

# 碳纤维复合材料的胶接工艺与性能

乔海涛 邹贤武

(北京航空材料研究院,北京 100095)

**摘 要** 研究了不同的胶接工艺对于复合材料胶接性能的影响。对于已经固化的复合材料,对比了使用 SY-D15 表面处理剂前后胶接性能的变化。结果表明:SY-D15 表面处理剂不仅能够显著提高胶接试样的剪切强度,而且对于提高复合材料胶接体系的剥离性能也有明显的作用。复合材料的树脂基体对胶接性能具有显著的影响,增韧的环氧基复合材料和环氧胶黏剂之间的粘接效果最好。碳纤维预浸料和胶黏剂之间的共固化取得了极好的胶接性能。

**关键词** 复合材料二次胶接,共固化胶接,SY-D15 表面处理剂

## Processing and Performance of Carbon Fiber Reinforced Composite Bonding

Qiao Haitao Zou Xianwu

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

**Abstract** Influence of different bonding process on performance of bonded composite joints was described in this paper. Performance of bonded joints for cured composite was compared between joints with and without SY-D15 surface pretreatment agent. Test results show that SY-D15 surface pretreatment agent can obviously improve the shear strength of cured composite bonding joints as well as their anti-peeling properties. The base resin of composite has notable influence on bonding performance. The toughened epoxy based composite has the best bonding performance with epoxy film adhesive. By cocuring between carbon fiber prepreg and adhesive, excellent bonding performance can be obtained.

**Key words** Composite secondary bonding, Cocure bonding, SY-D15 surface pretreatment agent

### 1 前言

复合材料胶接在国内外航空复合材料结构中的应用越来越广泛<sup>[1]</sup>,如波音 737 的平尾大梁、Y7-200B 的腹鳍复合材料构件和 Y7-200A 进气道等等都采用了复合材料胶接结构。关于复合材料胶接表面处理技术的研究相对较少,因此研究能够显著提高复合材料胶接强度的表面处理方法具有重要意义。传统的树脂基纤维复合材料的表面处理包括<sup>[2]</sup>:(1)溶剂脱脂配合砂纸打磨;(2)溶剂清洗后进行铬酸刻蚀或等离子处理。国外复合材料规范<sup>[3]</sup>规定复合材料胶接前采用带剥离层的碳/环氧件层板。王超等<sup>[4]</sup>在采用酚醛胶黏剂胶接碳/碳复合材料的研究中,认为砂纸打磨→铬硫酸溶液处理→硅烷偶联剂的处理工艺方法可以获得较好的胶接耐湿热老化性能。北京航空材料研究院开发了用于复合材料胶接表面处理的 SY-D15 表面处理剂<sup>[5]</sup>,对多种复合材料体系都能有效增加胶接剪切强度和耐久性能。

复合材料胶接还涉及未固化的预浸料蒙皮采用

胶膜与各种各样的蜂窝进行胶接,也涉及复合材料修补领域,但本文重点讨论复合材料基材的二次胶接,并与胶膜和预浸料之间共固化所获得的胶接接头的力学性能进行对比。

### 2 实验

#### 2.1 原材料

胶黏剂包括 SY-300K[厚度(0.15±0.03)mm]、SY-14A[厚度(0.35±0.05)mm]和 SY-14C[厚度(0.35±0.05)mm]三种胶膜和 SY-D15 表面处理剂。碳纤维复合材料层板包括:(1)T300/5405、CCF300/5405、CCF300/5428、T700/5428 为双马树脂基复合材料层板,厚度约 2 mm;(2)CCF1/5228、T300/BC2526 为环氧基复合材料,厚度约为 2 mm。未固化的碳纤维预浸料为 T300/5405。BC2526 为俄罗斯树脂,其他复合材料层板及预浸料全部由北京航空材料研究院研制生产,胶接试样还使用了 2A12T4 铝合金。

#### 2.2 试验方法

SY-D15 表面处理剂使用工艺为:对复合材料

收稿日期:2008-09-20

作者简介:乔海涛,1971 年出生,高级工程师,主要从事结构胶黏剂的研制与应用工作。E-mail:haitao.qiao@biam.ac.cn

板材进行砂纸打磨→丙酮清洗并放置干燥→涂刷该表面处理剂→短时晾置 5 min 左右→经 100℃ 干燥 30 min 即可施加胶黏剂进行胶接固化。

胶接试样使用的 2A12T4 铝合金经磷酸阳极化处理。胶黏剂和预浸料采用不同的铺层方式。

已经固化的 5405 系列层板的胶接方式见表 1。

表 1 5405 系列层板的胶接方式

Tab.1 Bonding methods of series of 5405 laminates

试样	胶接方式
1#	对比试样,采用 0.3 mm 铝合金 + SY - 300K + 2.5 mm 铝合金的胶接方式
2#	0.3 mm 铝合金 + SY - 300K + T300/5405 层板胶接, T300/5405 层板仅用丙酮清洗表面
3#	0.3 mm 铝合金 + SY - 300K + T300/5405 层板胶接, T300/5405 层板用砂纸打磨并丙酮清洗表面
4#	0.3 mm 铝合金 + SY - 300K + CCF300/5405 层板, CCF300/5405 层板用砂纸打磨并丙酮清洗表面
5#	0.3 mm 铝合金 + SY - 300K + CCF300/5405 层板, CCF300/5405 层板用 SY - D15 表面处理剂处理

采用 0.3 mm 厚度铝板 + SY - 300K + 碳纤维复合材料层板的胶接方式制备 90° 剥离试样,其中双马来树脂基复合材料层板有 CCF300/5405、T700/5428、CCF300/5428 三种,环氧基复合材料层板有 T300/BC2526 和 CCF - 1/5228A,对比使用 SY - D15 表面处理剂前后的差异。采用预浸料与胶膜共固化的方式,制备了剥离试样,试样及胶接方式见表 2。

表 2 预浸料与胶膜的共固化方式

Tab.2 Cocuring of prepreg and adhesive

试样	预浸料与胶膜的共固化方式
A	0.3 mm 铝合金 + SY - 300K + 2.5 mm 铝合金
B	0.3 mm 铝合金 + SY - 300K + T300/5405 + SY - 300K + 2.5 mm 铝合金
C	0.3 mm 铝合金 + T300/5405 + 2.5 mm 铝合金
D	0.3 mm 铝合金 + T300/5405 + SY - 300K + 2.5 mm 铝合金
E	0.3 mm 铝合金 + SY - 14A + 2.5 mm 铝合金
F	0.3 mm 铝合金 + SY - 14A + T300/5405 + SY - 14A + 2.5 mm 铝合金
G	0.3 mm 铝合金 + T300/5405 + SY - 14A + 2.5 mm 铝合金
H	0.3 mm 铝合金 + SY - 14C + 2.5 mm 铝合金
I	0.3 mm 铝合金 + SY - 14C + T300/5405 + SY - 14C + 2.5 mm 铝合金
J	0.3 mm 铝合金 + T300/5405 + SY - 14C + 2.5 mm 铝合金

胶膜的铝合金和复合材料的剪切试样参照 HB5164—1981 制备和测试。板 - 板剥离试样参照 GJB 446—88(90° 剥离)制备和测试。试样在 180℃ 下固化 3 h,固化压力约 0.2 MPa。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 5405 双马来树脂基复合材料的胶接强度

表 3 为采用 SY - 300K 胶膜的 CCF300/5405 板材的胶接剪切强度,表中数据为五个试样的平均值,室温剪切强度的提高率为 16.5%。室温剪切试样均为复合材料层板的内聚破坏,150℃ 剪切试样主要表现为胶黏剂与复合材料层板间的界面破坏。文献 [5] 表明,SY - D15 表面处理剂对中、高温固化体系的环氧基、双马基的玻璃纤维和碳纤维复合材料都能够显著提高其胶接剪切强度,特别能够提高耐湿热老化性能。此外,与 SY - 14A 胶黏剂配合使用,SY - D15 表面处理剂对铝合金之间、钢之间及金属与碳纤维复合材料胶接强度和耐湿热老化性能能够显著提高,已经在某型号飞机的典型零件上进行了验证 [6]。目前,使用与未使用 SY - D15 表面处理剂的胶接剪切试样,均能提高剪切强度,说明 SY - D15 表面处理剂有良好的应用价值。

表 3 SY - 300K 胶接复合材料层板的剪切强度

Tab.3 Shear strength of SY - 300K bonded composite laminates

胶接基材	试样状态	剪切强度/MPa	
		(23 ± 3)℃	150℃
CCF300/5405 层板	未涂 SY - D15	18.8	-
CCF300/5405 层板	涂 SY - D15	21.9	10.8

T300/5405 和 CCF300/5405 系列层板的胶接剥离强度见表 4。将 2# 与 3# 试样对比,T300/5405 层板经过砂纸打磨并丙酮清洗工艺处理后,比仅经过丙酮清洗的试样的剥离强度明显提高,说明进行砂纸打磨是必要的。4# 与 5# 对比表明,SY - D15 表面处理剂只是小幅度提高了胶接试样的剥离强度。在破坏形式方面分为如下情况:(1)1# 为铝合金胶接试样,主要表现为胶黏剂内聚破坏,强度高于其他所有材料;(2)2# 试样全部表现为 5405 双马来树脂基体与碳纤维之间的破坏,表现为 0.3 mm 的铝合金板材上附有大部分胶膜及复合材料树脂,显然胶黏剂将双马来树脂剥离,剥离强度为 2 kN/m 左右,强度最低;(3)3# 试样主要表现为胶黏剂内聚、层板界面和纤维间的混合破坏,剥离强度为 4.18 kN/m;(4)4# 和 5# 表现为理想的胶黏剂内聚以及胶黏剂和 5405 树脂与碳纤维界面间的混合破坏,没有复合材料的分层破坏,剥离强度接近 5 kN/m,强度仅次于 1# 试样。上述结果说明,破坏

形式与剥离强度的高低密切相关。

表 4 表面处理工艺对胶接层板剥离性能的影响

Tab.4 Influence of surface treatment process on anti-peel strength of bonded composite laminates

试样	剥离强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$
1#	6.13
2#	2.18
3#	4.18
4#	4.74
5#	4.82

### 3.2 不同复合材料体系的剥离性能

图 1 对比了 5 种复合材料胶接的剥离强度。

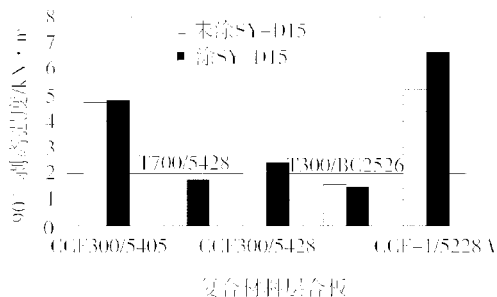


图 1 不同复合材料层板的胶接剥离性能

Fig.1 Bonding peel strength for different composite laminates

对于复合材料层板涂有 SY - D15 表面处理剂的试样,除 T300/BC2526 的试样以外,剥离强度都高于未涂 SY - D15 表面处理剂,说明 SY - D15 表面处理剂对提高复合材料的剥离性能有较明显的作用。环氧体系的 CCF - 1/5228A 最好,可能是由于环氧复合材料与环氧胶膜的粘接性能较好而形成一个整体,剥离破坏发生在 0.3 mm 铝合金与载体之间,因此剥离强度达到了铝合金试样的水平。但同样作为环氧树脂基复合材料的 T300/BC2526 表现为最差。双马体系的 T300/5405 和 CCF300/5405 表现尚可。这些结果说明剥离性能与复合材料树脂基体与胶膜的相容性相关,但并不绝对,复合材料内部的剥离强度对于胶接剥离强度也有重要的影响。对于剥离强度低于 2  $\text{kN}/\text{m}$  的试样,剥离破坏主要表现为层板的内部破坏,剥离强度较高的试样主要表现为混合破坏(胶黏剂内聚破坏及部分胶黏剂与复合材料的界面破坏,或带有少量的纤维破坏),剥离强度最高的增韧的 CCF - 1/5228A 的胶接体系主要为胶黏剂内聚破坏,SY - 300K 胶膜中的大部分载体部分完全附于较厚的复合材料板材上。说明提高复合材料胶接剥离强度有如下关键因素:(1)表面处理剂的界面增强作用;(2)

复合材料板材有较高的剥离强度;(3)胶膜与界面结合良好以形成增强胶层保证剥离破坏为内聚破坏。

SY - D15 表面处理剂的主要成分含有界面活性物质,能够与有机树脂形成化学键,和碳纤维以及玻璃纤维也有良好的浸润性能和亲和力,在胶接固化过程中与胶黏剂交联成为整体,从宏观方面所表现出来的就是显著提高了胶接强度,也是导致提高胶接耐久性的主要原因。在砂纸打磨过程中,一部分复合材料树脂被清除,可能形成一定的缺陷与缝隙,表面处理剂为黏度很低的均一溶液,很容易渗透在这些缺陷中,因此其增强原理可以表现为“界面增强”和一定程度的“渗透增强”。

### 3.3 预浸料与胶黏剂共固化的性能

在复合材料制件生产过程中,往往涉及预浸料与胶膜之间的共固化。评估共固化对复合材料胶接性能的影响也非常重要,因此采用共固化工艺制备了剥离试样,与已经固化的复合材料胶接性能进行对比。表 5 列出了预浸料与胶膜共固化后剥离试样的剥离性能与破坏方式。

表 5 预浸料与胶黏剂共固化胶接体系的剥离性能

Tab.5 Anti-peeling strength of prepreg/adhesive curing systems

试样	剥离强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	破坏形式
A	9.72 <sup>1)</sup>	胶膜内聚破坏,载体黏附于厚板
B	7.37	胶膜内聚破坏,载体黏附于厚板
C	1.40	纤维间树脂内聚破坏
D	3.32	复合材料内聚、胶黏剂界面的混合破坏
E	8.27 <sup>2)</sup>	胶膜内聚破坏,载体黏附于厚板
F	9.20	胶膜内聚破坏,载体黏附于厚板
G	3.63	薄板与复合材料界面破坏
H	7.52 <sup>2)</sup>	胶膜内聚破坏,载体黏附于厚板
I	9.11	胶膜内聚破坏,载体黏附于厚板
J	3.63	薄板与复合材料界面破坏

注:1)本次试验数据;2)批量生产中的检验数据,与用于复合材料胶接中的铝合金试片不是同一批次。

对于试样 C,其剥离强度很低,只有 1.40  $\text{kN}/\text{m}$ ,主要表现为纤维间的黏附破坏。对于试样 B、F、I,其破坏方式类似于铝合金胶接试样的破坏方式,因此剥离强度也同铝合金剥离试样同样处于最高的水平,说明胶膜中的胶黏剂能够增强预浸料成为一个整体而不发生纤维间的黏附破坏。对于试样 D、G、J,剥离强度是试样 C 的两倍以上,但又分别在试样 B、F、I 的 50% 以下,这说明胶膜对预浸料层都起到了一定程度的渗透增强作用。采用试样 D 与 G、J 的破坏方式不同,前

者约90%复合材料与胶黏剂界面破坏,少部分纤维间黏附破坏,少量纤维附于厚板上,厚板上表面含有黄色双马树脂;试样G、J的破坏方式为0.3 mm 铝合金薄板与复合材料界面破坏,复合材料完整地附于厚板上,剥离强度稍高于前者。上述现象可能与胶膜厚度有关,厚度为0.35 mm 规格的SY-14A和SY-14C胶膜比0.15 mm 规格的SY-300K胶膜有更多的胶黏剂向预浸料层扩散,渗透增强效果更好一些。

### 3.4 与类似胶接试验结果的对比分析

Matthew S. Tillman 等人<sup>[7]</sup>对复合材料二次胶接及共固化胶接进行了研究,其研究主题是树脂基体与胶黏剂相容性对于复合材料胶接断裂特性的影响。试验中选用了三种胶膜(未给出具体牌号)、两种环氧树脂基碳纤维预浸料 Hexcel F593(符合 BMS 8-256)和 Hexcel F263(符合 BMS 8-212)。在对复合材料层板的二次胶接和共固化胶接试样中,热分析表明,二次胶接试样存在胶黏剂区域和复合材料树脂区域两个明显不同的 $T_g$ ;对于共固化的试样,在胶黏剂胶层中心存在一个 $T_g$ ,在复合材料纤维附近的界面区域则存在两个 $T_g$ ,认为在共固化过程中胶黏剂与预浸料树脂有一定量的混合。在胶接断裂韧性的研究中,两种胶接方式,不同的胶膜所获得的 $G_{Ic}$ 存在差异,但没有规律性。断裂方式与 $G_{Ic}$ 存在一定关系(没有提供 $G_{Ic}$ 具体数据,只能从柱形图估计)。对于复合材料二次胶接的试样,Hexcel F263(BMS 8-212)的 $G_{Ic}$ 为约650~900 J/m<sup>2</sup>,胶黏剂内聚破坏比例为约70%~80%;Hexcel F593(BMS 8-256)的 $G_{Ic}$ 仅为约200 J/m<sup>2</sup>,胶黏剂内聚破坏比例小于10%。对于共固化的胶接试样,Hexcel F263(BMS 8-212)的 $G_{Ic}$ 为约550~750 J/m<sup>2</sup>;Hexcel F593(BMS 8-256)的 $G_{Ic}$ 比上述的二次胶接试样大幅度提高到约650~900 J/m<sup>2</sup>,两种复合材料胶接体系的胶黏剂内聚破坏比例大于95%。结果表明破坏方式与 $G_{Ic}$ 的高低密切相关,胶黏剂内聚破坏比例少的 Hexcel F593 二次胶接试样的 $G_{Ic}$ 远远低于其他试样。通过XPS对断裂面的元素分析,认为 Hexcel F593 采用橡胶增韧,固化后的复合材料与胶黏剂相容性差;对于 Hexcel F593 共固化试样,不存在明显的胶接界面,胶黏剂与预浸料树脂的相互扩散提高了断裂韧性。Hexcel F263 则相反,从二次胶接试样到共固化试样,胶黏剂内聚破坏的比例也增加,但 $G_{Ic}$ 普遍下降,为此,研究者认为预浸料树脂与胶黏剂之间存在一定的物理不相容性。该研究工作与上文的结果可以得出相同的结论:(1)本文中不同的复合材料层板的胶接强度差异显著,也体现在剥离破坏方式方面,这在一定程度上可以用树脂间的相容性来解释;(2)本文的

共固化胶接试验也体现了胶黏剂的扩散或渗透,更倾向于胶黏剂对预浸料纤维间的渗透增强。

Kathleen A. Chabot 和 Robert B<sup>[8]</sup>对复合材料自身以及复合材料与金属之间进行了胶接研究,研究中采用了5种糊状胶黏剂和一种胶膜,被胶接材料为AS4/3501-6环氧碳纤维复合材料、2024T3裸铝合金以及301不锈钢。在复合材料表面处理方面,先进行溶剂脱脂→砂纸打磨→溶剂脱脂的工艺,还使用了溶剂基底胶 EC 3924 B 以及水基底胶 BR250 和 BR350。对于AS4/3501-6环氧碳纤维复合材料层板自身的胶接试样,对六种胶黏剂进行了剪切强度性能评估,AF-163剪切强度和剥离强度的综合性能最好,室温剪切强度和浮辊剥离强度分别达到约34.5 MPa和5.25 kN/m(所有数据从柱形图中估算),更值得注意的是其104℃的剪切强度和浮辊剥离强度分别为约8.96 MPa和14 kN/m;AF-163也具有最佳的抗裂纹扩展性能,研究者认为与其增韧剂相关。在对三种底胶的评估试验中,采用铝合金和不锈钢薄板与复合材料厚板胶接,胶黏剂采用综合性能最好的AF-163胶膜,在剪切强度方面,结果表明除湿热老化(93℃/95%RH,2周)不锈钢与复合材料的性能最差外,BR350其他试样的室温、104℃及湿热老化后的剪切性能最好,最高室温剪切强度约27.6 MPa;在浮辊剥离强度方面,溶剂基底胶 EC 3924 B 除在-55℃的剥离强度较低且与其他底胶相当外,室温和高温(104℃)剥离强度明显高于另外两种底胶。从研究结果和本文中的结果对比:(1)文献[8]认为复合材料的打磨或喷砂表面处理工艺最好,这和表2的结果类似;(2)没有进行使用和不使用底胶的金属/复合材料间的胶接性能对比,剪切试样中底胶与复合材料胶接良好,断裂大部分发生在金属处,体现在胶接强度方面,对于AF-163胶膜,使用底胶的金属/复合材料的剪切强度和剥离强度与复合材料自身的同样胶接强度相比并没有完全占有优势,只能说明其复合材料的层间强度较高而不易发生破坏;(3)研究结论中没有考虑胶黏剂与复合材料树脂间的相容性,只涉及了胶黏剂的组分与 $T_g$ ,结果并不能证明底胶能够增强复合材料的胶接强度,因此结论中认为复合材料的打磨或喷砂表面处理工艺最好。

对比不同的试验工作,在某种程度上,一方面不同复合材料的层间内聚强度可能影响断裂方式并体现在胶接强度上;另一方面,表明SY-D15表面处理剂不同于其他底胶,SY-D15能够明显提高复合材料的胶接强度。

## 4 结论

(下转第77页)