

激光烧蚀对石英/环氧透波材料电性能的影响

张永强*, 张黎, 陶彦辉, 谭福利

中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900

摘要 为获取高密度热流烧蚀对石英/环氧透波材料电性能的影响机理, 利用连续激光作为加载源开展了烧蚀实验, 对材料的介电常数进行测试; 通过环氧树脂、石英纤维的 TG-DSC 分析, 得到了石英/环氧透波材料的热损伤演化过程; 利用透射红外光谱法、X 射线衍射法测试激光烧蚀后材料表面的红外吸收光谱和晶态物质, 并结合扫描电镜观察了材料表面的烧蚀形貌。结果表明: 在 7~17 GHz 激光频率下进行烧蚀后, 材料的介电常数约为 4.5, 较烧蚀前增大了近 50%; 激光烧蚀导致材料的介电常数增大, 这是由于激光烧蚀使环氧树脂发生热分解、裂解, 在其表面原位生成了具有导电能力和呈岛链状分布的石墨化碳所致; 激光烧蚀造成材料表面粗糙、疏松, 使得材料对电磁波的反射、散射作用增强, 对电磁波的透射能力减弱。

关键词 激光; 电性能; 烧蚀; 透波材料; 石英/环氧树脂

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1002005

Effects of Laser Ablation on Electrical Properties of Quartz Fiber/Epoxy Wave-Transmitting Material

Zhang Yongqiang*, Zhang Li, Tao Yanhui, Tan Fuli

Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China

Abstract In order to obtain the mechanism of laser ablation on the electrical properties of quartz fiber/epoxy wave-transmitting material under high density heat flux condition, we utilize continuous laser as heat loading source to carry out laser ablation, and test the dielectric constant of the material. The thermal damage evolution behaviors of quartz fiber/epoxy wave-transmitting material are obtained by the TG-DSC analysis of epoxy resin and quartz fiber. The infrared absorption spectrum and the crystalline material of ablation product on material after laser ablation are tested by transmission infrared spectroscopy and X ray diffraction, and the ablation morphology of the material is observed by scanning electron microscopy. The test results show that, after laser ablation at laser frequency of 7-17 GHz, the dielectric constant of the material dielectric constant is about 4.5, which is nearly 50% higher than before ablation. The laser irradiation makes the epoxy resin thermal decomposition and cracking, the graphite with conductive ability and chain state forms on material. At the same time, because of the rough and loose surface of the material, its reflection and scattering abilities on electromagnetic wave are enhanced, and the transmission capability is weakened.

Key words laser; electrical property; ablation; wave-transmitting material; quartz fiber/epoxy resin

OCIS codes 140.3330; 160.5470

1 引言

环氧树脂基石英纤维增强材料具有介电性能优良、耐环境性好、成本低等优点, 被广泛应用于通讯、遥测等领域中。热环境是透波材料使用较多的恶劣环境之一^[1-2]。透波材料的介电常数越小, 材料本身或由该材料制成的透波结构的透波性能越优异。激

光辐照能够提供精确可测以及较高的外热流参数, 包括热流密度和作用时间, 已成为材料燃烧、热力响应和烧蚀损伤特性等方面研究的新型加载手段之一^[3-7]。因此, 开展激光烧蚀对石英/环氧透波材料电性能影响的研究, 对材料在某些极度恶劣热环境条件下的透波性能评估分析、热防护与加固设计等具有重要意义。

收稿日期: 2018-04-04; 修回日期: 2018-05-17; 录用日期: 2018-05-25

* E-mail: minizhang_0804@163.com

目前,湿度、温度等环境因素对树脂基纤维增强功能复合材料性能的影响规律,以及材料在光、热、力载荷作用下的损伤特性等已有一定的公开报道。如:彭国良等^[8]开展了激光烧蚀玻璃纤维/环氧树脂复合材料的能量耦合率模拟研究;刘凯等^[9]研究了湿度、温度等因素对玻璃纤维增强环氧树脂基透波材料电性能、力学性能的影响;郭玉明等^[10]研究了较低热流密度对玻纤/有机硅材料透波性能的影响;王立君等^[11]开展了玻璃钢激光烧蚀的微波透射性能研究,从烧蚀层、碳化层、热解层和原始层组成的多层结构角度出发,得到影响材料透波能力的因素;宫兆合等^[12]采用加速老化试验的方法,研究了两种树脂基玻纤增强透波材料介电性能受核辐射影响的变化规律。此外,在高温热环境对透波材料电性能的影响规律及影响机理研究中,以陶瓷类材料居多,如 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 、石英陶瓷、氧化铝陶瓷等。目前尚未见到采用激光模拟高密度热流对石英/环氧透波材料进行烧蚀,研究激光烧蚀对材料电性能、透波性能影响机理方面的公开报道。

本文采用连续激光辐照石英/环氧材料进行烧蚀损伤实验,利用高 Q 腔法测量激光烧蚀前后材料的介电常数。通过环氧树脂和石英纤维组分材料的热分析,结合烧蚀产物的 X 射线衍射(XRD)谱、红外光谱测试结果以及烧蚀表面的微观形貌,分析了激光烧蚀碳化影响石英/环氧透波材料电性能的物理机理。

2 激光烧蚀实验及结果

实验所用样品是将二维编制形成的石英纤维布和环氧树脂复合制成预浸料,经裁剪和铺贴后,按照一定工艺进行固化最终成型的。利用近红外连续激光作为高热流密度加载源,开展了石英/环氧透波材料的激光辐照烧蚀实验。实验材料的厚度为 2.9 mm,直径为 50.5 mm。为实现材料表面的全部烧蚀碳化,作用于材料表面的激光光束直径为 52 mm,材料表面平均功率密度为 226 W/cm^2 ,作用时间为 10 s。石英/环氧透波材料在激光烧蚀前后的形貌如图 1 所示,可以看到,激光烧蚀后材料表面出现了严重的碳化,碳化层鼓凸,测量后可知此时石英/环氧透波材料的厚度约为 4 mm。激光热流作用形成的烧蚀产物呈非致密状态,加之激光烧蚀过程环氧树脂发生热分解、裂解而产生气体,使石英纤维层与层之间不再胶合,所以材料的厚度增大。

采用高 Q 腔法测试了激光烧蚀前后石英/环氧

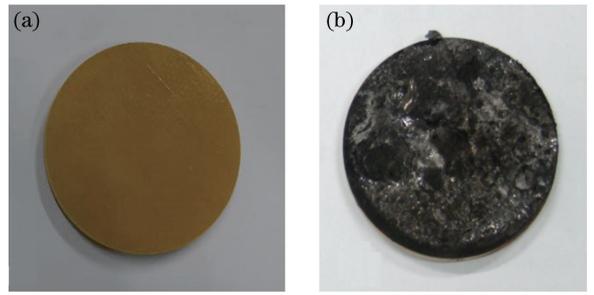


图 1 激光烧蚀前后石英/环氧透波材料的表面形貌。

(a) 激光烧蚀前;(b)激光烧蚀后

Fig. 1 Surface morphology of quartz fiber/epoxy wave-transmitting material before and after laser ablation. (a) Before laser ablation; (b) after laser ablation

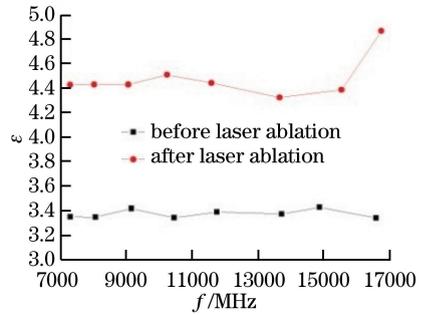


图 2 激光烧蚀前后石英/环氧透波材料的介电常数

Fig. 2 Dielectric constant of quartz fiber/epoxy wave-transmitting material before and after laser ablation

透波材料的介电常数 ϵ ,结果如图 2 所示,可以看到:激光烧蚀前,石英/环氧透波材料具有较好的介电性能,在 7~17 GHz 的激光频率范围内,介电常数在 3.3~3.4 之间;激光烧蚀后,石英/环氧透波材料的介电常数整体增大,在 13.7 GHz 激光频率处的介电常数最小,为 4.33,在 16.6 GHz 处达到最大,为 4.87,最大增幅约为 50%;在 7~14 GHz 激光频率范围内,介电常数比较稳定,在 4.4~4.5 之间。

3 影响机理分析与讨论

3.1 热分析

在空气条件下利用热分析仪对环氧树脂、石英纤维进行热分析,热重分析(TG)和 DSC(differential scanning calorimeter)曲线如图 3 和图 4 所示。测试温升速率为 $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

从图 3 可以看到,环氧树脂的质量损失主要分为三个阶段。第一阶段是从室温到 $310 \text{ }^\circ\text{C}$,环氧树脂的质量损失约为 2.9%,由环氧树脂中水等附属物受热挥发所致。第二阶段是 $310\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$,质量剩余率从

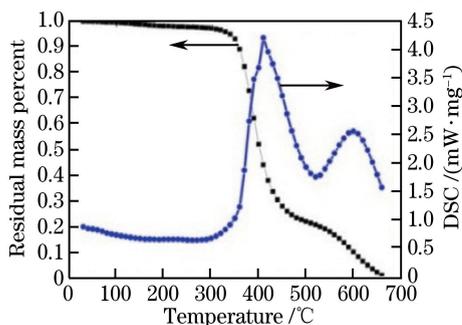


图 3 环氧树脂的 TG 及 DSC 曲线

Fig. 3 TG and DSC curves of epoxy resin

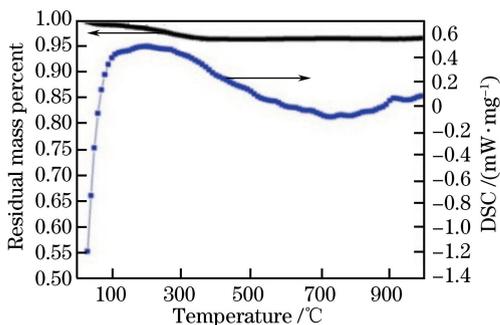


图 4 石英纤维的 TG 及 DSC 曲线

Fig. 4 TG and DSC curves of quartz fiber

97.1% 快速下降到 27.8% 左右, 变化率达到 49.5%/100 °C, 质量损失巨大; 结合 DSC 曲线在 410 °C 处明显的放热峰来看, 认为该阶段质量损失的主要原因是: 环氧树脂是相对分子质量较大的有机化合物, 随着温度升高, 其吸收的能量增加, 分子结构中的键断裂得越来越多, 生成的是相对分子质量较小的易挥发物, 包括 H₂O(气态)、CO 和 CO₂ 等。第三阶段是从 450~660 °C, 质量剩余率从 27.8% 快速下降到 1%, 在 606 °C 时出现了较为明显的放热峰。这说明已形成的小分子有机物随着温度持续升高而继续发生热分解, 生成 H₂O(气态)、CO 和 CO₂ 等气体以及挥发物。与第二阶段相比, 第三阶段的质量损失率相对较小, 与 DSC 曲线中放热峰的放热量差异吻合。

从图 4 中可以看到, 石英纤维的质量损失主要分为两个阶段: 第一阶段是从室温到 365 °C, 石英纤维的质量损失约为 3.4%, 这是纤维材料中的水等附属物受热挥发所致。第二阶段是从 365~1000 °C, 石英纤维几乎无质量损失。石英纤维的主要成分为 SiO₂, 其熔化温度为 1600 °C, 所以质量几乎无损失。此外, 在石英纤维的加热过程中, 没有出现放热峰、吸热峰。

综合环氧树脂、石英纤维的热分析结果来看, 在激光辐照作用下, 随着温度升高, 石英/环氧透波材

料的物性变化主要来自于环氧树脂基体, 即环氧树脂基体发生热分解、裂解等变化, 而作为增强体的石英纤维只是发生物理状态的变化。

3.2 XRD 分析

激光烧蚀前石英/环氧透波材料表面的 XRD 图谱如图 5 所示, 可以看出, 激光烧蚀后, 材料表面的 XRD 图谱中出现了馒头峰, 包括对应于石墨晶体 (002) 晶面的特征衍射峰^[13] (衍射角 2θ 为 26.3°)。这表明, 在激光烧蚀石英/环氧透波材料过程中, 材料表面生成了石墨化碳, 这是由环氧树脂热分解、裂解且持续加热所致。由于石墨具有类似金属键的性质以及较好的导电特性, 故材料表面应出现导电的宏观现象。

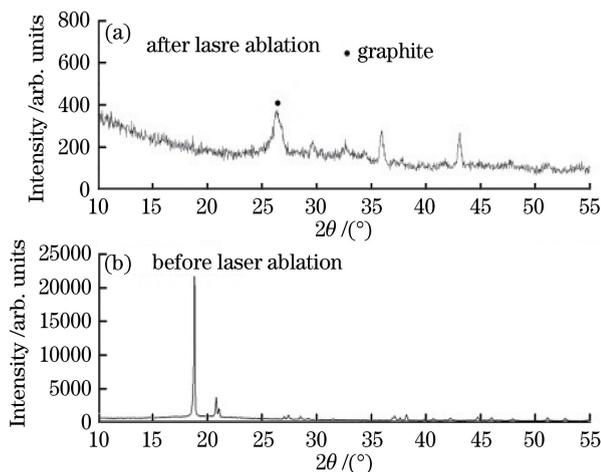


图 5 激光烧蚀前后石英/环氧透波材料表面的 XRD 图谱。(a) 激光烧蚀后; (b) 激光烧蚀前

Fig. 5 XRD spectra for quartz fiber/epoxy wave-transmitting material before and after laser ablation. (a) After laser ablation; (b) before laser ablation

3.3 红外透射光谱

激光烧蚀前后石英/环氧透波材料表面的红外透射光谱如图 6 所示, 可以看出, 与烧蚀前的石英/环氧材料相比, 烧蚀后材料表面的吸收峰个数明显减少, 尤其是 500~1700 cm⁻¹ 范围内的 550, 670, 820, 1240, 1510 cm⁻¹ 较强吸收峰消失。这说明, 苯环面外的 C—H (特征吸收峰小于 910 cm⁻¹)、叔醇 (特征吸收峰位于 1130~1220 cm⁻¹) 等官能团在激光烧蚀碳化后已不存在。C—O—C 基团所在的 1020 cm⁻¹ 处尖峰吸收峰也变成了以 1050 cm⁻¹ 为中心的宽峰吸收峰。此外, 烧蚀后的材料表面还在 3438, 2926, 1630, 1410, 775 cm⁻¹ 处出现了明显的吸收峰。对比官能团特征吸收峰^[13-14] 来看, 认为烧蚀产物中含有一 OH (羟基特征吸收峰位于 3100~

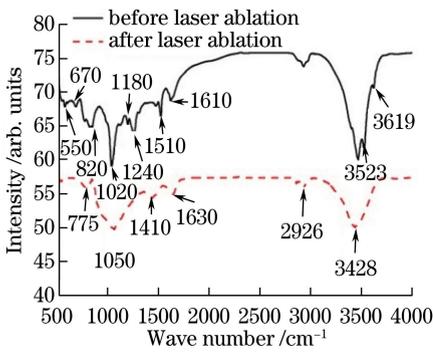


图 6 激光烧蚀前后石英/环氧透波材料表面的红外透射谱

Fig. 6 FTIR spectra of quartz fiber/epoxy wave-transmitting material before and after laser ablation

3700 cm^{-1} 范围)、 $-\text{CH}_2$ (特征吸收峰位于 2926 cm^{-1} 处)、 $\text{C}=\text{O}$ (1630 cm^{-1} 为类醌结构、羧基上 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的特征吸收峰位置)或 $\text{C}=\text{C}$ (特征吸收峰位于 1610~1680 cm^{-1})、 $\text{C}-\text{H}$ (收缩振动特征吸收峰位于 1300~1500 cm^{-1})、 $\text{C}-\text{O}$ (单键收缩振动吸收峰位于 1050~1300 cm^{-1})以及 $\text{C}-\text{H}$ (苯环面外 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动特征吸收峰的峰位小于 910 cm^{-1})等基团。

从图 6 可以看出,在 226 W/cm^2 的高热流密度作用下,石英/环氧透波材料表面很快出现热分解、炭化反应,酯键、醚键、脂肪链等价键断裂,在表面快速形成烧蚀产物层,使得后期激光热流对材料的作用成为激光持续对表面烧蚀产物层的作用,致使烧蚀产物中的有机物分子结构中的价键不断断裂,形成具有更小相对分子质量的有机物,以及含有较多活性基团的残碳。综合 XRD 和红外透射光谱来看,烧蚀产生的石墨化碳表面附着的官能团种类较多,且包括含氧官能团。含氧官能团自身的导电性较差,附着在石墨化碳表面,降低了材料的导电性能。

3.4 扫描电镜形貌

激光烧蚀后石英/环氧透波材料表面的扫描电镜形貌如图 7 所示。从图 7(a)和图 7(b)中可以清楚地看到石英纤维上附着有大量的烧蚀产物,呈原位生成的“岛链”状,且纤维之间已处于分离状态。从图 7(c)可以看出,二维编制而成的石英纤维布已出现了明显的断裂现象,这是由激光烧蚀致使其气化,从而发生热损伤所致。

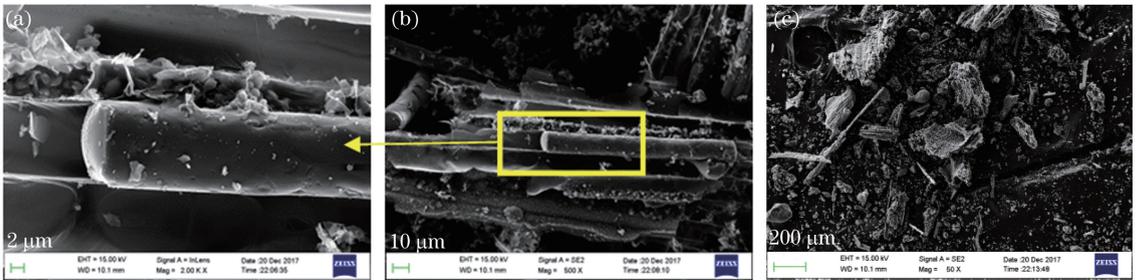


图 7 激光烧蚀后石英/环氧透波材料表面的扫描电镜形貌。(a) 2000 \times ;(b) 500 \times ;(c) 50 \times

Fig. 7 SEM morphology of quartz fiber/epoxy wave-transmitting material after laser ablation.

(a) 2000 \times ; (b) 500 \times ; (c) 50 \times

3.5 讨论与分析

对烧蚀产物的 XRD 谱、红外光谱、烧蚀表面形貌、环氧树脂和石英纤维的热分析进行分析后认为,用激光模拟高密度热流对石英/环氧透波材料进行烧蚀,会导致其介电常数增大。这是由于:1) 材料在激光烧蚀作用下,吸收的激光能量使环氧树脂基体发生热分解、裂解等变化,在其表面形成了具有导电能力的石墨化碳;2) 由于烧蚀产物中的石墨化碳相当于原位生成,碳粒子之间接触较好,使得其在空气载体中的分散已经不属于“孤岛模型”,为岛链状态,从而可进一步增强材料的导电能力,故而材料的介电常数增大。

由于烧蚀产物中的石墨化碳具有导电性能,它

的出现等同于在石英/环氧透波材料表面形成吸波层。同时,在表面到其内部的一定区域,由于树脂基体热分解产生的气体使得石英纤维层与层之间不再为胶合的致密状态,电磁波将在层间多次反射。另外,表面烧蚀产物的粗糙表面状态可造成其对电磁波的散射、吸收作用增强。

4 结 论

利用激光模拟高密度热流对石英/环氧透波材料进行烧蚀实验,研究了激光烧蚀对材料电性能的影响机理,结果表明:1) 在高密度热流激光作用下,环氧树脂发生热分解、裂解等,在其表面原位生成呈岛链状的石墨化碳,这是激光烧蚀后的石英/环氧透

波材料介电常数增大的原因;2) 烧蚀产物中出现了石墨化碳,烧蚀产物表面粗糙、疏松,石英纤维的层与层之间处于分离状态,使得激光烧蚀后的石英/环氧透波材料对电磁波的散射、吸收作用增强,透射能力减弱。

参 考 文 献

- [1] Yang J Y, Lü Y, Zhang C B, *et al.* Improvements of microwave transparent composites and aircraft radome [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2015, 45(4): 6-9.
杨洁颖, 吕毅, 张春波, 等. 飞行器用透波材料及天线罩技术研究进展 [J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(4): 6-9.
- [2] Li Z P. Major advancement and development trends in study of hot-wall microwave-transparency mechanisms and high-temperature microwave-transparent materials [J]. *Materials China*, 2013, 32(4): 193-202.
李仲平. 热透波机理及热透波材料进展与展望 [J]. *中国材料进展*, 2013, 32(4): 193-202.
- [3] Wu C W, Huang C G, Chen G N. Interface delamination of the thermal barrier coating subjected to local heating [J]. *Scientia Sinica: Technological*, 2011, 41(1): 49-54.
吴臣武, 黄晨光, 陈光南. 局部热载荷诱导热障涂层界面分层断裂问题 [J]. *中国科学: 技术科学*, 2011, 41(1): 49-54.
- [4] Chen Z, Zhang H, Yuan D P, *et al.* Ablation resistance property of nitride filled polytetrafluoroethylene composites based on CO₂ continuous laser simulation [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(5): 1279-1285.
陈卓, 张晖, 袁端鹏, 等. 基于 CO₂ 连续激光器模拟的氮化物填充聚四氟乙烯复合材料耐烧蚀性能 [J]. *复合材料学报*, 2015, 32(5): 1279-1285.
- [5] Yamamoto R, Parker J, Boley C, *et al.* Laser-material interaction studies utilizing the solid-state heat capacity laser [C] // 20 th Annual Solid State and Diode Laser Technology Review, 2007.
- [6] Zhao W N, Huang Y H, Song H W, *et al.* Multi-scale analysis model of thermal-mechanical damage effect in high-power continuous-wave laser irradiation of CFRP laminates [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(6): 0602003.
赵伟娜, 黄亿辉, 宋宏伟, 等. 高功率连续激光辐照 CFRP 层合板热力破坏效应多尺度分析模型 [J]. *中国激光*, 2017, 44(6): 0602003.
- [7] Yu D Y, Wang X Y. Temperature field simulation of single-layer carbon fiber reinforced plastics in multi-directional laser cutting [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(11): 111409.
于冬洋, 王续跃. 单层碳纤维复合材料激光多向切割的温度场模拟 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(11): 111409.
- [8] Peng G L, Du T J, Liu F, *et al.* Simulation study of laser energy coupling coefficient in the process of ablating glass fiber/epoxy composites [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(2): 0203001.
彭国良, 杜太焦, 刘峰, 等. 激光烧蚀玻璃纤维/环氧树脂复合材料的能量耦合率模拟研究 [J]. *中国激光*, 2014, 41(2): 0203001.
- [9] Liu K, Chen B, Dai J X, *et al.* Effect of environment factors on properties of glass fiber reinforced epoxy resin wave-transparent composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2010, 38(10): 64-67.
刘凯, 陈斌, 戴剑雄, 等. 环境因素对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2010, 38(10): 64-67.
- [10] Guo Y M, Yan H B, Ling Y, *et al.* Study of multi-function composites with low density ablation heat protection and wave transmission [J]. *Fiber Reinforced Plastics/composite*, 2001(5): 33-36.
郭玉明, 颜鸿斌, 凌英, 等. 低密度烧蚀隔热透波多功能复合材料的研究 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2001(5): 33-36.
- [11] Wang L J, Liu F, Chen L X, *et al.* Investigation on the microwave transmission change of the laser ablation glass-fiber resin composite [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(1): 39-41, 46.
王立君, 刘峰, 谌立新, 等. 玻璃钢激光烧蚀的微波透射性能研究 [J]. *功能材料*, 2010, 41(1): 39-41, 46.
- [12] Gong Z H, Liu J H. Effect of nuclear radiation on dielectric properties of wave-transmitting materials [J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2007, 33(8): 991-993.
宫兆合, 刘建华. 核辐射对透波材料介电性能影响 [J]. *北京航空航天大学学报*, 2007, 33(8): 991-993.
- [13] Chen B, Gu Z T. Microstructure and application of conductive carbon black [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2015, 27(8): 287-292.
陈薄, 古忠涛. 导电炭黑微观结构及其应用性能 [J]. *强激光与粒子束*, 2015, 27(8): 287-292.
- [14] Zhu Y F, Song R L, Yao W Q, *et al.* Analytical chemistry of materials [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2009: 78-81.
朱永法, 宋瑞隆, 姚文清, 等. 材料分析化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 78-81.