

# TiO<sub>2</sub> 热控涂层激光辐照特性研究

邹洋, 赵丽丽, 游丽君, 陈笑迎, 于云, 宋力昕

(中国科学院上海硅酸盐研究所 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

**摘要:** **目的** 探究激光辐照前后 TiO<sub>2</sub> 热控涂层的结构和性能变化。**方法** 采用空气喷涂方法分别制备单层 TiO<sub>2</sub> 热控涂层 (简称单层 TiO<sub>2</sub> 涂层) 和双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 热控涂层 (简称双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层), 分析激光辐照后两种涂层的表面形貌、晶体结构变化, 在线测量激光辐照过程中两种涂层样品的背底中心温度和散射光强度变化, 比较激光辐照前后两种涂层的光热性能变化等。**结果** 激光辐照后, 涂层表面形貌发生变化, 不同辐照区域出现了柱状树枝晶、平面晶等形貌, 其中双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层中心区域颜色加深变黑。双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层的(110)和(220)面 XRD 峰值明显增强, 出现取向生长现象。单层 TiO<sub>2</sub> 涂层的激光损伤阈值为 500 W/cm<sup>2</sup>、7.2 s; 双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层的激光损伤阈值为 500 W/cm<sup>2</sup>、2.5 s。激光辐照后, 两种涂层在 1064 nm 激光波段的反射率分别由辐照前的 97.7%和 97.3%下降到 60.1%和 51.0%, 太阳吸收比  $\alpha_s$  明显增大, 发射率  $\epsilon_h$  降低。**结论** 表面形貌发生变化与裂纹、晶体形貌及热缺陷吸收等有关, Ti<sup>3+</sup> 缺陷和氧空位缺陷浓度增大可能是导致双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层中心区域颜色加深变黑的主要原因。单层 TiO<sub>2</sub> 涂层的激光损伤阈值更高, 与双层涂层相比, 吸收的激光能量得到更有效的疏导, 但双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层抗热震性能更好。激光辐照后, 两种涂层的光热性能显著下降。热控涂层的抗激光损伤性能与涂层结构设计、激光辐照下涂层的宏微观结构及光热稳定性等密切相关。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 热控涂层; 表面形貌; 缺陷吸收; 取向生长; 激光损伤阈值; 光热性能

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0189-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.022

## Laser Irradiation Characteristics of TiO<sub>2</sub> Thermal Control Coatings

ZOU Yang, ZHAO Li-li, YOU Li-jun, CHEN Xiao-ying, YU Yun, SONG Li-xin

(Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the structure and properties of TiO<sub>2</sub> thermal control coatings before and after laser irradiation. Single-layer TiO<sub>2</sub> and double-layer TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thermal control coatings were prepared by air-spray method. The changes of surface morphology and the crystal structure after laser irradiation were analyzed. The changes of backside central temperature and scattering light intensity of the two coatings during laser irradiation were measured on-line, and photothermal performance of the two coatings was compared. The surface morphology of the coatings changed after irradiation, columnar dendrites and planar crystals appeared in different irradiation areas after laser irradiation, and the color of the double TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> coating center became darker. The peak value of XRD on (110) and (220) surfaces of double-layer TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thermal control coatings

收稿日期: 2018-10-05; 修订日期: 2018-11-21

Received: 2018-10-05; Revised: 2018-11-21

作者简介: 邹洋 (1989—), 男, 硕士, 主要研究方向为涂层材料。

**Biography:** ZOU Yang (1989—), Male, Master, Research focus: thermal control coatings.

**通讯作者:** 赵丽丽 (1970—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为特种无机涂层与薄膜材料。邮箱: zll@mail.sic.ac.cn

**Corresponding author:** ZHAO Li-li (1970—), Female, Doctor, Researcher, Research focus: special inorganic coatings and film materials. E-mail: zll@mail.sic.ac.cn

increased significantly, and the preferential growth phenomenon appeared. The laser damage threshold of single-layer  $\text{TiO}_2$  coating was  $500 \text{ W/cm}^2$ , 7.2 s, and that of double-layer  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  coating was  $500 \text{ W/cm}^2$ , 2.5 s. After laser irradiation, the reflectivity of the two coatings at 1064 nm decreased from 97.7% to 60.1% and 97.3% to 51.0%, respectively. The solar absorption ratio  $\alpha_s$  was obviously increased and the emissivity of the two coatings decreased. The surface morphology of the coatings before and after laser irradiation is related to cracks, crystal morphology and defect absorption. The increase of  $\text{Ti}^{3+}$  defect and oxygen vacancy defect concentration may be the main reason for the darkening of the central region of double-layer  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  coating. The laser damage threshold of the single-layer  $\text{TiO}_2$  coating is higher, and the laser energy absorbed by the coating is more effectively dredged than that of the double-layer  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  coating, but the double-layer  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  coating has better thermal shock resistance. The photothermal performance of the two coatings decreases significantly after laser irradiation. Laser damage resistance of thermal control coatings is closely related to coating structure design and macroscopic and microscopic structures and photothermal stability of coatings during laser irradiation.

**KEY WORDS:**  $\text{TiO}_2$  thermal control coatings; surface topography; defect absorption; preferential growth; laser damage threshold; photothermal performance

$\text{TiO}_2$  热控涂层是空间航天器控制系统所使用的一种重要材料, 主要由功能填料和粘结剂组成, 具有低太阳吸收比 ( $\alpha_s$ ) 和高发射率 ( $\epsilon_h$ ) 的特点<sup>[1-3]</sup>。 $\text{TiO}_2$  热控涂层的主要功能是热控作用, 它可以通过自身的热物理特性来调节控制航天器的表面温度。近年来, 随着高能激光武器的迅猛发展, 空间航天器正受到激光武器的严重威胁<sup>[4]</sup>。激光辐照到航天器涂层表面, 一部分激光能量被反射, 其余的能量被涂层吸收后转变为热能, 进而使得航天器壳体的内能增加, 温度迅速升高, 直至发生烧蚀破坏<sup>[5]</sup>。因此, 航天器涂层的激光辐照特性研究需引起材料工作者的广泛关注。

因材料体系的不同, 高能激光的破坏形式差异较大, 各类材料的激光辐照特性各不相同。对于金属材料, 当高能激光束作用于其表面时, 材料将立刻被加热, 随后熔融气化, 发生毁伤破坏。朱锦鹏等<sup>[6]</sup>通过等离子喷涂制备金属涂层, 认为温度升高时会改变金属材料的能带结构, 电子-电子以及电子-声子之间的散射作用增加, 使得电导率下降, 同时涂层的激光反射率也随之下降。此外, 控制金属涂层在激光辐照过程中的氧化现象能有效地提高涂层的激光防护性能。对于高分子材料, 在高能激光辐照区域, 聚合物迅速温升、熔化, 发生分子解离, 即产生热烧蚀或热冲击毁伤效应, 并且在辐照结束后, 烧蚀损伤会继续加剧。吴丽雄等<sup>[7]</sup>研究了聚氨酯黑漆的红外激光辐照特性, 发现辐照后, 涂层以热效应为主, 宏观上表现为热分解、烧蚀, 产生热解气体、可凝挥发物等, 微观上出现裂纹和颗粒团聚。孔静等<sup>[8]</sup>采用环氧乳液作为粉体颗粒分散剂制备涂层材料, 其熔点较低。当激光功率较大或特定功率的激光烧蚀较长时间后, 会导致涂层中有机部分的剧烈燃烧, 直接破坏涂层结构, 使其丧失优异的高反射性能。对复合材料, 在高能激光作用下, 其外表面发生烧蚀热解, 同时出现剥离破坏现象, 进而导致力学性能显著降低。Liu Qiaomu 等<sup>[9]</sup>在 C/C 复合材料上制备涂层, 并将激光辐照区域分为三个部

分, 烧蚀中心主要是爆沸和升华过程, 过渡区域的烧蚀机制是蒸发, 烧蚀边缘主要是氧化过程。相对于金属、高分子材料及复合材料等, 无机热控涂层具有耐高温、高反射率、热稳定好等一系列优点, 然而关于无机热控涂层类材料的激光辐照特性研究尚不多见。

文中在自制两种  $\text{TiO}_2$  热控涂层的基础上, 研究单层  $\text{TiO}_2$  涂层和双层  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  涂层的激光辐照特性, 分析了激光辐照后两种涂层的表面形貌、晶体结构变化, 在线测量了激光辐照过程中两种涂层的背底中心温度和散射光强度变化, 比较了两种涂层的光热性能变化。为优化热控涂层结构设计, 提高涂层的抗激光损伤性能提供理论基础。

## 1 试验

### 1.1 原材料

试验所用材料为: 金红石型  $\text{TiO}_2$  (国药集团化学试剂有限公司, 纯度  $\geq 98\%$ )、 $\text{ZrO}_2$  (国药集团化学试剂有限公司, 纯度  $\geq 98\%$ )、无机粘结剂(自制)、去离子水(自制)。

### 1.2 涂层试样制备

1) 将  $\text{TiO}_2$ 、无机粘结剂等按一定比例混合后, 加入适量的去离子水调节浆料的流动性, 搅拌均匀。通过空气喷涂方法, 以 0.3~0.6 MPa 压缩空气的压力为动力, 将浆料雾化成细小的雾滴, 连续涂覆于  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的 LD-10 铝合金试板表面。经  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  热处理 2 h 后, 获得涂层厚度约为  $200 \text{ }\mu\text{m}$  的单层  $\text{TiO}_2$  涂层样品。

2) 将  $\text{ZrO}_2$ 、无机粘结剂等按一定比例混合后, 加入适量的去离子水调节浆料的流动性, 搅拌均匀。通过空气喷涂方法, 以 0.3~0.6 MPa 压缩空气的压力为动力, 将浆料雾化成细小的雾滴, 连续涂覆于  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的 LD-10 铝合金试板表面, 制备  $\text{ZrO}_2$

中间隔热层。再按一定比例将混合的 TiO<sub>2</sub> 浆料涂覆于 ZrO<sub>2</sub> 中间隔热层上, 经 120 °C 热处理 2 h 后, 获得双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层样品。

### 1.3 激光辐照试验

试验测试使用 IPG 光纤激光器, 连续激光波长 1064 nm, 功率密度为 500 W/cm<sup>2</sup>, 光斑大小为 11 mm×11 mm, 激光辐照距离 1.5 m。激光辐照于涂层样品的中心位置, 涂层发生烧蚀现象后即停止激光辐照。在铝基底背面粘贴 K 型热电偶, 在线测量激光辐照过程中涂层样品背底的中心温度变化, 同时监测涂层表面的散射光强度变化。

### 1.4 性能表征

采用 S-3400N 电子显微镜表征涂层的表面形貌, 采用 D2PHASER X 射线衍射仪测试涂层的晶体结构, 采用 LAMBDA950 光谱仪测试涂层紫外可见近红外吸收光谱和太阳吸收比, 采用 AZ 辐射计测试涂层的发射率。

## 2 结果及分析

### 2.1 表面形貌变化

本文制备了两种 TiO<sub>2</sub> 热控涂层, 包括单层 TiO<sub>2</sub> 涂层和双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层。随厚度的增加, TiO<sub>2</sub> 涂层的光学性能趋于稳定, 但与基底的结合强度降低。李雅娣<sup>[10]</sup>和沈立娜<sup>[11]</sup>等人的研究表明, 在一定范围内, 中间隔热层越厚, 隔热效果越好, 但随着厚度的增加, 隔热效果增加的幅度减小。因此, 综合考虑涂层的光学性能、隔热效果及空气喷涂的工艺特点, 制备的单层 TiO<sub>2</sub> 涂层样品厚度约 200 μm, 双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层总厚度约为 500 μm, 其中 ZrO<sub>2</sub> 中间隔热层厚度约为 300 μm, 表面 TiO<sub>2</sub> 涂层厚度约为 200 μm。

图 1 为两种涂层激光辐照后的照片。从图 1a 可以看出, 单层 TiO<sub>2</sub> 涂层激光辐照后出现了一定程度的龟裂。其原因可能是表面涂层厚度较薄, 受到激光辐照后, 热量迅速传递给铝合金基底, 进而将热量传

导至整个金属基底平面。由于金属基底与表面 TiO<sub>2</sub> 涂层热膨胀系数的不匹配性, 引起涂层开裂。从图 1b 可以看出, 与单层 TiO<sub>2</sub> 涂层相比, 双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层吸收激光能量后, 将其转变为热量, 热量沿着 ZrO<sub>2</sub> 涂层表面的法向方向在涂层内部向下进行传导。由于 ZrO<sub>2</sub> 隔热层的隔热作用, 热量向下传导受到阻碍, 并集中在激光辐照中心区域, 因此双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层样品中心烧蚀最为严重。未被激光辐照的周围区域涂层未出现剥落开裂等现象, 这归因于 ZrO<sub>2</sub> 涂层热膨胀系数介于 TiO<sub>2</sub> 涂层和金属基底之间, 缓解了金属基底与 TiO<sub>2</sub> 涂层热膨胀系数的不匹配性。比较两种涂层激光辐照后的照片可以看出, 增加厚度约为 300 μm 的 ZrO<sub>2</sub> 中间隔热层后, 有效地阻碍了热量向金属基底的传导, 具有一定隔热效果, 同时缓解了涂层的开裂问题。

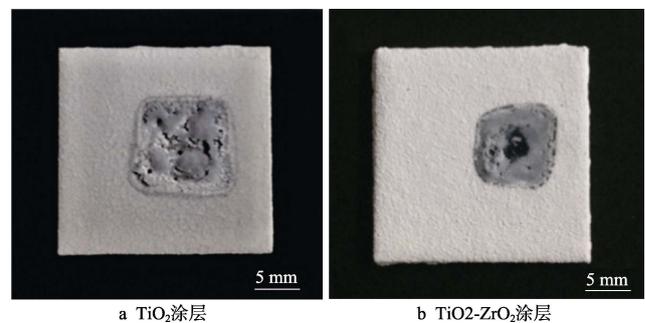


图 1 两种涂层激光辐照后照片  
Fig.1 Pictures of two coatings before and after laser irradiation: a) TiO<sub>2</sub> coating; b) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> coating

在激光辐照后, 两种涂层的表面形貌均发生变化。原因主要有以下三个方面: 一是裂纹的影响。如图 2a 所示, 未辐照区域涂层表面形貌未发生明显变化, 说明激光辐照到涂层表面后, 吸收的热量得到了有效的疏导, 使得未辐照区域温度较低。这部分区域颜色变深, 可能是裂纹 (如图 1a) 的存在形成了“陷阱”, 导致光吸收增大。二是晶体形貌的影响, 图 2b、c 和图 3b 都表现为柱状树枝晶形貌, 树枝晶之间存在微米量级的孔洞。无数的孔洞结构“陷阱”可以将入射到样品表面的光经多次反射和折射后而消

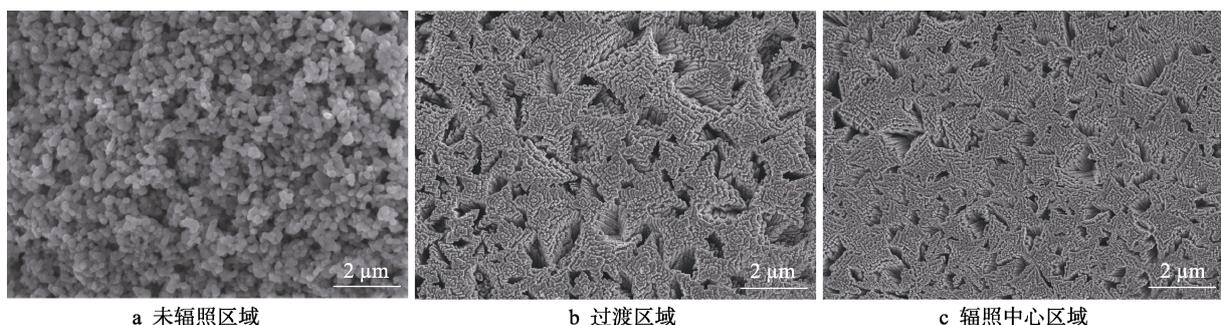
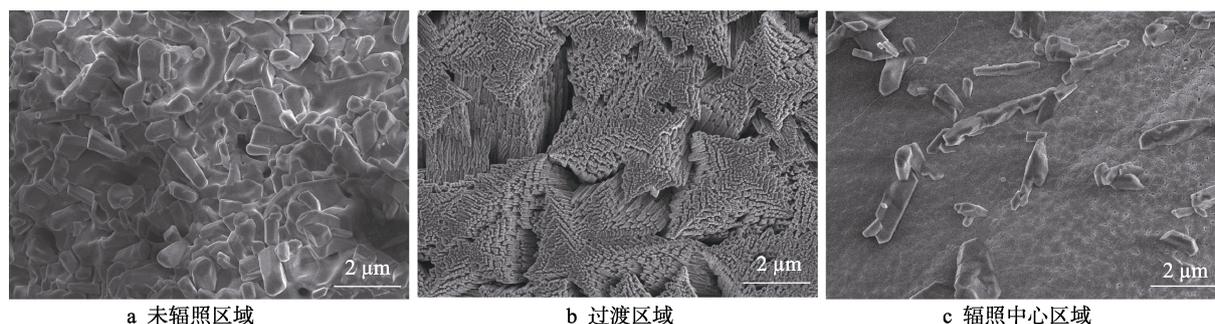


图 2 单层 TiO<sub>2</sub> 涂层激光辐照后表面形貌

Fig.2 The surface morphology of single-layer TiO<sub>2</sub> coating after laser irradiation: a) no irradiated area; b) transition region; c) irradiation center area

图3 双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层激光辐照后表面形貌Fig.3 Surface morphology of double-layer TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> coating after laser irradiation: a) Non-irradiated area; b) Transition region; c) Irradiation center area

耗掉,使涂层吸收率增大。结合图1可以看出,这部分区域涂层呈灰色<sup>[12]</sup>。双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层未辐照区域产生了典型的平面晶形貌(见图3a),涂层在激光辐照过程中及发生烧蚀后,热量沿法线方向的传导受到了阻碍,使表面温度升高,进而晶粒长大。三是缺陷吸收的影响,图3c中,由于激光辐照区域中心温度非常高,涂层颜色加深变黑,表现出液相烧结特征。原因可能是随着激光辐照过程的进行,涂层温度不断升高, Ti<sup>4+</sup>与电子结合形成 Ti<sup>3+</sup>缺陷。同时氧原子脱离晶格形成氧空位,导致禁带和导带之间产生浅能级<sup>[13-14]</sup>。因而当激光辐照一段时间, Ti<sup>3+</sup>缺陷和氧空位缺陷达到一定浓度后,使得涂层光吸收增大,颜色加深。

## 2.2 两种涂层激光辐照后的晶体结构变化

激光辐照后,单层 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱中出现了 Al 的 XRD 特征峰(见图4),主要是由于涂层开裂所致。由双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层的 XRD 图谱可以看出, TiO<sub>2</sub> 的(110)和(220)面峰值明显增强,即出现了取向生长的现象,主要原因是表面自由能的作用。表面自由能是影响晶体取向生长的重要热力学因素,通常晶体原子密度最大的面,表面自由能最低,例如 TiO<sub>2</sub> 的(110)面<sup>[15]</sup>。激光辐照后,双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层发生烧蚀,试验过程中随即停光,在这一急热急冷过程中,

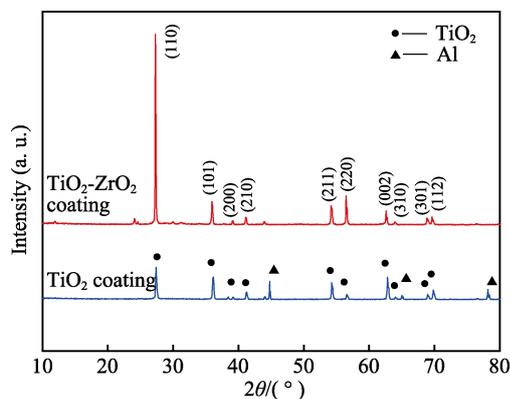


图4 两种涂层激光辐照后 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of two coatings after laser irradiation

TiO<sub>2</sub> 晶粒吸收大量激光能量,出现取向生长现象。双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层的 XRD 图谱没有出现 ZrO<sub>2</sub> 的特征峰,进一步说明增加 ZrO<sub>2</sub> 中间层后,涂层抗热震性较好,激光辐照后,涂层依然较为致密,没有出现脱落、开裂等现象。

## 2.3 两种涂层的激光损伤阈值

为了进一步比较两种涂层的激光损伤阈值,在线测量了激光辐照过程中涂层样品的背底中心温度变化,同时监测了涂层表面的散射光强度变化。当涂层表面燃烧并发出耀眼强光时,认为涂层发生烧蚀现象,随即停止激光辐照。涂层发生烧蚀破坏时,涂层表面的散射光强度急剧降低,在一定激光功率密度下,从出光时刻到散射光强度急剧降低之前所持续的时间定义为激光损伤阈值。

激光辐照下,两种涂层样品的背底中心温度及散射光强度变化曲线如图5所示。从背底中心温度变化曲线来看,激光辐照过程中,两种涂层表现出同样的温度变化特性。开始阶段,温度均稳步上升,单层 TiO<sub>2</sub> 涂层温度上升速率约为 13 °C/s,双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层温度上升速率约为 7.6 °C/s,主要归因于双层涂层中 ZrO<sub>2</sub> 中间层的隔热作用。一段时间后,涂层发生烧蚀,背底中心温度随之陡然上升。停止激光辐照后,背底中心温度逐渐下降。从散射光强度的变化规律来看,开始阶段两种涂层的散射光强度较高,且保持稳定。随着涂层样品表面温度的不断升高,一段时间后,裂纹、晶体形貌变化或者缺陷吸收均会使涂层的光吸收增大,散射光强度急剧降低。

从图5b可以看出,双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层样品背底中心温度的升温速率较慢,温度较低,但是 500 W/cm<sup>2</sup> 激光辐照 2.5 s 后,涂层发生烧蚀破坏,散射光强度急剧降低。单层 TiO<sub>2</sub> 涂层样品具有更高的激光损伤阈值,500 W/cm<sup>2</sup> 激光辐照 7.2 s 后,涂层发生破坏。比较两种涂层的激光损伤阈值,双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层 2.5 s 即发生破坏,说明相对于裂纹和晶体形貌变化,温度升高引起的缺陷吸收可能对涂层的抗激光损伤性能影响更大。

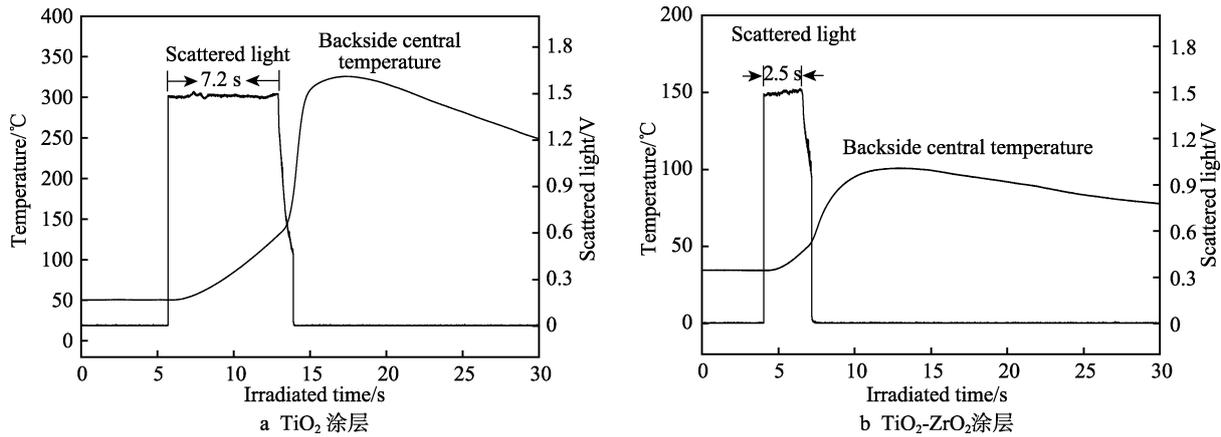


图 5 两种涂层样品激光辐照过程中背底中心温度及散射光强度变化  
Fig.5 Change of backside central temperature and scattered light intensity of two coatings during laser irradiation: a) TiO<sub>2</sub> coating; b) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> coating

激光辐照问题并不是简单的隔热问题。由于激光功率密度高, 能量集中, 辐照后样品辐照中心的温度会迅速上升, 达到涂层材料的熔点, 或在升温过程中, 涂层性质发生改变, 进而引起光吸收增大等, 均会引起涂层发生烧蚀破坏。

### 2.4 两种涂层激光辐照前后的光热性能变化

激光辐照到材料表面后, 将发生反射、透射和吸收, 吸收能量与入射能量的比值通常被定义为能量耦合系数, 它反映了材料对激光的吸收特性。对于不透明材料, 可以通过反射率测量间接获得能量耦合系数<sup>[16]</sup>。

两种涂层激光辐照前后的反射率变化光谱如图 6 所示。辐照前, 单层 TiO<sub>2</sub> 涂层和双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层反射率接近, 1064 nm 激光波段反射率分别达到 97.7% 和 97.3%。这说明表面反射层达到一定厚度后, 反射率与中间层及基底无关。这主要是因为光线的穿透深度较小, 通常在几个微米以内, 其光学性质和表层材料相关。因此, 可以通过添加不同的中间层材料, 进行涂层的结构设计和性能优化。激光辐照后, 两种涂层 1064 nm 激光波段的反射率均发生明显的降低, 1064 nm 激光波段反射率分别下降到 60.1% 和 51.0%, 其中双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层反射率降低更为显著。

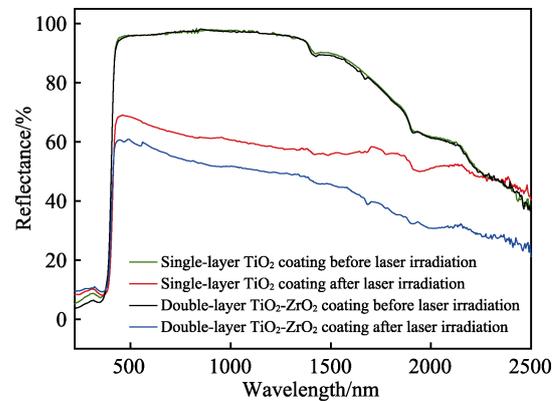


图 6 两种涂层激光辐照前后的反射率变化光谱图  
Fig.6 Change spectrum of reflectivity of two coatings before and after laser irradiation

太阳吸收比 ( $\alpha_s$ ) 和发射率 ( $\epsilon_h$ ) 是热控涂层重要的性能参数。两种热控涂层激光辐照前后  $\alpha_s$  和  $\epsilon_h$  的变化情况见表 1, 可以看出, 激光辐照后, 涂层的  $\alpha_s$  明显增大,  $\epsilon_h$  降低。涂层的太阳吸收比降低与涂层表面形貌的变化密切相关, 发射率降低可能与涂层组成结构改变、厚度减小等因素相关。激光辐照后, 热控涂层的光热性能显著下降, 进一步表明了对现有航天器热控涂层进行激光防护的必要性。

表 1 两种热控涂层激光辐照前后的  $\alpha_s$  和  $\epsilon_h$  变化

Tab.1 Change of  $\alpha_s$  and  $\epsilon_h$  of two thermal control coatings before and after laser irradiation

Parameter	Single-layer TiO <sub>2</sub> coating (before irradiation)	Single-layer TiO <sub>2</sub> coating (after irradiation)	Double-layer TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> coating (before irradiation)	Double-layer TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> coating (after irradiation)
$\alpha_s$	0.15	0.42	0.15	0.51
$\epsilon_h$	0.93	0.70	0.93	0.87

## 3 结论

文中采用空气喷涂方法制备了单层 TiO<sub>2</sub> 和双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层, 激光辐照后, 涂层的表面形貌、晶体结构和光热性能均发生较为明显的变化。

1) 激光辐照后, 两种涂层的表面形貌发生变化, 主要原因是裂纹、晶体形貌和缺陷吸收等影响。Ti<sup>3+</sup> 缺陷和氧空位缺陷浓度增大可能是导致双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层中心区域颜色加深变黑的主要原因。与单层 TiO<sub>2</sub> 涂层双层相比, 双层 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 涂层的抗热震性

能更好。

2) 激光辐照后, 涂层的晶体结构发生变化, 双层  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  涂层中  $\text{TiO}_2$  的(110)和(220)面出现取向生长现象。

3) 单层  $\text{TiO}_2$  涂层的激光损伤阈值为  $500 \text{ W/cm}^2$ 、 $7.2 \text{ s}$ , 双层  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  涂层的激光损伤阈值为  $500 \text{ W/cm}^2$ 、 $2.5 \text{ s}$ , 单层  $\text{TiO}_2$  涂层的激光损伤阈值更高。相对于裂纹和晶体形貌变化, 温度升高引起的缺陷吸收对涂层的抗激光损伤性能影响可能更大。

4) 激光辐照后, 两种涂层的光热性能均发生变化,  $1064 \text{ nm}$  激光波段的反射率分别由辐照前的  $97.7\%$ 和  $97.3\%$ 下降到  $60.1\%$ 和  $51.0\%$ , 太阳吸收比  $\alpha_s$  明显增大, 发射率  $\varepsilon_h$  降低。涂层的光热性能显著下降, 进一步表明了对现有航天器热控涂层进行激光防护的必要性。

激光辐照问题并不是简单的隔热问题。由于激光功率密度高、能量集中, 辐照后样品辐照中心温度会迅速上升, 达到涂层材料的熔点, 或在升温过程中涂层性质发生改变而引起光吸收增大, 均会引起涂层烧蚀破坏。热控涂层的抗激光损伤性能与涂层结构设计, 激光辐照下涂层的宏观、微观结构及光热稳定性等密切相关。

#### 参考文献:

- [1] LIU Ding, YU Yang, MI Le, et al. Preparation of room temperature curable organic-inorganic hybrid thermal control coatings[J]. *Journal of inorganic materials*, 2018, 33(8): 914-918.
- [2] 张杭, 贺光辉, 张家强, 等. 正钛酸锌无机涂层制备及其性能研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(9): 81-85.  
ZHANG Hang, HE Guang-hui, ZHANG Jia-qiang, et al. Preparation and performance of inorganic thermal control coatings based on zinc orthotitanate[J]. *Surface technology*, 2018, 47(9): 81-85.
- [3] ANIKIN K A, BORISOV A M, ZHELTUKHIN A V, et al. Characteristics of thermal control plasma electrolytic coatings on aluminum alloy[J]. *Journal of surface investigation: x-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2018, 12(3): 531-534.
- [4] PUDO Dominik, GALUGA Jake. High energy laser weapon systems: Evolution, analysis and perspectives[J]. *Canadian military journal*, 2017, 17(3): 53-60.
- [5] 冯俊森. 抗高能激光辐照涂层结构设计研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.  
FENG Jun-sen. Design and research of protective coating against high energy laser irradiation[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [6] 朱锦鹏, 马壮, 高丽红, 等. 基于等离子喷涂的反射型激光防护涂层研究[J]. *中国光学*, 2017, 10(5): 578-587.
- ZHU Jin-peng, MA Zhuang, GAO Li-hong, et al. Reflective laser protective coating based on plasma spraying[J]. *Chinese optics*, 2017, 10(5): 578-587.
- [7] 吴丽雄, 叶锡生, 刘泽金. 聚氨酯黑漆的红外激光损伤机理研究[J]. *中国激光*, 2011, 38(3): 8-12.  
WU Li-xiong, YE Xi-sheng, LIU Ze-jin. Investigation on infrared continuous-wave laser damage mechanism of polyurethane-based black paint[J]. *Chinese journal of lasers*, 2011, 38(3): 8-12.
- [8] 孔静, 马壮, 高丽红, 等.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  陶瓷涂层抗激光烧蚀性能研究[J]. *现代陶瓷技术*, 2018(2): 115-121.  
KONG Jing, MA Zhuang, GAO Li-hong, et al. Anti-laser ablation property of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  ceramic coating[J]. *Advanced ceramics*, 2018(2): 115-121.
- [9] LIU Qiao-mu, ZHANG Li-tong, JIANG Feng-ru, et al. Laser ablation behaviors of SiC-ZrC coated carbon/carbon composites[J]. *Surface & coatings technology*, 2011, 205: 4299-4303.
- [10] 李雅娣, 吴平, 马喜梅, 等. 氧化锆涂层在激光防护中的应用研究[J]. *表面技术*, 2008, 37(3): 71-74.  
LI Ya-di, WU Ping, MA Xi-mei, et al. Study on application of zirconia coating in laser protection[J]. *Surface technology*, 2008, 37(3): 71-74.
- [11] 沈立娜, 马壮, 柳彦博, 等. 抗激光辐照涂层的结构与优化[J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(S1): 24-28.  
SHEN Li-na, MA Zhuang, LIU Yan-bo, et al. Structure design and optimize of anti-laser irradiation coating[J]. *Bulletin of the Chinese ceramic society*, 2009, 28(S1): 24-28.
- [12] 李坤, 曹生珠, 张晓宇, 等. 利用飞秒激光对钛金属表面黑化处理的研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(5): 39-42.  
LI Kun, CAO Sheng-zhu, ZHANG Xiao-yu, et al. Blackening on titanium surface by femtosecond laser[J]. *Surface technology*, 2018, 47(5): 39-42.
- [13] ZHU Jin-peng, MA Zhuang, GAO Yin-jun, et al. Ablation behavior of plasma-sprayed  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  coating irradiated by high-Intensity continuous laser[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(40): 35444-35452.
- [14] PAN Xiao-yang, YANG Min-quan, FU Xian-zhi, et al. Defective  $\text{TiO}_2$  with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(9): 3601-3614.
- [15] TINGA Chu-chi, CHENA San-yuan, LIUB Dean-mo. Preferential growth of thin rutile  $\text{TiO}_2$  films upon thermal oxidation of sputtered Ti films[J]. *Thin solid films*, 2002, 402: 290-295.
- [16] 吴丽雄, 叶锡生, 王立君, 等. 激光作用下环氧/硅树脂复合涂层的  $1.3 \mu\text{m}$  反射特性研究[J]. *光学学报*, 2011, 31(8): 182-187.  
WU Li-xiong, YE Xi-sheng, WANG Li-jun, et al. Reflectance of epoxy/organsilicone composite coating at  $1.3 \mu\text{m}$  under laser irradiation[J]. *Acta optica sinica*, 2011, 31(8): 182-187.