

文章编号: 0258-7025(2009)12-3133-05

# Ti-6Al-4V 合金表面微纳米结构的超快激光制备及其反射光谱响应

黄永光 刘世炳

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

**摘要** 利用单束飞秒激光直接烧蚀技术在钛合金 Ti-6Al-4V 表面上大面积制备一致的微纳米结构, 实现了金属表面光学性质的极大改变。在不同加工参数下获得了 3 类不同的特征表面结构, 如亚微米波纹结构、波纹覆盖的微凸起结构以及多孔结构, 并且这 3 类表面结构特征分别对应着不同的视觉效果, 使得钛合金表面分别展现出“彩色”、“蓝色”和“黑色”。初步探讨了不同表面结构特征的形成原因, 以及该结构在改变金属表面光学性质中的作用。

**关键词** 激光技术; 激光材料加工; Ti-6Al-4V 合金; 微结构制备; 飞秒激光

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093612.3133

## Preparation and Reflection Spectra Response of Ti-6Al-4V Alloy Surface with Ultrafast Laser Micro-Nano-Structuring

Huang Yongguang Liu Shibing

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract** Large area uniform micro-nanostructures are fabricated by single-beam femtosecond laser ablating titanium alloy Ti-6Al-4V surface. These micro-nanostructuring metal surfaces show a great change of their optical properties. Three significantly different surface structures, such as sub-micron ripple structures, ripple-covered bulge structure and the micro-porous structure, are obtained by controlling the processing parameters. These three types of surface structure, which correspond to different visual effects, make the titanium alloy exhibit “rainbow-like color”, “blue” and “black”, respectively. The formation mechanisms of these surface structures, as well as the roles of these structures in changing metal-surface optical properties are also discussed.

**Key words** laser technique; laser material processing; Ti-6Al-4V alloy; microstructure fabrication; femtosecond laser

### 1 引 言

表面微纳米结构的大面积制备是当今表面工程领域的研究热点之一。由于微纳米尺度的特征结构有着丰富的界面效应、尺度效应, 使得特征微纳米结构的排列组合可能实现宏观物体表面特殊的光、声、热、电、磁、力和生物兼容性等性能或者功能的极大改变。基于近年来民用和军用制造技术中对特殊表面功能的强烈需求, 众多先进的加工制备技术进行了该领域的探索, 包括涂层法、表面生长法(如化学

气相沉积)、表面去除法(如刻蚀、喷丸、冲击)和能量束辐照法等<sup>[1,2]</sup>。新发展起来的超短脉冲辐照材料表面制备特征微纳米结构的方法是一项崭新试验性技术, 其迅速的发展已成为该领域一个极为引人注目的研究方向, 是极具潜力的纳米表面工程技术之一。利用单束飞秒激光辐照制备表面结构来改善材料表面的光学性质和光电性质, 是其中一个极其重要的研究方向, 代表性的工作如 E. Mazur 课题组持续十多年的“黑硅”研究<sup>[3,4]</sup>, 他们利用激光辐照

收稿日期: 2009-10-23; 收到修改稿日期: 2009-10-26

基金项目: 北京市教委科研基地—科技创新平台(1010005466903)资助课题。

作者简介: 黄永光(1981—), 男, 博士研究生, 主要从事飞秒激光加工方面的研究。E-mail: yghuang@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 刘世炳(1957—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事超快强光物理与飞秒微纳米技术等方面的研究。

E-mail: sbliu@bjut.edu.cn

硅材料,制备微纳米表面结构来加强硅材料在很宽波段上的光谱吸收(广谱吸收)并且极大提高了其光电转换效率,该技术有望在硅基太阳能电池、场发射器件中获得推广;黄敏等<sup>[5]</sup>在氧化锌、硒化锌等宽禁带材料及石墨表面实现了纳米光栅、纳米颗粒及纳米方块结构的大面积制备,极大改善了这些材料表面的光电特性,有望提高 LED 照明器件的发光效率和增加太阳能电池的吸收效率;A. Y. Vorobyev 等<sup>[6~8]</sup>在飞秒激光诱导金属表面微纳米结构及其光学性能的研究中开展了开拓性的工作,通过控制飞秒激光脉冲参数在多种材料上制备了“黑金”,实现了金表面对 800 nm 激光的完全吸收,实现了 300~2500 nm 波段上宽带的反射率低于 5%,而且该“黑金”技术可以极大提高钨灯丝金属发光效率,除了“黑金”之外,其在纯金属铝、铂、银等上实现了彩色金属,制备出了黄色的铝金属,彩色的铝、银等;杨阳等<sup>[9]</sup>在 NiTi 合金上制备不同的微纳米结构,实现了光谱从 200~25000 nm 的宽带吸收。本文利用单束飞秒激光直接诱导表面微纳米结构的方法,在钛合金 Ti-6Al-4V 表面上大面积制备不同特征微纳米结构,实现了钛合金表面光学响应的极大改变,获得了“黑色”、“蓝色”和“彩色”Ti 合金。利用扫描电镜(SEM)分析考察了辐照前后的表面结构特征,利用分光光度计研究了其反射光谱响应,分析了表面形貌结构对金属表面光学响应的作用。

## 2 实验装置与方法

实验设备如图 1 所示,包含飞秒激光器系统、外光路系统和样品平移台 3 部分。飞秒激光器( Legend Elite-USP-HE, Coherent Inc. )运行参数为:中心波长 800 nm,带宽 30 nm,脉宽 35 fs,重

复频率 1 kHz,单脉冲能量 3.5 mJ,水平偏振,光强近高斯分布;外光路系统包括反射镜片以及光路衰减控制 and 光路通断控制元件,通过机械快门来控制辐照脉冲数,通过衰减片, $\lambda/2$  波片和偏振片来调整激光能量,通过焦距为 400 mm 的透镜将激光聚焦到样品表面,利用光束质量分析仪测得焦斑位置光斑直径约为 70  $\mu\text{m}$ ;该样品垂直固定在三维平移台上,机械快门和平移台控制等均通过计算机控制;此外,辐照时利用侧向 CCD 观察激光辐照表面情况。实验样品使用 Ti-6Al-4V 钛合金(TC4),材料的组成如表 1 所示,辐照前样品表面经过机械抛光。通过控制激光通量  $F$ ,平移台扫描速度  $v$  和两条相邻的扫描线之间的间隔  $d$ ,获得面积为 18 mm  $\times$  18 mm 的不同的金属表面微纳结构。对于辐照改性前后的样品,通过带积分球的紫外分光光度计(UV-3101,PC)来测试金属表面的反射光谱响应(200~2000 nm),借助扫描电镜(JEOL-JSM-6500F)测试了表面形貌特征。

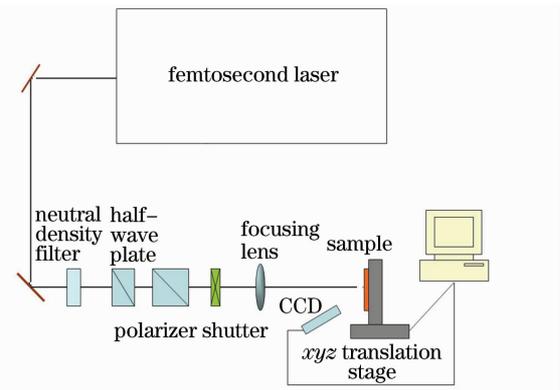


图 1 飞秒激光诱导金属表面改性实验示意图  
Fig. 1 Experimental setup for metal surface modification by femtosecond laser irradiating

表 1 Ti-6Al-4V 成分(质量分数,%)

Table 1 Composition of Ti-6Al-4V(mass fraction,%)

Al	V	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
5.5~6.8	3.5~4.5	0.3	0.02	0.1	0.004	0.005	0.15	Residual

## 3 结果与讨论

图 2 展示了不同实验参数下形成的颜色各异的钛合金表面。图 2(a)和图 2(b)展示的是同一块金属板上的两种不同颜色特征,在图 2(a)中左半边的是暗黄色的,而在图 2(b)中左半边产生了彩色效果,这种效果是由于在拍摄光学照片时选择了不同的拍摄角,将这种沿着观测角度不同出现不同的颜色效果的金属称为“彩色”金属,其实验参数为

$F=0.5 \text{ J/cm}^2$ ,  $v=1 \text{ mm/s}$ ,  $d=0.07 \mu\text{m}$ ;而在图 2(a)与图 2(b)的右半边,观察到的金属表面颜色没有实质性的变化,都是蓝色的,称为“蓝色”金属,其实验参数为  $F=7.2 \text{ J/cm}^2$ ,  $v=2 \text{ mm/s}$ ,  $d=0.07 \mu\text{m}$ ;与前面的“彩色”和“蓝色”效果形成鲜明对比,图 2(c)展示了黑色的钛合金表面,本文称为“黑色”金属,其实验参数为  $F=13.5 \text{ J/cm}^2$ ,  $v=0.8 \text{ mm/s}$ ,  $d=0.06 \mu\text{m}$ ;图 2(d)展示了暗灰色

的金属效果,其实验参数为  $F = 0.5 \text{ J/cm}^2$ ,  $v = 1 \text{ mm/s}$ ,  $d = 0.08 \text{ }\mu\text{m}$ 。下面仅就“彩色”“蓝色”、

“黑色”金属表面特征进行讨论。

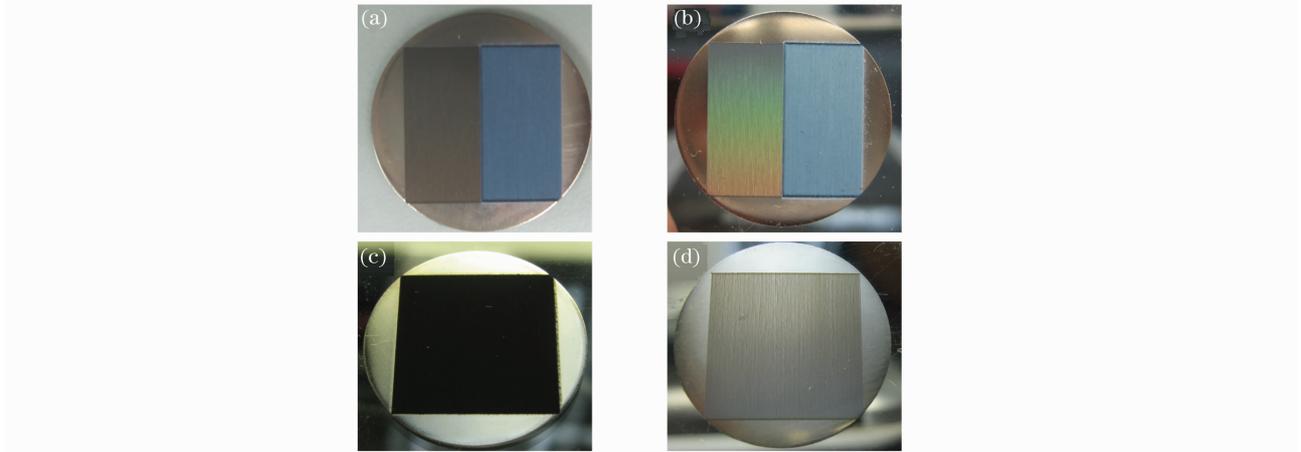


图 2 飞秒激光处理钛合金 Ti-6Al-4V 表面获得不同颜色效果的光学照片。(a)暗黄色和蓝色金属表面;(b)彩色和蓝色金属表面;(c)黑色金属表面;(d)灰色金属表面。图中圆片直径为 25.4 mm

Fig. 2 Photographs of different colors on the Ti-6Al-4V alloy surface which produced by femtosecond laser pulses ablating. (a) Dark yellow and blue on the Ti-6Al-4V surface; (b) various colors and blue on the Ti-6Al-4V surface; (c) black Ti-6Al-4V; (d) gray Ti-6Al-4V. Diameter of the circular sheet is 25.4 mm

图 3 是不同颜色的金属表面对  $200 \sim 2000 \text{ nm}$  光波段的反射谱图。从图中可以看到除了蓝色金属以外,“彩色”“黑色”和未经过激光处理的金属表面的光波反射率都随着波长的减小而减小。但是,“彩色”金属的反射率在  $800 \text{ nm}$  附近有一个突然的升高,在升高的基础上随着波长减小而继续减小。蓝色金属在  $400 \sim 600 \text{ nm}$  之间体现了较高的反射率。而最具显著特征的是“黑色”钛合金表面的反射率在整个测量的波段范围内几乎接近 0。

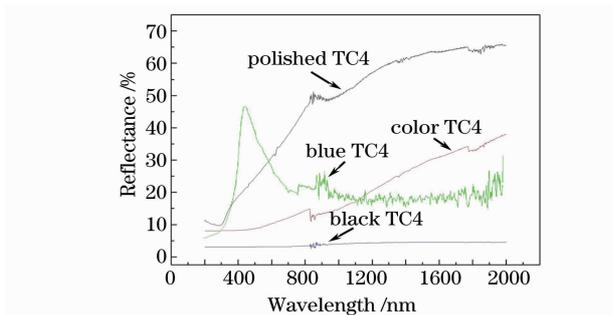


图 3 抛光、彩色、蓝色、黑色钛合金 Ti-6Al-4V 表面的反射光谱图

Fig. 3 Wavelength dependent reflectance of polished, color, blue, and black titanium alloy Ti-6Al-4V

为了解释这种现象的出现原因,考察了这些表面的形貌结构特征。图 4 是“彩色”金属表面的显微形貌图,从中可以看到周期性的波纹结构形成于钛合金表面,这种波纹周期结构的周期约为  $470 \text{ nm}$ ,这个值比激光波长  $800 \text{ nm}$  小很多。单束激光辐照下形

成波纹类的周期性结构是一种激光诱导表面周期性结构现象,通常在正入射情况下获得空间周期与激光波长非常相近的波纹结构,这种现象最早在半导体材料中被发现,至今已有数十年的研究历史,代表性的解释如表面散射波、辐射残余、受激伍德相似性等观点<sup>[10~13]</sup>,但是由于激光、材料与波纹形成过程的多样性,至今尚有一些问题未澄清。而飞秒激光的出现,在诱导结构的周期和形貌特征上出现了新的现象,亚微米甚至纳米量级周期性结构的出现,引起了人们极大的兴趣,因此,近年来关于飞秒激光诱导金属、半导体、绝缘体材料表面周期性结构的形成机制与应用研究都备受关注<sup>[14,15]</sup>。对于金属材料,形成结构的周期性根源于表面等离子体波(表面电磁波)与入射光波干涉形成的周期性光强的调制,而后续的过程则可能出现周期性烧蚀、熔化及固化过程,当多脉冲实现干涉加强与正反馈时,这些过程将最终形成表面波纹结构。对于线偏振光入射下形成的波纹结构周期表示为  $d = \lambda / (\eta \pm \sin \theta)$ ,并且光栅方向  $\mathbf{g} \parallel \mathbf{E}$ 。其中  $\lambda$  是入射激光的波长,  $\eta = k_s / k = \text{Re}[(\epsilon / \epsilon + 1)]^{1/2}$ ,  $k_s$  是表面等离子体波的波矢,而  $k$  是入射激光的波矢,  $\epsilon$  是金属的介电系数,  $\theta$  为入射角,  $\mathbf{g}$  是光栅矢量,而  $\mathbf{E}$  是激光电场矢量。正是这种结构的出现,能够选择性地激发表面等离子体波,实现光波的参量过程,从而在不同角度上出现了不同的光衍射,与光栅、光盘的衍射效果一样,使得从不同角度看到了不同的颜色效果。因此,这种彩色效果实质是光栅效应的体现。

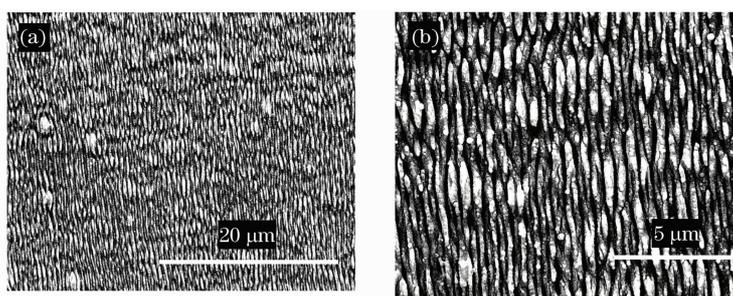


图 4 彩色 Ti-6Al-4V 合金表面微结构电镜图

Fig. 4 SEM images showing surface structure features of the color Ti-6Al-4V

对于“蓝色”金属现象,细致考察其形成原因,发现这种颜色不是由表面结构引起的,而是来源于飞秒烧蚀残留于表面上的微纳米颗粒。这种颗粒在没有被清洗的时候,可以很好地粘附在表面层。而当利用超声清洗机清洗材料时,这种蓝颜色会慢慢变浅直至

消失,最终表面变成深黄色,而此时清洗用的乙醇却变成了蓝色。考察发现清洗过后的表面也呈现出了特征的结构,如图 5 所示。双重结构出现在表面上,在微米的小凸起和块状结构上面还覆盖着亚微米波纹结构。

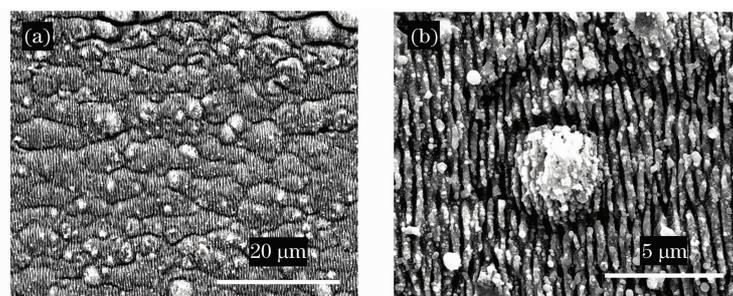


图 5 蓝色 Ti-6Al-4V 合金表面微结构电镜图

Fig. 5 SEM images showing surface structure features of the blue Ti-6Al-4V

图 6 展示了黑色金属的表面形貌。从中可以看到数十微米量级和一微米左右的两种孔洞结构,并且从电镜中直接可以看到在大孔孔壁上面存在着更加复杂的波纹和小凸起结构。这种孔洞存在着“黑洞”效应,使得入射的激光被强烈捕获,并且在孔壁内部多次反射、散射,将光能转化为热能<sup>[9]</sup>。同时粗糙表

面凸起和孔壁内部结构能够激发局域等离子体激元效应,这种无辐射过程也能增加对入射光的吸收<sup>[16]</sup>。正是在这两种效应的作用下,出现了接近为 0 的光学反射率。对于飞秒激光诱导规则孔洞的形成机制还不是很清楚,有待进一步探讨。

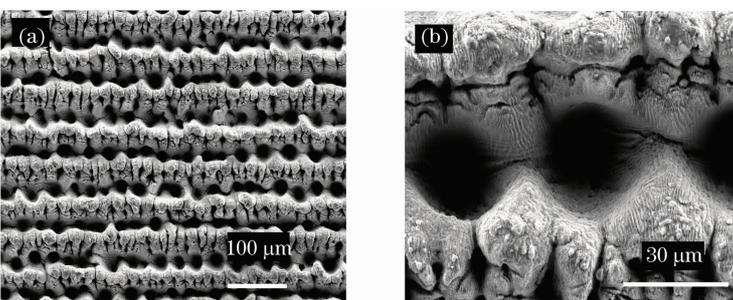


图 6 黑色 Ti-6Al-4V 合金表面微结构电镜图

Fig. 6 SEM images showing surface structure features of the black Ti-6Al-4V

## 4 结 论

利用单束飞秒激光直接烧蚀大面积制备材料表面微纳米结构的方法,获得了表面分别为彩色、蓝色

和黑色的钛合金。实验结果表明,只通过控制加工参数(激光功率、扫描速度与扫描间隔)就可以大面积制备多种形状和大小表面结构,如多孔结构、波纹结

构、凸起结构等。并且这些结构的出现极大地改变了金属表面从红外波段到紫外波段的反射光谱特征。通过电镜观察,从表面结构角度区分了这 3 类颜色差异的根源,波纹结构的衍射效应展现出了多彩色效果,多孔结构的孔洞对光线的“捕获”效应造成了黑色表面效果,使得其表面反射率接近为 0。此外,发现了“蓝色”钛合金的蓝色实质是一种涂层色,其具体的形成原因有待进一步确定。

**致谢** 感谢我校固体微结构与性能研究所吉元教授在扫描电镜测试方面提供的帮助;感谢激光工程研究院张国锐在反射光谱测量方面提供的帮助。

### 参 考 文 献

- Zhong Minlin, He Jinjiang, Liu Wenjin *et al.*. A15-Nb<sub>3</sub>Al/ B2 laminated-structure intermetallic composites produced by laser deposition[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(12): 1694~1699
- 钟敏霖,何金江,刘文今等. 激光沉积制备 A15-Nb<sub>3</sub>Al/B2 叠层金属间化合物复合材料[J]. *中国激光*, 2007, **34**(12): 1694~1699
- Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Research development of nanostructured coatings prepared by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1698~1709
- 王东生,田宗军,沈理达等. 激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展[J]. *中国激光*, 2008, **35**(11): 1698~1709
- James E. Carey, Catherine H. Crouch, Mengyan Shen *et al.*. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes[J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(14): 1773~1775
- Mengyan Shen, Catherine H. Crouch, James E. Carey *et al.*. Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5694~5696
- Min Huang, Fuli Zhao, Ya Cheng *et al.*. Large area uniform nanostructures fabricated by direct femtosecond laser ablation[J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(23): 19354~19365
- A. Y. Vorobyev, C. L. Guo. Colorizing metals with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(4): 041914
- A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo. Femtosecond laser blackening of platinum[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(5): 053516
- A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, C. L. Guo. Brighter light sources from black metal: significant increase in emission efficiency of incandescent light sources[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**(23): 085425
- Y. Yang, J. J. Yang, C. Y. Liang *et al.*. Ultra-broadband enhanced absorption of metal surfaces structured by femtosecond laser pulses[J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(15): 11259~11265
- F. Keilmann, Y. H. Bai. Periodic surface-structures frozen into CO<sub>2</sub> laser-melted quartz[J]. *Appl. Phys. A-Mater*, 1982, **29**(1): 9~18
- J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston *et al.*. Laser induced periodic surface-structure. 1. Theory [J]. *Phys. Rev. B*, 1983, **27**(2): 1141~1154
- Z. Guosheng, P. M. Fauchet, A. E. Siegman. Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination[J]. *Phys. Rev. B*, 1982, **26**(10): 5366~5381
- Yuan Yonghua, Liu Songhao, Sun Chengwei *et al.*. Study of the characteristics of the surface ripple on Si material irradiated by pulsed laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(2): 239~242
- 袁永华,刘颂豪,孙承伟等. 脉冲激光辐照硅材料引起表面波纹的特性研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(2): 239~242
- Li Punian, Li Zhihua, Fan Jingqin. Effects of incident angle on metal periodic structures induced by femtosecond laser pulses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 1902~1904
- 李普年,李智华,范敬钦. 入射角对飞秒激光诱导金属表面周期性结构的影响[J]. *光学学报*, 2009, **29**(7): 1902~1904
- Shao Yunliang, Zhou Ming, Zhang Wei *et al.*. Nanoscale period surface structure of graphite induced by femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(7): 41~44
- 邵云亮,周明,张伟等. 飞秒激光诱导石墨表面周期性纳米结构[J]. *激光与光电子学进展*, 2009, **46**(7): 41~44
- W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, **424**: 824~830