

表面处理对胶粘剂/金属界面疲劳性能的影响

张颖怀 许立宁 路民旭

北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

摘要 对碳钢表面分别进行硅烷和磷化处理, 然后用环氧树脂胶粘剂粘接. 研究了不同表面处理的胶接接头力学性能, 分析了金属表面处理方法对胶粘剂/金属界面疲劳性能的影响. 在胶接接头施加疲劳载荷, 测量了胶接接头疲劳前后的强度-位移曲线. 对比疲劳前后界面剪切强度的变化, 采用断裂力学理论分析了界面裂纹扩展过程. 结果表明: 表面经硅烷处理后, 界面粘接强度最大, 耐疲劳性能最好. 胶接接头的失效通常在界面发生, 能量可以通过裂纹尖扩展释放, 也可以通过粘接层的塑性变形释放.

关键词 胶接接头; 界面; 表面处理; 粘接性能; 力学性能

分类号 TG 491

Effect of surface treatment on the fatigue performance of adhesive/metal interface

ZHANG Yinghuai, XU Lining, LU Minxu

Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT Metal surfaces were treated by silane, phosphate and untreated respectively, and then adhered by epoxy resin. The mechanical properties of the adhesive joints by different treatment methods were investigated and the effect of surface treatment on the fatigue performance of the adhesive/metal interface was analyzed. The stress-strain curves of the adhesive joints were compared before and after fatigue load was applied on the joints. Crack propagation in the interface was discussed on the basis of fracture mechanics. The results show that the fatigue resistance of silane-treated samples is the best and the adhesive strength is the greatest. Adhesion failure always initiates at the interface. Energy can release through propagation of crack tips and also can through plastic deformation of the adhesive layer.

KEY WORDS adhesive joint; interface; surface pretreatment; adhesive performance; mechanical properties

埋地管道外防腐层在服役过程中遭受的疲劳载荷, 会导致界面脱落. 广泛使用的粘接件(不采用螺栓紧固)中胶粘剂/金属粘接界面是否具有很好的耐疲劳性、耐腐蚀性直接与界面粘接强度有关. 国外对胶接接头在疲劳过程中裂纹扩展规律研究较多, 但对胶接接头界面的静载破坏与疲劳破坏之间的内在联系及表面处理对提高界面的粘接性、耐疲劳性及耐蚀性的微观机理研究较少.

本文测试了不同表面处理的胶接接头的力学性能, 通过应力-应变曲线分析表面处理对胶粘剂/金属界面的粘接性能、耐疲劳性能的影响, 对界面破坏机理进行深入分析, 以便能筛选出行之有效的表面

处理方法, 应用到工程实践中去.

1 实验部分

1.1 实验材料

双组分胶粘剂, 其中主剂为环氧树脂胶粘剂, 型号为 HWH53-20, 与室温固化剂采用 4:1 比例混合. 主剂和固化剂均为湖北昊为涂料涂装有限公司生产. 基体金属为普通碳钢(即 Q235 钢).

1.2 试样制备

按照国标 GB 7124-86 的测试方法, 将厚度为 2 ± 0.1 mm 的基体金属切割成 $100 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的长条状金属片. 实验前试样表面经 360[#]、600[#] 和

收稿日期: 2007-11-30 修回日期: 2008-01-24

作者简介: 张颖怀(1972-), 女, 博士研究生; 路民旭(1954-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: Lumx123@126.com

1200[#]砂纸逐级打磨,去离子水冲洗,吹干,用丙酮除油.制备了三种试样:未经表面化学处理试样(简称“空样”)、表面磷化处理试样和表面硅烷处理试样.环氧胶粘剂与固化剂按 4:1 的比例均匀混合后,均匀地涂刷在金属试片表面上,涂敷面积 $(12.5\pm0.5)\text{ mm}\times25\text{ mm}$,两片金属试片按此长度单搭粘接,以重物压上,确保粘接牢固.胶粘剂在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 30% 条件下充分干燥,固化时间 24 h.用垫片粘接试样另外两端,保证拉剪时对试样施加均衡载荷(如图 1 所示).每个数据点测试五个平行试样,然后取平均值.

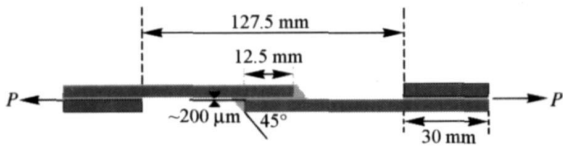


图 1 金属单搭粘接试样结构
Fig.1 Geometry of a single lap metal joint

硅烷处理方法:将甲醇、硅烷偶联剂 KH-560 和去离子水按体积比 85:10:15 混合,用乙酸将溶液 pH 值调节在 4~6.8 之间,水解 48 h,制成硅烷溶液.打磨好的试样在硅烷溶液中浸泡 2 min,后在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固化 1 h.

磷化处理配方:磷酸二氢钠 $25\sim30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,磷酸 $5\sim8\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$,硝酸钠 $3\sim6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,酒石酸 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,氟化钠 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,柠檬酸 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和复合促进剂 $2.5\sim3.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,其余为水.

室温下将打磨好的试样放在磷化液中浸泡 1 h,取出后马上用去离子水冲洗试样表面,尽可能把表面的磷化液冲洗干净,电吹风冷风吹干.

磷化处理后要进行硫酸铜点滴实验^[1]. (1) 点滴液的配制: $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4\cdot5\text{H}_2\text{O}$ 溶液 40 mL, 10% NaCl 溶液 20 mL, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 溶液 0.8 mL, 三种溶液混合后即可使用. (2) 检测方法:用脱脂棉蘸上酒精,在冷却至 $15\sim25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的磷化膜上擦拭,以除去杂质、尘埃.待酒精挥发后,即在磷化膜表面滴上数滴点蚀液,同时启动秒表,记录液滴由天蓝色变为土红色的时间.时间越长,耐蚀性越好.

1.3 实验方法

每一种表面处理试样分为两组:一组直接测试静态拉伸剪切强度;另一组先对其施加一定周次的疲劳循环载荷(但粘接接头没有发生断裂),再对疲劳后的试样进行静态剪切拉伸,测试其剩余强度.目的是对比经不同表面处理胶接接头的粘接强度及

耐疲劳性能.实验测试温度均为 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右.疲劳实验在 SCHENCK-63 型电液伺服疲劳试验机上进行,采用恒位移控制,最大载荷为胶接接头静强度的 25%,应力比为 0.1,循环频率 2 Hz,波形为正弦波.对三种试样分别做 500, 1 000, 5 000, 10 000, 15 000, 20 000 次疲劳循环,每种试样在这些周次的循环下,疲劳载荷均为其静载的 25%.空样循环载荷均为 3.2 N,硅烷处理试样循环载荷均为 5.2 N,磷化处理试样循环载荷均为 4.6 N.静态拉伸剪切实验在 MTS 810 材料试验机上进行,试件的拉伸速率为 $0.02\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,试件变形用电子引伸计测量,测量静态拉剪破坏的强度-位移曲线.疲劳试样每个实验点有七个平行试样,静拉试样每个实验点有五个平行试样.

2 实验结果及分析

图 2 为空样疲劳后,进行静态剪切拉伸得出的强度-位移曲线.从图中看出粘接界面处胶粘剂的断裂为脆性断裂,没有发生塑性形变.即随着应变的增大,载荷呈直线上升,到达最高点后立即降到零,表明界面一旦失效,立即断裂.根据 Griffith 理论^[2],脆性断裂是材料中裂纹扩展的结果,即裂纹端部产生的应力集中效应,致使裂纹扩展而断裂.

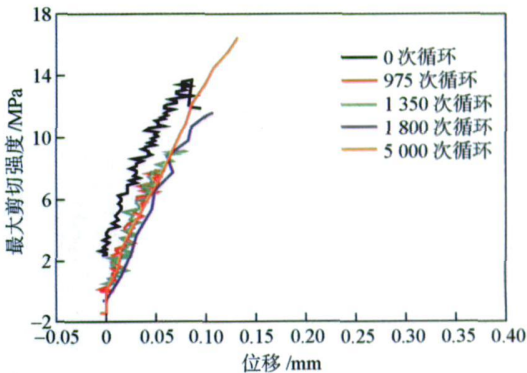


图 2 空样疲劳后进行拉伸剪切实验强度-位移曲线
Fig.2 Strength-displacement curves of blank samples in shear and tension test after fatigue

硅烷处理试样强度-位移曲线变化很大,如图 3 所示.界面处胶粘剂的断裂是韧性断裂,存在明显的屈服现象,发生了塑性形变.从图中可知,试样经历较少周次的疲劳载荷后,塑性形变大.随着载荷周次的增多,剪切位移逐渐减小,但都发生了塑性形变.磷化处理试样的强度-位移曲线与前两者又有所不同,图 4 所示.从图中看静载破坏和疲劳载荷加载周次较少时(10^3 次),试样的强度-位移曲线有明显屈服点,为韧性断裂;而疲劳载荷周次较多时

(10^4 次), 界面处为脆性断裂. 这是因为磷化处理, 增加了界面的粘接强度, 经较少次疲劳后生成的裂纹少, 施加静态剪切力后, 主要通过塑性形变来分担应力集中, 所以拉剪实验的破坏形式为韧性断裂^[3]. 当加载周次较多时, 界面处生成了过多裂纹, 分担应力集中的方式以裂纹扩展为主, 导致其脆性断裂^[4-5]. 硅烷处理层能够提高弱界面层的粘接强度, 以致于界面不会由于施加了最大载荷而立即失效^[6], 即强度-位移曲线中强度到达最高点(图 3 所示)后没有立即变为 0, 而是降下一小段弧形之后再降为最低, 从而提高了其伸长率, 即发生了塑性形变.

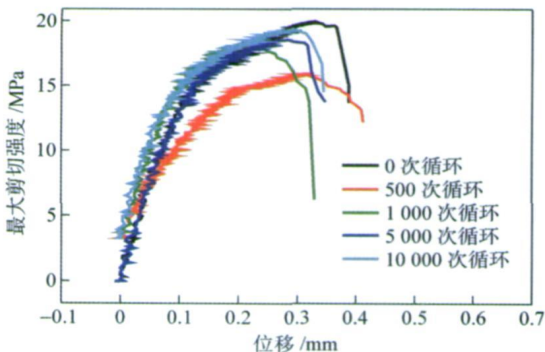


图 3 硅烷处理试样疲劳后进行拉伸剪切实验的强度-位移曲线
Fig. 3 Strength-displacement curves of silane treated samples in shear and tension test after fatigue

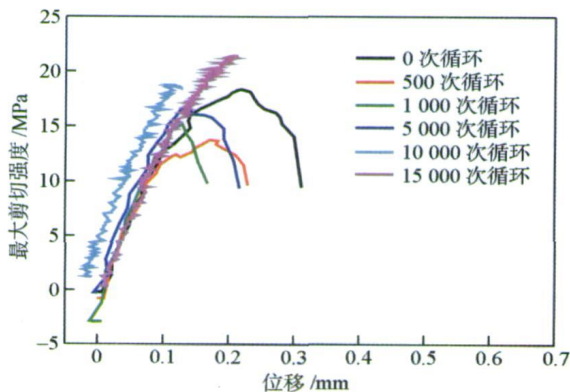


图 4 磷化试样疲劳后进行拉伸剪切实验的强度-位移曲线
Fig. 4 Strength-displacement curves of phosphorization treated samples in shear and tension test after fatigue

Dundurs^[7]指出, 裂纹尖端在界面处扩展过程受到两个方向力的合力, 即水平方向的剪切力和垂直方向的正应力, 如图 5 所示.

当裂纹尖端脱粘部位扩展无纵向拉伸分量(即 $\theta=0$)时, 界面所受应力 σ 直接导致裂尖向前扩展, 发生界面破坏. 当 ($\theta \neq 0$) 时, 即界面处存在垂直方向的正应力, 表明界面处的应力发生振动, 而由应力

导致的界面脱粘的位移也会偏离界面, 在胶粘剂本体中生成微小裂纹.

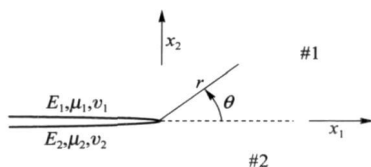


图 5 界面处裂纹尖端的形貌

Fig. 5 Geometry of an interface crack between two materials, 1[#] and 2[#]

Orowan^[8]提出粘接界面发生断裂的前提是有足够能量释放, 使界面处裂纹不断扩展, 最终生成新断裂面, 裂纹扩展需要能量的用 G 表示. 界面断裂过程中断裂能量来自于两方面能量吸收过程, 一处发生在裂纹尖端 G_{tip} , 另一处发生在脱粘区域周围(图 6 中红色虚线下的位置). 裂纹尖端周围断裂能量 G_{tip} 直接体现界面粘接强度. 最终能量通过裂纹尖端扩展和脱粘部位附近粘接层的塑性形变释放.

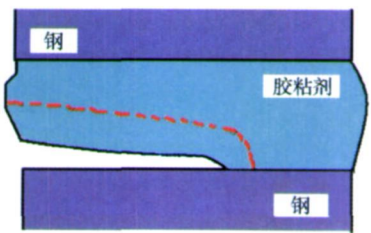


图 6 高分子/金属粘接界面层能量耗散示意图

Fig. 6 Schematic of energy dissipation process in polymer/metal interface

图 7~9 为对三种试样分别施加了疲劳载荷后的剩余强度. 从图中看出剩余强度总体呈上升趋势, 并且有的剩余强度高于未疲劳的试样.

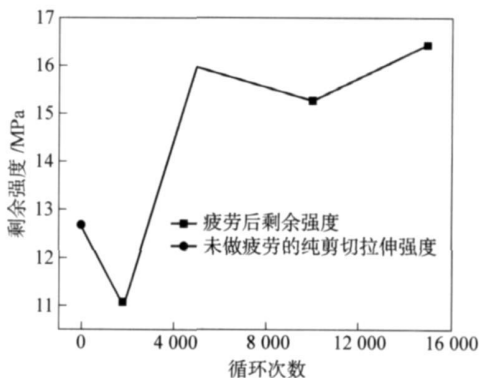


图 7 空样疲劳后剩余强度

Fig. 7 Residual strength of blank samples after fatigue

磷化试样伸长率随着疲劳次数增加逐渐减小, 而剩余强度则增加. 文献表明^[9]经多次疲劳循环后

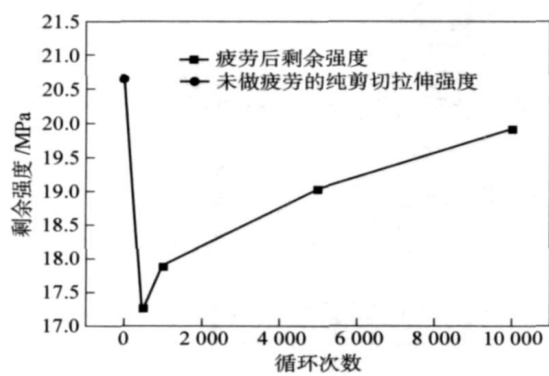


图 8 硅烷处理试样疲劳后剩余强度

Fig.8 Residual strength of silane-treated samples after fatigue

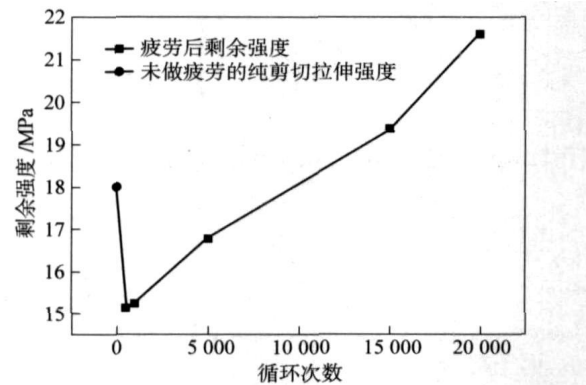


图 9 磷化处理试样疲劳后剩余强度

Fig.9 Residual strength of phosphorization-treated samples after fatigue

界面处胶粘剂与金属之间形成裂纹,导致韧性降低,从而伸长率降低。静态拉伸时界面处的裂纹是应力集中点,裂纹先在界面处生成,进而胶粘剂本体内生成裂纹,当本体裂纹扩展到一定程度与界面处裂纹连通时导致粘接接头断裂,如图 10(a)所示;而对试样施加疲劳载荷时,不单在界面生成裂纹,而且还在胶粘剂本体中产生了大量小裂纹而不是少量大裂纹。疲劳后再拉伸,扩展众多的小裂纹比扩展少数大裂纹需的能量多^[10],最终裂纹贯穿整个粘接接头,此时的裂纹贯穿路径(如图 10(b)所示)与图 10(a)相比明显变长,需要的断裂能高,从而使界面处的剩余强度高于静拉强度。

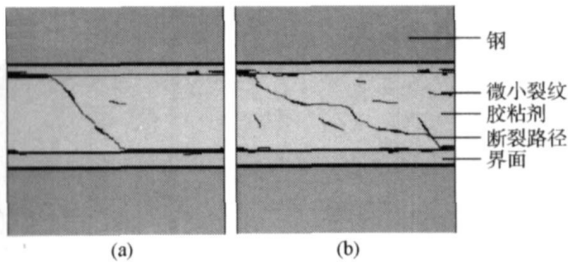


图 10 疲劳前(a)后(b)裂纹扩展模型

Fig.10 Crack propagation models before (a) and after (b) fatigue

对于硅烷处理的试样,且经同样疲劳周次后,硅烷处理试样的剩余强度明显高于磷化处理试样的(见图 8 和图 9),表明硅烷处理的粘接强度大于磷化处理的。

3 结论

(1) 对施加疲劳载荷后未处理试样、硅烷处理试样和磷化处理试样进行静态拉伸,界面处胶粘剂的断裂分别为脆性断裂、韧性断裂和韧性转向脆性断裂,表明硅烷处理试样的界面耐疲劳性能最好,磷化次之。

(2) 三种表面处理的试样经过相同疲劳周次后,硅烷处理的剩余强度大,表明其耐剥离性能和粘接性能较好。

(3) 胶接接头的断裂通常在界面处发生。界面的断裂或者发生在裂纹尖端,使其扩展;或者发生在脱粘区域周围,使其发生塑性形变。

参 考 文 献

[1] Lei Z C, Hu M Z. *Phosphorizing Treatment of Metal*. Beijing: China Machine Press, 1992; 62
(雷作铨, 胡梦珍. 金属的磷化处理. 北京: 机械工业出版社, 1992; 62)

[2] Fu Z. *Macromolecule Material Tension and Destroy Behavior*. Beijing: Chemical Industry Press, 2005; 39
(傅政. 高分子材料强度及破坏行为. 北京: 化学工业出版社, 2005; 39)

[3] Underhill P R, Quesnay D L. The dependence of the fatigue life of adhesive joints on surface preparation. *Int J Adhes Adhes*, 2006, 26(5): 62

[4] Loh W K, Crocomber A D. The effect of moisture degradation on the failure locus and fracture energy of an epoxy-steel interface. *Adhes Sci Technol*, 2002, 16(11): 1407

[5] Pan H M, Huang S J. Adhesive action and theory of surface and interface (III). *Adhes China*, 2003, 24(4): 37
(潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用与粘接机理(三). 粘接, 2003, 24(4): 37)

[6] Brewis D M, Critchlow G W, Curtis C A. Cryoblasting as a pre-treatment to enhance adhesion to aluminium alloys: an initial study. *Int J Adhes Adhes*, 1999, 19(4): 253

[7] Dundurs J. Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges. *J Appl Mech*, 1969, 650(36): 134

[8] Xu F H. *Macromolecule Material Mechanics Test*. Beijing: Science Press, 1987; 320
(许凤和. 高分子材料力学试验, 北京: 科学出版社, 1987; 320)

[9] Xie Z B, Zhang S X, Zhou C H, et al. Investigation of red mud filling in CPE waterproof rolled sheet. *Shandong Build Mater*, 2004, 25(3): 23
(解竹柏, 张书香, 周春华, 等. 赤泥填充 CPE 防水卷材的研究. 山东建材, 2004, 25(3): 23)

[10] Wen B Y, Li Z Z, Quan Y. An introduction to toughening theory. *Plastic*, 1999, 28(4): 7
(温变英, 李振中, 权英. 增韧理论概说. 塑料, 1999, 28(4): 7)