

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.01.017

碳纤维/环氧树脂复合材料表面激光选择性消融预处理

李长青, 许 艺, 任 攀, 周 雷

(装甲兵工程学院 装备维修与再制造工程系, 北京 100072)

摘 要: 补片修复方法已经成为复合材料表面损伤修复的主要手段, 补片与待修表面的粘接性能是影响修复效果的主要因素, 表面预处理则是提高粘接修复强度的重要途径。采用 Nd:YAG 激光器, 对碳纤维/环氧树脂复合材料表面进行选择激光消融处理, 测试了补片粘接后的拉剪性能, 分别采用电子显微镜、三维形貌仪、X 射线光电子能谱分析仪、拉曼光谱仪, 分析了激光消融表面的显微形貌和物相特征。结果表明, 激光消融能够在不破坏碳纤维结构的情况下有效消除复合材料表面的环氧树脂, 提升表面活性及粘接修复性能。与未进行激光消融处理的复合材料相比, 激光处理后表面活性提高, 含氧官能团 C=O 数量增加约 87%, 补片粘接修补后的拉剪强度最大提升了近 36%。

关键词: 激光消融; 碳纤维; 环氧树脂; 力学性能; 表面形貌

中图分类号: TG174.44; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2016)01-0118-07

Pretreatment of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites by Laser Selective Ablation

LI Chang-qing, XU Yi, REN Pan, ZHOU Lei

(Department of Equipment Maintenance and Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: Patch repair method has been mainly used on surface repair of composites, and the bonding property between the patch and the damaged surface is the major factor that affects the repair effect. Surface pretreatment is an important way of enhancing the bonding strength. Nd:YAG laser machine was used for selective ablation pretreatment of carbon fiber reinforced epoxy resin composites. Microscope morphology, physical and chemical properties and mechanical properties of the composites were analyzed with scanning electron microscopy (SEM), 3D profiler, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectrometer respectively. The results show that the epoxy resin can be removed effectively and the structure of the carbon fiber unwounded, the surface active property and the bonding performance promoted, the number of C=O group increased by approximately 87% and the adhesive tensile-shear strength upgraded about 36%.

Keywords: laser ablation; carbon fiber; epoxy resin; mechanical properties; surface morphology

0 引 言

现阶段, 先进树脂基复合材料已广泛应用于航空航天、车辆工程及石油化工等领域^[1], 其使用工况趋于复杂, 容易出现表面划伤、分层及穿孔等损伤, 如何有效地修复表面损伤已成为研究热点。补片式修理方法是应用最为广泛的复合材料修复技术^[2], 适合对承载较大的损伤进行修复。Wang J^[3] 等研究了直升机蜂窝夹层结构蒙

皮与夹层结构骨架连接区的嵌入式补片修理方法, 并对修理强度进行测试。

影响补片修复效果的核心因素是修复表面与补片的界面结合强度^[4], 相关文献报道了采用待修复表面预处理方法提高结合强度^[5-6]。采用激光对聚酰胺复合材料表面辐照, 发现纤维表面活性基团增加, 亲水性和抗静电性能增强, 不同于传统表面预处理方法, 激光表面预处理对材料

收稿日期: 2015-07-16; 修回日期: 2016-01-06

通讯作者: 李长青(1970-), 男(汉), 副研究员, 博士; 研究方向: 表面工程; Tel: (010) 6671 9223; E-mail: li_chq@sohu.com

网络出版日期: 2016-01-30 18:08; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160130.1808.034.html>

引文格式: 李长青, 许艺, 任攀, 等. 碳纤维/环氧树脂复合材料表面激光选择性消融预处理[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 118-124. LI C Q, XU Y, REN P, et al. Pretreatment of carbon fiber reinforced epoxy resin composites by laser selective ablation [J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 118-124.

结构损伤量较小^[7]。采用激光对钛合金表面辐照,钛合金与树脂粘接剂的粘接能力大幅提升^[8]。采用 Er, Cr : YSGG 激光器对根管纤维表面进行辐照预处理^[9],与未采用激光辐照相比,根管与环氧树脂的粘接强度提升约 20%。采用钇铝石榴激光对玻璃纤维桩表面进行激光消融处理^[10],将处理后的纤维粘接于离体牙上,试样的粘接强度提升约 39.16%。GKNB 公司研发了 CO₂ 激光消融系统,专门用于航空复合材料修复中的表面预处理^[11]。

当前的研究都是利用激光产生的热量将表面材料进行无差别地去除,尚未发现利用激光对复合材料不同组分进行选择性的消融的报道,而增强纤维对于复合材料结构保持高强度至关重要。文中采用高频脉冲激光对碳纤维/环氧树脂复合材料进行表面处理,利用不同组分的耐温差异,在不破坏纤维的情况下消融气化表层树脂,实现选择性消融,从而提出一种新的复合材料表面预处理方法。

1 材料制备及方法

1.1 试验材料

选用碳纤维/环氧树脂基复合材料层合板,尺寸为 100 mm×25 mm×2 mm,其各成分质量分数为:T300 型碳纤维 60%(日本东丽公司产),Epolam5015 型环氧树脂 33.3%(日本葛科颂化工产品有限公司产),Epolam5015 型固化剂 6.7%(日本葛科颂化工产品有限公司产)。粘接剂采用 Epolam5015 型环氧树脂及 Epolam5015 固化剂。

1.2 激光消融试样制备

采用 Enpon-Nano-L10-1064 型激光器对复合材料层合板进行处理,示意图见图 1。激光消融参数设定见表 1,消融路径为平行于复合材料层合板宽度方向的直线,间距 300 μm。将复合材料层合板置于纯净水中,超声清洗 5 min 后自然干燥,按设定参数进行消融处理。

1.3 拉剪试样制备

将 5015 环氧树脂和 5015 固化剂按照体积比 5:1 加入烧杯,分别使用欧河 OA2000 低速搅拌机和 IKAT25 高速剪切机混合 5 min,制得混合均匀的粘接剂。将粘接剂均匀涂在激光消融试

样表面,依据 GB/T9979—2005 搭接复合材料层合板,搭接区域尺寸为 25 mm×12.5 mm。使用 CMR-1A 型复合材料热补仪进行固化,时间为 120 min,真空度为 20 kPa,温度为 70 ℃,升温速率为 4 ℃/min,固化后自然冷却。

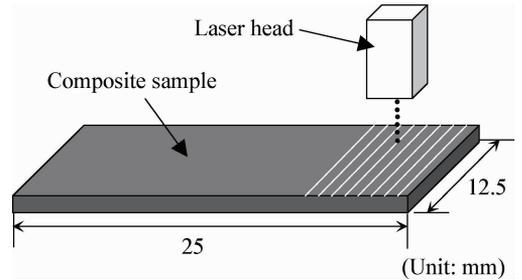


图 1 激光消融处理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the laser ablation treatment

表 1 激光器参数的设置

Table 1 Setting parameters of the laser device

Power coefficient LD2/A	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	Scanning time/n	Pulse width/ms	Frequency/kHz
0	500	1	10	15
7.5	500	1	10	15
15	500	1	10	15
20	500	1	10	15
27.5	500	1	10	15
32.5	500	1	10	15

1.4 测试方法及条件

拉剪性能测试依据 GB/T9979—2005,在 CMT4303 万能试验机上进行,加载速率为 2 mm/min,拉剪强度均取 5 组有效强度的平均值。

采用 OLS4000 型三维形貌测量仪和 Quanta200 型扫描电子显微镜对材料及断口的表面形貌进行分析观察。采用 ESCALAB 250Xi 型 XPS 光电子能谱仪和 LabRam HR 型拉曼光谱分析仪对复合材料的表面理化性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 激光消融的基本原理

表 2 是具有代表性的环氧树脂和碳纤维的性能参数^[12],可以看出,环氧树脂的热导率为 0.7 W/(m·K),碳纤维的热导率为 1.56 W/(m·K),

即碳纤维在受热的时候热量更容易传导出去;环氧树脂的比热容为 $1.6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}$,碳纤维的比热容为 $0.17 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}$,即碳纤维温度升高 1°C 所吸收的能量比环氧树脂要显著减少;环氧树脂的汽化温度为 510°C ,而碳纤维的汽化温度高达 $3\ 317^\circ\text{C}$ 。由于采用了高频脉冲激光,因此,通过调整激光功率来控制热输入量,应该会有某一功率区间,既能使环氧树脂被完全汽化,又能将碳纤维较为完好地保留下来,从而形成一个立体的表面结构。

表2 常见树脂及纤维的材料参数^[12]

Table 2 Properties of the common resin and fiber^[12]

Material	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Specific heat/ ($\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}$)	Gasification temperature/ $^\circ\text{C}$
Epoxy resin	0.70	1.60	510
Carbon fiber	1.56	0.17	3 317

2.2 表面显微形貌

图2为功率系数LD2分别为0~32 A时激光消融处理复合材料板表面的三维形貌。可以看出,随着激光功率的增加,激光消融形成的界面逐渐明显,处理区域内深度不断增加,与表层碳纤维铺层方向一致的斜向 45° 规则突出条纹数量增加,纤维轮廓不断清晰。这说明适当功率的激光辐照能够有效去除表面环氧树脂,当功率超过一定程度时,激光可能会破坏复合材料的纤维骨架。图3分析了不同激光功率下的消融深度,随着激光功率的不断加,复合材料的烧蚀深度也呈现上升趋势。其中,LD2在0~15 A范围内深度增加的速度较慢,此时复合材料表面主要烧蚀环氧树脂基体材料。LD2大于15 A后,复合材料表面烧蚀深度快速增加,在此阶段,应该伴随碳纤维材料的逐渐烧蚀。

图4为复合材料层合板的表面显微形貌。未经激光消融的复合材料(图4(a))表层被树脂覆盖。当功率系数LD2为15 A时(图4(b)),碳纤维已经显露出来,但是树脂并没有完全消融。当

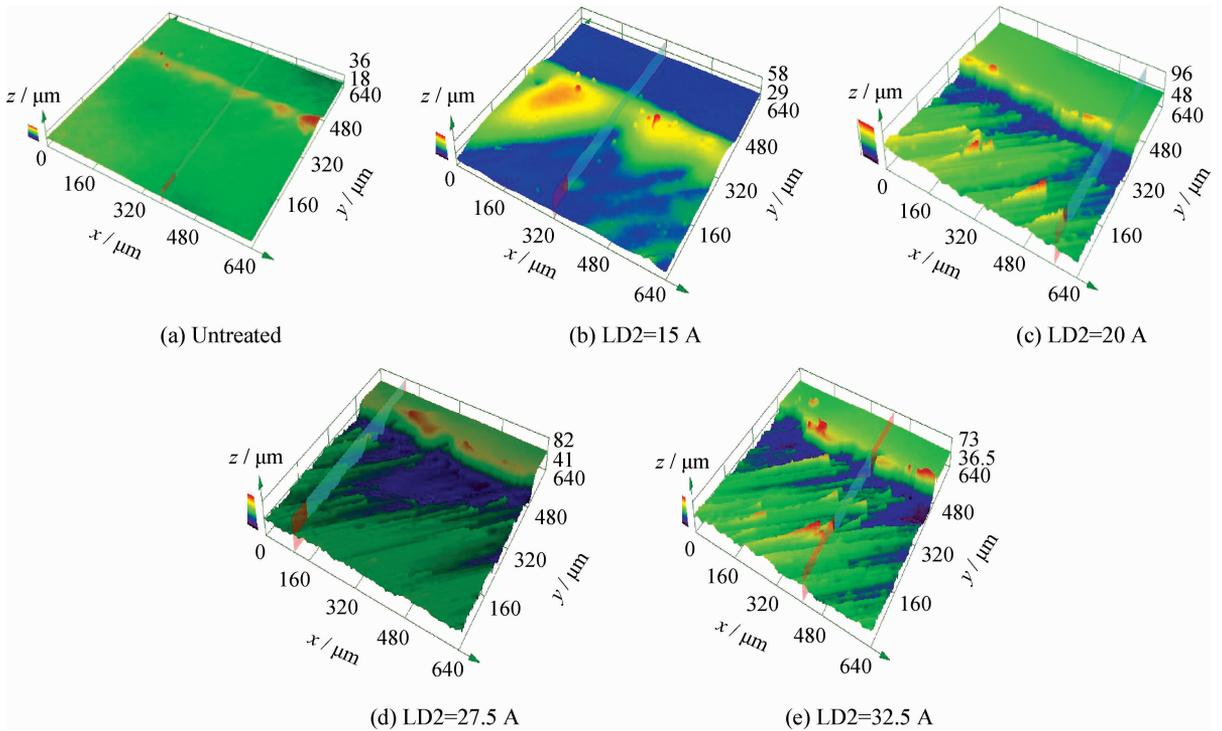


图2 复合材料板表面的微观三维形貌

Fig. 2 3D morphologies of the composite plate

LD2为20 A时(图4(c)),复合材料表层的碳纤维已经完全显露,树脂也已经近乎完全消融。此

时,可以认为实现了较好的选择性消融。LD2进一步增加到27.5 A时(图4(d)),不仅表层树脂

完全消融,而且碳纤维也被激光严重烧蚀,有的甚至被烧断。

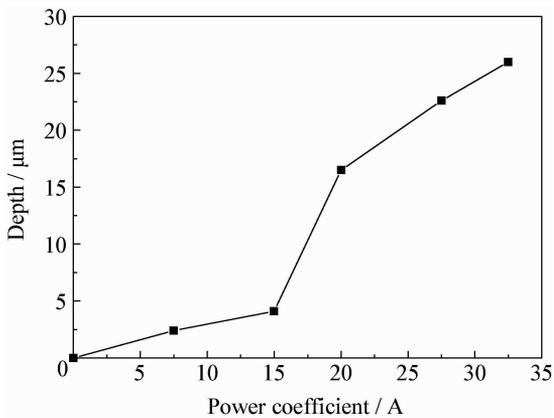
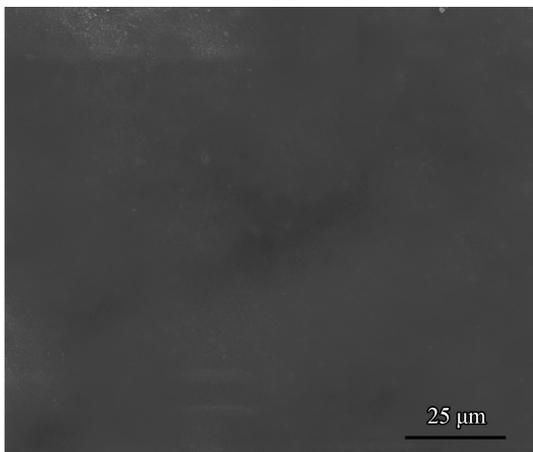


图 3 复合材料表面消融深度与激光功率的关系

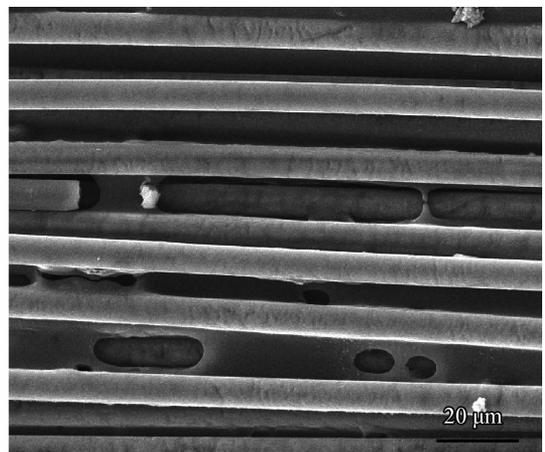
Fig. 3 Relationships between the ablation depth on the composites and laser power

2.3 理化性能

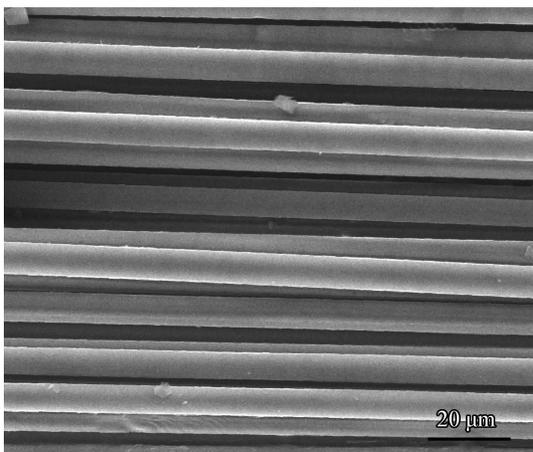
图 5 为 XPS 数据分析处理后的 O 1s 拟合图。根据 XPS 光电子能谱实验结果, O 1s 谱被拟合成两种组成峰, 结合能在 531 eV 左右的位置峰对应于碳氧双键, 533 eV 左右的位置峰对应于碳氧单键^[13]。O 1s 峰的峰形左右不对称, 峰位向右方结合能高的位置偏移, 说明 O 原子与电负性更强的原子结合, 使其结合能变大。采用激光消融处理后(图 5(b)(c)), 碳氧双键峰的面积大于激光处理前的试样(图 5(a)), 而碳氧单键峰的面积基本持平。采用元素灵敏度因子法对 O 1s 谱进一步处理得到 O 1s/C 1s 的比值, 原始复合材料的 O 1s/C 1s 的比值为 0.219, LD2 为 15 A 时的 O 1s/C 1s 的比值为 0.494, LD2 为 20 A 时的 O 1s/C 1s 的比值为 0.629。可见激光消融后复合材料表面的含氧官能团有所增加, 最大增加了 1.87 倍。



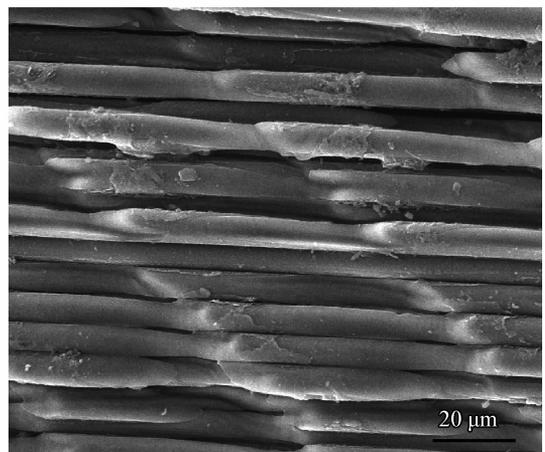
(a) Untreated



(b) LD2=15 A



(c) LD2=20 A



(d) LD2=27.5 A

图 4 激光消融处理前后复合材料板的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of the composites plate before and after laser ablating

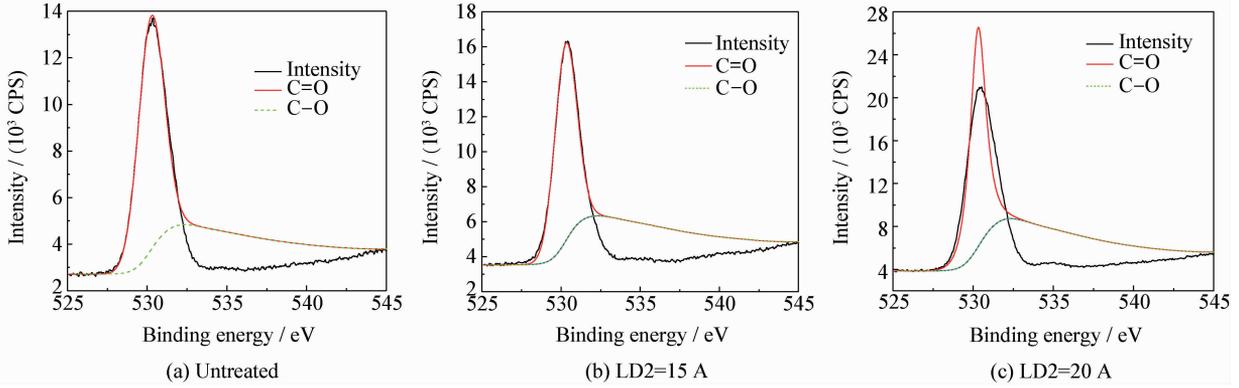


图5 复合材料板表面 XPS 谱的 O 1s 拟合图

Fig. 5 O 1s fitting figures of the XPS spectra of the composite plate

图6为复合材料表面的拉曼光谱图。可见,激光消融处理前后的拉曼光谱主要在 $400\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 和 $2780\sim 3120\text{ cm}^{-1}$ 内具有较大变化。当波数处于 $400\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 的低频指纹区域,主要为C-O, C-O-C的伸缩振动和C-C骨架的向外弯曲,对比原始试样,激光消融试样在此阶段出现

较多峰值,表面具有较强的活性。当波数处于 $2780\sim 3120\text{ cm}^{-1}$ 区间时,表现为烃基(C-H)的变化,激光消融试样在此区域出现较大峰值,说明试样内羟基数量急剧增加。从以上分析可以知,激光消融处理可提高试样表面活性,有利于提升表面的粘接性能。

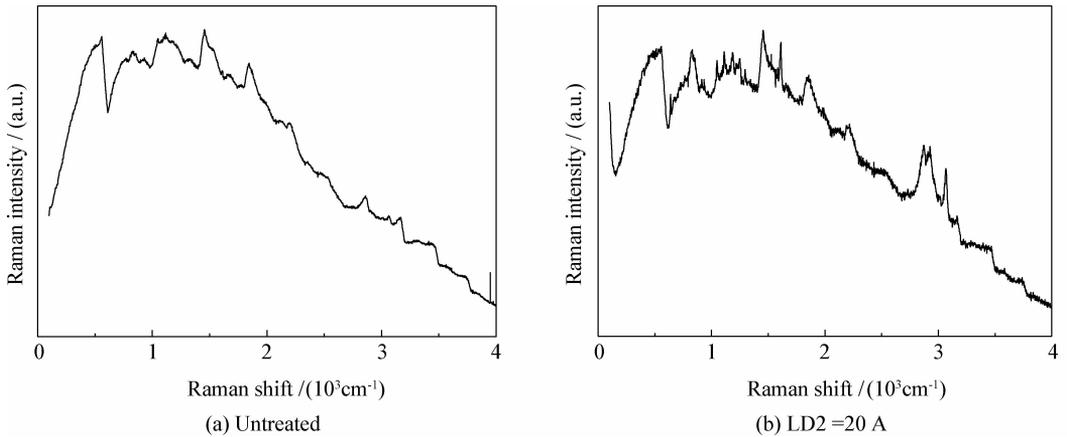


图6 激光消融处理前后复合材料板的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of the composite plate before and after laser ablation

2.4 力学性能

将两块分别经过激光消融处理的复合材料板进行粘接,图7为拉剪强度测试结果。可以看出,随着激光功率的增大,拉剪强度先增加然后下降。与未处理试样相比,当功率系数LD2为15 A时拉剪强度提高了17%,LD2为20 A时拉剪强度提高了36%。随着激光功率的进一步增加,拉剪强度呈现下降趋势,并且低于未处理的复合材料。

试样粘接表面的机械粘接力为试样提供抗拉伸剪切强度,其大小主要由粘接剂与待粘接表

面的浸润性以及待粘接表面的活性、极性基团、表面粗糙度等多方面因素共同决定。由前面分析可知,激光消融处理后的复合材料表面含氧活性官能团增加,活性增强,有利于粘接性能的提升。激光消融处理后表面粗糙度显著增加,即粘结剂和复合材料表面的实际粘接面积显著增加,也导致机械粘接力明显增加,拉剪强度提升。

图8为复合材料板拉伸剪切实验后断裂面的表面形貌。可以看出,未处理试样表面大部分为树脂材料(图8(a)),局部树脂被破坏,露出碳纤维材料。激光消融处理后(图8(b)),拉剪破坏

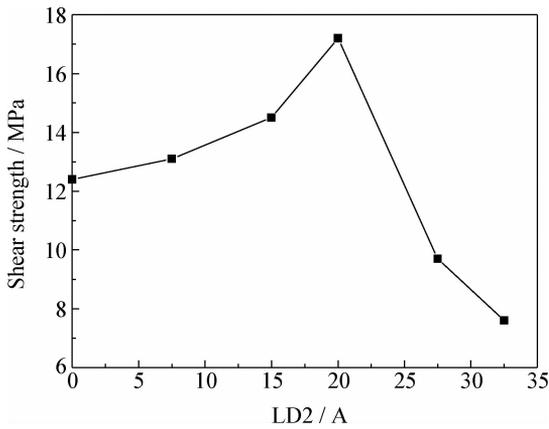
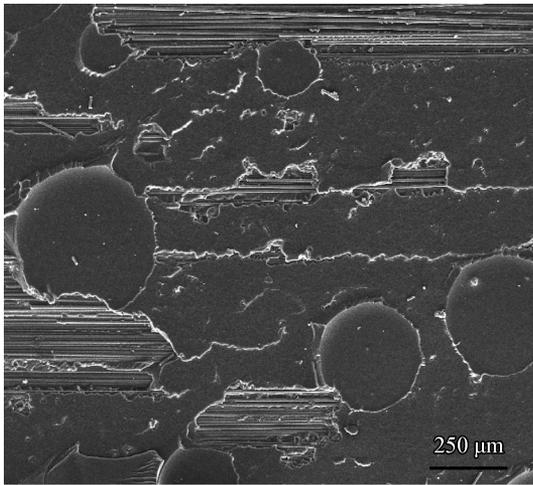


图 7 激光功率与粘接复合材料板剪切强度的关系
Fig. 7 Relationships between the laser power and shear strength of the adhered composite plates

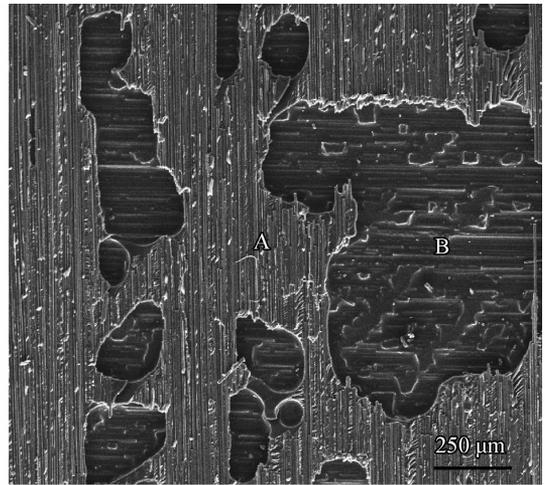
表面大致由两部分组成,其中“A”所示的部分为单向排列的碳纤维,而“B”所示部分则为纤维被粘

附到另一块复合材料板后表面留下的规则条形凹槽。

激光选择性消融、表面保留高强度纤维提升复合材料粘接强度的原理示意图见图 9。未经选择性消融处理时,两个粘接表面之间仅为一层树脂材料,其内聚强度相对较低。剪切破坏发生在树脂内部,破坏抗力小(图 9(a))。选择性消融处理后,复合材料表面存在一层相对自由的碳纤维,其一端与复合材料牢固连接。此时,粘接结构形成一个多界面、多组分的立体复杂结构。这种粘接结构中粘结剂不仅与复合材料板的表层内部树脂形成结合,而且将对偶件消融出的碳纤维完全包裹粘合。在承受拉伸剪切力时,承载的不仅是粘接材料,而且包括了碳纤维材料。由于碳纤维强度远高于树脂,拉断需要更大的载荷,从而提高了拉剪强度。图 8 则验证了这一断裂破坏的过程。



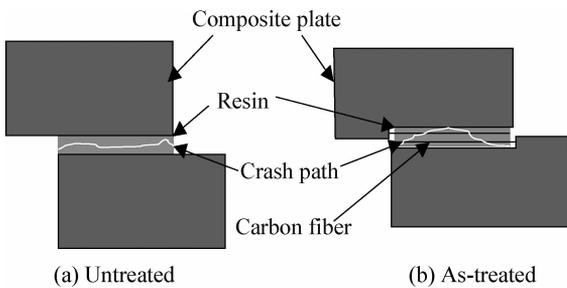
(a) Untreated



(b) LD2=15 A

图 8 激光消融处理前后复合材料板的拉伸剪切断面口形貌

Fig. 8 Tensile shear fracture morphologies of the composite plate before and after laser ablating



3 结 论

(1) 采用高频脉冲激光对碳纤维增强树脂基复合材料进行预处理,存在一定的工艺参数,使表层树脂烧蚀气化,而碳纤维能够较好的保留,从而实现选择性消融。

(2) 经激光消融处理后,复合材料表面的活性增强,含氧官能团碳氧双键(C=O)数量增加了约 87%。

(3) 在一定范围内,激光消融处理可提高复合材料粘接后的拉剪强度,激光功率系数 LD2 为

图 9 复合材料板粘接结构拉伸剪切破坏示意图
Fig. 9 Tensile shear damage diagrams of the adhered composite structure

15 A 和 20 A 时,拉剪强度分别提高了约 17% 和 36%,在一定范围内与选择性消融的效果呈现正相关关系。

参考文献

- [1] 黄发荣,周燕.先进树脂基复合材料[M].北京:化学工业出版社,2008.
HUANG F R, ZHOU Y. Advanced resin-based composite materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008 (in chinese).
- [2] KADDOURIK, OUNASD, BOUIADJRAB B. FE analysis of the behaviour of octagonal bonded composite repair in aircraft structures[J]. Computational Materials Science, 2008, 43 (4): 1109-1111.
- [3] WANG J, STANKIEWICZ M, ZHOU Z, et al. Battle damage repair of a helicopter composite frame - to - skin junction - A sole external repair approach[J]. Composite Structures, 2010, 92(4): 936-949.
- [4] 王冬至. 玻璃纤维浸润剂分子设计及其对复合材料界面性能的影响[D]. 济南: 山东大学, 2014.
WANG D Z. The molecular design of sizing agents and its effect on glass fiber and composite interfacial property[D]. Jinan: Shangdong University, 2014 (in Chinese).
- [5] AMANO R S, ROHATGI P K. Laser engineered net shaping process for SAE 4140 low alloy steel[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, (528): 6680-6693.
- [6] 钦兰云. 钛合金激光沉积修复关键技术研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2014.
QIN L Y. Research on key technique of laser deposition repair titanium alloy[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2014 (in chinese).
- [7] 牛立言. 聚酰胺和聚酯织物紫外固体激光表面处理[D]. 上海: 东华大学, 2008.
NIU L Y. Surface modification of polyamide and poly (ethylene terephthalate) fabrics by solid-state UV laser[D]. Shanghai: Donghua University, 2008(in Chinese).
- [8] 郭燕阳,陈蕾. 纯钛修复体黏结前表面处理方法研究进展[J]. 中国实用口腔科杂志, 2015, 8(6): 378-382.
GUO Y Y, CHEN L. Pure titanium restoration bond before surface treatment is reviewed[J]. Chinese Journal of Practical Stomatology, 2015, 8(6): 378 - 382 (in Chinese).
- [9] NARMIN M, SIAVASH S O, MEHDI A K, et al. Effect of Er, Cr : YSGG pretreatment on bond strength of fiber posts to root canal dentin using a self - adhesive resin cement[J]. Lasers in Medical Science, 2013, 28(1): 65-69.
- [10] 李晓杰,胡书海. 不同参数钕: 钇激光表面处理后纤维桩的黏结强度[J]. 中国组织工程研究, 2014, 47(18): 7627-7632.
LI X J, HU S H. The compressive strength of fiber with different parameters of Er, Cr: YSGG pretreatment[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2014, 47 (18): 7627-7632 (in Chinese).
- [11] 李雅娣,吴平,马喜梅,等. 碳纤维/环氧树脂复合材料层板连续激光烧蚀试验研究[J]. 纤维复合材料, 2010, 28 (2): 21-24.
LI Y T, WU P, MA X M, et al. The tests of carbon fiber/epoxy laminated composites under continuous laser irradiation[J]. Fiber Composites, 2010, 28(2): 21-24 (in Chinese).
- [12] 南宝江,李雅娣,吴平. 不同波长激光能量对碳纤维复合材料损伤实验研究[J]. 纤维复合材料, 2008, 25(2): 28-30.
NAN B J, LI Y T, WU P. Experiment study of carbon fiber composite material damaged by different wavelength laser beams[J]. Fiber Composites, 2008, 25(2): 28-30 (in Chinese).
- [13] 张敏. 碳纤维增强树脂基复合材料界面结合强度关键影响因素研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
ZHANG M. Study on the key factors of interfacial bonding strength of carbon fiber reinforced resin composites[D]. Jinan: Shangdong University, 2010 (in Chinese).

(责任编辑:陈茜)