

粉状纤维增强 PTFE 复合材料的力学与摩擦磨损性能^{*}

顾红艳 何春霞

(南京农业大学工学院,南京 210031)

摘要 以粉状 SiC 纤维、Al₂O₃ 纤维、高强碳纤维(CF)、中强 CF、低强 CF 增强聚四氟乙烯(PTFE),研究了纤维种类、含量对 PTFE 力学和摩擦磨损性能的影响,用扫描电子显微镜(SEM)对试样拉伸断口形貌进行观察,探讨了复合材料的增强机理。结果表明,粉状 SiC 纤维、Al₂O₃ 纤维及 CF 均能提高 PTFE 的硬度和耐磨性;高强 CF、中强 CF 及 Al₂O₃ 纤维能提高其拉伸强度;5 种纤维均使 PTFE 冲击强度下降,但 PTFE/高强 CF 复合材料的冲击强度降幅较小;SEM 分析表明,SiC 纤维与 PTFE 的界面结合强度较低,界面出现了许多空隙,中强 CF、高强 CF、Al₂O₃ 纤维与 PTFE 界面结合较好,拉伸断口处多数纤维与基体牢固粘附而难以拔出,PTFE/低强 CF 复合材料呈典型的脆性断裂特征。

关键词 粉状纤维 PTFE 复合材料 力学性能 摩擦磨损性能

聚四氟乙烯(PTFE)具有优良的耐热性、耐腐蚀性及优异的减摩性和自润滑性,是一种重要的用于滑动摩擦零件的复合材料基体,在化工、电子电气及机械等领域得到了广泛的应用。由于纯 PTFE 存在着力学性能低、耐磨性能差等缺点而限制了其应用。多年来许多学者对 PTFE 进行了各种改性^[1-6],以提高 PTFE 的综合性能,扩大其在各领域中的应用。纤维材料具有高强度、高模量,耐热性和抗氧化性强等特点,其中碳纤维(CF)密度小、比强度高、刚性好,能耐 2 000℃高温,耐磨性能好,由于 CF 组成中 90% 以上为碳,因此具有一定的润滑性及较小的摩擦系数;SiC 纤维的耐热性和抗氧化性均优于 CF;Al₂O₃ 纤维高温抗氧化性优良,是近年来备受重视的无机纤维^[7]。

为提高 PTFE 的综合性能,笔者分别以粉状 SiC 纤维、Al₂O₃ 纤维、高强 CF、中强 CF、低强 CF 来增强 PTFE,并研究了纤维种类、含量对 PTFE 性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE: 粒径 20 ~30 μm,济南化工厂;

粉状 SiC 纤维、Al₂O₃ 纤维、高强 CF、中强 CF、低强 CF: 辽宁安科活性碳纤维应用技术开发公司,其性能见表 1。

1.2 仪器、设备

电子万能试验机: CSS-44100 型,长春试验机研究有限公司;

洛氏硬度计: HR-150A 型,山东掖县材料试验机厂;

表 1 纤维材料的性能指标

纤维种类	平均直径 / μm	长径比	拉伸强度 / GPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %	密度 / g · cm ⁻³
SiC 纤维	20	5	2.8	270	140	2.74
Al ₂ O ₃ 纤维	6	5	3.2	370	50	3.75
高强 CF	10	5	3.0	230	150	1.76
中强 CF	8	5	2.0	200	110	1.74
低强 CF	18	5	1.5	150	120	1.74

冲击试验机: XJJ-5 型,承德金建检测仪器有限公司;

磨损试验机: M-2000 型,宣化材料试验机厂;

光电分析天平: TG328A 型,上海天平仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): LEO-1530VP 型,德国 LEO 公司。

1.3 试样制备

首先用无水乙醇将钛酸酯偶联剂按质量比 1 : 4 稀释,偶联剂的用量为填料质量的 1% 左右,在高速搅拌粉状纤维的条件下,雾状喷入经稀释后的偶联剂,然后继续搅拌 10 ~15 min,后将溶剂烘干备用。将经偶联剂处理后的粉状纤维分别按质量分数 3%、5%、7%、9% 加入到 PTFE 中,制成纤维增强 PTFE 复合材料试样,其工艺流程见图 1。

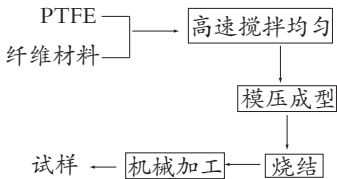


图 1 复合材料制备工艺流程图

^{*} 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060307002)

收稿日期: 2009-03-10

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;

洛氏硬度按 GB/T 9342 - 1988 测试, 其压头钢球直径为 12.7 mm, 压力为 588 N, 加载 30 s;

缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

磨损性能按 GB/T 3960 - 1983 测试, 磨损试验机转速为 200 r/min, 干摩擦, 对偶件为硬度 50 HRC 的 45[#] 钢环, 其摩擦表面粗糙度为 0.08 ~ 0.12 μm, 磨损时间均为 30 min, 载荷为 200 N, 用光电分析天平比较试样试验前后的磨损量;

拉伸试样断口表面喷金处理后, 采用 SEM 观察断口形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 纤维含量对复合材料力学性能的影响

(1) 硬度

PTFE/纤维复合材料的洛氏硬度见表 2。

表 2 PTFE/纤维复合材料的硬度 HRR					
纤维种类	纤维质量分数 /%				
	0	3	5	7	9
SiC 纤维	112.0	112.7	113.0	113.7	115.7
Al ₂ O ₃ 纤维	112.0	114.0	120.0	124.0	128.0
低强 CF	112.0	119.0	121.7	127.0	131.3
中强 CF	112.0	121.7	130.3	134.0	138.7
高强 CF	112.0	113.0	114.0	115.0	117.0

由表 2 可知, 5 种纤维均使 PTFE 的硬度增加, 并且随纤维含量的增多, 材料的硬度增大; 在纤维含量相同时, PTFE/中强 CF 复合材料的硬度最高; 而 SiC 纤维、高强 CF 增强 PTFE 的硬度增幅较小。这主要是因为纤维的硬度比基体 PTFE 的硬度高很多, 优先承载能力强, 所以纤维含量越高, 复合材料的硬度也越大。

(2) 拉伸强度

不同种类的 PTFE/纤维复合材料的拉伸强度见表 3。

表 3 PTFE/纤维复合材料的拉伸强度 MPa					
纤维种类	纤维质量分数 /%				
	0	3	5	7	9
SiC 纤维	22.0	20.0	20.5	21.0	22.5
Al ₂ O ₃ 纤维	22.0	22.4	23.0	24.5	26.8
低强 CF	22.0	19.5	19.0	19.3	21.2
中强 CF	22.0	22.3	24.0	27.0	30.0
高强 CF	22.0	22.5	23.5	26.0	29.0

由表 3 可以看出, 中强 CF、高强 CF、Al₂O₃ 纤维增强 PTFE 复合材料的拉伸强度有所提高, 且随着纤维含量的增加, PTFE 复合材料的拉伸强度增幅变大, 当中强 CF 质量分数为 9% 时, 复合材料的拉伸

强度为 30.0 MPa, 是纯 PTFE 的 1.36 倍。而低强 CF、SiC 纤维增强 PTFE 复合材料的拉伸强度随纤维含量的增加呈先下降后上升的趋势。

PTFE/纤维复合材料的断裂伸长率见表 4。

表 4 PTFE/纤维复合材料的断裂伸长率 %					
纤维种类	纤维质量分数 /%				
	0	3	5	7	9
SiC 纤维	300	200	162	183	208
Al ₂ O ₃ 纤维	300	205	200	224	256
低强 CF	300	182	135	155	203
中强 CF	300	239	210	233	260
高强 CF	300	203	170	190	210

由表 4 可以看出, 5 种纤维填充 PTFE 复合材料的断裂伸长率均有所下降。随着纤维含量的增加, 材料的断裂伸长率呈先下降后上升的趋势, 当纤维质量分数为 5% 时, 复合材料的断裂伸长率均达到最低。这主要是因为载荷作用在复合材料上时, 纤维并不直接受力, 而是作用在基体材料上, 然后通过纤维与基体的界面传递到纤维。当界面粘结性能较好时, 大部分载荷可传递到纤维, 使纤维起到有效增强作用, 并使复合材料的拉伸性能得到提高; 当界面粘结性能不好甚至存在空隙、裂纹等缺陷时, 应力不能进行有效传递, 而且内部的缺陷在载荷作用下产生应力集中, 造成界面脱粘破坏, 甚至使纤维从基体中拔出, 这样, 纤维不能充分发挥增强作用, 致使复合材料的拉伸性能变差^[8]。

(3) 缺口冲击强度

不同 PTFE/纤维复合材料的缺口冲击强度见表 5。

表 5 PTFE/纤维复合材料的缺口冲击强度 kJ/m ²					
纤维种类	纤维质量分数 /%				
	0	3	5	7	9
SiC 纤维	15.04	9.58	9.50	10.18	11.00
Al ₂ O ₃ 纤维	15.04	9.59	9.47	9.84	10.00
低强 CF	15.04	9.00	9.50	10.29	10.90
中强 CF	15.04	10.04	10.20	11.00	11.40
高强 CF	15.04	10.80	11.80	12.70	13.20

由表 5 可知, 5 种纤维填充 PTFE 复合材料的缺口冲击强度均有所下降, 且随着纤维含量的增加呈先下降后上升的趋势; 在纤维含量相同的情况下, PTFE/高强 CF 复合材料的缺口冲击强度降幅最小。影响复合材料冲击性能的因素较多, 其中最重要的是界面粘结强度。纤维与基体的界面粘结强度影响复合材料的破坏模式, 从而影响材料吸收的冲击能。由于 PTFE 具备非极性特点、表面能极低, 且纤维表面光滑, 呈化学惰性, 缺乏有化学活性的官能团, 与

PTFE 复合时不易形成良好的界面,导致复合材料的冲击性能有所下降;当纤维填充量较少时,复合材料破坏模式主要为基体变形和断裂,材料吸收的冲击能较少;当纤维含量较高时,纤维能较好地抵抗裂纹的扩展,此时裂纹会发生偏转、纤维拔出,甚至纤维断裂,这些都使裂纹扩展所需的能量提高,所以随着纤维填充量的增加,复合材料的冲击韧性呈现出先下降后又逐步上升的趋势。

2.2 纤维含量对复合材料摩擦磨损性能的影响

不同种类的 PTFE /纤维复合材料的磨损量见表 6。

表 6 PTFE /纤维复合材料的磨损量 mg					
纤维种类	纤维质量分数 /%				
	0	3	5	7	9
SiC 纤维	350	6.25	3.05	2.70	2.55
Al ₂ O ₃ 纤维	350	23.35	11.95	9.30	6.85
低强 CF	350	11.40	7.85	6.40	2.30
中强 CF	350	27.00	23.00	10.60	8.10
高强 CF	350	27.90	23.10	12.50	10.50

由表 6 可知,纤维的加入显著提高了 PTFE 的耐磨性,随着纤维含量的增加,其磨损量逐渐减小,其中 PTFE /SiC 纤维复合材料的耐磨性能最好,PTFE /高强 CF 和 PTFE /中强 CF 复合材料的耐磨性能较差,但当高强 CF 和中强 CF 的质量分数大于 7% 时,它们的磨损量大大降低。PTFE /纤维复合材料的摩擦磨损性能得到显著提高的主要原因是由于增强纤维的加入阻止了 PTFE 带状结构的大面积破坏,并且增强纤维具有一定的承载作用,从而大大降低了 PTFE 复合材料的磨损量。不同种类的 PTFE /纤维复合材料的摩擦系数见表 7。

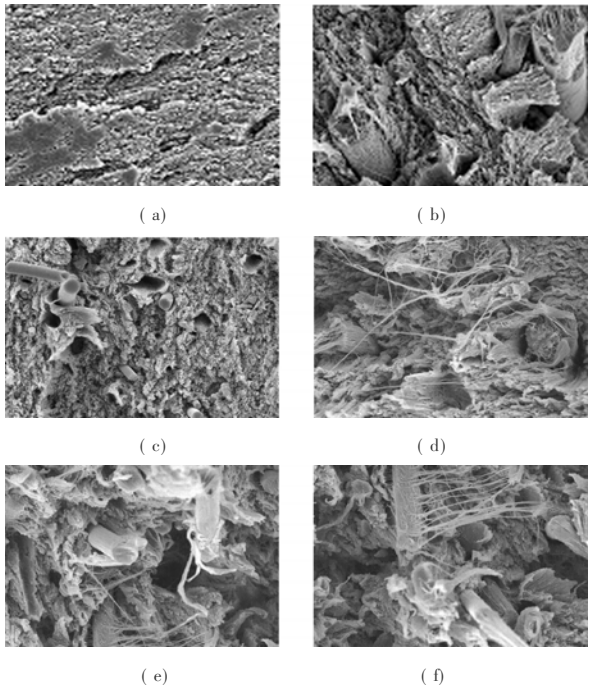
表 7 PTFE /纤维复合材料的摩擦系数					
纤维种类	纤维质量分数 /%				
	0	3	5	7	9
SiC 纤维	0.1 925	0.2 138	0.2 288	0.2 425	0.2 663
Al ₂ O ₃ 纤维	0.1 925	0.2 050	0.2 063	0.2 075	0.2 088
低强 CF	0.1 925	0.1 950	0.1 970	0.1 938	0.1 918
中强 CF	0.1 925	0.1 700	0.1 800	0.1 825	0.1 900
高强 CF	0.1 925	0.1 550	0.1 570	0.1 575	0.1 667

由表 7 可知,PTFE /SiC 纤维复合材料的摩擦系数增幅较大;Al₂O₃ 纤维、低强 CF 填充 PTFE 复合材料的摩擦系数增幅较小,且随着 Al₂O₃ 纤维、低强 CF 含量的增加,摩擦系数变化不大;高强 CF、中强 CF 增强 PTFE 复合材料的摩擦系数有所减小。纤维使 PTFE 摩擦系数增大的原因是由于 PTFE 复合材料在摩擦时会向对磨件表面转移形成一层 PTFE

膜,纤维的加入在摩擦过程中会破坏转移膜,从而提高了复合材料的摩擦系数。若加入的填料有助于或不影响转移膜在对磨件表面的粘附和固定,则有利于降低摩擦系数^[9]。由于 CF 摩擦系数较小,有助于转移膜在对磨件表面的粘附,在承载时能起到很好的润滑作用,所以 CF 的填充没有太多影响复合材料的摩擦系数。

2.3 纤维增强 PTFE 复合材料拉伸断口微观分析

图 2 为纯 PTFE 试样及 PTFE /纤维复合材料拉伸试样断口的 SEM 照片,其中纤维的质量分数均为 5%。由图 2a 可见,纯 PTFE 试样断口处平整,无明显的空洞和裂纹。由图 2b 可知, SiC 纤维与 PTFE 的界面结合较弱,界面出现了许多空隙,致使 SiC 纤维从基体中拔出。由图 2c 可见,部分 Al₂O₃ 纤维从基体中拔出,由于其直径较小,纤维端头处产生的应力集中较小。由图 2d 可见,低强 CF 与 PTFE 的界面结合较好,断裂时没有纤维拔出,但出现了纤维断裂现象,是典型的脆性断裂,另一方面,由于低强 CF 直径较大,使纤维端头处产生较大的应力集中。由图 2e、图 2f 可见,中强 CF、高强 CF 与 PTFE 的界面粘结较好,拉伸断口表面可见多数 CF 被基体牢固粘附而难以拔出,是塑性断裂方式,使复合材料具有较高的拉伸强度和断裂伸长率。



a—纯 PTFE; b—SiC 纤维; c—Al₂O₃ 纤维;
d—低强 CF; e—中强 CF; f—高强 CF
图 2 复合材料拉伸试样断口的 SEM 照片

3 结论

(1) SiC 纤维、 Al_2O_3 纤维、低强 CF、中强 CF、高强 CF 均使 PTFE 的硬度有所提高, 在纤维含量相同时, PTFE/中强 CF 复合材料的硬度最高。

(2) 5 种纤维对 PTFE 拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度的影响有所不同, 其中 PTFE/中强 CF、PTFE/高强 CF 复合材料具有较好的拉伸、冲击性能, 综合力学性能最佳, 是较好的增强增韧材料; PTFE/ Al_2O_3 纤维具有较好的拉伸性能, 但其冲击性能较差; SiC 纤维、低强 CF 纤维使 PTFE 的拉伸强度和断裂伸长率下降较多, 故不宜用作 PTFE 的改性增强材料。

(3) 纤维增强 PTFE 复合材料的耐磨性分别提高了 1 ~ 2 个数量级, 其中 PTFE/SiC 纤维复合材料的耐磨性能最好, 但摩擦系数最大; PTFE/ Al_2O_3 纤维和 PTFE/低强 CF 复合材料的耐磨性能稍差, 摩擦系数较纯 PTFE 略有增加; PTFE/高强 CF 和 PTFE/中强 CF 的磨损量较大, 但当高强 CF、中强 CF 的质量分数大于 7% 时, 它们的磨损量大大降低, 摩擦系数较纯 PTFE 有所减小。综合看来, 中强 CF 和高强 CF 是 PTFE 较好的减摩耐磨填充材料, 当高强 CF、中强 CF 的质量分数为 9% 时, 复合材料

具有较好的摩擦磨损性能。

参考文献

- [1] 丁美平, 寇开昌, 田普锋, 等. 不同方法处理碳纤维增强 PTFE 复合材料性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 25 - 28.
- [2] 万芳新, 何春霞, 黄晓鹏. 碳材料填充 PTFE 复合材料摩擦磨损性能[J]. 润滑与密封, 2008, 33(9): 45 - 46.
- [3] 黄丽, 孙正滨. PTFE 复合材料力学与摩擦性能的研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 54 - 57.
- [4] Bahadur S, Sunkara C. Effect of transfer film structure composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nano-particles of TiO_2 , ZnO, CuO and SiC[J]. Wear, 2005, 259(9): 1411 - 1421.
- [5] Sawyer W G, Fredenberg K D, Bhimaraj P. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nano-particles[J]. Wear, 2003, 254(5): 573 - 580.
- [6] 何春霞. 不同纳米材料与石墨混合填充 PTFE 复合材料摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 111 - 114.
- [7] 肖长发. 纤维复合材料[M]. 北京: 中国石化出版社, 1995: 55 - 77.
- [8] Shanguan Qianqian, Cheng Xianhua. Effect of rare earths on tribological properties of carbon fibers reinforced PTFE composites[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(4): 469 - 473.
- [9] 于棋, 陈平, 陆春. 纤维增强复合材料的界面研究进展[J]. 绝缘材料, 2005(2): 50 - 56.

MECHANICAL AND FRICTIONAL PROPERTIES OF PTFE COMPOSITES FILLED WITH POWDERED FIBERS

Gu Hongyan, He Chunxia

(Engineering College of Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

ABSTRACT The Polytetrafluoroethylene (PTFE) was filled with powdered SiC fiber, Al_2O_3 fiber, high-strength carbon fiber (CF), medium-strength CF and low-strength CF. The effects of types and content of fillers on the mechanical, friction and wear properties of PTFE were investigated. The tensile fracture surfaces were observed by a scanning electron microscope (SEM). The strength-en mechanism of composites was investigated. The results indicated that the hardness and wear resistance of PTFE were raised when powdered SiC fiber, Al_2O_3 fiber, CF were filled in. The tensile strength of PTFE filled with high-strength CF, medium-strength CF and Al_2O_3 fiber were increased. Five fiber fillers reduced impact strength of PTFE and PTFE/high-strength CF had smaller decline. The micro-analysis of tensile fracture surface showed that interface bonding strength between SiC fiber and PTFE was lower. There existed a number of gaps on the interface. The interface bonding between the high-strength CF, medium-strength CF, Al_2O_3 fiber and PTFE matrix was better. And most of fibers was a solid adhesion in matrix and could not be pulled out on tensile fracture surface. The PTFE/low-strength CF composite assumed typical brittle character.

KEYWORDS powdered fibers, PTFE, composites, mechanical properties, friction and wear properties

巴斯夫推出新型聚氨酯材料

巴斯夫公司近期推出了两种新型的聚氨酯产品: Elastollan LoCoF 和 Elastollan Lo-Tac. Elastollan LoCoF 具有低摩擦系数和更高的抗磨损性能。Elastollan Lo-Tac 产品具有更高的粘性, 不含添加剂。Elastollan LoCoF 主要用于对韧度、防划伤、化学耐受性、低温柔软性和水稳定性有具体

要求的场合, 包括硬管、软管、电线盒电缆外皮、高尔夫球、轨道垫板、选矿筛和家具脚轮等。Elastollan LoCoF 可以通过注塑或挤出成型, 加工方便, 生产效率高。

Elastollan Lo-Tac 可以注塑或挤出成型, 用于对表面粘性和抗磨损性能有具体要求的场合, 包括软管、硬管、内衬管以及电线电缆外皮等。 (工程塑料网)