科学通报 2009 年 第 54 卷 第 22 期: 3558 ~ 3564
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

几种聚合物材料在海水中的摩擦学行为

王建章[①②], 阎逢元[①*], 薛群基[①]

① 中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;
② 中国科学院研究生院, 北京 100049
* 联系人, E-mail: fyyan1109@yahoo.cn

2009-03-02 收稿, 2009-08-02 接受
国家自然科学基金(批准号: 50772115)和国家高技术研究发展计划 (编号: 2007AA03Z358)资助项目

摘要 海洋摩擦学是一个正在发展中的新的摩擦学研究领域. 海水环境中摩擦学的研究对于海洋开发具有重要的意义. 研究了超高分子量聚乙烯、聚四氟乙烯以及聚苯酯/聚四氟乙烯、石墨/聚四氟乙烯和碳纤维/聚四氟乙烯复合材料在海水中分别与轴承钢(GCr15)和镍基合金(Ni-Cr-WC)对摩时的摩擦学行为, 并与纯水润滑下的情况做了比较. 结果显示: 影响 5 种聚合物材料在海水中摩擦学行为的主要因素是海水的腐蚀作用与润滑作用. 当聚合物材料在海水中与 GCr15 对摩时, 对摩面由于受到海水的腐蚀, 其表面粗糙度大幅增加, 这使得海水的润滑作用急剧下降, 而对偶的犁耕作用却极大增加. 因此, 5 种材料在这种条件下的摩擦系数与磨损率远大于其他条件下的摩擦系数与磨损率. 这种依赖于介质对对偶表面腐蚀的磨损方式可以称之为间接腐蚀磨损. 由于海水具有比纯水更优异的润滑性能, Ni-Cr-WC 具有比 GCr15 更佳的润湿性能, 因此在另外 3 种条件下 5 种材料的摩擦系数与磨损率以如下顺序递增: 海水中与 Ni-Cr-WC 对摩 < 纯水中与 Ni-Cr-WC 对摩 < 纯水中与 GCr15 对摩. 此外, 与其他材料相比, 碳纤维/聚四氟乙烯在纯水与海水中具有更优异的耐犁耕与磨损的能力, 它是一种潜在的非常适合于水相润滑的摩擦材料.

关键词
海洋摩擦学
摩擦学行为
聚合物材料
间接腐蚀磨损

占地球表面积71%的海洋, 蕴藏着丰富的资源, 是保证人类社会继续发展的宝库. 目前, 人类社会正面临着人口膨胀、资源短缺以及环境恶化的三大危机, 而解决这些危机的方法之一就是开发和保护海洋. 一场以开发海洋为标志的蓝色革命正在世界范围内兴起[1].

海洋开发的浪潮已经吸引了许多研究者对于各种材料在海洋环境下使役性能(包括摩擦学性能)的极大的关注. 海洋摩擦学, 是一个正在建立与发展中的新的摩擦学研究领域. 海水环境中摩擦学的研究对于海洋开发具有重要的意义, 它为海洋开发设备的发展, 尤其是为海水液压传动系统提供了关键的技术支持. 海水液压传动直接以海水作为工作流体, 具有环境相容性, 没有火灾与污染隐患, 节省资源, 特别是可以在大深度场合下高效工作, 因此被认为是海洋开发的一项关键技术, 并广泛应用于深海潜水器, 水下机器人, 海底石油开发等方面. 然而海水液压传动系统对于摩擦副材料具有十分严格的要求, 它们既要具有优异的耐磨能力, 而且也必须具有优异的耐蚀能力. 因此, 海水润滑材料的研发以及海水中摩擦学机制的探讨是海水液压传动技术与海洋开发的迫切需求[1,2].

相对于金属与陶瓷, 聚合物及其复合材料具有优异的耐腐蚀性能以及包埋磨粒或沙粒等异物的能

引用格式: 王建章, 阎逢元, 薛群基. 几种聚合物材料在海水中的摩擦学行为. 科学通报, 2009, 54: 3558~3564
Wang J Z, Yan F Y, Xue Q J. Tribological behaviors of some polymeric materials in sea water. Chinese Sci Bull, doi: 10.1007/s11434-009-0578-4

力，而且常常也具有较好的摩擦学性能[3]. 因此，聚合物及其复合材料，如尼龙与橡胶等，已广泛用于生产水润滑轴承与活塞. 一些研究者也进行了有关聚合物在水相环境中摩擦学行为的研究. 综合前人研究，水相介质影响聚合物摩擦学行为的方式主要有以下几种: (1) 介质的润滑作用. (2) 介质吸收引起的聚合物塑化. 介质的吸收可以导致聚合物的塑化，从而引起聚合物硬度与强度的下降[4~7]. Evans 和 Srinath 等人[4,5]在其研究中指出将水引入聚合物—金属摩擦体系中通常会降低体系的摩擦系数，但由于吸水塑化引起的硬度下降却可能造成聚合物磨损率的增大. (3) 介质对对偶表面的腐蚀. Lancaster[8]发现碳纤维增强的聚合物在与 S80 不锈钢或软质钢在海水中对摩时的磨损率小于在纯水中的磨损率. 他认为这是由于海水对铁质对摩面的腐蚀有利于其表面的抛光与粗糙度的降低. (4) 介质的冷却作用. 水相介质可以有效带走摩擦热，从而大大抑制聚合物材料的粘着与塑性变形[2,9].

目前，许多聚合物已作为水环境下的摩擦材料使用. 然而，它们却具有许多缺点，如: 在干摩擦与边界润滑条件下较差的运行能力以及由于吸水膨胀引起的精确度的下降等[3]. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)与聚四氟乙烯(PTFE)具有极低的吸水率与摩擦，而且在各种腐蚀性介质中具有优异的化学稳定性，它们被认为是两种十分有潜力的适用于海水及其他水相环境中的摩擦材料. 长期以来，研究者对于 UHMWPE 与 PTFE 摩擦学行为的研究主要集中于干摩擦下，也有少数研究者研究了它们在蒸馏水润滑下的摩擦学行为. 但遗憾的是，几乎没有研究者做过海水润滑方面的研究. 在本文中，我们将对 UHMWPE 与 PTFE 及 3 种 PTFE 基复合材料在海水与纯水中的摩擦学行为进行比较研究，并对相关机制进行讨论.

1 试验部分

1.1 海水与样品的制备

海水按照标准 ASTM 1141-98 配制，其成分如表 1 所示.

研究材料包括超高分子量聚乙烯(UHMWPE)与聚四氟乙烯(PTFE)以及分别用聚苯酯、石墨、碳纤维以体积比 20%增强的 PTFE 基复合材料. UHMWPE 样品采用热压烧结制备，而 PTFE 及其复合材料采用冷压烧结制备. 样品尺寸为 19 mm × 12 mm × 12 mm. 聚合物材料的介质吸收率按照如下方法测得: 将干燥样品在室温下浸泡在海水或纯水中 24 h，然后用精度为 0.1 mg 的天平测量样品的增重量，样品的增重百分率即为其介质吸收率. 同时测量样品浸泡前后的硬度. 试验结果为 3 次测试的平均值.

表 1 海水化学成分 a)

物质	浓度/g·L^{-1}
NaCl	24.53
$MgCl_2$	5.20
Na_2SO_4	4.09
$CaCl_2$	1.16
KCl	0.695
$NaHCO_3$	0.201
KBr	0.101
H_3BO_3	0.027
$SrCl_2$	0.025
NaF	0.003

a) 氯度为 19.38, pH 值为 8.2

1.2 试验装置与步骤

本文中所使用的摩擦试验装置为 MRH-03 型环-块摩擦磨损试验机，其摩擦副的接触方式如图 1 所示. 摩擦副中的块试样为聚合物材料，摩擦试环材料为轴承钢 GCr15，其中一些试环的摩擦表面堆焊了一层镍基合金 Ni-Cr-WC (Ni60A + 5wt% WC)的涂层. 这是由于 GCr15 是十分常用的轴承材料，具有优良的机械性能，但是其在海水中的耐腐蚀能力却并不理想；而 Ni-Cr-WC 涂层是一种性能优良的陶瓷/金属复合物，具有高硬度以及十分优异的耐腐蚀与耐磨

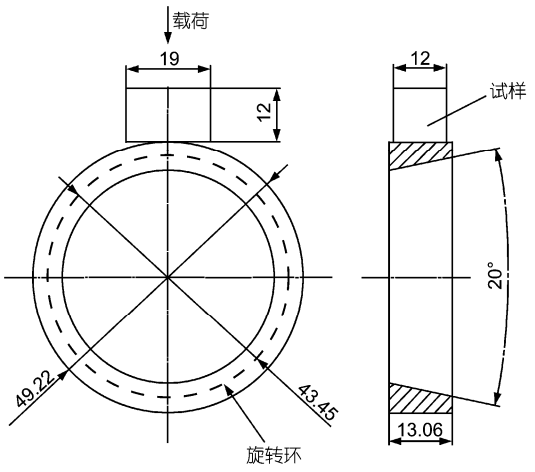

图 1 摩擦副接触方式示意图 (单位: mm)

损能力，是十分有潜力的海洋摩擦材料. GCr15 与 Ni-Cr-WC 涂层的性能如表 2 所示.

表 2 GCr15 与 Ni-Cr-WC 对偶的性能

对偶	硬度/HRC	表面粗糙度/μm	接触角/(°)	
			纯水	海水
GCr15	60	0.10	65	58
Ni-Cr-WC	62	0.10	60	56

摩擦试验的线速度为 0.5 m/s，载荷为 100 N，试验时间为 90 min. 每次测试前，对摩面都打磨抛光至粗糙度约为 0.10 μm. 然后将环与块用丙酮超声清洗. 试验中通过向摩擦表面连续滴加介质实现润滑，液体滴加速率为 100~105 滴/min(300~315 mL /min). 磨痕宽度采用精度为 0.01 mm 的读数显微镜测量. 试样的磨损体积通过下面的公式进行计算:

$$V = B\left[R^2 \arcsin\frac{b}{2R} - \frac{b}{2}\sqrt{R^2 - \frac{b^2}{4}}\right], \quad (1)$$

其中 V 为磨损体积(mm^3), B 为样品宽度(mm), R 为对偶试环的半径(mm), b 为磨痕宽度(mm). 通过磨损体积，可以计算出材料的比磨损率:

$$K = \frac{V}{L \cdot d}, \quad (2)$$

其中 d 为滑动距离(m), L 为载荷(N). 试验结果为 3 次重复试验的平均值. 磨损表面形貌采用 JEM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM)进行观察. 为了增强 SEM 观察的清晰度，聚合物样品表面镀金以增强材料的电导率.

2 结果

2.1 纯水与海水对聚合物材料性能的影响

聚合物在水相介质中，因为介质吸收常常发生塑化，并造成其硬度的下降，从而在降低体系摩擦系数的同时，却增大了材料的磨损率[4,5]. 一些聚合物在不同的水相环境中常常具有不同的介质吸收率，其塑化程度与硬度的下降也会有所不同，因此聚合物材料的摩擦学行为常常随着周围介质的不同而改变[7]. 表 3 反映了 5 种材料在纯水或海水中浸泡 24 h 后的介质吸收率以及浸泡前后的硬度，可以看出: 无论是在纯水还是海水中，5 种材料的增重都十分微小(不足 0.005%)，同时材料在浸泡前后的硬度也未发生改变. 相比而言，常用的水润滑材料尼龙 6(PA 6)在相同条件下的吸水率却为 1.425%，其硬度下降可高达 25%[5]，这表明: 这 5 种聚合物材料具有极低的介质吸收率，塑化作用以及因此带来的材料硬度的下降都十分微小; 与尼龙以及其他一些聚合物不同，塑化作用不是影响这 5 种材料在纯水和海水中摩擦学行为的主要因素.

2.2 聚合物材料的摩擦学行为

表 4 给出了 5 种材料分别与 GCr15 和 Ni-Cr-WC 在纯水和海水中对摩时的摩擦系数与磨损率. 从表中可以明显地看出:

(ⅰ) 聚合物材料与 GCr15 在海水中对摩时的摩擦系数与磨损率大于其在纯水中对摩时的摩擦系数与磨损率; 而聚合物材料与 Ni-Cr-WC 在海水中对摩时的摩擦系数却小于其在纯水中对摩时的摩擦系数与磨损率.

(ⅱ) 聚合物材料与 GCr15 在海水中对摩时的摩擦系数与磨损率远大于其他条件下的摩擦系数与磨损率，材料在不同条件下的摩擦系数与磨损率按照如下的顺序递增: 海水中与 Ni-Cr-WC 对摩 < 纯水中与 Ni-Cr-WC 对摩 < 纯水中与 GCr15 对摩 < 海水中与 GCr15 对摩.

(ⅲ) 对于同一介质和对偶，相对于其他材料，碳纤维/PTFE 总是具有最低的磨损率(处于 10^{-7} $mm^3/N \cdot m$ 的数量级)，而且其磨损率随介质与对摩面变化很小.

表 3 聚合物材料在纯水与海水中的性质

材料	增重(%)		硬度/HV		
	纯水	海水	浸泡前	浸泡后	
				纯水	海水
UHMWPE	0.004	0.004	65	65	65
PTFE	0.002	0.002	56	56	56
聚苯酯/PTFE	0.004	0.005	61	61	61
石墨/PTFE	0.004	0.003	56	56	56
碳纤维/PTFE	0.004	0.004	63	63	63

表 4 聚合物材料的摩擦系数与磨损率

材料	摩擦系数				磨损率/ $10^{-7}mm^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$			
	GCr15		Ni-Cr-WC		GCr15		Ni-Cr-WC	
	纯水	海水	纯水	海水	纯水	海水	纯水	海水
UHMWPE	0.04	0.14	0.03	0.02	7.56	32.4	6.52	5.74
PTFE	0.04	0.05	0.03	0.02	355	830	395	53.5
聚苯酯/PTFE	0.04	0.10	0.03	0.02	38.0	338	19.6	13.2
石墨/PTFE	0.03	0.05	0.02	0.01	49.6	116	12.2	6.75
碳纤维/PTFE	0.10	0.12	0.05	0.04	6.45	6.66	5.68	4.17

2.3 磨损表面形貌分析

图 2 和 3 显示了 5 种材料分别与 GCr15 和 Ni-Cr-WC 在纯水和海水中对摩后的磨损表面的 SEM 形貌. 从图中可以明显看出: 5 种材料与 GCr15 在纯水中以及与 Ni-Cr-WC 在两种介质中对摩后的磨损表面十分平滑, 只呈现出细小的犁沟与轻微的塑性变形(图 2(A)~(E)与图 3). 然而, 材料与 GCr15 在海水中对摩时其表面受到了严重的犁耕破坏作用, 产生了深而宽的犁沟与严重的塑性变形(图 2(a)~(e)). 由于严重的犁耕作用, UHMWPE 的磨损表面上形成了规则的波状花纹(图 2(a)), 碳纤维/PTFE 的磨损表面上发现了碳纤维的剥落(图 2(e)). 明显地, 材料摩擦表面最严重的破坏对应于材料最大的磨损率.

值得注意的是, 在碳纤维/PTFE 的磨损表面分布有一些突出的碳纤维(图 2 (E), (e)和图 3 (E), (e)). 碳纤维具有高的强度与模量, 可以承受施加于碳纤维/PTFE 表面的主要的法向与切向应力; 而且碳纤维与 PTFE 基体结合牢固, 即使受到大的犁耕作用, 碳纤维也不易从复合材料的磨损表面剥落[10]. 因此, 碳纤维/PTFE 具有优异的抗犁耕作用的能力, 当对摩面上的微凸体滑过碳纤维/PTFE 的磨损表面时, 它很难顺利地拔出裸露于复合材料磨损表面的碳纤维. 因此, 相对于其他材料, 碳纤维/PTFE 总是表现出大于其他材料的摩擦系数和远小于其他材料的磨损率.

从上面的 SEM 分析可以看出 5 种聚合物材料在纯水与海水中的磨损主要是由对偶的犁耕作用所引起的, 因此 5 种材料的磨损与对摩面的表面粗糙度有很大的关系. 在试验中可以清楚观察到: GCr15 在纯水中以及镍基合金在两种介质中的磨损表面光滑清洁, 没有腐蚀的痕迹; 而 GCr15 对摩面在海水中受到了严重的腐蚀, 腐蚀产物的堆积造成了其表面的粗糙. 图 4 显示了 GCr15 和 Ni-Cr-WC 在纯水和海水中摩擦前后表面粗糙度的变化. 在两种介质中, 镍基合金对摩面的粗糙度没有变化. 而由于海水腐蚀, GCr15 的表面粗糙度则从 0.10 μm 急剧增加到 0.55 μm, 因此其对聚合物材料的犁耕作用也极大地增加.

3 讨论

3.1 海水的腐蚀作用

如上所述, 5 种材料与 GCr15 在海水中对摩时的摩擦系数与磨损率远大于其他条件下的摩擦系数与磨损率. 这归因于海水对对偶表面的修饰, 这种修饰主要通过磨损过程中的腐蚀来实现. 一些研究者指出: 摩擦表面越光滑越有利于液膜的形成与保持[8,11]. GCr15 表面在海水中受到腐蚀致使其表面粗糙度急剧增加(图 4), 这使得海水液膜难以形成, 海水的润滑作用急剧下降; 同时, 软质聚合物与硬质金属之间的直接接触大幅增加. 因而, 材料的摩擦系数与磨损率随着 GCr15 表面粗糙度的增加而增大. 聚合物材料与 GCr15 在海水中对摩时的磨损依赖于介质对对偶表面的腐蚀, 这不同于传统的腐蚀磨损, 它依赖于研究材料自身的腐蚀. 这种磨损方式可以称之为间接腐蚀磨损, 它也适合于研究其他软质材料与硬质易蚀对偶在腐蚀性介质中对摩时的摩擦学行为, 其过程如图 5 所示.

3.2 海水的润滑作用

如表 2 所示, Ni-Cr-WC 对于纯水或海水的接触角小于 GCr15, 而 Ni-Cr-WC 或 GCr15 对于海水的接触角小于纯水. 这说明: Ni-Cr-WC 对于两种介质的润湿性能优于 GCr15, 而两种对偶对于海水的润湿性能则优于纯水. 一些研究者提出液膜的厚度与摩擦表面的润湿性能密切相关[12,13]. 随着摩擦表面润湿性能的提高, 液膜的保持能力会得到改善, 液膜变厚, 液体的润滑作用相应提高. 因此, 纯水或海水在 Ni-Cr-WC

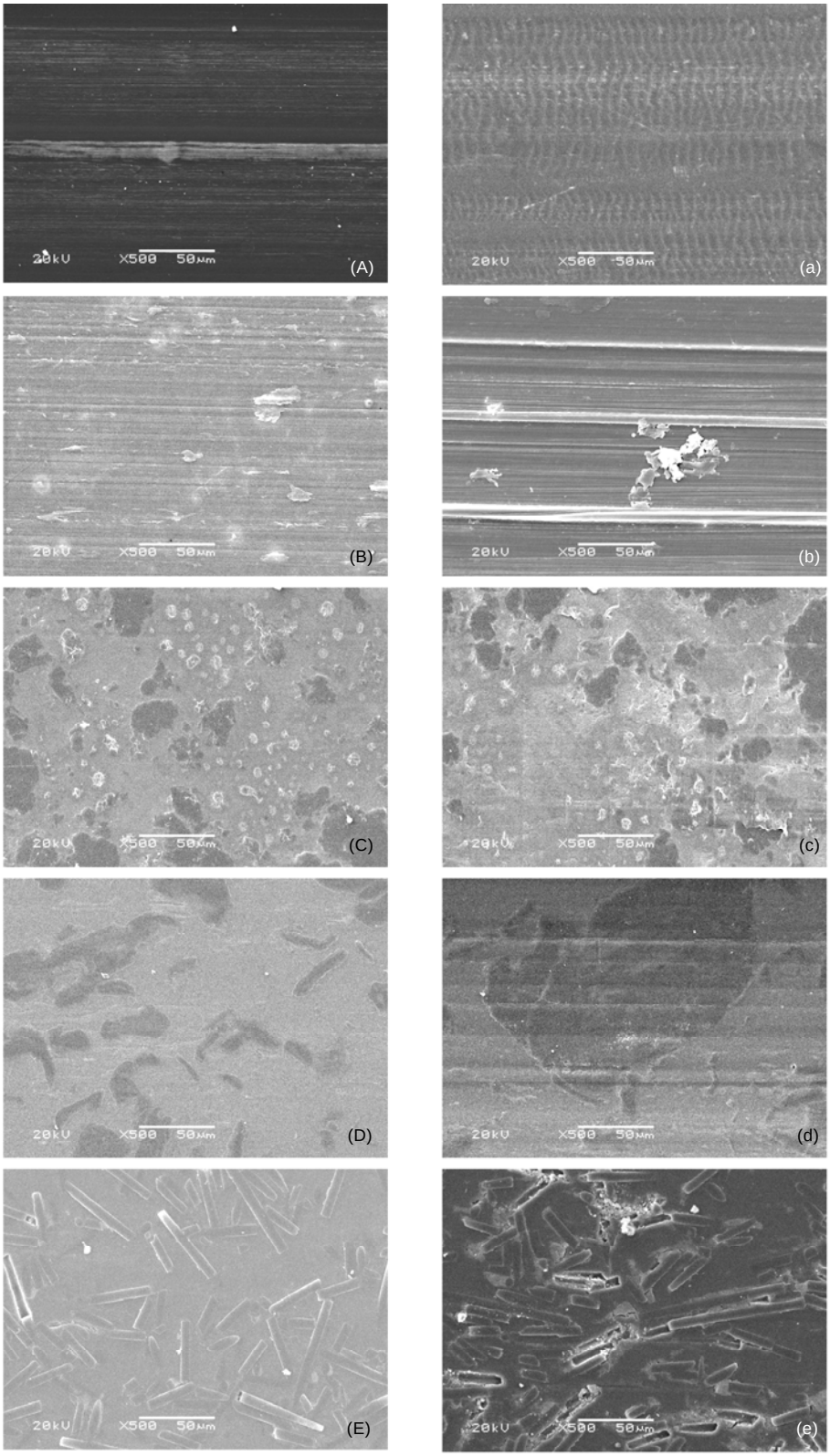

图 2 聚合物材料与 GCr15 对摩后的磨损表面的 SEM 形貌

(A)和(a) UHMWPE; (B)和(b) PTFE; (C)和(c) 聚苯酯/PTFE; (D)和(d) 石墨/PTFE; (E)和(e) 碳纤维/PTFE; (A)~(E) 在纯水中; (a)~(e)在海水中

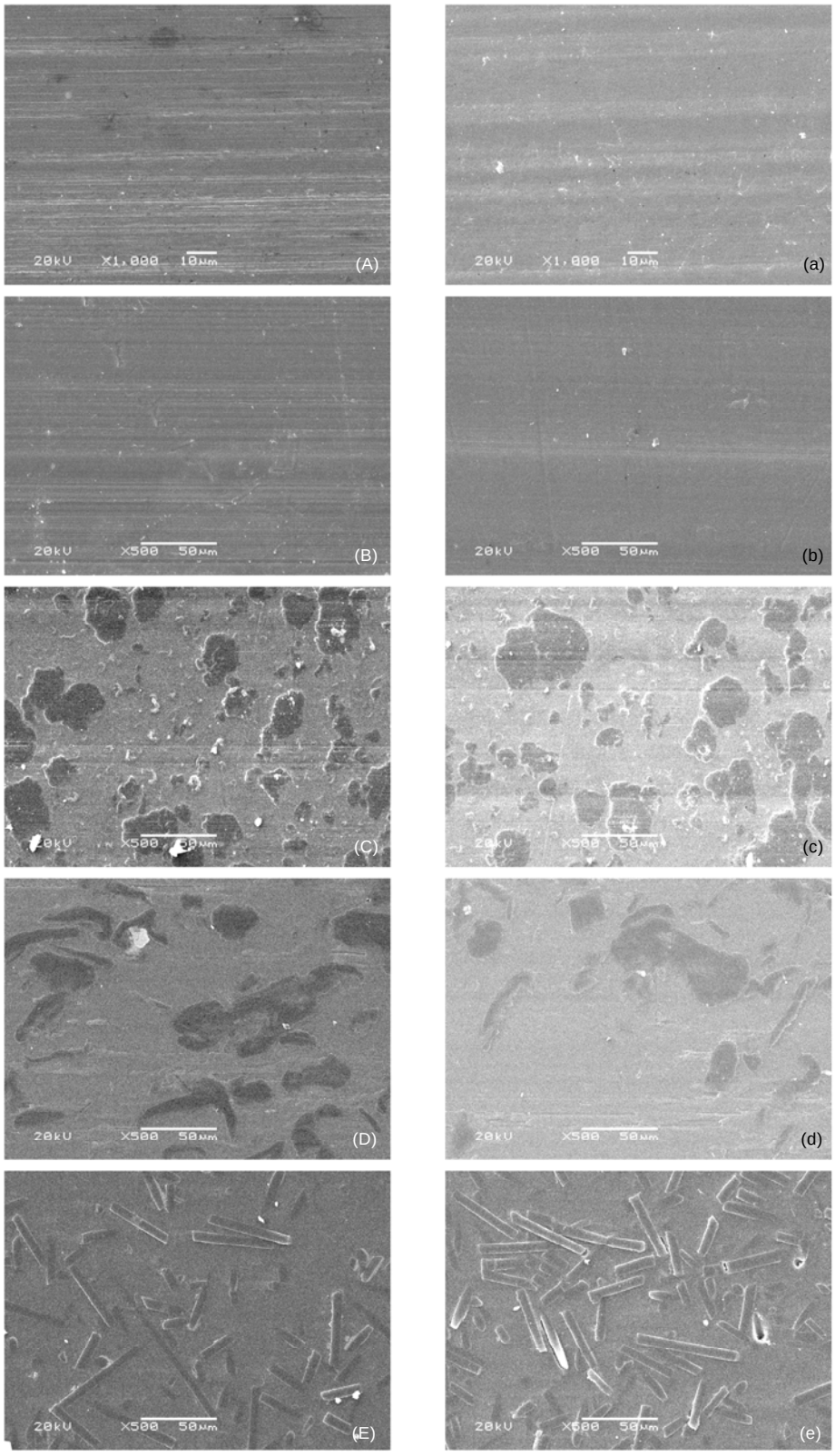

图 3　聚合物材料与 Ni-Cr-WC 对摩后的磨损表面的 SEM 形貌

(A)和(a) UHMWPE; (B)和(b) PTFE; (C)和(c) 聚苯酯/PTFE; (D)和(d) 石墨/PTFE; (E)和(e) 碳纤维/PTFE; (A)~(E) 在纯水中; (a)~(e) 在海水中

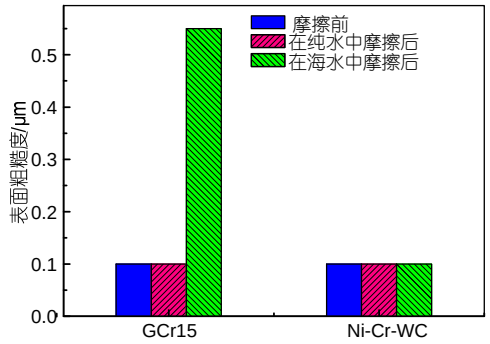

图 4 对偶表面粗糙度在摩擦前后的变化

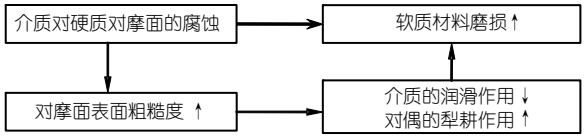

图 5 间接腐蚀磨损模型

↑ 表示增大, ↓ 表示减小

表面上的润滑作用优于在 GCr15 表面上的润滑作用; 对于同一表面, 海水的润滑作用优于纯水. 所以, 5 种材料的摩擦系数与磨损率以如下顺序递增: 海水中与 Ni-Cr-WC 对摩 < 纯水中与 Ni-Cr-WC 对摩 < 纯水中与 GCr15 对摩. 但是, 由于海水腐蚀引起的 GCr15 表面粗糙度的极大增加, 海水的润滑作用急剧下降, 结果是海水在 GCr15 对摩面上的润滑作用反而低于纯水, 5 种材料与 GCr15 在海水中对摩时的摩擦系数与磨损率远大于在纯水中对摩时的摩擦系数与磨损率.

4 结论

(1) 对于 5 种聚合物材料, 介质吸收引起的塑化非常微小, 并非影响其在纯水与海水中摩擦学行为的主要因素.

(2) 当 5 种聚合物材料与 GCr15 在海水中对摩时其磨损方式为间接腐蚀磨损, 由于此条件下海水对对摩面的严重腐蚀, 聚合物材料表现出比其他条件下更大的摩擦系数与磨损率.

(3) 由于海水的润滑作用优于纯水, Ni-Cr-WC 的润湿性能优于 GCr15, 5 种材料的摩擦系数与磨损率以如下顺序递增: 海水中与 Ni-Cr-WC 对摩 < 纯水中与 Ni-Cr-WC 对摩 < 纯水中与 GCr15 对摩.

(4) 碳纤维/PTFE 具有比其他 4 种材料更好的耐磨能力, 特别适合于纯水与海水润滑.

参考文献

1. 杨曙东, 李壮云. 海水液压传动技术及其在海洋开发中的应用. 海洋工程, 2000, 18: 81—85
2. Jia J H, Chen J M, Zhou H D, et al. Friction and wear properties of bronze-graphite composite under water lubrication. Tribol Int, 2004, 37: 423—429[doi]
3. 王海宝, 杨大壮, 吴光洁. 水润滑轴承材料设计. 润滑与密封, 2002, 151: 82—84
4. Evans D C. Polymer-fluid interaction in relation to wear. In: Proceedings of the Third Leeds-Lyon Symposium on Tribology, the Wear of Non-Metallic Materials. Mechanical Engineering Publication Ltd., 1978. 47—55
5. Srinath G, Gnanamoorthy R. Sliding wear performance of polyamide 6-clay nanocomposites in water. Compos Sci Technol, 2007, 67: 399—405[doi]
6. Yamamoto Y J, Hashimoto M. Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts. Wear, 2002, 253: 820—856[doi]
7. Xiong D S, Ger S R. Friction and wear properties of UHMWPE/Al2O3 ceramic under different lubricating conditions. Wear, 2001, 250: 242—245 [doi]
8. Lancaster J K. Lubrication of carbon fiber-reinforced polymers Part 1-water and aqueous solutions. Wear, 1972, 20: 315—334[doi]
9. Jia J H , Chen J M, Zhou H D, et al. Comparative investigation on the wear and transfer behaviors of carbon fiber reinforced polymer composites under dry sliding and water lubrication. Compos Sci Technol, 2005, 65: 1139—1147 [doi]
10. Xiong D S. Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber. Mater Lett, 2005, 59: 175—179[doi]
11. Shi W, Dong H, Bell T. Tribological behaviour and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation-treated Ti6Al4V. Mater Sci Eng A, 2000, 291: 27—36[doi]
12. Liu S H, Luo J B, Li G, et al. Effect of surface physicochemical properties on the lubricating properties of water film. Appl Surf Sci, 2008, 254: 7137—7142[doi]
13. Xiong D S, Gao Z, Jin Z M. Friction and wear properties of UHMWPE against ion implanted titanium alloy. Surf Coat Tech, 2007, 201: 6847—6850[doi]