

聚四氟蜡粘结复合涂层的摩擦磨损性能研究

宋浩杰^{1,2}, 张招柱¹, 罗状子¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 在 45° 钢块表面采用喷涂方法制备了聚四氟蜡粘结复合涂层和聚四氟乙烯粘结复合涂层, 采用傅立叶红外光谱仪分析聚四氟蜡粘结复合涂层在不同固化温度下的结构变化, 在国产 MHK-500 型摩擦磨损试验机上考察固化温度、载荷及速度对 2 种复合涂层摩擦磨损性能的影响, 采用扫描电子显微镜和光学显微镜观察复合涂层磨损表面及其偶件环磨损表面的形貌. 结果表明: 固化温度对聚四氟乙烯粘结复合涂层耐磨寿命的影响不大, 而对聚四氟蜡粘结复合涂层的耐磨寿命影响很大; 在 120 °C 固化时聚四氟蜡粘结复合涂层的耐磨寿命比在常温固化时提高 1 倍; 速度与载荷对聚四氟蜡粘结复合涂层摩擦磨损性能的影响较大, 在低载荷、高速试验条件下, 复合涂层具有良好的减摩耐磨性能.

关键词: 固化温度; 聚四氟蜡; 聚四氟乙烯; 复合涂层; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2007)01-0045-05

随着现代塑性加工技术的进步及航空、航天和汽车工业的飞速发展, 复杂形状零件和难变形材料的塑性加工需求越来越大, 采用表面工程技术在材料表面制备一层或多层减摩抗磨涂层可以弥补材料的不足以及液体润滑的失效^[1]. 含氟聚合物为常用固体润滑剂, 具有优良的化学稳定性及双疏性, 其中聚四氟乙烯及其复合材料作为固体润滑材料的研究和应用较为广泛^[2-8].

聚四氟蜡 (POLYFLUO-150 Wax, 简称 PFW) 是聚乙烯蜡和聚四氟乙烯独特的化合物, 具有高硬度、润滑性和抗划痕及防粘连等性能良好, 同时具有较低熔点和价格便宜, 适用于低温固化型涂层等. 单组分湿固化聚氨酯具有很好的粘结性、耐冲击和抗腐蚀性能. 尽管人们对氟聚合物固体粘结涂层进行了研究, 但有关聚四氟蜡粘结复合涂层摩擦磨损性能的研究还不多见^[9]. 鉴于此, 本文作者考察了固化温度、载荷和速度对聚四氟蜡粘结复合涂层摩擦磨损的影响, 以期聚四氟蜡作为涂层材料的应用提供实验依据.

1 实验部分

1.1 粘结润滑涂层制备

试验所用单组分湿固化聚氨酯树脂 (简称 PU,

固含量 50%, 固化后密度 1.19 g/cm³) 为上海新华树脂厂生产; 聚四氟蜡 (PFW) 为 Micro Powders 公司 POLYFLUO-150 WAX 牌号产品, 熔点 108 °C、密度 1.15 g/cm³; 辐照聚四氟乙烯 (辐照源 60 Co 射线 2.6 × 10⁴ Gy/h, 兰州辐照中心) 由济南化工厂生产. 将聚四氟乙烯和聚四氟蜡分散于酮和芳香烃组成的混合溶剂中, 并置于超声波中超声处理 15 min, 然后加入体积比 (7:3) 的聚氨酯树脂并摇匀. 采用荷花牌 No. 2 喷枪在氮气压力 0.1 ~ 0.2 MPa 下将涂料喷涂到尺寸 12.7 mm × 12.7 mm × 19 mm 的 45° 钢块表面, 于室温、环境相对湿度 RH = 60% ~ 70% 下固化 2 d 再放入烘箱中分别按 20 °C、60 °C、120 °C、150 °C 和 250 °C 固化 4 h, 自然冷却至室温时取出在室温下固化 7 d, 即得所需涂层. 涂层厚度处于 30 ~ 40 μm, 表面粗糙度 R_a = 0.8 ~ 1.1 μm.

1.2 性能评价

采用傅立叶转换红外光谱仪 (FT-IR) 考察不同固化温度下聚四氟蜡复合涂层的结构变化. 在 MHK-500 型环块摩擦磨损试验机上评价聚四氟乙烯和聚四氟蜡复合涂层的摩擦磨损性能, 接触形式为线接触. 采用 800# 金相砂纸打磨偶件环 (GCr15 钢, 850HV, φ49.2 mm × 12 mm) 至表面粗糙度 R_a = 0.1 μm 后, 采用丙酮棉球擦净. 试验条件: 载荷为

基金项目: 国家自然科学基金委创新研究群体科学基金资助项目 (50421502).

收稿日期: 2006-01-25; 修回日期: 2006-04-15. 联系人张招柱, e-mail: zzzhang@ns.lzh.ac.cn

作者简介: 张招柱, 男, 1965 年生, 研究员, 博导, 目前主要从事特种润滑材料制备及其摩擦磨损性能研究.

320 N, 速度 2.56 m/s, 时间 60 min, 干摩擦、室温、环境相对湿度 $RH = 20\% \sim 30\%$. 由测得的摩擦力矩计算摩擦系数 (摩擦系数取稳定后的平均值). 用 2206 型表面粗糙度测量仪测量涂层的磨损厚度, 每组数据均为 3 次平行试验结果的平均值, 涂层的耐磨寿命用单位厚度的摩擦距离表征. 采用 JSM-5600LV 型

扫描电子显微镜 (SEM) 观测试样磨损表面形貌. 采用光学显微镜分析偶件环上转移膜的分布情况.

2 结果与讨论

2.1 固化温度对聚四氟蜡粘结涂层结构的影响

图 1 所示为聚四氟蜡粘结复合涂层在不同固化

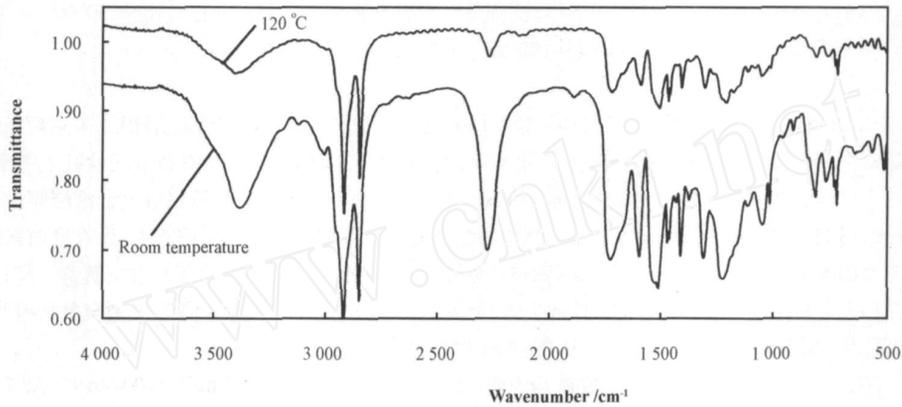


Fig 1 FT-R of the PFW bonded composite coating at different curing temperature

图 1 不同温度固化下聚四氟蜡粘结复合涂层的 FT-R 谱图

温度下的 FT-R 谱图. 可以看出, 位于 3405 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 —OH 或 —NH_2 的强吸收峰, 而位于 2272 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 —NCO 的强吸收峰, 位于 1730 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 —C=O 的强吸收峰. 120 °C 固化涂层谱图上, 波数 3405 cm^{-1} 、 2272 cm^{-1} 、 1730 cm^{-1} 的吸收峰强度均比常温固化下相应波数的吸收峰强度低, 说明在 120 °C 固化时,

涂层中的活泼基团又进一步反应, 消耗了 —OH 或 —NH_2 与 —NCO 基团, 使涂层的结构更加致密、抗磨性增强, 同时, 在高温下残留于涂层中的丙酮溶剂进一步挥发, 减少了涂层缺陷^[3].

2.2 复合涂层的摩擦磨损性能

图 2 给出了固化温度对聚四氟蜡及聚四氟乙烯粘结复合涂层摩擦磨损性能的影响. 可以看出: 在本

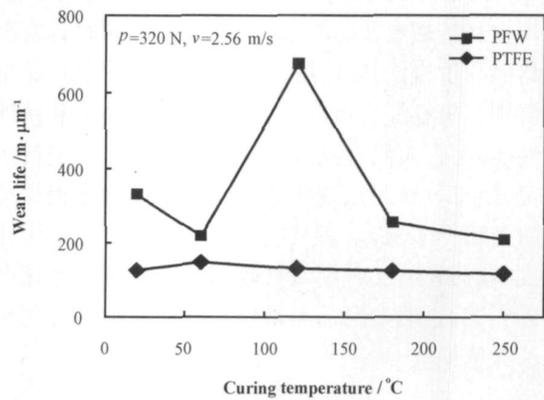
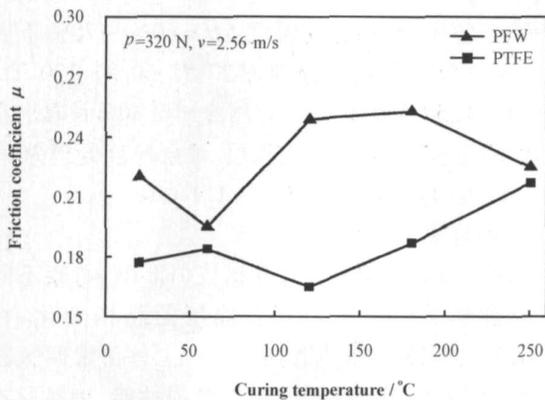


Fig 2 Effect of curing temperature on friction coefficient and wear life of the PTFE or PFW bonded composite coating

图 2 固化温度对聚四氟蜡及聚四氟乙烯粘结复合涂层摩擦磨损性能的影响

试验范围内, 聚四氟乙烯粘结复合涂层的摩擦系数和耐磨寿命均比聚四氟蜡粘结复合涂层低; 固化温度对聚四氟乙烯粘结复合涂层的耐磨寿命影响较小, 随固化温度的升高, 涂层的耐磨寿命几乎不变;

而聚四氟蜡粘结复合涂层的耐磨寿命受固化温度的影响较大, 在 120 °C 固化时涂层的耐磨性能最佳, 耐磨寿命为常温固化下的 2 倍. 这可能是由于聚四氟乙烯的表面能比聚四氟蜡的表面能低, 其与聚氨酯

树脂的表面能相差太大而不能与聚氨酯树脂很好相容^[5],大量的填料粒子加入后阻碍了链段运动,且粒子越多,阻碍越严重,从而降低了聚四氟乙烯粘结复合涂层的抗磨性能^[8].

图 3 所示为速度对聚四氟蜡粘结复合涂层摩擦磨损性能的影响(120 °C 固化).可以看出:随着速度增加,复合涂层的摩擦系数降低;涂层的耐磨寿命随

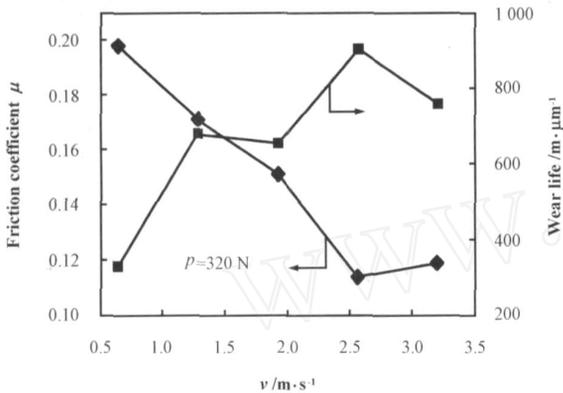


Fig 3 Variation of friction coefficient and wear life with sliding speed for the PFW bonded composite coating

图 3 聚四氟蜡粘结复合涂层摩擦磨损性能随速度变化的关系曲线

线.可见,随着载荷的增加,复合涂层的摩擦系数降低,耐磨寿命从 1 843 m/μm 急剧降至 170 m/μm,然后几乎不变.这可能是由于随着载荷的增加,复合涂层的塑性变形增大,偶件环表面摩擦产生的热释放出来,使涂层表面发生软化和熔融,涂层的剪切强度降低,导致复合涂层的摩擦系数随载荷增加而减小^[6].同时复合涂层转移倾向增强,但是粘着性变差,不容易形成转移膜,从而导致复合涂层的抗磨性变差.

2.3 磨损表面形貌分析

图 5 示出了在常温与 120 °C 固化下聚四氟蜡粘结复合涂层的表面和磨损表面形貌 SEM 照片及其相应偶件磨损表面的光学显微镜照片.可以看出,在常温固化时,聚四氟蜡粘结复合涂层表面存在缺陷,涂层表面布满小孔 [图 5 (a)],这可能是由于涂层中溶剂挥发所导致.在 120 °C 固化时,涂层的表面变得相对光滑,缺陷减少 [图 5 (b)],这是由于在高温固化过程中,聚氨酯链发生移动,使表面软化、流动,修复了一些缺陷,使涂层的抗磨性能得到提高.常温与 120 °C 固化下聚四氟蜡粘结复合涂层的磨损表面均发生了轻微的粘着磨损 [图 5 (c和 d)],常温固化下其磨损表面的粘着磨损程度比 120 °C 固化下大.

速度增加而增大,在 2.56 m/s 时复合涂层的抗磨效果最佳.这是由于聚四氟蜡粘结复合涂层的导热性不良,在摩擦时热量积聚在摩擦表面而造成温升,导致复合涂层表面熔融,降低了涂层的剪切强度,从而使涂层的摩擦系数降低.

图 4 所示为在 120 °C 固化下聚四氟蜡粘结复合涂层的摩擦系数及耐磨寿命随载荷变化的关系曲

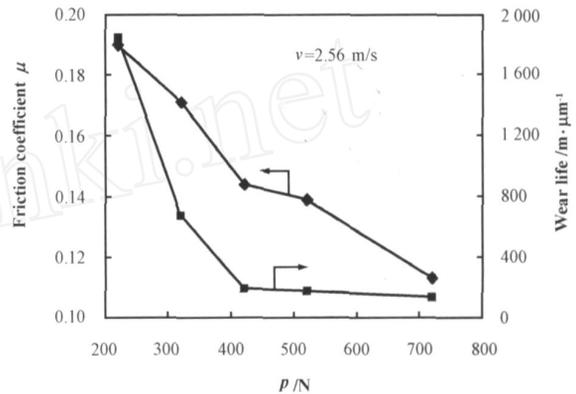


Fig 4 Variation of friction coefficient and wear life with applied load for the PFW bonded composite coating

图 4 聚四氟蜡粘结复合涂层摩擦磨损性能随载荷变化的关系曲线

这是由于在 120 °C 下,聚四氟蜡呈熔融状态,可以修补涂层缺陷;另外,在高温下保留在涂层中的溶剂进一步挥发而使涂层更加致密.结合图 1 可以看出,在 120 °C 固化时,涂层中 —OH 或 —NH₂ 与 —NCO 基团比常温固化时少,致使复合涂层在 120 °C 固化下的抗磨性优于常温固化下的抗磨性.同时,常温与 120 °C 固化时复合涂层均在偶件环上形成了较多的转移膜 [图 5 (e和 f)].但在 120 °C 固化时所形成的转移膜分布较均匀且较薄,在摩擦过程中不易被刮掉.

3 结论

a 在整个固化温度范围内,聚四氟蜡粘结复合涂层的抗磨性优于 PTFE 粘结复合涂层的抗磨性,在 120 °C 固化时聚四氟蜡粘结涂层的耐磨寿命是常温固化下的 2 倍.

b 载荷与速度对聚四氟蜡粘结复合涂层的摩擦磨损性能影响很大,在低载荷条件下,复合涂层具有优异的抗磨性能,随着载荷增加,复合涂层的耐磨寿命急剧下降,同时复合涂层的摩擦系数随速度增加而减小,其耐磨寿命在速度为 2.56 m/s 时达到最佳.

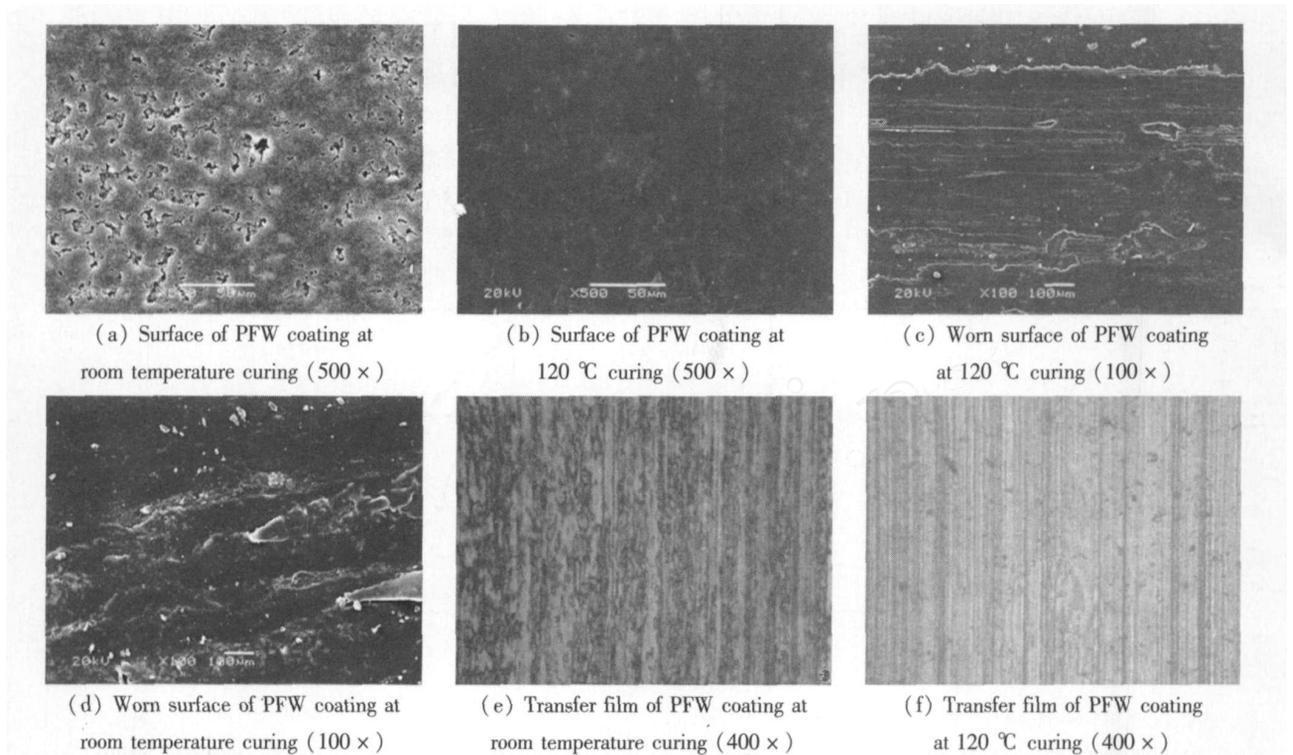


Fig 5 SEM photographs of the surfaces and worn surfaces of the PFW bonded composite coating and optical micrographs of transfer films formed on the surface of ring at different curing temperature

图 5 不同温度固化下的聚四氟蜡粘结复合涂层表面和磨损表面形貌 SEM 照片及其偶件环表面转移膜的光学显微照片

参考文献:

- [1] 黄瑤,王雷刚,聂爱琴. 摩擦学涂层技术在模具减摩抗磨中的应用[J]. 机械工程师, 2004, 01, 55-58.
Huang Y, Wang Le G, Nie A Q. The applying of tribological coating in friction-reduction and wear-resistance of die[J]. Mechanical Engineer, 2004, 1: 55-58.
- [2] 杨祖华,王刚,王鸿灵,等. 聚酰亚胺薄膜的制备及其摩擦学性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22 (1): 105-109.
Yang Z H, Wang G, Wang H L, et al Preparation and tribological characteristics of polyimide thin films[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22 (1): 105-109.
- [3] Tian J, Hang Y L. Antwear and lubrication properties of polyurethane/polytetrafluoroethylene-bonded coating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(13): 3 454-3 459.
- [4] 李齐方,于运花,杨庆泉,等. 聚氨酯/纳米复合涂层的红外特性及其力学性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (3): 110-114.
Li Q F, Yu Y H, Yang Q Q, et al A study on the infrared characteristic and mechanical properties of polyurethane/nanomaterials [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18 (3): 110-114.
- [5] 豆立新,龚烈航,沈健. 复合材料添加剂对改性 PTFE 的摩擦转移膜的形成和稳定作用[J]. 复合材料学报, 2004, 21 (2): 65-69.
Dou L X, Gong L H, Shen J. Effect of composite additives on the forming and stability of transfer films of modified PTFE[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21 (2): 65-69.
- [6] 杨生荣,刘维民,薛群基. 金属纤维增强 PTFE 基复合材料的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 1998, 18 (1): 66-70.
Yang S R, Liu W M, Xue Q J. Study of friction and wear properties of metallic fiber filled PTFE based-composite[J]. Tribology, 1998, 18 (1): 66-70.
- [7] 张人信,冯显灿. 聚醚醚酮及其复合材料摩擦学的研究进展[J]. 材料研究学报, 2002, 16 (1): 1-8
Zhang R J, Feng X C. Tribological research advance of PEEK and its composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16 (1): 1-8
- [8] 田军,周兆福,薛群基. 聚氨酯/聚四氟乙烯耐磨防腐涂层表面结构的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9 (3): 182-186.
Tian J, Zhou Z F, Xue Q J. The surface structure of PU/PTFE abrasion-resistant and corrosion resistant composite coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1997, 9 (3): 182-186.
- [9] 宋浩杰,张招柱,罗状子. 纳米和微米 TiO_2 对聚四氟蜡/聚氨酯复合涂层摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (6): 525-529.
Song H J, Zhang Z Z, Luo Z Z. Tribological performance of nano- and micro- TiO_2 filled polyurethane coatings with polyfluor-wax[J]. Tribology, 2005, 25 (6): 525-529.

Tribological Behaviors of Polyfluoro Wax Bonded Composite Coating

SONG Hao-jie^{1,2}, ZHANG Zhao-zhu¹, LUO Zhuang-zi¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Effects of curing temperature, sliding speed and applied load on the tribological property of PFW bonded composite coating were studied using a ring-on-block wear tester. The worn surfaces of the PFW bonded composite coating and the transfer films formed on the surface of the GCr15 bearing steel were investigated by a scanning electron microscope (SEM) and an optical microscope. The PFW bonded composite coating had much better anti-wear behaviors than the PTFE bonded composite coating within curing temperature. Moreover, the friction and wear behaviors of the PFW bonded composite coating were depended on applied load and sliding speed. With the increase of applied load, the friction coefficient and the wear life of the PFW bonded coating decreased. The friction coefficient of the PFW bonded coatings decreased with increasing sliding speed, and the wear life of the coating was the longest at a speed of 2.56 m/s under 320 N.

Key words: curing temperature, polyfluoro-wax, PTFE, bonded composite coating, friction and wear behavior

Author: ZHANG Zhao-zhu, male, born in 1965, Ph.D., Research Professor, e-mail: zzzhang@ns.lzh.ac.cn