

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.013

基于结合强度的金属塑料复合材料压制成型

黄殿凯,徐健伟,李进,骆志高

(江苏大学机械学院,江苏镇江 212200)

摘要: 利用聚醚砜(PES)与金属间结合性能高的特点,采用模压成型的工艺,制备了一种 PES/金属复合材料。通过划痕实验对材料的结合性能进行了研究,并利用整个划刻过程的声发射信号的监测来确定涂层被破坏时的临界载荷值。结果表明,采用模压成型法能制得结合性能优良的复合材料。

关键词: 聚醚砜; 压制成型; 金属塑料复合材料; 结合强度

中图分类号: TQ326.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0060-04

Compression Molding of Metal-Plastic Composite Based on Bonding Strength

Huang Diankai, Xu Jianwei, Li Jin, Luo Zhigao

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212200, China)

Abstract: A kind of polyethersulfone(PES) / metal composite was made by compression molding process based on good bonding property between PES and metal. The bonding ability of composite material was discussed through scratch test and the critical load value which damaged the coating was obtained by monitoring the acoustic emission signal during scratch test. The results show that the composite which has excellent bonding property can be made by compression molding process.

Keywords: polyethersulfone; compression molding; metal-plastic composite; bonding strength

近些年的研究发现,相对于传统的单一材料,聚合物/金属复合材料具有高比强、高硬度、耐磨损等突出优点^[1],有的甚至具有金属与聚合物特性以外的优异性能^[2]。然而金属与聚合物结合性能较差一直影响聚合物/金属复合材料的应用。聚醚砜(PES)不仅具有与铁等金属强的附着力^[3],而且具有高刚性、高韧性、高耐腐蚀性、高耐热性的特点。基于PES的特性,笔者利用喷涂和高温模压成型法制备了以PES为主要结合材料,45[#]钢为基体的塑料/金属复合材料,并研究了复合材料的结合性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PES: 粒度为 30 μm , 贝仕得合成塑料厂;

聚四氟乙烯(PTFE): 粒度为 10 μm , 东阳市天宇氟塑厂;

液晶聚合物(LCP): 粒度为 40 μm , 东莞市泽荣塑胶工程有限公司;

石墨: 粒度为 20 ~ 40 μm , 市售;

MoS₂: 粒度 30 μm , 市售;

钢板(45[#]): 尺寸为 120 mm × 30 mm × 3 mm, 江苏锡钢集团有限公司。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海羽通仪器仪表厂;

涡流式高效混料机: TM2 型, 常州豪屹塑化有限公司;

射吸式喷丸机: GPBS-4720 型, 湖北三江航天涂装设备工程有限公司;

静电喷涂装置: WL-2 型, 上海浦东伟隆静电喷涂设备厂;

热压烧结炉: SF500 型, 郑州金海威科技实业有限公司;

划痕试验仪: WS-2002 型, 兰州中科凯特科工贸有限公司。

1.3 试样制备

采用喷涂和机械共混-模压成型法制备 PES/金属复合自润滑材料, 其结构自上而下由塑料工作层、PES 粉末喷涂层、喷丸加工后具有凹槽的钢板组成。复合材料成型的工艺过程如图 1 所示。具体

联系人: 骆志高, 教授, 工学博士, 主要从事模具结构分析与优化设计, 旋转机械故障诊断, 金属基复合材料摩擦磨损等方面的研究

收稿日期: 2013-08-15

过程如下。

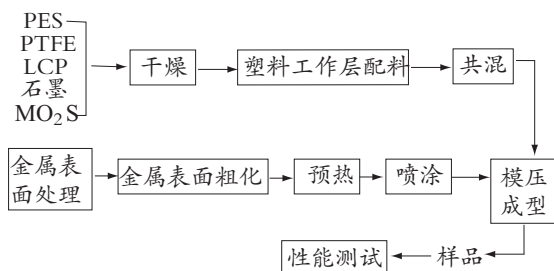


图1 复合材料的成型工艺过程

(1) 材料成分按质量分数为: PES 65%~75%, PTFE 15%~25%, LCP 4%~8%, 石墨 3%~5%, MoS_2 0.8%~1%。

(2) 利用真空干燥箱在 170℃ 下对原料干燥 4~5 h, 再采用涡流式高效混料机混料 5~6 h。

(3) 金属表面处理: 碱洗除油→水洗→酸洗除锈→中和→水洗→表调→磷化→水洗→烘干→备用。此工艺可以去除表面氧化物、油污、灰尘。且经过磷化处理后的钢板能在其表面形成不溶性的一层磷酸盐保护膜, 具有很好的防锈能力和附着力。

(4) 金属表面粗化: 采用射吸式喷丸对金属表面进行粗化处理。压力为 0.4~0.6 MPa, 铸钢丸硬度一般为 40~50 HRC, 喷丸速度为 60 m/s, 喷丸距离控制在 200~400 mm, 喷丸角度为 60°~80° 的范围内, 一般不超过 2 h^[4]。喷丸处理使金属基体表面产生一定的粗糙度, 提高基体表面疲劳强度。喷丸还能使基体表面活化, 从而提高喷涂层的结合强度。

(5) 预热: 温度控制在 80~120℃ 之内, 预热可以去除金属基体的表面水分和湿气使基体接触式和喷涂粒子的界面温度提高, 而且工件的热膨胀会减少涂层应力以及避免涂层开裂, 使基体和涂层的结合强度提高。

(6) 静电喷涂: 喷涂电压 40~90 kV; 喷涂电流 10~20 μA ; 流速压力 0.30~0.60 MPa; 雾化压力 0.30~0.50 MPa; 供粉压力 0.1~0.3 MPa; 供粉量 200~300 g/min; 喷枪口至工件的距离 120~300 mm; 喷涂厚度约为 50 μm 。

(7) 利用热压烧结炉加热加压并进行温度压力的控制, 烧结的温度设定要高于塑料的熔点 (T_m) 或粘流温度 (T_f), 同时必须考虑塑料热稳定性, 以防发生分解^[5-6], 自制模具结构如图 2 所示。首先将模具表面清理干净, 放入真空加热到 380℃ 时开模, 在凸凹模表面均匀地喷上自制脱模剂, 待模具冷却后, 将

经过表面预处理和 PES 静电喷涂工序的金属基体作为嵌件放入模具凹腔中, 将制得的 PES 塑料层混料平铺在 PES 喷涂层上, 平铺厚度为 3~6 mm。加压至 4~6 MPa, 以 15~20℃/min 的速度升温, 在此过程中为避免型坯产生夹层起泡, 需放气 2~3 次; 待温度升至 330~340℃ 后保持恒温 25~35 min, 然后加压至 10~12 MPa, 并升温至 370~380℃ 后保持恒温 50~70 min, 最后在保压条件下冷却使模具温度降到 120℃ 左右脱模即可。

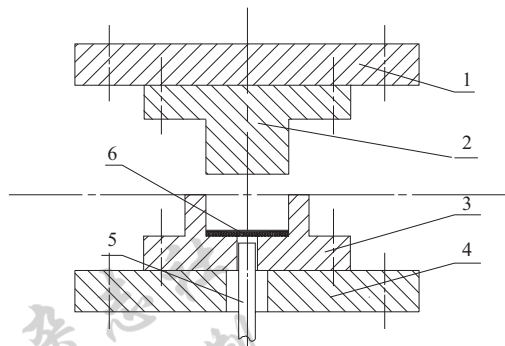


图2 模压模具结构示意图

2 结合性能测试

2.1 试验设备

选用划痕试验仪对试样进行结合强度测试。主要技术指标为: 加载范围 0.01~100 N, 自动连续加载, 精度 0.1 N; 划痕速度 2~10 mm/min; 加载速率 10~100 N/min; 测量范围 0.5~10 μm ; 划痕范围 2~30 mm, 自动; 压头为金刚石, 直径 200 μm , 半球形 (锥角 120°, 尖端半径 $R=0.2\text{ mm}$)。

2.2 试验步骤

由于塑料层本身的自润滑性, 在压头划痕过程中形成自润滑转移膜, 很难发生剥离现象。即使压头已经碰触基体, 也并无声发射信号突变。用声发射方法难以测试其临界载荷。所以, 界面结合的临界载荷需要通过加载力和摩擦系数斜率的突变来判定^[7]。用丙酮擦洗自制的 15 块 PES/金属复合材料试样, 然后平稳地放置于试验台的夹具上, 每个试样在同一区域相邻的地方连划三道, 取其第二、三次比较重复的数据。实验过程中压头连续加载电机使洛氏硬度计标准压头连续加载, 位移电机沿水平方向匀速拖动试样台, 即在试样上形成划痕; 声发射探头探测划痕产生的声发射强度并输入微机, 切向摩擦力传感器检测压头与薄膜之间的摩擦力并输入

微机;利用微型计算机对所获得的数据进行处理,并动态显示及存贮数据与图形。

3 结果与讨论

根据实验测量,得到15块试样的结合强度数据,如表1所示。

表1 PES/金属复合自润滑材料塑料工作层配比及复合材料

试样 编号	结合强度 工作层各材料质量分数/%					结合力/ N
	PES	PTFE	LCP	石墨	MoS ₂	
1	75.00	15.00	4.71	4.29	1.00	69.6
2	74.00	17.86	4.17	3.00	0.97	67.4
3	72.29	19.43	4.21	3.14	0.93	68.3
4	71.86	16.73	7.14	3.43	0.84	69.9
5	71.14	19.75	5.11	3.20	0.80	69.6
6	70.97	21.00	3.85	3.29	0.89	69.8
7	70.71	17.07	7.42	3.86	0.94	70.5
8	70.00	20.00	5.10	4.00	0.90	69.2
9	68.43	18.00	8.00	4.66	0.91	66.5
10	68.13	20.57	7.57	4.86	0.87	63.6
11	68.09	19.29	6.78	4.84	1.00	65.8
12	67.18	24.59	4.28	3.01	0.99	66.7
13	66.58	23.85	4.57	4.14	0.86	64.3
14	65.99	22.04	6.14	5.00	0.83	63.4
15	65.00	25.00	5.65	3.39	0.96	62.3

基于试验结果可知,复合材料的结合强度主要受塑料工作层 PES 的影响,利用 BP 神经网络对材料各成分配比进行优化。当塑料工作层配比 PES, LCP, PTFE, 石墨及 MoS₂ 的质量分数分别为 70.5%, 20.5%, 4.6%, 3.5%, 0.9% 时,金属基体与塑料工作层有最高结合强度为 70.44 N。

图3为此成分配比时试样的加载力曲线图,其斜率在 70.44 N 处开始出现明显突变,所以该试样的临界载荷为 70.44 N。

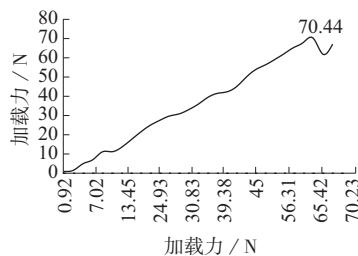


图3 结合力趋势图

聚合物材料一般由碳、氢元素构成,属于非极性或弱极性,而金属板属于极性材料,在化学成分构成上有较大差异,两种材料相容性较差,金属板料表面与塑料聚合物很难形成较高的界面结合强度。在较高温度环境下, PES 中的极性原子 S, 被吸附到基体表面,致使电荷间相互交换、转移,能够使氧化的 Fe³⁺ 提高大约 1~2 个 eV 的结合能,普遍认为这是

由于 Fe³⁺ 的 3 d 空轨道与 S 原子的孤对电子之间组成了配对,形成配位键能,继而形成了一定数量的多核大分子配合物,该配合物提高了金属基体与 PES 基塑料工作层之间的结合性能。

聚合物易变形、韧性优异、刚度较低;金属材料热变形量小、韧性差、刚性大,使得这两种材料之间的热膨胀系数相差较大。当由于摩擦热持续增加时,金属板材与聚合物之间的热膨胀体积不相同,这会降低塑料工作层与金属板材之间的结合强度。因为碳钢的热膨胀系数为 $12.1 \sim 13.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, LCP 的热膨胀系数相对于大部分热塑性工程塑料来说,与碳钢的热膨胀系数比较接近,而且少量的 LCP 加入到 PES 中,可以使混合塑料熔体黏度降低,注射成型的复合材料质量更易得到保证。因此,在 PES 基体中加入 LCP 可以很好地改善工作层的耐热性能、抗蠕变性能并降低复合材料的热膨胀性。而石墨和 MoS₂ 的加入又可以很好地提高塑料复合层的导热性,使复合材料散热性得到进一步提高。

故在 PES 中加入 LCP, MoS₂、石墨可以更好地提高塑料工作层与金属板料之间的结合强度。

4 结论

(1) 通过表面处理、喷丸、预热和喷涂的金属基体与均匀实验设计的塑料层共混粉料在 380℃ 高温下模压成型。制备了结合性较好的 PES/金属复合材料。该方法避免了由于材料的大幅膨胀以及异相的熔融流动性等原因所导致的孔隙组织不严密以及成分偏析等缺陷,大幅提高材料的结合强度。

(2) 当 PES 质量分数为 70.5%, PTFE 为 20.5%, LCP 为 4.6%, 石墨为 3.5%, MoS₂ 为 0.9% 时 PES/金属复合材料的结合强度为 70.44 N。

参考文献

- [1] Gómez B, Jiménez-Suarez A, Gordo E. Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with TiCN particles [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(2):360-366.
- [2] 樊占国,李晶,杨中东,等. 金属表面防腐用含聚四氟乙烯复合涂膜的研制 [J]. 山东冶金, 2006, 28(6):29-31.
Fan Zhanguo, Li Jing, Yang Zhongdong, et al. Research of metal surface anticorrosion based on PTFE composite coating [J]. Shandong Metallurgy, 2006, 28(6):29-31.
- [3] 杨世英,陈栋传,鲍靖,等. 工程塑料手册 [M]. 北京:中国纺织出版社, 1994:219-223.
Yang Shiying, Chen Dongchuan, Bao Jing et al. Engineering

- plastics handbook[M]. Beijing:China Textile and Apparel Press, 1994:219-223.
- [4] 岳增武,李辛庚. 喷丸处理提高奥氏体耐热钢抗氧化性能的研究及应用[J]. 材料热处理学报,2013,34(1):158-162.
- Yue Zengwu, Li Xingeng. Research and application of shot peening on oxidation resistance of austenitic steels in steam[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(1):158-162.
- [5] 李铁军. 塑料烧结成型法[J]. 塑料开发, 1997(1):631-635.
- Li Tiejun. Plastic molding in sintering[J]. Plastic Development, 1997(1):631-635.
- [6] Kim S W, Kim J K, Lee S H, et al. Thermophysical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced polypropylene composites [J]. International Journal of Thermophysics, 2006, 27(1):152-160.
- [7] Attar F, Johannesson T. Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 78:87-102.

大庆石化生产氯化聚乙烯新品

近日,大庆石化塑料厂低压车间开始组织生产 QL-505JP 氯化聚乙烯新产品。

此次计划生产 13 000 t, 历时 2 个月, 产品全部销往华北市场。氯化聚乙烯作为塑料改性剂广泛应用在塑钢门窗、电线电缆、汽车部件等领域, 特别是作为塑钢门窗的原料之一更是供不应求。该产品目前市场价格较好, 每吨产品较 5000S 可增效 220 元。

(中国化工报)

两套 FOBOHA 四面立体模具齐亮相 2013K 展

在 2013 年的 K 展上, FOBOHA 公司在两家合作伙伴的展位上都展出了一个为饮料和包装行业制造的瓶盖四面立体模具。两个全电动驱动叠层回转模具首次在 K 展亮相。

全电动驱动模具是全电动注塑机的极佳解决方案。FOBOHA 公司开发、制造了首个全电动驱动四面立体模具系统。

这些模具的所有驱动器(轴), 从顶杆到旋转单元, 直至取出操作, 都配备有伺服电机, 因而 FOBOHA 公司在四面立体模具领域再次树立了新的标准。

据介绍, 两个模具都用于预模塑料件和成品件, FOBOHA 公司专门为大模腔模具开发了热流道系统。对于预模塑料件, 它使用开放式热流道系统, 对于成品件则在护套中使用一种针尖断机构。该专有系统的优点是, 热流道的完美设计与应用场合的高要求相匹配。

(中聚网)

德国塑料行业机器人使用率为全球之最

随着科技的发展, 自动化成为了这个社会的大势所趋, 近日, 一份名为《塑料机械自动化及 2013 年机器人发展前景展望》的分析报告表明, 德国塑料行业机器人使用率为全球之最, 其数量为美国的 2 倍之多。韩国、日本机器人使用量不断上升。其中, 韩国近 3 年来机器人取代工人的比例显著。

近年来, 为提高生产效率, 美国塑料行业自动化水平不断增加, 机器人使用量逐年增长。该报告指出, 2011 年北美地区机器人进口量为 17 887 台, 2012 年增至 20 328 台。今年 3 月, 北美塑料机械行业对外进口 5 833 台机器人, 市值 3.41 亿美元。这一数量较去年同期小幅上涨, 较 2005 年首季度总量上涨 10%。

自动化在塑料加工中已成为众多加工厂家获取利润的必需之物。它已经不再局限于高增值部件的生产或者特定的小范围成型应用。自动化水平既可以简单到去除流道的浇口采集器, 或者先进到装配或包装塑料件的完整工作单

元。因为塑料件种类繁多, 处理要求各异, 所以大多数自动化关注于注塑应用。

北美进口的机器人主要来自金砖四国(巴西、俄罗斯、印度、我国)、东南亚以及中东地区的新兴市场, 主要包括注塑、吹塑、挤出和热成型等设备。

(中聚网)

积水可耐特公司开发高性能 SF 双层地下油罐

日前, 积水可耐特(河北)环境科技有限公司在消化吸收国际先进技术的基础上研制开发了高性能 SF 双层地下油罐, 受到来自中石油设计院、国家环保总局及中国复合材料协会专家学者的好评。这是该公司在实施以塑代钢开发化工设备过程中取得的 30 多项专利的产品之一。

(工程塑料网)

化工巨头掀起聚氨酯原料扩能潮

近年来, 全球发展趋势——运输流动性不断增加、气候和人口变化、城市化和新兴国家不断壮大的中产阶级等成为聚氨酯材料需求增长的主要驱动力。据统计, 由于发展中国家市场推动, 2012 年全球 TDI 和 MDI 需求均增长了 6%。因为市场前景看好, 多家公司最近不断扩大聚氨酯主要原料, 包括 TDI、MDI 和多元醇的生产能力。

TDI 原料聚氨酯主要用于家具及汽车零部件的柔性泡沫; MDI 原料聚氨酯主要用来生产塑料和胶粘剂, 用于建筑保温、家具内饰、汽车零部件和鞋底等。目前, TDI 和 MDI 生产主要集中在少数几家公司手中, 包括巴斯夫、拜耳材料科技(BMS)、陶氏化学、亨斯迈、万华化学、三井化学。另外, 三井化学最近向沙特基础工业公司(SABIC)授权使用其 TDI 和 MDI 工艺技术, 也使 SABIC 成功跻身这一行列。

(工程塑料网)

我国增塑剂引领绿色制品转型

增塑剂是工业上被广泛使用的高分子材料助剂, 在塑料(合成革等)加工中添加这种物质, 可以使其柔韧性增强, 容易加工, 可合法用于工业用途。环保增塑剂是一种新型增塑剂, 这种环保增塑剂有着无毒、无致癌物质、绿色环保等特性。环保增塑剂被应用于塑料制品, 而传统增塑剂的塑料制品面临严峻的安全考验, 开发出新的环保增塑剂品种刻不容缓, 应用环保增塑剂的塑料制品将占领整个国际市场。我国正面临环保增塑剂引领“绿色”塑料制品的转型, 环保增塑剂的研发一直在努力, 随着科技的不断进步我国会在环保增塑剂领域走得更远。

(工程塑料网)