

文章编号: 1001-3806(2013)06-0718-05

纳秒激光去除铝板表面漆膜热力学过程分析

杨 洁¹, 韩敬华¹, 段 涛², 孙年春^{1*}, 郭 超¹, 冯国英¹, 刘全喜³

(1. 四川大学 电子信息学院, 成都 610064; 2. 西南科技大学 极端条件物质特性实验室, 绵阳 621010; 3. 西南技术物理研究所, 成都 610041)

摘要: 为了研究并分析纳秒脉冲激光去除金属表面漆膜的机理, 采用 1064nm 的纳秒激光对涂有漆膜的铝板样品进行了单脉冲辐照实验。依据热传导理论分别模拟出作用过程中漆膜以及铝板表层的温度分布, 计算出漆膜与铝板界面处由于铝板基底热膨胀而产生的分离力, 并分析了等离子体冲击波对去除漆膜的影响。结果表明, 纳秒激光去除漆膜时力的作用为主导, 其中热膨胀产生的分离力为漆膜的去除提供必要条件, 漆膜对激光等离子体的约束最终导致其自身断裂和剥落。采用热力学理论对纳秒激光去除金属表面漆膜机理进行分析是可行的。

关键词: 激光技术; 热传导; 约束; 等离子体冲击波; 漆膜

中图分类号: TN249 文献标识码: A doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.06.003

Mechanical analysis of paint film stripping from aluminum plate surface by means of nanosecond laser

YANG Jie¹, HAN Jing-hua¹, DUAN Tao², SUN Nian-chun¹, GUO Chao¹, FENG Guo-ying¹, LIU Quan-xi³

(1. School of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. Southwest Institute of Technical Physics, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to study the laser stripping mechanism, paint film stripping from aluminum plate surface experiments were demonstrated using the radiation of 1064nm nanosecond pulse laser. According to thermal conductivity theory, the temperature distribution of the film and the aluminum surface under laser irradiation were simulated. The separating force generated by the aluminum plate at the interface due to thermal expansion was calculated. The formation of the plasma shock wave on the removal of the paint film was also analyzed. The result shows that the effect of force is the key factor for nanosecond laser removal of the film, separation force due to thermal expansion provides necessary condition for the removal of the film, and the constraint of the film on the laser plasma eventually leads to its own cracking and spalling. A conclusion was made that thermodynamic theory can be used for analysis of removal mechanism of metal surface coating with nanosecond laser.

Key words: laser technique; thermal conductivity; constraint; plasma shock wave; paint film

引 言

传统的脱漆剂和机械脱漆方法操作复杂、效率

低下, 并且对环境污染较为严重, 因此, 采用激光清洗技术脱漆已成为一种新的发展趋势。激光脱漆技术具有高效和快捷的优点, 其在半导体器件清洗、艺术品保护以及许多其它工业等领域具有广泛的应用^[1-2]。有关激光除漆的实验和理论研究已有很多, 主要集中在激光参量对除漆效率的影响^[3], 以及 CO₂ 激光器去除漆膜的实验分析^[4-5]。以上研究表明, 除漆过程热分解和熔化烧蚀起了关键作用, 其中激光的能量密度对除漆效果影响极大。但是, 激光除漆过程极为复杂, 各种效应同时作用且相互影响, 共同决定了除漆的效果。以纳秒激光为例, 分别对

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60890203); 西南科技大学极端条件物质特性实验室开放基金资助项目(11zxjk08); 0902 工程项目资助项目(GFZX0205010803.22)

作者简介: 杨 洁(1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事激光与物质相互作用的研究。

* 通讯联系人。E-mail: 8178137@163.com

收稿日期: 2013-03-08; 收到修改稿日期: 2013-04-22

各种主要物理效应进行了定量分析,并详细讨论了它们对金属板附着漆膜的去除特性的影响。该研究成果可以为全面理解激光除漆过程提供参考依据。

1 实验方案及结果

1.1 实验方案

实验装置示意图如图 1 所示,采用中心波长为 1064nm、脉宽为 13.6ns 的 Nd:YAG 激光器,其光强为高斯型分布,光斑半径约为 3.8mm。所用样品为厚度约 2mm 的金属铝板,其上喷有厚约为 23μm 的暗红色漆膜,将其置于 3 维移动平台上。激光光束经过第 1 个分光镜后,一束被透过率为 10% 的衰减片衰减后进入光束质量分析仪,另一束经再次分光后辐射在样品表面上,同时经衰减后采用 Ophir 公司的 PE25 能量计监测激光能量,计算机对以上两个信号进行实时监测。实验过程中用 He-Ne 激光

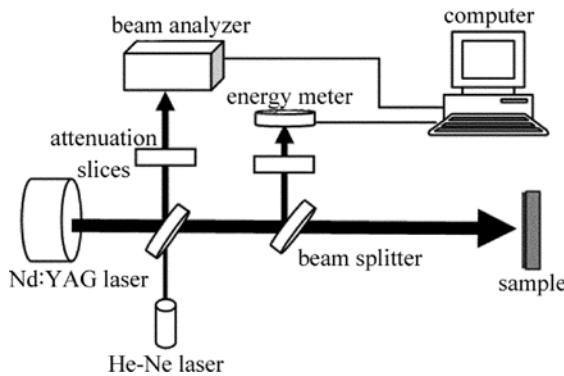


Fig. 1 Experimental setup

来准直整个光路,单脉冲激光辐照样品表面,移动 3 维平台,逐渐改变并记录激光能量,去除情况使用 KEYENCE VHX-6003 维显微镜进行观测。

1.2 实验结果

在不同的能量密度的激光辐照下,用光学显微镜进行观测得到典型损伤形貌如图 2 所示。

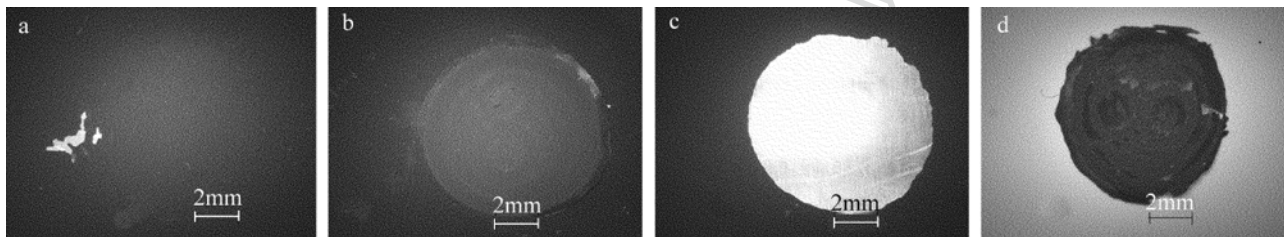


Fig. 2 Morphology of samples and shedding paint films for different laser fluences

a—at 0.156J/cm² b—at 0.8J/cm² c—at 1.5J/cm² d—paint film removal corresponding to Fig. 2c

中心小部分漆膜被除去,铝基底显露出,如图 2a 所示;当能量密度是 0.8J/cm² 时,观测到漆膜上半径约为 5mm 圆形区域已经与基底分离,如图 2b 所示;而当能量密度是 1.5J/cm² 时,样品典型形貌如图 2c 所示,裸露基底半径约为 5.5mm。图 2d 为对应从铝板剥落下的整块漆膜,脱落漆膜半径约为 4.55mm,作用过程中伴有碎屑溅射,有微爆破迹象,实现了最佳除漆效果。

2 物理分析

2.1 热沉积引起的涂漆样品的温升函数及其数据分析

激光照射样品时,由于均有 $w \geq \sqrt{a_1 \tau}$ (其中 w 为激光辐照的光斑半径, a_1 为在漆膜以及铝板的扩散系数, τ 为激光脉宽),故可以近似为 1 维热传导问题来处理。

由于纳秒激光与样品作用时间极为短暂漆膜厚度很小,对材料以及其热物性做以下假设:(1)局部

材料的光学特性,力学热物性,吸收系数、吸收率、热导率等不随温度变化;(2)样品表面辐射和对流热传导引起的热损失可以忽略,只考虑表面向内的热传导;(3)材料在固态相变时的相变潜热和激光能量相比可以忽略问题处理;(4)激光在漆膜传递至铝板基底表面的弛豫时间忽略。

将激光作用时间内漆膜和铝基底视为两端绝热有限长度模型,得到脉冲作用过程中漆膜温度函数^[6](常温 300K):

$$T(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (C_n I_0 \rho c / \kappa) \left(\frac{l}{n\pi} \right)^2 \cos(n\pi z / l) \times \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{k}{\rho c} \right) \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t \right] \right\} + C_0 I_0 t + 300 \quad (1)$$

式中, $C_n = \frac{2(1-R)}{\rho c l} \cdot \frac{[1 - \exp(-\alpha l) \cdot \cos n\pi]}{1 + (n\pi/\alpha l)^2}$, 其中 $n=1, 2, 3, \dots$; $C_0 = (1-R)(1 - e^{-\alpha l})/(\rho c l)$; $\kappa, \rho, c, \alpha, R$ 分别为对应材料的导热系数、密度、比热容、对 1.064μm 激光的吸收系数、反射率; z 为垂直于样品表

面的深度, t 为时间。由于铝基底厚度远大于漆膜厚度, 可由半无限大模型得铝基底的温度函数^[7]:

$$T(z, t) = \frac{2t_p I_0}{\kappa} \cdot \sqrt{\frac{\kappa t}{\rho c}} \cdot \text{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\frac{\kappa t}{\rho c}}} \right) \quad (2)$$

式中, I_0 为激光功率密度, 其定义为:

$$I_0(r) = (E/\pi w^2 \tau) \exp(-r^2/w^2) \quad (3)$$

式中, E, w, τ 分别为激光单脉冲能量、光斑半径以及脉冲宽度; t_p 是漆膜的透过率。

样品材料物理参量如表 1 和表 2 所示。其中 A 为吸收率。

Table 1 The physical parameters of paint^[6]

parameter	value	parameter	value
α/m^{-1}	2.27×10^4	R	0.193
$\kappa/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.3	A	0.614
$c/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	2.51×10^3	γ/K^{-1}	10^{-6}
$l/\mu\text{m}$	23	χ/Pa	1.0×10^{10}
$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1300		

Table 2 The physical parameters of aluminum^[8]

parameter	value	parameter	value
T_m/K	911	$c/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	902
$\kappa/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	236	α/m^{-1}	1.0×10^8
l/mm	3	γ/K^{-1}	3.0×10^{-5}
$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2710	χ/Pa	7.0×10^{10}

根据(1)式~(3)式, 取能量密度为 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$, 激光作用 2ns, 4.8ns, 10ns, 13.6ns 时, 计算模拟得到的激光辐照过程中漆膜和铝板基底激光作用中心深度方向的温度分布规律如图 3 所示。由图 3 看出, 漆膜与铝基底材料中均有以下规律: 对同一厚度, 随激光作用时间的推移, 温度逐渐升高, 当激光脉冲结束时, 温度达到最大值; 对同一时刻而言, 随深度的增加, 温度逐渐降低。

漆膜表面最高温度没有达到其熔点, 由图 3a 可以看出, 13.6ns 时漆膜与基底交界处漆膜温度比其表面降约 298K, 没有太大的温度变化; 激光能量的沉积主要集中在铝基底表面几个微米的范围内, 从铝基底温度分布曲线可以看出, 距铝板表面深度方向 $1\mu\text{m}$ 以内剧烈下降, $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 范围内温度缓慢下降, 而超过 $3\mu\text{m}$ 处温度基本保持为室温。结合图 3a 和图 3b 得两种材料的交界处, 温度出现非常大的跳变, 如 10ns 时, 该位置漆膜温度 310K, 而铝板表面高达 1223K。这是由于激光辐照到样品表面, 漆膜对激光进行强烈的吸收, 透过的激光继续作用于铝基底引起辐射区域的温度剧烈升高; 同时由

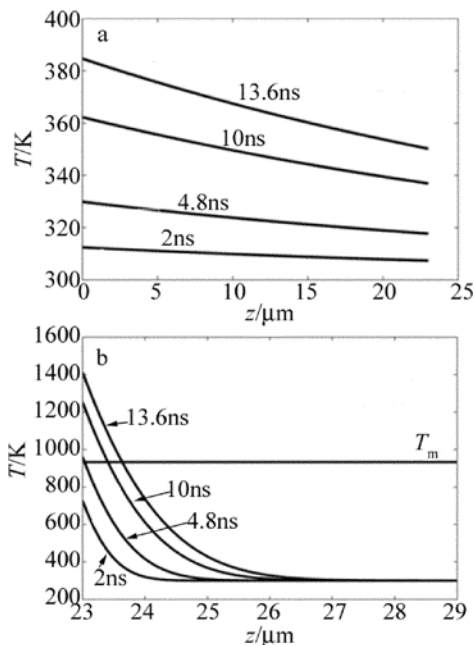


Fig. 3 Temperature distribution in paint film and Al substrates for different depths and times at $1.5\text{J}/\text{cm}^2$
a—temperature distribution in paint film b—temperature distribution in Al substrates

于高分子聚合物同金属材料热传导系数以及比热容差异较大, 使界面处的温度产生巨大突变。

为实现除漆目的, 需保证既能最大程度地除去漆膜, 同时保证基底不被损伤, 则铝基底表面温度应低于其熔点。为此模拟了激光能量密度分别为 $0.156\text{J}/\text{cm}^2, 0.8\text{J}/\text{cm}^2, 1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 铝板基底表面的温度随时间变化, 如图 4 所示。由图 4 可以看出, 能量密度为 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 铝基底温度达到其熔点 T_m 将会损坏, 在实验中光学显微镜下观测基底并没有发现明显熔化的现象, 这是由于实验中随激光能量密度不断增大, 漆膜与铝基底界面处铝板基底温度远高于漆膜温度, 传热过程中, 交界处漆膜高分子聚合物受热产生裂解气体^[9], 甚至发生汽化, 蒸汽继续吸收激光能量, 产生高温高压的等离子体; 而这

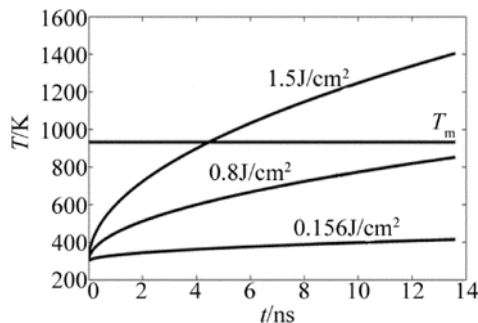


Fig. 4 Temperature distribution in Al substrates for different times and laser fluences at the surface

种等离子体向外迅速膨胀,膨胀过程中等离子体强烈吸收入射激光,从而阻止激光到达基底,即等离子体屏蔽效应^[10]。

以上讨论了激光在漆膜以及铝基底中的温度分布,事实上强激光作用于涂有漆膜铝板的过程远比理论复杂,尽管如此,采用(1)式和(2)式描述的规律可以定性分析出温度变化情况,是真实情况的合理近似。

2.2 热膨胀引起的激光分离力分析

当激光脉冲作用于样品时,漆膜与铝基底的温度变化导致应力的产生。由于铝板基底对激光的吸收远大于漆膜材料的吸收,因此可以只考虑铝板基底热膨胀对去除漆膜的影响。要使漆膜与铝基底分开,其交界处铝板表面需要产生位移。根据应力与应变之间的关系,可知欲分离漆膜交界处铝板表面需满足以下条件^[11]:

$$\sigma(d,t)/\chi + \gamma \Delta T(d,t) = \varepsilon(d,t) > 0 \quad (4)$$

$$\Delta T(d,t) = T(d,t) - T_0 \quad (5)$$

式中, γ, χ 分别是线性热膨胀系数和杨氏模量; $\varepsilon(d,t), \sigma(d,t)$ 分别是交界面处的位移应变和热应力, d 是涂漆样品的漆膜与铝基底交界处距样品表面的深度, t 是时间。已知漆膜与金属单位面积上粘着力 $F \approx 1.48 \times 10^8 \text{ N}^{[6]}$, 由于受到其束缚,热应力 $\sigma(d,t)$ 由参考文献[12]中得出:

$$\sigma(d,t) = -F \quad (6)$$

定义单位面积上激光分离力 $f^{[11]}$ 为:

$$f = \chi \Delta T(d,t) \quad (7)$$

可以推出分离漆膜满足条件为:

$$f \geq F \quad (8)$$

即激光分离力大于等于粘着力时,才有可能使漆膜与铝板基底分离。

将表 1 中数据带入上式,其中 $d = 23 \mu\text{m}$, $T_0 = 300\text{K}$,对铝基底产生的分离力分布情况分析,脉宽处能量密度分别为 $0.156\text{J}/\text{cm}^2, 0.8\text{J}/\text{cm}^2, 1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时,单位面积分离力径向分布如图 5 所示。

由图 5 可知,分离力随能量密度增大而增大,光斑作用中心处产生的分离力最大,随半径增大,而逐渐减小。 $0.156\text{J}/\text{cm}^2$ 时,中心区域分离力略大于粘着力,激光低能量下的不稳定导致实验中漆膜中心小部分辐射状去除。 $0.8\text{J}/\text{cm}^2$ 时,漆膜上距作用中心 5mm 处激光分离力等于漆膜粘着力; $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时,漆膜上距作用中心 5.8mm 处激光分离力等于漆膜粘着力。这些与实验观测数据较为吻合,结果存

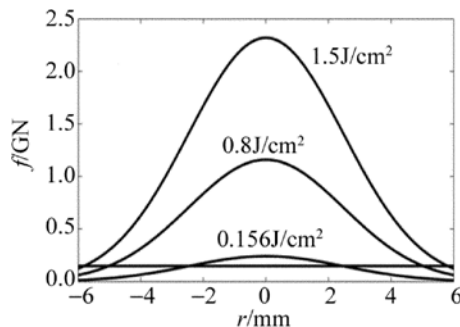


Fig. 5 Separation force distribution of Al substrate at the interface in the radial direction for different fluences

在密切联系。在光斑直接作用区域内,结合图 3a 可知,光斑中心对应漆膜温度较高,对漆膜这种高聚物涂层,玻璃化温度介于 293K 至 313K 之间,因而常温下漆膜较硬,没有弹性,而温度高于玻璃化温度^[13]的区域,拥有较好的延展性或称韧性,应力作用下可产生高弹形变,因而漆膜没有完全碎裂。

2.3 等离子体引发的冲击力效应分析

强脉冲激光作用于材料时,产生的蒸汽由于强烈吸收激光能量,温度持续升高而发生电离,这个过程伴随着等离子体闪光和迅速吸收激光能量向外扩张而产生的冲击波^[14]。所用激光功率密度达 $10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$,实验过程中听到激光作用样品时爆鸣声,并看到闪光;从理论而言,结合激光作用过程中的温度分布图(见图 3),漆膜与铝板基底交界处有部分漆膜高分子聚合物裂解而产生气体^[9],熔化以及汽化而产生了大量纳米级以及微米级的气溶胶微粒^[15],从而使气体中激光的击穿阈值降低约 $2 \sim 3$ 个数量级^[16]。综上分析可判断有高温高压等离子体冲击波产生。

由于漆膜的约束,限制了蒸汽的膨胀,并有较多能量耦合在交界处等离子体冲击波中,因而压力瞬间增大同时打开界面做功^[17],如图 6 所示。等离子体膨胀产生的冲击波在漆膜约束层内表面产生压缩波,传播至外表面时被反射为拉伸波往返传播过程中,与入射波作用后在漆膜中产生拉应力。大于漆膜抗拉强度时将发生破裂,引起高压等离子体向外喷射而泄压,故除去整块漆膜过程伴有碎屑溅射现象。

采用 FABBRO 提出的如图 6 所示的约束下激光冲击波传播的 1 维模型^[17],可以得到激光脉冲结束时的最大冲击力为:

$$p_{\max} (\text{MPa}) = 10 \sqrt{\xi/(2\xi + 3)} \cdot \sqrt{Z(g \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})} \cdot \sqrt{I_0 (\text{GW}/\text{cm}^2)} \quad (9)$$

式中, ξ ($0 < \xi < 1$) 为内能分配系数,其典型值取为

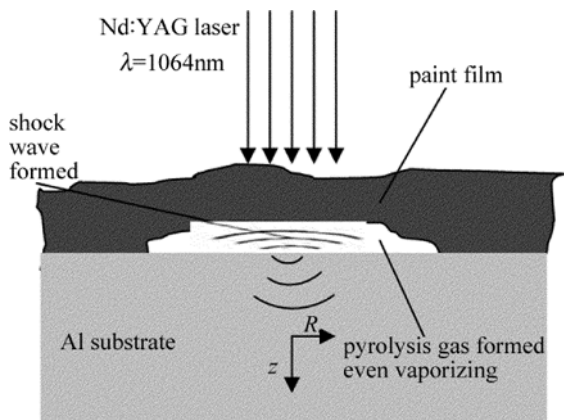


Fig. 6 Schematic illustration of paint removal by laser

常数 0.1 , p_{\max} 为冲击波峰值压力, I_0 为激光功率密度, Z 为冲击波在介质中传播时的阻抗, 且有:

$$2/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2 \quad (10)$$

式中, Z_1 和 Z_2 分别表示漆膜和铝基底的声阻抗, $Z_1 = 1.73 \times 10^6 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, $Z_2 = 0.175 \times 10^6 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ^[18], 代入(10)式中得 $Z = 3.18 \times 10^5 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。结合(3)式与(9)式, 得 $0.156 \text{ J}/\text{cm}^2$, $0.8 \text{ J}/\text{cm}^2$, $1.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时, 在漆膜约束下激光光斑作用区域的冲击波峰值压力达数十兆帕, 均大于常温下漆膜的抗拉伸强度 ($1.4 \text{ MPa} \sim 4 \text{ MPa}$), 因而发生断裂。比较得冲击压强远小于漆膜与铝板基底之间的粘着力, 因而激光作用下能量的沉积导致的热膨胀引起的应力起到了去除漆膜的主导作用。等离子体冲击波的形成导致了漆膜约束层的断裂, 进而脱离基底。

3 结 论

采用不同输出激光能量密度, 对漆膜厚度约为 $23 \mu\text{m}$ 的样品进行激光除漆实验, 并对激光去除金属表面漆膜的机理进行了分析。根据漆膜表面温度场的分布情况, 理论分析了激光透过漆膜的物理过程, 得到了漆膜与铝板交界面处的由于温度变化引起的分离力以及冲击压力分布。实验结果与理论分析结果相符合, 可以得出结论: 当激光能量密度约为 $0.156 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时, 漆膜开始出现小面积脱落, 当能量密度逐渐增大到 $1.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时, 可以实现不损伤基底的最好除漆效果; 激光辐照到样品表面, 漆膜对激光进行强烈的吸收, 透过的激光继续作用于铝基底引起辐射区域的温度剧烈升高, 由于有机材料同金属材料参量差异较大, 使界面处的温度产生巨大突变; 界面处铝板基底迅速热膨胀引起的激光分离力大于粘着力, 使光斑作用区域内漆膜与铝板基底分

离, 为漆膜的去除提供了必要条件。而交界处的漆膜由于受热产生裂解气体以及汽化, 最终形成等离子体冲击波, 其压力远大于漆膜抗拉伸强度, 导致了漆膜的断裂并弹落。

参 考 文 献

- [1] NEVES P, ARRONTE M, VILARL R, *et al.* KrF excimer laser dry and steam cleaning of silicon surfaces with metallic particulate contaminants [J]. *Applied Physics*, 2002, A74(2): 191-199.
- [2] JOHN F A. Non-divestment laser applications in art conservation [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4(1): 289-293.
- [3] BARLETTA M, GIASARIO A, TAGLIAFERRI V. Advance in paint stripping from aluminium substrates [J]. *Journal of Materials Processing Technology* 2006, 173(2): 232-239.
- [4] SCHWEITZER G, WERNER L. Industrial 2kW TEA CO₂ laser for paint stripping of aircraft: gas flow and chemical lasers [J]. *SPIE*, 1995, 2502: 57-62.
- [5] CHEN G X, KWEEN T J, TAN K P, *et al.* Laser cleaning of steel for paint removal [J]. *Applied Physics*, 2010, A101(2): 249-253.
- [6] 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 (in Chinese).
- [7] ALLMEN M V, BLATTER A. Laser-beam interactions with materials physical principles and applications [M]. Beijing: Science Press, 1994: 55 (in Chinese).
- [8] YANG S, TAO W Q. Hat transfer [M]. Beijing: Advanced Education Press, 1998: 420 (in Chinese).
- [9] PAN Z R. Polymer chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 247 (in Chinese).
- [10] LU J, NI X W, HE A Zh. Laser interactions with materials physics [M]. Beijing: China machine Press, 1996: 200 (in Chinese).
- [11] LU Y F, SONG W D, ANG B W, *et al.* A theoretical model for laser removal of particles from solid surfaces [J]. *Applied Physics*, 1997, 65(1): 9-13.
- [12] BURGREN D. Elements of thermal stress analysis [M]. New York, USA: Press C P, 1971: 89-91.
- [13] XIE H M, DING X L, WU C H. Advance on preparation and application of redispersible polymer powders [J]. *New Chemical Material*, 2004, 32(4): 47-50 (in Chinese).
- [14] KODAMA R, NORREYS P, MIMA K, *et al.* Fast heating of ultrahigh-density plasma as a step towards laser fusion ignition [J]. *Nature*, 2001, 412(6849): 798-802.
- [15] PASCALE D, JACQUES V, JEAN M W, *et al.* Characterization of aerosols generated by nanosecond laser ablation of an acrylic paint [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2010, 44(10): 902-915.
- [16] SMITH D C. Gas berakdow ninitiaetd by laser radiation with aerosols and solid surfaces [J]. *Applied Physics*, 1977, 48(6): 2217-2225.
- [17] FABBRO R, FOURNIER J, BALLARD P, *et al.* Physical study of laser-roduced plasma in confined geometry [J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(2): 775-784.
- [18] MA D Y, SHEN H. Acoustic handbook [M]. Beijing: Science Press, 2004: 173 (in Chinese).