溶液中レーザー照射による金属の表面改質

前田 重義*

Surface Modification of Metals by Laser Irradiation through an Aqueous Solution

Shigeyoshi MAEDA*

Key Words : Laser Irradiation, Stainless Steel, Aqueous Solution, Surface Enrichment, Corrosion Resistance, Color Design

最近、レーザーによる表面改質技術が注目されている。本稿では、パルスレーザーを水溶液中の金属表面に照射し、特定元素の表面濃縮や溶液中の金属イオンの析出などの現象を利用した耐食性の改善、表面の装飾などについて述べる。

1. まえがき

レーザーは高エネルギーを有するコヒーレントな単色光で、すでに通信、計測、医学、金属工業などの分野で広く利用されている。金属工業における利用は、これまでレーザーの高いエネルギー密度 (10^8 W/cm^2) を利用した溶接、切断、穿孔などの精密高速加工が中心であったが、最近材料表面の限られた領域の機械的性質や物理的、化学的性質を改善する、いわゆる表面改質技術への応用が注目されている。照射は大気中や、特定の媒体を介して行われるが、中でも電解質溶液中での照射は従来予想もされなかった種々の興味ある現象が見いだされつつあり、多くの関心を集めている。

いま電解中の電極表面に外部からレーザーを照射すると、照射面がカソードの場合電解液中からの金属析出が加速され、アノードの場合は電極の溶解が加速される。前者をレーザー加速めっき (Laser enhanced plating)、後者をレーザー加速エッチング (Laser enhanced etching) という¹⁾。溶液と電極との組み合わせによっては無電解でも析出や溶解が起こり、この場合はそれぞれレーザー誘起析出またはエッチング (Laser induced deposition or etching) といって区別される²⁾。無電解の場合は電導性のない非金属面にもめっきできることから、特に半導体の分野で注目されてきた³⁾。一方金属表面改質法としての溶液中レーザー照射は、極く最近試みられている技術であり、照射によって生じる合金成分の選択濃縮や金属イオンの選択析出あるいはエッチング

を利用して、耐食性の改善やパターンニングによる表面美粧化に応用されている^{4)~6)}。ここでは金属材料を対象とした水溶液中レーザー照射について述べる。

2. 溶液中レーザー照射による金属表面反応

(1) レーザー照射システム

一般にレーザー照射による表面化学反応には、短波長 (紫外領域) の光による光励起反応を利用するものと、波長は長い (可視～遠赤外領域) が、その高エネルギー密度によって生じる高温反応を利用するものがある。金属の表面改質は後者の高熱反応に基づくものが主であるが、水溶液中照射の場合は、水やガラスによる吸収の少ないが必要になる。従って炭酸ガスレーザー (λ : $10.6 \mu\text{m}$) のように長波長のものは用いられず、比較的短波長のレーザー、例えばNd-YAG (λ : $1.06 \mu\text{m}$) 及びルビー (λ : $0.69 \mu\text{m}$) パルスレーザーあるいはアルゴンイオン (λ : $0.514 \mu\text{m}$) レーザー等が用いられる。

図1は筆者らの用いている溶液中パルスレーザー照射システムである⁴⁾。本パルスレーザーはエネルギー密度 0.8 J 、パルス幅 15 nsec のQスイッチングNd-YAGレーザーで、ビーム径は最大約 1.4 cm (面積 2 cm^2) である。表面の広い面積を照射できるように、試料を入れた溶液セ

図1 電解中レーザー照射システムの構成

* 新日本製鐵 (株) 第二技術研究所 (〒229 神奈川県相模原市淵辺 5-10-1)

R & D Lab. II, Nippon Steel Corp. (10-1, Fuchinobe 5-chome, Sagamihara-shi, Kanagawa 229)

図2 CAD方式によるレーザー照射システム

図3 硝酸水溶液中でのパルスレーザー照射によるSUS 430の表面組成の変化 (AES)

ル (25×30×5cm³) がX-Y軸に移動できるようになっている。ビーム径は必要に応じてレンズまたはピンホールを通して変えられる。レーザー照射および試料の移動はパソコンで制御する。装置の外観を図2に示した。溶液中レーザー照射によって生じる金属表面反応には以下に述べるように特定成分の選択濃化 (またはエッチング) と金属イオン析出とがある。

(2) 選択濃化

レーザー照射でエッチングが起こる系では、照射される金属が例えばステンレスのような合金であると、選択的なエッチングによって、マトリックス中の特定成分が表面で減少したり、逆に濃化したりする。図3は硝酸溶液中でSUS 430 (17%Cr鋼) をYAGパルスレーザーで照射した場合 (0.8J/cm², 1パルス) の例で、照射前後の表面をAESで分析した結果である。照射によって表面の不動態皮膜中のCrが約2倍に濃縮していることが分かる。同じエネルギー密度で大気中で照射しても、図4のSUS304 (18Cr-8Ni鋼) での結果に示すようにCrの濃縮は起こらない。このことから図3や図4Cの結果は溶液中でのレーザー照射が選択的なFeの溶解を促進したことによりCrの濃縮をもたらした、硝酸の酸化力

図4 パルスレーザー照射による表面組成の変化 (AESプロファイル, SUS 304BA材)

図5 NiCl₂ 溶液中レーザー照射によるSUS 430表面のNi析出とCr濃化

によってCrリッチな不動態皮膜を再生したものと思われる。また図4Aによればマトリックス中のNiは溶液中照射でも濃化しないことがわかる。

(3) 表面析出

硝酸溶液中ではマトリックスのNiは濃縮しないが、Niイオンを含む溶液、例えば塩化ニッケルや硫酸ニッケル水溶液中でレーザー照射すると、図5に示すように表面にNiが析出してくる。この場合マトリックスからのCrの濃縮はほとんど起こらないことが分かる。この方法によってTiやMoなども表面に析出させることができる。モリブデン酸塩のようなそれ自身に酸化力のある溶液を用いる場合、Crの濃縮とMoの析出が同時に起こり、また硝酸処理と組み合わせると、その効果がさらに大きくなる。このとき析出したMoは図6のESCAのスペクトルから分かるようにCrと同じく酸化物（ MoO_3 ）

として存在する。レーザー誘起析出の機構としては、加熱部分とその近傍とに生じた電位差（電極電位はネルンストの式 $E = E^0 + RT/nF \cdot \ln(aM^{n+})$ から分かるように温度が上昇すると貴になるため照射部と未照射部とで電位差を生じる）に基づくとする考え^{1), 7)}と、溶質物質の直接の熱分解によるとする考え²⁾とがある。前者の場合、電気的中性条件から金属イオンの還元に見合った下地（周辺部）の溶解が起こる必要があり、事実このようなケースが表面をメタライズしたガラスや半導体において観察されている⁸⁾。ステンレス表面でのNiの析出は下地Feのエッチング（イオン化）に見合った溶液中のイオンの放電によるものと思われる。一方Moの析出はESCAによれば Mo^{6+} として表面に存在し、酸化も還元もされていないことから、高熱反応による熱分解が示唆される。

3. レーザー処理の効果

不動態皮膜中のCrの富化はステンレス鋼の耐食性の向上をもたらす。図7は硝酸溶液中レーザー照射の効果を示した例で、塩水噴霧試験後の表面外観を示す。照射部のみが光沢を維持し錆びてないことが分かる。ところでCottrellらは大気中照射でもエネルギー注入量が多い場合（YAGパルスレーザー $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 、ビーム径 $15\text{--}20\mu\text{m}$ 、パルス幅 150nsec ）Crの濃縮が起こること、それにも拘らずこの場合はかえって耐食性（硫酸溶液中でのアノード分極で調査）が劣化したことを報告している⁷⁾。この理由として局所的な加熱（特に照射の重畳部分）で酸化クロム介在物が蒸発して欠陥が形成され、これが孔食の原因となったと考えられている。溶液中照射ではこのようなことはなく、照射をくりかえすとCrの濃縮が増大するとともに耐食性も向上する（図8）。これは酸化力を有する硝酸による再不動態化効果が寄与しているためと思われる。

図9はMoを析出させたSUS 304ステンレス鋼の3% NaCl溶液中でのアノード分極曲線である。レーザー処理により孔食電位が $100\sim 150\text{mV}$ 貴になり、耐孔食性の向上が認められた。

図6 モリブデン酸ソーダ溶液中レーザー照射によるSUS 304表面組成の変化（ESCAによる分析）

図7 レーザー照射による耐食性の改善（1/2）

図8 レーザー照射による不動態皮膜の安定化(上)と活性化時間に及ぼす表面クロム濃度(下)

図9 モリブデン酸ソーダ溶液中レーザー照射によるSUS 304 陽分極特性 (3.5% NaCl, RT) の改善

4. レーザー処理の利用による金属表面の美粧化

4. 1 化学酸化着色法と組合せた模様化ステンレスの製造

ステンレス鋼のカラー処理として実用化されている方法にINCO (International Nickel Co.) 法と呼ばれる方法がある。これはクロム酸・硫酸溶液中での化学酸化法による干渉色着色を利用する方法で、生成する酸化膜の厚さに応じて黄金色から、赤、青、緑、紫などの極彩色を得ることができ、既にカラーステンレスとして建材などに市販されている。ところで酸化膜の成長は一般にマトリックスのCr濃度が高いと抑制される。従って硝酸溶液中のレーザー照射で照射部と未照射部に表面Cr濃度差を形成させ、引続きクロム酸溶液浸せきによる酸化着色に供することによって、各々を違った色に着色させることができる。これをコンピュータ制御すれば、ステンレス表面に望みの着色模様を描くことができる。また入力をマウスまたはイメージスキャナーにて行うことにより、写真や絵画から模様を転写することも可能である⁴⁾。図10はこのようにして得られた着色ステンレスの例である。

4. 2 陽極酸化・レーザーエッチングによるチタンのカラー模様化⁵⁾

酸性溶液、例えば硫酸やリン酸溶液中で単一金属にレーザー照射すると、照射部が選択的にエッチングされる。一方チタンやアルミニウムの着色はこれらの硫酸やリン酸中での陽極酸化によって行われる。チタンの陽極酸化の場合、酸化膜厚(従って色の変化)は印加電圧に直線的に比例する。いま陽極酸化と同時にレーザー照射を行うと、照射部分のみ酸化膜がエッチングされて薄くなる。図11は顕微式エリプソメトリーによって測定されたチタンの陽極酸化膜の厚みのレーザー照射による変化を示したもので、照射個所の膜厚が数分の1に薄くなっていることが分かる⁴⁾。一旦エッチングされた部分は引続き陽極酸化されると、電流集中の結果、酸化膜の成長速度

図10 レーザー照射によってパターンニングされたカラーステンレス

図11 レーザー照射によるチタン陽極酸化膜厚の変化

図12 カラーチタン模様化の例

は未照射部（周辺）より数倍早くなる。これらのことを利用し、レーザー照射後の印加電圧を適当に変えることにより、周辺部とは違った色に発色させることができる。これを繰り返せば1回のプロセスで多色（4～5色）模様化が可能である。印加電圧およびレーザー照射はいずれもコンピュータで制御される。この方法で作製されたカラーデザインチタンの例を図12に示した（原試料は4色カラー）。

5. あとがき

溶液中レーザー照射は非電導体表面への金属析出法としてのみならず、金属表面改質法としても関心が高まっている。生じる表面反応のメカニズムは未だ不明の点も多いが、使用レーザーの波長や溶液と下地金属との組合せによっては従来予想もできなかったような表面変化と機能向上が期待でき、今後の発展が待たれる。

(1989-7-13 受理)

文 献

- 1) R. J. Gutfeld ; DENKI KAGAKU (電気化学), 52, 452 (1984)
- 2) R. F. Kalicek and V.M. Donnelly ; *J. Appl. Phys.*, 53, 1084 (1982)
- 3) J. Zahavi and M. halliwell ; *Metal Finish*, (6), 61 (1985)
- 4) 前田重義, 山本正弘, 小俣裕保 ; 金属表面技術協会第73回講演大会講演要旨集, p.152 (1986)
- 5) 山本正弘, 前田重義 ; 金属表面技術協会第78回講演大会講演要旨集, p.198 (1988)
- 6) S. Maeda and M. Yamamoto ; USP-4692191 (1988)
- 7) J. Cl. Puipe, R.E. Acosta and R.J. Gutfeld ; *J. Electrochem. Soc.*, 128, 2539 (1981)
- 8) P. J. Cottrel and R. P. Frankenthal, G. W. Kammlott and D. J. Siconolfi ; *J. Electrochem. Soc.*, 130, 998 (1983)