

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190103001

碳纤维复合材料损伤高频脉冲激光去除技术

巴德玛¹, 熊玉成¹, 李长青², 崔海超³

(1. 陆军装甲兵学院 装备保障与再制造系, 北京 100072; 2. 中国人民解放军 32178 部队, 北京 100012; 3. 中航工业复合材料技术中心, 北京 101300)

摘要: 采用高频脉冲紫外激光 ($\lambda=355\text{ nm}$) 对碳纤维/环氧树脂基复合材料进行逐层剥蚀加工, 运用响应曲面法分析了激光功率、扫描速度、光斑填充间距 3 个因素与剥蚀深度的交互性。使用扫描电子显微镜、三维形貌仪、接触角测量仪、X 射线光电子能谱仪, 对试样表面的显微组织和理化性能进行分析, 并对不同表面处理后试样界面剪切强度进行研究。结果表明: 当激光参数 $P=13\text{ W}$, $d=0.02\text{ mm}$, $v=1000\text{ mm/s}$ 时, 激光加工形貌较好, 剥蚀深度 $h=389\text{ }\mu\text{m}$; 与砂纸打磨相比, 使用紫外激光对材料进行逐层剥蚀时, 不会对碳纤维骨架造成损伤; 紫外激光剥蚀后的试样表面粗糙度比原始表面提高了 7.9 倍左右, 高出不同砂纸打磨后的试样表面粗糙度约 2.4~4.4 倍; 使用紫外激光剥蚀后的材料表面活性提高, 含氧官能团数量增加; 激光剥蚀处理后界面剪切强度明显增大, 与砂纸打磨及未处理表面相比分别提高了 48.5% 和 17.9%。

关键词: 激光剥蚀; 响应曲面; 微观形貌; 理化性能; 剪切强度

中图分类号: TG174.44; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)06-0122-10

High Frequency Pulse Laser Removal Technology for Damaged Part of Carbon Fiber Reinforced Plastics

BA Dema¹, XIONG Yucheng¹, LI Changqing², CUI Haichao³

(1. Department of Equipment Maintenance and Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China; 2. NO.32178, China people's Liberation Army, Beijing 100012, China; 3. AVIC Composite Technology Center, Beijing 101300, China)

Abstract: A high frequency pulsed ultraviolet (UV) laser ($\lambda=355\text{ nm}$) was used to strip the carbon fiber/epoxy resin plastics ply-by-ply. The interaction between the laser power, scanning speed and spot filling distance and the stripped depth was analyzed by response surface method. Scanning electron microscopy (SEM), 3D profiler, contact angle measurement, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to analyze the morphology and physical and chemical properties of the surface of samples, and to study the interface shear strength of the sample after different surface treatments. Results show that the morphology of laser processing is good, and the stripped depth $h=389\text{ }\mu\text{m}$ under the parameters of $p=13\text{ W}$, $d=0.02\text{ mm}$ and $v=1000\text{ mm/s}$. Compared with sandpaper grinding, the carbon fiber skeleton will not be damaged when the materials are stripped ply-by-ply by UV laser. The surface roughness of the samples after UV laser stripped is about 7.9 times higher than that of the original surface, which is also higher than that after sandpaper grinding. The surface roughness of the samples are about 2.4 to 4.4 times and the surface activity of the material is improved and the number of oxygen-containing functional groups increases after the UV laser stripped. The interface shear strength obviously increases after the laser ablation treatment, which is 48.5% and 17.9% higher than that of the sand paper and the untreated surface, respectively.

Keywords: laser strip; response surface; microscopic appearance; physical and chemical properties; shear strength

收稿日期: 2019-01-03; 修回日期: 2019-07-13

通信作者: 巴德玛 (1971—), 女 (蒙), 副教授, 博士; 研究方向: 金属材料表面强化与改性; E-mail: badema0330@sina.com

基金项目: “十三五”装备预研项目 (41404010501)

Fund: Supported by Pre-research Program in National 13th Five-Year Plan (41404010501)

引用格式: 巴德玛, 熊玉成, 李长青, 等. 碳纤维复合材料损伤高频脉冲激光去除技术[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 122-131.

BA D M, XIONG Y C, LI C Q, et al. High frequency pulse laser removal technology for damaged part of carbon fiber reinforced plastics[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 122-131.

0 引言

碳纤维增强树脂基复合材料(Carbon fiber reinforced plastics, CFRP)已在航天器、飞机、舰船、高速列车、汽车等领域广泛应用^[1],在生产和使用过程中产生的缺陷和损伤会导致结构的承载性能大大降低,为了延长材料的使用寿命,提高安全性,复合材料结构修复技术成为研究热点^[2]。胶接挖补修复能够很好地恢复构件的气动外形、产生较小的修补应力,载荷偏心小,且不受损伤件厚度的影响,特别适合于较厚的层压板结构,并希望获得光滑的表面外形,是目前复合材料结构修理中最常采用的一种永久性修理方法^[3]。挖补过程示意图如图1所示。

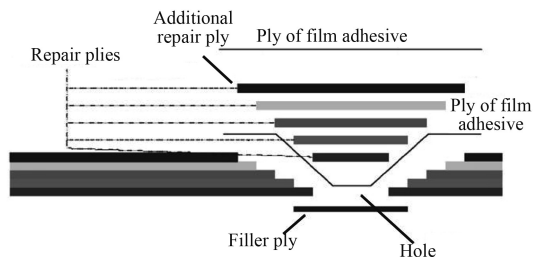


图1 复合材料胶接挖补修理示意图

Fig.1 Scarf-patch bonding repair diagram of CFRP

对损伤部位的去除和胶接前的表面预处理是挖补修理过程中的关键环节^[3]。目前复合材料结构损伤部位挖除仍沿用机械方法将损伤部位加工成具有一定长厚比的锥形斜坡,并一定程度上实现胶接面的粗化,此过程极易对复合材料表面造成二次损伤,日本等国开发了专用的小型铣床,对损伤部位进行铣削加工,提高了加工效率和质量,但严重的刀具磨损和环境污染问题^[4]仍无法避免。

近年来激光技术发展迅速,它具有非接触性的特点,在加工过程中不会对材料结构造成严重损伤^[5],通过自动化控制,还可以实现对损伤部位的精准去除,加工出精确的几何形状^[6]。德国的LZH公司采用波长为355 nm的高频脉冲激光成功地实现了复合材料表面的逐层剥蚀加工,在整个过程中激光参数对加工效果起决定性作用。Wahab和Pagano等^[7-8]使用Nd:YAG激光对复合材料层合板进行切割试验时,发现脉冲能量与脉冲频率对切缝宽度、热影响区和锥角的影响都很显著,脉冲宽度决定着加工热影响区和切缝宽度,减少

激光与复合材料作用时间可以减小热影响区和切缝宽度。损伤部位去除后维修母体与修补材料之间的界面结合性能也是决定损伤修复强度的关键^[9]。激光与树脂基复合材料通过热和光化学作用能有效改变表面的物理化学属性、提高活性。Rauh^[10]、C. Leone^[11]、Ran Tao^[12]和Schmutzler^[13]等通过对激光表面预处理后的母体表面微观形貌的观察,发现激光剥蚀能够有效去除材料表层树脂而露出内部的碳纤维,使后续胶接过程中胶粘剂能够直接与其接触提高粘接效果。研究还发现激光剥蚀还可以有效提高胶接面的粗糙度、增大表面活性、增加含氧活性官能团,基于界面结合的机械嵌锁理论、界面润湿理论、静电吸附理论、化学结合理论得出激光表面处理可以改善维修母体与补片的界面结合强度与最终维修效果^[14]。李长青^[15]使用Nd:YAG激光器,对碳纤维复合材料表面进行了选择性激光消融处理,有效的去除了材料表面的树脂而不会损伤碳纤维骨架,并使得材料表面活性提高,实现材料表面粘结修复性能的提升。但使用激光对损伤部位的去除过程中由于热输入材料的热损伤问题不可避免。研究发现波长为355 nm的紫外激光器,波长较短,单光子的能量较高,大于材料中的化学键键能,在光化学作用下,激光光子能将材料中的化学键直接打断,使得材料中的原子及原子团簇与材料本体发生分离,实现去除材料的目的,整个加工过程中不会有太多的热量产生^[6]。在复合材料挖补修理的损伤部位去除技术中有关紫外激光的应用鲜有报道。

文中采用皮秒脉冲紫外激光,对复合材料损伤部位进行逐层剥蚀加工,优化工艺参数,并对激光剥蚀后的复合材料表面性能进行研究,在实现复合材料损伤部位去除的同时^[16],又同步实现了加工表面的清洁和活化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用碳纤维/环氧树脂基复合材料型号为5228A/CCF300,由中航复材制备提供。表面处理试验的试件尺寸为50 mm×25 mm×3 mm,搭接试验的试件尺寸为100 mm×25 mm×2 mm。修补预浸料选用康德复合材料有限公司生产的T700织物

和中航复材生产的 LTC80 树脂复合而成,胶膜采用黑龙江石化院生产的 J-272B 型中温固化胶膜。

1.2 试验方法

采用 150 μm (100 目)、75 μm (200 目)、38 μm (400 目) 等不同粒度的砂纸分别对复合材料试样进行打磨,编号为 W150、W75、W38,原始表面编号为 RS。将打磨后的试样放在酒精中进行超声波清洗,自然风干。

采用 Edgewave 公司生产的 Nd: YV04 紫外皮秒高频脉冲激光器对碳纤维复合材料进行逐层剥蚀加工,波长为 355 nm,脉宽 10 ps,光斑直径 20 μm ,将复合材料表面加工成阶梯状胶接面,试验过程中在复合材料层合板上依次进行边长分别为 10、9、8 和 7 mm 的正方形区域剥蚀加工,每层扫描 20 次。为了消除加工过程中碳纤维轴向热传导率较大的影响,使每相邻量两次的加工方向垂直,加工过程图见图 2(a),加工后的试样见图 2(b)。加工过程的光斑分布如图 3 所示,相邻的两条扫描轨迹的距离 d 为光斑填充间距。

影响激光加工质量的工艺参数有:激光单脉冲能量、扫描速度、激光光斑填充间距、输出功率和脉冲频率等。当固定重复频率时,只需考虑输出功率、扫描速度和光斑填充间距 3 个工艺参数即可。根据 BBD 中心组合试验设计原理,把输出功率(p),扫描速度(v),光斑填充间距(d)3 个工艺参数作为试验因素,加工深度 h 作为响应值并进行响应曲面分析。通过前期初步试验和查阅文献,选定表 1 所示的试验因素水平。采用 Design-Expert 进行试验设计,得到 17 组试验,试样编号为 Ux 整个试验过程激光器频率固定为 400 kHz。

采用 38 μm 的砂纸,以及优化后的激光工艺参数对接接试验件的搭接区域进行表面处理,搭接区域尺寸为 25 mm $\times$ 12.5 mm,搭接试样几何参数如图 4 所示。

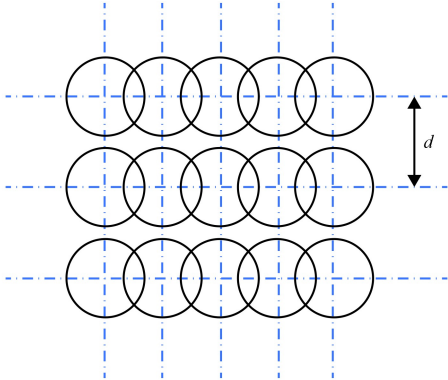


图 3 激光光斑分布图

Fig.3 Distribution map of laser spot

表 1 因素及水平表
Table 1 Factors and levels

Factor	Coded values and levels		
	-1	0	1
P / W	10	13	16
$v / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	1000	1500	2000
d / mm	0.02	0.03	0.04

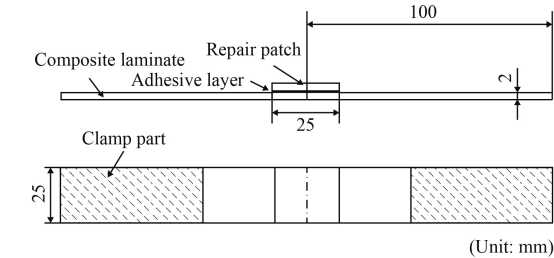
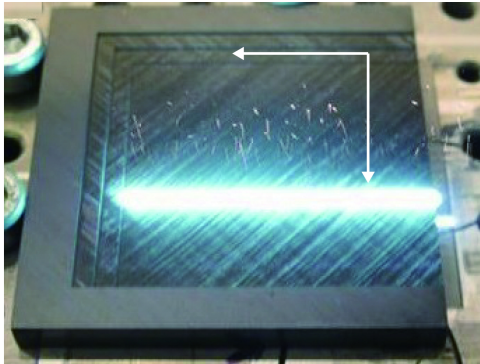
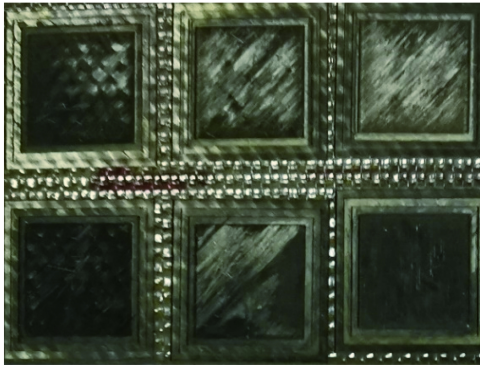


图 4 拉伸剪切试件几何参数

Fig.4 Geometric parameters of the tensile shear test piece



(a) Process of laser ply-by-ply strip



(b) Laser stripped sample

图 2 激光剥蚀加工过程图

Fig.2 Diagram of laser stripped process

1.3 测试方法

采用 Quanta 200 型场发射扫描电子显微镜观察试样的微观形貌。采用 OLS4000 型三维形貌测量仪观察试样表面的三维形貌, 测试试样表面粗糙度, 并对激光剥蚀深度进行测量。

采用 ESCALAB 250Xi 型 XPS 光电子能谱仪对激光逐层剥蚀后的复合材料表面理化性能进行表征。

采用 JGW-360A 型接触角测量仪, 以蒸馏水和甘油作为检测液体, 对处理后的试样表面的接触角进行测试, 根据 Owens-Wendt 公式计算出其相应的表面自由能。

参照 GB/T 33334-2016, 采用 MTS-E45 型电子万能材料试验机测试预浸料补片与复合材料层合板在胶膜粘接下的界面拉伸剪切强度, 拉伸速率为 2 mm/min, 拉剪强度取 5 组有效数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 激光加工工艺优化

2.1.1 响应曲面试验结果

响应曲面分析测试方案及试验结果见表 2。从表中可以看出激光剥蚀深度的范围为 76~389 μm。

表 2 Box-Behnken 设计和试验结果

Table 2 Box-Behnken design and experimental result

Procedure	<i>P</i> / W	<i>v</i> / (mm·s ⁻¹)	<i>d</i> / mm	<i>h</i> / μm
U1	10	1000	0.03	232
U2	13	1500	0.03	216
U3	13	1000	0.02	389
U4	13	1000	0.04	237
U5	16	1500	0.04	200
U6	10	1500	0.04	100
U7	10	2000	0.03	76
U8	16	1000	0.03	319
U9	13	1500	0.03	213
U10	13	1500	0.03	210
U11	16	2000	0.03	178
U12	13	2000	0.04	97
U13	13	2000	0.02	189
U14	13	1500	0.03	204
U15	10	1500	0.02	245
U16	13	1500	0.03	225
U17	16	1500	0.02	285

2.1.2 拟合模型分析及工艺优化

依据软件给出的模型平方和、拟合误差和模型综合统计对激光加工深度进行模型拟合, 结果说明二次多项式为最优模型, 其回归方程如下:

$$h = 213.6 + 41.13A - 79.63B - 59.25C + 3.75AB + 15AC - 16.43A^2 + 4.07B^2 + 10C^2$$

(1)

在回归方程中, 用方差分析 (ANOVA) 来判断因素对激光剥蚀深度影响的显著性, 即概率 *P* 值 (Prob>F) 越小, 表明变量的显著程度越高, 结果见表 3。

从表 3 可以看出: 对于激光剥蚀深度 *h* 的模型来说, 模型 *P* 值小于 0.0001<0.05, 表明该拟合模型高度显著。失拟度 *P*=0.1533 大于 0.05, 这表明失拟不显著, 那么利用该模型可以很好的反应激光功率、扫描速度和光斑填充半径对剥蚀深度的影响。

图 5 是该模型的标准残差的正态分布图, 可以看出残差基本上都分布在一条直线上, 说明潜在误差呈近似正态分布。

从图 6 残差与预测值的关系可以发现, 分布没有规律, 没有任何明显的模式及异常的结构, 因此采用所拟合的二次多项式模型来预测具有正确性。

当扫描速度分别为 1000 mm/s、1500 mm/s、2000 mm/s 时, 光斑填充间距 *d* 和激光功率 *P* 对激光剥蚀深度影响的响应曲面如图 7 所示, 可以发现光斑间距和激光功率的交互作用明显。随着激光功率增加, 激光单脉冲能量增大, 使得剥蚀深度不断增大; 增大光斑间距会导致剥蚀深度减小, 这是因为光斑间距的增加会使激光辐照在材料表面的单位面积上的能量降低。综合图 7(a)(b)(c) 可知, 随着扫描速度的增加, 剥蚀深度有下降的趋势, 这是因为扫描速度的增加会使得激光作用在材料表面的总时间减小, 作用时间越少, 导致对材料的去除效果变差。

如图 7(a) 所示, 扫描速度为 1000 mm/s 时, 较小的填充间距和较大的激光功率能得到最大剥蚀深度, 即当加工参数分别为 *P*=16 W, 光斑填充间距 *d*=0.02 mm、*v*=1000 mm/s 时, 得到最大的剥蚀深度, 但此时功率较大导致热输入增多。

图 8 为不同功率参数 (*P*=16 W、*P*=13 W) 时, 激光剥蚀后的复合材料形貌。当 *P*=16 W 时,

表 3 激光剥蚀深度的模型方差分析

Table 3 Model ANOVA of laser ablation depth of h

	Source	Sum of squares	df	Mean square	F -value	p -value Prob > F	Remarks
h	Model	95 764.93	9	10 640.55	93.46	<0.0001	Significant
	A-P	13 530.12	1	13 530.12	118.84	<0.0001	
	B- v	50 721.13	1	50 721.13	445.51	<0.0001	
	C- d	28 084.50	1	28 084.50	246.68	<0.0001	
	AB	56.25	1	56.25	0.49	0.5048	
	AC	900.00	1	900.00	7.91	0.0261	
	BC	900.00	1	900.00	7.91	0.0261	
	A ²	1135.92	1	1135.92	9.98	0.0160	
	B ²	69.92	1	69.92	0.61	0.4589	
	C ²	448.87	1	448.87	3.94	0.0875	
	Residual	796.95	7	113.85			
	Lack of fit	555.75	3	185.25	3.07	0.1533	No significant
	Pure error	241.20	4	60.30			
	Cor total	96 561.8	16				

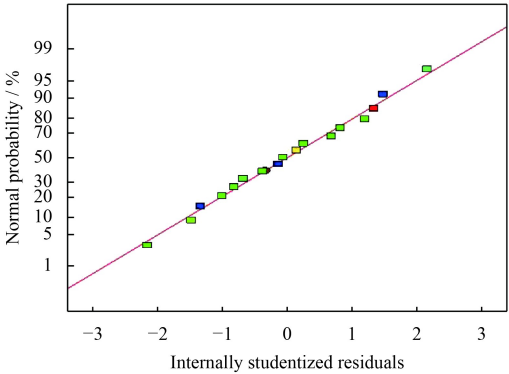


图 5 激光剥蚀深度的残差正态分布图

Fig.5 Normal plot of residuals for laser stripped depth

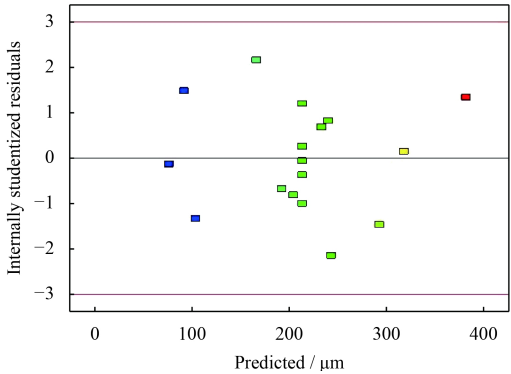


图 6 激光剥蚀深度残差与预测值的关系图

Fig.6 Residuals vs. predicted of laser stripped depth

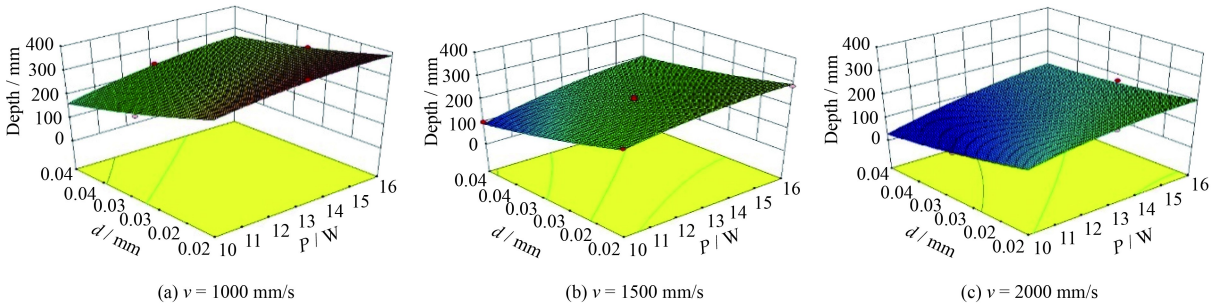


图 7 激光功率和光斑间距对剥蚀深度的影响

Fig.7 Effects of laser power and hatch distance on stripped depth

输入功率较大。当对碳纤维复合材料进行逐层剥蚀时，由于热量的积累使得材料内部树脂汽化，碳纤维发生脱粘，SEM 形貌如图 8(a) 所示，因此想得到较好的加工效果应该同时考虑剥蚀深度和

加工形貌问题。参数分别为 $P=13\text{ W}$ 、 $d=0.02\text{ mm}$ 和 $v=1000\text{ mm/s}$ 时，由于功率相对较低，热输入较少，激光剥蚀后形貌较好，没有较大热的损伤，SEM 形貌如图 8(b) 所示，此时 $h=389\text{ }\mu\text{m}$ 。

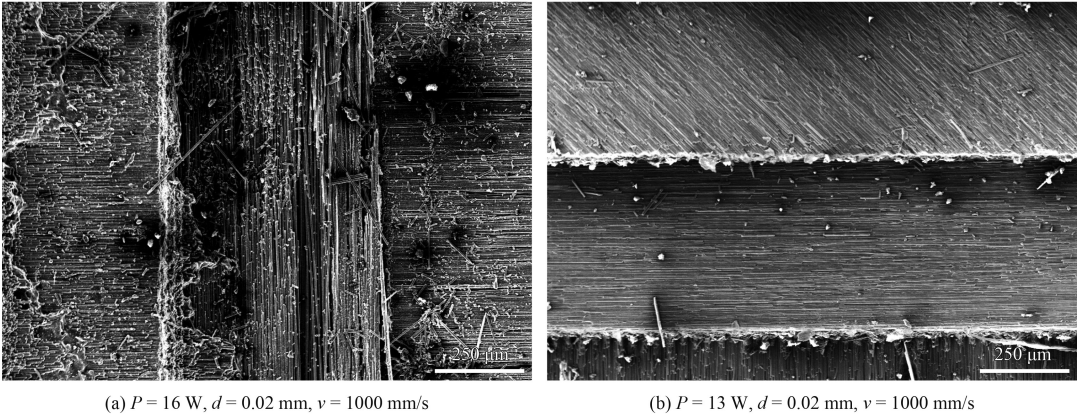


图 8 不同参数下激光剥蚀后的复合材料形貌
Fig.8 Surface images of CFRP after laser stripped with different parameters

2.2 表面显微形貌分析

图 9 是通过砂纸打磨和波长为 355 nm 的紫外激光逐层剥蚀后复合材料表面的 SEM 形貌, 可以看出两种方式都能够实现对材料不同程度的去除, 但使用砂纸打磨时无论砂粒多大都会因为外力的介入使得碳纤维骨架发生断裂破碎、脱粘等, 而且由于外力的不可控性, 导致加工表面极

不均匀, 离散性大, 加工质量差, 如图 9(a)(b)(c) 所示。可以预见在实际对复合材料损伤部位进行手工机械打磨去除的过程中, 会对材料本身造成严重的二次伤害。图 9(d) 是使用紫外激光对碳纤维复合材料进行逐层剥蚀后的表面形貌, 由图可见, 由于不存在外力的输入, 碳纤维没有受到机械损伤, 碳纤维骨架保存完整, 单根纤维表面的

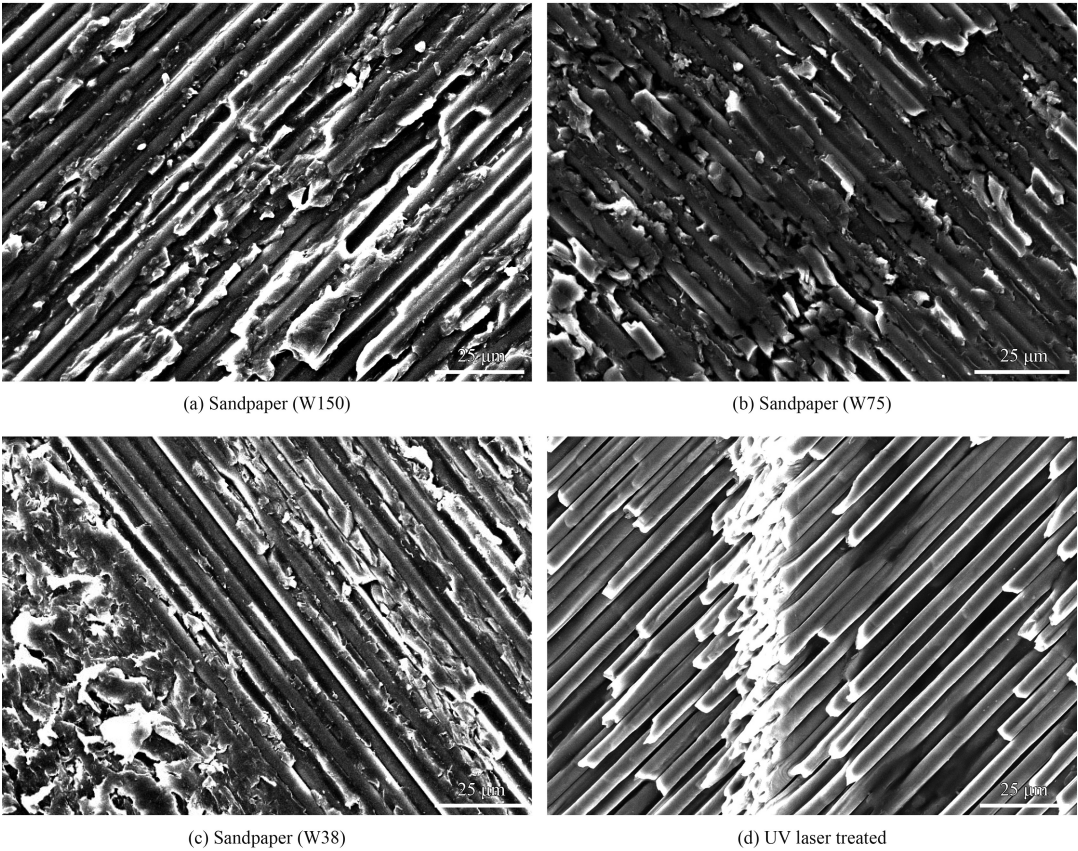


图 9 不同表面处理方式处理后复合材料的表面显微形貌
Fig.9 Surface images of CFRP after different surface treatment

树脂去除干净。紫外激光具有很高的能量，并且热输入较低，可以实现对材料内部碳纤维和树脂区域性切割去除，从而提高了加工质量。

图 10 是和图 11 分别是试样表面的三维轮廓

图及表面粗糙度分析。与紫外激光剥蚀后的试样相比，由于砂纸打磨不具有选择性，在去除表面树脂的同时会将碳纤维无差别的去除，并且砂纸去除能力较低，使得树脂残留较多。

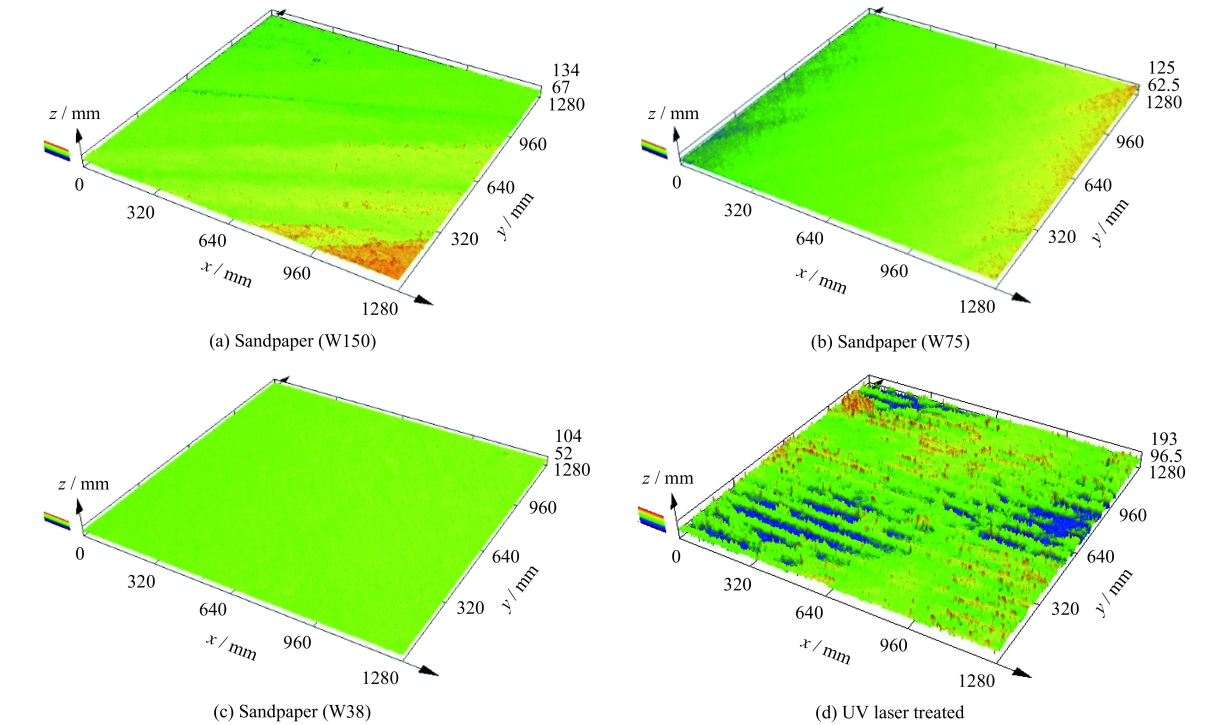


图 10 不同表面处理试样轮廓图

Fig.10 Surface 3D profits after different surface treatment

如图 10(a)(b)(c) 所示，试样表面轮廓图色差变化不大，结合图 11 数据，粗糙度都较小，并且砂粒越细，色差越小，表面越光滑，而紫外激光处理后试样的表面轮廓图色差较大，并且能清晰看到沟壑状，这是因为紫外激光的光子能量较高能直接光解复合材料，产生较小的热量，使得附着在碳纤维上的最外层树脂发生汽化，而碳纤维

汽化温度较高可以完整保留，使得粗糙度达到最大值。经过计算得出：经过紫外激光剥蚀后的试样表面粗糙度比原始表面提高 7.9 倍左右，高出不同砂纸打磨后的试样表面粗糙度约 2.4~4.4 倍。根据机械结合理论，激光表面处理后的表面更有利胶接，以上所示结果与 SEM 形貌相吻合。

2.3 XPS 理化性能分析

图 12 是 X 射线光电子能谱分析结果，其中图 12(a) 是未处理试样 XPS 数据处理之后的 C1s 拟合图，图 12(b) 是紫外激光处理后的试样 C1s 拟合图。

从图 12(b) 可以看出，C1s 谱被拟合成 3 种组成峰，其中结合能在 284.1 eV 附近的是碳碳单键 (C—C)，结合能在 285.4 eV 附近的是醚键 (C—O—C) 或者羟基 (—OH)，结合能在 286.7 eV 附近的是羟基 (—C=O)。C1s 峰的左右两边不对称，也说明 C 结合了电负性更强的原子，形成了结合能更大的其他化学键。图中每个峰谱曲线与

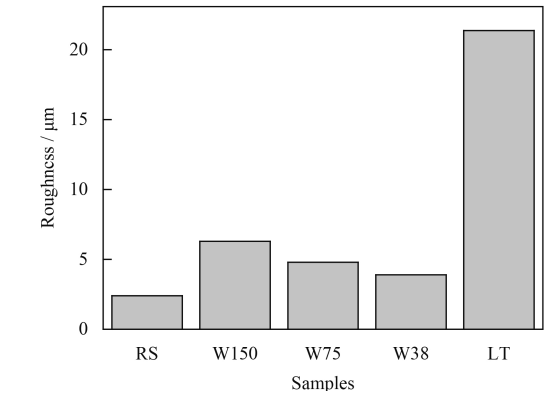


图 11 不同表面处理试样的粗糙度

Fig.11 Roughness of specimens after different surface treatment

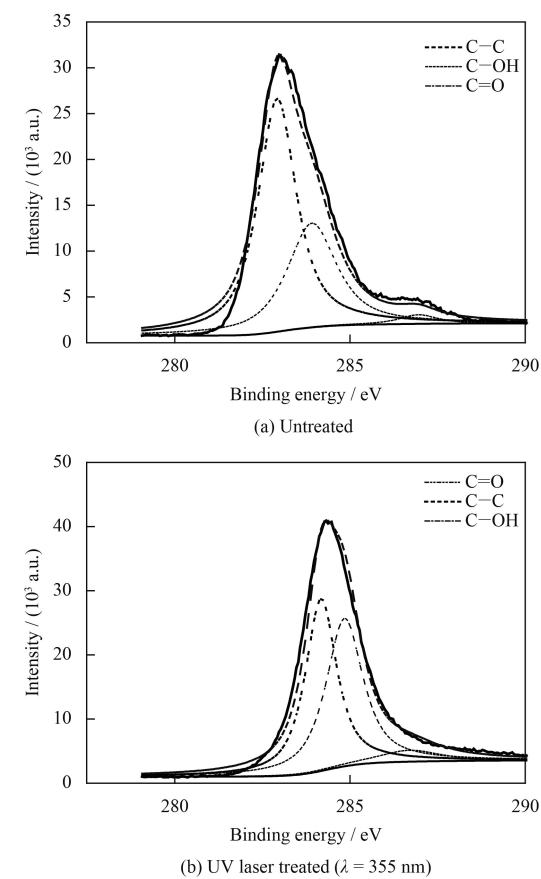


图 12 复合材料表面 XPS 谱的 C1s 拟合图

Fig.12 C1s fitting figures of the XPS spectra of the composite plate

坐标轴所围成的面积表示该化学状态下的活性基团在全部所测基团中的比例, 根据此比例, 结合碳元素与其它元素的结合类型, 就可知道每种元素在所测试样表面的含量, 氧碳含量如表 4 所示。

表 4 试样表面氧碳成分比例

Table 4 Proportion of oxygen and carbon components on the sample surface

Different treatment methods	C1s	O1s	C1s%/O1s%
Untreated	69.1%	15.9%	23.1%
UV laser treated	59.5%	21.3%	35.8%

从 C1s 分峰图谱中可以发现, 紫外激光处理后的材料表面的氧元素主要以 (-OH) 的形式存在, 羟基具有很强的活性, 材料表面氧元素增加, 活性也相应增加, 根据化学键结合理论, 材料表面的粘接性能提升。

2.4 表面物理特征变化分析

2.4.1 表面接触角测试

表 5 是不用试样对蒸馏水和甘油的接触角,

蒸馏水在母体表面接触角的相对稳定时间在液滴滴出约 80 s 后, 而相应的甘油的接触角相对稳定时间约为 120 s, 分别记录相应稳定后的接触角度数。相对于原始表面, 无论是手工砂纸打磨后, 还是紫外激光表面处理后的试样表面接触角都有所下降, 而且紫外激光处理后的试样表面接触角更小。这是因为砂纸打磨后的试样表面残留较多树脂, 而激光处理后的试样表面树脂去除的较为干净, 碳纤维完全裸露, 浸润性提高, 接触角变小。

表 5 不同处理方式后的试样表面接触角

Table 5 Contact angles of samples treated by different methods

Test liquid	RS	B (150 μm)	U ₈	U ₁₇	U ₅	U ₁₁	U ₇
Distilled water	68.8°	55.2°	26.7°	20.8°	18.7°	21.1°	15.4°
Glycerol	58.9°	51.2°	22.1°	15.8°	16.7°	15.8°	14.1°

2.4.2 表面自由能计算分析

材料的表面自由能与其表面润湿性密切相关是材料本身的重要特征^[17], 利用 Owens 二液法, 通过接触角测量得到试样表面的蒸馏水和甘油的接触角, 进而计算得到被测试样的表面自由能。

Young 方程的计算公式为:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} + 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (2)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (3)$$

其中, γ_L 、 γ_L^p 、 γ_L^d 分别分别为液体的表面自由能、其极性分量和色散分量, 其对应的自由能参数如表 6 所示, 通过这些已知参数可以求出被测试样的 γ_S 、 γ_S^p 、 γ_S^d 。

表 6 蒸馏水、甘油的自由能参数

Table 6 Free energy parameters of distilled water and ethylene glycol

Test liquid	γ_L	γ_L^p	γ_L^d
Distilled water	72.8	21.8	51
Ethylene glycol	64	34	30

表 7 所示为计算所得不同试样的表面能, 从表中可以看出激光处理后的试样表面能明显大于原始试样和手工砂纸打磨后的试样表面自由能, 这是因为紫外激光能将表面树脂完全去除, 使得碳纤维暴露在外面, 而手工打磨后由于力度的不可控性, 使表面树脂去除不完全, 所以表面自由

能远远小于激光处理后的试样，此外，激光处理会使材料内部碳纤维表面发生氧化^[18]，有利于与极性分子的相互吸附，表面自由能提升。依据界面结合的静电吸附理论，较高的表面自由能有利于提高胶接质量^[14]。

表 7 不同表面处理方式的试样表面自由能

Table 7 Surface free energy of samples after different surface treatment

Samples	RS	W38	U ₈	U ₁₇	U ₅	U ₁₁	U ₇
Free energy	36.96	44.95	65.64	68.69	70.07	65.52	71.45

2.5 拉伸剪切强度

图 13 是不同表面处理后复合材料胶接界面拉伸剪试验的一组载荷-位移曲线，载荷随着试验件的变形量增长呈线性增长，直至试件界面失效。不同表面处理后的复合材料胶接界面拉伸剪切强度结果如表 8 所示，与未处理以及砂纸打磨处理的试样相比，激光剥蚀处理后试样的剪切强度均分别提高了 48.5% 和 17.9%。与砂纸打磨相比发现激光剥蚀处理后的胶接剪切强度离散度更小，这是因为手工打磨具有不确定性，很难控制力的

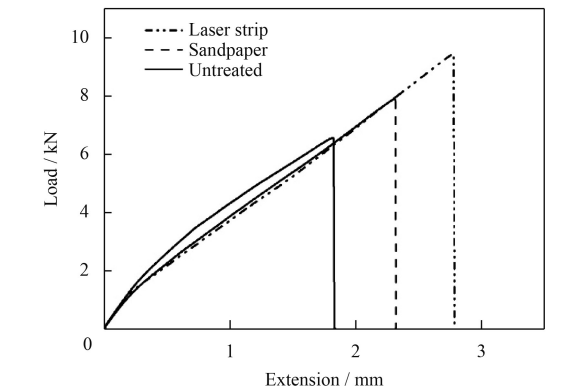


图 13 不同表面处理后复合材料胶接界面拉剪试验载荷/位移曲线

Fig.13 Load and displacement curves for composite bonding interface after different surface treatment

表 8 不同表面处理后试样拉伸剪切性能分析

Table 8 Analysis of tensile shear properties of samples after different surface treatment

Surface treatment	Untreated	Sandpaper sanding (W38)	Laser strip
Average shear strength/MPa	20.145	25.358	29.908
Standard deviation	0.124	0.244	0.163
Discrete coefficient/%	0.62	0.96	0.54

大小，导致加工表面质量不均匀，而激光加工不需要外力介入，可以提高加工精度，加工质量较高。

试样粘接表面的机械粘接力为试样提供抗拉伸剪切强度，由上述的理论分析可知粘接强度主要由胶膜与待胶接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。由上面试验得出，激光剥蚀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。激光剥蚀处理后的试样表面粗糙度显著增加，有效提高了粘接面积，使得机械粘接力明显增加，剪切强度提升。

3 结 论

(1) 利用响应曲面法获得了紫外激光逐层剥蚀加工碳纤维复合材料时功率、扫描速度、光斑填充间距与剥蚀深度的二次多项式响应模型。增大激光功率、减小光斑填充间距和扫描速度都能增加剥蚀深度。当工艺参数为 $P=13\text{ W}$ 、 $d=0.02\text{ mm}$ 和 $v=1000\text{ mm/s}$ 时，在获得较大的剥蚀深度的同时可以得到较好的加工质量。

(2) 经过紫外激光剥蚀后的试样表面粗糙度比原始表面提高 7.9 倍左右，高出不同砂纸打磨后的试样表面粗糙度约 2.4~4.4 倍。紫外激光处理后的复合材料表面自由能增大。紫外激光剥蚀后的材料表面活性增强，含氧官能团羟基 (-OH) 数量与未处理后的表面相比增加了 1.5 倍。

(3) 通过拉伸剪切试验得出，与原始表面及砂纸打磨处理后的试样相比，激光剥蚀处理后试样的界面结合强度明显增大，拉剪强度分别提高了 48.5% 和 17.9%，所以胶接表面活性的提高、粗糙度的增加可有效提高界面结合强度。

参考文献

[1] GALVEZ P, QUESADA A, MARTINEZ M A, et al. Study of the behaviour of adhesive joints of steel with CFRP for its application in bus structures[J]. *Composites Part B Engineering*, 2017, 129: 41-46.

[2] 马立敏, 张嘉振, 岳广全, 等. 复合材料在新一代大型民用飞机中的应用[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 317-322.

MA L M, ZHANG J Z, YUE G Q, et al. Application of composites in new generation of large civil aircraft[J]. *Acta Material Composite Sinica*, 2015, 32(2): 317-322 (in Chinese).

[3] 贺强, 杨文锋, 唐庆如. 复合材料挖补修理技术研究现状与

- 发展趋势[J]. [玻璃钢/复合材料](#), 2015(4): 85-90.
- HE Q, YANG W F, TANG Q R. Current research and future development of scarf repair for composite component[J]. [Fiber Reinforced Plastics/Composites](#), 2015(4): 85-90 (in Chinese).
- [4] FISCHER F, KRELING S, DILGER K. Surface structuring of cfrp by using modern excimer laser sources[J]. *Physics Procedia*, 2012, 39(9): 154-160.
- [5] ZHANG L, JIANG Z, ZHANG W, et al. A review of laser processing fiber-reinforced flexible composite material[J]. [Applied Laser](#), 2012, 32(3): 238-243.
- [6] VÖLKERMAYER F, FISCHER F, STUTE U, et al. LiM 2011 Laser-based approach for bonded repair of carbon fiber reinforced plastics[J]. [Physics Procedia](#), 2011, 12: 537-542.
- [7] WAHAB M S, RAHIM E A, RAHMAN N A, et al. Laser cutting characteristic on the laminated carbon fiber reinforced plastics (CFRP) composite of aerospace structure panel[J]. [Advanced Materials Research](#), 2012, 576: 503-506.
- [8] PAGANO N, LEONE C, LOPRESTO V, et al. Laser cutting of CFRP sheet by pulsed Nd: YAG source: Influence of pulse energy, pulse duration and overlapping on kerf geometry and HAZ[J]. *Innovative Production Machines and System*, 2010, 12(21): 88-93.
- [9] SHYHA I. An investigation into CO₂ laser trimming of CFRP and GFRP composites[J]. [Procedia Engineering](#), 2013, 63: 931-937.
- [10] RAUH B, KRELING S, KOLB M, et al. UV-laser cleaning and surface characterization of an aerospace carbon fibre reinforced polymer[J]. [International Journal of Adhesion and Adhesives](#), 2018, 82: 50-59.
- [11] LEONE C, GENNA S. Effects of surface laser treatment on direct co-bonding strength of CFRP laminates[J]. *Composite Structures*, 2018: 194.
- [12] TAO R, ALFANO M, LUBINEAU G. Laser-based surface patterning of composite plates for improved secondary adhesive bonding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018: S1359835X18300927.
- [13] SCHMUTZLER H, POPP J, BÜCHTER, et al. Improvement of bonding strength of scarf-bonded carbon fibre/epoxy laminates by Nd: YAG laser surface activation[J]. [Composites Part A: Applied Science and Manufacturing](#), 2014, 67: 123-130.
- [14] 李俊磊. 基于激光表面处理的民机复合材料结构胶结修理研究[D]. 广汉: 中国民用航空飞行学院, 2016.
- LI J L. Civil aircraft composite structure based on laser surface treatment[D]. Guanghan: Civil Aviation Flight University of China, 2016 (in Chinese).
- [15] 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 (in Chinese).
- [16] WOLYNSKI A, HERRMANN T, MUCHA P, et al. Laser ablation of CFRP using picosecond laser pulses at different wavelengths from UV to IR[J]. *Physics Procedia*, 2011, 12(1): 292-301.
- [17] DONG B, YANG L, YUAN Q, et al. Characterization and evaluation of the surface free energy for cementitious materials[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 110: 163-168.
- [18] SUN C, MIN J, LIN J, et al. The effect of laser ablation treatment on the chemistry, morphology and bonding strength of CFRP joints[J]. [International Journal of Adhesion and Adhesives](#), 2018, 84: 325-334.