

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИМЕРА СТИРОСИЛ В НЕПРЕРЫВНОМ ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. Э. Запонов

Военная академия РВСН им. Петра Великого

## 1. Введение

В настоящее время технология лазерной резки (ЛР) различных материалов имеет широкое применение. При этом режим работы лазера, предназначенного для ЛР, может различаться в зависимости от обрабатываемых материалов. Сегодня в ЛР как правило используются волоконные лазеры с рабочей длиной волны  $\lambda = 1,07$  мкм и с выходной мощностью лазерного излучения (ЛИ) до нескольких десятков киловатт. Особенностью ЛР конструкционных материалов является наличие нанесённого на силовую оболочку слоя огнезащитного материала, затрудняющего решение данной задачи. В качестве связующего в данных покрытиях часто используют низкомолекулярный полимер Стиросил. Таким образом, актуальной представляется задача определения рациональных режимов ЛР конструкционных материалов, покрытых модифицированным низкомолекулярным полимером (МНП) Стиросил.

Целью данной работы являлось определение рациональных режимов ЛР конструкционных материалов, покрытых МНП Стиросил, непрерывным ЛИ с длиной волны  $\lambda = 1,07$  мкм, приводящих к различным повреждениям МНП Стиросил, разработка и верификация расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил. Для достижения данных целей проведены теоретические и экспериментальные исследования, в задачи которых входило:

- экспериментальные исследования воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил;
- разработка расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил;
- верификация расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил.

## 2. Описание экспериментальной установки

Эксперименты проводились на волоконном иттербиевом лазере ЛК-1000-ОМ мощностью до 1 кВт и с длиной волны  $\lambda = 1,07$  мкм. Оптическая схема экспериментов показана на рис. 1.

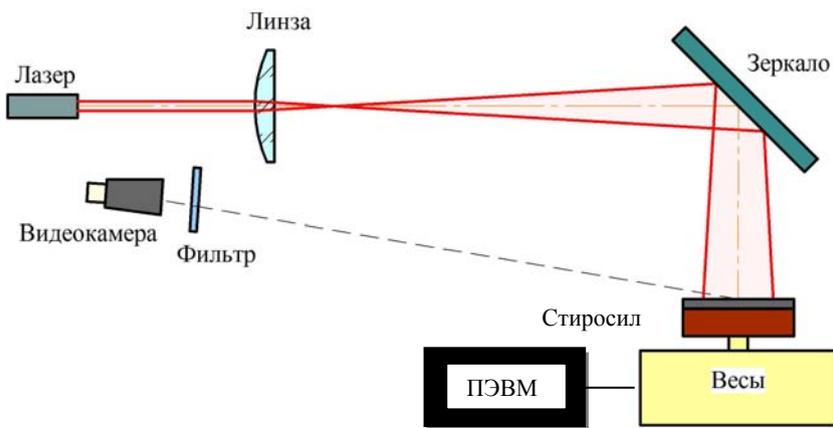


Рис. 1. Оптическая схема экспериментов воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил

Юстировка схемы осуществлялась по излучению пилотного лазера, встроенного в волоконный лазер. Мощность ЛИ измерялась до пусков в плоскости образца. Для этого с помощью преобразователя *Ophir FL 400A-BB-50*, подключённого к измерителю мощности *Ophir Pulsar-2*, проводилось измерение подводимой к образцу мощности ЛИ. Флуктуация значений выходной мощности ЛИ во время юстировочных пусков не превышала  $\pm 1\%$ . Длина оптической трассы не превышала 5 метров, потери энергии ЛИ на трассе пренебрежимо малы. Поэтому во время зачётных пусков мощность ЛИ на образце считалась равной показаниям выходной мощности лазера на пульте оператора.

Средняя плотность мощности ЛИ на образце определялась по уровню 0,9:

$$q_{\text{ср}} = \frac{P}{S}, \quad (1)$$

где  $P$  – мощность ЛИ на образце по уровню 0,9;  $S$  – площадь пятна ЛИ, соответствующая уровню мощности 0,9.

Для определения  $S$  до пусков в место крепления облучаемого образца устанавливался анализатор профиля пучка ЛИ *Spiricon SP620U*, с использованием которого снимался профиль пучка ЛИ при мощности ЛИ в плоскости образца  $P = 250$  Вт. На рис. 2 показаны пространственные профили пучка ЛИ. Распределение энергии ЛИ в пятне воздействия подчинялось закону Гаусса распределению и аппроксимировалось формулой:

$$q(r) = \frac{-P \cdot e^{\left(\frac{\ln(0,1) \cdot r^2}{r_n^2}\right)}}{\frac{r_n^2}{\ln(0,1)} \cdot \pi} \quad (2)$$

где  $r_n$  – радиус пятна ЛИ в плоскости образца;  $r$  – расстояние от центра пятна ЛИ до текущей точки.

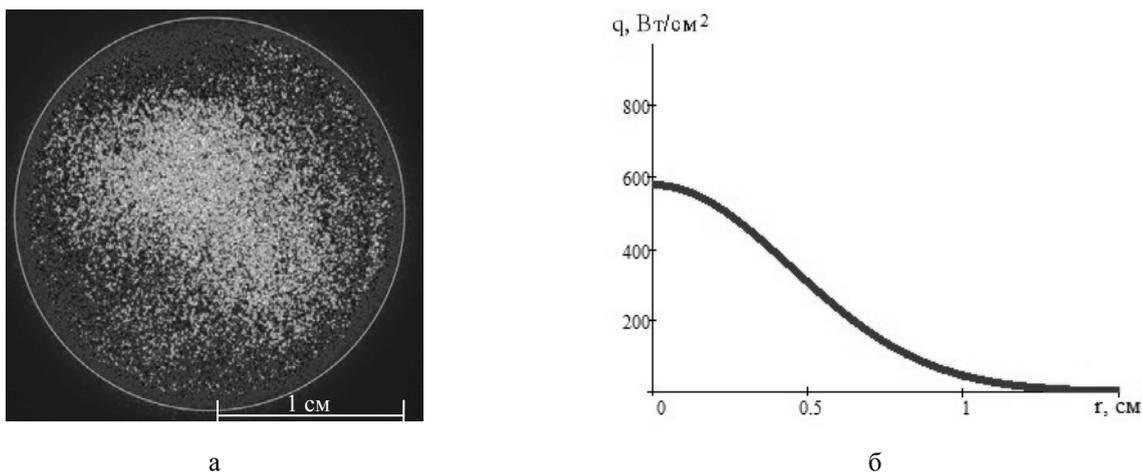


Рис. 2. Пространственный профиль пучка ЛИ: а – распределение энергии ЛИ в плоскости образца при  $q_{\text{ср}} = 250$  Вт/см<sup>2</sup>; б – график распределения плотности мощности ЛИ в области воздействия при  $q_{\text{ср}} = 250$  Вт/см<sup>2</sup>

Для формирования на образце пятна ЛИ площадью  $S \sim 1 \dots 8$  см<sup>2</sup> использовалась CaF<sub>2</sub> – линза с фокусными расстояниями 500 мм.

Объектами испытаний являлись образцы цилиндрической формы МНП Стиросил толщиной 5 мм и радиусом 5...15 мм.

В экспериментах проводилось измерение массы образца в процессе воздействия ЛИ. Для этого образцы устанавливались на аналитические весы, подключенные к ПЭВМ. Показания весов с частотой от 1 до 10 Гц в зависимости от скорости уноса массы образца передавались на ПЭВМ.

Полученные данные в дальнейшем использовались для построения графиков зависимостей уноса массы образца от времени воздействия ЛИ.

### 3. Анализ экспериментальных данных по воздействию непрерывного ЛИ на МНП Стиросил

Результаты экспериментов по воздействию непрерывного ЛИ на МНП Стиросил представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты экспериментов по воздействию непрерывного ЛИ на МНП Стиросил

Номер опыта	Номер образца	$S, \text{ см}^2$	$q_{cp}, \text{ Вт/см}^2$	$t, \text{ с}$	Номер опыта	Номер образца	$S, \text{ см}^2$	$q_{cp}, \text{ Вт/см}^2$	$t, \text{ с}$
1	1	0,9	1000,0	5	12	11	3,1	300,0	5
2	2	0,9	1000,0	5	13	12	3,1	300,0	5
3	3	0,9	900,0	5	14	13	1,3	700,0	5
4	3	0,9	900,0	5	15	14	1,3	700,0	5
5	4	0,9	900,0	5	16	15	1,3	600,0	5
6	5	0,9	800,0	5	17	16	1,3	600,0	5
7	6	0,9	800,0	5	18	17	2,0	500,0	5
8	7	4,9	200,0	5	19	18	2,0	500,0	5
9	8	4,9	200,0	5	20	19	2,0	400,0	5
10	9	6,6	150,0	5	21	20	2,0	400,0	5
11	10	6,6	100,0	5	22	21	8,0	50,0	200

В таблице 1 введены следующие обозначения:  $S$  – площадь пятна воздействовавшего по уровню 0,9 ЛИ;  $q_{cp}$  – средняя плотность мощности ЛИ в пятне;  $t$  – время облучения.

Для определения пороговой плотности мощности ЛИ, при которой происходят характерные повреждения НП Стиросил, образцы разрезались поперёк по оси воздействия ЛИ и проводилась съёмка разреза при помощи цифрового микроскопа. Далее снимки обрабатывались с использованием программного продукта, предназначенного для анализа графических файлов, с целью определения размера зоны характерного повреждения. Для сопоставления уноса материала на изображение зоны повреждения накладывался график распределения плотности мощности ЛИ в пятне, полученный по (3). На рис. 3 приведён пример снимка кратера, образовавшегося в образце МНП Стиросил после воздействия ЛИ с  $q_{cp} = 700 \text{ Вт/см}^2$  при времени облучения  $t = 5 \text{ с}$  и наложенного на него графика распределения плотности мощности ЛИ в области воздействия.

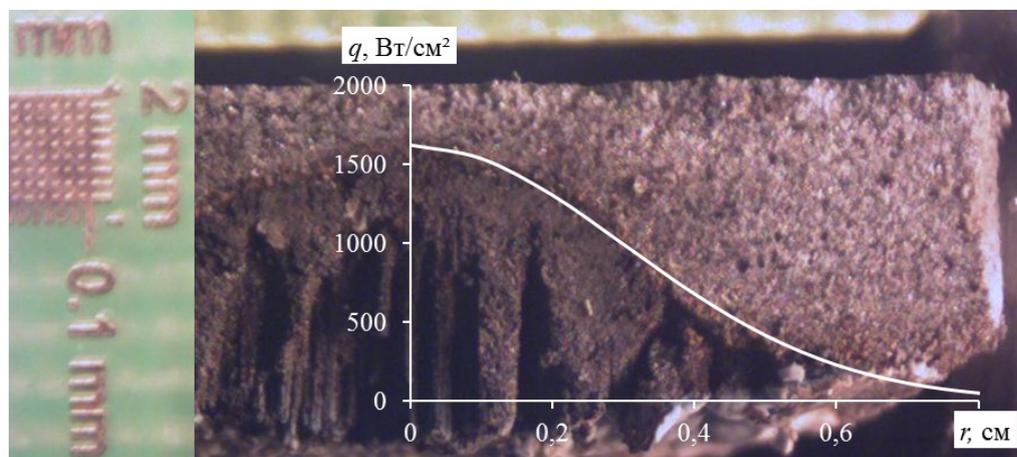


Рис. 3. Пример снимка кратера, образовавшегося в образце МНП Стиросил после воздействия ЛИ с  $q_{cp} = 700 \text{ Вт/см}^2$  при времени облучения  $t = 5 \text{ с}$  и наложенного на него графика распределения плотности мощности ЛИ в области воздействия

В результате анализа снимков получены оценочные значения пороговых плотностей мощности ЛИ в области воздействия: при  $q_{\text{фхн}} \sim 500 \text{ Вт/см}^2$  отмечалось начало физико-химических превращений образца (пиролиз связующего с коксообразованием), при  $q_{\text{уко}} \sim 1100 \text{ Вт/см}^2$  – начало уноса коксового остатка. С использованием полученных экспериментальных данных построен график зависимости скорости уноса массы МНП Стиросил с единицы площади от плотности мощности воздействующего на образцы ЛИ, показанный на рис. 4.

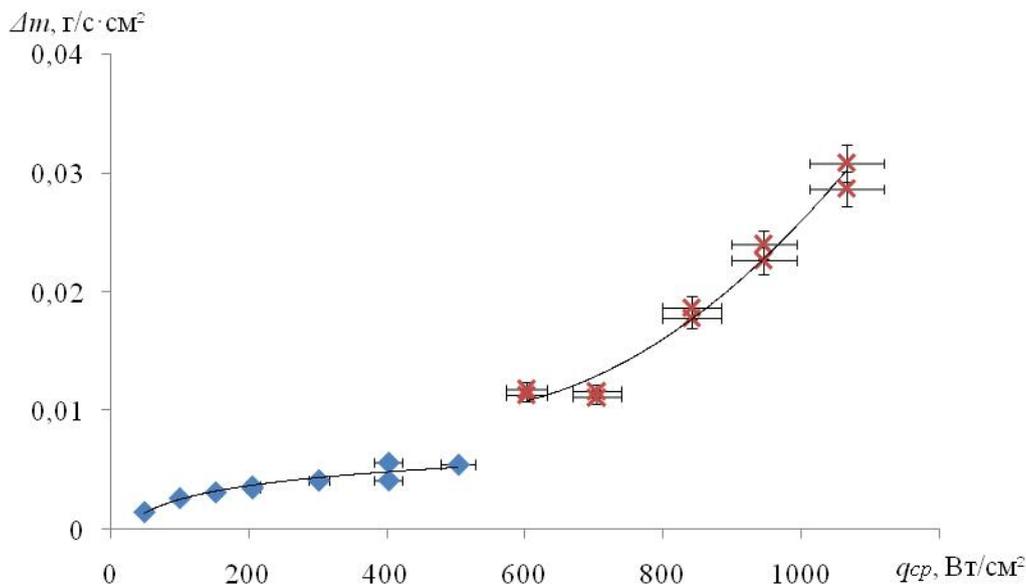


Рис. 4. График скорости уноса массы МНП Стиросил от плотности мощности воздействующего на образцы ЛИ:  $\blacklozenge$  - экспериментальные данные для режимов без уноса коксового остатка;  $\times$  - экспериментальные данные для режимов с уносом кокса

В опыте 22, отличающемся более длительным облучением образца менее интенсивным ЛИ, определялось коксовое число для МНП Стиросил. Начальная масса образца составляла  $m_0 = 2,286 \text{ г}$ , а при полном разложении материала  $m_{\text{кон}} = 1,246 \text{ г}$ . Коксовое число для данного материала составило:

$$k = \frac{m_{\text{кон}}}{m_0} \approx 0,54. \quad (3)$$

Таким образом, в рамках проведённых экспериментов установлены зависимости скорости уноса массы МНП Стиросил от плотности мощности воздействующего на образцы ЛИ. Полученные экспериментальные данные по глубине прококсовки и уносу массы испытываемых образцов, использовались далее для определения констант химических реакций в зависимости от темпа нагрева и построения расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил.

#### 4. Расчётная модель воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил

Расчётная модель воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил, используемая для описания теплового воздействия ЛИ на МНП Стиросил, базируется на известных уравнениях сохранения в многокомпонентных средах [0]. В расчётной модели учтены следующие процессы: объёмное поглощение КМ; пиролиз связующего; конвективное охлаждение газообразными продуктами пиролиза поверхностных слоёв материала; химические реакции между стеклянным наполнителем и коксовым остатком; лучистая теплопроводность; поглощение ЛИ в продуктах термодеструкции материала; зависимость теплофизических характеристик материала от температуры и скорости нагрева.

Нагрев КМ ЛИ с учётом указанных процессов описывается нестационарным уравнением теплопроводности:

$$\rho(T, n_i) \cdot c(T, n_i) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T, n_i) \frac{\partial T}{\partial x} - c_g \cdot G(T) \cdot T \right) + W_{хим}(T) + W_{ЛИ}(T), \quad (4)$$

где  $\rho(T, n_i)$ ,  $c(T, n_i)$ ,  $\lambda(T, n_i)$  – плотность, теплоёмкость и теплопроводность материала, зависящие от температуры;  $n_i$  – массовая доля кокса, наполнителя и связующего ( $i \in$  кокс, нап, связ);  $c_g$  – теплоёмкость газа;  $G(T)$  – расход газообразных продуктов термического разложения;  $W_{хим}(T)$  – энергия, затраченная на химические реакции;  $W_{ЛИ}(T)$  – поглощённая энергия ЛИ, определяемая по закону Бугера с учётом отражения и поглощения излучения в продуктах терморазрушения материала:

$$W_{ЛИ}(T) = q_0 \cdot (1 - R(T)) \cdot (1 - \theta(T)) \cdot \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right), \quad (5)$$

где  $q_0$  – плотность мощности падающего ЛИ;  $R(T)$  – коэффициент отражения ЛИ поверхностью материала;  $\theta(T)$  – коэффициент, учитывающий ослабление ЛИ в продуктах терморазрушения КМ, зависящий от массовой скорости уноса материала;  $\delta$  – глубина проникновения ЛИ.

Коэффициент теплопроводности  $\lambda(T, n_i)$  в (4) является функцией температуры, а также состава материала, изменяющегося в ходе химических реакций. При высоких температурах необходимо учитывать не только изменение с температурой теплопроводности твёрдого каркаса, но и перенос тепла излучением [0]. При этом эффективный коэффициент теплопроводности  $\lambda(T, n_i)$  является суммой коэффициента теплопроводности  $\lambda_T(T, n_i)$  и коэффициента лучистой теплопроводности  $\lambda_L(T)$  [0]:

$$\lambda(T, n_i) = (1 - \Pi(T)) \cdot \lambda_T(T, n_i) + \Pi(T) \cdot \lambda_L(T), \quad (6)$$

где  $\Pi(T)$  – пористость материала;  $\lambda_L(T) = 2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma \cdot T^3 \cdot h$ ;  $\varepsilon$  – степень черноты;  $\sigma$  – постоянная Стефана – Больцмана;  $h$  – характерный размер пор [0,0].

Расход газообразных продуктов  $G(T)$  определяется из уравнения непрерывности с общепринятыми допущениями [0]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Pi(T) \cdot \rho_g) + \frac{\partial}{\partial x} (\Pi(T) \cdot \rho_g \cdot v_g) = -\frac{\partial}{\partial x} (\Pi(T) \cdot j_g(T)) + w_g(T), \quad (7)$$

где  $\Pi(T)$  – пористость материала;  $j_g(T)$  – диффузионный поток газов;  $w_g(T)$  – массовая скорость образования химических компонентов в результате реакций, отнесённых к единице объёма пористой среды.

Первое допущение в модели заключается в том, что пренебрегается гидравлическим сопротивлением пористого каркаса, возможностью накопления газа внутри пор:  $\frac{\partial}{\partial t} (\Pi \cdot \rho_g) = 0$ .

Второе допущение – процесс диффузии не учитывался, так как скорость диффузионных потоков существенно меньше скорости газа по направлению к внешней поверхности. С учётом принятых допущений и выражения  $w_g(T) = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$ . Проинтегрировав (7) получим:

$$G(T) = \Pi(T) \cdot \rho_g \cdot v_g = - \int_L^x \frac{\partial \rho}{\partial x} \cdot dx. \quad (8)$$

Изменение плотности разлагающегося вещества с учётом пиролиза и химических реакций, используемое в расчётной модели, описывается уравнением:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho_K - \rho) \cdot B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right). \quad (10)$$

## 5. Результаты расчётов и верификация расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил

Для автоматизации расчётов с использованием разработанной расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил осуществлена её программная реализация на языке программирования высокого уровня C++.

В результате расчётов получены зависимости уноса массы МНП Стиросил и глубины прококовки материала от плотности мощности ЛИ. На рис. 5 показан график зависимости скорости уноса МНП Стиросил с единицы площади от средней в пятне воздействия плотности мощности ЛИ, на который наложены полученные ранее экспериментальные данные.

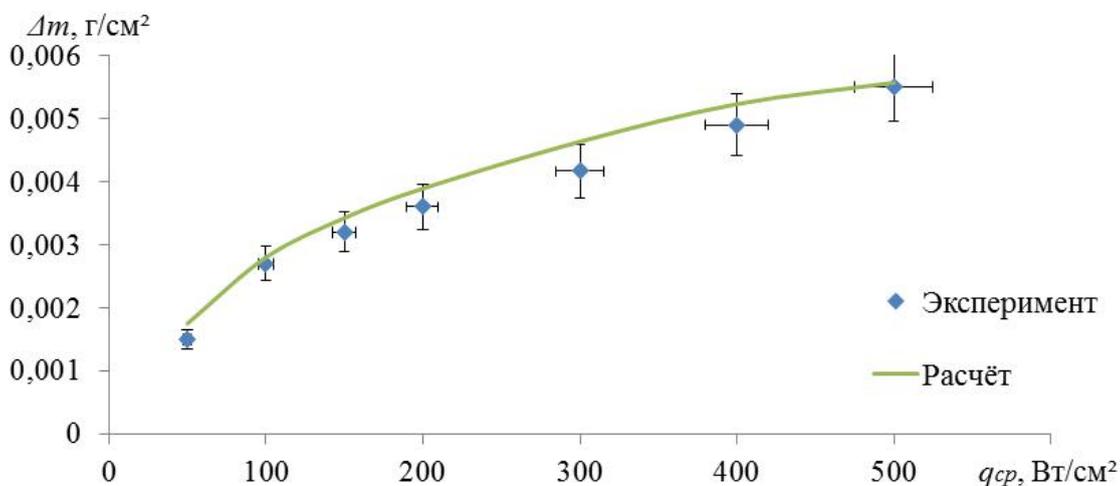


Рис. 5. График зависимости скорости уноса НП Стиросил с единицы поверхности от средней в пятне воздействия плотности мощности ЛИ

Из анализа графика на рис. 5 следует, что скорость уноса массы МНП Стиросил с единицы поверхности при воздействии на него непрерывного ЛИ растёт с увеличением плотности мощности воздействующего ЛИ, однако, так же выявлено снижение темпа увеличения скорости уноса массы образца с единицы поверхности при дальнейшем увеличении плотности мощности воздействующего ЛИ.

На рис. 6 показан график зависимости глубины прококовки МНП Стиросил от плотности мощности ЛИ при длительности облучения 5 секунд, на который наложены полученные ранее экспериментальные данные.

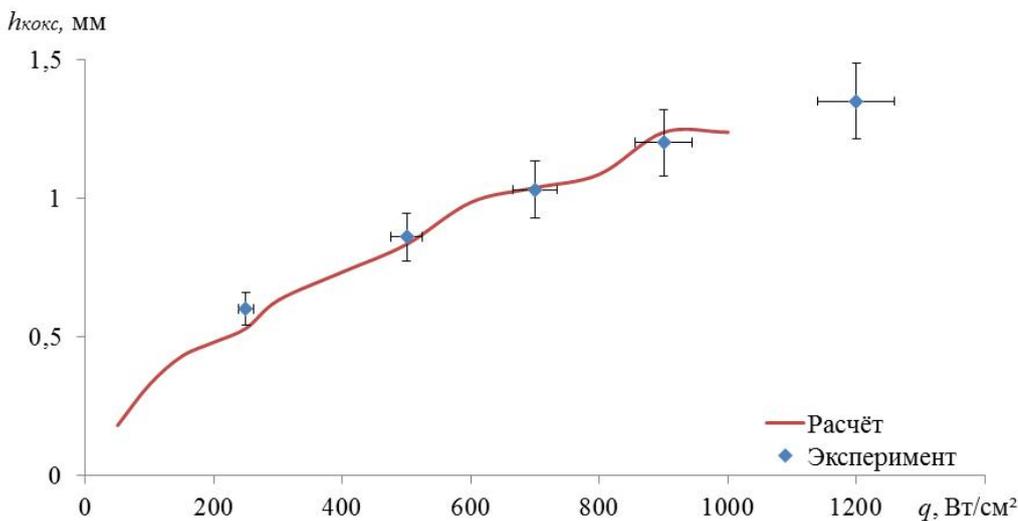


Рис. 6. График зависимости глубины прококовки МНП Стиросил от плотности мощности ЛИ при длительности облучения 5 секунд

Из анализа графика на рис. 6 следует, что рациональным режимом ЛР конструкционных материалов, покрытых МНП Стиросил, без уноса коксового остатка является режим воздействия ЛИ с  $q = 900$  Вт/см<sup>2</sup>, так как при этом режиме достигается максимальная глубина разрушения МНП Стиросил.

Так же выявлено незначительное снижение глубины прококовки образца с при дальнейшем увеличении плотности мощности воздействующего ЛИ.

Проведён анализ адекватности разработанной расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил, получена удовлетворительная сходимость результатов теоретических и экспериментальных исследований. Максимальные относительные погрешность скорости уноса МНП Стиросил с единицы площади от средней в пятне воздействия плотности мощности ЛИ и глубины прококовки МНП Стиросил от плотности мощности ЛИ при длительности облучения 5 секунд не превышают 10 %. Таким образом, разработанная расчётная модель воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил позволяет адекватно прогнозировать разложение МНП Стиросил при его нагреве ЛИ при плотностях мощности, при которых не происходит уноса коксового остатка.

## 6. Выводы

Таким образом, в данной работе поставлена и решена научная задача теоретического и экспериментального исследования процессов разложения МНП Стиросил в поле непрерывного ЛИ. Установлены зависимости скорости уноса массы МНП Стиросил от плотности мощности воздействующего на образцы ЛИ. Полученные экспериментальные данные по глубине прококовки и уносу массы испытываемых образцов, использовались далее для определения констант химических реакций в зависимости от темпа нагрева и для построения расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил. Разработана и верифицирована расчётная модель воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил. Получена удовлетворительная сходимость результатов теоретических и экспериментальных исследований. Определено, что рациональным режимом ЛР конструкционных материалов, покрытых МНП Стиросил, без уноса коксового остатка является режим воздействия ЛИ с длиной волны  $\lambda = 1,07$  мкм и  $q = 900$  Вт/см<sup>2</sup>.

Направлением дальнейших исследований является совершенствование расчётной модели воздействия непрерывного ЛИ на МНП Стиросил для адекватного прогнозирования разложения МНП Стиросил при плотностях мощности, при которых происходит унос коксового остатка.

## Список литературы

1. Тепловые, гидродинамические и плазменные эффекты при взаимодействии лазерного излучения с веществом: Монография / Под общей ред. проф. Н. С. Захарова, проф. В. Д. Урлина, проф. Н. И. Шенцева. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2004. С. 425.
2. Шорнхорст, Виксанта. Влияние свойств поверхности, зависящих от направления и длины волны, на лучистый теплообмен // Ракетная техника и космонавтика, 1968, Т. 6, № 8. С. 13–20.
3. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. С. 392.
4. Падерин Л. Я., Просунцов П. В., Резник С.В., Фишер В.П. Экспериментальное исследование теплопереноса в пористых полупрозрачных теплозащитных материалах // Инженерно физический журнал, 2005, Т. 78, № 1. С. 60–66.
5. Панкратов Б. М., Полежаев Ю. В., Рудько А. К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. Под ред. д-ра техн. наук В. С. Зуева. М., «Машиностроение», 1975. С. 224.