

激光表面清理在热喷涂技术中的应用

李 辉, (法)S. Costil, (法)廖汉林, (法)C. Coddet

(法国贝蒙理工大学 LERMPS 实验室, 法国 BELFORT 90010)

摘 要: 激光清理(laser cleaning)是近几十年来伴随着激光技术的发展而出现的一项新的表面处理技术。PROTAL® (激光辅助热喷涂)工艺引入激光清理技术作为基材的预处理工序与后续的热喷涂工序同步进行, 避免了传统的化学清洁和喷砂预处理带来的一些弊端, 实现了热喷涂技术的连续生产, 因此在工业界受到较大程度的关注。文中介绍了 PROTAL® 工艺的实现手段, 发展历程以及相关的技术原理, 并展望了未来的技术发展方向。

关键词: 激光; 表面清理; 热喷涂

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05-0006-08

Surface Preparation Using in-situ Laser Cleaning in Thermal Spraying Technique

H.Li, S.Costil, H-L. Liao, C.Coddet

(LERMPS Laboratory, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 90010 Belfort Cedex France)

Abstract: Laser cleaning has emerged as a new promising technology to challenge the traditional surface preparation method. The PROTAL® process coupling an in-situ laser cleaning process to thermal spray in a single step, alleviates some drawbacks of the traditional degreasing and grit-blasting operations, and suppresses the onerous preliminary steps, thus has drawn much attention from industry. This paper introduced the implementation of the PROTAL® process, its historical developments as well as the technical principle. The perspective was also presented.

Key words: laser; surface cleaning; thermal spraying

0 引 言

伴随着激光技术的发展, 高输出功率短脉冲激光器的出现使得大面积地使用激光进行材料表面清理成为可能。与传统的化学方法和物理(机械)方法相比, 激光表面清理具有工艺灵活可靠, 易于实现高效自动化处理, 对材料损伤小, 过程环保的优势^[1], 近几十年来逐渐在文物保护^[2], 微电子设备除尘^[3], 核污染物清理^[4]等方面得到广泛的应用发展, 并开始在其它一些工业应用场合崭露头角^[5,6]。文中介绍的PROTAL® 工艺采用激光清理作为基材的预处理工序与后续的热喷涂工序同步进行, 研究结果表明, 采用PROTAL® 工艺在一些情况下能得到与常规表面预处理相近或相当的涂层结合强度^[7], 同时它避免了传统的去油和喷砂预处理的一些弊端, 减少了冗长的工序, 保证了热喷涂生产的一步实现, 因此近年来在工业界受到相当程度的关注。

PROTAL® 工艺的出现始于上个世纪 90 年代, 1992 年在法国由LERMPS实验室和IREPA公司共同提交了将激光预处理和热喷涂技术相结合的新工艺—PROTAL® 的申请^[8], 其名称源于法语短语PROjection Thermique Assistée par Laser(意为激光辅助热喷涂)的缩写, 1996 年在欧盟Eurêka项目支持下由LERMPS, IREPA, Quentel(法国著名激光器制造公司), 瑞士Sulzo-Metco公司共同开发该项技术。法国 Quentel公司为此提供了相匹配的固体Nd:YAG激光器(Laserblast 1000), 激光由配套的 8 根SiO₂光纤传送, 非常适于柔性加工。

早期的激光光斑由光纤直接输出的圆形光斑组合而成(图 1), 一方面给工艺调节带来很多问题, 另外一方面也很难保证激光表面处理的均匀性。2000 年经过改进的激光头可以输出平顶状('top-hat')能量分布均匀的矩形光斑(图 2), 有效地解决了这一问题。2003 年年底, LERMPS通过购入另外 1 套包括 2 台激光器和光纤激光头等辅助设施的设备, 由 4 台激光器联动 2 个激光头上

收稿日期: 2006-05-10; 修回日期: 2006-09-04

作者简介: 李辉(1976-), 男(汉), 湖北枝江人, 助教, 博士。

下叠加,将原来8 mm左右的激光处理高度扩大了一倍(图3),使得单道激光处理高度与常规热喷涂中粉末流的大小相当,真正保障了有效的激光预处理和喷涂同步进行^[9]。

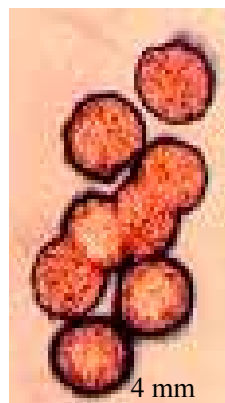


图1 初期 PROTAL®工艺中的激光光斑

Fig.1 The configuration of the initial laser impact used for PROTAL®



图2 改进后 PROTAL®工艺中的矩形光斑

Fig.2 The rectangular configuration of the laser impact used for PROTAL®

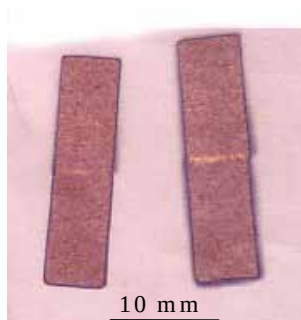


图3 两套激光设备叠加后的矩形光斑

Fig.3 The configuration of the two superposed laser impact

在工艺方面,初期的研究工作主要偏重于技术的可行性研究^[7,10-12],但也注意到激光预处理后基材表面的一些细小变化^[13]。此后一些比较系统的研究工作首先在LERMPS试验室被进行^[14],研究中基材主要选用了3种典型的材料:铁基(2C22)、铝基(A2017)和钛基(Ti-6Al-4V),涂层

则分别选用了一种陶瓷涂层($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)和一种金属涂层(Ni-Al)。此外, Sulzo-Metco公司分别与法国高等矿业学院(ENSP M)和瑞典Trollhättan大学进行了PROTAL®工艺制备Cu涂层^[15]和Ni-Al涂层^[16]工艺优化的合作开发,对激光预处理作用的效果和机理也提出了一些独到的看法。同时, LERMPS试验室也尝试了拓宽激光清理在热喷涂过程中的一些研究,比如引入另一套激光光源进行原位的预热处理^[17],在整个喷涂过程中一直同步保持激光处理等^[18]。

在此基础上,近几年来关于PROTAL®工艺的研究开发逐渐步入了快车道,一部分的工作集中于激光预处理在热喷涂涂层作用的机理研究^[19-21],另一方面优化了HVOF喷涂WC/Co涂层,在Mg合金上结合等离子喷涂Al、 Al_2O_3 、Ni-Cr涂层,以及电弧喷涂CuSn6合金等的PROTAL®工艺研究,取得了一些很有意义的结果。

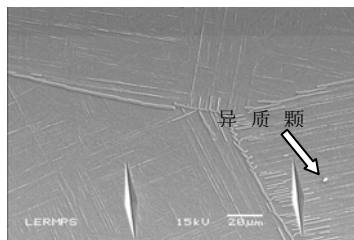
对于涂层,目前绝大部分已公开的PROTAL®工艺的研究结果所关心的都是涂层的结合性能,其结合强度主要通过传统的拉伸试验和界面压痕致裂法测量,也有使用LAST技术^[15]来表征的。实际上,对于塑性较好的铝基材和钛基材,由于PROTAL®工艺取消了传统的喷砂预处理,消除了界面砂砾夹杂的可能性以及粗糙表面尖端应力集中的存在,对涂层服役的疲劳性能应该会有很大的改善,但是截止目前为止,关于这方面仅有最近的零星报道^[22]。

1 激光清理对材料表面作用的机理

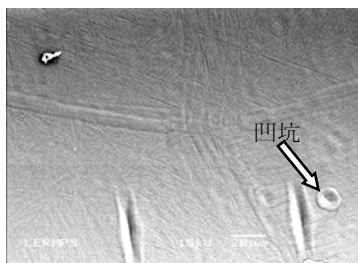
激光清理首要作用是清除表面存在的各类的污染物。其原理包括干除、湿除、烧蚀、光裂解、破碎等。此处不展开叙。

激光清理的另一作用是使基材表面形貌产生变化。初期关于PROTAL®工艺的研究就注意到激光照射后基材表面形貌产生的变化,发现经过处理后的钛合金(Ti-6Al-4V)表面随着激光能量密度的增加有先粗糙后光滑的趋势,而在铝合金(A2017)上主要表现为粗糙化的趋势^[7]。粗糙的原因是由于激光处理后表面产生了许多弥散分布的凹坑,其尺寸大小从数个 μm 到十多个 μm 不等^[14],最近的研究^[19]有效地说明了凹坑和表面各种缺陷的对应关系(图4),认为凹坑的产生是由于激光

在这些表面缺陷处被有选择性地吸收从而导致表面局部剧烈融化溅射, 或者说是激光对局部表面缺陷处的局部烧蚀; 对于表面光滑的现象, 尤其是在钛合金表面在较高能量密度照射后出现的周期性起伏的形貌, 曾被认为是激光诱使的表面塑性形变引起的, 但近期的研究更倾向于是由于表



(a) 激光处理前



(b) 激光处理后
(2 J/cm^2 ; 单次脉冲)

图 4 Ti-6Al-4V 表面某一区域激光处理前和激光处理后对比, 表明激光照射后形成的凹坑对应于表面异质颗粒^[19]

Fig.4 Microscopic observation on a given area before the laser impact and after single laser impact on Ti-6Al-4V surface, showing the crater was formed at a heterogeneous particle^[19]

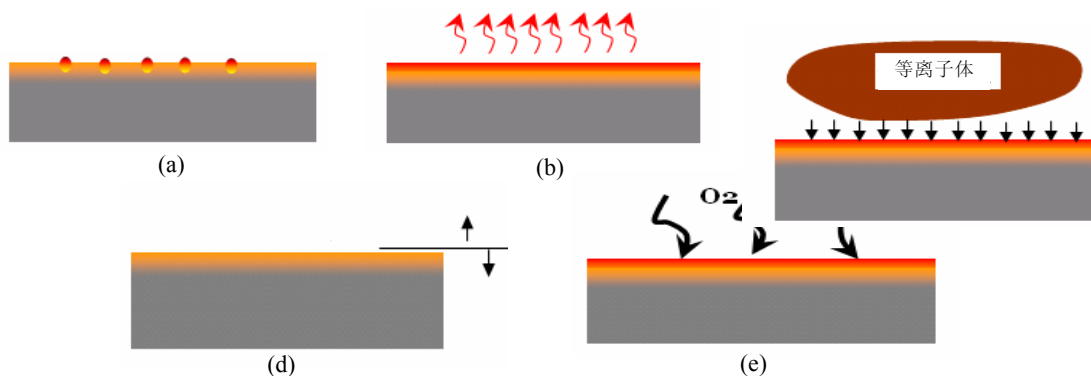


图 5 PROTAL® 工艺中脉冲激光作用于材料表面的机理 (a) 表面破坏(有选择性烧蚀), (b) 激光烧蚀(大面积材料去除), (c) 等离子体形成, (d) 表面振颤, (e) 与环境气氛的瞬态反应

Fig.5 Mechanisms of the interaction between pulsed laser irradiation and treated materials surface in PROTAL® (a) surface damage(local ablation), (b) laser ablation, (c) plasma formation, (d) surface vibration, (e) chemical reaction with ambient air

面薄层微融后表面张力的作用, 或/和表面由于瞬间高速升温降温产生的振颤现象导致的, 最新的结果发现在钛合金^[19]和铝合金^[23]表面激光照射后会有极其轻微的氧化和钝化现象, 形成的新氧化膜厚度在 nm 尺度。

从激光和材料相互作用的本质上说, 以下 3 个方面的因素决定了激光在被照射基材上作用的效果:

(1) 激光参数, 主要是激光波长, 脉冲时间, 最高激光功率密度等参数, PROTAL® 工艺中采用的激光波长为 $1.064 \mu\text{m}$, 脉冲时间 10 ns , 脉冲时最高激光功率在 10^8 W/cm^2 级别;

(2) 材料性能以及表面状态, 包括基材表面状态, 材料对激光吸收系数, 基材本身的热物性能、机械性能等, PROTAL® 工艺中激光处理的试样大部分是直接机加工后的产品, 材质基本为金属, 表面存在程度不同的污染物且表面粗糙度较小(大多数情况下 $R_a < 1 \mu\text{m}$);

(3) 周围环境气氛的影响, 正常工艺操作时候的环境均为普通大气气氛。

与超短脉冲激光(飞秒, 皮秒)与基材作用的复杂机理相比, 对于脉冲时间在纳秒级(10^{-9} s)的激光来说, 其作用的机理相对容易理解, 因为在脉冲激光处理时有足够的时间完成光子-电子, 电子-电子, 电子-声子的碰撞转移能量过程, 激光光能将在材料表面被吸收并迅速转化成热能耗散掉^[1]。有研究^[24]指出: 随着吸收激光能量的增加, 基材表面将经历表面损伤、表面烧蚀和等离子体形成 3 个阶段的变化(图 5(a)~5(c))。

研究表明, 对于抛光后的钛合金、铁合金、铝合金和镁合金表面, 单次激光脉冲照射后

材料表面形貌和粗糙度有相似的变化规律(即随着激光能量密度的增加,开始在表面零星出现的凹坑将扩展到整个表面,直至表面形成有周期分布的表面微小起伏)。粗糙度的测量结果表明,不论何种基材,激光处理后尽管由于凹坑的产生导致表面粗糙度变化的尺度范围不同,但是粗糙度急剧变化的现象都出现在激光能量密度为 1.5 J/cm^2 左右,这说明在抛光表面激光产生变化是由独立于基材性能外的表面缺陷所决定,是一种表面损伤,损伤的阈值 1.5 J/cm^2 左右,其表现形式为激光局部烧蚀产生的凹坑。

至于第2个阶段的表面烧蚀,由于它是激光照射后表面升温出现整体融化或者气化引发,所以由材料本身的性能和表面激光吸收系数决定。对各种不同材料及不同表面状况,其阈值都会表现不一样。图6给出了经过简单计算得到钛合金

金表面在更低的能量密度下就会出现融化甚至气化,但是目前关于不同材料不同表面状况下烧蚀的判断并未达到定量的认识。

第3阶段(等离子体形成)应该说目前主要还是出现在激光锤击,激光切割等更高功率密度(数 J/cm^2 甚至更高)的应用场合,远高于在 PROTAL® 工艺中使用的激光功率密度。

除此之外,对于激光对材料表面的作用,还有两个不可忽视的方面:一是激光照射产生的机械作用(图5d),由于在脉冲激光照射的时候材料表面将经历极其快速的加热($10^9 \sim 10^{11} \text{ K/s}$)及冷却过程,因此将会产生有瞬间高速的膨胀和回缩,有可能产生传向基材内部的冲击波,类似的机理也出现在激光清理表面薄层氧化膜的试验中得到验证^[25];二是与激光诱导的基材表面与环境空气中 O_2 、 H_2O 、 N_2 等的瞬态化学作用(图5e),激光照射时,表面在快速升温、融化、气化等阶段可能出现微弱的氧化或者氮化现象,研究结果证实了激光脉冲照射后钛合金表面的轻微氧化,其它研究中在铜^[26]、铁合金^[27]及钛^[28]表面有类似的发现,分析认为可能是由于照射时表面薄层过热熔化,环境气氛中O被扩散溶解,在而后的快速凝固过程里被保留下来。最新结果发现,抛光的纯铝经激光照射后,虽然表面未有熔化痕迹,但也存在有极弱的氧化现象,这可能是另外一种瞬态的氧化机理^[23]。

需要指出:在多次激光脉冲重复打击的时候,前面脉冲激光的照射会改变已有的表面状态,从而会直接影响对后续脉冲激光的吸收,因此多次脉冲打击处理的效果不能被认为是多次单个脉冲处理的简单叠加。比如在5次激光照射铝基材(A2017)后,表面发现有链状的凹坑群分布^[19],原因就是前次脉冲在表面缺陷处的局部烧蚀形成凹坑,并有微小的熔融颗粒被溅射出来散落在凹坑附近,在后续激光脉冲处理的时候成为了新的表面烧蚀源。但是对激光清理和喷涂同步进行的 PROTAL® 工艺而言,为了保证生产效率,清理后的基材表面一般只受到单次或数次的脉冲(考虑到光斑的搭接)处理,不会出现大量的多次激光脉冲打击。

2 激光清理对涂层粒子扁平化的影响

众所周知,热喷涂涂层是由大量扁平化之后

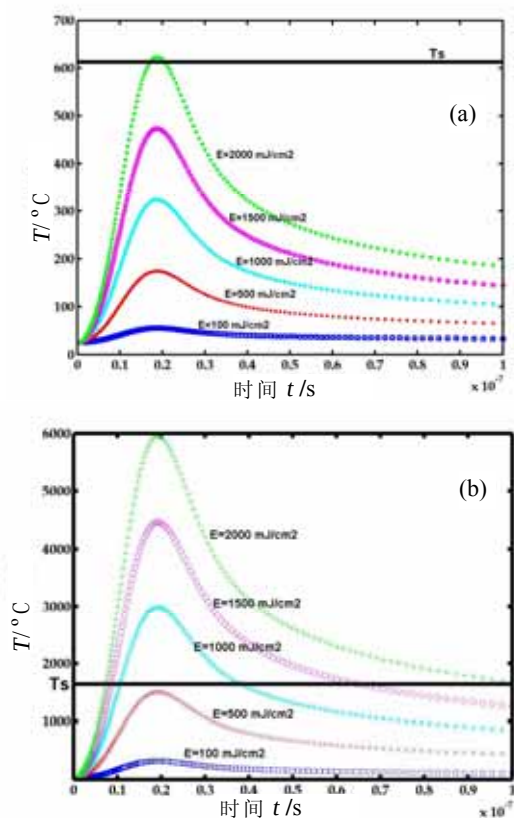


图6 单次激光脉冲后铝合金 A2017 表面(a)和钛合金 Ti-6Al-4V 表面(b)温度分布(计算值)

Fig.6 Temperature profile calculated for laser irradiated A2017 surface (a) and Ti-6Al-4V surface (b) versus time at different laser energy densities

和铝合金抛光表面($R_a < 0.1 \mu\text{m}$)表面温度随时间变化的规律,可以看到与铝合金相比,钛合

的粒子堆积构造而成。粒子扁平化是指融化的粉末粒子撞击基材表面后变形、铺展、冷却、凝固的过程,从时间上来说,在同一个位置,当下一个粒子到来时($\sim \text{ms}$),上一个粒子已早早结束了它的扁平($\sim 1\mu\text{s}$)和凝固($\sim 10\mu\text{s}$)过程,因此一个相对独立的扁平粒子可以被认为是组成涂层的基本单元,而单个粒子的扁平化过程也因此一直受到热喷涂研究者的强烈关注^[29],但由于粒子扁平化过程是在非常小的时间范围内和空间尺度上发生的现象,很难采用直接试验手段进行观察研究。

在粒子扁平化过程中通常会观察到飞溅(splash)的现象,飞溅产生的小颗粒将会快速凝固和氧化(对于金属颗粒而言)而后夹杂在涂层中,破坏了粒子的连续性因此弱化涂层的整体性能。通常认为当基材预热到一定温度后,便可以得到完全无飞溅的扁平粒子,但一直以来对产生飞溅的机理解释上还存在较大的争议,近期的一些相对独立的研究在这个问题上的认识逐渐趋于一致^[21,30,31],都认为粒子的飞溅既受撞击前粒子状态的影响,如粒子的大小、温度、速度等,又与基材表面状态有关,如基材温度、表面吸附物状况、表面形貌、润湿性等因素。

至于激光清理在粒子扁平化过程中的角色,对Cu粒子的研究结果清楚地表明,经过工艺参数优化后的激光清理可以有效地减少或者去除表面不利于粒子扁平化的各种污染物,比如利用激光照射时候表面高速升温的热解作用减少表面吸附物,清除了表面的颗粒和液态吸附物,去除了表面氧化膜等,从而保证了随后的粒子撞击在一个比较洁净的表面,有效地抑制了粒子在扁平过程中的飞溅现象(图7)。最新的研究结果甚至还发现,选择合适状态的喷涂粒子,经过激光清理的表面上可以在室温下得到圆盘状无飞溅的Cu粒子^[21]和Ni-Al粒子^[20]。

但是,目前的试验结果仅仅表明了激光清理消除粒子飞溅和改善扁平粒子形貌中的效果,缺乏有力的证据说明激光清理对粒子/基材之间界面结合质量的改善情况,需要在将来的工作中进一步完善。

3 激光清理对热喷涂涂层结合性能的影响

对于热喷涂涂层与基材的结合机理,目前公认的是机械结合、物理结合、化学或冶金结合。对于具体的涂层,哪种结合机理是主要的,需视

材料、工艺、预处理等具体条件而定。

影响结合强度的另外一个不可忽视,同时也具有相当复杂特点的因素是涂层的残余应力,但它主要受控于喷涂工艺,涂层材料和基材热物性的匹配,涂层堆积的动力学过程等因素。

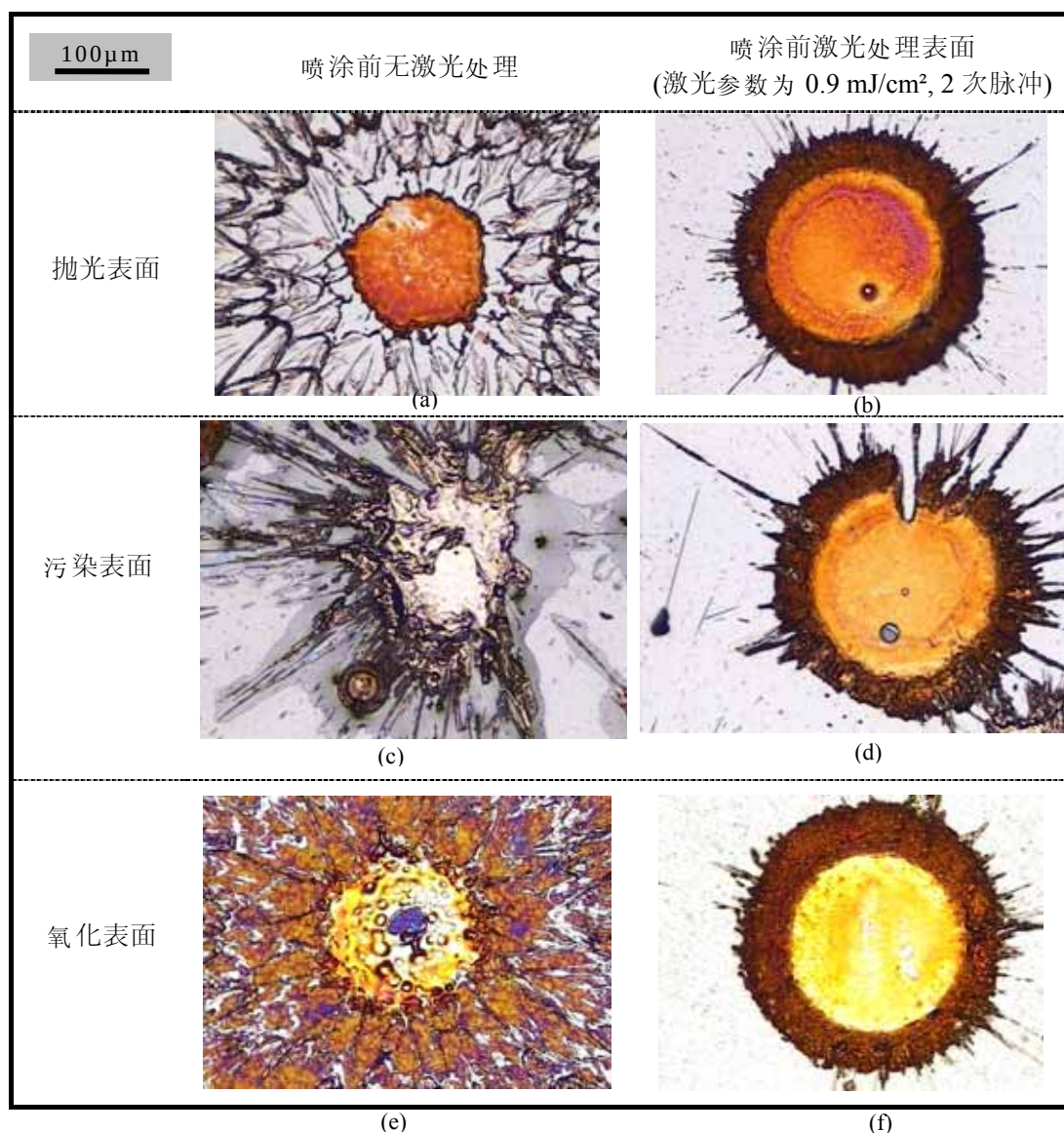
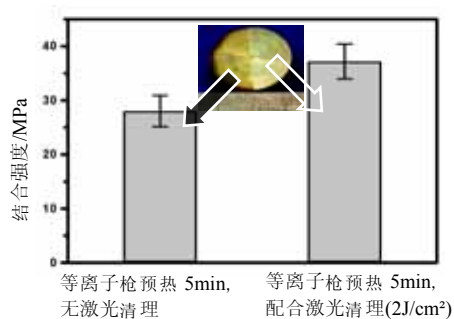
在PROTAL®工艺中,对于涂层的机械结合,首先注意到激光照射产生的表面损伤或者烧蚀会对表面粗糙度和表面形貌有一定的影响,但是,这种变化($R_a < 0.1\mu\text{m}$)相对于常规喷涂涂层中扁平粒子咬合所需的粗糙度来说有很小的作用,相反,在某些材料表面,由于表面局部烧蚀形成小开口的深坑,使得溶滴在扁平过程中不易渗入并填满空隙,会对界面结合产生负面的作用。

需要引起注意的是,一些最新的研究发现在纳米尺度范围内表面起伏的形貌能够大幅度提高表面润湿性能并改善粒子的扁平化铺展过程^[32],对热喷涂涂层将是非常有利的,但是对PROTAL®工艺里面激光照射产生的表面微小起伏是否有同样的效果还有待于进一步研究证实。

激光清理作用对于改善涂层的物理结合无疑是有积极的正面意义的,研究结果表明在有一定污染的机加工表面喷涂涂层没有结合,而激光清理后制备的涂层有相当不错的结合强度^[21],而且,研究结果发现,同步的激光清理可以清除钛合金表面在预热过程中形成的氧化物,能大幅度地提高涂层的结合强度(图8)^[33]。

对于界面的化学冶金结合,在早期采用激光预处理结合等离子喷涂在铝合金上喷涂Cu涂层的研究中,有人提出了激光照射后有利于界面成分扩散的观点^[10],但后来的一些试验结果表明激光处理作用可能更多体现在有效烧蚀了基材表面氧化膜上,Cu的扩散主要来源于基材温度的贡献^[15]。直到目前还未发现比较有效的证据说明激光预处理会促进界面的化学冶金结合,尽管也有研究在钛合金基材上用PROTAL®喷涂Ni-Al涂层时发现微弱的O的信息出现在界面附近,但在涂层结合强度的结果上并未得到明显的体现^[16]。

如前所述,一些基材表面在激光照射后可能会出现轻微氧化,但是这种现象对于热喷涂粒子的结合是否有利,需要考虑到二者之间的化学亲和性及界面反应的热力学条件,比如曾经有研究发现预热Fe基材后表面形成的氧化亚铁型氧化

图7 激光清理对扁平粒子形貌的影响^[22]Fig.7 Effects of laser cleaning on the morphologies of the plasma sprayed copper splats^[22]图8 激光清理预热氧化膜对结合强度的影响(涂层 Ni-Al, 基材 Ti-6Al-4V)^[33]Fig.8 Effect of the oxide removal using laser cleaning on the deposit adhesion (deposit: Ni-Al, substrate: Ti-6Al-4V)^[33]
物比其他类型的表面氧化物与 Al₂O₃ 涂层能得到

更高结合强度的涂层^[34], 另外, 高清晰透射电镜分析也表征了不锈钢基材预热后表面的薄层氧化物(30 ~ 40 nm)充当了基材与 ZrO₂ 粒子的中间冶金连接层^[35], 但上述例子仅仅说明了表面化学结构变化促进界面化学冶金结合的可能性, 并不代表作用的充分性。关于激光照射致使的表面发生化学结构变化会对界面化学冶金产生的促进作用, 有待于将来进一步深入翔实的研究。

4 结论及展望

经过 10 多年的发展, PROTAL® 早已经完成了从概念的提出到技术的实现这个阶段, 并且在

工艺参数优化和机理认识方面取得了不少的经验 and 成果, 但目前还未达到对工艺机理的完全掌握和定量认识, 距离现实工业应用要求的目标也还有较长的路要走。

(1) 从理论上说, 对于激光照射在表面引起的热作用、机械作用、化学作用目前都还停留在现象的描述和定性的解释上, 缺乏定量的分析和表征, 鉴于激光与物质作用的复杂性, 非常有必要选择一种具体基材和表面状况进行针对性的深入研究。此外, 对于激光处理在粒子扁平化的作用, 目前还欠缺宏观的表征手段说明飞溅减少后界面结合质量的变化趋势, 需要寻找更好的试验方法进行定量说明。至于激光预处理在界面化学冶金结合的效果, 需要选择合适匹配的材料后做进一步细微的研究。

(2) 从应用的角度来看, 尽管对激光清理的作用有了明确的认识, 但是目前在具体场合下激光清理参数的选择上还依赖于经验判断, 不能完全满足工业化生产的需要。由于现实工业生产中基材表面污染的多异性, 因此应首先选择一种好的表征手段对预处理前的材料表面污染状况进行预估, 之后应建立一套相关激光清理参数的数据库, 最后要能对不同表面激光清理效果的进行有效的评价。

(3) 此外, 将激光清理与其它预处理方法结合, 比如火焰预热或者激光预热, 表面毛化等工艺, 在工业制造件上实现高质量热喷涂涂层的一步生产, 也将是很有发展前途的一项创新。

参考文献:

- [1] Steen W M. Laser material processing [M]. 3rd edition, Springer-Verlag, London, 2003.
- [2] Bromblet P, Labouré M, Oriol G. Diversity of the cleaning procedures including laser for the restoration of carved portals in France over the last 10 years [J]. Journal of Cultural Heritage, 2003 (4s):17-26.
- [3] Lu Y F, Song W D, Hong M H, et al. Laser surface cleaning and potential applications in disk drive industry [J]. Tribology International, 2000(33): 329- 335.
- [4] Zhou X, Imasaki K, Furukawa H, et al. Simulation study and experiment on laser-ablation surface cleaning [J]. Optics & Laser Technology, 2001(33): 89-194.
- [5] Mateo M P, Nicolas G, et al. Laser cleaning: an alternative method for removing oil-spill fuel residues [J]. Applied Surface Science, 2005(247):333-339.
- [6] Lafargue P E, Chaoui N, Million E, et al. The laser ablation/desorption process used as a new method for cleaning treatment of low carbon steel sheets [J]. Surface and Coatings Technology, 1998(106): 268-276.
- [7] Coddet C, Montavon G, Costil S, et al. Surface preparation and thermal spray in a single step: the PROTAL process- example of application for an aluminium-base substrate [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1999 (8):235-242.
- [8] Coddet C, Marchione T. Procédé de Préparation et de Revêtement de Surface et Dispositif pour la Mise en Oeuvre Dudit Procédé [P]. Demande de Brevet Français FR9209277A (23 Juillet 1992), (in french).
- [9] Costil S, Li H, Coddet C. New developments in the PROTAL® process [C], Thermal Spray 2004: Advances in technology and application, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2004: 46- 252.
- [10] Costil S, Montavon G, Coddet C, et al. Thermal spray deposition of a copper coating on aluminium using the PROTAL process [C]. Thermal spray: Meeting the challenges of the 21st century, vol.1, (Ed.) C. Coddet, Materials Park, Nice, France, 1998:1409- 1413.
- [11] Verdier M. Etude de l'action simultanée d'un laser Nd :YAG impulsionnel et d'une torche de projection thermique [D]. Master dissertation, Université de Franche-Comté, 1998, (in french).
- [12] Coddet C, Landemarre O. Projection HVOF d'argent sur lingets en cuivre en etude de faisabilité [R]. Laboratory's report, LERMPS, 1998, (in french).
- [13] Costil S, Coddet C. Etude préliminaire de l'application du procédé PROTAL au plasma formage de chambres de combustion et au flasquage de rouets [R]. Laboratory's report, LERMPS, 1998, (in french).
- [14] Verdier M. Le couplage d'un laser impulsionnel et d'une torche de projection thermique pour un procédé de traitement de surface efficace et respectueuse de l'environnement ; Caractérisation et développement du procédé PROTAL® [D]. Ph.D thesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2001, (in french).
- [15] Barradas S, Jeandin M, Bolis C, et al. Study of adhesion of PROTAL® copper coating of Al 2017 using the laser shock adhesion test (LASAT) [J]. Journal of Materials Science, 2004(39):2707-2716.

- [16] Bahbou F, Nylén P, Barbezat G. A parameter study of the PROTAL® process to optimise the adhesion of Ni5Al coatings [C]. Thermal Spray 2004: Advances in technology and application, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2004: 246-252.
- [17] Abderrazak G. Etude de l'influence de l'action combinée de procédé PROTAL® et de préchauffage du substrat par flamme ou par laser Nd:YAG impulsif sur la morphologie des particules écrasées et l'adhérence des dépôts [D]. Master dissertation, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2002, (in french).
- [18] Chabane H. Optimisation des paramètres opératoires du procédé de projection thermique assisté par laser (PROTAL®) adaptation du procédé à la construction du revêtement [D]. Master dissertation, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2002, (in french).
- [19] Li H, Costil S, Barnier V, et al. Surface modification induced by pulsed Nd-YAG laser irradiation of metallic substrate [J]. Surface and Coatings Technology, in press, 2006.
- [20] Li H, Costil S, Liao H-L, et al. Role of laser treatment on Ni-Al 5% coatings elaborated by PROTAL [J]. Journal of Thermal Spray Technology, accepted, 2005.
- [21] Li H, Costil S, Liao H-L, et al. Effects of substrate surface conditions on flattening behavior of plasma sprayed Cu splat [J]. Surface and Coatings Technology, 2006(200):5435-5446.
- [22] Arsenaault B, Gougeon P, Verdier M, et al. Aluminum protective coatings-fatigue and bond strength properties with respect to surface preparation techniques: laser ablation, shot peening and grit blasting [J]. The Canadian Journal of Metallurgical & Materials Science, 2006 (45): 49-57.
- [23] Barnier V. Modifications de surface de l'aluminium pur irradié par un faisceau laser (Nd:YAG) [R]. unpublished report in LERMPS, (in french).
- [24] Vadillo José M, Javier Laserna J. Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004(59):47-161.
- [25] Oltra R, Yava 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] Zeng D W, Yung K C, Xie C S. Nd: YAG laser ablation of copper: chemical states in both crater and halo studied by XPS [J]. Applied Surface Science, 2003(217):170-180.
- [27] Pereira A, Delaporte P, Sentis M, et al. Laser treatment of a steel surface in ambient air [J]. Thin Solid Films, 2004 (453-454):16-21.
- [28] Gyorgy E, Pererz del pino A, Serr P, et al. Chemical composition of dome-shaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd:YAG laser irradiation [J]. Applied Surface Science, 2004(222):415-422.
- [29] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, et al. Knowledge concerning splat formation: an invited review [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2004(13):337-360.
- [30] Syed A A, Denoirjean A, Hannoyer B, et al. Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening [J]. Surface and Coatings Technology, 2005(200):2317-2331.
- [31] Escure C, Vardelle M, Fauchais P. Experimental and theoretical study of the impact of alumina droplet on cold and hot substrates [J]. Plasma Chemistry and Plasma Process, 2003(3):291-328.
- [32] Fukumoto M, Ohgitani I, Nagai H, et al. Effect of the substrate surface change by heating on flattening behaviour of thermal sprayed particle [C]. Thermal spray connects: explore its surface potential, E. Lugscheider, ed., ASM International, 2005: 1382- 1387.
- [33] Li H, Costil S, Deng S-H, et al. Benefit of the oxide removal on the deposit adhesion by using PROTAL process [C]. Proc. ITSC 2006, accepted.
- [34] Denoirjean A. Interaction plasma d'arc-surface pour l'obtention de dépôt: influence de la réactivité, des interfaces, de la micro et nano-structure sur les propriétés mécaniques [M]. Plasma froid, Réactivité en volume et en surface, (Eds.) F. Massines et S. Mottin, Publication de l'Université de Saint-Etienne, 2005:109-132, (in french).
- [35] Khrasra T, King A H. Effect of different substrate conditions upon interface with plasma sprayed zirconia-a TEM study [J]. Surface and Coatings Technology, 2002(157):238-246.

作者地址 Laboratoire LERMPS, Site de Sévenans 90010 BELFORT Cedex, France
Tel: (33) 0384583164 Fax: (33) 0384583286
E-mail: hui.li@utbm.fr