

## 表面処理/表面加工による金属製品の高品質化（第3報）

田中等幸\*、大津崇\*

## Development of surface process technology for high quality metal products (III).

TANAKA Tomoyuki\* and OTSU Takashi\*

当センターでは、金属製品の高付加価値化を支援するため、レーザーを使用した金属加飾技術の開発に取り組んでいる。本研究では、レーザー照射により耐食性が低下する要因を解明するため、加飾後のステンレス鋼表面から深さ方向への元素分析を行った。その結果、レーザー照射時の入熱量がCr成分の拡散に影響を及ぼすことを確認した。また、加飾後のステンレス表面の耐食性向上を図るため、Crスパッタリングによる表面処理を試みた。その結果、適切な条件で成膜することで、レーザー加飾領域の耐食性を向上させることが可能であった。

## 1. はじめに

当センターは、地場産業である刃物等の金属製品の高付加価値化を支援するため、レーザーを使用して金属に加飾する技術を開発した<sup>1)</sup>。この技術は、ステンレス鋼等の表面に多彩な発色を実現するものである。現在、県内企業とともに商品開発に取り組んでいるが、レーザー照射部分が腐食する現象が課題となっている。

この課題に対して我々は、レーザー照射条件等と耐食性との関係を調査し、単位面積当たりの入熱量が耐食性に影響を及ぼしていることを報告した<sup>2)</sup>。さらに、刃物ステンレス鋼を対象として、多彩な発色を実現する加飾条件を同定したが、耐食性向上を図るためには、入熱量を抑制した加飾条件を選定する必要がある<sup>3)</sup>。

本研究では、レーザー照射条件により耐食性が変化する要因を明らかにする。さらに、入熱量等のレーザー加飾条件を抑制することなく、レーザー加飾後の耐食性を向上させるための表面処理を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 試験片及び、レーザー加工

本研究では、試験片として表1に示す組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 (50 mm×50 mm、板厚1mm) を使用した。同材を耐水研磨紙#400で研磨し、エタノールで洗浄後試験に供した。

レーザー加工機には、ファイバレーザーマーカ (オムロン株式会社製 MX-Z2000G、波長 1062 nm) を使用した。レーザー照射方法は、図1に示すパターンでレーザーを走査することとし、表2に示す耐食性の差が顕著な照射条件で試験片を加飾した。

## 2.2 耐食性に影響する要因分析

一般に、ステンレス鋼に含まれるCrは、表面に酸化膜を形成し、腐食の進行を抑制する効果があることが知られている<sup>4)</sup>。そこで、レーザー照射前後のCr成分

表1 試験片の組成

								(mass%)
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	
0.06	0.39	1.11	0.029	0.01	7.93	18.10	Bal.	

表2 レーザー照射条件

	条件1	条件2
パルス幅 (ns)	15	75
繰り返し周波数 (kHz)	400	400
出力 (W)	5	18
走査速度 (mm/sec)	100	700
入熱量 (J/mm <sup>2</sup> )	10	5

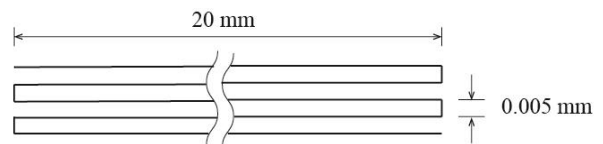


図1 レーザー走査パターン

等、合金元素の濃度分布を分析するため、グロー放電発光分光分析 (株式会社堀場製作所製 GD-Profilor2) を使用し、元素濃度を定量した。

## 2.3 表面処理による耐食性の向上と評価

本研究では、レーザー照射時の入熱量を制限することなく、レーザー加飾後の耐食性を向上させる方法として、加飾部分にCr被膜を形成する方法を試みた。被膜の形成には、高周波スパッタリング装置 (日本電子株式会社製 JEC-SP360S) を使用し、表3の条件でCr被膜を成膜した。表面処理後の発色性の評価には、分光測色計 (コニカミノルタ株式会社製 CM-2600d) を使用し、D65光源、10°視野の条件で分光波形を測定した。表面処理後の耐食性の評価には、複合腐食試験機 (板橋理化学工業株式会社製 BQ-1) を使用し、塩水濃度5%、槽内温度35°C及び、24時間噴霧の条件で試験を行った。

\* 金属部

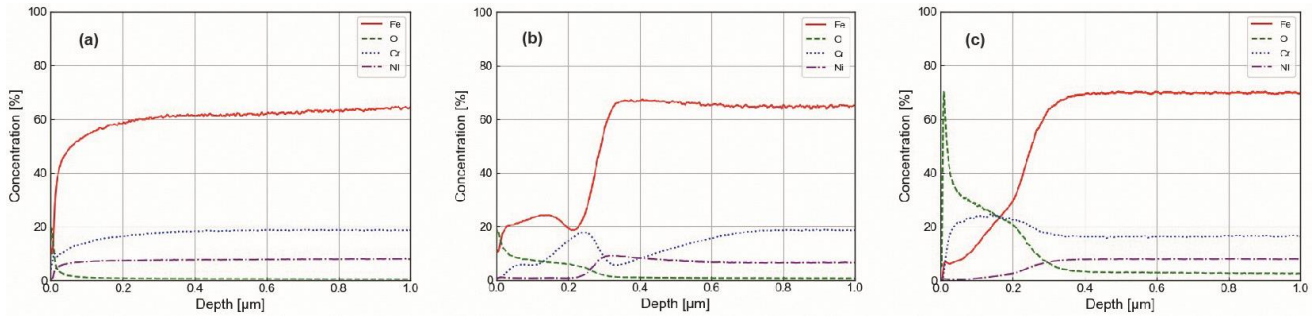


図2 元素分析結果  
(a)無処理、(b)レーザー照射後（条件1）、(c)レーザー照射後（条件2）

表3 成膜条件

ターゲット	Cr
ターゲットと基盤の距離	35 mm
RF出力	100 W
チャンバー内圧力	1 Pa
導入ガス	Ar
成膜時間	10~30 sec

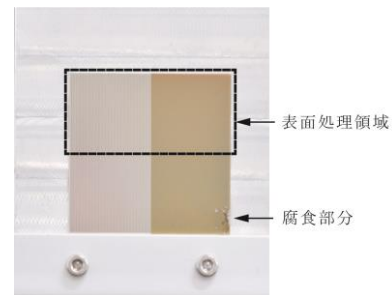


図3 表面処理後の塩水噴霧試験結果

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 耐食性が変化する要因

図2は、図1、表2に示したレーザー照射条件でレーザーを照射した際のCr、Fe、Ni及び、O成分の濃度分布を表している。同図より、レーザー照射によって、最表面の酸素濃度が増加しており、ステンレス鋼表面が酸化していることがわかる。また、表面から深さ0.3μmの範囲で、Fe、Cr及び、Niの各成分が著しく変化していることがわかる。図2(b)ではCr成分濃度10%以下の欠乏層が存在しており、耐食性が低下したものと考えられる。一方、図2(c)では、表面部分のCr成分が増加しており、耐食性が向上したものと考えられる。これらの現象は、照射条件によって耐食性が劣化または改善が生じるとする先行研究<sup>9)</sup>の結果と一致した。文献6を参考に求めたレーザー照射条件(表2)の入熱量は、条件1、2それぞれ10 J/mm<sup>2</sup>、5 J/mm<sup>2</sup>である。したがって、入熱量の大きさによってCr成分の拡散が異なり、耐食性に影響することが示唆された。

#### 3.2 発色性及び、耐食性を両立する表面処理

レーザー加飾後の耐食性を向上させる方法として、Cr被膜を形成する表面処理を試みた。図3は、条件1のレーザー照射条件で加飾した試験片に10秒間の成膜により推定7nmの被膜を形成した後、塩水噴霧試験を行った試験片の写真である。同図の右半面がレーザー照射領域、囲み線が表面処理領域を表している。レーザー照射領域の右下端面(図中の矢印)に腐食が確認されたのに対して、表面処理領域内の腐食は確認されなかった。

レーザー照射領域と表面処理領域の分光スペクトルを分光測色計で比較した。その結果、成膜時間を10秒とした場合の色差ΔEは1.0であり、両領域色に違いは認められなかった。一方、成膜時間を30秒とした場合の

色差ΔEは14.81となり、異なる色を呈した。これは、成膜時間が長くなることで、Cr被膜が厚くなり干渉色に影響したと考えられる。したがって、適切な成膜時間で皮膜を形成することで、レーザー照射部分の変色がなく、なおかつ耐食性を向上させることが可能である。

### 4. まとめ

本研究では、レーザー照射後のステンレス鋼の耐食性向上を目的とし、以下の知見を得た。

- (1) レーザー照射条件によってCr成分の拡散が異なり、加飾部分の耐食性に影響を与える。
- (2) 適正なCr被膜を形成することで、レーザー加飾部分を変色なく耐食性を向上させることができる。

#### 【参考文献】

- 1) 田中ら,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.1, pp.25-26, 2020
- 2) 大津ら,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.2, pp.21-24, 2021
- 3) 大津ら,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.3, pp.15-18, 2022
- 4) 平松, NIPPON STEEL MONTHLY, Vol.153, pp.9-12,2005
- 5) 大沢ら, Zairyo-to-Kankyo, Vol.43, No.4, pp. 216-225,1994
- 6) M. Svantner ら, Applied optics, Vol.55, No.34, pp.D35-D45,2016