



K. Matsuura

# アーク溶融による表面窒化法

## — 工具鋼とチタンへの応用例 —

松浦 清隆\*

### 1. 研究の目的と背景

鍛造ダイス用工具鋼は高温で激しい繰り返し応力を受けるため、その機械的特性に対する要求はきわめて高い。特に、硬度や耐摩耗性は鍛造ダイス用工具鋼の最も重要な性質であり、これらの性質は工具鋼の性能や寿命を決定する因子であると言える。一方、チタンは優れた耐食性や生体親和性を有するので、歯科インプラント材や股関節用の人工骨としてすでに実用されている。しかし、使用年数が増すと摩耗粉により周囲の組織に炎症が発生することがある。そのためチタンの耐摩耗性の向上が求められている。本研究では、鍛造用ダイス鋼やチタンの表面硬度を改善するための簡便な方法を提案し、これによる改善の可能性について調査した。

### 2. 実験方法

本研究で用いた工具鋼およびチタンの化学組成は、Fe-0.4wt%C-1.5wt%Si-1.5wt%Mn-3.0wt%Cr-2.0wt%Mo-1.0wt%V および 99.9wt%Ti であった。前者は直径 300mm の圧延丸棒から 30mm×30mm×20mm の直方体試料を、後者は市販の冷延板から 10mm×10mm×1mm の小片を、それぞれ切り出して、被覆の基材とした。

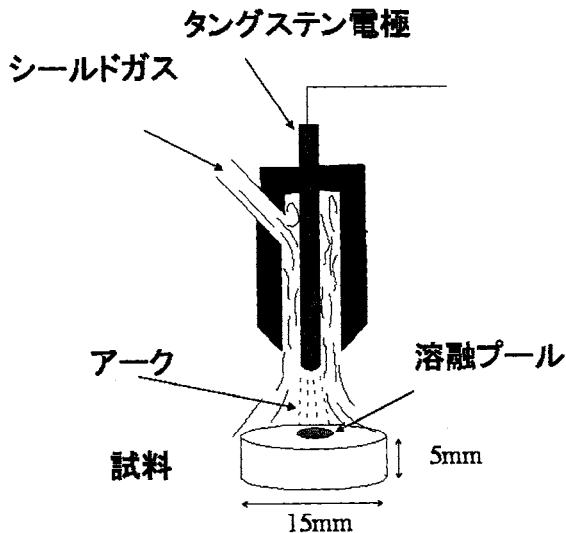


図1 アーク放電による表面溶融法の模式図

工具鋼の場合は、図1のようにタングステン電極を用いてアーク放電し、工具鋼の表面を局部的に浅く溶融した。アーク電圧は 200V、アーク電流は 50A、放電時間は 1s および 10s の 2 種類とした。電極と試料表面の間隔は 10mm とした。アーク放電中の時間および放電前後の各

10s の間、高純度窒素をシールドガスとして 20l/min の流量で溶融部に吹き付けた。このようにして、溶融部に窒素で合金化することにより工具鋼の表面を硬化することを試みた。比較のために、同条件でアルゴンガスをシールドガスとして表面をアーク溶融した。

一方チタンの場合には、著者らが独自に開発した 3D Micro Welder と称する装置を用いた。この装置は、窒素雰囲気下において低電流のパルスアーク放電を行い、試料表面から深さがマイクロメートルオーダーである薄い部分のみを溶融処理する機能を備え、また電極位置を 3 次元空間で自動制御する機能を備えている。

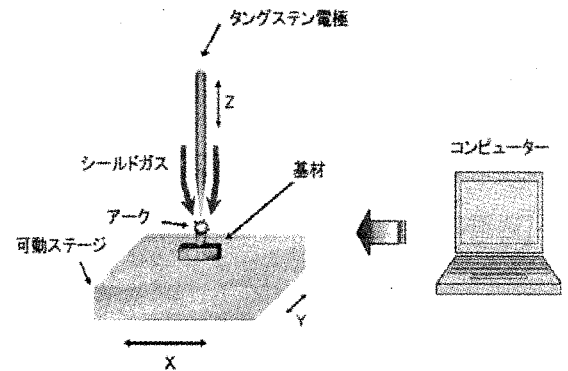


図2 3D Micro Welder の概略図

図2に本装置の概略図を示す。本装置の電圧は 200V で、コンピュータ制御により放電電流を 1~30A、放電時間を 0.5~180ms に設定できる。そして、上記放電時間内において、放電電流を高電流と低電流の間で繰り返すパルス電流が使用できる。周波数は 1~500Hz に設定できる。1 放電当たりのパルスの最大繰り返し回数は 99 回であり、高電流の取りうる範囲は 1~30A、一方、低電流の取りうる範囲は高電流の 50~99% である。このように放電条件を低電流および短時間にするにより、刃部のような鋭角な先端部の溶融を微小範囲に限定させることができる。なお、放電前に 0.3~3.0ms のプレガスおよび放電後に 0.3~9.9ms のアフターガスを流すことにより、それぞれアークの安定化および加熱部の酸化防止を行えるようにした。

また、アーク放電のトーチ部は上下 (z) 方向に、およびワークステージは縦横 (x y) 方向に、それぞれモーターにより可動する。それぞれのモーターの稼動をコンピュータ制御し、その際 CAD/CAM プログラムファイルを使用して放電位置を自由制御することができる。具体的には (x y z) 座標と時間のデータをあらかじめ入力しておき、任意のときに実行して上記モーターを稼動させる。従って、アーク放電条件のコンピュータ制御と

組み合わせることにより、放電位置、その移動速度、放電電流、放電時間が自由制御できる。

通常、金属表面にアーク放電を施すと、深さ数 mm まで溶融する。本装置ではパルスアークを放電するために、この溶融深さを  $10\sim 100\mu\text{m}$  程度まで小さくすることができる。こうして得られた微小な溶融池に窒素ガスを吹きつけ、そこに金属の窒化物を形成させ、硬質の表面を得ることを試みた。

工具鋼およびチタンのいずれの場合においても、アークによる溶融部およびその近傍の未溶融部に存在する物質の同定をするために X 線回折(XRD)分析を行った。また、上記部分の化学成分の濃度を測定するため、溶融部と未溶融部の間の界面を直角に横切る直線上で X 線微小部分分析 (EPMA) を行った。さらに、溶融部から未溶融部にかけての硬度分布を調査するために、界面を直角に横切る直線上でビッカース硬度を測定した。このとき、加重を  $0.5\text{kg}$ 、負荷時間を  $30\text{s}$  とした。

工具鋼の場合、アーク溶融後の冷却時の焼入れ効果による硬度上昇を除去して窒化のみによる硬化分を調査する目的で、表面溶融処理した試料を焼鈍した。このときの条件は、大気中において  $1.7^\circ\text{C}/\text{s}$  の速度で  $850^\circ\text{C}$  にまで加熱して  $120\text{s}$  の間保持し、その後  $1.3^\circ\text{C}/\text{s}$  の速度で冷却した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 工具鋼の表面改質

##### 3.1.1 金属組織

窒素ガス雰囲気中で表面溶融処理した試料の断面をエッチングして目視により観察すると、溶融部と未溶融部で明らかにコントラストが異なり、溶融部に近い未溶融部とそこから離れた未溶融部の間でもコントラストの違いが観察された。

上記試料のエッチングした断面を光学顕微鏡により観察結果を図 3 に示した。図 3 (a)には溶融部の組織を、図 3 (b)には溶融部直下の未溶融部の組織を、図 3 (c)には溶融部から遠く離れた工具鋼の組織を、それぞれ示した。図 3 (a)の組織は、図 3 (b)および(c)の組織と比べて粗く、直径約  $20\mu\text{m}$  のセル状デンドライトが認められるので、この部分では明らかに溶融してから再凝固したものと判断できる。図 3 (b)では直径  $20\sim 30\mu\text{m}$  の結晶粒で構成される組織が観察される。一方、図 3 (c)の工具鋼内部における結晶粒径は約  $5\mu\text{m}$  と小さい。それゆえ、図 3 (b)の部分では溶融はしなかったものの溶融部からの熱伝導により高温に加熱され、結晶粒成長が起こったものと判断される。

##### 3.1.2 化学成分

XRD 分析の結果  $\alpha\text{Fe}$  と  $\text{Fe}_3\text{C}$  が検出されたが、これは本工具鋼本来の構成物質であり、今回の表面溶融により新たに生成したものではない。しかし、EPMA 分析の結果、窒素ガス雰囲気中で  $10\text{s}$  間のアーク放電を施した試料の溶融部には濃度約  $0.15\text{mol}\%$  の窒素が検出された。未溶融部における窒素濃度は  $0.05\text{mol}\%$  程度であったので、窒素雰囲気での表面溶融により、工具鋼が窒化されることが判明した。ただし、前述のように窒化物は検出されなかったため、窒素は鉄中に固溶したか、あるいは窒化物の

形成があってもきわめて微量であると推察される。

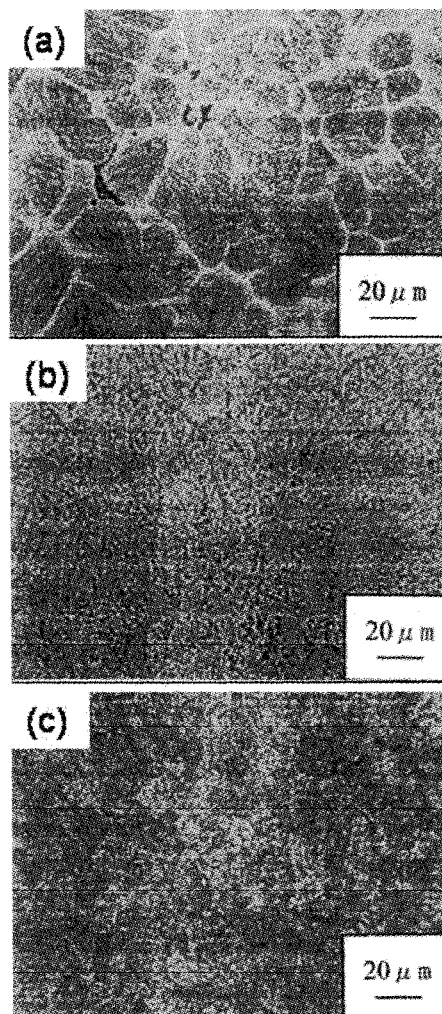


図 3 窒素ガス雰囲気中で  $10\text{s}$  間表面溶融した工具鋼試料の微細組織。(a) 溶融部、(b)溶融部直下の未溶融部、(c)溶融部から遠く離れた部分

##### 3.1.3 ビッカース硬度

図 4 に試料断面における硬度分布を示した。表面溶融の雰囲気として窒素の他にアルゴンも用いたので、両方の結果を併せて示した。また、アーク放電時間については  $1\text{s}$  と  $10\text{s}$  の両方の結果を併せて示した。いずれの場合も、表面に近い部分で硬度が高くなった。溶融部から遠く離れた工具鋼の内部におけるビッカース硬度は約  $200$  であるのに対し、表面近傍では最高約  $780$  にも達した。硬化深さは、アーク放電時間が長いと深くなった。これは、溶融部の深さがアーク放電時間とともに増加するため、および窒素による合金化がより進むためであると推察される。一方、表面近傍の硬度は、アーク放電時間が長いと低くなった。これは、アーク放電終了後において溶融部が冷却される速度の違いにより理解される。すなわち、アーク放電時間が長いときは工具鋼試料全体が加熱されるので放電終了後の冷却は比較的遅いが、これに対して放電時間が短いときには試料の加熱は表面近傍に限定され試料の大部分の温度は低いので放電後の冷却は速い。そのために、放電時間が短いときには溶融部に焼

き入れ硬化が現れたものと理解される。

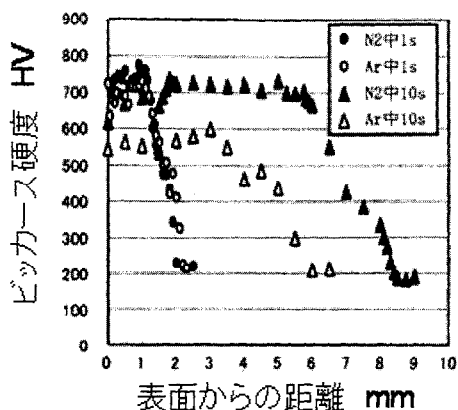


図4 表面溶融した工具鋼試料の断面における硬度分布

図4においては、アルゴン雰囲気中で表面溶融した場合にも表面近傍の硬化があることが示されている。すなわち、窒素ガス雰囲気中で表面溶融した試料よりは硬度が低いものの、放電時間1sのときには最高720まで、放電時間10sのときには最高600まで、それぞれ表面近傍でビッカース硬度が高くなっている。アルゴンガス雰囲気での硬化の原因として、溶融後の冷却時における焼き入れ硬化が推測される。それゆえ、焼き入れ硬化の影響を除くために、焼鈍した。

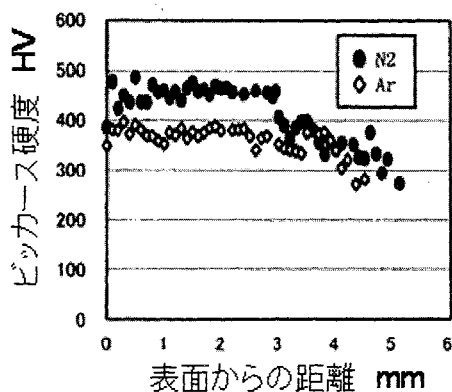


図5 表面溶融後に焼鈍した工具鋼試料の断面における硬度分布 アーク放電時間：10s

焼鈍後の硬度分布を図5に示した。窒素ガス雰囲気中で表面溶融したのもアルゴンガス雰囲気中で表面溶融したのも、いずれも焼鈍により硬度が低下したが、両者の硬度差は歴然とあった。これは、窒素ガス雰囲気中で表面溶融することにより窒化による硬化があったことを明確に示すものである。

以上のように、アークを用いた表面溶融により工具鋼が窒化され硬化することがわかった。この方法は、工具鋼の性質を向上させるだけでなく、表面が磨耗した使用後の工具鋼を修復したり、また再利用したりするための方法になりうるものと考えられる。

### 3.2 チタンの表面改質

#### 3.2.1 被覆層における組織観察、相の同定、濃度分析および硬度測定

電流値を12A、放電時間を91msという条件で放電したところ、試料表面に黄金色を呈した放電痕が認められた。この放電痕は直径約0.9mmの円状に形成していた。電流値を大きくするに従い、放電痕の直径も増加し、24Aの時は1.4mmになった。次に、この放電痕が試料表面が溶融して形成したものであるか否かを調査するため、表面に対して直角な縦断面上の微細組織を観察した。

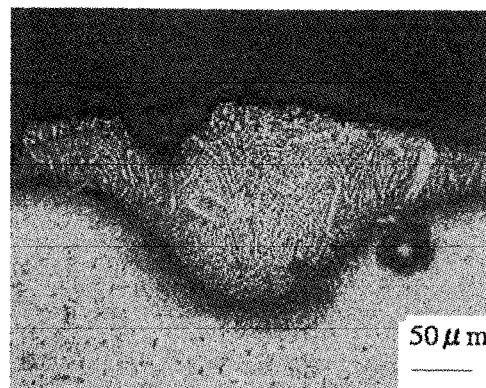


図6 放電部の断面組織 電流12A、時間91ms

図6は電流値12A、放電時間91msの条件で処理した試料の表面に対して直角な断面上の組織である。紙面内の上から下に向けてアーク放電した。図に示すようにデンドライト組織が観察できたことから、この領域は一度溶融したと判断できる。デンドライトは表面から溶融部底部に向かって直線状に成長していた。この溶融部の形状は最大深さ約140μmの半球状であった。この溶融部の最大深さは電流値の増加とともに増加し、6Aでは約90μm、24Aでは約200μmであった。

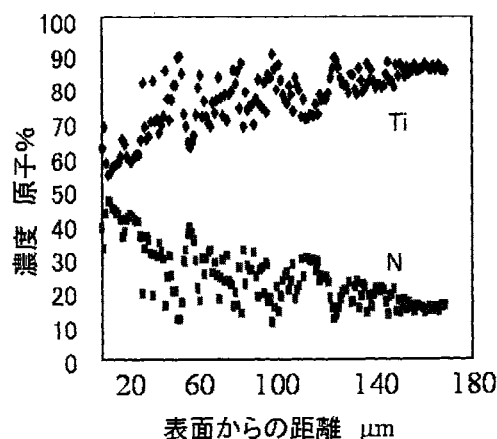


図7 放電部の元素濃度分布 電流12A、時間91ms

図7は、図6の被覆層の深さ方向に対してEPMAによる濃度分析を行った結果である。この結果から、試料内部から表面に向かって窒素濃度が傾斜的に増加していることがわかった。

最表面付近では Ti と N の原子比は約 1 : 1 であった。また、最表面付近に対して行った XRD 分析の結果、TiN が検出された。これらのことから最表面付近では TiN が生成したことが明らかになった。窒素濃度は表面から離れるに従い低下し、12A、91ms という低電流、短時間にも関わらず、窒素は約 140 $\mu$ m の深さまで侵入したことがわかった。

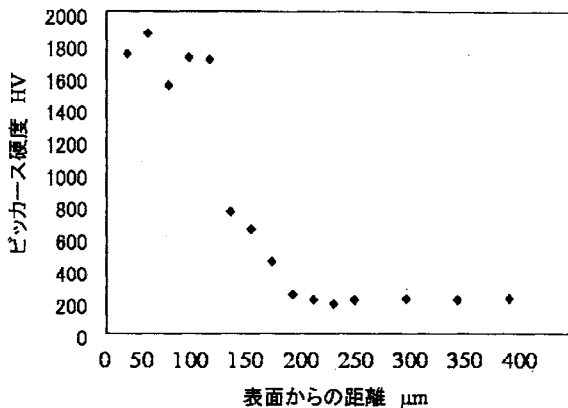


図 8 放電部の硬度分布 電流 12A、時間 91ms

図 8 にビッカース硬度試験の結果を示す。試験位置は図 7 の EPMA 分析とほぼ同じである。窒素濃度と同様に、硬度も深さ方向に対して傾斜が確認された。最表面付近におけるビッカース硬度は約 1800 であった。これは従来の TIG 溶接機を用いた際の表面付近の硬度<sup>1)</sup>と同程度である。この硬化の原因は TiN が形成したためであると考えられる。そして、深さ方向に進むと硬度は下がり、溶融部底部付近において硬度はほぼ未処理試料と同じく約 200 の硬度になった。TiN が形成した領域の直下でも硬化しているが、この原因はチタン中に、窒素が固溶したためであると考えられる。以上より、約 100 $\mu$ m 厚さの硬化層を形成できることがわかった。

### 3.2.2 直線状被覆

次に、一点放電を円盤状チタン試料の上底面において連続につなぐことで、直線状に被覆することを試みた。図 9 (a) は電流値 24A、放電位置間隔 1mm、電極-試料間距離 2mm の条件下で放電した際の縦断面上における組織写真である。試料表面が横に連続した被覆層に覆われていることが確認できる。しかし、溶融部の厚さが場所により異なり、薄い部分では数十 $\mu$ m、厚い部分では約百数十 $\mu$ m と均一ではなかった。このことは、表面の耐磨耗性にむらが残ることを意味するので、不都合である。被覆層の厚さに及ぼす重要な因子として放電位置間隔が考えられる。すなわち、放電位置間隔が大きいと、被覆点密度が疎になり、溶融部の厚さが不均一になる。

図 9 では、いずれの条件も電流値は 24A であり、電極-試料間距離は 2mm と一定であるが、放電位置間隔は (a)1mm、(b)0.5mm、(c)0.2mm と変化させた。放電位置間隔が 1mm の時、被覆層の厚さは上述のように不均一であった。放電位置間隔を 0.5mm と短くした時、均一な領域が増えたが、まだ不均一な領域が広がっていた(図 9 (b))。そして、さらに放電位置間隔を小さくし 0.2mm とした時、ほぼ均一な厚さの被覆層が得られた(図 9 (c))。よって、適

切な放電位置間隔を設定することにより均一厚さの被覆層が得られることがわかった。

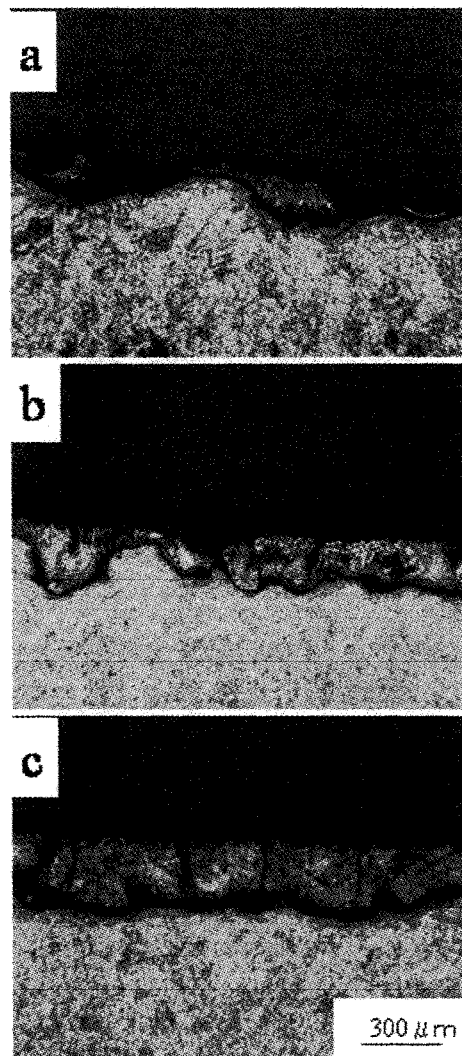


図 9 放電部の微細組織に及ぼす電極-基材表面間の距離の影響 (a) 1mm、(b) 0.5mm、(c) 0.2mm

また、電極-試料間距離を変化させた結果、電極-試料間距離を小さくすることにより均一な被覆層が得られた。電流値を 10A、放電位置間隔を 0.1mm に固定し、電極-試料間距離を 2mm および 0.4mm に変化させて実験した。電極-試料間が 2mm の場合では被覆層の厚さが不均一であった。これは、放電の際に非常に薄い酸化物が試料表面を覆うために、電極-試料間距離が大きいときアーク着地位置が安定しないからであると考えられる。これに対して、電極-試料間が 0.4mm の場合では均一な厚さの被覆層が形成した。この条件下でも表面は酸化物で覆われていたが、電極-試料間距離が小さいためにアーク着地位置が安定したのではないかと考えられる。以上から、適切に電極-試料間距離を設定することで均一な被覆層を形成することが可能であることがわかった。

## 4. まとめ

- (1) 窒素ガスをシールドガスとして工具鋼表面を短時間アーク溶融すると、溶融部に窒素が固溶して硬化した。
- (2) 3D Micro Welder を用いて純チタン試料表面に対し窒素ガス中でアーク放電をすると、
  - (a) 放電時に試料表面が溶融して雰囲気中の窒素と合金化し、厚さ約 90~200  $\mu\text{m}$  の窒化物層が形成した。
  - (b) 試料最表面付近に TiN 層が形成し、その直下に TiN+ $\alpha$ -Ti 共存層が形成した。そして、試料表面から内部に向かって窒素濃度は低下した。
  - (c) 表面付近の硬度は著しく上昇し、最表面の TiN 層ではビッカース硬度で約 1800 であった。
  - (d) スポット被覆を連続することにより、試料表面に対して幅約 1mm、深さ約 130~260  $\mu\text{m}$  の直線状に均一な厚さの被覆層を得ることに成功した。

参考文献

- 1) 有田大,松浦清隆,工藤昌行: 2002 年度傾斜機能材料論

- 文集,2002,37
- 2) K.Matuura, M.Kudoh : Acta Materialia 50 (2002) 2693-2700
  - 3) 横尾尚志,三田常夫,渡辺 潔:溶接入門シリーズ7ティグ溶接入門,104