

文章编号: 1001-3806(2018)06-0775-05

毫秒/纳秒激光致碳纤维环氧树脂损伤形貌研究

姜珊珊, 蔡继兴, 金光勇*, 苑博识
(长春理工大学 理学院, 长春 130022)

摘要: 为了研究碳纤维环氧树脂在不同脉宽激光辐照下的损伤形貌, 采用全自动变焦测量技术进行了实验验证, 测量了碳纤维环氧树脂在毫秒/纳秒脉冲激光辐照下, 损伤面积、损伤深度以及损伤形貌随激光能量密度的变化。结果表明, 在毫秒脉冲激光作用下, 材料损伤区域中心会产生一定的温度积累, 损伤区域有一定的热效应, 出现熔融、热解等现象, 当激光能量密度为 $20.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 材料的损伤深度达到了 $47.3\mu\text{m}$, 材料表面析出的碳化物的高度为 $157.1\mu\text{m}$, 损伤深度以及表面碳化物的高度都随着能量密度的增大而增大; 在纳秒激光作用下, 光斑周围有明显的热反应区域, 当能量密度大于 $47.3\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 表面的热反应区尤为明显, 损伤面积随激光能量密度的增大明显增大, 由于作用时间较短, 损伤主要为表层损伤; 树脂热解的气体向外膨胀, 导致纤维结构断裂。研究结果为激光对碳纤维环氧树脂的损伤效果提供了实验依据。

关键词: 激光物理; 损伤形貌; 自动变焦; 碳纤维环氧树脂; 损伤机理

中图分类号: O414 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2018.06.009

Research of damage morphology of carbon fiber epoxy resin irradiated by millisecond/nanosecond pulsed laser

JIANG Shanshan, CAI Jixing, JIN Guangyong, YUAN Boshi

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: In order to study the damage morphology of carbon fiber epoxy resin irradiated by laser with different pulse widths, automatic zoom measurement technique was used to test the changes of the damage area, damage depth and damage morphology of carbon fiber epoxy resin with laser energy density. The results show that, under the action of millisecond pulsed laser, a certain temperature accumulation will be produced in the center of the damage region of the composite material. The damage region has some thermal effect, melting, pyrolysis and so on. When the laser energy density is $20.5\text{J}/\text{cm}^2$, the damage depth of the material reaches $47.3\mu\text{m}$, and the height of carbide precipitated on the surface of the material is $157.1\mu\text{m}$. The depth of damage and the height of surface carbonization increase with the increase of energy density. There are obvious thermal reaction regions around the spot under the action of nanosecond laser. When the energy density is greater than $47.3\text{J}/\text{cm}^2$, the thermal reaction area of the surface is particularly obvious. And the damage area increases obviously with the increase of laser energy density. Because of the short time, the damage is mainly surface damage and the outward pyrolysis gas expedition results in the fracture of fiber structure. The research results provide an experimental basis for laser damage effect on carbon fiber epoxy resin.

Key words: laser physics; damage morphology; auto zoom; carbon fiber epoxy resin; damage mechanism

引言

复合材料是一种复杂的新型材料, 近些年来复合材料迅速发展, 由于其具有较高的比刚度、比强度, 因而作为传统金属材料的替代材料已被广泛应用于航空、航天飞行器和汽车等领域, 其中应用最广的为碳纤维

环氧树脂复合材料。碳纤维环氧树脂复合材料的抗烧蚀性能是其重要的性质, 因此掌握其作用过程烧蚀机制, 具有重要的研究意义和应用价值^[1]。碳纤维环氧树脂复合材料是由两种完全不同的材料组成的, 其基体环氧树脂是高分子有机化合物, 在激光与碳纤维环氧树脂复合材料相互作用过程中, 其材料的烧蚀性能与激光特性有关^[2-4]。因此, 研究激光参量变化对碳纤维环氧树脂材料所产生的不同损伤特性, 以及对其损伤机理进行分析具有非常重要的理论和现实意义。

一些学者对激光与碳纤维复合材料的烧蚀破坏和

作者简介: 姜珊珊(1993-), 女, 硕士研究生, 现主要从事激光及其与物质相互作用方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: jgyciom@163.com

收稿日期: 2018-01-08; 收到修改稿日期: 2018-02-12

加工已经开展了一定的研究。近几年来,研究者对激光与复合材料相互作用过程中的切割工艺^[5-6]、热烧蚀规律^[7]、弹性模量^[8-9]、吸收特性^[10-11]、烧蚀阈值^[12]进行了研究。国外的一些学者对长脉冲激光对复合材料进行打孔^[13]以及对材料表面粗糙度粘附性^[14]等进行了研究。国内学者 WAN 等人对不同激光参量下复合材料样品的损伤形貌进行了分析^[15]。HUANG 等人采用了 Nd:YAG 连续激光辐照碳纤维/环氧树脂,并利用高速摄像的方法分析了热烧蚀规律^[16]。ZHAO 使用不同脉冲宽度的激光对碳纤维超硬材料进行加工,并对加工效果进行分析^[17]。2013 年,ECAULT 等人对激光冲击波对增强型碳纤维复合材料的损伤进行了研究,使用光学显微镜,X 射线照相术,或干涉共聚焦显微镜来表征激光冲击波的损伤^[18],并将实验结果进行了对比,得到了动态负载下碳纤维复合材料的损伤结果。目前,激光对碳纤维复合材料的损伤机理研究主要集中在对激光的切割以及热烧蚀率的研究,实验手段主要采用扫描电子显微镜、高速摄像等方法,这些方法并不能给出损伤深度以及损伤形貌的变化,并且不同的激光参量对复合材料的损伤形貌作用效果不同。因此,关于不同脉宽激光辐照复合材料的损伤形貌及损伤深度鲜见系统的报道。

本文中采用了毫秒/纳秒脉冲激光辐照碳纤维环氧树脂复合材料,得到碳纤维环氧树脂在不同能量密度下的损伤形貌,通过对其损伤深度及损伤面积进行测量分析,得到了两种脉宽激光与碳纤维环氧树脂相互作用的规律特性,揭示了其损伤特性的差异。研究结果可为激光加工碳纤维环氧树脂提供实验上的依据。

1 实验系统

实验装置由激光器、分光镜、聚焦透镜、可移动 3 维样品平台、能量计、示波器组成。实验系统示意图如图 1 所示。其中激光器采用纳秒激光器(输出激光波长为 1064nm,激光能量范围为 0J~2J 可调节,输出激光脉宽为 1ns~10ns 可调节,重复频率为 1Hz~10Hz 可调节,本振电压为 100V~1000V 可选)、毫秒激光器(输出波长为 1064nm,输出激光脉宽为 1ms~3ms 可调节,重复频率为 1Hz~10Hz 可调节,激光输出能量为 1J~20J 可调节)。实验过程中,一部分激光被分光镜反射到能量计上,以便实时监测激光能量值;另一部分激光经过聚焦透镜辐照在碳纤维环氧树脂表面,通过 3 维平移台调节碳纤维环氧树脂复合材料的位置,通

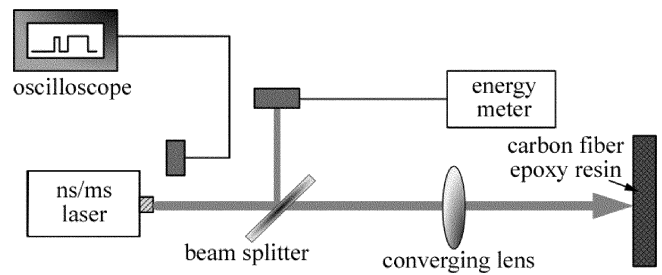


Fig. 1 Experimental system for laser-irradiating carbon fiber epoxy resin composite material

过调节聚焦透镜的位置可以控制作用激光光斑的大小。采用脉宽探头将激光漫反射的光采集,并且通过示波器对脉宽进行测量。烧蚀后靶材的损伤形貌及深度利用全自动变焦 3 维表面测量仪进行测量。全自动变焦测量技术是一种新型的表面形貌测量技术,其工作原理结合了景深测量与垂直扫描两种有效的技术。当光线通过共轴的分光棱镜和物镜,汇聚到材料上,在表面发生反射,反射的光学信号经由分光棱镜被信号传感器所接受。通过连续的自动扫描及图像处理,来获得完整的表面 3 维形貌。实验中采用 1ms 和 10ns 脉冲激光对碳纤维复合材料进行多次辐照实验,其中光斑半径均为 0.7mm,重复频率均为 1Hz,得到了能量密度在 $8.6\text{J}/\text{cm}^2 \sim 130.0\text{J}/\text{cm}^2$ 范围内的损伤形貌,对其进行测量分析。

2 实验结果与讨论

2.1 毫秒/纳秒脉冲激光辐照碳纤维环氧树脂损伤面积研究

实验中采用自动变焦 3 维表面测量仪对损伤后的碳纤维环氧树脂复合材料的损伤面积进行离线测量。

图 2 所示分别为在毫秒/纳秒脉冲激光作用下,碳纤维环氧树脂的损伤面积随能量密度变化规律。由于碳纤维环氧树脂复合材料是由两种不同材料组成,在判定材料的损伤面积时,以材料整体任意部分发生的

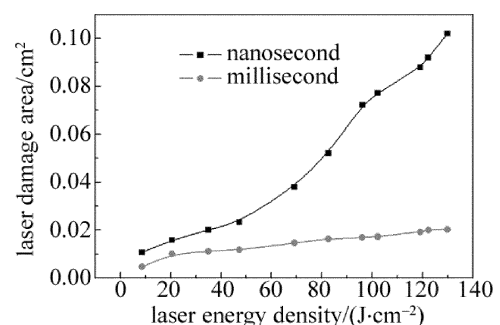


Fig. 2 Relationship between damage area of carbon fiber epoxy resin and energy density under the action of millisecond/nanosecond pulsed laser

损伤判定其损伤面积,即碳纤维未发生损伤,环氧树脂损伤即判定其被损坏。由图2可知,在两种脉宽激光作用条件下,碳纤维环氧树脂的损伤面积随着能量密度的变化整体趋势是一致的,但其损伤面积的数值却存在着很大的差异。

在纳秒脉冲激光作用下,损伤面积的上升趋势比较明显;而在毫秒脉冲激光作用下,损伤面积随能量密度变化比较缓慢平稳。这是由于在纳秒脉冲作用下,损伤区域随能量密度的增加而向外延伸,并且在光斑周围有明显的热反应区域,在能量密度较小时,材料表面热反应区也较小;而在能量密度增大时,更多的损伤效果体现在光斑作用区域周围的环氧树脂的损伤及热反应区的增大,当能量密度大于 $47.3\text{J}/\text{cm}^2$ 的时候,表面的热反应区尤为明显。而当在毫秒脉冲激光作用下,损伤面积上升趋势比较缓慢,由于时间的积累,损伤区域主要为熔融损伤,随着激光能量密度的增大,损伤区域会有一定深度变化,损伤面积变化不明显。

2.2 毫秒/纳秒脉冲激光辐照碳纤维环氧树脂损伤深度研究

图3分别为在毫秒/纳秒脉冲激光作用下,能量密度为 $20.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时,碳纤维环氧树脂损伤深度图。在碳纤维环氧树脂损伤区域表面上截取一条线,观察碳纤维环氧树脂复合材料在截线上的高度分布,其切割线高度分布如图3所示。如图3a所示,当激光能量密度为 $20.5\text{J}/\text{cm}^2$ 时,在毫秒脉冲激光作用下,碳纤维环氧树脂的损伤深度达到了 $47.3\mu\text{m}$,材料表面析出的碳化物的高度为 $157.1\mu\text{m}$;而在纳秒脉冲激光作用下,如图3b所示,碳纤维环氧树脂的表面析出的碳化物高度为 $107.1\mu\text{m}$,材料表面并没有明显的深度变化,其只是表层损伤。产生这种差异的原因是由于在毫秒脉冲激光作用下,主要是热损伤,达到材料的熔点时,材料中心会产生熔融损伤,产生一定损伤深度。而当局部温度升高到树脂基体熔点时,在激光热源的作用下,激光辐照区域表面层附近的聚合物会发生熔融、软化,其树脂基体热解会形成不饱和碳氢分子,这些不饱和的碳氢分子经过一系列脱氢、聚合后,形成了炭黑,在辐照区域周围可以明显地看到有熔融焦化的聚合物析出,并覆盖在原来的碳纤维表面上,会产生一定的高度。当纳秒脉冲激光作用时,由于作用时间较短,温度未到达环氧树脂热解熔融的温度,对复合材料的损伤只是表层损伤,并未产生损伤深度,而在损伤区域周围,会看到一些碳化物的堆积。

图4为在毫秒/纳秒脉冲激光作用下,碳纤维环氧

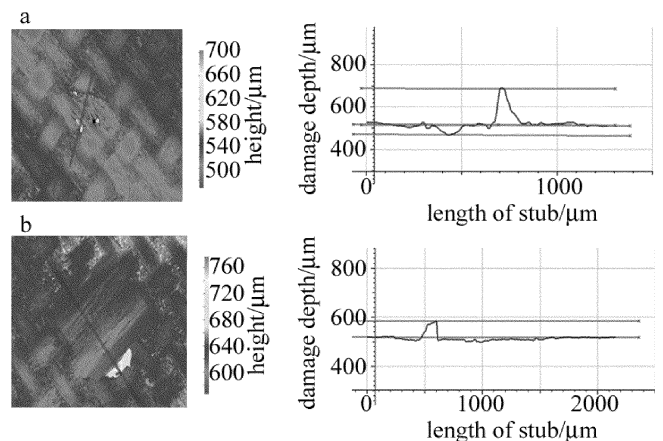


Fig. 3 a—damage depth of carbon fiber epoxy resin with energy density of $20.5\text{J}/\text{cm}^2$ under millisecond pulsed laser b—damage depth of carbon fiber epoxy resin with energy density of $20.5\text{J}/\text{cm}^2$ under nanosecond pulsed laser

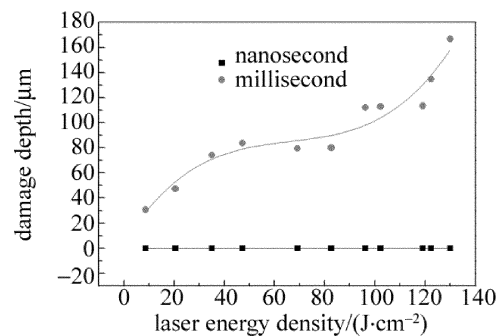


Fig. 4 Relationship between damage depth of carbon fiber epoxy resin and energy density under millisecond/nanosecond pulsed laser

树脂的损伤深度随能量密度的变化规律。由前面的分析可以得到,在毫秒脉冲激光作用下,碳纤维环氧树脂的损伤深度随激光能量密度的增大而增大,这是由于随着激光能量密度的增大,材料表面中心产生了熔融损伤,并且深度逐渐增大。而在纳秒脉冲激光作用下,由于作用时间较短,没有一定的时间积累,碳纤维环氧树脂没有明显的损伤深度,材料只是表层损伤,没有产生一定的深度,损伤深度几乎为0。

图5为在毫秒/纳秒脉冲激光作用下,碳纤维环氧树脂表面析出的碳化物随能量密度的变化规律。碳纤维环氧树脂表面产生碳化物是由于在激光的热作用下,激光辐照区域表面层附近的聚合物会发生熔融、软化,其树脂基体热解会形成不饱和碳氢分子,这些不饱和的碳氢分子经过一系列脱氢、聚合后,形成了炭黑,覆盖在辐照区域边缘,会产生一定的高度。在这个过程中,材料热膨胀也导致材料中心出现材料中心出现材料分层、纤维断裂以及纤维凸起等高度变化,但高度并没有辐照区域周围残炭积累的高度明显。由图5可知,碳化物的在辐照区域边缘附着的高度随着能量密

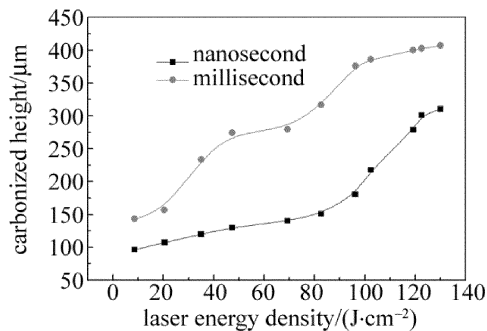


Fig. 5 Relationship between carbonized height of carbon fiber epoxy resin and energy density under millisecond/nanosecond pulsed laser

度的增大逐渐升高。在相同能量密度下,毫秒脉冲作用下表面碳化物的高度比在纳秒脉冲作用下高,这是由于毫秒脉冲激光对材料的损伤比较严重,表层材料断裂、融化和分解产生的堆积也比纳秒脉冲作用下的明显。

2.3 毫秒/纳秒脉冲激光辐照碳纤维环氧树脂损伤形貌研究

图6为在毫秒脉冲激光作用下,碳纤维环氧树脂的损伤形貌随着能量密度的变化规律。由图可知,在低能量密度下,碳纤维环氧树脂的损伤面积较小,材料表面的热反应区形状呈椭圆形,并随着能量密度的增加损伤面积逐渐变大。由于每层碳纤维环氧树脂材料径向和轴向的热传导系数均不同,而且主要成分碳纤维和环氧树脂的热物性差别很大,并且在材料表层以

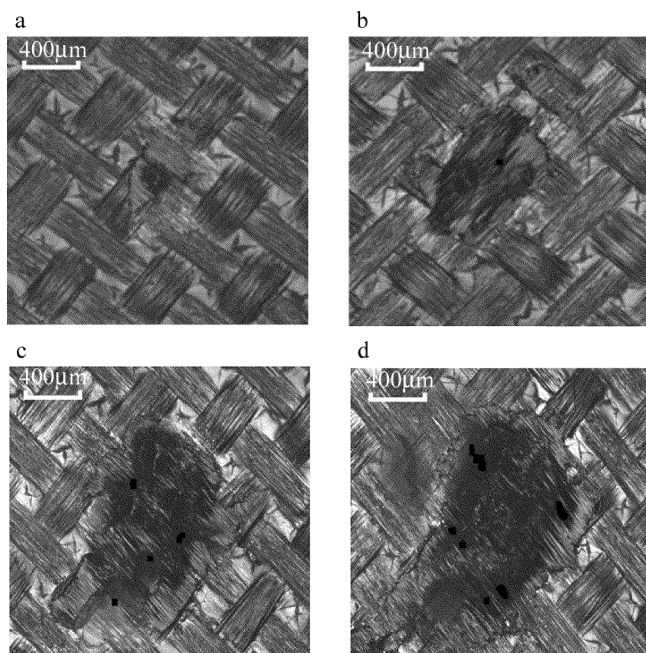


Fig. 6 Damage morphology of carbon fiber epoxy resin with energy density under the action of millisecond pulsed laser

a—8.6J/cm² b—20.5J/cm² c—69.2J/cm² d—119.2J/cm²

下的碳纤维采用单项的铺层方式,在热传递上有着很强的方向性,因此碳纤维环氧树脂在毫秒脉冲激光辐照下,由于时间的积累,表现出了各向异性的烧蚀特征,表现为椭圆形状的烧蚀区。

在毫秒脉冲激光作用初期,由于材料吸收激光能量,碳纤维环氧树脂复合材料表面温度迅速升高,发生氧化、软化和分解效应,同时表面树脂基体焦化生成炭黑粉末,在材料表面产生多种成分混合的喷溅物。随着能量密度的增大,可以观察到材料表面纤维丝崩裂,并有熔覆现象,当局部温度升高到树脂基体熔点时,在热源的作用下,激光辐照区域内层树脂基体热分解会形成不饱和碳氢分子,这些不饱和的碳氢分子经过一系列脱氢、聚合后,形成了炭黑,在辐照区域周围可以明显的看到熔融焦化的聚合物析出,并覆盖在原来的碳纤维表面上。

随着毫秒激光能量密度从低到高,依次出现的主要烧蚀现象为:(1)碳纤维环氧树脂的表面树脂基体焦化生成炭黑粉末的激光表面烧蚀现象;(2)碳纤维环氧树脂内层树脂材料热分解的激光体烧蚀现象;(3)表面气化燃烧的激光表面烧蚀现象。

图7为在纳秒脉冲激光作用下,碳纤维环氧树脂的损伤形貌随着能量密度的增大的变化规律。由图7可知,碳纤维环氧树脂的损伤面积随着能量密度的增大逐渐增大。在纳秒脉冲激光作用下,材料的损伤区域为圆形,这是由于损伤形式主要为表层损伤,并且纳

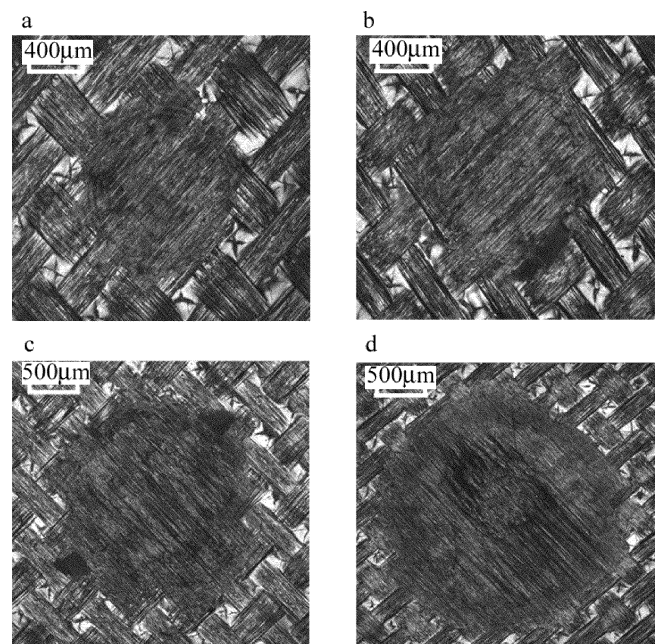


Fig. 7 Damage morphology of carbon fiber epoxy resin with energy density under the action of nanosecond pulsed laser

a—8.6J/cm² b—20.5J/cm² c—69.2J/cm² d—119.2J/cm²

秒激光能量更好地分布在材料表面激光作用区周围,而非只向单一方向延伸,因此可以观察到损伤区域周围有较明显热影响区。随着能量密度的增大,激光能量在碳纤维复合材料表面上迅速沉积,树脂基体裂解炭化程度加剧,在材料表面残留的炭黑,在辐照区周围会有聚合物沉积,并覆盖在原来的碳纤维表面结构上。当能量密度达到 $119.2\text{J}/\text{cm}^2$ 时,由于纳秒脉冲激光作用时间短而快,激光会对复合材料产生一定的冲力,当压力足够大时,材料内部的树脂裂解,产生的气体会对材料表层的碳纤维布有膨胀压力的作用,当内部气体向外膨胀可以冲开孔隙和表面聚合物的凝结力时,气体将会喷出表层,对纤维造成一定的损伤,导致纤维结构断裂,光斑中心会有明显的纤维凸起。在此过程中,由于纤维树脂不同属性的材质之间热膨胀系数的差异,由热效应累积带来的材料表面温度梯度变化会导致表层碳纤维受到热应力的影响,同时也会导致纤维断裂。

与毫秒脉冲激光作用效果差异之处,纳秒脉冲主要为表层损伤,作用时间短而快,损伤主要作用在碳纤维环氧树脂表面,并没有明显损伤深度;而毫秒脉冲主要为热损伤形式,会在损伤区域中心产生一定的温度积累,对材料中心有一定的热效应。

3 结 论

采用全自动变焦测量技术分析了在毫秒/纳秒脉冲激光作用下碳纤维环氧树脂复合材料的损伤形貌的变化。在纳秒脉冲激光作用下,损伤面积的上升趋势比较明显;相比之下,在毫秒脉冲激光作用下,损伤面积随能量密度变化比较缓慢平稳;在毫秒脉冲激光作用下,碳纤维环氧树脂复合材料出现了表面树脂焦化、内层树脂热分解、表面气化燃烧等现象,损伤深度及碳化物高度随着激光能量密度增大而增大;由于纳秒脉冲激光作用时间短而快,损伤形式主要为表层损伤,随着能量密度的增大,在碳纤维环氧树脂内部产生的气向外膨胀,以及表层碳纤维受到热应力的影响,导致纤维结构断裂。

参 考 文 献

- [1] MIYAJI G, MIYAZAKI K. Nanostructure formation process in low-fluence femtosecond-laser ablation of thin film surface[J]. *Chinese Optics Letters*, 2007, 5(s1): S201-S203.
- [2] LATHAM W P. Laser effects research and modeling to support high energy laser systems [J]. *Proceedings of the SPIE*, 2001, 4376: 5-14.
- [3] SUN Ch W. *Laser radiation effects*[M]. Beijing: Publishing House of Defense Industry, 2002: 6-7(in Chinese).
- [4] WANG G B, LUO F, LIU C L, *et al.* The research of the ablation morphology of the composite reinforced by polyarylamide fibers irradiated by laser[J]. *Laser Technology*, 2006, 30(2): 377-378(in Chinese).
- [5] HUA Y Q, XIAO T, XUE Q, *et al.* Experimental study about laser cutting of carbon fiber reinforced polymer [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(5): 555-570(in Chinese).
- [6] JIANG Y, CHEN G Y, ZHOU C, *et al.* Research of carbon fiber reinforced plastic cut by picosecond laser [J]. *Laser Technology*, 2017, 41(6): 821-825(in Chinese).
- [7] MU J Y, WAN H, BAI Sh X. Thermal ablation law of cured epoxy under long pulse laser irradiation[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, 20(1): 36-40(in Chinese).
- [8] YU H, GUO R X, XIA H T, *et al.* Experimental study on the elastic modulus of WC/Cu composite material with different WC content[J]. *Laser Technology*, 2013, 37(2): 139-142(in Chinese).
- [9] WANG Q, JIAO J K, WANG F Y, *et al.* Finite element analysis of CFRP and stainless steel laser welding[J]. *Laser Technology*, 2016, 40(6): 853-859(in Chinese).
- [10] ZHANG Y Q, WANG G B, TANG X S. Absorption characteristics analysis of composite irradiated by CW laser[J]. *Laser Technology*, 2009, 33(6) 590-592(in Chinese).
- [11] WANG G B, LIU C L. Absorption characteristics of the composite reinforced by polyaryl amide fibers irradiated by high power laser [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, 15(11): 1065-1067(in Chinese).
- [12] WANG G B, LIU C L. Experimental research of the ablation threshold of Kevlar/epoxy[J]. *Laser Technology*, 2003, 27(5): 457-459(in Chinese).
- [13] RODDEN W S O, KUDESIA S S, HAND D P, *et al.* A comprehensive study of the long pluse Nd:YAG laser drilling of multi-layer carbon fibre composites [J]. *Optics Cornmunications*, 2002, 210(3): 319-328.
- [14] BENARD Q, FOIS M, GRISEL M, *et al.* Surface treatment of carbon/epoxy and glass/epoxy composites with an excimer laser beam [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2006, 26(7): 543-549.
- [15] WAN H, HU K W, MU J Y, *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).
- [16] HUANG Y G, LIU Sh B, LONG L Ch, *et al.* Observation on the process of continuous-wave Nd:YAG laser ablation on carbon fiber composite material[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, 35(12): 2042-2046(in Chinese).
- [17] ZHAO X. Research on processing of carbon fiber materials based on the short pulse laser[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 13-45(in Chinese).
- [18] ECAULT R, BOUSTIE M, TOUCHARD F, *et al.* A study of composite material damage induced by laser shock waves [J]. *Composites*, 2013, A53: 54-64.