



# Handheld FTIR spectroscopy: an enabling technology for composite analysis

Alan Rein, John Seelenbinder, Frank Higgins, Pik Leung Tang - Agilent Technologies

Over the past decade, Agilent Technologies (formerly A2 Technologies) has been involved in the development of portable and handheld Fourier transform infrared spectrometers for a wide range of commercial applications. The original impetus for the development of handheld FTIR was a request from an aircraft manufacturer for a portable analyzer that could rapidly measure thermal damage in CFRP composites used in military and civilian aircraft [1]. In 2014, a second generation system was introduced (Figure 1) and the advancement of handheld FTIR for the analysis of composites and polymers continued [2]. This article will review the ongoing efforts of applying these

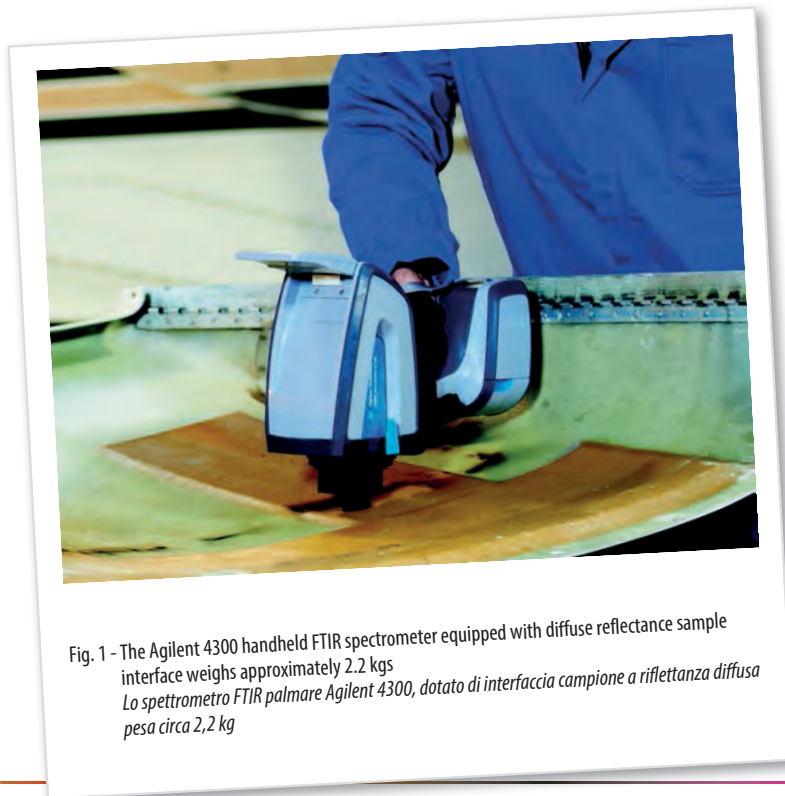


Fig. 1 - The Agilent 4300 handheld FTIR spectrometer equipped with diffuse reflectance sample interface weighs approximately 2.2 kgs  
Lo spettrometro FTIR palmare Agilent 4300, dotato di interfaccia campione a riflettanza diffusa pesa circa 2,2 kg

handheld FTIR spectrometers in the analysis of composites.

## Detection of incipient thermal damage

In a research project funded by the Federal Aviation Administration (a), engineers and scientists from A2 Technologies (now Agilent Technologies), Boeing Company, Sandia National Laboratory Aging Aircraft Nondestructive Inspection Validation Center and the University of Delaware Center for Composite Materials undertook a study of the use of handheld Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for determining the extent and degree of thermal damage in epoxy resin based composite used in Boeing 787 and 777



# Spettroscopia FTIR con il palmare: la nuova tecnologia per l'analisi dei compositi

Alan Rein, John Seelenbinder, Frank Higgins, Pik Leung Tang - Agilent Technologies

Negli ultimi dieci anni, Agilent Technologies (ex A2 Technologies) si è dedicata allo sviluppo della spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) per portatili e a mano per una vasta gamma di applicazioni commerciali. L'impulso iniziale dato allo sviluppo del palmare FTIR proviene da un costruttore di aeromobili che richiedeva un analizzatore portatile che fosse in grado di misurare rapidamente il danno termico riscontrato nei compositi CFRP, utilizzati per aerei civili e militari [1]. Nel 2014, è stato introdotto un sistema di seconda generazione (Fig.1) e lo sviluppo dei FTIR

a mano per l'analisi di materiali compositi e polimeri ha continuato il suo corso [2]. In questo articolo è descritta l'attività attuale riguardante l'applicazione di tali spettrometri FTIR palmari per l'analisi dei compositi.

## Rilevamento dell'insorgere di un danno termico

In un progetto di ricerca finanziato dalla Federal Aviation Administration (a), ingegneri e scienziati di A2 Technologies (ora Agilent Technologies), Boeing Company, Sandia National Laboratory Aging Aircraft Nondestructive Inspection Validation Center e della University

of Delaware, Center for Composite Materials hanno intrapreso uno studio dell'uso del palmare per la spettrometria a infrarossi in trasformata di Fourier (FTIR) per determinare l'entità e il grado di danneggiamento termico presente nel composito a base di resina epossidica, utilizzato per la costruzione dei Boeing 787 e 777 [3]. Con questo lavoro sono state analizzate le variazioni del modello dello spettro delle vibrazioni dei compositi in funzione all'esposizione e alle progressive sollecitazioni termiche. Utilizzando uno spettrometro FTIR portatile dotato di interfaccia

campione per catturare la luce diffusa, il profilo dello spettro dalla superficie del composito ha mostrato variazioni significative in funzione dell'esposizione a temperature elevate. In particolare, sono state riscontrate subito bande vibrazionali associate alla formazione di prodotti di ossidazione, così come la variazione nella struttura della catena del polimero. Queste variazioni indicavano il danno incipiente del composito, poi riconfermato dalla correlazione dei risultati dell'analisi agli infrarossi con quelli delle prove meccaniche di flessione. Di conseguenza, è stato

aircraft<sup>[3]</sup>. This work analyzed changes in the vibrational spectral pattern of composites as a function of exposure to increasing thermal stress. Using a handheld FTIR spectrometer equipped with a sample interface for capturing diffusely scattered light, the spectral profile from the surface of the composite was shown to change significantly as a function of exposure to elevated temperatures. Most notably, vibrational bands associated with the formation of oxidation products were readily observed, as well as changes in the polymer backbone structure. These changes were indicative of incipient damage to the composite and were further illustrated by correlating the infrared results with that of mechanical testing via short beam shear measurements. As a result, a calibrated method for the analysis of thermal damage in specific

composites was developed, and this handheld FTIR method for determining thermal damage in composites was included in the non-destructive testing section of the Boeing 787 Service Repair Manual<sup>[4]</sup>.

Recent work at the University of Washington Material Science and Engineering Department demonstrated that the handheld FTIR can track the changes in mechanical strength of thermally damaged composite in support of sanding processes to remove the damage. In this study, which employed a multivariate analysis method, the FTIR spectra of thermally damaged composite tracked the removal of individual damaged plies (via milling) until undamaged composite remained<sup>[5]</sup>. The panel was then repaired using a scarfed repair process and subsequent ultrasound measurements did not

*messo a punto un metodo calibrato per l'analisi del danneggiamento termico di compositi specifici, e questo metodo con FTIR manuale per determinare il danneggiamento termico dei compositi è stato incluso nel capitolo dedicato ai test di analisi non distruttivi del Manuale Riparazioni e Assistenza del Boeing 787<sup>[4]</sup>.*

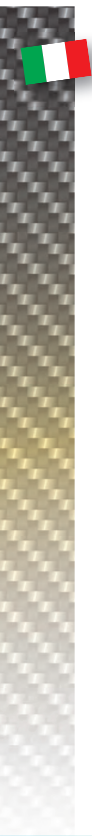
*Un lavoro compiuto recentemente presso l'Università di Washington, Dipartimento Scienza dei Materiali e Ingegneria ha dimostrato che il FTIR manuale è in grado di monitorare le variazioni della resistenza meccanica del composito danneggiato termicamente in modo da agevolare le operazioni di carteggiatura per rimuovere il danno. In questo studio, basato su un metodo di analisi multivariata, gli spettri FTIR del composito danneggiato termicamente hanno monitorato la rimozione di singoli ply danneggiati (via fresatura) fino*

*ad arrivare al composito integro<sup>[5]</sup>. Il pannello è stato poi riparato utilizzando un processo di ripristino per ammorsatura e le successive misurazioni con gli ultrasuoni non hanno rivelato difetti significativi nel pannello di composito riparato. Così, il FTIR manuale sembra aver fornito un metodo per determinare la profondità e l'ampiezza delle zone danneggiate termicamente che devono essere rimosse, in vista del processo di riparazione<sup>[6]</sup>.*

#### **Rimozione dell'agente di rilascio**

Associato a un progetto congiunto commissionato dall'UE<sup>(b)</sup> dal titolo ENCOMB (Extended Non-Destructive Testing of Composite Bonds)<sup>[7]</sup>, il palmare FTIR è stato valutato per determinarne la capacità di misurare l'efficacia dei metodi utilizzati per rimuovere gli agenti di rilascio<sup>[8]</sup>. Nel quadro generale dei trattamenti che possono influenzare il potere adesivo (presenza dell'agente di rilascio,





assorbimento di umidità, estratto acido acquoso di un fluido idraulico antifiama a base di esteri di fosfato e danno termico), l'agente di rilascio residuo ha dimostrato di produrre l'effetto più devastante sulla tenacità legante. Se i componenti CFRP non sono trattati o sono trattati solo parzialmente prima dell'incollaggio, potrebbe aver luogo una perdita significativa della resistenza alla trazione. Se un rivestimento è applicato su questa parte in CFRP, la resistenza adesiva del rivestimento potrebbe esserne influenzata negativamente.

In questo studio si è riscontrato che lo spettrometro portatile può effettivamente misurare con precisione la quantità di distaccante che rimane sulla superficie di un pannello CFRP in maniera completamente non distruttiva<sup>[9]</sup>. Il sistema FTIR è stato abilitato con l'ausilio di un modello per prevedere la

percentuale Frekote 700NC su un sistema avanzato CFRP T700/M21 entro l'1-2% di Si come dai risultati della spettroscopia fotoelettronica a raggi x (Figura 2). Il modello PLS calibrato è stato incorporato nel metodo "pass/fail" che quantifica e classifica il risultato in base al livello di gravità, consentendo in tal modo la determinazione diretta della rimozione del distaccante dalla superficie di un componente in CFRP, indipendentemente da altri criteri fisici, chimici o meccanici.

**Incrementare al massimo l'efficacia del trattamento al plasma per superfici in composito**

In uno studio recente<sup>[10]</sup>, è stato dimostrato che il FTIR manuale, dotato di interfaccia campione a riflettanza diffusa, può determinare la condizione della superficie CFRP per l'ottimizzazione del

reveal significant defects in the repaired composite panel. Thus, the handheld FTIR appears to provide a means for determining the depth and breadth of thermally damaged areas that need to be removed, and also supported the repair process<sup>[6]</sup>.

**Removal of release agent**

Associated with a joint project commissioned<sup>(b)</sup> by the European Union entitled ENCOMB (Extended Non-Destructive Testing of Composite Bonds)<sup>[7]</sup>, handheld FTIR was evaluated for the determining the ability to measure the effectiveness of methods used to remove release agents<sup>[8]</sup>. Of the identified treatment scenarios that can affect bond strength (presence of release agent, moisture uptake, aqueous acidic extract of a fire resistant, phosphate

ester hydraulic fluid, and thermal damage), residual release agent was shown to have the most deleterious effect on bonding strength. If CFRP components are left untreated or partially treated prior to bonding, there may be a significant loss in the tensile strength of the bond. If a coating is applied to such a CFRP part, then the adhesion strength of the coating may be negatively impacted.

In this study, the hand-held spectrometer was found to accurately measure the amount of release agent remaining on the surface of a CFRP panel in a fully non-destructive manner<sup>[9]</sup>. The FTIR system was trained with a model to predict the % Frekote 700NC on an advanced CFRP T700/M21 system to within 1-2% Si as correlated to x-ray photoelectron spectroscopy results

(Figure 2). The PLS calibrated model was incorporated into a "pass/fail" method that quantified and categorized the result based on the severity level, thereby enabling the direct determination of release agent removal from the surface of a CFRP component, independent of other physical, chemical or mechanical criteria.

### Maximizing effectiveness of Plasma Treatment of Composite Surfaces

In a recent study <sup>[10]</sup>, it has been shown that handheld FTIR equipped with a diffuse reflectance sample interface can determine the condition of the surface of CFRP in support of the optimization of plasma treatment for removal of peel layer release agent. <sup>(c)</sup> Composite surfaces with PDMS and WAX based release agents present

were treated with a plasma torch. Spectral changes associated with removal of the agent, as well as bond formation related to surface activation were observed. A multivariate partial least squares (PLS) model was developed that correlated spectral changes with height of nozzle position on the CFRP surface. This model related the instantaneous temperature experienced by the surface with the chemical changes that resulted. By correlating the PLS model predicted position of the plasma nozzle (i.e. heat flux) with the results of mechanical G1c peel pry measurements, regions of surface overtreatment and undertreatment were revealed by the infrared spectra <sup>[11]</sup>.

Under- or over treatment of the composite surface significantly affects bonding strength between composite components and coatings. In the former case, residual release agent will impair the strength of the bond and in the latter case, over treatment resulting in too high localized temperatures can damage the composite and lead to potential sites of weakness.

### Summary

The work described herein illustrates some of the increasing number of applications of handheld FTIR spectroscopy for the determination of key parameters in support of composite manufacturing, maintenance

and bonding. In these project scenarios, which measured diffusely scatter infrared radiation, the FTIR is functioning as a composite surface analyzer.

The importance of the handheld configuration for these FTIR spectrometers is significant because it is truly a non-destructive, portable method of examining composite parts, panels and surfaces without the need to excise samples for measurement in a laboratory. This translates into the ability to deploy the FTIR analyzer wherever and whenever it is needed regardless of the shape, size and physical location of the composite based object requiring analysis.

New methods of non-destructive testing for organic based composites and polymers, such as handheld FTIR, are needed as the

*trattamento al plasma e per la rimozione del distaccante (C). Le superfici composite con distaccanti a base di PDMS e cera sono state trattate al plasma. Sono stati osservati cambiamenti dello spettro, associati alla rimozione dell'agente, così come la formazione del legame a seguito dell'attivazione superficiale. È stato poi sviluppato un modello multivariato a quadrati minimi parziali (PLS) in base al quale correlare le variazioni dello spettro all'altezza della posizione dell'ugello sulla superficie CFRP. Questo modello riguardava la temperatura istantanea rilevata sulla superficie con le conseguenti trasformazioni chimiche determinatesi. Correlando la posizione del modello PLS dell'ugello al plasma (cioè flusso di calore) con i risultati delle misurazioni meccaniche G1c del ply, sono state rilevate mediante gli spettri infrarossi le aree superficiali più o meno trattate <sup>[11]</sup>. Infatti, l'eccesso o la carenza di trattamento superficiale del*

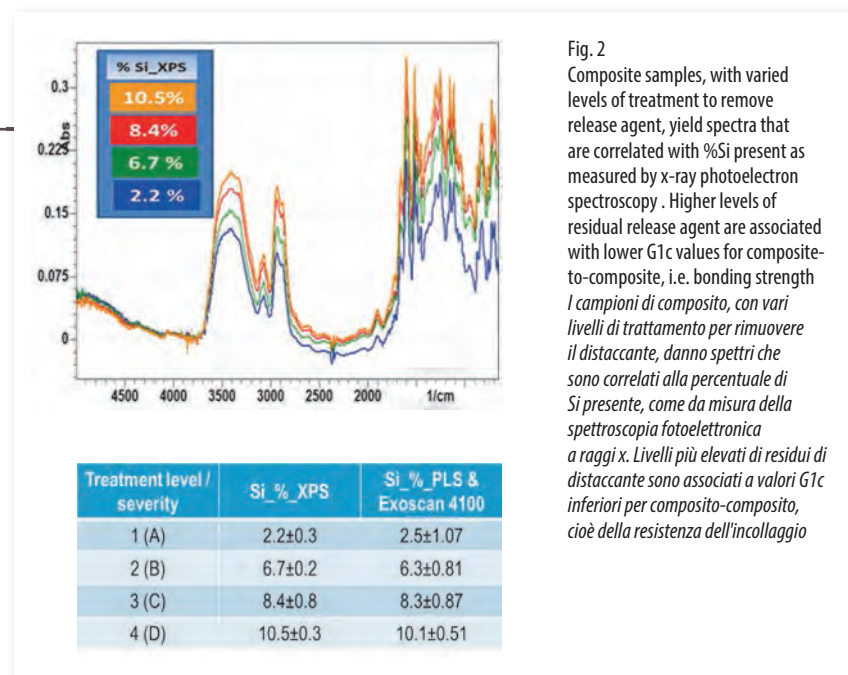


Fig. 2 Composite samples, with varied levels of treatment to remove release agent, yield spectra that are correlated with %Si present as measured by x-ray photoelectron spectroscopy. Higher levels of residual release agent are associated with lower G1c values for composite-to-composite, i.e. bonding strength. I campioni di composito, con vari livelli di trattamento per rimuovere il distaccante, danno spettri che sono correlati alla percentuale di Si presente, come da misura della spettroscopia fotoelettronica a raggi x. Livelli più elevati di residui di distaccante sono associati a valori G1c inferiori per composito-composito, cioè della resistenza dell'incollaggio

composito influisce significativamente sulla resistenza all'incollaggio tra i componenti in composito e i rivestimenti. Nel primo caso, il distaccante residuo compromette il potere adesivo, mentre nel secondo caso il trattamento eccessivo, che determina temperature localizzate troppo elevate, può danneggiare il composito creando potenziali aree scarsamente resistenti.

### Conclusioni

Il lavoro sopra descritto, illustra alcune delle numerose applicazioni del palmare per la spettroscopia FTIR per la determinazione dei parametri chiave nella produzione, manutenzione e incollaggio del composito. In questi progetti di misura della radiazione diffusa degli infrarossi, il FTIR agisce come analizzatore della superficie del composito.

*L'importanza della configurazione palmare per questi spettrometri FTIR è significativa perché è un metodo veramente non distruttivo ed essendo portatile permette l'analisi di materiali compositi, pannelli e superfici senza dover ricorrere a campioni per la misurazione in laboratorio. Questo si traduce nella possibilità di utilizzare l'analizzatore FTIR dove e quando è necessario, indipendentemente dalla forma, dalle dimensioni e dalla posizione fisica dell'oggetto in composito da analizzare.*

*Dal momento che è sempre più diffuso l'utilizzo di materiali avanzati sono necessari nuovi metodi di analisi non distruttiva per compositi organici e polimeri, come è il palmare FTIR. Il suo utilizzo per veicoli moderni di ogni tipo, tra cui auto, treni e aerei ne rappresenta un chiaro esempio.*

use of advanced engineered materials becomes more commonplace. Use thereof in modern vehicles of all types including cars, trains and aircraft are one such example.

### References

- <sup>[1]</sup> Shelley, P.H., Vahey, P., Werner G.J., & Seelenbinder, J., "Handheld Infrared Spectroscopy for Composite Non-Destructive Testing.", SAMPE Technical Conference Proceedings, Long Beach, California, May 23-26, 2011. Society for the Advancement of Material and Process Engineering.
- <sup>[2]</sup> Higgins, F. "Non-Destructive Evaluation of Composite Thermal Damage with Agilent's New Handheld 4300 FTIR", Agilent Technologies Application note, publication number 5991-4037EN, 2014. <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-4037EN.pdf>
- <sup>[3]</sup> Rein, A. "Advanced Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Analyzing Damage in Aircraft Composites.", Federal Aviation Association Technical Report, Oct. 2014.
- <sup>[4]</sup> Seelenbinder, J. "Agilent 4100 ExoScan for Analysis of Composites Used in Boeing Aircraft", Agilent Technologies Segment Flyer, publication number 5990-0776EN, 2012. [http://www.chem.agilent.com/Library/flyers/Public/G8036A\\_SegmentFlyer.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/flyers/Public/G8036A_SegmentFlyer.pdf)
- <sup>[5]</sup> Howie, T., Tracey, A., Pate, D., Morasch, J., & Flinn, B., "The Detection of Incipient Thermal Damage of CFRP Using FTIR.", SAMPE Technical Conference Proceedings, Seattle, WA, June 2-5, 2014. Society for the Advancement of Material and Process Engineering.
- <sup>[6]</sup> Howie, T., Tracey, A., Flinn, B. "Composite Thermal Damage Measurement with Handheld FTIR", report submitted to Federal Aviation Administration, February 2015 (in review).
- <sup>[7]</sup> for information see: <http://www.encomb.eu/>
- <sup>[8]</sup> for information see: <http://www.encomb.eu/sites/default/files/ENCOMB-Flyer-2014.pdf>
- <sup>[9]</sup> Rein, A., Tang, P.L., "Measure Release Agent on a Polymer Reinforced with Carbon Fiber", Agilent Technologies Application Note, publication number 5991-5595EN, 2014. <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-5595EN.pdf>
- <sup>[10]</sup> Rein, A.; Tang, P.L., "Analysis of Plasma Treated Carbon Reinforced Polymer (CRFP) Composites by Portable Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)", Agilent Technologies Application Note, publication number 5991-4033EN, 2014. <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-4033EN.pdf>
- <sup>[11]</sup> Rein, A., Seelenbinder, J., Tang, P.L., "Analysis of Composites and Related Materials by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)- a Novel NDT Technology, JEC Composites Magazine, no. 87, March 2014.

### Acknowledgements

- <sup>(a)</sup> Research in this section supported by funding from Federal Aviation Administration Research Contract DTFAC-08-C-00032
- <sup>(b)</sup> Research in this section received funding from European Union's Seventh Framework Programme for research, technological development and demonstration under grant 266226.
- <sup>(c)</sup> We wish to acknowledge the contribution of Airbus Group Innovations, Composite Technologies, Munich Germany for information related to this section.