

文章编号: 1000-3851(2004)06-0021-06

硼酸铝晶须/双马来酰亚胺树脂摩擦磨损性能

胡晓兰^{1,2}, 梁国正^{1,*}

(1. 西北工业大学 化学工程系, 西安 710072; 2. 厦门大学 材料科学与工程系, 厦门 361005)

摘要: 研究了不同偶联剂及硼酸铝晶须添加量对硼酸铝晶须/双马来酰亚胺复合材料的摩擦磨损性能的影响。结果发现, 硼酸铝晶须能有效地提高复合材料的耐磨损性, 晶须的加入使材料的磨损率明显降低; 偶联剂对材料摩擦磨损性能的影响不明显; 体系中添加硼酸铝晶须后随摩擦时间的延长复合材料的摩擦系数呈增大趋势。当晶须含量较小时摩擦机制主要是轻微的粘着磨损和疲劳磨损, 当晶须含量大于8%时, 疲劳磨损占主导地位, 同时伴有粘着磨损和磨粒磨损。

关键词: 双马来酰亚胺树脂; 硼酸铝晶须; 摩擦磨损

中图分类号: TB332 文献标识码: A

FRICTION AND WEAR PROPERTIES OF ALUMINUM BORATE WHISKERS MODIFIED BIS MALEIMIDE RESIN

HU Xiaolan^{1,2}, LIANG Guozheng^{1,*}

(1. Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The friction and wear behaviors of aluminum borate whiskers modified bis maleimide resin were investigated at different coupling agents and whisker contents. The results show that wear resistance can be improved by adding aluminum borate whiskers. Coupling agents have no marked influence on the friction and wear resistance, and the friction coefficient of the composite reveals increasing tendency with the prolonging frictional time. At a relatively lower whisker content, the wear of the composites is characteristic of adhesion and fatigue. When the whisker content is higher than 8%, it is dominated by fatigue, and accompanied by adhesion.

Keywords: bis maleimide resin; aluminum borate whisker; friction and wear resistance

目前汽车制动器、离合器主要用石棉作为摩擦材料。而石棉材料由于存在致癌因素被许多国家禁用, 也有用半金属型、金属陶瓷型、粉末冶金型摩擦材料^[1], 但这些摩擦材料制造工艺复杂、能耗大、成本高, 同时还存在磨损对偶材料、粘接强度差、制动噪音大等问题。以日本、法国为代表的纤维增强型摩擦材料的制造工艺与石棉制品差不多, 生产成本低, 综合性能好, 受到广泛的注意和重视。陶瓷颗粒对材料摩擦磨损性能的改善也具有很好的效果^[2,3]。

硼酸铝晶须是二十世纪八十年代末开发出来的一类性能优异的无机材料, 其性能价格比很高, 在改性金属、陶瓷和聚合物方面显示出非常好的应用

前景^[4~6]。硼酸铝晶须除具有优异的力学性能、耐热性等, 它还具有优良的耐磨损性。有研究表明, 用硼酸铝晶须增强的铝基复合材料具有突出的摩擦磨损性能, 耐磨损性好, 同时具有减摩性能, 对摩擦副产生的损伤小^[7]。

传统汽车工业摩擦材料用酚醛树脂的性能已不能满足应用要求。双马来酰亚胺树脂是一种具有优良综合性能的热固性树脂, 其耐热性优于酚醛树脂, 同时还具有和环氧树脂相类似的优良工艺性^[8]。研究表明, 双马来酰亚胺树脂具有良好的摩擦磨损性能, 可望成为一类新型的有机摩擦材料基体^[9~11]。但双马来酰亚胺树脂的摩擦系数随摩擦时间延长逐渐下降, 且还会与对偶件发生较严重的

粘着磨损。本文中研究了硼酸铝晶须对双马来酰亚胺树脂摩擦磨损性能的影响，并对材料的磨损机理进行了初步探索。

1 实验部分

1.1 主要原材料

N, N-二胺基二苯甲烷型双马来酰亚胺(BM), 西北化工研究院; 0,0-二烯丙基双酚A(BA), 自行合成; 硼酸铝晶须(AlB_w), 青海海兴科技开发公司(晶须成分: B₂O₃, 13.49 wt%; Al₂O₃, 85.17 wt%; 直径: 0.5~1.0 μm; 长度: 5~10 μm); 硅烷偶联剂(KH550、KH921), 南京曙光化工总厂; 硼酸酯偶联剂(CH₃CH₂CH₂CH₂O-B-(OCH₂CH₂NH₂)₂, BE4), 自行合成。

1.2 试样制备

事先将硼酸铝晶须在105℃下烘干4 h, 配置好计量的硅烷丙酮溶液和硼酸酯乙醇溶液, 将定量的硼酸铝晶须倒入相应的偶联剂溶液中, 搅拌均匀, 室温晾置8 h后, 在90~100℃下烘干8 h, 密闭贮存备用。

BM与BA按重量比1:0.8称量好, 将BA倒入烧杯中加热至130℃, 将BM树脂缓慢加入其中, 在此温度下预聚20 min后, 加入所需量的晶须, 搅拌均匀, 置于真空烘箱于120~130℃下抽真空脱泡10 min, 之后浇入预先清理好并涂有脱模剂的玻璃模具中, 于120~130℃抽真空脱泡15 min后, 按145/2 h + 160/2 h + 180/2 h + 200/2 h进行固化, 后处理工艺为220/8 h, 之后在切割机上裁出所需尺寸试样。

1.3 摩擦磨损性能测试

按照GB3960-83, 在MM200型摩擦磨损试验机上测试摩擦磨损性能。对偶件为40 mm, 厚10 mm的45#钢环, 测试之前, 对偶件用金相砂纸打磨至表面粗糙度R_a=0.08~0.12 μm, 试样表面用丙酮擦洗干净。

试验条件为: 载荷20 kg, 转速200 r/min, 试验时间2 h。以单位载荷单位磨损行程内试样的磨损体积损失作为磨损率。对测定的摩擦力矩进行计算得出摩擦系数, 摩擦系数取值为达到稳定磨损状态后1 h内的平均值。试样磨损宽度用FOIC 0098读数工具显微镜测量。

用HITACHI S-570型扫描电子显微镜(SEM)观察材料磨损表面、对偶件及磨屑的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂对AlB_w/BM摩擦磨损性能的影响

无机硼酸铝晶须与有机双马来酰亚胺树脂制得的复合材料, 界面粘接相对较薄弱。偶联剂通常用来改善复合材料的界面性能。文献[12]中研究结果表明, 自行合成的硼酸酯BE4及硅烷KH921对AlB_w/BM复合材料的界面粘接性能具有良好的改善作用, 这两种偶联剂能明显提高复合材料的力学性能。在这一基础上, 实验选择了几种偶联剂对硼酸铝晶须进行表面处理, 研究了偶联剂对AlB_w/BM复合材料摩擦磨损性能的影响。

从图1偶联剂对材料摩擦系数的影响来看, 体系中添加硼酸铝晶须后, 复合材料的摩擦系数随摩擦时间的延长呈增大趋势。未经处理的硼酸铝晶须改性体系具有相对最低的摩擦系数; 经KH921处理的硼酸铝晶须改性体系使材料的摩擦系数提高幅度最大; KH550和BE4处理体系居中。

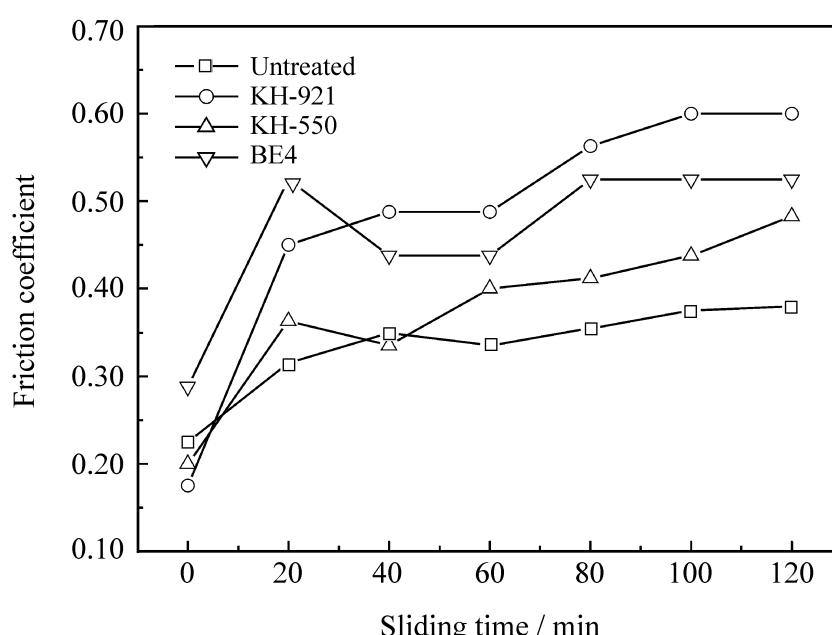


图1 偶联剂对材料摩擦系数的影响

Fig. 1 Coupling agents versus friction coefficient of the composites

表1是偶联剂对复合材料摩擦磨损性能的影响。可见, 未处理晶须改性体系的磨损性能相对最好, 磨损率最小。在摩擦过程中发现, 未处理晶须改性体系和KH550改性体系材料的磨痕表面粘着膜较少。而BE4改性体系材料的磨痕表面附着一层较厚且面积较大的粘着膜, 肉眼可见对摩副上转移膜面积也相对较大, 并且颜色较深, 膜较厚。材料在摩擦过程中转移膜的形成和剥落是一个动态过程, 这说明BE4改性体系使材料在摩擦过程中更

表1 偶联剂对材料摩擦磨损性能的影响

Table 1 Coupling agents versus friction- and wear-resistance of the composites

Properties	Mass fraction of whisker / %	Friction coefficient	Wearing width / mm	Volume wearing capacity / mm ³	Wear rate / (10 ⁻⁶ mm ³ (N·m) ⁻¹)
Resin	/	0.322	4.51	2.60	4.39
KH921	5	0.563	4.36	2.41	4.07
KH550	5	0.421	3.83	1.60	2.70
BE4	5	0.503	4.10	1.99	3.36
Untreated	5	0.354	3.73	1.51	2.55

容易形成转移膜, 并且粘着较严重。KH921改性体系则未见有较厚的转移膜, 但是这一体系的摩擦系数相对最大, 磨损率也相对较高, 其中机理还有待进一步探究。

2.2 晶须添加量对 **AlB₆/BM** 摩擦磨损性能影响

从不同偶联剂对材料摩擦磨损性能影响的比较来看, 未经表面处理的硼酸铝晶须填充体系的磨损量最小, 实验选择用未处理晶须来考察晶须添加量对材料摩擦磨损性能的影响, 结果见图2。由于硼酸铝晶须较软, 自润滑性较好, 在体系中添加量较小时, 对复合材料的摩擦性能影响很小。由图2可见, 当晶须添加量(质量分数, 下同) < 8% 时, 材料的摩擦系数均较小, 和树脂基体的摩擦系数相当。当晶须含量增大到 12% 时, 材料的摩擦系数增大幅度相对较大。这是由于硼酸铝晶须添加量较大时, 树脂胶液粘度增大, 树脂对晶须的浸润性变差, 晶须在树脂中的分散不够均匀, 导致复合材料中缺陷增多, 使材料在摩擦过程中容易产生大块的剥落物, 形成磨粒, 这些磨粒夹在复合材料和对摩钢之间, 从而使材料的摩擦系数增大。由图2还可以看出, BM 树脂基体的摩擦系数随摩擦时间的延长逐渐减小, 而经硼酸铝晶须改性的复合材料则未出现这种情况。

表2是硼酸铝晶须用量对复合材料摩擦磨损性能的影响。结果表明, 未处理晶须添加到体系中, 当晶须用量小于8% 时, 随晶须用量的增加, 材料的磨损率逐渐减小, 在晶须含量为8% 时减到最小, 仅为 1.42×10^{-6} mm³ (N·m)⁻¹。这一点从图3 硼酸铝晶须用量对复合材料磨损率的影响中更显见。这是因为树脂基体在摩擦过程中, 通过对摩面上形成转移膜而达到减摩的目的, 但由于双马来酰亚胺树脂的粘着较严重, 在摩擦过程中形成的转移膜较厚, 减弱了转移膜与偶件钢表面的结合力, 使其较易脱落形成磨屑, 从而造成较高的磨损量。而硼酸铝晶须改性双马来酰亚胺树脂复合材料

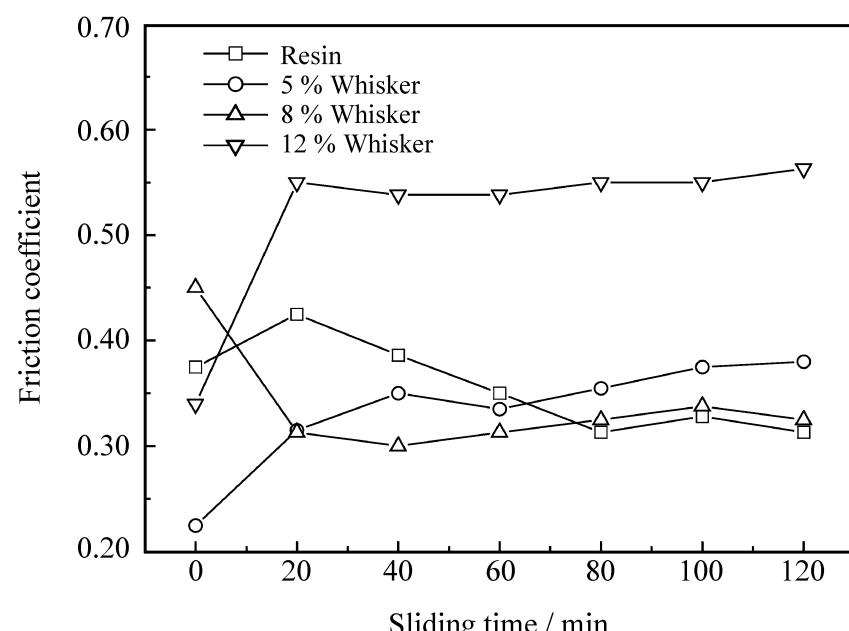


图2 晶须含量对材料摩擦系数的影响

Fig. 2 Whisker mass fraction versus the friction coefficient of the composites

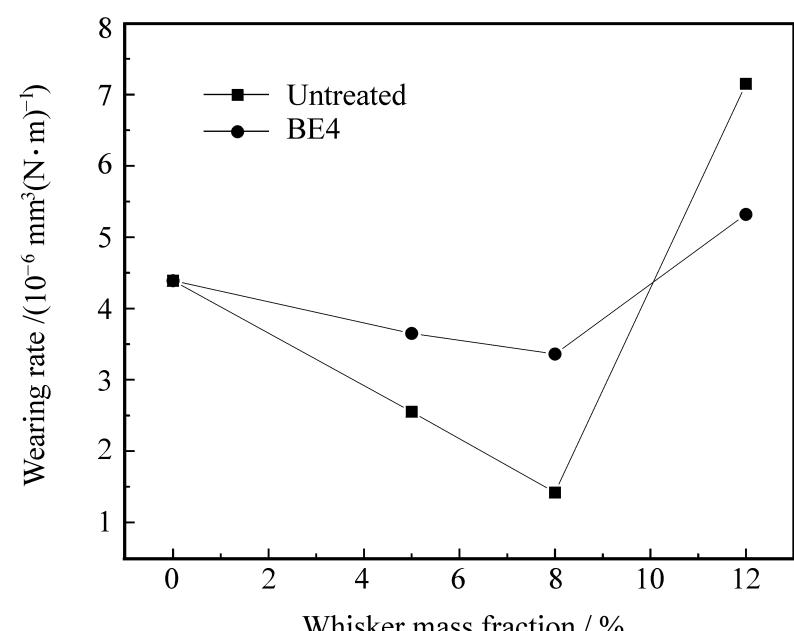


图3 晶须含量对材料磨损率的影响

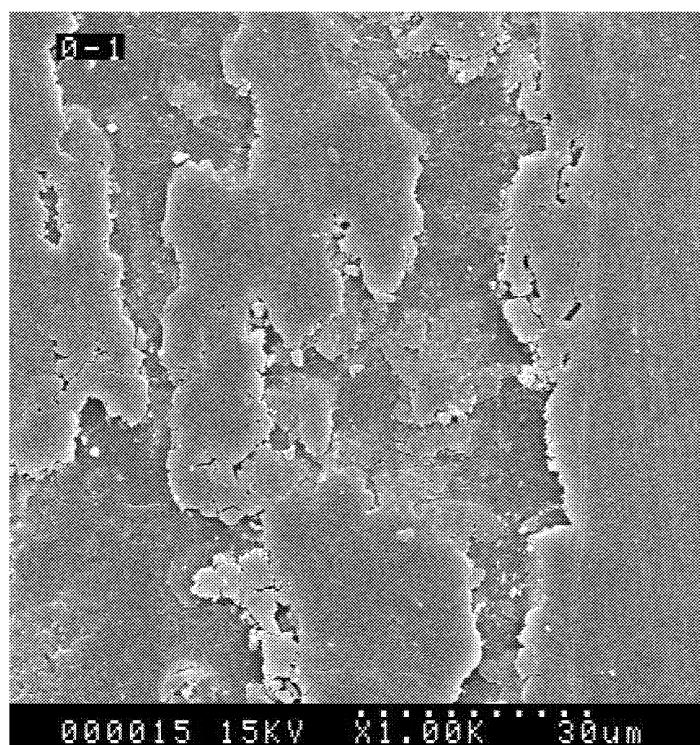
Fig. 3 Whisker content versus wearing rate of the composites

在摩擦过程中, 一方面通过树脂与偶件钢之间的摩擦形成转移膜, 达到从钢-树脂之间的摩擦转化成材料本体间摩擦的目的, 另一方面, 硼酸铝晶须在摩擦过程中逐渐承担摩擦作用力, 无机硼酸铝晶须比树脂基体的耐磨性好, 导致树脂基体间本体摩擦转变为转移膜和晶须作为支撑结构的复合材料之间的摩擦, 摩擦的进一步进行必须以先磨去晶须为代

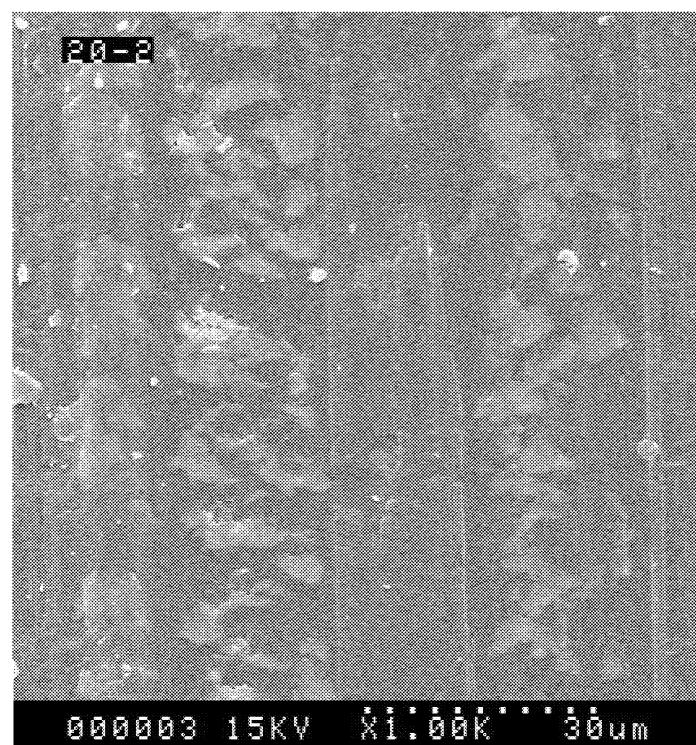
表2 晶须含量对材料摩擦磨损性能的影响

Table 2 Whisker content versus the friction- and wear-resistance of the composites

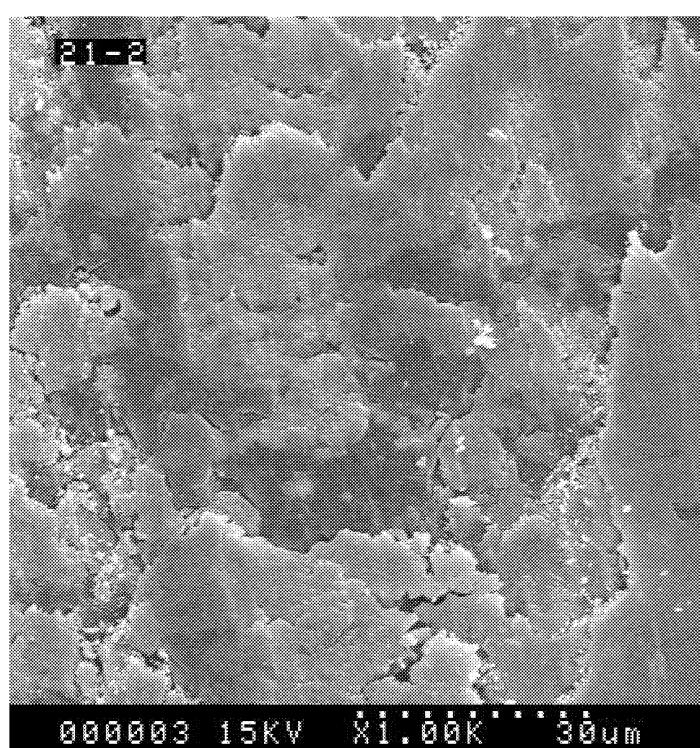
Properties	Mass fraction of whisker / %	Friction coefficient	Wearing width / mm	Volume wear capacity / mm ³	Wear rate / (10 ⁻⁶ mm ³ (N · m) ⁻¹)
Resin	/	0.322	4.51	2.60	4.39
Untreated	5	0.354	3.73	1.51	2.55
	8	0.325	3.07	0.84	1.42
	12	0.550	5.26	4.23	7.15
BE4	5	0.390	4.21	2.16	3.65
	8	0.503	4.10	1.99	3.36
	12	0.576	4.77	3.15	5.32



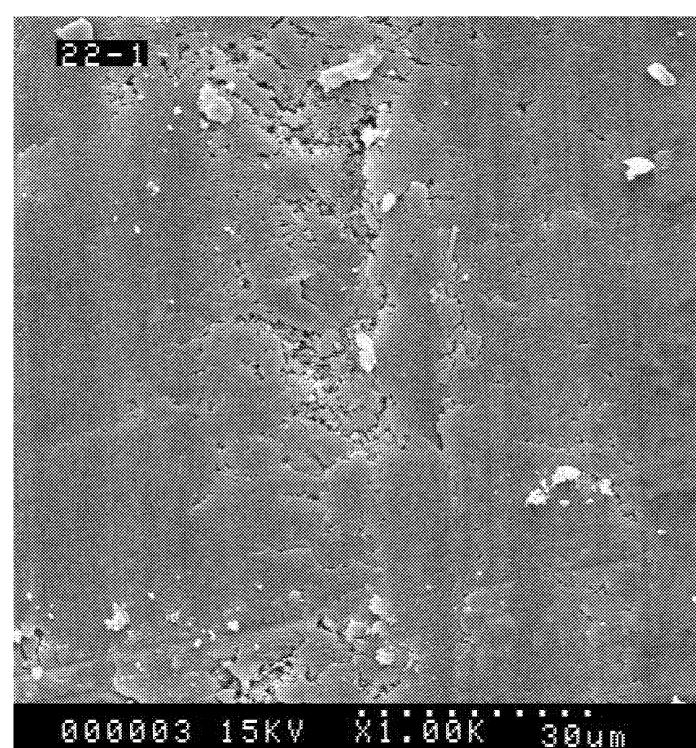
(a) BMI Resin



(b) Untreated whisker (5 %)



(c) Untreated whisker (8 %)



(d) Untreated whisker (12 %)

图4 树脂基体和 AlB₆/BM 复合材料磨痕的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of the worn surface of the resin and the composites

价, 从而使复合材料的磨耗减小。随着硼酸铝晶须的增加, 更多的晶须参与承载, 一方面使偶件表面的微凸体和脱落晶须不易较深入地切入树脂基体, 另一方面, 磨粒在运行过程中, 单位面积内出现更多的晶须, 减轻了对树脂基体的切削作用, 从而限制了磨粒磨损的发生。这些均使复合材料的磨损得到有效改善。继续增大晶须用量(如 12%), 此时复合材料的磨粒磨损严重, 使材料的磨损率增大。表2 及图3 中同时也列出了 BE4 改性晶须对复合材料摩擦磨损性能的影响。

2.3 AlB_w/BM 磨损机理初探

高分子材料的磨损产生于接触表面间强的粘附交互作用力、疲劳、磨粒的微切割作用、热或热氧化交互作用、腐蚀等。高分子材料的磨损行为主要有粘着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损等, 在实际应用情况下都是相互交错、相互影响或相互转化的, 只是在某些特定条件下, 某种磨损行为占主导地位而已。

图4 是树脂基体及 AlB_w/BM 复合材料的磨痕SEM照片。树脂基体磨痕表面(图4(a))形成大面积的粘着膜, 并且在对摩副表面也形成一层致密且很厚的转移膜(图5(a)), 这虽然能使材料和钢之间的摩擦变为材料本体之间的摩擦, 但由于转移膜较厚, 膜基与钢表面的结合力较弱, 易脱落形成磨屑, 因此磨损量大。基体树脂在摩擦热作用下还会发生软化导致一定程度的塑性变形。基体在这种干摩条件下发生的主要是一严重的粘着磨损, 并伴有一定的塑性变形, 其中的磨粒磨损较轻微。

未处理晶须5%改性体系的磨痕SEM照片(图4(b))表明, 此时疲劳磨损相对较轻, 并且肉眼可观察到磨痕上粘着膜也较薄、较少, 使材料的磨损量相对较少。从8%未处理硼酸铝晶须改性体系的磨痕SEM照片(图4(c))上, 可见明显的疲劳磨损特征, 还伴有较轻微的磨粒磨损, 肉眼可见磨痕表面粘着膜面积较小, 厚度较薄, 结合其形成的转移膜SEM照片(图5(b))可见, 其转移膜连续、致密, 且较基体形成的转移膜薄(图5(a)), 正是这厚度较合适的转移膜使膜基与钢表面的结合力较强, 不易脱落形成磨屑, 使材料的磨损性能得到有效的提高。

当硼酸铝晶须含量进一步增大至12%时, 单位摩擦表面的晶须增多, 摩擦过程中剥落下来的晶须导致材料发生严重的疲劳磨损(图4(d))产生大

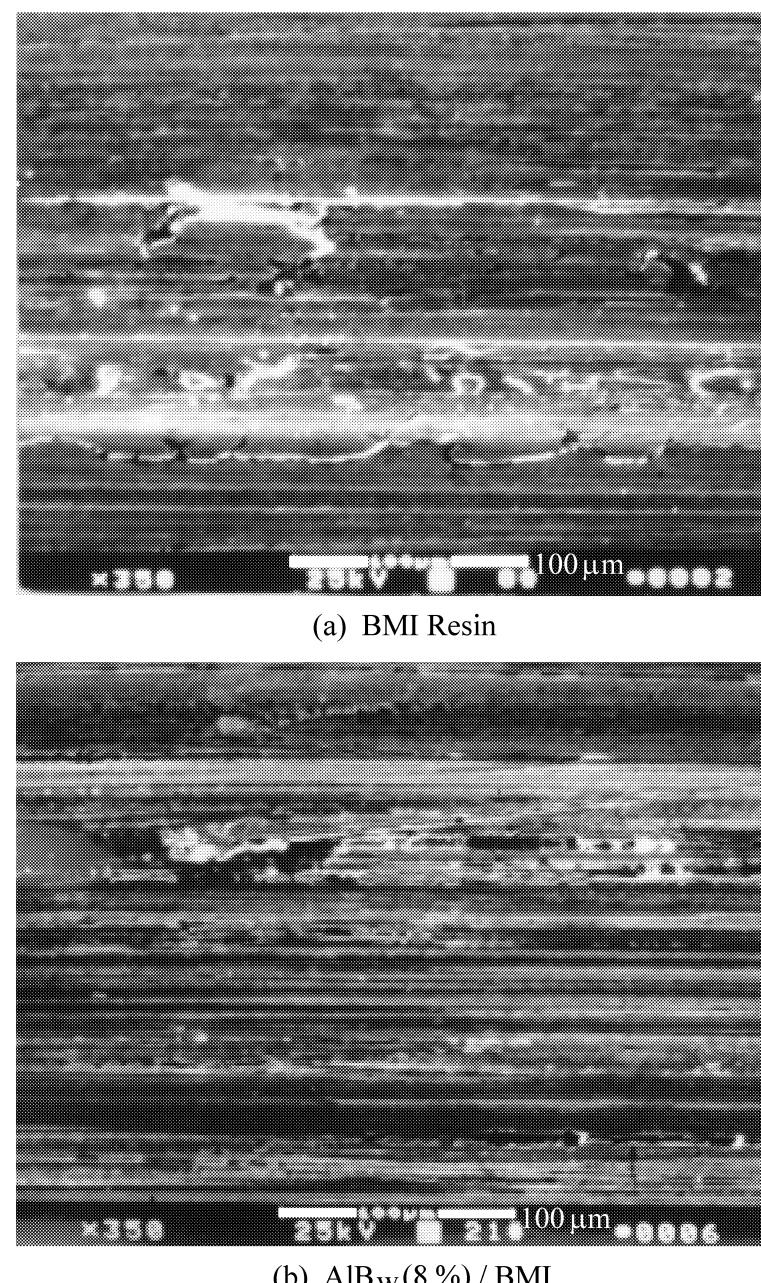


图5 树脂和 AlB_w/BM 转移膜SEM照片

Fig. 5 SEM photographs of the transfer film of the pure resin and AlB_w/BM

量的疲劳磨损裂纹。同时还伴有粘着磨损和磨粒磨损, 虽然形成的转移膜比较连续、致密, 厚度也不是太大, 但是严重的疲劳磨损造成材料的磨损量大增。

3 结 论

(1) 硼酸铝晶须添加到双马来酰亚胺树脂中能有效地提高材料的耐磨性, 添加量为8%(质量分数)时复合材料的磨痕宽度从4.51 mm减小到3.07 mm; 磨损率从树脂基体的 $4.39 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降低到 $1.42 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

(2) 双马来酰亚胺树脂中添加硼酸铝晶须后, 随摩擦时间的延长, 复合材料的摩擦系数呈增大趋势。

(3) 晶须含量较小时摩擦机制主要是轻微的粘着磨损和较轻的疲劳磨损; 晶须含量较大时, 疲劳磨损占主导地位, 同时伴有粘着磨损和磨粒磨损。

参考文献:

[1] 贺奉嘉, 黄伯云. 汽车制动摩擦材料的发展 [J]. 粉末冶金

- 技术, 1993, 11(3): 213.
- [2] 陈跃, 沈百令, 张永振, 等. SiC 颗粒增强铝基复合材料半金属材料干摩擦磨损特性 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 56.
- [3] Chung S, Hwang B H. A microstructural study of the wear behaviour of SiC_p/Al composites [J]. Tribology International, 1994, 27(5): 307.
- [4] 毕刚, 王浩伟, 吴人杰, 等. 陶瓷质晶须及其在复合材料中的应用 [J]. 材料导报, 1999, 13(5): 55.
- [5] 丁冬雁, 张文龙, 王德尊, 等. 硼酸铝晶须增强6061铝复合材料的界面改性 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 34.
- [6] 潘金生, 陈永华. 晶须及其应用 [J]. 复合材料学报, 1995, 12(4): 1.
- [7] 毕刚, 吴人洁, 施忠良, 等. 硼酸铝晶须增强铝基复合材料的研究 [J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(3): 18.
- [8] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [9] 颜红霞, 宁荣昌, 马晓燕, 等. 纳米SiN 填充聚双马来酰亚胺摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2001, 21(6): 452.
- [10] 颜红侠, 宁荣昌, 常鹏善. 石墨/聚双马来酰亚胺自润滑复合材料的研究 [J]. 机械科学与技术, 1999, 18(3): 472-474.
- [11] 罗云霞, 曲建俊, 张志谦. 氧化铜填充双马来酰亚胺摩擦学性能的研究 [J]. 润滑与密封, 2001(2): 26.
- [12] 胡晓兰. 晶须改性热固性树脂的研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2002.

(上接第20页)

1. 通过实验方法研究含碳铁滴还原富氧化铁熔渣过程, 根据实验现象分析含碳铁滴在熔渣中的行为变化规律, 由此提出强化渣铁还原反应的有效措施。

如果有可能, 要把具体的“熔渣过程”, “变化规律”和“强化渣铁还原反应的有效措施”写出来。

2. 通过大量生产试验, 利用喂丝法球化处理工艺生产出了铸造 QT900-3 超强球铁。生产实践表明: 该法工艺先进, 效果好。进行了相关的理论分析。

该篇文摘可以修改为:

利用喂丝法球化处理工艺生产出了铸造 QT900-3 超强球铁。喂丝设备为 ZW1A 喂丝机, 芯线采用 CWZ-1 珠光体球铁专用线, 喂丝时, 铁水控制在 1530-1480 之间, 对喂丝工艺进行了理论分析。

3. 对天铁高炉喷煤系统技术改造过程中有关问题的解决进行了分析和探讨, 提出了喷煤技术发展方向的有关见解。

该篇文摘可以修改为:

天铁原有高炉喷煤系统的不足主要表现在: 喷吹罐底部各锥体下料不均匀, 造成高炉各风口喷吹不均匀; 喷吹罐底部喷吹口布置不合理; “负压式”混合器限制了喷吹能力的进一步提高; 只能依靠罐压调节喷煤量, 煤量波动大, 不能准确调节; 固气比低; 不能进一步提高喷煤量。天铁于 1996 年至 1998 年对三座高炉的喷煤系统进行了改造, 技术改造的重点问题包括: 改善喷吹系统压缩空气的质量, 对喷吹罐进行局部改造, 采用软连接局部计量技术对煤粉的分配精度进行改进; 对喷煤支管实施喷吹情况检测。

文摘长度一般不超过 150 words。少数情况下允许例外, 视原始文献而定。在不遗漏主题概念的前提下, 文摘应尽量简洁。

(一) 缩短文摘方法

1. 取消不必要的字句: 如 “It is reported ...”, “Extensive investigations show that ...”, “The author discusses ...”, “This paper concerned with ...”; 文摘开头的 “In this paper,” 一些不必要的修饰词, 如 “in detail”、“briefly”、“here”、“new”、“mainly” 也尽量不要。

2. 对物理单位及一些通用词可以适当进行简化。

3. 取消或减少背景信息(Background Information); 根据我们的经验, 一篇文摘的背景信息如果过长或占文摘篇幅的比例过大, 则往往伴随着对作者所做的工作描述过于笼统和简单。以下是几篇不成功的文摘:

根据传统光学干涉原理研制出的相位调制型光纤传感器, 其突出的优点是灵敏度高, 但却只能进行相对测量, 因此本文介绍了能实现绝对测量的全光纤白光干涉型光纤传感器及其检测技术, 该技术基于白光干涉的绝对测量原理。

该文摘用一半的篇幅介绍了背景信息(斜体字部分), 对自己的工作却只做了泛泛的介绍。

(下转第 46 页)