

# レーザアシストプラズマ電解酸化プロセスの開発

豊橋技術科学大学 機械工学系

准教授 安井 利明

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015214)

キーワード：プラズマ電解酸化，レーザアシスト，マイクロアーク

## 1. 研究の目的

アルミやマグネシウムなどの軽金属は比強度が高いため、様々な機器の軽量化に資する材料である。近年では自動車の軽量化による燃費低減の実現に不可欠な材料として適用が拡大している。しかし、アルミやマグネシウムは耐食性・耐摩耗性などの機械的特性に劣るため、その表面特性の改善のために様々な表面処理技術が使用されている。アルマイト処理として知られる陽極酸化処理は、代表的な軽金属の表面処理技術であるが、自動車用機構部品としての十分な機械的特性を付与することが困難である。これを解決できる新しい表面処理技術としてプラズマ電解酸化 (Plasma Electrolytic Oxidation : PEO) が近年注目されている<sup>1)</sup>。PEO 処理は、従来の陽極酸化処理よりも高い電圧下で基材を処理することにより、処理中に基材表面で、直径数  $\mu\text{m}$  の放電時間数十  $\mu\text{s}$  以下のマイクロアークが断続的に発生する。このマイクロアークにより基材表面の熔融・噴出・冷却・再凝固という複雑なプロセスを経て、熔融痕と呼ばれるクレーター状の皮膜構成単位で表面が覆われ緻密かつ高強度な皮膜が形成される (Fig. 1)。従来のアルマイト処理よりはるかに高い耐摩耗性を持つ皮膜を作製できるため、自動車用材料の表面処理法として注目を集めている<sup>2)</sup>。また、チタンにおいては、その表面処理により表面への微細構造付与により生体組織との骨適合性を高めることが可能なため、インプラントの表面処理などに適用されている。

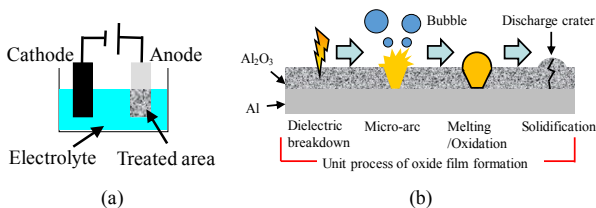


Fig. 1 Plasma electrolytic oxidation process.  
(a) PEO equipment, (b) Unit process of PEO.

PEO 処理では、マイクロアークを発生させるために陽極酸化より高い電圧で処理する必要があるが、マスキング処理を行った場合にマスクの端部での不均一電界により放電が発生しやすくなり、処理面内で処理状態が不均一になるなどの問題がある (Fig. 2)。また、PEO 処理では、処理面に形成される表面構造は基材種や印加電圧によりマイクロアークの発生状態が変化するため、表面構造を任意に制御することは困難である。そこで、マイクロアークの放電開始電圧を低下させると共に、処理面の表面構造制御法できる PEO 処理について検討した。

気体放電では、レーザ光の照射により、放電開始電圧を低下できる事例が示されている<sup>3)</sup>。また、液中でのレーザ処理 (レーザピーニング) では、浸漬した材料表面へのレーザ照射によりプラズマを生成し、その膨張抑制による超高圧場が瞬間的に形成されることにより、ピーニング処理を行えることが知られている<sup>4)</sup>。これらを参考として本研究では、PEO 処理中のレーザ光同時照射により、マイクロアークの放電開始電圧の低下の可能性について検討した。レーザを用いた表面処理はレーザ光照射部付近に熱が集中するため、投入エネルギーの制御、基材への過剰な入熱抑制、ダメージや変形が小さいという利点がある。また、PEO ではレーザピーニングと同様の超高圧場が形成されていると考えられるため、レーザ照射を用いる事でマイクロアークの発生箇所、大きさ、発生頻度を制御できる可能性があり、皮膜表面構造の

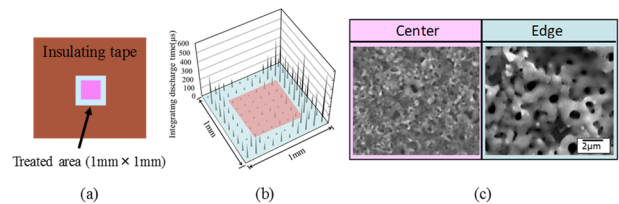


Fig. 2 Masking effect on PEO process. (a) Masking condition, (b) Distribution of micro-arc on the treated surface. (c) Treated surface.

制御できる可能性がある。

本研究では PEO 処理におけるレーザー光同時照射がマイクロアーク発生状態と皮膜形成に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、レーザーアシストによる表面構造制御技術の可能性について調査した。

## 2. 実験および評価方法

本研究で用いた実験装置を Fig. 3 に示す。レーザー発振器には Q-Switch Nd:YAG レーザ (HOYA Continuum, Surelite II-10) を用いた。基本波は 1064nm であり、ビーム径は 7mm、パルス幅は 4-6ns、繰り返し周波数は 10Hz である。本実験では可視光領域である第 2 高調波である 532nm を用い、集光を行わずに照射した。なお、実験装置上の問題で波長分離を行えないため、基本波との混成波を照射した。このため、照射エネルギーについてはパワーメータの 532nm モードで測定した値で比較する。

プラズマ電解酸化の反応場は、レーザー光透過が可能な石英ガラス窓を持った反応槽を用意し、陰極には炭素平板、陽極には基材である A6063 を用いた。電解質水溶液には、5g/L の水酸化ナトリウムを使用した。陽極の処理面以外の領域は、フッ素樹脂絶縁テープで被覆して処理面以外での通電を避け、処理面積を 50mm<sup>2</sup> 一定とし、基材のトラバース速度を 1.75mm/s、処理時間は 60s とした。電圧印加には直流電源を用いた。プラズマ電解酸化では、印加電圧が基材表面に存在する酸化皮膜の絶縁破壊電圧 (閾値電圧) を超えた時にマイクロアークが発生し、皮膜を形成する。この閾値電圧は、使用基材・電解質溶液値の種類や濃度などによって変化する。事前実験により、本実験の基材・電解質溶液での閾値電圧は約 350V であることを確認した。そこで、この閾値電圧以下でレーザー照射により、マイクロアークの発生が可能かどうかについて処理後の基材表面観察により確認する。

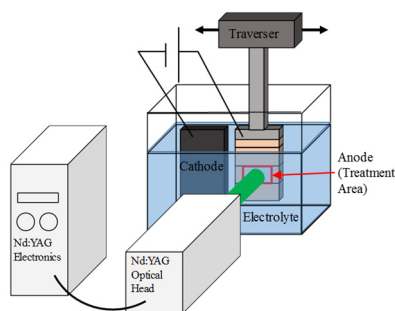


Fig. 3 Experimental apparatus.

Fig. 1 に示すように通常の PEO 処理では、マイクロアークと共に気泡が生成し、気泡の破裂により、熔融した基材が基材上で偏平し、熔融痕を形成し、この一過程が皮膜形成の構成単位と考えられている。PEO 処理に対するレーザー同時照射が基材表面でのマイクロアークや気泡の発生状況に与える影響を調査するため、高速度カメラ (Photron, FASTCAM MiniAX200) を用いた撮像 (50000fps) によるその場観察を行った。レーザー照射後の基材表面でのマイクロアークの発光や気泡の生成状態を観察することによりレーザー同時照射に対する影響を明らかにした<sup>5)</sup>。なお、撮影中のレーザー光による影響を排除するために高速度カメラの前方にレーザー光の遮光フィルタを設置すると共に、気泡の観察では、背面から透過光として Xe ランプ光を照射し、気泡の輪郭を撮像することで観察を行った。

## 3. 結果と考察

PEO 印加電圧、レーザー照射エネルギーを変化させて、基材に対する影響について SEM 観察を行った結果を Fig. 4 に示す。レーザー未照射 (0mJ) で 300V の電圧を印加した基材では、放電痕があるものの研磨痕が残っており、全体的に成膜が行われていない。処理開始時は初期絶縁破壊により薄い皮膜が形成されるが、印加電圧が皮膜の耐電圧である閾値電圧未満であるため、マイクロアークが発生しないと考えられる。放電痕は開始直後の絶縁破壊により形成されたものと考えられる。レーザー未照射 (0mJ) で閾値電圧以上の 400V の電圧を印加した基材では、PEO 処理特有の放電痕と熔融痕が表面に形成されており、断面観察でも皮膜形成が確認された。

一方、電圧を印加せず、レーザー照射 (300mJ) を行った基材では、研磨痕はなくなり、波打ったような表面が得られた。しかしながら、断面観察では皮膜が確認されなかったため、皮膜は形成されず表面がレーザー照射により基材表面が荒らされたものと考えられる。

300V の電圧印加とレーザー照射 (300mJ) を行った基材では、400V を印加した PEO 皮膜の特徴であるマイクロアークによる放電痕と熔融痕が確認された。実験時の電流値は電圧印加のみと同様に処理開始直後に急激に上昇、その後低下したが、電圧印加のみと比べ大きな値を示した。この電流値の増加がマイクロアークの発生の原因であると考えられる。電流値が大きく増加した理由としては、熱と光吸収による効果が考えられる。レー

ザ照射による温度上昇によりマイクロアークが発生しやすくなり、電流が増加したと考えられる。また、光吸収により表面付近の自由電子が活性になり、その結果電流値が増加したとも考えられる。以上の結果より、レーザー照射を行う事でマイクロアークの発生が促進されており、レーザー光同時照射による PEO 処理でのアシスト効果が示唆された。

400V の電圧印加とレーザー照射を行った基材では、波打ったような表面形状が得られた。この条件では処理面のマイクロアークが開始 30s 程で確認されなくなったため、PEO が行われた後レーザー照射によって PEO 皮膜が荒らされたことがこの形状の原因であると考えられる。

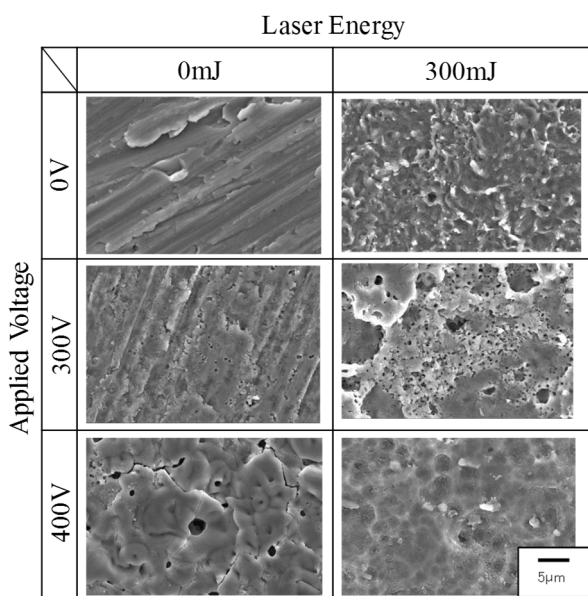


Fig. 4 Dependence of treated surface structure on laser irradiation energy and applied voltage.

Fig.5 に 300V の電圧印加とレーザー照射 (300mJ) を行った際のレーザー照射エリア内のマイクロアークの発光を観察した結果を示す。レーザーの照射軸から 70° 傾いて撮像したため、レーザーの照射エリアは図中の白い楕円の領域となる。レーザー照射直後の 0ms では、照射エリアの一部で強いマイクロアークの発光が観察された。その持続時間は、60-80 $\mu$ s と通常の PEO 処理と大きな違いはなかった。一方、レーザー照射後 1.6ms 経過後において、照射領域内の最初のマイクロアーク発生位置とは異なる場所でマイクロアークの発生が確認された。この結果、マイクロアークはレーザー光により直接的に誘起されているのではなく、照射エリ

アの基材に対して影響を与えることにより間接的にマイクロアークの発生を誘起している可能性がある。

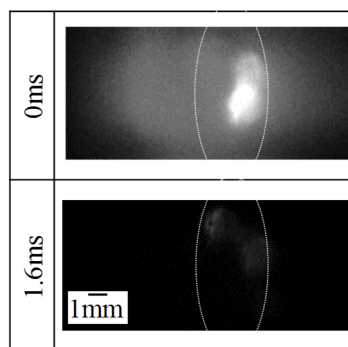


Fig. 5 Observed micro-arc on substrate after laser irradiation. (White dotted line: Laser irradiated area)

Fig. 6 にレーザー照射により形成された気泡の観察結果を示す。レーザー照射後 80 $\mu$ s で気泡が形成され、その後 360 $\mu$ s まで気泡は基材表面上で膨張収縮を繰り返しているのが観察された。残念ながら焦点深度が浅く、マイクロアークの発生と気泡を同時に鮮明に捉えることはできなかったが、7520 $\mu$ s 後に気泡内で約 200 $\mu$ m のマイクロアークの発生が確認された。捉えられたマイクロアークの持続時間は 80 $\mu$ s と Fig.5 の観察結果と一致した。本観測でもの数が増加すると共にマイクロアークが発生した。

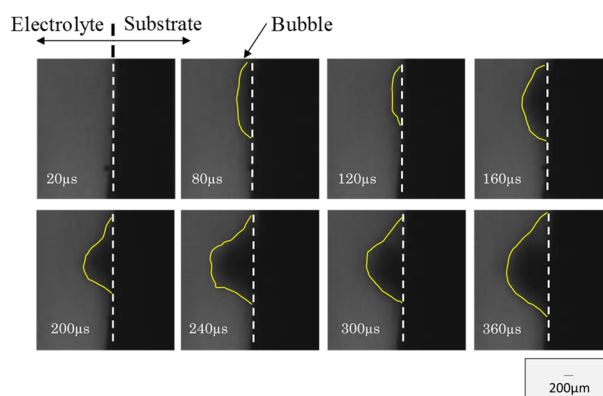


Fig. 6 High speed camera image of bubble formation process on the substrate. (Laser energy: 300mJ, Applied voltage: 300V)

レーザーを固体表面に照射したとき、固体表面の構成物質が爆発的に放出される現象がレーザーアブレーションであり、一般的に 2 J/cm<sup>2</sup> 以上のエネルギー密度が必要と考えられる<sup>6)</sup>。本研究で使用し

たレーザーのエネルギー密度は、約  $0.78\text{J}/\text{cm}^2$  であり、レーザーアブレーションは起きていないと考えられる。しかし、 $0.1\sim 2\text{J}/\text{cm}^2$  では基材表面に過渡的溶融層を生成することが指摘されている。Fig. 4 の電圧印加  $0\text{V}$ 、レーザー同時照射 ( $300\text{mJ}$ ) の条件で基材表面が波打った構造になったのは、過渡的な溶融層の生成が影響している可能性が考えられる。また、Fig. 5 でマイクロアークがレーザー光の照射エリアにのみ発生したのは、レーザー照射により表面性状が変化し、突起部での電界強度が高くなり、絶縁破壊を起こしやすくなっていることが考えられる。

#### 4. 結言

本研究では PEO 処理におけるレーザー光同時照射がマイクロアーク発生状態と皮膜形成に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、レーザーアシストによる表面構造制御技術の可能性について調査した。その結果、A6063 基材において閾値電圧以下の電圧印加とレーザー同時照射を行う事で、マイクロアークの発生とそれに伴う溶融痕及び放電痕の形成を確認した。この結果、レーザーアシストによる閾値電圧以下での PEO 処理が可能であることを明らかとなり、レーザー同時照射によるマイクロアークの制御によって、表面構造制御の可能性が示唆された。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 27 年度一般研究開発助成 (AF-2015214) の助成を受けたものです。ここに感謝の意を表します。また、本研究は、豊橋技術科学大学機械工学専攻土器菌駿士君の修士研究の一部として行われました。

#### 参考文献

- 1) A.L. Yerokhin, Surface & Coating Technology **122** (1999) 73-93.
- 2) 須田, 森, 表面技術 **57** (2006) 137.
- 3) 赤崎, 電気学会論文誌 A **115**(1995) 549.
- 4) 佐野, 表面技術 **60** (2009) 698.
- 5) R. Nishikawa, T. Yasui, M. Fukumoto, Proc. ISPlasma2012/IC-PLANTS2012 (2012).
- 6) 村上, プラズマ・核融合学会誌 **79** (2003) 1035.