

钛轧板表面氧化层激光清洗技术研究

贾宝申^{1**}, 屈红星², 唐洪平¹, 蒋一岚^{1*}

¹中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900;

²西安盛创环保科技有限公司, 陕西 西安 710200

摘要 针对钛轧板表面致密氧化物薄层难以去除的问题,采用平均功率为 200 W 的激光清洗机开展对钛轧板表面的氧化物去除研究。基于激光烧蚀理论激光作用下金属氧化物的温升规律,确定提升激光单脉冲功率密度为氧化物薄层激光去除问题的有效解决方案。结合不同激光清洗工艺下钛轧板表面氧化物的清洗效果及 EDS 分析结果,可知在激光功率密度达到 $4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 时,激光清洗可有效去除钛轧板表面的氧化物,且对材料的拉伸性能没有明显影响。

关键词 激光技术; 钛轧板; 氧化层; 激光清洗; 功率密度

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.211401

Laser Cleaning Technology of Oxide Layer on Titanium Rolled Plate

Jia Baoshen^{1**}, Qu Hongxing², Tang Hongping¹, Jiang Yilan^{1*}

¹Research center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China;

²Xi'an Shengchuang Environment Protection Co. Ltd., Xi'an, Shaanxi 710200, China

Abstract In allusion to the difficult-to-remove oxide layers on a titanium rolled plate surface, a process for laser cleaning the oxide layer on a titanium rolled plate surface is investigated using a laser cleaning machine with an average power of 200 W. Based on the law of the temperature rise of the metal oxide under the action of the laser, raising the laser single-pulse power density is proposed as an effective solution to the problem of laser removal of the oxide layers. Combined with the results of energy-dispersive X-ray spectroscopic analysis and the cleaning effect of the oxides on the surface of titanium rolled plate under different laser cleaning processes, the oxide on the surface of the titanium rolled plate is shown to be effectively removed using laser cleaning when the laser power density reaches $4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$. Noticeably, this process does not affect the tensile properties of the material.

Key words laser technique; titanium rolled plate; oxide layer; laser cleaning; power density

OCIS codes 140.3390; 140.3330; 140.3510; 140.3590

1 引言

钛具有密度小、比强度高、耐腐蚀和无磁性等优点,在航空航天、舰船、化工、医疗等领域得到广泛应用,被誉为“第三金属”、“空中金属”、“海洋金属”和“智能金属”,是重要的战略金属材料,其优势越来越被认可。钛轧板在出厂前要经历热处理过程,极易在表面形成致密氧化层,而氧化层不仅会对后续的焊接等工艺造成影响,而且会影响产品外观。

目前去除钛轧板表面氧化层主要采取手工打磨或化学清洗的方法,存在效率低和容易造成污染等缺点。激光清洗技术是一种通过高功率密度的脉冲激光束作用于工件表面,使表面的污物、氧化物或涂层瞬间蒸发气化或产生热膨胀而脱离,从而达到去除目的的技术。与传统的清洗方法相比,激光清洗技术具有清洗效果好、控制精度高、应用范围广、运行成本低及不污染环境等优点,目前已应用于金属表面氧化物、硫化物和积碳等物质的去除^[1-3]。佟艳群^[4]对激光去除金属表面氧化

收稿日期: 2019-03-11; 修回日期: 2019-03-18; 录用日期: 2019-04-30

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB1102204)

* E-mail: jiangyilan1023@163.com; ** E-mail: jbslaser@126.com

物的机理进行深入研究,分析激光能量、激光脉宽等参数的影响,提出金属氧化物的激光去除机理是激光烧蚀的物理化学效应和弹性振动效应共同作用的结果,为激光工艺参数的选取提供了依据;针对钛或钛合金表面激光清洗,胡太友等^[5]研究了激光除漆对 Ti17 合金表面组织性能的影响,研究结果表明通过选取合适的激光参数,可以在去除污染物的同时,一定程度上改善基材的表面性能;乔玉林等^[6]研究清洗速度对激光清洗钛合金积碳表面的形貌与组成的影响,探索了不同清洗速度下激光清洗钛合金积碳表面的形貌、元素组成及相对含量的变化规律。孙松伟等^[7]研究 TiNi 合金表面轧制氧化膜激光清洗工艺,获得了光亮均匀的表面,但仍然有氧化物残存。关于激光清洗在钛轧板表面氧化层去除方面的研究还比较少,对于钛轧板激光清洗的研究亟需开展。

本文针对钛轧板表面致密氧化层难于去除的问题,基于激光清洗的烧蚀理论,采取理论分析和实验相结合的方法,开展对钛轧板表面致密氧化层的激光去除研究。通过不同清洗工艺参数对清洗效果的影响研究,旨在探索清洗工艺参数实现对钛轧板表面氧化层的有效去除,进而推广应用到工业级钛轧板清洗。

2 实验

2.1 实验设备与材料

实验采用激光清洗设备的输出波长为 1064 nm,最大输出平均功率为 200 W,重复频率为 5~100 kHz 可调,脉宽 60~200 ns 可调。所用钛轧板样品由宝钛集团提供。经过切割工业钛轧板得到实验样品,尺寸为 200 mm×55 mm×10 mm。样品表面附着一层致密的氧化层,厚度约为 100 μm,颜色为暗褐色,如图 1 所示。



图 1 钛轧板样品

Fig. 1 Titanium rolled plate sample

2.2 实验方法

通过理论分析结合工艺实验,以激光清洗烧蚀

理论为依据,以宝钛集团提供的钛轧板为研究对象,研究钛轧板表面氧化层的激光去除工艺。采用 ultra55 扫描电镜分析激光清洗前后样品表面的成分,表征激光去除效果,进而探索钛轧板表面氧化物激光去除规律和工艺参数。利用 CMT5205 试验机测试清洗前后样品的拉伸强度,研究激光清洗对拉伸强度的影响。

3 实验结果与分析

3.1 未经激光清洗的钛轧板样品表面成分分析

钛轧板样品表面附着一层致密的氧化层,实验拟采取激光清洗去除,因此样品表面的氧含量是确定清洗效果的最重要的参数。首先测试样品初始状态表面的元素成分,如图 2 所示。

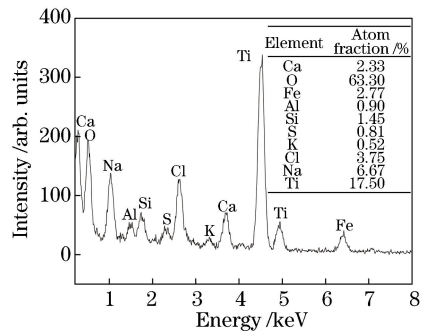


图 2 钛轧板 EDS 图

Fig. 2 EDS of titanium rolled plate

由图 2 可以看出,样品表面 O 含量很高,原子分数达到 63.30%,此外还含有 Ca、Si、S、Na、Cl、Al、K 和 Fe 等元素,激光清洗的目的就是去除 O 及以上杂质,使样品表面呈纯钛状态。

3.2 钛轧板表面氧化物激光清洗方案设计

激光清洗过程十分复杂,包括材料表面发生的烧蚀、分解、电离、降解、熔化、燃烧、气化、振动、飞溅、膨胀、收缩、爆炸、剥离、脱落等物理化学变化过程^[8],到目前为止尚未有考虑所有因素的精确数学物理模型。文献[4]基于烧蚀理论对金属表面氧化物的激光去除机理进行了深入研究。根据该理论,激光清洗主要包括剥离和气化两种机制,两种机制的决定因素是材料表面的温度。用 z 、 t 和 T 分别表示激光的加热深度、激光的作用时间和材料温度,满足边界条件,当 $z = \infty$ 时, $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$; 当 $t = 0$ 时, $T = T_0$, T_0 为室温。假设激光在某一区域内光斑分布均匀,在激光作用时间内,脉冲激光平均功率密度恒定不变,得到解析解^[9]为

$$T(z, t) = \begin{cases} T_0 + \frac{2p(1-R)}{KS} \left[\sqrt{\alpha_1 t} \times \text{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha_1 t}} \right) \right], & t \leq t_p \\ T_0 + \frac{2p(1-R)}{KS} \left[\sqrt{\alpha_1 t} \times \text{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha_1 t}} \right) \right] - \frac{2p(1-R)}{KS} \times \left\{ \sqrt{\alpha_1(t-t_p)} \times \text{ierfc} \left[\frac{z}{2\sqrt{\alpha_1(t-t_p)}} \right] \right\}, & t \geq t_p \end{cases} \quad (1)$$

式中, t_p 为激光脉冲的脉宽, S 为激光光斑面积, p 为脉冲激光平均功率, R 为反射率, α_1 为热扩散率, K 为热扩散系数, $\text{ierfc}(\cdot)$ 为误差函数。

由(1)式可计算出清洗特定材料所需的激光能量密度等参数。但由样品的初始状态 EDS 图分析可知, 样品表面为以钛氧化物为主的混合物, 这给精确理论计算带来了困难。文献[10]通过大量计算得出如下结论, 对于绝大多数物质, 剥离机制(图 3)主导清洗过程时, 激光的功率密度在 10^7 W/cm^2 或以下量级。为探究激光功率对膜层剥离效果的影响, 引入剥离率的概念^[11], 膜层的剥离率 V 为

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{\alpha \epsilon}{\rho c h}}, \quad (2)$$

式中, ϵ 为激光脉冲能量, h 为膜层厚度, E 为膜层的弹性模量, ρ 为膜层密度, α 为膨胀系数, c 为比热容。从(2)式可以看出, 剥离机制主导清洗时, 随着激光平均功率的增加, 在固定频率的条件下, 单脉冲能量增加, 膜层脱离率将增加。剥离机制主导的清洗对基体损伤小, 但有时去除不够彻底。

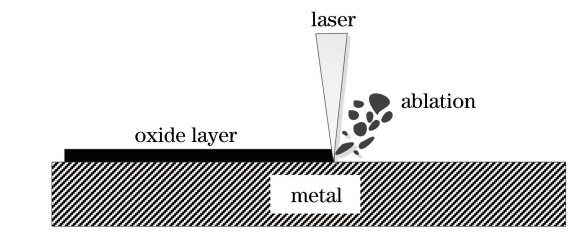
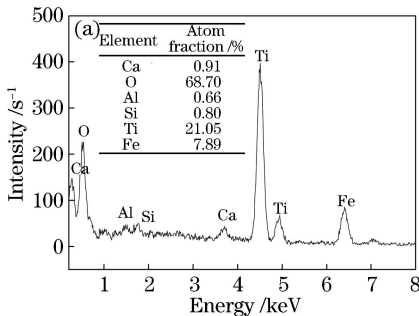


图 3 激光清洗的剥离机制示意图

Fig. 3 Schematic of stripping mechanism of laser cleaning

剥离机制主导的激光清洗, 对基材损伤小或无损伤, 所以为首选方案。根据文献[10,12]的结论, 参考文献[5-7]的工艺, 设置激光清洗工艺参数: 平均功率为 200 W, 脉冲宽度为 80 ns, 脉冲重复频率为 15 kHz, 光斑重叠率为 30%, 光斑扫描路径为 s 型。激光光斑聚焦到样品表面, 光斑直径为 $600 \mu\text{m}$ (此时单脉冲功率密度为 $5.3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$), 清洗 1 次、4 次和直接打磨后的样品表面分别如图 4 中 A、B 和 C 区域所示。

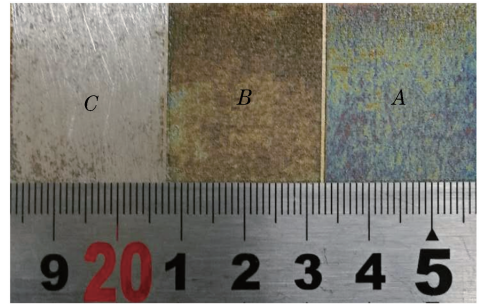


图 4 清洗后的钛轧板

Fig. 4 Cleaned titanium rolled plate

由图 4 可以看到, 打磨后样品呈银白色, 仅从外观看清洗后的状态不满足要求。进一步对 A 和 B 区域进行表面成分测试, 如图 5 (a) 和 (b) 所示。

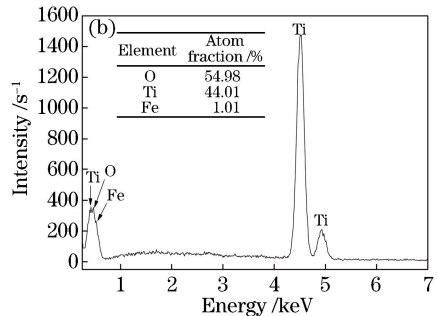


图 5 不同清洗次数样品的 EDS 图。(a)清洗 1 次;(b)清洗 4 次

Fig. 5 EDS of samples with different cleaning times. (a) One time; (b) four times

对比图 5 和图 2 所示样品的元素成分, 发现清洗 1 次, S、Na、Cl 和 K 元素被彻底去除, Al 和 Si 元素含量下降; 清洗 4 次后, 表面仅有 O、Ti 和少量 Fe 元素存在。由于仍然有大量的 O 元素存在, 故上述

清洗工艺不满足激光去除要求。

膜层与基体不能实现有效的完全剥离, 可以采用增加设备平均输出功率的方法, 但需要更换输出功率更大的设备, 这会在工业应用中增加成本, 且可

能发生金属基底的再次氧化^[13];另一种方案为多次清洗,文献[12,14]即采用这种方法一次解决去除金属表面污染物不完全的问题,但对于钛轧板,清洗4次仍然不能满足要求,因为与油漆和颗粒等污染物不同,氧化物与金属基底性能接近^[15],不易剥离。工业应用中,多次清洗也会严重影响作业效率。鉴于此,考虑以气化机制为主导去除表面氧化层。根据文献[4,11],当温度足够高时,基底材料表面的膜层会被激光熔融并气化,气化效应取代热膨胀效应,如图6所示。气化机制主导的清洗对膜层的去除更加彻底,但会对基体造成损伤。通过清洗工艺参数的控制可以减小气化机制清洗带来的损伤,且钛轧板为上游产品,还会再次加工,对表面出现的微损伤可以忽略不计。

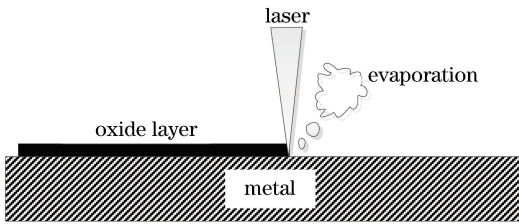


图6 激光清洗的气化机制示意图

Fig. 6 Schematic of gasification mechanism of laser cleaning

温度是决定清洗机制的因素,气化机制需要更高的表面温度。由(1)式可得,材料表面的升温与脉冲激光能量密度成正比,与 $\sqrt{t_p}$ 成反比。对于激光器来说,一般脉宽的调节范围有限,因此选择提高激光能量密度为较优方案。能量密度的提高可通过提升单脉冲能量或缩小光斑面积来实现,而其中单脉冲能量的提升受到激光器固有性能和传能光纤性能的限制,因此综合分析,缩小光斑面积是提升材料表面温度最为有效的方法。

根据结果分析和文献资料^[10],实验中将单脉冲激光功率密度提高到 10^8 W/cm²量级。首先将焦点光斑直径(600 μm)缩小为100 μm。此外考虑激光清洗操作的可行性,因为脉冲光斑在振镜的作用下,从点光斑转变为线性排列光斑,激光器的重复频率和扫描速率相对于光斑直径为600 μm时的参数必须调整,否则将出现线性排列光斑不连续的情况。经多次实验,最终将参数调整为平均功率为200 W,重复频率为80 kHz,脉宽为80 ns,重叠率为30% (此时单脉冲功率密度为 3.98×10^8 W/cm²),清洗1次的效果如图7中B区域所示。

由图7中B区域可以看出,采用上述工艺参数清洗的样品的清洗效果得到改善,显示出钛金属的

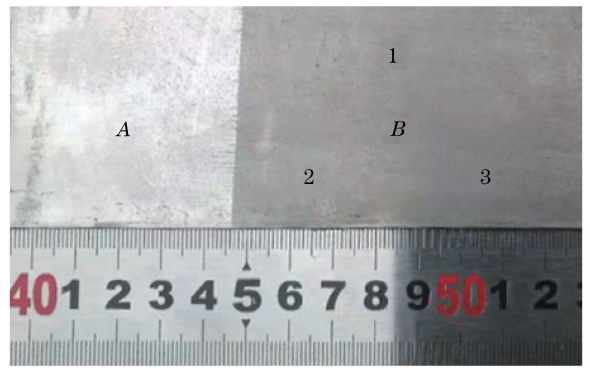


图7 100 μm光斑激光清洗的钛轧板

银白色。图8是图7中B区域3个点的EDS图。

由图8所示的样品成分分析可知,采用100 μm光斑的激光清洗后,样品表面O含量为0,只有少量的Fe不连续分布,证明氧化层已被完全去除。实验结果证明采用缩小光斑面积进而提高激光单脉冲能量密度的实验方案可成功去除样品表面氧化层,清洗效果为可接受状态。

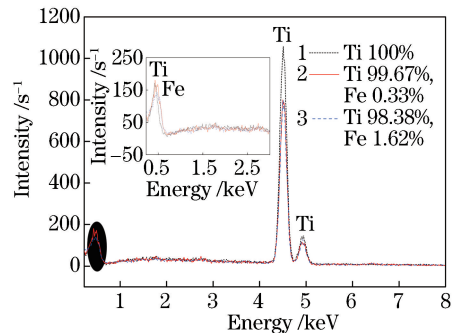


图8 清洗前后钛轧板的EDS图

Fig. 8 EDS of titanium rolled plate before and after cleaning

此外,对采用100 μm光斑参数清洗后的样品,进一步采用600 μm光斑进行清洗,结果表明此方案清洗后的样品表面更加光亮,如图7中A区域所示。这是因为100 μm光斑参数清洗后样品对激光反射率提高,导致基材发热减小,不发生氧化,进而达到更好的清洗效果。此方案清洗效果在工业清洗中更容易被用户接受。

3.3 清洗材料性能测试

保持平均功率200 W,脉冲宽度80 ns,光斑重叠率30%不变,对钛轧板样品分别采用脉冲重复频率为15 kHz,光斑直径为600 μm和脉冲重复频率为80 kHz,光斑直径为100 μm的参数清洗样品。得到的2组参数清洗样品的扫描电镜(SEM)照片分别如图9(a)和(b)所示。

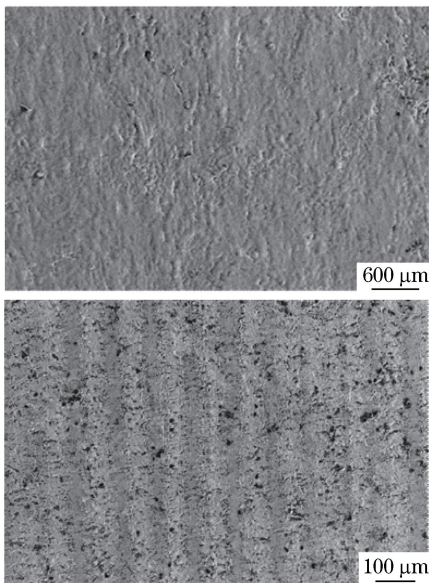


图9 不同光斑直径清洗样品的 SEM 成像。

(a) 600 μm ; (b) 100 μm

Fig. 9 SEM images of cleaning samples with different spot diameters. (a) 600 μm ; (b) 100 μm

由图9可以看出,经过光斑直径为600 μm 的激光清洗后,样品表面较为平整;而经过光斑直径为100 μm 的激光清洗后,样品表面出现明显的刻痕,对材料表面造成了损伤,这与气化主导的清洗会对材料造成损伤的理论分析一致。

加工钛拉伸测试样件,通过加热表面形成氧化层,采用平均功率为200 W,重复频率为80 kHz,脉冲宽度为80 ns,光斑重叠率为30%的参数清洗样品,测试样件拉伸强度如图10所示,测试数据如表1所示。

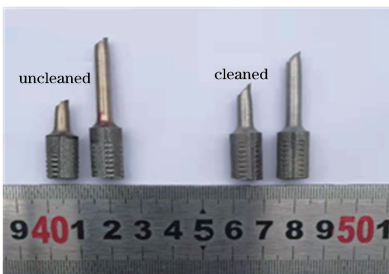


图10 拉伸测试样品

Fig. 10 Specimens for tensile test

由表1的数据可知,清洗样件与未清洗样件的拉伸强度相比没有明显变化,表明上述参数激光清洗对样品的损伤尚未造成拉伸强度明显变化,满足工业应用的要求。

3.4 工业应用

将获得的激光清洗工艺参数应用到钛合金表面

表1 样品清洗前后拉伸强度

Table 1 Tensile strength of cleaned and uncleaned specimens

Specimen	Tensile strength	Tensile strength
	of cleaned specimens /MPa	of uncleaned specimens /MPa
1	486	483
2	480	478
3	483	488
4	479	487

氧化物的去除,结果表明对于大部分钛合金,包括Ti-6Al-4V、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-2Al-2.5Zr等,都有很好的去除效果。图11为采用激光清洗去除Ti-2Al-2.5Zr轧板表面氧化层,激光清洗的Ti-2Al-2.5Zr轧板显示出钛合金的本色,清洗效率为2.5 m^2/h 。



图11 激光清洗大面积钛合金轧板

Fig. 11 Laser cleaning of large area titanium alloy rolled plate

4 结 论

采用激光清洗方法解决钛轧板表面致密氧化物薄层难以去除的问题。从激光清洗机制(剥离和气化)出发,探索激光清洗去除钛轧板表面氧化层的规律和工艺参数,结果表明有效的激光清洗去除应以气化机制为主导。从剥离机制向气化机制的转化需要提高激光的功率密度,工艺验证缩小光斑面积为提高激光清洗功率密度的有效手段。实验结果显示当激光单脉冲功率密度达到 $4 \times 10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$ 时,可实现对钛轧板表面氧化物有效去除,且对材料的拉伸强度没有明显影响。由此建立一种工艺简单、成本较低的钛轧板表面氧化物激光去除工艺方法,进一步优化后可推广到工业级钛轧板表面氧化层的去除。

参 考 文 献

[1] Ni J M, Zhu X Q, Xu A J, *et al.* Research on laser

- cleaning process for aluminum alloy anodic oxide film [J]. *Hot Working Technology*, 2017, 46(16): 164-167.
- 倪加明, 朱迅强, 徐爱杰, 等. 铝合金阳极氧化膜激光清洗工艺研究[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(16): 164-167.
- [2] Tang Q H, Zhou D, Wang Y L, *et al.* Laser cleaning of sulfide scale on compressor impeller blade [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 334-340.
- [3] Zhang Z H, Yu X C, Wang Y, *et al.* Experimental study about cleaning of tire molds with pulse YAG laser[J]. *Laser Technology*, 2018, 42(1): 127-130.
- 张自豪, 余晓畅, 王英, 等. 脉冲 YAG 激光清洗轮胎模具的实验研究[J]. *激光技术*, 2018, 42(1): 127-130.
- [4] Tong Y Q. Study on mechanism and application fundamentals of laser removal of metal oxides [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014.
- 佟艳群. 激光去除金属氧化物的机理与应用基础研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014.
- [5] Hu T Y, Qiao H C, Lu Y, *et al.* Effects of laser de-painting on microstructure and properties of Ti17 alloy[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(3): 7-12.
- 胡太友, 乔红超, 陆莹, 等. 激光除漆对 Ti17 合金表面组织性能的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(3): 7-12.
- [6] Qiao Y L, Huang K N, Liang X B, *et al.* Effect of laser cleaning speed on morphology and composition of carbon-deposited surface of titanium alloy [J]. *Applied Laser*, 2017, 37(6): 859-864.
- 乔玉林, 黄克宁, 梁秀兵, 等. 清洗速度对激光清洗钛合金积碳表面的形貌与组成的影响[J]. *应用激光*, 2017, 37(6): 859-864.
- [7] Sun S W, Chen Y H, Chen W, *et al.* Laser cleaning process of TiNi alloy surface rolling oxide film [J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2018, 10(5): 132-136.
- 孙松伟, 陈玉华, 陈伟, 等. TiNi 合金表面轧制氧化膜激光清洗工艺研究[J]. *精密成形工程*, 2018, 10(5): 132-136.
- [8] Lei Z L, Tian Z, Chen Y B. Laser cleaning technology in industrial fields [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(3): 030005.
- 雷正龙, 田泽, 陈彦宾. 工业领域的激光清洗技术[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(3): 030005.
- [9] Kumar A, Gupta M C. Surface preparation of Ti - 3Al - 2.5V alloy tubes for welding using a fiber laser[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2009, 47(11): 1259-1265.
- [10] Steen W M, Mazumder J. Laser material processing [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2010.
- [11] Zhang Y. Laser cleaning technology and applications of metal surface[J]. *Ome information*, 2008, 25(8): 22-26.
- 张岩. 金属表面的激光清洗技术及应用[J]. *光机电信息*, 2008, 25(8): 22-26.
- [12] Kuznetsov A P, Alexandrova A S, Buzhinsky O I, *et al.* Fiber laser cleaning of metal mirror surfaces for optical diagnostic systems of the ITER [J]. *Physics of Atomic Nuclei*, 2015, 78(10): 1155-1163.
- [13] Yu H B. Laser cleaning technology research on metal surface[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- 俞鸿斌. 金属表面激光清洗技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [14] Li X G, Huang T T, Chong A W, *et al.* Laser cleaning of steel structure surface for paint removal and repaint adhesion [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(3): 340-344.
- [15] Chen G X, Lu H F, Zhao Y, *et al.* Effect of power on laser cleaning result of stainless steel surface[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(12): 1217-1224.
- 陈国星, 陆海峰, 赵滢, 等. 激光功率对不锈钢表面清洗效果影响的研究[J]. *光电工程*, 2017, 44(12): 1217-1224.