YVO₄ レーザを用いたステンレス鋼の発色加工* (鋭敏色の発色管理と寿命の改善)

品 田 正 人^{*1}, 田 辺 郁 男^{*2}
島 崎 拓 也^{*3}, 板 垣 薫^{*4}

Surface Treatment Regarding Coloring of Stainless Steel Using YVO₄ Laser (Control of Sensitive Color and Improvement Regarding Life of Color)

Masato SHINADA, Ikuo TANABE^{*5},
Takuya SHIMAZAKI and Kaoru ITAGAKI

^{*5} Central Machine Shop, Nagaoka University of Technology,
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 regarding coloring for these metals are used for producing high quality industrial product. In previous study, we have proposed that coloring for stainless steel and titanium using YVO₄ laser became possible, and the desired colors could be made by the inverse analysis using neural network. In this paper, controlling regarding coloring of the sensitive color and improvement regarding life of color were investigated to achieve high quality treatment. The ON/OFF regarding irradiation of a laser was decided by two steps data using both white and black on the conventional coloring. Sensitive color could not be made by this method because of large energy gap between each irradiation for very sensitive coloring. Therefore, we used intermediate data for controlling the ON/OFF regarding irradiation of the laser. The optimum data was made by the gray colors with the optimum level which were divided equally from white (=0 bit) to black (=256 bit). Then, improvement regarding life of color was experimented by some samples with the differ pitch of irradiation. It is concluded from the results that (1) New coloring method was effective for controlling regarding coloring of the sensitive color, (2) Coloring with fine pitch of irradiation on the stainless steel could improve regarding erosion.

Key Words: Laser, Surface Treatment, Coloring, Stainless Steel, Sensitive Color

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。そのため, 前報⁽¹⁾、⁽²⁾までに, ステンレス鋼とチタンを供試材として, YVO₄ レーザの繰返し照射によって酸化皮膜を生成・成長させ, 発色の原理把握, 発色管理のためのニューラルネットワークの逆解法の開発・評価, 発色しにくい色(鋭敏色)の考察, 実験環境が加工精度に及ぼす影響の考察, 酸化皮膜の耐摩耗性・耐候性の検討をそれぞれ行った。

本報では, まず, 従来のレーザ加工では発色しにくかった鋭敏色を発色制御する新手法を開発し, その評価を行った。さらに, 従来よりも厚い酸化皮膜を生成・成長させることによって, 従来出すことができなかった発色も試行した。最後に, 前報⁽²⁾で行ったステンレス鋼表面発色部の耐候性の検討結果を受け, 今回は耐候性の改善を試行・評価した。

2. 実験に使用したレーザ加工機とカラーリングの問題点

2・1 装置仕様, 試料, 加工条件 表1に発色加工で使用した YVO₄ レーザ加工機の仕様を示す。Q スイッチ周波数が 10kHz 時の平均パワー密度が焦点位置で $255 \times 10^7 \text{ W/m}^2$ と比較的小さく, マーキング専用に使われている LD 励起 Q スイッチ YVO₄ レーザ加工機である。出力制御は, レーザ出力 P を調整することにより行われる。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 程度と考えられ, 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。レーザは供試材表面の横(X 軸)方向に一定速度で往復運動させながら縦(Y 軸)方向に走査させる。走査速度が決ま

Table 1 Specification of the YVO₄ laser machine

Laser source	Nd:YVO ₄
Excitation light source	LD
Wavelength	1.064 μm
Mode	TEM ₀₀
Average power	5.0 W (at 10kHz)
Power at Q switch	20 kW (at 10kHz)
Width of pulse at Q switch	25 nsec (at 10kHz)
Size of spot	50 μm
Focal length of f θ lens	178 mm
Scanning speed	Max. 112 mm/s

* 原稿受付 2006年1月6日。

^{*1} 正員, 板垣金属(株) (☎959-1197 三条市一ツ屋敷新田1628)。

^{*2} 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)。

^{*3} 長岡技術科学大学工学部。

^{*4} 板垣金属(株)。

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

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等しくなるように制御されている。供試材は SUS304 2B ステンレス鋼 (縦 50mm×横 90mm×厚さ 1mm, 表面粗さ $R_a=0.074\mu\text{m}$) とし、エタノールで脱脂処理のみを行った。

表 2 にレーザ加工機の基本稼動条件を示す。これは室温 20℃, 湿度 50% の環境で行った予備実験の結果より得られた発色加工が可能な条件である。アシストガスは使用せず大気中で加工を行った。発色のための制御パラメータはレーザ出力 P , トラッキング回数 Tr の 2 つとした。レーザ出力を 2 因子 (P_1, P_2) 設定し, P_1 でレーザを複数回照射後, P_2 で再びレーザを照射することにより, さまざまな干渉色を得られた。本報では P_1, P_2 での加工をそれぞれ 1 次加工, 2 次加工と呼ぶ。表 3 に 1 次と 2 次加工条件と発色の関係を示す。

2・2 鋭敏色と耐候性の問題 このレーザ発色を, 工業製品の高品位化やアメニティー性の向上のために利用する場合, その問題事項として鋭敏色と耐候性が挙げられる。

まず, 鋭敏色について説明する。色相を定式化するために, 加法混色の原理に基づき三原色の混合量によって色相を表す体系である XYZ 表色系を使用すると, 物体色の三刺激値 X, Y, Z (X : 赤の色だけを有し, 明るさを持たない, Y : 緑の色と明るさを持つ, Z : 青の色だけを有し, 明るさを持たない) は式(1)のように表される^{(2), (3)}。

Table 2 Basic conditions of the laser machine

Laser Power	0.304~0.594 W
Peak power at Q switch	5.19~27.31 kW
Scanning speed	113 mm/s
Focal length	184 mm
Pitch of spot	20 μm
Treatment area	56mm×16mm
Number of trucking	1~20 time

Table 3 Example of working conditions

Condition no.	1st working process		2nd working process		color
	Exciting current P_1 W	Number of trucking Tr_1 Times	Exciting current P_2 W	Number of trucking Tr_2 Times	
I	0.594	5	-	-	Brown
II	0.594	8	-	-	Dark purple
III	0.594	11	-	-	Light blue
IV	0.594	14	0.304	2	Light green
V	0.594	14	0.304	3	Yellow
VI	0.594	14	0.304	4	Orange
VII	0.594	14	0.304	5	Pink
VIII	0.594	14	0.304	7	Purple
IX	0.594	14	0.304	10	Blue
X	0.594	14	0.304	13	Green

$$\left. \begin{aligned} X &= K \sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) \Delta\lambda \\ Y &= K \sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) \Delta\lambda \\ Z &= K \sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) \Delta\lambda \end{aligned} \right\} \quad \cdots (1)$$

$$K = 100 / \sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda$$

ここで, $S(\lambda)$ は標準の光の分光エネルギー分布で, 国際照明委員会で数種類の標準の光の分光分布を定めている。 $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ ⁽³⁾ は等色関数で, 等エネルギースペクトルの単色成分の三刺激値を波長の関数として表したものである。 $R(\lambda)$ は物体の分光反射率分布である。 $S(\lambda)$, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ が 5nm 間隔で定義されていることから, $\Delta\lambda=5\text{nm}$ として数値計算を行う。また, 式(1)より得られる三刺激値は互いに独立な数値であるため, 実用上は便利な色度座標 x, y および Y の 3 量を用いて色相を表す。色度座標への変換式は式(2)で表される。

$$\left. \begin{aligned} x &= X/(X+Y+Z) \\ y &= Y/(X+Y+Z) \end{aligned} \right\} \quad \cdots (2)$$

干渉色の中には, わずかな膜厚の変化で敏感に色相が変化する鋭敏色が存在する。鋭敏色は CIE 色度図上に干渉色軌跡⁽⁴⁾を描くことから把握することができる。しかし, CIE 色度図から色相の変化を定量的に求めることが困難であるため, 色度座標 x, y から $u'v'$ 色度図における色度座標 u', v' へ変換する必要がある。変換式は式(3)のように表される。

$$\left. \begin{aligned} u' &= 4x/(-2x+12y+3) \\ v' &= 9y/(-2x+12y+3) \end{aligned} \right\} \quad \cdots (3)$$

$u'v'$ 色度図とは均等色度図の一つであり, 輝度の等しい色に対し, $u'v'$ 色度図上の異なる座標間の距離 ΔL が知覚的に等しい色度差を表している。したがって, $u'v'$ 色度図上で膜厚の異なる 2 点間の距離から $\Delta L/\Delta d$ を求めれば, 色相変化の敏感さを表す指標となる⁽⁵⁾。図 1 にステンレス鋼の干渉色の色感度曲線を示す。横軸は膜厚 d_m (膜厚 d , $d+\Delta d$ 間の中点), 縦軸は d , $d+\Delta d$ 間の膜厚変化に対する色度差 $\Delta L/\Delta d$ を表す。45nm および 166nm 近傍の膜厚変化で $\Delta L/\Delta d$ のピーク値が現れているが, このピーク値の膜厚に対応した干渉色が鋭敏色であり, これは暗い紫と赤紫色に相当する。色感度が最大である箇所は色度差が明確であるため, 他の箇所より膜厚を正確に推測することが可能となる。逆に, 発色加工により鋭敏色を得ようとした場合, ほぼ所望

の膜厚であっても±数 nm の膜厚生成誤差により意図しない干渉色が生じることから、従来の方法では鋭敏色の加工は困難であると考えられる。また、従来法では酸化皮膜の厚さが 230nm 程度で限界に達している。もしこれを新しい方法で、もっと膜厚を厚くすることができれば、明度の関係で従来とは異なる色調の発色がだせる可能性もあり、今回の検討事項として挙げることができる。

前報で⁽²⁾、発色加工サンプルの耐候性を調べるため、2ヶ月間屋外に放置して暴露試験をした結果、非加工面上で変化はなかったが、発色加工を施した領域で局所的に変色している様子が確認された。図2に暴露試験前の酸化皮膜表面と、暴露試験後の酸化皮膜表面のSEM写真を示す。酸化皮膜表面上に存在する孔が基点となり、孔食が発生したものとする。工業製品としての信頼性を考えるとき、この耐候性の改善は今

回の大きな検討課題である。

3. 鋭敏色の発色技術構築

この章では、従来のレーザー発色では困難であった鋭敏色の発色技術を新たに構築、評価する。

使用したマーキング用の YVO₄ レーザ加工機は、パソコンで製作された白と黒の2値化画像に対して、ガルバノによって黒い領域のみにレーザー照射するように設計・製作され、レーザー出力、照射回数、スキャンニング速度によって、加工速度とマーキング品質を管理することができる市販装置である。また、このレーザー出力の制御は簡易化のためにチャンネル式のダイヤル操作であり、ステップ的な制御のみ可能である。そのため図3に示すように、照射回数とレーザー出力の組合わせを変化させても、入力エネルギーがステップ式にしか管理できなかった。これは、簡易的で安定した品質管理を考えれば当然のことと言える。しかしこの YVO₄ レーザ加工機は、入力画像の白と黒の間を0~255階調に分ける（灰色の度合を変える）と、その値に対応してレーザー出力を制御できる機能を有している。そのため、鋭敏色の発色技術として、図3に示すように鋭敏色の手前まではパソコンで製作された白と黒の2値化画像で効率よく酸化皮膜生成を行い、仕上として最後の照射のときに白と灰色（所望の板厚を得るために0~255階調の間の最適な灰色）の画像を用いたレーザー照射を行うことにした。

図4に白から黒までのグレードを5段階(255階調÷5づつ)に分けた灰色によって1パルス・1回のレーザー照射を出力0.305, 0.594 Wで行い、パワーメータによりそれぞれのレーザー出力を測定した結果を示す。横軸を灰色の階調値 G 、縦軸を出力とした。図4より本装置は灰色の階調値に対して対数的な応答を持っていることがわかり、その変化割合はレーザー出力の大きさに関わらず一定であった。よって灰色の階調値 G と出力の最大値を1とした出力比 R の関係は式(4)となる。

$$R = 0.25 \times \ln \left(\frac{G}{255} \right) + 1 \quad \cdots (4)$$

式(4)より最適な灰色の階調値 G_{vest} は式(5)によって計算できる。

$$G_{\text{vest}} = 255 \times \exp \left\{ 4 \left\{ \left(\frac{\Delta d_{\text{want}}}{\Delta d_{\text{black}}} \right) - 1 \right\} \right\} \quad \cdots (5)$$

ここで、 Δd_{want} は所望の発色をさせるために必要な残りの酸化膜厚、 Δd_{black} は残りの1回の照射を白黒の2

Fig. 1 Color sensitive curve of stainless steel

Fig. 2 SEM photograph regarding surface of oxide film

値化画像で行った場合に増加する酸化膜厚である。

図 5 に新しい手法を用いて発色した結果を示す。◆印は従来のレーザ発色によって照射回数を 1 回づつ増加させるごとに酸化膜厚が厚くなっていく過程を示しており、それぞれの◆の間を 5 等分して、● (Δd_{want} が Δd_{black} の 20% 時の灰色階調値=10), ■ (Δd_{want} が Δd_{black} の 40% 時の灰色階調値=23), ▲ (Δd_{want} が Δd_{black} の 60% 時の灰色階調値=51), × (Δd_{want} が Δd_{black} の 80% 時の灰色階調値=115) でそれぞれ発色を行わせた結果である。参考のために横軸の酸化膜厚から計算

(前報⁽²⁾ 参照) で求めたカラーサンプルを図中の上方に示す。

横軸は実験で得られた干渉色を目視観察し、さきのカラーサンプル (実際にはもっと細分化したデータ) と見比べて酸化膜厚を決定し横軸値とした。また、縦軸値は式(1)～式(3)から計算で求めた。横軸の酸化膜厚は、自記分光光度計で膜厚の測定を試みたが、測定精度がよくないことからこの手法を採用した。

鋭敏色が精度よく発色でき、この方法が微妙な発色を行うために有効であることを確認した。

4. 酸化膜厚を増加させる技術

もっと酸化膜厚を厚くすることができれば、従来とは異なる色調の発色がだせる可能性がある。そのため、ここでは膜厚を成長させるための検討をした。

図 6 に発色加工面の AFM 観察結果の一例を示す。これは酸化膜厚の成長を増加させるために、基本的な膜厚成長の形態を把握するために行ったものである。視野は 0.4 mm × 0.4 mm である。この図から酸化皮膜面

Fig. 3 Explanation of new control method regarding the sensitive color

Fig. 4 Relationship between the contrast value and the laser power

Fig. 5 Accuracy of the control regarding sensitive color by the new method

Fig. 6 AFM photograph of the coloring surface

はフラットではなく、スキャンニング速度に応じたレーザー照射ピッチごとに多少の凹凸状態になっていることがわかる。前報^{(1)・(2)}および今回のこれまで実験では、スキャンニング速度は113 mm/s（照射ピッチ間隔は20 μ m）一定で行ってきた。照射回数を複数回繰り返すとき、ガルバノで決定される各照射位置は各照射時に同一箇所になり、その部分が多少酸化膜の成長が速く凸状のピークを持ち、裾野の部分では隣接する裾野と境界を接しながら緩やかに成長しているものと考えられる。

図7に各発色サンプルをAFM観察し、視野0.4 mm $\times$ 0.4 mm内の最大表面粗さを計測した結果を示す。参考のために各発色サンプルの目視観察と先のカラーサンプルとを見比べて推定した酸化膜厚をパラメータに加えた。この推定された酸化膜厚は、図8のように酸化表面が均一との仮定にもとづいて光路差が計算されている。その推定された酸化膜厚よりも最大表面粗さ

Fig. 7 Relationship between the thickness of oxide film and the surface roughness on the coloring surface

Fig. 8 Schematic view of the principle regarding of stainless steel

が小さいことは容易に理解できる。また、実際の発色は従来から使用していた発色モデル(図8)とは異なり、酸化膜厚の影響による発色のみではなく、そこに酸化膜表面の凹凸状態による反射・屈折の影響も加わり、その結果として生じる光路差によって発色しているものと考えられる。ただし、現状では精度よく膜厚を測定する方法はなく、図8の発色モデルを使用し、発色

Fig. 9 Schematic view of the new method for increasing the thickness of oxide film

Table 4 Conditions of the laser for increasing the apparent thickness of oxide film

Laser power	0.304~0.594 W					
Peak power at Q switch	5.19~27.31 kW					
Focal length	184 mm					
Treatment area	S6mm $\times$ L6mm					
Number of trucking	1~20 time					
Pitch of spot $S \mu$ m	2	4	8	12	16	20
Scan speed V mm/s	11.3	33.8	45.1	67.6	90.1	113

Fig. 10 Relationship between the apparent thickness of oxide film and the pitch of irradiation

の目視観察とカラーサンプルとを見比べによって酸化膜厚を推定する方法は継続せざるを得ない状況である。

図9には酸化膜厚を増加させる方法の概念図を示す。ここまでの考察をベースに酸化膜厚を増加させる方法として、スキャンニング速度をゆっくりにしてレーザー照射ピッチを小さくし、酸化膜表面の凸部の数を増加させることにした。従来のように凸部のみにレーザー照射をし続けた場合、生成済みの凸部の酸化クローム内にレーザー照射エネルギーと拡散的に酸素が供給されてもクローム欠乏状態で酸化膜生成に限界があると考え、凹部にあたる部分の酸化膜厚の生成を増加させることで、全体的な酸化膜量の増加を促すとともに、増加した凹凸部によって、反射・屈折の回数を稼ぎ、結果的に大きな光路差を得て、あたかも酸化膜厚が増加したような発色現象を期待したものである。

表4に酸化膜厚 d_f を増加させるための実験のレーザー加工条件、図10に照射ピッチと見かけ上の酸化膜厚の関係をそれぞれ示す。実験ではスキャンニング速度 V を11.3~113mm/sの間で変化させて、照射ピッチ S を2, 4, 8, 12, 16, 20 μm と変化させた。また、図10の右方には計算で求めたカラーサンプルも示す。照射ピッチを小さくすることで、従来の限界であった230nmの2倍弱まで見かけ上の酸化膜厚を増加させることができ、明度の関係で従来とは異なる色調の発色がだせるようになった。

5. 耐候性の改善

このレーザー発色を工業製品として利用するために、耐候性の改善が必要である。耐候性低下の原因として、酸化皮膜表面上に存在する孔が基点となり、孔食が発生したものと考えた。そこで、前章と同様に照射ピッチを小さくし、孔食の基点となる孔を減らしたサンプルを製作し、6ヶ月間屋外に放置し暴露試験を行った。レーザー加工条件は表4と同じである。

図11に暴露試験結果、図12に暴露試験後の照射ピッチ20 μm と2 μm のサンプルのSEM写真を示す。照射ピッチを小さくしたほうが腐食しにくい傾向にあるが、小ピッチでも時間経過とともに多少腐食していた。腐食しているサンプルはいずれも図2と同様の孔食であった。また、図12より腐食のないものは、それがあるものに比べて孔がきわめて小さく、孔食が腐食の発生する基点にはならなかったものと考えられる。

以上のように、照射ピッチを小さくし、酸化生成をできるだけ均一化し、孔数を少なくすることで、孔食を予防できるが、加工後の検査によって孔食の原因となる大き目の孔の有無を検査する必要がある。

Fig. 11 Results of the corrosion test for 6 months

Fig. 12 SEM photograph regarding surface of oxide film without corrosion for 6 months

6. 結 言

本研究の結果は以下のとおりである。

- (1) 鋭敏色の発色技術を構築し、容易に微妙な発色をする技術を確立した。
- (2) 見かけ上の酸化膜厚を増加させる方法を確立し、従来にない色調の発色を可能にした。
- (3) 耐候性向上に関する手法の提案をした。

参 考 文 献

- (1) Tanabe, I. et al., Surface Treatment about Coloring of Stainless Steel and Titanium Using YVO₄ Laser Machine, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, (in Japanese), Series C, 69-685, (2003-9), pp.2470-2475
- (2) Tanabe, I. et al., Surface Treatment Regarding Coloring of Stainless Steel Using YVO₄ Laser (Consideration of Environmental Factor, Sensitive Color and Life Regarding Coloring), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, (in Japanese), Series C, 72-713, (2006), pp.235-240
- (3) JIS Z8701
- (4) Fuzioka, S. et al., *optical thin film* (in Japanese), (1985), pp.160-161, Kyoritu Shuppan CO
- (5) Kiuchi, M. and Kubota, H., *Optical Studies of Thin film* (In Japanese), (1954), pp.59-60, Iwanami Shoten