

DOI: 10.13957/j.cnki.texb.2019.04.005

耐高温陶瓷基粘结剂的粘结性能优化研究

王守兴, 魏美玲, 周长灵, 牟善浩

(山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255031)

摘要: 本文利用扫描电镜和万能试验机测试手段, 研究了耐高温熔块材料对陶瓷基粘结剂耐温性能、高温力学性能、微观结构等粘结性能的影响, 研究了短切氧化铝纤维对陶瓷基粘结剂的增韧作用。以高温熔块复合粘结剂填料, 以长径比为 20:1 的短切氧化铝纤维增韧, 制备了耐 1600 °C 的耐高温陶瓷基粘结剂, 粘结剂使用温度由 1300 °C 提高至 1600 °C, 1600 °C 时剪切强度可达 2 MPa。实验结果表明高温熔块复合制备的陶瓷基粘结剂填料提高了粘结剂的高温性能, 氧化铝纤维使磷酸盐粘结剂常温强度及高温强度均得到较大增强, 氧化铝纤维增强粘结剂机理主要是纤维从粘结剂中的拔出。

关键词: 氧化铝纤维; 高温熔块; 陶瓷基粘结剂

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)04-0440-05

The Optimization of Adhesive Properties of High-temperature Resistant Ceramic Binder

WANG Shouxing, WEI Meiling, ZHOU Changling, MU Shanhao

(Shandong Research and Design Institute of Industrial Ceramics, Zibo 255031, Shandong, China)

Abstract: In this study, the adhesive performance of high temperature resistant ceramic binder was studied by means of SEM and universal testing machine. The impacts of high temperature frit materials on the temperature resistance, high temperature mechanical properties and microstructure of the ceramic binder were observed. And the toughening effect of short alumina fiber on the binder was discussed. The ceramic binder resistant to 1600 °C was prepared by compounding the filler of the binder with the high temperature frit and toughening via short alumina fiber with the length to diameter ratio of 20:1. The using temperature of the binder was increased from 1300 °C to 1600 °C. And the maximum shear strength at 1600 °C was 2 MPa. The experimental results showed that the filler compounded with high temperature frit improved the high temperature properties of the binder and that the shear strengths of the binder at room temperature and high temperature were improved by alumina fiber. The mechanism is mainly that the fiber has pulled out from the binder.

Key words: alumina fiber; high temperature frit; ceramic binder

0 引言

随着现代科学技术的发展, 材料部件在高温领域应用越来越多, 炭、氮化硅等无机非金属材料广泛应用于航空航天、核能、军事、冶金、化工、电子、机械等领域, 诸多耐高温部件采用组合式结构通过非金属零件粘结组合装配在一起^[1,2]。使用过程中由于噪声、震动、高温、气流冲刷等作用, 粘结部位易发生破坏, 需用耐高温

的粘结剂进行粘结加固与密封。目前, 广泛应用的耐高温有机胶粘剂主要有: 环氧类粘结剂、改性酚醛类粘结剂、聚酰亚胺类粘结剂、有机硅类粘结剂、其他含氮杂环类粘结剂等, 使用温度基本在 500 °C 以下。其耐温性能以及较差的抗老化性能远不能满足耐高温领域的需求。而无机粘结剂一般可在 1000~1500 °C 温度范围内使用^[3], 具有无毒、无味、耐高温以及耐久性好, 原料资源比较丰富, 环境污染性比较小, 制造方便、应用范

收稿日期: 2019-03-29。

修订日期: 2019-05-17。

通信联系人: 王守兴(1982-), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2019-03-29.

Revised date: 2019-05-17.

Correspondent author: WANG Shouxing(1982-), male, Master, Engineer

E-mail: wshouxing@163.com

围广泛等优点, 受到人们越来越多的重视。目前, 无机粘结剂已广泛应用于陶瓷、玻璃等多种材料的粘接与密封上。但是现有的陶瓷基粘结剂仍存在耐高温性能不够高、高温粘结强度低等缺点, 不能满足耐高温与高强度的使用要求。

本文以磷酸盐无机胶为液剂组分, 通过研究耐高温熔块、耐高温纤维对陶瓷填料进行复合, 制备了耐高温的复合陶瓷基填料。以耐高温填料为粘结剂粉料组分, 制备了双组分的耐高温复合陶瓷基粘结剂。该粘结剂提高了耐温性能及粘结强度, 解决了粘结剂的耐高温使用性能, 可以应用于航空航天、军事、冶金、化工等耐高温粘结领域。

1 实验

1.1 原材料与粘结剂的制备

氧化铝纤维(直径约为 5 μm)、磷酸、氢氧化铝、氧化铝、氧化锆、氧化镧、硼酸、氧化锌均为市售分析纯化学试剂。

液剂磷酸盐无机胶的制备为: 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 恒温油浴锅中逐渐在磷酸中加入氢氧化铝, 反应制备磷酸二氢铝无机胶。

无机胶中加入制备的复合填料, 无机胶: 复合填料=1:1(质量比), 搅拌均匀后粘结炭炭复合材料、氮化硅陶瓷基体材料, 固化, 测试粘结剂性能。

1.2 测试方法

用岛津 AG-2000 A 型材料万能试验机测定粘结剂剪切强度, 剪切强度试片为 30 mm $\times$ 25 mm $\times$ 10 mm 的炭炭复合材料、氮化硅陶瓷试片。测试标准为 GB/T 7124-2008-T 胶粘剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料), 每组测试试样 5 个, 取平均值。用荷兰 FEI 的 SIRION 型扫描电子显微镜观察样品形貌。

2 结果与讨论

填料填充在粘结剂无机聚合物网络结构中, 是粘结剂性能的主要影响组分, 不同的填料使粘结剂呈现出不同的耐温、强度等性能。目前, 市场上主要的磷酸盐无机粘结剂填料以氧化铝为主, 耐温 1300 $^{\circ}\text{C}$ 左右。本文以氧化铝为主要填料组成, 固定基础填料配方, 并在此基础上进行熔块复合和纤维增韧研究。主要通过复合填料, 提高粘结剂高温性能。

2.1 熔块复合

无机粘结剂作为高温粘结剂, 出现的问题之一就是高温使用后冷却, 失去粘结性能, 致使粘接基体与粘结剂界面发生脆性断裂。针对该问题, 进行如下研究。

2.1.1 配制耐高温熔块

加入高温熔块, 可以增加高温状况下粘结剂的粘性, 冷却后成瓷, 增加其粘结强度。配制耐高温熔块, 主要组成为: 莫来石、石英、硼酸、氧化镧、氧化锆、氧化铝、氧化锌。递减莫来石、石英含量, 递增氧化锆、氧化铝含量, 分别在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 、1600 $^{\circ}\text{C}$ 、1700 $^{\circ}\text{C}$ 、1800 $^{\circ}\text{C}$ 制备不同熔块, 熔点依次提高, 液相逐渐减少, 将熔块冷却后粉磨, 加入粘结剂填料, 粘结炭炭复合材料基体后相同工艺固化, 测试其性能。

粘结剂填料中加入熔块粉料, 复合填料改变粘结剂耐温性能, 加入量为填料重量的 20%, 粘结剂性能对比如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 未进行熔块复合的粘结剂耐温性能较差, 高温下强度较低。以 1300 $^{\circ}\text{C}$ 配制的熔块复合填料, 粘结剂在 800~1000 $^{\circ}\text{C}$ 剪切强度提高比较明显, 1300 $^{\circ}\text{C}$ 熔块粉料在该温度范围会逐渐致密化, 少量液相逐渐均匀浸润基体, 在高温下熔块材料与基体材料固溶, 烧结, 从而提高粘结剂与基体的附着力, 粘结强度提高。1300 $^{\circ}\text{C}$ 以后比未复合熔块材料的强度降低, 可能因为熔块材料在该温度下基本为液相成分, 强度基本失去, 附着力下降。图 2 中(a)为不含高温熔块的粘结剂逐渐升温处理后断面 SEM, 断裂温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$, 粘结剂内部较松散, 内聚力较低。加入高温熔块进行填料复合处理, 随着处理温度的升高, 粘结剂粘结强度逐渐升高, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 粘结强

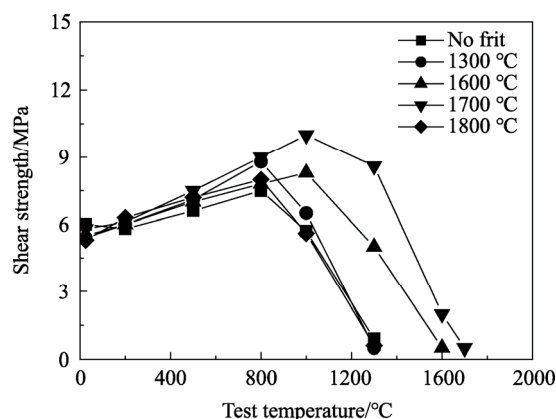


图 1 不同熔块复合的粘结剂粘结性能对比图
Fig.1 Comparison of adhesive properties of different composite binders

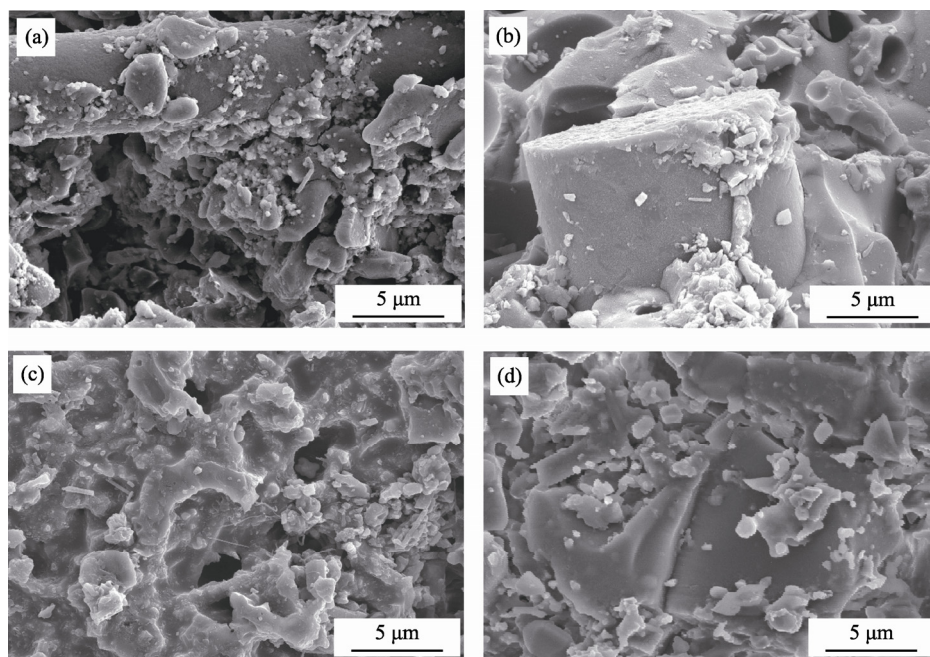


图 2 不同复合粘结剂逐渐升温处理后断面 SEM

Fig.2 Cross section SEM micrographs of different composite binders after the thermal treatment: (a) no frit; (b) with frit prepared at 1700 °C; (c) with frit prepared at 1600 °C; (d) with frit prepared at 1800 °C

度提高较明显,应该是在该温度下,粘结剂的主要填料成分石英、氧化铝、氧化锆等与无机胶形成的网络结构作用仍然较强,产生的少量液相逐渐浸润基体,熔块料与基体材料固溶,逐渐烧结成瓷,双重作用下强度提高明显。复合高温熔块的粘结剂,断裂温度提高,至 1600 °C,各粘结剂断面 SEM 如图 2(b)、(c)所示。1600 °C 熔块的粘结剂应该为填料液相形成过多,降低了粘结强度。1800 °C 熔块的粘结剂断裂温度较低,应该是在较低温度时致密化不足,没有形成较强的内聚力,反而由于熔块的加入,减少了形成磷酸盐网络结构的金属氧化物有效成分,降低了网络结构聚合度,从而降低了其高温强度,在较低温度即发生了断裂(图 1 及图 2(d))。1700 °C 熔制熔块复合粘结剂样品断面比 1600 °C 熔制熔块复合粘结剂样品断面致密化较好,较明显的提高了该温度时的粘结强度。

2.1.2 熔块含量分析

填料其它成分相同,在其中加入优选的 1700 °C 熔块粉料,随着高温熔块的加入,无机粘结剂耐高温性能改善。图 3 为加入不同含量高温熔块材料后粘结剂常温剪切强度(图 3 中 a 曲线)与 1600 °C 高温测试的剪切强度(图 3 中 b 曲线)的变化曲线。在不含高温熔块材料时,无机粘结剂强度常温下较高,但是 1600 °C 高温处理后强度较低,随着高温熔块材料的加入,高温处理后强度

逐渐提高,但是低温强度有所下降。可能为高温熔块粉料的加入降低了形成磷酸盐网络结构的金属氧化物的有效成分。在含量为 20% 时高温强度与低温强度均适宜粘结无机非金属基体的需求。继续提高含量,高温性能增加不明显而常温强度下降较大。

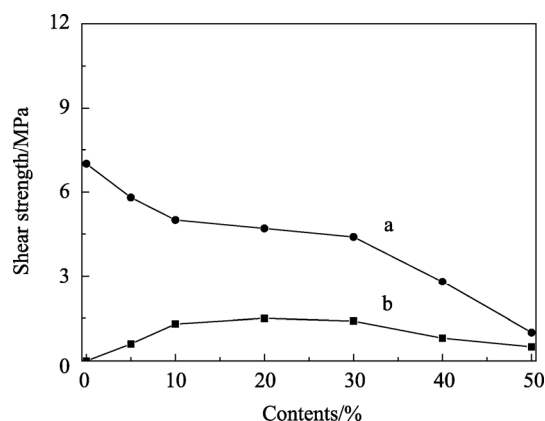


图 3 高温熔块含量对粘结剂强度影响

Fig.3 Effect of the frit content on the strength of the binder
a. normal temperature; b. 1600 °C

综上,采取 1700 °C 熔块复合粘结剂,明显提高了陶瓷基无机粘结剂的耐温性能,粘结剂可在 1600 °C 环境使用,剪切强度达 2 MPa。

2.2 氧化铝纤维增韧

将不同长径比的短切氧化铝纤维分散,加入粘结剂填料,制备磷酸盐无机粘结剂粘结基体,

固化,测试其常温剪切强度,图 4 为含 5%不同长径比纤维增韧的粘结剂在不同温度下测试的剪切强度曲线, a 为常温剪切强度曲线, b 为 1000 °C 剪切强度曲线, c 为 1600 °C 剪切强度曲线。在相同的工艺条件下,填料中加入相同质量比的氧化铝纤维,在长径比很小时,强度较低,可能是由于长径比较低时,相当于填料只是提高了氧化铝含量的比例,纤维作用不明显,粘结强度的提高主要是氧化铝与磷酸盐形成的网络结构起作用。长径比提高,粘结剂强度升高,在长径比为 20:1 时强度提高较明显,纤维的拔出增韧机理提高了其强度。继续增加长径比,强度提高不明显,当长径比在 100:1 以上时,强度反而下降较大,原因可能为长径比较大的纤维增加了粘结时缺陷,造成了强度的下降。长径比为 20:1 的纤维对粘结剂强度提高较明显。

以长径比为 20:1 纤维增韧粘结剂研究纤维含

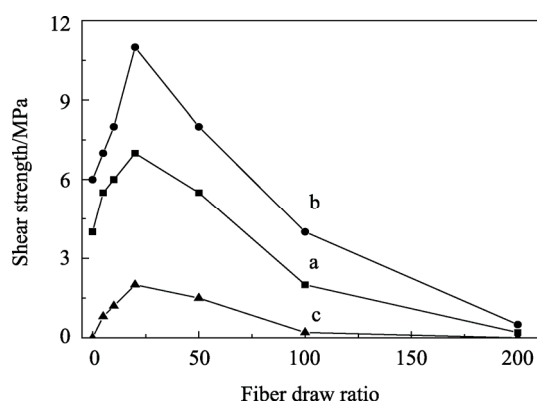


图 4 纤维长径比对粘结剂剪切强度影响

Fig.4 Influence of fiber length to diameter ratio on the shear strength of the binder: (a) normal temperature; (b) 1000 °C; (c) 1600 °C

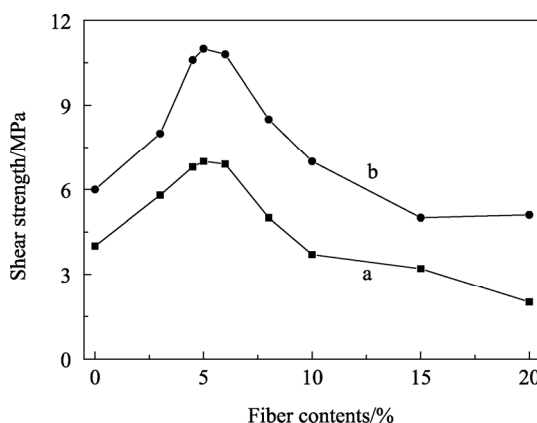


图 5 纤维含量对粘结剂强度影响曲线

Fig.5 Effect of fiber content on the strength of the binder (a) normal temperature; (b) 1000 °C

量对粘结剂强度的影响,常温测试曲线如图 5 中 a,在 1000 °C 温度下测试其粘结强度,如图 5 中 b,氧化铝纤维对粘结剂增强作用比较明显。由图 5 可以看出,在相同的工艺条件下,填料中不加入纤维时,粘结剂强度较低,随着加入纤维含量的增加,粘结剂强度逐渐升高,在纤维加入量为 5% 时,强度较高,纤维从粘结剂中拔出的显微形貌图见图 6。因纤维从粘结剂中拔出可吸收更多应力断裂能,使粘结剂的强度明显提高^[4,5]。这与薛明俊等^[6]研究莫来石纤维对钛酸铝陶瓷力学性能, Wang 等^[7]研究多晶氧化铝纤维增强莫来石材料,以及 Yoshikuro 等^[8]用多晶莫来石纤维增强莫来石材料,本单位研究多晶莫来石纤维提高粘结剂性能时所观察到的纤维拔出情况相似。其后随着纤维含量的增加,粘结剂强度反而下降。加入量超过 20% 之后,其强度低于不添加时的强度。原因可能为加入纤维含量太高,粘结剂流动性和可塑性降低,粘结过程中易产生缺陷,从而造成强度下降。

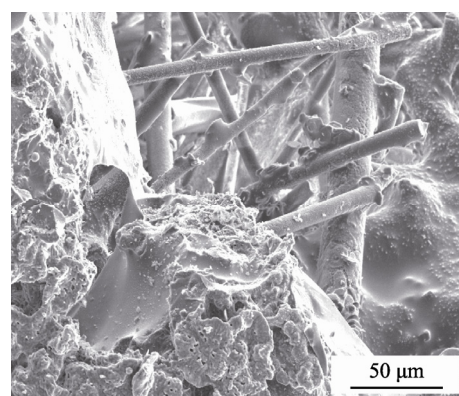


图 6 纤维含量为 5% 的粘结剂断面 SEM

Fig.6 Cross-section SEM image of the binder with 5 % fiber

综上,采用长径比为 20:1 的氧化铝短切纤维对粘结剂进行增韧,添加量为填料的 5% 时,对于提高本陶瓷基无机粘结剂力学性能效果明显。

2.3 耐高温陶瓷基粘结剂性能比较

以磷酸与氢氧化铝反应制备磷酸二氢铝无机胶,以氧化铝粉末为主要填料组分,加入填料重量 20% 的高温熔块粉料,5% 的耐高温氧化铝短切纤维,制备了耐高温陶瓷基粘结剂。比原粘结剂性能有较大提高,性能测试对比如图 7(a 为优化前的粘结剂剪切强度曲线, b 为优化后制备的粘结剂剪切强度曲线),最高使用温度由 1300 °C 提高至 1600 °C。常温剪切强度由 5 MPa 左右提高至 10 MPa 左右,1600 °C 的剪切强度可达 2 MPa。

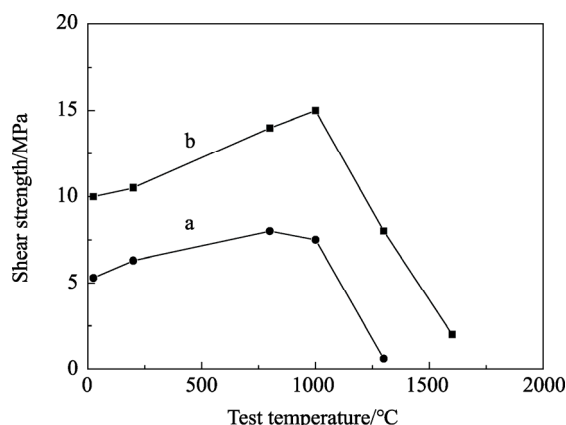


图7 耐高温陶瓷基粘结剂性能比较曲线
Fig.7 The performance curve of high-temperature resistant ceramic binder: (a) the original binder; (b) the optimized binder.

3 结 论

(1) 通过制备高温熔块优化耐高温的填料,提高了陶瓷基粘结剂的使用温度,改善了其耐温性能。

(2) 将氧化铝纤维复合引入磷酸盐无机粘结剂中,增加了粘结剂高温强度,从显微结构上看其机理主要是纤维从基体中的拔出。

(3) 氧化铝纤维的的加入量以 5wt.% 为宜,不宜过高,否则将导致粘结剂粘结操作的困难和缺陷的增加,降低粘结剂强度。

(4) 最高使用温度由 1300 °C 提高至 1600 °C。常温剪切强度由 5 MPa 左右提高至 10 MPa 左右,1600 °C 的剪切强度可达 2 MPa。

参考文献:

- [1] 王继刚, 郭全贵, 刘朗. 炭材料的高温粘结剂(I)[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(2): 63-65.
WANG J G, GUO Q G, LIU L. Ordnance Material Science and Engineering, 2003, 26(2): 63-65.
- [2] 王继刚, 郭全贵, 刘朗. 炭材料的高温粘结剂(II)[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(5): 68-72.
WANG J G, GUO Q G, LIU L. Ordnance Material Science and Engineering, 2003, 26(5): 68-72.
- [3] 魏美玲, 赵小玻. 无机粘结剂研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2007, 1: 28-31.
WEI M L, ZHAO X B. Advanced Ceramics, 2007, 1: 28-31.
- [4] 王守兴, 魏美玲, 康立敏, 等. 莫来石纤维增强磷酸二氢铝粘结剂性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(8): 2186-2189.
WANG S X, WEI M L, KANG L M, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(8): 2186-2189.
- [5] 隋学叶, 刘瑞祥, 徐杰, 等. 短纤维增强复合过滤管的制备[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(2): 481-484.
SUI X Y, LIU R X, XU J, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(2): 481-484.
- [6] 薛明俊, 孙承绪. 莫来石纤维对钛酸铝陶瓷力学性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2003, (12): 587-616.
XUE M J, SUN C X. Journal of East China University of Science and Technology, 2003, (12): 587-616.
- [7] WANG J, PIARAMOON M R, PONTON C B, et al. A study on short alumina fiber-reinforced mullite composites [J]. Br Ceram Trans J, 1991, 90(4): 105-110.
- [8] YOSHIHIRO H, SHINICHI M, YOSHIMI L, et al. Colloidal processing and mechanical properties of whisker-reinforced mullite matrix composites [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(10): 2438-2442.
- [9] 张昭, 陈拥军, 董雷, 等. 利用无机胶凝材料制备莫来石多孔陶瓷[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(3): 494-498.
ZHANG S, CHEN Y J, DONG L, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(3): 494-498.
- [10] 任强, 杨元东, 陈娟妮, 等. 无铅透明熔块釉的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2018, 34(2): 215-218.
REN Q, YANG Y D, CHEN J N, et al. Journal of Ceramics, 2018, 34(2): 215-218.
- [11] 王瑞凤, 孙志平, 邹丽艳, 等. 陶瓷材料增韧机理的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(4): 596-601.
WANG R F, SUN Z P, ZOU L Y, et al. Journal of Ceramics, 2011, 32(4): 596-601.