

Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE 复合材料的组织及力学性能

王亚明 贾德昌 周 玉 雷廷权

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

文 摘 采用类似于粉末冶金工艺制备了 Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE 高频基片复合材料。通过 DSC 研究 PTFE 的结晶行为,运用 SEM 及三点弯曲法分析了组织结构特征及力学性能。结果表明:Ba₂Ti₉O₂₀ 的加入提高了 PTFE 的结晶温度;其粒子均匀分散在 PTFE 树脂基体中,随其含量的增加,复合材料的抗弯强度、弹性模量单调升高,当其含量达到 30% (体积分数)时两项性能均达到峰值,分别为 16.4 MPa、4.6 GPa。

关键词 Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE 复合材料,组织结构,力学性能

Microstructure and Mechanical Properties of Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE Composite

Wang Yaming Jia Dechang Zhou Yu Lei Tingquan

(School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract PTFE-based composites reinforced by fine microwave dielectric ceramic Ba₂Ti₉O₂₀ have been prepared using power metallurgy technology. The crystallization behavior of PTFE, microstructure and mechanical properties of the composite were investigated using DSC, SEM and three point bending methods respectively. The results indicate: addition of Ba₂Ti₉O₂₀ ceramic particle elevated the crystallization temperature of PTFE, Ba₂Ti₉O₂₀ ceramic particle was uniformly dispersed within PTFE matrix. As Ba₂Ti₉O₂₀ content increased, the flexural strength and elastic modulus of the composite increased and reached the maximum values, 16.4 MPa, 4.6 GPa, respectively in 30vol % Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE.

Key words Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE composite, Microstructure, Mechanical properties

无线通信市场的迅速壮大,使得人们一直在为寻求高性能、低成本的高频用基片复合材料而努力,以满足高频器件的小型化、质量可靠的封装要求,同时保证高的系统性能。无线通信系统对基片复合材料最迫切的要求是介电常数适当,介电损耗低,且介电常数和介电损耗值在较宽的频率、温度范围内具有优异的稳定性;另外,要求基片复合材料具有优异的耐热性、较佳的尺寸稳定性及力学性能。

PTFE 是理想的高频基片材料,与陶瓷材料相比,塑料具有低的制造成本。PTFE 具有优异的性能:独特的化学惰性,好的介电温度稳定性,在塑料材料中具有最低的表面自由能,最低的摩擦系数和

宽频范围内优异的介电性能^[1],但是 PTFE 力学性能及尺寸热稳定性差,从而限制了它的应用。迄今为止,普遍采用添加第二相作为增强相来改善 PTFE 的力学性能及热稳定性,同时降低成本。以无机陶瓷粒子来增强 PTFE 的报道极为有限^[2,3],但在这些报道中均未系统地说明增强 PTFE 材料的制备工艺及力学性能。作者展开了微波基片复合材料的研究工作,对于微波基片复合材料的介电性能已有报道^[4],本文从改善复合材料力学性能的角度,着重研究 Ba₂Ti₉O₂₀ 的含量对 Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE 力学性能的影响。

1 实验

收稿日期:2002-04-09

王亚明,1978 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷复合材料及耐磨陶瓷涂层的研究工作

1.1 原料

Ba₂Ti₉O₂₀陶瓷微粉用固相反应法制备。BaTiO₃ (99.9%)和TiO₂ (99.9%)粉料按化学计量比1:3.5在空气炉中合成,固相合成温度1150℃,保温4h,随炉冷却至室温。PTFE超微粉,FR002A由上海三爱富(3F)有限公司提供。

1.2 试样制备

按体积比称量PTFE和Ba₂Ti₉O₂₀(其中Ba₂Ti₉O₂₀体积分数分别为10%~50%,对应代号为PB10~PB50)陶瓷微粉,加入适量的分析纯无水乙醇,在烧杯中超声波分散5h,分散后立即在沸水浴中烘干,烘干后的原料进行造粒。造粒是将原料装入钢制模具中,在液压机上成型,成型压力60MPa,压制成的素坯经击碎、研细,过40目分样筛。造粒后的粉料在90MPa下压制成素坯,将素坯放入密封的马弗炉中进行烧结,升温速率1℃/min,烧结温度为370℃,保温2h,同时通入N₂保护,烧结后随炉冷却至室温。

1.3 性能测试

用STA449C热分析仪测定Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE复合材料的热焓及结晶行为,Ar保护,升降温度速率均为3℃/min。抗弯强度在Instron-1186型万能电子试验机上测定。试样尺寸为3mm×4mm×30mm,跨距20mm,于跨距中部贴应变片,压头移动速率为5mm/min,记录载荷位移曲线,从中计算出弯曲强度和弹性模量。在日立S-570型扫描电镜上观察材料表面形貌、断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE复合材料的DSC分析

图1为Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE复合材料的DSC升温曲线。327℃左右对应的峰为复合材料的吸热峰,随陶瓷相Ba₂Ti₉O₂₀含量的增加,峰的强度降低,吸收的热量变小。陶瓷相Ba₂Ti₉O₂₀的加入对PTFE的熔点影响不大,但随Ba₂Ti₉O₂₀含量的增加,PTFE的熔限变窄。

图2为Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE复合材料的降温DSC曲线。对应的峰为复合材料的放热峰,随陶瓷相Ba₂Ti₉O₂₀含量的增加,峰的强度降低,结晶时放出的热量变小。另外,陶瓷相的加入使得PTFE的结晶温度提高。由于Ba₂Ti₉O₂₀的加入,一方面引起界面层PTFE大分子致集密度的变化,改变了分子间的

作用力,因而改变了大分子链段的活动能力;另一方面,陶瓷粒子与PTFE之间存在强的界面作用,从而阻碍了PTFE大分子链段的运动,导致其结晶温度提高,这也表明陶瓷粒子在PTFE结晶过程中起异相成核作用。

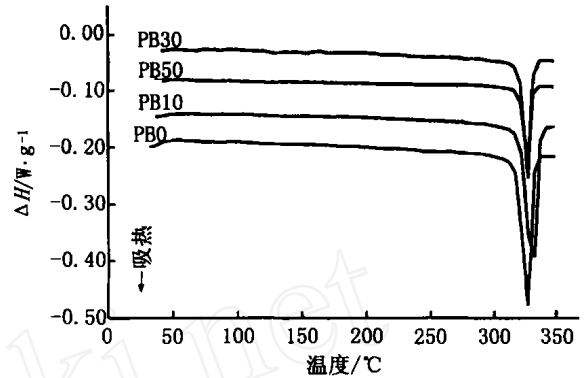


图1 PTFE及Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE升温DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of PTFE and Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE composite during temperature rise

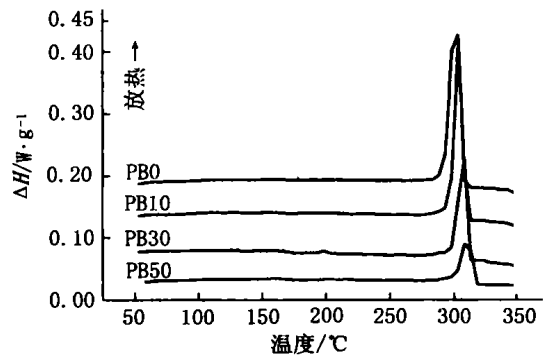


图2 PTFE及Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE降温DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of PTFE and Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE composite during temperature descent

2.2 Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE复合材料的组织结构

图3给出了PB30组分的表面形貌SEM照片。从图中可以看出粒子分布均匀,粒子平均尺寸小于4μm,其中白色区域对应的是陶瓷粒子,黑色的区域对应的是PTFE树脂基体。白色的陶瓷粒子形状近于球形,随机均匀地分散在PTFE基体中。由图3还可以发现,组织中存在少量的微气孔,微气孔主要来源于材料中杂质挥发、基体树脂分解、反应前后摩尔体积变化及空位扩散等。微气孔的存在有以下三种:基体气孔、粒子气孔和界面气孔。图4给出

Ba₂Ti₉O₂₀/ PTFE 复合材料组织和三种气孔的示意图。在一定成型压力及陶瓷粒子制备工艺下,基体气孔与粒子气孔可以忽略不计。



图3 PB30 复合材料表面 SEM 形貌 3 000 ×

Fig. 3 Surface microstructure of PB30 composite by SEM

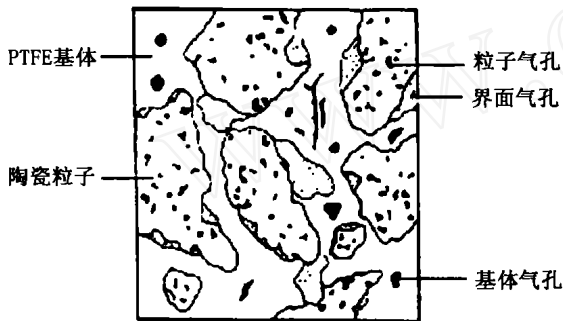


图4 Ba₂Ti₉O₂₀/ PTFE 复合材料的显微组织及三种气孔示意图

Fig. 4 Schematic of microstructure and three kinds of pores of Ba₂Ti₉O₂₀/ PTFE composite

2.3 Ba₂Ti₉O₂₀含量对复合材料力学性能的影响

2.3.1 对抗弯强度的影响

不同增强粒子含量的复合材料弯曲强度曲线示于图5。可以看出弯曲强度随增强粒子含量的变化大致成抛物线变化趋势,随增强粒子含量的增加,弯曲强度缓慢上升,当含量为30%时,弯曲强度达到峰值为16.4MPa;当含量继续增加时,弯曲强度变化不大;当超过40%时,弯曲强度剧烈下降。树脂基复合材料的强度一直是由增强材料决定^[5]。刚性的增强粒子的含量太小时,在基体中的分散浓度太低,它们吸收的塑性变形能将会很小,此时承载的主要是基体。而随增强粒子含量的增大,增加了陶瓷与基体相接触的界面,陶瓷粒子第二相强化作用明

显,弯曲强度不断提高。但当增强粒子达到临界值40%时,弯曲强度剧烈下降,这是由于增强粒子大于40%时,材料的致密度明显下降,致密度由增强粒子为40%时的95%减小到增强粒子为50%时的85%;缺陷增多,界面处以及粒子间的微孔作为裂纹源的机率增加。致密度下降造成的弱化作用超过了Ba₂Ti₉O₂₀的强化作用,并处于主导地位,从而使复合材料的强度随Ba₂Ti₉O₂₀含量的增加下降较快。

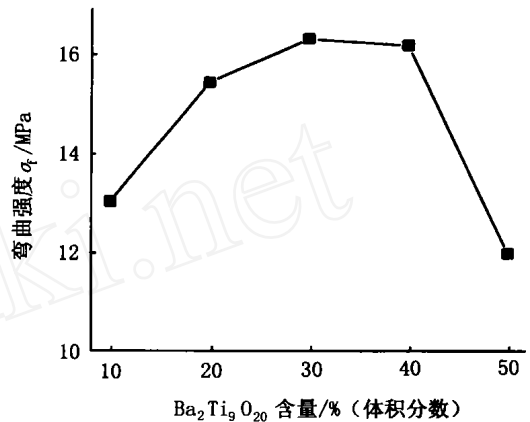


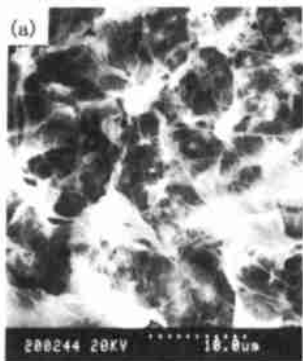
图5 Ba₂Ti₉O₂₀含量对 Ba₂Ti₉O₂₀/ PTFE 复合材料抗弯强度的影响

Fig. 5 Effect of Ba₂Ti₉O₂₀ content on flexural strength of Ba₂Ti₉O₂₀/ PTFE

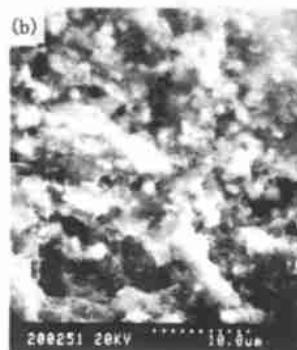
由于基体 PTFE 为热塑性塑料,基体承受外加载荷时,呈现出较大的延性。弯曲试验中应力应变曲线表明,应变随应力呈非线性变化,复合材料的断裂为伪延性断裂。图6为复合材料断面的扫描电镜照片。图6(a)和图6(c)分别为PB10和PB30复合材料的常温断口SEM照片,可以看出PTFE基体呈极细的丝带和纤维状晶呈网络分布在断面,细丝状的纤维晶在局部区域不规则地缠结,并包覆陶瓷粒子。这是裂纹在弯曲载荷下萌生,随着基体PTFE的变形,在陶瓷粒子周围将产生空隙。由于PTFE变形以及PTFE颈缩的继续,PTFE树脂链延伸并倾向于沿载荷方向排列。除了粒子脱粘产生的空隙外,在基体中也会产生显微气孔,这些空隙和气孔撕裂扩张,就会产生丝带束,在此裂纹稳定扩展阶段,复合材料表现出较大的延性;随后在应力作用下裂纹将发生失稳扩展,转化为脆性断裂。图6(b)和6(d)分别为液氮下脆断的PB10和PB30复合材料断面SEM照片,可以发现,在断口处没有大量的PTFE

纤维晶以及由其编织成的网络结构,纤维状晶的数量明显减少,这说明断面上大量的丝带束是在常温断裂时形成的。常温断口与液氮下脆断断口相比,断面上的丝带和纤维状晶要比脆断断面上多,这主

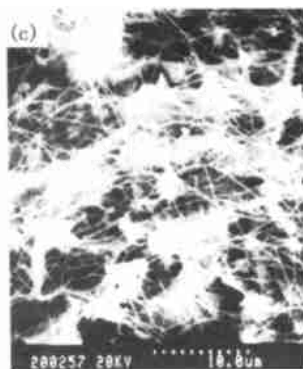
要因为 PTFE 为热塑性的塑料,在常温下弯曲断裂时表现出很大的延性,因此在其断面上会拉出大量的纤维束状的丝带和纤维状晶。



(a) PB10 复合材料常温断口



(b) PB10 复合材料液氮下脆断断口



(c) PB30 复合材料常温断口



(d) PB30 复合材料液氮下脆断断口

图 6 $Ba_2Ti_9O_{20}$ /PTFE 复合材料断口形貌 3 000 ×

Fig. 6 Fracture morphologies of $Ba_2Ti_9O_{20}$ /PTFE by SEM

2.3.2 对弹性模量的影响

刚性粒子的增强作用主要表现在对复合材料模量的提高上,复合材料的模量与共混物材料的各相模量、体积分数和泊松比等有关。最近的研究表明:第二相增强粒子尺寸对模量也有很大影响,模量随粒子直径的减小而增大,认为当粒子尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$,超细粒子与聚合物具有很强的物理和化学结合能力,模量可显著提高^[6,7]。本研究中粒子的直径均小于 $4\ \mu\text{m}$,对模量的增加有一定的贡献。弹性模量与增强粒子含量的关系见图 7。弹性模量随增强粒子含量的增加而增大,增强粒子含量增加至 30% 时,弹性模量达到峰值 4.6 GPa,随后,弹性模量随增强粒子含量的增加变化不明显,而增强粒子含量大于 40% 时,弹性模量迅速下降。

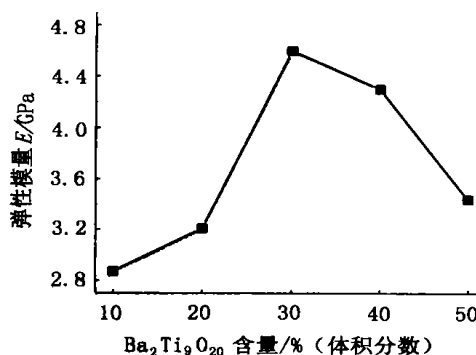


图 7 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 含量对 $Ba_2Ti_9O_{20}$ /PTFE 复合材料弹性模量的影响

Fig. 7 Effect of $Ba_2Ti_9O_{20}$ content on elastic modulus of $Ba_2Ti_9O_{20}$ /PTFE

(下转第 50 页)

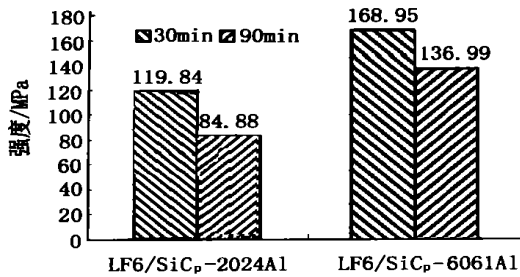


图7 连接时间对接头性能的影响

Fig.7 The effect of time on the bonds properties

4 结论

TLP 扩散连接是一种适用于复合材料、异种材料连接的重要方法,能够获得比较优良的焊接接头。在相同连接工艺参数条件下,LF6/SiC_p-6061Al 接头的性能明显优于 LF6/SiC_p-2024Al 接头的性能。

连接时间是影响复合材料与 Al 合金 TLP 连接的重要因素。连接时间对不同材料组合的影响也不同。相同连接温度下,时间过短或过长,都将影响到接头性能。鉴于此,应当采用二次保温工艺来焊接 SiC_p-Al 与 Al 合金,在一定规范下,可以较大幅度

地提高接头性能。

LF6 与 SiC_p-6061Al 的 TLP 扩散连接最佳工艺参数:二次保温工艺,连接温度 554,保温时间 15 min;二次保温温度 514,保温时间 90 min;中间层材料为 Cu 箔,厚度 30 μm。LF6 与 SiC_p-2024Al 的 TLP 扩散连接最佳工艺参数:二次保温工艺,连接温度 554、保温时间 30 min;二次保温温度 504、保温时间 60 min;中间层材料为 Cu 箔,厚度 30 μm。

参考文献

- 1 赵稼祥. 先进复合材料的进展与展望. 见:张志民主编. 第九届全国复合材料学术会议论文集(上),北京:世界图书出版公司,1996:21
- 2 何康生,曹雄夫. 异种金属焊接. 北京:机械工业出版社,1986:15
- 3 Tuah-Poku, Dollar M, Massalaki T B. A Study of the transient liquid phase bonding process applied to Ag/ Cu/ Ag sandwich joint. Metall. Trans., 1988; 19A(2): 675
- 4 林丽华,唐逸明,顾明元等. 金属基复合材料焊接技术及其发展动向. 材料科学与工程,1997; 15(3): 23
- 5 MacDonald W D, Eagar T W. Transient liquid phase bonding. Annu. Rev. Mater. Sci., 1992; (22): 23~46

(编辑 任涛)

(上接第 35 页)

同基体树脂 PTFE 相比,增强粒子 Ba₂Ti₉O₂₀ 的弹性模量很高,根据混合法则,随着 Ba₂Ti₉O₂₀ 粒子含量增多,复合材料的弹性模量增大。陶瓷粒子含量大于 30% 时,弹性模量下降,这是由于陶瓷粒子含量较大时,陶瓷粒子之间靠 PTFE 结合的几率减少,粒子间的结合力很差,且陶瓷粒子含量高也使材料致密化困难,这使得材料的弹性模量下降很快。

3 结论

(1) Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE 复合材料中,Ba₂Ti₉O₂₀ 的加入对 PTFE 的熔点影响不大,但随含量的增加,PTFE 的熔限变窄;并使 PTFE 的结晶温度提高,在 PTFE 结晶过程中起异相成核作用。

(2) 近于球形的 Ba₂Ti₉O₂₀ 粒子均匀地分散在 PTFE 树脂基体中,组织中存在微小气孔。

(3) 随 Ba₂Ti₉O₂₀ 含量的增加,复合材料的抗弯强度、弹性模量单调升高,当其含量达到 30% 时均达

到峰值,分别为 16.4 MPa、4.6 GPa。

参考文献

- 1 Zhang Z, Aglan H. Fracture and fatigue analysis of 15% chopped glass fiber reinforced PTFE. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1998;17(8): 752~771
- 2 周洪庆,刘敏,杨南如,凌志达. 微波复合介质制备及性能测试研究. 功能材料, 1997;28(1): 78~80
- 3 Tonkin B A, Hosking M W. The dielectric constant and thermal expansion of the ceramic-filled plastic RT Duroid at low temperatures. J Mat. Sci. Lett., 1996;15(23): 2030~2032
- 4 王亚明,贾德昌,周玉. Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE 微波介电复合材料的制备及性能. 压电与声光,2002;24(3): 225~228
- 5 Lawrence E. Fabricating the future with composite materials Part III. Matrix Resins. Mater. Eng., 1987;104(2): 23~27
- 6 周履,王震鸣,范赋群. 复合材料及其结构的研究进展. 广州:华南理工大学出版社,1991:229~242
- 7 熊传溪,闻荻江. 刚性粒子/聚合物复合体系的增韧增强作用. 材料导报,1999;13(3): 60~62

(编辑 李洪泉)