

ZDZISŁAW WIĄCEK

ul. Narutowicza 31/23, 20-016 Lublin

Ocena właściwości adhezyjnych utlenionych powierzchni stopów aluminium w świetle teorii adsorpcji

ESTIMATION OF ADHESIVE PROPERTIES OF OXIDATED SURFACES OF ALUMINUM ALLOYS IN THE LIGHT OF THEORY OF ADSORPTION

Summary — Theoretical approach to the problems of adhesion does not give a possibility to elaborate an universal theory describing the phenomena occurring at the aluminum — polymer border during gluing and to consider these phenomena in experimental research works. The results of investigations of adhesion properties of Al. alloys surfaces prepared for gluing at various conditions of etching (Fig. 1, Table 1) and anodic oxidation followed with sealing (Tables 2 and 3). It has been stated that the presence of thin oxide layer on the gluing Al surface is a necessary condition to obtain high adhesive strength, as this layer allows to create chemisorption bonds (Fig. 7). The structure of this layer (Figs. 5 and 6) affects significantly the adhesive strength. It has been also stated that geometrical shape of metal surface profile (Fig. 4) changes its adhesive activity not much.

Key words: gluing of aluminum, etching, anodic oxidation, geometrical characteristic of a surface. adhesive strength.

Duża wytrzymałość adhezyjna połączeń klejowych części ze stopów Al pokrytych tlenkowymi warstewkami konwersyjnymi jest spowodowana silnymi wiązaniami chemicznymi pomiędzy przylegającymi fazami. Założenie to zostało potwierdzone przez autora w toku wieloletnich badań zmierzających do utworzenia struktury powierzchni o najlepszych właściwościach adhezyjnych.

Pojęcie aktywnych powierzchni jest niezbędne w rozważaniach zjawisk towarzyszących klejeniu. Występowanie ładunków elektrycznych jonów i biegunowych zagęszczeń elektronów stanowi źródło powstawania dipoli. Pole sił pochodzące od dipoli oddziałuje znacznie silniej niż inne aktywne centra, m.in. wywołane siłami dyspersji. Bardzo pożyteczne dotyczące tego zagadnienia informacje można znaleźć w [1].

Utworzenie chemicznych wiązań pomiędzy anodowaną powierzchnią Al i polimerem (klejem) jest możliwe tylko wtedy, gdy cząsteczki obecne na granicy faz mają energię większą od wartości energii aktywacji procesu chemicznego.

Tlenki Al_2O_3 uformowane na powierzchni Al w procesach przewidzianych technologią obróbki wstępnej części klejonych — jeżeli charakteryzują się korzystną orientacją struktury krystalicznej, regularną strukturą komórkową warstewki anodowej i niestechiometrycznością jej składu jonowego — jako związki silnie jonowe decydują o stopniu spolaryzowania powierzchni [1—5].

Najsilniejsze oddziaływania, połączone z przeniesieniem elektronów, są spowodowane siłami wiązań chemicznych. Hipotezy [6] o dominującym znaczeniu adhezji mechanicznej — zwłaszcza wówczas, gdy powierzchnie klejone pokryte są warstewką anodową — autor niniejszego opracowania nie potwierdza [7].

ZJAWISKA ADHEZJI W ŚWIETLE TEORII SNYDERA

Istniejące teorie dotyczące zjawisk adhezji bynajmniej nie ułatwiają zrozumienia procesów zachodzących na powierzchni styku pomiędzy przylegającymi substancjami i, praktycznie biorąc, są nie do wykorzystania ze względu na ich złożoność oraz wzajemną niezgodność, przynajmniej w niektórych zakresach badanych zjawisk [1—3]. Stosunkowo duża przejrzystość cechuje jedynie proces klejenia metali.

Powszechnie uznawana teoria wyjaśniająca kompleks zjawisk zachodzących na granicy przylegania polimeru do metalu opiera się na analizie oddziaływań międzycząsteczkowych. Mechanizm tworzenia wiązań adhezyjnych najłatwiej rozpatrywać na podstawie sił elektrostatycznego przyciągania (powierzchniowych); siły te należy uwzględnić tylko wtedy, gdy doprowadzają one do utworzenia trwałych złącz. Dokonywania analizy procesów, na które wywierają wpływ siły powierzchniowe typu jon-dipol, ułatwia równanie (1):

$$F = ze\mu \cdot \cos\Theta / \epsilon r^3 \quad (1)$$

gdzie: z — wartościowość jonu, μ — moment dipolowy grupy funkcyjnej polimeru, ϵ — przenikalność dielektryczna, Θ oraz r — odpowiednio wymiar kąta zwilżania i odległość pomiędzy oddziaływującymi elementami, e — ładunek elektryczny.

Snyder ocenia strukturę powierzchni tworząc model fizyczny, który można wykorzystać także w pracach empirycznych. Według tego adsorpcyjnego modelu Snydera, fizyczna i chemiczna struktura powierzchni adsorbenta decyduje o energii adsorpcji poszczególnych substancji i tym samym determinuje ich współczynnik rozdziału adsorpcyjnego K [8]. Zależność współczynnika K od energii adsorpcji Snyder wyprowadza z termodynamicznej stałej równowagi i jej zależności od standardowej, wolnej energii adsorpcji E opisanej równaniem:

$$\log K = \log V_a - \Delta E \quad (2)$$

gdzie: V_a — objętość fazy zaadsorbowanej na powierzchni adsorbenta, ΔE — złożona funkcja aktywności adsorbenta α w oddziaływaniu z substancją x .

Równanie (2) można zatem przekształcić:

$$\log K = \log V_a + \alpha[f(x)] \quad (3)$$

W przypadku heterogeniczności powierzchni, funkcja aktywności $\alpha[f(x)]$ staje się wyrażeniem skomplikowanym. W rzeczywistości funkcja uwzględniająca aktywność adsorbenta, np. Al_2O_3 otrzymanego w anodowaniu, musi przybrać postać bardziej rozwiniętą:

$$\log K = \log V_a + \alpha[f(x_1) + f(x_2) + f(x_3) + \dots] \quad (4)$$

przy czym każdy poszczególny człon wyraża wpływ np. grubości warstewki $f(x_1)$, jej kształtu geometrycznego $f(x_2)$, budowy strukturalnej $f(x_3)$, składu chemicznego $f(x_4)$, liczby porów $f(x_5)$, stopnia spolaryzowania tlenków $f(x_6)$ itd.

Należy zaznaczyć, że każdy z tych pojedynczych członów funkcji również nie jest prosty. Na przykład grubość powstającej warstewki Al_2O_3 zależy od wartości strumienia jonów przedstawionej równaniem:

$$J = J_0 \exp(\mu E / RT) \quad (5)$$

gdzie: J — strumień Al , J_0 — strumień jonów wymiany (czyli przewodnictwo omowe), μ — aktywność dipolu, E — potencjał pola elektrycznego, R — stała gazowa, T — temperatura w K .

Podejście do adhezji według modelu Snydera daje wyobrażenie o trudnościach stworzenia uniwersalnej teorii opisującej zjawiska zachodzące w toku przedstawionego w niniejszym artykule procesu klejenia stopów Al . Uzyskanie rozwiązania z pełnym uwzględnieniem głównych, interesujących czynników występujących na wszystkich etapach adhezyjnego łączenia jest, praktycznie biorąc, niemożliwe. Problem taki występuje w przypadku wszystkich prowadzonych w praktyce procesów klejenia.

Dzięki badaniom doświadczalnym wspartym długoletnią praktyką technologiczną można jednak w pewnych indywidualnych przypadkach osiągnąć postępy w

zakresie tłumaczenia zjawisk adhezji z wykorzystaniem teorii Snydera i innych teorii dotyczących międzycząsteczkowych oddziaływań na granicy faz metal/polimer. To właśnie podejście zostało wykorzystane do zinterpretowania niektórych czynników decydujących o mechanizmie łączenia w klejeniu utlenionych stopów Al .

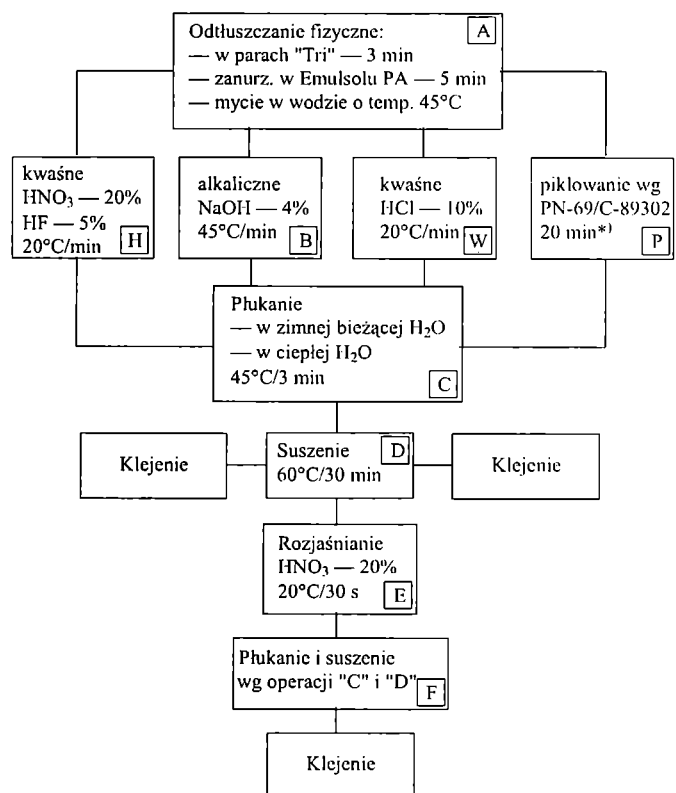
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Proces klejenia prowadzono z zastosowaniem kleju WK-3 produkcji b. ZSRR, odpowiadającego normie MRTU 6-17-289-68. Jest to klej na podstawie żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej kauczukiem.

Próbki do badań

Do klejenia użyto blach aluminiowych grubości 0,3 mm, gatunków Al , PA7 i PA10 . Z blach wycinano paski szerokości 30 mm i długości 160 mm. Wszystkie próbki po odłuszczeniu trawiono według 4 wariantów



*1) Piklowanie — skład kąpieli: H_2SO_4 (gęstość 1,82) — 150 cm^3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — 75 g, H_2O — 850 cm^3 .

Rys. 1. Schematyczny przebieg procesów przygotowania powierzchni stopów Al do klejenia metodą trawienia
Fig. 1. Schematic courses of the processes of Al alloys surfaces' preparation for gluing, by etching method

z następnymi operacjami wykończającymi. Cały ten sposób przygotowania próbek metodą trawienia przedstawia rys. 1.

Inną serię próbek przygotowywano metodą utleniania anodowego. Warstewki Al_2O_3 formowano w 15-proc. H_2SO_4 według licencyjnej instrukcji WIAM 265/84 [9] w zakresie gęstości anodowej prądu $D_A = 0,5\text{--}2,0 \text{ A/dm}^3$ ($U = \text{ok. } 20\text{V}$) i w stałej temperaturze 16°C w ciągu 20 min.

Metodyka badania złączy klejowych

Budowę strukturalną warstewek anodowych określano za pomocą mikroskopu elektronowego Tesla typu BS613.

Proces tzw. uszczelniania warstewki Al_2O_3 prowadzono w 5-proc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{pH} = 5\text{--}6$), w temp. $75\text{--}90^\circ\text{C}$ w ciągu 10–20 min.

Złącza adhezyjne badano znormalizowaną metodą oddzierania pod kątem 180° , mierząc siłę (R_0) w N/cm. Kryteria ocen ustalano w badaniach porównawczych, ponieważ żadne poprawki na wartości sił potrzebnych do oddzierania badanych pasków nie są wówczas wymagane. W wynikach za ocenę pozytywną uznawano wyłącznie paski zniszczone w 100% kohezynie.

Pomiaru oporności powierzchniowej dokonywano mostkiem Wheatstone'a przede wszystkim w celu stwierdzenia obecności bardzo cienkich warstewek konwersyjnych — błonek i pozostałości po procesach metalurgicznych.

Geometryczne ukształtowanie powierzchni i strukturę warstewek anodowych oceniano przy użyciu mikroskopu elektronowego transmisyjnego i skaningowego [10, 11].

Badania impedancji (pozornego oporu elektrycznego) powierzchni anodowanych wykonano aparatem „Alcoa”.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ocena próbek klejonych po trawieniu

Wyniki oceny złączy adhezyjnych metodą oddzierania zawiera tabela 1. Badania charakteru wytrawiania powierzchni i szczegółowa analiza rezultatów otrzymywanych w pomiarach oporności powierzchniowej (rys. 2) w korelacji z wartościami R_0 i tabelą 1 są podstawą do sformułowania następujących wniosków:

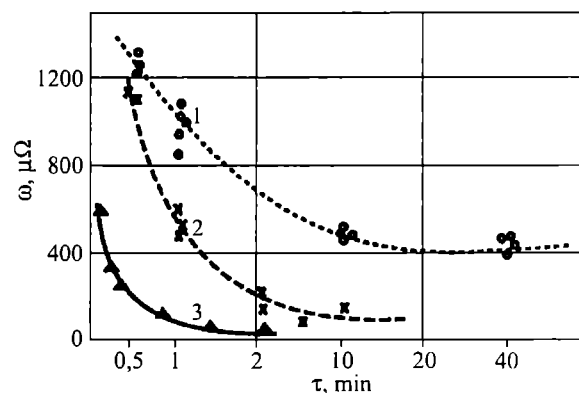
— Przedłużony czas trawienia alkalicznego (tabela 1, Lp. 1) wywołuje silne rozwinięcie powierzchni, powodując jednocześnie pogorszenie jej właściwości adhezyjnych, gdyż pod względem energetycznym staje się ona bardziej jednorodna; zanikają aktywne centra, a w ich miejscu powstają jamki trawienia o niższym poziomie energetycznym, zbliżonym do poziomu tła (rys. 3a i 3b). Dzięki rozjaśnianiu w HNO_3 (tabela 1, Lp. 3) powstaje warstewka pasywna Al_2O_3 (rys. 3c).

Brak istotnego wpływu stopnia rozwinięcia powierzchni stopów Al uzyskiwanego trawieniem chemicznym (wszystkie próbki w tabeli 1 i rys. 4) świadczy o stosunkowo małym udziale adhezji mechanicznej [6].

Tabela 1. Wpływ metod trawienia na wartość R_0 i charakter zniszczenia

Table 1. The effect of etching methods on (R_0) value and character of glue joint damage

Lp.	Sposób przygotowania powierzchni oznakowanych na rys. 1	R_0 (N/cm) próbek blach Al gatunku			Charakter zniszczenia, % zniszczenia kohezijnego		
		A1	PA7	PA10	A1	PA7	PA10
1	A, B, C, D	12	21	18	11	26	24
2	A, B, C, E, F	17	70	66	25	88	81
3	A, H, C, D	2	6	5	8	13	7
4	A, P, C, D	40	75	71	35	88	80
5	A, W, C, D	9	23	17	13	26	17

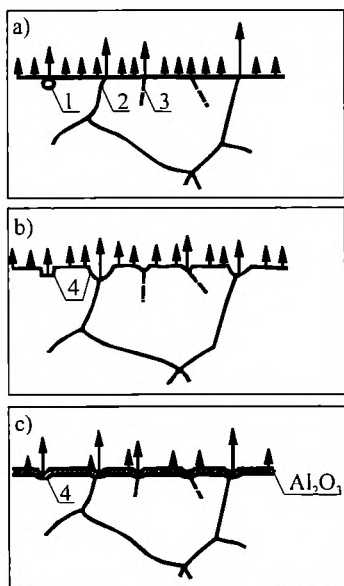


Rys. 2. Spadek oporności powierzchniowej (ω) w funkcji czasu trawienia (τ) w różnych roztworach (por. rys. 1); 1 — piklowanie, 2 — trawienie w 5-proc. NaOH + rozjaśnianie w HNO_3 , 3 — trawienie w HF

Fig. 2 Superficial resistance (ω) decreasing as a function of etching time (τ) in various solutions (see Fig. 1); 1 — pickling, 2 — etching in 5% NaOH solution + brightening in HNO_3 , 3 — etching in HF

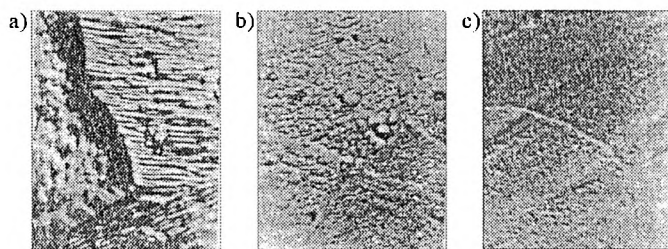
— Właściwości adhezyjne powierzchni trawionej należy oceniać na podstawie pola profilu energetycznego jej ukształtowania, z którego wynika w przybliżeniu gęstość aktywnych centrów o odpowiednim poziomie energetycznym, z równoczesnym występowaniem warstewki tlenków (hipotetyczne założenie autora, rys. 3).

— Uwzględniając profil ukształtowania geometrycznego powierzchni przez różne roztwory trawiące, autor dokonał podziału wyodrębniającego kąpiele o selektywnym trawieniu, działające głównie na aktywne centra powierzchni, tj. granice ziaren, dyslokacje, domieszki innych faz bądź lokalne zniekształcenia sieci krystalicznej



Rys. 3. Uproszczony model energetyczny powierzchni metalu w przekroju prostopadłym; wysokość strzałek daje wyobrażenie o obecności aktywnych centrów: a — przed trawieniem, b — po trawieniu, c — po utlenieniu; 1 — obca faza, 2 — granica ziarna, 3 — linia dyslokacji, 4 — jamki trawienia

Fig. 3. Simplified energetic model of metal surface in perpendicular section; pointers heights give an idea of active centres' presence: a — before etching, b — after etching, c — after oxidation; 1 — strange phase, 2 — grain border, 3 — dislocation line, 4 — etching cavities



Rys. 4. Fotografie struktury geometrycznej powierzchni wytrawionej: a — w roztworze kwaśnym z dodatkiem HF, b — w roztworze alkalicznym z NaOH, c — piklowaniem (pow. 2000x)

Fig. 4. Photographs of the geometrical structure of the surface etched: a — in acid solution with HF added, b — in alkaline solution with NaOH added, c — by pickling (magnification 2000 times)

oraz kąpiele o nieselektywnym trawieniu, jak np. stosowane w tzw. piklowaniu, zbierające bardziej równomiernie zewnętrzne warstwy metalu (rys. 3 i 4).

— Dodatki fluorków do roztworów trawiących powodują rozpuszczenie wytworzonej uprzednio warstewki Al_2O_3 , dlatego oporność powierzchniowa maleje (rys. 2, krzywa 3), co pociąga za sobą spadek adhezji (tabela 1, Lp. 3).

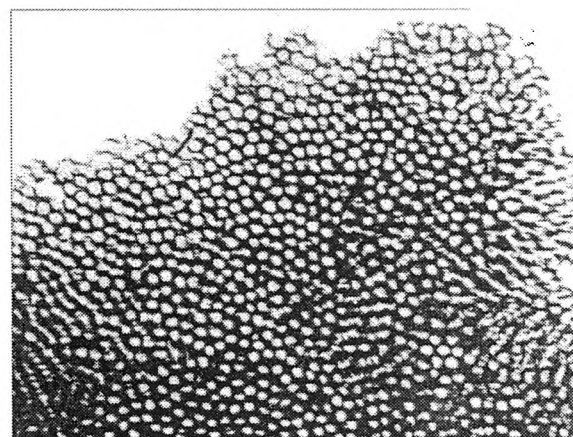
— Ponieważ dzięki obecności tlenków powstaje silne wiązanie chemiczne na granicy faz metal/polimer, brak

takiej warstewki przejawia się nagłym spadkiem adhezji; analogiczne warunki powstają w przypadku trawienia roztworem HCl (tabela 1, Lp. 5).

Ocena próbek klejonych po anodowym utlenianiu

Anodowe warstewki konwersyjne powstałe w wodnym roztworze H_2SO_4 są uważane za tlenek składający się z fazy amorficznej z pewną zawartością uwodnionej fazy krystalicznej [4, 5, 6, 10].

Struktury warstewki tlenkowej wytworzonej w 15-proc. roztworze H_2SO_4 z zastosowaniem prądu $1,3 \text{ A/dm}^2$ lub $0,6 \text{ A/dm}^3$ pokazują odpowiednio rys. 5 i 6, a w tabeli 2 przedstawiono wpływ warunków anodowania na wartość siły R_0 i charakter zniszczenia połączenia



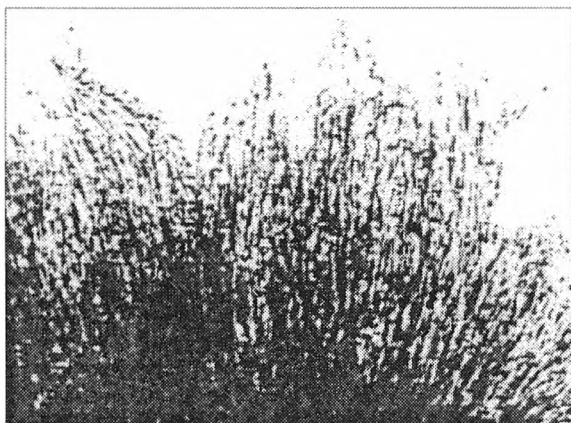
Rys. 5. Struktura warstewki Al_2O_3 o regularnej budowie z pionowo ułożonymi komórkami utworzonej w wyniku anodowego utleniania w 15-proc. H_2SO_4 pod wpływem prądu o gęstości $1,3 \text{ A/dm}^3$ (pow. 29 000x)

Fig. 5. Regular structure of thin Al_2O_3 layer with vertically packed cells created as a result of anodic oxidation, in 15% H_2SO_4 , at current density $1,3 \text{ A/dm}^3$ (magnification 29 000 times)

w próbie oddzierania. Wyniki tych badań pozwalają na ustalenie zależności pomiędzy warunkami formowania i strukturą a właściwościami adhezyjnymi warstewek.

Gęstość prądu większa od $1,0 \text{ A/dm}^2$ nadaje komórkom warstewki kształt regularny; ich pory przebiegają prostopadle do powierzchni i są do siebie równoległe (rys. 5). W warunkach małej gęstości prądu ($0,6 \text{ A/dm}^2$) tworzy się warstewka o ukośnym ułożeniu komórek.

Związek pomiędzy warunkami wytwarzania warstewek anodowych, ich strukturą i impedancją a właściwościami adhezyjnymi powierzchni wykazanymi udziałem kohezijnego zniszczenia skleiny przedstawiono w tabelach 2 i 3. Impedancja warstewek o ukośnym ułożeniu komórek ($D_A = 0,6 \text{ A/dm}^3$) jest więc 3—5-krotnie większa niż warstewek o strukturze regularnej (tabela 3).



Rys. 6. Warstewka Al_2O_3 z ukośnie ułożonymi komórkami o gorszych właściwościach adhezyjnych powstająca w wyniku anodowego utleniania w 15-proc. H_2SO_4 pod wpływem prądu o gęstości $0,6 \text{ A/dm}^2$ (pow. $29\,000\times$)

Fig. 6. Structure of thin Al_2O_3 layer with skewly packed cells, showing worse adhesive properties, created as a result of anodic oxidation, in 15% H_2SO_4 , at current density 0.6 A/dm^2 (magnification 29 000 times)

T a b e l a 2. Wpływ gęstości prądu (D_A) w procesie anodowania w 15-proc. H_2SO_4 na siłę oddzierania (R_o) i charakter połączenia klejowego (blacha PA10)

T a b l e 2. The effect of current density (D_A) in the process of anodic treatment in 15% H_2SO_4 on peel force (R_o) and character of glue joint damage (sheet PA10)

$D_A, \text{ A/dm}^2$	$R_o, \text{ N/cm}$	Charakter zniszczenia połączenia klejowego, % zniszczenia kohezijnego
0,5—0,6	16	8
0,7—0,9	22	22
1,0—1,3	30	46
1,4—1,6	60	100
1,7—1,9	61	100
2,0—2,2	59	100
2,3—2,5	55	100 ⁾

⁾ Istnieje możliwość pojawienia się rozwarstwień w warstewce Al_2O_3 .

T a b e l a 3. Wpływ warunków anodowania i uszczelniania na siłę oddzierania (R_o) i impedancję (blacha PA10)

T a b l e 3. The effect of anodic treatment conditions and sealing on peel force (R_o) and impedance (sheet PA10)

Metoda anodowania	Rodzaj uszczelnienia	$R_o, \text{ N/cm}$	Impedancja, $\text{ k}\Omega$
CrO_3	nie stosuje się	60	1,9
$\text{H}_2\text{SO}_4, D_A = 1,5 \text{ A/dm}^2$	woda $90^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	35	4,0
$\text{H}_2\text{SO}_4, D_A = 1,5 \text{ A/dm}^2$	5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; pH = 6,0; $90^\circ\text{C}/20 \text{ min}$	50	6,0
$\text{H}_2\text{SO}_4, D_A = 1,5 \text{ A/dm}^2$	5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; pH = 6,0; $90^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	55	4,5
$\text{H}_2\text{SO}_4, D_A = 1,5 \text{ A/dm}^2$	5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; pH = 6,0; $75^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	60	4,0
$\text{H}_2\text{SO}_4, D_A = 0,6 \text{ A/dm}^2$	5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; pH = 6,0; $75^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	11	19,9

Wartość anodowej gęstości prądu D_A w przedziale $1,3—1,5 \text{ A/dm}^2$ wymaga stosowania wyższych napięć,

które powodują poprawę właściwości adhezyjnych powierzchni anodowanej. Pionowe ułożenie pałeczkowatych komórek tworzącego się Al_2O_3 sprzyja pojawieniu się polarności, a zatem i aktywnych centrów w zwiększonej gęstości przypadającej na jednostkę powierzchni o wyróżniającej się energii. Na granicy międzyfazowej metal/klej, w warunkach silnego wzajemnego oddziaływania pomiędzy aktywnymi centrami anodowanej powierzchni i grupami funkcyjnymi kleju, dochodzi do utworzenia wiązań chemisorpcyjnych. Taki warunek musi być spełniony, aby wytrzymałość adhezyjna była większa niż kohezja kleju.

W celu polepszenia odporności korozyjnej warstewki Al_2O_3 stosuje się dodatkowo operację wykańczającą — tzw. uszczelnianie (wypelnianie), w wyniku którego następuje zamykanie porów. Efekt uszczelniania oceniano pomiarem impedancji (tabela 3).

Wyniki wskazują, że operacja uszczelniania warstewki tlenkowej wyraźnie wpływa na właściwości adhezyjne anodowanej powierzchni Al. Wpływ ten zależy od rodzaju kąpeli uszczelniającej, jej temperatury i pH oraz czasu trwania obróbki. Ustalono, że optymalne warunki uszczelniania to 5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, temp. $75—80^\circ\text{C}$, pH 5—6, czas 10 min [4, 11]; tworząca się wówczas odmiana alotropowa uwodnionego Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — bajeryt) istniejąca w temp. $< 80^\circ\text{C}$ jest korzystniejsza pod względem adhezji niż bemit [$\text{AlO}(\text{OH})$] występujący w wyższej temperaturze.

Zakres temp. $75—80^\circ\text{C}$ jest wprawdzie mniej korzystny pod względem efektywności uszczelniania, jednak jego przekroczenie powoduje skokowe spadki wytrzymałości adhezyjnej.

Interpretacja wyników

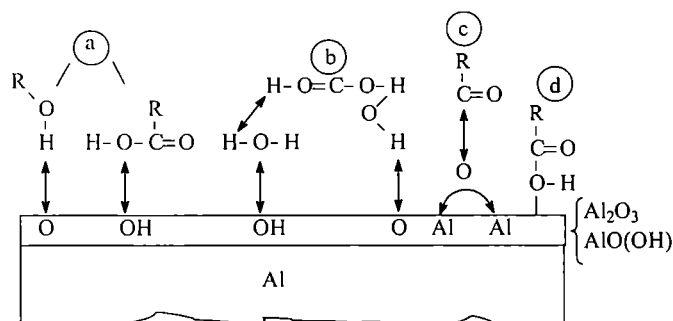
Przegląd metod przygotowania powierzchni stopów Al do łączenia przy użyciu kleju i interpretacja uzyskanych wyników badań adhezji tłumaczy zaobserwowaną zależność właściwości adhezyjnych powierzchni od sposobu jej obróbki. Mianowicie, dużą wartość R_o zapewniają procesy trawienia, w których równocześnie tworzą się warstewki Al_2O_3 .

Wyjaśnienie dobrej wytrzymałości adhezyjnej powierzchni o bardziej rozwiniętym profilu geometrycznym nie zostało potwierdzone wynikami badań opisanych w tej pracy. Jako dowód można przytoczyć omówione już rys. 3 i 4. Z tym zagadnieniem wiąże się też zaproponowany powyżej podział roztworów trawiących (roztwory o działaniu selektywnym i nieselektywnym).

W zależności od rodzaju i ilości grup funkcyjnych polimeru wiążącego oraz gęstości aktywnych centrów na powierzchni metalu powstają wiązania o różnym charakterze (rys. 7).

Warstewki konwersyjne wytwarzane metodami elektrochemicznymi mają wiele specyficznych cech decydujących o charakterystyce adhezyjnej powierzchni, np.

porowatość (ok. 14%), spójność, rozkład jonowy w Al_2O_3 , a przede wszystkim budowa komórkowa w postaci słupków, których orientacja w stosunku do płaszczyzny podłoża warunkuje stopień spolaryzowania powierzchni [4, 5].



Rys. 7. Możliwe połączenia kleju z powierzchnią Al_2O_3 — $\text{AlO}(\text{OH})$; wiązania: a) indukcyjne, b) poprzez mostki wodoro-we, c) dyspersyjne, d) chemiczne

Fig. 7. Possible joint of glue with Al_2O_3 — $\text{AlO}(\text{OH})$ surface; bonds: a) inductive, b) hydrogen one, c) dispersion one, d) chemical

Istotną rolę spełnia więc struktura warstewki anodowej. Regularna budowa i prostopadły do powierzchni układ komórek Al_2O_3 w tej warstewce zapewniają maksymalną aktywność klejowej powierzchni. Wytrzymałość adhezyjna wytworzonego złącza z tak przygotowanym podłożem przekracza wytrzymałość kohezyjną spoiny klejowej, natomiast warstewka o ukośnym ułożeniu komórek charakteryzuje się wyjątkowo małą aktywnością adhezyjną. O układzie komórek powstającego Al_2O_3 decydują warunki jego wytwarzania w zasadniczej operacji anodowania.

Adhezyjną aktywność warstewek anodowych wytwarzanych w 15-proc. H_2SO_4 kształtuje również zabieg uszczelniania (wypełniania).

PODSUMOWANIE

— Geometryczny kształt profilu powierzchni metalu nie wywiera istotnego wpływu na jej aktywność adhezyjną, co oznacza, że składowa mechaniczna tylko w niewielkim stopniu może zmienić wytrzymałość połączeń klejowych.

— Obróbka chemiczna w roztworach o selektywnym wytrawianiu powierzchni doprowadza do zmniejszenia ilości wysokoenergetycznych aktywnych centrów.

— Warunkiem koniecznym zapewniającym dobre właściwości adhezyjne klejowej powierzchni metalu jest obecność warstewki tlenkowej z aktywnymi centrami charakteryzującej się strukturą, która nie blokuje pola energetycznego podłoża, lecz tworzy nowy układ aktywnych centrów typu $\text{Al}^{+3} \text{O}^{-2} \text{OH}^-$. Prawdopodobieństwo tworzenia się wiązań chemisorpcyjnych pomiędzy taką powierzchnią i różnymi grupami funkcyjnymi obecnymi w cząsteczkach kleju wzrasta.

— Anodowanie stopów Al w 15-proc. H_2SO_4 (gęstość prądu = $1,3$ — $1,5 \text{ A/dm}^3$) z następnym uszczelnianiem w 5-proc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w wybranych warunkach (pH = 5—6, temp. 75—80°C, czas 10 min) pozwala na uzyskanie powierzchni z warstewką anodową o regularnej budowie i z wymaganą aktywnością adhezyjną.

— Wielokrotnie powtarzane badania doświadczalne potwierdzają fakt, iż teorie zjawisk adhezji są, praktycznie biorąc, nie do wykorzystania ze względu na złożoność i kompleksowy charakter procesów łączenia różnych powierzchni.

LITERATURA

1. Belyi V. A., Egorenkov N. I., Pleskachevskii I. M.: „Adgeziya polimerov k metallam”, Nauka i Tekhnika, Mińsk 1971.
2. Pocius A. V.: „Adhesion and Adhesive Technology”, Wiedeń 1997.
3. Berlin A. A., Basin V. E.: „Osnovy adgezii polimerov”, Izdat. Khimiya, Moskwa 1974.
4. Wiącek Z.: „Wpływ struktury powierzchni stopów Al na wytrzymałość adhezyjną połączeń klejowych”, Wyd. Uczeln. P.L. 2001.
5. Wiącek Z.: „Vliyanie struktury poverkhnosti splavov alyuminiya na adgezionnuyuw prochnost' klevykh soedinenii”, Ukraińska Akademia Nauk, Kijów 1997.
6. Brockann W., Hennemann O. D., Kollek H.: *Int. Adhesion Adhesives* 1982, nr 1, 33.
7. Wiącek Z.: *Polimery* 1987, 32, 368.
8. Snyder L. R.: „Principles of Adsorption Chromatography”, Marcel Dekker, Nowy Jork 1968.
9. Instrukcja techniczna WIAM nr 265—84, Moskwa 1984.
10. Wiącek Z.: *Polimery* 1977, 22, 61.
11. Wiącek Z.: *Polimery* 1977, 22, 97.

Otrzymano 7 I 2002 r.

Wersja skorygowana 25 VI 2002 r.