

石墨高温粘接界面的组成及其与 粘接强度间的关系

Relationship Between the Chemical Constituents and Bonding Strength in high Temperature Adhesive Interface

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 Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

摘要:以酚醛树脂和碳化硼为原料制备了性能良好的高温粘结剂并对石墨材料进行粘接。通过 XPS 的测试,研究了石墨高温粘接样品在不同的温度热处理后的界面组成、相对含量变化及其与粘接性能间的相关性。结果表明,粘接界面上主要存在着 C, B, O 等元素。其中,酚醛树脂 (PF) 炭化产生的无定形炭构成了胶层骨架,其相对含量的变化影响着胶层结构的致密稳定性;B 在粘接样品中以 B_4C 或 B_2O_3 形式存在,其存在形式对粘接强度有着重要的影响。

关键词:石墨;高温粘接;化学组成;粘接强度;XPS

中图分类号: TQ433.4+31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 06-0041-03

Abstract: The high temperature adhesive was prepared using phenol-formaldehyde (PF) resin as matrix and boron carbide as additive that showed satisfied bonding properties for graphite. Subsequently, the graphite components bonded by the above adhesive were heat treated at different high temperatures. By means of X ray photoelectron spectroscopy (XPS), the composition of elements contained as well as its changes was studied, and the influences on the bonding properties were also discussed. The results show that carbon, boron and oxygen are the basic elements at bonding interface. The amorphous carbon produced from PF resin works as the framework of cements and its change has marked effects on the stability of cement. In addition, boron exists on the adhesive interface as the form of B_4C or B_2O_3 , and the existing forms have marked influence on the performance of graphite's bonding.

Key words: graphite; high temperature bonding; chemical constituents; adhesive strength; XPS

界面是连接两个或多个组分的桥梁,是应力或其它信息的传递者。因此,界面的组成和结构对材料的整体性能有着极为重要的影响,其相关性研究在材料科学的研究开发中占有重要地位。对于胶结部件来说,胶层界面和粘接基体材料在化学、物理性质上往往存在较大的差异,其组成、结构及其变化对粘接部件的力学、热学和电学性能起着关键性的作用。

使用高温粘结剂是实现炭材料不可拆卸型连接最有效的方法^[1,2],在某些场合更是发挥着不可替代的作用。如在航天领域,人造卫星、载人宇宙飞船的发射和返回,在穿越厚的大气层时,表面要经受高速气流冲刷,表面温度可达 2300~2600℃,须用耐高温的烧蚀材料加以保护,烧蚀材料同金属壳体之间的连接,用铆和焊是无法办到的,只有依靠高温粘结剂^[3]。本研究曾以酚醛树脂和 B_4C 为原料制备出性能良好的高温粘结剂,并利用 SEM 手段分析了粘接界面的结构形貌,但对于界面上的化学组成、结构变化及其

与粘接性能间的相关性探讨仅是通过 SEM 照片和相关文献进行推测^[4]。本工作通过 XPS 分析手段,深入地研究了石墨粘接部件粘接界面上的组成和变化及其与石墨高温粘接性能间的相关性。

1 实验

1.1 高温粘结剂制备和石墨粘接样品的制备

以核反应堆用堆体石墨 (K18 石墨) 为原料磨制成规格统一的样品块。以酚醛树脂 (PF) 和 B_4C 为原料按照一定配比制备高温粘结剂 (PF+ B_4C) 并粘接石墨材料,粘接面积约 10mm×10mm。利用智能控温仪根据一定的升温条件在不同温度对粘接部件进行热处理。利用万能材料试验机测试石墨粘接部件的剪切强度。

1.2 分析样品的制备和 XPS 测试

选取剪切强度测试后粘接界面破坏的粘接样品,

将其磨制成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的 XPS 分析样品薄片。

XPS 分析在 Perkin-Elmer PHI-5300 ESCA system X 射线光电子能谱仪上进行。

实验条件: MgK α (1253.6eV) 为软 X 射线源;

X 射线枪: 12.5kV \times 20mA, 250W;

通能选择: 全扫描时使用 89.450eV, 窄扫描使用 35.750eV;

数据的采集、加工和处理全部在 Appllo Series3500 型工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 粘接界面上组成的 XPS 测试结果

利用 XPS 对不同温度热处理后粘接界面上的化学组成及其相对含量测试结果如图 1 和表 1 所示。由

表 1 不同温度处理后粘接界面上各元素的含量

Table 1 The content of elements at bonding interface treated at different temperatures

Elements	The content of elements at bonding interface treated at different temperatures/ (%)			
	600 C	1000 C	1200 C	1500 C
C	50.81	72.05	52.82	33.25
B	16.47	8.71	14.38	26.65
O	31.45	17.87	29.35	37.71
Si	1.27	1.38	3.46	2.40

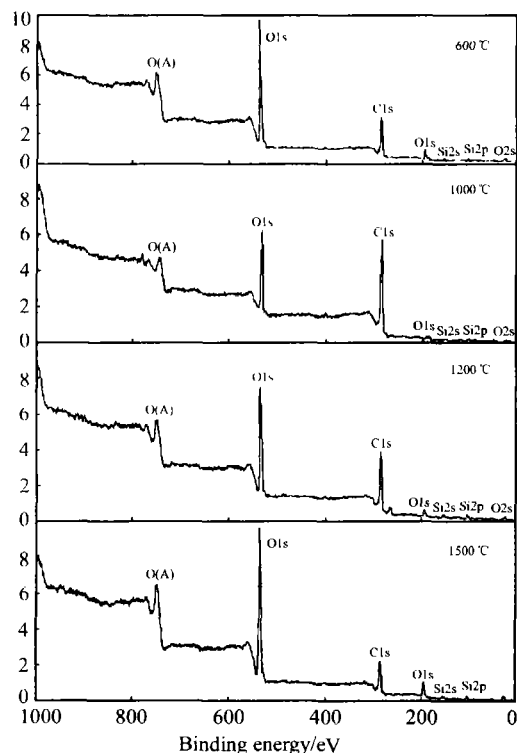


图 1 不同温度处理后 XPS 谱图

Fig. 1 The spectra of XPS treated at different temperatures

表 1 可见, 粘接界面上主要含有 C, B, O 等成分。随热处理温度的提高, C, B, O 等元素的相对含量都发生了显著的变化, 这说明热处理温度对粘接界面上的组成及其含量有着明显的影响, 并将进而影响到石墨的高温粘接性能。同时谱图上还表现出少量 Si 元素的存在。对于含碳化硼的 XPS 谱图上出现 Si 元素 (图 1), 文献中也有类似的报道, 并将其解释为 B₄C 中的杂质^[5]。

2.2 不同温度热处理后粘接界面上各组成的相对含量变化及其与粘接强度间的关系

2.2.1 碳含量与粘接性能的相关性

酚醛树脂是高温粘结剂的基体, 其炭化后形成的无定形炭构成了粘接胶层的骨架结构, 因此, 胶层中碳的含量及结构稳定性对粘接性能至关重要。由表 1 可见, 碳的相对含量从 600℃ 到 1000℃ 明显升高, 由 50.81% 上升到 72.05%。由于酚醛树脂炭化属固相炭化, 树脂固化物相互缠绕, 高度交联, 限制了炭化过程中小分子炭化产物的挥发释出, 导致酚醛树脂具有较高的炭化产率^[6], 同时由于填料 B₄C 对高温粘结剂的改性作用^[4], 相当含量的小分子挥发份转化为碳而留在了胶层中。因此 XPS 的测试结果表现为 600℃ 到 1000℃ 热处理后碳的相对含量升高。与之相对应, 在表 2 中的石墨粘接样品的剪切强度也表现为粘接强度的提高, 由 600℃ 时的 6.3MPa 升高到 1000℃ 时的 15.8MPa。说明经过高温热处理后, 树脂逐渐炭化为无定型玻璃碳, 形成了致密的胶层碳骨架, 并与 B₄C 共同形成了高强度的碳/陶复合材料。

表 2 不同温度处理后的 PF+B₄C 粘接样品的剪切强度 (MPa)

Table 2 The shear strength of bonded graphite components treated at different temperatures (MPa)

Heat treatment temperatures/℃	200	400	600	800	1000	1200	1500
Shear strength /MPa	Failure of graphite	8.6	6.3	9.8~15.9	15.8	13.2	7.4~12.2

但由表 1 数据还可发现, 在 1000~1500℃ 之间, 碳的相对含量明显降低, 在 1500℃ 处理后仅为 33.25%。尽管由于高温下的炭化, 树脂碳仍然会有一定的损失, 但根据树脂的炭化反应, 理论上碳含量的变化不应如此剧烈, 其含量的降低应该和热处理后连接接头的结构以及其它元素的变化有关。结合表 1 中 B, O 相对含量的升高, 可以推断碳含量的降低是由于 B, O 元素在粘接界面的富集导致的。因为随着热处理温度的升高, 体积收缩在一定程度上趋于增大, 加上基体石墨和粘接胶层在热膨胀系数等物理性质上的

差异,不可避免的在粘接界面上产生微裂纹,如图2所示。而粘接胶层中一部分的B、O元素以 B_2O_3 形式存在^[3], B_2O_3 在高温下熔融,具有一定的流动性,因此将导致 B_2O_3 向界面区域发生物理性的物质迁移。这种高温处理后碳含量的降低,一方面导致了粘接界面上一定程度的体积收缩,使高温处理后的强度有所下降;但另一方面,也有利于在粘接界面处通过 B_2O_3 与石墨基体的相互作用而实现化学键合连接,和纯酚醛树脂粘接部件相比^[12],其高温处理后仍保持了较高的粘接强度^[4]。

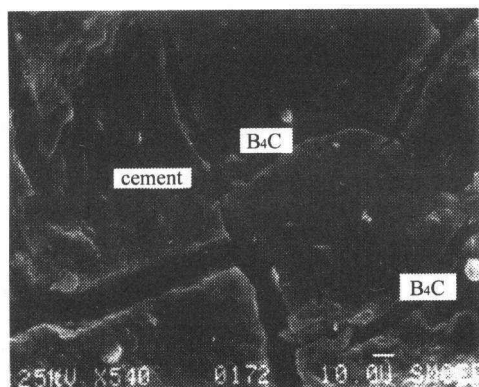


图2 1500℃处理后粘接界面上的微裂纹^[4]

Fig. 2 The micro-cracks on the bonding interface treated at 1500℃^[4]

2.2.2 B、O的XPS测试结果

与碳的变化相反,硼、氧的相对含量从600℃到1000℃则表现为降低,而后从1000℃到1500℃又持续上升。在正常的酚醛树脂炭化中,O元素大多以CO、CO₂、H₂O等形式挥发释放,并随热处理温度的升高,树脂中的非碳元素逐渐减少^[7,8]。但在XPS的测试结果中,可见在粘接界面上仍然存在有一定的氧含量。而且对于1200℃和1500℃热处理样品粘接界面,XPS测试结果表现出O含量异常升高的现象。对此的解释可归结为:

(1) 酚醛树脂炭化过程中释放出来的含氧挥发份,为粘结剂中的B₄C填料提供了氧化性气氛^[9]。在500~600℃时,B₄C即开始与CO等含氧小分子发生化学反应,将其转化为 B_2O_3 和碳而留在了胶层中^[4,10];

(2) 由于 B_2O_3 的熔点为450℃,在高温热处理过程中, B_2O_3 熔融而具有一定的流动性,并向连接界面迁移;

(3) 由于 B_2O_3 对湿度的敏感性,当剪切强度测试后,粘接界面暴露在空气中,界面上的 B_2O_3 易吸附空气中的水分而生成硼酸(H₃BO₃);

(4) 高温炭化后,高温粘结剂中的酚醛树脂炭化

为无定形炭。当粘接界面在发生内聚破坏后,暴露在空气中的无定形炭会吸附空气中的氧,并与之发生相互作用^[11]。

而对于B元素来说,在热处理过程中主要以B₄C或 B_2O_3 形式存在^[4]。B₄C是一种耐高温高强度的陶瓷组分,而 B_2O_3 的沸点很高(2250℃),在高温条件下表现为高粘附性的玻璃相,且存在于粘接胶层的封闭体系中,加上 B_2O_3 在热处理过程中发生的向粘接界面的物质迁移,使得XPS测试结果中的硼的相对含量增高明显。但对于600℃和1000℃处理后的硼相对含量的反常变化,其原因还有待于进一步的研究。

2.2.3 B、O的相对含量变化及其与粘接性能的相关性

单纯的酚醛树脂难以实现粘接样品在经历高温环境后仍保持较强的粘接性能^[12]。而由于B、O在粘接界面处的富集,一则影响了XPS测试结果中C的相对含量的变化,另外,也使得有较多的 B_2O_3 在粘接界面间与石墨基体形成较广泛的化学键合连接^[4],保证了高温处理后的连接性能。也正是由于化学键合力的出现,大大提高了高温处理后的接头界面处的连接强度,在测试中常发生基体石墨的断裂,给测试样品的选择和制备带来了不便。

此外,从表1中数据还可发现,在600,1000,1200℃热处理后的B/O比接近于1/2,而在1500℃处理后B/O比变化为2/3。从表面上看是 B_2O_3 化学式的比例,似乎在连接界面处的B、O仅以 B_2O_3 形式存在。但考虑到吸附氧的存在,有一部分氧并没有和B结合,这说明在1500℃的连接界面上的 B_2O_3 含量有所降低,并有部分 B_2O_3 发生了转化。对此可解释为高温下 B_2O_3 的少量挥发^[13]和 B_2O_3 碳热还原反应的发生^[14]。界面上规则的B₄C晶体的出现也证实了碳热还原反应的发生(图2)。碳热还原反应直接的结果是造成了 B_2O_3 含量的降低和树脂碳骨架的破坏,并进一步造成了界面上化学键合力的减弱和体积收缩的增大,从而相应的表现为剪切强度随之降低,从1000℃的15.8MPa降低到1500℃的7.4~12.2MPa。

3 结论

通过XPS对粘接界面的分析发现,粘接界面组成随热处理温度的升高而变化较大,并进而影响到石墨粘接样品的剪切强度。

(1) 石墨粘接部件在经历高温热处理后,C、B、O等是高温粘接界面上的主要成分。其相对含量的变化直接影响到高温热处理后的粘接强度。

(2) 热处理温度升高,酚醛树脂炭化形成的树脂

(下转第48页)

- [11] Hideki Masoda, Zhang J D, Nobuyoshi Baba. Chemistry Letters, 1991, 240 (12): 2109-2112.
- [12] Zhao X K, et al. J Phys Chem, 1990, 94 (9): 3386-3393.
- [13] 钱新明, 杜惠, 李文明等. 应用化学, 2000, 17 (1): 55-57.
- [14] 崔大付. 物理, 1996, 25 (1): 54-59.
- [15] Fendler J H 著, 程虎明, 高月英译. 膜模拟化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1991, 62.
- [16] Hideki Masoda, Nobuyoshi Baba. Chemistry Letters, 1993, 263 (11): 2007-2010.
- [17] Zhao X K, et al. Langmuir, 1991, 7 (3): 520-531.
- [18] Roy V N, Ingale A, Kkukreja L M. Appl Phys A: Mater Sci Process, 1999, 69 (4): 385-394.
- [19] Yang J P, Meldrum F C, Fendler J H. J Phys Chem, 1995, 99 (15): 5500-5509.
- [20] 顾建华, 等. 化学物理学报, 1996, 9 (4): 326-331.
- [21] Li H, et al. Thin Solid Film, 2000, 358 (1-2): 67-78.
- [22] Phanabalan A, Kudrolli H, Major S S. Solid State Communications, 1996, 99 (11): 862-867.
- [23] Peng X G, et al. Thin Solid Film, 1992, 211 (1): 401-410.
- [24] 江龙, 陈霄燕, 李津如. CN1243888A, 2000.
- [25] Yogeve D, Efrima S. J Phys Chem, 1988, 92(20): 5755-5762.
- [26] Serge Ravaine, Christophe Breton, Mingotaud. Materials Science and Engineering, 1999, C8-9: 437-444.
- [27] Luo G P, et al. Chinese Phys Lett, 1994, 11 (6): 341-343.
- [28] Onyang J M, et al. Appl Surf Sci, 1999, 151 (1-2): 67-75.
- [29] Zhao B, et al. J Phys Chem B, 1998, 102: 6515-6522.
- [30] 钟国伦, 等. 高等学校化学学报, 1997, 17 (7): 1016-1022.
- [31] Xiong Y Q, et al. Mater Sci and Eng B, 2001, 79 (1): 69-77.
- [32] Zhang M S, Sun S G. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 500 (1-2): 225-230.
- [33] Mizsei J, Voutilainen J, Saukko S, et al. Thin Solid Film, 2001, 391 (2): 210-218.
- [34] X M Yang, et al. Supramol Sci, 1998, 5: 549-555.
- [35] 顾宁, 等. 应用科学学报, 1995, 13 (2): 229-234.
- [36] 欧阳建明. 无机化学学报, 1999, 15 (4): 333-338.
- [37] Crigrier D O. Colloids Surf A, 1999, 149 (1-3): 82-89.
- [38] 李景明, 程广金, 董绍俊. 化学通报, 1995, 58 (10): 16-22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50071039)

收稿日期: 2002-01-28

作者简介: 姚素薇 (1943-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事电沉积功能材料和纳米材料的研究, 联系地址: 天津大学化工学院 (300072)。

(上接第43页)

无定形炭形成了胶层的骨架。在 600~1000℃ 热处理期间, 碳相对含量升高, 并与高温粘结剂中的陶瓷填料在连接界面处共同形成碳/陶复合材料。

(3) 在粘接接头中, B 元素主要以 B_4C 或 B_2O_3 形式存在, 其存在方式对粘接性能有重要的影响。氧元素主要以 B_2O_3 的形式留在粘接胶层中。由于 B_2O_3 与

石墨材料间的化学键合作用, 实现了高温处理后高强度的连接。

(4) 在热处理过程中, 发生了 B_2O_3 向粘接界面的物质迁移, 在石墨基体与粘接胶层间的界面区域含有相对较多的硼和氧; 同时由于剪切强度性能测试后, 粘接界面暴露在空气中而吸附空气中的氧, 造成了 XPS 测试结果中硼、氧相对含量的升高和碳相对含量的明显降低。

(5) 在 1000℃ 以上的热处理过程中, B_2O_3 的挥发和碳热还原反应, 使得高温处理后的连接强度有所下降。

参考文献

- [1] Anikin L T, Kravetskii G A. Adhesive bonding of carbon materials [M]. Metallurgia, 1988, 48.
- [2] Anikin L T, Lebedev Yu N, Kravetskii G A. Investigation of interaction of silicon with a binder carbon in high-temperature adhesives [M]. Adhesion of melts and brazing of materials, 1988, Nr. 1: 30-33.
- [3] Patrick R L. Treatise on Adhesion and Adhesives [M]. 1976, 4: 60.
- [4] 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 [J]. 新型炭材料, 2000, 15 (2): 16-21.
- [5] 曾毅, 冯景伟, 张叶方等. 碳化硼涂层显微结构和性能研究 [J]. 无机材料学报, 2000, 15 (1): 137-142.
- [6] Philip L, Walker Jr, Marcel Chemistry & Physics of Carbon [M]. Dekker, inc New York, 1971, 7: 310-313.
- [7] Kimberly A, et al. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite [J]. Carbon, 1995, 33 (11): 1509-1515.
- [8] Fitzer E. The effect of crosslinking on the formation of glass like carbon from thermosetting resins [J]. Carbon, 1970: 353.
- [9] Jackson W M, Conley R T. High temperature oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondense [J]. J Appl Polym Sci, 1964, (8): 2163-2193.
- [10] Ichitaro Ogawa, et al. Preparation of carbon-ceramic composite materials by use of raw coke (part 4) -Oxidation resistance of C-SiC- B_4C composite in air [J]. Journal of the ceramic society of Japan, 1986, 94 (4): 409-414.
- [11] Rene Erre, Roland Benoit, Francois Beguin, et al. International Symposium on Carbon [C]. Tsukuba, 1990, 806.
- [12] 王继刚, 郭全贵, 刘朗等. 硅改性酚醛树脂对石墨材料的高温粘接和导电性能 [J]. 材料工程, 2000, (8): 16-19.
- [13] McKee D W. Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance [J]. Carbon, 1986, 24 (6): 737-741.
- [14] 山口明量. 加入含碳耐火材料中的碳化硼的性状 [J]. 国外耐火材料, 1985, (4): 53-58.

收稿日期: 2002-01-22

作者简介: 王继刚 (1973-), 男, 博士研究生, 主要从事新型炭材料的研究, 联系地址: 南京市东南大学材料科学与工程系 (210096)。