

DOI: 10.7652/xjtuxb201705011

仿生含油叠层复合材料的高温摩擦学性能

张东亚¹, 高峰¹, 王建磊¹, 张辉², 董光能²

(1. 西安理工大学机械与精密仪器工程学院, 710048, 西安;

2. 西安交通大学现代设计及转子轴承系统教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了改善聚合物的高温摩擦学性能,从仿生学设计角度出发,将聚 α 烯烃(PAO)润滑油加入聚合物获得含油聚合物,并将含油聚合物填充至叠层沟槽表面,制备了含油叠层复合材料,并利用销盘摩擦试验机研究了不同温度下该材料的摩擦学性能。摩擦试验结果表明:随着试验温度升高,无油叠层复合材料的摩擦因数显著增大,并在150℃时发生润滑失效;含油叠层复合材料在25~150℃范围内具有极低的摩擦因数,但在200℃时平均摩擦因数增大到0.18。采用扫描电子显微镜进行磨损表面形貌分析,发现在高温摩擦时,无油叠层复合材料的金属表面为严重的磨粒磨损,聚合物表面为烧蚀磨损;含油叠层复合材料的金属表面为轻微的擦伤,聚合物表面为塑性流动。分析表明,含油聚合物的多孔结构中储存着润滑油,在温度激励下润滑油发生迁移运动,在热驱动下润滑油向摩擦表面渗出并能形成稳定的润滑油膜,从而改善了叠层复合材料的高温润滑寿命。

关键词: 含油叠层复合材料;平均摩擦因数;高温摩擦学性能

中图分类号: TH117.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)05-0069-06

High-Temperature Tribological Performance of Bionic Oil-Containing Laminated Composite

ZHANG Dongya¹, GAO Feng¹, WANG Jianlei¹, ZHANG Hui², DONG Guangneng²

(1. School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. Key Laboratory of Education Ministry for Modern Design and Rotor-Bearing System,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To improve the high-temperature tribological performance of the polymer composite, an oil-containing laminated composite was prepared bionically by adding the poly- α -olefin (PAO) oil into the polymer, and the oil-containing polymer was filled into the laminated grooved surface. The tribological performance of the composite was investigated on a pin-on-disc tribometer under high temperature condition. It was found that with the increase of the test temperature, the friction factor of the laminated composite without oil was increased and lubrication failure occurred at 150℃. For the oil-containing composite, the average friction factor was as low as below 0.1 in the temperature range of 25-150℃, but increased to 0.18 as temperature rose to 200℃. The analysis of wear scars showed that: (i) for the laminated composite without oil, the wear type of steel surface was severe abrasive wear, while the polymer surface was erosion and wear; and (ii) for the oil-containing laminated composite, the steel surface presented minor scratches and the polymer surface showed plastic flow. The lubrication mechanism of the oil-containing

收稿日期: 2016-10-27。 作者简介: 张东亚(1984—),男,博士,讲师。 基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51605381);陕西省教育厅自然科学专项资助项目(16JK1540)。

网络出版时间: 2017-03-13

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20170313.1526.008.html>

laminated composite can be deduced as follows: polymer porous structure can stockpile the oil in the base material, the heat drives oil moving to the frictional surface and hence forming a stable lubricating oil, thus the lubrication life of the oil-containing laminated composite can be improved under high-temperature conditions.

Keywords: oil-containing laminated composite; average friction factor; high-temperature tribological performance

生命系统是物竞天择进化而成的最优配置系统。蚯蚓在土壤中爬行运动时,体表会分泌一种以黏蛋白为主溶质的稀溶液,黏蛋白与表面土粒黏合形成良好的防黏屏护层^[1],可以起到润滑作用。蜗牛的足腺可以分泌浓稠的黏液,减少爬行时腹足肌肉与地面的摩擦力^[2]。蛞蝓在爬行中,体表分泌的黏液具有较低的摩擦因数,可以有效地减小摩擦^[3]。大量研究表明,许多动物在受到外界刺激时会分泌具有润滑功能的液体,这些分泌液可以起到良好的润滑作用,避免体表损伤。贝壳等生物材料具有良好的强韧性,这与其独特的微叠层结构密切相关。贝壳的珍珠层由质量分数 95%~99%的碳酸钙和 1%~5%的蛋白质-多糖有机质组成^[4],这 2 种物质交替层叠排列,形成软、硬交替的层叠结构^[5],因此具有极高的耐磨性^[6]。

聚合物润滑涂层是摩擦学研究的重要领域。当前,润滑涂层已由单一组分向多组分和复合化发展,以适应多场环境润滑的需求。通过涂层组分的协同作用,可以获得具有良好综合性能的复合润滑表面,改善高温、重载等环境下的润滑性能和耐磨性。聚合物中添加润滑液可以改善润滑性能。汪怀远等以 NaCl 为造孔剂,制备了含脂多孔 PEEK 自润滑材料,在热作用下材料储存的润滑脂能渗出至摩擦表面,起到良好的润滑作用^[7]。王齐华等以 SiO₂ 微球作模板制备多孔聚酰亚胺薄膜,通过改变微球含量来实现聚酰亚胺薄膜孔隙率及内部孔结构的可控制备,然后通过真空浸油制备出了含油聚酰亚胺薄膜^[8]。受到摩擦时,这些含油(脂)聚合物中的润滑剂会在热应力或接触应力刺激下从微孔中释放,并在接触表面形成稳定的油膜,避免聚合物表面严重磨损。

本文从仿生学设计角度出发,以不同高度的硅钢片和环氧树脂叠制软、硬交替的仿贝壳微沟槽叠层结构,将聚 α 烯烃润滑油(PAO)引入聚合物获得含油聚合物,在外界刺激时含油聚合物内的润滑油会渗出;将含油聚合物填充至沟槽表面,利用含油聚合物与叠层结构的协同作用制备出了含油叠层复合

材料;讨论了润滑油掺杂对聚合物热性能的影响,重点考察了温度对含油叠层复合材料摩擦学性能的影响,并阐述了含油叠层复合材料的高温润滑机理。

1 实验部分

1.1 含油叠层复合材料的制备

含油聚合物复合胶液的配方见表 1。首先将称量好的 E51 环氧树脂、MoS₂ 粉末和聚 α 烯烃(PAO)润滑油置于研钵中充分研磨,再加入 KH550 硅烷偶联剂,研磨 0.5~1 h 后加入 650 低分子聚酰胺,再次研磨 30 min 直到呈均匀糊状。加入无水乙醇以调节黏度,之后放入超声波清洗器里进行超声处理,使各组分材料更加分散、均匀。静置 3~5 min 让混入树脂中的空气逸出,静待填充。PAO 润滑油在 40℃时的动力黏度为 22.8 mm²/s。

表 1 复合润滑胶液配方

试样	质量/g				
	E51	聚酰胺	KH550	MoS ₂	聚 α 烯烃
P0	10.0	8.0	0.3	4.0	0.0
P6	10.0	4.0	0.3	4.0	0.6

选择尺寸为 40 mm×30 mm×0.35 mm(记为 A)和 40 mm×28 mm×0.35 mm(记为 B)的硅钢片为基片、E51 环氧树脂胶为粘接剂制备叠层复合材料,制备流程如图 1 所示:①用 400 号砂纸打磨硅钢片,再分别用石油醚和无水乙醇超声清洗硅钢片并干燥备用;②将环氧树脂胶液均匀喷涂在硅钢片表面;③在进行前期研究获得较优沟槽^[9]的基础上,以 5 片为叠装周期,选择 A、B 两种尺寸硅钢片的片数比为 3:2 叠制备叠层材料,并在 100℃保温 2 h 进行固化,硅钢片经叠装、固化后形成微沟槽表面,随后将复合润滑胶液填充到沟槽内,得到硅钢片与聚合物相间的叠层结构;④将 P0 和 P6 试样在室温下放置 24 h,然后于 100℃下保温 2 h,再升到 120℃保温 2 h 后自然冷却,最后依次用 400~1000 号金相砂纸逐级打磨,以去除表面多余的聚合物。

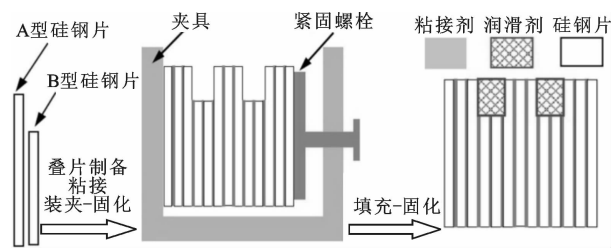


图 1 含油叠层复合材料的制备流程

1.2 性能测试及组织观察

在摩擦时含油叠层复合材料需要承受摩擦热引起的瞬时高温,而聚合物的力学性能和摩擦学性能与温度密切相关,在超过一定温度极限后,聚合物会变软,甚至引起叠层复合材料的失效,因此采用 Netzsch Sta 409 PC/PG 热分析仪研究聚合物的热稳定性。分别称取 1.355 mg 表 1 所示的 2 种样品盛放于氧化铝坩埚中,以 10 °C/min 的速率将样品从室温加热到 600 °C,测量试样的 TG(thermal gravity)曲线和 DTG(differential thermal gravity)曲线。试验过程中采用氩气保护,气体流量为 10 mL/min。

采用 UMT-2 摩擦磨损试验机考察不同温度下叠层复合材料的摩擦学性能(试验示意图见图 2),试验温度分别设定为 25、50、100、150 和 200 °C。上试样为直径 9.5 mm 的 GCr15 钢球,其洛氏硬度(HRC)为 60~63,下试样为所制备的 P0 和 P6 试样(成分见表 1)。载荷为 6 N,往复频率为 8 Hz,摩擦时间为 30 min。每次试验前将球和盘试样分别用丙酮超声波清洗 10 min,然后用电吹风烘干。设定摩擦试验温度,启动加热模块,当腔内温度达到设定温度后开始试验。摩擦试验完成并待试样冷却后,取下试样放入丙酮溶液中进行超声波清洗,然后烘干。磨损表面形貌采用日本电子公司(JEOL)的 JSM-6460 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察。

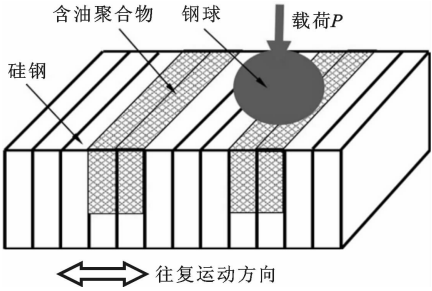


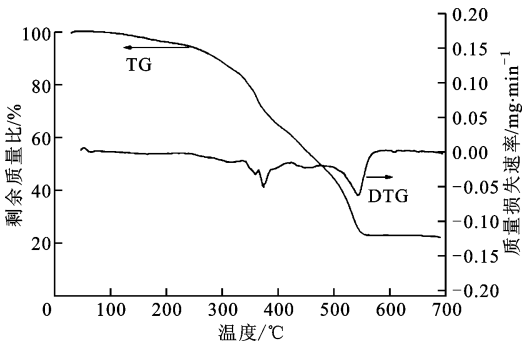
图 2 摩擦试验示意图

2 结果与讨论

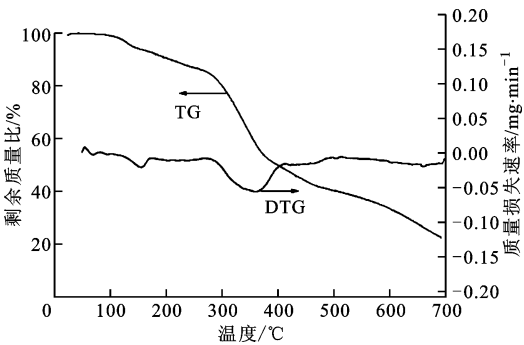
2.1 复合润滑胶液的热性能

图 3 为复合润滑胶液的 TG/DTG 曲线。由图

3a 可以看出,无润滑油的环氧树脂的热解主要经历了 3 个阶段:①缓慢热解阶段(66.7~210 °C),主要是吸附在环氧树脂内的水分子和残留稀释剂的挥发,加热到 100 °C 后,有机小分子开始脱水炭化,该阶段的样品质量损失率为 4.51%;②主要热解阶段(210~596 °C),环氧树脂很快分解,其化学键断裂,热降解出小分子,并有 CO 和 CO₂ 释放^[10],该阶段的质量损失率达 71.9%;③炭化阶段(596.2~700 °C),当加热到超过 500 °C 后曲线变得平缓,最后的残留物可能是碳和 MoS₂ 等较难热解的物质,该阶段的热质量损失较缓慢,最后剩余的物质质量为 23.55%。图 3b 显示了 P6 试样的热解过程,可以看出添加 PAO 对环氧树脂的热稳定性影响很大:缓慢热解阶段的温度为 83.2~160 °C,该阶段的质量损失率为 6.1%;P6 的主要热解阶段的温度为 160~427 °C,质量损失率达到 45.7%,明显高于 P0 试样的质量损失率,这说明 PAO 降低了环氧树脂的热稳定性;随着温度升高,含油聚合物的热解速度加快,如在 476~698 °C 阶段质量损失率为 19.2%。随着温度升高,润滑油的饱和蒸气压也增大^[11],加热时会导致润滑油的挥发,由此可以推测在较高温度进行摩擦试验时,PAO 改性的叠层复合材料的润滑性能会降低。



(a) 不含油环氧树脂



(b) 含油环氧树脂

图 3 复合润滑胶液的 TG/DTG 曲线

2.2 摩擦学性能

图4为不同试验温度下P0试样的摩擦因数随时间的变化曲线。在室温环境下,P0的摩擦因数在前1450s保持相对平稳,维持在0.13左右。随后,摩擦因数迅速上升,运行到1800s时摩擦因数增大到0.18。当试验温度为50℃时,摩擦因数相对平稳,整个试验过程摩擦因数在0.18~0.20之间波动。当温度升高到100℃,摩擦因数在启动时为0.17,运行300s后降低到0.15,随后保持稳定,但在750s后逐渐增大,当试验结束时增大到0.23。当试验温度为150℃时,经过300s跑合,摩擦因数从启动时刻的0.10上升到0.17并保持相对稳定,在700s时摩擦因数大幅度增加。当试验温度升高到200℃时,摩擦因数在启动阶段就高达0.25,此后随着滑动持续,摩擦因数很快就增加到0.32左右。可见,随着温度升高,P0的摩擦因数呈现升高趋势,且波动更加显著。

由图4还可以看出:当温度为25~150℃时,摩擦因数在一定滑动时间内保持相对平稳。由于摩擦试验前对聚合物进行了加热,使润滑剂膨胀渗出到摩擦表面^[12],在钢球的拖拽作用下润滑剂迅速在接触区域形成转移膜。随着温度升高和滑动距离的延长,一方面,热量积聚在表面难以有效散出,使接触区域的聚合物转移膜在高温作用下变软,聚合物的塑性变形程度增大,导致严重的黏着磨损,增大摩擦阻力;另一方面,热应力和接触应力会加速转移膜的疲劳失效,也会导致摩擦因数的增大和润滑失效,使低摩擦运行的时间也随温度升高而缩短。

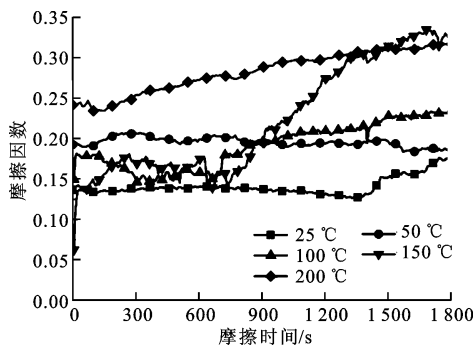


图4 温度对P0试样摩擦因数的影响

图5为不同温度下P6试样的摩擦因数曲线,从中可以看出:在室温环境下,摩擦因数在启动时为0.12,随后降低到0.10并趋于稳定;在50℃时,摩擦因数在启动时为0.037,随后缓慢上升,经过500s滑动后升高到0.07;随着试验继续进行,摩擦因数开始缓慢降低,这是因为摩擦时微孔中的润滑油释

放到摩擦表面形成润滑油膜,减小了摩擦;当试验温度为100℃时,摩擦因数在启动阶段为0.05,经过一段时间磨合后缓慢上升,当运行到900s时达到最高值0.12,随后在0.11~0.12之间波动,这是因为在外界温度和摩擦温度的共同驱动下,有充足的润滑油渗到摩擦表面维持着稳定润滑膜的形成,从而保持了较低的摩擦因数。

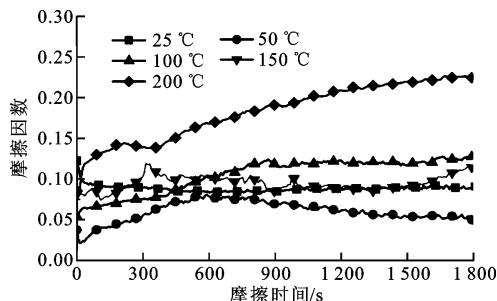


图5 温度对P6试样摩擦因数的影响

在150℃下,摩擦因数在300s时达到最高值0.12,随后缓慢波动下降并在1280s达到最低值0.08,随后缓慢增大,试验结束时摩擦因数为0.12。随着滑动的继续,摩擦表面的润滑油不断消耗,但在摩擦热作用下聚合物储存的润滑油被驱动到摩擦表面,能在一定程度上缓解润滑油膜的消耗。在200℃下摩擦因数显著增大,从启动阶段的0.08经过一定时间磨合后上升为0.145,随后缓慢增大,试验结束时为0.23,这可能是因为局部高温使得润滑油发生剧烈挥发,润滑油膜的缺陷率增大,导致了含油叠层复合材料润滑性能的退化。

图6所示为不同温度下P6试样的体积磨损率。体积磨损率的计算公式可参见文献^[12]。从图6中可以看出,含油叠层复合材料的体积磨损率随着试验温度的提高先降后升:在25℃时的体积磨损率为 $2.8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,约为100℃时的1.7倍;当温度为200℃时,体积磨损率为 $6.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,约为100℃时的4.2倍。结合图5和图6

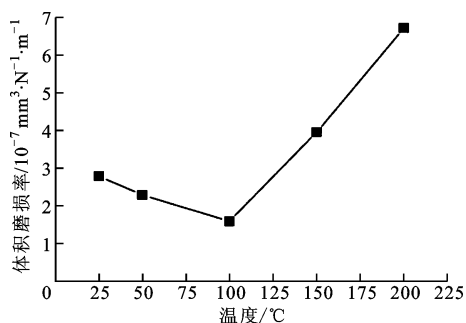
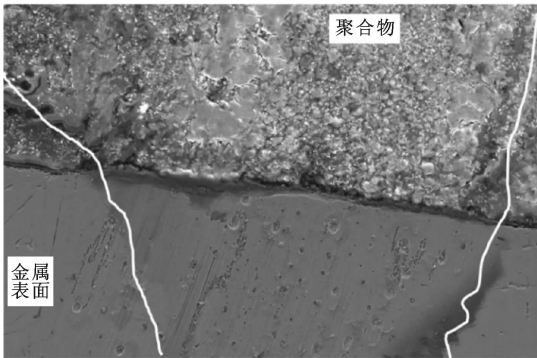


图6 温度对P6试样体积磨损率的影响

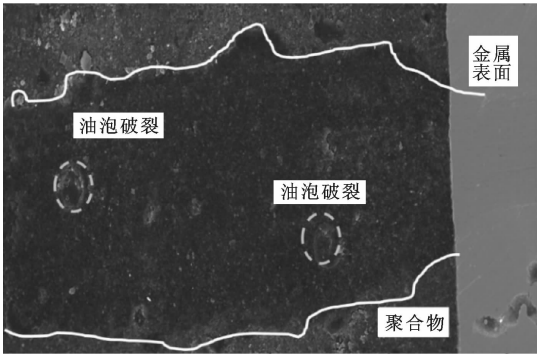
可知,含油叠层复合材料的体积磨损率变化趋势与摩擦因数变化趋势一致。随着试验温度的升高,更多的润滑油被驱动并迁移到摩擦表面,在接触区形成润滑油膜,有效地降低了摩擦因数和体积磨损率。但是,当温度增加到一定程度后,润滑油在高温下剧烈挥发而又无法及时得到补充,所以润滑油膜难以保持稳定,导致润滑失效,最终使摩擦因数增大、磨损加剧。

2.3 磨损表面分析

图 7 为叠层复合材料室温下磨损的表面形貌 SEM 照片,图中白线标记的是磨痕区域。由图 7a 可见,未添加 PAO 的叠层复合材料(P0 试样)金属区的磨损表面有细小麻点和微坑脱落,这些麻点表现为严重的磨粒磨损,而聚合物表面有塑性流动和固体颗粒剥落等现象。MoS₂ 颗粒在经历碾压、延展等过程后在金属表面形成了固体转移膜^[9],而在形成转移膜之前,金属表面与配副的微凸体发生黏着磨损。图 7b 为添加了 PAO 的含油叠层复合材料(P6 试样)的磨损表面形貌,可见金属区的磨损表面没有出现明显的磨损痕迹,在聚合物表面也没有明显的犁沟或擦伤痕迹,这是因为在摩擦过程中,润滑油从聚合物中渗出,并在接触区域形成了连续的润滑油膜。



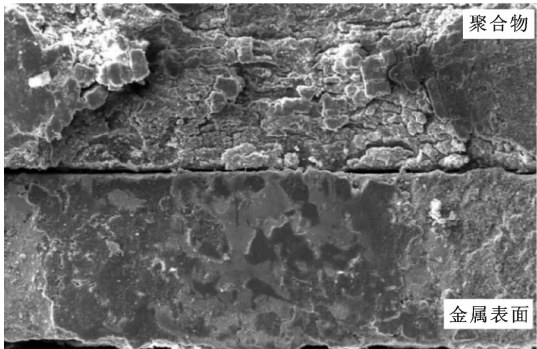
(a)P0 试样



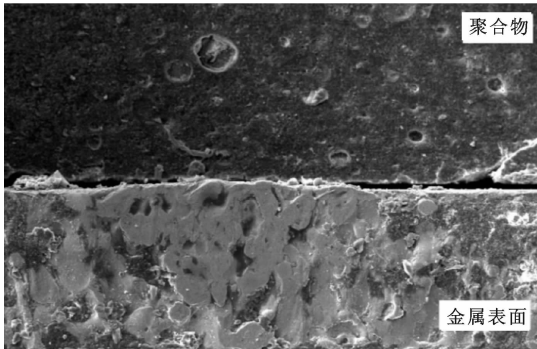
(b)P6 试样

图 7 叠层复合材料常温磨损表面的 SEM 照片

图 8 为叠层复合材料 150 ℃ 磨损的表面形貌 SEM 照片。由图 8a 可见,在高温摩擦下 P0 试样的聚合物表面有裂纹、粉化现象,这是因为在高温下环氧树脂发生了高温裂解,表现为明显的烧蚀磨损。由图 8b 可见,P6 试样的聚合物磨损表面比较光滑,仅出现了少量微孔洞,而这些微孔洞充当了润滑油的“储存库”,润滑油可以通过毛细作用渗出形成润滑油膜而起到润滑作用^[13]。摩擦时润滑油的挥发可以将热量散发出去,减少聚合物内部聚集的大量热量,避免聚合物的过度磨损。



(a)P0 试样



(b)P6 试样

图 8 150 ℃ 磨损时叠层复合材料表面的 SEM 照片

2.4 润滑机理分析

结合含油叠层复合材料的摩擦学性能,建立图 9 所示的模型来解释含油叠层复合材料的润滑机理。在室温摩擦时,在接触应力作用下,润滑油被挤压出表面形成润滑油膜。在高温摩擦时,PAO 润滑油的膨胀系数约为 $7.1 \times 10^{-4} \text{ m/}^\circ\text{C}$,比环氧树脂的膨胀系数 $6.79 \times 10^{-5} \text{ m/}^\circ\text{C}$ 高近 1 个数量级,受热时微孔难以容纳膨胀了的润滑油,从而促使润滑油从微孔向外溢出,同时受热的微孔要恢复到原来的状态,将在微孔内部形成内压力,这种内压力会再次将油挤出。随着试验温度升高,润滑油将加速挥发,当试验温度和摩擦热过高时,则导致润滑油的快速

消耗,若材料内的润滑油无法得到补偿,随着滑动摩擦的继续就会引起润滑失效。

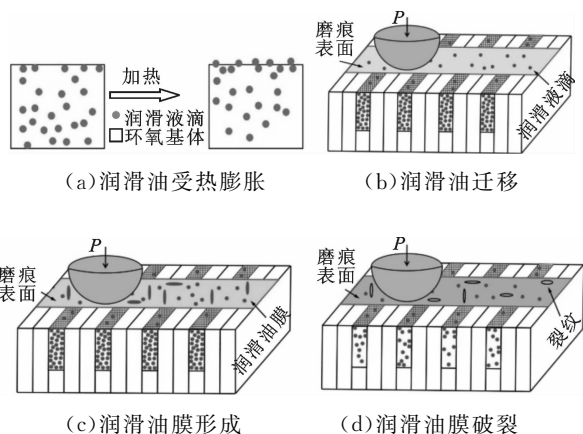


图9 含油叠层复合材料的高温润滑机理模型

3 结 论

本文制备了仿生含油叠层复合材料,分析了润滑油含量、试验温度对叠层复合材料摩擦学性能的影响,获得的主要结论如下。

(1)不含润滑油的叠层复合材料在 $25\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 摩擦时,摩擦因数较低但有明显波动,在外界热源和摩擦热作用下, MoS_2 颗粒容易从聚合物中迁移出来形成转移膜;当试验温度升高到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,摩擦因数增加到 0.35,发生润滑失效。

(2)含油叠层复合材料在 $25\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内具有低而稳定的摩擦因数,可通过液体润滑剂的渗出获得性能优良的复合润滑表面,改善高温条件下的摩擦学性能。

(3)在高温激励下聚合物中的润滑油迁移到摩擦表面形成润滑油膜,使得含油叠层复合材料具有优异的高温摩擦学性能,但是超过一定的温度范围后会因润滑油的剧烈消耗而导致润滑油膜失效。

参考文献:

- [1] 刘国敏,邹猛,李建桥. 蚯蚓体表自润滑仿生应用试验研究[J]. 江西农业大学学报, 2010, 32(2): 378-382.
- LIU Guomin, ZOU Meng, LI Jianqiao. An experimental study on the bionic application of the earthworm body surface self-lubrication[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2010, 32(2): 378-382.
- [2] IWAMOTO M, UHEYAMA D, KOBAYASHI R. The advantage of mucus for adhesive locomotion in gastropods[J]. Journal of Theoretical Biology, 2014, 353:

133-141.

- [3] HUITINK D, LIANG H, ZHOU Y. Lubrication behavior of slug mucus[J]. Materials Performance and Characterization, 2012, 1(1): 1-8.
- [4] WEGST U, ASHBY M F. The mechanical efficiency of natural materials[J]. Philosophical Magazine, 2004, 84(21): 2167-2186.
- [5] 孙娜, 吴俊涛, 江雷. 贝壳珍珠层及其仿生材料的研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(10): 2231-2239.
- SUN Na, WU Juntao, JIANG Lei. Research progress of nacre and biomimetic synthesis of nacre-like materials[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(10): 2231-2239.
- [6] JIA X, LING X, TANG D. Microstructures and friction-wear characteristics of bivalve shells[J]. Tribology International, 2006, 39(7): 657-662.
- [7] WANG H, ZHANG S, WANG G, et al. Tribological behaviors of hierarchical porous PEEK composites with mesoporous titanium oxide whisker[J]. Wear, 2013, 297(1): 736-741.
- [8] 邱优香, 王齐华, 王超, 等. 结构可控多孔聚酰亚胺含油薄膜的制备及性能研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(5): 480-485.
- QIU Youxiang, WANG Qihua, WANG Chao, et al. Preparation and properties of controllable porous films containing lubricant oil[J]. Tribology, 2012, 32(5): 480-485.
- [9] 张东亚, 林平, 董光能, 等. 性能可调的自润滑叠层复合材料的摩擦学行为研究[J]. 西安交通大学学报, 2012, 46(11): 53-57.
- ZHANG Dongya, LIN Ping, DONG Guangneng, et al. Study on controllable tribological behaviors of self-lubricating laminated composites[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2012, 46(11): 53-57.
- [10] ZHANG W, LI X, YANG R. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(10): 1821-1832.
- [11] 邸友莹, 王耿, 谭志诚, 等. Therminol 50 导热油饱和蒸气压的测定[J]. 西安交通大学学报, 2002, 36(11): 1208-1210.
- DI Youying, WANG Geng, TAN Zhicheng, et al. Determination of saturated vapor pressure of Therminol 50 heat-conducting oil[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2002, 36(11): 1208-1210.

(下转第 155 页)