

飞机侧窗 PMMA 裂纹分析

侯学勤 范金娟 何玉怀

(北京航空材料研究院,中国航空工业集团公司失效分析中心,北京 100095)

摘要 某型飞机侧窗有机玻璃即聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的边缘连接部位出现多处裂纹。对侧窗 PMMA 裂纹分布位置、形貌做了宏观分析,对裂纹断口进行了微观分析,对 PMMA 本体及其表面棕黄色带状区进行了傅立叶红外光谱分析,做了 PMMA 应力-溶剂腐蚀断裂试验;确定了侧窗 PMMA 裂纹为应力-腐蚀裂纹,主要是由于受到 FN-303 氯丁橡胶胶粘剂的腐蚀作用所致。

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯 裂纹 应力-腐蚀 溶剂

有机玻璃是高分子化合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的俗称,是透光性最好的塑料,具有突出的耐候性、耐老化性以及优良的电绝缘性和加工适应性。与无机玻璃相比,PMMA 又具有轻质、高韧的特点。因而,PMMA 被大量用于制备飞机座舱透明件,对其不同条件下的断裂行为及断口特征也进行了大量研究^[1-5]。PMMA 的不足之处是硬度和冲击强度低,耐磨性差,易被划伤和产生银纹。

某型改装飞机在三个飞行架次后的例行检查中发现,侧窗 PMMA 边缘连接部位出现多处裂纹。普查结果表明,该型改装飞机侧窗 PMMA 全部存在裂纹,包括改装后未经使用的飞机。该型改装飞机的侧窗 PMMA 为 YB-3,通过周边的 U 型安装槽、FN-303 氯丁橡胶胶粘剂和 XM48 腻子固定在飞机金属骨架上。

笔者对侧窗 PMMA 裂纹的位置和形貌进行了宏观检查,对人为打开的裂纹断口进行了微观分析并与人为应力-溶剂腐蚀裂纹断口进行了对比研究,对侧窗 PMMA 表面棕黄色区和玻璃本体进行了傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析,对侧窗 PMMA 的性质和产生的原因进行了探讨。

1 试验部分

1.1 仪器

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 600 型,美国 FEI 公司;

FTIR 仪:MAGNA-IR 750 型,美国 Nicolet 公司。

1.2 宏观检查

侧窗 PMMA 呈弧形面,分为凹面和凸面,表面投影近似呈三角形形貌(因而将侧窗 PMMA 的三边相应地命名为底边和侧边),其形状见图 1。U 型安装槽转角附近可见棕黄色带状区,槽底有较多的白

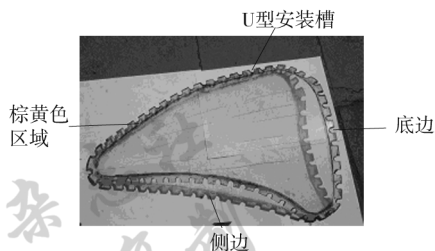


图 1 侧窗 PMMA 宏观图

色腻子。裂纹位于安装槽及其附近的棕黄色带状区,长度从数毫米至 30 mm 不等,大多数从凹面起源,且底边区域的裂纹比侧边区域多且明显,顶角区域也可见多个较明显的裂纹。

侧窗 PMMA 裂纹的典型形貌见图 2 和图 3。由图 2、图 3 可见,裂纹由棕黄色带状区表面起源,沿 PMMA 表面和厚度方向扩展。裂纹虽分布在 U 型安装槽附近,但绝大多数未与 U 型安装槽表面相交。PMMA 侧窗上裂纹最多而密集的区域见图 2,

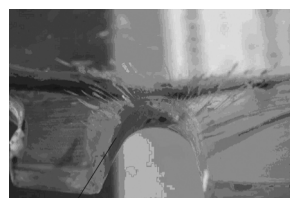
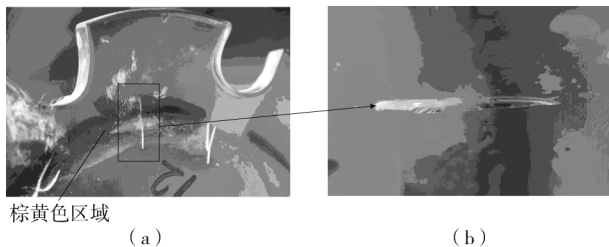


图 2 侧窗 PMMA 底边裂纹



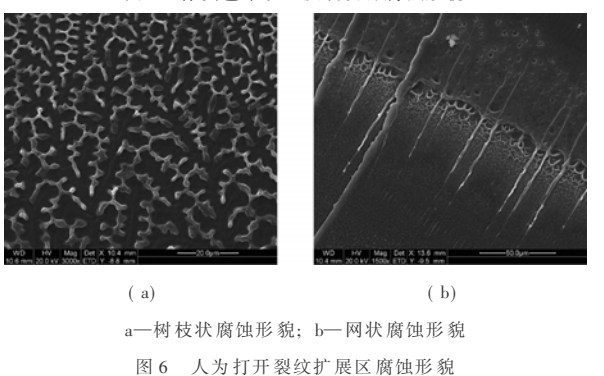
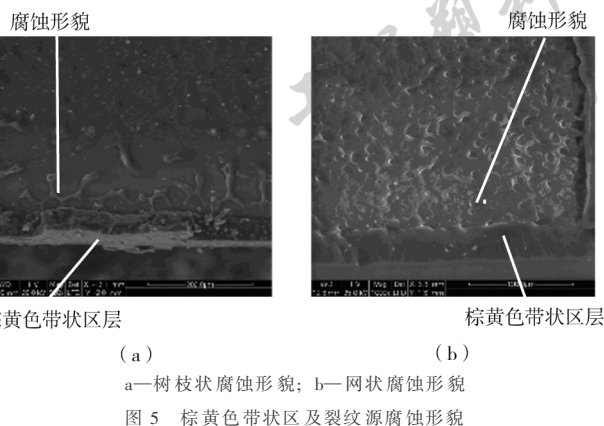
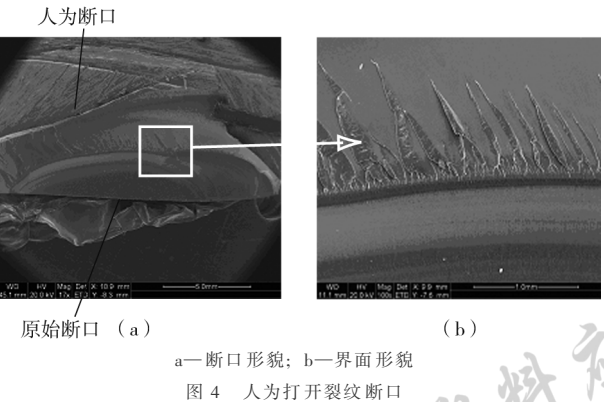
a—侧窗 PMMA 顶角裂纹; b—裂纹放大图

图 3 侧窗 PMMA 顶角裂纹

可见裂纹并未扩展至 U 型安装槽表面。

1.3 断口微观观察

人为打开侧窗 PMMA 上的裂纹, 低倍下 SEM 观察发现裂纹原始断口区较光滑, 人为打开断口区较粗糙, 可见河流状花样, 见图 4a; 裂纹原始断口区与人为打开断口区界限明显, 见图 4b。裂纹原始断口区分为棕黄色带状区层、源区、裂纹扩展区, 源区及裂纹扩展区呈溶剂腐蚀花样特征^[6], 典型形貌见图 5 和图 6。



1.4 应力-溶剂腐蚀

在侧窗 PMMA 上制取应力-溶剂腐蚀断裂试样。试验采用的腐蚀溶剂为乙酸乙酯, 应力为拉伸应力。断口形貌如图 7 所示。由图 7 可见, 断口表

面较平坦, 有明显的腐蚀痕迹^[7]。断口前部为树枝状腐蚀形貌、后部为网状腐蚀形貌, 如图 8 所示。与图 5、图 6 相似。

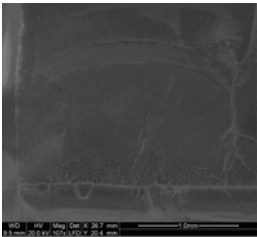
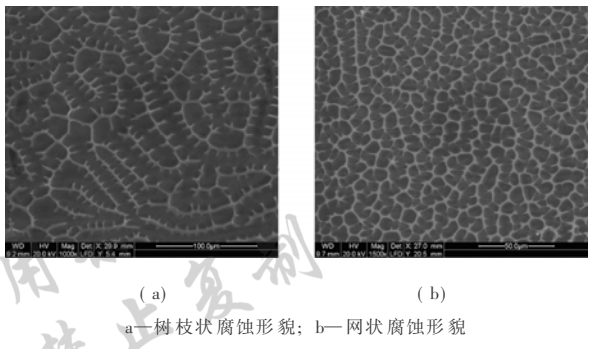


图 7 应力-溶剂腐蚀断口形貌



1.5 FTIR 分析

在侧窗 PMMA 表面棕黄色带状区及 PMMA 本体上制取试样, 进行 FTIR 分析, 结果见图 9 和图 10。由图 9、图 10 可见, 棕黄色带状区及 PMMA 本体的各 FTIR 谱带的位置及强度基本相同, 但棕黄色带状区在 1599.9 、 1579.6 cm^{-1} 处表现为双峰、在 1285.9 cm^{-1} 和 698.9 cm^{-1} 处有明显峰, 在 1070 cm^{-1} 附近的吸收峰强度比 PMMA 高, 含有 FN-303 氯丁橡胶胶粘剂的 C—O 基团, 是 PMMA 溶剂腐蚀后吸收峰变化的明显特征。这表明棕黄色带状区为 PMMA 受到 FN-303 氯丁橡胶胶粘剂腐蚀作用产生的。而 PMMA 则没有上述谱带特征。其在 1637.4 、 1274.3 、 1243.3 cm^{-1} 处有吸收峰而棕黄色带状区则没有。棕黄色带状区为 PMMA 受 FN-303 氯丁橡胶胶粘剂腐蚀后的产物。

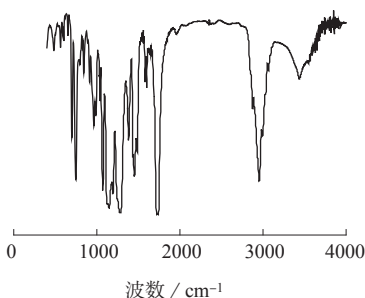


图 9 棕黄色区 FTIR 谱图

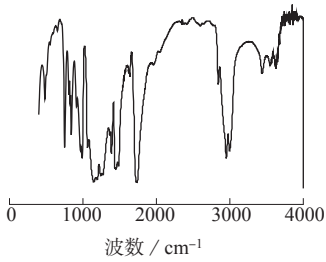


图10 PMMA 的 FTIR 谱图

2 结果与讨论

PMMA 的裂纹是由银纹发展而来的。PMMA 银纹分为溶剂银纹、应力银纹和应力-溶剂银纹^[8]。溶剂银纹是在溶剂作用下产生的,其杂乱无章,呈无序状态分布。PMMA 制件在制造、贮存和使用过程受到溶剂腐蚀作用就会产生溶剂银纹。应力银纹是在没有溶剂作用、只有外力作用下产生的,其垂直于应力作用方向,呈有序分布。PMMA 制件在成型、机加工、装配时受力不均或使用过程中受到异常大的应力作用都会产生应力银纹。PMMA 应力-溶剂银纹则是在应力和溶剂的共同作用下产生的,其垂直于应力作用方向,呈有序分布,其门槛应力值低,容易产生;形成裂纹后常常导致灾难性的脆性断裂^[9]。应力-溶剂银纹在应力集中和溶剂腐蚀作用大的区域更密集^[10]。

笔者分析的裂纹位于侧窗 PMMA 边缘安装槽及其附近的棕黄色带状区,大多数从凹面起源,且在底边区域比在侧边区域多而明显,裂纹分布呈现出一定的规律性,表现为应力银纹发展而来的裂纹特征。裂纹断口有大量腐蚀特征,且沿裂纹扩展方向,腐蚀程度逐渐减弱。红外分析表明,裂纹断口表面受到了溶剂腐蚀,表明裂纹是由溶剂腐蚀引起的。所以,侧窗 PMMA 裂纹是在应力和腐蚀溶剂的综合作用下产生的,为应力-腐蚀裂纹。

侧窗 PMMA 通过周边的 U 型安装槽、FN-303 氯丁橡胶胶粘剂和 XM48 腻子固定在飞机金属骨架上,出现裂纹之前未接触其它腐蚀溶剂。可能的腐蚀溶剂是 FN-303 氯丁橡胶胶粘剂和 XM48 腻子。侧窗 PMMA 上腻子较多的区域未出现裂纹,同时

YB-3 PMMA 耐 XM48 腻子的腐蚀性较好;所以,腐蚀溶剂不可能是 XM48 腻子。FN-303 氯丁橡胶胶粘剂含有乙酸乙酯成分,可能对 PMMA 产生腐蚀作用。而 YB-3 PMMA 应力-乙酸乙酯腐蚀断口的表面腐蚀形貌,与故障 PMMA 断口的腐蚀形貌相似;FTIR 分析表明,故障 PMMA 棕黄色裂纹区受到了 FN-303 氯丁橡胶胶粘剂的腐蚀作用。因此,造成 PMMA 应力-腐蚀开裂的腐蚀溶剂为 FN-303 氯丁橡胶胶粘剂。

3 结论

(1) 侧窗 PMMA 裂纹为应力-腐蚀裂纹。

(2) 侧窗 PMMA 裂纹主要是受到了应力和氯丁橡胶胶粘剂的腐蚀作用所致。

(3) 应进一步校核侧窗 PMMA 装配应力是否超过要求,加强氯丁橡胶胶粘剂的使用管理或更换其它与 PMMA 相容性较好的胶粘剂。

参考文献

- [1] 范金娟,张卫方,陈新文.定向有机玻璃的拉伸断裂行为研究[J].航空材料学报,2006,26(5):106-108.
- [2] Startsev O V, Rudnev V P. Reversible moisture effects in the climatic ageing of organic glass[J]. Polymer Degradation and Stability, 1993, 39: 373-379.
- [3] 过梅丽,刘贵春,张复盛,等.4号航空有机玻璃在大气老化中表面开裂的原因分析[J].航空学报,1990,11(6):281-289.
- [4] 肖亮灿,李仲彰,杜玲仪. PMMA 断口形态及其破坏机理[J]. 高分子材料科学与工程,1990(4):61-65.
- [5] 赵进,满淑鹏.航空有机玻璃拉伸疲劳断口的微观特征[J].航空材料学报,1985(1):26-31.
- [6] 许凤和.轰六飞机领航舱玻璃空中爆破断口分析[J].材料工程,1995(3):46-47.
- [7] 陈洁,厉蕾.飞机舷窗银纹故障分析[J].失效分析与预测,2009,4(4):242-246.
- [8] 许凤和.高分子力学试验[M].北京:科学出版社,1988:92-94.
- [9] Sousa A R, Araújo E S, Carvalho A L, et al. The stress cracking behaviour of poly(methyl methacrylate) after exposure to gamma radiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1465-1475.
- [10] 《航空制造工程手册》总编委会.航空制造工程手册:非金属材料工艺[M].北京:航空工业出版社,1996:302.

PMMA CRACKS ANALYSIS OF AN AIRCRAFT SIDE WINDOW

Hou Xueqin, Fan Jinjuan, He Yuhuai

(AVIC Failure Analysis Center, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT Several cracks developed at the edge of an aircraft side windows PMMA (polymethyl methacrylate). The cause of the cracks was analyzed by observation of the cracks distribution and macromorphology, macroscopical and microcosmic examination of the crack fracture, FTIR analysis of the matrix and the surface tan belt areas of the side window PMMA, and conduction of the stress-

corrosion test of the side window PMMA. The results showed that the mechanism of the cracks were stress-corrosion cracks, which were mainly induced by corrosion effect of FN-303 chloroprene rubber adhesive.

KEYWORDS PMMA, crack, stress-corrosion, solvent

纳米生态降解地膜有望破解“白色污染”

山东鑫鑫大壮降解塑料技术有限公司、中国科学院青岛生物能源与过程研究所、山东省科学院生物研究所等单位于2010年12月20日在济南共同研发出新型纳米生态降解地膜,已通过专家鉴定,有望破解农田“白色污染”。

这种纳米生态降解地膜将国际先进的“氧化-生物”降解技术与纳米技术有机结合,降解过程为先通过自然界中的氧元素将地膜主要成分——聚乙烯等高分子聚合物氧化断链成亲水性小分子,然后被自然界中的细菌、真菌消化吸收,最终以二氧化碳、水和腐殖质的形式回归自然界,从而实现自然降解。

(中聚网)

罗地亚新型聚酰胺粉挑战塑料部件生产工艺极限

2010年12月13日,罗地亚宣布推出用于选择性激光烧结(SLS)快速成型与小批量生产的聚酰胺(PA)粉。这是PA6粉首次应用于选择性SLS零件直接成型工艺。在以后的几个月中,该产品系列将会进一步得到拓展,PA66粉也将纳入其中。

在设计师与工艺师对金属进行切割加工之前,可以应用选择性SLS工艺依次生产功能齐全但规格各异的模具零件全系列产品。设计通过审核后,他们甚至可以使用选择性SLS工艺进行小规模工业化生产。

航空、赛车、机器人等先进工业或医用假体生产商已经开始采用直接生产技术,在短时间内生产性能特征与采用传统技术制造的同类产品相似的定制化零部件。

目前,所谓的“时间压缩”技术在此类领域之外的市场增长有限,部分原因是选择性SLS技术的材料选择较之传统制模技术更有限。引进PA6粉之后,同类PA可以用于快速成型与注射成型工艺。

采用此类添加剂技术(相对于加工或消减技术而言)的快速成型/生产领域的销售额约为8亿欧元,预计到2015年时这一数字可达到30亿欧元。在此背景下,预计到2020年,应用于选择性激光烧结工艺的聚酰胺粉销售额有望升至1亿~2亿欧元。有了此类新材料,罗地亚将会在该市场中发挥重要作用。

(易美济)

西格里推出低碳型碳纤维复合材料新车型

作为碳纤维(CF)领域的专家,全球领先的CF及相关产品制造商西格里集团在上海浦东德国中心,向各界媒体推出CF材料等新产品,并展示了可应用于轻量化的构造。

CF复合材料质量约是钢铁材料的25%,强度是钢材的10倍,用于制造汽车可以节约燃油30%。目前,生产汽车钢铁材料约占车体质量的3/4,而“碳纤维汽车”中新材料几乎可以完全替代钢铁材料,“碳纤维汽车”质量最多可减少40%。西格里集团生产的CF增强塑料使用在赛车安全结构

和支撑结构中,碳陶刹车片可以让每圈速提高0.1秒。

采用CF复合材料,可以在确保汽车强度和安全性前提下,减轻车质量、减少燃料消耗和二氧化碳排放。宝马集团特为全球大都市设计的零排放城市车型Megacity将于2013年上市,其车身就是使用西格里集团生产的CF复合材料制成。双方在2009年成立了合资公司,西格里集团为这款车提供CF及其织物,成为汽车工业规模化使用CF做生产材料的里程碑。

(中聚网)

有柔软感的生物降解TPE

意大利TPE和PUR-T混合商API的Apinat TPE家族即软质生物降解热塑性弹性体已在欧洲上市。Apinat家族中有邵氏A硬度在60~90范围的系列,邵氏D硬度在35~85范围的系列,其相应的弯曲弹性模量范围分别在45~110 MPa和100~3000 MPa。新产品在高温和潮湿的条件下可被做成堆肥。比较Apinat和纤维素的分解曲线发现纤维素在最初的分解速率较快,但经80 d后,两者的分解率都达到90%~100%。Apinat同时还克服了传统的生物降解材料力学性能差、硬度高和耐湿性低的缺陷。Apinat产品本身为自然色,可通过添加Apinat B色母粒获得其它颜色。产品主要应用于鞋类、牙刷及化妆品。

(工塑网)

Valox iQ树脂大幅促进外接充电式电动车市场发展

沙伯基础创新塑料近日宣布,电气设备与系统制造商立维腾制造有限公司决定选用Valox iQ树脂来制造其新款Evr-Green电动车(EV)核心便携式充电器的外壳。

Valox iQ树脂基于聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)开发,以消费后的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)为原料,通过专利工艺升级改造而成。Valox iQ PBT树脂有助于将垃圾从垃圾填埋场中分离出来进行回收再利用,可减少高达34%~47%的二氧化碳排放量及工序能耗。此外,Valox iQ树脂的模内着色能力可以避免再次染色,从而不仅可以降低成本,还可以避免因挥发性有机物(VOC)的排放而引起环境污染。Valox iQ树脂具有高冲击强度和韧性,能承受与车辆的意外碰撞;其卓越的耐化学药品性和抗紫外线(UV)性能使其适合用于电气和电信市场,沙伯基础创新塑料预计未来的混合动力汽车和全电动汽车及商业运输领域对这种材料的需求还将不断增长。

Valox iQ树脂不仅是久经验证的可回收材料,还可以具有出色的电气和力学性能及美观度,满足客户苛刻的应用要求。立维腾Evr-Green便携式充电器工作电压为110 V,用户可以很方便地在家中或者任何一个配备110 V/15 A插座的地方为其电动车充电,符合了美国汽车工程师协会2010年年初制定的J1772标准,能够与北美所有配备J1772接头的外接充电式电动车兼容。

(雅式橡塑网)