YVO₄ レーザ加工機を用いたステンレス鋼とチタンへの発色加工*田辺 郁男^{*1}, 山口 直也^{*2}, 水谷 淳之介^{*3}
渡辺 哲也^{*4}, 坂垣 薫^{*4}Surface Treatment about Coloring of Stainless Steel and Titanium
Using YVO₄ Laser MachineIkuo TANABE^{*5}, Naoya YAMAGUTI, Jyunnosuke MIZUTANI,
Tetsuya WATANABE and Kaoru ITAGAKI^{*5} Nagaoka University of Technology, Central Machine Shop,
1603-1 Kamitomiokamachi, Nagaoka-shi, Niigata, 940-2188 Japan

Recently, stainless steel and titanium are mainly used as a structure material. And some surface treatments about coloring for these metals are used for producing high quality industrial product. For example, coloring for titanium using anodization method is often used. This method is suitable for the uniform coloring, big lot and large area. However, this is inappropriate for the complicated coloring, small lot and small area. New method is required for complicated coloring on small area. Therefore, a new surface treatment about coloring for stainless steel and titanium using YVO₄ laser machine was needed. In this paper, the new surface treatment method was established, and the principle of the coloring was made clear, then the controlling method of coloring was developed and evaluated. It is concluded from the results that coloring for stainless steel and titanium using YVO₄ laser machine became possible, the coloring could change by thickness of oxidization film (TiO₂ or CrO₃), requested colors could be made by the inverse analysis using neural network.

Key Words: Laser, Surface Treatment, Neural Network, Coloring, Stainless Steel, Titanium

1. 緒 言

最近, 工業製品の高品位化やアメニティー性の向上を目的に, その構造を形成する金属表面に色とりどりの色彩が施されることがよくある。また, そのための金属として, 耐食性に優れ, 入手と加工が容易なステンレス鋼と, 同じく耐食性に優れ, 軽くて比強度が大きなチタンの2つが, よく使用されるようになってきた。ステンレス鋼の表面に生成される CrO₃ の酸化膜と, チタン表面に生成される TiO₂ の酸化膜は, いずれもその酸化膜の厚さによってさまざまな発色が可能であることから^{(1), (2), (3)}, 製品外装板金としてよく利用されつつある。

ステンレス鋼とチタンに酸化皮膜を生成させる方法

は, 一般的には陽極酸化法が使用される。この陽極酸化法は, エッチングの一種であり前処理と後処理の複雑な工程が必要であること, 酸化液の廃液処理が必要であること, 小ロット製品に向かないことなどが欠点として挙げられる。このほか, 化学酸化法⁽⁴⁾や加熱酸化法⁽⁵⁾による酸化皮膜の生成法があるが, まだ実用的なレベルに達してはいない。また, 炭酸ガスレーザでチタン表面に酸化皮膜を形成させた研究例もある⁽⁶⁾。しかし, このいずれの方法も発色現象を自由自在にコントロールするには至っておらず, 複雑な色彩の組合せを1つの製品に施すことは困難な状況である。

そこで本研究では, まず, ステンレス鋼とチタンの2種類を供試材とし, YVO₄ レーザ加工機の繰り返し照射によって酸化皮膜を生成・成長させ, 発色の種類(範囲やその限界)を確認する。つぎに, 先の現象をもとにその発色現象を原理的に把握し, 最後に, レーザの加工条件と発色の関係のニューラルネットワークを構築し, それを用いて逆解法によって発色を制御する手法を開発, 評価する。

* 原稿受付 2002 年 12 月 19 日。

^{*1} 正員, 長岡技術科学大学工作センター(☎ 940-2188 長岡市上富岡 1603-1)。^{*2} 長岡技術科学大学。^{*3} 正員, 富山商船高等専門学校(☎ 933-0235 新湊市海老江練合 1-2)。^{*4} 板垣金属(株)(☎ 959-1197 新潟県南蒲原郡栄町一ツ屋敷新田 1628)。

E-mail: tanabe@mech.nagaokaut.ac.jp

2. 発色の種類の確認

この章では、YVO₄ レーザ加工機の繰り返し照射によって、ステンレス鋼とチタンの2種類に対して、それぞれ酸化皮膜を生成・成長させ、その際の発色の有無、発色の種類、その限界を確認、調査する。

表1に実験に使用したYVO₄ レーザ加工機の仕様を示す。CW時のレーザ出力が6.5Wと小さく、一般的にはマーキング専用機として使用されているレーザである。ビームの発振形態はシングルモードである。今回の発色に寄与している酸化皮膜の厚さは数十nmから数百nm程度の薄膜であり（詳細は後述）、Qスイッチを使用すれば、酸化皮膜を生成させるためにはこのレーザ出力で十分であった。表2に加工条件を示す。これは予備実験の結果から得られた安定して発色が出る加工条件である。供試材表面の横（X軸）方向に一定速度で往復運動させながら縦（Y軸）方向に移動させ、X軸方向10mm×Y軸方向15mmの面積をトラッキングさせた。そのときビームのX軸方向走査速度 V_x は94mm/s～118mm/sであった（以後これ

をスキャニング速度と呼ぶ）。スキャニング速度が決まると自動的にX軸方向とY軸方向の照射スポットのピッチが同じくなるように制御されている。レーザ出力は0.64W～5.04Wの間で変化させ、Qスイッチを使用した。ジャストフォーカス178mmのときにビームスポット径が $\phi 0.05\text{mm}$ であるのに対して、今回は焦点距離を183mmとしてビームのパワー密度を35 J/m²～277 kJ/m²まで意識的に下げた。これは、表面の熱加工を回避し、酸化皮膜の均一な生成を行わせるためである。発色のための制御パラメータはスキャニング速度、レーザ出力、トラッキング回数の3つとした。供試材は、縦100mm×横150mm×厚さ0.8mmのSUS304のステンレス鋼（表面粗さ $Ra = 0.26\mu\text{m}$ ）と、縦100mm×横150mm×厚さ1mmのJIS H4600 1種の工業用純チタン（表面粗さ $Ra = 0.43\mu\text{m}$ ）の2種類を使用した。加工前にメタノールで脱脂処理をした。なお、室温 $20\pm 1^\circ\text{C}$ の温度環境下で、アシストガスは使用せずに大気中で加工を行った。

図1にステンレス鋼とチタンの発色の評価結果を示

Table 1 Specification of the YVO laser machine

Laser source	Nd:YVO ₄
Wave length	1.064 μm
Power at CW	6.5 W
Power at Q switch	20kW(at 10kHz)
Width of pulse at Q switch	25 nsec(10kHz)
Size of spot	50 μm
Pulse energy Density	Max. 704 kJ/m ² (at CW)
Just focal length	178 mm
Scanning speed V_x	Max. 118 mm/s
Weigh	11kg
Size	L517×W272 H200 mm

Table 2 Conditions of the laser machining

Power of laser (at CW)	0.64～5.04 W
Q switch	Used
Pulse energy density	35～277 kJ/m ²
Scanning speed for side V_x	94 mm/s～ 118 mm/s
Treatment time	51 s～81 s
Treatment area	S10mm×L15mm
Focal length	183 mm
Number of trucking	5～50 times
Material of work piece	SUS304 (Ra 0.26) Ti (Type1, Ra0.43)

(a) In case of stainless steel

(b) In case of titanium

Fig. 1 Color changes of stainless steel and titanium with irradiation of YVO₄ laser (Unit of both a^* and b^* is dimensionless)

す。発色は分光測色計（ミノルタカメラ，CM-2002）を用いて，入射光角度 8°，視野 2°，測定径 φ8mm の条件で，L*a*b*表色系について測定，評価した。図中の測定は同一サンプルに関して 3 回の平均値を示している。ここで，L*は明るさの度合いを示す明度であるが，図中には表示していない。a*と b*はそれぞれ色度を示す⁽⁷⁾。a*が+から-に変化することは赤色系から緑色系に変わり，b*が+から-に変化することは黄色系から青色系に変わる。a*と b*がいずれも 0 に近いほど彩度が低いことを意味する⁽⁶⁾。図に示すように，色とりどりの発色が確認された。チタンの発色は容易であったが，ステンレス鋼の発色条件は見つけにくかった。代表的な加工条件を表 3 に示す。

図 2 にステンレス鋼の青色と緑色に発色した表面の

Table 3 A few examples about machining conditions

Material	Scanning speed mm/s	Power of laser W	Number of trucking	Color
Stainless steel	106	5.04	6	Blue
	106	5.04	7	Dark brown
	115	3.50	9	Green
	110	4.19	8	Violet
Titanium	94	4.19	16	Blue
	106	5.04	15	Brown
	110	4.19	12	Yellowish red
	110	5.04	11	Violet

(a) In case of blue

(b) In case of green

Fig. 2 SEM photographs of stainless steel with coloring using the laser

SEM 写真の観察結果を示す。いずれも酸化皮膜生成時に生じたクラックが鮮明に見えるが，青色と緑色の間で形状や表面性状の明らかな違いは見受けられなかった。また，観察はすべての発色サンプルについて行ったが，図 2 の SEM 写真と同様の表面状態であった。また，チタンの発色表面についても，同様にクラックが鮮明に見え，形状や表面性状の明らかな違いは見受けられなかった。

このように，ステンレス鋼とチタンに YVO₄ レーザのパワー密度を下げた複数回照射することによって，さまざまな色の発色ができることを確認した。また，その色の違いは表面の形状によるものではないことも確認できた。

3. 発色原理の考察

つぎに，先の現象をもとにその発色現象を原理的に把握し，発色制御のための基礎的資料とする。

図 3 に発色原理の概念図を示す。これはよく知られている光の干渉によって起こる発色のモデル⁽²⁾である。このモデルはステンレス鋼の表面に屈折率 n （＝2.50）の酸化クロム CrO₃ の酸化皮膜が d の厚さで被覆した状態を示したものである。ここで，波長 λ_0 の単色光が入射角 θ で入射した場合，酸化皮膜面上で反射した光とステンレス鋼表面上で反射した光の行路差 ΔL と，それに対する位相差 τ は，

$$\Delta L = 2 d (n^2 - \sin^2 \theta)^{0.5} \quad (1)$$

$$\tau = 2 \pi \Delta L / \lambda_0 \quad (2)$$

となる。さらに，酸化皮膜面上で反射した光は，空気から酸化皮膜すなわち疎から密へ媒体の入射であり，

Fig. 3 Schematic view of the principle about coloring of stainless steel

この反射光の位相には π のずれが生じる。しかし、ステンレス鋼表面上で反射した光も、酸化皮膜からステンレス鋼すなわち疎から密の媒体の入射であり、この反射光の位相にも π のずれが生じ、2つの反射した光の位相は式(2)のままになる。この2つの反射した光の位相が一致して互いに強めあう条件は、位相差 τ が 2π の整数倍になるときであり($\tau = 2\pi m$, $m = 1, 2, 3, \dots$)、式(1)と式(2)を整理して、それを表現すると

$$2d(n^2 - \sin^2\theta)^{0.5} = m\lambda_0 \quad (3)$$

となる。 m は干渉次数である。この式(3)の条件を満たしたとき、波長 λ_0 の単色光の色が強く現れることになる^{(2), (6)}。この式より酸化皮膜の屈折率 n とその膜厚 d によって発色が変化することが容易に理解できる。

さらに、酸化皮膜の膜厚が d のときに何色の発色がでるかを考察する。ここでは、簡単のために入射角 $\theta = 0^\circ$ で平行光束が入射したと仮定し、また、空気とステンレス鋼の屈折率をそれぞれ n_o , n_s とする。藤原⁽⁸⁾によれば、そのときの波長 λ の光の色の反射光の強度 R は、

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos(4\pi d/\lambda)}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1r_2 \cos(4\pi d/\lambda)} \quad (4)$$

$$r_1 = (n_o - n)/(n_o + n), \quad r_2 = (n - n_s)/(n + n_s)$$

Fig.4 Relationship between thickness of chromium oxide in experiment and the one calculated by CIE-coloring fig.

となる。ここで、入射光の分光エネルギー分布 $E_N(\lambda)$ がわかれば、これに式(4)の反射強度 R をかけることによって、反射光の分光エネルギー分布が決まるので、その色相が計算可能となる。また、すでに木下らによって示されるCIE色度図⁽⁸⁾から、光学的膜厚(酸化皮膜の屈折率 n とその膜厚 d をかけた値)の変化にともなって色相が変化する様子も把握可能であると考えられる。

図4は、実際に発色したステンレス鋼表面の酸化皮膜について、自記分光光度計(島津製作所, UV-2500PC)で測定した膜厚に酸化クロム皮膜の屈折率 $2.50^{(9)}$ をかけた光学的膜厚を横軸、そのサンプルの色をもとにCIE色度から読み取った光学的膜厚値を縦軸にとってプロットした結果である。測定誤差や人的読み取り誤差によるばらつきはあるものの、データがほぼ 45° の直線状に載っていることから、ステンレス鋼の発色原理が酸化皮膜生成による光の干渉であると考えられる。また、チタン表面の酸化皮膜である酸化チタン TiO_2 (アナターゼ)の屈折率は $2.60^{(9)}$ であり、本節で展開した理論はチタンに関しても同様に適用可能であることも確認できた。

以上のことから、光学的膜厚 nd を管理することで、ステンレス鋼でもチタンでもその発色を管理・制御できると考えられる。

4. 発色に関係するニューラルネットワークの構築とその逆解法による発色制御の試み

予備実験で、スキヤニング速度、レーザ出力、トラッキング回数を個々変化させ、生成した膜厚の測定結果から、各加工条件と膜厚 d は非線形の関係にあることがわかっている。そこで、この章では、非線形関係

Fig. 5 Neural network between the conditions of laser machining and coloring of stainless steel.

の取り扱いに有効なニューラルネットワークを用いて、加工条件と発色の因果関係を表現し、それを用いて逆解法によって発色を制御する手法を確立し、評価する。

4・1 加工条件と発色に関するニューラルネットワークの構築 図5にステンレス鋼における加工条件と発色の因果関係のニューラルネットワークを示す。入力層のユニット数は、スキャニング速度、レーザ出力、トラッキング回数の3個、中間層のユニット数10個、出力層のユニット数は光学的膜厚のみ1個の三層構造とした。中間層には準線形飽和型の応答特性をもつシグモイド関数、出力層には連続的に滑らかな出力を得るために線形一次関数をそれぞれ用いている。

ニューラルネットワークの学習は教師データと出力データの差の二乗和が最小となるように、最急降下法によりユニット間の結合関数 W_{ji} , V_{kj} およびユニット間のオフセット値 β_j , γ_k をプログラム内で逐次修正して求めるものである。 W_{ji} は入力層と中間層の結合関数、 V_{kj} は中間層と出力層の結合関数、 β_j は中間層へ与えるオフセット値、 γ_k は出力層へ与えるオフセット値である。 i, j, k はそれぞれ入力層、中間層、出力層のユニット数で決まり、今回の場合 i は1~3, j は1~10, k は1である。ここではバックプロパゲーション法を用いた。誤差関数 E は、

$$E = \sum_p (T_p - D_p)^2 \quad (5)$$

とする。ここで、 T_p は学習パターン p に関する出力ユニットの教師データ、 D_p は学習パターン p に関する出力ユニットの出力データである。学習パターン p に関する出力ユニットの教師データとは、サンプル番号 p のときのステンレス鋼の酸化皮膜の光学的膜厚 nd_p を示す。この値は自記分光光度計で実測された光学的膜厚である。

図6に誤差関数 E (式(5)参照) と繰り返し学習回数の関係を示す。これは上記のニューラルネットワ

Fig. 6 Convergence of error on learning process

ークモデルで、学習パターン 20 (図4で 45° の直線に近いデータを抽出) の学習の遂行過程である。2750回の学習によって誤差関数 E_p の値が 5.5×10^{-25} まで小さくなっており、収束したものと考えられる。

以上は、ステンレス鋼の発色と加工条件の因果関係を示すニューラルネットワークであるが、チタンの場合に関してもまったく同様の方法でニューラルネットワークの構築が可能であったが、ここでは省略する。

4・2 逆解法による発色制御 この節では、前節で構築したステンレス鋼の発色に関するニューラルネットワークモデルを用いて逆解法を行う。この時点で既知の値である結合関数 W_{ji} , V_{kj} およびユニット間のオフセット値 β_j , γ_k を用いて、出力のステンレス鋼の発色に関わる光学的膜厚 nd と、入力のスキャニング速度 I_{sv} , レーザ出力値 I_{pw} , トラッキング回数 I_{np} の関係を表わすと

$$\begin{aligned} D_p &= f(W_{ji}, V_{kj}, \beta_j, \gamma_k, I_{sv}, I_{pw}, I_{no}) \\ &= f(W_{rq}, V_{lr}, \beta_r, \gamma_l, I_{sv}, I_{pw}, I_{no}) \\ &= \sum_{r=1}^j \frac{V_{lr}}{1 + \exp(-(\sum_{q=1}^j W_{rq} I_q + \beta_r))} + \gamma_l \end{aligned}$$

ただし $I_q = \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{sv} \\ I_{pw} \\ I_{no} \end{bmatrix}$ (6)

となる。これは、入力のスキャニング速度 I_{sv} , レーザ出力値 I_{pw} , トラッキング回数 I_{no} の3つを独立変数、ステンレス鋼の発色に関わる光学的膜厚 nd を従属変数とした単なる代数式である。

図7にステンレス鋼で所望の発色をさせるためのスキャニング速度 I_{sv} , レーザ出力値 I_{pw} , トラッキング回数 I_{no} を計算するためのプログラムのフローチャートを示す。まず、木下らによって示されたCIE色度図⁽⁹⁾をもとに、所望の発色に匹敵する光学的膜厚 nd を入力する。つぎに、入力のスキャニング速度 I_{sv} , レーザ出力値 I_{pw} , トラッキング回数 I_{no} の3つの変数を、いずれも最小設定値から最大設定値へと逐次増加させながら、式(6)でそのときの光学的膜厚を繰り返し計算させる。最終的にすべての計算結果の中で所望の光学的膜厚 nd に最も近いスキャニング速度 I_{sv} , レーザ出力値 I_{pw} , トラッキング回数 I_{no} の組合せを最適加工条件として決定する。プログラムはC言語で作成し、クロックが 850 MHz で Windows 2000(pentium III)のパソコン計算時間は3秒であった。

図8は、上記プログラムに入力した光学的膜厚を横軸、実際に加工した後に自記分光光度計で測定した膜

Fig. 7 Flowchart about optimum conditions for coloring

厚を縦軸にとって整理したものである。(a)はステンレス鋼、(b)はチタンの場合である。チタンの場合はプログラムの中で使用している式(6)の結合関数 W_{ij} , V_{kj} およびユニット間のオフセット値 β_j , γ_k が多少変わるだけで、その他はステンレス鋼と全く同様の作業である。両方の材料のデータが 45° の直線状に載っていることから、本プログラムで計算された加工条件は妥当的な値であったと考えられる。

以上のことから、ニューラルネットワークの逆解法のプログラムは、ステンレス鋼とチタンの両方に関してその発色を制御することが可能であり、工業的な有効性が明らかにされた。

なお、レーザ出力管理や高精度な酸化皮膜の把握に

Fig. 8 Evaluation of program about calculating optimum conditions for coloring

よって、さらに微妙な中間色の発色制御が可能であると考えられ、今後の課題としている。

5. 結 言

本研究では、ステンレス鋼とチタンに対して YVO₄ レーザ照射を行って、その発色を制御する手法を開発、評価した。その結果は、以下のとおりである。

(1) ステンレス鋼とチタンに YVO₄ レーザのパワー密度を下げて複数回照射することによって、さまざまな色の発色ができることを確認した。

(2) ニューラルネットワークを用いた逆解法のプログラムは、ステンレス鋼とチタンに関して、その発色のためのレーザ加工条件を計算することができた。

参考文献

- (1) 荒木, 物理学概論, 培風館, (1956), 71.
- (2) 三宅, 物理学概論Ⅱ, サイエンス社, (1976), 228.
- (3) 北山・志田・村山, 鉄と鋼, 77-7, (1991), 1198-1205.
- (4) 中山・小泉, 日本金属学会誌, 32, (1968), 282-287.
- (5) 大野・新井・木村, 機論, チタニウム・ジルコニウム, (1984), 17.
- (6) 相馬・他 4 名, 表面技術, 45-1, (1994), 67-72.
- (7) JIS Z 8729
- (8) 藤原・他 3 名, 光学薄膜, 共立出版, (1985), 160.
- (9) 梅川, 金属表面技術便覧, 日刊工業新聞社, (1979), 700.