

飞秒激光诱导钛合金表面形貌变化的规律

周树清^{1,2} 马国佳² 王春华¹ 张伟²

¹合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009

²北京航空制造工程研究所高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024

摘要 研究了飞秒激光诱导的钛合金表面微纳结构随激光能量密度和脉冲个数的变化规律,并给出了微纳结构的扫描电子显微镜图。研究表明,钛合金表面微纳结构的演化主要经过 4 个阶段,依次为无激光诱导周期表面结构阶段、经典条纹结构阶段、经典与非经典条纹结构并存阶段和微驼峰结构阶段。进一步的研究表明,非经典条纹的周期随着激光能量密度或脉冲个数的增加而增加。

关键词 激光技术; 表面形貌; 飞秒激光; 钛合金; 条纹结构; 驼峰结构

中图分类号 V261.8 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201643.0902003

Rule of Morphology Variation of Ti Alloy Surface Induced by Femtosecond Lasers

Zhou Shuqing^{1,2} Ma Guojia² Wang Chunhua¹ Zhang Wei²

¹School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China

²Science and Technology on Power Beam Processes Laboratory, Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China

Abstract The variation rule of micro-nano structures on titanium alloy surface induced by femtosecond lasers as a function of the laser energy density and pulse number is investigated, and the scanning electron microscope images of these micro-nano structures are shown. The research results indicate that the evolution of micro-nano structure on the titanium alloy surface mainly includes four phases, in the order of no-laser-induced periodic surface structure phase, classical ripple structure phase, classical and non-classical ripple structure coexisting phase, and micro-hump structure phase. Further research indicates that non-classical ripple cycle increases with the increase of laser energy density or pulse number.

Key words laser technique; surface morphology; femtosecond laser; titanium alloy; ripple structure; hump structure

OCIS codes 140.3390; 310.6628; 160.6990; 220.4241

1 引言

钛合金 Ti6Al4V(6%、14%分别指对应组分所占的质量分数,以下同)具有强度高、塑性好、韧性优良等特性,广泛应用于航空、船舶、医疗等领域,其使用量占钛合金总使用量的 75%~85%^[1-2]。近年来,Ti6Al4V 应用领域相关技术的飞速发展,对钛合金的疏水防冰性能、耐磨性及生物相容性等提出了更高的要求。然而,钛合金较差的亲水性、耐磨性及高温抗氧化性等缺陷制约了其在相关领域的应用。自然界中的生物表面微纳结构使一些生物表皮具有减阻、疏水和耐磨等特性^[3-4],因此,研究钛合金的表面微纳结构仿生制造技术,可进一步扩大钛合金的应用领域。

采用飞秒激光辐照材料表面来制备微纳米结构的方法是一种崭新技术^[5],飞秒激光的加工特征吸引了越来越多研究者的关注。飞秒激光具有脉冲宽度窄、峰值功率高的特征^[6],在微纳加工中可以实现超高分辨

收稿日期: 2016-02-03; **收到修改稿日期:** 2016-04-15

作者简介: 周树清(1990—),男,硕士研究生,主要从事飞秒激光加工方面的研究。E-mail: zsq_124@163.com

导师简介: 王春华(1978—),男,副教授,硕士生导师,主要从事等离子体物理理论和数值模拟方面的研究。

E-mail: 9265092@qq.com

率以及超高精度^[7-8]。近年来,在包括镍基合金、单晶 Si 和钛合金等多种固体材料表面发现了飞秒激光诱导表面微纳结构的现象^[9-11]。这些材料经激光辐照后均能形成一种经典条纹结构,条纹结构的方向与入射激光电场方向垂直,周期与入射激光波长相近。随着激光参数的变化,部分材料上还产生了另一种条纹结构,方向与入射激光电场方向平行,周期远大于入射激光波长,这种条纹结构称为非经典条纹结构^[12]。

飞秒激光诱导钛合金表面微纳结构的研究鲜有报道,而钛合金表面微纳结构与其表面疏水防冰性能、耐磨性及生物相容性密切相关^[13-14],因此,需要深入系统地研究飞秒激光诱导钛合金表面微纳结构的特征和演变规律,为实现钛合金表面功能化提供有效的技术手段。

本文利用飞秒激光辐照钛合金表面,诱导产生微纳结构,包括条纹结构和驼峰结构。开展了不同能量密度以及不同脉冲个数下的 40 组实验,系统研究了表面微纳结构随能量密度和脉冲个数变化的演变规律及非经典条纹尺寸的变化规律,并对各个阶段的微纳结构形成过程和机制进行了探讨。

2 实 验

实验材料为 Ti6Al4V($\alpha+\beta$)型双相钛合金,试样尺寸为 18 mm×21 mm×3 mm。加工前,用不同型号的砂纸对试样进行研磨抛光。加工后,样品放入无水乙醇中超声清洗 10 min,再用吹风机将其快速吹干。

飞秒激光诱导钛合金表面形貌的实验装置如图 1 所示,主要包括飞秒激光器、外光路控制和移动平台三部分。利用飞秒激光放大器输出单束激光,通过光学元器件控制光束的传输路径,利用聚焦透镜将激光直接聚焦在样品表面。整个实验均在空气环境下进行,激光采用线偏振模式垂直作用于钛合金表面。飞秒激光参数见表 1。

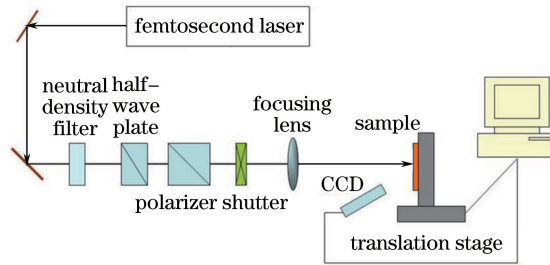


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

表 1 飞秒激光参数

Table 1 Femtosecond laser parameters

Element	Wavelength /nm	Frequency /kHz	Focal length /mm	Pulse width /fs
Content	780	1	50	240

利用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250 FEG, 美国 FEI 公司, 捷克)对激光诱导的样品表面进行显微形貌分析,利用 Photoshop 软件对 SEM 图像中微纳结构的尺寸进行分析统计,利用 Origin 9.0 对实验数据进行处理。

3 实验结果

3.1 不同飞秒激光能量密度下钛合金样品的表面形貌

脉冲个数 N 恒定为 256,钛合金样品经不同能量密度的飞秒激光辐照后的表面典型形貌图如图 2 所示,其中 E 为入射激光电场方向。当飞秒激光能量密度 ϕ 为 0.18 J/cm^2 时,表面产生了条纹结构,如图 2(a)所示。由图 2(a)可知,条纹方向与飞秒激光电场方向垂直,为经典条纹结构。当能量密度增大到 0.37 J/cm^2 时,在经典条纹基础上产生了较为模糊的条纹,其方向与经典条纹垂直,如图 2(b)所示。当能量密度增大到 0.74 J/cm^2 时,条纹的周期明显大于经典条纹,为非经典条纹,如图 2(c)所示。此时非经典条纹渐渐变得不连续,其表面有明显间隙的微驼峰产生。当能量密度达到 1.48 J/cm^2 时,非经典条纹紊乱,钛合金表面只留下微驼峰,其尺寸和间隙都较之前有所增大,如图 2(d)所示。需要指出的是,非经典条纹结构脊

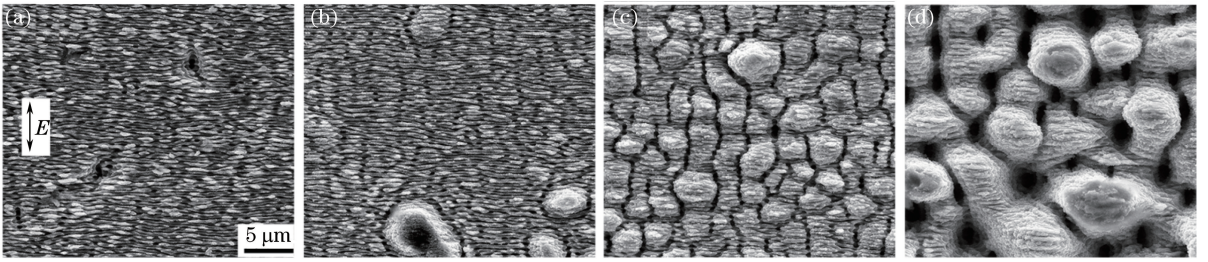


图 2 不同激光能量密度下钛合金表面微结构的 SEM 图($N=256$)。

(a) $\phi=0.18 \text{ J/cm}^2$; (b) $\phi=0.37 \text{ J/cm}^2$; (c) $\phi=0.74 \text{ J/cm}^2$; (d) $\phi=1.48 \text{ J/cm}^2$

Fig. 2 SEM images of micro-structures on Ti alloy surface at different laser energy densities ($N=256$).

(a) $\phi=0.18 \text{ J/cm}^2$; (b) $\phi=0.37 \text{ J/cm}^2$; (c) $\phi=0.74 \text{ J/cm}^2$; (d) $\phi=1.48 \text{ J/cm}^2$

背(波峰)和驼峰上始终有经典条纹的存在。

3.2 不同飞秒激光能量密度下的微结构尺寸变化

对不同飞秒激光能量密度下的微结构尺寸变化进行了研究。非经典条纹间距随能量密度的变化曲线如图 3 所示。从图中可以发现,非经典条纹间距随能量密度的增加而增加。在脉冲个数恒定为 1024 的条件下,当脉冲能量密度为 0.18 J/cm^2 时,条纹间距为 $2.67 \mu\text{m}$;当能量密度为 0.37 J/cm^2 时,条纹间距为 $3.5 \mu\text{m}$;当能量密度为 0.74 J/cm^2 时,条纹间距增大至 $4.1 \mu\text{m}$;当能量密度为 1.48 J/cm^2 时,条纹间距为 $6.4 \mu\text{m}$ 。

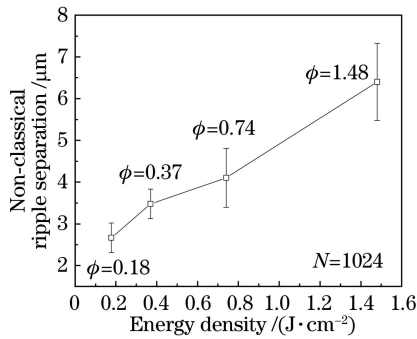


图 3 非经典条纹间距随激光能量密度的变化关系

Fig. 3 Variation of non-classical ripple separation with laser energy density

3.3 不同飞秒激光脉冲个数下的钛合金样品表面形貌

当飞秒激光能量密度为 0.74 J/cm^2 时,不同脉冲个数下的钛合金的表面形貌如图 4 所示。当脉冲个数大于 16 时,钛合金表面产生条纹结构,如图 4(a)所示。当脉冲个数增大到 32 时,条纹结构越来越明显,如

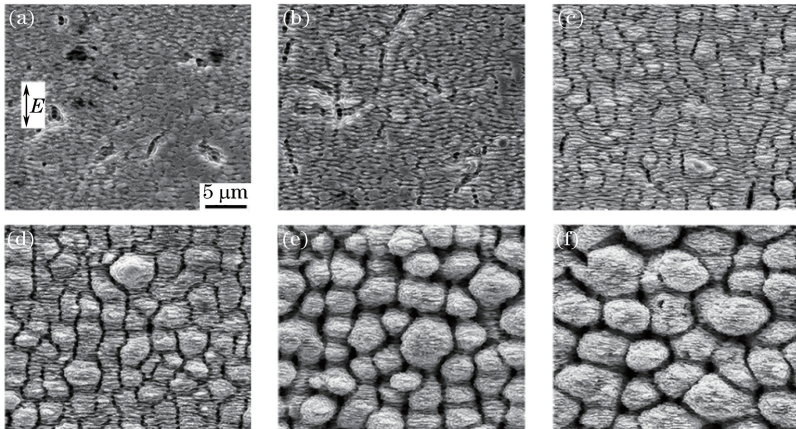


图 4 在不同脉冲个数下,钛合金表面微结构的 SEM 图($\phi=0.74 \text{ J/cm}^2$)。

(a) $N=16$; (b) $N=32$; (c) $N=128$; (d) $N=256$; (e) $N=512$; (f) $N=1024$

Fig. 4 SEM images of micro-structures on Ti alloy surface at different number of pulses ($\phi=0.74 \text{ J/cm}^2$).

(a) $N=16$; (b) $N=32$; (c) $N=128$; (d) $N=256$; (e) $N=512$; (f) $N=1024$

图 4(b)所示,条纹方向与激光电场方向垂直,周期与激光波长接近,为经典条纹。当脉冲个数为 128 时,在经典条纹基础上有与经典条纹相交的条纹结构产生,如图 4(c)所示。这种结构在脉冲个数为 256 时最为明显,其与经典条纹结构垂直,且周期远大于经典条纹,为非经典条纹,如图 4(d)所示。继续增大脉冲个数到 512,表面有微驼峰结构产生,如图 4(e)所示,微驼峰结构的尺寸和间隙呈不断增大的趋势,非经典条纹逐渐变得不连续。当脉冲个数为 1024 时,非经典条纹变得杂乱无章,可以看到间距很大的微驼峰,并且在驼峰上能观察到经典条纹,如图 4(f)所示。

3.4 不同脉冲个数下微结构尺寸变化

为了进一步分析微结构变化,对微结构尺寸进行了量化,图 5 给出了非经典条纹间距随脉冲个数的变化曲线。显然非经典条纹的间距随着脉冲个数的增大也呈现增大的趋势,这与恒定脉冲个数下微驼峰间距随能量密度的增加而增加的现象基本相同。从图 5 中可以看出,当脉冲个数为 128 时,非经典条纹明显出现,条纹间距为 $2.08 \mu\text{m}$;当脉冲个数为 256 时,非经典条纹间距为 $2.3 \mu\text{m}$;当脉冲个数为 512 时,非经典条纹间距为 $2.9 \mu\text{m}$;当脉冲个数增加至 1024 时,非经典条纹逐渐变得杂乱,平均间距增大至 $4.1 \mu\text{m}$ 。

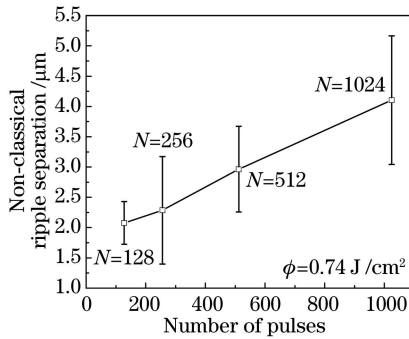


图 5 非经典条纹的间距随脉冲个数的变化关系

Fig. 5 Variation of non-classical ripple separation with number of pulses

3.5 飞秒激光诱导的驼峰结构

为了更好地观察和测量微驼峰结构,选取了能量密度为 1.48 J/cm^2 的 512 个飞秒激光脉冲加工钛合金样品的 SEM 图像,如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,样品表面产生了不规则的驼峰结构,直径为 $8 \sim 10 \mu\text{m}$,相邻驼峰的间距为 $2 \sim 7 \mu\text{m}$;从图 6(b)中可以清晰地看到,驼峰结构上存在经典的条纹结构,其周期与激光的波长近似。微驼峰是一种典型的二级结构,与荷叶表面的微乳突相似。飞秒激光诱导钛合金表面产生微驼峰结构为仿生表面的制造提供了有效参考。

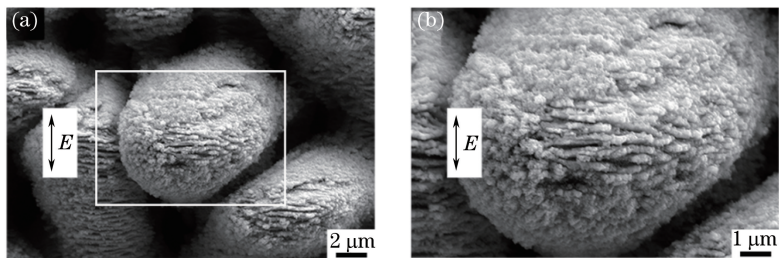


图 6 经能量密度为 1.48 J/cm^2 、脉冲个数为 512 的飞秒激光加工后的钛合金 SEM 图像。

(a) 原图像; (b) 图 6(a)的中间区域放大图像

Fig. 6 SEM images of Ti alloys machined by femtosecond laser with energy density of 1.48 J/cm^2 and number of pulses of 512. (a) Original image; (b) magnified image of central area in Fig. 6(a)

3.6 飞秒激光诱导钛合金微结构与能量密度及脉冲个数的关系

在上述钛合金样品测试分析基础上,对 40 组实验样品进行了分析,得到微结构变化与飞秒激光参数的关系,如图 7 所示。结合图 7 及上述实验测试结果,可以得到以下结论:

1) 可以将飞秒激光诱导钛合金微结构划分为无激光诱导周期表面结构区域、条纹结构区域、微驼峰结构区域;

- 2) 条纹结构区域包含经典条纹区域和经典、非经典条纹并存区域,且非经典条纹总是在经典条纹基础上产生的;
- 3) 经典条纹的出现、非经典条纹的出现和消失以及微驼峰的产生均与能量密度和脉冲个数密切相关,且经典条纹自出现就一直存在;
- 4) 随着能量密度或脉冲个数的不断增大,微驼峰结构的形成主要是非经典条纹的紊乱及其与经典条纹的纵横相交引起的。

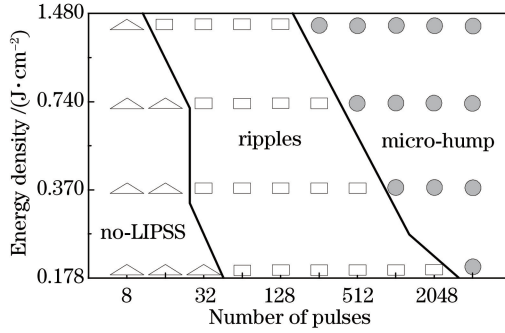


图 7 钛合金表面微结构变化规律与激光能量密度和脉冲个数的关系

Fig. 7 Relationship among variation rule of micro-structures on Ti alloy surface, laser energy density, and number of pulses

4 分析与讨论

由前面的实验结果可知,飞秒激光诱导材料表面产生的微纳结构形貌特征与入射激光参数有直接关系,尤其是能量密度和脉冲个数^[15]。

关于条纹周期性结构的形成原理,有的是基于激光束的性质,有的是基于冻结表面声波,有的是基于等离子体浓缩^[16]。实验中出现的经典条纹结构与这些条纹结构极其相似,且形成机制与材料本身的性质无关,主要归因于一种干涉效应^[17]:对于线性偏振的入射光,其辐照到材料表面会产生表面散射波或表面等离子体;这些表面散射波或表面等离子体与入射激光相互作用发生干涉效应,在材料表面形成周期性能量场;在这种周期性能量场的作用下,材料表面发生损伤进而形成经典条纹结构。

Bonse 等^[18]利用飞秒激光加工磷化钢(InP)表面,发现了比经典条纹结构更宽的非经典条纹结构,条纹周期远大于入射激光的波长,且条纹方向平行于入射激光电场方向。但该研究没有提及这种条纹结构的形成机制。Shen 等^[19]利用表面毛细波机制解释了非经典条纹的周期大小与方向等问题。Tsukamoto 等^[20]利用飞秒激光加工 Ti 表面,研究发现当飞秒激光达到一定能量密度和脉冲个数时,Ti 表面产生了类似非经典条纹结构和驼峰结构的表面微结构;随着能量密度和脉冲个数增加,表面微结构的间距增大。但该研究没有对这一现象产生的机制给出解释。

基于表面毛细波形成机制,结合已有文献和实验研究^[21],总结飞秒激光诱导钛合金表面的非经典条纹结构和驼峰结构的形成过程和机制如下。

- 1) 当能量密度和脉冲个数一定时,飞秒激光作用于钛合金表面,诱导材料表面熔化。随着经典条纹结构的出现,表面粗糙度的不断变化导致钛合金熔化表面对后续激光能量的吸收变得不均匀,非均匀的能量吸收加剧表面熔化层产生不均匀的温度梯度场,进而导致液体表面张力的不均匀性。在非均匀的表面张力作用下,液体的受迫流动与松弛导致了表面毛细波的产生。表面毛细波在熔化液体层中传播,凝固后形成非经典条纹结构。

- 2) 随着飞秒激光能量密度或脉冲个数的不断增加,非经典条纹结构沟壑(波谷)逐渐变得不再连续,不断注入的脉冲能量导致材料表面进一步熔化。在液体层中传播的表面毛细波逐渐变得紊乱,凝固后形成的非经典条纹结构也不再连续,沟槽之间形成初始的驼峰结构。

- 3) 随着飞秒激光能量密度或脉冲个数的继续累积,表面毛细波进一步紊乱,非经典条纹结构逐渐消失,形成典型的微驼峰结构。在此过程中,非经典条纹结构的周期和微驼峰结构的间距均随能量密度或脉冲个

数的增加而增大,这一现象符合表面毛细波周期随能量密度和脉冲个数的增加而增大的规律。

需要指出的是,在飞秒激光辐照材料表面的整个过程中,入射激光和表面散射波或表面等离子体相互作用产生的周期性能量场始终存在,导致了材料表面始终具有经典条纹结构特征,这与非经典条纹结构脊背和驼峰上有经典条纹存在的实验现象是一致的。

5 结 论

采用钛合金表面飞秒激光诱导技术,对钛合金表面微纳结构的演变规律进行了研究。主要讨论了各个阶段材料表面微纳结构的形成机制,分析了微驼峰结构的形成机理。这种微纳二级结构对于钛合金表面改性具有重要意义,可以提高钛合金表面的防潮、防腐能力,并实现其疏水防冰功能。

参 考 文 献

- Ren Xudong, Zhang Yongkang, Zhou Jianzhong, *et al.* Influence of laser parameters on laser-shock forming of Ti-6Al-4V [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(11): 1850-1854.
任旭东, 张永康, 周建忠, 等. 激光参数对 Ti6Al4V 钛合金激光冲击成形的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(11): 1850-1854.
- Lian Feng, Zhang Huichen, Pang Lianyun, *et al.* Effects of surface film on superhydrophobic characteristic of Ti6Al4V with dotted matrix structure [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(4): 612-616.
连峰, 张会臣, 庞连云, 等. 表面膜对点阵结构 Ti6Al4V 表面超疏水特性的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(4): 612-616.
- 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Jiang Xiong, Qiao Shengru, Zhang Chengyu, *et al.* Hydrophobic surface and its application to drag reduction [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(4): 450-456.
蒋雄, 乔生儒, 张程煜, 等. 疏水表面及其减阻研究 [J]. 化学进展, 2008, 20(4): 450-456.
- Fang Zhiwei, Su Yahui, Wang Chaowei, *et al.* Analysis and set up of optical system for holographic femtosecond laser processing [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(2): 0222002.
方致伟, 苏亚辉, 汪超伟, 等. 飞秒激光全息加工光学系统搭建与分析 [J]. 光学学报, 2014, 34(2): 0222002.
- Zhang Suxia, Li Fangjia, Liu Jun. Research progress of self-referenced spectral interferometry on the characterization of femtosecond pulses [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(1): 010001.
张素侠, 李方家, 刘军. 自参考光谱干涉法测量飞秒脉冲的研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(1): 010001.
- Zhao Quanzhong, Qiu Jianrong, Jiang Xiongwei, *et al.* Mechanism and applications of femtosecond laser induced microstructures in metals [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2004, 41(6): 46-50.
赵全忠, 邱建荣, 姜雄伟, 等. 飞秒激光诱导金属功能微结构的机理与应用 [J]. 激光与光电子学进展, 2004, 41(6): 46-50.
- Wang Wenting, Hu Bing, Wang Mingwei. Femtosecond laser fine machining of energetic materials [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(6): 060601.
王文亭, 胡冰, 王明伟. 飞秒激光精细加工含能材料 [J]. 物理学报, 2013, 62(6): 060601.
- Du Lingyan, Wu Zhiming, Hu Zheng, *et al.* Progress in fabrication and application of doping black silicon by femtosecond laser [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(10): 100005.
杜玲艳, 吴志明, 胡征, 等. 飞秒激光制备掺杂黑硅及其应用进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(10): 100005.
- Xue Jun, Yang Yong, Li Chen, *et al.* Research on polarized scattering of self-organized nano gratings induced by femtosecond laser [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0432001.
薛军, 杨勇, 李晨, 等. 飞秒激光诱导自组织纳米光栅偏振散射特性研究 [J]. 光学学报, 2014, 34(4): 0432001.
- Peng Liyong, Lin Jiabin, Tang Peng, *et al.* Research on properties of femtosecond laser ablation of 0Cr18Ni9 stainless steel [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 071401.
彭丽勇, 林家新, 唐鹏, 等. 0Cr18Ni9 不锈钢飞秒激光烧蚀特性的研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 071401.
- Zhang Wei, Zhang Xiaobing, Feng Qiang. Femtosecond laser-induced formation of unclassical ripples in a single-crystal superalloy [J]. Applied Laser, 2014, 34(6): 539-545.

- 张 伟, 张晓兵, 冯 强. 飞秒激光诱导镍基合金表面形成的非经典条纹结构[J]. 应用激光, 2014, 34(6): 539-545.
- 13 Cui Xiaosong, Yao Xi, Liu Haihua, *et al.* Superhydrophobic surfaces design and fabrication of micro/nanomicrotextures and tuning of wetting behavior[J]. Materials China, 2009, 28(12): 41-52.
崔晓松, 姚 希, 刘海华, 等. 超疏水表面微纳结构设计及制备及润湿行为调控[J]. 中国材料进展, 2009, 28(12): 41-52.
- 14 Xie Jie, Chen Jianyun, Li Zijun, *et al.* Surface modification technology of Ti-6Al-4V alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2013, 30(3): 1-6.
谢 杰, 陈建云, 李子俊, 等. Ti-6Al-4V 合金表面改性技术[J]. 钛工业进展, 2013, 30(3): 1-6.
- 15 He Fei, Cheng Ya. Femtosecond laser micromachining: Frontier in laser precision micromachining[J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(5): 595-622.
何 飞, 程 亚. 飞秒激光微加工: 激光精密加工领域的新前沿[J]. 中国激光, 2007, 34(5): 595-622.
- 16 Liu Kui, Feng Guoying, Deng Guoliang, *et al.* Difference in microstructures induced by femtosecond laser scanning on silicon surface at different temperature[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(8): 0803003.
柳 崑, 冯国英, 邓国亮, 等. 飞秒激光扫描不同温度下的硅片诱导形成微结构的差别[J]. 中国激光, 2012, 39(8): 0803003.
- 17 Wu Q H, Ma Y R, Fang R C, *et al.* Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(11): 1703-1705.
- 18 Bonse J, Munz M, Sturm H. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(1): 013538.
- 19 Shen M Y, Crouch C H, Carey J E, *et al.* Formation of regular arrays of silicon microspikes by femtosecond laser irradiation through a mask[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(11): 1715-1717.
- 20 Tsukamoto M, Asuka K, Nakano H, *et al.* Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate[J]. Vacuum, 2006, 80(11-12): 1346-1350.
- 21 Zhang W, Cheng G H, Feng Q. Unclassical ripple patterns in single-crystal silicon produced by femtosecond laser irradiation[J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 436-439.