

激光与光电子学进展

铝合金表面激光标记高灰度二维码工艺

余志勇¹, 韦习成¹, 梁耀¹, 沈宝东^{2*}

¹上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072;

²上海银玛标识股份有限公司, 上海 201601

摘要 为在包装铝材表面得到高灰度二维码, 本团队使用纳秒脉激光对铝合金表面进行标记试验, 探究了激光标记工艺对灰度的影响以及灰度变化的原因。采用 CCD 工业相机、紫外-可见光分光光度计、扫描电子显微镜和能谱分析仪对两种激光标记工艺(直接低速标记以及先高速再低速标记)标记前后的样本表面进行了灰度和光谱反射率测定以及微观形貌观察与分析。结果发现:各样本的灰度与光谱反射率变化存在一致的对应关系;采用第二种激光标记工艺得到的样本表面的灰度值达到了 92%, 反射率降为 10%~17%;产生灰度变化的原因是激光诱导铝合金表面形成了富有微米级沟孔并吸附有很多纳米球状颗粒及絮状物的抗反射结构。

关键词 激光技术; 激光标记; 铝合金; 纳秒激光; 高灰度; 抗反射结构

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2114003

Laser Marking Process of High-Gray Two-Dimensional Code on Aluminum Alloy Surface

Yu Zhiyong¹, Wei Xicheng¹, Liang Yao¹, Shen Baodong^{2*}

¹School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

²Shanghai Yinma Marking Co., Ltd., Shanghai 201601, China

Abstract To obtain a high-gray two-dimensional code on the surface of packaging aluminum, a nanosecond pulse laser is used to mark the aluminum alloy surface. Further, the effect of the marking process on grayscale and the change of grayscale are investigated. CCD industrial camera, UV-visible spectrophotometer, scanning electron microscope, and energy spectrum analyzer are used to measure grayscale and spectral reflectance and observe the morphology of sample surface before and after direct low-speed labeling and high-speed labeling and then low-speed labeling. Consequently, a consistent correspondence is found between the gray level of each sample and the change in spectral reflectivity. The grayscale of the sample surface obtained using the second process reaches 92%, and the reflectivity is reduced to 10%-17%. The cause of the change in grayscale is the antireflective structure formation on aluminum alloy, and the structure has micron furrows and absorbs many nanospherical particles and flocculants.

Key words laser technique; laser marking; aluminum alloy; nanosecond laser; high-gray; antireflective structure

OCIS codes 140.3390; 140.3538; 240.6700

收稿日期: 2021-01-19; 修回日期: 2021-02-13; 录用日期: 2021-03-12

基金项目: 科技型中小企业技术创新基金(1904H1E3700)

通信作者: *yinmabiaooshi@163.com

1 引言

在信息化高速发展的今天,产品防伪与追溯已成为生产企业必须建立的一个重要环节,而二维码是公认的进行产品信息化的有力工具。铝合金具有密度小、强度高和耐蚀好等突出优点,在工业设备及日用消费品等领域被广泛应用,所以在铝合金零件表面标记可追溯的二维码的应用也随之增多。传统的铝合金表面标记方法主要有喷墨标记、机械刻蚀和电化学标识^[1]。喷墨标记的图形易擦拭损坏,机械刻蚀的图形不便于修改标记内容,而电化学标识过程中难以精确控制刻蚀程度且需要去除防腐剂。随着激光技术的飞速发展,铝合金表面激光标记技术应运而生。

激光标记技术作为一种非接触和无污染的新兴标记技术,具有速度快、精度高、无机械摩擦损伤、自动化程度高等优势。如能将激光标记技术与二维码技术结合,实现产品信息追踪并杜绝造假的可能性,对于工业生产具有重要意义。

采用激光标记技术在金属表面进行标记时,金属表面的颜色会发生变化,国内针对此现象进行了大量研究^[2-5],如:李夏霜等^[2]、邱化冬^[3]等采用激光标记技术在铝合金表面直接标记二维码,探究了激光参数对标记图像对比度的影响,并建立了优化模型;耿影等^[4]利用纳秒激光标刻设备在钛合金材料上进行标刻实验,成功实现了彩色二维条码的激光标刻,并对二维码进行了质量评估,证明了加工彩色二维码的可行性。激光标记后金属表面颜色变化的机理也吸引着越来越多的研究者^[6-10]。陈宇翔等^[6]、李云龙等^[8]发现激光标记不锈钢和钛合金表面生成的氧化薄膜上形成了周期性条纹,并认为是薄膜干涉效应使条纹呈现出不同的颜色;他们还研究了表面条纹微结构对激光诱导氧化膜着色机理的影响。Tao等^[9]、Fan等^[10]利用飞秒激光分别在铝、铜等金属表面标记出了最低反射率小于5%的黑色表面,并发现这种黑色表面的

出现是因为激光标记产生的微纳米结构降低了表面反射率。目前,有关纳秒激光的研究主要集中于激光参数对标记质量的影响,而关于标记工艺方法对标记效果的影响较少有人探讨。飞秒激光虽然能够在铝合金、铜表面标记出灰度极高的图形,但由于设备体积大且价格昂贵,很难实现工业化应用。

本文采用MOPA结构纳秒光纤激光器,通过调整工艺参数,对铝合金表面进行了激光标记试验,分析了标记工艺对表面反射率、灰度、形貌和元素分布的影响,探讨了激光标记导致材料颜色变化的原因。

2 试验

2.1 试验设备与材料

选用上海银玛标识股份有限公司生产的MOPA光纤激光标记设备进行试验,该设备主要由MOPA脉冲光纤激光器、扫描振镜、光路系统、计算机控制系统构成。标记过程如图1所示。在标记过程中,激光器发出的脉冲激光束通过传输系统进入扩束镜变成平行光束,再经振镜系统中的两片振镜反射,之后经聚焦镜照射到铝合金表面。通过转动两片振镜可以改变激光标记的位置。

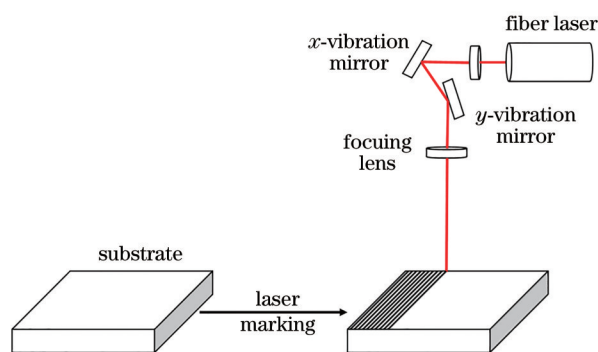


图1 激光标记过程

Fig. 1 Laser marking process

试验中使用的待标记基材为市售6061铝合金板,其成分如表1所示。将其在酒精中超声波清洗20 min,吹干后进行激光标记。

表1 6061铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy

| Element | Al | Si | Fe | Ti | Mg | Zn | Cr | Mn |
|-------------------|------|-----|-----|------|-----|------|------|------|
| Mass fraction / % | Bal. | 0.5 | 0.7 | 0.15 | 0.9 | 0.25 | 0.08 | 0.15 |

2.2 试验方法

激光标记工艺方法分为两种:1)直接对铝合金板材表面进行激光低速标记;2)先高速再低速标记,即:先高速去除铝合金板材表面的氧化层,再进

行激光低速标记。由于激光参数之间的相互影响,本文通过单因素试验法经过反复试验得到了标记效果较好的两种工艺所用的激光参数,如表2所示。

表 2 激光标记工艺的主要参数
Table 2 Main parameters of laser marking process

| Laser parameter | Method 1 | Method 2 | |
|---|-----------|-------------------|-----------|
| | Top value | First floor value | Top value |
| Scanning speed / (mm·s ⁻¹) | 100 | 800 | 100 |
| Average rated power /W | 18 | 12 | 18 |
| Repetition rate /kHz | 1000 | 250 | 1000 |
| Scan line spacing /mm | 0.003 | 0.04 | 0.003 |
| Pulse width /ns | 1 | 9 | 1 |

在激光标记过程中,光斑重叠率是影响标记效果的重要因素。图 2 为激光光斑扫描路径。

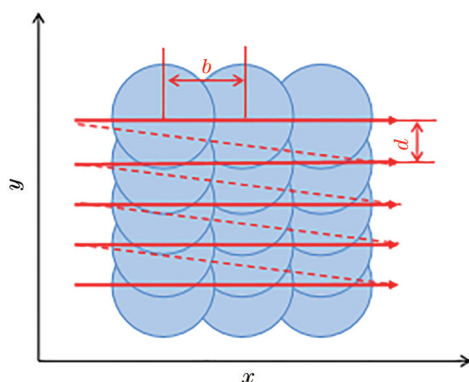


图 2 激光光斑扫描路径

Fig. 2 Scanning path of laser spot

光斑重叠率的计算公式^[11]为

$$\eta_x = \left(1 - \frac{b}{D}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

$$\eta_y = \left(1 - \frac{d}{D}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中: η_x 、 η_y 分别为 x 、 y 方向的光斑重叠率; D 为激光器入射光束经焦距为 210 mm 的场镜聚焦到材料表面的光斑直径,经测量为 20 μm ; b 为相邻光斑的中心间距; d 为扫描线间距。经计算可知,低速直接标记时的 η_x 为 99.5%, η_y 为 85%。高速标记时 x 、 y 方向的光斑均未重叠。

标记结束后,利用 MV-CE050-30GM 型 CCD 工业相机捕捉标记图像,并使用 Photoshop 软件进行灰度测量,灰度值取 5 次测量的平均值。采用 UH4150 型紫外-可见分光光度计对标记区域进行可见光波段反射率的测量。采用 ZEISS Sigma500 型扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌观察。采用能谱分析仪(EDS)测定标记前后材料表面的元素分布。

3 试验结果与分析

3.1 标记方法对灰度及反射率的影响

图 3 为 6061 铝合金板标记前后的宏观形貌图。图 3(a)为放置在空气中未进行标记的铝合金板;图 3(b)为采用第一种工艺标记的效果,铝合金板呈灰黑色;图 3(c)是采用第二种工艺中的高速去除工艺,在脉冲宽度为 9 ns、脉冲频率为 250 kHz 的条件下标记一遍后的铝合金板,其表面呈银白色;图 3(d)是采用第二种工艺标记后的效果,颜色更深,接近于黑色;图 3(e)是采用第二种工艺标记的内容为“上海大学”的 QR 二维码。图 3(a)~(d)分别对应样品 a~d。将样品 a~d 分别进行灰度与反射率测量,得到如图 4 所示的灰度对比图。分析图 4 可以发现,灰度的变化趋势和宏观形貌的颜色变化相同,样品 b 的灰度为 83%,样品 d 的灰度为 92%。虽

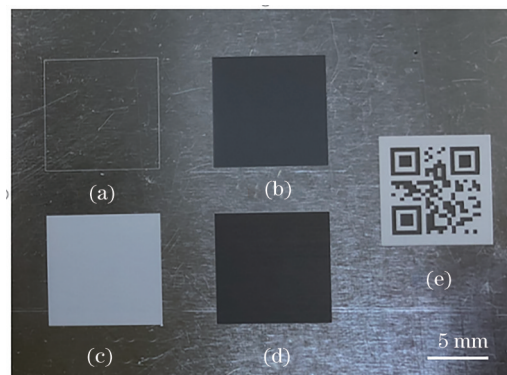


图 3 6061 铝合金板标记前后的宏观形貌图和激光标记后的 QR 二维码

Fig. 3 Macro-topographies of 6061 aluminum alloy plate before and after marking and two-dimension QR code after laser marking

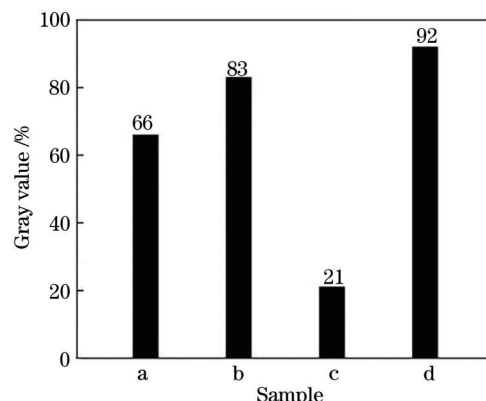


图 4 激光标记前后各样本标记区域的灰度

Fig. 4 Gray value of each sample marked area before and after laser marking

然 CCD 工业相机采集到的标记图形的灰度能够直观地反映出标记效果,但成像结果易受光照强度及光照方向等的影响,因此,本课题组使用紫外-可见分光光度计对试样表面进行了可见光光谱反射率测定。图 5 所示为各样本在可见光波段(400~780 nm)的反射实验测定结果。

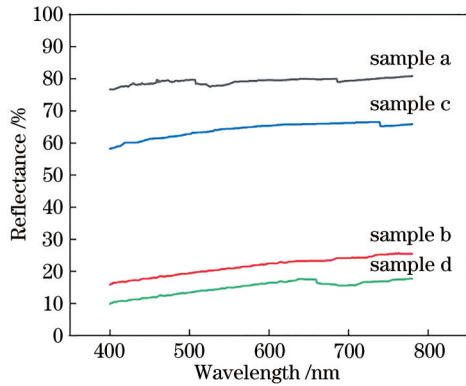


图 5 各样本在可见光频带内的反射率

Fig. 5 Reflectance of each sample in visible light band

测得未标记铝合金板表面在可见光频带内的反射率为 78%~82%,如图 5 所示。相较于基材,各样本的反射率出现了不同程度的降低:样本 c 经过了激光的快速标记,其在可见光频带内的反射率降到了 58%~65%;在同一波长下,样本 a、样本 b、样本 d 的反射率依次降低,且反射率随着入射波长的增加总体上呈增大的趋势。这说明各样本在可见光频带内不具有选择性吸收特性^[12],使标记图形的颜色呈现为从基材表面颜色到灰色再到黑色的不同灰度级变化。将采用两种标记方法得到的样本的反射率进行对比可以发现,采用第二种工艺得到的样本 d 表面的反射率更小,其在可见光频带内的反射率为 10%~17%,比第一种工艺降低了约 6 个百分点,标记图形呈现为较深的黑色。

3.2 激光标记工艺对元素含量的影响

由于试验所用 MOPA 结构光纤激光器具有脉冲宽度和频率独立可调的特点,在对脉宽、频率进行调整时仍可保持较高且稳定的峰值功率输出,这使得激光能量主要集中在光斑中心区域。所用激光器的峰值功率可在 1 ns 内达到 12 kW。激光光束照射在样品表面时,除了散射或反射损失的部分能量外,大量光子通过与金属晶格的相互作用使晶格振动而产生热能,随着光能不断向热能转换,材料表面的温度不断升高,当温度超过铝合金的熔点时,材料表面开始熔融,形成复杂的表面微观结构

和金属氧化物。对 4 个标记样本分别进行表面成分分析,分析结果表明,硅、铁、镁元素含量变化极小,而碳、氧、铝元素含量变化明显。因此,这里只列出各样品中碳、氧、铝元素的含量,如表 3 所示。

表 3 各样品表面的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis of samples surface

| Sample | Mass fraction / % | | |
|----------|-------------------|------|------|
| | C | O | Al |
| Sample a | 11.3 | 5.2 | 83.5 |
| Sample b | 9.4 | 25.1 | 65 |
| Sample c | 11.6 | 2.3 | 87.2 |
| Sample d | — | 42.7 | 55 |

在样本 a 上检测到的碳元素可能是基材表面清洗残留的杂质造成的。对于采用第二种工艺标记的样本 d,在其表面未检测到碳元素。样本 b 表面氧的质量分数为 25.1%,样本 d 表面氧的质量分数达到了 42.7%,远高于样品 a(即基材)表面的氧含量。这说明两种工艺下材料都发生了不同程度的氧化,但第二种工艺对表面的氧化程度更大。样本 c 表面氧的质量分数为 2.3%,说明作用在样本 c 上的激光主要是清洗去除了原始基材表面的氧化膜,宏观上显露出了铝合金基材原本的银白色光泽。原始基材表面的氧化铝已被去除,而样本 c 对光的反射率相对于基材降低了很多,这说明在第二种激光标记工艺中,样本对激光能量的吸收更多,发生的氧化反应更剧烈。

3.3 激光标记工艺对微观形貌的影响及机理分析

研究表明,激光直接标记可以在材料表面制备出微纳复合抗反射结构,该结构在紫外到近红外波段具有很强的抗反射效果^[13-15]。为了进一步验证激光诱导的表面微观结构和形貌的变化,对样品表面进行了 SEM 观察,以分析其表面特征形貌和抗反射结构的形成过程。

在 1 ns 脉冲宽度、1000 kHz 脉冲频率、0.003 mm 扫描间距和 100 mm/s 扫描速度下,采用第一种激光标记工艺得到了样本 b,其表面形貌如图 6 所示。在此情况下,脉冲重叠率达到了 99.5%,说明在很短的时间内会有多个脉冲作用到铝合金表面,对表面形成很强的烧蚀作用。观察样本 b 在不同放大倍数下的 SEM 图像发现,绝大部分标记区域形成了微米级沟孔结构。进一步在高倍率下观察可以发现,沟孔外围及内侧均有大量熔融团簇堆状结构,这种结构由直径为 1~3 μm 的微米特征组成,且不在同一表面上,具

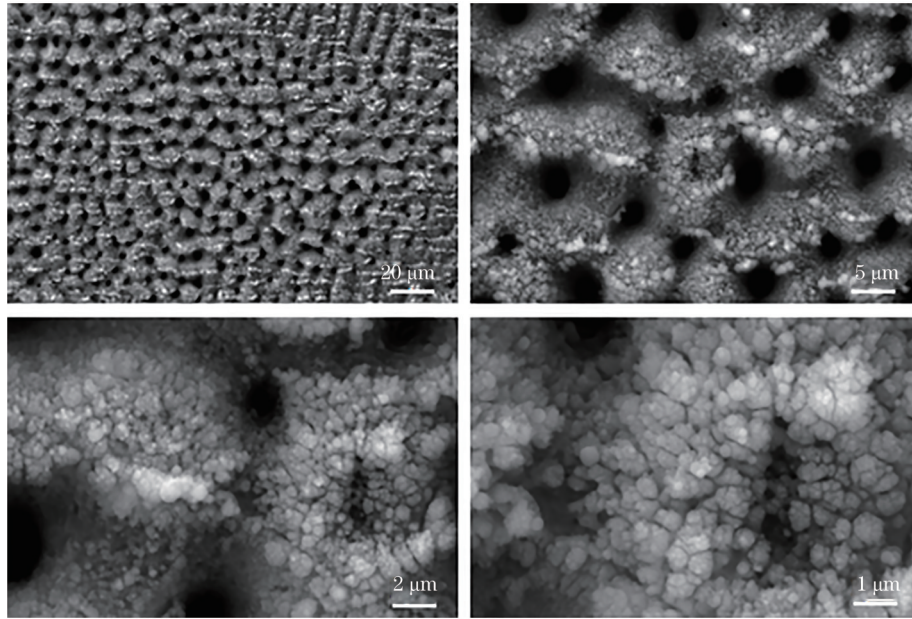


图6 样本b表面的SEM图像

Fig. 6 SEM images of sample b surface

有一定的高度差,并且这些小团簇由更小的特征结构组成,其尺寸已达到了亚微米级。

在 9 ns 脉冲宽度、250 kHz 脉冲频率、0.04 mm 扫描间距和 800 mm/s 扫描速度下,采用第二种激光标记工艺中的高速去除工艺得到了样本 c,其表面形貌如图 7 所示。由于激光参数的改变,相邻光

斑并没有重叠,短时间内激光辐照到样本 c 上的能量急剧减少,激光光斑只在样本表面形成了大面积的冲击孔形貌。观察样本 c 的高倍 SEM 图像可以发现,所形成的冲击孔之间并没有相互融合,且冲击孔四周较光滑,没有形成样本 b 所示的微纳米级团簇堆状结构,只是附有少许氧化铝颗粒。

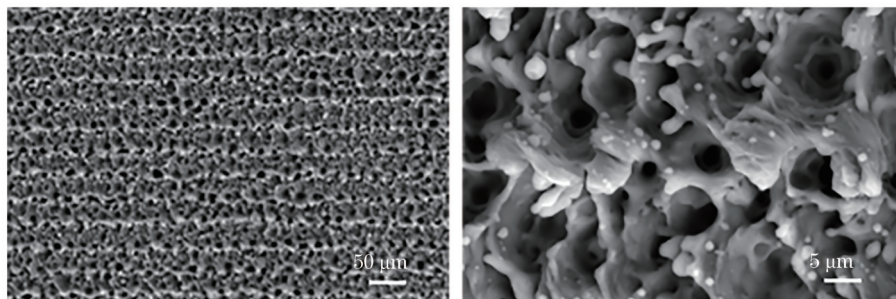


图7 样本c表面的SEM图像

Fig. 7 SEM images of sample c surface

在 9 ns 脉冲宽度、250 kHz 脉冲频率、0.04 mm 扫描间距、800 mm/s 扫描速度以及 1 ns 脉冲宽度、1000 kHz 脉冲频率、0.003 mm 扫描间距、100 mm/s 扫描速度下,采用第二种激光标记工艺得到样本 d,其表面形貌如图 8 所示。经过第一次快速标记后,材料的表面粗糙度增大,且其表面的氧化膜被去除,使得表面对激光能量的吸收增加,这也使得第二次标记时激光烧蚀得更加剧烈。经激光烧蚀的熔融铝冷却后重凝在一起,形成了短程条状结构。

在高倍率下可以看到这种条状结构依然是由样本 b 表面那种微米级团簇堆状结构熔凝而成的,不同的是,样本 d 表面这种条状结构上吸附了很多纳米球状颗粒与絮状物。

采用 MOPA 结构光纤激光器在 6061 铝合金表面标记出了白色、灰色和黑色样本,其中:标记出的白色样本 c 表面虽然布满了冲击孔,但由于能量低,冲击孔深度较浅,并且冲击孔周围光滑;而标记出的灰色样本 b 和黑色样本 d,由于能量大,沟孔较

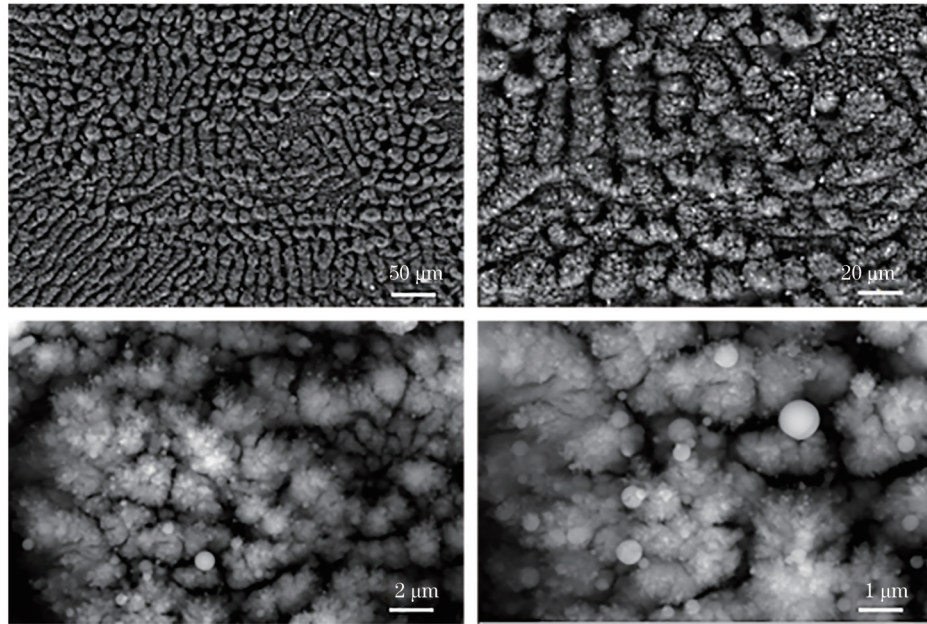


图8 样本d表面的SEM图像
Fig. 8 SEM images of sample d surface

深,并且样本b的沟孔表面布满微米-亚微米团簇特征,样本d更是吸附有纳米级颗粒及絮状物。这说明灰度变化的一个重要原因是激光诱导铝合金表面形成的微米级沟孔结构及亚微米特征引起的“陷光”作用和多次内反射机制降低了表面在可见光频带范围内的反射率^[14],而且团簇状亚微米级复合表面吸附的纳米球状颗粒及絮状物能够进一步提高表面的抗反射性能^[15],使表面呈现出更深的黑色。

4 结 论

在6061铝合金表面采用纳秒激光标记了高对比度的二维码,通过样本表面反射率的测定,以及表面SEM图像和EDS结果分析,得到了以下结论:

1) 激光标记高灰度图形的过程虽然发生了一系列复杂的物理化学变化,但化学成分分析结果显示只有氧含量明显增多,铝与氧发生了剧烈反应生成氧化铝,而氧化铝为白色,说明最终标记图案呈黑色与形成的化合物并无直接关系。

2) 采用先低速再高速的激光标记工艺(9 ns脉冲宽度、250 kHz脉冲频率、0.04 mm扫描间距和800 mm/s扫描速度以及1 ns脉冲宽度、1000 kHz脉冲频率、0.003 mm扫描间距、100 mm/s扫描速度)标记出来的图形的灰度更高(可达92%),在可

见光频带范围内的反射率更低(降低到10%~17%),更适合用于工业上包装铝材表面二维码的标记。

3) 激光诱导6061铝合金表面形成的微米级沟孔结构对光具有吸收作用是铝合金表面产生灰度变化的一个重要原因,而微米级沟孔表面的亚微米级特征及纳米球状颗粒、絮状物能更进一步提高结构的抗反射性能。

参 考 文 献

- [1] Tian Q N, He W P, Lei L, et al. Electrochemical marking process parameters on 2D barcode in titanium surface[J]. *Electromachining & Mould*, 2013(6): 46-50, 54.
田琦楠,何卫平,雷蕾,等. 钛合金表面电化学标刻二维条码工艺参数研究[J]. *电加工与模具*, 2013(6): 46-50, 54.
- [2] Li X S, He W P, Lei L, et al. Process and optimal parameter domain of laser marking two-dimension code[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(7): 0703006.
李夏霜,何卫平,雷蕾,等. 激光标刻二维码工艺及最优参数域研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(7): 0703006.
- [3] Qiu H D, Lu C H, Xiao R J. Laser parameters influence in direct-part marking barcodes on aluminum alloy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(8): 0803006.

- 邱化冬, 路长厚, 肖如镜. 激光参量对铝合金直接标识条码的影响[J]. 中国激光, 2011, 38(8): 0803006.
- [4] Geng Y, Li J M, Gao H Z. Laser marking technology of color direct part marking based on Data Matrix[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(9): 091202.
耿影, 李建美, 高鸿志. 基于 Data Matrix 的彩色直接零件标识激光标刻技术研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(9): 091202.
- [5] Li T T, Shen B D, Li C H, et al. Laser surface processing on anodic aluminum oxide[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(18): 181402.
李彤彤, 沈宝东, 李重河, 等. 阳极氧化铝表面激光处理工艺与机理[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(18): 181402.
- [6] Chen Y X, Gao Y, Gao L. Coloration mechanism based on laser induced periodic surface microstructures [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(9): 0902006.
陈宇翔, 高洋, 高亮. 基于激光诱导表面条纹微结构的着色机理[J]. 中国激光, 2020, 47(9): 0902006.
- [7] Ageev E I, Veiko V P, Vlasova E A, et al. Controlled nanostructures formation on stainless steel by short laser pulses for products protection against falsification[J]. Optics Express, 2018, 26(2): 2117-2122.
- [8] Li Y L, Li J M, Wang A Q, et al. Study of laser-induced color marking on Ti-6Al-4V titanium alloy [J]. Laser & Infrared, 2017, 47(6): 674-679.
李云龙, 李建美, 王爱群, 等. 激光诱导 Ti-6Al-4V 钛合金表面着色研究[J]. 激光与红外, 2017, 47(6): 674-679.
- [9] Tao H Y, Lin J Q, Hao Z Q, et al. Formation of strong light-trapping nano-microscale structures on a spherical metal surface by femtosecond laser filament [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(20): 201111.
- [10] Fan P X, Wu H, Zhong M L, et al. Large-scale cauliflower-shaped hierarchical copper nanostructures for efficient photothermal conversion[J]. Nanoscale, 2016, 8(30): 14617-14624.
- [11] Tong Y Q. Study on mechanism and application fundamentals of laser removal of metal oxides[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014: 86-87.
佟艳群. 激光去除金属氧化物的机理与应用基础研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014: 86-87.
- [12] Li J H, Yi X, Li C L, et al. Research on mechanism of blackening Al_{99.7} aluminium by Nd: YAG laser[J]. Laser & Infrared, 2018, 48(3): 280-284.
李建华, 伊焯, 李春玲, 等. Nd: YAG 脉冲激光打黑 Al_{99.7} 铝机理研究[J]. 激光与红外, 2018, 48(3): 280-284.
- [13] Vorobyev A Y, Guo C L. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses[J]. Journal of Applied Physics. 2015, 117(3): 033103.
- [14] Fan P X, Zhong M L. Progress on ultrafast laser fabricating metal surface micro-nano antireflection structures[J]. Infrared and Laser Engineering, 2016, 45(6): 0621001.
范培迅, 钟敏霖. 超快激光制备金属表面微纳米抗反射结构进展[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(6): 0621001.
- [15] Shi H, Cui Z, Wang W, et al. Blackening of magnesium alloy using femtosecond laser[J]. Applied Optics, 2015, 54(25): 7766-7772.