

环氧树脂固化深度的非线性超声检测^{*}

王丽梅, 陈友兴, 王召巴, 江念

(中北大学信息与通信工程学院, 太原 030051)

摘要: 环氧树脂的物理和力学性能、耐腐蚀性、易粘接性、绝缘性、密封性等性能与其固化深度密切相关。为满足表征环氧树脂固化深度的需求, 研究了一种测量环氧树脂固化深度的非线性超声检测系统, 获取了不同固化时间下的超声时域波形, 验证了信号中的非线性来自于粘接试件。为了提取表征固化深度的非线性信息, 分别基于二次回波信号的峰-峰值和 Hilbert-Huang 变换 (HHT) 对时域信号进行了分析。研究表明, 经 HHT 处理后的三次谐波相对幅值能对固化过程中的各个相变点进行有效表征, 这对改进该类环氧树脂的固化工艺以及固化过程的更好控制具有一定指导意义。

关键词: 非线性超声; 固化深度; 替代数据法; Hilbert-Huang 变换; 三次谐波

中图分类号: V448.15+1; O221.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0082-05

Nonlinear Ultrasound Measurement of Curing Depth of Epoxy Resin

Wang Limei, Chen Youxing, Wang Zhaoba, Jiang Nian

(School of Information and Communication Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Physical and mechanical properties, corrosion resistance, easy adhesion, insulation and sealing properties of epoxy resin are closely related to its curing depth. A nonlinear ultrasonic test system was established to meet the needs of evaluating the curing depth of epoxy resin. Time domain waveforms under different curing time were obtained. The non-linearity is generated by the interaction of ultrasound and adhesive specimen was verified. In order to extract the nonlinear information to characterize curing depth of epoxy resin, the original signal was analyzed respectively based on the peak to peak value of the second echo signal and the Hilbert-Huang transform (HHT). The results show that the third harmonic relative magnitude which is obtained by HHT is better able to characterize curing depth of epoxy resin, which has important guiding significance for the improvement of curing process and better control of the curing process.

Keywords: nonlinear ultrasonic; curing depth; method of surrogate data; Hilbert-Huang transform; third harmonic

环氧树脂未固化时是粘性液体或是脆性固体, 当加入固化剂以后, 固化剂与环氧树脂发生化学反应, 环氧树脂开始由液态向固态转变, 也就是所说的固化。环氧树脂的固化深度与其物理和力学性能、耐腐蚀性、耐老化等性能密切相关, 因此对其固化深度进行表征, 对于制备高质量的粘接结构有着重要意义^[1-2]。

目前固化深度检测方法有红外光谱法、差示扫描量热 (DSC) 法、光纤法、电介质法、传统线性超声检测方法等, 这些方法有的难以在线, 有的对检测材料具有破坏性, 有的灵敏度不高, 在检测固化深度方面都存在一定缺陷^[3-4]。

笔者采用非线性超声检测技术, 利用环氧树脂固化过程中表现出的非线性特性, 基于三次谐波对环氧树脂的固化深度进行表征, 为固化工艺的优化及固化深度的评价提供了实验和理论依据。

1 固化深度的非线性超声检测原理

环氧树脂在固化过程中化学结构的变化会导致物理性能发生变化, 由此, 可以通过环氧树脂在固化过程中物理性能和化学性能的变化来推断固化深度^[5]。当有限幅度超声波经过环氧树脂胶层时与该区域发生相互作用, 造成波形畸变, 频域表现为出现谐波, 产生非线性响应^[6-7]。固体介质内的一维非线性超声波动方程为^[8-9]:

$$\rho \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \beta C_{11} \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \gamma C_{11} \left[\frac{\partial U}{\partial x} \right]^2 \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \quad (1)$$

其中, ρ 为介质密度, U 为位移, C_{11} 为 Brugger

^{*} 国家自然科学基金项目 (61201412)

联系人: 王丽梅, 硕士, 主要从事非线性超声无损检测、信号与信息处理的研究

收稿日期: 2015-08-22

弹性系数, β 为二阶非线性系数, γ 为三阶非线性系数。

应用微扰理论,求解非线性波动方程可得出二阶和三阶非线性系数分别为:

$$\beta = \frac{8}{k^2 x} \cdot \frac{A_2}{A_1^2} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{32}{k^4 x^2} \cdot \frac{A_3}{A_1^3} \quad (3)$$

式中: k 为波数, $k = \omega / c = 2\pi / \lambda$; x 为传播距离; A_1 , A_2 和 A_3 分别代表基波、二次谐波和三次谐波幅值^[10]。

由于非线性效应而产生的二次和三次谐波幅值与环氧树脂固化深度密切相关,所以可利用超声波在粘接试件中传播产生的波形畸变,对接收信号进行频谱分析,基于谐波幅值表征固化深度^[11-12]。

2 检测实验与数据采集

笔者采用环氧改性丙烯酸酯胶(AB胶),A组分为环氧改性丙烯酸酯、B组分为固化剂。AB胶在常温条件下3~8 min可固化定位;在固化定位后的30~60 min基本固化;24 h后完全固化。本实验在25℃的恒温箱中进行。固化反应的最初阶段,环氧树脂的黏度由于反应温度的上升而下降,直至软化点。随着固化深度的增加,环氧树脂的黏度增大,直到凝胶点。固化达到凝胶点后,环氧树脂迅速交联,进行玻璃化转变,最后固化完全,不再发生硬度变化,形成稳定的网状立体聚合物。

对厚度分别为5 mm和3 mm的铝板表面进行打磨和脱脂处理,AB胶两组份等比例混合,搅拌均匀后,对经过处理的两块铝板进行粘接,粘好后指压1 min,再用2 kg的钢板压3 min。压完之后对粘接试件保持2 min左右的定位。

本实验采用基于反射法的非线性超声检测系统,实验装置见图1。

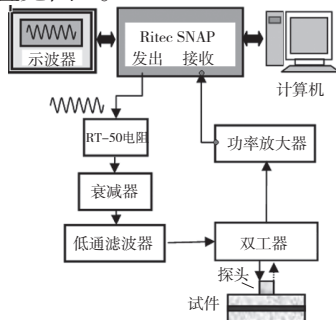


图1 非线性超声检测系统

超声检测系统包括美国 Ritec 公司生产的 RAM—5000 SNAP 非线性超声系统、高能匹配电

阻、衰减器、滤波器、铌酸锂晶片换能器、粘接试件、示波器及计算机。

系统发射频率6 MHz、周期数为8,且经汉宁窗调制的正弦脉冲信号,经过匹配电阻、步进衰减器、低通滤波器等模块后加载到中心频率为5 MHz的纵波铌酸锂晶片换能器上,脉冲信号经水杨酸苯酯耦合剂垂直入射到待检试件,穿过粘接试件。经过与环氧树脂层相互作用,已携带环氧树脂层信息的反射信号被换能器接收,并经非线性超声系统输入示波器。由于固化过程是一个动态过程,所以每隔一段时间从示波器采集一组数据。试验从粘接后的8 min开始测试,由于在固化反应的初期反应比较剧烈,后期反应缓慢,所以前30 min内每隔3 min采集一组数据,30~60 min每隔10 min采集一组数据,60~120 min每隔30 min采集一组数据。

3 固化过程中非线性来源检验

为了验证超声信号中的非线性行为来自于待测试件的非线性声学效应,将激励信号的衰减依次增大,进行衰减。因为基波幅值与三次谐波幅值存在下式所示关系:

$$A_3 = A_1^3 \left[\frac{\gamma k^3 x}{24} \right] \quad (4)$$

所以,相应的三次谐波随着激励信号的衰减依次衰减3,6和12 dB,共衰减了21 dB。这与图2所示的实测接收信号的衰减规律相吻合,从而验证了非线性效应来自于粘接试件。

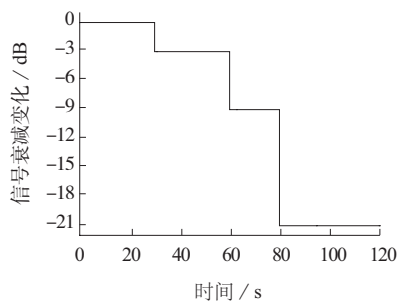


图2 三次谐波信号衰减规律

4 固化深度的非线性表征

为了分析非线性特性,选取原始信号中某次回波信号的峰-峰值进行分析,由于处理不同回波信号对实验的影响很大,所以需要首先对超声波通过试件的传播路径进行分析。图3为超声回波信号,图4为超声波通过试件的传播路径。

从示波器上可以读出第一次反射回波到第二次反射回波的时间约为1.75 μs,而超声纵波在铝中的传播速度为3 130 m/s,所以第一、二次回波传播

距离之差约为: $3\,130\text{ m/s} \times 1.75 \times 10^{-6}\text{ s} = 5.5\text{ mm}$

这近似于下铝板厚度(3 mm)的两倍,也符合图4反映的超声波通过试件的传播路径。

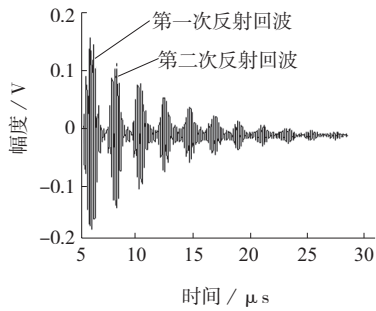


图3 超声回波信号

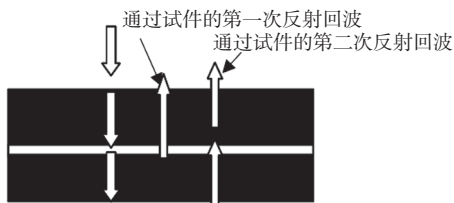


图4 超声波通过试件的传播路径

以上可以说明,通过试件的第二次反射回波信号携带着环氧树脂粘接层的信息,选取15组时域信号中的第二个回波信号进行分析,计算其峰值,结果见图5。

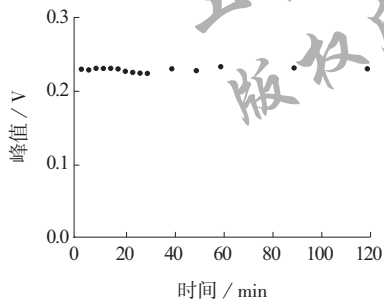
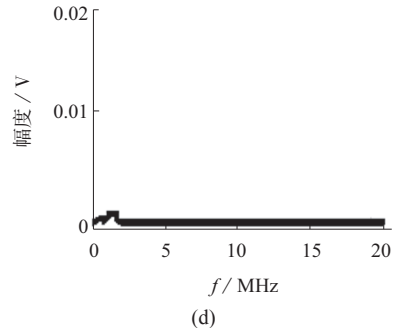
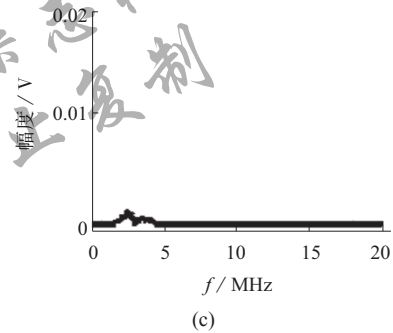
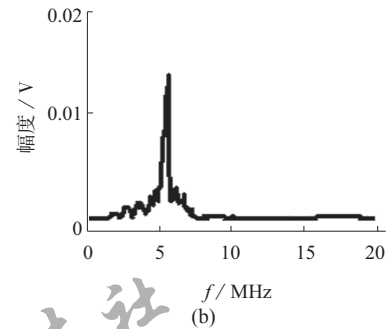
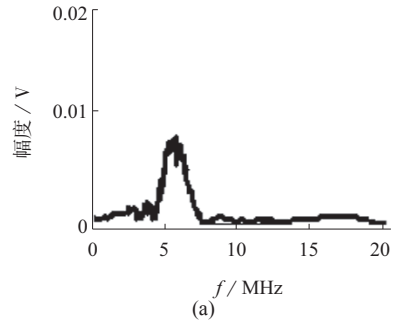


图5 信号峰峰值与固化时间的关系

从图5中可看出,随着固化时间的增加,峰-峰值基本保持不变,故无法通过采集到的原始信号来表征固化深度。由于环氧树脂层处非线性超声检测信号具有非线性和非稳态的特性,因此,采用能够反映信号局部特征的 Hilbert-Huang 变换 (HHT) 对采集到的时域信号进行处理。

HHT^[13-15] 的第一步是按照一定规则对原始信号进行模式分解,图6为对其中一组原始信号进行模式分解后前4种模式的频谱图。从不同模式的频谱图可以看出,imf1和imf2模式基本包含了高次谐波信号所有信息,因此笔者选取imf1和imf2模式进行分析,将两种模式相加,然后再进行频谱分析,所得结果见图7。



a—imf1 ; b—imf2 ; c—imf3 ; d—imf4

图6 分解后的前四种模式频谱图

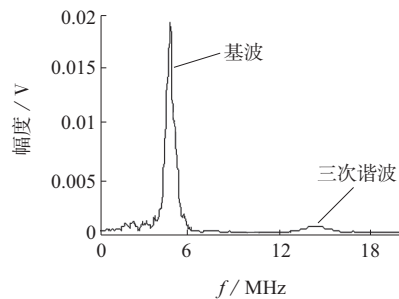


图7 imf1与imf2和的频谱图

从图7可以看出:基频信号主要集中在5.8

MHz处,与笔者选取的激励信号的频率基本吻合;此外,从图中还可以看到明显的三次谐波信号。

定义三次谐波相对幅值为:

$$A_3' = A_3 / \max(A_3) \quad (5)$$

式(5)中, $\max(A_3)$ 为所有三次谐波幅值的最大者。通过对15组实验数据进行处理,所得固化时间与三次谐波相对幅值的对应关系见图8。

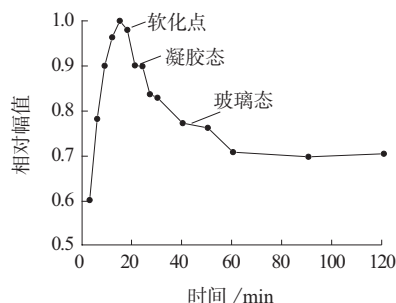


图8 三次谐波相对幅值与固化时间的关系

观察图8可以看出:在反应的最初阶段,三次谐波相对幅值随着固化时间的增加而迅速增大,在15 min左右达到极大值;然后随着固化反应的进一步进行,三次谐波相对幅值逐渐减小,最终在60 min左右达到稳定状态。结合实验中使用的环氧树脂类材料的固化特性,可以得出:在固化反应的初期,环氧树脂的软化使三次谐波相对幅值逐渐增大,当三次谐波相对幅值达到极大值时到达反应的软化点;然后随着固化反应的进一步进行,在25 min左右三次谐波相对幅值显著减小,反应到达凝胶态;在40 min左右到达玻璃态,环氧树脂硬度进一步增大,三次谐波相对振幅继续减小,直到固化反应完成,达到稳定值。

5 结论

基于非线性超声技术对粘结结构的环氧树脂固化过程进行了监测,利用基波幅值与三次谐波之间的衰减变化规律,验证了非线性效应的来源;基于Hilbert-Huang变换有效地提取了三次谐波。结果表明,实验数据中确实存在非线性成分,非线性效应来自于粘接试件;三次谐波相对幅值能对固化过程中的各个相变点进行有效表征,使固化反应的三个反应阶段更为明显,这对改进该类环氧树脂的固化工艺和更好的控制固化过程具有指导意义。

参考文献

- [1] 张凤娟,高岩涛,戴静,等.基于介质损耗因数测量的环氧树脂固化特性研究[J].自动化与仪器仪表,2013(2):29-36.
Zhang Fengjuan, Gao Yantao, Dai Jing, et al. Research of curing

- characteristics of epoxy resin based on dielectric loss factor measurement[J]. Automation and Instrumentation, 2013(2):29-36.
- [2] 李恒,王德海,钱夏庆.环氧树脂固化动力学的研究及应用[J].玻璃钢/复合材料,2013(4):43-50.
Li Heng, Wang Dehai, Qian Xiaqing. Research and application of curing kinetics of epoxy resin[J]. FRP/Composites, 2013(4):43-50.
- [3] 石海洋,李鹏,薛忠民,等.乙烯基树脂复合材料的固化过程研究[J].材料工程,2006(S1):300-303.
Shi Haiyang, Li Peng, Xue Zhongmin, et al. Study on the curing of vinyl ester resin composites[J]. Materials Engineering, 2006(S1):300-303.
- [4] 吴蓁,沈利亚,张英强.环氧改性硅树脂的性能及固化研究[J].新型建筑材料,2012,39(9):26-31.
Wu Zhen, Shen Liya, Zhang Yingqiang. Study on property and curing of silicone resin modified by epoxy resin[J]. New Building Materials, 2012, 39(9):26-31.
- [5] 张玉娟.丁羟包覆层固化深度超声脉冲回波检测方法研究[D].太原:中北大学,2013.
Zhang Yujuan. Research on curing degree detecting of HTPB liner using ultrasonic pulse-echo method[D]. Taiyuan: North University of China, 2013.
- [6] 周正干,刘斯明.非线性无损检测技术的研究、应用和发展[J].机械工程学报,2011,47(8):2-11.
Zhou Zhenggan, Liu Siming. Nonlinear ultrasonic techniques used in nondestructive testing: A review[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(8):2-11.
- [7] Yan Dawei, Simon A N, Bruce W D. Modelling and measurement of the nonlinear behaviour of kissing bonds in adhesive joints[J]. NDT & E International, 2012, 47:18-25.
- [8] Koissin V, Dem & Enko A, Korneev V A. Isothermal epoxy-cure monitoring using nonlinear ultrasonics[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2014, 52:11-18.
- [9] 郝敬宇.金属粘接界面固化性能和冲击疲劳损伤的非线性超声实验研究[D].北京:北京交通大学,2013.
Xi Jingyu. Nonlinear ultrasonic experimental research on the metal bonding interface's curing properties and impact fatigue damage[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2013.
- [10] Ren Gang, Kim Jongboem, Jhang Kyung-Young. Relationship between second-and third-order acoustic nonlinear parameters in relative measurement[J]. Ultrasonics, 2015, (56):539-544.
- [11] 安志武,王小民,毛捷,等.超声波对粘接胶层固化过程的监测[J].声学技术,2010,29(6):142-144.
An Zhiwu, Wang Xiaomin, Mao Jie, et al. Ultrasonic monitoring of curing process of adhesive layer [J]. Acoustic Technology, 2010, 29(6):142-144.
- [12] 宋寿鹏,阙沛文.超声信号的非线性行为及应用[J].传感技术学报,2007,20(1):128-131.

- Song Shoupeng, Que Peiwen. Nonlinear behavior and application of the ultrasonic signal[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2007, 20(1): 128-131.
- [13] 陈斌, 杨平, 施克仁. Hilbert-Huang 变换在非线性超声无损检测中的应用[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46(8): 1369-1372.
- Chen Bin, Yang Ping, Shi Keren. The applications of Hilbert-Huang transform in nonlinear ultrasonic nondestructive testing[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 2006, 46(8): 1369-1372.
- [14] 王伟. Hilbert-Huang 变换及其在非平稳信号分析中的应用研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2008.
- Wang Wei. Application of Hilbert-Huang transform in the non-stationary signal analysis[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2008.
- [15] 刘文钊. Hilbert-Huang 变换理论与应用研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
- Liu Wenzhao. The research of theory and applications of Hilbert-Huang transform[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.

成本降吸引更多消费, 亚洲塑料市场迅猛扩张

油价暴跌使得塑料生产成本大幅降低, 据市场研究公司伍德麦肯兹 (Wood Mackenzie) 数据, 中国聚乙烯 (PE) 树脂价格一年来下跌幅度超过 1/4, 上个月已跌至平均 1140 美元/t。而新兴的网购市场也在带动包装和装箱需求快速发展。虽然中国和其他亚洲国家经济增速显著放缓, 但未来亚洲塑料市场将迅猛增长。

成本降吸引更多消费

IHS 化学公司亚洲聚烯烃业务经理 JPNah 表示, 原油价格下跌导致塑料树脂生产成本较低。一年来原料石脑油市场价格暴跌近 50%, 同期原油价格也下跌了近 50%。另外, 莱森特亚洲公司负责人 Andrew Lee Fagg 也指出, 印度尼西亚、菲律宾和越南等国在聚烯烃人均消费量方面具有很强的增长潜力, 因为这些国家起点很低, 而且需求开始慢慢增长。

较低的塑料价格不仅会鼓励消费, 还可能使其他一些使用金属/玻璃/纸为原料制造的产品切换到使用塑料。Andrew Lee Fagg 补充说, 这种变换当然需要时间, 并且在研发方面还需要大量投资。但他表示, 他知道一家公司正考虑把他们的产品由玻璃瓶替换成塑料瓶。

印度需求扩增箭在弦上

印度信诚实业表示, 就全球市场来看, 印度塑料消费量仍很低, 人均消费量为 9.7 千克, 而中国为 45 千克, 美国为 109 千克。这意味着印度这个人口占全球 17% 的国家, 对塑料的需求按照不同树脂种类, 仅占全球的 4%~7%。需求推动力包括农业、基础设施建设、食品包装、汽车行业和医疗制造业。

分析师表示, 印度水工程项目使用的塑料管道及加工食品和软饮料包装需求将加快印度塑料树脂消费水平增长。Frost Vallabhan 表示, 印度对这些便携式消费类产品的需求将继续快速增长, 预计消费市场将由 2015 年的 120 亿美元规模以超过 11% 的年复合增长率继续增长。

中国网购提振塑料消费

Wood Mackenzie 公司亚洲化学品业务经理文斯·辛克莱表示: 塑料薄膜需求将受中国电子商务爆发式发展提振——我们称之为“阿里巴巴效应”, 因为几乎所有这些网购包裹都要使用塑料包装。

虽然中国商品市场整体行情不乐观, 但 PE 树脂行情却尤其好。IHS 化学预计, 明年中国 PE 树脂进口量还会继续增加, 今年预计为 1000 万吨, 2016 年还会增加到 1100 万吨以上。2014 年进口量为 950 万吨。

业内人士指出, 尽管中国经济增长速度放缓, 从过去几十年的惊人两位数增速降低至今年的 7% 左右, 但中国正努力转换增长方式, 减少对投资和出口的过分依赖, 并扩大国内消费。这使中国市场对塑料制品需求仍处于增长通道。

一家对中国出口塑料树脂的北亚塑料生产商表示: 今年迄今为止, 中国市场需求一直保持良好的增长势头。树脂价格不断下跌促使买家补充其聚乙烯库存。而这些买家年初时 PE 树脂库存很低。另据咨询公司 Frost & Sullivan 数据, 中国 PE 树脂消费占了亚洲需求的 45%。

需求增长出口方受益

整体而言, 2016 年东北亚地区 PE 树脂消费增速预计保持在 6% 左右, 与 2010 至 2015 年平均增速大体一致, 但明年东南亚地区 PE 树脂消费需求增速可能会达到 5% 以上, 该地区 2010 至 2015 年需求增速不足 5%。

亚洲塑料需求继续增长对于那些主要聚乙烯出口地区是好消息, 如韩国、中国台湾和日本。诸如韩华石油化学、台塑石化公司、日本聚乙烯公司与日本普瑞曼聚合物等公司都将因此受益。

(中国石油和化工网)

道达尔携手 RPC 推出超高透明度 PP 罐

道达尔携手 RPC Promens Consumer Corby, 利用注拉吹技术, 推出了一款新型多层 PP/EVOH/PP 塑料罐。

凭借道达尔的专长和 RPC Promens Corby 在塑料包装解决方案上的卓越技术, 这款应用于高阻隔性食品领域的塑料罐具备更加出色的透明度和光泽度。注拉吹技术在零售业开启了机会, 尤其是烹饪酱汁、速溶咖啡、即食餐、水果和婴儿食品等市场。因为利用注拉吹技术生产的包装透明度高, 货架形象好。同时, 这款塑料罐的质量较轻, 将帮助零售商和品牌商满足减少包装和碳排放的可持续性目标。

两家公司合作开发出一种特殊的新型制造工艺, 使 RPC Promens Corby 能够生产出性能更好的多层容器, 既保持了高效抗氧性能, 其热稳定性也非常出色, 能够承受 100℃ 以上的高温, 可进行巴氏杀菌和消毒。

(中塑在线)