第10卷 第4期 复合材料学报 Vol.10 No.4
1993年 12月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Decem 1993

非晶态合金带增强聚合物基复合材料的研究

刘强 李俊* 沈丹萍** 李大琦***

(华东化工学院高分子材料系，上海200237)

摘 要 本文研究了超高强的非晶态合金带增强高性能聚合物的复合材料。通过对非晶态合金带进行合适的表面化学处理，可以提高其复合材料的粘结强度；同时本文应用复合材料的剪切强度来研究非晶态合金带增强复合材料的粘结性能。用扫描电镜 (SEM) 微观分析技术分析研究了经过表面处理前后的非晶态合金带增强的复合材料的表面和界面。

关键词 非晶态合金带，复合材料，表面处理，剪切性能

1 前 言

非晶态合金（也称金属玻璃）目前在国内外已经引起越来越多的关注，由于非晶态合金具有较高的力学性能，其拉伸强度>4000MPa，远高于晶态超强钢（2850MPa)；硬度高，韧性和疲劳性能好；损耗低，是硅钢的1/5～1/10；导磁率，矫顽力低，可与超坡莫合金相比；耐腐蚀性能极好，为晶态不锈钢的100倍，因而得到了广泛的应用。国内目前在传感器、磁屏蔽、开关型电源、磁头、漏电自动开关等方面得到了应用。在航空航天、电机、电子等工业部门，对应用非晶态合金的兴趣已越来越大，需求量也越来越多，例如利用非晶态合金的高强、高韧性，可替代钢丝，用于传送带、高压管、轮胎的强化纤维丝以及火箭外壳。

基于非晶态合金特殊功能及其应用背景，人们开始应用非晶态合金于增强复合材料中。作为增强材料，非晶态合金以带状出现。非晶态合金带作为一种平面增强剂，对于以二维形式存在的构件具有明显的经济效果，因平面增强体的效率至少是线性增强体的两倍，在增强平面的各个方向上都能支持构件。

国外在非晶态合金带增强复合材料领域的研究开展得较为活跃，起步也较早，进展较大。美国、瑞士、西德等国的科学工作者已经对非晶态合金带增强环氧、聚砜、尼龙环氧等复合材料进行了有关材料性能和工艺的研究，应用背景为航空、航天、化工管道等材料，性

本文1991年4月27日收到，上海市科委自然科学基金资助课题

*上海航天局810研究所；**华东化工学院化机系；***华东化工学院86级毕业生

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

能较同类复合材料有较大的改善，目前已处于开发应用阶段。

国内目前在非晶态合金带作为增强材料的研究和生产刚刚开始，对用非晶态合金带作为增强复合材料用的研究领域尚属空白，加上目前生产的带子主要以铁基为主的非晶态合金，在性能上还不够稳定，给研究工作带来了一定的难度。在上海市科委的大力支持下，我们根据解决非晶态合金带增强复合材料的关键是解决材料的复合问题这一点着手，对有关材料的界面、粘结性能进行了研究，根据应用背景要求，对材料的耐温性、制作工艺等方面进行了探讨，得到一定的改善。

2 实验部分

2.1 非晶态合金带的表面处理

2.1.1 化学处理法

(1) 酸洗法：酸洗液为硫酸（98%）、盐酸（37%）加水得到的溶液。

处理工艺为：将非晶态合金带浸泡在配制的酸洗液中。加热酸洗液到50℃，在此温度下浸渍10分钟，取出用水冲洗并晾干。

(2) 酸洗加钝化处理：将经过酸洗工艺处理过的非晶态合金带浸渍在三酸钝化液中，并在室温下处理10分钟，取出用水冲洗、晾干。

(3) 酸洗加磷化处理：将经过酸洗的非晶态合金带浸放在磷酸氧化液中，加热氧化液到70℃，在此温度下浸放10分钟，取出用水冲洗、晾干。

2.1.2 机械处理法

将非晶态合金带放置到机械喷吵机上，进行喷吵打毛。

2.1.3 偶联剂处理

分别用水、酒精等配制KH-560（日本进口）、NH410（南京大学提供）、NH701（南京大学提供）偶联剂溶液。

将已经过酸洗-钝化处理的非晶态合金带浸放到上述偶联剂溶液中，15分钟后取出并晾干。称作预浸法。

2.2 基体树脂的选择及合成

2.2.1 基体树脂

选择聚酚醚（上海合成树脂研究所生产）、环氧树脂（日本进口的618型号）、J-30粘合剂（上海飞机制造厂提供）作为基体树脂，同时合成了丙烯酸改性环氧树脂作为候选基体树脂。

合成方法：将环氧树脂（618#）、丙烯酸（化学纯）、催化剂、阻聚剂等加在一起，然后升温、保温反应，待酸值小于30时，冷却到90℃左右，加入苯乙烯稀释，即得改性环氧树脂。

2.2.2 固化体系的选择

聚酚醚树脂采用加固定压力50N/cm^2，在120℃下保持10小时，再升温到140℃保持10小

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

时。固化剂用六次甲基四胺。

环氧树脂用三乙烯四胺作固化剂，室温固化一天后，在80℃、120℃下各处理2小时。

改性环氧树脂：加入室温引发剂、固化剂，在室温下固化24小时，再在80℃、120℃下各后固化处理2小时。

2.3 拉剪试样的制作

拉剪模具及试样制作见图1、2。

图1 拉剪试样简图

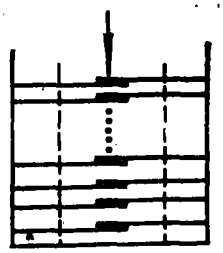

图2 拉剪试样、固化加压模具简图

先将非晶态合金带及树脂基体复合在如图1的铝片模具上，然后放置于图2的夹具中压制固化，固化结束后，即得拉剪试样。

2.4 力学性能的测试

（1）测试仪器：日本岛津电子拉力仪，LJ-5000机械拉力仪。

（2）测试内容：非晶态合金带拉伸强度，搭接试样剪切强度。

2.5 复合材料及其非晶态合金带表面状态的分析

测试仪器：S-250MK扫描电镜（英国剑桥公司）

测试内容：观察并摄制经过表面处理前后非晶态合金带表面及其制得的复合材料界面情况。

3 结果与讨论

3.1 非晶态合金带性能

正如前言所述，非晶态合金具有优异的力学性能，因而根据特殊工艺制得的非晶态合金带亦具有类似优异的性能，由于非晶态合金带中元素组成不同，导致在性能上有较大的差异，对于以铁基为主的带子具有表1的强度。

表1 非晶态合金带拉伸强度

带材基本成份	宽（mm）	厚（mm）	拉伸强度 (N/mm^2)	离难系数（五根试样）
Fe、Si、B	10	0.025～0.03	2800	0.205
Fe、Si、B、Ni	10	0.025～0.03	2600	0.187

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由表1我们发现以铁基为主的非晶态合金带具有较高的拉伸强度。根据不同要求，可改变合金元素而得到不同性能的材料，但也会导致工艺上的不稳定等问题。用于本课题的非晶态合金带在性能上存在一定的离散性，因此有待于进一步提高生产工艺的稳定性。

3.2 非晶态合金带的表面处理对复合材料力学性能的影响

根据非晶态合金带的形状和特性，采用机械处理方法和化学处理方法。试验结果发现，经机械处理即表面喷砂得到的非晶态合金带，由于带材极薄，极易造成破坏和断裂。经分析对比，确定用化学处理方法对非晶态合金带进行表面处理。

选用几种不同的候选基体树脂，同时选择经化学处理和未经化学处理的非晶态合金带进行粘结复合，在拉剪模具上，用机械拉力仪测试其剪切强度。测试结果如表2所示。

表2 非晶态合金带的表面化学处理对粘结剪切强度（N/cm^2）的影响

处理方法	环氧树脂	聚酚醚树脂	改性环氧树脂	J—30C
未经任何处理	448.7(0.095)	402.7(0.125)	426.2(0.087)	760(0.169)
酸洗+钝化	782.8(0.164)	722.3(0.208)	732.2(0.223)	1020(0.195)
酸洗+磷化	319.9(0.082)	297.1(0.187)	—	—

注：表中（）内为离散系数，所有试样均为每组五个，"—"为未做试验

从表中可见，影响非晶态合金带增强复合材料粘结剪切强度的主要因素是非晶态合金带的表面是否进行了合适的处理。用酸洗后再钝化的方法处理得到的结果，用环氧树脂作基体的，其剪切强度要比未处理的提高74.5%；用聚酚醚基体的提高79%；用乙烯环氧的提高71.8%；本身粘结强度较高的J-30C粘合剂，其剪切强度也提高34%。但用酸洗后再磷化氧化的处理方法，得到的剪切强度，以环氧树脂为基体的比未处理的下降28.7%；聚酚醚树脂基体则下降26.2%。

从上述试验结果可知，要提高非晶态合金带增强复合材料的粘结强度，必须对非晶态合金带进行有效而必要的表面处理。为了能使液体树脂均匀有效地铺展到固体非晶态合金带表面，并且浸润之，必须增加固体表面的表面积，经过酸洗加钝化处理后的非晶态合金带，表面结构已发生了某些物理、化学的变化，用于本实验的非晶态合金带主要元素含Fe、Si、B，当其放置在空气中就形成了一层质地松散、不连续的氧化腐蚀膜，这层氧化膜会阻碍基体树脂的浸润。酸洗的作用是将这一层氧化膜除去，重新生成一层均匀、致密的氧化膜。这层氧化膜的生成，使得带子的结构形态发生了一定的变化，也活化了表面，最明显的是表面粗糙度增加，微裂纹出现，这些是对基体树脂的浸润有利的一面，但同时也将导致带子强度的损伤。再经过钝化，就形成了更为致密的氧化膜，使其能与基体树脂形成较强的物理吸附作用，因而比未经处理得到的非晶态合金带增强复合材料有较高的粘结强度，其剪切强度提高70%左右。

选择合适的处理工艺对提高非晶态合金带的增强效果将有较大的影响。本文采用酸洗过的非晶态合金带，再进行磷化处理，发现非晶态合金带表面严重破坏，表面呈分裂状态，严重影响了非晶态合金带力学性能的发挥，因而使得到的复合材料剪切强度下降。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.3 不同基体树脂对剪切强度的影响

由于不同的基体树脂具有不同的粘结性能，为了寻找一种适合于非晶态合金带增强的基体树脂，同时又考虑到制造复合材料的工艺要求，将各种不同基体得到的试样在同一条件下得到的结果列于表3中。

表3　不同基体树脂制得的材料的剪切强度

基体 / 性能	环氧树脂	聚酚醚树脂	改性环氧树脂	J-30C胶
剪切强度(N/cm^2)	1213	1029	1106	>1050
离散系数	0.172	0.148	0.209	0.184

注：表中试样每组为五个试样

表中“>”符号是指材料在拉剪破坏过程中，非晶态合金带先于界面破坏而得到的测试值，从表中发现以环氧树脂为基体的复合材料其剪切强度较高，这是因为环氧树脂本身的内聚强度较高所致。在测试过程中，发现几乎所有的试验样品中，都产生带子先于界面破坏的现象，这说明材料的粘结强度较大；丙烯酸改性环氧树脂，由于粘度小，固化工艺简单，故粘结性能也较好；聚酚醚树脂由于内部结构中含耐高温基团，故赋予较好的耐温性，但其固化时会释放出小分子，在粘结面产生较多的气泡，影响了其与非晶态合金带的粘结。J-30C也是一种以环氧树脂为主的粘合剂，故粘结强度较高，然而工艺性较差，且需低温保存。

为了对比说明，我们对国外非晶态合金带增强不同基体树脂得到的粘结强度列于下面附表，可见不同的基体树脂品种和类型对复合材料的影响较大。

基体树脂牌号	FM-1000	FM-1046	FM-150	FA-9649	AF-147	AF-167
粘结强度 (MPa)	34.2	31.4	16.7	17.0	33.2	35.6

注：表中非晶态合金带商品代号为Metglas 2826MB

3.4 偶联剂处理对非晶态合金带与树脂粘结强度的影响

影响复合材料性能的主要因素在于复合材料界面结构性能。除了对非晶态合金带进行表面化学处理外，又试图用部分偶联剂来进一步完善和提高界面粘结性能。我们采用常用的偶联剂来处理已经酸洗加钝化的非晶态合金带，并用预浸非晶态合金带和偶联剂与树脂混在一起的迁移法处理。

各种处理剂对不同的基体树脂所造成的性能差异见表4和表5。

从表4中发现，用偶联剂溶液预浸非晶态合金带得到的材料性能高于与树脂一起迁移到界面的偶联剂得到的材料性能。采用预浸法，由于偶联剂与非晶态合金带表面产生较强的物理吸附作用，当它与基体树脂作用时，与基体树脂相溶的偶联剂反应基团发生作用，进而改善了粘结效果。而用迁移法，由于偶联剂在树脂中的迁移速率随基体树脂的不同而不同，要想获得理想的迁移效果较为困难。从表5中也看到，用偶联剂预浸处理已经过酸洗钝化的非

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表4 偶联剂处理方法对剪切强度（N/cm^2）的影响

偶 联 剂	迁 移 法	预 浸 法
NH312	744	823
KH-560	859	1214
NH-410	829	1029
NH-701	839	1005
不用偶联剂	782.8	

注：所有试验每组为五根试样，所用树脂为环氧树脂

表5 不同偶联剂品种对材料剪切强度（N/cm^2）的影响

基 体	NH-312	KH-560	NH-410	NH-701	酸洗钝化
环氧树脂	823	1214	1029	1005	782.8
聚 酚 醚	—	1029	962	945	702.2
改性环氧树脂	—	—	876	732	1106.2

注：表中偶联剂处理为预浸法

晶态合金带得到的材料粘结强度都要高于未经偶联剂处理的，这说明偶联剂在连结二相结构中起了一定的架桥作用，由于偶联剂中含有的某些与树脂反应的官能团，如环氧基团，氨基基团，氨基苯基基团，能参与树脂的固化反应，但由于反应程度的差异，导致性能上的差异，象NH-312属于钛酸酯类偶联剂，故对材料性能的提高效果较差。对丙烯酸改性环氧树脂，因其固化反应是双键的共聚交联反应，上述偶联剂官能团对其反应在某种程度上起阻碍作用，影响固化完全，导致材料性能的下降。因此应针对不同的基体树脂来选择不同的偶联剂处理，以提高非晶态合金带与基体树脂的粘结，进而提高复合材料的性能。

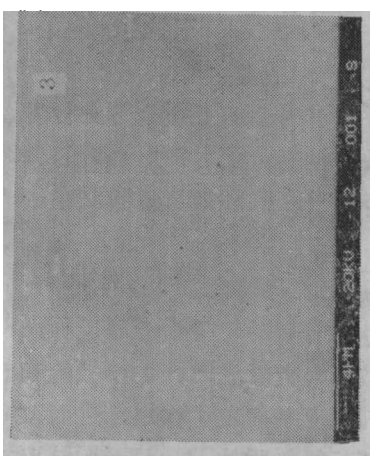

图3 未经处理的非晶态合金带表面

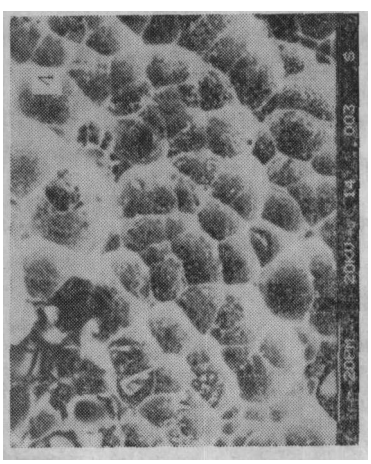

图4 经酸洗＋钝化处理后的非晶态合金带表面

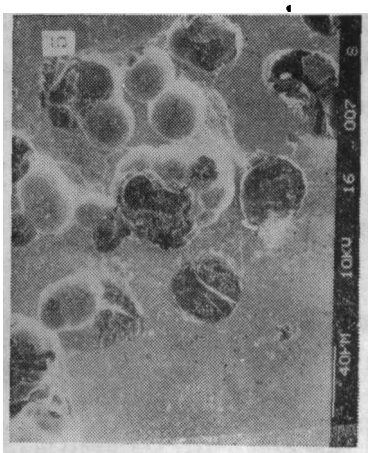

图5 复合材料破坏后界面（非晶态合金带未径处理）

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.5 非晶态合金带及其复合材料界面的微观结构分析

用剑桥S-250MK扫描电镜，在样品表面及界面上经真空喷金处理后，拍摄了非晶态合金带表面被处理前后的照片以及复合材料破坏后界面状况的照片，分别见图3、图4、图5。

纵观电镜分析情况，我们认为影响和改善复合材料界面性能的主要因素是改善非晶态合金带表面的状况。经过酸洗钝化后的非晶态合金带表面粗糙度明显增大，见图4与图3，未经处理而复合得到的材料，其界面上的光滑与粗糙区分界明显，粗糙部分为粘附的树脂，因而强度要低于经过一定表面处理后得到的复合材料的强度。

4 结　论

通过一段时间的研究，得出如下几点结论：

1.利用非晶态合金带去增强聚合物基体必须对带子进行必要的表面处理，以提高界面粘结性能，经酸洗加钝化处理后得到的非晶态合金带增强复合材料其界面强度（剪切强度）提高约70%。

2.扫描电镜研究表明，经化学处理后的非晶态合金带表面空隙增多，与树脂接触面增大，有利于树脂的粘结。

3.除了合适的化学处理方法以外，对非晶态合金带进行必要的偶联剂处理，可进一步提高非晶态合金带与树脂的粘结强度。

参 考 文 献

1 Strife J R, Prewo K M. SAMPE Journal, 1980, 8:
2 Rexer J, Anderson E. Polymer Eng and Sci, 1979; 19(1): 1
3 Kaolir W M S B W, etal.J of Mat Sci Letters, 1980; 15: 2663
4 Goldwasser D J etal. Mat Sci Eng, 1978; 34: 139
5 何圣静，高莉如.非晶态材料及其应用．机械工业出版社，1987

A STUDY OF AMORPHOUS METAL RIBBON REINFORCED RESIN MATRIX COMPOSITES

Liu Qiang　Li Jun*　Shen Danping　Li Daqi

(East China University of Chemical Technology, Shanghai 200237,)
(* 810 Research Institute, Shanghai Bureau of Astronautics, Shanghai 200127)

Abstract　The superhigh strength amorphous metal ribbon reinforced higher character polymer matrix composites was studied. Using a suitable method of surface chemical treatment to amorphous metal ribbon, we find that it can

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

increase the adhesive character of composites. And we used shear strength of composites to research adhesive character of amorphous metal ribbon reinforced polymer composites. Using SEM technique, we examine the interface of this kind composites and the surface of amorphous metal ribbon which is treated and untreated.

Key words amorphous metal ribbon, composites, surface treatment, shear character

(上接第108页)

PERMEABILITY AND PERMITTIVITY MEASUREMENT AND REFLECTIVITY CALCULATION FOR MICROWAVE ABSORBING COMPOSITE MATERIAL CONTAINNING RESONATOR AND ELECTROMAGNETIC LOSSY SUBSTANCE

Yongxue Gan, Fenghong Wang, Pay Yih and C.Q. Chen

(Department of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics,Beijing 100083, P.R.Chian)

Abstract A kind of microwave absorbing material consisting of electromagnetic lossy substance, resonator and epoxy resin was prepared. The permeability and permittivity of the composite were measured by using of an HP8510B microwave vector network analyzer. It has been found that the material works mainly in dielectric loss mechanism. Whereas the magnetic loss is trival in microwave attenuation. An equivalent circuit was used to simulate the composite in electromagnetic field followed by impedance analysis and power reflectivity calculation was carried out in a BASIC program. The tendancy of reflectivity variation with frequency determined by calculation is basically in agreement with that revealed by frequency scanning experiment performed with an HP8410C network analyser.

Key words microwave absorbing composite material, electromagnetic loss substance, resonator, permeability and permitivity measurement, reflectivity calculation

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net