

文章编号 1004-924X(2014)08-2061-06

基于多层氧化膜演化的 45 # 钢激光辐照热响应

韦成华^{1,2*}, 王立君², 刘卫平², 赵国民¹, 刘晶儒², 赵伊君¹

(1. 国防科技大学 光电科学与工程学院, 湖南 长沙 410073;

2. 西北核技术研究所 激光与物质相互作用国家重点实验室, 陕西 西安 710024)

摘要:为解决金属材料在激光辐照过程中因时变能量沉积所致的热响应问题,构建了由多层氧化膜生长模型、吸收基底表面多层吸收膜模型和热传导方程组成的能量沉积-热响应时变耦合模型。多层氧化膜包括 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO 等三层, Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 氧化膜初期以线性规律生长,后期以抛物线规律生长,其中 Fe_3O_4 氧化膜在 250 °C 以上开始生长; FeO 氧化膜在 570 °C 后以抛物线规律生长。利用吸收基底表面多层吸收膜模型计算了不同厚度多层氧化膜的反射率;利用热传导方程计算样品温度,联立求解了激光辐照过程中样品温度和反射率的变化历程。最后,建立了积分球反射率测量装置,在线测量了不同功率 1.06 μm 连续激光辐照过程中 45 # 钢的反射率和温度,实验结果与数值模拟结果吻合较好。

关键词:连续激光;激光辐照;45 号钢;反射率;热响应;动力学模型

中图分类号: TN249; TG665 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142208.2061

Thermal response of 45 # steel coupling with multi-layer oxide film evolution by laser radiation

WEI Cheng-hua^{1,2*}, WANG Li-jun², LIU Wei-ping², ZHAO Guo-min¹, LIU Jing-ru², ZHAO Yi-jun¹

(1. College of Optoelectronic Science and Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

* Corresponding author, E-mail: lwei@nint.ac.cn

Abstract: To describe an effective heat source caused by the reflectance variation under laser irradiation, a dynamic model of reflectance evolution consisting of a multi-layer oxide film growth model, a multi absorbing film on absorbing substrate model and a heat diffusion model is build. The oxide film consists of three layers of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and FeO . The oxidation rates of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 layers are represented by a linear rate law at initial stages and a parabolic rate law at later stages than 100 nm. The Fe_3O_4 layer and FeO layer form films from 250 °C and 570 °C. The multiabsorbing film on absorbing substrate mode is used to calculate the reflectance of the multi-layer oxide film and its temperature is computed by the thermal conductive equation, by which the time dependance of reflectance

收稿日期: 2014-03-31; 修订日期: 2014-05-08.

基金项目: 激光与物质相互作用国家重点实验室基金资助项目 (No. SKLLIM1301)

on temperature is obtained. Finally, a time dependence of reflectance and temperature are calculated. The total integrated scattering measurement device is established to measure the reflectance and temperature of the 45 # steel irradiated by 1.06 μm cw laser with different powers in-situ. The numerical solutions are in agreement with the experimental data.

Key words: cw-laser; laser radiation; 45 # steel; reflectance; thermal response; dynamic model

1 引言

连续激光辐照材料的温度场计算对激光加工、焊接、表面处理等技术的应用十分重要。对于金属材料,连续激光加载一般作为面热源项处理,用 $(1-R)I$ 表示。在强激光辐照过程中,金属材料的反射率会显著下降,材料中能量的沉积增加,从而影响温度场分布。国内外学者对金属材料的这种反射率变化现象进行了大量研究,并用实验测量了辐照过程中反射率的实时变化^[1-7]。研究表明,反射率变化的主要原因是金属表面生成的氧化膜。彭国良等人采用多层吸收膜模型计算了反射率随膜厚变化的规律,但忽略了膜层的干涉效应,得到反射率单调下降曲线,并利用基于经典电子理论的 Drude 模型分析了金属在近红外波段的反射率与温度的关系,指出可以忽略温度的影响^[4]。韦成华等人建立了基于氧化膜演化的反射率变化动力学模型^[1,5],但实验中未观察到理论模型中预测的干涉相长现象,未探究该模型的适用范围。由于尚未获得激光辐照过程中反射率变化的规律,以往温度场计算中一般假定材料对激光的反射率是固定的^[8]。

本文为解决不同功率激光辐照过程中反射率随时间变化的问题,建立了基于多层氧化膜演化的时变能量沉积-热响应耦合模型,结合连续激光辐照 45 # 钢实验条件细化了反射率变化的动力学模型,研究了固-液相变发生之前的激光辐照热响应,并通过实验在线测量了激光辐照过程中样品的反射率和温度。

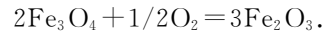
2 理论模型

空气中,45 # 钢在激光加热下温度升高,由于氧化反应速率常数与温度成指数形式,具有吸收

性质的氧化膜快速生长并引起多光束干涉效应和吸收效应,金属反射率显著降低,导致金属吸收激光能量增多,升温加快,从而进一步影响氧化膜的生长。激光辐照过程中,金属受热氧化引起的反射率变化的物理机制归根结底是同时求解 3 个方程:(1)金属受照表面氧化物膜厚度 ξ 随时间 t 和温度 T 变化的动力学方程;(2)吸收率 A 随氧化膜厚度 ξ 变化的方程;(3)关联温度 T 和吸收率 A 的热传导方程。

2.1 多层氧化膜生长机理

45 # 钢属于中碳钢,其高温氧化机理与铁接近^[9],氧化过程主要表现为^[10]:



由此可知,45 # 钢在 570 $^\circ\text{C}$ 以下氧化时将形成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 组成的膜层,在 570 $^\circ\text{C}$ 以上氧化时氧化物为 FeO ,因此可以将氧化层作为多层氧化膜考虑,依次为 FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ,其中 FeO 与金属相邻。

不同铁氧化物的反应速率有较大差别, FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的反应速率常数分别为 6.7×10^{-7} 、 8.1×10^{-9} 和 $2.3 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[11]。可见, FeO 氧化层的生长速率远大于其它两种氧化物,对氧化膜厚度的贡献最大,高温下三层氧化膜的厚度比例一般为 95 : 4 : 1。根据氧化理论,当相界过程为反应速率控制步骤时,氧化膜生长速率一般为线性规律;但随着氧化膜厚度的增加,当离子通过已形成氧化膜的传输控制膜生长时将转为抛物线规律。氧化速率规律转变的厚度与氧化膜性质有关,厚度一般在百纳米量级。

激光辐照过程中样品温度逐渐升高,由于最先形成的 Fe_2O_3 膜层的生长速率最小,因此当温度达到 250 $^\circ\text{C}$ 以上时, Fe_2O_3 膜层非常薄。 Fe_3O_4 膜层的生长初期生长速度呈线性规律,后期为抛物线规

律。当温度升高到 570 °C 以上,FeO 膜层开始在金属基底与氧化膜之间生长时,外部 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 膜层已有一定厚度,其生长速率符合抛物线规律。多层氧化膜组成结构如图 1 所示。

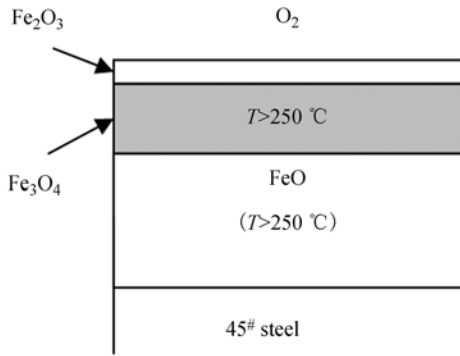


图 1 激光辐照 45# 钢产生的多层氧化膜结构示意图
Fig. 1 Sketch of structure of multi-layer oxide films formed in laser irradiation

Fe₂O₃, Fe₃O₄ 和 FeO 3 种氧化物的厚度和反应速率常数分别记为 ξ_i 和 k_i , ($i=1, 2, 3$)。不同温度下 k_i 满足 Arrhenius 定律,所以有:

$$k_i = k_{i0} \cdot \exp(-T_i/t), \quad (1)$$

式中: k_{i0} 和 T_i 分别代表 3 种氧化物的离子扩散系数和扩散激活温度。三层氧化膜的生长动力学模型如式(2)~(4)所示:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \begin{cases} k_{10} \exp\left(-\frac{T_1}{t}\right), & \xi_1 \leq 100 \text{ nm} \\ \frac{k_{10}}{\xi_1} \exp\left(-\frac{T_1}{t}\right), & \xi_1 > 100 \text{ nm} \end{cases}, \quad (2)$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = \begin{cases} 0, & t \leq 250 \text{ }^\circ\text{C} \\ k_{20} \exp\left(-\frac{T_2}{t}\right), & t > 250 \text{ }^\circ\text{C}, d \leq 100 \text{ nm} \\ \frac{k_{20}}{\xi_2} \exp\left(-\frac{T_2}{t}\right), & t > 250 \text{ }^\circ\text{C}, d > 100 \text{ nm} \end{cases}, \quad (3)$$

$$\frac{d\xi_3}{dt} = \begin{cases} 0, & t \leq 570 \text{ }^\circ\text{C} \\ \frac{k_{30}}{\xi_3} \exp\left(-\frac{T_3}{t}\right), & T > 570 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases}, \quad (4)$$

式(3)中: ξ_1, ξ_2, ξ_3 分别为 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO 的厚度; $d = \xi_1 + \xi_2$, 代表 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 两层膜的总厚度。

2.2 吸收基底表面多层吸收膜模型

激光辐照 45# 钢氧化形成多层膜结构,各层

膜依照相应的速率方程生长,并由多光束干涉引起反射率变化。近红外波段铁及铁氧化物的光学常数如表 1 所示^[12]。

表 1 近红外波段铁及铁氧化物的光学常数

Tab. 1 Optical constants of iron and iron oxides at near infrared band

物质	折射率 n	消光系数 k
铁(Fe)	2.895	4.28
氧化亚铁(FeO)	2.32	0.095
四氧化三铁(Fe ₃ O ₄)	2.42	0.73
氧化铁(Fe ₂ O ₃)	2.87	0.013

从表 1 可以看出,45# 钢表面氧化膜对激光的反射需要考虑吸收基底表面多层吸收膜引起的多光束干涉效应。

依据特征矩阵方法计算多层膜反射率^[13],膜系的特征矩阵表达式为:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^k \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{k+1} \end{bmatrix}. \quad (5)$$

对 p-偏振波和 s-偏振波,膜层的位相厚度表达式相同,如公式(6)所示。

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_j h_j \cos \theta_j, \quad (6)$$

其中:折射角 θ_j 由折射定理确定,对吸收介质折射角为复数;导纳 η_j 为:

$$\eta_j = \begin{cases} \eta_j / \cos \theta_j, & \text{p-偏振波} \\ \eta_j \cos \theta_j, & \text{s-偏振波} \end{cases}. \quad (7)$$

多层膜和基片的组合导纳为 $Y = C/B$, 反射率由公式(8)计算。

$$R = \left[\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right] \left[\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right]^*. \quad (8)$$

利用式(5)~式(8)分别计算 p-偏振波和 s-偏振波的反射率,求平均即可。

2.3 热传导方程

在激光辐照下固体的温度场分布可用热传导方程描述:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T), \quad (9)$$

式中: ρ 为材料密度, c 为质量热容, k 为热导率。激光辐照面上边界条件为:

$$q = (1 - R) \cdot I - q_{\text{rad}} - q_{\text{con}}, \quad (10)$$

式中: q 为热流, $(1 - R) I$ 为样品吸收的激光功

率, q_{rad} 和 q_{con} 分别代表通过辐射方式和传导与对流方式散出的热流。由于难以同时测量样品的反射率与表面温度, 因此在实验设计时采用 0.3 mm 厚的金属薄片, 在激光辐照面测量反射率, 背光面焊接热电偶测量温度。在均匀激光光斑辐照下, 可忽略温度的空间梯度; 对于薄样品 $B_{iv} \ll 1$, 认为样品是等温的, 那么温度随时间的变化历程可用常微分方程描述:

$$mc(T) \frac{dT}{dt} = (1-R)I - S\sigma\epsilon(T^4 - T_0^4) - Sh(T - T_0), \quad (11)$$

式中: S 为样品表面积, ϵ 为样品表面发射率, h 为通过对流和传导方式散热的传热系数。采用等效热容法处理材料的固态相变潜热, $c(T)$ 的具体数据如图 2 所示。

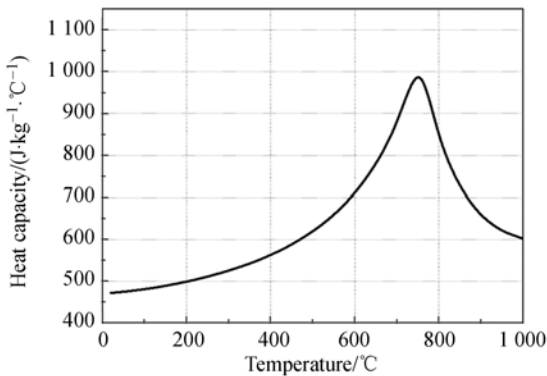


图 2 45# 钢比热随温度变化曲线

Fig. 2 Variation of heat capacity of 45# steel with temperature

3 实验装置

研究连续激光辐照过程中金属材料反射率特性所用的实验装置如图 3 所示。

如图 3 所示, 连续激光波长为 1.06 μm , 经扩束后通过尺寸为 10 mm \times 10 mm 的方形石墨光阑获得均匀强度分布。激光辐照在样品上, 使样品加热并发生氧化。样品放置在积分球壁面, 通过探测器在线监测激光辐照过程中反射光强度的变化, 利用已知反射率标准板的信号强度可计算得到反射率。光阑后放置一面 1:9 分光镜, 分一束弱光到积分球式功率计, 监测实验过程中的激光波动, 消除由于激光本身功率波动产生的反射率测量误差。样品尺寸为 10 mm \times 10 mm \times 0.3

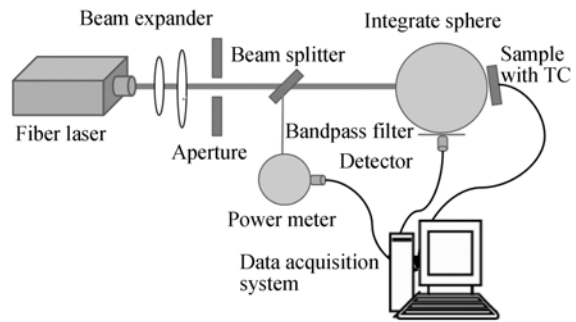


图 3 积分球法反射率测量实验装置示意图

Fig. 3 Sketch of integrate sphere reflectivity measurement devices

mm, 背光面采用点焊方式焊接丝径 0.2 mm 的 K 型热电偶测量样品温度。激光功率、样品反射率和温度信号由同一台数据采集仪采集, 采样率为 1 kHz, 保证数据的同步精度。

利用图 3 所示实验装置开展激光加载 45# 钢样品实验, 改变入射激光的功率密度, 测量辐照过程中样品的反射率和温度数据。

4 结果分析

利用所建立的模型计算了不同功率下 1.06 μm 连续激光辐照样品过程中样品温度与反射率随时间的变化。以 7.6 W 功率激光辐照实验数据修正模型参数, 相同模型参数下将入射激光功率调整为 12.8 W 和 25.2 W。为比较反射率变化对升温过程的影响, 另外计算反射率为 0.7 时 3 种功率激光辐照下样品的升温历程, 数值模拟结果与实验结果如图 4 所示。

从图 4 反射率变化曲线可以看出, 激光辐照过程中吸收型氧化膜生长引起的多光束干涉效应和吸收效应使反射率下降, 随着氧化膜逐渐变厚, 吸收效应占主导, 干涉效应减小, 当氧化膜生长到一定厚度以后, 反射率趋于稳定。样品温度经历初始升温段, 因反射率下降引起的吸收增强而进入加速升温段, 最终吸热与放热平衡, 温度基本不变。数值模拟结果与实验结果吻合较好。

从图 4 的温度曲线可以看出, 若不考虑激光辐照引起的反射率变化, 温度计算结果没有加速上升段, 且平衡温度明显低于实验结果。因此研究金属材料对激光辐照的热响应需考虑吸收率随时间变化的问题。

从反射率随时间变化的实验结果可以看出,样品的反射率最小值随激光功率的增加而增大,但数值模拟时保持不变。产生偏差的主要原因在

于数值模拟中假定氧化膜的光学常数不变,因此不同功率激光辐照反射率的最小值相同,但达到最小值的时间不同。

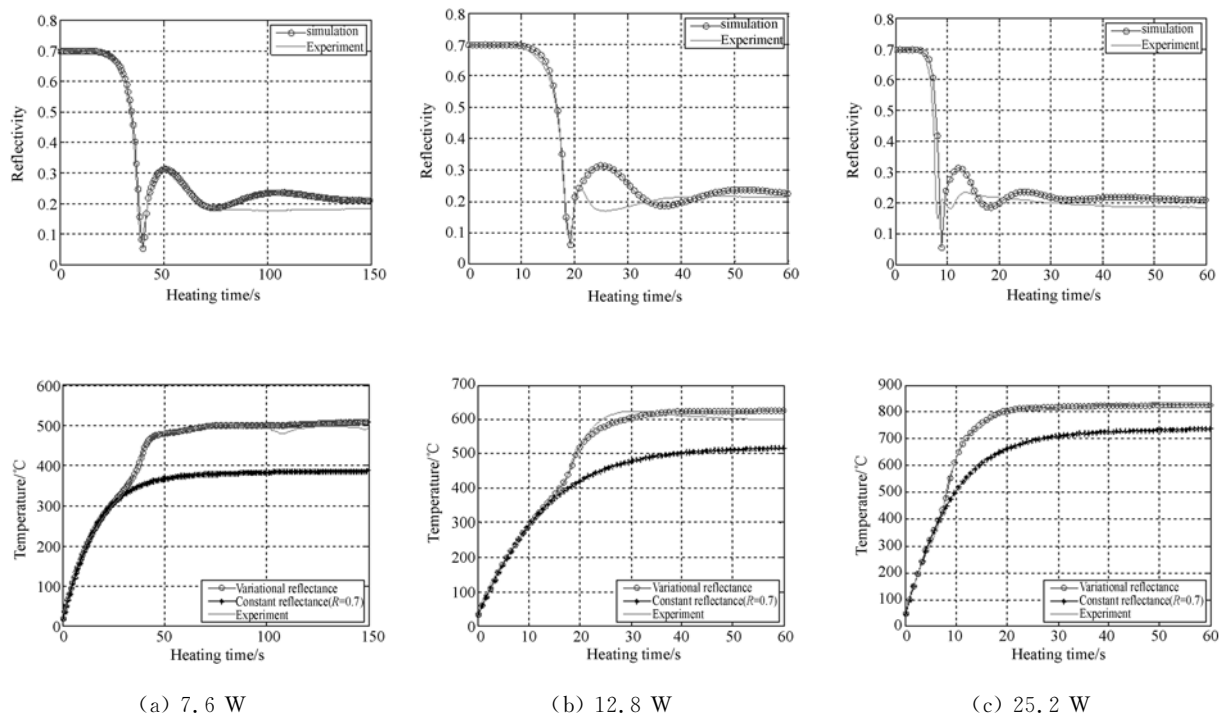


图 4 样品反射率和背光面温度随时间变化曲线

Fig. 4 Variations of reflectivity and back surface temperature of sample with time

5 结 论

本文建立了由多层氧化膜生长模型、吸收基底表面多层吸收膜模型和热传导方程组成的能量沉积-热响应时变耦合模型,利用低功率激光辐照实

验修正模型参数,再用模型计算了高功率激光辐照样品的温升和反射率。建立了积分球反射率测量装置,在线测量了不同功率下 $1.06 \mu\text{m}$ 连续激光辐照过程中 45 # 钢的反射率和温度,实验结果与数值模拟结果吻合较好,解决了 45 # 钢在激光辐照过程中因时变能量沉积所致的热响应问题。

参考文献:

- [1] WEI CH H, CHEN L ZH, LIU W P, *et al.*. Mathematical model of 30CrMnSi alloy steel absorptivity evolution under $1.07 \mu\text{m}$ cw-laser irradiation[J]. SPIE, 2013, 8796: 87960V1-87960V6.
- [2] 焦路光,赵国民. $1.319 \mu\text{m}$ 处 45 # 钢反射率随温度变化的实验研究 [J]. 应用光学, 2009(6): 983-987.
JIAO L G, ZHAO G M. Temperature dependence of reflectivity of 45 # steel at the wavelength of $1.319 \mu\text{m}$ [J]. *Journal of Applied Optics*, 2009(6): 983-987. (in Chinese)
- [3] 金云声,谭福利,李牧,等. 连续激光重复加载下 30CrMnSiA 钢的反射率 [J]. 强激光与粒子束, 2012(12): 2827-2830.
JIN Y SH, TAN F L, LI M, *et al.*. Reflectivity of 30CrMnSiA steel under continuous-wave laser repeated irradiation[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012(12): 2827-2830. (in Chinese)
- [4] 彭国良,闫辉,刘峰,等. 金属氧化膜对激光辐照效应的影响 [J]. 红外与激光工程, 2013(5): 1253-1257.
PENG G L, YAN H, LIU F, *et al.*. Oxidation

- effect for laser irradiating the metal[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2003(5): 1253-1257. (in Chinese)
- [5] 刘峰, 彭国良, 杜太焦, 等. 切向气流对激光加热金属板非熔化穿孔效应的影响[J]. *中国光学*, 2013(3): 332-342.
LIU F, PENG G L, DU T J, *et al.*. Influence of tangential airflows on burn-through effect with non-melting of metal heated by laser[J]. *Chinese Optics*, 2013(3): 332-342. (in Chinese)
- [6] 张永强, 王贵兵, 李维, 等. 激光辐照环境对金属材料反射特性的影响 [J]. *强激光与粒子束*, 2011(8): 2029-2033.
ZHANG Y Q, WANG G B, LI W, *et al.*. Effect of laser irradiation environments on metal material reflection characteristic[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011(8): 2029-2033. (in Chinese)
- [7] 彭国良, 闫辉, 刘峰. 纤维增强复合材料激光烧蚀效应的数值模拟[J]. *中国光学*, 2013(2): 216-222.
PENG G L, YAN H, LIU F. Numerical simulation of laser ablation of fiber-reinforced composite materials [J]. *Chinese Optics*, 2013(2): 216-222. (in Chinese)
- [8] 董晓菲, 张冠伟. 基于计算机技术 45 钢激光熔覆工艺的数值模拟 [J]. *热加工工艺*, 2014(2): 139-141.
DONG X F, ZHANG G W. Numerical simulation of laser cladding process for steel 45 based on computer technique [J]. *Hot Working Technology*, 2014(2): 139-141. (in Chinese)
- [9] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals* [M]. Oxford: Cambridge University Press, 2006.
- [10] EVANS U R, 华保定. 金属的腐蚀与氧化 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1976.
EVANS U R, HUA B D. *Corrosion and Oxidation of Metals* [M]. Beijing: China Machine Press, 1976. (in Chinese)
- [11] 森冈进, 久松敬弘. 钢铁腐蚀学 [M]. 成都: 成都科技大学, 1979.
SEN G J, HISAMATSU Y. *Corrosion Theory of Steel* [M]. Chengdu: Chengdu University of Science and Technology, 1979. (in Chinese)
- [12] 马继堂, 张晖, 何宜柱. SPHC 钢高温空气氧化动力学研究 [J]. *全面腐蚀控制*, 2008(6): 16-18.
MA J T, ZHANG H, HE Y ZH. Oxidation kinetics of oxide scale of SPHC steel under high temperature air [J]. *Total Corrosion Control*, 2008(6): 16-18. (in Chinese)
- [13] 唐晋发. 现代光学薄膜技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006.
TANG J F. *Modern Optical Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. (in Chinese)

作者简介:



韦成华(1974—),男,辽宁喀左人,博士研究生,副研究员,1996年,1999年于国防科技大学分别获得学士、硕士学位,主要从事强激光辐照金属材料 and 复合材料效应与机理的研究。E-mail: lwei@nint.ac.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)