

脉冲激光清洗铝合金表面漆层的技术研究

赵海朝¹, 乔玉林^{1*}, 杜娟¹, 王思捷¹, 张庆², 臧艳²¹陆军装甲兵学院机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072;²陆军装甲兵学院再制造技术重点实验室, 北京 100072

摘要 采用波长为 1064 nm、脉宽为 1 μ s 的脉冲激光器对 2024 铝合金表面漆层进行激光清洗工艺试验, 研究扫描速度、脉冲频率、激光功率对激光清洗漆层质量的影响规律, 通过清洗表面形貌、漆层断裂横截面、清洗过程中收集的颗粒的形貌、清洗表面元素价态的变化, 以及有限元模拟的温度场与应力场分布, 深入分析了激光清洗漆层的过程与作用机制。结果表明: 扫描速度、脉冲频率、激光功率均会不同程度地影响激光除漆质量, 激光清洗质量随着扫描速度、脉冲频率的增加而先增加后降低, 随着激光功率的增加而变好, 在激光功率为 16.5 W、扫描速度为 600 mm/s、脉冲频率为 30 kHz 的条件下, 能够达到较好的激光清洗质量; 不同工艺参数下激光清洗漆层的作用机制存在差异, 其中内聚力破坏机制和裂纹扩展断裂机制是激光清洗漆层的主要作用机制。

关键词 激光技术; 脉冲激光; 清洗漆层; 铝合金; 工艺参数; 机制

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0602121

1 引言

在工业领域中, 当金属表面的涂层出现脱落, 或对底层的金属基底进行检修时, 需要对原有的漆层进行去除^[1-3]。传统的除漆方法主要包括机械除漆法、超声波除漆法和化学除漆法^[4-5], 但这些方法都存在着不同程度的弊端。如: 机械除漆法的劳动强度大, 噪声大, 除漆效果差, 易对基体造成不可逆转的损伤; 超声波除漆法的能耗大, 水资源浪费严重且除漆槽的尺寸限制了该方法的应用; 化学除漆过程中使用的是有机清洗剂, 会严重污染环境。激光除漆是激光在清洗领域的重要应用, 覆盖了航空航天、船舶、高铁、汽车等领域, 尤其是在飞机蒙皮的维修或再制造方面具有广阔的应用前景^[6-7]。与传统的除漆方法相比, 激光除漆技术具有以下优势^[8-10]: 高效、经济、快捷、便于自动控制, 除漆过程中的产物可在清洗的同时进行收集, 无污染。

激光除漆过程中激光参量的合理选择是提高漆层去除效率和质量的关键因素之一, 但激光清洗过程与作用机制相当复杂, 激光参量的选择对于研究

者来说是一个巨大挑战。Schweizer 等^[11]认为, CO₂ 激光器去除漆层的关键参量是激光功率密度, 同时, 激光束扫描线重叠率对除漆效率也有一定影响。田彬等^[12]通过研究发现, 激光脉冲宽度、激光能量密度以及基底的性质对除漆效果具有重要影响。Jasim 等^[13]采用纳秒脉冲光纤激光器对白色聚合物漆和铝合金基片进行了激光除漆研究, 并分析了激光能量、脉冲频率和搭接率等工艺参数对烧蚀尺寸、烧蚀深度以及除漆后基底表面形貌和表面粗糙度的影响。Mateo 等^[14]指出, 合理配置激光能量和脉冲频率能够对黄铜表面的漆层实现很好的清洗效果。施曙东等^[15]指出, 在保证激光功率密度和扫描搭接率适宜的同时, 提高激光器的输出功率、脉冲重复频率或增加光斑直径, 可以获得更好的除漆效果和更高的清洗效率, 漆层清洗的主要机制为热振动效应和烧蚀效应。Brygo 等^[16]研究后指出, 激光除漆过程极为复杂, 在热分解和熔化烧蚀起关键作用的除漆过程中, 激光能量密度对除漆效果的影响极大。章恒等^[17]采用低频 YAG 脉冲激光器对 FV520B 基体的表面漆层进行了激光除漆试验, 并

收稿日期: 2020-03-18; 修回日期: 2020-04-17; 录用日期: 2020-06-09

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFB0407401)

*E-mail: zhchebei@sina.com

对激光除漆的机制进行了研究,结果表明,激光除漆机制会因试验条件的改变而不同。罗红心等^[18]采用大功率连续 CO₂ 激光器对飞机蒙皮表面漆层进行了去除试验,他们对试验结果进行分析后认为,激光除漆并不是单独一种机制在起作用,何种机制占主导作用与漆层的物理化学性质、基底材料、清洗用激光束的物理参数及清洗环境等诸多因素有关。上述研究主要针对工艺参数的影响规律和脉冲激光与漆层相互作用的温度变化(燃烧烧蚀、热应力)进行了研究,并未涉及脉冲激光与漆层的其他过程,而漆层表面附近的等离子体效应以及漆层内聚合物的微观破坏过程对漆层清洗的影响也值得关注。

为此,本论文针对飞机蒙皮漆层清洗的重大需求,利用脉冲光纤激光对 2024 铝合金表面的聚丙烯酸酯树脂基漆层进行激光清洗试验研究,分析扫描速度、脉冲频率、激光功率对激光除漆的影响规律。本文采用三维形貌仪和扫描电子显微镜(SEM)观察激光清洗漆层后铝合金的表面形貌以及清洗过程中收集的颗粒的形貌,采用 X 射线能谱(EDS)技术和光电子能谱(XPS)技术分析激光作用前后漆层表面元素成分及元素价态的变化,并结合 COMSOL

Multiphysics 模拟清洗过程中的温度场和应力场分布,深入探究激光清洗漆层的作用机制,以期脉冲激光清洗漆层的精确控制工艺提供参考依据。

2 试验与仿真

2.1 试验设备和材料

所用试验样品由石家庄飞机工业有限责任公司提供,为真实飞机蒙皮对标件。样品基底为 2024 铝合金,样品尺寸为 15 mm×15 mm×3 mm。漆层为黄色聚丙烯酸酯树脂基漆层,厚度约为 50 μm,漆层内含有 TiO₂、SiO₂、Al₂O₃ 等功能性粒子。

采用光纤激光清洗设备进行激光清洗。清洗设备主要由光纤脉冲激光器、扫描振镜、控制卡等组成,如图 1(a)所示。光纤脉冲激光器的主要参数如表 1 所示。激光器发出的激光光斑是按给定频率分布的一系列不连续的圆形光斑,激光能量在圆形光斑区域内服从高斯分布,激光光斑直径为 D (本实验中 $D=78 \mu\text{m}$)。单晶硅作为收集颗粒的基底,其尺寸为 2 cm×2 cm,距离样品约 17 mm,与样品表面平行且正对清洗口。试验前,将硅片置于乙醇溶液中超声清洗 5 min,以清除其表面的污染物。

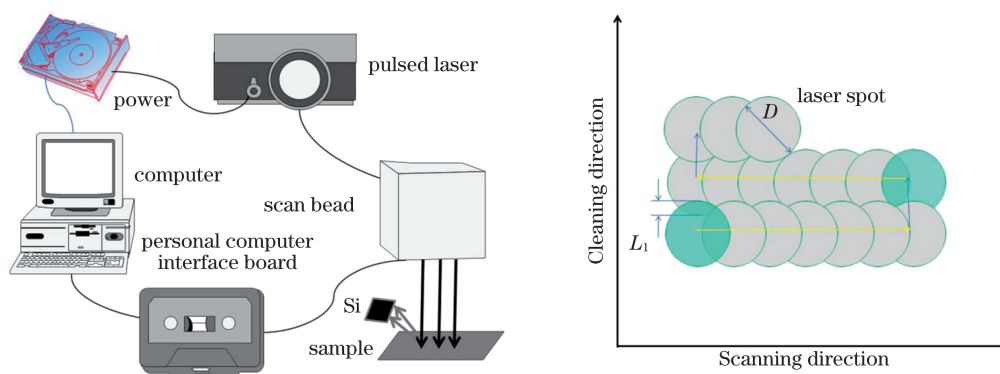


图 1 激光清洗装置和清洗方法示意图。(a)激光清洗装置示意图;(b)漆层清洗方法示意图

Fig. 1 Schematics of laser cleaning device and cleaning method. (a) Schematic of laser cleaning device; (b) cleaning method of paint removal

表 1 光纤激光器的主要参数

Table 1 Main parameters of optical fiber laser

Wavelength/nm	Maximum power/W	Pulse width/ μs	Pulse frequency/kHz	Trigger mode
1064	30	1	20–100	Pulsed

2.2 试验方法

铝合金表面漆层的激光清洗方法如图 1(b)所示,将漆层表面放置于激光焦平面上,通过清洗设备自带的控制软件实现工艺参数的调整。由于铝合金表面的漆层较薄,故所有激光清洗试验均采用单次

扫描进行研究。为了能够完全均匀地去除铝合金表面的漆层并提高激光的清洗效率,本文拟探究激光功率、扫描速度和脉冲频率对激光清洗质量及清洗表面形貌的影响规律,以确定铝合金表面漆层激光清洗的最佳工艺参数。在检测分析中,本文根据清

洗后铝合金表面的漆层残余量及表面粗糙度综合性评价清洗质量。扫描线间距 L_1 设定为 0.03 mm。由(1)式可知扫描速度 v 和脉冲频率 f 主要通过光斑搭接率 U_p 影响清洗效果^[13]。

$$U_p = 1 - \frac{v}{D \cdot f} \times 100\% \quad (1)$$

2.3 有限元模拟

激光清洗的三维有限元模型如图 2 所示,模型包括尺寸为 2 mm × 0.3 mm × 0.3 mm 的 2024 铝合金基底,厚度分别为 7 μm 的氧化层和 50 μm 的聚丙烯酸酯树脂基漆层。高速移动的脉冲激光沿 x 轴正向单道单次扫描试样,漆层在激光清洗过程中直接吸收激光能量,热量经热传导至氧化层和基底表面。参考前期激光清洗预试验及试验设备条件,设置激光功率为 16.5 W,光斑直径为 78 μm,激光重复频率为 30 kHz,扫描速度为 600 mm/s。

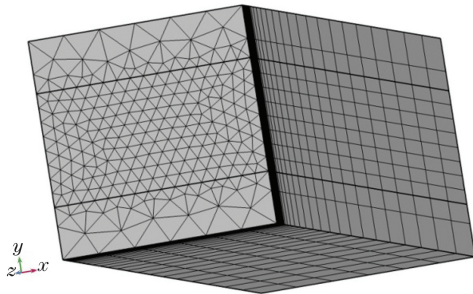


图 2 激光清洗的三维有限元模型

Fig. 2 Three-dimensional finite element model for laser cleaning

2.4 清洗过程产物分析

铝合金表面漆层清洗完成后,采用 OLYMPUS LEXT-QLS4000 三维形貌仪测试激光清洗表面的三维形貌及表面粗糙度;采用 Nova Nano SEM50 扫描电子显微镜(SEM)附带的 X 射线能谱技术分析激光清洗表面元素的组成及含量;采用 SIGMA300 场发射扫描电镜分析收集产物、漆层断裂横截面及清洗表面的形貌(测试前进行真空喷金处理);采用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱技术分析清洗表面元素价态的变化。

3 分析与讨论

3.1 工艺参数对清洗效果的影响

3.1.1 扫描速度对清洗效果的影响

为研究扫描速度 v 对铝合金表面漆层激光清洗质量的影响,选取扫描速度 v 为 200~1200 mm/s 进行工艺试验,其中,激光功率 $P=16.5$ W,脉冲频率 $f=30$ kHz,试验结果如图 3 所示。可以看出,随着扫描速度增加,试样表面漆层的清洗质量先增加后降低,当 $v=600$ mm/s 时,铝合金表面漆层的激光清洗质量最高。这是因为,当扫描速度 v 在 200~600 mm/s 之间时,随着扫描速度增加,漆层吸收的能量降低,漆层的熔化蒸发和燃烧效应减弱,漆层上方蒸气的密度降低,脉冲激光的冲击作用增强,漆层残留减少;当扫描速度 v 在 600~1200 mm/s

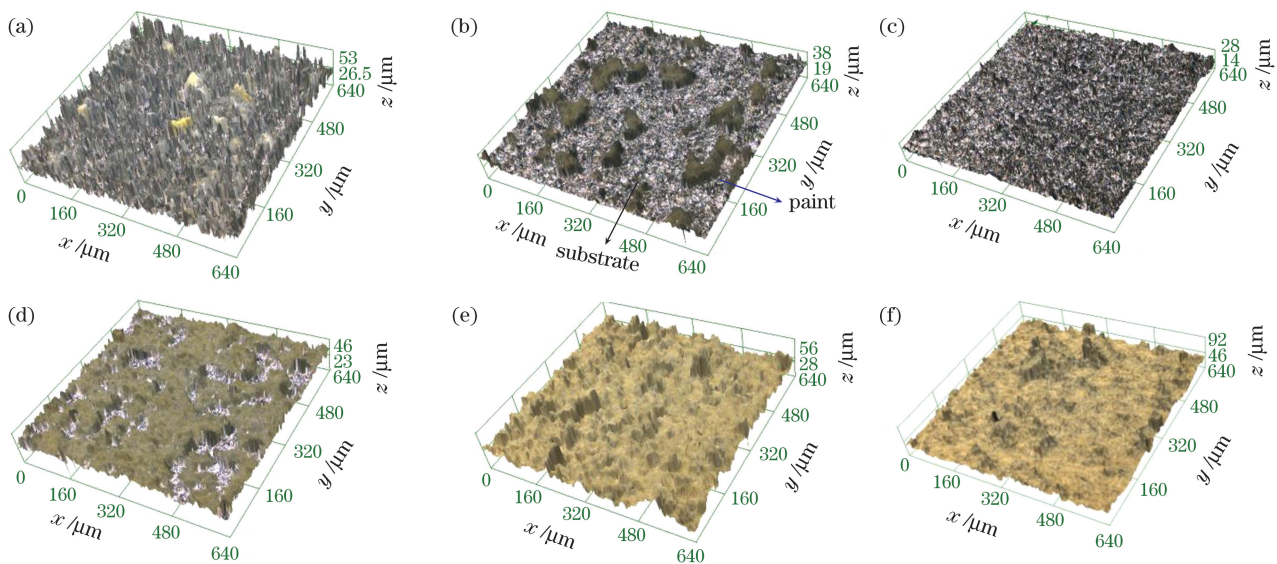


图 3 不同扫描速度下清洗表面的三维形貌。(a) 200 mm/s; (b) 400 mm/s; (c) 600 mm/s; (d) 800 mm/s; (e) 1000 mm/s; (f) 1200 mm/s

Fig. 3 Three-dimensional morphologies of the surface cleaned at different scanning speeds. (a) 200 mm/s; (b) 400 mm/s; (c) 600 mm/s; (d) 800 mm/s; (e) 1000 mm/s; (f) 1200 mm/s

之间时,随着扫描速度的加快,单位面积内脉冲作用时间缩短,激光清洗质量下降,漆层残留增多。

表 2 给出了不同扫描速度下的光斑搭接率和清洗表面的表面粗糙度。可以看出,表面粗糙度随着扫描速度的增大呈先减小后增大的变化趋势,在扫描速度为 600 mm/s 时,表面粗糙度最小。结合表 2 的数据可以发现,当光斑搭接率过小或过大时,表面粗糙度都会急剧变大。

表 2 不同扫描速度下的光斑搭接率和清洗表面的表面粗糙度

Table 2 Spot overlap rate and surface roughness of the surface cleaned at different scanning speeds

Scanning speeds /(mm · s ⁻¹)	U_p /%	Surface roughness / μm
200	91.50	4.602
400	82.90	1.575
600	74.40	1.205
800	65.80	2.530
1000	57.30	3.456
1200	48.72	4.204

3.1.2 脉冲频率对清洗效果的影响

为研究脉冲频率 f 对铝合金表面漆层清洗质量的影响,选取脉冲频率 f 为 20~45 kHz 进行工艺试验,其中,激光功率 $P=16.5\text{ W}$,扫描速度 $v=600\text{ mm/s}$,试验结果如图 4 所示。可以看出,随着脉冲频率增加,清洗质量先升高后降低,当 $f=30\text{ kHz}$ 时,铝合金表面漆层的激光清洗质量最高。随着脉冲频率 f 增大,单位面积漆层吸收的脉冲个数增加,但由单脉冲能量公式 $E=P/f$ 可知,单脉冲能量与脉冲频率呈反比关系,即脉冲频率越大,单脉冲能量越低,从而对漆层造成的损伤程度也越弱,甚至不能够去除漆层。当 f 在 20~30 kHz 之间时,随着脉冲频率增大,漆层接收的脉冲个数增多,漆层残留减少;当 f 在 30~45 kHz 范围内时,随着脉冲频率增大,单脉冲能量减小,漆层不能被完全去除,残留增多^[19]。这表明漆层的去除不完全是由高能量的热积累效应导致的,存在其他清洗机制。

表 3 给出了不同脉冲频率下清洗表面的表面粗

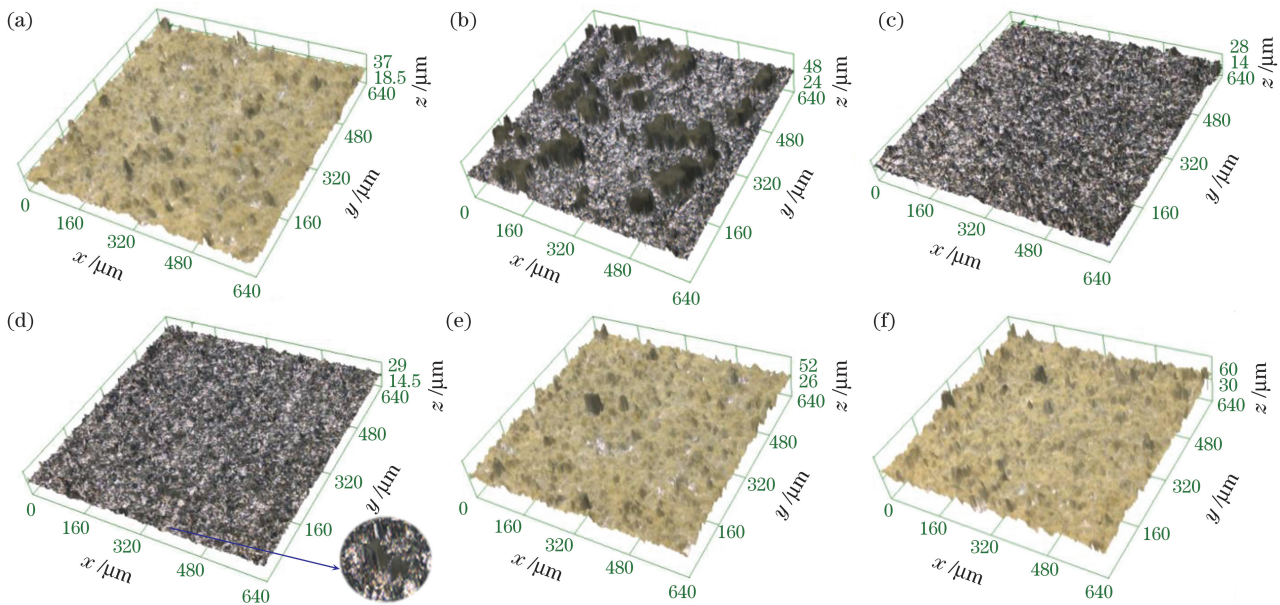


图 4 不同脉冲频率下铝合金清洗表面的三维形貌。(a)20 kHz; (b)25 kHz; (c)30 kHz; (d)35 kHz; (e)40 kHz; (f)45 kHz

Fig. 4 Three-dimensional morphologies of the surface cleaned at different pulse frequencies. (a) 20 kHz; (b) 25 kHz;

(c) 30 kHz; (d) 35 kHz; (e) 40 kHz; (f) 45 kHz

表 3 不同脉冲频率下清洗表面的表面粗糙度

Table 3 Surface roughness of the surface cleaned at different pulse frequencies

Pulse frequency /kHz	U_p /%	Surface roughness / μm	Pulse frequency /kHz	U_p /%	Surface roughness / μm
20	61.54	2.270	35	78.02	1.053
25	69.23	2.059	40	80.77	2.396
30	74.40	1.205	45	82.91	2.712

糙度。可以看出,随着脉冲频率 f 增加,表面粗糙度先减小后增加,当脉冲频率 $f = 35$ kHz 时,铝合金基体的表面粗糙度最小。当脉冲频率 $f = 35$ kHz 时,单个脉冲的能量较小,脉冲光斑的搭接率较为合适,在多个脉冲冲击下,清洗表面较为平整。

3.1.3 激光功率对清洗效果的影响

为研究激光功率 P 对铝合金表面漆层激光清洗质量的影响,选取激光功率 P 为 10.5~25.5 W

进行工艺试验,其中,扫描速度 $v = 600$ mm/s,脉冲频率 $f = 30$ kHz,试验结果如图 5 所示。可以看出,随着激光功率增加,表面漆层的清洗质量呈现逐渐上升的趋势,即激光功率越高,漆层的去除更干净彻底,激光清洗漆层的能力越强。当 $P = 19.5$ W 时,铝合金表面漆层的激光清洗质量稍有降低。这是因为在此激光功率下,漆层上方的蒸气密度较大,发生了等离子体屏蔽效应,漆层吸收的能量减少,导致激光清洗质量下降。

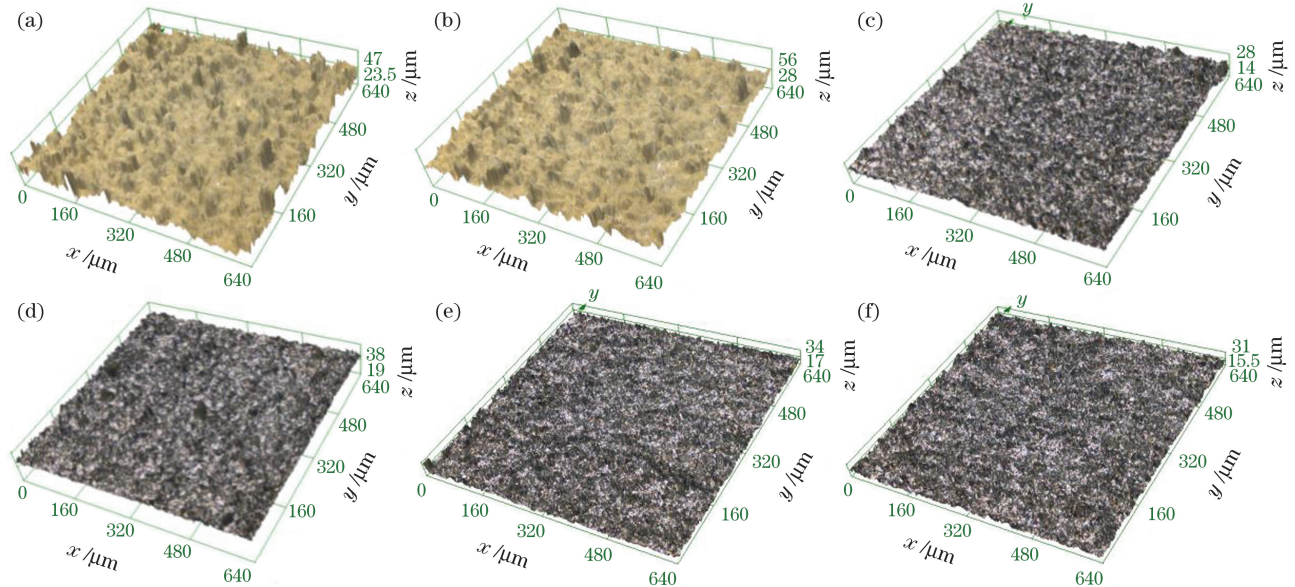


图 5 不同激光功率下铝合金清洗表面的三维形貌。(a) 10.5 W; (b) 13.5 W; (c) 16.5 W; (d) 19.5 W; (e) 22.5 W; (f) 25.5 W

Fig. 5 Three-dimensional morphologies of the surface cleaned at different powers. (a) 10.5 W; (b) 13.5 W; (c) 16.5 W; (d) 19.5 W; (e) 22.5 W; (f) 25.5 W

铝合金表面漆层的激光清洗过程可以看作是点热源对半无限大物体进行加热的过程,其温升模型为^[20-23]

$$\Delta T = \frac{P \sqrt{a\tau}}{0.885K}, \quad (2)$$

式中: ΔT 为温度增加量,℃; P 为激光功率,W; a 为材料的导温系数, cm^2/s ; τ 为激光脉宽,s; K 为材料的热导率, $\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{℃})$ 。

由(2)式可知,铝合金表面漆层的温升与激光功率呈线性关系,激光功率越大,清洗时铝合金表面漆层的温升越大,即更多的漆层被清洗。

表 4 给出了不同激光功率下铝合金清洗表面的表面粗糙度。可以看出,随着激光功率增加,表面粗糙度先降低后增加,当激光功率为 16.5 W 时,表面粗糙度最小,为 $1.205 \mu\text{m}$ 。结合清洗表面的三维形貌可知:当激光功率较小时,随着激光功率增大,

表 4 不同激光功率下铝合金清洗表面的表面粗糙度

Table 4 Surface roughness of the surface cleaned at different laser powers

Power /W	Surface roughness / μm
10.5	3.422
13.5	2.976
16.5	1.205
19.5	1.615
22.5	1.890
25.5	2.289

漆层表面温升增加,更多的漆层发生软化或熔融,漆层去除量越来越多,且表面粗糙度降低;当激光功率大于 16.5 W 后,随着激光功率继续增大,漆层已被清洗干净,基体吸收脉冲激光能量,基体表面开始出现熔融态,熔浆流动性增加,但在等离子体冲击波压力的作用下,熔浆向四周集聚,使得表面粗糙度增大。

由上述分析可以看出,脉冲激光清洗的最佳工艺参数为:激光功率 $P=16.5\text{ W}$, 脉冲频率 $f=30\text{ kHz}$, 扫描速度 $v=600\text{ mm/s}$ 。在此工艺参数下,清洗表面无漆层残留,除漆率达到了 100%, 基体表面有轻微熔融,这与文献[24-25]的结果相似。清洗过程对基体的影响后续将开展深入研究。

3.2 激光清洗表面的形貌与 EDS 分析

图 6 给出了脉冲激光清洗表面的形貌。由图 6(a)和表 5 可以看出,清洗表面存在漆层残留,与原始漆层相比,其碳元素的原子数分数降为 36.09%(区域 2、3、4 的碳含量变化与其相似),说明

漆层在清洗过程中发生了烧蚀,即漆层中的碳和环境中的氧结合生成了 CO_2 ,使得烧蚀后残留漆层中的碳含量降低^[26-27]。在图 6(b)中可见脉冲激光的作用痕迹,残留漆层边缘形成了半圆形或弧形形貌,说明清洗过程中存在强烈的冲击波作用。由图 6(c)、(d)可见,扫描路径上存在因激光作用而形成的凹坑,表面粗糙,凹凸不平,存在大量裂纹,残留漆层表面可见漆层碎片(圆形区域 4),说明漆层的内聚力被克服,漆层发生断裂或漆层片层被弹出,详细分析见 3.3.1 节。在图 6(e)、(f)所示的清洗表面存在明显的圆弧形冲击痕迹和漆层断裂裂纹,说明

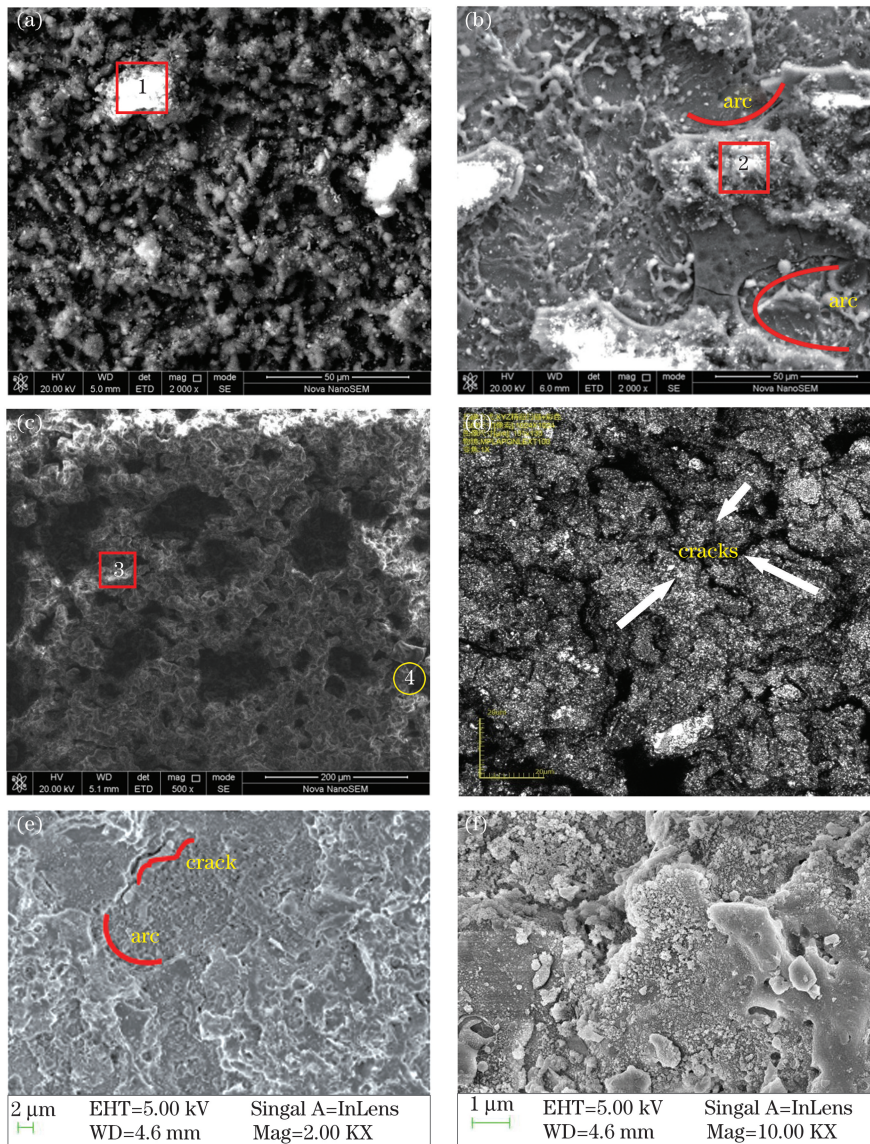


图 6 不同工艺参数下清洗表面的形貌。(a) SEM 形貌, $v=200\text{ mm/s}$; (b) SEM 形貌, $f=25\text{ kHz}$; (c) SEM 形貌, $v=1000\text{ mm/s}$; (d) 三维形貌, $v=1000\text{ mm/s}$; (e)(f) SEM 形貌, $f=40\text{ kHz}$

Fig. 6 Morphologies of the surface cleaned at different parameters. (a) SEM morphology, $v=200\text{ mm/s}$; (b) SEM morphology, $f=25\text{ kHz}$; (c) SEM morphology, $v=1000\text{ mm/s}$; (d) three-dimensional morphology, $v=1000\text{ mm/s}$; (e)(f) SEM morphology, $f=40\text{ kHz}$

清洗过程中存在激光等离子体的冲击作用,而漆层熔融再凝固痕迹及大量的不规则形貌颗粒是激光与漆层剧烈作用产生的裂解及烧蚀产物。

表 5 图 6 中不同区域的 EDS 结果

Table 5 EDS results of different areas in Fig. 6

Region	Atomic fraction/%				
	C	O	Al	Ti	Si
Original paint	68.17	30.93	0.12	0.46	0.31
Region 1	36.09	49.70	6.79	4.23	3.19
Region 2	56.63	36.81	3.81	1.99	0.76
Region 3	61.19	34.85	0.27	2.73	0.96
Region 4	58.77	37.59	1.30	1.72	0.62

图 7 给出了漆层表面碳、氧元素的结合能谱,碳、氧元素的分峰结果及结合能如表 6 所示。可以看出,与原始漆层相比,清洗表面碳元素的存在形式增加了 $(-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-)_n$ 、 $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OH})-)_n$ 、 $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)-)_n$ 、 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ 、 $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-)_n$ 、 $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3)-)_n$ 以及碳单质。这说明在脉冲激光作用下,漆层聚合物分子链内的 C—H、C—C、O—H、C=O、C—O 等共价键发生了断裂,而 C—C、C—H、C—O、O—H 等共价键

发生了重排,即漆层发生了燃烧反应。此外,与原始漆层相比,清洗表面氧元素的存在形式增加了 Al_2TiO_5 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Ti_2O_3 、 $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OH})-)_n$, 其中 $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OH})-)_n$ 与碳元素的分析结果一致,而 Al_2TiO_5 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Ti_2O_3 的存在说明清洗过程中,漆层内的功能性粒子发生了氧化反应。

3.3 清洗表面残留漆层的形貌分析

3.3.1 残留漆层的横截面分析

图 8 给出了清洗表面残留漆层横截面的 SEM 图像(脉冲频率 $f=40\text{ kHz}$)。图 8(b)为图 8(a)中方框区域的放大图像,图 8(c)为图 8(b)中圆形区域的放大图像。从图 8(a)可以看出,残留漆层横截面边缘呈波浪形,而在脉冲激光的作用方向上,残留漆层呈“梯田”形貌,这表明漆层的清洗过程是逐层进行的。从图 8(b)、(c)、(d)中可以看出,在除漆过程中,漆层内部形成了明显的层状结构,这是材料典型的平面拉伸动态破坏的痕迹,表明除漆过程中沿片层折叠方向存在力学作用。从图 8(b)可以看到:漆层断裂截面存在明显的平行于漆层表面的裂纹,裂纹在漆层内部不断延伸;横截面上存在两个不相连的裂纹,且两个裂纹中间存在一定距离,这说明两个裂纹的形成起源于漆层内部的不同位置。从

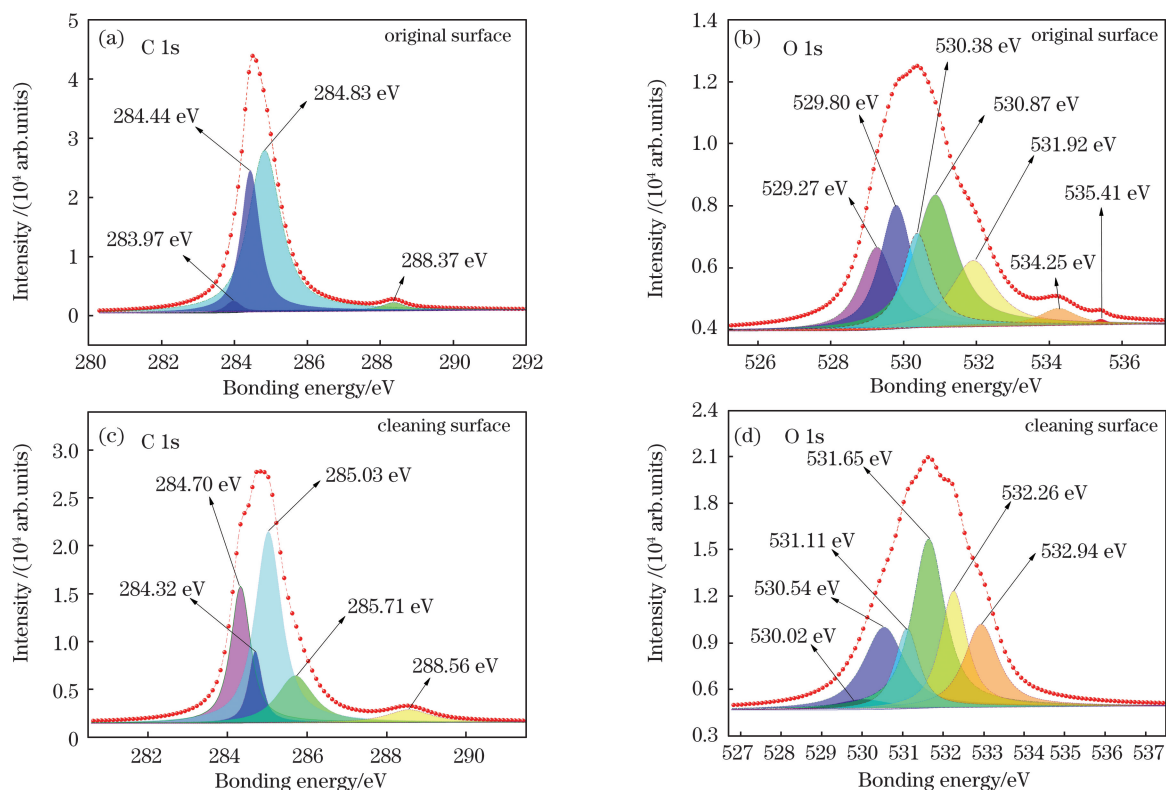


图 7 漆层表面碳、氧元素的 XPS 结合能谱。(a)(b)原始漆层表面;(c)(d)清洗表面($f=40\text{ kHz}$)

Fig. 7 XPS C 1s and O 1s spectra of the paint surface. (a)(b) Original surface; (c)(d) surface after cleaning with the frequency of 40 kHz

表 6 漆层表面碳、氧元素的分峰结果及结合能

Table 6 Results of the peak separation of XPS C 1s, O 1s spectra, together with the binding energy

Element	Original surface		Cleaned surface	
	Bonding energy/eV	Assignment	Bonding energy/eV	Assignment
C 1s	283.97	C—H C—C	284.32	C
	284.44	—CH ₂ — C—C	284.70	C (—CH ₂ CHC(CH ₃)CH ₂ —) _n
	284.83	(—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OH)—) _n (—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OCH ₃)—) _n	285.03	(—CH ₂ CH(C(O)OH)—) _n (—CH ₂ CH ₂ —) _n (—CH ₂ C(CH ₃) ₂ —) _n (—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OH)—) _n
	288.37	(—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OCH ₃)—) _n O=C—N C—N	285.71	(—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OCH ₃)—) _n (—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OC(CH ₃) ₃)—) _n
	529.27	TiO _x	288.56	(—CH ₂ CH(C(O)OCH ₃)—) _n (—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OCH ₃)—) _n
O 1s	529.80	TiO ₂ , MgO	530.02	TiO ₂
	530.38	SiO ₂ , TiO ₂	530.54	Al ₂ O ₃ , Al ₂ TiO ₅
	530.87	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , TiO, MgO	531.11	Al(OH) ₃ , Al ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃
	531.92	(—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OCH ₃)—) _n	531.65	(—CH ₂ C(CH ₃)(C(O)OCH ₃)—) _n
	534.25	—C=O —COOC—	532.26	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
	535.41	—C=O	532.94	(—CH ₂ CH(C(O)OH)—) _n

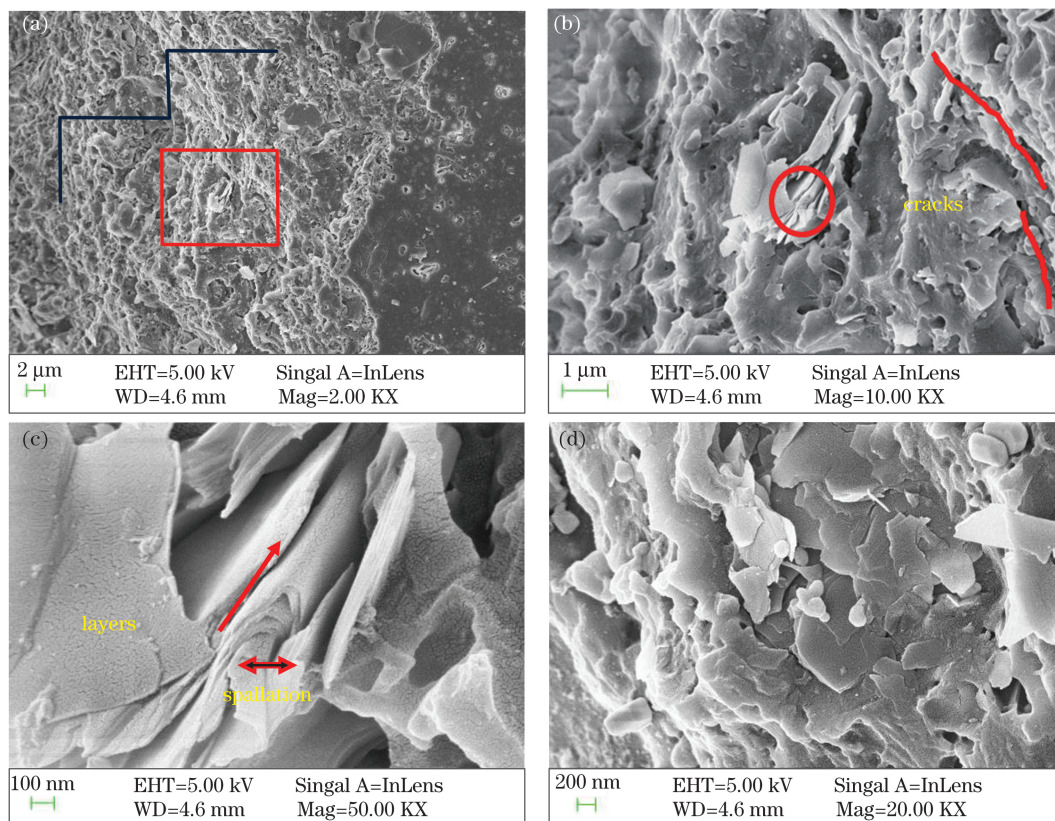
图 8 残留漆层横截面的 SEM 图像 ($f=40$ kHz)。(a) 2000 \times ;(b) 10000 \times ;(c) 50000 \times ;(d) 20000 \times Fig. 3 Cross-section SEM images of residual paint ($f=40$ kHz). (a) 2000 \times ; (b) 10000 \times ; (c) 50000 \times ; (d) 20000 \times

图 8(c)、(d)中可以看到明显的漆层片层(其厚度仅为几纳米,漆层发生层间破坏而形成片层),说明垂直于漆层表面方向存在力学作用,使得聚合物的内聚力被破坏,漆层片层被弹出,如图 6(c)中的区域 4 所示。由图 8(d)可以看出,漆层截面存在大量未完全脱离漆层基体的片层结构,而在片层折叠或弯曲区域存在应力集中的现象。这表明漆层在清洗过程中发生了韧性断裂。

3.3.2 除漆过程收集颗粒的分析

激光清洗漆层过程中收集的颗粒表面不平整,存在明显的凹坑和裂纹,说明漆层清洗过程中存在力学机制,如振动、冲击。颗粒侧面存在漆层层间裂纹[如图 9(a)所示]以及漆层层内未断裂痕迹[如

图 9(b)所示],说明完整漆层发生断裂需要破坏力超过漆层的动态屈服极限,且破坏力要维持一定时间,而脉冲激光快热快冷的特性导致部分漆层还未断裂,力的作用或能量传递便已消失。在图 9(c)中可见纳米量级的球形颗粒及网状结构,纳米球形颗粒表面均匀。本文采用软件 Nano 对纳米颗粒的尺寸和数量进行了测量,结果如图 9(d)所示,颗粒的平均尺寸为 16.46 nm,收集颗粒的尺寸分布趋于正态分布,这与文献[28-29]中所表述的分布情况相同。球形颗粒的形成过程如下:漆层吸收激光能量后,漆层粒子发生气化蒸发,在脉冲激光形成的高能有限区域内形核生长,快速冷凝后形成均匀的纳米颗粒^[28,30]。

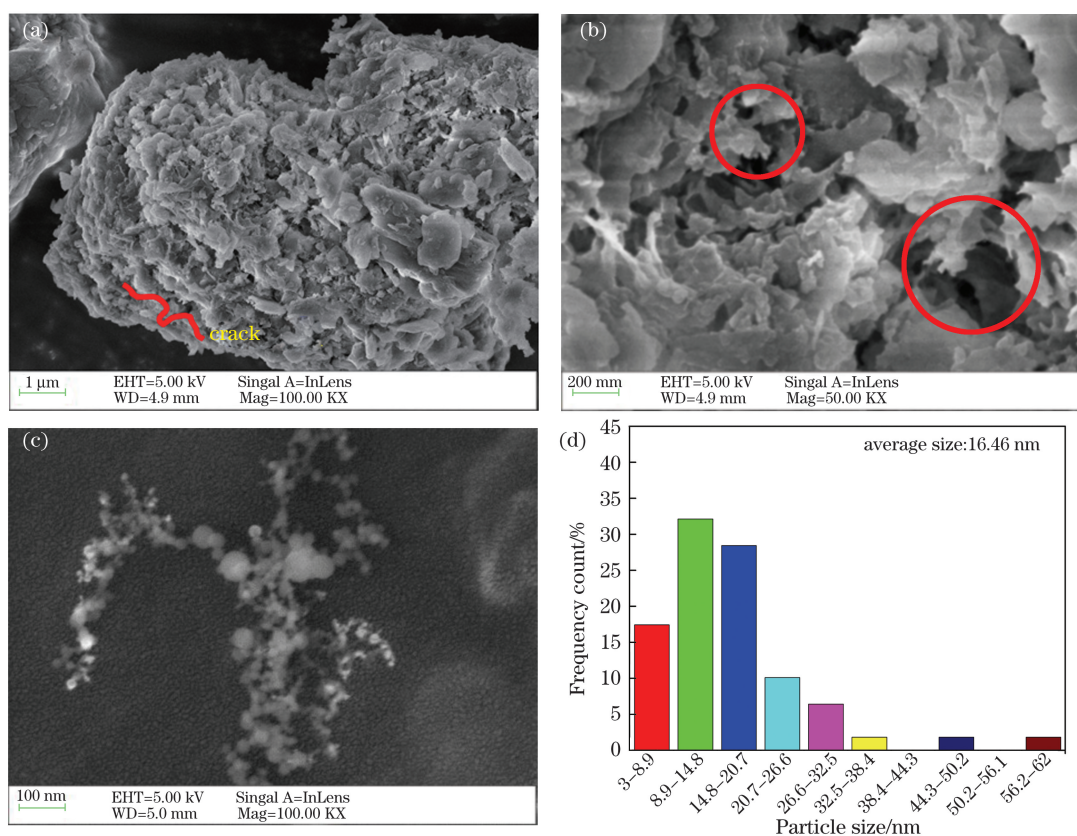


图 9 清洗过程中收集的颗粒的 SEM 图像。(a)层间裂纹;(b)层内未断裂痕迹;(c)球形颗粒及网状结构;(d)纳米颗粒的分布

Fig. 9 SEM images of collected particles during cleaning process. (a) Interlaminar crack; (b) no fracture trace in the layer; (c) spherical particles and network structure; (d) nanoparticles distribution

3.4 激光清洗漆层的过程及作用机制

脉冲激光的能量密度极高,脉冲激光照射漆层表面,将能量传递到漆层并转变成热能,激光作用表面的温度急剧升高,导致漆层聚合物分子链中的部分化学键断裂(不同元素、不同链长断裂所需要消耗的化学键能量不同),从而导致漆层燃烧。

图 10 给出了 $t = 0.000268$ s 时沿 x 轴方向不

同深度处的温度变化曲线。可以看出,漆层表面达到了 6978.2 K 的瞬间超高温,远远超过了漆层聚合物的熔点、沸点及燃点,漆层瞬间发生气化或烧蚀。随着漆层深度增加,漆层温度呈现出快速降低的趋势,在漆层表面以下 $0.5 \mu\text{m}$ 处,温度的降低超过 $5000 \text{ }^\circ\text{C}$,漆层表面以下 $4.5 \mu\text{m}$ 处的温度仅为 450 K,接近漆层聚合物的燃点^[31-33],但漆层的清洗

深度远大于 $4.5 \mu\text{m}$ [如图 3(c) 所示], 说明清洗漆层过程还存在其他作用机制。

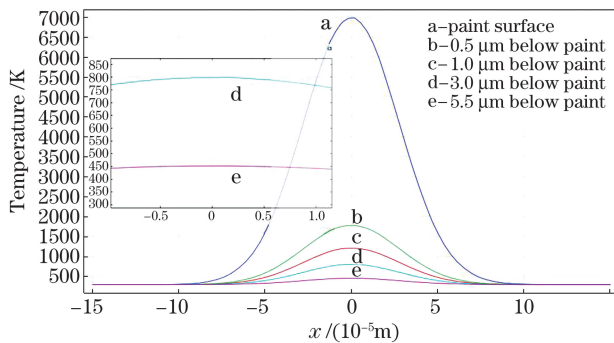


图 10 $t=0.000268 \text{ s}$ 时, x 轴方向不同深度处的温度

Fig. 10 Temperature at different positions in the x -axis direction at $t=0.000268 \text{ s}$

离脉冲光斑中心越近的漆层, 对激光的作用响应得越快, 漆层温度急剧升高, 产生的热应力较大, 而较远的漆层产生的热应力较小。

图 11 给出了 $t=0.000268 \text{ s}$ 时, 沿 x 轴方向不同深度处的热应力。可以看出, 漆层表面的瞬间热应力最大, 为 $2.408 \times 10^7 \text{ Pa}$, 超过了漆层的内聚力。漆层内的瞬间热应力呈快速降低的趋势, 其在漆层表面以下 $1 \mu\text{m}$ 处已降低一个数量级, 漆层内形成了较大的应力差异, 从而形成了热应力振动。热应力振动破坏了漆层的内聚力, 即聚合物高分子链间的范德瓦耳斯力或氢键被破坏, 导致漆层因振动而被去除。实验漆层断裂横截面上大量的漆层片层 [如图 8(c)、(d) 所示], 能对热振动机制进行合理的解释。

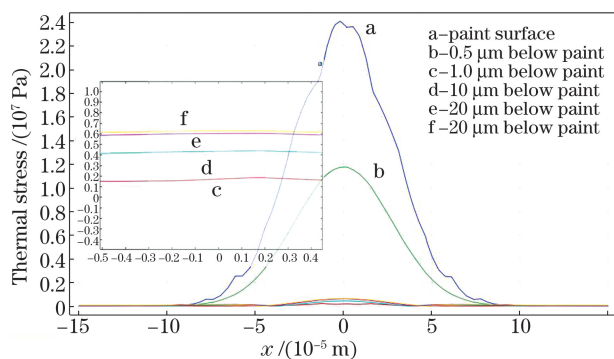


图 11 $t=0.000268 \text{ s}$ 时, x 轴方向不同深度处的热应力

Fig. 11 Thermal stress at different positions in the x -axis direction at $t=0.000268 \text{ s}$

漆层聚合物共价键发生断裂重排, 生成新的有机物, 如 $(-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-)_n$ 和 $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OH})-)_n$ 等, 仅使聚合物分子链

的完整性被破坏, 成为潜在的裂纹源^[34]。结合图 10 所示的漆层的温度分布可知, 部分漆层聚合物熔化、气化产生大量气体, 与漆层燃烧生成的气体一起在漆层表面上方形成了大量纳米级以及微米级气溶胶微粒^[35], 同时形成高温高压的激光等离子体, 激光等离子体迅速膨胀产生冲击波, 冲击波沿着脉冲激光方向向漆层表面施加冲击载荷^[36-37]。在冲击波的持续作用下, 一些微裂纹形成并不断扩展、延伸长大。漆层内部的裂纹之间存在着竞争关系, 一部分裂纹未能延伸长大, 不能使漆层断裂 [如图 9(b) 所示], 而一部分裂纹则直接贯通, 致使漆层的完整结构被破坏, 漆层发生断裂剥离。

综上所述, 脉冲激光去除漆层是多种机制耦合作用的复杂过程, 既包含能量吸收、传递、转化的化学键断裂燃烧机制, 也包括克服聚合物内聚力的内聚力破坏机制, 如热应力振动破坏、等离子体冲击破坏, 还包含裂纹扩展断裂机制。脉冲激光清洗漆层的机制如图 12 所示。这些作用机制并不独立作用于漆层, 各种机制之间相互联系, 共同作用。从清洗表面残余漆层的横截面以及收集颗粒的表面形貌可以看出, 大部分漆层表现出力学作用后的断裂痕迹。这说明激光清洗的主要机制为内聚力破坏机制以及裂纹扩展断裂机制。

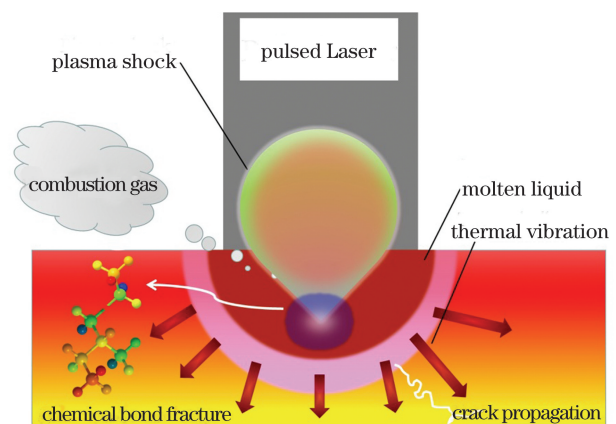


图 12 脉冲激光清洗漆层机制示意图

Fig. 12 Mechanism of paint removal with pulsed laser

4 结 论

本文通过 2024 铝合金表面漆层的激光清洗试验, 研究了扫描速度、脉冲频率和激光功率对漆层清洗的影响, 分析了脉冲激光清洗试样表面的微观形貌、元素价态、清洗漆层的横截面形貌和清洗过程收集的颗粒的微观形貌, 并利用有限元分析软件 COMSOL Multiphysics 建立了脉冲激光清洗 2024

铝合金表面漆层的有限元模型,计算了漆层内不同位置处的温度变化与热应力变化,从化学键断裂、内聚力破坏以及微观裂纹扩展的角度探讨了脉冲激光清洗飞机蒙皮漆层的过程与作用机制。本文主要得到以下结论:

1) 过大或过小的光斑搭接率均会导致铝合金表面漆层激光清洗质量降低,表面粗糙度增大。扫描速度和脉冲频率对表面粗糙度的影响规律基本一致,即表面粗糙度随扫描速度、脉冲频率的增加而先降低后增大。

2) 随着激光功率增大,表面漆层激光清洗质量逐渐变好,激光功率越高,激光清洗漆层的能力越强。

3) 在脉冲激光作用下,漆层高聚物分子链中发生了 C—H、C—C、C=O 等化学键的断裂,以及 C—C、C—H、C—O 等化学键的重排。

4) 激光清洗聚丙烯酸酯树脂基漆层是多种作用机制耦合的结果,包括化学键断裂燃烧机制、内聚力破坏机制和裂纹扩展断裂机制,其中内聚力破坏和裂纹扩展断裂机制是主要的作用机制。

参 考 文 献

- [1] Barletta M, Gisario A, Tagliaferri V. Advance in paint stripping from aluminium substrates [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 173(2): 232-239.
- [2] Siano S, Agresti J, Cacciari I, et al. Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd: YAG lasers [J]. *Applied Physics A*, 2012, 106(2): 419-446.
- [3] Yang G, Liu H H, Zhou J P, et al. Research on laser deposition repair aircraft vertical tail beam [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(2): 206004.
杨光, 刘欢欢, 周佳平, 等. 激光沉积修复某型飞机垂尾梁研究 [J]. *红外与激光工程*, 2017, 46(2): 206004.
- [4] Li L, Zu D Q. Study on technique of paint removal maintenance for some marine aluminum parts [J]. *China Shiprepair*, 2015, 28(5): 13-14, 18.
李林, 祖道琪. 舰船铝质件除漆保养工艺研究 [J]. *中国修船*, 2015, 28(5): 13-14, 18.
- [5] Shao F, Liu H J, Ma Y. Polishing techniques and development of abrasive water jet [J]. *Surface Technology*, 2007, 36(3): 64-66.
邵飞, 刘洪军, 马颖. 磨料水射流抛光技术及其发展 [J]. *表面技术*, 2007, 36(3): 64-66.
- [6] Wang X D, Yu J, Mo Z Q, et al. Research progress on laser paint stripping technology [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(5): 050005.
王晓东, 余锦, 郝泽强, 等. 激光脱漆技术的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(5): 050005.
- [7] 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.
- [8] Kim T, Lee J M, Cho S H, et al. Acoustic emission monitoring during laser shock cleaning of silicon wafers [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2005, 43(9): 1010-1020.
- [9] Chen G X, Kwee T J, Tan K P, et al. Laser cleaning of steel for paint removal [J]. *Applied Physics A*, 2010, 101(2): 249-253.
- [10] 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.
- [11] Schweizer G, Werner L. Industrial 2-kW TEA CO₂ laser for paint stripping of aircraft [C]//*Proceedings of SPIE*, 1995, 2502: 57-62.
- [12] Tian B, Zou W F, He Z, et al. Paint removal experiment with pulsed Nd: YAG laser [J]. *Cleaning World*, 2007, 23(10): 1-5.
田彬, 邹万芳, 何真, 等. 脉冲 Nd: YAG 激光除漆实验 [J]. *清洗世界*, 2007, 23(10): 1-5.
- [13] Jasim H A, Demir A G, Previtali B, et al. Process development and monitoring in stripping of a highly transparent polymeric paint with ns-pulsed fiber laser [J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, 93: 60-66.
- [14] Mateo M P, Ctvrtnickova T, Fernandez E, et al. Laser cleaning of varnishes and contaminants on brass [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(10): 5579-5583.
- [15] Shi S D, Du P, Li W, et al. Research on paint removal with 1064 nm quasi-continuous-wave laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2012, 39(9): 0903001.
施曙东, 杜鹏, 李伟, 等. 1064 nm 准连续激光除漆研究 [J]. *中国激光*, 2012, 39(9): 0903001.
- [16] Brygo F, Dutouquet C, Le Guern F, et al. Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(6): 2131-2138.
- [17] Zhang H, Liu W W, Dong Y Z, et al. Experimental

- and mechanism research on paint removal with low frequency YAG pulsed laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(12): 121401.
章恒, 刘伟崑, 董亚洲, 等. 低频 YAG 脉冲激光除漆机理和实验研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(12): 121401.
- [18] Luo H X, Cheng Z G. High power CW CO₂ laser using in aircraft laser paint removing [J]. *Laser Journal*, 2002, 23(6): 52-53.
罗红心, 程兆谷. 大功率连续 CO₂ 激光器用于飞机激光去漆[J]. *激光杂志*, 2002, 23(6): 52-53.
- [19] Zhang Y. Technology and application of laser cleaning on metal surfaces [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.
- [20] Song F, Zou W F, Tian B, et al. Model of one-dimensional thermal stress applied in paint removal by Q-switched short pulse laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, 34(11): 1577-1581.
宋峰, 邹万芳, 田彬, 等. 一维热应力模型在调 Q 短脉冲激光除漆中的应用[J]. *中国激光*, 2007, 34(11): 1577-1581.
- [21] Luo Y, Wang X, Zhao H F, et al. Effect of laser cleaning on the surface morphology and welding performance of 2219 aluminum alloy [J]. *Applied Laser*, 2017, 37(4): 544-549.
罗雅, 王璇, 赵慧峰, 等. 激光清洗对 2219 铝合金表面形貌及焊接性能的影响[J]. *应用激光*, 2017, 37(4): 544-549.
- [22] Chen Y M, Zhou L Z, Yan F, et al. Mechanism and quality evaluation of laser cleaning of aluminum alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(12): 1202005.
陈一鸣, 周龙早, 闫飞, 等. 铝合金激光清洗机理与质量评估[J]. *中国激光*, 2017, 44(12): 1202005.
- [23] Guo Z H, Zhou J Z, Meng X K, et al. Nanosecond-pulsed-laser paint stripping of HT250 gray cast iron [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(10): 1002012.
郭召恒, 周建忠, 孟宪凯, 等. HT250 灰铸铁纳秒脉冲激光除漆工艺研究[J]. *中国激光*, 2019, 46(10): 1002012.
- [24] Zhu W, Meng X W, Dai Z C, et al. Research on the laser de-painting process of carbon steel surface[J]. *Electric Welding Machine*, 2015, 45(11): 126-128.
朱伟, 孟宪伟, 戴忠晨, 等. 铝合金平板表面激光除漆工艺[J]. *电焊机*, 2015, 45(11): 126-128.
- [25] Lu Y, Yang L J, Wang Y, et al. Paint removal on the 5A06 aluminum alloy using a continuous wave fiber laser[J]. *Coatings*, 2019, 9(8): 488.
- [26] Yung K C, Zeng D W, Yue T M. XPS investigation of Upilex-S polyimide ablated by 355 nm Nd : YAG laser irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 173(3/4): 193-202.
- [27] Chen K X, Feng G Y, Deng G L, et al. Study on the mechanism of laser paint removal based on emission spectrum and composition analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(9): 2956-2960.
陈康喜, 冯国英, 邓国亮, 等. 基于发射光谱及成分分析的激光除漆机理研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(9): 2956-2960.
- [28] Tull B R, Carey J E, Sheehy M A, et al. Formation of silicon nanoparticles and web-like aggregates by femtosecond laser ablation in a background gas [J]. *Applied Physics A*, 2006, 83(3): 341-346.
- [29] Glover T E, Ackerman G D, Lee R W, et al. Metal-insulator transitions in an expanding metallic fluid: particle formation during femtosecond laser ablation [J]. *Chemical Physics*, 2004, 299(2/3): 171-181.
- [30] Wang D L, Feng G Y, Deng G L, et al. Study of mechanism on laser paint removal based on the morphology and element composition of ejected particle [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(10): 1003007.
王德良, 冯国英, 邓国亮, 等. 基于颗粒形貌及成分分析的激光除漆去除机理研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(10): 1003007.
- [31] Gao L Y, Zhou J Z, Sun Q, et al. Numerical simulation and surface morphology of laser-cleaned aluminum alloy paint layer [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(5): 0502002.
高辽远, 周建忠, 孙奇, 等. 激光清洗铝合金漆层的数值模拟与表面形貌[J]. *中国激光*, 2019, 46(5): 0502002.
- [32] Zhang Z Y, Wang Y B, Liang H, et al. Removal of low thermal conductivity paint with high repetition rate pulse laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(1): 0102009.
张志研, 王奕博, 梁浩, 等. 高重复频率脉冲激光去除低热导率涂漆[J]. *中国激光*, 2019, 46(1): 0102009.
- [33] Zhao H C, Qiao Y L, Du X, et al. Paint removal with pulsed laser: theory simulation and mechanism analysis[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(24): 5500.
- [34] Rosa G, Psyllaki P, Oltra R, et al. Simultaneous laser generation and laser ultrasonic detection of the mechanical breakdown of a coating-substrate interface [J]. *Ultrasonics*, 2001, 39(5): 355-365.
- [35] Dewalle P, Vendel J, Weulersse J M, et al. Characterization of aerosols generated by nanosecond laser ablation of an acrylic paint [J]. *Aerosol Science*

- and Technology, 2010, 44(10): 902-915.
- [36] Kodama R, Norreys P A, Mima K, et al. Fast heating of ultrahigh-density plasma as a step towards laser fusion ignition[J]. Nature, 2001, 412(6849): 798-802.
- [37] Cao B Q, Zeng X Y. Review of patents in laser processing in China and America [J]. Laser Technology, 2004, 28(4): 346-351.
- 曹葆青, 曾晓雁. 中美激光加工领域专利技术发展动态评述[J]. 激光技术, 2004, 28(4): 346-351.

Research on Paint Removal Technology for Aluminum Alloy Using Pulsed Laser

Zhao Haichao¹, Qiao Yulin^{1*}, Du Xian¹, Wang Sijie¹, Zhang Qing², Zang Yan²

¹National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China;

²Key Laboratory on Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China

Abstract

Objective A paint layer can be applied to metals to enhance their surface characteristics. However, in many cases, paint often needs to be removed from the metal surface because of its potential damage to the environment. Paint removal using laser provides several advantages over the conventional techniques such as mechanical or chemical cleaning. Specifically, an accurate removal area, minimal detrimental effects to the substrate, reduction in contaminated waste, and fast cleaning rate are the key favorable factors in paint removal using laser. Several studies have been published in the literature that dealt with the effect of different process parameters for paint removal including the change of the temperature. Other processes that affect the relationship between the laser beam and paint have not been determined. In the present study, we report a novel type of research methods to understand the detailed micro process of paint removal, such as the plasma effect near the paint surface and the microscopic destruction process in the paint. We expect that our basic strategy and findings can help in understanding the characteristics and mechanisms of paint removal.

Methods In this work, 2024 aluminum alloy and polyacrylate resin-based paint were employed. A laser paint-cleaning test was carried out using pulsed laser with a wavelength of 1064 nm and a pulse width of 1 μ s. In the experiment, the focal spot diameter of the Gaussian beam was approximately 78 μ m. The whole apparatus was completely automatic, that is, a computer controlled the laser power, repetition rate, and scanning speed. The cleaning residues were deposited on a silicon wafer, which was located 17 mm from the surface of the sample, as shown in Fig. 1. The effects of scanning speed, pulse frequency, and laser power on the laser-cleaning quality were investigated. According to the morphology and element-valence changes in the cleaned surface and by combining the morphology of the cross section of the paint and particles generated during the cleaning process, the underlying process and mechanisms of the paint removal using pulsed laser were thoroughly investigated. Simultaneously, the temperature and stress-field distributions of the finite-element simulation using COMSOL Multiphysics software were also used for the auxiliary analysis.

Results and Discussions The paint in the experiments could be removed using pulsed laser. The laser-cleaning quality first increased and then decreased (Fig. 3, Fig. 4) and the surface roughness first decreased and then increased (Table 2, Table 3) with the increase in the scanning speed and pulse frequency. Furthermore, the laser-cleaning quality increased (Fig. 5) and the surface roughness first decreased and then increased (Table 4) when the laser power increased. The morphologies and elements of the cleaned-surface study illustrate that the laser plasma and thermal combustion were affected by the absorption of laser energy by the paint during the laser-cleaning process (Fig. 6). In addition, the X-ray photoelectron spectroscopy analysis indicates that C—H, C—C, O—H, C=O, C—O, and other covalent bonds in the polymer molecular chain of the paint were broken under the action of the pulsed laser (Fig. 7). During the cleaning process, a layered structure was formed in the paint. Obvious cracks appeared that were parallel to the surface of the paint at the fracture section, which extended inside the paint. This result indicates the presence of a mechanical effect perpendicular to the surface of the paint. The cohesion of the lacquer was destroyed, which damaged the paint between the layers, and the paint layer was ejected (Fig. 8). The study of

the collected particles illustrates that the presence of mechanical mechanisms in the paint-damage process, such as vibration and impact, and the vaporized paint nucleated and grew in the high-energy limited area formed by the pulsed laser, which resulted in the formation of nanoparticles (Fig.9).

Conclusions In the present study, three different process parameters, namely, scanning speed, pulse frequency, and laser power, influence the laser paint-cleaning quality at different levels. The laser-cleaning quality first increases and then decreases with the increase in the scanning speed and pulse frequency and increases as the laser power increases. The laser-cleaning quality is good when the process parameters are as follows: laser power = 16.5 W, scanning speed = 600 mm/s, and pulse frequency = 30 kHz. Under different process parameters, the main mechanism of the laser paint removal is different. With regard to the analysis characterization, we conclude that the effect of the cohesive-failure and crack-propagation-fracture mechanisms is more efficient than the chemical bond-fracture combustion.

Key words laser technique; pulsed laser; paint removal; aluminum alloy; process parameter; mechanism

OCIS codes 140.3330; 140.3390; 140.3538; 140.6810