

## レーザー照射を利用した鉄鋼材料表面窒化技術の開発

大津直史

(北見工業大学・機器分析センター)

山根美佐雄

(北見工業大学・技術部)

### 1. はじめに

鉄鋼材料の窒化処理は、表面に窒化鉄層を形成することで耐磨耗性を著しく向上出来ることから、金型や機械部品等長寿命化のための表面処理として広く利用されている。窒化処理法としては、アンモニア雰囲気中で加熱する「ガス窒化」やグロー放電を利用した「プラズマ窒化」などが挙げられるが、これらの処理方法は、対象物の表面を均一に処理してしまうため、特定部位のみを選択的に処理出来ない。

近年、窒素雰囲気下で金属材料表面に集光したレーザーを照射すると、その照射部位に窒化物皮膜が形成されることが見出された<sup>1)</sup>。この現象を利用すると、表面のある特定部位のみに硬質皮膜を、選択的に作製することが可能となる。そこで本研究では、照射時に発生するレーザー誘起プラズマの分光計測と照射部位の表面分析を効率的におこなうことで、レーザー照射による表面窒化のメカニズムを明らかにするとともに、このプロセスを最も需要が高い鉄鋼材料に適用する手法を確立することで、本技術を自動車産業分野、生体福祉分野、エネルギー環境分野など様々な分野へと応用可能な新表面処理技術へと発展させることを目指す。

### 2. 研究経過

本研究課題の最終的目標は、窒素雰囲気中レーザー照射によって、鉄鋼材料表面を選択的に窒化する技術を確立することである。平成 22 年度および平成 23 年度の共同研究において、レーザー窒化装置を新規に組み立て、チタン基材の表面処理を試みることで、レーザー窒化に技術に関する基礎データの収集をおこなってきた。窒素雰囲気下において適切な波長および出力でレーザー照射することで、その表面に窒化物層を形成することに成功したが、その膜厚は数十ナノメートル程度の薄いものであり<sup>2)</sup>、実用レベルの窒化物皮膜膜厚である 2 マイクロメートルには、遠く及ばなかった。そこで本年度(平成 24 年度)は、窒素ガスのガス圧、レーザー出力を変化させることで、膜厚が大きい窒化物皮膜を形成することを試みた。

具体的に実施した実験は以下の通りである。

- ① レーザー窒化装置(図 1)に、鏡面研磨した純チタン(10 mm×10 mm×t 1 mm)を封入し、 $6.0 \times 10^{-1}$  Pa まで減圧した後、鏡面研磨した JIS 一種チタンをこの装置に封入し、高純度窒素ガスを純窒素ガス(99.99%)を 25 kPa~100 kPa まで導入した。レーザー照射は、米国 Continuum 社製の Pulsed Nd:YAG レーザー Minilite2 を用いて行い、第二高周波(532 nm)のレーザー光を、レーザーエネルギー 5~25 mJ/pulse、レーザー周波数 10 Hz、レーザーショット数 50 回の条件で、凸レンズで集光した後、ガラス製ビューポートを通じてチャンバー中のチタン基材表面に照射した。
- ② 作製した試料表面の化学状態および深さ方向プロファイルは、X線光電子分光法(XPS; Phi-5000 Versa-probe, Ulvac-Phi)を用いて解析した。



図 1. 自作したレーザー窒化装置

### 3. 研究成果

レーザー窒化処理における窒素ガス圧およびレーザー出力が、表面窒化物層の膜厚に与える影響について詳細に調査した。窒化物層の膜厚は、XPS デプスプロファイル(図 2)から評価し、本研究では、皮膜中における N/Ti 比が 0.5 以下となる深さを、表面窒素化物層の膜厚と定義した。

図 3 は、チャンバー中の窒素ガス圧と形成する窒化物層の膜厚の相関である。窒素ガス圧 50 kPa 以下では、窒化物層の膜厚は 10 nm 程度であるが、ガス圧が 100 kPa すなわち大気圧に近づくに従い、膜厚が急激に増大することがわかる。150 kPa の場合、膜厚は最大となり、その後、ガス圧の上昇に伴い僅かに減

少する。工業的に用いられる窒化物皮膜は 1  $\mu\text{m}$  程度以上である。故に、この結果は、レーザー窒化処理は、窒素ガス圧 100 kPa、すなわち大気圧以上の雰囲気下でおこなうことが必須であり、さらに、ガス圧が 150 kPa 程度のときが、その膜厚が最大となることを示唆する。さらに、実験中、ブレイクダウンの際に生成したレーザー誘起プラズマのプルームは、窒素ガス圧を大気圧付近まで上昇させると、急激に小さくなるのが観察された。すなわち、窒素ガス圧を上昇させることで、プラズマが基材表面に閉じ込められ、そのことにより、チタン表面を効果的に窒化できたと推察される。

次に、レーザー出力と形成する窒化物層の膜厚の相関を示す (図 4)。窒素ガス圧は 150 kPa である。レーザー出力の上昇に伴い、窒化物層の膜厚が増加していくことがわかる。レーザー出力 5 mJ/pulse のときに、窒化物層はほとんど形成されないが、出力が 15 mJ/pulse を超過すると、膜厚は急激に上昇を始める。すなわち、レーザー照射に伴う窒化物形成には、ある閾値が存在し、このエネルギーを超過することが重要であることが示唆される。ところで、レーザー照射に伴う基材への熱エネルギー付与は、レーザー出力にほぼ比例すると考えられる。故に、このような閾値の存在は、窒化物層形成に、ブレイクダウンの際に発生するレーザー誘起プラズマが関与していることを示唆する

#### 4. まとめ

本研究では、汎用的な小型パルス Nd:YAG レーザーを用いて、窒素雰囲気下でチタン基材表面にレーザー照射をおこなうことで、その表面に形成した窒化物層の膜厚をそれぞれ評価した。窒化物層の膜厚は、チャンパー中の窒素ガス圧およびレーザー出力に依存し、第二高調波 (532 nm) を適用した場合は、窒素ガス圧 100 kPa 以上、レーザー出力 15 mJ/pulse 以上の領域に閾値があり、これらの値を超過する条件で処理をおこなうことで、基材表面へのエネルギー付与が効率的におこなわれ、窒化物層の形成が促進されることがわかった。また、このエネルギー付与には、ブレイクダウンに伴い生成するレーザー誘起プラズマが深く関与していることが示唆された。

#### 引用文献

- 1) N. Ohtsu, K. Kodama, K. Kitagawa, K. Wagatsuma; *Applied Surface Science* 256(2010) 4522-4526
- 2) N. Ohtsu, M. Yamane, K. Kodama, K. Wagatsuma; *Applied Surface Science* 257 (2010) 691-695

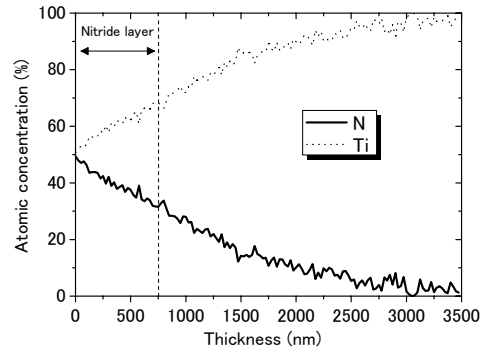


図 2. レーザー照射部位における XPS デプスプロファイル：窒素ガス圧 150 kPa、レーザー出力 25 mJ/pulse、レーザー照射 50shots/1 Hz

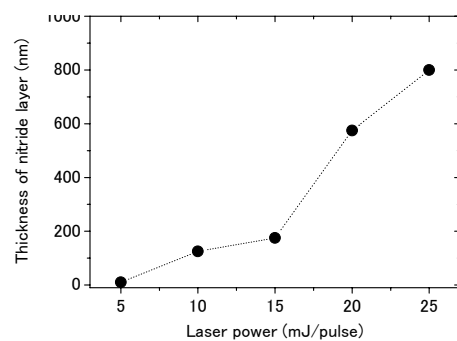


図 3. レーザー出力と窒化物皮膜膜厚の相関：窒素ガス圧 150 kPa、レーザー照射 50shots/1 Hz

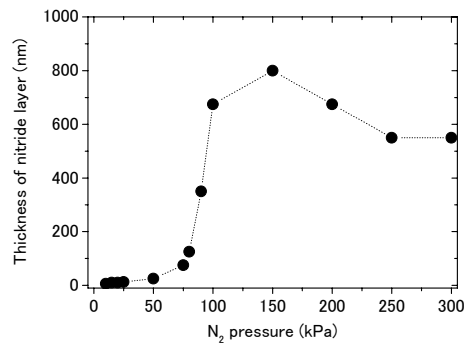


図 4. チャンパー中の窒素ガス圧と窒化物皮膜膜厚の相関：レーザー出力 25 mJ/pulse、レーザー照射 50shots/1 Hz

## 研究課題名 単結晶表面におけるステップ自由エネルギーと線張力

研究代表者名  
信州大学・工学部・鈴木孝臣

研究分担者名  
信州大学大学院・理工学系研究科・高橋慶維子  
信州大学大学院・理工学系研究科・吉田美佳

### 1. はじめに

平衡状態である結晶は、その表面自由エネルギー密度が結晶面の成長した長さに比例することがよく知られている。これはウルフの関係式として100年以上前に理論的に導出された関係である。しかし、結晶成長分野において実験的にこの表面自由エネルギー密度を求めることは困難であると考えられ、その試みはほとんど行われてこなかった。一方、コロイド界面化学分野において固体の表面自由エネルギー密度を液体接触角から求めることは広く行われている。特に、有機物ポリマーの表面自由エネルギー密度に関しては古くから研究が行われ、接着、表面濡れ性の議論がされている。そこで当研究者はこれまでにコロイド界面化学分野での表面自由エネルギー密度測定の手法を初めて結晶表面に応用し、結晶モルフォロジーとの関係について議論してきた。

### 2. 研究経過

これまでに研究の対象としてきた無機酸化物単結晶はアパタイト、ルビー、水晶等である。いずれについても、水、フォルムアミド等の液滴を結晶面上に滴下し、デジタルカメラで撮影することで液滴と結晶面との接触角を測定した。液滴の接触角から、Fowkes 近似および Wu の調和平均式より、表面自由エネルギー密度を算出した。また結晶中心から結晶面までの距離を測定し結晶面の成長距離とした。算出した表面自由エネルギー密度と結晶面の成長距離を比較した結果、ルビー単結晶では比例関係が見られた。これは一見、結晶成長分野の理論でよく知られた Wulff の関係を満たしているかのように見える。しかし、Wulff の関係は理想的な平衡形の結晶においてのみ有効な関係であり、実験で得られるような非平衡な成長形の結晶では本来成立しない関係である。ここで当研究者が求めた表面自由エネルギー密度が理想的な平面の表面自由エネルギー密度ではなく、ステップ自由エネルギーをも含むものと仮定することで実験結果を評価することが可能であると結論付けられた。

### 3. 研究成果

実測の表面自由エネルギー密度に含まれるステップ自由エネルギーを評価する目的で、ルビー単結晶表面の光学顕微鏡観察を行った。光学顕微鏡で目視できる表面の段差の長さを測定し、マクロスコピックなステップ長とした。このマクロスコピックなステップ長と表面自由エネルギー密度と比較し、ほぼ一次の関係であることを確認した。光学顕微鏡で識別できる表面の凹凸は $\mu\text{m}$ レベルであり、原子・分子サイズのミクロスコピックなステップと比べると数千倍のサイズであるが、マクロなステップ長がマイクロなステップ長を反映するものと見なし、微分干渉顕微鏡でのステップ測定が有意義なものであると考えた。ルビーの他にアパタイト、方解石表面を微分干渉顕微鏡で観察し、凹凸の多い表面ほど表面自由エネルギーの値が大きいことが確認された。これまでに光学顕微鏡でマクロなステップ長の見積もりをした場合と同様にマイクロなステップ長の見積もりを行った。定性的にはステップ長の大小関係と表面自由エネルギーとの対応が見られた。

### 4. まとめ

表面自由エネルギー密度と結晶表面でのステップ長との関係より、観測される表面自由エネルギー密度は理想的な平面、すなわちテラス面の表面自由エネルギー密度にステップ自由エネルギーを加えたものであるとの仮定は、ほぼ間違いないものであると結論付けられる。しかしより定量的な議論をするために、マイクロなステップ長を正確に見積もる必要がある。さらにステップ自由エネルギーと線張力との関係を考察していくために、アルミニウムなどの金属片の引張り試験を行い、塑性変形に伴う表面自由エネルギー密度の変化を見積もる必要がある。今後、引張り試験を行ったアルミニウム片の表面を微分干渉顕微鏡で観察する予定である。