

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.007

聚醚醚酮 / 低熔点金属合金复合材料的制备及性能^{*}

王园园, 彭进, 张琳琪

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 采用低熔点铜-磷(Cu-P)、铜-锡(Cu-Sn)合金与聚醚醚酮(PEEK)树脂通过真空热压烧结制得一种新型金属树脂复合材料,研究了 PEEK 含量对复合材料电性能及力学性能的影响,分析了材料复合界面及组织结构变化与性能变化的关系,测量并分析了材料电阻率与 PEEK 体积分数之间的关系。发现 PEEK 体积分数为 15% 时,复合材料的强度达到 285 MPa,硬度为 104.1 HRB,材料的导电性能和力学性能达到了综合最佳值,材料也形成了典型的海-岛相结构。

关键词: 聚醚醚酮树脂; 低熔点金属合金; 低温烧结; 结构与性能

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0032-04

Preparation and Performance of Polyether Ether Ketone / Low Melting Point Metal Alloy Composites

Wang Yuanyuan, Peng Jin, Zhang Linqi

(College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : By vacuum hotpressing, the low melting point metal alloy and polyether ether ketone (PEEK) resin were prepared into a new type of resin-metal binder. The effects of PEEK content on electrical and mechanical properties of composites were investigated, and the relationships between material interface and organization structure and the properties of materials were analyzed. The effect of PEEK volume fraction on electrical resistivity was also analyzed. When the resin volume content is 15%, the bending strength and hardness of the sample reaches 285 MPa and 104.1 HRB, and the conductive and mechanical properties of the sample reach the comprehensive optimum value, and the material also forms the perfect sea island phase structure.

Keywords : PEEK resin ; low melting point metal alloy ; low temperature sintering ; structure and properties

金属结合剂金刚石磨具以其耐用度高、形状保持性好、能承受较大的负荷、磨料把持力佳等优点被广泛应用。但金属结合剂磨具的组织致密度高,带来的问题就是砂轮的容屑、排屑性能差,导致砂轮的磨削面容易被工件的碎屑堵塞,加工效率低。国内外研究者为了改善金属结合剂的性能,对开发组织疏松的多孔金属结合剂磨具进行了大量研究^[1-6]。但由于金属成孔困难,孔径尺寸、孔隙均匀性难以有效控制,使得多孔金属结合剂磨具的力学强度和孔隙率难以得到有效的统一。因此,部分研究者尝试在磨具的成型料中添加适量的高温树脂来使磨具的组织达到疏松状态,使磨具既具有金属结合剂磨具磨削比高、使用寿命长的特点又具有树脂结合剂磨具锋利度高、自锐性好的特点。但由于金属结合剂熔点较高,一般树脂类材料的熔点较低,两者难以达到统一,使得加工成型困难,两相复合分散均匀性成为难题^[7-11]。

聚醚醚酮(PEEK)是一种高性能耐热高聚物,

它具有优良的耐磨性和抗疲劳特性,耐高温、耐化学药品腐蚀等物理化学性能,又具有较高的玻璃化转变温度($T_g=143\text{ }^{\circ}\text{C}$)和熔点($T_m=334\text{ }^{\circ}\text{C}$),使其与金属合金的复合加工更易进行,金属合金和树脂的分散问题也得到改善,其制备的复合材料性能也得到大大提高^[12-13]。

为此笔者通过采用可低温烧结的低熔点铜-锡(Cu-Sn)、铜-磷(Cu-P)合金与 PEEK 复合,研究了低熔点合金与耐高温树脂复合对结合剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

Cu-Sn 合金、Cu-P 合金: 均为 300 目,长沙天久金属材料有限公司;

^{*} 河南省重点科技攻关项目 (132102210127)

联系人: 彭进,教授,主要研究方向为有机磨具、高温树脂结合剂、热固性树脂改性

收稿日期: 2016-03-20

PEEK 粉: 吉林省中研高性能工程塑料股份有限公司。

1.2 仪器及设备

真空热压烧结机: RYJ2000Z 型, 郑州磨料磨具磨削研究所;

电子万能试验机: WDW-10 型, 济南川佰仪器设备有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC200F3 型, 德国耐驰公司;

金相显微镜: CX40M 型, 宁波舜宇仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6490LV 型, 日本电子株式会社;

洛氏硬度计: HR-150A 型, 方圆仪器实验有限公司;

功能薄膜特性测试仪: DHFC-1 型, 杭州大华仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

采用按一定比例球磨混合的低熔点 Cu-P 合金、Cu-Sn 合金为基础材料与一定比例的 PEEK 树脂用机械法混合分散, 然后采用耐高温、抗氧化的石墨模具制样, 最后放入真空热压烧结机在一定的条件下烧结, 从而制得样条。具体工艺为: 升温速率 $88^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 440°C 保温 5 min, 然后自然冷却到室温。

1.4 测试与表征

微观结构分析: 选取试样的断口, 采用 SEM 对合金微观结构进行分析;

DSC 分析: 氮气气氛, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 1000°C ;

弯曲强度按 GB/T 14452-1993 测试, 跨距 30 mm;

洛氏硬度按 GB/T 230.2-2002 测试;

导电性能采用功能薄膜特性测试仪按 GB/T 1552-1995 用四探针测试法测试体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 热性能

纯 PEEK 及 PEEK 体积分数为 15% 的复合材料的 DSC 曲线如图 1 所示。由图 1 可看出, 纯 PEEK 的熔融峰为 344.74°C , 氧化分解峰为 593.61°C 和 788.24°C 。说明 PEEK 树脂熔点较高, 耐热性较好, 起始热分解温度 $>550^{\circ}\text{C}$ 。PEEK/合金复合材料在 521.66°C 和 643.32°C 时出现了熔融峰。说明复合材料的烧结温度应在 PEEK 树脂的熔

融温度和起始热分解温度之间, 此时的 PEEK 树脂处于熔融状态但并不会分解破坏, 而合金也会被部分烧结, 从而使复合结合剂可以出现一定程度的熔融共混, 达到两相部分混溶状态。

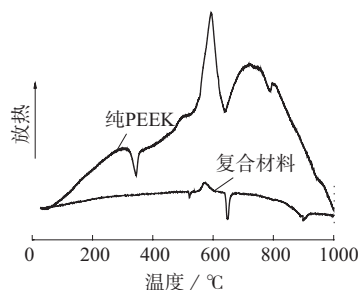


图1 PEEK 及其复合材料的 DSC 曲线

2.2 力学性能

PEEK 树脂含量对复合材料弯曲强度和硬度的影响如图 2 所示。从图 2 可看出, 加入 PEEK 后, 材料的硬度降低, 但变化相对平缓。PEEK 含量为 0% 时, 复合材料硬度为 114.3 HRB; PEEK 含量为 15% 时, 硬度为 104.4 HRB。PEEK 含量在 20% 之前, 复合材料硬度变化不大, 说明少量的树脂加入形成的是岛的结构, 不影响合金的连续结构, 其强度和硬度仍能保持; 当树脂含量为 25% 时, 复合材料硬度剧烈下降, 说明树脂的含量达到一定程度时破坏了合金的连续结构, 使其硬度和强度大幅度降低。

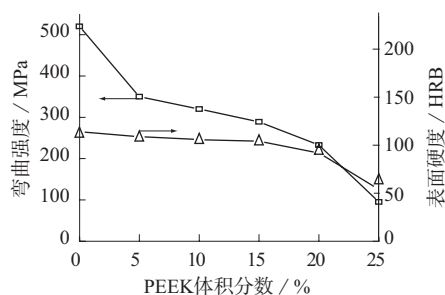


图2 PEEK 含量对复合材料强度和硬度的影响

从图 2 还可以发现, 弯曲强度的变化与硬度相似。随着 PEEK 树脂含量的升高, 材料的弯曲强度也随之下降。PEEK 含量 0% 时, 强度为 500 MPa; PEEK 含量 15% 时, 弯曲强度为 285 MPa; 当 PEEK 含量为 25% 时, 材料弯曲强度发生大的突降, 为 95 MPa。由于树脂和金属不相容, 也不发生界面间的化学作用。所以, 树脂与低熔点金属间的结合属于物理性的混合成型。少量的树脂在整个连续的合金相中相当于杂质, 所以随着树脂含量的增加, 其强度下降。当树脂含量达到 25% 时, 合金的连续

相受到破坏,其强度突然大幅度下降。PEEK 树脂的加入会使复合材料的力学性能有所降低,但是加入适量(如体积分数为 15%)的 PEEK 仍能保持较佳的硬度和强度。同时在连续的合金相中加入了树脂,充当了有质量的孔,改善金属结合剂自锐性差、磨削效率低的缺点,使结合剂的性能更加优良。

2.3 导电性能

复合材料电阻率与 PEEK 体积分数的关系如图 3 所示。随着 PEEK 体积分数的增加,材料的电阻率也随之提高。在 PEEK 树脂体积分数 < 20% 之前,随体积分数的增加,电阻率平缓增加,基本上呈线性变化;在 PEEK 体积分数 > 20% 之后,样品的电阻率随 PEEK 体积分数的升高而急剧增大。这与复合材料体系构成的三维空间结构有密切的相关性。PEEK 体积分数 < 20% 时金属导电性占主体,合金颗粒相互连接形成相对完整的网络,导电性能变化平缓下降不多;PEEK 体积分数 > 20% 时树脂破坏了三维层面的合金连续,大部分合金颗粒被相互分离嵌埋在绝缘树脂基质中,其导电性大幅度下降^[14-16]。

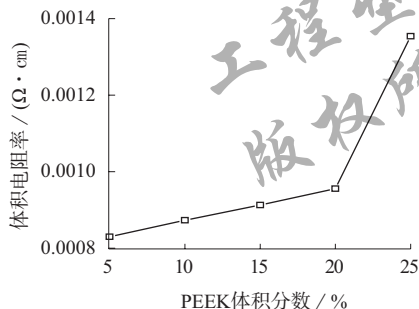
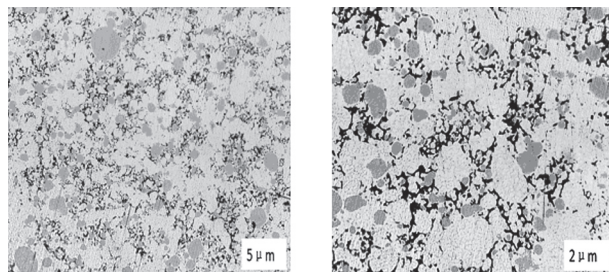


图 3 复合材料电阻率与 PEEK 体积分数的关系

2.4 复合材料的组织结构和物相组成

PEEK 的含量对组织结构以及烧结体中有一定质量的孔的尺寸和分布状态有着很大的影响。PEEK 体积分数为 15% 的复合材料金相照片如图 4 所示。其中合金为连续的海的结构,相互之间是连续相,PEEK 为分散的不连续的相。组织结构中合金相区域有浅灰色的 α 相和深灰色的金属间化合物 Cu_3P 相,以及 $\alpha+\delta$ 的共析相,分布相之间相对均匀,说明两种合金融合基本完全,黑色的不连续的区域是树脂相。在低温烧结时,合金颗粒接触面达不到原子力作用范围,烧结颈无法完全形成,导致合金无法致密化形成的孔隙,被达到烧结温度熔融流动的树脂填充,则形成了有一定质量的孔,提高了制品的相对密度^[17]。



(a) (b)
a—放大 200 倍; b—放大 500 倍

图 4 PEEK 体积分数为 15% 时复合材料的金相照片

图 5 示出 PEEK 体积分数为 15% 的复合材料能谱分析区域。能谱数据分析见表 1。由图 5 可知,断面断口为低熔点合金的断裂,由于烧结温度比较低,仍然呈未完全烧结致密化的状态,其周围孔隙分布着可以熔融流动的树脂,合金与树脂结合紧密,无孔隙存在。其中图 5 中 I 区域为合金所在区域, II 区域为树脂填充区域。

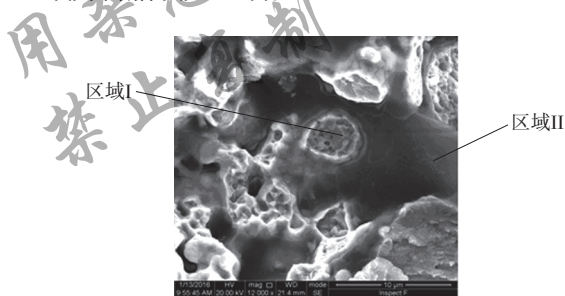


图 5 PEEK 含量为 15% 的能谱分析区域

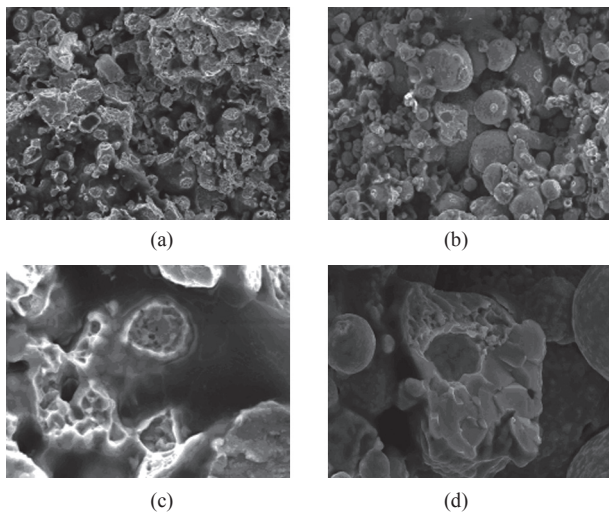
表 1 PEEK 的体积分数为 15% 的结合剂能谱数据分析 %

项目	I	II
Cu 质量分数	63.71	11.36
Sn 质量分数	23.48	2.78
C 质量分数	10.66	70.77
O 质量分数	2.15	15.58

PEEK 体积分数为 15% 和 25% 的复合结合剂的断面 SEM 照片如图 6 所示。PEEK 体积分数为 15% 时断面断口主要是连续相的低熔点合金的撕裂破坏(能谱分析可见),树脂相在合金相周围分布撕裂较少,说明树脂在材料中分布是不连续的相,相当于有质量的孔。PEEK 体积分数为 25% 时断面断口为少量不连续合金相的撕裂破坏和部分的树脂撕裂破坏,低熔点合金颗粒外面包裹着树脂,断口处大多是树脂包裹的合金球形结构,说明低熔点合金的连续相受到一定程度的破坏,树脂含量的增多,使树脂之间相互熔融流动成为连续相。

3 结论

(1) PEEK 体积分数为 15% 时,与 Cu-Sn, Cu-P



a—PEEK 体积分数 15%,放大 2000 倍;
b—PEEK 体积分数 25%,放大 2000 倍;
c—PEEK 体积分数 15%,放大 10000 倍;
d—PEEK 体积分数 25%,放大 10000 倍

图 6 复合材料的 SEM 照片

低熔点合金复合后,具有较高的强度和硬度,可以满足磨具结合剂使用要求;

(2) PEEK 的加入使结合剂的海—海连续相结构,变为海—岛结构,PEEK 充当了有一定质量的孔,优化了单一金属结合剂的组织结构;

(3) PEEK/金属合金复合材料作为磨具结合剂,在满足材料性能要求的条件下,改善了单纯合金结合剂的碎屑堵塞,加工效率低的缺点,是制造超硬精磨磨具结合剂方向的一大进步。

参考文献

- [1] 张伟峰. 多孔金属结合剂金刚石砂轮的制备及应用研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2007.
Zhang Weifeng. Fabrication and application of porous metal-bonded diamond grinding wheel[D]. Nanjing:Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,2007.
- [2] Tomino H. Influence of porosity on grinding performance of porous cast-iron bonded diamond grinding wheel made by pulse current sintering method[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy,1999,46(3):257-261.
- [3] Truong S H, Isono Y, Tanaka T. Experimental study on high pore rate formation and grinding performance of porous metal bonded diamond wheel[C]. Proceedings of the Institute of Precision Engineering, Tokyo, Japan,2000:300.
- [4] 冯晓杰. 真空烧结法制备多孔金属结合剂金刚石砂轮[D]. 南京:南京航空航天大学,2008.
Feng Xiaojie. Fabrication of porous metal-bonded diamond grinding wheels using vacuum sintering[D]. Nanjing:Nanjing

University of Aeronautics and Astronautics,2008.

- [5] Truong S H, Isono Y, Tanaka T. Investigation on thermal changes of workpiece in cool air grinding with porous metal bonded diamond wheel[J]. Precision Engineering Society,2000,66(12):1911-1916.
- [6] Yu Min, He Qingsong, Ding Yan, et al. Force optimization of ionic polymer metal composite actuators by an orthogonal array method[J]. Chinese Science Bulletin,2011(19):2063-2072.
- [7] 贺江平. 低熔点金属/聚合物复合材料的研究进展[R]. 中国工程物理研究院科技年报,2013:3.
HE Jiangping. Review of study on composite consisting of low-melting-point alloy and polymer[R]. Annual Report of China Academy of Engineering Physics,2013:3.
- [8] 张向武. 低熔点合金聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 杭州:浙江大学,2001.
Zhang Xiangwu. Preparation and properties of polymeric composites filled with low-melting-point alloy[D]. Hangzhou:Zhejiang University,2001.
- [9] Markus F. Grinding tool with a metal-synthetic resin binder and method of producing the same:US,6063148[P].2000-5-16.
- [10] 邹文俊,屈继求,彭进,等. 金属-树脂复合型低温结合剂的制备与性能的研究[J]. 超硬材料工程,2012,24(5):57-62.
Zou Wenjun, Qu Jilai, Peng Jin, et al. Preparation and performance of metal-resin composite cryogenic bond[J]. Superhard Material Engineering,2012,24(5):57-62.
- [11] Edward B. Development of a novel composite based on polyethylene and low-melting-point metal alloy[C]. Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia,2002.
- [12] 王丽娜. 一种热塑性聚酰亚胺改性聚醚醚酮树脂耐热性能研究[D]. 长春:吉林大学,2013.
Wang Lina. Research on heat-resistant property of PEEK resin modified by a thermoplastic polyimide[D]. Changchun:Jilin University,2013.
- [13] Sugimoto T. Monodispersed Particles[M]. Amsterdam:Elsevier,2001:580-731.
- [14] Babinec S J, Mussell R D, Lundgard R L, et al. Electroactive thermoplastics[J]. Advanced Materials,2000,12(23):1823-1834.
- [15] Mironi-Harpaz I, Narkis M. Electrical behavior and structure of polypropylene/ultrahigh molecular weight polyethylene/carbon black immiscible blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,81(1):104-115.
- [16] 卢龙飞,王劲,马缓,等. 复合填料导电聚合物研究新进展[J]. 粘接,2016(3):72-75.
Lu Longfei, Wang Jing, Ma Huan, et al. New progress in the study of conductive polymer composites[J]. Adhesion,2016(3):72-75.
- [17] Orrù R, Licheri R, Locci A M, et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering[J]. Mater Sci Eng R,2009,63:127-287.