

文章编号: 1001-3806(2005)02-0201-04

大气气氛下 Ti 表面激光氮化及其温度场的计算

杨玉玲, 孙凤久, 张 多
(东北大学 理学院, 沈阳 110004)

摘要: 利用大气气氛下激光氮化方法, 采用 CW CO₂ 激光作为辐射源, 同时通以与激光束同轴的激活态氮束流, 对工业纯钛进行氮化处理。并利用 X 射线衍射方法 (XRD) 对样品进行测试分析。结果表明, 当激光功率密度不小于 $6.5 \times 10^5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 扫描速度不大于 $600 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 在大气气氛下可实现钛表面的氮化处理, 且氮化处理后, 钛的表面硬度可提高 3 倍左右。采用半无限大模型对氮化过程中的温度分布进行了数学模拟, 并推导出了温度分布方程。由此方程出发, 计算出了钛表面实现激光氮化时所需限制的最大扫描速度为 $600 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 并与实验结果进行了比较, 结果发现, 用该模型计算出的扫描速度的阈值与实验结果基本吻合。

关键词: 激光氮化; 温度场; XRD 分析; 半无限大模型
中图分类号: TG156.99 文献标识码: A

Laser nitridation technics and the mathematical simulation of laser temperature field on the surface of Ti in atmospheric ambient

YANG Yu-ling, SUN Feng-jiu, ZHANG Duo
(College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract The pure titanium was nitrided by laser nitriding method in atmospheric ambient with the radiation of CW CO₂ laser. The activated nitrogen beam was introduced into the melting pool together with the laser beam. The samples were tested with X-ray diffraction (XRD) method. The results show that the nitridation on the surface of titanium can be realized by choosing proper laser parameters, including laser power density, scanning speed and pre-heated treatment to nitrogen gas. The minimum power density is $6.5 \times 10^5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ and the maximum scanning speed is $600 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The distribution of temperature field during the nitriding process is simulated with semi-infinity model. From this model, the theoretical threshold of scanning speed is deduced to be $600 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. This value is near to the experimental result.

Key words laser nitriding; temperature field; XRD; semi-infinity model

引 言

金属钛和钛合金, 由于其高强度低密度和优良的抗化学腐蚀的性能, 而被大量用作航空航天材料。但由于其表面耐磨性差, 使其应用范围极大地受到了限制。因此, 进行钛和钛合金的表面改型, 提高其表面耐磨性和表面硬度, 是相当重要的。由于氮化物是一种具有高硬度、耐磨蚀的难熔金属化合物, 且具有良好的稳定性, 因此, 将其用作钛和钛合金的保护层能大大提高其表面硬度, 有效延长使用寿命^[1]。除此而外, 由于氮化钛还具有良好的化学稳定性、独特的颜色等特点, 使其在半导体的扩散阻挡层, 装饰行业等均有广泛

的应用^[2]。因此, 关于氮化钛薄膜的制备也引起了国内外广泛关注。WALKER^[3]和 LIU^[4]分别研究了在钛及其合金表面激光氮化的可能性。国内外近年来采用离子束增强沉积 (IED)^[5,6]、等离子氮化 (PN)^[7-9]等方法在钛及钛合金表面形成氮化钛薄膜以改善其表面性能。但这些方法都有其不足之处, 如涂层厚度薄、与基体结合度低、涂层易于剥落等。尤其在某些场合只需在零部件特定部位进行局部氮化时, 这些方法便显得无能为力了。

随着激光表面合金化技术的发展, 激光氮化方法因其具有工艺简单、容易控制、和基底结合牢固以及易于实现局部氮化等特点, 从而成为制备氮化钛的新方法。目前, 国内外在这方面的工作有利用高功率连续激光辐照的^[1,10], 也有利用脉冲激光的^[11]。作者采用 500W 连续 CO₂ 激光在大气气氛下对钛合金表面进行辐射, 同时通以与激光束同轴的激活态的氮束流, 通过控制激光工艺参数以实现钛合金表面的氮化。并利用半无限大模型对激光温度场进行了数学模拟, 推导出

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59974010, 50174020)

作者简介: 杨玉玲 (1973-), 女, 博士, 讲师, 主要从事材料表面改性及纳米材料的研制工作。

E-mail: yyll973@163.com

收稿日期: 2004-03-17; 收到修改稿日期: 2004-06-28

了激光温度场的方程,并由此方程计算出了钛表面实现氮化的扫描速度的理论阈值。

1 实验方法

首先以大气气氛下激光氮化方法对工业纯钛(TA1)表面进行氮化处理。以工业纯 N_2 (体积分数为 99.8%) 为反应气体。先对氮气进行 200℃ 预热处理,然后通入光路系统,在 CW CO_2 激光作用下,部分氮分子被激活,然后,氮束流与激光束同轴且同时辐射到清洗干净的样品表面。激光功率密度选为 $6.5 \times 10^5 W \cdot cm^{-2}$,扫描速度控制在 600mm/min 之内即可样品表面的氮化。对部分试样进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, X 射线衍射仪为日本理学 D/MAX-RB 型。

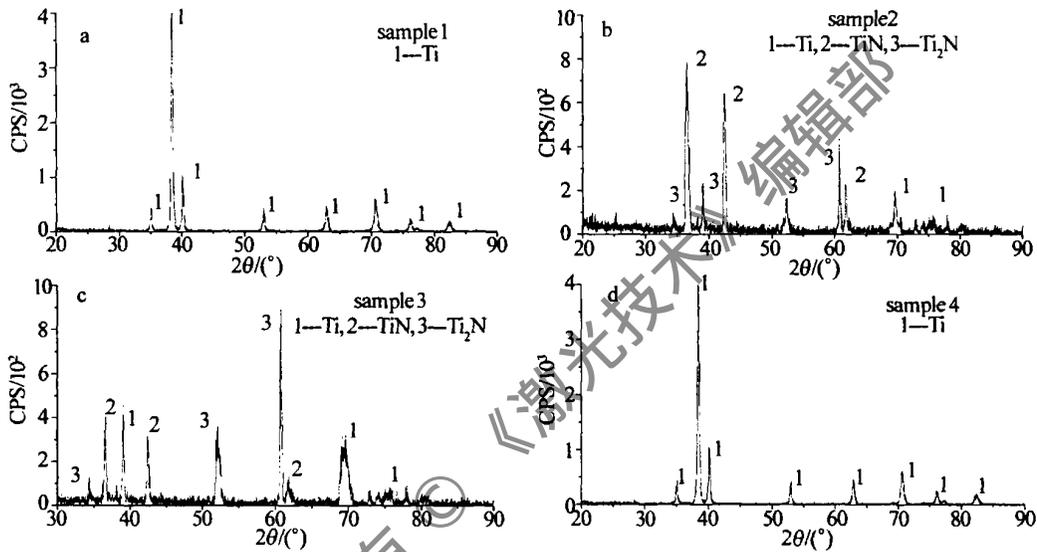


Fig. 1 XRD patterns of sample 1~4

由表 1 中数据和图 1 的结果可知,激光功率密度和扫描速度是影响激光氮化效果的主要因素。当功率密度小于 $6.5 \times 10^5 W \cdot cm^{-2}$ 时,氮化很难实现。即便功率密度足够高,而扫描速度太快时,也无法实现有效氮化。这是因为激光在本过程中起两方面作用。一是作为热源对基底样品进行加热以形成激光熔池。因固态金属原子很难与氮结合,因此,激光功率密度必须足以使钛合金表面温度 T 达到: $T_m < T < T_g$ 。其中 T_m 是钛合金表面熔化温度, T_g 是汽化温度。另一方面,激光在与基底作用之前,首先是对氮气流进行辐射以将部分氮原子激活成活态氮原子。所谓激活,即氮分子吸收激光能量后,氮原子之间的三键被打开,氮分子被分解成活态氮原子的过程。但分子能否被激活在于激光与氮束流相互作用的时间是否大于激活 1mol 氮分子所需要的时间。

氮分子的激活能 $Q = 76.21 kJ \cdot mol^{-1}$ [12]。激活 1mol 氮分子所需要的时间可定义为:

$$t = Q/W \quad (1)$$

2 实验结果与讨论

2.1 激光氮化结果

表 1 为激光氮化工艺参数。对应的各样品 XRD 衍射图如图 1 所示。

Table 1 Parameters of laser nitriding process

sample No	laser power density / ($10^5 W \cdot cm^{-2}$)	scanning speed / ($mm \cdot min^{-1}$)	result
1	5.3	400	no nitrides
2	6.5	500	nitrides
3	6.5	600	nitrides
4	7.8	700	no nitrides

式中, Q 为氮分子激活能, W 为激光功率,且 $W = PS$ (P 为功率密度, S 为光斑面积)。在氮化过程中,激光束与氮束流之间的相互作用时间 t' 可定义为:

$$t' = V/v_N \quad (2)$$

式中, V 为光束与气流束通过的腔体体积,且 $V = \pi R^2 L = 20 \times 0.3^2 \times \pi = 5.66 cm^3$ (其中 R 为激光束斑直径, L 为氮气与激光束通过的腔体长度), v_N 为氮气流速,实验中取 $0.06 cm^3 \cdot s^{-1}$ 。代入 (2) 式得 $t' = 94.3 s$ 。

为了能使更多的氮分子激活, t 应满足: $t \leq t'$, 即 $Q/PS \leq 94.3$ 。所以, $P \geq 94.3 S$ 。代入数据得: $P \geq 76210 / (94.3 \times 0.02^2 \times \pi) = 6.4 \times 10^5 W \cdot cm^{-2}$ 。

从这里可看出,只有功率密度大于 $6.4 \times 10^5 W \cdot cm^{-2}$ 时,才有可能使更多的氮分子被捕获。这与实验值 $6.5 \times 10^5 W \cdot cm^{-2}$ 是相吻合的。

2.2 激光氮化温度场的模拟计算

在激光氮化过程中,由于激光与材料表面相互作用的时间很短,材料内部温度不受表面条件变化的影响,表面温度的变化过程可视为瞬态热传导过程处理。

对瞬态过程, 可将材料抽象成半无限大物体的理想化模型处理^[13]。

初始温度均匀分布为 T_0 的半无限大物体在时间 $\tau > 0$ 时刻, 其边界 $x = 0$ 表面受到强度为 $q(r)$ 的热流密度的突然加热, 引进过余温度 $T(x, \tau) = T(x, \tau) - T_0$ 式中, r 为材料表面某点距离激光作用中心的距离, 有:

$$q(r) = A \cdot q(\tau) \exp(-r^2 / 0.15^2) \quad (3)$$

式中, $A \approx 2.273 \times 10^{-4}$ 为一常数, $q(\tau)$ 为 τ 时刻激光束的热流密度, 对于高斯光束而言, 热流密度 $q(\tau)$ 不随时间而变, 且可表示成 $q(\tau) = P_0 t / \pi R^2$, 其中 P_0 为激光等效功率密度, R 为激光束斑半径, t 为激光束与材料相互作用时间, 且与扫描速度 v_s 之间有如下关系, 即 $t = D / v_s$, D 为光斑直径, 将上述各式代入 (3) 式可得热流密度与扫描速度之间的关系式:

$$q(r) = (AP_0 D / \pi R^2 v_s) \cdot \exp(-r^2 / 0.15^2) \quad (4)$$

热传导方程及其边界条件可表示为:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{a_1} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (0 < x < \infty, \tau > 0) \quad (5)$$

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = q(\tau) \quad (x = 0, \tau > 0) \quad (6)$$

$$T(x, \tau) = 0 \quad (x \geq 0, \tau = 0) \quad (7)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} T(x, \tau) = 0 \quad (\tau > 0) \quad (8)$$

对 (5) 式和 (6) 式实施对时间 τ 的 Laplace 变换, 代入初始条件并求解得:

$$\bar{T}(x, p) = C_1 \cdot \exp(-x \cdot \sqrt{p/a_1}) + C_2 \cdot \exp(x \cdot \sqrt{p/a_1}) \quad (9)$$

式中, C_1, C_2 为常数, 且由边界条件可求得, $C_1 = \frac{\bar{q}(p)}{\lambda_1} \cdot \frac{\sqrt{a_1}}{\sqrt{p}}, C_2 = 0$, p 为 Laplace 变换算符。代入 (9) 式并对其进行 Laplace 逆变换, 同时应用卷积定理, 可得任意时刻半无限大物体内瞬态温度场分布表达式为:

$$T(x, \tau) = \frac{1}{\lambda_1} \int_0^\tau q(\tau - \tau') \cdot \sqrt{\frac{a_1}{\pi \tau'}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4a_1 \tau'}\right) d\tau' \quad (10)$$

这里, 热流密度不随时间变化, 即 $q(\tau) = q(r)$, 因此, 对上式化简并进行分布积分得:

$$T(x, \tau) = \frac{2q(r)}{\lambda_1} \cdot \sqrt{\frac{a_1 \tau}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4a_1 \tau}\right) - \frac{q(r)x}{\lambda_1} \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2a_1 \tau}\right) \quad (11)$$

将 (4) 式及 $\tau = D / v_s$ 代入上式并整理, 得温度场与扫描速度之间的关系式为:

$$T(x, \tau, v) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{0.15^2}\right) \times \left[Bv_s^{-3/2} \cdot \exp\left(-\frac{x^2 v_s}{4a_1 D}\right) - Cx \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{xv_s}{2D \sqrt{a_1}}\right) \right] \quad (12)$$

式中, B, C 为与材料的热导率和热扩散系数有关的常数, 且有 $B = \frac{2D^{3/2} \sqrt{a_1}}{\lambda_1 R^2 \pi^{3/2}}, C = \frac{D}{\pi R^2 \lambda_1}$ (其中, D 为束斑直径, λ_1 为热扩散系数, a_1 为材料热导率)。由 (12) 式可得出激光光斑 $r = 0$ 处的温度场分布的数学表达式为:

$$T(x, 0, v_s) = P_0 \left[Bv_s^{-3/2} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4a_1 D}\right) - Cx \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{xv_s}{2D \sqrt{a_1}}\right) \right] \quad (13)$$

对上式进行泰勒展开, 并将互余误差函数的表达式代入, 同时考虑到热穿透深度 x 较小, 可将各展开式中的高次项忽略掉, 即可得出温度场分布的一般表达式为:

$$T(x, 0, v_s) = P_0 B v_s^{-3/2} - P_0 \times \left[\frac{1}{4a_1 D} - C + (a_1 \pi)^{-1/2} v_s D^{-1} \right] x^2 \quad (14)$$

若只考虑表面处 (即 $x = 0$) 温度场分布, 则上式可简化为:

$$T(0, 0, v_s) = P_0 B v_s^{-3/2} \quad (15)$$

据此式可作出 T 与 v_s 关系曲线如图 2 所示。

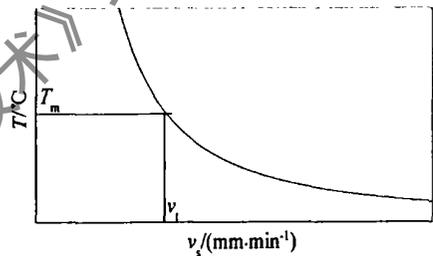


Fig 2 Temperature distribution curve when scanning on the surface of Ti

由上图可看出, Ti 表面光斑中心处温度随扫描速度增大而下降。由前面分析知, 当温度低于 Ti 的熔点温度 T_m 时, 表面基本不能形成激光熔池, 因此很难实现氮化。故扫描速度也相应存在一理论阈值 v_0 。只有在 $v_s < v_0$ 范围内, 才能满足 $T > T_m$, 从而在 Ti 表面充分形成熔池, 有利于氮化反应的进行。

2.3 Ti 表面激光氮化温度场及氮化过程中扫描速度的理论计算

在 Ti 表面激光氮化过程中, 温度场中各参数^[14]如下: $\lambda_1 = 0.20 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}, a_1 = 0.062 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, D = 0.03 \text{ cm}$, 将各数据代入 (12) 式并化简整理得 Ti 表面光斑中心处温度表达式为:

$$T(0, 0, v_s) = 10P_0 \cdot v_s^{-3/2} \quad (16)$$

在激光氮化过程中, 激光的等效功率 $P_0 = 300 \text{ W}$ 。欲形成激光熔池, 实现氮化, $T(0, 0, v)$ 至少应达到钛的熔点 1948 K 。即: $T(0, 0, v_s) \geq 1948$, 代入 (15) 式并求解得 $v_s \leq 800 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

但在实验中发现, 当 $v_s > 600 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 已基本无氮化现象。这是因为在实际氮化过程中, 若扫描速度过快, 虽然理论上可形成激光熔池, 但氮与基底作

用时间过短,来不及发生氮化就被移到另一作用点。因此,理论结果与实验值之间存在一些偏差。

3 结 论

(1)激光功率密度和扫描速度是决定Ti表面能否实现氮化的主要因素。当激光功率密度小于 $6.5 \times 10^5 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$,扫描速度不超过 $600 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,可实现大气气氛下Ti表面的激光氮化。(2)氮化物中以TiN为主,还有少量Ti₃N₄。(3)根据温度场模型计算出的激光氮化扫描速度理论阈值与实验值基本吻合。

参 考 文 献

- [1] 汪洪海,郑启光,陶星之 *etal* 大功率 CO₂ 激光原位直接反应合成 TiN/Ti 复合材料的研究 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(1): 111~116
- [2] BOWDEN E P, TABOR D. The friction and lubrication of solids [M]. London: Oxford University Press, 1986: 399
- [3] WALLKER A. Laser melting treatment for metal surface [J]. Surf Engng, 1985, 1(1): 23~27.
- [4] LIU J L. Laser gas alloying of titanium alloy [J]. Surf Coat Technol, 1993, 57(2): 191~195.

- [5] XU D, ZHANG Z, LIU X *etal* Improvement of oxidation resistance of TiAl by ion-beam-enhanced deposition coatings [J]. Surf Coat Technol, 1994, 66: 486~492.
- [6] LAN KU ICHI S, SHIBATA T, TOSHID Y *etal* High temperature oxidation of TiAl improved by IBED Si₃N₄ coating [J]. ISIJ International, 1993, 33: 869~875.
- [7] GREDIC I, LATANORIC M, MUNZ W D. Plasma nitriding of Ti and TiAl coatings [J]. Surf Coat Technol, 1993, 61: 338~343.
- [8] THOMANN A L, SICARD E, BOUIMMER-LEBORGNE C *etal* Surface nitriding of titanium and aluminum by laser-induced plasma [J]. Surf Coat Technol, 1997, 97: 448~452.
- [9] WU J D, WU C Z, ZHONG X X *etal* Surface nitridation of transition metals by pulsed laser irradiation in gaseous nitrogen [J]. Surf Coat Technol, 1997, 96: 330~336.
- [10] KREUTZEW, KROSCHM, SUNG H *etal* Reactive TiN deposition on alloys using laser radiation [J]. Surf Coat Technol, 1992, 53: 57.
- [11] 吴嘉达,吴凌晖,宋宙模 *etal* 钛的 ns脉冲激光氮化 [J]. 中国激光, 1994, A21(9): 753~757.
- [12] 胡光立,谢希文. 钢的热处理(原理与工艺) [M]. 西安:西安工业大学出版社, 1993: 252.
- [13] 关振中. 激光加工工艺手册 [M]. 北京:中国计量出版社, 1998: 238.
- [14] 王家金. 激光加工技术 [M]. 北京:中国计量出版社, 1992: 110.

(上接第 144 页)

完善,按照这些冲击点冲击,能够得到满足尺寸要求的成形件。

3 结束语

为了获得激光冲击轨迹数据,在对 STL 模型进行分层处理前,即读入 STL 文件时,可以利用 OpenGL 来生成真实图形,在分层处理求交后,还可以利用它来显示切片图形,这样可以更直接观察程序执行的结果。另外,要获得满意的成形件,如果选择的工艺参数不理

想,可能两轮冲击也达不到要求。所以,在进行实际冲击成形前,一定要选择合适的激光参数,并根据加工对象的尺寸要求,进行合理的轨迹规划,如冲击点的疏密程度等,就能得到较理想的成形件尺寸。

参 考 文 献

- [1] 邵健升. 材料的激光冲击处理及其发展 [J]. 光电子技术与信息, 1997, 10(4): 19~21.
- [2] 胡德洲. 快速成型中 STL 和 STEP 模型中分层处理技术研究 [D]. 西安:西安交通大学, 1999: 10~16.
- [3] 周建忠,张永康,杨继昌 *etal* 基于激光冲击波的板材塑性成形新技术 [J]. 中国机械工程, 2002, 13(22): 1938~1940.