

# 高温粘结剂对碳材料的粘接性能

王继刚 郭全贵 刘 朗 翟更太 宋进仁

( 中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001 )

**文 摘** 以酚醛树脂(PF)为基体原料,以含B、Si的陶瓷为改性填料制备高温粘结剂并对石墨材料进行粘接。结果表明,高温粘结剂对石墨材料具有较为理想的粘接性能,陶瓷填料有效改善了高温处理后接头的体积收缩现象,并在粘接界面处形成了较强的化学键合力。

**关键词** 高温粘结剂,碳材料,粘接强度,体积收缩,化学键合力

## Adhesive Performance of High Temperature Adhesives for Carbon Materials

Wang Jigang Guo Quanguai Liu Lang Zhai Gengtai Song Jinren

( Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences Taiyuan 030001 )

**Abstract** High temperature adhesives were prepared using phenol-formaldehyde resin (PF) as matrix and ceramics materials contained boron or silicon as additives to modify performance of the adhesives. Graphite materials were bonded by the above high temperature adhesives and treated at different temperatures. Results showed that such high temperature adhesives had satisfied bonding performance for carbon materials due to modification of the ceramics additives. Volume shrink was restrained and chemical bonding was formed between adhesion interface because of the addition of ceramics additives.

**Key words** High temperature adhesive, Carbon material, Adhesive strength, Volume shrink, Chemical bonding

### 1 前言

随着现代科学技术的进步,装置部件越来越精密复杂,各组件间的粘接性能要求也越来越高。碳材料在航空航天、军事、冶金、机械等领域有着广泛的用途<sup>[1]</sup>,但其本身的脆性使其在生产大尺寸或形状复杂部件时多有不便,不利于充分发挥其突出的热物理性能,因此发达国家对应用于碳材料的高温粘结剂进行了积极的研究和开发<sup>[2]</sup>,已经生产出耐热温度高达2000以上的高温粘结剂<sup>[3,4]</sup>。而我国目前使用的碳材料粘结剂的使用温度普遍较低<sup>[5]</sup>。为此,中国科学院山西煤炭化学研究所对应用于碳材料的高温粘结剂进行了卓有成效的探索。本文就

碳材料的高温粘结剂的粘接性能进行了讨论。

### 2 各种不同碳材料高温粘结剂的粘接性能

目前应用于高温粘结剂的主要有无机粘结剂,陶瓷玻璃粘结剂等;但近年来,利用有机树脂碳化后的无定型碳的性质也成为实现高温粘接的有效方法<sup>[2]</sup>。为提高有机粘结剂的耐热性和粘接强度,研究人员向粘结剂中添加了各种改性填料<sup>[6]</sup>。在元素周期表中,碳、硼、硅等元素位置相近,物理化学相容性较好,为此,作者在以酚醛树脂(PF)为基体的粘结剂中添加含有硼、硅等元素的添加剂进行改性处理,取得了良好的效果。表1是以酚醛树脂和硅粉为原料制备的高温粘结剂的粘接性能。

收稿日期:2001-08-26

王继刚,1973出生,博士生,主要从事新型碳材料的研究工作

表 1 PF + Si 粘结剂粘接石墨材料不同温度处理后的室温剪切强度<sup>[7]</sup>

Tab.1 Shear strength (at room temperature) of graphite bonded by PF + Si adhesive and treated at different temperatures<sup>[7]</sup>

Si PFC * (摩尔比)	不同温度处理后的剪切强度/MPa		
	200	800	1 500
0 1	石墨断裂	1.6	1.2
0.5 1	石墨断裂	3.7	0.8
0.75 1	石墨断裂	5.1	0.7
1 1	石墨断裂	7.8	0.3
1.2 1	石墨断裂	7.4	0.3
1.25 1	石墨断裂	5.4	0.2

\* PFC 为酚醛树脂碳化次生碳。

由表 1 可见,热处理温度和硅改性填料的含量对粘结剂性能有着明显的影响。随热处理温度的提高,酚醛树脂碳化,大量的小分子从胶层中挥发释放,引起剧烈的体积收缩。当粘接接头承受负载时,由于应力集中而导致粘接迅速失效,因此高温处理的石墨粘接接头的强度很低。而 Si 含量的变化对高温粘结剂的粘接性能也有着重要的影响<sup>[7]</sup>。由于 Si 的添加,使得胶层中树脂的相对含量降低,因此释放的小分子相应减少,在一定程度上缓和了体积收缩现象。从表 1 中可以看出,800 热处理后的粘接部件尚有一定的粘接强度,明显高于纯酚醛树脂粘接的石墨材料;其剪切强度先是随着 Si 添加量的增多而升高,从 1.6 MPa 升高到 7.8 MPa;而当 Si 的添加比例超过 1 1 时,粘接强度又从 7.8 MPa 降低到 5.4 MPa。这说明酚醛树脂作为粘结剂中的基体,其相对含量对高温处理后的粘接性能亦有重要的影响。但随着热处理温度的继续提高,Si 和树脂碳化产生的胶层碳骨架反应而生成 SiC,由于 SiC 的难以烧结特性,使胶层碳骨架的致密性和稳定性遭到破坏;1 500 处理后的粘接部件的粘接强度不到 1 MPa,甚至低于纯酚醛树脂的粘接性能。

表 2 为 PF + B<sub>4</sub>C 粘结剂粘接石墨材料不同温度处理后的室温剪切强度。但表 2 中的强度数据显示,B<sub>4</sub>C 改性酚醛树脂高温粘结剂的性能大大提高。在经历了 1 500 的高温处理后,粘接接头仍然具有较高的粘接强度<sup>[8]</sup>。分析 B<sub>4</sub>C 的改性机理可知,由

宇航材料工艺 2002 年 第 1 期

于改性填料 B<sub>4</sub>C 的添加,有效降低了热处理后的体积收缩<sup>[9]</sup>。此外,树脂碳化过程中释放的 CO 等含氧挥发分为 B<sub>4</sub>C 提供了氧化性气氛,使 B<sub>4</sub>C 颗粒表面氧化为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和石墨表面将产生一定的化学键合力<sup>[9,10]</sup>。根据粘接理论,高性能的粘接必须依赖化学键合力。在一定的高温条件下化学键合力的生成保证了 PF + B<sub>4</sub>C 粘结剂较好的粘接性能。

表 2 PF + B<sub>4</sub>C 粘结剂粘接石墨材料不同温度处理后的室温剪切强度

Tab.2 Shear strength (at room temperature) of graphite bonded by PF + B<sub>4</sub>C adhesive and treated at different temperatures

PF B <sub>4</sub> C (摩尔比)	不同温度处理后的剪切强度/MPa		
	200	800	1 500
100 0	石墨断裂	1.6	1.2
100 75	石墨断裂	7.2	11.2
100 100	石墨断裂	9.8	9.3
100 125	石墨断裂	13.2	8.6

由于高温时的碳热还原反应和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发损失等因素,在 1 500 处理后的粘结界面上仍出现了明显的体积收缩现象(图 1)<sup>[8,9]</sup>,粘接性能有进一步提高的可能。为此,在 PF + B<sub>4</sub>C 粘结剂的基础上,第二种改性填料的添加成为选择的改进方法之一。为此,我们选择了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅粉和超细 SiO<sub>2</sub> 为第二种改性填料,制备了新型高温粘结剂。表 3 是在 PF + B<sub>4</sub>C 粘结剂的基础上制备的不同类型高温粘结剂的粘接性能。

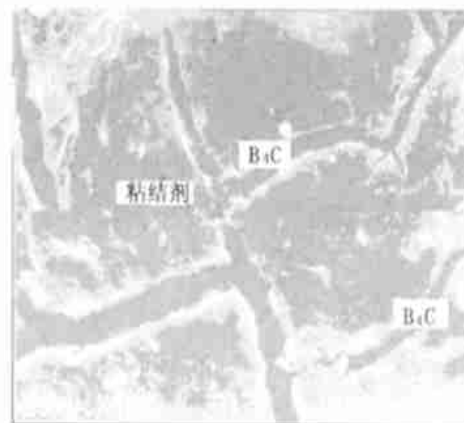


图 1 1 500 处理后的 PF + B<sub>4</sub>C 高温粘结剂的粘结界面

Fig.1 Micrograph of bonding interface using PF + B<sub>4</sub>C adhesive after treatment at 1 500

表3 不同粘接样品热处理后的粘接剪切强度

Tab.3 Bonding shear strength of samples bonded by different high temperature adhesives and treated at different temperatures

粘接样品	不同温度处理后的剪切强度/MPa		
	200	800	1 500
PF+B <sub>4</sub> C	石墨断裂	7.2~13.2	8.6~11.2
PF+B <sub>4</sub> C+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	石墨断裂	6.3	2.1
PF+B <sub>4</sub> C+Si	石墨断裂	8.8	5.0
PF+B <sub>4</sub> C+SiO <sub>2</sub>	石墨断裂	18.5	17.1

表3中数据显示,不同的改性填料对粘接性能影响差异极大。尽管Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在无机型高温粘结剂中用途广泛<sup>[11]</sup>,但在以酚醛树脂为基体的有机粘结剂中,因其与胶层碳骨架反应生成Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>和CO等挥发分破坏了胶层骨架的致密稳定,反而降低了性能。同样单质Si的改性效果也不是很理想,但超细SiO<sub>2</sub>的添加,却取得了明显的效果。表4是PF+B<sub>4</sub>C+SiO<sub>2</sub>高温粘结剂对石墨材料不同温度处理后的剪切强度。

表4 PF+B<sub>4</sub>C+SiO<sub>2</sub>粘结剂粘接石墨材料不同温度处理后的室温剪切强度<sup>[12]</sup>

Tab.4 Shear strength (at room temperature) of graphite bonded by PF+B<sub>4</sub>C+SiO<sub>2</sub> adhesives and treated at different temperatures<sup>[12]</sup>

PF B <sub>4</sub> C SiO <sub>2</sub>	不同温度处理后的剪切强度/MPa					
	600	800	1 000	1 200	1 500	2 550
100 75 3	5.4	18.5	17.1	14.9	13.1	-
100 75 6	4.1	17.9	19.3	17.3	17.1	14.1
100 75 9	3.2	18.3	16.8	16.6	17.3	-

在经历1 500的高温热处理后,粘接部件仍保持了很高的剪切强度。在强度性能的测试中,许多样品的破坏是由于基体石墨材料的失效,而非粘接胶层的破坏。取其中部分样品在石墨化炉中进行2 550的热处理,然后测试其室温力学性能,结果仍具有14 MPa的剪切强度。对其粘接界面的SEM形貌观察发现,其粘接界面致密均匀(图2)。通过IR手段对高温处理后的结构分析发现,在1 084 cm<sup>-1</sup>处Si—O键的特征峰发生了分裂,分别向1 100 cm<sup>-1</sup>和1 040 cm<sup>-1</sup>移动(图3)。说明由B<sub>4</sub>C氧化生成的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>间发生了电子相互作用(图4),在

高温下形成了硼硅酸玻璃相<sup>[13,14]</sup>。

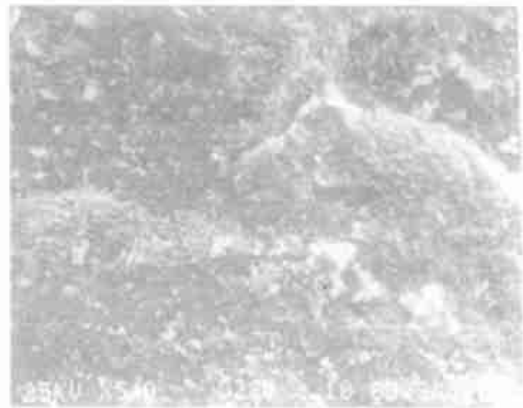


图2 1 500 处理后的 PF+B<sub>4</sub>C+SiO<sub>2</sub> 粘接样品的粘接界面

Fig.2 Micrograph of bonding interface using PF+B<sub>4</sub>C+SiO<sub>2</sub> adhesive after treatment at 1 500

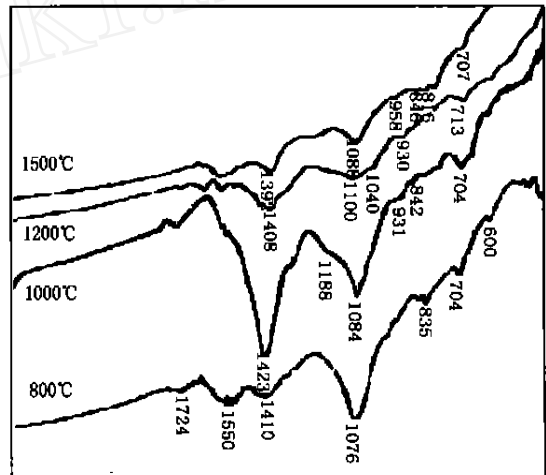


图3 粘结剂经不同温度处理后的 IR 谱图

Fig.3 IR spectrum of adhesives treated at different temperatures

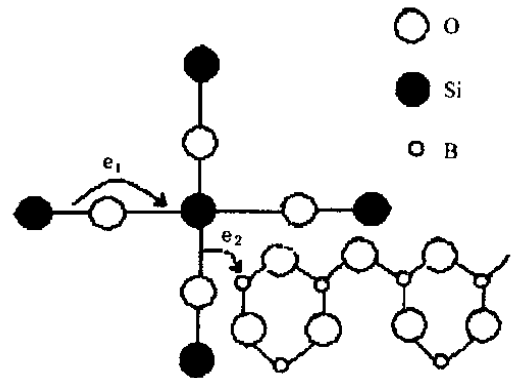


图4 [BO<sub>3</sub>]和[SiO<sub>4</sub>]间的电子吸引作用

Fig.4 Electron attract action between [BO<sub>3</sub>] and [SiO<sub>4</sub>]

与  $B_2O_3$  玻璃相比,硼硅酸玻璃的粘附性更强,并且随  $SiO_2$  含量的增大,粘度越高,且挥发性降低<sup>[15,16]</sup>,从而有效克服了高温处理后的组分损失<sup>[13]</sup>。同时,由于超细填料  $SiO_2$  独特的粒子增强效应,使得粘接接头的强度大幅度提高。

### 3 结论

以酚醛树脂为基体原料,以含 B、Si 的陶瓷组分为改性填料制备的高温粘结剂,对石墨材料具有理想的高温粘接性能。添加的陶瓷组分有效改善了高温热处理后的体积收缩现象,并在粘结界面上产生了较强的化学键合力,从而实现了高温条件下的高性能粘接。特别是组成为  $PF + B_4C + SiO_2$  的高温粘结剂,耐热温度和粘接剪切强度都较为理想。

致谢 2 550 处理的  $PF + B_4C + SiO_2$  高温粘结剂粘接样品是在陕西非金属材料工艺研究所的石墨化炉中进行,在此谨向苏哲安等同志表示感谢。

### 参考文献

- 1 Fitzer E. The future of carbon-carbon composites. Carbon, 1984;25(2):163~190
- 2 Kravetskii G A, Anikin L T, Demin A V et al. ESTEC, The fields of application of high-temperature adhesives. Stuttgart, Germany, 1995;(ESA—WPP—104):197~200
- 3 Kakegawa H, Otani S, Maeda Y et al, Adhesion structure of graphite using COPNA resins. In:18th Biennial Conference on Carbon,1987:231~232
- 4 Kravetskii G A, Anikin L T, Demin A V et al. High-temperature bonding of parts made of carbon and carbon-ceramics materials. In:22nd Biennial Conference on Carbon,1995:798~799
- 5 关常参,李秀兰.石墨密封滑片(PPS)胶粘剂.化学与粘合,1991;(4):197~202
- 6 Anikin L T, Kravetskii G A, Kuzina O A et al. Heat-resistant adhesive for joining of carbon materials. Plaste Kautsch, 1992;39(2):54~56(Ger)
- 7 王继刚,郭全贵,刘朗等.硅改性酚醛树脂高温粘接部件的粘结强度及导电性能.材料工程,2000;(8):15~17
- 8 王继刚,郭全贵,刘朗等. $B_4C$  改性酚醛树脂对石墨材料的高温粘接性能研究.耐火材料,2001;32(2):75~75
- 9 王继刚,郭全贵,刘朗等. $B_4C$  在石墨高温粘接过程中的组成和结构变化及改性机理.新型炭材料,2000;15(2):16~21
- 10 Ichitaro Ogana et al. Preparation of carbon-ceramic composite materials by use of coke (part 4)-oxidation resistance of C-SiC- $B_4C$  composite in air. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1986;94(4):409~414
- 11 余叔庸,谢静.高温胶的研究.粘接,1989;10(6):1~6
- 12 王继刚,郭全贵,刘朗等.白炭黑、 $B_4C$  改性酚醛树脂粘接石墨高温性能研究.材料工程,2001;(9):14~17
- 13 王继刚,郭全贵,刘朗等.白炭黑、 $B_4C$  改性酚醛树脂热解过程的红外分析.材料科学与工程,2000;18(3):69,73~76
- 14 Konijnendijk W L, Stevels J M. In: Pye. L D ed. Borate Glasses, Plenum Press, New York,1978:259
- 15 Buchanan F J, Little J A. Particulate-containing glass sealants for carbon-carbon composites. Carbon, 1995;33(4):491~498
- 16 Piquero T, Vincent H, Vincent C, Bouix J. Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers. Carbon, 1995;33(4):455~458

(编辑 任涛)