Color development conditions and effect of photocatalysis in laser processing of Ti

○ 川本基嗣(千葉工業大院) 古谷直一(千葉工業大院) 正 宮崎俊行(千葉工業大)

Mototsugu KAWAMOTO, Chiba Institute of Technology,

Tsudanuma2-17-1, Narashino-shi, Chiba

Naokazu FURUYA, Chiba Institute of Technology

Toshiyuki MIYAZAKI, Chiba Institute of Technology

1. 結論

酸化チタンは紫外線を吸収することにより有機物や細菌の分解をする光触媒効果がある¹⁾。レーザ加工は、前処理や乾燥などが不要、非接触なため複雑形状な物にも加工できるといった利点があり、微細領域に光触媒効果を発生できると考えられる。また、ステンレスやチタンには陽極酸化法、大気酸化法などの発色方法があり、これまでにレーザによる発色が報告されている。^{2) 3)}

本研究では、チタンのレーザ加工面に生ずる発色条件と高い光触媒効果を発生する加工条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 加工方法: Qスイッチ Nd:YAG レーザ(パルス幅 90ns, ビーム径 300 μ m)を厚さ 0.3mmの純チタン板に Fig.1 に示すように弓の字状に走査しながら照射し、加工を行う。その際、繰返し周波数、走査速度を変化させた。また、酸素雰囲気中(1.0×10^5 Pa)で大気中と同様に加工した。実験条件を Table 1 に示す。

2.2 光触媒効果の試験方法: メチレンブルー脱色試験法を用いた。濃度 10mg/l のメチレンブルー水溶液 1.5ml に作製した試料を浸し、強度 1mW/cm² の紫外線を 24 時間照射する。その後メチレンブルーの脱色の有無を目視によって確認する。Fig.2 に光触媒試験方法を示す。

Fig.1 Irradiation method

Fig.2 Test of photocatalysis effect

Table 1 Experimental conditions

Laser wave length	1064nm
Laser power	0.17~2.00mJ/pulse
Beam diameter	300 μ m
Pulse width	90ns
Focal length	50mm
Pulse repetition frequency	1kHz~40kHz
Scanning speed	0.1mm/s~10mm/s

3. 実験結果

3.1 レーザ加工部の発色: 繰返し周波数 1kHz でステージの走査速度を 0.1mm/s~10mm/s と変化させると加工部は黄、緑、青、青紫、金、銀と発色した。加工条件と発色の関係を Table 2, Fig.3 に示す。Table 2 より走査速度が 0.1~3.0mm/s で色が変化し、その後走査速度を速くしても色の変化は起こらない。これは走査速度を速くすることで加工のエネルギー密度が下がり、加工部への影響が少なくなった為、酸化皮膜が薄くなり、干渉による発色の変化が起こらなくなったと考えられる。酸素雰囲気中での加工では繰返し周波数 1kHz でステージの走査速度を変化させても大気中で起こったような発色は起こらず、加工部は黒色となった。これは酸素雰囲気中で加工することで、酸化反応が強まり促進された為、皮膜が厚くなり光を吸収するためと考えられる。

Table 2 Processing conditions and color(1kHz)

Scanning speed(mm/s)	Energy density $\times 10^2$ (J/cm ²)
0.4	17 (yellow)
0.6	11 (light green)
0.8	8.3 (green)
1.0	6.7 (bule)
1.5	4.4 (bule violet)
1.8	3.7 (bule violet+gold)
3.0	2.2 (gold)
10.0	0.67 (silver)

Fig.3 Relationships between color and energy density

また、繰返し周波数を上げていくと大気中における加工では徐々に発色しなくなり、4kHz~30kHz で加工部は白色となる。白色は初め粒状のものが加工面に形成されていたが、繰返し周波数を上げる

と膜状になった。酸素雰囲気中でも同様に5kHz～10kHzで白色が形成される。大気中における白色の発生範囲をFig.4に示す。

Fig.4 White generation range in the atmosphere

加工部が発色したものと白色の膜状のものの加工例を Figs.5(a), (b)に示す。干渉で発色した加工部は表面にひび割れが生じている(a)のに対し、白色の加工面は粗く多孔質状になっている(b)。これらの試料をXRDで解析した結果(Fig.6), ルチル型の酸化チタンが生成されていることを確認した。

Optical microscope image

SEM image

(a) Processing part of color development (blue)

(pulse repetition frequency 1kHz, scanning speed 1mm/s, energy 2mJ/pulse)

Optical microscope image

SEM image

(b) Processing part of white

(pulse repetition frequency 10kHz, scanning speed 1mm/s, energy 0.6mJ/pulse)

Figs.5 Processing examples of color development and white part (Optical microscope image and SEM image)

Peak data
Ti 02 Rutile, syn
Ti Titanium

Fig.6 XRD analysis on surface of sample

3.2 光触媒効果の検証: Fig.2 に示す方法による光触媒試験の結果を Fig.7, Fig.8 に示す。このときの結果を、効果あり(Excellent: ○), やや効果あり(Good: △), 効果なし(Bad: ×)と表記する。繰返し周波数を上げることにより生成した白色の加工部は24時間の脱色試験により5kHz, 10kHz, 15kHzのときに高い光触媒効果が得られた。その中でも10kHzのときに特に高い効果が得られた。

発色した加工部では色が薄くはなったものの完全には脱色しなかった。これは、光触媒効果が紫外線の光量と表面積、膜厚による影響が大きいため、発色した加工部の膜厚が白色と比較して薄く、また白色は表面状態が多孔質であることから表面積が大きくなっていることが要因と考えられる。

酸素雰囲気中と大気中で加工した試料の触媒効果を比較すると、酸素雰囲気中で加工した試料は5kHz時により高い効果を得ることができた。

Fig.7 Photocatalysis test of processing sample in the atmosphere

Fig.8 Photocatalysis test of processing sample in oxygen atmosphere

4. まとめ

チタンのレーザー加工における発色条件を調べた。さらに、加工試料の光触媒効果を確認した。酸素雰囲気中で加工することにより光触媒効果を高めることができた。

5. 参考文献

- 1) 藤島, 橋本, 酸化チタン光触媒の研究動向 1991-1997, 株式会社シーエムシー出版, (1998), 71-73.
- 2) 藤吉敏生, チタンの加工技術, 日刊工業新聞社, (1992), 189-191.
- 3) 清水敬行 他, レーザによる金属のカラーマーキング, 2004 年度精密工学会秋季大会学術講演論文集, (2004), 26.