

# レーザー照射による黒色ジルコニア材の表面改質

中嶋 快雄, 戸羽 篤也, 飯野 潔

## Surface Modification of Black-Zirconia Plates by the Laser Beam Irradiation

Yoshio NAKAJIMA, Atsuya TOBA, Kiyoshi IINO

### 抄 録

ジルコニア焼結材は一般に白色で、工業材料のほか装飾品などに用いられるが、焼結条件によっては黒色を呈するものを製作できる。筆者らは、黒色ジルコニア板の表面に大気中でレーザーを照射すると、金属光沢を有する表面状態に変化することを見いだした。そこで、レーザー照射による黒色ジルコニア材の表面改質の可能性を探るため、照射条件を変えてレーザー照射実験を行い、生成された改質皮膜表面の観察とその品質評価を行った。その結果、黒色ジルコニア表面にレーザーを照射した部位にはジルコニウム窒化物の生成が推定され、その皮膜は導電性を有すること、400℃程度まで加熱しても導電性を維持すること、塩水や酸などの腐食環境に対して変質しにくいことなど、改質皮膜の物性に関する知見を得た。

**キーワード：**ジルコニア（酸化ジルコニウム）、レーザー照射、導電性皮膜

### Abstract

The black zirconia which combined some additive materials is used for accessories as an example. We have found that a surface coating layer which have metallic luster and electrical conductance is made on the black zirconia by a laser beam irradiation in the atmosphere. In order to research possibility of the surface coating layer forming on black zirconia materials, we observed the surface coating, and we evaluated the quality of the surface coating layer which generated by laser irradiation with several conditions. As a result, it was estimated that zirconium nitride have been generated on the surface of black zirconia by the laser beam irradiation, and we got the knowledge about the properties of the surface coating layer on the black zirconia as following; it has the electric conductivity, it maintained conductivity even if it heated around 400 degrees Celsius, and it is hard to change in quality for corrosion environment such as brine or acid.

**KEY-WORDS :** Zirconia; Zirconium oxide, Laser-beam Irradiation, Conductive coating

## 1. はじめに

ジルコニアは、金属ジルコニウムの酸化物である二酸化ジルコニウムを主成分とするセラミックス材料であり、工業的に生産されるものは通常は白色を呈する。しかし、ジルコニウムに他の元素を添加して生成したジルコニアには黒色を呈するものがあり、装飾品などの用途で用いられている。

筆者らは、黒色ジルコニア板の表面に大気中でレーザーを照射した実験で、その表面に金属光沢を呈し、導電性を有する皮膜（以下「改質皮膜」という）が生成する現象を見いだした。

一般にセラミックス材料は、耐熱性、耐環境性に優れるな

どの特性を有する。一方、セラミックス材の多くは電気伝導率が極めて小さく、絶縁体に分類される<sup>1)</sup>。したがって、セラミックス材料に導電性皮膜を形成する技術が実用化できれば、セラミックス特有の熱や腐食環境下に耐える性質を持たせた電気・電子デバイスなどへの応用展開も期待できる。

セラミックス表面に生成した導電性皮膜の応用やその実用性に関する今後の検討を進める上で、改質皮膜の性質やその生成メカニズムについて知見を得ておく必要がある。本報告では、黒色ジルコニア板の表面に生成した改質皮膜の分析、及びその皮膜の特性として熱や腐食環境に対する耐性を評価した。さらに、導電性皮膜が生成する機構について考察したので報告する。

事業名：経常研究

課題名：レーザー加工によるセラミックスの表面改質に関する基礎試験（令和3年度～）

## 2. 実験方法

### 2.1 黒色ジルコニア

ジルコニアは、ジルコニウム（元素記号 Zr，原子番号40）の酸化物で、一般的には酸素2原子と化合した二酸化ジルコニウム（ZrO<sub>2</sub>）を指す。通常は白色を呈するセラミックス材料で、特に融点が2715℃と高温に耐えるため、耐熱性素材として多く用いられる。また、ジルコニアの生成過程で、コバルト、亜鉛、鉄、アルミニウム、イットリウムなどの元素を適量配合した素材を添加することにより、黒色のジルコニア焼結体が得られる例が報告されている<sup>2)</sup>。

本報告で実験に供した黒色ジルコニアは、国立研究開発法人産業技術総合研究機構（産総研）中部センターから、材料表面にレーザーを照射したときにどのような変化が生じるかを観察することを目的としていくつかの機関が共同して実験を行うために提供を受けたものであり、ジルコニア粉末を加圧通電焼結して製作したものである<sup>3)</sup>。供試材の形状は直径約φ30mm，厚さは概ね3.0mmの円形板である。図1に供試材の外観を示す。

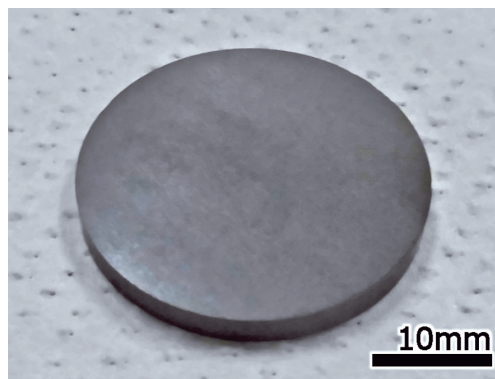


図1 黒色ジルコニア供試材の外観

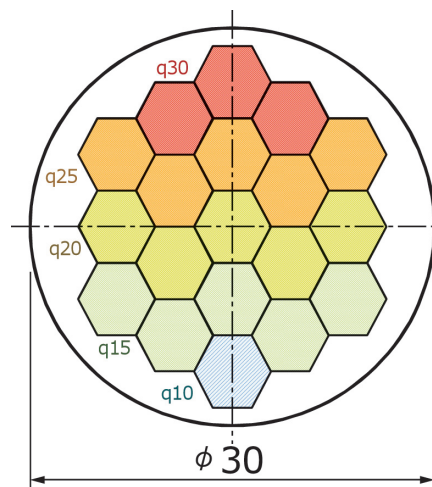


図2 レーザー照射位置・領域配置図

### 2.2 改質皮膜の観察

改質皮膜の外観を試料上面から肉眼及び光学実体顕微鏡で観察した後、走査型電子顕微鏡JSM-6610LA（日本電子株式会社製）によりマイクロ観察と観察領域の元素分布の状態を測定した。

レーザー照射実験は、金属粉末積層造形装置 LUMEX Avance-25（松浦機械製作所製）を使用し、雰囲気を大気中あるいは低酸素の窒素ガス雰囲気（酸素濃度2%以下）で行った。同装置では、レーザー照射条件として、レーザー出力  $P$  [W]，レーザー集光径  $D$  [mm]，レーザー走査速度  $v$  [mm/s]，レーザーハッチング間隔  $e$  [mm] を設定することができる。供試材へのレーザー照射による加工皮膜の生成には、適宜これらの条件を変化させて実施した。

一般に、レーザー照射条件の指標にはレーザー照射面積に対する照射熱エネルギー量で定義する“エネルギー密度”が用いられる。本実験では、レーザーの単線走査に対して単線エネルギー密度  $q_s$  [J/mm<sup>2</sup>]，面状ハッチング走査に対して比面積エネルギー密度（単に「エネルギー密度」という） $q$  [J/mm<sup>2</sup>] を以下の式で定義して用いた<sup>4,5)</sup>。

$$\text{単線エネルギー密度； } q_s = \frac{P}{vD} \quad (\text{式1})$$

$$\text{エネルギー密度； } q = \frac{P}{ev} \quad (\text{式2})$$

図2にレーザー照射位置・領域の配置を、また表1に各領域のレーザー照射条件を示す。改質皮膜の観察を行うため、供試材上に六角形の領域を19箇所設定し、それぞれレーザー照射条件を変えて面状にハッチング照射した。レーザー照射

表1 レーザー照射条件

レーザー照射パラメータ	q30	q25	q20	q15	q10
レーザー出力 $P$ [W]	160				
レーザー集光径 $D$ [mm]	0.15				
レーザー走査速度 $v$ [mm/s]	533	640	800	1066	1600
ハッチング間隔 $e$ [mm]	0.1				
エネルギー密度 $q$ [J/mm <sup>2</sup> ]	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0

条件は、六角形領域の最上部山形に3つを  $q$  30領域，その直下W字型に5つを  $q$  25領域，その下5つを  $q$  20領域，さらにその下5つを  $q$  15領域，最下部の1つを  $q$  10領域とし，それぞれの領域に表1に示すようにレーザー出力  $P$ ，集光径  $D$ ，ハッチング間隔  $e$  を一定とし，エネルギー密度  $q$  が上部グループから3.0，2.5，2.0，1.5，1.0 J/mm<sup>2</sup> となるようにレーザー走査速度を変化させた。また、レーザー照射回数は、図2で最も左側列の3領域は2回，その右隣りの4領域は4回，中央の5領域は6回，その右4領域は8回，最も左側列の3領域には10回のレーザー照射を繰り返した。

さらに、供試材を加工面に対して垂直断面で切断し、その断面のレーザー照射部近傍を改質皮膜と同様にマイクロ観察と元素分析を行った。

次に、各面状ハッチング領域の外周輪郭にレーザー単線照

射することを想定し、供試材に単線レーザー照射試験を行った。図3にレーザー照射後の供試材外観写真を示す。レーザー照射実験は、最初に写真の上半分の領域にレーザー照射条件を変えて10個の輪郭線を加工した後、再現性を確認するために試料を上下逆さまになるように回転させて、2度目の照射実験を行った。このときのレーザー照射条件は、レーザー出力  $P$  を160Wとし、図3の写真の上半分に対して、レーザー集光径  $D$  を左列から右へ向かって 0.15mm, 0.25mm, 0.50 mmに、式1で示した単線エネルギー密度  $q_s$  を下から上側に向かって  $0.50 \text{ J/mm}^2$ ,  $0.75 \text{ J/mm}^2$ ,  $1.00 \text{ J/mm}^2$ ,  $1.25 \text{ J/mm}^2$  になるように設定した。

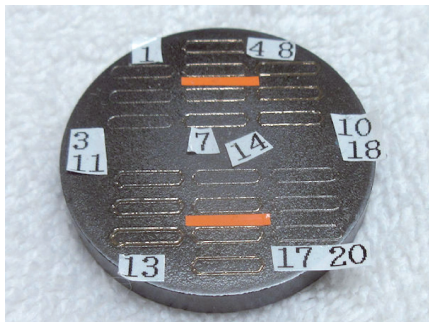


図3 レーザーの線状照射による加工試験片の外観

### 2.3 電気的特性評価

改質皮膜の電気的特性評価は、表面抵抗率を測定して行った。表面抵抗率は、薄膜の電気抵抗に関する評価指標の一つで、薄膜の一辺1 cmの正方形領域に対する印加電圧と電流値で定義される。図4の模式図に示すように、薄膜上に間隔  $L$  [cm] で並行に設けた長さ  $W$  [cm] の電極に、電圧  $E$  [V] を印加した時に計測される電流値  $I$  [A] により、表面抵抗率  $\rho_s$  [ $\Omega/\text{sq.}$ ] (単位は [ $\Omega/\square$ ] で表記される場合もある) を次式で計算して求める。

$$\text{表面抵抗率;} \quad \rho_s = \frac{V \cdot W}{I \cdot L} \quad (\text{式} 3)$$

電気伝導性評価試験片は、供試材の表面に図5に示す面状パターンと線状パターンでレーザー照射加工したものをを用いた。面状パターンのレーザー照射条件は、レーザー出力  $P=160 \text{ W}$ 、集光径  $D=\phi 0.3 \text{ mm}$ 、レーザー走査速度  $v=200 \text{ mm}$  とし、レーザー走査のハッチング間隔  $e$  を0.15 mm, 0.20 mm, 0.25 mmの3水準に設定した。一方、線状パターンのレーザー照射条件は、レーザー出力  $P=80 \text{ W}$ 、集光径  $D=\phi 0.2 \text{ mm}$ 、レーザー走査速度  $v=800 \text{ mm}$  とし、間隔  $e=0.1 \text{ mm}$  を空けた2本の線照射で線状パターンを加工した。このとき、このパターンを1回だけ照射した試験片に加えて、同じパターンを3回、及び5回照射して加工した試料を用意した。

また、これらのパターンには、直径0.6 mmの端子を1.5

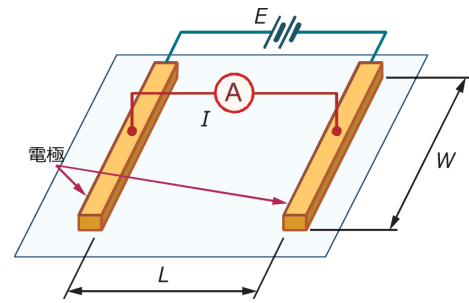
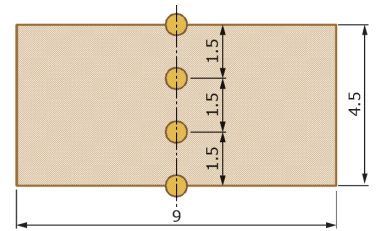
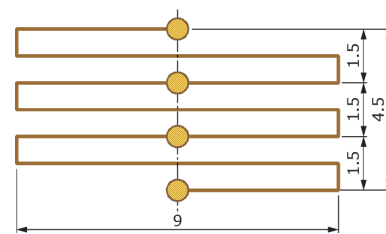


図4 表面抵抗率の計測方法



a) 面状照射パターン



b) 線状照射パターン

図5 電気伝導性評価用レーザー照射パターン

mmの等間隔に4つ配置した。端子部は、それぞれのパターン加工が終了した後、レーザー出力  $P=80 \text{ W}$ 、集光径  $D=\phi 0.2 \text{ mm}$ 、レーザー走査速度  $v=400 \text{ mm}$ 、ハッチング間隔  $e=0.05 \text{ mm}$  の照射条件で追加工した。

表面抵抗率の計測は、低抵抗率計 MCP-T610 (三菱化学アナリテック製) を使用し、レーザー照射によって生成した表面端子の両端に90 Vの電圧を印加し、そのときに中央2端子間を流れる電流値を計測して式3により算出した。

さらに、黒色ジルコニアにレーザー照射した部位のSEM観察とEPMA分析を行った。

### 2.4 耐環境性の評価

改質皮膜の耐環境性能として、耐食性と耐熱性を評価した。これらの試験には、入手した供試材の数が限られるため、改質皮膜を含む供試材の破片を試験片として用いた。

耐食性の評価試験では、溶液として、有機溶剤のうちからアセトン (試薬原液) を、海水を模して塩水 (濃度3.5 wt%) を、酸のうちから硫酸水溶液 (濃度1.0 vol%) を選んだ。試験片を、この順に常温×1週間の条件で各溶液中に浸漬し、浸漬前後の外観と表面抵抗率を比較した。



耐熱性の評価は、大気雰囲気電気炉で設定した温度に30分間保持した後取出し、前後の外観観察を行った。実験は効率的に行うため、試料4片を電気炉に装入し、昇温→100℃で30分保持→試料1片を取出し（空冷。以下同じ）→昇温→220℃で30分保持→試料1片を取出し→昇温→300℃で30分保持→試料1片を取出し→昇温→400℃で30分保持→試料1片を取出し→加熱終了、の手順で加熱を行った。これらについて観察等を行った後、外観に変化が認められなかった3片を選び、再度、加熱実験（手順は上記とほぼ同様で、保持温度が600・800・1000℃）に供した。なお、最初の試験において220℃を設定したのは、既存のプラスチックを基材とした配線基盤では、プラスチックの耐熱温度が220℃であることによる。

### 3. 実験結果

#### 3.1 レーザー照射による黒色ジルコニア表面加工

レーザー照射条件、照射回数を変えてレーザー照射したときの加工面外観の差を確認するため、直径φ30mm×厚さt3mmに加工した機械構造用炭素鋼鋼材（S45C）の表面にサンドブラスト処理を施した材料で予備実験を行った。図6にレーザー照射加工を実施した試料の外観を示す。レーザー照射条件（エネルギー密度  $q$ ）を変化させた縦方向の比較、及び照射回数を変化させた横方向の比較において、両者の条件変化による加工部表面の変色に差が認められることから、レーザー加工条件の違いが生成皮膜の状態に変化を与えることが確認された。

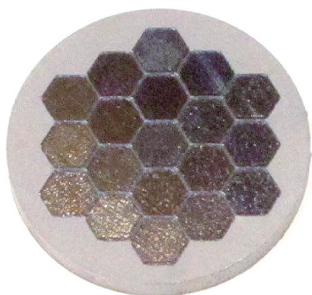
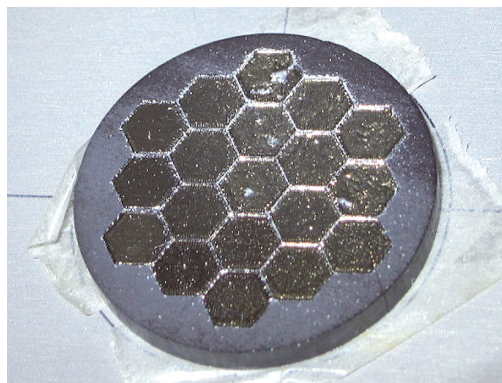


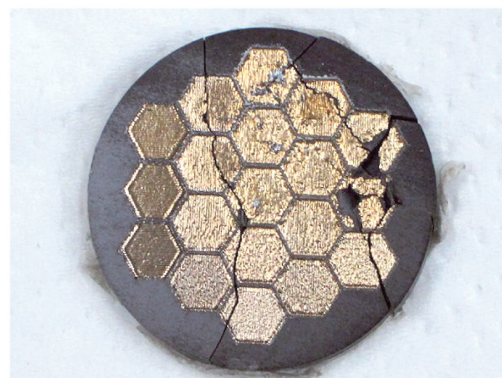
図6 炭素鋼材による予備加工結果

この結果を受けて、上記の加工条件によって黒色ジルコニア供試材に対してレーザー照射を行った。図7-a)に実験装置中に設置した供試材にレーザー照射を実施した直後の写真を、図7-b)に装置から取出して室温でしばらく置いた試料を直上方向から観察した写真を示す。

照射直後の試料に見られない亀裂が、取出し後の試料に認められるが、これはレーザーによる熱履歴を受けて内部に残留応力が生じ、取出す時（粘着テープから引剥がした時）に外から荷重が加わったことで供試材に生じていた微小クラックなどが起点となって破損に至ったものと推測する。



a) 照射直後の外観写真



b) 上面視野写真

図7 黒色ジルコニア材へのレーザー照射試験結果

供試材は、レーザーを照射した領域が金属光沢を呈しており、レーザーの照射により何らかの皮膜が生成されたことを確認した。レーザーをハッチング照射した領域を観察すると、目視による外観観察ではレーザーの照射条件の変化による生成皮膜の状態に大きな差異は認められなかった。さらに面状照射領域を詳細に観察すると、走査方向に加工中に生じたと思われる縞模様が認められた。この縞模様は、レーザー照射加工によって供試材表面に凹凸が生じた可能性を示唆しており、その原因として、生成皮膜の厚みの変化、あるいは供試材表面の熔融などが考えられる。

単線レーザー照射の結果、いずれもレーザー照射により、その部位に金属光沢を有する生成物が認められた。これらの目視観察では単線エネルギー密度の変化に対する明確な差異は見られなかったが、レーザー集光径が大きくなるにつれて生成線幅が大きくなる傾向が認められた。この実験条件設定の範囲では生成皮膜を得るレーザー照射条件の下限は不明であるが、単線エネルギー密度が $0.5 \text{ J/mm}^2$ 以上の条件で改質皮膜が得られることがわかった。

いずれの線状加工部位にも表面の凹凸が認められたので、次にその部位の断面のマイクロ観察を行った。図8に断面観察の例を示す。この写真では、レーザー照射によって供試材表面の熔融が推測できる様態を示している。表面から内部方向に進展する亀裂が認められるが、これは、レーザー照射で供試材表面が熔融した際に、冷却過程の凝固収縮によって亀裂

が生じたと推測する。

レーザー照射で生成された改質皮膜部にテスターを当てて電気抵抗の程度を測定したところ、元の黒色ジルコニア素材部と比較して明らかに電気抵抗が小さいことがわかった。このことから、黒色ジルコニアの表面にある条件の下でレーザーを当てると、電気を通しやすい化合物がその表面に生成したことが推測される。

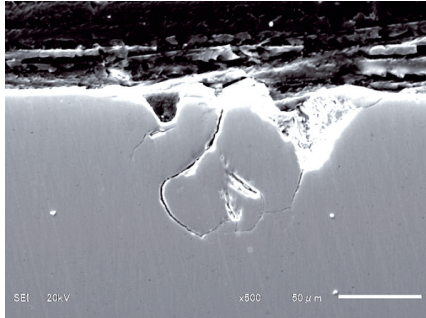


図8 線状レーザー照射部の試験片断面観察 (SEM)

図9に、EPMA分析の結果を示す。写真の中央付近に約0.2 mmの幅で帯状にレーザー照射の痕跡が見られる。この部位のジルコニア、酸素、窒素の元素分布をみると、ジルコニアと酸素は、ほぼ全域に分布しているのに対して、窒素は帯状のレーザー照射部に多く分布する様子が認められる。これらの分析結果から、改質皮膜は黒色ジルコニア素材に含まれるジルコニウムとレーザー照射雰囲気中の窒素とが反応して窒化ジルコニウム等の化合物を生成した可能性が示唆された。

図10に、レーザー改質部のXRD分析の結果を示す。回折強度にピークが現れる回折角度から、レーザー照射によって生成された皮膜には、ジルコニウムのほか、酸素、窒素、炭素を含む化合物が認められた。

### 3.2 電気的特性の評価

図11に、黒色ジルコニア表面にレーザーを面状照射及び線状照射した試料の外観を示す。上半分のレーザー面状ハッチング照射の走査間隔 $e$ は、図に示すように0.15~0.25 mmの3水準である。目視による外観観察でもハッチング間隔の差異が判明できるほどの凹凸が認められる。一方、下半分の線状照射部については、照射回数 $N$ が図に示すように、1回~5回の3水準である。目視観察で照射回数が増加するにしたがって線の太さが変化する状態が認められる。

表2に、これらのレーザー加工部位に設けた4つの接点加工部を電極として表面抵抗率を計測した結果を示す。面状ハッチング照射した改質皮膜の表面抵抗率は $7.7 \times 10^1 \sim 1.8 \times 10^2$

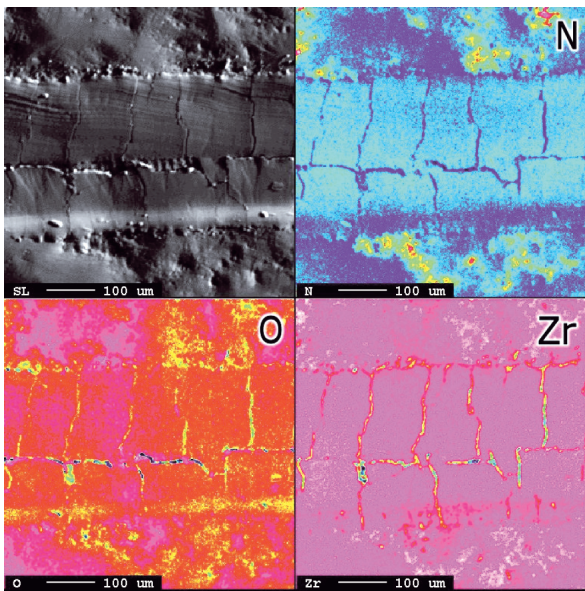


図9 試料表面のEPMA分析結果

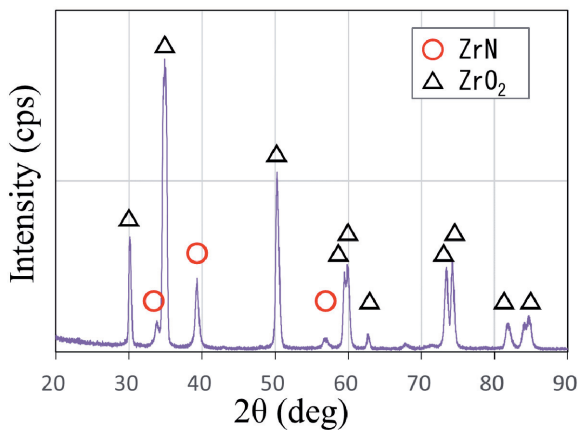


図10 改質部のX線回折結果

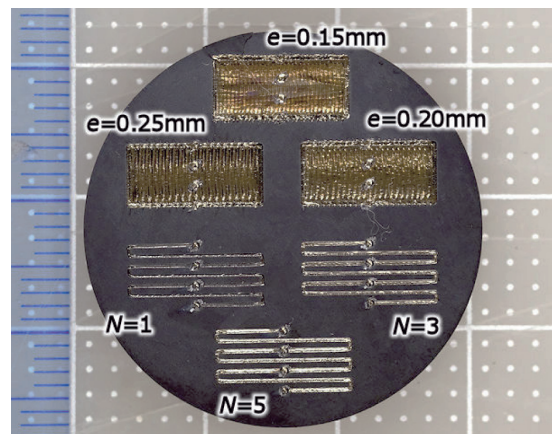


図11 電気伝導性評価用試験片の外観

表2 表面抵抗率計測結果

レーザー照射条件		表面抵抗率 [ $\Omega/\text{sq.}$ ]
面状レーザー照射	$e=0.15\text{mm}$	$1.8 \times 10^2$
	$e=0.20\text{mm}$	$7.7 \times 10^1$
	$e=0.25\text{mm}$	$1.0 \times 10^2$
線状レーザー照射	$N=1$ 回	計測されず
	$N=3$ 回	$8.5 \times 10^4$
	$N=5$ 回	$7.8 \times 10^4$



Ω/sq.である。これに対し、線状照射した改質皮膜について、1回のみ照射部は電極部分と照射パターンとの接触が完全でなく表面抵抗率が計測できなかったが、残りの2つは $7.8 \times 10^4 \sim 8.5 \times 10^4 \Omega/\text{sq.}$ と高い抵抗率となっている。線状照射パターンは、面状照射パターンに比べて電気の通路が狭く、到達経路も長いことから、表面抵抗率は数百倍程度の差として計測されたものとする。線状照射の回数で改質皮膜の幅に差が生じていたが、電気抵抗率への改質パターン幅の影響は小さかった。

### 3.3 耐環境性の評価

試料の耐食性については、有機溶剤（アセトン）、塩水、希硫酸溶液のいずれへの浸漬試験においても、各溶液浸漬前後の試料の外観に関して大きな差は認められなかった。表3に、塩水と希硫酸溶液への浸漬前後の面状照射部と線状照射部での表面抵抗率を比較した結果を示す。塩水への浸漬試験では浸漬前後の表面抵抗率は大きく変化しなかったが、硫酸水溶液に浸漬した後の表面抵抗率は、面状照射部では大きく変化しないが、線状照射部では約500倍に増大していた。この原因としては、前述のレーザー照射部に生じる亀裂付近が

表3 塩水・希硫酸浸漬試験前後の表面抵抗率比較

試験条件/供試材		表面抵抗率 [Ω/sq.]	
浸漬溶液	照射パターン	浸漬前	浸漬後
食塩水	面状照射	$2.4 \times 10^2$	$5.3 \times 10^2$
	線状照射	$1.8 \times 10^5$	$5.1 \times 10^5$
硫酸水溶液	面状照射	$5.3 \times 10^2$	$2.5 \times 10^3$
	線状照射	$5.1 \times 10^5$	$2.6 \times 10^8$

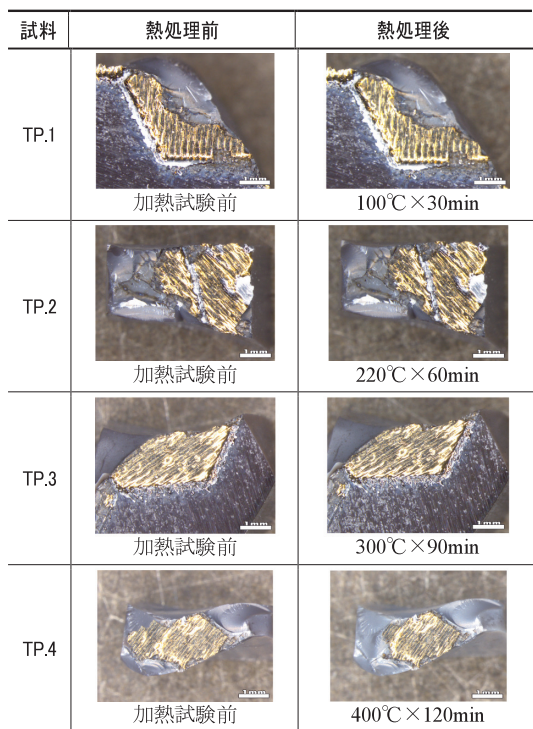


図12 各条件で熱処理した供試材試料の外観

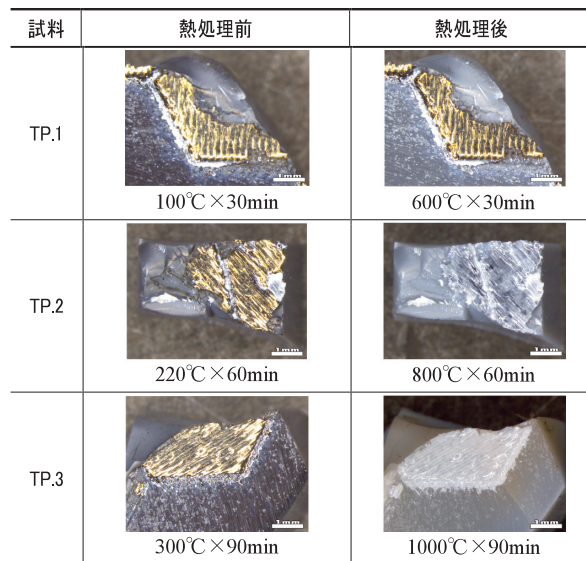


図13 各条件で熱処理した供試材試料の外観

酸によって選択的に腐食された可能性が考えられる。この結果より、面状照射による改質皮膜は、塩水に対して強い耐食性が期待できると考えられる。

一方、耐熱性試験は、改質皮膜を含む供試材片を用い、条件を変えて熱処理した。図12及び図13に熱処理後の試料外観写真を示す。概ね300°C以下では外観上に変化は見られないが、400°C以上になると黒色ジルコニア供試材の色が白色を帯び始め、800°C以上では供試材に加えて改質皮膜の金属光沢もなくなって白色化した。この結果より、レーザー照射によって黒色ジルコニア表面に生成した改質皮膜は加熱によって分解し、30分間の加熱時間では、600°Cまでは皮膜を維持するが、それを超える温度では酸化物に変化してしまうと推定される。これより長時間の加熱条件では、さらに低い温度

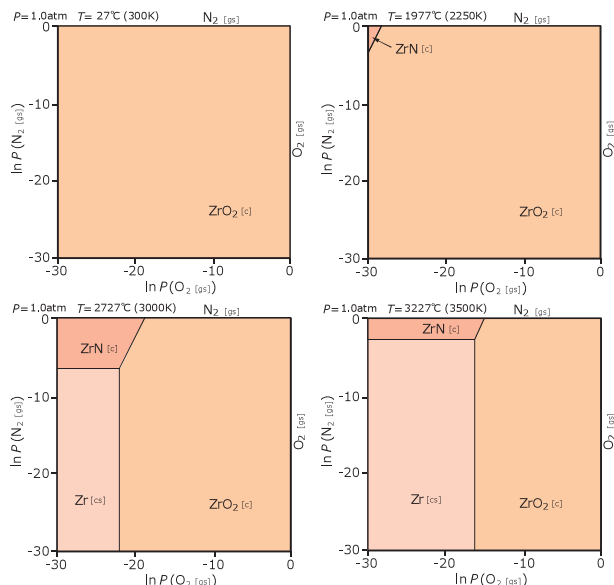


図14 Zr-O-N系二次元化学ポテンシャル図

で分解する可能性もあるが、入手できる試料に限りがあったので、その検証実験は今後の検討課題とする。

## 4. 考 察

### 4.1 レーザー照射による皮膜生成機構

黒色ジルコニア材表面にレーザーを照射することで改質皮膜が生成する現象について、実験で得られた知見に基づいて考察する。

改質皮膜が生成された部位の断面観察で表面加工部に溶融が生じたと考えられることから、レーザー照射によってジルコニウムあるいはその化合物の融点以上に昇温されたと推測される。また、皮膜が生成された部位の EPMA 分析結果から、レーザー照射によってジルコニア材表面にはジルコニウムの窒化物（例えば、窒化ジルコニウム/ZrN）が生成されたと推測される。窒化ジルコニウムは導電性を有するとの報告<sup>6)</sup>があり、改質皮膜の導電性は窒化ジルコニウムの生成に由来するものと考えられる。

レーザーの照射によるジルコニウムの窒化物生成の可能性を考察するための参考として、熱力学データベースシステム (MALT for Windows) により、いくつかの温度条件における化学ポテンシャルを計算した。図14に、室温付近の27°C (300K)、1977°C (2250K)、ジルコニアの融点温度付近の2737°C (3000K)、及び3227°C (3500K) の大気圧 (1.0atm) における Zr-O-N 系の二次元化学ポテンシャル図<sup>7)</sup>を示す。レーザー照射実験の雰囲気である酸素 2.0 vol % 以下の窒素雰囲気は、これらの図それぞれにおいて最も左上隅付近に相当する。化学ポテンシャル図は、温度が1727°C (2000K) までは室温のときと一様に同じものであり、およそ1700°Cまで加熱してもジルコニア窒化物生成の可能性が低い。温度設定を1977°Cとして計算した化学ポテンシャル図には、レーザー照射試験の雰囲気に相当する領域に窒化ジルコニウム生成の可能性が示された。ジルコニアの融点付近 (2737°C) で計算した化学ポテンシャル図でも試験雰囲気に相当する部位に窒化ジルコニウムの生成領域が広く分布している。ジルコニアの融点以上でもこの領域に窒化ジルコニウム生成領域がありうることを示唆された。

耐熱試験の結果から、大気雰囲気下600°C×30minの熱処理条件までは改質皮膜が維持し、800°C×30min以上の熱処理で改質皮膜が分解する現象を確認したが、化学ポテンシャル図から2000°C以下では窒化ジルコニウムは分解する方向に反応が進むことが示唆されるので、レーザー照射で生成した窒化ジルコニウムを含む導電性皮膜は、600°Cを超える温度で保持すると分解するものと推測される。

以上より、窒素濃度98%雰囲気において、黒色ジルコニア材表面に単線照射で0.5 J/mm<sup>2</sup>以上、面ハッチング照射で3.0 J/mm<sup>2</sup>以上のエネルギー密度でレーザーを照射すること

により、ジルコニア表面が少なくとも2000°C以上に昇温されると、雰囲気中の窒素と反応して窒化ジルコニウムを生成し、その後の急冷により常温でも導電性皮膜が残存したものと考える。

## 5. まとめ

黒色ジルコニア板の表面にレーザーを照射して得られる皮膜について、そのマイクロ観察、元素分析を行うとともに、生成した皮膜の特性として、電気的特性、耐熱性及び耐食性の評価を行った。

黒色ジルコニア板材表面の表面抵抗率は、使用した計測機材では計測不可の大きな抵抗率を示し、電気的にはほぼ絶縁体であったが、改質皮膜の電気抵抗率は10<sup>2</sup>Ω/sq. オーダーと、一定の電導性を確認した。

レーザー照射部位表面を観察し、レーザー加工部には融解した痕跡が認められ、凝固あるいは冷却過程の熱収縮によると思われる亀裂が確認された。

改質皮膜の生成過程と生成メカニズムは、窒素雰囲気中でレーザーを照射したときにジルコニア表面が2000°Cを超える温度に達すると窒化ジルコニウムの生成反応が生じ、レーザー照射後の急激な非平衡冷却により窒化ジルコニウムを含む皮膜が常温まで残存したと推定された。

改質皮膜の耐環境性に関して、アセトンや食塩水に対する耐食性については優れた特性を有し、耐熱性については、大気中で800°Cを超える温度に対して30分間で皮膜が導電性を失うなどの知見を得た。

本報告により、一定のレーザー照射条件の下でセラミックス素材に導電性を有する改質皮膜を生成できることがわかった。ただし、本実験に供した黒色ジルコニア材は、一般にセラミックス素材としては入手しにくいものであり、今後のより精細な試験の継続やその後の実用化への展開を考えると、より入手し易い一般的なセラミックス素材でも似たような現象が起こるかを確かめる必要がある。今後は、これらの観点から、セラミックス表面にレーザーを照射して得られる改質皮膜の諸特性の定量的な評価を進めると並行して、他のセラミックス素材への展開、改質皮膜の密着性や、追加工の可能性などを探求していく予定である。

## 謝辞

本報告の実験遂行にあたり、供試材として使用した黒色ジルコニアを提供していただいた国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センターの小林慶三氏及び且井宏和氏に深く謝意を表す。また、本報告で使用した走査型電子顕微鏡及びX線回折装置は、JKA事業の補助を受けて整備されたものである。記して謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 素木洋一；ファインセラミックス製造技術，技報堂出版（1984）
- 2) 公開特許公報 P2007-308338A（特開2007-308338）
- 3) 特許第4054867号（2007.12）
- 4) 戸羽，安田，他；次世代金属製品製作技法に関する基礎研究，平成22年度受託研究報告書（2021.3）
- 5) 高木俊洋，松平康佑；金属光造形複合加工法による成形体の機械的性質に関する研究，平成23年度北海道工業大学機械システム工学会卒業論文概要集，pp.27-28（2022.3）
- 6) 小林秀彦，星野浩邦，他；窒化ジルコニウム焼結体の製作と電極材料への応用，日本セラミクス協会学術論文集，Vol.97 No.10，pp.1189-1194（1989）
- 7) 横川晴美；一般化された科学ポテンシャル図の基礎から応用まで，まてりあ Vol.35 No.10，pp.1133-1139（1996）