

使用安捷伦手持式 4100 ExoScan FTIR 测量复合材料的热损伤

轻松完成大型部件的无损分析

应用简报

作者

John Seelenbinder

安捷伦科技，美国康涅狄格州



摘要

Agilent 4100 ExoScan FTIR 可对大型部件进行简便、无损式测量，确定其受热损伤的程度。热损伤会引起复合材料环氧树脂组分的氧化，从而导致其强度下降。傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪非常适用于氧化产物的鉴别和定量检测，因而是鉴别热损伤区域的最有效方法。虽然 FTIR 是一项无损测量技术，但如果要在实验室中操作，就必须对大块样品进行拆解，才能使其能够放入分光光度计中。4100 ExoScan FTIR 是一种便携手持式 FTIR，可以在大型部件上对热损伤复合材料进行现场测量，甚至可以在平面大型部件的任意方向上进行测量。用户还可以选择适合的光学探头附件，使 4100 ExoScan 在接触样品时可获得最佳聚焦，轻松完成样品测量。



Agilent Technologies

引言

复合材料是高性能应用材料领域中发展最为快速的分支之一。碳基复合材料可以形成高强度结构，而重量仅为同等铝结构的一半。这类材料对航空业极具意义，因为轻型材料可以有效减少飞机的燃料消耗、提高性能。复合材料自 20 世纪 90 年代中期开始在军用飞机中使用，现在逐渐应用至商用飞机中。

复合材料在大气中不会发生氧化，因此大大减少了维护的工作量；空气氧化是导致金属部件需要维护的主要原因。美国海军开发复合材料型飞机部件的主要目的就是希望减少维护工作量。复合材料部件并不能完全消除耐用性和维护方面的问题，但人们关注的重点慢慢发生了变化。复合材料比金属部件更加容易受到热量和紫外光的损伤。热和紫外光会激发化学反应（如氧化反应），使复合材料的树脂组分发生降解。树脂组分的降解会严重降低复合材料的整体强度，常常导致部件过早报废。据报道，曾经发生过因雷击、发动机过热或发动机起火所引起热应力而导致机械强度下降、变脆和彻底碎裂的情况。

目前仅有几种技术可以监测树脂组分的热损伤或紫外光损伤。将碳/环氧复合材料暴露在高于 550 °F 的条件下，材料会出现断裂、解体、脱层和表面起泡等现象。这类结构问题可以通过多种不同类型的无损检测 (NDI) 技术进行检测。但是，目前的 NDI 技术还无法观察到较低程度的损伤和早期热损伤引起的物理性质下降。而在出现断裂或其它物理问题之前，早期热损伤或 UV 损伤就已经引起了树脂组分的化学变化。复合材料制造商和监管机构已经开始关注由热力或 UV 暴露引起的氧化反应。

文献报道过许多采用中红外光谱法检测早期热损伤的实例。在 20 世纪 90 年代，橡树岭国家实验室发布了报告 Composite Heat Damage Spectroscopic Analysis（《复合材料热损伤光谱分析》）。这项研究对几种测定复合材料板热损伤程度的光谱技术进行了评价。该研究发现漫反射中红外光谱和激光诱导荧光技术最为成功，但要将这两项技术用于 NDI，还需要在构造方面进行进一步开发。第二项研究由大湖复合材料联盟支持的海军制造计划，联合美国海军卓越复合材料制造技术中心于 1994 年发布，再次发现漫反射中红外光谱在早期热损伤测量中可获得良好的结果，但为了在现场分析，仍然有一些工作需要做。

使用 Agilent 4100 ExoScan FTIR 进行复合材料测量

Agilent 4100 ExoScan FTIR 体积小、便于携带，可以直接对样品进行现场测量。4100 ExoScan FTIR 有两种测量模式的探头可供选择：内反射接口 (ATR)，适用于高吸收或非反射样品；而对于复合材料样品，则可使用外反射采样接口。4100 ExoScan 发出的红外 (IR) 光以 45 度角从样品上反射。4100 ExoScan 将采集来自样品表面的漫散射光，这样即可获得复合材料树脂的高信噪比光谱，从而对样品降解情况进行定量检测。系统可以在 4000 至 650 cm^{-1} 的中红外范围内，以 4 cm^{-1} 分辨率对样品进行测量。对飞机的复合材料热损伤进行测量时，分辨率设置为 8 cm^{-1} ，耗时仅为 20 秒。

4100 ExoScan FTIR 软件设置有多种用户交互权限级别。“管理员”级别允许用户使用系统的完整功能进行方法开发，而“技术员”级别则可允许未经培训的用户采集数据，并查看现有方法的结果。这样一来，有经验的人员可以开发分析方法进行测量；也可将同一系统交给生产人员或维护人员，用以对受损部件进行常规检查。

测量环氧树脂的热损伤

我们使用 4100 ExoScan FTIR 对数个曾经暴露于高温下的飞机复合材料部件进行了测量。977-3 和 5250-4 复合材料部件上热损伤结果的特征光谱分别如图 1a 和 1b 中所示。图中显示两种树脂系统中都存在着相似的变化。最明显的变化是 1700 cm^{-1} 附近的酯带和过酸酯带明显增强，此外还可以看到光谱指纹区出现了与环氧树脂骨架氧化相关的其它变化。

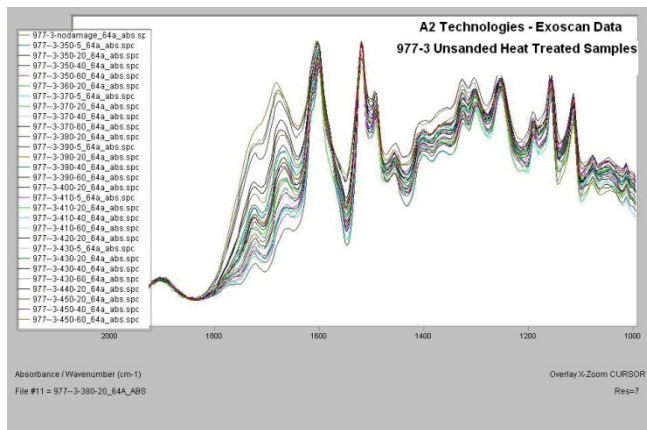


图 1a. 977-3 复合材料热损伤样品的光谱图

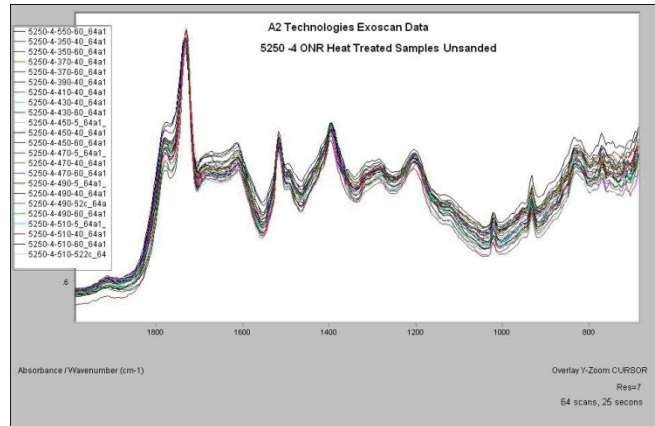


图 1b. 5250-4 复合材料热损伤样品的光谱图

经证明，由热损伤引起的环氧树脂氧化降低了复合材料的物理性质和机械强度。如果可以通过测量预测暴露样品的受热量，则可以预测其物理性质。我们对 6 份 BMS 8-212 复合材料样品进行了 20 分钟的热处理。处理温度以 $25\text{ }^{\circ}\text{F}$ 的升幅从 $350\text{ }^{\circ}\text{F}$ 升高到 $500\text{ }^{\circ}\text{F}$ 。使用 4100 ExoScan FTIR 测量样品的光谱图，分辨率为 8 cm^{-1} ，扫描时间约 25 秒。样品的光谱图如图 2 中所示，采用偏最小二乘 (PLS) 法对不同处理温度下的谱图进行回归分析。对数据进行均值中心化处理后，使用 Savitsky-Golay 算法对以九点间距处理的一阶导数光谱进行相关性分析。校正的统计结果如图 3 中所示。校正只需要一个载荷向量，所得交叉验证的标准误差约为 10 度，如图 3a 中所示。使用交叉验证程序以实测值对预测浓度作图，得到良好的相关性值 0.93。第一个载荷向量如图 3b 中所示；该载荷向量显示了与温度变化相关的光谱图区域。该载荷向量表明：光谱图整个指纹区都发生了变化，这可能与暴露温度相关。

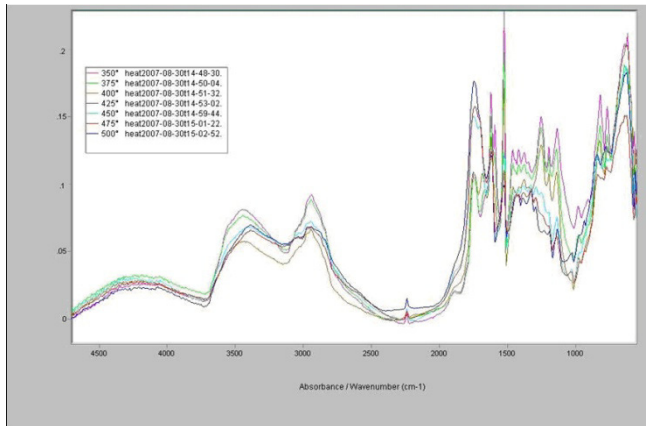


图 2. BMS 8-212 复合材料按所列温度进行 20 分钟热处理后的光谱图

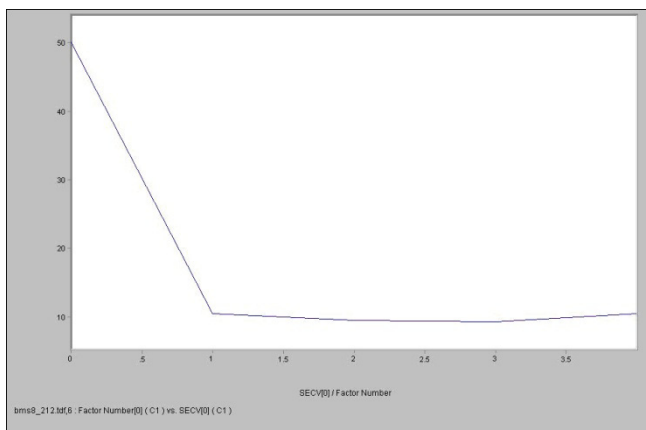


图 3a. 以交叉验证标准误差对热处理 BMS 8-212 复合材料样品的 4100 ExoScan FTIR 光谱图因子数作图。该图显示只有一个载荷向量，标准误差约为 10 °F。

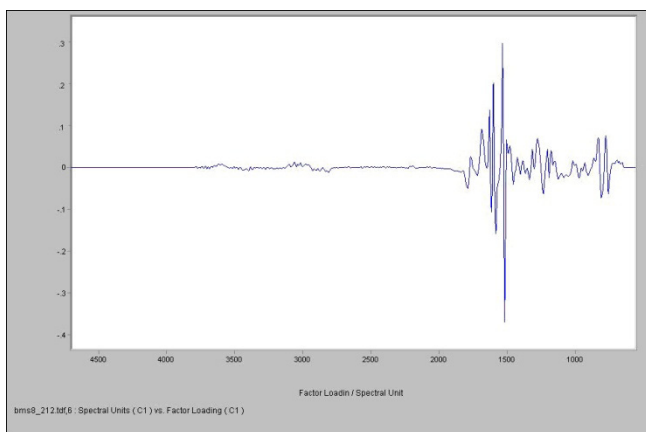


图 3b. PLS 校正的第一载荷向量显示经过热处理的 BMS8-212 复合材料样品 4100 ExoScan FTIR 光谱图与处理温度具有相关性。该载荷向量显示：红外光谱指纹区的变化与温度变化具有相关性。

我们使用上述 PLS 建立了一个校正方法，并将其保存到 ExoScan 4100 FTIR 软件中。在 425 °F 条件下对复合材料样品进行热处理后，使用 4100 ExoScan 采集光谱图，然后用上述方法对光谱数据进行处理。如图 4 中所示，分析结果显示出预测的暴露温度。

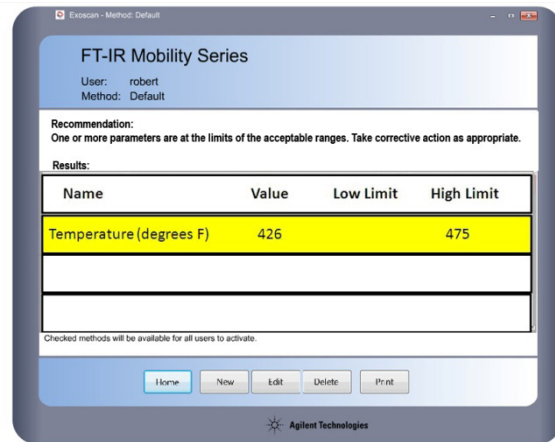


图 4. 4100 ExoScan FTIR 软件截图，显示使用 4100 ExoScan 复合材料温度暴露方法对样品的测量结果。该结果以黄色突出显示，因为其处于边缘值和临界值之间。

用户可以设置 4100 ExoScan FTIR 定量方法的边缘值和临界值。如果结果高于边缘值，软件将以黄色突出显示结果，如果高于临界值，将以红色突出显示，用以向操作员发出警告；如果数值处于合格范围内，则以绿色突出显示。预测的暴露温度 426 °F 以黄色突出显示，因为临界值设置为 400 °F。

测量复合材料飞机部件

我们使用 4100 ExoScan FTIR 系统对受热损坏的飞机部件进行了测量。图 5 中所示为使用 4100 ExoScan 系统测量因发动机起火而损坏的部件。由于支撑结构的热传导作用，使得该部件因起火而损坏的区域并不均匀。在这种情况下，需要对该部件上各点的损坏程度进行测量，确定复合材料中可以维修的部分。



图 5. 使用 4100 ExoScan 系统测量因发动机起火而损坏的复合材料飞机部件的热损伤。

复合材料部件在维修之前通常要用砂纸打磨掉油漆，或除去受损部分。砂纸打磨暴露出来的区域富含碳纤维，将大量吸收 IR 辐射。因此，需要将红外光束对准此类纤维，使这些打磨表面的信号最大化。4100 ExoScan FTIR 用户可以在转动仪器的同时观察光谱强度，在确定获得最高强度时再进行样品测量。

图 6 所示为从受损部件中的 4 个区域测得的光谱图，可以看到不同测量位置的羰基区域存在着差别。如上文所述，羰基区域吸收增强是热损伤的特征。我们发现最靠近金属支撑结构的部分热损伤最严重，这很可能是由金属和复合材料之间大量的热传导造成的。这一信息可以帮助维修技术人员确定部件上需要彻底更换的区域，或者哪些区域可以通过修补进行修复。

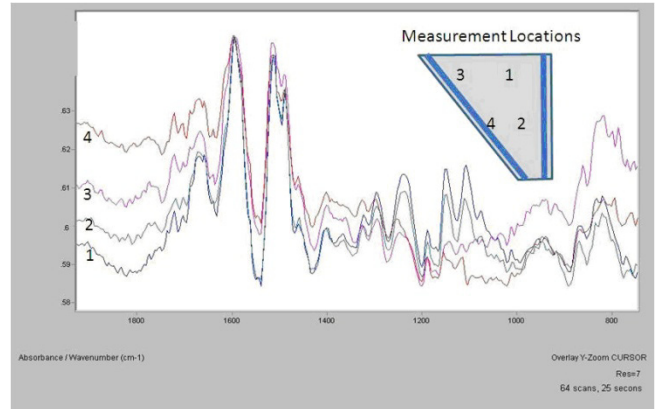


图 6. 使用 4100 ExoScan FTIR 测量受热损伤的复合材料飞机部件。插图中所示为测量的位置。结果表明，邻近导热金属支撑结构的区域受到的热损伤最为严重。

结论

综上所述，Agilent 4100 ExoScan FTIR 是最有效且无损的复合材料热损伤监测手段。本实验除了测量复合材料的光谱图以外，还使用 4100 ExoScan FTIR 软件开发了可以预测复合材料暴露温度的校正方法。

4100 ExoScan FTIR 是一种可以在现场进行操作测试的系统，可以在现场对大型复合材料部件和零件进行 FTIR 分析，无需再将其拆解并送到实验室进行测量。

除 4100 ExoScan FTIR 以外，安捷伦还提供有 4200 FlexScan FTIR。4100 ExoScan 和 4200 FlexScan 均可实现简单、手持式的 FTIR 分析，只是规格稍有不同。4200 FlexScan 采用了与 4100 ExoScan 相同的光学部件，但其光学部件和电子组件分为两个部分，通过电缆相连接。所以 4200 FlexScan 的手持部件体积更小，但仍能提供多种应用所需的光谱性能。4200 FlexScan 配有一个 3 磅重的光学探头，与一个 4 磅重的电池和电子包相连接。虽然规格有所不同，但是两种系统（包括软件）的使用方法是完全相同的。4100 ExoScan 采用完整的紧凑型设计，而 4200 FlexScan 由于尺寸更小，更适合在狭小空间内使用。



www.agilent.com/chem/cn

© 安捷伦科技公司，2008–2011
2011 年 5 月 1 日出版
出版号 5990-7792CHCN