

# YAGレーザー照射によるチタン上への硬質層の形成に関する研究

九州工業大学 大学院工学研究院・物質工学研究系  
准教授 山口 富子  
(平成26年度一般研究開発助成AF-2014217)

キーワード：YAGレーザー照射，チタン合金，表面改質

## 1. 研究の目的と背景

チタンは軽量で耐食性に優れた材料であり、かつ、生体適合性にも優れている。しかしながら、耐摩耗性に劣るため、チタン材料の適用範囲は限られている。特に、人工関節に適用するには、耐摩耗性に対する改善が必須である。

鉄鋼材料の耐摩耗性は、焼入れ等によって硬化させる方法が一般的であるが、チタン材料には適用できず、CVDなどの技術も考えられるが、硬さの程度や必要な箇所のみへの適用が困難である。

これに対して、YAGレーザー照射は必要な箇所のみに適用が可能である。しかも、申請者は窒素雰囲気中でのレーザー照射により、チタン表面にTiN被膜を形成することができることを明らかにし、そのTiN被膜の厚さは約15 $\mu$ mで、硬さは42GPa(ナノ・インデンテーション硬さ)以上となり、これはチタン母材の8倍である<sup>1)</sup>。この場合に、重要なことはチタン表面を溶融させないことである。溶融させると皮膜に割れが発生する。しかしながら、チタン表面を溶融させない条件の場合は、YAGレーザー照射回数を40回以上行う必要があり、更なる研究によって、レーザー照射回数の削減方法が求められている。また、TiN皮膜よりも硬さを上昇させるために、皮膜の種類をTiNから、Ti-C-Nの炭窒化物を形成することも有効であると考えられる。

そこで、本研究では、Ti(C, N)薄膜の形成に及ぼすレーザーパワー密度、照射回数及びガス成分の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

レーザー照射に使用した材料は、板厚2 mm、幅40 mm及び長さ80 mmのTi-6Al-4V合金板であり、表1にその化学組成を示す。炭素源としては、レーザーノンドロス371を使用した。表2にその化学成分を示す。また、シールドガスとしては、純N<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>割合をそれぞれ70、50及び30 vol.%となるArとN<sub>2</sub>の混合ガスを利用した。

表1 Ti-6Al-4V合金板の化学組成 (mass %)

H	C	N	O	Fe	Al	V	Ti
0.004	0.04	0.005	0.10	0.146	6.29	3.86	Bal.

表2 炭素源として使用した塗布剤の化学成分 (mass %)

C	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
5~10	35~45	20~30

### 2.2 実験方法

レーザー照射前に、Ti-6Al-4V合金板表面の酸化皮膜及び油脂を除去するために、#1200エメリー紙で研磨し、アセトン中で洗浄した。合金板の中央部に約15×80 mmの長方形領域に炭素源を均一に塗布した後、室温で乾燥させた。

レーザー照射には、YAGレーザー加工機(住友重機械工業(株)製 MW2000)を用いた。炭素源を塗布した合金板は図1に示すボックス中に置き、純窒素又はArとN<sub>2</sub>の混合ガスの雰囲気中で、炭素源を塗布した領域に対して線状にレーザー照射を一回行った。複数照射の場合では、前回照射した試料表面をアセトンで洗浄し、元の照射痕に再び炭素源を塗布し、室温で乾燥させた後、レーザー照射を行った。全ての照射においてビーム照射の重複率は100%とした。

レーザーパワー密度は式(1)によって定義される。

$$r = \frac{4P}{\rho d^2} \quad (1)$$

ここで、 $\rho$ : レーザーパワー密度、 $P$ : レーザー出力、 $d$ : レーザービームの直径である。

レーザー移動速度を360 mm/min、焦点外し距離を70 mm、ガス流量を20 L/min、照射角度を15°と一定とした。この条件におけるレーザービーム直径は約9 mmであった。

表3にレーザーパワー密度を変化させた実験条件を示す。レーザー出力をそれぞれ1000、1300及び1600 Wと変化させ、純窒素ガスの雰囲気及び照射回数を3回とした。レーザーパワー密度はそれぞれ16、20及び25 W/mm<sup>2</sup>である。表4にレーザー照射回数を変化させた実験条件を示す。純窒素ガスの雰囲気中で、レーザーパワー密度を25 W/mm<sup>2</sup>及び照射回数をそれぞれ1、3、5及び7回と変化させた。表5にガス成分を変化させた実験条件を示す。レーザーパワー密度を25 W/mm<sup>2</sup>及び照射回数を3回とし、ガスの成分をそれぞれ30 vol.% N<sub>2</sub> + 70 vol.% Ar、50 vol.% N<sub>2</sub> + 50 vol.% Ar、70 vol.% N<sub>2</sub> + 30 vol.% Ar及び純窒素とした。

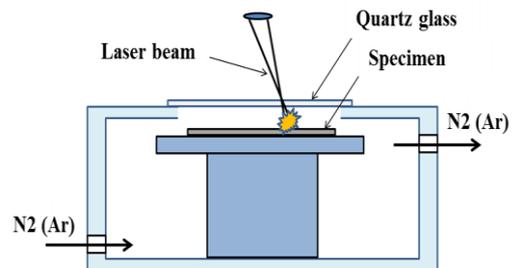


図1 レーザー照射の概略図

表3 レーザパワー密度を変化させた実験条件

試料 No	レーザーパワー密度(W/mm <sup>2</sup> )	レーザー出力 (W)	ガス	照射回数
1-1	16	1000	N <sub>2</sub>	3
1-2	20	1300		
1-3	25	1600		

表4にレーザー照射回数を変化させた実験条件

試料 No	レーザーパワー密度(W/mm <sup>2</sup> )	レーザー出力 (W)	ガス	照射回数
2-1	25	1600	N <sub>2</sub>	1
2-2				3
2-3				5
2-4				7

表5にガス成分を変化させた実験条件

試料 No	レーザーパワー密度(W/mm <sup>2</sup> )	レーザー出力 (W)	N <sub>2</sub> ガス vol%	照射回数
3-1	25	1600	30	3
3-2			50	
3-3			70	
3-4			100	

試料をレーザーの走査方向に垂直に切断し、その切断面を鏡面研磨後、クロール液(弗酸：硝酸：蒸留水 = 2:5:100)により腐食した。次に、光学顕微鏡(OM：Nikon-L150)、3次元計測走査型電子顕微鏡(3D-SEM：ERA-8800)及び電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM：日立JSM-6701 JEO)を用い、照射部のマクロ及びマイクロ組織を観察並びに照射表面においてX線回折(XRD：JDX-3500K)、電解放射電子線マイクロアナライザ(FE-EPMA：JXA-8530F)、X線光電子分光(XPS：AXIS-HS)分析を行った。レーザー照射部の断面硬さ分布は(株)エリオニクス製超微小押し込み硬さ試験機ENT-1100aを用いて測定した。測定箇所は照射中央部の表面から約2 μm下部を、またブローホール等の欠陥が無い場所から始め、2~22 μmの範囲では測定間隔を4 μmとして5点を測定した。また、22~150 μmの範囲では測定間隔を10 μmとして13点を測定した。測定は、試験荷重を500 mg、分割数を500及びステップインターバルを20 msecとした。一つの試料について3回ずつ測定し、その平均硬さの分布を求めた。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 レーザパワー密度の影響

硬さが最大となった条件であるレーザーパワー密度ρが25 W/mm<sup>2</sup>の場合を例として述べる。

図2にレーザー照射後の外観写真を示す。照射部は紫色をしている。レーザーパワー密度の増大に伴い、紫色を呈した。

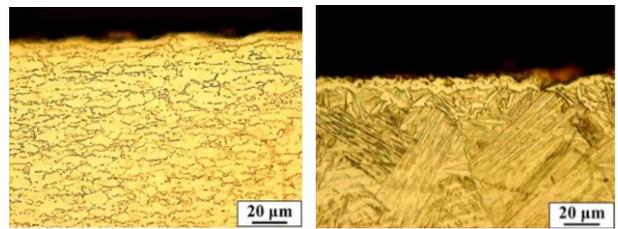
図3に母材と照射部断面の表面付近のマイクロ組織を示す。

母材のマイクロ組織は、等軸のα相及び粒界内の細長いβ相で構成されている。照射部断面のマイクロ組織は粗大化と同時に、試料表面において薄い被膜が形成されている。更に、被膜下に針状組織も見られる。針状組織の深さ方向の幅は、約90~100 μmが得られた。

図4に高倍率で観察した試料のSEM像を示す。試料表面には二層で構成される被膜が見られ、上層は多孔であり、下層は無孔である。被膜厚さは約12~15 μmである。また、被膜厚さはレーザーパワー密度の増大に伴って増大し、被膜付近の針状組織も著しく粗大化していた。

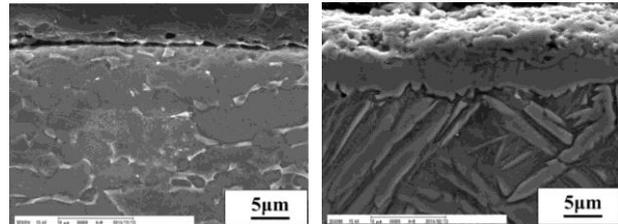


図2 レーザ照射後の外観 (ρ = 25 W/mm<sup>2</sup>)



(a) 母材 (d) レーザ照射材 (ρ = 25)

図3 母材と照射部断面の表面付近のマイクロ組織



(a) 母材 (d) レーザ照射材 (ρ = 25)

図4 高倍率で観察した試料のSEM像

図5に母材と各レーザー照射部表面のX線回折強度曲線を示す。母材において、α-Ti及びβ-Tiが同定され、レーザー照射部にはTiN或いはTiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>及びα-Tiが同定された。レーザーパワー密度の増大と共に、TiN或いはTiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>の相対量が増えることが分かる。また、TiNとTiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>の回折パターンが完全に重なっているため、XRDによる両方の存在は

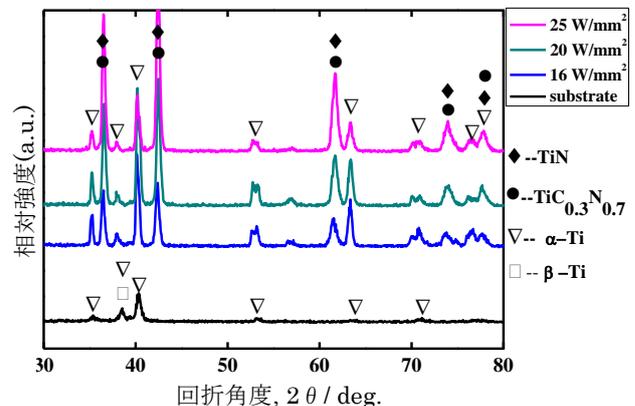
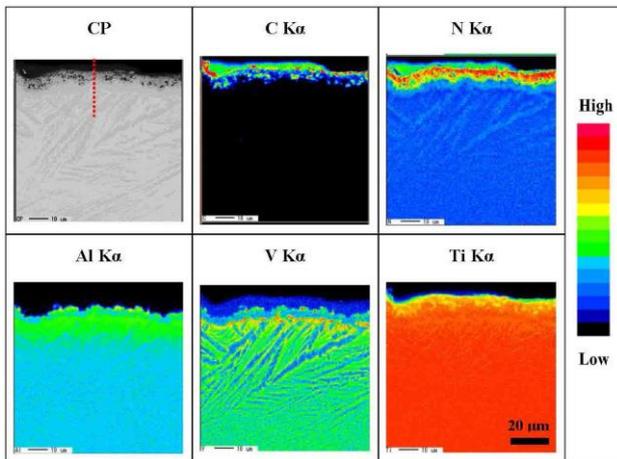


図5 母材と各レーザー照射部表面のX線回折強度曲線

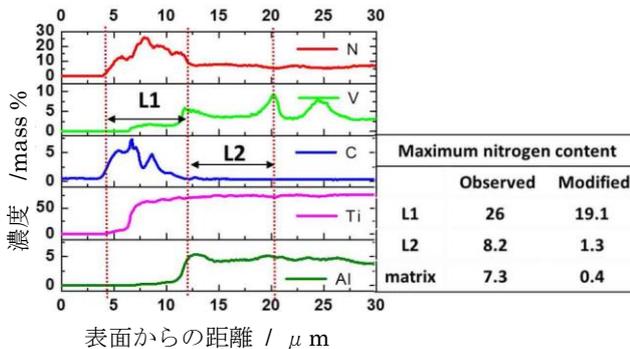
区別し難い。

母材のEPMA線分析の結果、灰色の等軸な $\alpha$ 相と粒間内の白い $\beta$ 相が見られる。Vは $\beta$ 安定化元素として $\beta$ -Ti（白色相）に集まる傾向があり、そして $\alpha$ 安定化元素Alの分布とは相反していた。平均N濃度値は約6.9 mass%であった。

図6に照射部断面のEPMA分析結果を示す。照射部表面付近にはCとNを有する。Cは主に上層に存在し、Nは両層ともに存在する。全視野内の濃度勾配が約三つの段階に分けられ、それぞれ上層の高濃度領域、下層の中濃度領域及び基材の領域である。上層と下層は、Vの低濃度領域と中濃度領域及びAl無し領域と低濃度領域に対応している。 $\alpha$ 安定化元素Nと $\beta$ 安定化元素Vの分布はお互いに逆になっている。更に、下層から伸びた針状組織は基材より比較的高い窒素濃度を示している。EPMA線分析で検出された上層(L1)に対する最大窒素濃度は、19.1 mass%、下層(L2)に対する最大窒素濃度は0.4 mass%であった。レーザーパワー密度の増大に伴い、上層へ拡散した窒素量は増加し、下層へ拡散した窒素量はほぼ同じであった。また、基材へ拡散した窒素量はほとんど認められなかった。EPMAの分析によって、上層に炭素と窒素原子は共存する、下層に炭素原子はない、窒素原子量は母材と比べてやや多く、最大濃度は1.3~1.4 mass%程度であることが分かった。したがって、Ti-N二元状態図から、下層はN原子を固溶した $\alpha$ -Tiと考えられる。



(a) 面分析

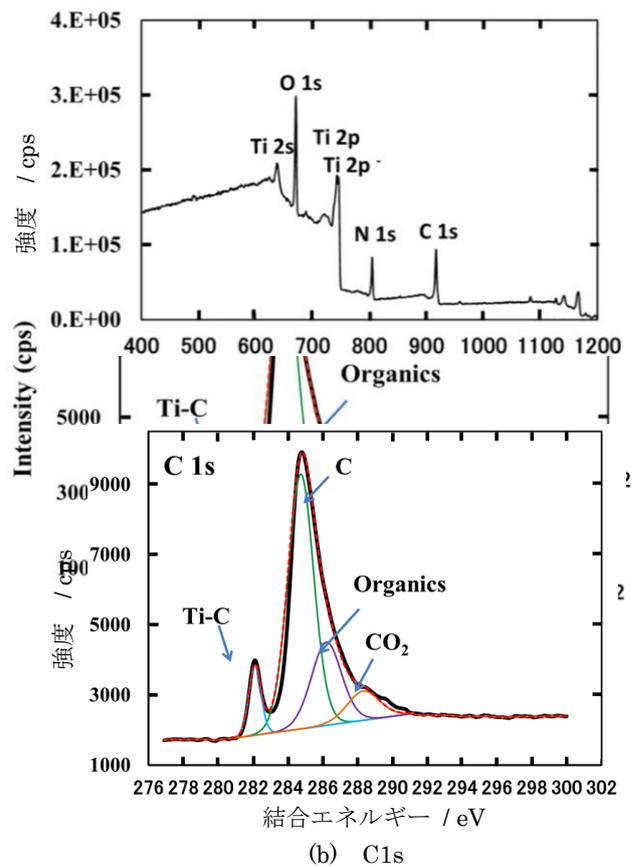


(b) 線分析

図6 EPMA分析結果 ( $\rho = 25$ )

図7にXPS結果を示す。(a)より、被膜の最表面にTi, O, N及びC原子を含有していることが分かる。(b)に示すC1sのナローズペクトルから、被膜最表面の炭素は主にC、有機物、CO<sub>2</sub>及び化学結合のTi-Cの四つの化学状態である。Ti-Cの化学結合エネルギーは282.093 eV, TiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>中のTi-C化学結合エネルギーは282.7 eVであり<sup>2)</sup>、ほぼ同じである。(c)に示すTi 2pのナローズペクトルの結果と組み合わせ、上層にTiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>が存在することが分かった。また、EPMA線分析により、上層の最大N原子濃度は19.1 mass%にも達し、TiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>中のN原子濃度16 mass%より高いため、TiNも存在するものと考えられる。

以上より、レーザー照射によって形成された二層被膜は、上層にTiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>とTiNの混在する被膜、下層にN原子を固溶する $\alpha$ -Ti層で構成されていると考えられる。



(b) C1s

(c) Ti 2p

図7 XPS結果 ( $\rho = 25$ )

図8にレーザ照射断面のナノインデンテーション硬さ分布を示す。断面の硬さは表面から内部へ低下する傾向が認められ、更に、針状組織を有する領域の硬さは粗大化領域と比べて高い。レーザパワー密度の増大に伴い、表面の最大平均硬さも増大し、25 W/mm<sup>2</sup>の場合は38.4 GPaである。母材の4.6 GPa と比べの母材の8.3倍に上昇した。

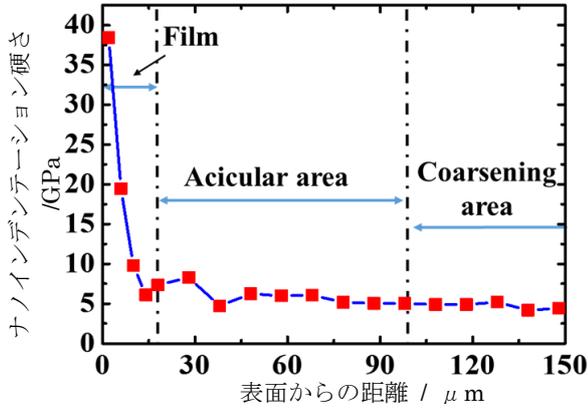


図8 試料断面の硬さ分布 ( $\rho = 25$ )

### 3. 2 照射回数の影響

硬さが最大となった条件である照射回数を7回の場合を例として述べる。

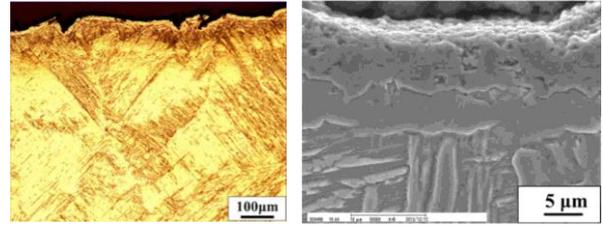
レーザ照射回数が増加しても、紫色を呈する照射部の幅はほとんど変わらなかったが、レーザ照射回数5回と7回の場合には照射部の中心部において亀裂が生じていた。

図9に表面付近のマイクロ組織及び照射部表面付近のSEM像を示す。(a)より、針状組織の領域の幅はレーザ照射回数に関係なくほとんど変わらず、約90~100  $\mu\text{m}$ の程度である。(b)より、上層と下層の厚さは、約17~20  $\mu\text{m}$ であり、レーザ照射回数が増加すると共に両者は増大した。

X線回折強度曲線の解析より、TiN、TiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>及び $\alpha$ -Tiが同定された。構成物質に及ぼすレーザ照射回数の影響は認められなかった。

図10にEPMA線分析結果を示す。上層(L1)の最大窒素濃度は、20.3 mass%、下層(L2)の最大窒素濃度は、1.2 mass%、基材の最大窒素濃度は0.5 mass%である。レーザ照射回数の増加につれて、上層中の窒素量は高くなった。しかし、照射回数3回以上では最大窒素濃度の増加は微小であった。これは上層に進入した窒素原子量は理論的な最大値である23mass%に接近し、窒素原子の拡散は次第に困難になったためと考えられる。また、下層及び基材へ拡散した窒素濃度はいずれも顕著な変化はなく、下層において検出された最大窒素濃度は1.1~1.3mass%、基材では、0.2~0.5 mass%である。

図11に試料断面の硬さ分布を示す。最大平均硬さは44.3 GPaであり、母材の4.6 GPaに比較して9.6倍に上昇した。レーザ照射回数を増加させると、表面の最大平均硬さは増大した。これは、照射回数の増加とともに上層へ拡散した窒素原子量も増加することから、上層に形成した炭窒化物の量が多くなったためと考えられる。



(a) OM像 (b) SEM像

図9 表面付近のマイクロ組織 (照射回数：7回)

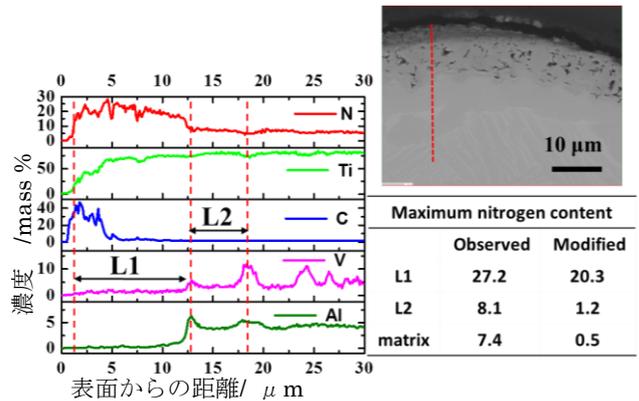


図10 EPMA線分析結果 (照射回数：7回)

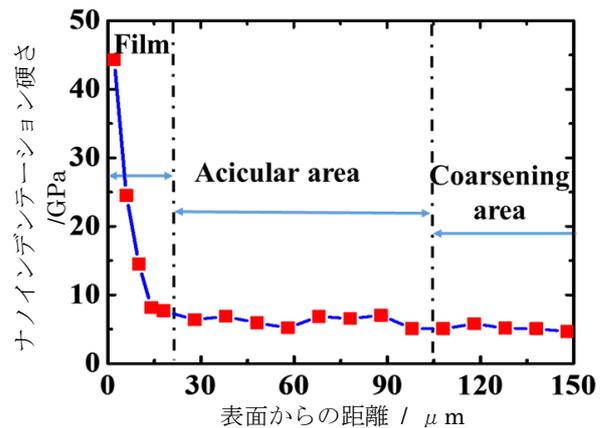


図11 試料断面の硬さ分布 (照射回数：7回)

### 3. 3 ガス成分の影響

硬さが最大となった条件であるガス成分を70 vol.% N<sub>2</sub> +30 vol.% Arの場合を例として述べる。

照射部の外観は紫色を呈していた。

図12にマイクロ組織を示す。(a)より、針状組織の幅は約90~100 $\mu\text{m}$ であり、ガス成分の影響は見られなかった。(b)より、二層で構成される被膜が形成し、窒素ガスの成分が50 vol.%以下では、下層の厚みは比較的薄かった。

X線回折強度曲線の解析より、TiN、TiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>、及び $\alpha$ -Tiが同定され、硬化層の構成物質に及ぼす混合ガス成分の影響は見られなかった。

図13に試料表面付近におけるEPMAの線分析の結果を示す。上層(L1)に対する最大窒素濃度は19.1 mass%、下層(L2)に対する最大窒素濃度は1.6 mass%、基材に対する最大窒素濃度は0.3 mass%である。混合ガス中のN<sub>2</sub>割合が増

加すると上層へ拡散した窒素原子量は増大したが、下層と基材に与える影響が小さく、大きな差異は見られなかった。

図14に試料断面の硬さ分布を示す。最大平均硬さは、42.6 GPaであり、母材の4.6 GPaより9.3倍に上昇した。混合ガス中のN<sub>2</sub>割合が70 vol.%以下では、N<sub>2</sub>濃度の増加に伴って上層へ拡散した窒素原子量も増加し、上層に形成した炭窒化物の量が多くなるが、N<sub>2</sub>割合が70 vol.%を超えた場合には、上層の最大窒素原子濃度はほぼ同程度であるため、上層へ拡散した窒素量は飽和状態にあると考えられる。また、George Leviら<sup>34)</sup>が報告しているように、Ti(C, N)は面心立方晶構造を有する。その中に、CとN原子は任意のC/N比率でチタン格子内の八面体間隙サイトを占めている。更にTi(C, N)の物理的性質はC/N比率に強く依存し、大きいC/N比率の方は高い硬さを持つ。そこで、上層中のC/N比率を調べた。各上層被膜にブローホール等の欠陥が無い場所で半定量点分析を4点測定し、それらの平均値を求めた結果、N<sub>2</sub>が70 vol.%以下の場合にN<sub>2</sub>濃度の増加に伴い、CとNの合計濃度及びC/N比率はいずれも増大し、N<sub>2</sub>が100

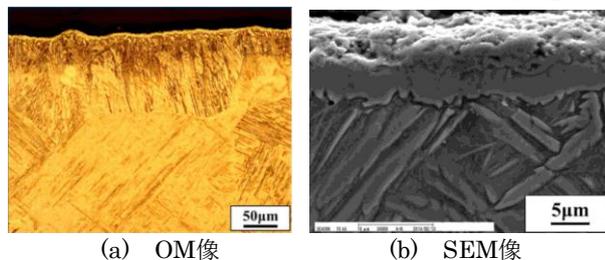


図12 表面付近のマイクロ組織 (70 vol.% N<sub>2</sub>+30vol.% Ar)

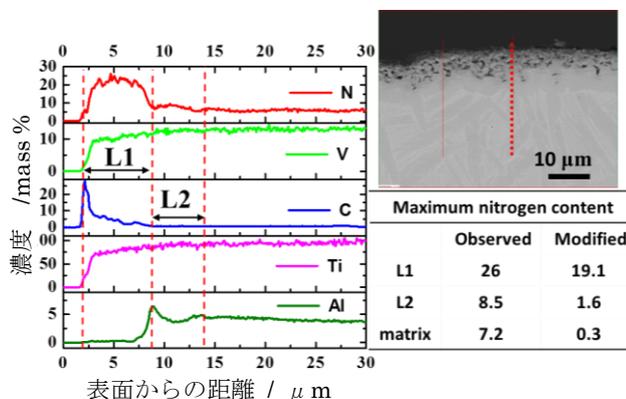


図13 EPMA線分析結果 (70 vol.% N<sub>2</sub>+30vol.% Ar)

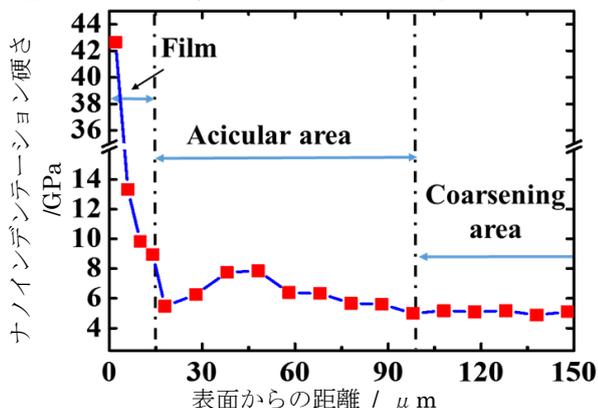


図14 試料断面の硬さ分布 (70 vol.% N<sub>2</sub>+30vol.% Ar)

vol.%N<sub>2</sub>の場合には、CとNの合計濃度及びC/N比率の両方も70 vol.%よりやや小さい値であった。

以上より、70 vol.%以下の場合では、チタン格子内に窒素及び炭素原子の固溶は不十分であるため、上層の硬さ変化は、主に上層へ拡散した窒素と炭素合計量に起因し、70 vol.%を超えた場合では、チタン格子内の窒素及び炭素原子は十分に固溶され、硬さの変化は拡散した窒素と炭素の割合に依存すると考えられる。

#### 4. 結言

炭素源をTi-6Al-4V合金表面へ均一に塗布し、N<sub>2</sub>とArの混合ガス雰囲気中においてレーザー照射によりTi合金表面へ二層構成の被膜を形成した。XRD等の分析によって、上層はTiNとTiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>の混在するTi(C, N)被膜、下層は窒素原子を固溶したα-Ti層であることが認められた。また、①レーザーパワー密度を16, 20及び25W/mm<sup>2</sup>, ②レーザー照射回数を1, 3, 5及び7回, ③混合ガスの成分を30 vol.% N<sub>2</sub>+70 vol.% Ar, 50 vol.% N<sub>2</sub>+50 vol.% Ar, 70 vol.% N<sub>2</sub>+30 vol.% Ar及び純窒素として被膜の形成に及ぼす影響について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 被膜表面の最大平均硬さはレーザーパワー密度を25 W/mm<sup>2</sup>, レーザ移動速度を360 mm/min, 70 vol.% N<sub>2</sub>+30 vol.% Arガスの流量を20 L/min及び照射回数を3回とした場合に得られた。硬さの最大値は42.6 GPaであり、母材と比較して約9.3倍に上昇した。
- (2) レーザパワー密度の増加につれて、上層の厚さ及び最大平均硬さは次第に大きくなることが分かった。
- (3) レーザ照射回数の増加につれて、上層の厚さ及び最大平均硬さは次第に大きくなることが分かった。更に、照射回数が5回及び7回の場合には、大きな熱影響で試料断面の変形及び表面の亀裂も生じた。
- (4) 混合ガス中のN<sub>2</sub>割合が増加すると、窒素ガス濃度に依存する上層へ拡散する窒素原子量が増え、70 vol.% N<sub>2</sub>以上の場合は飽和状態になり、更に、最大平均硬さは70 vol.% N<sub>2</sub>の条件で得られた。上層の硬さ変化は、70 vol.% N<sub>2</sub>以下の場合では、主に上層へ拡散した窒素と炭素合計量に起因し、70 vol.% N<sub>2</sub>を超える場合では、硬さの変化は拡散した窒素と炭素の割合に依存することが明らかとなった。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの一般研究開発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、同財団に感謝します。

#### 参考文献

- 1) 山口富子, 西尾一政ら, : 日本金属学会誌, 69 (2005), 509-516.
- 2) C.F. Almeida Alves, et. al : Mater. Sci. Eng. C 34 (2014) 22-28.