

新型高温黏结剂的制备及性能研究

胡继东 陶孟 周延春

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 采用聚碳硅烷作为黏结剂主体,添加陶瓷组元的方法制备了新型耐高温黏结剂。采用流变仪研究了黏结剂的流变性能,采用 TGA、XRD 及 SEM 等方法研究了黏结剂的性能以及各组分含量与黏结剂性能之间的关系。结果表明:高温黏结剂具有良好的高温热稳定性及粘结强度,1 200℃质量损失为 16%,平均粘结强度为 23.4 MPa。

关键词 聚碳硅烷,陶瓷组元,高温黏结剂

Preparation and Performance of High Temperature Adhesive

Hu Jidong Tao Mong Zhou Yanchun

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract A high temperature adhesive was prepared by adding ceramic powders (SiC, ZrC, Si or Zr etc.) to polycarbosilane. Its rheology investigated by rheometer, The properties and relationship between component and properties of adhesive were investigated by means of TGA, XRD and SEM. The results suggested that adhesive possessed good high temperature resistance and adhesive intensity. The weight loss was 16wt% in 1 200℃ (N₂ atmosphere), and its adhesive intensity was 6.4 MPa.

Key words Polycarbosilanes, Ceramic powders, High temperature adhesive

0 引言

耐高温及超高温复合材料如 SiC/SiC、抗氧化 C/C 等是高超声速飞行器、可重复使用飞行器中的关键耐热材料,在这类材料的应用过程中,连接是一个重要的技术难题,而高温黏结剂是复合材料连接必需的关键材料^[1-3]。高温黏结剂可分为两大类:一类是无机黏结剂;另一类是有机黏结剂。无机黏结剂高温稳定性好,但其固有的脆性及低的粘结强度限制了这类材料的应用。有机黏结剂加工性能好,但绝大多数有机黏结剂 300℃以上即开始分解,造成体积收缩及质量损失影响了其高温粘结强度^[2-8]。

基于有机前驱体、添加耐高温陶瓷组元的方法制备新型黏结剂是解决这一问题的有效途径。这类新型高温黏结剂综合了无机黏结剂和有机黏结剂的优点,其特点是:

- (1) 室温下黏度可控;
- (2) 高温裂解陶瓷产物的热化学稳定性好;

- (3) 惰性和活性填料的调解范围比较大;
- (4) 易于施工;
- (5) 应用范围广。

聚合物陶瓷前驱体(如聚碳硅烷、聚硅氮烷等)具有非常好的黏性,在较低的温度下可进行固化交联,交联后固体具有较好的强度,可作为黏结剂主体材料。但聚碳硅烷作为高温黏结剂使用时,在高温裂解过程中将有大量的气体逸出,导致黏结剂中产生大量的不规则气孔;同时裂解过程中伴随着质量减少及密度变化,有较大的体积收缩,将会降低粘结材料的强度,也易引起基体材料的变形和开裂。

在聚碳硅烷基体中添加不同的填料,可以减少高温下气孔和裂纹的数量,提高粘结强度。添加的填料可以分为惰性填料与活性填料。惰性填料是指不与裂解气体发生反应的填料,它的加入主要是提高黏结剂中固相的含量、降低前驱体的体积分数;活性填料是指在聚合物前驱体高温裂解过程中可与前驱体裂

收稿日期:2013-09-22

作者简介:胡继东,1976 年出生,高级工程师,主要从事陶瓷前驱体研究工作。E-mail: hujidong@iccas.ac.cn

解气体发生反应的填料,在裂解过程中填料与挥发气体进行反应,以俘获裂解过程中产生的气体增加固含量。两种填料的加入均可能起到减少质量损失和气孔裂纹的效果,有效保持黏结剂的强度^[9-12]。

本文基于这一思路,采用聚碳硅烷作为黏结剂主体,通过添加陶瓷组元的方法制备了新型耐高温黏结剂,为新型高性能黏结剂的研制提供新途径。

1 实验

1.1 主要原料

固态聚碳硅烷(PCS):苏州赛力菲陶纤有限公司;液态聚碳硅烷(LPCS):自制。SiC粉、Si粉、Zr粉:蒙泰科技有限公司。

1.2 测试仪器

流变仪:DV-II Rheometer, Brookfield;操作条件:升温速率2℃/min;N₂气氛。

TGA:Netzsch STA409PC;操作条件:升温速率10℃/min;N₂(30 mL/min);50~1 000℃。

X射线衍射仪:Bruker D8型。

扫描电镜(SEM):Apollo-300型。

粘结强度测试仪:CMP-5105 万能实验机。

1.3 实验与测试

将PCS与LPCS按一定比例混合均匀,加入SiC粉、Si粉、Zr粉均匀分散,制成混合胶体。

粘结强度采用燕尾槽弯曲试样测试,被粘结样品为石墨。燕尾槽粘接样条尺寸为:22.5 mm×5.2 mm×2.6 mm,中间燕尾槽宽度为2 mm,长度为5 mm。在240℃惰性气氛下进行交联固化3 h,然后再在1 200℃和1 300℃惰性气氛下进行裂解和陶瓷化处理。固化过程升温程序:常温以5℃/min速率升至240℃,然后保温3 h。陶瓷化升温程序:从室温以3℃/min的速率升至300℃,然后以5℃/min的速率升至1 300℃,保温2 h,然后降至室温。采用X射线衍射仪进行物相分析。采用电子显微镜(SEM)对粘结样品断口进行形貌观察。

采用四点弯曲方法测试粘结后样品的弯曲强度,外跨距为40 mm,内跨距为12 mm,载荷加载速率为0.5 mm/min。使用标准:ASTMC1341-00。

2 结果与讨论

2.1 黏结剂主体——PCS与LPCS的特性

PCS的基本结构单元为 $[-Si(R_2)-CH_2-]_n$,其中R为-CH₃或-H,可通过在高温裂解过程中一系列的化学反应后转化为富碳的SiC陶瓷。

LPCS是一种液态超支化聚合物,基本结构单元 $[-Si(H_2)-SiHR-]_n$,R为乙烯基或烯丙基。LPCS具有良好的流动性、含有不饱和基团可热处理后自交联以及具有较高陶瓷产率。

图1为LPCS与PCS热重曲线,LPCS与PCS 1 000℃残重率分别为75%和65%,且两者互溶物具有较理想流变性能并可调(图2),是制备高温黏结剂的理想原材料。

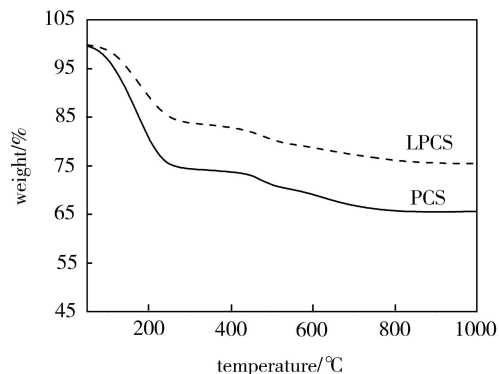


图1 LPCS与PCS热重曲线

Fig. 1 TGA curves of LPCS and PCS

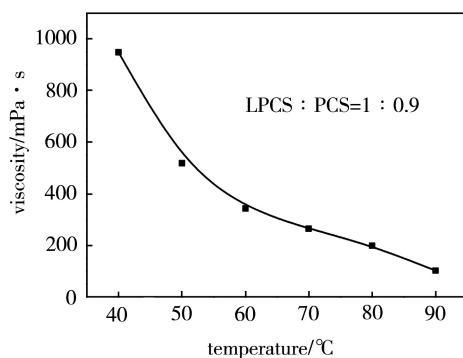


图2 LPCS与PCS互溶物的黏温曲线

Fig. 2 Viscosity curve of blending of LPCS and PCS

2.2 黏结剂组分优化与选择

聚碳硅烷在500~850℃开始裂解(图1),在此温度区间内,前驱体将以脱氢和甲烷的形式,放出小分子气体,从有机物转化成无机物,由于质量损失以及密度变化造成体积收缩,从而影响裂解产物强度。因此,为了使聚碳硅烷在裂解后还能保持较好的强度,需添加活性填料,使其能在这段温度区间内与裂解气体发生反应,“俘获”气体小分子使其被“固定”,增加固含量以减少质量损失。

采用SiC作为惰性填料,Si、Zr做为活性填料,不同填料含量的黏结剂1 200℃质量损失见表1。

表1 不同填料含量的黏结剂1 200℃质量损失

Tab. 1 Weight loss of adhesive containing different ceramic powders content

填料种类	质量损失/wt%				
	0	10wt%	15wt%	20wt%	30wt%
SiC	32.00	-	-	-	23.8
Si	32.00	27.10	24.16	20.51	21.96
Zr	32.00	24.52	25.79	20.58	19.37

从表1看出,随着每种填料含量增加,质量损失
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013年 第6期

率呈现降低的趋势。Si 添加为 30wt% 时,质量损失反而增大,这可能是由于游离 Si 在高温逸出造成的。Zr 对抑制质量损失的贡献最为明显,最低的质量损失只有 19.37%。

通过对惰性填料及活性填料的作用分析发现,在高温下,单靠一种填料无法获得较为致密的陶瓷粘结层。因此,优化后的配方中采取同时添加惰性填料 SiC 及 Si、Zr 两种活性填料。黏结剂各组分分配比及其高温裂解质量损失见表 2。

表 2 黏结剂各组分分配比及其质量损失
Tab.2 Weight loss of adhesive containing different ceramic powders content

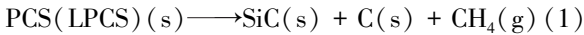
各组分分配比/wt%					黏结剂 1 200℃ 质量损失/%
LPCS	PCS	SiC	Zr	Si	
5	10	4.5	1.5	6	16.42

2.3 粘结性能

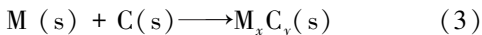
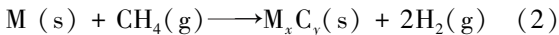
采用新型高温黏结剂将石墨材料以燕尾槽形式进行粘结,于 240℃ 下固化 3 h,然后于 1 300℃ 下进行高温处理。高温处理后的平均粘结强度为 23.4 MPa。

2.4 黏结剂高温反应机理研究

高温热处理条件下,黏结剂主体——聚碳硅烷将发生如下反应:



当体系中添加活性填料 M 时,由于随着裂解温度的升高, M 将发生以下反应:



加入活性填料 Si,在 1 200℃ 以下不发生反应,继续升高温度,Si 与陶瓷前驱体的裂解产物反应生成 SiC,如图 3 所示。

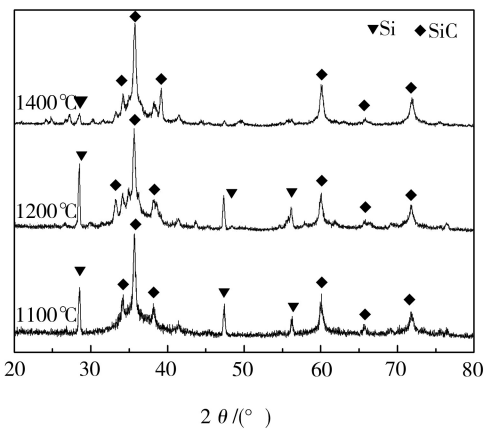


图 3 加入 Si 的黏结剂不同温度下热处理产物 XRD 谱图
Fig.3 XRD curves of adhesive containing Si on different temperature

加入 Zr 后,在高温裂解过程中 Zr 与陶瓷前驱体中的 C 反应生成 ZrC(图 4)。

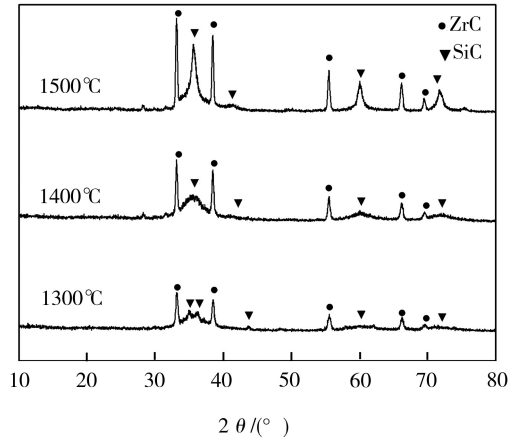


图 4 加入 Zr 的黏结剂不同温度下热处理产物 XRD 谱图
Fig.4 XRD curves of adhesive containing Zr on different temperature

同时添加惰性填料 SiC 及 Si、Zr 两种活性填料,则高温裂解产物主要为 SiC、ZrSi₂,几乎不生成 ZrC(图 5)。

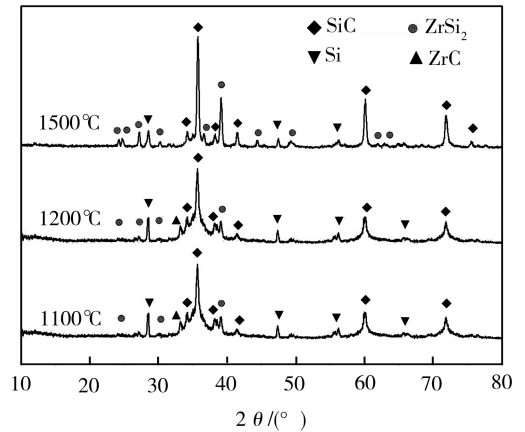
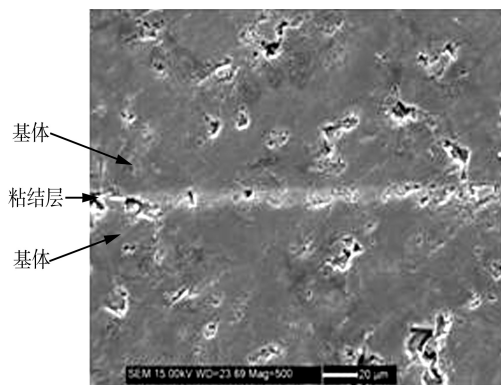


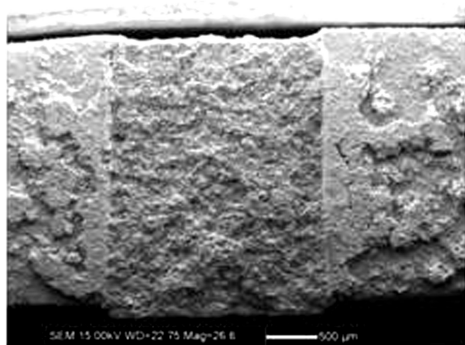
图 5 同时添加 SiC 及 Si、Zr 的黏结剂在不同温度下热处理产物 XRD 谱图
Fig.5 XRD curves of adhesive containing SiC, Si and Zr on different temperature

这些化合物的生成有效降低了黏结剂在高温裂解陶瓷化过程中的质量损失,也是黏结剂具有高强度的原因之一。

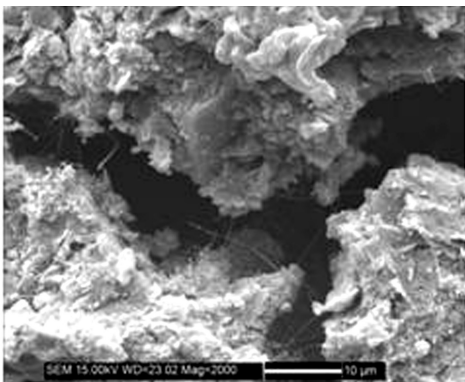
对粘结的样品进行扫描电镜分析,结果见图 6。从图 6(a)可以看出经过高温陶瓷化后,黏结剂层仍然比较致密。图 6(b)可以清晰的看出石墨基体先发生断裂,然后粘结层才发生剥离断裂。图 6(c)可以明显的看出在黏结剂中已经形成了纳米晶须,是黏结剂具有高强度的直接原因。



(a) 截面



(b) 断口



(c) 粘结层

图6 新型高温黏结剂粘结的样品扫描电镜照片

Fig. 6 SEM of high temperature adhesive

3 结论

(1) 采用聚碳硅烷作为黏结剂主体,以惰性填料和活性填料为黏结剂的固含量控制及耐高温组元,合成了新型耐高温黏结剂;

(2) 用合适的活性填料和用量时可以得到低质量损失率、致密的陶瓷体,1 200℃高温处理后最低质量损失为16%;

(3) 制备新型高温黏结剂黏度可调、强度较高、

耐高温性能好,高温处理后的平均粘结强度为23.4 MPa,有望用于C/C、C/SiC、C/UHTC的连接、密封、缺陷修复等。

参考文献

- [1] Baziard Y, Abdi R E I, Amara D, et al. Study of critical failure parameters for an adhesive-bonded single lap joint with ceramic adherends[J]. *Int. J. Adhes.*, 1995, 15:155-160
- [2] Wang J G, Jiang N, Jiang H Y. Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bonding[J]. *Int. J. Adhes.*, 2009, 29:718-723
- [3] Zhang J S, Luo R Y, Jiang M, et al. The preparation and performance of a novel room-temperature-cured heat-resistant adhesive for ceramic bonding[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2011, 528:2952-2959
- [4] Wang J G, Guo Q G, Liu L, et al. The high-temperature bonding of graphite/ceramics by organ resin matrix adhesive[J]. *Int. J. Adhes.*, 2006, 26:532-536
- [5] Colombo P, Sglavo V, Pippel E, et al. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a preceramic polymer[J]. *J. Mater. Sci.*, 1998, 33:2405-2412
- [6] Lewinsohn C A, Colombo P, Reimanis I, et al. Stresses occurring during joining of ceramics using preceramic polymers[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84:2240-2245
- [7] Suo J, Chen Z H, Zheng W W, et al. Effects of pyrolysis temperature and fillers on joining of ceramics via silicone resin[J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2005(6):1322-1327
- [8] Yuan X K, Chen S, Zhang X H, et al. Joining SiC ceramics with silicon resin YR3184[J]. *Ceram. Int.*, 2009, 35:3241-3245
- [9] Peter G, Seibold M. Modeling of dimensional changes during polymer to ceramic conversion for bulk component fabrication[J]. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27:1053-1060
- [10] Dietmar S, Nathan B, David P, et al. Preceramic polymer as "reagents" in the preparation of ceramics[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74(10):2687-2689
- [11] Peter G. Active 2 filler 2 controlled pyrolysis of preceramic polymers[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78(4):835-848
- [12] Peter G. Near net shape forming of ceramic components by pyrolysis of polymer 2 filler mixtures[J]. *Cfi/Ber DKG*, 1994, 71(6):304-309

(编辑 李洪泉)