

白炭黑、B₄C 改性酚醛树脂粘接石墨高温性能研究

Research on Adhesion between the Adhesives Consisting of Phenol-Formaldehyde Resin Mixed with White Carbon Black and B₄C Powders and Graphite at High Temperatures

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 Chemistry, Chinese Academic of Sciences, Taiyuan 030001, China)

摘要: 在 B₄C 改性酚醛树脂 (phenol-formaldehyde resin, PF) 高温粘接剂的基础上, 向其中添加白炭黑 (超细 SiO₂) 制备新型粘接剂, 并对石墨材料进行粘接和热处理, 测试了不同温度热处理后的粘接强度。结果表明, 2550 处理后新型粘接剂仍具有理想的耐热温度和粘接强度。利用扫描电镜 (SEM) 对样品断面形貌进行观察, 研究了粘接界面的组成和结构变化及其与粘接性能之间的关系。实验结果表明, 白炭黑的添加, 对提高胶层的致密性和粘接强度具有明显的效果。

关键词: 白炭黑; B₄C; 酚醛树脂; 高温粘接剂; 石墨

中图分类号: TQ 433.4⁺31 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 09-0014-04

Abstract: White carbon black particles were introduced into the formal adhesive consisting of phenol-formaldehyde resin mixed with B₄C powders to prepare a novel high temperature adhesive. Graphite materials were bonded with the adhesive and their shear strength after heat treatment at different temperatures were tested subsequently. It was indicated that the novel adhesives possessed excellent heat-resistivity and good adhesion to graphite with the temperature up to 2550 °C. Photography of fractured sections of the bonded samples were observed by SEM. The relationship between the composition, structure of the adhesives and the adhesive shear strength of the bonded samples was analyzed. Results demonstrated that white carbon black's introduction was helpful to improve the density and adhesion at the interface of the bonded samples.

Key words: white carbon black; boron carbide; phenol-formaldehyde resin; high temperature adhesive; graphite

材料的连接技术主要有螺栓连接、铆接、焊接和粘接等, 使用螺栓连接等技术虽然可实现快速连接, 但却因对材料部件打孔或局部加热而对材料有所破坏, 并在使用中不能避免应力集中。相比之下, 粘接技术是一种非破坏性连接技术, 并因粘接界面整体承受负荷而提高了负载能力, 延长了使用寿命。炭材料因其突出的高温性能而广泛应用于高温领域, 但由于其本身的脆性而在生产加工大尺寸或形状复杂的部件中有诸多不便, 而常用的粘接剂的使用温度又较低^[1], 不能满足炭材料在高于 1000 °C 的使用场合。

作者曾以 B₄C 改性酚醛树脂制备高温粘接剂粘接石墨材料^[2], 并取得了较好的结果。但在高温处理后仍可见较明显的收缩行为, 这种收缩行为导致有效粘接面积减少, 并在粘接面处出现许多微细裂纹, 从而影响粘接性能的进一步提高。本文在 B₄C 改性酚醛

树脂的基础上, 又向其中添加白炭黑 (超细 SiO₂) 进行改性, 取得了一些良好的结果。

1 实验

1.1 原料

酚醛树脂 (天津树脂厂), 粘度 (20 °C): 1.53 Pa·s; 固体含量: 80±3%; 游离酚: < 21%; 900 残炭率: 46.5%

B₄C (牡丹江磨料二厂), 纯度: 85%; 粒度: 2.3 ~ 3.5 μm

白炭黑 (超细 SiO₂)

石墨材料的基本性能: 密度: 1.94 g/cm³; 抗弯强度: 25.4 MPa; 抗压强度: 47 MPa

1.2 实验过程

按比例称取酚醛树脂、B₄C、白炭黑制备高温粘接

剂。将石墨材料磨制成 20mm × 10mm × 10mm 的样品块，以搭接形式粘接（搭接面积 8mm × 10mm）。利用 CSF-1A 型超声波发生器对石墨样品块表面进行清洗后，干燥、双面涂胶，粘合。将粘接样品在马弗炉中 200℃ 充分固化，然后以一定的升温速率在马弗炉和真空电阻炉中对部分样品进行 600℃、800℃、900℃、1000℃、1200℃ 和 1500℃ 高温处理。对 1200℃ 处理后的部分样品送入石墨化炉中进行 2550℃ 的高温处理（恒温 2h）。

2550℃ 的样品在航天部西安 43 所石墨化炉中处理。

1.3 测试分析

处理后样品用万能材料试验机测试其剪切强度。粘接断面利用 JEOL SJM-35C 型扫描电镜观察其结构特征。

2 实验结果和讨论

对胶层组成与结构的分析研究，可以了解粘接性能与结构的关系。胶层物质热处理前的组成为酚醛树脂和 B₄C、白炭黑，但粘接样品经不同温度热处理后，酚醛树脂发生炭化反应，并与 B₄C、白炭黑发生了复杂的相互作用，胶层结构不断发生变化。通常对树脂的炭化反应分为固化、半炭化、结构调整三个阶段^[3]。在 300℃ 以下，树脂固化，形成三维网状结构；在 300℃ ~ 600℃ 温度范围内放出大量的挥发组分，是炭化的主要阶段；第三阶段在 600℃ 以上，主要发生微晶碳的结构调整、微孔的封闭以及微晶的长大过程。而 B₄C、白炭黑在热处理中则与酚醛树脂炭化释放出的组分发生复杂的化学反应，改变着粘接界面的组成结构，从而对材料的粘接性能产生重要的影响。

表 1 粘接样品在不同温度热处理后的粘接强度

Table 1 Adhesive strength of samples after different temperature treated

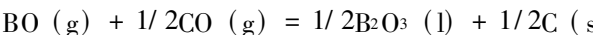
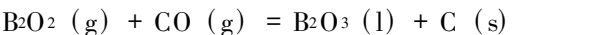
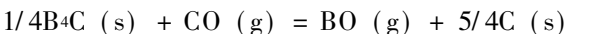
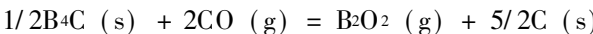
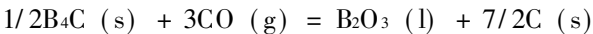
PF B ₄ C SiO ₂ (重量比)	粘接样品不同温度热处理后的室温剪切强度/MPa						
	600	800	900	1000	1200	1500	2550
100 75 0 ^[3]	—	7.19	—	—	—	11.19	—
100 75 3	5.4	18.5	20.1	17.1	14.9	13.1	—
100 75 6	4.1	17.9	18.4	19.3	17.3	17.1	14.1
100 75 9	3.2	18.3	18.7	16.8	16.6	17.3	—

由表 1 中数据对比可见，添加白炭黑后的高温粘接剂，粘接强度大大提高，表明白炭黑的添加对提高

粘接剂的性能有明显的作用。粘接样品在 200℃ 固化时的室温剪切强度均很高。在测试中因为存在着更具破坏性的扭曲力，结果在胶层破坏之前，基体石墨已先行断裂。说明胶层的内聚强度及界面粘附强度均大于基体石墨的强度。200℃ 处理时，酚醛树脂固化为三维立体网状结构，固化过程中的挥发成份主要为溶剂、缩合水和未聚合的单体^[4]，体积收缩不大，在胶层中表现为细小的气孔，白炭黑、B₄C 粒子均匀弥散在树脂固化物的网状体系中。因为酚醛树脂对石墨基体的润湿性良好，有利于在粘接界面产生较强的分子间相互作用。且石墨属多孔性材料，在加热固化过程中，酚醛树脂浸润到石墨材料的孔隙中，固化后形成类似“铆钉”式的作用而固着在石墨表面上。

随着热处理温度的提高，树脂进入半炭化阶段。在 600℃ 以前，树脂发生分子间缩合，放出较多的 H₂O、CO、CO₂ 等^[5]，随温度的升高，挥发成份的产生量和释放速度不断提高，在胶层中产生许多微孔或裂缝。并且酚醛树脂基次生碳属难石墨化碳，在固相炭化过程中，三维网状结构限制了树脂次生碳的有序化，而趋向于生成脆性、各向同性的玻璃碳。而 B₄C 虽然有部分在 500℃ ~ 600℃ 时氧化成 B₂O₃ 并熔融（B₂O₃ 熔点 450℃），但反应速度比较低，生成的 B₂O₃ 的量和流动性还很低，不足以愈合胶层中的微裂纹，因而胶层的致密性大为降低。粘接样品在承受负荷时，将在胶层中的这些缺陷处先发生破坏，继而延伸至整个胶层，因而胶层的强度下降很多。样品的破坏形式表现为内聚破坏（图 1a）。

但随热处理温度的继续升高，B₄C 氧化为 B₂O₃ 的速度迅速增加，B₂O₃ 的含量增多。因 B₂O₃ 对碳基体的润湿性良好，流动性增强，并伴随着约 250% 的体积膨胀^[6]，可有效愈合胶层中的微孔、裂纹等缺陷，使胶层致密化。并且在 B₂O₃ 的生成中，有助于通过下列反应提高树脂热解的残炭值^[2]，降低挥发份的释放：



也有可能发生下列反应^[7]：B₄C (s) + 6H₂O (g) = 2B₂O₃ (l) + C (s) + 6H₂ (g)。通过化学反应将 CO 等小分子转化为 C 而留在胶层中。由样品断面形貌看，胶层的结构趋向于致密，800℃ 表面可见到已有些小尺寸的 B₂O₃ 玻璃生成（图 1b），随温度的升高，B₂O₃ 玻璃逐渐相互联结，尺寸变大（图 1c），白炭黑粒子（图中白色物质）较均匀的分散在胶层中。另外，生成的 B₂O₃ 熔融，变成粘性较大的液体，与界面处的基体

石墨形成较强的 B—O...C 键^[2,8] (图 2), 从而具有良好的粘接效果, 由断面形貌可见破坏形式为粘接界面的混合破坏, 图中的黑色部分为被粘附 “挖出” 石墨后留下的空穴。

当热处理温度上升到 1000 以上时, 将会发生一系列复杂的碳热还原反应^[9, 10]:

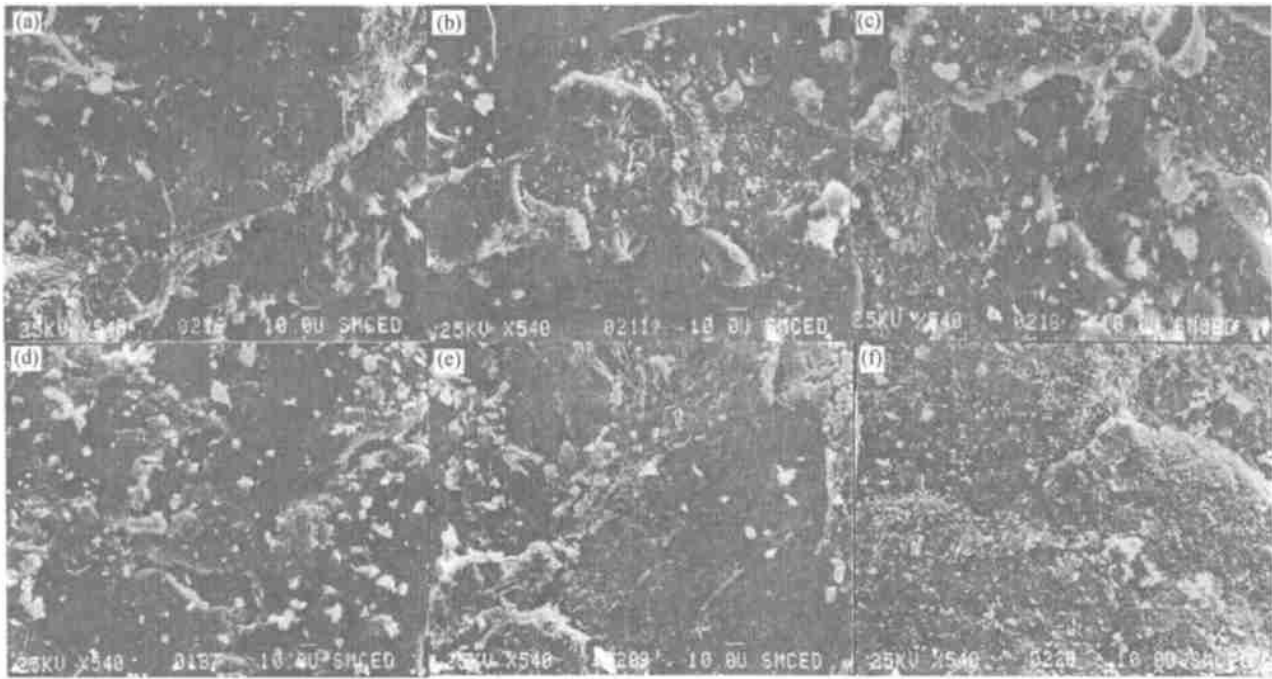
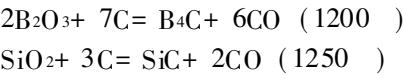


图 1 石墨粘接样品经不同温度热处理后粘接界面的 SEM 形貌
(a) 600 ; (b) 800 ; (c) 900 ; (d) 1000 ; (e) 1200 ; (f) 1500

Fig. 1 SEM photograph of interface of bonded samples heat-treated at different heat treatment temperature
(a) 600 ; (b) 800 ; (c) 900 ; (d) 1000 ; (e) 1200 ; (f) 1500

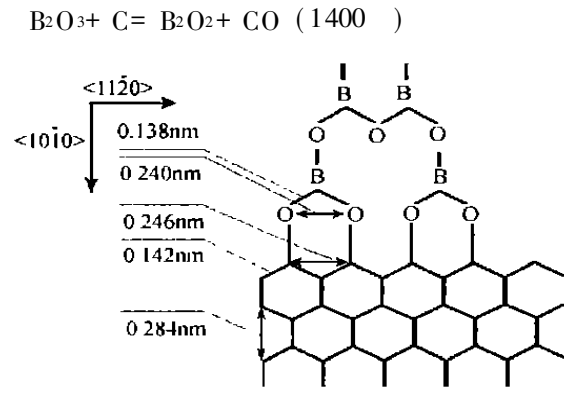


图 2 粘接界面 [BO₃] 与基体石墨的键合作用^[2,8]
Fig. 2 Chemical bonding force between [BO₃] and graphite^[2,8]

并且作者在前文研究中发现, B₄C 改性酚醛树脂作为粘接剂, 在高温下粘接层中的 B₂O₃ 的粘度降低, 挥发性增强^[11], 影响了胶层的致密性和树脂碳骨架的完整性。但白炭黑的存在, 通过与 B₂O₃ 反应生成硼硅酸玻璃^[12] (图 1d), 有效阻止了胶层结构的破坏。由

于白炭黑为纳米级 SiO₂, 与普通石英相比, 反应活性大为增强, 估计在 1000 以下已有硼硅酸玻璃的生成。与 B₂O₃ 玻璃相比, 硼硅酸玻璃的粘附性更强, 并且随 SiO₂ 比例越大, 粘度越高, 且挥发性降低, 熔点更高^[13, 14]。清野定纪等^[15] 研究发现, 向碳制品中添加 SiO₂ 可降低碳制品的表观气孔率, 增加密度, 并随 SiO₂ 添加量的增多其作用效果更加明显; SiO₂ 含量小于 10% 时, 碳制品的抗压强度、弹性模量随 SiO₂ 的增加而提高。对 1200 热处理粘接样品断面形貌分析发现, 破坏形式虽也表现为粘接界面的混合破坏 (图 1e), 但断面的粗糙程度有所增加, 主要表现为胶层粘附 “掠夺” 的石墨 (图中较明亮部分) 或基体石墨被 “挖出” (图中黑暗部分)。

1500 时样品虽表现为胶层破坏 (图 1f), 但由断面可看出, 胶层物质均匀致密, 收缩很小, 与 B₄C 单独改性酚醛树脂相比^[2], 胶层结构的致密性大为增加。因为 B₄C 对酚醛树脂碳的催化石墨化作用^[16], 使胶层碳的结构性质与基体石墨具有物理、化学相容性, 可有效促进粘接界面间的分子相互作用, 提高粘

接效果。

根据 1500℃ 以前的粘接强度可看出, 白炭黑、B₄C 改性酚醛树脂对石墨材料的高温粘接具有较高的强度, 为考察更高温度的粘接性能, 选择其中部分样品进行 2550℃ 的高温处理。2550℃ 处理后, 可见样品仍具有 14.1MPa 的粘接剪切强度。经 2550℃ 处理后, 胶层中的树脂碳在 B₄C 的催化石墨化作用下, 与基体石墨的物理、化学性质上的相容性大大提高, 粘接部位已结合成为结构均匀, 性质相近的整体, 从而实现了高温条件下的粘接。

3 结论

(1) 在 B₄C 改性酚醛树脂粘接剂中添加白炭黑, 高温热处理过程中粘接剂内部及粘接剂与基体石墨界面发生了许多化学反应, 从而使得粘接部位化学组成、结构发生变化。这些组成和结构变化, 是粘接剂具有良好高温粘接性能的本质所在。

(2) 在 B₄C 改性酚醛树脂的基础上, 进一步添加白炭黑, 可以提高粘接胶层的致密性和粘接强度。

(3) 白炭黑、B₄C 改性酚醛树脂对石墨材料具有理想的高温粘接性能, 耐热温度达 2550℃ 以上。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 王继刚, 郭全贵, 刘朗等. B₄C 在石墨高温粘接中的组分、结构变化及改性机理 [J]. 新型炭材料, 2000 (2): 16.
- [3] 石桥种三, 古川邦男, 阪口美善夫. 耐火物 (日), 1985, 37 (4): 37.
- [4] 邹其生. 酚醛树脂固化过程中气体的释放特性. 宇航材料工艺, 1983: 23—29.
- [5] Trick K A and Saliba T F. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite [J]. Carbon 1995, 33 (11): 1509—1515.
- [6] Sheehan, J E. Oxidation Protection for Carbon Fiber Composites [J]. Carbon, 1989, 27: 709—715.
- [7] Woodley R E. The Reaction of Boronated Graphite with Water Vapor [J]. Carbon, 1969, 7 (5): 609—613.
- [8] McKee D W, Spiro C L and Lamby E J. The Effects of Boron Additives on the Oxidation Behavior of Carbons [J]. Carbon, 1984, 22 (6): 507—511.
- [9] 谢有赞等编著. 碳石墨材料工艺. 湖南大学出版社, 1988, 379.
- [10] Cheysanthou A, Grieveson P, Jha A. Formation silicon carbide whiskers and their microstructure [J]. J Mater Sci, 1991; 26: 3463.
- [11] McKee D W. Borate treatment of fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance [J]. Carbon, 1986, 24 (6): 737—741.
- [12] Fergus J W, Worrell W L. Silicon-carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite [J]. Carbon

1995, 33 (4): 537.

- [13] Buchanan F J and Little J A. Particulate-containing glass sealants for carbon-carbon composites [J]. Carbon, 1995, 33 (4): 491—498.
- [14] Piquero T, Vincent H, Vincent C and Bouix J. Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers [J]. Carbon 1995, 33: 455—458.
- [15] 清野定纪. 炭素 (日), 1981, 49—58.
- [16] 李崇俊, 马伯信, 霍肖旭等. 碳化硼对炭/炭复合材料的催化石墨化作用 [J]. 第三届全国新型炭材料学术研讨会论文集, 1997, 365.

收稿日期: 2000-05-26

作者简介: 王继刚 (1973—), 男, 1997 年考入中国科学院山西煤炭化学研究所的硕士研究生, 从事新型炭材料的研究, 联系地址: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 (邮编: 030001)

* * * * *

(上接第 6 页)

温抗弯强度为 439MPa。碳纤维加入到 TiC 基体中, 显著提高了复合材料的韧性和高温强度。

(3) 复合材料的增强机理是纤维承担载荷。断裂韧性的定量计算结果表明, 纤维桥联和纤维拔出是 C/TiC 复合材料两种主要的增韧机理。

参考文献

- [1] T Y Kosolapova. Handbook of high temperature compounds: properties, production, and application [M]. New York: Hemisphere Publication Corporation, 1990.
- [2] T W Clyne and P J Withners. An Introduction to Metal Matrix Composites [M]. New York: Cambridge University Press, 1995.
- [3] M Komac, S Lojen and S Novak. J of Hard Mater, 1992, 3 (2): 83—91.
- [4] I V Blinkov, A G Brodyagin and A V Ivanov. Phy Chem Mater Treat, 1987, 21 (1): 77—79.
- [5] H Endo, M Ueki and H Kubo. J Mater Sci, 1990, 25 (5): 2503—2506.
- [6] K N Xia and T G Langdon. J Mater Sci, 1994, 29 (20): 5219—5231.
- [7] A Kamiya, K Nakano and A Kondoh. J Mater Sci Lett, 1989, 8 (5): 566—568.
- [8] 王零森. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
- [9] M Bengisu, O T Inal and O Tosyali. Acta Metall Mater, 1991, 39 (11): 2509—2517.
- [10] P F Becher, C H Hsueh, P Angelini and T N Tiegs. J Am Ceram Soc, 1989, 71 (12): 1050—1061.

收稿日期: 2000-11-02

作者简介: 宋桂明 (1967—), 男, 博士, 现从事高温复合材料制备与性能研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料学院 433 信箱 (邮编 150001)