

TiNi 合金表面轧制氧化膜激光清洗工艺研究

孙松伟，陈玉华，陈伟，王理涛

(南昌航空大学 焊接工程系，南昌 330063)

摘要：目的 针对焊前去除 TiNi 合金表面致密氧化膜过程中，传统方法会造成环境污染的问题，运用激光清洗这一绿色清洗方法去除 TiNi 形状记忆合金表面轧制氧化膜，并对其清洗工艺进行研究。方法 运用 OM 和 XRD 等分析测试手段对激光清洗后 TiNi 合金表面进行测试，研究激光清洗工艺对 TiNi 合金表面氧化膜及其组织的影响。结果 激光清洗参数对激光清洗效率影响较大，扫描次数对 TiNi 合金激光清洗效率具有饱和性；激光清洗过后的 TiNi 合金表面仍存在一定含量的 TiO , TiO_2 , Ti_3O_5 等氧化物。结论 激光清洗可得到表面明亮且均匀的 TiNi 合金，但不能完全清除 TiNi 合金表面氧化膜。

关键词：激光清洗；TiNi 合金；氧化膜

DOI：10.3969/j.issn.1674-6457.2018.05.022

中图分类号：TN249 文献标识码：A 文章编号：1674-6457(2018)05-0132-05

Laser Cleaning Process of TiNi Alloy Surface Rolling Oxide Film

SUN Song-wei, CHEN Yu-hua, CHEN Wei, WANG Li-tao

(Department of Welding Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: In allusion to the problem that the traditional method for removing the dense oxide film on the surface of TiNi shape memory alloy might cause environmental pollution, the paper aims to remove the dense oxide film on the surface of TiNi shape memory alloy through laser cleaning and research the cleaning method. The surface of TiNi alloy after laser cleaning was tested by OM, XRD and other analytical testing methods to research effects of laser cleaning process on the oxide film and its microstructure on TiNi alloy surface. Parameters of laser cleaning had great effects on the cleaning efficiency. The scanning times had saturation to the laser cleaning efficiency of TiNi alloy. There was still a certain amount of TiO , TiO_2 on the surface of TiNi alloy after laser cleaning. TiNi of bright and uniform surface might be obtained by laser cleaning, but laser cleaning cannot completely remove the oxide film on TiNi alloy surface.

KEY WORDS: laser cleaning; TiNi alloy; oxide film

TiNi 形状记忆合金(SMA)，具有优异的形状记忆性能和超弹性，以及较高的比强度、抗腐蚀、抗磨损和生物相容性等特点，在航天航空、原子能、海洋开发、仪器仪表及医疗器械等领域应用前景广阔^[1—4]。然而，TiNi 合金极易在其表面形成一层致密的氧化膜，对焊接质量造成严重影响。传统的金属氧化膜去除方

法一般为化学清洗法、机械摩擦法，会对环境造成污染。激光清洗是一种新的清洗方法，与传统清洗法相比较而言，激光清洗金属表面时无接触、无研磨，对材料表面的损伤较小；此外激光清洗不需要任何化学溶剂，不会对环境造成污染，是一种绿色清洗方法^[5—12]。

国内外学者均对激光清洗金属表面展开了研究。

收稿日期：2018-07-09

基金项目：国家自然科学基金（51565040）

作者简介：孙松伟（1993—），男，硕士研究生，主要研究方向为先进材料连接技术。

通讯作者：陈玉华（1979—），男，博士，教授，主要研究方向为新材料及异种材料焊接、电弧增材制造等。

高雯雯^[13]采用 532 nm 激光清洗 304 不锈钢表面, 得出了最佳的加工参数为功率 $P=26$ W, 扫描次数 $N=45$, 扫描速度 $S=100$ mm/s, 并且研究了激光工艺参数对清洗效果的影响。Ruoyang Li^[14]研究了激光清洗在厚板超窄间隙多道多层激光焊接工艺上的应用, 研究了清洗参数包括槽角、激光功率、离焦量、清洗速度对焊接的影响, 实现了 40 mm 厚钢板激光焊接。Aniruddha Kumar^[15]采用脉冲光纤激光清洗 Ti-3Al-2.5V 管, 确定了不同激光重复频率下的阈值参数, 优化脉冲焊接参数, 实现钛管的对接, 然而, 目前对 TiNi 合金激光清洗研究较少。

文中采用 Nd: YAG 激光清洗手段去除 TiNi 合金表面轧制氧化膜, 通过改变激光清洗工艺参数, 研究激光清洗工艺参数对 TiNi 合金表面轧制氧化膜的影

响, 探究激光清洗去除 TiNi 合金表面轧制氧化膜的可行性。

1 材料与方法

被焊材料为 0.25 mm 厚的表面有致密氧化膜的热轧态 Ti-49.4%Ni (原子数分数), 形状记忆合金, 简称 TiNi 合金。采用线切割将材料加工成 30 mm×20 mm 的试样, 其化学成分 (质量分数): Ti 为 44.34%, Ni 为 55.66%。

采用激光清洗设备为 MoDel RQM-0100 型 Nd: YAG 脉冲激光清洗机, 激光平均功率为 100 W, 光斑大小为 70 μm×70 μm, 波长 $1030 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1080 \text{ nm}$ 。激光清洗参数见表 1。

表 1 激光清洗参数
Tab.1 Parameters of laser cleaning

组别	频率/kHz	功率百分比/%	扫描速度/(mm·s ⁻¹)	扫描间距/mm	扫描次数
1	20	80	200	0.03	6
2	20	80	200	0.03	10
3	100	100	1500	0.09	3
4	100	100	1500	0.09	5

2 结果分析

2.1 激光清洗对试样形貌的影响

激光清洗参数为频率 20 Hz、功率百分比 80%、扫描速度 200 mm/s、扫描间距 0.03 mm, 扫描次数 6 次时试样形貌见图 1, 称之为 1# 试样, 图 1a 为试样表面形貌, 图 1b 为试样横截面形貌。

激光清洗参数为频率 20 Hz、功率百分比 80%、扫描速度 200 mm/s、扫描间距 0.03 mm、扫描次数 10 次时试样形貌见图 2, 称之为 2# 试样, 其中图 2a 为试样表面形貌, 图 2b 为试样横截面形貌。观察激

光清洗过后的 1# 试样和 2# 试样, 可以发现, 相较扫描 6 次的 1# 试样, 扫描 10 次的 2# 试样表面更加明亮, 且从试样横截面可以清洗过后的 2# 试样截面比 1# 试样截面更加均匀一些, 但总体来说都还未完全去除氧化膜, 且两个试样区别并不明显。结合前期实验结果, 说明仅改变扫描次数时, 扫描次数到达一定的值后, 对试样激光清洗效果的影响变小, 即扫描次数具有饱和性^[13,16]。

分析实验数据结果, 认为是清洗过程中能量输入过小导致不能够让表面氧化膜振动挥发, 所以决定使用 100 kHz 的频率, 并大幅度提高扫描速度, 使其达到 1500 mm/s, 增大扫描间距为 0.09 mm, 同时减少

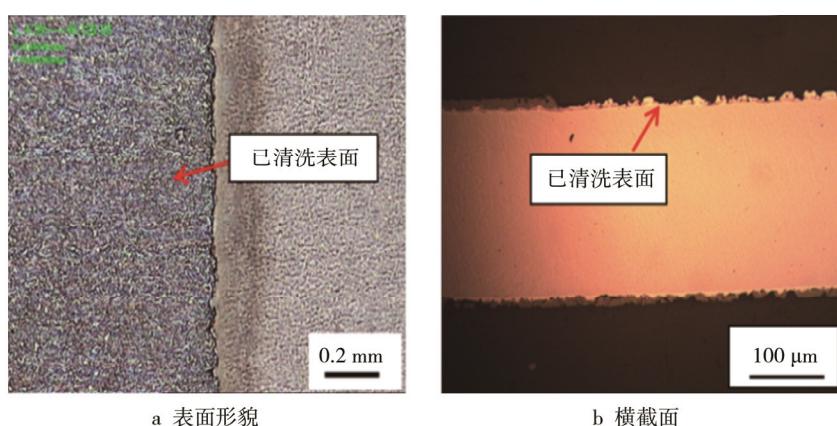


图 1 1# 试样激光清洗形貌
Fig.1 Laser cleaning morphology of sample 1#

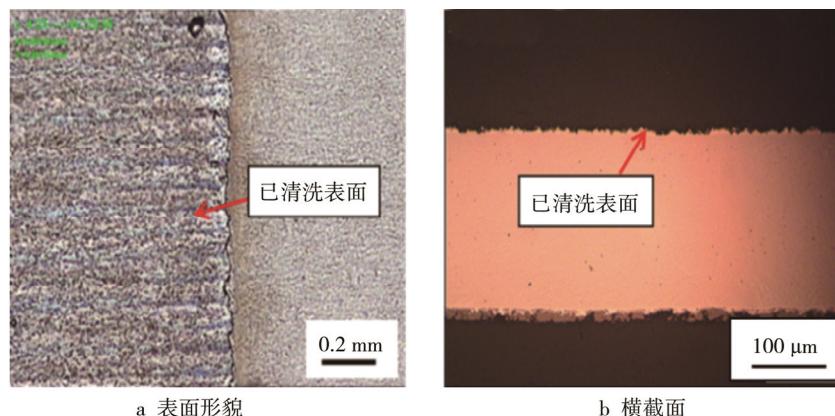


图 2 2#试样激光清洗形貌
Fig.2 Laser cleaning morphology of sample 2[#]

扫描次数的参数激光清洗试样,以下称之为3#试样,其表面形貌和横截面分别见图3a和3b。通过对比发现,与1#,2#试样相比,3#试样的表面更加明亮,未被扫描的区域减少,且从横截面可以看出,3#试样清洗过的表面残留氧化膜更少。

为得到更好的清洗效果,在上述参数上进行改进,适当范围内增加扫描次数,可使得清洗效果变化明显,所以在保持其他清洗参数不变的情况下选择增加清洗次数为5次,称之为4#试样。清洗效果见图4,其中图4a为试样表面形貌,图4b为试样横截面形貌。可以看出,改进后清洗参数得到的清洗表面较3#试样更加明亮,且从横截面可以看出,激光清洗后的试样较其他激光清洗参数处理后的试样表面更加均匀,氧化膜去除更加彻底。

2.2 激光清洗对氧化膜的影响

观察对比各个清洗参数下的试样表面形貌以及横截面可看出,表面氧化膜清除效果最好的是4#参数,所以将4#试样用体积比为HF:HNO₃:H₂O=1:4:5的腐蚀剂腐蚀,腐蚀后横截面见图5a。图5b为5a中A区放大图,图5c为5a中B区放大图。不难

发现,在脉冲激光的冲击作用下,清洗处基材表面呈现致密的强化层,强化层的平均厚度为8.80 μm。激光冲击作用后,TiNi基材组织表层一般呈压应力状态,这种压应力可以提高TiNi基材表面的强度^[15—16]。综上所述,激光清洗不仅达到清洗氧化膜的效果,而且还能提高基材表面力学性能,对材料表面强化具有一定的意义。

为进一步确定激光清洗表面氧化膜效果,根据不损伤母材且清洗效果较好的原则,比较各参数下清洗过后的图像,选用4#参数下的清洗试样:频率为100 kHz、功率百分比为100%、扫描速度为1500 mm/s、扫描间距为0.09 mm、扫描次数为5次。对激光清洗过的TiNi合金表面进行XRD测试。测试结果见图6。

由XRD测试结果可知,TiNi合金在4#参数下激光清洗过后,表面仍有TiO₂、Ti₃O₅等氧化物存在。分析认为,TiNi合金表面的氧化膜致密且坚硬,难以用激光去除,且在清洗过程中,没有保护气体进行保护,激光清洗过程中,热输入很大,而Ti元素在对氧具有较强的亲和力,极易形成Ti元素的氧化物,在清洗过程中可能发生了二次氧化,从而表面氧化膜未能清洗完全。

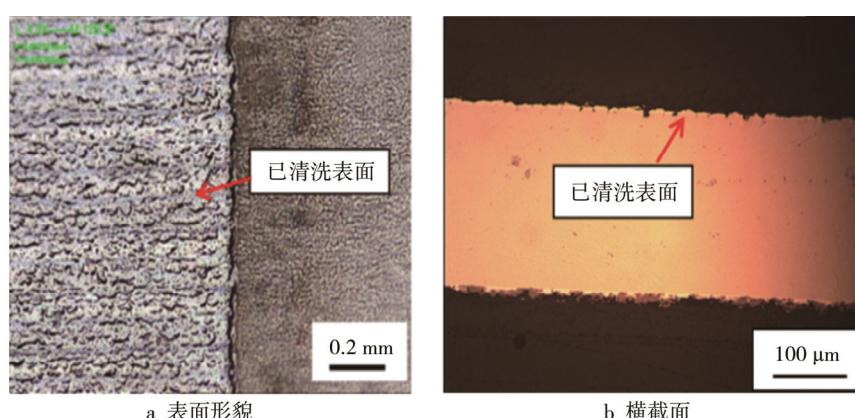


图 3 3#试样激光清洗形貌
Fig.3 Laser cleaning morphology of sample 3[#]

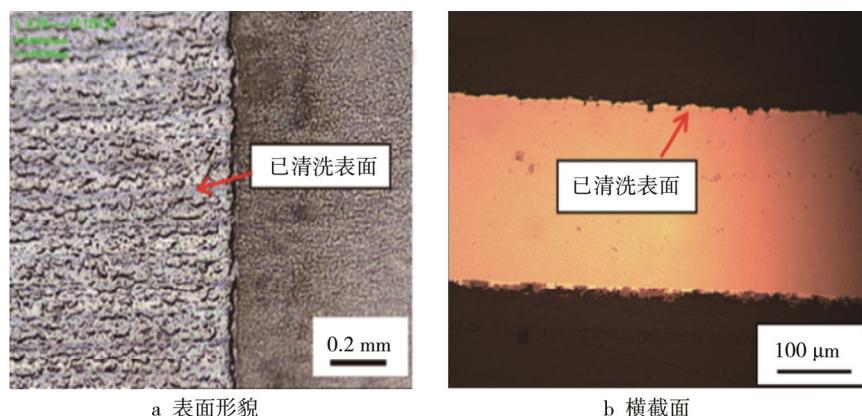


图4 4#试样激光清洗形貌
Fig.4 Laser cleaning morphology of sample 4[#]

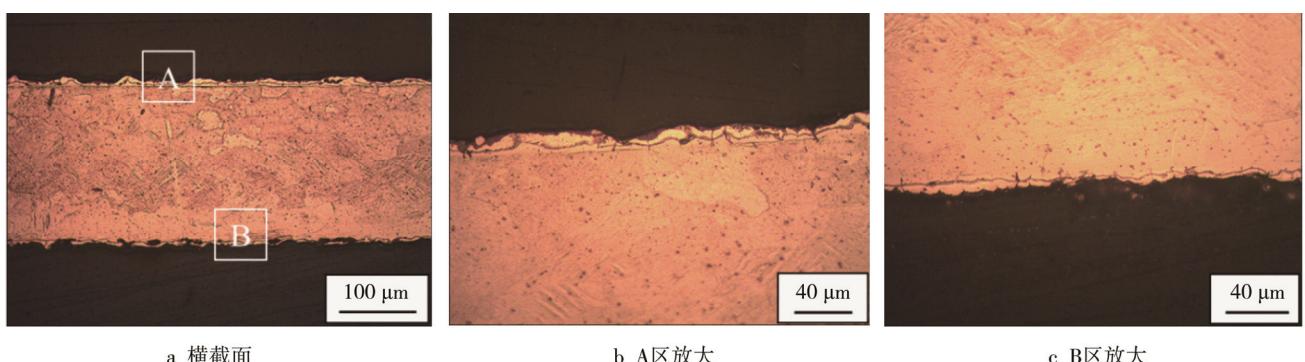


图5 4#试样腐蚀后横截面形貌
Fig.5 Cross section morphology of sample 4[#] after corrosion

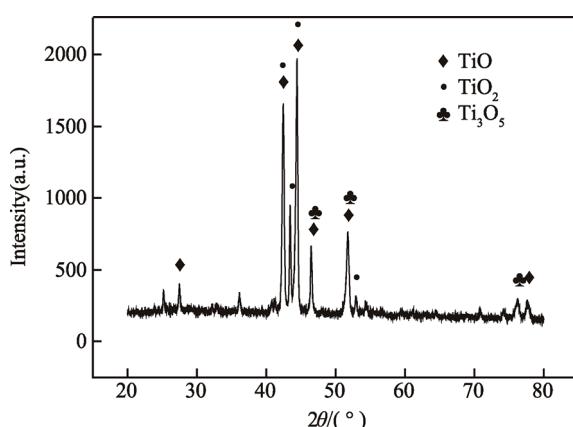


图6 4#参数激光清洗后 TiNi 合金 XRD 图谱
Fig.6 XRD pattern of TiNi alloy after laser cleaning with parameter 4[#]

3 结论

1) 选用频率为 100 kHz、功率百分比为 100%、扫描速度为 1500 mm/s、扫描间距为 0.09 mm、扫描次数为 5 次的激光清洗参数对 TiNi 合金表面轧制氧化膜进行激光清洗, 可得到表面明亮且均匀的 TiNi 合金。

2) 激光清洗中, 扫描次数具有饱和性, 即当扫

描次数达到一定数值时, 随着扫描次数增加, 清洗效果变化不大。

3) 经激光清洗过后的 TiNi 合金表面仍存在一定含量的 TiO, TiO₂, Ti₃O₅ 等氧化物, 当激光清洗的热输入过小时, 难以将 TiNi 合金表面轧制氧化膜清洗去除, 热输入过大则可能发生 Ti 元素二次氧化, 且可能会损伤基材。

参考文献:

- [1] 陈玉华, 龚伟怀, 倪泉, 等. 薄片状 TiNi 合金/不锈钢激光微焊接接头组织特征[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(11): 2026—2029.
CHEN Yu-hua, GONG Wei-huai, NI Quan, et al. Micro-structure Characteristics of Lamellar TiNi Alloy/Stainless Steel Laser Micro-welded Joint[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(11): 2026—2029.
- [2] 陈东, 杨振山, 包睿, 等. 用 NiTi 形状记忆合金制造散热器感温感压活门[J]. 精密成形工程, 2013, 5(4): 35—39.
CHEN Dong, YANG Zhen-shan, BAO Rui, et al. Research on the Application of NiTi Shape Memory Alloy in Temperature-pressure Radiator Valve[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2013, 5(4): 35—39.

- [3] 陈强, 王克鲁, 鲁世强, 等. NiTi 形状记忆合金热变形行为及加工图[J]. 精密成形工程, 2017, 9(1): 47—52.
CHEN Qiang, WANG Ke-lu, LU Shi-qiang, et al. Thermal Deformation Behavior and Processing Diagram of NiTi Shape Memory Alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2017, 9(1): 47—52.
- [4] 尚彦凌. NiTi 形状记忆合金的加工方法[J]. 精密成形工程, 2000, 2(3): 3—5.
SHANG Yan-ling. Processing Method of NiTi Shape Memory Alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2000, 2(3): 3—5.
- [5] WATKINS K G, CURRAN C, LEE J M. Two New Mechanisms for Laser Cleaning using Nd: YAG Sources[J]. Journal of Cultural Heritage, 2003, 4(1): 59—64.
- [6] ALSHAER A W, LI L, MISTRY A. The Effects of Short Pulse Laser Surface Cleaning on Porosity Formation and Reduction in Laser Welding of Aluminium Alloy for Automotive Component Manufacture[J]. Optics & Laser Technology, 2014, 64(4): 162—171.
- [7] MANDOLFINO, LERTORA E, GENNA S, et al. Effect of Laser and Plasma Surface Cleaning on Mechanical Properties of Adhesive Bonded Joints[J]. Cirp Conference on Intelligent Computation in Manufacturing Engineering, 2015: 458—463.
- [8] 凌晨, 季凌飞, 吴燕, 等. 金属正畸托槽皮秒激光清洗实验及其机理研究[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 76—82.
LING Chen, JI Ling-fei, WU Yan, et al. Experimental Study on Picosecond Laser Cleaning of Metal Orthodontic Brackets and Its Mechanism[J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(4): 76—82.
- [9] 邱兆飚, 朱海红. 脉冲激光除锈工艺研究[J]. 应用激光, 2013, 33(4): 416—420.
QIU Zhao-biao, ZHU Hai-hong. Study on Pulse Laser Derusting Process[J]. Applied Laser, 2013, 33(4): 416—420.
- [10] 张鑫, 陈玉华. 各类型激光器在激光清洗技术应用中发展现状及展望[J]. 热加工工艺, 2016, 45(8): 37—40.
- ZHANG Xin, CHEN Yu-hua. Development Status and Prospect of Various Types of Lasers in Laser Cleaning Technology Application[J]. Processing of Thermal Processes, 2016, 45(8): 37—40.
- [11] 叶亚云, 袁晓东, 向霞. 激光冲击波清洗 K9 玻璃表面 SiO₂ 颗粒的研究[J]. 激光技术, 2011, 35(2): 245—248.
YE Ya-yun, YUAN Xiao-dong, XIANG Xia. Study on Cleaning SiO₂ Particles on K9 Glass Surface by Laser Shock Wave[J]. Laser Technology, 2011, 35(2): 245—248.
- [12] 齐扬, 周伟强, 陈静, 等. 激光清洗云冈石窟文物表面污染物的试验研究[J]. 安全与环境工程, 2015, 22(2): 32—38.
QI Yang, ZHOU Wei-qiang, CHEN Jing, et al. Experimental Study on Laser Cleaning of Pollutants on the Surface of Yungang Grottoes[J]. Safety and Environmental Engineering, 2015, 22(2): 32—38.
- [13] 高雯雯, 郭亮, 许佩吟. 532 nm 激光工艺参数对 304 不锈钢表面清洗的影响[J]. 应用激光, 2016(2): 199—204.
GAO Wen-wen, GUO Liang, XU Pei-yin. Influence of 532 nm Laser Processing Parameters on Surface Cleaning of 304 Stainless Steel[J]. Applied Laser, 2016(2): 199—204.
- [14] LI R, YUE J, SHAO X, et al. A Study of Thick Plate Ultra-narrow-gap Multi-pass Multi-layer Laser Welding Technology Combined with Laser Cleaning[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015, 81(1/2/3/4): 113—127.
- [15] KUMAR A, SAPP M, VINCELLI J, et al. A Study on Laser Cleaning and Pulsed Gas Tungsten Arc Welding of Ti-3Al-2.5V Alloy Tubes[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(1): 64—71.
- [16] 俞鸿斌. 金属表面激光清洗技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
YU Hong-fu. Research on Laser Cleaning Technology of Metal Surface[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.