

钛合金胶接表面处理研究

Study on Surface Treatment of Titanium Alloy for Adhesive Bonding

曲春艳, 李琳, 王德志

(黑龙江省科学院 石油化学研究院, 哈尔滨 150040)

QU Chun-yan, LI Lin, WANG De-zhi

(Institute of Petrochemistry, Heilongjiang Academy of Science, Harbin 150040, China)

摘要: 钛合金表面处理方法是影响钛合金胶接耐久性的重要因素。本文介绍了各种钛合金胶接表面处理方法及其表面分析技术, 评述了各种表面处理对胶接耐久性的贡献。以湿热耐久性为考核点的研究结果显示: 电化学方法优于化学方法, 化学方法优于机械方法。另外, 处于研究阶段的等离子体、激光等物理方法因具有较好的耐久性和低污染特性, 有望用于钛合金胶接的工业领域。

关键词: 钛合金; 胶接; 表面处理; 耐久性

中图分类号: V261.35 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)12-0082-04

Abstract: The surface treatment of titanium alloy was one of important factors that affect the durability of titanium alloy adhesive joints. The various methods of surface treatment and surface analysis techniques were introduced. The contribution of these methods for bonding durability was also evaluated. Based on hot/wet durability as examining point show that electrochemical treatments are superior to chemical treatments and mechanical treatments are inferior to the chemical treatments. In addition, physical treatments in the research stage such as plasma sprays and laser treatment *etc.* are promising in industrial fields because of their acceptable durability and less pollution characteristics.

Key words: titanium alloy; adhesive bonding; surface treatment; durability

由于钛合金具有比强度高、耐高温性好、抗腐蚀性好, 特别是与碳纤维复合材料等有良好的电化学相容性和相近的热膨胀系数等特点, 钛合金与钛合金、钛合金与复合材料胶接结构广泛应用于航空航天领域^[1]。

胶接结构中, 胶接接头的强度及耐久性至关重要, 被粘材料的表面性质又直接影响胶接接头的性能, 因此被粘材料表面处理的研究就显得尤为重要。研究表面处理对表面物质的影响、处理后表面的稳定性、鉴别污染物、界面间相互作用等胶接现象及胶接破坏后的断面分析是研究胶接表面的重要步骤^[2]。本文介绍了钛合金胶接表面处理方法和表面分析技术, 并对各种表面处理方法的胶接耐久性进行了比较。

1 钛合金表面处理方法

目前, 用于钛合金胶接表面处理的方法主要包括: 机械方法、化学方法、电化学方法和物理方法等。

1.1 机械方法

机械方法一般包括打磨和喷砂两种方法。这两种方法由于胶接强度高、操作简单而广泛应用于工业生产。此类方法产生宏观粗糙表面, 高温耐久性较好, 但湿热耐久性较差。如 Clearfield^[3] 等人用楔子试验证实了喷砂处理的 TC4 / FM-300M 胶接件 450 °C 真空热老化优于铬酸阳极氧化(Chromic Acid Anodize, CAA), 但湿热耐久性较差。

1.2 化学蚀刻方法

化学方法是指在常温或加热条件下采用各种腐蚀液蚀刻钛合金表面的方法。此方法一般包括酸蚀法、碱蚀法和无机盐蚀刻法。

酸蚀法与磷酸盐氟化物(Phosphate-Fluoride, PF) 或改性磷酸盐氟化物(Modified Phosphate-Fluoride, MPF) 无机盐蚀刻法处理钛合金表面的剥离强度和搭接剪切强度相当, 但此法耐久性较差, 且易发生析氢腐蚀^[2]。Mahoon^[4] 研究了一种碱性过氧化物蚀刻法减少了钛合金的析氢腐蚀, 所产生的金红石型氧化

层具有胶接强度高且在 200 °C 稳定的特点。

一些无机盐化学处理方法作为产品已应用于工业生产。Paul D. Miller^[5,6] 等人使用 PF 处理钛合金表面得到锐钛型氧化膜。Filbey J. A.^[7] 用 TURCO 5578 蚀刻表面产生约 17.5 nm 厚, 比 PF 处理的表面更粗糙、耐久性更好的氧化层。DapCotreat^[2] 蚀刻钛表面产生 6 nm 薄氧化层, 胶接接头耐久强度优于 PF 和 MPF (60 °C, 100% RH, 800 天楔子试验)。VAST (Vought Abrasive Surface Treatment) 方法^[2,8] 使用含 2% 氟硅酸的氧化铝泥浆高压喷涂钛合金表面后用 5% 硝酸浸泡, 处理后钛合金耐久性强度比 TURCO 5578 略低, 比 PF 稍高。Pasa Jell^[3,8] 处理钛表面产生 5~7 nm 锐钛型氧化层, 相同压力耐久性试验中湿法打磨/Pasa Jell (Liquid Hone/ Pasa Jell, LHPJ) 甚至优于 CAA。

化学处理方法蚀刻钛表面除去弱界面层, 产生十到数百纳米厚度的坚固稳定氧化层。氧化层宏观粗糙度较多, 微观粗糙度很少, 耐久性优于机械方法, 稍差于电化学方法。

1.3 电化学处理方法

自 1973 年波音公司发明了钛合金铬酸阳极化工艺以来, 电化学方法处理钛合金胶接表面的研究得到了迅速发展。

铬酸阳极化在 5% 铬酸、少量含氟添加剂的槽液中进行, 由于处理后的钛合金表面具有优良的耐湿热老化性能, 得到广大研究者的青睐。Melvin C. Locke 和 Yokimori Moji^[9,10] 用 CAA 处理的钛合金表面氧化层有明显的微观粗糙度 (峰到谷 2.1 μm), 厚度 40~80 nm, 具有栏状层细胞结构和凸形纤维结构增加机械互锁, 提高了耐久性。虽然 CAA 处理的表面较其他方法处理的表面有更好的湿热耐久性, 但铬酸毒性较强, 此种方法不宜推广^[2,3,7-13]。其他酸性阳极氧化如铬酸-硫酸、重铬酸钠-硫酸、磷酸、甲酸等虽然可以产生有一定胶接强度的氧化层, 但表面微观粗糙度很小, 初始扭剪强度很低, 长期耐久性较差^[2]。

氢氧化钠阳极化 (Sodium Hydroxide Anodize, SHA) 和过氧化物氢氧化钠阳极化处理的钛合金具有高胶接强度和在湿热和应力条件下良好的耐久性。C. Ingram^[14] 采用 SHA 处理的表面氧化层非晶、多孔 (孔直径 4~5 nm)、有明显微观粗糙度, 与聚醚酮醚酮 (PEKEKK) 胶接拉伸强度最高可达 134.2 MPa。在湿热和应力条件下的耐久性试验中, SHA 耐久性等同或优于 CAA^[2,3,14]。

C. Matz^[15] 使用氢氧化钠, 酒石酸钠, 乙二胺四乙酸和硅酸钠 (NaTESi) 阳极化产生了多孔、微观粗糙的

表面, 并证明这种表面处理对金属析氢腐蚀很低 ($< 6.5 \times 10^{-3}$ g/L)。胶接接头在改性楔子试验和湿态剥离试验中均显示出良好的耐久性。王晓蔚^[16,17] 用 NaTESi 处理的钛合金在 55 °C, 95% RH 湿热环境中老化 40 天, 胶接强度保持率大于 65%, 高于 SHA 处理的结果。徐修成^[18] 等人用湿热条件下的楔子试验证明此方法耐久性较好。王嘉陵^[19] 用此方法处理 TC4 得到剪切强度较高的均匀黄褐色氧化膜。NaTESi 方法处理的钛合金表面属微观粗糙表面, 润湿性好, 耐久性佳且不含有毒有害物质, 适宜广泛应用。

阴极沉积氧化铝 (Cathodically Deposited Aluminium Oxide, CDA) 产生的金属氧化物具有良好的润湿性和湿热条件下的耐久性, 胶接强度和耐久性均优于 VAST 和 TURCO 5578^[8]。

电化学表面处理中, 阳极氧化的应用较为普遍。阳极氧化产生的多孔性氧化层明显增加了胶黏剂与被粘表面的亚微观机械互锁, 改变了表面成分和物化性质, 从而显著提高了被粘件在湿热条件下的耐久性。

1.4 物理方法

物理方法污染小, 使用方便, 近年来研究者尝试用此方法提高钛合金胶接性能。

等离子体喷涂 (Plasma Sprays, PS) 具有对表面污染物无敏感性, 适用期长, 易修补等优点, 但仪器费用较高。PS 处理的表面是微观粗糙结构, 表面粗糙度为 4.4 μm。PS 胶接件在 400 °C/24h 的耐久性与 SHA 相似, 优于 CAA。95~100 °C 去离子水中楔子试验结果与 CAA, SHA 几乎相等^[3,20]。

Ramani^[21] 研究结果显示硅溅射 (Silane Sputtering, SS) 比 PS 处理的胶接件具有更好的湿热耐久性。SS 表面的 Si 与胶黏剂相互作用有效阻止了水气侵蚀胶接界面, 从而提高了胶接耐久性。研究表明, SS 胶接件的耐久性与溅射厚度有关, 润湿性与溅射厚度无关。

Broad^[22] 报道, 使用汽巴激光处理 (Ciba Laser Pretreatment, CLP) 的胶接件耐久性达到湿热环境下 1400 天没有破坏。Ingram C^[23] 使用准分子激光处理增加表面粗糙度并形成薄氧化层, 与 CAA 胶接件的单搭接剪切强度相当。P. Molitor^[24,25] 等人用不同准分子激光 (KrF, ArF, XeCl) 研究处理后表面的力学性能和润湿性, 证明此种处理具有时效性, 并用 70 °C 水浸泡钛合金与复合材料胶接件 28 天, 胶接强度只降低 2%。

1.5 其他方法

除以上方法外, 其他表面处理方法也可用于提高钛合金胶接强度和耐久性。溶胶/凝胶法 (Sol/gel) 基于混合有机/无机涂层在钛合金/胶黏剂间产生梯度的

原理,通过共价键降低胶接中对酸碱作用和氢键结合作用的依赖,增加湿热环境下的胶接耐久性^[26]。底胶可保护前处理产生的亲水性表面,增加表面润湿性及防止胶黏剂逃逸而锁住多孔表面的孔隙,甚至能与被粘件和胶黏剂形成化学键,在水或水蒸气存在的条件下提高胶接耐久性^[27,28]。

很多情况下单一的表面处理方法并不能满足应用要求,多种方法相结合会达到更好的胶接效果。如喷砂加底胶,喷砂加碱性/酸性蚀刻,LHPJ喷砂加氢氧化钠阳极氧化,硅溅射加阳极氧化等具有单一表面处理方法不具备的优势。

2 表面分析技术

表面分析技术是指使用各种表面分析手段研究处理后钛合金表面形貌、接触角、氧化层厚度和化学成分,判断它们对胶接强度、耐久性能的影响。

2.1 表面润湿性

表面处理主要目的之一就是提高胶黏剂对被粘试件表面的润湿性。目前,普遍采用接触角、表面能和黏附功来评价被粘表面润湿性的优劣。表面能通过 GGFY 方程^[25]计算:

$$1 + \cos \theta_{LS} = 2 \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L} - \frac{\pi}{\gamma_L}} \quad (1)$$

式中: θ_{LS} 为液-固接触角; γ_S 为固体表面能(mJ/cm^2); π 为平衡速度压力(mJ/cm^2); γ_L 为液体的表面张力(mN/m)。

黏附功通过 Young-Dupre 方程^[26]计算:

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta_{LS}) + \pi \quad (2)$$

一种胶黏剂胶接多种被粘物时, γ_L 不变, θ_{LS} 越小,固体表面能越高,越易于胶接。接触角可判断表面处理的时效性,如 Jennifer A. 用接触角测试处理后大气污染时间对表面的影响:实验室环境中 P/F, TURCO, CAA 接触角由 0° 变为 10° 的时间分别为 12, 31, 72h^[7]。

2.2 表面形貌

表面粗糙度对胶接体系影响较大,通过分析钛表面处理后的表面形貌及胶接破坏后的表面形貌,研究表面处理对钛合金胶接性能的影响。

表面粗糙度有宏观和微观之分,二者均能增大表面积,增加机械互锁,提高胶接强度,但通常后者比前者耐久性更好。这是因为粗糙度较大的微观粗糙表面比宏观粗糙表面更能够抵抗裂纹扩展^[13]。

常用扫描电子显微镜(SEM)测量表面形貌,轮廓仪也能测量表面的相对粗糙度(微米范围)。Jenni-

fer A^[7]使用轮廓仪测量处理后的 TC4 表面粗糙度中 TURCO 表面粗糙度最大。

2.3 氧化膜厚度测试方法

测量氧化膜厚度用于研究氧化膜厚度对钛合金胶接强度和耐久性的影响。轮廓仪可测量多孔氧化膜厚度,透射电镜(TEM)测量氧化膜多孔部分。氧化膜致密层和多孔层相对厚度的更多信息可用次级离子分光质谱(SIMS)测量,SIMS通过剖析溅射坑测量氧化膜的几何厚度^[13]。

H. M. Clearfield^[29]用 X 射线光电子能谱(XPS)和扫描金相微探针(SAM)分析 330℃老化 165h 后 CAA 处理的表面氧化层厚度没有变化,而 SHA 处理的氧化层厚度增加,这可能是 SHA 高温耐久性优于 CAA 的原因。

2.4 表面成分研究方法

研究表面成分是研究处理后钛合金表面的化学组成,氧化物晶型,结晶度,探讨它们对胶接强度和耐久性能的影响,推断表面处理反应机理。

表面成分可通过 SIMS, XPS, 俄歇电子能谱(AES), 出现电势谱(APS), X 射线衍射(XRD)等方法进行分析。表面处理方法不同会形成不同的氧化层,如阳极氧化方法产生非晶态氧化层,碱性过氧化氢蚀刻法产生金红石型氧化层,PF 产生锐钛型氧化层,不同氧化层对钛合金胶接强度和胶接耐久性产生不同影响。另外,表面处理会不可避免地引入杂质离子,不同杂质离子对钛合金氧化层胶接强度和耐久性产生不同的影响。Natan^[30]用 AES 发现 CAA 处理后的氧化层/金属界面中氟浓度增加,导致胶接破坏发生在多孔结构的基部。对 SHA, CPA, NaTESi 阳极氧化处理的试件老化断口的 Cl_{1s} 光电子峰做计算机解析处理,徐修成^[18]发现 CPA, NaTESi 试件断口处有少量的羰基,酯基,还有较多的醚键,这些胶黏剂成分中的基团可能与阳极化处理后的钛合金表面形成化学结合,从而提高接头的耐湿热性能。Jennifer A^[7]使用 SEM 和 XPS 分析 CAA 处理的多孔表面,认为孔形成的机理为表层界面的局部加热伴随选择性溶解使表面形成微孔,阳极氧化前酸蚀过程使表面具有高浓度氟导致微孔的初始形成。钛合金氧化层的形成机理已有研究,但钛合金在不同种表面处理方法的具体反应过程还需进一步证实。

3 结论

(1) 各种钛合金表面处理方法均能通过增加钛合金表面粗糙度而达到提高胶接强度的目的,但对胶接

耐久性的贡献相差较大。相对于机械方法和化学方法,电化学方法在湿热环境下胶接耐久性较好。电化学方法中尤以铬酸阳极化和氢氧化钠阳极化的耐久性突出,但铬酸毒性大,以氢氧化钠为基础的阳极氧化年的发展应为重点。物理方法污染小,操作方便,且一些物理方法的胶接耐久性达到了电化学法水平,目前虽处于研究阶段,但前景看好。

(2)表面润湿性、表面形貌、表面组成及厚度等表面分析技术在钛合金表面处理研究中起到重要作用,是探讨各种表面处理对胶接强度和耐久性影响的重要手段。随着表面分析技术的不断发展,将有助于分析表面特性对胶接性能的影响。

参考文献

- [1] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 6- 7.
- [2] CRITCHLOW G W, BREWIS D M. Review of surface pretreatment for titanium alloys [J]. *Int J Adhes Adhes*, 1995, 15: 161- 172.
- [3] CLEARFIELD H M, SHAFFER D K, VANDOREN S L, et al. Surface preparation of Ti-6Al-4V for high temperature adhesive bonding [J]. *Adhes*, 1989, 29(1- 4): 81- 102.
- [4] MAHOON A. Durability of structural adhesives [M]. London: Applied Science Publishers, 1983. 255.
- [5] MILLER P D, RICHARD JEFFERYS A. Method of coating titanium articles and product thereof [P]. United States Patent: 2, 864, 732, 1958.
- [6] 徐修成. 航空用钛合金的胶接[J]. *粘合剂*, 1988, (4): 32- 34.
- [7] FILBEY J A, WIGHTMAN J P. Factors affecting the durability of Ti-6Al-4V/epoxy bonds [J]. *Adhes*, 1989, 28(1): 1- 22.
- [8] MOLITOR P, BARRON V, YOUNG T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2001, 21: 129- 136.
- [9] LOCKE M C, JOSEPH MARCEAN A, HARRIMAN K M. Chromic acid fluoride anodizing surface treatment for titanium [P]. United States Patent: 4, 473, 446, 1984-09- 25.
- [10] YOKIMORI M, BAINBRIDGE I. Method of anodizing titanium to promote adhesion [P]. United States Patent: 3, 959, 091, 1976-05- 25.
- [11] 张果金, 刘文来, 魏无际, 等. 钛合金阳极氧化膜的生长规律[J]. *南京化工大学学报*, 2000, 22(5): 86- 87.
- [12] 焦洁清. 钛合金胶接前表面制备方法初探[J]. *航空工艺技术*, 1989, 22: 25- 28.
- [13] ZWILLING V, DARQUE-CERETTI E, BOUTRY-FORVEILLE A, et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy [J]. *Surf Interface Anal*, 1999, 27: 629- 637.
- [14] INGRAM C, RAMANI K. The effect of sodium hydroxide anodization on the durability of poly (etherketone/etherketoneketone) adhesive bonding of titanium [J]. *Int J Adhesion and Adhesive*, 1997, 17: 39- 45.
- [15] MATZ C. Optimization of the durability of structural titanium adhesive joints [J]. *Int J Adhes Adhes*, 1988, 8(1): 17- 24.
- [16] 王晓蔚, 徐修成. 钛合金胶接及表面处理 [J]. *航空制造工程*, 1996, (2): 17- 19.
- [17] 王晓蔚, 徐修成. 用于钛合金胶接的碱性阳极化处理方法的研究 [J]. *北京航空航天大学学报*, 1997, 23(4): 521- 524.
- [18] 徐修成, 王晓蔚, 李虎, 等. 碱性阳极化处理对钛合金/环氧胶接接头耐久性的影响 [J]. *航空工艺技术*, 1996, (4): 8- 11.
- [19] 王嘉陵. 钛合金胶接件表面技术研究 [J]. *胶接*, 2005, 26(1): 24- 25.
- [20] LEAHY W, YOUNG T, BUGGY M, et al. A study of environmentally friendly titanium pretreatments for adhesive bonding to a thermoplastic composite [J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2003, 34: 415- 420.
- [21] RAMANI K, WILLIAM J W, KUMAR G. Silicon sputtering as a surface treatment to titanium alloy for bonding with PE-KEKK [J]. *Int J Adhes Adhes*, 1998, (18): 401- 412.
- [22] BROAD R, FRENCH J, SAUER J. CLP new, effective, ecological surface pretreatment for highly durable adhesively bonded metal joints [J]. *Int J Adhes Adhes*, 1999, 19(2- 3): 193- 198.
- [23] INGRAM C, RAMANI K. The effect of sodium hydroxide anodization on the durability of poly (etherketone/etherketoneketone) adhesive bonding of titanium [J]. *Int J Adhes Adhesives*, 1997, 17(1): 39- 45.
- [24] MOLITOR P, YOUNG T. Adhesives bonding of a titanium alloy to a glass fibre reinforced composite material [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2002, 22(2): 101- 107.
- [25] MOLITOR P, YOUNG T. Investigations into the use of excimer laser irradiation as a titanium alloy surface treatment in a metal to composite adhesive bond [J]. *Int J Adhes Adhes*, 2003, 24: 127- 134.
- [26] ARNOLD J R, SANDERS C D, BELLEVOU D L, et al. Proceedings of the 29th international SAMPE technical conference [C]. Covina, Calif: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1997. 345.
- [27] FILBEY J A, WIGHTMAN J P. Metal alkoxide primers in titanium/epoxy bonding [J]. *Adhesion*, 1989, 28: 23- 39.
- [28] 王晓蔚, 徐修成. 改善钛合金胶接表面的底胶 [J]. *宇航材料工艺*, 1996, (5): 11- 15.
- [29] CLEARFIELD H M, COTEG O, OLVER K A, et al. Surface analysis of Ti-6Al-4V adhesive bonding systems [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1988, (11): 347- 352.
- [30] NATAN M, VENABLES J D. The stability of anodized titanium surfaces in hot water [J]. *The Journal of Adhesion*, 1983, 15(2): 125- 136.

收稿日期: 2009-07-11; 修订日期: 2010-04-13

作者简介: 曲春艳(1963—), 女, 研究员, 研究方向为高分子胶黏剂及胶接技术, 联系地址: 哈尔滨市中山路 164 号黑龙江省科学院石油化学研究院(150040), E-mail: quchunyan168@163.com