

# 氟橡胶与金属粘接 高温破坏机理的探讨

张洪雁 谭光志

## 一、前言

FX系列氟橡胶是低压缩永久变形品级的弹性体。它除具有优异的耐热、耐航空油料和良好力学特性外,在受压缩时永久变形小,弹性恢复好,是一种理想的耐高温密封橡胶。这种材料应用到航空发动机时必须解决与金属的粘接问题,因为许多油封件都嵌有金属骨架,为此我们开展了氟橡胶与金属粘接性能的研究。近几年先后研制成高效能 FXY-4 胶粘剂、金属表面酸洗工艺和配用底胶的粘接方法。在考察 FXY-4 的耐热性时,发现氟橡胶与钢、钛合金粘接试样在250℃下经100小时老化后粘接性能急剧降低,为找出破坏的原因和改善的办法,我们进行了这项研究。

## 二、试验

本试验用 FXY-4 粘接 FX-2 氟橡胶和金属,其试样形状和尺寸如图1。FXY-4 胶粘剂是由已二胺基甲基三乙氧基硅烷等组分配制成的,它对季铵碱、季磷盐、皇冠醚等硫化系统胶料与钢、铝、钛合金都有良好的粘接性能。FX-2 是以季铵碱为促进剂的低压缩变形氟橡胶。被粘金属为45#钢、LY14铝合金和TC4钛合金。试样制备工艺为:首先金属表面进行喷砂(铝合金进行阳极化)处理,然后用汽油清洗除去油脂和残存的砂粒,汽油挥发干燥后涂一层FXY-4胶粘剂,在室温晾置15分钟后进行压制。硫化温度为 $173 \pm 2^\circ\text{C}$ ,时间为20分钟。压好的试样放入鼓风烘箱内进行后硫化。升温程序为4

小时内将温度等速升至250℃,在此温度下保持8小时后自然冷却至室温。试样扯离强度按HG4—852—76方法测定。

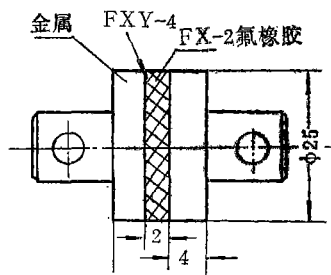


图 1

## 三、结果与讨论

### 1. 空气热老化对粘接性能的影响

空气热老化对粘接性能的影响见表1。试验结果表明:氟橡胶与钢粘接试样经空气热老化后粘接强度降低得最显著,其次是钛合金试样,而铝试样粘接强度还有所增高,破坏全部发生在橡胶层内。若钢试样磨去胶边露出粘接层老化,则经150小时后就自行开裂,完全丧失粘接力。

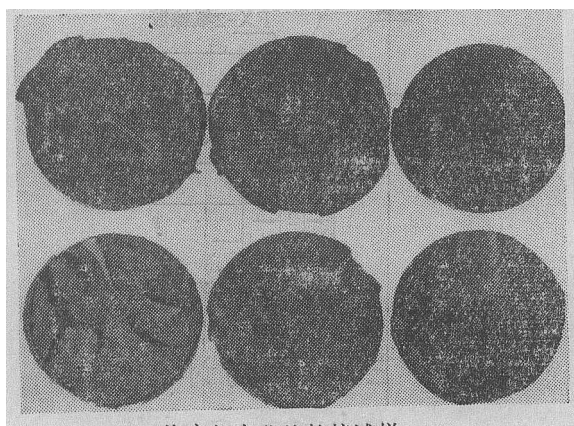
试样破坏情况见图2。老化前试样断裂在橡胶层内(a);于250℃经80小时老化后仅有部分破坏发生在橡胶层内,而大部分系金属表面裸露出来,边缘出现棕红色环带(b);老化144小时后破坏全部发生在金属表面,棕红色环带向试样内部扩展且颜色加深(c);经150小时老化后试样陆续开裂,金属和橡胶表面布满一层深棕红色粉状物。如果试样边缘胶边不磨去,有部分粘接缝被胶边所遮盖,则这种棕

红色环出现的时间有所推迟，200 小时老化后试样 (d) 尚有 15 公斤/厘米<sup>2</sup>的强力。钛合金

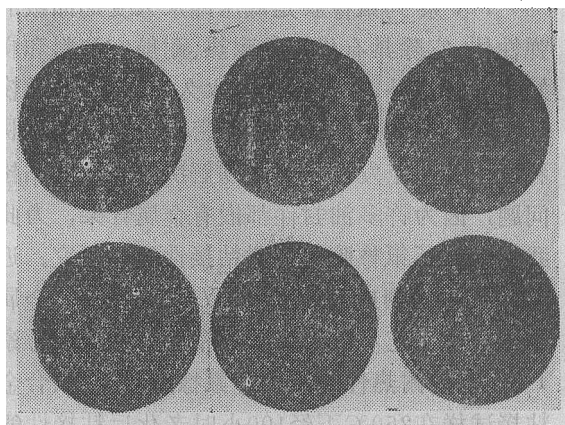
试样老化后形成一层白色粉状层，但不象钢表面生成物那样疏松。

表 1 高温老化时间对粘接强度(扯离强度,公斤/厘米<sup>2</sup>)的影响

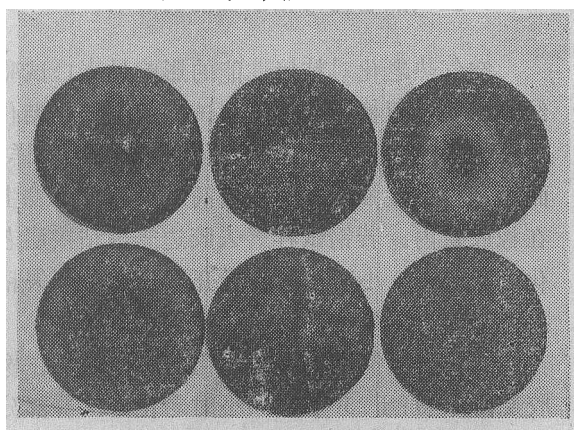
试 样 试 验 条 件	45#钢/FX-2 氟 橡 胶		TC4	LY14
	未清除胶边	磨去胶边 露出粘接层	钛合金/FX-2	铝合金/FX-2
老 化 前	53	53	49	44
250°C×80小时空气老化后	—	37	—	—
250°C×100小时空气老化后	47	—	—	—
250°C×144小时空气老化后	—	4	—	—
250°C×200小时空气老化后	15	0 ( 开裂 )	35	50



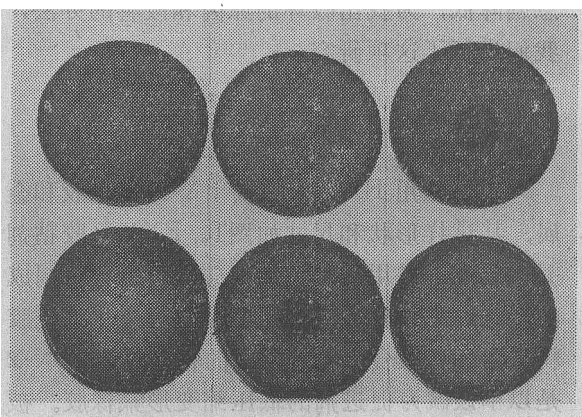
a. 热空气老化前粘接试样



b. 250°C 80小时空气老化后试样



c. 250°C 144小时空气老化后试样



d. 250°C 200小时空气老化后试样

图 2 热老化前后试样破坏情况

## 2. 金属表面生成物分析

将钢和钛合金试样表面生成物轻轻取下，分别放在RU-200旋转阳极靶上用X-射线衍射仪进行相分析，结果如表2。

结果表明，在热老化过程中金属表面生成

一层金属氧化物。根据表面棕红色或白色环带出现和扩展的过程，可判断这种氧化只能是从试样边缘向内部扩展的，空气中的氧不断地透过粘接层而使金属表面氧化。这两种金属氧化物组织疏松，自身强度低，因而粘接破坏均发生

在氧化层内, 铝合金阳极化后形成一层细密的氧化膜, 它自身强度以及与基体结合都比较牢固, 所以老化后铝试样粘接强度无明显变化。分析结果中微量的二氧化硅, 主要是金属杂质以及喷砂残余的砂粒造成的, 当然也可能有少量硅烷自聚的产物。

表 2 金属表面生成物相分析

金属试样	生成物外观	X-射线衍射仪相分析结果
45# 钢试样	棕红色疏松组织, 抹时呈细颗粒状脱落	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
TC4 钛合金试样	白色疏松组织, 用力抹时掉粉末	$\text{TiOF}_2 \cdot \text{SiO}_2$

### 3. FXY-4胶粘剂的耐热性

用PE-580B红外光谱仪测定了FXY-4热老化前后谱线的变化, 如图3。该硅烷化合物老化前后吸收峰的位置和强度没有显著的变化, 仅在 $2800 \sim 3000 \text{ 厘米}^{-1}$ 和 $3000 \sim 3500 \text{ 厘米}^{-1}$ 吸收峰有降低, 这可能是少量胺基、羟基、次甲基部分消失的结果, 因而FXY-4胶粘剂具有较好的耐热性。高温老化中钢、钛合金粘接强度显

著恶化主要不是硅烷热裂解造成的。用FXY-4粘接铝试样老化后强度并没有明显的降低也充分证实这一点。

### 4. 粘接层的微观组织

为了研究金属表面高温氧化过程, 用JSM-35扫描电镜观察了粘接层组织状态, 如图4。对比橡胶基体和粘接层组织状态(d, e), 可以看出粘接层组织是很疏松的, 存在着许多缺陷; 金属表面有裂口和胶料未填满凹凸表面形成的空穴, 粘接层有较多的缩孔、裂口以及橡胶和偶联剂形成的相界面。这种疏松结构可能与金属表面状态和清洁程度, 粘接剂和胶料对金属的浸润性和流平性, 挥发成分以及热应力、机械应力(如启模)等因素有关。所以从微观组织观察, 粘接层组织疏松, 粘接面也是不连续地存在着裂口和空穴。整个粘接强度是许多粘接小区域汇集的结果。高温下空气中的氧不断透过疏松组织扩散到金属表面使其氧化。

### 5. 抽空和涂底胶对粘接性能的影响

为了证实钢、钛合金试样破坏是由于高温氧化造成的, 我们进行了两组试验。一组是将钢试样放在不锈钢管内抽出空气; 另一组是试样涂胶粘剂后再涂底胶。将两组试样进行热老化试验( $250^\circ\text{C} \times 200$ 小时), 结果见表3和图5。在第一组试验中, 由于氧气浓度低因而热老化后试样还保留60%以上的粘接强度, 破坏的金属表面无肉眼可见的腐蚀斑痕, 呈粘接前铁灰色。如果在粘接缝周围涂一层胶膜可起到阻止氧气扩散作用, 故粘接性能又有明显改善。在金属表面涂底胶可改善胶料与金属和偶联剂间润湿性, 形成比较细密的粘接层, 这对防止金属氧化和改善粘接件的耐热性有一定作用。

高温环境使用的氟橡胶与钢、钛合金组合零件, 如贫油状态工作的油封件和减震垫等, 要保证橡胶与金属件有足够粘接强度, 必须防止金属的高温氧化作用。为此可将金属件嵌入橡胶内以避免粘接层暴露于空气中, 因为橡胶具有较好的耐透气性能。另外金属骨架也可采用耐氧化合金钢(如不锈钢)材料来制造。

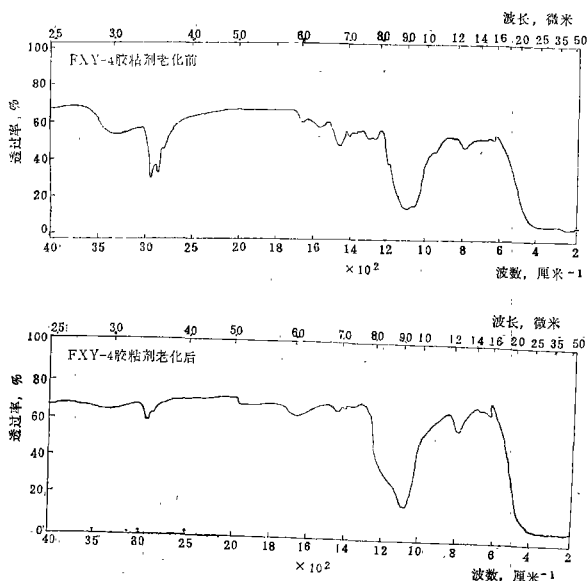


图 3 FXY-4胶粘剂老化前后红外谱线的变化

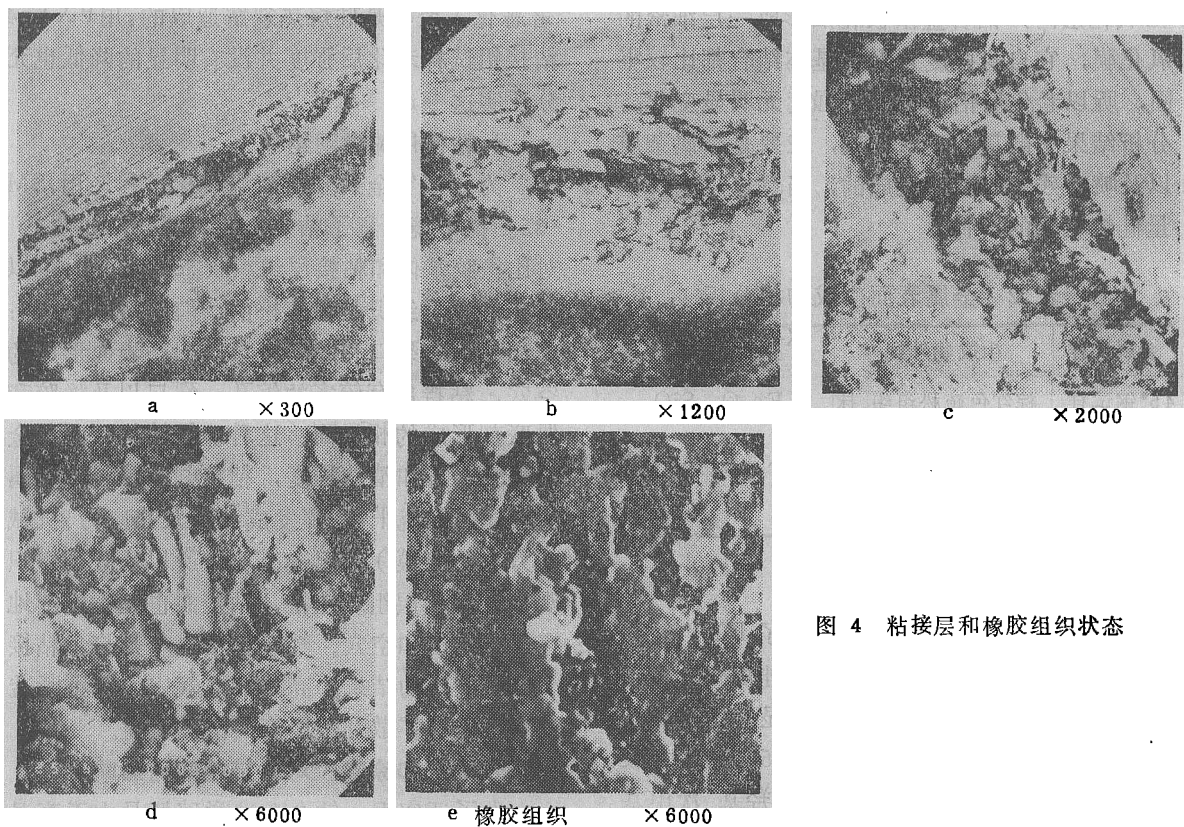
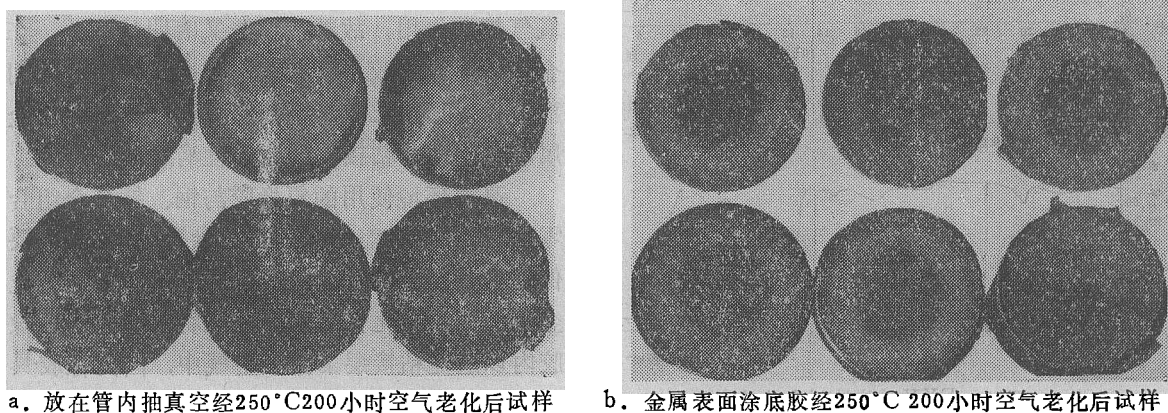


图 4 粘接层和橡胶组织状态

表 3

试样处理方法	钢试样放在抽空的不锈钢管内		钢表面涂一层底胶	
	磨去试样边缘胶边	试样边缘涂胶浆封闭	磨去试样边缘胶边	未磨去胶边
老化后扯离强度	23公斤/厘米 <sup>2</sup>	33公斤/厘米 <sup>2</sup>	13公斤/厘米 <sup>2</sup>	17公斤/厘米 <sup>2</sup>
表面破坏情况	破坏后金属表面保持原色， 无肉眼可见锈蚀斑痕		金属表面生成轻微棕红色锈蚀环	



a. 放在管内抽真空经 $250^{\circ}\text{C}$  200小时空气老化后试样      b. 金属表面涂底胶经 $250^{\circ}\text{C}$  200小时空气老化后试样

图 5

(下转第34页)

是有些 $\eta'$ 相质点集中到位错线上。强化层内的基体组织(图5e)中有位错网,三角晶界上有析出物,晶界附近是贫化带。喷丸强化层最表面处形成位错胞,胞壁由锁链状的位错网组成,比较宽,位错密度大(见图5f)。距表面0.25毫米处的位错密度比表面小,以位错纠结和位错网形式存在, $\eta'$ 相质点集中在位错线上(图5g)。

挤压或喷丸强化过程中,强化层内的金属通过位错运动产生塑性变形,有一些位错滑移到金属表面,但多数位错没滑出去,而是由于同其他位错交互作用或由于晶界、相界、嵌镶界等处的阻碍被绊住在晶体以内<sup>[3]</sup>。这些位错在晶界、嵌镶界或第二相质点附近塞积,各个塞积群之间产生很高的应力场(长程应力场),随着变形量的增加,位错线产生交滑移或攀移形成位错纠结和胞状组织,胞壁位错密度高。因此达到一种平衡状态,使位错不能继续产生和运动。要使位错重新开动,必须有比原来更高的应力才有可能,于是达到能够强化金属的作用。

对疲劳强度而言,金属承受外加交变载荷的作用,位错线也相应地作往复运动。位错线在晶体中作往复运动时受到的阻力有:(1)位错在完整晶体中受到的点阵阻力;(2)位错与其他缺陷的交换作用(空位、空隙原子、平行位错、林位错等);(3)位错与溶质原子或沉淀相的交互作用;(4)位错受到晶界、亚晶界的阻碍<sup>[4]</sup>。但当疲劳试样某一局部应变集中达到很高时(例如划伤、沟槽、内外圆角、第二相质点等处),通过位错的反应和位错塞积产生疲劳裂纹源。当金属表面喷丸强化或挤压强化后,在强化层内形成大量的位错纠结和胞状结构<sup>[5]</sup>,它们之间形成很高的长程应力场、互相作用又互相钉扎,达到稳定平衡状态。位错不容易开动,要使它们重新运动,就必须施加更高的交变载荷,从而起到提高疲劳强度的作用。

### 三、结 论

1. 内壁挤压外表面喷丸综合强化可以大幅度提高LC9铝合金圆筒的疲劳强度。

2. 在强化层内形成很高的残余压应力和大量的位错纠结与位错胞,是提高疲劳强度的主要因素。

### 参 考 文 献

- [1] S.S.Manson, METAL FATIGUE DAMAGE—Mechanism, Detection, Avoidance and Repair, 1971, P.316.
- [2] A.H.Cottrell, DISLOCATIONS AND PLASTIC FLOW IN CRYSTALS, First Edition, 1953, PP395~399.
- [3] 晶体缺陷和金属强度(下), 1960年, 固体物理理论学习报告汇编, 科学出版社, 1962年.
- [4] 冯端等, 金属物理(下), 科学出版社, 1975, PP1115~1120.
- [5] A.Seeger, Aus Handbuch der Physik Band VIII/2, Springer-Verlag, Berlin, 1958, P.595.

~ ~ ~ ~

(上接第16页)

### 四、结 论

高温下氟橡胶与钢、钛合金粘接的破坏主要由于金属氧化造成。空气中的氧不断地透过粘接层扩散到金属表面使其氧化。这层氧化物(锈蚀)的自身强度以及与其基体结合力都很低,因而造成粘接强度急剧降低。为了防止上述现象,在制造高温(250℃以上)环境使用的氟橡胶-钢、钛合金组合零件时,应使金属骨架嵌入橡胶内或选用耐高温氧化的合金材料。