

金属表面腐蚀层及涂层的激光干式清洗研究进展

马玉山¹, 王鑫林², 何涛¹, 常占东¹, 孙奇³,
刘海波¹, 王学朋¹, 邓德伟^{2,3}

(1.吴忠仪表有限责任公司, 宁夏 吴忠 751100; 2.大连理工大学 机械工程与材料能源学部, 辽宁 大连 116024; 3.沈阳鼓风机集团股份有限公司 沈鼓-大工研究院, 辽宁 大连 116023)

摘要: 激光干式清洗方法, 因操作简单、清洗过程易于控制等优点, 目前应用最为广泛。重点介绍了激光干式清洗在各种金属材质表面不同腐蚀层和涂层清除中的应用, 包括有多种钢材表面的锈层, 钢材表面的 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 变性层, 热轧钢表面高温氧化层, Ti 合金表面富氧 α 相层, 合金钢在 H_2S 环境中腐蚀而形成的硫化层, 钢、铝合金、钛合金表面漆层, 热压成型钢板表面 Al-Si 涂层以及航空压缩机 Ti 合金叶片 TiAlN 涂层等。分类对比了不同清洗对象所需选用的合适激光清洗工艺参数, 如波长、脉宽、频率、功率、扫描速率等。金属材料激光干式清洗多选用波长为 1064 nm 的纳秒激光器, 清洗后表面粗糙度可达 $1\ \mu m$, 且随着能量输入的升高而增大。锈层的去除主要依靠高温烧蚀作用, 变性层是由于产生的热弹性应力而剥离, 而漆层和涂层则是由于烧蚀气化、热振动、热冲击等机制实现清洗。最后, 对激光清洗技术在国内不同工业领域中的应用前景进行了展望。

关键词: 激光干式清洗; 清洗参数; 金属表面; 腐蚀层; 涂层

中图分类号: TN249 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)02-0124-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.015

Research Progress in Dry Laser Cleaning on Corrosion and Coating Layers of Metal Surfaces

MA Yu-shan¹, WANG Xin-lin², HE Tao¹, CHANG Zhan-dong¹,
SUN Qi³, LIU Hai-bo¹, WANG Xue-peng¹, DENG De-wei^{2,3}

(1.Wuzhong Instrument Co. Ltd, Wuzhong 751100, China; 2.Faculty of Mechanical Engineering, Materials and Energy, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3.SBW & DUT Research Institute, Shenyang Blower Works Group Corporation, Dalian 116023, China)

收稿日期: 2019-04-21; 修订日期: 2019-11-03

Received: 2019-04-21; Revised: 2019-11-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2011CB013402); 辽宁省自然科学基金 (2014028002); 辽宁省科技创新重大专项 (201303002); 沈鼓-大工重大科研发展基金; 中央高校基本科研业务费专项资金

Fund: Supported by National Key Basic Research Program of China (2011CB013402), Natural Science Foundation of Liaoning Province (2014028002), Major Science and Technology Innovation Program of Liaoning Province (201303002), SBW-DUT Major Research and Development Fund, Fundamental Research Funds for the Central Universities

作者简介: 马玉山 (1968—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为工业自动化仪表。

Biography: MA Yu-shan (1968—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: automated instruments.

通讯作者: 邓德伟 (1974—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为机械装备再制造、材料表面工程及金属 3D 打印等。邮箱: cailiaoqingqibing@163.com

Corresponding author: DENG De-wei (1974—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: equipment remanufacturing, surface engineering and additive manufacturing. E-mail: cailiaoqingqibing@163.com

引文格式: 马玉山, 王鑫林, 何涛, 等. 金属表面腐蚀层及涂层的激光干式清洗研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 124-134.

MA Yu-shan, WANG Xin-lin, HE Tao, et al. Research progress in dry laser cleaning on corrosion and coating layers of metal surfaces[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 124-134.

ABSTRACT: The development and classification of laser cleaning technology were briefly stated. The dry laser cleaning is widely used so far by virtue of its superiority of easy operation and control. The application of dry laser cleaning in different corrosion and coating layer removal of various metal materials was summarized, including the rust and degeneration layers of ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 on steel surfaces, the high temperature on hot rolled steel surface, the oxygen-enriched alpha case layer on titanium alloy surface, the sulfide scale on alloy steel surface formed by corrosion in H_2S atmosphere, the coats of painting on steel, aluminum and titanium alloy surfaces, the Al-Si coating on hot-press-forming (HPF) steel sheet surfaces and the TiAlN coating on titanium alloy blades of aviation compressor. The different laser cleaning parameters, such as wavelength, pulse width, frequency, power, and scanning rate, are required for different cleaning objects. The nanosecond laser with a wavelength of 1064 nm was generally used for dry laser cleaning of metal materials. The surface roughness after cleaning reached to $1\text{ }\mu\text{m}$ and increased with increasing energy input. The removal of rust layers mainly depended on the high temperature ablation. The degeneration layers were peeled off by the thermos-elastic stress action. The painting and the coating layers were cleaned by high temperature ablation gasification, thermal vibration, thermal shock etc. Additionally, the application directions of laser cleaning technology in different industrial fields in China are prospected.

KEY WORDS: dry laser cleaning; cleaning parameters; metal surface; corrosion layer; coating layer

激光清洗是一种新型的绿色清洗技术,其利用脉冲或连续的中低能量密度激光对待清洗表面进行辐照,物体表面污染物(锈层、漆层、油污、变形层或涂层等)在吸收激光能量后,受到汽化挥发或者瞬间受热膨胀等作用,而克服与基材表面的吸附力并脱离基体表面,从而实现表面清洗^[1]。由于激光清洗拥有非接触、无研磨、适用性广和无热效应等特点,与传统的清洗技术相比,其具备控制精度高、清洗效率高、清洗质量好、应用范围广、对基体损伤小、不污染环境等优点,因此在工业、军事、电子、建筑、文物保护和医疗等诸多领域被广泛应用^[2-3]。

激光清洗的概念最早于 20 世纪 60 年代中期提出, Schawlow^[4]通过激光技术清除书籍上的污染物而达到了修复的目的。20 世纪 70 年代,美国加州大学的 Asmus 等^[5]开始了雕塑等艺术品的激光清洗研究工作,并利用脉冲红宝石激光器和 Nd:YAG 激光器在不损伤石像本身的前提下,进行了雕塑表面深色污垢的激光清洗。20 世纪 80 年代,佛罗里达州立大学的 Allen 等^[6]利用 TEA CO_2 激光器开展了微电子硅片表面上亚微米级污染颗粒的激光清洗,开启了微纳米颗粒的激光清洗研究。直到 20 世纪 90 年代,激光清洗技术才逐步开始较快的发展。由于激光清洗设备的工作参数需要与基体和污染物的种类、清洗要求等相匹配,较难形成统一的标准,而且缺少能够进行定量描述的数学模型,激光清洗更多依赖于个人经验和大量实验来优化参数^[3]。激光清洗技术以其显著的特点和优势受到了国内工业制造领域和学术领域的广泛关注,虽然激光清洗技术在国内起步较晚,但是经过近 20 年的发展,目前在微电子器件^[7]和超精密光学器件清洗^[8]、艺术品文物保护^[9]、模具清洗^[10-11]等领域已经取得了一定的理论研究和应用技术成果。国内一些主要的光纤激光器企业均具备激光清洗设备开发制造能力,已生产出可达 800 W 的较高功率激光清洗用

激光器,并研发出机器人激光清洗系统。本文针对激光干式清洗在不同金属表面多种腐蚀层及涂层清除方面的研究进展进行综述,以期对相关科研人员进行激光清洗的基础及应用研究提供参考。

1 激光清洗技术的机理及分类

激光清洗的基体材质以及污染物的种类、厚度和清洗要求等存在差别,并且材料与激光的相互作用机制和涉及的去除机理也不完全一致。因此,同一种激光器在不同清洗对象的清洗过程中将存在多种清洗机制。目前,典型的激光清洗方法可以分为激光干式清洗、蒸汽式激光清洗(激光湿式清洗)和激光冲击波式清洗。激光清洗过程中可能发生的物理化学变化过程有燃烧、气化、电离、分解、熔化、降解、收缩、膨胀、剥离、飞溅、爆炸、脱落等^[12]。

激光干式清洗是利用较高能量密度的激光束直接辐照待清洗表面,其清洗机理主要为烧蚀效应和振动效应。在烧蚀效应中,主要存在燃烧、分解、气化几种物理化学变化过程,污染物吸收激光能量温度升高,发生燃烧或者分解等物理变化过程,以气体形式离开基体表面,此过程往往需要较大的能量。在振动效应中,基体或者污染物吸收激光能量,因温度快速升高而发生热膨胀,虽然热膨胀的程度很小,但由于激光作用时间很短,产生的脱离加速度很大,引发基体或者污染物发生振动,从而克服污染物与基体之间的附着力(主要有范德华力、毛细力和静电力),使得污染物脱离基体^[13-14]。

蒸汽式激光清洗是在待清洗表面涂覆一层薄薄的液体(如纯水、乙醇、乙醇+纯水、丙酮等),形成几微米厚的液膜,基体吸收激光能量导致液膜内部形成蒸汽泡,发生爆炸性气化,从而产生强大的瞬时爆炸性冲击波,克服污染物与基体之间的附着力,使得

污染物在蒸汽泡的作用下脱离基体^[15-16]。

激光冲击波式清洗是使激光束平行于待清洗表面,利用高能激光脉冲在焦点处的高能量密度(可达 10^{12} W/cm^2)击穿环境气体,产生近球状的等离子体冲击波(在等离子团边缘处的压强可达到上百兆帕),冲击波传播到待清洗表面上,将基体表面的污染物移除^[17]。

以上三种方法中,蒸汽式激光清洗的工艺复杂,液膜厚度难以控制;激光冲击波式清洗主要针对尺寸较小的微粒(亚微米级或纳米级),工艺要求高,既要保持基体与激光之间的距离满足要求,又要保证能够电离气体介质。与蒸汽式和冲击波式的激光清洗相比,激光干式清洗过程易于控制,清洗操作简单,因此使用最广泛。应用激光干式清洗,通过选取合适的激光器并优化参数,可以对不同金属表面的异质表层进行有效去除。本文将主要介绍激光干式清洗在几种

较典型的金属表面锈层、氧化物层、变性层、漆层以及涂层清除方面的研究进展。

2 金属表面不同污染物的激光干式清洗

近些年来,激光清洗在许多领域的应用获得了广泛关注,表 1 列出了激光干式清洗在多种金属基材和异质表层去除应用的研究进展。目前,相对比较成熟的研究主要集中在钢材的除锈以及钢和轻质合金基体的除漆。激光干式清洗可应用的金属基体涵盖碳钢、奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、钛合金以及铝合金等,污染物包括锈层、硫化层、氧化层、漆层、Al-Si 涂层及耐腐蚀涂层等,下面根据金属表面异质层的类型对激光干式清洗的研究进展进行分类介绍。

表 1 金属表面不同表层的激光干式清洗研究小结
Tab.1 Summary of the research in dry laser cleaning for different metal surface layers

Surface contaminations or coatings	Substrate	Lasers	Wavelength /nm	Parameters					Years
				Fluence /($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Power /W	Frequency /kHz	Scanning speed /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Pulse width /ns	
Rust	A3 steel	Nd:YAG	1064	0~65		1.8~5.3	0~2000	200	2002 ^[18]
	Q235 steel	Nd:YAG	1064		0.2~100	2~100	500~5000	100	2014 ^[19]
	Carbon steel	Fiber laser	1080		71~180	20	800, 1400		2015 ^[20]
	304 steel	Nanosecond laser	523		10^5	20	400	20~300	2016 ^[21]
	AH32 steel	Fiber laser	1070	2.1~5.85	1550	0.05~0.528	20	200	2016 ^[22]
	Mild steel	Fiber laser	1064		10	60	750		2017 ^[23]
	Mild steel	Fiber laser	1064		30	50		80	2018 ^[24]
Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂	Stainless steel	Nd:YAG	1064					14	1996 ^[25]
Cr ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃	Ferritic stainless steels	CO ₂ laser	10 640					10	2000 ^[26]
Oxide layer of hot-rolled sheet	Q235 steel	Nd:YAG	1064		270~500	20	525~1050	120~150	2017 ^[27]
Alpha case layer	Ti-6Al-4V	Excimer laser	248	0.3~18.0		~0.2		15	2012 ^[28]
Sulfide layer	FV520B	Fiber laser	1064	~82.5	20	60	1000	200	2015 ^[29]
	Steel	Nd:YAG	1064		50	0.5~50		300	2012 ^[30]
	Ultra-low-carb on steel	TEA CO ₂	10 600	~11.43		20	300		2013 ^[31]
Painting	Steel	Nd:YAG	1064		5~10	15~30	50, 150	100	2017 ^[32]
	Carbon steel	Yb:YAG fiber	1064	166	2.0×10^4	30	400	50	2015 ^[33]
	Stainless steel	Fiber laser	1064		40	20~500	2100~6900	100	2018 ^[34]
	FV520B steel	Nd:YAG	1064	0.239		2×10^{-3}	4.15	1000	2013 ^[35]
	Aluminum	Nd:YAG	1064			3.7	300	200	2000 ^[36]
	Ti17	Fiber laser	1064		10~20	100	6000	120	2018 ^[37]
Al-Si coating	Boron steel	Fiber laser	1064		~100	5~200		100	2017 ^[38]
	22MnB5 steel	Picosecond laser	15, 1030		50	200	1~10 000	~10	2017 ^[39]
TiAlN coating	Ti-6Al-4V	Picosecond laser	800		1	1		1.2×10^{-4}	2013 ^[40]
		Femtosecond laser	248		50	0.200		20	

2.1 锈层清除

当工作环境的相对湿度超过临界湿度时,金属构件表面暴露于这种条件下很容易发生锈蚀,导致部件的强度、韧性和寿命显著降低,因而对于钢材部件大多需要进行防锈处理。一般在钢材进行表面涂层防护或其他加工(如焊接)前,需要对表面做预先除锈处理,以保证漆层的附着强度及防护的有效性。传统的物理或化学方法除锈,通常会带来环境污染并对基材表面造成一定损伤,而激光除锈可以完全克服传统除锈方法的缺点。锈层的激光清洗实际上是通过克服锈层与基体之间粘附力来实现除锈,在清除未与基体直接接触的锈层时,所需的能量远小于与基体直接接触的锈层清洗时所需的能量^[41]。由于脉冲激光脉冲短、能量高,且致密度低、疏松多孔的锈蚀产物对激光有较高的吸收率,所以锈层表面温度能够很快达到熔点,通过烧蚀机制来实现除锈^[42]。

Wang 等^[18]研究了不同工艺参数下 A3 (Q235) 钢表面锈层的激光清洗效果,并对清洗后表面的粗糙度、硬度和耐腐蚀性能进行了测试。选用 Nd:YAG 激光器在激光频率 2.9 kHz 和 3.3 kHz 下,激光能量密度分别为 26 J/cm^2 和 25.3 J/cm^2 时,可以实现完全的锈层清洗。清洗表面的粗糙度随着激光能量密度的升高而变大,脉冲频率对粗糙度的影响不明显,通过不同工艺参数的搭配可实现表面粗糙度保持不变。激光除锈后,表面硬度和耐腐蚀性能均得到提高,并且随着激光能量密度的增大而升高。沈全等^[19]对 Q235 钢进行了激光除锈实验,研究了工艺参数对表面粗糙度的影响。结果发现,随着激光功率的增大、扫描总次数的增多和扫描速度的减小,基材的表面粗糙度增大,当激光功率达到一定的阈值后,基体表面出现损伤。

俞鸿斌等^[20]使用最大输出功率为 500 W 的光纤激光器,进行了碳钢表面锈层激光清洗的研究。在清洗过程中使用的脉冲激光为截断式脉冲(峰值功率与设定功率一致),脉冲频率为 20 kHz,激光光斑直径为 $60 \mu\text{m}$ 。激光功率为 126 W、扫描速度为 1100 mm/s、离焦量为 +3 mm 时,除锈效果最好;在离焦量为 +1 mm 时,激光能量密度较大,因碳钢本身散热较慢,基体的热量积累容易引起氧化;而在离焦量为 +5 mm 时,激光能量密度较低,未能达到清除锈层所需的清洗阈值。在优化参数下清洗后的表面显微形貌如图 1 所示,基体表面呈排列整齐的塌陷形貌,塌陷处内部的锈层在高能量密度脉冲激光作用下被清洗干净,呈明亮的金属光泽,但中间的金属熔化后,受冲击力作用向四周发生堆叠而形成凸起。

任志国等^[23]采用脉冲光纤激光器进行了低碳钢表面的锈层清洗研究,锈层平均厚度为 $70 \mu\text{m}$,所使用的脉冲激光平均功率为 10 W,频率为 20 kHz,扫描速度为 750 mm/s。通过能谱分析发现,激光除锈

之后,试样表面氧元素含量从 13% 下降到 1%,除锈效果良好。但在激光除锈后,试样表面依然存在腐蚀坑使表面粗糙度增加。由于激光清洗时的能量大于锈层的清洗阈值而小于金属基体损伤阈值,清洗后金属基体没有发生重熔(如图 2 所示),微观组织依然以铁素体和珠光体为主,屈服强度、硬度没有明显的改变。Narayanan 等^[24]采用平均功率为 30 W、脉宽为 80 ns、频率为 50 kHz 的光纤激光器,进行了低碳钢表面锈层的激光清洗实验,分析了扫描速度、清洗次数和扫描轨迹等参数对于清洗深度、清洗表面的轮廓、粗糙度以及硬度的影响。结果表明,随着扫描次数的增加和扫描速度的减小,清洗深度增加,清洗后的表面粗糙度与清洗前的表面粗糙度无关。

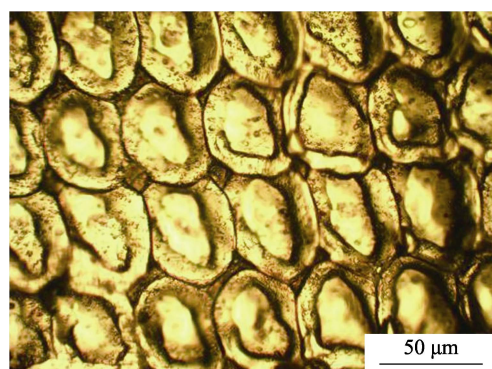


图 1 碳钢除锈清洗后表面的显微形貌^[20]
Fig.1 Microscopic morphology of carbon steel surface after cleaning^[20]

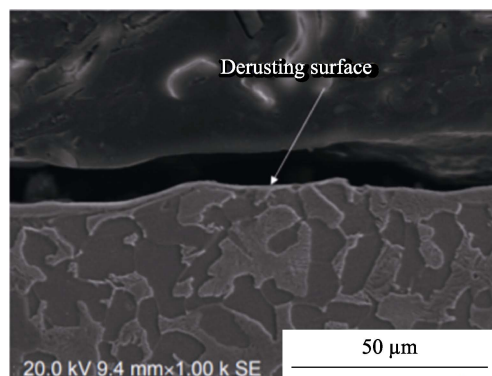


图 2 激光除锈后金属基体截面扫描图^[23]
Fig.2 Scanning section of metal substrate after laser derusting^[23]

刘洪伟等^[22,43]利用峰值功率可达 1550 W 的光纤激光器开展了船用 AH32 钢板激光表面锈层的研究,通过点激光实验发现,当激光能量密度为 $0.5 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ 时,能够较好地清除表面锈蚀层,清洁度可以达到 Sa1/2 级,表面粗糙度达到 $30 \sim 70 \mu\text{m}$,清洗后的表面呈规则的沟槽形貌特征。激光能量过高时会造成基体表面氧化,同时伴有烧蚀熔渣残留。激光清洗后的表面力学性能与原始基材相当,清洗后表面形成了马氏体,马氏体相变膨胀产生的压应力有利于提高金属

力学性能。佟艳群等^[44]采用脉冲激光器开展了海上钻井平台用钢表面氧化层的激光清洗研究,认为金属氧化物的激光去除机理是激光烧蚀的物理化学效应和弹性振动效应共同作用的结果,两种效应对清洗机理的影响程度与激光能量密度密切相关。通过实验得出氧化层的清洗阈值为 0.65 J/cm^2 , 并建立了氧化物去除率和声波持续时间、等离子体发光强度之间的关系。此外,高雯雯等^[21]采用纳秒激光器开展了304不锈钢表面红棕色锈层的激光清洗研究,分析了扫描次数、扫描速度和激光功率的影响,优化后的工艺参数为:激光功率 26 W,扫描次数 45 次,扫描速度 100 mm/s。

因材质和腐蚀环境的不同,导致钢材锈层的厚度存在一定差异,激光清洗参数(能量密度)的选择范围较宽。通常,锈层的去除深度随激光功率的升高而增大,由于激光清洗过程中的快速热作用,基体表层的硬度和耐腐蚀性均有所提高。激光清洗对表面粗糙度的影响取决于原始基体的表面质量,对于原始表面粗糙度较低的材料,激光除锈后的表面粗糙度增大,而对于原始表面粗糙度较高的材料,激光除锈后的表面粗糙度略有降低。

2.2 氧化物层及变性层去除

钢材表面可以通过 CVD、PVD 等工艺引入 ZrO_2 、 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 等氧化膜,或因基材中含有 Cr、Al 元素而形成 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化膜层^[25,45]。这些氧化膜常温下可以对基体起到防腐蚀的保护作用,但对焊接加工有害,并且热循环条件下,在接近表面区域因氧化膜存在而形成的应力场可能诱发表面裂纹^[46],因此在特定条件下需要对氧化膜进行清除。Oltra 等^[25]利

用 Nd:YAG 激光器进行了钢表面 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 ZrO_2 氧化层的激光清洗实验,并研究了氧化层的去除机制。发现对于不同种类和厚度的氧化层,当激光脉冲能量为 $0.4 \sim 1 \text{ J/cm}^2$ 时,可以实现氧化层的有效去除而不损伤基体,清洗时将氧化层剥离而未发生熔化和气化,清洗后样品的表面形貌如图 3a 所示。氧化层去除机制可以由热弹性应力作用来解释,当氧化层和基体的交界处吸收激光能量后,由于光热效应,会产生高能声脉冲,如图 3b 所示,声脉冲一部分传递到基体中,一部分传递到氧化层。由于反射使得交界处的压力波变为拉力波,造成基体表面氧化层的去除,如图 3c 所示。

Psyllaki 等^[26]利用 Nd:YAG 激光器进行了不锈钢表面 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 高温氧化层的激光清洗实验,并研究了激光能量对于清洗机制的影响。当激光能量密度为 $1.0 \sim 2.0 \text{ J/cm}^2$ 时,可以实现基体表面氧化层的有效去除而不损伤基体, Cr_2O_3 氧化层清洗时需要的激光能量相对较低。不同氧化层的去除机制如图 4 所示, Cr_2O_3 氧化层与基体的结合力较弱,相对较低的激光能量就可以使氧化层发生屈曲,并由辐照区域边界形成的拉应力引发裂纹萌生和扩展,最终导致脱粘; Al_2O_3 氧化层与基体的结合力较强,辐照边界区域的应力可以使氧化层破裂但不足以引发脱粘,氧化层以劈裂的方式去除主要发生在拉应力较高的辐照中心区域。当氧化层和基体之间的界面与激光入射方向垂直时,产生的应力场可以将氧化层全部去除且不损伤基体;当不垂直时,无法实现材料的去除。当激光照射待清洗表面时产生与交界垂直的应力时,应力场的扩大使得氧化层碎裂,此时,氧化层中压应力的释放促使其脱离基体。

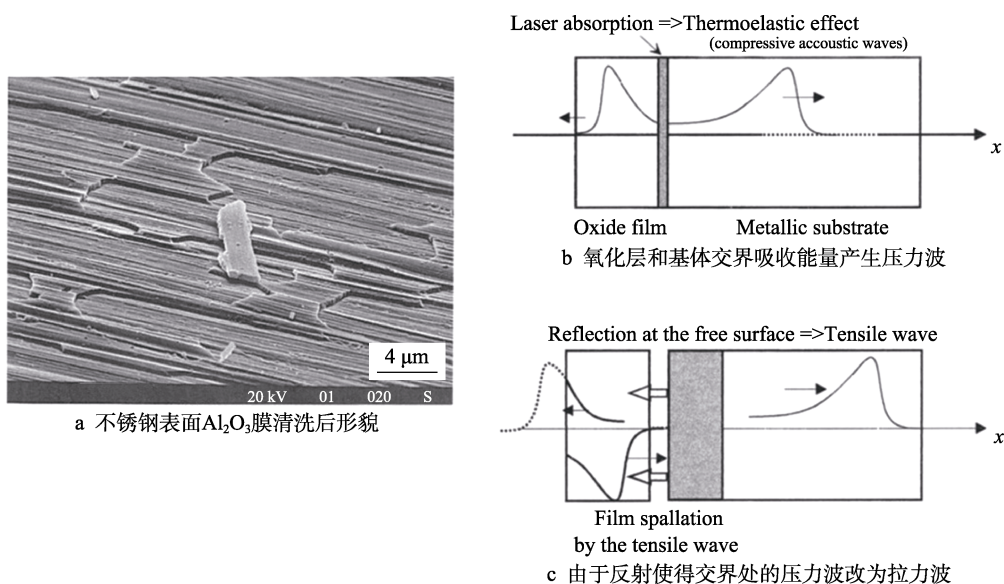


图3 金属表面氧化层清洗后形貌以及清洗机制^[25]

Fig.3 Microstructures and schematics of the laser-induced removal of oxide layer: a) SEM photograph of the removal of 200 nm thick Al_2O_3 film from a stainless steel sample, b) laser absorption at the film/substrate interface leads to the generation of a compressive acoustic wave, c) by reflection, the compressive wave is converted into a tensile one^[25]

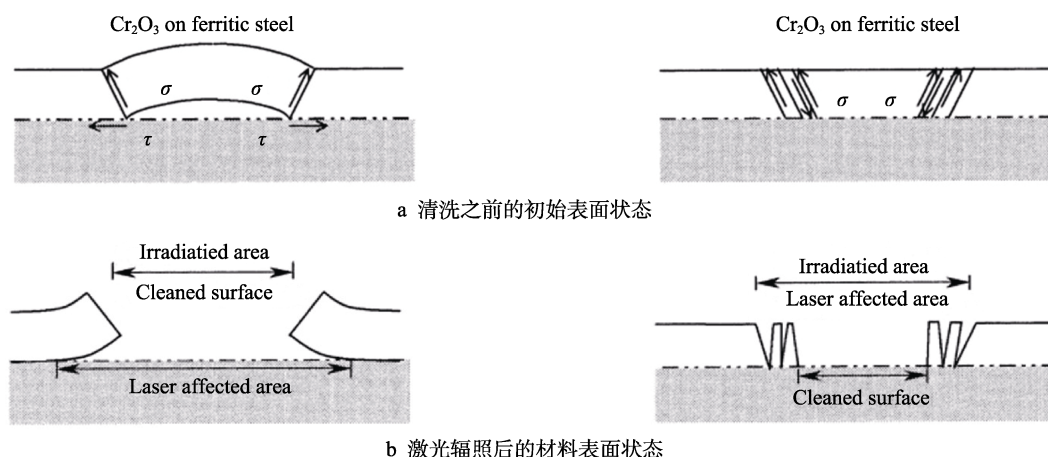
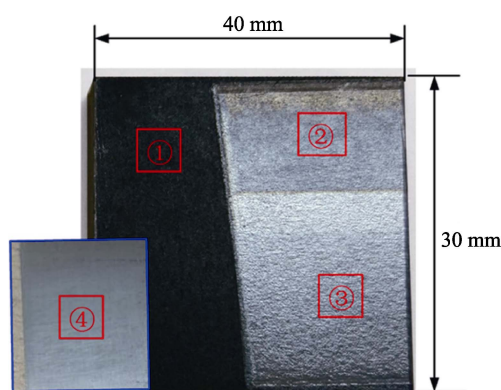
图 4 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化层的去除机制图^[26]

Fig.4 Schematics of removal mechanisms for Cr_2O_3 and Al_2O_3 film: a) initial situation of surface before cleaning, b) final situation of surface after the interaction between laser and material^[26]

钢板热轧生产过程中, 高温加工后的钢材在空气中冷却导致表面发生氧化, 形成致密的氧化层。为避免影响后续焊接和表面涂覆的加工质量, 工业中常用酸洗或打磨的处理方法来去除表面氧化层^[47]。但是, 酸洗会对环境带来污染, 打磨又会损伤表面, 尤其对于较薄的钢板并不合适, 而激光清洗则可以有效地避免上述传统氧化层去除方法的不足。Zhang 等^[27]利用脉宽为 100 ns 的 Nd:YAG 脉冲激光器进行了 Q235 热轧钢板表面氧化层 (厚度约为 25 μm) 的激光清洗实验, 通过工艺参数优化实现了高效、高质量的清洗。但清洗后的表面表现出了很多由热损伤而形成的条纹, 如图 5 所示。由于氧化层和基体具有相近的熔点和沸点, 在氧化层剥离时很难避免基体不受热损伤, 但是可以通过减小脉宽和光斑直径来降低这种热损伤。对激光清洗参数进行合理优化, 不仅可以有效去除 Q235 热轧钢表面的氧化层, 也可以避免由于加热而形成新的氧化层。



① the surface before cleaning; ②, ③ the surfaces after laser cleaning; ④ the surface of the substrate after grinding

图 5 表面宏观形貌^[27]Fig.5 Macroscopic morphologies of surfaces^[27]

在 600~1000 $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下, 氧气的扩散很容易

在 Ti 合金表面形成富氧层, 即 α 相钛合金, α 相在锻造加工的 Ti 合金中较为常见。 α 相的脆硬性会显著降低材料的拉伸强度和疲劳性能, 破坏 Ti 合金结构的完整性, 并减少材料的服役寿命^[48]。 α 相层的厚度通常约为 100~300 μm , 机械打磨法和水射流法的清除效果不太理想, 目前主要以化学腐蚀方法去除, 但常用的腐蚀试剂氢氟酸对环境危害较大, 因此已有研究人员将注意力转移到了激光清洗技术。Yue 等^[28]利用 15 ns 的准分子激光进行了 Ti-6Al-4V 表面富氧 α 相层的激光清洗实验, 研究了 α 相层的清洗效率、能量阈值以及不同烧蚀深度下材料表面裂纹的宽度和密度, 建立了不同表面粗糙度和裂纹宽度下 α 相层厚度的预测模型。经过实验发现, 在激光清洗过程中 α 相层会产生裂纹, 而 Ti-6Al-4V 基体层不会出现裂纹, 图 6 给出了激光清洗后表层横截面的宏观形貌, 以及清洗后 α 相表层和一定深度下基体的显微形貌。

合金钢在含 H_2S 和 H_2O 的环境中会发生硫化腐蚀并形成硫化层, 透平机械叶片在天然气输送系统中长时间服役, 很容易发生严重的硫化腐蚀。硫化层和氧化层的形成机制较为相似, 但硫化过程较氧化过程更复杂, 且相同条件下的硫化腐蚀速率要比氧化腐蚀速率高出几倍甚至几个数量级^[49]。离心压缩机工作过程中, 叶片受到交变载荷, 表面的硫化物会发生龟裂甚至脱落, 从而影响设备的平稳运行, 因此需要对硫化层进行定期清除。Tang 等^[29]采用脉宽为 200 ns 的光纤激光, 开展了离心压缩机叶轮用 FV520B 不锈钢表面硫化层的激光清洗研究, 由于基材中合金元素 Cr、Ni、Fe 向表面扩散的速度不同, 硫化层表现为明显的双层 (如图 7 所示)。上层硫化层的清洗阈值约为 0.41 J/cm^2 , 而在激光能量密度为 8.25~9.90 J/cm^2 时, 下层硫化层可以实现清洗且不损伤基体, 但当激光能量密度大于 9.90 J/cm^2 时会引起基体烧蚀。经过激光去除硫化层后, 试样表面的粗糙度由 1.270 μm 降低至 0.391 μm 。

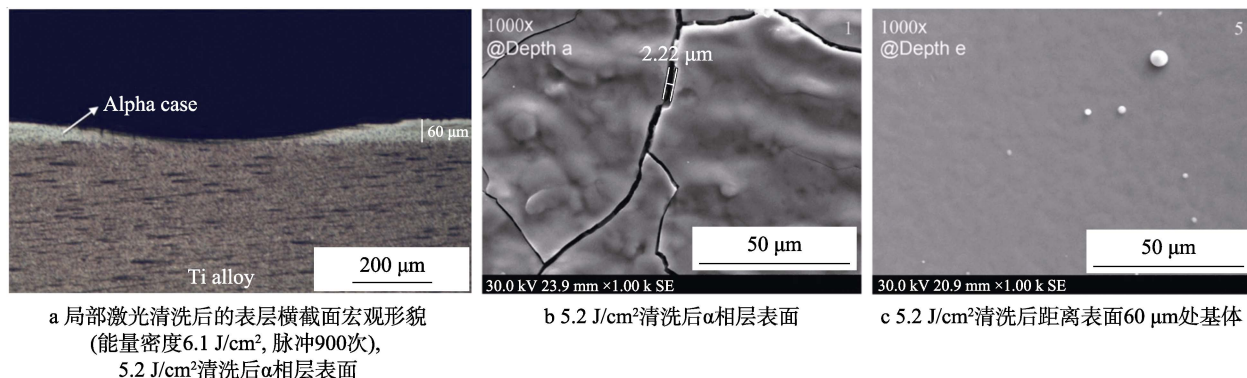
图6 Ti-6Al-4V合金氧化层清洗后的形貌^[28]

Fig.6 Morphology of Ti-6Al-4V with alpha case layer: (a) macroscopic cross sections of the alpha case sample after laser cleaning (with fluence of 6.1 J/cm^2 and after 900 pulses of laser radiation), with fluence of 5.2 J/cm^2 the alpha case at ablation surface (b) and the substrate at depth of $60 \mu\text{m}$ (c)^[28]

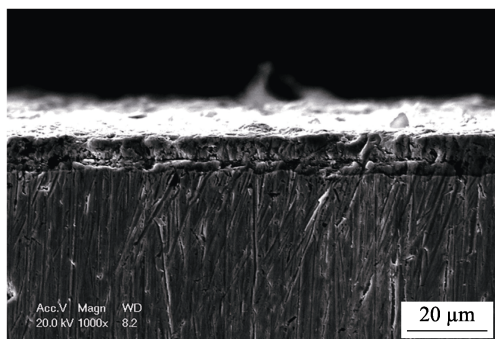
图7 硫化腐蚀样品的横截面图片^[29]

Fig.7 Cross-sectional image of the sulfide corrosion specimen^[29]

2.3 漆层清洗

油漆涂料常喷涂于各类金属基体表面来保护其免受空气或者各种液体的腐蚀,但是在长期使用过程中,漆层同样会发生老化、分解、破裂和脱落,而再喷涂新的漆层之前则需彻底清除原来的漆层。施曙东等^[30]采用 Nd:YAG 激光开展了钢表面漆层的激光清洗研究,认为漆层的清洗机制是振动效应,而发生基体损伤时的机理是振动效应和烧蚀效应。在保证扫描搭接率和激光功率密度适当的情况下,通过提高激光频率、功率或增加光斑直径,可以提高清洗效率并改善清洗效果。郭为席等^[31]采用高脉冲 TEA CO_2 激光器进行了超低碳钢表面不同漆层(红色醇酸漆、红色金属喷漆和黄色金属喷漆)的激光清洗,确定了3种漆层的清洗阈值分别为 10.37 、 9.66 、 10.71 J/cm^2 ,损伤阈值分别为 11.43 、 10.37 、 11.07 J/cm^2 。

Li 等^[32]采用 100 ns 的 Nd:YAG 脉冲激光进行了船用钢板漆层的激光清洗实验研究,对 $\sim 360 \mu\text{m}$ 厚的漆层进行3次清洗,第1次清洗时的平均功率为 10 W ,频率为 15 kHz ,能量密度为 8.5 J/cm^2 ,扫描速度为 50 mm/s ,清洗后表面有烧蚀的碎片残留;第2次以较低能量密度的激光来去除散杂的残留清洗痕迹;与第1次清洗相比,第3次清洗将扫描速度提高为

150 mm/s 而其余参数不变,可以在不引起基体损伤的情况下实现漆层的彻底去除。漆层的清洗机制如图8所示,漆层吸收激光能量,光热效应发生在很短的时间内,漆层温度快速升高形成蒸气,随着激光能量的进一步增加,漆层材料被电离形成等离子体,等离子体和蒸气对漆层材料的熔池产生压力,由于等离子体的快速膨胀,冲击波引起漆层材料振动并飞离基体。Addona 等^[33]使用脉冲宽度为 500 ns 的脉冲激光进行了船用碳钢板 $20\sim 50 \mu\text{m}$ 厚底漆的焊前激光清洗研究,发现通过减小2次连续激光扫描间距或者增大平均功率的方式,可以将激光清洗的工作速度提高至 1000 mm/min 。

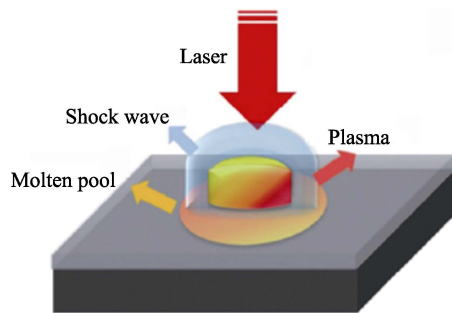
图8 漆层激光清洗机制示意图^[32]

Fig.8 Schematic illustration of laser cleaning^[32]

Zeng 等^[34]采用脉冲光纤激光器进行不锈钢表面灰色醇酸漆的激光清洗实验,研究了激光能量密度、扫描速度和线宽对激光清洗的影响。确定清洗阈值为 10.2 J/cm^2 、平均功率为 40 W 、频率为 200 kHz 、扫描速度为 4200 mm/s 时的清洗效果最好,并且可以在增加功率和频率的基础上进一步提高扫描速度,发现当 x 和 y 方向的搭接率均为 60% 时,清洗效果最好。章恒等^[35]采用低频 YAG 脉冲激光器对 FV520B 基体表面漆层进行了激光清洗实验,并分析了激光除漆的机理。激光干式清洗漆层时,除漆机制主要是烧蚀效应,当激光扫描速度为 249 mm/min 、扫描道间搭接量为 0.6 mm 、激光能量密度为 0.239 J/cm^2 时,激光

除漆效率达 $15.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

王泽敏等^[36]研究了 YAG 脉冲激光去除铝板表面三种漆层的工艺参数和机理, 认为起始清洗阈值只决定于油漆成分而与厚度无关, 基体显露阈值、完全清洗阈值和损伤阈值随着漆层厚度的增加而增加, 并指出激光除漆的机理有 3 个: 一是激光产生的高温导致油漆表层瞬间燃烧和气化; 二是油漆深层受热振动和激光脉冲的热冲击作用, 使其以颗粒的形式发生飞溅; 三是声波的干涉作用震碎漆层。

胡太友等^[37]采用脉冲光纤激光器研究了 Ti17 合金表面丙烯酸树脂哑光黑色油漆的激光清洗机理, 发现经过激光处理后的试样表面均出现大量凹坑和白色褶皱硬化层, 表层硬度提高而表面粗糙度变化不大。分析认为凹坑的形成主要有两方面原因: 一是基材表面熔融留下的熔坑; 二是表面在冲击波作用下产生塑性变形而形成的凹坑。激光清洗可实现表面材料改性, 在一定程度上改善基材的表面质量。

王德良等^[50]用硅片收集激光辐照除漆过程中飞溅物, 进行了除漆机制的研究, 通过飞溅颗粒的形貌和成分来判断除漆机制。发现在激光除漆过程中产生了微米和纳米量级的颗粒以及纳米网状结构, 颗粒平均尺寸随着激光能量的增大而增大。X 射线能谱仪的结果显示, 微米量级的颗粒成分同漆成分一致, 与振动去除机制有关, 而纳米量级颗粒则是由烧蚀作用形成的。

金属表面漆层厚度一般在 $20\sim 100 \mu\text{m}$ 之间, 普通漆层厚度多为 $50 \mu\text{m}$ 左右, 防护要求较高时需要涂覆底漆和面漆, 漆层厚度可达 $100 \mu\text{m}$ 左右。漆层通常为高分子材料, 材料内部结合力主要来自于原子间的共价键, 以及分子间的范德华力和氢键, 其结合力相对较弱, 在高温条件下很容易发生结合键断裂。由上述文献研究结果可知, 对于耐高温油漆, 其清除机制以热冲击和热振动为主, 而普通油漆的激光清除机制

主要为高温烧蚀。在漆层较厚的情况下, 通过增加清洗次数可以达到较好的清洗效果。

2.4 合金及陶瓷涂层去除

对于部分热压成形钢板 (HPF), 如车用 (超) 高强钢或硼钢等, 为防止高温热加工条件下发生氧化和脱碳, 钢板表面需要预涂覆 Al-Si 涂层^[51]。然而在焊接过程中, Al-Si 涂层会稀释到焊缝区形成较脆的 Fe-Al 相, 从而降低焊接接头的强度^[52]。因此, 必须在焊接加工前除去 Al-Si 涂层。Li 等^[38]采用脉宽为 100 ns 的光纤激光进行了 HPF 钢板表面 Al-Si 涂层的单点清洗研究, 发现涂层有效清除的脉冲频率必须大于 5 kHz , 当脉冲频率为 25 kHz 时, 清洗阈值为 $4.4 \text{ J}/\text{cm}^2$, 而由于累积效应的存在, 增加脉冲频率可以减小清洗阈值, 去除材料的机理主要为材料气化和相爆炸。给出的清洗机理示意图如图 9 所示, 图 9a 对应短脉冲和超短脉冲激光烧蚀过程, 随着烧蚀坑的形成和加深, 激光束照射的面积增大, 导致激光束的有效能量密度降低; 图 9b 显示了烧蚀过程中的热传导, 在烧蚀坑底部曲率较大位置, 由于更有效的热扩散使得温度下降更快, 因而抑制了清除速率; 图 9c 为烧蚀过程中形成等离子体的示意图, 分别有表面区域的大气等离子体、蚀坑底部的金属蒸汽等离子体以及烧蚀坑中部由烧蚀飞溅颗粒辅助形成的大气等离子体; 图 9d 为烧蚀过程中抑制材料溢出机制图, 在起始阶段, 材料很容易从平坦表面流失, 随着烧蚀孔深度的增加, 材料从孔底溢出的阻力增大。Messaoudi 等^[39]采用皮秒激光器进行热成形 22MnB5 钢表面 Al-Si 涂层的激光清洗实验, 发现清洗时材料吸收的激光能量与波长密切相关, 相比于波长为 1030 nm , 当波长为 515 nm 时需要高出两倍的能量输入来实现涂层的去除, 然而也正是因为较低的去除速率可使得其清洗质量较高。

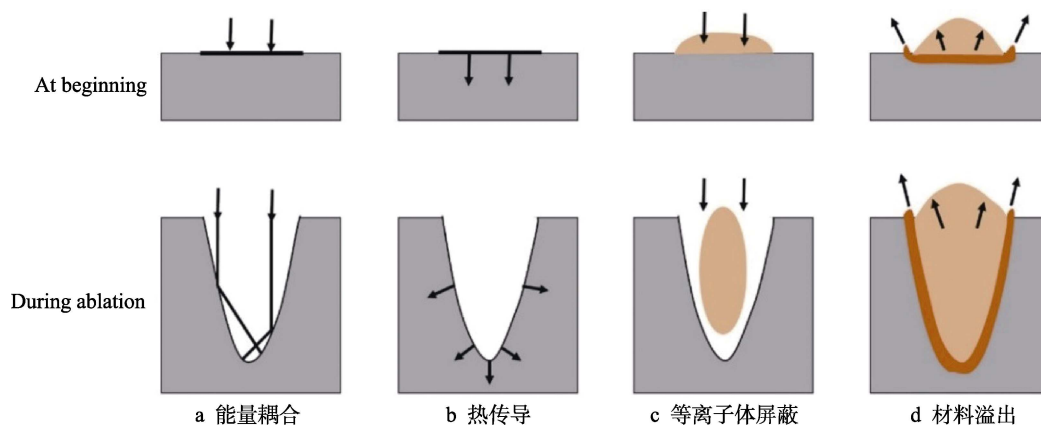


图 9 Al-Si 涂层单点激光清洗工艺示意图^[38]。

Fig.9 Process diagram of single spot laser ablation cleaning of Al-Si coating: a) energy coupling, b) heat conduction, c) plasma shielding, d) material expulsion^[38]

航空压缩机的 Ti 合金叶片, 在服役过程中会受到大量灰尘、砂砾和火山灰的侵蚀, 为了延长 Ti 合金部件的使用寿命并降低维护成本, 需要对其涂覆 TiAlN 涂层。在经过一定工作时长后, TiAlN 涂层不可避免地发生恶化, 重新涂覆涂层或修复部件则需要将原涂层去除。Ragusich 等^[40]利用飞秒 Ti:Sapphire 激光和纳秒准分子激光器, 开展了钛合金零件表面 20 μm 厚的 TiAlN 耐腐蚀涂层的激光清洗工艺研究。结果表明, 与纳秒激光器相比, 飞秒激光清洗后的表面粗糙度降低了 35%, 其原因为纳秒激光器产生的单脉冲能量更高, 去除速率高 1 个数量级。确定了 800 nm 波长蓝宝石飞秒激光器和 248 nm 波长准分子纳秒激光器对于 TiAlN 涂层的清洗阈值分别为 0.63 J/cm² 和 1.72 J/cm²。利用飞秒激光进行清洗后, 表面粗糙度约为 1 μm , 与材料原始粗糙度相近; 纳秒激光虽然可以提高涂层去除速率, 但会使表面粗糙度和氧化程度升高, 相比之下纳秒激光更适合于剥离 20 μm 厚的 TiAlN 涂层。

3 结 语

综上所述, 激光干式清洗需要根据不同污染物的种类和厚度, 选择合适的激光脉冲宽度、波长、脉冲频率等工艺参数。国内外的清洗研究大多选用波长为 1064 nm 的纳秒激光器, 重点关注清洗后的表面粗糙度以及表面的力学性能, 表面粗糙度可达 1 μm , 且随着能量输入的升高而增大, 表面力学性能与基材相当甚至有所提升。对于不同污染物存在不同的去除机制, 锈层的去除主要依靠烧蚀作用, 变性层是由于产生的热弹性应力而剥离, 而漆层和涂层则是由于烧蚀气化、热振动、热冲击等机制实现清洗。虽然激光清洗相关工艺参数选择得到了国内外学者的广泛关注, 并已开展了大量的研究工作, 但是激光清洗的理论和机理研究仍有待进一步完善。激光清洗作为先进制造技术, 可以在不损伤基材表面的基础上, 实现污染物的“绿色”清洗, 并且适应性较强, 在设置合适激光参数后对于金属、无机、高分子材料均可以进行有效清洗。其在工业制造领域的应用前景非常广阔, 包括航空航天、微电子、汽车、船舶、核电工业等。随着激光清洗技术的不断进步, 我国传统清洗工业面临的环境污染、效率低下和自动化程度低等难题也将在一定程度上得到解决, 大力发展激光清洗技术具有非常重要的经济及社会意义。

参考文献:

- [1] 周聪, 王刚, 陈根余, 等. 皮秒脉冲激光清洗铝合金工艺试验研究[J]. 应用激光, 2018, 38(2): 256-262.
ZHOU Cong, WANG Gang, CHEN Gen-yu, et al. Experi-

- mental study on picosecond pulse laser cleaning of aluminum alloy[J]. Applied laser, 2018, 38(2): 256-262.
- [2] 邢宏楠, 冉合利, 赵慧峰, 等. 激光清洗技术发展及应用[J]. 清洗世界, 2018, 34(5): 23-31.
XING Hong-nan, RAN He-li, ZHAO Hui-feng, et al. Development and application of laser cleaning technology[J]. Cleaning world, 2018, 34(5): 23-31.
- [3] 俞鸿斌, 王春明, 张威, 等. 激光清洗应用发展现状及展望[J]. 电焊机, 2014, 44(10): 80-84.
YU Hong-bin, WANG Chun-ming, ZHANG Wei, et al. Present status and outlook of laser cleaning application development[J]. Electric welding machine, 2014, 44(10): 80-84.
- [4] SCHAWLOW A L. Lasers[J]. Science, 1965, 149(3679): 13-22.
- [5] ASMUS J F, MURPHY C G, MUNK W H. Studies on the interaction of laser radiation with art artifacts[J]. SPIE, 1974, 41: 19-30.
- [6] ALLEN S D, LEE S J, IMEN K. Laser cleaning techniques for critical surfaces[J]. Optics & photonics news, 1992, 3(6): 28-30.
- [7] 司马媛. 激光清洗硅片表面颗粒沾污的试验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
SI Ma-yuan. Experimental study on laser cleaning of particle contaminants from silicon wafer surface[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.
- [8] 史兴宽, 徐传义, 任敬心, 等. 光学基片表面软质抛光胶体粒子的激光清洗[J]. 航空精密制造技术, 2000(3): 12-15.
SHI Xing-kuan, XU Chuan-yi, REN Jing-xin, et al. Laser cleaning of soft colloid particles on optical sub-strates surface[J]. Aviation precision manufacturing technology, 2000(3): 12-15.
- [9] 叶亚云, 齐扬, 秦朗, 等. 激光清除石质文物表面污染物[J]. 中国激光, 2013, 40(9): 90-95.
YE Ya-yun, QI Yang, QIN Lang, et al. Laser cleaning of contaminations on the surface of stone relics[J]. Chinese journal of lasers, 2013, 40(9): 90-95.
- [10] 孙海迎. 激光清洗橡胶制品模具的工艺研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
SUN Hai-ying. Technical study of the laser cleaning rubber products molds[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2009.
- [11] 王泽敏, 曾晓雁, 黄维玲. 激光清洗轮胎模具表面橡胶层的机理与工艺研究[J]. 中国激光, 2000(11): 1050-1054.
WANG Ze-min, ZENG Xiao-yan, HUANG Wei-ling. Parameters and mechanisms of laser cleaning rubber layer on a tyre mould[J]. Chinese journal of lasers, 2000(11): 1050-1054.

- [12] 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): 60-72.
LEI Zheng-long, TIAN Ze, CHEN Yan-bin. Laser cleaning technology in industrial fields[J]. Laser & optoelectronics progress, 2018, 55(3): 60-72.
- [13] 张岩. 金属表面的激光清洗技术及应用[J]. 光机电信息, 2008(8): 22-26.
ZHANG Yan. Laser cleaning technology and application of metal surface[J]. OME information, 2008(8): 22-26.
- [14] 张魁武. 物体表面的激光清洗技术[J]. 世界制造技术与装备市场, 2007(3): 84-89.
ZHANG Kui-wu. Laser cleaning technology for surface [J]. World manufacturing engineering & market, 2007(3): 84-89.
- [15] 宋峰, 刘淑静, 牛孔贞, 等. 激光清洗原理与应用研究[J]. 清洗世界, 2005(1): 1-6.
SONG Feng, LIU Shu-jing, NIU Kong-zhen, et al. Principle and application research on laser cleaning[J]. Cleaning world, 2005(1): 1-6.
- [16] 宋峰, 刘淑静, 邹万芳, 等. 蒸气式激光清洗[J]. 清洗世界, 2005(9): 27-29.
SONG Feng, LIU Shu-jing, ZOU Wan-fang, et al. Steam laser cleaning[J]. Cleaning world, 2005(9): 27-29.
- [17] 苏春洲, 栾晓雨, 王海军, 等. 激光清洗技术的初步研究和应用[J]. 科技资讯, 2013(26): 3-6.
SU Chun-zhou, LUAN Xiao-yu, WANG Hai-jun, et al. The preliminary study and application on laser cleaning[J]. Science & technology information, 2013(26): 3-6.
- [18] WANG Z M, ZENG X Y, HUANG W L. Parameters and surface performance of laser removal of rust layer on A3 steel[J]. Surface and coatings technology, 2003, 166(1): 10-16.
- [19] 沈全, 佟艳群, 马桂殿, 等. 激光除锈后基体表面粗糙度的研究[J]. 激光与红外, 2014, 44(6): 605-608.
SHEN Quan, TONG Yan-qun, MA Gui-dian, et al. Study on surface roughness of the substrate after laser derusting [J]. Laser & infrared, 2014, 44(6): 605-608.
- [20] 俞鸿斌. 金属表面激光清洗技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
YU Hong-bin. Laser cleaning technology research on metal surface[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2014.
- [21] 高雯雯, 郭亮, 许佩吟. 532 nm 激光工艺参数对 304 不锈钢表面清洗的影响[J]. 应用激光, 2016, 36(2): 199-204.
GAO Wen-wen, GUO Liang, XU Pei-yin. Effects of process parameters on 304 stainless steel surface cleaning treated by 532 nm laser[J]. Applied laser, 2016, 36(2): 199-204.
- [22] 刘洪伟, 周毅鸣. 船用板材激光除锈应用技术[J]. 造船技术, 2016(6): 87-93.
LIU Hong-wei, ZHOU Yi-ming. Technology and application of optical fiber laser derusting of ship steel plates[J]. Marine technology, 2016(6): 87-93.
- [23] 任志国, 吴昌忠, 陈怀宁, 等. 低碳钢的激光除锈机理及表面性能研究[J]. 光电工程, 2017, 44(12): 1210-1216.
REN Zhi-guo, WU Chang-zhong, CHEN Huai-ning, et al. Mechanism of laser derusting and surface properties of low carbon steel[J]. Opto-electronic engineering, 2017, 44(12): 1210-1216.
- [24] NARAYANAN V, SINGH R K, MARLA D. Laser cleaning for rust removal on mild steel: An experimental study on surface characteristics[J]. Surface & coatings technology, 2018, 54: 589.
- [25] OLTRA R, YAVAS O, CRUZ F, et al. Modelling and diagnostic of pulsed laser cleaning of oxidized metallic surfaces[J]. Applied surface science, 1996, 96-98: 484-490.
- [26] PSYLLAKI P, OLTRA R. Preliminary study on the laser cleaning of stainless steels after high temperature oxidation[J]. Materials science and engineering: A, 2000, 282(1): 145-152.
- [27] ZHANG Z Y, ZHANG J Y, WANG Y B, et al. Surface cleaning of hot-rolled sheet steel by laser ablation of oxide layer using a 100 ns high-repetition frequency pulsed laser[J]. Optical engineering 2017, 56(11): 1-8.
- [28] YUE L Y, WANG Z B, LI L. Material morphological characteristics in laser ablation of alpha case from titanium alloy[J]. Applied surface science, 2012, 258(20): 8065-8071.
- [29] TANG Q H, ZHOU D, WANG Y L, et al. Laser cleaning of sulfide scale on compressor impeller blade[J]. Applied surface science, 2015, 355: 334-340.
- [30] 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): 63-69.
SHI Shu-dong, DU Peng, LI Wei, et al. Research on paint removal with 1064 nm quasi-continuous-wave laser[J]. Chinese journal of lasers, 2012, 39(9): 63-69.
- [31] 郭为席, 胡乾午, 王泽敏, 等. 高功率脉冲 TEA CO₂ 激光除漆的研究[J]. 光学与光电技术, 2006(3): 32-35.
GUO Wei-xi, HU Qian-wu, WANG Ze-min, et al. Paint removal research on high power pulse TEA CO₂ laser[J]. Optics & optoelectronic technology, 2006(3): 32-35.
- [32] LI X G, HUANG T T, CHONG A W, et al. Laser cleaning of steel structure surface for paint removal and repaint adhesion[J]. Opto-electronic engineering, 2017, 44(3): 340-344.
- [33] D'ADDONA D M, GENNA S, GIORDANO A, et al. Laser ablation of primer during the welding process of iron plate for shipbuilding industry[J]. Procedia CIRP, 2015, 33: 464-469.

- [34] ZENG X D, QIN W B, LI J, et al. Research on mechanism and process of paint removal with pulsed fiber laser[J]. Surface & coatings technology, 2018, 56: 578.
- [35] 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): 118-124.
- ZHANG Heng, LIU Wei-wei, DONG Ya-zhou, et al. Experimental and mechanism research on paint removal with low frequency YAG pulsed laser[J]. Laser & optoelectronics progress, 2013, 50(12): 118-124.
- [36] 王泽敏, 曾晓雁, 黄维玲. 脉冲激光除漆机理及工艺参数的研究[J]. 材料保护, 2000(4): 21-22.
- WANG Ze-min, ZENG Xiao-yan, HUANG Wei-ling. Parameters and mechanisms of paint coat laser cleaning[J]. Materials protection, 2000(4): 21-22.
- [37] 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.
- HU Tai-you, QIAO Hong-chao, LU Ying, et al. Effects of laser de-painting on microstructure and properties of Ti17 alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 7-12.
- [38] LI F, CHEN X G, LIN W H, et al. Nanosecond laser ablation of Al-Si coating on boron steel[J]. Surface and coatings technology, 2017, 319: 129-135.
- [39] MESSAOUDI H, MEHRAFSUN S, TROMEN W. Picosecond laser cleaning of hot stamped 22MnB5 steel[J]. Journal of materials science and surface engineering, 2017, 5: 504-508.
- [40] RAGUSICH A, TAILLON G, MEUNIER M, et al. Selective pulsed laser stripping of TiAlN erosion-resistant coatings: Effect of wavelength and pulse duration[J]. Surface and coatings technology, 2013, 232: 758-766.
- [41] 崔陆军, 郭强, 王成银, 等. 干式激光清洁加工工艺实验研究[J]. 中原工学院学报, 2018, 29(4): 29-32.
- CUI Lu-jun, GUO Qiang, WANG Cheng-yin, et al. Experimental research on the dry laser cleaning process[J]. Journal of Zhongyuan University of Technology, 2018, 29(4): 29-32.
- [42] 邱兆飏, 朱海红. 脉冲激光除锈工艺研究[J]. 应用激光, 2013, 33(4): 416-420.
- QIU Zhao-biao, ZHU Hai-hong. Process parameter study on the removing rust using pulsed laser[J]. Applied laser, 2013, 33(4): 416-420.
- [43] 解宇飞, 刘洪伟, 胡永祥. 船舶板材激光除锈工艺参数确定方法研究[J]. 中国激光, 2016, 43(4): 109-116.
- XIE Yu-fei, LIU Hong-wei, HU Yong-xiang. Determining process parameters for laser derusting of ship steel plates[J]. Chinese journal of lasers, 2016, 43(4): 109-116.
- [44] 佟艳群. 激光去除金属氧化物的机理与应用基础研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014.
- TONG Yan-qun. Study on mechanism and application fundamentals of laser removal of metal oxides[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014.
- [45] JEDLIŃSKI J, BENNETT M J, EVANS H E. Experimental data on the spallation of protective oxide scales: A brief literature survey[J]. Materials at high temperatures, 1994, 12(2-3): 169-175.
- [46] EVANS H E. Stress effects in high temperature oxidation of metals[J]. International materials reviews, 1995, 40(1): 1-40.
- [47] LIU X J, CAO G M, HE Y Q, et al. Effect of temperature on structure of outer Fe oxide layer of Fe-2.2Si alloy[J]. Advanced materials research, 2013, 652-654: 1009-1015.
- [48] CHEN G Z, FRAY D J, FARTHING T W. Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride[J]. Metallurgical and materials transactions B, 2001, 32(6): 1041-1052.
- [49] MROWEC S, PRZYBYLSKI K. Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys[J]. Oxidation of metals, 1985, 23(3): 107-139.
- [50] 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): 115-121.
- WANG De-liang, FENG Guo-ying, DENG Guo-liang, 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): 115-121.
- [51] KARBASIAN H, TEKKAYA A E. A review on hot stamping[J]. Journal of materials processing technology, 2010, 210(15): 2103-2118.
- [52] KIM C, KANG M J, PARK Y D. Laser welding of Al-Si coated hot stamping steel[J]. Procedia engineering, 2011, 10: 2226-2231.