

レーザーマーキングによる多階調画像形成技術に関する研究

田中 等幸、細野 幸太、堀部 喜学*、大竹 嘉幸*、小河 廣茂

A Study on Multi-level Gradation Method for Laser Marking

Tomoyuki Tanaka, Kota Hosono, Hirotaka Horibe, Yoshiyuki Otake and Hiroshige Ogawa

レーザーマーキングは文字や記号等を被加工物に印字する加工技術である。この加工法を利用して金属材料を発色する試みが行われているが、任意の色に発色することは難しく、その用途は文字の黒色印字に限られている。

本研究では、レーザーマーキングにおける産業用途の拡大を目指し、多階調の発色技術を確立する。本稿では、ステンレス鋼を対象として、ナノ秒レーザーによる発色加工の基礎的実験を行った。レーザー加工実験と薄膜干渉モデルによる発色シミュレーションとの比較対比によって加工条件と発色との関係について検討した。その結果、レーザーマーキングによる発色は酸化皮膜の厚さが影響し、その厚さはパルスエネルギーによってコントロールできることを確認した。

1. はじめに

レーザーマーキングとは、材料にレーザー光を照射することで表面に物理的変化（変質、熔融または蒸発など）を発生させ、被加工物に文字や記号等を印字する加工技術である。材料に対する物理的な加工法は、スタンプ、ラベリングまたはプリント印刷と比べて剥がれや消失がない。また、インクや溶剤などの廃棄物による環境負荷がないこと、ランニングコストを必要としないなどの優位性がある。これらの特徴を利用して製品のロット番号の印字、トレーサビリティを目的とする製品コード記録、あるいは伝統工芸品の墨入れの代替技術等多くの産業分野への応用が期待されている。

刃物をはじめとする金属製造業界では、レーザーマーキングを用いた機能性の向上やスタイル、美観を高める製品開発が模索されている。レーザーマーキングを用いて文字やロゴマークの黒色印字は既に実用化されている。しかしながら、任意のカラー色を再現よく発色することは難しい。このため審美的なアピールには欠け、その利用用途は印字に限られている。

そこで本研究では、レーザーマーキングの産業用途の拡大を目指し、マスキングや顔料を用いない多階調の発色加工技術を確立する。具体的には、金属表面への発色プロセスを定量的に解明し、発色が可能な色域について検討する。さらに、発色マーキングの実用化に向け、耐摩耗性や耐腐食性等の検討を行い、付加価値ある金属製品の開発を目標とする。

本稿では、ステンレス鋼をターゲットとして、ナノ秒レーザーによる発色プロセスの基礎実験を行った。レーザー加工実験と発色解析との比較対比によって加工条件と発色との関係について検討したので報告する。

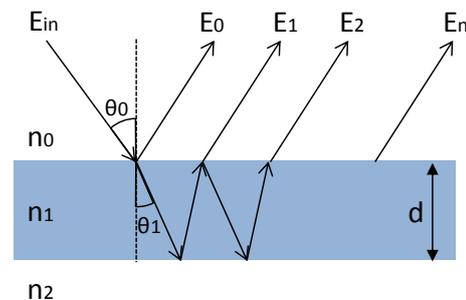


図1 薄膜干渉モデル

2. ステンレス鋼表面の酸化被膜と発色

2. 1 発色現象

金属への着色法は塗料塗布が一般的に利用されているが、散乱や回折など複雑な光学現象を利用した金属の発色方法が知られている。ステンレス鋼を発色させる方法の一つに高温酸化がある¹⁾。ステンレス鋼を高温で酸化すると表面にFe酸化物など酸化層が成長し、不均一な透明の酸化皮膜を形成する。この表面上に形成されたナノ構造の酸化皮膜に光が入射すると、光の干渉現象が起こり、観察者は色を認識することができる。この現象は酸化皮膜による微細な構造によって発色と考えられ構造色と呼ばれている²⁾。構造色は酸化皮膜の厚さに依存し、酸化皮膜の表面による反射光と、素材と酸化皮膜の界面による反射光との光路長差から反射率が最も大きい波長によって決定される。

本研究では、この現象をレーザーマーキングによって実現する。レーザー光をステンレス鋼の表面に集光し、急速に加熱することで酸化皮膜の厚みを精密にコントロールし多階調の発色を試みる。

2. 2 発色モデル

酸化皮膜と発色との関係は、図1に示す薄膜干渉モデルとして説明できる。レーザー光の照射によって高温にさ

* (株) シズテック

表1 供試材の化学成分 %

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.07	0.54	0.77	0.03	0.007	8.04	18.08

表2 加工条件

Output wavelength	1064 nm
Beam mode	Uniform distribution
Laser power	13 W
Spot diameter	50 μm
Scanning velocity	20 - 250 mm/s
Focused position	± 0mm

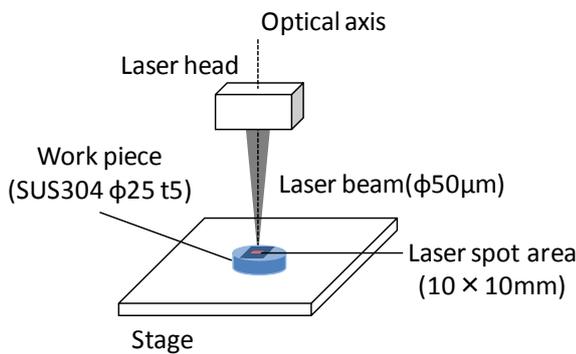


図2 加工実験概略図

らされたステンレス鋼表面は、厚さ d の酸化皮膜が被覆した状態になると仮定する。入射媒質、皮膜、出射媒質の屈折率はそれぞれ、 n_0 、 n_1 、 n_2 とする。なお、皮膜は吸収せず、屈折率の波長分散は考慮しない。酸化皮膜に入射した光は皮膜表面と金属表面で多重反射を繰り返し、これらすべての反射波を足し合わせると反射波 E_r は次の無限級数として表わされる。

$$E_r = E_0 + \sum_{n=1} E_n \quad (1)$$

$$E_0 = r_{0,1} E_{in} \quad (2)$$

ここで、 E_{in} は入射波、 E_0 は酸化皮膜表面での最初の反射波である。屈折率 n_i から n_j への界面での反射係数および透過係数をそれぞれ $r_{i,j}$ 、 $t_{i,j}$ とすると、振幅反射率 r は次式で示される。

$$\begin{aligned} r &\equiv \frac{E_r}{E_{in}} = r_{0,1} + \sum_{n=1} t_{0,1} r_{1,2} (r_{1,0} r_{1,2} e^{i\delta})^{n-1} t_{1,0} e^{i\delta} \\ &= r_{0,1} + \frac{t_{0,1} r_{1,2} t_{1,0} e^{i\delta}}{1 - r_{1,0} r_{1,2} e^{i\delta}} \\ &= \frac{r_{0,1} + r_{1,2} e^{i\delta}}{1 + r_{1,2} r_{0,1} e^{i\delta}} \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、位相差 δ は酸化皮膜を往復するときの位相の遅れで式 (4) として示される。

$$\delta = \frac{4\pi n_1 d \cos \theta_1}{\lambda} \quad (4)$$

式 (3) の振幅反射係数 $r_{i,j}$ は式 (5)、(6) で示すフレネルの公式によって計算され、光のエネルギー反射率は振幅反射率 r の 2 乗によって求められる。

$$r_{i,j} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (5)$$

$$r_{i,j} = \frac{n_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (6)$$

3. 実験

3. 1 発色加工実験

供試材料はステンレス鋼 SUS304 (φ25mm 厚さ 5mm、表面粗さ $Ra=0.0068\mu\text{m}$) を用いることとし、エタノールで脱脂した。表1に供試材料の化学成分を示す。

図2は加工実験の概略図である。熱源には固体レーザー (波長 1064nm) を用いた。レーザー光の照射角度による影響をなくすため、レーザーヘッドから照射されるレーザービームの光軸上に試料の中心を固定した。加工実験は、矩形領域 (10×10mm) に対して 31.8μm 間隔で一方向かつ1回のみ走査した。その間のレーザー出力は 9.1W、走査速度は 20 - 250mm/s の間で変化させた。また、焦点距離は試料表面とし、13°Cの大気環境下で加工した。表2に加工条件を示す。

3. 2 発色評価法と表面観察

レーザーマーキングの加工領域に対して、分光測色および、形状観察を行った。構造色は客観的に定量評価するため、分光測色計 (KONICA MINOLTA 社、CM-3600d) を用いた。拡散照明方式 (D65 標準光源、入射光角度 8°、視野 2°、測定径 φ8mm) の条件で可視領域 (波長 360nm-730nm、10nm 間隔) の反射率を測定し、 $L^*a^*b^*$ 表色系によって評価した。 a^* 、 b^* は色相の評価値である。 a^* 軸、 b^* 軸はマイナスからプラスに変化するのに従って、色相はそれぞれ緑色から赤色へ、青色から黄色へと変化することを意味する。また、原点に近い値ほど彩度が低いと評価する。なお、 L^* は明るさの評価値であるため、今回は評価の対象としない。加工表面の形状測定はレーザー顕微鏡 (KEYENCE 社、VK9700/9710) を用いた。

4. 結果及び考察

4. 1 発色評価と表面観察

図3はレーザーの走査速度を変化させたときの加工結果の一例である。走査速度が速くなるにつれて順に青紫系、赤橙系そして黄緑系に変化する様子が分かる。また、走査速度 160 mm/s までの試料は、目視する方向によって色調は異ならないが、鮮やかさが変化した。一方、走査速度 160 mm/s を超える試料は、目視する方向によって著しく色調が変化した。

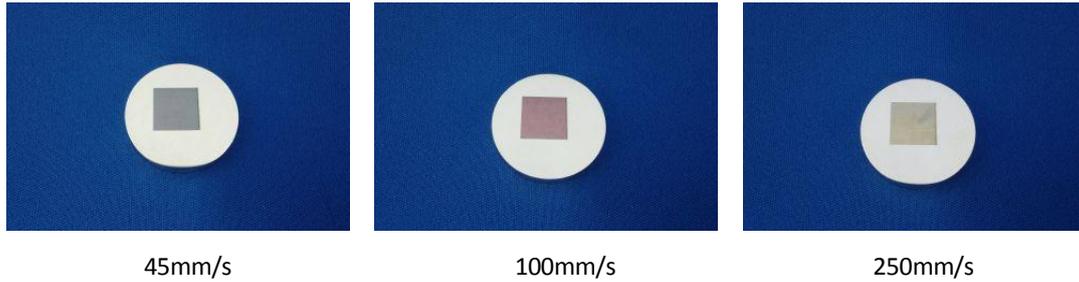


図3 加工結果

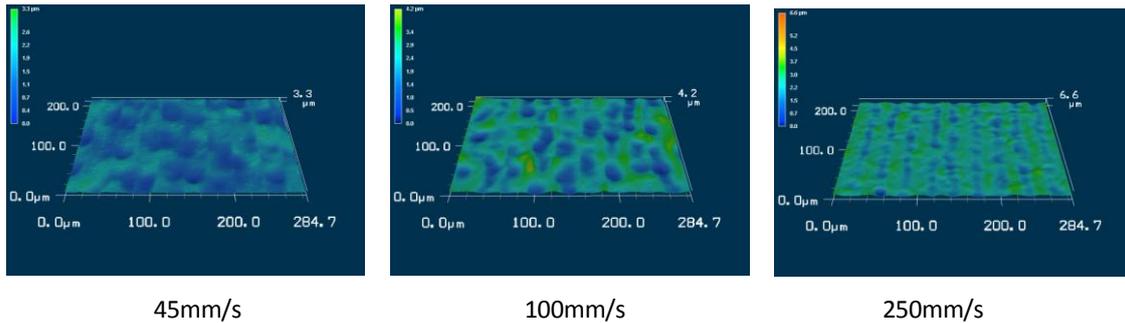


図4 表面形状

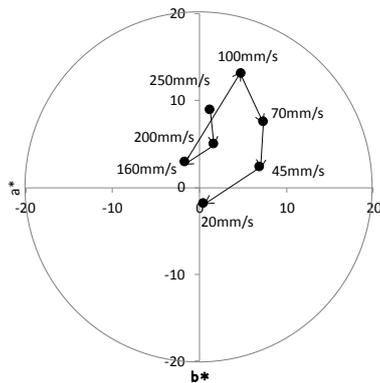


図5 加工試料の色相

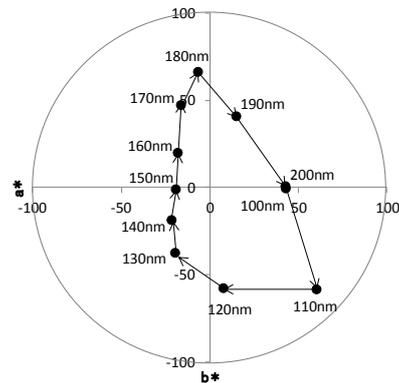


図6 発色シミュレーション

図4は、図3で示した試料の表面形状の一部をレーザー顕微鏡によって測定した画像である。いずれの走査速度においても、レーザー光の導波路上には溶融による溝が形成されており、加工領域に周期的な凹凸形状が観察された。走査速度の違いによる溝の深さはいずれも1.5 μ m程度であった。走査速度が遅い条件では光導波路周辺の起伏は滑らかであった。一方、走査速度が速い条件では、レーザー光が照射されない素地が次第に出現するとともに、光導波路周辺の起伏が粗れる傾向にあった。この結果から、走査速度によって試料表面の溶融の程度が変化し、異なる凹凸形状が形成すると考えられる。

図5は、試料の色相をa*-b*平面にプロットした色相分布である。色相は走査速度が速くなるにつれ右回転方

向かつ渦状に変化した。いずれの加工条件においても高い彩度は得られず、淡い色を呈していた。これは走査回数(1回)が形成する酸化皮膜の厚みの限界と考えられる。

4. 2 レーザマーキングによる発色プロセス

2. 2節で示した発色モデルによって計算される色相変化と加工実験によって得られた色相変化を比較対比し、酸化皮膜と発色との関係を考察する。

ステンレス鋼の酸化皮膜は数十nmと極めて薄いのが、発色に至る酸化皮膜の厚みは数百nm程度と考えられている³⁾。そこで、ステンレス鋼の表層にFeO(屈折率n=2.5)の酸化皮膜が形成すると仮定し、膜厚100-200nmに変化させたときの色相をシミュレーションした。図6は波長

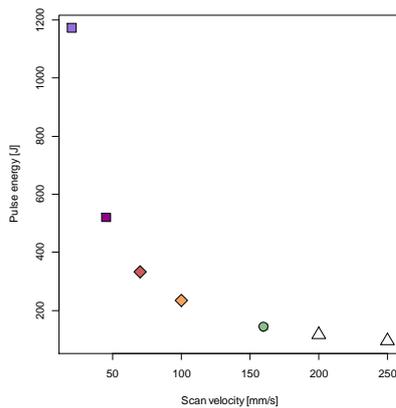


図7 パルスエネルギー-走査速度の関係

範囲 380nm - 780nm、5nm 間隔でエネルギー反射率を計算し、膜厚ごとに色相をプロットした散布図である。厚さ 10nm の違いで大きく色相が異なった。したがって、広範な構造色を得るためには、加工条件を含む緻密な加工制御によって皮膜を形成させる必要がある。膜厚が厚くなるに従って黄緑系、赤橙系、青紫系の順に変化した。この色相の推移は、図3のレーザ走査速度が遅くなる変化の向きと一致し、走査速度と皮膜の厚さとの関係が示唆された。しかしながら、加工結果の色相とシミュレーション結果の色相は大きく異なる。菊池ら⁴⁾はステンレス鋼の高温特性として、酸化皮膜の構造はCr量によって異なり、Fe酸化層に加えてCr酸化層も形成されると報告している。本実験における発色シミュレーションでは1層の薄膜モデルを仮定しており、実際の構造とは異なることが要因として考えられる。また、発色モデルでは皮膜の厚さは一定として計算しているが、皮膜の厚さはレーザ光の照射ポイントによって異なると考えられる。その他、凹凸形状による拡散反射も色相に影響を及ぼしていると考えられる。

図7はパルスエネルギーと走査速度の関係における構造色(目視評価)をプロットした図である。走査速度が速くなるに従ってパルスエネルギーは指数的に低下し、

青紫系(四角形)、赤橙系(菱形)、黄緑系(丸形)、識別不可(三角形)の順に変化した。したがって、高エネルギーであるほど試料表面の熔融領域が広がるとともに酸化皮膜も徐々に成長し、膜厚の厚さに応じた構造色に変化すると考えられる。一方、レーザ走査速度が速い場合は、酸化皮膜が成長するための十分なエネルギーが得られず、発色しにくくなると考えられる。レーザマーキングによる発色は、高温酸化現象と同様に酸化皮膜の厚さが影響し、その膜厚はパルスエネルギーによってコントロールできることが確認された。

実験では、発色モデルと加工結果との比較対比からレーザパルスエネルギーによる色相と酸化皮膜との関係を推定した。しかしながら、酸化皮膜の構造、正確な厚さ、および発色モデルの妥当性については十分に検証できていない。また、レーザが走査した周期的な凹凸形状が色相に与える影響についても検証する必要がある。今後、レーザマーキングによる多段階の発色加工技術を確立するために、発色可能な色域について検討したい。

5. まとめ

本研究では、レーザマーキングによる多段階の発色技術の確立を目指し、まずはステンレス鋼をターゲットとしてナノ秒レーザを用いた発色マーキングの加工実験、および発色モデルを用いた解析を行った。加工実験による分光測色結果と発色モデルによる解析結果との比較対比から、レーザマーキングによる発色は酸化皮膜の厚さが影響し、その厚さはパルスエネルギーによってコントロールできることを確認した。

【参考文献】

- 1) A Pérez del Pino ら, Sur. Coat. Technol, No.1, Vol.187, pp.106-112, 2004
- 2) 木下, 生物ナノフォトニクス-構造色入門-, 朝倉書店, 2010
- 3) 品田ら, 日本機械学会論文集(C論), No.722, Vol.72, pp.336-341, 2006
- 4) 菊池正夫, Sanyo Technical Report No.1, vol.21, pp.11-27, 2014