

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. И.М. ФРАНЦЕВИЧА

*На правах рукописи*  
УДК 669.716

Здислав Вёнцек

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ  
СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ НА АДГЕЗИОННУЮ  
ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Материаловедение в машиностроении

Специальность 05.02.04

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора технических наук

Киев 1997



Дисертація рукописна.

Робота виконана в Люблінському Політехнічному Інституті

Научний консультант - доктор технічних наук,  
професор ПАШЕЧКО М.И.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук *Еришов Г.С.*  
 доктор технічних наук *Голубець В.М.*  
 доктор технічних наук *Киндрачук М.В.*

Ведущая организация - АНТК ім. Антонова

Защита состоится ..... *21 апреля* ..... 1997 г.  
 в *10.00* часов на заседании специализированного Совета Д.01.88.04 при  
 институте проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины  
 по адресу:

252680 Киев -142, ГСП, ул. Кржижановского, 3.

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інститута проблем  
матеріалознавства АН УкраїниАвтореферат разослан " *20* " *марта* 1997 г.

Учений секретарь  
 спеціалізованого Ради  
 доктор технічних наук.

P. V. Минакова

ISBN 83-87270-45-8

© Copyright by Politechnika Lubelska 1997

Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej

Nakł. 100 egz. Ark. wyd. 2,06. Ark. druk. 2,5.  
 Zam. 23/97

Zakład Wydawniczo-Poligraficzny Politechniki Lubelskiej  
 ul. Bernardyńska 13, 20-950 Lublin

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Получение необходимого качества клеевых соединений сплавов алюминия является одним из основных технологических вопросов их изготовления, в особенности для авиационной техники. Решение этой задачи в полной мере основано на получении соединений с заданной и повторяемой выносливостью.

Задача эта возникла в 60-х годах с момента ввода в промышленное производство новых технологий склеивания металлов. Шансы быстрого решения этой задачи в те годы были малы, потому что в Польше и за границей, в том числе в бывшем СССР, откуда было приобретено большинство лицензий на производство авиационного оборудования, было мало исследований и публикаций по этому вопросу. Именно поэтому на практике, в частности в промышленном производстве ВСК Свидник, часто случалось неожиданное снижение выносливости, что подтверждают многочисленные исследования автора. Конкретно это проявлялось в технологическом процессе склеивания металлических лопастей несущих винтов вертолёт Ми - 2. Так, конструкция, состоящая из 20 секций, наклеенных на лонжерон, при контрольных исследованиях имела разброс по выносливости до 500%.

Внимание авторов, изучающих проблемы улучшения прочности соединений, в основном было сосредоточено на технологии соединения при склеивании, подборе клеев, соответствующих проектируемому соединению, и относительно редко - на методике подготовки поверхности и конкретной разработке параметров данной обработки. Научные исследования автора были направлены на изменение поверхности сплавов алюминия, в основном с точки зрения физико-химических характеристик, структурного конструирования получаемых слоёв, исследования прочности соединений металл-клей и технологии их производства.

В результате наших исследований было установлено, что в прочности клеевых соединений решающее значение имеют качество клея, технология склеивания и свойства склеиваемых поверхностей, но всё же состояние склеиваемой поверхности создаёт наибольшие трудности при получении желаемых результатов склеивания.

**Цель настоящей работы.** Создание оптимального физико-химического и механического состояния поверхности сплавов алюминия для получения высокой прочности адгезионных клеевых соединений.

**Основные задачи.** Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Создать новый концентральный подход по теоретическим и практическим методам подготовки поверхностей алюминиевых сплавов к склеиванию с целью получения соединений с необходимой структурой, прочностью и надёжностью.
- Разработать современные способы электрохимической обработки склеиваемых металлических поверхностей, позволяющие формировать оптимальную морфологию и физико-химическое состояние поверхности, в частности регулярное строение ячеек, количество активных центров и толщину оксидного слоя, способствующих повышению прочности клеевых соединений.

- Исследовать влияние условий подготовки поверхностей на качество клеевого соединения с учетом решающего значения энергетического состояния поверхности, которое определяет величину силы межфазного взаимодействия металл-клей.
- Выбрать рациональный способ подготовки поверхностей сплавов алюминия, предназначенных для соединения методом склеивания.
- Модернизировать клеевые соединения, путем применения вспомогательных слоев и прослоек, делающих более гибким процесс склеивания.
- Разработать новые высокоэффективные ускоренные методы исследования и контроля адгезионных свойств клеевых соединений и технологию оптимальной электрохимической обработки поверхности сплавов алюминия в производственных условиях ВСК „Свидник”.

**Методика исследований.** Оценка адгезионных способностей склеиваемых поверхностей была проведена в комплексных исследованиях, начиная от контроля обработки поверхностей химическими и электрохимическими методами, контроля результатов отдельных операций и заканчивая исследованиями полученных конверсионных слоёв следующими методами:

- с использованием лабораторного микроскопа,
- с использованием электронного микроскопа,
- адсорбции в инфракрасном излучении,
- измерением сопротивления поверхностей мостом Уитстона,
- измерением импеданции,
- механическими испытаниями на разрыв и сдвиг.

**Научная новизна** На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований получены следующие новые результаты:

- Впервые установлены причинно-следственные связи между адгезионной прочностью клеевых соединений и условиями подготовки поверхностей из алюминиевых сплавов, которые определяются энергетическим состоянием поверхностей, имеющих оптимальное количество активных центров, степень поляризации и интенсивностью межфазного взаимодействия на границе соприкосновения сплавов с полимерами.

- Установлен механизм соединения полимера с образующимися химическими соединениями между алюминиевым сплавом, покрытым оксидом алюминия, и функциональными группами частиц клея, обеспечивающими оптимальную адгезионную прочность полимера.

- Выявлено, что механическое увеличение геометрической развитости поверхности алюминиевых сплавов вызывает недостаточное повышение адгезии.

- Разработаны основные требования к характеристикам поверхности, обуславливающие возникновение тонкой пассивной пленки оксида алюминия, не экранирующей поле энергетической поверхности алюминиевых сплавов и химическую активность ионов  $Al^{3+}$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ .

- Установлены оптимальные условия анодирования поверхностей сплавов алюминия в серной кислоте (18% раствор  $H_2SO_4$ ) с последующим замыканием пор

в водном растворе хромпика (5% раствор  $K_2Cr_2O_7$ ), которые обеспечивают надежную защиту зоны адгезионного соединения от коррозии и придают поверхности высокую адгезионную способность при условии наличия оксидных слоев с регулярным строением ячеек, ориентированных перпендикулярно поверхности, что достигается в узком диапазоне плотности тока (1,341,5 А/дм<sup>2</sup>) при установленных параметрах процесса замыкания пор (рН 5,46), температура 75-80°C, время 10 минут). Хорошие адгезионные свойства таких поверхностей связаны с полярностью пленки  $Al_2O_3$  и высокой степенью ее поляризации.

- Исследованы физико-химические особенности и механизм процесса соединения клея с алюминиевыми сплавами при условии, когда поверхность была покрыта клеевыми пленками, нанесенными из растворов клея, а затем выдержкой в повышенной температуре (170°C) при доступе воздуха.

**Практическое значение.** Главными стимулами выбора и развития направлений практических исследований явились нарастающие по мере увеличения производства проблемы авиационной промышленности. Был усовершенствован технологический процесс подготовки склеиваемых поверхностей сплавов алюминия и разработаны соответствующие технологические рекомендации применительно к WSK Świdnik.

Основными практическими достижениями автора являются:

- разработанная оригинальная технология химического травления деталей из алюминиевых сплавов, подлежащих склеиванию;
- оптимизированные процессы подготовки поверхностей деталей из алюминиевых сплавов для последующей контактной сварки; (Świadectwo autorskie nr 634/81/WSK)
- созданная технология процесса склеивания защитной оковки передней кромки лопастей несущего винта вертолёта; (Świadectwo autorskie nr 452/83/WSK)
- усовершенствованные процессы протравливания, анодирования и заполнения (уплотнения) анодной плёнки ответственных деталей и конструктивных узлов вертолёта, предназначенных для склеивания. (Świadectwo autorskie nr 427/82/WSK)
- разработанные новые методы и приборы для оперативной оценки адгезионных свойств поверхностей твердых тел, характера разрушения и прочности адгезионных соединений:
  - а) динамический метод оценки адгезионных свойств поверхности;
  - б) ускоренный метод оценки адгезии.
- Patent 36154T: Przekładki uelastyczniające połączenie klejowe, 1983 r.
- Patent 114072: Sposób wytwarzania powłok na powierzchniach walcowanych, 1982 r.
- Wzór użytkowy 50913: Przyrząd do badania adhezji tworzyw sztucznych, 1983 r.
- Patent 229856: Sposób oznaczenia właściwości adhezyjnych powierzchni metali metodą dynamiczną, 1988 r.
- Patent 245417: Przyrząd do oznaczania właściwości adhezyjnych powierzchni metali,

**Апробация работы.** Результаты исследований, проводимых в течение нескольких десятилетий (с 1965 по 1996 гг), и выводы были представлены более чем в 38 публикациях и конференционных рефератах. В том числе 17 публикаций было рецензировано и была издана одна монография в 1987г и вторая в 1993г. Апробация результатов исследований дала возможность публикаций в периодических научных изданиях.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения и четырёх глав. В первой главе описано состояние вопроса, а в остальных, составляющих экспериментальную часть, представлены результаты исследований, комментариев к ним, выводы. Список литературы имеет 167 наименования. Общий объём работы содержит 122 страниц машинописного текста, 54 рисунка и 14 таблиц, 38 публикации.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит в краткой форме изложение темы, объёма исследований и практической значимости диссертации, перечень основных задач и положений, выносимых на защиту.

### 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.

#### *Физико-химические основы соединения металлов методом склеивания.*

Механизм соединения клея с основанием продолжает оставаться предметом исследований. Нельзя сформулировать простой теории процессов, происходящих при склеивании, так как процессы, происходящие на контактирующих поверхностях материалов, принадлежат одновременно к явлениям физическим и химическим.

Для описания процессов, связанных с адгезией при склеивании, наибольшее значение имеют следующие теории: межмолекулярного взаимодействия, сцепляемости в развёрнутой поверхности, переноса электронов при донорно-акцепторных связях, двойного электронного слоя. Каждая из этих теорий объясняет только определённый фрагмент явлений, происходящих при адгезии.

Общепризнано, что необходимым условием адгезии является сближение обоих тел так, чтобы между ними могли происходить межмолекулярные взаимодействия. Радиус их действия не превышает 1 нм.

Термодинамические условия адгезии - адгезия и смачивание - относятся к свободной поверхностной энергии, которая является характерной величиной термодинамического состояния поверхности.

Адгезия и смачивание характеризуются такими термодинамическими величинами, как поверхностное натяжение  $\sigma_{CG}$ ;  $\sigma_{SG}$ ;  $\gamma_{SC}$ , и предельный угол смачивания  $\Theta$ . Величину предельного угла нельзя принимать в качестве однозначного показателя, потому что он зависит от свойств соприкасающихся фаз, загрязнений, наполнителей, шероховатости твёрдой поверхности и др. Взаимодействие жидкости и твёрдого тела

характеризуется работой адгезии. При контакте жидкости с твёрдым телом свободная энергия равна  $\gamma_{SC}$ , а после разделения тел  $\sigma_{SG} + \sigma_{CG}$ . Разница между этими величинами является работой адгезии:

$$W_a = \sigma_{CG} + \sigma_{SG} + \gamma_{SC} \quad \text{или} \quad W_a = \sigma_{CG}(1 + \cos\Theta),$$

где:  $\sigma_{CG}$  - поверхностное натяжение на границе жидкость-газ;  
 $\sigma_{SG}$  - поверхностное натяжение на границе твёрдое тело-газ;  
 $\gamma_{SC}$  - межфазовое натяжение на границе твёрдое тело-жидкость;  
 $W_a$  - работа адгезии;  
 $\gamma$  - поверхностное натяжение на границе сконденсированных фаз;  
 $\sigma$  - поверхностное натяжение с газовыми центрами;  
 $\Theta$  - предельный угол смачивания.

Силы межмолекулярного взаимодействия имеют разные источники, и в связи с этим работа адгезии является суммой многочлена:

$$W_a = W_a^d + W_a^h + W_a^p + W_a^i + W_a^\pi + W_a^{da} + W_a^e,$$

где коэффициенты обозначают:

- d - дисперсия Лондона,
- h - соединение водородными связями,
- p - между диполями,
- i - индукционное,
- $\pi$  - соединение  $\pi$ ,
- da - соединение донор - акцептор,
- e - электростатическое.

### *Адгезия в свете теории адсорбции и гетерогенного катализа.*

Теория гетерогенного катализа основана на электронном механизме. При взаимодействии разнородных субстанций на границе фаз образуются группы частиц (мультиплёты), так же, как и при обычных химических процессах. Теория хемосорбции и катализа на металлах, как и теория адсорбции металлов, требует многоаспектного рассмотрения на основе электронных процессов. Реальная поверхность всегда имеет дефекты на микроскопическом уровне (трещины, поры, микровключения и т.п.). Дефекты поверхности могут быть адсорбционными центрами, в результате чего поверхность делается неоднородно активной.

Число таких центров зависит не только от произведённой обработки, но также от температуры и покрытости поверхности адсорбирующими частицами. Вследствие мультиплётовой теории катализа в некоторых случаях большую роль имеют соответствующая геометрия сорбирующих частиц и кристаллографическая структура поверхности.

В реальных условиях поверхность алюминия целиком покрывается слоем оксидов, а большинство оксидов, образованных в естественных условиях или электролитическим путём, являются полупроводниками.

Современная электронная теория катализа занимается катализаторами полупроводниковой структуры и основана на зонной теории твёрдого тела. При катализе происходит явление хемосорбции.

Электронная теория катализа рассматривает адсорбируемую частицу в качестве

микровключения, введённого в поверхность кристалла, т.е. как своего рода дефект структуры, который может являться центром локализации свободного электрона или свободной дырки в кристаллической решётке.

#### *Влияние состояния поверхности металла на адгезию.*

Практически невозможно получить одинаковую геометрическую структуру на поверхности металла, а тем более структуру с идеальными физико-химическими свойствами.

Неоднородность поверхностной адгезии связана со многими факторами: чужеродные атомы, различная ориентация кристаллов, дефекты структуры, границы зёрен, разнородность химического состава. Контакт поверхности с окружающей средой ведёт к физической или химической адсорбции частиц окружающей среды и построению сложной системы адсорбированных слоёв. Адсорбированные частицы сильно изменяют энергетическое состояние поверхности.

Авторские эксперименты показали, что вода, адсорбируемая на поверхности металла, не имеет большого значения при рассмотрении данного вопроса. Для деталей, хранимых в разных условиях, при разной влажности воздуха, получены сравнимые результаты эффектов склеивания. Структурная и химическая неоднородность поверхности приводит к тому, что поверхностная энергия распределяется неравномерно, что и приводит к появлению активных центров.

Вероятность появления сильных связей между слоем полимера и соединяемой поверхностью велика тогда, когда активные поверхностные центры соответствуют по типу и достаточно часто встречаются на поверхности.

Механизм взаимодействия полимера со слоем  $Al_2O_3$  сложен потому, что могут появляться связи разного типа, в зависимости от функциональных групп полимера: химическое соединение, водородная связь, связь индукционными силами, связь дисперсионными силами.

Результаты исследований автора свидетельствуют о том, что высокая адгезия является результатом сопутствующих химических соединений, проявляющихся между  $Al_2O_3$  и функциональными группами полимера. Высокая адгезионная прочность клеевых соединений связана с явлением хемосорбции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3. МЕТОДИКА ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

*Материалы - Сплавы* . Характер и направления исследований, а также конструкционные условия вертолёта МИ-2 и SM-3 были основными источниками, определяющими выбор вида и сорта материалов. Использовали в основном жёсть толщиной 0,3 и 0,5 мм из алюминия А1 согласно PN-74/H-82160, PA7 и PA10 согласно PN-79/H-880226. В некоторых случаях вместо жести были использованы прутки.

**Клеи.** Т.к. адгезионные свойства соединяемых поверхностей оценивались в основном испытаниями на разрыв, клеи должны были иметь необходимую эластичность. Учитывая это и принимая во внимание запросы польских авиационных предприятий, использовались прежде всего клеи ВК-3 и Ме-1, а при оценке гибких соединений с вкладкой использованы клеи К 153, Ер 101 и Суяпоран В4.

### 1. Механические методы подготовки поверхностей.

Механическая обработка, т.е. точение, шлифование, дробеструйная обработка, приводит к радикальным изменениям структуры и свойств верхнего слоя металла. Глубина проявляющихся изменений зависит от начальных свойств металла, вида и условий обработки. Успешность удаления поверхностных слоёв оценивалась путём измерения поверхностного сопротивления (рис. 3.4).

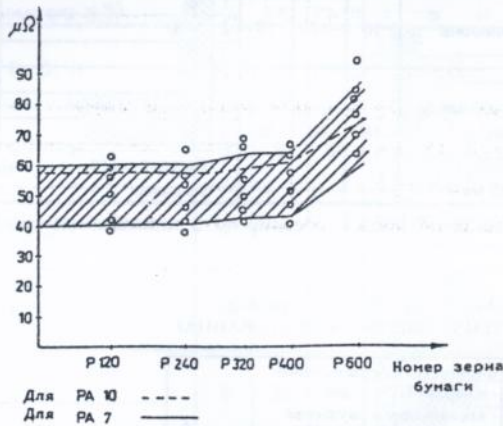


Рис. 3.4. Влияние шлифования наждачной бумагой различной зернистости на сопротивление поверхности образцов

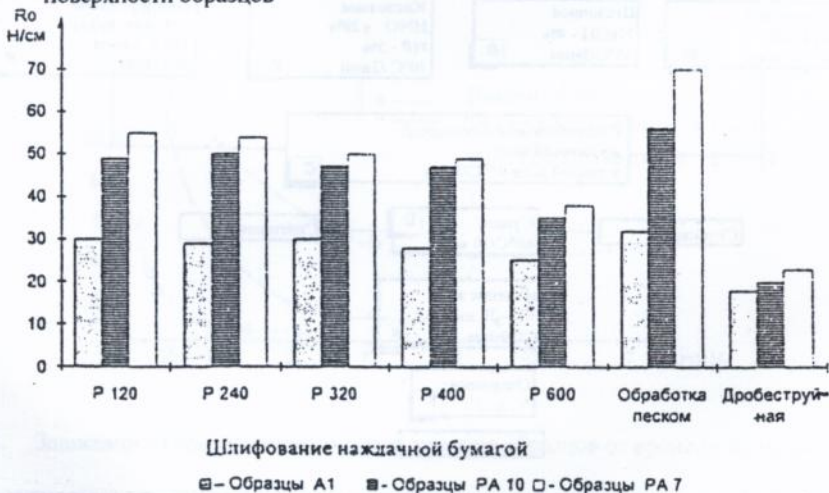


Рис. 3.5. Влияние механической подготовки поверхностей на прочность раздира Ro.

Таб.3.1. Влияние различных методов обезжиривания на Ro

N п/п	Метод обезжиривания	Прочность на раздир (Н/см)			Характер разрушения % когезионности	
		A1	PA7	PA10		
1	Протирание ватой смоченной в ацетоне	6	8	8	1	A1
					2	PA7
					3	PA10
2	Окувание в ацетоне	6	10	10	1	
					2	
					3	
3	Экстракция в бензине	7	10	10	1	
					2	
					3	
4	В парах "Гп"	10	16	15	1	
					2	
					3	
5	В среде эмульсона $\tau = 15$ мин	10	17	18	1	
					2	
					3	
6	В минеральной среде 50 г/л - $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 20 г/л - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 50°C $\tau = 15$ мин *	16	40	36	1	A1
					2	PA7
					3	PA10

\* - процесс был проведен согласно Рис.3.7: обезжирено в минеральной среде, а после согласно операции С, Е, F.

СХЕМА ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ  
ПОВЕРХНОСТЕЙ СПЛАВОВ АЛ К СКЛЕИВАНИЮ

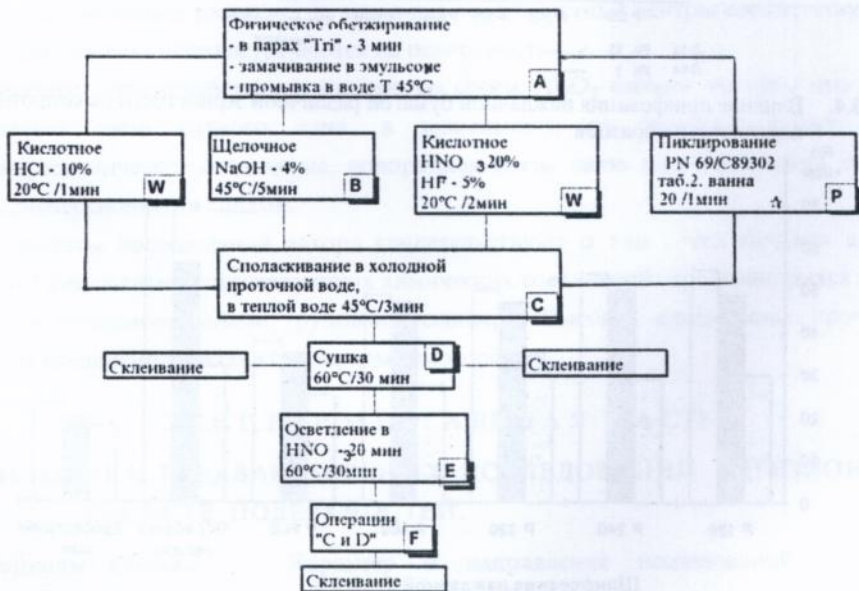


Рис. 3.7. Ход процесса подготовки поверхностей сплавов алюминия к склеиванию методами протравливания ☆- пиклирование: ванна -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.82) - 150 см<sup>3</sup>;  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 75 г;  $\text{H}_2\text{O}$  - 850 см<sup>3</sup>.

Шлифование поверхностных слоев производилось с использованием наждачной бумаги с номерами зёрен: р120, р240, р320, р400, р600; пескоструйная обработка частицами 0,1 мм в течении 5 сек; дробеструйная - дробью диаметром 5,5-6 мм вибрационным методом при амплитуде 2,6-3,2 мм и частоте 38 Гц (максимальное влияние деформаций достигало 0,15 мм). Адгезионные свойства поверхностей, обработанных механическими методами, оценивались методом раздира. Результаты исследований представлены на гистограмме (рис.3.5).

Таб. 3.2. Влияние методов травления на Ro и характер разрушения

N п/п	Способ подготовки поверхностей согласно операциям (схема рис. 3.7)	Прочность соединения Ro (Н/см)			Характер разрушения % когезионной доли					
		A1	PA7	PA10	0	20	40	60	80	100%
1	A, B, C, D	12	21	18	1	[Hatched bar]				A1
					2	[Hatched bar]				PA7
					3	[Hatched bar]				PA10
2	A, B, C, E, F	17	70	66	1	[Hatched bar]				
					2	[Hatched bar]				
					3	[Hatched bar]				
3	A, H, C, D	2	6	5	1	[Hatched bar]				
					2	[Hatched bar]				
					3	[Hatched bar]				
4	A, P, C, D	40	75	71	1	[Hatched bar]				
					2	[Hatched bar]				
					3	[Hatched bar]				
5	A, W, C, D	9	23	17	1	[Hatched bar]				
					2	[Hatched bar]				
					3	[Hatched bar]				



Рис.3.8. Зависимости поверхностного сопротивления образцов от времени протравливания.

Протравливание в щелочных растворах снимает значительно большие слои материала, в которых присутствуют впрессованные металлургические включения, чем пиклирование. Об этом свидетельствует уменьшение поверхностного сопротивления

до постоянной величины и улучшение адгезионных свойств поверхности (рис.3.8.) .. Адгезия соединения возрастает до определённого уровня протравливания (рис. 3.9.)

Энергетическая модель поверхности перед протравливанием представлена на рис.3.10., а внешний вид поверхности, сформировавшейся в различных растворах, - на рис.3.11.



Рис. 3.9. Влияние времени протравливания на  $R_a$

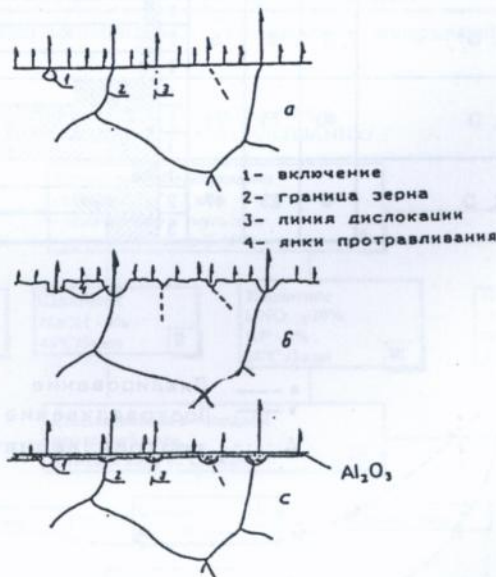


Рис. 3.10. Схема модели энергетического состояния поверхности металлов : а- перед протравливанием, б - после протравливания, с - при наличии слоя пассивного  $Al_2O_3$ ; [Высота стрелок представляет энергию действия активных центров]

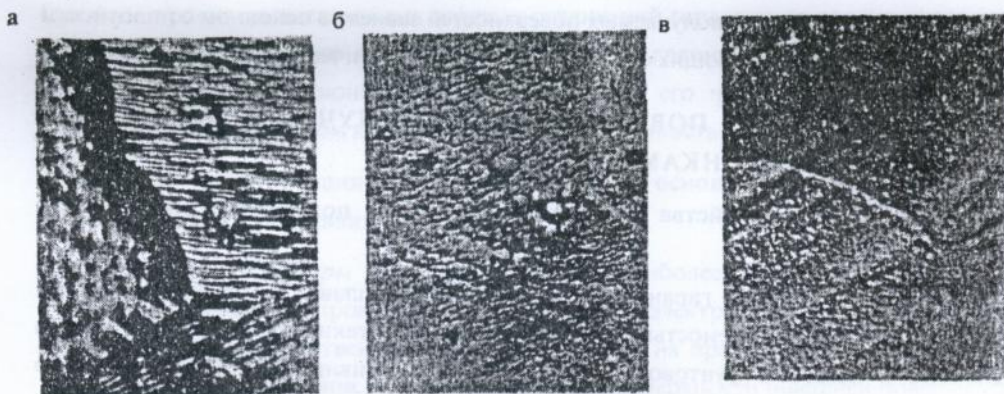


Рис. 3.11. Фотографии геометрической структуры поверхностей, полученных при протравливании: а - в кислотном растворе HF, б - в щелочном растворе NaOH, в - пиклированием (увеличение 2000 раз).

Проведённые автором исследования и тщательный анализ результатов измерений поверхностного сопротивления в сопоставлении с прочностью, позволили сформулировать следующие выводы:

- 1) Увеличение времени щелочного протравливания приводит к высокой развитости поверхности, ухудшая одновременно её адгезионные свойства, т.к. с энергетической точки зрения поверхность становится более однородной: ослабляются активные центры, а на их месте появляются ямки протравливания с более низким энергетическим уровнем, приближённым к уровню фона (рис.3.10.а,б). Благодаря осветлению в  $\text{HNO}_3$  появляется слой пассивного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Насколько важную роль для адгезии играют активные центры свидетельствуют результаты исследований прочности соединений сплавов PA7 и PA10 в сравнении с технически чистым Al - 99,5% (таб.3.2).
- 2) Добавление фторидов приводит к растворению полученных прежде слоёв  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сопротивление поверхности уменьшается), благодаря чему появляются сильные химические соединения на границе фаз металл-полимер. Отсутствие слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к обвалному падению адгезионной прочности. Аналогичные проблемы появляются при протравливании HCl.
- 3) Отсутствие значительного влияния на развитость поверхности сплавов Al при химическом протравливании (таб.3.2. и рис.3.11.) свидетельствуют об относительно малом влиянии механической компоненты адгезии.
- 4) Зависимость высокой адгезии клеев от вырастающих при протравливании оксидных "усикиков" не была подтверждена.

5) Адгезионные свойства получаемых поверхностей зависят в основном от плотности активных центров, имеющих соответствующий энергетический уровень.

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ПОЛУЧЕННЫМИ КОНВЕРСИОННЫМИ ПЛЁНКАМИ

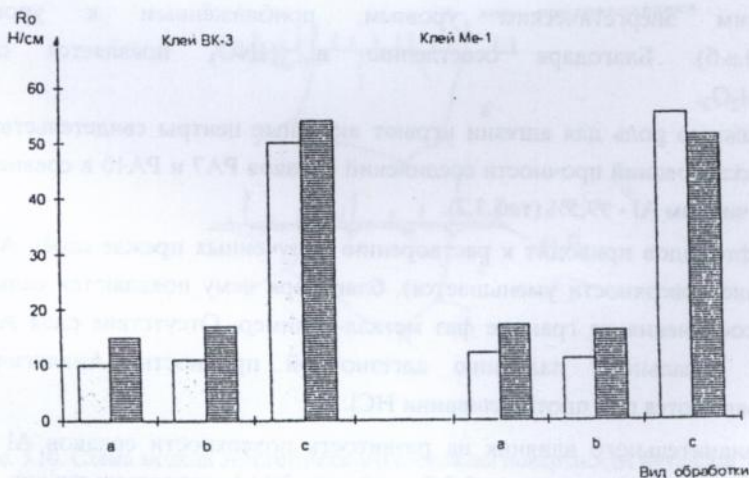
##### 1. Адгезионные свойства конверсионных пленок, полученных химическими методами.

Химические методы не гарантируют получения на сплавах Al плёнок с высокой твёрдостью и сопротивляемостью на стирание. Поэтому такие плёнки используются в основном в качестве грунтовок под защитно-декоративные покрытия, и только некоторые виды - для повышения адгезии клеевых соединений.

Процесс получения конверсионных слоёв чисто химическим путём очень сложен, так как требует использования предварительных операций, представленных на схеме рис. 3.7, в очередности А, В, С, Е, F; либо А, Р, С и основных операций. Автор исследовал три вида растворов при различных рабочих параметрах:

- а) щелочное окисление проводили в растворе:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 50г/л,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  - 15г/л при температуре  $90^\circ - 100^\circ\text{C}$  в течение 5 - 10 мин;
- б) алодинование проводили в составе:  $\text{CrO}_3$  - 12 г/л,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (80%) - 35 см<sup>3</sup>/л, HF (40%) - 5 см<sup>3</sup>/л при температуре  $40 - 45^\circ\text{C}$  в течение 2 - 5 мин;
- в) кислотное окисление в составе:  $\text{CrO}_3$  - 3 г/л и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  - 3 г/л при температуре  $20 - 25^\circ\text{C}$  в течение 8 - 10 мин.

Результаты прочности клеевых соединений представлены на рис 4.1.



Образцы из Al

Образцы из PA10

а - щелочное окисление; б-алодинование; с- кислотное окисление -окисливание

Рис.4.1. Прочность клеевых соединений ( $R_o$  Н/см) образцов с конверсионным слоем, полученным химическим путём.

Высокую прочность адгезионных клеевых соединений гарантирует только кислотное окисление. В случае пониженной прочности граничных соединений разрыв происходит по конверсионному слою в наружных его частях. Это означает, что наиболее уязвимым звеном является когезионная прочность слоя.

2. Анодное окисление - анодирование - основной метод подготовки поверхностей к склеиванию.

*Исследования структуры анодной плёнки.* Наиболее глубокие исследования структуры оксида были проведены с использованием электронного микроскопа. Были использованы непосредственный метод, основанный на просвечивании исследуемого объекта пучком электронов, метод сканирования поверхности (внешней поверхности плёнки или поверхности поперечного излома), метод промежуточных реплик .

Автор в своих исследованиях установил, что расположение ячеек (волокон) и направление их роста в процессе получения производства анодных плёнок в 15% растворе  $H_2SO_4$  в основном зависит от плотности тока.

Оксидные плёнки, исследованные автором методом дифракции электронов, показывают на электронограммах два вида линий: размытые, относящиеся к аморфному  $Al_2O_3$ , и чёткие, связанные с появлением кристаллической фазы  $Al_2O_3$  .

Предполагаемая структура анодной плёнки в поперечном разрезе представлена на рис.4.3.(с.16) Основная часть плёнки  $Al_2O_3$  - ноздревата, имеет поры, расположенные под разными углами к поверхности. В пористой части плёнки со стороны электролита находится зона наибольшего вытравления, достигающая до 10% толщины плёнки.

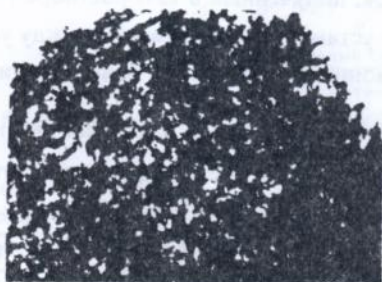


Рис. 4.4. Вид структуры плёнки  $Al_2O_3$ , полученной в электролите  $CrO_3$ .

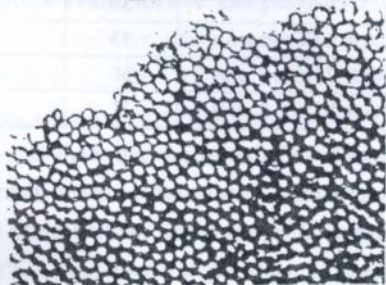


Рис. 4.5. Вид структуры плёнки  $Al_2O_3$  с регулярным строением, полученной в электролите  $H_2SO_4$  (Регулярная структура с перпендикулярным расположением ячеек).



Рис. 4.6. Вид плёнки  $Al_2O_3$  с косым расположением ячеек

Неодинаковая скорость диффузии ионов  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$  в электрическом поле при формировании  $Al_2O_3$ , вытекающая из существенной разности их радиусов, определяет также химический состав плёнки. Перемещение катионов в глубину оксидного слоя, нестехиометричность в составе ионов, а также ориентация ячеек придают формируемому слою полярные характеристики с избытком отрицательного заряда на внешней поверхности, увеличивающегося при увеличении напряжения формирования.

*Ход исследований и результаты.* Структурное строение анодных оксидных плёнок  $Al_2O_3$ , появляющихся на сплавах типа РА10 в серной и хромовой кислотах, рассматривалось под электронным микроскопом Тесла, тип БС613.

Структура плёнки, полученной в хромовой кислоте, показана на рис.4.4..

Различные типы структур оксидных слоёв, полученных в растворе серной кислоты, представлены на фотографии (рис. 4.5, 4.6). На рисунке 4.5 видна более регулярная структура с перпендикулярным расположением ячеек, появляющаяся при плотности тока большей, чем  $1,0 \text{ А/дц}^2$ . Рис. 4.6 представляет оксидный слой с косым расположением ячеек, видимых в форме полос. Полосы расходятся лучами от фокусов (активных центров), являющихся первоосновой кристаллизации, которыми могут быть включения других фаз.

При плотности тока  $1,0 \text{ А/дц}^2$  в сформированном слое появляется текстура с косым расположением ячеек, в то время как при плотности тока  $0,6 \text{ А/дц}^2$  наклон ячеек слоя наблюдается на всей анодированной поверхности.

Исследования структуры анодных плёнок, полученных в 15% растворе  $H_2SO_4$  при различных токовых параметрах, позволяют установить зависимости между условиями формирования и структурой, а также адгезионными свойствами поверхности.

Таб. 4.1. Влияние условий анодирования и уплотнения слоя  $Al_2O_3$  на величину импеданса

Метод анодирования	Вид уплотнения	$R_o$ (Н/см)	Величина импеданса
$Cr_2O_3$	не используется	60	1,9
$H_2SO_4 \text{ } D_A=1,5 \text{ А/дц}^2$	вода $90^\circ\text{C}/10 \text{ мин}$	35	4,0
$H_2SO_4 \text{ } D_A=1,5 \text{ А/дц}^2$	5% $K_2Cr_2O_7$ ; pH=6,0; $90^\circ\text{C}/10 \text{ мин}$	55	4,5
$H_2SO_4 \text{ } D_A=1,5 \text{ А/дц}^2$	5% $K_2Cr_2O_7$ ; pH=6,0; $75^\circ\text{C}/10 \text{ мин}$	60	4,0
$H_2SO_4 \text{ } D_A=0,6 \text{ А/дц}^2$	5% $K_2Cr_2O_7$ ; pH=6,0; $75^\circ\text{C}/10 \text{ мин}$	11	19,0

Для получения химических соединений необходимо проявление сильного взаимодействия поверхностных атомов соприкасающихся материалов. Такие условия гарантируют активные центры, прежде всего сила полярности оксидной плёнки и присутствие функциональных групп - полярных - в молекулах клея.

Таб. 4.2. Влияние условий анодного окисления образцов материала РА 10 на прочность (Ro) клеевых соединений (Клей ВК-3). (После анодного окисления слои уплотнены в 5% водном растворе  $K_2Cr_2O_7$  при температуре 75°C в течение 10 минут)

Плотность тока при получении $Al_2O_3$ в 15% $H_2SO_4$ $D_A$ - А/дм <sup>2</sup>	Прочность Ro (Н/см)	Характер разрушения соединения, % когезионной доли разрушения		
		25%	50%	75%
0,5 - 0,6	16	[График: 25%]		
0,7 - 0,9	22	[График: 25%]		
1,0 - 1,3	30	[График: 25%]		
1,4 - 1,6	60	[График: 25%]		
1,7 - 1,9	61	[График: 25%]		
2,0 - 2,2	59	[График: 25%]		
2,3 - 2,5	55	[График: 25%]		

(1) - зона возможного расслоения по плёнке  $Al_2O_3$

Около поверхностных ионов оксидов могут появляться координационные группы нерегулярной формы с различными лигандами внутри и снаружи, со стороны клея. Оксидные слои с наклонными ячейками не гарантируют сильного взаимодействия между ионами  $Al_2O_3$  и диполями функциональных групп клея (рис.4.3).



Рис.4.3. Схематическая структура анодной плёнки в поперечном разрезе

### 3. Влияние уплотнения на адгезионные свойства анодных плёнок.

Повышение коррозионной стойкости пленки, полученной в 15% растворе серной кислоты, достигается в результате уплотнения ее пор, например, в 5%  $K_2Cr_2O_7$ .

Известные технологические рекомендации для обеспечения максимальной защиты от коррозии требуют, чтобы температура уплотнения в водных ваннах находилась в пределах 90-95°C, pH - 4,5-6,5, время 20-30 мин. (рис. 4.10). Однако в наших экспериментах мы отошли от рекомендованных параметров. Основным аргументом в пользу отступлений был тот факт, что адгезионная прочность клеевых соединений поверхностей, подготовленных в представленных выше условиях, оказалась недостаточной. Условия уплотнения были приняты следующими: температура ванны была снижена до 75-80°C, кислотность заужена в границах pH 5-6, а время процесса уплотнения уменьшено до 10 мин.

Варианты экспериментов и их результаты представлены в таблице 4.1 и 4.3 и на рис.4.11.

Представленные результаты указывают на то, что пересечение порога 80°C является очень рискованным. Это можно объяснить появлением аллотропных изменений степени гидротации  $Al_2O_3$ . При температуре 80°C появляется баерит, а при более высоких температурах равновесие склоняется на сторону бемита, согласно реакции:

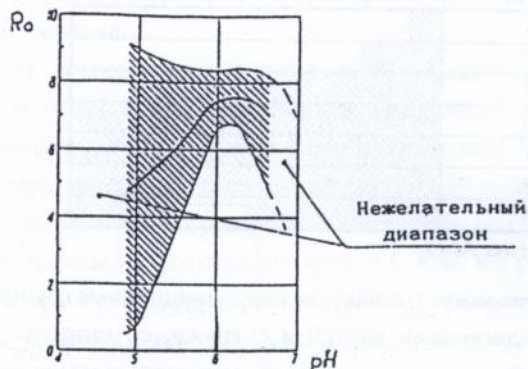
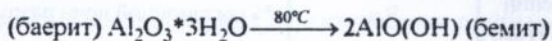


Рис. 4.10. Влияние уплотняющей среды на прочность

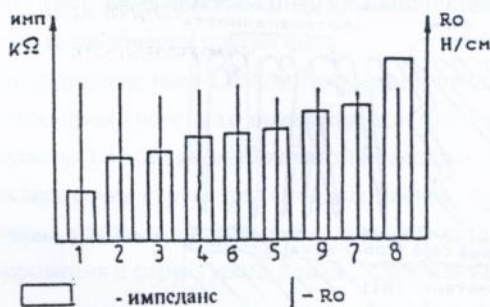


Рис. 4.11. Связь между величиной импеданса поверхности и прочностью клеевых соединений (на оси X представлены порядковые номера испытаний из таб. 4.3.)

Таб. 4.3. Влияние условий уплотнения анодной пленки, полученной в 15% р-ре при  $\rho = 1,5 \text{ А/дм}^2$ , на импеданс и прочность клеевых соединений

N п/п	Параметры уплотнения			Прирост веса мг/дм <sup>2</sup>	Величина импеданса кОм	R <sub>0</sub> Н/см	Доля от когезионной прочности, %
	Температура	pH	Время мин				
1	70 - 75	5,0	10	3,0	1,9	60	100
2	75 - 80	5,0	10	3,5	3,2	60	100
3	80 - 85	5,0	10	3,9	3,4	56	95
4	85 - 90	5,0	10	4,7	4,0	57	95
5	90 - 95	5,0	10	5,2	4,2	57	95
6	75 - 80	6,0	10	4,6	4,1	60	100
7	80 - 90	6,0	10	5,1	5,2	58	97
8	90 - 95	6,0	10	5,5	7,0	58	96
9	75 - 80	6,0	20	4,5	5,0	60	99
10	80 - 90	6,0	20	5,5	8,0	50	88
11	90 - 95	6,0	20	6,0	9,0	51	89

## 5. ПРОСЛОЙКИ И ЭЛАСТИЧНЫЕ ПРОКЛАДКИ В КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ .

### 1 Прослойки.

На практике увеличение адгезионных способностей полимеров достигается путём изменения их химического состава (строения и молекулярной массы) или путём ввода в клеевую композицию других химических соединений. Решение задачи наибольшей сцепляемости (с точки зрения эффективности, уровня технологических трудностей и экономических результатов) возможно путем формирования многослойных адгезионных соединений. Такой подход основывается на введении в зону соединения между металлом и клеем промежуточных слоёв, которые связаны с металлом сильными химическими связями, а с клеем - межмолекулярными связями.

Идея использования для аналогичной цели клея ВК - 3 появилась во время наблюдений и оценки характера разрушения исследуемых клеевых соединений. При определении прочности склеиваемых клеем ВК - 3 образцов на перифериях соединения почти всегда наблюдалось (даже при полном адгезионном разрушении связей) присутствие узких зон когезионного типа разрушения (по слою клея).

Высокая сцепляемость клея с поверхностью металла в этих зонах, по нашему мнению, является результатом действия воздуха, активно воздействующего на появление сильных хемосорбционных соединений между поверхностью оксида металла и клеем. Слои жидкого клея ВК-3, нанесенные на металлические образцы (из стали или сплавов алюминия), а затем прогретые при температуре (170-175°C) в течение около 1,5 ч., проявляли высокую сцепляемость лишь при толщине 5-10µм. Проявляющиеся в этом случае изменения цвета (потемнения ) нанесенного слоя свидетельствует о том, что кислород воздуха, проникая к основанию, положительно влияет на образование сильных адгезионных соединений на границе контакта поверхности оксида  $Al_2O_3$  и клея. Чтобы получить прочность соединения на границе прослойка - клей ВК- 3, большую чем когезионная прочность застывшего клея, необходимы микротрещины в прослойке.

На рис.5.1 показан внешний вид поверхности прослойки клея ВК-3 толщиной 5µм и 50µм после прогрева. Степень улучшения прочности клеевого соединения в результате использования прослойки из жидкого клея ВК-3 представлена в табл. 5.1.

Таблица 5.1.

Сравнительные результаты адгезионной прочности ( $R_0$ ) пакета пластин из PA10, анодированных в 15%  $H_2SO_4$  и склеенных клеем ВК-3 без прослойки и с прослойкой клея ВК-3 толщиной 5 мкм.

Вид клеевого соединения	Прочность $R_0$ Н/см для 6 испытаний					
	1	2	3	4	5	6
Al (- клей ВК-3) -Al						
без прослойки	3	8	15	19	25	45
с прослойкой клея ВК-3	51	44	60	38	55	65



Рис. 5.1. Внешний вид поверхности образцов анодированного РА-10, покрытых клеем ВК-3 и прогретых при температуре 170 °С: а) толщина слоя 5 мкм, б) толщина 50 мкм. (Увеличение в 30 раз)

## 2. Прокладки, придающие гибкость клеевым соединениям .

Экспериментально подтверждено, что введение между соединяемыми элементами гибких прокладок увеличивает в несколько раз прочность клеевых соединений на расслаивание, при небольшом падении прочности на сдвиг. Гибкие прокладки , благодаря лёгкой подгонке к соединяемым поверхностям, приводят к значительному уменьшению расхода клея. В представленных исследованиях материалы для прокладок, клеи и методики подготовки поверхностей подбирались таким образом, чтобы получить убедительный результат, свидетельствующий о целесообразности использования нового решения.

В исследованиях на расслаивание, кроме регистрации силы, оценивали характер разрушения соединения. 100% -ое когезионное разрушение образца происходило в том случае, когда разрушалась сама гибкая прокладка. Критерием оценки качества клеевого соединения был анализ характера разрушения и только 100% -е когезионное разрушение считалось положительным результатом. Результаты исследований иллюстрирует гистограмма, представленная на рис.5.4а.

Перечисленное выше говорит о том, что такие испытания можно прежде всего использовать в качестве технологического теста оценки адгезионной способности поверхностей. Анализ характера разрушения, дополненный физическими и химическими методами, даёт данные, которые можно использовать в исследовательских работах. Рост поверхностного сопротивления в процессе протравливания в щелочном растворе 4% NaOH (I), в кислотном растворе 10% HCl (II) и после протравливания в растворе 20% HNO<sub>3</sub>+5% HF (III) представлен на рис.5.6.

Тип клея	Способ обработки поверхности	Материал прокладки	Характер разрушения, доля когезионного типа разрушения		
			0	50	100 %
Суяно-рап	Шлифовка наждачной бумагой 240	a - KR-013 b - 3826	a	b	
	Пиклирование	a - KR-013 b - 3826	a	b	
B-4	Анодирование	a - 3826	a		
	$D_A = 0,6 \text{ A/дм}^2$	b - 3826	b		
	$D_A = 1,5 \text{ A/дм}^2$	c - KR-013	c		
K-153	Анодирование	a - NO68-1	a		
	$D_A = 0,6 \text{ A/дм}^2$ $D_A = 1,5 \text{ A/дм}^2$	b - NO68-1	b		
Ep-101	Анодирование	a - NO68-1	a		
	$D_A = 0,6 \text{ A/дм}^2$ $D_A = 1,5 \text{ A/дм}^2$	b - NO68-1	b		
Me-1	Шлифование	a - шлиф.	a		
	Пиклирование	b - пикл.	b		
	Анодирование	c - ан. 0,6	c		
	$D_A = 0,6 \text{ A/дм}^2$ $D_A = 1,5 \text{ A/дм}^2$	d - ан. 1,5	d		
Bк-3	Шлифование	a - шлиф.	a		
	Пиклирование	b - пикл.	b		
	Анодирование	a - ан. 0,6 b - ан. 1,5	a b		

Рис. 5.4а. Влияние типа клея, способа подготовки поверхности алюминия, а также наличия гибкой прокладки на характер разрушения клевого соединения.

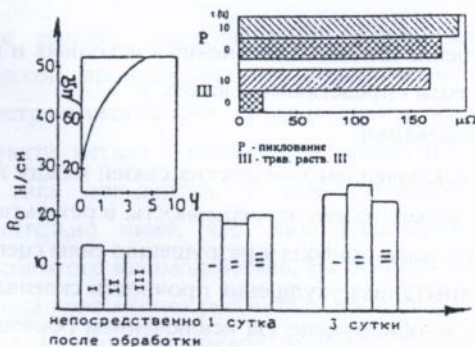


Рис. 5.6. Влияние возрастающего со временем поверхностного сопротивления  $R_0$  (I, II, III - обозначения процессов програвливания поверхностей)

## 6. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЙ-КЛЕЙ

*Ход исследований.* Основную часть исследований проводили на образцах из сплавов алюминия PA7 (D16) и PA10 (ABA-T1), анодированных в  $H_2SO_4$  и подготовленных для определения прочности клеевых соединений методом неравномерного отрыва  $R_o$ . Для соединения использовали клей Вк-3 и Ме-1. Из серии образцов для исследований устойчивости клеевых соединений к действию дистиллированной воды были выбраны склейки:

- с минимальной прочностью  $R_o=50$  Н/см;
- со средней прочностью, для которых разрушение соединения носило адгезионно-когезионный характер  $R_o=50$  Н/см;
- с самой высокой прочностью  $R_o=70$  Н/см, при которой характер разрушения был 100% когезионным.

Образцы были надорваны на половину длины склеивания и в таком состоянии выдерживались в воде при температуре окружающей среды. Другая часть образцов находилась во влажной атмосфере с влажностью около 95%. Образцы находились под воздействием соответствующих сред в течение 1 года.

### *Результаты исследований:*

- Для образцов с минимальной прочностью после испытания обнаружено незначительное снижение  $R_o$  (около 10%).
- Для образцов со средней прочностью наблюдалось повышение  $R_o$  до верхних значений (то есть до  $R_o = 70$  Н/см) и 100% когезионное разрушение соединения.
- Образцы с самой высокой  $R_o=70$  Н/см не дали изменений прочности соединения во время испытаний.

Характеристика разрушения клеевых соединений - исходных и после выдержки во влажных средах в течение года - представлены на рис. 1.

### *Анализ результатов исследований.*

В случае алюминия, за исключением химических связей между  $Al_2O_3$  и клеем из-за гидролиза оксидный слой может терять непрерывность, в результате чего вода может проникать через граничную зону, приводя к разрушению силы сцеплений-адгезии.

В проведённых нами испытаниях ухудшения прочности склеивания соединений на основе клеев Вк-3 и Ме-1 не обнаружено (за исключением образцов с минимальным  $R_o \leq 10$  Н/см).

Образцы со средним значением прочности (3 и 4) показали даже увеличение  $R_o$ , что можно объяснить изменениями, происходящими в граничном слое клея под влиянием металла.

Стабильность клеевого соединения, как следует полагать, вытекает из появления между анодированной поверхностью алюминия и клеем большого числа адгезионных

связей химической природы. Идеальное прилегание клея к поверхности металла мешает проникновению воды в межфазную зону, и силы, дестабилизирующие адгезионное соединение (протекание электрического тока, гидролиз, межфазные потенциалы и др.), не имеют большого значения.

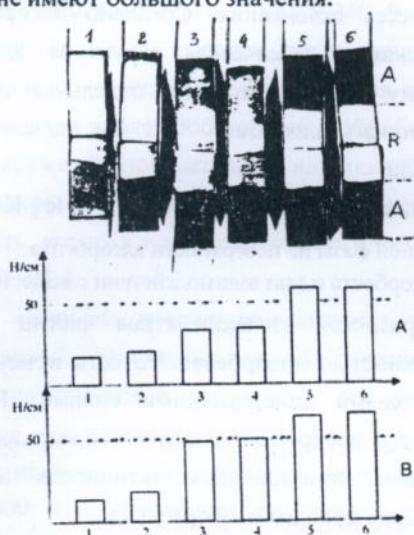


Рис. 6.1. Пример характера разрушения образцов и изменения  $R_0$ : А- исходных и В- после испытания во влажных средах при испытаниях на неравномерный отрыв.

## 7. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возможность использования теоретических основ адсорбции при исследовании адгезионных свойств поверхностей Al

Существующие теории, затрагивающие явления адгезии, не дают полного понимания процессов, происходящих на поверхностях соприкасающихся веществ. Наиболее распространенная теория, объясняющая комплекс явлений, происходящих на границе контакта металл - полимер, основана на анализе межмолекулярного взаимодействия типа ион-диполь. В действительности адгезионная прочность оказывается значительно ниже, что, как представляется, связано с неполным использованием сил этого взаимодействия. На основании суммирования адгезионных сил всех соединений невозможно рассчитать прочность, потому что на поверхности проявляются противоречия химической природы, структуры (величина кристаллов, ориентация кристаллографических плоскостей, искажения кристаллов), а также микродефекты.

Возможно ли термодинамическим путём получить зависимость между величиной угла смачивания и прочностью клеевых соединений? Эта зависимость была подвержена частым нарушениям при изменении способа обработки поверхности металла, что

связано со многими факторами, определяющими свойства поверхности, и в основном - с потерей равновесия жидкости на твёрдой поверхности, являющейся результатом действия давления, плотности контакта на границе раздела, вязкости клея, температуры и времени процесса склеивания. Согласно адсорбционной модели Шнайдера (Snydera), физическая и химическая структура адсорбентов имеют решающее значение на величину энергии адсорбции отдельных компонентов и тем самым определяет их коэффициент адсорбции "К". Он зависит от стандартной свободной энергии адсорбции  $G_a$ :

$$\log K = - G_a / 2.3 RT, \quad \text{или, после преобразований,} \quad \log K = \log V_a - \Delta E,$$

где:  $V_a$  - объём адсорбированной фазы на поверхности адсорбента,

$\Delta E$  - сложная функция адсорбента  $\alpha$  при взаимодействии с веществом  $x - \alpha(f(x))$ .

Уравнение не учитывает разности взаимодействия частиц адсорбированного вещества с однородной поверхностью адсорбента, то есть присутствия единичных активных центров с одинаковыми действующими силами. При гетерогенных поверхностях функция активности превращается в сложное выражение.

В действительности функция, описывающая активность адсорбента  $Al_2O_3$ , полученного при анодировании, должна иметь форму ряда:

$$\log K = \log V_a + \alpha(fx_1 + fx_2 + fx_3 + \dots + fx_n),$$

причём отдельные элементы многочлена выражают влияние:  $fx_1$  - толщины плёнки;  $fx_2$  - её геометрической формы;  $fx_3$  - структуры,  $fx_4$  - химического состава,  $fx_5$  - количества пор,  $fx_6$  - степени поляризации оксидов и т.д.

Необходимо подчеркнуть, что элементы многочлена тоже состоят из сложных функций, например, толщина получаемой плёнки  $Al_2O_3$  определяется величиной, получаемой из уравнения:  $J = J_0 \exp(\mu E / RT)$ .

где:  $J$  - поток ионов  $Al$ ;  $J_0$  - поток ионов обмена, омическая проводимость;  $\mu$  - активность липолей;  $E$  - потенциал электрического поля;  $R$  - газовая константа;  $T$  - температура  $^{\circ}K$ .

Подход к явлению адгезии согласно модели Шнайдера (Snydera) даёт представление о трудностях выработки универсальной теории склеивания. Получение решения даже при учете только основных составляющих процесса во всех операциях адгезионного соединения является практически невозможным.

Применение упрощённой математической модели, учитывающей представленные выше факторы, может быть реальным и оправданным только для определённого вида адсорбата (клея), субстрата (природы соединяемой поверхности), времени, температуры, то есть для конкретных систем.

#### Анализ полученных результатов

Исследования проводились таким образом, чтобы можно было ярче представить наблюдаемые закономерности. Методы подготовки поверхностей сплавов  $Al$  к склеиванию и интерпретация полученных результатов адгезионной прочности

получаемых клеевых соединений представлены согласно очередности проводимых исследований.

**А.** В результате механической подготовки поверхностей А1 путём шлифования наждачной бумагой с номерами зёрен: Р 120, Р 240, Р 320, Р 400 и Р 600 получена (за исключением последней) более высокая адгезионная прочность соединений по сравнению с когезионной прочностью клея. Низкая прочность клеевых соединений получена на поверхностях после дробеструйной обработки. Шлифовка наждачной бумагой снимает наружный слой металла и наибольшее количество неметаллических включений, имеющих на поверхности. В таком процессе увеличивается прежде всего макрошероховатость, которая заметно улучшает адгезионную прочность соединения типа сплав А1 - клей ВК-3.

Благоприятным явлением для адгезии является тот факт, что появляющиеся вследствие шлифования поверхностные пластические деформации увеличивают количество дефектов наружной структуры, тем самым увеличивая количество активных центров.

Рост поверхностного сопротивления при использовании наждачной бумаги с зерном выше Р 400 и наблюдаемое при этом снижение прочности соединений свидетельствуют, что шлифование мелкозернистой бумагой ведёт к "размазыванию" металлургических включений по поверхности.

Присутствие поверхностных дефектов в прокатанных изделиях и появляющиеся уплотнения структуры при дробеструйной обработке приводят к снижению адгезионных свойств поверхности.

**Б.** Физические и химические методы подготовки поверхностей в связи с большой разницей в механизмах их очистки рассматривались отдельно. Физическая очистка, зачастую ограничивающаяся обезжириванием в растворителях или эмульсионных растворах, не влияет в значительной мере на внешний слой металла, независимо от технологии проводимой операции. Конверсионные слои и химически адсорбированные вещества, а также вся поверхностная зона с металлургическими включениями и впрессованными дефектами при этом остаются неизменными. Химическое или электрохимическое обезжиривание, которое объединяет процессы смыливания жиров, механического удаления включений путём отрывания пузырьков газа и процесс протравливания, является особым вопросом для сплавов алюминия и более трудным для объяснения по сравнению с предыдущим примером.

Заметное увеличение адгезионной прочности соединений при использовании химического и электрохимического обезжиривания в сочетании с осветлением можно объяснить уменьшением толщины и количества поверхностных металлургических включений и появлением пассивной оксидной плёнки.

Методы подготовки поверхностей, основанные на обработке в кислых или щелочных растворах, дают возможность не только удаления поверхностных зон

металла, но и приводят к геометрическим трансформациям поверхности, на которой проявляется кристаллическая структура, а в случае параллельной пассивации создают конверсионную плёнку с определённым химическим составом.

Эффекты протравливания были изучены методом измерения поверхностного сопротивления. Как следует из рис.3.8, высокую прочность соединений (Ro) обеспечивает протравливание, при котором одновременно появляется слой  $Al_2O_3$ .

Развитие геометрической формы поверхности не приводит к существенному увеличению Ro. Но уже при более, чем 5-ти минутном протравливании, Ro уменьшается (рис.3.9). Этот факт автор объясняет при помощи модельной схемы, представляющей энергетическое состояние алюминия до и после протравливания, показывая высотой стрелок разницу в поверхностной энергии (рис.3.10). В точках поверхности с высокой энергией (в активных центрах) появляются протравленные углубления, в которых уровень энергии снижается до уровня окружающей среды.

Увеличение адгезионной прочности алюминия, имеющего плёнку  $Al_2O_3$ , можно объяснить появлением разных по типу связей между основанием и клеем, в зависимости от вида и количества функциональных групп у полимера.

На поверхности  $Al_2O_3$  существуют активные центры, которые могут быть пунктами интенсивного взаимодействия с полимером. Относительные положения орбиталей атомов донора и акцептора, а также ориентация групп и частиц, зависят от активности основания по отношению к функциональным группам полимера.

**В.** Конверсионные плёнки, получаемые на поверхностях сплавов алюминия химическими методами, нельзя считать обязательными для улучшения прочности клеевых соединений. В ряде случаев не достигается рост прочности соединения, а наоборот, наблюдается её снижение по сравнению с прочностью, которая достигается для протравленных или пассивированных поверхностей. В исследованиях, проведённых с помощью микроскопа, показано, что наиболее слабым звеном такого соединения является когезионная прочность самого конверсионного слоя.

Некоторые технологические процессы, например, кислотное оксидирование, пригодны для подготовки поверхностей к склеиванию. При таком оксидировании образуются очень тонкие монокристаллические плёнки. Для объяснения высокой адгезионной прочности, полученной на поверхностях, покрытых химическим путём конверсионной плёнкой, можно использовать теорию, аналогичную случаю травления пассивированных субстратов.

**Г.** Конверсионные плёнки, полученные электрохимическими методами, имеют ряд характерных признаков, определяющих адгезионные свойства поверхности, например, пористость (около 14%), развитость, ионный заряд в  $Al_2O_3$ , и прежде всего, строение ячеек в виде столбиков, направленность и расположение которых определяют степень поляризации поверхности. Ведущую роль при этом играет структура  $Al_2O_3$ . Регулярное строение и перпендикулярное расположение к

поверхности ячеек  $Al_2O_3$  в слое обеспечивают максимальную активность склеиваемой поверхности, причём адгезионная прочность полученного соединения превышает когезионную прочность клея. Слои с наклонным положением столбиков имеют исключительно низкую адгезионную активность.

Расположение столбиков в слое  $Al_2O_3$  определяет условия его получения в основной операции анодирования. Если плотность тока ниже  $0.6 \text{ А/дм}^2$ , то столбики в слое оксида отклоняются от перпендикуляра, а такая поверхность на порядок теряет способность к склеиванию. Плотность тока выше  $1.5 \text{ А/дм}^2$  благоприятствует росту оксидного слоя, у которого все ячейки-столбики перпендикулярны поверхности. Наблюдаемое сильное влияние морфологии анодного оксидного слоя на адгезионные свойства поверхности можно интерпретировать следующим образом: при перпендикулярном расположении ячеек  $Al_2O_3$  следует ожидать высокого напряжения электрического поля полярных сил, которые могут быть усилены существующими активными центрами. Это приводит к появлению сильных хемосорбционных связей между  $Al_2O_3$  и функциональными группами полимеров. Наклонное расположение ячеек  $Al_2O_3$  снижает силу действия активных центров, при этом можно предположить не только их исчезновение, но и противодействие функциональным группам полимера.

Адгезионная активность анодированных плёнок, полученных в 15% р-ре  $H_2SO_4$ , определяется последующей операцией уплотнения (наполнения) в 5% р-ре  $K_2Cr_2O_7$ , имеющей целью закрытие пор. Интервалы температур от 75 до 80°C и времени до 10 мин уплотнения являются оптимальными для обеспечения адгезионных и антикоррозионных свойств  $Al_2O_3$ .

На основании экспериментов подтверждено, что аллотропическое изменение  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  (баерит), получаемое при температуре ниже 80°C, является более выгодным, чем  $2AlO(H_2O)$  (бемит) для обеспечения на границе соприкосновения с клеем сильных химических связей либо водородных мостиков. По мере увеличения количества адсорбированного  $K_2Cr_2O_7$ , кроме полученных стабильных структурных соединений  $Al_2O_3$ , происходит физическая капиллярная адсорбция, ухудшающая активность поляризованных сил.

Д. Исследования в области улучшения адгезионных свойств поверхностей, подготовленных к склеиванию путём использования прослойки в виде тонкого слоя (около 5µм) раствора клея ВК-3, показали, что обработка слоя при температуре 170°C (при условии доступа воздуха к граничному слою покрытие-основа), ведёт к увеличению адгезионной прочности клеевых соединений.

Для объяснения причин роста адгезии исследования проводили МК-методом (аппарат UR 20 Zeiss-Jena). Спектрометрические исследования не показали заметных изменений, свидетельствующих о происходящей химической реакции на границе клей- $Al_2O_3$ . Это можно объяснить малым содержанием в массе клея частиц, участвующих в реакции. Явление повышенной адгезии в этом случае можно объяснить только

химической реакцией, происходящей при температуре 170°C на границе соприкосновения фаз. Экспериментальные результаты подтверждают хемосорбционную теорию адгезии.

Высокоэнергетические активные центры выполняют функции сил дальнего действия, благодаря чему на начальном этапе формирования соединения происходит ориентация функциональных групп молекул клея и их сближение с полярными элементами твердой поверхности. Морфология и химический состав конверсионных слоев облегчают электронный обмен между частицами клея и активными группами поверхности, что способствует появлению ковалентных связей.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Автором были проведены исследования с целью получения повторяющихся и достоверных результатов за относительно короткое время.

Оценка адгезионных свойств поверхностей металлов, предназначенных для соединения с полимером, основана на определении прочности полученных адгезионных соединений. Однозначную информацию о прочности соединений, вместе с возможностью количественного представления результатов, дают механические методы испытания. В прочности всего соединения решающее значение имеет адгезионная прочность, обусловленная адгезионными свойствами соединяемых поверхностей.

Исследования в этой области сводятся к определению прочности контрольных образцов клеевых соединений согласно PN-69/C-89302, PN-69/C-89301, PN-69/C-89300, ГОСТ 1.90016-71. Удобным, по сравнению с другими методами проверки на пригодность поверхности к склеиванию, является метод испытания на расслаивание. По характеру процесса расслаивания можно оценить прочность адгезионных соединений, то есть адгезионные свойства поверхности. По ряду причин, прежде всего из-за изменений, происходящих на склеиваемых поверхностях, результаты оценки их адгезионных свойств должны быть известны как можно быстрее.

Решением этой задачи являются разработанные автором два метода:

- метод быстрой оценки подготовки поверхности металла к склеиванию;
- динамический метод определения адгезионных свойств поверхностей металлов при взаимодействии с клеем.

**Метод быстрой оценки состояния подготовки поверхностей металлов к склеиванию.** Этот метод основан на модифицированных испытаниях прочности клеевых соединений на разрыв. Для этого был изготовлен специальный прибор, позволяющий формировать клеевые соединения при требуемых температуре и давлении с последующим их расслаиванием. Способность поверхности к склеиванию

оценивается на основе характеристик разрушения соединения на границе металл-клей.

*Динамический метод определения адгезионных свойств поверхностей металлов .*

Данный метод основан на:

- измерении силы, необходимой для разрыва отвердевающего клеевого слоя, связанного с поверхностью образца, находящегося в круговом движении;
- оценке характера разрушения слоя полимера, связанного с исследуемым образцом.

Для образцов в виде дисков , когда в круговом движении происходит увеличение линейной скорости в центробежном направлении, разрушение происходит под действием сил различной величины: от нулевых значений в центре диска до максимальных на периферии образца. Характер разрушения соединения является непрерывным и обнаруживает адгезионную зону разрушения, адгезионно-когезионную и когезионную. Сопоставление расположения этих зон даёт возможность оценки качества подготовки поверхности к склеиванию.

Прибор для динамического определения адгезионных свойств поверхности (измерительное устройство) показан на рис 1.

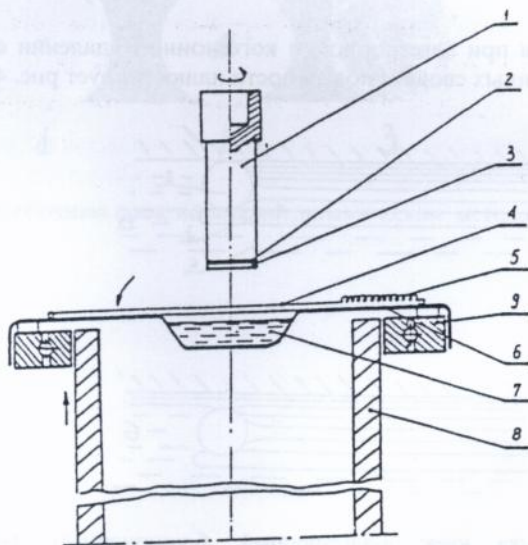


Рис. 1. Измерительное устройство прибора для определения адгезионных свойств поверхностей динамическим методом: 1-шпигль, 2-слой клея, 3-диск (исследуемый образец), 4-вольфрамовая спираль, 5-пружина, 6-ванна с клеем, 7-клей, 8-подставка, 9-подшипник.

Ход эксперимента. В случае вязкоупругих материалов, таких как затвердевающий во время измерения клей с относительно малой динамической вязкостью, слой клея подвергается большим деформациям во время разрыва. Для получения критической величины деформации необходима определённая сила, зависящая от линейной

скорости, пропорциональной радиусу образца-диска. Характер разрушения слоя клея зависит от адгезии клея к исследуемой поверхности, от степени его отверждения, а также от прироста линейной скорости по радиусу образца. Прилегание срывающей проволоки к поверхности образца-диска обусловлено теми же причинами. На рис. 3 представлена схема, иллюстрирующая способ прилегания проволоки к поверхности образца.

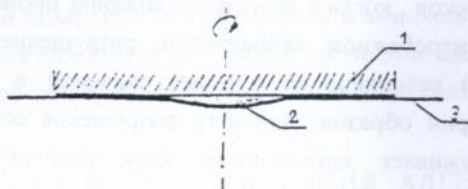


Рис. 3. Один из способов прилегания срывающей проволоки к поверхности: 1-исследуемый образец, 2-слой клея, 3-срывающая проволока в натянутом состоянии при удалении клея.

Схему разрушения при адгезионном и когезионном удалении слоя клея во время определения адгезионных свойств поверхности иллюстрирует рис. 4

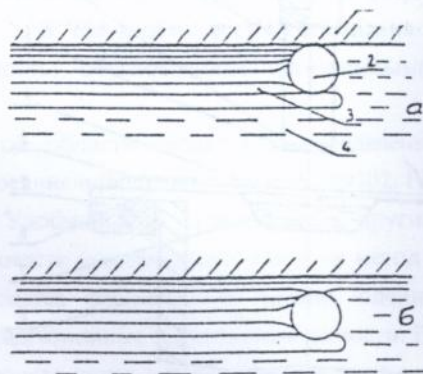


Рис. 4. Характер срыва клея: а-адгезионный; б-когезионный; 1-материал образца, 2-проволока (поперечное сечение), 3-твердеющий слой клея, 4-жидкий клей.

Внешний вид образцов, исследованных методом расслаивания, иллюстрирует рис. 5, а образцов, исследованных динамическим методом - рис. 6.

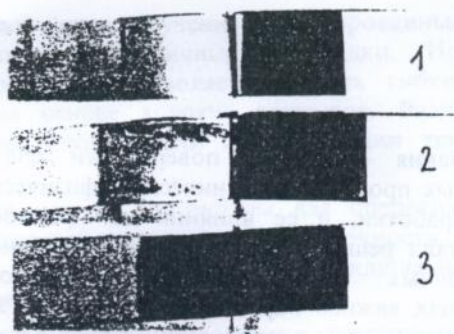


Рис. 5. Внешний вид образцов после испытаний методом неравномерного раздира Ro  
1- 100% адгезионный отрыв, 2-адгезионно-когезионный отрыв  
3- 10% когезионный отрыв



Рис. 6. Внешний вид образцов после испытаний динамическим методом.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В результате исследования структуры поверхности сплавов алюминия, формируемой в различных процессах механической, физической, химической, электрической и др. обработки, и ее влияния на прочность адгезионных соединений полимер-металл решена актуальная научно-техническая проблема соединения высокопрочных клеевых изделий и конструкций для машиностроения, имеющая важное народно-хозяйственное значение. В ходе работы разработаны новые методы оперативной оценки адгезионных свойств поверхностей твердых тел, установлены основные принципы и условия получения поверхностей, обладающих максимальной адгезионной активностью, созданы новые конструкции надежных клеевых соединений. Ряд вариантов решения этой проблемы защищен патентами.
2. Показано, что геометрические характеристики поверхности твердого тела (ее развитость, шероховатость, наличие пор и углублений), не оказывают значительного влияния на прочность адгезионных соединений. То есть механическая составляющая адгезии даже при использовании жидкотекучих адгезивов, не обеспечивает необходимой прочности клеевых соединений ( $R_0 \leq 50$ ).
3. Установлено, что необходимым условием высоких значений адгезионной прочности соединений металл-полимер является наличие на поверхности металла тонкого слоя оксидов толщиной 1 мкм, который не блокирует имеющиеся, а создает новые активные центры ионного типа:  $Al^{3+}$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ . При этом возрастает вероятность образования хемосорбционных связей таких поверхностей с различными функциональными группами молекул адгезива.
4. Впервые выявлено, что анодирование поверхностей сплавов алюминия в серной кислоте (18%  $H_2SO_4$ ) с последующим замыканием пор в водном растворе хромпика (5%  $K_2Cr_2O_7$ ) придает поверхности высокую адгезионную способность при условии получения оксидных слоев с регулярным строением ячеек, ориентированных перпендикулярно поверхности и обеспечивает надежную защиту зоны адгезионного соединения от коррозии. Это достигается в узком диапазоне плотностей тока (1,3-1,5  $A/dm^2$ ) при установленных параметрах процесса замыкания пор (рН 5-6, температура 75-80°C, время 10 минут). Высокие (61 Н/см) адгезионные свойства таких поверхностей связаны с полярностью пленки  $Al_2O_3$  и объясняются высокой степенью ее поляризации.
5. Обнаружено, что предварительная термообработка в воздушной среде тонких слоев (<5 мкм) полимерных адгезивов, нанесенных на поверхность металла, позволяет существенно улучшить адгезионные свойства поверхностей: прочность клеевых соединений таких поверхностей определяется когезионной прочностью используемых адгезивов или прочностью оксидного слоя. Вероятной причиной сильного взаимодействия на границе слоя оксид-полимер являются химические превращения с участием кислорода, то есть возникновение химических связей.

6. Предложен новый метод получения комбинированных адгезионных соединений, содержащих тонкие эластичные прокладки. Использование эластичных эластичных прокладок позволяет получать гибкие клеевые соединения и конструкции на основе хрупких адгезивов. Разработаны конструкторско-технологические рекомендации по реализации технологии гибких клеевых соединений.
  7. Созданы новые методы и приборы для оперативной оценки адгезионных свойств поверхностей твердых тел и прочности адгезионных соединений: динамический метод оценки адгезии, включающие контроль характера разрушения адгезионных соединений.
  8. Использование разработанных методов экспериментального исследования в сочетании с дополнительными оценками электрических свойств поверхностей позволило автору сформулировать основной принцип получения высокой прочности адгезионных соединений, основанный на хемосорбционном взаимодействии поверхности твердого тела и полимерного адгезива.
  9. Разработаны и внедрены в производство нормативно-технологическая документация и инструкции, регламентирующие основные этапы подготовки поверхностей сплавов алюминия и технологии получения высокопрочных адгезионных соединений.
- Результаты работы внедрены на предприятии ВСК "Свидник" при производстве вертолетов.

## ПУБЛИКАЦИИ

1. Wiącek Z. Struktura warstewek tlenkowych na Al, Polimery nr 2, s.61, 1977.
2. Wiącek Z.: Wpływ uszczelnienia  $Al_2O_3$  anodowanego Al, Polimery nr 3, s.97, 1977.
3. Wiącek Z.: Możliwości zastosowania klejów cyjanoakrylowych w połączeniach konstrukcyjnych, (Folia Sco. Sc Lublinensis 1979) Biuletyn LTN vol. 21, nr 2, s.107, 1979.
4. Wiącek Z.: Badania wpływu przygotowania powierzchni metali na wytrzymałość połączeń klejowych, Folia Sco. Sc Lublinensis 1979) Biuletyn LTN vol. 21, nr 2, s.115, 1979.
5. Popko H., Chabros W., Wiącek Z.: Badania materiałów konstrukcyjnych homogenizatorów, Prace ITiEM, seria C, Nr 1, I Konf. N-T, s.232, wyd. uczeln. PL, 1979.
6. Wiącek Z.: Badania przyczyn powstawania na bieżni pierścieni łożysk i elementach tocznych obróbczych wad powierzchni., Prace ITiEM, seria C, Nr 1, I Konf. N-T, wyd. uczeln. PL, 1979.
7. Popko H., Chabros W., Wiącek Z.: Materiały konstrukcyjne homogenizatorów ciśnieniowych, Prace ITiEM, Konf. N-T - Homogenizacja w przemyśle spożywczym, Pol. Lub., 1981.
8. Wiącek Z.: Klejenie stali kwasoodpornej przy użyciu kleju WK-3, Prace ITiEM, seria C, Nr 2, s.115, II Konf. N-T, Wyd. Uczeln. PL, 1982.
9. Wiącek Z.: Uproszczona technologia przygotowania powierzchni stopów Al do zgrzewania, Prace ITiEM, seria C, Nr 2, s.119, II Konf. N-T, Wyd. Uczeln. PL, 1982.
10. Wiącek Z.: Nietypowa korozja utwardzonych dyspersyjnie stopów Al, Prace ITiEM, seria C, Nr 3, s.240, I-sze Środowiskowe Symp. Nauk., Wyd. Uczeln. PL, 1983.
11. Wiącek Z., Wiechecki W.: Powłoki metaliczne z proszków „Elementa” w regeneracji narzędzi, Prace ITiEM, seria C, Nr 3, s.244, I-sze Środowiskowe Symp. Nauk., Wyd. Uczeln. PL, 1983.
12. Wiącek Z., Szewczyk S., Lepecki A.: Technologiczne aspekty regeneracji części wymienników

- ciepła wykonanych ze stali 18-8, Prace ITiEM, seria C, Nr 4, s.252, Materiały Konferencyjne, Wyd. Uczeln. PL, 1983.
13. Wiącek Z.: Szybka metoda oceny stanu przygotowania powierzchni metali do klejenia, Polimery nr 6, s.206, 1983.
  14. Wiącek Z.: Pokrywanie galwaniczne anodowanych stopów Al, Prace ITiEM, Seria B nr 11, Mechanika, Wyd. Uczeln. 1984.
  15. Wiącek Z.: Wpływ warunków wytwarzania elementów łożysk tocznych na pojawienie się punktowych wad powierzchni., Prace ITiEM, Seria B nr 11, Mechanika, Wyd. Uczeln. 1984.
  16. Wiącek Z.: Badania wpływu punktowych wad powierzchniowych kulek na żywotność łożysk tocznych, Prace ITiEM, Seria B nr 11, Mechanika, Wyd. Uczeln. 1984.
  17. Wiącek Z., Wiechecki W., Zwoliński A.: Powłoki galwaniczne podwyższające odporność na korozję i ścieranie po nagniataniu elektromechanicznym, Prace ITiEM, Materiały konferencyjne seria C, nr 6, s.140, Wyd. Uczeln. 1984.
  18. Wiącek Z.: Wpływ zanieczyszczeń kąpieli solnych na jakość powierzchni w izotermicznym jawnym hartowaniu, Prace ITiEM, Mat. Konf. seria C, nr 6, s.136, Wyd. Uczeln. 1984.
  19. Wiącek Z.: Przenikanie gazów przez mikroporowatość powłok chromowych, Prace ITiEM, Materiały konferencyjne seria C, nr 6, s.136, Wyd. Uczeln. 1984.
  20. Wiącek Z.: Możliwości wykorzystania próby oddzierania do oceny stanu przygotowania powierzchni metali łączonych klejami kruchymi, Polimery nr 9, s.112, 1986.
  21. Wiącek Z.: Badania wpływu stanu powierzchni metali lekkich na jakość połączeń adhezyjnych, **Monografia** - Mechanika 40, Wyd.Uczeln. P.L. 1987 s. 111.
  22. Wiącek Z.: Wpływ struktury powierzchni stopów Al na wytrzymałość połączeń klejowych, Polimery nr 9, s.368, 1987.
  23. Wiącek Z., Wiechecki W.: Ocena wad powierzchniowych ujawnionych na kulowanych dźwigarach po anodowaniu. Materiały Konferencyjne Wyd. Uczeln. 1988 s. 93.
  24. Wiącek Z., Wiechecki W.: Analiza przyczyn powstawania wad powierzchniowych w procesie wytwarzania dźwigarów wirnika nośnego śmigłowca w warunkach WSK Świdnik, Materiały Konferencyjne Wyd. Uczeln. 1988 s.103.
  25. Wiącek Z., Kisiel J.: Badania właściwości użytkowych pasków gumowych stosowanych do magnetofonów, Artykuł - Prace Wydz. Mechan. Wyd. Uczeln. 1988 s. 87.
  26. Wiącek Z.: Badania wpływu stanu powierzchni stopów Al na wytrzymałość i trwałość połączeń klejowych, Artykuł - Prace Wyd. Uczeln. 1988 s.89.
  27. Wiącek Z.: Dynamiczna metoda oznaczania odhezyjnych właściwości powierzchni metali, Polimery nr 10, s. 387, 1991.
  28. Wiącek Z.: Oznaczanie adhezyjnych właściwości powierzchni metali - Badania powierzchni klejonych. Polimery nr 11-12, s. 440, 1991.
  29. Wiącek Z.: Badania defektoskopowe przy użyciu pierwiastków radioaktywnych, Przegląd Mechaniczny nr 23-24, s.12, 1993.
  30. Wiącek Z.: patent nr 36154/83.
  31. Wiącek Z.: patent nr 229856/88.
  32. Wiącek Z.: patent nr 245417/89.
  33. Wiącek Z.: patent nr 285776/93.
  34. Вѣнцек З.: Влияние структуры поверхности сплавов алюминия на адгезионную прочность клеевых соединений. Работа представлена 13.01.1995 в ИММС АНБ - Гомель.

35. Здислав Вёнчек: Исследования прочности адгезионных соединений алюминий-клей. Конференция в рамках проблемы „Наука и Мир” Бресть 1995 ч. III, с. 107.
36. Wiącek Z.: Structure of oxide layers on aluminium and their effect on the strenght of anhesive joints. Part 1. Effect of conditions of formation of the oxide layers, Intern. Polymer Sci. and Techn., Vol. 4, No. 12, 1977, s.59-63.
37. Wiącek Z.: Rapid method for evaluation of the quality of metal surfaces prepared for adhesive bonding; Intern. Polymer Sci. and Techn., Vol. 11, No. 5, 1984, s. 68-69.
38. Wiącek Z.: Wpływ budowy strukturalnej powierzchni stopów aluminium na wytrzymałość adhezyjną połączeń klejowych. **Monografia**. Wyd. Uczelniane PL, Lublin 1993, str 1+166.

## РЕЗЮМЕ

В работе представлены результаты исследований адгезионных свойств поверхностей сплавов алюминия, различными методами подготовленных к склеиванию.

Это методы механической обработки поверхностей (шлифование, пескоструйная и дробеструйная обработки); удаление поверхностных слоев физико-химическими методами (обезжиривание, протравливание); более сложные процессы, включающие несколько операций, таких как протравливание с образованием конверсионных слоев в результате химических или электрохимических реакций; использование промежуточных слоев и прокладок для придания гибкости клеявым соединениям. Автор получил оригинальные результаты, касающиеся свойств поверхностей, которые существенным образом влияют на адгезию.

Кроме отдельных технологических решений, прежде всего достигнут прогресс в области физики и химии поверхностей сплавов алюминия. Указаны факторы, определяющие адгезионную активность поверхности и механизм возникающих связей типа металл Al - полимер. Главные факторы - это:

- отсутствие в поверхностном слое основания загрязнений, возникающих при металлургических процессах;
- образование большой густоты активных центров на поверхности в результате протравливания в растворах неселективного действия;
- образование конверсионного кислородного слоя в процессе химического протравливания;
- создание электрохимическим путем конверсионного слоя заданной структуры (перпендикулярность ячеек  $Al_2O_3$ ) и большой полярности;
- достижение повышенной коррозионной стойкости конверсионных слоев без утраты адгезионной активности при строго определенных условиях заполнения пор;
- нагревание очень тонких полимерных подслоев с доступом воздуха.

Полученные результаты свидетельствуют, что высокие значения сил адгезии являются результатом возникающих химических связей между  $Al_2O_3$  и функциональными группами полимеров.

Также кратко представлен оригинальный динамический метод измерения адгезионной прочности связей типа металл-полимер.

## Summary

The study presents the results of investigating properties of Al-alloys formed as an effect of preliminary treatment prescribed for the glueing process. Interesting results were obtained by starting with mechanical treatment (grinding, sanding, balling), then removing outer layers by physico-chemical methods (degreasing, etching) and by more complex processes including a number of treatments, such as etching in conjunction with chemical oxidation and with anodic oxidation, to finish with the application of sublayers and interlayers which make the glue junctions more elastic. The most interesting part of the results concerns the surface properties which significantly influence adhesion.

Apart from finding particular ways of solving some technical problems, the investigation contributes, above all, to progress in the physics and chemistry of the surface of Al-alloys. In addition, it helps to define factors determining the adhesive activity of the surface and the way in which the bond of the type of Al-polymer occurs.

The main factors are as follows:

- absence in the top layer of metal foundation of pollutions originating in metallurgical processes;
- formation of active centres of high density on the surface as a result of etching with solutions of non-selective activity;
- formation of a conversive oxide layer in the process of chemical etching;
- layers of anodic oxide which have a specific structure with cell perpendicularity  $Al_3O_3$  and high polarity;
- achievement of increased resistance to corrosion by anodic layers  $Al_2O_3$  without any loss of adhesive activity in strictly defined conditions of filling up pores;
- calcining extra thin polymer sublayers with access of air which confirms that high values of adhesive force are the result of the forming of chemical bonds between  $Al_2O_3$  and functional polymer groups.

In addition, a short presentation is made of an original dynamic method of measuring the endurance of compounds of metal-polymer type.



AB 37.550

ISBN 84-6110-42-8

436135

AB 37.320

ISBN 83-87270-45-8