

聚酰亚胺复合材料与不同对偶材料 滑动摩擦磨损性能

黄丽坚, 朱 鹏, 王晓东, 宋艳江, 黄 培
(南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 本文考察了碳纤维 (CF) 和固体润滑剂 (LW) 填充热塑性聚酰亚胺 (TPA) 复合材料与 45# 钢、镍铬合金以及铜对摩时的摩擦磨损性能, 利用 SEM 和光学显微镜观察磨损表面形貌. 研究表明: 与硬度高的钢和镍铬合金摩擦时, 由于 CF 的增强和承载作用降低了材料的摩擦系数与磨损率, LW 的加入增强了转移膜与对偶面间的结合力, 进一步降低 TPA 的摩擦系数; 与较软的铜摩擦时, 由于铜偶件存在较大磨损, 破坏了转移膜的稳定性, TPA 及其复合材料的摩擦性能较差; TPA 与钢和镍铬合金摩擦时以黏着磨损为主, 与铜摩擦时以磨粒磨损为主. 薄而均匀的转移膜有利于摩擦系数与磨损率的降低.

关键词: 聚酰亚胺; 碳纤维; 对偶件; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2008)06-0546-05

聚合物材料具有良好的摩擦性能, 广泛应用于无润滑工况条件. 与金属和陶瓷不同, 聚合物材料如 PTFE、PI 等在滑动过程中可在偶件表面上形成转移膜而具有自润滑作用.

研究表明聚合物材料的物性和工况条件对转移膜的形成有较大影响. Bahadur^[1]从能量的角度考察了填料特性对聚合物转移膜的影响, 发现减摩填料可以增强转移膜与对偶表面间的结合力, 促进聚合物向对偶表面的转移. Wang^[2]研究了金属偶件表面的成分对聚合物摩擦学性能的影响, 转移膜的 n-p-n 结构能够提高聚合物的摩擦学性能. Samyn^[3]研究发现在空气或中低温条件下水分子与 PI 高分子链以氢键结合, 阻碍了 PI 分子链的伸展, 造成 PI 的摩擦和磨损较大. 但通过加入增强纤维与固体润滑剂可以改善 PI 转移膜的形成, 提高 PI 的摩擦学性能^[4].

在聚合物与金属对摩方面, 通过复合改性聚合物材料, 改善摩擦磨损性能的研究较多, 但针对偶件的研究较少, 因此本文制备了含碳纤维和固体润滑剂的热塑性聚酰亚胺 (TPA) 复合材料, 选用 3 种典型的金属作对偶件, 重点考察了偶件对 TPA 及其复合材料转移膜的影响, 初步探讨了 TPA 复合材料的

磨损机理.

1 实验部分

1.1 原料及材料制备

实验所用热塑性聚酰亚胺 (TPA) 模塑粉的密度为 1.35 g/cm^3 , 粒度为 0.074 mm , 玻璃化转变温度 (T_g) 为 260°C , 自制^[5]. 碳纤维 (CF), 直径为 $9 \sim 12 \mu\text{m}$, 长径比为 10, 上海碳素厂提供. 矿物质润滑剂 (LW)^[6], 南京工业大学先进聚合物研究所提供.

TPA 和填料按质量比机械混合后, 热模压成型, 模压温度 340°C , 压力 12 MPa , 保温保压 1 h , 降温至 100°C 脱模. 加工成尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times \phi 25 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的环试样, 经砂纸打磨后试样表面粗糙度为 $R_a = 0.05 \mu\text{m}$.

摩擦对偶件为三种金属材料 45# 钢、镍铬合金、铜, 具体性能列于表 1. 偶件加工尺寸为 $\phi 34 \text{ mm} \times \phi 22 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, 砂纸打磨后偶件的表面粗糙度为 $R_a = 0.05 \mu\text{m}$, 采用上海泰明光学仪器有限公司 HXD-1000 型数字式显微硬度仪按照 GB T230-1 测量偶件硬度.

1.2 材料性能表征

采用 MPX-2000 型摩擦磨损试验机测试材料的

基金项目: 江苏省材料摩擦学重点实验室开放基金项目资助 (kjsmcx04001).

收稿日期: 2008-03-03; 修回日期: 2008-08-07; 联系人黄培, e-mail: Phuang@njut.edu.cn

作者简介: 黄培, 男, 1967 年生, 教授, 主要从事功能高分子材料研究工作.

表 1 偶件材料物性

Table 1 Properties of counterpart materials		
Counterparts	Density/(g·cm ⁻³)	Hardness/MPa
Steel	7.74	159.8
NiCr	8.27	195.2
Cu	8.38	123.3

摩擦磨损性能,摩擦接触形式为环环式,室温无油润滑条件,相对滑动速度 0.57 m/s,载荷 0.5 MPa,测试时间为 120 min 试验前用 600[#]氧化铝耐水砂纸打磨抛光试样和对偶件并用丙酮清洗干净.摩擦系数通过测量摩擦力矩确定,并由摩擦试验机自动记录,摩擦系数取摩擦最后阶段 20 min 内的平均值.用精度为 0.1 mg 的电子天平测定试样与偶件磨损前后的质量损失,进而计算材料体积磨损率.每个试样重复测试 3 次,并取其平均值作为测试结果.

采用 FEI 公司的 QUANTA200 型低真空扫描电子显微镜 (ESEM) 观察材料磨损表面的形貌特征, Cambridge Instrument 公司的 Galen 型光学显微镜观察转移膜的形成.

2 结果与讨论

2.1 TPI 复合材料摩擦性能

TPI 及其复合材料与三种对偶材料摩擦时的摩擦系数测试结果见表 2 可见,纯 TPI 与金属对摩时

表 2 TPI 及其复合材料与金属偶件配副时摩擦系数

Table 2 Friction coefficient of TPI composites against different counterparts			
Samples	Friction coefficient μ		
	Steel	NiCr	Cu
Pure TPI	0.29	0.30	0.34
TPI+30%CF	0.22	0.25	0.33
TPI+30%CF+5%LW	0.07	0.12	0.32

摩擦系数相对较大.对于钢和镍铬合金,CF 起到增强和自润滑作用,降低了 TPI 的摩擦系数,LW 的加入可使复合材料的摩擦系数进一步降低.但与铜摩擦时,CF 与 LW 的加入对 TPI 摩擦系数的影响不明显,三种 TPI 材料的摩擦系数均较大.分析认为,聚合物的摩擦系数与转移膜的形成有很大关系.TPI 复合材料在钢和镍铬合金表面可形成转移膜,降低摩擦系数,但在铜偶面转移膜不易形成或不连续,导致摩擦性能较差.

由典型 TPI 复合材料与钢配副的摩擦系数变化

曲线(图 1)可以看出,摩擦初期由于接触表面的微突体发生相互啮合、碰撞及弹性变形^[7],TPI 材料的摩擦系数较高.随着过程的进行,微突体被削平,真实接触面积增大,摩擦系数迅速下降并趋于稳定.CF 的增强和承载作用可以降低 TPI 的摩擦系数,随后由于断裂的 CF 不断聚集,刮擦接触表面,使得摩

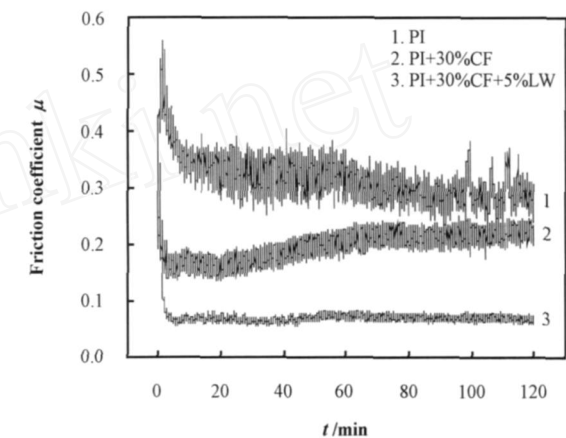


Fig 1 On-line measurements of friction coefficient of TPI composites against steel counterpart

图 1 TPI 复合材料摩擦系数随时间变化 (钢偶件)

擦系数又有所增大.而固体润滑剂 LW 的加入可以增强转移膜与对偶表面间的结合力,促进 TPI 向对偶面的转移,并减少 CF 对 TPI 的刮擦,因此摩擦系数低且稳定.

研究发现,TPI 与镍铬合金摩擦时,摩擦系数变化趋势与图 1 相似,仅摩擦系数的数值不同.而 TPI 与铜摩擦时摩擦系数波动较剧烈,如图 2 所示.可以

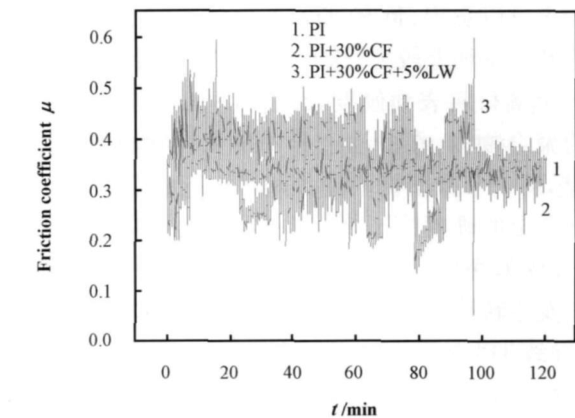


Fig 2 On-line measurements of friction coefficient of TPI composites against with Cu counterpart

图 2 TPI 复合材料摩擦系数随时间变化 (铜偶件)

看出,磨合期的 TPI 摩擦系数较低,主要是铜偶面的微突体相对较软,对 TPI 表面的刮削作用不及钢和

镍铬合金,表现为初始的低摩擦系数.随着摩擦过程的进行,较软的铜微突体被磨损发生脱落形成磨粒磨损,造成摩擦系数上升. CF加入后 TP I的摩擦系数略有降低,加入 LW 后复合材料的摩擦系数出现周期性变化. 分析认为,在摩擦过程中 LW 可形成转移膜阻止复合材料与铜偶件的直接接触,从而降低了 TP I的摩擦系数,但由于铜较软易被磨损^[8],形成的磨粒与 CF一同刮擦转移膜,导致转移膜破坏, TP I的摩擦系数再次增大. 因此在摩擦过程中发生转移膜形成 破坏 再形成 再破坏的循环过程,引起摩擦系数的周期性变化.

2 2 聚酰亚胺复合材料磨损性能

TP I及其复合材料与不同偶件的磨损性能结果如表 3所示. 与纯 TP I相比,由于 CF具有增强和承

表 3 TP I复合材料与不同对偶材料配副时的磨损率
Table 3 Wear rate of TP I composites aga inst different counterparts

Samples	Wear rate/(10 ⁻¹⁴ m ³ · N ⁻¹ · m ⁻¹)		
	Steel	NI Cr	Cu
Pure TP I	15. 5	74. 5	101. 0
TP I+ 30% CF	2. 6	5. 1	16. 3
TP I+ 30% CF + 5% LW	0. 4	0. 9	6. 5

载作用,减少了粘结点的剪切破坏和真实接触面积^[9], TP I复合材料的磨损率下降了一个数量级. LW 的加入起到润滑作用并形成转移膜,从而进一步降低 TP I复合材料的磨损.

聚合物材料的磨损与机理具有重要关系,在磨损机理类似的情况下偶面的性质对其有较大影响. 从表 3可以看出,同种 TP I复合材料与三种金属摩擦的磨损率相差较大,这是因为 TP I与金属对摩时,由于金属材料表面硬度较大,其坚硬的微凸峰突入软的聚合物内,在滑动过程中将聚合物材料刮削下来,起到一个微型切削的作用^[10],造成 TP I的磨损. 镍铬合金的硬度高于钢,其对 TP I的切削作用更明显,表现为磨损率大于与钢对摩. TP I与铜对摩的过程中发生转移膜形成 破坏 再形成 再破坏的循环过程,导致 TP I材料的磨损过大.

结合偶件磨损情况 (表 4)可以看出,在摩擦过程中由于 CF脱落成为磨粒,形成“三体 磨损,易划伤偶件表面,从而增大了偶件的磨损. 进一步加入 LW 可形成良好的转移膜,减轻 CF对偶件造成的磨粒磨损,表现为偶件磨损减小. 同时可以看出,铜的磨损较大,这也进一步表明了铜偶件在摩擦过程中发生了磨损行为.

表 4 金属偶件的磨损率

Table 4 Wear rate of counterparts

Samples	Wear rate/(10 ⁻¹⁶ m ³ · N ⁻¹ · m ⁻¹)		
	Steel	NI Cr	Cu
Pure TP I	6. 5	6. 6	10. 1
TP I+ 30% CF	52. 5	68. 9	124
TP I+ 30% CF + 5% LW	15. 7	26. 5	41. 4

2 3 磨损表面形貌分析

TP I及其复合材料材料与钢配副时磨损表面形貌如图 3所示. 从图 3(a)可以看出,纯 TP I与钢摩擦后磨损表面存在黏着和塑性变形的痕迹,摩擦面存在较多片状撕裂和树脂转移留下的空隙,因此黏着磨损为主要磨损机理,对应的钢表面上形成不连续和不均匀的转移膜 [图 3(d)],该转移膜在偶件钢表面的结合力较弱,因而易于剥落,这使得纯 TP I的磨损率较高. 加入 CF后, TP I磨损表面存在裸露的纤维 [图 3(b)],此时 TP I的磨损以黏着磨损为主并伴有轻微磨粒磨损. 对应钢偶件表面形成的转移膜较为连续和均匀 [图 3(e)],这说明 CF能增强转移膜与偶面的结合力. 图 3(c)显示, LW 加入后 TP I复合材料磨损表面趋于平整,脱落和断裂的纤维较少,磨粒磨损迹象减轻,有较为明显的基体熔融和轻微的黏着,这表明 LW 起到良好的润滑作用,对偶面上明显形成了一层薄而平整且致密的转移膜 [图 3(f)]. 这也是 LW 增强 TP I复合材料具有更好耐磨性的原因.

TP I及其复合材料与铜配副时磨损表面形貌如图 4所示. 纯 TP I磨损表面 [图 4(a)]呈现塑性变形,材料以疲劳磨损为主,对应的铜表面存在犁沟 [图 4(d)]. 加入 CF后, TP I复合材料磨损表面存在线状且较深较宽的犁沟 [图 4(b)],这是由于 CF和铜颗粒的磨粒作用对材料表面造成严重的磨损,同时也对铜表面造成划痕 [图 4(e)]. 图 4(c)显示 LW 的加入降低了 TP I的磨粒磨损,但磨损表面存在裸露的 CF以及纤维脱落留下的凹槽,对应铜表面上形成了一层薄的转移膜 [图 4(f)],降低了铜的磨损.

3 结论

a 与硬度高的钢和镍铬合金摩擦时, CF的增强和承载作用可降低 TP I的摩擦系数与磨损率, LW 在对偶表面形成了良好转移膜,进一步降低 TP I的摩擦系数.

b 与较软的铜摩擦时,由于铜偶件存在磨损,

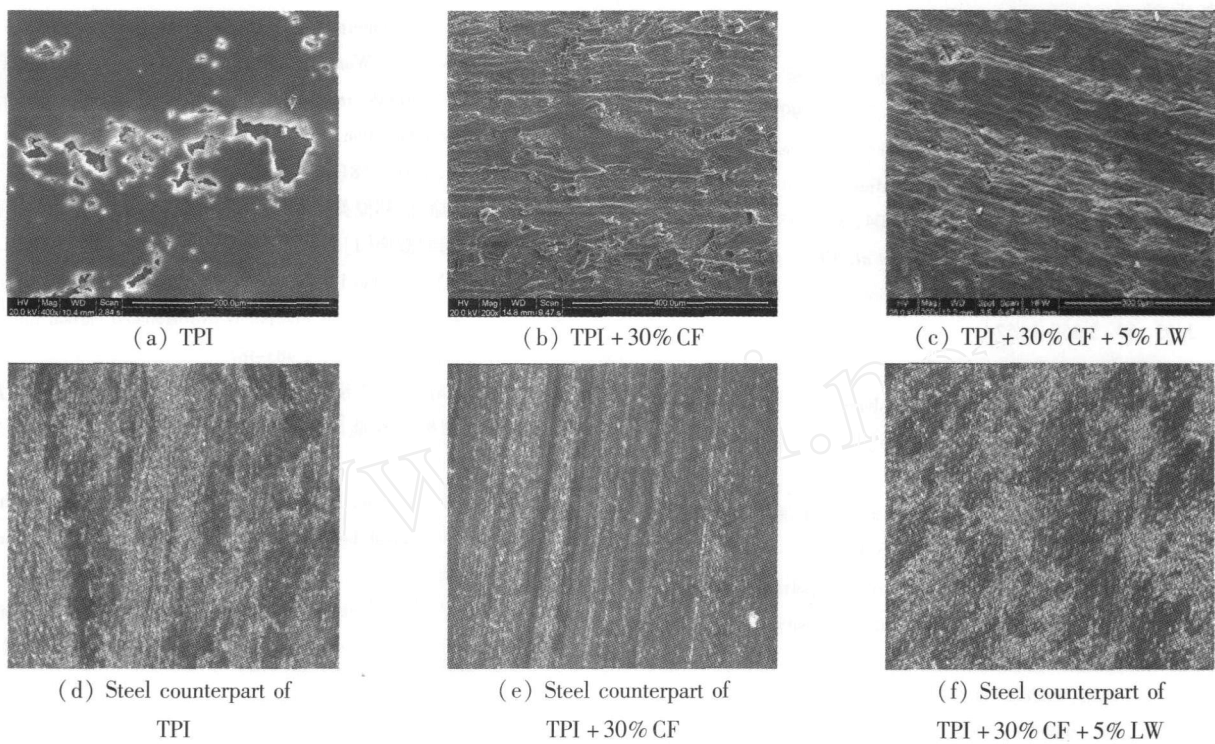


Fig 3 Wear surfaces of TPI composites and steel counterpart (a, b, c: TPI composites, by SEM; d, e, f: steel counterpart, by optical photograph)

图 3 TPI 复合材料及钢偶件磨损表面形貌

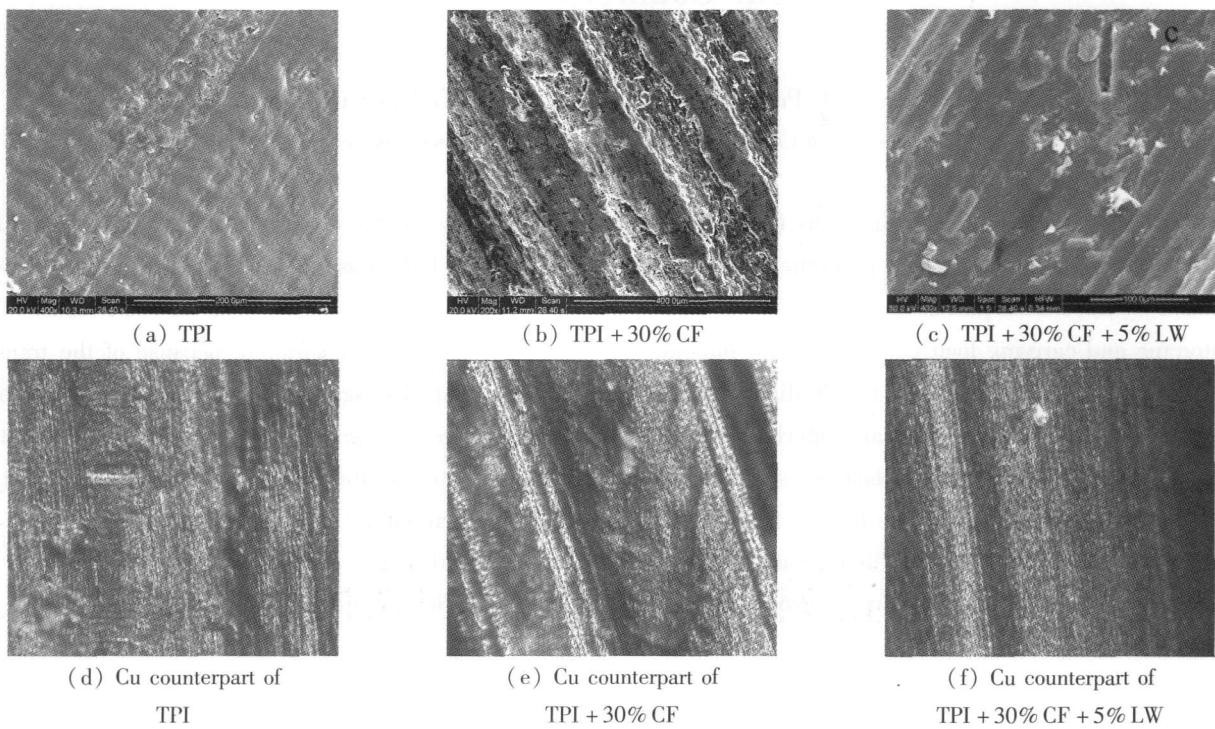


Fig 4 Wear surfaces of TPI composites and Cu counterpart (a, b, c: TPI composites, by SEM; d, e, f: Cu counterpart, by optical photograph)

图 4 TPI 复合材料及铜偶件磨损表面形貌

破坏了转移膜的稳定性，TPI及其复合材料的摩擦系数和磨损率较大。

c TP I及其复合材料与 45#钢和镍铬合金以黏着磨损为主，与铜摩擦时以磨粒磨损为主。

参考文献:

- [1] Bahadur S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology[J]. *Wear*, 2000, 245: 92-99.
- [2] Wang C B, Yan M F, Wang Y. The influence of metal surface composition on the tribological properties of filled PTFE/steel couples[J]. *Tribology International*, 2004, 37: 645-650.
- [3] Samyn P, Quintelier J, Baets P D, *et al*. Characterisation of polyimides under high temperature sliding[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 2 850-2 857.
- [4] Jia J H, Zhou H D, Gao S Q, *et al*. A comparative investigation of the friction and wear behavior of polyimide composites under dry sliding and water-lubricated condition[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 356: 48-53.
- [5] 黄健, 黄培, 时钧. 新型均苯型芳香族聚酰亚胺的研究[J]. *南京工业大学学报*, 2002, 24(3): 43-45.
Huang J, Huang P, Shi J. A novel aromatic polyimide synthesized from BMDA[J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2002, 24(3): 43-45.
- [6] 黄培, 王晓东, 宋艳江. 聚合物基自润滑复合材料及其制备方法[P]. CN 1958671, 2006.
- [7] Zhu P, Wang X, Wang X D, *et al*. Tribology performances of molybdenum disulfide reinforced thermoplastic polyimide under dry and water lubrication conditions[J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2006, 58(4): 195-201.
- [8] 李红轩, 徐兆, 郝俊英, 等. 摩擦偶件材料对非晶含氢碳薄膜摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(6): 483-487.
Li H X, Xu T, Hao J Y, *et al*. Effect of matching materials on the tribological properties of amorphous hydrogenated carbon film[J]. *Tribology*, 2004, 24(6): 483-487.
- [9] 王军祥, 葛世荣, 李凌. 偶件表面粗糙度对碳纤维增强尼龙复合材料摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2001, 21(2): 106-109.
Wang J X, Ge S R, Li L. Effect of counterpart surface roughness on the tribological behavior of carbon fiber reinforced polyamide 1010 composites[J]. *Tribology*, 2001, 21(2): 106-109.
- [10] Samyn P, Schoukens G, Quintelier J. Friction, wear and material transfer of sintered polyimides sliding against various steel and diamond-like carbon coated surfaces[J]. *Tribology International*, 2006, 39: 575-589.

Friction and Wear of Polyimide Composites Sliding against Different Counterpart Materials

HUANG Li-jian, ZHU Peng, WANG Xiao-dong, SONG Yan-jiang, HUANG Pei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Effect of counterpart materials (45[#] steel, nickel chrome alloy and Cu), carbon fibers and internal mineral lubricants on the tribological properties of the thermoplastic polyimide (TPI) was studied. The worn surfaces were analyzed by SEM and optic microscope. Carbon fiber reduced friction coefficient and wear rate of TPI because of its reinforcing and carrying load capability, and mineral lubricant reduced friction coefficient because of the transfer layers. The tribological property of TPI sliding against Cu was worse than that against 45[#] steel and nickel chrome alloy due to mass loss of counterpart materials. SEM and optic microscope photographs of wear surface revealed that the wear mechanism of the TPI composites was characterized by adhesion and abrasive wear. The thin and protective transfer films were favourable for low friction coefficient and low wear rate.

Key words: polyimide, carbon fiber, counterpart materials, friction and wear

Author: HUANG Pei, male, born in 1967, Professor, e-mail: Phuang@njut.edu.cn