

Modified Silane Polymer Adhesive: Effect of Aluminum Substrate Treatment Methods and the Adhesive Thickness on Adhesive Durability and Joint Strength

Maryam Khaghanipour^{1,2} and Ali Salimi^{1*}

1. Department of Adhesive and Resin, Faculty of Petrochemical, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

2. Department of Polymer Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, P.O. Box 14155-6619, Tehran, Iran

Received: 13 August 2020, accepted: 18 January 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Adhesives and sealants based on modified silane polymer (MS polymer) are increasingly gaining market share in adhesive and sealant market place due to their desirable performance in various applications.

Methods: In order to find the most optimal adhesive processing parameters, different stages of aluminum surface treatment in three stages were investigated, including the surface degreasing, sanding and priming. In this manner, the performance of four different types of degreasing agents and two kinds of silane-based primers were investigated individually. The optimum bond line thickness was also determined through adhesive joint shear strength. The effect of different degreasing agents and silane-based primers were evaluated through lap-shear strength. The effect of adhesive layer thickness was studied through lap-shear strength and cleavage strength tests.

Findings: Optimum bond line thickness was determined at 0.5 mm based on the results of the adhesive shear strength, whereas the results of the fracture toughness indicated 1.25 mm as the optimum adhesive layer thickness. The lower adhesive strength in thicker bond lines may well be due to the possible formation of air traps and lower constrained effect of the substrate. Therefore, the least requirements for aluminum surface treatment was surface degreasing followed by sanding which results in a transition from adhesive fracture mode to cohesive fracture. The use of two kinds of silane-based primers containing the amine group, triethoxy silylpropylamine (APS) and the other with epoxy group, glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPS) was more efficient in improving joint durability even after 2500 h cyclic aging with the more pronounced results for the APS.

Keywords:

adhesive,
modified silane polymer,
joint strength,
surface treatment,
bond line thickness

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: A.Salimi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Khaghanipour M. and Salimi A., Modified Silane Polymer Adhesive: Effect of Aluminum Substrate Treatment Methods and the Adhesive Thickness on Adhesive Durability and Joint Strength, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 43-54, 2021.

چسب بر پایه پلیمر سیلانی اصلاح شده: اثر روش های عمل آوری زیر لایه آلومینیمی و ضخامت لایه چسب بر دوام و استحکام اتصال چسب

مریم خاقانی پور^۱، علی سلیمی^{۱*}

۱. تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، گروه چسب و رزین، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر،

صندوق پستی ۶۶۱۹-۱۴۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۹/۵/۲۳، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۹

چکیده

فرضیه: چسب های درزگیر بر پایه پلیمر سیلانی اصلاح شده، به دلیل کاربردهای مختلف و قابلیت مطلوب، سهم عمده ای از بازار مصرف را به خود اختصاص داده اند.

روش ها: به منظور تعیین پارامترهای بهینه فراوری چسب، مراحل مختلف عمل آوری سطح زیربند آلومینیمی در سه درجه شامل چربی زدایی، سمباده زنی و اعمال آستر بررسی شد. در این راستا، عملکرد چهار نوع چربی زدا و دو نوع آستر پایه سیلانی ارزیابی شد. همچنین، ضخامت بهینه لایه چسب برای دستیابی به حداکثر استحکام اتصالات چسبی تعیین شد. اثر نوع محلول چربی زدا و آسترهای پایه سیلانی بر استحکام چسبندگی چسب درزگیر، با آزمون استحکام برشی همپوشان ارزیابی شد. اثر ضخامت لایه چسب بر استحکام چسبندگی و چقرمگی شکست با آزمون های استحکام برشی همپوشان و استحکام گسستگی بررسی شد.

یافته ها: ضخامت بهینه لایه چسبی، بر اساس نتایج استحکام برشی، ۰/۵ mm و بر اساس نتایج چقرمگی شکست، ۱/۲۵ mm تعیین شد. کاهش استحکام اتصال چسبی در ضخامت های بیشتر را می توان به حبس حباب هوا در لایه چسب و اثر کمتر زیربند نسبت داد. همچنین، حداقل الزامات عمل آوری سطح آلومینیم، چربی زدایی و سمباده زنی سطح تعیین شد که موجب تغییر نوع شکست از چسبی به هم چسبی شد. به کارگیری دو نوع آستر سیلانی دارای گروه اپوکسی، گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPS) و گروه آمین، تری اتوکسی سیلیل پروپیل آمین (APS)، بر بهبود دوام اتصال چسبی، حتی پس از گذشت ۲۵۰۰ h پیرسازی چرخه ای مؤثر شناخته شد.

واژه های کلیدی

چسب،
پلیمر سیلانی اصلاح شده،
استحکام اتصال،
عمل آوری سطح،
ضخامت لایه چسب

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

مقدمه

چسب و درزگیر بر پایه پلیمر سیلانی اصلاح شده (modified-silane polymer, MS polymer) در سال های اخیر محبوبیت زیادی در صنعت ساختمان، حمل و نقل و نیز صنایع نظامی پیدا کرده است. دلیل پذیرش گسترده این نوع چسب را می توان به قابلیت های متنوع آن نسبت داد. از جمله می توان به نبود ایزوسیانات (در مقایسه با نسل پیشین بر پایه پلی یورتان)، قابلیت رنگ پذیری و نیز استحکام مکانیکی زیاد در محدوده دمایی گسترده اشاره کرد [۱]. با وجود همه برتری های اشاره شده، می توان با تغییر شرایط اعمال چسب، مقدار خواص نهایی چسب را تا حد امکان افزایش داد. در واقع، تا پیش از اعمال چسب روی سطح سه مرحله یا قدم اصلی عبارت از عمل آوری سطح (surface treatment)، طراحی اتصال و انتخاب چسب مناسب باید مدنظر قرار گیرد که هر یک از این مراحل نقش تعیین کننده در موفقیت و عملکرد اتصال چسبی (adhesive joint) دارند [۲،۳].

باید توجه داشت، عمل آوری سطح تا پیش از اعمال چسب به دلیل های متعددی انجام می شود [۲] که می توان به زدودن لایه مرزی ضعیف، ایجاد زبری، افزایش انرژی سطحی و در نتیجه به حداکثر رساندن مقدار تماس مولکولی مؤثر میان فاز چسب و سطح زیربنا و بهبود نیروهای چسبندگی اشاره کرد. همچنین با عمل آوری سطح، ناحیه بین سطحی قوی، یکنواخت و محافظ به ویژه در سطوح پرا انرژی فلزی به وجود می آید که به افزایش استحکام چسبندگی منجر می شود [۳،۴]. در مرحله نهایی عمل آوری سطح زیربنا برای دستیابی به بیشینه استحکام چسبندگی می توان از آستری یا عامل جفت کننده روی سطح زیربنا نیز استفاده کرد. کاربرد آستری برای محافظت سطح و پایدارسازی آن در برابر خوردگی با ممانعت از آب پوشی سطح فلز انجام می شود [۵].

استفاده از آستری به ویژه در دوام بلندمدت اتصال چسبی، هنگامی اهمیت بیشتری می یابد که قطعه ساخته شده چسبی برای شرایط سخت ساخته شود. منظور از شرایط سخت، قرارگیری چسب در معرض عوامل شیمیایی (آب، حلال، اسید و باز) و دماهای زیاد یا کم است. در این حالت و با اصلاح مناسب سطح، امکان شکست اتصال از ناحیه بین سطحی (یا شکست چسبی) به حداقل می رسد. نتایج نشان داد، مقدار استحکام چسب پس از گذشت ۳۰ روز قرارگیری در شرایط رطوبت ۸۵٪ و دمای ۷۰°C به مرور کاهش یافته است که شیب کاهش در سطح آلومینیم اصلاح شده با روش آندش (anodizing) فسفریک اسید نسبت به سایر روش های اصلاح، کمتر بود، به گونه ای که کاهش استحکام پس از گذشت ۱۰ روز غوطه وری، مشاهده نشد. این بررسی و نیز سایر بررسی های گزارش شده توسط

سایر پژوهشگران بیانگر اثر و نقش شایان توجه نوع روش عمل آوری سطح در بهبود مقاومت شیمیایی چسب بود [۶،۷].

در مرحله اولیه عمل آوری سطح فلز، چربی زدایی سطح را می توان با انواع حلال چربی، قلیایی یا ترکیبات دارای عامل سطح فعال شروع کرد. در ادامه با زبرکردن سطح، امکان افزایش سطح تماس فلز با لایه چسب بیشتر می شود. در فرایند زبرکردن سطح افرون بر سمباده زنی سطح می توان از روش های جدیدتر همانند ماسه پاشی (sandblast) نیز استفاده کرد که کنترل دقیق تری بر مقدار زبری سطح می دهد [۴،۵].

مراحل تکمیل تر عمل آوری سطح نیز شامل حکاکی اسیدی است، به گونه ای که لایه اکسیدی ضعیف را حذف و لایه اکسیدی یکنواخت تر و قوی تری را جایگزین می کند. همچنین، در ادامه می توان از آستری استفاده کرد که موجب بهبود ترشدگی سطح، محافظت از اکسایش ناخواسته و نیز افزایش زمان نگهداری سطح عمل آوری شده می شود. به کارگیری آستری نیز به طور سنتی همانند غوطه وری یا افشاندن روی سطح یا با استفاده از روش های پیشرفته تر همانند غوطه وری در حمام فراصوت اجراشدنی است [۵،۸]. باید توجه داشت، شکست اتصال چسبی می تواند ناشی از شکست نیروهای درونی لایه چسب با عنوان شکست هم چسبی (cohesive fracture) یا شکست نیروهای بین سطحی با عنوان شکست چسبی (adhesive fracture) باشد. سهم هر یک از این انواع شکست به شرایط سرویس دهی قطعه ساخته شده چسبی و نیز مقدار موفقیت روش عمل آوری سطح وابسته است. به عنوان مثال در شرایط سخت، عمده سهم شکست اتصال چسبی به شکست چسبی به دلیل نفوذ عوامل مخرب (آب و مواد شیمیایی) به ناحیه بین سطحی بازمی گردد. بر همین اساس تقویت ناحیه بین سطحی میان لایه چسب و سطح زیربنا با روش های پیشرفته عمل آوری سطح در بهبود دوام بلندمدت اتصال چسبی مؤثر شناخته شده است [۲،۹].

در همین راستا، نیاز به کنترل دقیق ضخامت لایه چسب اصل مهمی در دستیابی به بیشینه استحکام اتصال چسبی به شمار می آید. در واقع، لایه ای با ضخامت یکنواخت و بهینه موجب دستیابی به بیشینه استحکام چسبی می شود [۱۰]. مجموعه مطالعات، بیانگر رفتار متفاوت چسب در ضخامت های مختلف بوده است. این به آن معناست که با تغییر ضخامت لایه چسب، مقدار استحکام چسبندگی متغیر است. البته درباره کاهش یا افزایش استحکام باید با توجه به ماهیت سامانه چسب اظهار نظر کرد. Banea و همکاران [۱۰] با بررسی اثر ضخامت لایه چسب پلی یورتانی در محدوده ۰/۲-۲ mm دریافتند، در ضخامت های بیشتر، مقدار استحکام برشی چسب کاهش یافت. هر چند شدت کاهش نسبت به انواع چسب با ماهیت شکننده، کمتر بود. علت کاهش استحکام برشی در ضخامت های بیشتر را

شیمیایی گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPS) و نام تجاری Silquest A-187 محصول Momentive آمریکا و آستری دارای گروه آمین با نام شیمیایی تری اتوکسی سیلیل پروپیل آمین (APS) محصول Merck آلمان بودند. از صفحه‌های آلومینیمی نوع ۶۰۶۱ به عنوان زیربند و ورق سمباده با درجه زبری P400 برای عمل‌آوری سطح آلومینیم استفاده شد. ورق‌های تفلون نجسب با ضخامت‌های ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ mm تهیه شده و برای کنترل دقیق ضخامت لایه چسب حین ساخت آزمون چسبی به کار گرفته شدند. گفتنی است، در آزمون‌های استحکام چسبندگی و برای ساخت آزمون چسبی، صفحه‌های آلومینیمی مطابق با استاندارد آزمون چسبندگی برشی (ASTM A1002) و استحکام گسستگی (ASTM D3433) برش داده شدند. ورق‌های آلومینیمی برش داده شده، برای ساخت آزمون‌های چسبی به کار گرفته شدند که در بخش ساخت آزمون‌های چسبی شرح داده می‌شود.

دستگاه‌ها

دستگاه کشش مدل STM 20 ساخت شرکت ایرانی سنتام برای ارزیابی استحکام برشی و نیز گسستگی چسب به کار گرفته شد. برای انجام آزمون پیرسازی شتاب‌یافته دوره‌ای از دستگاه مدل UV2000 ساخت Atlas آمریکا استفاده شد. شرایط پیرش دوره‌ای شامل اعمال گرما، در محدوده دمایی 30°C تا 80°C طی دوره زمانی ۸ h، روی آزمون‌های چسبی بود. منحنی تغییرات دما، شامل نگهداری در بیشینه دما به مدت ۲ h، سرمایش و دوباره نگهداری در دمای کمینه به مدت ۲ h و سپس در مرحله آخر گرمایش تا دمای بیشینه بود. حین نگهداری در دمای بیشینه، مقدار رطوبت ۹۰٪-۸۰٪ و تابش پرتو فرابنفش UVA روی شدت 0.77 kW/m^2 تنظیم شد. زمان انجام آزمون 2500 h بود که سپس نمونه برداری انجام شد و آزمون در آزمون چسبندگی قرار گرفت. ارزیابی آماری، با نرم‌افزار IBM SPSS statistics, version 23 انجام شد. برای مقایسه نتایج حاصل از نمونه‌های مختلف و بررسی معنادار بودن تفاوت میان داده‌های حاصل، ارزیابی واریانس ANOVA یک طرفی و روش Tukey به کار گرفته شد. سطح معناداری در $P \geq 0.05$ تعریف شد.

روش‌ها

عمل‌آوری سطح زیربند

عمل‌آوری سطح آلومینیم، در سه درجه انجام شد. مطابق جدول ۱، درجه یک عمل‌آوری (X) فقط شامل چربی‌زدایی، درجه دو (XS) شامل چربی‌زدایی به همراه سمباده‌زنی و درجه سه (XSP) شامل چربی‌زدایی، سمباده‌زنی و اعمال آستری سیلانی بود. در هر درجه

می‌توان به احتمال وجود نقص‌های بیشتر در لایه چسب همانند حباب هوای حبس شده نسبت داد. البته انتخاب ضخامت بهینه فقط به استحکام برشی چسب محدود نیست و باید اثر ضخامت را نیز بر سایر خواص چسب مانند استحکام گسستگی و چقرمگی بررسی کرد [۱۱، ۱۲]. در مطالعه دیگری برخلاف استحکام برشی چسب، مقدار چقرمگی شکست چسب (شیوه I) افزایش یافت که می‌توان دلیل آن را به افزایش قابلیت جابه‌جایی چسب و در نتیجه امکان اتلاف انرژی وارد شده به چسب نسبت داد. اثر ضخامت لایه چسب به‌ویژه در انواع چسب‌های با ماهیت شکننده همانند اپوکسی‌ها نیز بررسی شده است. در مجموع، اثر ضخامت به ماهیت (شکننده یا انعطاف‌پذیر) و مقدار مدول لایه چسب وابسته است. روند کلی اثر ضخامت لایه چسب بر مقدار استحکام روندی کاهشی را نشان می‌دهد، اما مقدار شدت کاهش استحکام، به ماهیت ماده چسبی بستگی دارد. در ضخامت بیشتر نیز امکان افزایش تنش در انتهای اتصال برشی بیشتر می‌شود و بر اساس مدل‌های به‌دست‌آمده توزیع تنش داخل لایه چسب، بیانگر بیشینه تنش به‌ویژه در انتهای اتصال است که به کاهش استحکام کلی اتصال چسبی منجر می‌شود [۱۳].

هدف در مطالعه حاضر، تعیین شرایط فرایندی بهینه برای عمل‌آوری زیربند آلومینیمی و نیز ضخامت بهینه لایه چسب از نوع پلیمر اصلاح شده سیلانی بود. بر این اساس از چهار نوع چربی‌زدای متداول و دو نوع آستری پایه سیلانی استفاده شد. مقایسه روش‌ها بر اساس استحکام نهایی و نیز چقرمگی اتصال چسبی انجام شد تا در نهایت روش عملیاتی و به‌صرفه با بیشترین بازده معرفی شود.

تجربی

مواد

از چسب بر پایه پلیمر سیلانی اصلاح شده با نام تجاری Flex 310M Classic محصول شرکت Weicon آلمان استفاده شد. چهار ترکیب متداول نیز به‌عنوان عامل چربی‌زدای سطح به کار گرفته شدند. هدف از این کار، بررسی و مقایسه عملکرد هر یک از ترکیبات در چربی‌زدایی سطح آلومینیم بود. بر این اساس، از پاک‌کننده نوع S توصیه شده توسط شرکت Weicon سازنده چسب، رقیق‌کننده ۱۰۰۰۰، حلال استون و نیز ایزوپروپیل الکل استفاده شد که هر سه نوع صنعتی بودند.

دو نوع آستری (primer) پایه سیلانی استفاده شده برای مقایسه بهبود چسبندگی شامل آستری سیلانی دارای گروه اپوکسی با نام

جدول ۱- کدگذاری نمونه در عمل آوری سطح زیربند آلومینیمی.

Table 1. Specimen coding in surface treatment of the aluminum substrate.

Surface treatment	Degreasing	Sandpaper	Primer 1 (based on APS)	Primer 2 (based on GPS)
X	√	-	-	-
XS	√	√	-	-
XSP1	√	√	√	-
XSP2	√	√	-	√

با مساحت توصیه شده در استاندارد، معادل $25 \times 12/5 \text{ mm}^2$ برای آزمون استحکام برشی هم پوشان و معادل $250 \times 25 \text{ mm}^2$ برای آزمون استحکام گسستگی، روی صفحه های فلزی اعمال شد. بر اساس شرایط توصیه شده شرکت سازنده، شرایط پخت چسب با وجود رطوبت هوا و در دمای محیط فراهم می شود. بدین منظور آزمون های تهیه شده، ابتدا به مدت ۲۴ h در دمای 25°C و رطوبت نسبی ۳۰٪، سپس ۷۲ h در دمای 40°C و رطوبت نسبی ۸۵٪ و در پایان ۲۴ h در دمای 40°C و رطوبت نسبی ۳۰٪ قرار گرفتند تا امکان پخت کامل چسب فراهم شود.

آزمون استحکام برشی هم پوشان

آزمون استحکام برشی هم پوشان بر اساس استاندارد ASTM D1002 روی آزمون چسبی پخت شده انجام شد. مطابق شکل ۱ (b)، آزمون چسبی ساخته شده در فک دستگاه کشش بسته شد و سپس با سرعت $1/3 \text{ mm/min}$ در جهت مخالف هم کشیده شد. نتایج استحکام برشی از تقسیم بیشینه نیروی (N) ثبت شده بر ناحیه هم پوشانی (mm^2) به دست آمد و در نتیجه مقدار استحکام برشی هم پوشان (MPa) گزارش شد. نتایج نهایی آزمون، از میانگین گیری حداقل پنج نمونه سالم با محاسبه میانگین و انحراف معیار گزارش شد.

آزمون گسستگی

آزمون گسستگی از نوع DCB (double cantilever beam) مطابق استاندارد ASTM D3433 (بند ۱-۷ آزمون مسطح) انجام شد. در آزمون استحکام گسستگی، پس از ایجاد ترک در لایه چسب، مقدار نیرو برحسب مقدار رشد ترک ثبت می شود. نقطه بیشینه نیروی ثبت شده (برحسب N) به عنوان مقدار نیروی لازم برای آغاز ترک و میانگین نیروی ثبت شده در ناحیه رشد ترک به ازای 25 mm پهنای آزمون، به عنوان استحکام گسستگی (برحسب N/25mm) گزارش می شود. همچنین، مقدار تغییرات چقرمگی شکست (G_{Ic}) برحسب

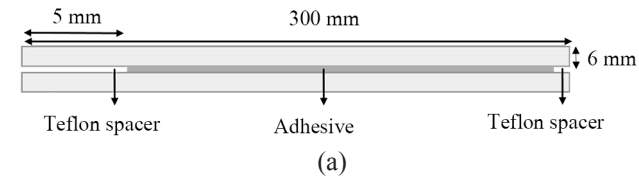
عمل آوری سطح زیربند، هر دو سطح آلومینیم که در تماس با لایه چسب قرار داشت، عمل آوری شدند.

گفتنی است، X نمایانگر نوع ترکیب چربی زدای به کار رفته است. برای تفکیک نوع چربی زدای، نمادهای I, C, A, T به ترتیب برای استون، پاک کننده، ایزوپروپیل الکل و رقیق کننده استفاده شدند. همچنین، نماد S نمایانگر سمباده زنی (sanding) و نمادهای P1 و P2 به ترتیب نمایانگر دو نوع آستری از نوع APS و GPS هستند.

نحوه استفاده از عامل چربی زدایی سطح با پاشش روی سطح و سپس مالش پارچه پاک کننده (تخلیف) روی سطح است. سمباده زنی سطح آلومینیم، با روش دستی و پس از چربی زدایی از سطح انجام شد. بدیهی است، پس از سمباده زنی سطح، دوباره سطح با ترکیب چربی زدای شسته شده و سپس با آب مقطر آبکشی می شود. برای خشک کردن سطح، از گرم خانه هوای در گردش به مدت ۱۵ min در دمای 50°C استفاده شد. پس از طی این مرحله، ورق فلزی آماده شده در پارچه پاک کننده پیچیده شد و به مدت حداکثر ۶ h پس از عمل آوری سطح، لایه چسب اعمال شد. روش اعمال آستری بدین صورت بود که پس از چربی زدایی و سمباده زنی سطح، به کمک قلم مو لایه آستری روی سطح کشیده شد و اجازه داده شد تا به مدت حدود ۱۵ min تقریباً خشک شود. سپس به مدت حداکثر ۳ h، لایه چسب روی سطح اعمال و آزمون چسبی ساخته شد.

ساخت آزمون های چسبی

پس از عمل آوری سطوح، مطابق با استانداردهای مربوط به آزمون استحکام برشی هم پوشان (lap-shear) و استحکام گسستگی (cleavage)، دو مجموعه اتصال چسبی یا به عبارتی آزمون چسبی تهیه شدند. ابتدا صفحه های آلومینیمی مطابق با ابعاد بیان شده در استانداردهای مربوط، برش داده شدند. در شکل های ۱ (a) و ۲ (a) ابعاد صفحه ها برای تهیه آزمون چسبی مشخص شدند. سپس یک لایه چسب در میان دو سطح از صفحه های آلومینیمی در ناحیه ای



(b)

شکل ۲- (a) شکل هندسی نمونه در آزمون گسستگی (DCB) و (b) تنظیم نمونه در آزمون DCB (طی آزمون، رشد روی نمونه ترک نشان داده شده است).

Fig. 2. (a) Specimen geometry for cleavage test (DCB) and (b) DCB specimen test set-up (during test, the crack growth on the specimen side has been shown).

دستگاه کشش بسته شد و سپس با سرعت ۲ mm/min در جهت مخالف هم کشیده شد. نتایج نهایی آزمون، با میانگین‌گیری داده‌های حداقل پنج نمونه سالم، گزارش شد.

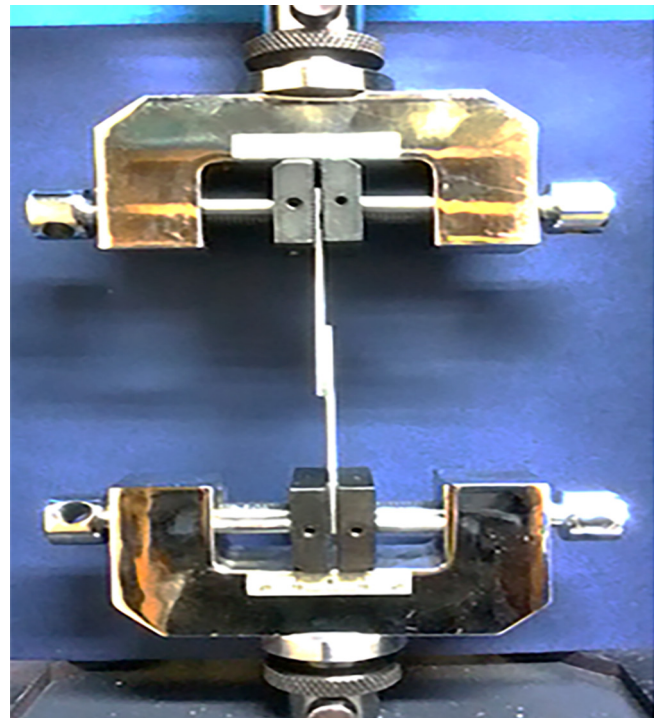
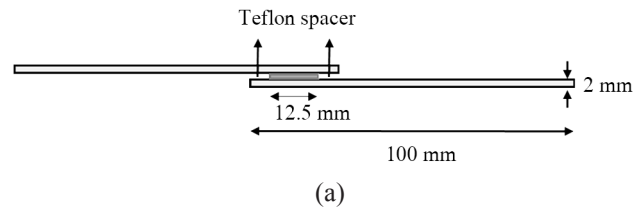
بررسی اثر نوع آستری پایه سیلانی

سه نوع درجه عمل‌آوری سطح شامل XS، XSP1 و XSP2 در نظر گرفته شد. عمل‌آوری سطح با دو نوع آستری سیلانی دارای APS با کد XSP1 و GPS با کد XSP2 انجام شد (جدول ۱). با ثابت در نظر گرفتن نوع ترکیب چربی زدا (X) و ضخامت لایه چسب، نمونه‌های استحکام برشی و گسستگی تهیه شدند. در ادامه، آزمون‌های چسبندگی در شرایط پیرسازی شتاب‌یافته دوره‌ای، در زمان صفر (بدون پیرسازی) و نیز پس از سپری شدن ۲۵۰۰ h پیرسازی، بررسی شدند.

نتایج و بحث

اثر نوع عمل‌آوری سطح زیرآیند

برای بررسی اثر نوع عمل‌آوری سطح بر خواص چسبندگی، عمل‌آوری سطوح در سه درجه و با چهار نوع چربی‌زدای متداول انجام شد. سپس، نمونه چسب از نوع برشی هم‌پوشان تهیه شدند و مورد



(b)

شکل ۱- (a) شکل هندسی نمونه در آزمون استحکام برشی هم‌پوشان (LSS) و (b) تنظیم نمونه در آزمون LSS.

Fig. 1. (a) Specimen geometry for lap shear strength (LSS) test and (b) LSS specimen test set-up.

مقدار رشد طول ترک اندازه‌گیری می‌شود. مقدار چقرمگی شکست، از معادله (۱) به دست آمد [۷]:

$$G_{Ic} = \frac{4F^2(3a^2 + h^2)}{EB^2h^3} \quad (1)$$

در این معادله، F نمایانگر نیروی (N) متناظر با طول رشد ترک، a، طول ترک (mm)، E مدول زیرآیند (MPa)، B پهنای زیرآیند (mm) و h ضخامت زیرآیند (mm) است. مدول آلومینیم نوع ۶۰۶۱، ۶۸۹۰۰ MPa و ضخامت و پهنای زیرآیند به ترتیب ۶ و ۲۵ mm بود.

برای ثبت مقدار رشد ترک، مطابق شکل ۲ (a)، لبه نمونه تهیه شده مدرج شد. مطابق شکل ۲ (b)، نمونه چسبی ساخته شده در فک

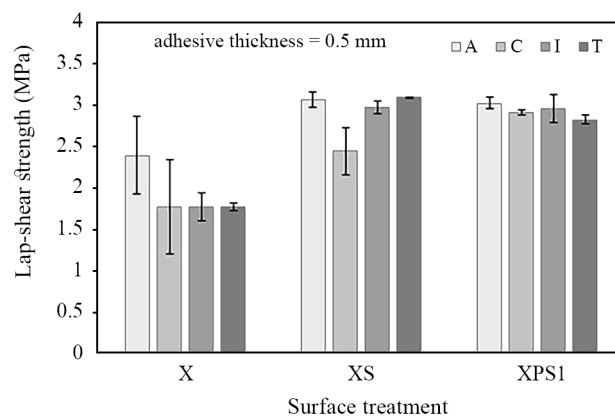
افزایش می یابد و با تقویت سازوکار چسبندگی از نوع درهم گیری مکانیکی (mechanical interlocking) مقدار چسبندگی افزایش می یابد [۲،۳،۱۴،۱۵]. همچنین استفاده از آستری پایه سیلانی، اثر زیادی بر استحکام چسبندگی نشان نداد، اما موجب کاهش شایان توجه مقدار انحراف معیار داده ها شد. دلیل عمده این حالت را می توان به یکنواختی بهتر سطح عمل آوری شده نسبت داد [۱۶]. در ادامه در جدول ۲ نتایج آزمون چسبندگی بر اساس ارزیابی آماری بررسی شده است. در ارزیابی آماری با روش Tukey، فقط در دو داده مشخص شده با بالاوند یکسان، اختلاف معنادار دیده شد. نوع مقایسه ردیفی انجام شد، به عبارتی در هر درجه عمل آوری سطح، اثر چربی زدایی بررسی شد. اثر درجه عمل آوری سطح (X، XS یا XSP) را می توان به صورت بهتری با مطالعه سطح شکست لایه چسب بررسی کرد. در شکل ۴، عکس های سطح شکست آزمون چسبی با ضخامت ۰/۵ mm برحسب سه نوع عمل آوری زیرپایند نشان داده شده است.

همان طور که دیده می شود، در نمونه ای که فقط با ترکیب چربی زدا (X) عمل آوری شده، شکست به صورت چسبی است. در حالی که در نمونه هایی که سمباده زنی (XS) نیز شده اند، نوع شکست آزمون به صورت هم چسبی است. همچنین در آزمون هایی که افزون بر ترکیب چربی زدا و سمباده از آستری (XSP1) نیز استفاده شد، نوع شکست به صورت هم چسبی رخ داد. اگرچه ترکیبات چربی زدا، آلاینده های آلی و چربی روی سطح را از بین می برند، اما لایه ضعیف اکسید شده روی سطح مانع از برقراری چسبندگی مطلوب میان لایه چسب و سطح زیرپایند می شود. از این رو، نوع شکست در محل اتصال چسب و سطح زیرپایند، به صورت چسبی رخ داد. بر اثر سمباده زدن سطح، لایه ضعیف روی سطح آلومینیم نیز از بین می رود و امکان تماس نزدیک تر میان دو فاز آلی و فلزی و در نتیجه ظهور هر چه بیشتر پیوندهای فیزیکی و شیمیایی در ناحیه بین سطحی فراهم می شود [۱۴،۱۵].

جدول ۲- استحکام برشی هم پوشان آزمون های چسبی بر اساس عوامل چربی زدای مختلف (X) شامل استون (A)، ایزوپروپیل الکل (I)، پاک کننده (C) و رقیق کننده (T).

Table 2. Lap-shear strength of adhesive specimens based on different degreasing agents (X), including acetone (A), isopropyl alcohol (I), cleaner (C) and thinner (T).

Surface treatment	Lap-shear strength (MPa)			
	A	C	I	T
X	2.40±0.47	1.78±0.57	1.78±0.17	1.78±0.05
XS	3.07±0.09	2.45±0.28 ^a	2.98±0.07	3.10±0.01 ^a
XSP1	3.03±0.07	2.92±0.03	2.96±0.17	2.83±0.05



شکل ۳- نتایج استحکام برشی هم پوشان آزمون چسبی برای سطح عمل آوری شده (X، XS و XSP1) با ضخامت ثابت لایه چسب، بر اساس نوع حلال های چربی زدا شامل استون (A)، ایزوپروپیل الکل (I)، پاک کننده (C) و رقیق کننده (T).

Fig. 3. The result of lap-shear strength of adhesive specimen for surface treated (X, XS, and XSP1) in the constant adhesive thickness, by type of degreasing solvents inducing acetone (A), isopropyl alcohol (I), cleaner (C), and thinner (T).

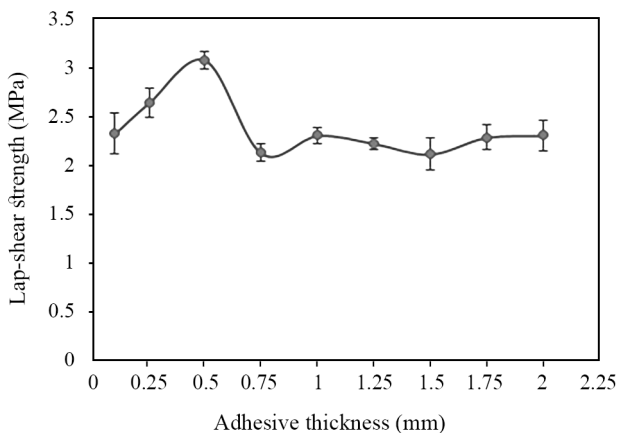
آزمون قرار گرفتند. نتایج آزمون بر اساس درجه عمل آوری سطح و نیز نوع ترکیب چربی زدا در شکل ۳ نشان داده شدند. گفتنی است، در مرحله اول برای مقایسه دقیق، فقط از آستری APS استفاده شد و در تمام آزمون های چسبی، ضخامت لایه چسب یکسان و معادل ۰/۵ mm تنظیم شد.

با توجه به شکل ۳، با انجام سمباده زنی در تمام نمونه ها مقدار چسبندگی بهبود یافت. با سمباده زنی سطح، حداکثر تا حدود ۵۰٪ استحکام برشی چسب افزایش یافت. در واقع، با حذف لایه سست آلومینیم اکسید روی سطح زیرپایند بر اثر سمباده زنی و نیز ایجاد تخلخل و زبری روی آن، نفوذ چسب روی سطح پرنرژری فلزی

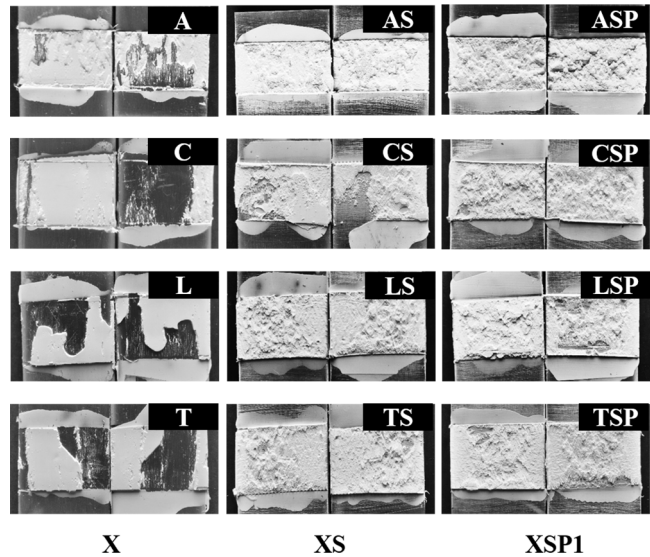
اثر ضخامت لایه چسب

پس از تعیین شرایط نسبی عمل‌آوری سطح، اثر ضخامت لایه چسب بر استحکام نهایی چسب بررسی شد. در این مرحله، شرایط عمل‌آوری سطح ثابت در نظر گرفته شد. از این‌رو، بر اساس نتایج حاصل از بخش قبل، درجه عمل‌آوری AS (چربی‌زدایی با استون و سمباده‌زنی)، روی نمونه‌های چسبی اعمال شد. سپس، استحکام نهایی چسب به‌طور جداگانه در آزمون‌های برشی و گسستگی اندازه‌گیری و گزارش شدند. در شکل ۵ روند تغییرات استحکام برشی به‌ازای ضخامت‌های مختلف (۲-۱/۰ mm) لایه چسب نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، بیشترین استحکام برشی در ضخامت ۰/۵ mm به‌دست آمده است. البته مقدار تغییرات و کاهش استحکام برشی خیلی زیاد نیست و حداکثر کاهش به حدود ۳۰٪ می‌رسد. تغییرات استحکام چسبندگی را می‌توان به‌طور دقیق‌تری به‌کمک تصویر سطح شکست لایه چسب بررسی کرد.

در ادامه، نتایج بررسی سطح شکست لایه چسب در ضخامت‌های مختلف در شکل ۶ نشان داده شدند. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش ضخامت لایه چسب، نوع شکست از چسبی به سمت شکست هم‌چسبی تغییر می‌یابد. وجود حباب به‌ویژه در ضخامت‌های بیش از ۰/۵ mm مشهودتر است. در واقع، با وجود اعمال فشار به‌وسیله گیره، باز هم احتمال حبس حباب در ضخامت زیاد چسب وجود دارد. منشأ حباب هوای حبس‌شده را می‌توان به تولید محصولات جانبی واکنش پخت چسب سیلانی اصلاح‌شده همانند آب و الکل نسبت داد [۱۳]. همچنین به‌دلیل حالت خمیری چسب، احتمال حبس هوا حین اعمال چسب نیز وجود دارد.



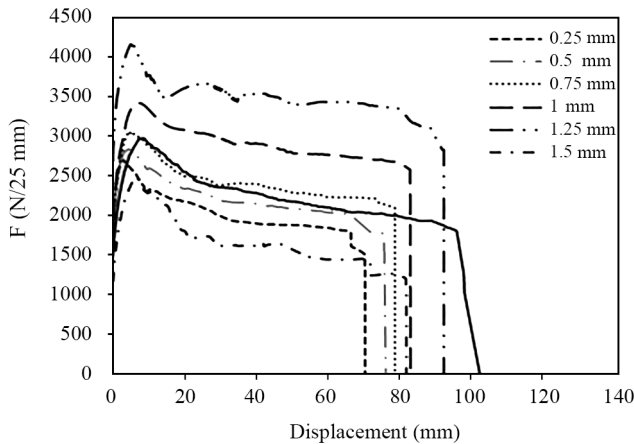
شکل ۵- تغییرات استحکام برشی هم‌پوشان بر حسب ضخامت لایه چسب.
Fig. 5. The variations of lap-shear strength versus of adhesive thickness.



شکل ۴- عکس‌های سطح شکست نمونه‌های استحکام برشی هم‌پوشان با ضخامت ثابت لایه چسب در درجه‌های مختلف عمل‌آوری سطح (X, XS و XSP1) به‌کمک عوامل چربی‌زدای مختلف شامل استون (A)، ایزوپروپیل الکل (I)، پاک‌کننده (C) و رقیق‌کننده (T).

Fig. 4. Fractured surface images of lap-shear strength specimens with constant adhesive thickness at different stages of surface treatment (X, XS, and XSP1) by different degreasing agents including acetone (A), isopropyl alcohol (I), cleaner (C), and thinner (T).

در خصوص نتایج استحکام برشی باید دقت کرد، در نمونه‌ها پس از سمباده‌زنی، خط شکست از میان لایه چسب عبور می‌کند و مقدار استحکام و مدول برشی لایه چسب است که در برابر نیروی برشی مقاومت می‌کند [۴، ۱۷]. به‌عبارتی با افزودن مراحل بیشتر عمل‌آوری همانند استفاده از آستری پایه سیلانی، افزایش ملموسی در استحکام برشی چسب دیده نمی‌شود، زیرا از این به بعد، مدول برشی لایه چسب تعیین‌کننده استحکام برشی چسب است [۱۶]. نتیجه کلی اینکه، با عمل‌آوری مناسب سطح زیربند، نوع شکست به سمت شکست هم‌چسبی تمایل پیدا می‌کند و بروز این حالت را می‌توان به‌عنوان معیاری از مقدار موفقیت روش عمل‌آوری سطح زیربند در نظر گرفت [۴]. بنابراین در استفاده از چسب Wiecon Flex 310M در عمل‌آوری سطح آلومینیم، فرایند چربی‌زدایی و سمباده‌زنی تا حد خوبی کافی بود، هر چند استفاده از آستری به بهبود اندکی در استحکام چسب منجر شد، اما استفاده از آستری را باید با توجه به همه جنبه‌ها از جمله هزینه، نیاز به دوام بلندمدت و سایر عوامل فرایندی تصمیم‌گیری کرد.

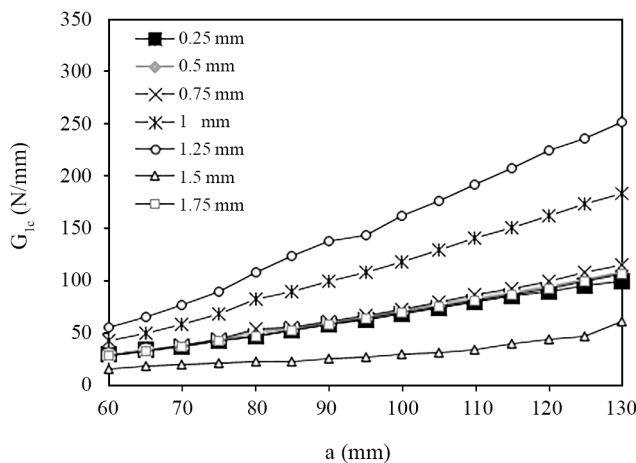


شکل ۷- تغییر نیروی گسستگی بر حسب جابه جایی طولی فک با ضخامت های مختلف لایه چسب.

Fig. 7. The changes in cleavage force versus displacement at different adhesive thicknesses of adhesive layer.

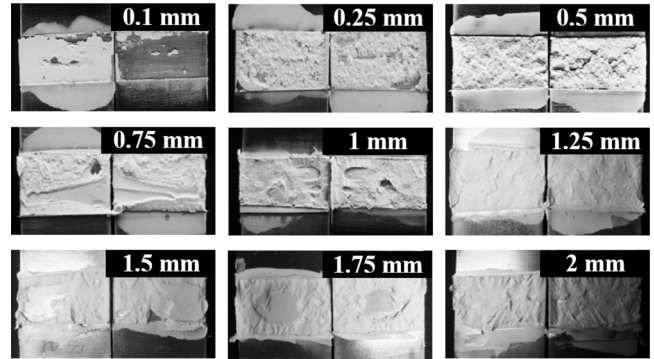
استحکام گسستگی در ناحیه رشد ترک، بر حسب ضخامت لایه چسب گزارش شده اند. با توجه به شکل ۷ و جدول ۳ درباره تغییرات نیروی گسستگی مشاهده می شود، بیشترین استحکام مربوط به ضخامت ۱/۲۵ mm است و با افزایش ضخامت لایه چسب، روند افزایشی استحکام وجود دارد. اما پس از آن و در ضخامت های بیش از ۱/۲۵ mm، مقدار بیشینه نیروی ثبت شده کاهش یافت.

نتایج چقرمگی شکست (G_{Ic}) مطابق روش استاندارد ASTM D3433 و معادله (۱) تعیین شد. در شکل ۸ تغییرات چقرمگی



شکل ۸- چقرمگی شکست بر حسب رشد ترک (در بازه ۶۰-۱۳۰ mm) با ضخامت های مختلف لایه چسب.

Fig. 8. The fracture of toughness versus of crack growth (in the range of 60-130 mm), at different adhesive thicknesses.



شکل ۶- عکس های سطح شکست نمونه ها با ضخامت های مختلف لایه چسب در آزمون استحکام برشی هم پوشان.

Fig. 6. Fractured surface images of specimens with different thicknesses in lap-shear strength test.

گفتنی است، سطح شکست نمونه های با ضخامت بیش از ۱ mm نیز به صورت شکست هم چسبی و دارای حباب بود. بدیهی است، با حبس شدن حباب درون لایه چسب سفت شده، حباب به عنوان نقص عمل می کند و در نتیجه موجب کاهش استحکام مکانیکی و چسبندگی لایه چسب می شود [۳۰،۱۱].

برای تعیین ضخامت بهینه، ادامه بررسی به کمک آزمون گسستگی در ضخامت های مختلف لایه چسب انجام شد. در شکل ۷ نتایج تغییرات نیرو بر حسب مقدار جابه جایی طولی فک در آزمون استحکام گسستگی با ضخامت های مختلف لایه چسب (۱-۲ mm) نشان داده شده است. در جدول ۳ مقادیر حداکثر استحکام گسستگی (بر حسب نیوتن) بیانگر نیروی لازم برای آغاز رشد ترک و متوسط

جدول ۳- استحکام گسستگی بیشینه و متوسط بر حسب ضخامت لایه چسب.

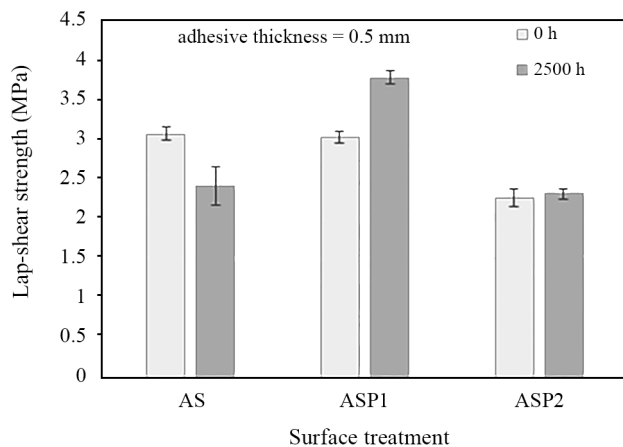
Table 3. The maximum and average cleavage strength versus of adhesive layer thickness.

Thickness (mm)	Maximum force (N/25mm)	Average force (N/25mm)
0.25	2700±156	1931±101
0.5	2836±188	212±116
0.75	3062±176	2338±87
1	341±219	2817±101
1.25	4159±221	3432±117
1.5	2458±169	1576±125
1.75	2974±215	2113±130

داشت، در ضخامت‌های بیشتر، اثر محدودکننده زیربند کمتر شده و امکان وجود حباب نیز بیشتر می‌شود. در هر دو حالت، امکان رشد و توسعه ناحیه پلاستیکی کم می‌شود و به عبارتی چقرمگی شکست بیشتر افزایش نمی‌یابد [۱۰، ۱۲]. بنابراین، کاهش چقرمگی شکست در ضخامت‌های بیش از ۱/۲۵ mm را می‌توان این گونه توجیه کرد. با توجه به تعیین شرایط بهینه عمل‌آوری سطح زیربند و نیز تعیین مقدار مناسب ضخامت لایه چسب، لازم است تا نسبت به عملکرد آستری سیلانی نیز بحث شود. البته همان‌طور که در شکل ۳ دیده شد، اثر آستری سیلانی بر افزایش مقدار استحکام برشی خیلی ملموس نیست، اما لازم است تا عملکرد آستری در شرایط بلندمدت سنجیده شود. در بخش بعدی نتایج مربوط به استفاده از دو نوع آستری سیلانی و پس از قرارگیری در شرایط پیرسازی بررسی می‌شود.

اثر آستری سیلانی

با توجه به نتایج آزمون‌های چسبندگی، ضخامت مطلوب لایه چسب در آزمون‌های استحکام برشی هم‌پوشان و استحکام گسستگی، به ترتیب ۰/۵ و ۱/۲۵ mm در نظر گرفته شد. در ادامه، با ثابت در نظر گرفتن ضخامت لایه چسب، اثر به‌کارگیری دو نوع آستری سیلانی مجزا، بر استحکام برشی چسب و نیز استحکام گسستگی چسب بررسی شد. نتایج این بررسی‌ها به ترتیب در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شدند. همان‌طور که در شکل ۱۱ و در آزمون‌های بدون

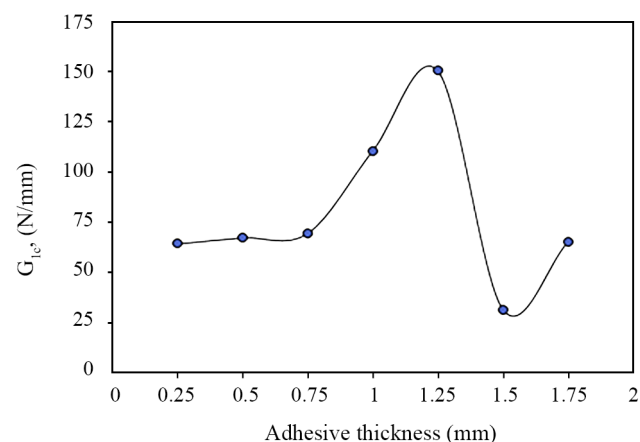


شکل ۱۰- اثر دو نوع آستری سیلانی (GPS و APS) بر استحکام برشی هم‌پوشان چسب با ضخامت ثابت لایه چسب، در زمان صفر و نیز پس از زمان ۲۵۰۰ h پیرشدگی.

Fig. 10. The effects of two kinds of silane primer (APS and GPS) on lap-shear strength with constant adhesive thickness, at reference time (0 h) and after ageing for 2500 h.

شکست (G_{Ic}) بر حسب مقدار رشد طول ترک نشان داده شده است. در این شکل، هدف از نشان‌دادن تغییرات چقرمگی شکست در محدوده کوچک (۶۰-۱۳۰ mm) با توجه به هم‌پوشانی برخی منحنی‌ها، نشان‌دادن بهتر تفاوت‌هاست. با میانگین‌گیری از چقرمگی شکست (G_{Ic}) در محدوده نام‌برده، می‌توان روند تغییرات G_{Ic} را بر حسب ضخامت لایه چسب دید که نتایج آن در شکل ۹ آمده است. درباره اثر ضخامت لایه چسب بر چقرمگی شکست باید توجه داشت، مقدار چقرمگی شکست در محدوده ضخامت ۱/۲۵ mm به حداکثر مقدار می‌رسد و بیشتر از آن چقرمگی شکست به انرژی شکست چسب می‌رسد [۷، ۱۱]. یادآور می‌شود، افزون بر ضخامت لایه چسب، نیروی وارد شده (شیوه I یا II)، رفتار زیربند (پلاستیک یا کشسان) و نیز ماهیت چسب (نرم و شکننده) بر استحکام چسب مؤثرند که البته در این آزمون‌ها تمام پارامترهای نام‌برده ثابت در نظر گرفته شدند و فقط ضخامت لایه چسب متغیر است.

یک دلیل تغییر رفتار در لایه چسب با افزایش ضخامت لایه آن را می‌توان به وجود نواحی توپوگرافی در سطح شکست لایه چسب نسبت داد. این نواحی که به دنبال تشکیل میکروتُرک ثانویه و رشد در جلوی ترک اصلی ایجاد شده، موجب اتصال ترک‌های ثانویه به ترک اصلی می‌شوند. در واقع در چسب‌های کشسان، یک ناحیه آسیب دیده وجود دارد. اما در چسب با رفتار شکننده، فقط یک ترک اصلی وجود دارد. با افزایش ضخامت لایه چسب، امکان تشکیل ناحیه پلاستیکی و افزایش آن بیشتر می‌شود. در واقع، چقرمگی شکست چسب به اندازه ناحیه پلاستیکی و اثر محدودکننده زیربند وابسته است [۱۰]. باید توجه



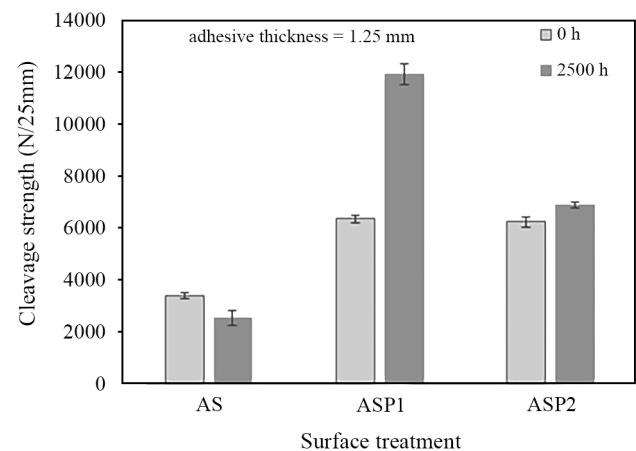
شکل ۹- تغییرات چقرمگی شکست چسب بر حسب ضخامت لایه چسب.

Fig. 9. The variations of fracture of toughness versus adhesive thickness.

داخل لایه چسبی، امکان تکمیل واکنش های پخت چسب را فراهم می کند. همچنین رطوبت محیطی با نفوذ به ناحیه بین سطحی فلز و لایه چسب، امکان تکمیل واکنش های آب پوشی گروه های سیلانی و تشکیل پیوندهای کووالانسی Si-O-Al را فراهم می کند [۵،۱۸]. تفاوت دو نوع آستری نیز به طور عمده به وجود گروه آلی اپوکسی یا آمینی و نیز گرانیوی آستری بازمی گردد. در این حالت، گرانیوی کمتر آستری APS نسبت به آستری GPS موجب بهبود ترشدگی سطح آلومینیم و در نتیجه بهبود استحکام چسب شد. بنابراین، هر چند که با به کارگیری آستری مقدار اولیه استحکام چسبندگی برشی تا حدی کاهش نشان می دهد، اما اثر بلندمدت استفاده از آستری سیلانی کاملاً تشخیص پذیر است و به عنوان پیشنهاد عملیاتی استفاده از آستری برای بهبود عملکرد چسب نام برده به ویژه در شرایط سخت مطرح است.

نتیجه گیری

مهم ترین یافته درباره روش بهینه ساخت قطعات چسبی عبارت از استفاده از روش مناسب برای عمل آوری سطح فلز آلومینیم به منظور بهبود استحکام چسبندگی لازم است. حداقل روش عمل آوری سطح آلومینیم، چربی زدایی سطح و زبرکردن سطح با سمباده زنی بود که به بهبود شایان توجه نتایج چسبندگی منجر شد. علت این موضوع به حذف لایه مرزی ضعیف و نیز تقویت سازوکار چسبندگی از نوع درهم گیری مکانیکی بازمی گردد. استفاده از آستری پایه سیلانی بر بهبود استحکام چسبندگی گسستگی مؤثر شناخته شد. دلیل آن تقویت سازوکار چسبندگی از نوع جذب شیمیایی است. هر چند مقدار اثر آستری بر استحکام برشی چسب ملموس نبود. با وجود این، اثر آستری سیلانی بر حفظ و افزایش استحکام چسبندگی چسب از نوع سیلانی اصلاح شده، در بلندمدت و در مواجهه با عوامل پیرسازی و رطوبت، مشخص است. ضخامت بهینه لایه چسب در آزمون استحکام برشی، ۰/۵ mm ثبت شد. کاهش استحکام برشی در ضخامت های بیشتر را می توان به تمرکز بیشتر تنش در انتهای آزمون چسبی و نیز احتمال حبس حباب در لایه چسب نسبت داد. ضخامت بهینه لایه چسب در آزمون استحکام گسستگی، ۱/۲۵ mm ثبت شد. بنابراین درباره معرفی بهترین ضخامت چسب، باید به مجموع نتایج به دست آمده در آزمون های برشی و گسستگی توجه کرد، ضمن آنکه هزینه مواد مصرفی و فرایند تولید را نیز باید در نظر داشت.



شکل ۱۱- اثر دو نوع آستری سیلانی (APS و GPS) بر استحکام گسستگی چسب با ضخامت ثابت لایه چسب، در زمان صفر و نیز پس از زمان ۲۵۰۰ h پیرشدگی.

Fig. 11. The effect of two types of silane primer (APS and GPS) on the cleavage strength in the constant adhesive thickness, at reference time (0 h), and after ageing for 2500 h.

پیرسازی (زمان صفر) دیده می شود، با استفاده از هر دو نوع آستری، تغییر محسوسی در مقدار استحکام برشی چسب دیده نشد و حتی در نمونه دارای آستری GPS کاهش دیده می شود. البته این روند در آزمون های گسستگی متفاوت است، به گونه ای که استفاده از هر دو نوع آستری موجب افزایش استحکام گسستگی آزمون (زمان صفر) شده است. نکته جالب توجه در هر دو شکل این است که پس از گذشت ۲۵۰۰ h پیرسازی، مقدار استحکام برشی و گسستگی در آزمون چسبی با درجه عمل آوری AS کاهش، ولی در آزمون چسبی با درجه عمل آوری ASP1 و ASP2 که از آستری استفاده شد، افزایش یافته است. همچنین مشخص است، مقدار افزایش استحکام در آزمون های با درجه عمل آوری ASP1 بیشتر از آزمون های با درجه عمل آوری ASP2 است. علت تفاوت در مقدار استحکام برشی و نیز گسستگی را می توان به وجود رطوبت حین فرایند پیرسازی شتاب یافته نسبت داد. در واقع، رطوبت موجود حین پیرسازی شتاب یافته به مقدار بیش از ۸۰٪، امکان نفوذ به داخل لایه چسب و به ویژه ناحیه بین سطحی فلز و لایه چسب را دارد. نفوذ رطوبت به ناحیه بین سطحی موجب تضعیف استحکام اتصال چسبی و به طور عمده بروز شکست چسبی می شود. این دلیل اصلی کاهش استحکام چسبی آزمون با درجه عمل آوری AS است. اما در آزمون های با درجه عمل آوری ASP1 و ASP2 که از آستری استفاده کرده اند، وجود رطوبت موجب تقویت هر چه بیشتر استحکام چسبی شده است. در واقع، رطوبت محیط با نفوذ به

مراجع

- Petrie E.M., MS Polymers in Hybrid Sealants, www.adhesives.org/docs, Accessed 25/1/2020.
- Ebnesajjad S., *Handbook of Adhesives and Surface Preparation: Technology, Applications and Manufacturing*, Elsevier, Oxford, UK, Chapt. 2, 2011.
- Petrie E.M., Theories of Adhesion, *Handbook Adhesive and Sealants*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, Chapt. 2, 2006.
- Ebnesajjad S. and Ebnesajjad C., *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, William Andrew, 2013.
- Boutar Y., Naïmi S., Mezlini S., and Ali M.B.S., Effect of Surface Treatment on the Shear Strength of Aluminium Adhesive Single-Lap Joints for Automotive Applications, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **67**, 38-43, 2016.
- Critchlow G.W. and Brewis D.M., Review of Surface Pretreatments for Aluminium Alloys, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **16**, 255-275, 1996.
- Broughton W.J. and Mera R.D., Review of Durability Test Methods and Standards for Assessing Long Term Performance of Adhesive Joints, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, <http://www.adhesivestoolkit.com>, 1997.
- Costa M., Viana G., Da Silva L.F.M., and Campilho R., Environmental Effect on the Fatigue Degradation of Adhesive Joints: A Review, *J. Adhes.*, **93**, 127-146, 2017.
- Harris A.J., Vaughan B., Yeomans J.A., Smith P.A., and Burnage S.T., Surface Preparation of Alumina for Improved Adhesive Bond Strength in Armor Applications, *Ceram Eng. Sci. Proc.*, **33**, 149-160, 2012.
- Banea M.D., da Silva L.F.M., and Campilho R.D.S.G., The Effect of Adhesive Thickness on the Mechanical Behavior of a Structural Polyurethane Adhesive, *J. Adhes.*, **91**, 331-346, 2015.
- Cognard J.Y., Créac'hcadec R., Sohier L., and Davies P., Analysis of the Nonlinear Behavior of Adhesives in Bonded Assemblies-Comparison of TAST and Arcan Tests, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 393-404, 2008.
- Davies P., Sohier L., Cognard J.-Y., Bourmaud A., Choqueuse D., and Rinnert E., Influence of Adhesive Bond line Thickness on Joint Strength, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 724-736, 2009.
- Kinloch A.J., Korenberg C.F., and Tan K.T., Durability of Structural Adhesive Joints, <https://www.researchgate.net/profile/Anthony-Kinloch>, 1983.
- Leena K., Athira K.K., Bhuvanewari S., Suraj S., and Rao V.L., Effect of Surface Pre-treatment on Surface Characteristics and Adhesive Bond Strength of Aluminium Alloy, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **70**, 265-270, 2016.
- Hamdi M., Saleh M.N., and Poulis J.A., Improving the Adhesion Strength of Polymers: Effect of Surface Treatments, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **34**, 1853-1870, 2020.
- Mohseni M., Mirabedini M., and Shamardani K., Adhesion Improvement of Epoxy Coating on Aluminium Substrate Using an Amino-Silane Compound, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **2**, 103-110, 2003.
- Nakamae K., Yamaguchi K., Asaoka S., and Karube Y., Lifetime Expectancy of Polyurethane Binder as Magnetic Recording Media, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **16**, 277-283, 1996.
- Digby R.P. and Shaw S.J., The International Collaborative Programme on Organosilane Coupling Agents: An Introduction, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 261-264, 1998.