

氟化石墨改性适配器 PTFE 层摩擦磨损性能研究

关强强, 强宝民, 郭君斌, 李朋辉, 潘荣安
(火箭军工程大学, 西安 710025)

摘要: **目的** 研究适配器 PTFE 层氟化石墨填充改性后的摩擦磨损性能, 提高适配器的耐磨性。 **方法** 以质量分数为 2%, 5%, 8%, 11% 的氟化石墨为填料制备 PTFE 基复合材料, 分别在 20, 40, 60, 80 r/min 的转速下测试试样摩擦因数。通过三维视频显微镜采集试样表面磨损数据, 并计算其体积磨损率。扫描电子显微镜 (SEM) 观察磨痕微观形貌。 **结果** 同一转速下, 试样的摩擦因数随着氟化石墨质量分数的增加而增大。填充氟化石墨能显著降低试样的体积磨损率, 填充物质量分数超过 8% 后, 试样体积磨损率趋于稳定, 试样摩擦因数得到明显增大。 **结论** 氟化石墨填充 PTFE 层可显著提高适配器的耐磨性, 但质量分数不能超过 8%, 否则, 会造成适配器与运输筒间的摩擦因数增大, 增加航天器装填及出筒阻力。

关键词: 适配器; PTFE; 氟化石墨; 摩擦; 磨损

中图分类号: TQ325.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2018)17-0031-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.17.006

Friction and Wear Properties of Adapter PTFE Layer Filled with Fluorographite Polymer

GUAN Qiang-qiang, QIANG Bao-min, GUO Jun-bin, LI Peng-hui, PAN Rong-an
(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: The work aims to study the friction and wear properties of adapter PTFE layer filled with fluorographite polymer. PTFE-based composites were prepared by fluorographite polymer with mass fractions of 2%, 5%, 8% and 11% and the friction coefficient was respectively tested at 20, 40, 60 and 80 r/min. The surface abrasion data of samples were collected by 3D video microscope and the samples' volume wear rate was calculated. The micro-morphology of the abrasion marks was observed by SEM. The friction coefficient of samples was increased with the increase of the mass fraction of fluorographite polymer at the same speed. The volume wear rate could be significantly reduced after fluorographite polymer was filled. When the mass fraction of the filler was over 8%, the volume wear rate of samples tended to be stable and the friction coefficient was remarkably increased. The PTFE layer filled with fluorographite polymer can significantly improve the wear resistance of the adapter, but the mass fraction should not exceed 8%; otherwise, the friction between the adapter and the transport cylinder will increase, thus increasing the filling and tube-exit resistance of the spacecraft.

KEY WORDS: adapter; PTFE; fluorographite polymer; friction; wear

在航天器包装运输过程中, 为保证其安全可靠, 通常采用航天器-适配器-运输筒的结构^[1], 在航天器与运输筒间安装上、中、下三道适配器, 适配器在系统中承担支撑减振的重要作用。适配器由聚四氟乙烯 (PTFE) 层、硬质聚氨酯泡沫层和海绵层组成。

其中与运输筒直接接触的适配器最外层 PTFE 具有独特的全氟碳结构, 无支链, 线性, 晶体中呈现螺旋构象^[2], 因而表现出良好的抗粘结性、稳定性、润滑性^[3-5], 能够减小航天器装填和出筒阻力; 长时间装桶运输过程中, 能够有效防止适配器与运输筒内

收稿日期: 2018-03-12

作者简介: 关强强 (1993—), 男, 火箭军工程大学硕士生, 主攻适配器优化设计。

通信作者: 强宝民 (1964—), 男, 硕士, 火箭军工程大学教授, 主要研究方向为起重设备及液压系统故障检测与诊断。

壁粘结。其硬度低、耐磨性差又限制了其适用范围。在实际使用中,航天器多次装筒出筒后,适配器的最外层会出现比较严重的磨损,因此,通过填充合适材料改性 PTFE 来提高适配器涂层耐磨性成为一项重要的研究内容。文中针对航天器运输包装用适配器 PTFE 涂层进行氟化石墨填充改性研究,得到合适的填充量来提高适配器的耐磨性。

众多研究^[6-10]表明,氟化石墨可以作为添加剂添加到润滑脂或树脂中改善其抗磨损性。黄之杰等^[11]的研究表明在润滑过程中,氟化石墨粒子进入摩擦副之后,会在金属表面形成一层沉积膜。马宗献^[12]将氟化石墨填充到酚醛树脂的密封衬垫中,实验结果表明氟化石墨所填充的试样润滑性好,耐磨性强。聂明德^[13]对比了氟化石墨、二硫化钼和石墨的双马来酰亚胺粘结膜的摩擦磨损实验结果,得出氟化石墨和双马来酰亚胺的质量比为 0.6:1 时干膜的耐磨性能最好。郑帅周等^[14]使用高温摩擦磨损试验机考察了氟化石墨烯作为润滑油添加剂的摩擦学性能,结果表明氟化石墨烯可以明显提高润滑油的承载能力和抗磨损性能,并得出当添加浓度为 0.30 mg/mL 时,润滑油的抗磨损性能最佳。

对 PTFE 基复合材料摩擦磨损性能进行试验研究时,多选用 45#钢作为摩擦副对偶件材料,其实验载荷较低^[15]。以 5A06 铝合金为对偶件材料所展开的摩擦磨损性能实验研究相对较少^[16],在适配器实际使用过程中,与适配器 PTFE 层直接接触的运输筒内壁材料为铝合金,故实验采用 5A06 铝合金为对偶件材料,选用氟化石墨作为固体添加剂填充进 PTFE。研究复合材料在不同条件下的摩擦磨损性能,以期提高适配器涂层耐磨性,增加适配器的使用寿命。

1 试验

1.1 材料及仪器设备

材料:悬浮聚四氟乙烯 (PTFE), CGM-021, 晨光化工厂;氟化石墨,氟质量分数≥65%, D90=14.33, 上海福邦化工有限公司;氟塑料表面处理剂, 蔡钠溶液, 中蓝晨光化工研究设计院有限公司;胶黏剂, DG-3S, 中蓝晨光化工研究设计院有限公司;丙酮, 分析纯, 成都化学试剂厂;5A06 铝合金, 西南铝业。

仪器:分析天平, CPA225D, 德国 Sartorius 公司;电鼓风干燥箱, 101-1 型, 北京永兴科伟技术有限公司;高速多功能混合机, LFP-800T, 浙江红太阳机电公司;电子万能试验机, WDW-100, 西安利创技术有限公司;箱式烧结炉, SX12-10, 上海实验电炉厂;精密切割机, SYJ-200, 沈阳科晶自动化设备公司;万能摩擦磨损试验机, MMW-1A, 济南益华技术有限公司;三维视频显微镜, KH-7700, 日本 HIROX

公司;扫描电子显微镜, VEGA3, 捷克 TESCAN 公司。

1.2 试样制备

采取冷压烧结成型法制备出 PTFE 氟化石墨填充试样。电鼓风干燥箱的温度设定为 110 ℃, 将 PTFE 干燥 24 h 后随箱冷却, 过 200 目筛处理。由于氟化石墨为亲水性材料, PTFE 为疏水性材料, 当氟化石墨质量分数超过 10% 时, 氟化石墨会在 PTFE 中难以均匀混合, 故该实验选用 2%, 5%, 8%, 11% 的实验梯度进行氟化石墨的填充。将氟化石墨分别按照质量分数 2%, 5%, 8%, 11% 的比例称量, 过筛处理后的 PTFE 通过高速混合机在 29 000 r/min 的速度下与称量好的氟化石墨采用干法混合 30 s, 并在 50 MPa 下冷压成型。为消除试样内应力, 模压完成后生坯需静置 24 h, 而后在马弗炉中以 370 ℃ 的高温条件烧结 15 h, 随炉冷却制得烧结后试样。采用金刚石切割机将烧结后试样切成厚度为 1 mm 的圆形试样, 并对其表面用氟塑料处理剂进行处理, 将其黏合在氯丁橡胶板上制成最终试样。

1.3 数据测试

1.3.1 摩擦因数测试

测试依据 ASTM D3702—94《止推圈测定材料摩擦性能的试验方法》, 在 MMW-1A 试验机上试验, 采用 5A06 铝合金材料的止推圈作对偶件。试验机转速分别为 20, 40, 60, 80 r/min, 载荷为 0.8 MPa, 在室温下干摩擦 60 min。

1.3.2 体积磨损率

测试对象为摩擦因数测试结束后的试样磨损面, 采用三维视频显微镜采集数据, 采集 12 个不同点磨损痕深度测量值, 求其均值 d 。体积磨损率按式 (1) 计算。

$$K = \Delta V / (pL) \quad (1)$$

式中: K 为体积磨损率 ($\text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$); ΔV 为磨损体积 (mm^3); p 为载荷 (N); L 为总摩擦行程 (m)。 ΔV 根据式 (2) 进行计算:

$$\Delta V = \pi d (R^2 - r^2) \quad (2)$$

R 为止推圈外半径, r 为止推圈内半径, 此试验中 $R=12.5 \text{ mm}$, $r=7.5 \text{ mm}$ 。

1.3.3 扫描电子显微镜 (SEM) 测试

对试样磨损面进行喷金处理, 然后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氟化石墨对试样摩擦因数的影响

不同转速下氟化石墨/PTFE 试样的摩擦因数随氟化石墨质量分数变化的规律见图 1。从图 1 可以看

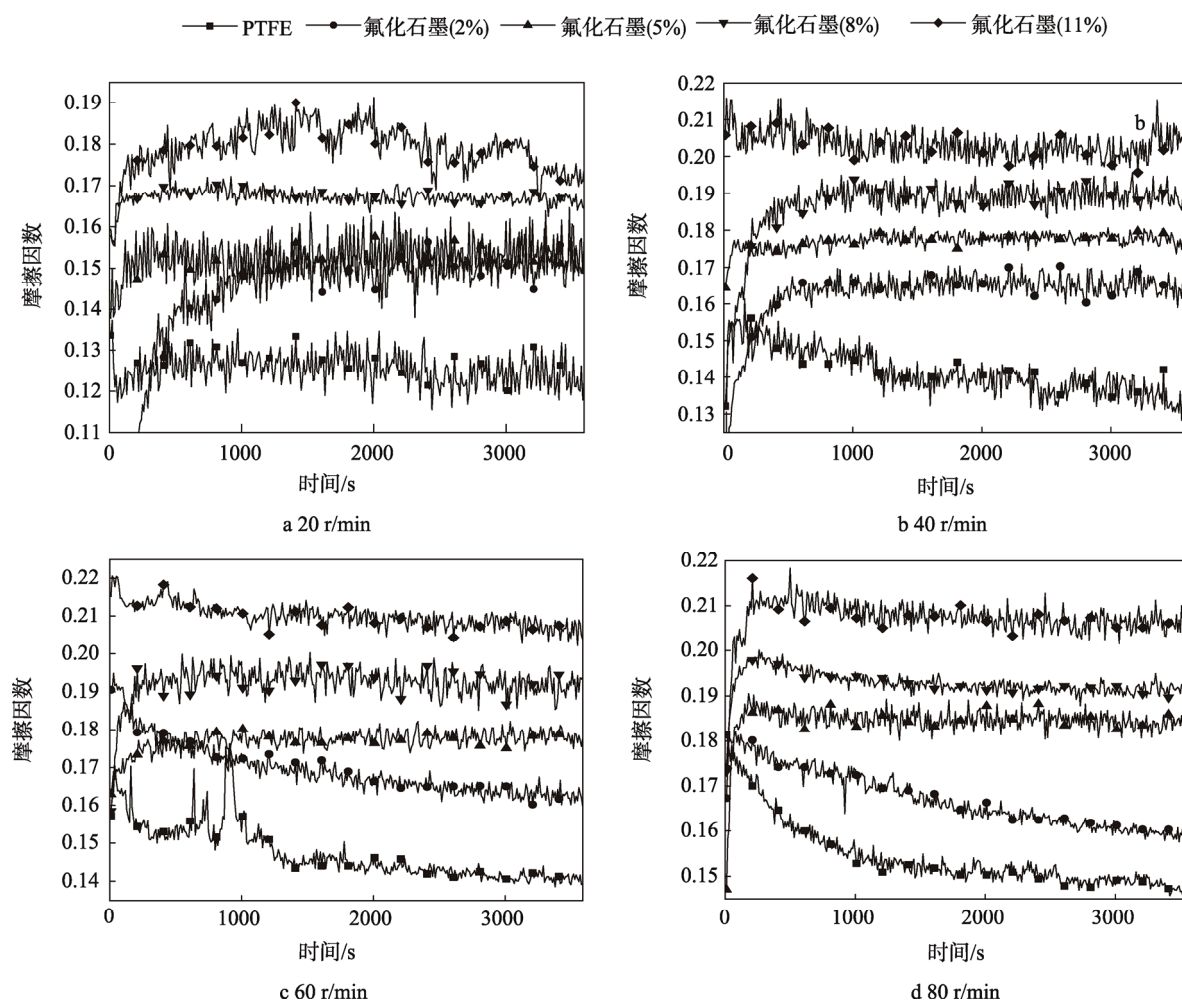


图 1 氟化石墨/PTFE 试样摩擦因数

Fig.1 Friction coefficient of fluorographite polymer /PTFE samples

出, 同一转速下, 试样的摩擦因数随质量分数的增大而增大; 氟化石墨质量分数为 11% 时, 试样的摩擦因数较纯 PTFE 试样增大 35% 左右。造成试样摩擦因数增大的直接原因就是氟化石墨润滑性能失效。润滑性能失效有 2 个可能原因: 一是氟化石墨缺陷明显, 由于氟化工艺限制, 药品游离氟的含量可能较多, 内层碳原子可能无法与氟原子形成碳氟键, 这直接影响到氟化石墨的润滑性能; 二是所填充氟化石墨的结晶度较低, 原料碳本身就是个多晶体, 氟气的强烈氧化作用会进一步降低氟化物的结晶度, 而氟化石墨的热稳定性的差别取决于结晶度, 也就与氟化石墨原料的结晶度和氟化强度有关。如果用天然石墨作为原材料的话, 那么所获得的氟化石墨就有较高的结晶度和较高的热分解温度, 但是用石油焦作为原料碳制得的氟化石墨结晶度就会较低, 其热分解温度也会较低^[17]。高温下氟化石墨的晶体结构会遭到破坏, 分解成没有润滑性的无定形碳黑^[18]。此外, 由于氟化石墨和 PTFE 的亲/疏水性不同, 随着氟化石墨填充含量升高, 试样中氟化石

墨块状聚集区域也会增大, 加上氟化石墨润滑性能失效, 导致试样摩擦因数增大。

2.2 氟化石墨对试样体积磨损率的影响

不同质量分数的氟化石墨试样在不同转速下的体积磨损率见图 2。从图 2 可看出, 纯 PTFE 试样的体积磨损率最高。填充氟化石墨后, 试样的体积磨损率明显降低。试样磨损率随转速的升高而增大, 但增幅趋于稳定。随着填充含量的增加, 试样体积磨损率也趋于稳定。在试验过程中, 由于纯 PTFE 试样的聚四氟乙烯分子之间作用力较弱, 大分子链在受到摩擦时很容易被破坏, 造成试样表面磨损严重^[18—19], 在高速条件下, 其表面磨损表现得更加严重。加入氟化石墨之后, 氟化石墨粒子进入摩擦副后, 在摩擦过程中氟化石墨颗粒和剥离脱落的聚四氟乙烯分子粘附在一起, 首先在金属表面沉积形成一层沉积膜^[11], 使得摩擦在试样磨损面和沉积膜之间进行, 有效阻止了 PTFE 向对偶表面的转移, 从而降低了氟化石墨填充试样的体积磨损率。

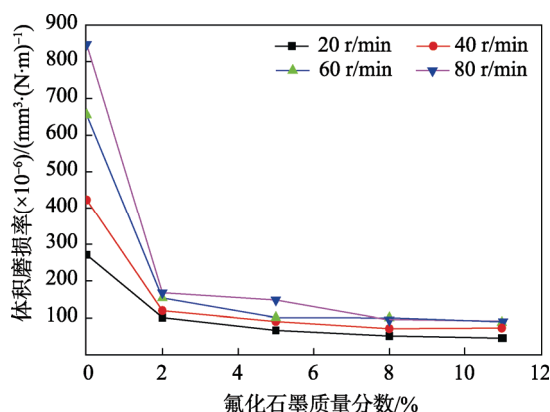


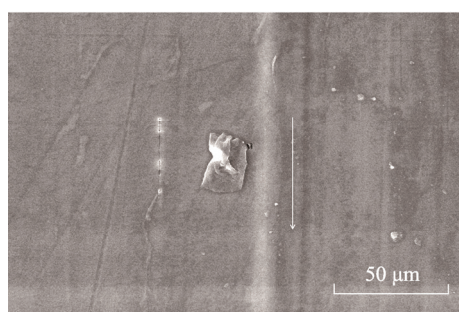
图2 氟化石墨/PTFE试样的体积磨损率变化曲线

Fig.2 Variation curve of the volume wear rate of fluorographite polymer /PTFE samples

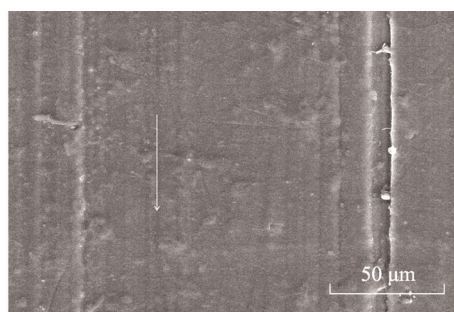
2.3 复合材料磨损表面 SEM 分析

为了说明氟化石墨对试样摩擦磨损行为的影响, 氟化石墨质量分数分别为 0(图 3a)、2%(图 3b)、5%

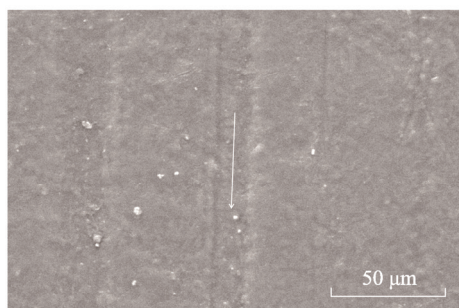
(图 3c)、8%(图 3d)、11%(图 3e) 的试样在转速 80 r/min 下的试样磨损面 SEM 形貌见图 3。从图 3a 可以看出, 纯 PTFE 试样与 5A06 铝合金对磨后, 犁沟宽度较大, 磨痕边缘出现磨屑隆起, 但磨损面较为光滑平整, 片状磨屑附着于磨损表面。加入氟化石墨后, 氟化石墨点状附着于摩擦表面。从图 3b 可看出, 填充物质量分数为 2% 时, 较低含量的氟化石墨填充还不足以使转移膜很好地附着于摩擦表面, 使得磨损面依然存在较深较宽的犁沟。随着填充量的增大, 犁沟的数量减少, 并且犁痕宽度逐步减小, 深度也逐渐减小。从图 3d 和图 3e 可以看出, 当填充物质量分数为 8% 和 11% 时, 在 1500 放大倍数下观察, 犁沟基本上不太明显, 磨损面整体较为光滑, 磨损面光滑区域无大块片状磨屑出现。这说明随着氟化石墨填充量的增大, 转移膜得到增强, 较强地附着到铝合金表面, 使得摩擦在试样和转移膜之间进行, 有效阻止了 PTFE 链状结构被大面积破坏, 其磨损机理为粘着磨损。



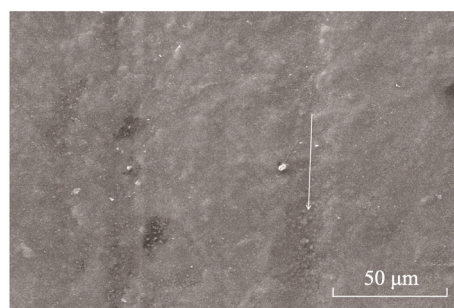
a 纯PTFE



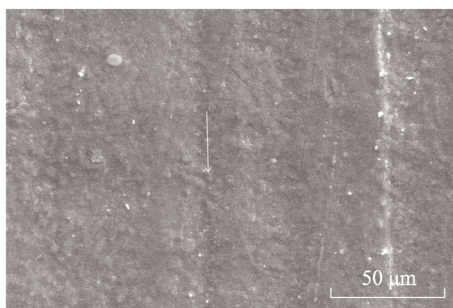
b 氟化石墨(2%)



c 氟化石墨(5%)



d 氟化石墨(8%)



e 氟化石墨(11%)

图3 氟化石墨/PTFE试样磨损表面 SEM 图

Fig.3 SEMs for the worn surface of fluorographite polymer /PTFE samples

3 结语

1) 同一转速下, 氟化石墨/PTFE 试样的摩擦因数随氟化石墨质量分数的增加而增大。质量分数为 8% 的氟化石墨填充量下, 其复合材料试样的摩擦因数较纯 PTFE 试样增大 17% 左右。质量分数为 11% 的氟化石墨填充下, 其试样摩擦因数较纯 PTFE 试样摩擦系数增量较大, 严重影响适配器 PTFE 层的润滑性, 会导致航天器装填和出筒的摩擦阻力增大。

2) 氟化石墨的填充显著降低了复合材料试样的体积磨损率。无氟化石墨填充时, 试样体积磨损率随转速的升高明显增大; 随着氟化石墨填充含量的增加, 试样体积磨损率受转速的影响越来越小。同一转速下, 当氟化石墨质量分数从 8% 增加到 11% 时, 体积磨损率变化不大, 试样耐磨性改善并不明显, 但摩擦因数得到明显增加, 因此, 氟化石墨质量分数不能超过 8%, 否则, 会导致航天器装填和出筒阻力增大, 影响适配器的使用性能。

3) 氟化石墨填充之后能有效阻止 PTFE 复合材料试样发生严重粘着磨损, 其原因是试样与对偶间由氟化石墨产生的沉积膜得到增强, 氟化石墨粒子较强地附着到铝合金表面, 使得摩擦在试样磨损面和沉积膜之间进行, 有效阻止了 PTFE 向对偶表面转移, 阻止了 PTFE 链状结构的大面积破坏。氟化石墨填充适配器 PTFE 涂层, 能够显著提高适配器的耐磨性, 增加其使用寿命。

参考文献:

- [1] 王江波, 强宝民, 郭君斌, 等. 某航天器运输过程中的动力学特性分析[J]. 包装工程, 2017, 38(10): 148—152.
WANG Jiang-bo, QIANG Bao-min, GUO Jun-bin, et al. Dynamic Characteristics of a Spacecraft during Transportation[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(10): 148—152.
- [2] 张永明, 李虹, 张恒. 含氟功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
ZHANG Yong-ming, LI Hong, ZHANG Heng. Fluoride Functional Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [3] 陈战, 王家序, 郑小光, 等. 聚四氟乙烯工程材料的摩擦磨损性能研究[J]. 机械工程学报, 2014, 38(4): 31—39.
CHEN Zhan, WANG Jia-xu, ZHENG Xiao-guang, et al. Study on Friction and Wear Properties of PTFE[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2014, 38(4): 31—39.
- [4] 薛峰峰, 曹恒喜, 王建萍, 等. 氟化石墨性能及其研究进展[J]. 河南化工, 2017, 34(6): 10—14.
XUE Feng-feng, CAO Heng-xi, WANG Jian-ping, et al. Properties and Progress of Fluorinated Graphene[J]. Henan Chemical Industry, 2017, 34(6): 10—14.
- [5] 钱知勉. 聚四氟乙烯塑料的实用性[J]. 有机氟工业, 2013(1): 11—17.
QIAN Zhi-mian. Practical Usage of PTFE Plastics[J]. Organo-fluorine Industry, 2013(1): 11—17.
- [6] 赵洋, 周永权, 王璞, 等. 氟化石墨在润滑方面的应用研究[J]. 机械管理开发, 2010, 25(5): 90.
ZHAO Yang, ZHOU Yong-quan, WANG Pu, et al. The Application Research of Graphite Fluoride in the Field of Lubrication[J]. Mechanical Management and Development, 2010, 25(5): 90.
- [7] 朴正杰, 时杰, 吕宪俊. 氟化石墨的加工技术及其应用新进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 27—29.
PU Zheng-jie, SHI Jie, LYU Xian-jun. New Advance on Process Technology and Application of Graphite Fluoride[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(7): 27—29.
- [8] 于海迎, 吴红军, 杭磊, 等. 氟化石墨的合成及应用研究[J]. 化工时刊, 2006, 20(1): 73—77.
YU Hai-ying, WU Hong-jun, HANG Lei, et al. Study of Synthesis and Application of Fluorinated Polymer Graphite[J]. Chemical Industry Times, 2006, 20(1): 73—77.
- [9] 李霞, 温丰源. 氟化石墨工艺技术研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(9): 52—55.
LI Xia, WEN Feng-yuan. Research on Graphite Fluoride Technology[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(9): 52—55.
- [10] 姚军. 氟化石墨合成新技术及应用研究[J]. 化学工程与装备, 2013(5): 162—163.
YAO Jun. Study on New Technology and Application of Graphite Fluoride[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2013(5): 162—163.
- [11] 黄之杰, 费逸伟, 王鹤寿. 纳米级氟化石墨作为润滑剂添加剂的摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2006(3): 114—116.
HUANG Zhi-jie, FEI Yi-wei, WANG He-shou. Study on Tribological Properties of Nanometer Graphite Fluoride Used as Lubricant Additive[J]. Lubrication Engineering, 2006(3): 114—116.
- [12] 马宗献. 新型功能材料——氟化石墨[J]. 河南化工, 1993(10): 30—32.
MA Zong-xian. New Functional Materials—Graphite Fluoride[J]. Henan Chemical Industry, 1993(10): 30—32.
- [13] 聂明德, 薛群基. 氟化石墨润滑性能的研究[J]. 摩擦学学报, 1981(1): 28—35.
NIE Ming-de, XUE Qun-ji. Study on the Lubrication of Fluorine[J]. Tribology, 1981(1): 28—35.
- [14] 郑帅周, 周琦, 杨生荣, 等. 氟化石墨的制备及其作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(3): 402—408.

- ZHENG Shuai-zhou, ZHOU Qi, YANG Sheng-rong, et-al. Preparation and Tribological Properties of Fluorinated Graphene Nanosheets as Additive in Lubricating Oil[J]. Tribology, 2017, 37(3): 402—408.
- [15] 胡汉军, 周晖, 郑玉刚, 等. 滑动速度与载荷对 PTFE 基复合材料磨损率的影响[J]. 材料导报, 2014(S2): 475—478.
- HU Han-jun, ZHOU Hui, ZHENG Yu-gang, et al. Impact of Sliding Velocity and Load on the Wear Rate of PTFE Composite[J]. Materials Review, 2014(S2): 475—478.
- [16] 侯根良, 乔小平, 苏勋家, 等. 聚四氟乙烯涂层在高载荷条件下的摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32(6): 84—86.
- HOU Gen-liang, QIAO Xiao-ping, SU Xun-jia, et al. Study on Friction Behavior for PTFE Coatings under Overload Conditions[J]. Lubrication Engineering, 2007, 32(6): 84—86.
- [17] 林治田. 一种新型材料——氟化石墨[J]. 化工新型材料, 1991(3): 16—18.
- LIN Zhi-tian. New Materials—Graphite Fluoride[J]. New Chemical Materials, 1991(3): 16—18.
- [18] 曲建俊, 李显凌, 宋宝玉. 碳纳米管改性聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(4): 333—336.
- QU Jian-jun, LI Xian-ling, SONG Bao-yu. Dry Friction and Wear Properties of PTFE Composite Filled with Carbon Nano Tubes[J]. Tribology, 2005, 25(4): 333—336.
- [19] 夏军宝, 陈卫祥, 李飞, 等. 碳纳米管/PTFE 基复合材料摩擦学性能的研究[J]. 浙江大学学报, 2003, 37(4): 472—474.
- XIA Jun-bao, CHEN Wei-xiang, LI Fei, et al. Study of the Tribological Properties of Carbon Nanotubes Filled PTFE Composites[J]. Journal of Zhejiang University, 2003, 37(4): 472—474.