

## 脉冲和连续模式下玻璃纤维复合材料 激光脱漆技术研究 (特邀)

李倩靓<sup>1</sup>, 张润华<sup>1</sup>, 何宗泰<sup>1</sup>, 张 骆<sup>1</sup>, 杨奇彪<sup>1</sup>, 夏建英<sup>2</sup>, 刘 顿<sup>1\*</sup>

(1. 湖北工业大学 超快激光加工研究中心, 湖北 武汉 430068;  
2. 上海海鹰机械厂, 上海 200436)

**摘 要:** 采用波长为 1 064 nm 的纳秒激光器脉冲模式和连续模式分别对玻璃纤维增强树脂基复合材料表面涂覆的浅灰色防雨蚀涂层和抗静电涂层进行激光清洗实验, 研究不同模式下激光参数对清洗效果的影响规律。通过 SEM 观察清洗后材料表面及清洗产物的微观形貌, 运用 EDS、FTIR 分别检测清洗前后材料表面元素含量与化学官能团, 采用 COMSOL Multiphysics 对清洗过程中的温度场进行分析。结果表明: 去除单层抗静电涂层时, 脉冲激光能完全去除该涂层且防雨蚀涂层损伤较小; 去除双层涂层时, 脉冲激光作用下试板表面有残余涂层, 且易损伤下层清漆、树脂和纤维, 而连续激光则可完全去除表面双层涂层, 获得清洁的清漆表面。脉冲模式的去除机制主要为热弹性振动效应, 连续模式下涂层的去除机制主要为热烧蚀效应。研究结果可为航空复合材料表面激光脱漆技术的激光模式选择提供参考。

**关键词:** 激光清洗; 激光模式; 玻璃纤维; 表面形貌; 工艺参数; 去除机制

**中图分类号:** TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220836

## Pulsed and continuous-wave laser paint removal on glass fiber-reinforced polymer composites (*invited*)

Li Qianliang<sup>1</sup>, Zhang Runhua<sup>1</sup>, He Zongtai<sup>1</sup>, Zhang Luo<sup>1</sup>, Yang Qibiao<sup>1</sup>, Xia Jianying<sup>2</sup>, Liu Dun<sup>1\*</sup>

(1. Ultrafast Laser Processing Research Centre, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. Haiying Machine Works, Shanghai 200436, China)

**Abstract:** The light-gray erosion protection coating and anti-static finish coating on the surface of glass fiber-reinforced polymer composites were removed using a nanosecond laser with a wavelength of 1 064 nm employed in both pulsed and continuous-wave (CW) modes. The effect of the laser parameters at different laser modes on cleaning quality was investigated. SEM was used to observe micro morphology of material surface and cleaning products after processing. EDS and FTIR were used to detect the element content and chemical functional groups on the surface of materials before and after cleaning respectively. The temperature field during cleaning was analyzed by COMSOL Multiphysics. The results reveal that when removing the single anti-static coating, the pulsed laser can completely remove the top coating while just slightly harming the primer. When employing pulsed laser technology to remove the double paint, there is still a residual paint on the substrate's surface. The rainproof prime paint, resin and fiber layer of the substrate are also easily damaged. While the continuous laser

收稿日期: 2022-11-22; 修订日期: 2023-01-09

基金项目: 湖北省重点研发计划项目 (2021BAA172)

作者简介: 李倩靓, 女, 讲师, 博士, 主要从事激光技术方面的研究。

通讯作者: 刘顿, 男, 教授, 博士, 主要从事激光清洗和超快激光精密加工方面的研究。

can fully remove double paint and provide a clean surface. The pulsed laser removal process predominantly involves thermoelastic vibration effect, whereas the CW laser removal procedure is mostly thermal ablation. These results can serve as a guide for choosing the laser mode when removing paint from aeronautical composite surfaces.

**Key words:** laser cleaning; laser mode; GFRP; surface appearance; process parameters; removing mechanism

## 0 引言

为保证飞机的正常服役性能,在飞机大修阶段需对雷达罩复合材料表面涂层进行剥离与重新涂装。雷达罩一般以玻璃纤维增强树脂基复合材料 (glass fiber-reinforced polymer composites, GFRP) 为基材,表面涂覆抗静电和防雨蚀涂层。传统的化学脱漆、手工打磨、喷砂等去除方法普遍存在污染严重、耗时很长等问题<sup>[1-2]</sup>。激光清洗作为一种高效、高精度的绿色清洗技术,已逐渐应用于文物保护<sup>[3]</sup>、船舶除锈<sup>[4-5]</sup>、半导体元件清洗<sup>[6]</sup>、生物医用微结构加工<sup>[7]</sup>、航空航天<sup>[8-9]</sup>等诸多领域。

国外对复合材料表面激光除漆研究较早,采用 CO<sub>2</sub> 激光器、1064 nm 纳秒激光器 (Nd:YAG) 对金属、芳纶纤维、石墨环氧树脂和玻璃纤维树脂等基材上的各类底漆及面漆进行去除。通过研究涂层去除率、基体物理损伤、性能变化对后续油漆附着力的影响规律,初步验证了激光除漆的可行性<sup>[10]</sup>。CO<sub>2</sub> 激光脱漆可通过优化能量密度、扫描速度、重复频率等提高除漆效果和去除效率<sup>[11]</sup>。Kumar<sup>[12]</sup> 等使用 CO<sub>2</sub> 激光器剥离飞机蒙皮上的环氧涂层,实验采用的损伤阈值与计算值一致,这被用来预测使用 CO<sub>2</sub> 激光剥离给定厚度涂层所需的最佳激光参数,大大提升了工作效率。Gu<sup>[13]</sup> 等研究了光化学机理剥离碳纤维复合材料表面涂层,研究发现使用合适的参数剥离涂层后对碳纤维无任何损伤,同时复合材料的润湿性和力学性能无下降。Cheng<sup>[14]</sup> 等使用脉冲激光器去除玻璃纤维复合材料表面黑色抗静电涂层,且对基材没有损伤。

国内目前对复合材料表面激光除漆的研究较少,贾宝申等<sup>[15]</sup> 运用红外脉冲激光对芳纶纤维复合材料表面涂层进行去除研究实现了树脂基复合材料表面涂层的有效去除。李佐等<sup>[16]</sup> 利用红外纳秒激光器,实现了复合材料表面涂层的分层可控去除。Yang 等<sup>[17]</sup> 运用有限元分析法建立了碳纤维表面红外纳秒激光除漆过程的温度场模型,研究了能量密度、光斑重合

度和扫描间距对涂层去除和基底峰值温度的影响。结果表明脉冲激光不能完全去除复合材料表面涂层。

综上所述,纳秒激光器难以完全去除复合材料表面涂层,且易损伤基材。目前复合材料表面除漆研究多采用 CO<sub>2</sub> 激光器。然而,由于其体积大,光电转换效率低,不易实现光纤传输,使得 CO<sub>2</sub> 激光清洗设备在应用上具有一定局限性。雷达罩表面涂层具有多层、厚度大的特点,现有激光脱漆方法无法满足飞机维护的要求。因此,文中利用平均功率为 200 W、波长为 1064 nm 的光纤激光器对 GFRP 表面单层、双层涂层进行实验,研究脉冲和连续两种不同模式下激光参数对清洗效果的影响规律,以期为复合材料表面激光脱漆提供一定的参考。

## 1 实验材料与仪器

### 1.1 实验材料

实验使用的试板由上海海鹰机械厂提供,基材为 GFRP,试板尺寸为 200 mm×200 mm×4.2 mm。玻璃纤维呈网状编织结构,基材呈褐黄色。基材上涂覆了厚度约为 20 μm 的透明固化树脂类防雨蚀清漆,该清漆与基材的环氧树脂成分相近,一般脱漆时无需去除;中间涂覆了厚度约为 95 μm 的浅灰色防雨蚀涂层;最表层涂覆了厚度约为 35 μm 深灰色的抗静电涂层。试板及其截面示意图如图 1 所示。

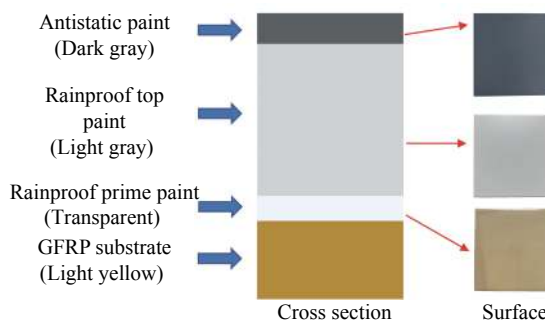


图 1 涂漆试板截面形貌与表面形貌

Fig.1 Samples with paint of cross-sectional and surface image

1.2 清洗设备与实验方法

实验采用的激光清洗系统主要包括纳秒光纤激光器 (YLPN-10-30×240-200, IPG)、准直、扫描振镜、场镜和 Z 轴升降平台等, 如图 2(a) 所示。激光器主要性能参数如表 1 所示。实验分为两个阶段: 选择性剥离抗静电涂层; 完全剥离抗静电涂层与浅灰色防雨蚀涂层。实验前用无尘布擦拭样品表面灰尘。实验加

工范围为 10 mm×10 mm。为了分析清洗过程中产生的粉尘及颗粒状产物, 采用硅片为基底, 收集清洗产物。硅片尺寸为 10 mm×10 mm, 距离加工样品约 17 mm, 硅片上表面与样品上表面平齐。在收集颗粒前, 将硅片置于无水乙醇溶液中, 用超声波清洗 5 min, 以去除表面杂质。

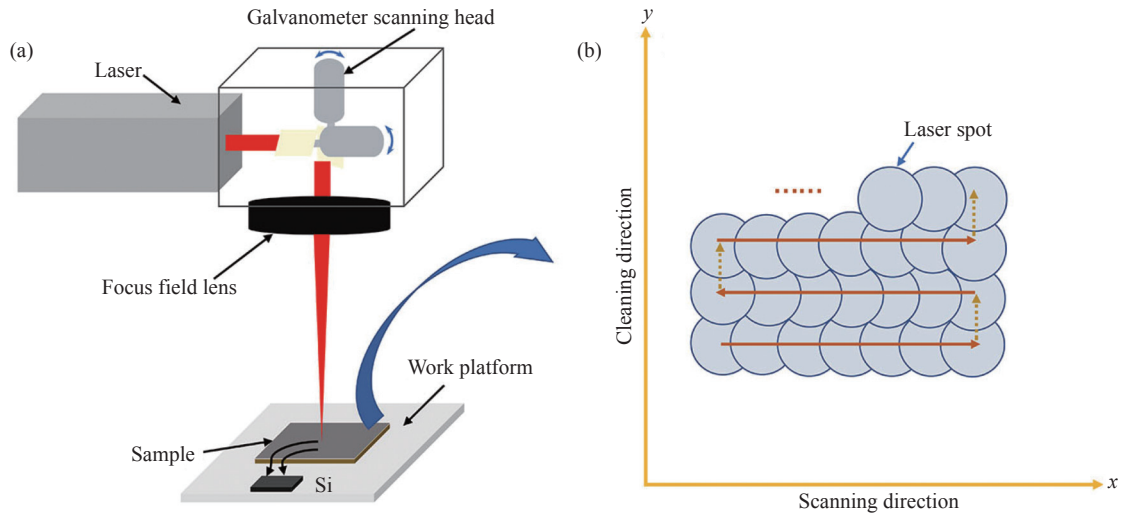


图 2 激光清洗系统和加工方法示意图。(a) 激光清洗系统示意图; (b) 激光清洗加工路径示意图

Fig.2 Schematic of laser cleaning system and scanning path. (a) Schematic of laser cleaning system; (b) Schematic of laser scanning path

表 1 纳秒光纤激光器的主要参数

Tab.1 Parameters of the nanosecond fiber laser

Wavelength $\lambda$ /nm	Operation mode	Output power $P$ /W	Pulse width $\tau_{FWHM}$ /ns	Beam quality $M^2$	Repetition rate $F$ /kHz	Spot diameter/ $\mu$ m
1064	Pulsed CW	200	120 -	12.2	30 -	340

激光清洗涂层的加工路径如图 2(b) 所示。为了提高激光清洗的质量和效率, 实验采用“己”字形加工路径, 将样品置于焦平面处, 通过振镜扫描实现涂层的去除。为了对比不同激光模式下的除漆特性, 下文中使用的参数均已经过优化, 在两种模式下都能有效去除涂层。

1.3 有限元模拟

激光清洗 GFRP 表面涂层的三维模型如图 3 所示, 模型尺寸大小为 1 mm×1 mm×0.3 mm, 顶层涂覆的涂层厚度为 35  $\mu$ m, 中间层为 95  $\mu$ m 的防雨蚀涂层, 由于涂层较厚, 激光清洗过程中只涉及到涂层, 故将

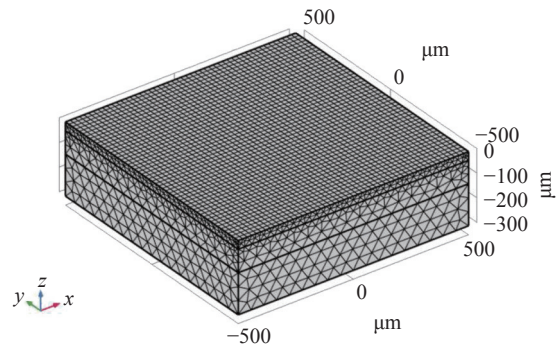


图 3 激光清洗的有限元模型

Fig.3 Finite element model of laser cleaning

基材简化为均质材料。激光清洗过程中沿  $x$  轴单次扫描试样, 涂层直接吸收热量, 热量通过热传导的方式向下传递。设置激光功率为 140 W, 光斑直径 340  $\mu\text{m}$ , 激光重复频率为 30 kHz。为节约计算成本, 模型采用渐变网格划分, 表面涂层的网格划分最细。

### 1.4 表面分析与检测

利用透反式偏光显微镜 (Eclipse Ci-L, Nikon) 对激光清洗后的表面形貌进行了观察, 采用白光干涉仪 (Contour GT-K0, Bruker) 对涂层的去除深度和表面粗糙度进行测量, 使用扫描电子显微镜 (Apreo S, FEI) 对微观组织结构进行了分析, 利用能谱分析仪 (EDS)

检测了表面元素含量的变化, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet6700, Thermo Fisher Scientific) 对样品表面的官能团进行了测定。

## 2 分析与讨论

### 2.1 不同激光模式下清洗效果分析

#### 2.1.1 单层涂层清洗

使用脉冲和连续模式, 激光平均功率为 100 W、110 W, 扫描速度为 2550 mm/s, 扫描次数为 1 次, 对抗静电涂层进行清洗。图 4(a)、(b) 为脉冲模式下不同激光平均功率下的样品表面形貌。由图 4(a) 可知

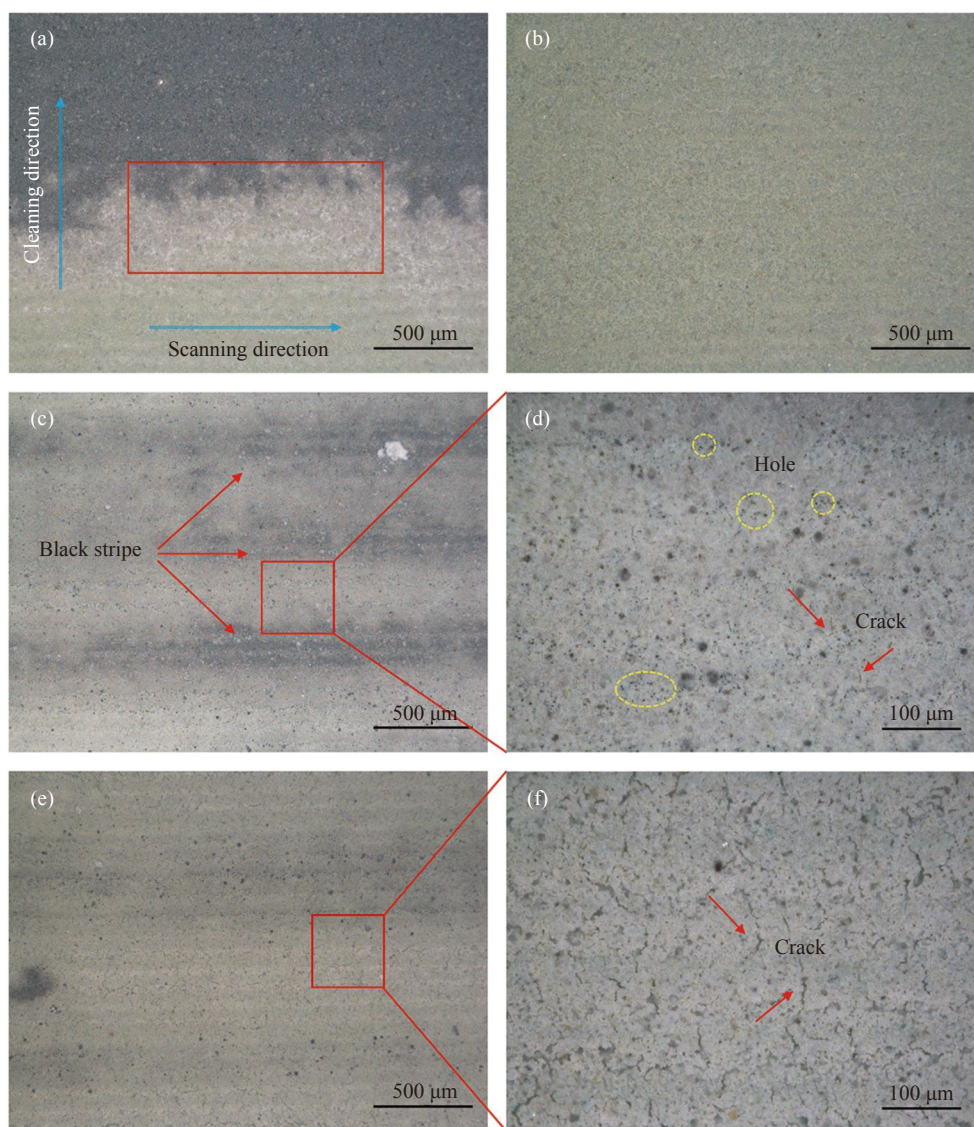


图 4 脉冲模式和连续模式清洗后试板表面形貌。脉冲模式下: (a)  $P_p=100\text{ W}$ ; (b)  $P_p=110\text{ W}$ ; 连续模式下: (c)、(d)  $P_c=100\text{ W}$ ; (e)、(f)  $P_c=110\text{ W}$   
 Fig.4 Surface morphology after pulsed and CW mode laser cleaning. Pulsed mode: (a)  $P_p=100\text{ W}$ ; (b)  $P_p=110\text{ W}$ ; CW mode: (c), (d)  $P_c=100\text{ W}$ ; (e), (f)  $P_c=110\text{ W}$

激光平均功率为 100 W 时,清洗后样品表面中间层浅灰色漆露出,沿激光清洗方向有面漆残留。这是由于在脉冲激光作用下涂层出现碎片崩溅、气化等现象导致其上方气体密度增大,出现等离子体屏蔽效应影响涂层吸收激光能量<sup>[18]</sup>。增大功率至 110 W 时,表面平整且无面漆残留,中间层白漆完全露出。图 4(c)~(f) 为连续模式下不同激光平均功率下的样品表面形貌。当激光平均功率为 100 W 时,清洗后表面有孔洞和细微裂纹形成,沿着激光清洗方向出现较为均匀的间隔黑色条纹,这是由于在连续激光作用下沿激光扫描方向热量累积多,沿激光清洗方向热量累积较少而导致面漆产生残留。将激光平均功率增加到 110 W 时,

面漆残余减少,裂纹开始扩展,这是由于在连续激光的作用下中间浅灰色涂层吸收大量热量而逐渐分解。

由图 5(a)、(b) 可看出,脉冲模式下激光平均功率为 100 W 时,样品表面有原始涂层残留,表面厚度不均且存在凹坑与凸起,表面粗糙度  $Ra=(3.588\pm 0.2)\ \mu\text{m}$ ;当激光平均功率为 110 W 时,面漆在弹性振动的剥离作用下完全去除<sup>[19]</sup>,清洗后表面较为光滑,此时表面粗糙度  $Ra=(2.173\pm 0.3)\ \mu\text{m}$ 。图 5(c)、(d) 为连续模式下激光清洗后样品的三维形貌,随着激光平均功率增加,面漆残余逐渐减少,且表面沟壑的尺寸增大,这是由于激光的持续作用,涂层吸收热量后逐渐升温,使底漆发生气化与受热分解所导致。

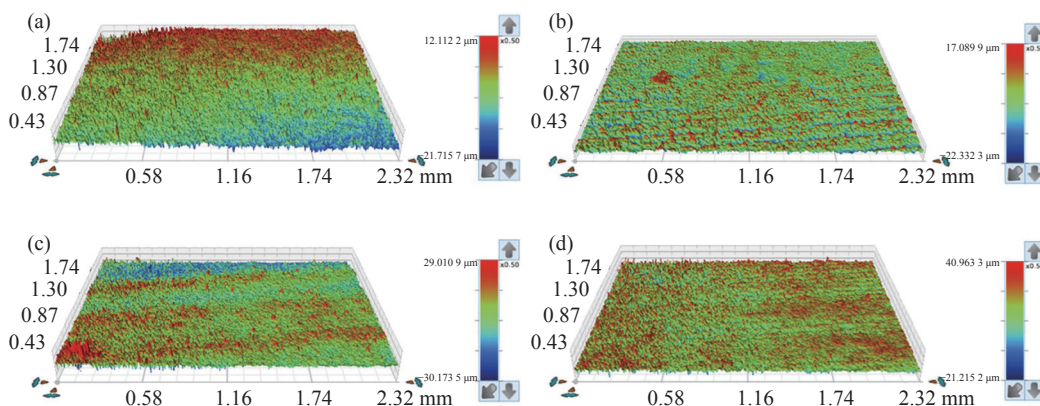


图 5 清洗后试板的三维形貌。(a)  $P_p=100\ \text{W}$ ; (b)  $P_p=110\ \text{W}$ ; (c)  $P_c=100\ \text{W}$ ; (d)  $P_c=110\ \text{W}$

Fig.5 3D surface profiles after laser cleaning. (a)  $P_p=100\ \text{W}$ ; (b)  $P_p=110\ \text{W}$ ; (c)  $P_c=100\ \text{W}$ ; (d)  $P_c=110\ \text{W}$

### 2.1.2 双层涂层清洗

双层涂层清洗是指同时去除抗静电涂层和浅灰色防雨蚀涂层。在激光平均功率为 100~180 W,扫描速度为 2 040 mm/s,扫描次数为 2 次的条件下分别采用脉冲与连续模式对涂层进行清洗。图 6(a)~(c) 为脉冲模式下,采用不同激光平均功率加工的表面形貌。随着激光平均功率的增加,浅灰色防雨蚀涂层残余减少,去除量增大,清洗后的表面有浅灰色颗粒物附着。当激光平均功率继续增大后,树脂层吸收小部分能量,其余大部分激光能量透过树脂层作用在纤维上,使其受热碳化,导致树脂层温度升高并发生显著的碳化和热膨胀现象。

图 6(d)~(f) 为连续模式下不同激光平均功率加工的表面形貌,激光平均功率为 100 W 时,浅灰色涂层被部分去除,继续增大功率到 140 W 时,表面浅

灰色涂层已经被完全去除,且基材表面固化层树脂清漆未观察到明显损伤,当增大到 180 W 时,基材表面清漆受到损伤。

当激光平均功率为 140 W 时,两种模式下清洗前后的样品表面元素含量如表 2 所示。脉冲模式下,清洗后的样品表面的 C 元素含量下降,且还含有 Si、Al 等元素,涂层在清洗过程中发生了烧蚀且清洗表面仍有涂层残留。连续模式下,激光清洗后的样品表面与基材表面防雨蚀清漆的元素含量对比可发现,清洗后样品表面的 C、O 元素含量与原始基材上清漆的含量一致,且未检测出涂层中含有的 Si、Al 等元素,说明样品表面没有残余涂层。

两种模式下清洗前后的样品表面的傅里叶红外光谱如图 7 所示。谱线 b 为浅灰色涂层的红外光谱曲线,其中位于  $3\ 339.24\ \text{cm}^{-1}$  的特征峰属于  $\text{NH}_2$  对称

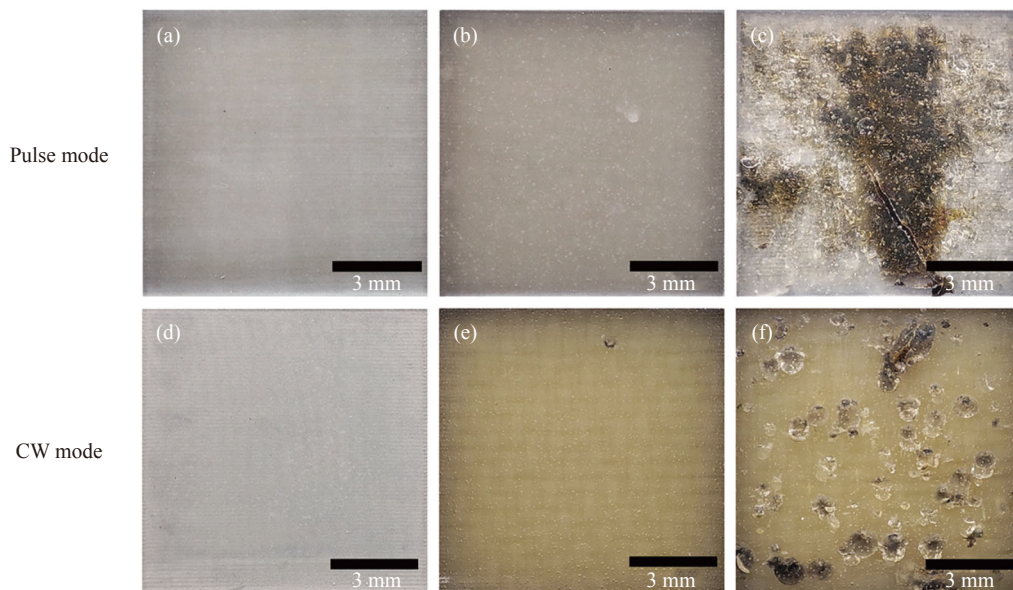


图 6 清洗后的表面宏观形貌。(a)  $P_p=100$  W; (b)  $P_p=140$  W; (c)  $P_p=180$  W; (d)  $P_c=100$  W; (e)  $P_c=140$  W; (f)  $P_c=180$  W

Fig.6 Surface morphologies after laser cleaning. (a)  $P_p=100$  W; (b)  $P_p=140$  W; (c)  $P_p=180$  W; (d)  $P_c=100$  W; (e)  $P_c=140$  W; (f)  $P_c=180$  W

表 2 清洗后表面元素含量分布

Tab.2 Element content distribution of surface after laser cleaning

Mode	Weight				
	C	O	Al	Si	Ti
Pristine	64.23%	20.12%	0.73%	10.04%	4.88%
Pulsed mode	57.26%	30.99%	0.82%	6.84%	4.09%
CW mode	83.52%	16.48%	-	-	-
Prime paint	83.35%	16.65%	-	-	-

伸缩振动吸收峰,  $2925.03\text{ cm}^{-1}$  属于  $\text{CH}_2$  反对称伸缩振动吸收峰,  $1704.36\text{ cm}^{-1}$  属于  $\text{C}=\text{O}$  双键伸缩振动吸收峰,  $1530.91\text{ cm}^{-1}$  属于  $\text{C}-\text{N}-\text{H}$  弯曲振动吸收峰,  $1461.81\text{ cm}^{-1}$  属于  $\text{CH}_3$  不对称变角振动峰,  $1242.26\text{ cm}^{-1}$  属于  $(\text{CH}_3)_3\text{CR}$  的  $\text{C}-\text{C}$  伸缩振动吸收峰<sup>[20]</sup>, 在  $1000\sim 1130\text{ cm}^{-1}$  有一宽而强的吸收带, 这是  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的反对称伸缩振动, 属于有机硅树脂的特征吸收峰。根据红外光谱出现的官能团判断该涂层的主要成分为有机硅聚氨酯树脂<sup>[21]</sup>。通过分析清洗前后该成分中各特征官能团的变化情况来进一步验证清洗效果。

谱线 a 为脉冲模式下清洗后样品的红外光谱曲线, 主要特征峰并没有消失, 且没有新的峰产生。这说明激光清洗后表面仍然有残留涂层, 此模式不适用于完全去除树脂层上的涂层。残余涂层没有发生官能团的变化表明脉冲激光可适用于逐层涂层剥离。

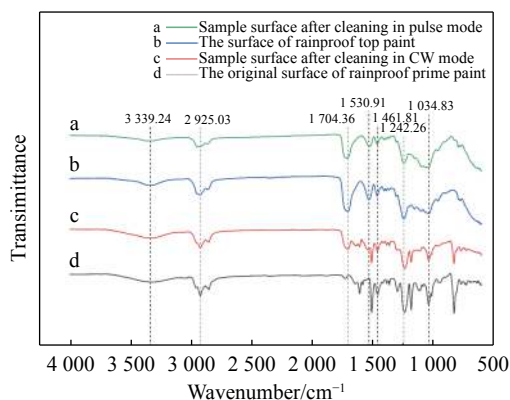


图 7 清洗前后表面的傅里叶红外光谱分析

Fig.7 FTIR spectrum before and after cleaning

此外, 通过对比脉冲激光处理后与原始表面的红外光谱图发现, 从高频区到低频区的特征吸收峰的位置几乎相同, 说明脉冲模式对涂层的高分子链段没有显著的破坏作用。而激光处理后的表面残余涂层可用酒精布轻易拭除, 表明残余涂层的高分子链段网状结构扩大, 乙醇分子易从涂层高分子链段中渗透并与其部分基团相结合, 从而使得残余物质能够轻易去除<sup>[22]</sup>。

谱线 c 为连续模式下清洗后的样品表面光谱曲线, 涂层的特征峰全部消失, 且红外光谱与基材表面防雨蚀底漆清漆的谱线 d 基本一致, 未检测出涂层的典型官能团特征峰, 表明此时材料表面的涂层去除较为彻底。

## 2.2 不同激光模式下清洗后微观形貌分析

### 2.2.1 清洗表面后微观形貌分析

图 8(a)~(c) 为脉冲模式下激光清洗后样品表面残余涂层的微观形貌图。从图 8(a) 中可以看出当激光平均功率较低时, 涂层表面沿激光扫描方向呈现轮廓起伏与波动, 有涂层块状碎片产生, 说明涂层内部在热应力的作用下发生分层裂片现象, 密布的微孔和凹坑是由于脉冲激光极高的峰值功率, 涂层表面沿深度

方向发生显著的烧蚀气化<sup>[23]</sup>当激光平均功率为 140 W 时, 如图 8(b) 所示, 残余涂层表面较为平整, 且表面微孔与凹坑的结构特征显著缩小。当激光平均功率为 180 W 时, 树脂层表面较为光滑, 如图 8(c) 所示, 脉冲激光穿透基材表面树脂, 激光能量作用到玻璃纤维上, 纤维吸收大量热量的同时导致树脂层再度升温, 使得树脂层发生热膨胀现象, 同时玻璃纤维受热发生碳化, 基材损伤严重。

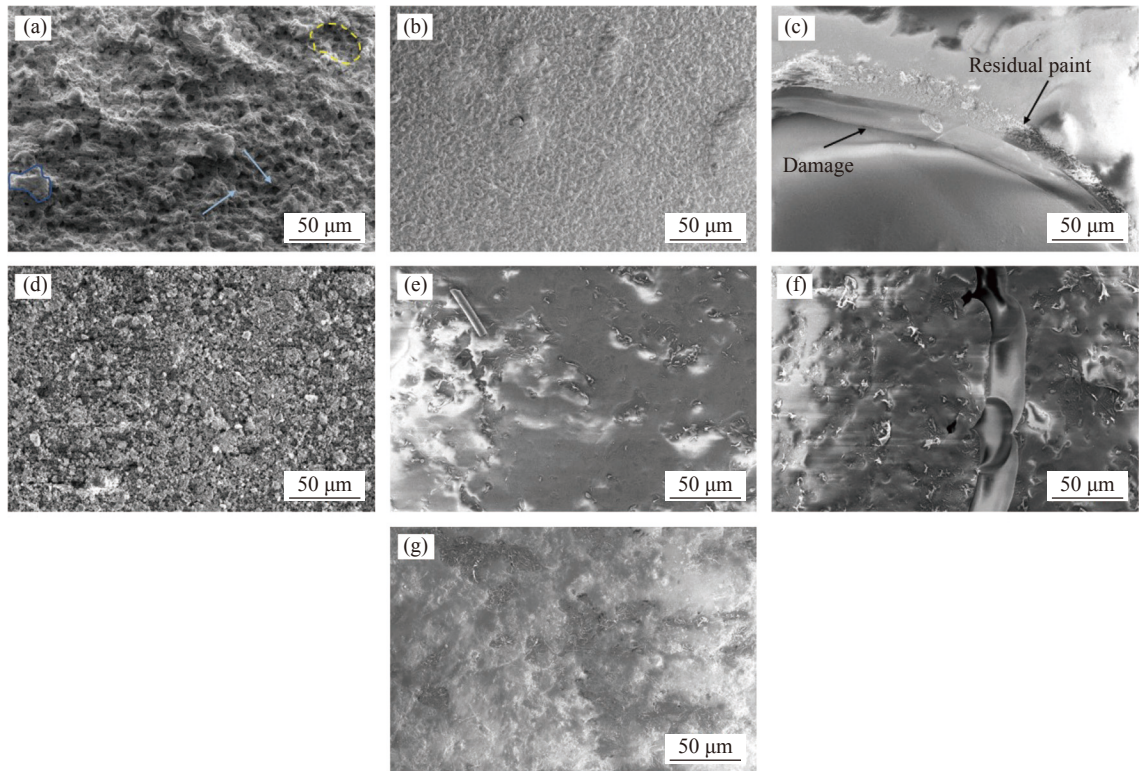


图 8 表面残余涂层微观形貌。脉冲模式下: (a)~(c) 100 W、140 W 和 180 W; 连续模式下: (d)~(f) 100 W、140 W 和 180 W; (g) 基材表面  
Fig.8 Micrographs of the surface residual paint. Pulsed mode: (a)-(c) 100 W, 140 W, 180 W; CW mode: (d)-(f) 100 W, 140 W, 180 W; (g) Surface of substrate

图 8(d)~(f) 为连续模式下激光清洗后的表面微观形貌。从图中可以看出, 当激光平均功率为 100 W 时, 清洗后的表面涂层受到连续激光的持续加热开始出现燃烧分解现象, 在连续模式下激光清洗后的样品表面覆有一层的黑色物质, 这是由于在连续激光的热效应作用下, 涂层中的 C 原子与空气中的 O 原子结合发生燃烧反应后形成了碳氧结合物。当激光平均功率为 140 W 时, 表面的浅灰色涂层已去除干净, 露出基材上清漆且未对其表面形貌造成明显影响, 继续增大到 180 W 时, 表面树脂层受热后变得粗糙不平

整, 且部分激光能量透过树脂层在内部出现裂纹区域。

综上所述, 两种不同激光加工模式下, 清洗后的材料表面状态有明显差异。脉冲激光清洗过程中可观察到气化现象, 并伴随有烟雾与等离子体<sup>[19]</sup>的产生, 清洗后的表面副产物较少, 残余涂层表面结构尺寸大, 且较为完整。而连续激光作用后的表面残余涂层结构受热遭到破坏, 且表面清洗后的产物较多。这是由于脉冲激光具有较强的力学剥蚀效应, 清洗后生成的产物在该效应的作用下已基本脱离表面。而连续激光的力学剥蚀效应较弱, 热效应较强, 生成的副

产物平均尺寸较小,在静电吸附的作用下发生凝聚,因此附着程度较高。

### 2.2.2 残余涂层截面形貌分析

图 9(a) 所示为脉冲模式下残余涂层截面的微观

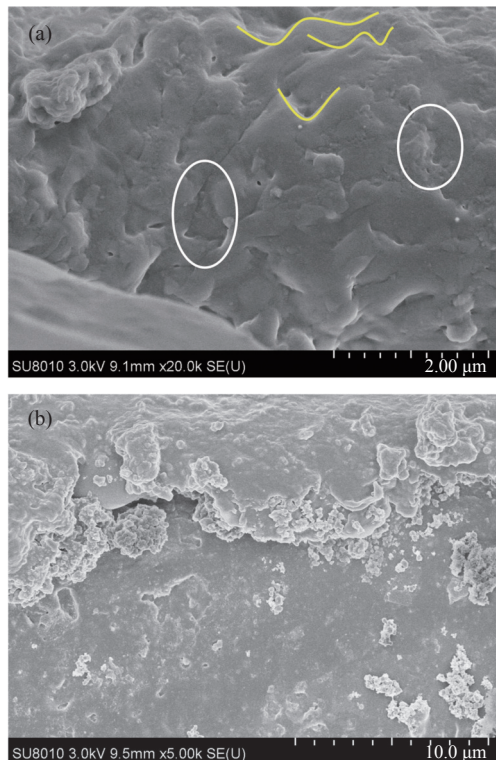


图 9 残余涂层截面微观形貌。(a) 脉冲模式; (b) 连续模式

Fig.9 Cross-sectional morphology of residual paint. (a) Pulsed mode; (b) CW mode

形貌,涂层截面呈现波浪状,残余涂层沿着激光作用的方向形成了层状结构,涂层内部出现拉伸动态破坏的痕迹,这是由于在脉冲激光的作用下受到热应力的影响,当涂层受到热应力的作用大于涂层的内聚力时,涂层将发生崩解并脱离材料表面。从图 9(b) 可以看出,在连续模式下残余涂层截面和原始涂层截面微观形貌基本一致。这说明连续激光在清洗过程中受到的力学振动效应较小,激光辐照区未对次表面产生显著的力学剥蚀行为。

### 2.2.3 清洗产物分析

沉积在硅片上颗粒的微观形貌如图 10 所示。脉冲模式下颗粒产物主要呈现块状产物和棒状产物。生成产物的表面形状不一、表面不平整且有明显的分层现象<sup>[24]</sup>,结果表明在脉冲模式下激光清洗过程中存在热烧蚀、冲击波作用以及振动效应多种力学机制。表 3 为不同区域收集到的元素含量分布,其中块状产物的尺寸最大,元素含量为 52.7%,与原始涂层的 C 元素含量相近,下降 11.53%。此过程中,热弹性振动效应占据主导地位。由于块状产物主要由机械断裂产生,所以涂层结构保留较为完整,C 元素下降比例较低。棒状产物的 C 元素含量为 47.84%,和原始涂层相比下降 16.39%。缔结状混合物是材料不完全燃烧并迅速收缩冷却的产物。

连续模式下,激光清洗产物主要为网状颗粒和圆

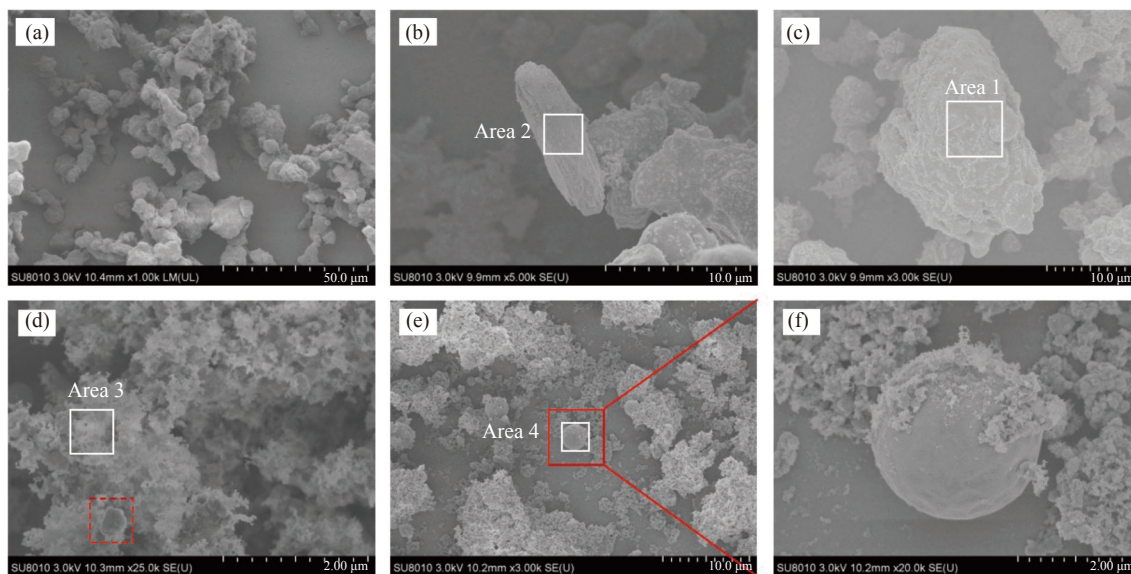


图 10 清洗后表面产物微观形貌。(a)~(c) 脉冲模式; (d)~(f) 连续模式

Fig.10 Micrographs of surface debris after cleaning. (a)-(c) Pulsed mode; (d)-(f) CW mode



表 3 清洗产物元素含量分布

Tab.3 Element content distribution of products after laser cleaning

Selected aera	Weight				
	C	O	Al	Si	Ti
Pristine	64.23%	20.12%	0.73%	10.04%	4.88%
Aera 1	52.7%	29.35%	0.83%	7.72%	9.4%
Aera 2	47.84%	30.67%	1.87%	10.3%	9.32%
Aera 3	30.61%	34.45%	3.74%	14.4%	16.8%
Aera 4	14.3%	40.32%	4.84%	20.24%	20.3%

球状。网状颗粒聚集产物的 C 元素含量为 30.61%，和原始涂层相比下降 33.62%，是少量块状涂层及其燃烧产物的缔结体，其产生机制主要为烧蚀与微弱的振动效应。圆球状产物 C 元素含量为 14.3%，比原始涂层下降 49.93%，其产生机制主要为熔融烧蚀。表面涂层受热后产生裂纹，热量持续累积使裂纹扩展直至断裂。产生的小直径块状产物如图 10(d) 中的红色方框所示，与烧蚀产物发生二次碰撞并熔融，冷却后结合形成如图 10(d) 所示的网状聚集颗粒产物。当涂层表面温度逐渐上升至涂层燃烧温度或分解温度时，涂层分解为小分子化合物。由于涂层中含有其他成分添

加物，涂层中有机物在燃烧过程<sup>[25]</sup>中融化，表面张力作用使其形成圆球状产物。在静电吸附力作用下，较多微粒附着于球体表面，如图 10(e)~(f) 中的区域所示。

此外，脉冲模式下收集到的产物结构较为完整，尺寸约为 10~20 μm，与原始涂层表面形貌相近。而连续模式下收集到的燃烧产物尺寸多在 3 μm 以下，结构偏小。

2.3 清洗作用机制

采用 Comsol Multiphysics 对脉冲模式和激光模式下除漆过程中的温度场进行分析。图 11 为单个脉冲作用在不同深度时材料径向温度分布图，其中 x 轴绝对值表示径向距离。如图 11(a) 所示，脉冲模式下涂层表面瞬时温度达到 1117 K，远远超过该涂层的分解温度。涂层被瞬间烧蚀气化去除。激光能量吸收过程遵循朗伯-比尔定律<sup>[26]</sup>，在涂层深度约为 8 μm 时，材料温度达到涂层分解温度，与实验测量的去除深度有差异，误差约为 47%。该模型是基于热烧蚀效应原理建立，没有考虑等离子体冲击和热振动效应。较大的差值说明激光作用中不仅有烧蚀气化现象，还存在力学作用机制。

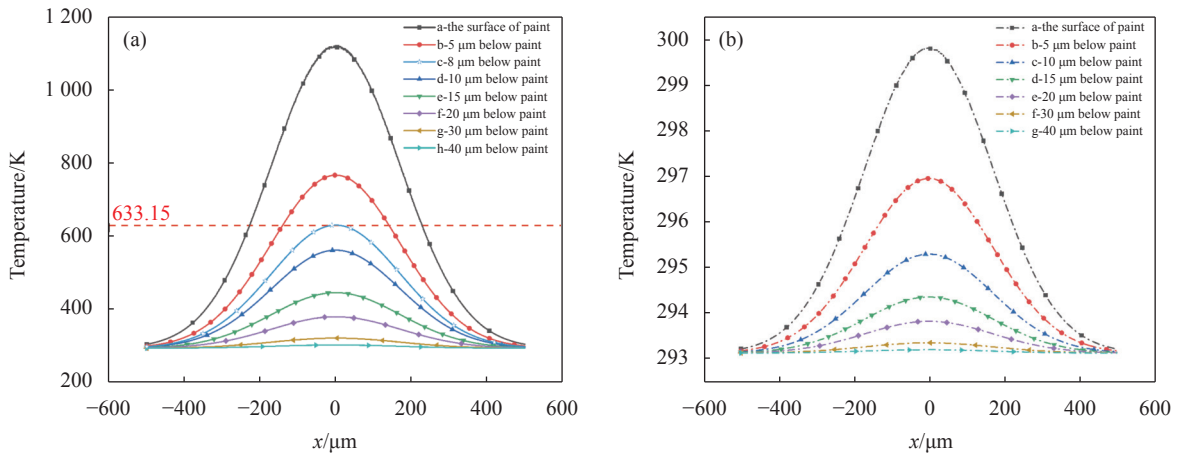


图 11 在 t=284 ns 时，沿 x 轴不同深度的温度分布。(a) 脉冲模式；(b) 连续模式

Fig.11 Temperature at different depth in the x-axis at t=284 ns. (a) Pulsed mode; (b) CW mode

连续模式下温度分布如图 11(b) 所示。在相同的激光平均功率和加工时长下，光斑中心的温度上升至 299.8 K，远低于脉冲模式下的瞬时温度。这表明在连续激光的去除过程中，随着激光作用时间的增加，连续辐照激光使得表面热量逐渐累积，达到热分解或燃

烧温度。

当激光能量作用在材料表面后，涂层吸收热量，并将热量向下传递至基材上，基底温度明显升高，发生热膨胀并产生应力与应变，对于这种各同向性弹性体单位面积上的应力为：

$$\delta = Y\varepsilon = Y \frac{\Delta l}{l} \quad (1)$$

式中： $Y$ 为材料的杨氏模量； $\varepsilon$ 为材料的应变； $\Delta l$ 为材料的热膨胀长度； $l$ 为材料的初始长度。激光去除涂层导致其脱落的力主要是由  $z=-l(\delta_p)$  处的热应力和  $z'=0(\delta_s)$  处基板上的热应力组成。涂层和基体的热应力与总热应力可分别表示为<sup>[27]</sup>：

$$\delta = \delta_s + \delta_p \quad (2)$$

$$\delta_p = Y_p \gamma_p \Delta T_p(-l, t) \quad (3)$$

$$\delta_s = Y_s \gamma_s \Delta T_s(0, t) \quad (4)$$

式中：下标 p 表示涂层；s 表示基体。

由公式 (4)~(6) 可知，总热应力的大小与材料的杨氏模量、热膨胀系数和温度变化有关。当激光平均功率为 140 W 时，从图 11 可以看出，在单位时间内，脉冲模式下涂层表面的瞬时温升远大于连续模式激光作用下的温升。因此，脉冲模式下产生的热应力远远大于连续模式，即脉冲模式下通过热弹性振动效应产生的脱附力远大于连续模式。脉冲模式下更容易通过热弹性振动效应去除涂层，而连续模式下很难达到脱附阈值。

如图 12 所示，脉冲模式下，除漆过程主要是热弹性振动机制。由于脉冲模式下激光的峰值功率密度

很高，激光作用到涂层表面使得表面温度迅速升高达到气化点，发生气化现象，因此脉冲激光的除漆过程中还包括气化机制。而连续激光模式下，由于激光的峰值能量较低，难以触发热弹性振动效应，主要是依靠脉冲间能量持续累积，使涂层表面温度不断升高，达到涂层的分解温度和燃烧温度。燃烧热量进一步加热涂层，从而使涂层从基材表面去除，其去除机制为热烧蚀效应。在激光加热材料过程中，若光斑的尺寸远大于激光脉冲作用时间内传播的深度，则可近似地按一维热传导瞬态问题进行处理。热扩散率和热扩散深度由公式 (7)、(8) 计算<sup>[17]</sup>：

$$D = \frac{k}{\rho c} \quad (5)$$

$$H = 2 \sqrt{Dt} \quad (6)$$

式中： $k$ 、 $\rho$  和  $c$  分别为材料的热传导率、密度和比热容； $D$  为热扩散率； $t$  为加热时间。热扩散深度取决于加热时间的长短。对于脉冲模式而言，纳秒激光传递到涂层内部的距离有限，仅作用在涂层表面区域。因此，其对残余涂层的影响较小，适用于单层抗静电涂层的清洗。连续模式下，激光持续作用在涂层表面，热扩散程度较高。且由于其峰值功率较小，在去除涂层的过程中不容易损伤基材，适用于较厚的双层涂层的完全去除。

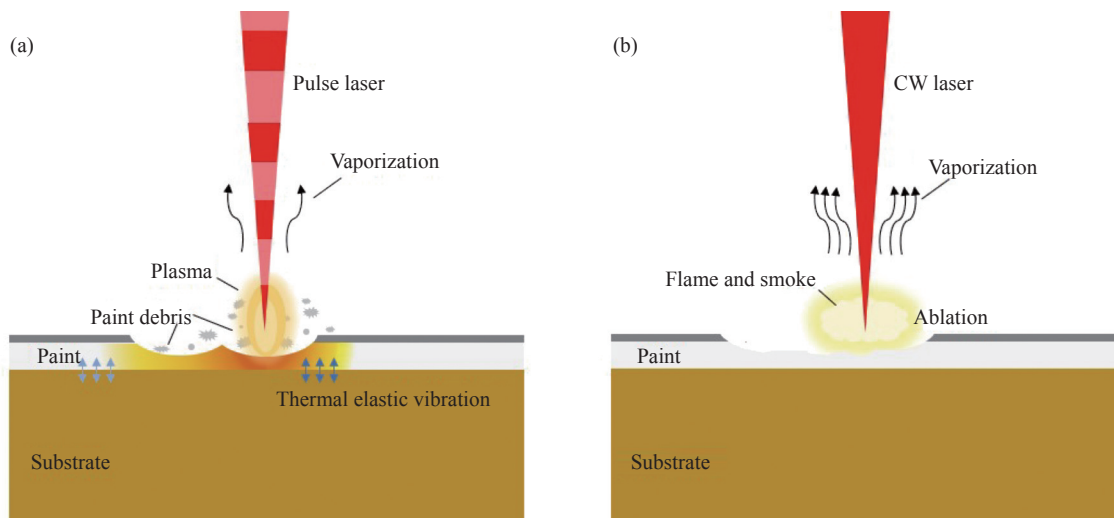


图 12 激光清洗 GFRP 表面涂层的示意图。(a) 脉冲模式；(b) 连续模式

Fig.12 Schematic diagram of laser cleaning GFRP surface paint layer. (a) Pulsed mode; (b) CW mode

### 2.4 表面涂层附着力测试实验

两种激光模式加工后，对仅去除抗静电涂层和同

时去除双层涂层后的试板（各三块）进行了再涂覆实验。根据 GB/T 9286 标准要求，采用百格附着力测试

法,在涂覆后试板表面的三个不同位置进行划格,所有试板的附着力测试结果均为 0 级,符合应用要求。

### 3 结 论

运用激光清洗技术对 GFRP 表面涂层进行了清洗实验,研究了脉冲和连续激光模式下,不同激光参数对试样表面清洗效果的影响。比较了脉冲和连续模式下,样品表面宏观形貌、元素分布以及官能团的变化。并利用 COMSOL Multiphysics 建立了激光清洗 GFRP 表面涂层模型,对两种模式下激光清洗过程中温度场的变化进行了模拟。研究结论如下:

(1) 去除单层抗静电涂层宜采用脉冲模式,优化后的参数为:激光平均功率 110 W、扫描速度 2 550 mm/s、频率 30 kHz、脉宽 120 ns。去除双层涂层时宜采用连续模式,优化后的参数为:激光平均功率 140 W、扫描速度 2 040 mm/s、扫描次数 2 次。

(2) 脉冲模式适合于对涂层进行定量、逐层去除,不适宜完全去除 GFRP 表面的双层涂层。当残余涂层厚度较薄时,高峰值功率的激光脉冲容易穿透树脂层,对玻璃纤维造成损害。连续激光具有较大的热扩散深度,适用于双层涂层清洗,且不易损伤基材树脂层。

(3) 两种激光模式下的涂层去除机理存在较大差异。脉冲模式去除机理以热弹性振动效应为主。连续模式去除机理以热烧蚀效应为主。造成这种差异的主要原因在于,二者的脉冲能量在时间尺度上的分布不同,使得加工区域内温度场与应力场的变化规律呈现较大差异,诱导涂层产生不同的去除效果。

#### 参考文献:

- [1] Jiang Yilan, Ye Yayun, Zhou Guorui, et al. Research on laser paint removing of aircraft surface [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(12): 1206003. (in Chinese)
- [2] Tangestanian P, Papini M, Spelt J K. Starch media blast cleaning of artificially aged paint films [J]. *Wear*, 2001, 248(1-2): 128-139.
- [3] Li Chenyu, Qu Liang, Gao Fei, et al. Composition analysis of the surface and depth distribution of metal and ceramic cultural relics by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1239-1248. (in Chinese)
- [4] Zhang Ruonan, Wei Pengyu, Guo Xin, et al. Optimization of laser cleaning parameters and evaluation of surface properties of EH36 steel[J/OL]. *Infrared and Laser Engineering*. (2022-04-11)[2022-11-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1261.TN.20220409.1621.004.html>. (in Chinese)
- [5] Zhou Jianzhong, Li Huating, Sun Qi, et al. Laser derusting mechanism of AH32 steel based on cleaned surface topography [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(8): 1754-1764. (in Chinese)
- [6] Wu Dongjiang, Xu Yuan, Wang Xuyue, et al. Experimental and theoretical study on laser cleaning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle on silicon wafer surface [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2006(5): 764-770. (in Chinese)
- [7] Zhang Jiaru, Guan Yingchun. Surface functional microstructure of biomedical materials prepared by ultrafast laser: a review [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(2): 199-213. (in Chinese)
- [8] Liu Pengfei, Wang Sijie, Yin Fengshi, et al. Process and mechanism of laser removal of paint on 2024 aluminum alloy [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(24): 24121-24126. (in Chinese)
- [9] Hou Suxia, Luo Jijun, Xu Jun, et al. Laser cleaning technology application of military equipment [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 37(S1): 357-360. (in Chinese)
- [10] Klingenberg M L, Naguy D A, Naguy T A, et al. Transitioning laser technology to support air force depot transformation needs [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 202(1): 45-57.
- [11] Tsunemi A, Endo A, Ichishima D. Paint removal from aluminum and composite substrate of aircraft by laser ablation using TEA CO<sub>2</sub> lasers[C]//Proceedings of SPIE, 1998, 3343: 1018-1022.
- [12] Kumar M, Bhargava P, Biswas A K, et al. Epoxy-paint stripping using TEA CO<sub>2</sub> laser: Determination of threshold fluence and the process parameters [J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 46: 29-36.
- [13] Gu J Y, Su X, Jin Y, et al. Towards low-temperature laser paint stripping by photochemical mechanism on CFRP substrates [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 85: 272-280.
- [14] Cheng J, Liao J F, Yang Z, et al. Laser stripping of functional coatings on glass fiber reinforced plastic substrate [J]. *Applied Optics*, 2022, 61: 7867-7874.
- [15] Jia Baoshen, Tang Hongping, Su Chunzhou, et al. Removal of surface coating of resin matrix composites by pulsed laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(12): 1202010. (in Chinese)
- [16] Li Z. Research on controllable layer of laser painting stripping for civil aircraft composite skin[D]. Guanghan: Civil Aviation Flight University of China, 2021. (in Chinese)
- [17] Yang H, Liu H, Gao R, et al. Numerical simulation of paint stripping on CFRP by pulsed laser [J]. *Optics & Laser Technology*, 2022, 145(1): 107450.

- [18] 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.
- [19] Lei Zhenglong, Sun Haoran, Tian Ze, et al. Effect of laser at different time scales on cleaning quality of paint on Al Alloy surfaces [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(6): 0602103. (in Chinese)
- [20] Jiang Zhi, Yuan Kaijun, Li Shufen, et al. Study on FTIR spectra and thermal analysis of polyurethane [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(4): 624-628. (in Chinese)
- [21] Sun Jutao, Huang Yudong, Cao Hailin, et al. Synthesis of heat-resistant silicone resin and studies on its thermal and curing properties [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2005(1): 25-29, 35. (in Chinese)
- [22] Zhou Ya, Chen Xiting, Xu Haidong, et al. Study on removing mechanism of epoxy and polyurethane film on metal surface [J]. *Surface Technology*, 2009, 38(3): 5. (in Chinese)
- [23] Gao Kun, Zeng Quansheng, Zhang Zhiyan, et al. Adhesion of residual primer paint after laser cleaning aircraft aluminum alloy skin [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(9): 0914006. (in Chinese)
- [24] Wang Deliang, Feng Guoliang, Deng Guoliang, 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. (in Chinese)
- [25] Zhen Y Z, Ma Z, Gao L H, et al. Ablation behavior and microwave absorption performance of metamaterials irradiated by high-energy continuous-wave laser [J]. *Materials & Design*, 2022, 225: 111502.
- [26] Brygo F, Semerok A, Oltra R, et al. Laser heating and ablation at high repetition rate in thermal confinement regime [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(23): 8314-8318.
- [27] Liu Y, Yang L, Wang Y, et al. Paint removal on the 5A06 aluminum alloy using a continuous wave fiber laser [J]. *Coatings*, 2019, 9(8): 488.