

# レーザーを用いた金属表面への蛍光体生成に関する研究

ものづくり基盤技術課 高松周一 デジタルものづくり課 石黒智明

## 1. 緒言

既報<sup>1)</sup>で非晶質アルミナからなるアルミニウム陽極酸化皮膜をファイバーレーザー(レーザー波長: 1.08 $\mu\text{m}$ )処理することにより、一部の試料で $\alpha$ -アルミナの生成を認めている。蛍光体の生成においては、結晶性の高い化合物の生成が必要不可欠であることから、その前段階として、種々の条件で作製した陽極酸化皮膜のレーザー処理による $\alpha$ -アルミナの生成について検討を加えた。

## 2. 実験方法及び結果

陽極酸化材作製の条件を以下に示す。電圧可変、時間可変、および、封孔処理の3条件で行った。

アルミ材: A5052 (25mm  $\times$  50mm  $\times$  2mmt)

陽極酸化溶液: 40 $^{\circ}\text{C}$ 、4mass% シュウ酸 2 水塩水溶液

電圧可変: DC10V $\sim$ 45V (5V 毎)  $\times$  60min

時間可変: DC25V  $\times$  20min  $\sim$  120min

封孔処理: DC25V  $\times$  60min を沸騰水封孔

レーザーには、陽極酸化皮膜への吸収効率が高い炭酸ガスレーザーを用い、走査速度: 5cm/s、出力: 70% (最大出力 40W であり、約 30W に相当)で、約 10mm 角の面積を処理した。処理後のアルミ材の結晶状態を X 線回折により調べた。

図 1 に、作製条件と膜厚の関係を示す。なお、双方の条件の結果を同一グラフで扱うため、横軸には電気量(陽極酸化電流の時間積分値: C)で示す。

図 1 から、膜厚は電気量に対して、電圧可変では直線的に増加したが、時間可変では、初期は電圧変化の直線に重なるが、陽極酸化時間が長くなると次第に直線から外れ、増加が小さくなった。これは、皮膜の溶液による浸食によるものと考えている。

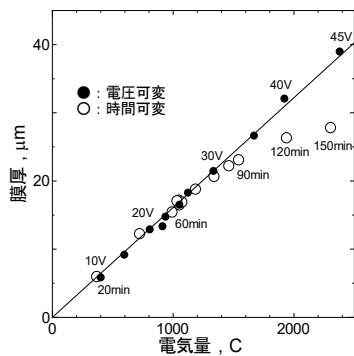


図 1 膜厚の変化

図 2 に、レーザー処理した時間可変材の X 線回折結果を示す。20 分陽極酸化材では、Al 材の回折線しか現れなかったが、より長時間陽極酸化したものでは、 $\gamma$ -アルミナと $\alpha$ -アルミナが生成し、陽極酸化時間が長いほど、各回

折線のピークが大きくなった。例えば、ギブサイト等を加熱し、 $\alpha$ -アルミナが生成する場合、千数百度の高温が必要である<sup>2)</sup>。このことから、レーザー処理により瞬間的に相応の温度まで昇温している可能性を示唆している。

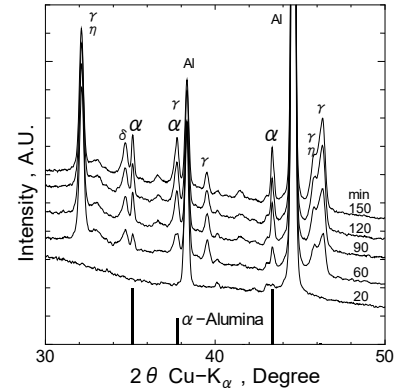


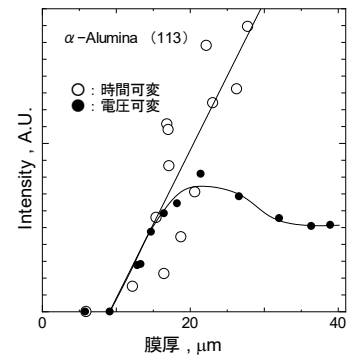
図 2 レーザ処理材の X 線回折

$\alpha$ -アルミナの(113)面、および、 $\gamma$ -アルミナの(400)面の回折線強度と膜厚の関係を図 3 にまとめた。

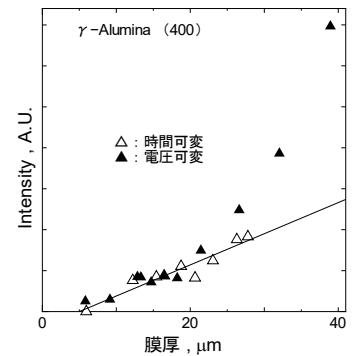
$\alpha$ -アルミナの X 線回折強度は、時間可変の系では膜厚 10 $\mu\text{m}$  以上では直線的に増加した。電圧可変の系では 10 $\sim$ 20 $\mu\text{m}$  は同様に直線増加したが、皮膜がより厚くなると一定値に収束するように変化した。 $\gamma$ -アルミナも時間可変の系は、膜厚に対して直線的に変化した。電圧変化の系では、20 $\mu\text{m}$  以下は同様の変化を示したが、皮膜が厚くなると急増した。

この原因として、時間可変の系では、長時間材ほど孔内面が溶解し、すなわち、結晶化し難いアニオンを多く含んだ部分<sup>3)</sup>が溶解したために皮膜が結晶化し易く、 $\alpha$ -アルミナ層が単調に増加したものと考えている。

一方、電圧可変の系では、孔内面の溶解が小さかったためにアニオンを含む層が多く残っており、結晶化し難かった。結果として、 $\alpha$ -アルミナまで進まず  $\gamma$ -アルミナ



a)  $\alpha$ -アルミナ



b)  $\gamma$ -アルミナ

図 3  $\alpha$ -、 $\gamma$ -アルミナ生成への膜厚の影響

で終了したものと考えている。

次に封孔処理材のレーザ処理の結果について示す。

封孔処理では、陽極酸化皮膜が孔内・表面で皮膜が沸騰水へ溶解し擬ベーマイト(AIO(OH))として析出することで穴を塞ぎ皮膜の耐食性が向上する。すなわち、アニオンの溶出が期待できる。また、出発原料によっても結晶化に違いがあることが知られている<sup>4)</sup>ことから、擬ベーマイトのレーザ処理でも結果が異なる可能性がある。

図4に、封孔処理時間の異なる試料のレーザ処理結果をまとめた。

封孔処理によって、 $\alpha$ -アルミナや $\gamma$ -アルミナの生成量が明らかに増加することが分かった。特に、 $\gamma$ -アルミナは大きく増加する。

更なる $\alpha$ -アルミナの生成を目指し、複数回のレーザ処理を試みた。ギブサイトの $\alpha$ -アルミナ化に、 $\alpha$ -アルミナ粉末の添加が有効であることが知られており<sup>2)</sup>、添加 $\alpha$ -アルミナは $\alpha$ -アルミナ化温度を低下させるシードとして働く。すなわち、1回目のレーザ処理で生成した $\alpha$ -アルミナ

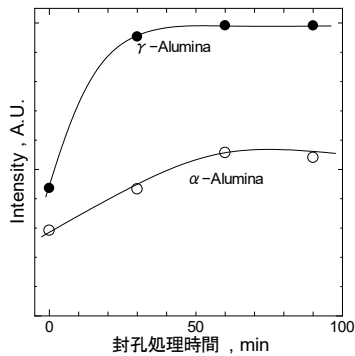


図4 封孔処理の効果 (25V×60min 皮膜)

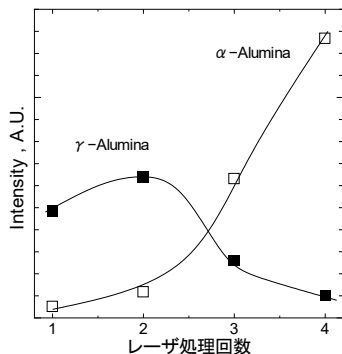


図5 レーザ処理回数の効果 (45V×60min 皮膜)

がシードとなり、 $\alpha$ 化が促進されることが期待される。

そこで、図3で皮膜が厚いにもかかわらず $\alpha$ -アルミナの生成が少なかった45V×60minの皮膜(皮膜厚40 $\mu$ m付近の材料)を最大4回までレーザ処理を試みた。

図5に、レーザ処理回数と $\alpha$ -アルミナと $\gamma$ -アルミナの回折線強度を示した。

2回目処理では、 $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナともに増加したが、さらに回数を増やすと $\alpha$ -アルミナが急激に増加し、4回処理では1回目の数十倍に増加した。逆に、 $\gamma$ -アルミナは低下した。このことは、 $\gamma$ -アルミナが $\alpha$ 化し消費されたことを示唆している。

### 3. 結言

陽極酸化アルミニウムからのレーザ処理による蛍光体生成の前段階として、 $\alpha$ -アルミナの生成について電圧可変材と時間可変材、そして、封孔処理を用いて検討した。また、レーザ処理回数の効果についても検討した。

その結果、いずれの場合も膜厚10 $\mu$ m以上では、 $\alpha$ -アルミナが生成した。時間可変材では、陽極酸化時間が長いほど生成量が多いが、電圧可変材では、生成量が飽和する傾向を示した。このような場合も、多数回レーザ処理してやることで、 $\alpha$ -アルミナが増加することが分かった。

### 参考文献

- 1)高松 他:富山県産業技術研究開発センター研究報告, No.34(2020)pp.13-14
- 2)吉澤友一, 齋藤文良;セラミックス, 104(1996) pp.867-871
- 3)小野幸子, 増子昇;表面技術, 43(1992)pp.170-180
- 4)ファインセラミックス辞典, 技報堂出版(1987)

キーワード : アルミニウム合金 陽極酸化 皮膜厚 炭酸ガスレーザ  $\alpha$ -アルミナ

## Study on Phosphor Manufacturing on Metal Surface using Laser

Core Manufacturing Technology Section; Shuichi TAKAMATSU and Digital Manufacturing Section; Tomoaki ISHIKURO

For the preparation of fluorescent material by laser treatment of anodized aluminum in the oxalic acid solution, we first investigated the preparation of  $\alpha$ -alumina from the anodized film. For this purpose, anodized film for 1 hour at DC 10V to 45V and Anodized film at a voltage of 25V for 20 minutes to 150 minutes and sealing film of anodized 25V for 1hour were used. In addition, the effect of the number of laser treatments was also examined. As a result, the formation of  $\alpha$ -alumina was observed in the films with a thickness of 10  $\mu$ m or more in all cases. In the case of the time-variable material, the longer the anodizing time, the larger the production amount. Even in such a case, it was found that  $\alpha$ -alumina increased by performing laser processing many times.