

小型レーザーを利用した金属材料表面の選択的窒化技術の開発

北見工業大学 工学部 地球環境工学科

教授 大津 直史

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015205)

キーワード：表面処理、選択的窒化、小型レーザー、プラズマ分光

1. 研究の目的と背景

金属材料表面の硬度を向上させる目的で、レーザー照射による表面窒化が研究されている。この技術はプラズマや熱拡散を利用する他の窒化技術と比較して、装置サイズが小さく、さらに処理領域を局所的に選択できるという利点を有する。レーザー窒化の基本原理は、レーザービームからのエネルギー移動によって引き起こされる反応に従う。レーザービームにより金属表面は溶融して気化し、表面近傍の窒素分子と活発に反応し、照射領域近傍に窒化物層を形成する。またレーザー照射部位を移動させることにより、特定の領域のみに窒化物層を形成することができ、さらにその位置は任意に選択することができる。

一般的なレーザー窒化装置は、レーザービーム発生器と窒素ガス供給システムから成る。より高品質の窒化層を得るための最適なパラメータは、これら機器の組み合わせによって異なる。レーザー照射の方法としては、高出力レーザーのデフォーカス照射と低出力レーザーの集光照射の2つが挙げられる。前者の例として、Manら高出力連続波(CW) Nd:YAG レーザーを気密チャンバとともに使用したチタン材料の窒化について報告している¹⁻²⁾。同様にMridhaらは高純度窒素ガス環境下で高出力デフォーカスCO₂ レーザーを用いてチタン材料上に窒化物層を形成している³⁻⁴⁾。デフォーカスされた高出力レーザーは、一度に大きな領域に高エネルギーを供給することができるが、高出力レーザー装置は高価であり、さらに装置サイズは比較的大きい。他方、低出力レーザーはコンパクトであるが与えられるエネルギーは比較的小さい。しかし、レーザービームを表面に集束させると表面のすぐ上にレーザー誘起プラズマが生成され、表面反応を促進できる。Györgyらは高純度窒素ガスで満たされた真空チャンバ中にチタン材料を置き1064nmの波長の低出力パルスNd:YAG レーザーを照射することで、厚さがサブマイクロメートル範囲の窒化チタン層を形成できることを実証した⁵⁻⁶⁾。同様に、Höcheらも高純度窒素で満たされたチャンバ内に置かれたチタン基板上に532nm (SHG モード) のパルスNd:YAG レーザーを照射することでTiN層が形成できることを報告した⁷⁻⁸⁾。我々の研究グループでは、これまでNd:YAG レーザーからの集光ビーム照射について研究をおこなってきた。初期の研究で、我々は、高純度窒素雰囲気中でチタン基板上に窒化物層を作製するための最適な設定を検討し、その結果、窒素ガス圧力は窒化物層を形成するための最も重要な要素であり、十分な厚さを得るためには大気

圧以上の圧力が必要であることを明らかにした⁹⁻¹⁰⁾。

これらの知見に基づいて、我々の研究グループでは、汎用低出力パルスNd:YAG レーザーからの集光レーザービーム照射と窒素ガスブローを組み合わせたコンパクトなレーザー窒化システムを提案している。本研究開発ではレーザービームのパルス周波数や窒素ガスブローの速度が、レーザー誘起プラズマと形成表面被膜に与える影響を調べ、さらにこれらのパラメータが表面硬度に与える影響も調べた。これらの実験研究を通じて、本技術の実用化可能性について議論した。

2. 実験方法

2.1 レーザー窒化装置の概要

本研究で使用されたレーザー窒化装置は我々の研究グループで自作したものである。実験装置の写真を図1に示す。レーザービーム発生器として、Nd:YAG Qスイッチレーザー、Minilite II (Continuum Inc, U.S.A.) を用いた。発生器から放出されるビームの波長は532nm (SHG モード) であり、そのパルス幅は 4 ± 1 nsであった。このビームを凸レンズで基板表面に集光させて試料表面に照射し、さらに照射中にプラスチックノズルからの窒素ガスを吹きつけた。窒素ガスの純度は99.9%以上であり、窒素ガスの流量はニードルバルブにより調整した。またガス吹き出し口は、基板表面に対して60°の傾斜角で配置し、さらに吹き出し口の直径は12.7mmであり、基板表面からの距離は約30mmであった。試料は、ステッピングモータ駆動のXY軸ステージ(ALD-4011-G1M-R、中央精密工業)に取り付け、ステージは速度を $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で走査した。

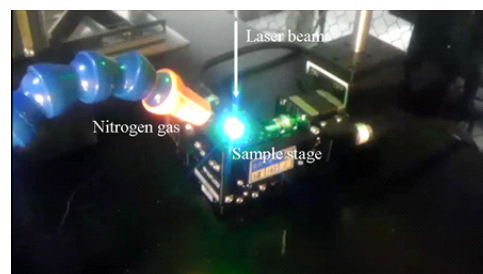


図1 レーザー窒化装置の外観

2・2 レーザー窒化処理

基板として、純度 99.5% のチタン板 (10 mm×10 mm×1 mm) (フルウチ化学 (株) 製) を用いた。平均粒径が 40 nm のコロイド状シリカ懸濁液を用いて基板を化学研磨した後、エタノール中で超音波洗浄した。基板を試料ステージ上に置き、ステージを $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で走査した。レーザー窒化は $25 \text{ mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$ のレーザーエネルギーで行った¹⁰⁾。パルスレーザーの周波数は、8Hz または 15Hz とし、集光されたレーザービームの理論的なスポットサイズは直径約 $100 \mu\text{m}$ であった。窒素ガスの吹き込み流量は $10 \sim 70 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲で設定し、処理時間は約 300 秒とした。レーザー走査顕微鏡により得られた処理表面の典型的な光学のおよび 3D 形態学的画像を図 2 に示す。溝の幅および深さはそれぞれ約 $500 \mu\text{m}$ および $35 \mu\text{m}$ であった。レーザー走査顕微鏡画像から計算した処理表面の算術平均粗さ (Ra) は約 $2 \mu\text{m}$ であった。

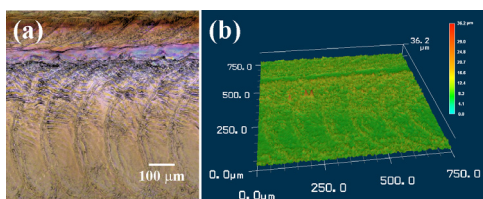


図 2 処理表面の (a) 光学のおよび (b) 3D 形態学的画像

2・3 プラズマ発光と表面特性の解析

プラズマ発光スペクトルは、 0.2 nm の分解能で $200 \sim 400 \text{ nm}$ の測定範囲を有するマルチチャンネル CCD 分光計 (Blue-Wave LSR-UV2、StellarNet Inc. U.S.A.) を用いて分析した。この範囲には、励起した窒素分子 (N_2^*)、イオン化した窒素分子 (N_2^+) およびイオン化したチタン (Ti II) などに由来する主要なスペクトル線が含まれる。基板表面から分光計の焦点までの距離は約 30 mm であった。

処理した表面の結晶構造を、薄膜 X 線回折 (GIXRD; New D8 ADVANCE、Bruker AXS、Germany) を用いて分析した。Cu K α 管球からの X 線を用いて、入射角は 2° に固定した。表面の元素深さプロファイルは X 線光電子分光 (XPS; PHI5000 VersaProbe、Ulvac-Phi、Japan) を用いて測定した。加速電圧 4 kV の Ar イオン銃を用いてエッチングをおこない、エッチング速度は約 $12.5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。表面の機械的特性は走査型プローブ顕微鏡 (SPM; SPM-9700、Shimadzu、Japan) に取り付けられたナノインデンテーション試験装置 (TS-75 TriboScope、Hysitron、U.S.A.) を用いて行った。Berkovich ダイヤモンド圧子チップを用いて、処理された表面の荷重-変位曲線を測定し、表面硬さを得られた荷重-変位曲線から計算した。

3. 結果と考察

3・1 レーザー誘起プラズマからの発光

レーザー誘起プラズマからの典型的な発光スペクトル

を図 3 に示す。窒素ガスの吹き込み流量は $30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。スペクトル中に観測された主な輝線はチタンのイオン線である Ti II に帰属することができた。他方、窒素の分子線である N_2^* (337.1 nm) や N_2^+ (391.4 nm) に対応する輝線は見つけることができなかった。したがってレーザー窒化処理におけるプラズマの効果は主にチタンに起因するものであり、その挙動を監視することは処理表面を制御するために重要であると言える。

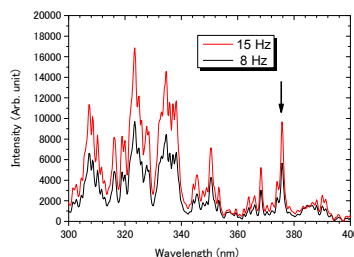


図 3 レーザー誘起プラズマからの発光スペクトル

次に処理条件によるプラズマ中におけるチタン密度を Ti II (376.0 nm) 線の強度を用いて評価した。各パルス周波数における窒素ガス吹き出しの流量に伴う発光強度の変化を図 4 に示す。パルス周波数 15Hz におけるスペクトル強度は 8Hz でのほぼ 2 倍であった。より高い周波数を使用することは、特定の表面積に対するレーザーショットの数を増加させることを意味する。対照的に、流速を変化させても発光強度はほとんど変化しなかった。

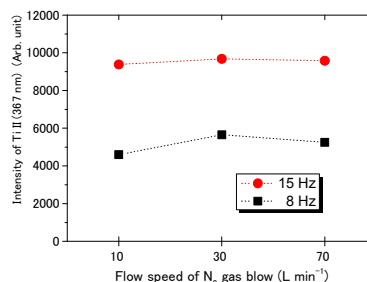


図 4 各パルス周波数における窒素ガス吹き出しの流量に伴う Ti II (376.0 nm) 線発光強度の変化

3・2 窒化物層形成に及ぼす処理パラメータの影響

入射角 2° で測定したレーザー処理チタン表面の典型的な XRD パターンを図 5 に示す。強いピークは、hcp 構造の $\alpha\text{-Ti}$ と $\delta\text{-TiN}$ に帰属する。レーザーのパルス周波数と窒素ガス流量が窒化物層の形成に及ぼす影響を調べるために、 $\delta\text{-TiN}$ (111) に対応する 36.7° のピーク強度をプロットした (図 6)。周波数 15Hz でのピーク強度は、流速に関係なく、8Hz のピーク強度よりも高い。図 4 の発光スペクトルと併せて考察すると、より高いパルス周波数の

使用は表面温度を上昇させ、それによって窒素ガスとの反応を促進すると結論付けられる。さらに、15Hz の場合のみ、流速の増加に伴いピーク強度が徐々に増加する。流速の増加は、基板表面近傍の窒素ガスの圧力の上昇をもたらし、表面温度が比較的高い場合には窒化反応を促進させると推測される。

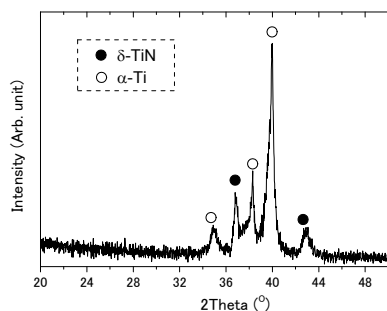


図5 レーザー処理チタン表面の典型的なXRDパターン

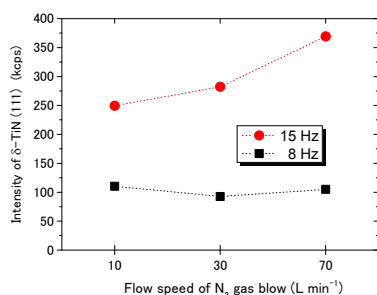


図6 各パルス周波数における窒素ガス流速に伴う δ -TiN (111) ピーク強度の変化

3・3 酸化物層形成に及ぼす処理パラメータの影響

処理した表面の層構造を XPS による元素深さプロファイルで分析した。典型的なプロファイルを図7に示す。最表面に膜厚数十ナノメートルの薄い酸化物層が形成され、その厚さは窒素流量に伴い変化していることがわかる。酸化物層の下にはNおよびTiを含む第2層が観察された。この第2層に含まれる窒素のN 1s XPS スペクトルの結合エネルギーは397.3eVであり、これはTiNの値と一致する。しかし、NとTiの原子比はTiNの化学量論比よりも低く、さらに原子比は深さとともに徐々に小さくなる。以上より、第2層はTiNとTiからなり、さらにTiNの濃度は深さが深くなるにつれて減少しているということが示唆された。

処理パラメータに伴う最表面酸化物層の厚さの変化を図8に示す。酸化物層膜厚のパルス周波数への依存性はほとんど見当たらないが、窒素ガスの流速に伴い薄くなっているのがわかる。酸化物層の形成は空気中の酸素ガスとの反応によって起こると考えられるので、より高い流速を使用することは、基板表面から外気を排除することにつながり、その結果、酸化物層の形成が制限されると考えられる。

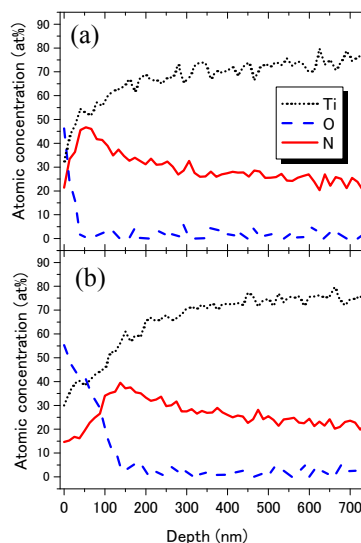


図7 処理した表面のXPSによる元素深さプロファイル。
(a) 15 Hz · 70 L · min⁻¹ (b) 15 Hz · 10 L · min⁻¹

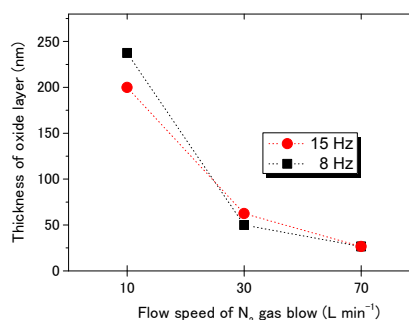


図8 処理パラメータに伴う最表面酸化物層の厚さの変化

3・4 表面硬さに及ぼす処理パラメータの影響

窒素ガスの流速およびレーザーパルスの周波数は、それぞれ酸化物及び窒化物の形成に影響を及ぼすことがわかった。最後にこれらのパラメータと処理表面の硬さとの関係について考察する。15 Hzの周波数を用いて窒化処理された表面から得られたナノインデンテーション試験の荷重-変位曲線を図9に示す。窒素ガス流速が増加するにつれてチップの押し込み深さが浅くなっていくことがわかる。各処理パラメータの影響を詳細に分析するために、この荷重-変位曲線から計算された硬度値を図10にプロットした。さらに、15Hzの周波数を使用した場合に得られた値は、8Hzの場合の値よりも高いことがわかる。Vazらスパッタリング法により堆積されたTiO₂膜の硬度は、同じ方法で作製されたTiN膜の約半分であると報告している¹¹⁾。従って、窒素ガス流速の増大に伴う硬度の向上は、最表面酸化物層成長の抑制に関連すると考えられる。さらに15 Hzの周波数を使用すると、窒化物層の形成も促

進されるので、15 Hz 硬さは 8Hz の場合よりも高くなったと考察する。

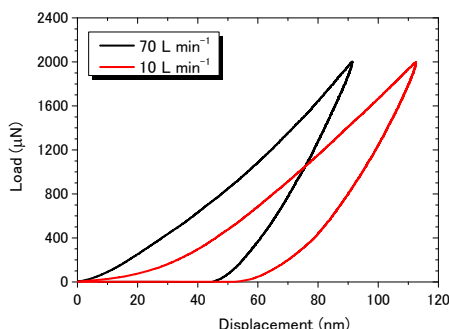


図9 15 Hz 窒化処理された表面から得られたナノインデンテーション試験の荷重-変位曲線

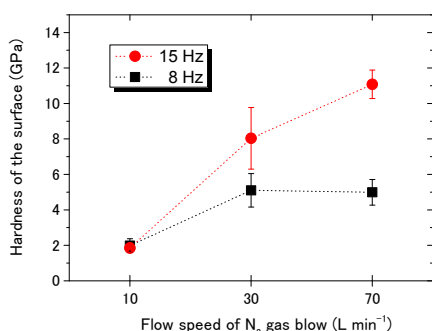


図10 荷重-変位曲線から計算された硬度値

4. 結言

汎用低出力パルス Nd:YAG レーザーからの集光レーザービーム照射と窒素ガスブローを組み合わせたコンパクトなレーザー窒化システムを用いて、チタン材料を処理した場合における、レーザーパルス周波数や窒素ガスの吹き付け速度など処理パラメータが、処理表面に与える影響を詳しく調べた。レーザー誘起プラズマからの発光スペクトルはチタンのイオン線から成り、レーザーパルス周波数 15Hz での強度は 8Hz の場合よりも高かった。同様に、より高いパルス周波数を使用すると、TiN 層の形成も向上した。より高い周波数を使用すると表面温度が高くなり、それによって表面反応が促進されると考えられる。一方、窒素ガスの吹き込み流量を増加させると、基板表面近傍から酸素ガスが排除され、窒化物層直上の酸化物層が減少する。処理表面の硬度は、これらのパラメータによって支配されており、より高い流速およびより高いパルス周波数を使用することは、窒化物層成長の促進および酸化物層成長の抑制につながり、より硬い表面を形成するために有益である。

謝辞

本研究は（公財）天田財団一般研究開発助成（レーザー加工）の支援の下で実施されたものである。また X 分析をご支援下さった北見工業大学技術部の山根美佐雄技術員に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) H. C. Man, Z. D. Cui, T. M. Yue, F. T. Cheng, Cavitation erosion behavior of laser gas nitrided Ti and Ti6Al4V alloy, *Mater. Sci. Engineer. A* 355 (2003) 167-173.
- 2) H. C. Man, N. Q. Zhao, Z. D. Cui, Surface morphology of a laser surface nitrided and etched Ti-6Al-4V alloy, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005) 341-346.
- 3) S. Mridha, T. N. Baker, Characteristic features of laser-nitrided surfaces of two titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 142 (1991) 115-124.
- 4) S. Mridha, T. N. Baker, Crack-free hard surfaces produced by laser nitriding of commercial purity titanium, *Mater. Sci. Eng. A* 188 (1994) 229-239.
- 5) E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra, J. L. Morenza, Surface nitridation of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 130-134.
- 6) E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra, J. L. Morenza, Influence of the ambient gas in laser structuring of the titanium surface, *Surf. Coat. Technol.* 187 (2004) 245-249.
- 7) D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, R. Queitsch, A. Emmel, P. Schaaf, Microstructure of TiN coatings synthesized by direct pulsed Nd:YAG laser nitriding of titanium: Development of grain size, microstrain, and grain orientation, *Appl. Phys. A* 91 (2008) 305-314.
- 8) D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, R. Queitsch, A. Emmel, P. Schaaf, TiN-coating formation by pulsed Nd:YAG laser irradiation of titanium in nitrogen, *J. Coat. Technol. Res.* 5 (2008) 505-512.
- 9) N. Ohtsu, M. Yamane, K. Kodama, K. Wagatsuma, Surface hardening of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation at 1064- and 532-nm wavelengths in nitrogen atmosphere, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 691-695.
- 10) N. Ohtsu, W. Saito, M. Yamane, Thickness of titanium nitride layers formed by focused low-power pulsed Nd: YAG laser irradiation in nitrogen atmospheres, *Surf. Coat. Technol.* 244 (2014) 57-62.
- 11) F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S. M. C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, K. Pischow, J. de Rijk, Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 449-454.