

M. Yoshida

## 液中放電を用いた 金属表面の局所硬化技術の開発

吉田 昌史\*

### 1. まえがき

現在、地球環境問題への関心の高まりを背景として、従来のガソリン車に代わり、ハイブリッド車 (HV)、電気自動車 (EV)、および燃料電池車 (FCV) などの環境対応車の普及が進められている。これらの車両は、走行時における二酸化炭素排出量の削減に寄与する一方で、搭載される大容量電池や高圧水素タンクなどの重量物により、車体重量の増加は避けられない。また、近年急速に発展している自動運転技術の実用化に向けては、多数のセンサ、カメラ、レーダー、LiDAR など、多様な電気・電子部品の搭載が求められている。これにともない、電子機器や配線系統の増加による車体重量の上昇は避けがたく、今後もこの傾向は一層強まると考えられる。一方で、自動車の燃費向上は、環境規制の強化および航続距離確保の観点から、依然として重要な開発課題と考えられる。車両の燃費性能は、空力特性や駆動効率など多くの要素に依存するが、その中でも車体重量の低減が最も直接的かつ有効な手段の一つと考えられる。このため、車体構造の最適化や軽量素材の適用拡大、製造プロセスの改良など、総合的な軽量化技術の確立が必要と考えられる。

軽量化を実現するための素材として、高張力鋼板 (ハイテン材) やアルミニウム合金の利用が進められている<sup>1,2)</sup>。高張力鋼板の適用においては、成形時に金型へかかる負荷が高くなってきていることから、型寿命の大幅な向上が望まれている<sup>3)</sup>。塑性加工用の金型と基材との接触部には繰り返しの荷重が加えられるため、耐摩耗性を向上させる必要がある。これらの特性を引き出すために、焼入れ焼戻し処理やプラズマ処理による硬質皮膜の生成などの表面硬化が行われている<sup>6-8)</sup>。焼入れ焼戻し処理は、高温で処理を行うことから、ひずみが大きく処理品寸法の緻密な制御を行うことは困難であると考えられる。一方、PVD法 (物理的蒸着法) による成膜法は高温焼戻し温度以下である 500°C 以下で処理できるため、金型の熱変形が小さい。そのため、成膜後の金型寸法の修正等が不要であるという利点があるが、皮膜は被加工材と十分な密着力が得られにくく、耐久性に乏しいという問題がある。以上のように、熱変形の抑制と高い耐久性を両立させることができる金型の表面硬化法の開発が望まれる。金型の熱変形を大幅に低減させる方法の一つとして、局所硬化処理の適用が考えら

れる。金型全体を加熱・急冷するのではなく、部分的に負荷がかかる箇所のみを硬化させることが可能となれば、熱変形の大幅な低減が実現する。

アルミニウム合金においては、鉄鋼と比較すると硬さが低く、耐摩耗性に劣ることが知られている。このため摩耗が少なく、高い精度の維持が要求される摺動部品などに、アルミニウムを使用することは一般に困難である。とくに摺動や衝撃が集中する特定箇所では局所的な摩耗が生じやすく、部品全体を硬化させるだけでは十分な耐久性を確保できない。したがって、アルミニウムを用いて摺動部品を製作する際には、必要な部分にのみ局所的な硬化処理を施し、摺動部に硬質皮膜を生成させることが重要である。これまでにアルマイトなどの陽極酸化処理、溶射、プラズマ電解酸化、複合処理などの表面硬化法が検討されてきたが<sup>9)</sup>、摺動条件の過酷化にともない、更なる耐摩耗性および局所的硬化技術の高度化が求められている。しかし、未だにアルミニウムの耐摩耗性を十分に克服し、必要部位にのみ高硬度皮膜を形成できる表面硬化処理法は開発されていない。

局所的に硬化層を生成できる技術の開発が可能となれば、低熱変形・高耐久性を有する金型や摺動部品が実現可能となり、車体軽量化に貢献することができると考えられる。これに応える一つの方法として、放電加工技術を応用する方法が考えられる。そこで、本研究では液中で放電を発生させ、その衝撃により表面のコンタミネーションや酸化膜を除去するとともに、加工液中の成分を材料内部に侵入させ、工具鋼やアルミニウムを局所的に硬化させる新しい表面改質法について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置の概要

本研究で使用した表面改質装置の概略を図 1 に示す。この装置は電極、直流安定化電源、ファンクションジェネレーター、加工槽で構成されている。電極には、陽極として直径 5 mm の炭素棒を、陰極として基材を用いた。電極間に所定の電圧を印加し、炭素と基材の間で放電を発生させた。図 1 に示すように、ファンクションジェネレーターでトランジスタを駆動させ、放電をパルス化した。パルス条件は周波数 1 kHz、デューティー比 0.5 とし、液体窒素中

\* 大同大学 教授

で所定の時間放電を維持させた。

表面処理方法は、最初に陽極を基材から数十 mm 離れた状態で、所定の電圧に設定する。その後、Y 方向モーターを作動させた。放電が起こる極間距離まで陽極を Z 軸ステージで移動し、放電を発生させた。所定の処理時間後、電源を切り、Y 方向モーターを停止した。基材を基材固定台ごと取り出した後、冷水で常温に戻し、ブロワーで水分を除去した。

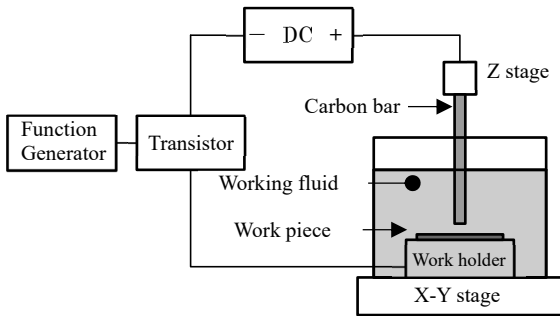


図1 表面改質装置の概略

## 2.2 基材

基材には板厚 5 mm の SKD61 を用いた。基材は焼入れ・焼戻し処理を施した。熱処理後のビッカース硬さは 490 HV0.01 であった。熱処理した基材は耐水研磨紙およびアルミナ懸濁液を用いて研磨することにより、鏡面 ( $Ra = 0.014 \mu\text{m}$ ) に仕上げた。アルミニウムは、板厚 1 mm の純アルミニウムを用い、前処理は行わなかった。

## 3. 実験結果

### 3.1 放電処理後の工具鋼の断面組織と分析結果

SKD61 に対して無負荷電圧 200 V として液体窒素中で放電処理を 2 時間行った後の表面および断面組織の観察結果を図 2 と図 3 にそれぞれ示している。放電処理後の基材表面には放電痕が生じ、粗化していることが図 2 で確認された。また、表層に母材とは異なる層が形成されていることが図 3 の結果から観察された。なお、放電により基材表面が大きく除去されたような痕跡は見られなかった。基材表層の改質層に対して電子プローブマイクロアナライザ

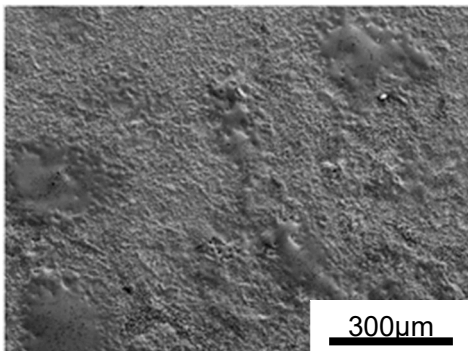


図2 放電処理後の基材表面

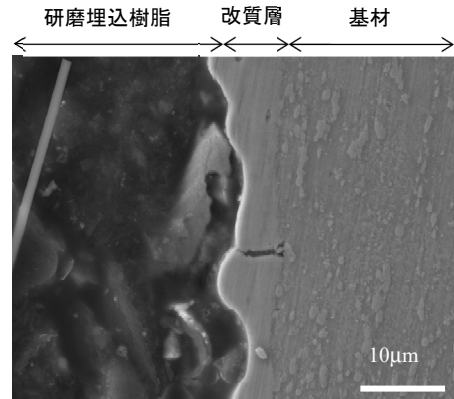


図3 放電処理後の基材断面

(EPMA) を用いて元素分布を調査した結果を図 4 に示す。表層から数  $\mu\text{m}$  の深さで窒素濃度が増加しており、液体窒素中放電により SKD61 表層に対して窒素浸入ができることが分かった。一般に放電加工では加工後に、母材とは異なる層が生成されることが広く知られている。この層は、母材が熔融し再凝固したものであり、再凝固後は引張残留応力が働いていると考えられている<sup>10)</sup>。図 3 に示す改質層内にクラックが確認できたことから、改質層は放電により熔融し再凝固したものと考えられる。さらに、窒素浸入は熔融し再凝固するわずかな時間で起こったものと考えられる。

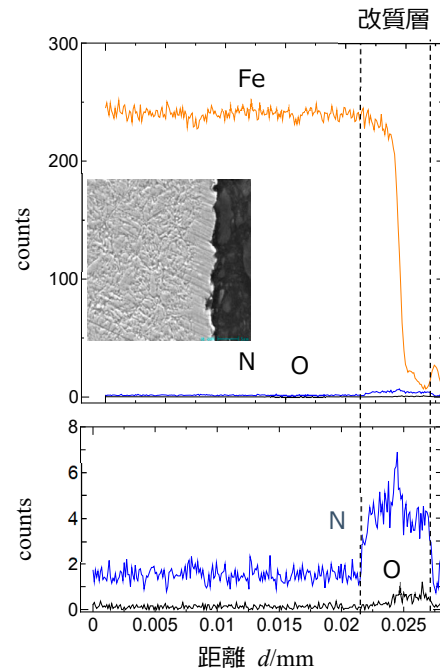


図4 SKD61 の放電処理後の元素分布

図 4 の結果から SKD61 表層に窒素の侵入が認められたが、この層が拡散層であるのか、化合物層であるのかはわからない。このため、X 線回折を用いて改質層の構成相を調べた。図 5 は X 線回折の結果である。母材の  $\alpha\text{-Fe}$  が検

出され、この他に、 $\text{FeN}_{0.076}$ の生成が認められた。慣用の窒化法であるガス窒化法やイオン窒化法では、 $\epsilon$ 相 ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) や $\gamma'$ 相 ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) の窒化物が生成される。液体窒素中放電で生成される相は、これまで報告されている $\epsilon$ 相や $\gamma'$ 相とは異なる相が生成されることが分かった。低温の液体を使用したことにより  $\text{FeN}_{0.076}$  という窒化物が生成された可能性はあるが、現段階では生成機構についての詳細を説明することはできない。 $\text{FeN}_{0.076}$ の生成を確認したという報告はあるが<sup>11)</sup>、図5で得られたピークは1つのみである。本結果のみから  $\text{FeN}_{0.076}$  の生成を現段階で結論づけることは困難であり、生成物の詳細解析については今後の検討課題とする。

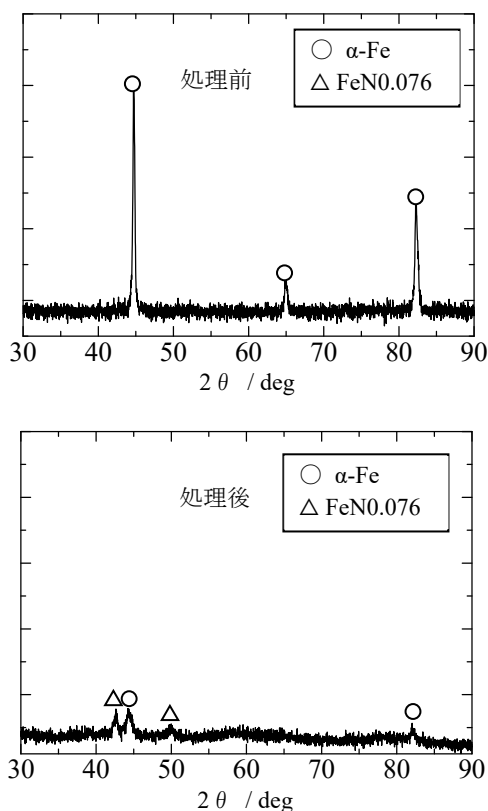


図5 放電処理前後の基材表面のX線回折結果

### 3.2 加工液の影響

図6は放電処理前後の基材断面を観察した結果である。加工液に液体窒素を用いた場合、断面形状は放電処理前とほとんど変化しなかった。一方、放電加工油を用いて処理した場合には、基材除去が確認された。液体窒素と加工油では粘性が大きく異なる。加工液の粘性が高いほど放電衝撃が強くなり、基材除去が進行しやすくなると考えられる。液体窒素は液体であるものの粘性は比較的lowく、除去加工は進行しにくかったと考えられる。これらの結果から、同一の放電加工機を用い、加工液を変更することにより、加工油を用いた除去加工および液体窒素を用いた窒素侵入による窒化の実現が可能であると考えられる。

加工液に液体窒素および尿素水を用い、電圧200V、処

理時間1hで放電処理を行った後の断面硬さ分布を測定した結果を図7に示す。液体窒素を用いた場合、表層部の硬さは約700HVまで上昇した。一方、尿素水を用いた場合、最表層の硬さは最も低く、約220HV0.01であった。材料深部に向かうにつれて硬さは増加した。放電加工で発生する火花の温度は瞬間的であるが数千度に達するとされる。

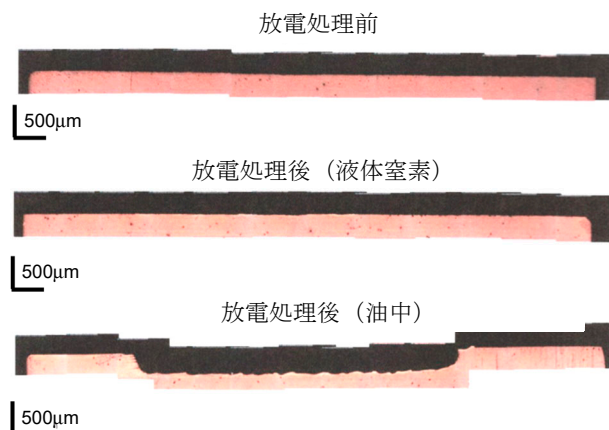


図6 放電処理前後の基材断面観察

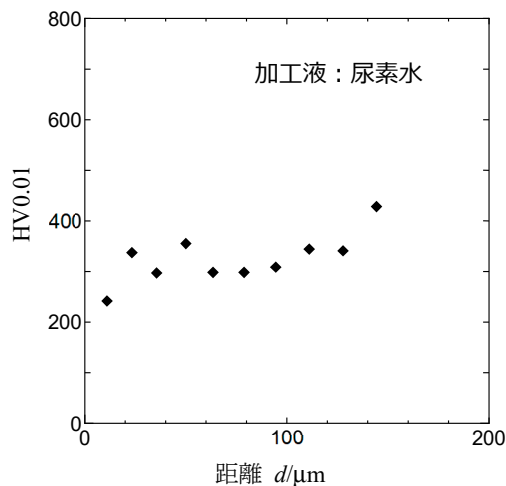
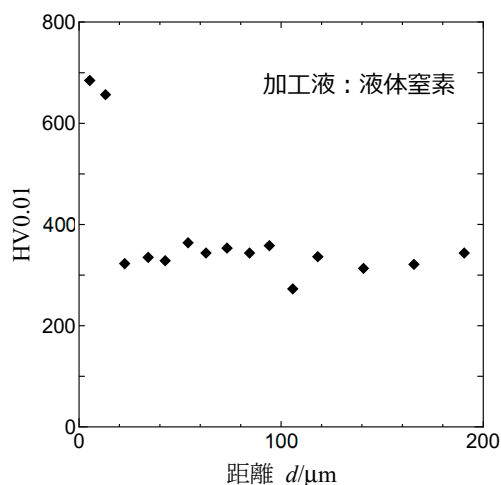


図7 硬さ分布

加工時の熱により被加工材の温度が上昇し、材料軟化が生じたと考えられる。また、尿素水は導電率が高いため、通電によって加工液温度が上昇し、冷却効果が低下したと考えられる。一方、液体窒素を加工液として用いた場合、放電熱の影響はほとんど認められなかった。放電時には表層温度が急激に上昇すると考えられるが、加工中に被加工材表層の温度を測定したところ、上昇は約 5 °C であった<sup>12)</sup>。液体窒素中での加工では加工熱の影響がほとんどないため、被加工材の軟化は生じなかったといえる。液体窒素中での放電加工においては、加工前の基材強度を維持したまま、表面硬化層を形成できることが示された。

### 3.3 液体窒素放電における活性種

放電による発光から活性種を明らかにするため、発光分光計測を行った。図 8 は炭素棒同士で液体窒素中放電を起こしたときの分光測定の結果であり、主に  $N_2^+$  由来の発光が確認された。図 9 は炭素棒電極と SKD61 の間で液体窒素中放電を行ったときの発光スペクトルである。放電時には窒素に加えて Fe と考えられる発光も観測された。液体窒素は放電によって  $N_2^+$  とイオン化され、これにより SKD61 への窒素侵入が容易になったものと考えられる。また、Fe 由来の発光も認められていることから、放電時

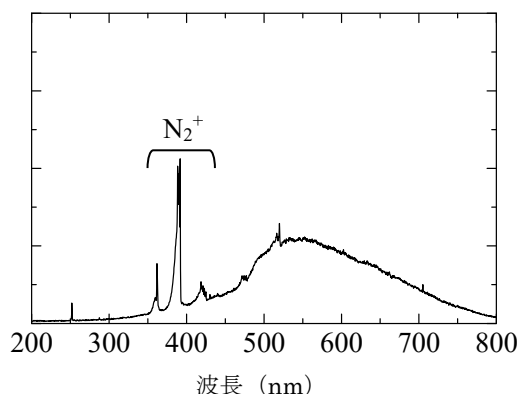


図 8 炭素棒電極同士における液体窒素中放電の発光分光測定

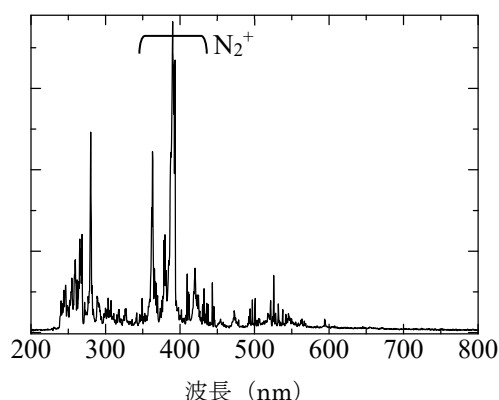


図 9 炭素棒電極と SKD61 基材間における液体窒素中放電の発光分光測定

には SKD61 表層で溶融および蒸発が生じていた可能性が高いと推察される。

### 3.4 放電処理後のアルミニウムの断面組織と表面分析結果

非鉄金属であるアルミニウム (Al) に対して、炭素電極を用いた放電処理を行った。図 10 は、放電後の基材を切断して断面を電子顕微鏡で観察した結果であり、Al 基材表層に厚さ約 10  $\mu\text{m}$  の改質層が形成されていることが確認できる。図 11 に示す放電処理後表面の X 線回折結果からは窒化アルミニウム (AlN) の生成が認められた。また、EPMA による元素分布測定でも改質層中に窒素が検出された。このことから、図 10 で観察された改質層は主として AlN で構成されていると考えられる。さらに、改質層のピッカース硬さを測定したところ、その硬さは 1000 HV0.01 以上を示した。AlN に加えて AlON および  $Al_4C_3$  の生成も確認された。AlON については、液体窒素中に微量に含まれる酸素が反応に寄与した結果と推察される。一方、 $Al_4C_3$  は炭素電極と Al 基材との反応によって生成したものと考えられる。これらの生成物が改質層の諸特性にどのような影響を及ぼすかについては未解明であり、今後の検討課題である。

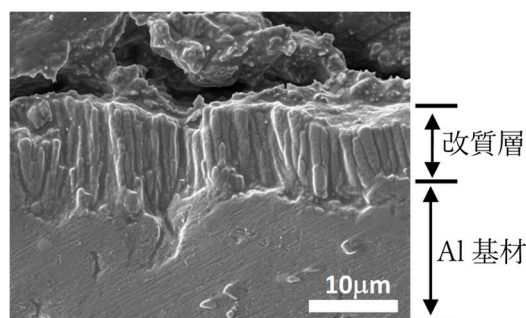


図 10 純アルミニウムの放電処理後の断面組織

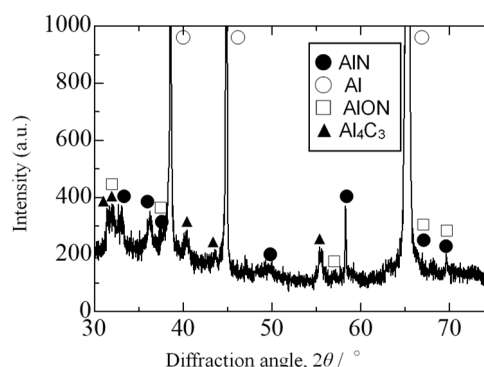


図 11 X 線回折結果

図 10 の AlN 層は柱状組織であることがわかる。一般に放電加工では、加工後に母材とは異なる層が生成され、熱貫流方向に成長する柱状組織が得られる。この変質層は、母材が溶融し再凝固したものである。炭素電極を用いて放電により生成した AlN は溶融再凝固層と考えられる。

液体窒素以外の溶液でも AlN が形成されるかどうかは不明である。そこで、反応液に窒素を含む溶液を用いて AlN が形成されるかどうか確認した。反応液には、尿素水（蒸留水 1L 中に 200 mg の尿素）および、窒素ウルトラファインバブル水をそれぞれ用いて放電を 30 分間行った。尿素を用いた場合は、Al 基材表面には 50  $\mu\text{m}$  以上の皮膜が形成されたが、X 線回折からは AlN の明確なピークは認められなかった。なお、窒素ウルトラファインバブル水を用いたときは、Al 基材が除去され皮膜は形成されなかった。現在のところ、鉄鋼材料、アルミニウムともに液体窒素以外での反応溶液を用いて窒化物を形成することはできていない。

液体窒素のみで窒化物が形成された理由を明らかにするため、尿素水中での放電における発光分光測定を行った。図 12 に示すように、200 g/L の尿素水では、アルミニウム由来の発光に加え、わずかに  $\text{N}_2^+$  の発光が確認された。一方、図 9 に示すように液体窒素中の放電では、 $\text{N}_2^+$  が主な発光スペクトルとして観測されている。尿素水中でも  $\text{N}_2^+$  は生成されることから、材料内部への窒素侵入は可能であると考えられる。さらに、1000 g/L の尿素水の発光スペクトル（図 12 下図）では、尿素濃度の増加にともない  $\text{N}_2^+$  の発光強度が高くなることが確認された。しかし、濃度を増加させた場合でも窒化物の生成は認められなかった。これは、放電によって  $\text{N}_2^+$  が生成されても、放電衝撃により基材表面の除去が主に進行すると、生成した窒化

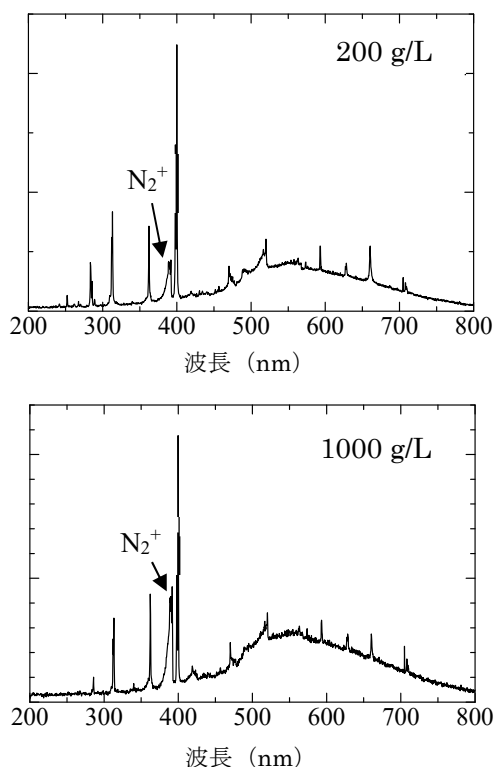


図 12 炭素棒電極と Al 基材間における尿素水中放電の発光分光測定

物が加工液中に飛散してしまったと考えられる。なお、窒素ウルトラファインバブルを用いた場合の発光分光測定では、 $\text{N}_2^+$  の発光は観測されなかった。液体窒素中放電で窒化物の形成は、多量に制裁された  $\text{N}_2^+$  の存在と、放電により熔融した領域がその場で急速に再凝固する過程に起因すると考えられる。

### 3.5 窒化層形成機構

図 10 の結果から、炭素電極で形成された AlN の組織は柱状晶であり、熔融再凝固層であった。放電加工の際、放電点では約 10<sup>4</sup> K に達する高温プラズマが発生し、反応液の急速な蒸発や解離反応が生じるとされている。加工液に液体窒素を用いた場合も同様の現象が生じ、放電点での局所的な超高温状態と瞬間的な液体窒素のガス化・解離反応が窒化反応を促進したと考えられる。図 8 に示すように、液体窒素中放電での主な発光は  $\text{N}_2^+$  であり、基材由来の発光も観測されている。さらに図 13 に示すように、放電により基材表面が熔融すると同時に、液体窒素中の窒素が乖離して  $\text{N}_2^+$  が生成される。放電によって基材表面に残った熔融 Al や Fe が  $\text{N}_2^+$  と反応することで窒化物が形成され、その場で凝固して柱状晶のアルミニウムや鉄の窒化物層が得られたものと考えられる。

今後は、電極間で生じる様々な現象をより詳細に解析し、窒化機構の解明と皮膜組織の特性評価を進める予定である。

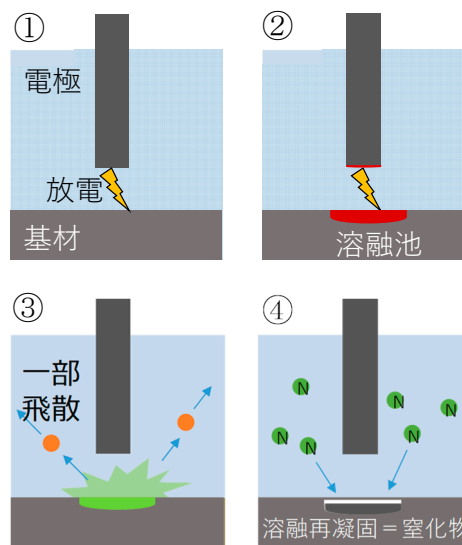


図 13 窒化層形成機構の概略

### 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 斎藤和也：まてりあ, 53-12 (2014), 584.
- 2) 櫻井健夫：軽金属, 72-12 (2022), 713.
- 3) 横井大円・清水敬介・春名靖志：Sanyo Technical Report, 15-1 (2008), 53.
- 4) 藤波泰志・檜原真司・岡崎尚登・大原久典・今井 修：日新電機技報, 57-2 (2012), 32.
- 5) 辻井信博：Sanyo Technical Reort, 7-1 (2000), 65.
- 6) 牧 清二郎：天田財団助成研究成果報告書, 29 (2013), 17.
- 7) 清水禎樹：天田財団助成研究成果報告書, 23 (2010), 199.
- 8) 市來龍大：熱処理, 61-3 (2021), 1.
- 9) B. Jia, R. Ren, H. zhang, T. Man, x. Cui, T. Liu, T. Zhao, Y. Luhvskiy, Z. Nong : coating, 15, 750 (2025) 1.
- 10) 増井清徳, 曾根 匠：精密工学会誌, 57-6 (1991), 945.
- 11) M. Yan, Y. Q. Wu, R. L. Liu, M. Yang: 5-8 (2008) 1777.
- 12) 吉田昌史、岡村貴、山崎誠志、市來龍大、内海能亜：熱処理、60-3 (2020) 89.