

表面処理／表面加工による金属製品の品質化（第1報）

大津崇*、田中等幸*

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

OTSU Takashi* and TANAKA Tomoyuki*

本研究は、レーザーによって金属表面に形成した酸化皮膜の発色性能を評価する。耐食性評価実験において、レーザーの平均出力制御及び走査速度制御によって酸化皮膜を形成し、中性塩水噴霧試験によって経時的変化を観察した。その結果、加工時の入熱量が酸化皮膜の耐食性に影響することを確認した。単位面積当たりの入熱量を $2.0\text{J}/\text{mm}^2$ 程度に制御することで、5%中性塩水噴霧環境下で24時間の耐食性を得た。さらに、単位面積当たりの入熱量を抑制したレーザー加工条件で、1,000時間を超えても耐食性能が保持できる結果を得た。

1. はじめに

当センターは、県の地場産業である刃物など金属製品製造業を支援するため、清流の国ぎふ2020プロジェクト事業（平成27～令和元年度）に取り組んだ^{1,2)}。プロジェクト研究成果として、レーザーを使用した金属加飾技術を開発し、共同研究企業への技術移転を行った。当該技術は、複数の微細な酸化皮膜構造を形成することで多彩な発色を可能とし、従来のレーザー加飾技術に比べ、色分解能が飛躍的に向上したことから、今後金属装飾技術としての活用が期待されている。しかしながら、レーザー加工条件によっては、経時的変化にともないレーザー走査導路上に褐色の腐食が認められ、耐久性に対する課題が明らかとなった。

本研究では、金属製品の品質化を目的として、レーザーを利用した高付加価値化技術および、耐久性のある表面処理に関する研究開発に取り組む。本年度は、レーザーによって金属表面に形成した酸化皮膜の発色性能の耐久性を調査するため、JIS Z 2371規格に基づく耐食性を評価したので報告する。

2. 実験

2.1 供試材料

実験には、#400で研磨したステンレス鋼 SUS304（ $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 1\text{mm}$ ）を使用し、エタノールで洗浄して試験に供した。

2.2 ステンレス鋼表面への酸化皮膜の形成

レーザー加工装置（オムロン株式会社製、ファイバーレーザーMX-Z2000G）を使用した。レーザー制御パラメータは、最大平均出力 20W、繰り返し周波数 10～1,000 kHz、パルス幅列 7.5nm～300nm、走査速度 1～12,000mm/s である。レーザー制御パラメータの組み合わせから加工条件を決定し、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ の加工領域内にレーザーを走査させて酸化皮膜を形成した。なお、レ

ーザー加工は大気環境下、室温で実施した。

Martinらは皮膜の耐食性への影響として、金属表面に照射する際の単位面積当たりの入熱量の重要性について触れている³⁾。レーザーの熱影響への関連が高い加工条件として、平均出力及び走査速度制御について形成された皮膜と腐食との関連性を調査するとともに、最適加工条件における耐食性能の長期保持時間を確認した。

2.2.1 平均出力制御による皮膜形成

表1(A)に加工条件を示す。レーザーの平均出力を3～10Wの間で1Wずつ変化させ、それ以外の加工条件は一定とした。共通条件は、繰り返し周波数 400kHz、パルス幅列 15nm、走査速度 100mm/s、走査間隔 5 μm とした。

2.2.2 走査速度制御による皮膜形成

表1(B)に加工条件を示す。レーザーの平均出力は5及び7W、走査速度は100～1,000mm/sの範囲のうち8パターンで実施した（100,200,300,400,500,600,800,1000mm/s）。共通条件は、繰り返し周波数 400kHz、パルス幅列 15nm、走査間隔 5 μm とした。

2.2.3 耐食性能保持時間の確認

表1(C)に加工条件を示す。レーザーの平均出力は5.5W及び6W、走査速度を500,600,800及び1,000mm/sとした。共通条件は、繰り返し周波数 400kHz、パルス幅列 15nm、走査間隔 5 μm とした。

2.3 耐食性試験方法

複合サイクル腐食試験機（板橋理化学工業株式会社製、BQ-1）を用いて、JIS Z 2371 塩水噴霧試験方法：中性塩水噴霧試験（以下、SSTと表記する）により耐食性試験を実施した。主な試験条件は噴霧液として5%食塩水、試験槽温度 35 $^{\circ}\text{C}$ である。

2.2.1では試験時間を1時間、4時間及び24時間とし、2.2.2では試験時間を4時間及び24時間とした。2.2.3では試験時間を24時間、120時間、504時間及び1,008時間とした。

* 金属部

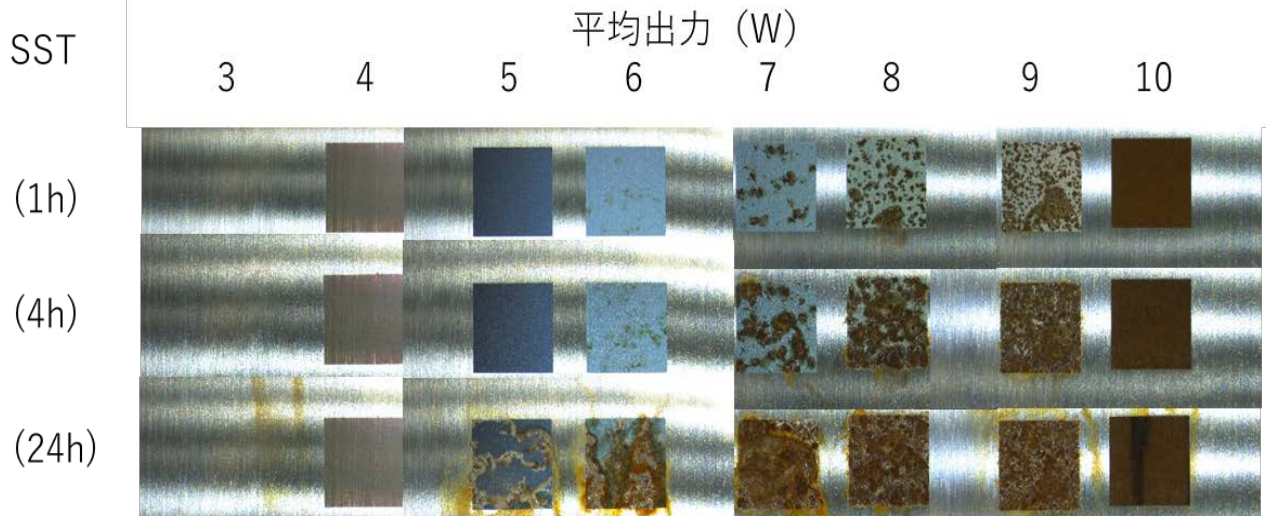


図1 加工時の平均出力制御による耐食性試験後の酸化皮膜の変化
(共通条件：繰り返し周波数 400kHz、パルス幅列 15nm、走査速度 100mm/s、走査間隔 5μm)

表1 実験におけるレーザー加工条件

(A) 平均出力制御における加工条件

平均出力 (W)	走査速度 (mm/s)	周波数 (kHz)	パルス幅列 (nm)	走査間隔 (μm)
3,4,5,6,7,8,9,10	100	400	15	5

(B) 走査速度制御における加工条件

平均出力 (W)	走査速度 (mm/s)	周波数 (kHz)	パルス幅列 (nm)	走査間隔 (μm)
5	100,200, 300,400	400	15	5
	500,600, 800,1000			
7	100,200, 300,400	400	15	5
	500,600, 800,1000			

(C) 耐食性能保持時間の確認における加工条件

平均出力 (W)	走査速度 (mm/s)	周波数 (kHz)	パルス幅列 (nm)	走査間隔 (μm)
5.5	500,600, 800,1000	400	15	5
6	500,600, 800,1000	400	15	5

2. 4 試験後の表面観察方法

耐食性試験後の試験片は実体顕微鏡システム（ライカマイクロシステムズ株式会社製、S9D）またはデジタル顕微鏡（株式会社キーエンス製、VHF-1000）を用いて表面を観察し、腐食の進行を目視により主観評価した。

3. 結果及び考察

3. 1 平均出力制御による皮膜形成と耐食性評価

レーザーの平均出力を3~10Wと変化させることで、形成される皮膜の性状が異なっていた。平均出力3Wで照射された試験片は、目視での皮膜形成は確認できなかった。平均出力4Wでは、ステンレス鋼素地の色味を含むうすい褐色が認められ始め、さらに平均出力5~9Wではいずれも光沢のある青色系統の色が観察された。平均出力10Wに及ぶと光沢のない茶褐色の色味で、表層が細かく崩れる脆い皮膜性状であった。平均出力3W及び4Wでは、レーザーの熱影響が弱いため、基板の熱吸収に伴う酸化反応が進行しない、または弱く進行した結果であると考えられる。

図1に耐食性試験結果を示す。評価は平均出力が4~9Wの範囲とする。中性塩水噴霧試験で各試験時間において、平均出力がより高い場合、腐食面積が広がる傾向が見られた。これらの結果は、これまでの報告のように⁴⁾、酸化皮膜表面上に存在する孔が起点となり、孔食が発生したものと考えられる。試験時間1時間では、平均出力6Wから腐食が僅かに確認された。試験時間4時間では、平均出力5Wから腐食が僅かに確認され、平均出力9Wでは全面腐食となった。また、試験時間24時間では腐食が進行し、平均出力7~9Wで全面腐食となった。このことから、形成される皮膜の耐食性は、平均出力制御の影響を受けて、変化することが分かった。

3. 2 走査速度制御による皮膜形成と耐食性評価

作製した試験片の皮膜は、平均出力5Wにおける走査速度800mm/s及び1,000mm/sにおいて、ステンレス鋼素地の色味を含む褐色な色合いであった。それ以外は、光沢のある皮膜が形成されていた。

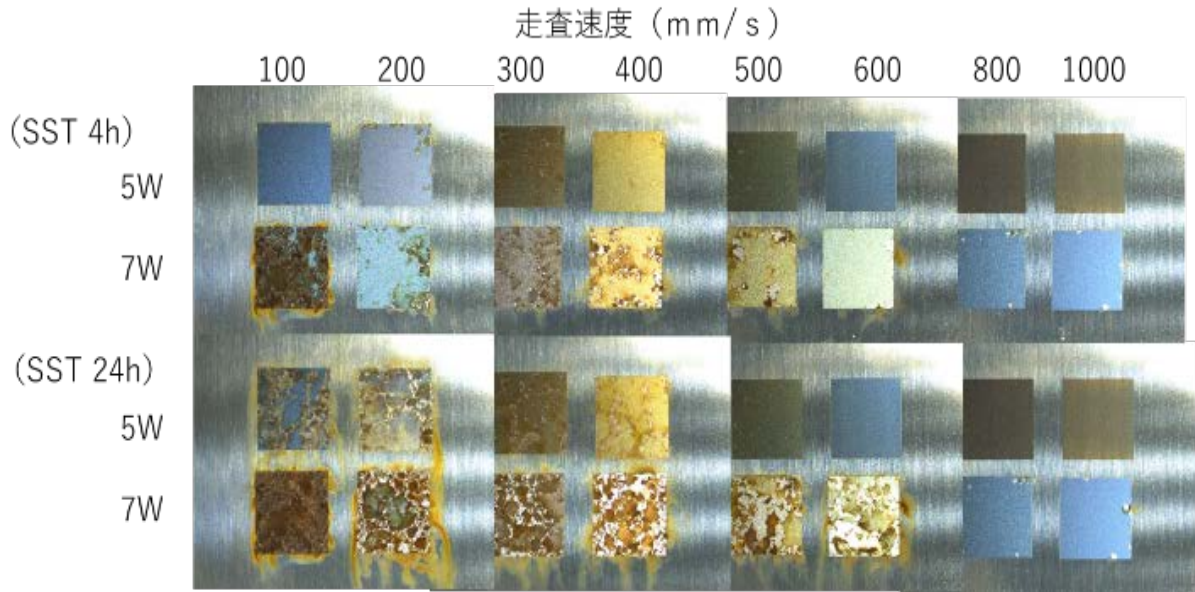


図2 加工時の走査速度制御による耐食性試験後の酸化皮膜の変化
(共通条件：繰り返し周波数 400kHz、パルス幅列 15nm、走査間隔 5μm)

図2に耐食性試験後の結果を示す。塩水噴霧試験で試験4時間及び24時間のいずれの時間でも、走査速度を上げるにつれて腐食の進行が抑制された。このことから、走査速度を上げることによって材料に対する熱影響が軽減し、腐食の進行が抑えられたと考えられる。なお、平均出力5Wと7Wの比較では、先述の3.1の結果と同様に、より高い平均出力の場合において腐食面積が増大した。

材料表面への熱影響を定量的に評価するため単位面積当たりの入熱量を計算する。単位面積当たりの入熱量(J/mm²)は、平均出力(W=J/s)、走査速度(mm/s)及び走査間隔(mm)を用いて(1)で示される³⁾。

$$\text{単位面積当たりの入熱量 (J/mm}^2\text{)} = \frac{\text{平均出力 (W=J/s)}}{\text{走査速度 (mm/s)} \times \text{走査間隔 (mm)}} \quad (1)$$

表2に、加工条件(表1(B))より求められた単位面積当たりの入熱量(J/mm²)を示した。表2及び図2の結果から、単位面積当たりの入熱量がおよそ2.0J/mm²以下の場合では、5%中性塩水噴霧雰囲気下において概ね24時間の耐食性のある酸化皮膜が形成されたと考えられる。

本実験とレーザー加工条件は異なるが、ステンレス鋼における酸化皮膜の単位面積当たりの入熱量と腐食の関係については、Martinら³⁾が報告している(腐食条件:ISO9227、試験時間120時間)。この報告では、複数の加工条件から作製された単位面積当たりの入熱量が1.4J/mm²及び3.0J/mm²の試験片について腐食試験の比較を行い、単位面積当たりの入熱量が1.4J/mm²では腐食範囲が1%未満と僅かな腐食であったが、一方3.0J/mm²で

表2 加工条件と単位面積当たりの入熱量(J/mm²)との関係

平均出力 (W)	走査速度(mm/s)							
	100	200	300	400	500	600	800	1000
5	10	5.0	3.3	2.5	2.0	1.7	1.3	1.0
7	14	7.1	4.8	3.6	2.9	2.4	1.8	1.4

は全面腐食という結果であった。この実験結果と本実験での結果は、よく一致したことから、耐食性のある酸化皮膜の形成として、単位面積当たりの入熱量を下げるのが1つの有効な方法として考えられる。

3.3 耐食性能保持時間の確認

光沢のある酸化皮膜が形成されたレーザー加工条件を選択し、耐食性能の長期保持時間を確認した。

図3に耐食性試験後の結果を示す。塩水噴霧試験で試験24時間では、平均出力5.5W及び6Wでの走査速度500mm/sにおいて腐食が顕著に確認された。試験120時間では、6Wでの600mm/sにおいて腐食が進行した。また、試験504時間では、6Wでの500mm/sにおいて腐食が進行し、800mm/sでも一部腐食が確認された。試験1,008時間では5.5Wでの800mm/s及び1,000mm/s、6Wでの1,000mm/sにおいて耐食性能が保持されていた。

表3に、加工条件(表1(C))より求めた単位面積当たりの入熱量(J/mm²)を示した。表3と図3の結果から、単位面積当たりの入熱量が2.0J/mm²以下のうち、平均出力5.5Wでの走査速度800mm/s及び1,000mm/s(単位面積当たりの入熱量としてそれぞれ1.4J/mm²及び1.1J/mm²)、6Wでの1,000mm/s(単位面積当たりの入熱量1.2J/mm²)においては、5%中性塩水噴霧試験で1,000時間を超える耐食性が確認された。

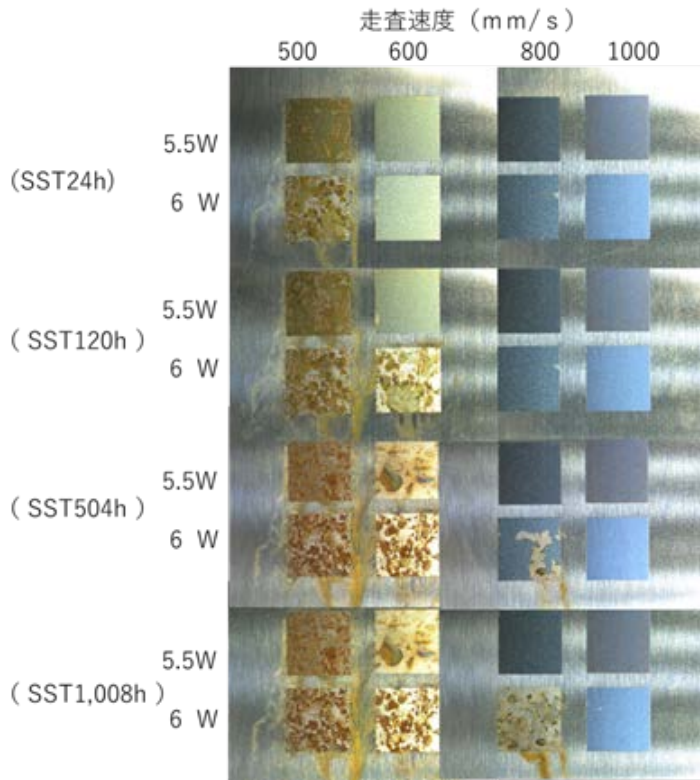


図3 耐食性試験後の酸化皮膜の変化と耐食性能保持時間
(共通条件：繰り返し周波数 400kHz、パルス幅列 15nm、走査間隔 5μm)

表3 加工条件と単位面積当たりの入熱量 (J/mm²) との関係

平均出力 (W)	走査速度(mm/s)			
	500	600	800	1000
5.5	2.2	1.9	1.4	1.1
6	2.4	2.0	1.5	1.2

単位：J/mm²

4. まとめ

レーザーによって形成した酸化皮膜の耐久性を明らかにするため、平均出力制御及び、走査速度制御によってステンレス鋼表面に酸化皮膜を形成し、その耐食性を評価したところ以下の結果を得た。

- ・加工条件により、形成した皮膜の耐食性は大きく異なった。特に、レーザー発振時の平均出力を小さくすることで高い耐食性が確認できた。
- ・平均出力を一定とした場合、走査速度を上げることで、耐食性の高い皮膜性状が得られた。この皮膜は、単位面積当たりの入熱量をおよそ 2.0J/mm²以下にすることで、5%中性塩水噴霧試験で 24 時間の耐食性を保持した。
- ・単位面積当たりの入熱量を抑制したレーザー加工条件によっては、1,000 時間を超えても耐食性能が保持できた。

今後、レーザー加工条件と発色性能との関係を検討し、耐久性を保持した加飾技術を確立していきたい。

【謝 辞】

本研究成果は、科学技術振興機構事業研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 機能検証フェーズの支援を受けて実施しました。

また、本研究を実施するにあたり、実験に協力していただきました株式会社シズテック、有限会社志津刃物製作所の皆様に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 西村ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告 No.4, pp1-2,2016
- 2) 田中ら,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.1, pp25-26, 2020
- 3) Martin, K.ら,Lasers in Manufacturing Conference 2015, German Scientific Laser Society (WLT)
- 4) 品田ら,日本機械学会論文集 C 編 Vol.72 No.722, pp3406-3411,2006