

# ポリマーの熱分解生成物を利用した レーザ合金化によるチタンの表面硬化

地方独立行政法人 大阪府立産業技術総合研究所 加工成形科

研究員 山口拓人

(平成 25 年度奨励研究助成 AF-2013215)

キーワード：レーザ加工，表面硬化，チタン

## 1. 緒言

チタンおよびチタン合金は高比強度，高耐食性，優れた生体適合性といった長所を有することから，航空機部材や化学プラント，生体材料など様々な分野で使用されている。しかし，チタンは焼付きを起こしやすく，耐摩耗性に乏しいという欠点がある。チタンの耐摩耗性を補うため，様々な表面硬化処理方法の適用が検討されているが，PVDなどに代表される硬質皮膜処理では密着強度不足による剥離が問題となる場合があり<sup>1)</sup>，浸炭では高温長時間の熱処理が必要となるため，熱による変形や結晶粒の粗大化を引き起こす<sup>2)</sup>。

レーザ合金化は，レーザ照射によって局所的に熔融させた基材表面に他の物質を添加することで，基材と異なる組成の合金層を形成させ，表面を高機能化する手法である<sup>3)</sup>。この手法の特長は，処理物全体を加熱することなく，必要な箇所だけに短時間で密着性に優れた合金層の形成が可能なことである。また，添加元素の選択の自由度が高く，金属以外にもセラミックスや非金属元素の適用が可能である。

チタンは活性な金属であり，炭素や窒素を表面に供給することで硬質な炭化物や窒化物を形成し，耐摩耗性が向上することが知られている。レーザ合金化によるチタンの表面硬化については，グラファイト粉末を使用した炭化物の形成<sup>4)</sup>や窒素ガスを使用した窒化物の形成<sup>5)</sup>などの報告がある。しかし粉末を使用するプロセスにおいては，粉末供給時のムラやレーザ照射時における粉末の飛散，あるいは未溶解粉末の残存等により均一な組成の合金層を狙い通りに形成させることが困難である。また，ガスを使用するプロセスでは，大気から遮断し，反応ガスの濃度を制御するための高精度なチャンバーが必要となる。

そこで本研究では，より簡易な方法で表面硬化層を形成

させる新規なレーザ合金化プロセスとして，光透過性の樹脂を使用する手法を検討した。図1に本プロセスの原理図を示す。チタン基材の上にレーザ光の波長に対して透明な樹脂をあらかじめ塗布しておき，樹脂の上からレーザを照射するとレーザは樹脂層を透過し，チタン基材表面と樹脂の界面でレーザが吸収される。これによってチタンの表面が熔融するとともに，樹脂が熱分解を起こし炭素や炭化水素ガス等を生じる。この際，熔融状態のチタンと樹脂の熱分解生成物が反応することにより，表面に炭化チタンなどの硬質な化合物の形成が期待される。

本研究では，この新規レーザ合金化プロセスによるチタンの耐摩耗性向上の可能性を検証するため，レーザ照射部の詳細な組織観察と硬さおよび耐摩耗性の評価を行った。

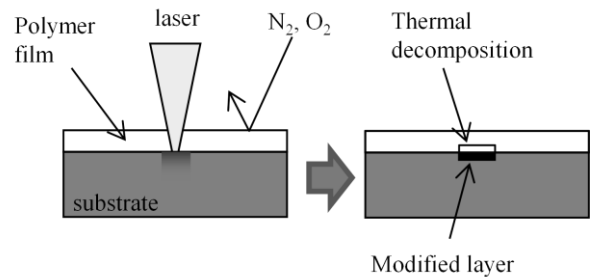


図1 本研究における表面硬化プロセスの模式図

## 2. 実験方法

基材には工業用純チタン(JIS2種材)を使用した。板厚4mmの純チタン板を25mm×25mmの大きさに切り出した後，試料表面をエメリー紙P400で研磨し，アセトンで脱脂・洗浄を行った。

樹脂材料はレーザを透過し，基材との密着性を確保できるものとしてポリビニルアルコール(PVA)を選定した。

PVAは水溶性のポリマーであり，PVA水溶液を基材上に

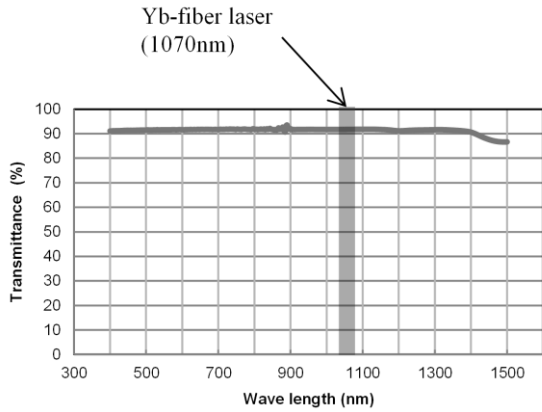


図2 PVA フィルムの光透過率

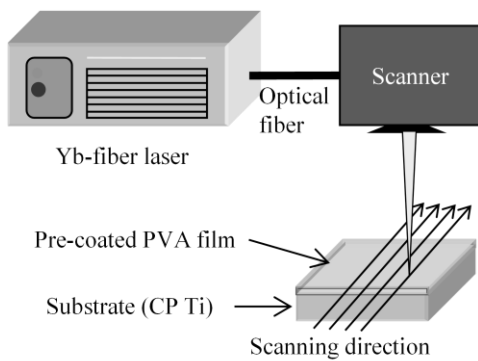


図3 実験装置の模式図

塗布し乾燥させると透明なフィルム状となり、基材と密着する。本実験では市販の PVA 水溶液を使用した。PVA のレーザー光の透過性を調査した結果を図 2 に示す。ガラス板上に PVA 水溶液を塗布し、乾燥後に剥離した PVA フィルムを用いて、分光光度計により透過度を測定した結果、ファイバーレーザーの波長である 1070 nm において 90% 以上透過することを確認した。

レーザーは最大出力 200 W のシングルモードファイバーレーザー(波長 1070 nm)を使用し、ガルバノスキャナーを用いて一定の間隔で走査させながらレーザー光を照射した。図 3 に本実験の模式図、表 1 にレーザー照射条件を示す。

レーザー照射後の試料断面を観察するため、切断した試料を樹脂に包埋し、エメリー紙 P2000 まで湿式研磨した後、コロイダルシリカを用いて琢磨することで鏡面に仕上げた。その後、クロール液を用いてエッチングし、マイクロ組織を現出させた。

試料の表面および断面組織を光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、レーザー照射部の相同定のため、表面の X 線回折分析と SEM/EDS およびグロー放電発光分

表 1 レーザ照射条件

Laser	Yb-fiber laser
Wave length	1070 nm
Operation mode	CW
Power	20 ~ 60 W
Spot diameter	30 $\mu\text{m}$
Traverse speed	100 ~ 300 mm/s
Pitch of each pass	30, 50, 75 $\mu\text{m}$

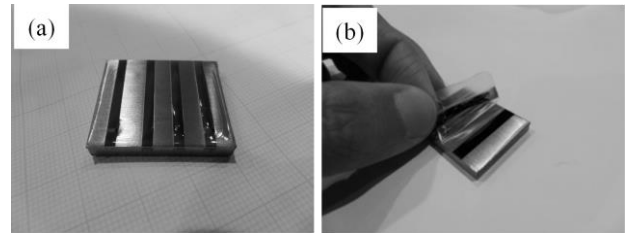


図4 レーザ照射後の試料の外観写真  
(a)レーザー照射直後 (b)PVA フィルムの除去

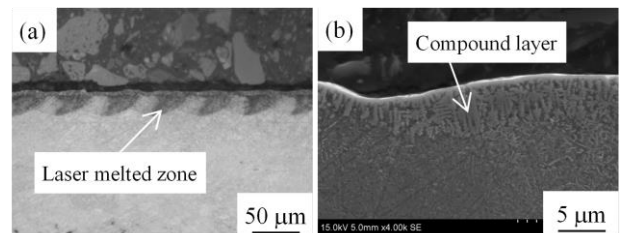


図5 レーザ照射後の試料断面組織  
(a)光学顕微鏡 (b)SEM 像

光分析(GDS)による元素分析を行った。

また、マイクロビッカース硬度計およびナノインデントーションテスターによる硬度測定、往復しゅう動式摩擦摩耗試験機による耐摩耗性の評価を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 レーザ照射後の試料の表面状態

図 4(a)にレーザー照射後の試料表面の外観写真を示す。レーザーパワーが過剰である場合には PVA 層に損傷が見られたが、適正な条件においては PVA 層の表面にはダメージがなく、チタンの表面のみが黒色に変化することがわかった。レーザー照射後の PVA 層は熱による損傷や融着がないため、図 4(b)に示すように簡単に剥離することができた。

#### 3.2 断面組織観察

図 5 (a)にレーザー照射部の断面の光学顕微鏡写真を示す。表面から約 30~50  $\mu\text{m}$  の深さまで熔融凝固層が観察され

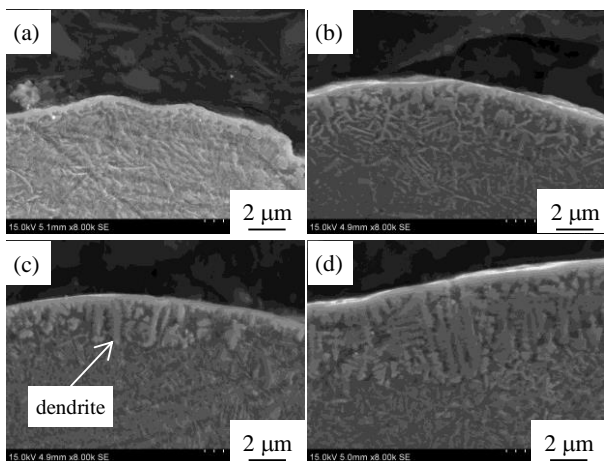


図 6 各レーザー走査速度で生成した化合物層の断面 SEM 像  
(a) 250 mm/s (b) 200 mm/s (c) 150 mm/s (d) 100 mm/s

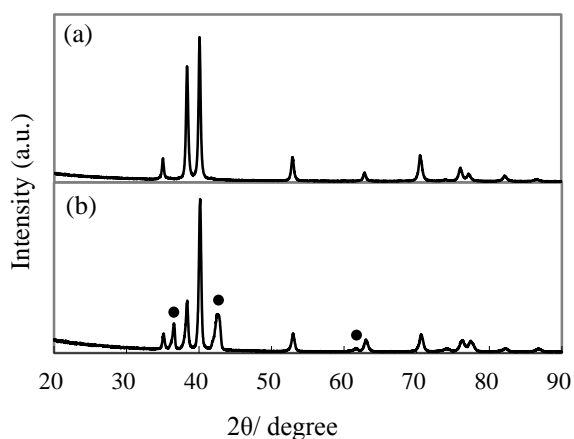


図 7 試料表面の X 線回折パターン  
(a) 基材未処理部 (b) レーザ照射部

る。試料の最表面近傍を SEM にて詳細に観察すると、厚さ約 500 nm 程度の皮膜が形成され、さらに皮膜から基材内部に向けてデンドライト状に成長した化合物層の存在が認められた(図 5 (b)). 図 6 は異なる走査速度でレーザー照射を行った場合の表面近傍の断面 SEM 像であるが、最表面の皮膜の厚さはほぼ一定であるものの、走査速度が低くなるほどデンドライト晶はより基材内部へと成長しており、デンドライト晶の長さはレーザー照射条件によって制御することが可能であることが分かった。

図 7 に試料表面の X 線回折パターンを示す。レーザー処理部においては、 $\alpha$ チタンのピークに加えて NaCl 構造のピークが確認できた。TiC, TiN, TiO は全て同一の NaCl 構造の結晶であり、格子定数のみが異なる。図 7 の結果から格子定数を測定した結果レーザー照射部に形成されている化合物の格子定数は 4.239 Å であり、TiC の格子定数 (4.327 Å) よりも小さく、TiN (4.242 Å) に近い値であった。

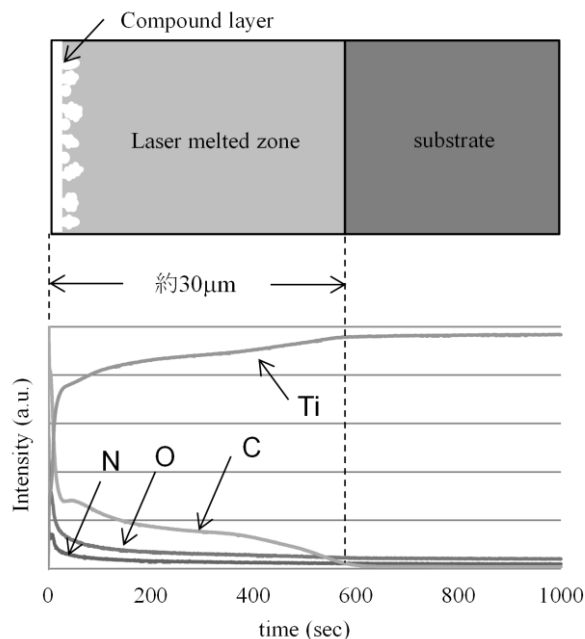


図 8 GDS による元素分析結果

図 8 は GDS により試料表面から深さ方向に元素分析を行った結果である。母材と比較して熔融凝固層では C 濃度の増加が認められた。また皮膜とデンドライト晶の形成が認められた化合物層の領域においては、C 濃度は熔融凝固層よりも高く、また O および微量の N の含有が認められた。この結果から、レーザー照射部に形成されたデンドライト晶を含む化合物層は、TiC を主成分として O および N が固溶したものと考えられる。前述の格子定数の相違については、O および N の固溶あるいは C の欠損に起因するものと考えられる<sup>9)</sup>。O の混入については、PVA の組成に含まれていることから、PVA の分解時に発生した CO や CO<sub>2</sub> ガス等との反応に起因するものと考えられる。一方、N については PVA の組成には含まれていないため、大気中の N<sub>2</sub> との反応によるものと考えられる。しかし、本プロセスではチタン表面は PVA 層によって覆われているため、大気との反応は抑制されているにもかかわらず微量の N が混入した原因は、局所的に PVA 層が損傷することでガスバリア性が失われたことが考えられるが、今後詳細な検討が必要である。

### 3.3 合金層の硬さおよび耐摩耗性

試料断面の硬さをマイクロビッカース硬度計で測定した結果、熔融凝固層の硬さは約 400 HV0.1 であり、母材部 (約 150 HV0.1) と比較して硬度の上昇が認められた。最表面の化合物層は、マイクロビッカース硬度計では測定する

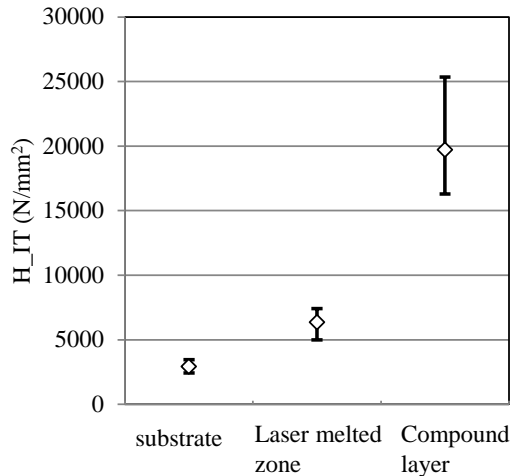


図9 ナノインデンテーションテスターによる硬さ測定結果

ことが不可能であったため、試料表面からナノインデンテーションテスターを用い、押し込み荷重 2 mN にて測定を行った。比較のため、同じ条件で試料断面の熔融凝固層および母材部の硬度をナノインデンテーションテスターにより測定した結果を合わせて図 9 に示す。マイクロビッカース硬度計における結果と同様に、熔融凝固層は母材部よりも高い硬度を示すが、化合物層は、熔融凝固層よりもさらに硬度が高いことが分かった。

レーザー処理部の摩耗特性を、往復動式摩擦摩耗試験機 (Ball-on-flat) を用いて評価した。相手材は直径 4.76 mm の鋼球 (JIS:SUJ2, 硬度約 63 HRC) を用いた。試験条件は荷重 0.98 N, 振幅 5 mm, 速度 20 mm/s, 摩擦距離 72 m, 無潤滑, 温度 25 °C, 湿度 50%RH の大気中とした。

図 10 に摩耗試験後の試料表面の SEM 写真を示す。レーザー未処理部においては摩耗痕が認められ、表面粗さ計を用いて形状測定を行った結果、摩耗深さは約 40 μm であった。摩耗試験後の鋼球を観察したところ鋼球表面にチタンの付着が観察され、凝着による摩耗が進行したと考えられる。一方、レーザー処理部に対して摩耗試験を行った場合には、図 10(b) に示すように摩耗痕が認められず、耐摩耗性が向上することがわかった。

#### 4. 結言

本研究では、チタンの表面硬化を目的として、PVA を使用した新規レーザー合金化プロセスを試み、以下の知見を得た。

- (1) 適切なレーザー照射条件において、PVA 層を損傷させることなく、チタン基材の表面改質が可能である。

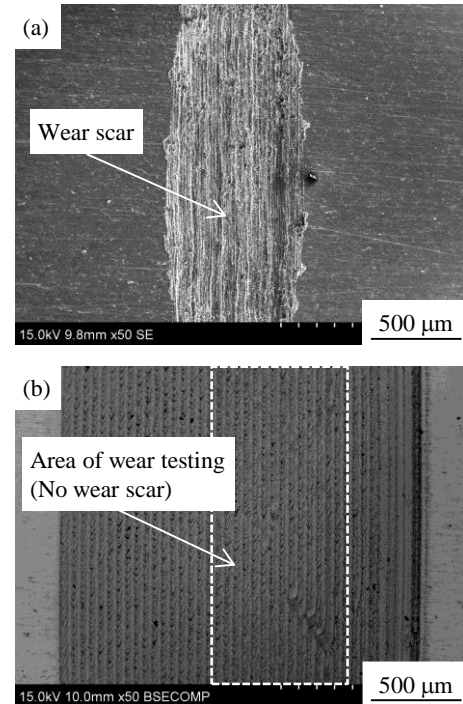


図 10 摩耗試験後の試料表面の SEM 像  
(a) 基材未処理部 (b) レーザ照射部

- (2) レーザ照射後のチタン表面には厚さ約 30~50 μm の熔融凝固層が形成され、さらにその最表面には 500 nm の皮膜と皮膜から基材内部に向けて dendritic 晶が成長した化合物層が形成される。
- (3) dendritic 晶の長さはレーザー照射条件によって制御可能である。
- (4) 化合物層は TiC を主たる構成相とし、O と N を固溶したものであり、高い硬度を示す。
- (5) レーザ照射後の表面は、未処理部と比較して耐摩耗性に優れる。

#### 謝辞

本研究は公益財団法人天田財団の平成 25 年度奨励研究助成 (AF-2013215) を受けて行ったものであり、ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) S.Kameoka, S.Motonishi, H.Uchida: Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003), 316.
- 2) K. Nakata: Journal of the Japan Welding Society, 63 (1994), 273.
- 3) W. M. Steen: "Laser Material Processing third edition", Springer, (2003), 227.

- 4) A. F. Saleh, J.H. Abboud, K. Y. Benyounis: Optics and Lasers in Engineering, 48 (2010), 257.
- 5)V. M. Weerasinghe, D. R. F. West, J. de Damborenea: Journal of Materials Processing Technology, 58, (1996), 79.
- 6) Edmund K. Storms: "THE REFRACTORY CARBIDES", (Academic press, 1967), 6.