

# 用于连接 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的耐高温胶黏剂的制备与研究

秦 岩, 饶志龙, 黄志雄

(武汉理工大学 特种功能材料技术教育部重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 以陶瓷先驱体硅树脂胶黏剂作为基体,  $\text{TiB}_2$  和低熔点玻璃粉为活性填料制备用于连接  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的耐高温胶黏剂。利用傅里叶红外 (FTIR)、热重分析 (TGA)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和剪切强度测试对胶黏剂的固化交联、耐热性、裂解产物的物相组成、连接层的微观形貌及连接性能进行了表征。结果表明, 先驱体硅树脂在加热条件下能通过缩合反应进行固化交联, 加入的活性填料  $\text{TiB}_2$  和玻璃粉能与先驱体硅树脂的裂解产物发生化学反应, 大幅度提高胶黏剂耐热性和高温连接性能。

**关键词:** 耐高温胶黏剂; 陶瓷先驱体; 活性填料; 化学反应

**doi:** 10.3969/j.issn.1005-5053.2014.2.012

**中图分类号:** TQ437; V255

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2014)02-0063-06

陶瓷材料具有高温强度高、耐磨性好、耐热流冲刷及膨胀系数小等优点, 是航空发动机燃烧室/加力燃烧室火焰筒、涡轮转子/静子叶片、加力燃烧室火焰稳定器、排气喷管调节片等部件的理想高温结构材料<sup>[1]</sup>。但陶瓷的脆性和高刚度限制了它在大尺寸和复杂形状结构件中的应用, 因而连接技术在陶瓷材料的应用中显得尤为重要<sup>[2]</sup>。传统的陶瓷连接技术, 比如机械连接、固相扩散及高温钎焊等都不避免的存在高空隙率、热膨胀系数不匹配、产生应力集中及连接强度不高等问题, 而采用陶瓷先驱体连接陶瓷能很好解决上述问题<sup>[3-5]</sup>。所俊等<sup>[6]</sup>对先驱体硅树脂连接  $\text{C}_f/\text{SiC}$  复合材料进行研究, 探讨硅树脂固化裂解过程、惰性及活性填料对连接性能的影响。研究发现, 硅树脂的固化主要通过消耗  $\text{Si}-\text{OH}$  来完成, 加入 5% (质量分数) 惰性填料  $\text{SiC}$  或活性填料 (纳米  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$  粉) 可大幅度提高硅树脂对  $\text{C}_f/\text{SiC}$  复合材料的连接性能。Colombo 等<sup>[7]</sup> 研究先驱体硅树脂 SR350 在热处理温度 800 ~ 1200℃ 范围内对  $\text{SiC}$  陶瓷高温连接性能的影响, 研究发现, 随热处理温度上升 SR350 对  $\text{SiC}$  陶瓷的连接性能增加, 在 1200℃ 时弯曲强度最大达到 220MPa, 剪切强度最大达到 39MPa; 先驱体硅树脂 SR350 热裂解转变成  $\text{SiOC}$  无定型陶瓷连接层, 从而起到对  $\text{SiC}$  陶瓷的连接作用。Yuan 等<sup>[8]</sup> 研究了硅树脂 YR3184 对反

应烧结  $\text{SiC}$  陶瓷和无压烧结  $\text{SiC}$  陶瓷的连接性能, 研究表明硅树脂 YR3184 连接反应烧结  $\text{SiC}$  陶瓷的最大值为 197MPa, 对无压烧结  $\text{SiC}$  陶瓷的粘接最大值为 163MPa。刘洪丽等<sup>[9,10]</sup> 用先驱体聚硅氧烷连接反应烧结碳化硅 (RBSiC) 陶瓷。研究连接温度、连接压力、保温时间对连接强度的影响。研究表明, 当连接温度为 1300℃, 连接压力为 25kPa, 保温时间为 120min 的工艺条件下制备的连接件经 3 次浸渍/裂解增强处理, 其抗弯强度达 132.6MPa。

上述采用陶瓷先驱体硅树脂作为胶黏剂黏结陶瓷材料能取得很好的效果, 但是这类胶黏剂有一个缺陷, 在高温有氧环境下不能直接对陶瓷材料进行连接, 首先需要在惰性气体 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ) 保护下高温裂解转化成陶瓷连接层, 才能获得很高的高温连接强度。本工作采用价格低廉的聚硅氧烷硅树脂作为胶黏剂的基体, 添加活性填料  $\text{TiB}_2$  和低熔点玻璃粉, 制备能在高温有氧环境下直接对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷进行黏结的耐高温胶黏剂, 从而克服上述胶黏剂的缺陷, 考察耐高温胶黏剂的固化、热稳定性及不同温度下的连接强度, 并分析高温连接机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

聚硅氧烷硅树脂 SAR-9, 淡黄色均匀液体, 固体含量 51%, 黏度 8 ~ 35MPa·s。  $\text{TiB}_2$  陶瓷粉, 粒径 1 ~ 5 $\mu\text{m}$ , 纯度 98%。低熔点玻璃粉, 325 目的玻璃粉, 软化点 580 ~ 680℃。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷氧化铝纯度

98%。胶黏剂比例为 SAR-9: TiB<sub>2</sub>: 玻璃粉 = 100: 50: 10(质量比)。

## 1.2 粘接件的制备

TiB<sub>2</sub> 和玻璃粉分别添加到硅树脂中, 机械搅拌 1h 后超声处理 0.5h 配成均匀胶黏剂。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷分别切割成尺寸 40mm × 20mm × 5mm 和 20mm × 20mm × 5mm 的试块。在粘接前, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷表面先用砂纸打磨、刨光、乙醇超声波处理 0.5h。将胶黏剂均匀涂覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷表面, 为了确保粘接效果施加 0.1MPa 的压力到粘接件, 放入烘箱 200℃ 固化 4h。样品固化后于马弗炉中升温, 升温到设定的温度后保温 2h, 冷却到室温得到粘接件。

## 1.3 测试表征

红外测试采用 Nexus 傅立叶变换红外光谱仪, 扫描范围为 500 ~ 4000cm<sup>-1</sup>。TGA 表征采用 STA449c/3/G 型同步热分析仪, 在空气气氛中, 气流速率 15mL/min, 升温速率为 10℃/min。XRD 表征采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪。SEM 采用 JSM-5610LV 扫描电镜, 扫描电压为 25kV。粘接件压缩剪切强度用 INSTRON-1341 型万能试验机测试, 加载速率 1mm/min。

# 2 结果与讨论

## 2.1 陶瓷先驱体硅树脂的固化

硅树脂固化的 FTIR 谱图见图 1。图 1 中 a 可见, 在 3500 ~ 3750cm<sup>-1</sup> 范围内存在明显的 Si—OH 键的特征吸收峰, 2970cm<sup>-1</sup> 为 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 2106cm<sup>-1</sup> 为 Si—H 伸缩振动吸收峰, 1408cm<sup>-1</sup>, 1270cm<sup>-1</sup> 和 767cm<sup>-1</sup> 为 Si—CH<sub>3</sub> 的特征峰, 1112cm<sup>-1</sup>, 1038cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰, 1460cm<sup>-1</sup> 和 1650cm<sup>-1</sup> 为苯环上的 C=C 的拉伸振动吸收峰, 3063cm<sup>-1</sup>, 1605cm<sup>-1</sup> 和 1525cm<sup>-1</sup> 为苯环中的 C—H 伸缩振动吸收峰。从图 1 中 a 曲线可知硅树脂主要是以 Si—O—Si 为主链, 侧链上含有一CH<sub>3</sub>, —OH 和—H 等基团, 且树脂中还含有一定数量的苯基。与图 1 中 a 相比, 图 1 中 b 曲线在 3500 ~ 3750cm<sup>-1</sup> 范围内 Si—OH 键的特征吸收峰和在 2106cm<sup>-1</sup> 处 Si—H 特征吸收峰消失, 1000 ~ 1200cm<sup>-1</sup> 范围内的 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰变宽且强度加强, 且 767cm<sup>-1</sup> 处 Si—CH<sub>3</sub> 吸收峰明显加强, 由此可知硅树脂在热固化条件下, 活性基团之间发生缩合反应形成三维网络结构。其反应如下:

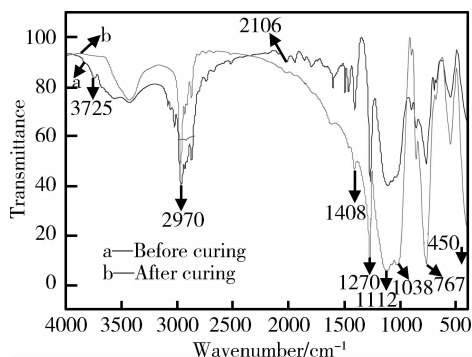
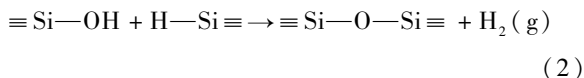
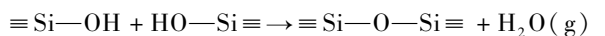


图 1 硅树脂固化前后的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of polysiloxane before curing and after curing at 1200℃ for 2h

## 2.2 胶黏剂的热性能

胶黏剂在空气气氛下的热失重曲线如图 2 所示。从图 2 中 a 曲线可知, 在低温阶段 (<300℃) 硅树脂失重主要是挥发性小分子(溶剂、H<sub>2</sub>O)及未固化的小分子环状低聚物(DMC)的逸出。在 400 ~ 600℃ 出现了明显的失重, 主要是侧链上的有机基团发生了氧化、脱氢、分解等一系列复杂的化学反应, 造成大量气体的逸出。在 600 ~ 1000℃ 失重很少, 主要是主链上的 Si—O/Si—O, Si—O/Si—H 和 Si—O/Si—C 键发生断裂、重排, 且在 800℃ 左右完成有机-无机转变的陶瓷化过程, 由图 3 可知先驱体硅树脂在空气中裂解产物为非晶态的物质, 结合图 4 红外图谱(1078cm<sup>-1</sup>, 800cm<sup>-1</sup>, 450cm<sup>-1</sup> 为 [SiO<sub>4</sub>] 中的 Si—O 键的特征吸收峰)可知非晶态物质为无定型 SiO<sub>2</sub>。由图 2 中 b 曲线可知, 当加入活性填料 TiB<sub>2</sub>, 在 (<700℃) 阶段失重很小, 失重仅为 10% 左右。在 700 ~ 1200℃ 阶段有明显的增重, 这是因为在高温条件下 TiB<sub>2</sub> 和硅树脂裂解产物发生氧化反应生成难熔陶瓷相使体系有很大的增重。相比图 2 中 b 曲线, 加入玻璃粉(GP)作为第二填料时, 玻璃粉能促进 TiB<sub>2</sub> 与硅树脂裂解产物之间化学反应的进行, 从图 2 中 c 曲线可知, 复合填料体系改性硅树脂的热失重, 曲线上更加明显。在高温有氧环境下用于粘接陶瓷的有机胶黏剂需要很高的残留率和优异的耐热性。TiB<sub>2</sub> 和 GP 的加入可以提高胶黏剂的残留率, 胶黏剂的残留率从 70% 分别提高到 105% 和 127%, 高温残留率的提高有利于胶黏剂的结构完整, 从而使黏结强度提高。

## 2.3 胶黏剂的高温连接性能

胶黏剂粘接 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷在不同温度下的剪切强

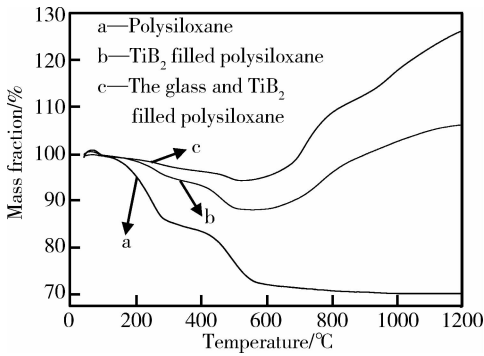


图 2 胶黏剂热失重曲线  
Fig. 2 TGA curves of adhesive

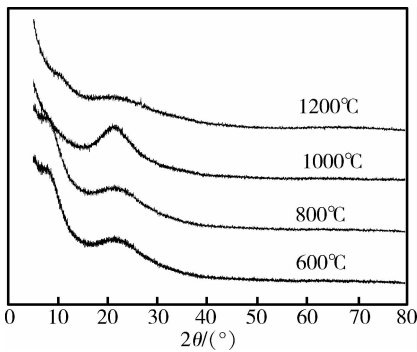


图 3 先驱体硅树脂在不同温度下裂解产物的 XRD 图谱  
Fig. 3 X-ray patterns of pyrolysis of polysiloxane heat-treated for 2h in air at different temperatures

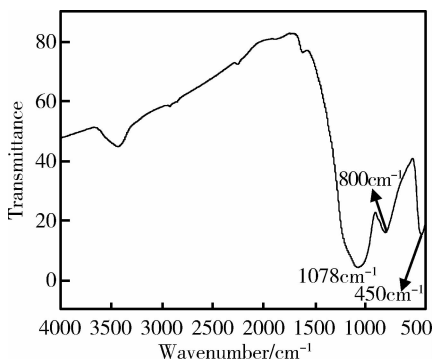


图 4 硅树脂在 1200°C 时裂解产物的 FTIR 谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of pyrolysis products of polysiloxane

度如图 5 所示。从图 5 可知硅树脂作为胶黏剂时,固化后粘接强度可达 2.9MPa,而用填料改性后粘接强度并没有太大的增加。主要是因为改性后的胶黏剂在树脂基体受热分解前,粘接强度仅仅取决于硅树脂基体本身的化学组成和结构。硅树脂主链 Si—O—Si 的无机特性对粘接基体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷有良好的浸润性,易在界面形成键合作用力。随温度上升硅树脂受热分解使剪切强度迅速下降,且活性填料与硅树脂裂解产物之间的化学反应还未开始,所以在 400°C 时三者

的剪切强度仅为 0.5MPa。当温度达到 600°C,硅树脂由于氧化裂解成无定型二氧化硅,结构松散几乎没有强度,起不到粘接的作用。而添加活性填料后的剪切强度开始增加,且随温度上升剪切强度增加。

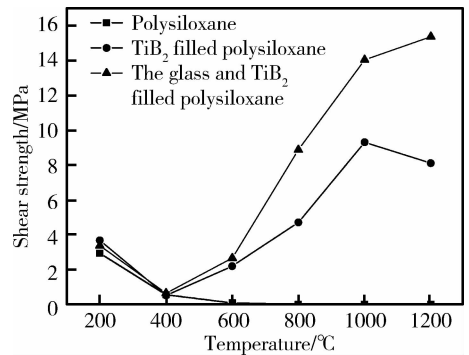
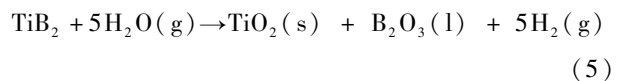
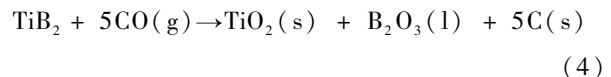
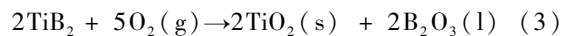


图 5 粘接件在不同温度下的剪切强度  
Fig. 5 Shear strength of alumina joints bonded heat-treated for 2h in air at different temperatures

图 6 XRD 衍射图谱可知, TiB<sub>2</sub> 陶瓷粉与硅树脂的裂解产物(主要是含氧气态小分子 CO, H<sub>2</sub>O 等)发生氧化反应生成 TiO<sub>2</sub> 陶瓷相和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 同时这种氧化反应还能消耗气态小分子,避免在连接层产生气泡。反应方程式如下:



生成的 TiO<sub>2</sub> 陶瓷相和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够有效抑制由于树脂裂解所产生的体积收缩。文献<sup>[11,12]</sup>指出, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点为 450°C 左右,在高温条件下 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有良好的流动性。连接层一旦有空洞和裂纹生成,熔融的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够渗入空洞和裂纹中使连接层致密化。图 7 表示 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基体与连接层的界面结构,从图中可见,在 600°C 时树脂基体热裂解在连接层造成大量的气泡,随着热处理温度上升, TiB<sub>2</sub> 与硅树脂的裂解产物之间发生化学反应生成的 TiO<sub>2</sub> 陶瓷相和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 使连接层变得致密,空洞和裂纹也更小。此外当超过一定温度后, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能与粘接基体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷发生化学反应在界面产生化学键合作用力很强的 B—O—Al 键。反应方程式如下:



由于上述反应, TiB<sub>2</sub> 陶瓷粉改性硅树脂后,高温条件下的剪切强度得到很大的提高,且在 1000°C 时剪切强度达到最大值为 9.3MPa。1200°C 时剪切强度为

8.1 MPa, 比 1000℃ 的剪切强度略低。可能是由于玻璃态的  $B_2O_3$  挥发造成连接层空洞, 使剪切强度下降。

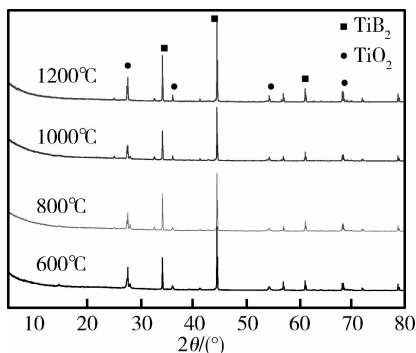


图6  $TiB_2$  改性硅树脂在不同温度下的裂解产物的 X 射线衍射图

Fig. 6 X-ray patterns of  $TiB_2$  modified adhesive heat-treated for 2h in air at different temperatures

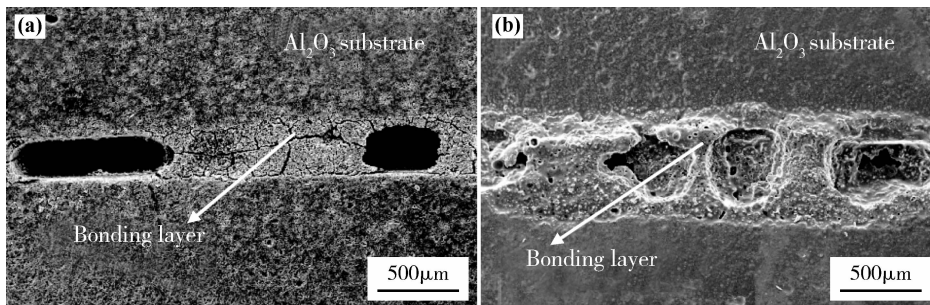


图7  $TiB_2$  改性硅树脂粘接  $Al_2O_3$  陶瓷连接层的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs of  $Al_2O_3$  ceramic joints bonded by  $TiB_2$  modified adhesive heat-treated for 2h in air at different temperatures (a) 600℃; (b) 1000℃

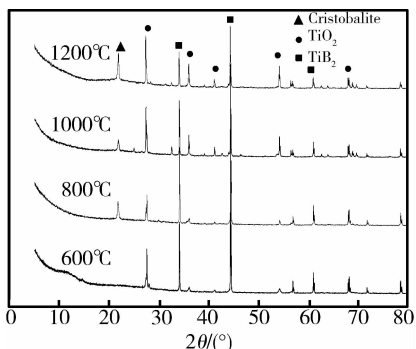


图8  $TiB_2$  和玻璃粉改性硅树脂在不同温度下的裂解产物的 X 射线衍射图

Fig. 8 X-ray patterns of  $TiB_2 + GP$  modified adhesive heat-treated for 2h in air at different temperatures

$TiB_2$  陶瓷粉和玻璃粉复合填料体系改性硅树脂, 除了有  $TiB_2$ ,  $TiO_2$  的衍射峰还出现方石英的衍射峰, 见图 8。文献<sup>[13,14]</sup>指出在 600℃ 左右玻璃粉能与硅树脂裂解产物无定型  $SiO_2$  发生共熔反应形成液相。液相的生成有利于硅树脂热裂解产物  $SiO_2$  从非晶态转变成晶态结构, 根据晶粒强化效应, 方晶石晶粒形成能提高连接层的强度。与图 7a 相比, 图 9a 中连接层孔隙和空洞更小、更致密, 这是由于共熔反应形成熔融液相具有良好的流动性和浸润性使连接层均匀、致密。图 9b 可以看到胶黏剂与粘接基体  $Al_2O_3$  陶瓷没有明显界限, 说明界面之间存在化学反应, 且连接层均匀、致密、规整, 几乎没有明显空洞。 $TiB_2$  陶瓷粉和玻璃粉的协同效应使胶黏剂在高温下依然具有很高的热稳定性和剪切强度, 在 1200℃ 的剪切强度达到 15.5 MPa。

性基团  $Si-OH$  和  $Si-H$  缩合反应形成三维空间网络结构, 三维空间网络结构的形成能提高硅树脂的耐热性和残留率。

(2) 采用  $TiB_2$  陶瓷粉改性胶黏剂后能大幅度提高胶黏剂的热稳定, 且随温度上升有明显的增重,  $TiB_2$  陶瓷粉与硅树脂的热裂解产物(主要是含氧小分子挥发物)发生氧化反应生成  $TiO_2$  陶瓷相和  $B_2O_3$  能有效提高胶黏剂在高温有氧环境下的剪切强度, 在 1000℃ 的剪切强度达到 9.3 MPa。

(3) 加入玻璃粉作为第二填料时, 在低温阶段(600 ~ 800℃) 玻璃粉会与硅树脂裂解产物无定型  $SiO_2$  发生共熔反应生成液相,  $TiB_2$  陶瓷粉和玻璃粉的协同效应使胶黏剂在高温有氧环境下对  $Al_2O_3$  陶瓷的粘接强度达到 15.5 MPa。 $TiB_2$  陶瓷粉和玻璃粉复合填料体系改性胶黏剂由于在高温有氧环境下具有优良的耐热性和粘接强度, 可以作为新型耐高温胶黏剂用于热防护材料、C/C 复合材料和陶瓷基复

### 3 结论

(1) 聚硅氧烷硅树脂在加热的条件下可通过活

合材料(CMC)等耐高温结构材料的粘接。

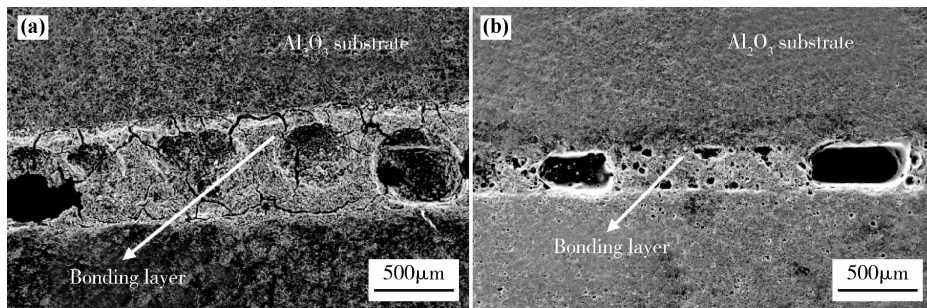


图 9  $\text{TiB}_2$  和玻璃粉改性硅树脂粘接  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷连接层的 SEM 照片

Fig. 9 SEM micrographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic joints bonded by  $\text{TiB}_2 + \text{GP}$  modified adhesive heat-treated for 2h in air at different temperatures (a)  $600^\circ\text{C}$ ; (b)  $1200^\circ\text{C}$

### 参考文献:

- [1] 梁春华, 李晓欣. 先进材料在战斗机发动机上的应用与研究趋势[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 32-36.  
(LIANG C H, LI X X. Application and development trend of advanced materials for fighter engine [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6): 32-36.)
- [2] 董柳杉, 罗瑞盈. 一种新型陶瓷用耐高温胶黏剂的研制与性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 58-61.  
(DONG L S, LUO R Y. Study on the preparation and performance of a novel high temperature resistant adhesive for bonding ceramic materials [J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 58-61.)
- [3] WANG X Z, WANG J, WANG H. Preparation of high-temperature organic adhesives and their performance for joining SiC ceramic [J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 1365-1370.
- [4] WANG X Z, WANG J, WANG H. Preparation and performance of a heat-resistant organic adhesive obtained via a liquid SiC precursor [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2012, 35(4): 17-20.
- [5] WANG X Z, WANG J, WANG H. Synthesis of a novel preceramic 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.
- [6] 所俊, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 先驱体硅树脂高温连接  $\text{C}_f/\text{SiC}$  复合材料——惰性及活性填料对连接性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(4): 35-39.  
(SUO J, CHEN Z H, ZHENG W W, et al. Pyro-joining of  $\text{C}_f/\text{SiC}$  composites via preceramic silicone resin-influence of inert and active fillers on joining properties [J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2005, 22(4): 35-39.)
- [7] COLOMBO P, SGLAVO V, PIPPEL E. et al. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a preceramic polymer [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(9): 2405-2412.
- [8] YUAN X K, SHU C, ZHANG X H. Joining SiC ceramics with silicon resin YR3184 [J]. Ceramics International, 2009, 35(8): 3241-3245.
- [9] 刘洪丽, 李树杰, 陈志军. 聚硅氧烷连接 RBSiC 陶瓷 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(1): 134-137.  
(LIU H L, LI S J, CHEN Z J. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a polysiloxane [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(1): 134-137.)
- [10] 刘洪丽, 李树杰. 用有机聚合物连接碳化硅陶瓷及陶瓷基复合材料 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1246-1250.  
(LIU H L, LI S J. Joining of SiC and SiC-based composites using preceramic polymers [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(10): 1246-1250.)
- [11] 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 & Adhesives, 2009, 29(7): 718-723.
- [12] WANG J G, JIANG N, JIANG H Y. Micro-structural evolution of phenol-formaldehyde resin modified by boron carbide at elevated temperatures [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120(1): 187-192.
- [13] JALEH M, CHRIS A W, CHENG Y B, et al. Investigation of the ceramifying process of modified silicone-silicate compositions [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(15): 6046-6055.
- [14] JALEH M, BURFORD R P, CHENG Y B, et al. Formation of strong ceramified ash from silicone-based compositions [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(21): 5741-5749.

# Preparation and Performance of High Temperature Heat-Resistant Organic Adhesive for Joining $\text{Al}_2\text{O}_3$ Ceramics

QIN Yan, RAO Zhi-long, HUANG Zhi-xiong

(Key Laboratory of Advanced Technology for Specially Functional Materials, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** High-temperature organic adhesive was prepared using preceramic polysiloxane as matrix,  $\text{TiB}_2$  powder and low melting point glass powder as additives. The curing mechanism, thermal properties, pyrolysis products of the phase composition, microstructure and the bonding mechanism of adhesive were investigated using FTIR, TGA, XRD, SEM, and bonding strength tests. The results show that the adhesive is cured through polycondensation reaction. The incorporation of  $\text{TiB}_2$  ceramic powder and glass powder induce chemical reaction with pyrolysis products derived from preceramic polysiloxane, which was the important reason that adhesive had exhibited outstanding heat-resistant properties and high bonding strength at high temperature.

**Key words:** heat-resistant adhesive; preceramic polymer; active fillers; chemical reaction