

激光与光电子学进展

不锈钢的激光着色研究

王翰章¹, 殷延蕊¹, 窦志强², 田康², 卢景琦^{1*}¹激光与红外系统教育部重点实验室(山东大学), 山东 青岛 266237;²济南九码电子有限公司, 山东 济南 250000

摘要 已知不同的激光参数组合可在不锈钢表面产生同种颜色,为探究参数和颜色之间的确定性关系,选用波长为 1064 nm、最大输出功率为 20 W 的主控振荡器功率放大器(MOPA)光纤激光器进行实验研究,通过分光光度计对彩色样品的色彩、可见光谱进行采集分析,利用扫描电子显微镜对彩色样品的氧化膜厚度和表面形貌进行测量。结果表明,激光扫描速度、激光重复频率和激光功率按比例同时改变,可在不锈钢表面产生极其相似的色彩和氧化膜。该研究对激光彩色打标的实际应用具有较大的指导意义。

关键词 材料; 不锈钢激光着色; 光纤激光器; 激光参数选择; 激光技术

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220683

Laser Coloring of Stainless Steel

Wang Hanzhang¹, Yin Yanrui¹, Dou Zhiqiang², Tian Kang², Lu Jingqi^{1*}¹Key Laboratory of Laser & Infrared System (Shandong University), Ministry of Education, Qingdao 266237, Shandong, China;²Jinan Jiuma Electronics Co., Ltd., Jinan 250000, Shandong, China

Abstract It is well known that different combinations of laser parameters can produce the same color on the surface of stainless steel. Therefore, a master oscillator power amplifier (MOPA) fiber laser with a wavelength of 1064 nm and maximum output power of 20 W was selected for experiments in this study to explore the qualitative relationship between parameters and color. The color and visible spectrum of color samples were determined and analyzed using a spectrophotometer. The oxide film thickness and surface morphology of the color samples were measured using a scanning electron microscope. The results show that the laser scanning speed, laser repetition rate, and laser power are proportional to change simultaneously, indicating that similar color and oxide films can be formed on stainless steel surfaces. This study is valuable in guiding the practical application of laser color marking.

Key words materials; stainless steel laser coloring; fiber laser; laser parameter selection; laser technology

1 引言

传统上在金属表面实现彩色标记有印刷、乳液涂层、电化学处理等方法^[1-2],这些方法普遍存在需要额外添材、污染环境、难以精准调控等问题。随着现代科技的发展,激光加工技术正在逐渐普及,其应用方向已经包括通信技术、医疗设备、工业生产等多个领域^[3-7],激光着色技术作为激光切割技术的进一步延伸,有着精度高、工艺流程简单、损耗低、着色稳定等优点,逐渐引起了人们的广泛关注。

目前激光诱导金属表面着色主要有三种方法:激光诱导金属氧化膜、激光诱导周期性表面结构以及由金属纳米颗粒和纳米结构引起的等离子体颜色。第一种方法相比起其他两种方法加工速度更快、生成颜色更稳定、成本更低,所以主要采用该方法来诱导金属表面着色。现已有大量国内外学者对激光诱导氧化膜着色技术进行研究,Zheng等^[8]研究发现激光诱导不同的表面氧化膜厚度和表面形貌,最终会导致形成颜色的不同;Li等^[9]使用紫外激光在空气中与不锈钢相互作用,发现其表面氧化膜为双相氧化物结构,分别为Cr

收稿日期: 2022-02-08; 修回日期: 2022-03-11; 录用日期: 2022-04-02; 网络首发日期: 2022-04-12

基金项目: 山东省国家重点创新工程(2018CXGC0806)

通信作者: *Lu618@sdu.edu.cn

氧化层和 Fe 氧化层;Lehmuskero 等^[10]提出了颜色可被建模为多个像素的有效总和,每个像素由一定厚度的氧化物组成,同时表明激光能量、表面颜色和氧化物厚度之间的定性关系;Adams 等^[11]使用激光累计通量来对激光对金属表面的作用进行度量,分析表明不同的累计通量导致氧化膜的组成成分不同,在不同的激光功率下存在大量相近的颜色;吴勇华等^[12]利用皮秒激光在 304 不锈钢上进行表面着色实验研究,对皮秒激光的着色机理进行了分析,并建立了对应的色彩模型;Ma 等^[13]研究了工艺参数对颜色标记和着色稳定性的影响,在满足稳定性要求的情况下,给出了 6 种颜色的工艺参数范围;吴章平等^[14]利用纳秒激光在不锈钢表面成功诱导出棕红色,并且证明激光工艺参数具有较高的可重复性;Naderi 等^[15]提出了一种使用人工神经网络(ANN)定量匹配激光彩色打标中处理参数和红绿灯(RGB)颜色的方法,可用于提高颜色一致性和可重复性,而无需反复实验;Veiko 等^[16]通过将金属加热到蒸发点以上,不但可获得明亮的颜色而且还可以实现多种颜色的擦除和重写。

虽然针对激光参数和产生的色彩效果之间的映射

关系已有大量的研究,但是由于加工材料和激光器之间的差异性,目前的经验系数和数学模型在实际应用时表现较差,难以提供可靠的参数指导。本文从同一种颜色可由多种激光参数组合产生的实验现象出发,探究激光参数和生成颜色之间的确定性关系,选用激光参数灵活可调节的主控振荡器功率放大器(MOPA)光纤激光器进行研究,利用分光测色仪和扫描电子显微镜对制取的样品进行测量分析。研究发现,不同的激光参数之间只要保持相同比例的确切关系就可产生同种颜色,这对实际加工应用时的激光参数选取有较大的指导意义。

2 实验材料及设备

2.1 实验材料

为了使研究结果具有更高的普适性,本文选择应用广泛的 304 不锈钢板材作为实验材料。板材的大小为 15 mm×15 mm×1 mm,考虑到表面形貌和粗糙度会对激光诱导金属表面产生的颜色可重复性和均匀性等有影响,所以所有的板材表面都是经过研磨、抛光的镜面,没有灰尘等杂质。材料的基本参数如表 1 所示。

表 1 实验材料的基本参数

Table 1 Basic parameters of experimental materials

Material	Roughness /nm	Surface reflectance	Density /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Melting point /K
304 stainless steel	2.6	0.7	7800	1723

2.2 实验设备

实验设备如图 1 所示,激光器输出的激光首先经过扩束准直器,然后通过振镜实现在加工平面的光束的偏转,最终通过 F-theta 透镜会聚到焦平面上。本实验采用的 MOPA 光纤激光器,其脉宽在 4~250 ns 范围可调节,最大输出功率为 20 W,重复频率在 1 Hz~1 MHz 范围可调节;F-theta 透镜的焦距为 210 mm,可扫描的工作区域为 160 mm×160 mm,激光在焦平面处光斑的直径为 50 μm 。

使用杭州彩谱 CS-820N 型号分光测色仪对激光

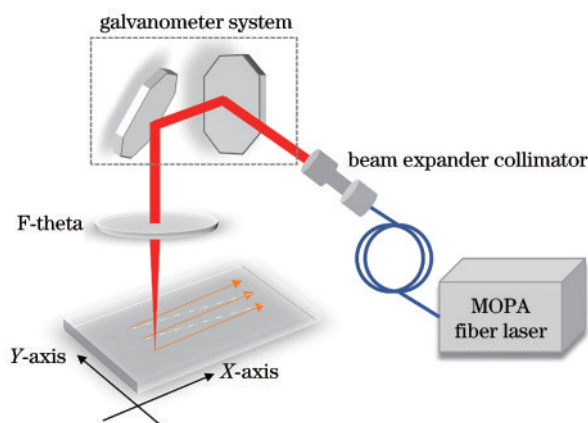


图 1 激光着色设备

Fig. 1 Laser coloring equipment

制造的表面金属氧化物进行表征,分析其颜色和反射光谱。该设备内置有 D65 标准光源,波长的测量范围为 360~780 nm,选用 CIE LAB 颜色空间来对颜色进行评估。在 CIE LAB 颜色空间中,两种被测颜色的差异可以用 CIE 色差公式表示为

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}, \quad (1)$$

式中: ΔE_{ab}^* 是颜色空间中两点之间的欧氏几何距离; ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 分别代表标准数据和样本数据在 L^* 、 a^* 、 b^* 上的差异。人眼所能分辨的颜色极限为 $\Delta E_{ab}^* = 1$,一般认为 $\Delta E_{ab}^* \leq 7$ 是人眼所能接受的范围,以此作为判断样品之间颜色是否相近的标准。

3 分析与讨论

3.1 激光作用过程分析

激光诱导不锈钢表面着色主要是因为激光的辐射下,辐照区域温度不断升高,金属与空气中的氧气发生氧化反应生成氧化物,并逐渐形成一定厚度的氧化膜,最终由氧化膜的固有颜色及其产生的干涉效应共同作用产生了表面的颜色。激光扫描工作平面的过程如图 2 所示。

由图 2 可知,整个的加工过程可以分解为单脉冲作用和脉冲之间的相互作用两个过程。首先考虑单脉冲作用,其主要由单脉冲能量 E 来决定,表达式为

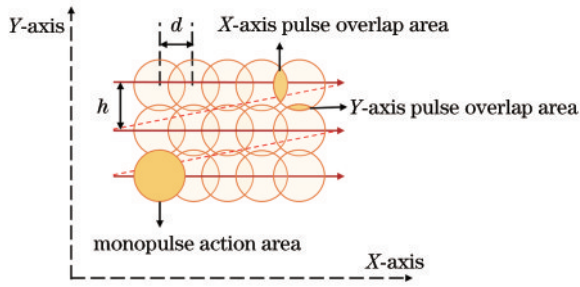


图 2 激光扫描路径

Fig. 2 Laser scanning path

$$E = \frac{P}{f}, \quad (2)$$

式中: E 的单位为 J; P 表示激光功率, 单位为 W; f 表示重复频率, 单位为 kHz。对于脉冲之间的相互作用需要分别考虑 X 方向的脉冲重叠区域和 Y 方向的脉冲重叠区域。在这里 X 方向的脉冲重叠程度选用 X 方向相邻光斑中心的距离 d 来评估, 公式为

$$d = \frac{v}{f}, \quad (3)$$

式中: d 的单位为 mm; v 表示振镜的扫描速度, 单位为 mm/s。在此实验研究中, 对问题进行适当简化, 保持评估 Y 方向的脉冲重叠区域的 h 为定值 $12.7 \mu\text{m}$, 激光的脉冲宽度固定为 4 ns, 且 F-theta 透镜到工作平面的距离也保持不变。假如两组激光参数在激光作用过程中 E 和 d 都相等, 即满足下式:

$$\frac{P_1}{f_1} = \frac{P_2}{f_2}, \quad \frac{v_1}{f_1} = \frac{v_2}{f_2}, \quad (4)$$

那么这两组激光参数在不锈钢表面应该有着相同的激光作用过程, 它们对应的氧化膜厚度和呈现出的颜色也应该是一样的。因此在这里提出激光作用比例系数 L_{apc} , 它对应于激光功率、振镜扫描速度和重复频率的比值:

$$L_{\text{apc}} = (P: v: f). \quad (5)$$

根据上述分析, 理论上不同的激光参数组合在不锈钢表面产生同种颜色是由于他们都有着一致的激光作用过程, 即其各组激光参数对应的 L_{apc} 都相同。

3.2 氧化膜的光学性质

为了验证之前的分析, 首先分别取激光重复频率为 200、300、400 kHz, 利用矩阵测试法独立选取不同的功率和扫描速度进行着色实验研究。图 3 显示了在不同重复频率下功率和扫描速度对产生颜色的影响, 沿 X、Y 轴方向扫描速度、功率分别逐渐增大。结果表明, 对于固定重复频率、激光功率的情况下, 扫描速度较小的时候, 表面产生的颜色主要为蓝色和紫色, 随着扫描速度的增大, 颜色逐渐往粉红色和黄色进行过渡; 相比之下, 虽然功率由大到小对应的颜色变化和扫描速度由小到大的变化规律相同, 但是颜色对功率的敏感性较小。另外还发现, 虽然图 3 中 3 块样板的激光重复频率、激光功率、扫描速度各不相同, 但是可以观察到大量重复出现的颜色, 呈现出的变化规律也非常相似, 这和之前的分析是相当吻合的。

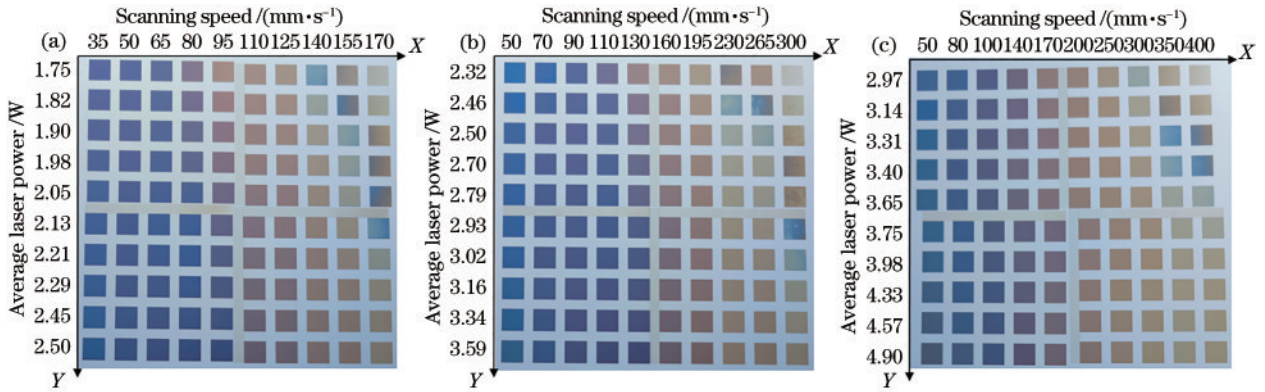


图 3 不同重复频率下的色块样板图。(a) 200 kHz 样板; (b) 300 kHz 样板; (c) 400 kHz 样板

Fig. 3 Color block sample chart with different repetition frequencies. (a) 200 kHz sample; (b) 300 kHz sample; (c) 400 kHz sample

选取激光比例系数相同的粉红 A 组和紫色 B 组样品进行研究, 但考虑到激光功率无法精确调控获取按比例的输出, 为了使各组激光参数的 L_{apc} 尽可能相近, 本文对部分激光参数进行了适当调节, 尽管存在细微的偏差, 但仍可以充分体现其规律。A 组和 B 组各制备 3 个样品, 使用 MOPA 光纤激光器照射在 304 不锈钢表面上, 诱导导出区域大小为 $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 的表面氧化层, 然后通过分光测色仪测量样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值。激光参数和分光测色仪的结果如表 2 所示, 表中 200 kHz

样品的分光测色仪测得的结果作为标准数据, 其他重复频率下的数据作为样本数据, 通过 ΔE_{ab}^* 来评估不同激光参数之间产生颜色的相似性。

从表中数据可以看出, 无论是 A 组还是 B 组, 虽然激光参数之间各不相同, 但其在 CIE LAB 颜色空间中的差异 ΔE_{ab}^* 却非常小, 最小值为 0.56 小于人眼所能分辨的极限 $\Delta E_{ab}^* = 1$, 最大值为 2.62 也远远满足人眼所能接受的范围 $\Delta E_{ab}^* \leq 7$ 。随着重复频率的增大, ΔE_{ab}^* 有逐渐增大的趋势, 其原因主要为重复频率相差越大,

表 2 样品参数及色彩
Table 2 Sample parameters and colors

Sample No.	Pulse repetition frequency /kHz	Average laser power /W	Scanning speed / (mm·s ⁻¹)	CIE coordinates			ΔE_{ab}^*	L_{apc}
				L^*	a^*	b^*		
A1	200	1.75	90	52.50	9.39	4.59	—	(200:1.75:90.0)
A2	300	2.46	140	52.36	9.85	4.30	0.56	(200:1.64:93.3)
A3	400	3.40	170	53.94	9.05	6.45	2.38	(200:1.75:85.0)
B1	200	1.82	75	46.05	5.00	-9.24	—	(200:1.82:75.0)
B2	300	2.50	115	45.46	6.02	-10.02	1.41	(200:1.67:77.0)
B3	400	3.75	127	47.14	4.65	-6.88	2.62	(200:1.87:63.5)

相邻脉冲的时间间隔相差越大,使样品之间激光加工时的冷却过程存在一定的差异,但最终的色彩参数仍符合预期的规律。

根据图 4 样品的反射光谱图可知,未被处理过的样品反射率最高,在受到激光辐射后表面的反射率开

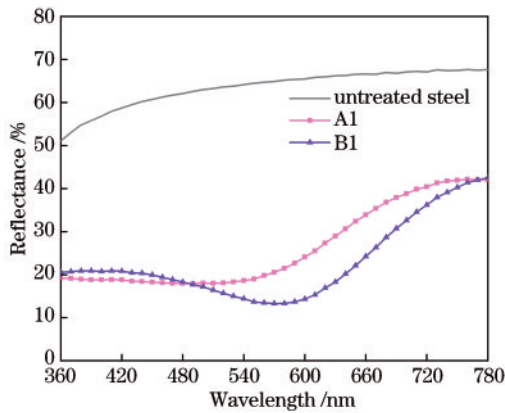


图 4 反射光谱图

Fig. 4 Reflectance spectrogram

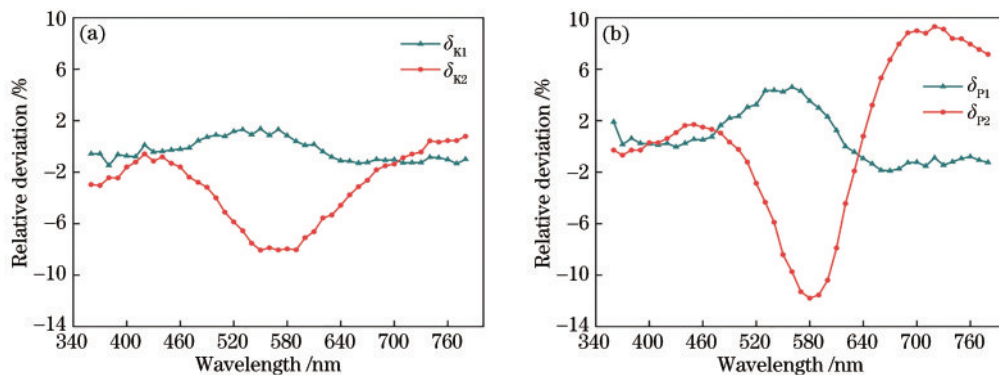


图 5 反射光谱相对偏差图。(a)样品 A2、A3 与样品 A1 之间的相对偏差;(b)样品 B2、B3 与样品 B1 之间的相对偏差

Fig. 5 Relative deviation diagram of reflection spectrum. (a) Relative deviation between samples A2, A3 and sample A1; (b) relative deviation between samples B2, B3 and B1

3.3 氧化膜厚度及其表面形貌

已知氧化膜厚度不同会对表面产生的颜色有影响,为了进一步验证前面的分析结果,使用扫描电子显微镜对 A、B 两组样品的端面进行扫描以获得各样品生成的氧化膜厚度,使用原子力显微镜对样品的表面

始下降,两个样品反射率都出现了明显的起伏,且反射率的“波谷”出现在不同的波段。同时不同颜色的样品在不同波段的表面反射率存在显著性差异,由此造成了视觉上色彩的差别。

图 5 表示对于一组内同种颜色的样品,它们之间表面反射率的相对偏差,相对偏差 δ 由下式表示:

$$\delta = \frac{S_{STD} - S_{SAD}}{S_{STD}} \times 100\%, \quad (6)$$

式中: S_{STD} 为标准数据; S_{SAD} 为样本数据。 δ_{k1} 、 δ_{k2} 分别为样品 A1 与 A2、A3 之间的相对偏差, δ_{p1} 、 δ_{p2} 分别为样品 B1 与 B2、B3 之间的相对偏差。在可见光波段 δ_{k1} 始终小于 $\pm 2\%$, δ_{p1} 大部分小于 $\pm 3\%$,相比之下 δ_{k2} 与 δ_{p2} 在 500~600 nm 波段数值较大,表明高重复频率下虽保持同一激光比例系数,但形成的氧化物和薄膜的干涉效应的差异导致在该波段有更高的反射率。整体而言,重复频率的增大会引起相对偏差的增大,但在可见光的大部分波段其相对偏差依旧小于 $\pm 10\%$,同时粉红色相比紫色具有更小的相对偏差。

粗糙度进行测量。根据表 3 中数据可以得出,对于任意一组样品,300 kHz 样品与 200 kHz 样品的氧化膜厚度更接近,随着重复频率的增大,相对偏差逐渐变大;总体来看,它们之间的氧化膜厚度都是极为相近的,相对偏差不超过 4%,且 B 组粉红色样品相比 A 组紫色

表 3 样品的氧化膜厚度及表面粗糙度

Table 3 Oxide film thickness and surface roughness of samples

Sample No.	Thickness /nm	Roughness /nm
A1	233	119
A2	235	120
A3	241	130
B1	297	154
B2	299	145
B3	303	153

样品更加稳定。

表 3 中的粗糙度数据还表明组内样品之间具有相似的粗糙度,并且 A 组样品相比 B 组样品的表面更加光滑。同时根据图 6 扫描电子显微镜对两组样品表面形貌的测量结果可知,A 组样品相比 B 组样品有更少的裂纹数目。即使是同种颜色,不同重复频率样品的裂纹的数目和宽度仍有不同,低重复频率样品裂纹的数目较多,裂纹宽度较小;高重复频率样品裂纹的数目较少,裂纹的宽度相对较大,这和 Lu 等^[17]的实验结果是一致的。由于表面形貌之间存在细微的差别,可根据加工质量的需求对激光参数进行选择。

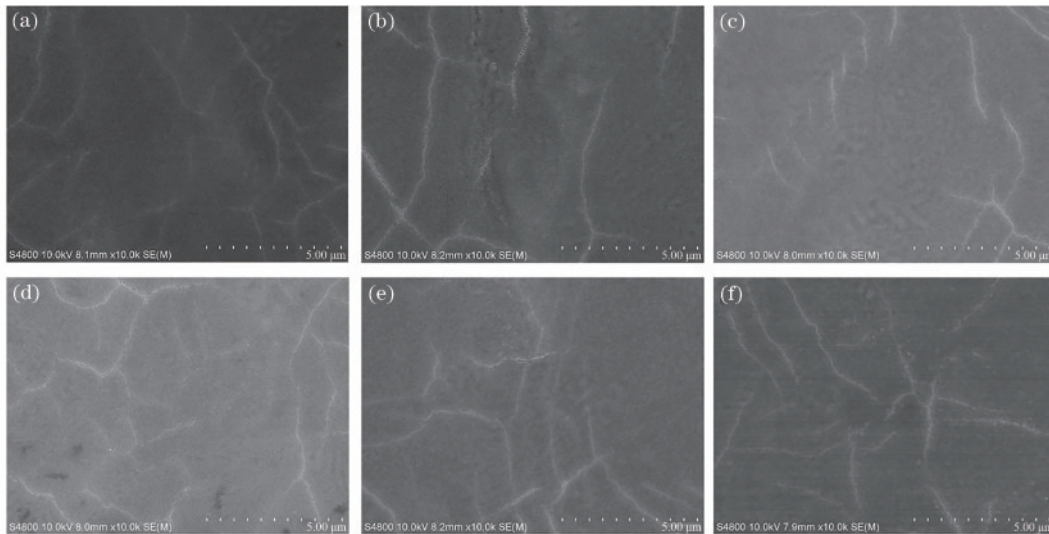


图 6 表面形貌图。(a) 200 kHz 样品 A1;(b) 300 kHz 样品 A2;(c) 400 kHz 样品 A3;(d) 200 kHz 样品 B1;(e) 300 kHz 样品 B2;(f) 400 kHz 样品 B3

Fig. 6 Surface morphology diagrams. (a) 200 kHz sample A1; (b) 300 kHz sample A2; (c) 400 kHz sample A3; (d) 200 kHz sample B1; (e) 300 kHz sample B2; (f) 400 kHz sample B3

3.4 激光彩色打标图案

金属表面的彩色标记有广泛的实际应用范围,图 7 展示了 4 个利用不同的激光参数逐层在不锈钢表面进行着色形成的彩色图案。不同于彩色打印机,激光彩色打标图案需要首先根据图片的特性选择出颜色种类和与之相匹配的激光参数,然后利用不同的参数

逐层在不锈钢表面进行着色,从而得到最终的彩色图案。图中共有黄色、蓝色、粉色、黄色、黑色和紫色等多种颜色,每种颜色都有多个激光参数与之对应,通过前面的分析对激光参数进行合理的选取,可以在保证加工质量的前提下尽可能地提高加工速度。



图 7 彩色打标图案示例

Fig. 7 Example of color marking pattern

4 结 论

通过将激光扫描材料表面的过程分为单脉冲作用和多脉冲相互作用两个阶段,提出不同激光参数之间

的激光作用比例系数 L_{apc} 相同即可产生同种颜色。由此选取 A、B 两组 L_{apc} 相同的激光参数进行实验,利用分光测色仪对样品的表面光谱和 CIE LAB 颜色空间下的色彩数据进行测量。结果表明,A、B 两组内样品

之间色彩差异 ΔE_{ab}^* 最小值为 0.56, 小于人眼所能分辨的极限, ΔE_{ab}^* 最大值为 2.62, 也符合人眼所能接受的范围。随着重复频率的增大, 它们之间的偏差有逐渐增大的趋势。另外扫描电子显微镜对氧化膜厚度和表面形貌的测量结果表明, 组内样品的氧化膜厚度和表面形貌有极高的相似性, 但是加工质量存在细微的区别。综上, 本文对激光参数的选择提供了指导方向, 以满足激光彩色打标应用时不同加工质量和速度的需求。

参 考 文 献

- [1] 许文才. 金属印刷技术及印品质量分析[J]. 中国包装工业, 2003(1): 38-42.
Xu W C. Analysis of metal printing technology and printing quality[J]. China Packaging Industry, 2003(1): 38-42.
- [2] 张长松, 武卫明, 阎冬, 等. 不锈钢电化学着色的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(4): 18-24.
Zhang C S, Wu W M, Yan D, et al. Research progress on electrochemical coloring of stainless steel[J]. Plating & Finishing, 2018, 40(4): 18-24.
- [3] 高锋瑞, 李天伦, 孙悦, 等. 空间激光通信最新进展与发展趋势[J]. 中国光学, 2018, 11(6): 901-913.
Gao D R, Li T L, Sun Y, et al. Latest developments and trends of space laser communication[J]. Chinese Optics, 2018, 11(6): 901-913.
- [4] 邵长香, 赵扬, 陈南, 等. 激光微纳制造在传感领域中的应用[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202014.
Shao C X, Zhao Y, Chen N, et al. Application of laser micro-nano-fabrication in sensing field[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202014.
- [5] 阿占文, 吴影, 肖宇, 等. 超快激光微孔加工工艺研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(8): 0802013.
A Z W, Wu Y, Xiao Y, et al. Research progresses of process technology in ultrafast laser micro-hole drilling [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(8): 0802013.
- [6] 魏超, 马玉平, 韩源, 等. 飞秒激光加工超硬材料的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(19): 190003.
Wei C, Ma Y P, Han Y, et al. Femtosecond laser processing of ultrahard materials[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(19): 190003.
- [7] 徐国权, 张一帆, 万建伟, 等. 高分辨率三维成像激光雷达的应用[J]. 光学学报, 2021, 41(16): 1628002.
Xu G Q, Zhang Y F, Wan J W, et al. Application of high-resolution three-dimensional imaging lidar[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(16): 1628002.
- [8] Zheng H Y, Lim G C, Wang X C, et al. Process study for laser-induced surface coloration[J]. Journal of Laser Applications, 2002, 14(4): 215-220.
- [9] Li Z L, Zheng H Y, Teh K M, et al. Analysis of oxide formation induced by UV laser coloration of stainless steel [J]. Applied Surface Science, 2009, 256(5): 1582-1588.
- [10] Lehmuskero A, Kontturi V, Hiltunen J, et al. Modeling of laser-colored stainless steel surfaces by color pixels[J]. Applied Physics B, 2010, 98(2): 497-500.
- [11] Adams D P, Hodges V C, Hirschfeld D A, et al. Nanosecond pulsed laser irradiation of stainless steel 304L: oxide growth and effects on underlying metal[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 222: 1-8.
- [12] 吴勇华, 杨保平, 康献民. 超快激光工艺参数对不锈钢表面着色的影响[J]. 中国激光, 2017, 44(3): 0302005.
Wu Y H, Yang B P, Kang X M. Effects of processing parameters of ultra-fast laser on surface coloring of stainless steel[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(3): 0302005.
- [13] Ma X L, Nie X H, Zhao J N, et al. Coloring stability analysis of nanosecond pulsed laser induced surface coloring on stainless steel[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 123: 105936.
- [14] 吴章平, 徐良文, 姚路, 等. 基于纳秒激光诱导不锈钢表面着色的技术研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(19): 191401.
Wu Z P, Xu L W, Yao L, et al. Nanosecond laser directly-induced stainless steel surface coloring[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(19): 191401.
- [15] Naderi Bakhtiyari A, Wang Z W, Zheng H Y. Feasibility of artificial neural network on modeling laser-induced colors on stainless steel[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 65: 471-477.
- [16] Veiko V P, Andreeva Y, van Cuong L, et al. Laser paintbrush as a tool for modern art[J]. Optica, 2021, 8(5): 577-585.
- [17] Lu Y, Shi X Y, Huang Z J, et al. Nanosecond laser coloration on stainless steel surface[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 7092.