

# 采用安捷伦新型手持式 4300 FTIR 对复合材料热损伤进行无损式评价

## 应用简报

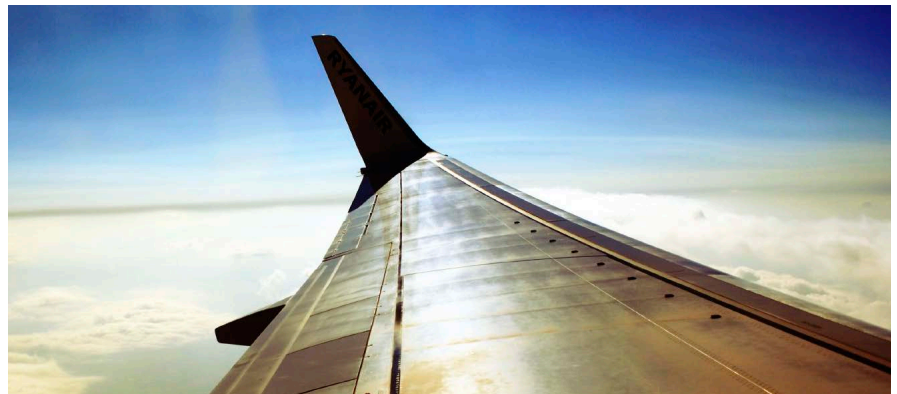
### 材料

#### 作者

Frank Higgins

安捷伦科技

美国康涅狄格州丹伯里



## 前言

在许多行业中，如航空、一般运输、高性能汽车以及体育用品行业，碳或者石墨纤维复合材料正逐渐取代金属结构和部件。与传统金属部件相比，这些材料因其重量轻且强度高而受到青睐。例如，空客 A350 和波音 787 中采用了大约 50% 的复合材料，其中包括机翼和机身部分。军用喷气式战斗机和舰艇也采用了这种材料来帮助提高性能。随着这些关键而复杂的复合材料应用的发展，人们需要一些新的精密分析工具来执行研发、维护及维修工作。

本应用简报讨论了 4300 手持式 FTIR 在现场无损分析飞机复合材料热暴露及损伤方面的优势。



Agilent Technologies

与金属部件不同，复合材料能够被高热不可逆地降解。造成热损伤的原因有多种，如发动机或导弹的排气、电气火灾，或者甚至是雷击。对于严重热损伤，如出现起泡或分层，通常可以通过肉眼观察到。但从长远来看，中等强度的热暴露更为常见，并且可能也是灾难性的。由于部件还没有或只有很少的明显损伤，这种类型的热损伤被称为早期热损伤。

在过去十年里，安捷伦科技公司一直致力于发展和应用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)，并将其作为一种先进技术应用于检测复合材料的分子组成，从而为制造和维护工作提供支持。例如，FTIR 光谱分析现已成为一项检测复合材料热损伤的成熟技术。检测结果可用于确定复合材料热过度暴露区域的宽带和深度，为维修工作提供帮助。

现在，安捷伦的科学家和工程师已经研发出了新一代 FTIR 分析仪，可用于检测复合材料与聚合物。最近发布的 4300 手持式 FTIR 是多年来我们将中红外光谱用于复合材料无损检测分析经验的结晶。

## 方法、材料和仪器

本应用报告所使用的检测仪器为安捷伦 4300 手持式 FTIR。该系统是新一代手持式 FTIR 光谱仪，可实现更高的性能、分析速度、易用性以及优越的人机工程学设计，继而满足各种应用需求。4300 FTIR 具有两种配置方案：一种配备了传统的氘化硫酸三甘氨酸 (DTGS) 检测器，另一种则采用扫描速度更快、热电制冷的汞镉碲 (MCT) 检测器。与 DTGS 型号相比，MCT 型号能够将分析所需的扫描时间缩短 50% 以上。

## 安捷伦 4300 手持式 FTIR 在复合材料及聚合物检测方面的优势



4300 手持式 FTIR 凝聚了安捷伦研发部在中红外光谱材料分析领域的辛勤劳动。它非常适合于聚合物的无损分析。

- **重量轻。**可减少身体疲劳，延长测量工作时间。仅 2.2 kg (4.8 磅) 的重量，4300 手持式 FTIR 是目前最轻的手持式 FTIR 设备
- **平衡。**进行更加精准的测量。由于该仪器的重心位于把手处，使用舒适
- **快速扫描。**可以在更短的时间内扫描大面积样品。配有可选的 MCT 探测器，4300 手持式 FTIR 可以进行快速的测量
- **无损。**不需要取样送到实验室进行分析。手持式光谱仪可以在物体或其表面直接进行测量
- **即时得到结果。**关注最重要位置的测量。现场分析使您能够实时做出决策
- **通用性。**能够分析各种材料和表面。有多种无需校准的可更换采样接口可供选择
- **直观。**易于使用的软件可以指导经验较少的人员更快获得有用的结果。建立在先进的数学模型基础之上的预设方法和报告功能都在后台自动运行

安捷伦的移动光谱研发小组与几家航空及军事单位合作，开发了一系列的复合材料热损伤 FTIR 检测方法。每种方法都采用偏最小二乘法 (PLS) 化学计量学模型进行了校正。暴露于一系列温度的复合材料试样的 FTIR 光谱用于“训练”模型，以检测由于热损伤所致的光谱变化。我们已经采用配备了漫反射附件的 4300 FTIR 所采集的数据建立了 8 个模型 (4 个 MCT 模型和 4 个 DTGS 模型)。光谱采集的分辨率为  $8\text{cm}^{-1}$ ，扫描叠加次数为 64 次。每一个校正集由分别暴露于 375°F、400°F、425°F、450°F、475°F、500°F、525°F 和 550°F 下 1 小时的复合材料试样组成。这些模型由在类似条件下制备的复合材料试样验证集进行验证。

## 讨论与结果

复合材料分析的困难性主要来自于其热损伤机理的复杂性。复合材料结构中的每一种树脂的热降解过程和行为都略有

差别。它们的热降解起始温度和速率也不同。在检测复合材料时需要考虑的另一个主要因素是待分析样品表面的情况。一些复合材料树脂的配方，如 Cytec Surface Master 905 (SM 905, 表 1)，主要用于复合材料结构的表面，在测量前不需要打磨。而其他树脂则用于结构内部核心的复合材料，这些材料在测量前打磨与否都行。碳纤维部件由不同形状的碳纤维组成，但所采用的环氧树脂基质是相同的。一些部件使用线性层状的碳纤维，简称“碳带”。每一层碳带的走向均经过精确的控制以增加强度。其他复合材料的结构则采用编织型碳纤维，简称“碳布”。结构、化学组成以及热效应的差别给单一的 FTIR 预测模型带来了诸多变量。

因此，每一种 FTIR 方法和模型的开发均已考虑到上述提到的各种条件和复合材料。

### 安捷伦 4300 手持式 FTIR 在复合材料及聚合物分析中的应用

- 检测复合材料的热暴露和紫外暴露
- 指导对复合材料的打磨、火焰清理及修补过程
- 检测复合材料表面等离子体处理的有效性以最大程度减小脱模剂对键合的影响
- 确定脱模材料及其与树脂系统的兼容性
- 在进行聚合物涂层前检测金属表面的烃类及硅胶污染物
- 通过材料可靠性鉴别以验证复合材料及聚合物部件的特性和真伪
- 测量聚合物表面涂层的厚度及均匀性
- 监测固化过程

## 复合材料的红外光谱

碳纤维或石墨复合材料的红外光谱通常包含位于  $1600\text{ cm}^{-1}$  和  $1510\text{ cm}^{-1}$  的强的芳香吸收带 (图 1)。完好无损的复合材料通常在  $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  的区域有几个羰基谱峰。 $1670\text{ cm}^{-1}$  处的谱带对应于双共轭酮基 (例如  $\text{Ar-C(=O)-Ar}$ ) 或二级酰胺 ( $\text{R-C(=O)-NH-R}$ )，而  $1730\text{ cm}^{-1}$  处较弱的羰基峰则对应于共轭酯基 (例如  $\text{Ar-C(=O)-O-R}$ )。上述这些官能团应该存在于现代复合材料的合成聚芳烃环氧树脂中。

红外光谱的羰基和芳香区 ( $1850\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) 包含了测量复合材料热损伤的最佳信息。聚芳烃环氧树脂可能包含增韧剂，如聚醚醚酮 (PEEK) 或聚砜类物质，这些混合物都在红外光谱的羰基和芳香区有很强的吸收特征。随着热损伤的增加，上述芳香区谱峰逐渐降低 (负相关，图 1)，同时出现一个新的羰基吸收峰 (正相关)。在热损伤较严重的复合材料中，一个宽的氧化羰基吸收峰出现在大致以  $1722\text{ cm}^{-1}$  为中心的位置 (图 1,  $550^\circ\text{F}$  光谱)，对应于羧酸 ( $\text{COOH}$ ) 和/或单共轭酮羰基。

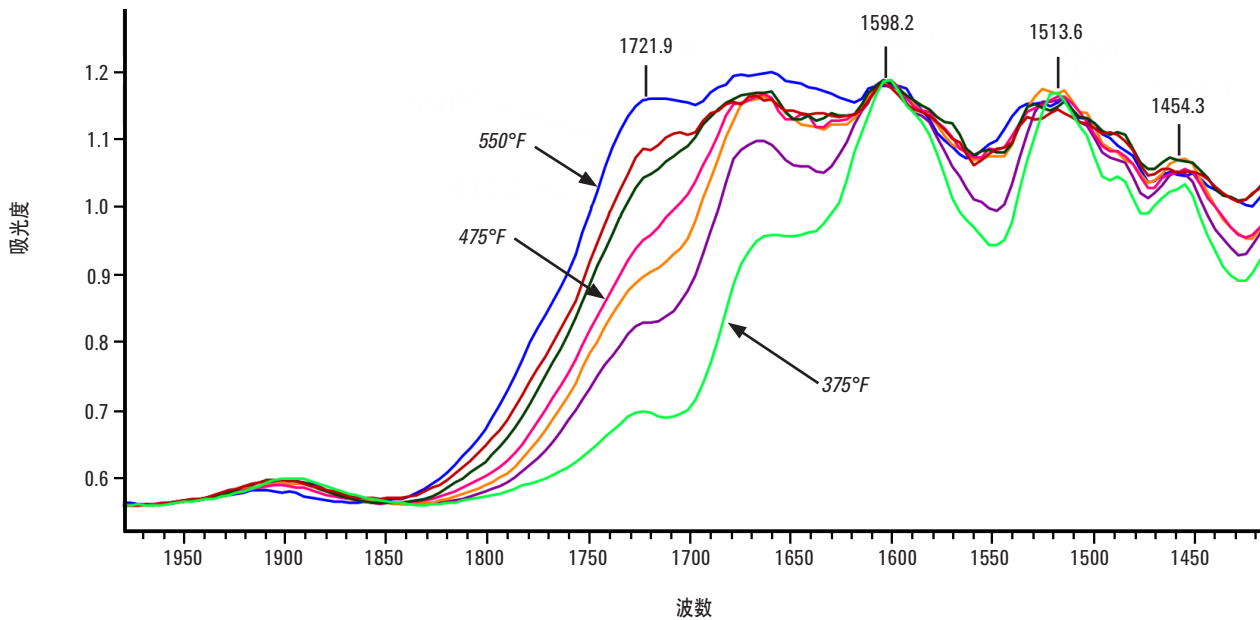


图 1. 采用 4300 MCT FTIR 测得的热损伤后的环氧复合材料 (Epoxy 1) 未打磨碳带的红外光谱。复合材料试样分别暴露于  $375^\circ\text{F}$ 、 $425^\circ\text{F}$ 、 $450^\circ\text{F}$ 、 $475^\circ\text{F}$ 、 $500^\circ\text{F}$ 、 $525^\circ\text{F}$  和  $550^\circ\text{F}$  下一小时。 $1722\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带来自于与树脂氧化相关的羰基伸缩振动，是复合材料热暴露过量的指标

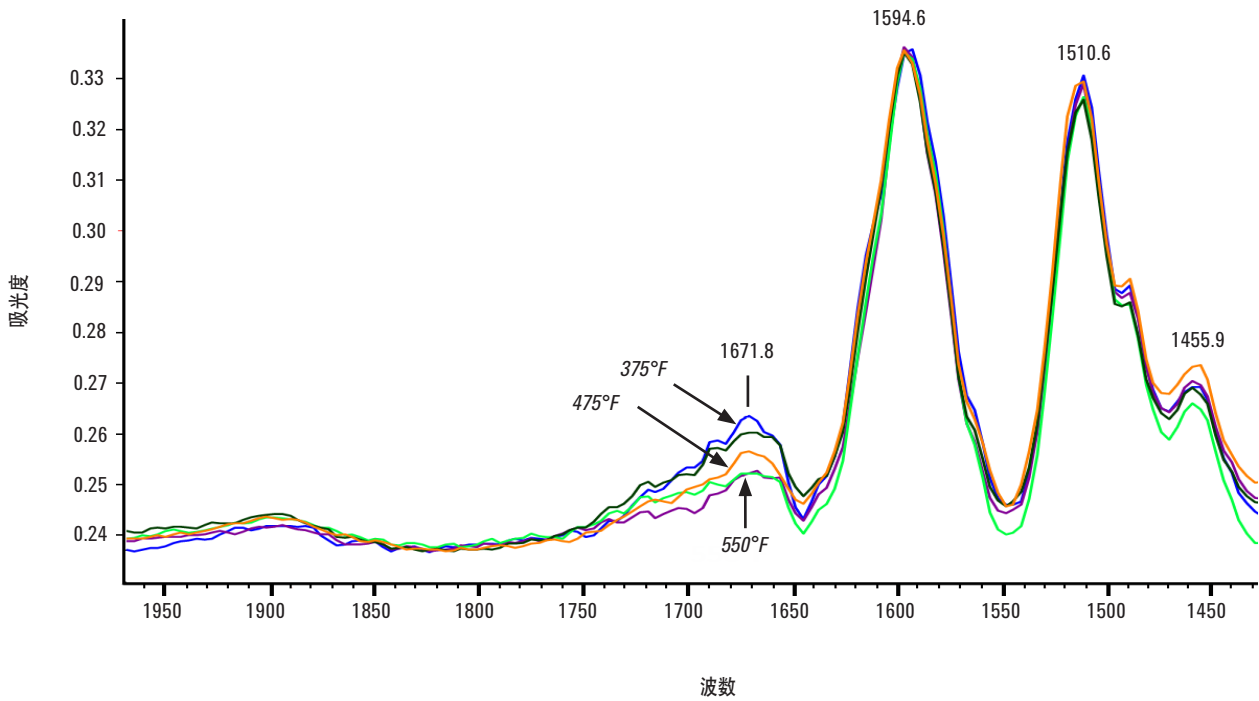


图 2. 采用 4300 MCT FTIR 测得的热损伤后的 Epoxy 1 打磨碳带的红外光谱。复合材料试样分别暴露于 375°F、425°F、475°F、525°F 和 550°F 下一小时。由图可见 1722  $\text{cm}^{-1}$  振动吸收带缺失，这是由于在厌氧环境下复合材料出现损伤

复合材料中表面以下的热损伤机理被认为是厌氧反应。图 2 所示的增韧环氧复合材料 (Epoxy 1) 打磨带红外光谱支持了这一推断的机理。在 1700  $\text{cm}^{-1}$  区域没有出现羰基吸收带的增加。热损伤复合材料打磨后的红外光谱的主要区别是 1672  $\text{cm}^{-1}$  吸收带的减弱 (图 2)，该吸收带是来自于双共轭酮羰基，也可能来自于二级酰胺羰基。这一谱带的减弱很好地表明了其与温度暴露的负相关性。其他打磨后的复合材料的红外光谱显示出芳香基团谱峰已消失，但 1720  $\text{cm}^{-1}$  处未观察到氧化吸收带的增加，而未打磨复合材料的光谱可观察到增加。

### 复合材料分析校准模型的性能

复合材料的种类及测量的统计结果见表 1。 $R^2$  值是 PLS 校正模型的相关系数，当其值为 1.000 时表明与光谱数据之间完全相关。交叉验证的标准误差 (SECV) 是评价模型结果误差值的一个很好指标，其单位为温度 ( $^{\circ}\text{F}$ )。 $R^2$  与 SECV 值只是基于校正数据集计算得来的。预测的均方根误差 (RMSEP) 以及相对百分比误差 (Rel. % error) 则是模型对复合材料试样验证集的预测结果计算得到的。RMSEP 是校正模型预测未知的真实样本的平均误差，其单位为温度 ( $^{\circ}\text{F}$ )。

表 1. 采用 4300 FTIR MCT 和 DTGS 配置检测四种复合材料所得的 PLS 校正模型及验证性能结果

仪器	模型统计	未打磨的 SM905	未打磨的 Epoxy 1 碳带	未打磨的 Epoxy 2 碳布	打磨的 Epoxy 1 碳布
4300 MCT	R <sup>2</sup>	0.96	0.98	0.97	0.92
	SECV	12	8	9	13
	RMSEP	12	14	12	19
	相对百分比误差	1.9	3.1	3.0	3.4
4300 DTGS	R <sup>2</sup>	0.98	0.98	0.97	0.88
	SECV	8	8	10	20
	RMSEP	10	10	16	23
	相对百分比误差	1.9	1.8	4.3	4.2

相对百分比误差（表 1）是验证集在 425–525°F 温度范围内结果的相对百分比误差的平均值。例如，一个 475°F 验证试样 3% 的相对误差 (+/- 14°F) 表明其预测值范围在 461–489°F。

上述结果表明不同配置的 4300 FTIR 的校正性能是相似的，对验证集的预测结果的相对误差都在 5% 以内。而预期的目标性能是验证集预测结果的相对误差小于 10%。对于未打磨的 Epoxy 1 碳布以及打磨的 Epoxy 1 碳带，MCT 配置的校正结果要略好一些。而对于未打磨的 SM 905 及 Epoxy 1 碳带而言，4300 的两种配置的校正性能不相上下。4300 MCT 系统采集光谱只需 7 秒，而在扫描叠加次数相同的情况下，4300 DTGS 则需要 17 秒。两种 4300 配置在人机工程学上是完全一致的，但扫描速度较快的 MCT 4300 可能更适合于那些需要对样品的较大表面积或不太容易接近的位置进行重复分析的应用。

上面显示的校正结果被输入到 Microlab 软件包，以针对每一种特定树脂的热暴露生成具体的分析方法。4300 手持式 FTIR 还集成了一台计算机，用于运行移动版的 Microlab 软件。它可以显示测量结果，预测热暴露的程度，并根据预设的阈值用不同颜色来标识结果。绿色表示热暴露程度较轻，而红色则表明足以对复合材料造成损伤的热暴露程度。

除了预测热暴露程度之外，所建立的方法还可以包含其他内容，用于分析样品化学的其他方面，或者提供有关结果有效性的信息。热损伤的分析方法还包含了一项内容，即用来确定是否存在烃污染（油污染指数）以及确定样品测量结果在统计学上是否与校正集匹配（M-距离）。与主要的热暴露分析内容一样，这些项目的测定结果也被赋予一个临界阈值并且用相应的颜色进行标识。本文展示了一个关于损伤样品测量结果的软件输出示例（图 3）。

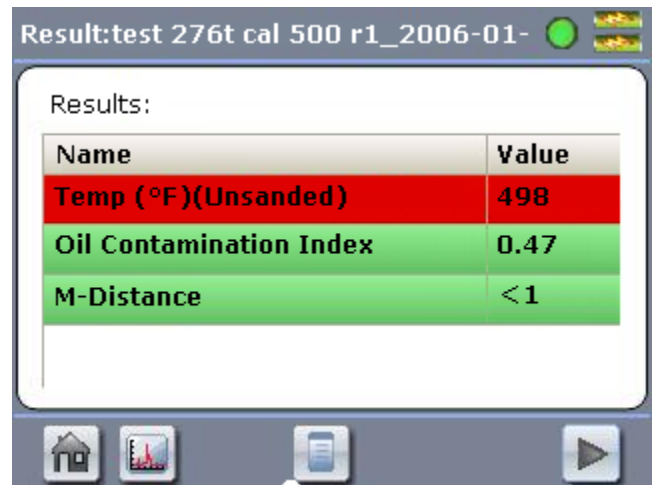


图 3. 500°F 下暴露 60 分钟后的未打磨的 Epoxy 1 碳带样品的 4300 手持式 FTIR 检测结果。结果以红色显示，表明这个样品超过了所设定的热损伤临界阈值

## 结论

我们展示的结果表明 4300 手持式 FTIR 能够有效地测量碳纤维复合材料热暴露过量和热损伤。未打磨的复合材料的漫反射光谱表明氧化羰基吸收带的强度随着暴露温度的升高而增加。打磨后的复合材料的光谱则显示复合材料中聚合物树脂的酮基或酰胺吸收带已消失。

两种配置的 4300 (MCT 和 DTGS) 在针对热损伤复合材料试样的校正集与验证集的分析中性能相似。MCT 4300 的扫描速度较快, 可能更适合于那些需要对较大表面积进行检测的应用, 以及那些较为特殊的物体, 其所处环境或检测位置对检测人员体力要求较高。

随着人们越来越多地使用复合材料替代金属部件, 需要更为精密的诊断工具来检测问题以及确证材料的化学组成。安捷伦 4300 手持式 FTIR 针对这一项任务进行了优化。它能够现场无损地检测复合材料及聚合物产品、物件及部件, 帮助用户确定这些材料的质量、性能、损伤及降解程度, 从而实时作出决策。

**[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3月3日，中国印刷  
出版号：5991-4037CHCN



**Agilent Technologies**