ポピュラーサイエンス (2)

レーザによる金属表面の美粧化

前田 重義・山本 正弘

新日本製鉄(株)第一技術研究所 〒211 川崎市中原区井田 1618
(1988年3月16日 受理)

A New Technology for Producing Color-Designed Metal Surface by Laser Irradiation

Shigeyoshi MAEDA, Masahiro YAMAMOTO

Nippon Steel Corporation, R&D Laboratories I
1618 Ida, Nakahara-ku, Kawasaki-shi

(Received March 16, 1988)

A new technology for producing color patterns on stainless steel has been developed by utilizing YAG pulse laser irradiation. This technology is based on a new finding that an enrichment of chromium occurs in the surface layer of stainless steel immersed in an electrolyte solution when laser beams irradiate the surface through the solution. By combination of the change in surface composition due to laser irradiation and a subsequent coloring treatment (an oxidation process to provide an interference color), color patterns by computer aided design (CAD) can be produced on the sheet surfaces.

鉄鋼材料は防食と美観の目的で通常めっきや塗装を施して用いられる。しかしそれ自身に耐食性のあるステンレス鋼やチタン、アルミ等の非鉄金属では、本来の銀白色の外観や光沢を生かして、これまでも裸のままで用いられることが多かった。しかし最近ではカラーステンレスやカラーチタン等に見られるように、表面に色彩や模様をつけることによって意匠性、デザイン性を賦与した材料が建材や生活用品を中心に普及しつつある。このようなデザイン化した材料を活用した生活空間の多様化、個性化及び高級化指向は、精神生活の豊かさ、ゆとりの反映とみなすことができよう。

さてステンレスやチタンのカラー化の最も普通の方法に、材料を酸化剤の水溶液中に浸漬又は電解酸化することによって、表面に酸化膜を成長させ、それによって生じる干渉色(下地と酸化膜の屈折率の違いによって生じる光の干渉現象による発色、膜厚によってブルー→ゴールド→レッド→グリーン等に変化する)を利用する方法がある。これを多色模様化するには、通常レジスト膜に

Fig. 1 Laser irradiation on system with computer-aided design.

よってパターン化し、着色処理と膜の脱着とを繰り返して行うが、極めて複雑な方法である。

レーザ処理はこの多色模様化を極めて簡単に、しかもコンピュータ制御によって行えることから、最近注目されている新技術である¹⁾。通常はカラー処理に先立ってレーザ処理を行い、その後にカラー処理を行って発色させる。大気中で高出力の炭酸ガスレーザを照射する方法もあるといわれるが²⁾、ここでは筆者らが開発した溶液中 YAG パルスレーザ処理による模様化技術を紹介する³⁾。

Fig. 1 は CAD (Computer Aided Design) 方式による YAG パルスレーザ照射システムで、試料は電解質水溶液中に浸漬してあり、これに外から溶液を通してパルス状のレーザを照射する方式となっている。用いる YAG レーザは Q スウィッチング方式の Nd ドープ YAG パルスレーザで、エネルギー密度 0.8 J/cm^2 、パルス幅 $15 \times 10^{-9} \text{ sec}$ である。本照射システムは、XY 稼働テーブルと溶液セルとを有し、コンピュータによって、試料表面の任意の場所、任意の時間間隔で照射が可能である。なお必要に応じてビーム径はレンズもしくは小穴を有するスクリーンで制御する。図柄はマウスまたはイメージスキャナによってコンピュータに記憶させる。

本照射システムは水溶液を介してレーザを照射することが、他にない斬新な着想となっており、本来耐食性を含めた広い意味での表面改質を目的としたものである。水溶液としては希薄硝酸溶液が用いられる。ここでは詳述しないが、電解質溶液を種々選択することによって、合金成分の濃化や金属イオンの析出など種々の興味ある表面現象を引き起こすことができる。YAG レーザを用いる理由は、波長が炭酸ガスレーザの 10 分の 1 ($1.06 \mu\text{m}$) と短いため、ガラスや水中を吸収されずに透過すること、照射時間が約 1 億分の 1.5 秒と短いことから、内部に熱影響を与えることなく表面層のみを改質できること、従ってエネルギー効率も高いことにある(消費電力からみた処理コストは数 10 円/ m^2)。

Fig. 2 は硝酸溶液中で SUS 430 (17% Cr 鋼) に

Fig. 2 AES in-depth analysis of SUS 430 (17% Cr) before and after laser irradiation.

Fig. 3 Relation between activation time (τ) and chromium content in passive films.

YAG パルスレーザを照射前後の表面組成の変化をオージェ電子分光法 (AES) で測定した結果である。レーザ処理後の表面外観は処理前と全く変わらない。しかし照射によって表面のクロムの濃度が著しく増大していることが分る。このクロムの表面濃度は照射を繰り返すことによって増加する。表面クロムが濃縮する機構は、レーザの高熱反応による初期不動態皮膜の破壊と選択的な鉄の溶出及びそれに続く不動態皮膜の再生のプロセスによって起こるものと思われる。

クロムの表面富化は当然耐食性の向上をもたらす。

Fig. 3 は不動態皮膜の安定性 (破壊時間) とレーザ処理による表面富化クロム濃度との関係を示したもので、クロム濃度はグロー放電発光分光法 (GDS) による測定値の比である。レーザ照射した材料は全て不動態皮膜が安定化していること、それは表面クロム濃度の増大によることが分る。

本カラー模様化技術は、この表面化学組成の変化に着

Fig. 4 Example of color pattern on stainless steel by laser irradiation.

目し、引続くカラー処理の際に、照射部と未照射部の酸化速度の違いが生じること、これによって違った色に発色させることが出来ることを利用したものである。カラー処理としては酸化膜による干渉色を利用するものならどのような方法でもよい。すなわち大気中での加熱や INCO 法としてよく知られたクロム酸-硫酸浴の浸漬処理等が用いられる。レーザ処理された個所は酸化速度が遅くなり、同一処理時間で薄い皮膜となるので違った色に発色する。例えば緑地にピンク、紫地に青、ピンク、金色地に赤などの絵柄を描くことができる。また入射エネルギーを加減することにより、同時多色化も可能である。ステンレス INCO カラーの場合は赤褐色のクロム酸溶液であるので、着色と同時にレーザ処理を行うことはできないが、例えばチタンの陽極酸化着色のように、透明な水溶液 (例えばリン酸や硫酸等) を用いるときは、レーザ照射を行いつつ酸化電位を変化させることにより自在に色模様を描くことが出来る⁴⁾。Fig. 4 はステンレス表面に CAD 方式によって描いたパターンの一例を示したものである。

文 献

- 1) 前田重義：金属表面技術協会夏期セミナー (物理的手法による表面改質) 36 (1986)。
- 2) 中川洋一：日本特許，特開昭 61-30679 (1986)。
- 3) S. Maeda, M. Yamamoto, H. Omata and H. Okada: US Patent 4692191 (1987)。
- 4) 前田重義，山本正弘，宮本靖史：日本特許出願昭 62-236071 (1987)。