

# 表面処理／表面加工による金属製品の高品質化（第2報）

大津崇\*、田中等幸\*

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

OTSU Takashi\* and TANAKA Tomoyuki\*

本研究では、耐食性が保持できるレーザー加飾技術の確立を目的としている。本年度は、一般に刃物業界で使用されているステンレス鋼（SUS420J2）に様々な条件でレーザー加飾し、耐食性及び測色評価を行った。その結果、耐食性の向上には、平均出力、パルス幅、走査速度及び繰り返し周波数のパラメータ制御が関係することを明らかにした。さらに、ステンレス製刃物に最適なレーザー加飾条件を適用し、大幅な耐食性改善を確認した。

### 1. はじめに

当センターは地場産業である刃物などの金属製品の高付加価値化を支援するため、金属材料にレーザーを使用する加飾技術を開発した<sup>1)</sup>。この技術は、ステンレス鋼の表面に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するものであり、金属製品の新たな装飾技術として期待されている。しかしながら、レーザー加飾にて形成した酸化皮膜が、経時変化によって腐食したことから、酸化皮膜の耐食性に関する課題が明らかとなった。前報<sup>2)</sup>では、ステンレス鋼 SUS304 に関して、レーザー加飾パラメータ制御が耐食性に影響すること、特に、酸化皮膜形成時の単位面積当りの入熱量と酸化皮膜の耐食性の相関性を明らかにした。

本研究では、刃物として多く使用されているステンレス鋼 SUS420J2 の金属製品の高品質化を目的として、複数の加飾パラメータを制御することで耐食性及び発色性の優れた酸化皮膜を形成する加飾条件を同定した。また、実製品に近い刃物形状サンプルに同定した加飾条件を適用し、耐食性を評価したので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 材料、機器及び加飾範囲

##### 2.1.1 材料

材料には、マルテンサイト系 13Cr ステンレス鋼である SUS420J2 の平板（縦 100×幅 100×厚み 1 mm）と刃物形状の加飾用サンプル（以下、ステンレス刃物）を使用した。それぞれエタノールで洗浄して試験に供した。

##### 2.1.2 機器

加飾にはレーザー加工機（オムロン株式会社製、MX-Z2000G ファイバーレーザー波長：1,062 nm）を使用し、材料に諸条件の酸化皮膜を形成した。本機器の主要な可変パラメータは、平均出力（最大 20 W）、パルス幅（7.5～150 ns）、走査速度（1～12,000 mm/s）、繰り返し周波数（10～1,000 kHz）（パルス周期（100～1 μs））

である。レーザー加飾は大気環境下、室温で実施した。

#### 2.1.3 加飾範囲

酸化皮膜の加飾範囲は、平板の場合に縦 10×幅 10 mm、ステンレス刃物の場合に縦 60×幅 15 mm の直角三角形（扇状の図柄）とした。

#### 2.2 レーザー加飾と最適条件の同定

前報<sup>2)</sup>では酸化皮膜形成時の単位面積当りの入熱量を小さくすることで、酸化皮膜は高い耐食性を示すことを明らかにした。しかしながら、単位面積当りの入熱量に關係するパラメータの平均出力及び走査速度の2つの条件を小さくまたは遅くすると耐食性は向上するが、酸化皮膜の成長が阻害され、結果として形成された酸化皮膜は限られた発色となった。これは酸化皮膜の発色が膜厚に依存するためである。

このため、多様な発色性を保ちながら耐食性を得るには、異なるレーザー加飾条件のパラメータを制御し熱影響を軽減させる必要がある。時間当たりの熱量を分割して材料に付与する方法として、パルス幅（ns）及びパルス周期（μs）（繰り返し周波数（kHz））に注目した。そのため、4つのパラメータ（平均出力、パルス幅、走査速度及び繰り返し周波数）に対して、(1)平均出力－パルス幅、(2)平均出力－走査速度、(3)走査速度－繰り返し周波数の組合せでレーザー加飾し、その条件を表1(1)、表1(2)及び表1(3)に示す。

#### 2.3 酸化皮膜の腐食試験及び観察方法

##### 2.3.1 腐食試験方法

レーザー加飾した平板及びステンレス刃物を腐食試験に供した。腐食試験は複合腐食試験機（板橋理化学工業株式会社製 BQ-1）を用いて実施した。試験方法は、JIS Z 2371 の中性塩水噴霧試験方法により行い、試験条件は、塩水濃度 5%、槽内温度 35℃、2時間とした。

##### 2.3.2 表面観察方法

腐食試験後に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）を用いて表面を観察し、目視による主観的な腐食状況を確認した。

\* 金属部

表1 耐食性同定用のレーザー加飾条件

(1) 平均出力ーパルス幅制御

平均出力 (W)	走査速度 (mm/s)	周波数 (kHz)	パルス幅 (ns)	走査間隔 (μm)
6	300	400	7.5, 30, 60, 75	5
10	300	400	7.5, 30, 60, 75	5
14	300	400	7.5, 30, 60, 75	5
18	300	400	7.5, 30, 60, 75	5

(2) 平均出力ー走査速度制御

平均出力 (W)	走査速度 (mm/s)	周波数 (kHz)	パルス幅 (ns)	走査間隔 (μm)
6	300, 400, 500, 600	400	75	5
10	300, 400, 500, 600	400	75	5
14	300, 400, 500, 600	400	75	5
18	300, 400, 500, 600	400	75	5

(3) 走査速度ー繰り返し周波数制御

平均出力 (W)	走査速度 (mm/s)	周波数 (kHz)	パルス幅 (ns)	走査間隔 (μm)
18	300, 400, 500, 600, 700, 800	400	75	5
18	300, 400, 500, 600, 700, 800	600	75	5
18	300, 400, 500, 600, 700, 800	800	75	5
18	300, 400, 500, 600, 700, 800	1000	75	5

2. 4 酸化皮膜の測色試験

レーザー加飾領域における色の定量化は、測色計（コニカミノルタ株式会社製 CM-2600d）を用いた。D65 光源を使用し、10° 視野で反射する拡散光を3回測定した。式(1)に示す  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  表色系によって彩度  $C^*$  を求めた。

$$\text{彩度 } C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

3. 結果及び考察

3. 1 耐食性のある加飾パラメータの同定結果

表1(1)~(3)に示す条件で加飾した試料は、いずれも光沢のある皮膜性状を示した。これらについて、腐食試験後に酸化皮膜の状況を確認した。

図1に平均出力ーパルス幅制御で形成した酸化皮膜の腐食試験の結果を示す。パルス幅が7.5 nsの場合、平均出力に関わらず全ての酸化皮膜が茶褐色に全面腐食した。前報<sup>2)</sup>と同様、平均出力が高い場合で腐食面積の増加が確認されたことから、単位面積当りの入熱量の増大に伴う影響と考えられる。一方、パルス幅が60 ns以上の場合、平均出力が高くなるほど茶褐色に変化した酸化皮膜の腐食面積が減少した。パルス幅の長短により得られた結果が異なったことから、パルス幅のパラメータ変化に伴って、酸化皮膜の表面物性が変化した可能性が考えられる。

表2 ステンレス刃物へのレーザー加飾条件

(A) 同定した条件

No.	平均出力 (W)	走査速度 (mm/s)	周波数 (kHz)	パルス幅 (ns)	走査間隔 (μm)
1	18	800	400	75	5
2	18	800	800	75	5
3	18	700	800	75	5
4	18	650	1000	75	5

(B) 従来の条件

No.	平均出力 (W)	走査速度 (mm/s)	周波数 (kHz)	パルス幅 (ns)	走査間隔 (μm)
5	7.5	200	300	7.5	5
6	8	200	200	52.5	5
7	8	200	200	7.5	5
8	7	200	100	7.5	5

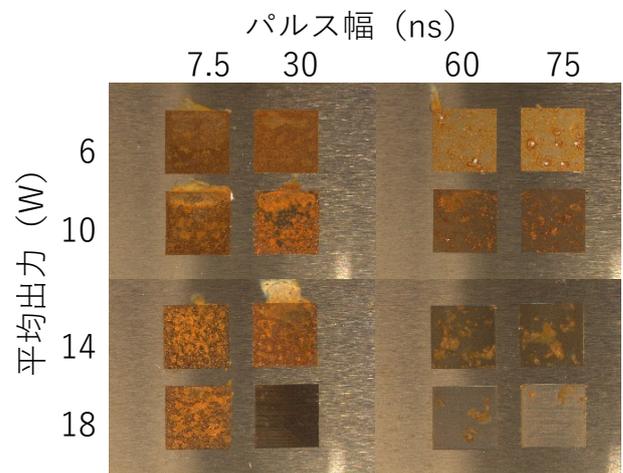


図1 平均出力ーパルス幅制御における腐食試験後の酸化皮膜の状況

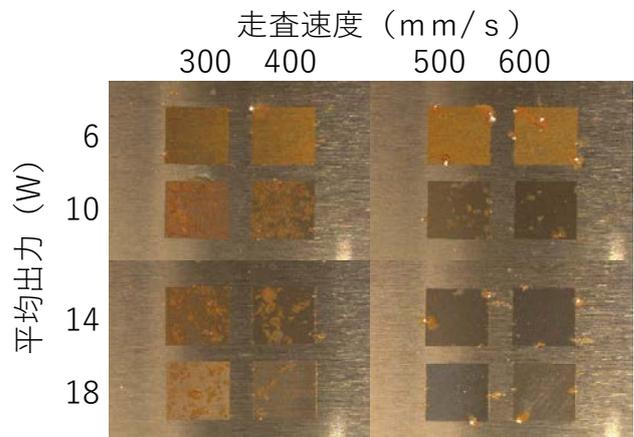


図2 平均出力ー走査速度制御における腐食試験後の酸化皮膜の状況

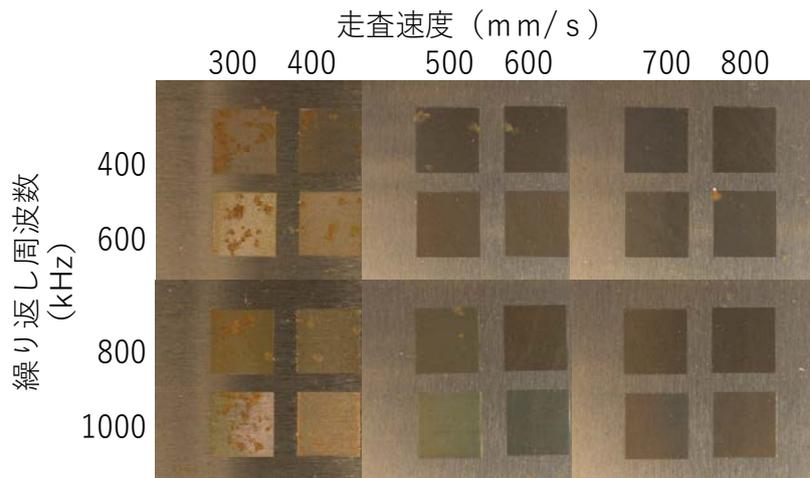


図3 走査速度－繰り返し周波数制御における腐食試験後の酸化皮膜の状況

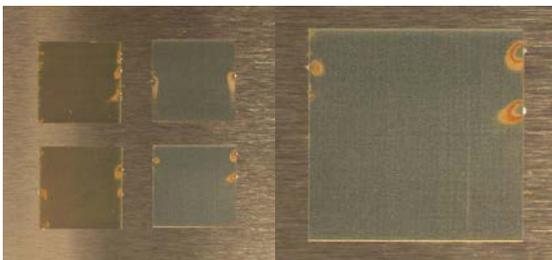


図4 酸化皮膜と素地との境界付近に発生した腐食状況（右側：拡大写真）

図2に平均出力－走査速度制御における腐食試験の結果を示す。走査速度を速くした場合、茶褐色の局部的または点状の腐食面積が減少した。これは走査速度を速くすることで、一定面積へ照射されるパルスの照射回数が減少し熱影響が軽減されたため、腐食の進行が抑えられたと考えられる。この結果は前報<sup>2)</sup>と同様であった。

図3に走査速度－繰り返し周波数制御における腐食試験の結果を示す。繰り返し周波数を高くすることで、発生した腐食面積がやや減少する傾向を確認した。また、走査速度 500 mm/s 以上のレーザー加飾条件では、酸化皮膜のほとんどの領域で腐食の生じない高い耐食性を示した。

図1～3の結果から、耐食性の高い加飾条件は、平均出力 18 W、パルス幅 75 ns、走査速度 500 mm/s 以上、繰り返し周波数 400 kHz 以上、走査間隔 5 μm と同定された。

しかしながら、高い耐食性を示す条件においても、酸化皮膜とステンレス素地との境界付近に腐食が生じた（図4）。素地との境界では、レーザー走査時の機械的な加減速に伴う熱影響により、皮膜性状や形成状態が他の部分と比べて不均一であると考えられる。このため、境界は中心部と比べて腐食が生じ易いと推測される。

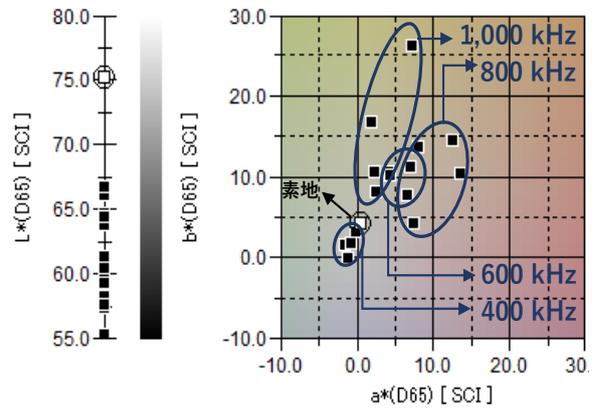
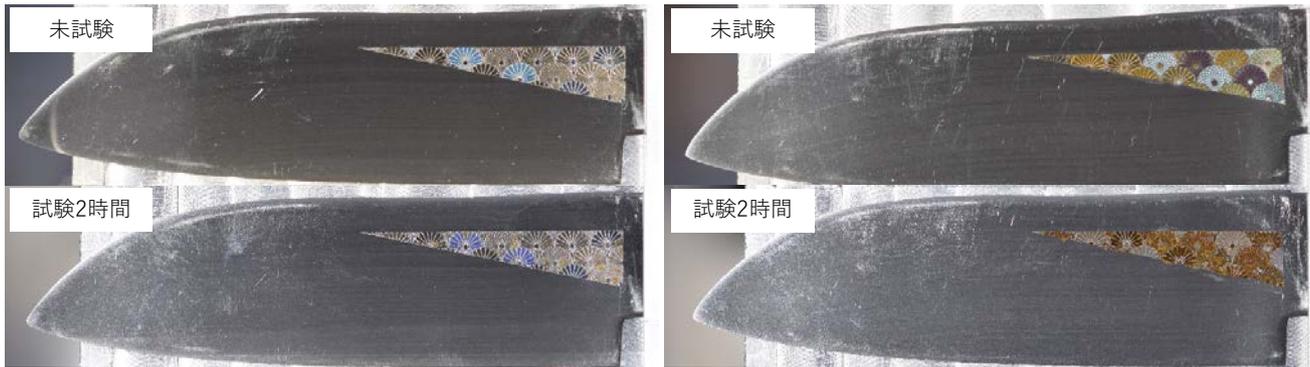


図5 レーザーにより生成した酸化皮膜の L\*a\*b\*色空間での明度及び色度図

### 3. 2 酸化皮膜の測色結果

3. 1で同定した高い耐食性を示す条件での酸化皮膜の発色性を評価するため、測色試験を行った。表1(3)のうち、走査速度 (500、600、700、800 mm/s) 及び、繰り返し周波数 (400、600、800、1,000 kHz) の組み合わせ条件でレーザー加飾した。なお、平均出力 18 W、パルス幅 75 ns、走査間隔 5 μm は一定とした。

図5に測色値での明度及び色度図を示す。ステンレス素地を□、酸化皮膜を■で印した。明度は素地 75 に対し、酸化皮膜では 55～67 であり、素地に比べて酸化皮膜では明度がやや低下した。色相は、繰り返し周波数のグループ毎に丸囲みで図示した。400 kHz のグループは原点よりやや青方向、600 kHz 及び 800 kHz では橙方向、1,000 kHz では黄方向であった。高い繰り返し周波数条件の場合に高い彩度を示す傾向から、繰り返し周波数 800～1,000 kHz の範囲での適用がより有効と考えられる。



(a) 同定した条件 (b)従来の条件  
図6 レーザー加飾条件の違いによる腐食の経時的変化 (全体写真)

### 3.3 ステンレス刃物への適用及び耐食性の評価

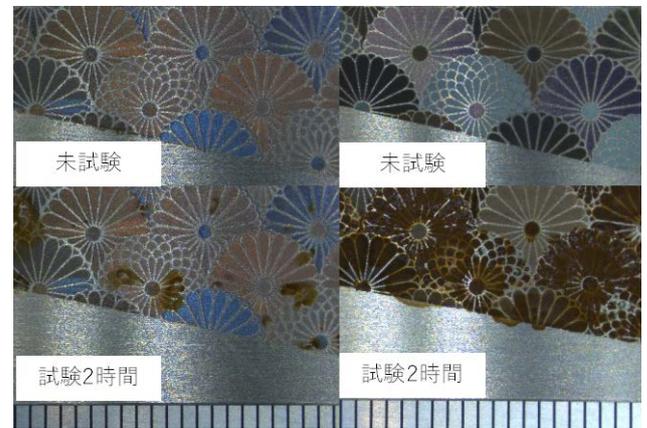
3.1及び3.2の結果から、表2(A)に示す加飾条件は、耐食性と発色性を両立する条件であることを確認した。この条件を使用して、ステンレス刃物にレーザー加飾した。比較用として、田中ら<sup>1)</sup>がSUS304を材料に使用し、発色性が優れていた表2(B)の条件(以下、従来の条件)を使用して、同様にレーザー加飾した。

図6及び図7にステンレス刃物での腐食試験の結果を示す。(a)は本研究により同定した条件であり、(b)は従来の条件を使用した。腐食試験後の酸化皮膜の状況は、(a)の本研究で同定した条件では、レーザー加飾範囲の全体に光沢を保持し、腐食はレーザー加飾域とステンレス素地との境界にわずかに生じたのみであった。一方、(b)の従来の条件では、光沢のない茶褐色の錆がほぼ全面に発生した。このことから、従来の条件と比較して、本研究で同定した加飾条件をステンレス刃物へ適用することで、耐食性の大幅な改善が確認できた。しかし、平板でのレーザー加飾時と同様に、酸化皮膜とステンレス素地との境界に発生する腐食への対応が、今後の課題である。

### 4. まとめ

マルテンサイト系13Crステンレス鋼SUS420J2を用いて、レーザー加飾条件のパラメータ制御により、酸化皮膜の耐食性と発色に関して評価し、以下の結果を得た。

- (1) レーザー加飾条件のパラメータ制御により、形成された酸化皮膜の耐食性が異なることを確認した。平均出力、パルス幅、走査速度及び繰り返し周波数のパラメータが耐食性の向上に起因した。
- (2) 耐食性の高いレーザー加飾条件のうち、繰り返し周波数の制御が形成した酸化皮膜の彩度に影響を与えた。
- (3) ステンレス刃物に同定した条件でレーザー加飾した場合、耐食性の大幅な改善を確認した。



(a) 同定した条件 (b)従来の条件  
(目盛: 1mm)

図7 レーザー加飾条件の違いによる腐食の経時的変化 (拡大写真)

### 【謝 辞】

本研究の遂行にあたり、刃物をご提供いただきました有限会社志津刃物製作所様に深く感謝いたします。

### 【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, pp25-26, 2020
- 2) 大津ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.2, pp21-24, 2021