

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.007

玻璃纤维填充改性 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能

马伟强,侯根良,苏勋家,毕松,李平,李朋辉

(火箭军工程大学,西安 710025)

摘要:为改善聚四氟乙烯 (PTFE) 高磨耗的缺点,通过冷压烧成型工艺制备了玻璃纤维 (GF) 填充改性 PTFE 复合材料,探究了不同 GF 添加比例的 PTFE/GF 复合材料在不同转速下的摩擦磨损情况。采用三维视频显微镜观察了样品的表面磨痕深度,并借助扫描电子显微镜观察摩擦表面形貌同时分析磨损机理。结果表明,填充 GF 后的 PTFE 复合材料其摩擦系数虽有一定程度的升高,但其体积磨损率却大幅降低。当 GF 质量分数为 20% 时,复合材料的体积磨损率降到最低,并在转速为 80 r/min 时较纯 PTFE 降低了 93.56%。观察分析微观形貌发现,随着 GF 含量的增大,复合材料的磨损机理逐渐由纯 PTFE 的犁耕磨损和粘着磨损向磨粒磨损转变,当 GF 含量为 25% 时,出现轻微的疲劳磨损。

关键词:聚四氟乙烯;玻璃纤维;复合材料;摩擦磨损

中图分类号:TQ325.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)09-0033-05

Friction and Wear Properties of GF Doped PTFE Composites

Ma Weiqiang, Hou Genliang, Su Xunjia, Bi Song, Li Ping, Li Penghui

(The Rocket Force University of Engineering, Xi' an 710025, China)

Abstract : In order to improve the shortcomings of polytetrafluoroethylene (PTFE) high wear, the modified glass fiber (GF) doped PTFE composites were prepared by cold-pressing and sintering process, and the friction and wear behavior of PTFE / GF composites with different GF contents were investigated at different rotational speeds. Moreover, the depth of wear scar of the as-prepared samples was observed by 3D-video microscope, and the surface microstructure of the composite was characterized by scanning electron microscope, meanwhile, the wear mechanism of the composite was discussed. The results indicate that the friction coefficient of PTFE composites increases to a certain extent with the filling of GF, but the volume wear rate reduces significantly. Besides, the volume wear rate of the as-prepared samples decreases by 93.56% than pure PTFE at the rotational speed of 80 r/min when the doping ratio of GF is 20%. Meanwhile, the observation results show that the wear mechanism of the composites gradually changes from plough wear and adhesive wear to abrasive wear, and the slight fatigue wear occurs when the doping ratio of GF is 25%.

Keywords : polytetrafluoroethylene ; glass fiber ; composite ; frictional wear

聚四氟乙烯 (PTFE) 凭借其独特的螺旋分子结构和外围致密的“氟代”保护层结构决定了其独特的性质,比如较低的摩擦系数、优异的化学稳定性、不粘性、耐高低温性和耐腐蚀性好的特点,是一种优良的固体润滑材料,已从最初的航空航天、军工国防领域扩展到现代的石油化工、电子电器、机械、纺织等重要领域。但由于 PTFE 硬度低,耐磨损性和耐蠕变性差的缺点,限制了其使用范围,因此人们一直致力于寻找一种优异的填充物,使其既能利用 PTFE 低摩擦性质的优点,又可利用填充物自身性能来改善纯 PTFE 高磨耗的缺陷。如今,对 PTFE 的改性可分为三大类:表面改性、填充改性和共混改性,其中填充改性因具有操作方便、改性效果明显的

优点成为 PTFE 最常用的改性方式之一^[1-2]。而在众多填充物中,作为无机材料的纤维类填充物因具有较高的强度和刚度以及良好的导热性^[3],可以大幅度改善 PTFE 基复合材料的力学性能和摩擦磨损性能,提高其使用寿命,其中玻璃纤维 (GF) 凭借自身抗腐蚀性好、绝缘性好和耐热性强的优势在填充 PTFE 之后较大地改善了复合材料的尺寸稳定性,同时降低了材料的收缩率,并减少蠕变^[4-5]。但笔者在研究前人对 GF 填充改性 PTFE 复合材料的基础上发现,目前,对于 PTFE 及其复合材料的摩擦学性

联系人:马伟强,硕士,主要研究方向为改性聚四氟乙烯复合材料摩擦学性能

收稿日期:2017-07-05

能大多采用碳钢材料作为摩擦副对偶件,且试验载荷相对较低^[6]。而关于 PTFE 复合材料与 5A06 铝合金对磨的摩擦磨损性能研究报道较少^[7],为此,笔者通过制备四种不同添加比例的 PTFE/GF 复合材料,探究其在不同转速及较高载荷下的摩擦磨损机理,为 PTFE 改性的选材和设计提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

悬浮 PTFE: CGM-021,晨光化工厂;

GF: 200 目,南京玻璃纤维研究设计院;

硅烷偶联剂: KH-550,南京创世化工助剂有限公司;

氟塑料表面处理剂: 萘钠溶液,中蓝晨光化工研究设计院有限公司;

胶粘剂: DG-3S,中蓝晨光化工研究设计院有限公司;

丙酮: 分析纯,成都化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱: DZF 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

低温试验箱: LGJ-10 型,北京松源华兴科技发展有限公司;

万能拉伸试验机: WDW-100 型,西安利创技术有限公司;

高速多功能混合机: LFP-800T 型,浙江省永康市红太阳机电有限公司;

马弗炉: CMF1100 型,合肥科晶材料技术有限公司;

金刚石切割机: SYJ-200 型,沈阳科晶自动化设备有限公司;

万能摩擦磨损试验机: MMW-1A 型,济南益华技术有限公司;

邵氏硬度计: GS721G 型,日本 Teclock 公司;

表面粗糙度仪: RL100,天津诺顺特科电子仪器厂;

三维视频显微镜: KH-7700 型,日本 HIROX 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): VEGA3 型,捷克 Tescan 公司。

1.3 试样制备

采用冷压烧结成型法制备 PTFE 复合材料。先将 PTFE 在 80℃ 真空干燥箱中干燥至恒重,随后置于低温试验箱中降温至 5℃,而后将其粉碎过 80 目

筛处理。然后与经 KH-550 改性处理过的 GF 按质量分数分别为 10%,15%,20%,25% 的比例称量后采用高速混合机干法混合^[8]。将混合好的试样均匀装入自制模具的模腔内,采用拉伸试验机在压制压力为 45 MPa、位移控制的三级加载方式进行模压制得 PTFE 复合材料生坯。将生坯置于防潮箱中静置 24 h 以消除其内应力,然后经马弗炉在 360℃ 烧结 2 h 后随炉冷却制得 PTFE 复合材料样品^[9-11]。最终将上述样品采用金刚石切割机切割成厚约 1 mm 的圆形试样,经氟塑料表面处理剂处理之后与氯丁橡胶板粘合成最终试验样品^[12-13]。

1.4 测试与表征

(1) 硬度测试。

采用邵氏硬度计测定试样的硬度,每个试样采取 5 个点,最终测试结果以 5 个测定值的算术平均值表示。

(2) 摩擦磨损测试。

摩擦磨损试验根据 ASTM D3702-94 进行试验,试验装置如图 1 所示。

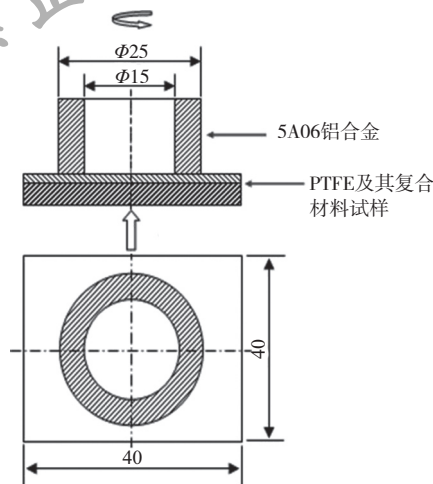


图 1 摩擦磨损试验机装置简化图

图中上摩擦副为小止推圈,材质采用 5A06 铝合金,表面粗糙度为 $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 。下摩擦副为待测 PTFE 层压复合材料。整个试验过程中,载荷恒定控制为 251 N (0.8 MPa),在室温条件下进行 1 h 干摩擦试验,测定不同 GF 含量的试样在 20,40,60,80 r/min 转速下的摩擦性能。用三维视频显微镜测量样品磨损后的磨痕深度,测量 5 个不同位置的区域后取平均值作为平均磨痕深度。其中在每次试验前都需对 5A06 铝合金采用 180[#],240[#],600[#] 砂纸逐级打磨,用丙酮溶液进行超声波清洗,烘干,保证每次试验前 5A06 铝合金粗糙度一致。磨损率根据

公式(1)计算。

$$K=V/(PL) \quad (1)$$

式中: K ——磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$;

V ——磨损体积, mm^3 ;

P ——负载, N ;

L ——总摩擦行程, m 。

V 根据公式(2)计算。

$$V=\pi d(R^2-r^2) \quad (2)$$

式中: d ——平均摩擦深度, mm ;

R, r ——小止推圈外半径及内半径, mm 。此

试验中 $R=12.5 \text{ mm}$, $r=7.5 \text{ mm}$ 。

(3) SEM 分析。

采用 SEM 对磨损表面微观形貌进行分析, 试验进行前先对试样进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 GF 对复合材料硬度的影响

图2显示了不同GF含量的PTFE/GF复合材料硬度变化规律。由图2可以看出, 纯PTFE的硬度最低, 大约为46 HD。而在填充GF之后, 复合材料的硬度随GF含量的增大而增大, 当GF填充含量为25%时, 复合材料的硬度达到最高为73.6 HD。这是由于复合材料的硬度值与材料的表面力学性能、组织结构、材料的结晶度及表面微小缺陷有关^[14]。一方面GF自身具有较高的硬度, 且凭借自身的纤维状结构, 加入到PTFE基体中可以起到支撑骨架作用, 并随着GF含量的增加, 这种骨架作用会更加明显。另一方面, 经偶联工艺处理后的GF能显著增强与PTFE分子的亲和力, 这会使复合材料中GF与PTFE之间的结合变得更加紧密、牢固, 从而使得复合材料抵抗硬物压入的能力增强, 硬度上升。

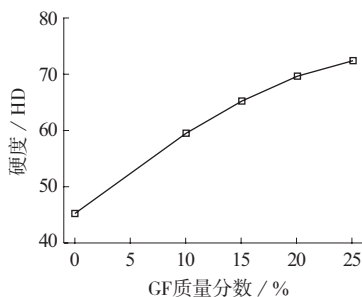


图2 PTFE/GF复合材料的邵氏硬度

2.2 GF 对复合材料摩擦学性能的影响

(1) 对复合材料摩擦系数的影响。

图3示出了PTFE/GF复合材料的摩擦系数变

化规律。从图3可以看出, 在不同转速下复合材料的摩擦系数呈现出相同的变化规律, 均比同转速下的纯PTFE有所增大, 且又在PTFE/GF材料中随GF填充量的增大表现出再减小后增大的特点。且当GF质量分数为20%时, 复合材料的摩擦系数降到最低, 在20 r/min转速下由纯PTFE的0.123升至0.151。究其原因可以发现, 导致PTFE/GF复合材料的摩擦系数较纯PTFE有所增大的原因是由于对磨面成分的改变造成的。纯PTFE的摩擦面仅为低摩擦系数的PTFE, 而PTFE/GF复合材料的摩擦面由PTFE基体和裸露于基体的高摩擦系数的GF填料组成, 真正的摩擦系数是由这两种材料在摩擦面上所占面积的比例大小决定。当填充GF后, 出现在单位面积上的GF颗粒增多, 表现出对GF颗粒的摩擦现象加重, 故造成复合材料的摩擦系数较纯PTFE有所升高。

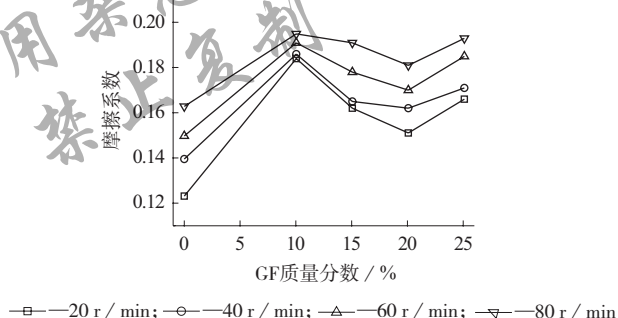


图3 PTFE/GF复合材料的摩擦系数

在GF含量10%~20%之间, PTFE/GF复合材料的摩擦系数出现降低趋势, 原因可能是随着GF填充量的增大, 复合材料的硬度值在不断上升, 使其在较高载荷作用下抵抗塑性变形的能力增强, 直接减小了5A06铝合金与复合材料的接触面积。另外, 在对PTFE/GF复合材料的摩擦表面形貌观察中发现, 由于PTFE会形成一层聚合物转移膜附着于摩擦表面, 且随着GF填充含量的增大, 较好分散于PTFE基体中的GF颗粒增强了对转移膜的固定作用, 这使得转移膜能很好地附着于摩擦表面, 而真正的摩擦系数实际上反映的是PTFE与这层转移膜之间的关系。故造成PTFE/GF复合材料摩擦系数的一时降低。但随着GF填充含量的继续增大, 复合材料硬度的增加对摩擦系数的影响程度减弱, 摩擦表面积聚大量的硬质GF颗粒, 使得复合材料摩擦系数出现轻微的增大。

在同一含量的条件下, 随着试验转速的增大,

复合材料的摩擦系数也有相同的变化规律,且都呈上升趋势。分析原因可知,随着转速的增加,复合材料在摩擦面上所积攒的热量增多,导致了复合材料表面的塑性变形程度增大,使有效摩擦面积增大,摩擦副接触更多的硬质 GF 颗粒。又根据摩擦系数计算公式^[15]可知,接触面积的增大,会使复合材料的摩擦系数进一步增大,故使得复合材料的摩擦系数随着试验转速的增大而增大。

(2) 对复合材料体积磨损率的影响。

表 1 给出了不同含量的 GF 在不同转速下其复合材料的体积磨损率。从表中可以看出,纯 PTFE 材料的磨损率相当高,并随试验转速的增大而增大。当加入 GF 之后,复合材料的体积磨损率较纯 PTFE 显著降低,且都随着 GF 填充含量的增大而减小。当 GF 填充含量至 20%,试验转速为 80 r/min 时,复合材料的体积磨损率较纯 PTFE 在同工况下降低了 93.56%。究其原因可知,磨损过程主要受摩擦表面的机械作用,在对纯 PTFE 摩擦磨损试验中,由于 PTFE 分子之间结合力较弱,其简单的机械作用会在受到外力作用时很容易被剥离,而被剥离的 PTFE 大分子又不能很好地附着于对偶之间,使得大量被剥离的转移膜脱落于摩擦表面,造成严重磨损。特别在高转速条件下表现更加显著。而在加入 GF 之后,复合材料的硬度增大,摩擦副对试样表面的 GF 的切向分量减小,抵抗较高载荷下的压缩变形能力增强,有效降低了 5A06 铝合金与 PTFE 基体的接触,阻止了 PTFE 带状结构的大面积破坏。同时,硬质 GF 颗粒弥散交错分布于复合材料中,并与周围的 PTFE 基体相互作用构成一个整体,在复合材料受到较高载荷的作用下能及时有效的传递和分散载荷,使得复合材料在受到剪切作用下难以剥落脱离,降低了磨损。

表 1 PTFE/GF 复合材料的体积磨损率 $\times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$

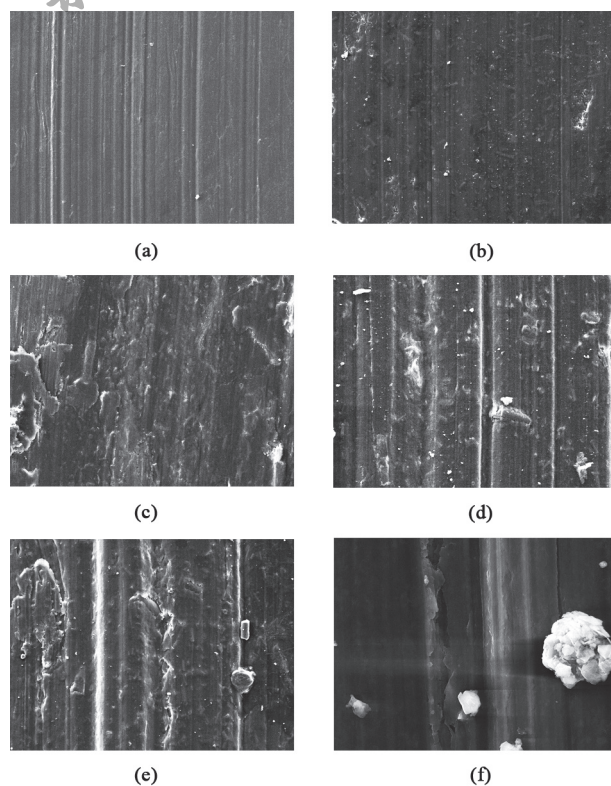
GF 含量 / %	转速 / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)			
	20	40	60	80
0	269	450	650	870
10	48	65	85	108
15	33	46	61	78
20	23	33	48	56
25	38	53	70	83

在相同含量情况下,随着转速的增大,发生在摩擦副之间的摩擦热积聚增多,导致摩擦界面附近的材料变软,复合材料抗承载能力和抗剪切能力降低,促使转移膜的附着能力下降,进而出现大量转移

膜被剥离、脱落,造成复合材料的体积磨损率上升。

2.3 PTFE/GF 复合材料磨损表面 SEM 分析

图 4 给出了不同 GF 含量的 PTFE/GF 复合材料在 80 r/min 的转速下其摩擦表面 SEM 形貌照片。从图 4a 可以看出,纯 PTFE 摩擦表面富集大片状的磨屑,且对磨面上的突起部分会深入 PTFE 柔软表面造成较深的犁沟,表现出较强的犁耕磨损和粘着磨损。当填充 GF 之后,如图 4b~4e, PTFE/GF 复合材料硬度的增大使其抗犁耕能力增强,磨损表面没有出现大范围的犁沟,反而随着 GF 填充含量的增多,大量 PTFE 磨屑富集于摩擦表面,阻碍了 GF 与 5A06 铝合金的直接磨损,对 GF 起到了保护作用,使得相应的摩擦系数降低。并且大量的 GF 在受到剪切作用时会重新嵌入 PTFE 基体中,对生成的转移膜有很好的固定作用,这使得复合材料的磨损率大大减小。但同时,从图 4f 高倍镜下可以看出,随 GF 含量增加至 25%,试验转速过快使复合材料中结合力较差的 GF 颗粒脱落于 PTFE 基体,在较高载荷下发生断裂,形成磨粒,造成磨粒磨损。并且脱落后 GF 颗粒势必会导致复合材料的微观表



GF 含量: a—0; b—10%; c—15%; d—20%; e—25%; f—25%

放大倍数: a~e—500 倍; f—3 000 倍

图 4 PTFE/GF 复合材料磨损表面 SEM 照片

面存在许多空穴,在转速过快及较高载荷作用下使得摩擦表面出现微观裂纹的拓展,发生疲劳磨损。

3 结论

(1) GF 填充 PTFE 可提高复合材料的硬度,并且硬度值随 GF 含量的增加而逐渐增大。

(2) PTFE/GF 复合材料的摩擦系数和体积磨损率均随 GF 含量的增加呈现先降低后升高的趋势,当 GF 含量为 20% 时,复合材料的摩擦系数和体积磨损率降到最低,并试验转速为 80 r/min 时,复合材料的体积磨损率较纯 PTFE 在同工况下降低了 93.56%,说明在 GF 填充质量分数为 20% 时,PTFE/GF 复合材料摩擦学性能最佳。

(3) 在相同 GF 填充含量的基础上,试验转速的增大会导致摩擦副之间积聚的摩擦热增多,使得复合材料塑形变形程度加大,增大试样与摩擦副之间的有效接触面积,使得复合材料的摩擦系数及体积磨损率上升。

(4) 随着 GF 填充含量的增大,复合材料的磨损机理逐渐由纯 PTFE 的犁耕磨损和粘着磨损向磨粒磨损转变,并存在少量的疲劳磨损。

参考文献

- [1] 邓艳文,张小平,杨波. 聚四氟乙烯复合材料填充改性研究进展[J]. 化工新型材料,2005,33(6):11-13.
Deng Yanwen, Zhang Xiaoping, Yang Bo. The research advance on filler modified polytetrafluoroethylene[J]. New Chemical Materials, 2005, 33(6):11-13.
- [2] 朱长岭,陈跃,杜三明,等. 改性聚四氟乙烯摩擦学研究进展[J]. 工程塑料应用,2011,39(6):92-94.
Zhu Changling, Chen Yue, Du Sanming, et al. Tribological research process of modified PTFE[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(6):92-94.
- [3] 石国军,李翠,袁月. 莫来石与碳纤维协同填充的聚四氟乙烯基复合材料及其摩擦学性能[J]. 复合材料学报,2016,33(9):1 886-1 898.
Shi Guojun, Li Cui, Yuan Yue. PTFE matrix composites coated with mullite and carbon fiber and their tribological properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9):1 886-1 898.
- [4] 周先辉,孙友松,王万顺. CF/PTFE 纤维混编织物增强环氧复合材料干摩擦特性[J]. 摩擦学学报,2016,36(5):650-658.
Zhou Xianhui, Sun Yousong, Wang Wanshun. Dry friction properties of CF/PTFE fiberglass reinforced epoxy composites[J]. Tribology, 2016, 36(5):650-658.
- [5] Kasem H, Etsion I. Experimental study of the effect of dwell time and normal load on static friction in creeping elastic-plastic polymer spherical contact[J]. Wear, 2014, 309(1-2):139-145.
- [6] 胡汉军,周晖,郑玉刚,等. 滑动速度与载荷对 PTFE 基复合材料磨损率的影响[J]. 材料导报,2014(s2):475-478.
Hu Hanjun, Zhou Hui, Zheng Yugang, et al. Impact of sliding velocity and load on the wear rate of PTFE composite[J]. Materials Review, 2014, (s2):475-478.
- [7] 侯根良,乔小平,苏勋家,等. 聚四氟乙烯涂层在高载荷条件下的摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封,2007,32(6):84-86.
Hou Gengliang, Qiao Xiaoping, Su Xunjia, et al. Study on friction behavior for PTFE coatings under overload conditions[J]. Lubrication Engineering, 2007, 32(6):84-86.
- [8] 应伟斌,袁新华,宋伟,等. 玻璃纤维及石墨增强聚四氟乙烯复合材料摩擦磨损性能的研究[J]. 塑料,2006,35(6):40-45.
Ying Weibin, Yuan Xinhua, Song Wei, et al. Wear property of PTFE composites reinforced by glass fibers and graphite[J]. Plastics, 2006, 35(6):40-45.
- [9] 徐下忠,吾良福,王文理,等. 聚四氟乙烯主要成型制品及生产工艺[J]. 塑料科技,2005(1):58-64.
Xu Xiazhong, Wu Liangfu, Wang Wenli, et al. Main moulding products of PTFE and their processing technology[J]. Plastics Science and Technology, 2005(1):58-64.
- [10] 王亮亮,陶国良. 高导热聚四氟乙烯复合材料的研究[J]. 中国塑料,2004(4):26-28.
Wang Liangliang, Tao Guoliang. Research on PTFE matrix composite with high thermal conductivity[J]. China Plastics, 2004(4):26-28.
- [11] 陈旭,回素彩. 聚四氟乙烯烧结成型的制备工艺[J]. 塑料工业,2005,33(10):38-40.
Chen Xu, Hui Sucai. Molding and sintering process of PTFE bulk sample[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(10):38-40.
- [12] 彭少贤,余若冰,陆昶,等. 聚四氟乙烯的表面处理与粘接[J]. 塑料科技,2000(5):5-8.
Peng Shaoxian, Yu Ruobing, Lu Chang, et al. The surface modification and adhesive of PTFE[J]. Plastics Science and Technology, 2000(5):5-8.
- [13] 马伟强,侯根良,苏勋家,等. 纳米 SiO₂ 填充改性聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 塑料工业,2017,45(5):43-47.
Ma Weiqiang, Hou Gengliang, Su Xunjia, et al. Study on the friction and wear properties of nano-SiO₂ doped PTFE composites[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(5):43-47.
- [14] 张艳斌. 纳米材料填充改性 PTFE 力学性能的研究[J]. 机械工程师,2006(1):101-102.
Zhang Yancheng. Study on mechanical properties of nanocrystalline material modified PTFE[J]. Mechanical Engineer, 2006(1):101-102.
- [15] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性[M]. 北京:清华大学出版社,1993.
Liu Jiajun. Material wear principle and wear resistance[M]. Beijing:Tsinghua University Press, 1993.