

利用飞秒激光对钛金属表面黑化处理的研究

李坤, 曹生珠, 张晓宇, 熊玉卿, 张凯锋, 王虎, 周晖

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室, 兰州 730000)

摘要: **目的** 降低金属钛表面的反射率, 探索钛表面黑化处理的新工艺。**方法** 采用飞秒激光技术对金属钛表面进行了黑化处理, 通过研究激光功率、扫描速度、重复频率等工艺参数, 研究不同试验状态下样品的表面形貌和反射率, 采用扫描电镜表征样品的微观结构, 同时利用分光光度计测试样品的反射率曲线。**结果** 当激光功率为 6 W、扫描速度为 100 mm/s、重复频率为 200 kHz 时, 样品的反射率最低, 在 250~800 nm 波长范围内的平均反射率为 2.66%。**结论** 调节激光参数可以在金属钛表面获得不同形貌的微结构, 不同工艺参数下获得的样品的反射率不同, 但是都可以降低钛表面的反射率。

关键词: 飞秒激光; 钛; 表面; 黑化

中图分类号: TG146.2; V261.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0039-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.007

Blackening on Titanium Surface by Femtosecond Laser

LI Kun, CAO Sheng-zhu, ZHANG Xiao-yu, XIONG Yu-qing, ZHANG Kai-feng, WANG Hu, ZHOU Hui

(Key Laboratory for Vacuum Technology and Physics, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: The work aims to reduce the reflectance on the surface of titanium and explore a new titanium surface blackening process. The surface of titanium metal was blackened by femtosecond laser technology. The surface morphology and reflectivity of the samples under different experimental conditions were studied by changing the parameters like laser power, scanning speed and the repetition rate. The microstructure of the sample was characterized by scanning electron microscopy and the reflectance curve of the sample was measured by spectrophotometer. The reflectivity of the sample reached the lowest when the laser power was 6 W, the scanning speed was 100 mm/s and the repetition rate was 200 kHz. The average reflectance was 2.66% in the wavelength range of 250 nm to 800 nm. The microstructures of different morphologies on the metal surface of titanium can be obtained by changing laser parameters. The reflectivity of the samples obtained under different process parameters is different, but both can reduce the reflectivity of the titanium surface.

KEY WORDS: femtosecond laser; titanium; surface; blackening

随着我国对高分辨率探测、资源普查、海洋监测等方面需求的增加, 对空间相机的精度提出了更高的要求。杂散光是制约空间相机精度进一步提高的关键

因素之一^[1]。所谓杂散光是指到达光学系统像面的非成像光线, 主要来源于太阳辐射、地物反射、相机系统内部反射等, 会降低光学系统的信噪比和对比度,

收稿日期: 2017-11-05; 修订日期: 2018-03-23

Received: 2017-11-05; Revised: 2018-03-23

作者简介: 李坤 (1988—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为表面工程技术。

Biography: LI Kun (1988—), Male, Master, Engineer, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 周晖 (1972—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面工程技术。

Corresponding author: ZHOU Hui (1972—), Female, Ph. D., Researcher, Research focus: surface engineering.

影响空间相机的成像精度,因此必须消除空间相机内部的杂散光^[2]。在相机结构内壁表面进行黑化处理是消除杂散光常用的方法,主要有阳极化发黑、电镀涂层、涂覆黑漆等表面工艺手段^[3]。

激光技术在表面工艺处理中有着广泛的应用^[4],近年来随着科技的进步,飞秒激光技术也已经从实验阶段走向了工程应用。飞秒激光的脉冲宽度窄、峰值功率高、加工精度高,在一定的激光参数下可诱导材料表面形成自发性、周期性、永久化的微结构^[5-6]。这些经过飞秒激光辐照后诱导形成的微结构多由微米甚至纳米量级的圆孔、沟槽、尖峰、波纹等结构组成,可对一定谱段内的电磁波形成“陷光效应”,从而在特定范围的谱段内实现较高的吸收率和较低的反射率^[7-10]。经过辐照后的材料表面由于吸收率较高,外表面通常呈现黑色或褐色等较深的颜色,因此为金属表面的黑化处理提供了一种新思路。有报道显示,经过飞秒激光诱导后,金属表面在一些特定波段内的吸收率达 98% 以上,形成所谓的“黑金”材料^[11-13]。

钛具有密度小、强度大、耐腐蚀等优点,在各类空间相机中有着广泛的应用。然而钛表面的反射率高,容易形成杂散光,为了提高成像系统的精度,必须对钛表面进行黑化处理,常规的做法一般是化学腐蚀、阳极氧化、真空镀膜、涂黑漆等方式。本文提供了一种利用飞秒激光技术进行钛金属表面黑化处理的方式,通过利用飞秒激光扫描钛金属表面,在钛金属表面诱导形成亚微米量级的孔洞结构,可以在紫外及可见光范围内大大降低钛金属的反射率,从而消除空间相机系统的杂散光。

1 试验

本试验中的飞秒激光器采用掺钛蓝宝石飞秒激光放大系统,其产生的激光中心波长为 800 nm,激光的脉冲宽度为 120 fs,激光的重复频率为 1~200 kHz,激光器的输出功率可调,可输出的最大功率为 15 W。

试验中采用的样片为钛基片,尺寸为 50 mm×50 mm,厚度为 1 mm。试验前用分析纯的丙酮和乙醇以 1:1 的体积比配制清洗溶剂,将试验样片置于清洗剂中,然后放入超声波清洗机中清洗 2 次,每次 15 min,以便彻底去除样品表面的污染物。将样品置于固定平台,利用激光器对样品表面进行 X、Y 方向的扫描,通过调解功率、扫描速度、重复频率等激光参数对样品的表面进行黑化处理,试验在室温环境下进行。

试验后,利用日本电子公司 JSM-6510 型扫描电镜表征所制备样品的表面微结构,采用 PE 公司生产的 Lmada900 型紫外-可见-红外分光光度计测试样品的反射率。

2 结果及分析

2.1 样品表面形貌和微观结构

试验发现,不同激光参数下获得的样品表面的颜色及微观结构都有很大区别。图 1 为 1 号样品的试验照片和 SEM 图,其对应的激光参数为:功率 2 W,扫描速度 50 mm/s,重复频率 150 kHz。如图 1a 中的深色区域所示,1 号样品的颜色总体呈黑色,部分区域略微泛蓝。图 1b 是利用 SEM 观测样品放大到 2000 倍后的表面形貌,可以看出样品表面经过激光扫描后形成了大小不一的颗粒状凸起,小颗粒的尺寸为 2~5 μm ,大颗粒的尺寸为 8~10 μm 。

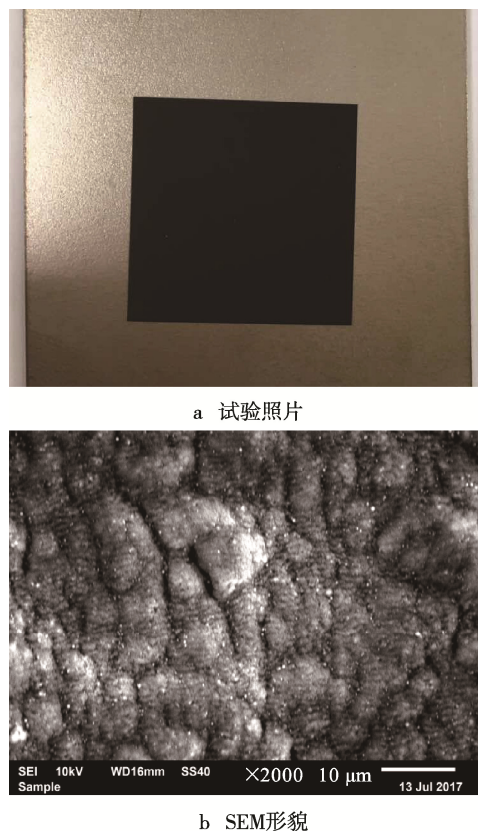


图 1 1 号样品试验照片和 SEM 图
Fig.1 Experimental photographs (a) and SEM images of sample 1(b)

图 2 为 2 号样品的试验照片和 SEM 图,对应的激光参数为:功率 4 W,扫描速度 400 mm/s,重复频率 50 kHz。图 2a 是扫描后的样品表面,可以看出样品呈灰白色。图 2b 是该样品在扫描电镜中放大 4000 倍后观测的表面形貌,可以看出其表面形成了周期性的波纹结构,一般认为波纹结构对光的吸收作用较小,因此样品表面呈灰白色。

通过上述试验可知,样品表面的颜色和微观结构是多种激光参数综合作用的结果。激光功率越大、重复频率越高,那么最终获得的样品的颜色也越深。扫

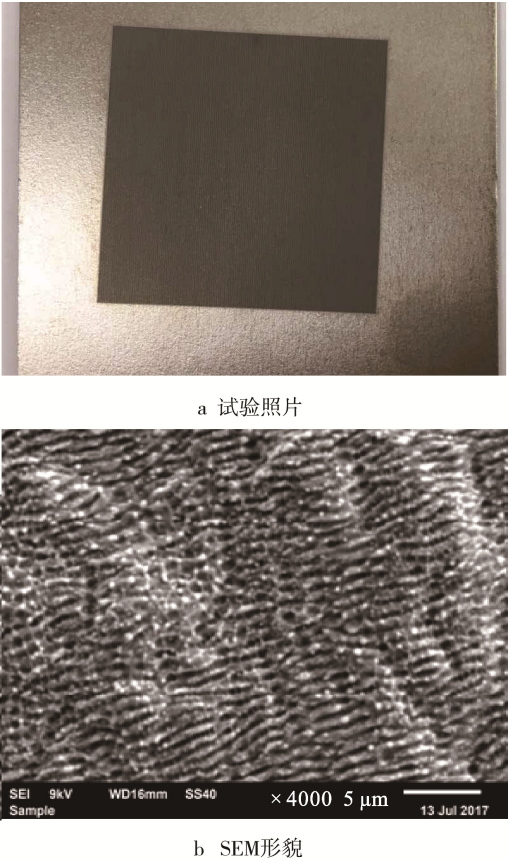


图 2 2 号样品试验照片和 SEM 图
Fig.2 Experimental photographs (a) and SEM images of sam-
ple 2 (b)

描速度太快,样品会发白;速度太慢,样品会呈现蓝色。因此为了实现优良的黑化处理效果,必须在试验过程中对激光功率、重复频率和扫描速度这三个参数的选择进行综合优化设计。

通过多次试验后,最终确定了最佳的激光工艺参数为:功率 6 W,扫描速度 100 mm/s,重复频率 200 kHz。在此工艺参数下制备的 3 号样品如图 3 所示,可以看出样品的颜色呈深黑色,黑色区域面积为 50 mm×50 mm,说明样品表面获得了比较理想的黑化效果。

图 4 是利用扫描电镜观测的 3 号样品的表面形

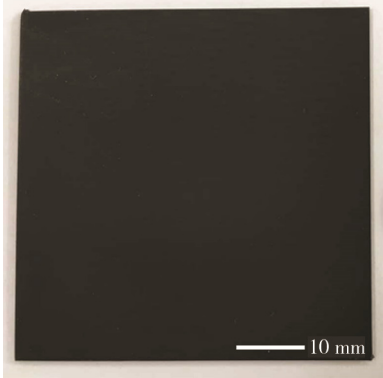


图 3 3 号样品试验照片
Fig.3 Experimental photographs of sample 3

貌。从图 4a 可以看出,样品表面出现了密布排列的孔洞和柱状凸起结构。分析认为,当高能量的激光束流辐照到样品表面时,钛表面物质瞬间达到烧蚀阈值而喷出,冷却后最终形成了孔洞和凸起的复合结构。由图 4b 可知,样品表面的孔洞结构大小不一,大孔洞直径约为 8~10 μm,深度约为 5 μm,小孔洞直径约为 2~5 μm,深度约为 1 μm,在孔洞周围一般分布着直径约为 2 μm 的柱状凸起。这些复杂的微观结构构成了无数个微米量级的“陷阱”,可以将入射到样品表面的光经多次反射和折射后而消耗掉,从而增大了金属表面的吸收率,因此样品表面颜色呈现深黑色。

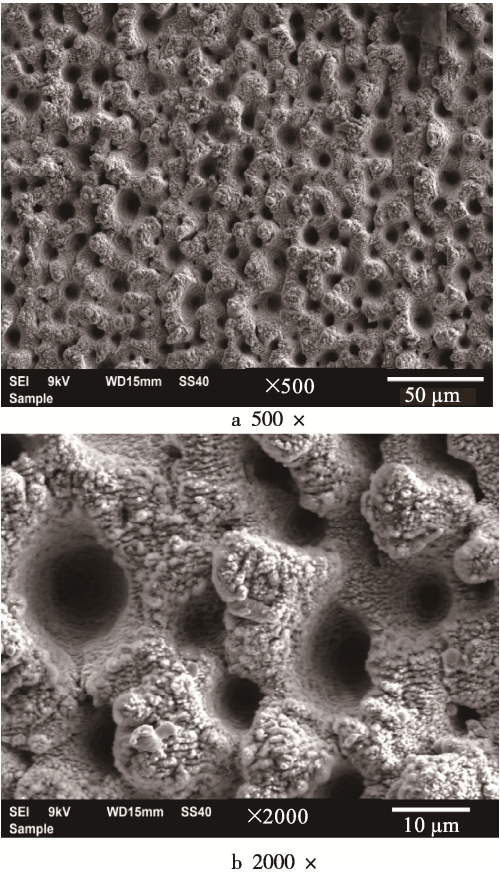


图 4 3 号样品的 SEM 图
Fig.4 SEM images of sample 3

2.2 样品表面的反射率

对钛金属表面进行黑化处理的目的是获得高吸收率,由于金属不透光,其表面吸收率 A 和反射率 R 的关系为 $A=1-R$,因此可以通过测试样品表面的反射率来表征样品的吸收率。为了测试以上制备的三个样品的黑化效果,采用 Lmada900 型紫外-可见-红外分光光度计测试了样品在 250~800 nm 波长范围的反射率光谱,如图 5 所示。

由图 5 可知,未经黑化处理的钛基底的反射率较高,在 250~800 nm 的测试范围内,样品的平均反射

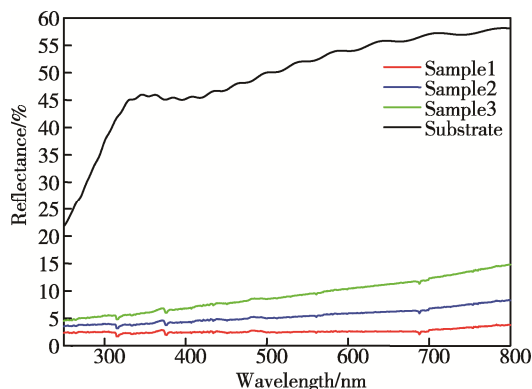


图5 样品的反射率光谱图

Fig.5 Reflectance spectrum of samples

率为42.71%。1号样品的反射率曲线在250~550 nm的紫外及部分可见光区是一条比较平滑的直线，550 nm以后，样品的反射率急剧上升，根据光谱图可知，这附近是蓝光的峰值反射区，这也解释了1号样品表面部分区域有发蓝的现象。2号样品的反射率曲线相对于1号样品呈现整体上升的趋势，无论是在紫外区域还是可见光区，该样品的反射率都远远大于1号样品的反射率，这说明2号样品的黑化效果很差。从3号样品的反射率曲线可以看出，曲线整体上比较平滑，在250~800 nm的测试范围内，样品的平均反射率为2.66%，可以将该段内的绝大部分光线吸收掉，因此3号样品外观呈现深黑色。对比各反射率曲线可以看出，3号样品的黑化效果最好。

3 结论

1) 通过调解激光功率、扫描速度和重复频率这三个工艺参数，可以在金属钛表面获得不同形貌的微结构，不同工艺参数下获得的样品的反射率不同，但都可以降低钛表面的反射率。

2) 当激光功率为6 W、扫描速度为100 mm/s、重复频率为200 kHz时，所制备的样品黑化效果最好，在250~800 nm波段范围内的平均反射率为2.66%。

参考文献:

- [1] 石栋梁, 肖琴, 练敏隆. “高分四号”卫星相机杂散光分析与抑制技术研究[J]. 航天返回与遥感, 2016, 37(5): 49-57.
SHI Dong-liang, XIAO Qin, LIAN Min-long. Research on Stray Light Analysis and Restrains of GF-4 Satellite Camera[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2016, 37(5): 49-57.
- [2] 钟兴, 贾继强. 空间相机消杂光设计及仿真[J]. 光学精密工程, 2009, 17(3): 621-625.
ZHONG Xing, JIA Ji-qiang. Stray Light Removing Design and Simulation of Spaceborne Camera[J]. Optics and Precision Engineering, 2009, 17(3): 621-625.
- [3] 王丹艺. TMA 空间遥感相机消杂光技术研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2014.
WANG Dan-yi. TMA Remote Sensing Camera Eliminate Stray Light Research[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014.
- [4] 陈傲, 王书文, 蒋春燕. 激光表面织构对铸铁摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(9): 163-169.
CHEN Ao, WANG Shu-wen, JIANG Chun-yan. Effect of Laser Surface Texturing on Frictional and Wear Performance of Cast Iron[J]. Surface Technology, 2016, 45(9): 163-169.
- [5] HU You-wang, YUE Hao-ming, DUAN Ji-an, et al. Experimental Research of Laser-induced Periodic Surface Structures in a Typical Liquid by a Femtosecond Laser[J]. Chinese Optics Letters, 2017, 15(2): 0214041-0214045.
- [6] 杨铁见, 李国强, 韩亚伟. 飞秒激光诱导图案独立显示研究[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(9): 099011-099014.
YANG Tie-jian, LI Guo-qiang, HAN Ya-wei. Exclusive Display of Patterns Fabricated by Femtosecond Laser[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26(9): 099011-099014.
- [7] DONG Xiang-ming, SONG Hai-ying, LIU Shi-bing. Femtosecond Laser Induced Periodic Large-scale Surface Structures on Metals[J]. Chinese Optics Letters, 2015, 13(7): 071001-071004.
- [8] 吴勃, 周明, 李保家, 等. 飞秒激光不锈钢表面陷光微结构的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2013(21): 3149-3153.
WU Bo, ZHOU Ming, LI Bao-jia, et al. Preparation and Property of Stainless Steel Antireflection Surface Microstructured with a Femtosecond Laser[J]. Journal of Functional Materials, 2013(21): 3149-3153.
- [9] HWANG T Y, VOROBYEV A Y, GUO C L. Enhanced Efficiency of Solar-driven Thermoelectric Generator with Femtosecond Laser-textured Metals[J]. Optics Express, 2011, 19(14): A824-A829.
- [10] SHI Xue-song, JIANG Lan, LI Xin, et al. Femtosecond Laser-induced Periodic Structure Adjustments Based on Electron Dynamics Control: from Subwavelength Ripples to Double-grating Structures[J]. Optics Letters, 2013, 38(19): 3743-3746.
- [11] HUANG Huan, YANG Li-mei, BA Shuang, et al. Blackening of Metals Using Femtosecond Fiber Laser[J]. Applied Optics, 2015, 54(2): 324-333.
- [12] SHI Hai-xia, CUI Ze-qin, WANG Wen-xian, et al. Blackening of Magnesium Alloy Using Femtosecond Laser[J]. Applied Optics, 2015, 54(25): 7766-7772.
- [13] HWANG T Y, GUO C L. Femtosecond Laser-induced Blazed Periodic Grooves on Metals[J]. Optics Letters, 2011, 36(13): 2575-2577.