レーザ照射によるチタンの表面窒化と耐摩耗性改善

山口 富子¹ 米 正 裕^{2,*} 西尾 一政²

¹九州工業大学大学院工学研究院

²九州工業大学大学院生命体工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 12 (2011), pp. 697-704

© 2011 The Japan Institute of Metals

Surface Nitriding and Improvement of Wear Resistance of Titanium Using Laser Irradiation

Tomiko Yamaguchi¹, Yutaka Yonesho^{2,*} and Kazumasa Nishio²

¹Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

²Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

Pure titanium is a biocompatible material that is also useful in high-temperature environments, however, wear resistance of the pure titanium is weak. To improve the wear resistance of pure titanium, surface modification is performed using laser beam heating under various laser conditions. The modified surface layer produced by laser melting consists of titanium nitride (TiN), which improves the hardness and the wear resistance. However, the surface of this modified layer is not flat.

In this study, the laser irradiation was performed in a controlled atmosphere and the effects of the atmosphere on the microstructure, hardness, and wear resistance of the irradiated region were investigated. As the pure titanium surface was heated by laser irradiation, a TiN film was formed on its surface without the introduction of cracks. A lamellar structure was also observed under the TiN film. The maximum TiN thickness obtained without cracking or peeling of the base metal was approximately 13 μm . In comparison with the base metal, the hardness and wear resistance of the TiN film were approximately 8 and 22 times higher, respectively.

(Received June 13, 2011; Accepted September 7, 2011)

Keywords: laser irradiation, titanium, TiN film, wear resistance

1. 緒 言

人工股関節や人工歯根等の硬組織代替材料としては、金属系生体材料が主流であり、主にステンレス鋼、Co-Cr 系合金、チタンが代表的である。これらの中で最も生体親和性に優れるチタンは硬組織代替材料としての利用が注目されている。生体への安全性が重要視されるようになり、毒性のない構成元素からなる生体用チタン合金が登場するようになってきている¹⁾。一方、生体内にインプラントされた状態で、人工股関節等の摺動部においては接触あるいは摩擦することにより摩耗が生じ、表面の不動態皮膜の破損および剥離や摩耗粉の人体への影響が問題となる²⁾。

そこで、摩耗粉発生の抑制という観点から、チタン材料の耐摩耗性の向上を目的として、チタンに対するレーザビーム加熱によりチタンの表面改質について検討した。これまでに、レーザ移動速度、シールドガスの種類およびシールドガス流量を変化させてレーザ照射を行い、溶融部のミクロ組織、硬さおよび耐摩耗性について調査した^{3,4)}。その結果、チタン板のレーザ表面改質層において、溶融部内部は、板幅方向および板厚方向ともに、ほぼ一定の硬さを有し、窒素

シールドガスの使用によって、約 1040 HV の表面改質層が得られた。また、比摩耗量は母材の約 20~30% となり、耐摩耗性の大きな改善も認められた。これはレーザ溶融部内部の全体に渡って、TiN の初晶デンドライトと αTi と TiN の共晶から成る層の形成に起因することを明らかにした⁴⁾。しかしながら、レーザ照射後、照射表面には白色の酸化皮膜の形成や割れの発生のため、表面研削を行う必要があった。

一方、チタン表面の窒化には、ガス窒化処理⁵⁾、PVD 法⁶⁾等があるが、これらの方法では、表面改質層の成長・形成に長時間を要し、また特定の部位のみ処理するためには、マスクをかけるなどの工数が増える。

本研究では、急速加熱・急速冷却が可能なレーザ加熱法を利用し、レーザ照射雰囲気完全に制御して酸化を防ぐとともに、表面が溶融しないような条件でレーザ照射を行い、レーザ照射部の組織、硬さおよび耐摩耗性に及ぼす雰囲気およびレーザ照射回数の影響について検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材は、板厚 $t=2\text{ mm}$ の工業用純チタン TP340C (2 種) および板厚 $t=7\text{ mm}$ の TP270H (1 種) である。これらの化学組成を Table 1 に示す。 $t=2\text{ mm}$ の TP340C は、板長 120 mm および板幅 60 mm の寸法に加工し、一枚の板に十分距離を離れた二か所の位置に線状にレーザ照射を行った。

* 九州工業大学大学院生、現在：新日本製鐵㈱ (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, Present address: Nippon Steel Corporation)

Table 1 Chemical compositions of pure titaniums used.
(mass%)

	N	H	Fe	O	Al	Ti
TP340C	0.0004	<0.0013	0.06	0.11	—	Bal.
TP270H	0.0002	—	0.048	0.075	<0.01	Bal.

Fig. 1 Schematic illustration of laser irradiation.

この場合、レーザ照射後に若干の変形が生じた。摩耗試験用の試料は平行度が要求されるため、板厚の厚い $t=7\text{ mm}$ の TP270H を用いた。TP270H は $40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ の正方形に加工し、 $\phi 25\text{ mm}$ の円状にレーザ照射を行った。なお、使用材料は入手の容易さを優先的に考えた。レーザ照射に先立ち、試験片表面はステンレス製ワイヤーブラシ($\phi 0.3\text{ mm}$)を用いて研磨後、アセトン洗浄して酸化皮膜を除去した。

Fig. 1 に示すように試験片は幅 300 mm 、長さ 400 mm および高さ 100 mm のアクリル製の箱(以降 Box とする)内に設置後、密閉した。その後、シールドガスを流量 20 L/min で 2 分間 Box 中に貯留させ、シールドガスを流しながら蓋の窓に固定した石英ガラスの上部よりレーザ照射した。

レーザ照射は YAG レーザ加工機(最大出力: 2 kW)を用いて、レーザビーム波形を連続波、レーザ出力 P を 1.5 kW 、レーザ移動速度 v を 500 mm/min 、焦点外し距離 F_d を 35 mm の条件で、レーザ照射角度を 15° 傾斜させて後退法で行った。この条件におけるレーザ照射の幅は約 6 mm であった。シールドガスには、 $\text{Ar}=100\%$ 、 $\text{Ar}:\text{N}_2=90:10$ 、 $70:30$ 、 $50:50$ 、 $30:70$ 、および $\text{N}_2=100\%$ の窒素ガス割合が異なる 6 種類を使用した。 $\text{Ar}:\text{N}_2$ の混合ガスは市販品を使用した。 $t=2\text{ mm}$ の試験板の場合には、同じ場所に 1, 2, 4 および 6 回の線状レーザ照射を行った。1 回目のレーザ照射後、次のレーザ照射までシールドガスを 10 L/min で 2 分間流しながら試験板の冷却を行った。 $t=7\text{ mm}$ の試験板の場合には、1 回のレーザ照射後、冷却するような繰返しでは $t=2\text{ mm}$ の試験板と同等の皮膜厚さを得ることが困難であったため、試験板を冷却せずに連続 5 回のレーザ照射を行った後、シールドガスを 10 L/min 流して試験板を 2 分間冷却し、その後連続 5 回のレーザ照射を行った。連続レーザ照射ではレーザ照射回数の合計が 5 回、20 および 40 回まで同じ場所へ円形状に照射した。また、裏面側から $\phi 0.5\text{ mm}$ の穴を表面から約 0.5 mm の位置まで加工し、穴の底面に R 熱電対をパーカッション溶接した。そして、試験片の表面にレーザ照射を行い、その際の温度を測定した。

レーザ照射後、断面のマクロ組織およびミクロ組織をそれぞれ実体顕微鏡および光学顕微鏡により観察した。観察面は鏡面研磨後、クローリ液(弗酸:硝酸:蒸留水 = $2:5:100$)中で約 45 秒間腐食した。レーザ照射によって表面に生成された物質は X 線回折($\text{CuK}\alpha$ を使用)により同定した。レーザ照射部およびその近傍の硬さは、マイクロビカース硬さ試験機(MATSUZAWA SEIKI 製、負荷荷重 1.96 N 、保持時間 30 s)を用いて測定した。ビッカース硬さ試験を行った後、試料表面に最も近いビッカース圧痕の位置までは超微小押し込み硬さ試験機ナノ・インデンテーション・テスター(株式会社エリオニックス製、ENT-1100a 試験荷重 0.98 N)を使用して硬さを測定した。摩耗試験は、Ball-on-Disc Type の回転型摩耗試験機(JIS T 0303 に準拠、株式会社レスカ製 FPR-2000)を使用し、摩耗相手材に $\phi 5.0\text{ mm}$ のジルコニアボールを用いて、摩耗荷重 4.9 N 、摩耗速度 20 mm/s および摩耗時間 4, 16, 36, 60 および 90 h の条件で行った。なお、摩耗試験中は潤滑液として純水を用い、試験片および潤滑液の温度を 37°C と一定とした。潤滑液は約 20 時間毎に補充を行った。試験前後の試験板の秤量に際し、試験板の洗浄は、蒸留水中で約 30 分間超音波洗浄を行った後、エタノール中で約 10 分間の超音波洗浄を行った。その後、乾熱滅菌機を用いて 45°C で 2 時間乾燥させ、デシケータ内で室温まで冷却した後、試験板の秤量を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 $t=2\text{ mm}$ の試験板上に線状レーザ照射を行った場合

3.1.1 レーザ照射部の温度変化

レーザ移動速度を 500 mm/min 、焦点外し距離を 35 mm とし、シールドガス 6 種類を使用し、試験板上に線状のレーザ照射した際の温度変化を測定した。Fig. 2 に温度変化曲線を示す。最高到達温度は $\text{Ar}=100\%$ の場合に約 1100°C を示し、シールドガス中の窒素割合が増加すると約 1350°C まで加熱されるが、 $\text{N}_2=100\%$ の場合には約 1100°C に低下した。

3.1.2 レーザ照射部の外観およびミクロ組織

Fig. 3 にシールドガスに $\text{Ar}=100\%$ 、 $\text{Ar}:\text{N}_2=90:10$ 、 $30:70$ 、および $\text{N}_2=100\%$ を使用し、6 回照射した場合の線状レーザ照射表面の外観を示す。 $\text{Ar}=100\%$ の場合のレーザ照射部に白色の酸化皮膜は見られず、Box 内雰囲気は十分に Ar 置換されている。窒素-アルゴン混合ガスおよび $\text{N}_2=100\%$ を使用した場合では、すべてのレーザ照射部表面は黄土色を呈し、 N_2 量の増加またはレーザ照射回数 N の増加により黄土色は濃くなる傾向が見られた。また、照射回数の増加によって試験片に変形が見られたが、レーザ照射部には亀裂や割れは見られなかった。

Fig. 4 にシールドガスに $\text{Ar}:100\%$ および $\text{Ar}:\text{N}_2=30:70$ を用いて、線状にレーザ照射を行った場合の照射部断面のマクロ組織を示す。母材に比べてレーザ照射領域では結晶粒の粗大化が見られ、以降結晶粒粗大化部と称する。

Fig. 5 にシールドガスに $\text{Ar}:100\%$ および $\text{Ar}:\text{N}_2=30:70$ を用いて、線状にレーザ照射を行った場合の照射部断面

のミクロ組織を示す。Ar=100%を用いた場合は照射表面および内部において大きな変化は見られない(Fig. 4(a))。Ar : N₂=30 : 70 を用いてレーザー照射した場合には、表面に白いコントラストの層(皮膜)とその下に針状組織が認められる(Fig. 4(b)および(c))。照射回数 N を 1 および 6 とレーザー照射回数を増加させると皮膜の厚さおよび針状組織の厚さは増大している。

Fig. 6 に Ar : N₂=30 : 70 を用い、照射回数 6 回の場合の試料表面に対する X 線回折の結果を示す。 α Ti の他に TiN_{0.3} および TiN のピークが認められる。針状の組織は窒素含有量の多い相と少ない相のラメラ組織からなり、TiN_{0.3} は針状の組織より検出されるものと考えられる³⁾。皮膜は TiN であると同定される。また、レーザー照射回数を増加させると表面の凹凸が激しくなっていた。これは固溶した窒素の影響および急冷により α' マルテンサイト組織が形成されたことに起因すると考えられる。

Fig. 7 に TiN 皮膜厚さ X_{TiN} およびラメラ組織の厚さ X_{lam} に及ぼす窒素ガス割合の影響を示す。ミクロ組織は 4 視野観察し、1 視野において 4 箇所、計 16 箇所の厚さを測定しその平均値で評価した。TiN 皮膜厚さおよびラメラ組織の厚さは、照射回数が増加するにつれて増大している。また、TiN 皮膜厚さおよびラメラ組織の厚さは、窒素ガス割合によって変化し、Ar : N₂=30 : 70, 6 回照射の場合にそれぞれ最大 13 μm および 71 μm の厚さが得られ、窒素ガ

ス割合が 65%前後で最も厚くなる傾向が見られる。これは、Fig. 2 に示したように、N₂=100%を使用した場合の試料の表面温度は他のシールドガスを使用した場合に比べて 300°C 程低下していたため、皮膜厚さの成長が抑制されたものと考えられる。

3.1.3 レーザ照射部の硬さ分布

レーザー照射部に形成した TiN 皮膜およびラメラ組織のナノインデンテーション硬さを測定した。結晶粒粗大化部のマイクロビッカース硬さは母材とほぼ同等の約 150 HV であった。

Fig. 8 に Ar : N₂=30 : 70, $N=6$ の場合のナノインデンテーション硬さ分布および硬さ測定時のミクロ組織を示す。TiN 被膜、ラメラ組織および結晶粒粗大化部の 3 つの組織と硬さ分布は、組織変化に対応した硬さ分布が得られたことがわかる。また、表面付近の①の部分の硬さは 39 GPa と非常に大きな値を示し、母材(5 GPa)の約 8 倍である。ラメラ組織の硬さは皮膜付近で最も高く約 10 GPa であるのに対して、結晶粒粗大化部近傍では約 6 GPa であった。これは、表面近傍では温度が非常に高く窒素の拡散は容易であるのに対して、試料内部では温度が低く冷却速度が大きいため

Fig. 2 Temperature changes of titanium plate during laser irradiation in laser power of 1500 W, laser traveling speed of 500 mm/min and defocus distance of 35 mm ($t=2$).

Fig. 4 Macrostructures after laser irradiation in an atmosphere of (a) Ar=100%, 1 time and (b) Ar : N₂=30 : 70, 6 times ($t=2$).

Fig. 3 Macrostructures after 6 times of laser irradiation in an atmosphere of (a) Ar=100%, (b) Ar : N₂=90 : 10, (c) Ar : N₂=30 : 70 and (d) N₂=100% ($t=2$, $N=6$).

(a) Ar=100%, N=1

(b) Ar:N₂=30:70, N=1 (c) Ar:N₂=30:70, N=6

Fig. 5 Microstructures of cross section specimen after laser irradiation in an atmosphere of (a) Ar = 100%, $N=1$, (b) Ar : $N_2=30 : 70$, $N=1$ and (c) Ar : $N_2=30 : 70$, $N=6$ ($t=2$).

窒素の固溶量が減少したことによると思われる。②および③は、ラメラ組織部の中の色の濃い部分であるが、硬さが低下している。この色の濃い部分はラメラ組織の中でも窒素量が低い部分であると思われる、そのため、ラメラ組織の硬さ分布にばらつきが生じたと思われる。

Fig. 9 に試料表面近傍のナノインデンテーション硬さに及ぼすレーザ照射回数の影響を示す。Ar=100%の場合には、

Fig. 6 XRD of cross section specimen after laser irradiation in an atmosphere of Ar : $N_2=30 : 70$, $N=6$ ($t=2$).

Fig. 7 Effects of nitrogen ratio in shielding gas on (a) TiN film thickness and (b) lamellar structure thickness ($t=2$).

硬さに変化が見られず約 5 GPa である。シールドガス中の $N_2=10\%$ の場合、照射回数 1 回で 10 GPa, 2 回以降で 20 GPa 前後に硬化した。 $N_2=30, 50$ および 70% の場合では、照射回数 1 回で 20 GPa に硬化し、照射回数の増加とともに硬さは増加し 40 GPa 前後の値が得られている。 $N_2=100\%$

Fig. 8 Nano-indentation hardness of laser surface modification ($t=2$).

Fig. 9 Effects of number of laser irradiation on nano-indentation hardness under the modification surfaces ($t=2$).

では照射回数の増加とともに硬さは 10 GPa から約 50 GPa まで増加した。一方、平均ラメラ組織の硬さおよび結晶粒粗大化部の硬さに変化は見られなかった。

3.2 $t=7$ mm の試験板上に円形状のレーザ照射を行った場合

$t=2$ mm において TiN 皮膜が最も厚く成長していたシー

Fig. 10 Temperature change of titanium plate during cyclic laser irradiation in laser power of 1500 W, laser traveling speed of 500 mm/min and defocus distance of 35 mm ($t=7$).

ルドガス $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$ を用いて、 $t=7$ mm のチタン板に対して摩耗試験用に円形状のレーザ照射を行った。

3.2.1 レーザ照射部の外観およびミクロ組織

$t=7$ mm の試験片において、同じ場所へ円形状にレーザ照射回数の合計が 5, 20 および 40 回まで照射した。Fig. 10 にシールドガスに $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$ を使用した際の温度変化曲線を示す。レーザ照射部表面は室温まで冷却されことなく、1 回のプログラムで 5 回の連続したレーザ照射を行ったため高温での保持時間が長くなり、窒素の拡散量が增大したと考えられる。

Fig. 11 にシールドガスとして $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$ を使用し、レーザ照射回数 N が 5, 20 および 40 まで円形状に照射した場合のレーザ照射表面の外観を示す。レーザ照射回数 N の増加によりレーザ照射部表面は肌色から黄土色に変化するが、色むら、試験片の変形、レーザ照射部の亀裂や割れは見られなかった。

Fig. 12 に $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$ を用いてレーザ照射回数 N を 5, 20 および 40 と変化させて円形状に連続でレーザ照射した場合のレーザ照射部の断面ミクロ組織を示す。照射回数 N が増加するに従って、TiN 皮膜厚さおよびラメラ組織厚さが厚くなっている。

Fig. 13 に TiN 皮膜厚さおよびラメラ組織厚さに及ぼすレーザ照射回数の影響を示す。TiN 皮膜厚さおよびラメラ組織厚さは、照射回数が増加するにつれてほぼ直線的に増大し、照射回数 N が 40 においてそれぞれ 14 および 53 μm であった。

3.2.2 摩耗試験による耐摩耗性の検討

TiN 皮膜厚さが最も厚い条件であるシールドガスに $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$ を使用して、連続レーザ照射によって 40 回照射した試験板に対して摩耗時間を 4, 16, 36, 60 および 90 h として摩耗試験を行った。また、比較材として母材およびシールドガスに $\text{Ar} = 100\%$ を使用して、連続レーザ照射によって 40 回照射した試験片に対しても同様に摩耗試験を行った。

Fig. 14 に母材、シールドガスに $\text{Ar} = 100\%$ および $\text{Ar} :$

Fig. 11 Macrostructures after laser irradiation in an atmosphere of Ar : $N_2=30 : 70$ ($t=7$) (a) $N=5$, (b) $N=20$ and (c) $N=40$.

Fig. 12 Microstructures of cross section specimen after laser irradiation in an atmosphere of Ar : $N_2=30 : 70$ ($t=7$) (a) $N=5$, (b) $N=20$ and (c) $N=40$.

$N_2=30 : 70$ を使用した場合の試料に対して、36 時間の摩耗試験を行った場合の摩耗痕および Ar : $N_2=30 : 70$ の場合の摩耗相手材の ZrO_2 ボールの表面状態を示す。シールドガス

に Ar = 100% を使用した場合の試料および母材の摩耗痕幅を比較すると、母材の幅が約 1.1 mm であるのに対して TiN 皮膜を形成しない Ar = 100% の場合では 0.98 mm と同程度

であった．シールドガスに $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$ を使用した場合には，摩耗痕は約 0.45 mm となり，摩耗していない部分も見られた．この摩耗していない部分は，摩耗時間が 60 および 90 h でも認められた．また，Fig. 14(d) に示すように，摩耗相手材である ZrO_2 ボール表面には半径約 0.45 mm の円形状の摩耗痕が見られることから， $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$ の試料と同程度の摩耗が ZrO_2 ボールの表面で生じていると考えられる．

Fig. 15 に比摩耗量と摩耗距離との関係を示す．比摩耗量

$W(\text{mm}^2\text{N}^{-1})$ は式(1)を用いて算出した⁷⁾．

$$W = \frac{\Delta W}{P \cdot L \cdot \rho} \quad (1)$$

ここで， ΔW は摩耗試験前後の試験板質量の差， P は摩耗荷重(N)， L は摩耗距離(mm)および ρ は比重(mmg/mm^3)である．摩耗距離 1.5 km 付近までは比摩耗量は安定した値を示さず，初期摩耗の挙動を示している．また，摩耗距離がさらに増加すると，比摩耗量は一定値を示す．摩耗距離が 2.5 および 4.3 km (36 および 60 h) の場合，母材では約 $16.3 \times$

Fig. 13 Effect of number of laser irradiation on thickness of TiN film and lamellar structure ($t=7$).

Fig. 15 Wear coefficient of laser irradiation surface ($t=7$).

Fig. 14 Specimen surface and zirconia ball surface after abrasion tests of 36 hours (a) $\text{Ar}=100\%$, $N=40$, (b) $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$, $N=40$, (c) base metal and (d) ZrO_2 -Ball $\text{Ar} : \text{N}_2 = 30 : 70$, $N=40$ ($t=7$).

$10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot (\text{mm} \cdot \text{N})^{-1}$, Ar = 100% では約 $14.3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot (\text{mm} \cdot \text{N})^{-1}$ のほぼ同程度の値を示している. Ar : N₂ = 30 : 70 でレーザー照射した場合には約 $0.75 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot (\text{mm} \cdot \text{N})^{-1}$ の比摩耗量を示し, 母材と比べると約 22 倍の耐摩耗性の改善が認められた.

4. 結 論

工業用純チタン TP340C および TP270H に対してレーザー照射による表面改質を行った結果をまとめると次のとおりである.

(1) 窒素-アルゴン混合ガスおよび N₂ = 100% の雰囲気内においてレーザー照射したチタン表面には, TiN 皮膜およびラメラ組織が認められた.

(2) TiN 皮膜厚さは, 窒素量が 70% で最大 14 μm が得られた.

(3) 結晶粒粗大化部の硬さは約 5 GPa であり, 母材とほぼ同程度の硬さであった. TiN 皮膜硬さは表面近傍では約

40 GPa が得られ, 母材の約 8 倍であった. ラメラ組織において, 窒素量の高い層および低い層の硬さはそれぞれ約 10 GPa および 6 GPa であった.

(4) 60 時間の摩耗時間でのレーザー照射材の比摩耗量は約 $0.7 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot (\text{mm} \cdot \text{N})^{-1}$ であり, これは母材の約 22 倍の耐摩耗性を示す値であった.

文 献

- 1) M. Niinomi: Electric Furnace Steel **73** (2002) 113-120.
- 2) M. Oka: *ZuSetsu Seikeigekashindanchiryokouza*, 15 *Jinkou-kansetsu-Baiomateriaru*, (Medical View Co., Ltd., 1990) pp. 4-5.
- 3) T. Yamaguchi, K. Nishio, H. Era and M. Katoh: J. L. M. W. Const. **45** (2007) 561-568.
- 4) K. Nishio, T. Yamaguchi, H. Era and M. Katoh: Mater. Trans. **45** (2004) 1613-1619.
- 5) H. Takahashi, T. Morita, M. Shimizu and K. Kawasaki: Trans. J. Soc. Mech. Eng. Ser. A **59** (1993) 2481-2486.
- 6) K. Maeda, T. Someya, B. Lee, J. Komotori and M. Shimizu: JSME Annual Meeting 2000, (2000) pp. 295-296.
- 7) <http://www.tech.nite.go.jp/sbr/tr/tr000003.html>