

レーザー加工によるジルコニア板の表面改質

中嶋 快雄, 飯野 潔, 鈴木 逸人, 櫻庭 洋平

Surface Modification of Zirconia Plate by the Laser Irradiation

Yoshio NAKAJIMA, Kiyoshi IINO, Hayato SUZUKI, Yohei SAKURABA

抄 録

ジルコニアは一般に白色のセラミックスである。その製造時における焼結条件によっては黒色のものを製作できる。筆者らは、窒素雰囲気中で黒色ジルコニア板の表面にレーザーを照射すると、照射部位が金色の光沢を呈し、導電性を有する皮膜が形成されていることを見出し、ジルコニウム窒化物が生成したものと推定した。このことは、絶縁体であるセラミックスの表面に導電性皮膜を形成することで複合材料創製の可能性が示唆される。この技術を白色の汎用ジルコニアに適用できると、材料の入手が容易な分、活用の可能性が広がることとなる。本研究では、汎用ジルコニア板にレーザーを照射し、改質部の導電性及び耐環境性を評価した。その結果、波長1070 nm, 出力160 W, 集光径0.3 mm, 走査速度200 mm/s, 走査間隔0.2 mmの加工条件で形成した改質部は $10^2 \Omega/\square$ 桁の導電性を有し、食塩水に対する耐食性があることがわかった。

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

1. はじめに

セラミックス材料は、耐熱性、耐環境性に優れる一方、そ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¹⁾。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ち合わせた電気・電子デバイスなどへの応用展開も期待できる。

ジルコニアは、金属ジルコニウム（元素記号Zr, 原子番号40）の酸化物である二酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）を主成分とするセラミックス材料であり、セラミックス材料の中ではじん性が高いため、工業材料のほか歯科材料や装飾品などに用いられる。特に融点が $2715^\circ C$ と高く、高温に耐えるため、耐熱性素材として多く用いられる²⁾。一般に白色であるが、焼結条件によっては黒色のものを製作できる。

筆者らは、黒色ジルコニア板の表面に窒素雰囲気中でレーザーを照射した実験により、照射部位が金色の光沢を呈し、導電性を発現する現象を見いだした。そこで、この照射部位を観察・分析すると、ジルコニウム窒化物の生成が推定された³⁾。

本研究では、汎用ジルコニア板の表面に窒素雰囲気中でレーザー照射し、生成した改質層の分析、及びその皮膜の特

性として熱や腐食に対する耐環境性を評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

実験には市販品のジルコニア板を供した。表1に供試材の成分を蛍光X線分析装置（Rigaku製 ZSX Primus II）を用いて分析した結果を示す。この材料は、主成分ジルコニアにイットリア（ Y_2O_3 ）等の酸化物を添加した部分安定化ジルコニアである。

表1 成分分析結果（mass%）

ZrO_2	Y_2O_3	HfO_2	Al_2O_3
91.4	6.0	2.2	0.4

入手した材料は、辺50mm, 厚さ3mmの角板である。これを、実験に適する寸法に切断して用いた。

2.2 試料の作製（レーザー照射）

レーザー改質試料は、実験の目的に合わせて2種類のレーザー加工機で作製した。

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（R3～R4）

一つ目は、レーザー照射部の基本的性状を観察するために、ジルコニア板の表面に1本の直線を描画した試料（以下「単線試料」）を作製した。図1に単線試料の模式図を示す。ジルコニア板は、12mm角に切出したものを使用し、表面の仕上げ加工は行わず研削面のままで、アセトンで洗浄して実験に供した。

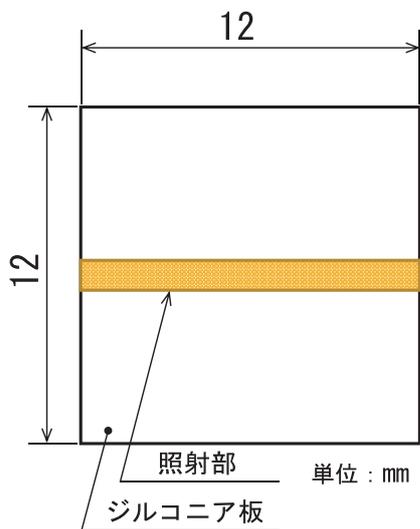


図1 単線試料の模式図

レーザー照射の設備は、ファイバーレーザー加工機（住友重機械工業製、レーザー発振器（IPG Photonics製 YLS-2000））及び専用チャンバーを乗せたXYステージを用いて、窒素置換雰囲気中で試料に照射実験を行った。図2に実験装置の外観を示す。試料の雰囲気は、専用チャンバーに20 L/minの窒素ガスを流入・置換させ、酸素濃度が0%になったところで実験を開始した。照射条件は、出力60～630 W、集光径0.5～1.5 mmの範囲で変化させて金色の光沢が生成される条件を絞り込み、表2の加工条件の試料を評価した。

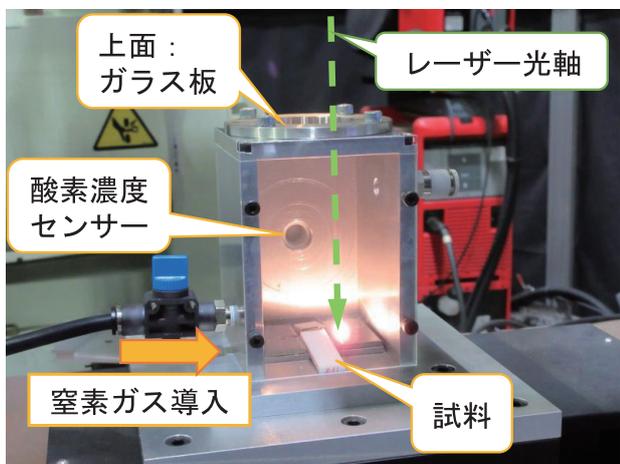


図2 専用チャンバーによるレーザー照射状況

表2 単線試料のレーザー加工条件

波長	1070 [nm] (固定)
出力	100 [W]
集光径	1.0 [mm]
照射角度	前進角 2°
走査速度	50 [mm/s]

二つ目は、レーザー照射部の導電性を正確に評価するため、面状にレーザー照射部を生成した試験片（以下「ハッチング試験片」）を作製した。図3にハッチング試験片の模式図を示す。供試材は前述と同様の12mm角の板である。照射は、ハッチング間隔を設定できる金属粉末積層造形装置（松浦機械製作所製 LUMEX Avance-25）を使用し、低酸素の窒素ガス雰囲気（酸素濃度2%以下）で照射実験を行った。まず加工条件を様々に変え（レーザー出力40～160 W、集光径0.3～0.5mm、走査速度200～2,000 mm/s）、明瞭な金色を呈した条件を選んでハッチング試験片を作製した。表3にハッチング試験片のレーザー加工条件を示す。

この装置を用いて、後述する導電性測定のため10mm角の面及び四探針法に対応する端子部を作製した。端子部は、面の加工直後に、直径0.6mmの円を1.5mmの等間隔に中心線上に4点を重ねて照射した。

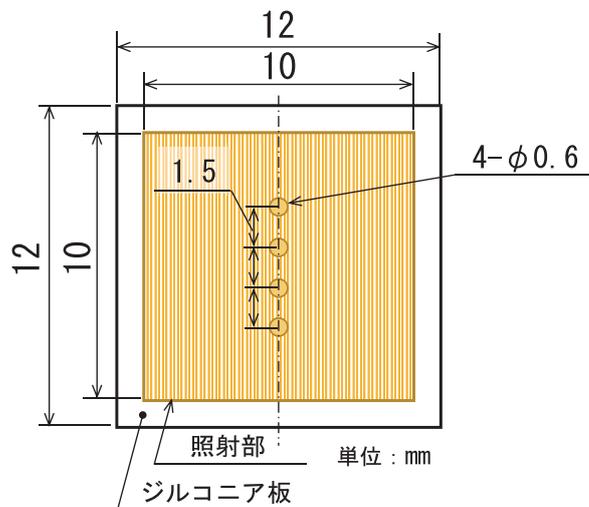


図3 ハッチング試験片の模式図

表3 ハッチング試験片のレーザー加工条件

	面状パターン	端子部
波長	1070 [nm]	1070 [nm]
出力	160 [W]	80 [W]
集光径	φ0.3 [mm]	φ0.2 [mm]
走査速度	200 [mm]	400 [mm]
走査間隔	0.20 [mm]	0.05 [mm]

2.3 レーザー照射部の評価

2.3.1 組織観察及び成分分析

レーザー照射部の表面及び断面について、実体顕微鏡(Olympus製 SZX16)により観察した後、走査型電子顕微鏡(以下「SEM」、日本電子株式会社製 JSM-6610LA)及び付属のエネルギー分散型X線分析装置(以下「EDS」)により、マイクロ観察と観察領域の元素分析を行った。また、試料表面については、電子プローブマイクロアナライザー(以下「EPMA」、日本電子株式会社製 JXA-8100)及び付属の波長分散型X線分析装置(以下「WDS」)により高精度な元素分析を行った。

さらに、X線光電子分光装置(KRATOS製 AXIS-HSi)(以下「XPS装置」)を用い、真空度 2×10^{-8} Torr の条件下で、レーザー照射部と非照射部の表面近傍における窒素原子を測定した。

2.3.2 導電性の評価

レーザー照射部の導電性は、表面抵抗率 ρ_s (Ω/\square) を測定することで評価した。表面抵抗率の測定は、低抵抗率計(三菱化学アナリティック製 MCP-T610)を使用し、四探針法(電圧90V)により算出した。

2.3.3 耐環境性(耐熱性及び耐食性)の評価

レーザー照射部の耐環境性評価として、耐熱性試験及び耐食性試験を行った。

耐熱性試験は、ハッチング試験片を大気雰囲気中の電気炉に装入後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱し、設定した温度($240 \sim 600^\circ\text{C}$)に到達後、6時間保持した。炉冷後に試験片を取出し、蒸留水で試験片を洗浄後、外観観察及び表面抵抗率の測定を行った。測定後の試料は再び炉に装入し、設定温度での加熱時間が積算で30時間になるまで繰り返した。ただし、表面抵抗率が $10^7 \Omega/\square$ 以上の試料は絶縁体と見なして試験を終了し、炉への再装入を行わなかった。

耐食性試験では、溶液として海水を模した食塩水(濃度3.5wt%)、化学プラントを想定した硫酸(濃度1.0 vol%)及び塩酸(濃度1.0 vol%)を選定した。試験は、常温下で各溶液を入れたビーカーに対し、1個のハッチング試験片を浸漬し、浸漬時間72時間、144時間、231時間及び322時間経過後に取出し、蒸留水で洗浄後、外観観察と表面抵抗率の測定を行い、再びビーカーに戻し、積算で392時間までの浸漬試験を行った。

また、食塩水については、積算21週間の長期浸漬試験を別途行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 レーザー照射部の基本的性状

3.1.1 組織及び元素分布

図4に単線試料の外観を、図5に実体顕微鏡で観察したレーザー照射部付近を、それぞれ示す。レーザー照射部のほぼ全線にわたって金色の光沢を有する改質層が形成されている。照射部の中央付近には約 $200 \mu\text{m}$ 幅の溶融・凝固部とみられる組織が観察される。また、表面にレーザー走査線を横断する方向の割れが多数観察されるとともに、金色部の外側はやや黒変しており、レーザー走査と同方向に割れが走っている。

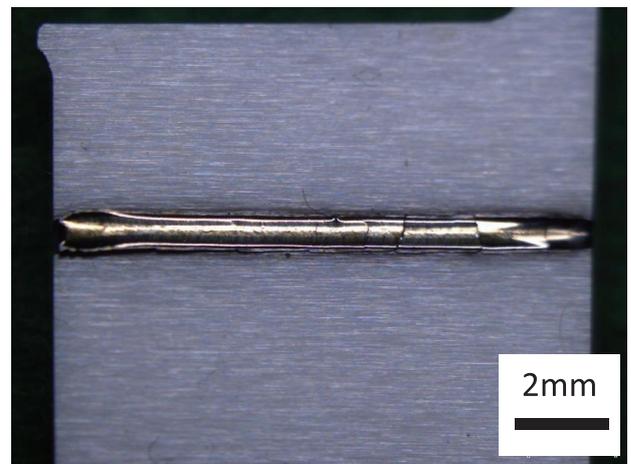


図4 単線試料の外観

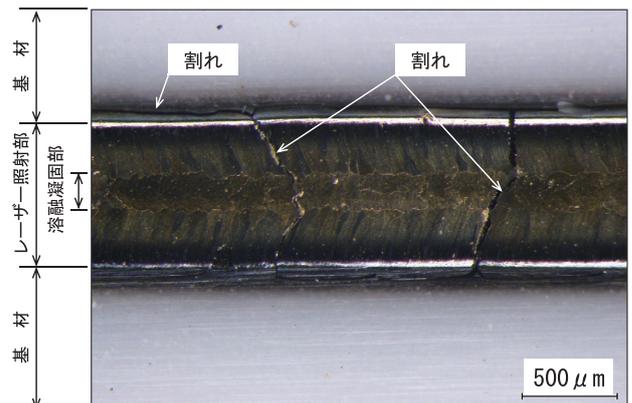
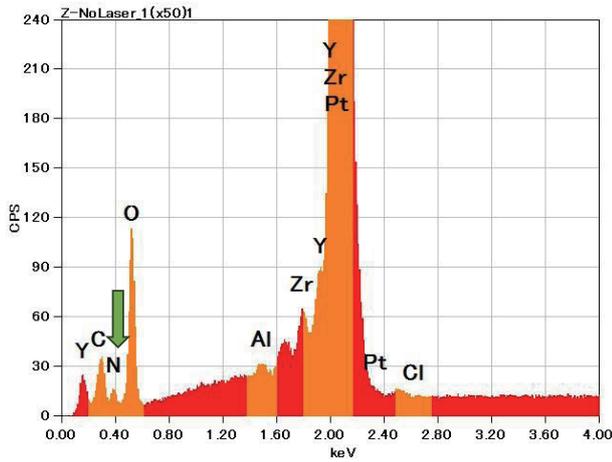
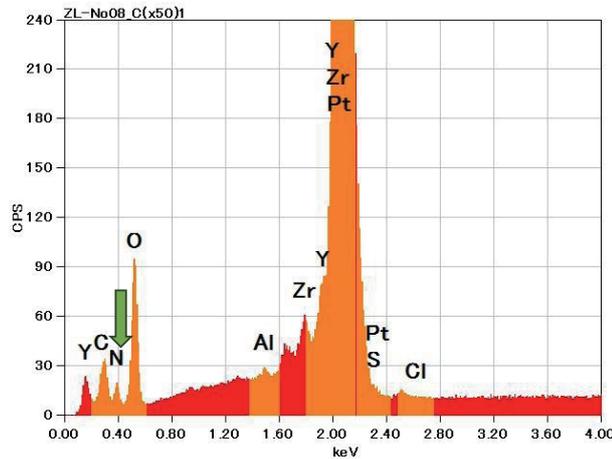


図5 レーザー照射部表面の実体顕微鏡観察

図6にレーザーを照射していない基材(ジルコニア)表面及びレーザー照射部のEDS分析結果を示す。基材の表面及びレーザー照射部からは、わずかではあるが窒素が検出された。



a) ジルコニア基材表面



b) レーザー照射部

図6 基材及びレーザー照射部のEDS分析結果

図7にレーザー照射部の断面を実体顕微鏡で観察した結果を、図8に同じ断面をSEM観察した結果を示す。レーザーによる改質組織は、レーザーの照射部を中心に半だ円状に深さ200 μ m程度まで黒色化する現象が観察されたが、金色光沢を呈する層はこの断面からは観察されない。金色光沢に相当する層は、SEM観察における倍率を10,000倍以上まで拡大しても観察されなかったことから、極めて薄い薄膜であると考えられる。また、黒色部の内側にレーザー照射時の急熱急冷による熱応力で生じたと推定される半だ円状の割れが観察される。図8のSEM像より、レーザー照射部は周りの基材組織と大きな違いが見られないが、表面付近は照射部中央が盛り上がり、レーザー照射時に基材が溶融したことをうかがわせている。すなわち溶融部が表面張力により中央がやや膨らんだ状態で凝固した痕跡と推測される。

断面組織のEDS分析では、表面からの分析結果と同様にレーザー照射部近傍のみならず基材内部でも窒素がわずかに検出された。

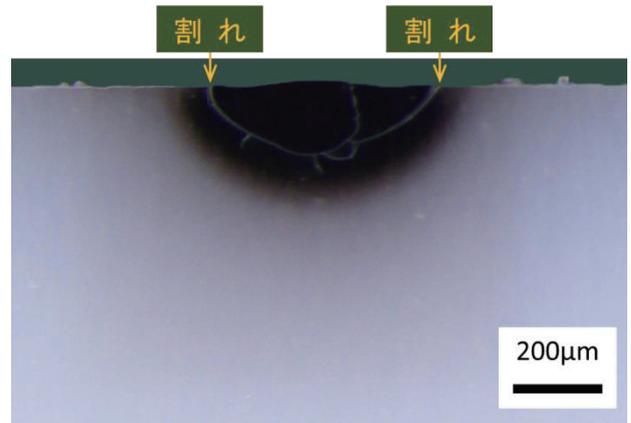
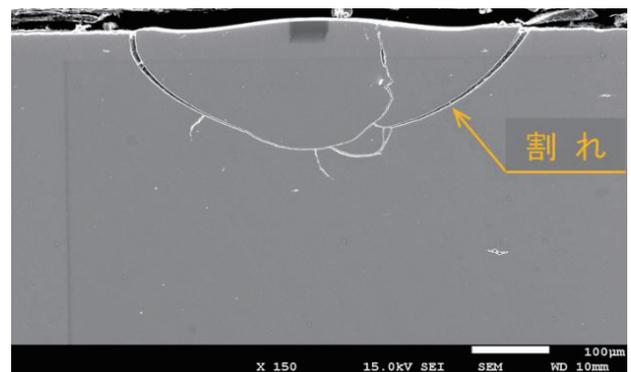
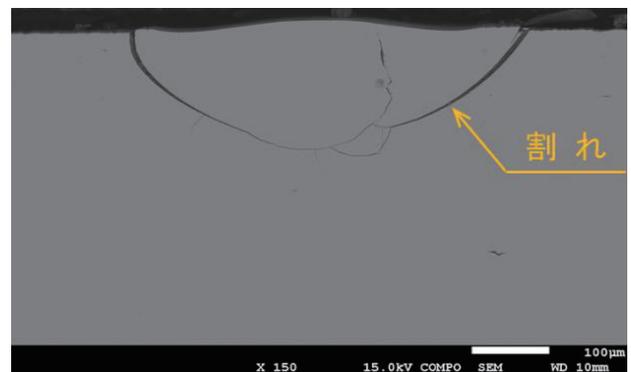


図7 断面観察（実体顕微鏡）



a) 二次電子像



b) 組成像

図8 断面観察（SEM）

図9にレーザー照射部と非照射部との境界をEPMAにより面分析した結果を示す。それぞれの図内の上側がレーザー非照射部、下側が照射部である。右上図(図内下端にNとあるもの)が窒素の、左下図(Oとあるもの)が酸素の結果である。1つの図内に限りコントラストの差異により検出量の多寡を比較でき、暗い部分は量が少なく、明るい部分は量が多いことを示す。N(右上図)の分析結果は、基材よりも照射部は明るいことから、照射部の方が多く窒素が検出されたことを示している。またO(左下図)については、基材よりも照射部は暗いことから、基材に比べ照射部は酸素が少ない結果であることがわかる。わずかな違いではあるが、照射部は窒素が多く酸素が少ないことが確認できる。

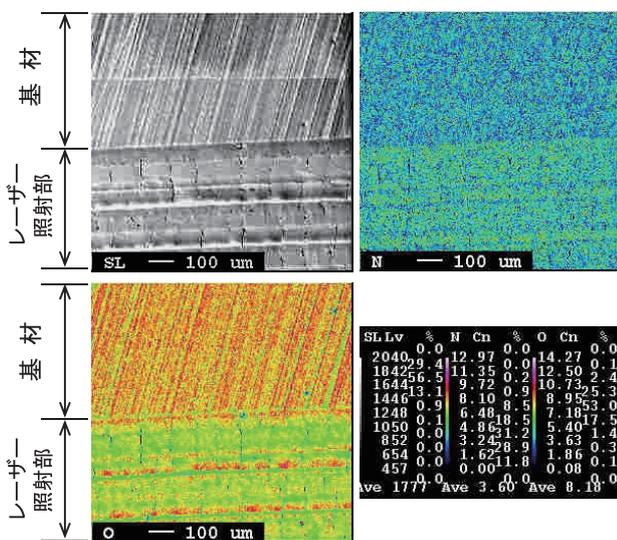


図9 EPMA分析結果

前報³⁾の黒色ジルコニアではジルコニア基材に窒素が存在していなかったため、レーザー照射部に窒素が確認できれば窒化された可能性が高いと考えられた。しかし、今回の汎用ジルコニアは、基材自体からも窒素が検出されている。そこで、レーザー照射部に窒素化合物が生成しているかを調べるために、レーザー照射部及び基材をXPSで分析し、レーザー照射部の窒素化合物の有無を比較した。図10にXPSによる分析結果を示す。上の実線がレーザー照射部の、下の実線がレーザー照射をしていないジルコニア基材表面の測定結果である。それぞれ、結合エネルギー398eV付近にピークがあり、窒素原子の存在を示している。これは、窒素がジルコニア内部に固溶していたことに起因すると考えられる。前報³⁾の黒色ジルコニアは真空中で放電プラズマ焼結法により作製されているため窒素が固溶していなかったのに対し、汎用ジルコニアは大気中で焼結されているため、焼結時に窒素が固溶したものと推測される。レーザー照射部のみ393~395eV付近にもピークがあり、窒素化合物が検出された。前報³⁾では、皮膜にジルコニウムの窒化物(例えば窒化ジルコニウム)が

形成されたために導電性を発現したと推定したが、今回の汎用ジルコニアにおいてもレーザー照射部に窒素化合物が検出され、これが導電性の発現に寄与したと考える。

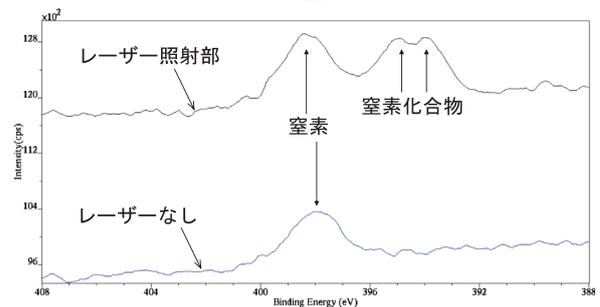


図10 XPS分析結果

3.1.2 レーザー照射部の導電性

図11にハッチングの外観を、図12に作製したハッチング試験片の外観と抵抗率計プローブ先端を示す。ハッチング部の中央に設けた端子部4ヶ所がプローブ先端の4探針の位置に対応している。

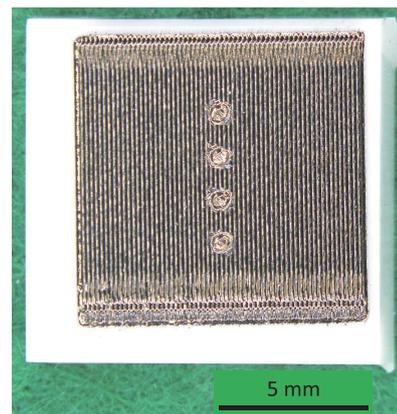


図11 ハッチング試験片の外観

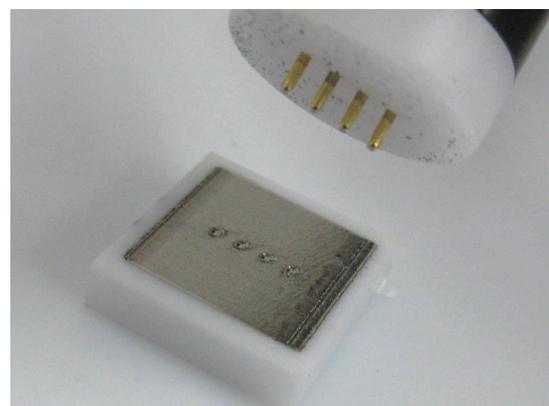


図12 ハッチング試験片とプローブとの対比

表面抵抗率を測定した結果、 $7.7 \times 10^1 \sim 1.8 \times 10^2 \Omega/\square$ であり、いずれの試料も導電性が確認された。

前報³⁾では、試料の観察結果及び熱力学データベースシス

テム (MALT for Windows) の計算結果から、レーザー照射によって黒色ジルコニア材表面に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、窒化ジルコニウムの導電性についての報告⁴⁾ とから、レーザー照射部の導電性発現は窒化ジルコニウムの生成によるものと考えた。今回の汎用ジルコニアにおいても、窒化物の生成が確認されており、黒色ジルコニアのときと同様に窒化物によって導電性を発現したと考えられる。

3.1.3 レーザー照射部の割れの影響

単線試料のレーザー照射部には、図5で示したとおり、割れが多数あるにもかかわらず、導電性が確認された。この割れと表面抵抗率の関係を確認するため、割れを導電性樹脂 (ドータイト) で埋め導電性を比較した。割れを埋める作業は、試料表面に樹脂を塗布し、割れにすり込んだ後、表面に余った樹脂を乾燥する前に紙タオルで拭き取るにより行った。試料はファイバーレーザー加工機でハッチングした試料 (以下、三本線試料) を作製し、実験に供した。その結果、三本線試料の表面抵抗率は $10^3 \Omega / \square$ 桁であった。三本線試料は、セラミックス表面より凸状になっており、プローブ先端の電極も先端が丸みを帯びていることから、ハッチング試験片の端子のように電極先端を凹みで受け止めるのとは接触状態が異なるため、抵抗が高くなったと考えられる。

図13に導電性樹脂をすり込んだ三本線試料の実体顕微鏡写真を示す。割れ部は銀色を呈し、割れ内に導電性樹脂が充てんされているのがわかる。本試料の表面抵抗率を四探針法で測定したところ、 $10^3 \Omega / \square$ 桁の値を示し、樹脂充填前の試料とほとんど変わらない値となった。図7で示したレーザー照射部の黒色組織が導電性に寄与しているのであれば、導電性樹脂を充てんすることで導電性が向上すると予想されたが変化はなく、これより黒色組織の導電性はほとんどなく、レーザー照射部のごく表面に形成された窒素化合物層のみが導電性に関与していると推定された。割れがあるにもかかわらず導電性を示したのは、割れの表面にごく薄く窒素化合物層が形成していたためと推察される。レーザー照射時の早い段階で熱衝撃による割れが発生し、その時点ではまだ高温であるため、割れの表面も窒化し、導通の妨げにはならなかったものとする。

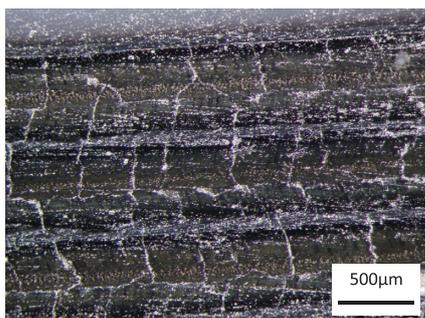


図13 導電性樹脂による処理後の試料表面

3.2 耐環境性の評価

3.2.1 耐熱性

図14にレーザー照射試料の表面抵抗率とばく露時間との関係を示す。300℃以上に加熱した試料では約6時間で表面抵抗率が $10^7 \Omega / \square$ 以上に増大している。240℃加熱では、24時間まではほぼ一定の表面抵抗率であるが、その後増大しており、240℃以上の温度に対して耐熱性は期待できないことがわかった。

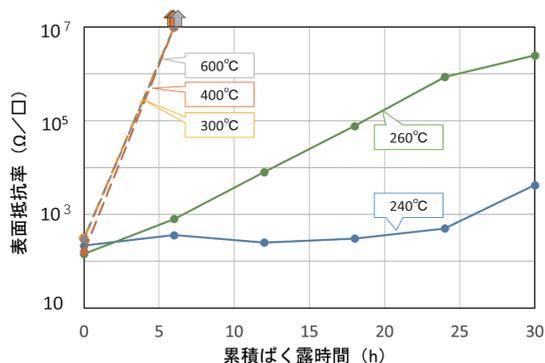


図14 表面抵抗率とばく露時間との関係

耐熱性試験後のハッチング部は、高温の試験片ほど金色の光沢が失われ、600℃試験のものは基材に近いほぼ白色に変化した。

ジルコニウムは、窒化物より酸化物の方が安定するため、大気雰囲気の高温度で窒化物が酸化物に変化し、これにより導電性が失われたと考えられる。

3.2.2 耐食性

図15にレーザー照射試料の各腐食液への浸漬時間と表面抵抗率の関係を示す。塩酸及び硫酸に浸漬したものは72時間で表面抵抗率が增大したが、食塩水では表面抵抗率の変化がほとんど見られない。また塩酸・硫酸に浸漬した試料は耐食性試験後にハッチング部の光沢面が黒ずんでいたのに対し、食塩水に浸漬した試料の光沢面には変化が見られなかった。

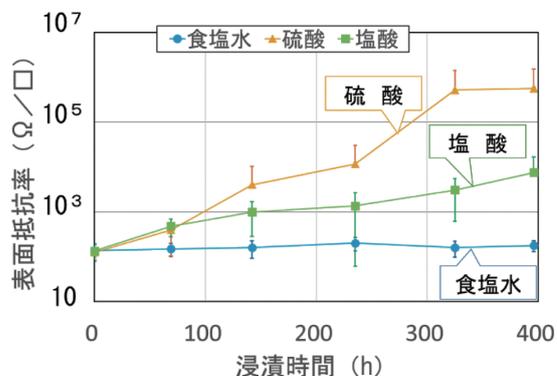


図15 表面抵抗率と浸漬時間との関係

浸漬時間が400時間までの実験では食塩水のみが変化しなかったことから、食塩水に対するさらなる長時間の耐食性試験を行った。図16に耐食塩水の試験結果を示す。21週間経過後もほとんど表面抵抗率が增大せず、改質部は食塩水に対して強い耐食性を有することが確認できた。

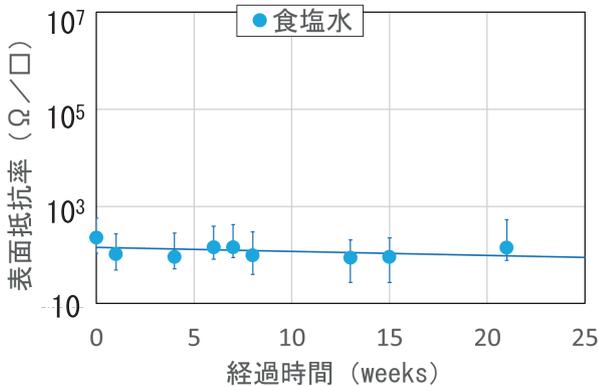


図 16 耐食塩水試験結果

図17に耐食性試験前後のレーザー照射部のSEM像を示す。食塩水に浸漬した試料に変化が見られないのに対し、塩酸及び硫酸に浸漬した試料に割れが生じているのが認められる。しかし、同視野をEDS分析したところ、特徴的な元素の偏在は認められなかった。

割れの発生要因は特定できていないが、硫酸と塩酸に浸漬した試料は、腐食試験後の割れ発生により導通経路が絶たれ、導電性の低下に至ったと考えられる。

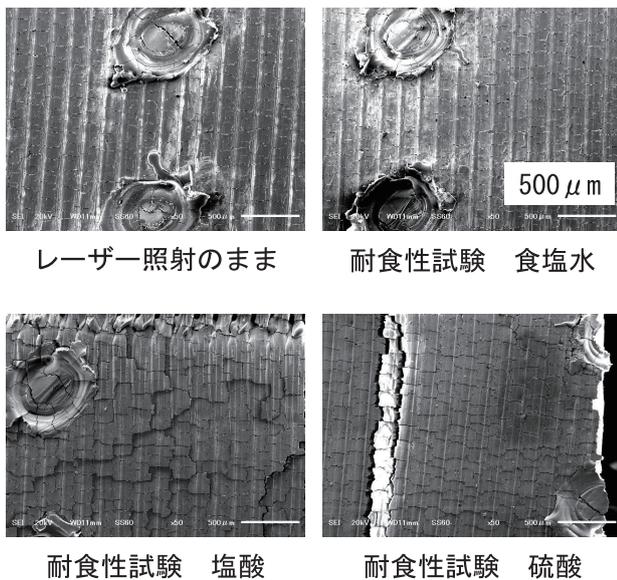


図 17 腐食試験前後のレーザー照射部の表面 SEM 像

4. まとめ

白色汎用ジルコニア板にレーザーを照射することで、セラミックス表面に導電性皮膜を形成でき、レーザー照射部について外観観察、マイクロ観察及び元素分析を行った結果、金色の光沢を呈した部位はジルコニウムの窒化物であり、ごく薄い皮膜であること、外観に割れが見られるが導電性を有することがわかった。レーザー照射部の導電性は表面抵抗率 $10^2 \Omega/\square$ 程度であり、さらに耐環境性については、耐酸性はないが、食塩水に対する耐食性が良好であることがわかった。

本研究では、汎用ジルコニア表面に形成した導電性皮膜の応用や実用化に向けた検討を進める上で、改質部の性質やその生成メカニズムなどの知見を蓄積できた。

今後、実用化に向けた課題として、き裂を抑制するレーザー加工条件の最適化や、導電性皮膜の厚膜化による導電性向上の検討などが必要である。

謝辞

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、競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝いたします。

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) 中嶋快雄，他；レーザー照射による黒色ジルコニアの表面改質，北海道立総合研究機構工業試験場報告，No.321，pp31-38（2022）
- 4) 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）