1.06 μm 连续激光辐照过程中 45 号钢反射率变化机理

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. 国防科学技术大学 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: 为研究合金在连续激光辐照过程中反射率变化机理,建立了积分球反射率测量装置,测量了 1.06 μm 连续激光辐照过程中 45 号钢反射率变化。实验结果表明, 激光辐照过程中反射率先快速下降,然后产生周期波动。随着激光功率增大,反射率开始下降点和最小值点对应温度逐渐升高,极大值个数增多。建立了多层氧化膜影响模型,结合氧化膜生长规律,分析了不同结构、不同厚度变化规律氧化膜层的反射率特征,实验结果验证了理论模型的合理性。结果表明,反射率变化主要原因是氧化膜生长引起的多光束干涉与吸收效应。由 FeO-Fe_3O_4-Fe_2O_3 组成的三层氧化膜中,中间吸收型 Fe_3O_4 膜是反射率变化的主要影响因素,最外层 Fe_2O_3 膜引起的干涉效应影响反射率的稳定值,最内层 FeO 膜的贡献可以忽略。

关键词: 反射率; 45 号钢; 连续激光

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)09-2896-05

Mechanism of 45# steel reflectance evolution under 1.06 μm CW-laser irradiation

Wei Chenghua[1,2], Wang Lijun[2], Liu Weiping[2], Zhao Guomin[1], Liu Jingru[2], Zhao Yijun[1]

(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)

Abstract: To study the reflectivity character of alloy steel under CW-laser irradiation, the integrating sphere reflectometer was setup to measure the reflectance and temperature of 45# steel in-situ. Experimental results show that the reflectance dropped dramatically first, and then fluctuate periodically. The amplitude decreases and the period increases with time. With the increase of laser power, the temperature correspond to the begin point of decline and minimum point increases too. The number of maximum value is increased, the maximum value is increased one by one instead of decreased. A multilayer oxide films affection theory model was built. Combining with the model and oxide film growth mechanism of 45# steel, the reflectance was calculated at different oxide film structure and thickness ratio. The comparison between simulation and experimental results shows that the theory is reasonable. The study indicates that the multi-beam interference effects and absorb effects induced by oxide film

收稿日期: 2014-01-07; **修订日期:** 2014-02-10

基金项目: 激光与物质相互作用国家重点实验室基金(SKLLIM1301)

作者简介: 韦成华(1974-),男,副研究员,博士生,主要从事强激光辐照效应相关方面的研究。Email:lwei@nint.ac.cn

导师简介: 赵伊君(1930-),男,教授,博士生导师,主要从事激光技术方面的研究。Email:zhaoyij70@sina.com

growth are main reason of the reflectance evolution. In three layers of $FeO-Fe_3O_4-Fe_2O_3$, the absorbing Fe_3O_4 film is the dominant layer, the outer film Fe_2O_3 can cause multi-beam interference, and the inner FeO film hardly has contribution to reflectance.

Key words: reflectance;　45# steel;　CW-laser

0 引　言

激光与材料相互作用首先从入射激光被材料反射和吸收开始，国内外学者就材料对激光能量的反射和吸收特性开展了大量研究。对金属材料而言目前一般认为影响吸收率的机制分为两类，一类由材料的固有属性决定,包括带内吸收、带间吸收和反常趋肤效应,另一类由材料的界面特性决定,包括表面粗糙度、杂质和缺陷以及表面氧化层[1-2]。近年来,激光辐照过程中金属材料的反射率变化规律引起广泛关注,焦路光、金云声等人实验测量了激光辐照过程中反射率变化特性，分析指出反射率变化的主要原因是表面生成氧化膜，但没有建立相关的反射率变化模型[3-4]。张永强等人研究了不同氧含量气氛下30CrMnSiA 钢材料的反射率,结果表明氧含量越高,金属的热耦合效率越高，进一步表明氧化反应对30CrMnSiA 钢的激光反射率有较大影响[5-6]。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特鲁德模型分析了金属在近红外波段的反射率与温度的关系,指出温度的影响可以忽略[7]。韦成华等人前期开展了真空与大气环境下激光辐照 30CrMnSiA 合金钢过程中反射率变化特性，实验结果表明表面氧化形成的吸收膜是反射率变化的主要因素，而表面氧化膜稳定后温度对合金钢反射率的影响可以忽略，并建立了反射率变化动力学模型[8-9],但实验中未观察到理论模型中预测的干涉相长现象，未探究该模型适用范围。针对以上现象,文中开展连续激光辐照 45 号钢的实验研究,在线测量样品的反射率和温度,建立多层氧化膜影响模型，揭示了反射率与氧化膜之间的关系。

1 实验装置及实验设计

连续激光辐照过程中金属材料反射率特性研究实验装置如图 1 所示。

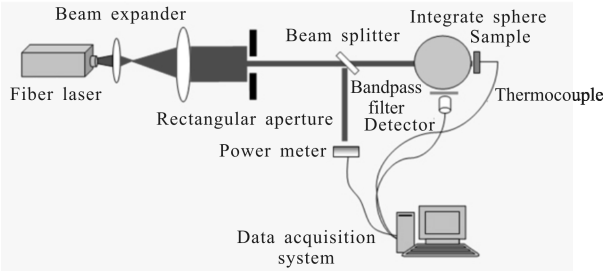

图 1 积分球法反射率测量实验装置示意图

Fig.1 Sketch of integrate sphere reflectivity measurement device

波长为 1.06 μm 的连续激光经扩束后，首先通过尺寸为 10 mm×10 mm 的石墨光阑获得较均匀的强度分布,然后通过一面 1:9 分光镜,其中弱光到积分球式功率计,监测实验过程中的激光波动,用于消除由于激光本身功率波动产生反射率计算误差;主光束辐照在样品上,使样品加热并发生氧化。样品选择为 45 号钢,组成成分中杂质合金元素含量低,氧化机理与纯铁接近,便于对比研究。样品放置在积分球的壁面,通过探测器在线监测激光辐照过程中反射光强度变化，利用已知反射率标准板的信号强度可计算得到反射率。样品尺寸为 10 mm×10 mm×0.3 mm,0.3 mm 厚度设计主要目的是减小高升温率条件下前后表面温差,获得准确的前表面氧化反应温度。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、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 1 所示实验装置开展不同功率激光辐照 45 号钢样品实验,得到反射率变化特性。

2 结果分析

2.1 激光加载过程中反射率变化特性

不同功率激光辐照样品的反射率随时间变化如图 2(a)所示,在升温段反射率随温度变化如图 2(b)所示。从图 2(a)可以看出,激光辐照过程中样品反射率变化的基本特征是先迅速下降至最小值，之后产

生周期波动,最后趋于稳定。为便于讨论,定义反射率下降 10%点为 A,最小值点为 B。

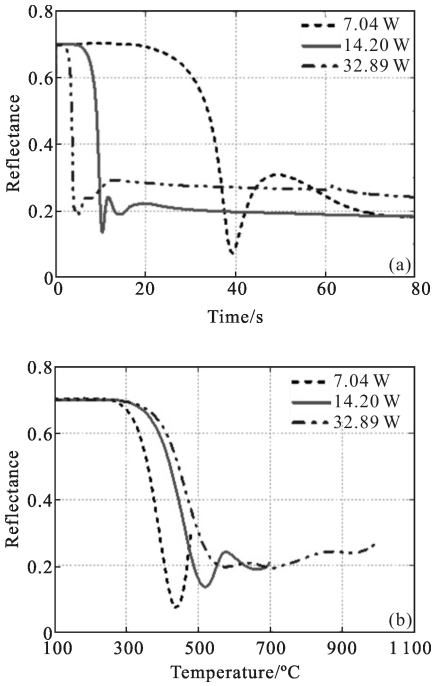

图 2 不同激光功率下样品反射率随时间、温度变化曲线

Fig.2 Reflectance of back surface vs time and temperature at different laser power

从图 2 可以看出,三种不同功率激光辐照下样品反射率曲线变化有两个特征:一是随着激光功率增大,反射率最小值升高,极大值个数增多,且极大值从逐个减小变为增加;二是随着激光功率增大,反射率开始下降点 A 和最小值点 B 对应的温度逐渐升高,周期波动的幅度逐渐减小。

2.2 氧化膜生长机理

45 号钢属于中碳钢,其氧化机理与铁接近[10],Fe-O 相图如图 3 所示。

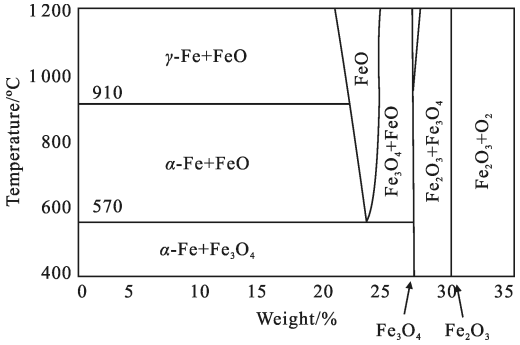

图 3 Fe-O 体系相图

Fig.3 Phase diagram of Fe-O system

从图 3 可以看出,铁的氧化物主要有三种,分别是 FeO、Fe_3O_4 和 Fe_2O_3,加热过程中铁氧化经历以下阶段。

(1) 加热到 200 ℃以前,缓慢地生成 γ-Fe_2O_3 薄氧化膜,继而在 Fe 与 γ-Fe_2O_3 界面生成双层氧化膜 Fe_3O_4-γ- Fe_2O_3,氧化动力学服从对数速度定律,属于低温氧化阶段。

(2) 温度在 200~400 ℃,氧化膜发生相变,由 γ-Fe_2O_3 转化为 α-Fe_2O_3,形成 Fe_3O_4-α-Fe_2O_3 两层结构。

(3) 当温度在 400~570 ℃范围内,在 α-Fe_2O_3 层之下,Fe_3O_4 长大为较厚膜层。

(4) 当温度 T>570 ℃,在 Fe_3O_4 层之下,开始生成 FeO,氧化膜由 FeO-Fe_3O_4-Fe_2O_3 三层组成。

氧化反应速率常数 k 满足 Arrhenius 定律,氧化膜厚度 ξ 生长符合抛物线规律:

$$\xi^2=k_0\cdot\exp(-T_0/T)\cdot t \tag{1}$$

由此可见,氧化膜厚度取决于反应温度 T 和反应时间 t,随着温度增加,氧化膜厚度 ξ 的平方与温度 T 呈指数关系,与反应时间 t 呈线性关系。

图 4 中纵坐标代表激光加热过程中氧化反应速率的相对大小,纵坐标相同代表温度相等,曲线下的面积等于氧化膜厚度的平方。从图中可明显看出,入射激光功率越高,样品升温速率越大,达到相同温度所用的时间短,即 t_1<t_2<t_3,因此对应氧化膜厚度关系为 ξ_1<ξ_2<ξ_3。若使不同功率下氧化膜厚度相同,必然有 T_1>T_2>T_3,即激光功率越大,样品反射率下降到相同值对应的温度越高,所需时间越短。若激光辐照相同时间,显然功率越高曲线下的面积越大,即氧化膜越厚,当厚度达到 $\lambda/4n$ 的偶数倍时会产生极大值,因此极值点数量随功率增大而增加。这与实验现象是一致的。

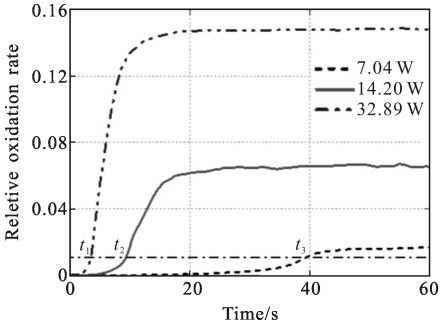

图 4 相对氧化反应速率随时间的变化

Fig.4 Relative oxidation rate as a function of heating time

2.3 吸收基底表面多层吸收膜结构对反射率的影响

对 FeO–Fe_3O_4–Fe_2O_3 氧化膜,由于各膜的晶体形态和能带结构差异，它们对近红外波段的光学响应存在差异。近红外波段铁及铁氧化物的光学常数如表 1 所示[11-12]。

表 1 近红外波段铁及铁氧化物的光学常数

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

Substance	Refractive index n	Extinction coefficent k
Fe	3.23	4.25
FeO	2.32	0.095
Fe_3O_4	2.42	0.73
Fe_2O_3	2.87	0.013

从表 1 可以看出，对于近红外波段，最内层的 FeO 和最外层 Fe_2O_3 的消光系数小，基本上是透明的,中间的 Fe_3O_4 膜层消光系数显著高于其他两种氧化物,属于吸收膜。

依据特征矩阵方法计算多层膜反射率[13],膜系的特征矩阵的表达式为:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^{k} \begin{bmatrix} \cos\delta_j & \frac{i}{\eta_j}\sin\delta_j \\ i\eta_j\sin\delta_j & \cos\delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{k+1} \end{bmatrix} \tag{2}$$

对 p–偏振波和 s–偏振波,膜层的位相厚度都是

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_j h_j \cos\theta_j \tag{3}$$

折射角 θ_j 由折射定理确定，在根据折射定律计算折射角时要注意吸收介质的折射角为复数。导纳 η_j 由下式给出

$$\eta_j = \begin{cases} \eta_j/\cos\theta_j & \text{p–偏振波} \\ \eta_j\cos\theta_j & \text{s–偏振波} \end{cases} \tag{4}$$

显然,多层膜和基片的组合导纳为 $Y=C/B$,其反射率 R 为:

$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^* \tag{5}$$

利用公式(2)~(5)分别计算 p–偏振波和 s–偏振波的反射率,求平均即可。

从实验结果可知，反射率下降到最小值时对应温度接近于 FeO 氧化膜生长临界温度，此时样品表面氧化膜主要是吸收特性的 Fe_3O_4 膜层。不同膜层厚度比例的 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 双层膜反射率随膜层总厚度变化如图 5 所示。

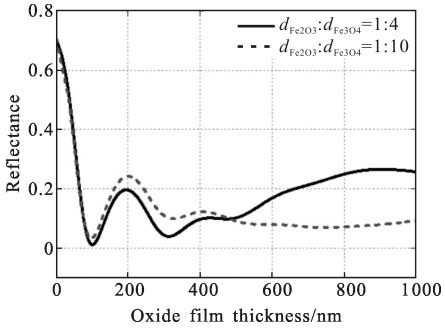

图 5 样品反射率随 Fe_3O_4 膜层厚度变化

Fig.5 Sample reflectance as a function of Fe_3O_4 film thickness

由图 5 可见，反射率曲线同时存在多光束干涉效应与吸收效应,干涉效应使反射率产生周期变化,吸收效应使曲线波动幅度逐渐减小。随着 Fe_3O_4 膜层的生长,吸收效应占主导,后表面反射光强度下降导致干涉效应减弱,极值波动幅值越来越小;当 Fe_3O_4 膜层生长到一定厚度以后，反射率趋于稳定。表面 Fe_2O_3 膜层的多光束干涉效应始终存在,导致反射率曲线随 Fe_2O_3 膜层厚度增加而继续上升。

当激光功率增大,样品温度超过 570 ℃以后,在 Fe_3O_4 和基底之间产生 FeO 层,不同铁氧化物反应速率常数如表 2 所示[14]。

表 2 1 000 ℃时不同铁氧化物反应速率常数(实验结果)

Tab.2 Oxidation rate constant of different iron oxide at 1 000 ℃ (experiment results)

Reaction	Oxidation rate constant/$g^2\cdot cm^{-4}\cdot s^{-1}$
$Fe+1/2O_2=FeO$	6.7×10^{-7}
$3FeO+1/2O_2=Fe_3O_4$	8.1×10^{-9}
$2Fe_3O_4+1/2O_2=3Fe_2O_3$	2.3×10^{-9}

不同厚度比例的 FeO 与 Fe_3O_4 双层膜反射率随膜层总厚度变化结果如图 6 所示。

从图 6 中可以看出,由于透明 FeO 膜层厚度增加快于 Fe_3O_4，因此 FeO 膜厚度变化引起干涉效应明显强于 Fe_3O_4 膜吸收效应，表现为较多的周期波动和缓慢的振幅衰减。但高功率激光辐照实验结果并未体现该特征,而是极大值逐次升高。综合图 6 的计算结果与图 2(a)的实验结果可知，当 FeO 膜层开始生长时,Fe_3O_4 吸收膜层已经达到一定厚度，底层 FeO 膜层前后表面的反射光强度很弱,多光束干涉效应可忽略。

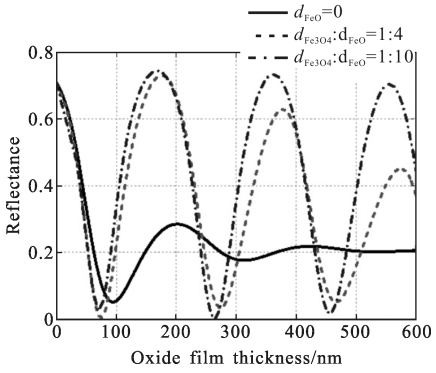

图 6 样品反射率随氧化膜厚度变化

Fig.6 Sample reflectance as a function of oxide film thickness

3 结 论

激光辐照过程中 45 号钢反射率变化主要原因是氧化膜生长产生的多光束干涉与吸收效应。生长初期 Fe_3O_4 膜很薄,多光束干涉效应明显,反射率出现周期波动;随着 Fe_3O_4 膜厚度增加,吸收效应逐渐占主导,使曲线波动幅度逐渐减小;当 Fe_3O_4 膜生长到一定厚度后,多光束干涉效应消失,反射率趋于稳定;最外层 Fe_2O_3 膜引起的干涉效应始终存在,并导致极大值的缓慢升高。随着激光功率增大,反射率开始下降点和最小值点对应的温度逐渐升高。

由 FeO–Fe_3O_4–Fe_2O_3 组成的三层氧化膜中,中间吸收型 Fe_3O_4 膜是反射率变化的主要影响因素,最外层 Fe_2O_3 膜引起的干涉效应影响反射率的稳定值,最内层 FeO 膜对反射率变化的贡献可以忽略。

参考文献:

[1] Prokhorov Aleksandr Mikhaĭlovich, Konov Vi, Ursu I, et al. Laser Heating of Metals [M]. Florida: Hilger Bristol, 1990.

[2] Bergström David. The absorption of laser light by rough metal surfaces [D]. Division of Manufacturing Systems Engineering, Department of Applied Physics and Machanical Engineering, Luleå University of Technology, 2008.

[3] Jiao Luguang, Zhao Guomin, Temperature dependence of reflectivity of 45~# steel at the wavelength of 1.319 μm[J]. ***Journal of Applied Optics***, 2009(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(6): 983–987.

[4] Jin Yunsheng, Tan Fuli, Li Mu, et al. Reflectivity of 30CrMnSiA steel under continuous-wave laser repeated irradiation[J]. ***High Power Laser and Particle Beams***, 2012, 24(12): 2827–2830. (in Chinese)
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, 24(12): 2827–2830.

[5] Zhang Yongqiang, Wang Guibing, Li Wei, et al. Effect of laser irradiation environments on metal material reflection characteristic[J]. ***High Power Laser and Particle Beams***, 2011, 23(8): 2029–2033. (in Chinese)
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, 23(8): 2029–2033.

[6] Zhang Yongqiang, Wang Guibing, Tao Yanhui. Comparison analysis on heating efficiency of laser irradiation metal material in atmosphere and vacuum environments[J]. ***Applied Laser***, 2010(5): 414–416. (in Chinese)
张永强, 王贵兵, 陶彦辉. 大气和真空环境下连续激光对金属材料加热效率的对比分析[J]. 应用激光, 2010(5): 414–416.

[7] Peng Guoliang, Yan Hui, Liu Feng, et al. Oxidation effect for laser irradiating the metal [J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2013, 42(5): 1253–1257. (in Chinese)
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, 42(5): 1253–1257.

[8] Wei Chenghua, Chen Linzhu, Liu Weiping, et al. Mathematical model of 30CrMnSi alloy steel absorptivity evolution under 1.07μm cw –laser irradiation [C]//SPIE, 2013, 8796: 87960V1–87960V6.

[9] Xu Zhaomei, Liu Yongzhi, Zhou Jianzhong, et al. Numerical simulation and test of laser milling temperature field based on birth-death elements[J]. ***Infrared and Laser Engineering***, 2014, 43(6): 1755–1760. (in Chinese)
许兆美, 刘永志, 周建忠, 等. 基于生死单元的激光铣削温度场数值模拟与验证[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(6): 1755–1760.

[10] Birks Neil, Meier Gerald H, Pettit Frederick S. Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

[11] Born M, Wolf E, Bhatia A B. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.

[12] Cornell R M, Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses [M]. Wiley, 2006.

[13] Tang J F. Modern Optical Thin Film Technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. (in Chinese)
唐晋发. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006.

[14] Sen G J, Jiu S J H. Corrosion Theory of Steel [M]. Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press, 1979. (in Chinese)
森冈进, 久松敬弘. 钢铁腐蚀学 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1979.