

莫来石/硅酸盐低膨胀率粘接材料固化机理与结构性能

周春苗 史翎* 张军营

(北京化工大学 粘接材料与原位固化技术研究室, 北京 100029)

摘 要: 以硅酸钠水溶液、莫来石粉体为原料制备了低膨胀率的莫来石/硅酸盐粘接材料, 并通过 FT-IR、XRD、NMR 等方法对不同温度下热处理的样品进行了表征。结果表明, 材料的固化反应发生在室温与 400 °C 之间, 为硅酸钠水溶液中的链式或环式聚硅酸、莫来石粉体上的铝羟基间缩合脱水反应, 构建了以硅、氧、铝为主的三维体型网状结构; 所制备的具有低膨胀系数的莫来石/硅酸盐粘接材料在 100 ~ 400 °C 的温度范围, 线膨胀系数为 $(1.2 \sim 3.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 600 °C 时线膨胀系数最大为 $1.45 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 套接压缩剪切强度达 25 MPa。

关键词: 莫来石; 硅酸盐; 低线膨胀系数; 高温粘接; 固化机理

中图分类号: TQ170.1

引 言

随着航空、航天技术的不断发展, 性能优良的无机粘接材料由于具有良好的耐高温性而成为近年来粘接领域的研究热点^[1]。

传统的无机高温粘接材料由于脆性大, 固化条件高且粘接强度低等缺陷而极大的限制了其在航空航天领域的应用。为此国内外许多公司和机构开始了高性能粘接材料的研究。Cotronics 公司^[2]生产了 ResbondTM 907GF 陶瓷基胶粘剂, 可用于钛合金的粘接, 其使用温度为 -185 ~ 1290 °C, 并具有良好的耐高能粒子辐射性能、耐酸性、耐碱性、耐溶剂性、耐腐蚀性溶液和耐火焰性能等优点, 特别适用于宇宙空间飞行器部件的粘接; Ciba 公司^[3]研制的 Araldite、Epibond 和 Epocast 胶粘剂具有优异的粘接性能, 可用于航天器和航空器的粘接和修补; NASA 机构^[4]研制的用于航天飞机隔热瓦粘接的无机胶粘剂, 其耐热温度可达 1500 °C, 但也存在着脆性大的缺陷; 俄罗斯科学家^[5]研制的多种磷酸盐型无机胶粘剂, 可室温固化, 使用温度为 900 ~ 1800 °C, 可用于高速飞行器上零部件的粘接。

目前国内应用较多的高温胶粘剂主要是 WJZ 型胶粘剂^[6-7], 其使用温度 -60 ~ 500 °C。相比国外同类产品, 其高温粘接性能较差, 特别是高温状态下粘接线膨胀系数相差较大的材料时, 由于胶层与粘接界面上将产生较大的热应力, 很容易导致粘接破坏。本文以具有低膨胀系数、耐高温的莫来石粉体为填料, 制备了具有低膨胀系数的莫来石/硅酸盐耐高温粘接材料, 通过调节体系的热膨胀系数, 使它与航空、航天领域使用的高温合金材料有较好的匹配, 提高高温粘接效果。

1 实验部分

1.1 原材料

硅酸钠水溶液 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2\text{SiO}_2$), 37.3°Be', 固含量 37% (质量分数), 化学纯, 北京西四化工原料有限公司; 莫来石粉体 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (化学组成: $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 44\% \sim 46\%$, $w(\text{SiO}_2) \geq 50\%$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \leq 1\%$, $w(\text{莫来石主晶相}) \geq 60\%$), 粒度 45 μm , 堆积密度 $\geq 3.14 \text{ g/cm}^3$, 线膨胀系数 $4.5 \sim 5.62 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 工业级, 郑州翔宇铸造材料有限公司。

1.2 莫来石/硅酸盐粘接材料的制备

将复配固化剂(磷酸盐粉体和硼酸粉体的混合物)与复合金属氧化物粉体及莫来石粉体填料按一定的比例混合均匀后, 按 60% ~ 75% 的质量分数加入到模数为 3.2 的硅酸钠水溶液中, 混合搅拌均匀后, 倒入模具中, 室温放置 24 h 固化后, 即得莫来

收稿日期: 2010-02-25

基金项目: 北京市教委重点学科共建项目(XK100100640)

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: shiling@mail.buct.edu.cn

石/硅酸盐粘接材料测试样条。

1.3 测试与表征

采用 Nicolet-210 型傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪 (美国 Nicolet 公司) 表征了材料的结构变化。

采用 AG-250KNI 电子精密材料试验机 (日本岛津公司), 测试了材料的套接压缩剪切强度。

采用 STA449C 型热重分析仪 (德国 Netzsch 公司) 考察了材料的耐热性能 (TG-DSC), 测试条件: 升温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气。

采用 D/Max-2500 VB2 + /PC 型 X 射线 (X-ray diffraction, XRD) 衍射仪 (日本理学公司) 表征了材料晶体结构的变化。

采用 AVANCE-400 (CP/MAS) 型核磁共振谱 (NMR) 仪 (德国 Bruker 公司), 分别在转子转动频率 $(5000 \pm 2)\text{ Hz}$ 和 $(8000 \pm 2)\text{ Hz}$ 条件下对材料进行 ^{29}Si MAS-NMR、 ^{27}Al MAS-NMR 测试。

采用 DIL 402PC 型热膨胀仪 (德国 NETZSCH 公司) 测试了材料的热膨胀性能。

参照标准 GB/T20102—2006 对材料进行耐碱性测试, 测试方法: 将样品置于干燥箱中, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 后称重; 放入浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 24 h, 以蒸馏水洗涤, 再在相同温度下干燥 2 h, 称量碱腐蚀后样品的质量, 以质量损失率 η 表征其耐碱性能。计算公式如下:

$$\eta = \frac{m_0 - m_t}{m_0}$$

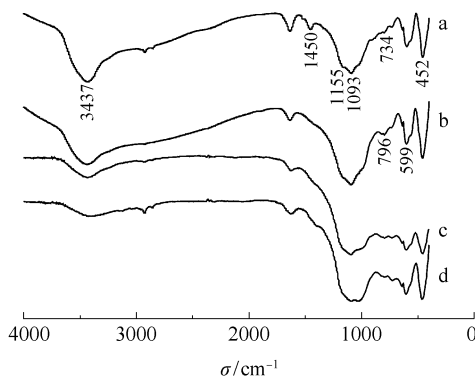
式中, m_0 为样品腐蚀前质量, g; m_t 为样品腐蚀后质量, g。

2 结果与讨论

2.1 莫来石/硅酸盐粘接材料的 FT-IR 分析

为了表征莫来石/硅酸盐粘接材料不同温度处理后的固化情况及结构变化, 分别对不同温度处理的样品进行红外测试, 结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出随着热处理温度的升高, 在 3437 cm^{-1} 处 Si—OH 伸缩振动峰逐渐减弱, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后 Si—OH 特征峰几近消失; 而 1093 cm^{-1} 和 451 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的伸缩振动和弯曲振动都有增强的趋势且向高波数移动; 1155 cm^{-1} 处 Al—O—Si 的伸缩振动也在增强, 特别是在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后 1093 cm^{-1} 和 1155 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 和 Al—O—Si 的伸缩振动发生叠加形成宽的双峰, 这主要是因为处理温度的升高, 莫来石粉体填料表面的六配位 Al 不

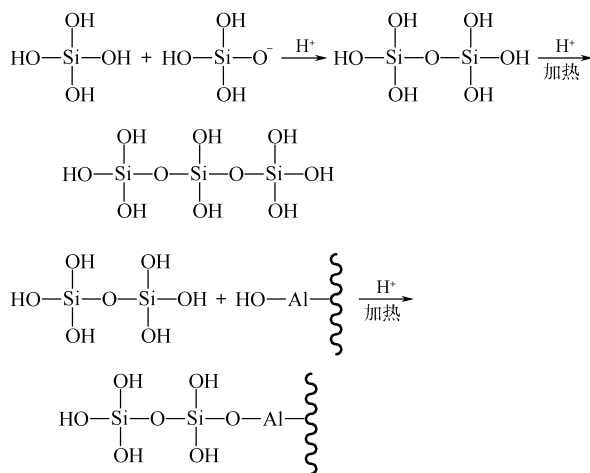


a— $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; b— $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; c— $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; d— $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 1 不同温度处理后样品的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of samples treated at different temperatures

断进入 Si—O—Si 链结构中产生 Si—O—Al 的结构, 使得体系中 Si 的键合方式发生了变化, 这与后文中的核磁表征结果是一致的。据此可推知热处理温度升高的固化过程主要是羟基的脱水缩合且缩合程度不断加深, 体系的聚合度增加, Si—O—Si (Al) 的三维网状结构逐渐加强的过程。其反应过程可表示为:



整个体系脱水聚合固化过程可以近似地视作如图 2。

同时可以发现低温阶段存在着 599 cm^{-1} 处 $[\text{AlO}_6]$ 伸缩振动, 这表明体系中 Al 此时主要以六配位的结合状态存在, 而在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后可以发现此时不仅存在 734 cm^{-1} 处 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的弯曲振动而且出现了 796 cm^{-1} 处 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的弯曲振动。结合核磁表征结果可推知这正是体系中六配位铝向四配位铝转变的结果。此外 IR 谱图中还存在着

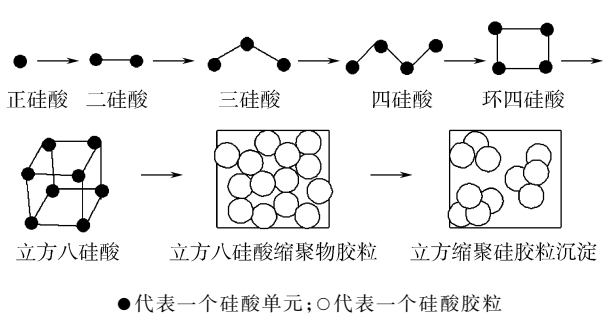
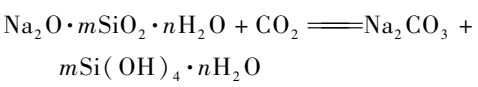


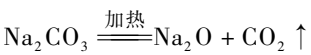
图 2 体系脱水聚合过程示意图

Fig. 2 Schematic illustration of silicic acid dehydration-polymerization

1452 cm⁻¹处 CO₃²⁻ 伸缩振动峰,这表明固化过程中在固化物的表层存在如下的反应:



在 400 ℃ 处理后样品的红外谱图中可以看出温度升高过程中 CO₃²⁻ 伸缩振动峰已经消失,说明此时体系中不含 CO₃²⁻,表明在升温过程存在着如下反应:



2.2 莫来石/硅酸盐粘接材料的 TG-DSC 表征

莫来石/硅酸盐粘接材料的 TG-DSC 测试结果如图 3 所示。从图 3 可知,TG 曲线上基本有两个明显的质量损失台阶,低于 200 ℃ 的质量损失主要是体系中残留的少量游离水或吸附水的挥发造成;200 ~ 400 ℃ 之间的质量损失较大,失重率约为 2%,结合红外谱图,可知这是由于体系中 Si—OH 间以及 Si—OH 和 Al—OH 间发生缩合脱水的结果,这也表明了体系受热固化过程就是一个脱羟基缩合,网状结构不断形成的过程,即材料深度固化阶段。600 ℃ 之后,体系失重相对很小,质量损失仅 0.09%,这主要是体系中的羟基进一步缩聚的结果。

此外从 DSC 曲线可见,600 ℃ 之前无明显的热

效应,600 ~ 800 ℃ 有缓慢的吸热过程,这主要是体系中低熔点的玻璃相熔融,发生陶瓷的预烧结,陶瓷化吸热的结果。

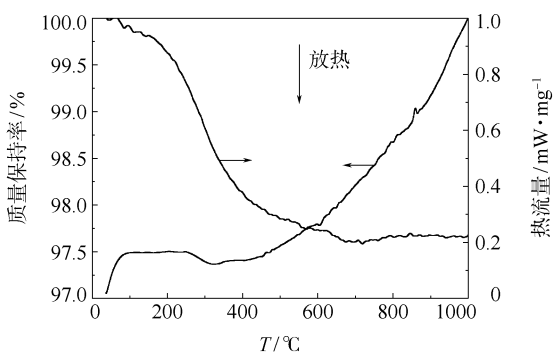


图 3 莫来石硅酸盐粘接材料的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of the mullite/silicate bonding material

2.3 莫来石/硅酸盐粘接材料的 XRD 分析

将不同温度处理的样品进行 XRD 测试,测试结果如图 4,谱图数据列于表 1。

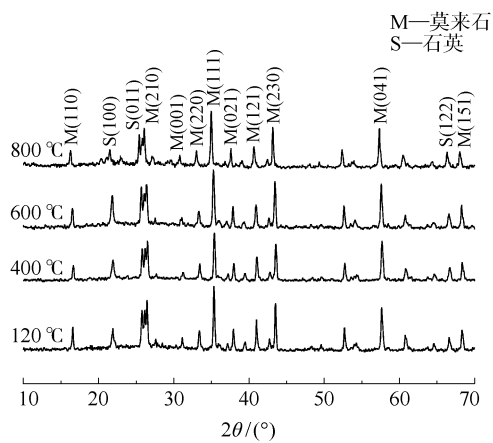


图 4 不同温度处理的样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of samples treated at different temperatures

表 1 不同温度处理的样品中不同晶面的衍射峰角度

Table 1 XRD data of samples treated at different temperatures

处理 温度/℃	2θ/(°)										
	(110)	(100)	(011)	(210)	(001)	(220)	(111)	(021)	(201)	(121)	(041)
120	16.58	21.90	26.14	26.44	31.12	33.38	35.34	37.18	39.50	41.00	57.64
400	16.64	21.90	26.18	26.50	31.18	33.46	35.38	37.20	39.50	41.04	57.70
600	16.52	21.82	26.08	26.38	31.06	33.20	35.26	37.06	39.40	40.94	57.60
800	16.28	21.48	26.06	26.08	30.82	33.02	34.98	36.80	39.08	40.66	57.34

分析图 4 可知,样品中存在莫来石晶体相,并含有石英相,同时石英晶相的衍射峰的相对强度也有所增加;根据 Scherrer 方程可计算晶体的平均粒径 D :

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

式中, $K=0.89$ (Scherrer 常数), $\lambda=0.15418$ (入射线波长), β 为衍射峰的半峰宽(弧度), θ 为对应的衍射角度。

从表 1 中数据可以看出莫来石衍射峰的衍射角随处理温度升高向小角度方向移动。由此可知莫来石晶体粒径随处理温度升高逐渐增长。推测可能是由于随处理温度的升高,体系中硅胶的脱水缩合并产生新生态的 SiO_2 ,使得粉体填料中的莫来石晶体不断生长^[8]。

2.4 莫来石/硅酸盐粘接材料的 MAS-NMR 分析

2.4.1 ^{29}Si MAS-NMR

将 120 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 处理过的样品进行 ^{29}Si MAS-NMR 分析,结果如图 5 所示。莫来石/硅酸盐粘接材料不同温度处理后 ^{29}Si 的不同键合方式对应的化学位移列于表 2。

表 2 不同温度处理后样品中 ^{29}Si 的键合方式
Table 2 ^{29}Si chemical shift of samples treated at different temperatures

处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	δ	键合方式
120	-91.65	Q2
	-92.22	Q2
400	-100.63	Q4(1Al)
	-108.06	Q4(0Al)

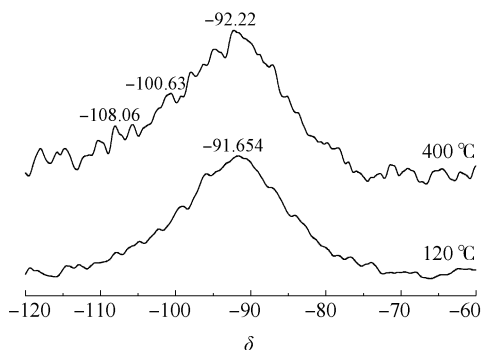


图 5 不同温度处理的样品的 ^{29}Si MAS-NMR 谱图

Fig. 5 ^{29}Si MAS-NMR spectra of samples treated at different temperatures

从表 2 中可以看出,不同温度处理过的样品的 ^{29}Si 的图谱中都在平均化学位移为 -92 左右存在着

信号较强的主峰。根据文献资料^[9],知此峰为填料莫来石中 Q2 结构的特征峰,另外也表明在硅酸钠水溶液中硅氧原子间尚未形成体型链结构,主要处在直链或短支链的环境中。但 400 $^{\circ}\text{C}$ 处理过的样品的 ^{29}Si 的图谱上不仅存在着 -92 左右的 ^{29}Si 的特征峰,同时在 -100.63 和 -108.06 化学位移处出现一些弱峰,这表明体系中存在着其他形式的 ^{29}Si 的键合方式,结合红外谱图可推知此峰对应的结构单元应为 Q4(1Al)或者 Q4(0Al),表明此时硅氧原子不仅形成了体型链结构,同时产生 Si—O—Al 骨架。 ^{29}Si 谱的这种变化说明,在处理温度升高的过程中,样品中的 Si 存在着由莫来石中的 Q2 结构向 Q4 结构的变化,同时硅酸钠溶液中 Si 也不断的由直链及短支链中的 Q2 结构向体型链中 Q4 结构转化,这与 FT-IR、XRD 分析的结果相吻合。

2.4.2 ^{27}Al MAS-NMR

将不同温度处理样品进行 ^{27}Al MAS-NMR 分析,结果如图 6 所示:不同温度处理的样品的 ^{27}Al MAS-NMR 谱线中主要显示了 2 个共振信号,化学位移分别为 11.2 左右和 51.9。位于 11.2 左右的共振信号归因于六配位的 Al 原子;位于 51.9 的共振信号归因于四配位的 Al 原子。这表明热处理过程中莫来石中部分的 $[\text{AlO}_6]$ 铝氧八面体向 $[\text{AlO}_4]$ 铝氧四面体转化,由此可推断,随处理温度的升高,莫来石/硅酸盐粘接材料的固化不仅仅限于在固化剂作用下硅羟基的脱水缩合,在莫来石填料表面同时存在着反应,填料表面部分的 Al^{3+} 作为硅氧网络外的调整离子,在加热过程中掺加到硅氧三维结构网络中后由六配位状态逐渐转化为四配位状态, Al^{3+} 平均配位数降低,继而形成 $[\text{AlO}_4]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 桥联而成的三维

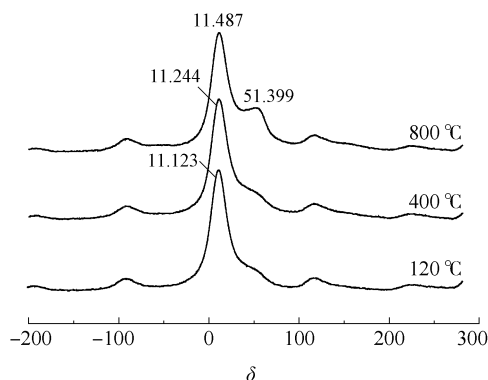


图 6 不同温度处理的样品的 ^{27}Al MAS-NMR 谱线

Fig. 6 ^{27}Al MAS-NMR spectra of samples treated at different temperatures

网状聚合体。

2.5 莫来石/硅酸盐粘接材料的性能

2.5.1 抗碱性性能

对莫来石/硅酸盐粘接材料进行抗碱性测试,测试结果如表3。

表3 不同温度处理后样品的抗碱性性能
Table 3 Alkali resistance of samples treated at different temperatures

$T/^{\circ}\text{C}$	$\eta/\%$	$T/^{\circ}\text{C}$	$\eta/\%$
120	6.25	600	1.22
400	2.86	800	0.78

从表3中可以看出随着处理温度的升高样品的质量损失率不断降低,表明随固化完全及 Si—O—Si、Si—O—Al 三维体型结构的形成,材料的耐碱性大幅度的提高。

2.5.2 力学性能

按 GB11177—39,选用材质为 2Cr13 的不锈钢模具进行粘接实验,将粘接固化好的试件分别在 120、400、600、800 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 2 h,然后对其套接压缩剪切强度进行测试,结果如图7所示。

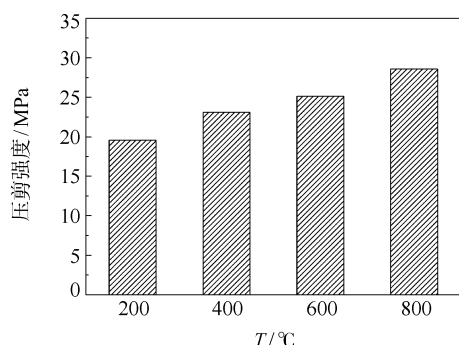


图7 不同温度处理后的试件套接压缩剪切强度

Fig. 7 Compression shear strength of specimens treated at different temperatures

由图7可见,随着处理温度的升高,材料的套接压缩剪切强度逐渐增大,特别是 600 $^{\circ}\text{C}$ 处理后材料的压剪强度已达到 25 MPa。这说明处理温度的升高使得莫来石硅酸盐粘接材料能够达到深度固化,体系中以硅、氧、铝为主的三堆空间的网状结构加强,因而增加了材料体系的强度。

2.5.3 热膨胀性能

对莫来石/硅酸盐粘接材料进行热膨胀性能测试,测试结果如图8所示。

由图8可见,莫来石硅酸盐粘接材料的热膨胀

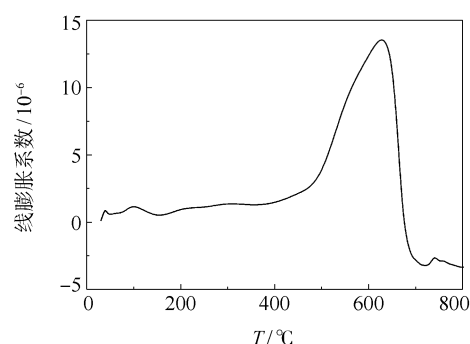


图8 莫来石/硅酸盐粘接材料的线膨胀系数随温度的变化曲线

Fig. 8 Coefficient of thermal expansion of the silicate bonding material

性能随温度升高呈现两种不同的阶段:在 600 $^{\circ}\text{C}$ 之前,材料中部分物质结构变化,材料体积膨胀;600 $^{\circ}\text{C}$ 之后,材料中低熔点的金属氧化物熔融,体系发生陶瓷的预烧结,材料体积收缩;0 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 的材料的线膨胀系数在 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;仅仅在 400 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,线膨胀系数随温度的升高而略有增大,600 $^{\circ}\text{C}$ 时线膨胀系数最大为 $1.45 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,而被粘基材高温合金钢 GH3039,在 100 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$,线膨胀系数 α_1 为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,因此可知所制备的粘接材料能够与被粘接基材在线膨胀系数上有较好的匹配,不会随温度变化产生较强的热应力,将具有良好的粘接效果。

3 结论

(1) 制备了具有低膨胀系数的耐高温粘接材料,0 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 的范围材料的线膨胀系数可达 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,高温粘接时能够和被粘基材很好的匹配,具有很好的粘接效果。

(2) 所制备的具有低膨胀系数的莫来石/硅酸盐高温粘接材料的固化过程主要是硅酸钠水溶液中硅羟基间以及硅羟基和莫来石中硅羟基、铝羟基间的脱水缩合的过程,体系最终形成了以硅、氧、硅和硅、氧、铝为主的三堆空间的体型结构。

(3) 在热处理过程中,随处理温度的升高,莫来石晶体发生生长;同时体系的固化程度加深,使得所得粘接材料的耐碱性和套接压缩剪切强度提高。

参考文献:

- [1] 郭平军,梁国正. 胶粘剂在航天工业中的应用[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(3): 56-60.

- Guo P J, Liang G Z. Application of adhesives in aerospace industry[J]. China Adhesives, 2009, 18(3): 56 – 60. (in Chinese)
- [2] Bhowmik S, Bonin H W, Bui V T, et al. Durability of adhesive bonding of titanium in radiation and aerospace environments[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26(6): 400 – 405.
- [3] Chasseaud P T. Adhesives, syntactics and laminating resins for aerospace repair and maintenance applications from Ciba Specialty Chemicals [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999, 19(23): 217 – 229.
- [4] Park C, Lowther S E, Smith J G Jr, et al. Polyimide silica hybrids containing novel phenylethynyl imide silanes coupling agents for surface-treated titanium alloy[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000, 20(4): 457 – 465.
- [5] 张恩天, 陈维君, 李刚, 等. 俄罗斯的冷固化超高温胶粘剂[J]. 化学与粘合, 2003(5): 242 – 244.
- Zhang E T, Chen W J, Li G, et al. Low temperature curing and high temperature serving Adhesives in Russia [J]. Chemistry and Adhesion, 2003(5): 242 – 244. (in Chinese)
- [6] 张嫦, 马变龙, 李晖. 硅酸盐无机胶粘剂的研制与应用[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(10): 35 – 37.
- Zhang C, Ma B L, Li H. Preparation and application of the silicate inorganic adhesive [J]. China Adhesives, 2005, 14(10): 35 – 37. (in Chinese)
- [7] 徐锋. $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须改性硅酸盐无机胶粘剂的研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(5): 63 – 65.
- Xu F. The investigation of silicate inorganic adhesive modification with $K_2Ti_6O_{13}$ whisker [J]. New Chemical Materials, 2008, 36(5): 63 – 65. (in Chinese)
- [8] 郝建民. 富铝莫来石相的 XRD 定量[J]. 现代仪器, 2001, 3: 26 – 30.
- Hao J M. The Quantitative Analysis of Aluminum-rich Mullite[J]. Modern Instrument, 2001, 3: 26 – 30. (in Chinese)
- [9] 姚林波, 高振敏. 高岭石热转变产物 ^{29}Si 、 ^{27}Al 魔角旋转核磁共振研究[J]. 矿物学报, 2001(3): 449 – 452.
- Yao L B, Gao Z M. ^{29}Si -and ^{27}Al -MAS/ NMR Study of The Thermal Transformation of Kaolinite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001(3): 449 – 452. (in Chinese)

Structure, properties and curing mechanism of the silicate/mullite composite with low coefficient of thermal expansion

ZHOU ChunMiao SHI Ling ZHANG JunYing

(Laboratory of Adhesives and in-situ Polymerization Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China)

Abstract: The silicate/mullite composite material with low coefficient of thermal expansion (CTE) for in high temperature bonding has been prepared using a sodium silicate solution and mullite powder. Samples heat treated at different temperatures were investigated by FT-IR, XRD, NMR and other methods. The results showed that curing of the material occurred between room temperature and 400 °C and involved a condensation reaction between hydroxyl groups of linear or cyclic polysilicic acid in the sodium silicate solution and those on the mullite particle surface, leading to a network structure. The CTE increased slowly from $1.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ to $3.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ as the temperature was increased from 100 °C to 400 °C, and the maximum CTE was $1.3 \times 10^{-5} K^{-1}$ at 600 °C. The compression shear strength of the material reached to 25 MPa at 600 °C.

Key words: mullite; silicate; low CTE; high temperature bonding; consolidation mechanism