

チタン材の放電着色仕上げ

Coloring for Titanium Alloy Using EDM Process

南 久* 増井 清徳* 塚原 秀和**
Hisashi Minami Kiyonori Masui Hidekazu Tukahara

萩野 秀樹***
Hideki Hagino

(2001年7月12日 受理)

A new coloring method for titanium alloy by using Electrical Discharge Machining (EDM) process is proposed. With this method, the required colored surface is obtained during the finishing Wire-EDM process in dielectric water without any other post treatment. In this paper, the coloring mechanism for titanium alloy and the influence of the processing condition on the color tone are discussed.

The results obtained are as follows:

- (1) A molten and resolidified surface created by EDM process is colored directly by the interference phenomena in the anodic oxide film formed with electrolytic affection.
- (2) The thickness of the oxide film determines the color tone, so it is possible to get various kinds of colors by controlling the average working voltage.

キーワード：チタン，放電加工，着色，酸化皮膜，陽極酸化

1. 緒 言

チタン合金は高い比強度と優れた耐食性を有することから、外壁などの建材をはじめ眼鏡や時計、自転車のフレームなど、その利用分野が急速に拡大している。また、最近では、優れた材料特性に加えて、さらに付加価値を高めるために、製品表面の装飾性や美的造形性、鮮鋭性などの意匠性が要求され、これらの意匠性付与法としての表面着色仕上げへの要望が高まってきた。

通常、チタンの着色処理には、大気酸化法、陽極酸化法、化学酸化法など¹⁾があるが、これらは特別な腐食液を必要としたり、また、形状加工とは別の工程

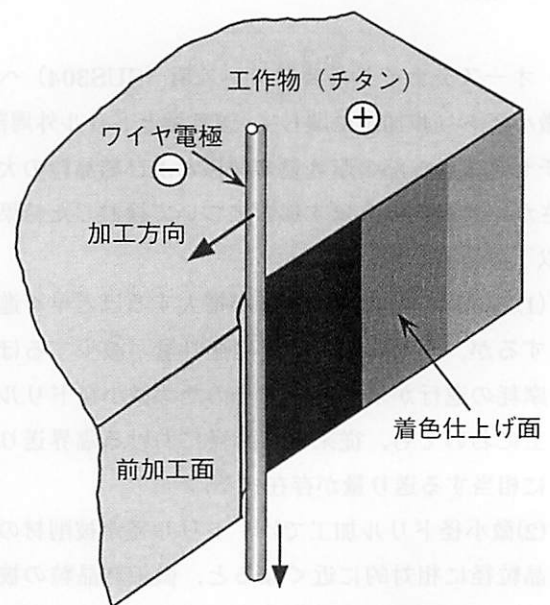


図1 着色加工の概略図

Schematic diagram of coloring method.

* 生産技術部 電気加工グループ

** 評価技術部 金属分析グループ

*** 生産技術部 レーザ加工グループ

で着色処理が行われる。

一方、チタン合金を水中で放電加工すると、条件によっては加工と同時に種々の着色面が得られ、チタンの着色処理法の一つとして期待できる。そこで、本研究ではチタン合金の水中におけるワイヤ放電加工を行い、加工面への着色機構と着色性に及ぼす加工条件の影響について検討した。

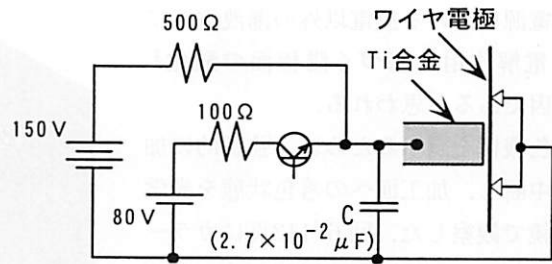


図2 着色仕上げ回路
EDM circuit for coloring.

2. 実験方法

図1はワイヤ放電加工による本着色仕上げの概略図を示す。ファースト・カット（荒加工）などによる前加工面に対して適当なオフセット（切り込み）を与え、セカンド・カット（仕上げ加工）を施すことにより、前加工面を除去しながら同時に着色面を得る。工作物としてのチタン合金はTi-6Al-4Vを用い、着色仕上げは、工作物を陽極、ワイヤ電極を陰極とする直流単極性パルス電源(図2)によった。また、加工液はワイヤ放電加工で通常用いるイオン交換水で、比抵抗は $1 \sim 20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ とした。得られた加工面の色調測定はカラーアナライザ、表面の元素分析はEPMAによりそれぞれ行った。表1に実験条件を示す。

表1 実験条件
Experimental conditions.

工 作 物	チタン合金 (Ti-6Al-4V) 板 厚 : 8 ~ 50 mm	
加 工 機	(株)ソディック製ワイヤ放電加工機 BF275 (直流単極性パルス電源)	
1 st・cut (荒加工)	開 放 電 圧	80 V
	放 電 ピーク電流	160 A
	オ ン タ イ ム	0.7 μs
2 nd・cut (仕上げ加工)	開 放 電 圧	150 V
	放 電 ピーク電流	15 A
	オ ン タ イ ム	0.5 μs
	オ フ セ ャ ッ ト	20 ~ 140 μm
加 工 液	イオン交換水 比抵抗 : $1 \sim 20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ (上下同軸噴流)	
電 極	ワイヤ : 黄銅 φ0.25 mm (極性 : -)	

3. 実験結果

(1) 着色機構

図3 (113頁にカラー掲載)は着色面の光学顕微鏡写真を示す。着色は通常の放電加工で見られる多数の放電痕による梨地面に形成されており、特に鮮やかな発色はそれぞれの放電痕底部の滑らかな部分に見られる。また、放電痕の周辺部は黒っぽく、色調を判別するのは困難である。さらに、放電痕内の色調は単一色のみではなく、それらの中で多数を占める色調が全体的な仕上げ面の外観色を決定している。

図4 (113頁にカラー掲載)は電極の極性を逆極性(工作物を陰極、ワイヤ電極を陽極)にした場合、および著者らが以前報告した交流パルス方式の電源²⁾でそれぞれ加工した場合の仕上げ面を示す。逆極性や交流パルス方式の仕上げ加工では、銀白色の梨地面を呈し、今回のような鮮やかな着色面は得られなかった。

図5は着色加工時の間隙における電圧電流波形を示す。放電直後の休止期間において、電圧の上昇とともに徐々に増加するわずかな漏洩電流が認められる。

これらのことから、チタン合金への着色は、直流パ

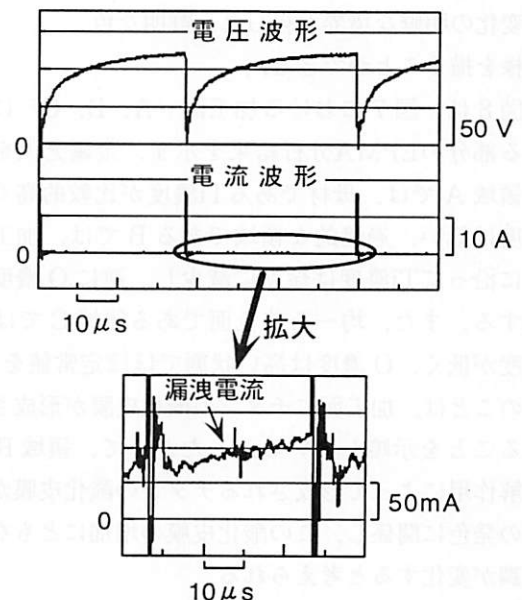


図5 電圧電流波形
Wave forms from working gap.

ルス電源における放電以外の漏洩電流による電解作用に基づく陽極面の酸化³⁾が原因であると思われる。

着色機構を調べるために、強制的に加工を中断し、加工面への着色状態を光学顕微鏡で観察した。図6(113頁にカラー掲載)は加工中断部の顕微鏡写真、図7はこの結果を模式的に示す。加工面の着色状態を分類すると、ワイヤの位置より加工方向前方の金属光沢を示す領域(A)、ワイヤよりやや後方部における色調が徐々に変化する領域(B)、そしてその後方に続く均一な色調領域(C)に分けられる。

放電が頻繁に発生している領域Aでは、チタン合金母材の金属面が露出した状態にあり、これが領域Bを通過することにより着色作用を受け、最終的な色調の加工面Cが形成される。領域Bでは加工間隙に応じた漏洩(電解)電流が工作物からワイヤに流れることにより着色がなされる。また、この領域における色調変化は、加工の進行にともない電解作用領域が徐々に移動したことによる時間的ファクターが加わったためと考えられる。本着色加工はイオン交換水中で行われるため、着色領域Bの範囲は0.1mm程度である。このため加工の途中で電気条件を変化させた場合には、外観的に色調変化の明瞭な境界が得られ、鮮明な色模様を描くことができる。

図8は、図7における加工面(A, B, C)に対応する部分のEPMA分析結果を示す。金属光沢を呈する領域Aでは、母材であるTi濃度が比較的高く、O濃度は低い。過渡的な領域であるBでは、加工の後方に沿ってTi濃度は徐々に減少し、逆にO濃度は増加する。また、均一な着色面である領域Cでは、Ti濃度が低く、O濃度は高い状態ではほぼ定常値を示す。このことは、加工面にチタンの酸化皮膜が形成されていることを示唆している。したがって、領域Bでの電解作用によって形成されるチタンの酸化皮膜が加工面の発色に関係し、この酸化皮膜の増加にともなって色調が変化すると考えられる。

陽極酸化法におけるチタンの着色は、陽極面に生成された酸化皮膜での光の干渉作用による発色⁴⁾であり、印加電圧に比例して増加する酸化皮膜の厚みが表

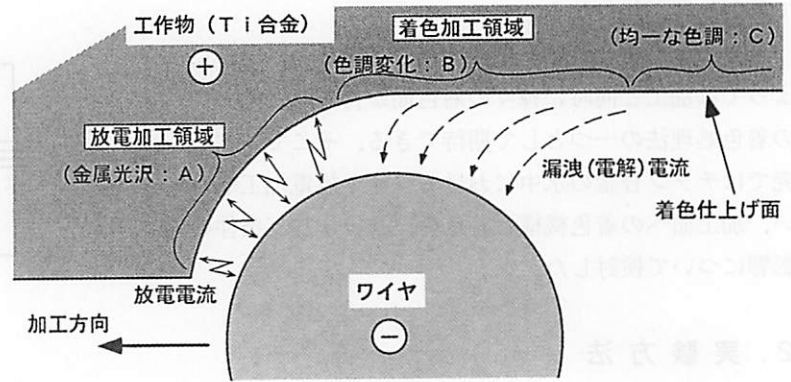


図7 着色機構の模式図

Schematic drawing of coloring process.

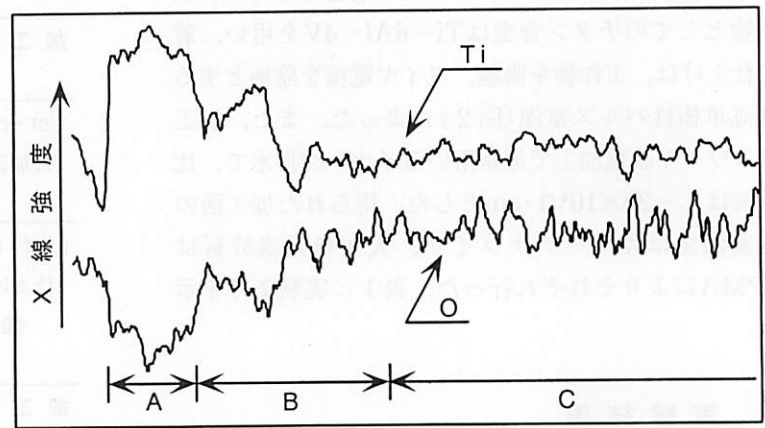


図8 Ti, OについてのEPMA線分析
EPMA line profiles correspond to Fig.7.

面の色調を左右すると報告³⁾されている。本研究の着色面を形成すると考えられるTiの酸化皮膜の厚みも平均的な加工電圧によって左右されると予想される。

図9は3種類の平均加工電圧(60V:黄, 80V:青, 110V:赤)で得られた定常的な着色面のEPMA分析結果を示す。図中の白い部分がそれぞれの元素の存在を表すので、平均加工電圧の上昇にともない全体的なTi濃度は明らかに減少し、逆にO濃度は増加する。すなわち、平均加工電圧の上昇にともなって酸化皮膜を形成する酸素の量が増加する。このことから着色面の色調は、表面に存在する酸素の量によって決定されると考えられ、陽極酸化法での発色機構と類似した傾向を示す。

以上から、本研究におけるチタン合金の着色は、放電によって露出した金属面に対して、その直後の電解

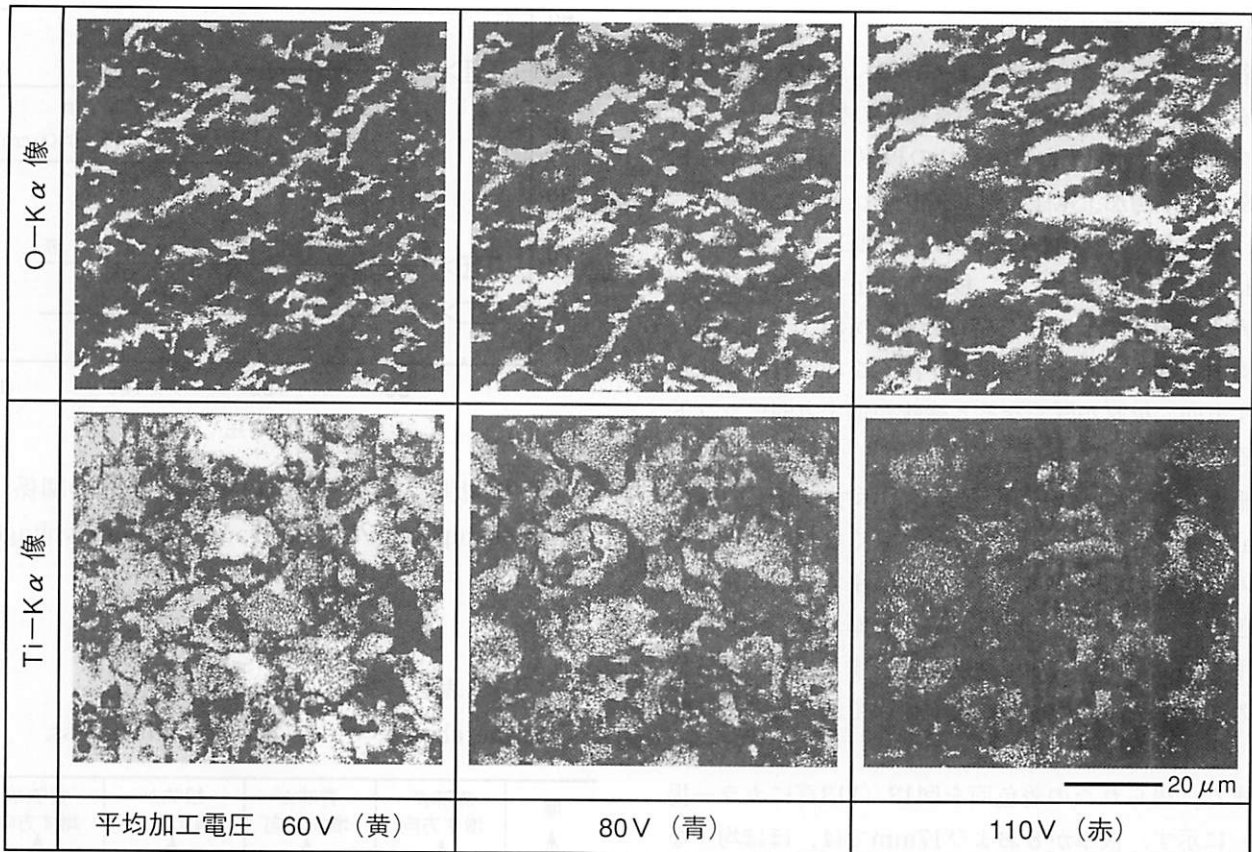


図9 着色面のEPMAによるTi, Oについての面分析
EPMA images of Ti and O on the colored surfaces.

作用で生成される酸化皮膜での光の干渉による発色に基づき、酸化皮膜の厚さが最終的な色調を支配すると考えられる。

(2) 加工条件と着色性の関係

(A) 平均加工電圧

図10 (113頁にカラー掲載) は仕上げ加工中の平均加工電圧を変化させ、得られた加工面の色調をカラーアナライザで計測し、L*a*b*表色系(JIS Z 8729)で求めたものから、a*b*座標部を表示したものである。a*b*座標系では角度方向が色相(色の種類)を表し、原点から半径方向の距離が彩度(色の鮮やかさ)を表す。また、括弧内の数値は放電加工時の平均加工電圧を示す。

加工面の色調は、平均加工電圧の上昇とともに原点に近づく渦巻き状の円を描き、55~110Vで黄色から赤、青、緑、黄、赤色と変化し、ほぼ一周以上する。すなわち、平均加工電圧を制御することにより、加工面では全ての色相を表現できることがわかる。また、円を一周することで同じ色相に戻るが、平均加工電圧の高いものの方が原点に近づき、彩度は低下する。

本条件では円の全体的な形状が楕円に近いことか

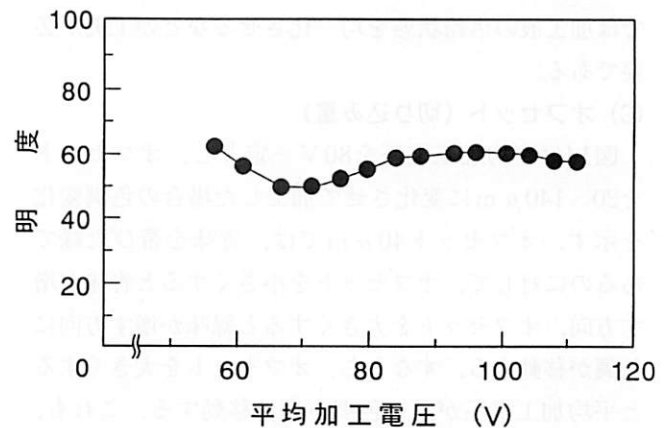


図11 平均加工電圧と明度の関係
Relationship between average working voltage and lightness.

ら、特定の色相(紫色と黄緑色)に対して彩度が高い傾向を示す。

図11は、図10の着色面における平均加工電圧と明度(色の明るさ)の関係を示す。平均加工電圧70V(青色)付近で明度はやや低下するが、全体的には大きな変化は見られない。

(B) 工作物の厚さ

着色性に及ぼすチタン合金の板厚に対する影響を調べるため、8, 17, 50mmの三種類の板厚に対して加工を行った。図12はそれぞれの板厚で得られた色相の変化を平均加工電圧に対してプロットした結果を示す。例えば、平均加工電圧75Vで加工した場合、板厚17mmでは青を示すが、板厚8mmでは赤味を帯びた青、50mmでは黄味を帯びた緑を示す。すなわち、平均加工電圧が同じでも板厚が薄くなると青は赤味が増す方向、板厚が厚くなると緑味が増す方向にシフトする。

板厚による色相の変化を表2に示す。以上の関係をa*b*座標に適用すると、板厚が厚くなれば、それぞれの色相は右回転方向、すなわち、平均加工電圧が高い色調方向に移動する。これは、板厚が厚くなれば同じ平均加工電圧でも加工速度が低下するため、電解作用の影響を長時間受けることが原因であると考えられる。

また、得られたの着色面を図13(113頁にカラー掲載)に示す。板厚が8および17mmでは、ほぼ均一な着色面が得られたが、50mmでは部分的な着色むらを生じた。着色むらは加工液の流れの影響を受けたように発生しており、板厚が厚くなるにつれて液の供給状態が不均一になったものと思われる。本実験では加工液の供給は同軸噴流方式を用いたが、板厚の厚いものでは加工液の供給状態を均一化させるなどの工夫が必要である。

(C) オフセット(切り込み量)

図14は平均加工電圧を80V一定とし、オフセットを20~140μmに変化させて加工した場合の色調変化を示す。オフセット40μmでは、青味を帯びた緑であるのに対して、オフセットを小さくすると青味が増す方向、オフセットを大きくすると緑味が増す方向に色調が移動する。すなわち、オフセットを大きくすると平均加工電圧が高い色調方向に移動する。これも、オフセットを大きくすると結果的に加工速度が低下し、電解作用の影響を受ける時間が長くなったためと考えられる。

また、このとき(1)で得られた平均加工電圧の変化にともなう渦巻き状の円周に沿って色調は移動することから、オフセットを調整することによっても平均加工電圧を変化させた場合と同様の効果を得ることができる。

(D) 加工液の比抵抗

比抵抗 1×10^4 , 4×10^4 , $20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の液で加工した場合の平均加工電圧(55~110V)と色調の関係

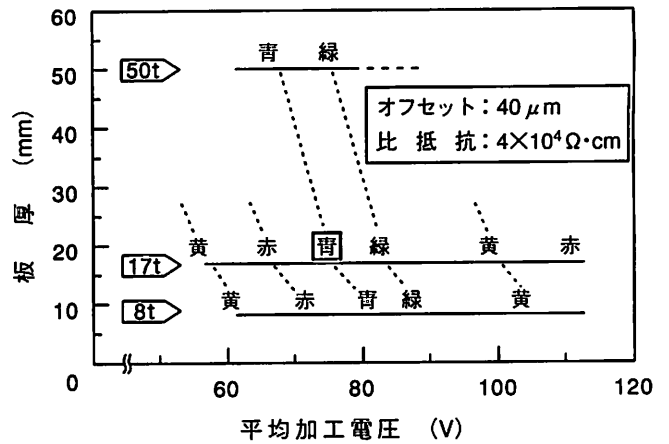


図12 板厚による平均加工電圧と色相の関係
Relationship between average working voltage and hue.

表2 板厚による色相の変化
Hue change with workpiece thickness.

厚 ↑ 板厚 ↓ 薄	赤味が 増す方向 ↑ 黄 ↓ 緑味が 増す方向	青味が 増す方向 ↑ 赤 ↓ 黄味が 増す方向	緑味が 増す方向 ↑ 青 ↓ 赤味が 増す方向	黄味が 増す方向 ↑ 緑 ↓ 青味が 増す方向
------------------------	---	---	---	---

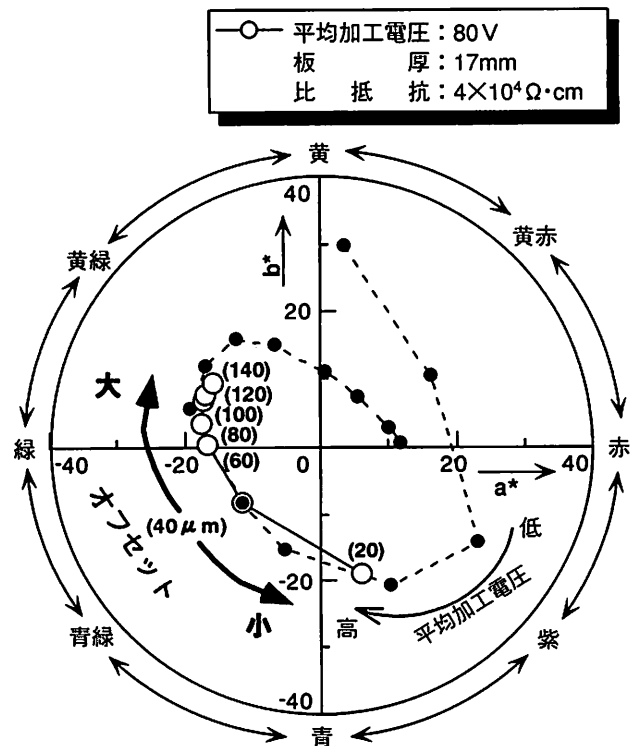


図14 オフセットと着色性
Color difference by offset value.

を図15に示す。平均加工電圧60Vの結果を矢印で示す。平均加工電圧が同じでも、加工液の比抵抗が変われば色調に違いを生じる。したがって、仕上げ面の正確な色調制御には、加工液の比抵抗の管理が重要である。

また、比抵抗 $20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の場合も平均加工電圧の上昇にともない原点周りに一周以上することから全ての色相を表現できるが、 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ では平均加工電圧が高くなると（100V以上）加工不能となり、表現可能な色相は紫から青、緑、黄緑に限られる。

本実験では、比抵抗 $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の場合に比較的高い彩度の着色面が得られた。したがって、より鮮やかな着色面に仕上げるためには、最適な加工液の比抵抗が存在する。

図16（113頁にカラー掲載）に着色仕上げ例を示す。本例はファースト・カットの形状加工後に着色仕上げ（セカンド・カット）を行ったもので、(A)は虹色サンプル、(B)は色模様が施された意匠サンプルを示す。

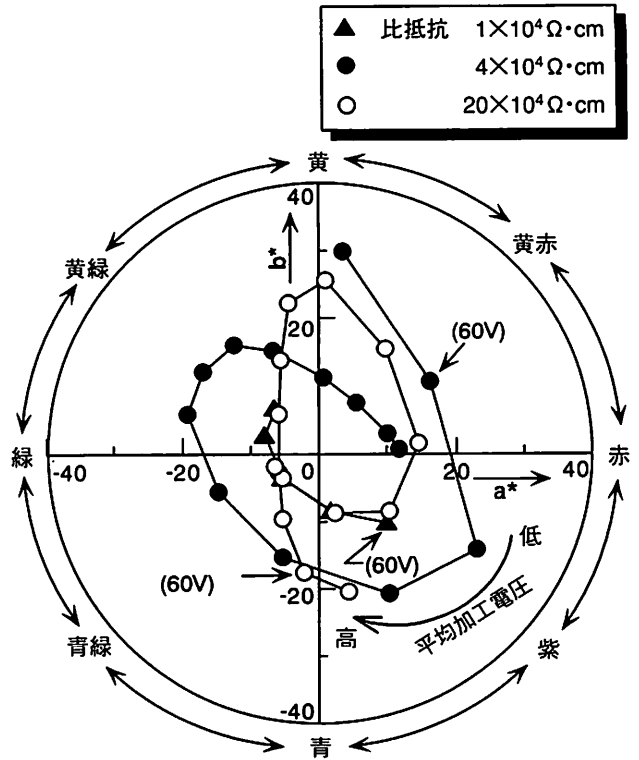


図15 加工液の比抵抗と着色性
Influence of water conductivity.

4. 結 言

チタン合金の水中におけるワイヤ放電加工を行い、加工面への着色機構と着色性に及ぼす加工条件の影響について検討した。その結果、着色は放電によって露出した金属面に対して、その直後の電解作用で生成される酸化皮膜での光の干渉による発色に基づき、平均加工電圧を制御することにより加工面を任意の色調に表現できることがわかった。

また、工作物の板厚やオフセット、加工液の比抵抗によって色調に変化が生じることを確認した。

ワイヤ放電加工のように電極と工作物の相対移動機構を利用すれば、同一の仕上げ面において微妙な図柄や鮮やかな色調模様の描画とともに意匠性に富んだ仕上げ面を得ることができる。

本研究に際し、有益なご助言をいただいた大阪電気通信大学の井川直哉教授、ならびに、EPMA分析に

ご協力をいただいた当研究所金属材料グループの水越朋之氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 例えば、チタンの加工技術, 189, 日刊工業新聞社, (1992)
- 2) 増井清徳, 曾根匠, 電気加工学会誌, 24, 47, 1 (1990)
- 3) 例えば, 山口英俊, 三木賢二, 佐藤廣士, 日本金属学会会報, 27, 296 (1988)
- 4) 例えば, Bill Seely, Metal Progress, 6, 35 (1982)