

复合材料胶接技术的研究进展

乔海涛 邹贤武

(北京航空材料研究院,北京 100095)

文 摘 回顾了高聚物基体复合材料胶接技术的研究进展情况。总结了用于提高复合材料胶接强度的工艺、胶黏剂材料以及影响胶接耐久性的因素。胶接材料包括热固性和热塑性复合材料以及复合材料和金属之间的胶接。复合材料胶接的性能因复合材料的种类、胶黏剂的种类、表面处理技术的不同而有较大差异。为了获得兼顾高强度和耐久性的复合材料胶接制件,应在胶黏剂和复合材料体系选择、复合材料表面处理技术、胶接体系的试验评估和胶接设计方面开展大量的工作。

关键词 复合材料,胶接,表面处理,耐久性

Progress of Composite Bonding Technique

Qiao Haitao Zou Xianwu

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract Progress in polymer matrix composite bonding technique is reviewed. The process for improving the strength of bonded composite joints, adhesive materials and the effect on bonding durability are summarized. Adherends include thermoset and thermoplastic matrix composites bonded to themselves, and also composites bonded to metals. There are significant difference in properties of composite bonding due to composite types, adhesive types and different surface pretreatment technique. To gain high strength and durability for bonded composite parts, a lot of work should be carried out in selection of adhesive and composite systems, surface treatment of composite, test evaluation of bonded systems and design of bonded joints.

Key words Composite, Bonding, Surface treatment, Durability

1 引言

与各向同性的金属材料相比,各向异性的复合材料经过切割或机械加工时会受到严重损伤和弱化,其层间剪切变得更敏感。因此,胶接比机械连接更广泛地应用于先进复合材料的连接设计中,特别对于单向的复合材料,不允许出现应力集中,胶接为高载荷提供了有效方法^[1]。在高性能的航空复合材料制件的制造过程中,复合材料预固化后对制件进行胶接装配通常是必要的,通常采用热固性胶膜对这些基材进行二次胶接^[2]。复合材料修补通常也可属于胶接范围。还有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,即共固化胶接。

本文中介绍的内容涉及胶黏剂和复合材料、二次胶接表面处理技术、共固化胶接、复合材料的胶接强度与耐久性,对我国复合材料胶接技术的发展提出了建议。

2 胶黏剂的研究进展

2.1 高温固化胶膜

Yang Zhong 等^[3]研究了 IM7/BMI 5250-4 双马复合材料的胶接性能,FM300、FM400 与 Metlbond 2550 胶膜的 T_g 分别为 178.5、263.2 和 306.2℃,经过 95℃时的水浸泡、饱和蒸汽以及干燥空气老化后,FM300 的 T_g 变化不大,FM400 的 T_g 明显下降,Metlbond 2550 的 T_g 反而升高。虽然 FM300 胶膜本身的 T_g 不受湿热老化的明显降低,但胶接试样受湿热老化影响最大。

对于高温固化的胶黏剂,要得到较好的高温性能,总是以损失剥离强度性能为代价。D. G. Dixon 等^[4],用加入纤维的方法对胶黏剂 FM350NA 进行改性,以提高其剥离强度。采用 PEEK 纤维改性的 FM350NA 与含玻璃布载体的 FM350NA 相比,对于碳布增强双马树脂复合材料制备的 DCB 双悬臂梁测试结果有显著提高,前者为 -55~180℃,最低为 2 112 J/m²,后者最高为 544 J/m²;在用碳纤维/双马复合材料制备的胶接纵梁试样中,PEEK 纤维改性的 FM350NA 明显提高了强度和损伤容限。

采用 SY-14A 胶黏剂胶接 T700/5428 复合材料的剪切强度达到了 40.1 MPa,接近磷酸阳极化铝合金的胶接强度;150℃时为 14.4 MPa,约为铝合金胶接强度的一半。说明作为各向异性复合材料与铝合金等金属有很大差异。

随着双马树脂基和氰酸酯基复合材料的推广应用,Cytec 公司研制了 FM2555 改性氰酸酯胶膜,可用于金属间、复合材料间以及金属与复合材料的胶接,具有较低的介电常数和介电损耗。此种胶黏剂需 177℃ 固化并 227℃ 后固化,使用温度为 -55~232℃。对于磷酸阳极化表面处理的 2024T3 铝合金,-55~260℃,剪切强度高于 20.7 MPa;对于已经固化的 5250-3/6781、5575-2/7781 和 5208/3K70PW 复合材料,至 177℃ 的双搭接剪切强度也保持了与铝合金相近的水平,胶试样耐水煮性能良好。曲春艳等人研制了 J-188 双马来酰亚胺基复合材料胶接用结构胶膜^[5],该产品在很宽的温度范围内保持了较高的剪切强度,其特点是在 150℃ 的强度出现最大值,耐热和耐湿热性能良好。J-188 的综合性能优于 Manete M. Gebhardt^[6] 研制的 LF 8707-2 增韧性双马树脂胶黏剂,但最高剪切强度与剥离强度与改性环氧结构胶膜有一定差距。

2.2 糊状胶黏剂

Bill Nickolson^[7] 研发的糊状胶黏剂 EA9346 可用于复合材料制造,可以满足 82℃ 湿热老化的使用要求,其剪切强度性能见表 1,其 Bell 剥离强度可达到 9.45 kN/m。

表 1 EA9346 胶接不同基材的拉剪强度

Tab.1 Tensile lap shear strength of EA9346

基材	on various substrates				MPa
	剪切强度				
	-55℃	24℃	82℃	121℃	
7075 T6 裸铝	33.1	48.3	40.0	19.3	
HERCULES 3501/IM6	27.6	30.3	33.1	15.9	
FIBERITE 934	31.0	46.2	33.8	15.9	

Kathleen A. Chabot 等^[1] 对复合材料自身以及金属之间进行了胶接研究,以 AF-163-2K 胶膜作为对比参照和另外 5 种糊状胶黏剂 EA9359.3、EA9346、Cybond 1115、Cybond4537B、Magnobond 6392 进行了性能对比评估。在复合材料表面处理方面,先进行溶剂脱脂和砂纸打磨,再用溶剂脱脂。对于 AS4/3501-6 碳环氧复合材料层板在不同温度时的胶接剪切强度(包括湿热老化后的强度),AF-163-2K 胶膜不占有优势,这与胶黏剂中增韧剂、耐热填料的差异有关;对于复合材料层板自身的浮辊剥离强度,AF-163-2K 的综合性能较优,同时具有最佳的抗裂纹扩展性能。其研究结果与 Bill Nickolson^[7] 报道的类似,EA9346 胶接复合材料在 -55℃ 和室温的剪切强度达到 30 MPa 以上,甚至 ≥AF-163-2K,但对于复合材料的浮辊剥离强度则较低。

2.3 底胶类复合材料表面处理剂

Kathleen A. Chabot 等^[1] 对复合材料与金属的胶接中评估了三种底胶,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 AF-163-2K 胶膜。除湿热老化(93℃/95%RH,2 周)中不锈钢与复合材料的性能最差外,其他 BR350 底胶试样的室温、104℃ 及湿热老化后的剪切强度性能最好,室温最高剪切强度约 27.6 MPa;溶剂基底胶 EC3924B 除在 -55℃ 的剥离强度较低且与其他底胶相当外,室温和 104℃ 剥离强度明显高于另外两种底胶。

北京航空材料研究院开发了用于复合材料胶接的 SY-D15 表面处理剂,经过广泛的试验验证,表明该表面处理剂能够显著提高多种复合材料以及复合材料与金属之间的胶接强度和耐久性,对剥离性能的提高也有一定帮助^[8~10]。

3 复合材料的表面处理技术

3.1 热固性复合材料的表面处理

Kathleen A. Chabot 等^[1] 认为复合材料的表面处理工艺中,打磨或喷砂最好,但未进行使用底胶前后金属/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。对于 AF-163-2K 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。

Alphonsus V. Pocius 等^[11] 研究了用于石墨环氧复合材料的处理方法,包括可剥离层、喷砂、涂研磨剂的砂纸打磨和使用 SCOTCHBRITE® 三维打磨产品。胶黏剂为 AF-3113-2M 胶膜,所使用的石墨环氧复合材料由 Fiberite HMF-332/34C-IV 编制的预浸料铺层 12 层制备而成。研究表明,用机械法制备的复合材料表面同可剥离层方法相比有更高的剪切强度,而且在湿热条件下具有更好的耐循环应力性能。

美国 Lockheed Martin 公司 F-22 隐形战机的复合材料胶接体系包括:(1)被粘物为 IM7/5250-4 石墨-双马树脂层合板材,采用 $[0_4, 90]_s$ 的交叉铺层方式或 $[\pm 45, 0_2, \pm 90]_s$ 的准各向同性构造;(2)胶黏剂采用可 177℃ 长期使用的 AF-191 胶膜。胶接前预固化复合材料层板的表面处理只是采用 180# 砂纸打磨并用甲醇擦拭清洁。

SY-D15 表面处理剂,使用工艺简便。复合材料板材用砂纸均匀打磨,用刷子除去粉尘或用丙酮清洗,随后可以刷涂或喷涂 SY-D15,晾置 5~10 min,然后在 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 时烘 30 min。这种处理方法适用于室温、中温和高温固化的胶黏剂。

3.2 热塑性复合材料的表面处理

Edward M. Silverman 等^[12] 对石墨纤维和 Kevlar 纤维增强的热塑性复合材料进行了评估,与 T-300/934 环氧复合材料相比具有较低的吸湿性、成型时的

挥发物含量和吸湿应变,并可获得相当的力学性能。还研究了其胶接和熔融连接技术。表面处理采用了铬酸浸蚀、氧化铝喷砂和等离子处理;依据热塑性材料的熔融特性,还研究了超声波焊接、红外加热、电阻加热以及非晶态的聚醚酰亚胺膜加热连接。由表 2 可看出,用 FM300 胶膜胶接时,不同的表面处理方法获得的结果差异较大,等离子表面处理获得了最好的结果;非晶态的聚醚酰亚胺膜进行加热连接的方法也获得了较好的结果。

表 2 AS-4/PEEK 热塑性复合材料的连接方法和性能

Tab. 2 Joining methods and properties for AS-4/PEEK thermoplastic composite

表面处理	连接方法	剪切强度/MPa (断裂模式)
铬酸处理 30 min	FM300 胶接	19.2(胶黏剂)
氧化铝喷砂	FM300 胶接	20.9(胶黏剂)
等离子刻蚀 5 min	FM300 胶接	41.6(50%胶黏剂)
	聚醚酰亚胺膜熔融	35.6(复合材料)
	PEEK 膜红外加热熔融	32.0(PEEK 膜)
	电阻加热	25.5(复合材料)
	超声波	15.1(复合材料)

4 复合材料的共固化胶接

Matthew S. Tillman 等^[2]对复合材料二次及共固化胶接进行了研究,主题是树脂基体与胶黏剂树脂相容性对于复合材料胶接断裂特性的影响。选用了三种胶膜、两种环氧基碳纤维预浸料 Hexcel F593(符合 BMS 8-256)和 Hexcel F263(符合 BMS 8-212)。对复合材料试样的热分析表明,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树脂与预浸料树脂有一定量的混和。在胶接断裂韧性的研究中,两种胶接方式中,不同的胶膜所获得的断裂能存在差异,但没有规律性。破坏方式与断裂能密切相关,胶黏剂内聚破坏比例少的 Hexcel F593 二次胶接试样的断裂能远远低于其他试样。XPS 对断裂面的元素分析表明 Hexcel F593 采用橡胶增韧,固化后的复合材料与胶黏剂树脂相容性差;对于 Hexcel F593 共固化试样,不存在明显的胶接界面,胶黏剂树脂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,但断裂能普遍下降,是由于预浸料树脂与胶黏剂树脂之间存在一定的物理不相容。在共固化的应用中,必须控制胶层厚度,较薄的胶层使得在裂纹端部产生较高的应力集中,使裂纹扩展能较低。

5 影响复合材料胶接强度及耐久性的因素

5.1 胶黏剂树脂及配方体系的影响因素

Yang Zhong 等^[3]的研究中,没有提及对已经固化的 IM7/BMI 5250-4 双马复合材料层板进行表面处理,似乎是直接施加胶膜进行胶接。虽然 FM300 胶膜在没有经过环境暴露老化时的剪切强度最高,但对于热和湿热暴露特别是对水更敏感;而 Metlbond 2550 表现出最好的耐环境性能,老化前后胶接强度变化很小。对比 FM400 与 Metlbond 2550 胶膜,后者有较好的高温性能,而且对温度的波动表现得更稳定。Metlbond 2550 的断裂模式不随环境暴露而变化(主要为被粘物破坏),而经过热水浸泡后,FM300 和 FM400 的断裂模式从被粘物损坏转变为界面脱胶。研究还发现热水比湿热蒸汽的破坏作用更大。在经过 200℃ 与 -18℃ 的温度循环 11 次后,FM400 的剪切强度下降约 38%,可能是由于 FM400 中的铝填料与胶黏剂热胀系数不均而引起的,而 Metlbond 2550 却几乎没有变化。

5.2 胶接前复合材料中湿含量的影响

B. R. K. Blackman 等^[13]研究了复合材料中水分对于胶接性能的影响。在他们所引用的文献中,一方面是恶劣环境对于胶接接头性能的不利影响;另一方面涉及胶黏剂内部、胶接界面或吸附在预固化层板内部的胶接前的水对接头造成的不利影响。水来源于诸多方面:(1)冷冻的胶黏剂或预浸料材料从解冻到室温时会形成水汽凝结;(2)大部分聚合物在不同程度上吸收大气湿气,亲水性越强吸水越多,如在室温环境下(23℃,55%RH)碳纤维增强的环氧复合材料会吸收 0.5%~1.0%的水;(3)高极性或经过处理的表面如果施胶延期会迅速吸收较多的大气湿气。在复合材料制造过程中所释放出的水蒸汽对胶层造成较多的缺陷或者使胶黏剂塑化而降低内聚和界面的胶接强度。胶黏剂中过高的湿含量(包括挥发物)对胶接性能也具有很大的危害性。胶接前湿含量的增加会明显导致韧性和 T_g 的降低,对某些胶黏剂的固化动力学也可能产生影响,导致相分离的橡胶颗粒尺寸增大而使断裂韧性降低。

单组分糊状胶 ESP 110 的韧性和 T_g 受到复合材料基材中湿含量的影响而显著降低;通过 SEM 观察到随复合材料基材中胶接前湿含量的增加缺陷量也在增加。为了获得完全干燥的复合材料基材,典型情况是在真空 105℃ 时干燥 28 d。因此,胶接前应对复合材料基材进行充分干燥。

5.3 表面处理的影响

Alphonsus V. Pocius 等^[11]研究的用于石墨/环氧复合材料的表面处理方法中,从平均水平来对比,机械法表面处理制备试样的剪切强度比可剥离层方法所制备试样高出 4.1 MPa。经过 71℃/100%RH 湿热老化 14 d 后,测试了 71℃ 的剪切强度,经过 1 000 h 后,测试 25℃ 的剪切强度,可剥离层方法所制备试样老化后的剪切强度依然最低,甚至低于没有经过表面处理的试样。在 71℃/100%RH 下进行了应力循环试验(在 8.

27 MPa 载荷下保持 1 h, 在无载荷时保持 15 min, 记录至断裂的循环次数)。对于可剥离层方法所制备试样, 至断裂的最大循环数为 30 次, 低于未表面处理的试样的循环次数, 而机械方法表面处理的试样的平均为 77 次。砂纸打磨表面处理的试样获得了良好的循环次数重现性, 而用 SCOTCHBRITE BSD 盘处理的试样获得了最高的循环次数。在断裂模式方面, 机械表面处理试样主要表现为胶黏剂的内聚破坏, 而可剥离层方法所制备试样由于缺陷而引起了大量明显的黏附破坏。通过对处理表面的元素分析, 可以观察到未处理表面和可剥离层处理表面的含氟污染物。可剥离层可以为复合材料表面提供明显的表面粗糙度, 但其制备的复合材料的胶接性能最差。机械表面处理清洁了表面, 并未扩大表面粗糙度。

R. J. Lee 等^[14]采用水基的硅烷类底胶显著提高了碳纤维复合材料的耐湿热性能(表 3), 其中未进行老化的数据并没有显示出底胶表面处理的优势, 但其湿热老化后的强度数据显示出优势。即使除去可剥离层后, 用 XPS 在复合材料表面仍检测出制造过程中所使用的含氟或硅的脱模剂; 机械打磨后进行脱脂清洁是除去复合材料表面污染物的一个有效途径。

SY-D15 表面处理剂的主要成分含有界面增强活性物质, 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; 此外, 复合材料相对于金属而言其整体有很强的吸湿性, 这为 SY-D15 向复合材料深层的渗透提供了条件。在胶接固化过程中也可以与胶黏剂交联成为整体, 从而显著提高了胶接强度, 这种“渗透增强”能力, 也是导致提高胶接耐久性的主要原因。在一些关于复合材料的湿热老化和热水浸泡试验中, 大部分复合材料的胶接加强片提前破坏; 但在使用 SY-D15, 可以保证所有试样不会提前破坏。大量试验证明, SY-D15 表面处理剂在进行机械表面处理后涂敷可以进一步提高复合材料的胶接表面质量。

表 3 复合材料/钢双搭接剪切试样的老化性能

Tab. 3 Aging properties of composite/steel double lap shear specimens MPa

老化条件	双搭接剪切强度	
	未处理	A187 底胶处理
无	28.6±5.3	22.7±4.39
21℃/100%RH, 3 个月	17.6±5.4	31.5±1.45
60℃/100% RH, 3 个月	5.8±0.35	10.8±3.75

6 结语

一些航空器的设计者希望提高双马树脂或者氰酸酯胶黏剂的强度特别是剥离强度, 因此新型胶黏剂的研制或增韧改性可能成为未来的发展方向之一。复合材料的胶接接头设计、强度计算分析和耐久性测试直

接关系到复合材料胶接制件的使用性能。复合材料为各向异性材料, 同航空结构中的金属材料相比, 其本身的强度性能因批次的不同而存在较大的分散性; 相同类型不同牌号的复合材料因配方或增强纤维的不同也存在不同程度的差异。因此, 复合材料与胶黏剂之间需要进行双向评估筛选甚至改进。综上所述, 我国应在胶黏剂和复合材料体系选择(包括研制或改性)、复合材料表面处理技术、胶接体系的试验评估和胶接设计方面开展研究工作。

参考文献

- 1 Chabot K A, Bonk R B. Evaluation of adhesives and primers systems for adhering carbon/epoxy composites and metals. In: 25th international SAMPE technical conference, 1993; 338~352
- 2 Tillman M S, Hayes B S, Seferis J C. Influence of Substrate-adhesive resin Compatibility on the fracture of composite bonds. In: 46th international SAMPE symposium, 2001; 8~19
- 3 Zhong Yang, Biney P O. Study on the thermal and hygro-thermal behaviors and polyimide adhesives. In: 46th international SAMPE Symposium, 2001; 51~60
- 4 Dixon D G, Unger W, Naylor M et al. Physical modifications for improved peel strength in a high-temperature epoxy adhesives. International Journal of Adhesion, 1998; (18): 125~130
- 5 曲春艳, 王德志, 冯浩. J-188 双马来酰亚胺基复合材料胶接用结构胶膜. 材料工程增刊, 2007; (1): 15~19
- 6 Gebhardt M M. A toughened bismaleimide film adhesive for aerospace application. In: 34th international SAMPE symposium, 1989; 643~655
- 7 Bill Nickolson. Development of a 180°F hot/wet service temperature paste adhesive for composite fabrication. In: 34th international SAMPE symposium, 1989; 631~642
- 8 万建平, 邹国发, 龙国荣. 表面改性剂改进结构件界面粘接性能研究. 粘接, 2006; (4): 49~50
- 9 邹贤武, 乔海涛. SY-D15 表面处理剂的性能研究. 粘接, 2007; (2): 10~12
- 10 乔海涛, 邹贤武. 碳纤维复合材料的胶接工艺与性能. 宇航材料工艺, 2009; 39(1): 66~69
- 11 Pocius A V, Wenz R P. Mechanical surface preparation of graphite-epoxy composite for adhesive bonding. In: 30th national SAMPE symposium, 1985; 1 073~1 087
- 12 Silverman E M, Griese R A, Wright W F. Graphite and kevlar thermoplastic composites for spacecraft applications. In: 34th international SAMPE symposium, 1989; 770~779
- 13 Blackman B R K, Johnsen B B, Kinloch A J et al. The Effect of pre-bond moisture on the fracture behaviour of adhesively-bonded composite joints. The Journal of Adhesion, 2008; (84): 256~276
- 14 Lee R J, Davidson R, Mccarthy J C. Composite to metal jointing for transport applications. Adhesion 13, 1989; 142~162

(编辑 吴坚)