科学研究費助成事業

平成 30年 5月14日現在

研究成果報告書

機関番号: 53401
研究種目: 基盤研究(C)(一般)
研究期間: 2015 ~ 2017
課題番号: 1 5 K 0 6 4 7 2
研究課題名(和文)フェムト秒レーザーによるナノ構造付与高機能低温表面改質合金の創製
一研究課題名(英文)Development of the high performance alloys surface-treated at relatively low temperature due to femtosecond-laser-induced nanostructuring
 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
研究考悉是 • 9 0 1 5 8 0 0 6
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文): 系ステンレス鋼の低温硬化層(浸炭・窒化),純チタン,硬質薄膜の表面にフェム ト秒レーザーを照射し,ナノ構造を各種サイズで平面状に均一加工する条件を明らかにした.耐食性に優れる低 温硬化層は熱影響を受けやすいが,ナノ構造を加工しても耐食性がほとんど劣化しないことを確認した.また, 照射面の腐食電流密度がフルーエンスに依存して変化することが判明し,ナノ構造形成による表面積の増加割合 を評価する新手法として応用できることを示した.チタンの低強度照射面には偏光方向に平行な超微細な周期構 造が観察され,通常のナノ構造形成面には化学合成が困難なセルロース系の有機膜が形成することを見出した.

研究成果の概要(英文): Femtosecond-laser-induced nanostructuring of low-temperature hardened (nitrided or carburized) austenitic stainless steels, pure titanium and hard thin films are reported. The polarization curves were measured for these stainless steels ablated by fs-laser pulses, and it turned out that the passive current density increased by the laser irradiation because of the increase of surface area due to the formation of the nanostructure and the corrosion resistance hardly changed. It should be noted that the measurement of the polarization curve can be applied as a simple method to evaluate the rate of increase in surface area due to the formation of the nanostructure. For fluences slightly below the ablation threshold (Fth), ultrafine nanostructures were produced on Ti aligned parallel to the laser polarization direction. For fluences above Fth, the ordinary perpendicular-oriented nanostructures were formed and covered with a substance similar to a cellulose derivative.

研究分野:材料工学、表面改質、レーザー加工

キーワード: フェムト秒レーザー アブレーション ナノ構造 ステンレス鋼 低温窒化 低温浸炭 チタン トラ イボロジー

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、フェムト秒レーザーを応用し、 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)を簡便に加 工する先進技術を開発し、特許化した. さら にこのナノ構造の形状を制御し、均一に大面 積加工する技術とトライボロジー分野に応用 する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、鉄合金の窒化層表面に 硬質薄膜を被覆する複合処理や高靱性窒化物 膜の開発により、耐久性を向上させる研究を 行ってきた.

2. 研究の目的

本研究では、過去の研究成果を基に、チタンおよび鉄合金の低温窒化・浸炭層および窒化物薄膜表面にナノ構造を各種パターンで加工する技術、さらに DLC 等の固体潤滑膜を被 覆する複合表面改質技術を開発し、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、低反射率等に優れ、 環境負荷物質を低減した先進的高機能表面改 質技術の開拓を目的としている.

3.研究の方法

γ系ステンレス鋼(SUS304, SUS316)の低 温硬化層(浸炭・窒化)や純チタン,一部はさ らに窒化物膜(CrN, TiN等)や固体潤滑膜 (DLC)を被覆し,表面にフェムト秒レーザ ーを照射する.まず,レーザーのスポット固 定照射により形成される照射痕の形状をSPM により計測し,各種材料の加工速度やアブレ ーション閾値を求める.また,ナノ構造の形 状変化および間隔のフルーエンス依存性を FE-SEMにより計測する.さらに,機械的特性 を調べるために必要な,ナノ構造を平面状に 均一に加工する条件を確立する.平面状のナ ノ構造に対してもナノ構造の間隔を計測し, フルーエンス依存性等を明らかにする.

ナノ構造の機械的特性については、応用面 で期待される SUS316 ステンレス鋼の低温硬 化層(浸炭・窒化)や DLC 膜との複合改質層 について、特に本研究で購入した電気化学計 測システムにより耐食性を重点的に評価する. まず、自然電位とアノード分極曲線を測定し、 熱影響による耐食性の劣化が懸念される低温 浸炭・窒化層に対しては、レーザー照射によ る耐食性の変化を詳細に測定する.

平成 27 年度に純 Ti の低強度照射時に偶然 見出したレーザーの偏光方向に平行な超微細 な周期構造については,物性評価を継続して 行い,未処理または低温窒化・浸炭されたス テンレス鋼, TiN や CrN 等の窒化物膜や DLC 膜でも同様な現象が確認されないか検証実験 を行う.また平成 28 年度に, Ti に加工された ナノ構造表面に,セルロース系の有機物膜が 形成されていることを見出したため,X線光 電子分光分析装置 XPS や飛行時間型二次イオ ン質量分析装置 ToF-SIMS を用いて,詳細な 表面分析を実施する. 得られた研究結果は取りまとめ,国内外の 学会等で複数回研究成果の発表を行う.

4. 研究成果

γ系ステンレス鋼 (SUS304, 316)の低温硬 化層 (浸炭・窒化)およびステンレス鋼や純 Ti に被覆した窒化物膜 (CrN, TiN等)や固体潤 滑膜 (DLC)の表面にフェムト秒レーザーを 照射し,ナノ構造を平面状に均一に加工する 条件を明らかにした.

ナノ構造の特性は,SUS316 鋼の低温浸炭・ 窒化層を重点的に調べた.電気化学測定シス テムを用いた分極曲線測定による耐食性評価 については,低温硬化層は通常の窒化層に比 べてはるかに耐食性に優れ,未処理のステン レス鋼とほぼ同等であること,低温窒化より 低温浸炭の方が耐食性に優れることなどを明 らかにした.また,熱影響を受けやすい低温 ワェムト秒レーザーによりナ ノ構造を加工しても耐食性がほとんど劣化し ないことを確認した.さらに照射面の腐食 電流密度が,レーザーフルーエンスに依存して 変化することが判明し,ナノ構造形成による 表面積の増加割合を評価する新規手法として 応用できることを示した.

純Tiの低強度照射面で見出したレーザーの 偏光方向に平行な超微細な周期構造について は、XPSやToF-SIMSによる表面分析により、 表面状態としては未処理面に近いこと、通常 のナノ構造形成面には化学合成が困難なセル ロース系の有機膜が形成されることを見出し、 欧文論文誌に投稿し掲載された.また、この 超微細なナノ構造は、未処理のステンレス鋼 には加工されるが、表面硬化層やDLC等の硬 質薄膜では形成されないことが判明した.

得られた研究成果は,海外の国際会議で2 件,国内の学術講演会等で7件の講演発表を 行った.新たに見出した(1)偏光方向に平行な 超微細周期構造とセルロース系有機膜のレー ザー合成,(2)低温浸炭・窒化層のナノ構造と (3)ナノ構造形成面の電気化学的手法による 表面積増加割合の評価法については,今後も 研究を継続し,国際会議や論文等に発表する.

特に,(1)の有機膜合成に関する論文が,国際的な先端研究紹介WebサイトAIEに掲載された.また,(2),(3)の一部は,6月末に開催されるレーザー精密加工国際シンポジウム LPM2018(英国エジンバラ)にて発表する.

以下に(1),(2),(3)に関する論文の概要を 順に掲載する.

(1) 偏光方向に平行な超微細周期構造とセル ロース系有機膜のレーザー合成

(1)-1. 緒 言

アブレーション閾値以上のフルーエンスで 観察される通常のナノ構造は、レーザーの偏 光方向に垂直に形成され、その間隔 D の最小 値は、無機化合物ではレーザー波長 λ の 1/10 ~2/5 程度と小さい¹⁾. 金属では、一般に 1/2 λ 以上を示す場合が多いが,純チタンおよびス テンレス鋼では 1/3~2/5λ 程度になっている. 一方,一部の金属において,アブレーション 閾値以下のフルーエンスで照射すると,偏光 方向に平行な D~1/10λ 程度の超微細なナノ 構造が形成されることが最近報告された.本 研究では,純チタンで形成される超微細で平 行なナノ構造と通常のナノ構造の相違点,及 びナノ構造上に生成される有機層について, 各種表面分析を用いて明らかにする.

(1)-2. 実験方法

試料は、鏡面仕上げした市販の純チタン板 (厚さ2mm)を用いた.試料表面に、フェム ト秒レーザーパルス(波長 λ =800 nm,パルス 幅 180 fs,くり返し周波数1 kHz)をF = 0.06-0.16 J/cm²のフルーエンスで、直径約250µm のスポットで平面状に照射し、ナノ構造が形 成された照射面を SEM, SPM, XPS, ToF-SIMS 等により分析した.SEMではナノ構造の平均 間隔 D を求めフルーエンス依存性を調べた. SPM では照射面の表面粗さ,XPS では照射面 の結合状態の変化を調べ、ToF-SIMS では照射 面に形成された有機物の構造解析を行った.

(1)-3. 結果および考察

フェムト秒レーザーを(a) 0.07 と(b) 0.1 J/cm² のフルーエンス F で照射したチタン表面のナ ノ構造の SEM 写真を図1に示す. アブレーシ ョン閾値 F_{th} 以下の低フルーエンスで照射さ れた(a)では,レーザーの偏光方向に平行で, ナノ構造の間隔 D は約 66nm と 1/10λ 程度の 超微細なナノ構造が観察された.一方 F_{th} 以上 の(b)では偏光方向に垂直な通常のナノ構造が 形成され,ステンレス鋼より少し大きく D= 350nm であった.



図1 偏光方向に平行なナノ構造 (a) 0.07 J/cm²と垂直なナノ構造 (b) 0.1 J/cm².

この超微細なナノ構造と通常のナノ構造の 違いを明らかにするために、SPM でレーザー 照射面の粗さ R_{max} と R_a の変化を調べた.その 結果、 R_{max} は平行で超微細なナノ構造が形成 される 0.07 J/cm²で約 5 nm と未処理面より若 干大きい程度であり、通常の垂直なナノ構造 となる 0.1 J/cm²では約 60 nm と大幅に増加し た. R_a においても、 R_{max} の 1/4 程度の値で、同 様な関係を示していた.

次に, F=(a)0(未照射),(b)0.07,(c)0.08,

(d) 0.1 J/cm² で照射された Ti 表面の結合状態 を XPS により調べた.まず, Ti 2p スペクトル の比較から, 試料表面には 5nm 以上の TiO₂の みが形成されていると判断された.

また、同じ4つの試料に対し行った C ls ス ペクトルの比較を図 2 に示す. この図より、 F = (b) 0.07, (c) 0.08 J/cm² のスペクトルは(a)の未照射と同じで、大気由来の C-C と C-H 結合で構成されていた. 一方、<math>F = (d) 0.1 J/cm² では C-O 結合の高いピークが観察され、大気中に存在しない有機物が形成されていることが判明した. スペクトルピークの強度比から表面の有機膜の膜厚を見積もると、<math>F = (a) 0, (b)0.07, (c) 0.08J/cm² では約 1.5nm, F = (d) 0.1J/cm² では約 4.5nm となり、3 倍程度に膜厚が 増加していた.



図 2 レーザー照射された Ti 表面の C1s スペ クトルの比較; *F*=(a) 0, (b) 0.07, (c) 0.08 and (d) 0.1 J/cm².

この有機膜の化学的構造を明らかにするために、レーザー照射面の ToF-SIMS による表面解析が行われた.

一方,(b)の通常の垂直なナノ構造の方は, 主に CHO-系のフラグメントが観察されてお り,この結果は図2のXPSの結果と一致して いる.さらにこのスペクトルをエチルセルロ ースやアセチルセルロースの標準試料から得 られた負イオン ToF-SIMS スペクトルと比較 すると,ほぼ同じであることが判明した.従って,(b)の通常のナノ構造上に形成された有 機膜は,セルロース誘導体に類似の有機物で あると判断される.セルロースはバイオ技術 を用いた製造法が報告されているが,通常の 化学的合成法では困難なことが知られている. 今回観察されたナノ構造上の有機膜は,レー ザーによる新たなセルロース合成法の可能性 を示唆している.



図3 レーザー照射された Ti 表面の負イ オン ToF-SIMS スペクトルの比較; F=(a) 0.07, (b) 0.1 J/cm².

(1)-4. 結 言

純チタンでは、アブレーション閾値 F_{th} 近傍 の低フルーエンスで、偏光方向に垂直な通常 のナノ構造が形成され、 F_{th} より少し低いフル ーエンスでは、偏光方向に平行な $D = 1/10\lambda$ 以 下の超微細な周期構造が観察された.この超 微細なナノ構造の表面物性が未処理表面に近 いことから、通常のナノ構造と形成機構が異 なると判断される.また、通常のナノ構造の表 面にはセルロース系の有機層が存在すること が判明した.

<引用文献>

 安丸尚樹,宮崎健創,木内淳介;レーザー 研究,33,519 (2005);同37,504 (2009).

(2)低温浸炭・窒化ステンレス鋼のナノ構造

(2)-1. 緒 言

本研究では、ステンレス鋼部品の耐久性や 耐かじり性を向上させるために、ステンレス 鋼に耐食性が劣化しない比較的低温で浸炭・ 窒化による表面硬化処理を行い、処理前後の 試料表面にフェムト秒レーザーパルスを各種 条件で固定照射し、形成されるナノ構造の形 態の変化を詳細に比較分析した.

(2)-2. 実験方法

市販の γ 系ステンレス鋼 (SUS304, 板厚 2mm, 硬さ HV300, 以下未処理材)に比較的 低温によるガス浸炭と窒化処理を行い,表面 を硬化(以下浸炭材 HV750,窒化材 HV1000) した. 各試料表面を鏡面研磨処理後,フェム ト秒レーザーパルス (λ =800nm, 180fs, 1kHz) をスポット径 250 μ m に集光し,レーザー強度 *P*を 150mW から 500mW,パルス数 *N*を 10 か ら 500 まで変化させて固定照射した.次に, 各試料表面に形成されるナノ構造の形態を 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強度依存 性を調べた.

(2)-3. 実験結果および考察

各試料表面に, 強度 P とパルス数 N を変化 させてフェムト秒レーザーを照射し, 表面に 形成されるナノ構造を SEM により観察した.

図4に150mWの低強度時の,未処理材の ナノ構造のSEM画像を示す.なお,図中矢印 はレーザーの偏光方向を示す.図4(a)の低パ ルス数 N=50 では,偏光方向と平行で間隔 D=70nm(約1/10λ)の超微細なナノ構造が照 射面全体で観察された.次に,N=200から偏 光方向に垂直な通常のナノ構造が現れ,図4 (b)の N=300 で D=320nm を示した.P= 200~500 mWの高強度においては,パルス数 N に関係なく,偏光方向に垂直なナノ構造しか 確認できなかった.



図 4 150mW, N=(a) 50 and (b) 300 パルスで 未処理材に形成されたナノ構造.



図5 P=(a, f) 150, (b, g) 170, (c) 200, (d) 300, (e) 500mW で未処理材に形成されたナノ構造 の平均間隔のパルス数依存性.

未処理材のパルス数 N に対する構造間隔 D の変化を図5に示す.図中の(f),(g)は偏光方 向と平行な超微細構造の間隔を表している. なお,浸炭及び窒化材においては,どの条件 においても超微細構造は確認できなかった. 次に高強度時には、未処理材と表面処理材 でナノ構造の形態に違いが生じた.例として 未処理と低温浸炭の 500mW, N=500 の SEM 画像を図6に示す.図6(a)のように、未処理 では表面が溶融し平坦になり間隔 D=520nm (約 $3/5\lambda$)程度であるのに対し、(b)の低温浸 炭の表面には溶融の痕跡は見られず、ナノ構 造の凹凸と間隔がかなり大きくなり、N=500ではD=850nm(約 λ)と未処理の 1.6 倍に大 きくなっていた.



図6 500mW, N=500 で(a)未処理材, (b)低温 浸炭材に形成されたナノ構造.

(2)-4. 結 言

①SUS304 鋼の未処理材では、低強度、低パルス数において偏光方向に平行な超微細構造 ($D \sim 1/10\lambda$)が形成され、パルス数の増加と 共に垂直なナノ構造へと変化していった. ②500mWの高強度時には、未処理材は熱影響 で表面が平坦になり間隔 Dが約 $3/5\lambda$ になる が、低温浸炭・窒化材では、ナノ構造の凹凸と 間隔がかなり大きくなり、D は λ と同程度に なった.

(3) 電気化学的手法による耐食性評価とナノ 構造形成面の表面積増加割合の評価

(3)-1. 緒 言

γ 系ステンレス鋼に高温または低温での窒化や 浸炭処理を行い、電気化学測定システムにより分 極曲線を求めて、腐食電流密度の変化から各試料 の耐食性を評価した.さらにレーザーを照射し、低 温窒化層や浸炭層表面にナノ構造を付与した場合 の耐食性を分析した.また、レーザー強度を変化さ せて測定した腐食電流密度を比較し、ナノ構造付 与による表面積増大効果について、簡便に評価す る新手法としての可能性を検討した.

(3)-2. 試料及び実験方法

試料は、市販の鏡面研磨された板厚 2mm の γ 系 ステンレス鋼 SUS304 (18Cr-8Ni) と SUS316 (17Cr-10Ni-2Mo) を用いた. 一部は、低温窒化・浸炭処理 により表面を硬化させた. 処理方法としては、ガス 窒化・ガス浸炭(処理温度;410℃・470℃) により 低温窒化・浸炭処理を行った. なお、比較のため通 常の高温窒化(処理温度 500℃) も行い、試料表面 はダイヤモンドで鏡面仕上げを行った.

次に,窒化・浸炭後鏡面研磨した試料にフェムト 秒レーザーを大気中で試料表面に照射した. 照射 条件としてスポット径 250μm,照射面積を 100mm², レーザー出力を 170, 200, 500 mW とした.

上記の各種条件に対し, 試料表面を測定面積

(25mm²) だけ残してエポキシ樹脂で被覆し, 電気 化学測定システム(北斗電工(株), HZ-7000) によ り, 1 規定(N) 硫酸中で水銀/硫酸水銀の照合電極 に対し, 自然電位とアノード分極曲線を測定(走査 速度; 20mV/min) した.

(3)-3. 実験結果及び考察

(3)-3.1 窒化・浸炭による耐食性への影響 耐食性の評価は、主に不働態保持電流密度(以下Ⅰ_P値)、活性化電流密度(以下Ⅰ_P値)、自然電位 (以下 E_M値)の変化によって評価する.

SUS304 鋼の未処理,低温窒化(以下LN),高温 窒化(以下HN),低温浸炭(以下LC)の4つの試 料に対し, IN 硫酸中での分極曲線を図7に示す. I_P値が最大のHNと最小の未処理を比較すると, HNのI_P値は未処理の数100倍大きい.同様に, LNのI_P値は未処理の約5倍大きく,LCはほとん ど同じである.なおLCの特長として,自然電位E_M 値がLCのみ約200mV増加し,I_F値は未処理より 約1桁小さくなっていた.従って,LCの耐食性 が最も良く,その次は未処理で,LNはさらに少し 劣化し,HNは大幅に劣化する.

HN は処理中に CrN が析出し, Cr の固溶量が減少したため耐食性が低下した. LN やLC は窒素や炭素が過飽和に固溶し Cr の固溶量が減少しないため、未処理とほとんど耐食性は変わらない.



Potential, E [V]

図7 SUS304 未処理と HN, LN, LC の比較.

 (3)-3.2 未処理材へのレーザー照射の影響 SUS304鋼の未処理材にレーザーを強度200mW,
500mW で照射した試料(以下 L200, L500)に対し、同様な分極曲線のグラフを図8に示す。

図8で最大のIP値は、未処理に500mWで照射した未処理+L500で、次に未処理+L200,未処理と続く.この結果から、強度が強いほどIP値が大きくなることが分かる.レーザー照射時にIP値が変化するのは、試料表面にナノ構造が形成され、その凹凸により表面積が増加するからであり、表面積つまり腐食面積が大きいとIP値も大きくなる.また、レーザー強度が強くなると、試料表面のレーザー痕の深さやナノ構造の凹凸も大きくなる.そのため、レーザー強度が強くなると試料の表面積(腐食面積)が増加し、L200で1.4倍、L500で2.0倍になった.従って、IP値の変化は表面積の増加によるものであり、耐食性は変化しないと考えられる.



図8 SUS304 未処理へのレーザーの影響.

(3)-3.3 窒化・浸炭材へのレーザーの影響

SUS316 鋼に関し、LN、LN+L170、LN+L500及 びLC、LC+L200、LC+L500の分極曲線を求め、 I_p値のレーザー照射による変化の傾向を調べた.

LN については、LN+L170 は LN の約3倍, LN+L500 は約5倍 I_P 値が大きくなった.一方、LC についても、LC+L200 は LC の 1.7倍, LC+L500 は約3倍大きくなったが、この傾向はナノ構造に よる表面積の増大が主な原因と考えられる.

(3)-4. 結 言

窒化(高温と低温)及び低温浸炭処理後のγ系ス テンレス鋼にフェムト秒レーザーを照射し,1規定 硫酸中の分極曲線の比較により以下の結論を得た. ①高温窒化は、未処理と比べ耐食性が大幅に劣化 するが、低温窒化・浸炭処理した材料の耐食性は、 未処理とほとんど変わらない.

②未処理と窒化の自然電位はほとんど同じである が、低温浸炭では増加傾向を示す.

③フェムト秒レーザーを照射した全試料で,不働 態保持電流密度 lp値が増加した.これは,試料表面 の面積が,レーザーによるナノ構造形成により増 加したためと考えられる.

④レーザーを照射した低温窒化や低温浸炭の l_e値 は高温窒化のように上昇しないことから,熱影響 をほとんど受けないと考えられる.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- <u>N. Yasumaru, E. Sentoku</u> and J. Kiuchi: Formation of organic layer on femtosecond laser-induced periodic surface structures, 査 読有, Applied Surface Science, Vol. 405, 2017, 267-272. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.084
- ② <u>N. Yasumaru</u>, <u>E. Sentoku</u>, H. Haga and J. Kiuchi: Surface analysis of femtosecond-laser-induced nanostructure, *Proceedings of LPM2016*, 査読無, 2016, 1-4.

〔学会発表〕(計 9 件)

 <u>N. Yasumaru</u>, <u>E. Sentoku</u> and J. Kiuch: Cellulose derivative film formed on femtosecond laser-induced periodic surface structures: *ICASS2017 - The 2nd International Conference on Applied Surface Science*, 2017 年 6 月 14 日,大連,中国.

② <u>N. Yasumaru, E. Sentoku, H. Haga and J. Kiuchi: Surface analysis of femtosecond-laser-induced nanostructure: LPM2016 - The 17th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 2016 年 5 月 24 日, 西安, 中国.</u>

[その他]

国際的な先端研究紹介Webサイト"Advances in Engineering; AIE" に,研究成果;ナノ構造上の 有機膜のレーザー合成 (Applied Surface Science, 405 (2017) 267) が, 2017年10月より以 下のURLで紹介されている.

https://advanceseng.com/general-engineering /formation-organic-layer-femtosecond-laserinduced-periodic-surface-structures/

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

(3)連携研究者

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・准教授
研究者番号:10436834

宮地 悟代 (GODAI, Miyaji)
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号:30378905

(4)研究協力者

木内 淳介 (KIUCHI, Junsuke) アイテック(㈱