

应用技术

一种新型陶瓷用耐高温胶粘剂的研制与性能研究

董柳杉, 罗瑞盈

(北京航空航天大学 物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

[摘要] 用有机硅树脂、KH560 改性的纳米 SiO_2 改性,并用无机填料(铝粉、玻璃粉、碳化硼)增强环氧树脂基体,制备了一种用于 Al_2O_3 陶瓷的新型耐高温胶粘剂。红外和热重分析表明,胶粘剂可在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 固化,且耐热性较好。通过正交试验,优化了各原料的配比,根据优化配比制备的耐高温胶粘剂可使 Al_2O_3 陶瓷接头在经过 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后,剪切强度达到 9.68 MPa 。

[关键词] 耐高温胶粘剂;陶瓷材料;压剪强度

[中图分类号] TQ437

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0058-04

Study on the Preparation and Performance of a Novel High Temperature Resistant Adhesive for Bonding Ceramic Materials

DONG Liu-shan, LUO Rui-ying

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

[Abstract] A new high temperature resistant adhesive that was epoxy resin modified by silicone resin and KH560 modified nano- SiO_2 and reinforced by inorganic filler (aluminum powder, glass powder, boron carbide) was prepared for bonding ceramic (Al_2O_3) materials. The analysis of IR and TG shows that the adhesive can be cured at $65\text{ }^\circ\text{C}$ and has good heat resistance. Through orthogonal experiment, it optimizes the ratio of every raw material. The adhesive which was prepared according to the optimum experiment ratio can bond ceramic (Al_2O_3) joints well, and the compressive shear strength of ceramic joints can reach 9.68 MPa after heat treatment at $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

[Key words] high temperature resistant adhesives; ceramic materials; compressive shear strength

陶瓷材料具有耐热性、耐磨损性、耐腐蚀性优异及强度高的优点,在汽车、航空航天、电子等领域有着广泛的应用,尤其是在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的应用环境中,比合金更有优势^[1-5]。但陶瓷材料的脆性和低延展性限制了它在大尺寸和复杂形状结构件中的应用,因而铆接、焊接和粘接等连接技术在陶瓷材料的应用中显得尤为重要^[2,6-7]。其中耐高温胶粘剂粘接技术最为方便、有效,它有效地克服了传统工艺带来的容易应力集中、热膨胀系数不匹配、连接强度低等缺陷。耐高温胶粘剂主要分为无机和有机两类。无机胶粘剂一般可承受 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温,但粘接性能差、较脆且固化温度

高,有时需采用一些特殊的接头形式,给实际操作应用带来很多限制;而有机胶粘剂虽然有着优异的粘接性能,但其耐热温度一般不超过 $500\text{ }^\circ\text{C}$,不利于在较高温度下应用^[8-11]。因而,改性耐高温胶粘剂成了近年来研究的热点。

目前,已经有耐高温胶粘剂用于陶瓷材料的粘接,例如卡十硼烷改性酚醛树脂^[4]、 B_4C 改性酚醛树脂等,其使用温度可达 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,而且有着较高的粘接强度,但是固化条件较为苛刻^[9-10,12]。所以研制一种固化工艺简单且综合性能良好的耐高温胶粘剂,具有很好的应用前景。

[收稿日期] 2012-07-10; **[修回日期]** 2012-09-01

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21071011)

[作者简介] 董柳杉(1988—),男,河南人,硕士生,主攻复合材料修复。

[通信作者] 罗瑞盈(1963—),男,陕西人,教授,博士生导师,主要研究方向为新一代炭/炭复合材料、新型炭纳米材料、复合材料修复等。

1 实验

1.1 胶粘剂的制备

将有机硅树脂和环氧树脂按一定比例混合,用二甲苯(用量为环氧树脂质量的 20%)作溶剂,在 90 ℃ 下用直流搅拌电机搅拌约 30 min,混合均匀。将纳米 SiO₂ 加入到无水乙醇中,滴入一定量的 KH560,待无水乙醇挥发后,在干燥箱中干燥 30 min,将此改性后的

纳米 SiO₂ 加入到上述混合树脂中,超声分散处理 40 ~ 60 min,即得胶粘剂的改性树脂胶体部分。向改性树脂胶体中加入无机填料(Al, B₄C 及玻璃粉 GP)、催化剂二月桂酸二丁基锡、固化剂低分子聚酰胺 650 等,搅拌均匀即制得胶粘剂。

为了确定各原料的用量,设计了四因素三水平的正交实验。因素水平见表 1,其中,改性纳米 SiO₂ 的用量为占树脂总质量的百分比。

表 1 因素水平
Tab. 1 Factor level

水平	因素			
	$m_{\text{有机硅树脂}} : m_{\text{环氧树脂}} (A)$	改性纳米 SiO ₂ (B)	填料配比 $m_{\text{Al}} : m_{\text{GP}} : m_{\text{B}_4\text{C}} (C)$	$m_{\text{胶体}} : m_{\text{填料}} (D)$
1	9 : 1	1%	3 : 4 : 0	5 : 5
2	8 : 2	3%	3 : 4 : 3	4 : 6
3	7 : 3	5%	0 : 4 : 3	6 : 4

1.2 粘接陶瓷接头

所用 Al₂O₃ 陶瓷接头的尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm,先用 80#和 200#砂纸打磨表面,再用丙酮溶液超声清洗,以除去表面杂质,最后在 80 ℃ 干燥箱中烘烤 1 h,待用。

陶瓷接头搭接方式如图 1 所示,搭接长度为 10 mm。将制得的胶粘剂均匀涂抹在陶瓷接头表面,然后粘接固定,在 65 ℃ 下固化 4 h 即可。

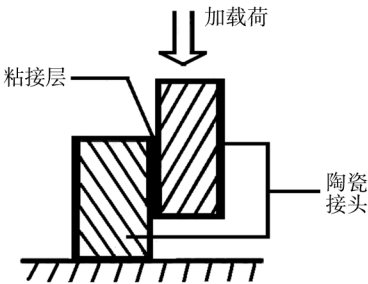


图 1 陶瓷接头搭接方式
Fig. 1 Bonding mode of ceramic joints

1.3 分析测试

1) 采用美国 Nicolet 公司的 IN10TM 傅立叶红外测试仪对有机硅树脂、聚酰胺固化环氧树脂、改性纳米 SiO₂、聚酰胺固化改性树脂胶体(后文称“有机硅/SiO₂/环氧”)进行分析。

2) 采用热重分析仪,在空气中加热,加热速率为 10 ℃/min,对环氧树脂、混合树脂(后文称“有机硅/环氧”)及有机硅/SiO₂/环氧进行热重测试。

3) 对粘接好的陶瓷接头进行耐热处理,即从室温加热到 1000 ℃,然后保温 1 h,再随炉冷却至室温。采用微机控制电子万能测试机对热处理后的陶瓷接头进

行剪切强度测试,加载速率为 0.5 mm/s。
4) 断裂失效图用佳能 S100 数码相机拍摄。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 2 为红外分析谱图。在有机硅树脂的红外光谱中,存在 804 cm⁻¹ 处的 Si—O—Si 主链特征峰、846 cm⁻¹ 处的 Si—C 特征峰以及 1000 ~ 1100 cm⁻¹ 范围内的有机硅 Si—O 键反对称伸缩峰,这些是有机硅分子链的特征^[13]。在环氧树脂的红外光谱中,829 cm⁻¹ 和 1430 cm⁻¹ 处存在环氧丙烷 C—O—C 特征峰,1248 cm⁻¹ 处存在双酚 A 型环氧特征峰,在 1610 ~ 1370 cm⁻¹ 和 1300 ~ 990 cm⁻¹ 范围内存在一些芳环面内弯曲峰,在 2924 cm⁻¹ 和 2853 cm⁻¹ 处存在 CH₂ 的特征峰,这些是环氧树脂的特征。在改性纳米 SiO₂ 的红外光谱中,1100 cm⁻¹ 处存在 Si—O 键的特征峰,3440 cm⁻¹ 处存在—OH 的特征峰,2930 cm⁻¹ 和 1643 cm⁻¹ 处存在甲基和 NH 基团的吸收峰,说明纳米 SiO₂ 与 KH560 硅烷偶联剂发生反应,表面生成了有机物层,有机物层的存在可

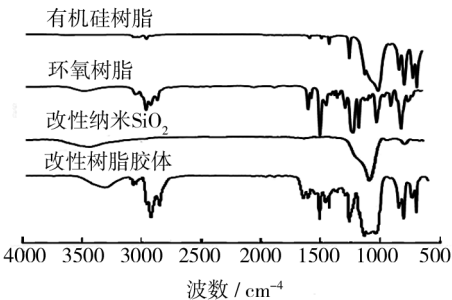


图 2 红外光谱
Fig. 2 IR spectrum

以极大地增强纳米 SiO_2 与有机硅、环氧树脂的相容性^[14]。

在有机硅/ SiO_2 /环氧的红外光谱中,除存在上述三种有机硅分子链的特征峰以外,还存在 829 cm^{-1} 和 1430 cm^{-1} 处的环氧丙烷 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征峰、 $1610\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ 范围内的芳环峰、 2924 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的 CH_2 基团特征峰,表明改性树脂中同时含有有机硅、纳米 SiO_2 和环氧的特征基团峰。光谱中不存在 1248 cm^{-1} 处的环氧特征峰,表明环氧基发生了开环反应。与纳米 SiO_2 的红外光谱相比, 3440 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 特征峰减弱,证明纳米 SiO_2 和环氧分子链发生键合。以上分析说明,有机硅、纳米 SiO_2 和环氧间发生了交联、键合、缠结等,实现了改性。

在环氧树脂和有机硅/ SiO_2 /环氧的红外光谱中,出现了聚酰胺与环氧基团固化反应的产物基团特征峰—— 3300 cm^{-1} 处的多胺环氧加成物端伯胺基特征峰和 1645 cm^{-1} 处的叔酰胺峰,表明环氧树脂和有机硅/ SiO_2 /环氧在固化剂聚酰胺的作用下都实现了 65°C 固化。

2.2 有机硅树脂和纳米 SiO_2 对胶粘剂耐热性的影响

图3所示为热重分析获得的TG曲线。从TG曲线中得出热分解5%的温度,见表2。

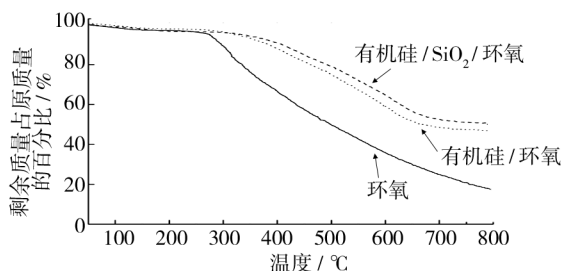


图3 热重曲线

Fig.3 TGA curves

表2 热分解温度

Tab.2 Thermal decomposition temperature

样品	热分解 5% 温度/ $^\circ\text{C}$
环氧树脂	274.5
有机硅/环氧	319.5
有机硅/ SiO_2 /环氧	331

从表2中的数据可以看出,有机硅树脂改性环氧树脂后,热分解5%温度提高了 45°C , 纳米 SiO_2 的再改性使热分解5%的温度进一步提高 11.5°C 。而且改性后, 800°C 的热失重剩余量明显提高,尤其有机硅/ SiO_2 /环氧 800°C 的热失重剩余量达50%。这是由于有机硅中 $\text{Si}-\text{O}$ 的键能(451.4 kJ/mol)远大于 $\text{C}-\text{C}$ 的键能(355.3 kJ/mol),大大增强了热稳定性,因此有

机硅的改性明显提高了耐热性。而经过 KH560 改性的纳米 SiO_2 含有羟基,能与有机硅/环氧发生吸附、键合等作用,大量纳米 SiO_2 可分散在有机硅/环氧的交联体系中,对交联体系的束缚力大大提高,又因为纳米 SiO_2 是无机纳米材料,本身有着优异的耐热性能,因此能使胶粘剂的耐热性能进一步提高。

2.3 各原料用量的确定

以陶瓷接头高温(1000°C)处理后的压剪强度作为评价标准,按 $L_9(4^3)$ 正交表进行实验,结果见表3。

表3 正交实验结果

Tab.3 Orthogonal experiment result

编号	因素				压剪强度 /MPa
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	0.31
2	1	2	2	2	9.68
3	1	3	3	3	6.01
4	2	1	2	3	5.52
5	2	2	3	1	5.12
6	2	3	1	2	0.09
7	3	1	3	2	3.78
8	3	2	1	3	0.50
9	3	3	2	1	4.81
k_1 /MPa	5.333	3.203	0.300	3.413	
k_2 /MPa	3.577	5.100	6.670	4.517	
k_3 /MPa	3.030	3.637	4.970	4.010	
R /MPa	2.303	1.897	6.370	1.104	
优选水平	9:1	3%	3:4:3	4:6	

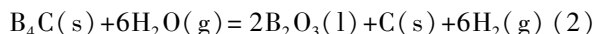
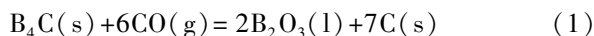
注: k_1, k_2, k_3 代表各因素对应水平的压剪强度均值; R 代表极差。

当有机硅树脂与环氧树脂的配比为 9:1 时,胶粘剂的性能较优。其原因是,相比环氧基团,有机硅的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 主链需要更高的能量才能被破坏,有机硅树脂含量越多,剪切强度越好。

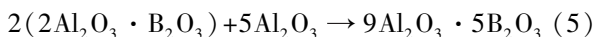
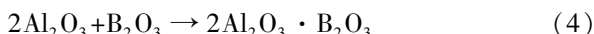
硅烷偶联剂 KH560 改性后的纳米 SiO_2 用量为 3% 时,胶粘剂性能较优,过多或过少都不好。这是因为纳米 SiO_2 尺寸小,比表面积大,适量的纳米 SiO_2 可较好地分散在有机硅改性环氧树脂中,并与树脂中的分子链发生吸附和键合作用,很好地改善树脂的韧性和耐热性能,从而增强粘接强度。但是当纳米 SiO_2 过多时,自身容易发生团聚,在胶体体系中分散不均匀,从而使接头的粘接强度降低^[14-15]。

当 Al_2O_3 及 B_4C 的配比为 3:4:3 时,胶粘剂性能较优。玻璃粉在升温过程中熔成液态,可填补微裂纹,同时协调高温热膨胀。 Al 粉在高温下,可生成 Al_2O_3 作为耐热增强相。 B_4C 的有无对结果的影响很大,这是因为到高温 800°C 以上时,有机硅树脂和环氧树脂分解出的 $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ 等小分子能与 B_4C 发生如式

(1) 和 (2) 的反应^[9], 将分解出的小分子转化成无定形 C 留在胶层中, 增加了热稳定性, 而生成的 B_2O_3 在高温下为熔融态, 可调整填料的分布以达到均匀分散, 并能填补胶层在高温条件下出现的空隙、裂纹等缺陷。



此外, 在高温 1000 °C, 部分 B_2O_3 与 Al 粉氧化生成的 Al_2O_3 及陶瓷接头中含有的 Al_2O_3 发生如式 (3) — (5) 的反应^[10], 生成复杂化合物, 复杂化合物能极大地增强胶层与陶瓷接头的结合力, 使得破坏接头需要更高的能量, 因而填料用量的增加可大大提高高温粘接强度。



树脂胶体与填料的配比为 4 : 6 时, 胶粘剂的性能较优。在高温 1000 °C, 树脂胶体已经裂解, 此时主要依靠无机填料与树脂残余物以及陶瓷表面间发生相互反应形成增强相、复杂化合物等来提高粘接力, 所以填料用量比树脂胶体多时, 胶粘剂的高温剪切强度较好。

上述优化的实验方案与正交实验第 2 组相同。用此胶粘剂粘接的陶瓷接头, 经过 1000 °C 高温处理后的剪切强度仍有 9.68 MPa, 可见其耐高温性能优良。

2.4 失效模式分析

粘接接头的失效模式可定义为四种, 即粘接层失效、界面层失效、混合失效、被粘接基体失效^[16], 如图 4 所示。用优化配比的胶粘剂粘接陶瓷接头, 其失效模式如图 5 所示, 明显可见断裂面由胶层延伸到了陶瓷

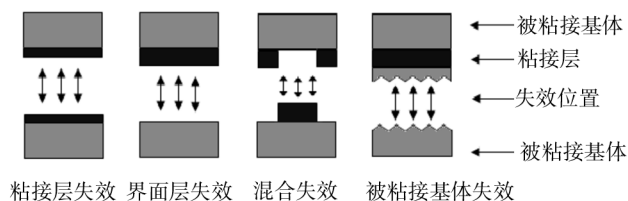


图 4 失效模式

Fig. 4 Failure models

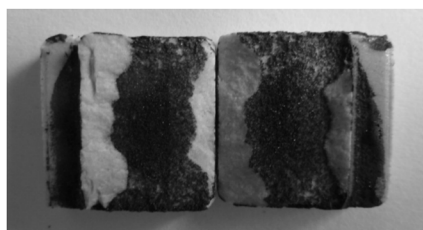


图 5 优化配比的胶粘剂粘接陶瓷的失效模式

Fig. 5 Failure model of ceramics bonded by adhesive of optimum ratio

基体中, 属于混合失效模式。这是由于高温下, 胶层中的无机填料与陶瓷基体之间发生了相互反应, 形成了较强的化学键合, 其强度大于陶瓷基体的断裂强度, 因而部分断裂发生在了陶瓷基体中。

3 结论

1) 以二甲苯作为溶剂, 在硅烷偶联剂 KH560 的作用下, 有机硅树脂和纳米 SiO_2 成功改性了环氧树脂。添加 Al, B_4C 和 GP 无机填料后, 在催化剂二月桂酸二丁基锡和固化剂低分子聚酰胺 650 作用下, 制备出能在 65 °C 下固化的新型耐高温胶粘剂。

2) 热重分析表明, 有机硅树脂和纳米 SiO_2 的加入很大地提高了胶粘剂的耐热性, 热分解 5% 温度提高了 56.5 °C, 且 800 °C 的热失重剩余量达 50%。

3) 优化的配比为: 有机硅树脂与环氧树脂质量比 9 : 1, KH560 改性的纳米 SiO_2 占树脂总质量的 3%, 填料 Al, GP 和 B_4C 质量比 3 : 4 : 3, 树脂胶体与填料质量比 4 : 6。用优化方案制备的耐高温胶粘剂可使 Al_2O_3 陶瓷接头在经过 1000 °C 高温处理后, 剪切强度达到 9.68 MPa, 失效模式为混合失效模式。

[参 考 文 献]

- [1] 原效坤, 许并社. 用有机硅树脂连接结构陶瓷的研究进展 [J]. 材料热处理学报, 2006, 27 (5): 30—34.
- [2] WANG X Z, WANG J, WANG H. Synthesis of a Novel Pre-ceramic Polymer (V-PMS) and Its Performance in Heat-resistant Organic Adhesives for Joining SiC Ceramic [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32 (12): 3415—3422.
- [3] 翟华峰, 李建保, 吴疆, 等. 发动机高温部件的陶瓷材料应用及性能测试 [J]. 材料工程, 2010 (6): 78—83.
- [4] 郭平军, 梁国正, 张增平. 胶粘剂在航天工业中的应用 [J]. 中国胶粘剂, 2009, 18 (3): 56—60.
- [5] 黄燕滨, 邵新海, 宋高伟, 等. 陶瓷涂层性能影响因素及工艺优化研究 [J]. 装备环境工程, 2012, 9 (1): 90—93.
- [6] BAZIARD Y, EI ABDI R, AMARA D, et al. Study of Critical Failure Parameters for an Adhesive-bonded Single Lap Joint with Ceramic Adherends [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1995, 15 (3): 155—160.
- [7] WANG J G, JIANG N, JIANG H Y. Effect of the Evolution of Phenol-formaldehyde Resin on the High-temperature Bonding [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29 (7): 718—723.

- [18] LIU Z P, DENG H M, YANG P X, et al. Enhanced Ferroelectric Properties of Fe-doped BaTiO₃ Thin Film Deposited on LaNiO₃/Si Substrate by Sol-gel Technique [J]. Materials Letters, 2009, 63 (30) : 2622—2624.
- [19] SONG S N, ZHAI J W, YAO X. Effects of Buffer Layer on the Dielectric Properties of BaTiO₃ Thin Films Prepared by Sol-gel Processing [J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 145 (1/2/3) : 28—33.
- [20] 杨莉, 邱贤华, 谢宇. TiO₂ 薄膜光催化效果的强化 [J]. 装备环境工程, 2007, 4 (5) : 57—60.
- [21] 贺惠蓉, 马养民, 胡亚微, 等. 溶胶凝胶法制备 TiO₂ 薄膜及其润湿性研究 [J]. 表面技术, 2012, 41 (4) : 4—6, 9.
- [22] 阳生红, 张曰理, 莫党. Sol-gel 法制备 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 薄膜的光学性质研究 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 2006, 45 (6) : 29—32.
- [23] GARCÍA HERNÁNDEZ M, CARRILLO ROMO F, GARCÍA MURILLO A, et al. The Influence of Polyvinylpyrrolidone on Thick and Optical Properties of BaTiO₃:Er³⁺ Thin Films Prepared by Sol-gel Method [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2010, 53 (2) : 246—254.
- [24] 杨美丽, 崔一强, 陈洪利, 等. 溶胶-凝胶法制备钛酸钡薄膜过程中溶剂的选择 [J]. 河北化工, 2010 (2) : 27—29.
- [25] CAI W, FU C L, GAO J C, et al. Preparation and Optical Properties of Barium Titanate Thin Films [J]. Physica B, 2011, 406 (19) : 3583—3587.
- [26] XU J B, ZHAI J W, YAO X, et al. Dielectric and Optical Properties of BaTiO₃ Thin Films Prepared by Low-temperature Process [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2007, 42 (3) : 209—212.
- [27] HU Z G, WANG G S, HUANG Z M, et al. Structure-related Infrared Optical Properties of BaTiO₃ Thin Films Grown on Pt/Ti/SiO₂/Si Substrates [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64 (12) : 2445—2450.
- [28] ZHANG H X, KAM C H, ZHOU Y, et al. Optical and Electrical Properties of Sol-gel Derived BaTiO₃ Films on ITO Coated Glass [J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 63 (2) : 174—177.
- [29] SAMANTARAY C B, DHAR A, BHATTACHARYA D, et al. Effect of Post-deposition Annealing on Microstructural and Optical Properties of Barium Strontium Titanate Thin Films Deposited by R. F. Magnetron Sputtering [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2001, 12 (7) : 365—370.
- [30] ASHIRI R, NEMATI A, SASANI GHAMSARI M, et al. Characterization of Optical Properties of Amorphous BaTiO₃ Nanothin Films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355 (50/51) : 2480—2484.
- [31] YANG J T, ZHANG T, NI M M, et al. Structural and Optical Properties of Ba(Ti_{1-x}Ni_x)O₃ Thin Films Prepared by Sol-gel Process [J]. Applied Surface Science, 2009, 256 (1) : 17—20.
- [32] WU M Y, WANG Z Q, ZHANG T, et al. Composition Dependence of Optical Constants in Ferroelectric Ba(Ti_{1-x}Ni_x)O₃ Thin Films by Optical Transmittance Technique [J]. Thin Solid Films, 2007, 518: 7007—7011.
- [33] KONGWUT O, KORNDUANGKEAW A, et al. Influence of Gamma Irradiation on the Refractive Index of Fe-doped Barium Titanate Thin Films [J]. Thin Solid Films, 2010, 518 (24) : 7407—7411.
- [34] 肖顺华, 张琳, 宝音. 钛酸铅钡铁电薄膜的光学性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2010, 39 (4) : 951—955.
- [35] 姜维海, 林泽彬, 刘行冰, 等. 溶胶-凝胶法制备掺镧钛酸钡薄膜及其光学性质研究 [J]. 重庆科技学院学报 (自然科学版), 2011, 13 (5) : 114—116.

~~~~~  
(上接第 61 页)

- [8] LEWINSOHN C A, COLOMBO P, REIMANIS I, et al. Stresses Occurring during Joining of Ceramics Using Preceramic Polymers [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (10) : 2240—2244.
- [9] WANG J G, JIANG N, GUO Q G, et al. Study on the Structural Evolution of Modified Phenol-formaldehyde Resin Adhesive for the High Temperature Bonding of Graphite [J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 348 (1/2) : 108—113.
- [10] WANG J G, JIANG N, JIANG H Y. The High-temperatures Bonding of Graphite/Ceramics by Organ Resin Matrix Adhesive [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26 (7) : 532—536.
- [11] 曾宪光, 喻兰英, 李新跃, 等. 新型高温磷酸盐胶粘剂的制备和研究 [J]. 表面技术, 2010, 39 (1) : 103—105.
- [12] 王继刚, 郭全贵, 刘朗, 等. 石墨/氧化铝陶瓷的粘接连接 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30 (4) : 465—469.
- [13] SUN J T, HUANG Y D, CAO H L, et al. Effects of Ambient-temperature Curing Agents on the Thermal Stability of Poly (methylphenylsiloxane) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85 (1) : 725—731.
- [14] 吴广东. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性环氧胶粘剂及其粘接 SiC 陶瓷工艺和机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 1—55.
- [15] 陈勇, 李鸣, 张小林. 4-氟苯基异氰酸酯及纳米 SiO<sub>2</sub> 改性环氧有机硅树脂涂层的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2008, 36 (4) : 36—38.
- [16] KWEON J H, JUNG J W, KIM T H, et al. Failure of Carbon Composite-to-Aluminum Joints with Combined Mechanical Fastening and Adhesive Bonding [J]. Composite Structures, 2006, 75 (1/2/3/4) : 192—198.