

# 高温高湿下导电胶黏剂老化失效机理研究

张新兰 许文 梁晓凡 丁孝均 张欢

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 对高温高湿下硅橡胶导电胶黏剂的老化失效机理进行了研究,并通过扫描电镜(SEM)、电化学阻抗谱仪(EIS)、X射线光电子能谱(XPS)等表征手段对材料老化前后的微观结构进行了表征。结果表明,在高温高湿下,由于胶黏剂后固化收缩、黏结界面强度的降低及与被黏结材料热膨胀系数的差异,使得黏结界面处产生微裂纹,并随时间扩展。而在相同老化温度、老化时间下,湿度的存在促进了黏结界面处微裂纹的形成与扩展。XPS结果表明材料经高温高湿老化后,试样表面的“无机硅”比例显著增加。

**关键词** 导电胶黏剂, 高温高湿, 失效机理

中图分类号: TB324

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2025.01.016

## Study on the Aging Failure Mechanism of Isotropic Conductive Adhesive Under High Temperature and Humidity

ZHANG Xinlan XU Wen LIANG Xiaofan DING Xiaojun ZHANG Huan

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The aging failure mechanism of isotropic conductive adhesive under high temperature and humidity was studied. The microstructure of the material before and after aging was characterized by scanning electron microscope (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that under high temperature and high humidity, due to the post-curing shrinkage of the adhesive, the decrease in the bonding interface strength, and the difference in the thermal expansion coefficient with the bonded material, microcracks are generated at the bonding interface and expand with time. Under the same aging temperature and aging time, the presence of humidity promotes the formation and expansion of microcracks at the bonding interface. XPS results show that after aging under high temperature and high humidity, the proportion of "inorganic silicon" on the surface of the sample significantly increases.

**Key words** Isotropic conductive adhesive, High temperature and humidity, Failure mechanism

### 0 引言

导电胶黏剂广泛应用于航空航天领域,作为关键材料之一,导电胶黏剂在长期服役过程中,性能会产生变化,导致黏结或电性能失效。在长期服役环境中,导电胶黏剂面临的主要环境因素为温度和湿度,特别是在某些极端服役环境下,存在高温高湿的服役工况,极大的影响了导电胶黏剂的服役可靠性。因此研究导电胶黏剂高温高湿下的老化失效机理对于评估材料在极端环境下的服役可靠性具有重要意义。

目前国内外众多学者研究了添加剂、温度、湿度等因素对胶黏剂及其黏结结构黏结强度的影响<sup>[1-6]</sup>。万玲等<sup>[1]</sup>对国内外三种不同导电胶黏剂在湿热环境中的性能变化规律进行了研究,发现三种胶黏剂在高温高湿条件

下,其黏结力学性能及接触导电性能均随时间的增加而变差。张亚娟等<sup>[3]</sup>通过对有机玻璃胶接接头的自然环境暴露试验及性能分析研究发现,有机玻璃胶接接头的老化是多种自然因素综合作用的结果,其中温度、湿度和太阳辐射是引起其性能下降的主要因素,且高温高湿环境因子对其性能影响较大。VIANA等<sup>[6]</sup>研究了黏结接头在高温高湿环境中的老化行为,认为温度及湿度对黏结接头的老化性能存在一定的协同作用。

部分研究在胶黏剂的老化机理方面取得了一定的进展<sup>[7-10]</sup>,魏小琴等<sup>[8]</sup>对聚氨酯电子灌封胶湿热环境下的老化机理进行研究,发现湿度的存在降低了胶黏剂分子间相互作用力,从而加快了材料的降解反应。许文等<sup>[10]</sup>对聚硅氧硅氮烷胶黏剂开展为期90 d的湿热老

收稿日期:2024-07-21

第一作者简介:张新兰,1986年出生,高级工程师,主要从事非金属材料贮存期评估研究工作。E-mail: xinlan70@sohu.com

化试验,发现后固化现象使得老化后 Si—O 增多,交联网络增强,同时湿度的存在使得胶黏剂的黏结强度变弱。但对高温高湿下具有导电功能的胶黏剂的老化失效机理研究仍缺乏系统性,尤其是硅橡胶类导电胶黏剂老化失效机理研究方面的报道仍然较少。孙茂钧等<sup>[1]</sup>对硅橡胶胶黏剂开展实验室湿热加速试验,从材料及胶接界面等角度对其老化规律进行了研究,发现硅橡胶胶黏剂的界面破坏形式由内聚破坏占主导的混合破坏向界面破坏转变,在其湿热老化过程中,材料的侧基氧化、Si—O 基团的断裂及重组等反应可能存在于硅橡胶胶黏剂的湿热老化过程中。

本文通过开展硅橡胶类导电胶黏剂高温高湿下的老化试验,采用 SEM、EIS、XPS 等表征手段研究其老化失效机理。

## 1 实验

### 1.1 原料

试验所用导电胶黏剂是以嵌段甲基硅橡胶为基体,加入碳黑、碳丝、固化剂、催化剂等配制,并在室温条件下固化而成。

### 1.2 试样制备

界面试样的制备是将未固化的导电胶黏剂涂抹在规格为 15 mm×10 mm×2 mm 的两片铝片基板上,之后将试样放在真空环境中室温固化,最后将固化好的试样表面打磨光滑,见图 1。



图 1 界面试样示意图

Fig. 1 The interface specimen

### 1.3 老化试验

综合考虑环境试验箱的稳定运行及导电胶黏剂面临的使用工况环境要求,选择 80 °C 及 80 °C/75% RH 作为开展老化试验的条件,其取样周期见表 1。

表 1 导电胶黏剂老化试验条件及取样周期

Tab. 1 The aging conditions of electrically conductive adhesive

试样类型	试验条件	取样周期/d
界面试样	80 °C、80 °C/75% RH	0、7、14、30、60

## 2 测试与表征

### (1) 老化试验

在日本 ESPEC 公司产的 PH201 型老化箱中进行。

### (2) 质量

采用北京赛多利斯仪器系统有限公司的 BS-124S 型电子天平进行质量测试,并计算质量变化率,

质量变化率计算公式为:

$$\alpha = \frac{m_i - m_0}{m_0} \quad (1)$$

式中, $\alpha$  为质量变化率, $m_0$  为老化前试样质量, $m_i$  为老化一定时间后的质量。

### (3) 扫描电镜 (SEM)

微观形貌采用日本国立电子公司的 JSM-5800 型扫描电镜进行观察。

### (4) 交流阻抗谱 (EIS)

交流阻抗谱测试采用美国 Solarton 公司的 DIELECTRIC INTERFACE 1296 型电化学阻抗谱仪进行,测试的频率范围是 0.01~10<sup>7</sup> Hz。

### (5) X 射线光电子能谱 (XPS)

采用美国赛默飞思儿公司的 ESCALAB 250 型仪器对试样进行 X 射线光电子能谱表征,采用 200 W 单色 Al 作为光源,扫描直径为 200  $\mu$ m。数据拟合时先采用 Shirley 基线去除多余部分,然后利用高斯函数进行拟合。

## 3 结果讨论

### 3.1 硅橡胶导电胶黏剂化学结构及典型固化反应

采用的导电胶黏剂以嵌段甲基硅橡胶为基体,加入碳黑、碳丝、固化剂、催化剂等室温固化而成,其主要化学反应过程如图 2。

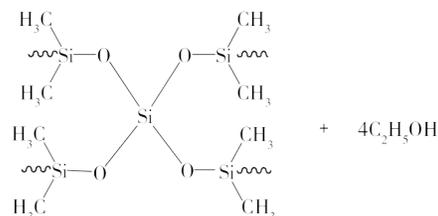
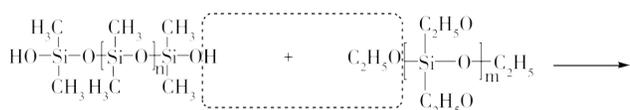


图 2 主要化学反应过程

Fig. 2 The reaction process of the main chemical

由图 2 可见,硅橡胶胶黏剂固化反应主要是由硅橡胶基体的羟基和固化剂中的乙氧基发生反应形成交联网络结构,同时释放出乙醇。

### 3.2 质量变化

将界面试样放在 80 °C/75% RH 湿热环境中老化不同时间,以测试其质量变化规律。图 3 为对应的质量变化率随老化时间变化趋势,每个时间点取三个试样做平均值。

由图 3 可见,试样质量随着老化时间先减小后基本不变,分析是由于材料在老化过程中存在后固化现象<sup>[10]</sup>,后固化过程中产生的小分子乙醇从试样中溢出导致老化初期材料质量的减小。

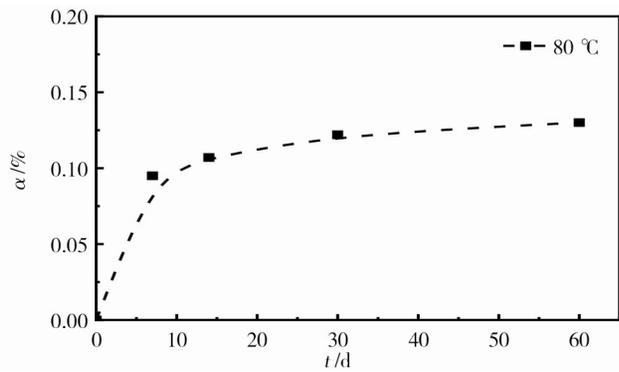


图3 湿热环境中导电胶黏剂质量变化

Fig. 3 The weight change of electrically conductive adhesive after hydrothermal aging

### 3.3 黏结界面的老化

80 °C/75% RH 湿热老化不同时间的界面试样 SEM 照片列于图 4 中。

从老化后试样的 SEM 可以看出,老化 7 d 和 14 d 后,试样界面没有明显裂纹,黏结较好;老化 30 d 后,试样界面出现了细小的微裂纹。随着老化时间的进一步延长,胶黏剂和铝片基板之间的裂纹逐渐增大。分析在湿热环境中,一方面由于湿气的存在降低了胶黏剂的黏结强度,而胶黏剂的后固化产生的尺寸收缩使得胶黏剂与被黏结铝板间产生微裂纹;另一方面由于导电胶黏剂与被黏结铝板之间热膨胀系数的差异,也使胶

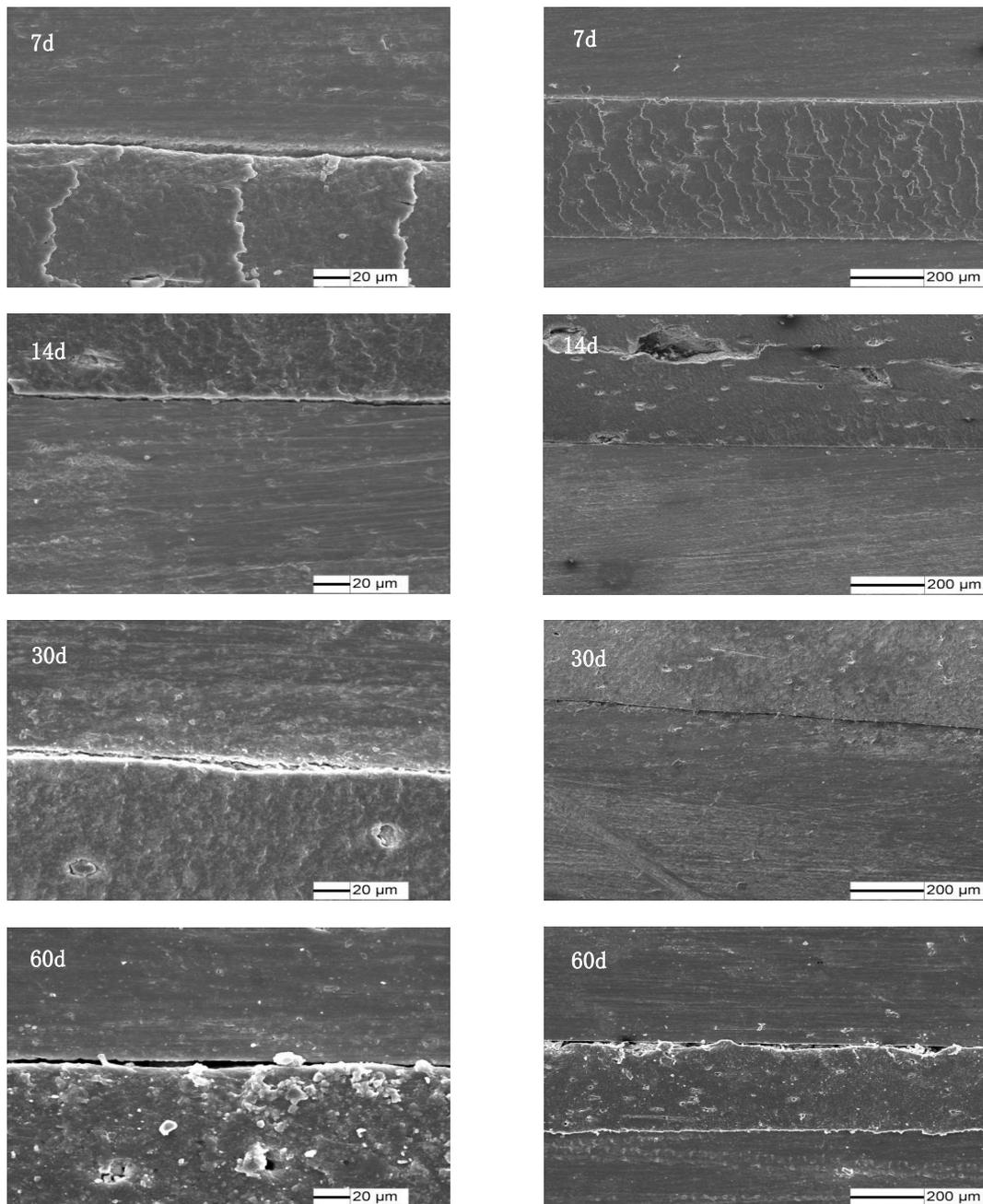


图4 80 °C/75% RH 湿热老化不同时间试样的微观结构

Fig. 4 The microstructures of specimens after hydrothermal aging at 80 °C/75% RH

黏剂与被黏结铝板间出现不匹配现象,当界面黏结强度降低至一定程度时,将出现微裂纹且随老化时间的延长进一步扩展。

### 3.4 交流阻抗谱

为了进一步分析温度及湿度环境因素对材料黏结性能的影响,通过交流阻抗谱分别测试 80 °C 热氧老化 30 d 及 80 °C/75% RH 湿热老化 30 d 后胶黏剂的黏结界面的情况。在 0.01~10<sup>7</sup> Hz 范围内,利用 Z-view 软件对试样的交流阻抗谱进行等效电路拟合,研究硅橡胶导电胶黏剂在老化过程中性能变化机理。

80 °C 热氧老化不同时间界面黏结试样的交流阻抗谱,如图 5 所示。可见,谱图明显经历了两个阶段,老化前的试样谱图中的 Nyquist 图呈现为一个高阻抗的单容抗弧,此时等效电路可用图 6(a) 表示,其中  $R_a$  为导电碳丝和碳黑的聚集体(接触碳链)电阻,  $R_c$  为间隙碳链的电阻,  $C_c$  为碳黑聚集体之间的电容(多个间隙或大的间隙)。当老化 7 d 后 Nyquist 图表现出明显的 2 个半圆弧,表现为 2 个时间常数特征,第二个时间常数的出现说明胶黏剂与黏结基材之间形成了中间层, EIS 所对应的物理模型可用图 6(b) 的等效电路来分析,  $R_p$  和  $C_d$  分别表示界面中间层的电阻和电容。老化 14 d 和 30 d 后,仍然可以用图 6(b) 的等效电路来分析,此时界面中间层进一步增加,电阻变大。拟合得到的电路参数分别列于表 2 中。

在 80 °C/75% RH 湿热环境中,不同老化时间的界面黏结试样的交流阻抗谱如图 7 所示。老化前为一个高阻抗的单容抗弧,此时等效电路可用图 6(a) 表示。老化 7、14 和 30 d 可用 2 个半圆弧来拟合,表现为 2 个时间常数特征,第二个时间常数的出现说明导电胶黏剂与黏结基材之间形成了中间层, EIS 所对应的物理模型可用图 6(b) 的等效电路来分析,  $R_p$  和  $C_d$  分别表示界面中间层的电阻值和电容值。

由表 3 可见,随老化时间延长,界面中间层电阻逐

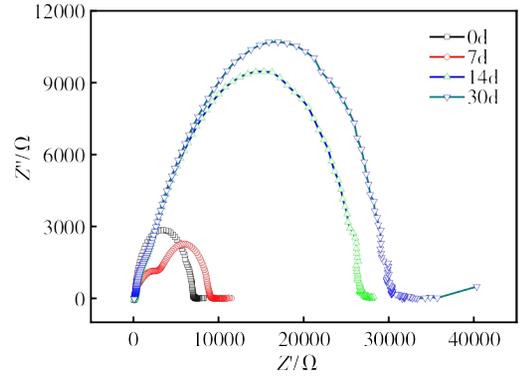
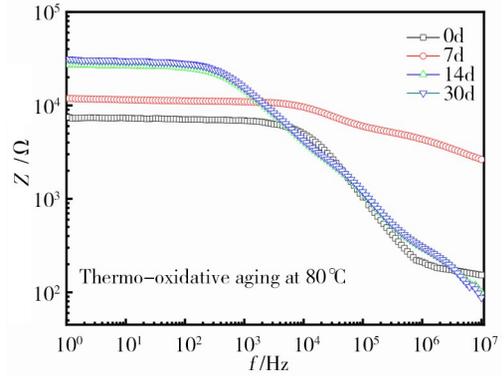


图 5 80 °C 热氧老化不同时间的交流阻抗谱

Fig. 5 The AC impedance spectroscopy after thermo-oxidative aging at 80 °C

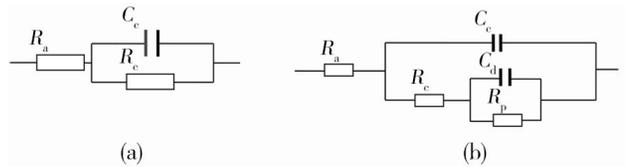


图 6 老化等效电路

Fig. 6 The equivalent circuit after the analysis of AC impedance spectroscopy

渐增加至老化 30 d 后的  $7.96 \times 10^5$ , 与 80 °C 热氧环境中的界面中间层电阻相比,相同老化时间下,湿热环境中的界面中间层电阻更大,这表明湿热环境中,湿度促进

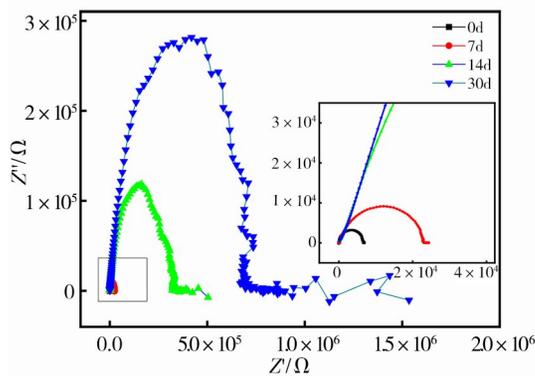


图 7 80 °C/75% RH 湿热老化不同时间的交流阻抗谱

Fig. 7 The AC impedance spectroscopy after hydrothermal aging at 80 °C/75% RH

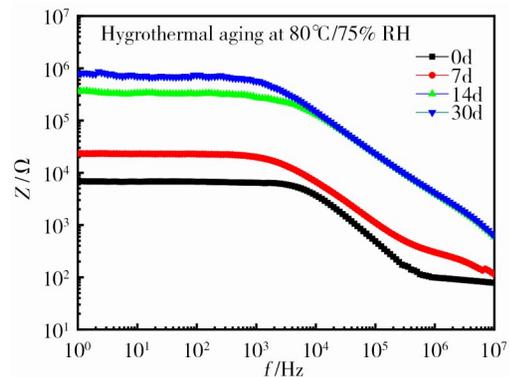


表2 80 °C热氧老化不同时间拟合电路参数

Tab. 2 The fitting parameter values of the equivalent circuit after thermo-oxidative aging at 80 °C

t/d	$R_a/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_c/$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$ )	$R_c/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_d/$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$ )	$R_p/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
0	144	$1.55 \times 10^{-9}$	$6.65 \times 10^3$	-	-
7	474	$4.18 \times 10^{-11}$	$2.72 \times 10^3$	$1.19 \times 10^{-9}$	$6.12 \times 10^3$
14	215	$1.21 \times 10^{-7}$	$3.39 \times 10^3$	$6.38 \times 10^{-9}$	$2.25 \times 10^4$
30	228	$1.17 \times 10^{-9}$	$3.53 \times 10^3$	$6.63 \times 10^{-9}$	$2.63 \times 10^4$

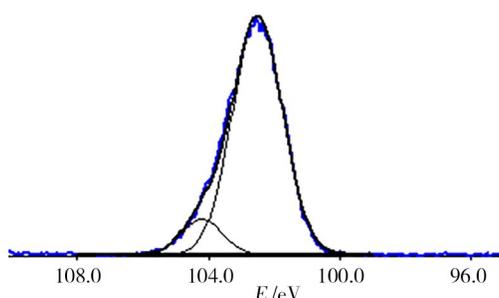
了黏结界面处中间层的形成,结合SEM测试结果可合理推测,该中间层亦即界面破坏产生的微裂纹。

### 3.5 X射线光电子能谱

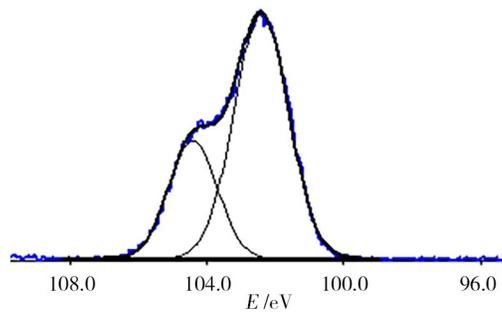
表3 80 °C/75% RH湿热老化不同时间拟合电路参数

Tab. 3 The fitting parameter values of the equivalent circuit after hydrothermal aging at 80 °C/75% RH

t/d	$R_a/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_c/$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$ )	$R_c/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_d/$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$ )	$R_p/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
0	129	$3.19 \times 10^{-9}$	$6.61 \times 10^3$	-	-
7	224	$1.29 \times 10^{-9}$	$4.54 \times 10^3$	$1.75 \times 10^{-9}$	$1.80 \times 10^4$
14	443	$3.28 \times 10^{-11}$	$1.44 \times 10^4$	$5.67 \times 10^{-11}$	$3.17 \times 10^5$
30	471	$3.23 \times 10^{-11}$	$1.68 \times 10^4$	$6.29 \times 10^{-11}$	$7.96 \times 10^5$



(a) 老化前,表面



(b) 80 °C/75% RH老化60 d,位置A:表面

图8 湿热老化前后Si2p峰图谱

Fig. 8 The spectrum of Si2p after hydrothermal aging

表5 湿热老化前后Si2p分峰数据

Tab. 5 The data of Si2p after hydrothermal aging

试样 表面	Peak1 /eV	Ratio1 /%	FWHM1 /eV	Peak2 /eV	Ratio2 /%	FWHM2 /eV	无机硅/ 有机硅
老化前	104	10.8	1.45	103	89.2	1.80	0.120
老化后	104	30.0	1.67	102	70.0	1.87	0.430

由图8和表5可见,80 °C/75% RH老化60 d后,试样的“无机硅”比例显著增加。说明在湿热老化过程中,硅橡胶导电胶黏剂存在分子链Si—O键的断裂,且材料表面的断裂降解程度高于中心区域。

### 4 结论

(1)在湿热环境中,由于胶黏剂的后固化产生的尺寸收缩、黏结界面强度的降低、与被黏结铝板之间

利用XPS对老化前及80 °C/75% RH湿热老化60 d的界面试样进行了分析,老化前后各测试点C、O、Si元素的相对含量如表4所示。

表4 湿热老化前后各测试点C、O、Si元素的相对含量

Tab. 4 The relative content of C、O、Si element at each test point after hydrothermal aging

老化状态	取样位置	C1s	O1s	Si2p	Si/C	Si/O
老化前	表面	47.0	25.7	27.4	0.580	1.07
80 °C/75% RH	位置A:表面	45.7	24.3	30.0	0.660	1.24
	位置C:中心	47.3	26.0	26.7	0.570	1.03
老化60 d	平均值	46.8	25.1	28.1	0.600	1.12

由表4可见,湿热老化后,材料表面Si/C比值和Si/O比值均略有升高,分析可能是由于部分有机Si元素向无机SiO<sub>2</sub>转变所致,因此需仔细分析各个位置的元素状态。

利用XPS PEAK Version 4.1软件对老化前后各个位置的Si2p图谱进行分峰拟合分析。图8表示老化前及80 °C/75% RH老化60 d后,试样不同位置的Si2p分峰拟合图谱,相关数据列于表5中。

热膨胀系数的差异,使胶黏剂与被黏结铝板间出现微裂纹,且随老化时间的延长进一步扩展。

(2)EIS数据表明,与热氧老化环境相比,相同老化时间下,湿热老化后界面中间层电阻更大。这表明在湿热环境中,湿度的存在促进了黏结界面处微裂纹的形成与扩展,湿度与温度存在一定的耦合效应。

(3)XPS结果表明,硅橡胶类导电胶黏剂经湿热老化后,材料表面的“无机硅”比例显著增加。说明在湿热老化过程中,硅橡胶导电胶黏剂存在分子链Si—O键的断裂。

### 参考文献

[1] 万超,王玲,杜彬,等. 湿热环境下导电胶封装可靠宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 第1期

性能研究[J]. 电子工艺技术, 2015, 36(5):265-268.

WAN C, WAHG L, DU B, et al. Investigation on packing reliability of isotropic conductive adhesive under humid and hot environment[J]. Electronics Process Technology, 2015, 36(5) : 265-268.

[2] 刘泊天,张静静,高鸿,等. MD-140导电胶粘剂性能测试及分析[J]. 航天器环境工程, 2015, 32(4) :404-407.

LIU B T, ZHANG J J, GAO H, et al. The test and analysis of properties of MD-140 conductive adhesive [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2015, 32(4) :404-407.

[3] 张亚娟,成竹,刘海燕,等. 典型气候环境中改性环氧树脂有机玻璃胶接性能变化规律研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(2) :97-101.

ZHANG Y J, CHENG Z, LIU H Y, et al. Property change rules of modified epoxy resin organic glass adhesive in typical climate environment [J]. Equipment Environment Engineering, 2018, 15(2) :97-101.

[4] 游敏,郑小玲,毛玉平,等. 导电胶的可靠性与胶层内应力研究[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2003, 25(2) : 108-110.

YOU M, ZHENG X L, MAO Y P, et al. On reliability of electrically conductive adhesives and inner stress in adhesive layer [J]. Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences). 2003, 25(2) :108-110.

[5] BEBER V C, SCHNEIDER B, BERDE M, et al. Influence of temperature on the fatigue behaviour of a toughened epoxy adhesive[J]. Journal of Adhesion, 2016, 92(7) : 778-794.

[6] VIANA G, COSTA M, BANEJA M D, et al. Moisture and temperature degradation of double cantilever beam adhesive joints[J]. Journal of Adhesion and Technology, 2017, 31(16) : 1824-1838.

[7] 张欢,许文,邹士文,等. 环氧胶粘剂及其胶接界面热氧老化机理研究[J]. 材料导报B, 2017, 31(6) :104-108.

ZHANG H, XU W, ZOU S W, et al. Thermal-oxidation aging mechanism of epoxy adhesive and its interface [J]. Materials Reports B, 2017, 31(6) :104-108.

[8] 魏小琴,张伦武,胥泽奇,等. 湿热环境下聚氨酯电子灌封胶的关联老化机理研究[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(8) :46-53.

WEI X Q, ZHANG L W, XU Z Q, et al. Study on the correlation aging mechanism of polyurethane electronic encapsulation adhesive in hot and humid environment[J]. China Adhesive, 2018, 27(8) :46-53.

[9] 钱萍,陈驰,陈文华,等. 电连接器用聚氨酯胶密封件贮存可靠性统计模型的加速试验验证与评估[J]. 中国机械工程, 2024, 35(5) :886-894.

QIAN P, CHEN C, CHEN W H, et al. Accelerated test verification and evaluation of storage reliability statistical model of polyurethane sealing elements for electrical connectors [J]. China Mechanical Engineering, 2024, 35(5) :886-894.

[10] 许文,张欢,张新兰,等. 聚硅氧硅氮烷胶黏剂耐湿热老化研究[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(1) :52-54.

XU W, ZHANG H, ZHANG X L, et al. Hydrothermal aging study of polysilazane adhesive [J]. Aerospace Materials & Technology, 2017, 47(1) :52-54.

[11] 孙茂钧,胡涛,栾红波,等. 胶粘剂在湿热环境下的老化行为规律及环境损伤机理[J]. 材料导报, 2024, 38(5) : 280-285.

SUN M J, HU T, LUAN H B, et al. Aging Behavior and Damage Mechanism of Adhesive in the Hydrothermal Environment [J]. Materials Reports, 2024, 38(5) :280-285.