

青年园地

CaCO₃ 涂层激光烧蚀性能初步探究

李文智¹, 马壮¹, 高丽红¹, 王富耻¹, 王立君², 韦成华²

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

(2. 西北核技术研究所激光与物质相互作用国家重点实验室, 陕西 西安 710024)

摘要: 激光器因其自身的特点得到了长足的发展和广泛的应用, 相应的, 随着激光的军事化应用所产生的激光威胁必须得到妥善解决, 为了保护装备及其基体不受激光损伤和破坏, 激光防护必不可少。而现阶段, 对于大功率连续激光而言, 其对材料的破坏形式主要是热破坏, 表现为被辐照材料温度达到一定临界点后, 以氧化、熔融、气化的形式发生不可逆的损耗, 所以为了保证装备及其基体不发生上述破坏, 采用一定的方式消耗入射激光能量, 进而减小激光热量转化和沉积使得温度降低到材料损伤阈值以下, 是可行的方式之一。因此, 基于上述机制选用了一种常见的焓变涂料 CaCO₃ 作为研究对象, 探究了其激光烧蚀行为和防护能力。研究表明, CaCO₃ 涂层明显降低了基体材料在激光辐照下的温度, 实现了入射激光能量的有效耗散。并经初步计算, 单位面积(1 cm²)涂层可耗散 0.473 kJ 的能量, 可降低 45 钢基体温度约 53 ℃。

关键词: 激光防护; 激光烧蚀; CaCO₃; 涂层; 热量吸收

中图分类号: TN249; Th145.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2017)02-0126-05

Investigation on Laser Ablation Properties of CaCO₃ Coating

LI Wenzhi¹, MA Zhuang¹, GAO Lihong¹, WANG Fuchi¹, WANG Lijun², WEI Chenghua²

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. State key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: Due to its own characteristics, laser has been greatly developed and widely used. Laser threat must be resolved properly with the laser used in the military fields. To protect the substrates and equipments from threats and damage, laser protection is greatly necessary. The laser energy accumulation on the material will cause a terrible problem. At present, the main damage form is thermal destruction of high power continuous laser. When the temperature reaches the threshold of the material, the material will be consumed by oxidation, melting and evaporation. In order to ensure the substrates and equipments away from damage, decreasing the incidence laser energy is an effective way, and in turn decreasing the temperature below the threshold of the material. Therefore, in this paper, a common enthalpy change material, CaCO₃, was studied. The laser damage behavior and protection ability of CaCO₃ coatings were explored. The results show that the substrate back-surface temperature decreased obviously, while CaCO₃ coatings with the thickness of 1mm dissipated effectively of the incident laser energy. From calculation, 0.473 kJ energy per unit area (1 cm²) can be dissipated, and 53 ℃ can be decreased for the No. 45 steel substrate, which agrees with the experimental results.

Key words: laser protection; laser damage; CaCO₃; coating; heat absorption

1 前言

自 1960 年世界上第一台激光器发明以来^[1], 人类进入激光时代。激光器以其单色性好、能量密度高、准直性好、发射角度小的特点^[2], 逐渐开始被广泛应用。经过多年的研究, 激光技术得到了飞速发展^[3,4], 这也导致了激光威胁的出现。高能激光所具有的传播速度

收稿日期: 2016-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51302013)

第一作者: 李文智, 男, 1991 年生, 博士研究生

通讯作者: 高丽红, 女, 1984 年生, 副教授,

Email: gaolihong@bit.edu.cn

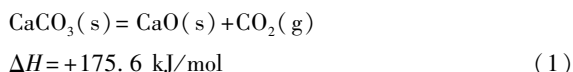
DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.02.07

快、杀伤威力大、发射精度高、抗干扰能力强等特点使其成为强有力的破坏手段之一。

高能激光对材料的破坏涉及物理、化学、机械等诸多方面,但其最主要的破坏形式是高度局域化激光能量对材料产生的热致破坏^[5-7],其强大的破坏能力也促进了激光防护技术的发展,促使对易受打击部位进行抗激光加固。从激光与材料相互作用的角度出发,当激光辐射到材料表面时会发生反射、吸收和能量转换这3个主要过程,所以材料的激光防护手段也主要针对上述过程,最初基于线性光学^[8]原理为主的反射型防护形式应运而生,并得到快速的发展,金属及氧化物、多层膜等涂层结构被广泛研究并取得了一定的成果^[9-11]。

随着对于大功率连续激光器的发展和应用,单一材料或结构的防护形式难以实现更高能量入射的防护要求,装备及其基体的温升难以避免,材料会因温度的升高以氧化、熔融、气化的形式发生不可逆的破坏。因此,为减弱上述情况对材料的影响,采用适当的材料消耗入射激光能量,减小激光热量转化和沉积进而使温度降低到材料损伤阈值以下,是可行的方式之一。

由于CaCO₃是一种常用的熔变涂料材料,可在高温加工过程中实现对铸件的冷却^[12],在高温作用下存在式(1)的吸热反应:



其次CaCO₃储量丰富,作用温度较低且产物具有很好的高温稳定性,因此本文中以CaCO₃为主要研究对象进行了涂层制备,其中以CaCO₃为填料,分别以改性水玻璃和铝溶胶作为粘结剂。最后采用激光辐照实验平台,研究了激光对碳酸钙涂层的烧蚀性能和损伤机理,并对此类材料的激光防护应用前景进行了评估。

2 实验

2.1 样品制备

实验中所用CaCO₃原始平均粒径为500 nm,由北京福斯曼科技有限公司提供,改性水玻璃(简称为A胶)以及有机改性铝溶胶(Al₂O₃含量≤5%,简称为B胶)均由株洲世林聚合物有限公司提供。为保证CaCO₃填料具有良好的分散性,将原始粉体通过喷雾干燥法进行造粒以获得流动性较好的粉体,最终获得粒径为40~60 μm球形造粒粉体。将制备好的粉体与上述水玻璃或铝溶胶进行颜基比1:1混合,使用型号为JSF-550的分散机分散5~10 min,制得分散均匀的浆料;使用型号为ZY-TB的体式涂布机将制得的浆料均匀涂覆在Φ25 mm×5 mm的不锈钢基体表面,涂覆速度为20~40 mm/s,涂覆

温度为室温,涂覆厚度为1 mm。

最后将涂覆好的样品进行固化,先置于常温环境中固化12 h,然后再置于100 ℃烘箱中保温12 h,即获得相应的涂覆涂层。其中,水玻璃(A胶)与铝溶胶(B胶)复合CaCO₃涂层分别记为AC与BC涂层。

2.2 性能测试

采用YLS-2000型Nd:YAG连续激光器进行激光烧蚀实验,激光为1 cm×1 cm束斑,激光波长为1070 nm,激光功率为500~1000 W,辐照时间为5 s。

采用荷兰PANalytical公司的X'Pert PRO MPD型X射线衍射仪对烧蚀前后样品表面的相结构进行分析;采用型号为HITACHI S4800的扫描电子显微镜观察损伤区域的微观形貌,并利用配套EDAX9100型能谱仪对辐照区域成分进行分析。

3 分析与讨论

3.1 涂层激光烧蚀宏观形貌及相结构分析

通过改变激光的输出功率和辐照时间对CaCO₃涂层进行激光烧蚀实验,宏观烧蚀形貌如图1及图2所示,各图中(a)和(b)的激光输出功率密度和时间分别为500 W/cm², 5 s; 1000 W/cm², 5 s。可以观察到,随着激光输出功率的提高,样品表面受到激光热烧蚀作用影响面积有所增大,同时入射激光功率提高使得样品辐照区表面温度升高,出现了水玻璃中的硅酸盐在高温下熔融析出产生玻璃态物质的现象。但除烧蚀区外,在整个涂层表面涂层并未出现明显力学破坏,尤其在方形辐照区的4个顶角处,此区域为热应力最集中区域,同样未出现明显的裂纹破坏,说明涂层具有较强的抵抗局域化高能热源引起的热应力破坏能力,并且由于金属钢基体具有较高的热导率,涂层集聚的热量可以由基体及时疏散,避免了热量集中,从而使样品的温度梯度减小,热应力降低。此外,涂层材料的吸热化学反应可能发生,同样耗散了一定的入射激光能量,减小了涂层中热量的集中。

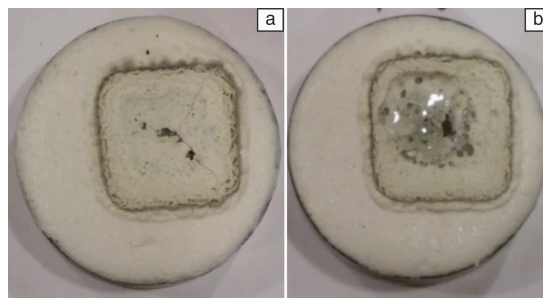


图1 AC涂层宏观烧蚀形貌:(a) 500 W/cm², 5 s;
(b) 1000 W/cm², 5 s

Fig. 1 Macroscopic damaged morphologies of AC coatings:
(a) 500 W/cm², 5 s, and (b) 1000 W/cm², 5 s

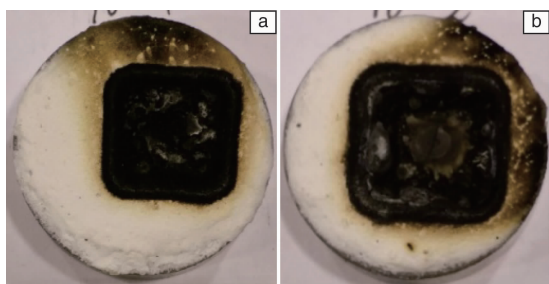


图 2 BC 涂层宏观烧蚀形貌: (a) 500 W/cm², 5s;

(b) 1000 W/cm², 5s

Fig. 2 Macroscopic damaged morphologies of BC coatings:

(a) 500 W/cm², 5s, and (b) 1000 W/cm², 5s

从激光烧蚀宏观形貌中可以发现, 经 500 W/cm²、1000 W/cm²激光烧蚀 5 s 后两者形貌差别不大, 表面均残留烧蚀后物质。由于在高功率密度烧蚀条件下涂层中反应更充分, 反应残留物质更趋于最终产物, 故以 1000 W/cm²烧蚀涂层为例, 对其进行 XRD 分析, AC 涂层与 BC 涂层烧蚀后表面 XRD 图谱分别如图 3、图 4 所示。可以发现烧蚀区的 CaCO₃ 均发生烧蚀反应生成 CaO, 这一过程为吸热过程, 可以带走大量热量。但是由于烧蚀时间较短只有 5 s, 未能使这一过程反应完全, 所以烧蚀区仍有 CaCO₃ 的残留。此外, 基料的烧蚀产物在 XRD 图谱中也有体现, 水玻璃中的硅酸盐与烧蚀后产物 CaO 反应生成 CaSiO₃, 这与宏观形貌中玻璃相的出现相吻合, 其次这也说明更多的填料发生烧蚀反应, 烧蚀过程中可以耗散掉更多的热量, 减缓基体温度升高; 而对于有机改性铝溶胶, 氧化铝溶胶含量在 5% 以下, 故并未明显检测出 Al₂O₃ 的相结构, 但有机改性成分的烧蚀产物残炭结构被检测出来, 此残炭层可在表层形成高热导层, 促使能量沉积均匀化, 可促使烧蚀区面积增加明显, 同样也利于基体温度的降低。

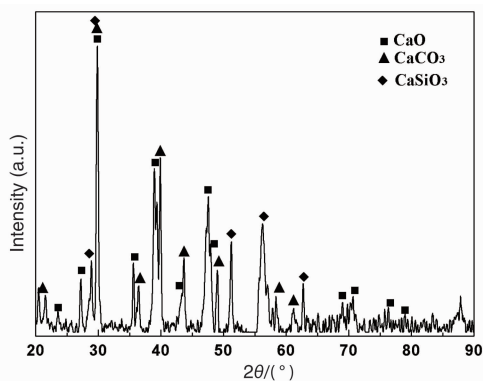


图 3 经 1000 W/cm²激光烧蚀后 AC 涂层烧蚀区表面 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern at irradiation area of AC coating under 1000 W/cm² laser power density

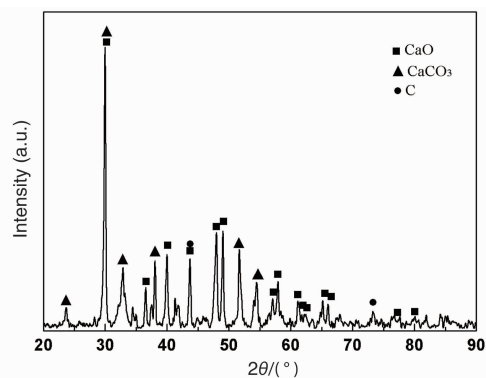


图 4 经 1000 W/cm²激光烧蚀后 BC 涂层烧蚀区表面 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern at irradiation area of BC coating under 1000 W/cm² laser power density

3.2 激光烧蚀显微形貌及烧蚀行为分析

对于烧蚀后的 AC 涂层, 其烧蚀中心区的表面微观形貌如图 5 所示, 5a 为烧蚀区中心表面的微观形貌, 右侧区域仍可以明显看到填料的球形颗粒, 填料未反应完全, 再靠近烧蚀中心区(左侧)出现明显的烧结现象和孔洞, 图 5b 为其放大形貌。这是由于在中心区域, 烧蚀条件最为恶劣, 烧蚀温度最高, 烧蚀反应也进行的最为充分, 在生成 CaO 的同时放出 CO₂ 从而形成孔洞, 其次, 在此区域内, 水玻璃与 CaO 反应生成相互连接在一起的 CaSiO₃ 物质, 从而形成了烧结中心区致密多孔的结构。图 5c 为烧蚀边缘区的形貌, 5d 为放大后的形貌, 涂层中球形填料仍处于致密排布的状态, 表层及颗粒周围覆盖了一层玻璃态的水玻璃胶黏剂, 几乎未受到激光烧蚀的影响。

图 6 反应了 BC 涂层经激光烧蚀后表面宏观形貌的变化, 其中 6a 是烧蚀中心区涂层的形貌, 可以发现其烧蚀区填料的反应较 AC 更为充分, 填料的球形形状消失, 表层为网状交错结构的树枝晶, 经能谱测试主要为 Ca, O, C 等元素, 因此这种树枝结构应为烧结的 CaO。此种结构的产生主要是由于固化后的铝溶胶体系粘结强度大, 使烧蚀区产物 CaO 仍保留在此区域, 发生熔融后最终沿散热有利方向生长结晶得到的, 而对于 AC 涂层并未产生此种树枝状结构, 这是由于高温下产生部分熔融玻璃态物质且发生温度较低, 其受热熔融及冷却结晶成为主要形式, 阻碍了 CaO 熔融结晶过程的进行。而在烧蚀边缘区, 填料颗粒完整, 由于涂层的燃烧, 其表面热作用较为强烈, 并且由于填料与铝溶胶具有不同的热物理性能, 热应力导致涂层表面沿填料周围出现扩展裂纹。

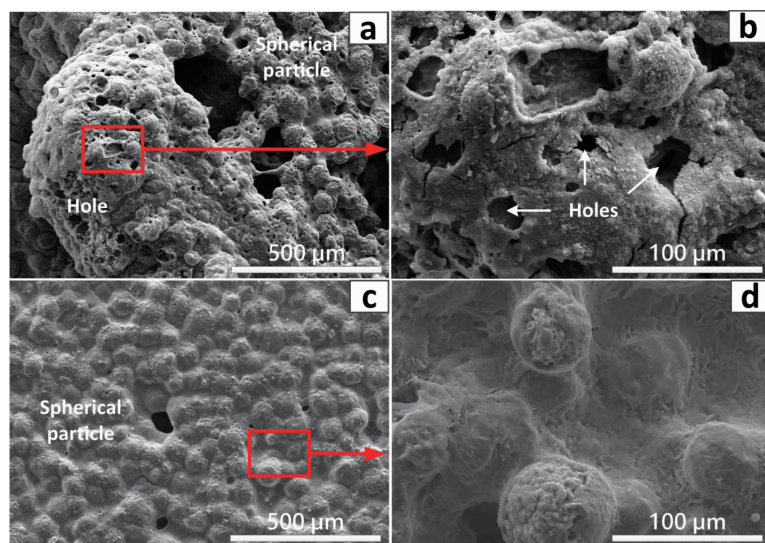


图5 AC涂层烧蚀中心及边缘区的微观形貌: (a)~(b)烧蚀中心区及其放大图像, (c)~(d)烧蚀边缘区及其放大图像

Fig. 5 Micro-morphologies in irradiation center and edge area of AC coating: (a)~(b) morphologies in irradiation center area, (c)~(d) morphologies in irradiation edge area

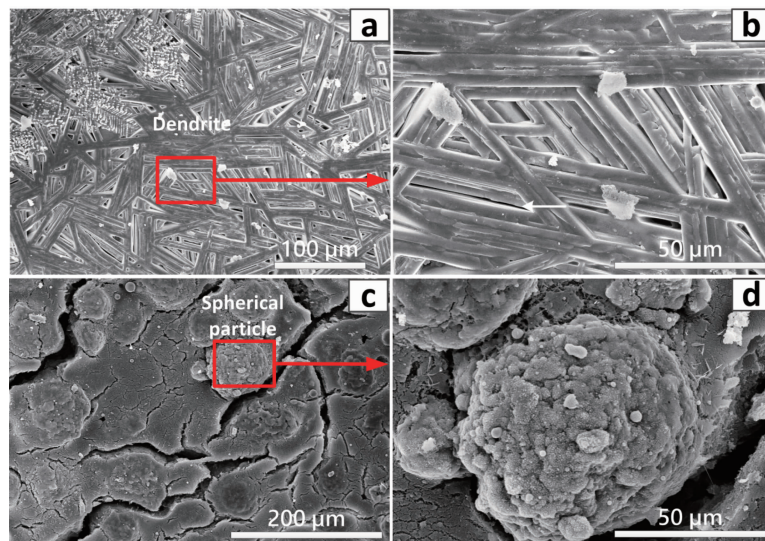


图6 BC涂层烧蚀中心及边缘区的微观形貌: (a)~(b)烧蚀中心区及其放大图像, (c)~(d)烧蚀边缘区及其放大图像

Fig. 6 Micro-morphologies in irradiation center and edge area of BC coating: (a)~(b) morphologies in irradiation center area, (c)~(d) morphologies in irradiation edge area

3.3 涂层防护能力分析

为了定量表征涂层的防护能力,采用如图7所示的背表面温度测试方法,温度测试点距基体表面1 mm,测试了样品在辐照过程中的背表面温度,得到的背表面最高温度如表1所示,测试时存在一定的接触热阻,为了便于分析,在本文均忽略不计。

测试得到的背表面最高温度越低说明该涂层的防护效果越好,通过对比可以发现BC涂层表现出比AC涂层

表1 涂层不同功率条件下背表面最高温度

Table 1 Back-surface temperature of coatings under different laser power densities

Parameters	AC/°C	BC/°C
500 W/cm ² , 5 s	60	56
1000 W/cm ² , 5 s	153	121

更好的防护效果,这是由于BC涂层的烧蚀区材料反应更为完全,反应吸热量最大,导致该涂层防护下的基体温度更低。进一步的原因是因为改性铝溶胶比改性水玻

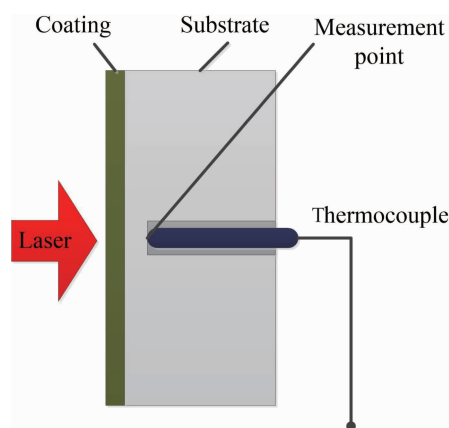


图 7 涂层背表面温度测试示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the back-surface temperature measurement of the coating

璃的粘度高,使得反应填料颗粒间结合紧密,在激光作用下高热导残炭相的生成使得涂层整体温度均匀性增加,填料颗粒受热均匀性也增加,致使其反应更充分。但是同时由于 BC 涂层表面有残炭生成,必然会使其表面对激光的吸收率增加,而使温度增加。因此对于 BC 涂层,其基体最终的背表面温度是由涂层表面光吸收率和反应吸热量大小两个因素综合竞争决定的,但是可以看出残炭导致吸热量的增加远小于反应耗散的热量,最终 BC 涂层表现出更好的防护效果。

为了明确 CaCO_3 在激光辐照过程中所起到的作用,对其防护能力进行了粗略的计算。经计算,以 50% 固含量计,单位厚度下每平方厘米反应吸热量为 0.473 kJ,在不考虑散热的前提下,等效到不锈钢基体上温度约为 53 °C。 CaCO_3 的少量添加的确可以在一定程度上减小基体材料的温升,实现减小激光热量转化和沉积目的。

结合上面的分析可知, CaCO_3 涂层在激光辐照条件下,两种基料制备的涂层均产生了烧蚀反应,烧蚀反应吸热从而降低了入射到涂层表面的激光能量,进而减小了基体温升,延长了基体保持在稳定工作范围内的时间,说明具有良好耐高温性能和较高烧蚀吸热焓的材料在减小激光对基体的热损伤方面有较为显著的作用。

4 结 论

研究表明, CaCO_3 涂层在 1 mm 厚度下明显降低了基体材料的温度,实现了入射激光能量的有效耗散。经初步计算,单位面积 (1 cm^2) 可耗散 0.473 kJ 的能量,大致可降低基体温度 53 °C,进一步体现出此类材料的激光防护应用潜力。

参考文献 References

- [1] Maiman T H. US; 3353115 [P]. 1967-11-14.
- [2] Chen Jiabi (陈家璧), Peng Runling (彭润玲). *Laser Principle and Application* (激光原理及应用) [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2013: 2-5.
- [3] Pan Qikun (潘其坤). *Chinese Optics* (中国光学) [J], 2015 (4): 557-566.
- [4] Wang Lijun (王立军), Ning Yongqiang (宁永强), Qin Li (秦莉), et al. *Chinese Journal of Luminescence* (发光学报) [J], 2015, 36 (1): 1-19.
- [5] Sun Chengwei (孙承伟). *Effect of Laser Irradiation* (激光辐照效应) [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.
- [6] Ballantyne A, Woodroffe J A, Cronburg T L, et al. *AIAA Journal* [J], 1981, 19 (6): 731-738.
- [7] Deng K, Aw D, Fw W, et al. *AIAA Journal* [J], 2000, 38 (10): 1789-1794.
- [8] Chen Zongli (陈宗礼). *Laser Technology* (激光技术) [J], 1989: 14 (2): 8-12.
- [9] Li Xiaoxi (李晓溪), Jia Tianqing (贾天卿), Feng Donghai (冯东海), et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报) [J], 2004 (7): 2154-2158.
- [10] Li Dongrong (李东荣), Wang Fuchi (王富耻), Ma Zhuang (马壮), et al. *Journal of Beijing Institute of Technology* (北京理工大学学报) [J], 2008 17 (2): 227-231.
- [11] Yuan Ying (袁英), Yang Fan (杨帆), Sun Qi (孙骐). *Journal of Anyang Teacher College* (安阳师范学院学报) [J], 2003 (3): 18-21.
- [12] Zhang Yu (张喻), Zhu Lijuan (朱丽娟), Geng Dejun (耿德军). *Foundry Technology* (铸造技术) [J], 2010, 31 (1): 52-55.

(编辑 盖少飞)