

热解对碳纤维/环氧复合材料激光烧蚀的影响

贺敏波, 马志亮, 韦成华, 刘卫平, 吴涛涛

(西北核技术研究所 激光与物质相互作用国家重点实验室, 陕西 西安 710024)

摘要: 为研究复合材料的热解问题, 设计了氮气流保护条件下的低功率密度辐照实验, 获得了不同辐照时间和不同功率密度下碳纤维环氧树脂复合材料层合板的热解规律。实验结果表明: 试样质量损失随辐照时间持续呈单调增大趋势, 但热烧蚀率却逐渐减小并有稳定趋势; 试样质量损失与功率密度呈线性关系; 激光功率密度的增加可提高热烧蚀率, 但随功率密度的增加, 试样热烧蚀率增幅减小并有饱和趋势。

关键词: 激光辐照; 复合材料; 氮气流; 热解

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0306001

Influence of pyrolysis on the laser ablation of carbon-fiber/ epoxy composite

He Minbo, Ma Zhiliang, Wei Chenghua, Liu Weiping, Wu Taotao

(State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: In order to study the pyrolysis of composites, an experimental investigation of carbon fiber reinforced epoxy resin composites was carried out. The samples, protected by tangential nitrogen flow, were subjected to a lower power density laser. The influence laws of laser irradiation time and power density on the pyrolysis of composites were obtained and discussed. The results reveal that, along with the laser irradiation time increase, the mass loss of samples increases monotonically while the thermal ablation rate of samples decreases gradually and will tend to be steady. On the other hand, the mass loss of samples is proportional to the laser power density. However, the thermal ablation rate increases significantly at first along with the power density increase, and then slowly since it enters into the glacial.

Key words: laser irradiation; composite; nitrogen flow; pyrolysis

收稿日期: 2015-07-05; 修订日期: 2015-08-13

基金项目: 激光与物质相互作用国家重点实验室基金(SKLLIM1101)

作者简介: 贺敏波(1986-), 男, 工程师, 硕士, 主要从事激光辐照效应与机理方面的研究。Email: hmb@stu.xjtu.edu.cn

0 引言

碳纤维环氧树脂复合材料具有高的比刚度和比强度,作为结构/功能一体化构件材料,在航空航天领域具有广泛用途。在激光辐照下复合材料温度升高,首先引起树脂基体的热化学分解,热解产生的气体在多孔的残炭固体中形成孔内气体压力,有可能导致复合材料结构的提前破坏^[1]。因此,研究碳纤维环氧树脂复合材料的热解规律有现实的意义。对于碳纤维环氧树脂复合材料在激光辐照下的烧蚀效应已有不少研究,其中相关参考文献[2-6]研究了激光参数和材料结构特性对复合材料烧蚀规律的影响。另有研究表明,激光辐照使得复合材料组织结构遭到破坏后,相应的力学性能会发生退化^[2,7]。也有文献对环氧树脂进行了热失重测试分析^[6]和烧蚀规律研究^[8]。参考文献[9-10]则考虑了不同气流条件对碳纤维环氧树脂复合材料烧蚀规律的影响。但尚未见到激光辐照下碳纤维环氧树脂复合材料热解问题的研究报道。为此,文中开展激光辐照下碳纤维环氧树脂复合材料热解规律的实验研究。为弱化表面氧化效应对研究热解问题的影响,开展激光功率密度较低、表面氮气气流下的效应实验,分析辐照时间和功率密度对材料质量烧蚀和热烧蚀率的影响。

1 实验方案

实验使用的碳纤维/环氧树脂复合材料样品铺层结构为正交层压,密度为 1.576 g/cm^3 ,增强纤维为 T700 碳纤维,体积分数约为 65%。试样厚度 2 mm。样品的尺寸为 $20 \text{ mm} \times 24 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。图 1 给出了弱光下试样的反射率谱,对于 1 070 nm 激光,试样的反

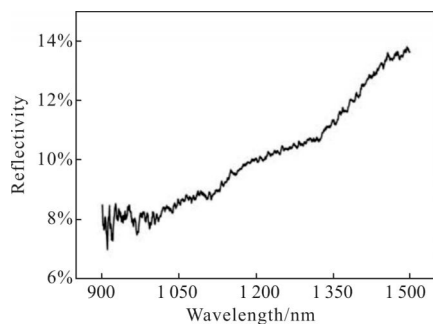


图 1 实验试样的反射率谱

Fig.1 Reflectivity spectra of sample

射率约为 8.8%。考虑到碳纤维复合材料不具透光性,因此试样对 1 070 nm 激光的吸收率约为 91.2%。

图 2 为实验装置示意图。1 070 nm 激光束经过微透镜阵列整形后辐照到样品上,另有切向氮气流加载于样品辐照面。实验中,微透镜将激光光斑整形为相对均匀的平顶光束,靶面光斑尺寸约 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$;大动态相机记录靶面烧蚀形貌演变过程;热电偶监测样品背表面温度;根据光电探测器 1 的信号变化判断激光辐照开始时间和反射信号的变化;根据光电探测器 2 信号变化判断试样烧穿时间和透射信号的变化。

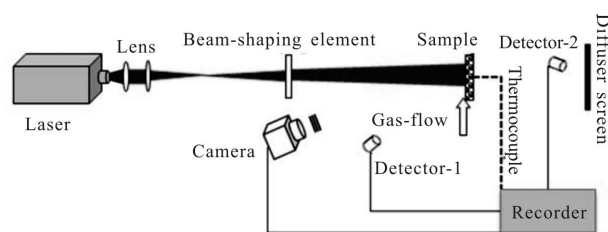


图 2 实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of experimental system

为更好地分析激光辐照下试样的热解规律,整个实验过程中选择吹氮气,用于减弱试样因表面氧化效应带来的影响。实验过程中固定氮气流速率为 30 m/s ,着重讨论不同激光辐照时间和不同激光功率密度下试样的热响应规律。激光功率密度设定为 116 W/cm^2 ,辐照时间分别设定为 2.5 s、5 s、7.5 s、10 s 和 15 s,分析不同激光辐照时间的影响;辐照时间设定为 5 s,激光功率密度分别设定为 116 W/cm^2 , 150 W/cm^2 , 180 W/cm^2 和 232 W/cm^2 ,分析不同激光功率密度的影响。

2 结果分析

2.1 温度历程

图 3 为氮气流速 30 m/s 、激光功率密度 116 W/cm^2 时,试样后表面中心点的温度历程和光电探测器 1 的电压信号。图中,两次重复测试的实验结果表明温度历程的重复性较好。光电探测器 1 的电压信号的上升沿表示激光辐照开始,下降沿表示激光辐照结束。实验中,光电探测器 2 没有明显的信号变化,说明没有激光透射,图中不予给出。可以看出,随辐照时间持续,测点温度呈上升趋势,并且在激光停止辐

照后,后表面温度继续上升而后才会下降,表明试样后表面最高温升会滞后于激光停止时刻。

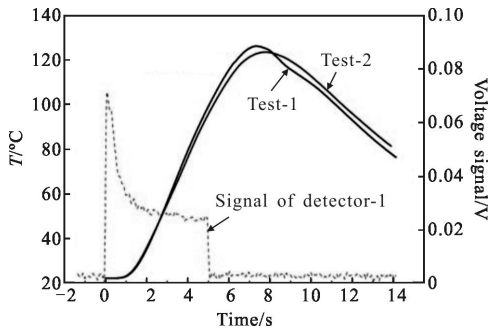


图 3 试样后表面监测温度历程

Fig.3 Temperature history of the rear measuring point of sample

2.2 质量损失和热烧蚀率

热烧蚀率 E 是入射到样品表面的单位激光能量对应的质量损失,即 $E=m/Q$ 。式中, m 表示样品质量损失,通过电子天平称量实验前后样品质量得到; $Q=IS t$,表示入射激光总能量, I 为入射激光功率密度, S 为光斑大小, t 为辐照时间。

图 4 和图 5 分别给出了激光功率密度 116 W/cm^2 、氮气流条件下试样的质量损失和热烧蚀率随激光辐照时间的变化。受复合材料个体性差异影响,实验数据具有一定的离散性。可以看出,随着辐照时间增大,试样质量损失单调增大,但与辐照时间不呈线性关系;热烧蚀率在短时间辐照时波动较大,在长时间

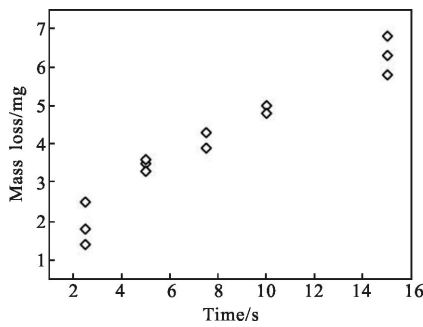


图 4 质量损失随辐照时间的变化

Fig.4 Mass loss vs irradiation time

辐照下呈逐渐减小并有趋于稳定的趋势。分析认为,激光器在短时间出光时功率波动对实验数据的离散性影响较大。随着辐照时间的延长,复合材料表面形成残炭层,残炭层吸收激光能量后将热量向后传导,导致残炭层下的热解层逐渐向后推移,残炭层的厚度不断增加。由于残炭层的密度较小,故试样质量损

失随辐照时间呈增大趋势。实验中样品表面受氮气流保护,忽略残炭层的表面氧化,可认为残炭层未达到升华温度时不发生明显质量变化。因此,残炭层的作用相当于形成升华热很高的抗烧蚀层,会阻挡激光对材料内部的直接作用,降低材料的质量迁移,表现为热烧蚀率随辐照时间逐渐减小。

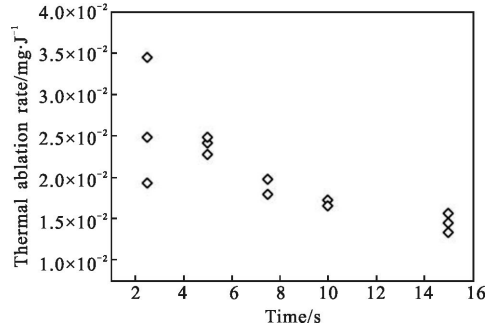


图 5 热烧蚀率随辐照时间的变化

Fig.5 Thermal ablation rate vs irradiation time

图 6 和图 7 分别给出了辐照时间 5 s、氮气流条件下试样质量损失和热烧蚀率随激光功率密度的变化。可以看出,随激光功率密度增大,试样质量损失近似线性增大,但试样热烧蚀率逐渐增大并趋于稳定,表明激光能量的利用率逐渐增大并趋于稳定。

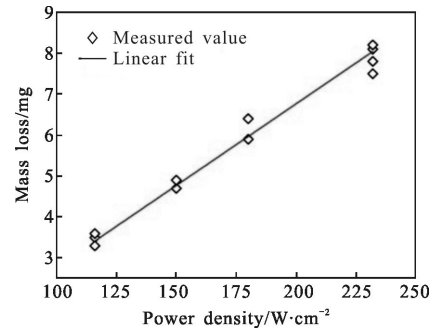


图 6 质量损失随功率密度的变化

Fig.6 Mass loss vs power density

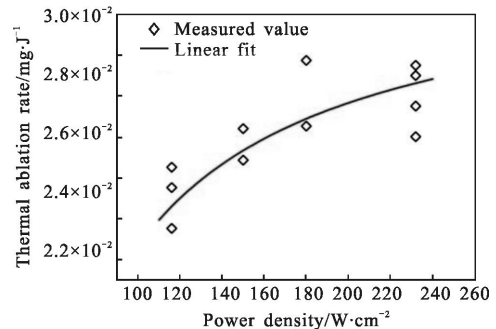


图 7 热烧蚀率随功率密度的变化

Fig.7 Thermal ablation rate vs power density

对实验数据采用线性拟合(见图 6),拟合结果与实验数据吻合较好,相关系数为 0.997。公式(1)给出了功率密度和质量损失之间的线性拟合关系:

$$m=0.0398I-1.205 \quad (1)$$

式中: m 为样品质量损失,单位为 mg; I 为激光功率密度,单位为 W/cm^2 。

将公式(1)代入热烧蚀率的定义表达式,则热烧蚀率 E 为:

$$E=0.03184-\frac{0.964}{I} \quad (2)$$

公式(2)拟合结果见图 7 中的实线。由公式(2)可知,随激光功率密度增大,热烧蚀率逐渐增大,趋于某个定值,即 $3.184 \times 10^{-2} mg/J$ 。尽管实验过程中氮气保护降低了表面热解过程中的氧化,但激光功率密度增大至一定程度时,热解气体与残炭层之间的氧化效应会增强,以及碳纤维的气化升华又必须加以考虑,因此,热烧蚀率将呈现更为复杂的变化规律。

3 结 论

实验研究了碳纤维环氧树脂复合材料层合板的热解规律,获得了以下几点结论:(1) 碳纤维环氧树脂复合材料层合板对 1070 nm 激光的能量吸收率达 90%以上;(2) 随着辐照时间增大,试样质量损失单调增大,相比之下,热烧蚀率在长时间辐照下呈逐渐减小并有稳定趋势;(3) 随功率密度增大,试样质量损失呈线性增大;激光功率密度的增大可提高热烧蚀率,但在较高功率密度时引起的其它效应必须给予考虑。

参考文献:

[1] Li Qingyuan. Damage Effects of Vehicles Irradiated by Intense Lasers [M]. Beijing: China Astronautic Press, 2012: 8. (in Chinese)

[2] Kibler K G, Carer H G, Eisenmann J R. Response of graphite composites to laser radiation, FZM-6661[R]. Texas: Materials Research Laboratory, 1977.

[3] Guo Yalin, Liang Guozheng, Qiu Zhiming, et al. Effect of laser parameters on mass ablative rate of carbon fiber reinforced composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(5): 84-88. (in Chinese)

[4] Chen Bo, Wan Hong, Mu Jingyang, et al. Ablative mechanism of carbonfiber/epoxy composite irradiated by repetition frequency laser [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, 20(4): 547-552. (in Chinese)

[5] Huang Yongguang, Liu Shibing, Long Lianchun, et al. Mass ablation characteristics of carbon fiber composite irradiated by Nd:YAG laser [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(1): 118-122. (in Chinese)

[6] Li Yadi, Wu Ping, Ma Ximei, et al. The tests of carbon fiber/ epoxy laminated composites under continuous laser irradiation [J]. *Fiber Composites*, 2010, 21(2): 21-24. (in Chinese)

[7] Wan Hong, Hu Kaiwei, Mu Jingyang, et al. Damage analysis of fiber reinforced resin matrix composites irradiated by CW laser [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, 20(1): 6-10. (in Chinese)

[8] Mu Jingyang, Wan Hong, Bai Shuxin. Thermal ablation law of cured epoxy under long pulse laser irradiation [J]. *Power Laser and Particle Beam*, 2008, 20(1): 36-40. (in Chinese)

[9] Chen Mingshun, Jiang Houman, Jiao Luguang, et al. Damage of carbon fiber reinforced resin matrix composite subjected to laser and tangential gas flow loading [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(3): 56-62. (in Chinese)

[10] Chen Mingshun, Jiang Houman, Liu Zejin. MSPH method applied to simulate the irradiation effect of resin composites irradiated by laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(4): 889-894. (in Chinese)