

原位计算水分在碳/碳复合材料粘接接头的 扩散系数和扩散动力学*

王超^{1,2**} 黄玉东¹ 郑力威²

(¹哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001) (²黑龙江省石油化学研究院 哈尔滨 150040)

摘要 利用 X 射线能谱分析(EDX)计算出粘接层胶粘剂水分含量的增加,从而计算出胶粘剂粘接碳/碳复合材料湿热老化后的扩散系数和扩散动力学,该方法不用将仅 0.1 mm 厚的胶粘剂从被粘材料表面除去再进行分析,因此相对简单,与元素分析测试方法相比误差较小.比较了碳/碳复合材料表面不同处理方法粘接接头的水分扩散系数和扩散动力学,表明碳/碳复合材料经偶联剂处理的耐久性能要好于化学氧化和砂纸打磨处理.

关键词 原位计算, 扩散系数, 扩散动力学, C/C 复合材料粘接接头

作为结构胶粘剂而言不仅要求具有良好的力学性能,而还要具有良好的耐久性能,湿热老化是考核粘接接头耐久性能的重要手段之一.胶粘剂湿热老化体现了水分在胶粘剂粘接层内的吸附和扩散过程,主要表现在以下 5 个方面^[1-3].(1)水分沿着胶粘剂粘接接头侧开放表面扩散;(2)水分沿着胶粘剂粘接界面扩散;(3)水分通过粘接接头的裂纹或微裂纹进入胶粘剂或被粘材料;(4)水分在胶粘剂胶层内的扩散以及分子之间发生反应并导致胶层膨胀;(5)反应产物由体内向表面的渗出.水分具有很强的渗透作用,几乎可以渗透到所有聚合物中,并首先发生增塑作用,破坏聚合物之间的作用力(氢键和分子间作用力),引起性能的下降(例如 T_g 下降),这种现象是可逆的,除去水分后性能可以恢复.而水分在胶粘剂中的水解作用却是不可逆的,胶粘剂体系不同,以上各步骤并不一定全部发生.胶粘剂粘接层水分含量与胶粘剂性能并非简单关系,而是强烈受到胶粘剂化学组成、结构体系、形貌特征和固化工艺等的影响.有关水分在粘接复合材料接头扩散动力学报道几乎没有^[1-4],因为复合材料不仅本身存在致密性问题,而且表面结合能远低于金属材料,因此水分在复合材料中存在渗透作用,采用称重法无法计算出胶粘剂吸收水分的增量.另外由于胶粘剂粘接层只有 0.1 mm 厚,而且被粘材料的内聚强度很低,很难像处理金属粘接接头那样法获得老化后

的胶粘剂.因此本文利用 EDX 和元素分析原位计算出粘接层胶粘剂水分含量的增加,从而计算出水分在胶粘剂粘接碳/碳复合材料接头在湿热老化条件下的扩散系数和扩散动力学,这种方法相对简单,不受粘接层厚度的影响,而且与元素分析测试方法相比误差较小.本文还比较了碳/碳复合材料表面经不同处理方法处理的粘接接头水分扩散系数和扩散动力学,研究表明碳/碳复合材料粘接接头经偶联剂处理的耐久性能要好于化学氧化和砂纸打磨处理,说明表面处理方法对阻止水分扩散具有重要作用.

1 实验部分

1.1 原材料

碳/碳复合材料是由北京宇航材料与工艺研究所提供的细编穿刺碳/碳复合材料;耐热胶粘剂,自制的主要成分为有机硅改性酚醛树脂胶粘剂,固化工艺为 130℃/3 h,压力 0.15~0.3 MPa.

碳/碳复合材料表面处理方法为(1)80 目砂纸打磨;(2)80 目砂纸打磨后用氧化剂($K_2Cr_2O_7$: H_2SO_4 : H_2O = 1:3:10)80℃处理 0.5 h,水洗烘干;(3)在(2)基础上,将烘干的粘接接头涂偶联剂 KH550 ($H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$),在 150℃处理 1 h.

未加说明均为偶联剂处理.

1.2 粘接接头的制备

粘接接头的制备是将处理好的碳/碳复合材

* 2003-11-08 收稿,2004-01-21 修稿; ** 通讯联系人

料表面粘上胶膜,加压 0.2 MPa,在烘箱中于 130℃ 固化 3 h,自然升温,自然降温,放置 24 h 后进行湿热老化。

湿热老化在哈尔滨理化仪器厂生产的 HL-2 湿热老化箱中进行,老化温度分别为 45℃, 55℃, 75℃ RH98% ~ 100%。老化后的样品用滤纸吸干表面水分后常温放置 24 h 后进行测试。每个测试数据为 10 个样品的平均值,样品的标准偏差为 10%。

未加说明的湿热老化条件均为 55℃, RH98% ~ 100%。

1.3 仪器分析

采用 ISIS-300 (Link Corp.), 进行 EDX 分析, 观察深度为 20 nm。用 2400 元素分析仪 (PE Corp.), 进行分析元素含量的测试。每个测试数据为 10 个样品的平均值, 样品的标准偏差为 10%, 每条曲线至少 10 个测试数据。

1.4 吸水率的计算

1.4.1 EDX 算法 由于 EDX 计算出的是相对值, 因此首先利用元素分析计算出胶粘剂固化后碳和氧元素在胶粘剂整体中的比例, 湿热老化过程中做 EDX, 计算出氧和碳元素中氧元素的增量, 从而推导出胶粘剂的吸水率为:

$$\text{吸水率}(\%) = (G \times R - G_0) \times M_{H_2O} / M_0$$

式中 G 为氧元素在胶粘剂粘接接头中碳和氧元素的比例, 由 EDX 分析获得。 R 为湿热老化前, 氧元素和碳元素在胶粘剂中的含量之和, 可以由元素分析获得, 本文氧元素和碳元素在胶粘剂中的含量之和为 89.06%。 G_0 为湿热老化前, 氧元素在胶粘剂中的含量, 可以由元素分析获得, 本文氧元素在胶粘剂中的含量为 7.0%。 M_{H_2O} 和 M_0 分别为水和氧的分子量。

1.4.2 元素分析算法^[1,2] 利用元素分析直接计算出胶粘剂中氧元素的含量, 然后将不同老化时间的粘接接头中的胶粘剂除去后, 利用元素分析计算出氧元素的增量, 从而推导出吸水率:

$$G' = (G' - G_0) / (M_{H_2O} / M_0)$$

G' 为吸水率, G' 为湿热老化过程中胶粘剂中氧元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 水分在粘接接头扩散系数的计算

2.1.1 不同方法计算的水分扩散系数 Fick

第二定律指出在不同方向水分扩散浓度与时间的关系^[1-4]:

$$\partial C / \partial T = D \times (\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2 + \partial^2 C / \partial z^2)$$

这里仅讨论浓度差引起的物质扩散, 忽略热运动引起的自由扩散, 并假定扩散为一维, 扩散系数在整个扩散过程中不变, 并且聚合物体积不发生变化, 于是把偏微分方程简化为一维, 在 x 轴方向有

$$\partial C / \partial T = D \times \partial^2 c / \partial x^2 \quad (1)$$

c 为扩散物浓度, D 为扩散系数, $\partial C / \partial x$ 为水的浓度梯度, x 为扩散距离, T 为时间。

通过数学计算其扩散规律得出方程, 浓度变化关系:

$$c / c_{(\infty)} = 1 - 4/\pi \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n / (2n+1) \exp -$$

$$D(2n+1)^2 \pi^2 T / l^2 \cos(n+1)\pi x / l$$

n 为方程符号变换的参数, 把浓度 c 在体积内的积分换算成小分子在固体内的相对增重, 上式变成重量变化关系式:

$$M / M_{(\infty)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} 8 / (2n+1)^2 \pi^2 \exp -$$

$$(2n+1)^2 \pi^2 DT / l^2$$

方程可以简化为

$$\Delta G / G_{\max} = 4/b(D \times T/\pi)^{1/2} \quad (2)$$

则

$$D = \pi b^2 / 16 ((G - G_0) / G_{\max} - G_0) \times 1 / T^{1/2} \quad (3)$$

G_{\max} 饱和重量, ΔG 为 T 时间增重重量, b 一维扩散路程, 由于实验中近似一维, 所以 b 为胶粘剂粘接接头宽度。

假设粘接接头破坏时吸水量为 G_{\max} , 已知试片宽 b 为 20 mm, 根据公式(3)和图 1、2 中 55℃ 湿热老化数据, 可以求出胶粘剂在 55℃, RH98% ~ 100% 利用 EXD 计算出的水分在偶联剂处理的粘接接头的扩散系数为 $2.161 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ h}^{-1}$ 。利用元素分析方法计算的扩散系数为 $2.243 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ h}^{-1}$ 。

可以看出, EDX 计算的扩散系数与元素分析计算的有一定偏差。因为 EDX 分析方法与元素分析方法相比, 这种方法测试的只是表面 20 nm 深度的水分含量, 而实际上水分扩散是成梯度分布的, 靠近表面部分水分含量高于内部; 另外样品真空喷金处理时会造成表面毛细微孔中少量水分挥发, 使靠近表面的水分含量低于实际含量, 由于两者可以相互抵消一部分误差, 但从计算结果可

见毛细微孔中少量水分挥发的影响大于梯度分布的影响,所以 EDX 计算的扩散系数小于元素分析计算的结果。

2.1.2 不同表面处理方法对水分在粘接接头扩散系数的影响 参考图 3、4 中 55℃ 不同表面处理方法水分扩散重量增加与老化时间的关系可以求出胶粘剂在 55℃, RH98% ~ 100% 利用 EDX 计算出的水分在砂纸打磨处理的粘接接头的扩散系数为 $2.970 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ h}^{-1}$, 化学氧化处理的扩散系数为 $2.482 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ h}^{-1}$. 可见采用砂纸打磨和化学氧化处理的粘接接头湿热老化条件下的吸水率和扩散系数高于偶联剂处理的粘接接头吸水率和扩散系数. 因为砂纸打磨只能使粘接表面粗糙, 稍微增大接触面积. 而在此基础上的化学氧化处理可以氧化碳/碳复合材料表面, 产生极性基团和形成微裂纹, 从而进一步增加表面极性和接触面积; 在此基础上的偶联剂处理可以与氧化后的碳/碳复合材料表面形成过度层, 从而减缓水分在粘接界面的扩散, 提高耐久性能, 因此存在以上变化规律。

2.2 水分在粘接接头扩散动力学的计算

2.2.1 不同计算方法计算的水分在粘接接头扩散动力学 扩散反应级数和活化能的计算是根据方程式^[5-7]:

$$-dw/dt = kf(w), \text{ 令 } f(w) = w^n$$

w 为剩余质量, 此时刻质量减去无穷大时刻的质量。

偶联剂处理的碳/碳复合材料粘接接头中, 如果以 $\ln(1/c)$ 对时间作图 (图 1 和图 2) 为线性, 说明 EDX 和元素分析法的水分在碳/碳复合材料粘接接头扩散反应均为 1 级反应, 不同温度下的反应速率常数列于表 1。

Table 1 The reaction rate parameter at different temperatures

Temperature (°C)	EDX analysis			Elemental analysis		
	45°C	55°C	75°C	45°C	55°C	75°C
$K(10^{-4} \text{ S}^{-1})$	7.62	19.21	57.48	7.51	19.00	60.91

根据 Arrhenius 方程

$$k = A \exp(-E/RT)$$

A 频率因子, E 活化能, R 理想气体常数。

根据 $-dw/dt = kf(w)$ 可以求出 k, 又由于

$$k_1/k_2 = \exp(-E/RT_1)/\exp(-E/RT_2)$$

已知 k_1, k_2, T_1, T_2 , 可求得活化能为 -64.72 kJ/mol. 同理采用元素分析可求得活化能

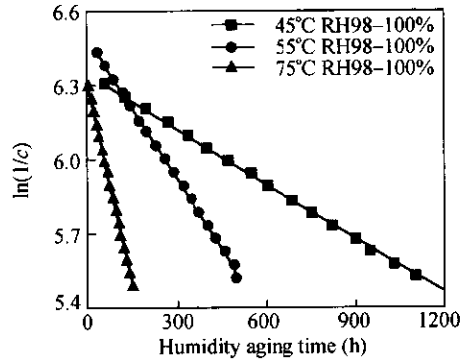


Fig. 1 Plot of $\ln(1/c)$ against time by EDX analysis method

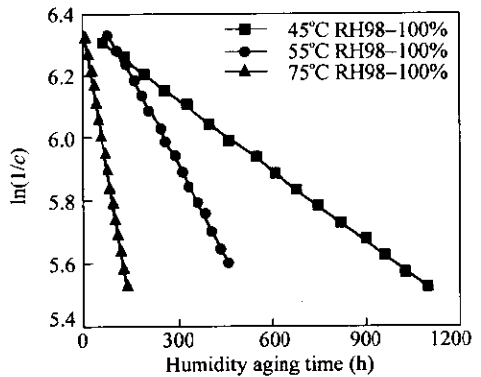


Fig. 2 Plot of $\ln(1/c)$ against time by elemental analysis method

为 -66.66 kJ/mol, 说明 EDX 计算的水分扩散速度小于元素分析的计算结果, 原因正如 2.1 节所述。

2.2.2 不同表面处理方法对水分在粘接接头扩散动力学的影响 碳/碳复合材料表面分别经过砂纸打磨和化学氧化处理后粘接的接头, 湿热老化后的水分扩散反应速率常数和水分扩散浓度与时间关系分别见图 3, 图 4 和表 2。

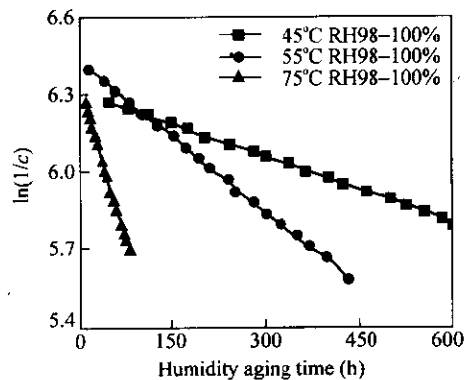


Fig. 3 Plot of $\ln(1/c)$ against time in the adhesive/C-C composites joints treated by sand paper burnishing

同理根据 Arrhenius 方程可求砂纸打磨粘接接头水分扩散活化能为 -70.86 kJ/mol, 化学氧化

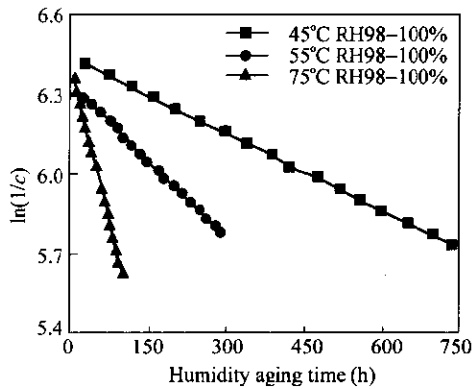


Fig. 4 Plot of $\ln(1/c)$ against time in the adhesive/C-C composites joints treated by chemical oxidation

Table 2 The reaction rate parameter at different temperatures

Temperature	Sand paper burnishing			Chemical oxidation		
	45°C	55°C	75°C	45°C	55°C	75°C
$K(10^{-4} \text{ s}^{-1})$	8.32	19.5	82.6	9.07	19.4	80.7

粘接接头水分扩散活化能为 -66.86 kJ/mol 。说明水分在只经过砂纸打磨处理的粘接接头扩散速度

最快,化学氧化处理次之,而偶联剂处理最慢,原因同 2.1 节分析。

综上所述,EDX 分析方法与元素分析方法相比,该方法测试的只是表面 20 nm 深度的水分含量。由于水分实际扩散存在速度梯度,因此水分在 C/C 复合材料表面的扩散程度高于实际情况;另外真空喷金处理时会造成表面毛细微孔中少量水分挥发,使靠近表面的水分含量低于实际水分含量,两者可以相互抵消一部分误差,但从计算结果看毛细微孔中少量水分挥发的影响大于水分扩散梯度的影响。

对于不同表面处理,由于砂纸打磨只能使粘接表面粗糙,稍微增大接触面积;而在此基础上的化学氧化处理可以产生极性基团和形成微裂纹,增加表面极性和接触面积;另外偶联剂处理可以与氧化后的碳/碳复合材料表面形成过度层,从而减缓水分在粘接界面的扩散,提高耐久性能。因此耐久性能依次为砂纸打磨处理 < 化学氧化处理 < 偶联剂处理。

REFERENCES

- 1 Nakamura K, Maruno T, Sasaki S. *Int J Adhesion and adhesives*, 1987, 7: 97 ~ 106
- 2 Brewi D M, Comyn J, Tredwell S T. *Int J Adhesion and adhesives*, 1987, 7: 30 ~ 38
- 3 Chin Joannie W, Khaled acuadi, Michael R. Haight. *Polymer composites*, 2001, 22: 282 ~ 287
- 4 Gledhill R A, Shaw S J, Tod D A. *Int J Adhesion and adhesives*, 1990, 10: 192 ~ 196
- 5 Liu Weijing(刘伟晶), Shen Shengjun(申胜军), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, 2: 167 ~ 170
- 6 Gao Jungang(高峻刚), Li Yangfang(李燕芳). *Acta Physico-chemical Sinica(物理化学学报)*, 2000, 16: 405 ~ 408
- 7 Gao Jungang(高峻刚), Liu Yanfei(刘颜芳), Wang Fenli(王逢利). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1995, 11: 31 ~ 35

The CALCULATION OF WATER DIFFUSION COEFFICIENTS AND DYNAMICS AT ADHESIVE/C-C COMPOSITES JOINTS

WANG Chao^{1,2}, HUANG Yudong¹, ZHENG Liwei²

(¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² Heilongjiang Petrochemistry Institute, Harbin 150040)

Abstract Water diffusion coefficients and dynamics at adhesive/C-C composites joints were calculated with EDX analysis. For this method does not break the adhesive joints, it's much simpler than the calculation of water diffusion coefficients and dynamics with elemental analysis. Until now this method was not introduced in references. Water diffusion coefficients and dynamics in adhesive/C-C composites joints treated by different surface treatment methods were also studied. It was indicated that the water diffusion speed in adhesive/C-C composites joints treated by sand paper was the fastest as compared to those treated by chemical oxidation and by silane couple agent treatment.

Key words *In site* calculation, Diffusion coefficients, Dynamics, Adhesive/C-C composites joints