

文章编号:1673-9981(2010)04-0722-04

混杂填充改善环氧树脂的减摩耐磨性能

章明秋, 容敏智, 凌 聪

(中山大学 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要:为提高环氧树脂的减摩耐磨性能,本工作采用高硬度纳米氮化硅粒子和具有优异自润滑和导热性能的短碳纤维进行填充改性,以期通过填料之间的协同作用,显著降低复合材料的表面摩擦力和摩擦面温度,从而提高抵抗磨损能力。摩擦磨损实验结果表明,同时加入纳米氮化硅粒子和短碳纤维时,可以获得优于加入单一填料所获得的摩擦磨损性能。纳米氮化硅粒子/短碳纤维/环氧树脂复合材料的磨损机理主要是粘着磨损和磨粒磨损。

关键词:环氧树脂; 纳米粒子; 碳纤维; 摩擦磨损

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A

高分子材料在摩擦磨损中的应用越来越广泛,因此对其摩擦磨损的性能的研究和改进成为许多研究者的课题^[1]。环氧树脂是一种强度高、粘结性能好、具有优良耐热性、防腐性和承载能力的热固性高分子材料^[2],随着电子工业的迅速发展,各种相关机械的小型化和微型化已成为潮流,环氧树脂在这些方面的应用不断的扩展,对其摩擦磨损性能也提出了更高的要求。与热塑性高分子材料相比,环氧树脂脆而硬,断裂能较低,在与金属对偶件摩擦时容易发生脆性断裂,通常需要添加微米级填料,用以显著改善其综合性能和摩擦磨损性能。

本工作研究利用硬度较大的纳米氮化硅粒子和具有优异自润滑和导热性能的短碳纤维进行混杂填充^[3],希望在较低填料用量情况下,通过发挥混杂效应,获得具有良好减摩耐磨环氧基复合材料。研究内容包括比较不同含量的填料对环氧树脂摩擦磨损性能的影响,探讨复合体系成分组成的优化比例,揭示复合材料的摩擦磨损机理等。

1 实验部分

1.1 原材料

纳米氮化硅 nano-Si₃N₄, α相,平均粒径 17 nm,比表面积 52 m²/g,密度 3.4 g/cm³,由石家庄华泰超细粉末制品厂生产;聚丙烯腈基短碳纤维 SCF:直径 7~10 μm,长度约 3 mm,由上海碳纤维厂生产;双酚 A 环氧树脂 E-51:环氧值 0.49~0.53,由广州市东风化工厂生产;4,4'-二氨基二苯砜 DDS:化学纯,由中国医药集团上海试剂公司生产。

1.2 样品制备

将环氧树脂先溶解在丙酮中(60 g 环氧树脂约 50 mL 的丙酮),再把纳米粒子和碳纤维分散在适量的丙酮溶剂中,然后将两者在室温机械快速搅拌 3 h,加热到 120 °C 除去溶剂,继续机械搅拌 2 h,在 40 °C 真空干燥 1 h,获得均匀的混合物。将上述混合物在磁力搅拌下加热到 130 °C,缓慢加入适量的固化剂,加完后让其充分溶解 15 min。将固化剂充分溶解后的混合物快速浇注于已经预热的模具中,然后将其置于 80 °C 真空烘箱中真空脱除气泡 30 min。脱气完毕后,取出置于程序控温的烘箱中按设定的程序升温固化。固化条件:100 °C,3 h;140 °C,2 h;180 °C,2 h;200 °C 后固化 2 h,最后自然冷却到室温。

收稿日期:2010-10-20

作者简介:章明秋(1961—),男,浙江黄岩人,教授,博士。

1.3 性能测试与形态表征

利用 M-200 型磨损试验机(宣化材料试验机厂生产)进行摩擦磨损实验,摩擦类型为室温滑动干摩擦,钢轮滑动速度为 0.42 m/s,试样尺寸为 6 mm×10 mm×16 mm,对磨环(0.42%~0.45% C, 0.17%~0.37% Si, 0.5%~0.8% Mn, HRC50)是直径为 40 mm 的 45 号钢轮,表面初始光洁度为 0.1 μm. 摩擦实验前试样和对磨钢轮都经 600 号水磨砂纸打磨. 试样与钢轮预磨时间为 1 h,测试时间为 3 h. 每个试样进行三次平行摩擦实验,取其平均值,并计算标准偏差.

采用 Philips XL-30 FEG 扫描电镜(SEM)观察复合材料磨损面形貌.

2 结果与讨论

氮化硅是一种具有自润滑性的陶瓷材料^[4],这种自润滑性产生的主要原因是在压力作用下,其摩擦表面微量分解形成薄薄的气膜,从而使得摩擦面之间的滑动阻力减小,摩擦面的光洁度增加. 此外,对于纳米氮化硅粒子,还有可能诱导复合材料在摩擦过程中发生摩擦化学作用,生成 SiO₂ 类的产物,从而显著改善转移膜的附着强度和成膜质量,使得复合材料具有较好的摩擦性能.

图 1 和图 2 比较了体积含量为 1%, 3%, 5% 纳米氮化硅粒子/环氧树脂复合材料与纯环氧树脂材料在各种测试压力下的摩擦磨损性能. 由图 1 和图 2 可知,复合材料摩擦系数随纳米粒子的含量增加而下降,当加入体积含量为 3% 纳米 Si₃N₄ 粒子时,摩擦系数降到最低,随后开始出现随粒子含量增加而升高的趋势,但是仍然低于纯环氧的摩擦系数. 比磨损率也是随纳米粒子的含量增加而下降,而且下降幅度更为明显. 当加入体积含量 1% 纳米 Si₃N₄ 粒子时,比磨损率降至最低. 此后也开始出现随粒子含量增加而升高的趋势,不过升高到一定值就趋于平衡,而且此时的比磨损率远远低于纯环氧的比磨损率.

当纳米粒子含量较高时,会降低纳米粒子在环氧基体的均匀分散,使得纳米粒子团聚倾向加重. 当体系中粒子分散不均匀性达到一定的程度后,纳米粒子团聚在一起降低了纳米粒子与环氧基体之间的界面作用力,增强效果下降,还有可能成为疲劳磨损的诱发点,从而对复合材料的摩擦磨损性能产生负

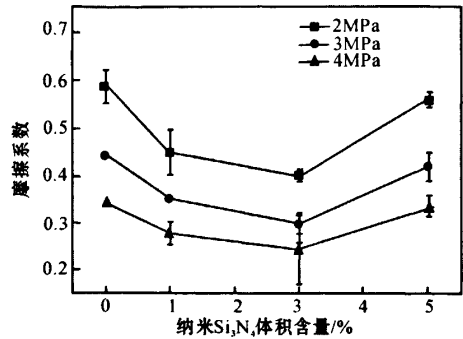


图 1 纳米 Si₃N₄/环氧树脂复合材料摩擦系数与纳米 Si₃N₄ 含量的关系

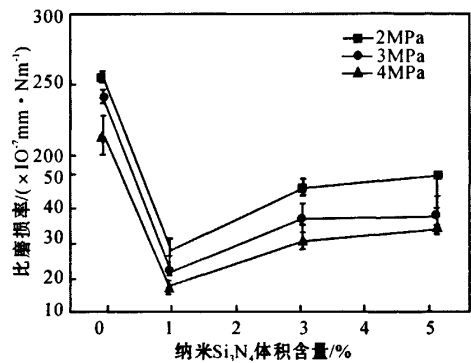


图 2 纳米 Si₃N₄/环氧树脂复合材料比磨损率与纳米 Si₃N₄ 含量的关系

面影响.

当同时在环氧树脂中加入纳米氮化硅粒子和短碳纤维时,可以获得与加入单一填料所没有的摩擦磨损性能,如图 3 和图 4 所示,加入体积含量为 15% 的短碳纤维后,其摩擦系数和比磨损率在体积含量为 1% 纳米 Si₃N₄ 粒子处出现最小值,这说明同时加入纳米氮化硅粒子和短碳纤维时,存在它们之间的协调作用,可以获得最佳的摩擦磨损性能. 值得注意的是,同时加入两种组分的填料也有可能产生互相抑制的作用,纳米氮化硅粒子可能会抑制短碳纤维传导基体的作用力,短碳纤维可能会抑制纳米氮化硅粒子的分散;因此,当加入过量的填料后,纳米氮化硅粒子/短碳纤维/环氧树脂复合材料的摩擦磨损性能低于单种填料改性的环氧树脂复合材料的摩擦磨损性能,但是仍然优于纯环氧树脂的摩擦磨损性能.

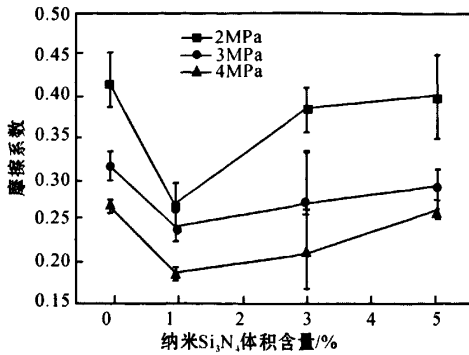


图3 纳米Si₃N₄/短碳纤维/环氧树脂复合材料摩擦系数与纳米Si₃N₄含量的关系(短碳纤维的体积含量10%)

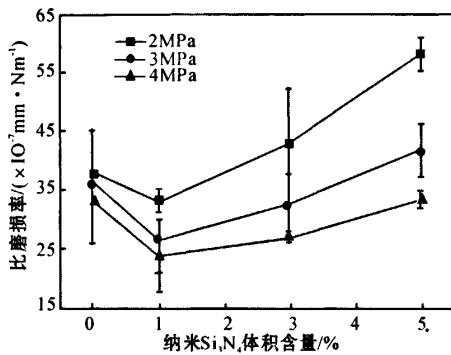


图4 纳米Si₃N₄/短碳纤维/环氧树脂复合材料比磨损率与纳米Si₃N₄含量的关系(短碳纤维的体积含量10%)

为了探讨磨损机理,我们用扫描电镜观察了各试样的磨损表面形貌.如图5(a)所示,纯环氧树脂的摩擦表面出现了严重的粘着磨损破坏,相对脆性的表面被钢轮切削出很多大的孔洞,表面凹凸不平,说明纯环氧树脂在磨损时,是以大块碎片脱落的形式被破坏,同时环氧树脂相对柔软的表面容易被钢轮表面的凸锋切入,产生犁沟效应,从本体材料上被撕裂下的碎片粘附在对磨面上,形成转移膜与依附膜,或形成自由磨屑.而对于混杂复合材料而言(图5(b)和图5(c)),可以发现它们的磨损表面有一个规律的变化,就是磨损表面的磨屑增多,说明磨损机理从粘着磨损逐渐过渡到磨粒磨损.由此推测这种变化过程如下:在低体积分量的纳米氮化硅和短碳纤维增强的作用下,纳米粒子和短碳纤维脱落都较少,脱落的部分有助于环氧树脂在对偶面形成的转移膜的稳定性,主要是粘着磨损机理在起作用;当增加纳米粒子的含量时,可以明显发现表面的纳米粒子和短碳纤维脱落的数量增多,在摩擦面上形成了自润滑层和转移膜,降低了摩擦力,此时仍然是粘着磨损在起主要作用,但由于纳米粒子分散不好,脱落的几率大大增加,而磨屑又会破坏在对偶面上形成的转移膜,在转移膜的不断形成和被破坏的循环中,复合材料的磨损机理已经从粘着磨损转变成磨粒磨损,其中还夹杂着疲劳磨损.

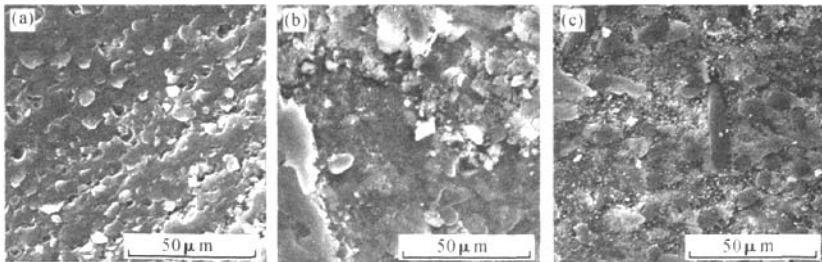


图5 试样磨损面的扫描电镜照片

- (a) 纯环氧树脂; (b) 纳米Si₃N₄/短碳纤维/环氧树脂复合材料(纳米Si₃N₄和短碳纤维的体积含量分别为1%,10%);
(c) 纳米Si₃N₄/短碳纤维/环氧树脂复合材料(纳米Si₃N₄和短碳纤维的体积含量分别为5%,10%)

3 结论

在环氧树脂基体中同时加入纳米氮化硅粒子和短碳纤维时,可以获得优于加入单一填料时的摩擦

磨损性能,其中加入体积含量为1%纳米氮化硅粒子和10%短碳纤维时,其摩擦系数和比磨损率是所有复合材料中最低的.

纳米粒子含量增加时,会降低纳米粒子在环氧基体的均匀分散,不利于复合材料摩擦磨损性能的

改善. 同样,在纳米氮化硅粒子/环氧树脂复合材料中增加短碳纤维的含量也有同样的变化趋势.

纳米氮化硅粒子/短碳纤维/环氧树脂复合材料的磨损机理主要是粘着磨损和磨粒磨损,摩擦过程中复合材料表面的基体和填料不断脱落,形成的转移膜也因而遭到不断的破坏.

参考文献:

[1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2002.

[2] FRIEDRICH K, LU Z, HAGER A M. Recent advances in polymer composites' tribology[J]. *Wear*, 1995, 190: 139-144.

[3] 董文麟. 氮化硅陶瓷[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1987.

[4] 陶婉蓉, 吴叙勤, 张元民. 高性能聚合物基复合材料[M]. 上海:上海科学技术出版社,1989.

Sliding wear performance of epoxy filled with nano-Si₃N₄ particles and short carbon fibers

ZHANG Ming-qiu, RONG Min-zhi, LING Cong

(Key laboratory of Polymeric Composite and Functional Materials, Ministry of Education, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: For enhancing tribological performance of epoxy, the present work added nano-Si₃N₄ particles and short carbon fiber into the resin as modifiers. On one hand, nano-Si₃N₄ particles are good for building up transfer film during wear; on the other hand, short carbon fiber can decrease frictional force and surface temperature. Unlubricated sliding wear tests indicated that compared with the cases with individual fillers, both frictional coefficient and specific wear rate of the hybrid composites can be obviously reduced as a result of synergistic effect of the fillers. The main mechanisms lay in adhesive wear and abrasion.

Key words: epoxy; nanoparticles; carbon fiber; friction and wear