中国盛光

纳秒脉冲激光诱导可控氧化 TiAl 金属间化合物的研究

赵国龙^{1*},夏宏军¹,李亮¹,王珉²,何宁¹ '南京航空航天大学机电学院,江苏南京 210016

2南京市计量监督检测院,江苏南京 210049

摘要 加工效率低、表面完整性差以及严重的刀具磨损是微细铣削 TiAl 金属间化合物的主要原因。提出一种激 光诱导可控氧化辅助微细铣削的复合加工方法,针对纳秒脉冲激光诱导氧化 TiAl 金属间化合物开展研究。主要 分析了不同激光参数以及辅助气体对材料氧化行为的影响规律,揭示了 TiAl 材料的氧化机理以及氧化层与过渡 层的形成规律与特征,为后续微细铣削加工中的参数选择提供了理论依据和数据支持。研究结果表明:TiAl 材料 在激光辐照下发生氧化反应并生成了疏松易去除的氧化物,生成的氧化层与过渡层随着激光能量密度的增大而变 得越厚;随着激光扫描速度的加快,氧化层厚度逐渐减小,而激光扫描速度对过渡层厚度的影响不显著。此外,在 相同的激光参数下,富氧环境对材料的氧化效果最佳。TiAl 金属间化合物在优化的激光参数(激光能量密度为 8.82 J/cm² 和扫描速度为1 mm/s)和富氧环境氛围下获得的氧化效果较优,生成的氧化层与过渡层厚度分别达到 了 66 μm 与 22 μm。

关键词 激光光学; 纳秒脉冲激光; TiAl 金属间化合物; 激光诱导氧化; 激光参数
 中图分类号 TN249 文献标志码 A
 doi: 10.3788/CJL202148.2202102

1引言

在航空航天领域以结构复杂且微尺度为特征的 高精密微结构的需求与日俱增,主要应用在航空发 动机热端部件微结构、微型伺服舵机、微型陀螺等。 TiAl 金属间化合物具有密度低、比强度以及比弹性 模量高,同时在高温下能够保持高的强度与硬度等 突出特点,并且在使役过程中其加工成的热端部件 承受温度可达到1000℃,被认为是航空航天领域未 来理想的耐热结构件的极具有竞争力的高温材料之 一,主要应用在低压涡轮的两级转子叶片、压气机高 压叶片等^[1-2]。而 TiAl 金属间化合物也存在断裂韧 性小及室温塑性低等特点,这些特性使得 TiAl 材料 也是难加工材料之一,在机械加工中会使得其切削 加工性能差,获得的加工精度较低[3],尤其在微加工 过程,加工表面伴有塑性形变、加工硬化、微观裂纹 等现象,导致刀具快速磨损,从而影响微结构的加工 精度。此外,TiAl 金属间化合物属于脆性材料,加 工过程中工件边缘存在边缘缺陷。

车、铣、钻等传统机械加工和特种加工(电化学 和电火花放电加工等)方法是针对 TiAl 材料的主要 加工方法。袁勤^[4]研究了 TiAl 合金的切削加工机 理以及刀具磨损随切削参数的变化规律,揭示了在 不同切削条件下刀具失效机理、切屑形成过程及形 成机理。张国军等^[5]利用磨削加工对 TiAl 金属间 化合物进行研究,分析了磨削参数对材料去除机理、 材料去除率以及加工质量的影响规律,发现当磨削 压力为 6 N、砂带粒度为 100 µm、砂带线速度为 12 m/s 及进给速度为 0.3 m/min 时, 磨削加工得 到的 TiAl 材料的去除率最高,达到 0.03 g/s,加工 后的表面粗糙度可达 0.2 µm。Beranoagirre 等^[6] 对 TiAl 金属间化合物进行钻削研究,发现直径为 4 mm 的钻头在钻削速度为 1.7~2.5 m/s 以及每 齿进给量为 25~50 μm/rev 条件下具有较长的刀具 寿命。另外,特种加工中的电化学加工、电解加工等 加工方法,虽然在一定程度上可以提高加工表面质 量,但是在加工过程中放电产生的热量会导致 TiAl 材料的局部表面形成较大的裂纹、凹坑以及重铸

收稿日期: 2021-03-11; 修回日期: 2021-04-09; 录用日期: 2021-06-28 通信作者: *zhaogl@nuaa.edu.cn

层^[7]。对于加工表面质量以及加工效率而言,TiAl 金属间化合物的传统加工工艺如高速铣削和磨削等 是目前应用较广的加工方法,但进行传统加工时,常 常伴随着较高的切削温度、较大的切削力以及快速 的刀具磨损。

目前国内外对于 TiAl 金属间化合物的微细铣 削加工研究较少。微铣削技术作为微细加工技术的 一种,具有加工材料范围广泛,加工成本低、能耗低, 生产灵活,可加工自由三维曲面微结构等优点[8-9]。 微铣刀的直径小,尤其是加工高深宽比微结构所用 的微铣刀的长径比大,刀具刚度低,加工过程中让刀 变形大,导致加工精度降低。虽然使用超硬材料微 铣刀可以获得较高的表面加工质量,但是现有的刀 具制备技术在提高刀具可靠性方面的能力有限,加 工效率仍然较低,难以满足高硬材料微结构加工精 度和表面完整性的要求。研究发现可通过采用高功 率连续激光辐照待加工区域的材料,软化待加工材 料,进而增大刀具与工件材料的硬度差^[10],例如激 光加热辅助微细切削是一种使用高功率连续激光加 热待加工区域材料,在材料软化状态下利用刀具将 其去除的方法,该方法首次被 Singh 等^[10]提出并且 应用到微加工模具钢中。另外 Shelton 等^[11] 对 Ti6Al4V 等多种材料进行了 CO, 连续激光辅助微 铣削试验,结果表明该方法可以实现微加工中切削 载荷的大幅度降低,提高加工效率以及延长刀具服 役寿命。现有的加热辅助微细切削研究表明,激光 加热辅助微细切削仍存在加工质量差的问题,比如 毛刺严重以及对基体材料有较严重的热效应,且随 着连续激光功率的提高,其引起的被辐照区域热影 响也较大,导致加工表面的裂纹密度增加,甚至使得 材料的物理力学性能发生改变,从而降低成型微结 构的使用寿命以及性能。

脉冲激光加工凭借加工质量高、非接触加工、输 入热量低、加工效率高、稳定性好、成本低等优势,有 望成为难加工材料精密制造的主流技术^[12-14]。相比 于连续高功率激光,脉冲激光的能量在空间上高度 集中,光速聚焦后的焦点尺寸可以达到微米级,非常 适合于对微结构的加工。另外脉冲激光束只与工件 接触,进行辅助铣削加工时不会软化刀具,故不会缩 短刀具寿命^[15]。本文提出一种激光诱导可控氧化 辅助微细铣削新方法,使待加工区域材料发生可控 氧化,生成疏松氧化物并将其快速切除,大幅度降低 切削载荷,实现材料大量去除;随后对过渡层(氧化 物与基体材料的夹层)进行精密微细铣削,达到微结

第 48 卷 第 22 期/2021 年 11 月/中国激光

构高效、高质量加工的目标。材料氧化与软化不同, 且一般氧化反应是放热反应,氧化所需激光功率较低,TiAl材料对纳秒脉冲激光的吸收率较高,并且 激光辐照下的热影响区小;对过渡层及基体材料的 物理力学性能影响较小;激光斑点与微铣刀的距离 远,避免了激光对微铣刀的损伤。本文主要开展工 件材料激光诱导氧化试验,分析纳秒激光辐照下 TiAl金属间化合物的氧化机理、激光参数和辅助气 体对材料氧化行为的影响规律、材料在激光参数下 的氧化层与过渡层厚度的变化规律,研究了针对疏 松氧化物的加工策略,并优化了激光参数以及辅助 气体氛围的选择。

2 试验装置及试验方案

2.1 试验材料

本试验所用的材料为 TiAl 金属间化合物材料, 图 1 和表 1^[1]所示分别为该材料的化学组分与力学 性能。在进行激光诱导可控氧化试验之前,先将该 材料经电火花线切割成数块,其尺寸均为 30 mm (长)×5 mm(宽)×5 mm(高),然后利用金相砂纸 对切割后的小块进行打磨,再利用金刚石抛光剂对 这些小块进行抛光,最后将抛光好的小块置于乙醇 溶液中超声清洗 3 min 以去除表面杂质,最后烘干 备用。



图 1 TiAl 金属间化合物的 EDS 能谱

Fig. 1 EDS spectrum of TiAl intermetallic alloys

表 1 TiAl 金属间化合物的力学性能^[1]

Table 1 Mechanical properties of TiAl intermetallic alloys^[1]

Property	Value
Density /(g•cm ⁻³)	3.75
Elastic modulus /GPa	158
Tensile strength /MPa	910
Yield strength /MPa	785
Room temperature plasticity / $\%$	1.8-4.2
Hardness /HV	365

2.2 复合加工工艺原理

所提出的激光诱导可控氧化辅助微细铣削复合

第48卷第22期/2021年11月/中国激光

加工工艺原理如图 2 所示。首先利用纳秒脉冲激光 辐照待加工区域材料的表面,并且加工时需要利用 供氧喷管提供氧气,使得整个加工过程在富氧环境 下进行。当脉冲激光能量密度达到该材料发生氧化 反应的阈值(5.88 J/cm²)时该材料开始氧化,并且 随着脉冲能量密度的提高,当达到完全氧化时,即生 成疏松的氧化层。其次,利用微细铣刀将生成的氧 化层快速去除,留下过渡层材料,随后激光束以相同 的路径诱导过渡层材料发生氧化反应,再次生成氧 化层,随即利用微铣刀再次去除氧化层。根据微结 构的尺寸特征,多次循环"激光诱导氧化-氧化层被 去除"步骤。最后,关闭激光器和供气喷管,使用微 铣刀去除最后一次激光诱导氧化生成的过渡层。为 了避免脉冲激光加工过程中的热效应对基体材料的 影响,最终需要去除微薄的基体材料,得到加工质量 较优的加工表面。



图 2 激光诱导可控氧化辅助微细铣削工艺。(a) 复合加工工艺原理;(b) 材料初始氧化时的形貌 Fig. 2 Laser-induced controllable oxidation assisted micro milling. (a) Schematic of hybrid machining process; (b) surface morphology of the material at the initial oxidation stage

2.3 试验装置

激光诱导可控氧化试验是在精密气浮激光平台 上进行的。纳秒脉冲激光加工原理如图 3 所示。该 加工平台由纳秒脉冲激光系统和气浮精密平台组 成。加工平台配有 CCD 显微镜,可以实时监测激光 扫描过程以及后续铣削中的对刀及加工状态。所用 的纳秒脉冲激光系统主要包括纳秒脉冲激光器(其 型号为 YLP-1/100/20, IPG Photonics)、激光加工 头、滚珠丝杆、精调装置、移动平台和供气系统,其中 激光加工头由扩束镜、振镜和场镜组成,主要的激光 参数如表2所示。所用激光的能量强度遵守高斯函 数分布,数学表达式为

$$I(r) = I_0 \exp(-2r^2/r_b^2) , \qquad (1)$$

式中:*I*。为激光光束截面上中心点的功率密度; *I*(*r*)为距中心点*r*处的功率密度;*r*为径向坐标;*r*_b 为激光光束半径。





Fig. 3 Schematic of the nanosecond pulsed laser-induced oxidation processing

表 2 掺镱脉冲光纤激光器主要参数

Table 2 Main parameters of ytterbium-doped pulsed

fiber laser		
Parameter	Value	
Wavelength /nm	1064	
Pulse duration /ns	100	
Average laser power /W	2-20	
Repetition rate /kHz	20	
Beam quality factor	1.5	

本试验中所用的激光器发出光束经过扩束镜,光 束被扩束和准直以保证光束质量,利用振镜控制光斑 扫描路径,最后由场镜聚焦到工作平面。由于激光器 的光斑直径对加工效果影响较大,本试验所使用的光 纤脉冲激光器发出的激光束经过扩束准直、场镜聚焦 后,激光光斑直径的理论值可由以下公式求得^[16]

$$d = \frac{4 \times Q \times \lambda \times F}{\pi \times D} = \frac{4 \times 1.5 \times 1064 \text{ nm} \times 210 \text{ mm}}{\pi \times 7.5 \text{ mm}} \approx 57 \text{ }\mu\text{m}, \quad (2)$$

式中:λ 为纳秒脉冲激光的波长;Q 为光束质量因子 (Q=M²);F 为场镜焦距,本试验中使用的场镜焦 距为 210 mm;D 为输出光束直径。由于理想基模 高斯脉冲激光的光束质量因子 M²=1,但是实际激 光不可能达到这样的理想状态,因此相应的激光光 斑直径理论值计算需要乘以光束质量因子。

2.4 试验方案

在激光诱导氧化试验中,主要分析激光能量密 度、扫描速度以及辅助气体氛围对材料氧化效果的 影响规律。激光能量密度、扫描速度以及扫描间距 的计算公式为

$$H = \frac{4P}{\pi \cdot f \cdot D^2},\tag{3}$$

$$\varphi_x = \left(1 - \frac{L}{D}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{v}{f \cdot D}\right) \times 100\%, \quad (4)$$

$$\varphi_{y} = \left(1 - \frac{T}{D}\right) \times 100\%, \qquad (5)$$

式中:P 为激光平均功率;H 为激光能量密度;L 为 光斑间距;v 为扫描速度;f 为脉冲重复频率;T 为 扫描间距;激光重叠率包括脉冲重叠率 φ_x 和扫描 重叠率 φ_y ,如图 4 所示。







本节主要分析纳秒脉冲激光与 TiAl 金属间化 合物材料的作用机理。由(3)~(5)式可知,激光能 量密度与平均功率、光斑直径、激光脉冲重复频率有 关,激光重叠率与扫描速度、脉冲重复频率、光斑直 径和扫描间距有关。本试验通过将激光脉冲重复频 率选为 20 kHz,扫描间距选为 10 µm,然后通过控 制激光平均功率来控制激光能量密度,通过调节扫 描速度来控制激光脉冲重叠率,而激光扫描重叠率 保持不变。试验中选取的激光参数如表 3 所示。此 外,为了分析反应环境对氧化效果的影响,本研究设 计了 4 种不同气体氛围下的对比试验,分别在富氧、 空气、氩气以及氮气环境中进行试验,气体流量固定 为 5 L/min。

- 衣 3 - 山 迎 川 用 印 倣 儿 加 上 参 奴 -	表 3	试验所用的激光加工参数	
---------------------------------	-----	-------------	--

Table 3 Main lase	r machining	parameters	used i	n this	work
-------------------	-------------	------------	--------	--------	------

Laser energy density / (J•cm ⁻²)	Average laser power /W	Laser scanning speed / (mm•s ⁻¹)	Pulse overlap rate $/\%$
6.86	3.5	1	99.91
7.84	4.0	3	99.74
8.82	4.5	6	99.47
9.80	5.0	12	98.90
10.78	5.5		
11.76	6.0		

2.5 材料表征

使用场发射扫描电镜(Regulus 8220)观察激光 诱导可控氧化后的氧化层和过渡层形貌,测量氧化

层与过渡层厚度。为了研究过渡层的形貌,采用超 声清洗的方式去除氧化层,将激光辐照后的样块放 在无水乙醇溶液中利用超声清洗机清洗两次。另 外,采用能谱仪(ACT-350, Oxford)分析基体与氧 化层以及过渡层的元素种类与含量。使用 X 射线 衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)分析氧化物层 的物相组成。X 射线衍射仪中使用铜靶射线管,扫 描区间(20)为 20°~90°,步长为 0.02°,扫描速度为 6(°)/min,使用 JCPDS-ICDD 卡识别 XRD 峰。为 了获得氧化层和过渡层的截面形貌,先将两块打磨、 抛光后的样块拼合在一起,利用激光辐照样块的交 界处,氧化完成后再将样块分开,在截面上可以测出 氧化层和过渡层的厚度。使用维氏硬度计(HVS-50)测量过渡层的硬度,测试过程中加载载荷为 196 N,加载时间为 15 s,分别测试 6 个点,该激光参 数下的过渡层硬度值取测量后的平均值。

3 结果分析与讨论

3.1 激光能量密度对材料氧化的影响规律

在纳秒激光辐照过程中,脉冲持续时间大于热 扩散时间,激光与材料之间的相互作用以光-热作用 为主,材料吸收的能量主要是通过入射电子-受激电 子-声子转化的方式产生的。根据(3)式,当激光重 复频率、光斑直径保持不变时,激光能量密度会随着 激光平均功率的增加而增大,被脉冲激光辐照的材 料表面吸收的能量会随激光能量密度的升高而增 大,当积聚的能量超过材料的溅射阈值,TiAl金属 间化合物的分子间化学键被打断,此时若处在富氧 环境下,会发生氧化反应,生成钛类的氧化物。Ti 元素会被氧化成 TiO、Ti2O3、Ti3O5 以及锐钛矿型 TiO₂和金红石型 TiO₂, Al 元素会被氧化成 Al₂O₃,随着脉冲激光能量不断提高,辐照区域内的 温度较高,低价钛的氧化物会被氧化成高价钛的氧 化物,最后以锐钛矿型 TiO2、金红石型 TiO2 以及 Al₂O₃为主。相应的氧化反应方程式如下:

$$Al + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Al_2O_3, \qquad (6)$$

$$Ti + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow TiO,$$
 (7)

$$\mathrm{Ti} + \frac{3}{4}\mathrm{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_3, \qquad (8)$$

$$\mathrm{Ti} + \frac{5}{6}\mathrm{O}_{2} \rightarrow \frac{1}{3}\mathrm{Ti}_{3}\mathrm{O}_{5}, \qquad (9)$$

 $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$ (anatase), (10)

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$$
 (rutile) (11)

若激光能量密度过高并且伴随着纳秒脉冲激光的热效应,当热效应下积聚的温度超过该材料的熔点时,即产生热损伤。图5所示为辅助通氧环境下,

第 48 卷 第 22 期/2021 年 11 月/中国激光

扫描速度为1mm/s,不同激光能量密度下的激光 诱导氧化后得到的氧化层形貌。在较低的激光能量 密度下,如图 5(a)所示,被激光辐照后工件表面只 产生微薄的氧化层,表面较为平整。随着激光能量 密度的增大,如图 5(b)、(c)所示,被辐照的材料表 面生成大量氧化物,并且氧化物覆盖整个被辐照区 域。当激光能量密度达到 8.82 J/cm²,生成的氧化 物较为疏松,易于后续的铣削加工;在富氧环境下, 测得的过渡层硬度为 200 HV,远小于基体材料的 硬度。当激光能量密度达到 9.80 J/cm²,由于激光 的能量较高,生成的氧化物致密度增大;随后激光能 量密度达到 10.78 J/cm² 时,被辐照的材料虽然可 以产生氧化物且覆盖整个表面,但此时被辐照区域 的温度已经超过了材料的熔点,生成的氧化物开始 融化,如图5(e)所示。当激光能量密度达到 11.76 J/cm²,其值远大于 TiAl 金属间化合物材料 进行诱导氧化的阈值(5.88 J/cm²),并且伴随着脉 冲的持续,被辐照的区域温度不断升高,该材料发生 烧蚀,随着加工过程的持续,被烧蚀的材料表面重新 生成重铸层,表面变得非常粗糙,不再产生疏松的氧 化物,如图 5(f)所示。这是因为在高激光能量密度 下,激光辐照区域材料的表面温度达到热力学临界 点时,会发生相爆,材料以熔融的液滴和高温蒸气混 合物的形式溅射出来[17]。激光扫描结束后,温度降 低,被溅射出的液体蒸气会再次附着在材料表面,重 新凝固形成重铸层,从而改变激光扫描区域内材料 表面的形貌。

基于氧化层在不同能量密度下的形貌分析,发 现当激光能量密度达到 10.78 J/cm² 时,氧化层开 始出现烧蚀,因此分析能量密度为 6.86~ 9.80 J/cm² 时的氧化层组分变化。富氧环境下,当 扫描速度为1 mm/s 时,在不同激光能量密度下生 成的氧化层物相组分如图 6 所示。当激光能量密度 为 6.86 J/cm² 时,被激光辐照后的工件表面只覆盖 了微薄的氧化层,并且辐照下的材料吸收积累的能 量较低,氧化反应进行得比较缓慢,X射线穿透了微 薄的氧化层到达基体,进而检测出较强的 Ti 相衍射 峰,并且在该激光能量密度下,生成的氧化物主要为 低价钛的氧化物如 TiO 相、Ti₂O₃、Ti₃O₅ 相和少量 的 Al₂O₃。随着激光能量密度增大到 7.84 J/cm^2 , 锐钛矿型 TiO2、金红石型 TiO2 以及 Al2O3 的峰强 度开始提高,一些低价钛的氧化物峰强度相应提高。 当激光能量密度达到 8.82 J/cm² 时,被激光辐照的 TiAl材料累计吸收的能量已经促成氧化反应完成,



图 5 不同激光能量密度下 TiAl 金属间化合物的氧化层形貌。(a) 6.86 J/cm²;(b) 7.84 J/cm²;(c) 8.82 J/cm²; (d) 9.80 J/cm²;(e) 10.78 J/cm²;(f) 11.76 J/cm²

Fig. 5 Morphologies of the oxide layer for TiAl intermetallic alloys with different laser energy densities. (a) 6.86 J/cm²;
(b) 7.84 J/cm²; (c) 8.82 J/cm²; (d) 9.80 J/cm²; (e) 10.78 J/cm²; (f) 11.76 J/cm²





并且高能量密度下的高温环境使得低价钛的氧化物 逐渐变成稳定的高价钛氧化物如锐钛矿型 TiO₂、金 红石型 TiO₂。由于生成的氧化层多孔疏松,X 射线 可以继续穿透氧化层到达基体,进而检测出较强的 Ti 相衍射峰。随着激光能量密度增大到 9.80 J/cm²,材 料吸收的能量继续增加,使得氧化反应更加剧烈,生成的氧化层致密性提高,并且氧化层膨胀导致分裂。 在该能量密度下,生成的氧化物以锐钛矿型 TiO₂、 金红石型 TiO₂和 Al₂O₃为主。这表明随着脉冲激 光能量密度的增大,氧化反应进行得更充分,生成的 氧化物也更加稳定。

图 7 所示为辅助通氧氛围下,激光扫描速度为 1 mm/s时,不同激光能量密度下的 TiAl 金属间化 合物过渡层形貌。如图 7(a)、(b)所示,在较低的激 光能量密度下,被辐照的材料表面去除氧化物后,过 渡层表面较为平整,但过渡层存在微裂纹。这是因 为激光诱导氧化后,随着温度降低,过渡层与基体之 间存在残余拉应力,从而导致微裂纹的形成。此外, 过渡层表面还会存在少许氧化物。当激光能量密度 达到 8.82 J/cm²,过渡层表面仍然较为平整,但残 留的氧化物相对较多,如图 7(c)所示。随着激光能 量密度的不断提高,去除氧化层后,过渡层材料开始 出现大面积剥落,并且表面很粗糙,微坑也较多,不 利于后续的铣削加工,如图7(d)所示。当激光能量



图 7 不同激光能量密度下的 TiAl 金属间化合物过渡层形貌。(a) 6.86 J/cm²;(b) 7.84 J/cm²;(c) 8.82 J/cm²; (d) 9.80 J/cm²;(e) 10.78 J/cm²;(f) 11.76 J/cm²

Fig. 7 Morphologies of the sub-layer for TiAl intermetallic alloys with different laser energy densities. (a) 6.86 J/cm²;
(b) 7.84 J/cm²; (c) 8.82 J/cm²; (d) 9.80 J/cm²; (e) 10.78 J/cm²; (f) 11.76 J/cm²

密度进一步增大到 10.78 J/cm² 和 11.76 J/cm² 时,TiAl 金属间化合物过渡层形貌如图 7(e)、(f)所 示。过渡层材料开始发生重铸,出现很多微小的火 山坑,这是因为 TiAl 材料在脉冲激光作用下随着脉 冲能量的提高,辐照区域温度过高,引起激光诱导下 的材料发生超急速爆发沸腾并核化生成气泡^[18],此 外辐照区域的材料出现烧蚀。

图 8 所示为当激光扫描速度为 1 mm/s 时,不 同激光能量密度下激光诱导氧化后的材料氧化层与 过渡层厚度。本文将氧化层厚度定义为工件材料表 面与过渡层之间的距离,将过渡层厚度定义为氧化 层与基体材料之间的距离。从图 8 可以看到,激光 能量密度的变化对材料的氧化层和过渡层有着重要 的影响,并且随着激光能量密度的增加,氧化层厚度 与过渡层厚度均增大。在较低的能量密度下,被辐 照的材料吸收能量较少,氧化反应不明显,生成的氧 化物较少,因而氧化层较薄。当激光能量密度增大



layer with different laser energy densities

到 8.82 J/cm² 时,氧化层厚度开始迅速增加到 66 μm,此时在较高的激光能量密度下,激光诱导材 料吸收较多的能量,导致热影响区增大,即过渡层厚 度显著增加。从图 8 可以看到,在较低的扫描速度

下(1 mm/s),随着激光能量密度的提高,由激光辐 照材料生成的氧化层与过渡层出现明显的分离,表 明生成的氧化物是疏松的,有益于后续的微铣削加 工。并且,由于被氧化的区域吸收的能量较多,氧化 物出现膨胀,氧化层的高度已经超过材料基体表面。 当激光能量密度达到 10.78 J/cm²时,由于吸收的 能量较多,氧化过程中氧化物开始融化,此时氧化反 应更为剧烈,生成的氧化层厚度也更大。当激光能 量密度达到 11.76 J/cm²时,TiAl 材料受脉冲激光 辐照以及加工时间增加,被辐照的表面已发生烧蚀, 生成了 86 μ m 厚的重铸层,并且此时过渡层厚度达 到 40 μ m。

3.2 激光扫描速度对材料氧化的影响规律

图 9 所示为辅助通氧环境氛围且在相同的激光 能量密度(8.82 J/cm²)、不同的激光扫描速度下 (1 mm/s、3 mm/s、6 mm/s、12 mm/s)激光诱导后 的 TiAl 金属间化合物的氧化层与过渡层形貌。在 保持其他激光参数不变的情况下,扫描速度越小,激 光重叠率越大,激光辐照区域的材料受到的辐照次 数也越多,并且积累的激光能量越多,氧化效果更为 明显。如图 9 (a)所示,当激光能量密度为 8.82 J/cm²,激光扫描速度为1 mm/s时,材料表面 生成了疏松的氧化层,并且氧化层呈现絮状。当氧 化层被去除后,留下致密的过渡层,可以看出在该激



图 9 不同激光扫描速度下氧化层和过渡层的形貌

Fig. 9 Morphologies of the oxide layer and transition layer with different laser scanning speeds

光参数下过渡层表面较为平整,过渡层表面存在微 裂纹以及残留的氧化层,如图 9(b)所示。激光诱导 下,在辐照区域由脉冲的加载以及诱导氧化后的卸 载引起的较大温度梯度,会导致辐照区域产生残余 应力,因而在过渡层表面生成微裂纹。当激光扫描 速度为3mm/s时,如图9(c)所示,被辐照的材料表 面仍生成较为致密的氧化物。在去除氧化层后,过 渡层表面存在大面积剥落,表面不再平坦,如 图 9(d)所示,不利于后续的微铣削加工。研究表 明,过渡层材料表面的大面积剥落是在激光诱导氧 化下,随着加工时间的变化,被辐照的加工区域温度 不断升高,在一定的温度下,该材料中的钛会与空气 中的氧气发生化学反应形成钛类氧化物,此外,钛铝 金属间化合物基体材料的摩尔体积远小于所形成的 钛类氧化物,这就导致了过渡层与基体之间产生应 力,当脉冲激光诱导氧化结束后,剪切应力就会释 放,从而引起表面剥落。激光扫描速度为6 mm/s 时材料的氧化效果与扫描速度为 3 mm/s 时类似, 材料表面只是覆盖了一层微薄的氧化层,如图 9(e) 所示。可以看出,该微薄的氧化层主要是由颗粒状 氧化物组成,这些氧化物的尺寸非常小,小于1 µm, 甚至是由较小的氧化物纳米颗粒团聚而成。这些团 聚的氧化物纳米颗粒一方面是在基底表面通过原子 或者分子的扩散逐渐成核和生长形成的,另一方面 是在等离子体羽中形成的。此外,在该参数下过渡 层也存在大面积剥落以及微裂纹,如图 9(f)所示。 随着激光扫描速度增加到 12 mm/s,被激光辐照的 材料表面生成的氧化物较少,并且相当致密,如 图 9(g)所示。而此时的过渡层表面较为平坦,并且 材料表面分布的微裂纹较密,无大面积剥落,如 图 9(h)所示。

图 10 所示为富氧环境下,激光能量密度为 8.82 J/cm²,不同扫描速度下的氧化层和过渡层厚 度。在较低的激光扫描速度 1 mm/s下,材料可以 生成较厚的氧化层,并且氧化层厚度可以达到 66 µm,这表明后续的微铣削加工中,在激光诱导氧 化下通过去除几十微米的氧化层可以提高材料去除 率,从而提高 TiAl 材料微细铣削加工效率,并且氧 化层在微铣削中几乎没有铣削力,可以降低刀具磨 损,提高刀具寿命。从图 10 可以看出,随着激光扫 描速度的提高,氧化层的厚度逐渐降低,而过渡层厚 度变化很小。当扫描速度为 3 mm/s 和 6 mm/s 时,该材料的氧化层厚度维持在 30~35 µm,远低于 激光扫描速度为 1 mm/s时的氧化层厚度。当激光

第48卷第22期/2021年11月/中国激光

扫描速度提高到 12 mm/s,氧化层厚度降低至 23 μm。这是因为随着激光扫描速度的增大,激光 重叠率降低,导致激光诱导氧化的效果变差,氧化反 应进行得不够充分。此外,随着激光扫描速度的增 大,过渡层厚度维持在 18~25 μm,表明在该参数范 围下,激光诱导氧化后的材料热影响区相对固定,故 过渡层的厚度也保持稳定。



图 10 不同激光扫描速度下的氧化层和过渡层厚度 Fig. 10 Thicknesses of the oxide layer and transition layer with different laser scanning speeds

3.3 辅助气体氛围对材料氧化的影响规律

结合 2.1 节与 2.2 节的分析结果,发现 TiAl 金 属间化合物材料在激光能量密度为 8.82 J/cm² 以及 激光扫描速度为 1 mm/s 时具有较优的氧化效果。 此外,本研究为了分析辅助气体氛围对 TiAl 金属间 化合物材料激光诱导氧化行为的影响,设计了在相同 的激光参数下不同气体氛围中的氧化试验。图 11 是 在相同的激光能量密度以及扫描速度下,不同辅助气 体氛围中生成的氧化层以及过渡层形貌。

图 11(a)、(c)所示分别为辅助通氧与大气环境 下的氧化层形貌,可以看出在这两种反应氛围下都 可以生成氧化层。在相同的激光参数下,富氧氛围 下生成的氧化层较为疏松并且多孔,然而大气氛围 下的氧化层相比于富氧环境下的氧化层更为致密, 并且不易于后续的铣削加工。此外,两种辅助气体 氛围下的过渡层表面并无区别,都有微裂纹以及残 留的氧化物与小面积材料剥落,如图 11(b)、(d)所 示。当辅助气体氛围为氮气与氩气时,如图 11(e)、 (g)所示,在激光诱导氧化下 TiAl 金属间化合物材 料几乎无氧化物生成,并且材料表面存在大量的微 裂纹。氮气与氩气氛围下的过渡层表面几乎没有区 别,存在大量的微裂纹,如图 11(f)、(h)所示。图 12 所示为不同辅助气体氛围下的材料氧化层中氧元素 的含量。可以看出:在富氧以及大气环境下,TiAl











Fig. 12 Oxygen content of the oxide layer under different assisted gas atmospheres

金属间化合物材料在激光诱导后生成的氧化物较 多,氧元素的质量分数分别达到 41.67%与 28.19%;而在氮气与氩气环境下,几乎没有生成氧 化物。由于 EDS 能谱分析也存在一定误差,故在表 面测得一定的氧元素质量分数,但没有超过 5%。 图 13 所示为不同辅助气体氛围下的氧化层与过渡层 的厚度。可以发现,气体氛围对材料的氧化层厚度有 着较大的影响,但对过渡层厚度的影响较小。该材料 在富氧与大气环境下的氧化层厚度能分别达到 66 μm 与 35 μm,而在氮气与氩气环境下几乎没有生 成氧化层,表明富氧环境更有利于氧化层的生成。





4 结 论

在保证其他参数不变的情况下,通过改变激光 平均功率的范围来调节激光能量密度变化,进而研 究该参数对材料的氧化行为。在富氧环境中,TiAl 金属间化合物材料累计吸收的能量会随着激光能量 密度的增大而逐渐增多,这促进了氧化反应的发生, 生成的氧化层厚度逐渐增大,氧化物的稳定性也会 逐渐增强。当激光能量密度大于 9.80 J/cm² 时,激 光扫描过程中出现烧蚀现象,氧化物开始融化并生 成致密的重铸层,同时热扩散作用下产生的热影响 区快速扩大。

随着激光平均功率的提高,激光能量密度逐渐 增大,TiAl金属间化合物材料累计吸收的能量也逐 渐增多,这促进了氧化反应的发生,导致生成的氧化 层厚度逐渐增大。另外,随着激光能量密度的增大, 激光作用下的热影响区也快速扩大,导致过渡层的 厚度也急剧增大。在较低的激光能量密度下,氧化 反应不够充分,生成氧化物 TiO、Ti₂O₃、Ti₃O₅ 和少 量的 Al₂O₃。随着激光能量密度的增大,氧化反应

第48卷第22期/2021年11月/中国激光

充分,低价钛的氧化物逐渐被氧化成稳定的高价钛 氧化物,以锐钛矿型 TiO₂、金红石型 TiO₂ 为主。 这表明随着脉冲激光能量密度的提高,生成的氧化 物以稳定的高价钛的氧化物和 Al₂O₃ 为主。

在保证其他参数不变的情况下,通过控制激光 扫描速度的变化来调节激光脉冲重叠率,进而研究 该参数(激光扫描速度)对材料的氧化行为。在富氧 环境中,激光重叠率会随着扫描速度的增大而减小, 氧化反应会受到抑制。当扫描速度增大到 3 mm/s 与 6 mm/s时,氧化效果类似,氧化层厚度与过渡层 厚度均保持稳定;当扫描速度增大至 12 mm/s时, 氧化反应仅能生成少量氧化物,氧化层厚度迅速减 小。在本研究的参数范围内,过渡层厚度与扫描速 度无明显的相关关系。

辅助气体氛围对材料氧化效果有重要的影响。 当激光能量密度为 8.82 J/cm² 时,大气环境下生成 的氧化层厚度仅为富氧环境中生成的氧化层厚度的 1/2,表明富氧环境有利于促进氧化反应的进行以及 疏松氧化层的生成;而在氮气与氩气氛围下,该材料 几乎没有生成氧化层。此外,在本研究的参数范围 内,过渡层厚度与辅助气体氛围没有明显的相关 关系。

通过研究激光能量密度、激光扫描速度以及辅助气体氛围,发现在激光能量密度为 8.82 J/cm²、 扫描速度为 1 mm/s 以及富氧环境下,TiAl 金属间 化合物有较优的氧化效果,生成的氧化层与过渡层 厚度分别为 66 μ m 与 22 μ m。过渡层的硬度是影响 后续微细铣削的关键参数,在该参数下测得的过渡 层硬度为 200 HV,远小于基体材料的硬度 (365 HV),表明激光诱导氧化可以改变材料的切削 加工性,提高后续铣削过程中的刀具切削性能。

参考文献

- Zhou L, Cui C, Jia Q, et al. Experimental and finite element simulation of milling process for γ-TiAl intermetallics[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53 (4): 505-512.
 周丽,崔超,贾清,等. γ-TiAl 金属间化合物铣削加 工实验与有限元模拟[J]. 金属学报, 2017, 53(4): 505-512.
 Yang C. Application of TiAl alloys in commercial aero-
- [2] Yang C. Application of 11AI alloys in commercial aeroengines[J]. Foundry Technology, 2014, 35(9): 1933-1937.

杨超. TiAl 合金在商用航空发动机中的应用[J]. 铸造技术, 2014, 35(9): 1933-1937.

[3] Liao Y J L, Gu L, Liu S Y, et al. Research status of

第48卷第22期/2021年11月/中国激光

研究论文

machining γ -TiAl intermetallic compounds both in China and overseas [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2020, 63(4): 22-33.

廖阳稷敛,顾琳,刘苏毅,等.γ-TiAl金属间化合物 加工的国内外研究现状[J].航空制造技术,2020, 63(4):22-33.

- [4] Yuan Q. Study on cutting mechanism of new type of titanium aluminum alloy [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
 袁勤.新型钛铝合金切削加工机理研究[D].南京: 南京理工大学, 2019.
- [5] Zhang G J, Huang Y, Zou L. Research on surface integrity in precision abrasive belt grinding of TiAl based alloy [J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2018, 37(7): 1055-1060.
 张国军,黄云,邹莱. TiAl 基合金砂带精密磨削表面 完整性研究 [J]. 机械科学与技术, 2018, 37(7): 1055-1060.
- [6] Beranoagirre A, Olvera D, de Lacalle L N L, et al. Drilling of intermetallic alloys gamma tial [J]. AIP Conference Proceedings, 2011, 1315: 1023.
- [7] Gautier G, Priarone P C, Rizzuti S, et al. A contribution on the modelling of wire electrical discharge machining of a γ-TiAl alloy [J]. Procedia CIRP, 2015, 31: 203-208.
- [8] Zhao G L, Xia H J, Zhang Y, et al. Laser-induced oxidation assisted micro milling of high aspect ratio microgroove on WC-Co cemented carbide[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34(4): 465-475.
- [9] Xia H J, Zhao G L, Li L, et al. Fabrication of high aspect ratio microgroove on Ti₆ Al₄ V by laser-induced oxidation assisted micro milling [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 45: 419-428.
- [10] Singh R, Melkote S N. Experimental characterization of laser-assisted mechanical micromachining (LAMM) process [C] // Proceedings of ASME 2005 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 5-11, 2005, Orlando, Florida, USA. 2008: 957-964.
- [11] Shelton J A, Shin Y C. Comparative evaluation of laser-assisted micro-milling for AISI 316, AISI 422,

Ti-6Al-4V and Inconel 718 in a side-cutting configuration [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2010, 20(7): 075012.

- [12] Zhai Z Y, Mei X S, Wang W J, et al. Research advancement on laser etching technology of silicon carbide ceramic matrix composite [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(6): 0600002.
 翟兆阳,梅雪松,王文君,等.碳化硅陶瓷基复合材 料激光刻蚀技术研究进展[J].中国激光, 2020, 47 (6): 0600002.
- [13] Sun W F, Hong R J, Tao C X, et al. Pulsed-laser-modified plasmon properties of metal nanofilms [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0103001.
 孙文峰,洪瑞金,陶春先,等.脉冲激光改性金属纳米薄膜的等离子体特性[J].中国激光, 2020, 47(1): 0103001.
- [14] Gu X Y, Zhu K X, Sui C L, et al. Control of microstructure and property of pulse laser welded joint of magnesium/titanium alloy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0102005.
 谷晓燕,朱开轩,隋成龙,等. 镁合金/钛合金脉冲 激光焊接头的组织、性能调控[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0102005.
- [15] Huang K. Interacting process and microstructure machining on metal materials by nanosecond laser ablation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
 黄楷.纳秒激光与金属材料相互作用过程及微结构 加工研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2012.
- [16] Cao F G. Laser beam machining [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 44-45.
 曹凤国.激光加工[M].北京:化学工业出版社, 2015: 44-45.
- [17] Mishra S, Yadava V. Laser beam micromachining (LBMM): a review [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2015, 73: 89-122.
- [18] Guan Y C, Zhou W, Li Z L, et al. Boiling effect in crater development on magnesium surface induced by laser melting[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 252: 168-172.

Nanosecond Pulsed Laser-Induced Controllable Oxidation of TiAl Intermetallic Alloys

Zhao Guolong^{1*}, Xia Hongjun¹, Li Liang¹, Wang Min², He Ning¹

¹ College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China;

² Nanjing Institute of Measurement and Testing Technology, Nanjing, Jiangsu 210049, China

Abstract

Objective Poor rigidity of micro milling tools and a high milling force are the main causes of low machining efficiency, poor surface integrity, and severe tool wear in micro milling TiAl intermetallic alloys. In this study, an innovative hybrid machining process comprising laser-induced controllable oxidation assisted micro milling was proposed to address these problems. In the proposed process, a controllable oxidation reaction occurs in the cutting zone, and loose oxides, which are easy to cut, could be synthesized during the hybrid machining, thereby decreasing the milling force and achieving a mass removal rate. Subsequently, micro milling would be applied to the subsurface materials and high quality microstructures would be manufactured. Most importantly, in this study, nanosecond pulse laser-induced oxidation of TiAl intermetallic alloys was studied, and the influence of laser machining parameters together with an assisted gas atmosphere on the oxidation behavior was investigated. The micro-zone oxidation mechanisms of workpiece materials under both laser irradiation and oxidizer were investigated in detail, and the forming mechanisms of loose oxidation were studied. A control strategy of loose oxidation was proposed; then, the oxidation behavior was adjusted subjectively. The results of this study will provide both theoretical and technical supports in micro milling of TiAl intermetallic alloys.

Methods TiAl intermetallic alloys were used in this work (Fig. 1). Laser-induced oxidation experiments were performed with high precision nanosecond (ns) pulsed laser equipment composed of a pulsed ytterbium fiber laser (YLP-F20, IPG Photonics Corporation) and CNC air floating platform. The laser spot diameter and pulse repetition frequency were fixed at 57 μ m and 20 kHz, respectively. Laser-induced oxidation experiments were performed in a 99.5% pure oxygen-rich atmosphere and an injection velocity of 5 L/min. The laser energy density was varied from 6.86 J/cm² to 11.76 J/cm², and the laser scanning speed was 1 mm/s, 3 mm/s, 6 mm/s, and 12 mm/s (Table 3). The oxidation behavior in the atmosphere of air, argon (Ar), and nitrogen (N₂) under the same laser parameters was studied. A scanning electron microscope (SEM, Hitachi S-4800) was used to observe the morphologies and cross-sections of both the oxide layer and sub-layer. The hardness of TiAl alloys before and after laser-induced oxidation was measured with a Vickers diamond pyramid indenter (HVS-50) with a static load of 196 N and a loading time of 15 s. The phase compositions with the laser energy density after laser irradiation were detected by X-ray diffraction (XRD, Bruker D8). Cu-K(α) radiation with a scanning step of 0.02° and a sweep speed of 6 (°)/min were used.

Results and Discussions At the fixed laser pulse repetition frequency and laser spot diameter, the absorbed energy of the irradiated surface increased as the laser energy density increased. When the laser energy density was greater than the ablation threshold of the irradiated material, the oxidation reaction between the irradiated material and oxygen-rich atmosphere occurred, producing the titanium oxides. However, when the laser energy density was too high, the thermal effect accumulated on the surface of the irradiated material ablated the generated oxide (as shown in Fig. 5). The varied laser energy density significantly influenced the topographies of the sub-layer. At low laser energy density, the subsurface was flat, and residual oxides as well as micro-cracks existed. At lower laser energy density, the oxide layer primarily included low valent titanium oxides, such as TiO_2 and Ti_2O_3 , as well as Ti_3O_5 and Al_2O_3 . As the laser energy density increased, stable and high valent titanium oxides were produced, and the phase compositions primarily consisted of anatase TiO_2 , rutile TiO_2 , and Al_2O_3 (Fig. 6). At high laser energy density, the subsurface had a recasting-layer and many tiny micro craters together with large cracks (Fig. 7). In addition, the thickness of the oxide layer and sub-layer increased as the laser energy density increased (Fig. 8). Moreover, the low laser scanning speed produced better oxidation results compared with the results produced under high scanning velocity at the fixed laser energy density and repetition frequency (Fig. 9). It was noted that at low

scanning speed, the thickness of the oxide layer was better than that at high scanning speed (Fig. 10). Furthermore, the irradiated material had better oxidation results under the oxygen-rich atmosphere, compared with other assisted gas atmospheres (Fig. 11).

Conclusions In this paper, the oxidation behavior of the irradiated material was studied under changing laser energy densities. All other laser parameters remained unchanged. In the oxygen-rich environment, the accumulated energy absorbed by TiAl material increased gradually as the laser energy density increased, which further promoted the oxidation reaction. In addition, the thickness of the generated oxide layer gradually increased. However, when the laser energy density was more than 9.80 J/cm², the produced oxides started to melt and a dense recast layer was formed. The heat-affected zone generated by thermal diffusion expanded rapidly and the thickness of sub-layer increased dramatically. At high laser energy density, the oxide layer was primarily composed of anatase TiO₂, rutile TiO₂, and Al₂O₃. For the varied range of laser parameters, the oxidation result was better at a lower laser scanning speed. However, the laser scanning speed and assisted gas atmospheres other than the oxygen-rich environment had no effect on the thickness of the sub-layer. Overall, at laser energy density of 8.82 J/cm² and laser scanning speed of 1 mm/s, as well as in an oxygen-rich environment, TiAl intermetallic alloys had better oxidation results, where the thickness of the oxide layer and sub-layer was 66 μ m and 22 μ m, respectively. After laser irradiation, the hardness of the sub-layer (200 HV) was lower than that of the substrate (365 HV, Table 1), which indicated that the laser-induced oxidation can improve the micro machinability of TiAl intermetallic alloys and promote the service life of micro end mills.

Key words laser optics; nanosecond pulsed laser; TiAl intermetallic alloys; laser-induced oxidation; laser parameters

OCIS codes 140.3390; 140.3330; 140.6810