

硅改性酚醛树脂高温粘结部件的粘接强度及导电性能

Adhesive Shear Strength and Electrical Conductivity of Graphite Bonded by Adhesives of Phenol-formaldehyde Resin Modified by Silicon

王继刚, 郭全贵, 刘 朗, 宋进仁

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

WANG Ji-gang, GUO Quan-gui, LIU Lang, SONG Jin-ren

(Institute of Coal Chemical, Chinese Academic of Science, Taiyuan, 030001)

摘要: 以酚醛树脂 (Phenol-Formaldehyde Resin, PF) 为粘结剂主体, 以硅对其改性配制高温粘结剂, 并对石墨材料进行粘接, 测试了不同温度 (200 , 800 , 1500) 热处理后的剪切强度和导电性能。结果表明, 200 热处理的样品破坏形式均为石墨基体断裂; 800 处理后粘接样品的电阻率大幅度下降 (与 200 热处理相比), 同时有较高的粘接强度; 随热处理温度提高至 1500 , 粘接强度和电阻率迅速下降。此外, 本研究对粘接强度、导电性能与粘结剂结构组成及热处理温度间的关系进行了探讨。

关键词: 高温粘结剂; 剪切强度; 导电性; 热处理

中图分类号: TQ 433.4⁺31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2000) 08-0015-03

Abstract: High temperature adhesives were prepared using Phenol-Formaldehyde Resin as matrix and silicon powders as additives to modify the properties of the adhesives. The samples of graphite bonded by the above adhesives were heat-treated at different temperatures ranged from 200 to 1500 . Subsequently their adhesive shear strength and electrical conductivity were tested. Results showed that bonded graphite samples heat-treated at 200 have high electrical resistivity and their fracture mode is due to failure of graphite, but not the adhesion interface. The samples treated at 800 demonstrated good adhesion between the adhesives and graphite, while their electrical conductivity decreased markedly compared with that at 200 . With the heating temperatures rising to 1500 further, adhesive shear strength and electrical conductivity of the bonded samples decreased drastically. The relationship between the composition, structure of the adhesives and the adhesive shear strength and electrical conductivity of the bonded samples were also discussed in this paper.

Key words: high temperature adhesive; shear strength, electrical conductivity; heat treatment

炭材料因其突出的高温热物理性能而广泛应用于高于 1000 的高温领域^[1], 但炭材料特有的脆性使其在加工及生产中有诸多不便, 特别是在制造大尺寸或形状复杂的碳制品时。在石墨电极的使用中一般采用螺栓连接, 易在生产中因应力集中而引起断裂^[2]。而使用粘接技术^[3], 则可实现粘接界面整体承受负荷, 从而提高炭石墨制品的承载能力和使用寿命。但目前有关炭材料的粘结剂的使用温度还比较低^[4], 不能适应炭材料在高于 1000 的高温应用要求。

酚醛树脂是最早应用于粘结剂工业的合成树脂, 对炭石墨材料有着良好的润湿性, 在高温热解后具有较高的残碳值^[5,6], 广泛用作炭材料的浸渍剂和粘结剂。碳和硅在物理、化学性质上有许多相似之处^[7], 在

高温下反应生成的 SiC 陶瓷耐高温、强度高, 和炭材料的相容性好。本研究尝试以酚醛树脂 (PF) 为粘结剂基体, 向其中添加硅进行改性制备高温粘结剂, 并对石墨材料进行粘接实验, 考察了经不同温度热处理后的剪切强度和导电性能及其与粘结剂结构组成、热处理温度间的关系。

1 实验部分

1.1 原料

酚醛树脂 (天津树脂厂)

粘度 (20): 1.53Pa·s; 固体含量: 80±3%; 游

离酚: < 21%; 900 残炭率: 46.5%

硅粉 (分析纯, 200 目)

石墨材料

密度: 1. 94g/cm³; 电阻率: 1. 5mΩ·cm; 抗压强度: 47MPa; 抗弯强度: 25. 4MPa

1. 2 粘接实验

根据酚醛的残炭率与硅(Si) 的物质的量之比, 按一定配比称取甲阶酚醛树脂和硅粉, 搅拌混合均匀, 得到高温粘结剂。

将石墨材料磨制成 20mm×10mm×10mm (测剪切强度用) 和 35mm×10mm×10mm (测导电性能用) 两种规格的石墨试样块, 测强度样品采用搭接形式, 搭接面积 8mm×10mm, 测导电样品采用对接形式, 对接面积 10mm×10mm。

利用 CSF-1A 型超声波发生器对其表面进行清洗、干燥, 双面涂胶后, 晾置片刻 (以挥发溶剂), 粘合。将室温初粘样品利用智能控温仪按一定的升温速率在马弗炉中进行 200 固化和 800 热处理, 并取部分样品在真空电阻炉中进行 1500 高温处理。

1. 3 性能测试

强度测试采用压剪方式在万能材料试验机上进行。电阻测试采用四探针法在 SZ85 型四探针数字测试仪 (苏州电讯厂) 上进行。为计算电阻率, 以游标卡尺测量粘接面积, 利用 leitz 型 (德国) 反光显微镜 (放大 100 倍) 测量粘接厚度。

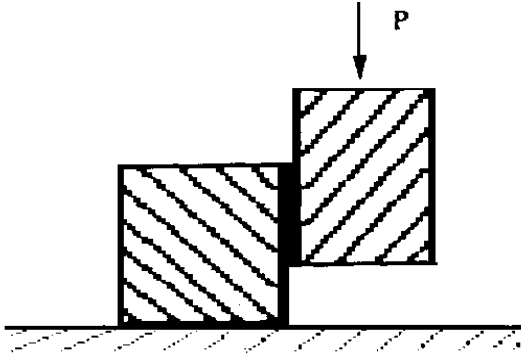


图 1 剪切强度测试示意图

Fig. 1 Sketch of graphite samples bonded for shear strength testing

2 实验结果及讨论

2. 1 硅改性酚醛树脂粘接石墨强度

2. 1. 1 热处理温度对粘接强度的影响

由表 1 可见, 粘接样品在 200 固化后室温剪切强度均很高。由于在测试中存在的更具破坏性的扭曲力, 结果使基体石墨在粘接界面破坏之前先行断裂。说明胶层的内聚强度大于基体石墨材料的强度。由于石墨材料属多孔性材料, 在加热固化过程中, 有利于酚醛树脂浸润到石墨材料中, 固化后在石墨于胶层的界面处形成牢固的“铆钉”式连接。并且, 酚醛树脂

对石墨基体润湿良好, 粘附性强, 在粘接界面处胶层

表 1 石墨粘接样品不同温度热处理后的室温剪切强度

Table 1 Shear strength of graphite bonded at different heat treatment temperatures

胶种 Si PFC (mol 比)	不同温度热处理后的室温剪切强度/MPa		
	200	800	1500
0 1	基体石墨断裂	1. 6	1. 15
0. 5 1	基体石墨断裂	5. 1	0. 8
0. 75 1	基体石墨断裂	3. 7	0. 7
1 1	基体石墨断裂	7. 8	0. 3
1. 2 1	基体石墨断裂	7. 4	0. 25
1. 5 1	基体石墨断裂	5. 4	0. 24

注: PFC 为酚醛树脂炭化次生碳

树脂与石墨界面间有较强的分子间作用力。并且, 由于本粘接实验固化采用加热方式, 有利于促进聚合物的交联和固化均匀完全, 提高胶层的内聚强度。但随着热处理温度的提高, 粘接强度明显下降。在 200~800 时, 树脂炭化, 放出 H₂O, CO, CO₂, H₂ 等小分子, 形成多并苯结构, 体积不断收缩^[8, 9], 在胶层中产生微孔、裂缝等缺陷, 降低了有效粘接面积, 从而大大降低了粘接强度。当热处理到 1500 时, 胶层的体积收缩更加明显, 树脂次生碳骨架的连续性、致密性都不够理想, 从而大大降低了胶层的内聚强度。另外, 由于树脂次生碳属难石墨化碳, 在热处理过程中虽然有一定程度的石墨化倾向, 但几乎不可能转化为石墨, 因而胶层组成与基体石墨在物理、化学性质上存在一定的差异, 影响了高温处理后的粘接强度。

2. 1. 2 硅添加量的影响:

从表 1 中数据可看出, 在 800 时, 随硅含量的提高, 粘接强度先是增加, 然后降低。在树脂炭化阶段, 硅和树脂次生碳以及基体石墨还不会反应, 在胶层中主要为酚醛树脂炭化物和硅粉。因为硅粉的添加, 减少了树脂炭化引起的收缩, 随硅添加量的增多, 胶层的收缩逐渐降低, 减少了胶层中的缺陷, 因而强度逐渐增大。但由于胶层中起粘接作用的是树脂次生碳, 随硅添加量的继续增多, 树脂次生碳的含量又过分的降低, 因而强度又有所降低。

但热处理 1500 时, 可看出粘接强度随硅添加量的增多而降低。在高温阶段, 硅与碳的反应性的逐渐增强。虽然基体石墨与树脂次生碳的组成都是碳, 但由于石墨属于惰性材料, 而树脂次生碳的反应活性相对较大, 因而胶层中硅应先与树脂碳反应, 而不与基体石墨反应。因此在胶层中有淡绿色的 SiC 生成。SiC 虽然具有良好的耐热性, 但却不具有粘接功能, 反而

在与树脂次生碳的反应过程中将树脂次生碳的骨架破坏。同时，因为 SiC 是强共价键的物质，根据 Hong^[10] 等人的研究，即使在 2100 的高温下，C 和 Si 在高纯 SiC 中的扩散系数也仅为 $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，难于烧结致密，在胶层中存在着一些气孔、裂纹等，加上树脂在 1000 的热处理还将有少量的体积收缩，使胶层结构变得疏松。这些缺陷不仅大大降低了粘接强度，而且会使强度数据发生很大程度上的分散性。随热处理温度的提高、硅含量的增大，对树脂次生碳骨架的破坏也越严重，从而使在高温热处理后的粘接强度急剧下降。

2.2 粘接样品不同温度热处理后的导电性能

酚醛树脂在非氧气氛下经热处理制成的多并苯导电材料，在空气中不仅十分稳定，而且不经搀杂其导电率可由热处理温度不同而随意控制在 $10^{-10} \sim 10^2 \text{ s/cm}$ 范围内。由表 2 可见，随热处理温度的提高，胶层的电阻率呈下降（电导率上升）趋势，与文

缩合作用开始发展成金属的孤岛，材料的导电特性开始由半导体向金属发生转变。

由表中可见，400 和 800 的电阻率相差很远，而 800 和 1000 乃至以后的电阻率相差较小。这可归结为树脂炭化过程主要发生在 600~800 间，而后热处理温度提高，对结构参数影响逐渐减弱所致^[13]。

3 结论

(1) 硅改性酚醛树脂粘结剂在 200 固化和 800 热处理后具有较好的粘接强度，但热处理到 1500 以后，粘接强度迅速下降。

(2) 硅粉的添加量对粘接强度的影响较大，为有效减少体积收缩，并保证高温炭化后仍有一定量的树脂碳，硅的添加以 1:1 为好。

(3) 随热处理温度的提高，粘结部位的导电性能逐渐提高。1000 以下的电阻率降低很快，1000 后，随热处理温度对结构的影响降低，电阻率变化不大。

参考文献

[1] 宋正芳. 碳石墨制品的性能及其应用 [M]. 机械工业出版社 1987, 504

[2] 史生良, 孙东初. 石墨电极炼钢时受力状态的有限元研究 [J]. 炭素技术, 1996 (4): 1~5

[3] 李满林, 栾世汉, 倪亮. 石墨电极粘结新工艺 [J]. 新工艺新技术 1993 (4): 9

[4] 关常参, 李秀兰. 石墨密封滑片 (PPS) 胶粘剂 [J]. 化学与粘合, 1991, (4): 197~202

[5] Mitchell, S. J., Pickering, R. S and Thomas C. R. J. Appl. Polym. Sci., 1970, 44: 175

[6] Dollimore, D and Heal G. K. Carbon, 1969, (5): 65

[7] 张名大. 碳和硅新型碳材料 1989 (1): 17~24

[8] 严瑞芳, 王和亭, 毛祖林等. 几种酚醛树脂热裂解的研究 [J]. 高分子通讯, 1981 (6): 399~402

[9] Trick K. A and Saliba T. E. Mechanisms of the Pyrolysis of Phenolic Resin in a carbon/phenolic composite [J]. Carbon, 1995, 33 (11): 1509~15

[10] Hong J D, Hon, M H and Davis RF. Ceramurgia Inter, 1979 (5): 155

[11] Ueno H, Ishii G, Yoshino K et al. Synth Met, 1987, (18): 515

[12] 王荣顺, 谢德民, 张喜艳等. 酚醛树脂热裂解产物的结构研究 [J]. 高等学校化学学报, 1990, 11 (10): 1161~1163

[13] 李楠, 朱伯钲. 酚醛树脂炭结构与抗氧化性研究 [J]. 耐火材料, 1989 (6): 4~9

收稿日期: 1999-11-20

作者简介: 王继刚 (1973-), 男, 现主要进行炭材料高温粘接剂的研究开发工作。联系地址: 中国科学院山西煤炭化学研究院 (030001)

本文编辑: 解 宏

表 2 粘接样品不同温度热处理后的导电性能

Table 2 Electric conductivity of bonded samples at different heat treatment temperatures

胶种	不同温度热处理后的电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$				
Si PF (mol 比)	200	400	800	1000	1200
1:1	极大	805	28.4	14	6.5

献^[11]的结果相符。在 200 固化后，胶层组成为树脂固化物和弥散其中的硅粉。由于酚醛树脂属绝缘性材料，电阻率大，而硅粉虽属半导体性材料，但因其弥散在胶层中，未形成导电通路，故胶层的电阻值超过实验所用测试仪的量程。随热处理温度的提高，树脂开始炭化。对于酚醛树脂的炭化，由于其炭化过程属固相炭化，炭化过程中不可能流动和取向，限制了树脂次生碳的有序化发展，因而树脂次生碳属难石墨化碳。但这种碳并非真正的无定型，它具有不规则的层状结构，在这种结构中，碳原子在一定的杂化作用下排列成类似石墨结构所具有的层面，只不过是范围受到了限制，具有在某种程度上近程有序的结构和某些石墨化倾向，其结构随热处理温度的提高而变化。王荣顺^[12]等研究发现，在炭化过程中，由于碳原子的 σ 键劈裂，而产生了許多由不成对电子组成的悬挂键，这样形成的不成对 σ 电子在能量上是不稳定的，易变成可流动的非定域的 π 型。随着热处理温度的提高，由于分子间脱水，环化过程形成大共扼体系，小尺寸的石墨化成分随热处理温度提高而逐步形成，由于炭化程度的发展，体系 π 共扼区域变大。随热处理温度的进一步升高，小尺寸的石墨化成分通过成核作用和