

金属氧化膜对激光辐照效应的影响

彭国良¹, 闫辉¹, 刘峰^{1,2}, 王玉恒^{1,2}, 郑艳丽¹, 束庆邦¹

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

摘要: 激光与材料的能量耦合系数是研究激光与物质相互作用的基础。金属在空气中与激光相互作用时, 其能量耦合系数远大于理论值。文中以金属铁为例, 研究金属氧化膜对激光与材料的能量耦合系数的影响。利用温度场计算结果, 结合铁在空气中的氧化规律, 计算了激光辐照下氧化层厚度的增长及氧化放热的影响; 利用多层膜反射理论, 结合氧化层厚度变化, 分析了氧化膜导致的激光吸收增强效应, 并将计算结果与实验结果进行比较, 结果符合很好, 证明了模型的合理性。计算结果表明, 激光辐照期间, 氧化放热对温度场的贡献很小, 就工程应用来说可以忽略, 而氧化层带来的吸收增强效应影响较大, 不能忽略, 辐照一段时间后, 激光耦合系数可以用氧化物的理论计算耦合率近似表征。

关键词: 激光耦合系数; 氧化膜; 氧化热; 多层膜反射

中图分类号: TN248.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)05-1253-05

Oxidation effect for laser irradiating the metal

Peng Guoliang¹, Yan Hui¹, Liu Feng^{1,2}, Wang Yuheng^{1,2}, Zheng Yanli¹, Shu Qingbang¹

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

Abstract: A research on the influence of oxidation on laser irradiating iron was done. Based on the temperature field result, oxidation layer thickness and the quantity of heat in the course of oxidation were computed. Besides, by using multilayer reflective theory, the laser energy coupling coefficient was got with the varying oxidation layer thickness, and the computed value was in line with the experiment result very well. The result indicates that the oxidation heat had little effect when laser irradiated the iron and it could be ignored in engineering application. But the laser energy coupling coefficient may be influenced clearly by the oxidation behavior.

Key words: laser energy coupling coefficient; oxidation layer; oxidation heat; multilayer reflection

收稿日期: 2012-09-05; 修订日期: 2012-10-03

基金项目: 激光与物质相互作用国家重点实验室基金(SKLLIM1102)

作者简介: 彭国良(1985-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事激光辐照效应的数值模拟方面的研究。Email: pgl02@163.com

0 引言

高能激光 (HEL) 技术发展很快, 因此, 激光辐照效应是近年来非常令人关注的研究课题。HEL 在激光加工、材料改性、结构成型以及航空航天、船舶等领域应用十分广泛^[1-3]。强激光辐照金属材料过程中, 表面温度往往有较大的变化。如果此时金属暴露在空气中, 则会在表面形成氧化膜。氧化可能带来的影响有两点, 一是氧化放热^[4], 二是激光的能量耦合系数增加^[5]。因此准确预知温度场的演化规律需要考虑氧化层的影响。以往的处理往往基于实验结果给出激光能量耦合系数随温度的变化来表征这些问题^[4,6], 这类方法由于实验条件与实际条件可能存在巨大区别(比如激光功率密度、辐照时间等), 其结果能否直接应用需要进一步的研究。文中以金属铁为例, 利用自行开发的激光辐照效应程序计算温度场, 结合氧化过程的化学动力学计算氧化膜的厚度, 并分析了氧化放热的影响; 利用氧化膜的厚度, 结合多层膜反射理论计算氧化膜导致的激光耦合系数增强。

1 计算方法

1.1 铁在空气中的氧化规律

铁在空气中的氧化膜厚度满足抛物线规律^[7]:

$$\xi^2 = kt \quad (1)$$

计算中采用微分形式:

$$\Delta \xi = \frac{k \Delta t}{2\xi} \quad (2)$$

忽略杂质的影响, k 值由实验给出^[8], 表 1 给出了不同温度下的 k 值, 拟合实验结果得到:

$$k = \frac{0.00453 \exp(-9820/T)}{\rho^2} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3)$$

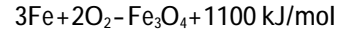
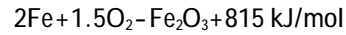
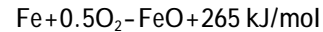
式中: T 为温度, $^{\circ}\text{C}$, 由温度场计算结果得到; ρ 为氧化物的密度。

表 1 不同温度下的抛物线常数

Tab.1 Parabola constant with different temperature

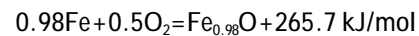
Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Parabola constant / $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Parabola constant / $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
500	5.259 7E-11	800	2.058 17E-8
600	1.525 65E-10	900	9.895 55E-8
650	7.151 96E-10	1 000	3.083 64E-7
700	2.452 24E-9	1 050	4.693 94E-7

铁氧化的反应方程式为:



其中, FeO 密度为 6 g/cm^3 , Fe_2O_3 密度为 5.24 g/cm^3 , Fe_3O_4 密度为 5.17 g/cm^3 。

铁的氧化层中从内到外包含氧化亚铁(FeO)、四氧化三铁(Fe_3O_4)和氧化铁(Fe_2O_3), 实验给出了高温下氧化层中各组分厚度之比^[9]: $\text{FeO}:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3=95:4:1$ 。故综合的反应方程式可以写成:



其中, $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ 密度为 5.96 g/cm^3 。

1.2 利用多层膜反射计算氧化膜的吸收增强

两层介质间的反射率计算公式为^[10]:

$$r = \frac{n_2 + i\kappa_2 - n_1 - i\kappa_1}{n_2 + i\kappa_2 + n_1 + i\kappa_1} \quad R = |r|^2 \quad (4)$$

式中: n, κ 为物质的光学常数; 下标 1, 2 代表两种介质。

激光波长为 $1.035 \mu\text{m}$ 时, 对金属铁^[8], $n=2.895$, $k=4.28$; 对氧化亚铁, $n=2.43$, $k=0.0954$; 对氧化铁, $n=2.763$, $k=0.013$; 对四氧化三铁, $n=2.12$, $k=0.33$ 。利用公式(4)可算得: 空气与三氧化二铁界面上的反射率 $R=0.22$; 四氧化三铁与三氧化二铁界面上的反射率 $R=0.02$; 四氧化三铁与氧化亚铁界面上的反射率 $R=0.007$; 铁与氧化亚铁界面上的反射率 $R=0.373$ 。由于氧化物之间的界面反射率很小, 故忽略氧化物与氧化物界面上的反射。

辐照过程中氧化膜厚度不断变化, 若不考虑干涉效应, 则总的反射率为:

$$R = r_1 + \frac{r_2(1-r_1)^2 \exp(-2\alpha_1 d_1 - 2\alpha_2 d_2 - 2\alpha_3 d_3)}{1 - r_1 r_2 \exp(-2\alpha_1 d_1 - 2\alpha_2 d_2 - 2\alpha_3 d_3)} \quad (5)$$

式中: r_1 为空气与三氧化二铁界面上的反射率; r_2 为铁与氧化亚铁界面上的反射率; $\alpha_i = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}$ 为各氧化层的吸收系数; d_i 为各氧化层的厚度。代入得:

$$R = 0.22 + \frac{0.227 \exp(-2.55L)}{1 - 0.082 \exp(-2.55L)} \quad (6)$$

式中: L 为氧化膜厚度, μm , 由公式(2)计算得到。

图 1 给出了由公式(6)计算的反射率与氧化膜厚度的关系。氧化膜越厚, 反射率越小, 能量耦合系数越大。氧化膜厚度超过 $2 \mu\text{m}$ 以后, 能量耦合系数趋于稳定, 稳定值(0.78)与实验值^[5](0.8)符合较好。

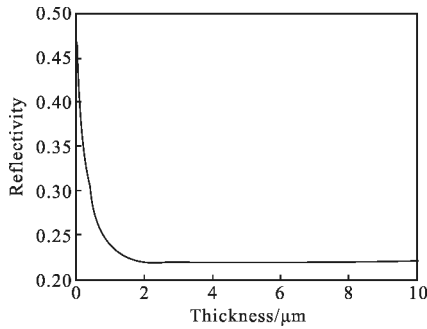


图 1 反射率与氧化膜厚度的关系

Fig.1 Reflectivity vs oxidation layer thickness

1.3 反射率与温度的关系

对于金属，其光学常数可利用 Drude 自由电子模型描述^[12]：

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\gamma^2 + \omega^2} \quad 2nk = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)}$$

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi Ne^2}{m} \right)^{0.5} \quad \tau = \frac{\omega_p^2}{4\pi\mu\sigma} \quad (7)$$

式中： ω 为入射光的角频率； μ 为磁导率； e 为电子电量； n 为自由电子密度； σ 为电导率； m 为电子质量，为衰减时间常数。对近红外区， $\gamma \ll \omega \ll \omega_p$ ，近似有

$$R = 1 - \frac{2\omega}{\omega_p}$$

与温度无关。

对于电介质^[9]：

$$\hat{n} = n - i\kappa = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - \omega_p^2/3 + i\gamma\omega} = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2 - \omega_p^2/3 - i\gamma\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - \omega_p^2/3)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (8)$$

对铁的氧化物，在近红外区 $n \gg \kappa$ ，即上式实部远大于虚部，与温度有关的是衰减时间常数项(虚部)，即铁的氧化物在近红外区对温度也是不敏感的。故这里不考虑温度变化对反射率的影响，这也是符合实验结果的^[5]。

1.4 温度场求解

固体在激光辐照下的温度场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， kg/m^3 ； c 为质量热容， $J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ ； k 为热导率， $W \cdot m / ^\circ C$ 。

激光辐照面上边界条件：

$$q = (1 - R)I + Q \quad (10)$$

式中： q 为热流， W/cm^2 ； $(1 - R)I$ 为耦合激光功率密度， W/cm^2 ； Q 为氧化放热， W/cm^2 。

物性参数见表 2。材料密度取 $7.9 g/cm^3$ 。

表 2 铁的物性表

Tab.2 Iron physical property

Temperature / $^\circ C$	15	200	400	600	800	900	1 000	1 100	1 200
Heat capacity / $J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	333	411	518	622	578	586	594	601	606
Heat conductivity / $W \cdot m \cdot ^\circ C^{-1}$	21.4	25.6	28.0	26.5	25.2	25.2	25.1	25.0	24.9

2 计算结果与讨论

利用自行开发的激光辐照效应程序计算了 $1.035 \mu m$ 连续激光辐照铁的一维温度场，功率密度 $2 000 W/cm^2$ ，耦合系数由公式(6)、(10)结合温度场计算结果迭代给出，当计算到表面开始融化时自行停止。

图 2 给出了氧化膜厚度的变化曲线，图 3 给出了耦合系数随温度的变化。可以看到，初始厚度越大，能量耦合系数越高；到大约 $1 300 ^\circ C$ 以后，虽然氧化膜厚度不一样，但是耦合系数趋于一致；在温度较低时，氧化膜厚度增加缓慢，高温下氧化膜厚度急剧增加。

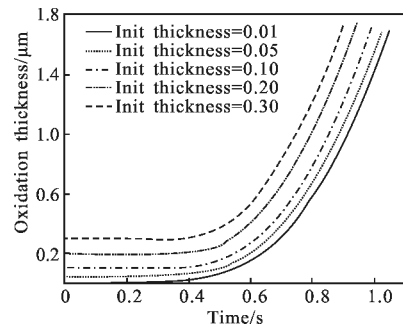


图 2 $2 000 W/cm^2$ 峰值功率下不同初始氧化膜厚度下氧化膜厚度随时间的变化

Fig.2 Oxidation layer thickness vs time with different initial oxidation layer thickness under $2 000 W/cm^2$ peak power density

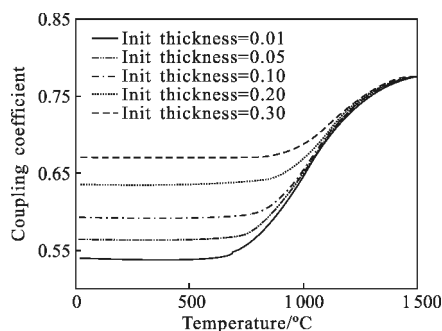


图 3 2 000 W/cm² 峰值功率下不同初始氧化膜厚度下耦合系数随温度的变化

Fig.3 Coupling coefficient vs temperature with different initial oxidation layer thickness under 2 000 W/cm² peak power density

图 4 给出了不同初始厚度下氧化放热功率密度随辐照时间的变化曲线,可以看到氧化放热功率密度

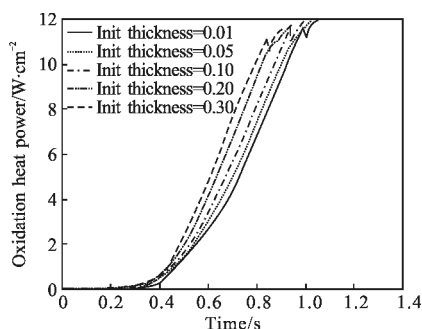


图 4 2 000 W/cm² 峰值功率下不同初始厚度下氧化放热功率随时间的变化

Fig.4 Oxidation heat as time with different initial oxidation layer thickness under 2 000 W/cm² peak power density

小于 12 W/cm², 远小于激光功率密度 (2 000 W/cm²), 对工程应用来说,可忽略不计。当表面出现熔化时,文中的模型可能不再适用,但仍然可以通过氧气扩散速率给出氧化放热量的估计值。空气中氧气的传质系数可用经验公式计算:

$$Sh_x = \frac{\alpha x}{D} = 0.332 Sc^{1/3} Re_x^{1/2} \quad (11)$$

式中: Sc 为施密特数,对于氧气在空气中的扩散,施密特数为 0.74; $Re_x = \frac{\rho v x}{\mu}$ 为局部雷诺数; D 为气体扩散系数, m²/s。0.3 Ma 来流下,边长 20 cm 的铁板中心的氧化放热功率密度的上限约为 50 W/cm², 比激光功率密度小一个量级。

图 5 给出了初始氧化膜厚度为 0.3 μm 时不同功率密度下耦合系数随温度的变化,可见不同功率

密度下的耦合系数存在一定差别,功率密度越大耦合系数越小。这是因为功率密度越大,到达相同温度所需时间越小,氧化膜越薄。结合图 1 可知,氧化膜越薄,耦合系数越小。

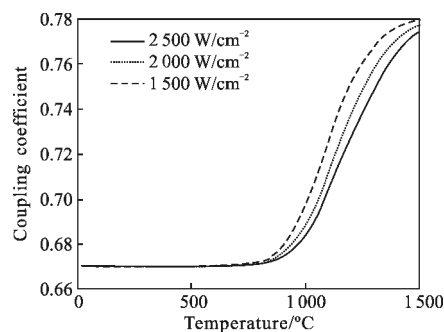


图 5 初始氧化膜厚度为 0.3 μm 时不同功率密度下耦合系数随温度的变化

Fig.5 Coupling coefficient vs temperature with different peak power density for initial oxidation layer thickness 0.3 μm

3 结论

文中研究了氧化膜对激光辐照效应的影响。利用自编的激光辐照效应热力学模拟程序得到了温度场。在此基础上,结合铁在空气中的氧化规律,计算了激光辐照下氧化层厚度的增长及氧化放热功率密度;得到氧化层厚度后,利用多层膜反射理论,分析了氧化膜对激光能量耦合系数的影响。分析结果表明,激光辐照金属铁材料时,氧化放热对烧蚀的贡献很小,对工程应用来说可以忽略。对 1.035 μm 波长的激光,温度对耦合系数影响较小,氧化层导致的耦合系数变化规律为:当氧化层小于 2 μm 时,耦合系数随氧化层厚度的增加快速增大;当氧化层厚度大于 2 μm 时,耦合系数趋于定值。不同功率密度下耦合系数有一定差别,功率密度越大,耦合系数越小。

参考文献:

- [1] Lou Qihong. Recent progress of laser technology and its application in solar cell research [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(12): 3187-3192. (in Chinese)
楼祺洪. 激光技术新进展及其在光伏产业中的应用[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(12): 3187-3192.
- [2] Wang Yang, Li Chunqi. Research on unconventional laser machining[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(3): 448-452. (in Chinese)

- 王扬, 李春奇. 非常规激光加工技术的研究 [J]. 红外与激光工程, 2011, 40(3): 448-452.
- [3] Yang Lijun, Zhang Hongzhi. Laser machining technology with the effect of thermal soften and thermal stress [J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40 (6): 1038-1043. (in Chinese)
杨立军, 张宏志. 应用加热软化和应力效应的激光加工技术[J]. 红外与激光工程, 2011, 40(6): 1038-1043.
- [4] Zhen Yanli, Du Taijiao. Numerical simulation of thermal effect on metal irradiated by high-power laser beam in different airflow[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(11): 2531-2534. (in Chinese)
郑艳丽, 杜太焦. 不同气流环境下激光辐照金属材料温升的数值模拟[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(11): 2531-2534.
- [5] Jiao Luguang, Zhao Guomin. Temperature dependence of reflectivity of 45# steel at the wavelength of 1.319 μm [J]. Journal of Applied Optics, 2009, 30(6): 983-987. (in Chinese)
焦路光, 赵国民. 1.319 μm 处 45# 钢反射率随温度变化的实验研究[J]. 应用光学, 2009, 30(6): 983-987.
- [6] Boley C D, Fochs S N. Lethality effects of a high-power solid-state laser [C]//4th High Energy Laser Lethality Conference, 2007: 19-33.
- [7] Ge Qingren. Gas-solid Reaction Dynamics [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1991. (in Chinese)
葛庆仁. 气固反应动力学[M]. 北京: 原子能出版社, 1991.
- [8] Ma Jitang, Zhang Hui, He Yizhu. SPHC steel high temperature air oxidation dynamics research [J]. Corrosion Research, 2008, 22(6): 16-18. (in Chinese)
马继堂, 张晖, 何宜柱. SPHC 钢高温空气氧化动力学的研究[J]. 腐蚀研究, 2008, 22(6): 16-18.
- [9] Li Tiefan. Metal High Temperature Oxidation and Thermal Corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
李铁潘. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [10] Fang Rongchuan. Solid State Spectroscopy[M]. Anhui: China Science and Technology University Press, 2001. (in Chinese)
方容川. 固体光谱学 [M]. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 2001.
- [11] Query Marvin R, Ph D. Optical Constants: US, 6138083[P]. 2000-10-24.
- [12] Sun Chengwei. Laser Irradiation Effect [M]. Beijing: Defense Industry Press, 2002. (in Chinese)
孙承伟. 激光辐照效应[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.