

TC4钛合金桨叶包铁胶接 表面处理工艺研究

李文,朱彦海,孙刚,张艳苓

(中国航空制造技术研究院,北京 100024)

[摘要] 分别研究了酸洗、硫酸阳极氧化、微弧氧化3种表面处理工艺对钛合金胶接性能的影响,通过拉伸剪切试验测试了不同表面处理后钛合金板-板胶接试样的剪切强度。钛合金空白试样剪切强度为30.1MPa,破坏形式为粘附破坏;酸洗试样剪切强度为45.3MPa,破坏形式为部分粘附破坏,部分内聚破坏;阳极氧化试样剪切强度为61.6MPa,破坏形式为内聚破坏;微弧氧化试样剪切强度为9MPa左右,破坏形式为氧化膜层中间撕裂。结果表明,酸洗和硫酸阳极氧化均能提高钛合金表面的胶接性能,微弧氧化不能提高钛合金表面的胶接性能。其中,硫酸阳极氧化可形成明显的微观粗糙度结构,增大了胶接面积,提高表面与胶黏剂的吸附力,当氧化电压为25V时,胶接性能最佳。

关键词: 钛合金;胶接;表面处理;剪切强度;粗糙度

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2019.21.047



李文

硕士,高级工程师,主要从事腐蚀与防护、表面改性技术的基础研究及工程化应用技术研究,先后承担和参加了多项预研和型号攻关项目。

直升机的旋翼桨叶前缘包铁可以提高复合材料桨叶抗砂蚀能力和抗冲击性能。我国现役直升机前缘包铁采用不锈钢制造,其制造工艺为不锈钢薄板单面喷砂,冷成形后喷砂面与复材桨叶胶接成为一体。旋翼桨叶作为直升机的主要振源之一,承受高周低应力疲劳^[1],由于冷成形工艺存在残余应力,包铁与复材桨叶粘接强度低及耐久性差,且不锈钢包铁密度大,在桨叶高速旋转过程中易发生胶接脱落而影响飞行安全^[2];另外不锈钢耐腐蚀性差,当直升机在海洋大气环境服役时发生腐蚀而影响装备可靠性。

钛合金具有密度小、强度高、耐高温性好、抗腐蚀性好、抗冲击振动性能好等优良的性能,特别是与碳纤维及其他复合材料有良好的电学相容性^[3],成为替代不锈钢应用于前缘

包铁制造的一种理想材料。国外直升机中,有许多旋翼桨叶已经成功采用了钛合金的前缘包铁,如米-28、CH-47、BO105等直升机。

但是,钛合金在大气中自然生成一层疏松多孔的氧化膜,使其表面活性降低,导致钛合金胶接接头强度低、耐久性差,是钛合金胶接结构急需解决的关键问题^[4]。在胶接前对钛合金进行表面处理是提高接头性能的有效手段,主要的表面处理工艺有喷砂、机械打磨、化学蚀刻、电化学处理、激光毛化等^[5-7]。本文将主要研究酸洗、硫酸阳极氧化及微弧氧化3种表面处理工艺对TC4钛合金胶接接头强度的影响及其原因分析。

试验及方法

试验所用的材料为TC4钛合金板材,其化学成分见表1。试样尺寸

为 100mm×25mm×1.6mm,经过不同的表面处理之后进行板-板胶接,胶接试样按照 GB7124—86《胶粘剂拉伸剪切强度测定方法》进行剪切强度测试,测试设备为深圳三思公司生产的 CMT5504 电子材料试验机,加载速度为 2mm/min,剪切试样如图 1 所示。

钛合金试样胶接前的表面处理包括酸洗、阳极氧化和微弧氧化。其中空白试样仅仅进行丙酮除油清洗,酸洗工艺为在 150~450mL/L 的硝酸和 20~100mL/L 的氢氟酸混合溶液中,室温下清洗 5~10min;阳极氧化工艺为试样经过除油和酸洗之后,在 160g/L 的硫酸溶液中进行恒压阳极氧化,氧化电压分别为 10V、25V、40V,氧化时间 10min;微弧氧化工艺为在 10g/L 硅酸钠、0.5g/L 氯化钠和 3g/L 硼酸钠混合溶液中,终止电压分别为 430V、450V、470V,氧化时间 15min。

试样经过表面处理后,在 4h 内胶接并固化,本研究选取了在复合材料上获得应用性能良好的黑龙江石化所 J-272 胶膜,其胶接固化工艺为,将被粘试件平放在烘箱中,固化压力为 (0.30±0.02)MPa,从室温开始升温,升温速度为 2~4°C/min,加热到 120~125°C,然后停止加热并保压保温 2h。试样在保持压力下,自然降温至 60°C 以下卸压。

结果与讨论

1 酸洗对钛合金胶接性能的影响

酸洗是目前航天领域广泛应用的钛合金胶接表面处理工艺,该工艺简单、操作便利。酸洗可去除掉钛合金表面自然生成的疏松的氧化层,裸露出活性较高的金属基体,且酸洗会一定程度对表面进行腐蚀,增大钛合金表面的微观粗糙度^[8],胶接时有利于增强胶黏剂与金属表面的机械咬合力,提高胶接接头强度。图 2 是空白试样和酸洗试样剪切强度对比结

果,可见经酸洗后板-板胶接的剪切强度由 30.1MPa 提高至 45.3MPa,性能提升 50.5%。钛合金空白试样的破坏形式为粘附破坏,说明钛合金表面与胶黏剂的粘接并不牢固,拉伸剪切试验过程中,胶黏剂从钛合金表面脱落,导致胶接试样发生破坏。而经过酸洗后,其破坏形式为部分粘附破坏,部分内聚破坏,可见经过酸洗之后,裸露的金属表面与胶黏剂的粘接强度要大于未经酸洗的表面,拉伸剪切试验发生破坏时,部分胶黏剂仍与金属表面牢固粘接在一起。

2 阳极氧化对钛合金胶接性能的影响

钛合金胶接表面阳极氧化工艺一般为铬酸阳极氧化和碱性阳极氧化(NaTESi)^[9]。铬酸阳极氧化膜层具有较高的胶接强度和湿热耐久性,但是铬酸存在极大的环境污染性,已被列为禁止工艺;NaTESi 工艺性能优异,胶接接头湿热耐久性极佳,但是溶液成分复杂,不利于大规模推广应用。钛合金硫酸阳极氧化是一种广泛应用的表面处理工艺,工艺简单且操作便利,已在航空工业多个型号上获得应用。本研究考察硫酸阳极

表1 TC4钛合金化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy %

Al	V	Fe	C	N	H	O	Ti
5.5~6.8	3.5~4.5	≤ 0.30	≤ 0.10	≤ 0.05	≤ 0.015	≤ 0.20	余量

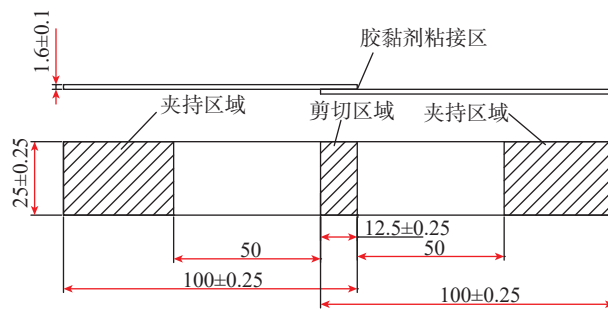


图1 剪切强度试样尺寸和规格(mm)

Fig.1 Size and specification of tensile shear sample

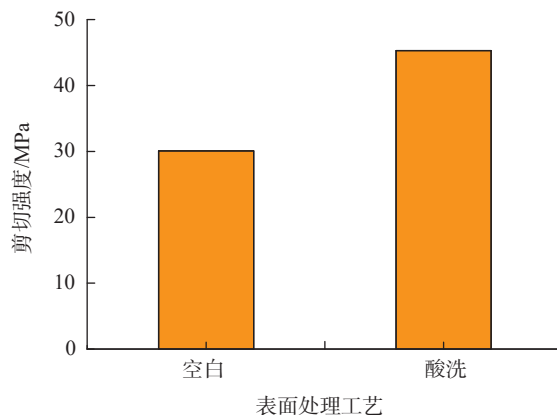


图2 酸洗工艺对钛合金胶接剪切强度的影响

Fig.2 Influence of acid wash on bonding shear strength of titanium alloy

氧化对钛合金表面胶接性能的影响。图3是不同阳极氧化电压的试样剪切强度测试结果,随着阳极氧化电压的升高,剪切强度呈现先增大后减少的趋势,当氧化电压为25V时,剪切强度达到最大值61.6MPa,与空白试样相比,剪切强度最高可提高约1倍。

图4是阳极氧化剪切试样的典型破坏形式,可以看出,剪切试样以内聚破坏为主,少量部位为粘附破坏,氧化膜与基体结合完整,未出现铬酸阳极氧化胶接试样氧化膜与基体脱落的现象^[10],这说明钛合金硫酸阳极氧化膜与基体结合力极佳,对胶接性能有显著提升。

3 微弧氧化对钛合金胶接性能的影响

微弧氧化过程中,在钛合金表面均匀产生许多快速游动的放电微区,由于放电瞬时的高温高压作用^[11-13],在钛合金表面生长出一层较厚的陶

瓷氧化膜,该膜层表面分布有火山状的微孔。从理论分析,在胶接时,氧化膜的微孔形成镶嵌结构,有利于胶黏剂渗入其中,形成强力的机械咬合,从而可以提高钛合金表面的胶接性能。

本研究在硅酸钠溶液体系中制备了钛合金微弧氧化试样并进行胶接,胶接接头剪切强度结果如图5所示。结果显示,经过微弧氧化处理后,钛合金的胶接性能大幅下降,试样剪切强度由30.1MPa下降至9MPa左右,微弧氧化电压对胶接接头性能的影响并不明显,电压由430V升至470V时剪切强度并无明显变化。图6是微弧氧化胶接试样的典型失效模式,可以看出,试样上没有胶黏剂残留,也没有裸露出金属基体,说明胶接接头破坏没有发生在胶黏剂与氧化膜之间,也没有发生在胶黏剂内部,而是发生在氧化膜内部。这是因为微弧氧化膜层由靠近基材的致密

层和表面的疏松层组成,疏松层与致密层的内部聚合力并不高,低于疏松层与胶黏剂之间粘接力,同时也低于致密层与基体的冶金结合力,因此在拉伸剪切的试验过程中,破坏发生在氧化膜层的内部。

4 酸洗和阳极氧化提高钛合金胶接性能分析

表面处理工艺主要是通过改善钛合金的表面形貌和化学特性来提高其与胶黏剂的粘接强度,通过形成具有多孔结构或栏状层细胞结构的表面形貌,来增加表面微观粗糙度,加强机械互锁,从而提高表面胶接性能。图7是分别是钛合金、经过酸洗及经过阳极氧化后钛合金的表面微

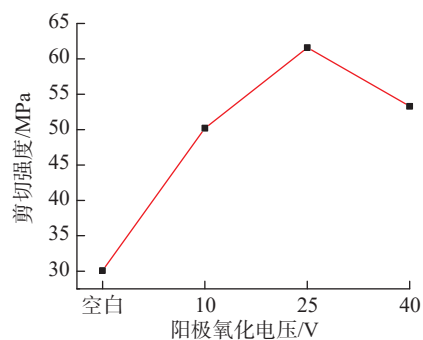


图3 阳极氧化对胶接剪切强度的影响
Fig.3 Influence of anodizing oxidation on bonding shear strength of titanium alloy

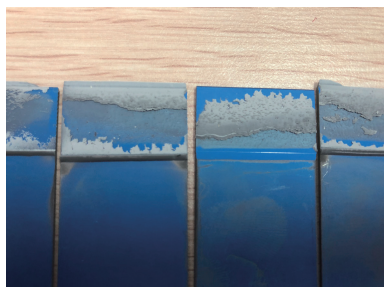


图4 阳极氧化剪切试样典型失效模式
Fig.4 Failure forms of anodizing oxidation samples

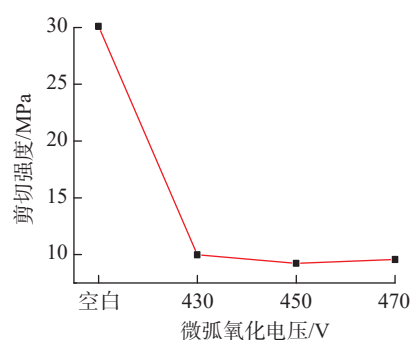
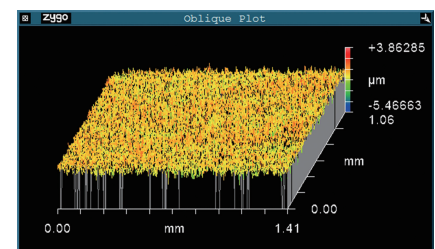


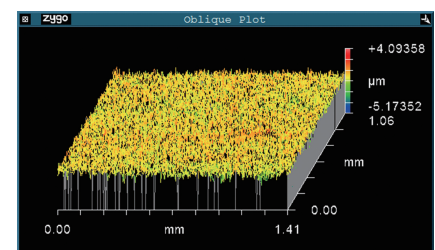
图5 微弧氧化对胶接剪切强度的影响
Fig.5 Influence of micro-arc oxidation on bonding shear strength of titanium alloy



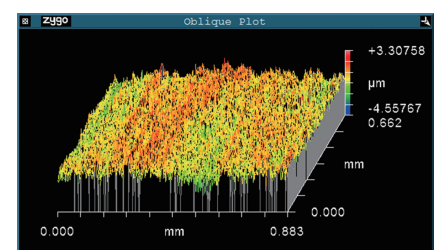
图6 微弧氧化剪切试样典型失效模式
Fig.6 Failure forms of micro-arc oxidation samples



(a) 钛合金表面



(b) 钛合金酸洗表面



(c) 钛合金阳极氧化表面

图7 钛合金基材、酸洗及阳极氧化表面的微观粗糙度形貌

Fig.7 Micro rough structures of wash acid sample, anodizing oxidation sample, and control sample

表2 钛合金基材、酸洗及阳极氧化表面的微观粗糙度测量结果

Table 2 Micro-roughness measurement results of the surface with wash acid, anodizing oxidation, and control sample

表面状态	粗糙度值 $R_a/\mu\text{m}$
基材	0.437
酸洗	0.452
阳极氧化	0.542

观粗糙度测量结果,其具体测量值如表2所示。钛合金经过酸洗后,对比未经处理的表面,其微观粗糙度略有增加,一定程度上可以改善钛合金的胶接性能,最主要的原因是酸洗可以去除掉钛合金表面自身生成的疏松多孔的氧化膜,裸露出钛合金基体,从而提高其与胶黏剂的结合力。阳极氧化的表面则具有非常明显的微观粗糙度,从图7(c)可以看出来,对比钛合金和酸洗表面,阳极氧化表面出现了明显的波峰与波谷,微观粗糙度的存在使得粘接面积变大,有利于提高胶接性能;另外,阳极氧化膜具有较高的亲水性能^[14],也可以提高钛合金表面与胶黏剂的吸附力。

结论

(1)与钛合金原始状态相比,酸洗和阳极氧化均能提高其表面胶接性能,阳极氧化对钛合金胶接性能的提高优于酸洗,微弧氧化工艺导致胶接性能下降。

(2)阳极氧化使钛合金表面形成明显的微观粗糙度,从而提高胶接性能。当氧化电压为25V时,钛合金胶接试样的剪切强度由30.1MPa提高至61.6MPa。

参考文献

[1] 胡和平,邓景辉.直升机旋翼桨叶复合材料选材现状与分析[J].直升机技术,2002(1):1-5.

HU Heping, DENG Jinghui. Status and analysis of selected composite material for helicopter rotor blade[J]. Helicopter Technique, 2002(1): 1-5.

[2] 黄珺,吴明忠,洪海华.钛合金包铁在复合材料桨叶上的应用研究[J].直升机技术,2014(4):29-35.

HUANG Jun, WU Mingzhong, HONG Haihua. Research of titanium-alloy leading edge protection on the composite blade[J]. Helicopter Technique, 2014(4): 29-35.

[3] 卢超,邹冠华,马国威.航空钛合金板胶接表面粗糙度的超声测量[J].测试技术学报,2008,22(1):60-65.

LU Chao, WU Guanhua, MA Guowei. Improved pulsed ultrasonic spectroscopy for adhesive surface roughness measurement of aerial titanium alloy plates[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2008, 22(1): 60-65.

[4] 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, 2002, 34: 46-54.

[5] 王嘉陵.钛合金粘接件表面技术研究[J].粘接,2005,26(1):24-25.

Wang Jialing. Study on surface pretreatment of titanium alloy adhered[J]. Adhesion, 2005, 26(1): 24-25.

[6] 曲春艳,李琳,王德志.钛合金胶接表面处理研究[J].材料工程,2010(12):82-85.

QU Chunyan, LI Lin, WANG Dezhi. Study on surface treatment of titanium alloy for adhesive bonding[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(12): 82-85.

[7] 蒋百灵,张菊梅,时惠英.钛合金微弧氧化膜表面形貌对膜/环氧树脂结合强度的影响[J].中国有色金属学报,2004,14(4):539-542.

JIANG Bailing, ZHANG Jumei, SHI Huiying. Effect of surface morphology of micro-arc oxidation coatings of titanium alloy on bonding strength of coating/ epoxy resin[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 539-542.

[8] 宿凯,曲春艳,王德志,等.钛合金

表面阳极化处理对钛合金/复合材料胶接性能的研[J].化学与粘合,2013,35(4):33-36.

SU Kai, QU Chunyan, WANG Dezhi, et al. Study on the effects of the anodization surface treatment on the bonding properties of titanium alloy/composite materials[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(4): 33-36.

[9] 王晓蔚,徐修成.钛合金胶接及表面处理[J].航空制造工程,1996(2):17-19.

WANG Xiaowei, XU Xiucheng. The adhesive bonds and surface treatments of titanium alloy[J]. Aviation Manufacturing Engineering, 1996(2): 17-19.

[10] 周希文,谢兰生,黄珺,等.阳极氧化对TB8钛合金粘接性能的影响[J].机械设计与制造工程,2014,43(2):63-66.

ZHOU Xiwen, XIE Lansheng, HUANG Jun, et al. Effect of anodizing on bonding properties of TB8 titanium alloy[J]. Machine Design and Manufacturing Engineering, 2014, 43(2): 63-66.

[11] KURZE P, KRYSMANN W, SCHRECKENBACH J, et al. Coloured ANOD layers on aluminium[J]. Crystal Research & Technology, 1987, 22(1): 53-58.

[12] VAN T B, BROWN S D, WIRTZ G P. Mechanism of anodic spark deposition[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1977, 56(6): 563-566.

[13] KRYSMANN W, KURZE P, DITTRICH K H, et al. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOD)[J]. Crystal Research & Technology, 1984, 19(7): 973-979.

[14] 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 process on bonding properties of TB8 titanium alloy and composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015, 35(6): 53-59.

通讯作者:李文, E-mail: liwen1013@126.com。

Study on Adhesive Bonding Surface Treatment Process of TC4 Titanium Alloy Leading Edge Protection of Blade

LI Wen, ZHU Yanhai, SUN Gang, ZHANG Yanling
(AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

[ABSTRACT] In this study, the adhesion properties of titanium alloy after three different surface treatments, i.e., acid wash, sulfuric acid anodizing and micro-arc oxidation, were investigated by tensile shear tests based on plate-specimens. The control sample (without any surface treatment) exhibits a shear strength of 30.1MPa and features an adhesion failure. The acid wash sample shows a shear strength of 45.3MPa, half adhesion failure and half cohesive failure. The anodized sample possesses the optimal shear strength of 61.6MPa, and shows cohesive failure. But the micro-arc oxidation sample only has a shear strength of 9MPa and fails in intermediate tear of the oxide film layer. The results indicate that both acid wash and sulfuric acid anodizing can improve the adhesion properties, whereas micro-arc oxidation treatment cannot. In the case of anodizing in sulfuric acid, abundant micro rough structures are formed and generating higher bonding area, which leads to improved adsorption force of the surface. The bonding performance is optimal when the anodizing voltage was 25V.

Keywords: Titanium alloy; Adhesive bonding; Surface treatment; Shear strength; Roughness

(责编 知舟)

(上接第39页)

Research on Principle and Application of Warm Laser Shock Processing Technology

ZHAO Jibin^{1,2}, LU Ying^{1,2}, QIAO Hongchao^{1,2}, SUN Boyu^{1,2}

(1. Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Institutes for Robotics and Intelligent Manufacturing, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110169, China)

[ABSTRACT] This paper introduced the principle and application of warm laser shock peening, aiming at the existing problems in engineering application, and summarized the research status and academic achievements of domestic and foreign. From residual stress failure and tissue instability under high-temperature and alternating load, the mechanism of residual stress release induced by laser shock peening was analyzed. The auxiliary heat source based on laser shock peening is analyzed (WLSP), which can promote dynamic strain aging and dynamic precipitation in the process of laser impact reinforcement (LSP), and the dispersion distribution reinforcement phase is precipitated around the dense dislocation, and the strengthening phase is further nailed and positioned. Fault forms air mass. The stability of high temperature tissue and creep resistance of the material are significantly improved. At last, the future development of warm laser shock peening was looked forward.

Keywords: Warm laser shock peening ; Residual stress release ; Organizational instability; Creep resistance; Strengthening phase

(责编 知舟)