

フェムト秒レーザーによる鉄合金窒化層表面の ナノ構造形成と高耐久性表面の創製

福井工業高等専門学校 機械工学科
教授 安丸尚樹
(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011208)

キーワード：フェムト秒レーザー，ナノ構造，鉄合金窒化層

1. 研究の目的と背景

フェムト秒レーザーは、高硬度の難加工性材料など各種材料表面に、熱影響をほとんど与えずに微細加工ができることが知られている。筆者らは、フェムト秒レーザーにより、DLC 等の難加工材表面にレーザー波長の 1/10～1/4 の周期的微細構造（ナノ構造）を形成する技術を京都大学及び表面処理メーカーと共同で開発し、関連技術の特許化してきた¹⁾。このナノ構造の形態は、レーザーパルスの偏光、波長、強度、照射数により制御加工することが可能であり、大面積にパターン加工するナノテクスチャ技術を開発することで、機械部品のトライボロジー特性を最適化するための新たな表面設計技術に結びつくことが期待される¹⁾。

一方、窒化処理は、金型や摺動部品等の機械部品の耐摩耗性・耐疲労性・耐かじり性等を向上するための表面硬化処理として用いられているが、難加工材や過酷な使用環境に対応するため、耐久性や離型性等をさらに向上させる技術の開発が必要になっていた。その際に、高硬度の窒化層表面に周期性のある微細構造を加工することが考えられるが、窒化層への熱影響をできるだけ避ける工夫をする必要があった。

本研究では、筆者らが特許化したナノ構造形成技術を応用し、鉄合金の窒化層表面にできるだけ熱影響を与えずに微細な周期構造を形状や間隔を制御して大面積に加工する条件を確立し、窒化層に形成されるナノ構造の特徴を明らかにする。次に、実荷重域での摩擦摩耗試験を行い、窒化層表面のナノ構造による摩擦摩耗特性への影響を潤滑層として DLC を窒化層のナノ構造上に被覆した場合も含め明らかにする。従来の加工技術では困難な、高硬度の窒化層表面に熱影響を与えずに微細な周期構造を加工することで、耐摩耗性や凝着性等に優れた新規の高耐久性表面改質技術の開発に結びつける。

2. 実験方法

試料として、ステンレス鋼 SUS304 (18Cr-8Ni) と金型用合金工具鋼 SKD11 (1.5C-12Cr) を用いた。SUS304 は未処理材に対し窒化処理を行い、SKD11 は熱処理（焼入れ焼戻し）後に窒化処理を行った。処理後の試料表面はダイヤモンドで鏡面研磨を施した。SUS304 の表面硬度は、未処理材 HV300、窒化材 HV1300 となり、SKD11 は熱処

理材 HV680、窒化材 HV1050 となった。これらの試料表面にフェムト秒レーザーパルス（波長 $\lambda=800\text{nm}$ 、パルス幅 180fs、周波数 1kHz）を $f=2000\text{mm}$ の凹面鏡によりスポット径 $250\mu\text{m}$ に集光し、レーザーフルーエンス F を 0.08 から 0.2 J/cm^2 、パルス数 N を 10 から 500 まで変化させて固定照射した。照射面にはナノ構造が形成され、その形状変化を SEM により観察した。特に、ナノ構造の平均間隔 D を求め、照射パルス数およびフルーエンス依存性を調べた。次に、精密 X-Y ステージを用いてレーザーをスキャンすることで、ナノ構造を平面状 ($15\text{mm}\times 15\text{mm}$) に均一に形成し、間隔 D のフルーエンス依存性を評価した。また、固定照射によるレーザー照射痕の 3 次元形状を簡易型 SPM により計測し、加工痕の深さから加工速度を求め、そのフルーエンス依存性を調べることにより、アブレーション閾値などの加工特性を明らかにした。

次に、1～10N の実荷重域で、ボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験機を用いて、摩擦係数の変化をモニタリングし、摩耗痕等を観察し解析することで、窒化層表面のナノ構造による摩擦摩耗特性への影響を評価した。なお、ナノ構造を加工した窒化層上に DLC をスパッタリングにより被覆し、潤滑層を形成させた際の特性を同様に評価した。

3. 研究成果

3-1 窒化層表面に形成されるナノ構造

最初に、SUS304 の未処理材と窒化材、SKD11 の熱処理材と窒化材の試料表面にレーザーを固定照射し、形成されるナノ構造の形状を SEM により観察した。

図 1 は SKD11 の窒化材表面に形成されたナノ構造の例で、(a)、(b) は低フルーエンスの 0.08 J/cm^2 でパルス数を $N=50$ から 200 に、(c)、(d) は高フルーエンスの 0.2 J/cm^2 でパルス数を $N=10$ から 200 に増加した時の変化を示す。なお、図中の矢印はレーザーの偏光方向を示す。この図から分かるように、アブレーション閾値近傍の低フルーエンスで偏光方向に直交して間隔の小さいナノ構造が形成され、フルーエンスが大きくなると間隔は増大する。また、パルス数が増加すると凹凸がはっきりし、この範囲では間隔は少し減少する。

なお SUS304 の場合もナノ構造が形成され、フルーエンスおよびパルス数に対し、同様な変化の傾向を示した。

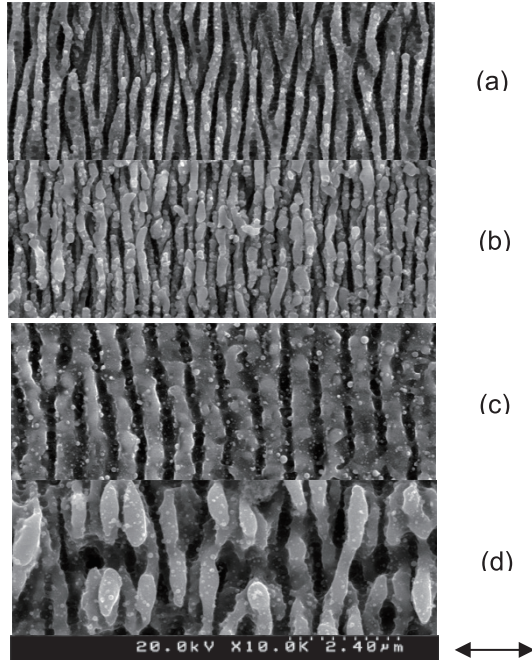


図1 金型用鋼の窒化材表面に加工されたナノ構造のSEM写真(1万倍). 加工条件; フルーエンス $F=(a), (b) 0.08, (c), (d) 0.2 \text{ J/cm}^2$. パルス数 $N=(a) 50, (b) 200, (c) 10, (d) 200$. 矢印はレーザーの偏光方向を示す.

各試料のSEM画像をフーリエ変換し解析することにより, ナノ構造の間隔 D を測定した. 固定照射の試料に対し, 照射パルス数 N に対する D の変化傾向を SUS304 の未処理材と窒化材については図2に, SKD11 の熱処理材と窒化材については図3に示す.

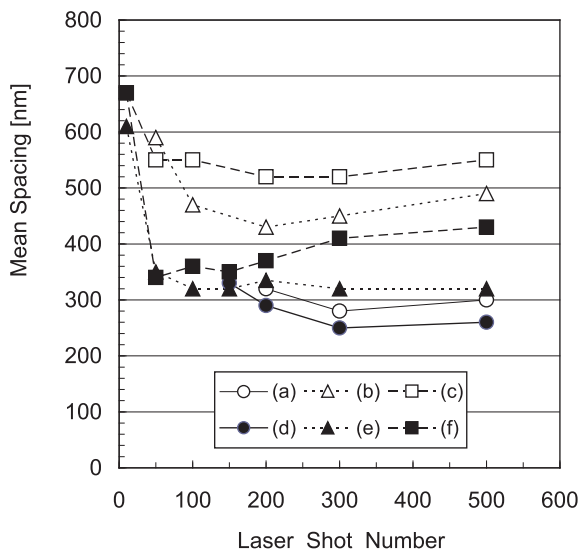


図2 ステンレス鋼の(a)~(c)未処理材と(d)~(f)窒化材表面に $F=(a), (d) 0.08, (b), (e) 0.12, (c), (f) 0.16 \text{ J/cm}^2$ で加工されたナノ構造の平均間隔 D のパルス数依存性.

図2より SUS304 のナノ構造の間隔 D の最小値は, アブレーション閾値近傍の 0.08 J/cm^2 で $N=300$ の条件にお

いて, 未処理材で 280 nm , 窒化材で 250 nm となり, 波長 λ の約 $1/3$ になっていた. また, フルーエンスを大きくすると間隔が大きくなるが, 常に窒化の方の D が小さく, 窒化により D が減少する傾向が明らかになった. 一方, 図3のSKD11の方は, D の最小値は, 同じく低フルーエンスの $N=200$ において, 熱処理材で 270 nm , 窒化材で 290 nm となり, 波長の約 $1/3$ になっていた. ただし, 窒化と熱処理であまり差がなく, SUS304 のようなはっきりとした傾向が見られなかった. この理由としては, 筆者らの研究¹⁾で, CrN 薄膜のナノ構造の間隔 D が波長の約 $1/5$ と小さく, Cr を含まない低炭素鋼 SS400 の D が大きいことから, SUS304 では窒化により生成する CrN の効果で D が小さくなったと考えられる. 一方, SKD11 では, 熱処理材で形成される Cr_7C_3 が CrN と同様な効果で D を減少させるため, さらに窒化してもあまり D を小さくする効果が生じないと考えられる.

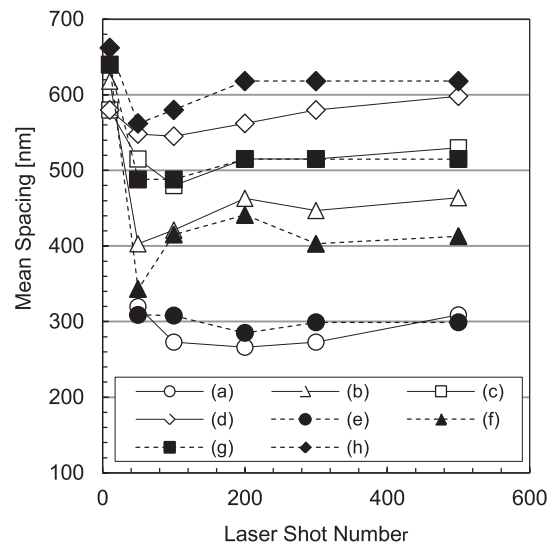


図3 金型用鋼の(a)~(d)熱処理材と(e)~(h)窒化材表面に $F=(a), (e) 0.08, (b), (f) 0.12, (c), (g) 0.16, (d), (h) 0.2 \text{ J/cm}^2$ で加工されたナノ構造の平均間隔 D のパルス数依存性.

また, 平面状照射の場合も固定照射と同様にナノ構造が形成されたが, 高フルーエンス時に, デブリと呼ばれる堆積物が観察された. また, D は, 低フルーエンスでは固定照射とほぼ同じ値になったが, 高フルーエンスでは固定照射より $2\sim 3$ 割小さい間隔になり, 固定照射ほどの変化は見られなかった.

3-2 照射痕のレーザー加工特性

固定照射によるレーザー照射痕の3次元形状をSPMにより計測し, フェムト秒レーザーによる加工特性を評価した. 照射痕の断面曲線の例として, SUS304 の窒化材に $0.08\sim 0.16 \text{ J/cm}^2, N=300$ 時の照射痕の断面曲線を図4に, SKD11 の熱処理材に $0.08\sim 0.16 \text{ J/cm}^2, N=200$ 時の照射痕の断面曲線を図5に示す.

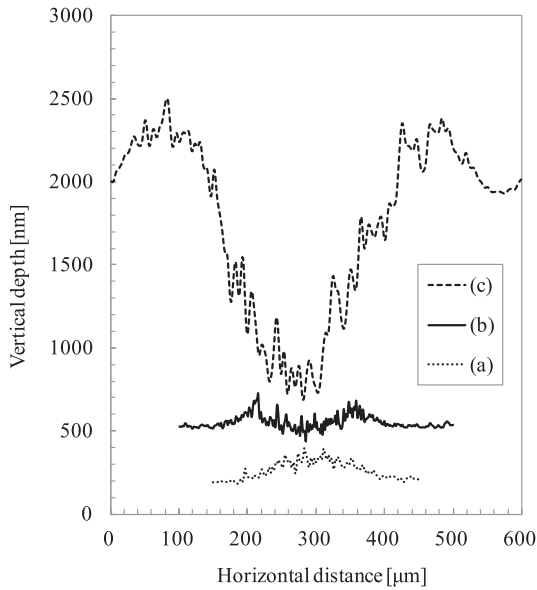


図4 $F = (a) 0.08, (b) 0.12, (c) 0.16 \text{ J/cm}^2, N = 300$ でステンレス鋼窒化材表面に加工された照射痕の断面曲線。

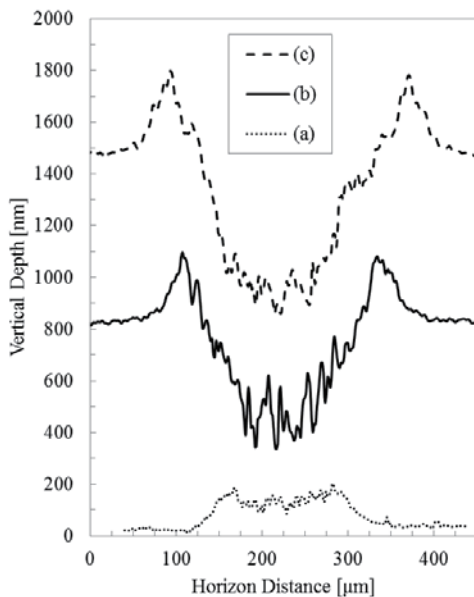


図5 $F = (a) 0.08, (b) 0.12, (c) 0.16 \text{ J/cm}^2, N = 200$ で金型用鋼熱処理材表面に加工された照射痕の断面曲線。

図4および図5より、フルーエンスを増加すると照射痕の加工深さおよび直径が増加することが分かる。また、アブレーション閾値近傍の 0.08 J/cm^2 では両試料で照射痕が膨れる現象が観察された。一方、SUS304の未処理材、SKD11の窒化材、SS400の未処理材では、低フルーエンスでも照射痕は凹みとなることが判明した。今後詳細な分析が必要であるが、SUS304では窒化によりCr固溶量が減少し α 相が生成、SKD11では熱処理時に生じた残留オーステナイトがレーザー照射により誘起された変態現象で α 相が生成するため体積が膨張したと考えられる。

また、照射痕直径は加工深さと同様にフルーエンスの増加と共に増えたが、変化の割合は減少した。なお、同

フルーエンスでパルス数を増加した場合、 $N = 50$ 以上では直径はほとんど変化が見られなかった。

また、窒化材に特有な現象として、未処理材や熱処理材と比較して、照射痕の加工深さが低フルーエンスでは大体同じであるが、高フルーエンス時はかなり深く加工されていた。そこで加工性を比較するために、各フルーエンスに対し、 $N = 50 \sim 500$ パルス照射で加工された照射痕の深さ h を照射パルス数 N で割って加工速度 h/N を算出し、さらにその平均値を求めた。

図6にSKD11の(a)熱処理材、(b)窒化材、比較のため(c)にSS400の未処理材の加工速度の平均値を片対数グラフにプロットした結果、および最小自乗法を用いた近似線を示す。(a)熱処理材は 0.08 J/cm^2 で照射痕が膨れる現象が生じたが、加工速度を負の値でプロットすると近似線は直線となり、レーザー加工の理論式に従うことが判明した。一方、窒化材は加工速度の増加傾向が大きく、近似線は2次曲線で増加することが判明した。一方(a)熱処理材は膨張した分を補正して考えると、(c)SS400とほぼ同じ右上がりの直線で変化している。また、SUS304についても未処理材はFig. 6(c)とほぼ同じ直線となるが、窒化材は2次曲線で増加していた。従って、窒化材の加工速度は、高フルーエンスでは増加傾向が大きく2次曲線で変化することが判明した。

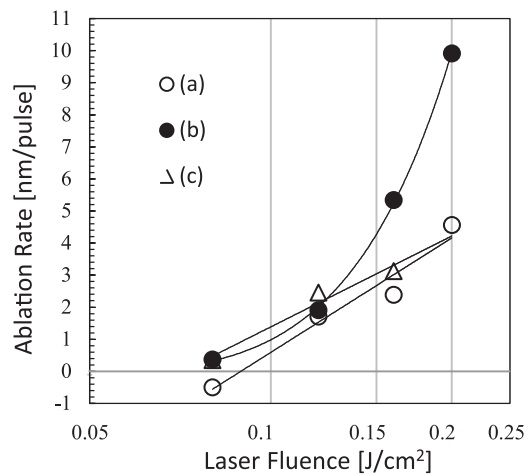


図6 加工速度のフルーエンス依存性；(a)金型用鋼熱処理材、(b)金型用鋼窒化材、(c)低炭素鋼。

3-3 ナノ構造が加工された窒化層の摩擦摩耗特性

摩擦摩耗特性として、ボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験機により、相手材を超硬および軸受鋼ボールとし、実荷重時 ($1 \sim 10 \text{ N}$) の摩擦係数の変化を無潤滑下で1万回回転までモニタリングした。

ステンレス鋼の未処理材と窒化材をSUSおよびSUSNとし、金型用鋼の熱処理材と窒化材をSKDおよびSKDNと表記する。さらに窒化後レーザー処理(ナノ構造形成)した試料をSUSN-LおよびSKDN-Lとする。荷重2Nで摩擦摩耗試験を実施し、1万回回転後の摩擦係数を図7

に、摩耗痕の幅の測定結果を図 8 に比較して示す。これらの図から分かるように、無潤滑下では、ステンレス鋼では窒化により摩擦係数が増加するが、摩耗痕幅は大幅に減少するため、摩耗に対する効果が高いと考えられる。また、ナノ構造形成により摩擦係数は低下し、測定時の変動も低下した。一方、金型用鋼は熱処理により硬化されているため、窒化による摩擦係数や摩耗痕幅に与える影響は小さい。ただし、ナノ構造形成により、SUJ2 に対する摩耗痕幅が半分程度に減少した。

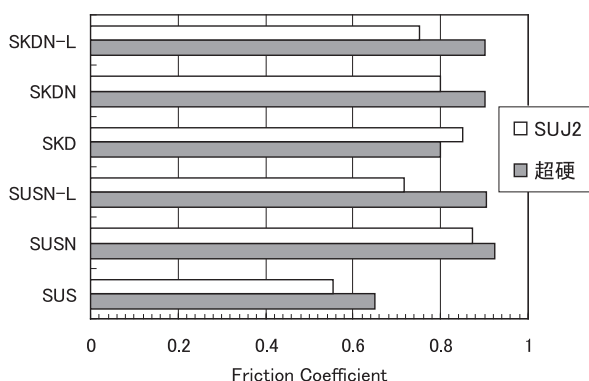


図 7 ステンレス鋼および金型用鋼の未処理材 (SUS, SKD), 窒化材 (SUSN, SKDN), ナノ構造が加工された窒化材 (SUSN-L, SKDN-L) の摩擦係数の比較。

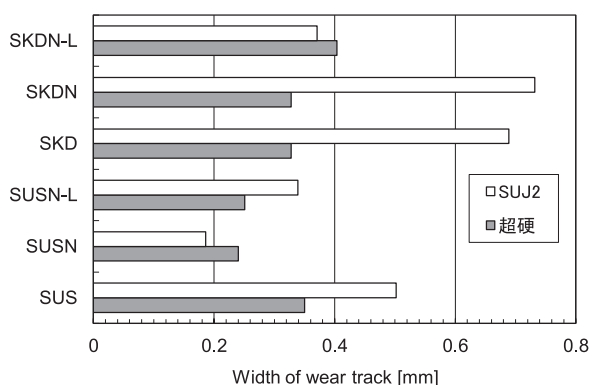


図 8 ステンレス鋼および金型用鋼の未処理材 (SUS, SKD), 窒化材 (SUSN, SKDN), ナノ構造が加工された窒化材 (SUSN-L, SKDN-L) の摩耗痕幅の比較。

次に、これらの窒化層にナノ構造を加工後、固体潤滑膜として DLC を被覆する複合処理材の摩擦摩耗特性を評価した。図 9 にステンレス鋼 SUS304 と金型用鋼 SKD11 に対し、窒化後 DLC 被覆 (SUSN-DLC, SKDN-DLC) と窒化後 0.08 J/cm² でレーザー処理した表面に DLC を被覆 (SUSN-L-DLC, SKDN-L-DLC) した試料の荷重 2N に対する 1 万回回転後の摩擦係数を比較して示す。

図 9 から分かるように、窒化層上に DLC を被覆すると、図 7 と比べて摩擦係数が低下し、特に超硬ボールで 0.1 程度に大幅に低下することが分かる。さらに窒化層上にナノ構造を加工後 DLC を被覆すると、ステンレス鋼では、

摩擦係数が超硬ボールで約 2 割低減して 0.08 となったが、SUJ2 ボールに対しては逆に 2 割弱増加し 0.4 となった。また、金型用鋼では、超硬ボールに対しては 2 割弱、SUJ2 ボールに対しては 5 割弱と大幅に低減した。

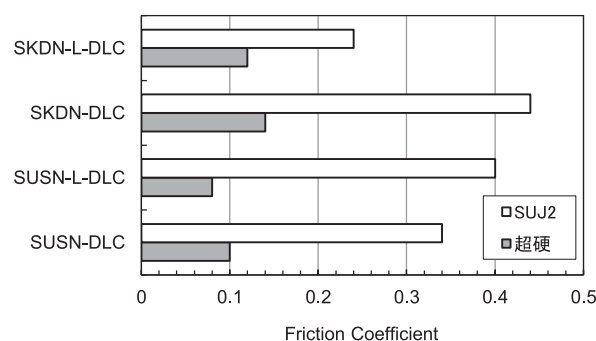


図 9 ステンレス鋼および金型用鋼の窒化材に DLC を被覆 (SUSN-DLC, SKDN-DLC) またはナノ構造を加工後 DLC を被覆 (SUSN-L-DLC, SKDN-L-DLC) する複合処理材の摩擦係数の比較。

これらの実験結果より、無潤滑下の複合処理材の摩擦摩耗特性として、ステンレス鋼の場合は、ナノ構造の形成によりそれほど大きな変化はないが、金型用鋼の場合は SUJ2 ボールに対しては効果が高いことが判明した。

4. 結 言

ステンレス鋼 SUS304 の未処理材と窒化材及び金型用鋼 SKD11 の熱処理材及び窒化材に対し、フェムト秒レーザーによるナノ構造の加工条件を明らかにした。ナノ構造の間隔 D の最小値は、金属では小さい $D \approx 1/3\lambda$ となった。また D に与える窒化の影響としては、SUS304 では CrN 析出の影響で D が少し低減するが、SKD11 では Cr₇C₃ が含まれているため、窒化の効果は生じなかった。

次に、照射痕の 3 次元形状測定により、SUS304 の窒化材と SKD11 の熱処理材は低フルーエンスで照射痕の膨れ現象が生じることが判明した。また、加工速度のフルーエンス (対数) 依存性は、SUS304 未処理材と SKD11 熱処理材の近似線はレーザー加工の理論式に従い右上りの直線となったが、両窒化材は加工速度の増加傾向が大きく、近似線が 2 次曲線で上昇することを見出した。

摩擦摩耗試験に与える効果は、窒化は摩耗に対しては効果が高いが、無潤滑下では摩擦係数 μ は逆に大きくなった。固体潤滑膜として窒化層上へ DLC を被覆すると、超硬ボールに対しては μ 値が大幅に低下した。さらに窒化層上にナノ構造を加工後 DLC を被覆すると、ステンレス鋼ではそれほど大きな変化はないが、金型用鋼の場合は SUJ2 ボールに対して効果が高いことが判明した。

参考文献

- 1) 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介; レーザー研究, 33, 519 (2005), レーザー研究, 37, 504 (2009).