に各種セラミックス粉末を塗布し EB 照射処理した試料における深さ方向の硬度分布

いと考えられるが、本研究で用いた EB 照射条件では熔融状態からの急速冷却となるため、非平衡相として固溶体が存在している可能性がある。また、 $2WC \rightarrow W_2C + C$  と分解することにより余剰 C が存在していることが示唆され、上記 EPMA の結果において C が加工層全体に分布している状況とも合致する。

図 9 に WC-Co 粉末を塗布後 EB 照射した SKD11 試料の深さ方向の硬度分布を示す。WC-Co の存在により図 4 で示した EB 照射のみの結果と比較して表面付近 ( $\sim 20 \mu m$ ) での硬度が上昇し、最高で HV 1000 に達した<sup>13)</sup>。通常の超硬合金の硬度は WC 粒径やバインダー組成により HV1000 $\sim$ 1800 程度の値をもつことから、上記硬度上昇の要因は、EB 照射により SKD11 表面において WC-Co と母材の熔融複合層が形成された為であると考えられる。また、WC-Co を含む複合層の形成に伴い、硬度が深さ方向に傾斜分布している様子が見られるが、図 6(a)に見られるように本実験で得られた複合層において WC の面内分布の不均一性が大きいことから、深さ方向への傾斜組成による硬度変化だけでなく、WC リッチ領域の不均一分布を反映しているものと考えられる。実用化の為には WC 分布の均一性向上が不可欠である。

#### 4. 結言

EB 照射により金型用工具鋼が受ける影響および、EB 照射を用いて硬質セラミックス粒子を基材との複合層を形成する手法を検討したところ以下の知見を得た。

- (1) EB 照射のみを施した SKD11 の表面には、EB 照射により熔融状態から急速凝固することにより微細な樹枝状組織が形成され、Cr や C 等を過飽和に含んだオーステナイト ( $\gamma$ ) 相として存在する。この  $\gamma$  相では、組織の微細化と固溶強化により、硬度が HV500 程度まで上昇した。
- (2) SKD61 を用いた場合でも、VC 析出物が消失した均一な加工層が形成され、冷却時に生じたマルテンサイト変態により表面硬度が HV 700 に達した。

- (3) 硬質セラミックス粒子材料として、SiC および TiN を用いた場合、塗布された粉末粒子のほとんどが EB 照射時に飛散し、基材との複合層は形成されなかった。また、WC 粉末を用いた場合、粒子の飛散は抑制されたが、基材の熔融が妨げられたため複合層は形成されなかった。
- (4) WC-Co 粉末を塗布し EB 照射を行うことにより WC-Co と基板母材との複合層が形成された。ただし、この複合層の形成は不均一であり、母材表面を完全に被覆するには至らなかった。
- (5) 上記複合層が形成されたことで、表面付近 ( $\sim 20 \mu m$ ) の平均硬度が HV1000 程度に達した。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人 天田財団による一般研究開発助成 (AF-2012012) の援助を受け実施されたものです。ここに謝意を表します。また本研究は陳中春教授 (鳥取大学)、音田哲彦准教授 (鳥取大学)、上原一剛准教授 (鳥取大学 附属病院) との共同研究にて行われました。電子ビーム加工機の利用に際しては多田電機様のご協力を賜りました。ここに記して御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 田村 庸：塑性と加工, 50 巻, 582 号, (2009), 592.
- 2) 久保田邦親, 小松原周吾, 扇原孝志, 鳴海雅稔, 山岡美樹：日立金属技報, 21 巻, (2005), 45.
- 3) 岡田 晃, 宇野義幸, 藪下法康, 植村賢介, P. Raharjo：精密工学会誌, 69 巻, 10 号, (2003), 1464.
- 4) 岡田 晃, 宇野義幸, 仁科圭太, 植村賢介, P. Raharjo, 佐野定男, 虞 戦波：精密工学会誌, 71 巻, 11 号, (2005), 1399.
- 5) 薩田寿隆：熱処理, 52 巻, 4 号, (2012), 220.
- 6) 北田良二, 岡田 晃, 宇野義幸, 郭 洪閣：精密工学会誌, 76 巻, 12 号, (2010), 1393.
- 7) M. Tokita：Mater. Sci. Forum, Vol. 423-425, (2003), 39.
- 8) Z.Z. Fang and O.O. Eso：Scripta Materialia, Vol. 52, (2005), 785.
- 9) 黒田聖治, 渡邊 誠：高温学会誌, 36 巻, 6 号, (2010), 254.
- 10) 田村武夫, 大久保 努：精密工学会誌, 66 巻, 11 号, (2000), 1797.
- 11) A.S. Kurllov and A.I. Gusev：Inorganic Materials, Vol. 42, No. 2, (2006), 121.
- 12) C.M. Fernandes and A.M.R. Senos：Int. J. Refractory Metals and Hard Mater., Vol. 29, (2011), 405.
- 13) T. Akao, Y. Sakurai, T. Onda, K. Uehara, and Z.-C. Chen：Procedia Eng., Vol. 81, (2014), 1939.