

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.011

不同金属表面处理对高分子材料与金属连接强度影响

彭亚南,莫凡,毛才文

(同济大学材料科学与工程学院,上海 200092)

摘要:分别利用喷砂、氢氧化钠阳极氧化和激光毛化3种方法对钛合金板进行了表面处理,通过提高其表面粗糙度,来达到提高相应金属-高分子连接件连接强度的目的。其中激光毛化处理能有效提高相应连接件的拉伸性能,而氢氧化钠阳极氧化处理可以有效提高连接件的剥离强度。综合这两种处理方法所制备的金属-高分子连接件的连接强度得到明显提高,拉伸强度为322 MPa,断裂伸长率为5.1%,剥离强度为4.70 N/cm。

关键词:金属-高分子连接件;表面处理;拉伸强度;剥离强度

中图分类号: TQ13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0045-04

Effect of Metal Surface Treatment on the Bonding Strength between Metal and Polymer Material

Peng Yanan, Mo Fan, Mao Caiwen

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The surface treatment of titanium alloy plate was effectively increased by sand-blasting technology, anodic oxidation by using sodium hydroxide and laser texturing technology, which could improve the bonding strength of the corresponding metal-polymer bonding products. The laser texturing treatment could effectively improve the tensile properties of the products, while the anodic oxidation by using sodium hydroxide could effectively improve the peel strength of the products. When the titanium alloy plate is pretreated by laser texturing technology combined with anodic oxidation, both the tensile strength and the peel strength of the corresponding product could be improved, the tensile strength is 322 MPa, the elongation at break is 5.1%, and the peel strength is 4.70 N/cm.

Keywords: metal-polymer bonding product; surface treatment; tensile strength; peel strength

金属材料强度高,高分子材料质轻,利用高分子材料与金属材料连接,可以在保证制件应用性能的前提下,大幅度减轻制件的质量,在轻量化应用方面用途广泛,航空航天、汽车工业等领域均有应用^[1-5]。例如直升飞机的螺旋桨桨叶便是一种金属与高分子材料连结的复合制件^[6]。

不过,由于金属材料与高分子材料之间的相容性较差,因此金属与高分子连接处的连接强度通常较低,因此提高金属与高分子材料连接件的连接强度是保证连接件良好应用性能的前提条件。通过对金属材料表面进行预处理,提高金属表面的粗糙度,有利于提高金属与高分子材料制件的连接强度,其中较为常见的办法便是对金属表面进行阳极氧化。例如,王春艳等^[7]对TB8钛合金的表面进行了氢氧

化钠阳极氧化处理,增大了金属表面的粗糙度,有效地提高了金属-高分子连接件的剥离强度。但若提高阳极氧化电压和处理时间,金属表面的氧化层厚度增大会导致其容易剥落,反而造成剥离强度降低。当氧化层厚度为1~5 μm时,剥离强度较高。除了阳极氧化外,对金属表面进行激光毛化处理也是一种有效提高金属-高分子连接件连接强度的方法,A.Kurtovic等^[8]对钛合金表面进行激光毛化处理,研究了相应金属-高分子连接件的剥离强度,并与用硅酸钠进行阳极氧化处理的金属-高分子连接件进行对比发现,激光毛化处理工艺更有利于提高连接件的剥离强度。

为了进一步提高金属与高分子材料连接件的连接强度,分别利用表面喷砂、氢氧化钠阳极氧化

通讯作者: 莫凡,博士,研究员,博士生导师,研究方向为材料轻量化技术 E-mail: pyn_moon@163.com

收稿日期: 2017-11-16

引用格式: 彭亚南,莫凡,毛才文. 加工工艺对高分子材料与金属连接强度的影响[J]. 工程塑料应用,2017,46(1):45-48.

Peng Yanan, Mo Fan, Mao Caiwen. Effect of processing technology on the bonding strength between metal and polymer material[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1):45-48.

和激光毛化三种工艺对钛合金表面进行了处理,制备了相应钛合金-碳纤维(CF)增强双马来酰亚胺(BMI)树脂连接件,并通过对连接件剥离强度和连接强度的测试,研究了不同表面处理工艺对连接件连接强度的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

钛合金: Tb8 钛合金板, 钛含量 >94%, 上海志義金属制品有限公司;

短切 CF: 单丝直径 7~13 μm , 长度 2 mm, 江苏康达夫新材料科技有限公司;

BMI: 单体纯度 >99%, 河南华鼎高分子合成树脂有限公司;

乙酰丙酮、乙醇、二甲基甲酰胺(DMF): 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

剥离强度试验仪: KJ-1065B 型, 东莞市科建检测仪器有限公司;

万能试验机: ZWICK Z100 型, 广州市博峥试验设备有限公司;

喷砂机: GF1212B 型, 深圳港丰喷砂设备有限公司;

电化学工作站: CHI600E 型, 上海辰华仪器有限公司;

激光器: SLM1064 型, 北京瓦科光电科技有限公司。

1.3 金属表面处理

表面喷砂处理: 首先将钛合金板依次用质量分数为 4% 的氢氧化钠、3% 的磷酸钠、5% 的碳酸钠、40% 的硝酸和 1% 的氢氟酸进行清洗, 除去钛合金板表面原有的氧化层。利用喷砂机对其进行喷砂处理, 喷砂材料为金刚砂。

氢氧化钠阳极氧化处理: 钛合金板的阳极氧化实验在电化学工作站进行。先将钛合金板依次用质量分数为 4% 的氢氧化钠、3% 的磷酸钠、5% 的碳酸钠、40% 的硝酸和 1% 的氢氟酸进行清洗, 除去钛合金板表面原有的氧化层。然后将预处理过的钛合金板作为阳极, 不锈钢作为阴极, 质量分数为 16.7% 的氢氧化钠水溶液为电解质对钛合金板进行阳极氧化处理。电压为 10 V, 处理时间为 10 min。

激光毛化处理: 钛合金板的激光毛化处理利用激光器进行。首先将钛合金板依次用质量分数为 4% 的氢氧化钠、3% 的磷酸钠、5% 的碳酸钠、40% 的硝酸和 1% 的氢氟酸进行清洗, 除去钛合金板表面原有的氧化层。然后在氩气保护下, 对钛合金板

进行激光毛化处理, 激光器离焦量为 0 mm, 频率为 3 Hz, 毛化点密度为 270 mm/min。脉宽和电流根据实验需求进行适当调整。

1.4 BMI/CF 预浸材料制备

CF 置于丙酮中回流 24 h, 过滤收集 CF 并干燥备用。

在反应瓶中加入 17.9 g 的 BMI 单体和 3.5 g 的乙酰丙酮, 溶于 40 mL 的 DMF, 以乙醇钠为催化剂, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 反应 8 h。反应结束后将混合物倾倒至 200 mL 乙醇中, 过滤并用乙醇洗涤 3 次以上, 收集滤饼并干燥。然后将其配置为质量分数为 30% 的 DMF 溶液备用。

将预处理的 CF 浸泡在 BMI 的 DMF 溶液中 10 min, 过滤分离后使溶剂自然挥发, 然后在真空干燥箱中, 70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 10 h, 获得 BMI/CF 预浸材料(CF 质量分数为 60%)。

1.5 金属-高分子连接件制备

将 BMI/CF 预浸料加入到模具中, 然后将表面处理过的钛合金板预埋到 BMI 材料中, 分别于 135 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 15 min, 180 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 2 h, 195 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 4 h, 230 $^{\circ}\text{C}$ 下二次固化 3 h, 最终获得金属-高分子连接件。激光毛化处理的金属-高分子连接件的制备流程示意图如图 1 所示。

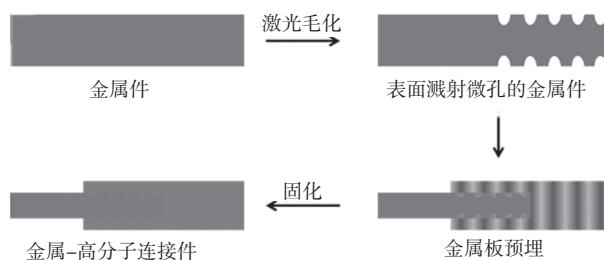


图1 激光毛化处理的金属-高分子连接件制备流程示意图

1.6 性能测试与表征

90 $^{\circ}$ 剥离强度按照 GB/T 7122-1996 测试;

拉伸强度按照 GB/T 1040-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同处理方法对连接件性能的影响

首先对所制备的金属-高分子连接件的拉伸性能进行了测试, 实验结果如表 1 所示。其中氢氧化钠阳极氧化工艺参数为: 钛合金板作为阳极, 不锈钢作为阴极, 质量分数为 16.7% 的氢氧化钠水溶液为电解质, 电压为 10 V, 处理时间为 10 min; 激光毛化处理工艺参数为: 激光器离焦量为 0 mm, 频率为 3 Hz, 毛化点密度为 270 mm/min, 脉宽度和电流为 1 ms 和 60 A。

由表1数据可知,对3种表面预处理工艺进行对比发现,利用喷砂处理后的金属板所制备的金属-高分子连接件的拉伸强度和断裂伸长率均最低,分别为81 MPa和1.5%;将金属板进行氢氧化钠阳极氧化处理后,相应的金属-高分子连接件的拉伸强度和断裂伸长率有所提高,分别为158 MPa和2.6%;而对金属板进行激光毛化后,相应的金属连接件的拉伸强度和断裂伸长率最高,分别为287 MPa和4.5%。喷砂、氢氧化钠阳极氧化和激光毛化处理的机理都是提高金属表面的粗糙度,通过提高金属与高分子材料连接处的摩擦力,来提高金属-高分子连接件的连接强度。其中喷砂是在金属表面喷涂颗粒,氢氧化钠阳极氧化是将金属表面转变为具有一定粗糙度的氧化层,激光毛化则是利用脉冲激光在金属表面溅射微小的“凹坑”。这3种方法相比,激光毛化对提高金属表面粗糙度的处理更为有效,且各部位粗糙度均一性也较高,不存在喷砂或氧化层脱落的情况,因此在相同条件下,连接件3的拉伸强度更高,断裂伸长率更大。

表1 不同处理方法所制备金属-高分子连接件的拉伸性能

连接件编号	表面处理方法	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
连接件1	喷砂	81	1.5
连接件2	氢氧化钠阳极氧化	158	2.6
连接件3	激光毛化	287	4.5

另外,笔者还对这3个连接件的剥离强度进行了测试,每个连接件在不同部位进行了3次测试。不同处理方法所制备金属-高分子连接件的剥离性能如表2所示。

表2 不同处理方法所制备金属-高分子连接件的剥离性能

连接件编号	表面处理 方法	剥离强度 / (N·cm ⁻¹)				
		第1次	第2次	第3次	平均值	标准差
连接件1	喷砂	3.10	3.29	3.47	3.27	0.26
连接件2	氢氧化钠阳极氧化	5.51	4.77	5.39	5.22	0.56
连接件3	激光毛化	2.77	2.99	2.61	2.79	0.27

连接件3的剥离强度并没有明显高于连接件1和连接件2,反而略低于连接件1,明显低于连接件2。这可能是由于激光毛化处理的金属板的粗糙度均一性高,因此金属板表面“凹坑”对高分子材料的剪切力仅限于水平方向。因此在90°剥离实验中,高分子材料在金属板表面“凹坑”中剥离时并不受到剪切力作用的阻碍,而是直接从“凹坑”中将其从金属材料表面剥离,所以剥离强度较低。而在喷砂预处理和氢氧化钠阳极氧化预处理的金属板表面,其粗糙的均一性不高,尤其是氢氧化钠阳极氧化处理后的金属板,表面所形成的氧化层并不规则,所以

可以在多个方向对高分子材料施加剪切力作用。因此在剥离实验中,连接件2中的高分子材料更为明显地受到剪切力的阻碍,剥离强度高于连接件1和连接件3,为5.22 N/cm。另外,由于氢氧化钠阳极氧化处理后的金属板表面粗糙度均一性低,所以在不同部位所测得的剥离强度相差也较大,标准差为0.56。

2.2 不同激光毛化工艺参数对连接件性能的影响

研究了不同的激光毛化处理工艺对相应金属-高分子连接件拉伸性能的影响,具体结果如表3所示。激光毛化处理工艺参数为:激光器离焦量为0 mm,频率为3 Hz,毛化点密度为270 mm/min,脉宽度和电流分别为1 ms和60 A(连接件3);2 ms和60 A(连接件4);1 ms和70 A(连接件5)。由实验结果可知,无论是加大激光脉冲,还是提高电流强度,都有利于在一定程度内提高金属-高分子连接件的拉伸强度和断裂伸长率。这可能是由于提高脉冲和电流强度都可以有效提高激光在金属表面溅射“凹坑”的尺寸,由此提高金属对连接于其表面高分子材料的剪切力作用,也就有效地提高连接件的拉伸强度和断裂伸长率。

表3 不同处理方法所制备金属-高分子连接件的拉伸性能

连接件	表面处理方法	工艺参数	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
连接件3	激光毛化	1 ms+60 A	287	4.5
连接件4		2 ms+60 A	296	4.7
连接件5		1 ms+70 A	303	4.8
连接件6	激光毛化+阳极氧化	-	322	5.1

研究了不同激光毛化处理工艺对金属-高分子连接件剥离强度的影响,其数据列于表4。由表4可知,激光毛化工艺对剥离强度的影响与对拉伸强度的影响相反,随着激光脉冲和电流强度的增大,相应金属-高分子连接的剥离强度反而降低。这可能是由于较高的脉冲和电流强度,不仅会加深金属表面“凹坑”的深度,还会导致金属表面“凹坑”变宽,从而使得金属材料的剥离更容易。

表4 不同处理方法所制备金属-高分子连接件的剥离性能

连接件	表面处理方法	剥离强度 / (N·cm ⁻¹)				
		第1次	第2次	第3次	平均值	标准差
连接件3	激光毛化 (1 ms+60 A)	2.77	2.99	2.61	2.79	0.27
连接件4	激光毛化 (2 ms+60 A)	2.45	2.37	2.77	2.53	0.30
连接件5	激光毛化 (1 ms+70 A)	1.16	1.12	1.15	1.14	0.02
连接件6	激光毛化+阳极氧化	4.94	4.39	4.77	4.70	0.40

通过以上研究发现,虽然利用激光毛化工艺可以有效提高金属-高分子连接件的拉伸性能,但不能有效地提高其剥离强度,相比之下虽然氢氧化钠阳极氧化对拉伸性能提高不够明显,但能明显提高剥离强度。因此,先对金属板进行激光毛化处理,再对其表面进行氢氧化钠阳极氧化,综合两种处理方式的优点,制备出兼具较高拉伸强度和剥离强度的金属-高分子连接件。其中激光毛化处理工艺为:激光器离焦量为0 mm,频率为3 Hz,毛化点密度为270 mm/min,脉宽度和电流分别为1 ms和70 A;氢氧化钠阳极氧化处理工艺为:钛合金板作为阳极,不锈钢作为阴极,质量分数为16.7%的氢氧化钠水溶液为电解质,电压为10 V,处理时间为10 min。由表3和表4的结果可知,连接件6的拉伸强度和断裂伸长率较高,分别为322 MPa和5.1%,甚至高于单纯进行激光毛化处理的连接件;而剥离强度也较高,为4.70 N/cm,标准差为0.4。

4 结论

利用不同的表面处理方法对金属板表面进行了预处理,并制备了相应的金属-高分子连接件。通过对其拉伸性能和剥离强度的测试发现,激光毛化处理可以有效提高金属-高分子连接件的拉伸强度,且加大脉冲和电流强度有利于进一步提高相应连接件的拉伸性能;而氢氧化钠阳极氧化处理对提高金属-高分子连接件剥离强度具有明显的效果,明显高于表面喷砂处理和激光毛化处理。同时对金属板表面进行激光毛化处理和氢氧化钠阳极氧化处理后,所制备的金属-高分子连接件的拉伸性能和剥离强度均得到明显提高,其中拉伸强度为322 MPa,断裂伸长率为5.1%,剥离强度为4.70 N/cm,标准差为0.4。

参考文献

- [1] 姜涛,柳乐仙,连慧琴. 离子聚合物-金属复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2011,25(17):22-27.
- [2] 陈玉娇,郭钟宁,连海山. 高分子材料与金属激光微焊接实验与仿真分析[J]. 激光技术,2013,37(6):760-765.
- Chen Yujiao, Guo Zhongning, Lian Haishan. Finite element simulation and experimental study about laser micro-joining between biopolymer and metal[J]. Laser Technology, 2013, 37(6):760-765.
- [3] 赵贺. 导电高分子材料对金属防腐作用的研究[D]. 天津:天津工业大学,2017.
- Zhao He. Study on the antiseptic effect of conductive polymer materials on metals[D]. Tianjin:Tianjin University of Technology, 2017.
- [4] 王涛,赵宇新,付书红,等. 连续纤维增强金属基复合材料的研制进展及关键问题[J]. 航空材料学报,2013,33(2):87-96.
- Wang Tao, Zhao Yuxin, Fu Shuhong, et al. Progress and key problems in research and fabrication of fiber reinforced metal matrix composite[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(2):87-96.
- [5] 刘兴科,李亚智,刘向东,等. 金属和复合材料多钉连接钉载分配研究[J]. 航空工程进展,2011,2(2):193-198.
- Liu Xingke, Li Yazhi, Liu Xiangdong, et al. Study on load distribution of multiple-bolted metal to composite joints[J]. Advances in Aeronautical Science and Engineering, 2011, 2(2):193-198.
- [6] Mertens T, Gammel F J, Kolb M, et al. Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 34:46-54.
- [7] 王春艳,周希文,黄珺,等. 表面处理工艺对TB8钛合金与复合材料胶接性能的影响[J]. 航空材料学报,2015,35(6):53-59.
- Wang Chunyan, Zhou Xiwen, Huang Jun, et al. Effect of surface treatment on bond joint strength of TB8 titanium alloy and composite material[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015, 35(6):53-59.
- [8] Kurtovic A, Brandle E, Mertens T, et al. Laser induced surface nano-structuring of Ti-6Al-4V for adhesive bonding[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, 33(45):112-117.
- Liu Bin, Tan Jinghuan. Progress in the research of forming process of large-diameter plastic pipes[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(6):112-117.
- [17] 中蓝晨光化工研究设计院有限公司《塑料工业》编辑部. 2013~2014年世界塑料工业进展[J]. 塑料工业, 2015, 43(3):1-40.
- The China Plastics Industry Editorial Office, China Bluestar Chengrand Chemical Co. Ltd., Progress of the world's plastics industry in 2013-2014[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(3):1-40.
- [15] 代芳,吕召胜,王金立,等. 2015年我国热塑性工程塑料研究进展[J]. 工程塑料应用,2016,44(3):125-134.
- Dai Fang, Lyu Zhaosheng, Wang Jinli, et al. Advances in engineering thermoplastics of China in 2015[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):125-134.
- [16] 刘斌,谭景焕. 大直径塑料管道成型工艺的研究进展[J]. 塑料科技,2017,45(6):112-117.

(上接第44页)

engineering plastics application of China in 2015[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):114-123.