

DOI:10.19651/j.cnki.emt.2210223

丁羟衬层的激光超声表征技术研究*

刘晨¹ 陈友兴² 谭辉² 柴华淇²

(1.西安近代化学研究所 西安 710000; 2.中北大学信息与通信工程学院 太原 030000)

摘要: 衬层是固体火箭发动机粘接推进剂的中间层,其固化状态影响着界面的粘接质量,故在线监测并判断衬层的固化状态是保障发动机装药及安全质量的前提。本文以烧蚀机制下的激光超声为手段,研究丁羟衬层在固化过程的监测方法及固化状态表征技术,详细阐述了在线监测衬层固化过程实验,针对激光超声参量表征衬层固化问题,重点分析了回波的时域和频域双谱特征,分别提取了激光超声纵波在多层粘接结构中衬层的传播时间、速度及特征波的非线性谐波三阶谱峰值为特征量,表征了衬层固化过程的状态变化规律。结果表明,在特征波时域信息中,固化反应的进行会导致不同状态之间特征波的到达时间依次减小 $0.02\ \mu\text{s}$,激光超声纵波在衬层中的传播声速依次增加约 $40\ \text{m/s}$;在频域双谱信息中,非线性谐波三阶谱峰值随着固化反应的进行逐渐增大,不同状态的极差依次为 $0.1167\times 10^{-3}\ \text{V}^3$ 、 $0.9799\times 10^{-3}\ \text{V}^3$ 、 $0.6360\times 10^{-3}\ \text{V}^3$ 。综上,本文中的在线监测实验及激光超声参量分别能有效监测、表征衬层的固化状态。

关键词: 衬层;激光超声;固化;表征

中图分类号: TN249 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 140.2040

Laser ultrasonic characterization of butyl hydroxyl lining layer

Liu Chen¹ Chen Youxing² Tan Hui² Chai Huaqi²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710000, China;

2. School of Information and Communication Engineering, North University of China, Taiyuan 030000, China)

Abstract: The liner is the middle layer of the solid rocket motor bonding propellant, and its curing state affects the bonding quality of the interface. Therefore, online monitoring and judging the curing state of the liner is the premise to ensure the engine charge and safety quality. In this paper, using laser ultrasound under the ablation mechanism as a means to study the monitoring method and curing state characterization technology of butylated hydroxy lining during the curing process, the online monitoring of the curing process of the lining is described in detail. The time-domain and frequency-domain bispectral characteristics of the echoes are analyzed emphatically, and the propagation time, velocity and nonlinear harmonic third-order spectral peaks of the characteristic waves of the laser ultrasonic longitudinal wave in the lining of the multilayer bonded structure are extracted as the characteristic quantities, which characterizes the state change law of the liner curing process. The results show that in the time domain information of the characteristic wave, the progress of the curing reaction will lead to a sequential decrease of the arrival time of the characteristic wave between different states by $0.02\ \mu\text{s}$, and the propagation sound speed of the laser ultrasonic longitudinal wave in the lining layer is successively increased by about $40\ \text{m/s}$; In the frequency-domain bispectral information, the third-order spectral peaks of nonlinear harmonics gradually increased with the progress of the curing reaction, and the ranges of different states were $0.1167\times 10^{-3}\ \text{V}^3$, $0.9799\times 10^{-3}\ \text{V}^3$, and $0.6360\times 10^{-3}\ \text{V}^3$ in proper sequence. In conclusion, the online monitoring experiments and laser ultrasonic parameters in this paper can effectively monitor and characterize the curing state of the lining, respectively.

Keywords: lining layer; laser ultrasound; curing; representation

0 引言

丁羟衬层作为连接固体火箭发动机壳体与推进剂的

高分子粘黏材料,在航空工业领域应用广泛,其良好的粘接质量是保障发动机性能稳定发挥的前提^[1]。衬层的状态影响着不同界面的胶合效果,根据触手感官,固化状态一般分

收稿日期:2022-06-06

* 基金项目:山西省自然科学基金(20210302124189)项目资助

为粘流、拉丝、半固化及完全固化状态。其中,半固化状态是衬层起良好粘接作用的有效状态。目前有红外光谱法、差示扫描量热法、流变测试等方法能有效表征树脂涂层的不同状态^[2-7]。上述方法的表征结果虽有成效,但因实验环境的湿度、温度不同易使实验重复性难以保证,在实时在线表征方面具有一定的局限性。除离线方法之外,超声波法因灵敏度高、可在线检测、容易操作等特点被应用于检测树脂凝胶的固化转变点^[8-10]。杨亚军等^[11]试验了采用非线性超声参量表征丁羟衬层的不同状态,取得初步试验结果,但该实验需采用耦合剂使超声探头与试件进行紧密接触,应用场合相对狭隘。激光超声检测技术是常规超声技术的升华,以激光为手段激发和接收超声波,具有非接触性、高分辨率等优点,在测试与检测领域应用广泛^[12-14]。张彦杰和杜鹏杰等^[15-16]尝试了利用激光超声参量分别表征环氧树脂和硅酮密封胶的凝胶状态,研究结果具有一定参考价值。衬层是以端羟基聚丁二烯与甲苯二异氰酸酯为主要成分的化学混合剂,比化学组成单一的环氧树脂及硅酮密封胶复

杂,其表征难度增加。谭辉等^[17]研究了激光超声在线监测丁羟衬层固化状态的方法,其实验结果具有明显成效,但并未具体研究激光超声参量表征丁羟衬层固化状态技术。

本文以激光超声检测技术为手段,以丁羟衬层为研究对象,探索了激光超声参量表征固化状态方法,判定了有效特征信号,并以此为基础,详尽分析了信号的时域和频域特征,有效表征了衬层的固化状态,为同类凝胶物质的固化表征提供了新思路。

1 实验试件与装置

1.1 实验试件

图 1 是本文实验试件,由 1060 铝板—丁羟衬层—1060 铝板三层粘接结构组成。其中,图 1 上侧铝板尺寸为 25 mm×50 mm×3 mm,为使空气与衬层接触充分并保证对比实验的有效性,下侧铝板体积小于上侧铝板,尺寸为 50 mm×50 mm×5 mm。根据前期准备实验显示图 1(c)中的实验探测点位置处与接触空气处衬层的固化状态相同。

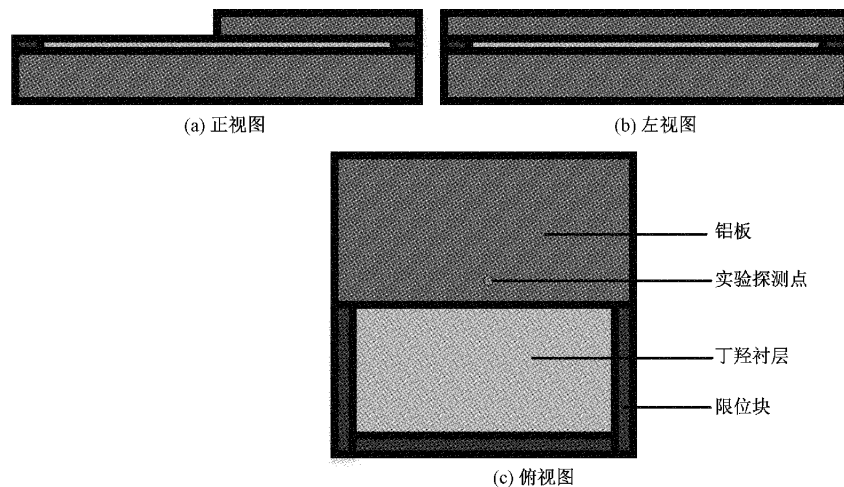


图 1 实验试件图

1.2 实验装置

实验装置由 Quartet-500 mV 激光接收器、Compact Folded Resonator 激光发射器、反射镜、聚焦镜、运动控制及数据采集组成,如图 2 所示。其中,激光发射器发射波长为 1 064 nm 的激光至反射镜上,偏转 45°的反射镜通过改变激光光路使激光脉冲穿过聚焦镜击打在 5 mm 铝板表面,利用激光烧蚀机制激发超声波,同时采用恒定功率为 100 mJ 的激光接收器发射波长为 532 nm 的激光用于接收超声特征信息,利用 National Instruments 数据采集卡采集最终信号,运动控制部分连接激光接收器,确保接收器与发射器的激光光斑处于同轴异侧位置。

1.3 实验参量

本文实验参量均为实验与计算所得,具体如表 1 所示。

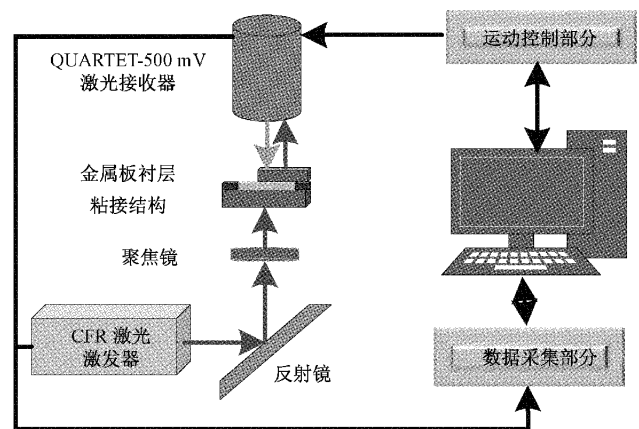


图 2 实验装置图

表 1 实验参量数值表

实验参量	三层粘接结构
$T_3/\mu\text{s}$	0.47
$V_3/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	6 383
$T_5/\mu\text{s}$	0.78
$V_5/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	6 410
衬层厚度/mm	1.4
激光功率密度/ $(\times 10^8 \text{ W}/\text{cm}^2)$	3.31
采样频率/MHz	50
激光激发脉冲开始至材料表面与接收仪接收信号并返回电脑端的时间/ μs	0.40

注: T_n —激光超声纵波在“ n ” mm 铝板的传播时间, V_n —激光超声纵波在“ n ” mm 铝板中的传播声速。

2 基于到达时间的特征信号分析

2.1 分析原理

图 3 为信号第一个回波的到达时间组成示意图,第一个回波为超声波径直通过试件的特征波,该路径波相比于其他路径波行程短、到达时间短、幅值衰减小、幅值较大,同时该波经过衬层,包含固化信息,基于上述特点,选信号的第一个回波为特征波,该节主要通过研究该波来分析激光超声波在衬层中传播时间的求解问题。

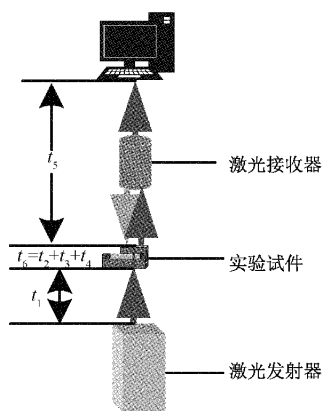


图 3 第一个回波的到达时间组成示意图

图 3 显示,此波的到达时间主要由三部分组成,分别为从控制信号发出,激光激发器在材料表面激发出超声波的时间 t_1 ; 超声波在实验试件中径直穿过的时间 t_6 ; 数据采集卡采集到激光接收器接收的特征信号并返回到电脑端的时间 t_5 。其中 t_6 的时间组成为:

$$t_6 = t_2 + t_3 + t_4 \quad (1)$$

式中: t_2 为超声波在 5 mm 铝板中的传播时间; t_3 为超声波在衬层中的传播时间; t_4 为超声波在 3 mm 铝板中的传播时间。

信号第一个回波的到达时间 t 为:

$$t = t_1 + t_6 + t_5 \quad (2)$$

根据式(1)和(2)可知,时间 t_1 、 t_3 和 t_5 未知。将与实验试件具有相同厚度的铝板作为对比板,保持实验装置不变,对比板信号的一个回波到达时间 t_8 为:

$$t_8 = t_1 + t_7 + t_5 \quad (3)$$

式中: t_7 为激光超声纵波在对比板中的传播时间。

式(3)可求出时间 t_1 和 t_5 , 将此数据代入式(2)中可得出激光超声纵波在衬层中的传播时间,根据式(4)进而求解纵波在衬层中的声速 v :

$$v = \frac{s}{t} \quad (4)$$

式中: s 为衬层的厚度, t 为超声波在衬层中的传播时间。

衬层在整个固化过程中,材料需混合配置放入 83 °C 恒温箱中加热 20 min, 加热后的衬层处于拉丝状态, 将此状态的衬层做成实验试件利用激光超声技术检测, 规定初次采集数据的时刻为固化过程的零点时刻, 后续每半个小时采集一组数据直到衬层完全固化。衬层处于拉丝状态时, 具有一定的流动性, 用手触摸有明显拉丝触感, 此时衬层中的化学因子与空气中的水分子加剧反应产生大量热, 使衬层温度升高, 超声波在此时衬层中的传播速度较慢, 由式(4)可知, 当厚度一定时, 声速的变化直接体现在传播时间的改变上, 故此时第一个回波的到达时间较大; 当衬层进入半固化状态时, 衬层体内的大量化学因子基本反应完毕, 不会产生大量气泡, 用手触摸有粘性但不会粘带, 此时超声波的传播速度加快, 第一个回波的到达时间变小; 当衬层完全固化时, 用手触摸不具有弹性, 衬层内部活性因子反应完毕, 较半固化状态而言, 此时超声波传播声速更快, 第一回波的到达时间更小。综上, 利用信号第一个回波的到达时间及激光超声纵波在衬层中的声速表征衬层的固化状态具有可行性。

2.2 实验结果

实验获取 3 种不同状态下的特征信号如图 4(a) 所示, 信号第一个回波明显区别于其他回波, 该图显示, 完全固化状态相比于半固化状态、半固化状态相较于拉丝状态的第一个回波到达时间均提前 0.02 μs 。为排除此成果为烧蚀机制导致 5 mm 厚度减小的因素, 利用激光位移传感器测量整个固化过程中的烧蚀深度, 结果显示该烧蚀深度不足以导致回波到达时间提前, 故到达时间的提前为固化过程中声速变化造成的影响。

取整个固化过程的第一个回波做 B 扫图如图 4(b) 所示, 信号的明暗程度代表幅值大小, 信号亮度的提前代表回波到达时间的提前, 根据到达时间变化判定衬层固化状态。由图可知, 半固化过程开始于 600 min 左右, 结束于 1 800 min 左右, 该结果与实际衬层半固化状态的转变时间相同。综上, 信号的第一个回波的到达时间能有效表征衬层的固化过程。

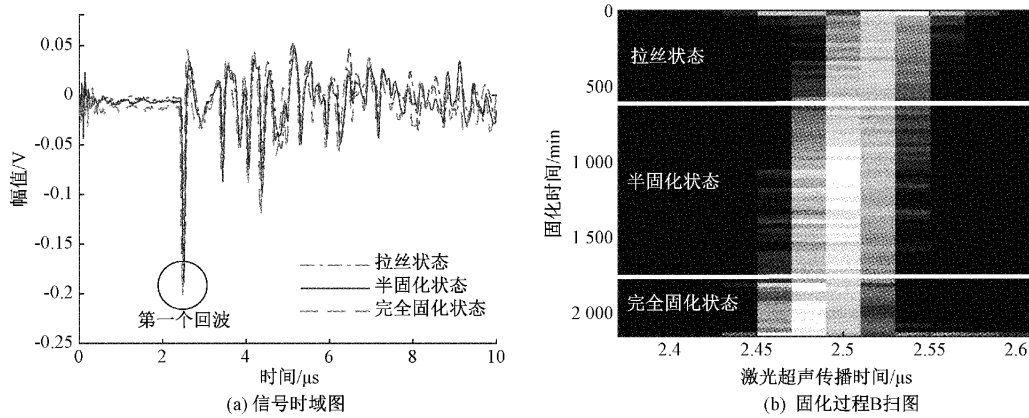


图 4 实验信号图

3 基于频域双谱的特征信号分析

3.1 分析原理

频域双谱分析原理主要分为 4 个步骤,具体如下:

步骤 1): 整段数据分段。将有限长数据分为 A 段,其中每段拥有 B 个数据,每段数据均减去均值,在必要条件下,可采用补零方法来满足快速傅里叶变换长度。

步骤 2): 当第 i 段数据为 $\{x^{(i)}(n), n = 1, 2, \dots, B-1\}$ 时,估计三阶累积量为:

$$c(i)(l, k) = \frac{1}{B} \sum_{i=B_1}^{B_2} x^{(i)}(t)x^{(i)}(t+l)x^{(i)}(t+k) \quad (5)$$

式中: $B_1 = \max(0, -l, -k); i = 1, 2, \dots, A; B_2 = \min(B-1, B-1-l, B-1-k)$ 。

步骤 3): 对每段数的三阶统计量作平均,公式为:

$$\hat{c}(l, k) = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^A c^{(i)}(l, k) \quad (6)$$

步骤 4): 估计频域双谱值,公式为:

$$\hat{B}_{IN}(\omega_1, \omega_2) = \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^L \hat{c}(l, k) \nu(l, k) \cdot \exp\{-j(\omega_1 l + \omega_2 k)\} \quad (7)$$

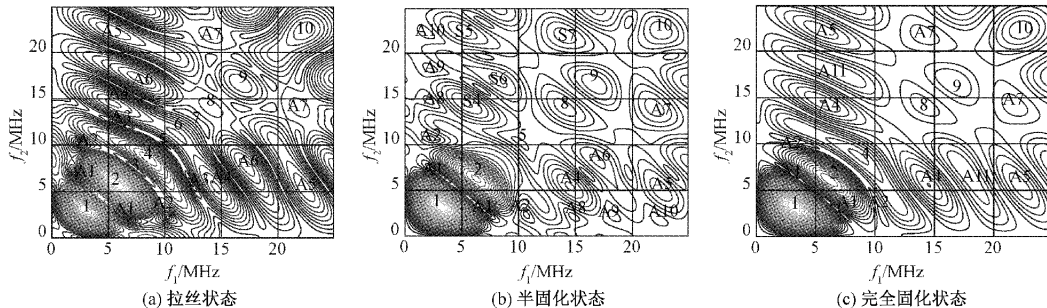


图 5 信号频域双谱二维等高线图

随着固化反应的进行,频域双谱二维等高线密度减小,谐波“1”峰值明显增大,因谐波的两个频率相同,提取对角线位置处双谱峰值较其他位置更简便且能保证数据准确度,绘制固化过程与谐波“1”双谱谱峰值图像如图 6

式中: $L < M - 1; \nu(l, k)$ 是二维滞后窗函数。

3.2 实验结果

将信号的第一个回波进行频域双谱分析,结果如图 5 所示,为二维等高线图,等高线层数均选 50 层,横纵坐标均为回波的频域分量 f_1 和 f_2 ,两频率相同的波为一般称为谐波,调制波的两个频率成分不同,为两个频率分量作用而成。其中,衬层处于拉丝状态时,拥有 10 个谐波和 7 个调制波;衬层到达半固化状态时,出现 6 个明显谐波,9 个调制波;衬层完全固化时,谐波个数为 6 个,调制波个数为 5 个。整个固化过程中出现的 11 个调制波“A1”、“A2”、“A3”、“A4”、“A5”、“A6”、“A7”、“A8”、“A9”、“A10”、“A11”分别由谐波“1”和“2”、“1”和“4”、“2”和“7”、“2”和“8”、“2”和“10”、“4”和“9”、“8”和“10”、“1”和“8”、“1”和“9”、“1”和“10”、“2”和“9”相互作用形成。衬层半固化状态相比于拉丝状态时,谐波“3”、“4”、“6”和“7”明显消失,调制波“A3”明显,出现“A8”、“A9”和“A10”;衬层完全固化状态相较于半固化状态时,谐波“4”显现,谐波“5”消失,调制波“A11”显现,波“A6”、“A8”、“A9”和“A10”消失。频域双谱特征变化表明,衬层中的活性因子不断产生的交联反应会导致激光超声信号频域双谱的改变。

所示。该图显示,随着固化反应的进行,非线性谐波“1”的三阶谱峰值随之增大,且拉丝状态处的三阶谱密度明显聚集于完全固化处,完全固化处的三阶谱密度聚集于半固化状态处。因此,根据谐波“1”谱峰值大小及分布密集度可

有效判定衬层的固化状态。

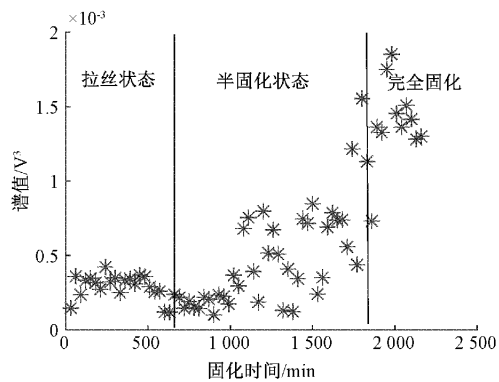


图 6 谐波“1”三阶谱峰值变化图

4 固化过程的激光超声参量表征

前两节显示,信号第一个回波的到达时间及频域双谐波“1”的谱峰值均能有效判定衬层的固化状态,同时,根据式(4)求解的激光超声波在衬层中的传播速度同样能区分不同状态,上述参量表征衬层固化状态如表 2 所示。其中,信号第一个回波的到达时间按固化过程变化依次为 2.52 μs 、2.50 μs 和 2.48 μs ;激光超声在衬层中的传播速度在三种不同状态下的声速分别为 1 609 m/s、1 647 m/s 及 1 687 m/s;谐波“1”双谱谱峰值分别为 0.119 4~0.236 1 $\times 10^{-3} \text{ V}^3$ 、0.236 1~1.216 0 $\times 10^{-3} \text{ V}^3$ 与 1.216 0~1.852 0 $\times 10^{-3} \text{ V}^3$ 。综上,表 2 中的激光超声参量能有效表征衬层的固化过程。

表 2 衬层固化的激光超声参量表征

激光超声参量	拉丝状态	半固化状态	完全固化状态
回波到达时间/ μs	2.52	2.50	2.48
激光超声波声速/($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	1 609	1 647	1 687
谐波“1”谱峰值/($\times 10^{-3}$) V^3	0.119 4~0.236 1	0.236 1~1.216 0	1.216 0~1.852 0

5 结 论

本文以激光超声为技术手段,以丁羟衬层为实验对象,研究了衬层固化状态表征技术。针对衬层的固化特点与检测要求,设计了实验试件并搭建了实验装置,为采用同种技术手段检测同类别物质状态提供了参考价值;根据信号时域特征,判定了第一个回波为主要特征波,详细分析了激光超声波在粘接结构中衬层的传播时间的求解过程,证实了到达时间表征固化的可行性;根据衬层的频域双谱特征,阐述了不同状态下谐波及调制波的变化过程,提取了谐波“1”谱峰值,表明了此峰值表征固化的可行性。因此,本文利用激光超声参量能有效表征衬层的固化状态,但无法判定该方法及参量是否能有效表征同类胶状物质,所以下一步研究工作将增加不同胶状物质的激光超声监测固化实验,并构建一套适用于表征同类凝胶物质固化过程的方法。

参考文献

- [1] 刘磊,李高春,李金飞,等. 基于实测数据的固体火箭发动机粘接界面振动损伤分析[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(3): 389-395.
- [2] HIDEKI Y, SHIGEAKI M. Temperature dependence of isothermal curing reaction of epoxy resin studied by modulated differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy [J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1124: 249-255.
- [3] STEPHANIE W, REGINA S, WALTRAUD K, et al. Multivariate curve resolution (MCR) of real-time

infrared spectra for analyzing the curing behavior of solid MF thermosetting resin[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2021, 110: 102956.

- [4] HU J H, SHAN J Y, ZHAO J Q, et al. Isothermal curing kinetics of a flame retardant epoxy resin containing DOPO investigated by DSC and rheology [J]. Thermochimica Acta, 2016, 632: 56-63.
- [5] BRIAN H, CARIANNE H, JAMES L, et al. A new approach to evaluating ink curing time using differential scanning calorimetry [J]. Thermochimica Acta, 2020, 687: 178579.
- [6] ALEXANDER C, TOBIAS P, ROBERT H, et al. Dielectric and rheological study of the molecular dynamics during the cure of an epoxy resin [J]. Polymer physics, 2018, 56(12): 907-913.
- [7] 赵彩霞,李京亚,李锦春. 基于差示扫描量热分析和流变探究环氧大豆油增韧环氧树脂的固化过程[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 95-99.
- [8] ERWIN W, MAGDALENA R. Monitoring the curing process of epoxy adhesive using ultrasound and Lamb wave dispersion curves [J]. Mechanical Systems and Signal Processing, 2021, 151: 107397.
- [9] 胡焱,黄贵飞,梁科,等. 超声波在线监测环氧树脂中温固化过程实验研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(5): 11-15.
- [10] 陶博然,郭婵,李建新,等. 超声波实时监测乙烯基酯树脂固化反应过程[J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 73-77.

- [11] 杨亚军, 王召巴. 固体火箭发动机衬层固化状态超声波实时监测方法[J]. 兵工学报, 2014, 35(5): 697-702.
- [12] YU J Y, LI C L, QIU X B, et al. Defect measurement using the laser ultrasonic technique based on power spectral density analysis and wavelet packet energy[J]. Microwave and Optical Technology Letters, 2021, 63(8): 2079-2084.
- [13] LIU Z X, HU Z L, WANG L X, et al. Effective detection of metal surface defects based on double-line laser ultrasonic with convolutional neural networks[J]. Modern Physics Letters B, 2021, 35(15): 2150263.
- [14] 王杰, 陈友兴, 李海洋, 等. 基于激光超声的金属表面裂纹定位研究[J]. 国外电子测量技术, 2019, 38(11): 1-4.
- [15] ZHANG Y J, WANG X C, YANG Q, et al. Research on epoxy resin curing monitoring using laser ultrasonic[J]. Measurement, 2020, 158(21): 107737.
- [16] 杜鹏杰, 陈友兴, 谭辉, 等. 硅酮密封胶固化过程非接触在线监测研究[J]. 应用激光, 2020, 40(6): 1138-1143.
- [17] 谭辉, 陈友兴, 金永, 等. 丁羟衬层固化状态的激光超声实时监测方法研究[J]. 光学学报, 2022, 42(8): 175-185.

作者简介

刘晨, 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事固体推进剂装药包覆层配方工艺与性能研究。

E-mail: 472512445@qq.com

陈友兴(通信作者), 博士研究生, 教授, 主要研究方向为超声检测及信号处理。

E-mail: chenyouxing@nuc.edu.cn