

不锈钢材料的准分子激光打标

叶震寰 董景星 楼祺洪 宁东

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 介绍了微机控制准分子激光打标系统并进行了不锈钢表面打标的研。在不同激光能量密度下不锈钢表面发生不同的变化;通过对激光作用不锈钢表面温度的计算得出打标阈值,即不锈钢熔点温度所对应的激光能量密度;在阈值以上激光作用下不锈钢表面形成镜面,而在阈值以下则出现氧化层。温度计算表明,激光表面相互作用时温度变化(升温或冷却)速率达 $10^{10} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$,可形成非晶态。

关键词 准分子激光, 激光打标, 不锈钢

1 引言

采用激光打标(Laser Marking)技术可以在生产流水线上实现高速、非接触式打标,并可由计算机控制实现自动操作。目前激光打标所使用的光源主要有以下三种^[1]:一种是连续固体YAG激光器($1.06 \mu\text{m}$),主要应用于金属材料的打孔、切割与焊接,并且适合于光纤传输进行复杂材料处理;一种是 $10.6 \mu\text{m}$ 二氧化碳激光器,除了金属的切割和焊接外该激光器还适合于多种塑料、玻璃材料的打标。这两种激光源的主要缺点是对材料的热损伤及热扩散比较严重,限制某些特殊要求的应用如航空电缆打标及大规模集成电路的刻蚀等;第三种光源即近年来备受重视的准分子激光器,弥补了上面这两种激光器的缺陷。准分子激光器有四个输出波长即 193 nm (ArF)、 248 nm (KrF)、 308 nm (XeCl)、 351 nm (XeF)。由于材料对紫外光的吸收大,激光对材料的作用只发生在材料的最表层;此外由于准分子激光具有很短的脉冲宽度,它对材料的热影响是很表层的;因此该激光器被称作“冷激光源”。它可以避免激光对材料内部及表面作用区周围的热损伤、微裂缝及材料的逆流。波长短、相干性差和热扩散小这些特性使得准分子激光更适合于材料尤其是半导体材料的微加工。

本文给出了一维温度场分析;介绍了微机控制准分子激光打标系统,并进行了不锈钢表面打标处理。在不同激光能量密度下不锈钢表面发生不同的变化。通过对激光作用下不锈钢表面温度的计算得出打标阈值,即不锈钢熔点温度所对应的激光能量密度。在阈值以上激光作用下不锈钢表面形成镜面,而在阈值以下则出现氧化层。温度计算表明,激光表面相互作用时温度变化(升温或冷却)速率达 $10^{10} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$,可形成非晶态。

2 一维温度场分布

下面我们计算紫外激光作用下金属表面的温度变化。一维热流方程给出^[2]

$$\rho C_p(T) \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial \{K(T)[\partial T(z,t)/\partial z]\}}{\partial z} + A(z,t) \quad (1)$$

其中 ρ 为材料密度, C_p 为定压比热容, K 为热传导率, T 为温度, t 为时间, z 为沿表面垂直方向距离, A 为热源(假设激光能量被快速转换成热),且

$$A(z,t) = (1 - R)I_0(t)\alpha \exp(-az) \quad (2)$$

其中 R 为材料反射率, $I_0(t)$ 为照射在材料表面的激光脉冲强度, α 为材料对激光的吸收系数。由于上述光学参数和热学参数均随温度变化,及脉冲激光的非线性时间特性($I_0 = a \exp(-bt)$, 常数 a 和 b 由激光脉宽和光强度决定),因而(1)式是个非线性方程,用数值差分求解可以得到温度的时空分布。

下面对问题进行简化。首先忽略各光学、热学参量对时间的依赖关系(在 10^3 °C 温度范围内这些参量对温度不敏感)。其次假设光吸收长度 α^{-1} 小于热传导长度 $(2Dt_p)^{1/2}$ (其中 D 为热扩散率, $D = K/C_p\rho$, t_p 为激光脉冲宽度)。则在激光作用时间内吸收的能量 $(1 - R)I_0 t_p$ 被用来加热厚度为 $(2Dt_p)^{1/2}$ 的一层金属膜。在这里的另一个假设是激光脉冲近似为方波。在这一层内平均温度变化 ΔT 为^[3]

$$\Delta T = (1 - R)I_0 t_p / C_p \rho (2Dt_p)^{1/2} \quad (3)$$

对于不锈钢给出表 1 中的参数。

Table 1

R	$\alpha (\text{cm}^{-1})$	$K (\text{W}/\text{cm} \cdot \text{°C})$	$C_p (\text{J}/\text{g} \cdot \text{°C})$	$\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$
0.3	4.87×10^5	0.803	0.452	8.02

由此可算出

$$D = 0.22 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad C_p \rho = 3.62 \text{ J}/\text{cm}^3 \cdot \text{°C}$$

$$(2Dt_p)^{1/2} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\alpha^{-1} = 2.05 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

即 $\alpha^{-1} \ll (2Dt_p)^{1/2}$,因此假设是成立的。

不锈钢熔点约为 1500 °C ($\Delta T \approx 1500$ °C),由此可求出相应的激光能量密度 $E_p = 1.03 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。这一值与实验中的值 600 mJ/cm²(熔点阈值)有所差别,这是由于激光脉冲有一定的时间分布而非简单的方波。对(3)式作适当修正

$$\Delta T = 2(1 - R)I_0 t_p / C_p \rho (\pi D t_p)^{1/2} \quad (4)$$

由此得出熔点时的激光能量密度为 $E_p = 640 \text{ mJ}/\text{cm}^2$,与实验值 600 mJ/cm² 符合较好。这一值作为打标阈值。

由(4)式还可以计算激光对不锈钢的加热和冷却速率:(这里认为冷却时间与加热时间均为 t_p ,并且具有相同的扩散长度)

$$\Delta T/t_p = 2(1 - R)I_0 / C_p \rho (\pi D t_p)^{1/2} = 2.2 \times 10^{10} \text{ °C/s} \quad (5)$$

3 实 验

激光打标系统装置见图 1。紫外预电离 XeCl 准分子激光器(308 nm)采用平面平行腔输出。激光脉冲能量为 300 mJ/pulse,脉宽 35~40 ns,脉冲重复频率 1~60 Hz。输出激光经光束均匀器使激光在掩膜投射面上能量均匀。经透镜成像将均匀面缩小到样品面上。样品台放置

在一个精密 X-Y 平台上。激光开关、X-Y 平台及掩膜选择由一台 386 微机进行同步控制。

不锈钢(含 13.93 at-% Cr, 0.45 at-% Si)表面用酒精清洁并直接在空气中打标。样品表面激光能量密度由成像调节倍数及衰减片来控制。用扫描电子显微镜(SEM)探测样品表面形貌并用薄膜衍射方法(D-9CX 型射线薄膜衍射仪)分析其结构。

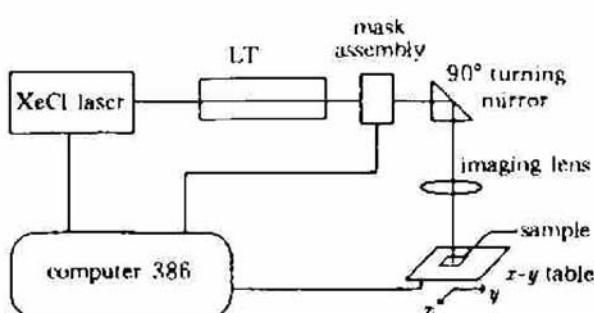
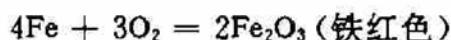


Fig. 1 Layout of the excimer laser-marking system controlled by a 386 personal computer

4 结果与讨论

在较低的能量密度下($<600 \text{ mJ/cm}^2$)，不锈钢表面发生氧化。激光对表面加热将引起氧化反应



观察样品颜色，在不同氧化程度下呈现铁红色和蓝黑色。成份分析结果表明有氧化铁成份。从上面的计算可以看到当能量密度小于 600 mJ/cm^2 时，表面温度低于铁的熔点即 1500°C 。当激光能量密度较大时($>600 \text{ mJ/cm}^2$)，不锈钢表面温度达到熔点发生熔化。并在一定数量的脉冲作用下表面形成明显的镜面。在高温熔化情况下并不形成氧化层(高温下金属蒸气形成屏蔽层，阻止氧气与铁反应，另外高温下氧化物本身发生分解)。因此准分子激光在不锈钢表面的标记是表面熔化重构形成的镜面。

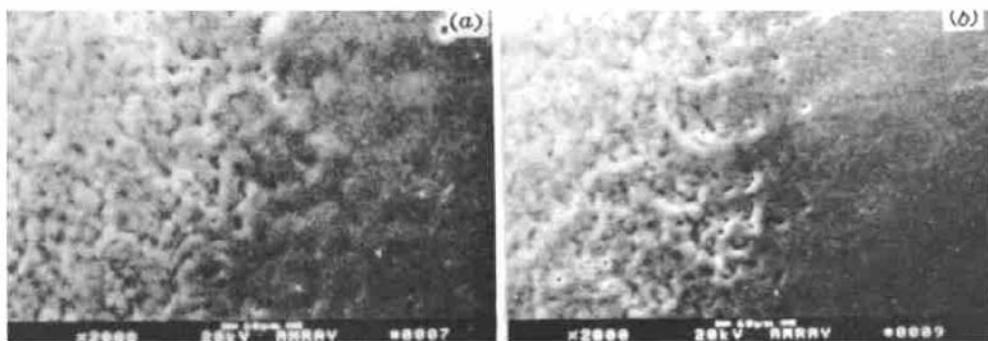


Fig. 2 SEM micrographs of a transition surface zone exposed to
(a) 2 and (b) 30 laser pulses with a laser fluence of 1.2 J/cm^2

图 2 给出样品表面激光作用区和本底分界处的 SEM 形貌图。激光能量密度为 1.2 J/cm^2 。图 2(a) 中激光脉冲数为 2, 图 2(b) 中激光脉冲数为 30。图中分界两边区别非常明显，凹凸不平的区域是非激光作用区表面的形貌，而激光作用区表面相当平整，中间则是一段过渡区。另外还可以看到，图 2(b) 中表面界线比 2(a) 更为清晰且过渡区较小。这是激光平整作用随脉冲数增加而不断积累的缘故。图 3 是激光作用区域的 SEM 形貌图，条件与图 2 相同。从图 3(a), (b) 可以清楚地看到这种累积效应，图 3(a) 中激光脉冲数为 2，激光作用表面仍有一定凹凸不平；图 3(b) 中激光脉冲数为 30，累积效应明显，激光作用表面更为平整。

打标实验条件主要包括激光能量密度及激光脉冲数。选取较大的激光能量密度，得到的激

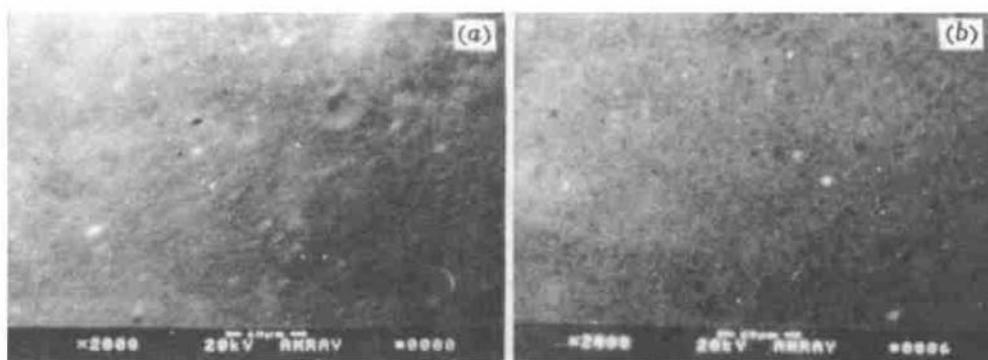


Fig. 3 SEM micrographs of a laser induced surface zone exposed to
(a) 2 and (b) 30 laser pulses with a laser fluence of 1.2 J/cm^2

光标记更为清晰。但能量密度也不易太大,因为太高的能量密度会导致金属表面发生气化消融,反而得不到良好的激光标记。实验中选取激光能量密度值为 1.2 J/cm^2 ,脉冲数为 30;获得标记线宽小于 0.1 mm,并可获得小达 $0.2 \times 0.3 \text{ mm}^2$ 的标记。

由(5)式计算得出,在融化情况下不锈钢表面的冷却速率为 $2.2 \times 10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$ 。在此如此快速的冷却速度下,熔化的材料在重结晶过程中很容易形成微晶甚至非晶态。测试结果表明,激光区的 X 射线衍射峰发生宽化,表明表面形成微晶或非晶态。微晶或非晶态的形成可以提高不锈钢各种性能,如硬度及耐腐蚀性能。文献[4]中,用准分子激光对不锈钢进行掺硼,最大掺硼量可达 34 at-%。而铁—硼合金是一种很容易形成非晶的简单的二元合金,可以作为软磁材料及多种特殊用途(B 含量 12~30 at-%)。由于非晶材料具有高强度、耐腐蚀等特性,因此寻找合适的方法获得不锈钢非晶表面,将具有极大的现实意义。

参 考 文 献

- 1 W. L. Arthur. Laser Marking: Rating the Players. *Lasers and Optronics*, 1989, 8(10): 51
- 2 H. S. Carslaw, J. C. Jaeger. Conduction of Heat in Solids, 2nd ed. London: Clarendon, 1959. 50~91
- 3 N. Bloembergen. Fundamentals of Laser-Solid Interactions. in *Laser-Solid Interactions and Laser Processing-1978*, (eds. S. D. Ferris, H. J. Leamy, J. M. Poate, AIP New York, 1979). 1
- 4 H. Guo, Q. Lou, H. Gao. Ultraviolet Laser-induced of Boronic Layers on Metal Surface. CLEO '92, USA: 1992, Paper CThI56, 10~15

Marking of Stainless Steel by an Excimer Laser

Ye Zhenhuan Dong Jingxing Lou Qihong Ning Dong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract With a computer controlled excimer laser marking system, we studied marking processes of stainless steel. On the conditions of different laser fluences, the laser irradiated surface of stainless steel appears different. The marking threshold (the laser fluence corresponding to the melting point of iron) can be concluded by calculating the laser induced surface temperature. As the laser fluence exceeds the threshold a mirror surface appears, otherwise, an oxide layer will be formed. The calculation shows that the rates of surface temperature variation (heating rates or cooling rates) of $10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$ can be obtained, which means a noncrystalline layer should be formed on steel.

Key words excimer laser, laser marking, stainless steel