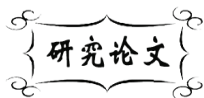


中图分类号: TN249  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 02-0115-07  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.01.002



## La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3+δ</sub>陶瓷涂层抗激光烧蚀性能研究

孔 静<sup>1,2</sup>, 马 壮<sup>1,2</sup>, 高丽红<sup>1,2</sup>, 柳彦博<sup>1,2</sup>, 韦成华<sup>3</sup>, 王立君<sup>3</sup>, 王富耻<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>北京理工大学 材料学院, 北京 100081

<sup>2</sup>冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081

<sup>3</sup>西北核技术研究所 激光与物质相互作用国家重点实验室, 西安 710024

**摘 要:** 以 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3+δ</sub> (x = 0.1) 为填料, 以环氧乳液为基料, 采用空气喷涂制备了 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 涂层, 并对涂层微观组织结构及抗激光烧蚀性能进行研究。结果表明: 所制备的 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 涂层在激光功率为 350 W 时能够承受 8 s 的激光烧蚀而只发生轻微损伤, 当激光功率达到 1000 W 时, 涂层剧烈燃烧而发生严重损伤。La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 涂层在较大功率激光短时间烧蚀或者较小功率激光长时间烧蚀后, 涂层中有机部分剧烈燃烧, 直接破坏涂层结构, 使涂层丧失其优异的高反射性能。

**关键词:** La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>; 陶瓷涂层; 激光烧蚀

## Anti-Laser Ablation Property of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3+δ</sub> Ceramic Coating

KONG Jing<sup>1,2</sup>, MA Zhuang<sup>1,2</sup>, GAO Li-Hong<sup>1,2</sup>, LIU Yan-Bo<sup>1,2</sup>,  
WEI Cheng-Hua<sup>3</sup>, WANG Li-Jun<sup>3</sup>, WANG Fu-Chi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

<sup>2</sup>National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing 100081, China

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

**Abstract:** The La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> coating was prepared by air spraying technology, with organic epoxy resin as base material and highly-reflectivity La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3+δ</sub> (x = 0.1) powder as filler material. The microstructure and anti-laser ablation properties of the prepared La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> coating were studied. The results show that the La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> coating can suffer laser ablation for 8 s under 350 W with a slight damage. The organic compositions of the coating burned and the structure of the coating was damaged seriously when the laser power reached 1000 W. In this study, epoxy emulsion is chosen as the dispersing agent of powder particles, whose melting point is low. When being subjected

收稿日期: 2018-01-12

收到修改稿日期: 2018-03-20

第一作者: 孔 静 (1991 -), 女, 山东临沂人, 硕士研究生。E-mail: kongjing19@163.com。

通讯作者: 高丽红 (1984 -), 女, 吉林白山人, 副教授。E-mail: gaolihong@bit.edu.cn。

通讯作者: 柳彦博 (1978 -), 男, 山西大同人, 助理研究员。E-mail: booby@163.com。

to the laser ablation with a higher power for short time or a lower power for long time, the epoxy emulsion of coating will burn, directly causing damages in the coating structure and making it lose the excellent high reflective property.

**Key words:**  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ ; Ceramic coating; Laser ablation

近红外辐射 (波长在 780 nm ~ 2500 nm) 是地球接受太阳光热量的主要来源, 辐射能约占整个太阳辐射能的 45%。而物体长时间被太阳光照射, 其表面会不断积蓄热量, 引起温度升高, 对其结构、功能等造成损害<sup>[1]</sup>。针对红外辐射、高能辐射引起的破坏问题, 在构件表面制备一层高反射涂层是实现辐射防护的有效手段之一<sup>[2-4]</sup>。

目前, 国内外大都采用  $\text{TiO}_2$  作为反射介质。这是因为  $\text{TiO}_2$  折射率大, 对入射光的散射大<sup>[5,6]</sup>。但是,  $\text{TiO}_2$  作为近红外反射材料具有两个明显的缺点: 首先,  $\text{TiO}_2$  必须与其他材料配合制成涂料或多层介质反射膜才具有较高的反射率; 其次,  $\text{TiO}_2$  具有多种晶体结构, 只有金红石型折射率较高, 锐钛矿和板钛矿型折射率较低, 当金红石相中混有其他相时, 其折射率将大大下降, 反射性能也随之下降<sup>[7]</sup>。一般的陶瓷材料虽然热稳定性高, 但反射率普遍较低。除了陶瓷材料, 金属的反射性能普遍较高, 如金属 Al 在近红外波段具有较高的反射率, 最高达 99%, 但是随着温度升高, 其反射性能迅速下降, 热稳定性较差<sup>[8]</sup>。因此, 寻找既具有较高近红外反射率又具有高热稳定性的新型近红外反射材料是当前亟待研究的课题。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  作为典型的钙钛矿  $\text{ABO}_3$  型复合氧化物材料, 具有高介电常数和折射率, 可能具有较好的反射性能<sup>[9-11]</sup>, 与  $\text{TiO}_2$  相比, 钙钛矿晶体结构更为稳定。当 Sr 掺杂量在某一范围内变化时,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  还具有层状钙钛矿结构, 从折射率角度考虑, 层状结构晶体由于具有各向异性, 其折射率往往高于非层状晶体。目前, 对于  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  的研究主要是将其作为电极材料<sup>[12-17]</sup>, 对其抗烧蚀性能的研究较少。

本文以  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  ( $x = 0.1$ ) 为研究对象, 采用空气喷涂技术制备了  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  复合涂层, 并对其微观组织结构、抗激光烧蚀性能等进行了研究。

## 1 实 验

### 1.1 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 粉体材料制备

当 Sr 掺杂量  $0.05 < x < 0.15$  时,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  体系具有最高反射率特性。 $x = 0.1$  时, 粉体反射效果较好。本文所采用的  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  粉体由  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  三种原料固相反应制成。在称量前, 将  $\text{La}_2\text{O}_3$  于  $1000^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h 以除去水分和其他杂质,  $\text{SrCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  置于干燥箱中  $120^\circ\text{C}$  干燥 24 h 以上, 以除去可能吸附的  $\text{H}_2\text{O}$ 。按照  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  化学计量比, 采用分析天平称量原料。原料经球磨、悬蒸后, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩锅中  $1550^\circ\text{C}$  烧结 5 h, 即得到原始  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  粉体。将粉体进行球磨研磨, 选择孔径 0.1 mm 国家标准筛进行过筛, 去除粒径大于 100  $\mu\text{m}$  的颗粒, 以避免粒径过大导致喷枪堵塞。

### 1.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 涂层制备

涂层制备选用的基体材料为硬铝 12, 尺寸为  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 。喷涂前的基体预处理过程包括基体的清洗和砂纸打磨待喷涂面。喷涂液采用环氧乳液作为分散剂, 填料为前文所制备的  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  陶瓷粉, 颜基比为 1.7 : 1 (陶瓷粉质量 : 环氧乳液质量), 混料过程中加入适量消泡剂

(消除气泡) 和固化剂 (促进固化过程)。

空气喷涂设备采用杰豹公司生产的 JZV067 型空气压缩机, 压缩机气压为 0.8 MPa, 喷枪为 W101 型, 喷涂过程中喷枪口与样品距离 20 cm ~ 30 cm 且保持垂直, 喷涂厚度为 0.5 mm。喷涂过程结束后, 将试样放置在鼓风干燥箱中加热到 45°C 保温 24 h 进行固化处理。

### 1.3 涂层的表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行晶体结构分析。本研究所有 XRD 测试均使用荷兰 PANalytical 公司配置超能探测器的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪进行。采用日立 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌。采用 Nb-YAG 光纤激光器对样品进行激光烧蚀实验, 激光波长为 1070 nm, 光斑大小为 10 mm × 10 mm。

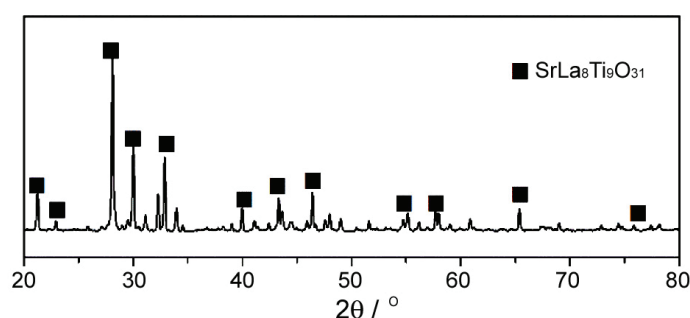


图 1 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 粉体的 XRD 谱图  
Figure 1 XRD pattern of the La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> powder

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体物相结构及显微形貌

图 1 所示为过筛后 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 颗粒的 XRD 谱图。可以看出, 实验所采用的陶瓷粉体主要相组成为 SrLa<sub>8</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>31</sub> 相。

图 2 是 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 颗粒的 SEM 图。可以看出, 球磨过筛后的粉体呈片层状, 层片长约为 3 μm ~ 8 μm, 厚约 1 μm。由于颗粒非常细小 (直径远小于标准筛的尺寸), 有利于后续浆料制备和喷涂。



图 2 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 粉体的显微形貌图 (SEM)  
Figure 2 Micro-morphology pattern of the La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> powder (SEM)

### 2.2 涂层表面形貌

图 3 (a) 所示为空气喷涂后的涂层宏观形貌, 可以看出涂层呈乳白色且表面平整。图 3 (b) 为涂层的显微形貌照片, 可以看出环氧树脂固化后在 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 颗粒表层形成了一层薄薄的胶层, 大部分陶瓷颗粒被环氧胶层包裹, 且均匀分布在涂层中。

### 2.3 涂层抗激光烧蚀过程的燃烧机理

图 4 为 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> 涂层经过不同功率激光连续烧蚀不同时间后的表面形貌。其中, 图 4 (a) 为

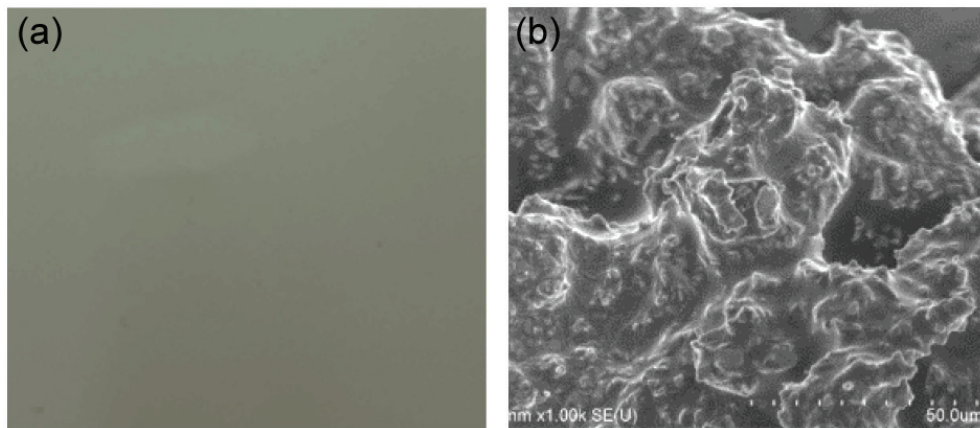


图 3 涂层表面形貌图: (a) 宏观形貌; (b) SEM 显微形貌

Figure 3 Surface morphology patterns of the coating: (a) macro-morphology; (b) SEM micro-morphology

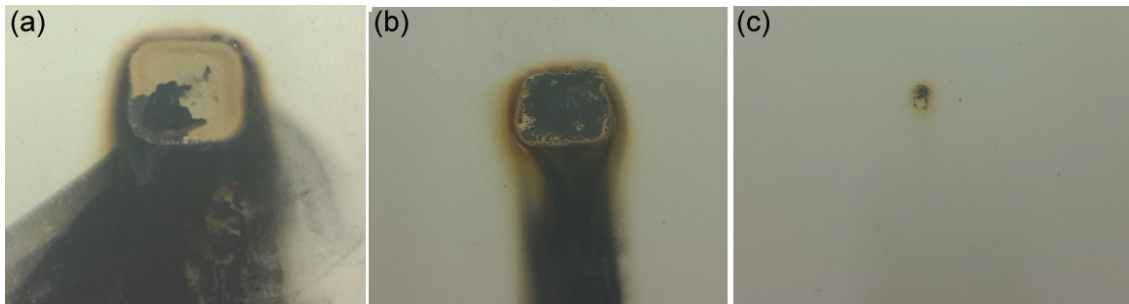


图 4  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  涂层表面激光烧蚀形貌

Figure 4 Laser ablation morphologies of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  coatings

(a) 1000 W / 10 s; (b) 350 W / 10 s; (c) 350 W / 8 s

1000 W 功率激光烧蚀 10 s 后的涂层表面形貌, 从图中可以看出, 涂层被激光烧蚀部分完全击穿, 显现出比光斑更大的烧蚀坑, 光斑面积内涂层完全燃烧, 基体裸露。烧蚀坑边缘部分围绕有大量环形山状小坑, 并伴有气泡状组织, 外缘焦黑泛黄。图 4 (b) 为经过 350 W 功率激光烧蚀 10 s 后的涂层表面形貌, 涂层发生燃烧, 产生淡黄色火焰, 部分燃烧部位有黑色絮状物质产生, 同时燃烧损伤区域出现剥落现象。燃烧损伤区的周围同样分布有气泡状组织, 环形山状小坑较少, 且烧蚀坑较图 4 (a) 小, 说明燃烧相对不剧烈。图 4 (c) 则为经过 350 W 功率激光烧蚀 8 s 后的涂层表面形貌, 涂层只出现一个很小的烧蚀点, 在烧蚀点周围有一些泛黄, 说明经过 350 W 激光连续烧蚀 8 s 后, 涂层刚刚产生烧蚀损伤。

由上述分析可以得出结论: 涂层在受到低功率密度激光烧蚀时, 由于涂层自身反射率较高, 激光能量基本被反射, 短时间内不会产生变化。随着烧蚀时间延长或功率增加, 涂层表面会泛黄发黑, 导致涂层反射率急剧下降, 吸收率相对增大, 涂层开始大量吸收热量而发生反应, 光斑中心处鼓起小泡并向四周蔓延, 随后小泡连续成片且不断破碎产生烧蚀坑, 在小泡破碎的过程中形成烧蚀产物并覆盖在涂层表面。

#### 2.4 涂层烧蚀产物相结构分析

图 5 为  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  涂层烧蚀产物的 XRD 图谱。可以看出烧蚀后的涂层是由  $\text{SrLa}_8\text{Ti}_9\text{O}_{31}$ 、 $\text{Ti}_2\text{C}_{0.06}$  和  $\text{SrTiO}_{2.72}$  组成。由于烧蚀过程中涂层表面温度较高,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  粉末部分分解, 并与涂层中有机部分反应产生  $\text{Ti}_2\text{C}_{0.06}$ 。

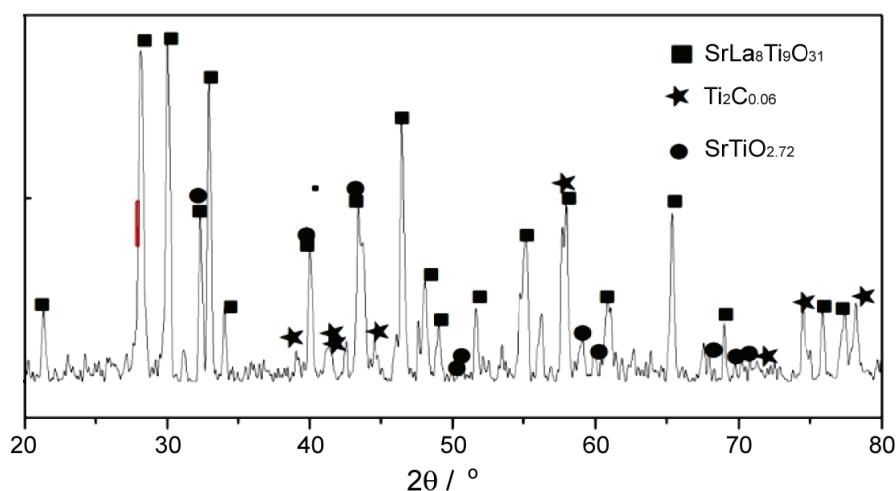


图 5  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  涂层烧蚀产物的 XRD 图谱  
Figure 5 XRD pattern of ablation products of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  coating

## 2.5 涂层烧蚀区域微观形貌分析

如图 6 所示,按照烧蚀程度和与烧蚀中心的距离可以将涂层烧蚀区域分为四个部位,分别为:(a) 未损伤区、(b) 烧蚀边缘区、(c) 烧蚀过渡区和 (d) 烧蚀中心区。

图 7 为图 6 涂层烧蚀各区域的 SEM 图。从图 7 (a) 可以看出,未损伤区域的涂层表面平整,且颗粒分布均匀。烧蚀边缘区 [图 7 (b)] 的涂层发生了烧蚀损伤,涂层表面中有机成分部分吸收能量达到阈值,发生了分解、气化和燃烧反应,导致该部分有机基料中的陶瓷颗粒直接暴露。激光的持续烧蚀使涂层中有机部分蒸发、燃烧,并且产生气体,气体使得涂层体积急剧膨胀,形成气泡。随着烧蚀过程的持续,涂层中的气体不断聚集,最终气泡破裂,进而形成大量烧蚀坑。烧蚀坑内壁镶嵌着陶瓷粉颗粒,而有机部分则被消耗,说明在此烧蚀温度下,有机部分稳定性低于陶瓷粉体。图 7 (c) 为烧蚀过渡区,在这个区域燃烧比较剧烈,产生很多空洞,空洞之间相连形成蜂窝状的疏松结构,导致涂层结构的破坏。图 7 (d) 显示烧蚀中心区域的燃烧非常剧烈,鼓出大量气泡,气泡形成的空腔相互连接贯穿破坏涂层结构。当涂层中有机部分燃烧达到一定程度时,陶瓷粉体部分失去连接剂,无法继续保持原来的状态,被气泡和燃烧产物推挤堆叠在燃烧层外,形成灰烬层。

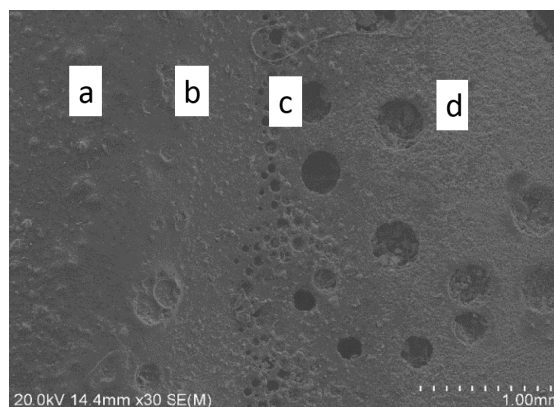


图 6  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  涂层烧蚀区域 SEM 照片  
Figure 6 SEM micrograph showing the ablation regions of the  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  coating

## 3 结 论

为了制备出新型高反射涂层,本文采用空气喷涂制备了具有优良反射率性能的  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  涂层,并进行了激光烧蚀实验以及相关分析研究,得到主要结论如下:

(1) 空气喷涂制备的  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  涂层在激光功率为 350 W 时,能够持续抵抗烧蚀而结构不被破坏的时间为 8 s。

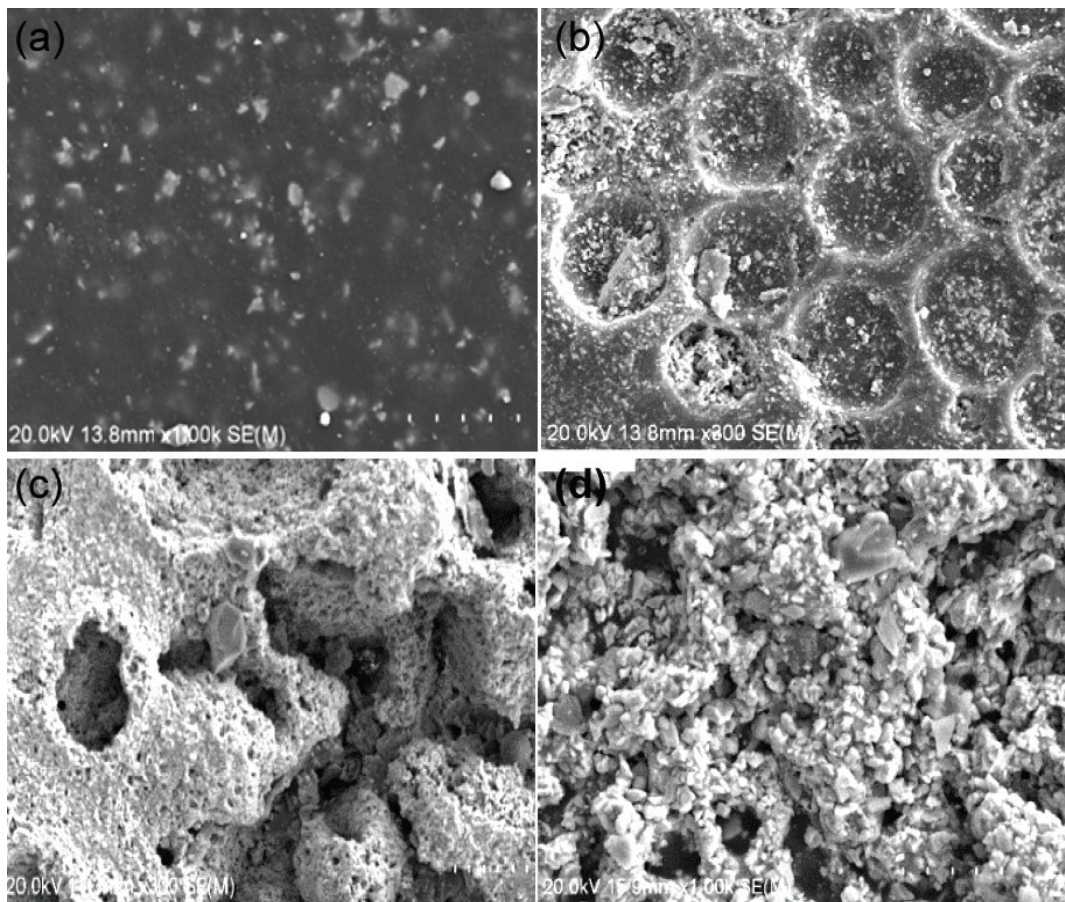


图 7 涂层各烧蚀区域的 SEM 图: (a) 未损伤区; (b) 烧蚀边缘区; (c) 烧蚀过渡区; (d) 烧蚀中心区  
Figure 6 SEM micrographs of the ablation areas in the coating: (a) undamaged area; (b) ablation margin region; (c) ablation transition zone; (d) center ablation area

(2) 采用环氧乳液作为粉体颗粒的分散剂, 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。

## 参考文献

- [1] 王德民. 高红外反射率隔热涂料的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学硕士学位论文, 2008.
- [2] 殷燕子. 太阳热反射涂料的研究[D]. 北京: 机械科学研究院硕士学位论文, 2004.
- [3] 张炜, 陆晓唯, 高爱华, 等. 具有红外反射膜的节能卤素灯[J]. 光子学报, 2007, 36 (9): 1598–1601.
- [4] 蔡其文, 徐勇军, 杭义萍, 等. 太阳能反射材料的研究发展现状[J]. 广东化工, 2012, 39 (6): 80–81.
- [5] 苏达根, 叶峰, 钟明峰. 酞菁染料包覆  $\text{TiO}_2$  制备红外反射颜料[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30 (1): 75–77.
- [6] CHEN G, XU C, HUANG X, et al. Interfacial electronic effects control the reaction selectivity of platinum catalysts [J]. *Nature Materials*, 2016, 15 (5): 564–569.
- [7] 孟庆超. 近红外反射节能涂料的分析和应用[D]. 青岛: 山东科技大学硕士学位论文, 2007.
- [8] 蔡其文. 高反射率太阳能薄膜反射材料的性能研究及膜系设计[D]. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, 2012.
- [9] 王广建, 秦永宁, 马智, 等. 钙钛矿型复合氧化物材料[J]. 化学通报, 2005, 68 (2): 117–122.
- [10] SHI C, SHAO G, JIE H, et al. Preparation and photocatalytic activity of nanocrystalline  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin film [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2009, 27 (5): 624–628.
- [11] EL-KASHEF H. Optical and electrical properties of materials [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1994,

- 65 (6): 2056–2061.
- [12] YOSHIDA T, INO A, MIZOKAWA T, et al. Photoemission spectral weight transfer and mass renormalization in the Fermi-liquid system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$  [J]. EPL, 1999, 59 (2): 258–264.
- [13] IV JES, KAUZLARICH SM, KLAVINS P. Synthesis, structure, and properties of lanthanum strontium titanate ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) [J]. Chemistry of Materials, 1992, 4 (2): 346–353.
- [14] TOKURA Y, TAGUCHI Y, OKADA Y, et al. Filling dependence of electronic properties on the verge of metal-Mott-insulator transition in  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  [J]. Physical Review Letters, 1993, 70 (14): 2126–2129.
- [15] CHO JH, CHO HJ. Optical transparency of metallic  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_{3+\delta}$  thin films [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79 (10): 1426–1428.
- [16] TAKAMURA H, ENOMOTO K, KAMEGAWA A, et al. Electrical conductivity of layered compounds in  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  systems prepared by the Pechini process [J]. Solid State Ionics, 2002, 154 (8): 581–588.
- [17] WU W, LU F, WONG KH, et al. Epitaxial and highly electrical conductive  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  films grown by pulsed laser deposition in vacuum [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88 (2): 700–704.