

铝合金磷酸阳极化和胶接性能分析*

杨孚标, 肖加余, 曾竟成, 邢素丽, 王遵, 姜楠

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:采用磷酸阳极化方法对铝合金试片进行了处理并考察了其粘接性能。阳极化处理使铝合金试片表面产生了微观粗糙的多孔膜,最初形成的孔互不连通,随着阳极化过程的继续,孔与孔之间互相贯通;胶接时胶粘剂能够渗入多孔膜,并在粘接界面上形成过渡层,实现良好的机械啮合。经阳极化处理后,铝合金试片粘接性能显著提高,拉剪强度在粘接副为铝合金时提高了238%,粘接副为铝合金/复合材料时提高了104%,且破坏模式为混合破坏。对粘接副的耐候性进行了考核,在25~70℃时,其拉剪强度保持不变,100℃时拉剪强度为30.25 MPa,与常温拉剪强度相比下降了19.2%;粘接副经碱水浸泡后拉剪强度降低,经过100 h浸泡后拉剪强度为35.55 MPa,降低了8.1%。

关键词:磷酸;阳极化;粘接;铝合金

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)04-0037-04

The Phosphoric Acid Anodizing of Aluminum Alloys and the Analysis of its Adhesive Properties

YANG Fu-biao, XIAO Jia-yu, ZENG Jing-cheng, XING Su-li, WANG Zun, JIANG Nan

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha, Hunan 410073)

Abstract: The aluminum alloy samples were anodized in the aqueous solutions of phosphoric acid and their adhesive properties were analyzed. A porous and microrough film was formed on the surface of the anodized samples. With the process of anodizing, the isolated cavities were perforated. A transition layer on the adhesive interface was formed when the adhesive penetrated into the film. The lap shear strength of the bond, in which the adherends are anodized, was promoted greatly due to the mechanical interlocking and the mixed failure mode had been found. When the adherends is anodized, the lap shear strength of the bond was 238 percent larger than that of the non-anodized one. When one of the adherends is composite material, it was 104 percent larger. The durability of samples was also examined. The lap shear strength of bond kept constant between 25~70℃, while it became 30.25 MPa at 100℃, dropped 19.2 percent. The lap shear strength of the bond also dropped to 35.55 MPa after dipped into alkaline water for 100h, dropped 8.1 percent.

Key words: Phosphoric Acid; Anodizing; Adhesion; Aluminum Alloy

0 引言

铝及铝合金具有力学性能好、质量轻等优点,已被广泛应用于各行业中,尤其是对轻量化要求较高的航空航天器领域。在应力腐蚀和环境腐蚀作用下,铝合金构件在服役过程中容易形成裂纹等损伤。对损伤的铝合金构件必须进行必要的处理,从而恢复结构的整体性,胶接修理是一种有效的、成本较低的恢复结构整体性的方法^[1]。

要实现受损铝合金构件的粘接修补,充分发挥复合材料补片的作用,必须考虑诸多因素,其中铝合金的表面状态是决定复合材料补片粘接强度和耐久性的主要因素^[2],因此对铝合金构件进行复合材料补片粘接修补之前,一般需要对待修补表面进行表面处理。

表面处理是一个转化过程,其主要作用是除去妨碍胶接的表面污物及疏松层,或者去除表面力学性能差、与基体结合强度低且在空气等环境中不稳定的物质;将待修补表面未知的和可能存在的、不希望有的物质转化为已知的且具有期望特性的物

收稿日期: 2005-06-08; 修回日期: 2005-07-13

基金项目: *武器装备预研基金资助

作者简介: 杨孚标(1967-),男(汉),湖南澧县人,副教授,在职博士生。

质。同时改变表面形貌,增加表面积和提高表面能,增强粘接界面上的机械啮合作用^[2,3]。

对待修补铝合金结构的表面可以采用不同的表面处理方法^[4~6]。磷酸阳极化处理工艺是一类弱酸性阳极化处理工艺,与强酸或强碱溶液浸蚀法、铬酸或硫酸阳极化方法相比,具有环境友好、毒性小、成本低、工艺参数易控制等优点,能有效地提高其粘接性能和耐久性,具有推广价值。

文中对航空铝合金的磷酸阳极化处理工艺进行了研究。测试了表面处理后铝合金的粘接性能,并分析了阳极化工艺参数对粘接性能的影响,考察了胶接接头的耐候性,并对处理后的微观结构和粘接界面进行了观察和分析。

1 试验部分

试验中所用的铝合金为 LY12 CZ 合金,厚度为 2 mm;胶粘剂为黑龙江石油化学研究院提供的双组份聚氨酯改性的环氧胶粘剂,所用的化学药品主要有氢氧化钠、碳酸钠、磷酸等,市购。

铝合金试片的磷酸阳极化处理工艺流程如图 1 所示:

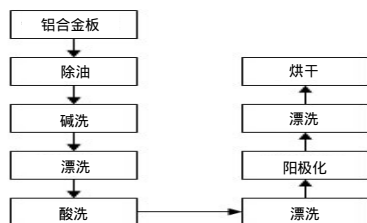


图 1 磷酸阳极化处理工艺流程

Fig 1 The process of anodizing treatment

将加工、清理过的铝合金试片在碱液中浸泡 10 min 左右,取出用自来水冲洗,然后在稀酸溶液中浸泡 10 min,取出后用自来水冲洗并烘干,然后进行阳极化处理。阳极化时磷酸浓度为 100~200 g/l,槽液温度为 25~50℃,阳极电压为 5~15 V,并保持 20~40 min。阳极化过程中极间距为 50 mm。阳极化完毕后,立即用自来水冲洗试片,然后烘干,待用。

将复合材料试片打磨,然后进行水膜连续性试验,合格后烘干,待用。

根据国家标准 GB7124-86 测试其拉剪性能。按照要求配制双组份的环氧胶粘剂,静置后均匀涂覆在铝合金或复合材料试片的表面,搭接、加压并

固化,制备成拉剪试样,如图 2。固化温度为 100℃,时间为 1 h。在 WDW-100 微机控制万能试验机上测试其拉剪破坏强度。

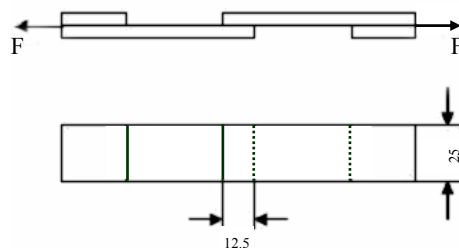


图 2 搭接拉伸剪切测试示意图

Fig.2 Scheme of the single lap specimen

采用 KYKY-2800 型扫描电镜对阳极化后试片表面形貌、试片粘接界面和破坏界面进行观察,并结合线扫描仪器对阳极化的铝合金试片的表面组成进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 阳极化镀层组成和形貌分析

铝合金试片阳极化处理时,发生了复杂的电化学反应,其中最主要的过程是铝合金晶胞在电场作用下发生电解质溶液的溶解过程,在其表面形成凹凸不平、多孔的蜂窝状的膜,膜孔为六边形^[7~9],同时磷酸电解质溶解已形成的孔格壁,造成部分已形成的膜孔边消失,形成尺度不同的膜孔,且阳极化后铝合金的表面形态与阳极化工艺条件有关。图 3(a)(b)为磷酸浓度为 100 g/l、极间电压为 10 V、室温条件下铝合金阳极化 5 和 40 min 后的表面微观形貌。从图 3(c)(d)断面微观形貌可知,随着阳极化时间的增加,多孔膜的厚度增加,经过 5 和 40 min 阳极化后的多孔膜厚分别为 16.5 和 90.4 μm;同时表面孔格的形貌发生较大变化,当阳极化时间较短时,孔格由孔格壁分开,互不连通。随着阳极化时间的延长,磷酸电解质溶解已形成的孔格壁,形成孔格的互相贯通。

铝合金试片经过磷酸阳极化处理后,其表面主要产生氧化物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[7],从而改变了铝合金试片表面的材料组成,同时表面引进了微量的杂质 P 元素。少量杂质 P 元素的引入是由于碱洗液或水冲洗液中所含的 P 在膜层表面附着引起的^[3]。用扫描电镜对阳极化后铝合金试片表面进行区域扫描并结合线扫描仪对其组成进行元素分析,其结果如图 3 所示,发现铝合金试片阳极化后其表面含有相对原子质

量百分比为 0.2 %的P。

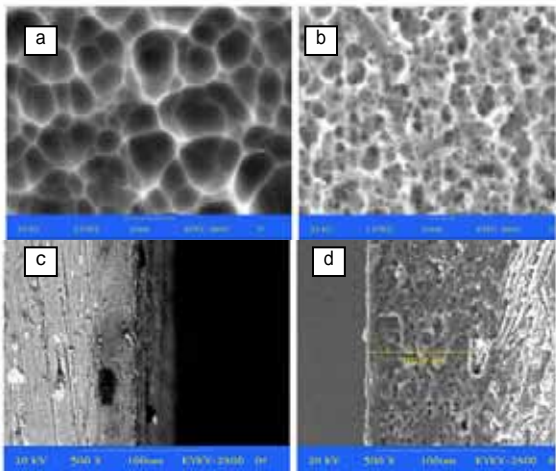


图 3 铝合金阳极化后表面 SEM 照片

Fig.3 The SEM morphology of the anodized aluminum

2.2 阳极化工艺的影响

铝合金试片的表面在阳极化过程中生成一层利于胶接的膜，膜的形成与阳极化条件有密切的关系。阳极化处理主要的工艺参数为电解质溶液的浓度、阳极化时间、阳极化电压和镀液温度等。文中利用 $L_9(3^4)$ 正交表对阳极化条件与粘接强度之间的关系进行了分析。其中镀液浓度（A）分别为 100、150 和 200 g/l，处理时间（B）分别为 20、30 和 40 min，极间电压（C）分别为 5、10 和 15 V，镀液温度（D）分别为 25、35 和 50。极间距为 50 mm，保持不变。对铝合金试片进行处理，然后采用双组份聚氨酯改性的环氧胶粘剂将铝合金试片粘接，形成粘接副，利用万能试验机测试其拉剪强度，结果如表 1。

从表 1 可知，在阳极化的 4 个因素中，镀液浓度、处理时间和镀液温度对胶接副的拉剪强度影响程度相当，但大于极间电压对拉剪强度的影响；每个因素的不同水平对胶接副的与影响程度也不相同。在试验条件下，较佳的阳极化工艺为磷酸浓度为 100 g/l，阳极化时间为 30 min，极间电压保持在 15 V，并且在 50 进行阳极化。

2.3 胶接性能分析

采用双组份聚氨酯改性的环氧胶粘剂将铝合金试片或复合材料试片粘接，形成不同的粘接副，利用万能试验机测试其拉剪强度，结果见表 2。

表 1 阳极化条件对胶接件的拉剪强度

Table 1 The lap shear strength of bonded aluminum plates anodized

试验号	因 素				拉前强度 /MPa
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	36.14
2	1	2	2	2	39.44
3	1	3	3	3	45.99
4	2	1	2	3	36.82
5	2	2	3	1	38.23
6	2	3	1	2	32.79
7	3	1	3	2	32.36
8	3	2	1	1	40.33
9	3	3	2	3	37.33
	121.57	105.32	109.26	114.74	
	107.84	118.09	113.59	104.59	
	110.02	116.11	116.58	120.14	

表 2 铝试片粘接性能

Table 2 The adhesion strength of aluminum specimen

拉剪强度 /MPa	铝合金/铝合金 粘接副		铝合金/复合材料 粘接副	
	未处理		未处理	
	未处理	阳极化	未处理	阳极化
	13.59	45.99	15.95	32.54

从上表可知，铝合金试片阳极化后其粘接性能大幅度提高。当粘接副为铝合金时，阳极化后的铝合金之间的拉剪强度提高了 238 %。当粘接副为铝合金/复合材料时，阳极化后的铝合金/复合材料的拉剪强度提高了 104 %。

阳极化铝合金的胶接性能的提高与其表面状态具有很大的关系。磷酸阳极化处理后，铝合金表面生成极性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等氧化物，提高了其界面上与极性胶粘剂之间的色散力和范德华力，同时可能与胶粘剂中的极性基团之间形成共价键结合。

阳极化处理在其表面形成多孔的膜，胶接时胶粘剂能够渗入膜孔中，在表面形成一层过渡层，如图 4，形成较好的机械连接。

图 5 为铝合金阳极化的粘接副拉剪破坏后的表面照片。可以看出，即存在胶粘剂的剪切破坏，同时存在粘接界面的剥离破坏，粘接副之间的破坏模

式为混合破坏,是一种较理想的破坏模式。

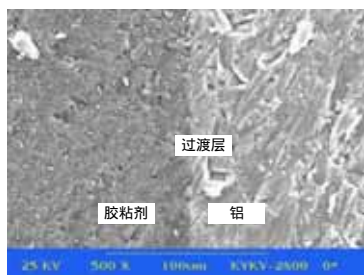
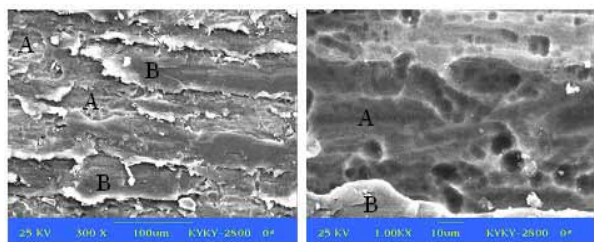


图4 阳极化铝合金的粘接界面的 SEM 照片

Fig.4 The SEM morphology of the interface between adhesive and aluminum anodized



(a) 破坏界面图 (b) 局部放大图

图5 粘接破坏界面 SEM 照片 (A:界面剥离破坏 B:基体剪切破坏)

Fig.5 The SEM morphology of failed interface. A: Peel failure B: Shear failure of adhesive

2.4 耐候性考核

胶接构件的使用环境,特别是温度和湿度影响胶接构件的性能发挥,即需要考虑胶接的耐候性。文中对阳极化铝合金粘接副在不同温度的拉剪强度进行了测试,结果如图6所示。在测试温度较低时(例如低于70℃),其拉剪强度基本保持不变。当测试温度高于某一定温度时,其拉剪强度降低。在本试验条件下,在温度处于25~70℃时,其拉剪

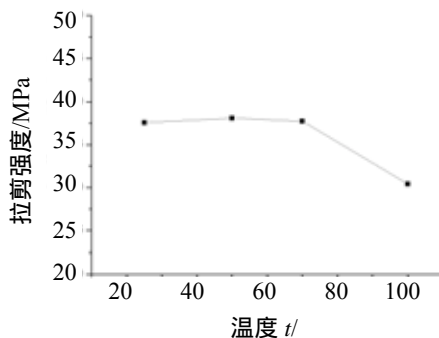


图6 不同温度的拉剪强度

Fig.6 The lap shear strength of adherents at different temperatures

强度基本保持不变,为37.5 MPa左右;当温度处于100℃时,其拉剪强度为30.32 MPa,与室温拉剪强度相比下降了19.2%。

铝合金构件表面的 γ - Al_2O_3 的热膨胀系数介于胶粘剂和铝合金之间,能部分缓冲铝合金和胶粘剂之间产生的热应力不匹配,从而具有较好的耐热性。

将粘接副在一定浓度的碱水溶液中浸泡,一定时间后取出,冲洗并烘干,然后测试其拉剪强度,结果如图7。从图可知,碱水溶液浸泡后,粘接副的拉剪强度降低,但降低幅度不大。试样浸泡100 h后,其拉剪强度为35.5 MPa,与未经过浸泡粘接副的拉剪强度相比,下降了8.1%。

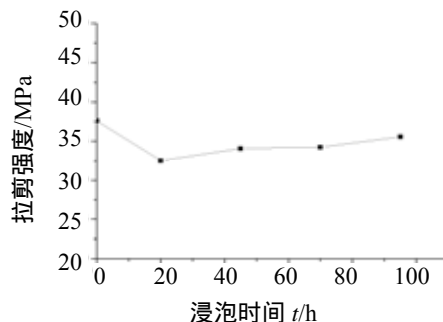


图7 碱水浸泡后的拉剪强度

Fig.7 The lap shear strength of adherents after dipping in alkaline water

粘接副在碱水溶液中浸泡后,在铝合金表面、胶粘剂表面和粘接界面产生腐蚀裂纹,如图8,从而降低了其拉剪强度。

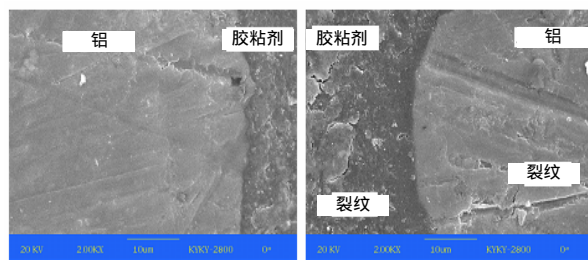


图8 碱液浸泡前后的 SEM 照片

Fig.8 The SEM morphology of adherent after dipping in alkaline water

4 结 论

(1) 阳极化能够在铝合金表面形成多孔、微观粗糙的膜,胶接时胶粘剂能够渗透进入多孔膜,形成良好的机械啮合。

(下转第 48 页)