

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 2 日現在

機関番号：53401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360312

研究課題名(和文) 表面改質層のフェムト秒レーザー援用ナノ構造化による高機能金属表面の創製

研究課題名(英文) Development of the high performance metal surfaces due to femtosecond-laser-induced nanostructure formed on surface modification layer

研究代表者

安丸 尚樹 (YASUMARU, Naoki)

福井工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：90158006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,800,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒レーザーにより、金型用鋼(1.5C-12Cr)とステンレス鋼(18Cr-8Ni)の窒化材および低炭素鋼(0.1C)の試料表面に微細な周期(ナノ)構造を加工し、ナノ構造の間隔Dや加工速度を比較した。その結果、窒化された合金鋼のDはCrN析出の影響でレーザー波長の約1/3と低炭素鋼より小さくなること、窒化材の加工速度のフルーエンス(対数表示)依存性が、加工理論の直線に従わず2次曲線を示すことを見出した。さらに金型用鋼の窒化層表面にナノ構造を加工した後にDLCを被覆すると、SUJ2ボールに対しても優れたトライボロジー特性を示すことが判明した。

研究成果の概要(英文)：This paper reports the experimental results on fs-laser-induced nanostructuring of nitrided die steel (1.5C-12Cr), nitrided stainless steel (18Cr-8Ni) and the low carbon steel (0.1C). The minimum value of the mean spacing D for the nanostructures formed on the alloy steels was $\lambda/3$. In contrast, D for the low-carbon steel was larger. These results suggest that chromium nitrides generated on the specimen surfaces induce a reduction in D. The ablation rates of unnitrided steels increased linearly against fluence F of a logarithmic scale, however, it should be noted that the rates of nitrided die or stainless steels exhibited higher values at a large value of F and increased in the second order curve with an increase in F. Furthermore, DLC film coated on the nanostructured nitrided die steel surface was found to be effective for the purpose of decreasing the friction coefficient also to the hardened steel ball.

研究分野：材料工学

キーワード：フェムト秒レーザー アブレーション 合金鋼 表面硬化層 窒化 ナノ構造 DLC トライボロジー

1. 研究開始当初の背景

当研究組織では、フェムト秒レーザーを応用し、世界に先駆けて DLC(ダイヤモンド状炭素)等の硬質薄膜表面に周期的微細構造(ナノ構造)を形成するナノ加工技術を開発し、特許化した。さらにこのナノ構造の形状とサイズを制御し、均一に大面積に加工する技術を確立するための研究開発とトライボロジー分野に応用するための基盤技術の開発を継続して実施してきた。

また、研究代表者は、鉄合金のプラズマ窒化の研究と窒化層表面に硬質薄膜を被覆する複合処理により、耐久性を向上させる研究を行ってきた。

この窒化等による表面硬化層上にナノ構造を加工し、DLC等の固体潤滑膜を複合させることで、新規の高耐久性表面改質技術を開発することを提案した。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究成果を踏まえ、ステンレス鋼や金型用鋼等の鉄合金に対してプラズマ窒化・浸炭等の表面硬化処理を行い、フェムト秒レーザーを用いて、その硬化層表面にできるだけ熱影響を与えずにナノ構造を制御加工する技術を開発することを目的としている。

さらにナノ構造上に DLC 等の固体潤滑膜を被覆する複合表面改質技術を応用し、耐摩耗性、耐疲労性、摺動性、離型性、耐かじり・焼付き性、耐食性、生体親和性等に優れ、環境負荷物質を低減した先進的高機能表面改質技術を開拓することを目指している。

3. 研究の方法

試料として、Cr系高合金鋼の金型用鋼 SKD11(1.5C-12Cr)とステンレス鋼 SUS304(18Cr-8Ni)を用いた。また、Crの影響を調べるために低炭素鋼 SS400(0.1C)を用いた。SKD11は焼入れ焼戻しをし、一部はさらに窒化処理(窒化温度 450)を行った。SUS304は一部窒化処理を行った。処理後の試料表面はダイヤモンドで鏡面研磨を施した。SKD11の表面硬度は熱処理材 HV680、窒化材 HV1050 となり、SUS304は未処理材 HV300、窒化材 HV1300 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 =800nm, 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(15mm×15mm)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、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。相手材としては、軸受鋼(HV600)と超硬(HV1600)ボールを用い、 $1\sim 10\text{N}$ の荷重で評価した。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。

4. 研究成果

(1) 改質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。

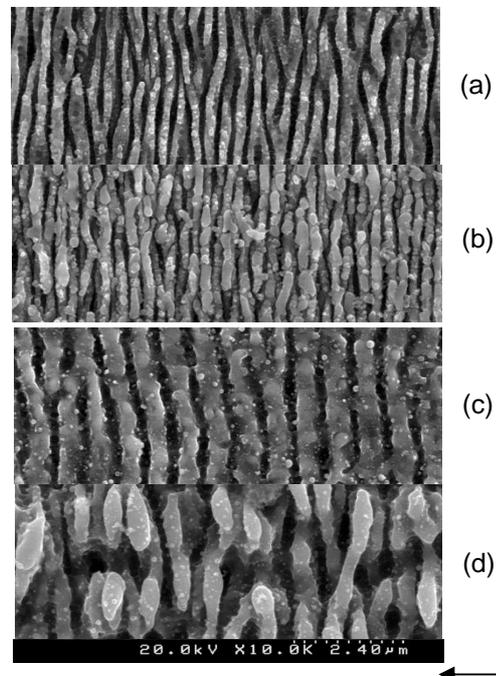


図 1 金型用鋼の窒化材表面に加工されたナノ構造の SEM 写真(1万倍)。加工条件;フルーエンス $F=(a), (b) 0.08, (c), (d) 0.2\text{ J/cm}^2$. パルス数 $N=(a) 50, (b) 200, (c) 10, (d) 200$. 矢印はレーザーの偏光方向を示す。

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．

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．

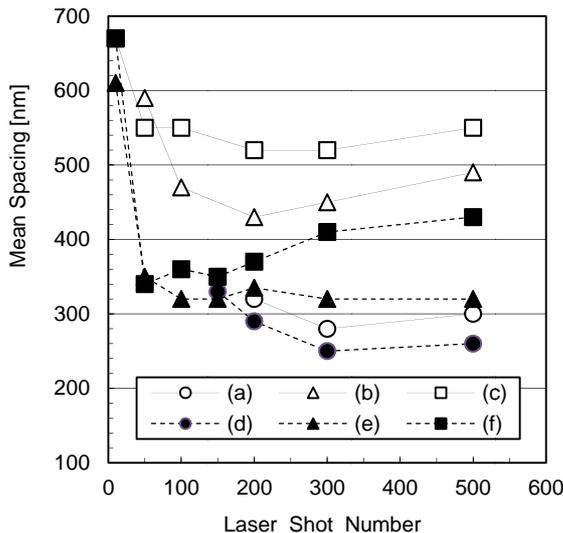


図 2 ステンレス鋼の(a)~(c)未処理材と(d)~(f)窒化材表面に $F = (a), (d) 0.08, (b), (e) 0.12, (c), (f) 0.16 \text{ J/cm}^2$ で加工されたナノ構造の平均間隔 D のパルス数依存性．

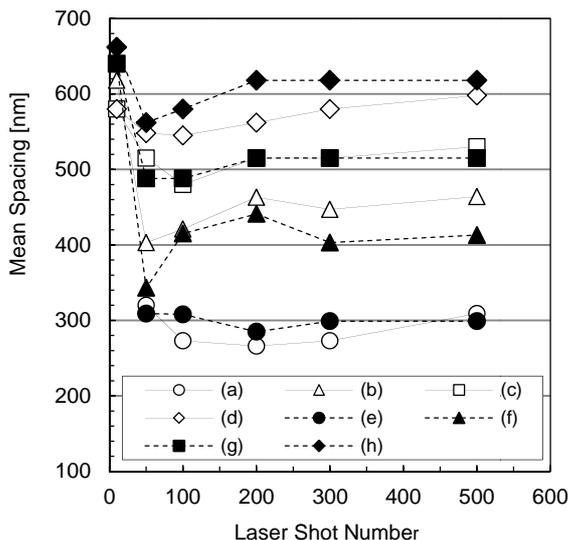


図 3 金型用鋼の(a)~(d)熱処理材と(e)~(h)窒化材表面に $F = (a), (e) 0.08, (b), (f) 0.12, (c), (g) 0.16, (d), (h) 0.2 \text{ J/cm}^2$ で加工されたナノ構造の平均間隔 D のパルス数依存性．

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

280nm，窒化材で 250nm となり，波長の約 $1/3$ 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 270nm，窒化材で 290nm 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，CrN 薄膜のナノ構造の間隔 D が波長の約 $1/5$ と小さいことから，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 4 に SKD11 の(a)熱処理材と(b)窒化材，SUS304 の(c)未処理材と(d)窒化材，SS400 の(e)未処理材のナノ構造間隔 D の最小値を比較して示す．全てアブレーション閾値近傍の 0.08 J/cm^2 で，(a), (b), (e) は 200 パルス，(c), (d) は 300 パルスで最小値を示した．SS400 は周期構造の間隔 D が 330nm となり，銅など一般的な金属の D がレーザー波長 λ の $1/2$ 以上なのに対し， λ の約 $2/5$ になった．

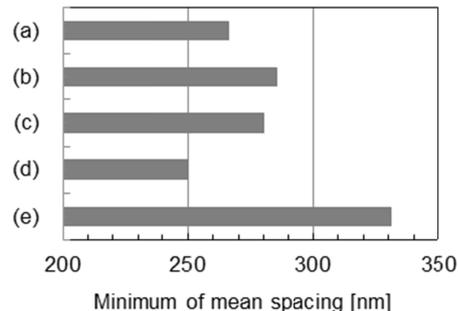


図 4 $F = 0.08 \text{ J/cm}^2$ で加工された金型用鋼の(a)熱処理材と(b)窒化材，ステンレス鋼の(c)未処理材と(d)窒化材，低炭素鋼の(e)未処理材のナノ構造間隔 D の最小値．

一方，合金鋼の D は，Cr 含有量の多い SUS304 の窒化材が 250nm と最も小さく，それ以外も同未処理材および SKD11 の熱処理材と窒化材は の約 $1/3$ になっており，SS400 は金型用鋼やステンレス鋼と比べると D が約 2 割大きくなる事が判明した．

合金鋼の D が小さくなる理由としては，SKD11 の熱処理材は Cr_7C_3 ，窒化材は Cr_7C_3 と CrN，SUS304 の窒化材は CrN が析出し，同未処理材は Cr_2O_3 の薄い酸化膜が表面に形成されるが，CrN の D が の約 $1/10 \sim 1/5$ と小さいことを当研究室で計測しており，Cr の炭化物，窒化物，酸化物が析出または極表面に形成される場合は，Cr を含有しない低炭素鋼より D が小さくなる考えられる．

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。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2~3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。

(2) 照射痕の形態とレーザー加工特性

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、SKD11の熱処理材に0.08~0.12 J/cm²、N=300時の照射痕の断面曲線を図5に示す。

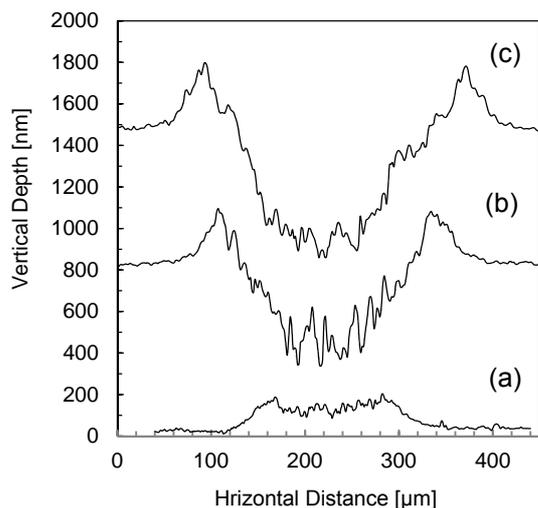


図5 $F=(a) 0.08, (b) 0.10, (c) 0.12 \text{ J/cm}^2$, $N=300$ で金型用鋼熱処理材表面に加工された照射痕の断面曲線。

図5より、アブレーション閾値近傍の0.08 J/cm²では照射痕が膨れており、同現象はSUS304の窒化材でも観察された。フルーエンスを増加すると照射痕が凹みとなり、加工深さおよび直径が増加した。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から判明した。今後詳細な分析が必要であるが、SUS304は窒化によりCr固溶量が減少し相が生成、SKD11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相が生成するため体積が膨張したと考えられる。

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、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。そこで加工特性を比較するために、各フルーエンスに対し、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、その平均値を求めた。図6にSKD11の(a)熱処理材、(b)窒化材、SUS304の(c)未処理材、(d)窒化材、(e)にSS400の未処理材の加工速度のフルーエンス依存性を片対数グラフにした結果、および最小自乗法を用いた近似線を

示す。(a)と(d)は0.08 J/cm²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した。

一般に、フェムト秒レーザー加工の加工速度Lはレーザー強度に対し以下の関係を示すと言われている。ここでFはレーザー強度、 F_{th} はアブレーション閾値、 α は定数。

$$L = 1/\alpha \ln(F/F_{th}) \quad (1)$$

図6より(a), (c), (e)の未窒化材はフェムト秒レーザー加工の理論に従って右上がりの直線となり、特にSUS304とSS400の近似線はほぼ一致した。一方、窒化された(b)と(d)の加工速度は低フルーエンスでは未窒化材とほぼ等しいが、高強度時で急増し、近似線は以下の2次曲線を示した。

$$L = 1/\alpha [\ln(F/F_{th})]^2 \quad (2)$$

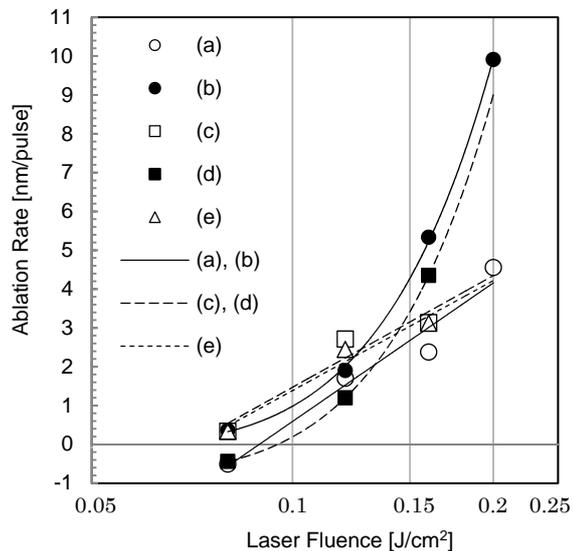


図6 加工速度のフルーエンス依存性；金型用鋼の(a)熱処理材、(b)窒化材、ステンレス鋼の(c)未処理材、(d)窒化材、低炭素鋼の(e)未処理材。

(3) ナノ構造付与改質層の摩擦摩耗特性

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(1~10 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、摩耗痕幅を図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、金型用鋼は熱処理で硬化しているため、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 に対する摩擦痕幅が半分程度に減少した。

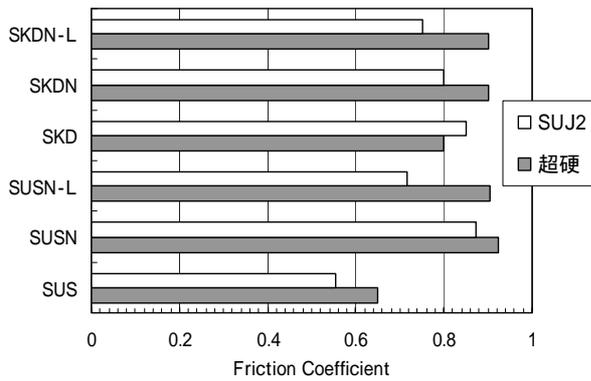


図 7 ステンレス鋼および金型用鋼の未処理材 (SUS, SKD), 窒化材 (SUSN, SKDN), ナノ構造が加工された窒化材 (SUSN-L, SKDN-L) の摩擦係数の比較。

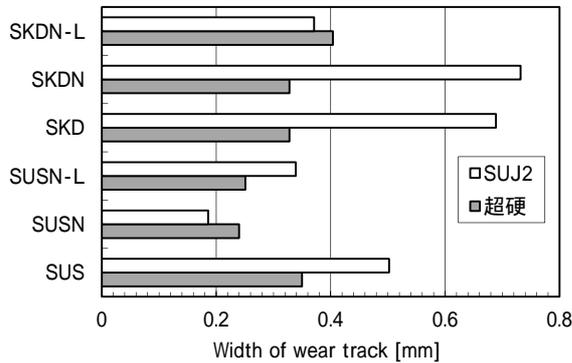


図 8 ステンレス鋼および金型用鋼の未処理材 (SUS, SKD), 窒化材 (SUSN, SKDN), ナノ構造が加工された窒化材 (SUSN-L, SKDN-L) の摩擦痕幅の比較。

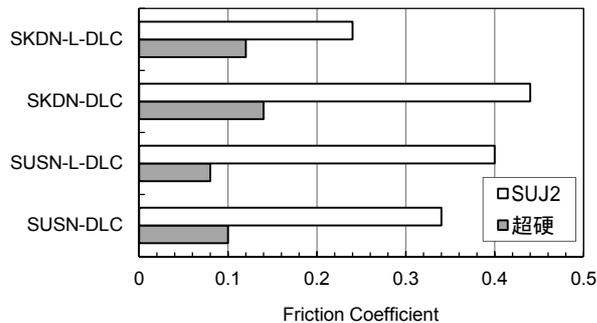


図 9 ステンレス鋼および金型用鋼の窒化材に DLC を被覆 (SUSN-DLC, SKDN-DLC) またはナノ構造を加工後 DLC を被覆 (SUSN-L-DLC, SKDN-L-DLC) する複合処理材の摩擦係数の比較。

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 にステンレス鋼と金型用鋼に対し、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) した試料に対し、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 より、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。

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る変化は少ないが、金型用鋼の場合は特に SUJ2 ボールに対し効果が高いことが判明した。

(4) 得られた成果のインパクトと展望

本研究で得られた成果の中で特に注目すべきことは、窒化などの表面改質層へのナノ構造の加工条件を明らかにし、その間隔に与える合金成分の影響を明らかにしたことである。また、照射痕の形状解析から、照射痕が膨張する現象と条件を見出し、そのメカニズムを提案した。さらに加工速度のフルエンス依存性を片対数表示にすると、未窒化材は理論式に従い右上がりの直線になるが、窒化された材料は高フルエンスで加速し、2 次曲線を示すなど特徴のある現象が観測された。これらの成果は、表面改質層におけるナノ構造の形成メカニズムの解明に寄与すると期待される。

なお、この成果は、レーザー精密加工国際シンポジウム LPM2014 (リトアニア) で発表し、論文誌 JLMN に掲載された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

N. Yasumaru, E. Sentoku, M. Haga and J. Kiuchi: Femtosecond-laser-induced nanostructure and high ablation rate observed on nitrided alloy steel, 査読有, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, Vol.10, 2015, 33-37
DOI:10.2961

N. Yasumaru, E. Sentoku, K. Miyazaki and J. Kiuchi: Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on nitrided stainless steel, 査読有, Applied Surface Science, Vol.264, 2013,611-615
DOI:10.1016/j.apsusc.2012.10.076

N. Yasumaru, E. Sentoku, K. Miyazaki, G. Miyaji and J. Kiuchi: Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on stainless steel, *Proceedings of LPM2012*, 査読無,

〔学会発表〕(計7件)

N. Yasumar, K. Miyazaki, J. Kiuch, E. Sentoku: Femtosecond-laser-induced nanostructure and high ablation rate observed on nitrided alloy steel; *LPM2014 - The 15th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, 2014年6月18日, ビリニユス, リトアニア

N. Yasumar, E. Sentoku, K. Miyazaki, G. Miyaji and J. Kiuchi: Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on stainless steel: *LPM2012 - The 13th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, 2012年6月14日, ワシントンDC, 米国

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安丸 尚樹 (YASUMARU, Naoki)
福井工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号: 90158006

(2) 連携研究者

宮崎 健創 (MIYAZAKI, Kenzo)
京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
研究者番号: 50293957

加藤 寛敬 (KATO, Hirotaka)
福井工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号: 30311020

千徳英介 (EISUKE, Sentoku)
福井工業高等専門学校・機械工学科・講師
研究者番号: 10436834

(3) 研究協力者

木内 淳介 (KIUCHI, Junsuke)