

激光烧蚀聚甲醛的热-化学耦合模型及其验证*

李干† 程谋森 李小康

(国防科学技术大学航天科学与工程学院, 长沙 410073)

(2013年11月8日收到; 2014年2月16日收到修改稿)

针对激光辐照聚甲醛的烧蚀现象, 建立了一种包含升温、相变、热解及热解产物飞散等过程的热-化学耦合模型. 采用无规热解模型描述聚甲醛升温后的热解过程, 给出了不同热解率下热解产物的组成. 利用基团贡献法计算烧蚀产物组分的热力学性质, 并按照混合法则确定烧蚀产物混合物的名义标准沸点和临界温度. 当烧蚀产物温度低于临界温度时, 以液态蒸发机理表征热解产物的烧蚀, 用Knudsen层关系式计算烧蚀质量; 反之热解产物飞散由气体动力学机理控制, 采用间断守恒关系及Jouguet条件描述烧蚀进程. 本模型可给出激光辐照下聚甲醛的烧蚀质量、烧蚀温度、烧蚀产物组成和不同机理的烧蚀比率. 与实验结果对比表明, 当激光能量密度小于 30 J/cm^2 时本模型能准确地描述烧蚀过程.

关键词: 激光烧蚀, 聚甲醛, 热-化学耦合, 临界温度

PACS: 79.20.Eb, 79.20.Ds, 52.38.Mf, 42.70.Jk

DOI: 10.7498/aps.63.107901

1 引言

聚甲醛 (POM) 是一种高结晶性线性聚合物, 其主链中C—O—C结构对 CO_2 激光具有强吸收性^[1], POM与 CO_2 激光的相互作用在激光推进^[2,3]、激光加工^[4]和激光与聚合物相互作用机理研究^[5]等方面有着重要应用. 强激光辐照下POM的响应复杂, 随着激光能量的沉积, POM的温度迅速升高继而引发POM发生相变和热解, 随后热解产物飞散形成烧蚀. Phipps等^[2]基于聚合物烧蚀的光热模型和光化学模型建立了描述POM烧蚀质量和辐照诱导冲量的半经验模型; 文献^[6,7]对不同激光能量密度和环境压强下POM的辐照效应进行了实验研究, 测得包括烧蚀质量、诱导冲量和产物透射率等参数. 然而, 半经验模型预测结果与实验结果差异显著^[8], 为此不少学者尝试以数值手段模拟激光辐照下POM的烧蚀过程. 目前对POM烧蚀过程的描述通常采用激光与金属相互作用模型^[9-11], 或在其基础上引入化学动力学方程以描述工质的热分解^[12]. 然而POM与金属不同,

激光辐照下金属烧蚀时仅发生相变过程, 通常认为热解产物的热力学性质变化不大^[13,14]; 而POM温度升高后将逐步发生热解, POM长链分子裂解成低聚合度产物, 激光作用区域内的物质组成不断发生变化, 其物理化学性质随之改变进而影响POM烧蚀进程. 特别是热解产物分子量随着热解程度的增大而逐渐减小, 其临界温度也随之降低, 当产物温度高于临界温度时将出现超临界现象, POM的烧蚀机理也将发生改变. 由此可见, POM的烧蚀与热解反应进程密切相关, 必须详细考虑POM的热解过程及其产物的热物理性质变化, 才能正确描述POM的烧蚀过程. 目前鲜有文献对这一问题进行研究, 尤其是无法就激光参数对烧蚀进程的影响作出量化评估.

从激光辐照下POM的烧蚀现象出发, 本文建立了考虑升温、相变、热解及热解产物飞散等过程的热-化学耦合模型. 详细分析了烧蚀过程中热解产物组分和热力学性质的变化及由此产生的超临界现象, 探讨了POM的烧蚀机理. 基于激光实际波形, 模拟了不同激光能量密度下POM的烧蚀进

* 国家自然科学基金 (批准号: 51306203) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ligan0001@gmail.com

传, 并与实验结果进行对比, 以深化对 POM 烧蚀机理的认识.

2 分析模型

2.1 POM 热过程

采用下列耦合激光能量沉积和热解反应的热传导方程^[15]描述 POM 中的温度场:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} &= v_s \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(K_c \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial I}{\partial x} \\ &\quad - L(1 - n_b)k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \\ \frac{\partial n_b}{\partial t} &= v_s \frac{\partial n_b}{\partial x} + (1 - n_b)k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

式中, x 为靶材内部距离激光辐照面的距离; t 为时间; T 为温度; $H(n_b, T)$ 为 POM 的焓; L 为 POM 的热解热; K_c 为热导率; v_s 为烧蚀面后移速度; n_b 为 POM 热解率; E_a 和 k_0 分别为热解反应活化能和指前系数; R 为摩尔气体常数; I 为激光强度, 满足 Beer 定律,

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -\alpha I, \quad (2)$$

其中 α 为 POM 对激光的吸收系数. 边界条件为

$$\begin{aligned} K_c \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \rho H_v v_s, \\ I(x)|_{x=0} &= I_0, \\ T|_{x \rightarrow \infty} &= T_\infty, \\ T|_{t=0} &= T_\infty, \\ n_b|_{t=0} &= 0, \\ n_b|_{x \rightarrow \infty} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

式中, T_∞ 为环境温度, H_v 为 POM 热解产物的汽化焓, ρ 为 POM 固态密度.

(1) 式中的未知量为 T , I , v_s 和 n_b . 为了使 (1) 式封闭, 将其与 (2) 式联立后还需要增加一个烧蚀判别条件以确定 v_s , 这将在下面详细论述.

2.2 POM 无规热解

初始固态 POM 为含有 N 条不同聚合度高分子链的反应体系, N 远远小于聚合物单体数目 N_m , 以单链无规热解模型描述 POM 热解过程. 聚合度为 N_m 的 POM 链上包含 $N_m - 1$ 个键, 热解时每个键断裂的概率都是相等的. 若长链发生 \mathfrak{R} 次断裂, 所形成的 $\mathfrak{R} + 1$ 个产物分子中包含有 ψ_i 个 i 聚体,

得到的分布 $\Psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i)$. 热解产物分布如图 1 所示, 图中每个小方格代表一个单体, i 个方格连在一起表示 i 聚体.

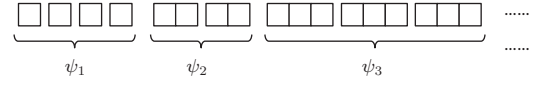


图1 POM 无规热解产物分布示意图

产生分布 $\Psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i)$ 的可能裂键方式数 $\Omega(\Psi)$ 为

$$\Omega(\Psi) = \frac{(\mathfrak{R} + 1)!}{\prod_i \psi_i!}, \quad (4)$$

式中,

$$\begin{aligned} \sum_i \psi_i &= \mathfrak{R} + 1, \\ \sum_i i\psi_i &= N_m. \end{aligned} \quad (5)$$

由于热解产物的分布不是惟一的, 只要满足 (5) 式即为可能的组合, 因此 POM 长链可能的总裂键方式数 $\Omega_{\mathfrak{R}}(N_m)$ 为

$$\Omega_{\mathfrak{R}}(N_m) = \sum_{\Psi} \Omega(\Psi) = \sum_{\Psi} \frac{(\mathfrak{R} + 1)!}{\prod_i \psi_i!}. \quad (6)$$

$\Omega_{\mathfrak{R}}(N_m)$ 种裂键方式中, 得到的 i 聚体总数 $\Omega_{\mathfrak{R}}(N_m, i)$ 为

$$\begin{aligned} \Omega_{\mathfrak{R}}(N_m, i) &= \sum_{\Psi} \psi_i \cdot \Omega(\Psi) \\ &= (\mathfrak{R} + 1) \sum_{\mathbf{a}} \frac{\mathfrak{R}!}{\prod_j a_j!}, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_i)$, 并且

$$\begin{aligned} \sum_j a_j &= \mathfrak{R}, \\ \sum_j j a_j &= N_m - i. \end{aligned} \quad (8)$$

采用随机实验计算热解产物组分, 按顺序将单体间的连接键编号为 $1, 2, \dots, N_m - 1$, 用随机数发生器生成 \mathfrak{R} 个小于 N_m 的随机自然数, 以表征 \mathfrak{R} 个断键位置; 统计断键后单体数相同的短链数目, 从而得到产物分布. 对于 $N_m = 10000$ 的长链, 取 $\mathfrak{R} = [n_b \cdot N_m]$ (方括号表示取整) 进行 10000 次随机实验, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 随着热解率 n_b 的增大, 产物的聚合度不断减小, 当热解率 $n_b > 0.3$ 时, 聚合度小于 10 的产物的质量分数总和超过 90%.

2.3 热解产物性质

随着POM不断的热解, 激光辐照区域内物质的组成逐步变化, 相应的热力学性质也发生改变, 进而影响POM的烧蚀进程. 下面首先给出不同聚合度单组分产物的性质, 然后进一步计算不同热解率下产物混合物的性质.

2.3.1 临界参数

基于基团贡献法, 采用Marrero-Pardillo法^[16]计算热解产物的临界温度 T_c 和临界体积 V_c , 同时利用Joback法^[16]计算热解产物的临界压力 p_c 和

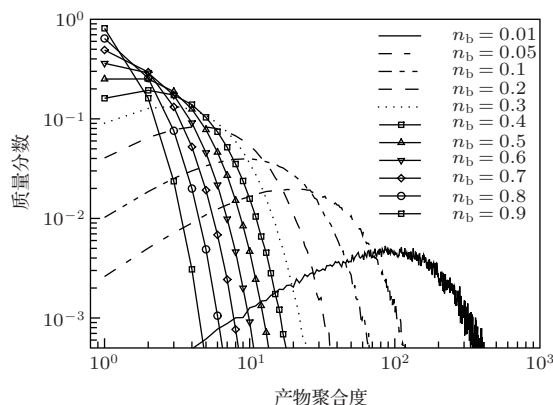


图2 不同热解率下产物的组成

标准沸点 T_b , 所运用的基本方程为

$$T_c = \frac{T_b}{0.5851 - 0.9286 \sum_k N_k T_{cbk} - \left(\sum_k N_k T_{cbk} \right)^2},$$

$$V_c = 25.1 + \sum_k N_k V_{cbk},$$

$$p_c = \left(0.113 + 0.0032 N_{atoms} - \sum_k N_k p_{ck} \right)^{-2},$$

$$T_b = 198 + \sum_k N_k T_{bk}, \tag{9}$$

式中, N_{atoms} 为产物原子数; N_k 为 k 类原子数, k 类原子的贡献表示为 T_{cbk} , V_{cbk} , p_{ck} , T_{ck} 和 T_{bk} . 对于POM 无规热解得到的低聚合度产物 $(CH_2O)_i$,

其组成基团、原子/基团对及其贡献值列于表1. 根据上述方法可以得到不同聚合度产物的标准沸点和临界温度, 结果如图3所示.

表1 $(CH_2O)_i$ 的基团、原子/基团对及其贡献值^[16]

原子/基团对	Marrero-Pardillo 法				备注	基团	Joback 法			备注
	N_k	V_{cbk}	T_{cbk}				N_k	p_{ck}	T_{bk}	
CH ₃ — —COO[—]	1	93.3	0.0267		$i = 2$	CH ₃ —	1	-0.0012	23.58	$i > 1$
CH ₃ — —O—	1	66.0	-0.0205		$i > 2$	—CH ₂ —	$i - 2$	0	22.88	$i > 1$
—CH ₂ — —O—	$i - 2$	34.5	-0.0205		$i > 2$	—O—	$i - 1$	0.0015	22.42	$i > 1$
—CH ₂ — —COO[—]	1	69.9	0.0276		$i > 2$	—CHO	1	0.0030	72.24	$i > 1$
—H —[—]COO—	1	51.2	-0.0781		$i > 1$	—	—	—	—	—
—H —CHO	1	—	-0.0422		$i = 1$	—	—	—	—	—

2.3.2 饱和蒸汽压

利用 Clausius-Clayperon 方程描述液态热解产物的饱和蒸汽压 p ,

$$p = p_b \exp \left[\frac{H_v}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) \right], \tag{10}$$

式中, p_b 为标准压强; R 为摩尔气体常数; H_v 为汽化焓, 采用 Kistiakowsky 法^[17] 进行计算,

$$H_v = (36.61 + R \ln T_b) T_b. \tag{11}$$

2.3.3 混合物性质

采用文献^[18]提出的混合法则计算热解产物混合物的性质,

$$T_{cm} = \sum_i \frac{y_i V_{c,i}}{V_{cm}} T_{c,i},$$

$$p_{cm} = p^* \left[1 + (5.808 + 4.93\omega^*) \left(\frac{T_{cm}}{T^*} - 1 \right) \right],$$

$$\begin{aligned} V_{cm} &= \sum_i y_i V_{c,i}, \\ T_{bm} &= \sum_i y_i T_{b,i}, \\ H_{vm} &= \sum_i y_i H_{v,i}, \end{aligned} \quad (12)$$

式中,

$$\begin{aligned} T^* &= \sum_i y_i T_{c,i}, \\ p^* &= \sum_i y p_{c,i}, \\ \omega^* &= \sum_i y_i \omega_i. \end{aligned} \quad (13)$$

这里, y_i 为 i 组分的摩尔分数; T_{bm} 和 H_{vm} 分别为混合物的名义标准沸点和汽化焓; T_{cm} , p_{cm} 和 V_{cm} 分别为混合物的临界温度、临界压强和临界体积; $T_{c,i}$, $p_{c,i}$, $V_{c,i}$, $T_{b,i}$ 和 $H_{v,i}$ 分别表示 i 组分对应的临界温度、临界压强、临界体积、标准沸点和汽化焓; ω 为偏心因子, 定义为^[16]

$$\omega = -\lg \left[\frac{p_{0.7T_c}}{p_c} \right] - 1.0, \quad (14)$$

其中 $p_{0.7T_c}$ 是温度为 $0.7T_c$ 时对应的饱和蒸汽压.

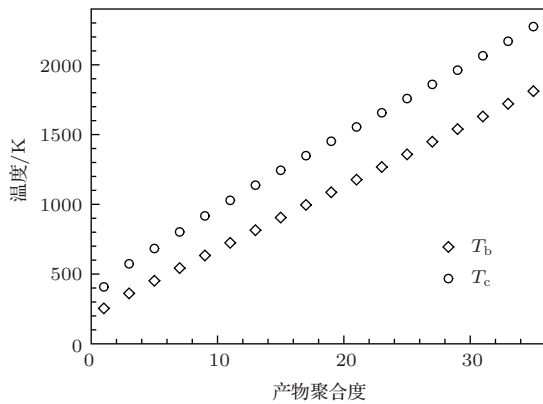


图3 不同聚合度热解产物的标准沸点 T_b 和临界温度 T_c

利用 (12) 式可得到不同分解率下 POM 分解产物的临界参数, 结果如图 4 所示. 拟合图 4 所示曲线可得到不同分解率下混合产物的临界温度

$$\begin{aligned} T_{cm}(n_b) &= 1.41229 \times 10^6 n_b^4 - 1.29432 \\ &\quad \times 10^6 n_b^3 + 4.45300 \times 10^5 n_b^2 \\ &\quad - 6.99474 \times 10^4 n_b + 5.05500 \\ &\quad \times 10^3 \quad (n_b < 0.3), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{cm}(n_b) &= 1.28576 \times 10^3 n_b^4 - 3.94880 \\ &\quad \times 10^3 n_b^3 + 4.66463 \times 10^3 n_b^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- 2.71834 \times 10^3 n_b + 1.12615 \\ &\quad \times 10^3 \quad (n_b > 0.3). \end{aligned} \quad (15)$$

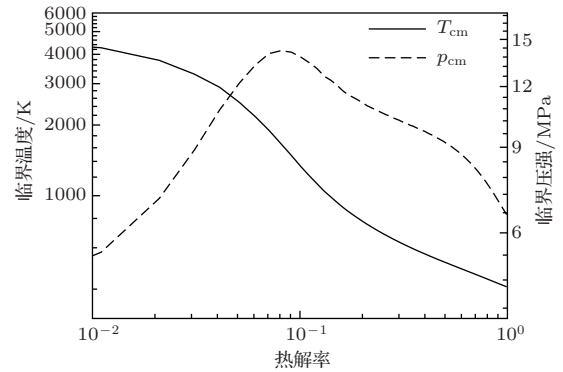


图4 不同分解率下 POM 分解产物的临界温度 T_{cm} 和临界压力 p_{cm}

2.4 质量损失机理

POM 分解成小分子产物后, 当产物平均聚合度较大或产物温度不太高时, 分解产物以液态的形式存在, 此时认为产物的飞散以液体蒸发的形式进行; 当温度超过产物的临界温度时, 产物只能以气态的形式存在, 此时认为产物飞散由气体动力学机理控制.

2.4.1 液体蒸发机理

当热解产物的飞散由液体蒸发机理控制时, 认为烧蚀面外侧存在一个若干分子自由程厚度的区域, 区域内产物由非平衡态演变为平衡态, 这一区域即为 Knudsen 层 (图 5). 图 5 中 Knudsen 层入口参数和出口参数分别用下标 0 和 1 区分. 这里 n 为粒子数密度; U 为热速度, $U = (2k_B T/m_a)^{1/2}$, 其中, k_B 为 Boltzmann 常数, m_a 为粒子质量; λ_{mfp} 为平均自由程; U_x 为产物宏观速度; β 为待定常数, 在求解过程中确定 β ^[19].

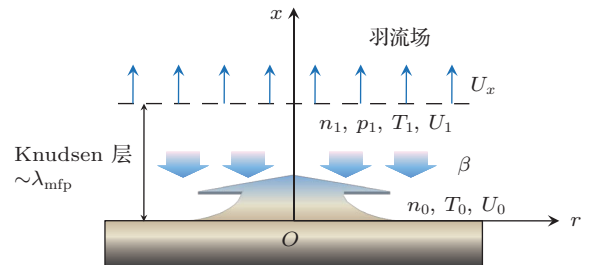


图5 Knudsen 层示意图

Knudsen 层两侧满足如下关系^[19]:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} = C_1 - \hat{n}_1 \beta \left[\frac{\hat{U}_x}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\hat{U}_x}{\hat{U}_1} \right) \right]$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\hat{U}_1}{2\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\hat{U}_x^2}{\hat{U}_1^2}\right), \\ \frac{1}{4} = & C_2 - \hat{n}_1\beta \left[\left(\frac{\hat{U}_x^2}{2} + \frac{\hat{U}_1^2}{4}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\hat{U}_x}{\hat{U}_1}\right) \right. \\ & \left. - \frac{\hat{U}_1\hat{U}_x}{2\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\hat{U}_x^2}{\hat{U}_1^2}\right) \right], \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} = & \hat{n}_1\beta\hat{U}_1^3 \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{\hat{U}_x^2}{\hat{U}_1^2} + 2\right) \right. \\ & \times \exp\left(-\frac{\hat{U}_x^2}{\hat{U}_1^2}\right) - \frac{\hat{U}_x}{\hat{U}_1} \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2} + \frac{\hat{U}_x^2}{\hat{U}_1^2}\right) \\ & \left. \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\hat{U}_x}{\hat{U}_1}\right) \right] + C_3, \end{aligned} \quad (16)$$

式中,

$$\begin{aligned} C_1 = & \hat{n}_1\hat{U}_x, \\ C_2 = & \hat{n}_1 \left(\hat{U}_x^2 + \frac{\hat{U}_1^2}{2}\right), \\ C_3 = & \hat{n}_1 \left(\hat{U}_x \left(\hat{U}_x^2 + \frac{3\gamma\hat{U}_1^2}{2}\right) \right. \\ & \left. - \frac{U_0\hat{U}_1}{\nu} \frac{d(\ln T)}{dx} \frac{3\gamma\hat{U}_1^3}{4}\right). \end{aligned} \quad (17)$$

这里 $\hat{n}_1 = n_1/n_0$; $\hat{U}_x = U_x/U_0$; $\hat{U}_1 = U_1/U_0$; ν 为碰撞频率, $\nu = (8\pi k_B T_1/m_a)^{1/2} d^2 n_1$, 其中 d 为粒子直径; γ 为产物绝热指数; $\operatorname{erfc}(\cdot)$ 为余误差函数.

Knudsen 层出口处的产物速 U_x 度满足 Jouguet 条件^[19],

$$U_x = \sqrt{\gamma p_1/\rho_1}. \quad (18)$$

方程组 (16) 中涉及的参数包括 $n_0, n_1, U_0, U_x, U_1, \beta$. 根据 POM 热过程的计算结果可得到 T_0 , 即 U_0 已知, 再结合 (10) 和 (18) 式可使得方程组 (16) 封闭, 进而确定 $n_0, n_1, U_x, U_1, \beta$ 五个未知数, 并且进一步确定烧蚀速率 \dot{m} ,

$$\dot{m} = m_a n_1 U_x = \rho v_s. \quad (19)$$

(19) 式作为附加方程即可使得 (1) 式封闭.

2.4.2 气体动力学机理

当热解产物温度超过临界温度时, 产物只能以气态存在. 这时, 假设在烧蚀面附近存在一个物理间断面, 通过间断面后产物由 (超) 临界状态转变为正常气态. 在间断面两侧满足

$$\begin{aligned} \rho_s U_s &= \rho_1 (u_1 + U_s), \\ \rho_s U_s^2 + p_s &= \rho_1 (u_1 + U_s)^2 + p_1, \\ E_s + U_s^2/2 + p_s/\rho_s & \end{aligned}$$

$$= p_1/(\gamma - 1)\rho_1 + (u_1 + U_s)^2/2 + p_1/\rho_1. \quad (20)$$

这里下标为 S 的参数由 POM 热过程计算所得到的热解率对应的临界参数确定, 未知数包括 U_s, ρ_1, p_1, u_1 , (20) 式加上 Jouguet 条件即可使 (1) 式封闭. 由于临界状态产物密度小于固体工质密度, 因此

$$v_s = \rho_s U_s/\rho, \quad (21)$$

从而使得 (1) 式封闭.

在临界点附近, 产物从液态变为气态并进一步向周围环境流动时, 烧蚀产物极为稠密, 分子大小和分子间的相互作用都不能忽略, 在这一区域理想气体状态方程并不适用. 采用下列 Peng-Robinson (P-R) 方程^[20] 描述临界区附近产物的状态关系:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}, \quad (22)$$

式中,

$$b = 0.07780RT_c/p_c,$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \left\{ 1 + k_{PR} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \right] \right\}^2,$$

$$k_{PR} = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2. \quad (23)$$

根据 P-R 方程, 利用余函数方法^[21] 确定烧蚀产物的内能 E_s ,

$$\begin{aligned} E_s &= E_{V,T}^* - \int_{\infty}^V \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]_T dV \\ &= E_{V,T}^* - (1 + k_{PR})a(T) \frac{1}{2\sqrt{2}b} \\ & \quad \times \ln \frac{(V+b) + \sqrt{2}b}{(V+b) - \sqrt{2}b}, \end{aligned} \quad (24)$$

式中, $E_{V,T}^*$ 是假设系统摩尔体积为 V , 温度为 T , 气体处于理想状态时的内能,

$$E_{V,T}^* = RT/(\gamma - 1). \quad (25)$$

3 结果及分析

POM 的物性参数^[8,22,23] 列于表 2, 其中 L_m, L_d 和 L_g 分别为熔化热、热解热和汽化热, c_p 和 T_m 分别为 POM 的比定压热容和熔点. 本文计算基于实测的 CO_2 激光波形 (图 6), 其强度拟合式为

$$\begin{aligned} I(t) &= I_0 \exp(-1.0 \times 10^7 t) \\ & \quad (t \leq 1.0 \times 10^{-7}), \\ I(t) &= 0.528 I_0 \exp[-5.60 \times 10^{11} \\ & \quad \times (t - 9.5 \times 10^{-7})^2] \\ & \quad (t > 1.0 \times 10^{-7}), \end{aligned} \quad (26)$$

式中 $I_0 = 8.916 \times 10^5 \Phi$, Φ 为激光能量密度.

表2 POM物性参数 [8,22,23]

参数	数值	参数	数值
α/m^{-1}	3.4×10^5	T_m/K	438
$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1410	$L_m/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.41×10^5
$c_p/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	4.84T	$L_d/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.54×10^6
$K_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0.25	$L_g/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.37×10^6
$E_a/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	7.34×10^6	k_0/s^{-1}	7.45×10^{15}

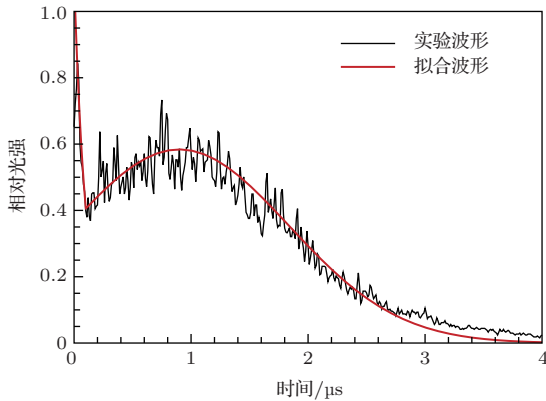


图6 (网刊彩色) 实测 CO₂ 激光波形

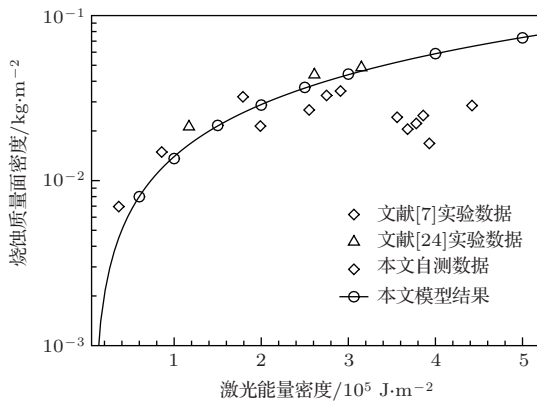


图7 不同激光能量密度对应的烧蚀质量面密度

3.1 烧蚀参数

不同激光能量密度下, POM的烧蚀质量面密度如图7所示. 当激光能量密度低于 $3.0 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ 时, 本文模型得到的结果与实验值 (包括文献 [7, 24] 数据和本文所测数据) 符合, 当激光能量密度继续增大, 二者的偏差逐渐增大, 这一现象是由烧蚀产物屏蔽效应 (屏蔽效应是指产物吸收入射激光能量) 导致的. 当激光能量密度较大时, 烧蚀产物电离形成等离子体, 屏蔽效应会显著降低到达烧蚀面的激光强度, 进而导致烧蚀质量面密度的减小 [25].

根据上述计算结果可知, 需要考虑屏蔽效应的临界激光能量密度约为 $3.0 \times 10^5 \text{ J/m}^2$, 这与文献 [8] 的结果一致.

图8描述了不同激光能量密度下烧蚀面温度随辐照时间的变化. 从图8可以看出, 激光能量密度越大, 烧蚀面温度变化越剧烈, 对应的烧蚀温度 (烧蚀时烧蚀面温度) 越高. 从数值上看, 烧蚀温度远大于低加热速率下测得的POM汽化温度 (约为 [26] 670 K). 这是因为在低加热速率下, 有足够的时间使得POM分解成更小分子量的产物, 进而在较低的温度下POM就可发生汽化. 文献 [27] 测量了激光辐照下聚酰亚胺的烧蚀温度, 也证实了这一现象. 当脉冲辐照时间为 $2 \mu\text{s}$ 时, 不同激光能量密度下工质内部温度分布如图9所示, 随着沉积深度的增大, 温度逐渐降低并趋于工质初始温度.

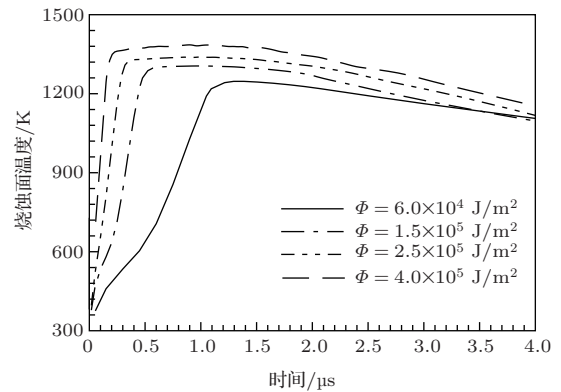


图8 不同激光能量密度下烧蚀面温度随时间的变化

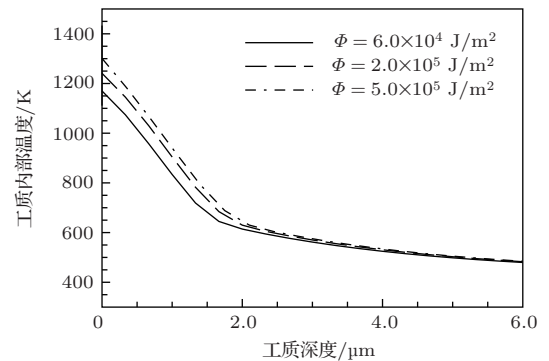


图9 当脉冲辐照时间为 $2 \mu\text{s}$ 时, 不同激光能量密度下工质内部温度分布

不同激光能量密度下, 烧蚀面后移速度随时间的变化如图10所示. 从图10可以看出, 激光脉冲发出后, 经过一定时间延迟, 烧蚀速度以阶跃的形式 [28] 出现, 然后随着入射光强的变化而变化. 图10中以圆圈标记不同激光能量密度下烧蚀面的最大后移速度, 最大后移速度与激光能量密度近似

成正比, 并且激光能量密度越大, 出现最大后移速度的时刻越接近激光光强峰值时刻. 脉冲熄灭后, 烧蚀速度逐步趋于零, 烧蚀渐渐停止.

3.2 烧蚀机理

在计算过程中分别记录液态蒸发机理和气体动力学机理下 POM 的烧蚀质量, 得到激光能量密度不同时, 液态蒸发机理下烧蚀质量比率随时间的变化, 结果如图 11 所示. 经过一段时间延迟后烧蚀出现, 激光能量密度越大延迟时间越短; 烧蚀发生后, 就出现了明显的超临界烧蚀. 对照图 6 所示的激光波形可知, 不同激光能量密度时, 液态蒸发机理下烧蚀质量比率均随着激光强度的增大而减小. 从特定激光能量密度下烧蚀质量比率的变化来看, 脉冲辐照期间烧蚀机理的转换明显. 在光强峰值时刻附近, 因烧蚀温度大于热解产物临界温度, 烧蚀机理以气体动力学机理为主; 在脉冲尾段, 由于工质温度接近临界温度, 蒸发剧烈, 同时光强又不足以支撑温度继续提高, 因此液态蒸发烧蚀机理占主导.

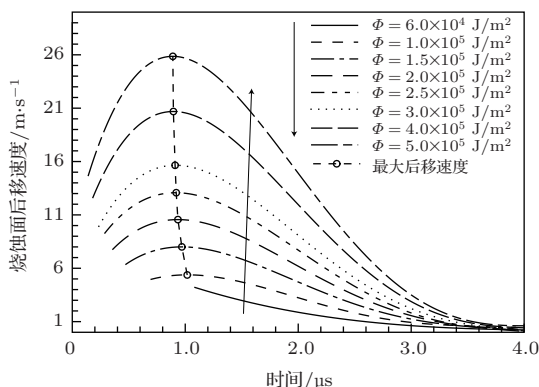


图 10 不同激光能量密度下, 烧蚀面后移速度随时间的变化

3.3 烧蚀产物

不同激光能量密度下烧蚀产物的组成如图 12 所示, 可见激光能量密度越大 POM 的分解越彻底, 烧蚀产物的分布越集中, 产物的平均分子量越小. 根据以上讨论可知, 激光能量密度较大时烧蚀温度和 POM 分解程度都较大, 从能量角度看, 单位质量物质消耗的能量更多. 因此, 若在激光加工等领域考虑激光与 POM 相互作用时, 应在兼顾加工速率的前提下适当控制激光能量密度以提高经济效益. 相反, 若希望应用激光烧蚀 POM 的诱

导冲量, 则应提高激光能量密度, 以便获得更大的排气速度.

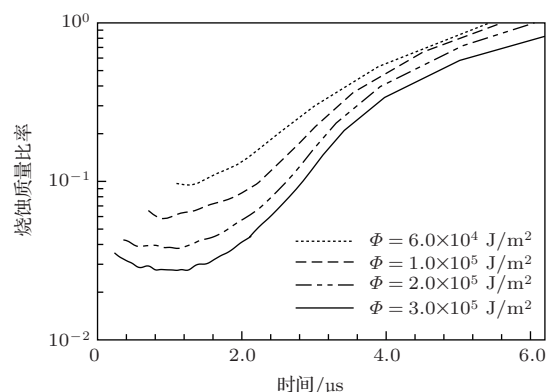


图 11 不同激光能量密度时, 液态蒸发机理下烧蚀质量比率随时间的变化

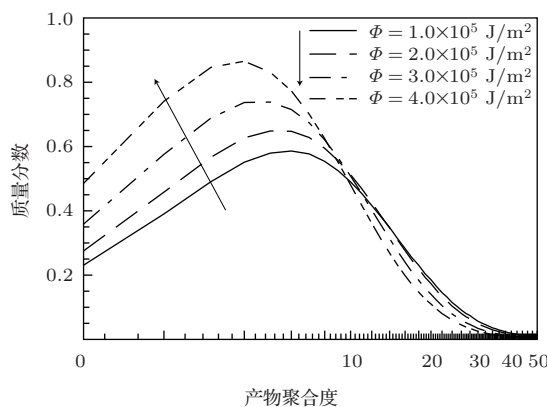


图 12 不同激光能量密度下烧蚀产物的组成

4 结 论

从激光辐照下 POM 的升温和热解着手, 本文详细计算了热解产物的组分和热力学性质, 并以产物混合物的临界温度作为判别条件, 研究了亚临界温度和超临界温度时 POM 的烧蚀过程, 建立了包含升温、相变、热解及热解产物飞散等过程的热-化学耦合模型. 结果表明: 随着 POM 热解率的增大, 其产物的临界温度逐渐减小, 这将显著影响质量损失机理和烧蚀进程; 强激光辐照下 POM 的烧蚀温度高于汽化温度, 并且烧蚀温度和 POM 分解率均随着激光能量密度的增加而增大; 随着激光辐照时间的增加, POM 的烧蚀机理逐步由气体动力学机理转变为液态蒸发机理. 在激光能量密度小于 $3.0 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ 时, 本文模型能准确描述 POM 的烧蚀过程, 模型中对 POM 热解的处理采用无规热解模型, 没有考虑 O_2 和 POM 添加剂 (稳定剂、

成核剂等)的影响. 此外, 限于篇幅, 本文没有考虑后续羽流场与激光的相互作用, 我们将在以后的工作中加以逐步完善.

参考文献

- [1] Ageichik A A, Repina E V, Rezunkov Y A, Safronov A L 2009 *Tech. Phys.* **54** 402
- [2] Phipps C, Birkan M, Bohn W, Eckel H A, Horisawa H, Lippert T, Michaelis M, Rezunkov Y, Sasoh A, Schall W, Scharring S, Sinko J 2010 *J. Propul. Power* **26** 609
- [3] Zhang Y, Lu X, Zhou M L, Lin X X, Zheng Z Y, Li Y T, Zhang J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 087901
- [4] Pflöging W, Baldus O, Bruns M, Baldini A, Bemporad E 2005 *Proc. SPIE* **5713** 479
- [5] Lippert T 2004 *Adv. Polym. Sci.* **168** 51
- [6] Schall W O, Eckel H A, Tegel J, Waiblinger F, Walther S 2004 *Final Report* (London: EOARD) FA8655-03-1-3061
- [7] Watanabe K, Mori K, Sasoh A 2006 *J. Propul. Power* **22** 1150
- [8] Sinko J E, Sasoh A 2011 *Int. J. Aerospace Innovat.* **3** 93
- [9] Saki T, Ichihashi K, Matsuda A, Sasoh A 2009 *Proceeding of 40th AIAA Plasmadynamics and Laser Conference* (San Antonio: AIAA) p3590
- [10] Tong H F 2006 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [童慧峰 2006 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [11] Sinko J E, Phipps C R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 131105
- [12] Bituryn N 1999 *Appl. Surf. Sci.* **138–139** 354
- [13] Tan X Y, Zhang D M, Li Z H, Guan L, Li L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3915 (in Chinese) [谭新玉, 张端明, 李智华, 关丽, 李莉 2005 物理学报 **54** 3915]
- [14] Hu H F, Ji Y, Hu Y, Ding X Y, Liu X W, Guo J H, Wang X L, Zhai H C 2011 *Chin. Phys. B* **20** 044204
- [15] Bituryn N, Luk'yanchuk B S, Hong M H, Chong T C 2003 *Chem. Rev.* **103** 519
- [16] Poling B E (translated by Zhao H L) 2006 *The Properties of Gases and Liquids* (Beijing: Chemical Industry Press) pp8–29 (in Chinese) [柏林 B E 著 (赵红玲译) 2006 气液物性估算手册 (北京: 化学工业出版社) 第8—29页]
- [17] Dong X F, Fang L G, Chen L 2006 *Estimating Principles of Properties and Computer Calculation* (Beijing: Chemical Industry Press) pp41, 42 (in Chinese) [董新法, 方利国, 陈砾 2006 物性估算原理及计算机计算 (北京: 化学工业出版社) 第41, 42页]
- [18] Liu Z Y 1998 *AIChE J.* **44** 1709
- [19] Pekker L, Keidar M, Cambier J L 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 034906
- [20] Peng D Y, Robinson D B 1976 *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15** 59
- [21] Tong J G, Wu M Y, Wang P Y 2006 *Advanced Engineering Thermodynamics* (Beijing: Science Press) pp78, 79 (in Chinese) [童钧耕, 吴孟余, 王平阳 2006 高等工程热力学 (北京: 科学出版社) 第78,79页]
- [22] Stolarov S I, Walters R N 2008 *Polym. Degrad. Stabil.* **93** 422
- [23] Duan Y F 2004 *M. S. Dissertation* (Chengdu: Shanxi University) (in Chinese) [段怡飞 2004 硕士学位论文 (成都: 四川大学)]
- [24] Suzuki K, Sawada K, Takaya R, Sasoh A 2008 *J. Propul. Power* **24** 834
- [25] Mao X, Russo R E 1997 *Appl. Phys. A* **64** 1
- [26] Duan Y, Li H, Ye L, Liu X 2006 *J. Appl. Polymer Sci.* **99** 3085
- [27] Brunco D P, Thompson M O, Otis C E, Goodwin P M 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 344
- [28] Arnold N, Bituryn N 1999 *Appl. Phys. A* **68** 615

Thermal-chemical coupling model of laser induced ablation on polyoxymethylene*

Li Gan[†] Cheng Mou-Sen Li Xiao-Kang

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(Received 8 November 2013; revised manuscript received 16 February 2014)

Abstract

Polyoxymethylene (POM) is a good absorber of CO₂ laser, so it is important to study the ablation mechanisms of polymer materials. Because the laser impact phenomena are terribly complex, there is no general understanding of the mechanism of laser induced ablation of POM. An explicit thermal-chemical coupling model is presented in this paper, which takes account of laser heating, phase transition, thermal degradation, and plume emission. Random thermal degradation is adopted to describe the chemical reaction process when POM is heated up, and consequently, the components of the degradation products under different degradation rates are acquired. The group contribution method is used to evaluate the thermodynamic properties of the degradation products, and the normal boiling point and critical temperature of the product mixture are obtained by the mixing law. If the product temperature is lower than the critical temperature, POM is ablated in the manner of liquid evaporation; otherwise the ablation mechanism is gas-dynamics emission. As for the former, Knudsen layer relationship is employed to calculate the ablation mass; and for the latter, the conservation laws associated with the Jouguet condition are used. Based on the model, the quantitative results of ablation mass, ablation temperature, product component and mass rate of different ablation mechanisms vs. laser fluence are achieved and analyzed, which are consistent with the experimental data quite well.

Keywords: laser ablation, polyoxymethylene, thermal-chemical coupling, critical temperature

PACS: 79.20.Eb, 79.20.Ds, 52.38.Mf, 42.70.Jk

DOI: 10.7498/aps.63.107901

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51306203).

[†] Corresponding author. E-mail: ligan0001@gmail.com