

聚碳硅烷复合涂层抗激光烧蚀研究

陶杰 承涵 陈照峰 方聃 张颖

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

文摘 提出在飞行器表面涂敷经过固化的聚碳硅烷复合涂层,激光照射时聚碳硅烷吸收激光能量发生分解和相变等物理化学过程,最终形成耐高温 SiC陶瓷,从而减弱或消除激光对飞行器的打击。实验以铝合金为基板,以聚碳硅烷和二乙烯基苯混合溶液为涂料,并添加了 ZrO_2 、 V_2O_5 等高温可发生相变的陶瓷,铝合金基板涂覆后在 150 °C 大气环境下保温 6 h 固化,形成黏附性好、有一定硬度的抗激光涂层,然后通过连续激光进行烧蚀验证。结果表明,基板没有烧蚀变形,聚碳硅烷涂层在激光烧蚀作用下发生分解、相变,生成了 SiC陶瓷和游离 C。其中添加剂 ZrO_2 因高温相变体积缩小缓解了涂层与基板的热失配,不仅吸收激光能量,消弱了激光烧蚀,而且涂层与基板结合牢固没有脱落,对激光有良好的阻挡作用。

关键词 聚碳硅烷,复合涂层,激光烧蚀

Laser Ablation-Resistance of Polycarbosilane Composite Coatings

Tao Jie Cheng Han Chen Zhaofeng Fang Dan Zhang Ying

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract This thesis presented that the cured polycarbosilane composite coatings brushed onto the surface of the aluminum alloy substrate were ablated by laser. The polycarbosilane was decomposed and transformed to form heat-resistant ceramic after absorbing the laser energy, which led to weaken or eliminate laser attacking to aircrafts. In this experiment, the aluminum alloy plate was used as substrate. The coating solution was composed of polycarbosilane and divinylbenzene. The ceramic powders which could transform in high temperature, such as ZrO_2 and V_2O_5 , were added into the solution. The as-coated aluminum alloy substrates were placed in ambient atmosphere at 150 °C for 6 h to cure to form anti-laser coatings, which resulted in a good adhesiveness and rigidity. Then the coatings are ablated by continuous laser to validate the method. The results indicated that the substrates have no distortion and the polycarbosilanes coatings are decomposed and transformed to form SiC ceramic and free carbon. The phase transformation of added ZrO_2 occurred with volume shrinkage, so it weakened the dilatability difference between the coating and substrate. ZrO_2 absorbed the laser energy and weakened the laser ablation. The coating adhered on the substrate firmly and do not come off. Laser ablation is effectively resisted by the coatings.

Key words Polycarbosilane, Composite coating, Laser ablation

1 前言

强激光对飞行器的辐射,使飞行器的受力构件温度升高,导致拉伸、压缩强度下降,从而降低飞行器的结构强度,使其在自身应力作用下遭到破坏,这是目前最主要的一种强激光热破坏效应,所需要的能量最大也不超过 $10^3 \sim 10^4 \text{ W/cm}^2$ ^[1-2]。如根据飞机强度设计准则,采用铝合金材料作壳体,只要使壳体的温度增加 200 °C,就会使飞行中的导弹或飞机由于它们自身的应力作用而遭到破坏。因此,在铝合金表面刷镀各种功能涂层成为激光防护的首选方法。

聚碳硅烷 (PCS)在激光防护领域的应用主要是作为先驱体及黏接剂吸收激光能量后分解成 SiC陶瓷,文献 [3]表明 SiC陶瓷应用于抗激光防护其可行性较高。SiC属于半导体陶瓷材料,电导率较高,对光的反射性较好,在激光和远红外反射屏方面已有应用^[4]。根据 PCS先驱体通过加热裂解转化为 SiC陶瓷的特点^[5-6],可以设想一种新的方法,在空中飞行器表面涂敷经过固化的 PCS复合涂层,在激光照射条件下,PCS吸收激光能量,聚合物发生分解、相变,形成耐高温陶瓷 SiC,从而减弱或消除激光对飞行器的打击,有效地保护飞行器。影响 PCS涂层抗

收稿日期:2007-11-21;修回日期:2007-12-10

作者简介:陶杰,1963年生,教授,博士生导师,主要研究功能复合材料、金属表面功能涂层、纳米材料与技术。E-mail:taojie@nuaa.edu.cn

宇航材料工艺 2008年 第2期

— 39 —

激光烧蚀性能的因素有很多,包括涂层的厚度、是否掺杂以及掺杂何种物质、激光的能流密度和照射时间等。本文重点考察激光的能流密度和照射时间、掺杂物以及涂层厚度对涂层抗烧蚀性能的影响。

2 实验

PCS由国防科技大学提供,软化点为 150 ~ 160 ,在 1 200 ℃ 氩气中裂解后陶瓷产率为 57% (质量分数)。二乙烯基苯 (DVB)为分析纯试剂。将 PCS与 DVB按照 1 0.4的质量比进行混合,加热搅拌形成透明的混合溶液,然后加入 2% (质量分数)短切玻璃纤维,搅拌均匀后分成三份待用。不添加任何固体颗粒为 1[#]涂料,添加 5% (质量分数)的 ZrO_2 粉料后搅拌均匀为 2[#]涂料,添加 5% (质量分数)的 V_2O_5 粉料后搅拌均匀为 3[#]涂料。选用铝合金板材为涂覆基板,涂覆前用 200[#]砂纸打磨粗糙化,再用无水乙醇清洗,烘干后在其表面刷涂涂料。涂刷过 PCS涂料的铝板放入烘箱,在 150 ℃ 保温 6 h进行固化处理。涂层进行激光烧蚀,所用激光器为连续 CO_2 激光器 (Rofin - Sinar850),激光波长为 10.6 μm ,光斑直径为 10 mm。激光功率分别为 1、1.5、2、2.5 kW,激光烧蚀时间分别为 1、3、5、10 s。试样烧蚀后的表面黑色物质用 Advance D8型 X - 射线衍射仪对其进行成分分析。通过研究铝合金基板是否变形来评价涂层的抗激光能力;通过研究烧蚀面积的大小来评价不同类型涂层的抗激光效果。

3 结果与讨论

3.1 涂层固化后的宏观表面形貌

图 1为铝板表面涂层固化后的宏观表面形貌。可见涂层均匀、完整,无裂纹和分层缺陷。但涂层表面并不是十分平整,可见一些凹凸不平的区域,这可能是由于在固化过程中 PCS涂料的黏度逐渐增大

流动性下降引起的。

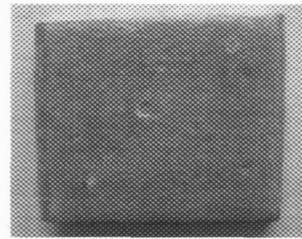


图 1 涂层固化后的宏观表面形貌
Fig 1 Surface photograph of coating after curing

3.2 激光烧蚀后的涂层宏观表面形貌

在所有激光烧蚀实验中,铝合金基板都没有发生变形,表明 PCS涂层对激光烧蚀具有良好的防护作用。激光对材料的毁伤作用主要为热作用破坏,当激光功率密度小于 $1 kW/cm^2$ 时,基体材料在吸收大量激光能量后升温,并向加热区外传热。当激光功率密度大于 $1 kW/cm^2$ 时,基体材料局部区域的温升可到熔化温度,继续增加能量,该区域就会熔融,从而导致材料破坏。当有 PCS涂层存在时,激光照射能量先被涂层吸收,PCS发生分解、相变,形成耐高温陶瓷,激光照射时产生的高能量在涂层分解相变的过程中被大量吸收而消耗,辐射到基体材料上的能量就大大降低,基体材料就不会由于过热而损坏。另一方面,涂层分解后产生的是熔点高达 2 700 ℃ 的 SiC陶瓷材料,如果激光继续照射,这种材料将继续有效地保护涂层下面熔点较低的基体材料。总之,利用表面涂层的相变来抵抗激光辐照形成的高温、高能,使得涂层覆盖下的基体材料不过热、不融化。

3.2.1 激光烧蚀功率的影响

图 2为 1[#]涂料烧蚀后的照片。

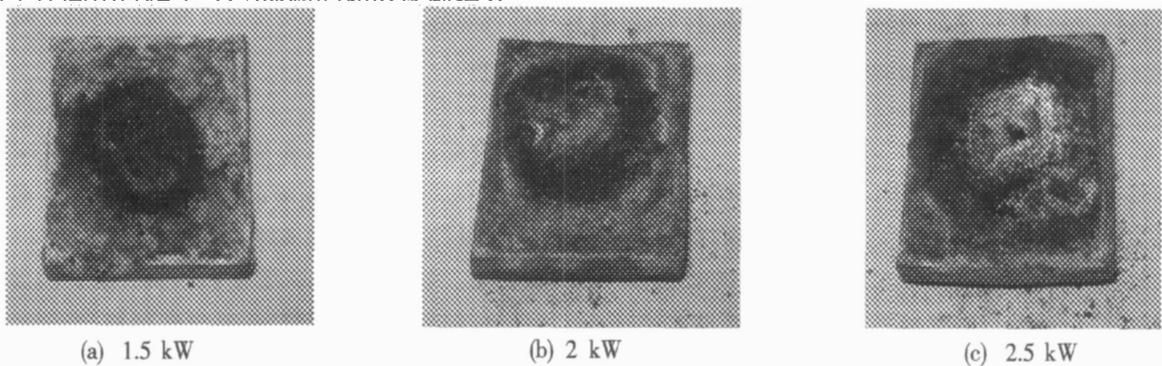


图 2 1[#]涂料不同功率激光烧蚀试样表面形貌

Fig 2 Photographs of surface morphology of 1[#] coatings ablated by laser of different power

实验中涂层厚度相同,激光照射时间都是 10 s。由图 2可见随着激光能量的增大,试样表面涂层的破坏区域面积逐渐增大。这表明能量越大,传热区域也就越大,破坏区域的面积也就变大了。烧蚀斑面积与烧蚀严重程度密切相关,烧蚀斑面积越小基板烧蚀程

度越小,反之亦然。激光照射到涂层表面后,产生的热量会由照射中心向四周及涂层内部直至基体辐射,能量辐射范围越大,涂层发生相变分解的区域也就越大,因此涂层表面烧蚀分解区的面积就在一定程度上表示了激光能量的辐射范围。如果表面烧蚀区面积

增大,就表明激光向基体辐射的能量也就增大,涂层对基体的保护作用就相对减弱。

3.2.2 激光照射时间的影响

采用 1[#]涂料,涂层厚度相同,激光烧蚀功率都为 1 kW,试样经过不同时间激光烧蚀后的表面形貌见图 3。由图 3 可见随着激光照射时间的增大,从 1 s 增大到 3 s 时,试样表面涂层的被破坏区域面积增大比较明显,但是当时间继续增大到 5 s 时,烧蚀破坏区域面积并没有明显的增大。这可能是因为在 3~5

s 的这个阶段,激光的能量被涂层的裂解相变消耗了,从而能量没有向周围传递,所以破坏区域没有明显增大。此外,经过 1 s 照射的涂层表面基本没有黑色的烧焦物质,颜色仅仅发黄,然而经过 3、5 s 照射后,涂层表面均产生黑色物质,但附着力好,不易剥落。由于照射时间延长,激光辐射到涂层上的热量增加,从而引起的温升增加,导致涂层烧蚀区域扩大,涂层高温分解程度加大。

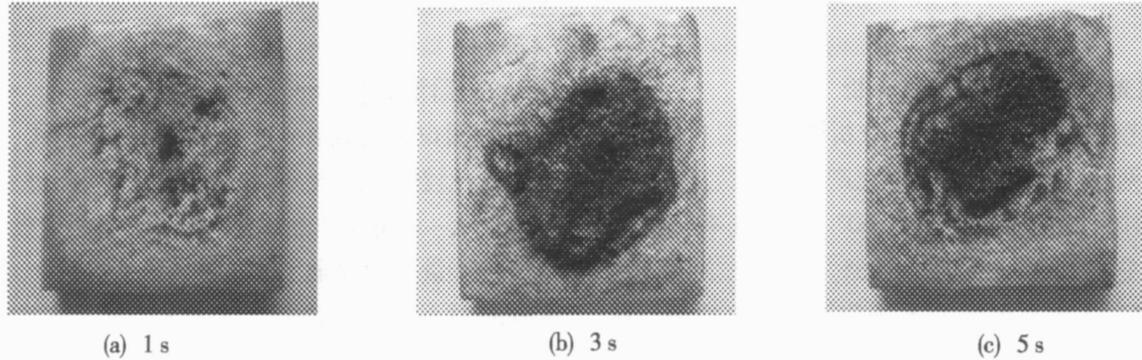


图 3 1[#]涂料不同照射时间下烧蚀试样表面形貌

Fig 3 Photographs of surface morphology of 1[#] coatings ablated by laser at different time

3.2.3 添加剂的影响

图 4 是分别涂覆 1[#]、2[#]和 3[#]涂料的试样在激光功率为 2 kW,照射时间为 10 s 的烧蚀试样照片。由图 4 可见,加入添加剂的试样烧蚀区的面积比不加添加剂的试样要小,表明添加剂对抵抗激光烧蚀起到了一定的作用,激光烧蚀时,温度升高,添加剂发生相变,从而消耗了激光的一部分能量。添加 V₂O₅的涂层部分脱落,添加 ZrO₂的涂层不仅没有脱落,而且烧蚀面最小。ZrO₂是一种典型的相变陶瓷,低温稳定相是单斜相,在 1 000 左右转变为四方相 ZrO₂,2 370 左

右相变为立方相 ZrO₂,从高温到低温冷却过程中发生反方向相变。从低温到高温,每一次相变都伴随着体积收缩,从高温到低温,每一次相变都伴随着体积膨胀。激光烧蚀导致涂层温度升高,ZrO₂发生相变,体积收缩,削弱了涂层整体的线胀系数,从而使涂层与基板之间的热膨胀失配减小,涂层结合牢固。V₂O₅虽然也发生相变,但是从半导体相转变为金属相过程中体积膨胀,加剧了涂层整体的膨胀率,从而导致涂层与基体因为线胀系数相差太大而脱落。

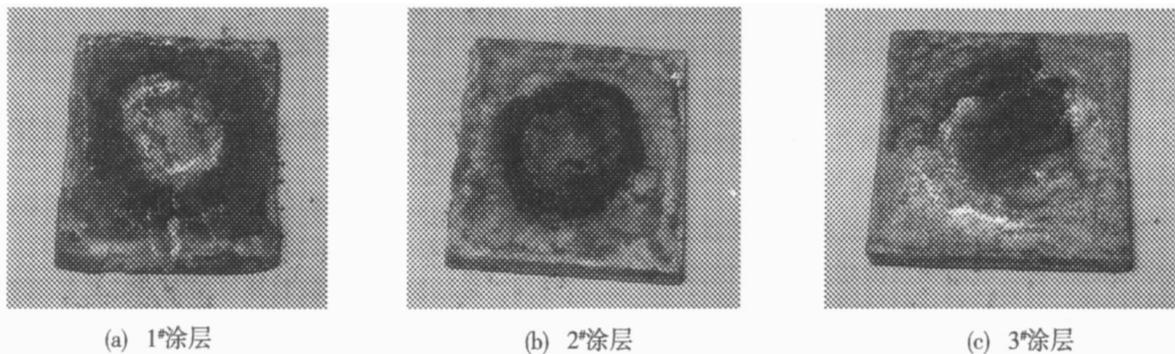


图 4 不同添加剂的 PCS 涂层烧蚀试样表面形貌

Fig 4 Photographs of surface morphology of ablated PCS coatings with different additives

3.2.4 涂层厚度的影响

激光功率为 1 kW,激光照射时间为 1 s 时,不同厚度的涂层经过激光烧蚀后的表面形貌见图 5。可见在低功率短时间激光照射条件下,厚的涂层破坏程

度要比薄的涂层小。当激光功率增大或者激光照射时间延长时,这种情况就不是很明显。因此涂层厚度对涂层抗激光烧蚀能力的影响仅在激光功率较小或激光照射时间较短时才起一定作用。

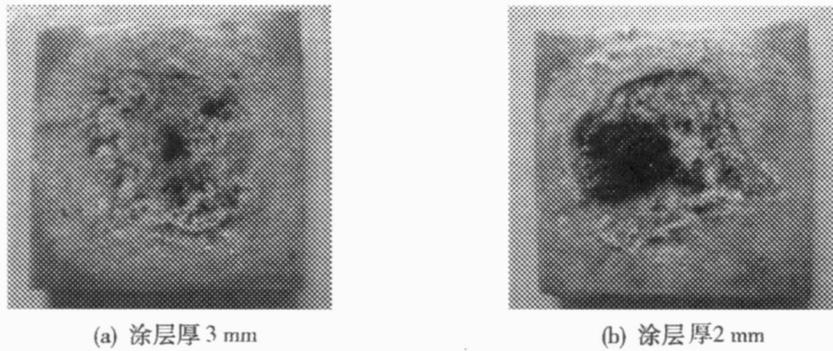


图 5 不同厚度涂层的烧蚀试样表面形貌

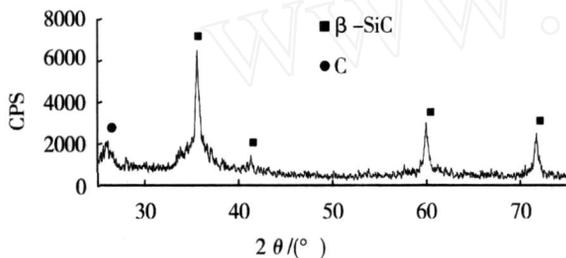
Fig 5 Photographs of surface morphology of coatings having different thickness

3.3 激光烧蚀产物的 XRD 分析

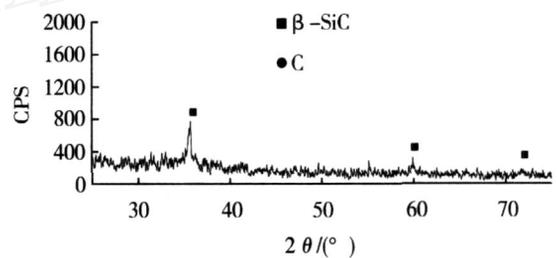
激光烧蚀后表面的 XRD 分析图谱见图 6。由图 6(a)可见,试样表面的黑色烧蚀产物主要是 β -SiC, 它的衍射峰 2θ 分别位于 36° 、 60° 、 72° ; 还有少量的 C 元素, 它的衍射峰 2θ 位于 26° ; 在激光烧蚀过程中, 瞬间产生的高温使 PCS 固化体系发生裂解。在温度升高的过程中, 体系先后经历了以下几个过程: PCS 小分子挥发、初步裂解、继续裂解、PCS 裂解基本

完全, 最后形成 β -SiC 和 C。

由图 6(b)可以看到产物中也存在 β -SiC, 但是整体的峰比较低, 而且相对图 6(a)来说结晶不够完全, 还有相当大一部分是非晶成分。由于 ZrO_2 相变吸收了部分激光能量, 从而削弱了作用到 PCS 上的能量。PCS 吸收的能量小, 引起的温升小, 裂解相变就不够完全, 以致于体系中还有相当一部分的非晶成分。由此可见 ZrO_2 在 PCS 抵抗激光烧蚀中起到了非常重要的作用。



(a) 无添加剂



(b) 添加5%ZrO₂

图 6 激光烧蚀产物的 XRD 图谱

Fig 6 XRD patterns of ablated coatings

4 结论

(1) 通过将 PCS 与 DVB 混合, 添加 2% (质量分数) 短切玻璃纤维合成的涂料, 在铝合金基板上成功制备了无裂纹、结合牢固的抗激光涂层。该涂层在激光烧蚀下, 能够吸收激光能量发生裂解和相变, 形成 β -SiC 和游离碳, 从而减弱了激光对铝合金基板的直接热冲击, 起到了显著的防护作用。

(2) 随着激光功率的增大和照射时间的延长, 试样表面涂层的破坏区域面积逐渐增大, 产生的黑色碳化硅和游离碳愈多。通过烧蚀斑大小能够合理评价涂层的抗激光烧蚀性能, 结果表明, 烧蚀斑越小, 基体的损伤越小, 反之亦然。

(3) 在涂料中添加高温可相变陶瓷 ZrO_2 , 不仅通过高温相变吸收了激光能量, 从而使涂层具有优良的抗激光能力; 而且相变体积收缩, 缓解了整个涂层与

基板的热膨胀失配, 烧蚀后涂层依然与基板牢固结合。

参考文献

- 1 吴丹. 高能激光武器与防护技术. 航空科学技术, 2005; (2): 14
- 2 付伟. 激光防护技术及其发展现状. 航天电子对抗, 2002; (1): 43
- 3 费逸伟, 于贤福等. SiC 精细陶瓷抗激光加固材料的研究. 兵器材料科学与工程, 2001; 24 (1): 39 ~ 43
- 4 吴宗凡, 柳美琳等. 红外与微光技术. 北京: 国防工业出版社, 1998: 55 ~ 67
- 5 付志强, 唐春和, 梁彤祥. PCS 先驱体转化法制备 SiC 涂层的浸渍工艺. 材料工程, 2003; (3): 28
- 6 张长瑞, 陈朝辉, 张凌. 先驱体转化法制备碳纤维增强 SiC 复合材料的研究. 复合材料学报, 1994; 11 (3): 26 ~ 321

(编辑 李洪泉)