

耐久铝蜂窝芯胶接体系的研究

郑瑞琪 黄爱珍 孙秀芹

一、前言

航空结构胶接经历了复杂的历程, 有成功的使用经验, 也有在使用中发生腐蚀脱胶的教训^[1-2]。近年来, 由于不断发展和采用新的胶接技术, 胶接的可靠性、耐久性获得了显著提高^[3]。表1列出结构胶接技术的发展概况^[4]。

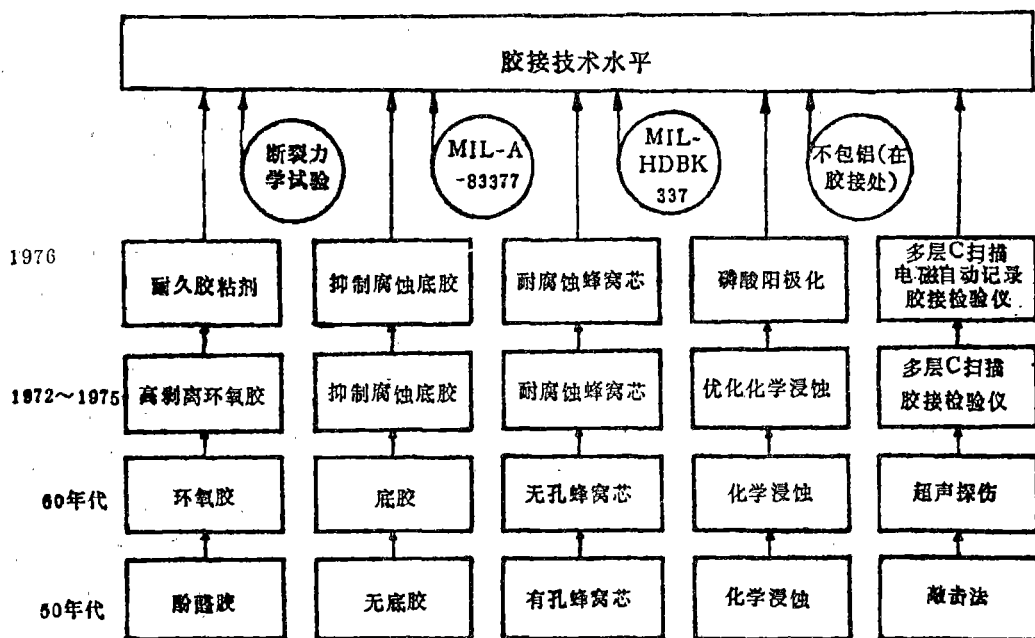
表1表明, 新的胶接技术包括: 采用耐久的胶粘剂、抑制腐蚀底胶和磷酸阳极化表面处理; 采用耐腐蚀的蜂窝芯材; 采用裸铝板代替对胶接耐久性不利的包铝板; 采用断裂力学试验方法(包括简化的应力耐久楔子试验)和更好的C扫描非破坏检验; 采用先进的生产工艺和严格的质量控制标准(如MIL-A-83377)以及改进的修补技术(如MIL-HDBK 337)。美国的PABST(主承力胶接结构技术)计划的试验结果和C-130、C-141、C-5A、

F-111、F-15飞机采用新胶接技术制造胶接构件的使用效果表明其耐久性是相当满意的^[5]。

表1还表明, 铝蜂窝芯已经历了由有孔蜂窝芯到无孔蜂窝芯, 由普通的无孔蜂窝芯到耐腐蚀的无孔蜂窝芯的转变。现在几乎已不采用有孔蜂窝芯和未经防腐处理的普通芯了。1977年2月美国用作构件的铝蜂窝芯材军用标准MIL-C-7438 F作了一项重要修改, 就是删去普通芯。

1979年12月波音公司化学技术组组长J. Coray McMillen披露了磷酸阳极化(PAA)处理铝箔并涂有波音专利底胶的耐久铝蜂窝芯的研究工作^[6], 采用磷酸阳极化面板和三种胶粘剂与三种蜂窝芯匹配制成厚板蜂窝单悬臂梁(SCB)试样(图1), 在60℃、100%RH下观察其裂纹扩展长度和破坏模式, 其试验结果(图2)

表1 胶接技术水平



表明:现行的耐腐蚀铝蜂窝芯(如CRⅢ和Dura Core I)虽比化学氧化的普通芯具有较好的耐久性,但仍有50%的粘附破坏(芯箔从胶层圆角中拔出),湿气已渗入未开裂的芯格;而磷酸阳极化耐久芯在长期的湿热环境下仍保持100%的胶层圆角内聚破坏,其裂纹扩展最短,在未开裂的芯格中未发现有湿气渗入的迹象。这种耐久芯在1979年12月之前尚未用于生产,但它的应用可消除蜂窝构件使用中的一个薄弱环节,被称为第三代蜂窝芯,代表八十年代的最新水平^[7]。

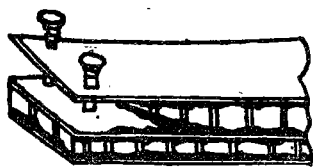


图1 SCB试样

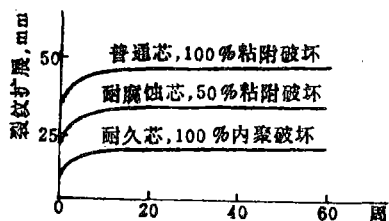


图2 不同蜂窝芯在60°C, 100%RH条件下的裂纹扩展

至今,国内铝蜂窝芯箔大部仍采用碱洗法处理,由于不耐水合作用,其耐久性差,即使由有孔芯改为无孔芯,芯材性能仍不稳定,随存放时间延长,节点强度下降;近年来发展的钝化法处理,虽然在胶接强度和防腐蚀性方面有所提高,但存在槽液使用寿命短和环境污染问题。

为提高胶接蜂窝的耐久性,北航和六二一所合作于1981年开始进行耐久蜂窝芯的研制。考虑到芯材虽是胶接蜂窝构件的中间产品,但同样是胶接制品,存在胶粘剂/底胶和被粘物表面的匹配问题(见图3),因此,首先进行芯材胶接体系的研究,包括铝箔表面处理、芯箔底胶和蜂窝芯条胶的选择及其匹配性研究,本文介绍其中胶接体系方面的部分研究结果。

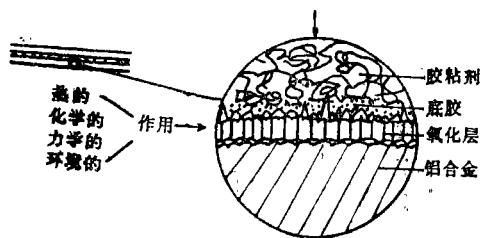


图3 胶接界面示意图

二、技术路线

关于铝箔表面处理 在资料分析基础上选择了磷酸阳极化法,在铝板磷酸阳极化研究^[8]基础上参考美国Ahearn^[9]关于磷酸阳极氧化膜形成动力学和AD-042386^[10]等报道,进行铝箔连续磷酸阳极化工艺参数的选择试验^[11,12]。

关于芯条胶 国内现行芯条胶有酚醛-丁腈型的JX-9和J-03胶粘剂,酚醛-缩醛-有机硅型的204胶粘剂和环氧-丁腈型的SY-13胶粘剂,选用204、JX-9和SY-13三种类型芯条胶进行匹配性试验。

关于底胶 底胶类型有偶联剂、抑制腐蚀底胶、水溶性底胶和电沉积底胶。考虑到蜂窝芯的胶接和防腐蚀要求以及制造过程的特点,在以往使用硅烷偶联剂经验基础上,选用硅烷偶联剂作为芯箔底胶进行匹配性试验^[13]。

关于胶接体系匹配性 综合上述各项试验结果和最佳参数,在北航和一七二厂试生产设备上制造蜂窝芯,按MIL-C-7438F和国内惯例测定所研制耐久芯的全面性能。

三、结果与讨论

1. 芯条胶和表面处理方法的选择

选用多节点强度、T型剥离强度和楔子试验作为判据,对三种芯条胶与三种表面处理方法进行匹配性试验^[11,12],结果(见图4~6)表明:SY-13芯条胶与磷酸阳极化制备的铝箔表面匹配性良好,与当前常用的JX-9胶、204胶相比,具有更好的耐湿热老化性能和应力耐久

性能。

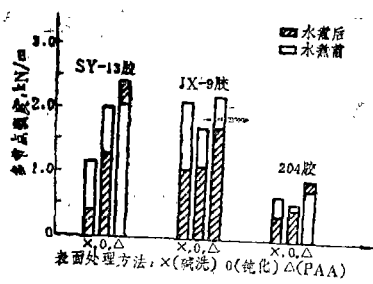


图 4 不同芯条胶的多节点强度

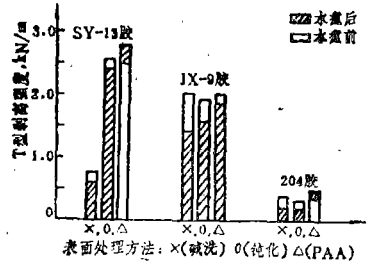


图 5 不同芯条胶的 T 型剥离强度

2. 关于底胶的试验

采用自制的硅烷偶联剂SY-D₂底胶^[13]分别与碱洗的、磷酸阳极化的铝箔以及JX-9、SY-13芯条胶进行匹配性试验,结果(表2和3)表明SY-D₂底胶具有下列特点:第一,稳定和提高了胶接强度,特别是水煮(或湿热老化)后的胶接性能;第二,具有一定的耐腐蚀性;第三,工艺简便可行,可在铝箔阳极化过程中施加底胶,便于实现生产过程的连续性。

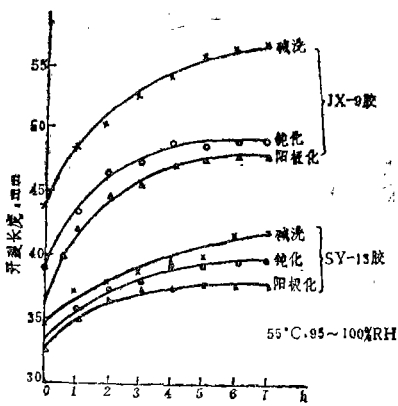


图 6 不同芯条胶的裂纹扩展-时间曲线

3. 关于体系匹配性及其性能

采用上述铝箔连续磷酸阳极化的最佳参数和SY-D₂硅烷底胶以及SY-13芯条胶在北航和一七二厂试生产设备上制造耐久蜂窝芯,按MIL-C 7438F 测定性能,结果见表4和图7~9。

表 2 SY-D₂底胶耐腐蚀性能

性能	水煮2h后外观	耐盐雾试验30天 (按MIL-C-7438F)	周期浸蚀试验	
			1.5h	24h
碱洗	变暗	不合格	腐蚀	芯子脱开
磷酸阳极化	光亮	—	出现小黑点	8级
磷酸阳极化加SY-D ₂	光亮	通过	无腐蚀	5级

表 3 SY-D₂底胶胶接性能

芯条胶 性能 表面底胶		SY-13胶			JX-9胶		
		T 型剥离强度, kN/m		90°剥离强度 kN/m	T 型剥离强度, kN/m		90°剥离强度 kN/m
		对 比	水煮2h后		对 比	水煮2h后	
碱洗	无	1.76	1.23	7.06	—	—	3.80
		1.72—1.82	1.20—1.27	6.37—7.45			3.38—4.21
	SY-D ₂	2.30	2.18	6.81	—	—	6.37
		2.21—2.33	2.10—2.30	6.76—6.86			4.65—7.84
磷酸阳极化	无	2.22	2.27	8.55	1.76	1.43	8.92
		2.14—2.25	2.20—2.40	8.53—8.57	1.57—1.94	0.86—1.80	7.94—10.0
	SY-D ₂	2.24	2.25	9.07	2.28	2.02	9.70
		2.14—2.33	2.10—2.30	8.92—9.21	2.16—2.35	1.80—2.20	9.41—10.1

表 4 耐久芯与国内外耐腐蚀芯节点强度比较

序号	生产单位	密度, kg/m^3	性能规格	节点强度, kN/m		
				对比	水煮2h后	下降, %
1	海豚直升机用耐蚀芯, 法国宇航公司提供, Hexcel 公司生产	$\frac{44.6}{44.1 \sim 44.9}$	0.037/3.7	$\frac{1.23}{1.21 \sim 1.25}$	$\frac{0.70}{0.69 \sim 0.73}$	43.2
2		$\frac{34.2}{34.0 \sim 34.5}$	0.037/3.7	$\frac{0.67}{0.65 \sim 0.70}$	$\frac{0.51}{0.48 \sim 0.56}$	24.4
3		$\frac{44.5}{41.2 \sim 46.0}$	0.037/3.7	$\frac{1.52}{1.50 \sim 1.53}$	$\frac{0.83}{0.80 \sim 0.84}$	45.4
4	加航C-215飞机用耐蚀芯,	130	0.05/1.83	$\frac{1.40}{1.31 \sim 1.54}$	$\frac{0.36}{0.16 \sim 0.56}$	74.3
5	加拿大航空公司提供	126	0.10/4.0	$\frac{2.88}{2.45 \sim 3.31}$	$\frac{0.93}{0.82 \sim 1.04}$	67.7
6	钝化芯一二二厂生产	$\frac{49.1}{46.5 \sim 51.0}$	0.04/4.0	$\frac{1.73}{1.56 \sim 1.84}$	$\frac{1.23}{1.07 \sim 1.32}$	28.9
7	耐久芯北航、六二一所、一七二厂生产	$\frac{39.4}{36.9 \sim 41.7}$	0.04/4.0	$\frac{1.93}{1.76 \sim 2.03}$	$\frac{1.72}{1.60 \sim 1.86}$	10.9
8		68	0.05/3.0	$\frac{2.36}{2.26 \sim 2.45}$	$\frac{2.36}{2.25 \sim 2.43}$	0

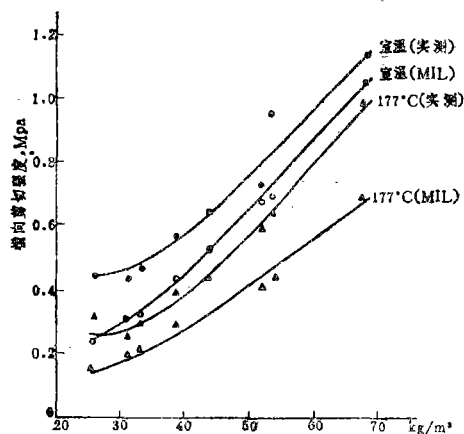


图 7 不同密度芯子的横向剪切强度

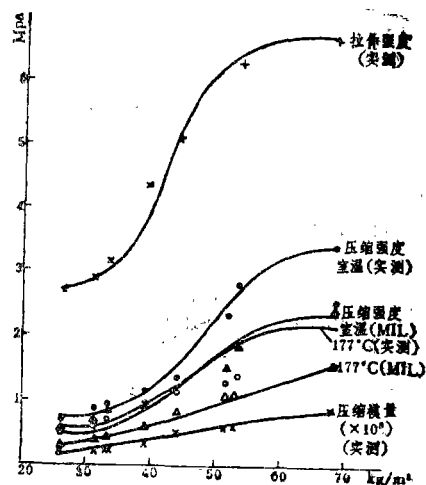


图 8 不同密度芯子的压缩强度、模量和拉伸强度

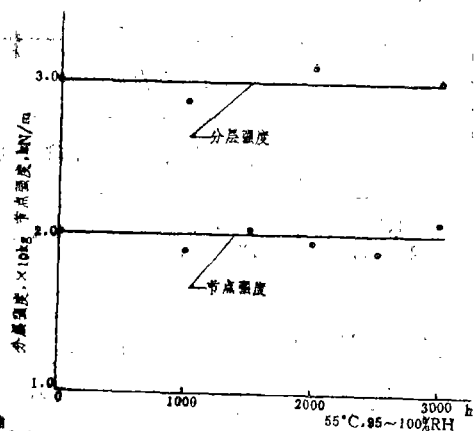


图 9 耐湿热老化性能

四、结束语

采用研制的胶接体系制造耐久蜂窝芯,全面性能达到MIL-C-7438F(1977)技术要求。比现行法国宇航和加航分别用于海豚直升机和C-215飞机的耐腐蚀芯更耐水煮作用。3000小时湿热老化后的节点强度和分层强度不降低(碱洗芯已无强度),在湿热地区(如景德镇)自然存放十个月(1983.11~1984.9)节点强度仅降低9%,而碱洗芯降低70%以上。

作者认为,采用PAA-SY-D₂-SY-13胶接体系制造的蜂窝芯所以具有优异的耐久性,主要是由于:

1. PAA表面更易被湿润和更耐水合作用,不象碱洗表面生成水合金属氧化物的胶接界面易受环境作用而降低胶接性能;

2. PAA后立即浸涂SY-D₂硅烷底胶,从根本上消除了铝箔表面制备过程中的表面—环境—时间效应,避免了表面污染;同时,底胶预湿润了表面,由于吸附作用和化学反应形成氢键、共价键和可变形层,从而提高了胶接性能;底胶在表面形成连续的硅烷薄膜,使胶接界面提高抑制水合作用和解吸作用的能力,使非胶接表面提高防腐能力,这无论对于PAA表面或碱洗表面,对于SY-13胶或用JX-9胶,都有显著的效益。其防腐性虽不如抑制腐蚀底胶,但对于连续生产,其工艺简便、可行。

3. SY-13胶与PAA表面—SY-D₂底胶匹配性良好,在相当宽的温度范围内(−60~+175℃)具有高的胶接强度和耐久性能。

参 考 资 料

- [1] 郑瑞琪, 国际航空, No.5, 1982.
- [2] 郑瑞琪, 粘接, No.4, 1983.
- [3] 郑瑞琪, 粘合剂, No.3, 1983.
- [4] Weldon Scardino, Adhesives Age, May 1984.
- [5] Theodore J. Reinhart, Adhesives Age, 24(8)1981.
- [6] AD-A-068806-7, March, 1979.
- [7] 郭忠信, 航空制造工程, No.8, 1983.
- [8] 姜作义, 张必恕, 陈倩, 郑瑞琪, 航空材料, No.3, 1979.
- [9] Ahearn, J.S., SAMPE, Q.12, 1980.
- [10] AD-A-042386, May, 1977.
- [11] 孙秀芹, 郑瑞琪, 郭忠信, 北航建校三十周年科学报告会论文集, 第七分册, 1982.
- [12] 北航, 六二一所, 一七二厂, 铝蜂窝芯箔磷酸阳极化工艺参数的选择(鉴定文件), 1984.
- [13] 黄爱珍, 郑瑞琪, 孙秀芹, 耐久芯用底胶的研究, 六二一所第六届学术年会论文报告, 1984.
- [14] 北航, 六二一所, 一七二厂, 磷酸阳极化耐久铝蜂窝夹芯的性能(鉴定文件), 1984.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX X 烧结氮化硅制品的生产 X XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

氮化硅烧结制品的生产包括烧结由氮化硅粉末和烧结助剂组成的混合物制的模压制品。将混合粉末过筛,以便不会有大于75μ(即200目)的颗粒并进行模压成型,将模压件放在非氧化气氛中于常压下进行烧结。

氮化硅及其烧结助剂混合物在模压成型过程中的粒度,与烧结制品的机械强度紧密相关。

用途/优点: 烧结氮化硅制品用于高温使用的结构材料。具有良好耐磨性和机械强度的烧结制品,生产简便,即可在常压下烧结。

(三)