

文章编号 1004-924X(2015)06-1565-07

# 飞秒激光进给速度对 TiC 陶瓷微孔加工的影响

张军战<sup>1\*</sup>, 王禹茜<sup>1</sup>, 张颖<sup>1</sup>, 刘永胜<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学 材料与矿资学院 功能材料研究所, 陕西 西安 710055;

2. 西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:**采用螺旋打孔技术,在不同的激光进给速度下在 TiC 陶瓷上加工了微孔。用扫描电子显微镜分析了微孔形貌,利用能量色散谱仪研究了激光加工前后材料化学成分的变化,并结合 X 射线光电子能谱术(XPS)讨论了材料化学键的变化,探讨了利用飞秒激光加工 TiC 陶瓷过程中材料的去除机理。结果表明:所得到的微孔具有较好的形貌特征,孔边缘没有出现明显的微裂纹。微孔入口圆度达 98% 以上,入口直径略小于出口直径。激光进给速度对入口处孔边缘的微观形貌影响较大。进给速度较低时,激光切蚀区域出现平行的条纹状周期结构,随着进给速度的增加,表面以混沌的颗粒状结构为主。在较低或较高的进给速度下,重铸层都会出现更为剧烈的氧化现象,实验显示最佳的进给速率应在 6.4  $\mu\text{m}/\text{s}$  左右。XPS 分析显示材料的去除主要是通过多光子吸收,在加工过程中发生 Ti-C 键的断裂产生的 Ti 离子被氧化后会生成  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 。

**关键词:**飞秒激光;微孔加工;进给速度;微孔形貌;TiC 陶瓷

**中图分类号:**TN249 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20152306.1565

## Effect of feeding speed on micro-hole drilling in TiC ceramic by femtosecond laser

ZHANG Jun-zhan<sup>1\*</sup>, WANG Yu-qian<sup>1</sup>, ZHANG Ying<sup>1</sup>, LIU Yong-sheng<sup>2</sup>

(1. *Functional Material Laboratory, College of Materials & Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;*

2. *Science and Technology on Thermostructure Composite Material Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)*

*\* Corresponding author, E-mail: xajzhang@xauat.edu.cn*

**Abstract:** By spiral drilling hole technology, micro-holes were drilled at different feeding speeds in TiC ceramic. The morphologic features of micro-holes were examined by scanning electron microscope, the elemental compositions for untreated specimens and laser-treated areas were identified by using an energy dispersive spectroscopy and the chemical bonds for untreated specimens and laser-treated debris were analyzed by an X-ray photoelectron spectroscopy. Then, the mechanism of interaction between femtosecond laser and TiC was further discussed. The results indicate that the drilled micro-holes show a good morphology without visible microcracks in ablated areas. The roundness of entrance is

**收稿日期:**2015-01-13;**修订日期:**2015-03-18.

**基金项目:**科技部国家重大科学仪器设备开发专项资助项目(No. 2011YQ12007504);国家自然科学基金资助项目(No. 51472201)

above 98%, better than that of the exit. The diameter at entrance is slightly smaller than that of the diameter at exit. The feeding speed has an obvious effect on micro morphology of entrance. When the feeding speed is lower, the regular ripples are observed in ablated areas. With increasing feeding speed, the surface is characterized by sporadic particles. High oxygen content is detected in a deposited layer at low and high feeding speeds, respectively, and the optimum feeding speed is  $6.4 \mu\text{m/s}$  in this research. Moreover, the machining mechanism could be explained by the multiphoton absorption theory. When the C-Ti bond is broken during machining, the titanium ion will combine with oxygen and the  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  in debris will be generated.

**Key words:** femtosecond pulsed laser; micro-hole drilling; feeding speed; micro-hole morphology; TiC ceramic

## 1 引言

陶瓷材料由于具有优异的力学、热学和电学性能而广泛应用于航空航天、机械、电子等领域。然而,由于其热导率和断裂韧性低,陶瓷材料对温度和应力的急剧变化非常敏感,在加工过程中会产生残余应力和表面裂纹,严重影响其使用性能,甚至会导致材料提前失效。另外,陶瓷材料加工质量的高要求直接造成了其加工成本很高,有报道指出其加工成本可以高达总成本的 90%<sup>[1]</sup>。近些年,电化学加工(ECM)<sup>[2]</sup>,电火花加工(EDM)<sup>[3-4]</sup>等微加工技术应用较普遍。不过,电化学加工的加工对象主要为金属材料,而电火花加工只适用于导电材料。电火花加工技术在微孔加工方面的应用较多,也最为成熟,但是,这种方法耗时长、成本高,尤其是在加工大量不同孔径的气膜孔时其缺点更为显著。可以看出,这些加工方法对陶瓷材料都具有一定的局限性。Piljek 等人<sup>[5]</sup>分析了 1980~2010 年材料微加工方面的文献,指出目前人们较少关注那些运用传统加工方法和新兴微加工技术难以加工的材料,比如陶瓷、玻璃等。

随着激光技术的发展,运用超短脉冲激光加工陶瓷<sup>[6-8]</sup>、高分子<sup>[9]</sup>等非金属材料逐渐受到人们的关注。超短脉冲激光微孔加工技术被认为是突破许多领域核心部件制造技术瓶颈的理想方法。超短脉冲激光主要包括纳秒激光、皮秒激光和飞秒激光。由于脉冲持续时间短、能量高,超短脉冲激光的加工精度和加工效率都很高,材料产生的热影响区域小<sup>[10]</sup>。例如,在进行气膜冷却孔加工时,与高速电火花打孔相比,超短脉冲激光打孔不

需要工作电极,且气膜冷却孔的尺寸可以任意调节。因此,超短脉冲激光技术在陶瓷材料微孔加工方面具有非常明显的优势。研究表明,相对于纳秒和皮秒激光,飞秒激光的脉冲宽度更短、峰值功率更高,利用透镜聚焦可以将光斑的直径缩小到微米级,从而获得在空间和时间上都高度集中的激光束。因此,材料在加工过程中产生的热影响区和变形更小,能获得更高的加工精度和加工质量<sup>[11]</sup>。

TiC 陶瓷由于其硬度高、耐磨损而被广泛用于制备切削工具和耐磨材料,本文采用飞秒激光加工 TiC 陶瓷微孔,研究了激光进给速度对微孔形貌的影响,并通过加工前后样品的化学成分和化学键的对比分析,讨论了飞秒激光与 TiC 陶瓷的相互作用以及加工过程中 TiC 陶瓷的去除机理。

## 2 实验

实验使用立陶宛 Light Conversion 公司生产的 Pharos 系列激光器,加工过程中输出激光束的主要技术参数为:脉冲宽度 230 fs,波长 1 030 nm,工作频率 100 kHz,平均功率 10 W。激光束经直径为 100 mm 的非球面透镜聚焦,焦点处光斑直径为  $30 \mu\text{m}$ 。加工过程中,TiC 样品放置在三维移动平台上,激光束垂直照射在样品表面。激光、定位系统和激光头扫描器在计算机的控制下协同工作。工作环境温度为  $20\sim 22^\circ\text{C}$ ,湿度为  $30\%\sim 50\%$ 。

目前,激光打孔技术主要有冲击打孔、旋切打孔和螺旋打孔等。实验采用螺旋打孔和每层单次扫描的加工方式。加工初始,激光束焦点位于样品表面,以螺旋线轨迹扫描,设定每层扫描圈数为

50,扫描时加工头转速为 40 circle/s,因此每层加工时间为 1.25 s。加工完一层,激光束焦点下移加工下一层,下移步径分别设定为 6, 8, 10 和 12  $\mu\text{m}$ 。进给速度为下移步径和每层加工时间的比值,计算可知对应的进给速度分别为 4.8, 6.4, 8 和 9.6  $\mu\text{m}/\text{s}$ 。加工时产生的碎屑由压缩空气清除,气体压力为 5.5 bar。TiC 样品纯度为 99.9%,相对密度大于 95%,尺寸为 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  2 mm。激光加工前将样品在酒精中用超声波清洗 30 min;加工后样品先在丙酮中用超声波清洗 15 min,再在酒精中用超声波清洗 30 min。样品经过干燥后,用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 表征微孔

的形貌,用 X 射线能量色散谱仪 (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 分析未加工样品和激光照射区域的化学成分变化,用 X 射线光电子能谱仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 分析样品加工前后化学键的变化。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 微孔形貌分析

在不同进给速度下用飞秒激光加工 TiC 陶瓷微孔,微孔的目标直径为 860  $\mu\text{m}$ 。所得微孔入口和出口的形貌以及入口局部放大的 SEM 照片如图 1 所示。

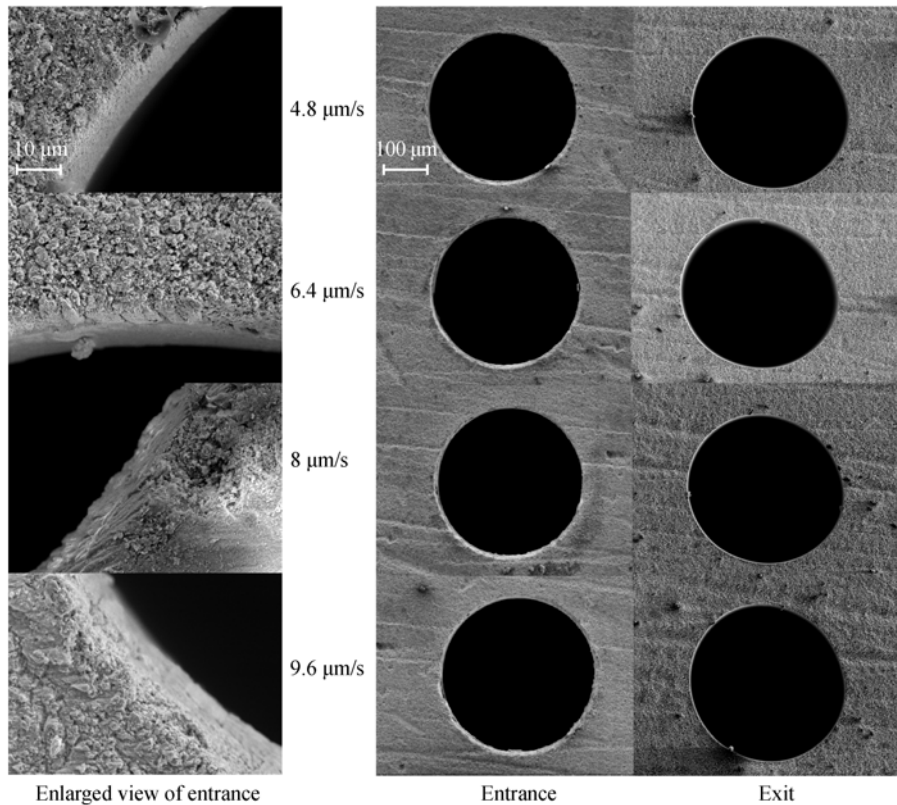


图 1 不同进给速度下微孔入口和出口的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM images of entrance and exit of micro-holes machined at different feeding speeds

分别测量微孔入口与出口的最大直径和最小直径,计算得到平均直径。在不同的进给速度下,入口平均直径分别为 653, 653, 644, 636  $\mu\text{m}$ , 出口平均直径分别为 677, 674, 668, 668  $\mu\text{m}$ , 入口直径略小于出口直径。随着激光进给速度的增加,入

口和出口的直径均有减小的趋势。虽然与冲击打孔技术相比,螺旋打孔能够得到较高精度的微孔,但是所得到的微孔直径与目标直径相比还存在一定差距。打孔过程中,在飞秒激光作用下强电场光致电离或电子碰撞电离产生大量自由电子,从

而使材料表面薄层转变为具有金属特性的吸收等离子体,激光能量被大量吸收,材料产生熔融现象<sup>[12-13]</sup>。熔融材料在材料快速热汽化的反冲压力下飞溅出微孔。若此时微孔已达到一定深度,熔融材料由于角度的限制很难直接飞溅出微孔,只能在侧壁沉积形成重铸层,从而造成微孔直径的减小。因此,如何有效消除或通过再加工技术去除重铸层是进一步提高加工精度的关键。

为了进一步表征微孔入口和出口的几何特征,分别计算入口和出口处最小直径与最大直径的比值,用圆度来表示。计算得到不同进给速度下入口圆度均达 98% 以上;与入口相比较,出口处的圆度要差一些,但也稳定在 95%~96%。这种现象产生的主要原因来自于激光束在能量传递过程中产生的变形。当飞秒激光照射样品时,产生的等离子体使得激光的能量被强烈吸收,从而导致激光束产生变形和分叉<sup>[14]</sup>,由此造成出口处直径较大、圆度较差。随着进给速度的变化,入口和出口处的圆度未呈现出明显的差别,说明实验条件下进给速度对微孔的几何形貌影响不大。

从入口的局部放大图能够看到微孔边缘未观察到明显的微裂纹。但是,不同进给速度下激光

切蚀区域的微观形貌还存在着明显的差别。当进给速度较小时,微孔边缘整齐光滑。随着进给速度的增加,微孔边缘变得粗糙,出现凹凸不平的现象。而在出口处,微孔边缘始终光滑,但有较多的切割碎屑散落在周围。

图 2 为入口处的高倍 SEM 照片,它进一步反映了不同进给速度下激光切蚀区域微观形貌的变化情况。从图中可以看到,在  $4.8 \mu\text{m/s}$  的进给速度下,激光切蚀面出现平行的条纹状周期结构,条纹较细,长度较小。随着进给速度增加到  $9.6 \mu\text{m/s}$ ,这种条纹状结构完全消失,材料表面呈现出混沌的颗粒状结构。研究人员在许多材料与激光相互作用区域都观察到了条纹状周期结构,也提出了不同理论解释它的形成机理,如二次谐波理论<sup>[15]</sup>,入射光与散射光干涉理论<sup>[16]</sup>等。目前认为加工对象不同,这种结构的形成机理可能存在差异。Xing 等人<sup>[7]</sup>研究了飞秒激光在  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  复相陶瓷表面产生的这种周期结构,提出它来源于入射光线与由激光照射产生的表面等离子激元的相互作用。从图 2 中也可以明显观察到切割表面上的重铸层,但其厚度受激光进给速度的影响不大。

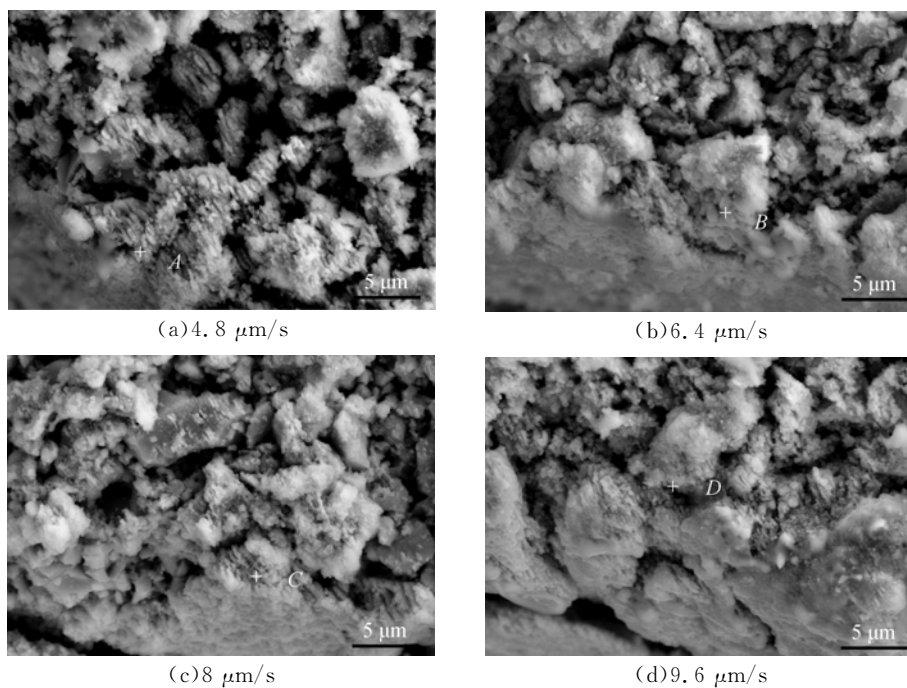


图 2 不同进给速度下激光切蚀区域的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of ablated areas machined at different feeding speeds

### 3.2 化学分析

对未加工样品表面和不同进给速度下激光切蚀区域进行 EDS 分析,表 1 列出了不同进给速度下图 2 中不同特征点的 EDS 分析结果。可以看到,未加工样品主要由 C 和 Ti 元素组成,而激光切蚀区域主要由 C, Ti 和 O 3 种元素组成。由此说明在激光的作用下材料发生了氧化。对比不同进给速度下重铸层的元素组成可以发现,随着进给速度的增加,氧含量出现先减小再增加的变化趋势,在  $6.4 \mu\text{m/s}$  和  $8 \mu\text{m/s}$  的进给速度下,氧含量较低。这是因为在适当的进给速度下,激光束聚焦点的下移速度和材料加工层的下移速度相当,激光束始终聚焦在加工层,此时加工效率最高,速度最快,因此氧化程度相对较小。而当进给速度较慢或较快时,出现离焦现象,激光束聚焦在加工层上部或下部,引起加工层激光能量密度急剧下降,直接导致加工效率降低,加工时间延长,从而使得切蚀区域出现更剧烈的氧化现象。综合考虑微孔形貌和重铸层氧化的影响以及加工效率,在本实验条件下最佳进给速率为  $6.4 \mu\text{m/s}$ 。

表 1 图 2 中特征点的 EDS 分析结果

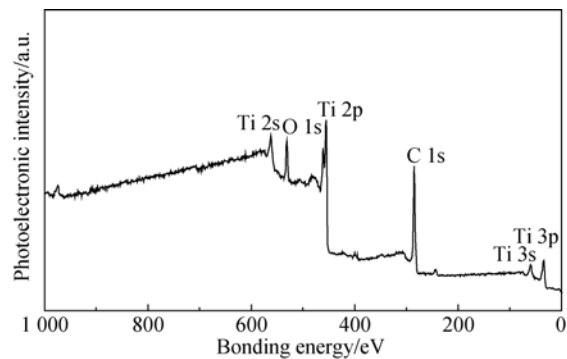
Tab. 1 Results of EDS analysis for feature points shown in Fig. 2 (%)

特征点	C	O	Ti
未加工	51	0	49
图 2(a)中 A 点	17	62	21
图 2(b)中 B 点	25	45	30
图 2(c)中 C 点	7	49	44
图 2(d)中 D 点	7	63	30

飞秒激光与物质的相互作用是一个非常复杂的过程,材料的去除可能涉及熔化、汽化和库仑爆炸等多个过程<sup>[17]</sup>。加工过程中,材料通常是在不同机理的共同作用下去除的,但材料属性和激光加工参数不同,起主导的作用机理也不同。

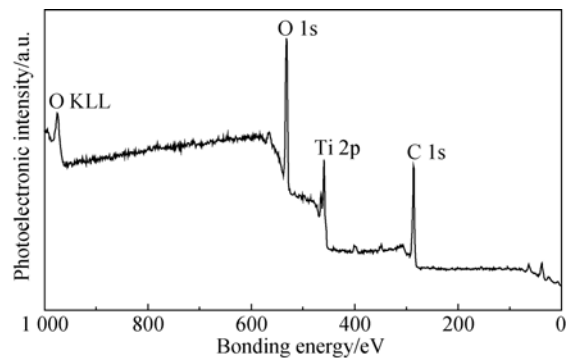
为了进一步了解飞秒激光加工 TiC 陶瓷微孔过程中材料的去除过程,用 XPS 分别分析了未加工试样表面和激光切割过程中散落在微孔周围的碎屑的化学键,结果如图 3 所示。可以看到,图 3(a)中未加工试样的主要峰出现在 562, 532, 455, 285 eV, 分别对应着 Ti 2s, O 1s, Ti 2p, C 1s 峰(氧主要来源于样品中的杂质和材料表面的氧

化)<sup>[18-20]</sup>。而图 3(b)中切割碎屑 Ti 2p 和 C 1s 峰强度均有所减弱,而 O 1s 峰强度急剧上升。高分辨 XPS 分析的 C 1s 峰和 Ti 2p 峰图谱(图略)进一步表明了加工过程中化学键的变化情况:切割碎屑的 C 1s 峰图谱中 Ti-C 键和 C-C 键的强度明显小于未处理样品,说明在激光加工过程中出现了 Ti-C 键和 C-C 键的断裂。加工前后 Ti 2p 峰图谱则显示未加工样品中 Ti 主要以 TiC 形式存在,而加工碎屑中出现了  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 说明加工过程中发生了氧化。



(a) 未加工试样表面

(a) Untreated sample surface



(b) 切割碎屑

(b) Laser treated debris

图 3 未加工样品表面和激光加工样品碎屑的 XPS 图谱  
Fig. 3 XPS survey spectra of untreated sample surface and laser treated debris

在本实验中所用的飞秒激光波长为  $1030 \text{ nm}$ , 对应一个光子能量为  $1.2 \text{ eV}$ , 而 Ti-C 和 C-C 键的键能换算成光子的能量分别为  $4.2 \text{ eV}$  和  $3.8 \text{ eV}$ , 因此 TiC 的去除是由多光子吸收造成的。多光子吸收是指多个光子同时被原子或分子所吸收, 产生原子或分子的电离过程。当飞秒激光照射 TiC 陶瓷时, 多个飞秒激光光子的能量足以使 Ti-C 和 C-C 键发生断裂, 生成自由电子和离子, 产生的 Ti 离子

与空气中的氧发生反应,生成  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 。此时,激光能量被大量吸收,材料产生熔融现象。熔融物在材料快速热汽化的反冲压力下飞溅出微孔,从而使材料去除,最终这些熔融物遇冷迅速重凝,沉积在微孔周围形成碎屑。

#### 4 结 论

本文采用螺旋打孔技术,在不同的激光进给速度下完成了 TiC 陶瓷微孔加工,所得到的微孔具有较好的形貌特征。微孔入口圆度较好,在 98% 以上,入口直径略小于出口,切割表面并未观

察到明显的微裂纹。当进给速度较小时,入口端微孔边缘整齐光滑;随着进给速度的增加,微孔边缘出现凹凸不平的现象。出口处微孔边缘始终光滑,但有较多的切割碎屑散落在周围。在较低的进给速度下,激光切蚀表面出现平行的条纹状周期结构;随着进给速度的增加,切蚀表面主要呈现出混沌的颗粒状结构。在较低或较高的进给速度下,重铸层会出现更为剧烈的氧化现象。实验表明,最佳进给速率约为  $6.4 \mu\text{m/s}$ 。XPS 分析显示:材料的去除机理是通过多光子吸收使 Ti-C 键发生断裂,所产生的 Ti 离子与空气中的氧发生反应,生成  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,材料熔融飞溅形成微孔。

#### 参考文献:

- [1] JAHANMIR S, IVES L K, RUFF A W, *et al.*. Ceramic machining: assessment of current practice and research needs in the United States[R]. *NIST Special Publication*, 1992,834: iii-iv.
- [2] HUANG S F, LI J, HU H X, *et al.*. Electrochemical discharge machining micro-hole in stainless steel with tool electrode high-speed rotating [J]. *Mater. Manuf. Processes*, 2014, 29 (5): 634-637.
- [3] 宋满仓,张建磊,于超,等. 聚晶金刚石复合片的电火花线切割精密加工试验[J]. *光学精密工程*, 2012,20(6):1303-1309.  
SONG M C, ZHANG J L, YU CH, *et al.*. Experiment of WEDM precision machining for polycrystalline diamond compact [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012,20(6): 1303-1309. (in Chinese)
- [4] 王续跃,李建丽,周彪,等. 分流法小孔电火花加工与试验 [J]. *光学精密工程*, 2009, 17 (11): 2730-2737.  
WANG X Y, LI J L, ZHOU B, *et al.*. Electrical discharge machining for small-holes by current dividing[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17 (11): 2730-2737. (in Chinese)
- [5] PILJEK P, KERAN Z, MATH M. Micromachining-review of literature from 1980 to 2010, interdiscip[J]. *Descri. Complex Syst.*, 2014,12(1): 1-27.
- [6] WANG C H, ZHANG L T, LIU Y S, *et al.*. Ultra-short pulse laser deep drilling of C/SiC composites in air[J]. *Appl. Phys. A: Mater.*, 2013,111 (4): 1213-1219.
- [7] XING Y Q, DENG J X, LIAN Y S, *et al.*. Multiple nanoscale parallel grooves formed on  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  ceramic by femtosecond pulsed laser [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014,289: 62-71.
- [8] JIAO L S, MOOM S K, NG E Y K, *et al.*. Influence of substrate heating on hole geometry and spatter area in femtosecond laser drilling of silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014,104(18): 181902.
- [9] 程萍,位迪,吴本科,等. 可降解心脏支架的飞秒激光精密加工 [J]. *光学精密工程*, 2014, 22 (1): 63-68.  
CHENG P, WEI D, WU B K, *et al.*. Femtosecond laser precision machining of biodegradable heart stent[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014,22(1): 63-68. (in Chinese)
- [10] RTICA M S, GAKOVIC B M, RADAK B B, *et al.*. Material surface modification by ns, ps and fs laser pulses[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19 (2): 221-227.
- [11] LI C D, LEE S, NIKUMB S. Femtosecond Laser drilling of alumina wafers[J]. *J. Electron. Mater.*, 2009,38(9): 2006-2012.
- [12] 夏博,姜澜,王素梅,等. 飞秒激光微孔加工 [J]. *中国激光*, 2013,40(2):0201001.  
XIA B, JIANG L, WANG S M, *et al.*. Femtosecond laser drilling of micro-holes[J]. *Chin. J. Laser*, 2013,40(2): 0201001. (in Chinese)
- [13] ZOPPEL S, FARSARI M, MERZ R, *et al.*. Laser micro machining of 3C-SiC single crystals[J]. *Microelectron. Eng.*, 2006,83(4-9): 1400-1402.
- [14] KANG H W, LEE H, CHEN S, *et al.*. Enhancement of bovine bone ablation assisted by a transparent liquid layer on a target surface[J]. *IEEE J. Quantum Electron*, 2006,42(7-8): 633-642.

- [15] DUFFT D, ROSENFELD A, DAS S K, *et al.*. Femtosecond laser induced periodic surface structures revisited; a comparative study on ZnO[J]. *J. Appl. Phys.*, 2009,105(3): 034908.
- [16] SIPE J E, YOUNG J F, PRESTON J S, *et al.*. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory[J]. *Phys. Rev. B*, 1983,27(2): 1141-1154.
- [17] 赵清亮,姜涛,董志伟,等. 飞秒激光加工 SiC 的烧蚀阈值及材料去除机理[J]. *机械工程学报*, 2010, 46(21):172-177.
- ZHAO Q L, JIANG T, DONG ZH W, *et al.*. Ablation threshold and material removal mechanisms of SiC processed by femtosecond laser[J]. *J. Mech. Eng.*, 2010,46(21): 172-177. (in Chinese)
- [18] ZHU L, HE J N, YAN D R, *et al.*. Titanium carbonitride thick coating prepared by plasma spray synthesis and its tribological properties[J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2007,52(13): 1849-1855.
- [19] DE BONIS A, GALASSO A, IBRIS N, *et al.*. Rutile microtubes assembly from nanostructures obtained by ultra-short laser ablation of titanium in liquid[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013,268: 571-578.
- [20] YOON S, BRIDGES C A, UNOCIC R R, *et al.*. Mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres with a nitridated conducting layer for lithium-ion batteries[J]. *J. Mater. Sci.*, 2013,48: 5125-5131.

#### 作者简介:



张军战(1972—),男,河南沁阳人,博士,副教授,1994年和2002年于西安建筑科技大学分别获得学士、硕士学位,2010年于西北工业大学获得博士学位,主要从事陶瓷材料合成和加工工艺的研究。E-mail:xajz zhang@xauat.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)