

准分子激光对钛搪瓷打标的研究*

文小明 史明霞 杨雪玲
(云南大学物理系, 昆明, 650091)

摘要: 用 308nm 准分子激光对钛搪瓷进行了打标实验, 在适当的功率密度下, 获得了精细可见的标记。该能量密度远低于红外激光对陶瓷类材料打标的能量密度, 也比基于汽化刻蚀原理用紫外激光对陶瓷材料打标的能量密度低得多。通过实验得出了打标的阈值和优选参数, 对准分子激光作用变色的机理进行了分析。

关键词: 激光打标 准分子激光 钛搪瓷

Study of marking to enamelware with excimer laser

Wen Xiaoming, Shi Mingxia, Yang Xueling
(Department of Physics, Yunnan University, Kunming, 650091)

Abstract: The experiments of marking to enamelware with 308nm excimer laser are finished. A fine and visible pattern can be acquired when the enamelware sample is irradiated by one or several 308nm excimer laser pulses if their fluences are over the marking threshold. The marking fluence threshold is far lower than that based on the vaporizing and etching principle. The marking mechanism is studied in this paper and the conditions of marking are optimized in experiments.

Key words: laser marking excimer laser enamelware

引 言

激光打标是利用高能密度的激光束对目标作用, 使目标表面发生物理或化学的变化, 导致目标表面的光反射特性的变化, 从而获得可见图案的打标方式。与传统的打标方式相比, 激光打标通常具有打标速度快、标记图案精细及打标是非接触方式, 并且易于与其它设备一起在计算机的控制下自动工作等优点, 近年来已受到了人们的重视, 并在部分领域已经进入了工业应用^[1~3]。与 CO_2 , $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 等常用于工业加工的激光器相比, 准分子激光的波长为紫外波段, 峰功率高, 重复频率高, 用于打标时, 一般具有打标作用效率高、图案更精细、且对周边区域的热影响小等优点。近年来, 准分子激光器在气体寿命、免维护周期及运行的稳定性方面都有了较大的提高, 使之成为继 CO_2 , $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光之后的又一种具有实用意义的工业激光器。在打标机理上, CO_2 , $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 等红外激光主要是利用激光的热作用造成目标表面的升温, 引起熔化或汽化消蚀而形成标记。准分子激光除产生热作用外, 根据具体材料的不同, 还可能产生光离解、光致变价、形成晶格缺陷等特殊过程, 形成不同的打标机理。另外, 红外激光对玻璃、陶瓷等硬脆材料打标时, 时常会由于较大的热作用而导致形成裂纹, 影响打标的质量, 准分子激光则可避免上述过程, 且光吸收效率也较高。

* 云南省自然科学基金资助。

搪瓷是一种具有许多优良性能的材料,它是在金属表面镀上一层由多种无机非金属材料组成的珐琅浆,再经过一系列特殊的技术,在高温下发生物理或化学反应使无机材料与金属牢固地结合在一起。它具有耐腐蚀、耐热、美观而光滑,绝缘并具有较高的机械强度等优点,被广泛地应用于日常生活及医药、建筑等行业中。 TiO_2 由于具有较高的光折射率及白度,且物理化学性能非常稳定,颗粒细而均匀,是制造白色搪瓷的优选乳化材料。用 TiO_2 制造出的搪瓷一般比较白而且可以改进搪瓷的光学、热学、化学等性质^[4]。搪瓷也是一种硬度大的脆性材料,机械方法打标较为困难,用红外激光打标则容易形成裂纹,而且反射率较高,影响了加工效率。我们研究了用准分子激光对钛搪瓷打标的机理,发现该机理与用红外激光打标的机理不同,它是基于准分子激光作用下材料表面变色的原理,因此,所需的能量密度低得多^[5,6],具有高效、快速、方便等显著优点。

1 实 验

搪瓷样品垂直于激光轴方向装夹在一个转轴平行于光轴的旋转装置上,以一定的转速转动。转速信号由取样电路取样,整形后驱动准分子激光器同步输出激光脉冲。准分子激光器发出的激光脉冲,经过带有网格图案的模板,由石英透镜成像于目标表面上。准分子激光器为 LPX-105I 型(德国 Lambda 公司),充 XeCl 气,波长为 308nm,单脉冲最大能量 200mJ,脉宽 20ns,最高重复频率 50Hz。实验使用的搪瓷是市售的钛白搪瓷。通过适当改变准分子激光的激发高压和改变成像的放大倍数可改变作用于目标表面的能量密度。用光学显微镜进行实验结果的观察。

2 实验结果

以不同能量密度的 308nm 准分子激光作用于样品,观察其变化情况。当能量密度小于 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,无论作用的脉冲数多少(1~200个),均未观察到宏观上的变化;当能量密度提高到 $200\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,在白色样品表面开始出现浅灰黑色;当多个脉冲继续作用同一区域时,则颜色加深,并逐步变为黑色;当能量密度加大到 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 或以上时,单个脉冲作用时变色已较深,因而当多个脉冲继续作用同一区域时,颜色变化已不明显;当能量密度达到 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时,在激光脉冲作用的瞬间,表面出现等离子体,表面被汽化,引起表面损伤,导致表面光洁度下降,颜色反而变浅。

根据上述实验结果,可以确定用 308nm 准分子激光对钛白搪瓷打标的阈值能量密度约为 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$,最佳能量密度在 $400\sim 600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右,脉冲个数以 2~3 个为好。一次打标的面积取决于准分子激光的单脉冲能量,在本实验的条件下,一次最大可获得约 0.5cm^2 。图 1 是准分子激光通过网格模板对样品打标的显微照片,放大倍数为 50 倍。该打标的能量密度阈值远远低于用红外激光对陶瓷或搪瓷打标的阈值,也远低于准分子激光对搪瓷表面的汽化阈值^[5-7]。



Fig. 1 Microphotograph of mark on enamelware

3 作用机理分析

一般来说,搪瓷从基底金属到表面可分为 6 层,其光学特性取决于表面层。钛搪瓷表层的

主要成分是高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), TiO_2 (锐钛型), B_2O_3 及少量其它物质, 如硝酸钾、冰晶石(Na_3AlF_6)、碳酸钙、碳酸镁、氧化锌等。表层 TiO_2 的比例较高。

当搪瓷表面被准分子激光作用时, 热扩散深度可近似估算为 $(2D\tau)^{1/2}$, 其中, D 和 τ 分别是热扩散系数和激光的脉宽。综合考虑表层的几种物质, 可粗略估计该深度不足 $1\mu\text{m}$, 因此, 激光的能量将被搪瓷很浅的表面所吸收, 而对其内部几乎不会造成影响。

为研究变色的具体机理, 用 X 射线荧光光谱仪对搪瓷的表面样品进行了分析, 证实其成分主要是高岭土、 TiO_2 以及 B_2O_3 。分别对这几种纯净物质进行了准分子激光作用的实验研究, 可以确定变色主要是由于 TiO_2 在准分子激光作用下变色所引起。

依据文献 [7] 对 TiO_2 在准分子激光作用下的变色机理的分析, 上述打标过程的主要变色机理是: 当准分子激光脉冲作用于搪瓷表面时, 激光的能量被很薄的表层所吸收, 这些能量迅速被转化为热能, 使被作用区表面层的温度迅速升高。升高的温度随作用激光的能量密度大小而变化。如果该能量密度达到一定程度时, 可使表面的温度超过熔点, 从而导致了样品表层快速熔化; 而当激光脉冲消失时, 表层的熔化区域的热能迅速向四周扩散, 由于熔化层非常薄, 因此, 温度下降极快, 形成一种骤冷过程, 瞬时冷凝重新固化。在这一过程中, 升降温的速率均非常快, 引起了 TiO_2 晶体中氧以气体形式从表面逸出, 导致化学配比偏离。可用如下方程表示:



氧空格的形成使 TiO_2 的能级结构发生畸变, 快速熔凝也引起表面颗粒度的变化, 二者引起了光吸收特性的变化, 使原来白色的 TiO_2 变为黑色, 因此, 在搪瓷的表面上形成标记。在上述过程中, 能量密度阈值实际上对应于熔化 TiO_2 所需的能量密度。当能量密度处于阈值附近时, 一个脉冲的作用不足以造成全部钛白粉的变色, 因而, 在以后的几个脉冲作用下变色逐渐完全, 颜色加深, 直至饱和。当能量密度较大时, 在一个脉冲的作用下, 表面的钛白粉几乎全部变色, 故颜色已基本饱和, 后续的脉冲再作用时变化很小。当能量密度加大到一定程度时, 开始造成表面物质的汽化, 产生等离子体, 使部分表层物质脱离搪瓷基体, 并可能对基体产生一定程度的冲击, 标记反而变浅。由于紫外激光具有冷加工的特点, 在打标过程中对周围造成的热影响很小, 图案边缘清晰。

参 考 文 献

- 1 寻 鹏. 激光与红外, 1991; 21(6): 6~ 9
- 2 梅遂生. 激光与红外, 1994; 24(1): 5~ 8
- 3 叶震寰, 董景星, 楼祺洪 *et al.* 中国激光, 1995; 22(4): 305~ 308
- 4 邵规贤, 苟文彬, 闻瑞昌 *et al.* 搪瓷学. 北京: 轻工业出版社, 1983: 5~ 81
- 5 Sowada U, Kabler H J, Basting D. Excimer laser material processing—Methods and Results. Lambda Industrial, 1988; (4)
- 6 Sowada U, Lokai P, Kabler H J *et al.* Excimer Laser Processing of Ceramic Workpieces—results and Physical Process. Lambda Industrial, 1989; (6)
- 7 文小明, 谢崇伟, 林理忠 *et al.* 物理学报, 1996; 46(8): 1652

* * *

作者简介: 文小明, 男, 1962 年出生。硕士, 教授。近期主要从事准分子激光加工与表面改性等方面的研究。