

合成胶粘剂丛书

第五册

郑瑞琪 余云照 著

结构胶粘剂及 胶接技术

科学出版社

合成胶粘剂丛书

第五册

结构胶粘剂及胶接技术

科学出版社

1993

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书介绍结构胶粘剂和胶接技术的基础知识和现代发展状况。胶接接头是一个复杂的体系,本书第二和第三章介绍胶接接头的形成与胶接过程,以及胶接的特性和接头设计的基本原则,第四章讨论结构胶粘剂的选择方法,并介绍几种常用的结构胶粘剂,第五至第八章具体介绍目前最重要的几种结构胶粘剂,包括环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯和聚酰亚胺胶粘剂的合成、性能和应用。被粘物的表面处理是结构胶接的关键之一,这个问题在第九章中作了详细讨论,最后一章简述结构胶接的质量控制问题。

本书的对象主要是与胶接有关的科研、教学和工程技术人员,本书也可以作为大学材料科学专业的教学参考书。

合成胶粘剂丛书

第五册

结构胶粘剂及胶接技术

郑瑞琪 余云照 著

责任编辑 杨 岭

科学出版社出版

北京市西城根北街 16 号

邮政编码: 100717

北京朝阳区东华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1993 年 8 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/32

1993 年 8 月第一次印刷 印张: 9 1/4

印数: 1—3 300 字数: 201 000

ISBN 7-03-003473-2/O·620

定价: 8.50 元

《合成胶粘剂丛书》编委会

主 编

王致禄

副主编

杨玉崑

编 委

卢凤才 余云照 陈道义

郑飞勇 杨淑兰

《合成胶粘剂丛书》总目

- 第一册 合成胶粘剂概况及其新发展
- 第二册 胶接基本原理
- 第三册 合成胶粘剂的性质和性能测试
- 第四册 木材胶粘剂
- 第五册 结构胶粘剂及胶接技术
- 第六册 耐高温胶粘剂
- 第七册 快固型胶粘剂
- 第八册 压敏胶粘剂
- 第九册 特种胶粘剂

前 言

本书介绍结构胶粘剂及胶接技术，目的是向从事与胶接结构有关的科研、教学和工程技术人员介绍该领域中的基础知识和现代发展水平。

本书提供的若干胶粘剂的基本组成、主要性能数据和工艺质量控制要点不是用来替代材料标准和工艺规范的，而是试图通过若干具体资料和数据阐明结构胶接的基本技术要求，并指出在接头设计、胶接体系的选用、胶接质量控制以及胶接技术的应用中应注意的关键问题。有关产品的结构胶接，建议尽量取得胶接技术专家的帮助，而不是仅仅依靠书刊、手册或其他技术资料中的数据。

结构胶粘剂及胶接技术是在航空和航天工业中首先发展起来的，一般说来也以航空和航天飞行器对结构胶接的要求最高，因而本书列举的实例大多涉及航空和航天方面的应用。尽管如此，本书所介绍的技术内容对其他行业的结构胶接也是适用的。

本书第一至第四章及第九、十章由郑瑞琪（北京航空材料研究所）执笔，第五至第八章由余云照（中国科学院化学研究所）执笔。范荣教授对本书作了审核。欢迎读者指出本书中的任何错误，或者对内容提出修改意见。

目 录

前言

第一章 概论	1
1.1 结构胶粘剂和胶接技术的发展历史	1
1.2 结构胶粘剂的使用经验	3
1.3 胶接技术的现代水平	9
1.4 胶接技术的发展动态	11
第二章 胶接接头的形成与破坏	17
2.1 胶接界面	17
2.2 胶粘剂对被粘物表面的湿润	19
2.3 粘附机理	23
2.4 热力学粘附强度	27
2.5 胶接接头的力学性能	30
2.6 胶接接头的耐久性	34
第三章 胶接的特性和接头设计	45
3.1 胶接的特性	45
3.2 不同胶接结构形式的特点	46
3.3 接头设计	54
第四章 结构胶粘剂的选择	82
4.1 结构胶粘剂的分类	82
4.2 选胶原则	84
4.3 若干结构胶粘剂	86
第五章 环氧树脂胶粘剂	130

5.1	环氧树脂胶粘剂的发展	130
5.2	环氧树脂类型及其制备方法	131
5.3	环氧树脂的固化	139
5.4	环氧树脂的增韧	151
5.5	填料的作用	161
5.6	糊状环氧胶粘剂	163
5.7	膜状环氧胶粘剂	168
第六章	酚醛树脂胶粘剂	175
6.1	酚醛树脂胶粘剂的发展	175
6.2	酚醛树脂化学	176
6.3	酚醛-缩醛胶粘剂	179
6.4	酚醛-丁腈胶粘剂	182
6.5	环氧-酚醛胶粘剂	187
6.6	酚醛树脂增粘剂	189
第七章	聚氨酯胶粘剂	191
7.1	聚氨酯胶粘剂的发展	191
7.2	聚氨酯化学	193
7.3	聚氨酯结构胶粘剂	198
7.4	聚氨酯胶粘剂的其他应用	202
第八章	聚酰亚胺胶粘剂	209
8.1	耐高温胶粘剂的发展	209
8.2	聚酰亚胺化学	212
8.3	缩聚型聚酰亚胺胶粘剂	219
8.4	交联型聚酰亚胺胶粘剂	224
8.5	热塑性聚酰亚胺胶粘剂	227
第九章	被粘物及其表面处理	232
9.1	概述	232

9.2	铝被粘物及其表面处理	256
9.3	钛合金及其表面处理	248
9.4	底胶和偶联剂改善胶接表面	256
9.5	耐久铝蜂窝芯	258
第十章	结构胶接的质量控制	262
10.1	胶接质量控制的意义	262
10.2	胶接质量控制要素	265
附录1	美国联邦规范MMM-A-132关于金属板-板结 构胶接用胶粘剂力学性能要求	282
附录2	美国军用规范MIL-A-25463B 关于金属蜂窝 夹层结构胶接用胶粘剂的力学性能要求	285

第一章 概 论

本章介绍结构胶粘剂和胶接技术的发展历史和使用经验，以及胶接技术的现代水平和发展动态。

1.1 结构胶粘剂和胶接技术的发展历史^[1-3]

结构胶粘剂系一种已证实能在预定时间内承受许用应力-环境作用而不破坏的可靠的胶粘剂，即在使用期内胶接接头的承载能力具有与被粘物相当的水平；在所有情况下，结构胶接件的耐久性应长于该结构所预期的使用寿命。

第二次世界大战以来，随着高分子工业的发展，出现了以合成高分子为基料的结构胶粘剂，现代工业，尤其是航空、航天工业发展的需要，促进了结构胶粘剂和胶接技术的迅速发展。30年来，胶接已成为结构件的主要连接方式之一，在飞机、导弹、火箭、卫星、船舶、汽车、电子和建筑业中被广泛应用。

下面介绍飞机用结构胶粘剂的发展。

1942年，De Bruyne和Reyner发明了酚醛-缩醛型结构胶粘剂Redux。

1944年，英国De Havilland公司的DH Hornet飞机金属-木材结构采用Redux胶粘剂胶接。

1945年，De Dore支线客机广泛采用Redux胶接金属-金属（长桁-蒙皮）；酚醛-丁腈胶粘剂Meltbond和Plastilo

ck、酚醛-氯丁胶粘剂Cycleweld相继商品化。

1950年，环氧胶粘剂商品化；铝蒙皮-轻木芯夹层结构用于美国海军战斗机，胶粘剂为弹性体改性酚醛树脂。

1955年，De Comet I 喷气式飞机广泛应用金属结构胶接。

1956年，美国 Martin & Hexel 公司发展的铝蒙皮-铝箔蜂窝夹层结构用于喷气式飞机机翼结构。

1958年，Convair 公司采用丁腈橡胶改性酚醛树脂胶膜胶接-铆接密封的机翼整体油箱结构用于 F-102, F-106 和 Convair 880, Convair 990 飞机。

1959年，B-58 喷气式轰炸机 ($M=2$) 大面积采用胶接结构，显著地降低了起飞重量；原苏联开始发展胶接-点焊复合连接，随后将先点焊后灌胶工艺制造的胶焊构件用于 AH-22, AH-24 运输机。

1963年，美国300架F-4飞机的有孔蜂窝结构改装为无孔蜂窝结构；常温固化环氧胶用于波音 727 飞机压力舱的胶接-铆接结构，提高了构件的疲劳寿命。

1965年，中温固化结构胶粘剂 FM-123 用于飞机结构胶接；Breguet Atlantic 机身、机翼大量采用铝蜂窝夹层结构，采用改性环氧胶粘剂。

1968年，溶剂型抑制腐蚀底胶BR-127问世。

1969年，美国大量报告提出已广泛用于飞机的包铝板铝合金是胶接接头过早失效（腐蚀）的根源。

1970年，三叉戟和波音 707 客机分别采用改性环氧胶粘剂 Redux BSL-308 和 FM-61 复合胶膜制造无孔蜂窝结构取代原先用 Redux 775 胶接的有孔蜂窝结构。

1972年，第三代中温固化改性环氧结构胶粘剂 FM-73，

EA 9628, M1133问世;洛克希德 L-1011 飞机采用改性环氧胶粘剂FM-137胶接机身压力舱的铝蒙皮-钛合金止裂带。

1974年,波音公司开发的铝合金胶接表面磷酸阳极化用于工业化生产,1976年被美国空军推荐为铝合金最佳的胶接表面处理方法;聚酰亚胺高温结构胶粘剂FM-34用于F-15战斗机钛合金的胶接。

1975年,美国空军制定(道格拉斯公司执行)主承力结构胶接技术计划(PABST),旨在推广承力结构胶接并优化制造工艺。

1977年,C-141飞机等用新胶接体系更换胶接蜂窝构件。

1980年,先涂胶后点焊工艺制造的胶接-点焊构件用于A-10战斗机。

1982—1986年,美国陆军、空军建立蜂窝结构返修中心。

1984年,以热固性树脂为基的纤维复合材料的胶接已建立适当的技术,但以热塑性树脂为基体的先进复合材料的胶接对胶粘剂和胶接技术提出了新的要求。

1987年荷兰Delft大学和Fokker飞机公司制造了芳纶-铝合金胶接层板(ARALL)的F-27飞机机翼下面板。

1.2 结构胶粘剂的使用经验

1.2.1 初期的使用经验

由1944年英国De Havilland公司在DH Hornet飞机上第一次采用结构胶接到1959年美国B-58轰炸机大面积采用胶接结构,可看作是胶接结构的初期发展阶段。

B-58飞机采用酚醛丁腈型Metlbond 4021结构胶粘剂胶接波纹板加强壁板,采用Metlbond 302和Epon 422环氧树脂胶粘剂胶接有孔蜂窝结构,胶接面积达全机表面积的90%。单机用胶量为380kg,减轻重量达5700kg,其结构重量仅占总起飞重量的16.5%,而同类飞机一般为25%。

但是,在50年代采用的大都是改性酚醛树脂结构胶粘剂,例如聚乙烯醇缩醛改性酚醛树脂的Redux 775胶粘剂和丁腈橡胶改性酚醛树脂的Metlbond胶粘剂,这些胶粘剂的固化系缩聚反应型的,固化过程有低分子物(水分子)产生,在制造蜂窝夹层结构的过程中,为使低分子物及时排放出去,以免在固化过程中低分子物造成的增压导致蜂窝夹层结构的鼓包脱胶,采用了有孔蜂窝夹芯,这就留下了耐久性不良的隐患。这种有孔蜂窝结构像是冷凝器,吸潮以后,遇冷结成水,在高空飞行或冷天时凝结成冰,部件进水造成增重、失去平衡,结冰使部件变形甚至开裂,水又促使金属腐蚀和胶接失效。在越战中美军的一架F-4鬼怪式战斗机因襟翼有孔,蜂窝结构进水,导致腐蚀开胶,造成蒙皮断裂而坠落,美军不得不对几百架飞机进行改装^[4]。Martin公司曾从美国海军武器局接受了一个研究项目解决蜂窝结构的进水问题,他们调查了80个制造厂和使用单位的经验,并根据外场专家的看法,在60年代初期提出下述论断^[5]。

① 所有蜂窝夹芯必须是无工艺孔的,以阻止水汽进入蜂窝夹层结构。

② 无孔蜂窝夹层结构要求所用的面板胶在固化过程中不产生低分子挥发物,这就不能采用耐水性虽好但属缩聚反应型的改性酚醛胶,而改用改性环氧结构胶。

③ 必须严格控制固化过程的压力,以免引起蜂窝夹芯

破坏。

④ 所有胶接蜂窝壁板边缘必须密封，防止水和水蒸汽通过。壁板边缘应采用高剥离强度的密封剂密封。

⑤ 所有胶接构件的整修边和钻孔处必须适当密封和保护。

⑥ 使用过程中应尽量避免外来物损伤。

1.2.2 中期的使用经验

60—70年代，胶接结构的应用迅速扩大，其质量问题也不断暴露出来。通过对问题的不断研究和解决，胶接结构由次承力结构逐步向主承力结构发展。

图 1.1 示出美国三家航空公司制造的飞机应用胶接蜂窝结构的发展情况^[6]。其中 C-5A 运输机的胶接蜂窝面积达 2 200 m²，板-板胶接面积达 1 000 m²，单机用胶量达 1 800 kg，

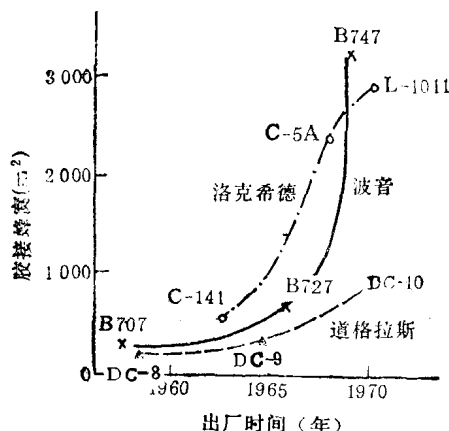


图 1.1 美国三家航空公司飞机用胶接蜂窝发展情况

采用了 177℃ 和 127℃ 固化的改性环氧结构胶粘剂^[7]。L-1011

飞机的机身壳体是板-板胶接的典型实例^[8, 9], 机身由 22 块大型胶接壁板装配而成, 每四块壁板组成一个圆形段, 每块壁板由蒙皮、加强板和钦止裂带胶接而成, 最大胶接壁板尺寸为 $11.4\text{m} \times 4.5\text{m}$, 由一百多个零件组成, 经一次胶接固化而成。所用的结构胶粘剂是 FM-137 胶膜和 BR-127 底胶。FM-123 胶膜是丁腈橡胶改性双酚 A 环氧树脂胶粘剂, 用一种含有双氰胺的专用固化剂, 以涤纶薄毡作载体; BR-127 底胶是一种以铬酸盐作为抑制腐蚀剂的酚醛环氧胶液。铝合金的表面处理采用了优化的化学氧化处理。

使用实践表明胶接连接在改善飞机的疲劳性能、减轻重量、降低成本等方面已经显示了优越性。对某些零部件, 胶接已成为难以代替的连接方式。但由于胶接是一种涉及多种学科的综合性应用技术, 虽经多年发展和不断完善, 胶接结构的耐久性和可靠性还不够稳定。虽然已有一些使用三十多年的胶接构件表现出很好的耐久性, 但也有一些胶接构件发生过比较严重的故障, 诸如胶接构件在使用过程中渗水、脱胶以及由此引起的腐蚀。这类故障所引起的维修、更换所需的费用是昂贵的。所以胶接结构的耐久性问题已成为人们关注的重大课题。表 1.1 给出了对美国联合航空公司机队胶接蜂窝构件返修更换的统计^[5], 到 1977 年, 胶接蜂窝构件的年返修率达 14%, 其中需重新装配、固化的构件近 4%, 平均每架飞机每年返修件达 4 件之多。对欧洲-喷气航运机队的调查表明也存在类似的情况。为吸取具体经验, 重点介绍其中的 C-141A 飞机的典型故障^[8, 9]。

C-141A 大型军用运输机是利用美国 60 年代初的技术设计的。该机的胶接结构包括金属板-板、铝蜂窝夹层结构和纤维增强塑料的胶接。它采用 250 件的胶接蜂窝夹层结构,

表 1.1 美国联合航空公司机队蜂窝件返修统计 [5]

年份	各 类 型 飞 机 数						机队飞机 总数	平均每 架机蜂 窝件数	使用蜂 窝件的 总数	返修蜂 窝件的 总数	返修 百分率 (%)	使用年数	平均每年返 修件数
	4发		3发		宽 机 身								
	A	B	C	D	E	F							
1960	33	11	—	—	—	—	44	80	3 500	0	0	0.5	0
1962	36	29	—	—	—	—	65	62	4 000	0	0	1.99	0
1963	36	29	—	—	—	—	65	69	4 500	0	0	2.99	0
1966	55	29	68	—	—	—	153	129	19 750	40	0.20	3.41	0.26
1967	77	29	118	6	—	—	230	113	25 750	90	0.35	3.09	0.39
1968	99	29	143	44	—	—	315	121	38 000	150	0.39	3.15	0.48
1969	104	29	151	62	—	—	346	129	44 500	200	0.45	3.83	0.58
1970	114	29	150	75	—	—	368	139	49 500	290	0.59	4.58	0.79
1971	112	29	150	73	12	5	381	138	52 500	375	0.71	5.31	0.98
1972	112	—	150	69	14	18	363	149	54 000	490	0.91	5.63	1.35
1973	111	—	150	67	18	23	369	155	57 000	625	1.10	6.47	1.69
1974	111	—	150	64	18	30	376	152	57 000	725	1.27	7.34	1.93
1975	106	—	150	64	18	37	375	154	57 000	860	1.51	8.06	2.29
1976	100	—	150	59	18	37	364	157	57 000	1 050	1.84	8.99	2.88
1977	72	—	152	59	18	37	338	169	57 000	1 350	2.37	9.42	3.99

使用部位包括（1）机身增压舱的主要构件：后增压舱门、应急出口盖、前舱壁板，（2）次要构件：操纵面（襟翼、扰流片、副翼调整片）、整流片，（3）一般结构：花瓣式舱门、发动机舱。高温区（-55—204℃）采用177℃固化的环氧酚醛胶粘剂，其余（-55—82℃）用的都是一种无载体的121℃固化的环氧-聚酰胺胶，所有的胶接表面都用硫酸-重铬酸盐溶液浸蚀（FPL）。使用中的主要问题是潮气进入金属与胶粘剂的胶接界面，由于解吸附作用导致粘附破坏，壁板脱胶、分层，金属结构腐蚀，严重破坏了构件的完整性。胶接壁板的平均使用寿命只有7年。美国空军为支持发展这些蜂窝夹层结构付出了很高的维修费用，仅在1978年一次更换蜂窝件和采购备件就花费了900万美元，而1977年在空军修理厂更换主要的C-141A蜂窝构件已经耗资近450万美元，这些费用还不包括外场日常维修所耗费的工时和材料费。这些胶接蜂窝构件的使用耐久性差的原因，在报道中提到的有：

① 所用环氧聚酰胺胶粘剂对潮湿环境敏感。

② 湿气渗入胶接头界面处，造成粘附破坏（芯箔从胶层圆角中拔出）。

③ FPL 表面处理方法难以保证获得最佳的胶接表面质量，由于工艺参数只能限制在很窄的范围内，控制不当就会加重这种粘附破坏。

④ 当初制造飞机时还没有耐腐蚀的蜂窝芯和能抑制腐蚀的底胶。

⑤ 壁板边缘、开口处和紧固件处在装配时没有进行很好的密封。