

脱氧工艺对铝合金表面粘接性能的影响

Effects of Deoxidization Processes on Adhesion Properties of Aluminum Alloys

张金生, 赵旭辉, 左禹, 熊金平, 张晓丰

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

ZHANG Jin-sheng, ZHAO Xu-hui, ZUO Yu, XIONG Jin-ping, ZHANG Xiao-feng

(School of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

摘要：利用拉剪实验、180°剥离实验及楔子实验等测定 2A14 铝合金粘接件的结合强度和耐久性, 研究铝合金粘接前表面处理过程中不同脱氧处理方式(碱腐蚀(AE), 铬硫酸腐蚀(FPL), 三酸浸蚀(TAD), 硫酸浸蚀(P2)及低压磷酸阳极化(LVPAA))对其粘接性能的影响。结果表明粘接件的初始粘接强度(拉剪强度和 180°剥离强度)和湿热耐久性皆受脱氧处理方式的影响, 其初始粘接强度由高至低依次为 FPL> LVPAA> P2 或 TAD> AE; 其湿热耐久性由高至低依次为 AE> LVPAA> FPL> P2> TAD; 其综合粘接性能排序为 FPL 或 LVPAA> P2> AE 或 TAD。由于 FPL 处理液中含有大量六价铬致癌物, 对人体和环境危害很大, 经济、环保的 LVPAA 法和 P2 法具有良好的应用前景。

关键词：铝合金; 粘接; 脱氧; 阳极化

中图分类号：TQ433 文献标识码：A 文章编号：1001-4381(2007)08-0079-04

Abstract: The aluminum alloy samples were anodized in the phosphoric acid solutions and their adhesive properties were studied by the lap-shear test, peel test and wedge test. Prior to phosphoric acid anodizing (PAA), the alloy surfaces were deoxidized by alkali etching (AE), sodium chromic-sulfuric acid etching (FPL), sodium chromic-sulfuric acid-hydrofluoric acid etching (TAD), sulfuric acid etching (P2) or low volts phosphoric acid anodizing (LVPAA). The results showed that the adhesive bonding strength and durability of the alloy were influenced by the different deoxidization processes. Their adhesive bonding strength increased in the order: FPL> LVPAA> P2 or TAD> AE; their durability increased in the order: AE> LVPAA> FPL> P2> TAD. Their comprehensive adhesive properties increased in the order: FPL or LVPAA> P2> AE or TAD. Because FPL solutions contain poisonous chromate, low cost and environment-friendly LVPAA and P2 methods are very promising.

Key words: aluminum alloy; adhesion; deoxidizing; anodizing

磷酸阳极氧化是铝合金粘接前表面处理的主要方法。铝与氧的亲合力较强, 即使在干燥空气中也会很快在洁净的铝表面形成十几纳米厚的无孔非晶态 Al₂O₃, 这层疏松氧化膜与基体结合强度差, 厚度薄, 不能直接用于粘接表面, 因而在磷酸阳极氧化前应对其进行脱除, 即脱氧处理^[1]。目前国内外脱氧处理的方法有多种: 碱腐蚀, 酸浸蚀, 低压磷酸阳极化处理^[2]。碱液浸蚀是铝合金阳极氧化常用的脱氧工艺, 其工艺简单, 容易操作; 酸腐蚀溶液中通常含有毒性 Cr⁶⁺, 其应用受到限制; 低压磷酸阳极化脱氧工艺是美国波音公司为了取代含铬工艺而开发的。不同脱氧工艺对于铝合金的粘接接头性能有一定影响, 本工作通过接头初始力学性能和湿热耐久性性能测试, 对比分析了几种常用脱氧工艺对铝合金粘接性能的影响。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验材料为 2A14 铝合金(LY12CZ), 其主要成分的质量分数如下: Si 0.50%, Fe 0.50%, Cu 4.5%, Mn 0.53%, Mg 1.4%, Ni 0.10%, Zn 0.30%, 其他<0.50%, Al 余量。根据不同实验要求将实验材料切割成不同大小的试样。拉伸剪切实验用试片尺寸为 100mm×25mm×2.5mm; 180°剥离实验用刚性被粘试片尺寸为 250mm×25mm×2.5mm, 挠性被粘试片尺寸为 350mm×25mm×0.3mm; 楔子实验用试样尺寸为 25mm×150mm×3mm。胶粘剂采用北京航空材料研究院生产的 SY-40 改性环氧结构胶粘剂, 固化条件: 80℃, 4h。

铝合金粘接试样制备工艺流程: 丙酮浸泡脱脂
不同脱氧工艺处理 自来水洗 去离子水洗 磷酸阳
极氧化(PAA) 自来水洗 去离子水洗 50 鼓风
烘箱烘干 涂胶 固化。磷酸阳极化处理(PAA) 采
用恒定电压(20V) 在 0. 5mol/L 磷酸溶液中进行, 控制
阳极氧化温度 20 ℃, 处理时间为 20min。采用的
不同脱氧处理工艺如表 1 所示。

表 1 不同脱氧处理工艺条件
Table 1 Different deoxidation process

Deox idation process	Composition of solutions	Operating condition
AE	10% NaOH (mass fraction)	60 ℃, 5min, slightly stirred
TAD	54g/L Na ₂ Cr ₂ O ₇ + 100mL/L H ₂ SO ₄ + 10mL/L HF	Room temperature, 3min
FPL	60g/L Na ₂ Cr ₂ O ₇ + 300g/L H ₂ SO ₄ + 1. 5g/L 2A14	68 ℃, 10m in, slightly stirred
P2	370g/L H ₂ SO ₄ + 150g/L FeSO ₄	65 ℃, 10m in, slightly stirred
LVPAA	20% 2% H ₃ PO ₄ (mass fraction)	Anodizing under a voltage of 7V ~ 2V for 10m in at 30 ℃

1.2 实验方法

铝合金胶接件拉剪强度根据国标 GB7124- 86 测
试, 实验仪器 为万能材料试验机(美国 Instron 公司
4706) , 应变速率为 2mm/ min, 胶接面尺寸为 20mm
15mm。

180 剥离实验根据 GB/T2790- 1995 进行, 其中
涂胶长度为 150mm, 剥离实验夹持器分离速率为
100mm/ min。

铝合金胶接件湿热耐久性检验采用楔子实验, 参照
ASTM3762- 79 进行。用厚度为 3. 0mm 楔子打入胶缝
后, 室温环境放置 12h, 裂纹扩展达到平衡后, 用 5 倍放
大镜观察并记录初始裂纹长度 a_0 , 将试样放入 55 ℃, 相
对湿度 95% 的湿热环境下, 每隔 1h 记录裂纹总长度 a ,
并根据公式(1) 计算应变能释放率 $G^{[3]}$ 。

$$G = \frac{3Ed^2h^3}{16(a+ 0. 6h)^4} \tag{1}$$

式中: d 为楔子厚度(3. 0mm) ; h 为试片厚度(3. 0
mm) ; a 为裂纹总长度(mm) ; E 为弹性模量(20 ℃,
LY12CZ 为 $74. 2 \times 10^3$ MPa)。

用 LEO-1450 型扫描电镜或 XL30ESEM 环境扫
描电镜观测试样微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 粘接件接头初始粘接强度

图 1 和图 2 分别为不同脱氧工艺处理的粘接件接
头的拉剪强度和剥离强度实验结果。图 3 为 2A14 铝
合金经 5 种脱氧处理后, 磷酸阳极氧化前铝合金试样
表面的 SEM 形貌。图 4a, b 分别为低压磷酸阳极化
(LVPAA) 或碱腐蚀脱氧处理(AE) 后, 再进行磷酸阳
极氧化处理(PAA) 后试样表面的环境扫描电镜照片。

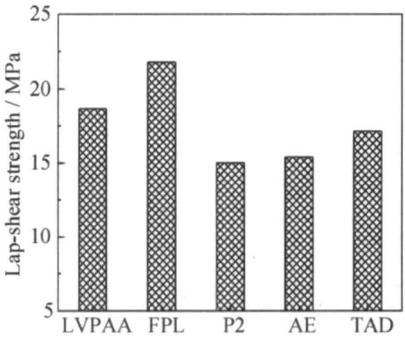


图 1 不同脱氧工艺对粘接接头拉伸剪切强度的影响
Fig. 1 Effects of different deoxidization process on
lap-shear tensile strength of adhesion joints

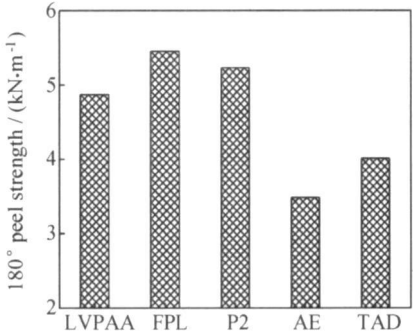


图 2 不同脱氧工艺对粘接试样 180 剥离强度的影响
Fig. 2 Effects of different deoxidization process on 180
peel strength of adhesion joints

从图 1, 2 可以看出, 不同脱氧工艺处理后的粘接
接头, 其拉剪强度由高至低依次为铬硫酸腐蚀(FPL)
> 低压磷酸阳极氧化(LVPAA) > 三酸浸蚀(TAD)
> 碱腐蚀(AE) 硫酸浸蚀(P2); 180 剥离强度由高至
低依次为 FPL > P2 > LVPAA > TAD > AE; 综
合二者的排序为 FPL> LVPAA > P2 或 TAD >
AE。这可能与它们的脱氧机制不同有关。碱腐蚀处
理溶液中不含有氧化成分, 其脱氧过程可以视为简单
的溶解过程, 碱腐蚀处理后铝合金表面出现许多微米
级圆形坑(图 3d)。而另外 4 种脱氧处理液中均含有
氧化剂成分, 其脱氧过程如下: 试样表面在氧化剂作用

下形成一层薄薄的氧化膜,同时,氧化膜发生局部溶解,整个脱氧过程是氧化膜的生成-溶解的动态过程,因而呈现出与碱腐蚀后不同的形貌,在表面形成了不规则的、纵横交错的沟脊(图 3a, b, c, e)。图 4 为磷酸阳极化处理前分别经过碱腐蚀(AE)或低压磷酸阳极化(LVPAA)处理的氧化膜微观形貌。这说明脱氧处理后表面微观形貌差异会导致随后磷酸氧化处理的形貌也不同,而不同微观形貌引起的粘接界面机械锚合作用也不同,导致了接头的力学性能不同。碱腐蚀后接头的初始力学性能特别是剥离强度不如其他 4 种脱

氧处理工艺,表明圆形凹坑形貌对胶粘剂的锚合作用可能不如沟脊状形貌。

经过 FPL, P2, LVPAA 和 TAD 4 种脱氧工艺处理过的试样,表面形貌差别不大,但粘接接头力学性能却存在差别。这主要是因为不同的脱氧处理液,在合金表面形成薄膜的成分有微小差别^[4]。三酸浸蚀(TAD)处理液中含有氟离子,氟离子的存在会提高氧化液对氧化膜的溶解作用,使后续磷酸阳极氧化处理生成的氧化膜很薄,而太薄的氧化膜对粘接是不利的^[1]。

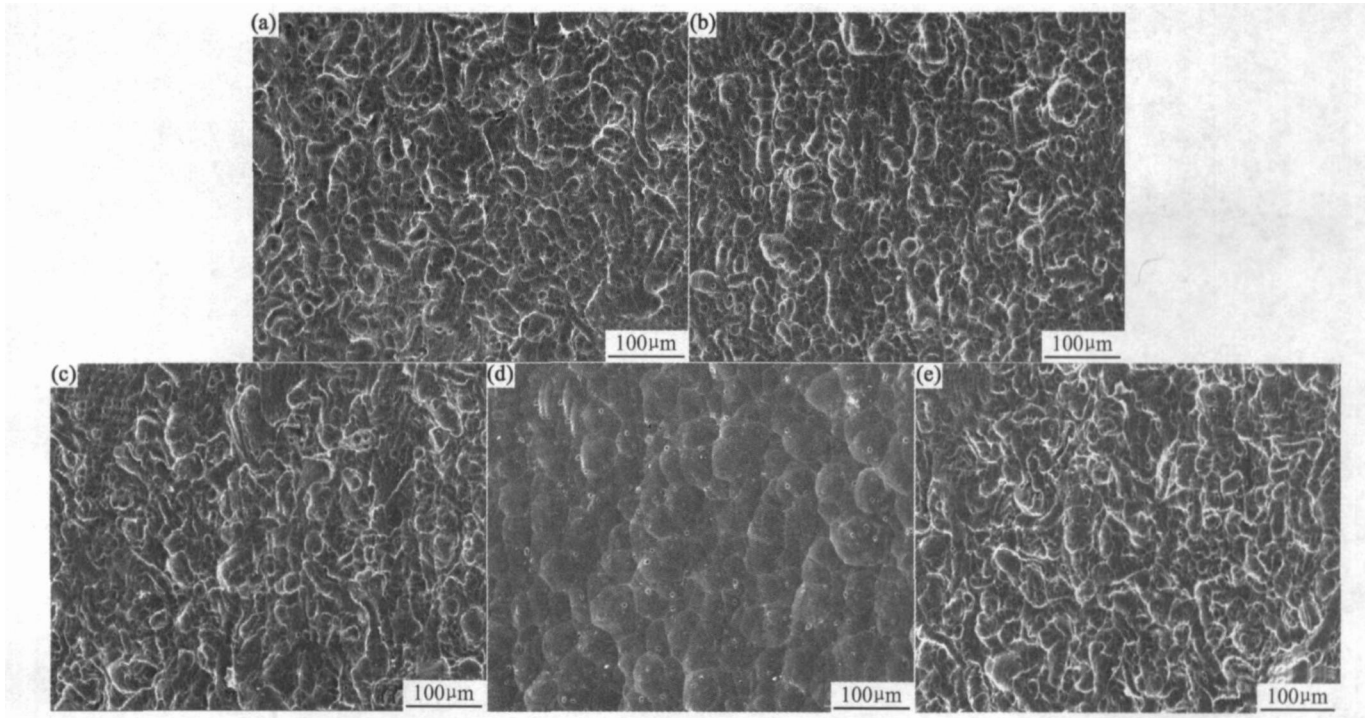


图 3 不同脱氧工艺处理后铝合金试样表面 SEM 形貌
(a) LVPAA; (b) FPL; (c) P2; (d) AE; (e) TAD

Fig. 3 SEM micrographs showing different deoxidizing pretreated surfaces
(a) LVPAA; (b) FPL; (c) P2; (d) AE; (e) TAD

2.2 粘接件接头湿热耐久性

图 5 是采用不同脱氧工艺处理的铝合金粘接接头楔子实验结果。由图 5 可知,粘接接头在开始的 1h 湿热老化楔子实验中,总裂纹长度都有明显增大,应变能释放率(G_I)有明显下降;随着实验时间的延长,总裂纹长度和 G_I 变化趋于平缓,而当经过约 7h 实验后裂纹扩展基本达到平衡,总裂纹长度和 G_I 基本无变化。比较经过不同脱氧处理的试样的楔子实验结果,可以发现粘接试样的湿热耐久性依次为碱蚀(AE) > 低压磷酸阳极化(LVPAA) > 铬硫酸腐蚀(FPL) > 硫酸浸蚀(P2) > 三酸浸蚀(TAD)。

一般来说,铝合金粘接接头在湿热环境下的失效原因主要是水的作用^[5],其对接头的破坏作用是多方

面的,如:对胶粘剂具有增塑、溶胀和降解作用;水分子浸入界面区,取代胶粘剂分子发生解吸附作用或者与金属氧化物发生水合削弱界面层等。不同脱氧工艺处理后合金表面形貌、化学组成上的差异,导致后续 PAA 氧化膜的厚度、化学组成和微观形貌有一定的差异,影响水分子在楔子裂纹尖端的侵入和破坏速度。在 5 种脱氧处理方法中,只有碱腐蚀法(AE)是主要依靠溶液对表面的溶解作用,AE 处理后形成的相对封闭不连续的圆形凹坑形貌不利于水分子在界面的迅速扩散,这可能是经过 AE 处理的试样耐久性好的重要原因。而其他 4 种脱氧方法中的处理液都有很强的氧化性,处理后表面会重新生成 5~20nm 厚的氧化膜^[6],其微观形貌基本上都显示为相互贯通的沟脊,对

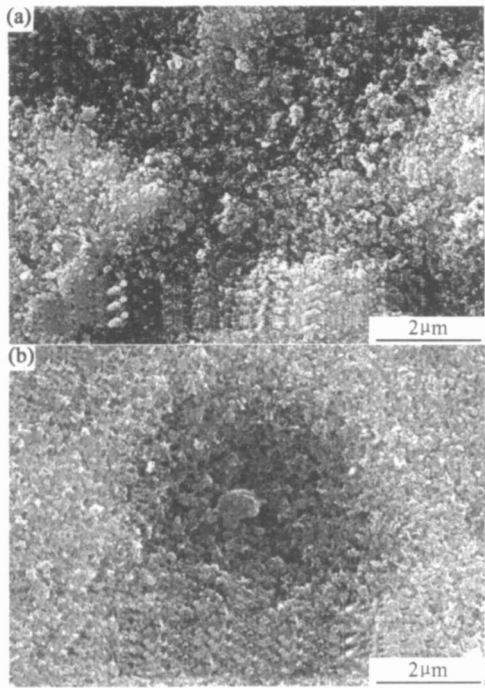


图 4 LVPAA(a) 和 AE(b) 脱氧处理后的 PAA 氧化膜的环境扫描电镜形貌

Fig. 4 FE-SEM images of PAA film pretreated by LVPAA (a) and AE (b) deoxidizing processes

后续形成的磷酸阳极氧化膜表面形貌也有一定的影响,而这种相互贯通的沟脊结构有利于水分子在氧化膜-胶粘剂界面的扩散,促进粘接件的破坏。而且,脱氧处理中形成的薄氧化膜化学组成与处理液的成分密切相关。铬硫酸腐蚀法(FPL)处理后铝合金试样表面形成了一层约 5~ 40nm 的枝状氧化膜,这层氧化膜脆性较大且表面能很高,极易吸附空气中的水汽和其他有机污染物^[7],影响了后续 PAA 处理,进而影响了粘接界面的湿热耐久性。

3 结论

(1) 粘接件的初始粘接强度(拉剪强度和 180 剥离强度)受脱氧处理方法的影响,其粘接强度由高至低依次为铬硫酸腐蚀(FPL) > 低压磷酸阳极化(LVPAA) > 硫酸浸蚀(P2) 或三酸浸蚀(TAD) > 碱腐蚀(AE)。

(2) 粘接件的湿热耐久性同样受脱氧处理方法的影响,其湿热耐久性由高至低依次为 AE> LVPAA > FPL P2 > TAD。

(3) 综合考虑粘接件的粘接强度与耐久性,不同脱氧处理方式对其粘接性能影响排序为 FPL 或 LVPAA> P2> AE 或 TAD。由于 FPL 处理液中含有大量六价铬致癌物,对人体和环境危害很大,经济、环保的 LVPAA 法和 P2 法具有良好的应用前景。

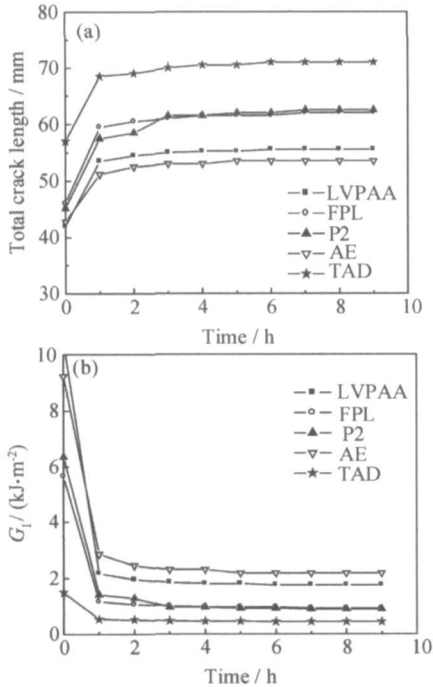


图 5 不同脱氧工艺处理对铝合金粘接接头耐久性的影响 (a) 总裂纹长度随时间的变化; (b) 应变能释放率 G_I 随时间的变化

Fig. 5 Effects of different deoxidizing process on durability of adhesive joints of aluminum alloys (a) the total crack length with exposure time; (b) strain energy release rate with exposure time

参考文献

[1] 郭忠信. 铝合金结构粘接[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.

[2] CRITCHLOW G W, YENDALL K A, BAHRANI D, et al. Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminum alloys [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2006, 26(6): 419- 453.

[3] DIGBY R P, PACKHAM D E. Pretreatment of aluminum: topography, surface chemistry and adhesive bond durability [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1995, 15(2): 61- 71.

[4] CRITCHLOW G W, BREWIS D M. Review of surface pretreatments for aluminum alloys [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1996, 16(4): 255- 275.

[5] 翁熙祥, 梁志杰. 金属粘接技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[6] PIZZI A, MITTAL K L. Handbook of Adhesive Technology [M]. New York: Marcel Dekker, 1994.

[7] BJORGUM A, LAPIQUE F, WALMSLEY J, et al. Anodising as pre-treatment for structural bonding [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2003, 23(6): 401- 412.

收稿日期: 2006-10-13; 修订日期: 2007-02-21

作者简介: 张金生(1974-), 男, 博士研究生, 从事金属表面处理, 联系地址: 北京化工大学 23 号信箱(100029)。