# レーザを用いた各種材料の表面修飾

ものづくり基盤技術課 髙松周一、デジタルものづくり課 氷見清和、企画調整課 石黒智明

### 1. 緒言

アルミニウム (Al) 陽極酸化被膜は、硫酸、シュウ酸、 リン酸等に代表される酸水溶液中で Al を陽極酸化する ことで生成し、セルと呼ばれる柱状組織の中心にナノサ イズの微細孔が存在する特異的な構造を有している。

これまで、レーザ焼結により様々な材料(基材)に各 種粉末等で導電性、蛍光性等の付与を検討してきた<sup>1)</sup>。

本研究では、基材を Al 陽極酸化被膜とし、レーザ焼結 することで被膜自身の硬度・耐食性向上を目指した特性 改善と、その特異的な構造に着目し酸化イットリウム

(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)をその孔内に沈着させ、蛍光体への展開を目指 すイットリウム・アルミニウム・ガーネット(Yttrium Aluminum Garnet: YAG)の生成について検討した。

### 2. 実験方法

### 2.1 試料

酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粉末は、住友化学株式会社 製 AES-11C を、また酸化イットリウム (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粉末は、 純度 4Nup、粒径約 0.4µm の株式会社高純度化学研究所 製のものを使用した。

### 2.2 陽極酸化

25mm x 50mm に切り出した市販アルミニウム (A5052) 板を、10%NaOH 温水溶液でアルカリ脱脂、6%硝酸水溶 液/超音波でのスマット除去後、4%シュウ酸水溶液中で 陽極とした定電圧電解 (25V、1時間) により調製した。

### 2.3 イットリウム固着

Al 陽極酸化被膜への  $Y_2O_3$ の固着は、エタノール 30mL中へ 50mg の  $Y_2O_3$ を分散させた溶液をスプレー塗布も しくはその分散液中へ浸漬することで行った。

#### 2.4 レーザ焼結

レーザ焼結には、IPGフォトニクスジャパン株式会社/ キャノン株式会社製ファイバーレーザ高速微細加工機を 使用し、レーザ波長1,070nm、最大出力250W、スキャン 速度50~200mm/min、スキャン間隔100µmで行った。

### 2.5 エックス線回折および電子顕微鏡観察

レーザ焼結による YAG 生成の確認は、株式会社リガ ク製 Smart Lab 9kW を使用し、回折角による同定を行っ た。

電子顕微鏡観察は、日本電子株式会社製 JSM-IT300LV を使用し、オスミウムコート後、加速電圧 10kV で行った。

#### 3. 実験結果および考察

Al 陽極酸化被膜のレーザ焼結は、レーザ光を吸収せず 特定波長吸収剤の必要性が心配されたが、レーザ出力 135W から良好な焼結が可能であった。

アモルファスである Al 陽極酸化被膜から α-アルミナ 生成も一部認められているが、その生成条件については 一定の条件下ではないことから、詳細な検討を要する。

Al 陽極酸化被膜上でのレーザ焼結による YAG 生成を 行う予備試験として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末による焼結体 形成を試みた。

Fig.1に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末のレーザ焼結体の一例 を示す。



Fig. 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉末レーザ焼結体

レーザ出力が 110W 以下では焼結体を形成しないこと がほとんどであったが、110W 以上では一様ではないも のの焼結体を形成した。

Fig. 2 に、各種粉末およびレーザ焼結体のエックス線 回折結果を示す。

レーザ焼結体には、黒丸(●)で示すように、YAG 生 成が認められた。

レーザ焼結とは異なる、グラファイト基材上へのプラ ズマ溶射により作製したものでは、1,200°C、24 時間の 熱処理、もしくは溶射時の基材の 1,200°C 予熱により、 YAG 生成が認められている<sup>2)</sup>。

このことから、レーザ焼結では熱処理等を行わず、Al 陽極酸化被膜上で Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との焼結体形成により、YAG 生成の可能性があると推察された。



### Fig. 2 各種粉末およびレーザ焼結体のエックス線回折

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末のレーザ焼結体形成条件を基に、 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 塗布 Al 陽極酸化被膜のレーザ焼結を実施した。

レーザ出力、スキャン速度、間隔を各々変化させなが らレーザ焼結を行ったが、どの条件下でも YAG 生成が 認められなかった。

その要因としては、Y2O3の被膜孔内への固着が巧く行われておらず、被膜表面のみに塗布された状態でレーザ焼結されたためと推測している。Fig. 3 にその表面の SEM 写真を示すが、レーザ焼結した Al 陽極酸化被膜の それと酷似していた。

Y2O3の被膜孔内への固着向上のため、5%硝酸水溶液

によるポアワイドニング処理(40℃、30分)を行ったものについても同様の実験を行っているが、YAG生成が認められなかった。



Fig. 3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>塗布 AI 陽極酸化被膜のレーザ焼結面の SEM 写真

### 4. 結言

Al 陽極酸化被膜のレーザ焼結により、 $\alpha$ -アルミナの生成が一部認められた。一方、 $Y_2O_3$  塗布 Al 陽極酸化被膜上での YAG 生成は認められなかった。

しかしながら、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉末による焼結体にお いてYAG生成が認められたことから、今後は、ポアワ イドニング処理も巧く活用し、Al 陽極酸化被膜の孔中へ のイットリウム固着方法を改善するとともに、YAG生成 を目指したい。

### 参考文献

- 1) 例えば、高松,富山県工業技術センター研究報告, 2019, 33, 24.
- 2) 鈴木雅人 他:日本金属学会誌,第 69 巻 第 1 号 (2005),23-30.

キーワード: 陽極酸化被膜、YAG、レーザ焼結

### Surface Modification of Various Materials using Laser

## Core Manufacturing Technology Section; Shuichi TAKAMATSU, Digital Manufacturing Section; Kiyokazu HIMI and Planning and Coordination Department; Tomoaki ISHIKURO

Laser sintering was performed for the purpose of a characteristic improvement of the aluminum oxide deposit and forming Yttrium-Aluminum-Garnet(YAG). As a result, it succeeded in forming of YAG by laser sintering to  $Al_2O_3/Y_2O_3$  powder mixture. On the other hand, it was impossible to form of YAG in the case of aluminum anodic oxide deposit coated with  $Y_2O_3$ .