

PTFE 与纳米高岭土填充 PPS 复合材料的摩擦磨损性能研究

李 科 向定汉 朱晓林 王美龙

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 江苏南京 210016)

摘要: 通过模压的方法制备了聚四氟乙烯 (PTFE) 和纳米高岭土填充的聚苯硫醚 (PPS) 复合材料。摩擦磨损实验在往复式滑动摩擦试验机上完成进行, 对摩面为硬度值 HRC 38、表面粗糙度 R_a 0.8 μm 的 45 $^\circ$ 钢。用扫描电镜观察了试样磨损表面形貌。实验结果表明: 填料的加入降低了 PPS 的摩擦因数和磨损率, 且 PTFE 和纳米高岭土共同填充的 PPS 复合材料比单一 PTFE 填充的 PPS 复合材料具有更好的摩擦磨损性能; 其中试样 PPS + 15% PTFE + 15% (质量分数) 纳米高岭土具有最低的稳态摩擦因数 0.20 ~ 0.23 和最小的磨损率 $1.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。PTFE 和纳米高岭土的加入使 PPS 的主要磨损方式由粘着磨损转变为磨粒磨损。

关键词: PPS; PTFE; 纳米高岭土; 摩擦; 磨损

中图分类号: TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-0150 (2007) 1-159-3

Study on Friction and Wear Properties of Polyphenylene Sulfide Filled with Polytetrafluoroethylene and Kaolin Nanoparticles

Li Ke Xiang Dinghan Zhu Xiaolin Wang Meilong

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu 210016, China)

Abstract: Polyphenylene sulfide (PPS) composites filled with Polytetrafluoroethylene (PTFE) and kaolin nanoparticles were prepared by compression molding. Friction and wear tests were carried out in a reciprocating sliding tribometer. The counterface was made of 45 $^\circ$ steel hardened to HRC 38 and finished to roughness 0.1 μm . Worn surfaces were examined using scanning electric microscopy (SEM). Results show that with the addition of filler, friction coefficient and wear rate of PPS are reduced and the composites filled with both PTFE and kaolin nanoparticles exhibits better friction and wear properties than that filled with PTFE alone. The dominant wear mechanism of PPS changes from adhesive wear to abrasive wear with the addition of PTFE and kaolin nanoparticles. The lowest steady state friction coefficient 0.20 ~ 0.23 and the lowest wear rate $1.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ are found in the case of PPS + 15% PTFE + 15% (mass fraction) kaolin nanoparticles composite. The main wear mode of PPS is changed from adhesive wear into abrasion wear with the addition of PTFE and kaolin nanoparticles.

Keywords: PPS; PTFE; kaolin nanoparticle; friction; wear

聚苯硫醚 (Polyphenylene sulfide, PPS) 是由苯环和硫原子交替排列构成的线型高分子半结晶聚合物, 具有优良的耐热性、耐腐蚀性、尺寸稳定性、阻燃性、绝缘性和加工成型性, 是目前生产规模最大的一种耐高温热塑性高聚物, 可广泛应用于航空航天、汽车、电子电器、机械、石油化工等领域^[1-2]。又由于 PPS 具有良好的自润滑性和耐磨性, 使其成为目前研究较为广泛的一种固体自润滑材料^[3]。国内外研究人员通过加入 PTFE、石墨、纤维、无机颗粒来提高 PPS 的摩擦磨损性能, 取得了显著的效果^[4-8]。何志敏等人^[5]研究了 PPS/PTFE 复合材料的摩擦磨损性能, 发现 PTFE 的加入可以大幅降低 PPS 的摩擦因数

并且提高其耐磨性。Schwartz 和 Bahadur^[6]研究了纳米 Al_2O_3 填充 PPS 的摩擦学性能, 发现当纳米 Al_2O_3 体积分数为 1% ~ 2% 时, PPS 的磨损率降低了, 而当纳米 Al_2O_3 含量增加时, 磨损率随之升高。他们认为这与转移膜和对摩面结合强度的变化有关。然而, 对于 PTFE 和纳米粒子协同作用改善 PPS 摩擦磨损性能却研究不多。本研究作者采用 PTFE 和纳米高岭土共同填充 PPS, 对其摩擦磨损性能进行了研究, 以期进一步了解其摩擦磨损机制, 降低其摩擦因数和磨损率。同时, 也为 PPS 自润滑材料在工业上的应用提供有益的指导。

1 实验

1.1 实验原料及试样制备

实验所用原料均为粉末状固体, 其中 PPS 平均粒径小于 100 μm , PTFE 平均粒径小于 80 μm , 纳米

收稿日期: 2006-06-12

作者简介: 李科 (1982—), 男, 硕士研究生, 主要从事固体自润滑材料的研究。E-mail: like520000@yahoo.com.cn.

高岭土平均粒径小于 100 nm。通过模压成型的方法制备了 5 个试样 (配比的质量分数计, 下同): 纯 PPS; PPS + 15% PTFE; PPS + 15% PTFE + 5% 纳米高岭土; PPS + 15% PTFE + 10% 纳米高岭土; PPS + 15% PTFE + 15% 纳米高岭土。粉料经混和、机械搅拌 (40 min)、干燥 (125 ℃, 3 h)、模压 (60 MPa、保压 20 min), 然后放入烧结炉中加热 (升温速率 5 ℃/h, 310 ℃保温 1 h), 随后打开炉门, 冷至 260 ℃ 以下时取出空冷, 得到 85 mm × 47 mm × 14 mm 的试样。每个试样制成 2 块摩擦实验用试件。

1.2 摩擦磨损实验

摩擦磨损实验在往复式滑动摩擦试验机上进行。图 1 为试验机工作原理示意图。

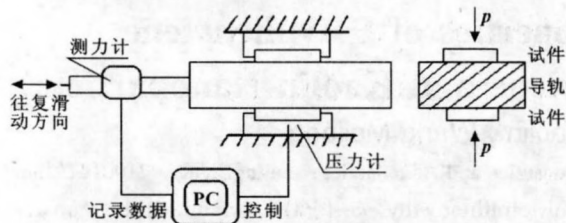


图 1 往复式滑动摩擦试验机示意图

每对试件摩擦距离为 300 m。对偶件导轨材料是经调质处理的 45# 钢, 硬度值为 HRC 38, 表面粗糙度为 R_a 0.8 μm, 尺寸为 210.0 mm × 41.0 mm × 80.0 mm。试验机的往复频率为 1 Hz。摩擦磨损实验在正压力 $p = 5.5$ kN、室温、相对湿度为 $(60 \pm 5)\%$ 的条件下进行。实验数据由计算机采集和记录。实验过程中每 10 min 测量一次试件表面温度。实验前, 试件先后经 180#、500#、1500# 砂纸打磨, 以使表面平整。每次摩擦磨损实验前后, 试件均以丙酮擦拭干净, 用精度为 0.1 mg 的 TG328A (S) 型分析天平称重, 前后质量之差即为磨损量。比磨损率 w_r (以下简称磨损率) 由公式 (1) 计算:

$$w_r = \frac{\Delta m}{\rho F_N S} \quad (1)$$

式中: w_r 为比磨损率 ($\text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$); Δm 为磨损失重 (g); ρ 为试件密度 (g/mm^3); F_N 为试验载荷 (N); S 为摩擦行程 (m)。

2 结果与分析

2.1 摩擦性能

图 2 是 PPS 及其复合材料的摩擦因数随滑动距离的变化曲线。从图中可以看出, 摩擦开始后, 试样摩擦因数随滑动距离的增加而逐渐上升, 到达顶峰后开始下降并趋于稳定。众所周知, 在摩擦开始阶段, 粗糙的试件表面的凸峰随着摩擦的进行逐渐被磨平, 试件与导轨的实际接触面积逐渐变大, 导致摩擦因数由

小到大变化, 直至到达顶峰, 然后随着转移膜的形成, 逐渐下降并趋于稳定。与填充后的 PPS 试样相比, 未填充的 PPS 试样摩擦因数到达顶峰后下降很小。这是由于 PPS 刚性和脆性较大, 难以在对摩面上形成薄而均匀的转移膜^[9-10], 因而摩擦因数变化较小。

从图 2 中还可以发现, 与未填充的 PPS 试样相比 (稳定摩擦因数 0.48 ~ 0.52), 填充后的 PPS 试样则具有较低的摩擦因数 (0.20 ~ 0.36)。并且, 纳米高岭土和 PTFE 共同填充的 PPS 试样比单一 PTFE 填充的 PPS 试样具有更低的摩擦因数, 且纳米高岭土含量越高, 摩擦因数越小。这说明纳米粒子与 PTFE 共同作用, 提高了 PPS 的摩擦性能。纳米粒子作为填料, 一方面有利于薄而均匀转移膜的形成; 另一方面, 超细的刚性纳米粒子可能会使对摩面变得更加光滑, 因而降低了 PPS 的摩擦因数。在本实验中, 最低的稳定摩擦因数由添加 15% PTFE 和 15% 纳米高岭土的 PPS 试样获得, 为 0.20 ~ 0.23。

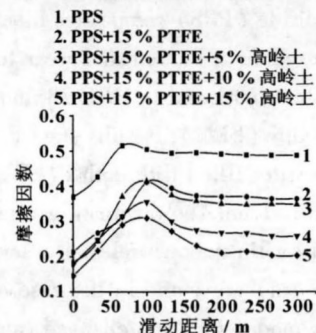


图 2 PPS 及其复合材料的摩擦因数随滑动距离变化曲线

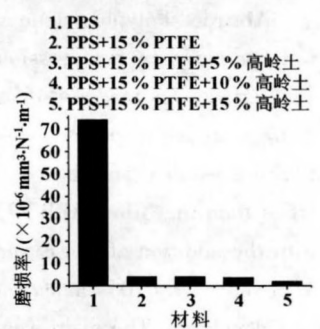


图 3 PPS 及其复合材料的磨损率比较

2.2 磨损性能

PPS 及其复合材料的磨损率见图 3。从图中可以看出, 未填充的 PPS 试样表现出较高的磨损率, 达到 $7.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。而填充后的 PPS 试样磨损率要小得多, 且纳米高岭土含量越高, 磨损率越小。材料 2 和材料 3 的磨损率相近, 分别为 $4.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $3.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。最低的磨损率由 15% PTFE 和 15% 纳米高岭土填充的 PPS 试样获得, 为 $1.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

磨损实验的结果表明: PTFE 的加入可以大幅提高 PPS 的耐磨性, 而纳米高岭土和 PTFE 共同作用可进一步降低其磨损率。由于脆性的 PPS 难以在对摩面形成有效的转移膜, 摩擦过程中与 45# 钢导轨的直接接触导致其具有较高的磨损率。PTFE 具有已知的最低的本体摩擦因数, 且极易形成薄而均匀的转移

膜^[11], 它的加入一方面改善了 PPS 的脆性, 另一方面促进了薄而均匀的转移膜的形成, 故而大幅降低了 PPS 的磨损。而纳米粒子可以提高转移膜和对磨面的结合强度, 并且在一定程度上改善了其韧性^[12], 因而添加了纳米高岭土的 PPS 试样具有较单一 PTFE 填充的 PPS 试样更低的磨损率。

2.3 磨损表面 SEM 分析

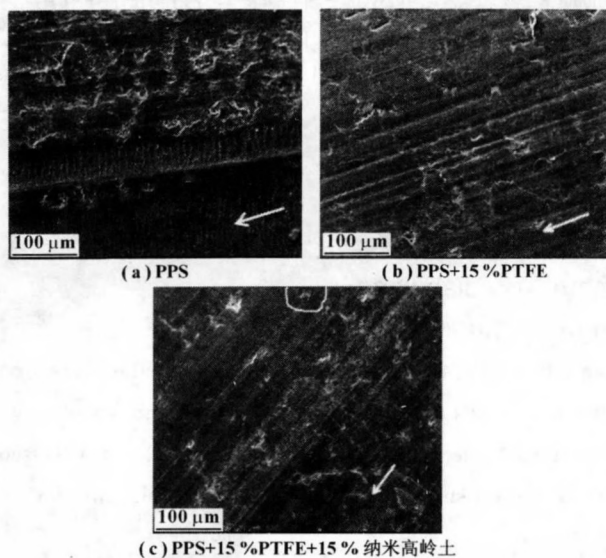


图 4 试样磨损表面的 SEM 照片

图 4 是 PPS 及其复合材料试样磨损表面的扫描电镜观察图片 (箭头表示滑动方向)。很明显, 与填充后的 PPS 试样相比, 未填充的 PPS 试样表面磨损严重得多。从图中可以发现, 未填充的 PPS 试样表面 (图 4 (a)) 存在宽而深的犁沟, 且犁沟底部呈波浪型水纹状, 这是摩擦过程中对磨金属的微凸峰嵌入 PPS 基体, 推挤材料造成其发生塑性流动留下的。另外, 在犁沟周围沿滑动方向存在大量因粘着造成的微坑损伤, 这表明, 对于未填充的 PPS, 粘着磨损是其主要磨损方式。事实上, 根据粘着磨损理论, 材料脆性越大, 越难发生粘着^[13]。本实验中, 未填充的 PPS 发生严重的粘着磨损是由于在摩擦过程中试件表面较高的温度导致表面材料变软而造成的。与此不同的是, PTFE 填充的 PPS 试样磨损表面 (图 4 (b)) 不仅犁沟浅而窄, 而且因粘着造成的微坑损伤也轻微得多, 不难理解这是由于 PTFE 加入后在对磨面上形成了薄而均匀的转移膜, 从而有效降低了硬金属对 PPS 的直接磨损。而 PTFE 和纳米高岭土共同填充的 PPS 试样的磨损表面则更加平滑 (图 4 (c)), 犁沟效应和粘着现象均较轻微。犁沟和嵌入犁沟的碎屑 (图中白色半圆标识之处) 表明磨粒磨损是其主要磨损方式。

3 结论

(1) 填料的加入有效地降低了 PPS 的摩擦因数和磨损率, 且纳米高岭土和 PTFE 共同填充比单一 PTFE 填充更有利于 PPS 摩擦磨损性能的提高。

(2) 本实验中, 试样 PPS + 15% PTFE + 15% (质量分数) 纳米高岭土具有最低的稳定摩擦因数 0.20 ~ 0.23 和最小的磨损率 $1.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

(3) PTFE 和纳米高岭土的加入使 PPS 的主要磨损方式由粘着磨损转变为磨粒磨损。

参考文献

- [1] 梁基照, 刘冠生. 聚苯硫醚复合材料的增强与增韧 [J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16 (5): 46-49.
Liang Jizhao, Liu Guangsheng. Reinforcing and toughening of PPS composites [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2004, 16 (5): 46-49.
- [2] 陈明尧, 毛逢银, 李可彬, 等. 聚苯硫醚的应用 [J]. 化工纵横, 2003, 17 (6): 18-20.
Chen Minyao, Mao Fengyin, Li Kebin, et al. Application of polyphenylene sulfide [J]. Comments & Reviews in C. I., 2003, 17 (6): 18-20.
- [3] 颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕. 耐热性高聚物基自润滑复合材料的研究进展 [J]. 高分子通报, 2001 (2): 18-23.
Yan Hongxia, Ning Rongchang, Ma Xiaoyan. Development in self-lubricating composites of heat-resisting polymer [J]. Polymer Bulletin, 2001 (2): 18-23.
- [4] 颜红侠, 宁荣昌, 张秋禹. 聚苯硫醚在摩擦领域中的应用研究 [J]. 塑料科技, 2001 (1): 9-10.
Yan Hongxia, Ning Rongchang, Zhang Qiuyu. Development of PPS in tribological application [J]. Plastics SCI & Technology, 2001 (1): 9-10.
- [5] 何志敏, 张大伦, 张文栓, 等. 聚苯硫醚/聚四氟乙烯复合材料的研究 [J]. 塑料, 2005, 34 (2): 59-62.
He Zhimin, Zhang Dalun, Zhang Wenshuan, et al. PPS/PTFE blend alloys [J]. Plastics, 2005, 34 (2): 59-62.
- [6] C J Schwartz, S Bahadur. Studies on the tribological and transfer film counterface bond strength of polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles [J]. Wear, 2000, 237: 261-273.
- [7] M H Cho, S Bahadur, A K Pogorian. Friction and wear studies using Taguchi method on polyphenylene sulfide filled with a complex mixture of MoS_2 , Al_2O_3 , and other compounds [J]. Wear, 2005, 258: 1825-1835.
- [8] S Bahadur, C Sunkara. Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nanoparticles of TiO_2 , ZnO , CuO and SiC [J]. Wear, 2005, 258: 1411-1421.
- [9] Q Zhao, S Bahadur. The mechanism of filler action and the criterion of filler selection for reducing wear [J]. Wear, 1999, 225/229: 660-668.

(下转第 192 页)

滑效应→犁沟边缘的凸脊层、塑变层经反复碾压而疲劳剥落,形成磨粒→摩擦高温时细小的 Al_2O_3 粒子膜层具有很好的自润滑性及研磨作用,而嵌入铜基体中的硬磨粒会加快硬件的磨损。

2.5 台架考核

使用本研制材料做成的动密封环,接连装于二台航空柱塞泵(轴尾动密封 $p_c v = 2.7、8.9 \text{ MPa} \cdot \text{m/s}$)中进行 1 000 h 以上(900 h + 120 h)台架考核证实,与使用浸铜碳石墨(M101C)相比,在同样条件下泄漏量平均下降了 2~4 倍(由原平均泄漏量 0.223~0.338 mL/h,下降至 0.058 mL/h),并且分解检查密封面无可测磨损。

3 结论

(1) 在添加石墨、纳米镍及氧化铝粒子的烧结青铜中,微米石墨成团块状,而纳米石墨则成网状分布。石墨质量分数从 5% 增加到 10% 时(nm- Al_2O_3 及 nm-Ni 各为 5%),石墨的纳米粒子较之微米粒子使材料的抗弯强度、抗压强度下降 36% 及 5.9%,而磨损体积增大 70%,材料呈现脆化,加工性极差。因而,石墨的粒径和含量是影响烧结青铜性能的最主要因素。

(2) 烧结青铜中微米石墨质量分数为 10%,氧化铝、镍各为 5% 时,氧化铝和镍的纳米粒子较之微米粒子使抗弯强度增加 29%、磨损体积减少 21%、加工性有所改善,而抗压强度略有下降。

(3) 优化出的 1-7# 材料(μm -石墨 2.5%, nm- Al_2O_3 5%, nm-Ni 2.5%, 其余青铜)综合性能最好,具有强度高、导热性好、易磨合、抗干磨及成本低等优点。台架试车考核 1 000 h 以上,与原用浸铜石墨材料相比泄漏量平均下降了 2~4 倍,并且密封面无可测磨损。

参考文献

- [1] M B 彼得森, W O 怀特. 磨损控制手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1994.
- [2] 贵州金江航空液压有限责任公司. PH17 粉末冶金密封圈鉴定资料. 2003.
- [3] 黄兴, 林源. 新世纪密封技术面临的问题及其发展趋势 [J]. 润滑与密封, 2002 (3).
- [4] 孙见君, 魏龙, 顾伯勤. 机械密封的发展历程与研究动向 [J]. 润滑与密封, 2004 (4): 128-131.
Sun Jianjun, Wei Long, Gu Boqin. Development Course and Research Trend on the Mechanical Seal [J]. Lubrication Engineering, 2004 (4): 128-131.
- [5] 岳美娥, 周惠娣. 纳米微粒在摩擦学中的应用 [J]. 润滑与密封, 2003 (2): 85-87.
Yue Meie, Zhou Huidi. Application of Nanoparticle in Tribology [J]. Lubrication Engineering, 2003 (2): 85-87.
- [6] 王庆年, 等. 国外某些金属基自润滑复合材料的开发与进展 [J]. 摩擦学学报, 1997, 17 (1): 89-95.
WANG Qingnian, et al. Research and development on the metal-matrix self-lubricating composites overseas [J]. Tribology, 1997, 17 (1): 89-96.
- [7] 学与工程, 2003, 19 (6): 104-107.
Chen Zhaobin, Li Tongsheng, Yang Yuliang, et al. Mechanical and tribological properties of PA66/PPS blends (1) [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19 (6): 104-107.
- [12] Liang J Z. Toughening and reinforcing in rigid inorganic particle filled polypropylene: A review [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83 (7): 1547-1555.
- [13] 温诗铸. 摩擦学原理 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 410-416.
- [5] 卢家琪, 李春生. 汽轮机油中 T746 防锈剂含量的红外光谱法测定 [J]. 华北电力, 2002 (7): 59-61.
LU Jiaqi, LI Chunsheng. Analysis T746 by FT-IR and obtaining the content of T746 in Turbine Oil [J]. Power of Huabei, 2002 (7): 59-61.

(上接第 161 页)

- [10] 曾敏, 向定汉, 吴红艳. 再生聚四氟乙烯粉末填充聚甲醛复合材料的摩擦磨损特性研究 [J]. 润滑与密封, 2006 (1): 97-99.

Zeng Min, Xiang Dinghan, Wu Hongyan. A study on the friction and wear behavior of polyoxymethylene filled with regenerated polytetrafluoroethylene powders [J]. Lubrication Engineering, 2006 (1): 97-99.

- [11] 陈兆彬, 李同生, 杨玉良, 等. 聚酰胺/聚苯硫醚共混物摩擦学性能研究——(I) 干摩擦 [J]. 高分子材料科

(上接第 166 页)

QIAN Yaning, LI Chunsheng, WANG Jianhua, et al. Analysis of Organic Compounds in Water Separated Emulsified Steam Turbine Oil [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2005, 11 (4): 296-299.