

文章编号: 1000-324X(2002)03-0585-05

不同添加剂对石墨材料高温粘结性能的影响

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)

摘 要: 在以酚醛树脂 (PF) 和碳化硼 (B_4C) 为原料的高温粘结剂基础上, Al_2O_3 , Si 和白炭黑 (超细 SiO_2) 作为第二种添加剂分别加入到粘结剂中以制备新型高温粘结剂, 并对石墨材料进行粘结. 用新型高温粘结剂粘结的石墨部件分别在 200、800、1500°C 下热处理, 并在室温条件下测试其剪切强度. 结果表明, 复合添加剂对石墨粘结部件的粘结性能有明显的影响. 其中, 酚醛树脂 + B_4C + 白炭黑粘结剂具有较为理想的粘结性能, 白炭黑的添加对提高石墨材料的高温粘结性能具有明显的作用.

关 键 词: 高温粘结剂; 复合添加剂; 粘结强度; 改性

中图分类号: TQ 433 **文献标识码:** A

1 引言

随着科学技术的发展, 材料部件在高温高速高压场合的应用越来越多, 设备装置的发展也日趋大型化, 复杂化, 因此对连接技术的要求也越来越高. 为开发高效稳定的连接技术, 高性能的高温粘结剂的研究开发已成为高技术领域竞争中的热点. 为开发高性能的高温粘结剂, 人们向粘结剂基体中添加各种添加剂, 以提高粘结剂的耐热温度和粘结强度^[1]. 作者在炭材料高温粘结剂的研制中, 曾以酚醛树脂 (PF) 和碳化硼 (B_4C) 为原料制备出在 1500°C 处理后仍具有较高粘结强度的高温粘结剂^[2]. 但高温处理后粘结界面上仍旧表现出较明显的收缩现象, 粘结强度有待进一步提高. 为实现高温下的高强度粘结, 第二种改性填料的添加成为改善粘结效果的选择途径之一.

2 实验部分

2.1 原材料

酚醛树脂 (天津树脂厂): 固体含量: $80 \pm 3\%$, 900°C 残炭率: 46.5%, 粘度 (20°C): 1.53 Pa·s, 游离酚: $< 21\%$; B_4C (牡丹江磨料二厂): 规格: W3.5, 粒度: $2.5 \sim 3.5 \mu m$, 纯度: 85%; Al_2O_3 (沈阳苏家屯化工厂): 分析纯, 含量: $> 98.5\%$; Si (200 目); 白炭黑 (超细 SiO_2): 20~40 nm (气相法); 石墨: 密度: $1.94 g/cm^3$, 抗压强度: 47 MPa, 抗弯强度: 25.4 MPa.

2.2 高温粘结剂的制备及石墨粘结实验

以酚醛树脂、 B_4C 和 Al_2O_3 或 Si 或白炭黑为原料按一定的比例制备高温粘结剂. 将石墨磨制成规格统一的样品块, 利用 SCF-1A 型超声波发生器对待粘结面进行表面清洗, 干燥, 双面涂胶后粘结. 粘结面积约为 $8 mm \times 10 mm$. 利用智能控温仪以一定的升温速率在马弗炉或真空电阻炉中对室温初粘样品进行 200、800、1500°C 的热处理.

2.3 性能测试和表征

收稿日期: 2001-05-14, 收到修改稿日期: 2001-06-11

作者简介: 王继刚 (1973-), 男, 博士研究生.

利用万能材料试验机对不同温度处理后样品进行剪切强度测试. 利用 JEOL SJM-35C 型扫描电镜 (SEM) 观察粘结样品的断面形貌, 以分析热处理后的粘结界面结构特征.

3 结果和讨论

3.1 复合添加剂的选择

在高温粘结剂的研制中, 金属氧化物 Al_2O_3 多作为提高粘结剂耐热温度的改性填料使用^[3]. 而且在炭材料的抗氧化防护中, Al_2O_3 也有着一定的应用^[4]. 而硅 (Si) 与碳 (C) 元素在物理化学性质上有许多的相似之处^[5], 并对炭材料具有催化石墨化效应. 虽然在 PF+Si 粘结剂实验中^[6], 由于高温下 SiC 的生成造成粘结强度的下降, 但也有许多报道, 在 $\text{B}_4\text{C}/\text{C}$ 或 B/C 的存在下, 有助于促进 SiC 的烧结^[7~9]. 因此, 在 PF+ B_4C 粘结剂的基础上, Si 仍旧被选择作为第二种添加剂加入到高温粘结剂中. 白炭黑 (超细 SiO_2) 作为一种新型增强材料, 在涂料、粘结剂工业等领域都有广泛的应用. 特别是利用气相法生产的纳米级 SiO_2 , 其粒度, 纯度等都较液相沉淀法为好, 增强改性效果极佳. 因此, Al_2O_3 、Si、白炭黑 (气相法生产) 等被选择与 B_4C 组合成复合添加剂加入到酚醛树脂中.

3.2 高温粘结剂的粘结性能

不同高温粘结剂对石墨材料在不同温度热处理后的粘结强度列于表 1.

表 1 不同粘结样品热处理后的粘结剪切强度

Table 1 Adhesive shear strengths of bonded samples treated at different temperatures

| Adhesives | The adhesive shear strength of bonded samples treated at different temperatures/MPa | | |
|--|---|-----------|-----------|
| | 200°C | 800°C | 1500°C |
| PF+ B_4C | Graphite failure | 9.8~15.9 | 7.4~12.2 |
| PF+ B_4C + Al_2O_3 | Graphite failure | 5.5~7.4 | 2.2~2.8 |
| PF+ B_4C +Si | Graphite failure | 7.9~9.5 | 3.9~6.2 |
| PF+ B_4C + SiO_2 | Graphite failure | 13.3~18.4 | 11.3~17.1 |

从表 1 中数据可见, 在 200°C 热处理后, 由于酚醛树脂良好的润湿性能和粘附性能, 所有高温粘结剂对石墨材料均具有很高的粘结强度, 测试结果都表现为石墨基体的断裂. 但随着热处理温度的提高, 不同高温粘结剂连接样品的剪切强度呈现较大的差异, 表明复合添加剂的添加对提高石墨材料的高温粘结性能具有明显的影响.

3.3 PF+ B_4C 高温粘结样品界面形貌的分析

从表 1 中数据可以看出, 在 800、1500°C 高温处理后, 以 PF+ B_4C 高温粘结剂粘结的石墨样品仍具有一定的粘结强度, 分别为 9.8~15.9MPa 和 7.4~12.2MPa. 但从界面形貌上看, 粘结面上仍表现出明显的体积收缩现象 (图 1), 粘结性能有进一步提高的可能性.

对粘结界面上的裂纹的出现, 经分析可能是出于以下几点原因:

● 高温处理使酚醛树脂碳化引起的体积收缩进一步加深, 胶层中仍旧有少量的炭化挥发份放出.

● 在炭化过程中, 填料 B_4C 与树脂碳化产生的 CO 、 H_2O 等含氧小分子反应生成的 B_2O_3 陶瓷相, 随着热处理温度的提高, 挥发性增强. 根据公式:

$$\lg P = 5.849 - 16960/T \quad P: \text{蒸汽压} \quad T: \text{绝对温度}$$

可知, 随热处理温度的提高, B_2O_3 蒸汽压升高. 因此, 在高温环境下, 胶层中的 B_2O_3 将会有一定的逸出.

●在 1500°C 处理后的粘结界面上, 可以清晰的看到规则的 B_4C 晶体 (图 1(b)). 说明在高温条件下, B_2O_3 与树脂碳发生了碳热还原反应^[10]: $2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6CO$, 从而引起了进一步的组分损失.

●剪切强度测试中, 由于复杂的应力-应变关系而在粘结界面上造成的破坏裂纹.

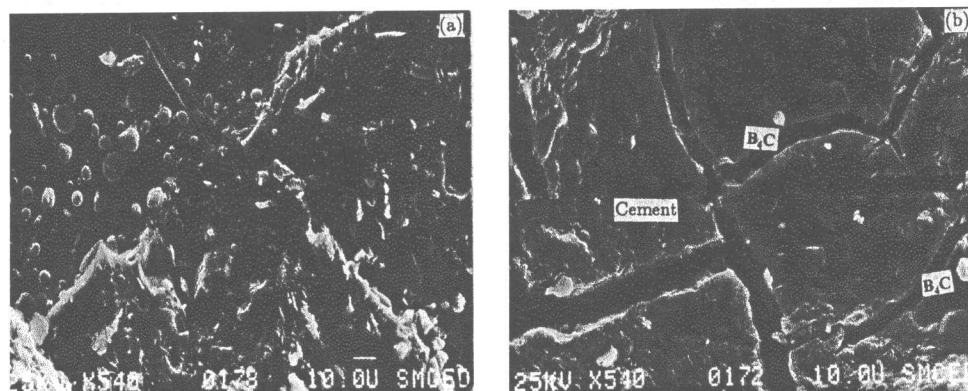


图 1 高温处理后 PF+B₄C 粘结剂粘结界面上的收缩现象

Fig. 1 Volume shrinkage at the joint interface of the graphite bonded by PF+B₄C adhesive treated at high temperatures
(a) 800°C; (b) 1500°C

因此, 如果采取一定的措施以克服 / 降低高温处理后接头区域的体积收缩现象, 石墨粘结部件的耐热温度和粘结强度将可以得到进一步的提高.

3.4 添加剂与酚醛树脂间的相互作用

在较低温度下, 复合添加剂与树脂不会起化学反应, 仅对粘结剂起增稠增粘作用, 其粘结强度主要由树脂的粘结性能决定. 但在白炭黑表面的硅烷醇结构 (图 2), 将会与树脂发生分子间氢键作用, 可显著提高高温粘结剂的粘度, 从而显著提高初粘力和粘结剂自身的内聚强度, 有利于涂胶初粘实验的进行.

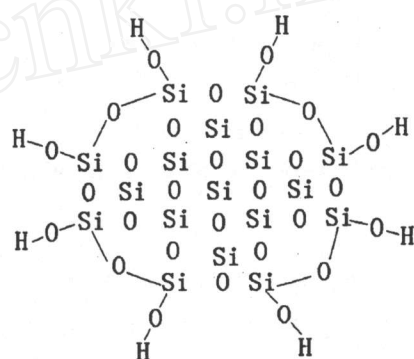


图 2 白炭黑的结构

Fig. 2 Structure of fumed silica

但随热处理温度的升高, 不仅 B_4C 与树脂碳化物的反应性增强^[2], 复合添加剂中的第二种成分也会逐渐与酚醛树脂发生作用. 在 1280°C 时, Al_2O_3 将会与树脂碳反应^[10]: $2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO$, 反应结果一方面破坏了树脂碳骨架的完整性, 一方面在胶层中又因生成 CO 而产生气孔, 最终导致了粘结强度的明显下降. 表 1 的强度数据显示, 在 1500°C 处理后的粘界强度仅为 2.2~2.8MPa.

对于 PF+B₄C+Si 粘结剂, 在 1150°C 时, Si 也会与树脂碳发生而生成 β -SiC^[10]. 反应过程中虽然没有 CO 等气体的产生和释放, 但对胶层结构的致密性影响极大. 虽然有报道, 在 B_4C/C 或 B/C 的存在下, 有助于促进 SiC 的烧结^[7~9]. 但在本实验中, 1500°C 热处理后的粘结强度仅为 3.9~6.2MPa, 说明在 1500°C 处理条件下尚不可能在粘结界面上产生致密的 SiC, 但胶层中树脂碳骨架的完整性却不可避免的遭到了破坏. 因此其粘结强度介于 PF+B₄C 和 PF+B₄C+ Al_2O_3 粘结部件的粘结强度之间.

3.5 B₄C+ 白炭黑复合添加剂对胶层结构致密性、稳定性的提高

当处理到 1250°C 以上高温时, SiO_2 也会与树脂碳发生反应^[10]. 但由于白炭黑是纳米级陶瓷颗粒, 其所具有的极高的比表面积和反应活性, 使其在较低的温度下, 即有可能与 B_4C 和树脂碳化产物反应生成的 B_2O_3 相互作用而生成硼硅酸盐玻璃相^[11]. 由于硼硅酸盐玻璃相中 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 间的电子相互作用^[12](图 3), 一方面抑制了 B_2O_3 的挥发, 减少了挥发份的产生或释放, 另一方面也阻止了白炭黑 (SiO_2) 或 B_2O_3 等成分与树脂碳骨架的反应, 从而提高了胶层结构的稳定性和致密性. 借助于 SEM 电镜观察粘结界面的结构形貌(图 4), 发现与 $\text{PF}+\text{B}_4\text{C}$ 粘结剂的粘结样品的界面结构相比(图 1(b)), 胶层结构的均匀性、致密性都要高出许多. 此外, 与氧化硼玻璃相相比, 硼硅酸盐玻璃相的粘附性更强^[13], 稳定性更高^[14], 也有助于提高胶层的粘附作用力和内聚强度. 因此, 在 800, 1500°C 热处理后, 再加入白炭黑后的粘结剪切强度比加入之前有较大幅度的提高, 也大大高于其它复合添加剂改性高温粘结剂的粘结强度, 其强度分别达到了 13.3~18.4MPa 和 11.3~17.1MPa.

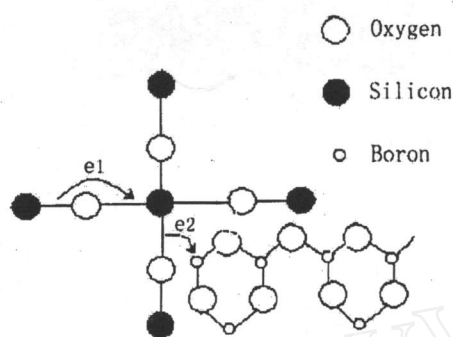


图 3 $[\text{BO}_3]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 的电子相互作用^[12]

Fig. 3 Electron attract action between $[\text{BO}_3]$ and $[\text{SiO}_4]$ ^[12]

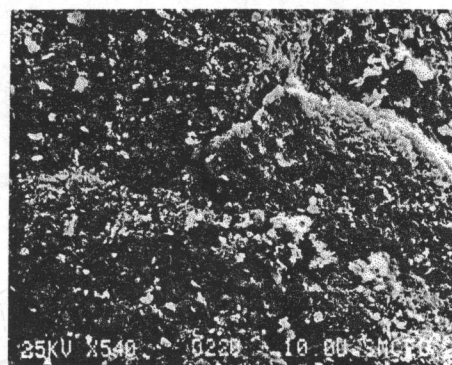


图 4 1500°C 处理后 $\text{PF}+\text{B}_4\text{C}+\text{SiO}_2$ 粘结界面 SEM 形貌

Fig. 4 SEM photograph of the interface of graphite component bonded by $\text{PF}+\text{B}_4\text{C}+\text{SiO}_2$ heat-treated at 1500°C

3.6 白炭黑的粒子增强效应

粘结部件在承受负荷时, 对于不同的粘结剂粘结样品, 其应力-应变各不相同的. 表 1 中的强度数据显示, $\text{PF}+\text{B}_4\text{C}$ + 白炭黑粘结剂粘结样品在各温度处理后的粘结强度都极高. 根据断裂力学, 材料在承受负荷破坏时, 将遵循:

$$\sigma = 1/q \cdot (2E_r/\alpha)^{1/2}$$

σ : 破坏能 q : 应力集中系数 E_r : 弹性模量 α : 粒子尺寸

由于白炭黑作为纳米材料所具有的特殊的粒子增强效应, 明显提高了胶层破坏的临界能. 同时, 白炭黑表面的硅烷醇结构, 与酚醛树脂结合紧密, 大大增强了粘结胶层的内聚强度. 在剪切强度的测试中, 相当比例的粘结样品表现为基体石墨的断裂, 而非粘结接头的破坏. 对于白炭黑来说, 因其是纳米级粒子, 密度低, 即使加入的质量极少, 也能够较广泛地分布在胶层中, 因此少量的添加即可明显地表现出对提高石墨粘结强度的改性效果.

4 结论

1. 由于改性填料在热处理过程中的物理化学作用方式的差异, 使石墨粘结接头在高温下的结构有明显的区别, 因而不同的添加剂对石墨材料的高温粘结性能具有截然不同的影响. $\text{PF}+\text{B}_4\text{C}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{PF}+\text{B}_4\text{C}+\text{Si}$ 粘结剂在高温处理后胶层结构遭到了破坏, 粘结强度

低于 PF+B₄C 粘结剂的粘结效果。

2. 白炭黑的添加, 对提高石墨的高温粘结性能有明显的促进作用。其作用方式主要表现为以下几点:

(1) 由于白炭黑表面的硅烷醇结构, 与酚醛树脂结合紧密, 有助于提高了新型高温粘结剂的粘度, 以及粘结胶层的内聚强度。

(2) 添加白炭黑后, 通过与 B₂O₃ 形成硼硅酸玻璃相, 提高了胶层结构的致密性、稳定性, 保证了高温处理后的粘结强度。

(3) 白炭黑作为纳米材料所具有的突出的粒子增强效应, 提高了接头破坏的临界能和缺陷延伸所需能量, 使粘结接头抵抗破坏的能力大大提高。1500°C 热处理后的石墨粘结样品仍保持了 11.3~17.1MPa 的剪切强度。

参考文献

- [1] Anikin L T, Kravetskii G T, Kuzina O A, et al. *Plaste Kautsch*, 1992, **39** (2): 54-56.
- [2] 王继刚, 郭全贵, 刘朗等. 耐火材料, 2001, **35** (2): 72-75.
- [3] 余叔庸, 张 姝, 谢 静. 粘接, 1989, **10** (6): 1-6.
- [4] Li T H, Zheng X L. *Carbon*, 1995, **33** (4): 469-472.
- [5] 张名大. 新型碳材料, 1989, (1): 17-24.
- [6] 王继刚, 郭全贵, 刘 朗, 等. 材料工程, 2000, (8): 15-17.
- [7] Prochazka S. *Ceramics for High-Performance Applications*, 1974. 239-252.
- [8] Lange F F, Gupta T K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, **59** (11-12): 537-538.
- [9] Schwetz K A, Lipp A. *Science*, 1980, **10**: 149-158.
- [10] 谢有赞, 等著. 碳石墨材料工艺, 湖南大学出版社, 1988. 379.
- [11] Fergus J W, Worrell W L. *Carbon*, 1995, **33** (4): 537-543.
- [12] 王继刚, 郭全贵, 刘 朗, 等. 材料科学与工程, 2000, **18** (3): 69, 73-76.
- [13] Ichitaro Ogawa, et al. *Journal of the ceramic society of Japan*. 1986, **94** (4): 409-414.
- [14] Piquero T, Vincent H, Vincent C, et al. *Carbon*, 1995, **33** (4): 455-467.

Influences of Additives on the Adhesion of Graphite at High Temperatures

WANG Ji-Gang, GUO Quan-Gui, LIU Lang, SONG Jin-Ren

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academic of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Based on the high temperature adhesive (HTA) composed of phenol-formaldehyde resin (PF) and boron carbide (B₄C) ceramic powders, new high temperature adhesives (HTAs) were prepared by using secondary additives, aluminium oxide (Al₂O₃) or silicon (Si) or fumed silica (SiO₂) as additives to modify the properties of the adhesives. Graphite components bonded by the above adhesives were heat-treated at different temperatures ranged from 200°C to 1500°C. Subsequently their adhesive shear strengths were tested at room temperature. Results show that the additives have an obvious influence on the adhesion properties of bonded graphite components. In additional, fumed silica has a great effect on improving the adhesion property of HTA, and the adhesive consisting of phenol-formaldehyde resin, boron carbide and fumed silica has satisfied adhesive strength.

Key words high-temperature adhesives ; additives ; adhesive strength ; modify