

## ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД – УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2004 С.И. Кузнецов, А.В. Камашев, А.Л. Петров, Е.Ю. Тарасова

Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Исследованы упругие свойства (модуль упругости) и пористость волокнистых углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), обработанных непрерывным лазерным излучением в различных газовых средах и вакууме. Показана связь между структурно-фазовыми превращениями в УУКМ, обработанных лазерным излучением, и изменением модуля упругости и открытой пористости материала.

### Введение

Высокие удельные прочностные характеристики, химическая стойкость в инертных и восстановительных средах при повышенных температурах и ряд других свойств вызывают интерес к углерод-углеродным композитам как конструкционным материалам. Для большинства практических применений механические свойства, такие как модуль упругости и прочность, являются важнейшими. Эти характеристики, в свою очередь, определяются структурой углеродной матрицы, видом волокон или ткани-наполнителя, их взаимодействием между собой [1-3].

Структура УУКМ во многом зависит от температурных условий их получения. Результатом термической обработки УУКМ является изменение структурно-фазового состава материала вследствие процессов упорядочения кристаллической решётки структурных составляющих углеродных волокон и углеродной матрицы, изменения взаимодействия между матрицей и углеродными волокнами а также изменения пористости и возможного образования микротрещин [1-3].

Механические свойства УУКМ зависят также и от схемы армирования и могут отличаться в разных направлениях измерения, особенно для одно- и двухмерноармированных композитов (слоистых).

Для термической обработки УУКМ используют нагрев в газовых или электрических печах. В наших работах впервые были изучены основные особенности лазерной термической обработки УУКМ [4-6]. Следу-

ет отметить, что эффективность лазерной термообработки УУКМ, в отличие, например, от лазерного раскроя, неочевидна. Прежде всего это связано с поверхностным характером лазерного воздействия.

В процессе лазерной обработки создаются условия, кардинально отличающиеся от условий традиционной термообработки:

- любые температуры на поверхности материала;
- большой градиент температур и вызванный им градиент давлений по глубине зоны термического воздействия;
- локальность обработки.

Поверхностный характер и локальность лазерного воздействия являются как достоинством, так и недостатком лазерной обработки. К недостаткам лазерной термообработки можно отнести ограниченность зоны термического воздействия (ЗТВ) по глубине и вызванную ей неоднородность структурно-фазового состава обработанного материала.

Вместе с тем лазерная обработка позволяет:

- создать на поверхности изделия слой материала с изменённым структурно-фазовым составом, что может изменить физико-механические и химические свойства всего изделия;
- сохранить механические свойства, присущие основному материалу, если толщина обработанного слоя незначительна;
- на промежуточной стадии изготовления изделий из УУКМ изменить пористую структуру материала (увеличить открытую пористость) и тем самым изменить условия

последующих циклов обработки материала;  
– снизить требования к защите материала от окисления в процессе обработки.

Из вышесказанного следует, что изучение влияния лазерной обработки на структуру и свойства УУКМ является актуальной задачей. В настоящей статье представлены результаты исследования влияния лазерной обработки на пористость и модуль упругости двухмерноармированных углерод-углеродных композитов и взаимосвязь этих параметров с микроструктурой изучаемого материала.

### Материалы и методика эксперимента

В качестве исследуемых материалов использовались двухмерноармированные углерод-углеродные композиты с наполнителем из углеродной ткани “Урал” размерами  $110 \times 6,6 \times 3,9$  мм.

Источником лазерного излучения являлся непрерывный YAG:Nd-лазер ЛТН-103 (длина волны излучения  $\lambda = 1.06$  мкм, максимальная мощность излучения  $P = 150$  Вт). Излучение фокусировалось в круглое пятно диаметром  $d = 3$  и  $3,5$  мм. Плотность мощности  $q$  составляла  $1500$  Вт/см<sup>2</sup> и  $900$  Вт/см<sup>2</sup> соответственно скорость перемещения луча  $v = 2$  мм/с. Обработывалась вся поверхность образцов. Обработка проводилась в воздушной среде, аргоне и вакууме.

Методики измерения пористости  $K$  и модуля упругости  $E$  приведены в соответствующих разделах.

Структурно-фазовый состав зон лазерного воздействия изучался методом рентгеновского фазового анализа. Запись дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре Дрон-3 с использованием  $K\alpha_a$ -излучения меди.

Визуальный анализ поверхности образцов и измерение размеров зоны термического влияния (ЗТВ) проводились с помощью микроскопа МБС-9.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для описания структуры и фазового состава углеродных материалов применяют сравнение параметров кристаллической решётки исследуемого углеродного материала

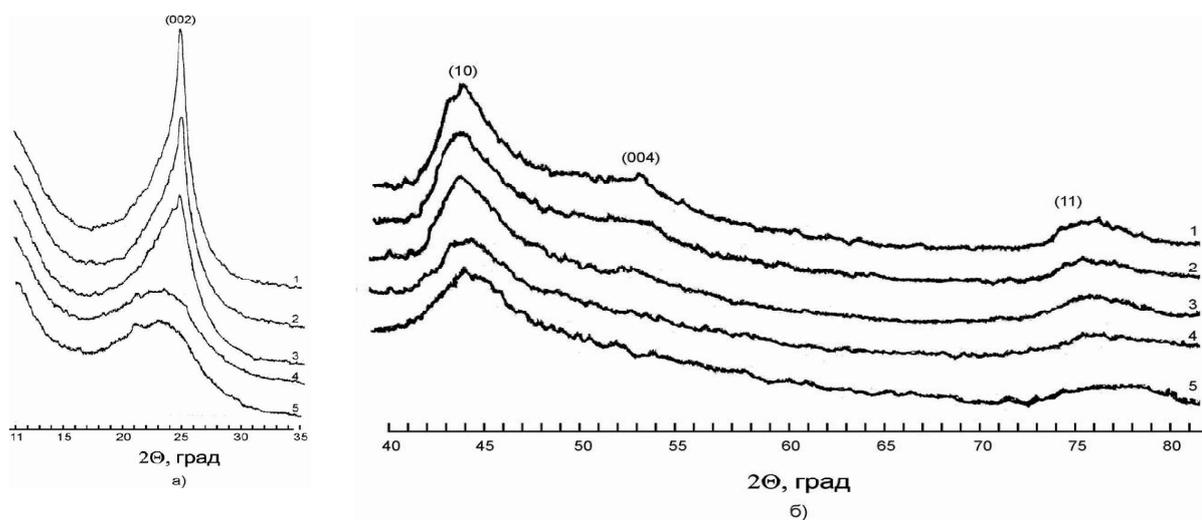
с решёткой идеального графита. В качестве основного параметра сравнения – степени графитации – чаще всего используют значение межплоскостного расстояния  $d(002)$  (расстояния между углеродными сетками в кристаллической упаковке графита). Для более полного описания кристаллической структуры углерода используют и другие кристаллографические параметры, в частности, расстояние между атомами в углеродных сетках и размеры кристаллитов по осям “с” –  $L_c$  и “а” –  $L_a$  (толщина и поперечный размер кристаллитов соответственно) [1-3].

Наши исследования показали, что лазерная обработка УУКМ ведёт к изменению структурно-фазового состава материала в зоне лазерного воздействия и появлению новых углеродных фаз различной степени упорядоченности [4-6].

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов, обработанных в воздушной среде, аргоне и вакууме. Видно, что наиболее ярко выраженные структурно-фазовые изменения произошли в образце 1, обработанном в вакууме. Менее явно они выражены для образцов 2 и 3, обработанных, соответственно, в воздухе и аргоне. И совсем незначительно эти изменения наблюдаются в образце 4, обработанном как и образец 1 в вакууме, но при меньшей интенсивности лазерного излучения.

Эти структурно-фазовые изменения заключаются в появлении новых более упорядоченных углеродных фаз, в результате чего на дифрактограммах увеличивается интенсивность  $I$  пиков отражений (002), появляются рефлексы (002) и (004), соответствующие более упорядоченной углеродной фазе с  $d(002) = 0,342$  нм.

Для образца 4 форма линии (002) изменяется незначительно, но со стороны больших углов заметно искажение, свидетельствующее о появлении в структуре материала новой фазы углерода. В таблице 1 приведены межплоскостные расстояния  $d(002)$  кристаллитов новых фаз, рассчитанные по линиям отражений (002) и амплитуды этих линий в относительных единицах. За единицу интенсивности принята интенсивность  $I(002)$  для образца № 1. Межплоскостные расстоя-



**Рис. 1.** Дифрактограммы углерод-углеродных композитов, обработанных лазерным излучением в вакууме – 1 ( $q = 1500 \text{ Вт/см}^2$ ), 4 ( $q = 900 \text{ Вт/см}^2$ ); воздушной среде – 2; аргоне – 3; 5 – необработанный материал

ния  $d(002)$  для образцов 4 и 5 рассчитаны для центров тяжести соответствующих линий.

Строго говоря, в составе УУКМ после лазерной обработки появляется несколько графитоподобных фаз с различной степенью упорядочения, поэтому линия с  $d(002) = 0,342 \text{ нм}$  является интегральной с преобладанием отмеченной фазы. Результаты послойного анализа показывают, что одновременная индикация указанных фаз на дифрактограммах, снятых с поверхности плоских образцов возможна потому, что фазы образуются и сосуществуют в исследуемом слое одновременно, меняется лишь их количественное соотношение в зависимости от температуры нагрева и расстояния слоя от поверхности материала. Максимальное количество высокоупорядоченных фаз находится в поверхностном слое толщиной  $0,3 \text{ мм}$ . С увеличением глубины в первую очередь уменьшается со-

держание фаз с высокой степенью кристалличности. Следует заметить, что толщина слоя, в котором образуется заметное количество графитоподобных фаз увеличивается с увеличением глубины зоны термического воздействия. Исходя из приведенных выше соображений, мы не проводили расчёт средних размеров кристаллитов  $L_a$  и  $L_c$ , так как это требует корректного разделения линий отражений, принадлежащих разным углеродным фазам.

Интенсивность пиков зависит от объемной доли упорядоченной фазы, которая в свою очередь зависит от температуры обрабатываемой поверхности и, в конечном итоге, от режимов обработки (плотности мощности  $q$  и скорости сканирования  $v$ ).

В нашем случае можно утверждать, что изменение интенсивности пика связано с изменением количества новой фазы (или не-

**Таблица 1.** Межплоскостное расстояние  $d(002)$  кристаллитов углерода и интенсивность соответствующих линий отражения

№ п/п	Условия обработки	Среда обработки	$q$ , интенсивность излучения, $\text{Вт/см}^2$	$d(002)$ , нм	Интенсивность линий (002)
1	лазерная обработка	вакуум	1500	0,342	1
2	лазерная обработка	воздух	1500	0,342	0,8
3	лазерная обработка	аргон	1500	0,342	0,6
4	лазерная обработка	вакуум	900	0,359	0,25
5	исходный	-----	-----	0,359	0,25

скольких фаз) в обработанном материале. Это отчетливо видно по образцам 1 и 4, обработанным в вакууме: при одинаковой глубине структурных преобразований интенсивность пиков отличается в 4 раза в зависимости от режима обработки (таблицы 1, 2).

Более подробное рассмотрение структурно-фазовых превращений при лазерной обработке выходит за рамки настоящей статьи.

### Влияние лазерной обработки на пористость УУКМ

Пористость УУКМ и структура пор оказывают большое влияние на механические и физико-химические свойства материала. Структура пор формируется на всех стадиях технологического процесса, в том числе при охлаждении материала при термообработке. До уплотнения УУКМ имеют макро-, переходные и микропоры (10 – 1000 нм) [1]. Поры могут быть открытыми и закрытыми. Образование пор снижает модуль упругости и прочность материала. Кроме того, наличие открытой пористости облегчает доступ вглубь материала кислороду воздуха и тем самым уменьшает стойкость изделия из УУКМ при повышенных температурах в кислородсодержащих средах.

Пористость образцов в данной работе определялась методом гидростатического взвешивания [7]. В качестве насыщающей жидкости использовался керосин, обладающий низкими значениями вязкости и коэффициента поверхностного натяжения. Насыщение образцов проводилось в вакууме 2 – 4 мм.рт.ст. до момента прекращения выделения воздушных пузырьков.

Взвешивание сухого и насыщенного образцов осуществлялось на технических весах с точностью до 10 мг.

Результаты измерений пористости приведены в таблице 2. Нумерация образцов соответствует нумерации в таблице 1.

В таблице, кроме пористости образцов, приведены соответствующие значения потери массы в результате лазерной обработки, глубина зоны термического воздействия и модуль Юнга.

Образцы 1, 2, 3 обработаны с двух сторон; образец 4 – с одной стороны.

В результате лазерной обработки образуется слой материала с отличным от исходного структурно-фазовым составом, более стойкий к окислению, чем необработанный материал. Толщина этого слоя зависит от параметров обработки. В нашем случае она варьируется в пределах 0,75 – 1 мм. Суммарная толщина ЗТВ (с двух сторон) составляет 1,5 – 2 мм – примерно половину толщины образца.

При использовании более мощных лазеров глубина ЗТВ может достигать 3 мм при обработке материала с одной стороны и 6 мм при двухсторонней обработке. Заметим, что глубина обработки в нашем случае характеризует границу структурно-фазовых превращений, приводящих к увеличению окислительной стойкости материала.

Как следует из таблицы, глубина ЗТВ существенным образом зависит от среды обработки. Наибольшая глубина при прочих равных параметрах достигается в вакууме (образцы 1, 4), что само по себе является не тривиальным фактом и указывает на то, что

**Таблица 2.** Пористость и модуль Юнга образцов УУКМ, обработанных в различных газовых средах и вакууме

№ п/п	Условия обработки	Среда обработки	Потери массы при обраб., %	Глубина ЗТВ, мм	Пористость, %	Модуль Юнга, ГПа
1	лазерная обработка	вакуум	4,5	0,9-1	20	12,2
2	лазерная обработка	воздух	11	0,85-1	25	10,2
3	лазерная обработка	аргон	4,5	0,7-0,75	19,5	12,8
4	лазерная обработка	вакуум	3,5	0,9-1	19	12,8
5	исходный	-----	-----	-----	17,5	14,2

повышение окислительной стойкости неоднозначно связано с повышением степени графитации или количеством графитированной фазы.

Из таблицы 2 видно, что пористость УУКМ после лазерной обработки увеличивается. Причём увеличение пористости коррелирует с увеличением потери массы при обработке. Оценки показывают, что в нашем случае с хорошей точностью увеличение пористости можно объяснить потерей массы УУКМ при лазерной обработке.

Сопоставление таблицы 2 и рисунка 1 показывает, что увеличение пористости связано (по крайней мере, в основном) с уносом массы УУКМ при лазерной обработке. Действительно, с учётом того, что образец 4 обработан только с одной стороны, можно считать, что образцы 1, 3 и 4 имеют одинаковую пористость при существенном различии в структурно-фазовом составе. Образец 2, обработанный в воздушной среде имеет наибольшую пористость (и наибольшие потери массы вследствие окисления), хотя структурно-фазовые изменения выражены для него в меньшей степени, чем для образца 1.

Таким образом, можно утверждать, что в результате лазерной обработки УУКМ теряют 2 – 2,5% массы на 1 мм глубины зоны термического влияния при обработке в инертной среде и 5 – 5,5% при обработке в воздушной среде. При увеличении глубины ЗТВ потери массы не будут значительно увеличиваться, так как основная их часть приходится на поверхностный слой материала. Средняя пористость материала увеличивается на 2 – 3% (инертная среда) и 7 – 8% (воздушная среда). Максимальная пористость материала достигается в поверхностном слое. Если предположить, что пористость необработанного объёма образца равна исходной, то пористость обработанного слоя возрастает на 5% (инертная среда) и на 15% (воздушная среда).

Увеличение пористости при лазерной обработке больше, чем при традиционной термической обработке. В работе [8] приведены результаты измерений пористости УУКМ, обработанных при температурах 2200, 2500 и 2800 С°. Максимальное увели-

чение открытой пористости составляло 3%. В работе, к сожалению, не говорится об изменении массы образцов. Различие в результатах может быть связано с различным характером нагрева: длительный, постепенный печной нагрев с равномерным прогревом образцов и поверхностный лазерный с градиентом температур и напряжений по толщине обрабатываемого слоя.

### Влияние лазерной обработки на упругие свойства УУКМ

Модуль Юнга определялся методом изгиба прямоугольного стержня. Схема измерений приведена на рис. 2. На однородный стержень прямоугольного сечения из исследуемого материала действует приложенная к его середине изгибающая сила  $F$ . Такая схема нагружения интересна тем, что сила прикладывается перпендикулярно оси стержня и плоскости армирования. В этом случае большое значение имеет взаимодействие между матрицей и наполнителем, поскольку часть слоёв материала будет испытывать сжатие, а часть – растяжение.

Основным параметром, по которому определяется деформация, является стрела прогиба  $\lambda$ . Модуль Юнга и стрела прогиба связаны соотношением:

$$E = \frac{Fl^3}{4\lambda ab^3}$$

где  $l$  – расстояние между опорами,  $a$  – ширина стержня,  $b$  – его высота.

Результаты измерений модуля упругости приведены в таблице 2.

Судя по тому, что величина  $\lambda$  пропорциональна прикладываемой силе, заметного скольжения слоёв материала относительно друг друга при измерениях не было и изгиб стержней происходил в области упругих де-

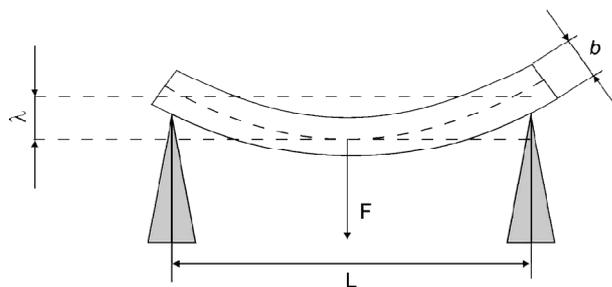


Рис. 2. Схема нагружения исследуемого образца

формаций.

Влияние температуры обработки на упругие свойства углеродных волокон достаточно хорошо изучено. Высокие значения модуля упругости углеродного волокна можно объяснить специфическим строением его кристаллитов: базисные плоскости кристаллитов (графитовые сетки), ламели, образуют турбостратные структуры различной степени разориентации относительно оси волокна и в азимутальном направлении, что в значительной степени влияет на свойства волокон. На механические свойства волокон влияют и макродефекты, вызывающие локальные концентрации напряжений.

Углеродные волокна, полученные на стадии карбонизации (1000 – 1500 С<sup>0</sup>), содержат на поверхности плохо упорядоченные углеродные структуры, далёкие от структуры графита. С повышением температуры обработки увеличивается степень графитации структурных составляющих, размер кристаллитов и растёт степень ориентации ламелей. Соответственно, возрастает и модуль упругости [1-3].

Таким образом, определяющими параметрами для модуля упругости и прочности углеродных волокон являются ориентация кристаллитов относительно оси и друг друга, степень графитации, размер кристаллитов и наличие или отсутствие макродефектов.

Исходя из сказанного выше, высокотемпературная обработка УУКМ должна приводить к увеличению модуля упругости. Однако, как уже отмечалось, на величину модуля упругости УУКМ оказывают влияние, кроме углеродных волокон, пористость материала, степень графитации матрицы и прочность связи между волокнами наполнителя и углеродной матрицей.

Полученные результаты показывают, что лазерная обработка приводит к снижению модуля упругости УУКМ. Из таблицы 2 видно, что наибольшее снижение модуля упругости (около 30%) наблюдается у образца 2, обработанного лазерным излучением в воздушной среде и имеющего наибольшую пористость. Наименьшее относительное снижение  $E$  наблюдается у образцов 3 и 4. Эти же образцы имеют наименьшую полную зону

термического влияния. Можно ожидать, что значение  $E$  для образца 4 при двухсторонней обработке было бы сравнимо с модулем упругости образца 1 при существенном различии в их микроструктуре.

Можно выделить две главные причины снижения  $E$ : графитация матрицы УУКМ, что может привести к скольжению слоёв материала относительно друг друга при приложении нагрузки, и увеличение пористости. Если бы графитация углеродных волокон и матрицы являлась главной причиной, то, исходя из разницы в структуре образцов 1, 3 и 4 наибольшее значение  $E$  имели бы образцы 3 и 4, что, собственно и наблюдается на практике. Однако различие между модулями упругости образцов 1, 3 и 4 слишком мало, а в микроструктуре – существенно (рис. 1), чтобы объяснить его процессами графитации. По нашему мнению, уменьшение модуля упругости обусловлено образованием пор и микротрещин на границе между матрицей и волокном и уменьшением площади контакта между ними. Образование пор и микротрещин на границе матрица – волокно может быть вызвано потерей массы в процессе обработки (табл. 1), усадкой материала матрицы при структурно-фазовых превращениях углерода, а также различием коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя. Такое предположение подтверждается низким значением  $E$  и высоким значением пористости образца 1. Графитация матрицы и волокон, конечно, облегчает скольжение слоёв материала относительно друг друга по базисным плоскостям кристаллитов и снижает сдвиговые характеристики материала, однако в рассматриваемом случае этот эффект, скорее всего, вторичен. Не исключено, что в продольном направлении (вдоль оси стержня и слоёв ткани) снижение модуля упругости после лазерной обработки значительно меньше.

Аналогичный эффект снижения модуля упругости (от 10 до 40% в зависимости от нагрузки) наблюдается после традиционной высокотемпературной обработки УУКМ [8].

Так как в процессе изготовления УУКМ проходят несколько циклов пропитки полимерным связующим и последующей карбо-

низации, то не исключено, что отмеченное выше снижение модуля упругости после лазерной обработки может быть скомпенсировано в последующих циклах. Более того, возможно даже увеличение модуля Юнга, если лазерная обработка проводилась как промежуточная операция между циклами пропитки (вследствие увеличения модуля волокон ткани).

### Выводы

Лазерная обработка углерод-углеродных композиционных материалов приводит к появлению в структуре материала углеродных фаз различной степени упорядоченности. Графитоподобные фазы различной степени упорядоченности образуются и сосуществуют в исследуемом слое материала одновременно, меняется лишь их количественное соотношение в зависимости от температуры нагрева и расстояния слоя от поверхности материала.

Лазерная обработка приводит к уменьшению массы композита на 4 – 11 % в зависимости от среды обработки. Наименьшие потери массы наблюдаются при обработке в вакууме и инертных средах, наибольшие – при обработке в воздушной среде. Уменьшение массы УУКМ приводит к пропорциональному увеличению его пористости на 2 – 8 %.

Лазерная обработка приводит также к уменьшению модуля упругости углерод-углеродного композита, основной причиной которого, по нашему мнению, является уменьшение связи между матрицей и наполнителем вследствие образования при лазерной об-

работке трещин и пор на границе углеродная матрица – углеродное волокно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фиалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997.
2. *Костиков В.И., Варенков А.Н.* Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет инжиниринг, 2003.
3. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
4. *Gureev D.M., Kuznetsov S.I., Petrov A.L.* Influence of Laser Treatment on Structure and Properties of Carbon-Carbon Composites // Proc. SPIE. 1998. V.3688.
5. *Гуреев Д.М., Кузнецов С.И., Петров А.Л.* Влияние лазерной обработки на структуру и свойства углерод-углеродных композиционных материалов // Известия Академии наук. Сер. Физическая. 1999. Т.63. №10.
6. *Gureev D.M., Kuznetsov S.I., Petrov A.L.* Changes in the Structure and Surface Properties of Carbon-Carbon Composites under the Action of Laser Radiation // Journal of Russian Laser Research. 2000. V.21. № 3.
7. *Кобранова В.Н., Извеков Б.И., Пацевич С.Л., Шварцман М.Д.* Определение петрографических характеристик по образцам. М.: Недра, 1977.
8. *L. Dobiasova, V. Stary, P. Glogar, V. Valvoda.* X-ray structure analysis and elastic properties of a fabric reinforced carbon/carbon composite // Carbon. 2002.

## INFLUENCE OF LASER TREATMENT ON THE STRUCTURE AND ELASTIC PROPERTIES OF CARBON/CARBON COMPOSITE

© 2004 S.I. Kuznetsov, A.V. Kamashev, A.L. Petrov, E.Y. Tarasova

Samara Branch of Physics Institute named for P.N. Lebedev of Russian Academy of Sciences

The effect of laser treatment in air, argon, and vacuum on elastic properties (elastic modulus) and open porosity of a carbon fabric reinforced carbon/carbon composite was investigated. The correlation of elastic properties and open porosity with a change of microstructure of carbon composite after laser treatment was showed.