

## 短パルスレーザー利用によるマグネシウム合金の染色

水戸岡 豊, 岡野 航 佑

岡山県工業技術センター (〒 701-1296 岡山県岡山市北区芳賀 5301)  
yutaka\_mitooka@pref.okayama.lg.jp

Dyeing of Magnesium Alloy Using Short Pulse Laser

MITOOKA Yutaka and OKANO Kosuke

(Received November 19, 2021)

The dyeing of magnesium alloy using short pulse laser was studied. The laser-irradiated part could be dyed with reactive dye, which had sufficient dyeability. On the laser-irradiated surface, the layer of fine particles was formed, and the surface free energy was greatly increased. In addition, chromium contained in the dye was detected only in the layer of fine particles. From these results, the dyeing in this process was considered to be based on the increase of surface free energy and the change of surface condition caused by the formation of the layer of fine particles.

**Key words** : dyeing, magnesium alloy, laser irradiation, fine particle

## 1. 緒 言

アルミニウムの陽極酸化(アルマイト)皮膜は、デザイン性に優れた染色が可能であり、iPhoneのケースをはじめさまざまな部材に適用されている。一般に、アルマイト皮膜の染色には、クロム、コバルト、銅、ニッケルなどの金属を酸性アゾ染料で錯体化した金属錯塩アゾ染料(酸性染料)が使用されている<sup>1)</sup>。酸性領域中において、マイナスの電荷を有する染料分子は、プラスの電荷をもつアルマイト皮膜に静電的な力で吸着する。アルマイト皮膜表面には10-30 nmの微細な孔が均一に形成されており、吸着した粒径数 nm の染料はその孔内へ拡散し、イオン結合や酸析により定着することで着色する<sup>2)</sup>。

他方、マグネシウムは軽量の構造材料として有望視されており、電子機器フレームに多用されていることから、デザイン性を向上させる染色が強く要求されている。ここで、りん酸塩の電解液を用いたマグネシウム合金の陽極酸化皮膜の断面反射電子像を Fig. 1 に示す。マグネシウムの陽極酸化処理では火花放電を伴うため、皮膜に形成される孔は数  $\mu\text{m}$  の複雑な形状をしており、酸性染料では染色はできない<sup>3)</sup>。

これまで、筆者ら<sup>4)6)</sup>は、パルス幅が数十 ns 程度の Q スイッチ・短パルスレーザーを用いた金属表面の加工に取り組んできた。これらの研究の過程で、レーザー照射部において、微粒子形成による表面粗度の増大およびさまざまな溶媒に対する濡れ性の向上等を確認しており<sup>4)</sup>、これらは染色の前処理として有効であると考えている。

そこで、本研究では、Q スイッチ・短パルスレーザー照射を前処理とし、酸性染料によるマグネシウム合金の染色を試みた。レーザー照射によるマグネシウム合金表面の変化を

観察するとともに、レーザー照射条件および染色条件が及ぼす染色性への影響を調査し、染色メカニズムについて検討した。

## 2. 実験方法

基板には、チクソモールド成形した AZ91D マグネシウム合金板(アルミニウム 9 wt%, 亜鉛 1 wt% 含有マグネシウム合金、以下 AZ91D)を使用した。

AZ91D 表面に対し、Table 1 に示す条件でレーザー照射を行った。熱源としては、微細レーザー加工機(アマダウエルドテック(株)製 ML-9001A)を用いた。Fig. 2 に示すように、レーザー光はガルバノミラーにより x 方向に走査し、y 方向に一定量移動しながら走査を繰り返した。y 方向への移動量を「ピッチ間隔」と表記する。出力電流および繰返し周波数を固定し、走査速度およびピッチ間隔を変化させることで、x 方向および y 方向で照射痕間隔(加工密度)

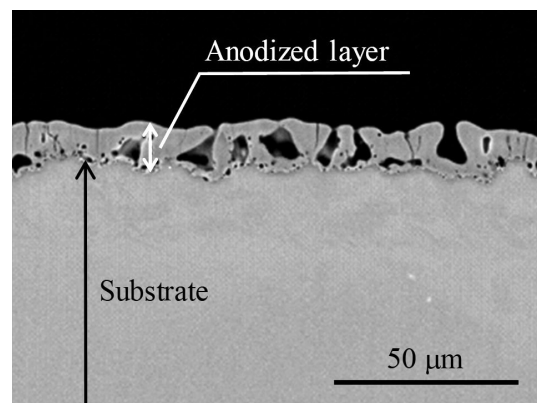


Fig. 1 Cross-sectional backscattered electron image of anodizing magnesium alloy.

が同じになるように調整した. 走査速度-ピッチ間隔①, ②および③での照射痕間隔は, それぞれ 30 μm, 15 μm および 10 μm となる. レーザ照射した領域および試料をそれぞれ「レーザー照射部」および「レーザー照射材」と表記する.

また, 比較のために, りん酸塩の電解液を用いた AZ91D の陽極酸化皮膜についても同様に評価した. この処理で得られた皮膜および試料を「陽極酸化皮膜」および「陽極酸化材」と表記する.

アルマイト皮膜の染色に用いられる酸性染料 (奥野製薬工業 (株) TAC BLACK 415, 以下 TAC 染料) を純水に溶解し, 染浴の pH が 5.5 になるように希酢酸で調整し, 染浴とした. レーザ照射材および陽極酸化材を 50℃ の染浴に浸漬し, 黒色の染色を行った. このとき, 染浴濃度を 0.1-10

g/L, 染色時間を 10-30 min とした. レーザ照射材および陽極酸化材を染色したものそれぞれ「レーザー照射・染色材」および「陽極酸化・染色材」を表記する.

また, 染色度合いは分光測色計 (コニカミノルタジャパン (株) 製 CM-3600d) により測定し, 染料の密着性は JIS H8504 のテープ試験方法に準拠して評価した.

試料の表面の形状および化学状態については, 表面および断面から, 電界放射型電子プローブマイクロアナライザ (日本電子 (株) 製 JXA-8500FS, 以下 FE-EPMA) および 3D 測定共焦点顕微鏡 (オリンパス (株) 製 OLS4000-SAT) を用いて観察した. 断面試料作製には, クロスセクションポリリッシャ (日本電子 (株) 製 SM-09010) を用いた.

試料表面の濡れ性は, 接触角測定装置 (協和界面化学 (株) 製 Drop Master500) を使用し, 液滴法により評価した. 液滴量 1.5 ml とし, 着滴 3 s 後の接触角を測定した.

Table 1 Laser irradiation conditions.

Wavelength	532 nm
Spot diameter	30 μm
Beam mode	Single
Pulse width	22 ns
Defocusing distance	0 mm
Average power	3.2 W
Frequency	10 kHz
Scanning speed	①: 300 mm/s-30 μm
Pitch interval	②: 150 mm/s-15 μm ③: 100 mm/s-10 μm
Atmosphere	In the air

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 本プロセスによる染色性

染色前後の種々の試料の外観写真を Fig. 3 に示す. 染色条件は, 染浴濃度 0.1 g/L, 染色時間 30 min であり, 図中の数字は照射痕間隔を示す.

成形ままの AZ91D 表面 (未照射部) は, 他の金属のような光沢はなく, 灰色である. レーザ照射部は, 熔融-凝固に伴い表面が粗化され, 加工密度が低いときは白色に変化し, 加工密度の増加に伴い灰色が濃くなった. これらの試料について, 3D 測定共焦点顕微鏡の画像から 260 μm × 259 μm の領域で三次元算術平均高さ (Sa) を算出した. このとき, ガウシアンフィルターを用い, カットオフ値はなしとした. 成形まま表面の Sa が 0.23 μm であるのに対し, レーザ照射部では, 照射痕間隔が 30 μm, 15 μm および 10 μm と小さくなる (加工密度が高くなる) につれて, Sa が 1.3 μm, 1.9 μm および 2.6 μm と増加しており, 表面の粗さが外観の違いに影響していると推測できる.

レーザー照射・染色材では, 照射部のみが染色され, 未照射部は染色されない. このとき, 加工密度が高くなるにつれて黒くなり, 照射痕間隔 10 μm で真っ黒に見える. 他方, 陽極酸化・染色材は, 薄い灰色からやや紫がかかった色に変

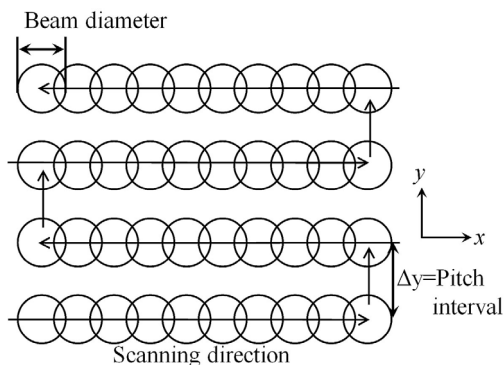


Fig. 2 Schematic drawing of laser scanning.

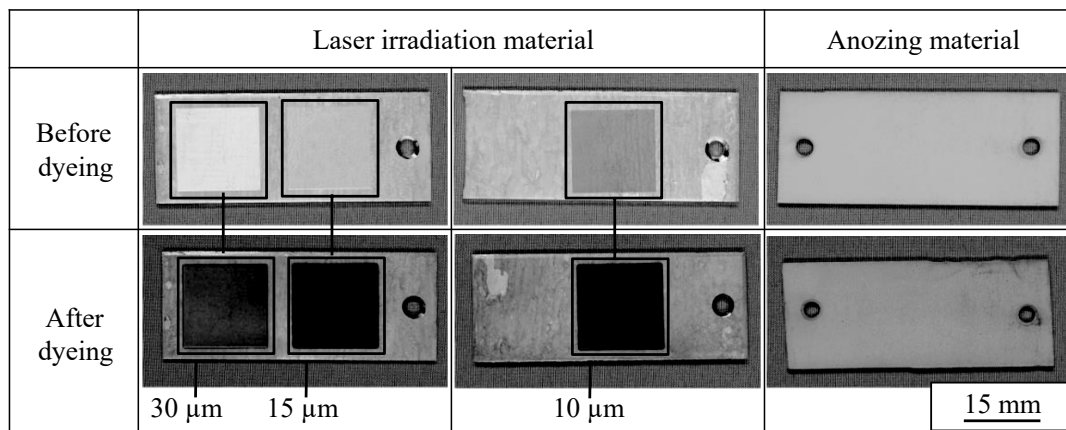


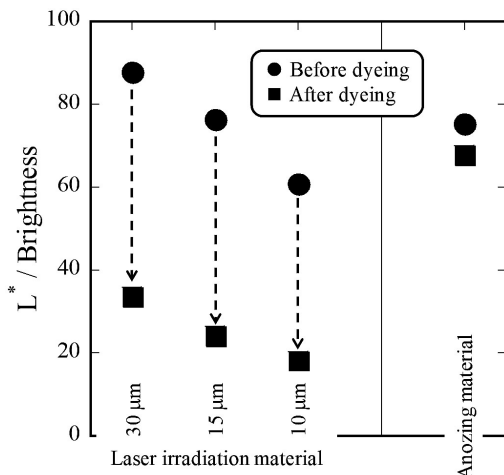
Fig. 3 Appearances of laser-irradiated materials and anodizing material before and after dyeing.

化するものの、ほとんど染色されなかった。

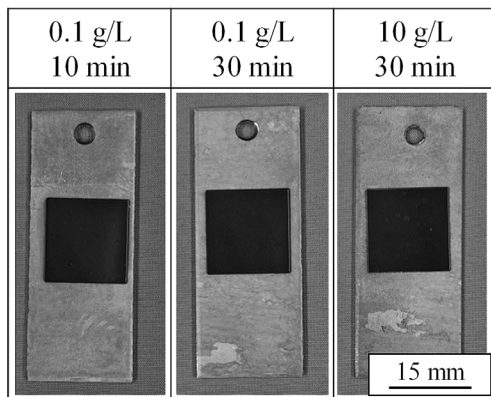
**Fig. 3** の試料について、分光測色計により  $L^* a^* b^*$  を算出した。  $L^*$  は明度であり、小さいほど黒色であることを表す<sup>7)</sup>。 また、  $a^*$  および  $b^*$  は色彩および彩度を示しており、0で無彩色となる。ここでは、染色度合いを確認するために、染色前後の  $L^*$  の変化を **Fig. 4** に示した。染色前のレーザ照射材の  $L^*$  は、照射痕間隔が 30  $\mu\text{m}$ 、15  $\mu\text{m}$  および 10  $\mu\text{m}$  のとき、87.8、76.3 および 60.8 であり、加工密度が高いほど  $L^*$  は小さい。レーザ照射・染色材の  $L^*$  は、照射痕間隔が 30  $\mu\text{m}$ 、15  $\mu\text{m}$  および 10  $\mu\text{m}$  のとき、33.5、24.2 および 18.2 と大きく低下し、いずれも黒色化が進んだことを示す。それに対して、陽極酸化材の  $L^*$  は、染色前後で 75.4 から 67.9 に変化しただけで、ほとんど黒色化されなかった。

また、  $L^* a^* b^*$  表色系では黒の判定が困難であるため、JIS Z8102 のマンセル表色系における色の三属性による色表示を用いた。照射痕間隔 10  $\mu\text{m}$  のレーザ照射・染色材は、JIS Z8102 のマンセル表色系にて、6.09BG 1.80/ 0.19 に位置し、黒色であることを示した。

次に、種々の条件で染色した照射痕間隔 10  $\mu\text{m}$  のレーザ照射・染色材の外観写真を **Fig. 5** に示す。染色時間および染浴濃度を変化させても、色にほとんど変化は見られず、  $L^*$  も大差なかった。照射痕間隔が異なる試料でも同様の



**Fig. 4** Change of  $L^*$  on surface of various materials.



**Fig. 5** Appearances of laser-irradiated materials dyed under various conditions.

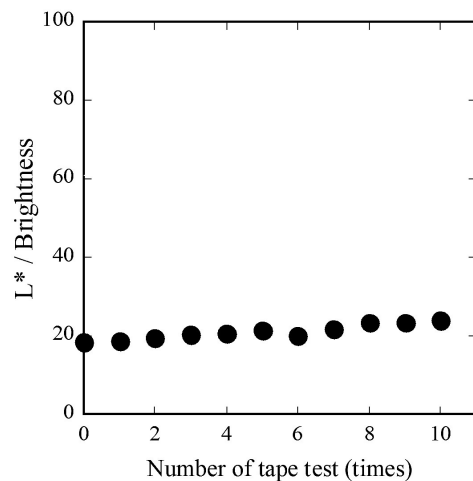
傾向を示しており、染色度合いは加工密度に依存し、染色条件には影響を受けないことが明らかになった。

染浴濃度 0.1 g/L、染色時間 30 min で染色したレーザ照射・染色材についてテープ試験を行った。試験前後の  $L^*$  の変化を **Fig. 6** に示すが、試験を 10 回繰り返した後も  $L^*$  はほとんど変化しておらず、黒色度の目立った劣化は見られない。ここで、テープ試験後のテープ面の外観写真を **Fig. 7** に示す。図中の□囲み部は染色部に対応するが、1 回目のテープ面では染料の付着がわずかに確認できるが、5 回目および 10 回目ではテープ面への染料の付着は見られない。これらのことから、試験初期で染料のはく離は、染色に関与していない余剰分が除去されただけで品質には影響しないと考えられ、染料とレーザ照射部の密着性は良好であるといえる。

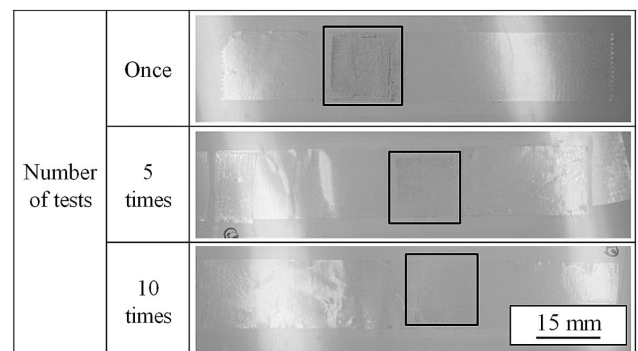
以上の結果から、Q スイッチ・短パルスレーザ照射を前処理に用いることで、従来困難であった酸性染料によるマグネシウム合金の染色が可能となった。このとき、染色度合いは、染色条件ではなく、加工条件に依存し、加工密度が大きいほど黒色度が高い。また、得られた染色材は、目視および色彩評価の結果から十分黒色を有しており、テープ試験からも実用上でも有用と考えられる。

### 3.2 レーザ照射材の染色メカニズム

ここからは、本プロセスでの染色メカニズムについて、アルマイト染色を参考にして、染料の皮膜表面への吸着お



**Fig. 6** Change of  $L^*$  on dyed laser-irradiated surface by tape test.



**Fig. 7** Appearances of tape surface after tape test.

よび孔内への拡散の観点から考察する。

アルマイト染色の場合, 水溶液の pH によってアルマイト表面のゼータ電位が異なり, 染料の吸着量も異なる. pH5.5 でのアルマイト皮膜のゼータ電位はおよそ +20 mV であり, プラスの電荷をもつ<sup>2,8)</sup>. スルホン酸基を含む TAC 染料はマイナス電荷を有しており<sup>8)</sup>, アルマイト皮膜に吸着できる.

他方, レーザ照射部は導電性を有しているため<sup>5)</sup>, ゼータ電位を測定することができなかつた. これまでの研究<sup>4)</sup>から, レーザ照射部では, 酸素と母材からなる酸化物の微粒子層が形成されることがわかっている. 酸化マグネシウムの pH5.5 でのゼータ電位はほぼゼロと報告されており<sup>9)</sup>, TAC 染料のレーザー照射部への吸着は, 表面の電荷を利用したものでないと推測される.

ここで, 種々の溶媒に対するレーザー照射前後の AZ91D の接触角を Fig. 8 に示し, 接触角から北崎-畑理論<sup>10)</sup>に基づき算出した表面自由エネルギーを Fig. 9 にまとめる.

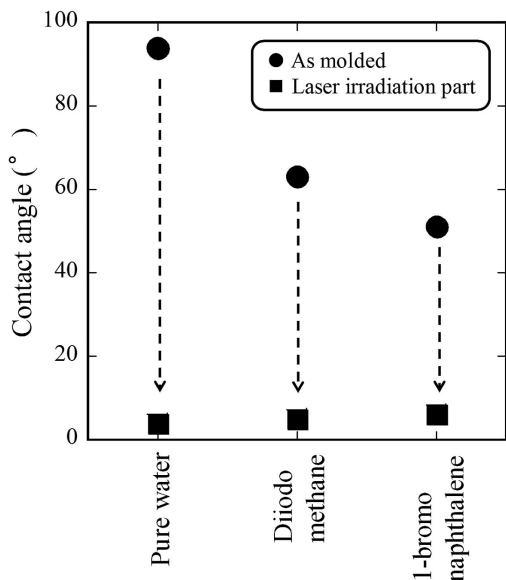


Fig. 8 Contact angle for various solvents of AZ91D alloy before and after laser irradiation.

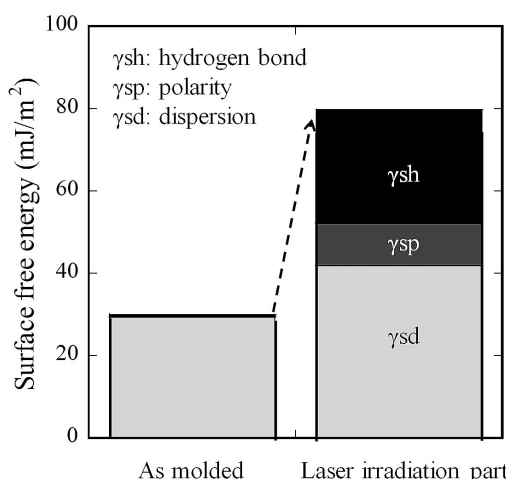


Fig. 9 Surface free energy calculated from contact angle.

成形ままの接触角は, 純水, ジョードメタンおよび 1-プロモナフタレンに対して, それぞれ 94°, 63° および 51° であるが, レーザ照射部では 3°, 4° および 5° まで低下し, レーザ照射によりいずれの溶媒にも極端に濡れやすくなる. また, 成形ままの表面自由エネルギーは, 大部分が分散成分で 29.9 mJ/m<sup>2</sup> である. それに対し, レーザ照射部では, 分散成分は 41.9 mJ/m<sup>2</sup> に増加し, 水素結合成分および極性成分がそれぞれ 27.5 mJ/m<sup>2</sup> および 10.2 mJ/m<sup>2</sup> 出現し, 表面自由エネルギーはおよそ 2.7 倍にもなった. さらに, 本実験で用いた染浴に対する成形まま表面およびレーザー照射部の接触角は, それぞれ 87° および 5° であった. これらのことから, TAC 染料のレーザー照射部への吸着は, 高い表面自由エネルギーを利用したものと推測している.

3D 測定共焦点顕微鏡により撮影したレーザー照射・染色材の 3D 画像を Fig. 10 に示す. 照射痕間隔 30 μm では, レーザ照射部では全面が一様に染色されるのではなく, 凸部が濃く, 平坦部は薄く染色されていることが確認できる. それに対し, 加工密度の高い照射痕間隔 10 μm は, 凸部だけでなく, 平坦部も濃く染色されており, 濃淡の差が小さくなる.

次に, レーザ照射材の表面二次電子像を Fig. 11 に示す. Fig. 11 (a) に示した○印はレーザー照射痕に相当する. 照射痕間隔 30 μm ではレーザー照射痕に加えて, 直径数 μm の球

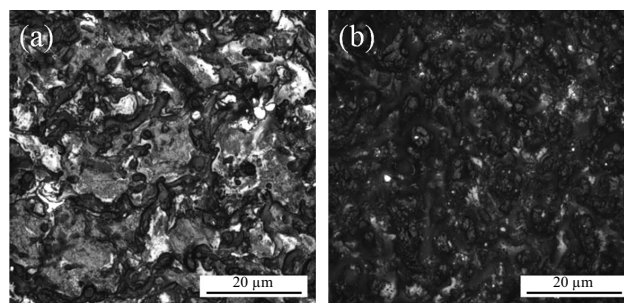


Fig. 10 Three-dimensional images of dyed laser-irradiated surface: Irradiation mask interval (a) 30 μm and (b) 10 μm

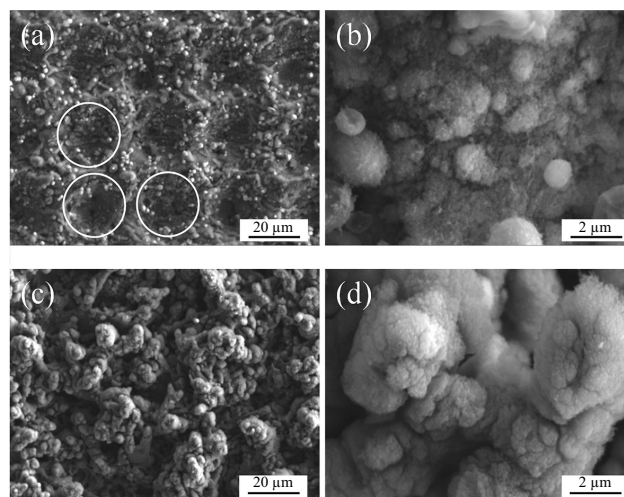


Fig. 11 Surface secondary electron images of dyed laser irradiated surface: Irradiation mask interval (a), (b) 30 μm and (c), (d) 10 μm

状の溶融凝固物が見られる。それに対し、照射痕間隔が  $10\ \mu\text{m}$  になると、レーザー照射痕は見られなくなり、表面の凹凸が大きくなり、球状の溶融凝固物の大きさおよび量は増加する。

また、照射痕間隔によらず、表面全体を直径数 nm から数十 nm 程度の微粒子が覆っており、その発生頻度は凸部の方が平坦部よりも高いことが確認できる。先述したように、この微粒子は酸素と母材で構成された酸化物であり、加工密度の増加によりその厚さが増加することを確認している<sup>4)</sup>。

ここで、FE-EPMA による照射痕間隔  $10\ \mu\text{m}$  のレーザー照射・染色材の断面分析結果を Fig. 12 に示す。元素マップは、反射電子像の囲み部に対応している。反射電子像から、溶融-凝固に伴い表面が激しく粗化され、その最表面には数  $\mu\text{m}$  の輝度の暗い部分が形成されることが確認できる。この部分は酸素の分布と対応しており、レーザー照射により形成した微粒子層である。また、この領域は染料の成分であるクロムのマップとも一致しており、微粒子層は表面だけでなく、その全面が染色されていることがわかる。他方、ここでは示さないが、染色されなかった陽極酸化・染色材は、皮膜表面および皮膜中にクロムは検出されなかった。

以上より、レーザー照射によるマグネシウム合金の染色では、レーザー照射により生成した微粒子が大きく影響しており、染色度合いは微粒子層の厚さによって決まる。Fig. 6 に示したように、染色度合いが加工密度によって決まり、染色条件の影響を受けないのもこのためだと推測できる。また、酸素を含んだ膜でも陽極酸化皮膜は染色できないことから、染色を可能にするのは、レーザー照射によって生じる酸化膜、つまり微粒子層が染料の拡散しやすい構造であると考えられる。

これまでの結果をまとめると、レーザー照射を利用したマグネシウム合金の染色は、染料が表面自由エネルギーの高いレーザー照射面へ吸着し、微粒子内へ拡散することによって推測できる。しかし、染料の微粒子層への拡散メカニズムについては、その構造が寄与していると予想しているが、不明な点が多く、今後の検討課題とする。

マグネシウムは、有望な軽量化材料であるが、加工性の困難さから使用用途が制限されることが多く、染色もそのひとつであった。今回、短パルスレーザー照射を前処理とすることで、アルマイト皮膜と同様の酸性染料での染色が可能となったことは非常に有益である。また、レーザー照射を利用することで、微細かつ選択的な染色も可能となり、用途および適用分野が広がることが期待される。さらに、レーザー照射を前処理とする染色は、湿式処理およびそれに伴う洗浄処理が不要であり、廃液を減らすことができる環境に優しいプロセスである。現在、Q スイッチ・短パルスレーザー照射は、緻密な酸化膜を形成できることから金属の耐食性向上手法として検討され、超親水化することから電子機器の冷却効果促進<sup>11)</sup> に応用されているが、多くの可能性を秘めたプロセスであるといえる。

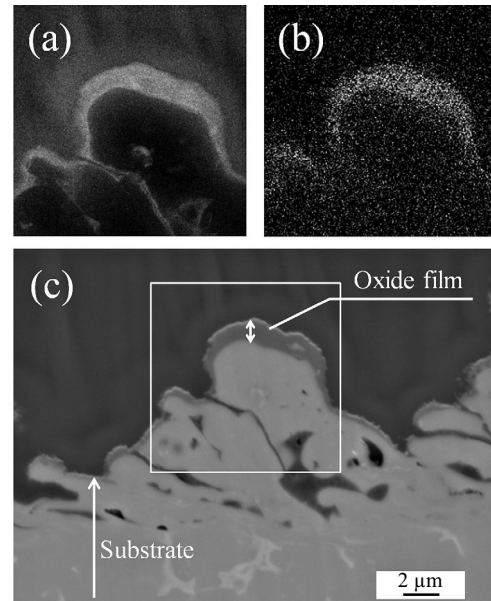


Fig. 12 Cross-sectional analysis results of dyed laser irradiation material: (a) oxygen, (b) chromium and (c) backscattered electron images

#### 4. 結 言

マグネシウム合金の染色を目的とし、Q スイッチ・短パルスレーザー照射によるマグネシウム合金表面の変化を観察するとともに、レーザー照射条件および染色条件が及ぼす染色性への影響を調査し、染色メカニズムを検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) Q スイッチ・短パルスレーザー照射を前処理とすることで、従来困難であった酸性染料によるマグネシウム合金の染色が可能となった。
- (2) レーザー照射部表面には直径数 nm から数十 nm 程度の微粒子が形成され、その部分が染色されるため、染色材の染色度合いは微粒子層の厚さ、つまりレーザー照射条件によって決まる。
- (3) レーザー照射を利用したマグネシウム合金の染色は、染料が表面自由エネルギーの高いレーザー照射面へ吸着し、微粒子内へ拡散することによって推測できる。

#### 参 考 文 献

- 1) Hara, K: Dyeing and Light Fastness of Aluminum, Journal of The Surface Finishing Society of Japan, **61-11**, (2010), 743-746.
- 2) Kuroda, K: Coloring of Anode Oxide Film, Journal of The Surface Finishing Society of Japan, **46-5**, (1995), 415-419.
- 3) Hino, M: Surface Treatment for Magnesium Alloy, Journal of The Surface Finishing Society of Japan, **71-3**, (2020), 205-211.
- 4) Mitooka, Y, Endo, M and Kanadani, T: Super-hydrophilicity of aluminum alloy surface by short pulse laser irradiation, Journal of Japan Laser Processing Society, **21-2**, (2014), 106-109.
- 5) Mitooka, Y, Murakami, K, Hino, M, Nishimoto, K and Kanadani, T: Laser Irradiation on High-Purity Magnesium Anodized by Phosphate Electrolyte, Journal of Japan Laser Processing Society, **17-4**, (2010), 213-217.
- 6) Mitooka, Y, Kouka, K, Hino, M, Hashimoto, Y and Kanadani, T:

- Surface Cleaning of Consumer Scrap made of Magnesium Alloy by Laser Irradiation, *Journal of Japan Laser Processing Society*, **19-3**, (2012), 212-218.
- 7) JIS Z 8781-4
- 8) Sakaguchi, M: Black Coloring Treatment of Aluminum Oxide Film, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, **50-4**, (1999), 315-321.
- 9) Yanagisawa, K, Shu-Feng Wu, Osako, T and Nishizawa, T: Zeta Potential of Conductive Plates (II), *Journal of The Surface Science Society of Japan*, **22-9**, (2001), 573-578.
- 10) Hata, T: Surface Energy of Polymers, *POLYMERS*, **32-9**, (1983), 648-653.
- 11) Kondou, C, Uemoto, S, Koyama, S and Mitooka, Y: Improving heat dissipation performance of a looped thermosyphon using volatile low-GWP working fluids with a super-hydrophilic boiling surface, *The Japan Society of Mechanical Engineers*, 83-848, (2017), 16-30.