

陶瓷涂层加固铝合金薄板的抗激光性能测试

张天宇^{1,2}, 孔斌³, 陈敏孙^{1,2}, 杨军³, 江厚满^{1,2}

(1. 国防科学技术大学 光电科学与工程学院, 湖南 长沙 410073; 2. 高能激光技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410073; 3. 中航工业成都飞机设计研究所, 四川 成都 610091)

摘要: 针对铝合金基材设计了 ZrO₂ 陶瓷涂层, 采用 976 nm 连续波激光对样品的抗激光性能进行了测试。基材厚度为 2.5 mm, 涂层厚度为 0.3 mm, 实验测试时样品前表面加载了 0.3 Ma 切向空气流。记录了辐照区域后表面测点的温度变化情况, 测量了未辐照区与辐照区的反射率谱, 并进行了 XPS 成分分析。结果表明: 平均功率密度 700 W/cm² 的激光辐照 60 s 样品没有熔化; 辐照区域颜色变白, 对近红外光的反射率变大。颜色变白的原因可能是涂层表面沾染的含碳化合物在激光辐照过程中被热解或气化, 这与 XPS 检测结果相一致。

关键词: 抗激光性能; ZrO₂ 陶瓷涂层; 反射率谱; XPS 分析; 切向气流

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0606002

Anti-laser performance test of aluminum alloy plates reinforced by ceramic coating

Zhang Tianyu^{1,2}, Kong Bin³, Chen Minsun^{1,2}, Yang Jun³, Jiang Houman^{1,2}

(1. College of Opto-Electronic Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;
2. Hunan Provincial Key Laboratory of High Energy Laser Technology, Changsha 410073, China;
3. AVIC Chengdu Aircraft Design and Research Institute, Chengdu 610091, China)

Abstract: ZrO₂ ceramic coating was designed for aluminum alloy plates and their anti-laser performance was tested using 976 nm CW laser. The alloy substrate is 2.5 mm thick and the coating is 0.3 mm thick. In the tests the plates were subjected to 0.3 Ma tangential airflow. Temperature of the rear surface was recorded with thermocouples. Spectral reflectance of unirradiated area and irradiated area was measured respectively, and XPS analysis was done to investigate the change of elemental composition in the coating induced by laser irradiation. The experimental results show that, the sample could withstand 60 s irradiation by 976 nm CW laser with power density up to 700 W/cm², and that the color of irradiated area turns white from offwhite, and that the reflectance to near-infrared light increases. The change in color may be the result of pyrolysis or gasification of carbon-containing compounds during laser irradiation, which is consistent with the results of XPS analysis.

Key words: anti-laser performance; ZrO₂ ceramic coating; reflectance spectrum; XPS analysis; tangential flow

收稿日期: 2016-10-10; 修订日期: 2016-11-20

基金项目: 装备预研项目

作者简介: 张天宇(1992-), 男, 硕士生, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。Email: tianyu_0606@163.com

导师简介: 江厚满(1970-), 男, 研究员, 硕士生导师, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。Email: jhm3395@sina.com

0 引言

热效应是连续波激光与物质相互作用过程中最重要的物理效应之一^[1]。连续波激光辐照使材料升温,可能导致材料或结构的损伤。在工程应用中,常采用表面加固涂层对基材进行防护^[2-5]。

激光防护涂层按机理主要分为三类^[6]:(1)反射型涂层。主要利用涂层材料的反射特性使辐照在涂层上的激光能量尽量反射出去,降低激光能量的沉积;(2)热烧蚀型涂层。主要利用涂层材料的烧蚀反应消耗沉积的激光能量;(3)复合型涂层。综合利用反射和热烧蚀的原理,有效降低基材的温升。

ZrO₂ 陶瓷熔点高,具有良好的高温稳定性、低而稳定的热传导系数、较好的耐磨性能,且热膨胀系数接近于常见金属材料,是综合性能较好的激光防护涂层材料之一^[7-8]。李雅娣等在 4 mm 厚 30CrMnSiA 钢板和复合材料的表面制作了不同厚度 ZrO₂ 涂层,用 CO₂ 激光开展了辐照实验,结果表明涂层具有一定的隔热效果和抗烧蚀性能^[9]。其辐照时间最长为 3 s。王玉恒等在 3 mm 厚铝板表面喷涂了 0.6 mm 的 ZrO₂ 涂层,并对其进行了抗激光性能测试,结果表明加固样品可以承受波长 1.319 μm、功率密度 510 W/cm² 的连续波激光辐照 3.6 s 而未破坏^[10]。

文中通过优化设计,采用等离子喷涂工艺,在 2.5 mm 铝合金薄板表面制作了 0.3 mm 厚的 ZrO₂ 陶瓷涂层。文中将对加固样品在 976 nm 连续波激光长时间(60 s)辐照下的性能进行测试,样品表面加载了 0.3 Ma 空气流。

1 测试方法

实验系统图如图 1 所示。976 nm 的连续波激光透过位于小射流风洞实验段前壁面的石英玻璃窗口,辐照在位于实验段后壁面的样品前表面中心区域。激光束一开始辐照在光闸上,当出光功率稳定后打开光闸,激光束开始辐照实验样品。可以通过光闸控制辐照时间。K 型热电偶焊接在样品后表面横向距离光斑中心约 0.5 cm 处,以记录测点处的温度变化。光电探测器 1 接收样品前表面反射的激光信号,以确定辐照的起止时刻。光电探测器 2 接收漫反屏反射的激光信号(若样品穿孔),以确定穿孔时刻。摄像机记录样品表面的形貌变化。多功能记录仪记录

热电偶、光电探测器 1、2 的信号。实验过程中样品表面加载 0.3 Ma 的切向空气流。

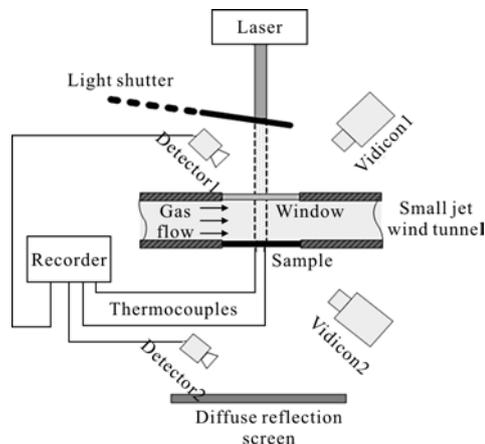


图 1 实验系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system

样品表面光斑如图 2 所示,尺寸约为 23.0 mm×25.0 mm,光斑内光强分布基本均匀。加固样品尺寸为 90 mm×125 mm×(2.5+0.3) mm。

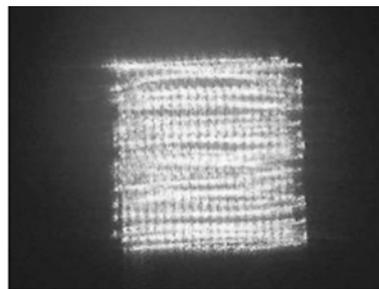


图 2 激光光斑图

Fig.2 Laser spot diagram

文中欲探索某型无人机蒙皮的抗激光加固措施。为较好地模拟样品的使用环境,且考虑小射流风洞的限制,在样品表面加载了 0.3 Ma 的切向空气流,并将单次辐照时间设置为 60 s。

2 主要测量结果与分析

2.1 表面形貌

文中只介绍针对两块样品的实验结果。根据前期实验结果,对 1# 样品,激光功率密度设置为 800 W/cm²,样品熔化。对 2# 样品,降低激光功率密度至 700 W/cm²,辐照后样品未破坏,但辐照区域颜色变白;取相同功率密度再次辐照,肉眼未见明显变化,辐照结束时温度测量值比第一次辐照时略有下降,

故第三次辐照时将功率密度提高到 800 W/cm^2 。实验后样品的前后表面照片如图 3 所示。样品后表面中心区域的亮条纹为位移记录仪发射的线型探测光。

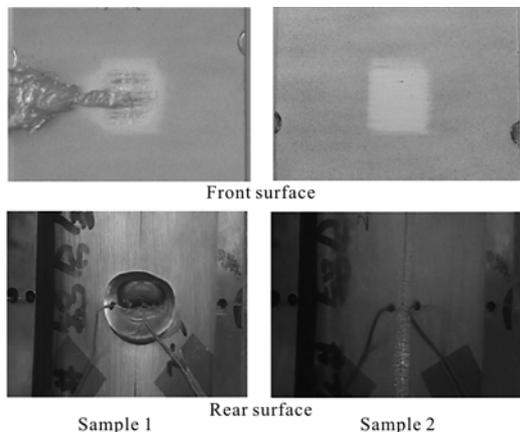


图 3 激光辐照后样品前后表面照片

Fig.3 Photos of front and rear surfaces after laser irradiation

由图 3 可见,1# 样品发生了熔化,熔化物在气流的作用下附着在前表面下游区域,细节过程后文描述。2# 样品涂层表面辐照区域颜色变白,但肉眼难辨因微量烧蚀而导致的厚度变化。

2.2 温度变化

2# 样品三次辐照过程中热电偶记录的温度曲线如图 4 所示。由于采用了位移记录仪测量样品后表面中心线的位移,故热电偶在后表面的焊接点偏离光斑中心约 0.5 cm ,但仍在光斑内。文中主要关注样品在辐照过程中的温度变化。对于这三条曲线在辐照后期的差异也不作具体分析,因为这三次实验(图中“-1,-2,-3”分别为第一、二、三次辐照实验)的气流速度有一定的差异,辐照后期气流速度的差异接近 10% 。三条曲线在辐照初期($0\sim 5\text{ s}$)的差异

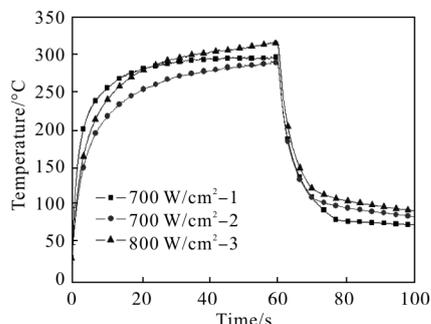


图 4 2# 样品后表面热电偶测温曲线

Fig.4 Temperature curves of rear surface of sample 2 recorded with thermocouples

是笔者等的关注点,这段时间内样品温度较低,对流换热和辐射造成的热损失影响较小,温升速率的差异直接反映了样品吸收的激光功率密度的差异。

激光辐照初期温度曲线如图 5 所示,温升速率第一次最高,第三次次之,第二次最低(图中“-1,-2,-3”分别为第一、二、三次辐照实验)。由于辐照区域颜色变白,考虑到激光波长靠近可见光波段,初步认为辐照后涂层表面反射率变大,耦合系数降低。

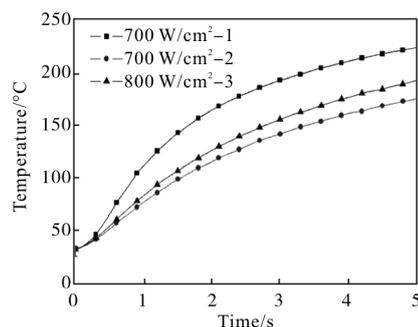


图 5 辐照初期温度曲线

Fig.5 Temperature curves in the early stage of irradiation

下面根据辐照初期温升速率估算耦合系数,进而考察激光辐照对耦合系数的影响。

固体材料的热扩散深度为 \sqrt{at} ,其中 a 为热扩散系数。对于铝合金,当 $t=0.5\text{ s}$ 时,热扩散深度约为 7 mm ,明显大于样品厚度 2.5 mm ,故 0.5 s 后辐照区域在厚度方向上可视为等温。在辐照初期,温度还比较低,忽略对流换热和辐射造成的热损失,则根据能量守恒定律有:

$$c\rho S_1 h \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha P S_2 \quad (1)$$

式中: c 为比热容; ρ 为密度; h 为厚度; α 为耦合系数; P 为入射激光的平均功率密度; S_2 为光斑面积; S_1 为考虑横向热传导而引入的等效面积, $S_1 > S_2$ 。

由于三次辐照的激光功率密度相差不大,近似认为,在相同时刻 c, ρ, S_2 相等,因此有:

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = \frac{1}{P_1} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_1 : \frac{1}{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_2 : \frac{1}{P_3} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_3 \quad (2)$$

式中的数字下标表示第几次辐照。

将热电偶测点的温升速率作为热影响区域的温升速率。取 $t=0.5\text{ s}$ 时的温升速率数据,得到三次辐照初期的耦合系数之比:

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 \approx 1 : 0.54 : 0.51 \quad (3)$$

注意 α_1, α_2 和 α_3 可分别视为未辐照时、第一次辐照后和第二次辐照后的耦合系数,由公式(3)可

知,第一次辐照使耦合系数下降了约 46%,第二次辐照使得耦合系数又下降了约 3%,即耦合系数的下降幅度主要是在第一次辐照过程中完成的。

同样在 800 W/cm² 激光辐照下,两块样品的变化差异明显。这两次辐照过程中切向气流速度曲线如图 6 所示(实验中待气流稳定后才打开光闸开始辐照),碰巧基本重合,因此在解释样品变化的差异时不再考虑气流速度这个因素。

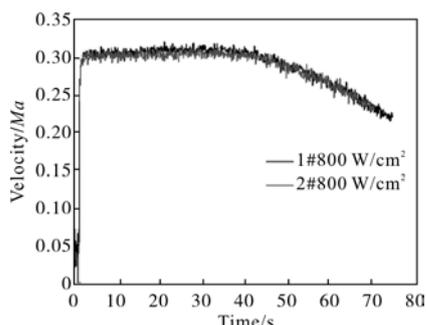


图 6 两次 800 W/cm² 激光辐照过程中切向气流速度变化

Fig.6 Airflow velocity vs time curves in the irradiation by 800 W/cm² laser beam

两次 800 W/cm² 辐照过程中的温度曲线如图 7 所示。辐照初期两块样品温升速率差异的原因前文已做分析。1# 样品测点温度在 30s 后急剧上升,由 1 号相机的视频信号可看到此时前表面发光剧烈。激光辐照 40s 后,由 2 号摄像机可观察到由于熔化而导致的后表面的凹陷,后表面的熔化区域由光斑中心位置逐渐扩大,很快到达热电偶测点处,热电偶脱落,此时测点温度约 580 ℃。

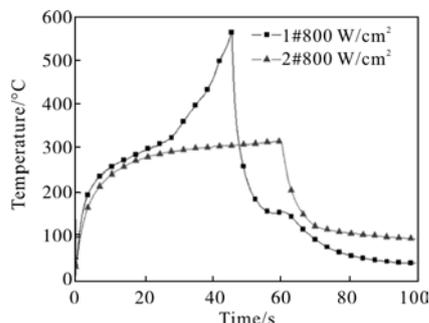


图 7 800 W/cm² 激光辐照下后表面热电偶测温曲线

Fig.7 Temperature curves of rear surface recorded by thermocouples during laser irradiation of 800 W/cm²

结合样品形貌、温度曲线和视频信号,文中认为,约 30 s 时 1# 样品辐照区域靠近涂层的内层铝合金开始熔化,但此时涂层以及基材表面的氧化层

因熔点较高并未熔化。熔化物在重力作用下流动、聚集,因气流的作用从涂层的小孔中流出,附着在前表面下游区域;熔物流出导致辐照区域厚度的不断减小,从而温升速率变大。

2.3 反射谱及成分测量

2# 样品在承受第一次 700 W/cm² 激光辐照后,涂层辐照区域变白,分析认为反射率可能变大。对 2# 样品涂层表面未辐照区域和辐照区域(三次辐照后)的反射率谱进行了测量,结果如图 8 所示。由图可知,在 976 nm 处,未辐照区域反射率 $R \approx 0.78$,辐照区域 $R \approx 0.90$,辐照后涂层反射率明显变大。由于样品不透明,因此两个区域的耦合系数 $1-R$ 分别约为 0.22 和 0.10,即三次辐照后耦合系数降低了约 55%。耦合系数的测量结果与根据辐照初期温升速率而得到的估算结果在变化趋势上是符合的。

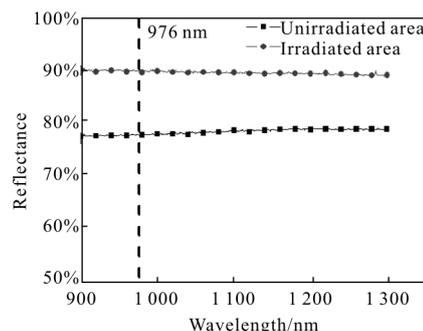
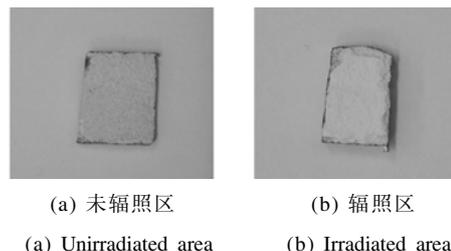


图 8 辐照区与未辐照区涂层的表面反射率谱

Fig.8 Spectral reflectance of irradiated area and unirradiated area coating

人眼观测激光辐照区域颜色变白,测量结果表明辐照区域对近红外波段反射率变大,推测涂层表面的成分在辐照过程中发生了变化,故对涂层表面未辐照区与辐照区分别取样,进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析和 X 射线色散谱(EDS)分析,分析均在真空环境下进行,测试样品分别为样品未辐照区和辐照区切割下的面积约为 4 mm×5 mm 的试样,测试样品如图 9 所示,测得的涂层表面原子含量如



(a) 未辐照区 (b) 辐照区
(a) Unirradiated area (b) Irradiated area

图 9 测试样品

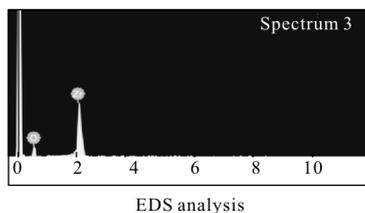
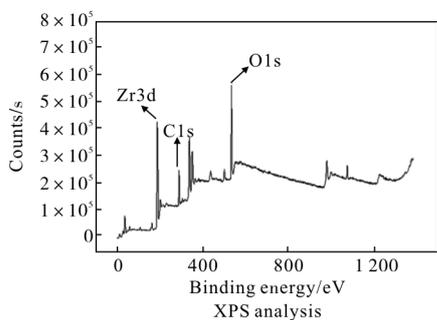
Fig.9 Test samples

表 1 所示,能谱图如图 10 所示。

表 1 未辐照区与辐照区原子含量

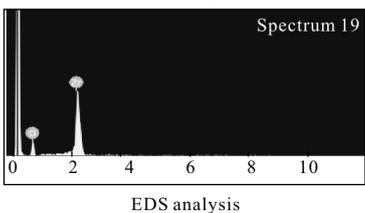
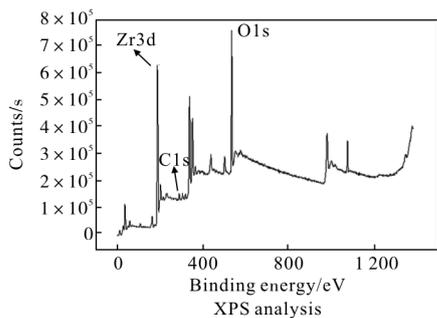
Tab.1 Atom content of unirradiated area and irradiated area

Atom percentage		Zr	C	O
XPS	Unirradiated area	15.34%	40.61%	42.37%
	Irradiated area	23.09%	7.82%	66.71%
EDS	Unirradiated area	29.01%	0	70.99%
	Irradiated area	31.33%	0	68.67%



(a) 未辐照区

(a) Unirradiated area



(b) 辐照区

(b) Irradiated area

图 10 涂层表面 XPS 及 EDS 能谱图

Fig.10 XPS and EDS spectra of coating surface

XPS 分析深度为 10 nm 以内,EDS 分析深度为微米级。由表 1 可知,在 XPS 分析中,激光辐照后,C 原子含量大幅降低,Zr 和 O 原子含量相应升高。考虑到涂层内部 C 原子的来源主要是含量极少的有机粘结剂,而 XPS 分析结果显示涂层表面的 C 原子含量较高,EDS 分析中未检测到 C 原子。究其原因,文中认为,非致密的 ZrO_2 陶瓷涂层表面沾染了一层含碳化合物,激光辐照使沾染的含碳化合物大量热解或气化,导致表面的 C 原子含量大幅降低,表面颜色变白,近红外波段的反射率变大。

3 结论

文中对 ZrO_2 陶瓷涂层加固铝合金薄板进行了抗激光性能测试,分析了不同功率密度激光辐照后样品形貌及温升曲线的差异,并进行了反射谱测量和原子成分测量。基本结论如下:

(1) 厚度为 2.5 mm 的铝合金基材经 0.3 mm 厚 ZrO_2 陶瓷涂层加固后,可在 0.3 Ma 切向气流下承受 $700 W/cm^2$ 的 976 nm 连续波激光辐照 60 s 而不被破坏。

(2) 在较低功率密度的连续波激光辐照过程中,辐照区域颜色变白,近红外波段反射率变大;可能是涂层表面的污染物被烧蚀所致。

下一步将改进实验方法,深入研究样品的动态响应过程。例如,文中的摄像机 1 用于记录前表面形貌,对 1# 样品,辐照后期图像饱和,未能记录熔化物从前表面流出的过程。可考虑用可见激光照明,并对摄像机配相应的带通滤光片。

参考文献:

[1] Sun Chengwei, Lu Qisheng, Fan Zhengxiu, et al. Laser Irradiation Effect [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 1-20. (in Chinese)
 孙承伟, 陆启生, 范正修, 等. 激光辐照效应[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 1-20.

[2] Zuo Yangping, Lu Wenzhuang, Zhang Shengbin, et al. Design and fabrication of diamond/ V_2O_5 films in continuous laser protection [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(8): 2491-2495. (in Chinese)
 左杨平, 卢文壮, 张圣斌, 等. 面向激光防护应用的金刚石/ V_2O_5 膜系设计与制备 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44

- (8): 2491-2495.
- [3] Tang Shujun, Liu Hongxi, Zhang Xiaowei, et al. Microstructure and property of selective laser cladding Ni-Al intermetallic compound coating on H13 steel surface [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(5): 1621-1626. (in Chinese)
唐淑君, 刘洪喜, 张晓伟, 等. H13 钢表面激光选区熔覆 Ni-Al 金属间化合物涂层的组织与性能[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(5): 1621-1626.
- [4] Yang Guang, Wang Xiangming, Wang Wei, et al. Microstructure and property of laser cladding TiC reinforced composition coating [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(3): 795-799. (in Chinese)
杨光, 王向明, 王维, 等. 激光熔覆制备 TiC 颗粒增强涂层的组织和性能[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(3): 795-799.
- [5] Tao Jie, Cheng Han, Chen Zhaofeng, et al. Laser ablation-resistance of polycarbosilane composite coatings [J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2008, 38 (2): 93-96. (in Chinese)
陶杰, 承涵, 陈昭峰, 等. 聚碳硅烷复合涂层抗激光烧蚀研究[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(2): 93-96.
- [6] Meng Xianfeng, Lu Chunhua, Ni Yaru, et al. Application and protection of laser technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(2): 136-141. (in Chinese)
孟献丰, 陆春华, 倪亚茹, 等. 激光技术的应用与防护[J]. 红外与激光工程, 2005, 34(2): 136-141.
- [7] Li Jing, Zheng Yi, Luo Jin, et al. Laser ablation effect of composite coating applied to aerospace material [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26(2): 029003. (in Chinese)
李静, 郑轶, 罗晋, 等. 航空复合涂层材料的激光烧蚀效应[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(2): 029003.
- [8] Gao Yang, Xie Lun, Tong Baiyun, et al. Study on laser clad zirconia thermal barrier coatings[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, 23(3): 1-4. (in Chinese)
高阳, 解仑, 佟百运, 等. 激光熔敷氧化锆热障涂层微观结构研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(3): 1-4.
- [9] Li Yadi, Wu Ping, Ma Ximei, et al. Study on application of zirconia coating in laser protection [J]. *Surface Technology*, 2008, 37(3): 71-74. (in Chinese)
李雅娣, 吴平, 马喜梅, 等. 氧化锆涂层在激光防护中的应用研究[J]. 表面技术, 2008, 37(3): 71-74.
- [10] Wang Yuheng, Shu Qingbang, Du Taijiao, et al. Simulation and design for laser protective structures of aluminum material with ZrO₂ coating[C]//CCTAM, 2011. (in Chinese)
王玉恒, 束庆邦, 杜太焦, 等. 氧化锆涂层结构的激光防护模拟与设计 [C]//中国力学大会暨钱学森诞辰 100 周年纪念大会, 2011.