

## 短パルスレーザ照射によるアルミニウム合金表面の超親水化

水戸岡 豊\*\*, 遠藤正憲\*\*, 金谷輝人\*\*\*

\*岡山県工業技術センター (〒701-1296 岡山県岡山市北区芳賀 5301)

\*\*日本軽金属株式会社 (〒421-3291 静岡県静岡市清水区蒲原 1-34-1)

\*\*\*岡山理科大学 (〒700-0005 岡山県岡山市北区理大町 1-1)

yutaka\_mitooka@pref.okayama.lg.jp

Super-Hydrophilicity of Aluminum Alloy Surface by Short Pulse Laser Irradiation

MITOOKA Yutaka, ENDO Masanori and KANADANI Teruto

(Received November 14, 2013)

The super-hydrophilic states of aluminum alloy surface irradiated by short pulse laser were studied. The contact angle of a water droplet on the surface decreased from  $98^\circ$  to less than  $10^\circ$  after irradiating laser in air. In the laser-irradiated area, the whole surface was covered with the layer of fine particle. The surface area on the laser-irradiated area was about forty times that on the substrate. In addition, it was proven that the surface of aluminum alloy did not change chemically when the laser was irradiated on it. From these results, the super-hydrophilic states in the laser-irradiated area are attributed to marked increase of the surface area.

**Key words**: super-hydrophilic states, laser irradiation, contact angle, aluminum alloy

## 1. 緒言

金属材料では、表面への微細加工による特性の向上が図られており、その効果は、濡れ性<sup>1)</sup>、接着・接合性<sup>2),3)</sup>および摺動性<sup>4),5)</sup>等、様々な分野に渡る。近年では、加工技術の高度化に伴い、表面に微細形状を付与するだけでなく、その高さ分布を制御する表面テクスチャ、さらに平面分布も制御する表面パターンニングに関する研究も進んでいる<sup>6)</sup>。

微細加工の手法としては、リングラフィ、マイクロプラスタおよびレーザ等が実用化している。その中でも、レーザ加工は、加工方法、加工物、加工空間および加工形状に対するフレキシビリティの高さから多用されている<sup>7)</sup>。最近では、加工部周辺の熱影響を回避できることから、パルス幅がピコ秒以下の極短パルスレーザを用いた加工が注目されている<sup>8)</sup>。

他方、筆者らは、パルス幅が数十 ns 程度の Q スイッチ・短パルスレーザを用いた金属表面の除去加工に取り組んでいる<sup>9),10)</sup>。これらの研究の過程で、レーザ加工エリアが水の接触角で  $10^\circ$  以下の“超親水性”に変化することを見出している。

そこで、本研究では、Q スイッチ・短パルスレーザ照射による金属表面の超親水性について、そのメカニズムの解明を目的とした。ここでは、アルミニウム合金表面に対し、レーザ照射を行い、表面の形状および化学状態を評価し、濡れ性への影響について調査した。

## 2. 実験方法

供試体には、アルミニウム合金板(ADC12)を使用した。ADC12 をアセトン中で超音波洗浄した後、その表面に対して、Table 1 に示す条件でレーザを照射した。熱源としては、微細レーザ加工機(ミヤチテクノ(株)製 ML-7112A)を用いた。レーザ光はガルバノミラーにより Fig. 1 に示すように走査した。このとき、 $x$  方向の加工密度は、繰り返し周波数および走査速度、 $y$  方向のそれは、 $y$  方向への移動量  $\Delta y$ (ピッチ間隔)に依存する。Table 1 の条件では、加工エリア全面が照射される。

ADC12 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 1 s 後の接触角を測定した。比較として、素材表面および機械研磨面についても同様に

Table 1 Laser irradiation conditions

Wavelength	1,064 nm
Irradiation mode	Q-switch pulse
Focusing distance	130 mm
Spot diameter	50 $\mu\text{m}$
Defocusing distance	0 mm
Current	24 A
Frequency	10 kHz
Scanning speed	500 mm/s
Pitch interval	10, 25, 50 $\mu\text{m}$
Atmosphere	in air, under reduced pressure

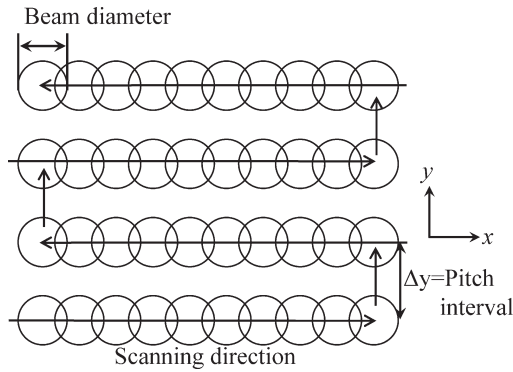


Fig. 1 Schematic drawing of laser scanning.

評価した。

ADC12 表面の形状は、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ッシャ(日本電子(株)製 SM-09010)を用いた。

また、ADC12 表面の化学状態について、オージェ電子分光分析装置(日本電子(株)製 JAMP-9500F, 以下 AES)を用いて評価した。

ADC12 の比表面積は、自動比表面積/細孔分布測定装置(日本ベル(株)製 BELSORP)により測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 レーザ照射による ADC12 表面の接触角の変化

各種 ADC12 表面の純水に対する接触角の変化を Fig. 2 および 3 に示す。素材(铸造まま)表面および機械研磨面の接触角は、それぞれ 85.0° および 51.6° であった。他方、Q スイッチ・短パルスレーザーを照射した表面(レーザー加工エリア)の接触角は、ピッチ間隔(加工密度)に依らず大きく低下し、超親水性(10° 以下)に変化した。

ここでは詳細に示さないが、走査速度(100-500 mm/s)、繰り返し周波数(1-20 kHz)および照射回数(1-10 回)を変化させた場合でも、同様の結果が得られており、加工条件は非常に広い。また、他のアルミニウム合金(A1100 および A5052)、マグネシウム合金(AZ91D)、銅合金(C3604)および鉄鋼(SUS304)でも、レーザー加工エリアが親水性に変化することを確認している。

次に、代表的なプローブ液体を用い、種々の性質の溶媒に対する濡れ性について調査した。

各種 ADC12 表面の n-ヘキサデカンに対する接触角を Fig. 4 および 5 に示す。素材表面および機械研磨面の接触角は、それぞれ 7.1° および 5.6° であった。他方、レーザー加工エリアの接触角は、加工密度を変化させてもほとんど変化せず、素材表面および機械研磨面のそれと同等であり、超親油性は維持した。

また、ヨウ化メチレンおよび 1-プロモナフタレンに対する素材表面の接触角は、57.9° および 43.8° であるのに

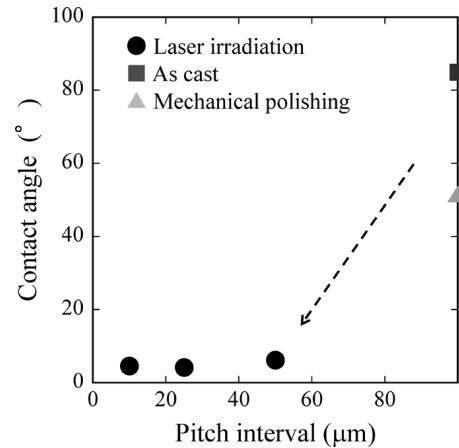


Fig. 2 Contact angle for pure water of ADC12 aluminum alloy surface.

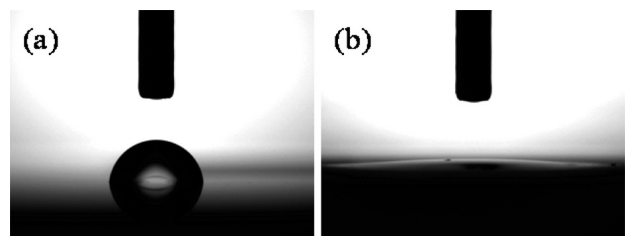


Fig. 3 Photograph of contact angle for pure water of ADC12 aluminum alloy surface. (a) As cast, (b) Laser irradiation / pitch interval-50 μm.

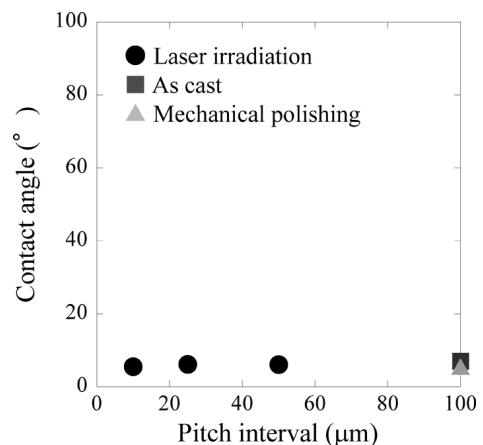


Fig. 4 Contact angle for hexadecane of ADC12 aluminum alloy surface.

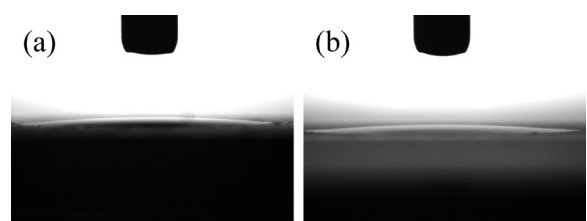


Fig. 5 Photograph of contact angle for hexadecane of ADC12 aluminum alloy surface. (a) As cast, (b) Laser irradiation / pitch interval-50 μm.

対し, レーザ加工エリア(走査速度 500 mm/s, ピッチ間隔 50  $\mu\text{m}$ )のそれは, 大きく低下し, 4.2° および 5.1° であった.

以上, Q スイッチ・短パルスレーザーを照射した ADC12 表面は, 超親水性に変化するだけでなく, 種々の溶媒に対して高い濡れ性ことが明らかになった.

### 3.2 表面および断面の観察

素材表面は金属光沢を有するが, レーザ加工エリアは白く変色し, 加工密度が高いほど, その傾向は顕著になった. レーザ顕微鏡により測定した素材表面の表面粗さ(Ra)は 0.11  $\mu\text{m}$  である. 他方, レーザ加工エリアでは, ピッチ間隔が 50  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  および 10  $\mu\text{m}$  と小さくなる(加工密度が高くなる)につれて, Ra が 0.19  $\mu\text{m}$ , 0.26  $\mu\text{m}$  および 0.37  $\mu\text{m}$  と増加しており, 表面の粗さが外観の違いに影響すると推測できる.

各種 ADC12 表面の反射電子像を Fig. 6 に示す. レーザ加工エリアでは, 素材の溶融—飛散—凝固に伴い表面に凹凸が形成される. 本実験では, 出力, 繰り返し周波数および走査速度が一定であるため, 1 パルス当たりのエネルギーは変化しない. そのため, ピッチ間隔が小さいほど, 単位面積当たりの照射数が多くなり, 凹凸の数が増加し, 結果的に Ra が大きくなっている. また, 素材表面(Fig. 6 (a))では, シリコンに相当する輝度の高い部分および铸造欠陥が存在するが, レーザ加工エリア(Fig. 6 (b)-(d))にはそれらが減少することが確認できる.

次に, レーザ加工エリアの高倍の表面二次電子像および断面反射電子像をそれぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示す. 表面全体を非常に粒径の小さい粒子が層になって覆っていることが確認できる. その厚さは数百 nm 程度であるが, 加工密度が増加するにつれて, 微粒子の生成量が増加することがわかっている.

ここで, 減圧下でレーザー照射した ADC12 表面の二次電子像を Fig. 9 に示す. 大気中で照射した場合と同様, レーザ加工エリア表面に凹凸は発生するが, その表面に微粒子の生成は確認できない. また, レーザ加工エリアの純水に対する接触角は 42.1° であり, 親水化性には変化せず, 機

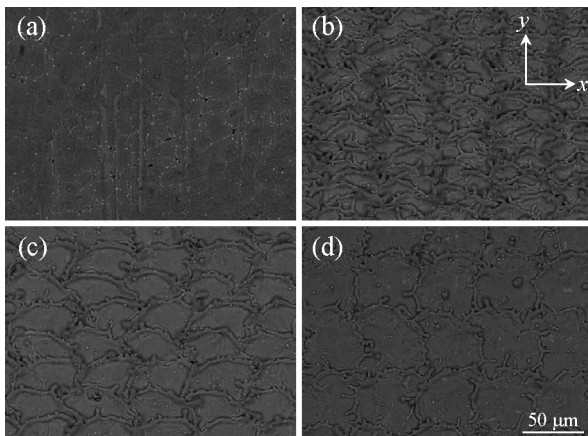


Fig. 6 Backscattered electron images of ADC12 aluminum alloy surfaces. (a) As cast, (b) Laser irradiation / pitch interval-10  $\mu\text{m}$ , (c) 25  $\mu\text{m}$ , (d) 50  $\mu\text{m}$

械研磨面と同等であった.

次に, AES 分析結果を Fig. 10 に示す. オージェ電子の放出過程が三つの電子レベルに関連するため, そのケミカルシフトの量が X 線光電子分光法よりも多い場合もあり, 注目されている<sup>11)</sup>.

ここでは, 解析の簡略化のために, 添加元素の少ないアルミニウム合金(A1050)を用い, 素材表面およびレーザー加工エリアを測定した. 先に示したように, A1050 は, ADC12 同様, レーザ加工エリアが超親水性を示す. 素材表面とレーザー加工エリア表面の間において, 酸素およびアルミニウムともに, ピークの位置および形状に明瞭な差は

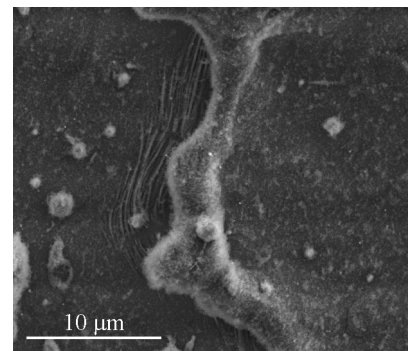


Fig. 7 Secondary electron images of ADC12 aluminum alloy surfaces irradiated laser. (Laser irradiation / Pitch interval-50  $\mu\text{m}$ )

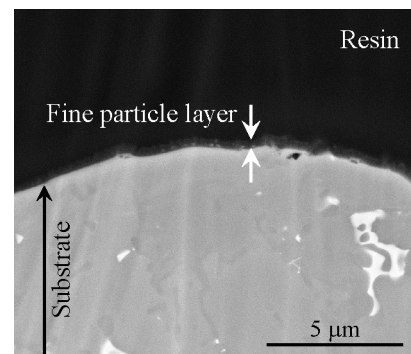


Fig. 8 Cross-sectional backscattered electron images of ADC12 aluminum alloy surfaces irradiated laser. (Laser irradiation / Pitch interval-50  $\mu\text{m}$ )

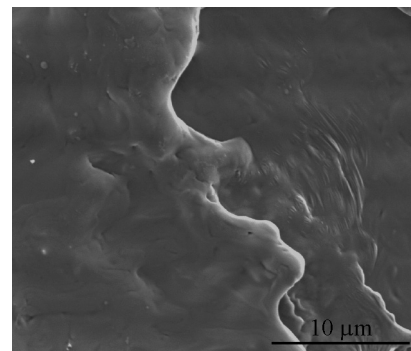


Fig. 9 Secondary electron images of ADC12 aluminum alloy surfaces irradiated laser under decompression. (Laser irradiation / Pitch interval-50  $\mu\text{m}$ )

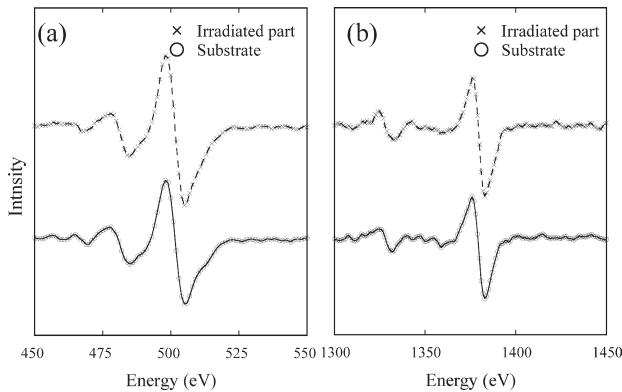


Fig. 10 AES spectras of ADC12 aluminum alloy surface. (a) Oxygen, (b) Aluminum.

確認できず、最表面の化学状態に違いはないと判断できる。

ここまでの実験結果から、Qスイッチ・短パルスレーザー照射によるADC12表面の超親水化について考察する。大気中および減圧下でのレーザー照射実験結果の比較から、これらに対して、表面への微粒子の生成が強く影響していることは明らかである。

ここで、表面の濡れ性は、化学状態および形状で決定されることが知られている<sup>1)</sup>。はじめに、化学状態について、AES分析の結果により、素材表面およびレーザー加工エリア表面の間で明瞭な差がないことが示されている。つまり、本実験でのADC12表面の超親水化に対して、化学状態の影響は小さいと考えるのが妥当である。

次に、表面形状に関しては、電子顕微鏡観察から、レーザー照射により大きく変化することが判明している。レーザー加工エリアでは、素材の熔融—飛散—凝固に伴い表面に凹凸が形成され、さらに、その表面全体に渡って非常に粒径の小さい粒子が生成する。定容量式ガス吸着法により測定した比表面積は、素材表面およびレーザー加工エリアでは、それぞれ0.02 m<sup>2</sup>/gおよび0.75 m<sup>2</sup>/gであり、レーザー加工によりおよそ40倍にも達した。表面の凹凸構造は、濡れの方向性を強調する方向に働くことが知られている<sup>1)</sup>。

以上より、本実験でのQスイッチ・短パルスレーザー照射によるADC12表面の超親水化は、微粒子の生成に伴い表面の凹凸構造が著しく増加したことにより生じると推測される。しかしながら、ナノオーダーの微粒子の生成メカニズムについては、酸化反応が寄与していることは推測されるが、不明な点が多く、今後の検討課題とする。

レーザー照射による金属表面の超親水化(濡れ性の制御)は、加工条件が広く、加工対象材料も多いことから、効果的かつ効率的なプロセスであるといえる。また、さまざま

な分野において、表面特性を向上させるために、表面積を増加させる(表面を粗化する)手法が行われているが、それらに対しても本プロセスは非常に有効である。

#### 4. 結 言

Qスイッチ・短パルスレーザー照射による金属表面の超親水化に関するメカニズムの解明を目的とし、ADC12表面へレーザー照射を行い、表面の形状および化学状態を評価し、濡れ性への影響について調査した結果、以下の結論を得た。

1. レーザを照射したADC12表面は超親水性に変化し、超親水性かつ超油性を示した。超親水性に変化するだけでなく、種々の溶媒に対して高い濡れ性を示すように変化することが明らかになった。
2. レーザ加工エリアでは、素材の熔融—飛散—凝固に伴い表面に凹凸が形成され、その表面には素材表面と同等の化学状態の微粒子が表面全体に生成した。
3. レーザ照射による金属表面の濡れ性の向上について、微粒子生成に伴い表面の凹凸構造が著しく増加したことにより生じたものと推測される。

#### 参 考 文 献

- 1) 辻井 薫：超撥水と超親水，産業図書，(2009)，36。
- 2) 高木辰彰：特許第3467471
- 3) 安藤直樹：アルトピア，40-8，(2010)，14-18。
- 4) Mitooka, Y., Hino, M., Asanuma, C. and Katayama, T.: Addition of Fine Patterning on Acrylonitrile-Butadiene Rubber Surface by Using Short-Pulse Laser, Journal of Japan Laser Processing Society, 17-3, (2010), 40-44.
- 5) 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 森 淳暢, 黒澤 宏：フェムト秒レーザーによる微細周期構造のしゅう動特性に及ぼす影響，精密工学会誌，70-1，(2004)，133-137。
- 6) Umehara, N.: 表面マイクロパターニングによるトライボロジー特性の改良，機械の研究，60-8，(2008)，843-849。
- 7) 安永暢男：レーザー加工が変える加工技術，海文堂出版，(1992)，1-9。
- 8) Fujita, M. and Hashida, M.: Femtosecond-Laser Processing, J. Plasma Fusion Res., 81, (2005), 195-201.
- 9) 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), 57-61.
- 10) Hino, M., Mitooka, Y., Murakami, K., Hashimoto, Y. and Kanadani, T.: Effect of laser cleaning on recyclability of magnesium scraps, Journal of The Japan Institute of Light Metals, 62-4, (2012), 165-169.
- 11) Sakai, Y.: Current state of AES Chemical state analysis, Journal of Surface Analysis, 13-3, (2006), 239-244.