

学位論文 博士（工学）

レーザー誘起湿式改質法の開発と  
それを用いた金属材料の表面改質

2017 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

江 面 篤 志

## 目 次

### レーザー誘起湿式改質法の開発とそれを用いた金属材料の表面改質

#### 目 次

<b>第 1 章 序 論</b>	…	1
1.1 序 文	…	1
1.2 材料加工と表面改質のハイブリッド処理	…	2
1.3 レーザを利用した表面改質処理の現状	…	6
1.4 医療機器部品の表面改質	…	12
1.5 本研究の目的	…	14
1.6 本論文の構成	…	15
<b>第 2 章 レーザ誘起湿式改質処理プロセスの提案と</b>		
	<b>その発現メカニズム</b>	… 17
2.1 緒 言	…	17
2.2 レーザ誘起湿式改質処理システムの構築	…	20
2.3 溶液の選定	…	23
2.4 実験方法	…	25
2.5 実験結果および考察	…	27
2.5.1 レーザ誘起湿式改質処理による処理面の分析結果	…	27
2.5.2 レーザ誘起湿式改質処理による		
	改質層形成状況の観察結果	… 29
2.5.3 X線回折法による改質層中の化合物同定	…	32
2.5.4 改質層の硬さ試験結果	…	33
2.5.5 改質層形成メカニズム	…	34
2.6 結 言	…	38
<b>第 3 章 レーザ照射条件が改質層形成に及ぼす影響</b>	…	39
3.1 緒 言	…	39

## 目 次

3.2	実験方法	...	40
3.3	実験結果と考察	...	43
3.3.1	レーザー照射出力が改質層特性に及ぼす影響	...	43
3.3.2	レーザー走査速度が改質層特性に及ぼす影響	...	46
3.3.3	レーザー照射処理時のデフォーカスが 改質層特性に及ぼす影響	...	49
3.3.4	レーザー誘起湿式改質法により形成された 改質層の摩擦摩耗特性	...	54
3.3.5	レーザーデフォーカスが摩擦摩耗特性に及ぼす影響	...	56
3.4	結 言	...	60
<b>第4章</b>	<b>溶液の特性が改質層形成に及ぼす影響</b>	...	<b>61</b>
4.1	緒 言	...	61
4.2	実験方法	...	63
4.3	実験結果と考察	...	65
4.3.1	溶液中に含まれる陰イオン種の影響	...	65
4.3.2	溶液の pH の影響	...	72
4.3.3	溶液中に含まれる陽イオン種の影響	...	73
4.4	結 言	...	81
<b>第5章</b>	<b>純チタン材の生体適合性に及ぼす レーザー誘起湿式改質の影響</b>	...	<b>83</b>
5.1	緒 言	...	83
5.2	実験方法	...	85
5.2.1	試験片の作製	...	85
5.2.2	生体活性の評価方法	...	88
5.3	実験結果と考察	...	90
5.3.1	デフォーカス量の影響	...	90

## 目 次

5.3.2	レーザー走査パターンの影響	...	93	
5.3.3	溶液濃度の影響	...	96	
5.3.4	カルシウム含有改質層の分析結果	...	97	
5.3.5	カルシウム含有改質層が生体活性に及ぼす影響	...	101	
5.4	結 言	...	103	
<b>第6章 溶液をミスト状にして供給する</b>				
	レーザー誘起湿式改質法の提案	...	104	
6.1	緒 言	...	104	
6.2	実験方法	...	105	
6.2.1	ミスト供給システムの構築	...	105	
6.2.2	試験片の作製と評価方法	...	107	
6.3	実験結果と考察	...	109	
6.3.1	溶液ミスト供給方式による改質層形成	...	109	
6.3.2	ミスト供給方式により形成された改質層を 構成する化合物の同定	...	115	
6.3.3	ミスト供給方式により形成された 改質層の摩擦摩耗特性評価	...	117	
6.4	結 言	...	119	
<b>第7章 結 論</b>				
7.1	研究の総括	...	120	
7.2	今後の課題	...	122	
謝 辞			...	125
参考文献			...	128
著者の業績一覧			...	146

### 第1章 序論

#### 1. 1 序文

近年、わが国のものづくり産業の構造は目まぐるしい変化を遂げている。中国や韓国など東アジアの新興国の台頭により、国際的な競争は激しさを増し、東日本大震災から続くエネルギーコストの増大、人口減による国内既存産業の衰退など、危機的状況が続いている。このため、既存のものづくり企業は、製造拠点の国外移転や、航空機や医療機器などの成長分野への業務転換を図るなど、試行錯誤を行っている。また、次世代自動車や次世代航空機においては、エレクトロニクス化が進み、用いられる部品の小型化・複雑化が進んでいるほか、ガソリン車で使用されてきた内燃機関などの部品を製造している中小企業が淘汰される懸念がある。既存の産業分野においては、常に海外企業との激しい技術競争にさらされており、差別化を進めるため、製造技術の高度化が求められている<sup>1),2)</sup>。

製造技術の高度化のための方策の一つとして、一度の加工で複数の目的を達成できる製造技術の複合化が挙げられる。製造技術の複合化は工夫とアイデア次第で実現可能であり、高付加価値な工業製品開発のため、様々な技術を組み合わせた研究や新しい製造プロセスの実用化がなされている。例えば、Additive Manufacturing 分野では、レーザを用いた金属粉末積層と切削加工を交互に実施することにより、金属粉末積層の欠点であった形状精度や表面粗さを補うことが可能であり<sup>3)~5)</sup>、このプロセスを実行可能な加工機も市販されている。また近年、各種加工技術と表面改質の複合化についても注目が集まっている。例えば、放電加工と表面改質のハイブリッドプロセスや、バニシング加工による積極的な圧縮残留応力の付与、レーザ加工における金属材料の熔融・合金層の形成などが挙げられる。加工と同時に表面改質を行う技術は、1つの加工設備、1回のプロセスで加工による形状創製と表面改質による高機能付与が実施可能であることから、製造技術の高度化につ

ながる手法であり、工業製品の高付加価値化に寄与するものである。このため、産業界からの多種多様なニーズに対する解決策として提案できる手法と考えられ、形状創製と表面改質を同時に行う新しい複合化プロセスの開発は重要である。

### 1. 2 表面処理の複合化の現状

表面処理とは、基材の性質はそのままにして、表面の構造を変化させることにより異なる性質を付与する技術である。表面処理はすでに様々な手法が研究・実用化されている。代表的な例として、表面にめっきやコーティング膜、塗装などを付加する手法や基材表面の化学構成や組織構成を変質させる手法、表面に任意の形状を形成させる手法などが挙げられる。めっきやコーティング、溶射により皮膜を付加する手法は、基材と皮膜の間に明確な境界が生じやすく、皮膜の密着性が課題となる。浸炭<sup>6)~8)</sup>、窒化<sup>9)~12)</sup>、ショットピーニング<sup>13)~15)</sup>などの基材表面の組織や化学成分を変化させる手法は、基材との間に明確な境界が無い。一方、物理的あるいは化学的な作用により基材表面に任意の微細なテクスチャを創製する手法は、濡れ性の制御<sup>16)~20)</sup>や摩擦特性の向上<sup>21)~24)</sup>などが見込まれるが、その用途は限定的である。

この中で、前節で述べたように、形状創製と同時に表面処理を複合して行う新たな製造技術には、基材表面の組織や化学成分を変化させる手法や基材表面に任意の微小なテクスチャを創製する手法が適すると考えられる。前者は、加工に伴い発生する熱や電気エネルギーなどを利用して表面部の化学構造や組織などを変化させることにより改質層を形成させることが可能であり、処理により様々な改質面を形成することが可能であり、その用途は多岐に渡る。一方、後者は、切削やレーザ加工により、微細パターンを形成させ、濡れ性や優れた摺動特性などの表面機能を付与することが可能であり、前述のとおり限られた用途に用いられる。

形状創製を行う加工と基材表面の組織や化学成分を変化させる表面改質の複合化については、すでに研究が進められ、実用化されているものも少なくない。その一例として、放電加工と同時に表面改質を行う手法が挙げられる<sup>25)~38)</sup>。この手法は、放電加工時の熱エネルギーを利用して、加工面表層への炭素元素の拡散や、電極に含有される成分で構成される改質層の形成などを行うものである。例えば、**Kruth** ら<sup>28)</sup>は、灯油中で金型鋼に対して放電加工を行った結果、加工液である灯油が分解され、炭素元素が加工面表層部に供給されることを報告している。この手法を用いた場合、炭素成分と被加工物が反応し、加工面に  $\text{Fe}_3\text{C}$  で構成される白色の改質層が形成され、その硬さは母材の3倍以上になることを報告している。また、**Mohri** ら<sup>26)</sup>は、放電加工時に、電極材料が被加工物へ拡散する複合構造体電極法を開発し、アルミニウム粉末を混入させた導電電極を用いることで **S50C** 材表面にアルミニウム成分を拡散させることが可能であることを示している。

近年では、放電加工時に用いる加工液中に分散させた粉末と基材とを合成することにより高機能な改質層が形成できることが明らかとなっている<sup>39)~44)</sup>。たとえば、**Arun** ら<sup>44)</sup>は、ニッケルとタングステンの混合粉末を加工液中に分散させた状態で放電加工を施した結果、ニッケルおよびタングステンを含む高い硬さを有する改質層が形成することを報告している。また、**Janmanee** ら<sup>41)</sup>は、チタン粉末を加工液中に分散させて超硬合金に対し放電加工を施す際に、 $\text{TiC}$  で構成される改質層が形成することを示し、改質層が形成した表面の硬さは母材と比較して上昇すること、さらに表面粗さも低減することから、切削工具への応用が可能であると報告している。この時、加工液中のチタン粉末は加工液である灯油から分解された炭素成分と化合した後に基材表面に堆積した可能性が示されている。放電加工と表面改質を組み合わせた手法は、加工液や電極中に改質に必要な成分を含有させることで、様々な機能を有する改質層を形成させることが可能であり、幅広い分野での活用が可能であると考えられる。

加工と表面改質の複合化の他の例として、**ELID** 研削法<sup>45)~54)</sup>を応用した

## 第1章 序 論

プロセスが挙げられる。ELID 研削法は、メタルボンド砥石を電気分解することにより、結合材である金属を溶出させ、砥粒を砥石表面に突出させる電解ドレッシングを加工中に断続的に行う手法である。図 1 に平面研削盤を用いて ELID 研削加工を行う際の模式図を示す。同図に示すように、メタルボンド砥石は ELID 電源の陽極に接続され、その近傍に陰極に接続された電極が配置される。加工時には、砥石と電極間に導電性を有する研削液が流入し、電源により電圧差が生じることで、陽極に接続されたメタルボンド砥石の電気分解が開始される。これにより、常に砥粒が突出した状態で加工することが可能で、通常の研削加工では目詰まりや目つぶれを生じやすい極微細な砥粒を含む砥石も安定して使用することができる。Ohmori ら<sup>45)</sup>は平均粒径が 2  $\mu\text{m}$  である #8000 のダイヤモンド砥粒を含む鑄鉄ボンド砥石を用いて ELID 研削を適用した結果、ナノレベルの鏡面を得ることが可能であることを報告している。ELID 研削を行う際、被加工物を陽極に接続し、砥石と同電位とすることにより、電解ドレッシングにより生成された OH<sup>-</sup>イオンが、加工直後の活性な被加工物と反応し、通常よりも厚い酸化被膜を形成させることが可能である。水谷ら<sup>47)</sup>は、Ti-6Al-4V 合金に対し、ELID 研削法を用いて加工することで、砥石の電解ドレッシングに伴って発生する OH<sup>-</sup>イオンが加工面に作用することにより厚い酸化皮膜が形成され、その結果、耐食性が向上することを報告している。また、片平ら<sup>49)</sup>は、マルテンサイト系ステンレス鋼に対し、アルミナ砥粒を含むメタルボンド砥石を用いて ELID 研削を施すことで、加工面表層部にアルミニウム成分が拡散し、その結果、親水性を示すことを報告している。この手法は、従来、技能者の手により行われていた鏡面仕上げを研削加工により行うことができる優位性を有しているが、表面改質を同時に行うことが可能である。このため、人工股関節などの鏡面仕上げと表面処理が必要である製品の製造技術の高度化に寄与するものと考えられる。

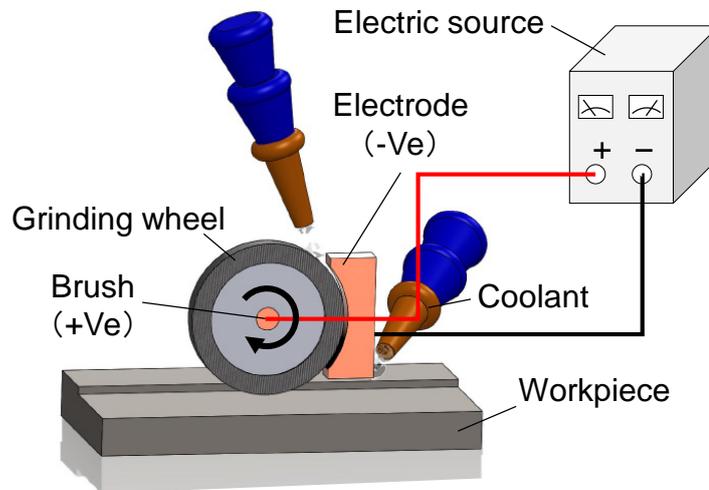


Fig. 1-1 Illustration of ELID grinding system

また、切削や研削などの機械加工時に、被加工物に加えられる力により、加工面に圧縮残留応力が付与され、表面の硬さや疲労強度が向上することが知られている<sup>55)~64)</sup>。Martellら<sup>61)</sup>は、中炭素鋼に対し、CBN工具を用いた旋削加工および研削加工を施した場合に付与される残留応力の種類および大きさについて報告している。研削加工と比較して旋削加工の場合には、より大きい圧縮の残留応力が付与され、加工回数と切り込み量を増加させることでより大きい圧縮の残留応力を付与可能であることを明らかにしている。また、Liuら<sup>62)</sup>は、析出硬化系ステンレス鋼に対し、切削加工により加工面の表層部に圧縮残留応力を付与することで、疲労強度が向上すること、また圧縮残留応力の増大とともに疲労強度がさらに向上することを報告している。さらにSegawa<sup>56)</sup>らは、より大きな圧縮の残留応力の付与を目的として、切削加工と複合化可能な摩擦攪拌型バニシングツールを開発した。この工具は、3枚刃ボールエンドミルの底刃の中心部に、切削加工面を押しならずバニシング用のピンが挿入されている。このバニシング用ピンは球形状を有しており、外周の3枚刃よりも突き出し量が多くなるように調整してある。この工具を工作機械に取り付けて加工を施す場合には、外周刃で切削加工を施

した後、工具底刃中心が加工面を通過する。このとき、パニシング用ピンが加工面を押しなすことで、加工面が塑性変形される。この研究では、開発した工具を用いることで、S45C材に対して大きな圧縮の残留応力が付与されること、さらに表面の硬さが上昇することを報告している。この手法は、切削や研削加工などに基本的な機械加工と組み合わせて疲労強度や加工面の硬さの上昇が見込める。このため、航空機や自動車部品など、機械加工の比重が大きく、高い負荷がかかる環境で用いられる製品の高付加価値化に寄与するものであると考えられる。

実用化されている表面改質法の中には、レーザを用いた手法もある。本節で取り上げた放電加工や切削、研削加工は、自動車や航空機、医療機器の部品を製造する際には基本となる技術であるが、微細加工を行う場合には、レーザを用いた加工が有効である。被加工物にレーザが照射されると、物理的な相互作用により、被加工物が加熱され、溶融・蒸発することにより除去される。この際の熱エネルギーは、表面改質を誘起させるためのエネルギーとして活用されている。次節では、レーザを用いた加工および表面改質手法の現状と課題について述べる。

### 1. 3 レーザを利用した表面改質処理の現状

レーザは、1960年に Maiman によりルビーを媒体として初めて発振されて以降、材料加工のみならず、情報通信や精密測定・分析、医療分野など、幅広く利用されている。ものづくりにおけるレーザの応用範囲は、切断・穴あけなどの除去加工、接合、表面改質など多岐に渡っており、近年の工業分野において最も発展を遂げた生産技術の一つであると言える。従来のレーザ加工は、レーザを熱源として利用しており、材料の溶融を伴うものがほとんどであったが、近年では、レーザの熱影響を抑制したアブレーション加工も実用化され、微細加工に用いられている<sup>66)~73)</sup>。レーザアブレーションは、

## 第1章 序 論

1 ns 以下の極短いパルス幅でレーザーを照射することにより、被加工物に熱が伝達する前に物理的な結合を切断し、レーザー照射部の材料を蒸発させる手法である。被加工物への熱影響を抑制し、熔融を防止することで、鋭利な切断面や特徴的な凹凸を創製することが可能である。R.Harzigら<sup>66)</sup>は、アルミニウム材に対して、ナノ秒パルスレーザーおよびフェムト秒パルスレーザーを照射し、穴あけ加工を施す際に生成される熱影響部の領域に及ぼすレーザーパルス幅の影響について報告している。8 ns のパルス幅にてレーザーを照射した結果、加工された空孔の周辺におよそ 40  $\mu\text{m}$  の幅の熱影響部が形成され、120 fs のパルス幅にてレーザーを照射した場合には、熱影響部は確認されなかった。このことにより、レーザーのパルス幅を短縮することで、レーザーの熱影響部の生成を抑制できることが明らかにした。

また、レーザー光は、対物レンズを用いることで数  $\mu\text{m}$ ～数 10  $\mu\text{m}$  まで集光することが可能であり、集光したレーザーを用いることで、微細かつ高精度な処理を高速で行うことが可能である。これらの集光性や制御性などの特徴を利用して、Tuら<sup>67)</sup>は波長 800 nm のフェムト秒レーザーを用いてアブレーション加工を行い、ステンレス鋼に対して直径約 19  $\mu\text{m}$ 、深さ 167  $\mu\text{m}$  の高アスペクト比である穴加工が行えることを報告している。また、水谷ら<sup>68)</sup>はレーザーによる微細加工を利用した表面改質として、純チタン材に対しナノ秒レーザーを用いて表面に微細形状を形成させ、OH 基を含む酸化皮膜を形成させることにより生体活性を付与できることを報告している。

さらに製造現場におけるレーザーの応用事例として、鉄鋼材料などの金属材料を対象としたレーザー溶接は広く実用に普及している。前述のとおりレーザー照射による熱の影響部は最小限に留めることができるため、従来の溶接技術では熱影響が過大で実現不可能であった小型部品の接合が可能である。また、材料によるレーザーの透過率の違いを利用したプラスチック材と金属材などの異種材料の接合も可能としている<sup>74)~78)</sup>。Katayamaら<sup>74)</sup>は、波長 807 nm のダイオードレーザーを用いたオーステナイト系ステンレス鋼とポリエチレンテレフタレート (PET) の直接接合に関する研究を行っている。この研究

## 第1章 序 論

では、オーステナイト系ステンレス鋼材の上にレーザ透過率の高い PET を重積しレーザ照射を施している。その結果、レーザ光は PET を透過し、ステンレス鋼表面に照射・吸収され、その表面は局所加熱され、ステンレス鋼の熔融が生じる。これにより、PET も加熱・熔融され、ステンレス鋼と接合されることを明らかにした。この技術は、PET とチタン合金の接合<sup>75)</sup>や、炭素繊維強化プラスチックと亜鉛めっき鋼板との直接接合<sup>76)</sup>など、様々な材料の接合に展開されている。

レーザによる加工は、切削や研削を始めとした機械加工や、アーク溶接や抵抗溶接などの従来から用いられている手法では難しかった加工や接合が可能である。前述のとおり、選択的に局所加熱を施すことが可能であるレーザは局所表面改質にも効果を発揮し、除去加工や接合と表面改質を組み合わせることで革新的な製造プロセスを構築できると考えられる。本研究では、微細加工と表面改質を同時に行う手法として、レーザを用いた処理について着目した。

レーザを用いた表面改質法については 1970 年代より研究開発・実用化が始まり<sup>79)~82)</sup>、現在までに様々な手法が確立・提案されている。代表的な例として、レーザ焼入れやレーザピーニング、レーザ窒化、レーザアロイング、レーザクラディングなどが挙げられる。レーザ焼入れやレーザピーニングでは、基材表面の特性を向上させるためにレーザによる加熱や衝撃波が利用され、レーザ窒化やレーザアロイング（合金化）、レーザクラディング（肉盛り）などの手法では、基材表面において他の導入元素との合金層を形成するか、他の元素を熔融凝固させることにより新しい表面を創成し、様々な機能を付加することが可能である。レーザの集光性を利用した局所改質は、高周波焼入れなどの従来の局所改質と比較しても、より限定的な領域のみを対象とすることが可能である点で注目されている。

レーザ焼入れは、鋼材に対してレーザ照射を施し、局所加熱および急速冷却を引き起こすことにより、マルテンサイト変態を生じさせ、被処理面の硬さの上昇や圧縮残留応力の付与などを図るものである<sup>83)~91)</sup>。Yang らは、

## 第1章 序 論

2Cr13 ステンレス鋼に対し、出力 2 kW、スポットサイズ 8 mm のレーザを用いた焼入れ処理を施し、耐摩耗性の向上を試みた。その結果、被処理面は、マルテンサイト組織および残留オーステナイト組織となり、硬さが上昇し、耐摩耗性が向上することを報告している。また、Cruz ら<sup>84)</sup>は、炭素鋼に対し、CO<sub>2</sub>レーザを用いたレーザ焼入れを行うことで、試験片表面の硬さが上昇し、圧縮残留応力を付与することができ、その結果、焼戻し材と比較して疲労限度が約 58% 上昇することを報告している。その他、レーザ焼入れを施すことで、圧縮残留応力の付与<sup>83),90)</sup>や耐食性<sup>88)</sup>の向上にも有効であることが報告されており、多くの産業分野で実用化されている。

また、レーザ窒化処理<sup>92)~97)</sup>は、窒素雰囲気中でレーザ照射を施すことにより基材表面に窒素を拡散させ、窒化させることでチタン合金やステンレス鋼などの表面の硬さの上昇や耐摩耗性の向上などの機械特性の改善が見込める。ただしこの場合には、レーザ照射を行う処理部は高濃度の窒素雰囲気である必要があるため、チャンバー内での処理が必要であり、他のレーザ表面改質処理比べて大掛かりな装置が必要である点や、試験片のサイズに制限があることなど不利な点がある。この課題を克服するため、Chan ら<sup>97)</sup>は、ファイバーレーザユニットの先端に窒素ガス噴射ノズルを取り付け、レーザ照射領域付近が高密度の窒素で満たされるようなシステムを開発した。このシステムを用いて純チタン材に対してレーザ窒化処理を施した場合には、試験片表面に窒化層が形成され、その結果、耐摩耗性が向上することを報告している。

レーザアロイング<sup>98)~115)</sup>は、レーザ照射による加熱・熔融を利用し、被処理材の表面に合金層を形成させる手法である。具体的には、被処理材表面に粉末ペーストの塗布やめっき皮膜の生成などをあらかじめ施し、合金化させたい材料と被処理面を密着させる。それらの材料と基材表層部がレーザ照射により熔融されることで、合金層を形成させる。Kulka ら<sup>98)</sup>は、オーステナイト系ステンレス鋼の表面にホウ素粉末を塗布した状態で、レーザ照射を施した結果、Fe<sub>2</sub>B を主成分とする改質層が形成されることを報告している。

この改質層により、基材と比較して、表面の硬さが上昇し、その結果、耐摩耗性が向上することを明らかにしている。また、Chehrghani ら<sup>99)</sup>は、グラファイト粉末を塗布した純チタン材に対し、レーザー照射を施すことにより、TiC で構成される改質層が形成されることを報告している。この報告では、10 ms のパルス幅で発振されるレーザーを 2.28 mm/s で走査させることで、ビッカース硬さが 1717 HV である改質層が得られ、表面の硬さが上昇することを示している。さらに有限要素法により、レーザー照射に伴う温度変化のシミュレーションを実行することにより、形成される改質層の厚さや幅を予測できることも示している。このようにレーザーアロイングでは、供給される材料を変えることにより、様々な合金層を形成できる点で汎用性があると言える。Tassin ら<sup>99)</sup>は、オーステナイト系ステンレス鋼に対し、Cr<sub>3</sub>C やチタンと SiC の混合粉末を塗布し、レーザー照射を施すことで、異なる性質の改質層が形成されることを報告している。

一方、レーザークラッディング<sup>116)~143)</sup>は、レーザーによる加熱を利用して、基材表層部に異なる物質層を成形、固着させる手法である。表面層を形成するクラッド材の供給方法としては、粉末をノズルによりレーザー照射領域に直接噴射する手法<sup>116)~118)</sup>や、ワイヤーをレーザーにより溶融させ基材に付着させる手法<sup>119)~121)</sup>、あらかじめ溶射により基材表面に厚めの皮膜を形成しておき、レーザーにより再溶融・凝固させる手法<sup>122),123)</sup>などがある。Viswanathan ら<sup>124)</sup>は、オーステナイト系ステンレス鋼に対し、Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub> および純チタン粉末を用いたレーザークラッディング法を適用することにより、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> で構成される改質層を形成できることを報告している。この改質層は基材に対し良好な密着性を有しており、なおかつ耐摩耗性や耐食性の向上が期待できる。また、Riquelme ら<sup>125)</sup>は、レーザークラッディングにおけるレーザー出力や走査速度などのパラメータの最適条件について検討している。その結果、レーザーの焦点を基材表面に合致させた状態で照射を施すことでクラッド材である粉末の飛散や、溶け込み不良が抑制され、空孔やクラックの無い改質層が形成されることを明らかにしている。

図 1-2 にレーザーアロイングおよびレーザークラディングにより処理を施された基材断面の模式図を示す。同図(a)に示すレーザーアロイングを施された基材の断面には、異種材料（合金材料）の成分と基材成分で構成される合金層が形成されており、その周辺には熱影響部が存在している。形成された合金層は、表層部から基材内部にかけて存在していることもわかる。一方、同図(b)に示すレーザークラディングでは、レーザー照射により形成される改質層は基材内部にはほとんど存在しておらず、基材内部は熱影響部が存在する以外の影響を受けていない。また、改質層を構成する成分は改質処理のために供給された異種材料が大部分を占めている。このように、レーザーアロイングとレーザークラディングは、どちらも基材表面に供給された異種材料を含有する改質層を形成するという点で類似の技術と言えるが、改質層との境界での基材の状態が異なる。レーザーアロイングでは、基材は溶融し、供給された合金材料との合金層を形成している。一方、レーザークラディングは、レーザーアロイングにおける合金材料よりも多量のクラッド材料が供給され、基材の溶融はほとんどなく、クラッド材のみで構成された改質層が形成される。

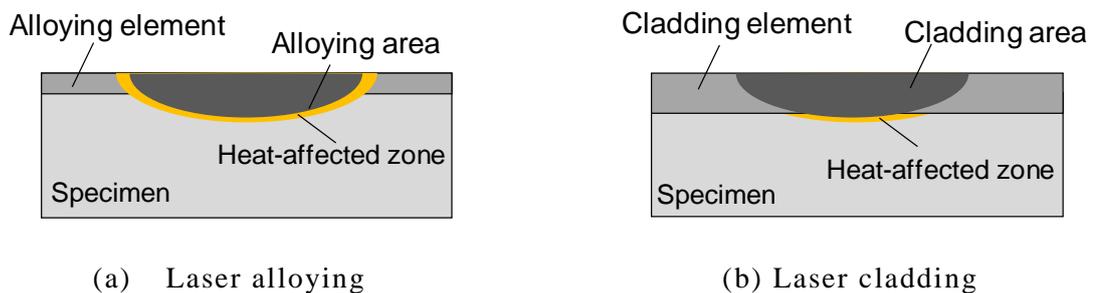


Fig. 1-2 Schematic illustrations of laser alloying and laser cladding

1. 4 医療機器部品の表面改質

外科手術に用いられる器具や体内に埋め込まれるインプラントは患者への負担を軽減するため、小型化・軽量化が進んでおり、用いられる部品も複雑・小型化が進んでいる。例えば、内視鏡外科手術に用いられる鉗子は、体内組織を把持・切断・縫合するために複雑な動きが要求されている。このため、図 1-3 に示すようにフレキシブルに曲がる機構が設けられており、この内部には微小な歯車が用いられている。近年、入院期間を短縮させ、患者への負担を軽減するため、内視鏡外科手術の際、体内に内視鏡や鉗子などを挿入する穴の小径化が進められており、それに伴い内視鏡外科手術用器具は小径化が進んでいる。このため、鉗子には直径 2 mm 以下の微細な歯車も用いられるようになってきた。この歯車には、生体適合性のほか、耐摩耗性などが求められている。



Fig.1-3 Image of small forceps

(株)スズキプレシオン 提供)

また、人工骨や人工歯などのインプラントの固定に用いられるボルトやピンなどの固定具も小型化が進められている。これにより、インプラントが体内へ侵入する体積が減少し、術後の治癒期間の短縮や材料費の削減などが期待できる。インプラントの固定具には、高い生体適合性のほか、骨との接着期間短縮のため、骨組織との親和性が重要となる。このため、生体適合性や骨との親和性の向上のための表面改質技術が求められている。

鉗子やインプラントなどの医療機器は微細であり、従来の表面改質法では、与えられる熱による変形や過大な改質層の形成が懸念されるため、レーザーによる局所領域を対象とした改質法が必要であると考えられる。

レーザーアロイングやレーザークラディングなどの合金材料をめっき皮膜や粉末などの固体として供給する手法では、空孔やクラックが発生せず、均質な改質層を形成させるためのレーザー照射条件は限定的であり、基材を十分に加熱するためレーザー出力を比較的大きくしなければならない。このため、形成される改質層の厚さは数 100  $\mu\text{m}$  となり、およそ 1~2 mm 程度の大きさの微細加工部品に対しては過大な処理であると言わざるを得ない。鉗子に用いられる歯車のような極微細な医療機器部品に対し、形状精度を保ったまま改質処理を施すためには、改質領域をさらに限定可能な新たな改質法の開発が求められている。従来の表面改質法で対象とする領域よりもさらに局所的な改質処理を施すためには、レーザーの出力を低減した上で、基材表層部を安定的に加熱する必要がある。そのため、レーザーが基材に照射されるまでに吸収もしくは散乱され、エネルギーの低下を招かないよう、改質層形成のための異種成分は、液体や気体などのレーザーが透過しやすい状態で供給されることが必要である。異種成分を気体として供給する手法には、レーザー窒化などがあるが、気体を充満させるためのチャンバーが必要であり、微細かつ複雑な部品に対して処理を施す場合には、チャンバー内でのレーザー照射処理は自由度が制限されることが懸念される。そこで本研究では、異種成分を液体として供給する新たな手法を提案することとした。

### 1. 5 本研究の目的

前節で述べたように、微細な部品に対する数ミリメートル単位の微細領域を対象とした局所表面改質は、被処理材への熱影響を抑制できるため、形状精度を保つことが可能である。このため、医療機器のみならず、半導体や電気・電子産業など微細部品を取り扱う分野においても高いニーズがある。局所的な表面改質には、局所加熱を行うことができるレーザを用いることが適切であると考えられるが、レーザアロイングやレーザクラディングなど、従来のレーザ表面改質法では過大な改質層が形成される場合がある。

そこで、本研究では改質層形成に必要な材料を溶液として供給する湿式法を採用した新たな処理手法を開発・提案することとした。具体的には、被処理材を溶液に浸漬させた状態でレーザ照射を施し、溶液に含有される成分が被処理材表層部へ拡散させ、耐摩耗性や生体適合性に優れた改質層の形成を試みる。本研究では、この手法をレーザ誘起湿式改質法と呼称する。この手法は、溶液に含有される成分を変更することにより、様々な改質層を得ることが可能であると考えられる。この点において、レーザアロイングやクラディングと同様の汎用性と応用性を有すると言える。また、レーザは基材まで到達し、その表面を熔融させ、溶液成分を含有する改質層を形成するという点では、レーザアロイングと同じ分類の手法と捉えることができる。本研究では、レーザ誘起湿式改質法の提案と、その処理システムの構築を行う。処理システム構築においては、加工との複合化を念頭にマシニングセンタなどの工作機械内で運用可能なものとした。被処理材としては、鉗子などの医療機器に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼およびインプラントなどに用いられる純チタン材を対象として、レーザ誘起湿式改質法を適用し、その効果について検討を行う。

### 1. 6 本論文の構成

本論文は、以下のとおり 7 章から構成される。

第 1 章では、産業界における加工技術に対するニーズを示し、レーザを用いた表面改質法を含む、製品の高付加価値化のための複合的な加工技術に関する研究動向を概説し、新しい表面改質技術の必要性を述べるとともに本研究の目的を示している。

第 2 章では、レーザ誘起湿式改質法の提案とその処理システムの構築を行い、これを用いて硝酸アルミニウム溶液に浸漬させたオーステナイト系ステンレス鋼に対してレーザ照射処理を施し、改質層の形成を試みる。レーザ照射処理後の試験片に対しては、化学的分析を行い、形成された改質層を構成する化合物の同定およびその特性について詳細に調べ、レーザ誘起湿式改質法の効果について検討を加える。

第 3 章では、レーザの照射出力やデフォーカス量などのレーザ照射条件を変化させて改質処理を行い、改質層特性に及ぼす影響を調べ、改質層形成に必要なレーザ照射条件について検討するとともに、改質層形成のメカニズムについて考察する。

第 4 章では、異なる成分を含む溶液を用いて、溶液に含まれるイオンや pH が改質層形成に及ぼす影響について検討する。具体的には、含まれる陽イオンや陰イオンが異なる溶液や、pH が異なる溶液に浸漬させたオーステナイト系ステンレス鋼に対して、レーザ照射処理を施した場合に形成される改質層に及ぼす影響について検討を行い、浸漬させる溶液とレーザ誘起湿式改質法により形成される改質層の関係について明らかにする。

第 5 章では、インプラントなどに用いられる純チタン材に対して、レーザ誘起湿式改質処理を施し、カルシウムを含有した改質層の形成を試み、その生体活性に与える影響を検討する。具体的には、硝酸カルシウム溶液に浸漬させた純チタン材に対してレーザ照射を施し、形成される改質層に含まれる成分について調べる。さらに、レーザ照射を施した試験片に対し、生体疑似

## 第1章 序 論

体液（SBF）への浸漬試験を実施し，その生体活性について検討を加える．

第6章では，レーザー誘起湿式改質法の応用性の向上のため，溶液の供給方法について検討を加える．具体的には，試験片を溶液に浸漬させてレーザー照射を施す浸漬方式ではなく，新たに溶液をミスト状にして供給するシステムを構築し，その効果について検討する．具体的には，形成された改質層の成分や構成する化合物，さらには耐摩耗性や硬さなど機械的特性について，浸漬方式により処理を施した試験片と比較を行い，ミスト供給方式を用いて形成された改質層の特性について検討する．

第7章において，各章で得られた内容を総括し，結論を述べる．

## 第2章 レーザ誘起湿式改質処理システムの構築と

### その発現メカニズム

#### 2.1 緒言

レーザーを用いた表面処理や加工技術の中には、液体中での処理を行うものが研究・実用化されている。代表的な例として、レーザーピーニングもしくはレーザーショックピーニング<sup>144)~151)</sup>などが挙げられる。この手法では、液体中に浸漬させた試験片に対し、レーザー照射を施すことにより圧縮残留応力を付与することが可能である。図2-1にこの原理を説明するための模式図を示す。レーザーが試験片表面に照射されるとプラズマと衝撃波が発生する。このとき発生したプラズマと衝撃波は、周囲の液体により閉じ込められ、より大きな衝撃波として基材内部に伝達される。これにより基材に与えられる衝撃は数MPaにも及ぶとされており、その結果、基材表面には圧縮残留応力が付与され、表面層の硬さが上昇し、疲労強度の向上や応力腐食割れの防止が可能である。Peyreら<sup>144)</sup>は、オーステナイト系ステンレス鋼に対し、レーザーピーニングを施すことで、基材表面の硬さが上昇し、圧縮残留応力が付与されることを報告している。また、従来のショットピーニングと比較して、レーザーピーニング処理を施した試験片の耐食性は同等であることを示した。

液体中におけるレーザーを用いた表面処理法の他の例として、レーザープレーティング<sup>152)~154)</sup>が挙げられる。レーザープレーティングではめっき液に浸漬させた状態の基材にレーザー照射を施すことで、照射部におけるめっき被膜の生成を促進できる。このため、任意のパターン状にめっきを施したい場合にも、特別なマスクなどを必要とせずに処理を行うことが可能である。例えば、牧野ら<sup>152)</sup>は、ニッケルめっきを施した黄銅基板をシアン化金カリウムめっき液に浸漬させた状態でレーザー照射を施すことで、レーザー照射を施した箇所のみを選択的に金めっきを被膜できることを報告しており、意匠性のある表面を容易に創製可能であることを示した。

また、Laser-induced backside wet etching (LIBWE) 法<sup>155)~160)</sup>は、紫外

域の波長のレーザー光を吸収しやすい色素溶液を用いて、レーザーによる加工が困難である石英やサファイアなどの透明材料の微細加工を行う手法である。LIBWE法の処理システムの模式図を図2-2に示す。同図に示すように、レーザーは、石英などの被加工物を透過し、被加工物と接している色素溶液に照射される。色素溶液は、被加工物との接触領域近傍においてレーザー照射によりアブレーションされ、高温高压状態となる。その結果、間接的に被加工物はエッチングされる。Wangら<sup>155)</sup>はアセトンとピレンの混合溶液と接している石英に対して、LIBWE法を適用することにより、微細パターンを構築することができること、さらに、その加工レートはレーザーのパルス数やエネルギー密度にほぼ比例することを報告している。

また、水中に浸漬させた金属に対し、レーザー照射を施すことにより、均質なナノサイズの粒子を生成する手法<sup>161)~170)</sup>も開発されている。Tsujiら<sup>162)</sup>は水中の金属板にNd:YAGレーザーを照射することにより、金属板をアブレーションし、nmサイズの粒子を生成できることを報告している。この時に用いた金属板は純銀および純金、ケイ素であったが、そのいずれにおいてもナノサイズの粒子の形成が可能であることを示した。また、Mafuneら<sup>163)</sup>は、界面活性剤を含有した水溶液に浸漬した銀ターゲットにNd:YAGレーザーを照射することにより、銀ナノ粒子が生成し、レーザー照射出力を低下させると生成する粒子の平均粒径が小さくなることを報告している。

このように液体に接した固体に対してレーザー照射を施す場合には、大気中での処理とは異なる現象が生じる。本研究で取り扱うレーザー誘起湿式改質法も大気中や真空中で施される他のレーザー表面処理とは異なる現象が生じることが予想される。

本章ではまず、溶液に浸漬させた試験片に対してレーザー照射を施すことが可能な処理システムを構築する。つぎに構築したシステムを用いて、医療機器に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼の耐摩耗性などの機械的特性の向上を目的とした改質処理を施し、その効果について検討する。

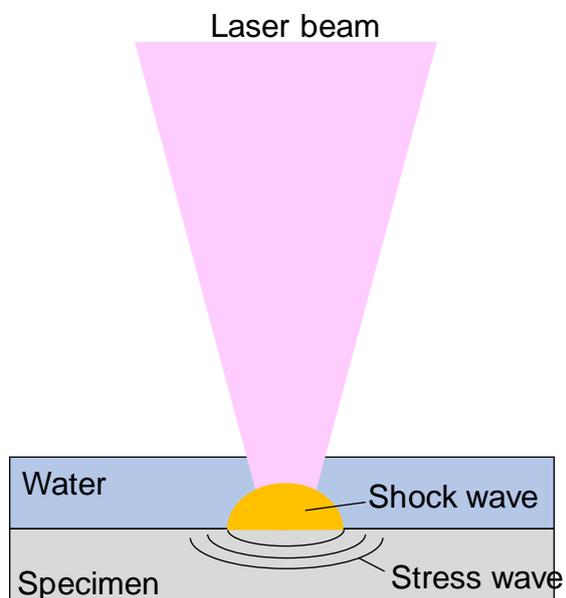


Fig. 2-1 Schematic illustration of laser peening.

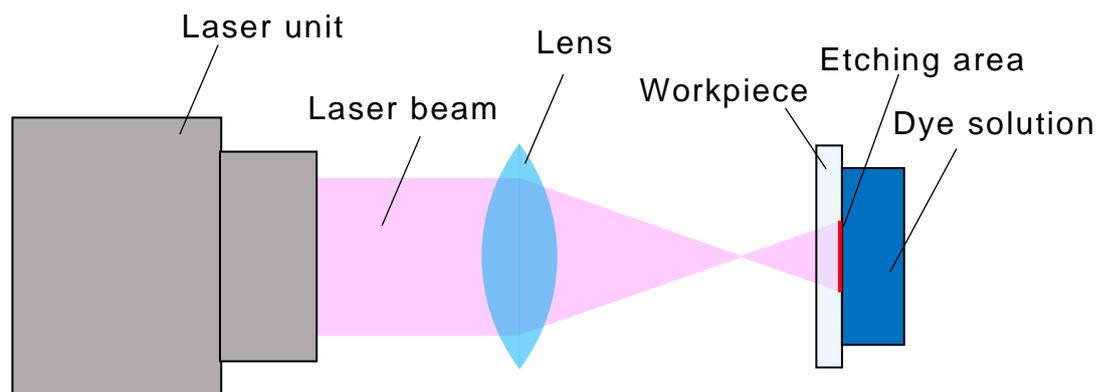


Fig. 2-2 Schematic illustration of laser-induced backside wet etching.

## 2. 2 レーザ誘起湿式改質処理システムの構築

本研究ではまず、試験片を溶液に浸漬させてレーザ照射を施すための湿式処理システムを構築した。その外観を図 2-3 に示す。このシステムには、溶液を充填できる溶液浴が備えられており、その浴内には、試験片を固定するためのステージがネジ部を介して設置される。液面と試験片表面との距離はレーザ焦点だけでなく、レーザの減衰にも影響を及ぼす。このため、このステージに設けられたネジ部によりステージ上面の高さを自在に変更できるようにした。このネジ部はネジ研削加工により作製されており、高さ調整の際はバックラッシも少なく、緩み無くステージを固定することが可能であり、ステージ上面は常に水平の状態を保つことができる。このようにして、溶液に浸漬させた試験片に対してレーザ光が垂直に入射するようにレーザヘッドおよび光学系を設置した。

本研究では、レーザ照射による熱影響部を最小に留めるため、低出力の Yb 添加ファイバーレーザ（最大出力 20 W）を用いた。レーザの波長は、1064 nm であり、鉄やチタンなどの金属材料に対する吸収率も比較的高く、効率的な加熱を行うことができる。また、このレーザのスポット内のエネルギーはガウシアン型の強度分布を有している。このユニットのファイバ径は 7.5 mm であり、レーザヘッドから照射されるレーザは光学系に内蔵された焦点距離 60 mm の対物レンズにより集光される。被加工物表面で集光した状態でレーザを照射した際に加工される溝の幅は約 20  $\mu\text{m}$  であった。これらのシステムは、選択的局所に対してレーザ照射処理を施すために、NC プログラムにより制御可能な 3 軸駆動の工作機械に搭載した。これにより、任意の経路を高精度にレーザ照射することが可能となる。さらに、駆動軸の z 軸を利用することにより、レーザの焦点位置も任意に設定することが可能で、試験片表面におけるレーザのスポット径やエネルギー密度を高い再現性を持って設定することができる。

レーザ照射を施した際には、試験片が加熱されるとともに、周囲の溶液の

温度も上昇する．これにより溶液は蒸発し，試験片表面から液面との距離が変化することが考えられる．実際にレーザ照射を施した場合には，レーザ照射領域より気泡が発生し，溶液の蒸発が認められた．これにより，レーザの焦点位置やレーザ光の減衰量が変化し，試験片表面でのレーザのエネルギー密度が変化し，均質な改質層が形成されなかった．

そこで，レーザ照射処理中の液面の高さを一定に保つことを目的として，本システムの溶液浴に液送ポンプを接続し，液面を一定に保てるようにした．構築したレーザ誘起湿式改質処理システムの模式図を図 2-4 に示す．同図に示すように，溶液浴の側面には，改質用溶液の流入口および流出口が設置され，それぞれ液送ポンプに接続されている．溶液は，液送ポンプと接続された溶液浴の側面に設けられた流入口を通して，溶液浴内に供給される．このときの流入量はレーザ照射に伴う溶液の蒸発量よりも多くなるように設定してある．溶液の供給に伴い溶液浴内の溶液量は増加し，液面の高さも上昇すると，直上向きに設置されている流出口に流れ出ていき，液送ポンプにより溶液が貯蔵されているビーカーに戻る．送液ポンプが稼働している間は，この溶液の循環サイクルが働き，溶液の水位は流出口の高さと一致し，常に一定となる．

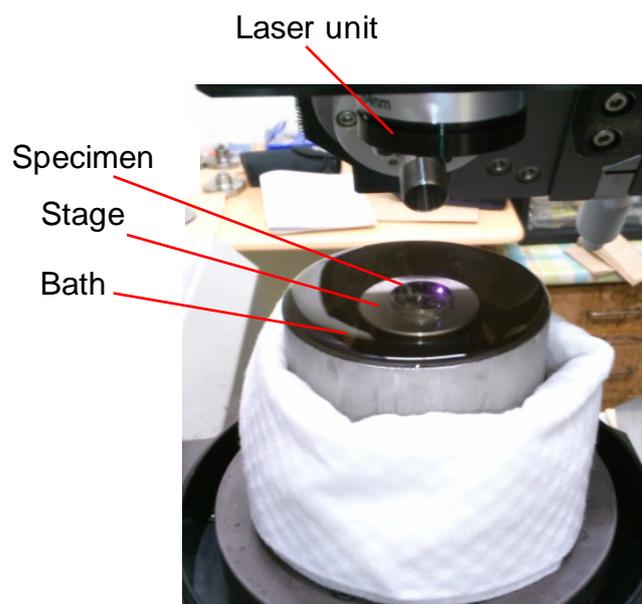


Fig 2-3 Set up for experiments.

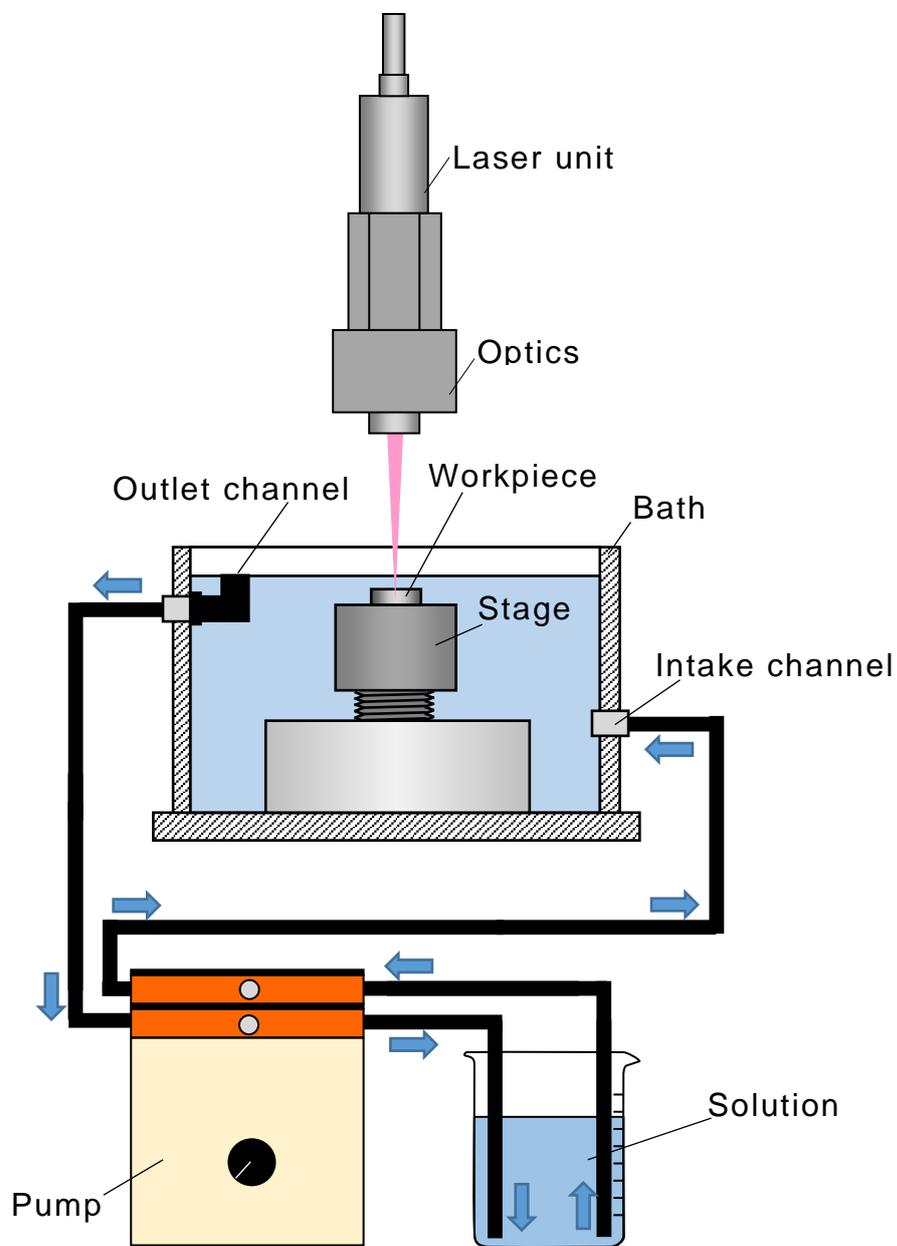


Fig.2-4 Schematic illustration of set up for laser-induced wet treatment.

### 2.3 溶液の選定

医療機器に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼は、常温でオーステナイト構造を有しているため、単純な熱処理により表面を硬化させることは困難である。しかし、炭素や窒素など、異なる元素を固溶しやすいという性質を有している。そのため、表面の硬さの上昇や耐摩耗性の向上などを図る場合には、窒化処理やアルミナイズ処理などにより、他の元素を拡散・固溶させ、表面を構成する成分を変化させる手法がとられている。

その一つの例として窒化処理が挙げられる。オーステナイト系ステンレス鋼に窒化処理<sup>172)~180)</sup>を施すことで、表面硬さの上昇、耐摩耗性の改善、耐食性の向上などが期待できる。Fossaiら<sup>172)</sup>は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L 材に対し、アーク放電によるプラズマ窒化処理を施すことで表面の硬さが上昇すること、さらに耐食性が向上することを報告している。ただし、耐食性が向上するのは、処理温度を 450 °C 以下として処理を施し、基材の表面にクロム窒化物が析出することがなく、窒素元素が基材内に拡散した状態の改質層が形成された場合に限ることを明らかにしている。

一方、拡散させる元素を固体として供給する手法として、アルミナイズ処理<sup>181)~185)</sup>が挙げられる。この手法は、鉄鋼材料の表面にアルミニウム元素を含む合金層を形成させる手法である。合金層形成の手順としては、まず、基材に合金層を形成するアルミニウムを含んだ合金材料を密着させ、加熱することで、合金層が形成される。この際、アルミニウムを基材に密着させる手法は複数存在する。たとえば、アルミニウム箔を圧接して密着させる手法や熔融アルミニウムを付着させる手法、アルミニウムめっきを施す手法など様々な方法などが挙げられる。また、従来の熱処理炉を用いた加熱法だけではなく、レーザーによる局所加熱を用いた処理方法<sup>186)~189)</sup>も検討されており、これらは合金材料をアルミニウムとしたレーザーアロイングと分類することができる。たとえば、Kwokら<sup>186)</sup>は、アルミニウム合金粉末 (Al-19.5%Si-7.5%Fe) を塗布した炭素鋼に対し、レーザー照射を施すことで、鉄とアルミニ

ウムの合金である  $\text{Fe}_3\text{Al}$  や  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  で構成される改質層が形成され、その結果、表面の硬さおよび耐食性が向上することを報告している。また、Nunobiki ら<sup>187)</sup>は、アルミニウムフォイルを圧着させた炭素鋼に対し、レーザー照射を施すことで高い硬さを有するアルミニウムと鉄の合金層が形成されることを報告している。

窒素雰囲気中で施される窒化処理は、1.3 節でも述べたとおり、チャンバーなどを備えた大型の処理装置が必要であり、前節で提案したレーザー誘起湿式改質法はさらに簡素なシステムで処理可能である。アルミナイズ処理では、試験片表面にアルミ元素を含む物質を密着させた状態で加熱処理を施すことで改質層が形成される。これをレーザー誘起湿式改質処理に置き換えると、試験片と接する溶液にアルミニウム元素が含まれていることが必要となる。そこで、本研究ではアルミニウム元素を含む溶液として、硝酸アルミニウム水溶液に着目した。硝酸アルミニウム水溶液を作製する際に必要な硝酸アルミニウム九水和物は比較的入手しやすいこと、人体への影響も少なく取り扱いが比較的容易であること、さらに水への溶解度も高く、幅広い濃度の溶液を調整することができることが利点である。

本章では、レーザー誘起湿式改質処理を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼の表面特性を向上させることが可能なアルミニウム元素の基材表面への拡散を試み、硝酸アルミニウム水溶液を用いることとした。

## 2. 4 実験方法

2.2 節で述べたシステムを用いて、硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) 水溶液に浸漬させたオーステナイト系ステンレス鋼試験片に対してレーザ照射を施し、その処理面の特性について検討する。供試材としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L を用いた。その化学組成を表 2-1 に示す。同材を直径 15 mm、厚さ 4 mm の円盤形状に機械加工した後、一方の端面を SiC 耐水研磨紙およびアルミナ懸濁液を用いて研磨することにより鏡面状に仕上げた。このようにして準備した試験片を、Al イオンを含む  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液に浸漬し、表 2-2 に示す条件でレーザを照射した。処理の際、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液の濃度は 1% および 10% として、被処理面の性状に及ぼすその影響を調べた。なお、試験片表面から溶液表面までの距離は 1 mm とした。

図 2-5 で示すパターンを用いて、レーザを走査した。レーザ光は、対物レンズにより集光され、処理時には焦点が試験片表面と一致するように調整した。本研究で用いたレーザと光学系では、焦点でのスポットサイズは約 10  $\mu\text{m}$  となる。そのため、レーザ処理領域内において、隙間なくレーザが照射できるように 10  $\mu\text{m}$  ピッチで往復走査した。

レーザ照射後の試験片の表面および縦断面に対して、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope : SEM) を用いた観察とエネルギー分散型蛍光 X 線分光分析法 (energy dispersive X-ray analysis : EDX) による元素分析を行った。EDX による元素分析においては、試験片表層に存在する溶液由来の元素の分布について詳細に検討を行った。試験片の縦断面に対する SEM 観察および EDX 分析の際には、試験片を切断した後、樹脂埋めを行い、観察面となる試験片の縦断面に対し、SiC 耐水研磨紙およびアルミナ懸濁液を用いて研磨することにより、鏡面状に仕上げたものを用いた。さらに、レーザ照射領域内に存在する化合物を同定するために、X 線回折法 (X-ray diffraction : XRD) による分析を実施した。この際、Cu を陰電極として取り出される  $\text{K}\alpha$  線 (波長 : 0.15418 nm) を X 線源として用いた。

また、レーザー照射により影響を受けた領域の硬さを調べるため、試験片の縦断面に対し、マイクロビッカース硬さ試験機を用いた硬さ試験を実施した。硬さ試験に用いたサンプルは、縦断面の SEM 観察を行った樹脂に埋め込まれた試験片と同一の試験片を用いた。レーザー影響部と影響を受けていない領域の硬さの比較を行うため、それぞれの領域に対して同じ条件（試験荷重：0.098 N）で硬さ試験を実施した。

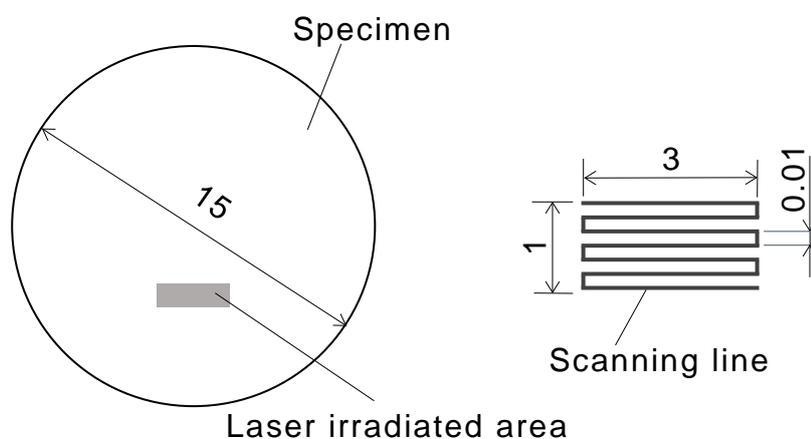


Fig. 2-5 Pattern of laser irradiation

Table 2-1 Chemical composition of SUS316L (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.018	0.28	1.25	0.037	0.023	12.0	16.25	2.00	Bal.

Table 2-2 Conditions of laser irradiation.

Wavelength	1064 nm
Pulse width	100 ns
Repetition frequency	100Hz
Power	9 W
Scan rate	50 mm/min
Defocus amount	0 mm

## 2. 5 実験結果および考察

### 2. 5. 1 レーザ誘起湿式改質処理による処理面の分析結果

濃度 1%および 10%の  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液に浸漬した試験片に対して、出力 9W、走査速度 50 mm/min の条件でレーザ照射を施し、各試験片の表面を SEM により観察した。図 2-6 にその結果を示す。同図(a)は濃度 1%の水溶液を用いてレーザ照射を行った試験片（以下、本節において C1 シリーズと呼ぶ）の観察結果であり、同図(b)は濃度 10%の水溶液を用いた試験片（以下、本節において C10 シリーズ）の観察結果である。これらの図より、どちらのシリーズもレーザ照射により表面には凹凸が形成されていることがわかる。これは照射されたレーザのエネルギーにより、基材表面が熔融もしくは蒸発したためと考えられる。

これらの試験片表面の算術平均粗さ  $Ra$  を測定した結果、C1 シリーズでは  $6.62 \mu\text{m}$ 、C10 シリーズのそれは  $8.73 \mu\text{m}$  であり、高い濃度の溶液を用いて処理を行った場合には、大きな凹凸が表面に形成されることが明らかとなった。浸漬に利用した濃度 1%と 10%の溶液の屈折率を臨界角法により求めた結果、1%溶液の屈折率は 1.33、10%溶液のそれは 1.34 であった。それぞれの溶液の屈折率に大きな差はなく、レーザの焦点位置の差もほとんどないものと考えられる。すなわち、試験片表面におけるレーザのエネルギー密度は、溶液の濃度とは無関係に同程度である。したがって、前述した表面粗さの差は、溶液濃度が増加することでレーザ照射に誘起される反応に差が生じたためと考えられる。

そこで、EDX を用いて被処理面の元素分析を行った。図 2-7 にその結果を示す。同図には比較のため、レーザ照射を施していない試験片(Un-treated シリーズ)の分析結果も示している。なおこの図は、Al, O, Fe, Cr および Ni の各元素の合計を 100%としたときのそれぞれの存在割合を示している。同図より、C1 シリーズと C10 シリーズには、レーザ照射を施していない Un-treated シリーズの表面にはほとんど存在しない Al と O 元素が認めら

れ、基材に由来する Fe, Cr, Ni の存在割合が相対的に低下していることがわかる。これは、レーザー照射により試験片表面が加熱され、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液中に含まれる Al を含有した酸化物が被処理面に形成されたためと考えられる。また、C1 シリーズと C10 シリーズを比較すると、後者において Al 元素と O 元素の存在割合が高くなっている。これは、溶液の濃度が上昇することにより、レーザー照射領域の近傍における Al イオンの存在数が増加し、より多くの Al 元素が処理領域内に取り込まれたと考えられる。

なお、レーザー照射に伴い、試験片が熔融し、溶液中の試験片由来の成分の濃度が上昇するが、溶液を循環しており、形成される改質層に及ぼす影響は軽微である。

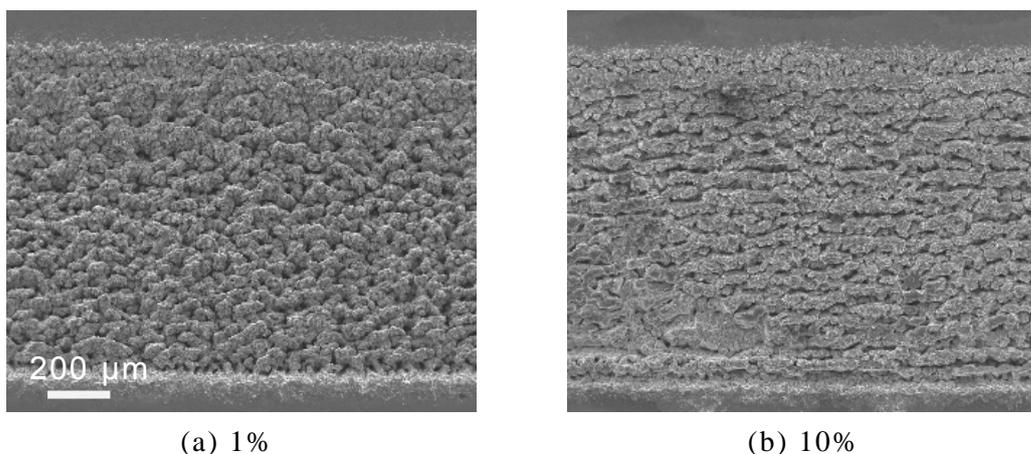


Fig. 2-6 SEM images of specimens after laser irradiation with  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution of concentration of 1% and 10%.

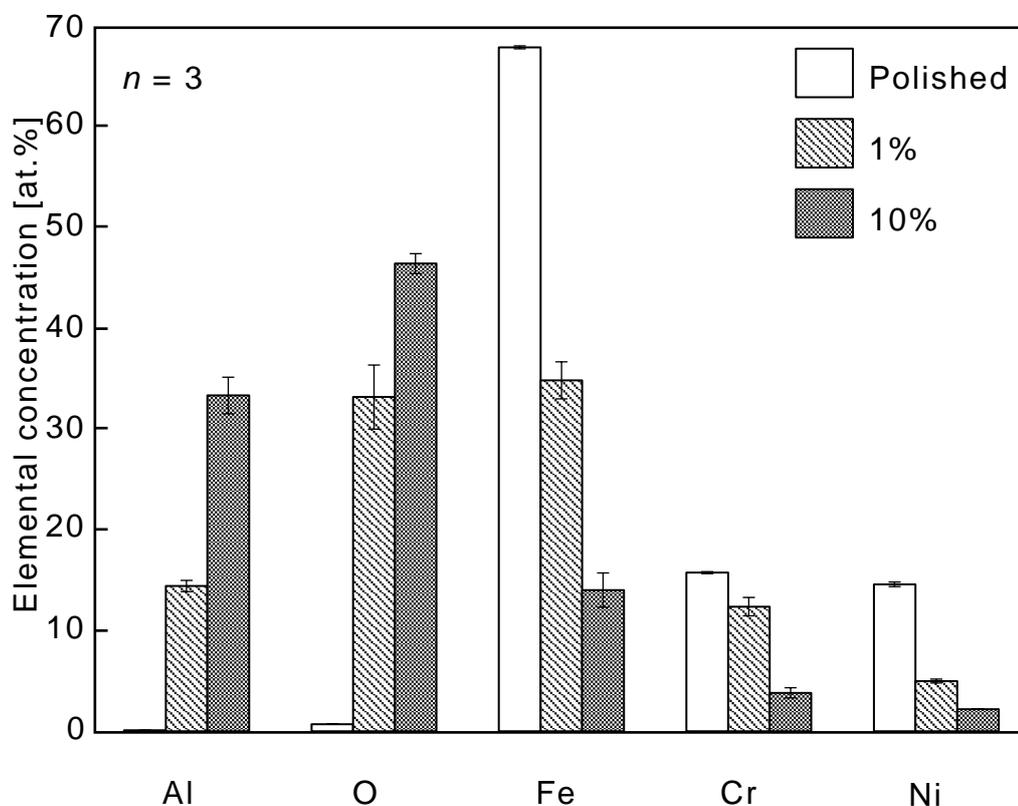


Fig. 2-7 EDX analyses of areas treated with  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution of concentration of 1% and 10%.

### 2. 5. 2 レーザ誘起湿式改質処理による改質層形成状況の観察結果

Al および O 元素の存在状態を調べるため、試験片を切断し縦断面を鏡面状に研磨した後、SEM 観察および EDX によるマッピング分析を行った。図 2-8 にその結果を示す。同図のマッピング結果は、EDX 分析により、それぞれの元素の特性 X 線が検出された領域を表示しており、SEM による観察領域内に存在する元素の分布を視覚的に示している。同図に示した SEM 像より、両シリーズともに大きな凹凸が形成されており、レーザー照射により試験

片が蒸発もしくは溶融・再凝固したことが考えられる。また、同図に示した EDX 分析結果より、両シリーズともにレーザー照射面付近に溶液に含まれる Al 元素と O 元素が局在する領域が確認される。このことは、提案する処理により溶液由来の成分を含有した改質層が形成されていることを示すものである。これらの溶液由来の成分は、レーザー照射により試験片が加熱され、蒸発もしくは溶融・再凝固する際に溶液と反応し、溶液由来の成分と化合物を形成したことが考えられる。また、Al 元素と O 元素の存在領域について比較すると、Al 元素の存在領域は、O 元素のそれよりも狭く、改質領域の表層部に集中していることがわかる。これは、O 元素はレーザー照射に伴う加熱による酸化反応により取り込まれ、このため熱影響が及んだ領域全体に存在していることが考えられる。一方、Al 元素は、溶液と試験片の反応により取り込まれ、その結果、溶液と接する表層部近傍に集中して Al 元素が存在していることが考えられる。さらに C10 シリーズでは、C1 シリーズと比較して、より広い領域で Al 元素が検出されているが、これは、高い濃度の溶液を用いた C10 シリーズでは、レーザー照射面近傍での Al イオンの存在数が多く、取り込まれる Al 元素数も増加したためと考えられる。

このように、レーザー照射により溶液由来の成分を含む改質層を形成される手法は他には見当たらず、新規性があると考えられる。また、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  のような複数の金属元素を含むセラミックス薄膜を形成する手法として、広く用いられている CVD や PVD と比較しても、真空チャンバーなどの追加設備が必要でないため、コストや対象物の形状への自由度の点で優位性があると考えられる。

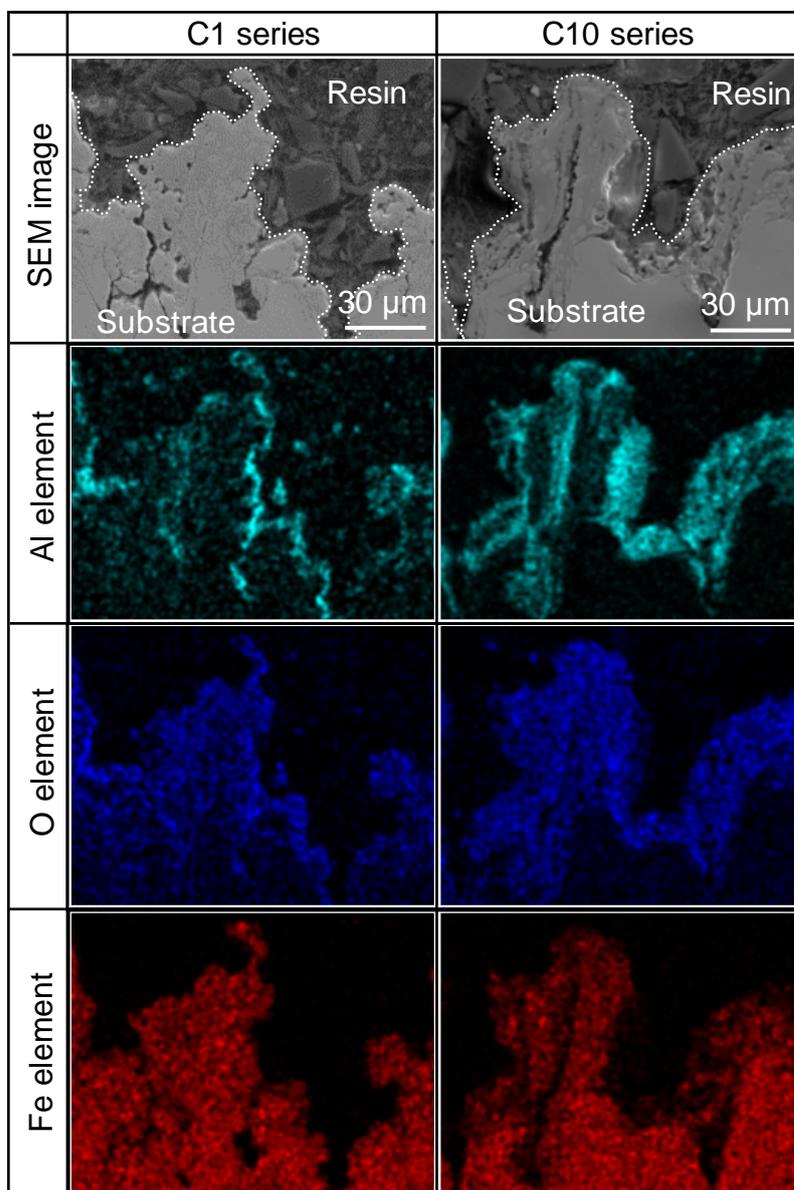


Fig. 2-8 SEM images and EDX maps of cross-sections of surfaces irradiated by laser in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution of concentration of 1% and 10%.

## 2. 5. 3 X線回折法による改質層中の化合物同定

Al 元素が拡散していると考えられる領域に含まれる化合物を同定するため、C10 シリーズに対して XRD による分析を行った。図 2-9 に得られた回折ピークを示す。同図より、○で示した SUS316L 由来のピーク以外に◆で示した複数のピークが存在していることがわかる。これらのピークは、レーザー照射により生成された化合物の回折ピークと考えられる。そこでこれらの回折ピークを過去のデータベースと照合した結果、スピネル構造を有する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  由来の回折ピークであることが明らかとなった。スピネル構造の詳細については、4.1 節で説明するが、この構造は、ダイヤモンド型 4 面体の結晶構造と正八面体の結晶構造が組み合わされており、高強度な結合となっている。このため、スピネル構造を有する物質は高い硬さを有していることが知られている。本研究において生成された Fe と Al のスピネル型酸化物についても、高硬さかつ耐摩耗性に優れることが報告されている<sup>190)-192)</sup>。したがって、本手法により形成された改質層についても耐摩耗性に優れるものと考えられる。

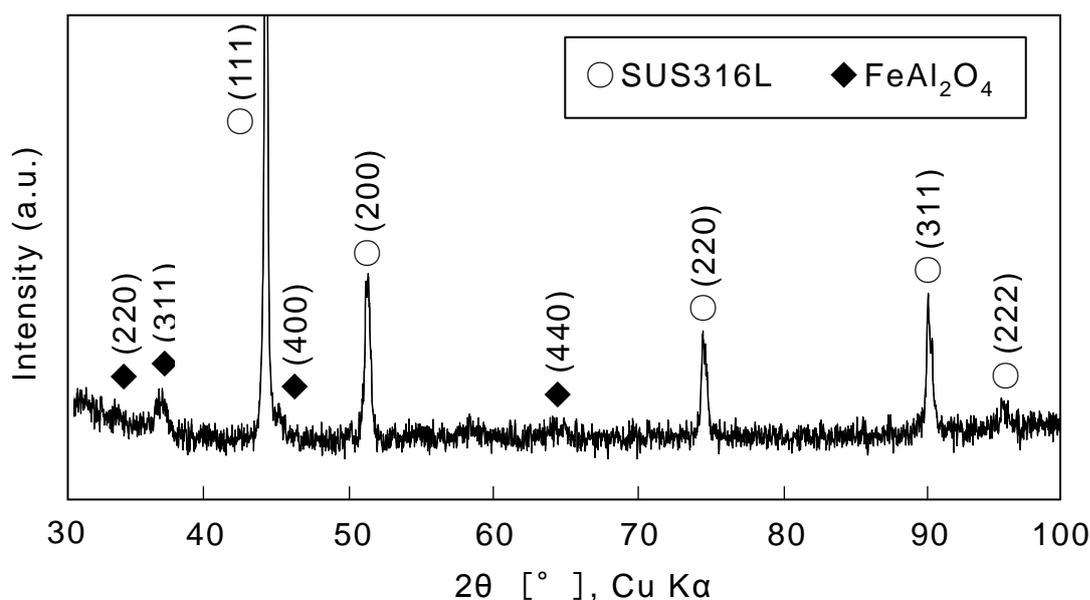


Fig. 2-9 X-ray diffraction pattern of surface treated by laser in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution of concentration of 10%.

#### 2. 5. 4 改質層の硬さ試験結果

硝酸アルミニウム水溶液を用いてレーザー誘起湿式改質法により、SUS316L 鋼の表面に形成された改質層の硬さを評価するために、C10 シリーズの縦断面に対し、ビッカース硬さ試験を行い、その圧痕を光学顕微鏡により観察した。図 2-10 にその観察結果を示す。同図より、改質層中に形成された(a)の圧痕は、試験片のレーザー処理の影響がない領域に形成された(b)の圧痕と比較して小さいことがわかる。それぞれの圧痕の大きさから算出されるビッカース硬さは(a)で 596 HV、(b)では 229 HV となっており、改質層の硬さは基材部と比較して 2 倍以上となっていることが明らかとなった。これは、レーザー照射により試験片と溶液が反応して形成された改質層に、高い硬さを有する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  が含有しているためであると考えられる。このことは、レーザー誘起湿式改質法により、SUS316L 材の耐摩耗性が向上する可能性を示唆するものである。

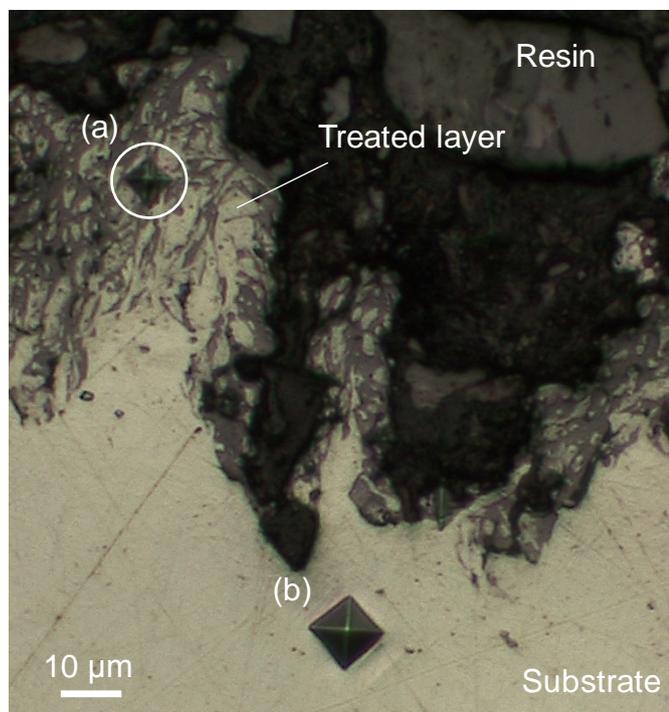


Fig. 2-10 Microscopic image of cross-section of treated specimen after Vickers hardness tests.

## 2. 5. 5 改質層形成メカニズム

これまでにレーザー誘起湿式改質法におけるレーザー照射条件が改質層形成に及ぼす影響について検討してきた。この手法では、レーザー照射に伴う加熱により、試験片が蒸発および熔融し、使用した溶液由来の成分を含んだ改質層が形成される。前章までに、レーザーの照射条件を変更して、試験片への入熱量を減少させると、形成される改質層の厚さは薄くなることを明らかにした。このことから、試験片に与えられる入熱量は、形成される改質層の特性に影響を及ぼすことが考えられる。本手法の実用化のためには、改質層形成のメカニズムについて明らかにする必要がある。改質層メカニズムの検討には、液体中でレーザー照射を施す際に生じる現象について考える必要がある。2.1節でも述べたが、液中でレーザーを照射することにより大気中とは異なる現象が生じることが知られている。その現象について、以下のとおりまとめる。

### (i) 衝撃波の発生<sup>144)~151)</sup>

レーザーを物体に照射すると、光子と物体中の電子が相互作用し、プラズマが発生する。液体中でプラズマが発生した場合には、プラズマは周囲の液体により閉じ込められ、プラズマが発生した領域の近傍は高圧状態となる。押し返されたプラズマは被照射体内に衝撃波として伝播し、レーザーが照射された表面には、圧縮残留応力を生起する。

### (ii) 微細粒子の形成<sup>161)~170)</sup>

レーザー照射により基材がアブレーションされ、微細な粒子が生成する。Tanabeら<sup>161)</sup>は水中の銅基材に対してレーザー照射を行う際、高速度カメラを用いてレーザー照射領域付近の観察を行い、気泡の発生および崩壊の後の基材付近に微粒子を確認できることを報告している。また、Wagnerら<sup>170)</sup>は、X線微小角散乱法により、水中の銀基材に対してレーザーを照射し、発生した気泡内について分析した結果、レーザー照射後に気泡と微粒子が同時に生成さ

れ、その後、気泡の収縮とともに微粒子は基材表面近傍に閉じ込められることを報告している。なお、これらの現象は、短い時間で収束し、Wagnerらが検討した事例では、レーザー照射後、400  $\mu\text{s}$  程度で気泡は消滅することが明らかとなっている。

### (iii)水熱処理に準じたスピネル構造を有するセラミックスの合成<sup>17)</sup>

水熱合成とは、セラミックスを構成する材料を含んだ液体を高圧下で加熱することで、通常の高圧では得られないセラミックスを生成する手法である。セラミックスの構成材料は、微細粉末や溶解したイオンの状態で液体中に存在すればよい。このため、本研究で着目するレーザー誘起湿式改質法のように、溶液中でイオンの状態で存在する成分を含んだスピネル構造を有するセラミックスを形成させることが可能である。

レーザー誘起湿式改質法では、これらの3つの現象が同時に発生し、その効果により改質層が形成されているものと考えられる。図2-11に考えられる改質層形成プロセスの模式図を示す。この図は、レーザー照射直後から改質層が形成されるまでのプロセスを(a)~(f)の6段階で示したものである。同図(a)は、溶液中の基材にレーザーが照射される様子を示している。同図(b)では、レーザー照射により、基材表面が加熱され、蒸発もしくは熔融し、微細な粒子が溶液中に分散するとともに、基材表面には熔融池が形成されること、さらに照射部より気泡が発生することを示している。同図中の赤色の点は、基材由来の成分で構成され、高温状態である粒子を表している。また、発生した気泡は溶液により閉じ込められ、その内部は高温高圧状態となり、一部がプラズマ化すると考えられる。この領域内において、赤色で示した粒子と溶液に含まれる成分が反応し、基材由来の成分と溶液の成分で構成される化合物の粒子が生成されると考えられる。なお、生成される気泡や熔融池はレーザーのスポット径と同程度の大きさであると考えられる。図2-11(c)は気泡内部に形成された粒子が存在することを示す。同図中に示した黒色の点は、溶液と基材が反応して形成された粒子を示している。気泡内は高温高圧状態であ

るため、生成された黒色の粒子は、スピネル構造を有する複酸化物であると考えられる。その後、図 2-11(d)に示すように、プラズマの収束とともに、粒子は基材溶融部に凝集され、溶融している基材と混合される。さらに図 2-11(e)に示すように、基材の冷却・凝固により、溶液由来の成分を含んだ改質領域が形成されるものと考えられる。最終的にレーザは基材表面上を隙間なく照射され、図 2-11(f)に示すような改質層が形成されるものと考えている。

レーザ照射により生成された粒子の一部は、溶融池内に捉えられず、溶液中に拡散するものもある。図 2-12 にレーザ照射後の溶液中に存在していた粒子を SEM により観察した結果を示す。観察には、レーザ照射処理後の溶液から、遠心分離機を用いて粒子を分離し、純水で洗浄した後に乾燥させたものを用いた。同図より、レーザ照射後の溶液に含まれる粒子は、球形状および非球形状のランダムな形状を有する 2 種類が存在していることがわかる。これは、それぞれの粒子が生成された過程が異なるためであると考えられる。また、この粒子を構成する成分について調べるため、EDX による分析を行った。その結果、粒子には、試験片由来の Fe 元素と溶液由来の Al 元素が存在し、その原子数比はおよそ 1:2 であることが明らかとなった。このことにより、溶液中の粒子は改質層を形成する物質と同じ  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成されていることを示唆している。

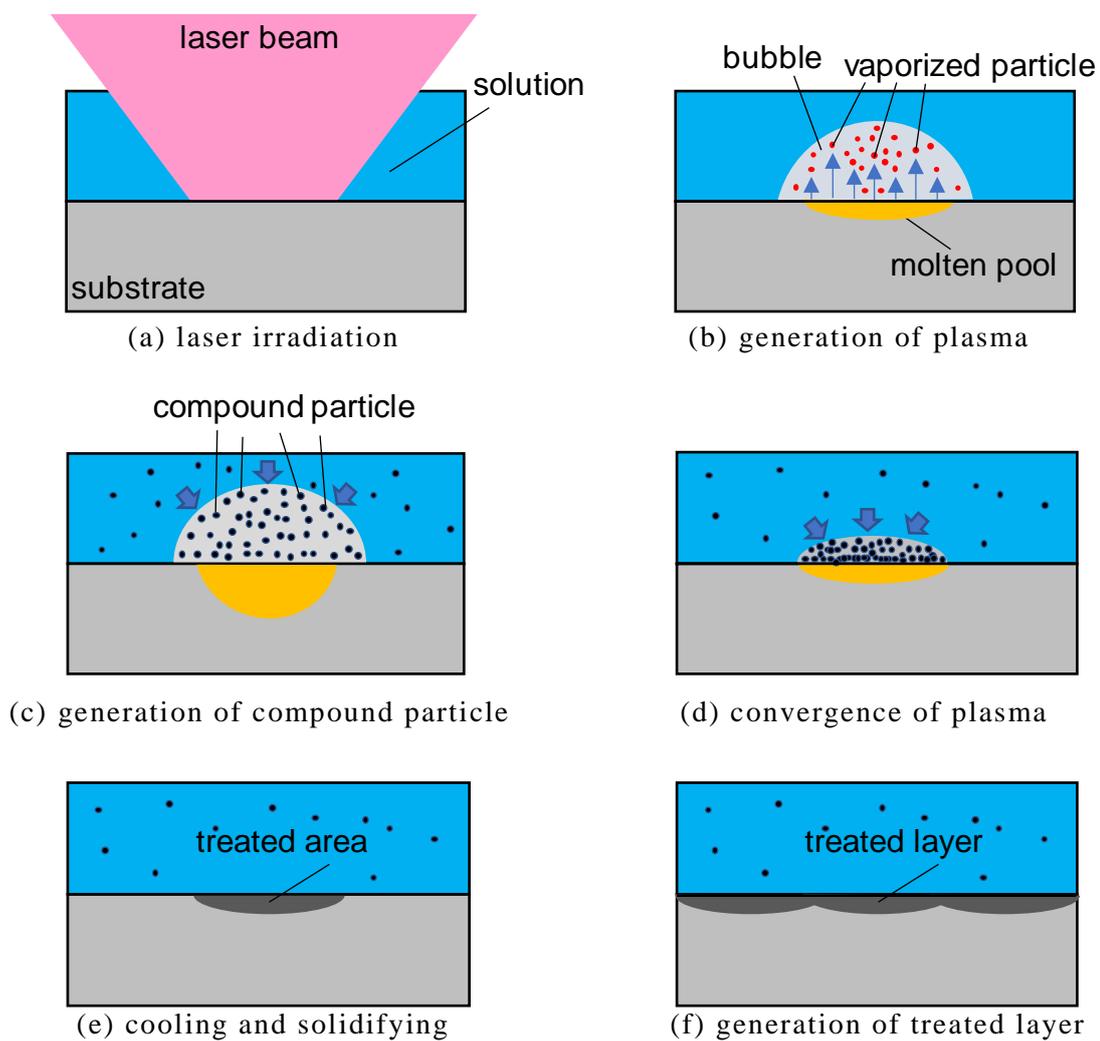


Fig.2-11 Schematic illustrations of process of generation of treated layer.

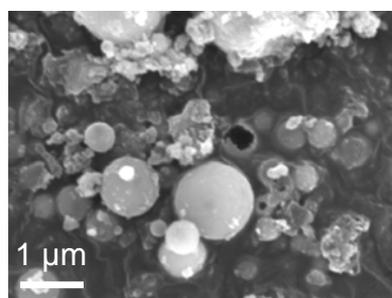


Fig. 2-12 SEM image of particle including in solution after laser irradiation.

## 2.6 結 言

本章では、レーザ誘起湿式改質法の処理プロセスを提案し、それを実施する処理システムの構築を行った。さらに、このシステムを用いて硝酸アルミニウム水溶液に浸漬させたオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L 材に対し、レーザ照射を施し、レーザ誘起湿式改質処理がもたらす改質効果について検討を行った。その結果、硝酸アルミニウム水溶液由来のアルミニウムおよび酸素元素がレーザ影響部に局在し、改質層を形成することが明らかになった。XRD による分析の結果、形成された改質層はスピネル構造を有する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成されることが明らかとなった。これは、レーザ照射に伴う加熱により試験片表面が蒸発、もしくは溶解・再凝固すると同時に溶液に含まれる元素と試験片表層部が反応し、改質層を形成したものと考えられる。

また、形成された改質層は溶液の濃度の上昇とともに改質層の厚さが増大し、表層部におけるアルミニウムおよび酸素元素が占める割合も上昇する。これは、レーザ照射領域付近に存在するアルミニウムおよび酸素元素の存在数が溶液濃度の上昇とともに増加し、より多くのアルミニウムおよび酸素元素が被処理面に取り込まれたものと考えられる。改質層の縦断面に対して硬さ試験を実施した結果、レーザによる影響を受けていない領域と比較して、レーザ照射により影響を受けた領域の硬さは 2 倍以上となっていることが明らかとなった。これは、改質層を主に構成する化合物が高硬さの  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  であるためであり、形成された改質層もその特徴を有していることが示された。このことは、形成された改質層により、SUS316L 鋼の耐摩耗性や耐食性の向上が期待できる。

レーザ誘起湿式改質法の実用化のためには、形成される改質層の表面粗さや厚さを制御することが必要とある。改質層特性はレーザ照射条件や溶液の成分などの影響を受けるものと考えられる。そこで次章では、レーザ照射条件が改質層特性に及ぼす影響について検討する。

## 第3章 レーザ照射条件が改質層形成に及ぼす影響

### 3.1 緒言

前章では、本研究で提案するレーザー誘起湿式改質処理について述べた。本章では、溶液に浸漬させた試験片に対し、レーザーを照射することで表面改質を施す処理であり、その表面には、基材と溶液由来の成分との化合物で構成される改質層を形成させることが可能であることを示した。このことから、この処理法は、従来のレーザー表面改質法を利用した手法の中でもレーザーアロイングと類似の現象であると考えられる。レーザーアロイングでは、レーザー照射条件が生成される改質層の特性に大きな影響を及ぼすことが報告されている。たとえば、Woldetinsay ら<sup>106)</sup>は、純アルミニウム材に対して、銅およびマンガン、マグネシウムを混合した粉末を用いたレーザーアロイング処理を施す際に、レーザー走査速度やデフォーカス（焦点はずし）量が改質層特性に及ぼす影響について検討している。これによると、レーザー走査速度を増加させた場合には、形成される改質層の厚さが減少すること、デフォーカス量を増大させた場合には、試験片表面におけるレーザースポット径が拡大し、形成される改質層の幅が増大することを報告している。また、Stlvan ら<sup>193)</sup>は、ニッケルめっきを施した純アルミニウム材にレーザーアロイング処理を施すことにより、ニッケルとアルミニウムの金属間化合物で構成される改質層が形成され、その際、レーザー出力を最適化することで、空孔の無い改質層を形成可能であることを報告している。このようにレーザーアロイング処理において、レーザー照射条件の最適化は高品質な改質層を形成するためには非常に重要であると言える。このため、本研究で提案するレーザー誘起湿式改質法においてもレーザー照射条件の最適化を行う必要があると考えられる。

そこで本章では、レーザー照射条件が形成される改質層の特性に及ぼす影響について検討する。具体的には、レーザー出力、走査速度、デフォーカス量が改質層の特性に及ぼす影響に着目した。レーザー出力を大きくすることで、レーザー照射により試験片に与えられる熱量が増大すると考えられる。また、レ

レーザの走査速度を変えることにより、単位面積当たりのレーザ照射時間を制御することができ、単位面積あたりの入熱量を制御することが可能である。また、対物レンズを通過したレーザ光は、焦点位置でスポット径が最小となり最大のエネルギー密度を得ることができるため、切断や穴あけ加工を行う際には、加工物の表面に焦点位置を一致させた状態で処理を行う。焦点を試験片表面から外す場合には、試験片表面に照射されるレーザのスポット径が大きくなるため、表面改質を目的とした場合には大面積を短時間に処理することが可能である。しかしながら、試験片表面に照射されるレーザスポット内のエネルギー密度は小さくなり、試験片への入熱量が減少するため、改質層の特性に大きな影響を及ぼす。本章では、これらのレーザ照射条件が改質層に及ぼす影響について検討を加える。さらに本章では、レーザ誘起湿式改質処理を施した試験片に対して摩擦摩耗試験を実施し、被処理面の摩擦摩耗特性について評価を行い、レーザ照射条件が改質層の摩擦摩耗特性に及ぼす影響についても検討を加える。

#### 3. 2 実験方法

供試材としては、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316L) を用いた。同材を直径 15 mm、厚さ 4 mm の円盤形状に機械加工した後、一方の端面を耐水研磨紙およびアルミナ懸濁液を用いて研磨することにより鏡面状に仕上げた。

このようにして準備した試験片を、Al イオンを含む  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液に浸漬し、レーザを照射した。用いたレーザ照射システムは、前章の図 2-5 で示したのと同じである。レーザ照射処理にあたっては、2-2 節の図 2-4 で示したレーザ走査パターンを用いた。本章では、1 mm×5 mm の領域に対してレーザ照射処理を施し、その領域における表面改質効果を調べた。なお、基材表面から溶液表面までの距離は 1 mm とした。

### 第3章 レーザ照射条件が改質層形成に及ぼす影響

レーザー照射条件が改質層特性に及ぼす影響について検討するため、レーザー照射出力および走査速度、デフォーカス量を変化させながらレーザー照射処理を施した。用いたレーザー照射条件を表 3-1 に示す。なお、レーザーデフォーカスの方向については、図 3-1 に示すとおり 2 つの方向が考えられる。それは、同図(a)に示すような試験片に到達する前に焦点を結ぶ方向と同図(b)に示したような焦点を結ばず試験片表面に到達する方向である。溶液内で、レーザーが焦点を結び、エネルギー密度が極端に上昇すると、溶液がアブレーションされ、キャビテーションが発生することがある。発生したキャビテーションはレーザー照射を妨げることが考えられるため、本研究では、レーザーのデフォーカスの方向を溶液内で焦点を結ばない図 3-1(b)で示した方向に統一することとした。

レーザー照射後、SEM を用いて被処理面の観察および EDX による分析を行い、処理後の表面状態について検討した。さらに XRD により処理部に生成された化合物の同定を行った。また、被処理面から深さ方向へのレーザー照射による影響を観察するため、試験片を切断し、SEM により縦断面の拡大観察および元素分析を行った。

また、形成した改質層の摩擦摩耗特性について検討するため、往復摺動式摩擦摩耗試験機を用いて表 3-2 に示す条件で図 3-2 に示すように摩擦摩耗試験を実施した。試験後は、SEM を用いて形成された摩耗痕を観察し、その形成状況について検討を加えることで摩耗特性の評価を行った。

Table 3-1 Conditions of laser irradiation.

Wavelength	1064 nm
Pulse width	100 ns
Repetition frequency	100Hz
Power	3, 6, 9 W
Scan rate	50, 100, 150, 200 mm/min
Defocus amount	0, 1, 2, 3 mm

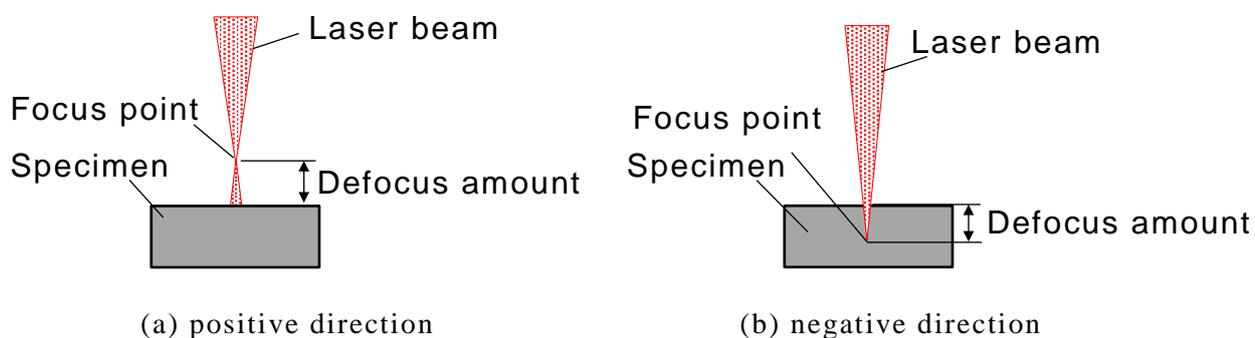


Fig. 3-1 Schematic illustrations of direction of defocus.

Table 3-2 Conditions of friction and wear tests.

Load	0.49 N
Velocity	300 mm/min
Width of sliding	3 mm
Friction distance	108000 mm

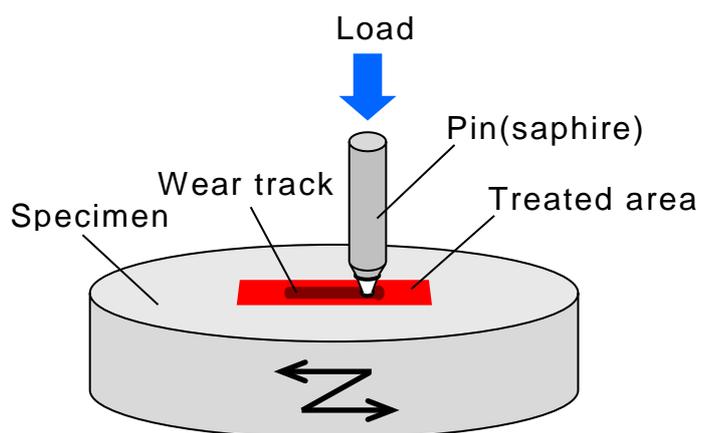


Fig. 3-2 Schematic illustration of set up for friction tests.

### 3. 3. 実験結果と考察

#### 3. 3. 1 レーザ照射出力が改質層特性に及ぼす影響

照射出力を 3, 6, 9 W として処理を施した試験片（以下、本節ではそれぞれ試験片を P3 シリーズ, P6 シリーズおよび P9 シリーズと呼ぶ）を準備し、改質層形成に及ぼす出力の影響について検討を加えた。その際、レーザの走査速度は 50 mm/min, デフォーカス量は 0 mm とした。

図 3-3 に各試験片のレーザ照射領域に対して、SEM により観察した結果を示す。同図より、いずれの試験片においてもレーザ照射により凹凸が形成されていることがわかる。また、形成されている凹凸の大きさは、照射出力の増大とともに大きくなっていることもわかる。これは、照射されるレーザのエネルギーの増大とともに照射領域の温度が高くなり、試験片の熔融または蒸発が促進されたためであると考えられる。

図 3-4 に EDX による試験片表面の元素分析結果を示す。なお、同図には比較のためにレーザ照射を施していない未処理材の分析結果も示されている。同図より、照射出力が増加すると Al および O 元素の存在割合が増加していることがわかる。同図は、検出された元素の存在割合を示しているため、溶液由来の成分の存在割合が上昇するとともに、相対的に基材由来の成分が占める割合は減少している。溶液由来の元素の上昇率について考えると、3 W から 9 W に照射条件を変更した場合に Al 元素の存在割合の上昇率は約 127%であり、O 元素のそれは約 29%に留まっている。これは、照射出力の増加に伴い、より多くの Al 元素がレーザ照射領域に拡散し、改質層を形成する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  が積極的に形成されたことを示唆するものである。

照射出力が改質層厚さに与える影響を調べるため、試験片の縦断面に対し、SEM による観察および EDX による分析を行った。その結果を図 3-5 に示す。同図の SEM 観察結果より、照射出力が高いほど形成される凹凸が大きくなっていること、また EDX 分析による各元素の分布図より、照射出力が高いほど Al 元素の存在する層は厚くなっていることがわかる。これは照射

出力の増加に伴い、試験片表面への入熱量が増加し、より深い領域まで熱が伝達することにより、溶液由来の成分の拡散が促進されたためと考えられる。

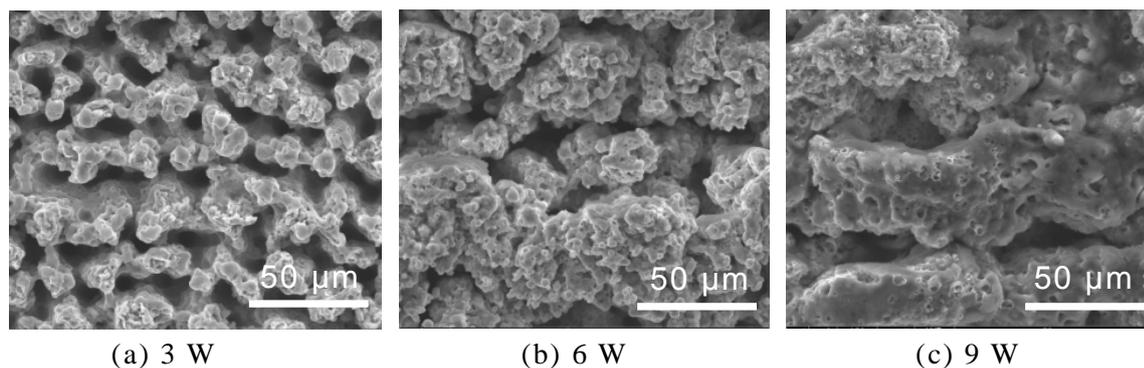


Fig.3-3 SEM images of specimens irradiated by laser of different power: 3, 6 and 9 W.

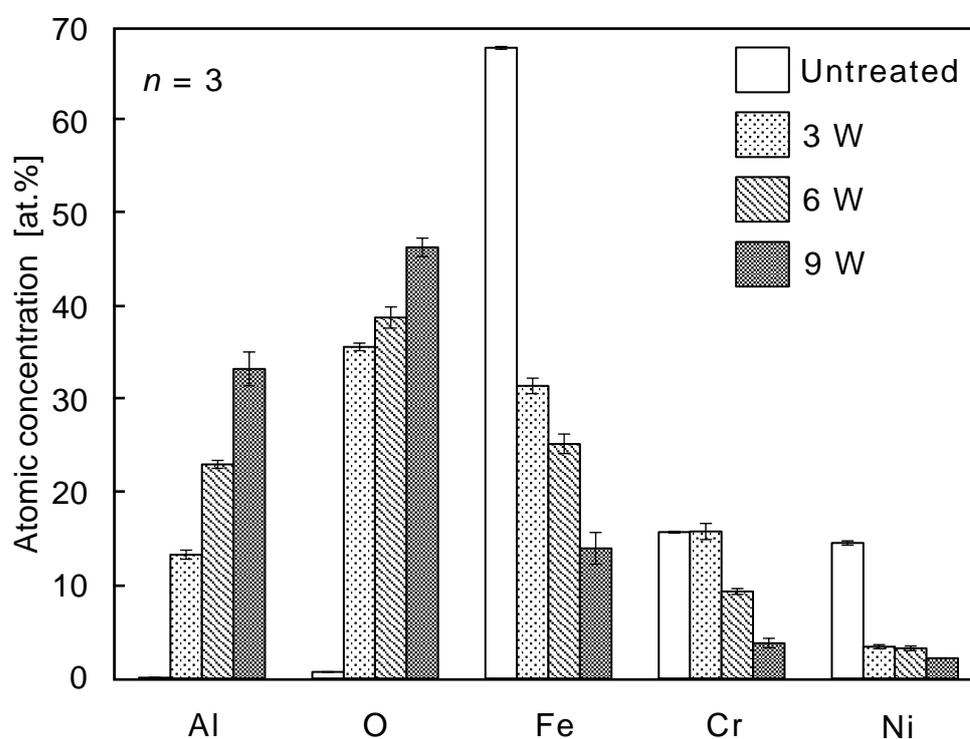


Fig.3-4 EDX analyses of areas irradiated by laser of different power : 3, 6 and 9 W.

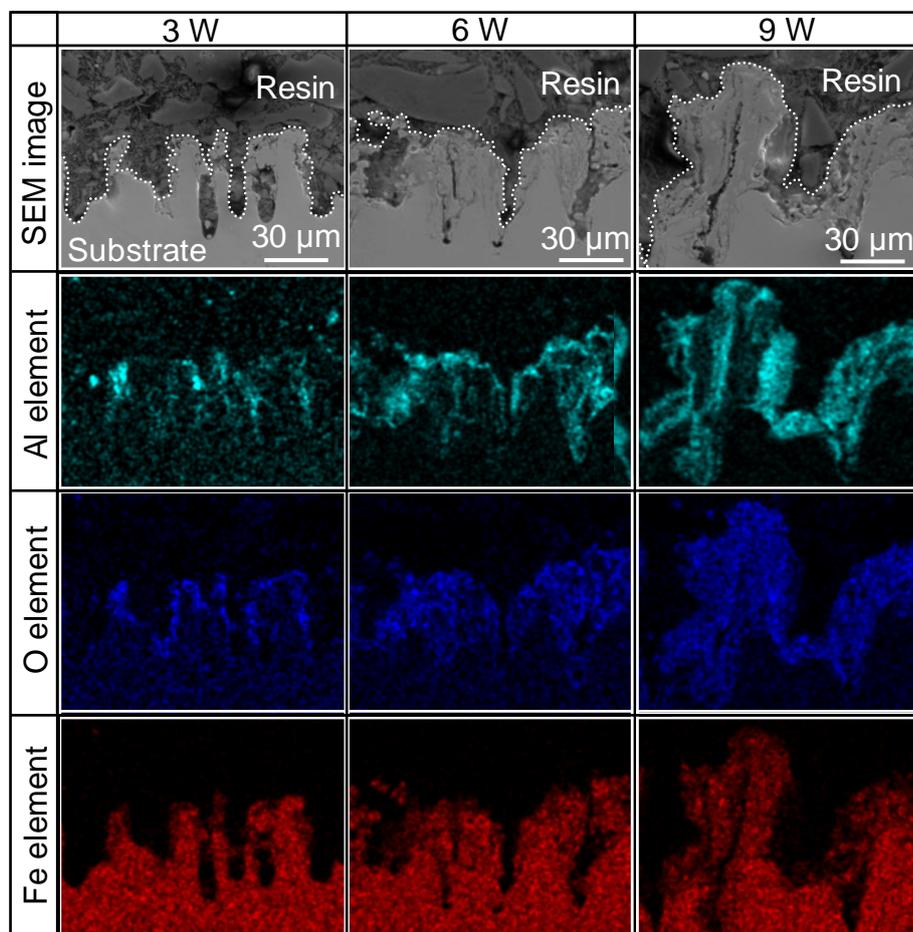


Fig. 3-5 SEM images and EDX maps of cross-sections of surfaces irradiated by laser of different power : 3, 6 and 9 W.

### 3. 3. 2 レーザ走査速度が改質層特性に及ぼす影響

レーザ走査速度を 50, 100, 150 および 200 mm/min (以下, 本節では F50 シリーズ, F100 シリーズ, F150 シリーズ, F200 シリーズと呼ぶ) としてレーザ照射処理を施し, 改質層形成に及ぼす影響について検討を加えた. なお, この時のレーザ出力は 9 W, デフォーカス量は 0 mm とした. 図 3-6 にそれぞれの走査速度でレーザ照射を施した試験片表面について SEM を用いて観察した結果を示す. 同図より, 走査速度の上昇とともに, レーザ照射領域内に形成される凹凸の幅が小さくなっていることがわかる.

図 3-7 に未処理の試験片である Un-treated シリーズを含む各試験片の EDX による元素分析結果を示す. 同図より, 走査速度の低下に伴い, 溶液由来の Al および O 元素の存在割合が増加していることがわかる. これは, レーザの走査速度の低下とともに単位面積あたりのレーザ照射時間が増加し, 試験片の蒸発および溶融量も増加したためであると考えられる.

図 3-8 に各シリーズの縦断面の SEM 観察結果および EDX による元素分析の結果を示す. 同図の SEM 観察結果より, レーザ走査速度が低いほど形成された凹凸が大きくなっていることがわかる. また, EDX による分析結果より, 走査速度の低下に伴い, 形成された改質層は厚くなっていることがわかる. これらの事柄は走査速度の低下により単位面積あたりの照射時間が増加し, 基材のより深い領域まで加熱されたため生じたものと考えられる.

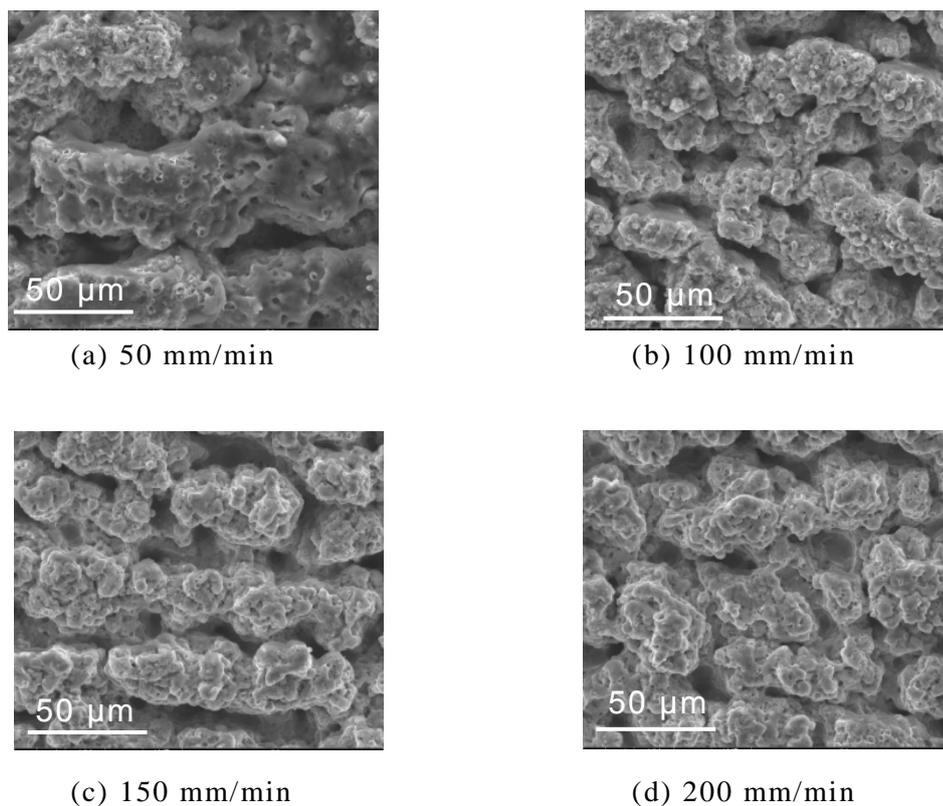


Fig.3-6 SEM images of specimens irradiated by laser of different feed rate : 50, 100, 150 and 200 mm/min.

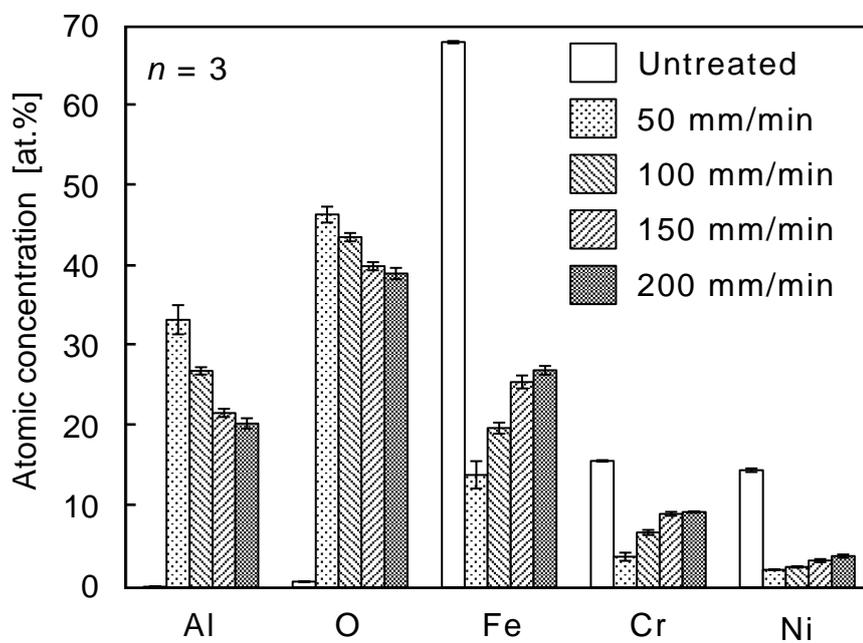


Fig. 3-7 EDX analyses of areas treated with different feed rate : 50, 100, 150 and 200 mm/min.

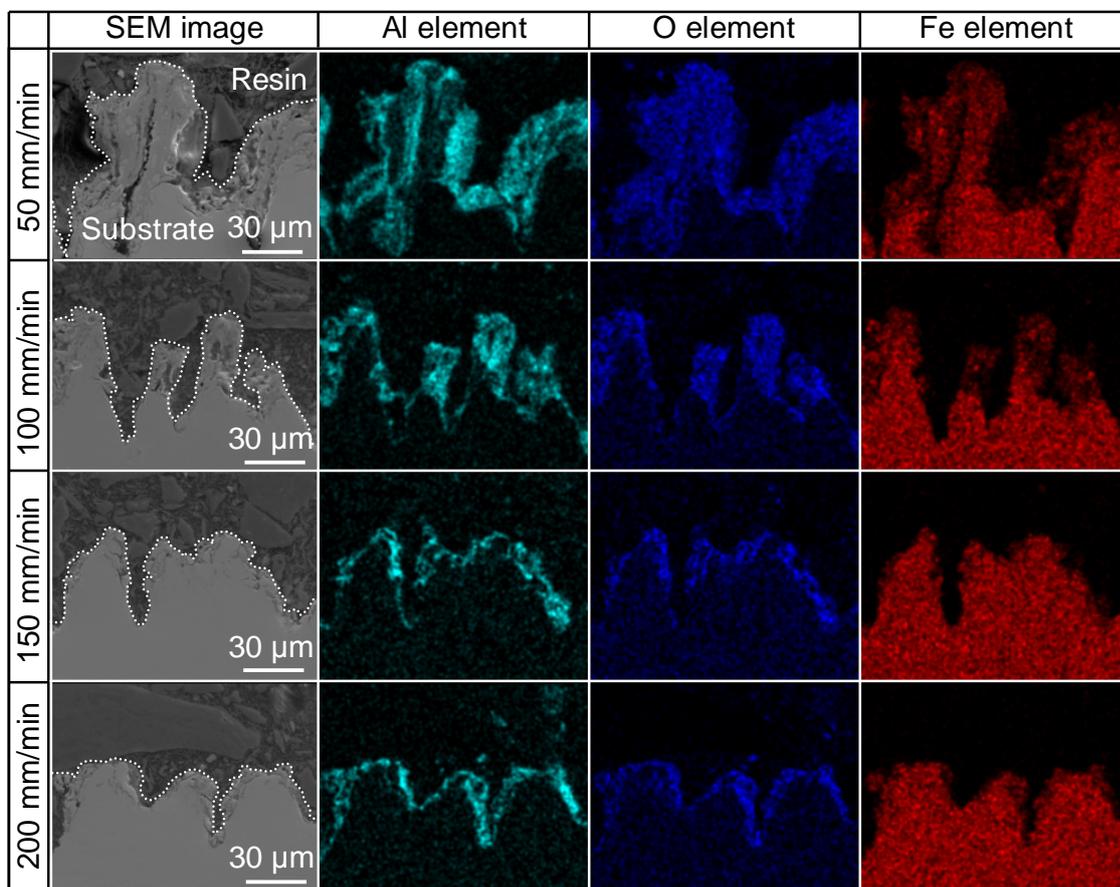


Fig.3-8 SEM images and EDX maps of cross-sections of surfaces after laser irradiated with feed rate of 50, 100, 150 and 200 mm/min.

#### 3. 3. 3 レーザ照射処理時のデフォーカスが改質層特性に及ぼす影響

焦点を試験片表面からずらすデフォーカスを行った場合に形成される改質層の特性に及ぼす影響について検討するため、デフォーカス量を 0, 1, 2 および 3 mm としてレーザ照射を施した試験片を作製した。それぞれの試験片のレーザ照射面に対し、SEM により観察した結果を図 3-9 に示す。本章ではデフォーカス量を 0 mm としてレーザ照射を施した試験片を D0 シリーズ、1 mm, 2 mm, 3 mm としてレーザ照射を施した試験片をそれぞれ D1, D2, D3 シリーズとした。同図よりデフォーカス量を 0 mm とした場合には、処理面に大きな凹凸が形成されていることがわかる。また、デフォーカス量が大きくなると、形成される凹凸が小さくなっていることもわかる。D3 シリーズにレーザ照射面における変化はほとんど見られないこともわかる。これは、デフォーカス量の増大とともに入熱量が低下し、試験片表面への影響が少なくなったためであると考えられる。

形成された改質層の厚さを評価するため、切断した試験片に対し SEM による観察と EDX による元素分析を行った。なお、このとき用いた試験片は、被処理面の表層部の欠落を防止するため、切断した試験片にニッケルめっきを皮膜し、熱硬化性樹脂に埋入してある。その結果を図 3-10 に示す。同図に示した SEM による観察結果より、デフォーカス量を 0 mm としてレーザ照射を施した D0 シリーズの表面には大きな凹凸部が形成されていることが確認できる。また、EDX による成分分析結果より、Al 元素および O 元素が凹凸部に多く存在していることから、レーザ照射により、溶液に含まれる成分を含む改質層が形成されたことがわかる。一方、デフォーカス量を 1 mm, 2 mm としてレーザ照射を施した D1 および D2 シリーズの表層部にも Al および O 元素が存在しており、改質層が形成されていることがわかる。また、D0 シリーズに形成された改質層の内部には、空孔が確認されるが、D1 および D2 シリーズに形成された改質層には、空孔は確認できず、均質な改質層が形成されていることがわかる。このことは、改質層の耐摩耗性に影響を及

ぼすものと考えられる。また、D2 シリーズに形成された改質層と比較すると、D1 シリーズの改質層は厚い。このことはデフォーカス量の増加とともに形成される改質層は薄くなることが示唆される。

また、デフォーカス量を 3 mm としてレーザ照射処理を施した D3 シリーズの表層部では、Al および O 元素は検出されていないことがわかる。このことにより、この試験片の表面には改質層が形成されていないことが明らかとなった。これは、デフォーカス量を 3 mm とした場合には試験片表面でのレーザのエネルギー密度が低下し、改質層の形成に必要なエネルギーが供給されなかったためであると考えられる。

前項までに、レーザの出力および走査速度が被処理面に及ぼす影響について検討したが、それらの影響と比較して、レーザのデフォーカス量が被処理面性状や改質層の厚さに及ぼす影響は大きい。これは、デフォーカス量を変化させた場合には、単位面積当たりの入熱量の変化量が大きいことが考えられる。このため、レーザ誘起湿式改質処理において、所望の表面粗さおよび改質層厚さを得るためには、デフォーカス量の調整は有用な手段であることが明らかとなった。

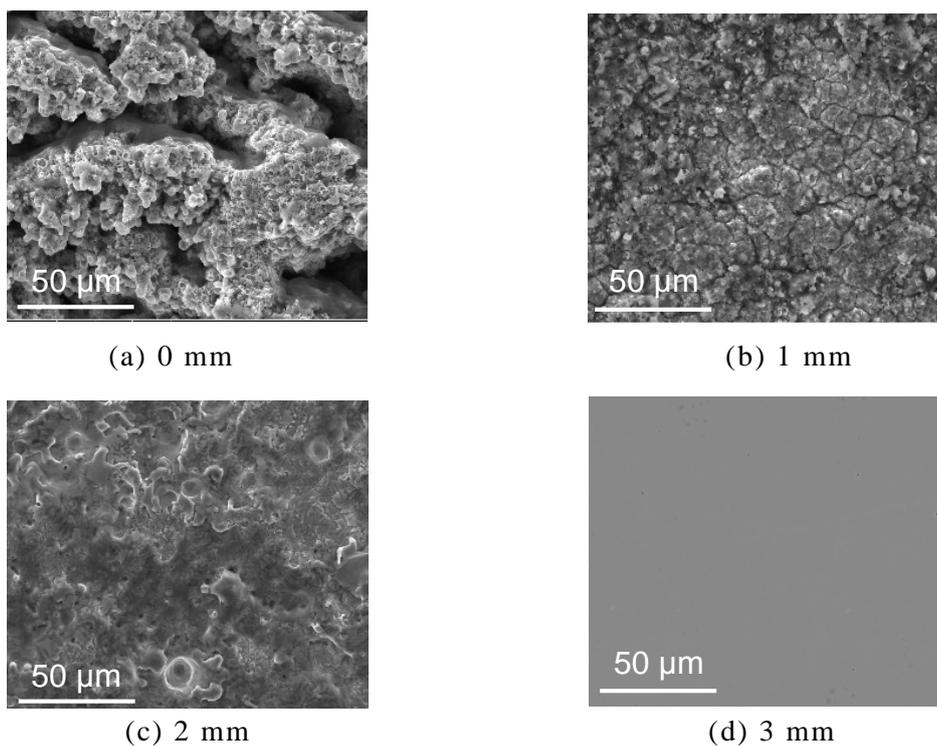


Fig.3-9 SEM images of specimens irradiated by laser in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  with different defocus amount : 0, 1, 2 and 3 mm.

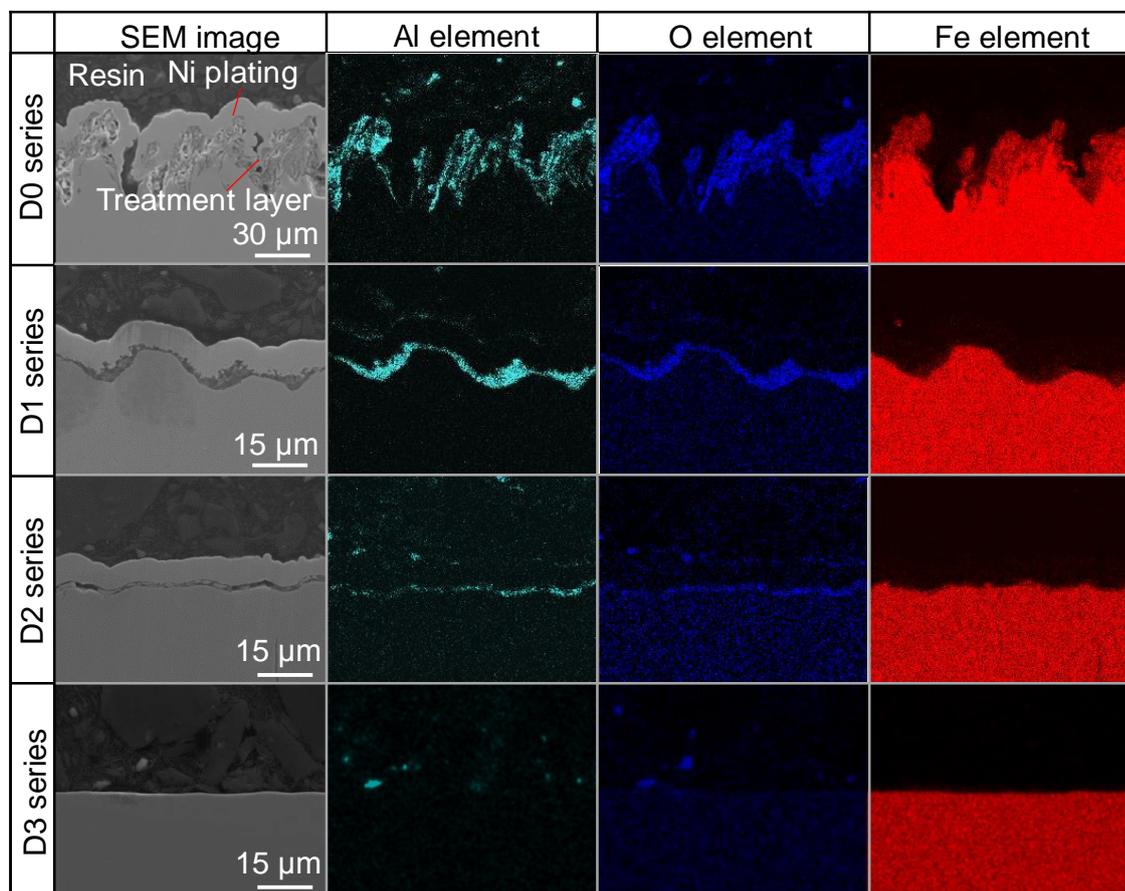


Fig.3-10 SEM images and EDX maps of the cross-sections of surfaces irradiated by laser in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  with different defocus amount : 0, 1, 2 and 3 mm.

つぎに、D0 および D1, D2 シリーズの Al および O 元素を含む改質層に形成されている化合物を同定するため、XRD による分析を行った。その結果を図 3-11 に示す。同図より、すべての試験片において、SUS316L 由来のピークのほかにスピネル構造を有する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  由来のピークが検出されていることがわかる。これは、前章でも確認された現象であり、デフォーカスを行い、低いエネルギー密度のレーザを照射した場合にも同じ化合物で構成される改質層が形成されたことを示している。前章でも示したとおり、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成される改質層は高い硬さを有しているため、形成された改質層は、オーステナイト系ステンレス鋼の耐摩耗性の向上に寄与するものと期待できる。

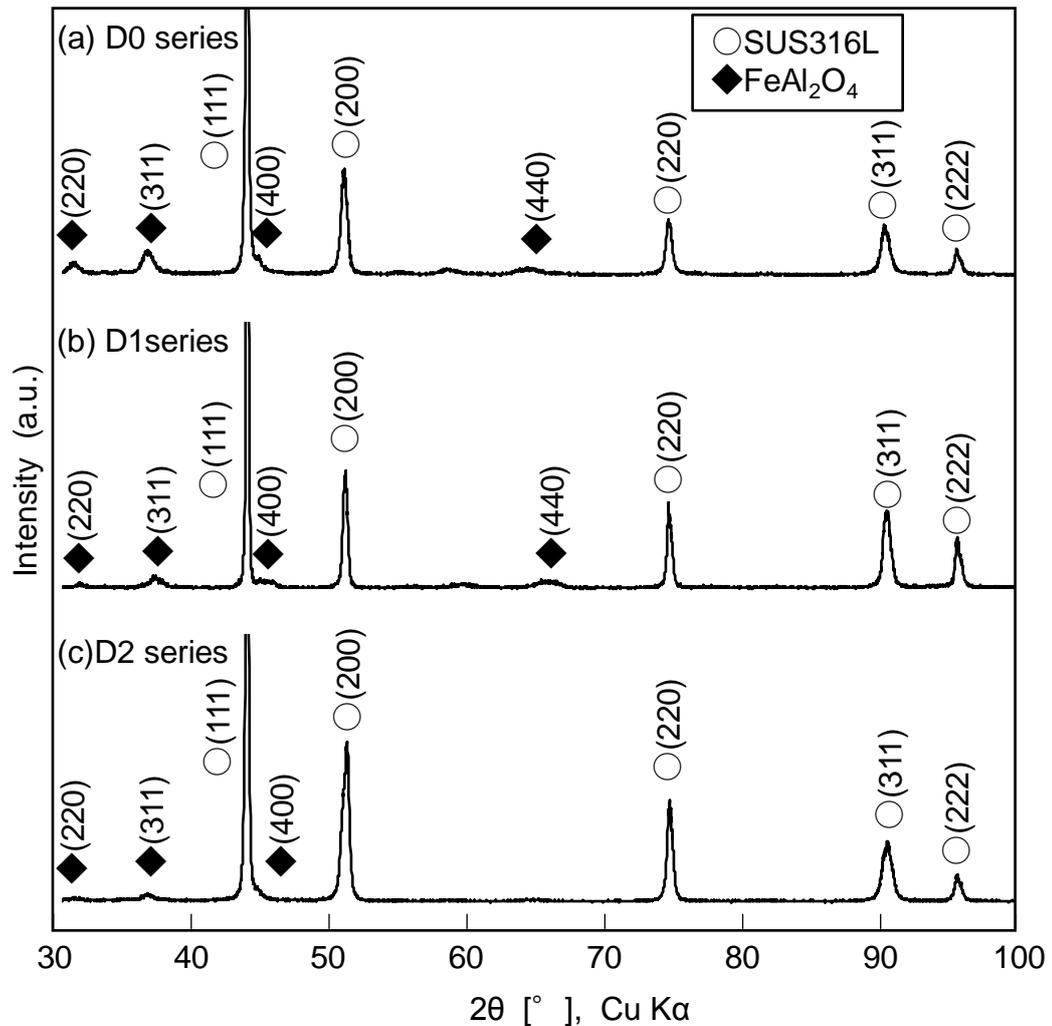


Fig.3-11 X-ray diffraction patterns of surface laser irradiated in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution with different defocus : 0, 1, 2 and 3 mm.

### 3.3.4 レーザ誘起湿式改質法により形成された改質層の摩擦摩耗特性

レーザ誘起湿式改質法により形成された改質面の摩擦摩耗特性について検討を行うため、硝酸アルミニウム水溶液に浸漬させてレーザ照射を施した SUS316L 試験片に対して摩擦摩耗試験を実施した。比較のため、純水中でデフォーカスを変化させてレーザ照射を施した試験片を用意し、往復摺動式摩擦摩耗試験機を用いた摩擦摩耗試験を実施した。摩擦摩耗試験には、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液中で、デフォーカス量 1 mm としてレーザ照射した試験片（以下、本節では D1 シリーズとする）および同じレーザ照射条件により、純水中でレーザ照射した試験片（以下、本節では  $\text{H}_2\text{O}$  シリーズとする）を用いた。図 3-12 にそれぞれの試験片の縦断面に対して、SEM により観察した結果および EDX により元素分析した結果を示す。同図より、D1 シリーズには Al および O 元素を含有した改質層が形成されているのに対し、 $\text{H}_2\text{O}$  シリーズには Al および O 元素が検出されておらず、改質層が形成されていないことがわかる。しかしながら、それぞれの試験片に形成されている凹凸の高さはほぼ同等である。実際に触針式表面粗さ測定機を用いて、それぞれの試験片の算術平均粗さ  $Ra$  を測定した結果、D1 シリーズは  $2.5 \mu\text{m}$  であり、 $\text{H}_2\text{O}$  シリーズのそれは  $2.6 \mu\text{m}$  であり、ほぼ同等であると言える。この 2 つの試験片の摩擦摩耗特性を比較することにより、レーザ誘起湿式改質処理により形成された Al 元素を含有した改質領域の摩擦摩耗特性について検討できるものと考えられる。

図 3-13 に D1 シリーズおよび  $\text{H}_2\text{O}$  シリーズに対し摩擦摩耗試験を実施した時の摩擦係数の推移を示す。なお、同図の摩擦係数は、100 サイクルごとの平均値を示した結果である。同図より、 $\text{H}_2\text{O}$  シリーズと比較して D1 シリーズの摩擦係数は小さいことがわかる。また、摩擦係数の変動についても D1 シリーズの方が小さい。これは、レーザ照射面を摺動面として使用した場合に、 $\text{H}_2\text{O}$  シリーズと比較して、D1 シリーズの方が低摩擦となり、摺動にかかる摩擦力の変動も小さく安定した摺動となることを示唆している。ただし、

本研究で実施した摩擦摩耗試験では、耐摩耗性に優れたサファイア製のピンを用いており、異なる材質の相手材を用いた場合に、高摩擦となる可能性がある。

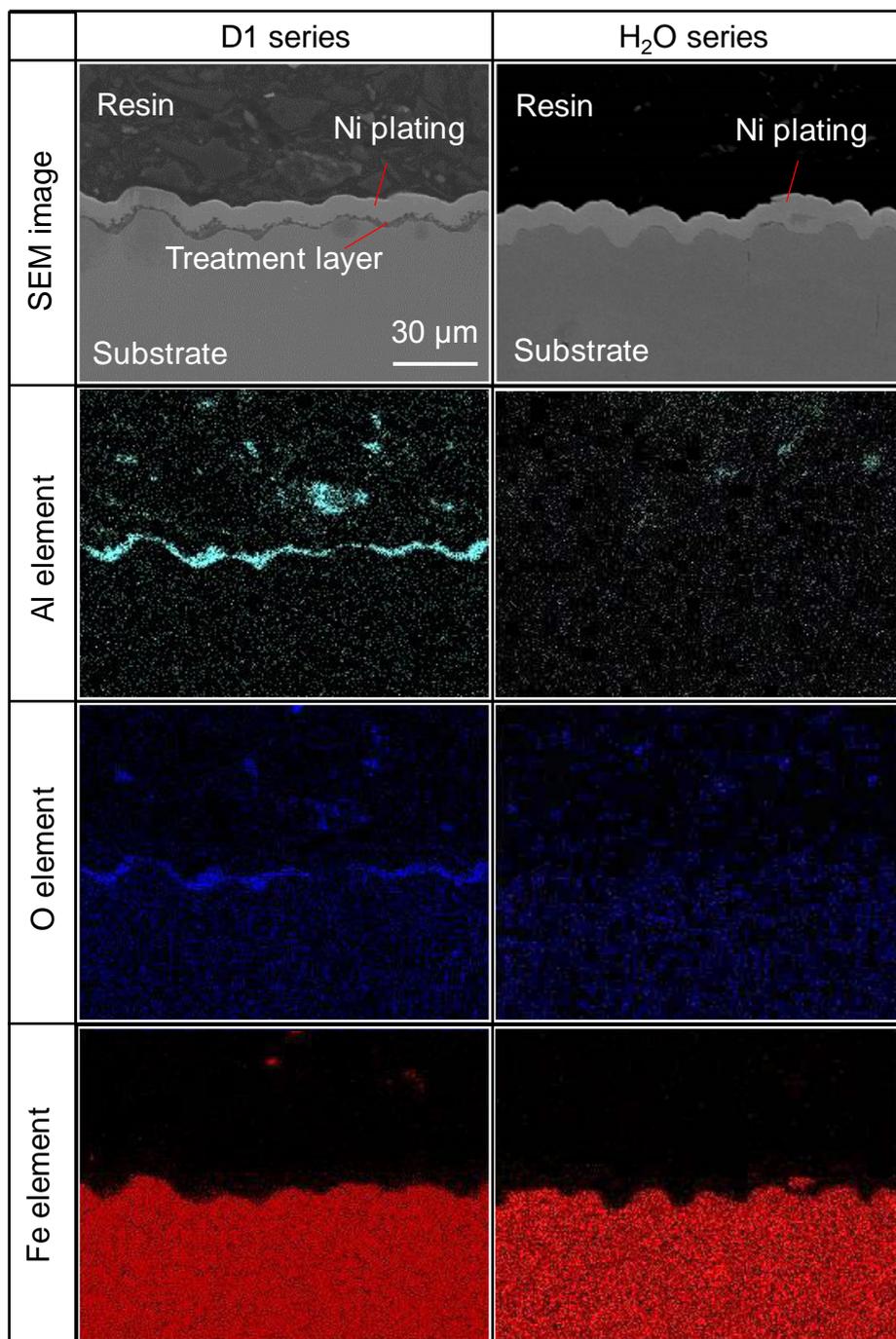


Fig. 3-12 SEM images and EDX maps of cross sections of laser irradiated specimens in Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution and H<sub>2</sub>O.

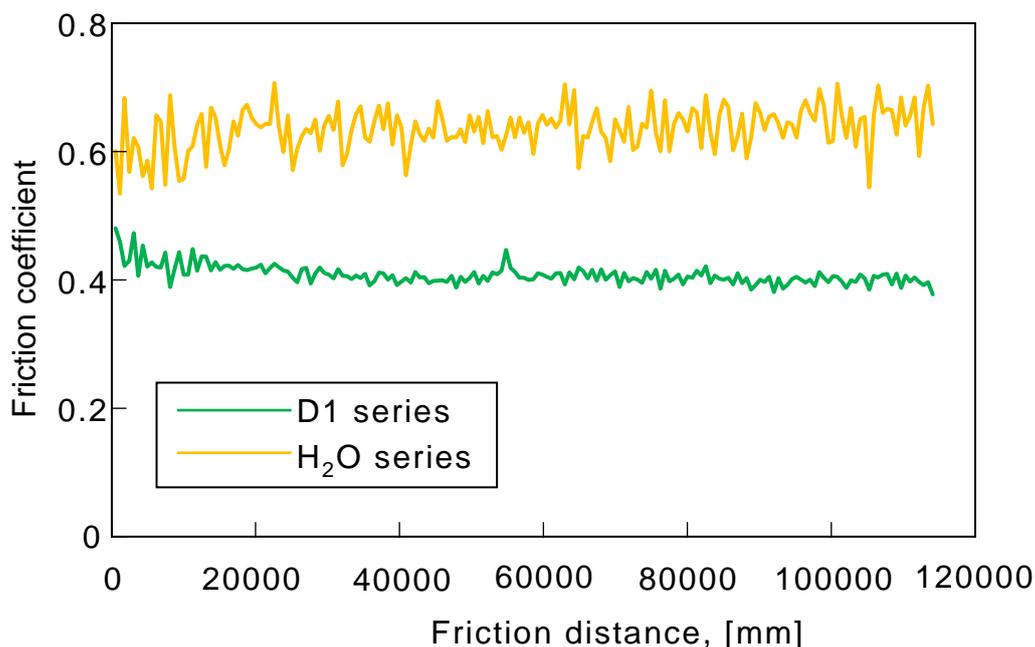


Fig. 3-13 Relationship between the friction coefficient and friction distance of specimens irradiated by laser with defocus amount of 1 mm in Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution and pure water.

### 3. 3. 5 レーザデフォーカスが摩擦摩耗特性に及ぼす影響

レーザのデフォーカス量が摩擦摩耗特性に及ぼす影響について明らかにするため、3.3.3項に示した試験片のうち、FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で構成される改質層が形成されたD0, D1, D2シリーズに対し、摩擦摩耗試験を実施した。このときの試験条件は、表3-2で示したものと同様である。これらの試験片に形成されたレーザ照射面は表面粗さが異なっており、このことは摩擦摩耗試験結果に影響を及ぼすものと考えられる。本研究においては、レーザ照射により形成される凹凸も含めた改質処理と捉えており、異なる表面粗さを有する試験片についても同じ試験条件の下、摩擦摩耗特性について評価することとする。図3-14に摩擦摩耗試験時の摩擦係数の推移を示す。なお、同図の摩擦係数は、前項で示した摩擦係数の測定結果と同様に100サイクルごとの平均値を示した結果である。同図より、摩擦係数はD0シリ

ーズ, D2 シリーズ, D1 シリーズの順に小さいことがわかる. 同様に摩擦係数の変動幅についても D0 シリーズ, D2 シリーズ, D1 シリーズの順に小さい. このことから, 機械的な摺動面として使用することを想定すると, D1 シリーズに形成された改質層が最も適していることが示唆される.

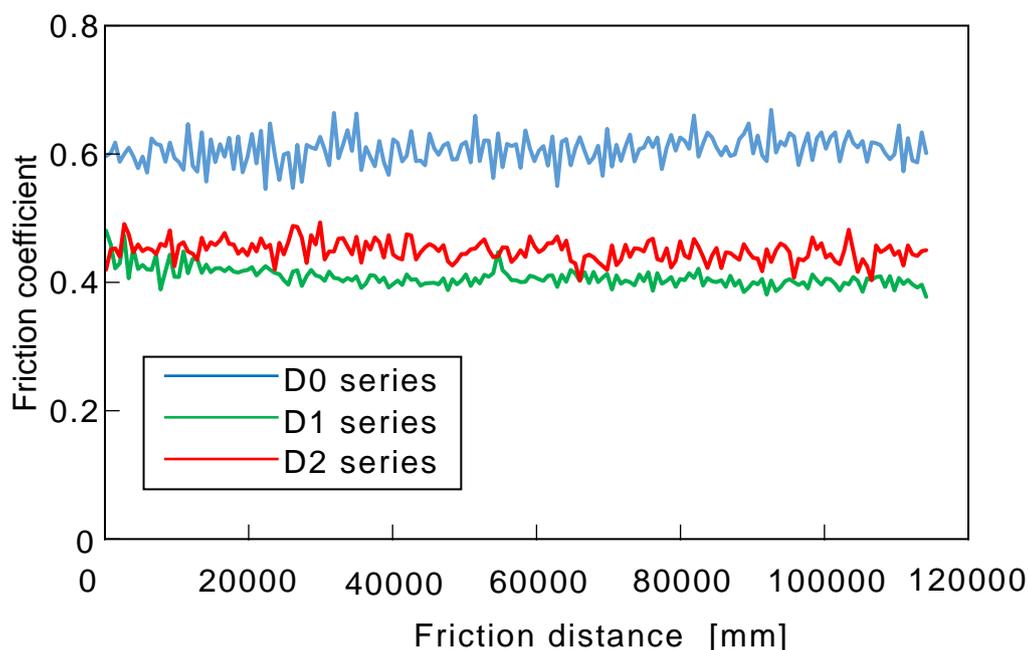


Fig. 3-14 Relationship between the friction coefficient and friction distance of specimens irradiated by laser with defocus amount of 0, 1 and 2 mm in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution.

つぎにレーザ誘起湿式改質処理により形成された改質層の摩耗特性について検討するため, 摩擦摩耗試験により, D0 および D1, D2,  $\text{H}_2\text{O}$  シリーズに形成された摩耗痕の観察を行った. 図 3-15 にそれぞれの試験片の摩耗痕に対し, SEM による観察結果および EDX による元素分析結果を示す. 同図より, D0,  $\text{H}_2\text{O}$ , D2, D1 シリーズの順で摩耗痕の幅が狭くなってい

ることがわかる。このことは、D1シリーズに形成された改質層が最も耐摩耗性に優れていることを示唆するものである。

D0およびD1、D2シリーズの摩耗痕について比較すると、D1シリーズとD2シリーズに形成された摩耗痕の幅の差はわずかであるが、D0シリーズのそれはD1およびD2シリーズと比較して大幅に広く、摩耗量が多いことが推察される。これは、図3-10に示した縦断面のSEM観察像からもわかるように、D0シリーズに形成された改質層はその内部に多くの空孔を含んでいる。このことが耐摩耗性に影響を与えたと考えられる。また、幅の広い摩耗痕は、試験片と摩耗ピンの接触面積を増大させる。このことが図3-14に示した摩擦係数の増大を引き起こしているものと考えられる。

また、改質層が形成されていないH<sub>2</sub>Oシリーズに形成された改質層と比較すると、D1およびD2シリーズのその幅は狭く、摩耗量が少ないことが考えられる。このことは、SUS316L鋼に対し、デフォーカス量を1および2 mmとしてレーザ誘起湿式改質処理を施すことで、空孔が少なく高い硬さを有する改質層が形成され、その結果、耐摩耗性が向上することを示すものである。

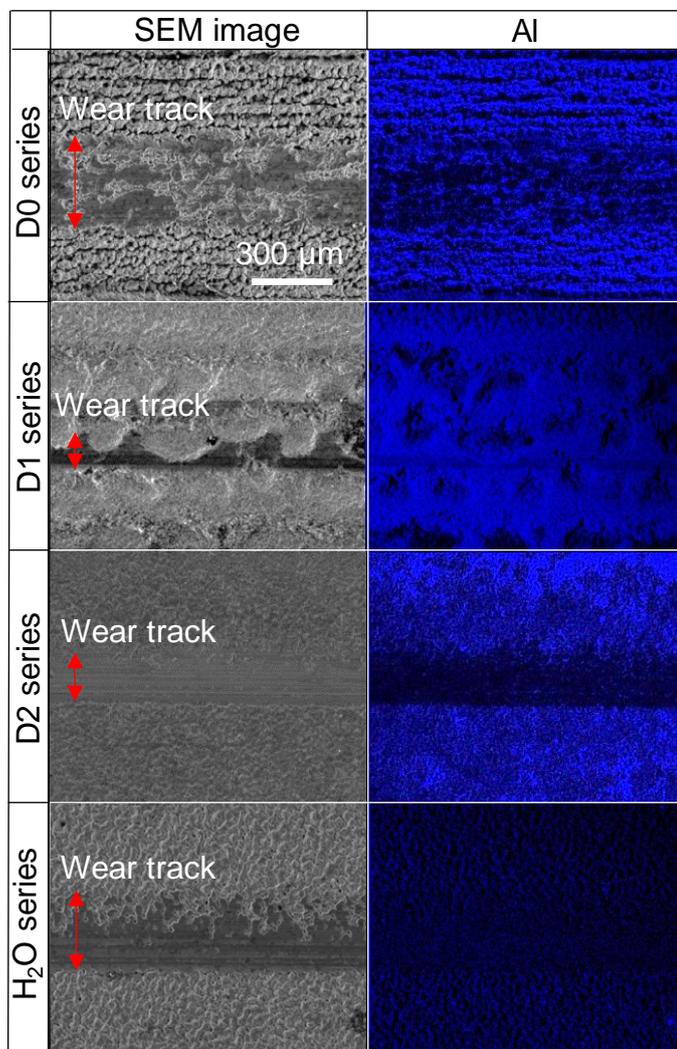


Fig.3-15 SEM images and EDX maps of the wear tracks of D0, D1, D2 and H<sub>2</sub>O series.

### 3. 4 結 言

本章では、硝酸アルミニウム水溶液に浸漬させたオーステナイト系ステンレス鋼に対し、レーザ誘起湿式改質処理を施す際に、レーザ照射条件が形成される改質層に及ぼす影響について検討を行った。レーザ出力の上昇や走査速度の低下など、単位面積あたりの入熱量を増加させるようなレーザ照射条件とした場合には、処理領域の表面で検出されるアルミニウム元素が占める割合は増加し、形成される改質層の厚さも増加することが明らかとなった。

さらに、レーザの焦点を試験片表面からずらすデフォーカスを行い、レーザ照射面でのスポット径を大きくし、エネルギー密度を下げることで、形成される改質層の厚さは薄くなった。しかし、デフォーカス量を 3 mm としてレーザ照射を施した被処理面にはアルミニウム元素や酸素元素は検出されず、改質層形成に必要なエネルギーが得られないことが明らかとなった。デフォーカス量を 1 および 2 mm としてレーザ照射を施した試験片には、空孔も無く、均質な改質層が形成された。

摩擦摩耗試験の結果、デフォーカス量を 1 および 2 mm としてレーザ照射を施した試験片は、デフォーカス量を 0 mm としてレーザ照射を施した試験片や純水中でレーザ照射を施した試験片と比較して、形成された摩耗痕の幅は狭くなり、耐摩耗性が向上していることが考えられる。これは、改質層を構成する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  が高い硬さを有しており、耐摩耗性に優れるためであると考えられる。一方で、デフォーカス量を 0 mm としてレーザ照射処理を施した試験片の摩耗痕の幅は比較的広いが、これは、改質層中に形成された空孔が原因であると考えられる。

次章では、レーザ誘起湿式改質法により形成される改質層の形成メカニズムへの理解をさらに深めるため、用いる溶液が改質層の特性に及ぼす影響について検討する。

## 第4章 溶液の特性が改質層形成に及ぼす影響

### 4.1 緒言

前章までに、硝酸アルミニウム水溶液に浸漬させたオーステナイト系ステンレス鋼に対してレーザ照射を施すことにより、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ で構成される改質層が形成され、試験片表面の硬さが上昇し、その結果、耐摩耗性が向上する可能性を示した。形成される改質層を構成する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  は、スピネル構造を有することが明らかとなっている。スピネル構造の模式図<sup>194)</sup>を図4-1に示す。スピネル構造は、二価および三価の金属元素と酸素元素で構成されており、同図中の A-Site には、二価の金属元素、B-site には三価の金属元素がそれぞれ入る。A-Site では、二価の金属元素とその周囲の酸素元素を頂点とした正四面体のダイヤモンド型格子を構築し、B-Site では、三価の金属元素を中心とした正八面体の格子を構築する。これらの格子はいずれも強固な結合であり、変形しにくく、このような格子を有する材料は高強度となる傾向にある。本研究で形成された改質層に含まれる  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  は A-Site に二価の Fe 元素が入り、B-Site には三価のアルミニウム元素が入るスピネル構造を有している。これは、硝酸アルミニウム水溶液に含まれるアルミニウム元素および酸素元素とオーステナイト系ステンレス鋼の鉄元素が結合していると考えられる。このため、使用する溶液に含まれる金属イオンを変更することにより、各 Site に入る金属元素も変更され、異なる化合物で構成される改質層を形成でき、様々な機能を付与することが可能となる。たとえば A-Site にコバルト元素が入り、B-Site に鉄元素が入る  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  はコバルトフェライトと呼ばれ、磁性材料として広く実用に用いられている。Yanagihara ら<sup>195)</sup>は、スパッタリング法を用いて、酸化マグネシウム基板上に単結晶の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  膜を生成し、その垂直磁気異方性について報告しており、記憶媒体への応用が期待されている。また、カルシウムフェライトと呼ばれる  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ <sup>196)</sup>は、A-Site にカルシウム元素が入り、B-Site に鉄元素が入るスピネル構造を有する物質である。カルシウムフェライトは揮発性有機化合物

(VOC) を除去するための光触媒として実用化されている。レーザー誘起湿式改質法により、これらの物質を含む改質層が形成できれば、応用の幅が広がる事が期待できる。

また、改質層形成メカニズムの理解を深めるため、溶液成分が改質層の特性に及ぼす影響を検討することは非常に重要である。本項では、使用する溶液に含まれる陽イオン種および陰イオン種を変更して、オーステナイト系ステンレス鋼に対してレーザー誘起湿式改質処理を施し、形成される改質層の特性に及ぼす影響について検討した。

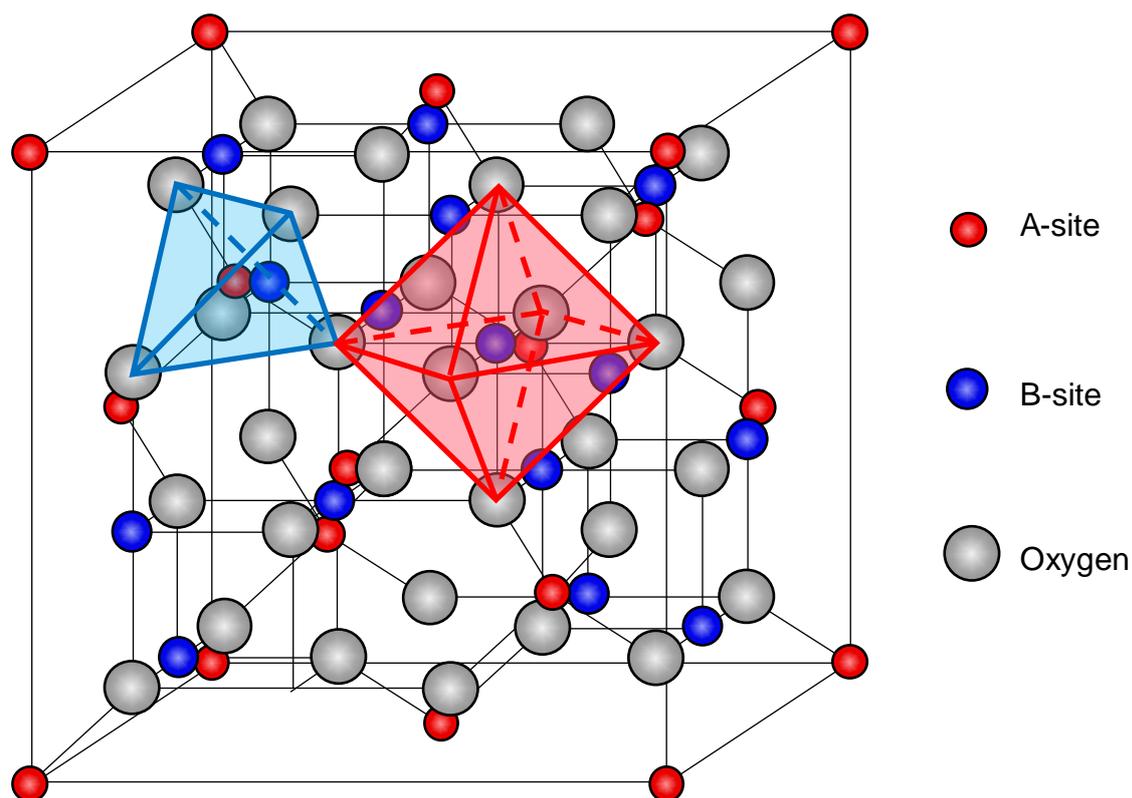


Fig. 4-1 Illustration of spinel composite.

### 4. 2 実験方法

供試材としてはオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316L) を用いた。この試験片を直径 15 mm, 厚さ 4 mm の円盤状に機械加工した後, レーザ照射を施す端面を耐水研磨紙および平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$  のダイヤモンド懸濁液によりバフ研磨を施すことにより鏡面かつ平坦に仕上げた。この試験片を 2 章の図 2-5 に示したレーザ誘起湿式処理システムのステージに取り付け, 各種水溶液に満たされた状態でレーザ照射を施した。本実験では, 試験片表面にレーザの焦点を合致させた状態とデフォーカス量を 0.25 mm とした 2 種の条件にてレーザ照射を施した。なお, 本章では焦点距離 30 mm の対物レンズを用いており, デフォーカス量を 0.25 mm とした場合の試験片表面におけるレーザのスポット径は約 170  $\mu\text{m}$  で, エネルギー密度は 82 W/mm<sup>2</sup> である。レーザの照射は表 4-1 に示す条件にて, 2.4 節の図 2-5 に示したレーザ走査パターンで行い, レーザ照射領域内においては, すきまなくレーザ照射が施されるようにした。

処理溶液としては, 前章で用いた硝酸アルミニウム水溶液のほか, 陽イオン種および陰イオン種を変更した水溶液を用いた。陽イオン種を変更した水溶液としては, 硝酸コバルト ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) 水溶液および硝酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) 水溶液を用いた。これらの溶液は, 含有する Al イオンおよび Co イオン, Ca イオンの濃度が 0.3 mol/L となるように調整されている。なお, その際, それぞれの溶液の pH は,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液が 2.3,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  水溶液が 4.0,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液が 5.3 であった。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液に含まれる Co 元素および Ca 元素は, 三価の Fe 元素とスピネル構造を有する複酸化物を構築する。本章においても, オーステナイト系ステンレス鋼試験片と反応して, スピネル構造を有する改質層の形成が期待できる。また, 陰イオン種を変えた水溶液として, 塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) 水溶液およびアルミン酸ナトリウム ( $\text{NaAlO}_2$ ) 水溶液をそれぞれ用いた。これらの水溶液についても Al イオンの濃度が 0.3 mol/L となるように調整した。その際,

#### 第4章 溶液の特性が改質層形成に及ぼす影響

$\text{AlCl}_3$  水溶液の pH は 3.1 であった。また、 $\text{NaAlO}_2$  水溶液の pH は 12.4 であり、本章で用いた溶液の中では、唯一アルカリ性を示した。

レーザー照射処理後には、改質層の形成状況を調べるため、処理面および切断した試験片の縦断面に対し、SEM による観察および EDX による元素分析を行った。また、Al 元素の拡散状態について検討するため、グロー放電発光分析装置 (GD-OES) を用いて、試験片表面をスパッタリングしながら、成分分析を行い、試験片表面から深さ方向への元素分布について調べた。さらに、レーザー処理部に形成した化合物を同定するため、XRD による構造解析を行った。

Table 4-1 Conditions of laser irradiation.

Wavelength	1064 nm
Pulse width	100 ns
Repetition frequency	100Hz
Power	9 W
Scan rate	50 mm/min
Defocus amount	0, 0.25mm

### 4. 3 実験結果と考察

#### 4. 3. 1 溶液中に含まれる陰イオン種の影響

まず、硝酸アルミニウム水溶液とは陰イオン種が異なる塩化アルミニウム水溶液およびアルミン酸ナトリウム水溶液のそれぞれの溶液に浸漬させた SUS316L 試験片に対し、出力 9 W、走査速度 50 mm/min、デフォーカス量 0.25 mm の条件で、レーザ湿式改質処理を施した。なお、本項では、硝酸アルミニウム水溶液を用いてレーザ照射を施した試験片を  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズ、塩化アルミニウム水溶液を用いてレーザ照射を施した試験片を  $\text{AlCl}_3$  シリーズ、アルミン酸ナトリウム水溶液を用いた試験片を  $\text{NaAlO}_2$  シリーズとする。図 4-2 にレーザ照射後の各試験片の処理領域表面に対して、SEM による観察および EDX により Al および O, Fe 元素について成分分析を行った結果を示す。同図より、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズおよび  $\text{AlCl}_3$  シリーズにおいて、溶液に含有される Al 元素が検出され、 $\text{NaAlO}_2$  シリーズにおいては、Al 元素はほとんど検出されていないことがわかる。次に表 4-2 に、それぞれの試験片に対して EDX により検出された全ての元素について、それぞれの存在割合を示す。この表では、検出された元素の合計を 100 としたときのそれぞれの元素が占める割合を示している。同表より、溶液に含有される Al 元素の検出割合は  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズ、 $\text{AlCl}_3$  シリーズ、 $\text{NaAlO}_2$  シリーズの順で高いことがわかる。 $\text{NaAlO}_2$  シリーズにおいては、Al 元素が占める割合は 3% であり、ほとんど検出されていない。このことから、 $\text{NaAlO}_2$  シリーズでは、他の溶液とは異なる反応が生じたことが考えられる。また同表より、全ての試験片において、Al および O 元素以外の、N や Cl, Na 元素などの溶液に含まれている元素は検出されていないことがわかる。

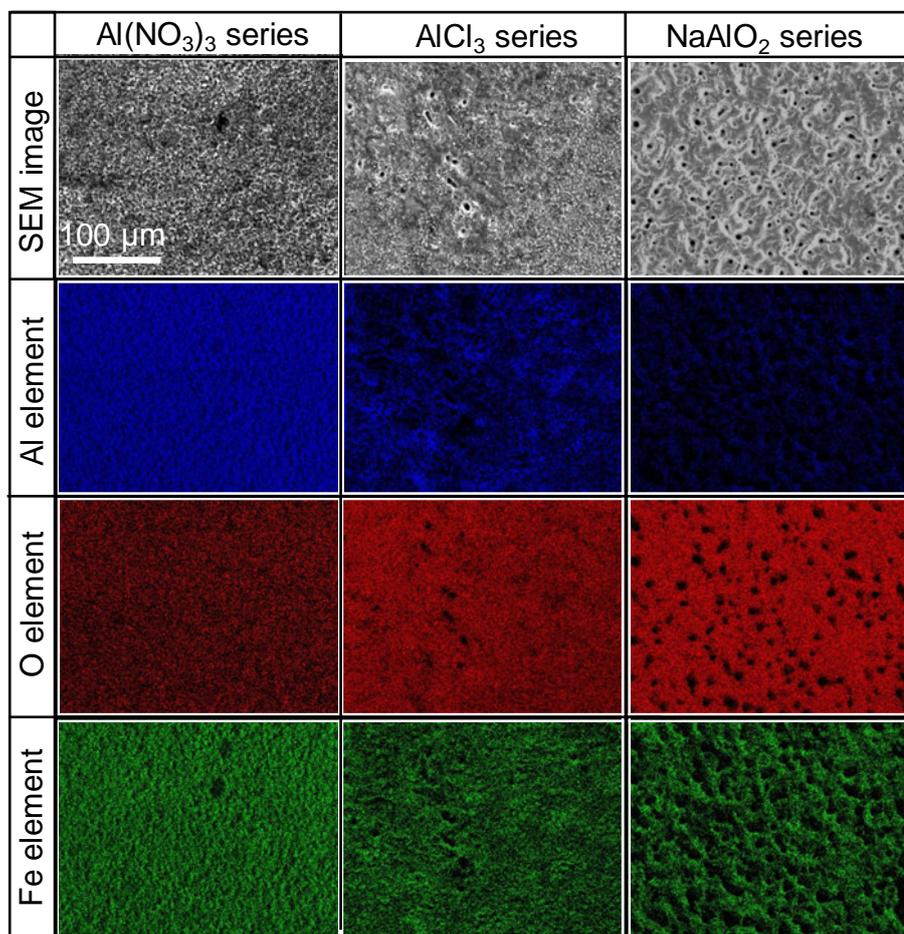
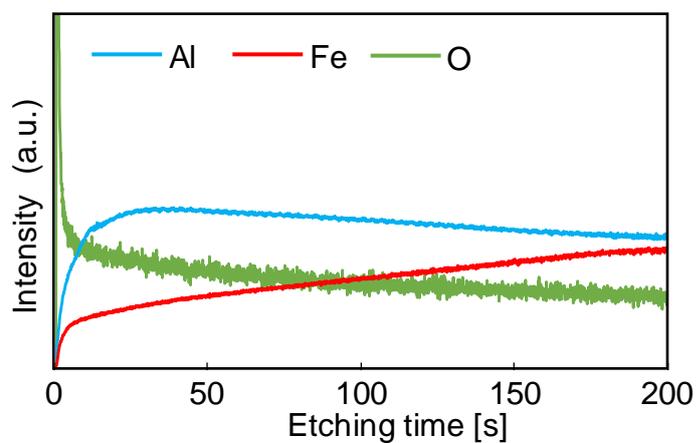


Fig. 4-2 SEM images and EDX maps of surfaces of specimens irradiated by laser-induced wet treatment in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{NaAlO}_2$  solution.

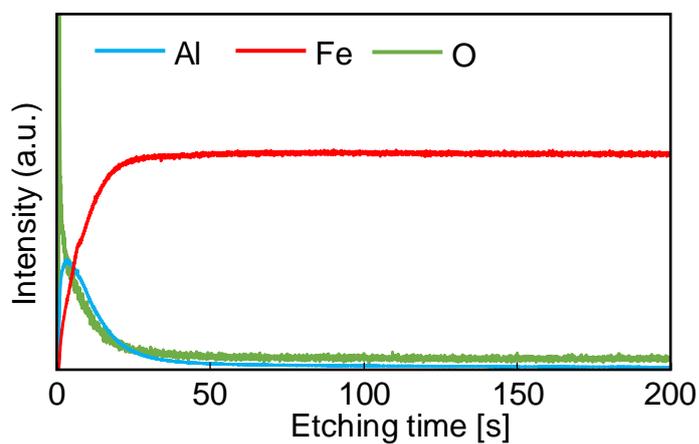
Table 4-2 Elemental concentrations of surfaces irradiated by laser in different solution.

series	Al	Fe	O	Cr	Ni	C
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	39	9	36	3	1	13
$\text{AlCl}_3$	15	41	17	10	8	7
$\text{NaAlO}_2$	3	54	13	10	12	5

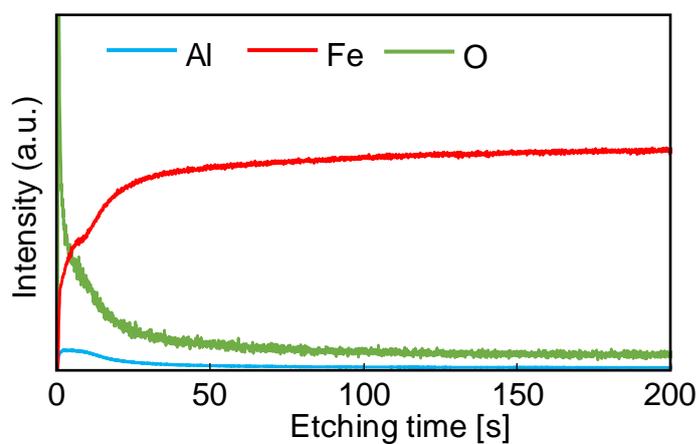
つぎに、Al 元素の各試験片の内部への拡散状況を検討するため、GD-OES を用いて、スパッタリングを行いながら Al および O, Fe 元素の成分分析を行った。その結果を図 4-3 に示す。同図より、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズ、 $\text{AlCl}_3$  シリーズにおいては、スパッタリングの開始直後より Al および O 元素が検出され、スパッタリングの進行とともに徐々に減少し、反対に Fe 元素の検出強度が上昇していることがわかる。これは、これらの試験片の表層部において、Al および O 元素が局在していることを示しており、改質層が形成されたことを示唆するものである。また、 $\text{AlCl}_3$  シリーズと比較すると、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズでは、表層部における Al 元素の検出強度が高く、より深い領域まで拡散していることがわかる。このことにより、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズにおいては、 $\text{AlCl}_3$  シリーズよりも厚い改質層が形成されているものと考えられる。一方、 $\text{NaAlO}_2$  シリーズの表層部においては、わずかに Al 元素が検出されたものの、Al 元素を含む改質層は形成されていない可能性が示された。



(a) Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> series



(b) AlCl<sub>3</sub> series



(c) NaAlO<sub>2</sub> series

Fig 4-3 GD-OES profiles about Al, Fe and O elements of laser irradiated specimens in different solution.

さらに詳細に改質層の形成状況を調べるため、各試験片を切断し、その縦断面に対して SEM による観察を行った。このとき用いた試験片は、被処理面の表層部の欠落を防止するため、切断した試験片にニッケルめっきを皮膜し、熱硬化性樹脂に埋入してある。図 4-4 にその結果を示す。なお同図には、EDX による Al, O, Fe 元素の分析結果も示されている。同図より、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  および  $\text{AlCl}_3$  シリーズにおいては、表層部に Al および O 元素が局在しており、改質層が形成されていることがわかる。しかしながら、 $\text{NaAlO}_2$  シリーズでは、わずかに O 元素が検出されているものの、Al 元素については検出されていない、このことは、 $\text{NaAlO}_2$  シリーズの被処理面では、他のシリーズとは異なる化合物が形成されていることが示唆される。これらを溶液の性質の観点からまとめると、酸性を示す  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  および  $\text{AlCl}_3$  水溶液を用いた場合には Al 元素を含有した改質層が形成され、アルカリ性を示す  $\text{NaAlO}_2$  水溶液を用いた場合とは、レーザー照射処理に伴う表面での反応に違いがあることが示されたことがわかる。また、 $\text{AlCl}_3$  シリーズと比較して、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズでは厚い改質層が形成されていることがわかる。このことについては、二つの原因が考えられる。一つは、溶液中に含有している成分の違いである。それぞれ、硝酸イオンと塩化物イオンが含まれており、含有する陰イオンが異なる。このことにより、レーザー照射に伴う反応に差異が生じたことが考えられる。二つ目は、pH が異なる点である。今回用いた  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液は  $\text{AlCl}_3$  水溶液よりも低い pH を示している。このことが、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を用いてレーザー照射処理を施した際に改質層形成を促進させた可能性がある。

次に、各シリーズの改質層中に形成された化合物を同定するため XRD による構造解析を行った。図 4-5 に得られた結果を示す。同図より、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズでは、SUS316L 由来のピーク以外に、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  特有の回折ピークが検出されていることがわかる。 $\text{AlCl}_3$  シリーズにおいても  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズと同様の回折ピークが検出されており、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  が形成されていることが考えられる。一方で  $\text{NaAlO}_2$  シリーズにおいては、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  のピークと比較

して低角度側にシフトした、FeとOの化合物である $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のピークが検出されていることがわかる。このことは、EDXによる成分分析において、Al成分が検出されず、O成分が検出されたこととも合致する。

これらのことにより、酸性水溶液である $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液および $\text{AlCl}_3$ 水溶液を用いた場合には、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ で構成される改質層が形成される。一方、アルカリ水溶液である $\text{NaAlO}_2$ では形成されない。また、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 改質層が形成された $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 水溶液を用いてレーザー照射処理を施した試験片に形成された改質層の厚さは、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の方が厚い。これは、陰イオンとpHの影響によるものと考えられる。次節では、pHを調整した溶液を用いてレーザー誘起湿式改質法により形成される改質層の特性について、さらに検討を加える。

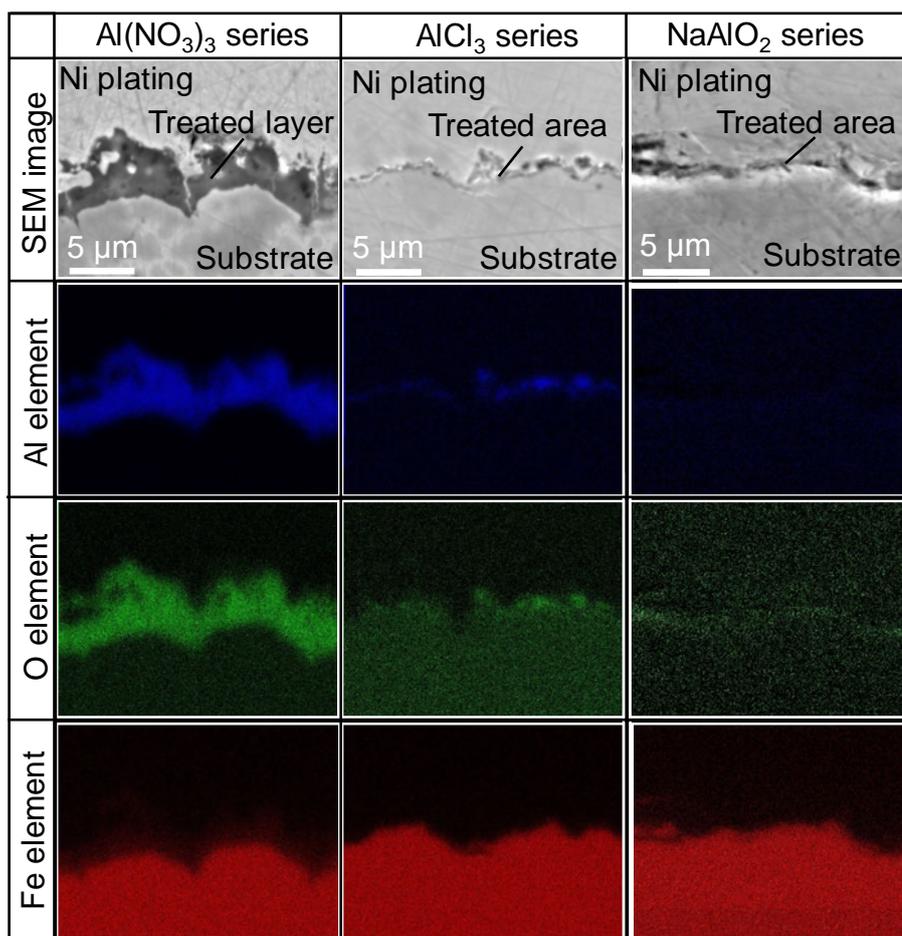


Fig. 4-4 SEM images and EDX maps of cross sections of laser irradiated specimens in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution,  $\text{AlCl}_3$  solution and  $\text{NaAlO}_2$  solution.

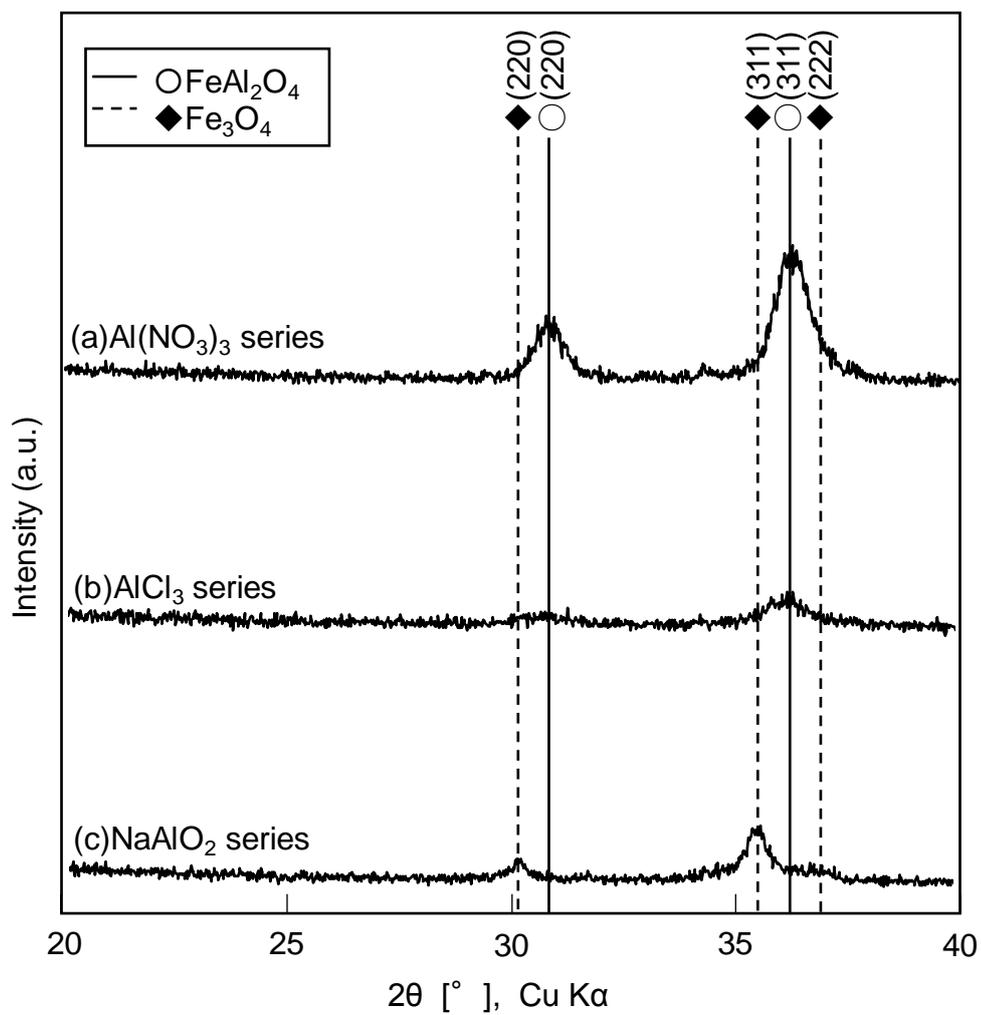


Fig.4 -5 X-ray diffraction patterns of surfaces laser irradiated soaked in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution,  $\text{AlCl}_3$  solution and  $\text{NaAlO}_2$  solution.

#### 4. 3. 2 溶液の pH の影響

溶液の pH が形成される改質層特性に及ぼす影響について検討するため、前項で用いた  $\text{AlCl}_3$  水溶液の pH と同程度の 3.1 に調整された  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を用いて、SUS316L 試験片に対し、レーザ誘起湿式改質処理を施した。pH が 3.1 の溶液を用いてレーザ照射処理を施した試験片を  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -3.1 シリーズとした。なお、この溶液の Al イオンの濃度は、前章と同じ 0.3 mol/L である。pH の調整には、1 mol/L の濃度の硝酸を用いた。この試験片のレーザ照射領域における Al 元素が占める割合を調べるため、EDX による元素分析を行った。その結果を図 4-6 に示す。なお同図には、前項で用いた Al イオンの濃度が 0.3 mol/L である  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液 (pH2.1) および  $\text{AlCl}_3$  水溶液 (pH3.1) を用いてレーザ照射を施した試験片の分析結果も示す。なお、それぞれの試験片を  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズおよび  $\text{AlCl}_3$  シリーズとする。同図より、すべての試験片において、Al 元素が検出されていることがわかる。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  シリーズと  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -3.1 シリーズを比較すると、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -3.1 シリーズにおける Al 元素が占める割合が少ないことがわかる。このことから溶液の pH を低下させることで、Al 元素を多く含む改質層が形成できる可能性が示された。一方で、同じ pH の溶液を用いた  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -3.1 シリーズと  $\text{AlCl}_3$  シリーズを比較した場合には、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -3.1 シリーズの方が Al 元素の占める割合が多いことがわかる。これは、Al 元素を含む改質層の形成には、溶液の陰イオンが影響を及ぼすこと、さらに塩化物イオンよりも硝酸イオンの方が改質層形成に適していることが明らかとなった。

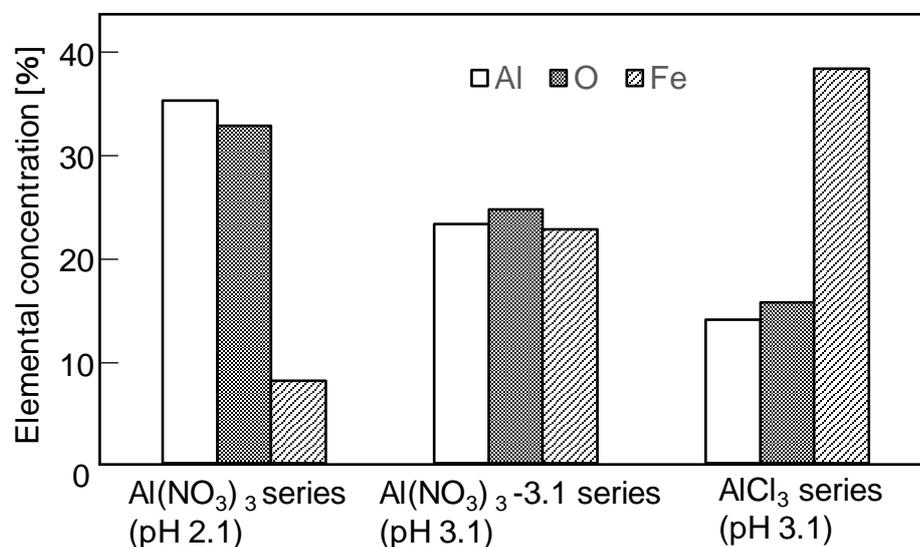


Fig. 4-6 EDX analysis of treated surfaces in different solution.

#### 4. 3. 3 溶液中に含まれる陽イオン種の影響

次に Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液とは含まれる陽イオン種が異なる Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液および Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液を用いて, SUS316L 鋼に対してレーザ誘起湿式改質処理を行った. なお本項では, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液を用いて作製した試験片を Al シリーズ, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液を用いて作製した試験片を Co シリーズ, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液を用いた試験片を Ca シリーズとそれぞれ呼称する.

図 4-7 にそれぞれの試験片のレーザ照射領域に対して, SEM を用いて観察した結果および EDX により Fe 元素および O 元素のほか, それぞれの浸漬溶液に含まれる陽イオンの成分について分析した結果を示す. 同図より, レーザ照射処理により, Al シリーズおよび Co シリーズにおいて, 凹凸が形成された領域に溶液由来の Al および Co 元素が検出されていることがわかる. 一方, Ca シリーズにおいては, 溶液由来の Ca 元素がほとんど検出されていないことがわかる. このことから, Ca シリーズには, 溶液由来の成

分を含んだ改質層が検出されていないことが考えられる。

つぎに図 4-8 に、それぞれの試験片の表面における改質層の形成状態について詳細な検討を行うため、試験片を切断し、その縦断面に対して、SEM による観察および EDX による成分分析を行った。その結果を図 4-8 に示す。なおこの際、観察および分析に用いた試験片は、レーザ照射後に切断、Ni めっき皮膜、樹脂埋め込み、研磨を施すことにより鏡面状に仕上げてある。同図より、Al シリーズの表層部には、溶液由来の Al 元素が検出されており、前項までに示したものと同様の改質層が形成されているものと考えられる。一方で、Co シリーズおよび Ca シリーズにおいては、溶液由来の Co 元素および Ca 元素が検出されていないことがわかる。このことは、Ca シリーズおよび Ca シリーズにおいては溶液由来の成分を含有した改質層が形成されていない可能性を示すものである。

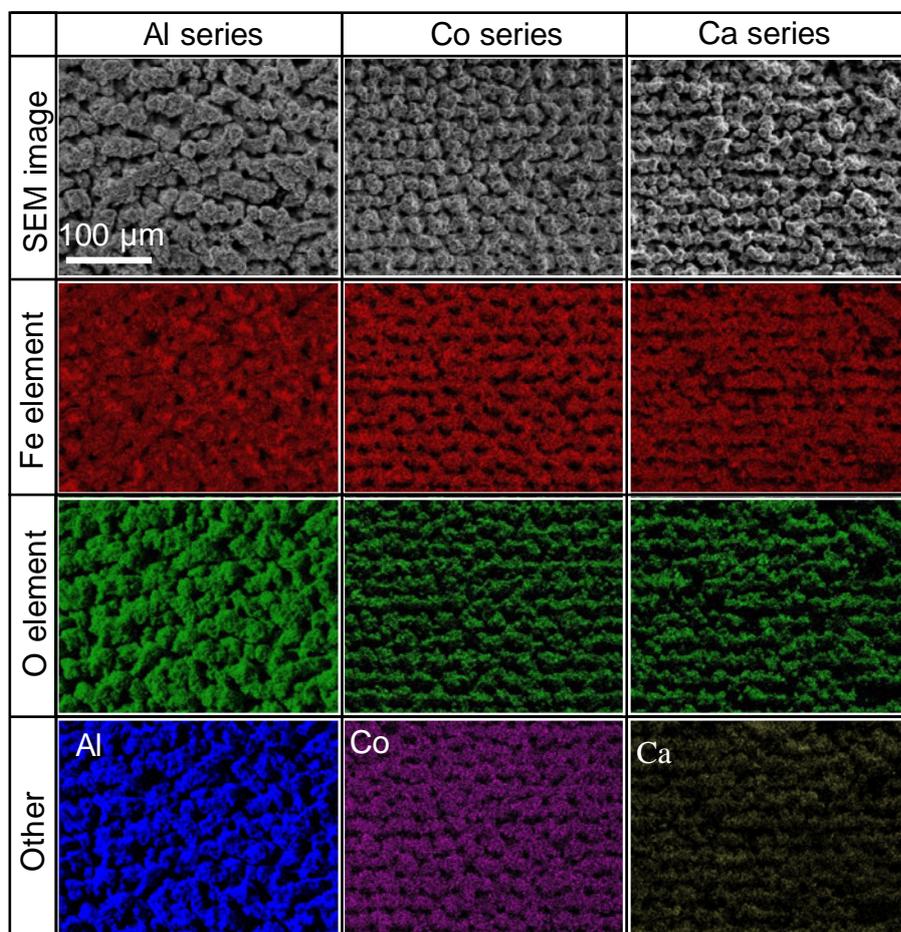


Fig. 4-7 SEM images and EDX maps of surfaces of specimens irradiated by laser-induced wet treatment soaked in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution.

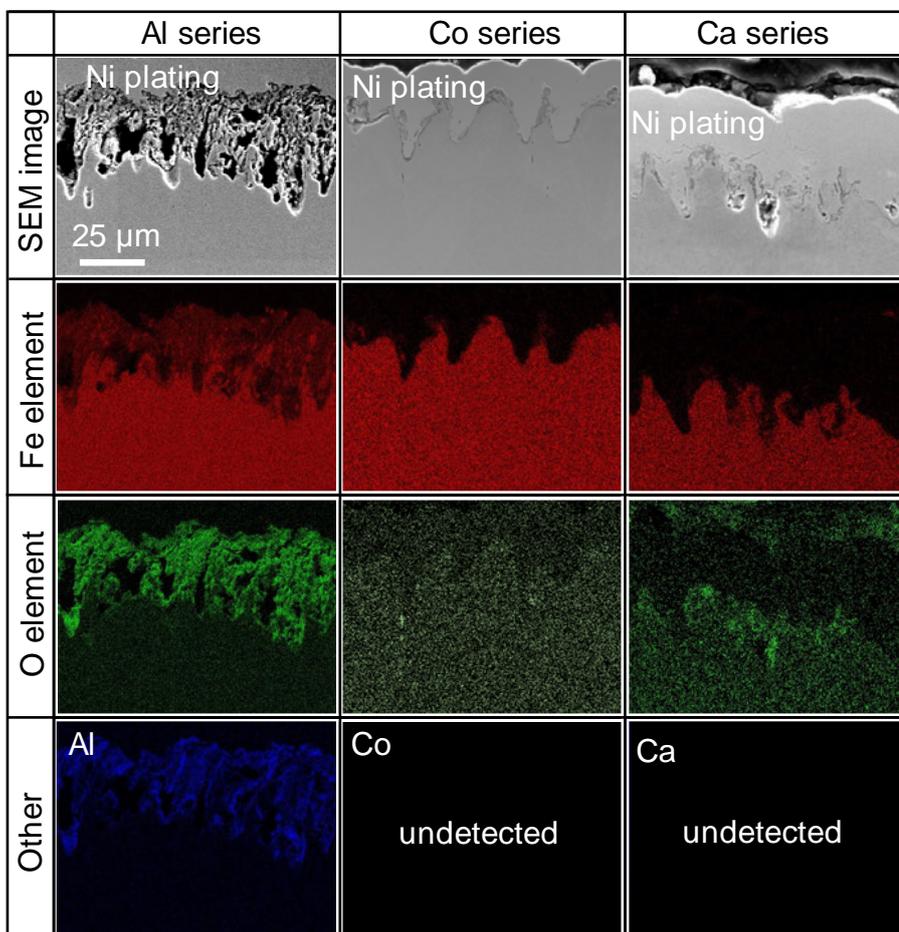


Fig. 4-8 SEM images and EDX maps of cross sections of laser irradiated specimens soaked in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution.

つぎにそれぞれの試験片のレーザー照射領域内に存在している化合物について同定するため、XRDによる分析を行った。その結果を図4-9に示す。同図より、Alシリーズにおいては、SUS316L由来のピーク以外に $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 由来のピークが検出されていることがわかる。これは、レーザー誘起湿式改質処理により形成された改質層が $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ で構成されていることを示すものである。一方、CoシリーズおよびCaシリーズにおいては、SUS316L由来のピーク以外に、特徴的なピークは検出されていないことがわかる。これは、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用いてレーザー誘起湿式改質処理を施した場合には、SUS316L試験片表面に基材とは異なる化学組成を有する改質層が形成されない可能性を示している。

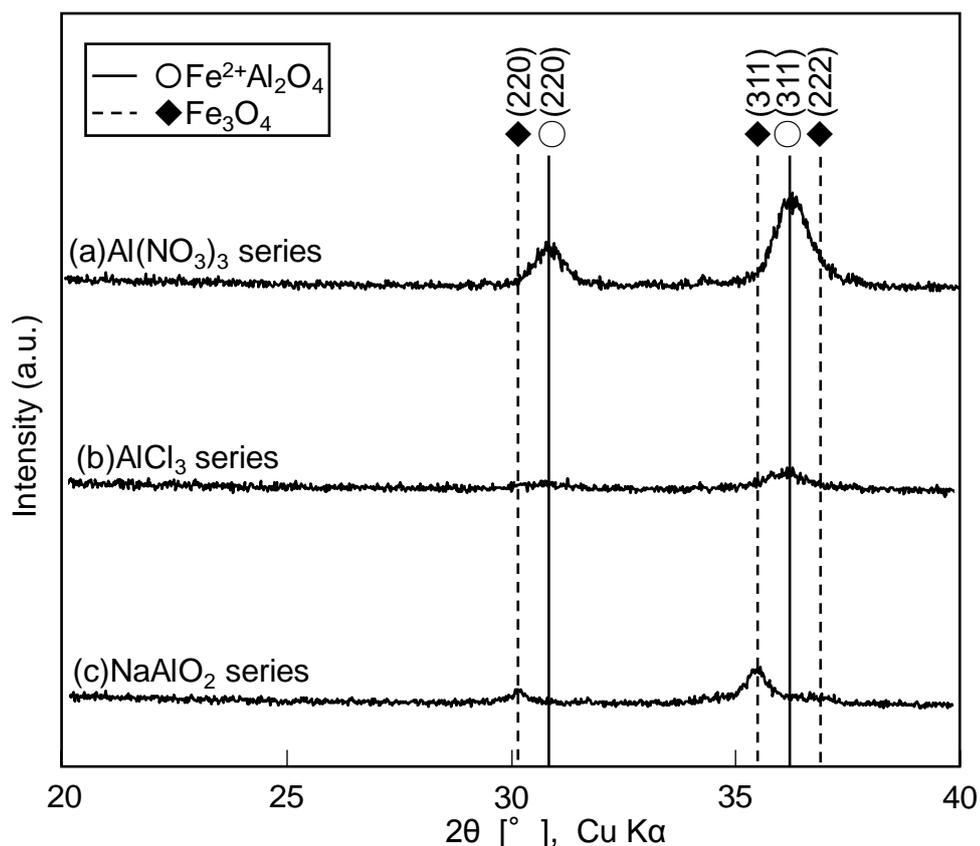


Fig.4-9 X-ray diffraction patterns of surfaces laser irradiated soaked in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution.

図 4-7 に示したように、Co シリーズのレーザ照射領域の表面には Co 元素が検出されているが、図 4-8 に示した成分分析結果では、試験片の縦断面において Co 元素は検出されていないことがわかる。縦断面の分析に用いた試験片は前述のとおり、ニッケルめっきを施した後、樹脂に埋め込み、研磨工程を経て作製されており、これらの工程の中で、Co 元素が取り除かれた可能性が考えられる。特にめっき工程においては、めっき皮膜と基材の接着性を担保するため、めっき液に浸漬させる前に塩酸を用いた酸洗いと水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ洗いの工程があり、これらの工程では、耐酸性や耐アルカリ性に劣る物質は除去されることが考えられる。一方、Al シリーズのレーザ照射領域に形成された  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  は耐酸性および耐アルカリ性にも優れるため、これらの工程を経た後も試験片表面から除去されず、残留したものと考えられる。Co 元素が除去された処理工程を明らかにすることで、Co シリーズのレーザ照射領域に形成された化合物を推定することが可能であると考えられる。

Co 元素が除去された工程について検討するため、めっきの前処理の工程ごとの Co シリーズの被処理面における Co 元素が占める割合を EDX により求めた。図 4-10 にその結果を示す。同図より、Co 元素はレーザ照射処理後からアルカリ洗いを施すまでは、一定の割合を保って存在していることがわかる。しかしながら、塩酸による酸洗い後には Co 元素は検出されなくなることから、酸洗い工程により Co 元素が除去されていることがわかる。図 4-11 に酸洗いの前後の試験片の縦断面に対し、SEM による観察と EDX による成分分析を行った結果を示す。同図より、酸洗いを施す前の試験片の表面には、Co 元素が検出されているが、酸洗い後のそれには Co 元素は検出されていない。

一方、O 元素に着目すると、図 4-10 より、レーザ照射処理後からアルカリ洗いを施すまでは、一定の割合を保って存在しており、酸洗い後に O 元素が存在する割合は減少している。また、図 4-11 より、酸洗い前の試験片表面には O 元素が Co 元素と同じ領域に存在しており、酸洗い後にその存在

領域は減少していることがわかる。このことにより、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に浸漬させた SUS316L 試験片に対して、レーザー照射を施すことにより、試験片表面には Co 元素を含んだ酸化物である酸化コバルトが生成された可能性が示唆された。今後、詳細に試験片表面に生成された化合物について分析を実施し、この化合物を同定することで、レーザー誘起湿式改質法による表面改質現象のメカニズムをより理解できるものと考えられる。

ここまでに得られた結果をまとめると、Al シリーズのレーザー照射領域には、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ で構成される改質層が形成されたのに対して、Co および Ca シリーズのレーザー照射領域には、Co 元素や Ca 元素を含有した改質層の形成は見られなかった。これは、溶液中における各イオンの価数が影響を及ぼしていると考えられる。Al イオンは三価の陽イオンであり、4-1 節で示したスピネル構造の B サイトに入ることが可能である。Co および Ca イオンは 2 価の陽イオンであるため、スピネル構造では、A サイトに入ることとなる。Co および Ca 元素を含む溶液を用いてレーザー照射処理を施した試験片の表面にスピネル構造を有する改質層を形成するためには、試験片に含有する鉄元素を三価まで酸化させる必要がある。このため、Co および Ca シリーズには溶液由来の成分を含んだ改質層が形成されなかったものと考えられる。

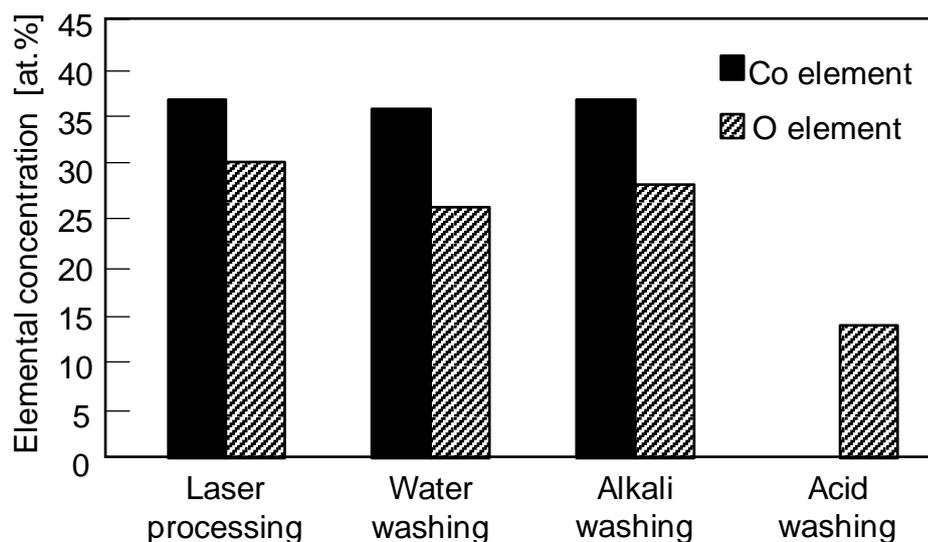


Fig. 4-10 EDX analysis of elemental concentration of Co and O elements through preprocessing for Ni plating.

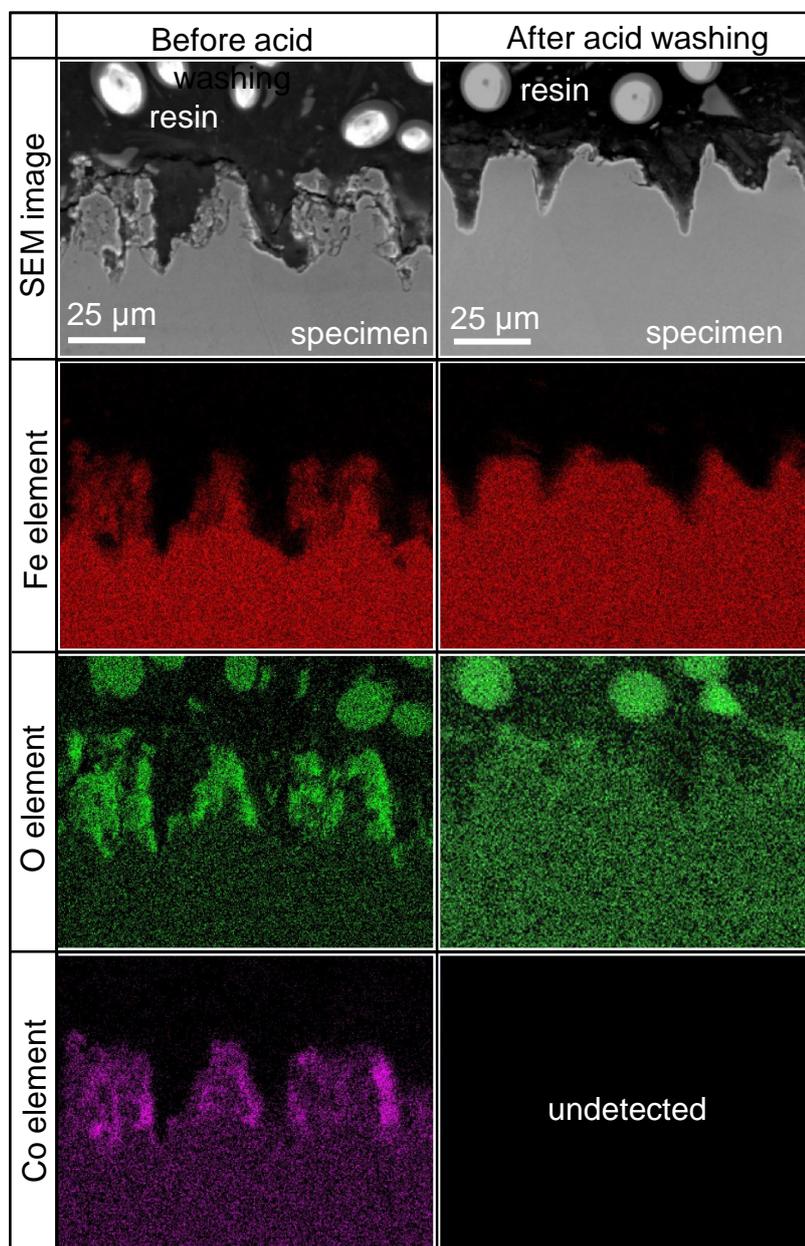


Fig. 4-11 SEM images and EDX maps of cross section of laser irradiated specimens in  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  solution before and after acid washing.

### 4. 4 結言

本章では、レーザー誘起湿式改質法における溶液成分が改質層形成に及ぼす影響について検討した。水に溶解するとアルミニウム元素を含むイオンに電離する硝酸アルミニウム水溶液および塩化アルミニウム水溶液、アルミン酸ナトリウム水溶液を用いてオーステナイト系ステンレス鋼に対し、レーザー誘起湿式改質処理を施した。その結果、硝酸アルミニウム水溶液および塩化アルミニウム水溶液を用いた場合にアルミニウム元素を含有する改質層が形成されることが明らかとなった。改質層が形成されなかったアルミン酸ナトリウム水溶液はアルカリ性であることから、溶液由来の成分を含有する改質層の形成には溶液の pH が影響を及ぼしていることが考えられる。そこで溶液の pH が形成される改質層に及ぼす影響について検討するため、硝酸アルミニウム水溶液の pH を調整し、レーザー照射処理を施した。具体的には、pH を 3.1 から 2.1 に低下させてレーザー照射処理を施した結果、形成された改質層中のアルミニウム元素が占める割合が増加することが明らかとなった。このことから、溶液の pH を低下させることで、試験片表面に溶液成分の拡散を促進させることが可能であると考えられる。また、pH を同等に調整した硝酸アルミニウム水溶液と塩化アルミニウム水溶液をそれぞれ用いて処理を施した試験片を比較すると、硝酸アルミニウム水溶液を用いて処理を施した試験片に含有されるアルミニウム元素が占める割合が大きい。これにより、塩化物イオンと比較すると、硝酸イオンを用いてレーザー照射処理を行った場合に、アルミニウム元素の拡散が促進されることが示唆された。

また、溶液に含まれる陽イオンが形成される改質層に及ぼす影響について検討するため、陽イオンのみが異なる硝酸アルミニウム水溶液および硝酸コバルト水溶液、硝酸カルシウム水溶液を用いてオーステナイト系ステンレス鋼に対してレーザー誘起湿式改質処理を施した。その結果、硝酸アルミニウム水溶液を用いて、レーザー照射を施した試験片には、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成される改質層が形成されたのに対して、硝酸コバルト水溶液および硝酸カルシウム水

#### 第4章 溶液の特性が改質層形成に及ぼす影響

溶液を用いて処理を施した試験片には、コバルト元素やカルシウム元素を含有した改質層は形成されないことが明らかとなった。アルミニウムイオンは三価の陽イオンであるため、試験片に含まれる鉄元素とスピネル構造を有する複酸化物を形成しようとするすると鉄元素を二価まで酸化させればよい。しかしながら、コバルトおよびカルシウムイオンは二価の陽イオンであるため、鉄元素を含むスピネル構造の化合物を形成するためには、鉄元素を三価まで酸化させる必要がある。このため、二価の金属イオンを含んだ溶液を用いた場合には、スピネル構造を有する化合物で形成される改質層が形成されないものと考えられる。

次章では、レーザ誘起湿式改質法の応用として、医療用インプラントなどに用いられる純チタン材に対して、生体活性の付与を目的とした処理について検討する。

## 第5章 純チタン材の生体適合性に及ぼす

### レーザ誘起湿式改質処理の影響

#### 5.1 緒言

1960年代より用いられている歯科用インプラントは、失われた歯の置換のために用いられ、高い生体適合性を有するチタン材料により製造されている<sup>197)~200)</sup>。しかしながら、チタン材料を用いて作製されたインプラントを用いた場合、骨への接着期間は数ヶ月と長期間に渡るため、患者の負担が大きく接着期間の短縮が求められている。チタン製インプラントと骨とはハイドロキシアパタイトを介して接着するため、接着期間の短縮には、チタン材料表面に生体活性を付与し、ハイドロキシアパタイトの析出を促進させる必要がある。このため、チタン材料への様々な表面改質処理が検討されている。例えば、Kimら<sup>201)</sup>は、60℃の水酸化ナトリウム水溶液に純チタン材を24時間浸漬させた後、大気中において600℃で1時間加熱することにより、サブミクロンの凹凸が付与されたナトリウム含有の改質層が形成され、その試験片対して生体疑似体液への浸漬試験を行うことによりハイドロキシアパタイトが生成されることを報告している。また、ハイドロキシアパタイト形成の促進には、酸化チタン膜の形成も有効であるとされており、Wuら<sup>202)</sup>は、ルチルおよびアナターゼ型の酸化チタン層を表面に形成することで、アパタイト形成が促進されることを示している。さらに、チタン製インプラントの生体活性を高めるためには、化学組成だけでなく、表面性状も影響を及ぼすと考えられる。例えばXiaoら<sup>203)</sup>は、カルシウムを含む酸化チタンのナノ構造を形成させることで生体適合性を向上させることができると報告している。

歯科用インプラントの中でも人工歯根は、図5-1に示すように、顎部の骨との接合のために使用され、形成されたねじ部を介して、顎部の骨に直接埋入される。この際、骨を穿孔する必要があるが、患者の負担軽減のため、穴の小径化が進んでおり、用いられる人工歯根も小型化が求められている。し

かし、人工歯根のねじ部では骨との接着性が必要であり、義歯が乗るアバットメントと呼ばれる部位では歯茎との親和性が求められる。人工歯根に求められる機能を満たすためには、それぞれの部位に適した局所的な表面改質が必要である。本章では、これまでステンレス鋼に適用してきたレーザー誘起湿式改質法をチタン材料に応用し、カルシウムを含有する改質層の形成を試みる。具体的には、カルシウム元素を含む硝酸カルシウム水溶液に浸漬させた純チタン試験片に対し、レーザー照射処理を施すことにより、形成される改質層の特性について検討する。さらにレーザー照射に伴い形成される改質層の生体活性について評価を行うことにより、レーザー誘起湿式改質法により形成される改質面の歯科用インプラントへの適用の可能性について検討を加える。

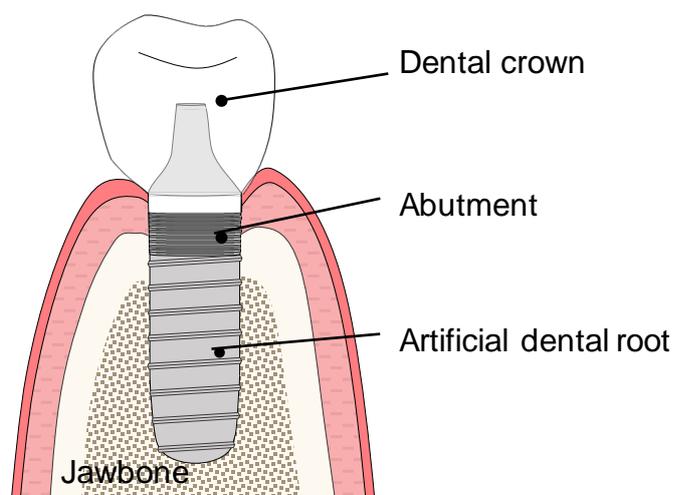


Fig. 5-1 Schematic illustration of dental implant system.

## 5. 2 実験方法

### 5. 2. 1 試験片の作製

図 5-2 に本章で用いたレーザー誘起湿式改質法の実験システムとその概略を示す。本章では、同図に示すように、人工歯根などの小型部品への改質処理を想定した卓上処理システムを構築した。このシステムでは、溶液を充填する溶液浴を小型 XY 軸駆動テーブル上に固定し、浴内には試験片を固定するステージが備えられている。2.2 節で示した送液ポンプを用いて浴内に溶液を循環させることにより、レーザー照射処理中の浴内の液面の高さは一定に保たれる。なお、試験片から溶液表面までの距離は、1 mm となるよう、調整した。XY 軸駆動テーブルは RS232C 端子を介して PC に接続され、制御ソフトウェアにより任意の速度で移動することができる。また、XY 軸駆動テーブルとジグとの間には、レーザーのデフォーカス量を調整するための上下調整軸が設けられており、任意のデフォーカス量を設定することができる。このシステムで用いたレーザー源は前章までに用いていたものと同じ Yb 添加ファイバーレーザーである。硝酸カルシウム水溶液で満たされた溶液浴の中のステージの上面に試験片を固定した後、レーザー照射を施した。その際のレーザー照射条件は、表 5-1 に示すものを用いた。また、レーザーエネルギー密度が改質層形成に及ぼす影響について検討するため、レーザーのデフォーカス量を図 5-3 に示すように 0, 1 および 2 mm と調整してレーザー照射を施した。レーザー照射パターンが改質層形成に及ぼす影響について検討するため、図 5-4 に示すパターンを用いて、走査間隔を 10, 50, 100  $\mu\text{m}$  と変化させてレーザー照射を施した試験片も準備した。

本研究では、供試材として表 5-2 に示す化学組成を有する純チタン（JIS 2 級相当）を用いた。試験片は直径 15 mm、厚さ 4 mm に機械加工され、一方の端面を耐水研磨紙およびダイヤモンド研磨材で研磨されることにより鏡面状にし、この面を被処理面とした。純チタン材は、Ti-6Al-4V などのチタン合金と比較して機械的強度が劣るため、歯科用インプラントなどに用い

られることは少ない。しかしながら、本研究ではレーザー照射前後の被処理面の変化について検討するため、添加物をほとんど含まない純チタンを用いることとした。レーザー照射後の試験片の様相の変化を調べるため、SEMを用いた観察を行った。また、被処理面の化学組成や形成された化合物を同定するため、EDX および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM), ラマン分光光度計を用いた分析を行った。

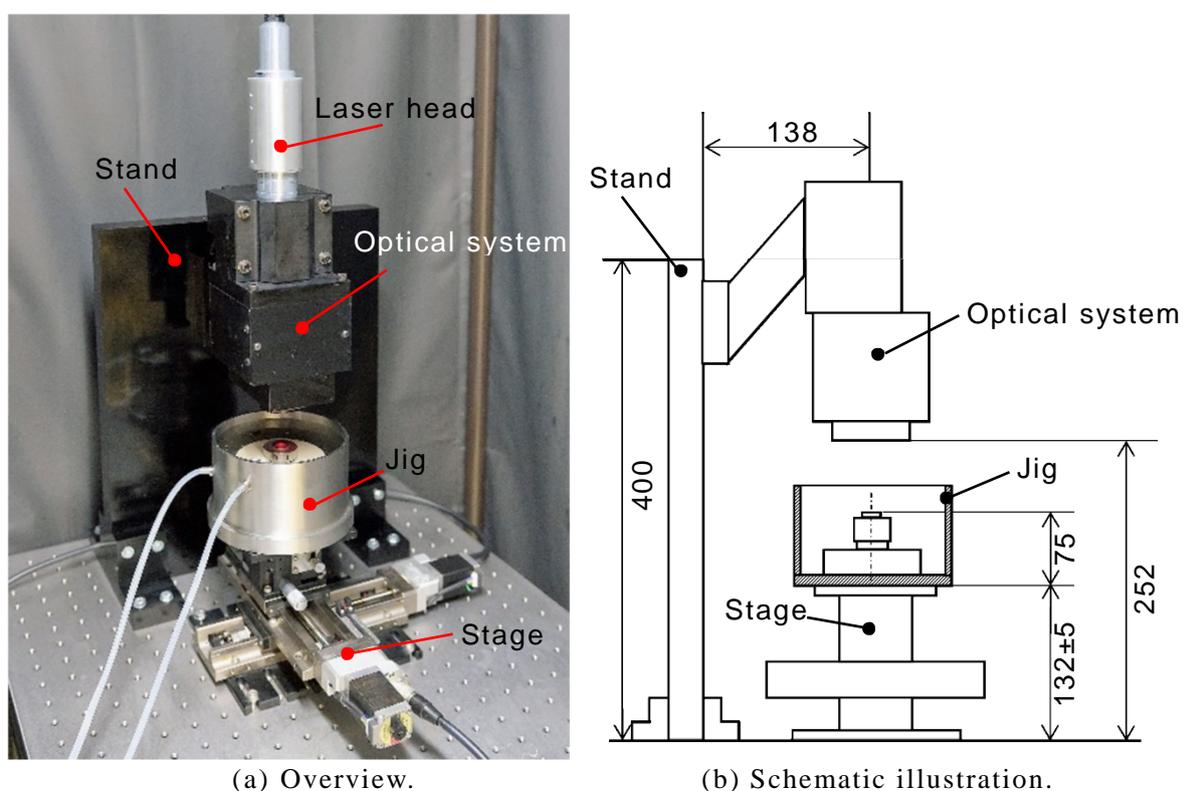


Fig. 5-2 Experimental set up of laser-induced wet treatment for pure titanium.

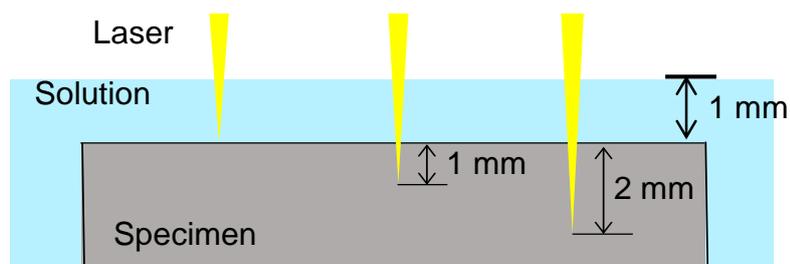


Fig. 5-3 Schematic illustration of defocus manner.

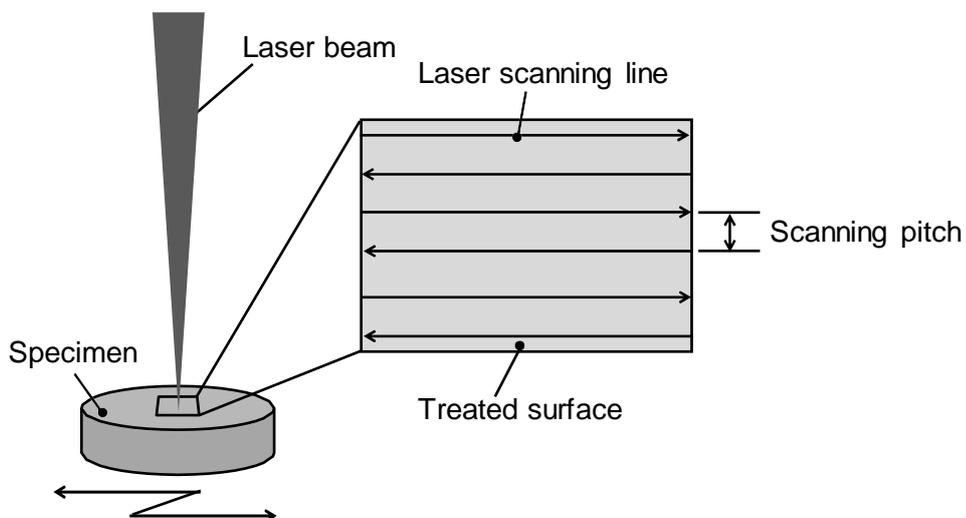


Fig. 5-3 Schematic illustration of laser scanning pass.

Table 5-1 Conditions of laser irradiation.

Wavelength	1064 nm
Pulse width	100 ns
Repetition frequency	100Hz
Power	7.5 W
Scan rate	50 mm/min
Defocus amount	0, 1, 2 mm
Scanning pitch	10, 50, 100 $\mu\text{m}$
Solution concentration	0, 5, 10, 15, 20%

Table 5-2 Chemical composition of pure titanium (mass%).

N	C	H	Fe	O	Ti
0.03	0.08	0.013	0.25	0.20	Bal

## 5. 2. 2 生体活性の評価方法

レーザー照射を施した試験片の生体活性能について評価するため、生体擬似体液 (Simulation Body Fluid, SBF) への浸漬試験を *in vitro* で実施した。SBF は人体中の血しょうとほぼ同等の無機イオンとなるよう調整された溶液であり、SBF に生体活性を示す材料を浸漬させた場合には、体内に埋め込んだ場合と同じようにハイドロキシアパタイト (HA) が析出する。この時、HA の析出状況を分析することで、浸漬した材料の生体活性能について評価することができる<sup>204),205)</sup>。本研究では、加速的に試験を実施するため、本来の SBF と比較して含有するイオン濃度が 1.5 倍である 1.5SBF を用いた。以下に 1.5SBF の調整方法および浸漬試験の手順について示す。

### (1) 1.5SBF の調整方法

700 ml の蒸留水を攪拌しながら、36.5°C 付近に保ち、表 5-3 に示す順にそれぞれの試薬を加えた。同表の 1.0M-HCl より下段に記した試薬は一度に全てを加えると、溶液内の試薬の濃度が局所的に高くなり、HA の不均一核形成が生じることが懸念される。そのため、加えた試薬が溶解したことを確認しながら少量ずつ加えた。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えた時点で溶液量が 900 ml になるように超純水を加えた後、TRIS (Tris-(hydroxymethyl) aminomethane) を溶液の pH が 7.45 になるまで少量ずつ加えた。溶液の pH が 7.45 となった段階で TRIS の溶解を中断し、1.0M-HCl を少量加えることにより、溶液の pH を 7.42 まで低下させた。その後、さらに TRIS を加え、再び pH を 7.45 まで上昇させると、1.0M-HCl を少量加え、溶液の pH を低下させる。以上の操作を繰り返し、TRIS を全て溶解させた。その後、36.5°C で pH が 7.40 になるように 1M-HCl を加えた。さらに、溶液温度が 20°C になるように水冷し、液量が 1000 ml になるように超純水を加えた。最後にメッシュサイズが 0.22 μm のフィルタを用いて SBF のろ過滅菌を行った。

Table 5-3 Reagent of 1.5SBF preparation.

	Reagent	SBF / g
1	NaCl	12.053
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.533
3	KCl	0.338
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.347
5	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.467
6	1.0M-HCl	58.5 mL
7	CaCl <sub>2</sub>	0.438
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.108
9	TRIS	9.177
10	1.0M-HCl	~2.25 mL

## (2) SBF 浸漬試験方法

SBF への浸漬試験に用いる試験片は、レーザー照射後、アセトンおよび超純水を用いた超音波洗浄の後に乾燥させた。その後、図 5-5 に示すように試験片を 1.5SBF に浸漬した。表 5-4 に 1.5SBF に含まれる各種イオン濃度を示す。浸漬容器は HA の核形成を誘起する可能性の低いポリプロピレン容器を用いた。HA の析出に伴い各イオン濃度が減少する影響を抑えるため、浸漬試験に用いた SBF は小久保ら<sup>204),205)</sup>が推奨する量を実験に用いた。浸漬容器は 37°C 環境の恒温槽に 7 d 間静置した。取り出した試験片は超純水で簡単に洗浄し、デシケータで段階的に真空乾燥させた。HA は導電性を有していないため、乾燥後の試験片に対しオスミウムコーティングを施した後に、SEM を用いた観察を行った。また、HA の結晶構造の分析にはラマン分光を用いた。

Table 5-4 Chemical composition of 1.5SBF.

Ion	Composition (mmol/L)
Na <sup>+</sup>	213.0
K	7.5
Mg <sup>2+</sup>	2.25
Ca	3.75
Cl <sup>-</sup>	221.7
HCO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	6.3
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.75

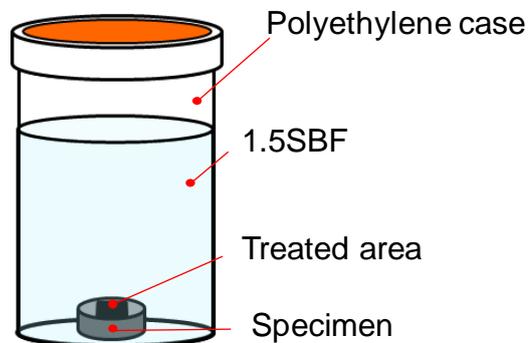


Fig. 5-5 Schematic illustration of soaking test.

### 5. 3. 実験結果と考察

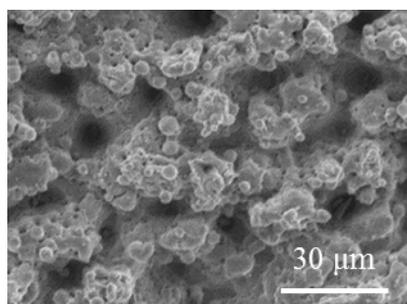
#### 5. 3. 1 デフォーカス量の影響

レーザーのエネルギー密度が純チタン材表面における改質層形成に及ぼす影響について検討するため、レーザーデフォーカスを変化させて、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液に浸漬させた純チタン試験片に対してレーザー照射を施した。この際、走査ピッチは 10 μm、溶液の濃度は 10%とした。なお、本章ではレーザー焦点を試験片表面に一致させてレーザー照射を施した試験片を Ti-D0 シリーズ、デフォーカス量を 1 および 2 mm に設定して処理を施した試験片を Ti-D1 および Ti-D2 シリーズとそれぞれ呼称する。処理後の試験片の SEM 観察結果を図 5-6 に示す。同図より、レーザーのデフォーカス量が被処理面の様相に影響を及ぼすこと、レーザーを試験片表面に合焦させてレーザー照射を施された被処理面において最も大きな凹凸が形成されていることがわかる。それぞれの試験片の算術平均粗さ *Ra* を測定した結果、Ti-D0 が 10.97 μm、Ti-D1 が 2.33 μm、Ti-D2 が 1.78 μm となった。これは、レーザーエネルギー密度の上

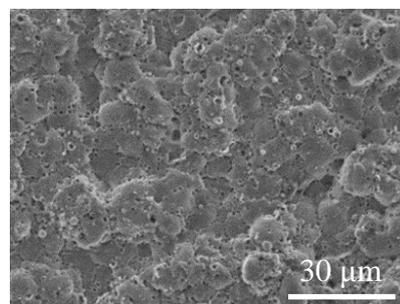
昇とともに被処理領域での試験片の蒸発および熔融が促進されたために表面粗さが増大したものと考えられる。

レーザー照射を施した試験片の縦断面について SEM を用いて観察した結果および同じ領域に対して EDX を用いて分析した結果を図 5-7 に示す。なお、このとき用いた試験片は Ni めっきを皮膜後、樹脂に埋入し、研磨を施し鏡面状に仕上げている。同図より Ti-D1 シリーズでは、Ca および O 元素を含む、1  $\mu\text{m}$  程度の明確な改質層が形成されていることがわかる。一方、Ti-D2 シリーズの表面には、溶液に含まれる成分は検出されなかった。試験片表面にレーザーを合焦させて処理を施した Ti-D0 シリーズでは、Ca および O 元素は検出されているが、形成された改質層は厚さのばらつきが大きく、不均質である。これは試験片の蒸発および熔融が過大であるためと考えられる。

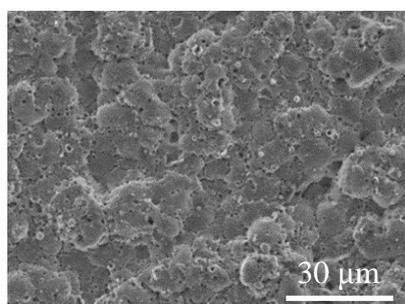
EDX を用いて、それぞれの試験片の被処理領域における Ti および Ca 元素が占める割合について分析した結果を図 5-8 に示す。同図より、デフォーカス量を 1 mm としてレーザー照射を施した Ti-D1 シリーズにおいて、Ca 元素が占める割合が最も高くなっていることがわかる。



(a) Ti-D0 series



(b) Ti-D1 series



(c) Ti-D2 series

Fig. 5-6 SEM images of surfaces of specimens irradiated by laser in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution with different defocus amount : 0, 1 and 2 mm.

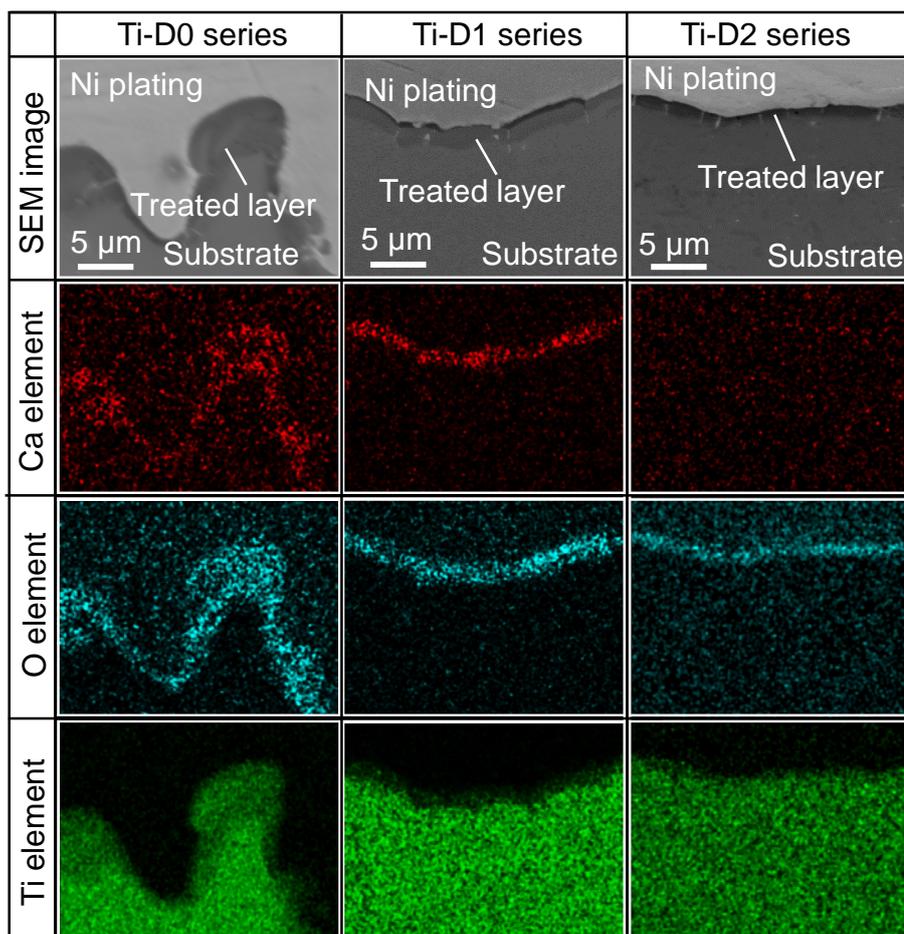


Fig. 5-7 SEM images and EDX maps of cross section of laser irradiated specimens in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution with different defocus amount : 0, 1 and 2 mm.

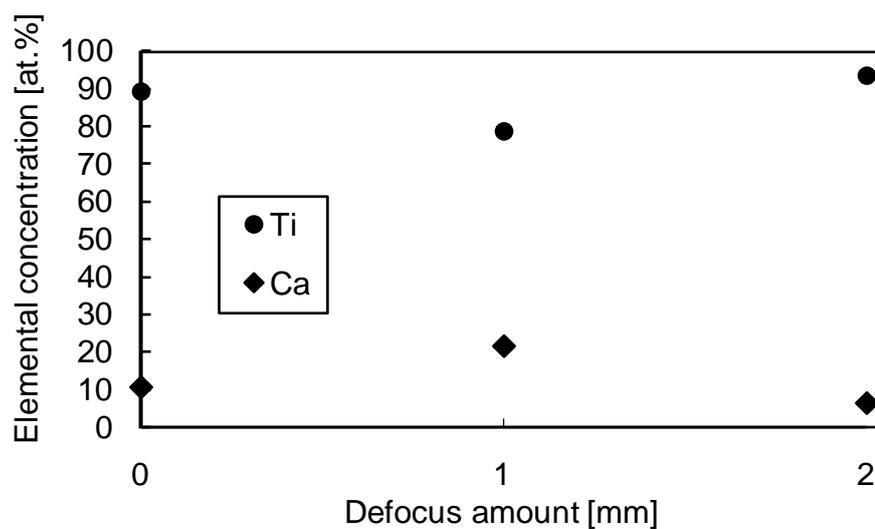


Fig. 5-8 Elemental concentration of surfaces irradiated by laser in different defocus amount : 0, 1 and 2 mm.

### 5. 3. 2 レーザ走査パターンの影響

レーザー走査パターンが形成される被処理面に及ぼす影響について検討するため、レーザー走査ピッチを 10, 50, 100  $\mu\text{m}$  と変化させてレーザー照射処理を施した。なお、この際のレーザーデフォーカス量は 1 mm, 溶液の濃度は 10% とした。それぞれの試験片のレーザー照射部について、SEM により観察した結果を図 5-9 に示す。同図より、すべての試験片において、微細な凹凸が形成されていることがわかる。この凹凸の大きさはレーザー照射条件により異なっている。レーザー顕微鏡を用いて、それぞれのレーザー照射領域の表面粗さについて調べた。それにより、算術平均粗さ  $Ra$  を測定した結果を表 5-5 に示す。同表より、レーザーの走査ピッチの増加に伴って、表面粗さが減少していることがわかる。この表面粗さ測定結果と凹凸の大きさの観察結果は同様の傾向を示している。走査ピッチの増加に伴い、単位面積当たりのレーザーによる入熱量は減少する。そのため、走査ピッチを増加させることにより、被処理材の蒸発量は減少し、形成される凹凸の大きさが小さくなったものと考えられる。

図 5-10 に、被処理面に存在するカルシウム元素の存在割合について EDX により定量分析した結果を示す。同図より、走査ピッチの増加に伴いレーザー光がオーバーラップする回数は減少しているにも関わらず、カルシウム存在割合の減少量はほとんど認められない。走査ピッチを 100  $\mu\text{m}$  として処理を施した試験片と比較して、走査ピッチを 10  $\mu\text{m}$  としてレーザー照射を施した試験片では、オーバーラップ回数は 10 倍であるが、カルシウム存在割合の差は 2% 程度であり、オーバーラップ回数がカルシウムの存在割合に及ぼす影響は軽微である。

次に、改質層の厚さを調べるため、被処理面を GD-OES を用いて分析した。その結果を図 5-11 に示す。同図の横軸はアルゴンプラズマによるスパッタリング時間、縦軸はカルシウム元素由来の発光強度を示している。同図より、すべての試験片において、カルシウム発光強度は、スパッタ開始直後

より急激に増加し、最大値に達している。その後、カルシウム発光強度は緩やかに減少し、ゼロに収束している。これは、すべての試験片において、レーザー照射によりカルシウムを含む改質層が形成されたことを示している。カルシウムが検出される深さと改質層が形成されている領域は同じと考えられるが、それぞれの分析結果を比較すると、大きな差は認められない。このことから形成された改質層の厚さはレーザーの走査ピッチの影響をほとんど受けないことが考えられる。

これらの結果より、走査ピッチが改質層のカルシウム存在割合や改質層厚さに及ぼす影響は軽微であると言える。走査ピッチを短くすることにより、オーバーラップ回数が増加し、投与されるエネルギーの総量は増加することとなる。しかし、本研究では図 5-3 に示したようにレーザー光を走査させて処理を施しているため、1度加工されてからオーバーラップするまでに、被処理部は十分に冷却される。そのため、オーバーラップによりエネルギー投入量が増加した場合も加工状態は大きく影響を受けず、被処理面におけるカルシウムの存在割合や改質層厚さに大きな影響を及ぼさなかったものと考えられる。

Table 5-5 Roughness of surfaces irradiated by laser with different scan pitch : 10, 50 and 100  $\mu\text{m}$ .

	Scan pitch		
	10 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
<i>Ra</i>	2.1 $\mu\text{m}$	1.5 $\mu\text{m}$	1.16 $\mu\text{m}$

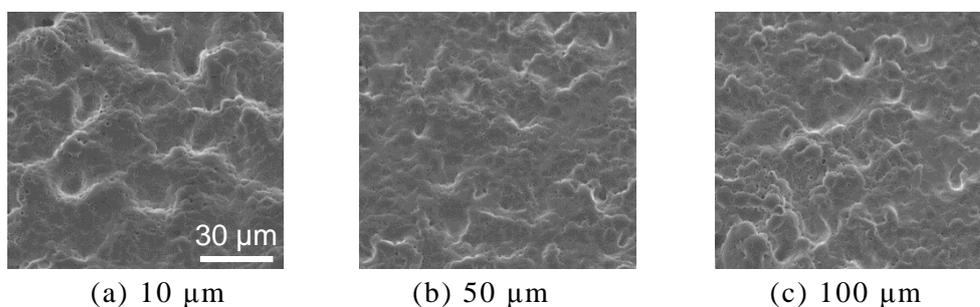


Fig. 5-9 SEM images of surfaces irradiated by laser with different scan pitch : 10, 50 and 100  $\mu\text{m}$ .

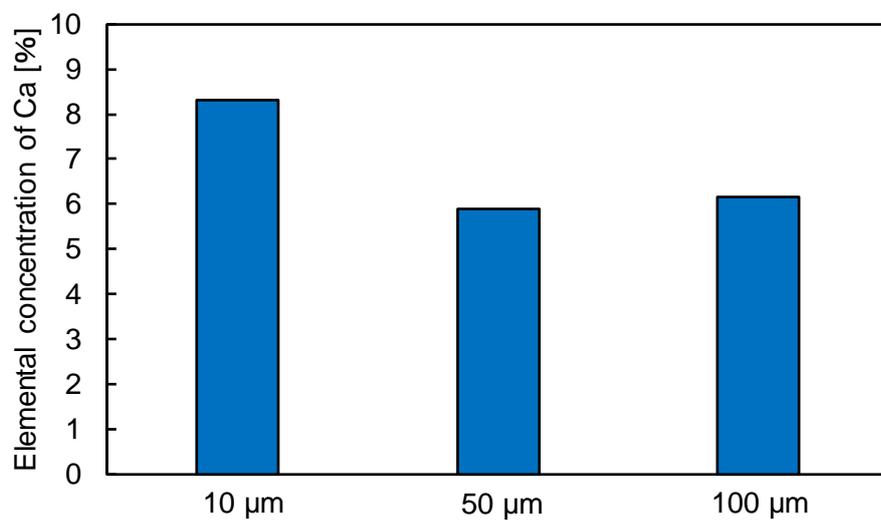


Fig. 5-10 EDX analysis of treated surfaces with different scan pitch : 10, 50 and 100 μm.

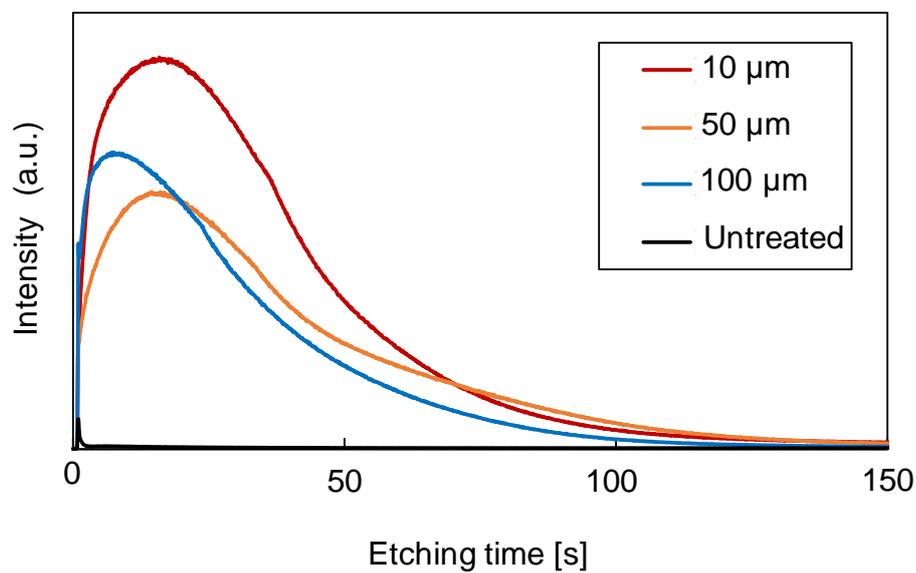


Fig. 5-11 GD-OES profiles about Calcium of laser treated with different scan pitch and untreated specimens.

### 5. 3. 3 溶液濃度の影響

試験片の浸漬に用いる硝酸カルシウム水溶液の濃度が改質層形成に及ぼす影響について検討するため、溶液濃度を 0, 5, 10, 15, 20%として、レーザー照射を施した。なお、このときのデフォーカス量は全て 1 mm としてレーザー照射を施した。形成された改質層に含まれる Ca 元素が占める割合を図 5-12 に示す。同図より、Ca 元素が占める割合が最も低いのは、0%濃度の溶液を用いた試験片であり、10%濃度の溶液を用いた場合に Ca 元素が占める割合が最も高くなり、臨界を迎えていることがわかる。溶液濃度が最も高い 20%の場合には、Ca 成分が占める割合はわずかに低下する。これらのことから、本実験において設定した処理条件のうち、改質層形成の最適条件は、デフォーカスを 1 mm、溶液濃度を 10%とした場合であると考えられる。次節では、形成された改質層の特性について、さらに詳細に検討するためラマン分光光度計および TEM を用いた分析結果について示す。

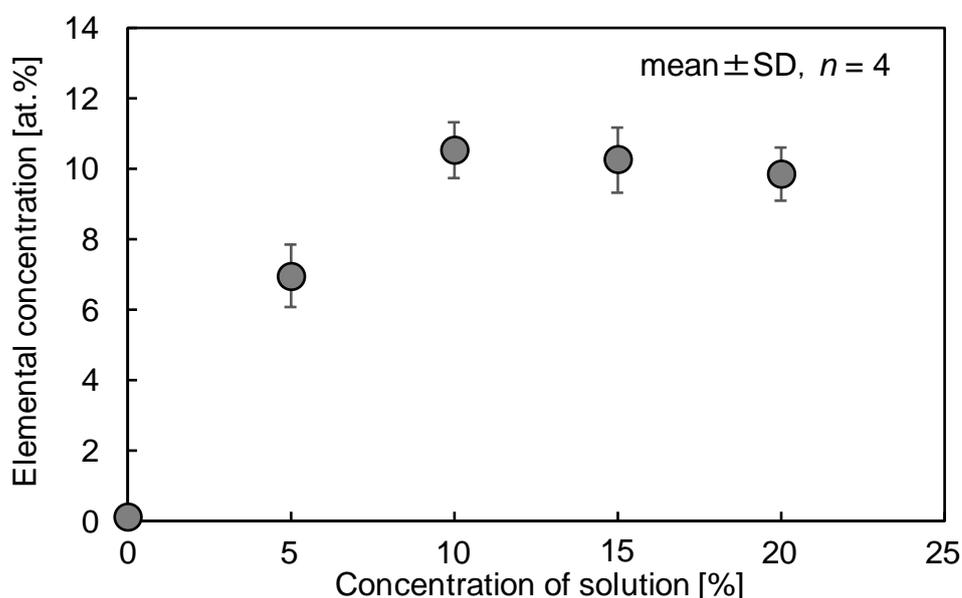


Fig. 5-12 Elemental concentration of surfaces irradiated by laser in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution with different concentration : 0, 5, 10, 15 and 20%.

### 5.3.4 カルシウム含有改質層の分析結果

形成された改質層の特性について、詳細に分析するため、ラマン分光光度計を用いた分析を行った。縦軸を散乱強度、横軸をラマンシフトとして、得られたラマンスペクトル線図を図 5-13 に示す。同図より、すべての試験片の被処理面においてルチル型およびアナターゼ型の 2 種の酸化チタン由来のピークが検出されていることがわかる。このことから形成された改質層には酸化チタンが含まれていることが示唆された。

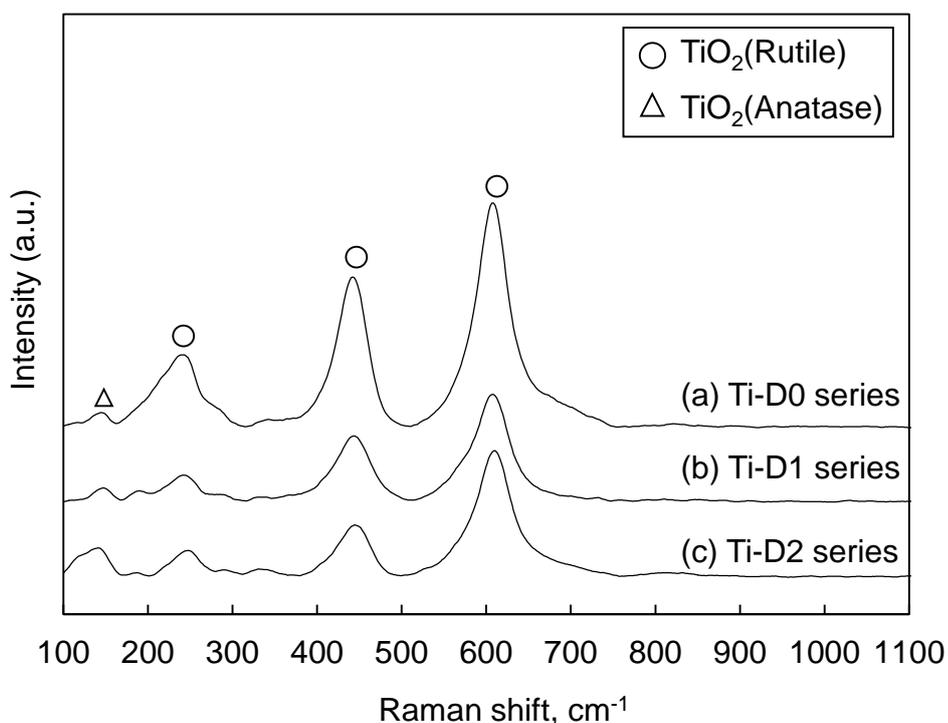


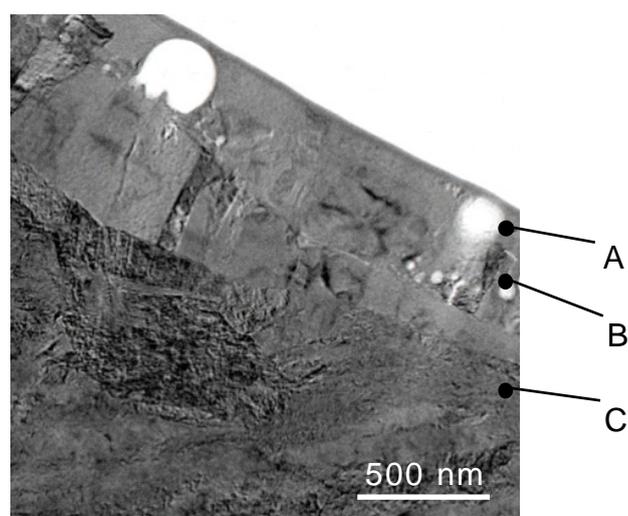
Fig. 5-13 Raman spectra of surfaces irradiated by laser with different defocus amount : 0, 1 and 2 mm.

さらに改質層の結晶構造について検討するため、5.3.1 項で示した Ti-D1 シリーズの断面に対し TEM を用いた観察を行った。その結果を図 5-14 に示す。なお同図には(a)に示す A, B, C の領域における電子線回折像も示し

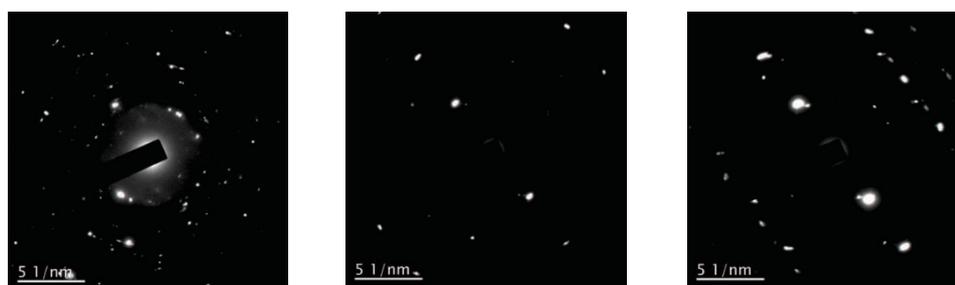
である。同図(b)の電子線回折像より、形成された改質層には、2種類の結晶構造が存在していることがわかる。熔融を伴う改質領域の表層部 (area A) では、レーザー照射による入熱により Ca 元素を含む改質層が形成され、その下層部では、O 元素が拡散し、酸化チタンを形成したものと考えられる。図 5-15 に TEM により観察した領域における EDX 分析結果を示す。同図より、表層部の熔融領域には Ca 元素が多く存在していることがわかる。このことから、この領域においては、酸化チタンに加えて、Ca-Ti の化合物を含有していることが考えられる。さらに赤い矢印で示した Ti 基材に入り込んだ領域には、Ca および O 元素が含有している。この領域では粒界拡散が生じているものと考えられる。

さらに改質層の結晶構造について検討するため、5.3.1 項で示した Ti-D1 シリーズの断面に対し TEM を用いた観察を行った。その結果を図 5-10 に示す。なお同図には(a)に示す A, B, C の領域における電子線回折像も示してある。同図(b)の電子線回折像より、形成された改質層には、2種類の結晶構造が存在していることがわかる。レーザーによる熱の影響をほとんど受けていない C の領域の電子線回折像は、純 Ti 特有の六方晶の回折パターンと一致している。一方で、レーザー照射に伴い、改質層が形成されている A の領域の電子線回折像は、六方晶の純チタン由来のスポットの他、アナターゼ型酸化チタンおよびルチル型酸化チタン由来のスポットも見られる。このことはラマン分光分析結果と一致している。レーザーによる影響を受けていない領域と改質層が形成されている領域の境界である B の領域の電子線回折像は、C の領域の回折パターンと同等であり、六方晶の純チタンで構成されていることがわかる。六方晶の純チタン材は、800°C 以上に加熱された後に急冷されると、体心立方晶に変態することが知られている。これらの分析結果から、本研究において形成される改質領域近傍においては、体心立方晶への変態は認められないことが明らかとなった。図 5-11 に TEM により観察した領域における EDX 分析結果を示す。同図より、表層部の熔融領域には Ca 元素が多く存在していることがわかる。このことから、この領域においては、酸

化チタンに加えて、Ca-Tiの化合物を含有していることが考えられる。さらに赤い矢印で示したTi基材に入り込んだ領域には、CaおよびO元素が含有している。この領域では粒界拡散が生じているものと考えられる。



(a) Bright field image



(i) Area A

(ii) Area B

(iii) Area C

(b) Diffraction images at each area

Fig.5-14 TEM image and diffraction images of Ti-D1 series.

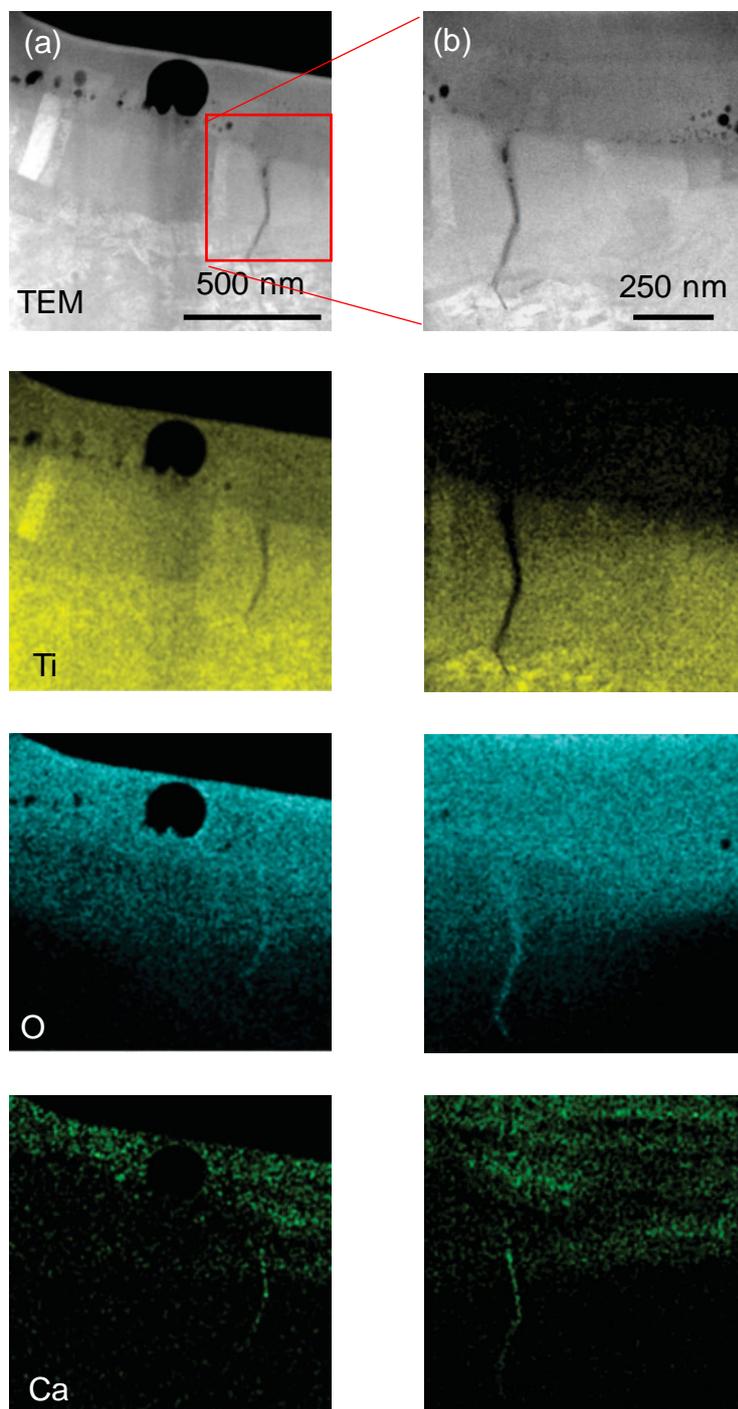


Fig. 5-15 TEM images and EDX maps of Ti-D1 series.

### 5. 3. 5 カルシウム含有改質層が生体活性に及ぼす影響

Ca 元素を含む被処理面の生体活性について評価するため、SBF 浸漬試験を実施した。硝酸カルシウム水溶液に浸漬させた状態で、デフォーカス量を 1 mm としてレーザー照射を施した試験片を 7 d 間、SBF に浸漬させた後に、SEM を用いて観察した。その結果を図 5-16 に示す。なお、同図には比較のため、SBF 浸漬試験前の SEM 観察結果も示した。同図より、SBF に 7 d 間浸漬させた試験片の表面には、浸漬前の試験片には見られないサブミクロンの沈殿物が付着していることがわかる。この沈殿物は、HA である可能性が考えられ、詳細な分析が必要である。

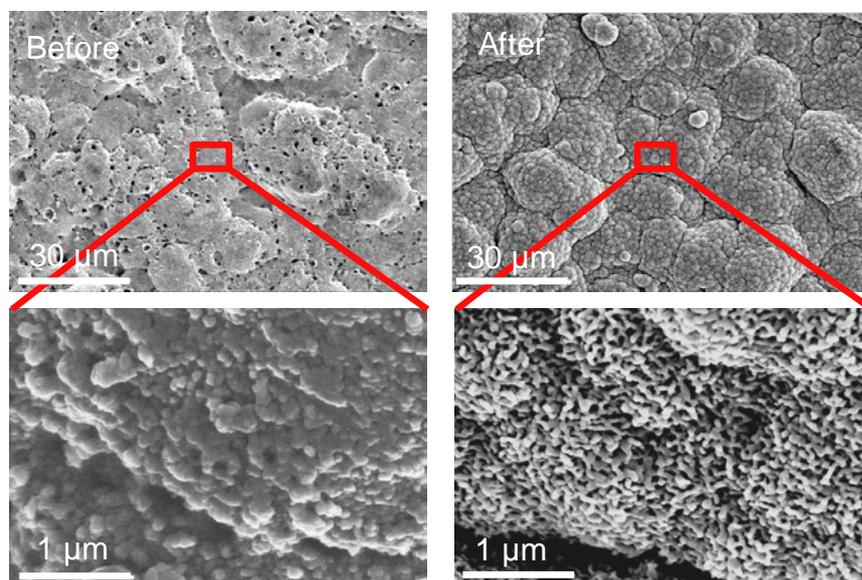


Fig. 5-16 SEM images of treated surfaces before and after soaking in SBF for 7 d.

沈殿物を構成する化合物の同定のため、SBF 浸漬試験前後の試験片に対し、ラマン分光光度計を用いた分析を実施した。縦軸を散乱強度、横軸をラマンシフトとして、得られたラマンスペクトル線図を図 5-17 に示す。同図より SBF 浸漬試験後のラマンスペクトルには、浸漬試験前の試験片には見られない HA 由来のピークが検出されており、HA が析出したものと考えられる。このことからレーザー誘起湿式改質処理により、Ca 元素を含有した改質層を形成させることで、純チタン材表面でのハイドロキシアパタイトの析出が促進され、生体活性が付与されることが示唆された。

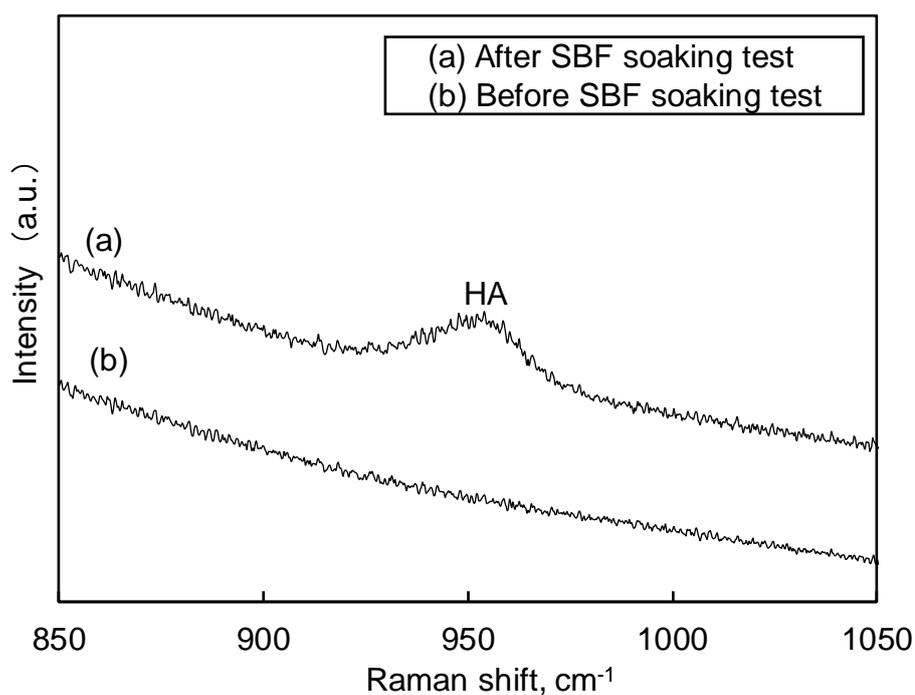


Fig. 5-17 Ruman spectra of treated surfaces before and after soaking SBF for 7 d.

#### 5. 4 結言

本章では、チタン材料の生体活性向上を目的として、レーザー誘起湿式改質法による純チタン試験片の表面へのカルシウムを含む改質層の形成を試みた。その結果、純チタン試験片を硝酸カルシウム水溶液に浸漬させた状態で、レーザー照射を施すことで、カルシウムおよび酸素元素を含む改質層が形成されることを明らかにした。レーザーのデフォーカス量を増加させ、試験片表面でのレーザーのエネルギー密度を低減させた場合には、被処理面の表面粗さは低減し、形成される改質層の厚さも減少するが、デフォーカスを行わない場合と比較して均質な改質層が形成されることが明らかとなった。本研究においては、レーザーのデフォーカス量を 1 mm とした場合に、カルシウムの含有量も多く、均質な改質層が得られた。また、用いる溶液の濃度を上昇させた場合には、濃度 10% までは改質層に含まれるカルシウム元素の割合は上昇するが、濃度を 15% に上昇させるとカルシウム元素の割合は低下する。このことにより、カルシウムの含有量が最多となる溶液濃度が存在することが明らかとなった。さらに形成された改質層の生体活性の評価を実施するため、生体擬似体液への浸漬試験を行った。レーザー照射を施した試験片には、7 d 間の浸漬試験の後、サブミクロンオーダーの沈殿物が付着していることが明らかとなった。同じ試験片に対し、ラマン分光分析を実施した結果、ハイドロキシアパタイト特有のピークが検出された。このことから、硝酸カルシウム水溶液に浸漬させた純チタン試験片に対し、レーザー誘起湿式改質処理を施すことで、生体活性に優れる改質面を形成できることが示された。

次章では、レーザー誘起湿式改質処理の実用化に向け、複雑形状を有する部品や大型の部材へのレーザー誘起湿式改質法の適用を視野に、溶液をミスト状にして供給するミスト供給システムの提案および構築とその効果について検討する。

## 第6章 溶液をミスト状にして供給する

### レーザー誘起湿式改質法の提案

#### 6.1 緒言

これまでに金属材料への新しい表面改質の手法としてレーザー誘起湿式改質を提案してきた。この手法は、試験片を溶液に浸漬させた状態でレーザー照射を施すものであるが、均質に処理を施すため、被処理面から液面までの高さを常に一定に保ちつつ、溶液のゆらぎを極力低減させる必要がある。このため、歯車や人工歯根のネジ部のように外周面に複雑形状を有する部品や大型部品に対する局所改質へと本手法を展開していく際には、改質処理を施したい部材形状やサイズに合わせて、使用する浴槽を作製する必要がある。今後、本手法の実用性・拡張性を向上させるためには、浴槽を用いないシステム構成について検討する必要があると考えられる。

浴槽を用いずに、レーザー照射領域に溶液を供給するためには、溶液を連続して流し続ける必要がある。しかし、溶液が試験片表面を流れる場合には、流れの不均一や流液中に発生する気泡などにより、レーザーを均一に照射することは困難であると考えられる。この課題の解決のためには、供給する溶液の量を低減し、レーザーが照射される試験片表面に存在する溶液の量を抑制することでレーザー照射の障害が最小限になると考えられる。

そこで本章では、ミスト状の溶液を用いたレーザー誘起湿式改質システムの開発を行い、その効果について検討した。具体的には、拡散させたい元素を含む溶液をミスト状にして供給する新しいシステムを構築する。さらに、そのシステムを用いてオーステナイト系ステンレス鋼に対して、硝酸アルミニウム水溶液を噴霧しながら、レーザー照射処理を行い、それによる表面改質効果について検討および考察を加えた。また、オーステナイト系ステンレス鋼の摺動部材への適用を踏まえ、形成させた改質層の成分分析および硬さ試験、摩擦摩耗試験を実施し、摺動面としての適性について検討を行った。

## 6. 2 実験方法

### 6. 2. 1 ミスト供給システムの構築

溶液をミスト状にして、レーザー照射部に直接供給するシステムを構築した。図 6-1 にその概略を示す。同図に示すように本システムでは、ステージ上に取り付けられた試験片のレーザー照射部にミスト状にした溶液が直接供給される。タンクから供給される溶液は、コンプレッサにより作り出された圧縮空気と混合され、ミスト状でノズルより噴出される。このときの溶液供給量は、圧縮空気の圧力を変化させることにより調整できる。本システムは、3軸駆動のデスクトップ加工機のテーブル上に固定され、任意の経路およびデフォーカス量を設定してレーザーを照射することが可能である。

このシステムを用いることで、複雑な形状を有する部品や大型部材の選択的な局所領域に対する改質処理を、従来の工作機械の内部で実施することが可能となり、製造技術の複合化に寄与できるものと考えられる。また、同様に工作機械内で表面改質処理を行う手法として、粉末供給式のレーザークラディングが挙げられるが、この手法では、供給された粉末の飛散防止のためのチャンバーや処理後の清掃などが必要となる。このため、本研究で提案するミスト供給方式レーザー誘起湿式改質処理は、レーザークラディングに比べて、設備コストおよび作業の煩雑さの点で勝るものと考えられる。

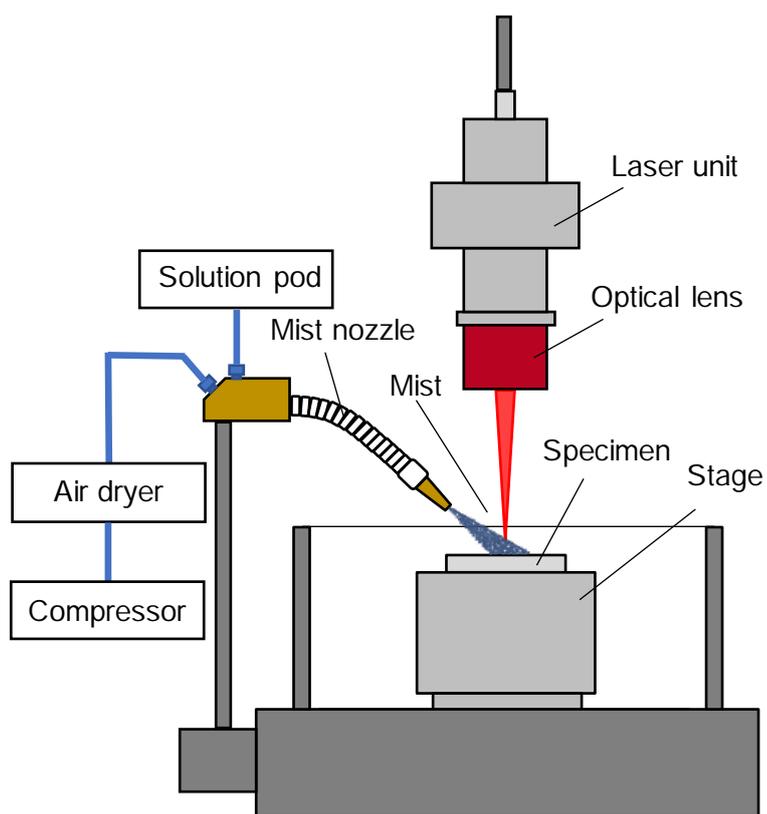


Fig.6-1 Schematic illustration of laser- induced wet treatment system with mist supply.

## 6. 2. 2 試験片の作製と評価方法

供試材としては、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316L) を用いた。同材を直径 15 mm×4 mm の形状に機械加工した後、一方の端面を SiC 研磨紙およびダイヤモンド懸濁液を用いて研磨することにより鏡面状に仕上げた。

このようにして準備した試験片を、図 6-2 に示すようにステージ上に取り付け、その表面に対しミスト状の硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) 水溶液を供給しつつ、レーザー照射を施した。その際、溶液の供給量が 10 ml/min となるよう、コンプレッサからの圧縮空気の流量を調整した。また比較のために、浸漬方式で処理を施した試験片も準備した。この際、2章の図 2-5 で示したシステムと同じものを用いた。なお、いずれの供給方式の場合にも、濃度 10% の  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を用いた。

表 6-1 にレーザー照射条件を示す。レーザーユニットから照射されたレーザー光は焦点距離 30 mm の対物レンズにより直径約 20  $\mu\text{m}$  に集光される。レーザー照射は、図 2-4 に示したパターンで行った。レーザー焦点位置を高精度に調整するため、図 6-2 に示すようにレーザー光と同軸で試験片表面を観察できる CCD カメラを取り付け、それによる観察画像を用いて焦点位置の調整を行った。なお、焦点位置でレーザー照射を施した試験片に加えて、レーザーユニットを試験片に近づける方向に 0.25 mm 移動させて処理を行った試験片を準備し、デフォーカス量の変化に伴うレーザーエネルギー密度が被処理面の特性に及ぼす影響を検討した。

レーザー誘起湿式改質処理により生成された改質層の表面および断面に対し、SEM を用いて観察するとともに、EDX による元素分析を行った。さらに XRD 装置を用いて被処理部に生成した化合物の同定を行った。なお、XRD による分析の際、Cu K $\alpha$  線を使用した。

被処理面の耐摩耗性を調べるため、往復摺動式摩擦摩耗試験機を用いて表 6-2 に示す条件で摩擦摩耗試験を実施した。試験後は、SEM を用いて形成さ

れた摩耗痕を観察し、各試験片の摩耗特性について検討を加えた。さらに改質層の硬さが耐摩耗性に及ぼす影響について調べるため、ナノインデントを用いた硬さ試験を実施した。

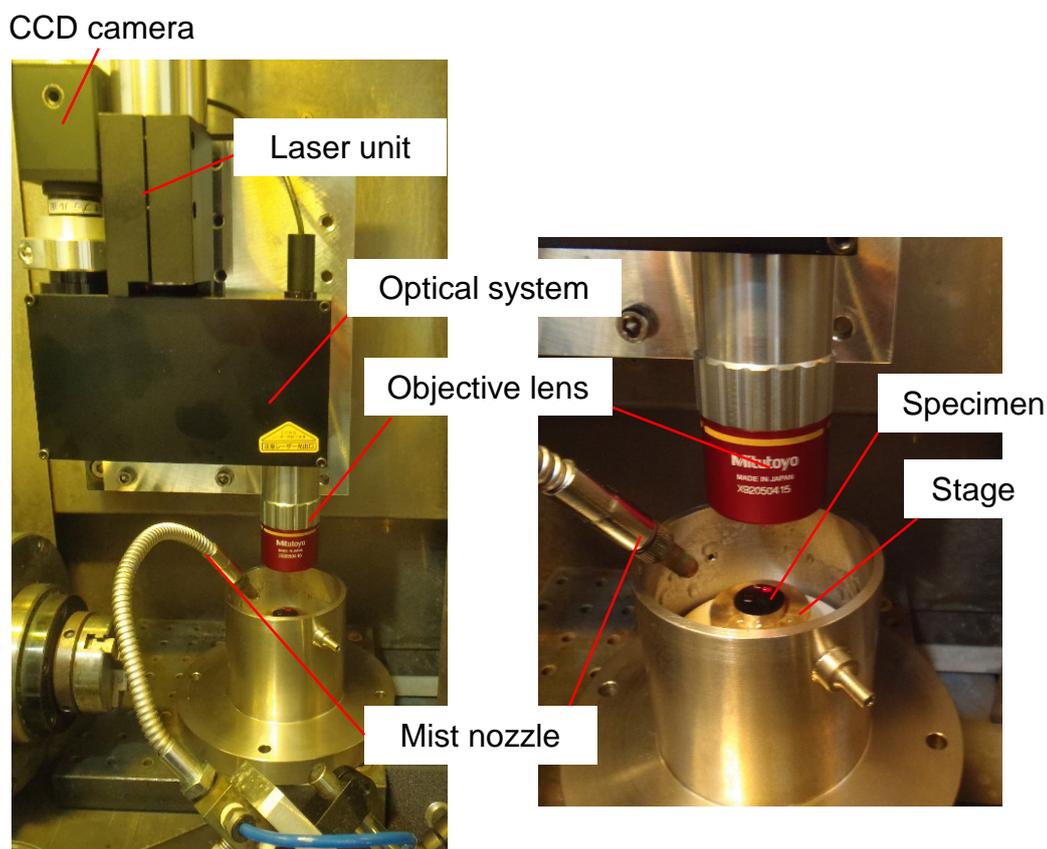


Fig. 6-2 Set up for experiments of laser irradiation with mist supply.

Table 6-1 Conditions of laser irradiation.

Wavelength	1064 nm
Pulse width	100 ns
Repetition frequency	100Hz
Power	9 W
Scan rate	50 mm/min
Defocus amount	0, 0.25 mm

Table 6-2 Conditions of friction and wear tests.

Load	0.49 N
Velocity	300 mm/min
Width of sliding	3 mm
Friction distance	108000 mm

### 6. 3 実験結果と考察

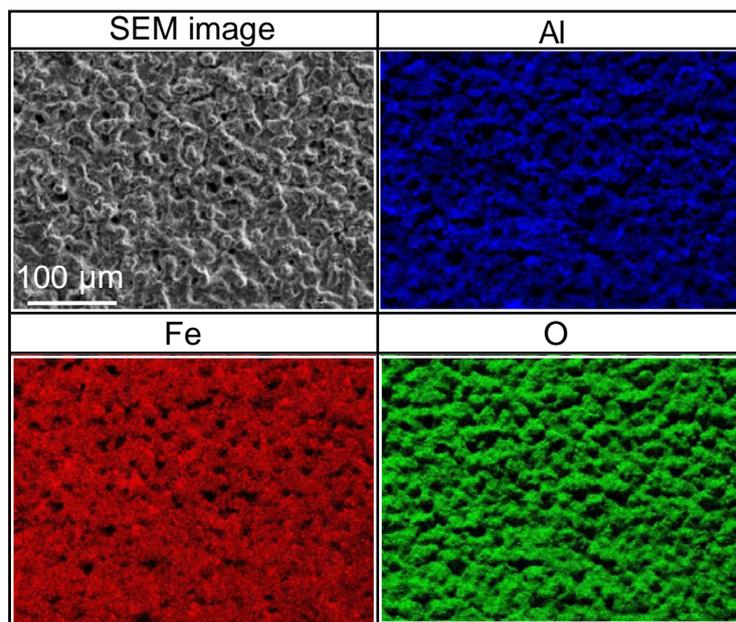
#### 6. 3. 1 溶液ミスト供給による改質層形成

試験片表面にレーザーの焦点位置が一致するように調整して処理を施した試験片の表面に対して、SEMを用いた観察とEDXによる成分分析を行った。図6-3にその結果を示す。同図(a)はミスト方式により処理した試験片（以下、mistの頭文字よりMシリーズと称す）および同図(b)は従来の浸漬方式によりレーザー照射処理を施した試験片（以下、soakの頭文字よりSシリーズと称す）の結果である。

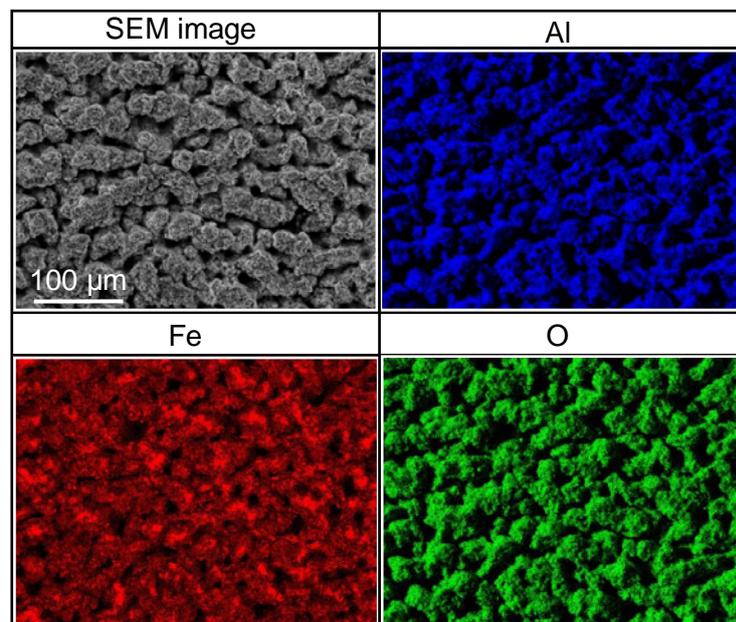
SEM観察の結果から、両シリーズともレーザーが照射された領域には凹凸が形成されていることがわかる。また、MシリーズとSシリーズを比較すると、Sシリーズに形成された凹凸は大きいことがわかる。これはSシリーズにおける、レーザー照射の影響がより大きいことを示している。EDXによる分析結果より、被処理面にはAlおよびO元素が認められる。これは、被処理面に溶液由来の成分を含む改質層が形成されたことを示唆するものである。

この点について詳細に検討を加えるために、被処理面の縦断面に対してSEMおよびEDXによる分析を行った。なお観察は、被処理面を保護するため、硬質Niメッキを施したあとに樹脂に埋入し、その断面を鏡面状に研磨したあとに行った。図6-4にその結果を示す。同図のEDXによる分析結果により、Sシリーズでは、溶液由来のAlおよびO元素はレーザー影響部全体

に拡散しているのに対して，溶液をミスト状にして供給した M シリーズでは，O 元素はレーザー影響部全体に拡散しているものの，Al 元素は極表層部のみに集中していることがわかる．



(a) M series



(b) S series

Fig.6-3 SEM images and EDX maps of surfaces after laser irradiated soaked in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution and supplying  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution mist.

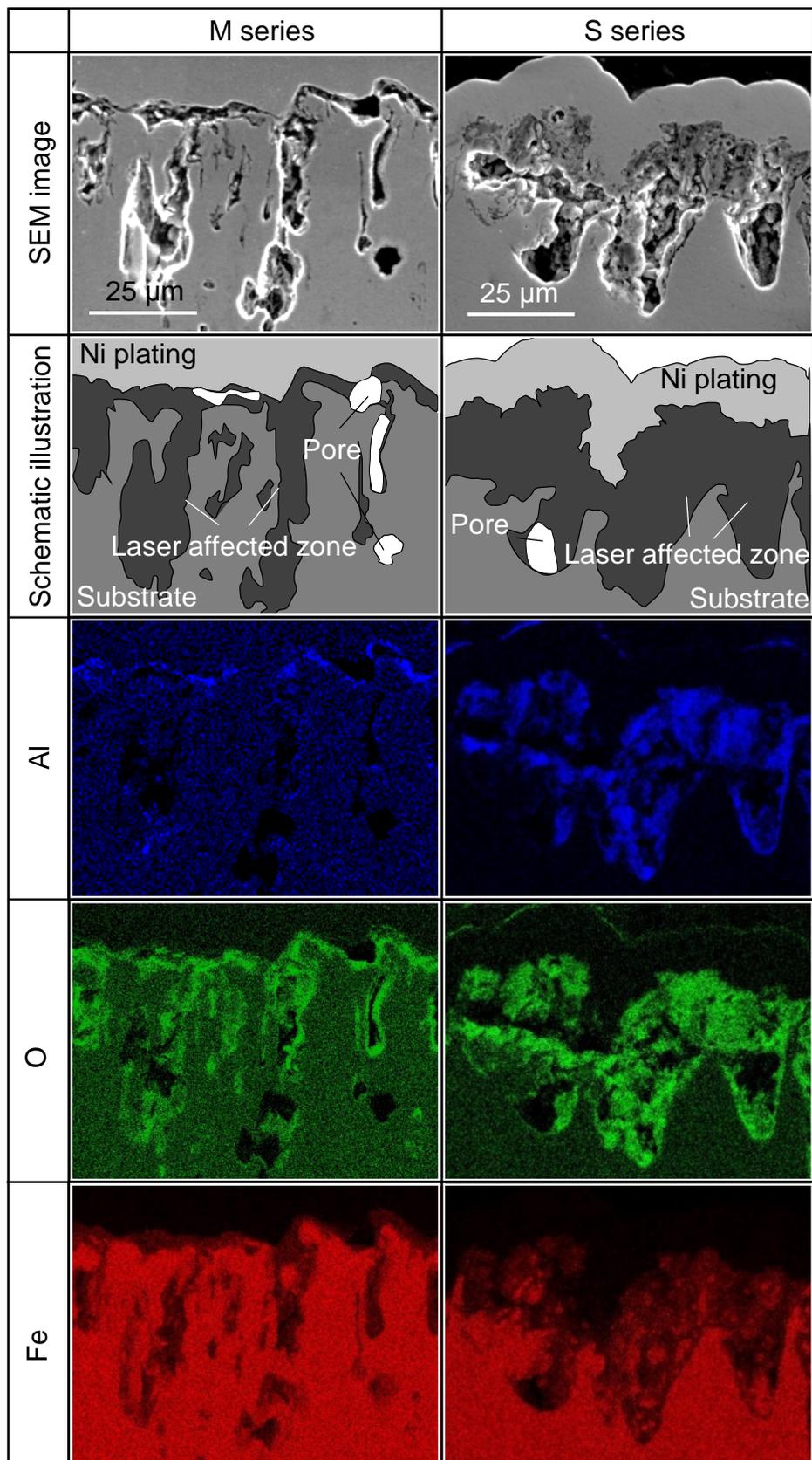


Fig. 6-4 SEM images and EDX maps of cross-sections of M series and S series.

この理由は以下のように考えることができる。本研究では、レーザーは 10  $\mu\text{m}$  ピッチで走査しながら照射している。試験片表面におけるレーザーのスポット径は約 20  $\mu\text{m}$  であるので、この場合には凹凸が形成されている状態の表面に対して、繰り返しレーザーは照射されることになる。図 6-5 は、レーザー照射される表面の凹凸と溶液の状態を模式的に表したものである。同図(a)に示した浸漬方式の場合には、凹凸の内部まで溶液が浸入した状態でレーザーが照射されるのに対して、同図(b)に示したミスト方式の場合には表層のみに溶液が存在する状態でレーザーが照射されることを示している。このことが、前述したように M シリーズの Al 元素が表層部に集中した要因と考えられる。

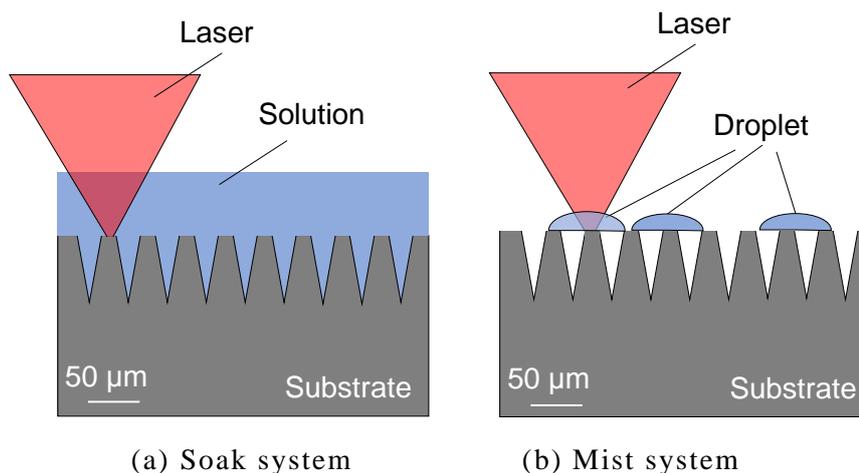


Fig. 6-5 Schematic illustrations of laser irradiation of soaking and mist supplying system.

また図 6-4 より、S シリーズと比較して M シリーズでは、レーザー影響部の深さに大きなばらつきが認められる。これは、ミスト方式の場合には、レーザー光が液滴を透過する場合としない場合があることが原因と考えられる。図 6-6 に示すとおり、レーザーが液滴の中を透過する際に屈折し、焦点位置が液滴の大きさに依存して変化する可能性がある。本研究で用いたレーザーは、焦点位置では高いエネルギー密度となるが、その近傍では急激に低下するため、この影響は顕著となる。このため、液滴を透過しない箇所では、レーザー

焦点が試験片表面と一致して入熱量が多くなり、液滴を透過する領域とはレーザー影響部の深さに差異が生じたと考えられる。

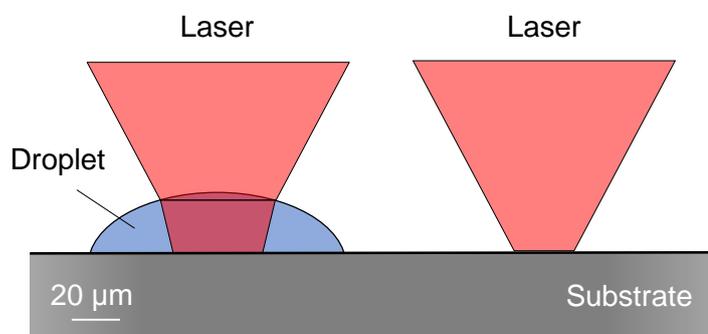


Fig. 6-6 Schematic illustration of laser irradiation through droplet of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solution

さらに図 6-4 に示した SEM 観察結果および模式図で示すように、S および M シリーズに形成されたレーザー影響部には、多数の空孔が認められる。これは、照射されたレーザーのエネルギー密度が高く、試験片の熔融、蒸発および凝固が過大となったためと考えられる。

この空孔は、改質面の耐摩耗性の低下を招く可能性がある。そこでこの点を解決するために、照射するレーザーのエネルギー密度を下げてレーザー照射処理を行い、空孔の無い改質層の形成を試みた。具体的には、デフォーカス量を  $0.25\ \text{mm}$  に調整してレーザー照射を施した試験片を準備し（以下、MD および SD シリーズと呼ぶ）、これまでと同様な方法で SEM および EDX を用いて改質層の様相を調べた。図 6-7 にその結果を示す。同図より、溶液の供給方式とは無関係に、表面近傍のレーザー影響部には、Al および O 元素を含む空孔のほとんど認められない均質な層が形成されていることがわかる。また表面の凹凸も、図 6-4 に示した M および S シリーズと比較して小さい。改質層の厚さに注目すると、MD シリーズの厚さは  $3\ \mu\text{m}$  程度であり、SD シリーズとは異なる。これは、溶液をミスト状にして供給した場合には基材が冷却され、溶液由来の成分の拡散が起こりにくくなったためと考えられる。

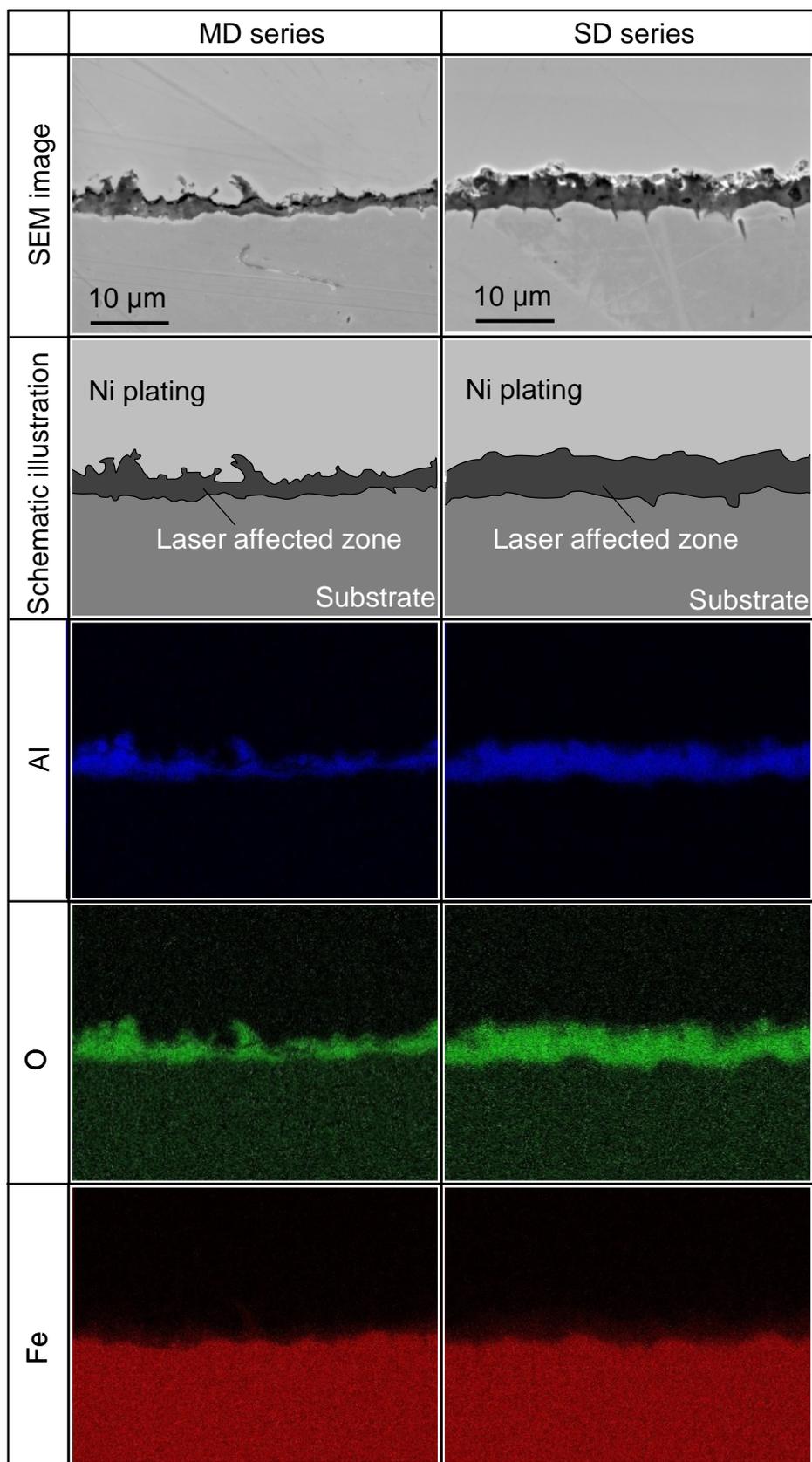


Fig. 6-7 SEM images and EDX maps of cross-sections of M series and S series.

## 6. 3. 2 ミスト供給方式により形成された改質層を

## 構成する化合物の同定

各シリーズに形成された改質層を構成する化合物を同定するために、XRDによる被処理面の分析を行った。図 6-8 に、得られた X 線回折パターンを示す。なお同図は、SUS316L 由来の回折ピークが検出される箇所とは異なる  $25\sim 40^\circ$  までを示したものである。浸漬方式により処理を施した S および SD シリーズの場合には、第 2 章で示した分析結果と同様にスピネル構造を有する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  (図中○印) 由来のピークが検出されていることがわかる。また、デフォーカス量を  $0.25\text{ mm}$  とした MD シリーズでも、これらとほぼ同じ角度において回折ピークが得られており、S および SD シリーズと同様に  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  が形成されているものと考えられる。2.5.5 項で、浸漬方式における  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成される改質層が形成されるメカニズムについて考察しており、レーザー照射から改質層が形成されるまでの時間は  $400\ \mu\text{s}$  程度であると述べた。ミスト供給方式では、溶液が断続的に供給されているが、水滴となった溶液が試験片上を流れる時間と比べて、改質層は十分に短い時間で形成されるため、同じ形成メカニズムが作用していると考えられる。

一方、M シリーズの場合にはスピネル構造を有するが、Al 元素を含まない  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の存在を示すピーク (同図◆印) が確認される。しかしながら、そのピークの形状は非対称であり、高角度側に存在する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  のピークの方に広がっていることがわかる。したがって、M シリーズに形成された改質層は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と、他のシリーズにも認められた  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の両方で構成されているものと考えられる。図 6-4 に示した M シリーズの縦断面の EDX による元素分析結果より、Al 元素を含む領域は改質層の極表層部のみで、多くは Fe および O 元素のみで構成されていることが明らかとなっている。図 6-5 で示したように、極表層部では溶液が存在する状態でレーザー照射が施される可能性が高いため、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  が形成され、溝内部には溶液が存在しないため、そこにレーザーが照射されると  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が形成されるものと考えられる。

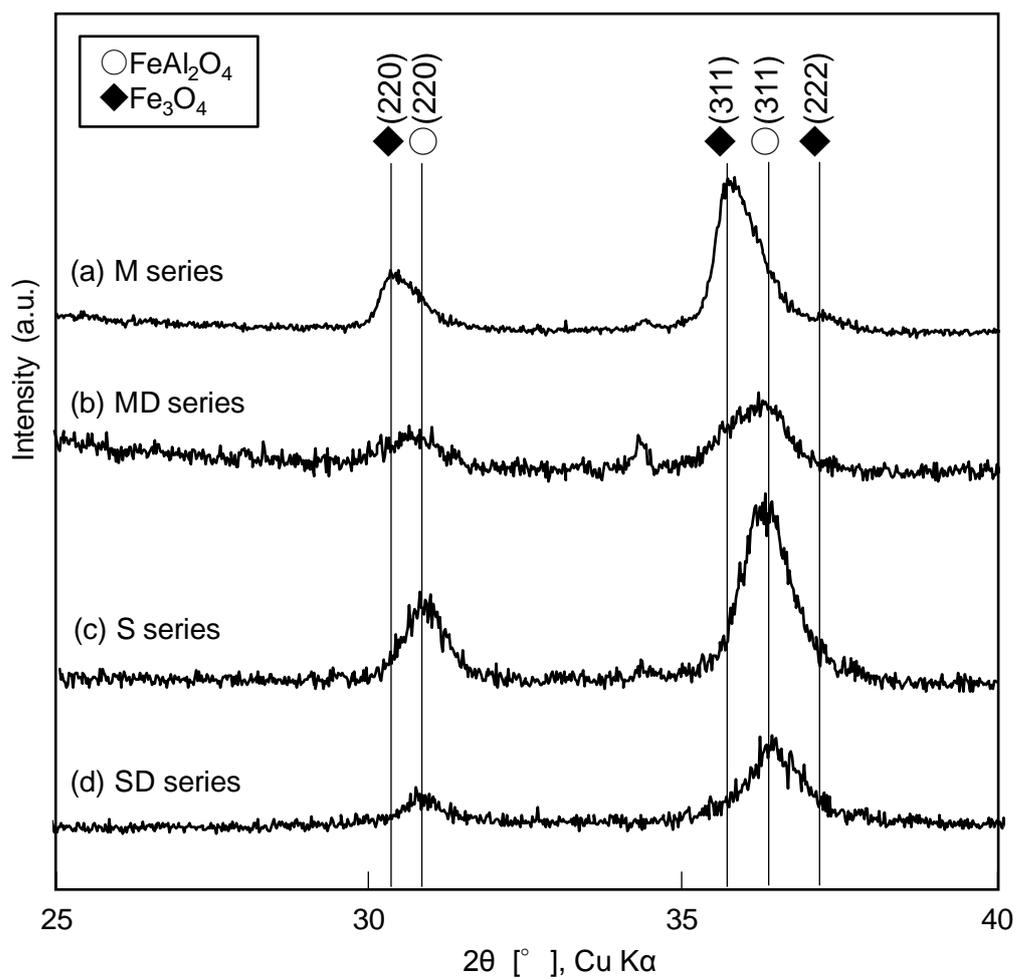


Fig.6-8 X-ray diffraction patterns of M, MD, S and SD series.

### 6. 3. 3 ミスト供給方式により形成された改質層の摩擦摩耗特性評価

形成された改質面の耐摩耗性について検討を加えるため、比較的凹凸が小さく、均質の改質層を有する MD および SD シリーズを対象として、往復摺動式の摩擦摩耗試験を行った。図 6-9 に、試験後の摩耗痕を SEM により観察した結果および EDX により分析した結果を示す。なお同図には、比較のために、レーザー照射を施していない未処理材の摩耗痕の SEM 観察結果も示している。

これらの図より、SD および MD シリーズの試験片表面に形成された摩耗痕の幅は、未処理材のそれよりも狭いことがわかる。これは、両シリーズの表面に高硬さの  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  層が形成されているためと考えられる。このことについて検証するため、それぞれの試験片表層の断面に対し、ナノインデンテーション法（先端角  $115^\circ$  バーコピッチ型圧子、試験荷重  $1\text{mN}$ ）により、押し込み硬さを求めた。その結果を図 6-10 に示す。同図より、未処理材と比較して、MD および SD シリーズに形成された改質層は高硬度であることがわかる。

また、図 6-9 に示す SD シリーズと MD シリーズの摩耗痕を比較すると、その幅は前者の方が狭いこと、また摩耗痕には Al 元素が存在していることがわかる。すなわち、MD シリーズの場合には、摩擦過程で改質層が完全に除去され、基材が露出したものと考えられる。この点を解決するためには、より厚い改質層の創製が必要と考えられる。今後は、液滴の寸法を制御するなど、処理条件の詳細な検討が必要と考えている。

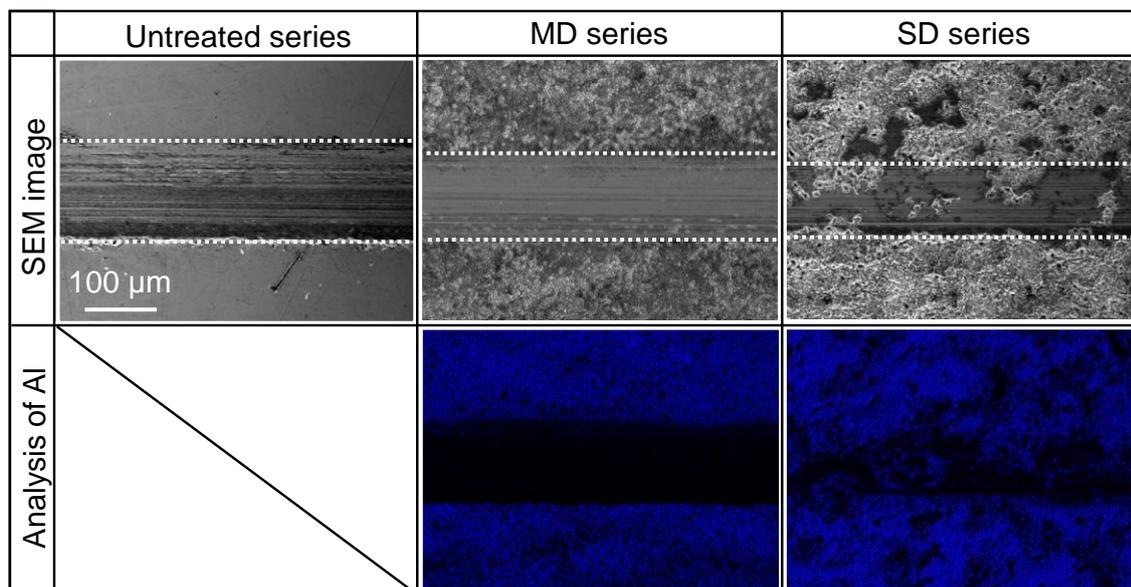


Fig. 6-9 SEM images and EDX maps of the wear tracks of untreated, MD and SD series.

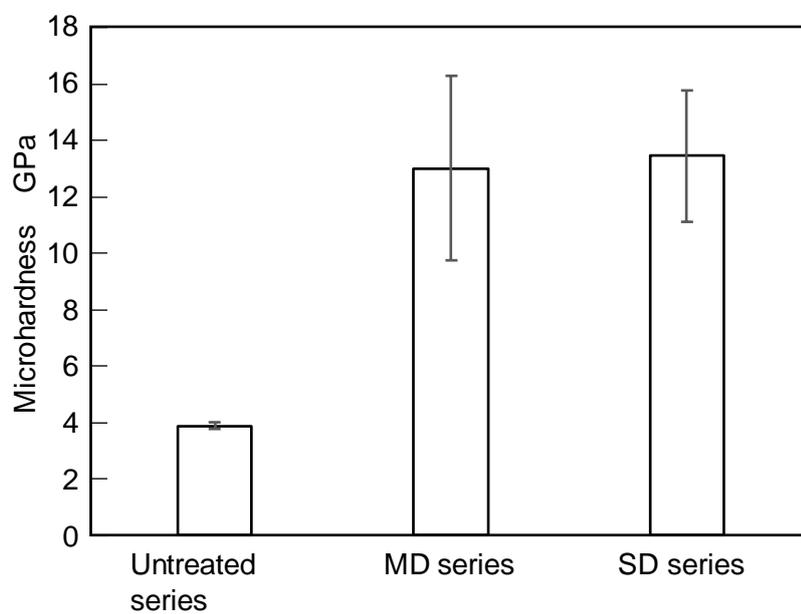


Fig. 6-10 Results of microhardness tests of untreated, MD and SD series.

#### 6. 4 結 言

本章では、レーザー誘起湿式改質法の適用範囲の拡大を目的として、溶液をミスト状にして供給することが可能なシステムを構築し、それによる表面改質効果について検討を加えた。具体的には、オーステナイト系ステンレス鋼試験片に対して、ミスト状の硝酸アルミニウム水溶液を供給しながらレーザー照射を施した試験片と、同じ溶液に浸漬させた状態でレーザー照射を施した試験片の表面を比較することで、溶液の供給方式の違いが改質層形成に及ぼす影響について検討および考察を加えた。オーステナイト系ステンレス鋼試験片に対して、硝酸アルミニウム水溶液をミスト状にして噴霧しながらレーザー照射を行った表面には、同じ溶液に浸漬させた場合と同様にアルミニウムおよび酸素元素が拡散した改質層が形成されることが明らかとなった。具体的には、スピネル構造を有する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成されている層となる。被処理面でレーザーが合焦する条件で処理を施した場合には、被処理領域には多数の空孔が形成される。これはレーザーのエネルギー密度が高く、試験片表面の熔融、蒸発および凝固が過度に生じたためであると考えられる。この空孔は、デフォーカスを  $0.25 \text{ mm}$  とし、レーザーのエネルギー密度を低減させて処理することにより消失することが明らかとなった。レーザー誘起湿式改質により形成された高い硬さを有する  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成される改質面は、未処理材の表面と比較して耐摩耗性に優れることが明らかとなった。なお、ミスト方式により形成された表面改質層の耐摩耗性は、従来の浸漬方式により形成された表面層の耐摩耗性よりも劣る。これは前者の処理により形成された改質層が比較的薄いことが原因である。

## 第7章 結 論

### 7. 1 研究の総括

本研究では、局所領域の選択的な処理と最小限の厚さの改質層形成を目的として、レーザー誘起湿式改質法の提案および処理システムの構築を行い、さらにそれを用いた金属材料の表面改質効果について検討した。この改質処理は、基材を溶液中に浸漬させた状態でレーザー照射を施すことにより、局所加熱を誘起し、溶液に含有される成分を試験片表層部へ拡散させるものである。以下に、本研究により得られた知見をまとめる。

- 1) 本研究ではまず、新しい表面改質プロセスとして、レーザー誘起湿式改質法を提案し、処理システムの構築を行った。このシステムは、試験片を溶液に浸漬させるための溶液浴を具備し、レーザー照射による溶液の蒸発により、液面の高さが変化しないよう、送液ポンプを用いて液面の高さを常に一定に保つことができる。また、システム全体を NC プログラムにより制御可能な三軸駆動の工作機械に取り付けることにより、任意の走査経路および速度でレーザー照射を施すことが可能である。つぎに構築したシステムを用いて硝酸アルミニウム水溶液に浸漬させたオーステナイト系ステンレス鋼に対して、レーザー誘起湿式改質処理を施し、それによって形成される改質層について検討した。その結果、レーザー照射後には、溶液由来のアルミニウムおよび酸素元素が試験片表面に局在し、改質層が形成されることを示した。また、この改質層は、XRD による分析および硬さ試験を行った結果、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成され、高い硬さを有することが明らかとなった。さらに改質層の形成メカニズムについて検討を行った。レーザーが試験片に照射されると、レーザー照射領域には、プラズマが発生するとともに、熔融池が形成される。プラズマが発生した領域は高温高圧となり、その環境下で、溶液の成分と基材が蒸発・熔融して形成された粒子が反応し、スピネル構造を有する化合物で構成される粒子

が生成されると考えられる。その後、プラズマの収束とともに、生成した粒子が熔融池に取り込まれるように移動し、この熔融池が冷却および凝固することで試験片表面に溶液由来の成分を含有した改質層が形成されると考えられる。

- 2) レーザ照射条件が改質層の形成に及ぼす影響について検討した結果、レーザ出力を上昇させ、走査速度を低下させるなど、試験片の単位面積あたりに入力されるレーザのエネルギー量を増加させることで、より厚い改質層が形成されることを示した。また、レーザのデフォーカスを行うことで、形成される改質層の厚さが減少し、被処理面の表面粗さも低減することが明らかとなった。また、摩擦摩耗試験の結果、デフォーカス量を1および2 mmとしてレーザ照射を施した試験片は、デフォーカス量を0 mmとしてレーザ照射を施した試験片や純水中でレーザ照射を施した試験片と比較して、形成された摩耗痕の幅が狭く、耐摩耗性が向上していることを示唆している。
- 3) レーザ誘起湿式改質処理に用いる溶液の成分を変更し、形成される改質層の特性に及ぼす影響について検討した。厚い改質層が形成されるのは、硝酸アルミニウム水溶液を用いて処理を施した場合であることが明らかとなった。また、溶液のpHもわずかながら影響を及ぼし、pHが小さい場合に改質層中に含まれる溶液由来の成分の割合が増加することが明らかとなった。
- 4) インプラントや医療機器などに用いられる純チタン材への生体活性の付与を目的として、硝酸カルシウム水溶液に浸漬させた純チタン材に対してレーザ照射を施し、カルシウム元素を含有した改質層の形成を試みた。その結果、試験片表面にカルシウムおよび酸素元素を含有した改質層が形成されることを示した。また、改質処理後の試験片に対し、SBF浸漬試験を実施した結果、ハイドロキシアパタイトの析出が認められ、純チタン材に対して、改質層を形成させることで生体活性が向上する可能性を示した。

- 5) レーザ誘起湿式改質法を複雑な形状や大型部材へ適用するため、浸漬方式による溶液供給ではなく、溶液をミスト状にして噴射するミスト供給方式を提案し、その処理システムを構築した。さらにオーステナイト系ステンレス鋼に対し、ミスト状にした硝酸アルミニウム水溶液を供給しながらレーザ照射を施すことで、その効果について検討を加えた。ミスト供給方式により形成された改質層は浸漬方式のそれと同じ  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  で構成され、同等の改質層が形成されることを示した。また、ミスト供給方式を用いて形成された改質層は、浸漬方式のそれと比較して厚さが薄いことを示した。これは、ミスト供給方式により、試験片表面が効率よく冷却されたことが原因であると考えられる。さらに摩擦摩耗試験の結果、ミスト供給方式を用いて形成された改質層は未処理材と比較して摩耗量の減少が見られ、耐摩耗性にも優位性があることを示した。

このように、本研究で提案したレーザ誘起湿式改質法は、従来の表面改質法と比較して熱影響を抑制しながら局所領域のみを対象として改質処理を施すことが可能になることを明らかにした。

### 7. 2 今後の課題

本研究で提案したレーザ誘起湿式改質法は、溶液中で処理を施す手法であり、様々な物理現象が重なりあうことで改質層が形成される。2章においてそのメカニズムについて考察を行ったが、さらに詳細な検討が必要である。改質層形成には、レーザ照射により形成される熔融池の挙動が重要となると考えられる。P.Yuan ら<sup>206)</sup>は有限体積法を用いて、レーザ照射により形成される熔融池内の流れについて解析し、その結果、照射するレーザの出力の増加とともに熔融池の体積が増加することや、熔融池内の温度の不均一により対流が発生し、複雑な流れの場が存在していることを明らかにしている。こ

のことは、熔融池の拡がりや気泡中に発生した粒子の取り込みなどに影響を与えることが考えられる。熔融池や生成される粒子の挙動など、レーザ照射領域近傍の現象は、レーザ照射実験により解明することは困難であるため、数値解析シミュレーションを用いることは非常に有用であると考えられ、今後取り組む必要がある。

本研究で構築したレーザ誘起湿式改質処理システムは、マシニングセンタなどの工作機械内や卓上処理システムでの運用が可能であるため、ハイブリッド処理として新しい生産プロセスの確立にも応用できる可能性がある。特にミスト供給方式を採用することで、被処理材の形状の制限を受けることなく改質処理を施すことが可能となり、微小なインプラントや歯車など、様々なアプリケーションへの適用が期待できる。

本論文で取り扱ったオーステナイト系ステンレス鋼や純チタン材は生体材料として医療機器に用いられており、耐摩耗性の向上や生体活性の付与などの高機能化はライフイノベーション推進の観点からも重要であると言える。今後の展開としては、溶液の成分やレーザ照射条件をさらに詳細に検討することで、異なる機能を有する改質層の形成も期待できる。また、コバルトクロム合金やニッケルチタン合金など、生体材料として使用されている他の材料に対しての処理の検討や、歯科用インプラントのスクリュー部や微小歯車の歯面などの複雑形状に対しては、CAD/CAM システムと組み合わせた処理プロセスの構築が必要である。特に歯車の歯面への処理では、歯面に対し、レーザの照射軸を垂直に保ちながらレーザ照射を施すことは困難である。レーザを斜軸に照射すると、スポットの形状が楕円になるだけでなく、レーザの反射率も異なる。このため、CAD/CAM システムと連動してレーザ走査経路を算出する場合には、レーザ照射軸の角度依存性についても考慮する必要がある。

また、本手法は、レーザを用いて金属表面に異なる金属元素を含む物質を構築するという点で、金属粉末床積層法や指向性エネルギー堆積法などの金属造形法と類似であると言える。これらの手法では、金属粉末にレーザを照

## 第7章 結 論

射し、粉末の成分を主成分とした物質を積層する手法である。この際、用いる粉末の種類によっては、残留応力を抑制するため、予備加熱を行う場合がある<sup>207)</sup>。本手法においても、予備加熱を行うことで、異なる特性を有する改質層が形成される可能性がある。また、粉末を積層する際に、溶液をミストとして供給することで、異なる物質の積層が可能であると考えられる。このように、レーザ誘起湿式改質法と金属積層法と組み合わせることで更なる発展が期待される。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始、親身にご指導・ご鞭撻を賜りました慶應義塾大学理工学部 小茂鳥 潤 教授に深く感謝の意を表します。また、小茂鳥教授には、研究に対する向き合い方や研究者としての心構えなどをご指導いただき、研究者として必要な資質および素養を学ばせていただきました。心より御礼申し上げます。

本塾理工学部 青山 英樹 教授、志澤 一之 教授、大宮 正毅 教授、国立研究開発法人理化学研究所 片平 和俊 専任研究員には、本論文の執筆にあたり大変貴重なご指導、ご鞭撻を戴きました。深く感謝の意を表します。

特に片平研究員には、本研究の立ち上げから懇切丁寧にご指導をいただきました。深く感謝いたします。

本論文をまとめることができましたのは、栃木県ならびに栃木県産業技術センターのご支援のおかげです。栃木県産業技術センター 平出 孝夫 所長、森 和夫 元所長、花田 康行 元所長、伊藤 日出男 前所長を始めとした歴代の所長ならびに職員の皆様に感謝いたします。

特に機械電子技術部の皆様には、深いご理解を賜り、暖かく見守っていただきました。稲澤 勝史 技師、中野 佑一 技師、荒井 辰也 技師には、日ごろから学位取得に向けて応援していただきました。心から感謝いたします。

また、栃木県産業技術センター 松本 泰治 特別研究員には、材料分析に関して、研究遂行上、非常に貴重なご助言・ご支援を賜りました。心から御礼申し上げます。

栃木県産業技術センター 大和 弘之 主任研究員、山ノ井 翼 主任研究員、五月女 英平 主任には、公私に渡り、ご支援を賜りました。誠にありがとうございます。ごぞいます。

## 謝 辞

栃木県 工業振興課 田村 昌一氏には、研究遂行において数々の助言をいただただけでなく、学位の取得意義について学ばせていただきました。心から御礼申し上げます。

国立研究開発法人理化学研究所 大森 整 主任研究員には、私が研究を始めた初期から、暖かくご指導をいただき、研究に対して真摯に向き合う姿勢と心構えを学ばせていただきました。ここに感謝の意を表します。

また、理化学研究所 上原 嘉宏氏、春日 博氏、加藤 照子氏、金 允智氏には、筆者が理研の研修生として派遣されていた際より、親身にご指導をいただき、実験への取り組み方など、研究者として必要なスキルについて学ばせていただきました。深く御礼申し上げます。

茨城大学工学部 伊藤 伸英 教授、東北大学工学部 水谷 正義 准教授には、研究開始当初より、折に触れて叱咤激励を賜りました。また、研究の進展などについても、日ごろより大変なお気遣いをいただきました。心より感謝申し上げます。

東京電機大学工学部 松村 隆 教授には、筆者が就職した直後より、栃木県産業技術センター客員高度技術者として、研究に対する姿勢や取り組み方についてご指導いただき、学位取得への道を示していただきました。誠にありがとうございました。

株式会社スズキプレシオン 鈴木 庸介 代表取締役会長、花輪 潤 専務執行役員、アルファードダイヤモンド工業株式会社 菊池 雅之氏、株式会社ツール工房 瀬川 軍市 代表取締役会長、本橋 秀亮 代表取締役社長、金子メディックス(株) 坂下 武芳 代表取締役には、産業界からのニーズを寄せていただき、学術研究の成果を産業界に還元する意義、さらにその難しさについ

## 謝 辞

て、ご教示いただき、研究のモチベーションを与えていただきました。感謝申し上げます。

本塾理工学部 後期博士課程 武末 翔吾君には、公私に渡り、大変お世話になりました。日々の研究に関する議論では、大いに刺激を受け、有意義な時間を過ごさせていただきました。深く感謝いたします。

本論文に記載した内容は、良峰 皓氏（現 東京大学大学院）、大川 弘暉氏（現 三菱ケミカル株式会社）と共同で行った研究に基づくものです。彼らとの議論では、新しい発想に辿り着くことができ、本研究の遂行において欠かすことができないものでした。ここに深く感謝の意を表します。

本塾大学院 前期博士課程の御船 延史君、渡邊 一敬君、井田 雄太君、谷田 雄亮君、古瀬 亜斗睦君、本塾 学部 4 年生の佐藤 魁君、富田 翼君、林 華天君、林 龍也君には、研究室において右も左も分からない筆者に暖かく接していただきました。深く感謝いたします。

研究室の卒業生である岩前 翔太氏、太田 俊平氏、岩永 健太郎氏、齋藤 周也氏、田中 一光氏には、在学中、研究室の輪講や合同発表会、合宿などの研究室の行事において、筆者と積極的に関わっていただき、充実した時間を過ごすことができました。深く感謝申し上げます。

大学生活において、研究遂行のみならず、様々な面からのご支援をいただきました綱島 弘子氏、大塚 理恵氏に厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、筆者の研究活動について深い理解と愛情を注いでくれた妻 安代、幼いながらも応援してくれた長女 志穂（4 歳）、次女 香澄（1 歳 11 ヶ月）、支援してくれた父および義両親に心より感謝いたします。

2017 年 7 月 矢上台にて

江面篤志

## 参考文献

- 1) 中小企業庁, 中小企業白書 2017, (2017).
- 2) 北嶋守, 医療機器クラスターを軸にした中小企業の新事業展開 -優位になる能力と必要になる能力-, 機械経済研究, No.46(2015), 57-72.
- 3) 阿部諭, 東喜万, 峠山裕彦, 不破勲, 吉田徳雄, 金属光造形複合加工法の開発 - 金属光造形法と切削仕上げのオンマシン複合化 -, 精密工学会誌, 73, 8(2007), 912-916.
- 4) 古本達明, 楠大樹, 網野亨, 細川晃, 田中隆太郎, 上田隆司, 砥粒を用いた金型内部冷却水管の仕上げ加工. 砥粒加工学会誌, 56. 10(2012), 697-702.
- 5) J.M. Flynn, A. Shokrani, S.T. Newman and V. Dhokia, Hybrid additive and subtractive machine tools - Research and industrial developments, International Journal of Machine Tools and Manufacture, 101(2016), 79-101.
- 6) A. Schnaas and H.J. Grabke, High-temperature corrosion and creep of Ni-Cr-Fe alloys in carburizing and oxidizing environments, Oxidation of Metals, 12. 5(1978), 387-404.
- 7) P. Kula, R. Pietrasik, and K. Dybowski, Vacuum carburizing - process optimization, Journal of Materials Processing Technology, 164, (2005), 876-881.
- 8) V. Angelini, I. Boromei, C. Martini, C.J. Scheuer, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto and L. Ceschini, Dry sliding behavior (block-on-ring tests) of AISI 420 martensitic stainless steel, surface hardened by low temperature plasma-assisted carburizing, Tribology International 103 (2016), 555-565.
- 9) E. Menthe and K.T. Rie, Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, Surface and Coatings Technology, 116(1999), 199-204.
- 10) A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov and A. Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. Surface and Coatings Technology 200, 7(2005), 2192-2207.
- 11) J.C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J.P. Riviere and M. Drouet, Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel, Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. Surface and Coatings Technology 204, 12(2010), 1947-1951.
- 12) F. Siyahjani, E. Atar, and H. Cimenoglu, Structural Changes on the Surface of Alloy Ti6Al7Nb Under Gas Nitriding, Metal Science and Heat Treatment, 58, 3-4 (2016), 170-174.

- 13) N.R. Tao, M.L. Sui, J. Lu and K. Lua, Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. *Nanostructured Materials* 11.4(1999), 433-440.
- 14) M.A.S. Torres and H. J. C. Voorwald, An evaluation of shot peening, residual stress and stress relaxation on the fatigue life of AISI 4340 steel, *International Journal of Fatigue* 24.8(2002), 877-886.
- 15) S. Kikuchi and J. Komotori, Effect of fine particle peening treatment prior to nitriding on fatigue properties of AISI 4135 steel, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* 2.11(2008), 1444-1450.
- 16) J. Bico, U. Thiele and D. Quéré, Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects* 206.1(2002), 41-46.
- 17) J.I. Rosales-Leal, M.A. Rodríguez-Valverde, G. Mazzaglia, P.J. Ramón-Torregrosab, L. Díaz-Rodríguezc, O. García-Martínezc, M. Vallecillo-Capillaa, C. Ruizc and M.A. Cabrerizo-Vílchez, Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 365, 1(2010), 222-229.
- 18) K.J. Kubiak, M.C.T. Wilson, T.G. Mathia and P. Carval, Wettability versus roughness of engineering surfaces, *Wear* 271, 3(2011), 523-528.
- 19) Q. Ligu, P. Lin, Y. Zhang, G. Dong, Q. Zeng and Qin, Influence of surface wettability on the tribological properties of laser textured Co–Cr–Mo alloy in aqueous bovine serum albumin solution, *Applied Surface Science*, 268(2013), 79-86.
- 20) 水谷 正義, 湯田 彩香, 小茂鳥 潤, 嶋田 慶太, 厨川 常元, ナノ秒パルスレーザを照射した金属表面の濡れ性に関する研究, 砥粒加工学会誌, 60.1(2016), 35-39.
- 21) L.M. Vilhena, M. Sedlaček, B. Podgornik, J. Vižintin, A. Babnik and J. Možin, Surface texturing by pulsed Nd, YAG laser, *Tribology International* 42.10(2009), 1496-1504.
- 22) V. Franzen, J. Witulski, A. Brosius, M. Trompeter, and A.E. Tekkaya, Textured surfaces for deep drawing tools by rolling. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 50.11 (2010), 969-976.
- 23) W Tang, Y Zhou, H Zhu and H Yang, The effect of surface texturing on reducing the friction and wear of steel under lubricated sliding contact, *Applied surface science*, 273(2013), 199-204.
- 24) 佐々木信也, しゅう動面アーキテクチャとマルチスケール・テクスチャリング, トライボロジスト, 60.4(2015), 241-248.
- 25) 鈴木正彦, 毛利尚武, 齋藤長男, 放電加工による金属表面の改質, 精密工学会誌 53, 2(1987), 243-249.

参考文献

- 26) N. Mohri, N. Saito, Y. Tsunekawa and N. Kinoshita, Metal surface modification by electrical discharge machining with composite electrode, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 42, 1(1993), 219-222.
- 27) 毛利尚武, 齋藤長男, 恒川好樹, 靱山英教, 宮川昭彦, 放電加工による表面処理 - 複合構造体電極法 -, *精密工学会誌*, 59, 4(1993), 625-630.
- 28) J.P. Kruth, L. Stevens, L. Froyen and B. Lauwers, Study of the white layer of a surface machined by die-sinking electro-discharge machining, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 44, 1(1995), 169-172.
- 29) Z.L. Wang, Y. Fang, P.N. Wu, W.S. Zhao and K. Cheng, Surface modification process by electrical discharge machining with a Ti powder green compact electrode, *Journal of Materials Processing Technology*, 129, 1(2002), 139-142.
- 30) T. Moro, N. Mohri, H. Otsubo, A. Goto and N. Saito, Study on the surface modification system with electrical discharge machine in the practical usage, *Journal of Materials Processing Technology*, 149, 1(2004), 65-70.
- 31) H.G. Lee, J. Simao, D.K. Aspinwall, R.C. Dewes and W. Voice, Electrical discharge surface alloying, *Journal of Materials Processing Technology*, 149, 1(2004), 334-340.
- 32) M. Kunieda, B. Lauwers, K.P. Rajurkar and B.M. Schumacher, Advancing EDM through fundamental insight into the process, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 54, 2(2005), 64-87.
- 33) P. Bleys, J.P. Kruth, B. Lauwers and B. Schacht, Surface and sub - surface quality of steel after EDM, *Advanced Engineering Materials*, 8, 1-2(2006), 15-25.
- 34) K. Matsukawa, K. Satoh, A. Goto, N. Saito and N. Mohri, Wear properties of surface modified hard layers using electrical discharge machine, *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*, 2,4(2008), 629-639.
- 35) S. Kumar, R. Singh, T.P. Singh and B.L. Sethi, Surface modification by electrical discharge machining, a review, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 8(2009), 3675-3687.
- 36) P.K. Patowari, P. Saha and P.K. Mishra, Taguchi analysis of surface modification technique using W-Cu powder metallurgy sintered tools in EDM and characterization of the deposited layer, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 54, 5 (2011), 593-604.
- 37) 鷺見信行, 後藤昭弘, 寺本浩行, 安永裕介, 中野善和, 放電表面処理による TiC 皮膜の改良に関する研究 - Si を含有した改良 TiC 皮膜の組織解析および特性評価 -, *電気加工学会誌*, 46, 113(2012), 133-140.
- 38) 鷺見信行, 寺本浩行, 中野善和, 後藤昭弘, 放電表面処理による W 皮膜に関する研究, *精密工学会誌*, 80, 1(2014), 107-111.

- 39) P. Peças and E. Henriques, Effect of the powder concentration and dielectric flow in the surface morphology in electrical discharge machining with powder-mixed dielectric (PMD-EDM), *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 37, 11(2008), 1120-1132.
- 40) S. Kumar and U. Batra, Surface modification of die steel materials by EDM method using tungsten powder-mixed dielectric, *Journal of Manufacturing Processes*, 14, 1(2012), 35-40.
- 41) P. Janmanee and A. Muttamara, Surface modification of tungsten carbide by electrical discharge coating (EDC) using a titanium powder suspension, *Applied Surface Science*, 258, 19(2012), 7255-7265.
- 42) S. Assarzadeh and M. Ghoreishi, A dual response surface-desirability approach to process modeling and optimization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder-mixed electrical discharge machining (PMEDM) parameters, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, (2013), 1-19.
- 43) S.L. Chen, M.H. Lin, G.X. Huang and C.C. Wang, Research of the recast layer on implant surface modified by micro-current electrical discharge machining using deionized water mixed with titanium powder as dielectric solvent, *Applied Surface Science*, 311(2014), 47-53.
- 44) I. Arun, M. Duraiselvam, V. Senthilkumar, R. Narayanasamy and V. Anandkrishnan, Synthesis of electric discharge alloyed nickel-tungsten coating on tool steel and its tribological studies, *Materials and Design*, 63(2014), 257-262.
- 45) H. Ohmori and T. Nakagawa, Analysis of mirror surface generation of hard and brittle materials by ELID (electronic in-process dressing) grinding with superfine grain metallic bond wheels, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 44, 1(1995), 287-290.
- 46) H. Ohmori, K. Katahira, J. Nagata, M. Mizutani and J. Komotori, Improvement of corrosion resistance in metallic biomaterials using a new electrical grinding technique, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 51, 1(2002), 491-494.
- 47) M. Mizutani, J. Komotori, J. Nagata, K. Katahira and H. Ohmori, Surface finishing for biomaterials, application of the ELID grinding method, *International Journal of Modern Physics, B*, 17, 8 and 9(2003), 1395-1400.
- 48) K. Katahira, H. Ohmori, Y. Uehara and M. Azuma, ELID grinding characteristics and surface modifying effects of aluminum nitride (AlN) ceramics, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 45, 7(2005), 891-896.
- 49) 片平和俊, 赤羽陽平, 水谷正義, 小茂鳥潤, 大森整, 表面改質加工を施した成形金型材料の濡れ性評価, 砥粒加工学会誌, 54, 6(2010), 373-377.

- 50) M. Mizutani, N. Hisamori, T. Mizuno, A. Ezura, I. Ohuchi, H. Ohmori, K. Fujiwara, K. Doi and K. Kuramoto, Corrosion Wear Characteristics of ELID-Ground Co-Cr Alloy with Applying Abrasion by Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), *Advanced Materials Research*, 325, (2011), 201-207
- 51) 水谷正義, 久森紀之, 水野隆文, 江面篤志, 大内郁夫, 大森整, 藤原邦彦, 土居憲司, 藏本孝一, ELID 研削を施した Co-Cr 合金の超高分子量ポリエチレンによる摩擦環境下における腐食特性評価, *砥粒加工学会誌*, 56, 3(2012), 184-189.
- 52) 大森整, 春日博, 上原嘉宏, 加藤照子, 水谷正義, 伊藤伸英, 江面篤志, 国村伸祐, 亀山雄高, ELID 法による鏡面研削効果と特性 -材料, 砥石による表面性状と粗さ-, *精密工学会誌*, 79, 4(2013), 278-286.
- 53) 久森紀之, 松川達哉, 水谷正義, 大森整, 西村直之, 綱島義貴, 藏本孝一, 江面篤志, ELID 研削を施した人工関節用 Co-Cr 合金のピンオンディスク法による腐食摩耗特性の評価, *砥粒加工学会誌*, 57, 4(2013), 235-240.
- 54) H. Ohmori, M. Mizutani, T. Kaneeda, N. Abe, Y. Okada, S. Moriyama, N. Hisamori, N. Nishimura, Y. Tsunashima, J. Tanaka, K. Kuramoto and A. Ezura, Surface generating process of artificial hip joints with hyper-hemispherical shape having higher smoothness and biocompatibility, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 62, 1(2013), 579-582.
- 55) M.H. El-Axir, A method of modeling residual stress distribution in turning for different materials, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 42, 9(2002), 1055-1063.
- 56) T. Segawa, H. Sasahara and M. Tsutsumi, Development of a new tool to generate compressive residual stress within a machined surface, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 44, 11(2004), 1215-1221.
- 57) H. Sasahara, The effect on fatigue life of residual stress and surface hardness resulting from different cutting conditions of 0.45% C steel, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 45, 2(2005), 131-136.
- 58) D.A. Axinte and Y.Y. Cao, Innovative design of a hybrid tool for turning assisted with superficial cold forming, *Journal of materials processing technology*, 204, 1(2008), 357-364.
- 59) I.S. Jawahir, E. Brinksmeier, R. M'Saoubi, D.K. Aspinwall, J.C. Outeiro, D. Meyer, D. Umbrello and A.D. Jayal, Surface integrity in material removal processes, Recent advances, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 60, 2(2011), 603-626.
- 60) G.D. Revankar, R. Shetty, S.S. Rao and V.N. Gaitonde, Analysis of surface roughness and hardness in ball burnishing of titanium alloy, *Measurement*, 58, (2014), 256-268.

- 61) J.J. Martell, C.R. Liu and J. Shi, Experimental investigation on variation of machined residual stresses by turning and grinding of hardened AISI 1053 steel, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 74, (2014), 1381-1392.
- 62) G. Liu, C. Huang, B. Zou and X. Wang, Surface integrity and fatigue performance of 17-4PH stainless steel after cutting operations, *Surface and Coatings Technology*, 307, (2016), 182-189.
- 63) J. Rech and A. Moisan, Surface integrity in finish hard turning of case-hardened steels, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 43, 5(2003), 543-550.
- 64) S. Mittal and C.R. Liu, A method of modeling residual stresses in superfinish hard turning, *Wear*, 218, 1(1998), 21-33.
- 65) W. Wang, X. Mei and G. Jiang, Control of microstructure shape and morphology in femtosecond laser ablation of imprint rollers, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 41, 5(2009), 504-512.
- 66) R.L. Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin and P. Laporte, Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy, *Applied Physics Letters*, 80, 21(2002), 3886-3888.
- 67) J. Tu, A.G. Paleocrassas, N. Reeves and N. Rajule, Experimental characterization of a micro-hole drilling process with short micro-second pulses by a CW single-mode fiber laser, *Optics and Lasers in Engineering*, 55, (2014), 275-283.
- 68) 水谷正義, 益子直人, 本多遼, 村上諒, 小茂鳥潤, 厨川常元, 純チタンへのナノ秒パルスレーザー照射による生体活性表面の創成, *砥粒加工学会誌*, 59, 1(2015), 17-22.
- 69) A. Ancona, F. Röser, K. Rademaker, J. Limpert, S. Nolte and A. Tunnermann, High speed laser drilling of metals using a high repetition rate, high average power ultrafast fiber CPA system, *Optics express*, 16,12(2008), 8958-8968.
- 70) S. Nolte, C. Momma, G. Kamlage, A. Ostendorf, C. Fallnich, F. von Alvensleben and H. Welling, Polarization effects in ultrashort-pulse laser drilling, *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 68, 5(1999), 563-567.
- 71) R.L. Harzic, D. Breitling, M. Weikert, S. Sommer, C.. Föhl, S. Valette, C. Donnet, E. Audouard, and F. Dausing. Pulse width and energy influence on laser micromachining of metals in a range of 100fs to 5ps, *Applied Surface Science*, 249, 1(2005), 322-331.
- 72) B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben and A. Tunnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied Physics A*, 63, 2(1996), 109-115.

- 73) T. Kurita, K. Komatsuzaki and M. Hattori, Advanced material processing with nano-and femto-second pulsed laser, *International journal of machine tools and manufacture*, 48, 2(2008), 220-227.
- 74) S. Katayama and Y. Kawahito, Laser direct joining of metal and plastic, *Scripta Materialia*, 59, 12(2008), 1247-1250.
- 75) C.W. Chan and G.C. Smith, Fibre laser joining of highly dissimilar materials, commercially pure Ti and PET hybrid joint for medical device applications, *Materials and Design*, 103, (2016), 278-292.
- 76) K.W. Jung, Y. Kawahito, M. Takahashi and S. Katayama, Laser direct joining of carbon fiber reinforced plastic to zinc-coated steel, *Materials and Design*, 47, (2013), 179-188.
- 77) F. Lambiase and S. Genna, Laser-assisted direct joining of AISI304 stainless steel with polycarbonate sheets, Thermal analysis, mechanical characterization, and bonds morphology, *Optics & Laser Technology*, 88, (2017), 205-214.
- 78) M. Wahba, Y. Kawahito and S. Katayama, Laser direct joining of AZ91D thixomolded Mg alloy and amorphous polyethylene terephthalate, *Journal of materials processing technology*, 211, 6(2011), 1166-1174.
- 79) R.A. Hella, Material processing with high power lasers, *Optical Engineering*, 17, 3(1978), 198-201.
- 80) E.V. Locke, High power CW CO<sub>2</sub> lasers and their applications, *Optical Engineering*, 17, 3 (1978), 192-197.
- 81) J.W. Hill, M.J. Lee and I.J. Spalding, Surface treatments by laser, *Optics and Laser Technology*, 6, 6(1974), 276-278.
- 82) B.P. Fairand, B.A. Wilcox, W.J. Gallagher and D.N. Williams, Laser shock-induced microstructural and mechanical property changes in 7075 aluminum, *Journal of Applied Physics*, 43, 9(1972), 3893-3895.
- 83) Y Dehua, Z. Xushou and X. Qunji, Fretting wear behaviour of 2Cr13 stainless steel before and after laser treatment, *Wear*, 171, 1-2(1994), 13-18.
- 84) P.D. Cruz, M. Odén and T. Ericsson, Effect of laser hardening on the fatigue strength and fracture of a B-Mn steel, *International Journal of Fatigue*, 20, 5(1998), 389-398.
- 85) I. Cerny, I. Fürbacher and V. Linhart, Influence of laser hardening and resulting microstructure on fatigue properties of carbon steels, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 7, 3(1998), 361-366.
- 86) R. A. Ganeev, Low-power laser hardening of steels, *Journal of Materials Processing Technology*, 121, 2(2002), 414-419.

- 87) D. Hömberg and S. Volkwein, Control of laser surface hardening by a reduced-order approach using proper orthogonal decomposition, *Mathematical and computer modelling*, 38, 10(2003), 1003-1028.
- 88) Y.V. Ingelgem, I. Vandendael and D.V. Broek, Influence of laser surface hardening on the corrosion resistance of martensitic stainless steel, *Electrochimica Acta*, 5, .27(2007), 7796-7801.
- 89) 長島 敏夫, 山下 啓介, 小茂鳥 潤, 清水 真佐男, レーザ照射による疲労損傷の修復, *日本機械学会論文集. A 編* 57, 542(1991), 2575-2580
- 90) S.N. Bailey, T. Wenda and C. Shin, Yung Predictive modeling and experimental results for residual stresses in laser hardening of AISI 4140 steel by a high power diode laser, *Surface and Coatings Technology*, 203, 14(2009), 2003-2012.
- 91) J. Bouquet, D.V. Camp, O. Malek and P.T. Haaf, Aiming for improved lifetime of die and mold components through an integrated laser hardening operation, combining machining and a selective heat treatment in one setup, *Procedia CIRP*, 46, (2016), 541-544.
- 92) Y.S. Tian, C.Z. Chen, S.T. Li and Q.H. Huo, Research progress on laser surface modification of titanium alloys, *Applied Surface Science*, 242, 1(2005), 177-184.
- 93) F. Siyahjani, E. Atar and H. Cimenoglu, Structural Changes on the Surface of Alloy Ti6Al7Nb Under Gas Nitriding, *Metal Science and Heat Treatment*, 58, 3-4(2016), 170-174.
- 94) K. Nishio, T Yamaguchi, H Era and M Katoh, Surface modification of titanium using laser beam, *Materials Transactions*, 45 5(2004), 1613-1619.
- 95) C. Hu, H. Xin and L.M. Watson, Analysis of the phases developed by laser nitriding Ti6Al4V alloys, *Acta Materialia*, 45, 10(1997), 4311-4322.
- 96) M. Ignatiev, E. Kovalev and I. Melekhin, Investigation of the hardening of a titanium alloy by laser nitriding, *Wear*, 166, 2(1993), 233-236.
- 97) C.W. Chan, S. Lee, G.C. Smith and C. Donaghy, Fibre laser nitriding of titanium and its alloy in open atmosphere for orthopaedic implant applications, Investigations on surface quality, microstructure and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, 309, (2017), 628-640.
- 98) M. Kulka, D. Mikolajczak, N. Makuch, P. Dziarski and A. Miklaszewski, Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron, *Surface and Coatings Technology*, 291, (2016), 292-313.
- 99) A. Chehrghani, M.J. Torkamany, M.J. Hamedi and J. Sabbaghzadeh, Numerical modeling and experimental investigation of TiC formation on titanium surface pre-

- coated by graphite under pulsed laser irradiation, *Applied Surface Science*, 258, 6(2012), 2068-2076.
- 100) C.Tassin, F. Laroudie, M. Pons and L. Lelait, Improvement of the wear resistance of 316L stainless steel by laser surface alloying, *Surface and Coatings Technology* 80, 1-2(1996), 207-210.
- 101) O.G. Devoino, M.A. Kardapolova and A.S. Chau, Raising the wear resistance of gasothermal coatings from bronze BrA7N6F by laser alloying, *Metal Science and Heat Treatment*, 54, 3-4(2012), 145-149.
- 102) T.R. Anthony and H.E. Cline, Surface rippling induced by surface - tension gradients during laser surface melting and alloying, *Journal of Applied Physics*, 48, 9(1977), 3888-3894.
- 103) K.H. Lo, F.T. Cheng, C.T. Kwok and H.C. Man, Improvement of cavitation erosion resistance of AISI 316 stainless steel by laser surface alloying using fine WC powder, *Surface and Coatings Technology*, 165, 3(2003), 258-267.
- 104) Z. Brytan, L.A. Dobrzanski and W. Pakiela, Laser surface alloying of sintered stainless steels with SiC powder, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 47, 1(2011), 42-56.
- 105) G. Thawari, G. Sundararajan and S.V. Joshi, Laser surface alloying of medium carbon steel with SiC<sub>(P)</sub>, *Thin solid films*, 423, 1(2003), 41-53.
- 106) G.J. Woldetinsay, M.R. Sankar and U.S. Uday, Laser Surface Alloying of Copper, Manganese, and Magnesium with Pure Aluminum Substrate, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 3(2016), 1172-1181.
- 107) N. Makuch, M. Kulka, P. Dziarski and D. Przystacki, Laser surface alloying of commercially pure titanium with boron and carbon, *Optics and Lasers in Engineering*, 57, (2014), 64-81.
- 108) A.A. Salim, N. Bidin and S. Islam, Low power CO<sub>2</sub> laser modified iron/nickel alloyed pure aluminum surface, Evaluation of structural and mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, 315, (2017), 24-31.
- 109) L.A.B. Mabhali, N. Sacks and S. Pityana, Three body abrasion of laser surface alloyed aluminium AA1200, *Wear*, 290, (2012), 1-9.
- 110) 布引雅之, 原田泰典, 奥田孝一, スキャンレーザによる鉄鋼材料への Fe-Al 系合金被膜の生成, 砥粒加工学会誌, 59, 9(2015), 516-520.
- 111) C. Tassin, F. Laroudie, M. Pons and L. Lelait, Carbide-reinforced coatings on AISI316L stainless steel by laser surface alloying, *Surface and Coatings Technology*, 76, (1995), 450-455.

- 112) S.S. Babu, S.M. Kelly, M. Murugananth and R.P. Martukanitz, Reactive gas shielding during laser surface alloying for production of hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, 200, 8(2006), 2663-2671.
- 113) Y.S. Tian, C.Z. Chen, D.Y. Wang, Q.H. Huo and T.Q. Lei, Laser surface alloying of pure titanium with TiN-B-Si-Ni mixed powders, *Applied Surface Science*, 250, 1(2005), 223-227.
- 114) B. Abdolahi, H.R. Shahverdi, M.J. Torkamany and M. Emami, Improvement of the corrosion behavior of low carbon steel by laser surface alloying, *Applied Surface Science*, 257, 23(2011), 9921-9924.
- 115) D.K. Das, K.S. Prasad and A.G. Paradkar, Evolution of microstructure in laser surface alloying of aluminium with nickel, *Materials Science and Engineering, A*, 174, 1(1994), 75-84.
- 116) C.T. Kwok, F.T. Cheng and H.C. Man, Laser surface modification of UNS S31603 stainless steel using NiCrSiB alloy for enhancing cavitation erosion resistance, *Surface and Coatings Technology*, 107, 1(1998), 31-40.
- 117) R. Higashino, M. Tsukamoto, Y. Sato, N. Abe, K. Asano and Y. Funada, Development of 100W class blue direct diode laser coating system for laser metal deposition, *Proceedings of SPIE*, 10095, (2017).
- 118) F. Wang, H. Mao, D. Zhang, X. Zhao and Y. Shen, Online study of cracks during laser cladding process based on acoustic emission technique and finite element analysis, *Applied surface science*, 255, 5(2008), 3267-3275.
- 119) J. Kim and Y. Peng, Melt pool shape and dilution of laser cladding with wire feeding, *Journal of Materials Processing Technology*, 104, 3(2000), 284-293.
- 120) F.T. Cheng, K.H. Lo and H.C. Man, A preliminary study of laser cladding of AISI 316 stainless steel using preplaced NiTi wire, *Materials Science and Engineering, A*, 380, 1(2004), 20-29.
- 121) T.E. Abioye, D.G. McCartney and A.T. Clare, Laser cladding of Inconel 625 wire for corrosion protection, *Journal of Materials Processing Technology*, 217, (2015), 232-240.
- 122) T.M. Yue, Q.W. Hu, Z. Mei and H.C. Man, Laser cladding of stainless steel on magnesium ZK60/SiC composite, *Materials Letters*, 47, 3(2001), 165-170.
- 123) S. Yang, Q. Meng, L. Geng, L. Guo and L. Wu, Ni-TiC coating deposited on Ti-6Al-4V substrate by thermal spraying and laser remelting of Ni-clad graphite powder, *Materials Letters*, 61, 11(2007), 2356-2358.

## 参考文献

- 124) A. Viswanathan, D. Sastikumar, P. Rajarajan, H. Kumar and A.K. Nath, Laser irradiation of AISI 316L stainless steel coated with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and Ti, *Optics and Laser Technology*, 39, 8(2007), 1504-1513.
- 125) A. Riquelme, P. Rodrigo, M.D. Escalera-Rodríguez and J. Rams, Analysis and optimization of process parameters in Al-SiCp laser cladding, *Optics and Lasers in Engineering*, 78, (2016), 165-173.
- 126) C. Guo, J. Zhou, J. Zhao, L. Wang, Y. Yu, J. Chen and H. Zhou, Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser-cladding  $\text{Ti}_3\text{Al}$  coating at elevated temperature, *Tribology Letters*, 42, 2(2011), 151-159.
- 127) W. Gao, S. Zhao, F. Liu, Y. Wang, C. Zhou and X. Lin, Effect of defocus manner on laser cladding of Fe-based alloy powder, *Surface and Coatings Technology*, 248, (2014), 54-62.
- 128) A. Viswanathan, D. Sastikumar, H. Kumar and A.K. Nath, Formation of WC-iron silicide ( $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ) composite clad layer on AISI 316L stainless steel by high power ( $\text{CO}_2$ ) laser, *Surface and Coatings Technology*, 203, 12(2009), 1618-1623.
- 129) B. Bax, C. Pauly, P. Leibenguth, K. Woll and F. Mucklich, Synthesis of B2-RuAl coatings on mild steel by laser cladding, *Surface and Coatings Technology*, 206, 19(2012), 3931-3937.
- 130) T. Ehsan, A. Khajepour and S. Corbin, 3-D finite element modeling of laser cladding by powder injection, effects of laser pulse shaping on the process, *Optics and Lasers in Engineering*, 41, 6(2004), 849-867.
- 131) F. Wang, H. Mao, D. Zhang and X. Zhao, The crack control during laser cladding by adding the stainless steel net in the coating, *Applied Surface Science*, 255, 21(2009), 8846-8854.
- 132) A. Maniya and H. Fredriksson, Laser cladding of a featureless iron-based alloy. *Surface and Coatings Technology*, 209, (2012), 32-37.
- 133) C. Guo, J. Zhou, J. Chen, J. Zhao, Y. Yu and H. Zhou, High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings, *Wear*, 270,7(2011), 492-498.
- 134) L. Zhao, M.J. Zhao, D.Y. Li, J. Zhang and G.Y. Xiong, Study on Fe-Al-Si in situ composite coating fabricated by laser cladding, *Applied Surface Science*, 258, 8(2012), 3368-3372.
- 135) R. Li, Y. Jin, Z. Li, Y. Zhu and M. Wu, Effect of the remelting scanning speed on the amorphous forming ability of Ni-based alloy using laser cladding plus a laser remelting process, *Surface and Coatings Technology*, 259, (2014), 725-731.

- 136) I. Manna, J.D. Majumdar, B.R. Chandra, S. Nayak, Narendra and B. Dahotre, Laser surface cladding of Fe-B-C, Fe-B-Si and Fe-BC-Si-Al-C on plain carbon steel, *Surface and Coatings Technology*, 201, 1(2006), 434-440.
- 137) J.D. Majumdar, B.R. Chandra and I. Manna, Laser composite surfacing of AISI 304 stainless steel with titanium boride for improved wear resistance, *Tribology international*, 40, 1(2007), 146-152.
- 138) D. Zhang, T.C. Lei and F. Li, Laser cladding of stainless steel with Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> for improved wear performance, *Wear*, 251, 1(2001), 1372-1376.
- 139) W. Gao, S. Zhao, Y. Wang, Z. Zhang, F. Liu and X. Lin, Numerical simulation of thermal field and Fe-based coating doped Ti, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 92, (2016), 83-90.
- 140) A. Riquelme, M.D. Escalera-Rodriguez, P. Rodrigo and J. Rams, Role of Laser Cladding Parameters in Composite Coating (Al-SiC) on Aluminum Alloy, *Journal of Thermal Spray Technology*, 25, 6(2016), 1177-1191.
- 141) J. Zhang, H.U. Yu, X. Tan, G. Liang and Q. Zhang, Microstructure and high temperature tribological behavior of laser cladding Ni60A alloys coatings on 45 steel substrate, *Transactions of nonferrous metals society of china*, 25, 5 (2015), 1525-1532.
- 142) D. Zhang and T.C. Lei, The microstructure and erosive-corrosive wear performance of laser-clad Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composite coating, *Wear*, 255, 1(2003), 129-133.
- 143) M. Masanta, P. Ganesh, R. Kaul, A.K. Nath and A.R. Choudhury, Development of a hard nano-structured multi-component ceramic coating by laser cladding, *Materials Science and Engineering, A*, 508, 1(2009), 134-140.
- 144) P. Peyre, X. Scherpereel, L. Berthe, C. Carboni, R. Fabbro, G. Béranger and C. Lemaitre, Surface modifications induced in 316L steel by laser peening and shot-peening. Influence on pitting corrosion resistance, *Materials Science and Engineering, A*, 280, 2(2000), 294-302.
- 145) P.R. Smith, M.J. Shepard, P.S. Prevéy III and A.H. Clauer, Effect of power density and pulse repetition on laser shock peening of Ti-6Al-4V, *Journal of materials engineering and performance*, 9, 1(2000), 33-37.
- 146) J.Z. Lu, K.Y. Luo, Y.K. Zhang, G.F. Sun, Y.Y. Gu, J.Z. Zhou, X.D. Ren, X.C. Zhang, L.F. Zhang, K.M. Chen, C.Y. Cui, Y.F. Jiang, A.X. Feng and L. Zhang, Grain refinement mechanism of multiple laser shock processing impacts on ANSI 304 stainless steel, *Acta Materialia*, 58, 16(2010), 5354-5362.

- 147) L. Harold and M.R. Hill, The effects of laser peening and shot peening on high cycle fatigue in 7050-T7451 aluminum alloy, *Materials Science and Engineering, A*, 527,3(2010), 699-707.
- 148) P. Peyre, C. Carboni, P. Forget, G. Beranger, C. Lemaitre and D. Stuart, Influence of thermal and mechanical surface modifications induced by laser shock processing on the initiation of corrosion pits in 316L stainless steel, *Journal of Materials Science*, 42, 16(2007), 6866-6877.
- 149) I. Yakimets, C. Richard, G. Béranger and P. Peyre, Laser peening processing effect on mechanical and tribological properties of rolling steel 100Cr6, *Wear*, 256, 3(2004), 311-320.
- 150) D. Karthik and S. Swaroop, Laser peening without coating induced phase transformation and thermal relaxation of residual stresses in AISI 321 steel, *Surface and Coatings Technology*, 291, (2016), 161-171.
- 151) D. Karthik and S. Swaroop, Laser shock peening enhanced corrosion properties in a nickel based Inconel 600 superalloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 694, (2017), 1309-1319.
- 152) 牧野英司, 矢崎建, 石井遊, 柴田隆行, 池田正幸, 天日勝也, レーザプレーティングによる金の微細パターンの形成, *表面技術*, 43, 7(1992), 689-693.
- 153) 牧野英司, 石井遊, 志田圭一, 柴田隆行, 池田正幸, レーザプレーティングの析出速度に関するめっき液流動の影響, *精密工学会誌*, 60, 9(1994), 1289-1293.
- 154) R.J. Von Gutfeld, L.T. Romankiw and R.E. Acosta, Laser-enhanced plating and etching, mechanisms and applications, *IBM Journal of Research and Development*, 26, 2(1982), 136-144.
- 155) J. Wang, H. Niino and A. Yabe, Micromachining of quartz crystal with excimer lasers by laser-induced backside wet etching, *Applied Physics A, Materials Science and Processing*, 69, 7(1999), S271-S273.
- 156) R. Böhme, A. Braun and K. Zimmer, Backside etching of UV-transparent materials at the interface to liquids, *Applied surface science*, 186, 1(2002), 276-281.
- 157) M. Ehrhardt, P. Lorenz, P. Yunxiang, L. Bayer, B. Han and K. Zimmer, Laser-induced back-side etching with liquid and the solid hydrocarbon absorber films of different thicknesses, *Applied Physics A*, 123, 4(2017), 251.
- 158) H. Niino, Y. Yasui, X. Ding, A. Narazaki, T. Sato, Y. Kawaguchi and A. Yabe, Surface micro-fabrication of silica glass by excimer laser irradiation of organic solvent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, 158, 2(2003), 179-182.

- 159) M. Ehrhardt, G. Raciukaitis, P. Gecys and K. Zimmer, Laser-induced backside wet etching of fluoride and sapphire using picosecond laser pulses, *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 101, 2(2010), 399-404.
- 160) T. Nakazumi, T. Sato, A. Narazaki and H. Niino, Laser marking on soda-lime glass by laser-induced backside wet etching with two-beam interference, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 26, 9(2016), 095015.
- 161) R. Tanabe, T.T.P. Nguyen, T. Sugiura and Y. Ito, Bubble dynamics in metal nanoparticle formation by laser ablation in liquid studied through high-speed laser stroboscopic videography, *Applied Surface Science*, 351, (2015), 327-331.
- 162) T. Tsuji, Y. Tsuboi, N. Kitamura and M. Tsuji, Microsecond-resolved imaging of laser ablation at solid-liquid interface, investigation of formation process of nano-size metal colloids, *Applied surface science*, 229, 1(2004), 365-371.
- 163) F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda and T. Kondow, Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 39(2000), 9111-9117.
- 164) A. Henglein, Physicochemical properties of small metal particles in solution, microelectrode reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition, *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 21(1993), 5457-5471.
- 165) A.V. Kabashin and M. Meunier, Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water, *Journal of Applied Physics*, 94, 12(2003), 7941-7943.
- 166) A.V. Simakin, V.V. Voronov, N.A. Kirichenko and G.A. Shafeev, Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 79, 4(2004), 1127-1132.
- 167) G.W. Yang, Laser ablation in liquids, applications in the synthesis of nanocrystals, *Progress in Materials Science*, 52, 4(2007), 648-698.
- 168) S.L. Hu, K.Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N.Q. Zhao and X. Du, One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 4(2009), 484-488.
- 169) R. Streubel, G. Bendt and B. Gökce, Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by high-speed pulsed laser ablation in liquids, *Nanotechnology*, 27, 20(2016), 205602.
- 170) P. Wagener, S. Ibrahimkuty, A. Menzel, A. Plech and S. Barcikowski, Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 9(2013), 3068-3074.

参考文献

- 171) 山本直一, 堀部正吉, 東慎之介. アルカリ水溶液中のスピネルフェライトの生成と安定性, 粉体および粉末冶金, 29, 6(1982), 206-210.
- 172) A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto and T. Bacci, Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions, Corrosion Science, 48, 6(2006), 1513-1527.
- 173) F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto and T. Bacci, Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel, Influence of treatment pressure, Surface and Coatings Technology, 200, 18(2006), 5505-5513.
- 174) A. Saker, C. Leroy, H. Michel and C. Frantz, Properties of sputtered stainless steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitrided layers of austenitic steels, Materials Science and Engineering, A, 140, (1991), 702-708.
- 175) S.P. Hannula, P. Nenonen and J.P. Hirvonen, Surface structure and properties of ion-nitrided austenitic stainless steels, Thin Solid Films, 181, 1-2(1989), 343-350.
- 176) G. Li, Q. Peng, C. Li, Y. Wang, J. Gao, S. Chen, J. Wang and B. Shen, Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel, Surface and Coatings Technology, 202, 12(2008), 2749-2754.
- 177) Y. Sun and T. Bell, Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, Wear, 218, 1(1998), 34-42.
- 178) C.C. Robert, L. Bourdeau, T. Magnin and J. Foct, Optimization of nitrogen implantation of austenitic 316L steel by microstructural analysis, Materials Letters, 20, 3-4(1994), 113-118.
- 179) N. Renevier, P. Collignon, H. Michel and T. Czerwicz, Low temperature nitriding of AISI 316L stainless steel and titanium in a low pressure arc discharge, Surface and Coatings Technology, 111, 2(1999), 128-133.
- 180) G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, X. Li and M. Samandi, Nitriding of austenitic stainless steel by plasma immersion ion implantation, Surface and Coatings Technology, 74, (1995), 417-424.
- 181) N. Bhuvaneshwaran, U.K. Mudali and P. Shankar, Characterization of Aluminide Coatings Formed by Diffusion Alloying on Nitrogen-containing Type 316L Stainless Steels, Scripta Materialia, 49, 11(2003), 1133-1138.
- 182) K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota and T. Szuki, Aluminization of High Purity Iron and Stainless Steel by Powder Liquid Coating, Acta Materialia, 52,8(2004), 2173-2184.
- 183) 釜崎謙吾, 八高隆雄, 高温アルミナイジング処理したステンレス鋼における合金層の形成とアブレシブ摩耗特性, 鉄と鋼 94.7 (2008), 258-264.

## 参考文献

- 184) 有川秀一, 宗木政一, 大久保弘, 阿部富士雄, 八高隆雄, 炭素窒素無添加 Fe-12Ni-9Co-10W 系オーステナイト合金のアルミナイズ処理による Fe-Al 合金皮膜形成過程, 日本金属学会誌 73.9 (2009), 695-702.
- 185) C. Lopez, A. Kvrryan, S. Kasnakjian, A. Coronado, S. Sujittosakul, O. Villalpando and V. Ravi, Effect of Austenite Stability on Pack Aluminizing of Austenitic Stainless Steels, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 67, 1(2015), 61-67.
- 186) C.T. Kwok, F.T. Cheng and H.C. Man, Cavitation erosion and corrosion behaviors of laser-aluminized mild steel, Surface and Coatings Technology 200,11 (2006), 3544-3552.
- 187) M. Nunobiki, Y. Harada and K. Okuda, Production of Fe-Al Alloy Coat on Steel Block by Scanning Laser Beam, Advanced Materials Research, Issue 1017(2014), 794-799.
- 188) S. R. Pillai, P. Shankar, R.V. Subba Rao, N. S. Barasi and S. Kumaravel, Diffusion annealing and laser surface alloying with aluminium to enhance oxidation resistance of carbon steels, Materials science and technology 17.10 (2001), 1249-1252.
- 189) K. Dejun, W. Yongzhong and L. Dan, Salt Spray Corrosion Resistance of Aluminized Coatings on X70 Pipeline Steel by Laser Thermal Radiation, Rare Metal Materials and Engineering, 43,9 (2014), 2083-2088.
- 190) Y. Yang, D.R. Yan, Y.C. Dong, X.G. Chen, L. Wang, Z.H. Chu, J.X. Zhang and J.N. He, Effect of metal oxide additives on the microstructure and properties of the FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> matrix composite coatings prepared by plasma spraying, Surface and Coatings Technology, 235 (2013), 417-423.
- 191) Y. Yang, D.R. Yan, Y.C. Dong, X.G. Chen, L. Wang, Z.H. Chu, J.X. Zhang and J.N. He, Effects of Plasma-spraying Powers on Microstructure and Microhardness of In-Situ Nanostructured FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Coatings, Journal of thermal spray technology, 22.6 (2013), 1002-1006.
- 192) P. Gupta, D. Kumar, O. Parkash and A. K. Jha Sintering, Sintering and Hardness Behavior of Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Metal Matrix Nanocomposites Prepared by Powder Metallurgy, Journal of Composites 2014 (2014), Article ID 145973.
- 193) J.S. Selvan, G. Soundararajan and K. Subramanian, Laser alloying of aluminium with electrodeposited nickel, optimisation of plating thickness and processing parameters, Surface and Coatings Technology, 124, 2(2000), 117-127.

## 参考文献

- 194) 吉朝 朗, 前川 英己, 杉山 和正,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  スピネル固溶体の結晶化学:高温高压下や元素置換において観測される特異な陽イオン席選択性, 日本結晶学会誌, 53, 1(2011), 13-18.
- 195) H. Yanagihara, Y. Utsumi, T. Niizeki, J. Inoue and E. Kita, Perpendicular magnetic anisotropy in epitaxially strained cobalt-ferrite (001) thin films, *Journal of Applied Physics*, 115, 17(2014), 17A719.
- 196) R. Dom, H.G. Kim and P.H. Borse, Photo chemical hydrogen generation from orthorhombic  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by different methods, *ChemistrySelect*, 2, 8(2017), 2556-2564.
- 197) A. Malshe, K. Rajurkar, A. Samant, H.N. Hansen, S. Bapat and W. Jiang, Bio-inspired functional surfaces for advanced applications, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 62, 2(2013), 607-628.
- 198) S.R. Paital, N. Bunce, P. Nandwana, C. Honrao, S. Nag, W. He, R. Banerjee and N.B. Dahotre, Laser surface modification for synthesis of textured bioactive and biocompatible Ca-P coatings on Ti-6Al-4V, *Journal of Materials Science, Materials in Medicine*, 22, 6(2011), 1393-1406.
- 199) P.S. Vanzillotta, M.S. Sader, I.N. Bastos and G.A. Soares, Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments, *Dental materials*, 22, 3(2006), 275-282.
- 200) P. Bartolo, J.P. Kruth, J. Silva, G. Levy, A. Malshe, K. Rajurkar, M. Mitsuishi, J. Ciurana and M. Leu, Biomedical production of implants by additive electrochemical and physical processes, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 61, 2(2012), 635-655.
- 201) H.M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment, *Journal of Materials Science, Materials in Medicine*, 8, 6(1997), 341-347.
- 202) J.M. Wu, S. Hayakawa, K. Tsuru and A. Osaka, Low-temperature preparation of anatase and rutile layers on titanium substrates and their ability to induce in vitro apatite deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 9(2004), 1635-1642.
- 203) X. Xiao, J. Liang, H. Tang, X. Yang, R. Liu and Y. Chen, Preparation and bioactivity of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays containing calcium and phosphorus, *Applied Surface Science*, 261, (2012), 312-319.
- 204) 小久保正, 金鉉敏, 生体代替材料の表面・界面 生体活性材料設計のための表面構造制御, *表面科学*, 20, 9(1999), 621-628.

参考文献

- 205) T. Kokubo and H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, 27, 15(2006), 2907-2915
- 206) P. Yuan and D. Gu. Molten pool behaviour and its physical mechanism during selective laser melting of TiC/AlSi10Mg nanocomposites: simulation and experiments, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48, 3(2015), 035303.
- 207) 千葉 晶彦, 電子ビーム積層造形技術による金属組織の特徴, *計測と制御*, 54, 6(2015), 399-404.

## 著者の業績一覧

### 1. 学位論文に関連する内容の原著論文

- (1) A. Ezura, H. Yoshimine, K. Ohkawa, K. Katahira and J. Komotori : Improvement in Wear Resistance of Stainless Steel by Laser-induced Local Surface Treatment, Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, Vol.10, No.5(2016), JAMDSM0079.
- (2) K. Katahira, A. Ezura, K. Ohkawa, J. Komotori and H. Ohmori : Generation of Bio-Compatible Titanium Alloy Surface by Laser-Induced Wet treatment, CIRP Annals - Manufacturing Technology, Vol.65, Issue 1, (2016), pp237-240.
- (3) 江面篤志, 良峰皓, 片平和俊, 小茂鳥潤: 硝酸アルミニウム溶液を用いたレーザー誘起湿式改質法による SUS316L 鋼の表面改質, 精密工学会誌, Vol.83, No.1(2017), pp72-77.
- (4) 江面篤志, 大川弘暉, 片平和俊, 小茂鳥潤: ミスト状硝酸アルミニウム溶液を用いた SUS316L 鋼のレーザー誘起湿式表面改質, 砥粒加工学会誌, Vol.61, No.5(2017), pp.269-274.

### 2. その他の論文, 解説記事

- (1) M. Mizutani, N. Hisamori, T. Mizuno, A. Ezura, I. Ohuchi, H. Ohmori, K. Fujiwara, K. Doi, and K. Kuramoto : Corrosion Wear Characteristics of ELID-ground Co-Cr Alloy with Applying Abrasion by Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), Advanced Materials Research, Vol.325(2011), pp.201-207.
- (2) 水谷正義, 久森紀之, 水野隆文, 江面篤志, 大内郁夫, 大森整, 藤原邦彦, 土居憲司, 藏本孝一 : ELID 研削を施した Co-Cr 合金の超高分子量ポリエチレンによる摩擦環境下における腐食特性評価, 砥粒加工学会誌, Vol.56, No.3 (2012), pp.184-189.
- (3) 久森紀之, 松川達哉, 水谷正義, 大森整, 西村直之, 網島義貴, 藏本孝一, 江面篤志 : ELID 研削を施した人工股関節用 Co-Cr 合金のピンオンディスク法による腐食摩耗特性の評価, 砥粒加工学会誌, Vol.57, No.4 (2013), pp.235-240.
- (4) 大森整, 春日博, 上原嘉宏, 加藤照子, 水谷正義, 伊藤伸英, 江面篤志, 国村伸佑, 亀山隆高 : ELID 法による鏡面研削効果と特性—材料, 砥石による表面性状と粗さ—, 精密工学会誌, Vol.79, No.4 (2013), pp.278-286.
- (5) H. Ohmori, M. Mizutani, T. Kaneeda, N. Abe, Y. Okada, S. Moriyama, N. Hisamori, N. Nishimura, Y. Tsunashima, J. Tanaka, K. Kuramoto and A. Ezura : Surface Generating Process of Artificial Hip Joints with Hyper-Hemispherical Shape Having Higher Smoothness and Biocompatibility, CIRP Annals – Manufacturing Technology, Vol.62, Issue.1(2013), pp.579-582.

- (6) 大森整, 上原嘉宏, 片平和俊, 東謙治, 伊藤伸英, 林偉民, 丸山次郎, 山元康立, 島野正興, 江面篤志 : 超精密加工の実用化における産学連携, トライボロジスト Vol.59 No.10 (2014), pp.616-623.
- (7) 片平和俊, 江面篤志, 平賀伊保里, 大森整, 小茂鳥潤 : 摩擦摩耗/細胞培養複合試験システムの構築と Co-Cr 合金の生体適合性評価, 砥粒加工学会誌 Vol.59 No.5 (2015), pp.273-277.
- (8) 片平和俊, 小茂鳥潤, 江面篤志: レーザ誘起湿式改質法の開発, 砥粒加工学会誌, Vol.61, No.4 (2017), pp187-190.
- (9) 江面篤志, 稲澤勝史 : 栃木県産業技術センターにおける研究開発の取り組み, 砥粒加工学会誌, Vol.61, No.5 (2017), pp248-251.

### 3. 国際会議発表

- (1) A. Ezura, H. Yoshimine, K. Ohkawa, K. Katahira and J. Komotori : Improvement of Wear Resistance of Stainless Steel by Laser-induced Local Surface Treatment, The 8<sup>th</sup> International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21<sup>st</sup> Century, Kyoto (2015 年 10 月).
- (2) K. Katahira, A. Ezura, K. Ohkawa, J. Komotori and H. Ohmori : Generation of Bio-Compatible Titanium Alloy Surface by Laser-Induced Wet treatment, 66<sup>th</sup> CIRP General Assembly, Guimaraes, Portugal (2016 年 8 月).

### 4. 国内学会発表

- (1) 江面篤志, 良峰皓, 片平和俊, 小茂鳥潤 : レーザ誘起局所改質法の開発—ステンレス鋼表面における硝酸アルミニウム溶液の反応挙動—, 2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会 鳥取(2014 年 9 月).
- (2) 良峰皓, 江面篤志, 片平和俊, 小茂鳥潤 : レーザ誘起局所改質処理における照射出力と走査速度が被処理面性状に及ぼす影響, 2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 鳥取(2014 年 9 月).
- (3) 江面篤志, 良峰皓, 片平和俊, 小茂鳥潤 : レーザ誘起局所改質処理の開発—ステンレス鋼の改質挙動に及ぼすレーザー照射エネルギー密度の影響—, 2015 年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京 (2015 年 3 月).
- (4) 大川弘暉, 江面篤志, 片平和俊, 小茂鳥潤 : 硝酸カルシウム溶液を用いたレーザー湿式改質法による純チタンの生体活性向上, 2016 年度精密工学会春季大会学術講演会, 野田(2016 年 3 月).
- (5) 江面篤志, 大川弘暉, 片平和俊, 小茂鳥潤 :  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液ミストを用いたレーザー誘起湿式改質法による SUS316L 鋼の表面改質, 2016 年度砥粒加工学会学術講演会, 姫路 (2016 年 8 月).

## 著者の業績一覧

- (6) 江面篤志, 大川弘暉, 片平和俊, 小茂鳥潤 : レーザ誘起湿式改質における処理溶液成分が改質層形成に及ぼす影響, 日本機械学会 第 11 回生産加工・工作機械部門講演会, 名古屋, (2016 年 10 月).
- (7) 大川弘暉, 江面篤志, 片平和俊, 小茂鳥潤 : レーザ誘起湿式改質における走査ピッチが純チタン表面の改質層形成に及ぼす影響, 日本機械学会 第 24 回機械材料・材料加工技術講演会, 東京 (2016 年 11 月) .
- (8) 江面篤志, 大川弘暉, 片平和俊, 小茂鳥潤 : レーザ誘起湿式改質を施した SUS316L 鋼の表面特性に及ぼす金属イオン種の影響, 2017 年度精密工学会春季大会学術講演会, 横浜 (2017 年 3 月).
- (9) 大川弘暉, 江面篤志, 片平和俊, 小茂鳥潤 : レーザ誘起湿式改質における溶液濃度が純チタン表面の被処理面特性および細胞応答性に及ぼす影響, 2017 年度精密工学会春季大会学術講演会, 横浜 (2017 年 3 月).

## 5. 受賞

- (1) 江面篤志, Young Researcher Award : The 8<sup>th</sup> International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21<sup>st</sup> Century (2015 年 10 月).
- (2) 江面篤志, 平成 28 年度マザック高度生産システム優秀論文賞表彰 (2017 年 3 月).