

火焰喷涂 ETFE 涂层的干摩擦磨损性能研究

李亚东*, 李玉飞, 朱忠诚, 白宝丰, 张永海

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要: 采用火焰喷涂技术制备了乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE) 涂层. 利用红外光谱仪 (FTIR)、差示扫描量热仪 (DSC) 及摩擦磨损试验机考察了涂层的结构、热性能及摩擦学性能, 并采用扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层的磨损表面形貌进行分析. 结果表明: ETFE 粉末在火焰喷涂过程中未发生氧化、降解反应; 在摩擦载荷为 20 ~ 120 N 及摩擦速度为 20 ~ 120 r/min 的干摩擦条件下, 涂层摩擦系数为 0.25 ~ 0.34, 磨损量为 0.006 8 ~ 0.157 8 g/(N·m); SEM 分析表明涂层的磨损机制主要为塑性变形、疲劳磨损和轻微的黏着磨损.

关键词: 火焰喷涂; ETFE; 涂层; 摩擦磨损

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2011)01-0045-05

Friction and Wear Behavior of Flame Sprayed ETFE Coating

LI Ya-dong*, LI Yu-fei, ZHU Zhong-cheng, BAI Bao-feng, ZHANG Yong-hai

(Zhengzhou Institute of Light Industry,

Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Ethylene Tetrafluoroethylene (ETFE) coating was prepared by flame spraying. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize polymer degradation. The melt behavior of ETFE coating were investigated by differential scanning calorimeter (DSC). The friction and wear behaviors of the ETFE coating were examined using a MMW-1 test machine. The worn surfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and the wear mechanism was discussed. The results showed that the ETFE powder had no oxidation or degradation during flame spraying. Under the conditions of load at 20 ~ 120N and sliding speed at 20 ~ 120 r/min, the friction coefficient were from 0.250 6 to 0.344 8, and wear mass losses of coating from 0.0068g to 0.1578g, The wear mechanisms of the ETFE coating was dominated by fatigue, plastic deformation and adhesion wear in sliding against steel counterpart under dry sliding condition.

Key words: flame spray, Ethylene Tetrafluoroethylene, coating, friction and wear

乙烯-四氟乙烯共聚物 ETFE (Ethylene Tetrafluoroethylene) 是 1 种热塑性氟树脂, 具有良好的耐磨性、优异的耐化学腐蚀性、耐热性及自清洁性能等^[1-4]. 虽然 ETFE 材料具有诸多优点, 但在我国的应用相对较少, 随着采用 ETFE 膜气枕作为外围护结构的国家体育馆“鸟巢”和国家游泳中心“水立方”建成使用, ETFE 膜材引起人们的关注. 可以预见, ETFE 膜材将会在游泳馆、音乐厅、体育场等大

型建筑中得到越来越多的应用. 膜结构所用膜材料由基布和涂层两部分组成, ETFE 膜主要是由生料挤压成型的 1 种典型的非织物类膜材. 关于采用火焰喷涂法制备 ETFE 涂层方面的研究相对较少. 本文采用火焰喷涂技术制备了 ETFE 涂层, 并对其热力学及其摩擦学性能等进行了测试分析, 有关研究结果对火焰喷涂 ETFE 涂层的制备工艺及应用具有一定的指导作用.

Received 10 May 2010, revised 2 July 2010, accepted 10 September 2010, available online 28 January 2011.

* Corresponding author. E-mail: lyd8@zzuli.edu.cn, Tel: +86-371-63556510.

The project was supported by the Henan Program for Basic and Front Technology (102300410111).

河南省基础与前沿技术研究计划项目(102300410111)资助.

1 实验部分

1.1 涂层的制备

将干燥后的 ETFE 粉末用北京新迪表面技术设备有限公司生产的 CMD-PS 火焰喷涂设备进行喷涂. 基体材料为 MMW-1 型立式万能摩擦磨损机专用摩擦小试环(45# 钢, 淬火 HRC 44-46, 具体规格为 $\phi 31.7 \text{ mm} \times 16.0 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm}$), 喷涂前基体表面经除油、除锈、粗化处理, 并在无水乙醇中超声清洗, 预热至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右进行喷涂. 喷涂工艺参数: 空气总压力 $0.6 \sim 1.2 \text{ MPa}$, 乙炔压力 $0.1 \sim 0.2 \text{ MPa}$, 幕帘与送粉空气压力 $0.4 \sim 0.6 \text{ MPa}$, 喷涂距离 $120 \sim 180 \text{ mm}$. 涂层采用空气自然冷却, 厚度为 $0.50 \sim 0.75 \text{ mm}$ 左右.

1.2 涂层的结构及热性能测试

利用德国 BRUKER TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对涂层的结构进行分析. 涂层热性能利用美国 TA 公司的 Q100 差示扫描量热仪 (DSC) 测定. 测试条件: 氮气保护, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温到 $330 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 10 min 消除热历史, 分别以不同的冷却速率 ($2.5, 5.0, 10.0, 15.0$ 和 $20.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 降温至 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 再升温至 $330 \text{ }^\circ\text{C}$, 记录该过程的热焓变化.

1.3 涂层摩擦磨损性能测试

用济南竞成测试技术有限公司生产的 MMW-1 型立式万能摩擦磨损机对火焰喷涂 ETFE 涂层进行干摩擦磨损性能测试. 试验机包含加载装置、传动机构和控制机构. 采取球-盘点接触摩擦形式 (Ball-on-disk point contact oscillating mode), 摩擦示意图见图 1 所示. 圆盘选用设备配备的专用小圆环, 直接在小圆环上制备涂层, 摩擦半径为 12 mm , 以夹具固定不动, 磨头为球盘摩擦副 (采用单球), 小钢球 (直径为 12.7 mm) 固定于摩擦副上, 受力压于圆环上做

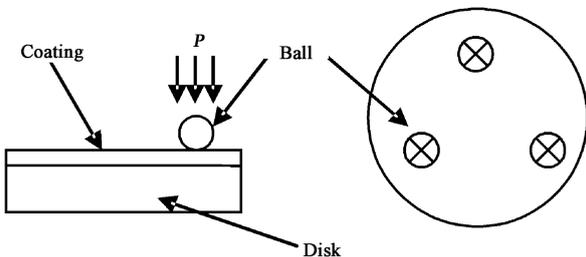


Fig. 1 Schematic of ball-on-disk point contact in the friction and wear test

图 1 球-盘点接触摩擦磨损试验示意图

圆周式摩擦, 载荷通过传感器加载到上钢球上. 测试结果通过传感器直接显示于电脑上.

试验条件: 室温, 干摩擦, 固定载荷 60 N , 磨头转速在 $60 \text{ r}/\text{min}$, 考察涂层的摩擦系数随摩擦时间的变化; 固定载荷 60 N , 转速范围: $20, 40, 60, 80, 100$ 和 $120 \text{ r}/\text{min}$ 条件下, 测定摩擦系数与转速的关系; 固定转速 $60 \text{ r}/\text{min}$, 载荷变化范围为: $20, 40, 60, 80, 100$ 及 120 N , 测定摩擦系数与载荷的关系. 磨损时间均为 60 min . 所有试样在摩擦磨损试验前、后均经丙酮和无水乙醇清洗. 摩擦系数和磨损质量损失测定值均取 $3 \sim 4$ 次平行试验的平均值. 用 0.01 mg 感量的电子天平测量试样的磨损质量损失. 采用 JSM25600LV 型扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 观察涂层磨损表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 火焰喷涂过程对 ETFE 涂层结构的影响

图 2 为喷涂前后 ETFE 粉末和涂层的 FTIR 吸收谱图. 由图 2 可见, ETFE 粉末和 ETFE 涂层的 ETFE 的特征吸收峰 (1166.04 和 1247.67 cm^{-1}) 吸收峰位置大致相同, $-\text{CH}_2-$ 的变形振动吸收峰和伸缩振动吸收峰 ($1451, 2920$ 以及 2852 cm^{-1}) 均没有发生偏移, 说明 ETFE 粉末在火焰喷涂过程中没有发生氧化或降解反应^[5], 表明所制定的喷涂工艺是合理的.

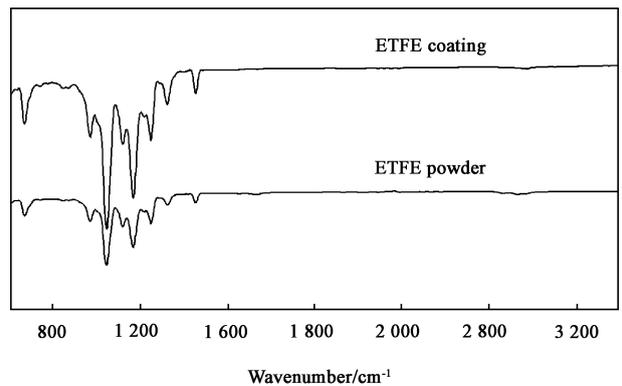


Fig. 2 FTIR spectra of ETFE powder and ETFE coating

图 2 ETFE 粉末及其涂层的红外光谱图

2.2 火焰喷涂 ETFE 涂层的结晶及熔融行为

ETFE 涂层的相对结晶度 X_c 可以用式 (1) 求得

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1-w)\Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中: ΔH_c 为样品的结晶热; ΔH_m^0 为 ETFE 完全结晶时的熔融热焓 ($103.5 \text{ J}/\text{g}$)^[6].

图 3 为 ETFE 涂层的 DSC 非等温结晶曲线,降温速率(ϕ)分别为 2.5、5.0、10.0、15.0、20.0 和 30.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. DSC 热行为参数 T_p (结晶峰温度), T_i (初始结晶温度), $t_{1/2}$ (半结晶时间) 和 ΔH_c (结晶热) 等计算结果在表 1 中列出. 从图 3 和表 1 可以看出:随着降温速率的增大,涂层的结晶峰变宽,结晶峰位置和结晶温度向低温方向移动. 这是由于随着降温速度增大,熔体降温较快,在较低的温度下分子链活动能力较差,结晶的完善程度差异也较大所致.

2.3 火焰喷涂 ETFE 涂层的摩擦磨损性能

2.3.1 摩擦系数随摩擦时间的变化曲线

图 4 是载荷为 60 N、磨头转速为 60 r/min 时 ETFE 涂层摩擦系数随试验时间的变化曲线. 从图 4

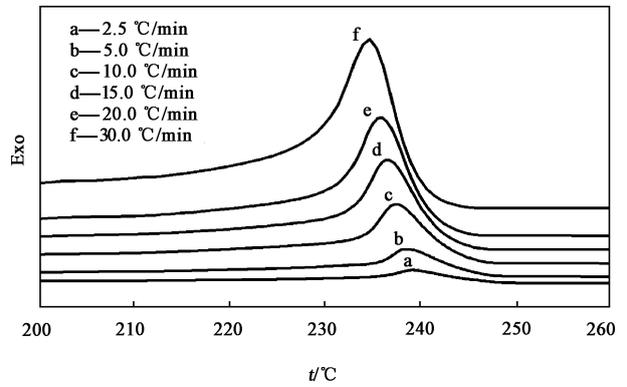


Fig. 3 DSC thermograms of non - isothermal crystallization for the coating at various cooling rate

图 3 ETFE 涂层的非等温结晶曲线

表 1 ETFE 涂层的 DSC 热行为参数

Table 1 Values of T_i , T_p , T_c , and ΔH_c at various cooling pates for ETFE coating

Sample	$\phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$	$t_{1/2} / \text{min}$
ETFE	2.5	251.42	238.90	59.87	57.85	6.95
coating	5	249.75	238.04	59.82	57.80	3.71
	10	248.22	237.08	59.41	57.40	1.85
	15	247.56	236.64	57.29	55.35	1.34
	20	246.74	235.61	55.13	53.26	1.05
	30	246.09	234.88	53.69	51.87	0.69

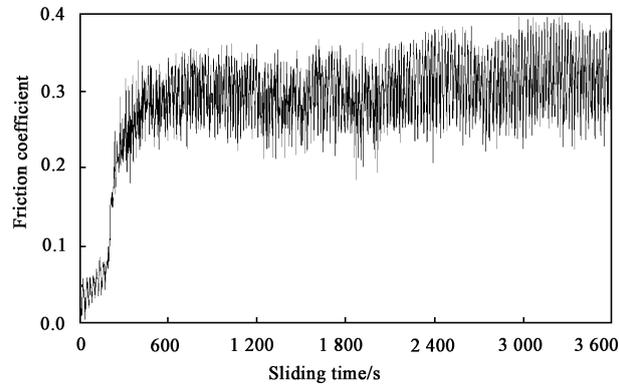


Fig. 4 Friction coefficient as a function of sliding time

图 4 涂层摩擦系数随时间的变化曲线

中可以看出:在摩擦初期,摩擦系数呈线性增大,这可能是由于在摩擦初期,涂层表面相对不是很平整,摩擦过程中点接触的受力不是很均匀所致. 随着摩擦时间的延长(摩擦 600 s 后),摩擦系数趋于平稳,说明摩擦副处于稳定工作状态.

2.2 摩擦速率对涂层摩擦系数及磨损质量的影响

图 5 是载荷为 60 N 时 ETFE 涂层在不同摩擦速率下稳定态的摩擦系数和磨损量的变化曲线. 由图 5 可知,随着摩擦速度的增大,ETFE 涂层的摩擦

系数呈现先增大后减小的趋势;而涂层的磨损质量损失则随摩擦速度的增大而持续增大.

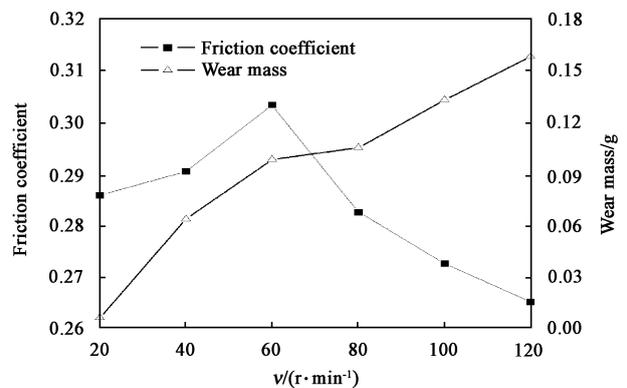


Fig. 5 Friction coefficient and wear losses of ETFE coating vs sliding speed

图 5 摩擦系数、磨损质量随转速的变化曲线

摩擦系数随速度的这种变化趋势与高分子材料特有的性质有关. 在较低的滑动速度下,摩擦过程中接触面的温度较低,ETFE 涂层非晶部分的大分子处于玻璃态,能保持足够的硬度,摩擦系数较低,随着摩擦速度的增加,涂层表面很快升温,摩擦速度越大,

涂层升温速度越快.随着涂层摩擦面温度的升高,涂层非晶部分的大分子将处于高弹态,从而使摩擦系数迅速增大,当摩擦速度继续增加,涂层表面温度越来越高,以致于使涂层表面熔融而形成润滑膜使摩擦系数降低^[7-9].磨损量随摩擦速度的这种变化趋势可能是由于当摩擦速度较小时涂层处于玻璃态,真实接触面积小,磨损量小;随着速度的增大,高分子的相态逐渐由玻璃态转变为高弹态,真实接触面积增大,由于摩擦面的反复摩擦接触而引起表面疲劳,涂层内剪切形变增加,导致其因疲劳而出现裂纹,裂纹逐渐扩展,进一步形成犁沟,故磨损量逐渐增大.

2.3 摩擦载荷对涂层摩擦系数及磨损质量的影响

图6为摩擦系数、磨损质量与载荷的关系曲线.从图6可以看出:在固定摩擦转速为60 r/min的条件下,涂层干摩擦系数随着载荷的增加呈逐渐减小的趋势,而磨损质量随着载荷的增加一直增大.这同

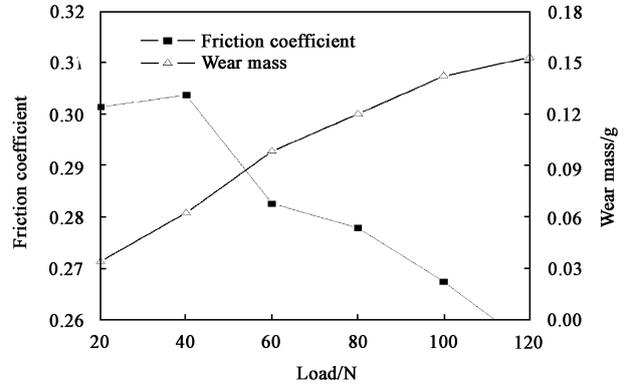


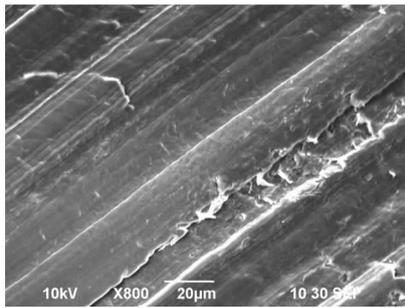
Fig. 6 Friction coefficient and wear mass of ETFE coating vs load

图6 摩擦系数、磨损质量随载荷的变化曲线

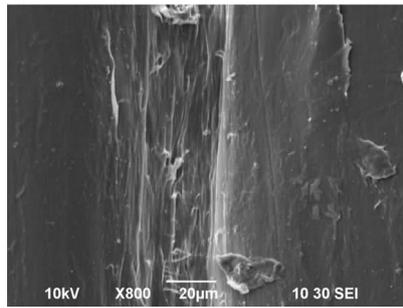
样是由于随着载荷的增加,涂层表面因摩擦升温而形成润滑膜使摩擦系数降低.

2.4 涂层磨损表面分析

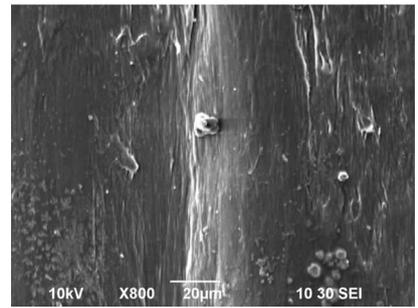
图7为涂层在不同试验条件下的磨损表面的扫



(a) $p = 60 \text{ N}, v = 20 \text{ r/min}$



(b) $p = 60 \text{ N}, v = 60 \text{ r/min}$



(c) $p = 60 \text{ N}, v = 100 \text{ r/min}$

Fig. 7 SEM micrographs of the worn surfaces under different conditions

图7 不同摩擦磨损条件下涂层磨损表面的SEM照片

描电镜(SEM)照片.从涂层磨损表面的SEM照片可以看出,ETFE涂层在滑动速度较低的时候分布着较宽且较深的犁沟,并有一定的黏着现象,相应的磨损机理^[10-12]主要为显微犁削和黏着磨削;随着滑动速度的增加,涂层表面发生塑性变形、疲劳磨损和黏着磨损.

3 结论

a. ETFE粉末在火焰喷涂过程中没有发生氧化或其他化学变化,所制定的喷涂工艺及工艺条件是合理的.

b. 在整个试验周期内,随着滑动速度和载荷的增加,ETFE涂层的摩擦系数均呈现先增大后降低,而磨损量均呈现增大的趋势.

c. ETFE涂层的摩擦机理主要表现为犁削、塑性变形、疲劳磨损和轻微的黏着磨损.

参考文献:

- [1] Chen W J. Membrane structure engineering design [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2005 (in Chinese) [陈务军. 膜结构工程设计 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005].
- [2] Xu C X, Chen C X, Qian R J. An introduction of material properties and engineering applications of ETFE foil [J]. Steel Construction, 2003, 18(6): 1-11 (in Chinese) [胥传喜, 陈楚鑫, 钱若军. ETFE薄膜的材料性能及其工程应用综述 [J]. 钢结构, 2003, 18(6): 1-4].
- [3] Xu T H, Yuan X F. Design of ETFE cushion - a brief introduction to the ETFE cushion design of Beijing Olympic national swimming centre [J]. China Civil Engineering Journal,

- 2005, 38(4):66-72 (in Chinese) [徐同宏,袁行飞. ETFE 气枕结构设计-国家游泳中心气枕结构设计简介[J]. 土木工程学报, 2005,38(4):66-72].
- [4] Zhang Z Q, Yang W F, Gu Z Y, *et al.* Development and application of architectural membrane materials [J]. *New Building Materials*, 2008, 5: 78-81 (in Chinese) [张之秋, 杨文芳, 顾振亚, 等. 建筑膜材的发展及应用现状[J]. 新型建筑材料 2008, 5: 78-81].
- [5] Petrovicova E, Knight R, Schadler L S, *et al.* Nylon11/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process II. mechanical and barrier properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(13): 2 272-2 289.
- [6] Ю С Липатов. Polymer handbook of chemistry and physics, volume II; the character of the bulk polymerization polymer. Yan J B, Zhang Y K translation [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1995 (in Chinese) [Ю С 利帕托夫. 聚合物物理化学手册, 第二卷: 本体聚合聚合物的性质. 闫家宾, 张玉崑 译 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1995].
- [7] Li Y D, Zhang H L, Xie B, *et al.* Friction and wear behavior of flame - sprayed nylon1010 coating [J]. *Tribology*, 2004, 24 (5): 429-432 (in Chinese) [李亚东, 张华林, 谢冰, 等. 均匀设计研究火焰喷涂尼龙 1010 涂层干摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(5): 429-432].
- [8] Luo Z G, Pang C L, Chen B L. Preparation and tribological property of slef - lubrication metallic plastic composite [J]. *Lubrication Engineering*, 2009, 34 (9): 69-71 (in Chinese) [骆志高, 庞朝利, 陈保磊. 金属塑料复合自润滑材料的制备及其摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封 2009, 34(9): 69-71].
- [9] Shang S S, Gu J L, Kang F Y, *et al.* Primary influence factors on coefficient of friction in thin film lubrication [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2004, 35 (10): 41-44 (in Chinese) [尚顺事, 顾家琳, 康飞宇, 等. 影响薄膜润滑摩擦系数的主要因素[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(10): 41-44].
- [10] Li Y D, Qiang K G, Ma Y Z, *et al.* Friction and wear behavior of flame sprayed polyamide12/n - SiO₂ composite coatings [J]. *Tribology*, 2009, 29(2): 134-139 [李亚东, 强克刚, 马亿珠, 等. 火焰喷涂聚酰胺 12/纳米 SiO₂ 涂层的摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2009, 29(2): 134-139].
- [11] Ye H, Li Q, Wei Z Y, *et al.* The wear mechanisms transition map of plasma sprayed Al₂O₃ - 13wt. % TiO₂ coating under dry sliding [J]. *Tribology*, 2009, 29(3): 246-250 [叶辉, 李强, 魏振毅, 等. 离子喷涂 Al₂O₃ - 13wt. % TiO₂ 涂层在干摩擦条件下的磨损机制转变图[J]. 摩擦学学报, 2009, 29(3): 246-250].
- [12] Zhang W G, Zhang X Z, Zhu B L, *et al.* The influence of the surface treatment of nano - SiO₂ on the tribological properties of Nano - SiO₂ modified cyanate Ester Resin [J]. *Tribology*, 2009, 29(3): 288-292 [张文根, 张学英, 祝保林, 等. 纳米二氧化硅的表面处理对纳米二氧化硅改性氰酸酯树脂摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2009, 29(3): 288-292].