

文章编号: 0258-7025(2002)11-1023-04

吸收膜的选择及其在红外激光金属表面处理中的应用

陈庆华

(昆明理工大学材料与冶金工程学院材料系, 云南 昆明 650093)

提要 研究了二氧化碳激光在吸收膜-金属表面的吸收问题, 通过研究电磁学、光学常数和表面吸收率的关系, 总结出在金属材料表面提高吸收率的表面膜材料的选择原则和有关最佳材料范围。

关键词 激光-物质相互作用 吸收率 表面吸收膜 陶瓷 溶胶-凝胶玻璃

中图分类号 O 434.14 文献标识码 A

Selection of Absorption Films and Its Application in Infrared Laser Treatments of Metallic Materials

CHEN Qing-hua

(Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093)

Abstract Absorption of CO₂ laser on the surface film-metallic substrate was discussed. The relation between absorptivity and electromagnetic properties as well as optical properties of thin film have been established via the resolution of the electromagnetic wave equations. The criteria and the optimal range of selection of high absorptivity films were given.

Key words laser-material interaction, absorptivity, absorption films, ceramics, sol-gel glass

1 引言

红外激光在材料热处理的典型应用是二氧化碳激光和 YAG 激光表面处理。材料表面对激光的吸收率一直是激光表面热处理的关键问题, 该方面的工作在国外均有报道^[1, 2]。通常情况下, 在半导体和激光器件应用时, 常常只讨论透明膜或全反射膜问题, 即使讨论非透明膜的问题也常常集中在硅、锗等半导体基体^[3]。但是, 表面膜-金属问题远不可用透明膜问题来表述, 研究也较少, 在激光热处理中常常以表面“黑化”或“涂黑”一语总结。由此看来, 表面膜和基体配合以便提高吸收率的问题十分重要, 有必要对表面膜-金属吸收率和光学参数的关系问题进行研究。

为此, 本文引用电磁学理论的结果, 研究了在红外二氧化碳激光作用下, 金属上涂镀不同单层表面膜时吸收率随膜厚和光学参数的变化, 并由此讨论激光热处理、军事隐形和太阳能利用问题中表面吸收膜材料的选择问题。

2 理论模型

当红外激光通过固态材料时, 由于激光与固态材料中的电子、激子、晶格振动、杂质和缺陷等发生相互作用, 产生了对激光的吸收。

由于激光是光波, 因此可引用电磁波的有关传播理论讨论固态材料对激光的吸收问题的有关结果, 利用菲涅耳公式, 如果激光垂直入射在材料表面

收稿日期 2001-03-30; 收到修改稿日期 2001-11-09

基金项目 国家教委留学回国人员基金和原中国有色金属总公司留学回国人员基金资助项目。

作者简介 陈庆华(1962—)男, 获法国里昂应用科学学院博士学位。昆明理工大学教授, 目前从事高能束材料表面处理研究, 主要方向为激光与材料表面改性技术。E-mail: liyihua@public.km.yn.cn

上,反射率为

$$R = \frac{(n - n_0)^2 + \kappa^2}{(n + n_0)^2 + \kappa^2} \quad (1)$$

式中 n_0 为固体周围介质的折射率, n 和 κ 分别为材料的折射率和复折射率的虚部, 如果固体周围是空气, 那么 $n_0 = 1$ 。

用(1)式算得的部分材料表面对 $10.6 \mu\text{m}$ 的红

$$R = \frac{(g_1^2 + h_1^2)e^{4\pi\kappa_1 d/\lambda} + (g_2^2 + h_2^2)e^{-4\pi\kappa_1 d/\lambda} + a\cos 4\pi n_1 d/\lambda + b\sin 4\pi n_1 d/\lambda}{e^{4\pi\kappa_1 d/\lambda} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-4\pi\kappa_1 d/\lambda} + a_1\cos 4\pi n_1 d/\lambda + b_1\sin 4\pi n_1 d/\lambda} \quad (2)$$

表 1 不同物质对 CO_2 激光的光学常数表^[2,5]

Table 1 Optical constants of different substances with respect to CO_2 laser radiation^[2,5]

$10.6 \mu\text{m}$	Fe	Cu	Al	Ni	Ti	Cast iron	Glass	Graphite	Ceramic
n	7	10	28	9	4	13	1.0~2.0	2.0~3.0	1.0~3.0
κ	29	57	97	37	20	24	0.2~1.2	1.0~2.0	0.2~2.0
$R = 1 - A$	0.936	0.988	0.989	0.975	0.962	0.933	0.01~0.23	0.2~0.4	0.01~0.4
$\alpha(1/\mu\text{m})$	34.36	67.5	114.9	43.8	23.7	28.4	0.237~1.422	1.185~2.370	0.237~2.370
$1/\alpha(\text{nm})$	29.1	14.8	8.7	22.8	42.2	35.2	4219~703	844~422	4219~422

式中

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - \kappa_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + \kappa_1^2}$$

$$h_1 = \frac{2n_0\kappa_1}{(n_0 + n_1)^2 + \kappa_1^2}$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + \kappa_1^2 - \kappa_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (\kappa_1 + \kappa_2)^2}$$

$$h_2 = \frac{2(n_1\kappa_2 - \kappa_1 n_2)}{(n_1 + n_2)^2 + (\kappa_1 + \kappa_2)^2}$$

$$a = 2(g_1 g_2 + h_1 h_2) \quad b = 2(g_1 h_2 - h_1 g_2)$$

$$a_1 = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2) \quad b_1 = 2(g_1 h_2 + h_1 g_2)$$

n_0, n_1, n_2 为空气、吸收膜和基体的折射系数, κ_1, κ_2 为吸收膜和基体的复折射率的虚部, λ 为入射光的波长, d 为膜厚。

外激光的反射率如表 1 所示, 可见金属材料表面对激光的吸收率 A 相当低, 不进行表面涂层难以进行热处理。当材料有表面涂层(如图 1 所示)时, 必须讨论表面涂层引起的吸收率变化。

用物理光学的方法可以证明^[4], 如图 1 所示的单层膜吸收时, 如果是垂直入射, 即图中 $\theta = 0$, 那么反射率可以表示为

3 理论计算

从式(2)中可见, 只要恰当选取吸收介质膜的物质, 使得 $4\pi\kappa_1 d/\lambda$ 尽可能大, 而 g_1, h_1 尽可能小, 那么, 反射率将大大减小, 吸收率大大增高。可见, 吸收介质的光学性能和厚度都很重要。但是, 如果不进行数值计算和适当简化, 那么结果不是显而易见的, 因此有必要对式(2)进行数值计算和适当简化, 以便更明确地讨论各个膜参数对吸收率的影响。

图 2 表示的是铁表面镀覆一层玻璃或陶瓷膜后, 吸收率 $A = 1 - R$ 随膜厚和表面陶瓷膜的折射率的变化关系。从图 2 中可见, 当 $1.3 \leq n_1 \leq 1.5$ 时, 随着 n_1 的减小, 薄膜的最大吸收率呈上升趋势; 当 $0.2 \leq \kappa_1 \leq 0.5$ 时, κ_1 越小, 陶瓷膜的吸收率越大, 陶瓷膜的吸收率可达到较大的值, 膜厚为波长的一倍到两倍时, 吸收率都可以稳定在 95%~90% 之间; 同时需要指出的是当 $\kappa_1 = 0$ 时, 所涂膜层完全成为透光膜, 因此, 吸收率又降到一个很小的值, 这是可以理解的, 到 $\kappa_1 = 1.0$ 时, 膜厚为波长的 $1/2$ 时, 吸收率已经稳定在 83% 左右, 随着 κ_1 的不断增大, 涂层的吸收率下降很快, 在 $\kappa_1 = 2$ 时, 膜层的作用已经不显著了。当 $n_1 \geq 3$ (无论复折射率虚部是多少) 或 $\kappa_1 \geq 2$ 时, 吸收率都已经明显下降。

观察式(2)不难发现, 当 $d \rightarrow \infty$ 时, 反射率可以表示为

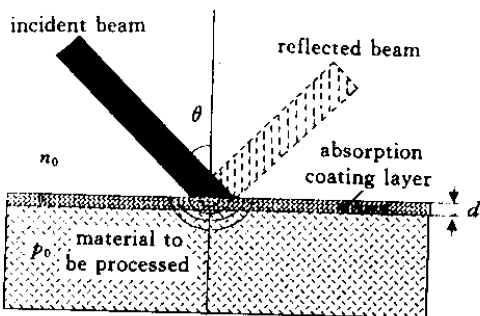


图 1 激光在有吸收膜的固体介质中的吸收示意图

Fig.1 Schema of absorption of laser radiation on the surface

$$R = (g_1^2 + h_1^2) = \left[\frac{n_0^2 - n_1^2 - \kappa_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + \kappa_1^2} \right]^2 + \left[\frac{2n_0\kappa_1}{(n_0 + n_1)^2 + \kappa_1^2} \right]^2 \quad (3)$$

实际上, $d \rightarrow \infty$ 在实验上是不可取的, 但是观察(2)式和所进行的计算可以发现, 当 $1.3 \leq n_1 \leq$

1.5 且 $0.2 \leq \kappa_1 \leq 0.5$ 时, 若 $4\pi\kappa_1 d/\lambda = 5 \sim 10$, 即 $d/\lambda = 0.39 \sim 0.8/\kappa_1$ 时, 用式(3)近似代替式(2)带来的误差已经小于 $1\% \sim 0.01\%$ 。因此, 在此条件下, 完全可以用(3)式进行计算。应用(3)式可以通过选择 n_1 , κ_1 和适当的膜厚 d , 达到可观的吸收率。

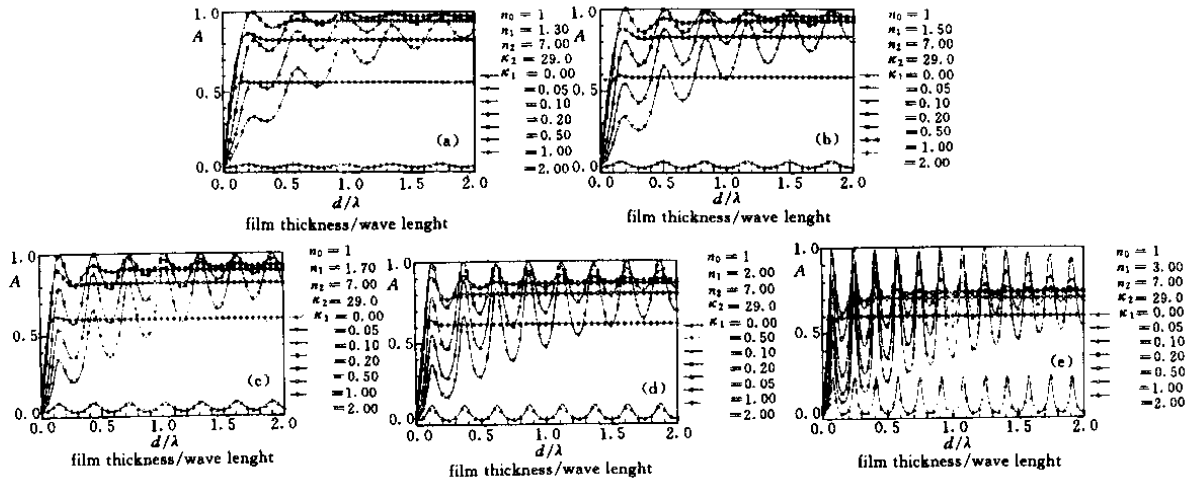


图 2 铁涂覆不同折射率和复折射率的玻璃或陶瓷膜后表面吸收率随膜厚的变化

Fig. 2 Variation of absorptivity versus film thickness on the surface of iron covered with a glass or ceramic film ($\kappa_1 = 0.05 \sim 2.0$)

(a) $n_1 = 1.3$; (b) $n_1 = 1.5$; (c) $n_1 = 1.7$; (d) $n_1 = 2.0$; (e) $n_1 = 3.0$

4 结果与讨论

综上所述, 如果要采取涂层的方法来加强吸收, 宜选用 $1.3 \leq n_1 \leq 1.5$, $0.2 \leq \kappa_1 \leq 0.5$ 的玻璃或陶瓷, 这些玻璃或陶瓷材料能够在最大限度内提高金属表面的吸收率, 同时使陶瓷的厚度控制在光波长的两倍左右, 吸收率可用(3)式计算。

如果可以精确控制膜层的厚度, $n_1 \leq 2.0$, 复折射率系数虚部在 $0.1 \leq \kappa_1 \leq 0.5$ 之间的玻璃或陶瓷, 都至少有一个吸收峰可以使吸收率为百分之百, 这在军事隐形材料研究方面将有重要价值。

从选材上考虑, 吸收薄膜的折射率 n_1 要小, 复折射率的复数部分 κ_1 也应该较小, 因此, 只可能是属于半导体或陶瓷一类材料, 并且应该尽量选取顺磁性材料。

从材料学可以预计, 这样一些半导体或陶瓷膜可能是氟化物、氮化物、磷化物和氧化物, 也可能是溶胶-凝胶法制备的溶胶膜等。

钢铁的光学常数(对 $10.6 \mu\text{m}$ 的二氧化碳激光)见表 1^[2], 从表中可见, 钢铁类材料的折射系数

和我们计算所用的数据吻合, 钢铁材料表面如果涂覆石墨作为吸收材料, 取 $n_1 = 3.0$, $\kappa_1 = 2.0$, 它的吸收率最低在 60% 左右; 如果取 $n_1 = 2.0$, $\kappa_1 = 1.0$, 它的吸收率最高在 80% 。可见, 石墨涂黑的涂层对 $10.6 \mu\text{m}$ 激光的吸收效率不会超过 80% , 如果加上涂层的不均匀影响应该在 70% 左右。因此, 石墨涂层虽然把激光的吸收率提高了许多, 但还不是最好的吸收层, 加之石墨在激光作用下, 在氧化气氛中容易氧化, 作为表面涂层会带来结果的不稳定。

所以, 寻找一个较为稳定的玻璃或陶瓷膜作为吸收材料更符合激光表面处理的目的, 笔者采用了石墨、一种溶胶-凝胶玻璃和一种氮化物陶瓷作为涂层, 进行激光实验。涂层是通过喷枪喷涂在样品表面, 厚度为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$, 激光光源为 CILAS CI4000 输出的高斯光束, 样品是用法国 XC55 号钢, 相当于我国优质碳素钢 55#, 用不同扫描速度在 $P = 1050 \text{ W}$, 光束半径 $r = 3.6 \text{ mm}$ 的条件下进行了热处理, 并且比较了激光淬火深度, 结果如图 3 和表 2 所示。

如果将石墨膜的吸收率定为 70% , 那么用热计算模拟的结果, 溶胶-凝胶玻璃和氮化物陶瓷膜的吸

收率均达 90% 和 95%^[6]。由此可见,适当地选择吸收材料对激光表面热处理很重要,它可以在不改变

其余条件的前提下大大提高热处理深度,从另一个侧面证实了理论的正确性。

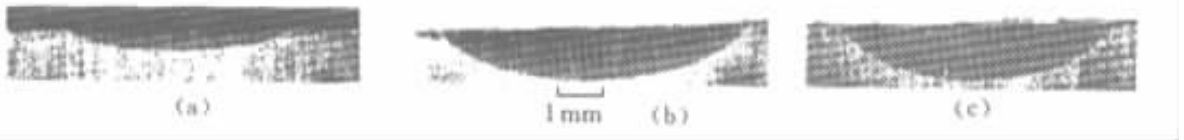


图 3 在等同的放大倍数下使用三种膜造成的淬火层深度金相照片 ($v = 7 \text{ mm/s}$)

(a) 石墨膜 (b) 溶胶-凝胶膜 (c) 氮化物陶瓷膜

Fig.3 Photograph of quenched zones with different films and same laser treatment conditions

(a) graphite film ;(b) sol-gel film ;(c) ceramic film

表 2 实验结果(表中带 * 的结果,淬火带表面已经产生熔化)

Table 2 Experimental results with different absorption films (* signifies melt of the surface)

Experimental results/mm	Graphite film		Sol-gel film		Ceramic film	
	Quenched width	Quenched depth	Quenched width	Quenched depth	Quenched width	Quenched depth
Scan velocity/mm/s						
2.5	6	0.9*	7	1.4*	8	1.8*
4	5	0.8*	7	1.5*	7	1.6*
7	4	0.55	6	1.0	5	1.0
16	3	0.05	4	0.4	3	0.3

由此可见,在激光热处理中,对涂层物质的选择,可以在以上所述的光学理论的框架指导下进行,可以进一步研究对不同基体材料和涂层材料的配合,以便获得吸收性更好的涂层,优化激光热处理结果,而绝不是“涂黑”可以概括的,因为以上所举的两个膜都不呈黑色。

另外,该研究对太阳能的利用问题也特别重要。如果研究太阳能的能谱特征,并进行有关计算,从材料学角度选取材料,可形成全谱吸收层,充分利用太阳能资源。

5 结论与展望

1) 在金属表面涂覆厚度为波长的两倍的顺磁性陶瓷薄膜有利于对 CO_2 激光的吸收,陶瓷的光学常数宜选为 $1.3 \leq n_1 \leq 1.5$ $0.2 \leq \kappa_1 \leq 0.5$,反射率可用式(3)计算。从材料学上应该选取半导体或陶瓷作为对象,特别以氟化物、氮化物、磷化物和氧化物为佳,也可能是溶胶-凝胶法制备的多孔溶胶-凝胶膜等。

2) 实验证明,溶胶-凝胶玻璃和一种陶瓷膜对二氧化碳激光的吸收比通常用的石墨涂层要好。在激光其余条件不变的情况下,通过提高吸收率大大提高激光热处理效率。

3) 从原理上讲,使用金属和特定陶瓷涂层结

合,可以达到对某种单色辐射的强烈吸收。从材料学上讲,可以确定这些陶瓷对特定电磁辐射的折射率在 $1.3 \sim 2.0$ 之间,并且,应该选择 $0.1 \leq \kappa_1 \leq 0.5$ 的材料,通过严格控制厚度的方法,形成对特定辐射的全部吸收。从材料的选择上,可以通过测量介电系数、相对磁导率和导电率来加以选择,也可以用测量光学常数 n_1 和 κ_1 来选择。

参 考 文 献

- 1 W. W. Duley, Laser Interactions of Relevance to Metal Surface Treatment [M]. In: Laser Surface treatment of Metals, ed: C. W. Drapper et P. Mazzoldi. Dorechet (Netherlands): Martinus Nijhoff Publishers, 1986
- 2 C. R. Olivera. Contribution a l'optimisation des traitement laser en phase solide: caracterisation des repartitions energetiques et modelisation de l'interaction laser-materiaux, thesis Sci: INSA de Lyon, 1987
- 3 R. M. Azzam, E. Bu-Habib, J. Casset et al.. Antireflection of an absorbing substrate by an absorbing thin film at normal incidence [J]. *Appl. Opt.*, 1987, **26**(4): 719 ~ 722
- 4 O. S. Heavens. Opitical Properties of Thin Solid Films [M]. England: Butterworths Scientific Publications, 1955
- 5 M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander et al.. Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W and Mo at submillimeter wavelengths [J]. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(6): 1203 ~ 1209
- 6 Q. H. Chen, J. Merlin. Optimisation des traitements de trempe laser des aciers. I. Etablissement de modeles previsionnels, thermiques et metallurgiques des effets induits [J]. *Revue de metallurgie-CIT*, 1997, **9**: 1089 ~ 1099