

МЕТОД ИЗМЕНЕНИЯ ЦВЕТА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПРИ ЛОКАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ НАНОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

В. П. ВЕЙКО, Г. В. ОДИНЦОВА, Я. М. АНДРЕЕВА, Е. В. ГОРБУНОВА,
Ю. Ю. КАРЛАГИНА, В. В. РОМАНОВ

*Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: gvodintsova@corp.ifmo.ru*

Рассмотрен метод изменения цвета поверхности титана VT1-0 путем локального окисления наносекундными лазерными импульсами. Показано, что различные цвета можно получать, изменяя параметры лазерного воздействия (например, перекрытие). Представлены результаты спектрофотометрических исследований образцов, на основе которых проанализированы изменения их колориметрических характеристик в зависимости от параметров облучения и определены закономерности изменения цвета поверхности титана в зависимости от угла наблюдения. Установлено, что при увеличении угла падения света характерный вид спектров не меняется, но наблюдается их параллельный сдвиг в ультрафиолетовую область. Рассмотренный способ позволяет управляемо создавать цветные изображения на поверхности титана, что может быть использовано в промышленности.

Ключевые слова: *цветная лазерная маркировка, оксидные пленки, спектрофотометрия, титан, волоконный лазер*

Введение. Известно, что поверхность некоторых металлов приобретает цвет вследствие нагревания их на воздухе до определенных температур. Такие цвета, называемые цветами побежалости, возникают из-за интерференции света в тонких оксидных пленках, образующихся на поверхности при нагревании. Формирование данных пленок возможно как традиционными методами (анодирование [1, 2], тепловой метод [3], термохимический метод [4]), так и лазерными [5—8]. Получение цветов на металлах возможно путем их структурирования ультракороткими лазерными импульсами [9, 10], однако этот способ не применяется в промышленности из-за высокой стоимости оборудования и сложности его эксплуатации. Более технологичным способом получения цветов на металлах является создание оксидных пленок на их поверхности при воздействии твердотельных и волоконных лазеров [5, 6, 11, 12]. В ряде работ рассмотрены вопросы воспроизводимости и устойчивости таких пленок к внешним воздействиям [11—13], а также определены их состав и толщина для технического титана [11—14]. Как показано в работах [8, 15], в зависимости от параметров воздействия на поверхности металла образуются пленки с различными цветовыми координатами, т.е. различных оттенков.

В настоящей статье предложен метод получения различных цветовых оттенков на поверхности титана с заданными колориметрическими характеристиками, обладающий высокой повторяемостью. Таким образом, технология цветной лазерной маркировки (ЦЛМ) позволяет создавать цветные изображения на титане в широкой цветовой палитре с высоким разрешением, что может быть использовано для нанесения цветных логотипов, декорирования и защиты изделий от фальсификации. При производстве титановых медицинских имплантов технологию ЦЛМ можно применить для повышения их биосовместимости [16].

Оборудование и материалы. В экспериментах использовались пластины титана VT1-0 размером 50×50×0,7 мм и шероховатостью $R_a = 0,64$ мкм.

Облучение производилось на воздухе с помощью лазерного технологического комплекса „Минимаркер-2“ на базе волоконного иттербиевого лазера с длиной волны 1,064 мкм, с частотой следования импульсов 20—99 кГц и длительностью импульсов 100 нс. Плотность мощности излучения варьировалась от $0,85 \cdot 10^7$ до $2,91 \cdot 10^7$ Вт/см².

Сфокусированный на поверхность образца пучок излучения с диаметром $d_0 = 50$ мкм перемещается со скоростью $V_s = 1 \dots 250$ мм/с. После прохождения одной строки с перекрытием L_x , %, пучок перемещается по оси Y на следующую строку с перекрытием L_y , %. Во время перемещения пучка по оси Y генерация излучения отсутствует. Количество импульсов, попадающее в облученную область диаметром d_0 , по осям X и Y равно соответственно $N_x = df/V_s$ и $N_y = dN$ (подробнее см. [15]).

Для исследования поверхности использовался оптический микроскоп “Carl Zeiss Axio Imager A1M”.

Спектры отражения обработанных образцов были измерены на спектрофотометре Ocean Optics CHEM4-VIS-NIR USB4000. Измерения проводились следующим образом. На координатном столе закреплялась пластина с маркированными образцами, которая двигалась относительно измерительного волокна (щупа) по осям X и Y . В пределах поля размером 150×150 мм, включающего окисленную область, измерялись спектры отражения с заданным шагом перемещения. Данные, полученные спектрофотометром, передавались на компьютер, и в результате обработки были получены спектры отражения в диапазоне 195—1080 нм и цветовые координаты каждого образца в различных цветовых пространствах (CIE RGB и xyY). Источником освещения служила галогенная лампа, излучающая в широком диапазоне длин волн. Для исследования зависимости спектров образцов от угла падения света использовался спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 1050.

Результаты и обсуждение. Механизм получения интерференционных цветов на металлах подробно рассмотрен в работах [8, 15]: в зависимости от режима обработки толщина и состав образующихся пленок различны, что в конечном счете является причиной получения различных цветов. Кроме того, цвет поверхности облученных областей, равномерный при рассмотрении невооруженным глазом, при наблюдении под микроскопом (рис. 1) неоднороден и зависит от количества импульсов N_x , N_y в каждой точке по осям X и Y и плотности мощности излучения q . Можно сказать, что интегральный цвет формируется как сумма цветов отдельных микроскопических областей поверхности. Различные комбинации данных параметров позволяют расширить палитру возможных оттенков и оптимизировать режимы лазерного воздействия.

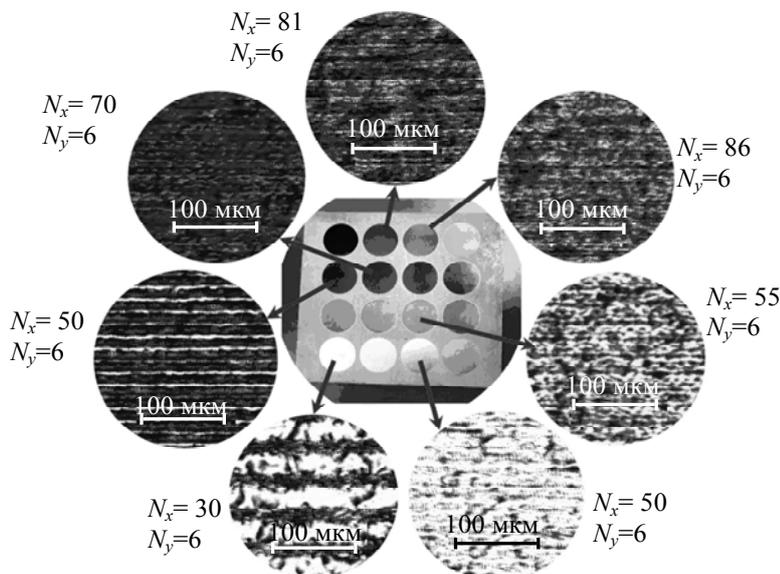


Рис. 1

Спектры отражения образцов $R(\lambda)$ до и после обработки при различных значениях N_x представлены на рис. 2, а, б (а — $N_y=1$; б — $N_y=5$). Спектр поверхности титана до обработки отличается от спектров облученных областей, для которых характерно наличие одного максимума и одного минимума в видимой области спектра. Характерно, что при увеличении N_x минимум сильно сдвигается в инфракрасную область спектра, а положение максимума практически не изменяется. Самый высокий коэффициент отражения имеют образцы с наибольшими значениями перекрытий по оси X, соответствующие голубому или синему цвету. Следует отметить также, что с уменьшением значения N_x ширина максимума уменьшается и он становится менее выраженным.

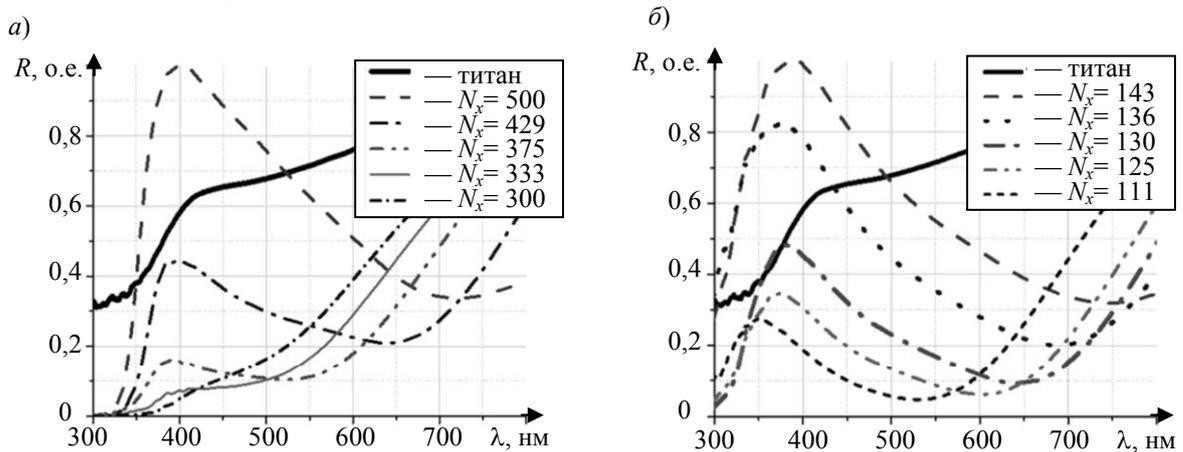


Рис. 2

По полученным спектрам отражения были рассчитаны цветовые координаты в программной среде Lab VIEW. Координаты x, y для различных значений N_y приведены на цветовом локусе (рис. 3; точками отмечены экспериментально полученные цвета и соответствующие им значения N_x) и аппроксимированы эллипсами, уравнения которых имеют следующий вид:

$$N_y = 1: \quad 0,797x^2 - 1,604xy - 0,041x + y^2 - 0,084y + 0,019 = 0; \quad (1)$$

$$N_y = 5: \quad 0,952x^2 - 1,729xy - 0,119x + y^2 - 0,021y + 0,020 = 0, \quad (2)$$

$$N_y = 9: \quad 0,885x^2 - 1,570xy - 0,133x + y^2 - 0,066y + 0,029 = 0. \quad (3)$$

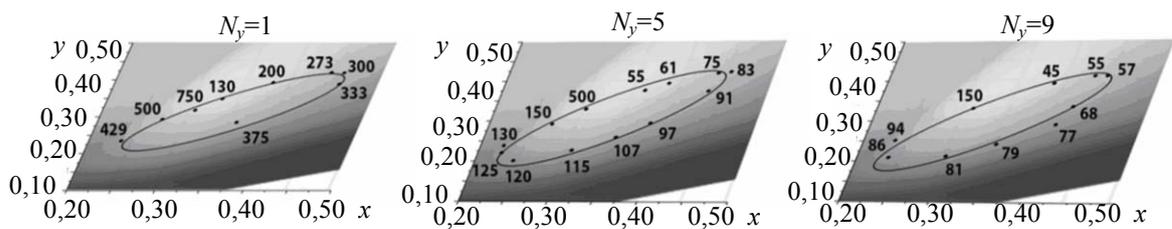


Рис. 3

Необходимо отметить, что эллипсы, соответствующие уравнениям (1)–(3), практически совпадают. Это означает, что получение одинаковых цветов возможно при различных режимах лазерного воздействия. Для любой точки, лежащей на эллипсе, можно рассчитать режимы обработки (значения N_x, N_y), при которых может быть получен заданный цвет.

Таким образом, имея небольшое количество цветов, полученных экспериментально, можно определить, какие цвета будут наблюдаться при изменении параметров воздействия.

В зависимости от угла наблюдения цветовые характеристики облученного образца также различаются. Это следует, в частности, из анализа измерений коэффициентов отражения образцов титана до и после обработки (при $N_x=120, N_y=6$) под различными углами $\varphi=0...70^\circ$; результаты измерений представлены на рис. 4, а, б соответственно.

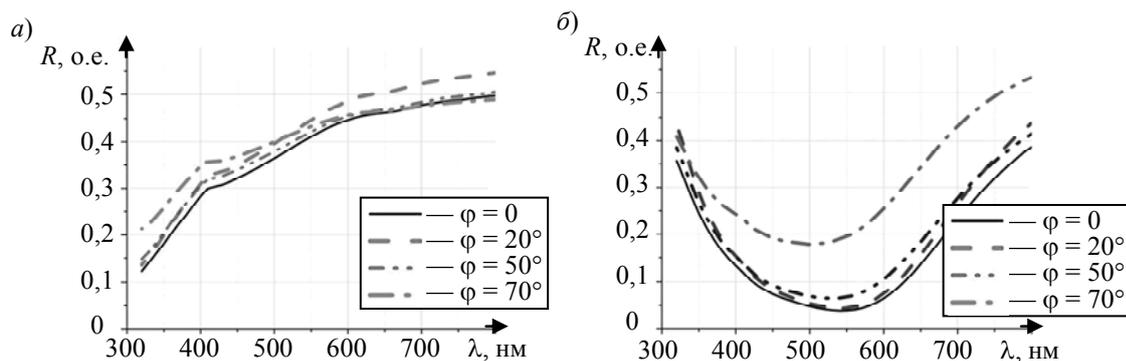


Рис. 4

Характерный вид спектра отражения исходного образца титана не меняется при изменении угла φ , однако наблюдается незначительное увеличение коэффициента R при больших значениях φ . Для обработанного образца характерный вид спектра отражения в целом не зависит от угла наблюдения, тем не менее при больших углах наблюдается значительное увеличение коэффициента R . Минимум коэффициента отражения с увеличением угла падения света сдвигается в ультрафиолетовую область, причем смещение составляет $\Delta\lambda \approx 40$ нм, т.е. можно утверждать, что цветовые характеристики образцов при разных углах отличаются. Это объясняется наличием рельефа в области облучения, возникающего вследствие теплового воздействия лазерного излучения, а также неоднородностью толщины образующегося оксидного слоя. Падая на шероховатую (структурированную) поверхность (см. рис. 1), свет рассеивается по-разному, что ведет к изменению наблюдаемого цвета. Таким образом, при использовании данной технологии для получения цветов на поверхности титана необходимо учитывать, что цвет образца меняется в зависимости от угла наблюдения.

Заключение. Рассмотрен способ изменения цвета поверхности технического титана ВТ1-0 в результате ее локального лазерного окисления с помощью волоконного лазера с наносекундной длительностью импульсов. Анализ спектров отражения показал, что возможно получение различных оттенков цвета в пределах определенной области цветового локуса при изменении параметров воздействия N_x и N_y . Таким образом, имея небольшой набор экспериментальных цветов, можно получить остальные возможные цвета, рассчитав соответствующие режимы воздействия. Это позволяет быстро разработать широкую палитру цветов для данного материала, которые могут быть получены с помощью технологии цветной лазерной маркировки. Также продемонстрирована зависимость спектров отражения облученной области от угла наблюдения.

Авторы выражают благодарность А. Л. Скуратову и Р. М. Яцуку за помощь в проведении экспериментов. Исследования спектров отражения образцов титана были проведены на базе кафедры оптико-электронных приборов и систем Университета ИТМО и „Центра оптических и лазерных методов исследования вещества“ технопарка Санкт-Петербургского государственного университета.

Статья подготовлена по результатам работы, выполненной при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-12-0035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schneider M., Langklotz U. Michaelis A. Thickness determination of thin anodic titanium oxide films — a comparison between coulometry and reflectometry // Surface and Interface Analysis. 2011. Vol. 43. P. 1471—1479.
2. Simka W., Sadkowski A., Warczak M., Iwaniak A., Derczd G., Michalska J., Maciej A. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. P. 8962—8968.

3. Теплухин Г. Н., Гропянов А. В. *Металловедение и термическая обработка*. СПб: Изд-во СПбГТУРП, 2011. С. 45—70.
4. Yun H., Kim M., You I. Tuned optical reflection characteristics of chemically-treated Ti substrates // *ETRI Journal*. 2012. Vol. 34, N 6. P.954—957.
5. Lavisse L., Sahour M. C., Jouvard J. M., Pillon G., Marco de Lucas M. C., Bourgeois S., Grevey D. Growth of titanium oxynitride layers by short pulsed Nd:YAG laser treatment of Ti plates: Influence of the cumulated laser fluence // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255. P. 5515—5518.
6. Adams D. P., Murphy R. D., Saiz D. J., Hirschfeld D. A., Rodriguez M. A., Kotula P. G., Jared B. H. Nanosecond pulsed laser irradiation of titanium: Oxide growth and effects on underlying metal // *Surface & Coatings Technology*. 2014. Vol. 248. P. 38—45.
7. Lavisse L., Berger P., Cirisan M., Jouvard J. M., Bourgeois S., Marco de Lucas M. C. Influence of laser-target interaction regime on composition and properties of surface layers grown by laser treatment of Ti plates // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 24503-1—8.
8. Veiko V., Odintsova G., Ageev E., Karlagina Y., Loginov A., Skuratova A. et al. Controlled oxide films formation by nanosecond laser pulses for color marking // *Opt. Express*. 2014. Vol. 22, iss. 2. P. 4342. DOI: 10.1364/OE.22.024342.
9. Vorobyev A. Y., Guo C. Colorizing metals with femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, iss. 4. P. 19—14. DOI:10.1063/1.2834902.
10. Dusser B., Sagan Z., Soder H., Faure N., Colombier J. P., Jourlin M. et al. Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking // *Opt. Express*. 2010. Vol. 18, iss. 3. P. 2913. DOI:10.1364/OE.18.002913.
11. Antończak A. J., Stępak B., Koziol P. E., Abramski K. M. The influence of process parameters on the laser-induced coloring of titanium // *Appl. Phys. A*. 2013. Vol. 86. P. 235—241.
12. Пряхин Е. И., Афонькин М. Г., Ларионова Е. В. Особенности формирования цветных оксидных пленок на металлической поверхности под воздействием лазерного излучения // *Дизайн. Материалы. Технология*. 2010. Т. 3, № 14. С. 75—80.
13. Афонькин М. Г., Ларионова Е. В. Применение современных технологий при декорировании художественных изделий из металла // *Дизайн. Материалы. Технология*. 2009. Т. 3, № 10. С. 3—8.
14. Perez del Pino A., Serra P., Morenza J. L. Coloring of titanium by pulsed laser processing in air // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 415. P. 201—205.
15. Veiko V., Odintsova G., Gorbunova E., Ageev E., Shimko A., Karlagina Y., Andreeva Y. Development of complete color palette based on spectrophotometric measurements of steel oxidation results for enhancement of color laser marking technology // *Materials and Desing*. 2016. Vol. 89. P. 684—688.
16. Ballo A. M. et al. Bone response to physical-vapour-deposited titanium dioxide coatings on titanium implants // *Clinical Oral Implants Research*. 2013. Vol. 24, N 9. С. 1009—1017.

Сведения об авторах

- Вадим Павлович Вейко** — д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и лазерной техники; E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru
- Галина Викторовна Одинцова** — канд. техн. наук; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и лазерной техники; E-mail: gvodintsova@corp.ifmo.ru
- Ярослава Михайловна Андреева** — Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и лазерной техники; инженер; E-mail: andreeva.ya@gmail.com
- Елена Васильевна Горбунова** — канд. техн. наук; Университет ИТМО, кафедра оптико-электронных приборов и систем; E-mail: vredina_ia@mail.ru
- Юлия Юрьевна Карлагина** — Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и лазерной техники; инженер; E-mail: julia.karl@mail.ru
- Валерий Витальевич Романов** — студент; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и лазерной техники; E-mail: ionhcik@rambler.ru

Рекомендована кафедрой
лазерных технологий и лазерной техники

Поступила в редакцию
01.12.15 г.

Ссылка для цитирования: Вейко В. П., Одинцова Г. В., Андреева Я. М., Горбунова Е. В., Карлагина Ю. Ю., Романов В. В. Метод изменения цвета поверхности титана при локальном окислении наносекундными лазерными импульсами // Изв. вузов. Приборостроение. 2016. Т. 59, № 3. С. 243—248.

METHOD OF TITANIUM SURFACE COLOR MODIFICATION WITH NANOSECOND LASER PULSES

V. P. Veiko, G. V. Odintsova, Ya. M. Andreeva, E. V. Gorbunova,
Yu. Yu. Karlagina, V. V. Romanov

ITMO University, 197101, St. Petersburg, Russia

E-mail: od@mail.ifmo.ru

Laser-induced coloration of titanium due to its surface oxidation under exposure to nanosecond pulses from 1.06 μm fiber ytterbium laser is proposed. Various colors on the titanium surface may be formed by variation of laser irradiation regimes (e. g., changing overlapping), the irradiated surface color is a function of viewing angle. Presented results of spectrophotometric study of processed samples demonstrate dependence of colorimetric characteristics of the surface on laser pulse parameters and on the radiation incidence angle. Increase in the light incidence angle is found to retain the spectrum appearance but causes a parallel shift of the spectral distribution to ultraviolet region. The proposed method of oxide films formation may find an application in industry to create images of controllable color on titanium surface.

Keywords: colored laser marking, oxide film, spectrophotometry, titanium, fiber laser

Data on authors

- | | |
|------------------------------|---|
| Vadim P. Veiko | — Dr. Sci., Professor; ITMO University, Department of Laser Technology and Instrumentation; Head of the Department; E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru |
| Galina V. Odintsova | — PhD; ITMO University, Department of Laser Technology and Instrumentation; E-mail: gvodintsova@corp.ifmo.ru |
| Yaroslava M. Andreeva | — ITMO University, Department of Laser Technology and Instrumentation; Engineer; E-mail: andreeva.ym@gmail.com |
| Elena V. Gorbunova | — PhD; ITMO University, Department of Optical-Electronic Devices and Systems; E-mail: vredina_ia@mail.ru |
| Yulia Yu. Karlagina | — ITMO University, Department of Laser Technology and Instrumentation; Engineer; E-mail: julia.karl@mail.ru |
| Valeriy V. Romanov | — Student; ITMO University, Department of Laser Technology and Instrumentation; E-mail: ionhcik@rambler.ru |

For citation: Veiko V. P., Odintsova G.V., Andreeva Ya. M., Gorbunova E. V., Karlagina Yu. Yu., Romanov V. V. Method of titanium surface color modification with nanosecond laser pulses // Izv. vuzov. Priborostroenie. 2016. Vol. 59, N 3. P. 243—248 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2016-59-3-243-248