

文章编号: 0253-2239 (2001) 03-0267-04

# 激光辐照高分子纤维表面纹理化过程中的热分析\*

黄 峰 楼祺洪 雷 博 董景星 魏运荣 范滇元  
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要:** 建立激光表面纹理化热模型, 分析了在纹理化中起关键作用的表面熔化过程, 计算出表面温度、穿透深度、熔化深度、相面移动速度等物理量。

**关键词:** 激光表面纹理化; 热模型; 高分子纤维

中图分类号: TN249; TB941 文献标识码: A

## 1 引 言

激光辐照固体表面, 会在固体表面形成具有周期性或准周期性的花纹<sup>[1~3]</sup>。例如紫外光辐照半导体硅片表面, 会形成波浪型花纹, 而辐照金属 Au 表面, 会形成点状和峰状的周期组织。激光辐照高分子材料<sup>[4]</sup>, 例如 PET 纤维, 会在纤维表面形成周期性垂直于纤维轴线的柱状组织。

一般认为纹理化的起因在于, 光在固体表面由于缺陷或尘埃粒子产生散射光, 而散射光和入射光是相干的, 受到干涉调制的光辐照到材料上, 在材料表面形成干涉图案<sup>[5]</sup>。这种干涉图案基本可以用简单的几何光学解释, 点散射和线缺陷散射的图案已经被观测到, 但是这种干涉的图案的周期和入射光波长是同数量级的, 而激光照射金属或高分子材料表面, 会形成周期为  $4\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$  的组织, 和波长并不是同数量级, 这样并不能很好地解释这种激光表面纹理化的过程。

另一种理论解释为在聚焦激光的照射下, 由于热效应, 材料熔化, 同时在材料表面形成温度梯度, 液体的表面张力随温度的升高而降低<sup>[6]</sup>。在温度梯度存在时, 液体将从低表面张力向高表面张力流动, 形成中间突起。这种机理并没有解释周期性的起因。

在均匀的激光照射下, 在材料表面并没有产生温度梯度, 这时, 熔化的液体单元向同一方向移动, 根据惯性原理, 表面张力尽量保持液面平展, 惯性和表面张力之间的竞争导致表面的不稳定性,

一个小的扰动就可导致周期性结构, 这种机理较好地解释了周期性的起因。

激光照射材料表面, 形成表面花纹。表面的热过程分析, 比如表面的温度、穿透深度、熔化深度、相面移动速度等物理量的计算, 有利于探索激光纹理化的物理机理。

本文给出了激光对高分子纤维表面纹理化的实验结果, 理论上用广义的热方程数值计算了以上物理量。

## 2 高分子纤维表面的纹理化

实验采用 SY-200 型 XeCL 308 nm 准分子激光, 激光脉宽为 50 ns, 激光能量通过可调谐衰减器控制, 通过透镜聚焦到放置在二维平台的材料表面上, 激光光斑大小为  $4\ \text{mm}\times 3.5\ \text{mm}$ 。高分子纤维的表面形态在电镜下观测。

激光能量变化范围为  $(10\sim 300)\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ , 发现从  $22\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  时开始, 高分子纤维表面出现规则的周期性组织, 没有激光照射和用  $160\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  的激光照射 5 次的化纤的表面结构如图 1 所示。未处理的化纤 PET 的表面光滑, 经过处理的 PET 表面出现周期性柱状结构, 柱状的结构垂直于纤维的轴线。纤维的直径为  $15\ \mu\text{m}$ , 柱状结构的平均间距为  $25\ \mu\text{m}$ , 柱状的平均直径为  $4.4\ \mu\text{m}$ 。从实验中发现这种激光纹理化过程具有阈值性, 阈值的大小为  $22\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ , 这种现象在纤维发生激光消融之前就已经发生, 这种商业纤维 PET 的激光消融阈值为  $30\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ , 这说明这种现象的形成机理并不是由于激光消融引起。

\* 上海市科学基金和华中科技大学激光技术重点实验室资助项目。

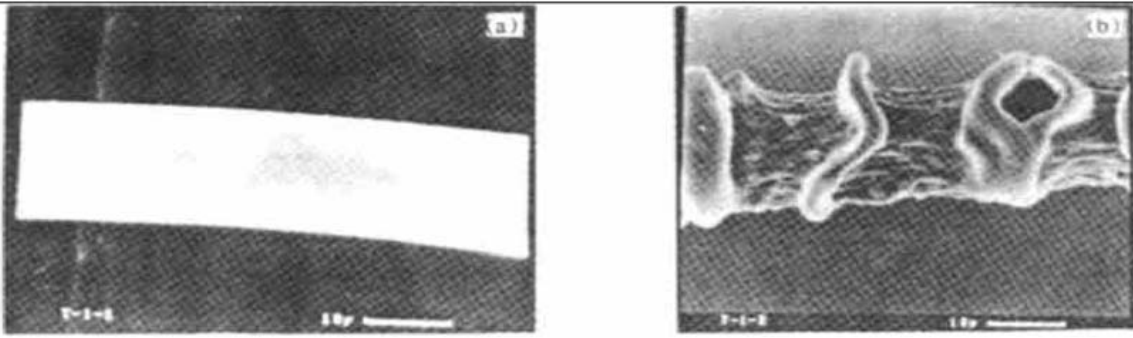


Fig. 1 (a) Surface of PET fiber untreated by UV laser, (b) Characteristic morphology on the fiber surface treated by 160 mJ/cm<sup>2</sup> 5 times UV laser

### 3 热模型

激光照射材料表面，表面温度的计算在很多文献中已有报道，但是它们都没有考虑在温度升高的过程中发生的相变过程，只是简单地计算温度的升高<sup>[8]</sup>。我们选择焓  $H$  作为热函数，考虑激光照射材料过程中的相变。激光和材料作用的热方程为<sup>[5]</sup>：

$$\frac{\partial \Delta H(x, t)}{\partial t} - \nabla [ \kappa(T) \nabla T(x, t) ] + v_s \nabla \Delta H(x, t) = - k_1 \nabla I(x, t), \quad (1)$$

$v_s$  为激光扫描速度，在本实验中， $v_s = 0$ ， $\kappa(T)$  为热散射系数， $k_1$  为常系数。激光光斑远大于激光穿透深度，而均匀照射激光只考虑垂直于材料方向，热方程简化为

$$\frac{\partial H(T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right] + f(x, t), \quad (2)$$

$f(x, t)$  为激光吸收函数，相变时总热焓量为：

$$H(T) = \int_{-\infty}^T \rho(T') C_p(T') dT' + \begin{cases} 0 & T < T_m \\ H_1 & T_m < T < T_b \\ H_v & T > T_b \end{cases} \quad (3)$$

$H_1$  为熔化潜热， $H_v$  为气化潜热， $T_m$  为熔化温度， $T_b$  为气化温度。当液体和固体共存时，温度为  $T_m$ ， $H(T) = H_s(T_m) + g_l H_1$ ， $g_l$  为液态所占的比例， $H_s$  为固态时的热焓量  $f(x, t)$  可以分解为时间和空间两个分离的部分，表达式为：

$$f(x, t) = I(x) I(t) = \left. \begin{aligned} & I(x) \\ & (1 - R) \nu \exp(-\alpha x) I(t), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$R$  为反射系数， $\nu$  为吸收系数。 $I(t)$  为描述激光脉冲的时间特性。考虑如图 2 所示的时间平滑脉冲，其数学表达式为：

$$I(t) = I_0 \left[ \frac{t}{t_0} \right]^\beta \exp \left[ \beta \left( 1 - \frac{t}{t_0} \right) \right], \quad (5)$$

$I_0$  为光强极大值， $t_0$  为脉冲宽度， $\beta$  为描述脉冲形状

的因子。忽略材料表面在短时间内的辐射损失，材料的初始温度为  $T_0$ ，激光在材料中的穿透深度非常小，所以在材料无穷远处，材料的温度和初始温度  $T_0$  相等，初始条件可表示为：

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0, \\ T(x \rightarrow \infty, t) &= T_0, \\ T(x, t = 0) &= T_0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

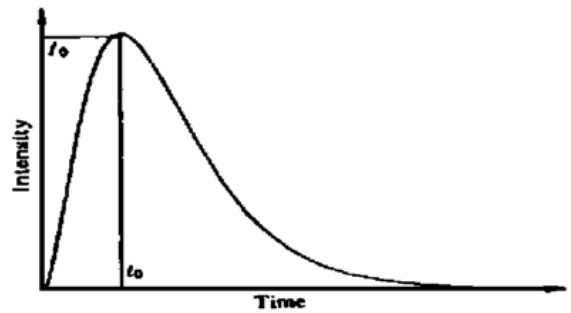


Fig. 2 Temporal variation of the intensity for smooth pulse

### 4 数值分析

数值模拟激光照射材料过程，数值解方程 (2)，数值模拟过程中用到的参数列在表 1 中。

Table 1 Summary of parameters used in the numerical calculation

| Quantity               | Symbol    | Value                                 |
|------------------------|-----------|---------------------------------------|
| laser pulse wavelength | $\lambda$ | 308 nm                                |
| laser pulse duration   | $\tau_0$  | 50 ns                                 |
| reflection             | $R$       | 0. 72                                 |
| latent heats fusion    | $H_1$     | 17 J/g                                |
| temperature melting    | $T_m$     | 327 °C                                |
| density ( solid)       | $\rho_s$  | 1. 4 g/cm <sup>3</sup>                |
| density ( liquid)      | $\rho_l$  | 1. 3 g/cm <sup>3</sup>                |
| specific heat          | $C_p$     | 0. 935 J/ (g•K)                       |
| thermal conductivity   | $\kappa$  | 1. 54 × 10 <sup>-3</sup> W/ (cm•K)    |
| absorb coefficient     | $\alpha$  | 4 × 10 <sup>3</sup> /cm <sup>-1</sup> |

采用 308 nm 的准分子激光作为处理激光，激

光能量密度为  $260 \text{ mJ/cm}^2$ , 脉冲宽度为  $50 \text{ ns}$ 。数值模拟得到, 材料温度和激光入射深度的关系如图 3 所示。

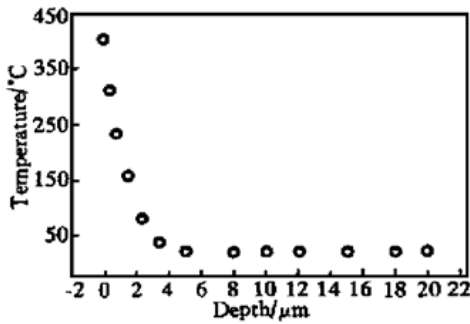


Fig. 3 Temperature spatial distribution in the PET

激光脉冲过后, PET 表面的温度为  $402 \text{ }^\circ\text{C}$ , 超过材料的熔化温度 ( $327 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 在材料内部, 随着深度的增加, 温度下降非常快, 在  $3 \text{ } \mu\text{m}$  处基本和常温一样, 材料内部的温度梯度非常大, 但是只有非常薄的一层材料受激光的影响, 材料的内部根本不受激光的影响, 这对材料的表面的处理非常有利。激光照射材料, 只改变材料的表面的性质, 并不影响材料的内部结构。

考察材料熔化的深度和时间的关系更能说明这个问题, 材料熔化深度和时间的关系如图 4 所示。

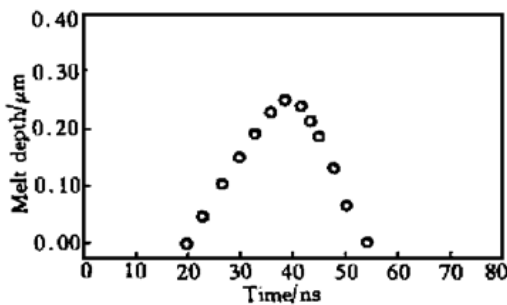


Fig. 4 Melt depth dependence of laser pulse time

激光脉冲照射后  $19 \text{ ns}$ , 材料表面开始熔化, 激光继续照射, 材料内部开始熔化, 熔化深度加深; 当激光峰值过后, 熔化深度达到最大, 为  $0.28 \text{ } \mu\text{m}$ , 激光过后, 材料就开始凝固。在激光处理材料过程中材料的熔化深度非常小, 熔化的时间非常短, 即材料快速熔化, 快速凝固。

激光照射 PET 材料表面, 表面的温度和时间的关系如图 5 所示。激光脉冲过后, 材料表面的温度有一个转折点, 下降比激光峰值过后快, 在激光过后  $10 \text{ ns}$ , 材料表面的温度就回到常温。

在熔化的过程中, 液体和固体的交界面的移动速度是随时间变化的, 在激光照射过程中, 熔化表面的移动速度和时间的关系如图 6 所示。在熔化的

过程中, 熔化界面的速度是不断加快的, 加速度约为  $6 \times 10^7 \text{ m/s}^2$ , 激光脉冲过后, 熔化界面的速度降低, 加速度为  $-8 \times 10^7 \text{ m/s}^2$ 。

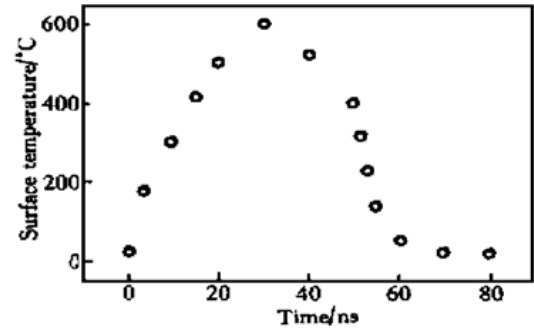


Fig. 5 Surface temperature temporal behavior

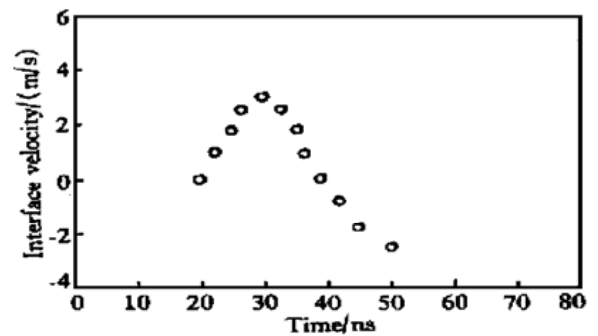


Fig. 6 Liquid/solid interface move velocity dependence of time

## 5 表面的不稳定性分析

在高分子材料熔化和重新固化的过程中, 在液体和固体交界面都有一个加速度, 必须有内部的力产生加速度。内部的力有两方面, 一方面是来源于相变, 在相变的过程中, 固体的密度和液体的密度是不同的; 另一方面是来源于热膨胀。在界面加速的过程中, 产生惯性力, 表面张力必须维持表面的平整性, 在惯性力和表面张力之间达到平衡, 外界有一微小的扰动就可以导致不稳定, 这种不稳定性在流体力学中称之为瑞利-泰勒 (Rayleigh-Taylor) 不稳定性, (1950 年 Taylor 明确指出了这种不稳定现象)。

外界的扰动, 界面的不稳定发展经历三个阶段, 线性阶段, 变形阶段和定常阶段。在线性阶段, 界面上的扰动是按指数发展的,  $\lambda$  是扰动波长; 在变形阶段, 由于扰动, 界面变形, 界面不再平整, 形成上下相似的谐波形状的界面, 界面两种状态的物质相互混合, 经过最后的统计, 到达稳定。对于理想的两种流体, 可以通过流体力学解出界面的形状为<sup>[7]</sup>

$$y = \epsilon \cos m_0 t \cos kx$$

为稳定的周期形状。 $m_0$  与界面两种流体的密度有

关,  $k$  与扰动有关。日本 ETL 实验室在 Super-Ashura 激光研究等离子体过程中, 用计算机模拟瑞利-泰勒不稳定性, 得到周期为 30  $\mu\text{m}$  的周期结构, 类似我们在材料处理中的周期结构, 周期也一致。

**结论** 用热模型分析了表面纹理化过程的熔化现象, 数值模拟了 PET 材料准分子激光纹理化过程中的表面温度、穿透深度、熔化深度、相面移动速度等物理量。

### 参 考 文 献

- [1] Sipe J E, Yong J F, Preston J S *et al.*. Laser induced periodic surface structure. I Theory. *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27** (2): 1141~ 1154
- [2] Yong J F, Preston J S, van Driel H M *et al.*. Laser induced periodic surface structure. II Experiments on Ge, Si, Al, and Brass. *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27** (2): 1155~ 1172
- [3] Yong J F, Sipe J E, van Driel H M. Laser induced periodic surface structure. III Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium. *Phys. Rev. (B)*, 1984, **30** (4): 2001~ 1015
- [4] Bahners T. Excimer laser irradiation of synthetic fibers as a new process for the surface modification of textiles—a review. *Opt. & Quant. Electron.*, 1995, **27** (6): 1337~ 1348
- [5] Bäuerle D. *Laser Processing and Chemistry* (second edition), Berlin: Springer, 1996
- [6] Baumgart P, Krajnovich D J, Nguyen T A *et al.*. A new laser texturing technique for high performance magnetic disk drives. *IEEE Transactions on magnetics*, 1995, **31** (6): 2946~ 2951
- [7] 王继海. 二维非定常流和激波, 北京: 科学出版社, 1991
- [8] Huang Fuang, Lou Qihong, Xu Jianqiu. Research on the mechanism of excimer laser surface processing for improved adhesive force of polymer. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11** (1): 42~ 46

## Study for Laser-Induced Periodic Surface Structure of PET Fiber by Heat Model

Huang Feng Lou Qihong Lei Bo Dong Jingxing Wei Yunrong Fan Dianyuan  
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)  
(Received 25 October 1999; revised 24 November 1999)

**Abstract:** This work characterizes the laser-induced periodic surface structure of PET fiber by 308 nm excimer laser. The heat model on enthalpy was set up for interaction between the laser and PET. The melt phenomenon was important for surface structure formation. The surface temperature, melt depth and melt depth dependences of time and liquid/solid interface move velocity were numerically calculated.

**Key words:** laser-induced periodic surface structure; heat equation; polymer fiber