

ヘキサン中での金属表面へのパルスレーザー照射による炭化技術開発

名古屋工業大学大学院 工学研究科
准教授 小野 晋吾

(2019年度 一般研究開発助成 AF-2019213-B2)

キーワード：短パルスレーザー，表面処理，炭化，ナノ粒子，耐摩耗性

1. 研究の目的と背景

超短パルスレーザーは、熱影響層の発生を抑制できるため、高精度微細加工への利用が進められている^{1,2)}。近年、加工用超短パルスレーザーの繰り返し周波数は劇的に増加し、急激な高平均出力化が進んでいる。筆者らも、ポリゴンスキャナーによる超短パルスレーザーの高速走査により、自動車部品の摺動特性制御を可能にする高速レーザーテクスチャリング加工装置を開発しており、このような技術革新により加工速度が大幅に改善され、表面改質などのさらなる応用範囲の拡大が期待される^{3,4)}。筆者らは、機能性表面の形成技術開発を行う過程において、超短パルスレーザー照射部（加工痕）の酸化が、ナノ秒のレーザーパルスを用いた場合に比べて起こりやすいことを見出した。フェムト秒レーザーパルスの場合、ナノ秒のレーザーパルスに比べて、ピーク出力が5桁程度高く、容易に大気中でプラズマが発生し、反応性の高い酸素ラジカルを作り出すとともに、照射対象を瞬時に加熱することで熱拡散の影響が少なく、極めて高い温度に達するため、効率的な酸化反応が期待できる。超短パルスレーザーの集光照射は、酸素以外でも、雰囲気材料のレーザー分解による反応性の高い原料供給と、照射対象の急激な加熱が可能であり、材料表面における物質合成が可能である。さらに、液中でのパルスレーザー照射により材料表面に加工硬化層や圧縮残留応力を付与する技術がレーザーピーニングとして知られており、表面での物質合成に加え、この効果も利用した表面硬化処理が可能となる。

本研究では、炭化水素中での金属への超短パルスレーザー照射により、金属表面を炭化することによる硬化処理技術の開発を目的とする。ピーク出力の高い超短パルスレーザーの集光照射は、材料表面を局所的にかつ瞬間的に高温

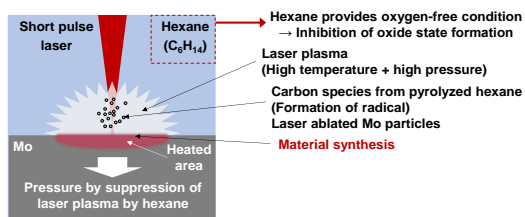


図1 レーザー照射における雰囲気物質とターゲット材料の化学反応による物質合成のイメージ図。ここでの雰囲気物質はヘキサン、ターゲット材料はモリブデン。

状態にすることができる上、アブレーション時に発生する衝撃力によって高圧な環境も作り出す。さらに、雰囲気物質をレーザーによって分解し、ラジカルなどの反応性の高い物質を作り出すことができれば、材料表面に高活性空間を形成することができ、物質合成が可能となる（図1）。

2. 金属表面炭化と炭化ナノ粒子の形成

図2にヘキサン中でのモリブデン基板へのレーザー照射の実験系概要を示す。自動二軸ステージ上に固定したMo基板をヘキサンで満たされた石英セルに浸す。対物レンズを用いてフェムト秒パルスレーザーを集光照射し、サンプルを移動させ走査する。この時レーザーの照射スポットサイズは、直径20 μm である。

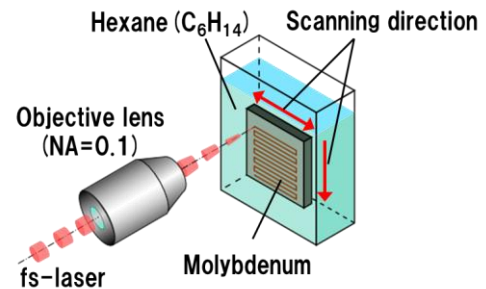


図2 ヘキサン中でのモリブデン板へのレーザー照射の実験配置。

レーザー照射後のモリブデン基板を自然乾燥し、レーザー照射領域周辺をSEMで観察した結果を図3に示す。基板上に、多数の数十nmの粒子が付着していることを確認した。図4は粒子の粒径分布であり、計測に当たっては300

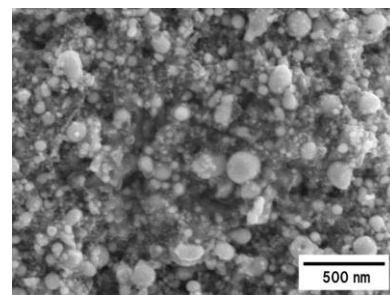


図3 基板のレーザー照射部周辺に付着したナノ粒子のSEM像。

粒子を無作為に抽出し粒子径を測定した。その結果、一部 100nm を超える大きさの微粒子を確認したが、平均して 60nm 程のナノ粒子が作製されていた。

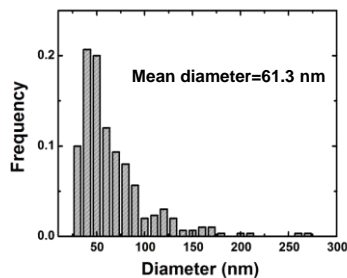


図 4 基板表面に付着したナノ粒子の粒径分布。

図 5 はこのナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像と電子線回折像である。観察に際して、基板上的粒子をスパチュラを用いて捕集瓶へ落とし、少量のエタノールと共に超音波洗浄させることで微粒子の回収を行った。洗浄を行った後のエタノールを TEM グリッド上に滴下し、乾燥させて TEM 観察を行った。この際、より詳細な炭素の元素マッピング結果を得るために、TEM グリッドには炭素を含まない SiN メンブレンを用いている。電子線回折像から、MoC のナノ結晶が形成されていることが確認できる。これと同時に元素マッピングによる分析も行っており、粒子サイズに関わらず内部まで炭化が進んでいることを確認している。

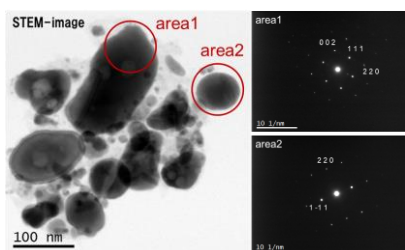


図 5 基板表面に付着したナノ粒子の TEM 像と電子線回折像。

本手法は既存の炭化モリブデンナノ粒子作製手法と比較して工程が少なく、作製系が単純であり、MoC ナノ粒子を作製する新たな手法として期待できる。

次にモリブデン基板のレーザー照射領域を SEM で観察した結果を図 6 に示す。照射部には超短パルスレーザー加工特有のナノ周期構造が形成されており、その周期はおおよそ 200nm 程度である。

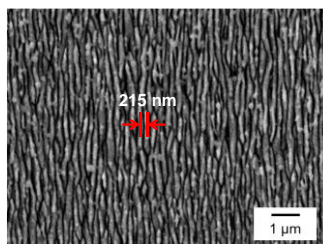


図 6 レーザー照射部の基板の SEM 像。ナノ周期構造の溝幅は 200nm。

図 7 には、モリブデン基板のレーザー照射領域の XRD による分析結果を示す。立方晶の炭化モリブデン及び基板のモリブデンのピークを観察し、レーザー照射面が炭化されていることを確認した。

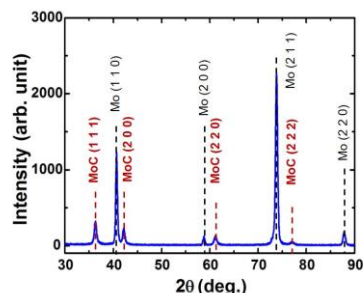


図 7 レーザー照射部の XRD スペクトル。

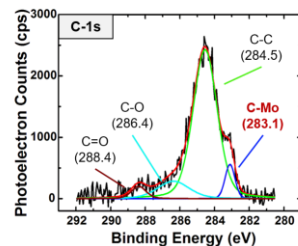
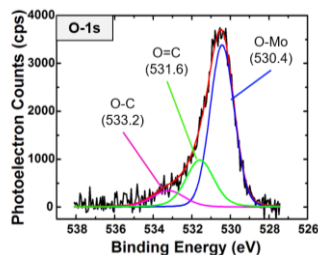
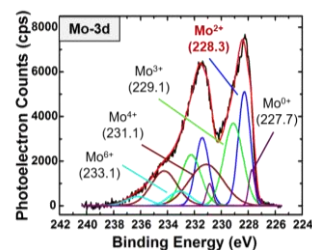


図 8 レーザー照射部の XPS スペクトル。

さらに XPS により、レーザー照射面の分析を行った。図 8 に測定した XPS スペクトルを示す。照射面からは Mo-3d, C-1s, O-1s 軌道の電子に関するピークを得た。またそれぞれのスペクトルに対して、フォークト関数を用いてピーク分離を行い、Mo-3d 軌道のスペクトルから Mo²⁺, Mo³⁺, Mo⁵⁺ 由来のピークを得た。この内 Mo²⁺ はカーバイド由来のピークであり、C-1s 軌道のスペクトルからも C-Mo 結合由来のピークを確認することができる。他の分析結果と合わせて MoC 由来のピークであると考えられる。他の Mo³⁺ 及び Mo⁵⁺ のピークに関しては、C-1s と O-1s のスペクトルに C-O,

C=O 結合のピークが確認できていることから酸素の混入による MoOx 由来のピークであると考えられる。レーザー照射後の大気中の酸素との反応の可能性もあるが、レーザー照射前のモリブデン基板の表面でも酸化モリブデンを確認しているため、この酸化膜の影響が大きいと考えられる。レーザー照射後の、各ピークの面積比からの各物質の存在比は、Mo 4.3%, MoC 28%, MoOx 67.7%であり、レーザー照射前の存在比が Mo 22%, MoOx 78%であることを考慮すると、ヘキサン中でのレーザー照射により、十分に炭化処理が進んでいると考えられる。

次にレーザーの照射条件が炭化に及ぼす影響を調査するため、パルス幅とエネルギーの異なるレーザーパルスを一点に照射した場合の、モリブデン基板の炭化領域を EDX によって調査した結果を図 9 に示す。複数パルスによるモリブデン基板への供給エネルギー量が等しい場合の結果から、パルス幅増加に伴う熱拡散による炭化領域の拡大が観測された。また、レーザーパルスのヘキサンへの吸収は 5 光子吸収によって起こるため、ピーク出力の増加に伴い、吸収係数は劇的に大きくなる。そのため、ピーク出力が同じであれば吸収係数は同じであるため、パルスエネルギーの増加に伴いヘキサンの分解反応が急速に進み、反応性の高い炭素源が多く供給されることで、炭化反応が容易に起こるようになったと考えられる。

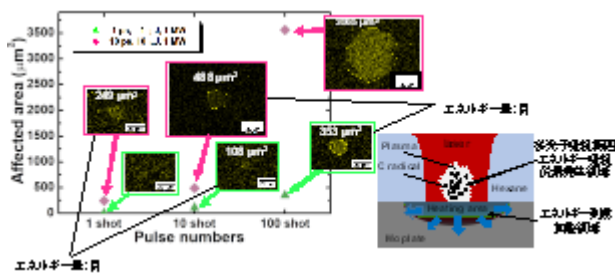


図 9 ピーク出力が炭化に及ぼす影響。15 μJ もしくは 30 μJ のエネルギーのレーザーパルスのパルス幅を 400fs から 10ps まで変化させてモリブデン基板に単点照射した際の照射痕の SEM 像と EDX マッピング。

このような雰囲気制御した空間で超短パルスレーザーを材料に集光照射するだけという極めて簡便な手法は多様な機能性表面の形成や物質合成への応用が期待できる。

4. 炭化表面のトライボロジー特性

上述した手法による表面処理の工作機械への適用を考える。工作機械内では、金属に切削油を塗布して加工を行うが、切削工具の代わりに小型レーザーを取り付け、超短パルスレーザーを照射することで、金属に付着した油剤を炭素供給源とした硬質炭化物層を生成することができれば、よりフレキシブルな機能性表面形成が可能となる。そこで、潤滑油としても利用される PAO4 油中に浸したチタン合金 (Ti6Al4V) に超短パルスレーザーを照射することで、

レーザー照射領域に炭化チタン (TiC) 層の作製を試みた⁵⁾。また、油膜成分と金属の反応による硬質な炭化物層の形成は、金属工作物の表面硬化や耐摩耗性向上などのトライボロジー性能向上が期待できるため、この特性調査も行った⁶⁻⁷⁾。レーザー照射には、工作機械への適用を考慮し、波長 1064 nm, パルス幅 900 ps, 繰り返し周波数 20 Hz のマイクロチップレーザーを用い、エネルギー 1 mJ のパルスを f 100mm の平凸単レンズを用いて、PAO 油を充填した石英セル内に固定したチタン合金板に集光照射した。モリブデン板を移動させることで、8×10 mm の長方形の領域にレーザーを走査する。改質面のトライボロジー特性を調査するため、レーザー照射領域の表面粗さを大きく変化させないように、加工閾値以下のフルエンスになるよう焦点位置からずらして照射した。照射部表面における炭化物生成は XRD により確認した。図 10 に示すように合金中のチタンが炭化し、炭化チタンが形成されていることが分かる。また、XPS 分析によっても、炭化チタンの形成を確認している。

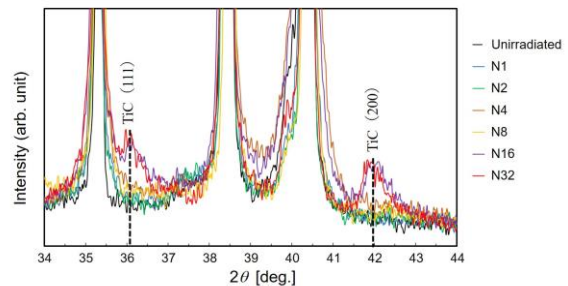


図 10 レーザー照射部の XRD スペクトル。

レーザー照射前後の表面粗さを、触針式表面プロファイラにより測定した。図 11 に、照射面の光学顕微鏡像と、レーザーの有効照射パルス数による表面粗さの変化を示す。有効照射パルス数 2 までは表面粗さが低減しているが、4 以上では、未加工面に比べて加工後の表面が黒ずんでいることが確認でき、表面粗さは増加に転じている。これは、照射パルス数が少ないときは、チタン合金板の研磨痕がレーザー照射によって消え、その後、レーザー照射の特徴的な粗さが生じたためだと考えられる。

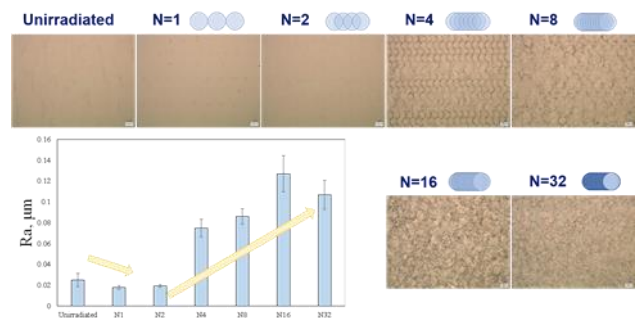


図 11 レーザー照射面の光学顕微鏡像と有効照射数による表面粗さの変化。

また、超微小硬度計によってレーザー照射面の押し込み硬さを測定した。測定条件は、幅が 50 nm、最大押し込み深さは 50 nm 程度である。表面硬さは図 12 に示すようにレーザーの有効照射パルス数とともに大きく増加した。有効照射パルス数 32 では、未照射面に対しておよそ 4 倍の増加を確認した。これは炭化チタンの形成に加え、レーザーピーニング効果による加工硬化層や残留圧縮応力の発生も影響していると考えられる。

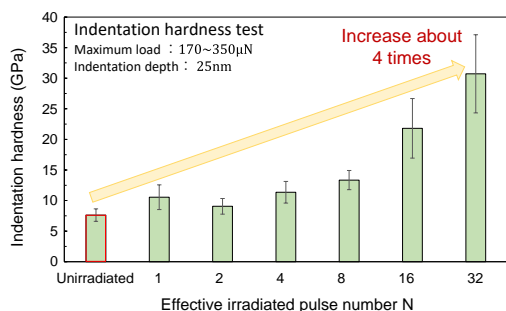


図 12 レーザーの有効照射数による表面硬さの変化。

次に、このレーザー照射面に対して図 13 に示すように 6.7N の荷重を加えた窒化シリコン球を用いたボールオンディスク型摩擦摩耗試験を行った。

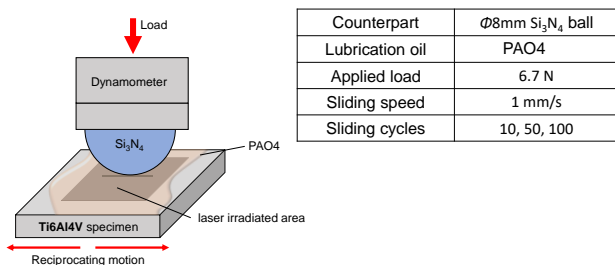


図 13 ボールオンディスク型摩擦摩耗試験のイメージ図。

結果を図 14 に示す。グラフの縦軸は、摩擦にかかる荷重の値、横軸はすべり距離を示す。有効照射パルス数が 2 以下では、未照射部の摩擦係数との有意な差はなく、摩擦係数は約 0.4 であるが、有効照射パルス数が 4 を超えると、試験初期には、0.2 以下の低摩擦を示し安定した。その後、摺動を続けると摩擦が急激に増加する。これは、炭化面での摩擦試験を繰り返すことで、表面に形成された炭化チタン層が破壊され、チタン合金が露出し、摩擦係数が急激に増加したと考えられる。レーザーの有効照射パルス数が多いほど、低摩擦状態が長く続いたため、照射パルス数の増加に伴うレーザーの投入エネルギー量の増加とともに、耐摩耗性が向上することを確認した。

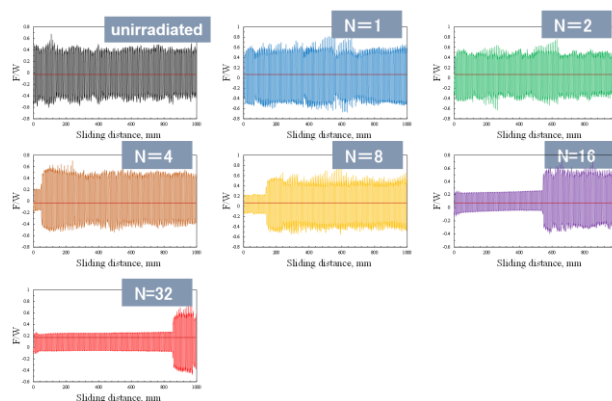


図 14 各有効照射数での摩擦摩耗試験の結果。

図 15 は表面の硬さとすべり距離（炭化被膜）の寿命の相関関係を示している。照射パルス数が 2 以下では、表面改質効果はほとんど見られないが、レーザーパルスを多数照射することによる硬度の増加とともに滑り距離の寿命が大幅に改善され、レーザー照射による表面硬化が耐摩耗性を向上させることが分かる。

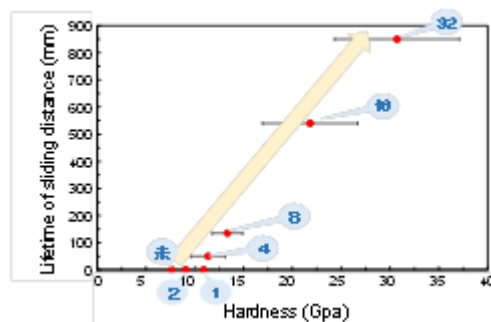


図 15 表面硬さと摺動距離の関係。

5. まとめ

本研究では、炭化水素中での金属への超短パルスレーザー照射による炭化表面及び炭化粒子形成技術を開発した。炭化微粒子は触媒としての応用が期待でき、金属材料の炭化面は自動車などの機械部品の性能向上につながり、持続可能社会の実現へも貢献できる。近年のレーザーパルスの繰り返し周波数の増大による高平均出力化は、加工速度の改善、コスト低減を促進することが見込まれ、本研究成果により、超短パルスレーザーの応用分野の更なる拡大が期待できる。さらに、今後、マイクロチップレーザーを切削工具の代わりに工作機械に搭載し、炭素源として切削オイルを用いることで、本研究で開発した手法による表面改質処理を切削処理とともに行うことが可能である。工作機械の利用は、表面炭化のパターニング処理を高精度に行うことも可能にするため、より広範な応用が期待できる。

参考文献

- 1) C. Momma, et. al., Appl. Surf. Sci. 109-110, 15 (1997).
- 2) S. Nolte, et. al., J. Opt. Soc. Am. B 14, 2716 (1997).
- 3) G. Raciukaitis, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 27, 1100112 (2021).
- 4) 「自動車摺動部品の低摩擦化と生産性を両立する精密加工装置の開発」, 戦略的基盤技術高度化支援事業, 2020年3月, <https://www.chusho.meti.go.jp/keiei/sapoin/portal/seika/2017/2941903011h.pdf>.
- 5) 田中 良樹, 小野 晋吾, 他, 第 82 回 応用物理学会秋季学術講演会, オンライン (2021).
- 6) 劉 曉旭, 小野 晋吾, 他, トライボロジー会議 2021, オンライン (2021).
- 7) X. Liu, S. Ono, et. al., International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st century (LEM21), online (2021).