

能量注量对钛板激光着色的颜色变化影响研究

殷延蕊, 王翰章, 卢景琦

(山东大学 激光与红外系统集成技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 各种激光工艺参数共同作用影响激光彩色打标的结果, 不同参数之间相互关系比较复杂。为了获得更优质颜色和基于 TA2 钛板上更全的激光着色色谱, 本实验选用波长为 1064 nm、最大输出功率为 20 W 的 MOPA 光纤激光器进行试验, 通过分光测色仪对彩色样品的色彩、可见光谱进行采集分析。结果表明, 通过简化参数间关系, 以能量累计注量的变化量 dQ 产生的色差为依据, 调节扫描速度、线间距、功率变化量 dP 来改变 dQ 大小, 能够获得更丰富的颜色。

关键词: 激光技术; 激光彩色打标技术; 钛; TA2; 能量累计注量

中图分类号: TN249 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2023.01.004

Study on the effect of energy fluence on color change of laser coloring of titanium plate

YIN Yan-rui, WANG Han-zhang, LU Jing-qi

(Key Laboratory of Laser & Infrared System (Shandong University), Ministry of Education, Qingdao 266237, China)

Abstract: Various laser process parameters work together to influence the results of laser color marking, and the inter-relationship between different parameters is complex. In order to obtain better colors and a more complete laser coloring chromatography based on TA2 titanium board, a MOPA fiber laser with a wavelength of 1064 nm and maximum output power of 20 W is selected for the experiment. The color and visible spectrum of the colored samples are collected and analyzed by spectrophotometer. The results show that by simplifying the relationship between the parameters and varying the dQ size by adjusting the scanning speed, line spacing and power change dP based on the color difference generated by the change of energy cumulative fluence dQ , richer colors can be obtained.

Keywords: laser technology; laser color marking technology; titanium; TA2; cumulative energy injection

1 引言

激光打标已成为一种通用的工业产品识别方法,因为它适用于几乎所有的固体材料。尤其在对金属表面标记着色领域。激光打标技术作为一种环保的打标技术,在很多方面的应用如序列号、日期、条形码、二维码、公司标志、商标和其他产品信息的标识等,已经取代了喷漆、阳极处理等传统工艺^[1]。

相较于传统着色方法,激光彩色打标非接触操作,加工过程中不需要添加任何化学试剂或其他原材料,而且颜色耐磨,能够在小面积上创造精确的特征和各种颜色。近年来,得益于国民经济的持续快速发展,中国钛工业也进入了一个快速成长期,对钛关注日益剧增,在金属钛及其合金表面的激光打标研究也是激光标记着色的一个重要领域^[2]。

基金项目: 山东省国家重点创新工程项目 (No. 2018CXGC0806) 资助。

作者简介: 殷延蕊 (1995 -), 女, 硕士研究生, 主要从事激光加工制造方向的研究。E-mail: 1092707494@qq.com

通讯作者: 卢景琦 (1972 -), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高端激光应用方面的研究。E-mail: Lu618@sdu.edu.cn

收稿日期: 2022-02-22; **修订日期:** 2022-03-23

本文通过颜色变化规律角度分析出能够产生优质颜色的能量注入范围,为金属彩色打标工艺的调试和优化提供方向。

2 激光着色原理

2.1 激光与材料的相互作用

一般来说,激光彩色标记主要通过三种途径实现:激光诱导金属薄膜、激光诱导表面周期结构(LIPSSs)以及激光诱导金属纳米粒子和纳米结构激发等离子体颜色。第一种方法相比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。

激光诱导金属薄膜就是在激光加热的辅助下,衬底材料与氧气发生反应生成金属氧化膜。激光照射金属材料时,能量被表层吸收转化为热,被辐照材料由表及里温度升高。到达一定温度后,氧化反应速率提高,衬底材料发生高温氧化反应,随着温度的升高,氧化膜则越厚,氧化膜较为平整^[3]。

2.2 显色原理分析

对于激光着色的显色原理,在研究初期,Langlade C 等人^[4]认为,不同颜色是由于激光作用后在金属表面形成了相应颜色的氧化物。而随着研究的深入,人们发现在实际的着色过程中,形成颜色的种类,要比相应金属氧化物的种类多很多^[5]。通过进一步对激光作用后的金属表面进行研究,Diamanti M V 等人^[6]认为,宏观上反射率的不同,在本质上是由于不同颜色氧化物的厚度不同,并从干涉角度对呈色机理进行了解释,即氧化物表面的反射光线与经氧化膜折射后从氧化膜表面射出的光线,由于具有不同的光程差,发生了加强干涉或相消干涉,进而呈现出不同的颜色。如图 1 所示,当一束平行光入射到氧化膜表面时同时发生反射和折射。一部分光线 L_2 在氧化层上表面发生折射进入氧化层再从下表面反射回来,与光线 L_1 在氧化层上表面的反射光线 L_1' 重合形成干涉光束。光线 L_1' 与 L_2' 的光程差,由式(1)表示:

$$\delta = 2d \cdot \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 i_0} = \begin{cases} k\lambda \\ (2k+1) \frac{\lambda}{2} \end{cases} \quad (1)$$

式中, δ 为光程差; n_0 为空气的折射率; n_1 为氧化层的折射率; i_0 为光的入射角; λ 为光的波长; k 为整数; d 为氧化层的厚度,则 d 的表达式为:

$$d = \frac{\delta}{2 \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 i_0}} \quad (2)$$

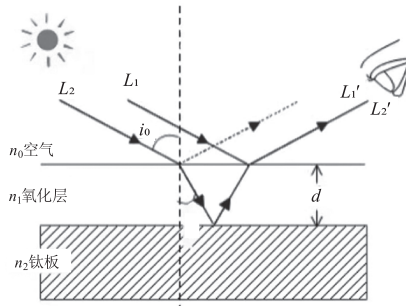


图 1 薄膜的干涉效应

Fig. 1 The film optical interference effect

当 $\delta = k\lambda$ 时,干涉增强, $\delta = (2k+1)\lambda/2$ 时干涉相消。白光是由不同波长的光组成的混合光,有式(1)可知,发生干涉后哪种波长的光波被加强,主要取决于氧化层的厚度。另外,由式(1)可知,随着人眼的观察角度不同,氧化膜的颜色也会相应的发生变化。由于干涉增强的条件是 $\delta = k\lambda$, k 值不是固定的一个值,所以根据式(2)可知不同膜厚可能对应相同的颜色。当膜厚度由薄变厚时,一开始 k 值不变,颜色变化随膜厚增加呈红移,即由紫—蓝—绿—黄—橙—红的顺序发生变化,随着厚度持续增加, k 值改变,此时颜色又重新从紫色开始呈红移变化,直到 k 值改变,颜色又重新从紫色开始变化,以此循环变化,如图 2 所示。

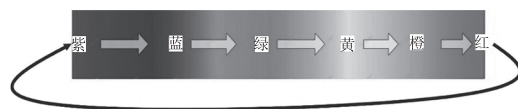


图 2 颜色变化规律

Fig. 2 The pattern of color change

综上所述,目前基本认为呈色主要靠两种机理,一是金属材料本身必须含铁、铬、镍、锰等元素,生成的氧化物固有色^[7];二是生成透明或半透明的氧化膜,发生干涉效应显色。本实验使用 TA2 工业纯钛,氧化膜的成分主要为 Ti 的氧化物^[8],所以本实验主要由薄膜的干涉效应主导显色。

3 实验设备及材料

3.1 实验设备

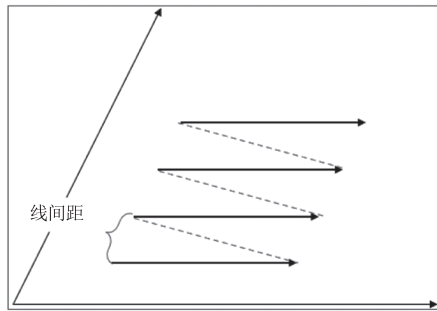
所用激光打标设备如图 3(a) 所示。实验中采用的激光器是昆山华辰光电科技有限公司 NPYFL-20 系列 MOPA 光纤激光器,激光输出波长为 1064 nm,激光经扩束后的光斑大小为 7 mm,最大平

均输出功率为 20 W, 脉冲重复频率在 1 ~ 1000 kHz 连续可调, 输出的激光的脉宽在 4 ~ 250 ns 范围内可调。使用智坤源的振镜控制激光的扫描方式和速度, 配备焦距为 210 mm 的 F-Theta 场镜, 可扫描的工作区域为 160 mm × 160 mm。该激光打标系统采用 JCZ 的 USC 控制卡及其配套软件控制打标操作, 调制振镜的扫描方式(打标速度、填充线宽、填充方式)和激光的能量输出(重复频率、输出功率、脉宽)。本实验激光器, 工作平面处焦斑大小为 50 μm, 激光扫描工作平面的方式如图 3(b)所示。

使用杭州彩谱公司的台式分光测色仪 CS-820N 来评估打标的彩色效果, 分析其颜色和反射光谱, 其色度值标准偏差 ΔE_{ab}^* 在 0.015 以内, 测量结果采用 CIE Lab 模型, 观察角度固定为 10°, 采用 D65 标准光源, 波长的测量范围为 360 ~ 780 nm。



(a) 激光打标设备



(b) 激光扫描方式

图3 激光打标设备及激光扫描方式

Fig. 3 Laser marking equipment and laser scanning mode

3.2 实验材料

实验材料是板厚 1 mm 的 TA2 工业纯钛板, 样品的尺寸为 150 mm × 150 mm, 表面粗糙度 Ra 0.3 ~ 0.4, 其成分见表 1。样品表面的状态会对实验结果有一定的影响, 样品表面有残留油污, 或其他的吸附物, 会导致着色不均, 颜色失真等现象。因此, 在实验之前使用酒精对样品进行超声清洗。

表 1 工业纯钛 TA2 的化学组成成分(质量分数/%)

Tab. 1 The percentage chemical composition of TA2 industrial pure titanium (mass fraction/%)

Fe	C	N	H	O	Ti
≤0.30	≤0.10	≤0.05	≤0.015	≤0.25	余量

4 分析与讨论

4.1 激光平均功率对颜色变化的影响

本实验选用 CIE Lab 颜色空间来对颜色进行评估。在 CIE Lab 颜色空间中, L^* 表示黑白, 值域为 0 ~ 100, “100”表示偏白, “0”表示偏黑; a^* 表示红绿, 值域为 +127 ~ -128, “+”表示偏红, “-”表示偏绿; b^* 表示黄蓝, 值域为 +128 ~ -127, “+”表示偏黄, “-”表示偏蓝。两种被测颜色的差异可以用 CIE 色差公式来表示:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3)$$

式中, ΔE^* 表示在 CIE Lab 颜色空间中两点的欧氏几何距离, ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 分别表示需对比的两种被测颜色在 L^* 、 a^* 和 b^* 上的差值。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。

在激光扫描速度、激光重复频率、脉宽、线间距一定的条件下, 经实验发现色差 ΔE^* 随功率变化先变大再变小趋于稳定然后再变大变小趋于稳定。在这里以线间距 0.004 mm, 扫描速度 100 mm/s, 重复频率 200 kHz, 脉宽 4 ns 条件下的激光打标结果为例来分析这种变化趋势。图 4 表示为 ΔE^* 、 ΔL^* 、 Δa^* 及 Δb^* (均为相邻功率所致颜色之间的差值) 随功率变化的曲线图。图 4(a) 中, 色差 ΔE^* 随功率的升高, 有两个明显的峰即颜色变化明显的功率范围有两处。第一个峰 A, 功率范围为 0.569 ~ 0.995, 相邻功率间引起的颜色变化 $\Delta E^* > 7$, 最高达到 $\Delta E^* = 20.7$, 此时颜色变化明显, 随着功率变高, ΔE^* 降低到不大于 7, 相邻功率间颜色变化缓慢; 第二个峰 B 的功率范围为 4.02 ~ 4.64 W, 由于在此时的功率下, 亮度下降, 由图 4(b)、(c)、(d), 可知 Δa^* 和 Δb^* 值在小幅度浮动, ΔL^* 起伏很大, 此时色差的大小主要由亮度变化主导, 色差变化明显。这种现象是由于激光作用于材料表面产生的光热氧化程度的不同所造成的。

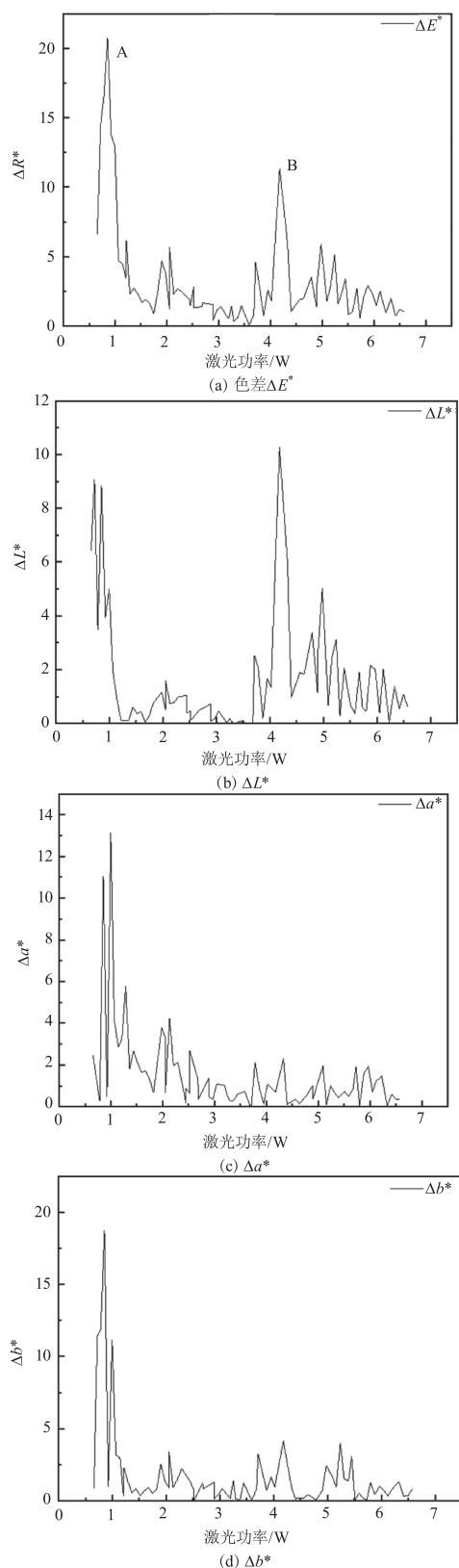


图4 在线间距 0.004 mm,扫描速度 100 mm/s,重复频率 200 kHz,脉宽 4 ns 条件下,不同变化量随功率变化的曲线

Fig.4 Curves of different changes with power under the conditions of on-line spacing of 0.004 mm, scanning speed of 100 mm/s, repetition frequency of 200 kHz and pulse width of 4ns

激光着色过程中的氧化属于高温氧化,基质表面材料同空气中的氧接触,在接触的表面,氧气被输运到生长的氧化膜中。氧的活性从材料表面到氧化层深处逐渐变弱。氧化物薄膜形成后,将金属基体与气相氧隔开,之后进一步的氧化只有通过氧离子和金属离子在氧化膜中的扩散传质来实现^[9]。根据文献的实验结果,发现氧化反应只发生在金属材料浅层面。激光作用于材料表面时,脉冲激光持续时间非常短,光热氧化在毫秒量级的时间内就产生了。在这个实验中,氧化反应发生的速率主要依赖氧气从空气向基质表面传质的速率,以及氧分子从反应发生界面向钛板及至深层扩散的速率。另外随着激光功率的升高,金属表面的温度升高,生成的氧化物成分构成也会发生相应的变化,从而改变反射率。

随着功率升高,表面温度达到发生高温氧化的阈值,生成氧化膜出现颜色,此时随着功率继续升高,表面可达到的温度也升高,氧分子扩散速率提高,厚度增量变大,对应 A 峰处色差值变大的现象;功率持续升高,温度继续升高,但由于当前氧化膜传输氧的最大速率是一定的,厚度增量减小然后趋于零,对应从 A 峰最高点处到 B 峰前,色差值减小然后趋于稳定;B 峰到 B 峰之后出现的色差变化是由于激光功率继续升高,此时的温度下,材料表面热作用剧烈,氧化膜的组成发生明显变化,形成外层疏松膜,加大了氧传输的传输率^[10-11],随着温度升高,氧化程度不断变深,氧化膜的反射率不断下降,导致氧化膜亮度下降,直到逐渐趋于黑色。图 5 为以峰 B 的功率范围的左端点分割点,两侧反射光谱曲线集合,从图中可以看到 4.02 W 右侧即大于 4.02 W 的功率下所产生氧化层的反射率与 4.02 W 左侧功率下的反射率相比明显下降了,这也证实了上述对氧化膜反射率变化的描述。那么我们将图 4(a)中 A 峰到 B 峰之前功率范围内所因引起氧化层的可简化认为只存在厚度差异,B 峰到 B 峰之后的功率范围内同样简化。因此我们在找全着色色谱时,可以以此特征,先根据峰值分段,再在段内进行微调,获得较全色谱。

4.2 能量累计注量对颜色变化的影响

根据激光与金属材料相互作用的机理,金属表面通过吸收激光注入的能量,将光能转化为热能。

激光的能量累计注量 Q 主要单脉冲能量以及脉冲间的重叠率决定。其中单脉冲能量 E 表示为:

$$E = \frac{P}{f} \quad (4)$$

式中, P —平均功率(W); f —重复频率(kHz); E —单脉冲能量(W)

脉冲间的重叠率分为点重叠率和线重叠率,点重叠率为激光扫描一行时点脉冲与点脉冲之间的重叠率,选用相邻光斑中心的距离 d 来评估,取决于脉冲重复频率 f (kHz) 和扫描速度 v (mm/s):

$$d = \frac{v}{f} \quad (5)$$

线重叠率是指激光扫描完一行,扫描下一行时,下一行的脉冲与上一行的脉冲相邻处的重叠率,用线间距 h 来评估。能量累计注量与单脉冲能量 E 正相关,与 d, h 负相关,则可表示为:

$$Q \propto \frac{P}{f} \cdot \frac{1}{d \cdot h} = \frac{P}{v \cdot h} \quad (6)$$

当脉冲重复频率固定不变时可将能量累计注量 Q 近似表示为:

$$Q = \frac{A_0 P}{v \cdot h} \quad (7)$$

其中, A_0 为常数。

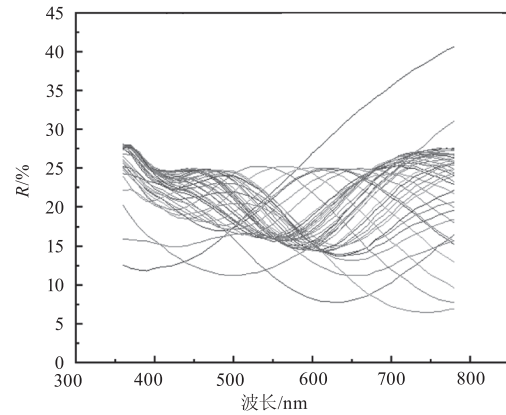
扫描速度、线间距保持一定时,通过改变功率进而改变能量累积注量,假设功率每次改变 dP , 则能量累积注量的变化量 dQ 为:

$$dQ \propto dP \cdot \frac{1}{v \cdot h} \quad (8)$$

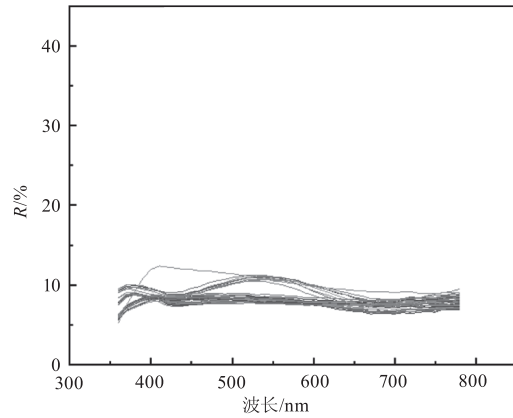
能够使材料表面产生颜色的能量累计注量 Q_0 , 以及能使材料表面颜色不再随能量累计注量增加而变化的最大累计注量 Q_M , 是由材料本身决定的, 累计注量由 Q_0 增到 Q_M , 尽量降低累计注量增量 dQ , 这样就可以获得该材料的激光着色光谱。由式(7)可知, 减小 dQ 可以通过减小 dP 或增大 v 、增大 h 。

图4(a)中A峰处的功率范围内, 相邻功率的变化量没有足够小, 导致累积注量变化量大, 颜色之间跨度大, 色彩少。在本实验中, 相邻功率的变化量为设备可识别的最小值, 要减小能量累积注量变化量 dQ 以获得较全的色谱, 可以通过提高线间距。为了验证上述推论, 脉冲重复频率保持固定不变, 选取两组打标参数, 线间距分别为 $h = 0.003 \text{ mm}$ 、 $h = 0.005 \text{ mm}$, 其他参数与图4的工作参数一致,

分别在TA2板表面进行激光扫描。使用分光测色仪测量出各组的色度数据, 计算绘制色差随功率变化的曲线, 并利用分光测色仪测得RGB值绘制模拟色块颜色。



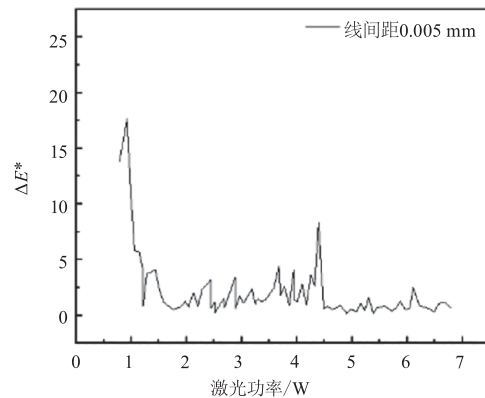
(a)4.02W左侧各功率下反射谱的集合



(b)4.02W右侧各功率下反射谱的集合

图5 各功率下反射光谱曲线集合

Fig.5 The collection of reflection spectrum curves based on various power



(a)

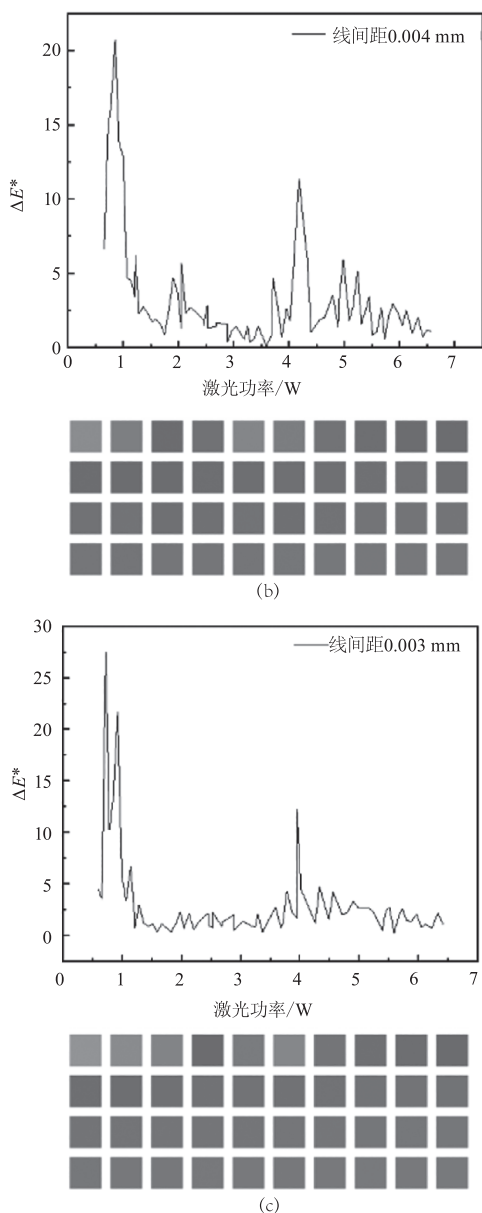


图6 在扫描速度 100 mm/s, 重复频率 200 kHz, 脉宽 4 ns 条件下, 色差在不同线间距下随功率变化的曲线及色块颜色模拟

Fig. 6 The curve of color difference with power at different line spacing and color block color simulation under the conditions of scanning speed of 100 mm/s, repetition frequency of 200 kHz and pulse width of 4 ns

如图(6)所示。结果表明,保持扫描速度 v 、相邻功率增量 dP 不变的条件下, $h = 0.003$ mm、 $h = 0.005$ mm 相较于 $h = 0.004$ mm, A 峰处色差分别整体增大、整体减小,并观察比较各线间距所对应的色块模拟,发现随线间距增大,相邻色块之间颜色过度变得更均匀,颜色更丰富。

5 结论

本文首先在激光扫描速度、激光重复频率、脉

宽、线间距一定的条件下,探究了激光作用于 TA2 板上色差随功率变化的规律,由于激光作用于材料表面产生的光热氧化程度与其激光注入能量的多少不是线性关系,所以颜色变化不是均匀的,色差随功率的变化出现两个峰值,B 峰处的功率下形成氧化膜成分发生明显变化,B 峰后趋势与 A 峰后趋势相似,因此根据峰值位置分段,每段可近似认为只存在厚度变化。基于 TA2 钛板,为了获取更丰富的色彩库,以能量累计注量的变化量 dQ 产生的色差为依据,调节扫描速度 v 、线间距 h 、功率变化量 dP 来改变 dQ 大小来实现。增大 v 、增大 h 或减小 dP 以减小 dQ , 这样在累计注量变大的方向,相邻两项间累计注量变化越小,引起的色差则会更小,色块之间颜色缓慢过渡,则能获取更全的 TA2 板上的激光着色色谱。综上,本文为针对获取更丰富色彩的参数调试提供了方向,方便在彩色打标应用时对多种颜色的调用。

参考文献:

- [1] Huagang Liu, Wenxiong Lin, Minghui Hong. Surface coloring by laser irradiation of solid substrates[J]. APL Photonics, 2019, 4(5): 051101.
- [2] Li Yunlong, Li Jianmei, Wang Aiqun, et al. Study of laser-induced color marking on Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. Laser & Infrared, 2017, 47(6): 674-679. (in Chinese) 李云龙, 李建美, 王爱群, 等. 激光诱导 Ti-6Al-4V 钛合金表面着色研究[J]. 激光与红外, 2017, 47(6): 674-679.
- [3] Liang Xue. Research of the laser color marking of stainless steel[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008. (in Chinese) 梁雪. 不锈钢材料彩色激光打标的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [4] Langlade C, Vannes A B, Krafft J M, et al. Surface modification and tribological behaviour of titanium and titanium alloys after YAG-laser treatments[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 100-101: 383-387.
- [5] Yongjin Shin, Youngseop Kim, Sohee Park, et al. Pit and rim formation during laser marking of acrylonitrile butadiene styrene plastic[J]. Journal of Laser Applications, 2005, 17(4): 243.
- [6] Maria V. Diamanti, Barbara Del Curto, MariaPia Pedeferrì. Interference colors of thin oxide layers on titanium[J]. Color Research and Application, 2008, 33(3): 221-228.

- [7] Laakso P, Pantisar H, Leinonen H, et al. Preliminary study on corrosion and wear properties of laser color marked stainless steel [C]//ICALEO 2008: 27th International Congress on Laser Materials Processing, Laser Microprocessing and Nanomanufacturing, October 20 - 23, 2008, Temecula, USA. CA: LIA, 2008, 405: 212 - 221.
- [8] A Pérez del Pino, P Serra, J. L Morenza. Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation[J]. Applied Surface Science, 2002, 197: 887 - 890.
- [9] Liu Peisheng. High temperature oxidation behavior of cobalt base alloy aluminide coating[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 2 - 17. (in Chinese)
刘培生. 钴基合金铝化物涂层的高温氧化行为[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 2 - 17.
- [10] Jin Tailai, Wei Jianfeng, Gu Zhaolin, et al. Research on extreme high temperature oxidation behavior of commercial pure titanium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(12): 1998 - 2001. (in Chinese)
金泰来, 魏建锋, 顾兆林, 等. 工业纯钛在特高温下的氧化行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 1998 - 2001.
- [11] Huang Deming. Research on oxidation behavior of CP titanium TA2[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2010, 31(1): 11 - 16. (in Chinese)
黄德明. 工业纯钛 TA2 的氧化行为研究[J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(1): 11 - 16.