



中国矿业大学博士文丛

氧化锌晶须增强尼龙复合材料的 摩擦学行为研究

王世博 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

中国矿业大学博士文丛

氧化锌晶须增强尼龙复合材料的摩擦学行为研究

王世博 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书研究了四脚针状氧化锌晶须(ZnOw)增强尼龙 1010(PA1010)复合材料的力学性能、滑动摩擦学性能、划痕性能和压痕蠕变性能,建立了 ZnOw/PA 复合材料的微观几何模型和黏弹性模型;在自制牵引滚动摩擦试验机上研究了 ZnOw/PA 复合材料的牵引滚动摩擦学性能和滚动摩擦转移膜。

图书在版编目(CIP)数据

氧化锌晶须增强尼龙复合材料的摩擦学行为研究/王世博著. --徐州:中国矿业大学出版社,2008.11

ISBN 978 - 7 - 5646 - 0134 - 8

I. 氧… II. 王… III. 非金属复合材料—摩擦—研究
IV. TB332 TH117.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 187248 号

书 名	氧化锌晶须增强尼龙复合材料的摩擦学行为研究
著 者	王世博
责任编辑	耿东锋 付继娟
责任校对	周俊平 史凤萍
出版发行	中国矿业大学出版社 (江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
网 址	http://www.cumtp.com E-mail: cumtpvip@cumtp.com
排 版	中国矿业大学出版社排版中心
印 刷	徐州中矿大印发科技有限公司
经 销	新华书店
开 本	850×1168 1/32 印张 6 字数 156 千字
版次印次	2008 年 11 月第 1 版 2008 年 11 月第 1 次印刷
定 价	25.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤矿井下电机车以车轮与钢轨之间的摩擦作用牵引矿车,因而电机车的牵引能力和运输成本很大程度上取决于电机车轮轨之间的摩擦因数;同时,由于轮轨之间连续滚动接触疲劳,故车轮的疲劳磨损亦非常严重。本书从新材料角度入手,选用具有空间特殊形状的氧化锌晶须(ZnOw)作为增强体,填充尼龙 1010(PA1010)复合材料,制备出 ZnOw/PA 复合材料,以作为电机车增摩轮箍材料。本书对其包括拉伸、压缩和硬度在内的常规力学性能进行了测试,并考察了 ZnOw/PA 复合材料的滑动摩擦学性能;研究了 ZnOw/PA 复合材料在线性与恒定微载荷作用下的划痕性能,建立了 ZnOw/PA 复合材料的细观几何模型;同时采用压痕试验方法考察了 ZnOw/PA 复合材料的黏弹性特性,建立了 ZnOw/PA 复合材料的黏弹性模型;在自制牵引滚动摩擦试验机上考察了 ZnOw/PA 复合材料的牵引滚动摩擦学性能,并根据复合材料的力学和黏弹性性能分析了复合材料的滚动摩擦学特性。对纯尼龙及 ZnOw/PA 复合材料的滚动摩擦转移膜进行了观察和分析。使用 ANSYS 有限元软件对比分析了钢制轮轨接触、复合材料轮箍和钢轨接触的力学特性。

本书是在博士论文的基础上整编而成的,书中取得的成果凝聚着导师葛世荣教授的心血、智慧和汗水。正是由于导师五年来在学术、科研方面的严格要求、严格管理,才使得我能有今天的进步和收获。导师严谨的治学态度、勤奋而执著的工作精神、敏锐的观察力、渊博的专业知识和创新思想是传授给我人生最宝贵的财

富。导师是我毕生学习的楷模。在此,谨向导师致以崇高的敬意和衷心的感谢。感谢所有关心、支持、帮助过我的各级领导、老师、同事和朋友。感谢多年来父母、妻子给予我的理解和支持。

具有黏弹性特性的聚合物基复合材料滚动摩擦学行为仍有许多问题有待研究,本书的观点和论述难免有不尽完善之处,敬请读者和同行们提出批评和指正。

作 者

2008 年 11 月

目 录

1 绪论 1

1.1 研究背景 1

1.2 研究现状 2

1.2.1 摩擦复合材料 3

1.2.2 滚动摩擦磨损 9

1.3 主要研究内容 18

2 材料制备与试验方法 20

2.1 ZnOw/PA 复合材料制备 21

2.1.1 聚合物基体材料的选择 21

2.1.2 氧化锌晶须 22

2.1.3 ZnOw 表面处理方法 24

2.1.4 试样成型 26

2.1.5 ZnOw 的分散性 26

2.1.6 试样密度测定 27

2.2 力学性能测试方法 28

2.2.1 拉伸强度 28

2.2.2 压缩强度 28

2.2.3 球压痕硬度 29

2.2.4 划痕试验 29

2.2.5 压痕蠕变性能试验 30

2.3 磨损试验 31

2.3.1 滑动磨损试验 31

2.3.2	牵引滚动磨损试验	32
2.4	本章小结	39
3	ZnOw/PA 复合材料的力学性能及滑动磨损行为研究	41
3.1	引言	41
3.2	力学性能	43
3.3	滑动摩擦磨损性能	48
3.4	磨损机理	53
3.5	本章小结	57
4	ZnOw/PA 复合材料的划痕行为研究	58
4.1	引言	58
4.2	划痕阻力	60
4.3	划痕过程的声发射特征	62
4.4	划痕损伤形貌	63
4.5	划痕系数	65
4.6	划痕系数计算模型	68
4.7	本章小结	71
5	ZnOw/PA 复合材料的压痕蠕变行为研究	72
5.1	引言	72
5.2	黏弹性基本理论 ^[108-110]	73
5.3	压痕蠕变的力学模型 ^[111]	75
5.4	压痕深度与蠕变柔量	76
5.5	五参数黏弹性模型	78
5.5.1	蠕变柔量	79
5.5.2	松弛模量 ^[115]	80
5.6	蠕变参数表征	81

5.7	摩擦学性能与压痕性能的相关性·····	83
5.8	本章小结·····	83
6	ZnOw/PA 复合材料的滚动摩擦磨损行为研究 ·····	85
6.1	引言·····	85
6.2	试验方法·····	87
6.3	滚动牵引力系数与滑移率·····	88
6.4	纯尼龙的牵引滚动摩擦磨损行为·····	95
6.4.1	牵引负荷的影响·····	95
6.4.2	正压力的影响·····	96
6.4.3	磨损机理·····	99
6.5	ZnOw/PA 复合材料的牵引滚动摩擦 磨损行为 ·····	100
6.5.1	ZnOw 含量的影响 ·····	100
6.5.2	牵引负荷与正压力的影响 ·····	104
6.5.3	转移膜 ^① ·····	108
6.6	本章小结 ·····	111
7	ZnOw/PA 复合材料牵引滚动特性研究 ·····	112
7.1	引言 ·····	112
7.2	试验方法 ·····	113
7.3	牵引滚动摩擦特性 ·····	114
7.3.1	牵引力系数 ·····	114
7.3.2	牵引滚动的接触特性 ·····	118
7.3.3	牵引力系数的数学模型 ·····	120
7.4	牵引功率传递效率 ·····	122
7.5	牵引滚动磨损特性 ·····	124
7.6	本章小结 ·····	127

8 ZnOw/PA 复合材料的磨损转移膜研究	129
8.1 引言	129
8.2 试验方法	131
8.3 结果与讨论	132
8.3.1 转移膜生成率	132
8.3.2 转移膜分布	135
8.3.3 转移膜的微观结构	135
8.3.4 转移膜成分	140
8.4 本章小结	142
9 电机车复合车轮的接触力学分析	144
9.1 引言	144
9.2 有限元参数设置 ^[177,178]	145
9.2.1 接触模型	145
9.2.2 轮轨接触的数值模拟	147
9.2.3 轮轨的接触状态	148
9.3 钢制轮轨的接触分析	148
9.3.1 有限元模型	148
9.3.2 载荷与约束	149
9.3.3 材料模型	150
9.3.4 求解	150
9.3.5 求解结果	151
9.4 复合车轮与钢轨的接触分析	154
9.4.1 有限元模型	154
9.4.2 材料模型	154
9.4.3 求解结果	155
9.5 本章小结	161

10 全书总结	162
附录	166
参考文献	168

1 绪 论

1.1 研究背景

井下轨道行驶电机车由于使用方便,结构简单,运输量大,操作容易,维修量小,因而成为煤矿不可缺少的重要轨道运输工具。随着矿山采掘工程机械化、自动化程度的不断提高,要求与之配套矿山运输设备的运输能力应相应提高。在以电机车作为矿井主要运输设备的矿山采掘工程中,提高电机车牵引重量和运行速度是提高运输能力的关键。

煤矿井下电机车以车轮与钢轨之间的摩擦作用牵引矿车,因而电机车的牵引能力和运输成本很大程度上取决于电机车轮轨之间的摩擦因数;同时,由于轮轨之间连续滚动接触疲劳,故车轮的疲劳磨损亦非常严重。当前,煤矿井下环境钢轨与车轮之间的摩擦因数(或称黏着系数)维持在 0.15 左右;在潮湿环境下,摩擦因数仅达 0.09。轮轨摩擦因数过低及其对环境的敏感变化致使现有电机车牵引能力得不到充分利用,导致电机车运输能力的浪费。例如,某矿电机车电力牵引能力为 21 节矿车,但轮轨摩擦因数过低(取值为 0.17)却限制机车只能牵引 9 节矿车,机车牵引能力浪费近 50%之多。因此,研究增大轮轨摩擦因数减少轮轨磨损的新技术和新材料对煤矿轨道机车运输非常有意义。

现代科学技术的飞速发展对材料提出了越来越高的要求,特别是高可靠性、长寿命、轻量化材料已成为高新技术发展的重要基础。合成高分子材料——聚合物,具有来源广、品种多、质量轻、易

加工以及容易复合改性等特点,已成为许多工程领域不可缺少的一种重要材料。聚合物复合材料是指各种形态(纤维、晶须、片状、粒状)的无机填料与聚合物基质材料共混制备的一类材料,它被认为是具有巨大应用潜力的一类新型材料,它为聚合物在特殊领域中的应用提供了很大的可选择性^[1]。聚合物基摩擦复合材料是当前应用前景广泛的一类复合材料,它也为解决煤矿机车牵引能力问题提供了一个有效途径。

目前,复合材料在电机车车轮上已有了一些应用,例如在钢车轮上涂装一层特种耐磨橡胶或具有高摩擦因数聚氨酯材料,国内的胶套轮电机车也采用了聚氨酯橡胶加入适量添加剂合成的胶套轮。但是,它在使用中出现了一些问题,导致早期失效。胶套轮的失效形式大体上可以分为三类:一是胶套与轮芯粘接不牢而脱落,这种情况发生在胶套轮电机车研制后试验初期阶段,经修改黏胶工艺,基本解决了此问题;二是胶套被啃掉、撕裂而报废,这是胶套损坏的主要原因;三是胶套正常磨损到一半被更换^[2],使用效果很不理想。因此,矿井恶劣的工况环境对车轮复合材料提出了更高的耐磨性能要求。

本书以上述问题为工程背景,针对电机车的牵引滚动摩擦要求,研制增摩耐磨的轮箍复合材料,揭示聚合物复合材料的滚动摩擦特性和改性填料在滚动摩擦中的作用机理。

1.2 研究现状

共混改性聚合物是在聚合物基础树脂中加入一定的改性剂,通过化学反应或物理共混方法所制造的各种聚合物产品。就其改性方法,按其化学结构变化分为化学改性与物理共混改性。

化学改性有两种方式,一种是在聚合过程中,加入其他单体进行聚合,得到共聚尼龙,这种共聚的结果是在大分子主链中存在两

种或多种单体结构单元,通过引入另一单体,使聚酰胺大分子主链结构与性能发生变化;第二种是聚酰胺树脂中,加入能与其大分子链中氨基发生接枝反应的带有极性基团的有机化合物,使之在一定条件下与聚酰胺大分子反应,形成接枝共聚物^[3]。化学改性使大分子链结构发生较大变化,由于结构的变化而引起聚合物性能的变化。化学改性在某种程度上可实现分子设计,制造预想性能的共聚物复合材料。但可供选择的共聚单体较少,工艺相当复杂。

物理改性则是在尼龙树脂中加入适量的添加剂、填料或其他聚合物,经混合混炼挤出,得到分散均匀的尼龙共混物。由于物理共混改性具有很强的针对性,原料来源广泛,工艺过程简单、灵活,特别是采用不同的填料及其组合,可得到不同性能的尼龙复合材料,从而受到科学研究尤其是摩擦学研究者的广泛关注^[4]。

1.2.1 摩擦复合材料

摩擦复合材料属于功能复合材料的范畴,即复合材料除具有一定的力学性能外,还具有优良的摩擦学性能。广义的摩擦复合材料有两种类型:摩阻复合材料,如汽车的刹车片;减摩复合材料,如滑动轴承。无论对于摩阻复合材料还是减摩复合材料,填料是影响其摩擦学特性的主要因素^[5]。

1.2.1.1 纤维填料

目前用于聚合物增强改性的纤维主要有碳纤维^[6]、玻璃纤维^[7]和芳纶纤维^[8]。这三种纤维都具有很高的强度和刚度以及良好的导热性,可以改善聚合物的摩擦磨损特性,并能提高其力学性能和延长使用寿命^[9]。20世纪90年代以来,国内外研究者广泛开展了纤维填充聚合物复合材料的摩擦学性能研究。虽然纤维可提高聚合物的综合性能,但纤维在复合材料中的比例不能太大,否则将影响聚合物复合材料的摩擦学性能,通常存在一个对应复合材料最佳摩擦学性能的含量。Bahadur^[7]和 Bolvari^[9]等分析认

为:当纤维含量过低时,纤维因拉伸或剪切而断裂增强效果不明显,纤维含量过高时,纤维从基体中脱离增多,破坏了复合材料和摩擦对偶之间的转移膜,从而增大磨损,陈荐等^[10]认为是因为纤维含量较高时引起复合材料内部出现不均匀和缺陷。

纤维增强聚合物复合材料的摩擦学性能与材料中纤维的排列方向有关。Friedrich 等^[11]考察了 GF 增强聚醚腈(PEN)中纤维方向对其磨损特性的影响,在滑速为 1.7 m/s 和 3 m/s 时,发现纤维垂直于滑动表面时的磨损率最小;沿垂直于纤维方向滑动时的磨损率最大;沿平行于纤维方向滑动时介于两者之间。Cirino 等^[12-14]对纤维方向与耐磨性关系的研究结果表明纤维增强聚合物复合材料的摩擦学性能同时受到纤维方向、纤维含量以及纤维和聚合物基体的特性等多种因素的影响。梁亚南^[15]研究了纤维排列方向对冲击磨粒磨损行为的影响,发现纤维与摩擦方向呈零度排列的样品具有最大的比能耗和摩擦因数;纤维方向从 $0^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 之间,摩擦因数随角度的增大而线性减小;而 90° 时对应的摩擦因数和 30° 对应的摩擦因数接近。

金属纤维,如钢纤维和铜纤维是聚合物摩阻材料常用的纤维填料。在摩擦磨损过程中,含铜纤维的摩阻材料摩擦表面上铜的分布更加弥散化,并且铜纤维具有集铁作用,因而摩阻材料摩擦表面上形成了富铁贫铜表面工作层,铜能从摩阻材料摩擦表面转移到对偶摩擦表面。故对偶摩擦面上分布一定量铜,使得摩擦副具有稳定摩擦因数和良好耐磨性。同时铜纤维取向对摩阻材料摩擦磨损行为有显著影响。铜纤维垂直于对偶摩擦面时的摩擦因数、磨损量和界面温度明显低于其平行于摩擦面并且垂直于滑动方向时^[16]。此外增加铜纤维的含量有利于减少低温(低于 200°C)下的黏着磨损和中温时的黏着磨损^[17]。

赖源生等^[18]提出了钢纤维效应,认为钢纤维分布于聚合物基体材料中,不仅增强了基体的强度和表层抗变形阻力,而且

由于它在对偶表层的犁沟和与对偶的相容性引起的黏着和剪切,从而提高了摩阻材料的低温摩擦性能,弥补了有机物高温分解引起的热衰退性能。钢纤维有助于形成摩阻材料和对偶表面层、提高和稳定摩擦性能,同时又是损伤对偶和摩阻材料表面层不可忽视的一个极其重要的因素。

1.2.1.2 颗粒填料

金属粉末和无机化合物是颗粒填料的两种主要类型。研究发现不同种类的金属粉末对某一种聚合物抗磨能力的改善是不同的,同样某一种金属粉末对不同类型聚合物的摩擦学性能改善也是不同的。例如金属粉末 Sn、Zn 能够大大提高 PTFE 的耐磨性,却使 PA11 的磨损率增大。Gong 等^[19-21]指出滑动摩擦过程中金属颗粒同聚合物一起转移到对偶表面形成转移膜,转移膜的减摩作用是由金属填料和聚合物两者的特性共同决定的。金属粉末提高聚合物的耐磨性有两方面原因:一是增大聚合物转移膜与摩擦对偶基体之间的黏附性,二是增大了聚合物基复合材料的剪切强度。

张招柱^[22]等研究金属颗粒增强 PTFE 的磨损率与成分、载荷以及速度的关系时,发现添加金属颗粒复合材料耐磨性提高 1~2 个数量级;载荷对耐磨性的影响与金属填料的类型有关,PTFE+30%Cu 的耐磨性随载荷变化很小;PTFE+30%Pb 和 PTFE+30%Ni 随载荷增大耐磨性下降,但耐磨性随速度的增大都降低。

Yu Laigui^[23]等研究了 Cu、Fe 颗粒(粒径均为 50 μm)对 PEEK 摩擦磨损性能的影响,结果表明 Cu、Fe 粉末作为填料使 PEEK 的磨损率明显降低,摩擦因数有所升高。PEEK—Cu 与钢对磨时形成了薄、均匀而致密的转移膜,磨损主要是塑性变形;而 PEEK—Fe 与钢对磨则形成厚而不均匀的转移膜,磨损机理主要是黏着磨损和磨粒磨损。此外,Yu 等人^[24]还研究了微米 Cu 颗粒(粒径 125 μm)和纳米 Cu 颗粒(粒径 10 $\text{N}\cdot\text{m}$)填充聚甲醛

(POM)复合材料的摩擦磨损性能,分析表明,在同样的摩擦对偶条件下,POM—纳米 Cu 栓上有 $\text{Cu}(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ 形成,而 POM—微米 Cu 栓上则形成 Cu_2O ,因此两者的磨损机理也是不同的,前者主要是塑性变形,后者发生的主要是黏着磨损。这两种复合材料的摩擦因数都比纯 POM 的高,耐磨性都有所提高。一般来说金属的摩擦因数比聚合物的高,可以推测在摩擦过程中转移膜中的金属与聚合物复合材料中的金属相互作用导致摩擦因数升高,所以金属填充的聚合物复合材料摩擦因数大多比纯聚合物的高。

目前,人们对无机化合物填充聚合物基复合材料的研究比较多,这类填料包括的种类较多,如氧化物陶瓷、非氧化物陶瓷、金属碳酸盐、硫化物、晶须等。针对无机化合物填料对聚合物摩擦学性能的影响,Bshadur^[25-29]做了大量的研究。Gong^[19-21]等研究了各种无机化合物填充 PTFE 的磨损行为,研究发现许多氧化物、硫化物如 PbO 、 CuO 、 Y_2O_3 和 SiO_2 等对提高 PTFE 的耐磨性有效,并且提高 PTFE 耐磨性的能力是按照 Y_2O_3 、 PbS 、 Y_2O_3 和 SiO_2 顺序递增的。Gong 用 XPS 研究了滑动摩擦以后填料的变化,发现这些无机化合物填料改善聚合物的磨损性能的能力依赖于摩擦时填料的分解。如 CuS 、 CuO 、 CuF_2 、 CaS 在摩擦过程中能够分解产生金属 Cu 和 Ca,磨损率降低,而 SnS 和 ZnS 不能分解,磨损率升高。

同样,无机化合物填料的性质和添加量对摩擦学性能也有影响,Zhao Q.^[27,28]等研究了 Ag_2S 、 PbTe 、 NiS 、 PbSe 填充 PPS 的摩擦学性能,结果发现这四种填料在 0~30vol% 范围内均使 PPS 的摩擦因数降低,并且填料含量越高复合材料的摩擦因数越低。但对磨损率的影响明显不同, Ag_2S 和 NiS 使磨损率降低,而 PbTe 、 PbSe 则增大磨损率。他们根据实验结果和以往文献的结论,提出吉布斯自由能变化(ΔG)作为选择具有抗磨性能填料的标准,即如

果填料和摩擦对偶金属预期反应的 ΔG 为负时,填料就可以有效地提高聚合物的耐磨性,并用转移膜的 XPS 分析结果对这一标准进行了验证。但这一标准仍然不具备普适性,例如对于金属填料就无法用此标准进行判断。

具有润滑性质的无机化合物,如二硫化钼(MoS_2)、石墨和硫化铜(Cu_2S)等是聚合物摩阻材料用来稳定摩擦因数的常用无机化合物填料。由于摩擦面的瞬时高温,摩擦材料中的石墨极易对低碳钢纤维表面产生较强的渗碳作用,使钢纤维表面碳含量剧增,表面硬度增加和脆性增大,在摩擦过程中摩擦表面的钢纤维易破碎脱落并进而划伤偶件表面,或在正压力和剪切力作用下拔脱,从而使磨损加剧。所以,一般认为含 MoS_2 的摩擦材料的耐磨性优于含石墨的摩擦材料^[30]。但是有些研究也发现二硫化钼在高温较易发生氧化,因而它只能在摩擦材料低温段起润滑作用。二硫化钼填充改性的半金属摩擦材料高温段摩擦因数升高可能是由二硫化钼氧化产物三氧化钼(MoO_3)引起的^[31]。Luise 等^[32]考察了 Cu_2S 、 PbS 和 Sb_2S_3 三种金属硫化物对聚合物摩阻材料性能的影响。研究发现添加 Cu_2S 后,摩擦因数在磨损过程中逐渐降低,而添加 PbS 和 Sb_2S_3 的材料在低温和高温都有比较稳定的摩擦因数,前者在低温和高温的摩擦因数相近,后者高温摩擦因数比低温时有很大程度的降低,但它们对磨损的影响比较小。而无金属硫化物填充的材料的摩擦因数和磨损量在温度升高时都有很大幅度的增加。

1.2.1.3 填料之间的协同效应

在填料增强改性聚合物摩擦学性能过程中,不同填料的混合产生协同效应,使复合材料具有更加优异的摩擦磨损性能。杨生荣等^[33]研究了钢纤维和铜纤维增强 PTFE 基复合材料的摩擦学性能,发现混杂纤维增强 PTFE 的磨损率比单一纤维增强复合材料的低。经分析认为,这是由于钢纤维具有较高的刚度和强度,铜