

# 利用便携式傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析等离子体处理过的碳纤维增强复合材料 (CFRP)

## 应用简报

材料测试

### 作者

Alan Rein, Ph.D.  
Pik Leung Tang, Ph.D.  
Agilent Technologies, Inc., USA



### 前言

由于兼具质量轻、伸缩性好和抗冲击性强等独特性质，工程级的 CFRP 广泛应用于商用和军用航空领域。CFRP 是一种有机材料，其物理和化学应力与航空制造业中使用的金属有明显的不同。Agilent 4100 ExoScan FTIR 是一种实用性很高的无损分析仪，可用于检测由于高温暴露对 CFRP 造成的破坏性的化学氧化变化。在本应用简报中，我们将展示 4011 ExoScan 同样能够有效地测量等离子体处理对 CFRP 剥离层的修复和激活特性，以使 CFRP 各部分之间实现最佳的键合。

复合材料零件通常采用预浸料成型，也就是将预浸料填充于模具中以获得所需的形状。该过程首先是将预浸料置于其他材料的各层之间，然后将整个体系置于真空当中。剥离层（脱模布）通常用于防止复合层压板与其他薄层发生相互粘连。该层包含一种化学脱模剂，通常是聚二甲基硅烷 (PDMS) 或者基于碳氢化合物的材料（蜡）。从成型的 CFRP 部件中去除剥离层后，难免会有一些脱模剂残留，因此必须进行处理并活化 CFRP 表面，从而获得最佳的键合。表面处理和活化通常采用射频等离子体。在等离子体清除过程中，如果 CFRP 部件处理不当，将会导致次优化的成键表面。处理不足会使脱模剂不能充分发生改变，而处理过度虽改变了脱模剂，但也会导致 CFRP 出现热损伤。处理不足还会导致更加严重的粘接失效，从而极大地降低其机械强度；而处理过度将会导致 CFRP 损伤，但对剥离强度影响不大。因此，精细的等离子体处理过程是非常有必要的，确保材料表面得到有效的处理同时还能将 CFRP 的热损伤降到最低。

等离子体处理的有效性主要取决于等离子体喷嘴在 CFRP 表面移动的速度以及喷嘴和样品表面的距离。以上两个参数的微小变化都会导致等离子体处理的有效性大大降低。本研究主要是证实采用手持式 FTIR 可以无损检测和测量等离子体处理后 CFRP 的化学变化，同时通过多变量预测算法来客观评价等离子体处理的有效性。

## 实验部分

### 材料、实验方法和仪器

为了验证手持式 FTIR 设备，例如 4100 ExoScan 和最新推出的 4300 手持式 FTIR（参见工具栏）在测量等离子体处理的有效性方面的能力，本实验采用了测量 CFRP 层间粘接剥离强度值 G1c 的方式进行。首先，固定等离子体喷嘴的横向移动速度，递进地改变喷嘴到样品表面的纵向距离，由此测定 CFRP 测试条 FTIR 光谱的变化与等离子体喷嘴到样品表面的距离的关系。通过这种方式，所有的表面处理状态，如处理过度、最佳处理和不足，都可以通过 FTIR 测量获得。含有 PDMS 或蜡状脱模剂的 CFRP 处理表面，在经过上述的等离子体清除处理后可以采用 4100 ExoScan 进行测试。FTIR 系统配有高收集效率的漫反射采样接口（图 1）。所有 FTIR 谱图都包含 128 张重复叠加扫描的干涉图，可以在 1 分钟左右获得  $8\text{ cm}^{-1}$  的分辨率。



图 1. 配有漫反射采样接口的用于测量复合材料的 Agilent 4100 ExoScan FTIR 光谱仪

CFRP 样品从模具中取出来后直接进行等离子体处理。同时制备了一些表面含有 PDMS 和蜡状脱模剂的 CFRP 样片。等离子体喷嘴在每个 CFRP 样片上的横向移动速度为 6 cm/s，对样片表面的扫描时间大约 4.5 秒。等离子体喷嘴与样片表面之间的距离通过预设的程序控制，变化范围为 20.5 mm 到 5 mm（图 2）。喷嘴与样片最大的纵向距离（最大的间隙尺寸）将造成对样片表面的处理不足，样片在 100 °C 下还能保持良好。若因为间隙尺寸较小而使喷嘴距离样片太近，将会对样片造成过度处理，使样片表面的瞬间温度超出 260 °C。在整个处理过程中，对样片的表面进行了 20 次红外测量。由谱图可见，每一次测量样片表面的温度均有所差异。另外，本实验还对许多经过不同高度的等离子体喷嘴处理过的样片进行粘接剥离强度测量。

### 实验设置：等离子体处理

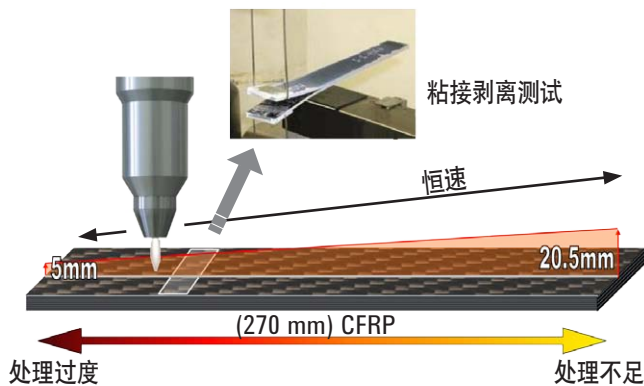


图 2. 等离子体喷嘴以恒定的速度在 CFRP 的表面移动，同时不断降低与表面之间的距离以产生样品表面的温度变化。喷嘴与样品表面之间的距离最小时，将产生最高的表面温度。采用 Instron 5566 万能试验机进行粘接剥离实验以获得 G1c 值。CFRP 切片长 270 mm。两个切面采用黏胶粘在一起以进行剥离测试



### 用于复合材料分析的优化型手持式 FTIR

安捷伦已经研发了下一代手持式 FTIR 分析仪以用于复合材料产品的分析。4300 手持式 FTIR 设备的研制凝聚了研发部的心血，包括红外光谱的无损检测与材料分析。

**质量轻。** 仅 4.8 磅 (2.2 kg) 的重量，FTIR 4300 是目前最轻的手持式 FTIR 设备。可减少身体疲劳，延长测量工作时间。

**平衡。** 由于该仪器的重心位于把手处，使用舒适。进行更加精准的测量。

**快速扫描。** 配有优化的 MCT 探测器，4300 FTIR 可以进行快速的测量。可以在更短的时间内扫描大面积样品。

**无损。** 手持式光谱仪可用于对物体或表面的测量。不需要取样送到实验室进行分析。

**即时得到结果。** 原位的分析可以使您及时做出决定。关注最重要位置的测量。

**通用性。** 一系列可换的、无需校准的采样接口可用于分析一系列的材料和表面。

**直观性。** 易用的软件帮助用户获得良好的数据。程序化的实验方法、高级数学模型支撑以及报告功能都在软件中自动运行。

采用具有记录时间和温度传感器的热成像摄像机，单独测定了喷嘴和 CFRP 表面之间的距离与温度的关系。测定的流量与喷嘴的横向移动速度和喷嘴的高度有关，随着等离子体喷嘴与样片表面距离的减小，样片表面的温度逐渐升高（图 3）。

## 结果和讨论

在等离子体喷嘴与样品表面的距离达到最小和最大时，脱模剂残留的谱图基本没有变化（图 4）。在分析这些谱图的过程中，某些区域的信息非常有意义。例如，处于  $3400\text{ cm}^{-1}$  的宽谱振动峰来源于 O-H 伸缩振动模式，处于  $3100\text{ cm}^{-1}$  波段的振动峰与芳香族化合物的 -H 伸缩振动有关； $2900\text{ cm}^{-1}$

峰来源于甲基/亚甲基伸缩振动（烷基）， $1720\text{ cm}^{-1}$  峰来源于羰基振动； $1580\text{ cm}^{-1}$  和  $1340\text{ cm}^{-1}$  峰与仲醇有关，前一个峰的高度随着温度的升高而减小（即，键合/官能团的损伤或化学变化）；而羰基谱带随着温度的升高而有所增加，主要来源于等离子体诱导的热损伤。

研究表明，无论是 PDMS 还是蜡状脱模剂处理的 CFRP，当等离子体喷嘴距离 CFRP 表面最近时（此时表面温度最高）将会造成氧化损伤，由  $1720\text{ cm}^{-1}$  处的羰基峰强度的不断增加得以证实。同时，无论是 PDMS 还是蜡状脱模剂处理的样品，其处于  $3300\text{ cm}^{-1}$  的 O-H 伸缩振动峰都有明显的减弱。

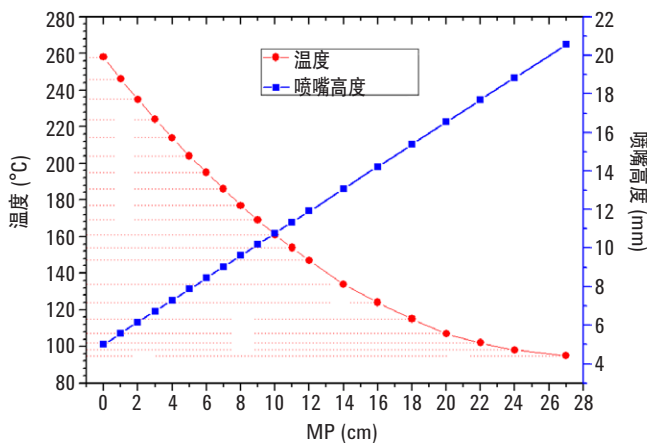


图 3. 喷嘴的高度位置与相应的 CFRP 样片表面的温度之间的关系

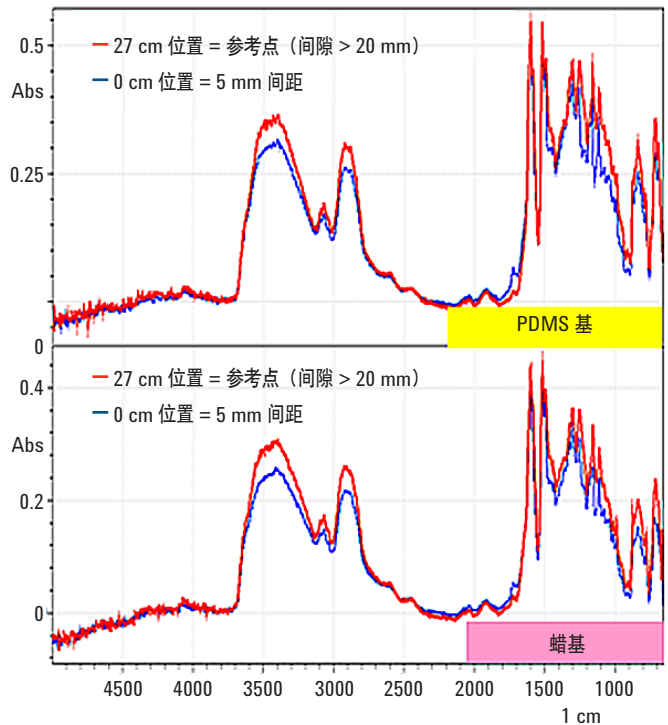


图 4. 在 CFRP 表面残留的 PDMS 和蜡脱模剂的红外谱图。由于 PDMS 制剂含有许多蜡基化合物和 PDMS，因此 PDMS 和蜡具有谱图上的相似性

采用全交叉验证的多元偏小二乘的数据处理方法来分析样品表面的测量位置（反过来又与喷嘴到样片的距离和样品表面暴露的温度有关）与谱峰变化之间的关系。为开发此模型，分别在 780–1850  $\text{cm}^{-1}$  区间和 2715–3700  $\text{cm}^{-1}$  区间采集了 560 个波数点。为进一步优化此模型，采用直尺对样品上的位置进行了测量。采集的谱图文件包括了对应于 0 厘米处的喷嘴到样品最小的距离点 (5 mm) 和对应于 27 厘米处的喷嘴到样品最大的距离点 (20.5 mm)。图 5 显示，实际的测量值与理论预测值极为吻合。以 PDMS 脱模剂处理为例，理论值（即，处理量）的精度在  $\pm 1 \text{ cm}$ 。

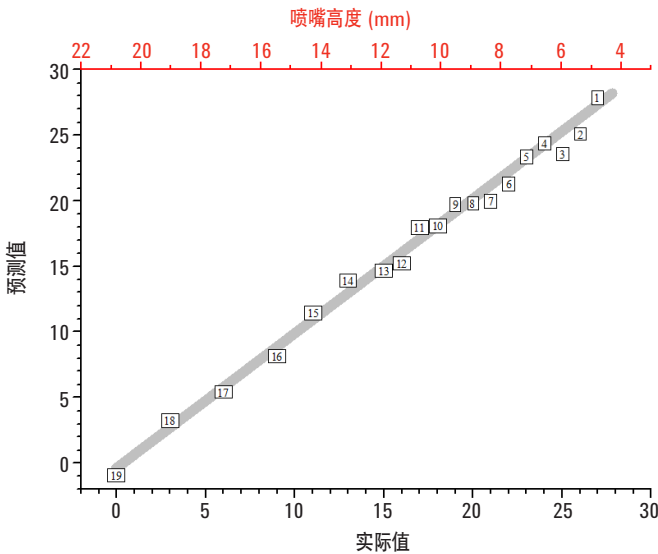


图 5. PLS 多变量分析方法与红外谱图的相关联之处：PDMS 在 CFRP 样品上的分布（即，喷嘴高度和温度）。交叉验证的 PLS 模型，在最终优化的预测模型中采用三个因子

粘接剥离强度测量，结合 XPS 对硅元素含量的测量，可用于确定测试样品最佳处理、处理不足和处理过度区域。然后将此信息应用于 PLS 模型得到的预测值。如图 6 所示，该结果有效绘制了最佳的等离子体处理区域，其仅包含结合力失效区域，因此具有良好的机械强度。其他两种混合或者粘接失效的区域采用黄色或者红色的标识标出，以表示警戒或临界水平。处理过度的区域将会出现混合模式失效，同时也会造成 CFRP 的热氧化，因此处于临界处理区域。

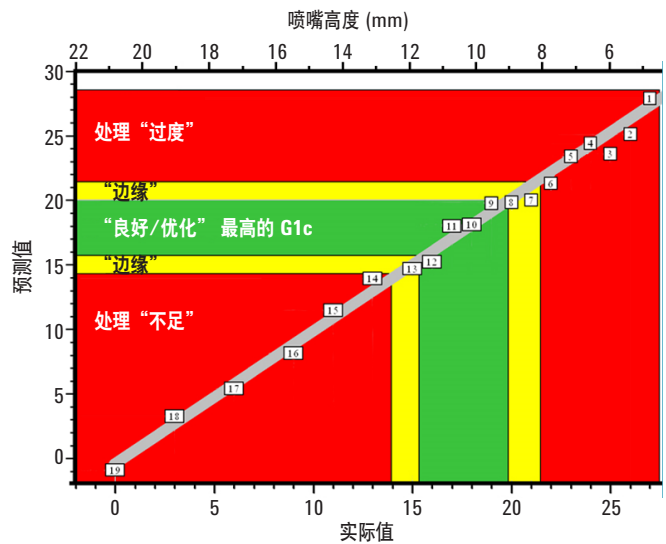


图 6. 分别采用粘接剥离测试和硅元素含量测试来定义不同的处理区域，并且在这些区域用于 PLS 模型的谱图相互重叠。采用 PLS 模型划分的区域非常易于分辨，同时可以反映出许多非常微小的谱图变化。在非常狭窄的绿区间，采用粘接剥离测试得到的 G1c 是最佳的喷嘴高度、移动速度和等离子体类型组合的结果。同时该区域内的温度不足以破坏 CFRP 基底

## 结论

配备漫反射接口的便携式 FTIR 设备，如 4100 ExoScan 和最新推出的 4300 手持式 FTIR 设备，能提供宝贵的信息用于监测等离子体处理以确保去除 CFRP 剥离层脱模剂。实验表明，采用等离子体处理含有 PDMS 和蜡状脱模剂的 CFRP 表面时，部分去除的脱模剂和化学键的变化将会在 FTIR 谱上有所显示。建立多变量 PLS 模型用于分析谱图的变化与喷嘴在 CFRP 表面的位置的关系。然而，该模型与样片表面的温度变化以及化学变化有关。PLS 模型对于等离子喷嘴位置（即，相应的热流）的预测与粘接剥离测试的结果相当吻合。该工作也可与 XPS 元素测量结果相媲美，表明了增加或减少硅元素的含量对实验测定的粘接剥离强度 G1c 值的影响。

## 致谢

安捷伦科技公司诚挚地感谢空客集团创新事业部的科学家和工程师所作出的贡献，包括为本项目提供相关的数据、信息以及讨论。

**[www.agilent.com](http://www.agilent.com)**

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014

2014 年 2 月 26 日，中国印刷

出版号：5991-4033CHCN



**Agilent Technologies**