

# 摩 擦 学 学 报

(Mocaxue Xuebao)

第 41 卷 第 4 期 (总第 204 期) 2021 年 7 月

## 目 次

### · 研究 论 文

- 高温热效应对复合锂基润滑脂性能影响规律研究 ..... 胡金涛, 张安生, 张恩惠, 李维民, 王 静, 王晓波 (447)
- 聚酰胺酰亚胺/聚四氟乙烯复合涂层的制备及其摩擦学性能和耐腐蚀性能 .....  
..... 李桂花, 冶银平, 马彦军, 万宏启, 陈 磊, 周惠娣, 陈建敏 (455)
- 恒定大载荷划痕试验下紫铜的三维形貌及划痕硬度分析 ..... 刘 明, 李国翔, 周 超, 高诚辉 (467)
- 洛伦兹力与温度场作用下枢轨摩擦磨损特性 ..... 卢铜钢, 刘 峰, 高 翔, 李 帅, 张晖辉 (474)
- 含氢无定型碳摩擦转移膜结构演化规律研究 ..... 宁可心, 王 鹏, 江海霞, 王 毅, 柴利强 (484)
- DH32船用钢板在模拟极地破冰环境中的冰载荷冲蚀磨损性能研究 .....  
..... 孙士斌, 王 鑫, 康 健, 胡 雄, 王东胜, 常雪婷, 尹衍升 (493)
- $\gamma$ 射线辐照聚四氟乙烯复合材料的结构和摩擦磨损性能研究 ... 王 超, 丛国辉, 许雪飞, 张翊勋, 王廷梅, 王学灵, 王齐华 (503)
- 泡沫镍/聚氨酯双连续复合材料的液滴冲蚀行为研究 ..... 王俊翔, 杨晓光, 薛伟海, 戴智鑫, 李 曙, 段德莉 (512)
- PTFE@SiO<sub>2</sub>核壳型添加剂在不同实验条件下的水润滑性能 .....  
..... 王 娜, 王宏刚, 任俊芳, 高 贵, 陈生圣, 赵更锐, 杨亚文, 王金清 (522)
- 干气密封推环用弹簧蓄能密封圈工作特性研究 ..... 吴 杰, 陈 志, 赵 鹏, 吉 华 (532)
- 交错式扇贝阻尼密封动力特性研究 ..... 尹 露, 张万福, 张世东, 顾承璟, 李 春 (543)
- 不均匀组织ER8车轮滚动接触疲劳性能研究 ..... 张关震, 任瑞铭, 吴 斯, 丛 韬, 张 斌, 李 翔, 宫彦华, 邹 强 (553)
- 沙水润滑下纳米改性NBR材料的摩擦学性能 ..... 周新聪, 杨超振, 黄 健, 刘学申 (564)

### · 评 述 与 进 展

- 涉氢环境机械部件的摩擦学研究现状 ..... 黄 辉, 万善宏, 易戈文, 周 峰 (572)
- 非晶碳薄膜固体超滑设计的滚-滑原则 ..... 李瑞云, 杨 兴, 王永富, 张俊彦 (583)

### · 读 书 园 地

- 基于物理分析的钢琴演奏触键方式对声音效果的影响研究 ..... 张 旺, 黄 岑 (I)
- 钢琴的物理属性及对钢琴教学启示 ..... 周弦影 (II)
- 计算机背景下的摩擦学设计数据共享平台构建 ..... 孙飞显 (III)
- 竞技体育中物理生物力学教育资源的引入借鉴 ..... 周光德, 李 静 (IV)
- 网络三维游戏中物理引擎的核心技术分析 ..... 王 鑫 (V)
- 摩擦学现代设计虚拟研发系统研究 ..... 谢昆鹏, 孙飞显 (VI)
- 先进高分子材料摩擦学对专业英语教学的辅助作用 ..... 薛 洁 (VII)
- 物理摩擦学原理在舞蹈动作中的诠释 ..... 杨懿媛 (IX)

责任编辑 周金芳

期刊基本参数 CN 62-1095/O4 \* 1981 \* b \* 16 \* 146 \* zh \* P \* ¥38.00 \* 2000 \* 15 \* 2021-07

# Tribology

Vol 41, No 4, July 2021

## Contents

Influence of High Temperature Thermal Effect on the Properties of Complex Lithium Grease .....	
..... HU Jintao, ZHANG Ansheng, ZHANG Enhui, LI Weimin, WANG Jing, WANG Xiaobo	(447)
Preparation of Polyamideimide/Polytetrafluoroethylene Composite Coatings and Its Tribological and Anti-Corrosion Properties .....	
..... LI Guihua, YE Yinping, MA Yanjun, WAN Hongqi, CHEN Lei, ZHOU Huidi, CHEN Jianmin	(455)
Analysis of 3D Morphology and Scratch Hardness of Copper under Large Constant Load .....	
..... LIU Ming, LI Guoxiang, ZHOU Chao, GAO Chenghui	(467)
Wear Characteristics between Aramture and Rails under the Action of Lorentz Force and Temperature Field .....	
..... LU Tonggang, LIU Feng, GAO Xiang, LI Shuai, ZHANG Huihui	(474)
Structural Evolution of the Transfer Film of a-C:H ...	
..... NING Kexin, WANG Peng, JIANG Haixia, WANG Yi, CHAI Liqiang	(484)
Erosion-Wear Resistance of DH32 Steel under Ice Load in Simulated Polar Ice-Breaking Environment .....	
..... SUN Shibin, WANG Xin, KANG Jian, HU Xiong, WANG Dongsheng, CHANG Xueting, YIN Yansheng	(493)
Effect of Gamma Irradiation on Structure and Tribological Properties of PTFE Composites .....	
..... WANG Chao, CONG Guohui, XU Xuefei, ZHANG Yixun, WANG Tingmei, WANG Xueling, WANG Qihua	(503)
Droplet Erosion Behavior of Nickel Foam/Polyurethane Co-Continuous Composite .....	
..... WANG Junxian, YANG Xiaoguang, XUE Weihai, DAI Zhixin, LI Shu, DUAN Deli	(512)
Water Lubrication Properties of PTFE@SiO <sub>2</sub> Particles as Novel Additive under Different Testing Conditions .....	
..... WANG Na, WANG Honggang, REN Junfang, GAO Gui, CHEN Shengsheng, ZHAO Gengrui, YANG Yawen, WANG Jinqing	(522)
Working Performance of Push Ring's Spring Energized Seal .....	
..... WU Jie, CHEN Zhi, ZHAO Peng, JI Hua	(532)
Dynamic Characteristics of Interlaced Scallop Damper Seals .....	
..... YIN Lu, ZHANG Wanfu, ZHANG Shidong, GU Chengjing, LI Chun	(543)
Rolling Contact Fatigue Performance of ER8 Wheel Steel with Non-Uniform Microstructure .....	
..... ZHANG Guanzen, REN Ruiming, WU Si, CONG Tao, YIN Hong Xiang, LI Xiang, GONG Yanhua, ZOU Qiang	(553)
Tribological Behavior of Nano-Modified NBR Materials in Sand Water-Lubricated Conditions .....	
..... YANG Chaozhen, ZHOU Xincong, HUANG Jian, LIU Xueshen	(564)
Research Status of Tribology of Hydrogen-Related Mechanical Components .....	
..... HUANG Hui, WAN Shan hong, YI Gewen, ZHOU Feng	(572)
Rolling-Sliding Mechanism in Achieving Solid Superlubricity of Amorphous Carbon Films .....	
..... LI Ruiyun, YANG Xing, WANG Yongfu, ZHANG Junyan	(583)

DOI: 10.16078/j.tribology.2020197

# 高温热效应对复合锂基润滑脂性能影响规律研究

胡金涛<sup>1,2</sup>, 张安生<sup>1</sup>, 张恩惠<sup>2,3</sup>, 李维民<sup>2,3\*</sup>, 王静<sup>1,4\*</sup>, 王晓波<sup>2,3</sup>

(1. 青岛理工大学机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520;

2. 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, 甘肃 兰州 730000;

3. 青岛市资源化学与新材料研究中心, 山东 青岛 266100;

4. 东华大学机械工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 作者在本文中主要研究了热效应对复合锂基润滑脂基础脂以及含有二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)的复合锂基润滑脂微观结构、润滑性能以及流变学性能的影响规律。复合锂基润滑脂经120和150℃恒温热处理24 h后, 对其外观、红外光谱、边界润滑性能、弹流润滑性能和流变学性能进行了测试。研究结果表明: 120℃热处理对复合锂基润滑脂性能影响较小, 但基础脂以及含有抗磨添加剂的润滑脂在经历150℃热处理后, 增稠剂纤维结构变得更为松散, 发生明显断裂、网状结构严重破坏, 在150℃下含有添加剂的复合锂润滑脂的结构强度和触变性明显变差。上述研究表明, 高温条件下的热效应对润滑脂微观结构破坏更大, 更容易造成润滑脂性能的显著变化。

**关键词:** 复合锂基润滑脂; 热效应; 流变性能; 微观结构; 弹流膜厚; ZDDP

**中图分类号:** TH117.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0447-08

## Influence of High Temperature Thermal Effect on the Properties of Complex Lithium Grease

HU Jintao<sup>1,2</sup>, ZHANG Ansheng<sup>1</sup>, ZHANG Enhui<sup>2,3</sup>, LI Weimin<sup>2,3\*</sup>, WANG Jing<sup>1,4\*</sup>, WANG Xiaobo<sup>2,3</sup>

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao Technological University,  
Shandong Qingdao 266520, China

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese  
Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

3. Qingdao Center of Resource Chemistry and New Materials, Shandong Qingdao 266100, China

4. College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** This article mainly explored the influence of thermal effects on the microstructure, tribological properties and rheological properties of complex lithium base grease and grease with Zinc dialkyl dithiophosphates (ZDDP). After the grease samples were heated at a constant temperature of 120℃ and 150℃ for 24 hours, their appearance, infrared spectrum, boundary lubrication performances, elastohydrodynamic lubrication performances and rheological properties were tested. The research results revealed that the thermal effect of 120℃ had slight effect on the overall performance of lithium complex grease. However, the soap fibers of base grease and grease with ZDDP became looser and showed some breakdown, and the gelling network were also severely damaged after heated at 150℃. In addition, the structural strength and thixotropy of the grease also became worse. The thermal effect at higher temperature caused more serious

Received 11 September 2020, revised 9 November 2020, accepted 10 November 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: liwm@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968064; E-mail: jingwang@dhu.edu.cn.

The project was supported by the Natural Science Foundation of China (51975560), the National Key Research and Development Program of China (2018YFB2000600) and the Project to Strengthen Industrial Development at the Grass-roots Level (TC190A4DA/35).

国家自然科学基金项目(51975560), 国家重点研发项目(2018YFB2000600)和工业强基工程项目(TC190A4DA/35)资助。

damage to the microstructure of the greases, which resulted in significant changes of the properties.

**Key words:** complex lithium grease; thermal effect; rheological properties; microstructure; elastohydrodynamic film; ZDDP

随着高端装备快速发展与更新换代,越来越多的设备工作于高温、高速等苛刻的工况条件,因此对润滑脂的性能提出了更高的要求. 润滑脂在使用过程中必定会受到热作用,尤其是在高速运转工况中高温热效应对润滑脂性能影响则更加明显<sup>[1-2]</sup>. 润滑脂本身是一种将稠化剂分散到基础油中的半固体产品<sup>[3]</sup>,其微观结构既复杂又脆弱,在高温环境下工作的润滑脂容易发生物理、化学变化或皂纤维结构的改变,进而导致润滑脂的流变性能和摩擦学性能的变化<sup>[4]</sup>. 因此,研究热效应对润滑脂微观结构、理化性能、流变性能、润滑性能的影响对于轴承润滑脂的长寿命、高可靠服役有重要的意义.

热效应诱导的润滑脂热老化问题近些年引起了国内外研究学者们的广泛关注. Delgado等<sup>[5]</sup>考察了温度作用对锂基润滑脂黏性和弹性响应的影响规律,发现高于110℃时润滑脂的热敏感性增加. Couronne和Vergne<sup>[6]</sup>研究了最高使用温度和极限使用温度对锂基脂和聚脲润滑脂热降解后的流变行为和理化性能影响,结果表明极限使用温度下锂基脂在热效应过程中出现了降解,润滑性能受到明显削弱,但却加强了聚脲脂的性能. 沈铁军等<sup>[7-8]</sup>探究了长时间热老化对锂-钙基润滑脂微观结构和流变性的影响,发现在热处理后基础油分子发生氧化,产生含羰基分子,皂纤维稳定性变差. 潘家保等<sup>[9]</sup>通过对比连续与间断热作用对复合锂基润滑脂流变性能的影响,发现持续热效应对润滑脂性能的影响较为显著. 需要指出的是,润滑脂通常含有抗磨添加剂,现有报道多为长时间热效应对基础脂结构与流变性能方面的探讨,缺乏对含有抗磨剂的润滑脂在高温热效应下的综合润滑性能研究.

本文中选取工业润滑脂常用的抗磨、抗氧添加剂二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)为研究对象,在120和150℃下对比考察了基础脂与含有ZDDP的润滑脂的理化性能、流变性能、润滑性能以及润滑脂微观结构的变化,以揭示热效应对复合锂基础脂以及含有ZDDP的复合锂基润滑脂微观结构、流变性能、边界润滑与弹流润滑的影响规律,该工作对工业润滑脂的研究开发有一定的指导意义.

## 1 样品制备及热处理

### 1.1 复合锂基润滑脂的制备

将比例为27.8%的PAO40(美孚公司)、5.6%的PAO10

(美孚公司)、11.1%的150BS(泰国IRPC股份有限公司)、11.1%的AN15(美国King industries, Inc)、44.4%的900 N(荆门石化股份有限公司)加入干净的反应釜中,加热至80℃,再加入准确质量的12-羟基硬脂酸(东营顺利化工有限责任公司)继续加热至95℃,在20 min内缓慢加入已预热过的1/3份氢氧化锂水溶液,恒温反应90 min,再加入壬二酸(四川西普化工有限公司)并保持15 min. 当釜内温度升到100℃时,缓慢加入剩余的氢氧化锂水溶液并反应90 min. 在135℃下脱水30 min,加热至206℃炼制30 min,降温后得到复合锂基润滑脂,其基本性能列于表1中.

表1 复合锂基润滑脂基本性能

Table 1 Typical properties of synthesized complex lithium grease

Properties	Specification
Thickener	Lithium 12-hydroxystearate, azelaic acid
Type of base oil	PAO40, PAO10, 150BS, AN15, 900N
Dropping point/℃	330
Cone penetration(0.1 mm)	253
Bleeding test/%	2.66

### 1.2 润滑脂样品热处理

将制备的复合锂基润滑脂(BG)中添加质量分散2%的ZDDP(T202, 无锡南方石油添加剂有限公司),编号为BGT202. 将BG与BGT202放入设定温度为50℃的恒温环境中保温30 min. 取出后将样品充分搅拌,采用三辊轧机分别将BG和BGT202研磨3次,使添加剂T202与复合锂基础脂混合均匀.

将BG与BGT202分别平铺在2个玻璃容器中(厚度为1~2 mm),放置于120和150℃的恒温环境中分别保持24 h,得到模拟热老化处理样品,编号分别为BG-120、BG-150和BGT202-120、BGT202-150.

## 2 试验方法

### 2.1 外观变化

将模拟老化处理样品BG-120、BG-150、BGT202-120、BGT202-150与未处理的样品对比,观察外观变化.

### 2.2 化学结构分析

用毛细管取微量样品涂在溴化钾盘上,使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, BRUKER, TENSOR 27),分析各润滑脂样品热处理前后化学结构的变化.



### 2.3 弹流和边界润滑性能

采用杠杆式四球试验机(厦门天机, MS-10A)依据标准SH/T 0204测试热效应对复合锂基润滑脂在边界润滑条件下的摩擦系数和磨斑直径的变化. 润滑脂皂纤维结构变化对其润滑性能也有很大的影响<sup>[10]</sup>. 采用球-盘点接触光弹流试验机分析复合锂基脂在高温热效应前后接触区膜厚随卷吸速度的变化. 试验所用的钢球直径为25.4 mm, 粗糙度 $R_a$ 为25 nm左右, 盘为直径为150 mm的K9玻璃, 在工作面镀厚度为15 nm的铬膜, 以便能够更加清晰成像, 球和盘以相同速度从0.075 9 m/s升至0.398 m/s. 光源选用的红绿双色激光, 波长分别为653和632 nm, 双色光干涉测量油膜厚度的原理和方法参见文献[11].

### 2.4 微观结构分析

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, OPTON NTS LIMITED, MERLIN Compact)观察润滑脂样品的微观形貌. 取少量样品溶解于石油醚中, 振荡离心, 除去基础油. 用铜网承载样品, 室温干燥, 喷金后用FE-SEM观察拍照<sup>[12]</sup>.

### 2.5 流变性能

采用安东帕旋转流变仪(MCR 302)考察高温热效应后复合锂基润滑脂的结构强度和恢复性能变化.  $G'$ 和 $G''$ 测试采用平板振荡模式, 平板直径为24.958 mm, 间距为1 mm, 温度为25 ℃, 应变从0.01%至100%, 取41个测量点. 触变性测试采用旋转模式, 剪切速率从0.1~10  $s^{-1}$ , 在10  $s^{-1}$ 恒定后再变为10~0.1  $s^{-1}$ , 各阶段取30个测量点.

## 3 结果与讨论

### 3.1 外观变化

热老化前后复合锂基润滑脂外观变化如图1所示. 从图1中观察到复合锂基润滑脂呈白色, 120 ℃热处理24 h后外观颜色没有明显变化, 而在150 ℃热处理后变为深棕色. 含有T202的润滑脂则是在热处理120 ℃后变为浅黄色, 而在150 ℃热处理后变为浅棕色. 120 ℃的老化处理对基础脂或含添加剂润滑脂的外观颜色变化都不明显, 说明该温度对这种复合锂基润滑脂性能的影响可能较小. 150 ℃热处理后, 基础脂变为深棕色, 含有添加剂的润滑脂变为浅棕色, 表明150 ℃对该复合锂的性能可能会产生较大的影响. 润滑脂外观颜色变深可能是因为润滑脂发生热老化, 产生了氧化产物<sup>[6-7]</sup>, 也可能是润滑脂的油皂结构体系发生改变造成的. 为了进一步研究润滑脂样品在热效应过程中颜色



Fig. 1 The appearance of lithium complex greases before and after heated at 120 and 150 ℃ for 24 h

图1 120和150 ℃热处理24 h前后的复合锂基润滑脂的外观形貌

变化的原因, 我们采用傅里叶变化红外光谱仪(FTIR)分析其化学结构的变化.

### 3.2 红外光谱分析

从红外光谱图中特征峰的变化能够分析出样品热处理前后化学结构变化, 从而判断样品是否发生热老化. 图2是复合锂基础脂与含有添加剂T202的润滑脂在120和150 ℃下24 h热处理前后的红外光谱图. 图中2 922  $cm^{-1}$ 处显示-CH<sub>2</sub>的不对称拉伸振动特征峰; 2 852  $cm^{-1}$ 处显示-CH<sub>2</sub>的对称拉伸振动特征峰; 1 579  $cm^{-1}$ 处显示-COO的不对称拉伸振动特征峰; 1 560  $cm^{-1}$ 处显示-COO的对称拉伸振动特征峰; 上面的4种特征峰都归属于复合锂基脂稠化剂分子的典型特征峰. 而1 454和1 377  $cm^{-1}$ 处的峰则分别为基础油中-CH<sub>3</sub>的不对称拉伸变形振动峰和-CH<sub>2</sub>的弯曲振动峰. 热老化处理前后的复合锂基润滑脂均未有新的特征峰出现, 而原有的典型特征峰也没有消失, 表明 120和150 ℃恒温24 h的热处理方法对该复合锂基脂稠化剂主要的化学基

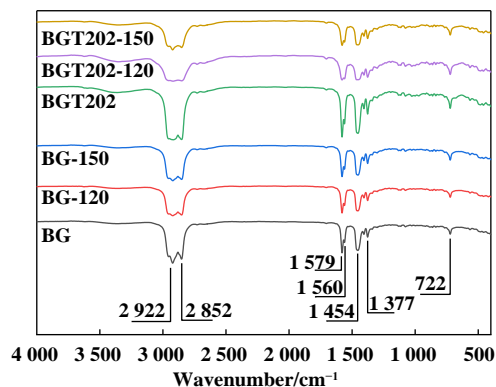


Fig. 2 Infrared spectrogram of lithium greases before and after heat treatment

图2 复合锂基脂热处理前后的红外光谱图

团影响较小. 图1中基础脂在热处理后颜色变深可能是由于基础油在高温下氧化所致, 含有ZDDP的润滑脂的颜色变化较小可能是由于ZDDP本身的抗氧化功能在一定程度上抑制了基础油的氧化变色. 此外, 未经老化处理的复合锂基润滑脂在 $2\ 922$ 和 $2\ 852\ \text{cm}^{-1}$ 处的稠化剂特征峰在热效应后均出现减弱现象, 表明在热处理后复合锂的稠化剂出现了一定的降解, 但降解量较小.

### 3.3 微观结构变化

润滑脂的骨架由皂纤维相互交联缠结形成, 基础油被包裹其中, 其流变性能和摩擦行为改变均与脂微观形貌变化息息相关<sup>[5, 13-17]</sup>. 图3是复合锂基础脂和含有添加剂T202的润滑脂在 $120$ 和 $150\ ^\circ\text{C}$ 热处理前后形貌的SEM照片. 从图3中可以看出, BG在 $120\ ^\circ\text{C}$ 热处理后部分皂纤维变得粗大, 而经 $150\ ^\circ\text{C}$ 热处理后, 部分纤维联结一起形成块状, 纤维结构粗细不均匀变得更加明显, 部分纤维发生断裂. BGT202在热处理后的电镜照片中也出现类似的现象. BGT202在 $120\ ^\circ\text{C}$ 处理后, 皂纤维微观形貌仍然是高度缠结的网状三维结构, 但当温度升到 $150\ ^\circ\text{C}$ 时, 大部分的长纤维断链, 致密的网状结构变得疏松. 从以上试验结果中可以得出, 高温处理会使润滑脂微观结构朝着不利于形成网状结构

的方向变化.  $120\ ^\circ\text{C}$ 的热效应对皂纤维结构的影响较小, 而 $150\ ^\circ\text{C}$ 的热效应能使润滑脂高度缠结的纤维发生解缠和断链现象, 加剧结构老化, 严重影响纤维团的束油能力, 容易导致摩擦副乏油. 微观结构被严重破坏可能是BG和BGT202在 $150\ ^\circ\text{C}$ 热处理后外观颜色变深的原因.

### 3.4 摩擦磨损性能评价

润滑脂的摩擦学性能评价对机械零件的磨损和使用寿命有着重要的意义. BG与BGT202在 $120$ 和 $150\ ^\circ\text{C}$ 热处理前后的摩擦系数和磨斑直径曲线如图4所示. 从图4中可以看出, BG的摩擦系数不稳定, 出现许多较大的凸峰, 试验进行到 $30\ \text{min}$ 后摩擦系数增大, 然后趋于稳定. BG在 $120$ 和 $150\ ^\circ\text{C}$ 热处理后摩擦系数有所改善, 特别是在 $150\ ^\circ\text{C}$ 时未出现较大的凸峰, 摩擦系数开始增加时的时间节点延长, 磨斑直径减小明显.  $120$ 和 $150\ ^\circ\text{C}$ 热处理对复合锂基润滑脂在边界润滑工况下的摩擦磨损是有益的, 改善摩擦系数的同时也降低了磨斑直径. 这是因为润滑脂在受热后皂纤维结构变得疏松, 稠度大幅度降低( $150\ ^\circ\text{C}$ 热处理后锥入度为 $320$ , 稠度等级从NLGI 3降到NLGI 1, 具体锥入度数值列于表2中), 在受到剪切时基础油更容易被释放补充到摩擦副间隙中, 但稠度降低的同时也增加润滑脂泄

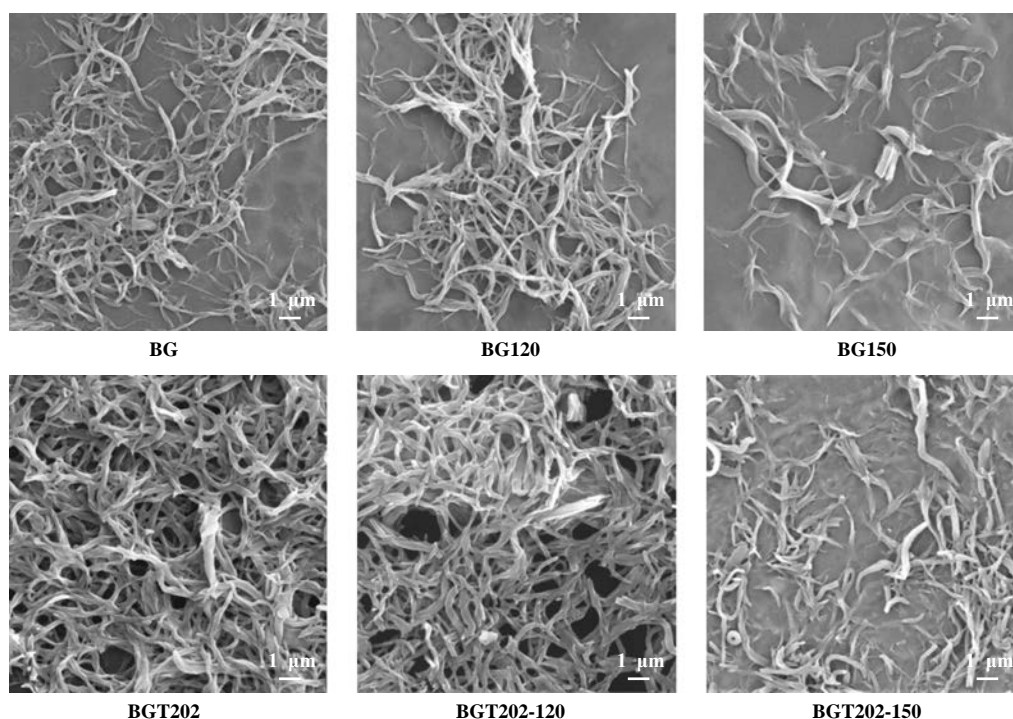


Fig. 3 SEM micrographs of the microstructure of lithium complex greases with or without additives before and after heat treatment at  $120$  and  $150\ ^\circ\text{C}$

图3 含或不含添加剂的复合锂基润滑脂在 $120$ 和 $150\ ^\circ\text{C}$ 热处理前后微观结构的SEM照片

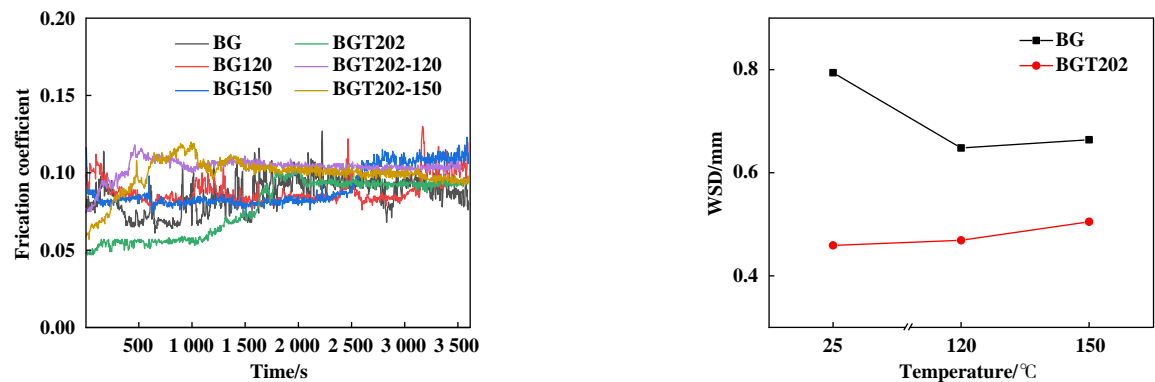


Fig. 4 Friction coefficient and wear scar diameter of lithium complex grease before and after heat treatment at 120 and 150 °C  
图 4 复合锂润滑脂在120和 150 °C热处理前后的摩擦系数和磨斑直径图

表 2 复合锂样品热处理后锥入度变化  
Table 2 Cone penetration variation of complex lithium grease after heat treatment

Sample	Cone penetration (0.1 mm)		
	25 °C	120 °C	150 °C
BG	239	271	320
BGT202	253	292	305

漏的风险. 对于含有抗磨剂T202的润滑脂, 摩擦系数图中没有出现大的凸峰, 在120和150 °C热处理后, 试验初期就出现较大的摩擦系数, 并且磨斑直径也随着热处理温度增加而增大, 表明对于含有T202的复合锂基润滑脂而言, 热效应在一定程度上削弱了T202的减摩抗磨效果.

3.5 弹流膜厚变化

图5是采用球-盘点接触光干涉方法在20 N载荷下测得的样品老化前后的中心膜厚曲线. 从图5中可以看出随着卷吸速度从75 mm/s增至398 mm/s时, 所有

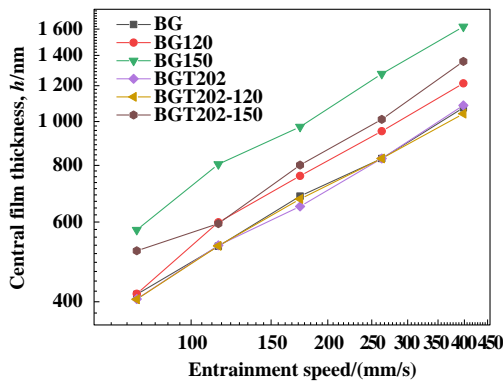


Fig. 5 The central film thickness of lithium complex grease before and after heat treatment at 120 and 150 °C under 20 N  
图 5 载荷20 N下复合锂基润滑脂在120和150 °C热处理前后的中心膜厚

样品的膜厚均随之增加. 当基础脂在120和150 °C分别热处理 24 h后, 在相同卷吸速度下 BG、BG120与BG150的中心和最小膜厚依次升高, 这表明24 h的热效应对于复合锂润滑脂在弹流润滑情况下的膜厚已产生实质性影响, 对其润滑性能影响显著. 当在基础脂中加入质量分数为2%的T202时, 其膜厚与基础脂厚并无明显差别. 当把含有T202的复合锂基润滑脂在120 °C分别热处理24 h后, 其膜厚也没有显著变化. 这与前述BGT202在120 °C处理后皂纤维微观形貌仍然保持高度缠结的网状三维结构一致. 但是当在150 °C下分别热处理24 h后, 其油膜厚度明显升高, 高于BG120, 低于BG150. BG 和BGT202分别加热120 °C和150 °C处理24 h后所造成的质量蒸发损失情况列于表3中. 由于润滑油的减少, 造成增稠剂分子所占比重增加, 因此油膜厚度增加<sup>[18]</sup>, 而抗磨剂T202的增加则中和了润滑油的减少所造成的油膜增厚现象.

表 3 复合锂样品热处理蒸发损失  
Table 3 The evaporation loss of complex lithium grease after heat treatment

Sample	Evaporation loss	
	120 °C	150 °C
BG	1.10%	1.64%
BGT202	0.34%	1.78%

3.6 润滑脂流变性能测试

3.6.1 润滑脂黏弹性

流变学测试用来揭示热效应前后润滑脂样品微观结构变化的原因<sup>[19-20]</sup>. 储能模量( $G'$ )表征的是润滑脂保持凝胶特性所储存的弹性变形能量, 损耗模量( $G''$ )则是表征润滑脂粘性流动所消耗的能量<sup>[16]</sup>. 图6是 $G'$ 、 $G''$ 和剪切应力( $\tau$ )随剪切应变增大而变化的曲线.

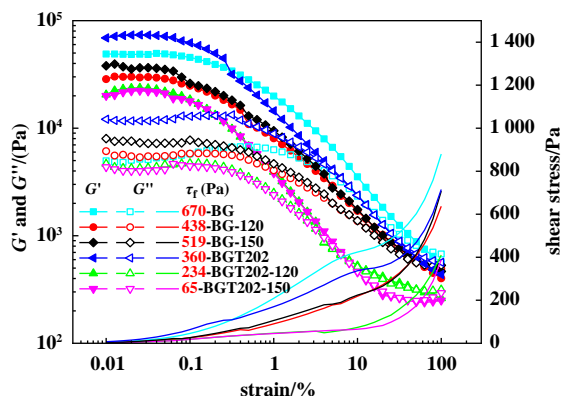


Fig. 6 Storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and shear stress ( $\tau$ ) of the lithium complex greases as a function of amplitude

图6 复合锂润滑脂储存模量( $G'$ )、损失模量( $G''$ )和剪切应力( $\tau$ )随应变变化图

从图6中可以看到,在线性黏弹性区域内 $G'$ 和 $G''$ 是稳定的,润滑脂的皂纤维结构还维持着最初的形态.随着应变增大进入非线性黏弹性区域, $G'$ 和 $G''$ 开始急剧减小,润滑脂也逐渐从固体状态( $G' > G''$ )向液态转变( $G' < G''$ ),这个过程中储存模量与损失模量相交点( $G' = G''$ )被称之为结构转换点.皂纤维缠结程度高的润滑脂具有较高的剪切应力,可以用结构转换点对应的剪切应力值( $\tau_f$ )来表征润滑脂皂纤维的结构强度的大小<sup>[17,21]</sup>.

从图6可以看出在线性黏弹性区域内,复合锂基润滑脂经120和150℃热效应处理后,其 $G'$ 低于未经热处理的润滑脂,这主要是因为高温处理导致润滑脂稠度降低,弹性形变所储存能量降低所致.与BG相比,BG120与BG150在结构转换点处的剪切应力均有不同程度降低,但降幅不大,表明热效应对基础脂的结构强度有一定程度的削弱.从电镜照片中也可以看出BG120与BG150的皂纤维结构比BG的要差一些,出现

了纤维粗大现象,BG150还有部分纤维断裂.与BG相比,加入质量分数为2%T202的BGT202,其结构强度也相应地降低.这主要是因为添加剂T202增加了基础油与增稠剂分子间的吸引力,增稠剂分子在基础油中的溶解能力增加,用于形成三维网络的纤维体积分数减小,从而降低了纤维团的强度<sup>[22]</sup>.当BGT202经过热处理之后,BGT202-120与BGT202-150在结构转换点处的剪切应力( $\tau_f$ )减小,尤其是在150℃热处理后从360 Pa降至65 Pa,降幅达82%,这一现象表明150℃的热效应对添加T202的复合锂基润滑脂结构强度削弱非常显著.BGT202-150的电镜图中皂纤维出现大量解缠、断链以及网状结构变得疏松也能很好地佐证这一现象.因此,该润滑脂在后续的使用过程中受到较大应变时会很容易剪切变稀流动,导致润滑脂流失,继而影响润滑效果.

### 3.6.2 润滑脂触变性

润滑脂的触变性是指流体凝胶结构在外在剪切力的作用下被逐渐破坏,撤去外力后又能逐渐恢复,但恢复速度比破坏速度慢得多的一种现象<sup>[2]</sup>.触变性能好的润滑脂恢复能力好,抗剪切能力强.润滑脂的触变性试验分为3个阶段,如图7所示.第一阶段,随着剪切速率增加,润滑脂黏度逐渐降低;第二阶段,在恒定剪切速率下,润滑脂黏度继续下降;第三阶段,随着剪切速率逐渐降低,润滑脂黏度又逐渐恢复.可以看出在剪切速率先增大后减小的过程中润滑脂黏度下降阶段和恢复阶段曲线并不重合,因此形成了触变环.通过触变环的面积的大小可以判断出在剪切力的作用下润滑脂结构被破坏后恢复性能的强弱<sup>[2]</sup>.表4列出了利用Origin计算出的各个复合锂基润滑脂样品在120和150℃热处理前后的触变环面积.

从图7和表4中可以看出,120和150℃热效应对复

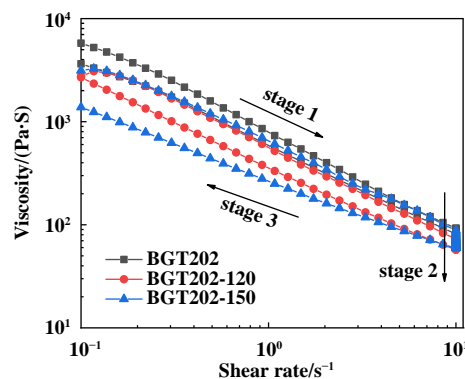
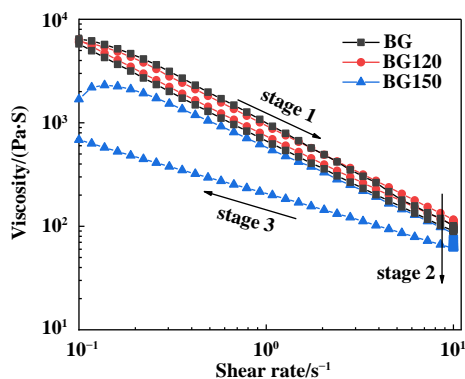


Fig. 7 Steady shear flow curve of lithium complex greases

图7 复合锂基润滑脂稳态剪切流动曲线



表 4 复合锂基润滑脂触变环面积  
Table 4 Thixotropic loop area of lithium complex greases

Sample	Thixotropic loop area/Pa
BG	1 205.8
BG-120	774.9
BG-150	1 531.5
BGT202	867.8
BGT202-120	862.1
BGT202-150	1 599.5

合锂基润滑脂和含有T202润滑脂的触变性能的影响是不同的. BG 120的表观黏度随剪切速率的变化与BG基本一致, 但触变环面积减小, 表明120 ℃热效应对复合锂润滑脂结构的恢复是有益的. 而BG150初始黏度变低且触变环面积也增大, 在相同的剪切速率下BG150表观黏度要低于BG和BG120, 尤其是在第三阶段恢复过程中其表观黏度更是远低于BG和BG120, 表明该复合锂基润滑脂在150 ℃的热处理后其内部结构更容易被破坏, 抗剪切性能变差, 恢复性能减弱. 含有添加剂的复合锂润滑脂在120和150 ℃热效应后的触变环面积展现出了与基础脂不同的变化规律. BGT202与BGT202-120的触变环面积相近, 表明120 ℃热效应对BGT202结构恢复性能几乎没有影响. 但是BGT202在150 ℃热处理后, 其触变环面积却大幅增加, 表明150 ℃的热效应对含有抗磨剂T202的复合锂触变性能具有非常明显的削弱作用, 基础脂中添加抗磨剂T202后在同样的高温热效应下其显微结构更容易被破坏, 并且被破坏结构的恢复性能也较差. 以上结果表明, 120和150 ℃热效应均从不同程度上减弱了含有ZDDP复合锂基润滑脂的流变性能, 尤其是150 ℃的温度对润滑脂的结构强度和纤维被破坏后的恢复性能产生了很大的影响.

4 结论

- a. 120和150 ℃处理24 h的热效应使得复合锂基润滑脂的外观颜色加深, 锥入度增加, 胶体安定性下降.
- b. 120 ℃热效应对复合锂皂纤维形貌影响不大, 150 ℃热效应对基础脂皂纤维的影响主要表现在导致纤维变粗大, 部分出现结块与断链现象. 而150 ℃对含有抗磨剂T202的润滑脂皂纤维的破坏则更为严重, 三维网状结构变得疏松, 结构老化, 致使束油能力变差, 润滑脂易流失.
- c. 基础脂在120和150 ℃热处理后, 基础油蒸发损

失致使皂浓度增加, 膜厚也依次增大, 而添加剂T202的加入则减弱了这种现象. 热效应破坏了皂纤维束油能力, 导致出油增加, 反而提高了基础脂的抗磨效果, 但高温导致了T202摩擦学性能下降, 削弱了抗磨剂的抗磨效果.

- d. 复合锂基础脂在150 ℃热处理后触变性变差, 而含抗磨剂的复合锂润滑脂在150 ℃热处理后不仅结构强度大大降低, 受到剪切后的恢复性能也显著降低.

参考文献

[ 1 ] Aranzabe A, Aranzabe E, Marcaide A, et al. Comparing different analytical techniques to monitor lubricating grease degradation[J]. NIGL Spokesman, 2006, 70(6): 17–30.

[ 2 ] Wang Bo, Zhong Yuanli, Guo Xiaochuan, et al. Research on vehicle wheel bearing grease on plateau areas[J]. Journal of Logistical Engineering University, 2014, 30(6): 44–49 (in Chinese) [王博, 钟远利, 郭小川等. 高原地区车辆轮毂轴承润滑脂试验研究[J]. 后勤工程学院学报, 2014, 30(6): 44–49]. doi: 10.3969/j.issn.1672-7843.2014.06.10.

[ 3 ] Zhu Tingbin. Lubricating grease technology encyclopedia (second edition)[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2009 (in Chinese) [朱廷彬. 润滑脂技术大全(第二版)[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009].

[ 4 ] Couronne I, Blettner G, Vergne P. Rheological behavior of grease: Part I -effects of composition and structure[J]. Tribology Transactions, 2000, 43(4): 619–626. doi: 10.1080/10402000008982386.

[ 5 ] Delgado M A, Valencia C, Sánchez M C, et al. Thermorheological behaviour of a lithium lubricating grease[J]. Tribology Letters, 2006, 23(1): 47–54. doi: 10.1007/s11249-006-9109-5.

[ 6 ] Couronne I, Vergne P. Rheological behavior of greases: Part II-effect of thermal aging, correlation with physico-chemical changes[J]. Tribology Transaction, 2000, 43(4): 788–794. doi: 10.1080/10402000008982409.

[ 7 ] Shen Tiejun, Hu Minghua, Liu Ruigang, et al. The influence of static thermal degradation on microstructure and rheological properties of lithium-calcium base grease[J]. Tribology, 2011, 31(6): 581–586 (in Chinese) [沈铁军, 胡明华, 刘瑞刚, 等. 静态热老化对锂-钙基润滑脂微观结构和流变性的影响[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 581–586]. doi: 10.16078/j.tribology.2011.06.001.

[ 8 ] Hu Minghua, Liu Yansheng, Shen Tiejun, et al. The influence of static thermal degradation on colloidal performance of lithium-calcium base grease[J]. Lubrication Engineering, 2008, 33(10): 55–57, 60 (in Chinese) [胡明华, 刘艳升, 沈铁军, 等. 静态热老化对锂-钙基润滑脂胶体性能的影响[J]. 润滑与密封, 2008, 33(10): 55–57, 60]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2008.10.017.

[ 9 ] Pan Jiabao, Qian Ming, Zhou Bin, et al. Effects of continuous and intermittent heat treatment on rheological behaviors of lithium

- complex grease[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2018, 34(3): 552–560 (in Chinese) [潘家保, 钱明, 周彬等. 连续间断热作用对复合锂基润滑脂流变特性的影响[J]. *石油学报 (石油加工)*, 2018, 34(3): 552–560]. doi: 10.3969/j.issn.1001-8719. 2018.03.015.
- [10] Liu Chenglong, Zhang Yumeng, Li Xinming, et al. Experimental study on the effect of grease fibre structure on EHL film[J]. *Tribology*, 2017, 37(1): 68–74 (in Chinese) [刘成龙, 张玉萌, 栗心明, 等. 润滑脂纤维结构对弹流油膜影响的试验研究[J]. *摩擦学学报*, 2017, 37(1): 68–74]. doi: 10.16078/j.tribology.2017.01.009.
- [11] Liu Haichao, Guo Feng, Zhao Guolei. A dichromatic interference intensity modulation approach to lubricating film thickness measurement[J]. *Tribology*, 2015, 35(3): 282–287 (in Chinese) [刘海超, 郭峰, 赵国垒. 润滑膜厚测量的双色光干涉强度调制方法[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(3): 282–287]. doi: 10.16078/j.tribology. 2015.03.006.
- [12] Li Zhibin, Kang Jun, Wu Baojie, et al. Application of scanning electron microscope in microstructure observation of lithium grease[J]. *Petroleum Products Application Research*, 2019, 37(3): 64–67 (in Chinese) [栗志彬, 康军, 吴宝杰等. 扫描电镜在锂基润滑脂微观结构观测中的应用[J]. *石油商技*, 2019, 37(3): 64–67]. doi: 10.3969/j.issn.1006-1479.2019.03.012.
- [13] Delgado M A, Valencia C, Sánchez M C, et al. Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(6): 1902–1910. doi: 10.1021/ie050826f.
- [14] Delgado M A, Franco J M, Kuhn E. Effect of rheological behavior of lithium greases on the friction process[J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2008, 60(1): 37–45. doi: 10.1108/003687908108 39927.
- [15] Delgado M A, Sánchez M C, Valencia C, et al. Relationship among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2005, 83(9): 1085–1092. doi: 10.1205/cherd.04311.
- [16] Ferry J D. *Viscoelastic properties of polymers*[M]. New York: John Wiley & Sons, Incorporated, 1980.
- [17] Xu Nan, Li Weimin, Zhang Ming, et al. New insight to the tribology-structure interrelationship of lubricating grease by a rheological method[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(64): 54202–54210. doi: 10.1039/c5ra07813j.
- [18] Zhang Wenfa, Han Xinyue, Wen Shizhu. Experimental research on the properties of lubricating grease elastohydrodynamic lubricating film[J]. *Machine Design and Research*, 1989, 5(1): 25–31 (in Chinese) [张文法, 韩新跃, 温诗铸. 润滑脂弹性流体动力润滑膜特性的试验研究[J]. *机械设计与研究*, 1989, 5(1): 25–31]. doi: 10.13952/j.cnki.jofmndr.1989.01.006.
- [19] Xu Zhuang, Ren Jia, Zhao Gaiqing, et al. Effect of amine molecular structure on rheological properties of polyurea grease[J]. *Tribology*, 2020, 40(3): 378–384 (in Chinese) [徐状, 任佳, 赵改青, 等. 胺分子结构对聚脲润滑脂流变学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2020, 40(3): 378–384]. doi: 10.16078/j.tribology.2020006.
- [20] Wu Xuanxian, Yi Sili, Yang Yu, et al. Tribological and rheological properties of lithium lubricating grease containing nano-mesoporous silica[J]. *Tribology*, 2018, 38(4): 401–409 (in Chinese) [吴玄弦, 易思利, 杨宇, 等. 含纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂摩擦学与流变学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(4): 401–409]. doi: 10.16078/j.tribology. 2018.04.004.
- [21] Xu Nan, Wang Xiaobo, Ma Rui, et al. Insights into the rheological behaviors and tribological performances of lubricating grease: entangled structure of a fiber thickener and functional groups of a base oil[J]. *New Journal of Chemistry*. 2018, 42(2): 1484–1491. doi: 10.1039/c7nj04833e.
- [22] Shen Tiejun, Wang Daxi, Yun Jimmy, et al. Mechanical stability and rheology of lithium-calcium-based grease containing ZDDP[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(14): 11637–11647. doi: 10.1039/c5ra20288d.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020182

# 聚酰胺酰亚胺/聚四氟乙烯复合涂层的制备及其摩擦学性能和耐腐蚀性能

李桂花<sup>1,2</sup>, 冶银平<sup>1,2\*</sup>, 马彦军<sup>1</sup>, 万宏启<sup>1,2</sup>, 陈磊<sup>1,2</sup>, 周惠娣<sup>1,2</sup>, 陈建敏<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院材料磨蚀与防护重点实验室, 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 材料与光电研究中心, 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 制备了具有良好摩擦学性能和优异耐腐蚀性能的聚酰胺酰亚胺/聚四氟乙烯(PAI/PTFE)多功能复合涂层. 采用CSM摩擦磨损试验机评估了涂层的摩擦学性能, 采用P4000A电化学工作站研究了PAI/PTFE复合涂层在质量分数为3.5% NaCl溶液中的抗电化学腐蚀性能. 重点研究了PTFE与PAI的固体质量比对涂层摩擦学性能和耐腐蚀性能的影响. 结果表明: 适量PTFE的引入极大增强了PAI涂层的摩擦学性能和耐腐蚀性能. 特别是, 当PTFE与PAI的固体质量比为0.6时, 涂层的摩擦学性能最佳, 摩擦系数为0.075, 磨损率为 $3.72 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ . 当PTFE与PAI的固体质量比为1时, 复合涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中浸泡240 h后涂层的低频阻抗值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 高达 $3.83 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 仍表现出较好的耐腐蚀性能. 此外, 经过240 h中性盐雾试验, 复合涂层表面没有出现起泡、生锈等现象. 复合涂层具有如此优异的摩擦学性能和耐腐蚀性能归因于PTFE优异的润滑性能以及涂层对腐蚀介质阻隔性能的增强.

**关键词:** 聚四氟乙烯; 聚酰胺酰亚胺; 复合涂层; 耐腐蚀性能; 摩擦学性能

**中图分类号:** TG174.2; TG174.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0455-12

## Preparation of Polyamideimide/Polytetrafluoroethylene Composite Coatings and Its Tribological and Anti-Corrosion Properties

LI Guihua<sup>1,2</sup>, YE Yinping<sup>1,2\*</sup>, MA Yanjun<sup>1</sup>, WAN Hongqi<sup>1,2</sup>, CHEN Lei<sup>1,2</sup>,  
ZHOU Huidi<sup>1,2</sup>, CHEN Jianmin<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of science and technology on wear and protection of materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Polyamideimide/polytetrafluoroethylene (PAI/PTFE) multifunctional composite coatings with good tribological properties and excellent corrosion resistance were prepared. The CSM friction and wear tester was used to study the tribological performances of the coatings, and the P4000A electrochemical workstation was used to measure the electrochemical corrosion resistance of the PAI/PTFE composite coatings in 3.5% NaCl solution. The focus was on the influence of the solid mass ratio of PTFE to PAI on the tribological properties and corrosion resistance of the coatings. The results showed that the introduction of an appropriate amount of PTFE greatly enhanced the tribological properties and corrosion resistance of the PAI coatings. In particular, when the solid mass ratio of PTFE to PAI was 0.6, the coating exhibited the best tribological performances, as friction coefficient of 0.075 and wear rate of  $3.72 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ . When the solid mass ratio of PTFE to PAI was 1, the low-frequency impedance value of the composite coatings immersed in 3.5% NaCl solution for 240 h was as high as  $3.83 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  showing excellent corrosion

Received 26 August 2020, revised 9 November 2020, accepted 10 November 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: yyp@licp.cas.cn, Tel: +86-13519668264.

resistance. In addition, there were no blistering and rusting on the surface of the composite coatings exposed to salt spray test for 240 h. Such excellent tribological performances and corrosion resistance of PAI/PTFE composite coatings were attributed to the excellent lubricating properties of PTFE and the enhancement of the barrier properties of the coating to corrosive media.

**Key words:** polytetrafluoroethylene; polyamideimide; composite coating; corrosion resistance; tribological properties

金属材料具有优异的理化性能和成熟的加工工艺,广泛应用于建筑、海洋、航空等领域<sup>[1-7]</sup>。然而,金属材料在服役期间经常受到腐蚀和磨损的影响,腐蚀介质以及机械磨损两者共同作用会加速材料的失效,造成巨大的经济损失甚至引发安全事件<sup>[8-13]</sup>。有机涂层由于方便、高效、成本低及防护性能优异等优点被认为是保护金属材料不受腐蚀和磨损最有效的途径之一<sup>[14-15]</sup>。聚酰胺酰亚胺(PAI)具有优异的机械性能、耐热性能、介电性、化学稳定性和较宽的使用温度范围,因此成为有机涂层的重要成膜物质<sup>[16-20]</sup>。然而,PAI类涂层对H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>等腐蚀介质的阻隔性能较差,电解质溶液易浸入到涂层中,进而引起涂层的失效,不能对金属提供长期的防护<sup>[21-22]</sup>。此外,PAI自身润滑性能较差,导致涂层的摩擦学性能较差。因此,PAI的摩擦学性能和耐腐蚀性能都有待提高。

目前,防腐的途径主要有金属表面改性、电化学保护和有机防护涂层<sup>[14-15, 23-24]</sup>。在这些方法中,有机防护涂层是最为简便有效的方式。在涂层中引入各种类型的防腐填料,如具有阻隔性能的石墨烯<sup>[15]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子<sup>[25-27]</sup>以及牺牲型填料锌粉、铝粉等<sup>[22]</sup>,能有效减少涂层中的微孔,提高涂层的致密性和阻隔性能,进一步改善涂层的耐腐蚀性能。润滑是一种有效降低摩擦、减少磨损的方式。常用的润滑剂有二硫化钼、石墨和聚四氟乙烯(PTFE),其中二硫化钼容易发生氧化,导致润滑和耐腐蚀性能下降;石墨具有导电性,易产生电化学腐蚀;聚四氟乙烯(PTFE)不仅具有出色的润滑性能,还具有较低的表面能、良好的疏水特性、优异的化学稳定性和耐腐蚀性<sup>[28-32]</sup>,因此既可以作为润滑剂又可以作为防腐填料。然而目前有关PTFE的研究主要集中于其良好的润滑性能方面,很少有研究考察其耐腐蚀性能。

基于此,本文作者采用PTFE作为润滑防腐增强填料,制备了PAI/PTFE复合涂层,研究了PTFE对复合涂层摩擦学性能和耐腐蚀性能的影响,并进一步对复合涂层抗磨损和耐腐蚀机理进行了探讨。期望研究结果能够对兼具耐磨和防腐的PAI/PTFE复合涂层的制备和应用提供一定指导。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

聚酰胺酰亚胺(PAI),固含量38%±2%(质量分数),购买于北京中富科技有限公司;聚四氟乙烯(PTFE),平均粒径小于5 μm,购买于山东华氟化工有限责任公司。

### 1.2 涂层制备

采用高速搅拌机将不同量的聚四氟乙烯分别分散在适量的N,N-二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮体积比为1:1的混合溶剂中,按照PTFE与PAI固体的不同质量比分别加入相应质量的PAI树脂,然后加入余量的混合溶剂,调节涂料固含量至20%(质量分数),得到稳定分散的涂料。采用喷涂工艺,用喷枪将制备好的涂料喷涂在经过喷砂、超声清洗等处理好的洁净基底表面。喷涂好的试样先在室温下放置表干,然后在高温干燥箱中于270 ℃下固化1 h。固化后,利用MINITEST 1100测厚仪测得涂层厚度为20±2 μm。根据PTFE与PAI固体的不同质量比(0、0.2、0.4、0.6、0.8、1、1.2),将制备的涂层依次命名为L0、L1、L2、L3、L4、L5、L6,各涂层组成列于表1中。

表1 涂层组分  
Table 1 Components of coatings

Samples	PAI/g	PTFE/g
L0	19	0
L1	19	3.8
L2	19	7.6
L3	19	11.4
L4	19	15.2
L5	19	19
L6	19	22.8

### 1.3 性能表征

采用Nexus 870红外光谱仪表征聚酰胺酰亚胺树脂固化前后的结构;采用STA449F3型同步热分析仪对聚酰胺酰亚胺的热稳定性进行表征;采用DSA100光学接触角测角仪测量涂层的水接触角,每滴液滴体积为5 μL,每个试样选取不同位置测量5次,最终采用平均值;采用JSM-5600LV型扫描电镜(SEM)对涂层表



面及磨损表面形貌进行观察;采用FEI Quanta 650场发射扫描电镜对涂层断面形貌进行分析。

通过P4000A电化学工作站评估涂层的耐腐蚀性能,用三电极系统,其中Ag/AgCl电极为参比电极,铂丝为对电极,质量分数为3.5%的NaCl溶液用作电解质。将样品待测表面浸入在质量分数为3.5%的NaCl溶液中,在 $10^{-2}$ ~ $10^5$  Hz的频率范围内,测量不同浸泡时间后涂层的电化学阻抗谱(EIS),使用Zview软件对EIS数据进行分析。Tafel极化曲线的测量参数设置为扫描速率0.5 mV/s,相对于稳定的开路电位,电势测量范围从-800 mV到+800 mV。所有电化学测试均在法拉第屏蔽箱中进行,以尽可能避免外界干扰。盐雾试验根据GB/T 6458.86标准进行,样品尺寸为150 mm×75 mm×2 mm,试验温度为35 ℃,NaCl溶液的质量分数为5.0%,沉积速率为1~2 mL/h。采用CSM摩擦磨损试验机来评价涂层的摩擦学性能,模式为往复滑动,施加载荷5 N、最大线速度13 cm/s。采用MicroXAM-800三维表面轮廓仪对涂层的磨痕三维形貌和磨损体积进行了分析,并根据公式 $w=dV/(dL \times dF)$ 来计算涂层的磨损率(其中 $w$ 代表磨损率,表示单位滑动距离和单位施加载荷下涂层的磨损体积, $V$ 代表磨损体积, $L$ 代表滑动距离, $F$ 代表施加载荷),所有摩擦试验在相同条件下重复3次,最终采用平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAI的红外光谱和热稳定性

图1(a)为聚酰胺酰亚胺树脂固化前后的红外光谱,PAI的特征基团主要是酰胺基团(-CO-NH-)和酰亚胺基团(-CO-N-CO-)<sup>[33]</sup>。从图1(a)中可以看到,PAI树脂固化前,波长为3 460  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰与酰胺基团中O-H的伸缩振动峰对应,波长在3 290  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰与酰胺基团中N-H的伸缩振动峰对应,波长为1 725  $\text{cm}^{-1}$ 的

吸收峰与酰胺基团中C=O的伸缩振动峰对应。PAI树脂于270 ℃固化1 h后,波长位于1 350  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰与酰亚胺基团中C-N的伸缩振动峰对应,波长为700  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰与酰亚胺基团中C-N的弯曲振动峰对应。对比图1两条曲线可知,酰胺基团中O-H的吸收峰和酰胺基团(-CO-NH-)中N-H的吸收峰经固化后消失,酰亚胺基团(-CO-N-CO-)中C-N的吸收峰出现。说明在加热的条件下分子发生了羧基(-COOH)与酰胺基团(-CO-NH-)之间的脱水成环反应<sup>[19,33]</sup>。另外,在270 ℃下高温固化1 h后PAI脱水亚胺化成环反应已进行完全<sup>[34]</sup>,PAI经过固化能显著提高其刚性、机械性能、热稳定性和粘结性能<sup>[35-36]</sup>,这为其与固体润滑剂协同减磨<sup>[36]</sup>,提高涂层的耐磨损性能奠定了基础。

图1(b)为固化后的聚酰胺酰亚胺树脂的热稳定曲线,由图1(b)可知,PAI的分解过程分为两个阶段,当温度小于350 ℃时,失重曲线保持平稳,说明PAI树脂在该温度范围内热稳定性良好;当温度位于350~600 ℃时,失重曲线出现第一阶段下降,并且DTA曲线存在吸热峰,该阶段主要是由PAI树脂中的侧链小分子分解所导致的;当温度位于620~750 ℃时,失重曲线急剧下降,同时DTA曲线出现比较强烈的吸热峰,此阶段主要是由PAI长链大规模分解所导致的<sup>[19]</sup>。综上所述,PAI具有良好的耐高低温性能,具有较宽的使用温度范围<sup>[36]</sup>。

### 2.2 涂层表面亲疏水性

涂层表面亲疏水特性对于涂层耐腐蚀性能有很大影响,具有疏水性能的涂层表面不容易被浸润,这样的表面可以有效阻挡水的入侵,进而提高涂层的耐腐蚀性能。表面对水的亲疏性一般采用表面水接触角大小来划分,10°~90°是亲水性,90°~150°是疏水性,大于150°是超疏水。图2为PAI/PTFE复合涂层的水接触角变化曲线,从图2中可以看出,纯PAI树脂涂层表

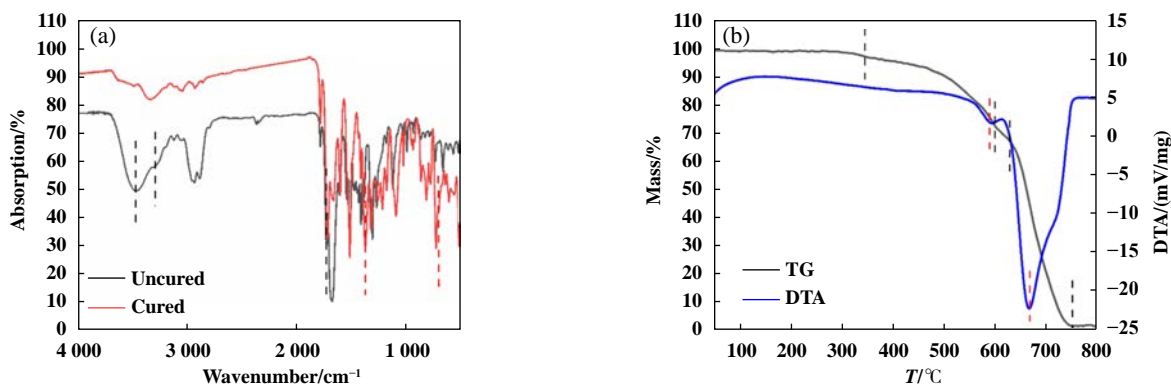


Fig. 1 (a) FTIR absorption spectra of PAI (b) TG curve of PAI

图1 (a)聚酰胺酰亚胺的红外光谱;(b)聚酰胺酰亚胺的热重曲线

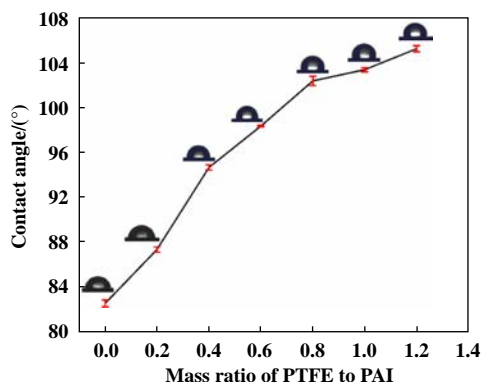


Fig. 2 Water contact angle of composite coatings

图2 复合涂层的水接触角

面的平均水接触角为82°,表现出亲水性.随着PTFE含量的增加,复合涂层的水接触角不断增大.当PTFE与PAI的固体质量比为0.4时,涂层已表现出疏水特性,随着PTFE含量的继续增加,涂层的水接触角仍以较快的速度增加,当PTFE与PAI的固体质量比大于0.8后涂层水接触角增加趋势减缓.说明适量PTFE的加入,降低了涂层的表面能,使涂层水接触角增大.

### 2.3 涂层表面和断面形貌

图3为涂层L0和L5的表面及断面形貌,由图3(a)、

(c)可知,纯树脂涂层L0表面相对平整,加入PTFE的涂层L5表面相对较粗糙,由于PTFE具有较低的表面能,其与金属基底的界面张力相差较大,因此,涂料固化成膜后PTFE大部分富集在涂层的表面,而PAI富集在涂层底部,进而使得涂层表面粗糙度增加,同时这有利于提高涂层的疏水性能.另外,从元素的EDS分布可知,其中N元素代表PAI树脂相,F元素代表PTFE相,它们均匀分散在涂层中,这归因于PAI和PTFE良好的分散性,有利于充分发挥PTFE与树脂的协同增强作用,进而有利于提高涂层的综合性能.从图3(b)、(d)涂层的断面形貌中可以看到,PAI涂层内部较疏松,局部还有少量直通的微孔,这归因于PAI涂层在固化过程中由于溶剂的挥发会产生大量微孔,而加入PTFE的涂层内部致密性较好,涂层中的微孔明显减少.此外,涂层的厚度约为22 μm,涂层与基底结合相对紧密.

### 2.4 涂层摩擦学性能

图4(a)和(b)分别为复合涂层的摩擦系数和磨损率.从图4(a)中可知,L0涂层表现出最大的摩擦系数,为0.19,PTFE的加入使得涂层摩擦系数大幅度降低.当PTFE与PAI的固体质量比高于0.4后,随着PTFE含量的增加,复合涂层摩擦系数的变化趋势减缓,摩擦

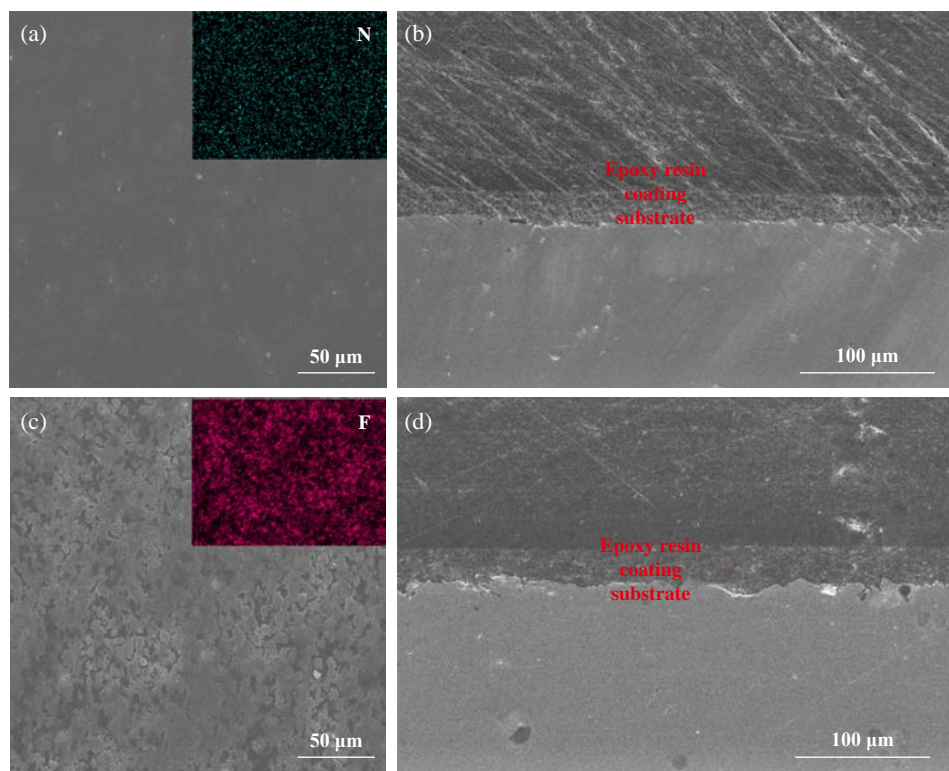


Fig. 3 (a) Surface morphology and N element mapping of coating L0, (b) Cross section morphology of coating L0, (c) Surface morphology and F element mapping of coating L5, (d) Cross section morphology of coating L5

图3 (a)涂层L0的表面形貌和N元素面分布图;(b)涂层L0的断面形貌;(c)涂层L5的表面形貌和F元素面分布图;(d)涂层L5的断面形貌

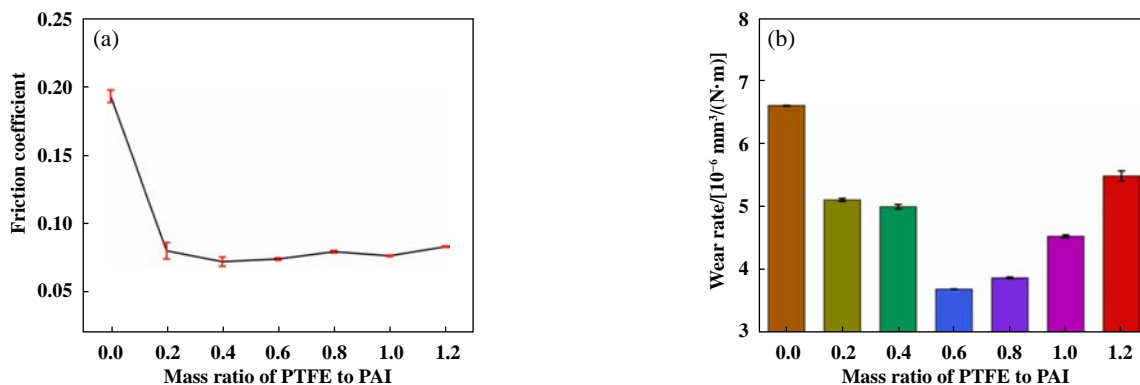


Fig. 4 The tribological properties of the composite coatings (a) friction coefficient, (b) wear rate

图4 复合涂层的摩擦学性能(a)摩擦系数;(b)磨损率

系数基本稳定在0.08左右,相较于不含PTFE的纯PAI涂层,摩擦系数降低约57.89%。这是因为摩擦过程中富集在涂层表面的PTFE可以优先转移到对偶面形成连续的转移膜,使得接触面间的剪切强度减小,涂层的摩擦系数减小<sup>[37]</sup>。随着PTFE含量的增加,转移膜变得更加连续、致密,再加上PTFE转移膜柔软光滑,可填平对偶金属表面的凹坑,使得之后的摩擦只在PTFE转移膜和复合涂层之间进行,最后摩擦系数基本保持不变<sup>[38]</sup>。从图4(b)可知,涂层磨损率随PTFE与PAI固体质量比的增加呈先减小后增大的趋势,L0涂层的磨损率表现出最大,为 $6.63 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。加入PTFE后涂层磨损率有不同程度的降低,当加入PTFE与PAI的固体质量比小于0.6时,涂层磨损率降低幅度较小,这是由于加入PTFE过少时,PAI占比过大,涂层的摩擦学性能较差,摩擦过程产生的润滑转移膜不连续,受到的剪切强度仍较大,对偶对涂层的破坏程度大,进而导致涂层耐磨损性能降低;当PTFE与PAI的固体质量比为0.6时,涂层表现出最低的磨损率,为 $3.72 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ,此时,涂层中润滑剂PTFE和粘结剂PAI充分结合,既发挥了PTFE优异的润滑性能,又有效发挥了PAI出色的粘结性能,能协同提高涂层的耐磨损性能;当PTFE与PAI的固体质量比大于0.6时,涂层磨损率又开始增大,这是由于涂层中PAI含量较低,不足以粘结过多的PTFE,涂层的连续性变差,涂层内部结合强度下降,在摩擦过程中涂层变得更容易开裂和剥落,润滑转移膜很快失效,导致对偶与破损的涂层直接对磨,涂层耐磨损性能下降。

通过分析涂层磨损表面形貌和对偶球磨损表面形貌可以进一步探讨复合涂层的摩擦学性能和润滑机制。图5显示了PAI和PAI/PTFE复合涂层的磨痕三维形貌、截面轮廓和磨痕内部形貌的SEM照片。由图5可

知,L0涂层的平均磨痕深度较大[图5(a~b)],磨损表面出现严重的塑性变形和剥落[图5(c)],说明纯PAI树脂涂层耐磨损性能较差。这是由于PAI的润滑性能差,对偶与涂层对磨时,由于基体承载能力差,PAI涂层发生剪切断裂,从基体上不断剥落。PTFE与PAI固体质量比为0.6的L3涂层的磨痕三维形貌比较规整[图5(d)],且平均磨痕深度明显较小[图5(e)],另外磨痕内部较为致密和平坦,几乎无剥落产生[图5(f)],说明当PTFE与PAI的固体质量比为0.6时,复合涂层具有较强的耐磨损性能。当PTFE与PAI的固体质量比继续增加时,复合涂层磨痕三维形貌[图5(g,j)]和平均磨痕深度[图5(h,k)]无明显变化,但磨痕的内部表面出现了较多的裂纹和剥落,磨损表面比较粗糙[图5(i,l)],这是由于摩擦过程涂层出现了黏着现象,由黏着效应引起的黏着节点产生了剪切断裂,涂层磨损表面表现出黏着磨损的特征,导致涂层的耐磨损性能较差。上述分析结果与图4中得出的结论一致。

图6所示为复合涂层对应对偶球的磨损表面形貌,对偶球磨斑面积由公式 $S=\pi \cdot a \cdot b$ 计算,其中 $a$ 代表与磨斑对应椭圆的半长轴长度, $b$ 代表与磨斑对应椭圆的半短轴长度。由图6可知,纯PAI树脂涂层L0对应的对偶球磨损程度较大,表现出最大的磨斑面积 $S_a$ ,为 $1.07 \text{ mm}^2$ ,这是因为PAI涂层自身润滑性能较差,在摩擦过程中受到较大的剪切应力,发生了严重的塑性变形,使得对偶与涂层接触面积增大,导致对偶的磨损破坏程度较大;加入PTFE后,涂层对应对偶球磨斑面积减小,且PTFE与PAI固体质量比为0.6的L3涂层对应对偶球磨斑面积最小,为 $0.7 \text{ mm}^2$ ,这是因为加入PTFE后,一方面涂层的润滑性能增强,在摩擦过程中受到较小的剪切应力,涂层塑性变形程度明显减小,另一方面涂层中PAI与PTFE比例适中,协同提高了涂



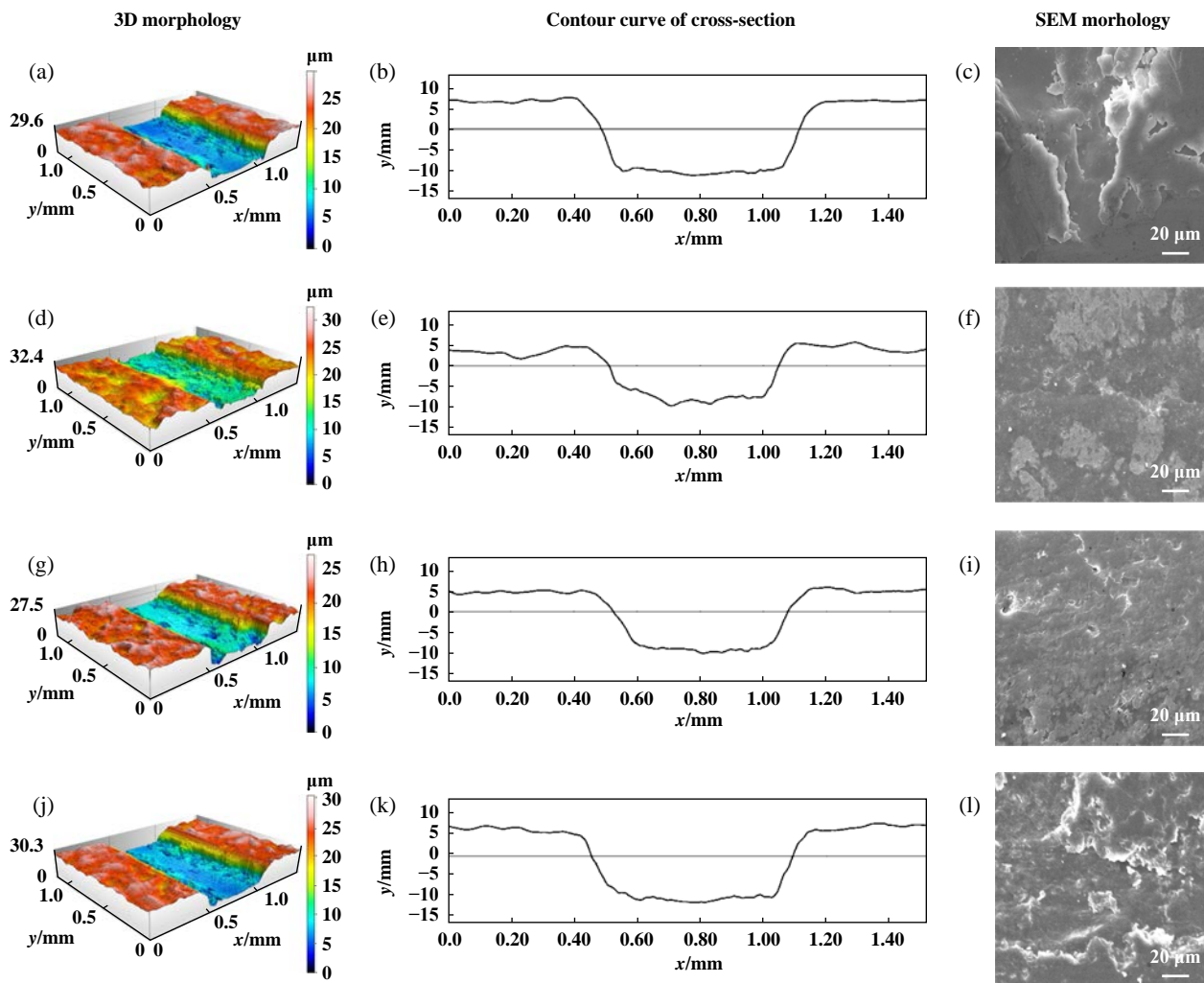


Fig. 5 The three-dimension morphology, cross-section profiles and interior micrographs of wear marks of the composite coatings  
图5 复合涂层的磨痕三维形貌、截面轮廓和磨痕内部形貌的SEM照片

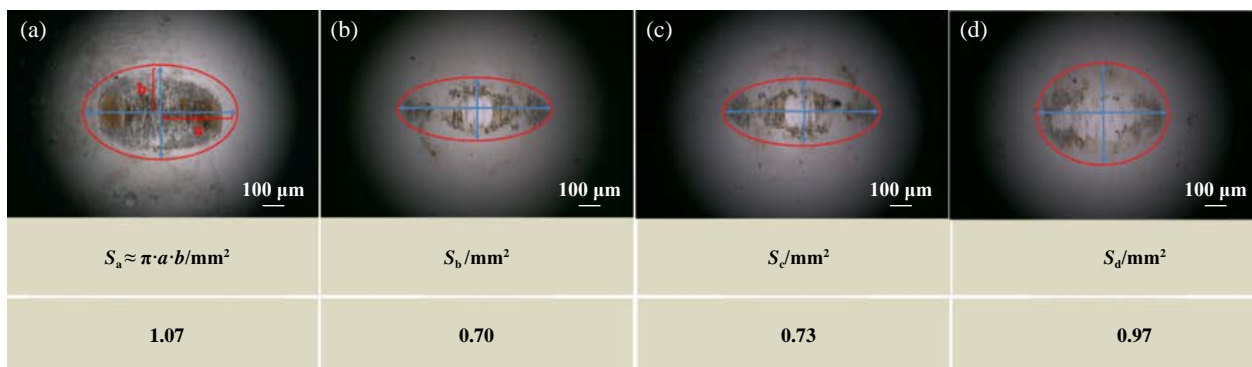


Fig. 6 Wear marks of the balls (a) L0 (b) L3 (c) L5 (d) L6  
图6 复合涂层对偶球磨损表面形貌(a) L0; (b) L3; (c) L5; (d) L6

层的摩擦学性能, 对对偶球的防护性能增强; 当PTFE与PAI质量比继续增加时, 对偶球表面磨损程度又呈现增大的趋势, 这是由于PTFE含量过高, PAI含量相对减少, 涂层粘结性能降低, 进而使得涂层机械

性能变差, 在摩擦过程中涂层塑性变形较大, 导致对偶球的磨损程度又变大. 综上所述, 当涂层中PTFE与PAI的固体质量比为0.6时涂层不仅具有优异的摩擦学性能, 而且对对偶材料具有较好的防护性能.

## 2.5 涂层耐腐蚀性能

电化学阻抗谱(EIS)是研究腐蚀过程的一种有效方法. 图7为涂层L0(a、b)、L3(c、d)、L5(e、f)和L6(g、h)在质量分数为3.5%的NaCl溶液中浸泡2、48、120和240 h后测得的电化学阻抗谱的Bode图和Nyquist曲线. 通常, 0.01 Hz低频的阻抗模量是判断涂层阻隔能力的可靠指标, 从Bode图中可以看到, 浸泡初期, 纯PAI涂层L0表现出最低的低频阻抗模量值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 为 $1.83 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . 浸泡120 h后, 低频阻抗模量迅速降低至 $7.84 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 浸泡240 h后, 该值又急剧降低到 $8.48 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 涂层已失效. 这归因于PAI涂层本身是亲水性的, 而且在固化过程中由于溶剂的挥发涂层内部有较多的缺陷和孔隙, 对电解质溶液的阻隔性能较差, 导致阻抗模量降低较快; 对于L3涂层, 浸泡初期, 低频阻抗模量值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 为 $2.15 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 浸泡240 h后, 它的低频阻抗模量值也有较明显的降低, 降至 $1.72 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 这是由于添加少量的PTFE不足以发挥涂层的疏水特性, 且涂层中PAI含量仍较多, 依然存在少量微孔; 对于L5涂层, 浸泡初期, 低频阻抗模量值最大, 为 $2.4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 浸泡240 h后, 其低频阻抗模量值仍高达 $3.83 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 显然该涂层对金属基底具有较好的腐蚀防护性能, 这是因为恰当的PTFE与PAI比例, 使得PTFE与PAI之间表现出较好的界面结合, 涂层内部更加致密, 极大提高了涂层对电解质溶液的阻隔性能, 渗透到涂层中的电解质溶液减少, 涂层阻抗模量变化较小; 对于L6涂层, 浸泡初期,

低频阻抗模量值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 为 $2.24 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 浸泡240 h后, 涂层低频阻抗模量值又呈现较大幅度降低, 降至 $1.84 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 这是因为过量的PTFE使得涂层中PAI含量相对减少, PTFE与PAI界面处的接触面积变小, PAI对PTFE的粘结性能减弱, 进而导致它们之间的界面结合强度降低, 涂层变得疏松多孔, 虽然该涂层表现出最大的水接触角, 但是随着涂层在腐蚀介质中浸泡时间的增加, 涂层表面还是很快被润湿, 电解质溶液会迅速沿着涂层内部的孔隙渗透到涂层/基材的界面处, 发生腐蚀反应, 因此涂层耐腐蚀性能又呈现降低的趋势. 另外从Nyquist图中也可以看到, 浸泡初期, 所有涂层都具有较大的容抗弧直径, 且只有1个时间常数. 浸泡120 h后, 纯PAI涂层在低频出现了新的时间常数, 这说明电解质溶液已经扩散到了涂层与基材界面处, 并发生了较严重的腐蚀反应. 浸泡240 h后, 纯PAI涂层出现的新时间常数的容抗弧直径进一步缩小, 这归因于涂层与基底界面处腐蚀反应的加剧. 对于L3和L6涂层, 浸泡240 h也出现了新的时间常数, 这说明它们与基材的界面处也发生了腐蚀反应. 而在整个浸泡过程中, 涂层L5没有出现新的时间常数, 而且仍具有较大的容抗弧直径, 这表明电解质溶液的扩散仍在涂层本体发生, 未渗透至涂层/基材界面.

为了进一步研究腐蚀过程, 通过电化学等效电路来拟合EIS测量结果, 如图8(a~b)所示. 部分拟合参数( $R_c$ ,  $R_{ct}$ )随浸泡时间的变化如图9(a~b)所示. 拟合的等效电路元件包括 $R_s$ 、 $R_c$ 、 $R_{ct}$ 、 $Q_c$ 和 $Q_{dl}$ , 它们分别代表电

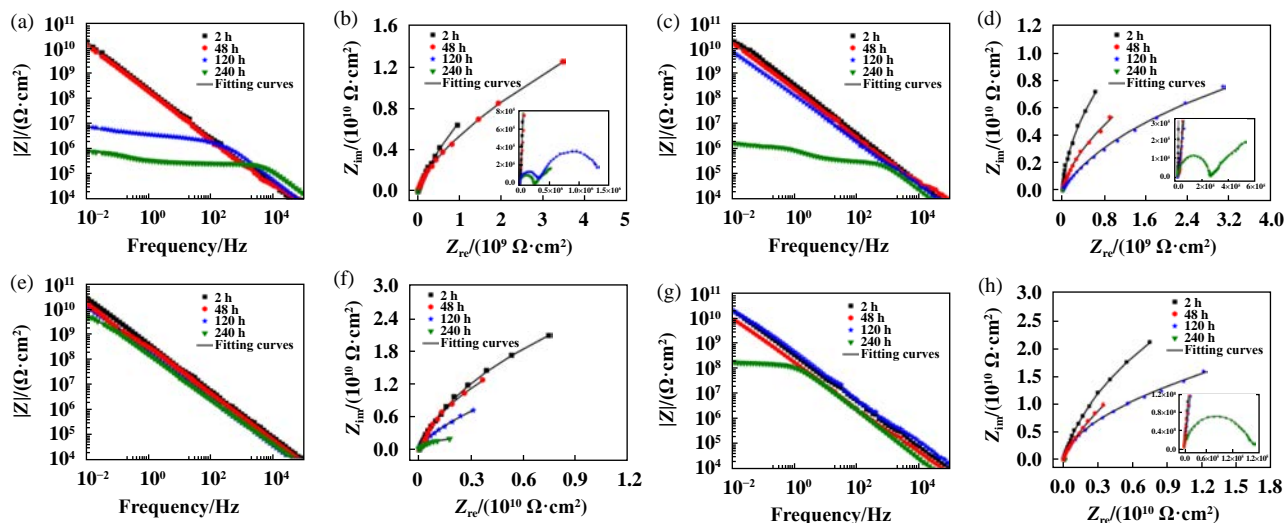


Fig. 7 Bode impedance modulus curves and Dynamic Nyquist curves of composite coatings (a) and (b) L0, (c) and (d) L3, (e) and (f) L5, (g) and (h) L6 immersed in 3.5% NaCl solution for 2 h, 48 h, 120 h and 240 h

图7 复合涂层在质量分数为3.5% NaCl溶液中浸泡2 h、48 h、120 h和240 h后的Bode阻抗模量曲线和Nyquist曲线(a)和(b) L0, (c)和(d) L3, (e)和(f) L5, (g)和(h) L6

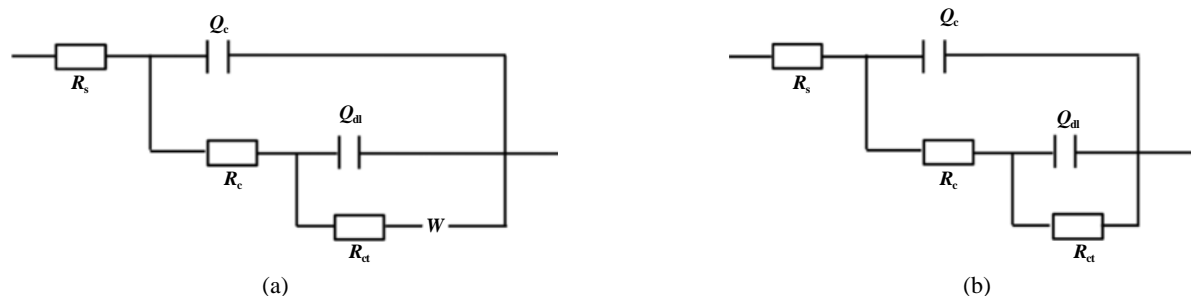


Fig. 8 Fitting equivalent circuit of EIS curves

图8 EIS曲线的拟合等效电路

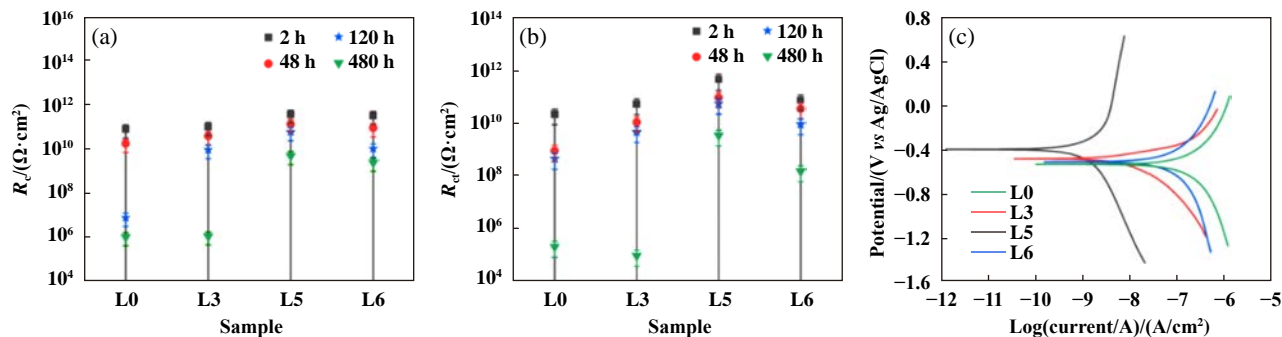
解质溶液电阻、涂层电阻、涂层与基材界面处腐蚀电化学反应的电荷转移电阻、涂层的非理想电容以及涂层与基材界面处的非理想双电层电容<sup>[39-40]</sup>. 所有涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中浸泡2和48 h的EIS曲线以及L3、L5和L6涂层浸泡120 h、L5涂层浸泡240 h的EIS曲线用图8(a)所示的等效电路(腐蚀性介质尚未渗透到涂层/基材界面)来拟合; L0涂层浸泡120和240 h的EIS曲线以及L3、L6涂层浸泡240 h的EIS曲线用图8(b)所示的等效电路(腐蚀介质到达金属基材且腐蚀过程已在金属基材与涂层的界面处发生)来拟合<sup>[41-42]</sup>. 图9(a~b)显示了从拟合电路中所获得的电化学参数 $R_c$ 和 $R_{ct}$ 随浸泡时间的变化趋势. 纯PAI涂层L0的 $R_c$ 和 $R_{ct}$ 最低, 而加入PTFE的涂层L3、L5和L6的 $R_c$ 和 $R_{ct}$ 均增加, 随着浸泡时间的延长, 所有涂层的 $R_c$ 和 $R_{ct}$ 均降低, 而浸泡240 h后, L5涂层的 $R_c$ 值( $5.37 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )比L0( $1.14 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )、L3( $1.25 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )、L6( $2.65 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )的 $R_c$ 值高很多, 同样地, L5涂层的 $R_{ct}$ 值也高于其他涂层, 这些结果也证明了L5涂层对电解质溶液有较强的阻隔性能, 具有优异的耐腐蚀性能.

通过电化学极化曲线测试来进一步评估涂层的耐腐蚀性能. 图9(c)显示了L0、L3、L5和L6涂层在质量

分数为3.5%的NaCl溶液中浸泡240 h后测出的Tafel极化曲线, 表2给出了由阴极极化曲线和阳极极化曲线切线的交点得出的腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ )和腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ ), 通常腐蚀电位越大, 腐蚀电流密度越小, 涂层的耐腐蚀性能越好<sup>[43-45]</sup>. 由图9(c)可知, L0涂层具有最高的腐蚀电流密度( $1.24 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ )和最低的腐蚀电位( $-0.528 \text{ V}$ ), 表明L0涂层的腐蚀速率较大, 涂层/基材界面处的腐蚀严重, 这还可归因于PAI的亲水性以及涂层内部较多的孔隙等缺陷使得涂层对电解质溶液的阻隔性能差; 添加少量或者过量的PTFE的涂层(L3和L6)腐蚀电流密度虽然有所降低, 腐蚀电位变得更高, 但由于PTFE含量过少涂层中依然存在少量微孔, 而PTFE过量会增加涂层缺陷, 涂层阻隔性能仍较差; 而L5涂层具有最小的腐蚀电流密度( $1.23 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ )

表2 Tafel极化曲线参数

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A/cm}^2)$
L0	-0.528	$1.24 \times 10^{-7}$
L3	-0.489	$1.31 \times 10^{-8}$
L5	-0.390	$1.23 \times 10^{-9}$
L6	-0.508	$6.33 \times 10^{-8}$

Fig. 9 The variation of the electrochemical parameters (a)  $R_c$  and (b)  $R_{ct}$  obtained from EIS results at various time intervals; (c) Tafel polarization curves of coatings immersing in 3.5% NaCl solution for 240 h图9 EIS拟合电路中所获得的电化学参数(a) $R_c$ 和(b) $R_{ct}$ 随时间的变化; (c)涂层在质量分数为3.5%NaCl溶液中浸泡240 h后测得的Tafel极化曲线



和较高的腐蚀电位(-0.391 V), 这也归因于适当的PTFE与PAI比例有效减少了涂层的缺陷, 优化了涂层的致密性, 且涂层仍具有较好的疏水特性, 使其具有良好的阻隔性能. 这进一步证明PTFE与PAI质量比为1时涂层具有优异的耐腐蚀性能, 与EIS测量结果得出的结论一致.

盐雾试验广泛应用于评价涂层的宏观耐腐蚀性能, 可以方便直观地体现涂层表面的腐蚀信息, 比如起泡, 生锈, 破裂和分层等<sup>[1]</sup>. 所有涂层经过240 h中性盐雾试验前后的外观如图10所示. 从图10中可以清晰地看到, 纯PAI涂层表面大面积出现起泡和生锈现象, 腐蚀较为严重; 加入PTFE后涂层表面起泡和生锈现象明显减少, 当PTFE与PAI固体质量比为1时, 涂层表面完好无损, 没有出现起泡和生锈的迹象; 当PTFE与PAI固体质量比继续增加时, 涂层表面又会出现个别锈点和起泡现象. 这些结果说明当PTFE与PAI固体质量比为1时, 涂层的耐腐蚀性优于其他涂层, 与电化学测量结果完全吻合.

以上测量结果表明, 添加PTFE有效地改善了PAI涂层的耐腐蚀性能. 腐蚀防护的机理如图11所示. 对于纯PAI涂层, 它本身是亲水性的, 涂层表面很容易被电解质溶液润湿, 而且电解质溶液沿PAI涂层中的缺陷和微孔传播过程中没有任何障碍, 可以迅速渗透到涂层/基材界面处, 发生严重的腐蚀反应. 对于添加适量PTFE的涂层(L5涂层), 一方面涂层表面呈现出良

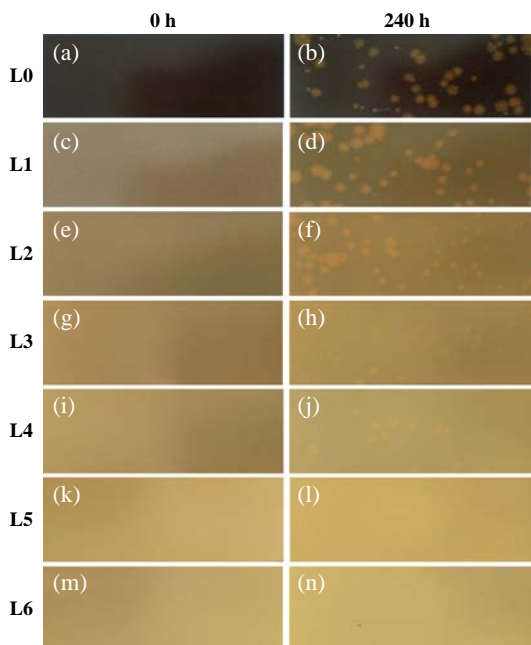


Fig. 10 Visual morphologies images of composite coatings exposed to salt spray test for 0 h and 240 h

图10 复合涂层盐雾试验0 h和240 h的表面图像

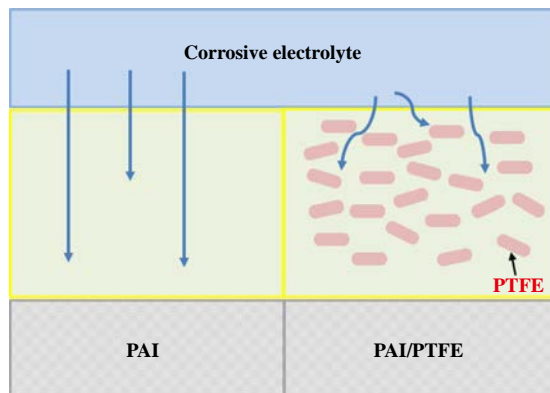


Fig. 11 Schematic diagrams of corrosion protection mechanism for coatings

图11 涂层腐蚀防护机理图

好的疏水性, 有效降低了电解质溶液对涂层表面的润湿, 另一方面涂层内部较致密, 有效提高了涂层对电解质溶液的阻隔性能, 使得电解质溶液在涂层中的扩散路径变得更加曲折, 有效阻止了电解质溶液的扩散和渗透, 显著提高了涂层的耐腐蚀性能.

### 3 结论

a. PTFE对PAI涂层的摩擦学性能影响较大, 能够明显降低PAI涂层的摩擦系数及磨损率. 当PTFE与PAI的固体质量比为0.6时, 涂层磨损率为 $3.72 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 与纯PAI涂层相比, PAI/PTFE涂层耐磨损性能提高了近2倍, 摩擦系数低至0.075, 相比纯PAI涂层降低了约60.53%.

b. PTFE能够显著提高PAI涂层的耐腐蚀性能, 长期的盐雾试验和电化学测试表明: 当PTFE与PAI的固体质量比为1时, 复合涂层表现出最高的低频阻抗模量( $2.4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ )和最低的腐蚀电流密度( $1.23 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ), 其耐腐蚀性能最佳; 在质量分数为3.5% NaCl溶液中浸泡240 h后测得的复合涂层低频阻抗值高达 $3.83 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 仍表现出较好的耐腐蚀性能. 此外, 经过240 h中性盐雾试验, 复合涂层表面没有出现起泡、生锈等现象.

c. PAI/PTFE复合涂层优异的摩擦学性能以及耐腐蚀性能归因于PTFE优异的润滑性能以及涂层对腐蚀介质阻隔性能的增强.

### 参考文献

- [1] Aneja K S, Bohm S, Khanna A S, et al. Graphene based anticorrosive coatings for Cr(VI) replacement[J]. Nanoscale, 2015, 7(42): 17879-17888. doi: 10.1039/c5nr04702a.
- [2] Sun Weixiang, Liu Yupeng, Li Tinghua, et al. Anti-corrosion of

- amphoteric metal enhanced by MAO/corrosion inhibitor composite in acid, alkaline and salt solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 488–499. doi: 10.1016/j.jcis.2019.07.035.
- [3] Farid R, Rajan K, Sarkar D K. Enhanced corrosion protection of aluminum by ultrasonically dip coated sodium silicate thin films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 355–361. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.05.082.
- [4] Fihri A, Bovero E, Al-Shahrani A, et al. Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection: a review[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 520: 378–390. doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.057.
- [5] Vazirinasab E, Jafari R, Momen G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: a review[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 341: 40–56. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.053.
- [6] Wang Chijia, Wang Huaiyuan, Li Meiling, et al. Anti-corrosion and wear resistance properties of polymer composite coatings: Effect of oily functional fillers[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 85: 248–256. doi: 10.1016/j.jtice.2018.01.031.
- [7] Sun Shibin, Zhang Yafei, Wang Dongsheng, et al. Tribocorrosion coupling effect of novel polar marine steel in simulated low temperature seawater[J]. *Tribology*, 2020, 40(5): 615–625 (in Chinese) [孙士斌, 张亚飞, 王东胜, 等. 新型极地船用钢在模拟低温海水中的磨损-腐蚀耦合作用研究[J]. *摩擦学学报*, 2020, 40(5): 615–625]. doi: 10.16078/j.tribology.2020010.
- [8] Wood R J K, Herd S, Thakare M R. A critical review of the tribocorrosion of cemented and thermal sprayed tungsten carbide[J]. *Tribology International*, 2018, 119: 491–509. doi: 10.1016/j.triboint.2017.10.006.
- [9] Zhao Xianping, Zhu Chongwu, Ye Guilin, et al. Experimental study on fly ash erosive wear of carbon steel 20# in corrosive gas environment[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2015, 35(11): 944–948 (in Chinese) [赵宪萍, 朱崇武, 叶桂林, 等. 20碳钢在腐蚀性气流环境中飞灰冲蚀磨损试验研究[J]. *动力工程学报*, 2015, 35(11): 944–948]. doi: 10.3969/j.issn.1674-7607.2015.11.014.
- [10] Wu Yedong, Yang Ying, Zhang Shihong, et al. Effects of Ni content on corrosive wear mechanism for NiCrN coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(6): 63–72 (in Chinese) [巫业栋, 杨英, 张世宏, 等. Ni含量对NiCrN涂层腐蚀磨损机理的影响[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(6): 63–72]. doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190612004.
- [11] Ma Yanjun, Ye Yinping, Wan Hongqi, et al. Tribological behaviors of the UV curing polyurethane acrylate resin-polytetrafluoroethylene bonded solid lubricating coatings filled with LaF<sub>3</sub>[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121: 218–225. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.04.035.
- [12] Pu Jian, Li Gen, Yuan Xinlu, et al. Effect of applied potential on the fretting corrosion behavior of 6082 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution[J]. *Tribology*, 2020, 40(4): 457–466 (in Chinese) [蒲建, 李根, 袁新璐, 等. 极化作用对6082铝合金在3.5%NaCl溶液中微动腐蚀行为的影响[J]. *摩擦学学报*, 2020, 40(4): 457–466]. doi: 10.16078/j.tribology.2019209.
- [13] Shan Lei, Yang Jiangxin, Wu Fuzhong, et al. Tribocorrosion properties of TiSiN/Ag nano-multilayer coatings in seawater[J]. *Tribology*, 2020, 40(1): 60–72 (in Chinese) [单磊, 杨将新, 吴福忠, 等. TiSiN/Ag纳米多层涂层海水环境磨蚀性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2020, 40(1): 60–72]. doi: 10.16078/j.tribology.2019175.
- [14] Cui Mingjun, Ren Siming, Chen Jia, et al. Anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings containing water-dispersible hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 397: 77–86. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.141.
- [15] Chen Bo, Wu Qian, Li Ji, et al. A novel and green method to synthesize a epoxidized biomass eucommia gum as the nanofiller in the epoxy composite coating with excellent anticorrosive performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122323–122335. doi: 10.1016/j.cej.2019.122323.
- [16] Yang C. Synthesis and properties of soluble colorless poly(amide-imide)s based on N, N'-bis(3-carboxyphenyl)-4, 4'-oxydiphthalimide and various aromatic diamines[J]. *Polymer*, 2001, 42(10): 4569–4577. doi: 10.1016/s0032-3861(00)00828-4.
- [17] Yang Fan, Qi Yuhong, Cui Liying, et al. Effects of lubricant on frictional properties of polyamide-imide coatings[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(2): 123–129 (in Chinese) [杨帆, 齐育红, 崔立英, 等. 聚酰胺酰亚胺涂层添加润滑剂对其摩擦性能的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(2): 123–129]. doi: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.020.
- [18] Zhang Jiayu, Hou Zhijie, Li Qiaoling. Preparation and properties of polyamide-imide/silica composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(10): 1–5 (in Chinese) [张佳裕, 侯智婕, 李巧玲. 聚酰胺酰亚胺/二氧化硅复合材料的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(10): 1–5]. doi: 10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.001.
- [19] Gao Jingmin, Li Hongyan, Zhou Lei, et al. Study on preparation and anticorrosive properties of polyamide-imide special coatings[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2014, 44(9): 31–36, 43 (in Chinese) [高敬民, 李鸿岩, 周磊, 等. 聚酰胺-酰亚胺特种涂料制备及防腐性能研究[J]. *涂料工业*, 2014, 44(9): 31–36, 43]. doi: 10.3969/j.issn.0253-4312.2014.09.007.
- [20] Li Xiao, Yang Zenghui, Duan Chunjian, et al. Effects of molecular weight and crosslinking density on the tribological properties of shape memory polyimides[J]. *Tribology*, 2019, 39(5): 547–555 (in Chinese) [李霄, 杨增辉, 段春俭, 等. 不同分子量和交联密度对形状记忆聚酰亚胺摩擦学性能的影响机制研究[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(5): 547–555]. doi: 10.16078/j.tribology.2019043.
- [21] Parhizkar N, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial



- adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film[J]. *Corrosion Science*, 2017, 123: 55–75. doi: 10.1016/j.corsci.2017.04.011.
- [22] Ramezanzadeh B, Ghasemi E, Mahdavian M, et al. Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings[J]. *Carbon*, 2015, 93: 555–573. doi: 10.1016/j.carbon.2015.05.094.
- [23] Gao Min, Wang Jixiao, Zhou Yu, et al. Bifunctional oxygen-vacancy abundant perovskite nanosheets for improving protective performance of epoxy coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 137: 105301–105310. doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105301.
- [24] Liu Ang, Tian Huiwen, Ju Xiaodan, et al. In-situ growth of layered double hydroxides nanosheet arrays on graphite fiber as highly dispersed nanofillers for polymer coating with excellent anticorrosion performances[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 104: 330–340. doi: 10.1016/j.jtice.2019.09.006.
- [25] Cui Mingjun, Ren Siming, Qin Songlv, et al. Processable poly(2-butylaniline)/hexagonal boron nitride nanohybrids for synergetic anticorrosive reinforcement of epoxy coating[J]. *Corrosion Science*, 2018, 131: 187–198. doi: 10.1016/j.corsci.2017.11.022.
- [26] Ramezanzadeh B, Niroumandrad S, Ahmadi A, et al. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide[J]. *Corrosion Science*, 2016, 103: 283–304. doi: 10.1016/j.corsci.2015.11.033.
- [27] Song Junjie, Fan Hengzhong, Su Yunfeng, et al. Tribological properties and lubrication mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{graphite}-\text{BaSO}_4$  laminated composites[J]. *Tribology*, 2019, 39(6): 723–729 (in Chinese) [宋俊杰, 樊恒中, 苏云峰, 等. 氧化铝/石墨-硫酸钡层状复合材料的摩擦学性能及润滑机理[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(6): 723–729]. doi: 10.16078/j.tribology.2019071.
- [28] Zhang Bo, Di Yizeng, Zhu Shiyang, et al. Incorporation of different proportions of polytetrafluoroethylene and graphene into polyethersulfone matrix as efficient anticorrosive coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(37): 47942–47949. doi: 10.1002/app.47942.
- [29] Krick B A, Ewin J J, Blackman G S, et al. Environmental dependence of ultra-low wear behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE) and alumina composites suggests tribochemical mechanisms[J]. *Tribology International*, 2012, 51: 42–46. doi: 10.1016/j.triboint.2012.02.015.
- [30] Sawyer W G, Freudenberg K D, Bhimaraj P, et al. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles[J]. *Wear*, 2003, 254(5-6): 573–580. doi: 10.1016/S0043-1648(03)00252-7.
- [31] Wu Hao, Zhu Lina, Yue Wen, et al. Wear-resistant and hydrophobic characteristics of PTFE/CF composite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 128: 90–98. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.12.013.
- [32] Li Bin, Jiang Xiaofang, Wan Hongqi, et al. Fabrication and tribological behaviors of a novel environmental friendly water-based PAI-PTFE- $\text{LaF}_3$  bonded solid lubricating composite coating[J]. *Tribology International*, 2018, 121: 400–409. doi: 10.1016/j.triboint.2018.01.068.
- [33] Li Li, Qi Yuhong, Zhang Yan, et al. Effect of curing temperature on structure and thermal stability of polyamide-imide coatings[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015, 31(8): 79–83 (in Chinese) [李莉, 齐育红, 张岩, 等. 固化温度对聚酰胺酰亚胺涂层的结构及热稳定性的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(8): 79–83]. doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2015.08.015.
- [34] Zhang Yi. Study on preparation and properties of PI/PTFE composite membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016 (in Chinese) [张毅. 聚酰胺/聚四氟乙烯复合膜的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016].
- [35] Sun Ruimin, Zhao Hui, Zhou Yongheng. Preparation of PAI composite coatings and its frictional wear performance[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2014, 44(7): 1–4, 12 (in Chinese) [孙瑞敏, 赵辉, 周永恒. 聚酰胺酰亚胺复合涂层的制备及摩擦磨损性能研究[J]. *涂料工业*, 2014, 44(7): 1–4, 12]. doi: 10.3969/j.issn.0253-4312.2014.07.001.
- [36] Li Li. Study on preparation and friction properties of polyamide imide coatings DMU[D]. Dalian, China: Dalian Maritime University, 2015 (in Chinese) [李莉. 聚酰胺酰亚胺涂层制备工艺及摩擦性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2015].
- [37] Li Wenjuan, You Yilan, Li Duxin, et al. Tribological properties of PA6 composites modified with PTFE and UHMWPE[J]. *Tribology*, 2013, 33(2): 123–128 (in Chinese) [李文娟, 游一兰, 李笃信, 等. PTFE及UHMWPE改性PA6复合材料的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2013, 33(2): 123–128]. doi: 10.16078/j.tribology.2013.02.001.
- [38] Li Panyu. Research on preparation and properties of PAI-MoS<sub>2</sub>-PTFE complex coatings[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012 (in Chinese) [李攀瑜. PAI-MoS<sub>2</sub>-PTFE自润滑复合涂层的制备及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.]
- [39] Tian Wenliang, Meng Fandi, Liu Li, et al. The failure behaviour of a commercial highly pigmented epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 82: 101–112. doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.01.009.
- [40] Jiang Meiyan, Wu Lianhui, Hu Jiming, et al. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 1: Improved corrosion performance[J]. *Corrosion Science*, 2015, 92: 118–126. doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.046.
- [41] Cui Mingjun, Ren Siming, Zhao Haichao, et al. Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335:

- 255–266. doi: 10.1016/j.ccej.2017.10.172.
- [42] Ma Yanjun, Ye Yinping, Wan Hongqi, et al. Chemical modification of graphene oxide to reinforce the corrosion protection performance of UV-curable polyurethane acrylate coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 141: 105547. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105547.
- [43] Jie Han, Xu Qunjie, Wei Liu, et al. Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the consequent corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2016, 102: 251–258. doi: 10.1016/j.corsci.2015.10.013.
- [44] Huang Ying, Sarkar D K, Chen X Grant. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 1012–1024. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.166.
- [45] Cao Ning, Miao Yuanyuan, Zhang Dalei, et al. Preparation of mussel-inspired perfluorinated polydopamine film on brass substrates: Superhydrophobic and anti-corrosion application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125: 109–118. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.09.007.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020140

# 恒定大载荷划痕试验下紫铜的三维形貌及 划痕硬度分析

刘 明\*, 李国翔, 周 超, 高诚辉

(福州大学 机械工程及自动化学院, 福建 福州 350108)

**摘 要:** 采用圆锥形压头对紫铜进行划痕试验, 并通过三维表面形貌仪获取划痕的三维形貌, 研究正压力的变化对划痕沟槽所产生的影响. 结果表明: 正压力的增大, 使得划痕宽度和深度均线性增加, 当正压力较大时, 位错墙的形成使划痕深度出现周期性的波动, 同时压头划刻过程伴有划痕两侧和前端的材料堆积现象, 前端堆积高度和厚度、两侧堆积高度和宽度随着正压力的增加而线性增大. 通过“切削与塑性比”说明了压头对紫铜的划刻存在微犁耕和微切削两种变形机制, 并且微切削机制在划刻过程中占主导地位. 磨损率随着载荷增加而线性增大, 但划痕硬度不随载荷的变化而改变, 约为 0.77 GPa.

**关键词:** 紫铜; 三维形貌; 恒定大载荷; 切削与塑性比; 变形机制; 划痕硬度

**中图分类号:** TH161; TG115

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0467-07

## Analysis of 3D Morphology and Scratch Hardness of Copper under Large Constant Load

LIU Ming\*, LI Guoxiang, ZHOU Chao, GAO Chenghui

(School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fujian Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** Scratch tests were conducted on copper with a conical indenter. 3D morphologies of the scratches were obtained by a 3D Surface Profilometer, and the influence of normal force on the scratch groove was studied. The results show that width and depth of the scratches increase linearly with the increase in the applied normal force. When the normal force is high, the periodic fluctuation of scratch depth appears due to the formation of the dislocation walls. At the same time, the scratching process is accompanied by pile-up on both sides and in front of the indenter. It is found that height and thickness of the pile-up at the end of the scratch and the height and width of the pile-up on both sides of the scratch increase linearly with the increase of the applied normal load. The ratio of cutting to plasticity shows two deformation mechanisms: micro-ploughing and micro-cutting, and micro cutting mechanism plays the dominant role in the scratching process, resulting in a linear increase of wear rate with the increase of normal load. The scratch hardness does not change with the variation of normal load, and can be regarded to be a constant about 0.77 GPa.

**Key words:** copper; 3D morphology; large constant load; cutting-to-plastic ratio; deformation mechanism; scratch hardness

划痕试验因其便利性和可操作性被广泛运用于测试材料的涂层结合力<sup>[1]</sup>, 摩擦系数<sup>[2-5]</sup>, 断裂韧性<sup>[6-7]</sup>

等, 同时, 对划痕表面的形貌研究分析有助于了解材料表面的微观变形机制<sup>[8-9]</sup>, 根据划痕过程中形成的切

Received 3 July 2020, revised 16 September 2020, accepted 27 September 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: mingliu@fzu.edu.cn, Tel: +86-15606066237.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51705082, 51875106) and Research Project of Fuzhou university (Jinjiang) Science and Education Park Development Center (2019-JJFDKY-01).

国家自然科学基金项目(51705082, 51875106)和晋江市福大科教园区发展中心科研项(2019-JJFDKY-01)资助.

屑或材料堆积等特点,可以将材料的变形机制分为微犁耕和微切削,微犁耕机制是以材料的塑形变形为主,随着压头的移动,会在划痕两侧观察到明显的材料堆积现象,材料堆积一方面反映了材料的塑形变形能力<sup>[10]</sup>,另一方面可以通过计算两侧最高点堆积之间的距离,得到划痕硬度<sup>[11-13]</sup>;微切削机制下,材料被压头从划槽中除去形成切屑,划痕两侧不存在材料堆积. Pöhl等<sup>[14]</sup>研究了纯铁、45钢和304L不锈钢在渐进载荷下划痕的变形行为,发现金属材料的加工硬化程度对材料堆积的形成有重要作用,并且会影响材料的微观损伤机制. 茅梦云等<sup>[8]</sup>对不同晶粒的纯铜进行表面划痕测试,结果表明晶粒尺寸的增大可以改变材料的整体应变,降低划痕前端堆积的高度. 张亚锋等<sup>[15]</sup>使用原子力显微镜对不同类型的玻璃进行纳米划痕试验后发现,划痕的残余深度会受到玻璃表层的机械性能、塑性流动方式等的影响.

为了研究材料在不同压头载荷下划痕的三维形貌的变化,选用典型韧性金属紫铜,使用圆锥形压头以不同的恒定大载荷对紫铜进行单次划痕试验,分析压头载荷与划痕宽度、划痕深度和材料堆积量之间的关系. 此外,通过“切削与塑性比”以及划痕三维形貌分析紫铜在划刻过程中的变形机制,并利用划痕硬度来量化紫铜的抗划伤性能,评价紫铜在不同载荷下的抗划能力,以及探讨屈服应力与划痕硬度之间的关系,并利用研究结果为韧性金属的成型与微加工提供理论指导.

## 1 划痕试验部分

试样采用块状紫铜,首先利用200~5 000目的砂纸对试样表面进行研磨,接着使用粒度0.5  $\mu\text{m}$ 的氧化铝抛光液进行机械抛光,使得材料表面的粗糙度达到划痕试验所需的要求,之后将材料放入超声波清洗仪中清洗干净.

紫铜的划痕试验使用Rtec-HS100划痕仪,使用的压头是锥角为120°的Rockwell C金刚石压头,其顶端为曲率半径 $R=200\ \mu\text{m}$ 的球形,采用恒定载荷加载模式,对紫铜表面施加12~120 N的恒定正压力,每次正压力间隔为12 N,划痕长度 $d=1\ \text{mm}$ ,划刻时间为20 s.

划痕的形貌扫描采用STIL公司的MICROMESURE STATION 3D三维表面形貌仪. 划痕实验前对材料表面进行预扫描,表面粗糙度 $R_a$ 为1.2  $\mu\text{m}$ ,而划痕宽度和划痕深度分别为200~500  $\mu\text{m}$ 和30~120  $\mu\text{m}$ ,远大于表面粗糙度,这有利于减小表面粗糙度对结果的影响<sup>[16-17]</sup>.

此外,将样品台的 $x$ ,  $y$ ,  $z$ 轴方向进行调整,间接调平紫铜表面. 扫描后输出的形貌数据文件使用图像处理软件Gwyddion<sup>[18]</sup>进行分析.

## 2 划痕试验结果分析

图1是不同载荷下划痕的形貌. 压头法向压入材料中,位于压头下方和两侧的材料分别承受压缩应力和拉伸应力<sup>[19]</sup>,随后压头开始向前运动,材料所受到的应力分布发生变化,在摩擦力的作用下,压头前端的材料受到压缩作用,而压头后端的材料受到拉伸作用,材料的应变能不断积累,最终会以裂纹的形式释放应变能. 图1(a)可见,在较小的正压力 $F_n$ 下,材料的穿透深度浅,此时材料的变形主要由压头顶端的球形控制<sup>[5, 20]</sup>,使得压头下方的材料出现不同程度的塑性变形,造成因压头移动而在划痕两侧形成材料堆积量较少. 随着正压力的不断增加,压头与试样的接触面积增大<sup>[21]</sup>,此时压头的圆锥部分起主要作用,接触条件的改善使材料塑性流动变得连续,使得两侧的材料堆积量增加且沿着滑动方向均匀分布<sup>[22]</sup>,如图1(b)所示. 图2(a)是划痕在 $d=0.5\ \text{mm}$ 位置上的划痕横截面图,可观察到划痕左右两侧的材料堆积量不一致,因为作为多晶体的紫铜,其局部的变形行为,在一定程度上会受到晶粒取向的影响,在外加应力场的作用下,表现出塑性变形区域大小的差异<sup>[14, 23]</sup>. 此外,在较大载荷下,划痕深度出现周期性的波动,如图3(a)所示. 这是因为压头前进时,压头前端材料内形成位错墙,位错墙的形成会导致位错墙内的位错密度大于位错墙两侧的位错密度,由于位错密度与加工硬化呈正相关,因此压头划过位错墙时,会使得划痕深度出现波动. 当采用恒定载荷加载模式时,前端材料内部会因压头的滑动而不断发生上述的现象,使得划痕深度随着划痕长度的增加出现周期性的变化<sup>[24]</sup>.

图4(a)所示为划痕宽度 $D_w$ 和划痕深度 $H_D$ 与不同载荷间的关系,测量方法如图2(b)所示. 此处 $D_w$ 和 $H_D$ 是取划痕长度 $d=0.4$ ,  $0.5$ ,  $0.6\ \text{mm}$ 位置处划痕深度和宽度的平均值,划痕宽度和深度随着载荷的增加而线性增大. 图4(b)是划痕深度 $H_D$ 与划痕长度 $d$ 间的关系. 随着划痕长度的增加,部分压头前端堆积材料未及时移出划槽,随着压头的移动进入到压头下方而“垫高”压头,使压头产生类似“爬坡”的运动,造成划痕深度随划痕长度的增加而减小,并且恒定载荷越大,沿着滑动方向的划痕深度变化率也会越大.

将划槽前端所形成的形状近似为半椭圆形,可得

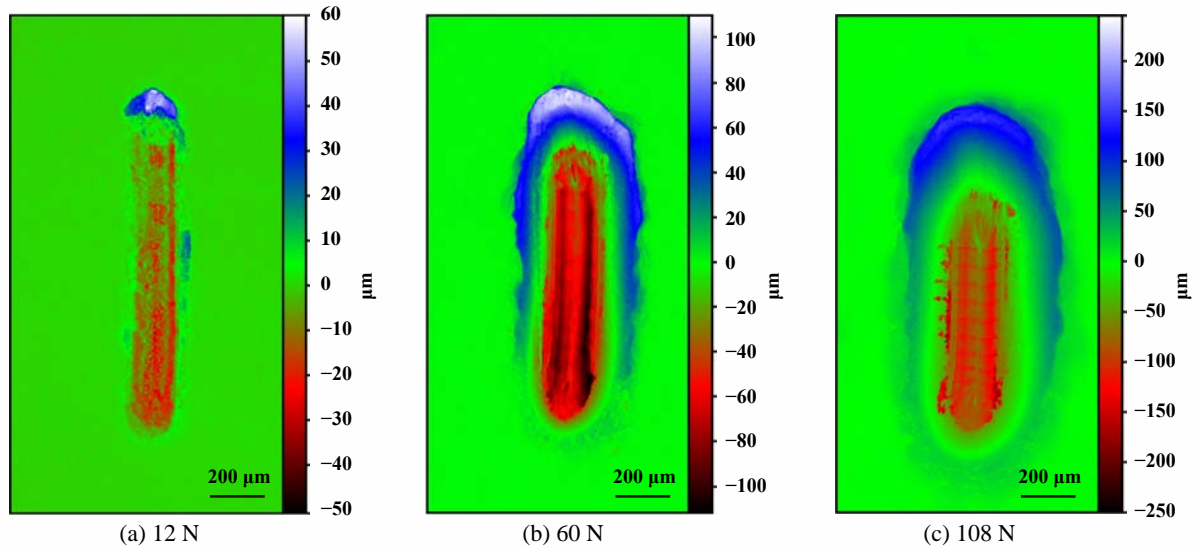
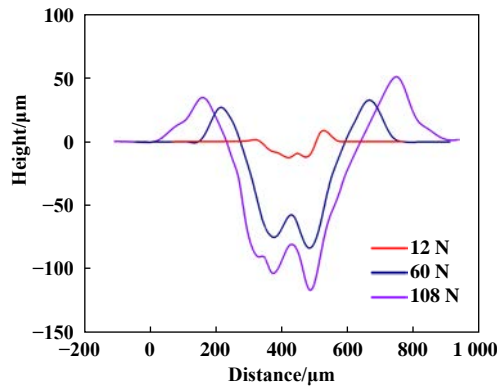
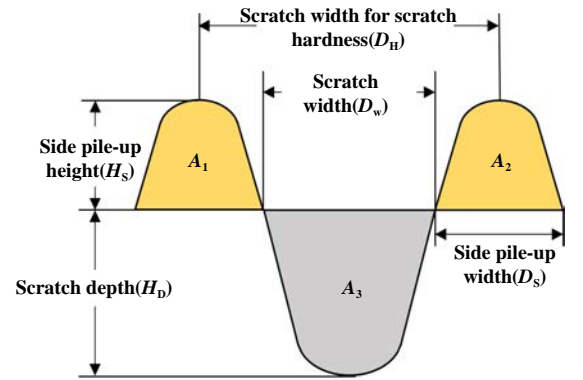


Fig. 1 3D morphologies of scratches under different loads

图1 不同载荷下划痕的三维形貌图



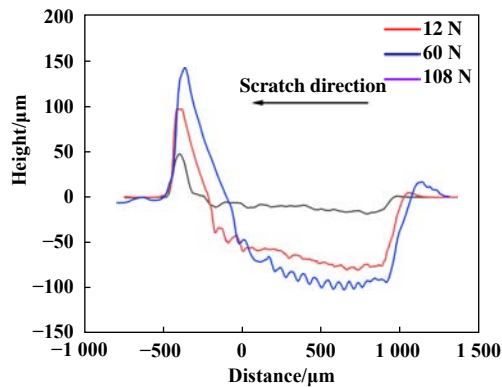
(a) Cross-sectional profile of scratches



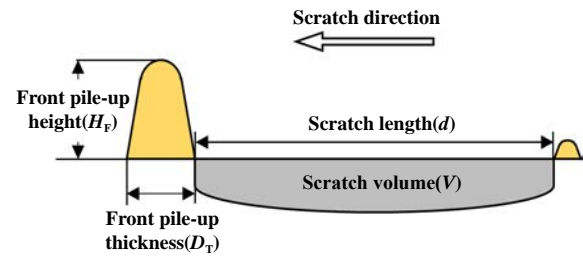
(b) Schematic illustration of a scratch (cross-section)

Fig. 2 Cross-sectional profile of scratches under different loads

图2 不同载荷下划痕的横向剖面图



(a) Longitudinal section profile along the centerline of scratches



(b) Schematic illustration of scratch (Longitudinal-section)

Fig. 3 Longitudinal profile of scratches under different loads

图3 不同载荷下划痕的纵向剖面图

半椭圆形的半长轴 $D_y$ 和半短轴 $D_x$ 随着正压力的变化曲线, 结果如图5所示. 较小的正压力下, 压头的移动

使前端材料堆积能及时转移至划痕两侧, 此时半长轴 $D_y$ 和半短轴 $D_x$ 的增长速率较为平缓, 在正压力 $F_n$ 超过

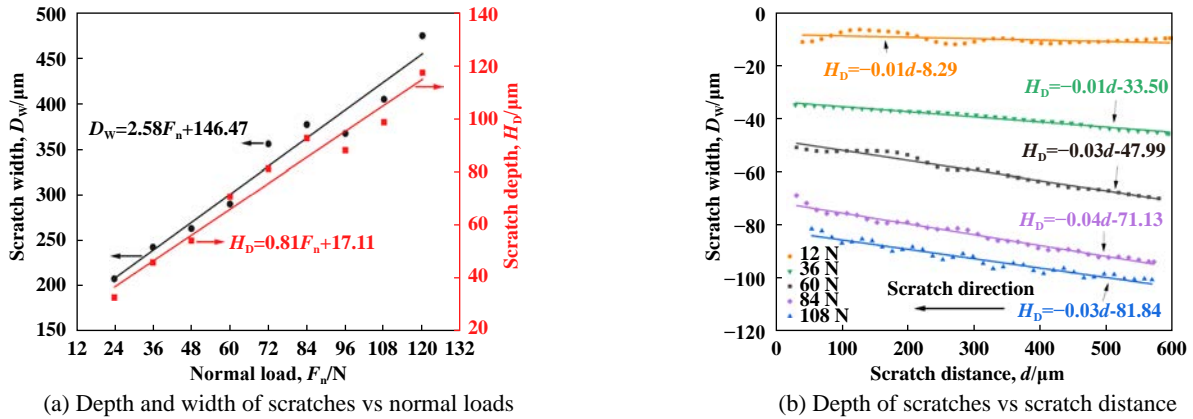


Fig. 4 Depth and width of scratches vs normal loads and depth of scratches vs scratch distance

图4 划痕深度和宽度随载荷和划痕长度的变化

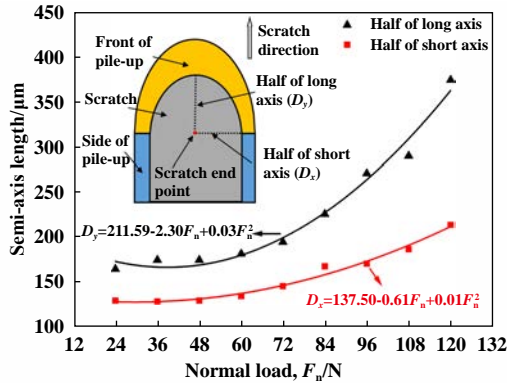


Fig. 5 Semi-axis length of the ellipse in the front end of the scratch groove

图5 半长轴和半短轴与正压力之间的关系

72 N后, 半长轴 $D_y$ 的增长率开始变大, 因为载荷的增大造成前端材料堆积量增加, 堆积无法及时转移至划痕两侧, 变相的增加了压头前方与基体的接触面积, 造成塑性变形区域的增大, 并且由于大部分堆积是在压头的前方, 而压头两侧的堆积较少, 因此造成半长轴 $D_y$ 的变化率增大。

材料变形表面的微观形貌是分析变形机制的重要依据, 图2(b)是划痕的剖面示意图. 在单次划痕试验中, 用划痕的横截面积 $A_3$ 减去两侧堆积材料的横截面积 $(A_1 + A_2)$ 来表示被压头切削材料表面的横截面积, 其与划痕的横截面积 $A_3$ 的比值, 被称为“切削与塑性比”<sup>[25]</sup>:

$$f_{cp} = \frac{A_3 - (A_1 + A_2)}{A_3} \quad (1)$$

当 $f_{cp}$ 为0~0.5时, 意味着堆积材料的横截面积更大, 即所对应的微犁耕机制在材料变形中占比大, 而当 $f_{cp}$ 为0.5~1时, 代表被直接切削掉材料的横截面积更多, 即微切削机制占比更高. Franco等<sup>[26]</sup>研究表明,  $f_{cp}$ 通常是处在0~1之间, 这意味着划痕形成过程中, 微

犁耕机制和微切削机制相互作用于材料的变形中。

图6是在划痕长度 $d=0.5$  mm位置处的 $f_{cp}$ 值. 由 $f_{cp}$ 均大于0.6可知, 微犁耕和微切削机制共同存在于划刻过程, 且微切削机制在划刻过程中占主导地位. 压头划刻过程中, 压头前端材料的滑移以及变形程度不断增加, 位错密度增大, 使得晶格畸变增大, 产生加工硬化现象<sup>[27]</sup>, 提高了材料的强度和硬度, 使得压头前端的部分材料因微犁耕机制在划痕两侧形成堆积, 而有些材料因微切削而形成切屑. 由以上分析可知, 通过观察划痕的三维形貌, 只能简单判断材料的变形机制, 而“切削与塑性比”还能够定量分析不同变形机制在材料形变中所占的比重, 因此可以更加有效且准确地评估材料的变形机理。

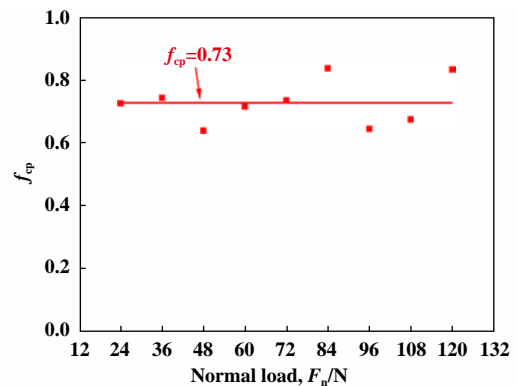


Fig. 6  $f_{cp}$  value vs normal load

图6 不同载荷下的切削与塑性比

图7(a)是划痕前端的材料堆积高度 $H_F$ 和厚度 $D_T$ 变化图, 测量方法如图3(b)所示. 正压力的增加使得前端堆积高度 $H_F$ 和厚度 $D_T$ 均线性增大, 前端堆积量在很大程度上是取决于弹性模量与屈服应力的比值以及材料的加工硬化能力<sup>[28]</sup>.

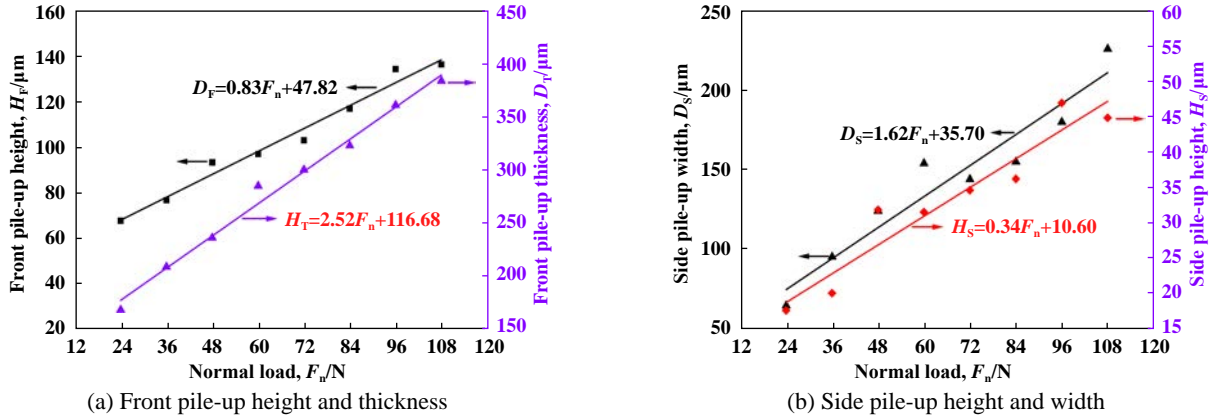


Fig. 7 Front pile-up height and thickness and side pile-up height and width

图7 划痕前端堆积高度和厚度与划痕两侧堆积高度和宽度

图7(b)是划痕两侧的材料堆积高度 $H_S$ 和厚度 $D_S$ 变化图. 测量方法如图2(b)所示, 此处 $H_S$ 和 $D_S$ 是取划痕长度 $d=0.4, 0.5, 0.6$  mm位置处划痕两侧的堆积高度和堆积宽度的平均值. 正压力的增加, 使得两侧的堆积高度 $H_S$ 和宽度 $D_S$ 均线性增大, 堆积宽度的变化率大于高度的变化率. 这是因为材料表面区域受到外加应力场作用, 产生的加工硬化现象, 会抑制材料的向上流动<sup>[29]</sup>, 因此相对于两侧的堆积宽度, 堆积高度的变化率会比较小. 此外, 由于微切削机制的特点<sup>[30]</sup>, 使得前端堆积比侧向堆积更容易向上移动, 造成前端堆积高度 $H_F$ 比两侧堆积高度 $H_S$ 大.

划痕硬度和磨损率是评价材料抗划伤性能的重要参数, 通过对抗划伤性能的量化所得到的划痕硬度, 可以更直观地体现材料抵抗外力的能力. 划痕硬度以及磨损率也会受到压头形状<sup>[31]</sup>、材料硬度<sup>[14]</sup>、加工硬化程度<sup>[32-33]</sup>等的影响, 当材料划痕硬度较高时, 材料能够更好地抵御压头对材料的刻划, 在减小磨损率的同时降低材料表面划痕的可见性<sup>[28]</sup>. 此外, Madhava R等<sup>[13]</sup>研究表明, 往复划痕试验下, 由于材料的加工硬化作用逐渐增强, 划痕硬度增大, 磨损率降低, 而本文中所采用单次划痕试验, 紫铜所产生的加工硬化作用对划痕硬度影响可忽略不计. 通过划痕形貌图所得到的数据可用于计算划痕硬度<sup>[34]</sup>.

$$H = \frac{8F_n}{\pi D_H^2} \quad (2)$$

其中:  $H$ 是划痕硬度, Pa;  $F_n$ 是正压力, N;  $D_H$ 为名义划痕宽度<sup>[35]</sup>, m, 取划痕长度 $d=0.4, 0.5, 0.6$  mm三处的划痕宽度的平均值作为名义划痕宽度 $D_H$ , 测量示意图见图2(b). 磨损率的计算公式如下<sup>[32]</sup>:

$$\omega = \frac{V}{F_n d} \quad (3)$$

其中:  $\omega$ 是磨损率,  $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ;  $V$ 是直接由Gwyddion软件得到的位于材料平面下方形成划槽的体积,  $\text{mm}^3$ ;  $F_n$ 是正压力, N;  $d$ 是划痕长度, m. 测量示意图见图3(b).

图8是划痕的磨损率和名义划痕宽度平方随载荷的变化图. 材料的磨损率随着载荷的增大而线性增加, 由切削与塑性比 $f_{cp}$ 可知, 微切削为主导的变形机制使得磨损率逐渐上升. 此外, 可知正压力 $F_n$ 与名义划痕宽度 $D_H$ 的平方成正比, 说明两者的比值为定值, 计算各载荷下的划痕硬度并取平均值得到划痕硬度 $H$ 为0.77 GPa, Khaled S等<sup>[36]</sup>使用顶端圆球半径 $R=100$   $\mu\text{m}$ 的Rockwell C压头在载荷20 N下测得紫铜的划痕硬度约为0.7 GPa, 与文中所测得的紫铜划痕硬度相近. Lee等<sup>[37]</sup>使用有限元分析模拟圆形压头对熔融石英硅的划刻过程, 推断划痕硬度约为屈服应力的3倍, 根据紫铜的屈服应力为70~90 MPa, 文中紫铜的划痕硬度却为屈服应力的10倍. 因为在实际划痕试验下, 脆性材料和韧性材料的屈服行为存在差异, 另一方面,

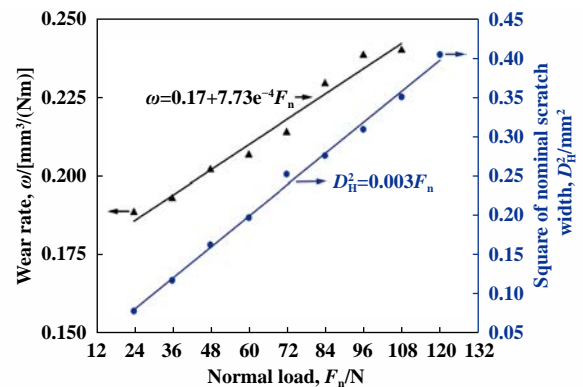


Fig. 8 Wear rate and square of nominal scratch width

图8 磨损率与名义划痕宽度的平方



Lee的研究中所采用的划痕速度与文中的不同,不同的划痕速度会通过位错密度和加工硬化等对划痕硬度产生影响<sup>[38]</sup>,使划痕硬度与屈服应力之间的关系变得复杂.此外,测得紫铜在2 N载荷下的努氏硬度为0.98 GPa,大于划痕硬度的0.77 GPa,原因在于大载荷划痕试验时,材料在切向力作用下更容易发生屈服现象,造成更大塑性变形区域,使得压痕硬度大于划痕硬度<sup>[2]</sup>.

### 3 结论

a. 随着恒定载荷的增加,压头与材料间接触条件的改善使得因压头滑动而从划槽中移出的材料沿着划痕路径两侧均匀堆积,划痕宽度和深度随着载荷的增大而线性增加.当载荷较大时,位错墙的形成使划痕深度出现周期性的波动.划槽前端半椭圆的半轴长均随着正压力的增大而增加,主要是因为压头前端大量堆积的形成,变相增加压头前方与材料的接触面积.

b. 通过观察划痕形貌并计算“切削与塑性比” $f_{cp}$ 解释了压头对紫铜的刻划过程,存在微切削和微犁耕两种变形机制,并且由各载荷下的“切削与塑性比” $f_{cp}$ 均大于0.6可知,紫铜在滑动过程中的主要变形机制为微切削.

c. 划痕前端堆积高度 $H_F$ 和厚度 $D_T$ ,材料的两侧堆积高度 $H_S$ 和堆积宽度 $D_S$ 的变化均随着正压力的增加而增大,并且由于加工硬化现象抑制了材料的向上流动,使得两侧的堆积高度变化率较小.

d. 紫铜划痕硬度不随载荷变化,小于压痕硬度,约为0.77 GPa,是屈服应力的10倍.

### 参考文献

- [1] Liu Ming, Li Shuo, Gao Chenghui. Study of failure mechanism of TiN coatings by micro-scratch testing[J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2020, 41(6): 696–703 (in Chinese) [刘明, 李烁, 高诚辉. 利用微米划痕研究TiN涂层的失效机理[J]. *计量学报*, 2020, 41(6): 696–703]. doi: 10.3969/j.issn.1000-1158.2020.06.11.
- [2] Gao Chenghui, Liu Ming. Effects of normal load on the coefficient of friction by microscratch test of copper with a spherical indenter[J]. *Tribology Letters*, 2018, 67(1): 8. doi: 10.1007/s11249-018-1124-9.
- [3] Liu Ming, Yang Shenghan, Gao Chenghui. Scratch behavior of polycarbonate by Rockwell C diamond indenter under progressive loading[J]. *Polymer Testing*, 2020, 90: 106643. doi: 10.1016/j.polymer.2020.106643.
- [4] Gao Chenghui, Liu Ming. Effect of sample tilt on measurement of friction coefficient by constant-load scratch testing of copper with a spherical indenter[J]. *Journal of Testing and Evaluation*, 2020, 48(2): 970–989. doi: 10.1520/jte20180719.
- [5] Liu Ming, Yan Fuwen, Gao Chenghui. Effect of normal load on microscratch test of copper[J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2020, 41(9): 1095–1101 (in Chinese) [刘明, 严富文, 高诚辉. 法向载荷对紫铜的微米划痕测试的影响[J]. *计量学报*, 2020, 41(9): 1095–1101]. doi: 10.3969/j.issn.1000-1158.2020.09.10.
- [6] Liu Ming, Li Shuo, Gao Chenghui. Fracture toughness measurement by micro-scratch tests with conical indenter[J]. *Tribology*, 2019, 39(5): 556–564 (in Chinese) [刘明, 李烁, 高诚辉. 利用圆锥压头微米划痕测试材料断裂韧性[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(5): 556–564]. doi: 10.16078/j.tribology.2019021.
- [7] Zhang Dong, Sun Yuan, Gao Chenghui, et al. Measurement of fracture toughness of copper via constant-load microscratch with a spherical indenter[J]. *Wear*, 2020, 444–445: 203158. doi: 10.1016/j.wear.2019.203158.
- [8] Mao Mengyun, Peng Linfa, Lai Xinmin. Experimental study of the grain size effect on scratching behaviors of pure copper[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2019, 53(03): 253–259 (in Chinese) [茅梦云, 彭林法, 来新民. 不同晶粒的纯铜表面划痕实验研究[J]. *上海交通大学学报*, 2019, 53(03): 253–259]. doi: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2019.03.001.
- [9] Yang Chao, Liu Xiaojun, Yang Haidong, et al. Effect of the textured surface on the cutting performance of the tool and the friction property for the rake face[J]. *Tribology*, 2015, 35(2): 228–235 (in Chinese) [杨超, 刘小君, 杨海东, 等. 表面织构对刀具切削性能及前刀面摩擦特性的影响[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(2): 228–235]. doi: 10.16078/j.tribology.2015.02.015.
- [10] Öpöz T T, Chen X. Experimental study on single grit grinding of Inconel 718[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 2015, 229(5): 713–726. doi: 10.1177/0954405414531114.
- [11] Useinov A S, Useinov S S. Scratch hardness evaluation with in-situ pile-up effect estimation[J]. *Philosophical Magazine*, 2012, 92(25–27): 3188–3198. doi: 10.1080/14786435.2012.670285.
- [12] Pan C T, Wu T T, Tseng J K, et al. Mechanical behavior of metallic glasses Mg-Cu-Y using nano-indentation[J]. *Microsystem Technologies*, 2010, 16(4): 585–593. doi: 10.1007/s00542-009-0970-7.
- [13] Madhavan R, Bellon P, Averbach R S. Wear resistance of Cu/Ag multilayers: a microscopic study[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(17): 15288–15297. doi: 10.1021/acsami.8b03015.
- [14] Pöhl F, Hardes C, Theisen W. Scratch behavior of soft metallic materials[J]. *AIMS Materials Science*, 2016, 3(2): 390–403. doi: 10.3934/matricsci.2016.2.390.
- [15] Zhang Yafeng, He Hongtu, Yu Jiaxin, et al. AFM nanoscratch behaviors of three optical glasses used in ICF[J]. *Tribology*, 2018, 38(3): 349–355 (in Chinese) [张亚锋, 何洪途, 余家欣, 等. 用于ICF的三种典型光学玻璃的AFM纳米划痕行为研究[J]. *摩擦学学*



- 报, 2018, 38(3): 349–355]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.03.013.
- [16] Jiang H, Browning R, Fincher J, et al. Influence of surface roughness and contact load on friction coefficient and scratch behavior of thermoplastic olefins[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(15): 4494–4499. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.01.067.
- [17] Feng Biao. Effects of surface roughness on scratch resistance and stress-strain fields during scratch tests[J]. *AIP Advances*, 2017, 7(3): 035217. doi: 10.1063/1.4979332.
- [18] Nečas D, Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis[J]. *Central European Journal of Physics*, 2012, 10(1): 181–188. doi: 10.2478/s11534-011-0096-2.
- [19] Xu Yang, Li Dun, Shen Jiabin, et al. Research progress in scratch behaviors of polymeric materials[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(10): 1262–1278 (in Chinese) [徐杨, 李顿, 沈佳斌, 等. 高分子材料刮擦行为研究进展[J]. *高分子学报*, 2018(10): 1262–1278]. doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18089.
- [20] Nautiyal P, Jain J, Agarwal A. Influence of microstructure on scratch-induced deformation mechanisms in AZ80 magnesium alloy[J]. *Tribology Letters*, 2016, 61(3): 1–7. doi: 10.1007/s11249-016-0649-z.
- [21] Zhong Yuexi. Analysis and experimental study on influencing factors of scratch behavior[D]. Changchun: Jilin University, 2018 (in Chinese) [钟月曦. 划痕测试影响因素分析与试验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018].
- [22] Sakamoto T, Tsukizoe T. Friction and prow formation in a scratch process of copper by a diamond cone[J]. *Wear*, 1977, 44(2): 393–403. doi: 10.1016/0043-1648(77)90153-3.
- [23] Geng Y, Zhang J, Yan Y, et al. Experimental and theoretical investigation of crystallographic orientation dependence of nanoscratching of single crystalline copper[J]. *PLoS One*, 2015, 10(7): e0131886. doi: 10.1371/journal.pone.0131886.
- [24] Yu Qiancheng, He Yongyong. Acoustic emission characteristics of scratch process on copper surface[J]. *Journal of Vibration and Shock*, 2014, 33(2): 89–92 (in Chinese) [余前程, 何永勇. 铜表面划痕过程声发射特性[J]. *振动与冲击*, 2014, 33(2): 89–92]. doi: 10.13465/j.cnki.jvs.2014.02.017.
- [25] Gahr K H Z. Preface. *Tribology Series, Microstructure and Wear of Materials*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1987: v–vi. doi: 10.1016/s0167-8922(08)70718-1.
- [26] Franco L A, Sinatora A. Material removal factor ( $f_{ab}$ ): a critical assessment of its role in theoretical and practical approaches to abrasive wear of ductile materials[J]. *Wear*, 2017, 382–383: 51–61. doi: 10.1016/j.wear.2017.04.006.
- [27] Dai Shijuan. Effects of high energy shot peening on the microstructure, mechanical properties and wear resistant properties of pure titanium[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science)*, 2018, 32(10): 116–120, 155 (in Chinese) [戴世娟. 高能喷丸处理对纯钛的显微组织、力学和耐磨性能的影响[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2018, 32(10): 116–120, 155]. doi: 10.3969/j.issn.1674-8425(z).2018.10.018.
- [28] Kurkcu P, Andena L, Pavan A. An experimental investigation of the scratch behaviour of polymers-2: Influence of hard or soft fillers[J]. *Wear*, 2014, 317(1–2): 277–290. doi: 10.1016/j.wear.2014.03.011.
- [29] Bellemare S, Dao M, Suresh S. The frictional sliding response of elasto-plastic materials in contact with a conical indenter[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2007, 44(6): 1970–1989. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2006.08.008.
- [30] Kita Y, Ido M, Tuji Y. The influence of the cutting speed on the mechanism of metal removal by an abrasive tool[J]. *Wear*, 1981, 71(1): 55–63. doi: 10.1016/0043-1648(81)90139-3.
- [31] Kareer A, Hou X D, Jennett N M, et al. The existence of a lateral size effect and the relationship between indentation and scratch hardness in copper[J]. *Philosophical Magazine*, 2016, 96(32–34): 3396–3413. doi: 10.1080/14786435.2016.1146828.
- [32] Lindroos M, Valtonen K, Kemppainen A, et al. Wear behavior and work hardening of high strength steels in high stress abrasion[J]. *Wear*, 2015, 322–323: 32–40. doi: 10.1016/j.wear.2014.10.018.
- [33] Dalmau A, Rmili W, Joly D, et al. Tribological behavior of new martensitic stainless steels using scratch and dry wear test[J]. *Tribology Letters*, 2014, 56(3): 517–529. doi: 10.1007/s11249-014-0429-6.
- [34] Standard test method for scratch hardness of materials using a diamond stylus[J]. *ASTM Stand*, 2009, 3: 1–7.
- [35] Brookes C A, Green P, Harrison P H, et al. Some observations on scratch and indentation hardness measurements[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1972, 5(7): 1284–1293. doi: 10.1088/0022-3727/5/7/313.
- [36] Al-Athel K S, Ibrahim M, Arif A F M, et al. Effect of composition and thickness on the hardness and scratch resistance of copper and copper alloy coatings[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, 42(11): 4895–4904. doi: 10.1007/s13369-017-2661-5.
- [37] Lee K M, Yeo C-D, Polycarpou A A. Relationship between scratch hardness and yield strength of elastic perfectly plastic materials using finite element analysis[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(8): 2229–2237. doi: 10.1557/JMR.2008.0279.
- [38] Zhu Rongtao, Li Yanfeng, Zhang Xinxi, et al. Strain-rate sensitivity of scratch hardness and deformation mechanism in nanocrystalline Ni under micro-scratch testing[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(12): 5889–5900. doi: 10.1007/s10853-016-9890-y.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020148

# 洛伦兹力与温度场作用下枢轨摩擦磨损特性

卢铜钢, 刘峰\*, 高翔, 李帅, 张晖辉

(燕山大学 河北省重型装备与大型结构力学可靠性重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要:** 电枢与轨道间摩擦磨损直接影响着枢轨接触状态, 进而影响着电磁轨道发射装置的使用寿命和发射效率. 因此针对焦耳热与摩擦热作用下接触面温度纵向扩散特性, 建立温度作用下Archard磨损模型分析温度对枢轨间磨损的影响. 结果表明: 枢轨间磨损量主要发生在电枢表面, 且最大磨损量集中在电枢尾翼边缘区域. 随着电枢运动过程, 枢轨表面温度逐渐升高, 接触区域材料的弹性模量和硬度降低, 枢轨间磨损量增大. 接触表面磨损量增大也反映出了枢轨接触面温度升高加速了电枢表面的烧蚀.

**关键词:** 电磁发射; 电枢; 电接触; 温度场; 磨损

**中图分类号:** TM15; TJ866

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0474-10

## Wear Characteristics between Armature and Rails under the Action of Lorentz Force and Temperature Field

LU Tonggang, LIU Feng\*, GAO Xiang, LI Shuai, ZHANG Huihui

(Key Laboratory of Mechanical Reliability for Heavy Equipments and Large Structures of Hebei Province,  
Yanshan University, Hebei Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** The friction and wear directly affect the contact state between the armature and rails, which in turn affect the service life and launch efficiency of the electromagnetic launcher. Therefore, considering the longitudinal diffusion characteristics of the contact surface temperature under the action of Joule heat and friction heat, the Archard wear model was established under the action of temperature to analyze the influence of temperature on the wear between the armature and rails. The results showed that the amount of wear between the armature and rails mainly occurred on the surface of the armature, and the maximum amount of wear was concentrated on the edge of the armature tail. As the armature moved, the temperature of the contact surface gradually increased, the elastic modulus and hardness of the material decreased, and the amount of wear between the armature and rails increased. The increased wear on the contact surface also reflected that the increase in the temperature of the contact surface accelerated the ablation of the armature surface.

**Key words:** electromagnetic launch; armature; electrical contact; temperature field; wear

电磁轨道炮发射过程中, 电枢和轨道之间的超高速滑动接触引起的磨损状态是极其复杂的, 枢轨接触表面材料在高磁场高应变的物理环境中, 在滑动摩擦冲击作用下产生大面积材料脱落<sup>[1]</sup>. 枢轨间超高速摩擦磨损过程中还伴随着大量焦耳热与摩擦热<sup>[2-3]</sup>, 材料参数随温度变化较难在数值仿真中体现出来, 导致研究温度场作用下磨损数值分析更加困难. 因此建立反

映工程实际的物理模型, 对研究温度作用下枢轨磨损具有非常重要的意义.

基于Archard磨损模型理论基础, 许多学者采用试验和有限元软件综合分析摩擦副在真实接触状态下的磨损研究<sup>[4-6]</sup>. 然而目前对于流经电流的金属摩擦副磨损分析研究数据还不够完善. 因为涉及到电流与温度作用, 研究集中于实验方面<sup>[7-8]</sup>. Marshall<sup>[9]</sup>实验证明,

Received 16 July 2020, revised 14 August 2020, accepted 9 September 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: liufeng@ysu.edu.cn, Tel: +86-13383272676.

在足够高的电流密度下, 电接触材料可能以大于局部磨损率的速率热膨胀, 从而产生热弹性失稳或者热量聚集, 热接触点会传递摩擦热和焦耳热, 直到它们磨平或脱离表面. Stefani和Parker<sup>[10-11]</sup>通过试验获得了电枢磨损量, 并研究分析了枢轨接触表面状态和电枢磨损机理. Bansal和Streator<sup>[12]</sup>试验研究了6061铝合金和铜合金在有电流情况下的磨损特性, 试验发现接触表面产生的焦耳热导致材料软化, 加剧了摩擦副间的磨损. 董霖等<sup>[13]</sup>分析了载流情况下摩擦副接触表面的磨损特性, 发现接触表面磨损量随接触压力和接触电流增大而增大. 黄伟等<sup>[14]</sup>对发射试验后的轨道材料进行二维和三维表面轮廓测量, 发现摩擦磨损是轨道损伤的主要表现形式. Brown等<sup>[15]</sup>应用中尺度摩擦测试仪器测量了枢轨接触界面摩擦系数, 发现电流作用下摩擦系数减小约50%.

为了更准确地描述电枢和轨道间磨损状态, 本文作者采用ANSYS Workbench与Maxwell有限元软件, 计算了包含预紧力和侧向洛伦兹力的接触压力, 进一步分析了焦耳热与压力作用下的摩擦热导致的枢轨温度场. 讨论了枢轨接触区域温度纵向扩散深度, 将不同温度的电枢轨道分层计算, 分析不同温度下材料性质的变化对磨损状态的影响.

## 1 温度场与磨损分析模型

### 1.1 枢轨间热源模型

在电磁轨道炮发射过程中, 一方面, 电枢和轨道接触表面流经极高脉冲电流, 接触电阻产生显著的焦耳热; 另一方面, 在洛伦兹力和预紧力作用下, 电枢和轨道接触界面发生高速相对运动产生滑动摩擦热. 在实际传热过程中, 热量按一定比例分配在电枢和轨道表面.

#### 1.1.1 焦耳热

由电接触理论可知, 当两金属表面接触时, 实际的接触面主要由一些接触斑点构成, 且覆盖着1层氧化膜, 只有氧化膜发生破裂的地方, 才有可能形成金属的直接接触, 这些金属接触的斑点(即导电斑点)才能真正导电, 从而构成接触电阻. 接触电阻受到接触压力、材料硬度等因素的影响, 一般情况下, 接触电阻的量级在 $10^{-6} \sim 10^{-3} \Omega$ <sup>[16]</sup>. Holm的研究表明, 接触电阻可表示为

$$R_c(t) = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4} \left( \frac{\pi H}{n\eta F_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中:  $\rho_1$ 、 $\rho_2$ 为电枢和轨道的电阻率, 单位 $\Omega \cdot m$ ;  $F_c$ 为接触压力, 单位kN;  $H$ 为较软材料硬度, 单位N/mm<sup>2</sup>;  $\eta$ 为弹性形变修正系数, 当接触压力很大时,  $\eta$ 取值一般小于0.1;  $n$ 为接触斑点个数.

在时间段 $t_1 \sim t_2$ 内, 枢轨接触表面接触电阻产生的热量为

$$Q_c = \int_{t_1}^{t_2} i^2 R_c(t) dt \quad (2)$$

式中:  $i$ 为脉冲电流值大, 单位kA.

#### 1.1.2 摩擦热

通常情况下, 准确有效地评估滑动摩擦产生的热量是非常复杂的, 因此一般认为枢轨间摩擦力做功全部转化为热量. 在 $t_1 \sim t_2$ 时间段内, 摩擦产生的热量为

$$Q_f = \int_{t_1}^{t_2} \mu F_c v dt \quad (3)$$

式中:  $\mu$ 为滑动摩擦系数(在高速滑动中, 铜铝之间的摩擦系数接近于0.1<sup>[17]</sup>);  $F_c$ 为枢轨之间接触压力, 单位kN;  $v$ 为电枢运动速度, 单位m/s.

### 1.2 枢轨间磨损模型

在有限元ANSYS中, 磨损分析是基于接触表面节点的变化实现的, 由于接触节点位置的变化, 接触变量发生改变, 经过程序多次迭代计算, 直到达到材料磨损后接触状态. Archard Wear Model中计算公式为

$$w = \frac{K}{H} P^m v_{rel}^n \quad (4)$$

式中:  $w$ 为磨损率, 单位mm<sup>3</sup>/s;  $K$ 为磨损因子;  $H$ 为较软材料布氏硬度, 单位N/mm<sup>2</sup>;  $P$ 为枢轨间法向接触压力, 单位N;  $v_{rel}$ 为枢轨相对滑动速度, 单位m/s;  $m$ 、 $n$ 分别为压强指数和速度指数.

在电枢滑动过程中, 枢轨间磨损体积为

$$dV = K \frac{dP \times dL}{H} \quad (5)$$

式中:  $V$ 为磨损体积, 单位mm<sup>3</sup>;  $L$ 为枢轨间切向滑移距离, 单位m.

铝电枢相对铜轨道材料硬度较软, 因此磨损量主要体现在电枢上. 在 $0 \sim t$ 时间段内, 枢轨间产生的磨损深度可表示为

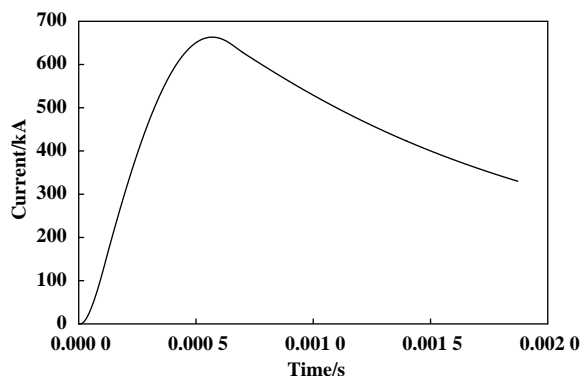
$$h = \frac{K}{H} \int_0^t \sigma^m(t) v^n(t) dt = \int_0^t \frac{V(t)}{A(t)} dt \quad (6)$$

式中:  $h$ 为枢轨间磨损深度, 单位mm;  $\sigma$ 为接触应力, 单位GPa, 其中 $\sigma = \frac{dP}{dA}$ ,  $A$ 为电枢和轨道间接触面积, 单位mm<sup>2</sup>;  $v$ 为枢轨相对滑动速度, 单位m/s.

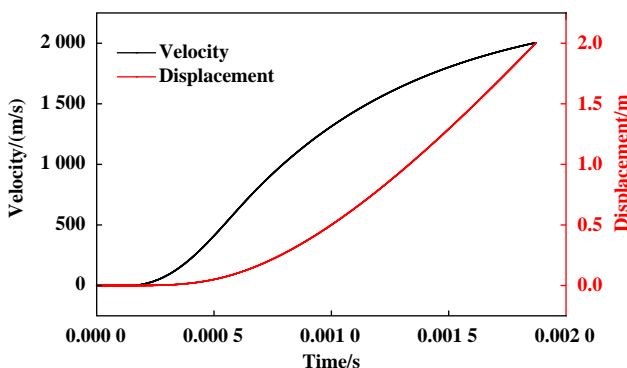
## 2 枢轨界面温度场分析

### 2.1 计算条件

在Maxwell瞬态电磁场分析中,施加的脉冲电流曲线如图1(a)所示,脉冲电流峰值为663.4 kA,电流放电时间为1.8 ms.在发射过程中,电枢速度和电枢位移变化曲线如图1(b)所示,电枢出膛速度为2 003.9 m/s,



(a) Current



(b) Velocity and displacement

Fig. 1 Current, velocity and displacement curve of armature with time

图1 电流、速度、位移随时间变化曲线

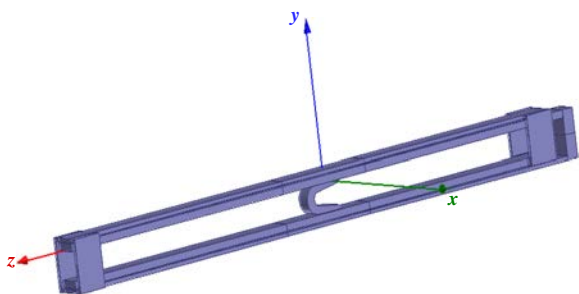


Fig. 2 Finite element mesh model model of electromagnetic railgun

图2 电磁轨道炮有限元网格模型

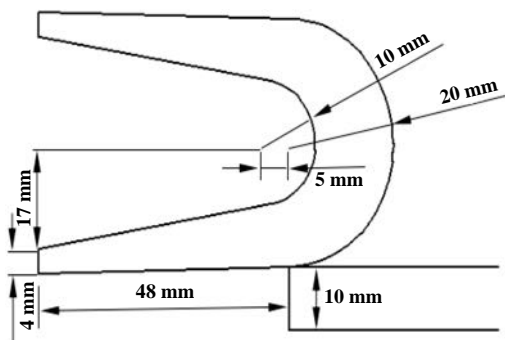


Fig. 3 Geometric dimensions of the armature and rails

图3 电枢轨道的几何尺寸

电磁轨道炮发射过程中,加载图1(a)所示脉冲电流,计算整个发射过程中每时刻电枢受到的洛伦兹

力,进而得到枢轨间总体接触压力变化.枢轨间的接触压力由洛伦兹力和过盈力共同提供,保证高速运动过程中枢轨间良好的接触状态,枢轨间接触压力随时间变化曲线如图4(a)所示.枢轨之间的接触压力主要由洛伦兹力提供,作用于电枢与轨道接触表面,并垂直于接触表面指向轨道方向.过盈产生的预紧力只在发射初期为枢轨间良好的接触提供必要的接触压力.在脉冲电流上升阶段,垂直于轨道方向的洛伦兹力和枢轨间接触压力逐渐增大,但两者之间增加并不呈线性关系.由接触电阻计算公式(1)可知,枢轨间接触电阻变化趋势如图4(b)所示.通过分析变化曲线,接触电阻变化趋势大致可分为三部分:急剧下降阶段、平稳阶段和稳步上升阶段.0~0.4 ms时刻可以看作急剧下降阶段,电枢由静止开始运动,脉冲电流急剧上升至峰值导致接触压力增大,接触电阻迅速减小;0.4~0.8 ms时刻可以看作平稳阶段,接触电阻为0.045 mΩ左右,当电流达到峰值时,枢轨间接触压力最大,枢轨间接触电阻最小,大约为0.040 mΩ;0.8 ms至电枢出膛可以看作稳步上升阶段,随着电流的逐渐减小,枢轨间接触压力逐渐减小,电枢和轨道间的接触斑点数目减少,接触电阻逐渐增加.

在电磁轨道炮发射过程中,电枢和轨道发生相对

在电磁轨道炮发射过程中,电枢和轨道发生相对

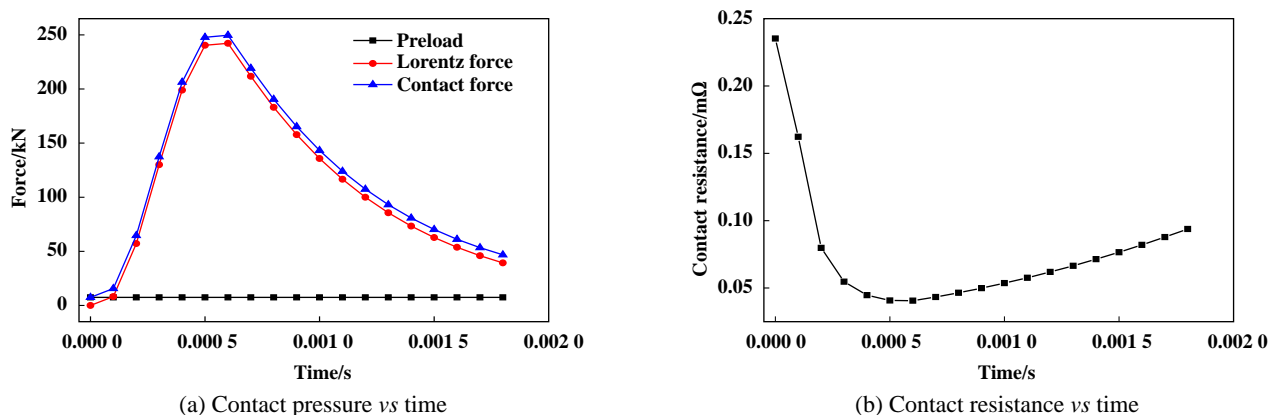


Fig. 4 Contact pressure and contact resistance between armature and rails with time

图4 枢轨间接触压力和接触电阻随时间的变化曲线

运动, 枢轨之间接触面位置随电枢的运动是不断变化的, 且枢轨之间的热量也按分配系数分别传递到轨道和电枢的接触表面. 在电枢运动过程中, 电枢接触表面上的热量随发射时间不断累积, 而轨道上传递的热载荷却随接触位置改变发生变化. 因此, 电枢和轨道接触面上的热载荷设置需要分情况讨论进行分析.

轨道接触表面分布的平均热流量和位移离散化

柱状图如图5所示. 由于枢轨间形成的接触电阻在轨道接触带上的位置是时刻不断发生变化的, 因此依据图1(b)中位移曲线, 将轨道长度按每0.1 ms内电枢位移的距离进行离散化处理, 即将整体轨道离散化为18段, 同时将接触面产生的热量也以每0.1 ms的间隔进行离散化处理, 将每段对应的平均热流量施加到对应的轨道表面上.

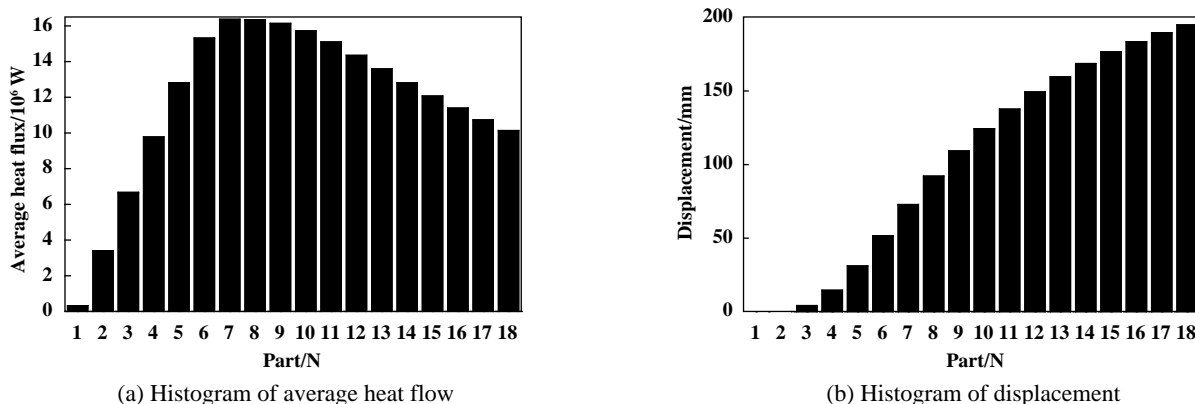


Fig. 5 Histogram between average heat flow and displacement

图5 平均热流量与位移之间柱状图

电枢接触表面焦耳热流总量和离散后摩擦热流量分别如图6和图7所示. 在电枢运动过程中, 电枢表面始终与轨道接触, 因此接触电阻生热和摩擦热在电枢表面是1个累积过程. 在计算分析电枢表面温度场时, 首先利用有限元软件Maxwell瞬态场计算电枢体的电流密度, 其中电枢表面设置0.5 mm薄层模拟接触电阻, 接触电阻设置为0.045 mΩ; 然后将电流密度数据传导至ANSYS Workbench有限元分析软件瞬态温度场分析模块中, 同时将离散化摩擦热流密度施加到电枢接触表面; 最后设置边界条件对电枢体进行温度

场和应力场的数值计算.

## 2.2 计算结果分析

电枢出膛时刻(1.8 ms时刻)轨道接触表面温度场分布情况如图8所示. 观察图像可以发现, 电枢出膛后, 轨道整体温度分布不均匀, 整条导轨上温度场呈阶梯状分布, 且最高温度区域出现在电枢发射初始阶段, 最高温度为553.04 °C. 图9为沿轨道发射方向轨道表面温度曲线. 由图9中曲线可以看出, 轨道接触面上的温度明显上升, 同时在初始位置出现了两次温度峰值, 第一次峰值是由于电流短时间内达到峰值引起,

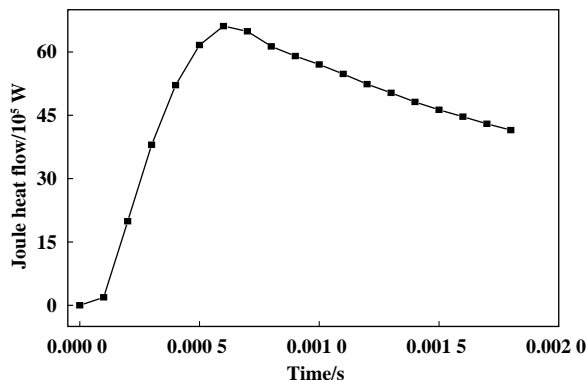


Fig. 6 Total heat flow at armature contact surface

图6 电枢接触面热流总量

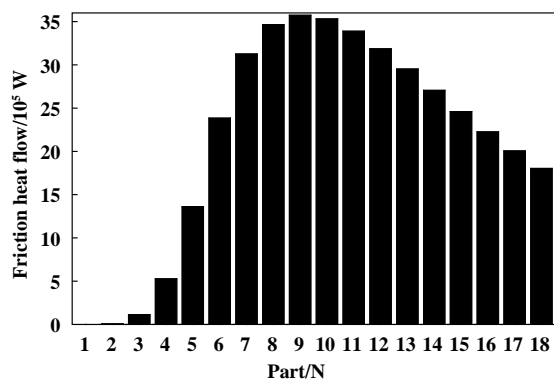


Fig. 7 Friction heat flow after discretization

图7 离散后摩擦热流量

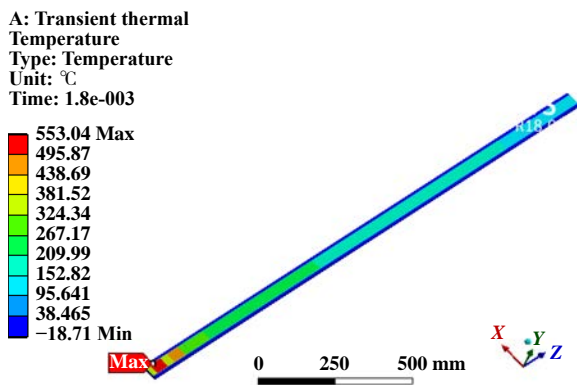


Fig. 8 Temperature distribution of the rail surface at the time of discharge

图8 出膛时刻轨道表面温度分布情况

随着电枢速度的提高及枢轨接触压力的增大,累积的摩擦热造成枢轨接触面上第二次温度明显上升,直至电枢出膛阶段,电流逐渐减小,枢轨接触面上的焦耳热逐渐减小,轨道上的整体温度逐渐稳定在200℃左右。

轨道纵向截面的温度扩散情况和轨道纵向截面温度变化曲线如图10所示。从电枢发射至出膛整个过

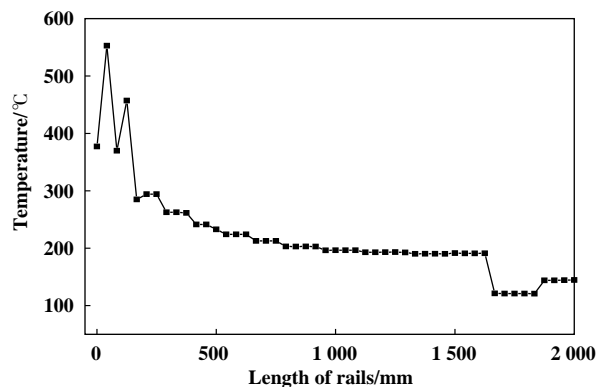


Fig. 9 Temperature curve of the rail surface along the launch direction

图9 沿发射方向轨道表面温度变化曲线

程极短,轨道表面产生的温度纵向扩散只发生在2 mm范围内。轨道表面最高温度为553.04℃,横截面纵向深度2 mm以下区域,轨道内部温度分布均匀且数值较低。轨道接触表面2 mm区域内温度迅速下降,轨道表面材料极易发生性质改变。由温度曲线的变化趋势,可以进一步对轨道表面进行分层处理,为研究不同温度下轨道磨损状态提供有力的理论支撑。

电枢出膛时刻接触表面温度分布情况如图11所示,可见电枢出膛时刻接触表面最高温度为2 471.3℃,超过铝合金材料熔点650℃,电枢接触表面发生熔化,同时整个发射过程中表面温度逐渐向电枢体内部纵向扩散。电枢喉部温度约为300℃,主要原因是由于电流的趋肤效应导致电流密度在喉部发生集中。由电枢表面最高温度变化情况(图12)可以发现,0~0.5 ms内电枢最高温度缓慢上升,且总体温度低于铝材料熔化温度;0.5~1.5 ms时刻内电枢最高温度迅速上升,接触表面温度超过2 000℃,远远高于材料熔点;1.5 ms直至发射结束,电枢最高温度又趋于平缓且有缓慢下降趋势,但最高温度一直处于材料熔点之上。在电枢发射初期,施加的脉冲电流较小,枢轨间接触电阻产生的热流量较小,电枢表面最高温度变化缓慢;发射中期,脉冲电流急剧上升达到峰值,电枢表面获得的热流量增大,表面温度呈急剧上升趋势;发射后期,脉冲电流逐渐下降,接触面热流量下降,且向电枢内部传递,因此电枢表面温度逐渐趋于平缓。

在电枢接触表面纵向上超过铝材料熔点的最大厚度为电枢熔化层厚度。电枢熔化层厚度随时间变化曲线如图13所示,可见在电枢发射初期,熔化层厚度几乎未发生改变;0.5 ms时刻后,熔化层厚度迅速增大,一直持续到电枢出膛,电枢表面熔化层厚度约为0.45 mm。图14为电枢尾部截面纵向扩散深度分布



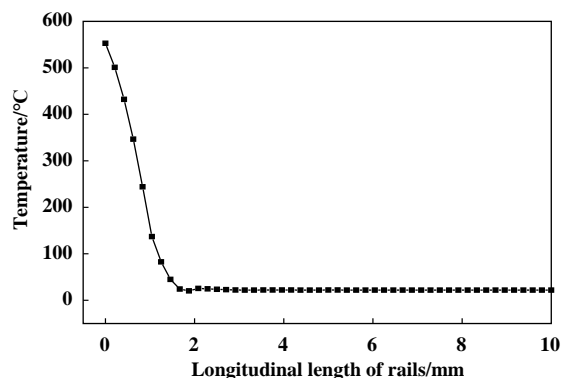
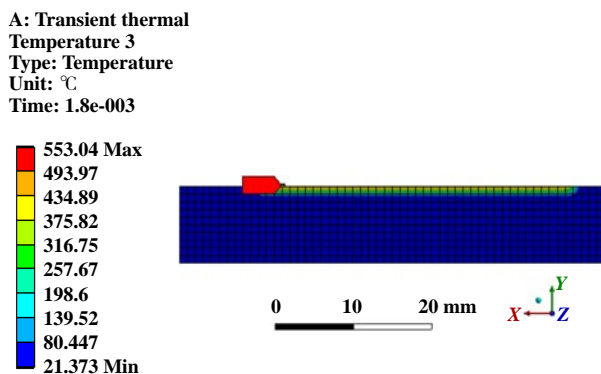


Fig. 10 Temperature distribution and temperature curve in the longitudinal section of the rail

图 10 轨道纵向截面温度分布情况及其温度变化曲线

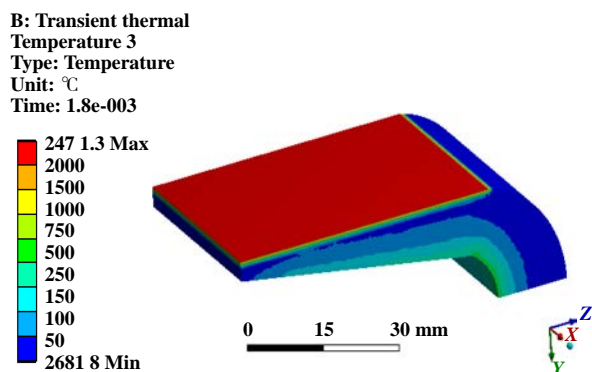


Fig. 11 Temperature distribution of the armature at the time of discharge

图 11 出膛时刻电枢温度分布情况

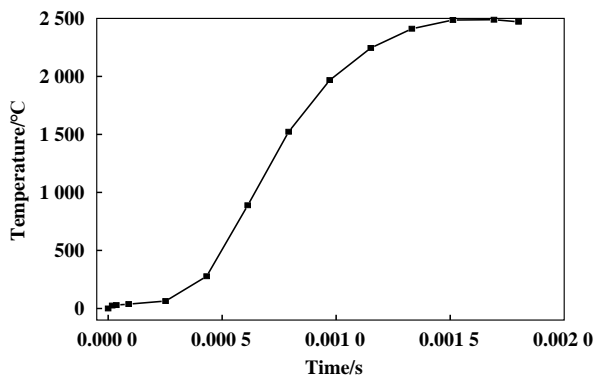


Fig. 12 The highest temperature curve of the armature surface

图 12 电枢表面最高温度变化曲线

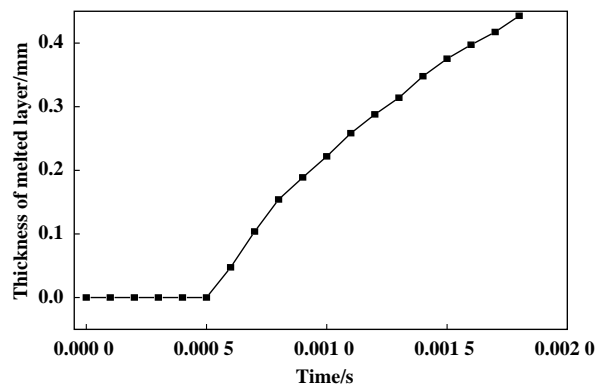


Fig. 13 Thickness curve of melted layer on armature surface

图 13 电枢表面熔化层厚度变化曲线

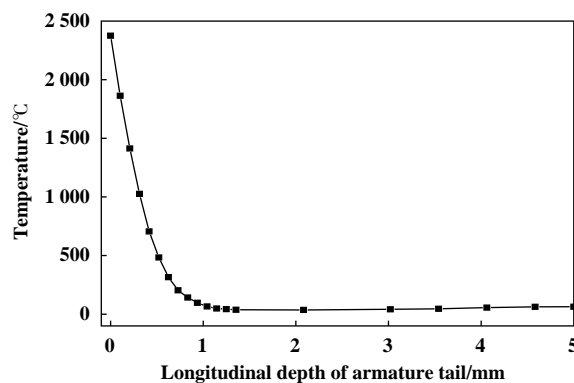


Fig. 14 Temperature curve in the longitudinal diffusion depth of section at armature tail

图 14 电枢尾部截面纵向扩散深度的温度曲线

曲线,可知枢轨接触面产生的温度发生在电枢尾翼纵向1 mm区域内.在发射过程中,温度逐渐向电枢内部传递,由于温度的影响,电枢与轨道表面接触区域的材料性质也会发生改变,比如硬度的变化,因此电枢尾翼温度扩散厚度变化为温度影响下枢轨间摩擦磨损仿真计算模型的设计提供了有效的参考作用.

### 3 考虑温度的枢轨磨损分析

#### 3.1 数值分析模型

在枢轨间磨损分析计算中,枢轨接触界面间存在大量热量,并向电枢和轨道内部扩散,根据温度分布情况对枢轨接触界面分层处理显得尤为重要.根据枢轨接触区域温度场分布情况,电枢尾翼温度纵向扩散

深度为1 mm, 轨道截面温度纵向扩散深度为2 mm, 分别对电枢和轨道接触面分层处理, 枢轨接触界面分析模型如图15所示. 在分析模型中, 针对电枢和轨道接触表面分割两层, 依据温度纵向扩散变化规律, 分别设置不同杨氏模量和材料硬度, 分析枢轨间磨损量的变化规律.

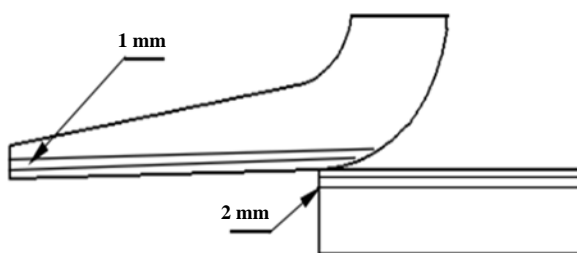


Fig. 15 The layered processing model of armature-rail contact interface

图15 枢轨接触界面分层处理模型

本文作者依据文献[18]中金属材料相关理论得到铝和铜合金杨氏模量在不同温度下的数据列于表1中. 材料硬度参数参考文献[19]中6021铝合金材料硬度在退火处理工艺下变化曲线, 相关数据列于表2中.

表1 铝合金和铜合金材料杨氏模量随温度变化参数  
Table 1 Young's modulus of aluminum and copper alloy with temperature

Parameter	Linear expansion coefficient/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Young's modulus/GPa			
		25 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$
Aluminum alloy	$2.3 \times 10^{-5}$	71	65.4	58.6	-
Copper alloy	$1.8 \times 10^{-5}$	110	103.7	95.4	79

表2 铝合金材料硬度随温度变化参数  
Table 2 The hardness of aluminum alloy with temperature

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	25	150	200	250	300	350
Hardness	92	80	75	70	50	40

### 3.2 温度作用下杨氏模量的变化对磨损的影响

电枢出膛后接触表面变形量分布情况如图16所示. 观察图像发现, 电枢表面变形量从头部至尾端逐渐增大, 最大值为0.220 9 mm. 电枢接触表面变形量呈不均匀分布, 变形量最小区域主要在电枢前部, 变形量最大区域集中在电枢尾部边缘区域. 从电枢表面变形量分布特点发现, 变形量在电枢表面前部呈线性增大变化趋势; 电枢表面中后部磨损变化趋势比较稳定, 最大变形量发生在尾部边缘地带. 电枢接触表面最大磨损区域发生在电枢尾翼中后部区域, 主要原因

是发射过程中电枢尾部洛伦兹力局部集中, 枢轨间接触面积增大, 电枢表面最大变形区域由尾翼边沿向内部扩展. 图17为电枢出膛后Mises应力分布云图. 电枢整体应力较小, 表面前部出现明显应力集中, 最大值为131.31 MPa. 由图17分析可知, 电枢在发射结束后最大应力只发生在表面上的小部分区域, 且远低于材料的屈服强度, 未对电枢造成严重破坏.

B: Transient structural  
Directional deformation  
Type: Directional deformation (Y Axis)  
Unit: mm  
Coordinate system  
Time: 1.001 9

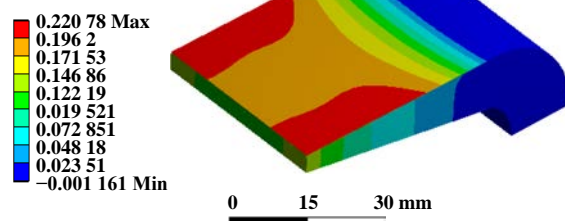


Fig. 16 Deformation of the armature surface after launching  
图16 电枢出膛后表面变形量

B: Transient structural  
Equivalent stress 3  
Type: Equivalent (von-mises) stress  
Unit: MPa  
Time: 1.001 9

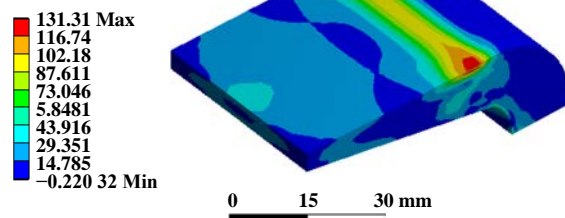
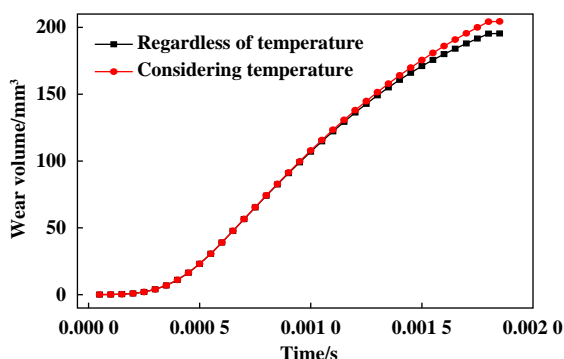


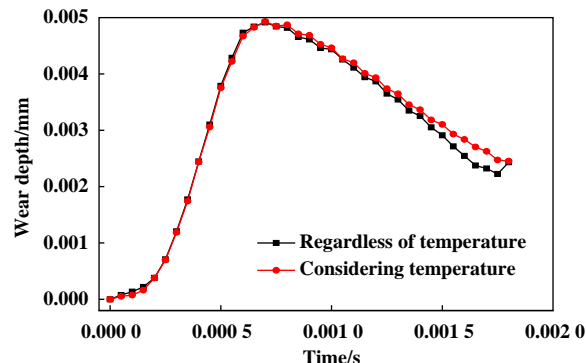
Fig. 17 The Mises stress distribution of the armature  
图17 电枢Mises应力分布云图

考虑温度作用下材料杨氏模量的变化对枢轨间磨损体积的变化规律如图18(a)所示, 可见考虑温度对材料杨氏模量的影响下, 枢轨间磨损体积为204.684 1  $\text{mm}^3$ , 而忽略温度对材料性质的影响磨损体积为195.451 4  $\text{mm}^3$ , 磨损体积仅仅提高了4.7%, 说明温度造成材料杨氏模量的改变对枢轨间磨损体积的差异影响较小. 在整个磨损体积变化过程中, 前期两者的磨损量几乎相同, 1.4 ms后开始出现明显差异, 说明在发射后期随着磨损量的增加, 枢轨间接触逐渐由稳定向失稳状态过渡. 电枢接触表面磨损深度随时间变化曲线如图18(b)所示, 可见在0~0.2 ms时刻, 电枢表面磨损深度增大速度缓慢, 0.2~0.7 ms时刻内, 磨损





(a) Wear volume



(b) Wear depth

Fig. 18 Wear volume and wear depth with time

图 18 磨损体积和磨损深度随时间变化曲线

深度急剧增大, 达到最大值0.004 9 mm; 0.7 ms至发射出膛, 磨损深度呈逐渐降低趋势. 由此发现, 磨损深度变化曲线和枢轨间接触压力变化曲线具有相似的变化趋势. 随着脉冲电流逐渐升高, 枢轨间接触压力逐渐增大, 电枢表面磨损深度也逐渐增大; 反之逐渐变小. 对比磨损深度变化曲线, 在温度影响下, 材料杨氏模量随温度升高逐渐降低, 枢轨间磨损深度逐渐变大. 温度作用下电枢表面磨损总体深度为0.113 3 mm, 相比枢轨材料杨氏模量不受温度影响下电枢表面磨损总深度增大了0.002 4 mm. 在温度作用下, 材料杨氏模量随枢轨接触界面间温度升高逐渐降低, 枢轨间接触压强逐渐变大, 电枢表面磨损深度逐渐加深.

### 3.3 温度作用下硬度的变化对磨损的影响

电枢出膛后接触表面垂直方向变形量分布情况如图19所示. 从图19中可以看出, 电枢表面前部变形量最小, 并逐渐向尾部增大, 磨损量最大值为0.276 1 mm. 从电枢表面变形量整体分布情况来看, 表面前部呈线性增大趋势, 电枢表面中后部为变形量最大区域. 电枢表面最大变形区域由尾部边缘向中心区域扩展; 材料硬度随枢轨间温度升高逐渐降低, 表面材料软化, 最大变形区域进一步扩大. 电枢尾翼中后部区域由于趋肤作用导致电流局部集中, 电枢尾部洛伦兹力增大, 电枢表面磨损量增大. 电枢出膛后Mises应力分布情况如图20所示. 电枢整体应力分布不均匀, 大部分区域应力在27 MPa左右, 应力值最大区域发生在表面前部局部范围内, 最大值为241.23 MPa. 电枢发射出膛后, 表面仍存在残余应力, 说明电枢和轨道在接触过程中已经发生塑性变形, 加重了枢轨接触面间不光滑程度. 在电磁轨道炮发射过程中, 枢轨接触界面间产生大量热量, 表面材料受温度影响硬度降低甚至熔化, 降低枢轨间接触性能, 电枢转换发生概率增大, 导

B: Transient structural  
Directional deformation  
Type: Directional deformation (Y Axis)  
Unit: mm  
Coordinate system  
Time: 1.001 9

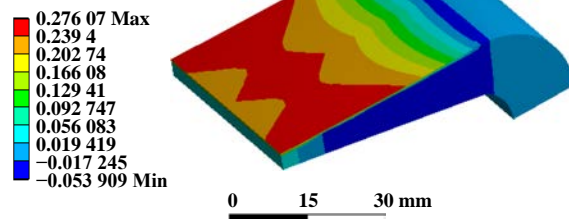


Fig. 19 Deformation of the armature surface after launching

图 19 电枢出膛后表面变形量

B: Transient structural  
Equivalent stress 3  
Type: Equivalent (von-mises) stress  
Unit: MPa  
Time: 1.001 9

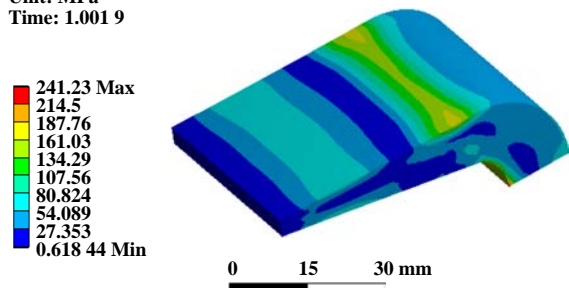
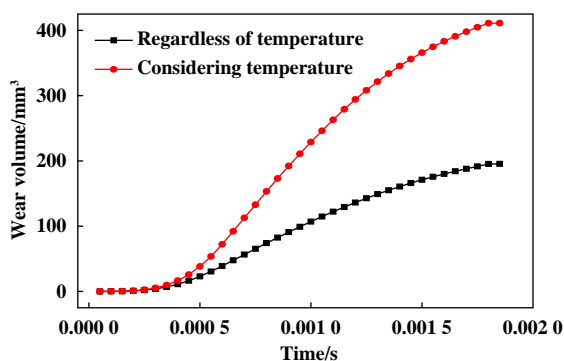


Fig. 20 The Mises stress distribution of the armature

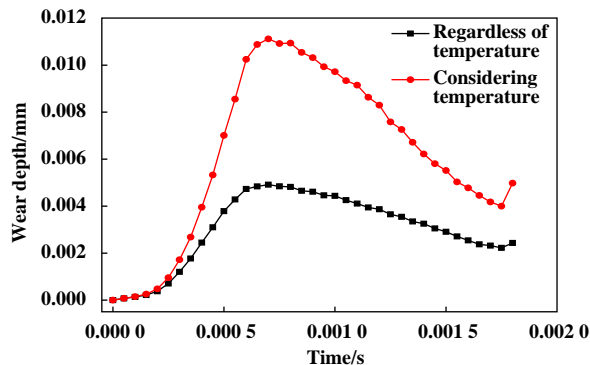
图 20 电枢Mises应力分布云图

致系统发射效率不高.

考虑温度作用下材料硬度的变化对枢轨间磨损体积的变化规律如图21所示. 由图21(a)可知, 考虑温度变化对材料硬度的影响, 枢轨间磨损体积为411.205 8 mm<sup>3</sup>, 而忽略温度影响电枢磨损体积为195.451 4 mm<sup>3</sup>, 磨损体积增大了近一倍, 说明温度造成材料硬度的改变, 进而直接影响枢轨间磨损体积的



(a) Wear volume vs time



(b) Wear depth vs time

Fig. 21 Wear volume and wear depth with time

图21 磨损体积和磨损深度随时间变化曲线

变化. 电枢运动过程中, 电枢接触表面热量逐渐累积, 表面材料硬度随温度升高逐渐降低, 电枢尾部材料软化甚至表面形成金属液化层, 在电枢高速运动情况下, 尾部材料向四周喷溅并沉积在轨道内表面. 在整个磨损体积变化过程中, 发射初期枢轨间温度较低, 材料硬度未发生改变, 电枢磨损体积变化趋势平缓; 随着电枢的运动, 接触表面温度逐渐升高, 枢轨材料硬度降低, 枢轨间磨损量增加. 对比两条曲线变化趋势发现, 电枢硬度的变化对枢轨磨损量影响较大, 因此优化枢轨构型, 降低枢轨接触界面间温度, 才能保证电枢和轨道有良好的接触状态, 提高电磁轨道炮的发射效率.

电枢接触表面磨损深度随时间变化曲线如图21(b)所示, 可见在0~0.2 ms时刻, 电枢表面磨损深度上升速度缓慢, 0.2~0.7 ms时刻内, 磨损深度急剧上升, 达到最大值0.011 1 mm; 0.7 ms至发射出膛, 磨损深度逐渐降低. 分析发现, 考虑温度影响下磨损深度和枢轨间接触压力变化曲线具有高度相似性. 主要原因是在发射前期随着加载的脉冲电流急剧升高, 枢轨接触面间温度迅速上升, 电枢表面材料硬度随温度升高逐渐降低, 导致磨损深度迅速增大; 随着发射后期脉冲电流开始下降, 枢轨间接触压力逐渐减小, 电枢表面材料磨损深度呈下降趋势. 温度作用下电枢表面磨损总体深度为0.227 8 mm, 相比忽略温度对材料性质的影响, 电枢表面磨损总深度增大了0.116 9 mm, 磨损深度总量增加了近一倍. 考虑温度的影响, 电枢表面材料硬度随着温度扩散发生改变, 表面材料软化, 在电枢高速运动和接触压力作用下, 枢轨接触区域材料质量损失严重, 枢轨接触间产生空隙导致强电弧放电, 接触状态进一步恶化, 电枢表面磨损量增大, 影响电磁轨道炮发射精度和效率.

## 4 结论

电磁轨道炮发射过程中, 固体电枢沿轨道高速滑动, 由于焦耳热和摩擦热的作用, 电枢和轨道接触面温度急剧升高, 对电枢与轨道间的接触性能会产生严重的影响. 本文作者采用ANSYS Workbench仿真模拟了电枢和轨道横截面温度纵向扩散分布情况, 并对枢轨模型接触表面进行分层处理, 分析了温度作用下材料性质对枢轨磨损的影响. 综合本文研究内容, 可将研究结果归纳如下:

a. 电磁轨道炮发射过程中, 轨道接触内表面温度纵向上扩散了2 mm, 电枢接触表面纵向上扩散了1 mm, 为进一步对电枢和轨道接触表面分层处理并研究温度作用下枢轨磨损状态提供有效依据.

b. 在磨损分析中, 电枢接触表面变形量呈不均匀分布, 变形量最小区域主要在电枢前部, 变形量最大区域集中在电枢尾部边缘区域. 主要原因是发射过程中电枢尾部洛伦兹力局部集中, 枢轨之间接触面积增大, 电枢表面最大变形区域由尾翼边沿向接触区域中心扩展.

c. 枢轨间磨损质量的损失主要发生在硬度较软的材料表面, 即磨损量主要体现在电枢表面, 轨道接触内表面的磨损比较轻微. 在温度作用下, 材料杨氏模量随枢轨接触界面间温度升高逐渐降低, 枢轨间接触压强逐渐变大, 电枢表面磨损深度逐渐加深; 材料硬度的变化对枢轨磨损量影响较大, 相比忽略温度对材料性质的影响磨损总量增加了近一倍. 通过对枢轨模型接触区域分层处理, 更加准确地反映了温度影响下枢轨磨损变化, 对枢轨损伤研究有重要意义.

## 参考文献

- [1] Wu Jinguo, Lin Qinghua, Wan Gang, et al. 3D numerical research of

- railgun gouging mechanism based on material point method[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2017, 37(2): 307–314 (in Chinese) [吴金国, 林庆华, 弯港, 等. 基于物质点法的轨道炮切削机理三维数值研究[J]. *爆炸与冲击*, 2017, 37(2): 307–314]. doi: 10.11883/1001-1455(2017)02-0307-08.
- [2] Wang Zhenchun, Bao Zhiyong, Cao Haiyao, et al. Research on contact characteristics of armature and rail in augmented electromagnetic railgun[J]. *Acta Armamentarii*, 2018, 39(3): 451–456 (in Chinese) [王振春, 鲍志勇, 曹海要, 等. 增强型电磁轨道炮电枢轨道接触特性研究[J]. *兵工学报*, 2018, 39(3): 451–456]. doi: 10.3969/j.issn.1000-1093.2018.03.005.
- [3] Zhang Yuyan, Sun Shasha, Wang Zhenchun, et al. Simulation and measurement of surface transient temperature field of high-speed current-carrying armature[J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(9): 1692–1698 (in Chinese) [张玉燕, 孙莎莎, 王振春, 等. 高速载流电枢表面瞬态温度场仿真与测量[J]. *兵工学报*, 2017, 38(9): 1692–1698]. doi: 10.3969/j.issn.1000-1093.2017.09.004.
- [4] Gui Changlin. The archard design calculation model and its application methods[J]. *Lubrication Engineering*, 1990, 15(1): 12–21 (in Chinese) [桂长林. Archard的磨损设计计算模型及其应用方法[J]. *润滑与密封*, 1990, 15(1): 12–21].
- [5] Wang Xuanguo, Yan Xinping, Li Taosheng, et al. Research status of wear numerical simulation technology[J]. *Tribology*, 2004, 24(2): 188–192 (in Chinese) [汪选国, 严新平, 李涛生, 等. 磨损数值仿真技术的研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(2): 188–192]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2004.02.022.
- [6] Wen Shizhu. Research progress on wear of materials[J]. *Tribology*, 2008, 28(1): 1–5 (in Chinese) [温诗铸. 材料磨损研究的进展与思考[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28(1): 1–5]. doi: 10.16078/j.tribology.2008.01.002.
- [7] Hui Yang, Liu Guimin, Yan Tao, et al. Research status and prospect of current-carrying friction and wear[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(13): 2272–2280 (in Chinese) [惠阳, 刘贵民, 闫涛, 等. 载流摩擦磨损研究现状及展望[J]. *材料导报*, 2019, 33(13): 2272–2280]. doi: 10.11896/cldb.18040166.
- [8] Xie Bohua, Ju Pengfei, Ji Li, et al. Research progress on tribology of electrical contact materials[J]. *Tribology*, 2019, 39(5): 656–668 (in Chinese) [谢博华, 鞠鹏飞, 吉利, 等. 电接触材料摩擦学研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(5): 656–668]. doi: 10.16078/j.tribology.2019025.
- [9] Marshall R A. The mechanism of current transfer in high current sliding contacts[J]. *Wear*, 1976, 37(2): 233–240. doi: 10.1016/0043-1648(76)90030-2.
- [10] Stefani F, Parker J V. Experiments to measure wear in aluminum armatures in railguns[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1999, 35(1): 100–106. doi: 10.1109/20.738385.
- [11] Stefani F, Parker J V. Experiments to measure gouging threshold velocity for various metals against copper[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1999, 35(1): 312–316. doi: 10.1109/20.738423.
- [12] Bansal D G, Streater J L. Behavior of copper-aluminum tribological pair under high current densities[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2009, 45(1): 244–249. doi: 10.1109/tmag.2008.2008684.
- [13] Dong Lin, Chen Guangxiong, Zhu Minhao, et al. Tribological characteristics between third rail and collector shoe under electric current[J]. *Tribology*, 2007, 27(3): 274–278 (in Chinese) [董霖, 陈光雄, 朱旻昊, 等. 地铁钢铝复合式第三轨/受电靴载流摩擦磨损特性研究[J]. *摩擦学学报*, 2007, 27(3): 274–278]. doi: 10.16078/j.tribology.2007.03.016.
- [14] Huang Wei, Yang Liming, Shi Gening, et al. Damage behavior of CuCrZr alloy rail during electromagnetic launching[J]. *Acta Armamentarii*, 2020, 41(5): 858–864 (in Chinese) [黄伟, 杨黎明, 史戈宁, 等. 电磁发射条件下CuCrZr合金材料轨道损伤行为研究[J]. *兵工学报*, 2020, 41(5): 858–864]. doi: 10.3969/j.issn.1000-1093.2020.05.004.
- [15] Brown L, Xu D, Ravi-Chandar K, et al. Coefficient of friction measurement in the presence of high current density[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2007, 43(1): 334–337. doi: 10.1109/tmag.2006.887697.
- [16] Chen Yun, Xu Weidong, Yuan Weiqun, et al. Sliding electrical contacts between aluminum armature and different material rails in railgun[J]. *High Voltage Engineering*, 2013, 39(4): 937–942 (in Chinese) [陈允, 徐伟东, 袁伟群, 等. 电磁发射中铝电枢与不同材料导轨间的滑动电接触特性[J]. *高电压技术*, 2013, 39(4): 937–942]. doi: 10.3969/j.issn.1003-6520.2013.04.025.
- [17] Li He, Lei Bin, Lv Qingao, et al. Simulation of temperature distribution on contact surface of armature for electromagnetic railgun[J]. *Lubrication Engineering*, 2012, 37(11): 22–26, 38 (in Chinese) [李鹤, 雷斌, 吕庆敖, 等. 电磁轨道炮电枢接触界面温度场仿真分析[J]. *润滑与密封*, 2012, 37(11): 22–26, 38]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2012.11.005.
- [18] Xu Zhidong, Fan Ziliang. A phenomenological explanation of the variation of elastic modulus with temperature for metallic materials[J]. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 1993, 28(2): 87–92 (in Chinese) [徐志东, 范子亮. 金属材料的弹性模量随温度变化规律的唯象解释[J]. *西南交通大学学报*, 1993, 28(2): 87–92].
- [19] Chen Qingqiang, Zhao Zhihao, Zhu Qingfeng, et al. Effect of different annealing temperatures on hardness of 6201 aluminum alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2016, 37(12): 24–29 (in Chinese) [陈庆强, 赵志浩, 朱庆丰, 等. 退火温度对6201铝合金硬度的影响[J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(12): 24–29]. doi: 10.13289/j.issn.1009-6264.2016.12.005.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020189

# 含氢无定型碳摩擦转移膜结构演化规律研究

宁可心<sup>1,2</sup>, 王鹏<sup>2</sup>, 江海霞<sup>2</sup>, 王毅<sup>1\*</sup>, 柴利强<sup>2\*</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 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, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 利用中频磁控溅射系统制备a-C:H润滑薄膜, 并使用球-盘摩擦机考察了空气和干燥氮气(N<sub>2</sub>)氛围中a-C:H薄膜摩擦行为的差异, 讨论了随着摩擦时间增加, 薄膜上磨痕及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对偶球上转移膜的结构变化对摩擦行为的影响。试验结果显示: a-C:H薄膜在干燥氮气中摩擦具有比在空气中更低的摩擦系数和更长的磨损寿命。微观结构分析表明, 转移膜可以起到降低摩擦的作用, 在干燥氮气中, 随着摩擦进行, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对偶球上逐渐形成具有典型DLC特征的碳转移膜并稳定地存在, 这是摩擦性能进一步提高的原因。此外, 在干燥氮气中摩擦, 磨痕表面和对偶球上转移膜表面结构均趋于“石墨化”。上述二者的共同作用使得a-C:H薄膜在N<sub>2</sub>环境下比在空气中更低的摩擦磨损。

**关键词:** a-C:H薄膜; 转移膜; 演化; 摩擦磨损; 石墨化

**中图分类号:** TH117.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0484-09

## Structural Evolution of the Transfer Film of a-C:H

NING Kexin<sup>1,2</sup>, WANG Peng<sup>2</sup>, JIANG Haixia<sup>2</sup>, WANG Yi<sup>1\*</sup>, CHAI Liqiang<sup>2\*</sup>

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** In this study, a-C:H film was prepared by midfrequency reactive magnetron sputtering system, and a ball-on-disk reciprocating tribometer was used to investigate the friction behaviors of a-C:H film in air and dry nitrogen (N<sub>2</sub>) atmospheres. The influence of structural changes of wear tracks and transfer films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> counterpart balls between sliding interfaces on friction behaviors were discussed. The results showed that the a-C:H film had lower friction coefficient and longer wear life in nitrogen than in air. The microstructure analysis showed that the transfer film reduces friction. In dry nitrogen, a stable carbon transfer film with typical DLC characteristic formed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> counterpart balls, which further improved the friction performance. In addition, in dry nitrogen, the structure of the wear track and the transfer film tended to be “graphitized”. Therefore, it is the combined action of the above two that resulted in lower friction and wear of a-C:H film in N<sub>2</sub> atmosphere than in air.

**Key words:** a-C:H film; transfer film; evolution; friction and wear; graphitization

含氢非晶碳(a-C:H)薄膜, 以其优异的机械性能、减摩性和耐磨性, 成为一种非常理想的固体润滑材料<sup>[1-4]</sup>。然而DLC薄膜在改变相对湿度和测试环境时会表现出不同的摩擦行为<sup>[5-8]</sup>。a-C:H薄膜在干燥空气中的摩擦系数为0.05~0.3, 并且随相对湿度增加, 摩擦系

数升高, 但干燥氮气中却可以实现超低摩擦<sup>[9-11]</sup>。有学者认为, N<sub>2</sub>气氛下对偶球上形成的转移膜是a-C:H薄膜低摩擦的原因<sup>[12-14]</sup>。但在a-C:H薄膜的摩擦过程中, 对偶若是比其软的材料, 转移膜则是从对偶球向薄膜磨痕表面转移的, 这种情况下同样可以获得相对较低

Received 4 September 2020, revised 10 November 2020, accepted 11 November 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: wangyi@lut.edu.cn, Tel: +86-13519643117; chailiqiang423@licp.cas.cn, Tel: +86-15095338702.

The project was supported by CAS “Light of West China” Program.

西部之光交叉团队项目资助。

的摩擦系数<sup>[15]</sup>. 还有研究表明, 不同对偶材料会对a-C:H薄膜的摩擦学行为产生不同影响, 例如a-C:H薄膜在摩擦过程中很容易在Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及SiC对偶球上形成转移膜, 却很难在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对偶球上形成转移膜, 但Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对偶球反而获得了相对较优良的摩擦性能<sup>[16-18]</sup>. 因此, 为了进一步揭示a-C:H薄膜在摩擦过程中对偶球上转移膜的形成及演变对其摩擦性能的影响, 本文作者利用磁控溅射设备制备了含氢非晶碳薄膜(a-C:H), 选取Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为对偶球, 分别在空气(RH 20%±10%)和干燥氮气(N<sub>2</sub>)环境中进行不同时间的摩擦试验, 对比两种气氛下摩擦行为的差异, 并采用显微拉曼光谱仪(Raman)、X射线能量色散谱仪等仪器研究摩擦不同时间后, 薄膜上的磨痕与转移膜上磨斑的形貌结构演变, 解释摩擦过程中转移膜的行为对a-C:H薄膜摩擦学性能的影响.

## 1 试验部分

### 1.1 材料及薄膜制备

采用多靶中频磁控溅射(MF-PVD)制备a-C:H梯度薄膜. 以氩气(Ar, 99.99%)和甲烷(CH<sub>4</sub>, 99.99%)分别作为溅射气体和反应气体. 选取单晶Si(100)为基底材料, 沉积之前先将切割成1.5 cm×1.5 cm的硅片置于无水乙醇和石油醚中各超声清洗20 min, 放入真空室, 当背底真空达到 $1.5 \times 10^{-3}$  Pa后, 注入高纯氩气并将气压调至0.75 Pa, 引入-500 V偏压, 清洗20 min, 以去除基底表面的污染物及其他吸附杂质. 同时, 为提高膜-基结合强度, 防止薄膜脱落, 在正式沉积a-C:H薄膜之前先镀1层厚度约200~300 nm的Ti过渡层. 沉积条件如下: 沉积温度200 °C, 中频(M.F.)溅射电流4.0 A, 占空比60%, 沉积时间125 min, 具体工艺参数及流程参见文献[19].

### 1.2 摩擦试验及微观结构表征

选取Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为对偶球, 对制备的a-C:H薄膜分别在大气(20 °C, 相对湿度RH 20%±10%)和干燥氮气气氛中使用标准CSM球-盘摩擦试验机进行线性往复摩擦试验, 观察摩擦10、30、60、90、120和180 min以及磨穿时的磨痕及磨斑. 摩擦条件为法向载荷10 N, 频率6 Hz, 磨损轨迹长5 mm. 在氮气气氛中进行摩擦时, 试验开始之前, 先向摩擦机内通入相对较高流量的质量分数为99.999%的氮气气体吹扫20 min, 排除腔室内的空气, 直到相对湿度稳定在10%以下, 默认摩擦机内残留的空气不影响试验结果. 然后将气流调低以在腔室内维持正压, 避免湿空气回流. 为保证数据的准确性,

所有试验均重复三次. 每次测试都使用新的对偶球在不同位置进行摩擦.

采用奥林巴斯显微镜观察摩擦后薄膜磨痕和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对偶球上磨斑的表面轮廓. 使用Micro XAM-800型非接触三维表面轮廓仪(AD Corporation, Massachusetts, America)观测摩擦后薄膜上的磨痕, 并用公式 $K=V/(L \cdot N)$ 计算薄膜磨损率(每个磨痕取5个点测量深度及面积并取其平均值), 其中 $V$ 为每立方毫米的磨损体积(mm<sup>3</sup>),  $L$ 为摩擦行程(m),  $N$ 为法向载荷(N). 采用HR800型拉曼光谱仪(HORIBA Jobin-Yvon)分析磨痕及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对偶球上转移膜的变化, 光谱测量范围为200~4 000 cm<sup>-1</sup>, 激光源波长532 nm. 利用KEVEX型X射线能量色散谱仪(EDS)观测分析磨斑的元素组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 摩擦系数和磨损量分析

为了比较不同时间下对偶球上转移膜演化规律, 获得不同摩擦时间下摩擦表面转移膜信息, 分别开展了不同气氛下额定时间10、30、60、90、120和180 min的摩擦试验, 图1记录了几组额定时间下的摩擦曲线. 图1(a)显示了空气中摩擦系数随时间变化的曲线. 观察发现, a-C:H薄膜在经历1个高摩擦的磨合期后进入稳定状态的低摩擦, 平均摩擦系数为0.05, 且在一定范围内保持不变. 但在摩擦174 min时, 摩擦系数迅速增大至0.5附近, 薄膜润滑失效. 图2(b)为干燥N<sub>2</sub>中摩擦系数随时间变化的曲线, 其表现出了与图1(a)不同的磨合行为. 在干燥N<sub>2</sub>中进行摩擦试验, 几乎不存在磨合阶段, a-C:H薄膜在很短的时间内便进入稳态摩擦, 摩擦系数降低至0.009附近保持稳定, 但在摩擦225 min时, 摩擦系数迅速增大至0.35附近, 润滑失效. 通常, 薄膜磨合期的摩擦系数和时间长短取决于薄膜粗糙度和表面氧化物等, 磨合期后的稳态摩擦阶段也可以通过平滑表面粗糙度和在对偶球上形成低摩擦的碳质转移膜来解释<sup>[20]</sup>. 因此a-C:H薄膜在氮气中摩擦磨合期更短且摩擦系数更低, 可能是由N<sub>2</sub>中摩擦比空气中摩擦在对偶球上形成转移膜的速度更快引起的<sup>[21]</sup>. 图2所示为不同时间下磨痕的磨损深度及磨损率, 可以看到, 在干燥N<sub>2</sub>气氛下摩擦相同的时间, 磨痕的磨损深度以及磨损率均远远低于空气中的. 结合图1可知, N<sub>2</sub>气氛可以极大地降低a-C:H薄膜的磨损率并增加磨损寿命.

### 2.2 磨痕及磨斑形貌结构分析

拉曼(Raman)光谱是用于表征碳材料键合结构最



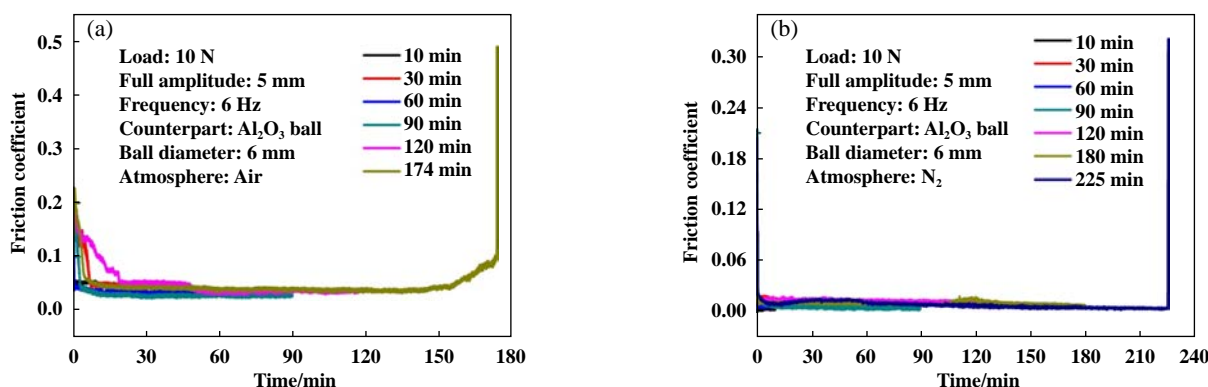


Fig. 1 The friction coefficient curves of a-C:H film in (a) ambient air and (b) dry  $N_2$

图1 a-C:H薄膜的摩擦系数曲线:(a)空气中;(b)干燥氮气中

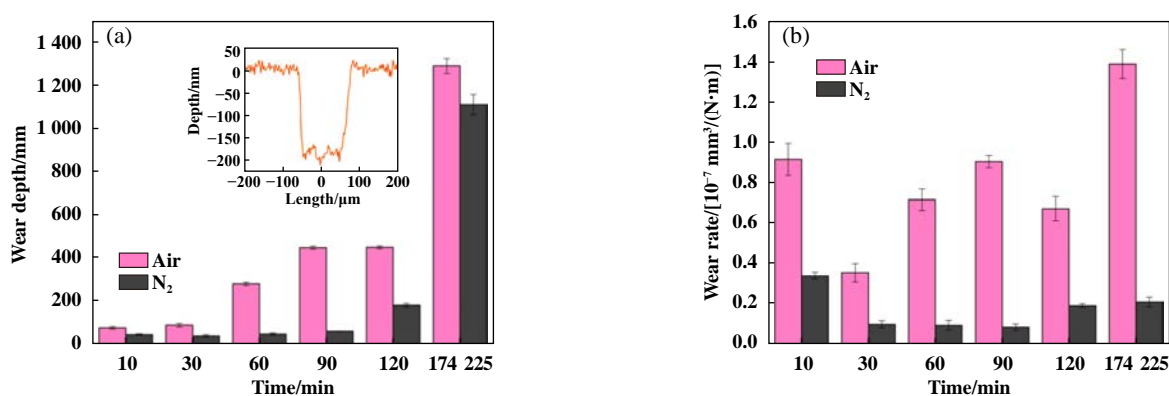


Fig. 2 Comparison of (a) wear depth and (b) wear rate of the wear tracks formed in air and dry  $N_2$

图2 空气及干燥氮气中磨痕的(a)磨损深度及(b)磨损率对比图(a中插图氮气中摩擦225 min时未磨穿区域的磨损深度)

常用的一种方法,利用Raman光谱分析摩擦前后磨痕和对偶球上转移膜的结构随时间变化,讨论转移膜的演化规律.图3(a)所示为原始薄膜在空气中摩擦,薄膜未被磨穿时,磨痕中心区域[图3(a)中插图所示区域]在不同摩擦时间的Raman谱图.可以看到,a-C:H薄膜在空气中摩擦产生的磨痕拉曼峰基本与原始薄膜峰形类似,均在 $200\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 波长范围内出现了典型的DLC拉曼特征峰<sup>[22]</sup>.其中位于 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 附近的D峰和 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处的G峰分别对应于芳环的呼吸振动模式和芳环或烯链中 $sp^2$ 位点对的拉伸振动模式<sup>[23-24]</sup>.此外,由于a-C:H薄膜中同时存在 $sp^2$ 和 $sp^3$ 键合结构的碳,通常情况下,D峰和G峰的相对强度比 $I_D/I_G$ 和G峰位置还可以间接表征DLC薄膜中 $sp^2$ 和 $sp^3$ 杂化键之间的相对比例<sup>[25]</sup>.因此对绘制的Raman谱图进行高斯-洛伦兹分峰处理,并对分峰处理后的 $I_D/I_G$ 及G峰峰位进行对比,所得结果如图3(b)所示.观察发现,磨痕部位 $I_D/I_G$ 增加,G峰向高位移动,之前的研究也出现了类似的结果<sup>[26]</sup>.通常与H-DLC薄膜摩擦后D峰相对强度增加的现象被称为“石墨化”,即薄膜表面 $sp^2$ -C原子相对

含量上升而 $sp^3$ -C原子相对含量下降<sup>[27-28]</sup>.这个结果可以说明空气中摩擦使得a-C:H薄膜表面更加有序了.但当摩擦174 min薄膜磨穿时,如图3(c)及其插图所示,磨痕区域检测不到碳的特征峰,只在磨痕边缘的磨屑处看到D峰和G峰. $500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 $SiO_2$ 的特征峰, $920\text{ cm}^{-1}$ 处的弱肩峰由Si-OH振动产生,这可能是由于薄膜磨穿后,Si基底表面与空气中的氧气和水分子作用的结果<sup>[29]</sup>.

图4分别为在空气中摩擦10、30、60、90和120 min以及磨穿后对偶球表面转移膜的显微照片.可以看到,在空气中摩擦时, $Al_2O_3$ 对偶球表面逐渐覆盖1层薄且不连续的转移膜,随时间增加,磨斑周围磨屑逐渐增多,且当薄膜被磨穿时,对偶表面转移膜被完全破坏,如图4(f)所示.图5为摩擦不同时间对偶球磨斑所对应的Raman光谱图.观察图5(a)各个转移膜的Raman光谱发现,对偶球表面形成的转移膜不具有典型DLC特征,由于拉曼测试范围有限,碳峰强度也很低,并不能准确地对其进行解谱分析.最终,随着磨损深度增加,润滑层被磨掉,对偶球上形成的转移膜与

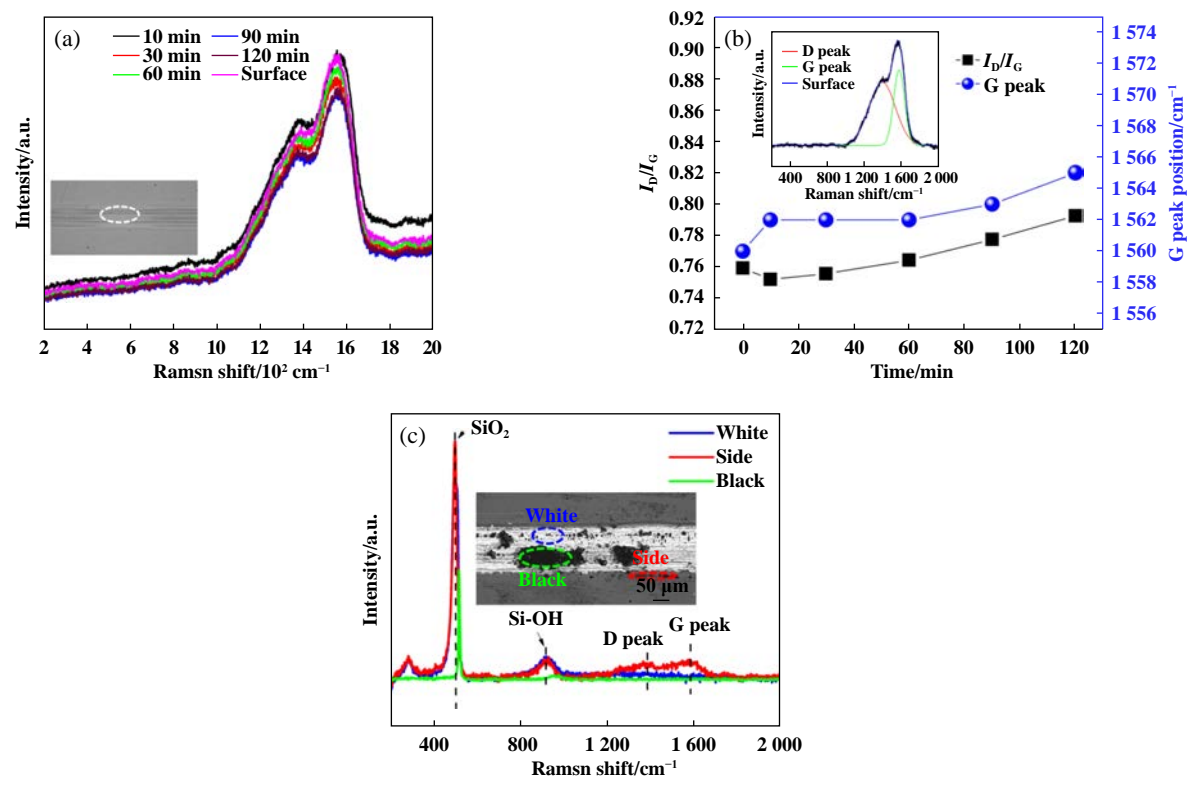


Fig. 3 Raman spectra of the wear tracks in ambient air (a) after 10~120 min friction;  
(b)  $I_D/I_G$  and G peaks position; (c) after 174 min friction

图 3 (a)空气中摩擦10~120 min未磨穿时磨痕的拉曼谱图及(b)  $I_D/I_G$ 和G峰峰位变化;(c)摩擦174 min磨穿时磨痕的拉曼谱图

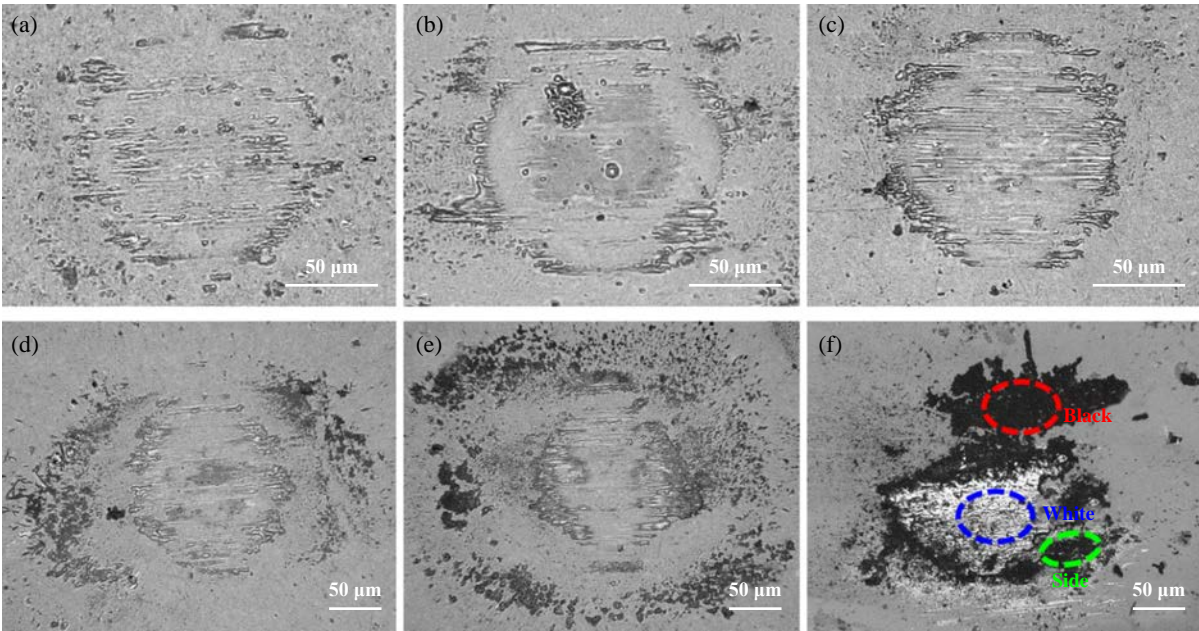


Fig. 4 Micrographs of wear scars of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  counterpart in ambient air: (a~e) respectively shows the morphology of the scar at 10 min, 30 min, 60 min, 90 min and 120 min, and (f) shows the morphology of the worn out scar  
图 4 空气中摩擦 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对偶球磨斑显微照片:(a~e)分别为摩擦10、30、60、90和120 min时的磨斑形貌,(f)为磨穿后的磨斑形貌

薄膜过渡层或基底表面直接作用,使得转移膜结构被破坏,润滑失效,造成严重磨损.图5(b)所示为薄膜被磨穿时,磨斑处的Raman谱图,此时磨斑处已经不存在碳的特征峰.从以上试验结果来看,转移膜的存在

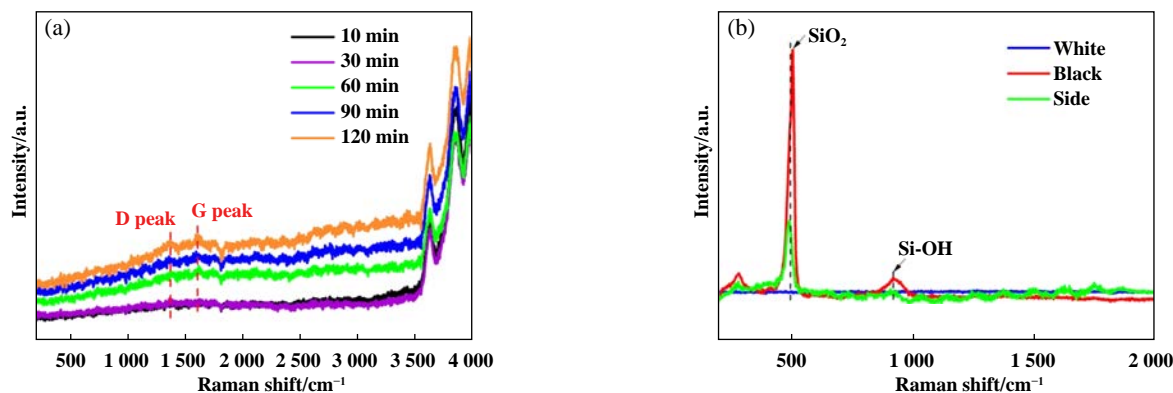


Fig. 5 Raman spectra of the wear scars of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  counterpart in ambient air: (a) after 10~120 min friction; (b) after 174 min friction

图5 空气中摩擦 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对偶球磨斑拉曼谱图: (a)摩擦10~120 min后未磨穿; (b)摩擦174 min后磨穿

确实起着降低摩擦磨损的作用<sup>[30]</sup>.

为进一步了解转移膜在摩擦磨损中起的作用,对在 $\text{N}_2$ 环境中摩擦后的磨痕及磨斑进行形貌结构分析.图6为 $\text{N}_2$ 环境中、不同摩擦时间下磨痕的Raman谱图及 $I_D/I_G$ 和G峰峰位变化情况.可以观察到, $\text{N}_2$ 中摩擦磨痕的Raman谱图表现出与在空气中摩擦类似的规律, $I_D/I_G$ 增加,G峰向高波数移动,这说明薄膜表面石墨化程度的增加,摩擦使得薄膜表面更加有序.与空气中摩擦现象不同的是,磨穿时磨痕表面仅出现局部剥落

并在磨痕两端出现大量磨屑,但薄膜整体基本完好,并未被大面积破坏,如图6(b)插图所示,因此磨穿时仍能在磨痕处检测到碳峰的存在.这也很好地解释了图3(b)中的现象,在 $\text{N}_2$ 气氛中磨穿时,尽管剥落处磨损深度达到了1 150 nm,但未磨穿区域的磨损深度仅为200 nm,如图2(a)中插图所示.磨穿区域只占整个磨痕区域的一小部分,对磨痕整体磨损率影响很小,因此此时磨损率只有 $2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ .

图7所示为在 $\text{N}_2$ 氛围下摩擦不同时间磨斑的显微

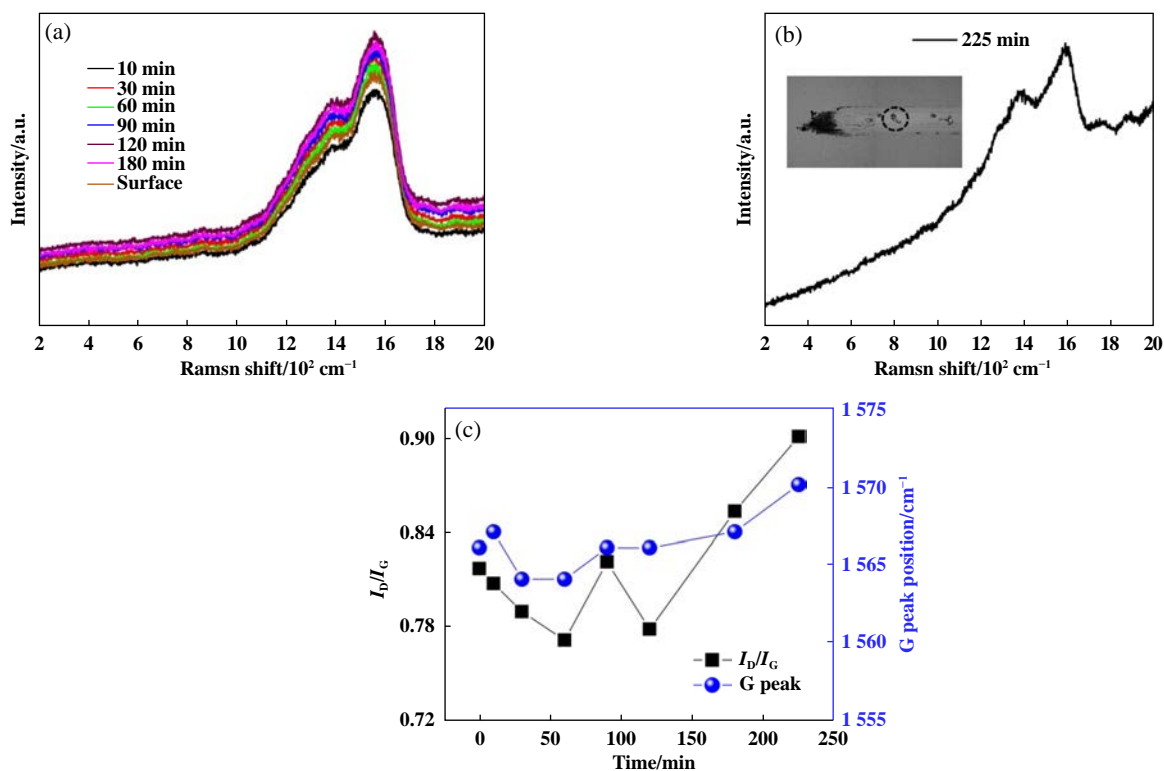


Fig. 6 Raman spectra of the wear tracks in dry  $\text{N}_2$ : (a) after 10~180 min friction; (b) after 225 min friction;

(c)  $I_D/I_G$  and G peaks position

图6  $\text{N}_2$ 中摩擦磨痕的拉曼谱图: (a)摩擦10~180 min后未磨穿(b)摩擦225 min后磨穿及(c)  $I_D/I_G$ 和G峰峰位变化



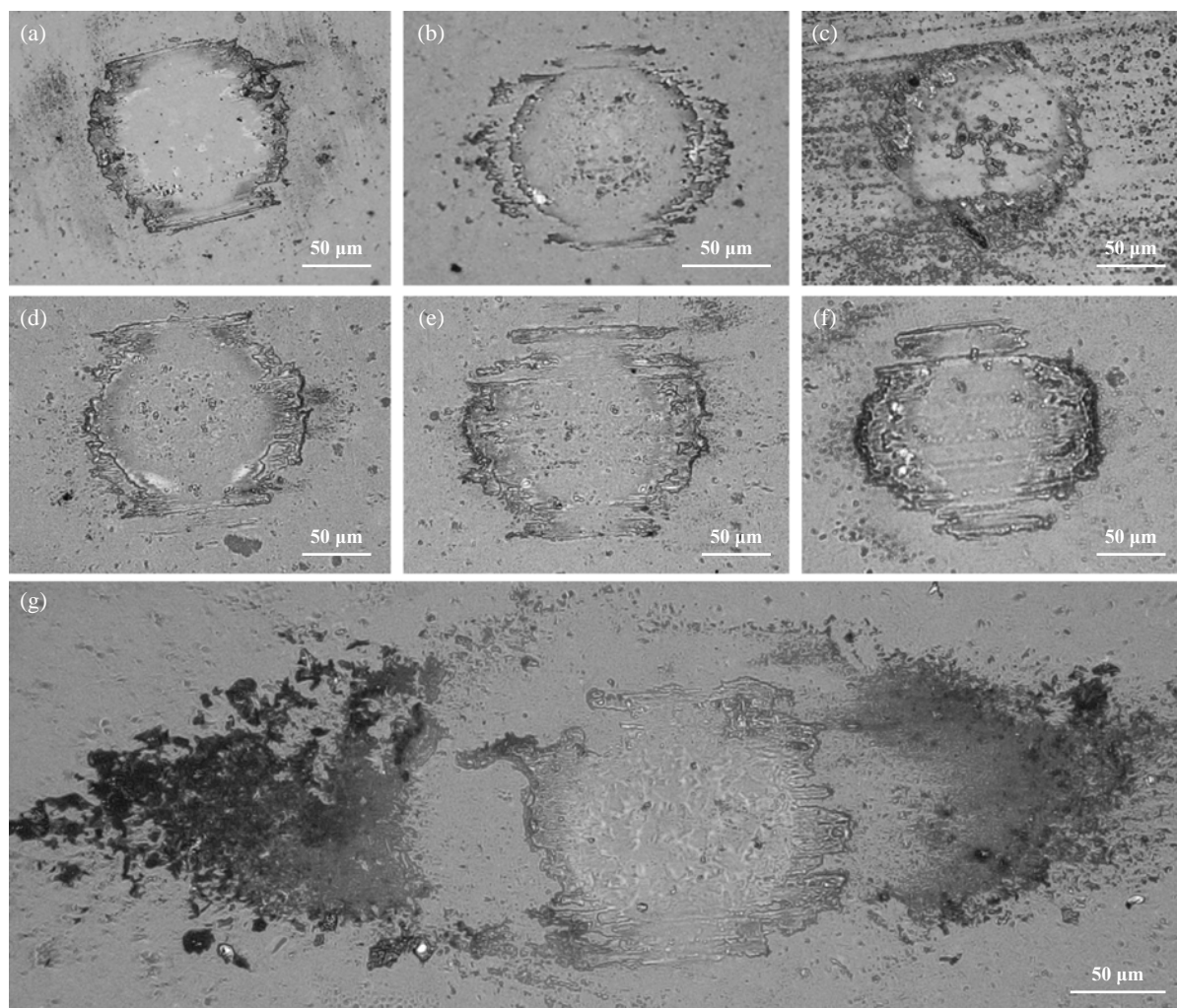


Fig. 7 Micrographs of wear scars of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  counterpart in dry  $\text{N}_2$ : (a~f) respectively shows the morphology of the scar at 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min and 180 min, and (g) shows the morphology of the worn out scar

图7  $\text{N}_2$ 中摩擦 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对偶球磨斑显微照片:(a~f)分别为摩擦10、30、60、90、120和180 min时的磨斑形貌,(g)为磨穿后的磨斑形貌

照片,可以看到摩擦过程中对偶球表面转移膜逐渐形成,但观察图7(a~f)的演变过程发现磨斑两侧堆积的物质逐渐增多,说明在摩擦过程中转移膜是不断形成,并在摩擦过程中不断从对偶表面去除的.最终薄膜被磨穿时,磨斑两侧堆积了大量的磨屑,如图7(g)所示.图8为与图7对应磨斑的拉曼光谱图及 $I_D/I_G$ 和G峰峰位变化.可以看到在摩擦10和225 min时,拉曼光谱没有出现D峰与G峰,仅在410、3 620、3 860和3 980  $\text{cm}^{-1}$ 出现特征峰,而这些峰与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的拉曼特征峰一一吻合.在其他摩擦时间的磨斑处均检测到了碳的特征峰的存在,且 $I_D/I_G$ 增加.摩擦60 min时,G峰峰位在1 580  $\text{cm}^{-1}$ ,摩擦90 min后G峰峰位向高波数方向偏移至2 000  $\text{cm}^{-1}$ 附近.已有研究表明,G峰上移到1 595  $\text{cm}^{-1}$ 以上对应于在转移膜中形成弯曲的石墨烯条带和洋葱碳纳米

颗粒,可能会导致超润滑性<sup>[31]</sup>.因此可能是在氮气中摩擦一定的时间后,转移膜表面的物质结构发生了变化,逐渐从平面的石墨结构变成了弯曲状的石墨烯或洋葱碳结构,这些特殊结构的形成同样可以解释 $\text{N}_2$ 气氛下摩擦系数低于0.01的原因.此外,对比图3(b)、图6(c)、图8(b)中薄膜在空气与干燥氮气中摩擦前后磨痕及转移膜的 $I_D/I_G$ 和G峰峰位变化,发现在空气中磨痕的 $I_D/I_G$ 仅从0.75上升至0.79,G峰从1 560  $\text{cm}^{-1}$ 向高位偏移至1 565  $\text{cm}^{-1}$ ;在 $\text{N}_2$ 中摩擦磨痕的 $I_D/I_G$ 仅从0.75上升至0.9,G峰从1 565  $\text{cm}^{-1}$ 向高位偏移至1 570  $\text{cm}^{-1}$ .在 $\text{N}_2$ 中摩擦转移膜的 $I_D/I_G$ 却从0.75上升至3.5附近,推测是在摩擦过程中,磨痕表面先发生石墨化转变,随着摩擦的进行,磨痕表面有序化的物质不断转移到对偶表面,并在对偶表面聚集,因此对偶球上有序化的物

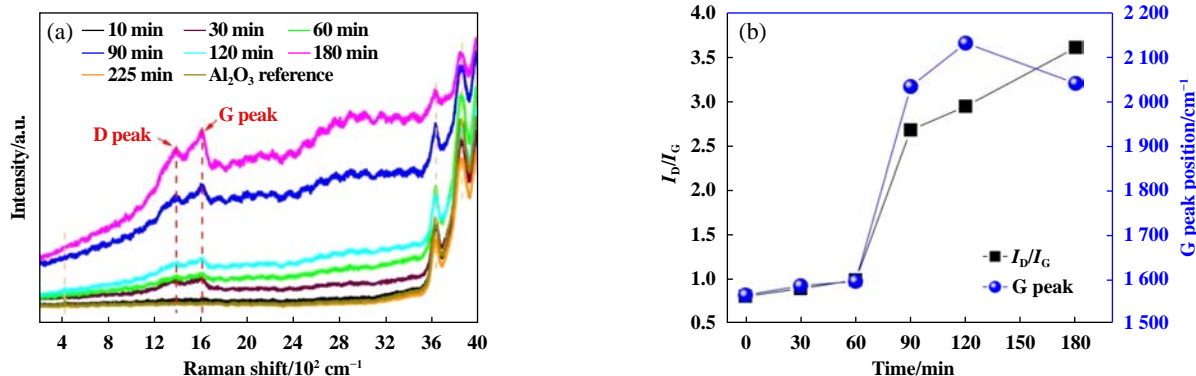


Fig. 8 Raman spectra of the wear scars of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  counterpart in dry  $\text{N}_2$ : (a) after 10~225 min friction; (b)  $I_D/I_G$  and G peaks position

图8  $\text{N}_2$ 中摩擦的(a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对偶球磨斑拉曼谱图及(b) $I_D/I_G$ 和G峰峰位变化

质更多, 对应Raman光谱中D峰的相对强度也更高. 结合图2(b)磨损率分析可以得知, 摩擦10 min时对偶表面尚未形成具有典型DLC特征的碳转移膜, 因此磨损率及磨损深度较大, 随着具有典型DLC特征的碳转移膜的形成, 磨损率降低, 并在一定范围内保持稳定, 说明具有典型DLC特征的碳转移膜的形成及稳定存在才是减摩耐磨的关键.

为了证实以上结论, 分别对空气及 $\text{N}_2$ 中摩擦10和120 min的对偶球表面磨斑进行EDS组成分析. 图10为根据EDS面扫结果计算出的不同磨斑的C/O比值. 从图10中可以看到摩擦10和120 min时, 空气中C/O比值分别为1.0和2.2, 而 $\text{N}_2$ 中C/O比值则分别为1.5和3.3, 说明 $\text{N}_2$ 中形成的转移膜中的碳含量明显高于空气中的, 证实了转移膜在 $\text{N}_2$ 中形成得更快且更稳定; 此外, 摩擦120 min形成的转移膜中的碳含量也比摩擦10 min时的多. 说明随着时间增加, 转移膜中碳含量是增加的, 最终会形成具有典型DLC特征碳转移膜, 导致摩擦界面的“石墨化”现象.

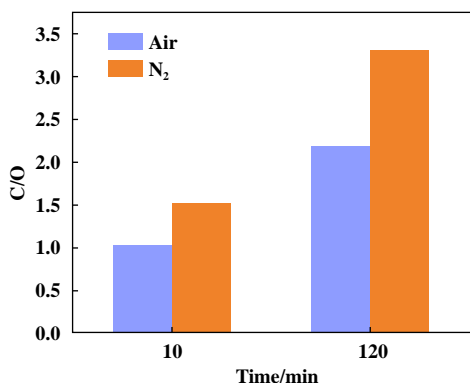


Fig. 9 The C/O ratio of the wear scars of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  counterpart in air and dry  $\text{N}_2$  for 10 and 120 min

图9 空气及 $\text{N}_2$ 中摩擦10和120 min时 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对偶球磨斑C/O比值

从以上结果来看, 在 $\text{N}_2$ 环境中, 最终的摩擦发生在两个富 $\text{sp}^2$ 结构的界面之间, 从而降低了摩擦界面间的摩擦与磨损. 并且可以很明显地看到,  $\text{N}_2$ 中摩擦比空气中摩擦更易在对偶球上形成具有典型DLC特征的碳质转移膜, 这可能有两方面的原因: 一方面是因为 $\text{N}_2$ 吸附在滑动界面上可以减少两对摩擦表面的直接接触; 另一方面是由于吸附所引起的电子排斥为弱相互作用. 这两方面因素使得具有典型DLC特征的碳转移膜一旦形成便很难在摩擦过程中被破坏. 因此我们认为是两者的协同效应共同作用保证了 $\text{N}_2$ 环境中的低摩擦和长耐磨寿命. 这也是空气中摩擦系数和磨损率均比 $\text{N}_2$ 中高的原因: 由于氧化铝对C的粘附作用很弱, 转移膜很难在对偶表面稳定存在; 此外由于空气中DLC薄膜内的碳会与水分子反应产生亲水性的含氧基团<sup>[32]</sup>, 水蒸气很容易在亲水性表面上冷凝形成1层液体层, 当两个液体层相互接触时, 会引起很大的黏性力, 造成相对较高的摩擦系数<sup>[33]</sup>.

### 3 结论

a. 通过选取 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为对偶球做不同时间的摩擦试验, 发现a-C:H薄膜在干燥 $\text{N}_2$ 中的摩擦系数(0.009)明显低于空气中的(0.05)摩擦系数, 在空气中磨穿时磨损率为 $1.4 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 在干燥氮气中磨穿时磨损率为 $2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 除了具有低摩擦磨损外, a-C:H薄膜在氮气中摩擦也比在空气中摩擦具有更长的磨损寿命.

b. 形貌及微观结构分析表明, a-C:H薄膜在摩擦过程中形成的转移膜确实可以降低摩擦磨损, 但干燥氮气可以保护摩擦界面, 形成具有典型DLC特征的碳转移膜并使其稳定存在, 进一步降低摩擦磨损并增加磨损寿命.



c. a-C:H薄膜在N<sub>2</sub>环境中的低摩擦磨损是由对偶球上含具有典型DLC特征的碳转移膜的稳定存在与滑动界面间富sp<sup>2</sup>结构的形成产生的“石墨化”现象共同保证的,二者具有协同作用。

综上所述,转移膜确实可以起到降低摩擦磨损的作用,但在N<sub>2</sub>氛围中可以形成具有典型DLC特征的碳转移膜并在一定程度上保护其稳定存在,从而进一步降低摩擦磨损。该结果可为后期使用a-C:H薄膜作为固体润滑材料,通过调控碳转移膜从而控制滑动界面间的摩擦提供思路。

## 参考文献

- [1] Robertson J. Hard amorphous (diamond-like) carbons[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1991, 21(4): 199–333. doi: 10.1016/0079-6786(91)90002-H.
- [2] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(18): R311–R327. doi: 10.1088/0022-3727/39/18/r01.
- [3] Igartua A, Berriozabal E, Nevshupa R, et al. Screening of diamond-like carbon coatings in search of a prospective solid lubricant suitable for both atmosphere and high vacuum applications[J]. *Tribology International*, 2017, 114: 192–200. doi: 10.1016/j.triboint.2017.04.024.
- [4] He Dongqing, Li Xia, Pu Jibin, et al. Improving the mechanical and tribological properties of TiB<sub>2</sub>/a-C nanomultilayers by structural optimization[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(3): 3356–3363. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.11.125.
- [5] Wang Chengbing, Li Hongxuan, Xu Tao. Tribological property of diamond-like carbon film at different humidity in air[J]. *Tribology*, 2005, 25(5): 426–430 (in Chinese) [王成兵, 李红轩, 徐洮. 相对湿度对类金刚石薄膜摩擦磨损性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(5): 426–430]. doi: 10.16078/j.tribology.2005.05.010.
- [6] Erdemir A, Eryilmaz O. Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface, and tribochemistry[J]. *Friction*, 2014, 2(2): 140–155. doi: 10.1007/s40544-014-0055-1.
- [7] Ren Siming, Zheng Shaoxian, Pu Jibin, et al. Study of tribological mechanisms of carbon-based coatings in antiwear additive containing lubricants under high temperature[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(81): 66426–66437. doi: 10.1039/c5ra08879h.
- [8] Wang Shunhua, Huo Lei, Ju Pengfei, et al. The first-principles calculations of the interaction of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> molecules on the surface of hydrogen-free diamond films[J]. *Tribology*, 2019, 39(3): 350–356 (in Chinese) [王顺花, 霍磊, 鞠鹏飞, 等. 无氢类金刚石薄膜表面H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>分子共同作用的第一性原理计算[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(3): 350–356]. doi: 10.16078/j.tribology.2018013.
- [9] Donnet C, Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films[M]. Boston, MA: Springer US, 2008. doi: 10.1007/978-0-387-49891-1.
- [10] Sánchez-López J C, Erdemir A, Donnet C, et al. Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163-164: 444–450. doi: 10.1016/S0257-8972(02)00641-2.
- [11] Wang Jingjing, Shang Lunlin, Li Xia, et al. Quantifying macroscopic friction of diamond-like carbon films by microscopic adsorption and removal of water molecules[J]. *Langmuir*, 2018, 34(1): 58–65. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02613.
- [12] Erdemir A, Bindal C, Pagan J, et al. Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76-77(1-3): 559–563. doi: 10.1016/0257-8972(95)02518-9.
- [13] Manimunda P, Al-Azizi A, Kim S H, et al. Shear-induced structural changes and origin of ultralow friction of hydrogenated diamond-like carbon (DLC) in dry environment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(19): 16704–16714. doi: 10.1021/acsami.7b03360.
- [14] Liu Shuwei, Zhang Chenhui, Osman E, et al. Influence of tribofilm on superlubricity of highly-hydrogenated amorphous carbon films in inert gaseous environments[J]. *Science China Technological Sciences*, 2016, 59(12): 1795–1803. doi: 10.1007/s11431-016-0078-6.
- [15] Yong Qingsong, Wang Haidou, Xu Binshi, et al. Research status of the tribological property of diamond-like carbon films[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2016, 52(11): 95–107 (in Chinese) [雍青松, 王海斗, 徐滨士, 等. 类金刚石薄膜摩擦机理及其摩擦学性能影响因素的研究现状[J]. *机械工程学报*, 2016, 52(11): 95–107]. doi: 10.3901/JME.2016.11.095.
- [16] Chen Lin, Wu Jian, Zhang Guangan, et al. Probing the tribological properties of diamond-like carbon under methane by tailoring sliding interface[J]. *Tribology*, 2020, 40(2): 150–157 (in Chinese) [陈琳, 吴健, 张广安, 等. 界面调控对类金刚石碳基薄膜在甲烷气氛下摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2020, 40(2): 150–157]. doi: 10.16078/j.tribology.2019163.
- [17] Cui Longchen, Lu Zhibin, Wang Liping. Toward low friction in high vacuum for hydrogenated diamondlike carbon by tailoring sliding interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(13): 5889–5893. doi: 10.1021/am401192u.
- [18] Li Hongxuan, Xu Tao, Hao Junying, et al. Effect of matching materials on the tribological properties of amorphous hydrogenated carbon film[J]. *Tribology*, 2004, 24(6): 483–487 (in Chinese) [李红轩, 徐洮, 郝俊英, 等. 摩擦偶件材料对非晶含氢碳薄膜摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(6): 483–487]. doi: 10.16078/j.tribology.2004.06.001.
- [19] Wang Xiongwei, Chai Liqiang, Pang Xianjuan, et al. Influence of salt spray test to DLC film on tribological properties[J]. *Tribology*, 2018, 38(4): 453–461 (in Chinese) [王雄伟, 柴利强, 逢显娟, 等. 盐雾腐蚀对DLC薄膜摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(4): 453–461]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.04.010.
- [20] Scharf T W, Singer I L. Role of the transfer film on the friction and

- wear of metal carbide reinforced amorphous carbon coatings during Run-in[J]. *Tribology Letters*, 2009, 36(1): 43–53. doi: 10.1007/s11249-009-9457-z.
- [21] Donnet C, Mogne T L, Ponsonnet L, et al. The respective role of oxygen and water vapor on the tribology of hydrogenated diamond-like carbon coatings[J]. *Tribology Letters*, 1998, 4(3-4): 259–265. doi: 10.1023/A:1019140213257.
- [22] Wu Kanxuan, Liu Zengjia, Zheng Shaoxian, et al. Effects of interface tailoring on tribological properties of diamond-like carbon based film/Cu system[J]. *Tribology*, 2019, 39(2): 197–205 (in Chinese) [吴刊选, 刘增家, 郑韶先, 等. 界面调控对类金刚石碳基薄膜/铜摩擦副摩擦学行为的影响[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(2): 197–205]. doi: 10.16078/j.tribology.2018004.
- [23] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, 37(4-6): 129–281. doi: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [24] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(8): 085401. doi: 10.1103/physrevb.72.085401.
- [25] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095–14107. doi: 10.1103/physrevb.61.14095.
- [26] Zhao Yiman, Liu Hongmei, Ji Li, et al. Effect of transfer film forming on super-low friction properties of hydrogenated amorphous carbon films[J]. *Tribology*, 2018, 38(1): 115–120 (in Chinese) [赵艺蔓, 刘红妹, 吉利, 等. 转移膜的形成对含氢碳膜超低摩擦性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(1): 115–120]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.01.015.
- [27] Al-Azizi A A, Eryilmaz O, Erdemir A, et al. Surface structure of hydrogenated diamond-like carbon: origin of Run-in behavior prior to superlubricious interfacial shear[J]. *Langmuir*, 2015, 31(5): 1711–1721. doi: 10.1021/la504612c.
- [28] Zhang Shaojun, Yue Wen, Kang Jiajie, et al. Ti content on the tribological properties of W/Ti-doped diamond-like carbon film lubricating with additives[J]. *Wear*, 2019, 430–431: 137–144. doi: 10.1016/j.wear.2019.05.002.
- [29] Jiang Jinlong, Hao Junying, Wang Peng, et al. Superlow friction of titanium/silicon codoped hydrogenated amorphous carbon film in the ambient air[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(3): 033510. doi: 10.1063/1.3462469.
- [30] Cai Sheng, Guo Peng, Zuo Xiao, et al. Effect of load on tribological behavior of MoS<sub>2</sub>/C composite films[J]. *Tribology*, 2018, 38(1): 51–58 (in Chinese) [蔡胜, 郭鹏, 左潇, 等. 载荷对MoS<sub>2</sub>/C复合薄膜摩擦学行为的影响[J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(1): 51–58]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.01.007.
- [31] Cao Zhongyue, Zhao Wenwen, Liang Aimin, et al. A general engineering applicable superlubricity: hydrogenated amorphous carbon film containing nano diamond particles[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(14): 1601224. doi: 10.1002/admi.201601224.
- [32] Konicek A R, Grierson D S, Sumant A V, et al. Influence of surface passivation on the friction and wear behavior of ultrananocrystalline diamond and tetrahedral amorphous carbon thin films[J]. *Physical Review B*, 2012, 85(15): 155448. doi: 10.1103/physrevb.85.155448.
- [33] Cui Longchen, Lu Zhibin, Wang Liping. Environmental effect on the load-dependent friction behavior of a diamond-like carbon film[J]. *Tribology International*, 2015, 82: 195–199. doi: 10.1016/j.triboint.2014.10.014.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020091

# DH32船用钢板在模拟极地破冰环境中的 冰载荷冲蚀磨损性能研究

孙士斌<sup>1</sup>, 王鑫<sup>1</sup>, 康健<sup>2</sup>, 胡雄<sup>1</sup>, 王东胜<sup>3</sup>, 常雪婷<sup>3\*</sup>, 尹衍升<sup>4</sup>

(1. 上海海事大学 物流工程学院, 上海 201306;

2. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

3. 上海海事大学 海洋科学与工程学院, 上海 201306;

4. 广州航海学院 轮机工程学院, 广东 广州 510725)

**摘要:** 使用自行设计并加工的低温海冰冲蚀磨损试验机研究了船用低温钢板DH32在模拟极地破冰环境下不同船速条件下的耐海冰冲蚀磨损性能。利用失重法研究了不同转速下的冲蚀磨损失重率, 通过扫描电子显微镜和白光干涉显微镜对材料冲蚀磨损后的微观组织形貌和表面3D形貌轮廓进行观察, 并讨论了不同冰水比的冰载荷冲蚀磨损-腐蚀机理。结果表明: 随着模拟船速的不断增大, DH32钢的冲蚀磨损失重率也随之增大。当转速为3.3 m/s(模拟船速6节)、冰水比为1:2时, DH32钢样的冲蚀磨损失重率升高幅度最大, 达到12%, 其在海冰条件下冲蚀磨损以冲蚀磨损坑、犁削、犁沟以及滑坑等失效机理为主。另外, 文中还讨论了常温下砂粒冲蚀磨损和不同冰水比的冰载荷冲蚀磨损的对照性, 为后续制定与海冰载荷相关的材料冲蚀磨损标准提供数据支持。试验证实, 以5.5 m/s在43%(质量分数)石英砂+海水溶液中进行冲蚀磨损试验可以近似模拟2:1冰水比条件下海冰冲蚀磨损对材料破坏作用。

**关键词:** 低温钢; 极地破冰环境; 冰载荷; 冲蚀磨损; 冰水比

**中图分类号:** TH117.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0493-10

## Erosion-Wear Resistance of DH32 Steel under Ice Load in Simulated Polar Ice-Breaking Environment

SUN Shibin<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, KANG Jian<sup>2</sup>, HU Xiong<sup>1</sup>, WANG Dongsheng<sup>3</sup>,  
CHANG Xueting<sup>3\*</sup>, YIN Yansheng<sup>4</sup>

(1. School of Logistics Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China

2. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Liaoning Shenyang 110819, China

3. School of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China

4. School of Ocean Science and Engineering, Guangzhou Maritime University, Guangdong Guangzhou 510725, China)

**Abstract:** The anti-ice erosion-wear resistance of the DH32 ship steel at different ship speeds under simulated polar ice-breaking environment was investigated on a self-designed and processed testing machine. The weight loss rate of the

Received 25 May 2020, revised 10 September 2020, accepted 11 September 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: xtchang@shmtu.edu.cn, Tel: +86-15216695001.

The project was supported by the National key R & D Program of China (2016YFB0300700), Open Research Fund from the State Key Laboratory of Rolling and Automation (2020RALKFKT008), Education and Scientific Research Project of Shanghai (CN) (19SG46), Natural Science Foundation of Shanghai (CN) (17ZR1440900), International Science and Technology Cooperation Program (CN) (CU03-29) and Shanghai Engineering Technology Research Center Project(19DZ2253100).

国家重点研发计划(2016YFB0300700), 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室开放课题(2020RALKFKT008), 上海市教委曙光计划项目(19SG46), 上海市自然科学基金(17ZR1440900), 科技部国际合作交流项目(CU03-29)及上海工程技术中心计划(19DZ2253100)资助。

DH32 steel under different simulated speeds was studied using the weight loss method. The microstructure and 3D surface profile of the DH32 steel after erosion-wear tests were characterized by scanning electron microscopy and white light interference microscopy, respectively. The erosion-wear and corrosion mechanisms of the DH32 steel under different testing conditions were discussed. Results showed that the weight loss rate of the DH32 steel increased with the increase of both the erosion-wear speed and ice-water ratio, and the largest weight loss rate occurred when the simulated speed was 6 knots and the ice/water ratio was 1:2. The erosion-wear mechanism of the DH32 steel under the ice-water environment was dominated by abrasion pits, plowing, furrows, and sliding pits. In addition, the anti-sand erosion-wear resistance of the DH32 steel under sand-water environment at room temperature was examined. It was found that the tests conducted in the sand-water mixture with 43% sand amounted to those conducted in the ice-water mixture with an ice/ratio of 2:1.

**Key words:** low temperature steel; polar ice-breaking environment; ice load; erosion wear; ice/water ratio

在极地航行船舶的破冰过程中,船体不断受到海面冰层的反复冲击和磨损,会引起船用钢板的变形和疲劳破坏<sup>[1]</sup>,船用钢板不仅与冰层发生相互磨损,而且受到海水的腐蚀作用<sup>[2]</sup>.因此,船用钢板需要较强的抗冰面磨损能力和抗冲击能力,以承受冰层的动态以及连续的冲击载荷<sup>[3]</sup>,同时还要具有耐腐蚀性能,减少海水的腐蚀影响.新型船用钢板的耐海冰载荷冲蚀磨损性能对于在极地区域航行的船舶设计尤为重要<sup>[4]</sup>.

通常,国内外的大多数研究都集中在室温下钢的砂粒冲蚀磨损过程和性能上<sup>[5-8]</sup>.其中,Nguyen等<sup>[9]</sup>学者对冲击角、砂流率和冲击速度这3个主要参数的影响进行了系统的分析和研究,发现粒子间的相互作用会导致粒子轨迹发生变化,从而使得粒子冲击角发生变化,并导致冲蚀机理以及冲蚀痕迹轮廓发生变化.

Zhang等<sup>[10]</sup>学者研究发现粒径对冲蚀模式、冲蚀率和冲蚀机理方面有着显著的影响,随着砂粒尺寸的增加,冲蚀剖面从“W”形过渡到“U”形,且较大的砂粒比较小的粒子能够更深入地挖掘样品表面.Lin等<sup>[11]</sup>研究了当气体速度设置为恒定值时,不同砂流率下的冲蚀试验结果,以显示砂流率对冲蚀率的影响.Lim等<sup>[12]</sup>研究发现冲蚀率随着冲击速度的提高而增加,表面粗糙度随着测试时间或冲击速度的增加而变大,并在腐蚀样品中观察到了“W”形的表面轮廓.他们通过微观结构表征揭示了两种不同的腐蚀方式:塑性变形机制在高冲击角下占主导地位,而犁/切割机制在低冲击角下占主导地位.

Patela等<sup>[13]</sup>专家发现冲蚀是通过材料的塑性变形以及形成凹坑而发生的,在材料的边缘更易被冲蚀磨损.在30°的冲击角下的冲蚀试验表明,表面材料的去除是由于犁削的作用和剪切机制而产生,且SS304在冲击角为30°时的冲蚀率略高于90°角,因此表现出韧性冲蚀模式.Arabnejad等<sup>[14]</sup>通过试验发现,当目标材

料比颗粒坚硬时,冲蚀率随颗粒硬度的增加而升高,当颗粒在冲击过程中坚硬到足以保持其完整性的情况时,冲蚀率则不会发生明显变化.Murray等<sup>[15]</sup>的研究发现,随着颗粒尺寸的增加,冲蚀率、冲蚀深度和表面粗糙度加剧,而磨痕的宽度减小,他们同样发现冲蚀痕迹的形状可从“W”形变为“U”形,甚至在样品表面的不同位置可以观察到四种冲蚀机理,分别是塑性变形引起的压痕、犁沟、切割和滑动.Ahmed等<sup>[16]</sup>也提出颗粒尺寸、冲击速度和冲击角对材料的冲蚀磨损有着至关重要的作用.

目前关于极寒条件下低温钢的冲蚀磨损机理研究较少,本文作者在自行设计、加工的低温海冰冲蚀磨损试验机上,根据极地破冰船航行速度确定了试验环境温度及冲击速度,模拟极地航行条件下对低温船用钢DH32在冰载荷冲蚀磨损作用下的性能及其机理展开研究.期望本文中的研究结果可为制定极地航行船舶材料冲蚀磨损失效的相关标准提供数据支持.

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料及制备

试验用新型DH32低碳合金钢由宝山钢铁有限公司中央研究院设计、冶炼、轧制,该新型钢力学性能满足极寒条件(-40℃)要求,具有较好的耐腐蚀、耐磨损性能,钢样的设计成分表列于表1中,力学性能列于表2中.冲蚀磨损样品使用线切割机加工成10 mm×10 mm×4 mm的长方体钢样,试验前用80<sup>#</sup>、180<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1 200<sup>#</sup>和1 500<sup>#</sup>水磨砂纸逐级打磨,再用无水乙醇超声清洗3 min,去离子水冲洗后60℃干燥2 h封存储用.按照ASTM D1141-98标准配置3.5%的NaCl溶液用来模拟海水环境,作为此次冲蚀磨损试验的试验介质.

### 1.2 试验方法

常温冲蚀磨损试验采用旋转式试验方法在

表 1 DH32低温钢的设计化学成分表

Table 1 Chemical compositions (weight fraction) of DH32 low temperature steel

Sample	w(C)/%	w(Si)/%	w(Mn)/%	w(P)/%	w(S)/%	w(Cr)/%	w(Mo)/%	w(Al)/%
DH32	0.125	0.280	1.10	0.015	0.010	0.120	0.023	0.030

表 2 DH32低温钢的力学性能表

Table 2 Mechanical properties of DH32 low temperature steel

Sample	$R_{\text{eH}}/(\text{N}\cdot\text{mm}^2)$	$R_m/(\text{N}/\text{mm}^2)$	$A/\%$	Hardness/HV	$W/J(-40\text{ }^{\circ}\text{C})$	
					Longitudinal	Transverse
DH32	355	490	29.5	370	155	116

MSH型腐蚀磨损试验机(张家口诚信试验设备制造有限公司)上进行. 试验介质采用石英砂(粒径: 1~2 mm, 硬度7 HM)+ 3.5%NaCl水溶液模拟海水浆体, 砂浆中石英砂的质量分数为43%. 钢样固定在图1(a)所示自制样品架中, 再安装在试验机转盘上.

低温冰载荷冲蚀磨损试验在课题组自行研制并加工的低温海冰冲蚀磨损试验机上完成, 其低温冲蚀磨损部分工作原理如图1(b)所示. 冲蚀磨损试验前, 先使用模具在超低温环境箱(BTH80D、广东贝尔试验设备有限公司)内-60 ℃温度下利用3.5%NaCl水溶液得到30 mm×30 mm×30 mm的正方体冰块, 制冰时间为24 h; 再将冰块按照1:1、1:2以及2:1的比例加入预先保温在0 ℃的3.5%NaCl水溶液中进行冲蚀磨损试验, 试验过程中全程控制环境温度为-5±1 ℃. 冲蚀试验采用旋转试验法, 每组试验采用9块平行样(每组试验重复3次, 每次3块样品, 分别位于不同水平面, 以考察因为冰块或沙粒在溶液中的分布不同, 以及冰块随试验进程的破碎程度不同而引起的试验样品磨损情况的差别), 分别在转速1.1、2.2、3.3、4.4和5.5 m/s(对应2节、4节、6节、8节、10节航行速度)5个不同的转速下

进行试验, 试验行程为60 km, 相应的试验时间为15、7.5、5、3.75和3 h.

进行DH32钢样冲蚀磨损失重情况试验前, 用酒精冲洗砂纸打磨好的试样, 烘干后称重并记录结果. 冲蚀磨损试验结束后, 放置试样在除锈剂(3.5 g六次甲基四胺+500 ml盐酸+500 ml去离子水)中超声20 s, 然后用酒精、去离子水依次冲洗, 烘干后称重. 由试验前后试样的质量差值计算出试样的冲蚀磨损失重以及失重率. 利用扫描电子显微镜(EM-30 PLUS, 韩国COXEM公司)和白光干涉显微镜(Contour GT, 美国BRUKER公司)观察试验前后样品的表面微观组织形貌; 使用具有三电极体系[参比电极为饱和甘汞(SCE)电极, 辅助电极为铂片(Pt)电极]的电化学工作站(Vertex.one, 荷兰IVIUM公司)进行电化学试验, 获得试样冲蚀磨损后的腐蚀电位、腐蚀速率及腐蚀电流密度变化数据, 分析冲蚀磨损机理.

2 结果与分析

2.1 金相组织

使用倒置金相显微镜(CMM-202AE, 上海长方光

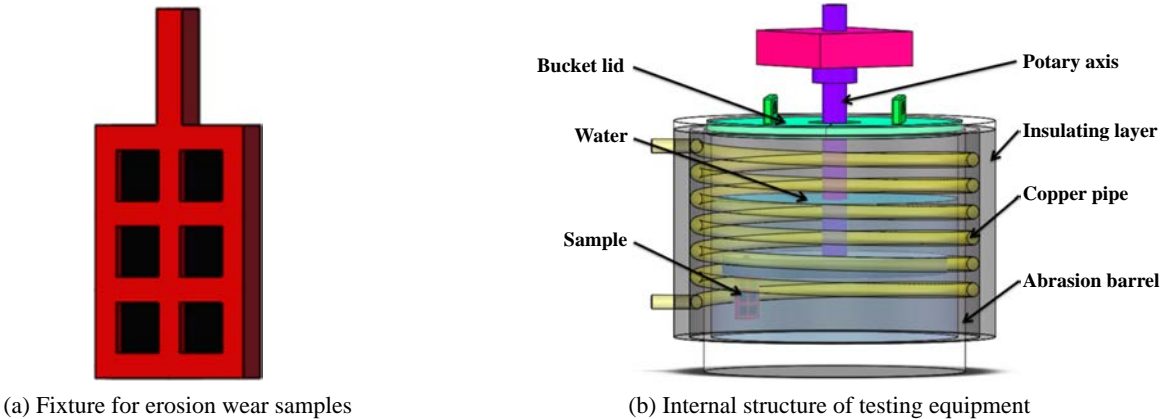


Fig. 1 Schematic diagram of erosion-wear testing equipment

图 1 冰载荷冲蚀磨损试验机示意图



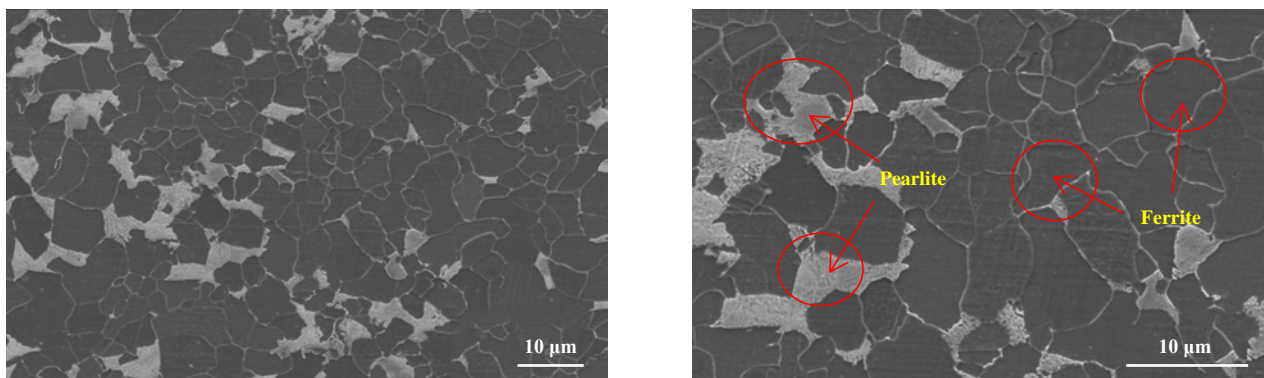


Fig. 2 Metallographic microstructure of DH32 steel

图2 DH32钢样的金相显微组织

学仪器有限公司)观察原始DH32钢样的金相组织,如图2所示.可以看出,与常规低温低碳高强轧制钢材类似,DH32钢样的显微组织主要由铁素体和珠光体组成,铁素体呈多边形均匀分布,珠光体呈片状并沿晶界分布,晶粒沿轧制方向出现轻微的变形,轧制后的带状组织不明显.其中,细小的晶粒会提升材料强度,片状珠光体的存在易使钢板产生加工硬化,有利于提高船用钢板的腐蚀磨损性能.

## 2.2 常温下砂粒冲蚀磨损试验

在含43%石英砂浆浆模拟海水浆体的试验中,钢材由于腐蚀磨损作用而发生失重,不同转速下DH32材料失重数据列于表3中,该失重主要受到砂粒磨损、海水腐蚀以及二者的耦合交互作用影响.从图3中的曲线可以看出,随着旋转速度的增加,钢样的冲

蚀磨损失重率逐渐升高.当转速由2.2 m/s增至3.3 m/s时,钢样的冲蚀磨损失重率升高幅度增大.

试验中通过控制时间保证不同转速下的材料行程一致,使用扫描电镜(SEM)在放大200和2 000倍时观察了DH32钢样不同转速下的冲蚀磨损形貌,结果如图4所示.从图4(a)中可以看出,以1.1 m/s的速度旋转15 h后,DH32钢样的表面较不平整,有少量犁削现象和部分小冲蚀磨损坑出现,冲蚀磨损坑直径约为10 μm,由于浸泡时间较长,冲蚀磨损坑周围腐蚀较为严重,应该是腐蚀促进了磨损,其冲蚀磨损失重量为0.003 6 g;由图4(b)可见,以2.2 m/s的速度旋转7.5 h后,DH32钢样的冲蚀磨损坑数量增加,深度变深,直径约为40~60 μm,周围发生了层片状的剥落,且有砂粒镶嵌;由图4(c)可见,以3.3 m/s的速度旋转5 h后,DH32钢样表面冲蚀磨损坑明显增多,但是直径变化不大,约为60 μm,冲蚀磨损坑发生了聚集,对冲蚀磨损坑内部进行能谱分析,发现存在明显的石英砂颗粒,说明此时材料表面破坏以冲蚀磨损为主;以4.4 m/s的速度旋转3.75 h后,DH32钢样表面被大量冲蚀磨损坑占据,且冲蚀磨损坑周围发生层片状剥落,大部分冲蚀磨损坑形成带状破坏区,同样存在石英砂颗粒夹杂;以5.5 m/s的速度旋转3 h后,冲蚀磨损失重最高,约为0.005 4 g,从图4(e)可以看出,钢样的表面冲蚀磨损坑数量增加,但是直径较小,约为20 μm左右,由于冲蚀磨损速度增加,冲蚀磨损坑呈现“凸”字形貌.

DH32钢材在模拟海水(质量分数3.5%NaCl水溶液)及纯水中的电化学极化曲线如图5所示.DH32钢在不同介质中极化曲线的阳极部分出现了伪钝化行为,这主要归因于腐蚀产物的保护性<sup>[17]</sup>.DH32钢中铬、铝等合金元素的存在可能是造成伪钝化的原因.根据文献可知,适当比例的Al和Cr可在钢材表面形成

表3 不同转速下DH32材料失重

Table 3 Weight loss of DH32 steel at different speeds

Rotation rate/(m/s)	1.1	2.2	3.3	4.4	5.5
Weight loss/g	0.003 6	0.003 9	0.004 5	0.005 0	0.005 4

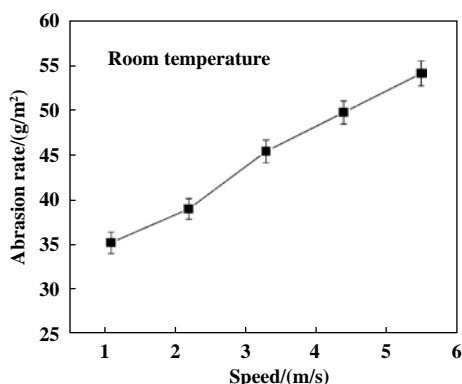


Fig. 3 Plots of wear loss rate of DH32 steel as a function of wear speed at room temperature

图3 室温下DH32钢在不同转速下的冲蚀磨损失重率

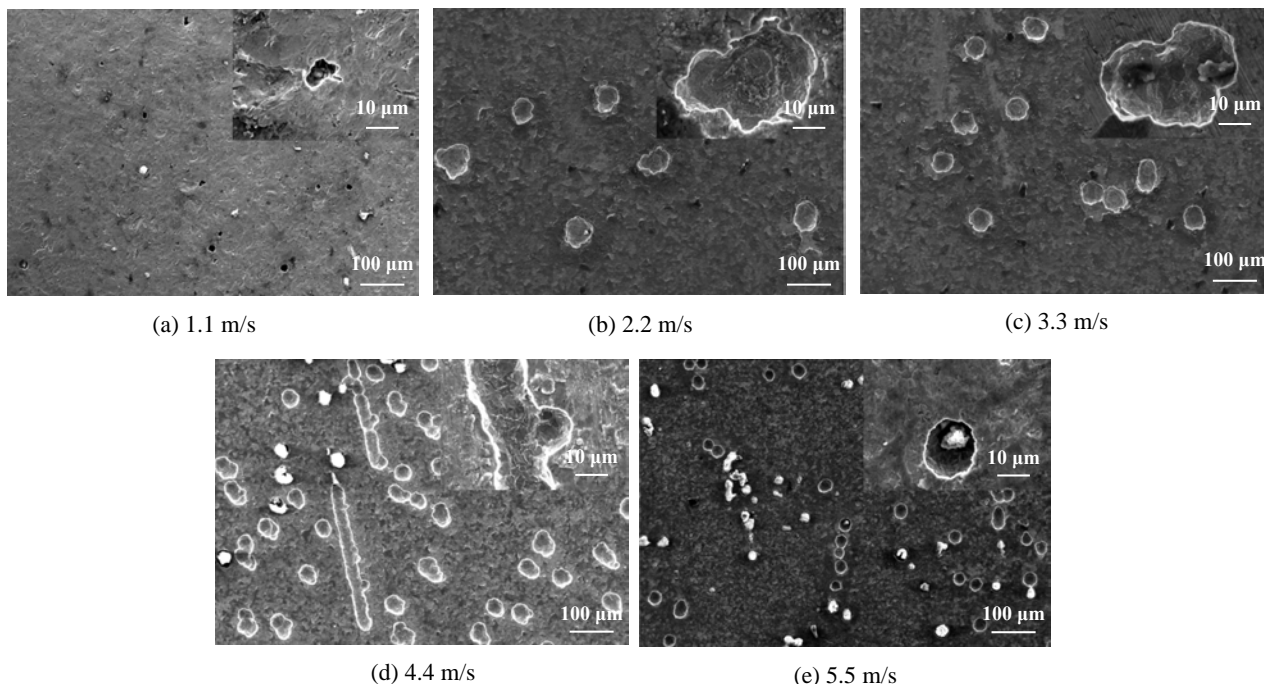


Fig. 4 Surface morphologies of DH32 steel after erosion-wear tests at different speeds

图4 不同转速砂粒冲蚀磨损后DH32的表面形貌

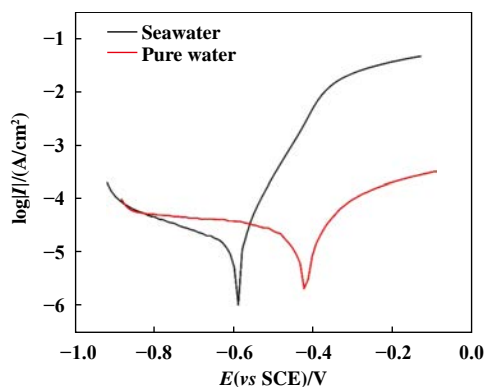


Fig. 5 Electrochemical polarization curves of DH32 steel in seawater and pure water

图5 DH32钢在海水及纯水中的电化学极化曲线

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 钝化层,从而提高钢材的钝化能力,最终提高钢的耐蚀性<sup>[18]</sup>。尽管如此,在两种介质中的阳极电流密度均随着阳极电位的升高而增大,表明钢样持续发生阳极溶解反应(腐蚀过程)。根据能斯特方程,在pH值为8.2的模拟海水中,25℃时析氢反应的平衡电位为726 mV<sub>SCE</sub><sup>[19]</sup>。对照极化曲线的阴极部分可知DH32钢在纯水和海水中腐蚀的阴极过程主要受吸氧反应影响。模拟海水中钢材的腐蚀电位明显负移,进一步说明海水会加剧DH32钢的腐蚀。

为了更加直观地表征不同转速下冲蚀磨损形成的冲蚀磨损坑深度,使用Bruker Contour GT-1白光干

涉三维光学显微镜测量了钢样冲蚀磨损表面3D形貌图,如图6所示。比较可知,随着转速的增加,钢样的冲蚀磨损坑数量逐渐增多,且深度也在不断增大:转速为1.1 m/s时,DH32钢样平均冲蚀磨损坑深度为13 μm;转速为2.2 m/s时为18 μm;转速为3.3 m/s时冲蚀磨损坑的深度明显增加,平均冲蚀磨损坑深度在25 μm左右,且部分冲蚀磨损坑深度达到约30 μm;转速为4.4 m/s时平均深度为28 μm左右,部分冲蚀磨损坑深度达到约36 μm;转速为5.5 m/s时DH32钢样冲蚀磨损坑数量有所增加,但是平均深度略有减少,约为26 μm。

### 2.3 低温下海冰冲蚀磨损试验

表4列出了不同转速、冰水比条件下DH32失重,图7是DH32钢在不同海冰-海水比例下的冲蚀磨损失重率随转速变化曲线。可以看出,不同冰载荷条件下的冲蚀磨损失重率变化明显。其中,冰水比为2:1时的冲蚀磨损失重率最高,而冰水比为1:2时整体最低,说明海冰载荷确实加剧了钢材的冲蚀磨损失效;在同一冰载荷下,随着速度的增加,钢样的冲蚀磨损失重率逐渐升高,且当转速由2.2 m/s增至3.3 m/s时,钢样的冲蚀磨损失重率升高幅度更加明显,与常温条件下变化规律一致。

使用SEM和白光干涉显微镜观察DH32钢样在冰水比为1:2、1:1和2:1的模拟碎冰航行环境中的冲蚀磨损形貌。其中1.1 m/s转速情况下钢材表面形貌如图8

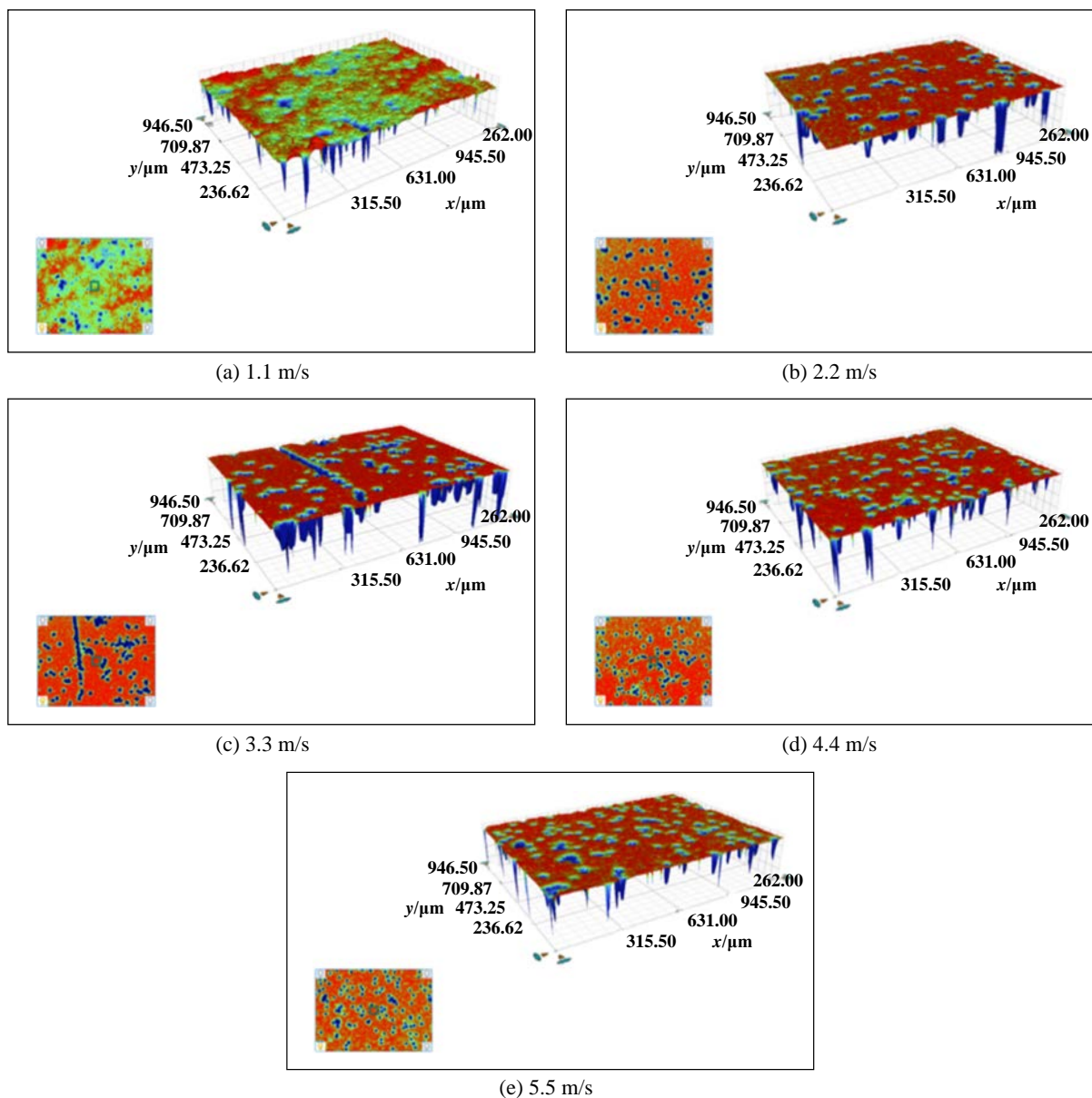


Fig. 6 3D surface morphologies of DH32 steel after erosion-wear tests at different speeds

图6 不同转速砂粒冲蚀磨损后DH32的表面3D形貌图

表4 不同转速、冰水比条件下DH32失重表

Table 4 Weight loss of DH32 steel at different speeds and under different ice/water ratios

Ice/water ratio	Weight loss of DH32 steel at different rotation rate/g				
	1.1 m/s	2.2 m/s	3.3 m/s	4.4 m/s	5.5 m/s
1:2	0.001 5	0.001 7	0.002 3	0.002 9	0.003 4
1:1	0.002 1	0.002 3	0.003 0	0.003 5	0.004 1
2:1	0.003 3	0.003 6	0.004 3	0.004 8	0.005 3

所示,可见在1.1 m/s的冲击速度条件下,由于在低温海水+海冰介质中浸泡时间较长(15 h),钢样表面腐蚀较常温条件下略严重,随着冰水比增加,海冰的冲蚀磨损作用更加明显.当冰水比为2:1时,冲蚀磨损坑发生了连接,虽然失重率与常温冲蚀磨损失重相近,但

是其对钢材表面破坏程度更高.

5.5 m/s转速情况下钢材表面形貌如图9所示.从图9中可以看出,低温冰载荷冲蚀磨损对材料表面造成了强烈的破坏.虽然冲蚀磨损坑的平均深度较常温条件下减小,但是冲蚀磨损坑的最深处达到15 μm.



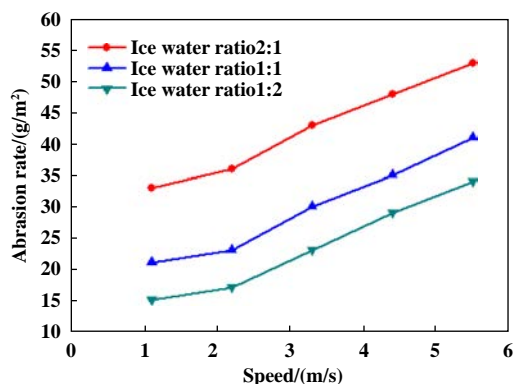


Fig. 7 Plots of wear loss rate of DH32 steel as a function of wear speed under different ice/water ratios

图7 DH32钢在不同海冰-海水比例下的冲蚀磨损损失重率随转速变化曲线

## 2.4 低温海冰载荷腐蚀-冲蚀磨损耦合作用机理

对于应用在低温海冰载荷环境中的钢材而言, 其承受的腐蚀与冲蚀磨损之间存在着一定的交互作用. 为了能够确定腐蚀与冲蚀磨损分别对试验结果的影响, 本文中做了控制单一变量的对照试验, 选取冰水比为2:1环境下转速为1.1 m/s(腐蚀因素占主要作用)和5.5 m/s(冲蚀磨损因素占主要作用)做耦合变量试验, 对照0℃海水浸泡3和15 h的单一腐蚀试验, 以及0℃纯净水+冰中1.1 m/s和5.5 m/s的单一冲蚀磨损试验, 以期对低温海冰腐蚀-冲蚀磨损耦合作用机理进行分析.

将DH32钢样放在0℃3.5%NaCl模拟海水中浸泡

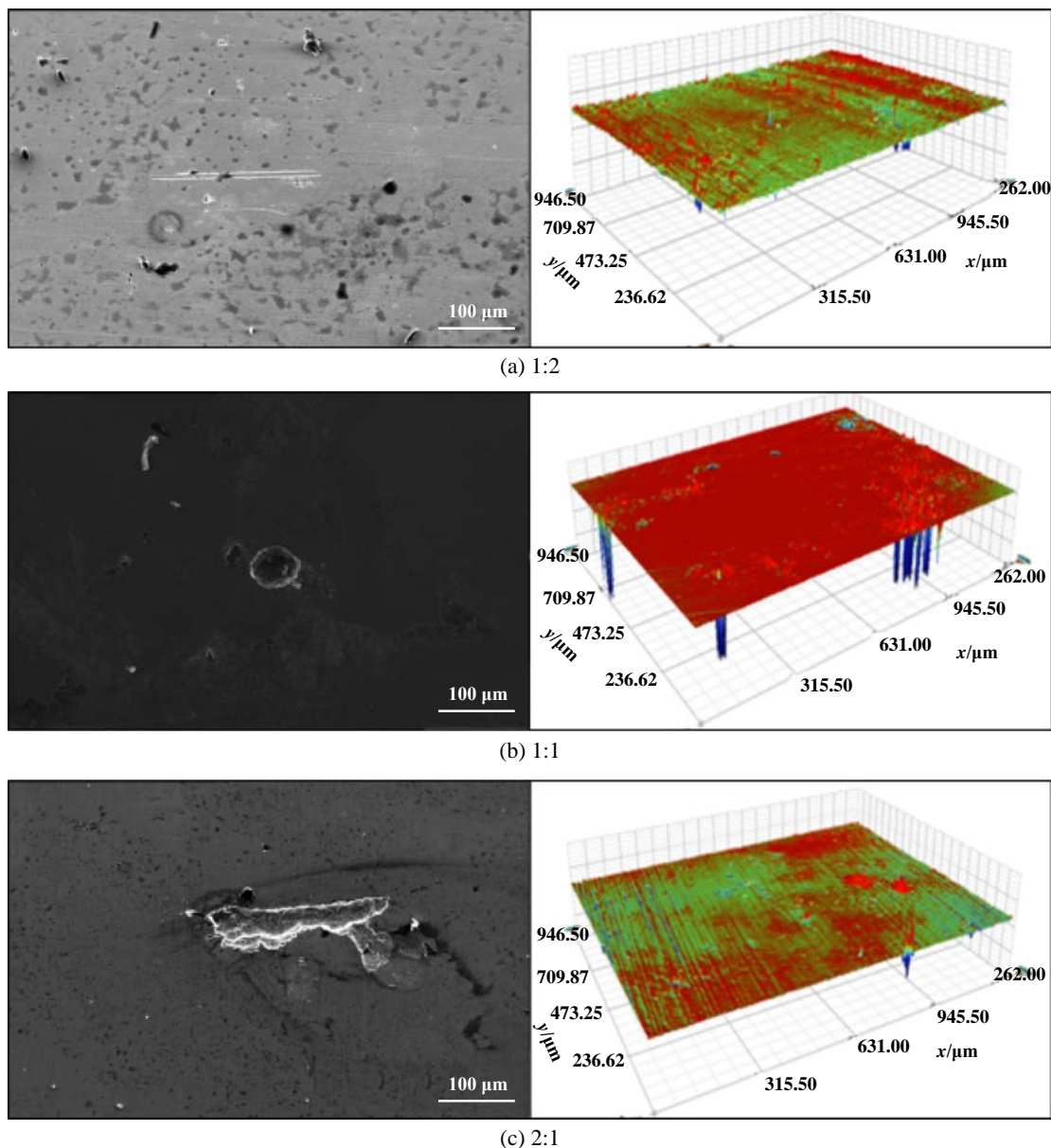


Fig. 8 Worn morphologies of DH32 steel at a speed of 1.1 m/s under different ice/water ratios

图8 1.1 m/s转速下不同冰载荷时DH32表面冲蚀磨损形貌

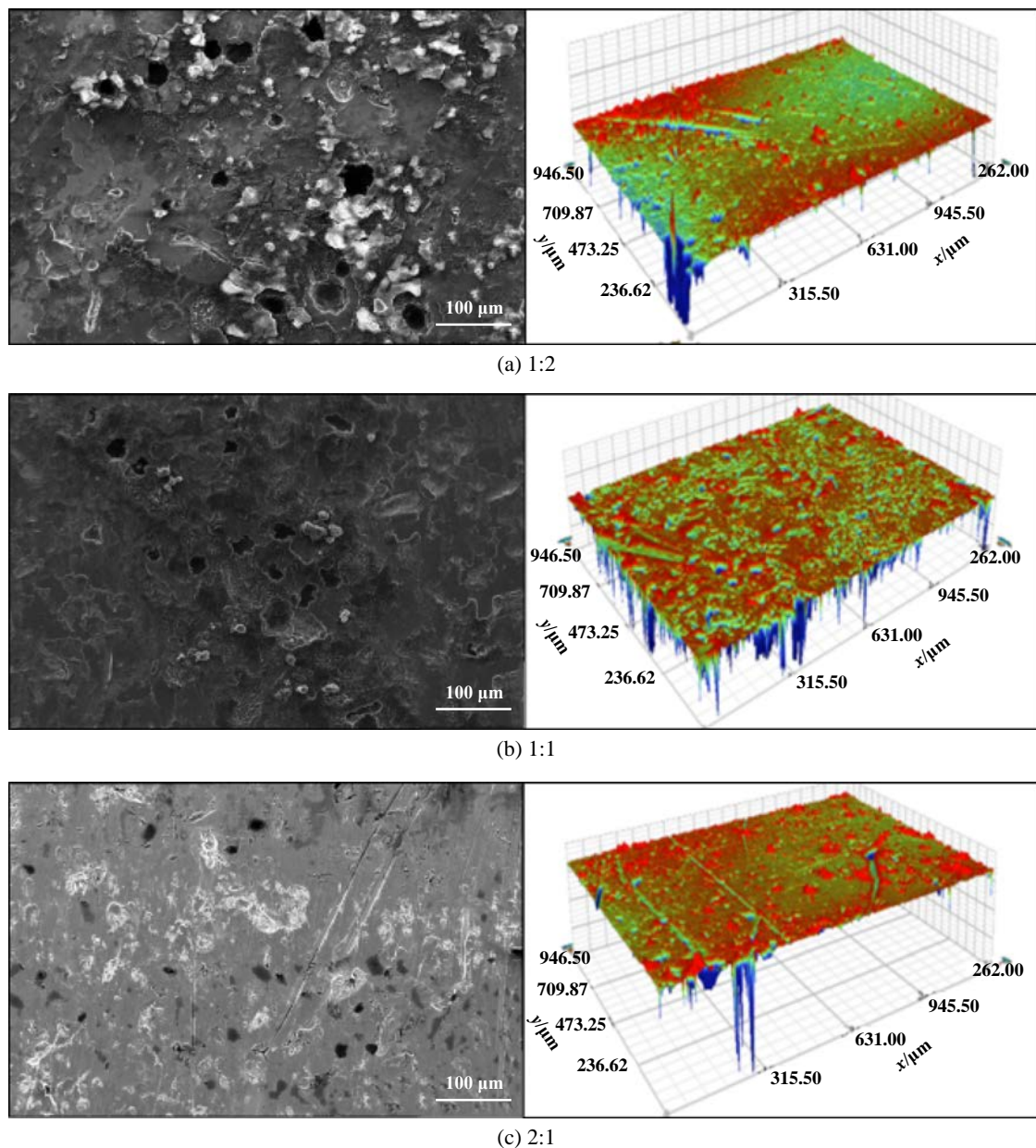


Fig. 9 Worn morphologies of DH32 steel at a speed of 5.5 m/s under different ice/water ratios

图9 5.5 m/s转速下不同冰载荷时DH32表面冲蚀磨损形貌

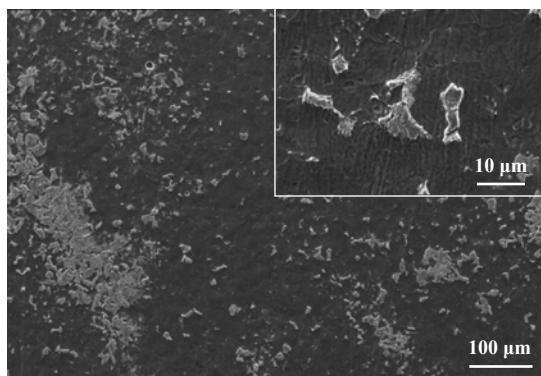
3和15 h, 每组浸泡试验做3块平行样, 表面形貌如图10所示. 从图10(a)可以看出钢样表面发生了轻微腐蚀, 有部分腐蚀产物堆积, 无明显腐蚀坑洞; 浸泡15 h后, 钢样表面腐蚀加剧, 腐蚀产物增加且出现腐蚀坑. 腐蚀失重速率分别为 $1.11 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (3 h)、 $0.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (15 h), 结果证明浸泡初期D32的腐蚀速率较快, 随着浸泡时间延长腐蚀速率会逐渐降低.

接下来, 将DH32钢样在0 °C冰水(纯水)质量比为2:1的环境中进行了转速为1.1和5.5 m/s的低温冲蚀磨损试验, 冲蚀磨损表面形貌图如图11所示. 从图11(a)中可以看出, 转速为1.1 m/s冲蚀磨损15 h后钢样表面

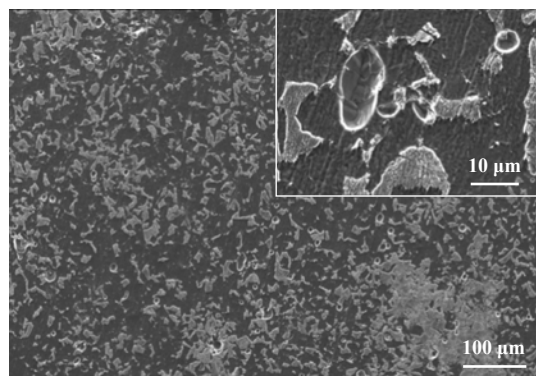
无腐蚀现象, 局部区域呈现条状冲蚀磨损形貌; 转速为5.5 m/s冲蚀磨损3 h后, 钢样表面被冰块所冲击导致表面裂纹、划痕和冲蚀磨损坑产生, 冰载荷冲蚀磨损作用明显, 如图11(b)所示.

对转速为5.5 m/s下不同海水/海冰环境冲蚀磨损后的钢样极化曲线进行了测定(图12)并将相应的电化学腐蚀参数进行拟合(表5). 从图12中可以发现, 钢样在四种海水/海冰环境下冲蚀磨损后的自腐蚀电位均发生负移, 常温冲蚀磨损后钢样的腐蚀电位为 $-0.856 \text{ V}$ , 且随着冰水比的逐量增加, 钢样在冰载荷下的腐蚀电位逐渐发生变化, 分别为 $-0.817$ 、 $-0.835$ 和 $-0.853 \text{ V}$ ;





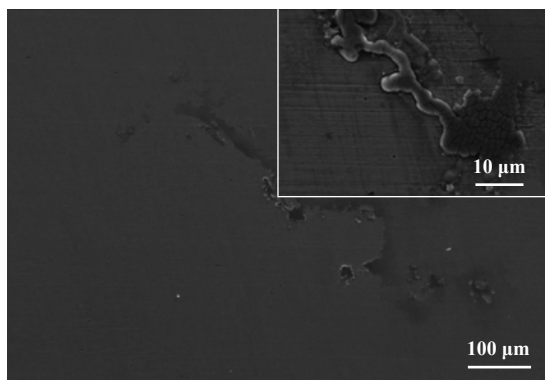
(a) 3 h



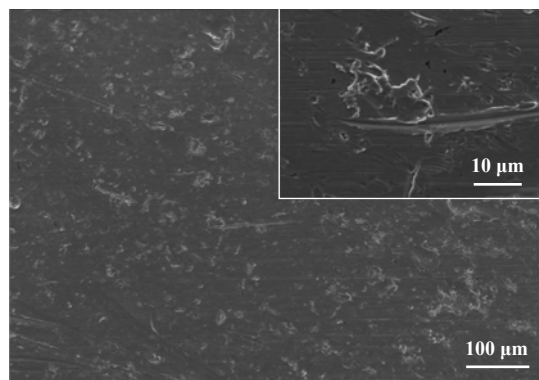
(b) 15 h

Fig. 10 SEM micrographs of DH32 steel after immersion in seawater for 3 and 15 h

图10 海水浸泡3和15 h后DH32的表面形貌的SEM照片



(a) 1.1 m/s



(b) 5.5 m/s

Fig. 11 SEM micrographs of DH32 steel after 15 h erosion-wear test at different speed in ice-water mixture

图11 冰水比为2:1时不同速度下冲蚀磨损15 h后DH32钢的表面形貌的SEM照片

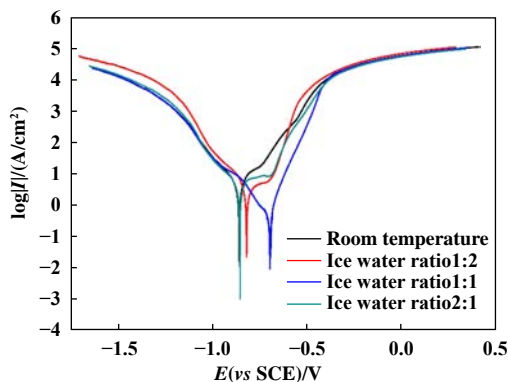


Fig. 12 Polarization curves of DH32 steel after erosion-wear test at a speed of 5.5 m/s under different ice/water ratios

图12 转速为5.5 m/s的钢样在不同海水/海冰环境中极化曲线

钢样腐蚀电流密度也均有所增大, 常温下砂粒冲蚀磨损后的腐蚀电流为 $0.645 \text{ A/cm}^2$ , 而冰水比为1:2、1:1、2:1三种环境下的冰载荷冲蚀磨损后的腐蚀电流逐渐增加, 分别为 $0.373$ 、 $0.462$  和  $0.536 \text{ A/cm}^2$ . 对照图8(c) 和图9(c), 可以看出无论在低速或是高速冲蚀磨损过

程中, 腐蚀都与冲蚀磨损交互影响, 二者共同作用, 加剧了材料表面失效现象.

室温下的海水砂粒冲蚀磨损与冰水比为2:1的海冰载荷冲蚀磨损钢样的腐蚀电位相接近, 综合表面形貌结果及冲蚀磨损失重结果, 推断可将转速为 $5.5 \text{ m/s}$ 时常温海砂冲蚀磨损测定结果作为衡量2:1浮冰比例情况下低温船舶冰区冰载荷航行失效行为的评价指标.

### 3 结论

a. 使用的模拟海冰船舶航行环境可考察低温船用钢板DH32的海冰冲蚀磨损性能, 常温海砂冲蚀磨损测定结果可能与海冰冲蚀磨损有一定的比拟关系, 有望作为低温冰载荷航行失效行为的评价指标.

b. 无论常温海水还是低温海冰环境中, 随着转速的增加, DH32钢的冲蚀磨损失重率也随之增大, 尤其当转速增加到 $3.3 \text{ m/s}$ (模拟船速6节)时, 钢样的冲蚀磨损失重率的升高幅度更加明显.

c. 常温下砂粒海水冲蚀磨损造成的DH32钢样的

表5 图12极化曲线对应拟合参数表

Table 5 Fitting parameters of polarization curves in Fig. 12

Condition	$E_{\text{corr}}/V$	$\beta_a/(mV/\text{dec})$	$\beta_c/(mV/\text{dec})$	$I_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^2)$	$\text{COR}_{\text{RATE}}$
Room temperature	-0.856	19.0	21.3	0.645	0.538
Ice/water ratio: 2:1	-0.853	18.0	18.0	0.536	0.447
Ice/water ratio: 1:1	-0.835	17.2	15.9	0.462	0.384
Ice/water ratio: 1:2	-0.817	16.7	14.5	0.373	0.311

冲蚀磨损失重高于1:2、1:1冰水比的冰载荷冲蚀磨损后DH32钢样的冲蚀磨损失重,与冰水比为2:1的冰载荷冲蚀磨损后的冲蚀磨损失重率相接近。

d. 不同冰水比的冰载荷冲蚀磨损环境中,海冰冲蚀磨损和海水腐蚀发生耦合作用,共同对钢材表面产生破坏。当转速较低时,腐蚀作用占主要地位,随着转速升高,腐蚀与冲蚀磨损的综合作用更加明显,钢样表面的冲蚀腐蚀坑的数量和深度均显著增加。

## 参考文献

- [1] Zhao Weidong, Cao Junwei, Feng Guoqing, et al. Investigation on temperature dependence of yielding strength for marine DH36 steel[J]. Shipbuilding of China, 2018, 59(3): 108–115 (in Chinese) [赵伟栋, 曹俊伟, 冯国庆, 等. 船用DH36钢屈服强度温度依赖特性研究[J]. 中国造船, 2018, 59(3): 108–115]. doi: 10.3969/j.issn.1000-4882.2018.03.011.
- [2] Rajput A, Park J H, Hwan Noh S, et al. Fresh and sea water immersion corrosion testing on marine structural steel at low temperature[J]. Ships and Offshore Structures, 2020, 15(6): 661–669. doi: 10.1080/17445302.2019.1664128.
- [3] Kum S, Sahin B. A root cause analysis for Arctic Marine accidents from 1993 to 2011[J]. Safety Science, 2015, 74: 206–220. doi: 10.1016/j.ssci.2014.12.010.
- [4] Yamauchi Y, Mizuno S, Tsukuda H. Study on improvement in ramming performance of antarctic icebreaker[C]. In: The Nineteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. International Society of Offshore and Polar Engineers, Osaka, Japan, 2009.
- [5] Arabnejad H, Mansouri A, Shirazi S A, et al. Development of mechanistic erosion equation for solid particles[J]. Wear, 2015, 332-333: 1044–1050. doi: 10.1016/j.wear.2015.01.031.
- [6] Kishor B, Chaudhari G P, Nath S K. Slurry erosion behaviour of thermomechanically treated 16Cr<sub>5</sub>Ni stainless steel[J]. Tribology International, 2018, 119: 411–418. doi: 10.1016/j.triboint.2017.11.025.
- [7] Javaheri V, Porter D, Kuokkala V T. Slurry erosion of steel - Review of tests, mechanisms and materials[J]. Wear, 2018, 408-409: 248–273. doi: 10.1016/j.wear.2018.05.010.
- [8] Xie Yongsong, Jiang Jiaren, Tufa K Y, et al. Wear resistance of materials used for slurry transport[J]. Wear, 2015, 332-333: 1104–1110. doi: 10.1016/j.wear.2015.01.005.
- [9] Nguyen V B, Nguyen Q B, Lim C Y H, et al. Effect of air-borne particle-particle interaction on materials erosion[J]. Wear, 2015, 322-323: 17–31. doi: 10.1016/j.wear.2014.10.014.
- [10] Nguyen V B, Nguyen Q B, Zhang Y W, et al. Effect of particle size on erosion characteristics[J]. Wear, 2016, 348-349: 126–137. doi: 10.1016/j.wear.2015.12.003.
- [11] Lin Nan, Arabnejad H, Shirazi S A, et al. Experimental study of particle size, shape and particle flow rate on Erosion of stainless steel[J]. Powder Technology, 2018, 336: 70–79. doi: 10.1016/j.powtec.2018.05.039.
- [12] Nguyen Q B, Lim C Y H, Nguyen V B, et al. Slurry erosion characteristics and erosion mechanisms of stainless steel[J]. Tribology International, 2014, 79: 1–7. doi: 10.1016/j.triboint.2014.05.014.
- [13] Patel M, Patel D, Sekar S, et al. Study of solid particle erosion behaviour of SS 304 at room temperature[J]. Procedia Technology, 2016, 23: 288–295. doi: 10.1016/j.protec.2016.03.029.
- [14] Arabnejad H, Shirazi S A, McLaury B S, et al. The effect of erodent particle hardness on the erosion of stainless steel[J]. Wear, 2015, 332-333: 1098–1103. doi: 10.1016/j.wear.2015.01.017.
- [15] Nguyen Q B, Nguyen D N, Murray R, et al. The role of abrasive particle size on erosion characteristics of stainless steel[J]. Engineering Failure Analysis, 2019, 97: 844–853. doi: 10.1016/j.engfailanal.2019.01.020.
- [16] Ahmed S, Thakare O P, Shrivastava R, et al. A review on slurry abrasion of hard faced steels[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(2): 3524–3532. doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.600.
- [17] Lu Qiankun, Wang Liwei, Xin Juncheng, et al. Corrosion evolution and stress corrosion cracking of E690 steel for marine construction in artificial seawater under potentiostatic anodic polarization[J]. Construction and Building Materials, 2020, 238: 117763. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117763.
- [18] Zhang Y S, Zhu X M, Zhong S H. Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe-Mn base alloys in various aqueous solutions[J]. Corrosion Science, 2004, 46(4): 853–876. doi: 10.1016/j.corsci.2003.09.002.
- [19] Sun Feilong, Ren Shuai, Li Zhong, et al. Comparative study on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in simulated shallow and deep sea environments[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 685: 145–153. doi: 10.1016/j.msea.2016.12.118.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020187

# $\gamma$ 射线辐照聚四氟乙烯复合材料的结构和摩擦磨损性能研究

王超<sup>1</sup>, 丛国辉<sup>2</sup>, 许雪飞<sup>1</sup>, 张翊勋<sup>2</sup>, 王廷梅<sup>1\*</sup>, 王学灵<sup>2</sup>, 王齐华<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 中国科学院材料磨损与防护重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中广核工程有限公司 核电安全监控技术与装备国家重点实验室, 广东 深圳 518172)

**摘要:** 通过 $\gamma$ 射线辐照聚苯酯改性聚四氟乙烯(PTFE/POB)复合材料, 利用红外光谱、X射线衍射、DSC等对辐照前后材料的化学组成、结晶结构等进行了表征, 并与 $\gamma$ 射线辐照纯PTFE材料作对比, 考察了热稳定性能、拉伸性能和摩擦磨损性能。结果表明: $\gamma$ 射线辐照并未造成PTFE/POB材料的化学组成和热稳定性能的明显变化, 但使得PTFE分子量降低, 结晶度增大; 相比纯的PTFE材料, POB的加入一定程度上提高了PTFE的抗辐照能力, 延缓了PTFE分子量下降程度和再结晶能力。辐照对PTFE/POB材料的耐磨性能影响并不显著, 但摩擦系数均有不同程度的降低, 且随着辐照剂量的增大, 呈现先增大后减小的变化趋势, 这与辐照后PTFE的分子量、结晶度及带晶尺寸变化, 以及POB自身的抗辐照能力等密切相关。

**关键词:** 聚四氟乙烯;  $\gamma$ 射线辐照; 结晶度; 分子量; 摩擦磨损

**中图分类号:** TH117.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0503-09

## Effect of Gamma Irradiation on Structure and Tribological Properties of PTFE Composites

WANG Chao<sup>1</sup>, CONG Guohui<sup>2</sup>, XU Xuefei<sup>1</sup>, ZHANG Yixun<sup>2</sup>, WANG Tingmei<sup>1\*</sup>,  
WANG Xueling<sup>2</sup>, WANG Qihua<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. National Key Laboratory of Nuclear Power Safety Monitoring Technology and Equipment, China Nuclear Power Engineering Co, Ltd, Guangdong Shenzhen 518172, China)

**Abstract:** In this paper, the tribological behavior of PTFE and its composites after gamma ray irradiation was studied. The effects of irradiation on the chemical structure, heat resistance and tensile properties of the materials were mainly investigated, so as to establish the correlation between the structure change and tribological properties of PTFE under irradiation, and provide guidance for the design of PTFE sealing materials for nuclear power plants. Poly (phenylene terephthalate) modified polytetrafluoroethylene (PTFE/POB) composites were irradiated by gamma-ray with dose of 1 000 Gy, 1 500 Gy, 2 200 Gy, and 3 000 Gy. The chemical composition and crystal structure of the materials before and

Received 3 September 2020, revised 22 February 2021, accepted 9 March 2021, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: wangtin3088@sina.com, Tel: +86-931-4968252.

The project was supported by the financial supports of Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (2020417), National Key Research and Development Project (2018YFB2000802), CAS "Light of West China" program and National Natural Science Foundation of China-Aerospace Science and Technology Corporation of China Aerospace Advanced Manufacturing Technology Research Joint Fund (U1737204).

中国科学院青年创新促进会资助项目(2020417), 国家重点研发计划项目(2018YFB2000802), 中国科学院西部之光项目和国家自然科学基金航天先进制造项目(U1737204)资助。

after irradiation were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The thermal stability, tensile properties and tribological properties of the materials were compared with those of irradiated pure PTFE. The results show that the chemical composition and thermal stability of PTFE/POB materials are not significantly changed under irradiation, but the molecular weight of PTFE decreases sharply, and the small molecular chains spontaneously form crystalline phase, leading to the increase of crystallinity. Compared with pure PTFE, the addition of POB improves the radiation resistance of PTFE to a certain extent, and delays the decrease of molecular weight and recrystallization ability of PTFE. The results showed that the tensile strength of PTFE and PTFE/POB decreased significantly after irradiation, but for PTFE/POB, with the increase of irradiation dose, the decreasing trend of the tensile strength of PTFE/POB was not significant, but gradually stabilized. The effect of irradiation on the elongation at break of PTFE and PTFE/POB is complex. The elongation at break of pure PTFE increases first and then decreases with the increase of irradiation dose, while the elongation at break of PTFE/POB decreases with the increase of irradiation dose. The effect of irradiation on the wear resistance of PTFE/POB is not significant, but the friction coefficient decreases to some extent. With the increase of irradiation dose, the friction coefficient first increases and then decreases. This is mainly because with the continuous increase of irradiation dose, the molecular chain length of PTFE becomes shorter and the size of crystal band becomes smaller, leading to the obvious increase of the grain boundaries. It results in the increase of shear strength gradually, leading to the increase of friction coefficient.

**Key words:** polytetrafluoroethylene;  $\gamma$ -ray irradiation; crystallinity; molecular weight; friction and wear

聚四氟乙烯(PTFE)是核电站各级密封中的关键密封材料,不仅承受高压、高速摩擦磨损,而且需满足4年以上的耐辐照寿命。PTFE虽具有优异的自润滑、耐高温和化学稳定性,但抗核辐照能力较差,在 $\gamma$ 射线辐射下,极易发生分子链降解、交联和断裂<sup>[1]</sup>。Fayolle等<sup>[2]</sup>研究发现,在 $\gamma$ 射线辐射下,PTFE分子量随着辐照剂量的增大急剧降低。PTFE的形貌、化学结构均会因 $\gamma$ 射线辐照而发生改变,在无氧、高于其熔点温度环境下,辐照会导致分子链的交联<sup>[3-4]</sup>;辐照导致的PTFE分子链断裂、交联等可明显改变PTFE材料的力、光、热、电学等性能<sup>[5-6]</sup>。此外,辐照同样会对PTFE材料的摩擦磨损性能产生影响。Singh等<sup>[7]</sup>研究了 $\gamma$ 射线辐照后石墨改性PTFE材料摩擦磨损性能,发现50~150 kGy的辐照剂量能够显著提高材料的摩擦磨损性能。Tang等<sup>[8]</sup>研究了交联PTFE材料在 $\gamma$ 射线辐照后的摩擦磨损性能,发现其摩擦系数随着辐照剂量的增加而减小,当辐照剂量达到0.2 MGy时,磨损率保持稳定,然后急剧恶化。Wang等<sup>[9]</sup>研究了0.1~20 MGy辐照剂量内PTFE材料的摩擦学性能,发现PTFE的摩擦系数随着辐照剂量的增加逐渐增加然后趋于稳定,而磨损率却始终呈现上升趋势,尤其在5 MGy辐照剂量后,呈现急剧上升趋势。

从上述关于辐照PTFE的摩擦学研究来看,现有研究均涉及的辐照剂量较高,最低剂量也高于50 kGy,而对于低辐照剂量下PTFE摩擦学性能的研究很少。在低辐照剂量下,PTFE材料的摩擦磨损性能是否表现出高剂量下相同的结果尚未可知。鉴于此,本文作者

研究了1000 Gy~3000 Gy剂量 $\gamma$ 射线辐照后PTFE及其复合材料的摩擦磨损性能,重点考察 $\gamma$ 射线辐照对材料化学结构、耐热性、力学等各项参数和性能的影响程度,以期建立辐照环境下PTFE结构变化与摩擦磨损性能之间的相关性,为核电密封材料的设计提供指导。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料及制备

试验材料为中国科学院兰州化学物理研究所自主研发的PTFE/POB材料,采用冷压烧结工艺制备。辐照试验委托甘肃天辰辐照科技有限责任公司完成,辐照源为<sup>60</sup>Co,辐照室温度12℃,辐照剂量率100 Gy/h,辐照剂量通过调整辐照时间来控制。

### 1.2 试验方法

采用万能试验机测试材料的拉伸强度和断裂伸长率,试样为哑铃型,参考标准为GB/T 1040.2-2006,拉伸速率为50 mm/min。采用德国Nerzsch公司的同步热分析仪测量试样的热分解温度,气氛为氮气,升温速度为10 K/min。采用德国Nerzsch公司的差示扫描量热仪测量试样的熔融和结晶温度,气氛为氮气,升降温速度为10 K/min。采用X射线衍射仪测量试样的结晶度。利用傅立叶红外光谱仪对试样的化学结构进行表征。采用场发射环境扫描电子显微镜(FEI Quanta 200FEG)观察材料的磨痕形貌。

采用M-200摩擦磨损试验机测试试样的摩擦磨损性能,参考标准为GB/T 3960-2016,试样尺寸为30 mm×6 mm×7 mm,摩擦对偶为GCr15,试验速度0.42 m/s,

载荷为200 N, 测试时间为7 200 s. 试验前摩擦面用800<sup>#</sup>砂纸打磨, 然后用丙酮棉球将表面擦拭干净. 试验在常温下进行, 由计算机自动记录摩擦系数数据.

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学结构

图1是 $\gamma$ 射线辐照前后PTFE、PTFE/POB样品的红

外光谱图. 1 200  $\text{cm}^{-1}$ 和1 146  $\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰分别对应于 $-\text{CF}_2-$ 基团的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 1 735  $\text{cm}^{-1}$ 处对应POB中的羰基特征吸收峰, 1 598  $\text{cm}^{-1}$ 、1 508  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰对应POB中苯环骨架伸缩振动峰. 对比辐照前后的红外光谱图, 可以看出上述特征峰均没有发生明显变化, 说明经过不同剂量 $\gamma$ 射线辐照后, PTFE、PTFE/POB材料的分子结构并没有发生明显变化.

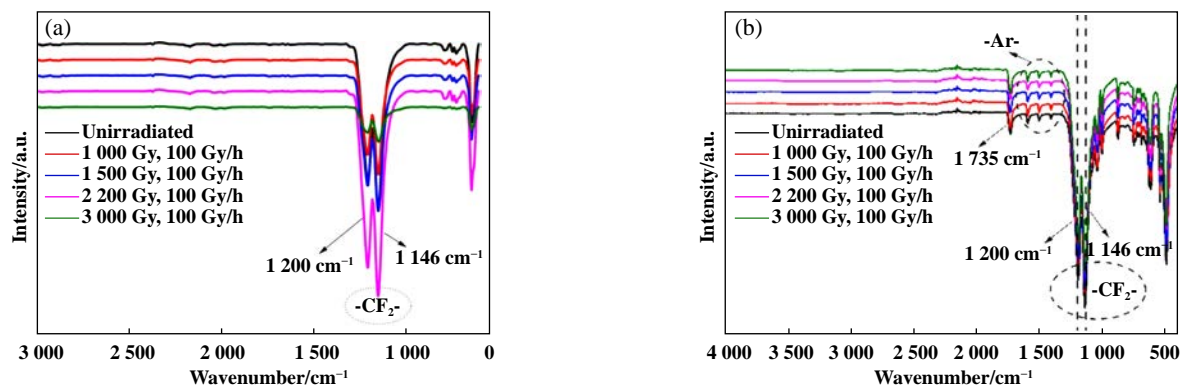


Fig. 1 FT-IR spectra of pristine and irradiated PTFE (a) and PTFE/POB (b)

图1 不同剂量辐照之后材料的表面FT-IR分析: (a) PTFE; (b) PTFE/POB

为进一步判断 $\gamma$ 射线辐照是否对PTFE、PTFE/POB材料的聚集态结构产生影响, 对辐照后的样品进行了XRD表征. 如图2所示, 可以发现两组谱图均在 $18^\circ$ 附近出现了PTFE的结晶特征峰, 除此之外, 并未出现新的晶相. 仔细观察可以发现, 随着辐射剂量的增大, PTFE和PTFE/POB材料的特征峰值均逐渐向衍射角小的方向移动, 表明辐照后材料内部PTFE结晶区域晶面间距有增大的趋势. 其中, PTFE材料的特征峰偏移较为明显和复杂, 1 000 Gy、1 500 Gy剂量辐照后向小角度偏移量较大, 但随着剂量的继续增大, 特征峰又向高角度偏移. 这主要是因为PTFE具有较长的分子

链, 通常情况下, 分子链相互缠绕, 结晶度较低.  $\gamma$ 射线辐照后, PTFE分子链的无定型区发生断裂, 导致分子链变短、发生重排, 但重排后的结晶区规整度较差, 因此晶面间距较大. 然而, 随着辐照剂量的增大, PTFE分子链破坏作用加大, 分子链重排能力增强, 规整性提高, 因而纯PTFE材料的结晶特征峰又呈现出向高角度偏移的趋势.

### 2.2 热性能

采用TGA分析辐照前后PTFE、PTFE/POB材料的热稳定性能. 如图3所示, 未经辐照的PTFE材料在 $567^\circ\text{C}$ 开始出现分解, 而PTFE/POB在 $544^\circ\text{C}$ 开始出现分解.

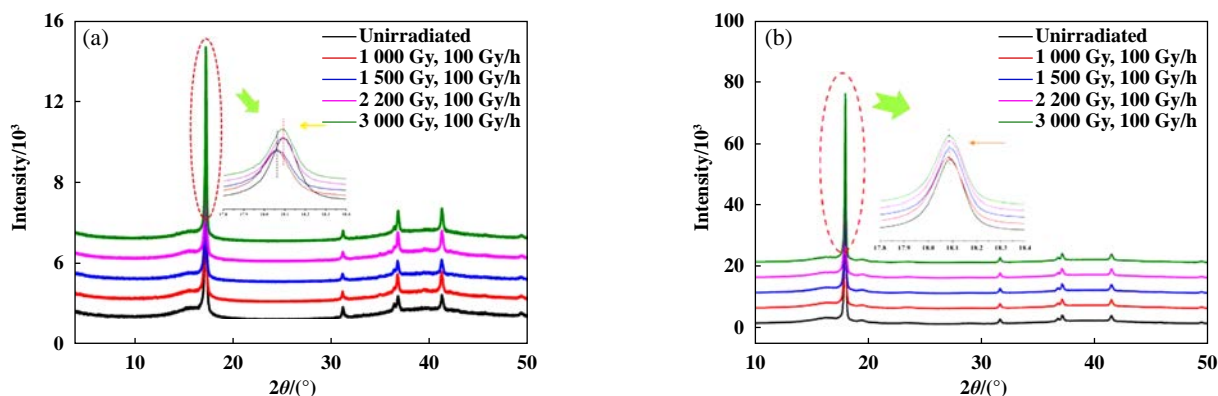


Fig. 2 XRD spectra of pristine and irradiated PTFE (a) and PTFE/POB (b)

图2 不同剂量辐照后PTFE和PTFE/POB材料的XRD结果: (a) PTFE; (b) PTFE/POB



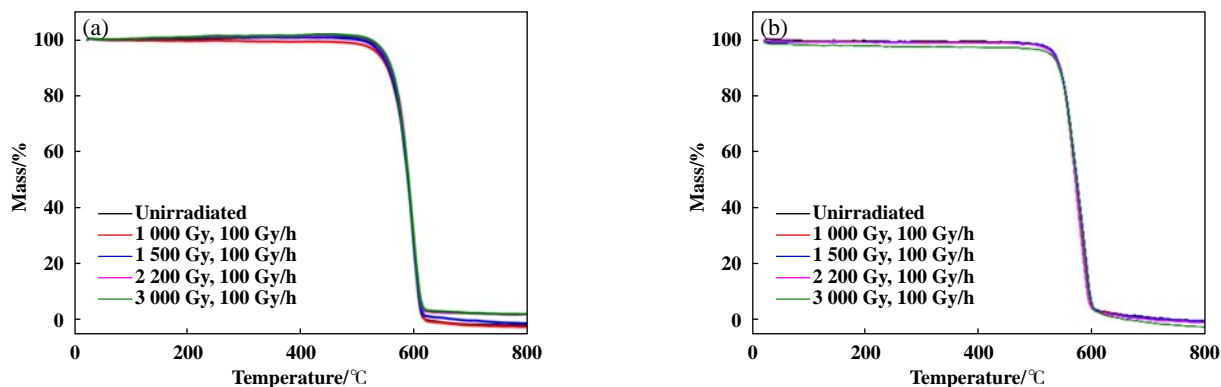


Fig. 3 TGA curves of pristine and irradiated PTFE (a) and PTFE/POB (b)

图3 不同剂量辐照后PTFE、PTFE/POB材料的TGA分析: (a) PTFE; (b) PTFE/POB

经过不同剂量的辐照后,两种材料的热分解温度并未出现明显变化,表明 $\gamma$ 射线对材料的热稳定性能影响并不明显。

对不同剂量辐照前后PTFE、PTFE/POB材料进行DSC热学性能分析.图4为PTFE、PTFE/POB材料在升温、降温过程中的吸放热变化曲线,可以看到在329.4~332.9 °C、309.3~311.8 °C处具有明显的相转变,分别对应于PTFE的熔融温度和结晶温度.结合文献[10-11]

报道,利用升温过程中熔融焓变和结晶焓变可以计算材料的结晶度( $X_{DSC}\%$ )和分子量( $M_n$ ),计算公式如下:

$$X_{DSC}\% = (\Delta H_m / H_f) \times 100\% \quad (1)$$

$$M_n = 3.41 \times 10^{13} \Delta H_c^{-5.16} \quad (2)$$

其中, $H_f$ 为PTFE全部结晶时的理论熔融焓变,取82 J/g<sup>[12]</sup>, $\Delta H_m$ 为PTFE的熔融焓变(单位J/g), $\Delta H_c$ 为PTFE的结晶焓变(单位J/g).

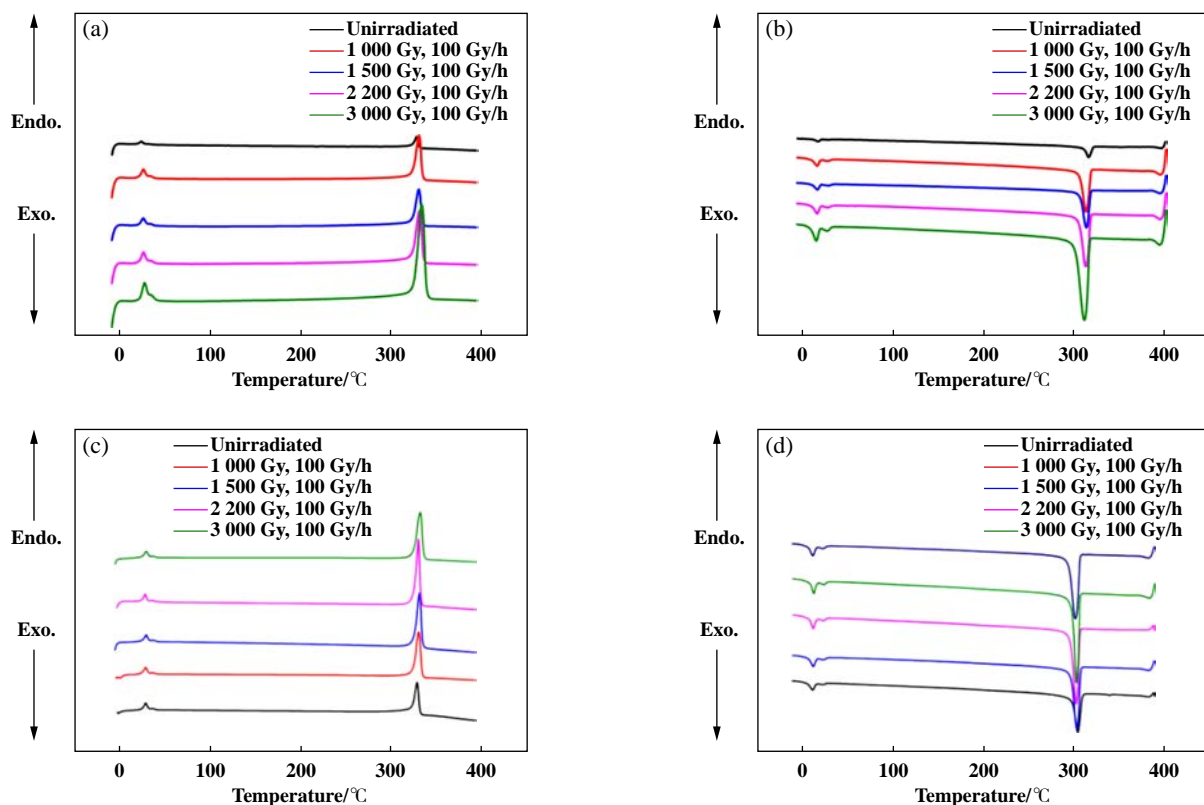


Fig. 4 DSC thermograms of pristine and irradiated PTFE and PTFE/POB: (a) PTFE, heating; (b) PTFE, cooling; (c) PTFE/POB, heating; (d) PTFE/POB, cooling

图4 不同剂量辐照后PTFE、PTFE/POB材料的DSC曲线: (a) PTFE, 升温过程; (b) PTFE, 降温过程; (c) PTFE/POB, 升温过程; (d) PTFE/POB, 降温过程

表1~表2 列出了不同剂量辐照前后PTFE、PTFE/POB材料的DSC结果及计算得到的分子量和结晶度. 可以看出, 随着辐照剂量的增大, PTFE、PTFE/POB材料的分子量明显降低, 结晶度显著增大. 相比之下, PTFE材料的结晶度增大更为明显, 辐照前其结晶度仅为29.63%, 3 000Gy剂量辐照后结晶度增大至67.43%. 结晶度的增大使得PTFE材料在升温过程中的熔融温度由328.2  $^{\circ}\text{C}$ 增大为333.8  $^{\circ}\text{C}$ , 同时在降温过程中的结晶温度由312.9  $^{\circ}\text{C}$ 降至308.2  $^{\circ}\text{C}$ , 而PTFE/POB材料在升温过程中的熔融温度由328.7  $^{\circ}\text{C}$ 增大为332.0  $^{\circ}\text{C}$ , 在降温过程中的结晶温度由311.8  $^{\circ}\text{C}$ 降至309.3  $^{\circ}\text{C}$ . 该结果与文献中报道的一致<sup>[2]</sup>,  $\gamma$ 射线辐照下, PTFE分子链极易发生断裂, 一方面使得无定形区PTFE分子链间缠结程度下降, 形成的小分子链自发地形成结晶相, 结晶度增大. 另一方面, 原本存在的结晶区内分子链的断裂会导致结晶区内缺陷增多, 导致分子链间排列较为疏松, 故在XRD分析结果中表现出晶面间距增大.

表 1 不同剂量 $\gamma$ 射线辐照前后PTFE材料的热性能结果  
Table 1 Thermal properties of initial and irradiated PTFE as a function of absorbed dose

Irradiation dose/Gy	$\Delta T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$\Delta T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$	$X_{\text{DSC}}/\%$	$M_n/(\text{kg/mol})$
Unirradiated	328.2	24.3	312.9	25.87	29.63	1 749
1 000	330.9	42.08	309.8	44.75	51.32	103
1 500	330.4	43.97	310.3	43.95	53.62	114
2 200	331.5	41.17	309.7	44.12	50.21	111
3 000	333.8	55.29	308.2	54.19	67.43	39

表 2 不同剂量 $\gamma$ 射线辐照前后PTFE/POB材料的热性能结果

Table 2 Thermal properties of initial and irradiated PTFE/POB as a function of absorbed dose						
Irradiation dose/Gy	$\Delta T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$\Delta T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$	$X_{\text{DSC}}/\%$	$M_n/(\text{kg/mol})$
Unirradiated	328.7	22.5	311.8	25.01	27.44	2 082
1 000	329.2	34.30	310.8	34.13	41.82	419
1 500	331.1	40.27	310.0	41.19	49.11	159
2 200	329.9	41.77	310.6	45.26	50.94	98
3 000	332.0	38.56	309.3	42.84	47.02	130

为进一步揭示辐照对PTFE分子链的破坏程度, 以未辐照样品的分子量按100%计, 将表1~表2中PTFE、PTFE/POB材料的分子量随辐照剂量的变化作图, 如图5所示. 可以看出, 辐照后PTFE材料的分子量下降明显, 在1 000 Gy剂量下, 分子量便降低至辐照前的

5.9%, 3 000 Gy剂量时降低至辐照前的2.2%; 相比之下, PTFE/POB材料的分子量下降趋势较缓慢, 在1 000 Gy剂量下, 分子量降低至辐照前的20%, 3 000 Gy剂量时降低至辐照前的6.2%. 由此可见, 相比纯的PTFE材料, POB的加入很大程度上提高了PTFE的抗辐照能力, 使得PTFE分子链断裂程度和再结晶化能力弱于纯的PTFE, 因此, XRD结果中PTFE/POB材料的结晶特征峰偏移量(见图2), 以及DSC测试结果中的熔点和结晶温度偏移量(见表2), 并不如PTFE材料显著.

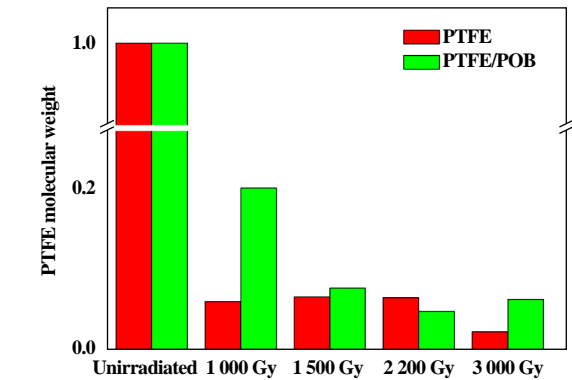


Fig. 5 Changes of PTFE molecular weight of PTFE and PTFE/POB after different doses of irradiation  
图 5 不同剂量辐照后PTFE、PTFE/POB材料内 PTFE分子量的变化趋势

2.3 拉伸性能

对辐照前后PTFE、PTFE/POB材料的进行拉伸性能测试, 结果列于表3中. 可以看出, 相比未辐照样品, 辐照剂量使得PTFE和PTFE/POB材料的拉伸强度明显降低, 即使1 000 Gy的辐照剂量便可使拉伸强度下降约50%. 该结果与图5中PTFE分子量的降低趋势基本一致. 辐照作用下PTFE分子链被剪断, 分子链间缠绕程度降低, 有效减弱了分子链间的相互作用, 从而使得拉伸强度下降. 虽然按照已有文献报道, PTFE材料的拉伸强度会随结晶度的增大而增大<sup>[13-14]</sup>, 但显然, 在本试验中, PTFE分子量的明显降低使得其对于拉

表 3 不同剂量辐照后PTFE/POB材料的拉伸性能结果  
Table 3 Tensile properties of initial and irradiated PTFE/POB as a function of absorbed dose

Irradiation dose/Gy	Tensile strength/MPa		Elongation at break/%	
	PTFE	PTFE/POB	PTFE	PTFE/POB
Unirradiated	35.22	23.25	373	360
1 000	18.31	11.21	407	150
1 500	17.79	10.36	393	120
2 200	15.85	10.68	363	30
3 000	12.83	10.32	283	40

伸强度的恶化影响占据主导地位. 因此, 无论是纯的PTFE还是PTFE/POB材料, 其拉伸强度均随着辐照剂量的增加而大幅度降低. 尽管如此, 我们可以看到, 相比PTFE材料, 在辐照剂量高于1 500 Gy后, PTFE/POB随着辐照剂量的继续增大, 拉伸强度降低趋势并不显著, 而逐渐趋于稳定. 这主要由于POB的加入提高了PTFE材料的抗辐照能力, PTFE的分子量并未随着辐照剂量的增大发生明显的降低.

相比拉伸强度, 辐照对于PTFE、PTFE/POB材料的断裂伸长率的影响更为复杂. 尤其是纯的PTFE材料, 在1 000 Gy、1 500 Gy辐照剂量下, 断裂伸长率相比辐照前并没有下降, 反而有明显上升, 当剂量进一步增大时, 断裂伸长率才逐渐降低. 而对于PTFE/POB材料而言, 辐照对于断裂伸长率的影响相对比较简单, 随着剂量的增大逐渐降低. 从该结果可以得出, 纯PTFE材料的断裂伸长率并不是简单仅受到无定型区PTFE分子量的影响. 钱平吉等<sup>[15]</sup>研究了聚四氟乙烯结晶形态与拉伸性能的关系时发现, 聚四氟乙烯拉伸断裂可能是带状晶体间的松脱, 而并非意味着大量分子链的断裂, 在拉伸时大分子链并未平行于拉力方向取向, 而是带状晶体的长轴方向平行于拉力方向取向. 因此, 从这个角度上看, 本试验中辐照作用下的PTFE分子链长越来越短, 无论是新形成结晶区还是原本存在的结晶区, PTFE带状结晶尺寸在辐照作用下变得越来越小, 相比辐照前, 小尺寸的PTFE带晶在拉伸力作用下更易于运动、取向、再结晶, 因此材料宏观上表现出较大的强迫高弹形变, 故断裂伸长率较大. 尽管如此, 这并不代表着PTFE材料的断裂伸长率与分子链长无关系, 当辐照剂量大于1 500 Gy时, 分子链变得足够短, 其拉伸断裂应力较小, 故断裂伸长率也会较小. 至于PTFE/POB材料, 虽然同样具有大量的小

尺寸的PTFE带晶, 但POB阻碍了带晶的运动、取向、再结晶过程, 其强迫高弹形变量较小, 且随着无定型区PTFE分子链的变短而降低.

## 2.4 摩擦磨损性能

通过上述研究可以发现, 对于PTFE和PTFE/POB材料,  $\gamma$ 射线辐照主要对PTFE分子链长和结晶度有较大影响, 具体表现为分子量降低和结晶度增大. 关于结晶结构等对于PTFE摩擦磨损性能的影响研究很多, 早在上世纪六十年代, Lontz等<sup>[16]</sup>通过调整冷却速率获得不同结晶度的PTFE材料, 测定其磨损率发现, 样品的结晶度越小, 磨损越小; Toyooka等<sup>[17]</sup>分别考察了冷却速率、结晶情况、抗磨性三者之间的关系, 研究发现, 磨损与结晶度无关, 只随PTFE带晶宽度的增大而增大. 胡廷永等<sup>[18]</sup>在研究同种分子量PTFE的结晶结构与抗磨性之间的关系时, 也发现PTFE材料随着冷却速率减慢, 带晶增宽, 结晶度增大, 磨损增大. 但在研究不同分子量PTFE的结晶度与抗磨性之间的关系时, 虽然发现PTFE材料的抗磨性因分子量减小和结晶度增大而有所改善, 但看不出明显规律, 认为单纯用结晶度或带晶宽度解释PTFE的磨损机理是不适当的, 其转移膜的控制因素是分子特征而不是带晶结构.

为进一步揭示辐照环境下PTFE结构变化与摩擦磨损性能之间的相关性, 采用M-200环-块接触摩擦磨损试验机对辐照前后PTFE/POB样品进行摩擦学性能表征. 由于PTFE耐磨性较差, 在相同摩擦测试工况下无法完成与PTFE/POB材料的对比试验, 故本文中未对PTFE材料的摩擦磨损性能进行研究.

图6(a)为不同剂量辐照后PTFE/POB材料的摩擦系数变化曲线, 可以看出, 相比辐照前, 辐照后材料的摩擦系数均有不同程度的降低, 且随着辐照剂量的增大, PTFE/POB材料的摩擦系数呈现先增大后减小的

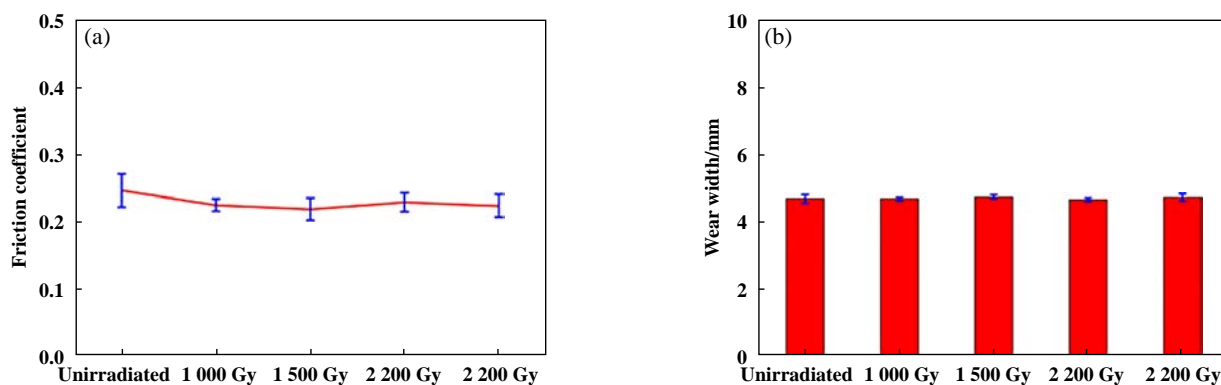


Fig. 6 Friction coefficient (a) and wear width (b) of irradiated PTFE/POB as a function of absorbed dose

图6 不同剂量辐照后PTFE/POB材料的摩擦磨损性能: (a)摩擦系数; (b)磨痕宽度



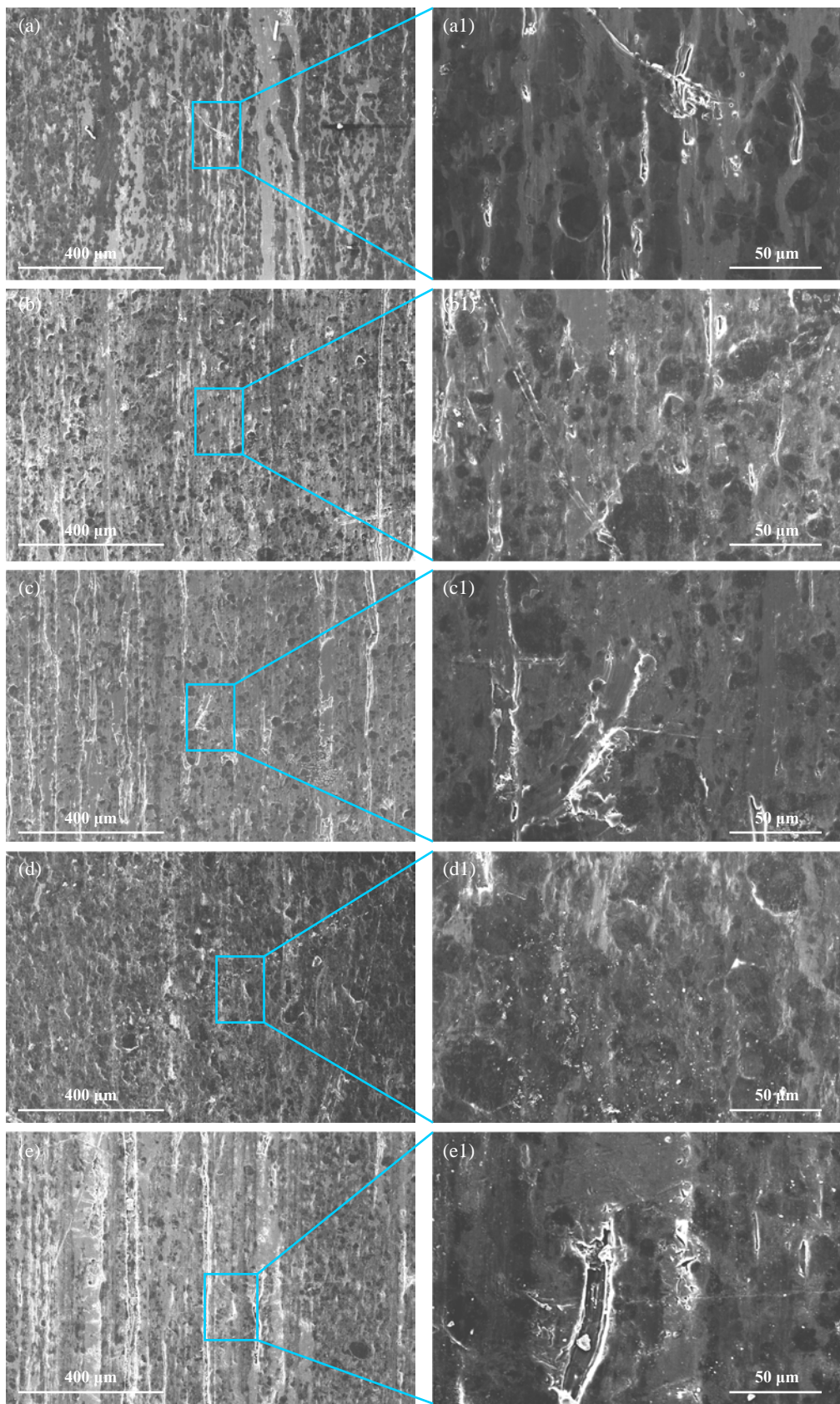


Fig. 7 SEM micrographs of the wear morphology of irradiated PTFE/POB at different dose: (a, a<sub>1</sub>) Unirradiated; (b, b<sub>1</sub>) 1 000 Gy; (c, c<sub>1</sub>) 1 500 Gy; (d, d<sub>1</sub>) 2 200 Gy; (e, e<sub>1</sub>) 3 000 Gy  
图 7 不同剂量辐照后PTFE/POB材料的磨损表面形貌的SEM照片: (a, a<sub>1</sub>) Unirradiated; (b, b<sub>1</sub>) 1 000 Gy; (c, c<sub>1</sub>) 1 500 Gy; (d, d<sub>1</sub>) 2 200 Gy; (e, e<sub>1</sub>) 3 000 Gy

变化趋势. 根据PTFE结晶结构理论, PTFE为带状多晶聚集体, 主要由结晶薄片与无序非晶区相间组成的带状结晶, 其分子链方向平行于晶片平面. 聚合物材料的摩擦系数主要取决于摩擦界面层剪切力, 与分子链间相互作用力密切相关. 辐照作用下PTFE分子链被剪断, 分子链间缠绕程度降低, 有效减弱了分子链间的相互作用, 同时结晶度的增大使得结晶区PTFE分子链在剪切作用下更易发生取向, 因而辐照之后的材料摩擦系数明显降低; 然而, 随着辐照剂量的持续增加, PTFE分子链长越来越短, 甚至发生分子链间交联, 无论是新形成结晶区还是原本存在的结晶区, PTFE带状结晶尺寸在辐照作用下变得越来越小, 晶界或缺陷明显增多, 抗剪切强度逐渐增大, 从而导致摩擦系数轻微增大.

图6(b)为不同剂量辐照之后的PTFE/POB材料磨痕宽度. 可以看出, 辐照前后PTFE/POB材料的磨痕宽度并没有发生明显变化, 表明辐照对PTFE/POB材料的耐磨性能影响并不显著. 图7为不同剂量辐照后PTFE/POB材料的磨损表面形貌. 可以看出, 辐照前后PTFE/POB材料磨损表面并没有明显区别, 均由“犁沟”和塑性变形区域组成, 说明主要磨损机理为磨粒磨损和黏着磨损. 此外, 随着辐照剂量的增大, 材料磨损表面的塑性变形区域面积呈现减小的趋势(图7中黑色部分区域), 而且表现得极不连续. 这主要是由于 $\gamma$ 射线辐照后, PTFE/POB材料的结晶度提高, 无定型区域面积减小. 因此, 摩擦界面因摩擦热产生的塑性变形难度增大, 降低了界面塑性变形的连续性.

综上所述, PTFE/POB材料的摩擦学性能虽受到辐照作用下PTFE分子量降低、结晶度增大的影响, 但其耐磨性仍主要取决于POB填料, 由于POB自身的抗辐照能力,  $\gamma$ 射线辐照剂量下POB分子结构和性能并没有发生明显变化, 能够提高PTFE材料的承载力和耐磨性, 从而使得PTFE/POB复合材料仍具备辐照前优异的耐磨损能力.

### 3 结论

a. 在1 000~3 000 Gy剂量辐照下, PTFE和POB/PTFE材料的化学组成和热稳定性能并未发生明显变化, 但使得PTFE分子量急剧降低, 形成的小分子链自发地形成结晶相, 导致结晶度增大. 相比纯的PTFE材料, POB的加入一定程度上提高了PTFE的抗辐照能力, 延缓了射线辐照下PTFE分子量下降程度和再结晶化能力.

b. 辐照使得PTFE、PTFE/POB的拉伸强度均明显下降. 由于POB的加入提高了PTFE材料的抗辐照能力, PTFE的分子量并未随着辐照剂量的增大发生明显的降低, 因而随着辐照剂量的增大, PTFE/POB的拉伸强度降低趋势并不显著, 而逐渐趋于稳定. 辐照对于PTFE、PTFE/POB材料的断裂伸长率的影响较为复杂. 纯PTFE材料的断裂伸长率随着辐照剂量的增大呈现先升高后降低的趋势, 而PTFE/POB材料的断裂伸长率随着剂量的增大逐渐降低.

c. 相比辐照前, 辐照后材料的摩擦系数均有不同程度的降低, 但随着辐照剂量的增大, PTFE/POB材料的摩擦系数呈现先增大后减小的变化趋势. 这主要因为随着辐照剂量的持续增加, PTFE分子链长越来越短, 且PTFE带状结晶尺寸在辐照作用下变得越来越小, 晶界或缺陷明显增多, 抗剪切强度逐渐增大, 从而导致摩擦系数有轻微增大. 此外, 辐照对PTFE/POB材料的耐磨性能影响并不显著.

### 参考文献

- [1] Yassien K M, El-Zahhar A A. Investigation on the properties of gamma irradiated of polytetrafluoroethylene fibers[J]. *Microscopy Research & Technique*, 2019, 82: 2054–2060.
- [2] Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Radiation induced embrittlement of PTFE[J]. *Polymer*, 2003, 44: 2773–2780. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00116-2.
- [3] Oshima A, Tabata, Y, Ikeda S, Otsuhata K, Kudoh H, Seguchi T. Radiation induced crosslinking of polytetrafluoroethylene[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1995, 45: 269–273. doi: 10.1016/0969-806X(94)E0009-8.
- [4] Oshima A, Ikeda S, Katoh E, Tabata Y. Chemical structure and physical properties of radiation-induced crosslinking of polytetrafluoroethylene[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2001, 62: 39–45. doi: 10.1016/S0969-806X(01)00420-0.
- [5] Mohammadian-Kohol M, Asgari M, Shakur H. Effect of gamma irradiation on the structural, mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene sheet[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 145: 11–18. doi: 10.1016/j.radphyschem.2017.12.007.
- [6] Briskman B, Tlebaev K. Radiation effects on thermal properties of polymers. II. Polytetrafluoroethylene[J]. *High Performance Polymers*, 2008, 20: 86–114. doi: 10.1177/0954008307079540.
- [7] Singh S, Tyagi M, Seshadri G, et al. Effect of gamma radiation on graphite-PTFE dry lubrication system[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, 141: 213–219. doi: 10.1016/j.radphyschem.2017.07.011.
- [8] Tang Z, Wang M, Zhao Y, et al. Radiation resistance evaluation of cross-linked polytetrafluoroethylene by the investigation of friction and wear behavior[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80:



- 496–500. doi: 10.1016/j.radphyschem.2010.09.015.
- [9] Chai L Q, Jiang H X, Zhang B B, Qiao L, Wang P, Weng L J. Influence of the gamma irradiation dose on tribological property of polytetrafluoroethylene[J]. Tribology International, 2020, 144: 106094. doi: 10.1016/j.triboint.2019.106094.
- [10] Suwa T, Takehisa M, Machi S J. Melting and crystallization behavior of poly(tetrafluoroethylene). New method for molecular weight measurement of poly(tetrafluoroethylene) using a differential scanning calorimeter[J]. Applied Polymer Science, 1973, 17: 3253–3257. doi: 10.1002/app.1973.070171102.
- [11] Huang L, Zhan R, Lu Y. Mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene/nano-SiO<sub>2</sub> composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2006, 25: 1001–1012. doi: 10.1177/0731684406065131.
- [12] Fai Lau S, Suzuki H, Wunderlich, B. The thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1984, 22: 379–405. doi: 10.1002/pol.1984.180220305.
- [13] Kennedy M A, Peacock A J, Mandelkern L. Tensile Properties of Crystalline Polymers: Linear Polyethylene[J]. Macromolecules, 1994, 27: 5297–5310. doi: 10.1021/ma00097a009.
- [14] Zhang H F, Yang J, Wang H L, Wang Y X, Yan F Y. Influence of quenching methods on crystallinity, tensile properties and hardness of polytetrafluoroethylene (PTFE)[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2012, 30: 267–270 (in Chinese) [张海峰, 杨坚, 王鸿灵, 王云霞, 阎逢元. 淬火工艺对聚四氟乙烯结晶度、拉伸性能和硬度的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30: 267–270].
- [15] Qian P J, Li S J. Study on crystalline morphology of polytetrafluoroethylene[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1980, 2: 22–29 (in Chinese) [钱平吉, 李世璠. 聚四氟乙烯结晶形态的研究[J]. 机械工程材料, 1980, 2: 22–29].
- [16] Lontz J F, Kumnick M G. Wear studies on moldings of polytetrafluoroethylene resin. Considerations of crystallinity and graphite content[J]. ASLE Transactions, 1963, 6: 276–285. doi: 10.1080/05698196308972022.
- [17] Tanaka K, Uchiyama Y, Toyooka S. The mechanism of wear of polytetrafluoroethylene[J]. Wear, 1973, 23: 153–172. doi: 10.1016/0043-1648(73)90081-1.
- [18] Hu T Y, Dang H X, Qi S K, Zhao J Z, Ma L, Sun S M. Study on crystal structure and friction resistance of polytetrafluoroethylene[J]. Lubrication Engineering, 1979, 3: 8–17 (in Chinese) [胡廷永, 党鸿辛, 齐尚奎, 赵家政, 马励, 孙守镁. 聚四氟乙烯的结晶结构及其抗摩擦性的研究[J]. 润滑与密封, 1979, 3: 8–17].

DOI: 10.16078/j.tribology.2020273

# 泡沫镍/聚氨酯双连续复合材料的 液滴冲蚀行为研究

王俊翔<sup>1,2</sup>, 杨晓光<sup>1</sup>, 薛伟海<sup>1</sup>, 戴智鑫<sup>1,2</sup>, 李 曙<sup>1,2</sup>, 段德莉<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016;

2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230026)

**摘 要:** 利用液滴冲蚀试验装置, 开展了泡沫镍/聚氨酯双连续复合材料和纯聚氨酯的液滴冲蚀试验研究, 并采用 PIV 系统, 测量了液滴冲蚀中液滴速度和直径. 结果表明: 随着冲击能量的增加, 复合材料表现出比纯聚氨酯更好的抗液滴冲蚀性能; 泡沫镍结构参数对复合材料的液滴冲蚀行为有重要影响, 泡沫镍孔径越小、体密度越大, 复合材料的抗冲蚀能力越强; 密集的金属骨架能有效阻挡高速液滴的破坏作用, 并为树脂基体提供较强的阴影保护效应和地毯保护效应, 显著提高复合材料的抗冲蚀性能.

**关键词:** 液滴冲蚀; 双连续复合材料; PIV; 聚氨酯; 泡沫镍

**中图分类号:** TH117.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0512-10

## Droplet Erosion Behavior of Nickel Foam/Polyurethane Co-continuous Composite

WANG Junxian<sup>1,2</sup>, YANG Xiaoguang<sup>1</sup>, XUE Weihai<sup>1</sup>, DAI Zhixin<sup>1,2</sup>, LI Shu<sup>1,2</sup>, DUAN Deli<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Liaoning Shenyang 110016, China

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China,  
Anhui Hefei 230026, China)

**Abstract:** The Ni foam/polyurethane(PU) co-continuous composites (100PPI 0.8/PU, 50PPI 2.3/PU, 50PPI 1.3/PU, 50PPI 0.5/PU, 25PPI 1.7/PU and 25PPI 0.8/PU) were prepared by vacuum feeding method. The different co-continuous composites were named after pore size, volume density of the Ni foams with PU. According to ASTM standard G73-98, the high-speed droplet erosion device was purchased and modified. The plunger pump fed water into the pipeline, and the nozzle obtained liquid flow of different flow rates by adjusting the diverter valve. When the liquid flow was ejected from the nozzle, it was constrained by two parallel walls, and it scattered in a fan shape. The three test conditions of pipeline pressure 6.9 MPa, 8.3 MPa, 10.3 MPa for 30 min were chosen to conduct droplet erosion tests on the composites and pure PU. The PIV (particle image velocimetry) system was used to measure the velocity and size of the droplets. The PIV system was mainly composed of a laser generator, a camera, a synchronization controller and a computer. The laser generator emitted two slender, vertical laser beams, hitting the droplets below the nozzle. The synchronization controller enabled the camera to capture images and get two photos. Knowing the time interval of the two lasers and comparing the overall movement distance of the particles in the two photos, the velocity of the droplets could be calculated by the software Insight 4G. At the same time, the software Insight 4G recognized the droplet particles in the photo and could measure the droplet size.

Received 7 November 2020, revised 9 February 2021, accepted 10 February 2021, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: duandl@imr.ac.cn, Tel: 86-24-23971773.

This project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51275506) and National Youth Science Foundation of China (51801207).

国家自然科学基金(51275506)和国家青年科学基金(51801207)项目资助.

Under 6.9 MPa pipeline pressure, the droplet velocity was about 70 m/s, the flow rate was 5.870 L/min, and the average droplet diameter was 480  $\mu\text{m}$ ; under 8.3 MPa pipeline pressure, the droplet velocity was about 90 m/s, the flow rate was 6.264 L/min, and the average droplet diameter was 512  $\mu\text{m}$ ; under 10.3 MPa pipeline pressure, the droplet velocity was about 115 m/s, the flow rate was 6.814 L/min, and the average droplet diameter was 543  $\mu\text{m}$ . The higher the pipeline pressure was, the higher the flow rate was, the higher the droplet velocity was, and the higher percentage of large droplets in the total number of droplets was. When the pipeline pressure increased, the speed of the droplets increased, the size of the droplets increased, the total number of droplets per unit time increased, and the impact frequency of the droplets also increased. Therefore, as the pipeline pressure increased, the impact energy of the droplets increased significantly.

Under the condition of 6.9 MPa-30 min, the mass loss of a few composites was less than that of pure PU; under the condition of 8.3 MPa-30 min, the mass loss of most composites was less than that of pure PU; under the condition of 10.3 MPa-30 min, the mass loss of all composites was less than pure PU. The composites exhibited better droplet erosion resistance under higher impact energy. Under the condition of 10.3 MPa-30 min, the erosion craters of the composite 100PPI 0.8/PU were small and shallow, a small piece of resin was peeled off from the surface, and the metal arris were damaged slightly. The erosion craters of the 50PPI composite were large and deep, the resin phase was peeled off from the metal skeleton, and the metal arris had a small amount of plastic deformation and fracture. The erosion craters of the 25PPI composite were very deep with large pieces of resin peeling off from the metal arris, but the metal arris were damaged slightly. In general, the metal arris damage of all composites was relatively small, and resin peeling from the metal arris was the main source of damage for all composites. The erosion craters of pure PU were larger and deeper than that of all the composites.

When the droplets impacted, pure PU cracked under the action of water hammer pressure and stress wave. The crack widened and deepened under the action of lateral jet and hydraulic penetration. As impact energy of the droplets increased, the composites' resistance to high-speed droplet erosion was significantly better than pure PU. The Ni foam metal skeleton could block the impact of droplets, played a good protective role for the resin under the metal arris, which showed the shadow protection effect. The droplets of the forward and lateral jets rebounded when hitting the metal arris, and the rebounded droplets blocked the droplets that arrive later, which showed the carpet protective effect. The smaller the pore size of the Ni foam, the better the erosion resistance of the composite. The metal skeleton in the composite had strong resistance to the effects of water hammer pressure, stress wave, lateral jet and hydraulic penetration, and had shadow protection and carpet protection effects on the resin phase, while the resin phase can provide support effects on Ni foam absorbing the impact energy of droplets. The synergistic effect of the two phases improved the droplet erosion resistance of the composite. The composite 100PPI 0.8/PU exhibited the best droplet erosion resistance due to its dense metal skeleton. Application of Ni foam with small pore size and small volume density was beneficial to droplet erosion resistance of the Ni foam/PU co-continuous composites.

**Key words:** droplet erosion; co-continuous composite; PIV; polyurethane; nickel foam

液滴冲蚀是指大量的高速液滴反复撞击固体表面, 对材料造成的损伤, 它是一种特殊的冲蚀形式<sup>[1]</sup>. 在火电站燃气轮机的压缩机叶片上, 核电站蒸汽管道中的弯管、阀门上, 和雨中高速运动的飞机、导弹上, 液滴冲蚀现象十分常见<sup>[2-4]</sup>. 液滴冲蚀能对材料造成极大的损伤, 降低服役零部件的使用寿命, 带来极大的安全隐患. 由于涉及许多参数, 液滴冲蚀的机理十分复杂, 常见的参数包括: 冲击速度、攻角、液滴粒径尺寸、液滴密度、撞击频率、液膜形成厚度和靶材料的机械性能等. 表1中总结了过去对液滴冲蚀起始速度的一些研究, 因为试验方法、材料和液滴直径等试验条件不同, 研究结果高度分散<sup>[5]</sup>. 材料的硬度、延展性、断裂韧性和疲劳极限高, 其抗液滴冲蚀性能往往比较

好<sup>[6-7]</sup>. 其中, 高硬度通过延缓液滴冲蚀中发生的材料表面变形, 可发挥比其他性质更重要的作用. 而延展性使材料能够适应局部的应力集中, 在液滴冲蚀中也发挥着重要的作用<sup>[8]</sup>. 尽管已经有了一些相关研究, 但是到目前为止, 还不能通过定义、量化1个绝对的参数来评价材料的抗液滴冲蚀性能<sup>[9]</sup>.

聚氨酯弹性体是一种高分子材料, 它具备良好的弹性变形能力、阻尼减振性能和抗腐蚀性能. 液滴冲蚀发生时, 聚氨酯能通过发生弹性变形, 很好地吸收和转移能量. 在喷砂、空蚀试验中, 改性聚氨酯和含聚氨酯成分的复合材料, 均表现出了良好的抗冲蚀性能<sup>[10-14]</sup>, 但聚氨酯弹性体强度低, 明显制约了其应用<sup>[15-16]</sup>. 作者采用真空灌注工艺, 在聚氨酯里加入泡沫镍金属

表 1 前人工作中冲蚀起始速度的总结<sup>[5]</sup>

Table 1 Summary of previous experiments on erosion initiation<sup>[5]</sup>

Researcher	Test method	Initial speed of erosion/(m/s) (Material)	Droplet diameter/ $\mu\text{m}$
Thiruvengadam et al. (1970)	Rotating disc	52 (Al 1 100-0); 104 (Ni B-160); 120 (SUS 316); 120 (Ti 6Al4V)	Not tested
Shinogaya et al. (1987)	Nozzle jet	100 (Pure iron); 80 (Pure Al)	150~250 (Laser method)
Tsuruta et al. (2006)	Rotating disc	70 (SUS304)	4 000 (Direct observation)
Oka et al. (2007)	Nozzle jet	45 (Al 5 083)	150 (Intrusion method)
Hattori-Takinami (2010)	Nozzle jet	80 (S15C); 90 (STPA24); 120 (SUS304)	Not tested
Hama et al. (2011)	Nozzle jet	95 (A1050)	50 (Shadow method)

骨架,实现了聚氨酯的三维增强. 泡沫镍有高的强度和抗腐蚀性能<sup>[17]</sup>, 泡沫镍/聚氨酯双连续复合材料实现了泡沫镍和聚氨酯空间上的各自三维连续、双网络互穿的结构,使得泡沫镍和聚氨酯的优势结合到了一起. 本文作者主要研究了泡沫镍的孔径、体密度等因素对双连续复合材料液滴冲蚀行为的影响.

## 1 试验部分

### 1.1 材料制备

采用真空灌注的方法制备了一系列泡沫镍/聚氨酯双连续复合材料,具体细节在先前的工作中已经报道<sup>[18]</sup>. 不同的双连续复合材料以其泡沫镍规格和聚氨酯命名. 例如,双连续复合材料50 PPI 0.5/PU, 50 PPI (每英寸长度上泡孔的数目)表示泡沫镍的孔径大小, 0.5是泡沫镍的体密度大小(单位 $\text{g}/\text{cm}^3$ ), PU是聚氨酯的英文名称缩写. 制备的泡沫镍/聚氨酯双连续复合材料填充完全,鲜有气孔,金属相和树脂相形成了独特的互穿网络结构.

### 1.2 高速液滴试验

参照ASTM标准G73-98,购置并改造了高速液滴冲蚀装置,其工作原理如图1所示. 柱塞泵将水输入管路,通过调节分流阀,喷嘴处获得不同流速的液流. 柱塞泵通有循环冷却水,使得整个试验装置维持在室温. 图2(a)是喷嘴和样品台照片,图2(b)是雾化喷嘴三维立体仰视图. 喷嘴出口为椭圆,长轴1.4 mm,短轴0.9 mm. 液流从喷嘴射出时,受两道平行壁面约束,呈现扇形散射,扇形散射的液滴会完全覆盖样品表面.

喷嘴正对试验样品中心位置,距离为10 cm. 圆片状样品直径为20 mm,厚10 mm,试验前每个样品用1 000#砂纸打磨. 选择不同流速和不同时间,对样品进行液滴冲蚀试验. 试验前后每个样品均用蒸馏水超声清洗干净,在80 ℃真空环境下烘干至恒重,用精确度为0.1 mg的分析天平称重,得到质量损失. 每个试验重复3次. 用日本基恩士公司的VR-3 200轮廓仪和美国FEI公司的Inspect F50扫描电子显微镜(SEM)观察液

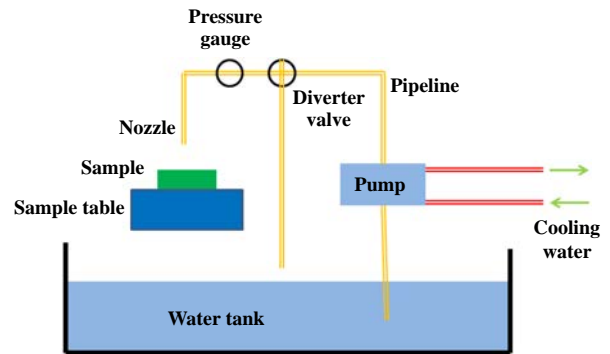


Fig. 1 Schematic diagram of droplet erosion experimental device

图 1 液滴冲蚀试验装置原理图

滴冲蚀试验后的样品形貌.

### 1.3 液滴速度与粒径的测量

使用PIV(粒子图像测量技术)系统测量液滴的速度和粒径. PIV系统主要由激光发生器、照相机(美国TSI公司630 090相机、日本尼康公司AF 60 mm/2.8D镜头)、同步控制器和计算机等构成,如图3(a)所示. 激光发生器会发射两束细长、竖直的激光,打向喷嘴下方的液滴. 同步控制器使照相机抓拍成像,得到两张照片. 已知两束激光的时间间隔(自行设置,一般为几个微秒),比较两张照片上粒子的整体移动距离,通过软件Insight 4G便可以计算出液滴的运动速度.

通过PIV系统的图像处理软件对液滴粒径进行测量. 图3(b)是6.9 MPa下的喷雾照片. 照片上具有一定亮度、一定大小的区域会被软件识别为1个粒子,参数自行设置. 本试验中,亮度值大于50、直径在3~32个像素范围的区域被认为是1个粒子. 软件Insight 4G采用一定的算法,得到粒径分布.

## 2 结果与讨论

### 2.1 液滴的速度与粒径

图4给出了管路中水在不同压力下喷射出的液滴速度分布图. 喷嘴在上方,喷射方向是向下的,每张图的中间就是喷嘴下方10 cm的位置(即液滴撞击样品表

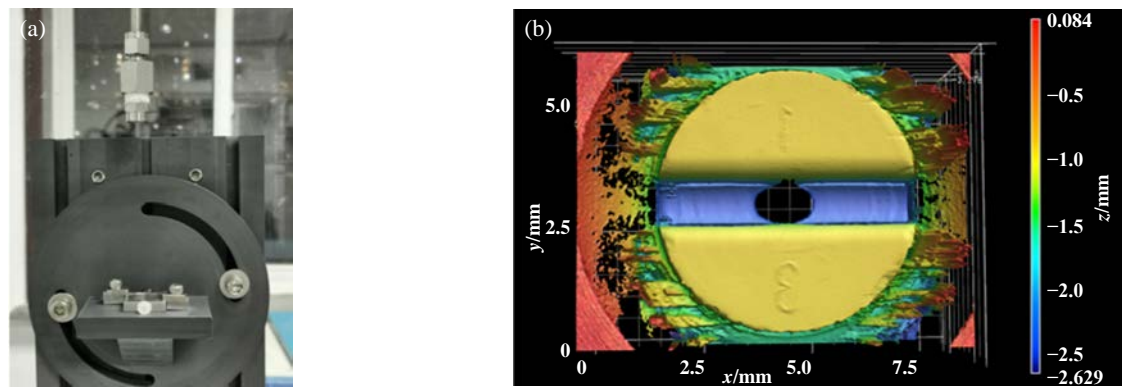


Fig. 2 (a)The picture of nozzle and sample table, (b)Three-dimensional bottom view of the atomizing nozzle  
图 2 (a)喷嘴与样品台照片, (b)雾化喷嘴三维立体仰视图



Fig. 3 (a) Physical diagram of PIV measurement system, (b) Mist spray photo under 6.9 MPa  
图 3 (a) PIV测量系统实物图, (b) 6.9 MPa下的喷雾照片

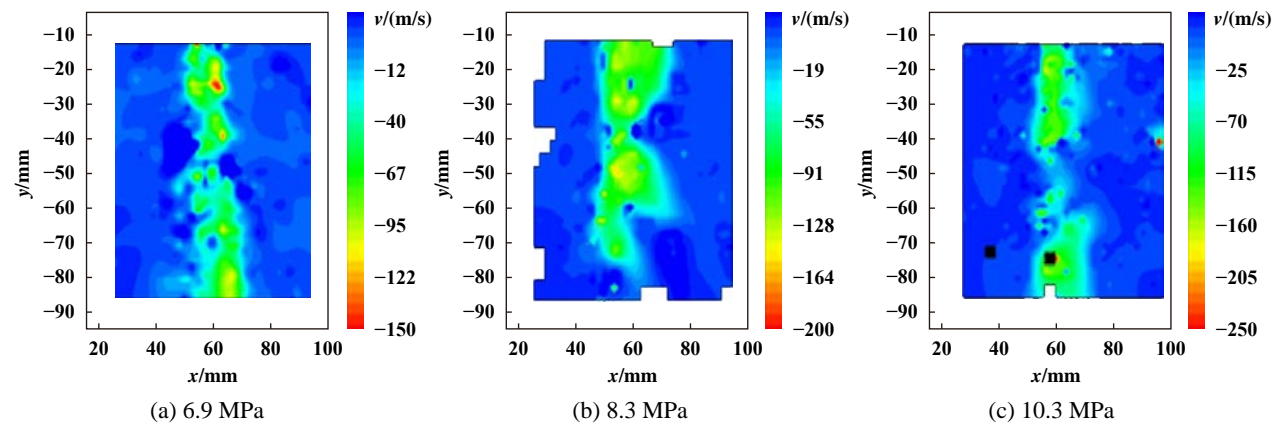


Fig. 4 Velocity distribution under different line pressures  
图 4 不同管路压力下的速度分布图

面的位置). 可以看到, 6.9 MPa压力下, 液滴速度在 70 m/s左右; 8.3 MPa压力下, 液滴速度在90 m/s左右; 10.3 MPa压力下, 液滴速度在115 m/s左右. 同时, 通过收集一定时间内喷嘴喷出的水量, 计算出了流量. 6.9 MPa压力下, 流量为5.870 L/min; 8.3 MPa压力下, 流量为6.264 L/min; 10.3 MPa压力下, 流量为6.814 L/min. 以上数据表明: 当管路压力变大时, 液滴速度和流量都

变大; 液滴速度大体上与管路压力成正比, 流量与管路压力的立方根成正比.

图5给出了不同管路压力下的液滴粒径分布图, 每张图的纵坐标是粒子数, 横坐标是粒子直径. 对图5数据进行统计处理, 得到表2所列结果. 从表2可以看到, 管路压力越大, 大液滴(>500 μm)占总液滴数的百分比越高. 也就是随着压力的增加, 液滴尺寸有增大



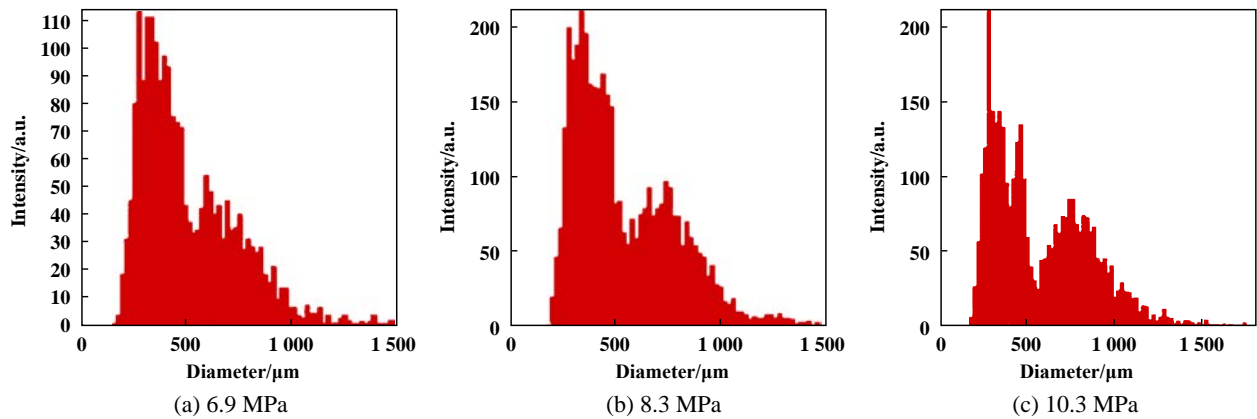


Fig. 5 Droplet size distribution under different line pressures  
图 5 不同管路压力下的液滴粒径分布图

表 2 不同管路压力下的液滴粒径分布表

Table 2 Droplet size distribution under different line pressures

Different line pressure	Average droplet diameter/ $\mu\text{m}$	Small droplets( $\leq 500\ \mu\text{m}$ ) percentage	Large droplets( $>500\ \mu\text{m}$ ) percentage
6.9 MPa	480	81.4%	18.6%
8.3 MPa	512	77.1%	22.9%
10.3 MPa	543	69.2%	30.8%

的趋势,但不是很显著. Heymann等<sup>[19]</sup>研究表明,总水量相同时,大液滴比小液滴更容易引起冲蚀破坏.

综上,当管路压力越大时,流量越大,液滴速度越大,大液滴占总液滴数的百分比越高. 当管路压力增大时,不仅液滴的速度增加,液滴的尺寸有所增加,而且单位时间内液滴的总数量增加,作用频率也增加. 因此,随着管路压力的增大,液滴的冲击能量明显增强.

2.2 材料冲蚀损伤行为

从图6可以看出,在6.9 MPa-30 min条件下,少数复合材料的质量损失少于纯聚氨酯;在8.3 MPa-30 min条件下,多数复合材料的质量损失小于纯聚氨酯;在10.3 MPa-30 min条件下,所有复合材料的质量损失均小于纯聚氨酯. 可见,随着冲击能量的增加,复合材料表现出更好的抗液滴冲蚀性能.

在冲击能量较低(6.9 MPa-30 min)的条件下,当液滴撞击聚氨酯表面时,由于纯聚氨酯波阻抗小,对应力波的传递能力强,其通过发生弹性变形,将表面受到的冲击能量传递出去,减少材料发生损伤,体现出较好的抗液滴冲蚀性能;当液滴撞击复合材料表面时,树脂相因为受到金属骨架的约束,弹性变形能力比纯聚氨酯差,复合材料不能通过发生弹性变形,将表面受到的冲击能量传递出去,因此复合材料通过两相界面脱粘、树脂相和金属相的断裂等方式吸收冲击能量,损伤量有所增加. 聚氨酯种类繁多,使用的这种

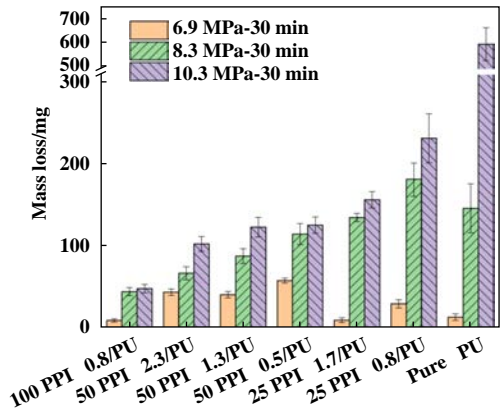


Fig. 6 The erosion mass loss of pure PU and composites under different line pressures for 30 min  
图 6 纯聚氨酯和复合材料在不同的管路压力下冲蚀 30 min 的质量损失量

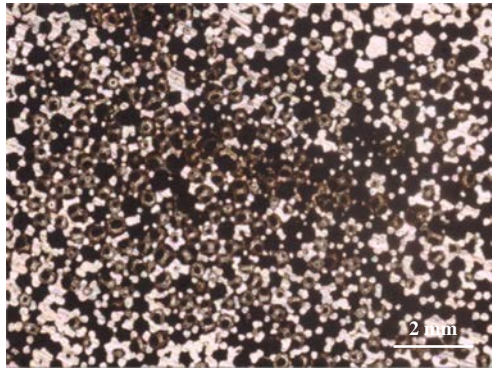
聚氨酯弹性体,塑性变形能力很小<sup>[18]</sup>. 当遭遇液滴低速撞击时,聚氨酯发生弹性变形,不出现损伤. 当遭遇液滴高速撞击时,聚氨酯几乎没有塑性变形,直接产生裂纹,发生脆性剥落.

从图6还可以看出,体密度相近,孔径越小,复合材料的质量损失越小;孔径相同时,体密度越大,复合材料的质量损失越小. 复合材料100 PPI 0.8/PU在3个条件下均优于其他的复合材料和纯聚氨酯,抗液滴冲蚀性能最好.

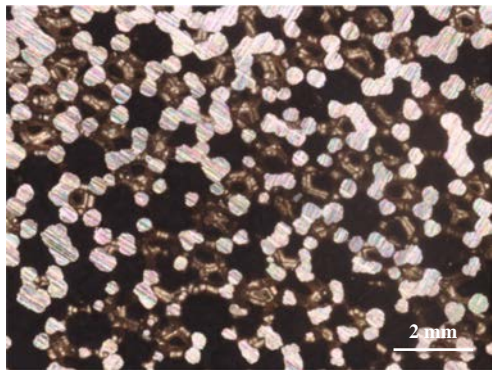
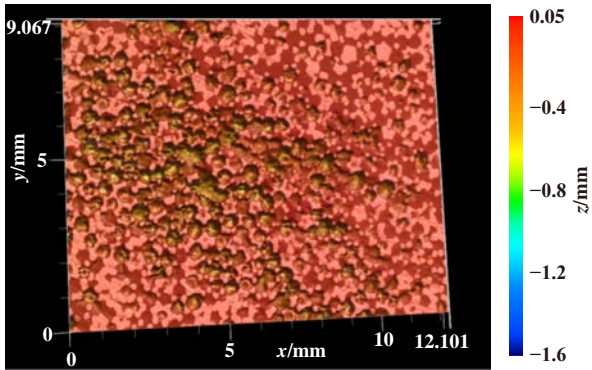
图7是10.3 MPa下进行30 min的液滴冲蚀试验后

的样品表面形貌. 可以看到, 复合材料100 PPI 0.8/PU的冲蚀坑小而浅, 有小块树脂从表面剥离, 金属棱损伤少. 50 PPI复合材料的冲蚀坑较大且深, 有树脂相从

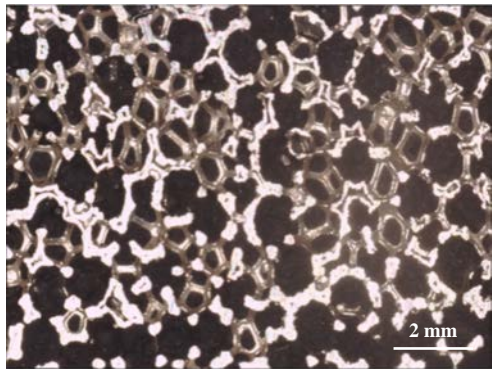
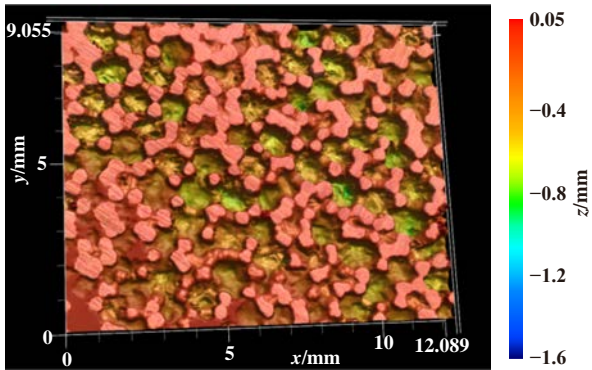
金属网格中剥离, 金属棱发生了少量的塑性变形和断裂. 25 PPI复合材料的冲蚀坑非常深, 有大块树脂从金属网格中剥落, 但金属棱损伤较少. 总的来说, 所有复



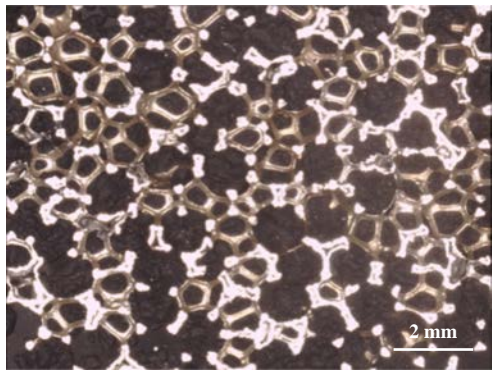
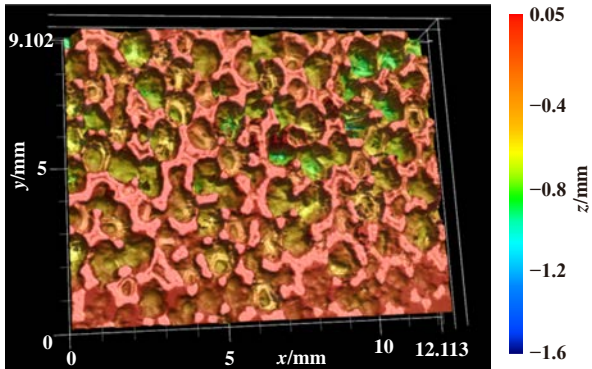
(a) Composite 100 PPI 0.8/PU



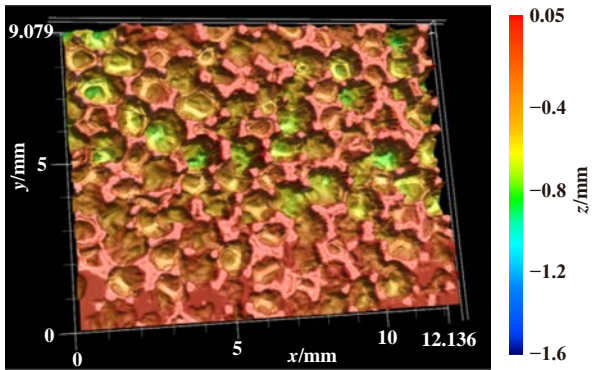
(b) Composite 50 PPI 2.3/PU



(c) Composite 50 PPI 1.3/PU



(d) Composite 50 PPI 0.5/PU





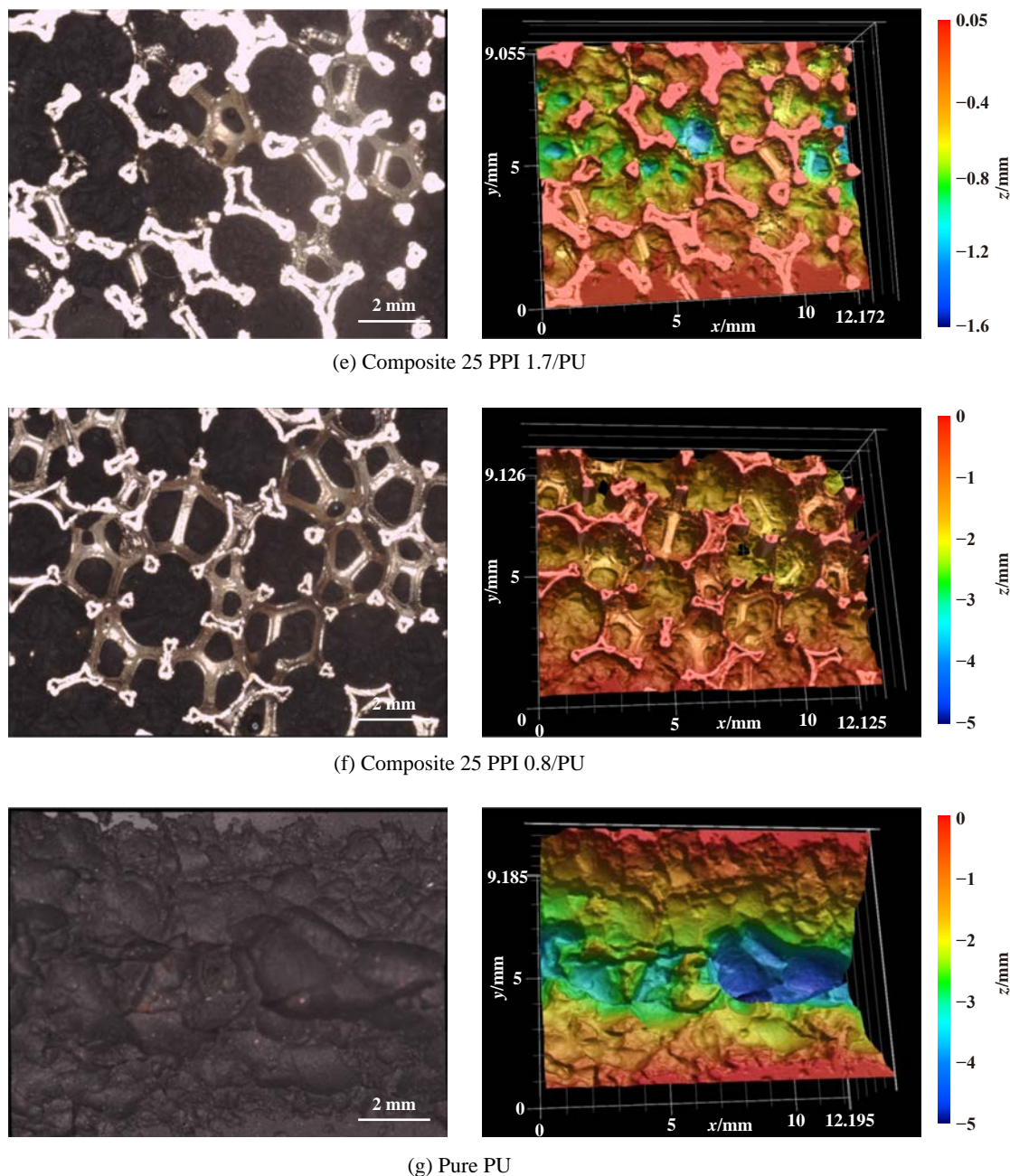


Fig. 7 Surface morphologies of samples after droplet erosion test under 10.3 MPa for 30 min

图7 10.3 MPa下进行30 min的液滴冲蚀试验后的样品表面形貌

合材料的金属棱损伤均比较小,树脂从金属网格中剥落是所有复合材料损伤的主要来源.纯聚氨酯的冲蚀坑比所有复合材料的冲蚀坑都更大更深.

## 2.3 材料损伤机制

### 2.3.1 聚氨酯的损伤

为了深入理解高速液滴冲蚀的损伤模式,研究中提出了水锤压力、应力波、侧向射流和水力渗透等作用机制<sup>[19-23]</sup>.水锤压力是指高速液滴与固体靶材表面碰撞产生的高压<sup>[21]</sup>,它可导致表面裂纹萌生.液滴反复的撞击会产生应力波,许多的应力波会在固体靶材

中传播.应力波遇到两相界面会发生反射和折射,反射的应力波相遇会在固体靶材中产生应力集中,萌生裂纹<sup>[21-22]</sup>.液滴撞击时会引起局部冲击波,并在液滴表面发生反射,随后出现侧向射流,其最大速度比液滴的撞击速度快约10倍<sup>[24]</sup>.在裂纹已经存在的情况下,侧向射流和水力渗透作用在裂纹扩展和材料去除方面起主要作用<sup>[21]</sup>.

液滴冲蚀初始阶段,纯聚氨酯在水锤压力和应力波的作用下产生裂纹.裂纹在侧向射流和水力渗透作用下变宽变深,如图8所示.纯聚氨酯的表面裂纹在应

力波和水力渗透作用的驱动下,能够一直向材料内部扩展,如图9所示.当液滴冲蚀剧烈时,材料内部的多条裂纹汇聚,导致大块的材料去除,冲蚀坑合并,如图7(g)所示.

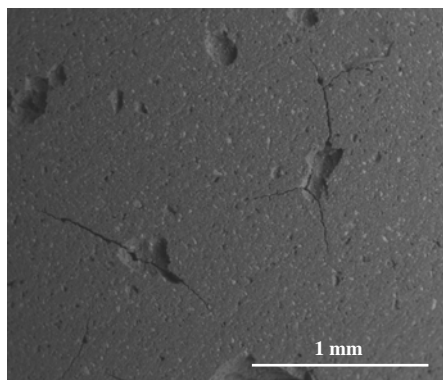


Fig. 8 Pure PU surface morphology after erosion test under 8.3 MPa for 5 min

图8 纯聚氨酯在8.3 MPa下冲蚀5 min后的表面形貌

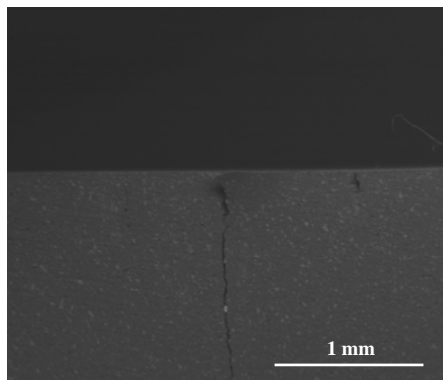


Fig. 9 Pure PU sectional morphology after erosion test under 6.9 MPa for 30 min

图9 纯聚氨酯在6.9 MPa下进行30 min的液滴冲蚀试验后的样品截面形貌

### 2.3.2 复合材料的损伤

在高速液滴的反复撞击下,复合材料受到水锤压力和应力波作用,表面的树脂出现裂纹,金属棱发生塑性变形和断裂.侧向射流作用使裂纹的宽度增加,裂纹的水平扩展使裂纹变成了冲蚀坑.由于水力渗透作用,冲蚀坑底部的裂纹向材料内部扩展,裂纹汇聚使得冲蚀坑变深,如图10所示.

双连续复合材料中的增强相通过“阴影保护效应”和“地毯保护效应”来保护基体相,从而提高材料的抗冲蚀性能<sup>[25-27]</sup>.泡沫镍是类似正十二面体结构<sup>[28]</sup>,每条金属棱都是中空三棱柱结构.泡沫镍/聚氨酯双连续复合材料可以看成由许多规则的十二面体单元组成,泡沫镍为增强相,树脂相为基体相.泡沫镍金属骨

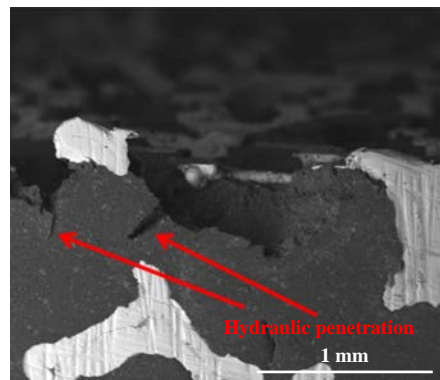


Fig. 10 Sectional morphology of composite 50 PPI 0.5/PU after erosion test under 6.9 MPa for 30 min

图10 复合材料50 PPI 0.5/PU在6.9 MPa下进行30 min的液滴冲蚀试验后的样品截面形貌

架能够遮挡液滴的撞击,对金属棱下方的树脂起到很好的保护作用,体现了阴影保护效应.正冲和侧向射流的液滴,打到金属棱后会发生反弹,反弹的液滴会遮挡之后到达的液滴,体现了地毯保护效应.图11是复合材料液滴冲蚀损伤机制的二维示意图.孔径越小,则金属骨架越密集,对侧向射流和水力渗透作用的阻力越强;金属棱越厚,阴影保护效应和地毯保护效应就越强.

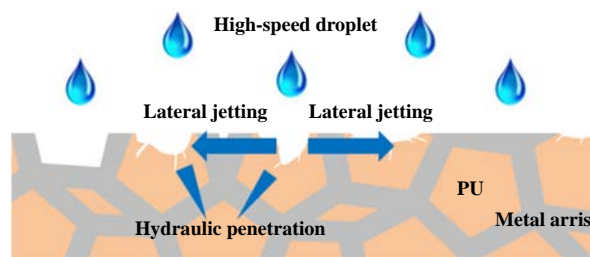


Fig. 11 Two-dimensional diagram of droplet erosion damage mechanism of composites

图11 复合材料液滴冲蚀损伤机制的二维示意图

由前文可知,大多数液滴的直径在250  $\mu\text{m}$ 以上,即液滴粒径大于100 PPI泡沫镍的孔径.因此,100 PPI泡沫镍金属骨架能极大地阻碍液滴冲蚀,使侧向射流和水力渗透作用无法深入复合材料的内部,极大地减少了冲蚀损伤.因为液滴冲蚀对金属棱的损伤小,所以复合材料100 PPI 0.8/PU密集的金属骨架,一直存在于复合材料表面,阻挡着液滴冲蚀的四种作用,减缓了树脂的进一步剥落.金属棱通过阴影保护效应减少了树脂的剥落,而树脂通过支撑效应帮助金属棱吸收液滴撞击的动能,缓冲液滴的撞击.复合材料100 PPI 0.8/PU表面的金属棱分布密集,液滴撞击金属棱后反

弹的几率大,形成的地毯保护效应强. 综上所述,复合材料在100 PPI 0.8/PU在6.9 MPa-30 min、8.3 MPa-30 min和10.3 MPa-30 min条件下质量损失均少于其他的复合材料. 因此,采用小孔径,不需要很厚的金属棱,就能使复合材料获得好的抗液滴冲蚀性能.

### 3 结论

a. 采用PIV系统,测量了液滴冲蚀试验时液滴的速度和直径. 当管路压力增大时,不仅液滴速度增大,粒径略有增加,而且液滴数量增多,作用频率更大.

b. 纯聚氨酯在高速液滴冲击下,表面形成裂纹,裂纹在横向和纵向不断扩展,造成材料大量剥落. 随着液滴冲击能量增加,复合材料抗高速液滴冲蚀性能明显优于纯聚氨酯,泡沫镍的孔径越小、体密度越大,复合材料的抗冲蚀性能越好.

c. 复合材料中的金属骨架对水锤压力、应力波、侧向射流和水力渗透四种作用有着很强的阻力,对树脂相有阴影保护和地毯保护效应;而树脂相能提供支撑效应,吸收液滴撞击的动能. 二者协同作用提高了复合材料的抗液滴冲蚀性能.

d. 复合材料100 PPI 0.8/PU由于具有密集的金属骨架,表现出了最优的抗液滴冲蚀性能. 这表明采用小孔径和小体密度的泡沫镍,能使复合材料获得好的抗液滴冲蚀性能.

### 参考文献

- [1] Budinski K G, Budinski M K. Engineering materials-properties and selection[M]. New York: Prentice Hall Press, 2010.
- [2] Zhang Zheyuan, Zhang Di, Xie Yonghui. Experimental study on water droplet erosion resistance of coatings (Ni60 and WC-17Co) sprayed by APS and HVOF[J]. Wear, 2019, 432-433: 202950. doi: 10.1016/j.wear.2019.202950.
- [3] Venturini P, Andreoli M, Borello D, et al. Modeling of water droplets erosion on a subsonic compressor cascade[J]. Flow, Turbulence and Combustion, 2019, 103(4): 1109-1125. doi: 10.1007/s10494-019-00086-0.
- [4] Di Juan, Wang Shunsen, Yan Xiaojian, et al. Experimental research on water droplet erosion resistance characteristics of turbine blade substrate and strengthened layers materials[J]. Materials, 2020, 13(19): 4286. doi: 10.3390/ma13194286.
- [5] Fujisawa N, Komatsu M, Yamagata T. Experimental study on erosion initiation via liquid droplet impingement on smooth and rough walls[J]. Wear, 2020, 452-453: 203316. doi: 10.1016/j.wear.2020.203316.
- [6] Heyman F J. Liquid impingement erosion[J]. Wear, 1992, 18: 221-232.
- [7] Springer G S. Liquid droplet erosion[M]. New York: John Wiley & Sons Press, 1976.
- [8] Mann B S, Arya V. HVOF coating and surface treatment for enhancing droplet erosion resistance of steam turbine blades[J]. Wear, 2003, 254(7-8): 652-667. doi: 10.1016/S0043-1648(03)00253-9.
- [9] ASTM G73-10, Standard test method for liquid impingement erosion using rotating apparatus[S]. ASTM International, West Conshohocken, 2010.
- [10] Luan Daocheng, Ding Wucheng, Li Maohua. Erosion-wear resistance of polyurethane-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite[J]. Tribology, 2004, 24(3): 268-271 (in Chinese) [栾道成, 丁武成, 李茂华. 聚氨酯-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷复合材料浆体冲蚀磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(3): 268-271]. doi: 10.16078/j.tribology.2004.03.017.
- [11] Zhong Ping, Peng Engao, Li Jian, et al. Study of erosion behavior of polyurethane-urea coating[J]. Tribology, 2007, 27(5): 447-450 (in Chinese) [钟萍, 彭恩高, 李健, 等. 聚氨酯(脲)涂层冲蚀磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2007, 27(5): 447-450]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2007.05.010.
- [12] Dong Mengyao, Wang Chuan, Liu Hu, et al. Enhanced solid particle erosion properties of thermoplastic polyurethane-carbon nanotube nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(5): 1900010. doi: 10.1002/mame.201900010.
- [13] Qiao Xingnian, Chen Rongrong, Zhang Hongsen, et al. Outstanding cavitation erosion resistance of hydrophobic polydimethylsiloxane-based polyurethane coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(25): 47668. doi: 10.1002/app.47668.
- [14] Bahramnia H, Mohammadian Semnani H, Habibolahzadeh A, et al. Epoxy/polyurethane nanocomposite coatings for anti-erosion/wear applications: a review[J]. Journal of Composite Materials, 2020, 54(22): 3189-3203. doi: 10.1177/0021998320908299.
- [15] Avar G, Meier-Westhues U, Casselmann H, et al. 10.24-Polyurethanes[M]. Polymer Science: A Comprehensive Reference. Amsterdam: Elsevier, 2012, 10: 411-441. doi: 10.1016/b978-0-444-53349-4.00275-2.
- [16] Jiang Shuai, Li Qifeng, Zhao Yuhua, et al. Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 110: 87-94. doi: 10.1016/j.compscitech.2015.01.022.
- [17] Hatamie A, Rezvani E, Rasouli A S, et al. Electrocatalytic oxidation of ethanol on flexible three-dimensional interconnected nickel/gold composite foams in alkaline media[J]. Electroanalysis, 2019, 31(3): 504-511. doi: 10.1002/elan.201800490.
- [18] Wang J X, Duan D L, Yang X G, et al. Tensile behavior of nickel foam/polyurethane co-continuous composites[J]. Materials Research Express, 2019, 6(9): 095103. doi: 10.1088/2053-1591/ab2f9d.
- [19] Heymann F. Liquid Impingement Erosion[J]. ASM International:Materials Park, 1992, 18: 221-232.



- [20] Unified empirical relations for cavitation and liquid impingement erosion processes[J]. *Wear*, 1984, 120(3): 253-288.
- [21] Kong M C, Axinte D, Voice W. Aspects of material removal mechanism in plain waterjet milling on gamma titanium aluminide[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210(3): 573-584. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2009.11.009.
- [22] Hammitt F G, Heymann F J. Liquid-erosion failures, failure analysis and prevention[J]. *ASM International:Materials Park*, 1986, 11: 163-171.
- [23] Adler W F. The Mechanics of Liquid Impact[M]. London: Academic Press, 1979.
- [24] Field J E, Lesser M B, Dear J P. Studies of two-dimensional liquid-wedge impact and their relevance to liquid-drop impact problems[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*, 1985, 401(1821): 225-249. doi: 10.1098/rspa.1985.0096.
- [25] Ren Z H, Zheng Y G, Jiang C H, et al. Erosive behaviors of SiC foam/epoxy co-continuous phase composites[J]. *Wear*, 2015, 336-337: 21-28. doi: 10.1016/j.wear.2015.04.019.
- [26] Ren Z H, Jin P, Cao X M, et al. Mechanical properties and slurry erosion resistance of SiC ceramic foam/epoxy co-continuous phase composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 107: 129-136. doi: 10.1016/j.compscitech.2014.12.012.
- [27] Wan Wei, Cao Xiaoming, Zhang Jinsong. Erosion performance for Co-continuous phase composite of SiC foam ceramic/ductile iron[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2020, 34(5): 361-367 (in Chinese) [万伟, 曹小明, 张劲松. SiC泡沫陶瓷/球墨铸铁双连续相复合材料的气固两相流冲蚀性能[J]. *材料研究学报*, 2020, 34(5): 361-367]. doi: 10.11901/1005.3093.2019.167.
- [28] D. L. Duan, R. L. Zhang, X. J. Ding, S. Li. Calculation of specific surface area of foam metals using a dodecahedron model[J]. *Material Science and Technology*, 2006, 22(11): 1364-1367. doi: 10.1179/174328406X111138.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020193

# PTFE@SiO<sub>2</sub>核壳型添加剂在不同实验条件下的水润滑性能

王娜<sup>1,2</sup>, 王宏刚<sup>1,2,3\*</sup>, 任俊芳<sup>2</sup>, 高贵<sup>2</sup>, 陈生圣<sup>2</sup>, 赵更锐<sup>2</sup>, 杨亚文<sup>1,2</sup>, 王金清<sup>1,2</sup>

(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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049;

3. 中国科学院 材料磨损与防护重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 采用原位聚合法制备了聚四氟乙烯@二氧化硅(PTFE@SiO<sub>2</sub>)复合粒子. 利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、粒径分布仪以及傅立叶红外光谱仪(FTIR)对复合粒子的形貌、粒径分布和组成结构进行了分析. 结果表明: 所制备的复合粒子呈核壳型复合结构, 粒子尺寸处于亚微米级别. 分散性试验表明: 该粒子在水中具有良好的分散性和稳定性. 利用LSR-2M往复摩擦磨损试验机测试了不同试验条件下复合粒子在水环境中的摩擦学性能, 结果表明: 在常温、0.019 m/s滑动速率以及0.2 μm的钢盘粗糙度下, PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂具有最佳的摩擦学性能; 相比于纯水和添加了PTFE/SiO<sub>2</sub>的润滑剂, 其摩擦系数降低了近80%, 磨损体积减小了1~2个数量级. 分析表明: PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子优异的水润滑性能主要与核壳结构的存在以及在摩擦过程中形成的高质量转移膜密切相关.

**关键词:** PTFE@SiO<sub>2</sub>; 核壳结构; 水润滑; 添加剂; 摩擦学性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2021)04-0522-10

## Water Lubrication Properties of PTFE@SiO<sub>2</sub> Particles as Novel Additive under Different Testing Conditions

WANG Na<sup>1,2</sup>, WANG Honggang<sup>1,2,3\*</sup>, REN Junfang<sup>2</sup>, GAO Gui<sup>2</sup>, CHEN Shengsheng<sup>2</sup>,  
ZHAO Gengrui<sup>2</sup>, YANG Yawen<sup>1,2</sup>, WANG Jinqing<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials, Chinese Academy of Science, Gansu Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Novel water lubricating additive of polytetrafluoroethylene@silica (PTFE@SiO<sub>2</sub>) core-shell composite particles with submicron size was prepared by *in-situ* polymerization. The core-shell structure, composition and size distribution of the composite particles were determined by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectrum (FTIR) and particle size distribution, respectively. The water dispersion test indicated that the as-synthesized particles had good water dispersibility and stability. The tribological properties of the particles as water lubricating additive at different testing conditions was investigated by LSR-2M reciprocating friction and wear testing machine. The results illustrated that the PTFE@SiO<sub>2</sub> lubricant had the best water

Received 9 September 2020, revised 7 November 2020, accepted 10 November 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: hgwang@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968022.

This project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51675509, 51675514).

国家自然科学基金项目(51675509, 51675514)资助.

lubricating properties under the speed of 0.019 m/s and the steel surface roughness of 0.2  $\mu\text{m}$  as well as the ambient temperature. The friction coefficient was decreased nearly by 80% and the wear volume was reduced by 1~2 order of magnitude when compared with the lubricants of pure water and water with physically mixed PTFE and SiO<sub>2</sub> (PTFE/SiO<sub>2</sub>). SEM observation demonstrated that the existence of core-shell structure and the formation of high-quality transfer film during the friction all contributed to the excellent water lubrication performances of PTFE@SiO<sub>2</sub> lubricant, and then a possible lubrication mechanism on this basis was also proposed.

**Key words:** PTFE@SiO<sub>2</sub>; core-shell structure; water lubrication; additive; tribological performance

高性能润滑剂是降低机械设备摩擦磨损、提高运行效率与服役寿命以及减少能源消耗的重要手段。随着工业的飞速发展,以矿物油和合成油为基础的润滑剂对环境造成了一定危害,尤其是矿物油中的有害物质已经直接威胁到了人类的身体健康。因此,作为环境友好的水基绿色润滑剂是未来润滑材料与润滑添加剂的重要发展方向,尤其在船舶、金属加工以及煤矿开采等特殊工程领域具有重要意义<sup>[1-2]</sup>。水基润滑剂具有绿色无污染、安全和价廉等特点,作为高效的冷却介质,能够快速传递热量。但是水的黏度很低(仅为油的1/100~1/20),难以形成动压润滑,且水膜的承载能力远低于油膜,再加上日益严苛的环保要求使得水基润滑剂的后处理工艺难度和成本显著增加。因此,水基润滑添加剂的结构设计与调控、制备及其摩擦学性能研究是目前摩擦学领域的重要研究方向之一。

近年来,科研工作者们开展了大量水润滑添加剂的研发工作,主要集中在表面活性剂类<sup>[3]</sup>、水凝胶类<sup>[4]</sup>、乳液类<sup>[5]</sup>和纳米/复合粒子类<sup>[6]</sup>。有机/无机复合粒子具有优异的减摩耐磨性能和高承载特性,以及单一组分所不具有的独特性能,受到了研究者的广泛关注<sup>[7]</sup>。目前,有关有机/无机复合粒子作为水基润滑添加剂的报道较少,其摩擦学性能以及相关润滑机理的探究还不完善。因此,设计与制备高性能有机/无机复合粒子水基润滑添加剂具有重要的意义和应用前景。

聚四氟乙烯(PTFE)作为自润滑性能优异的添加剂,在固体润滑材料和润滑油脂中获得了广泛应用<sup>[8-10]</sup>。然而,特殊的双螺旋结构以及氟原子的存在导致其表面能很低,与水的表面润湿性极差,严重阻碍了PTFE在水润滑领域的应用。目前PTFE作为水基润滑添加剂的应用还鲜有报道。因此,改善PTFE的表面润湿性以提高其在水中的分散性,是实现PTFE作为水基润滑添加剂的重要技术途径。二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)纳米颗粒表面富含活性基团,具有高的承载能力和耐磨性。利用原位引发聚合法将PTFE与SiO<sub>2</sub>进行复合,可以改善PTFE的润湿性,从而提高PTFE在基体中的分散性以及材料的摩擦学性能<sup>[11-14]</sup>,将可能成为制备高性能水基润滑剂的重要手段。本文作者制备了以PTFE为核、

SiO<sub>2</sub>为壳的核壳结构复合粒子(PTFE@SiO<sub>2</sub>),考察了滑动速度、温度以及表面粗糙度等工况参数对PTFE@SiO<sub>2</sub>水基润滑剂摩擦学性能的影响,并对润滑机理进行了分析讨论和揭示。

## 1 试验部分

### 1.1 原料与试剂

PTFE乳液(DISP 30LX,固含量60%,粒子直径约为160~230 nm)由美国杜邦公司生产;甲基丙烯酸甲酯(MMA)购自上海麦克林公司,使用前经5%的氢氧化钠水溶液萃取以去除阻聚剂,然后低温保存; $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技有限公司;过硫酸钾(KPS),分析纯,购自上海麦克林生化有限公司;乙醇为中国天津利安隆博华医药化学有限公司生产;正硅酸乙酯(TEOS)为分析纯,由中国广东西陇化工有限公司生产;氨水,分析纯,由中国四川西陇化工有限公司生产。

### 1.2 PTFE@SiO<sub>2</sub>核壳复合粒子的制备

第一步,采用乳液共聚法将P(MMA-co-MPS)包覆在PTFE的表面制备得到PTFE@P(MMA-co-MPS)核壳复合粒子。具体过程如下:首先将定量的PTFE乳液加入到盛有去离子水的五口烧瓶中进行超声分散。然后,将烧瓶置于油浴锅中并安装冷凝管,通入氮气后将温度升高至70  $^{\circ}\text{C}$ ,在磁力搅拌下将10 ml MMA单体溶液缓慢滴加至烧瓶中,恒温一段时间后缓慢滴加20 ml含有0.08 g KPS引发剂的水溶液,滴完后继续恒温反应2 h。利用氨水调节乳液使其pH至7左右,并同时滴加5 ml MPS单体溶液和10 ml含有0.04 g KPS的引发剂水溶液,滴完后继续恒温反应5~6 h,然后冷却至室温。利用乙醇离心清洗除去未反应的单体和乳化剂,得到PTFE@P(MMA-co-MPS)核壳复合粒子。

第二步,利用P(MMA-co-MPS)表面烷氧基的存在为TEOS水解和缩合提供活性位点来制备PTFE@SiO<sub>2</sub>核壳复合粒子。具体过程如下:将上述步骤得到的复合粒子分散液置于三口烧瓶中,加入100 ml去离子水和2 ml氨水,在磁力搅拌作用下按照体积分数

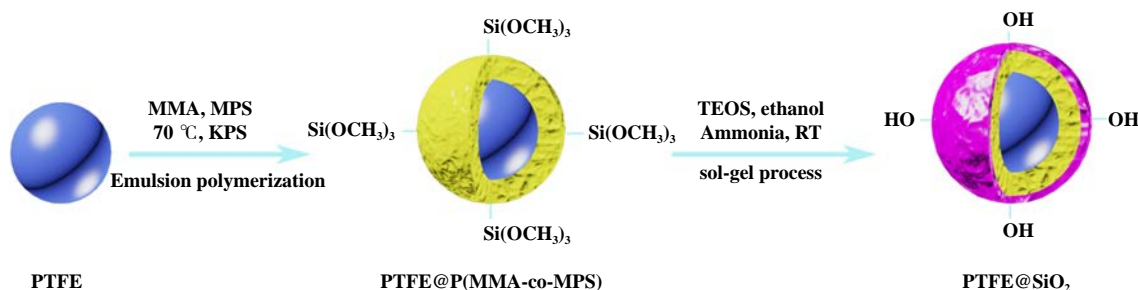


Fig. 1 Schematic diagram on preparation process of PTFE@SiO<sub>2</sub> core-shell composite particles

图1 PTFE@SiO<sub>2</sub>核壳复合粒子的制备过程示意图

1:1缓慢加入20 ml TEOS和乙醇混合溶液, 搅拌15 h后停止反应, 利用乙醇将所得溶液进行离心清洗得到PTFE@SiO<sub>2</sub>核壳复合粒子, 并将其烘干成粉末, 以待后续使用. 制备过程如图1所示.

### 1.3 摩擦磨损性能测试

通过超声分散过程将质量分数为3%的核壳型PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子分散至去离子水中(以下简称PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂). 为了系统研究PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂的摩擦磨损性能, 将PTFE和SiO<sub>2</sub>混合粉末所制备的水基润滑剂以及纯水作为对照试样进行对比测试, 其中, PTFE和SiO<sub>2</sub>的粒径为500 nm左右, 并按照0.57:0.43质量比加入去离子水中, 简记为PTFE/SiO<sub>2</sub>润滑剂.

利用兰州中科凯华科技开发有限公司生产的LSR-2M往复摩擦试验机进行摩擦磨损性能测试, 摩擦副以球-盘接触式进行往复运动, 静止的上试样为 $\phi 4$  mm的不锈钢球, 往复滑动的下试样为 $\phi 30$  mm $\times$ 8 mm的不锈钢圆盘, 不锈钢材质均为SUS304. 测试的法向载荷均为10 N, 往复运动振幅为10 mm, 摩擦持续时间为30 min, 每组测试重复3次, 并取其平均值. 试验温度为25、50和80 °C, 滑动速率为0.019、0.029、0.039和0.049 m/s, 相对湿度为20%~40%. 利用不同粒度的金相砂纸对钢盘进行打磨, 然后利用北京时代润宝科技发展有限责任公司生产的TR200表面粗糙度仪测试其表面粗糙度 $R_a$ , 得到 $R_a$ 为0.015、0.2、1.5和4  $\mu$ m的钢盘.

试验所用的钢球和钢盘在测试开始前均用丙酮超声10 min以清洗掉污染物和油污, 试验时利用滴管移取0.5 ml的润滑剂滴至摩擦接触表面, 测试结束后用乙醇棉球轻轻擦拭磨损表面, 待自然干燥后存储, 以备后续分析表征使用.

### 1.4 结构表征

利用TF20 (JEOL, FEI company, Hillsboro, USA)透射电子显微镜(TEM)和JSM-5601LV (JEOL, Electronics company, Tokyo, Japan)扫描电子显微镜(SEM)对PTFE@

SiO<sub>2</sub>核壳复合粒子的形貌和结构进行表征, 其中能量色散X射线光谱仪(EDX)用于确定核壳的元素分布. 采用Nexus 870红外光谱仪(Thermo Nicolet Corporation, Wisconsin, USA)和Zetasizer Nano ZS ZEN 3 600激光动态散射仪(Malvern Instruments Limited, Malvern, UK)对复合粒子的化学结构和粒子的尺寸分布进行分析. 利用SEM和非接触式三维表面轮廓仪(MicroXAM-800, KLA Tencor Corporation, Milpitas, USA)分别观察试样的磨损形貌、磨损表面元素分布和测量磨痕的横截面积.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图2示出了所制备核壳PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子的微观结构. 对比图2(a)和2(b)可发现, 当PTFE被SiO<sub>2</sub>包覆后, 粒子的形貌发生了明显变化, 即由最初的棒状或者椭圆状变为不规则的圆形. 从图2(c、d)中可以清晰地观察到粒子的核壳结构, 浅灰色部分是PTFE, 深灰色部分是P(MMA-co-MPS)-SiO<sub>2</sub>, 并且可以看到部分粒子呈现双核或者多核结构, 这主要是由于TEOS在发生水解缩合之前粒子之间已经部分水解缩合导致的. 另外, 图2(d)中C、F、O和Si元素的存在也有力地证明了PTFE@SiO<sub>2</sub>核壳复合粒子的成功制备.

### 2.2 化学结构

图3示出了PTFE和PTFE@SiO<sub>2</sub>的红外谱图和粒径分布曲线. 从图3(a)中的吸收曲线来看, PTFE样品在1 214.95和1 155.17  $\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰分别归属于C-F键的不对称和对称伸缩振动; 639.83和505.20  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于C-F<sub>2</sub>的摇摆振动; 而在3 400  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现了中等强度的宽峰, 可能是由于部分水或者未清洗干净的阴离子型表面活性剂的存在而导致的振动峰. 当PTFE的表面包覆了SiO<sub>2</sub>后, 谱图的吸收峰发生了明显变化, 在3 415.30  $\text{cm}^{-1}$ 处的强而宽的特征峰是由于Si-OH的伸缩振动引起的; 位于1 733.50  $\text{cm}^{-1}$

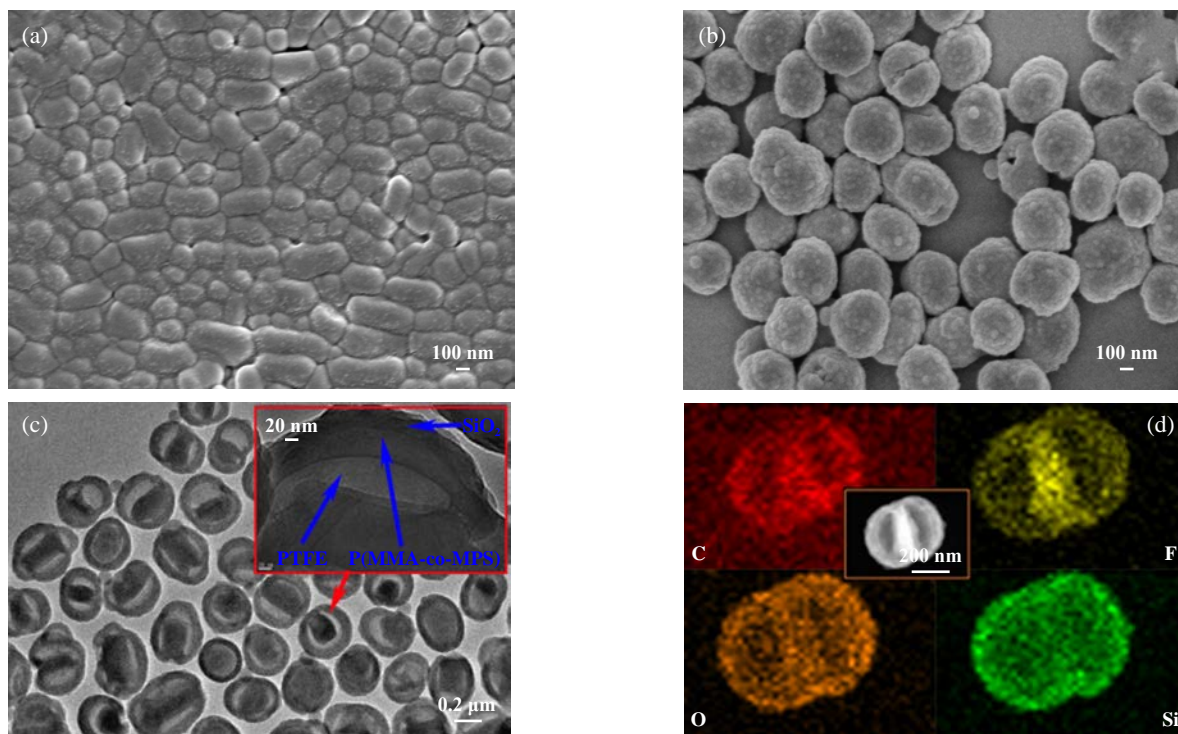


Fig. 2 SEM micrographs of PTFE (a) and PTFE@SiO<sub>2</sub> (b). TEM micrograph of PTFE@SiO<sub>2</sub> (c) and the element distribution of PTFE@SiO<sub>2</sub> from EDX (d), in which the picture in the upper right corner of Fig.2(c) is a high magnification image of PTFE@SiO<sub>2</sub>

图2 (a)为PTFE的SEM图像, (b, c, d)分别为PTFE@SiO<sub>2</sub>的SEM、TEM以及EDX元素分布图像, 其中图2(c)右上角的图片是PTFE@SiO<sub>2</sub>的高倍图像

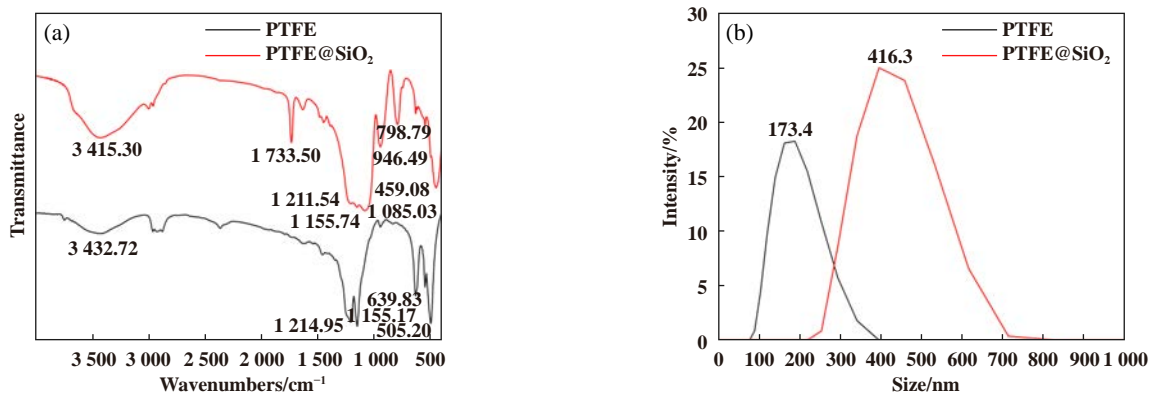


Fig. 3 FTIR spectra (a) and size distribution (b) of PTFE and PTFE@SiO<sub>2</sub>

图3 PTFE和PTFE@SiO<sub>2</sub>的红外谱图(a)以及粒径分布曲线(b)

处的特征峰归因于PMMA中C=O的伸缩振动, 而在1100 cm<sup>-1</sup>左右的3个强吸收峰则是由于C-F键、C-O-C键以及Si-C键的叠加导致; 位于946.49 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于Si-OH的弯曲振动, 而位于798.79和459.08 cm<sup>-1</sup>处的峰则分别对应于-Si-O的弯曲振动和Si-O-Si的对称伸缩振动<sup>[15]</sup>. 结合图2和图3(a)的分析可知, 具有核壳结构的PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子被成功制备, 且通过图3(b)可得该复合粒子的直径约为420 nm.

### 2.3 分散性和稳定性

将质量分数为3%的PTFE@SiO<sub>2</sub>水溶液以及PTFE/SiO<sub>2</sub>水溶液超声分散30 min, 整个复合体系中未添加分散剂或者乳化剂, 观察样品在不同静置时间下的分散性和稳定性, 结果如图4所示. 可以发现, PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂在静置1 d时只出现轻微的分层, 4 d后才完全沉淀, 表明在无分散剂辅助情况下被包覆的PTFE粒子在水中具有良好的分散性和稳定性, 这是由于SiO<sub>2</sub>



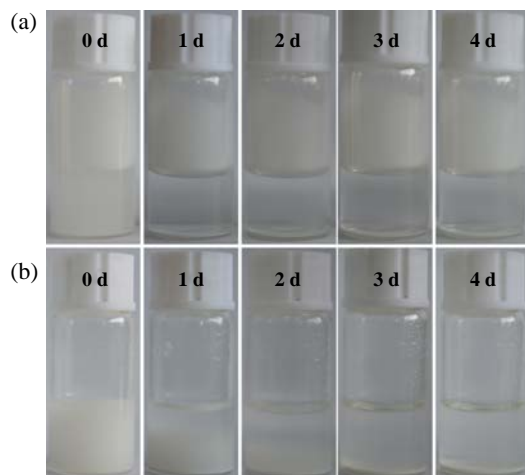


Fig. 4 Photographs of PTFE@SiO<sub>2</sub> (a) and PTFE/SiO<sub>2</sub> (b) lubricants after different standing times

图4 PTFE@SiO<sub>2</sub> (a)和PTFE/SiO<sub>2</sub> (b)润滑剂分别在不同静置时间后的光学照片

的存在及其表面的负电性相互排斥导致的<sup>[16]</sup>。而对于物理混合的PTFE/SiO<sub>2</sub>粒子,如图4(b)所示,由于与水的相容性较差,PTFE粒子漂浮在水面上, SiO<sub>2</sub>则分散在水中,因此在试验刚开始时PTFE和SiO<sub>2</sub>就已出现相分离,并且在静置的过程中SiO<sub>2</sub>粒子逐渐与水分层,

12 h时已完全沉降,这主要是由于SiO<sub>2</sub>粒子在水中发生团聚所致。

## 2.4 摩擦学性能

图5示出了PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯水润滑剂在不同滑动速率下的摩擦学性能。如图5(a)所示,对纯水而言,随着滑动速率的增加,摩擦系数由最低的0.5升高至0.7左右,表明纯水的润滑性很差;对于含有PTFE/SiO<sub>2</sub>的水润滑剂,滑动速率的增加导致摩擦系数上下波动较大并维持在较高水平(0.53左右)。然而对于PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂,随着滑动速率的增加,其摩擦系数仅由0.1升高到0.26。在低的滑动速率(0.019 m/s)下,PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂的摩擦系数相比于PTFE/SiO<sub>2</sub>润滑剂以及纯水降低了近80%,表明含有核壳复合粒子的水基润滑剂具有优异的减摩性能。

图5(b~d)分别对应于PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯水润滑剂在不同滑动速率下磨损体积的变化。与摩擦系数变化趋势相对应,PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂的磨损体积随着滑动速率的升高而增大,在0.049 m/s下,磨损体积的变化尤为显著。PTFE/SiO<sub>2</sub>润滑剂也表现出相同的磨损规律,即磨损体积随滑动速率的升高而增

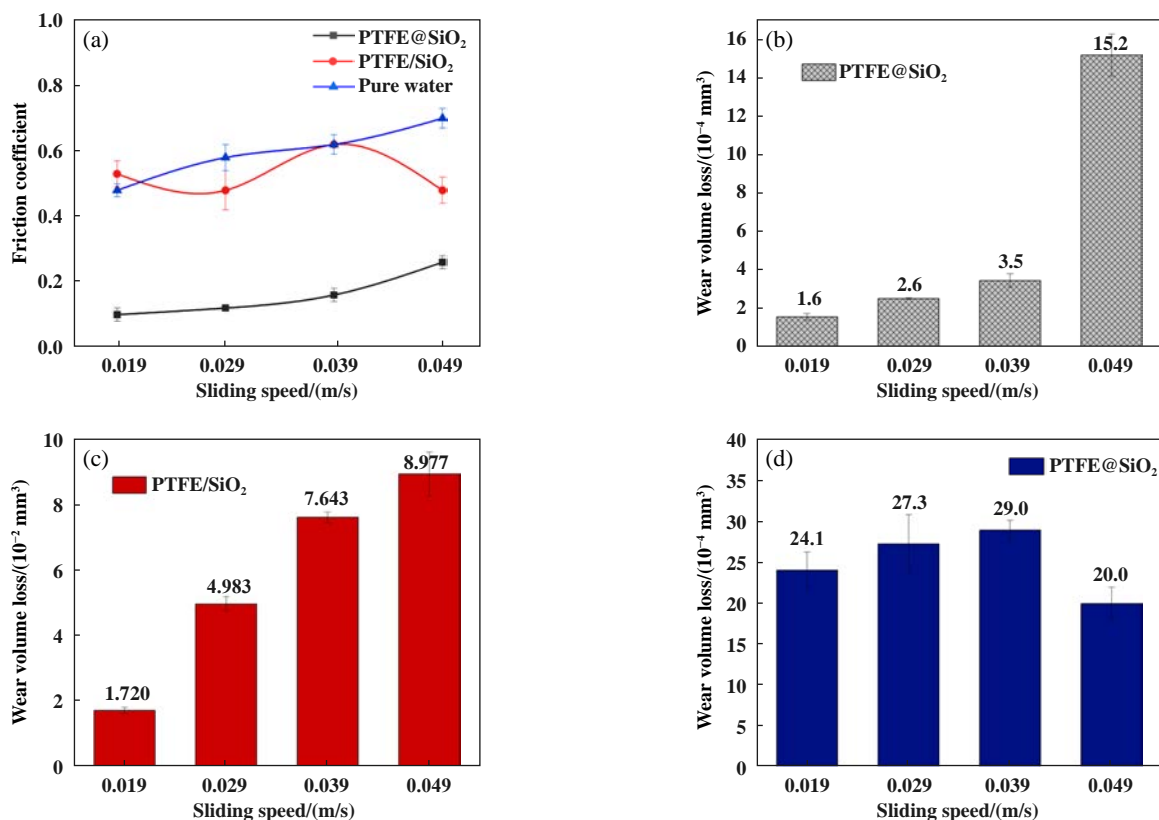


Fig. 5 The variations of friction coefficient (a) and wear volume (b, c, d) for PTFE@SiO<sub>2</sub>, PTFE/SiO<sub>2</sub> and pure water lubricants at different sliding speeds

图5 PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯水润滑剂分别在不同滑动速率下摩擦系数(a)及磨损体积(b, c, d)的变化

加,然而其磨损体积的数值很高,在0.049 m/s下是PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂的近60倍,而在0.019 m/s下更是高达100倍以上.对于纯水来说,虽然其摩擦系数随滑动速率的升高而增大,但是其磨损体积的变化并不明显.通过对比图5(c、d)可以发现,在纯水中添加PTFE/SiO<sub>2</sub>复合粒子会加剧摩擦副的磨损.由于PTFE与水较差的相容性,使得PTFE在整个摩擦过程中很少或者几乎不能起到润滑作用,推测磨损加剧的可能原因或与SiO<sub>2</sub>的存在与团聚导致的磨粒磨损有关<sup>[17]</sup>.

图6示出了在滑动速率为0.019 m/s的工况条件下,PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯水润滑剂分别对不同粗糙度钢盘的摩擦学性能.从图6(a)可以看出,随着粗糙度的增加,PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂的摩擦系数呈现先减小后增大的趋势,在0.2 μm粗糙度下,其摩擦系数呈现最小值,仅为0.12.对于纯水而言,其摩擦系数随着粗糙度的增加出现了一定程度的减小,但仍保持较高的水平.对于含有PTFE/SiO<sub>2</sub>的水润滑剂,其摩擦系数呈现先增加后减小的趋势,最大达到了0.7,最小为0.52,但摩擦系数整体偏高.

图6(b~d)分别为PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯

水润滑剂对不同粗糙度钢盘的磨损体积变化.从图6(b)中可以看出,随着粗糙度的增加,在PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂的作用下,钢盘的磨损体积先减小后增大,其中在0.2 μm表面粗糙度下,磨损体积达到最小,约为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ ,而当粗糙度增大到1.5 μm以上时,磨损体积大幅度增加,表明粗糙度对于PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂的耐磨性具有较大影响,但是在0.2 μm的表面粗糙度下,摩擦系数和磨损体积同时达到最低,表明在该粗糙度下,PTFE@SiO<sub>2</sub>具有最优的水润滑性能.然而对于PTFE/SiO<sub>2</sub>润滑剂和纯水而言,尽管摩擦系数呈先增加后降低的规律变化,但是两者的磨损体积均随表面粗糙度的增大表现出显著的增加,在4.0 μm粗糙度下的磨损体积已分别达到了 $1.7$ 和 $2.44 \times 10^{-1} \text{ mm}^3$ ,而PTFE@SiO<sub>2</sub>的磨损体积仅为 $5.58 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ ,分别是PTFE/SiO<sub>2</sub>和纯水试样的1/30和1/4,表明核壳PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子作为水润滑添加剂具有优异的耐磨损性能.另外,通过对PTFE/SiO<sub>2</sub>和纯水润滑剂的研究可以发现,摩擦系数与磨损体积之间不具有相关性,这点已在前人的工作中被报道过<sup>[18]</sup>.通过以上探究可以得出,在0.019 m/s滑动速率以及0.2 μm的钢盘表面粗

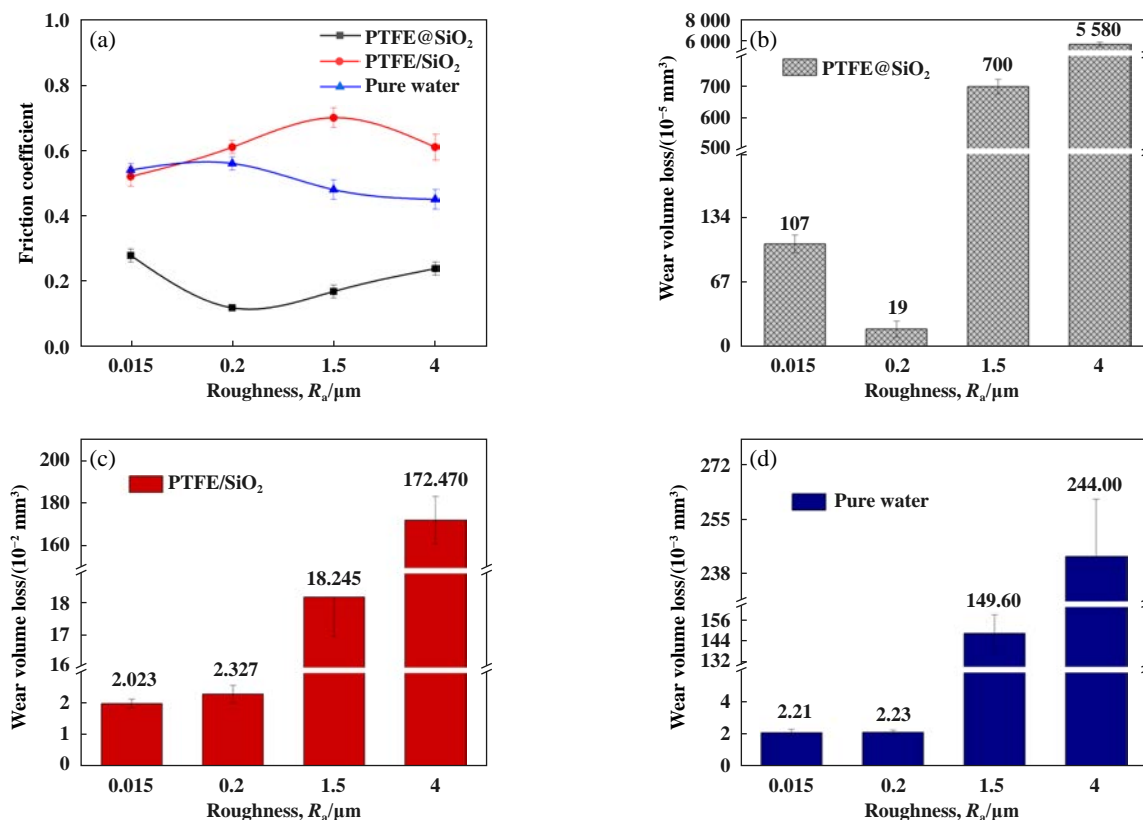


Fig. 6 The variations of friction coefficient (a) and wear volume (b, c, d) for PTFE@SiO<sub>2</sub>, PTFE/SiO<sub>2</sub> and pure water lubricants at different steel surface roughnesses

图6 PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯水润滑剂分别在不同钢盘粗糙度下摩擦系数(a)和磨损体积(b, c, d)的变化

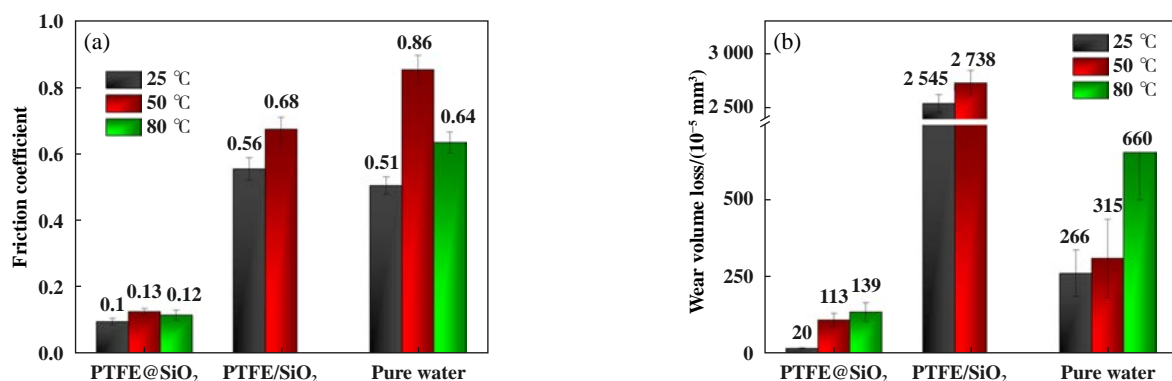


Fig. 7 The variations of friction coefficient (a) and wear volume (b) with temperature for lubricants of PTFE@SiO<sub>2</sub>, PTFE/SiO<sub>2</sub> and pure water

图7 PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯水润滑剂在不同温度下摩擦系数(a)及磨损体积(b)的变化

糙度下, PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂呈现出最佳的水润滑性能.

在机械设备的实际运动工况中, 环境温度对于水基润滑剂摩擦学性能的影响也至关重要<sup>[19]</sup>. 图7示出了在滑动速率为0.019 m/s、下试样表面粗糙度为0.2 μm时, PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯水润滑剂分别在不同温度下对不锈钢摩擦学性能的影响. 从图7(a)可以看出, 温度对于PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂的摩擦系数影响不大, 摩擦系数稳定在0.10~0.13之间, 具有良好的低摩擦特性. 另外, 从图7(b)中可以发现, 随着温度的升高, PTFE@SiO<sub>2</sub>对不锈钢的磨损体积仅呈现轻微增加, 在

室温下, 摩擦系数和磨损体积同时具有最小的数值, 表明所制备的PTFE@SiO<sub>2</sub>核壳复合粒子在室温下可以作为性能优异的水润滑添加剂使用. 然而对于PTFE/SiO<sub>2</sub>润滑剂而言, 温度的升高导致不锈钢的摩擦系数剧烈增加, 在80 °C时摩擦系数已超出量程2.0, 表明环境温度的升高加剧了不锈钢之间的摩擦, 且磨损体积很高. 而在纯水润滑下, 虽然不锈钢的摩擦系数随着温度的升高先增加后降低, 但是其磨损体积却一直呈上升趋势, 尤其在80 °C时, 磨损体积已达到了 $6.6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ . 结合前面的分析可以总结出, 任意滑动速率、粗糙度

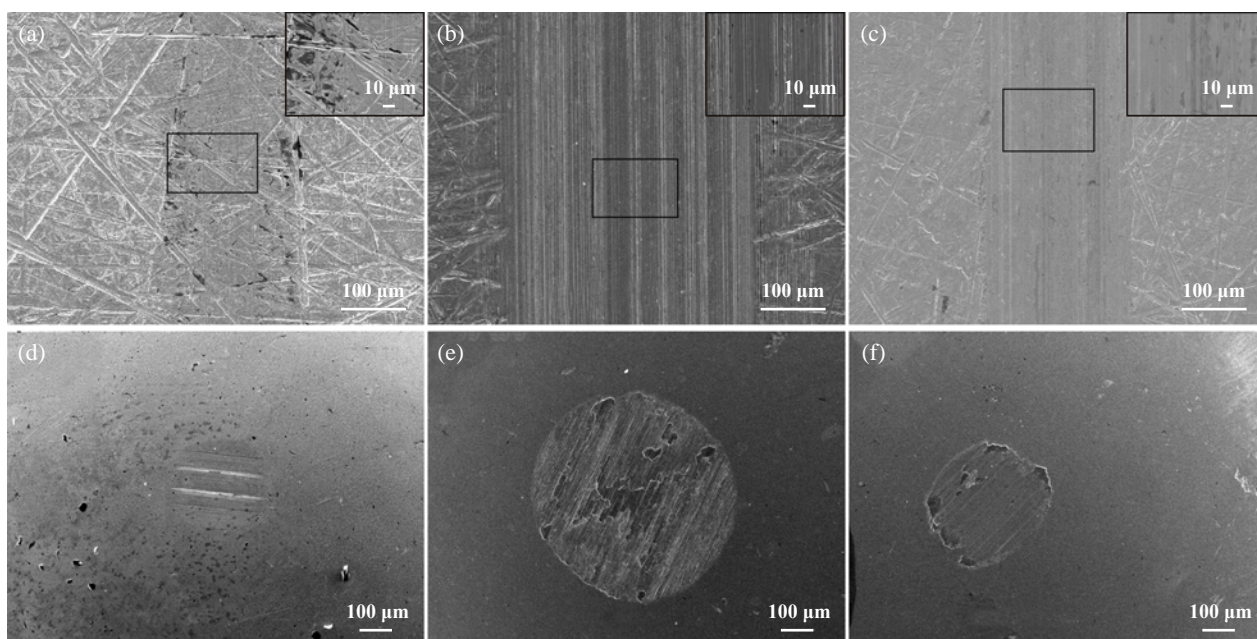


Fig. 8 SEM photographs of wear tracks (upper row) and corresponding wear spots (lower row) under the actions of PTFE@SiO<sub>2</sub> (a, d), PTFE/SiO<sub>2</sub> (b, e) and pure water (c, f) lubricants, in which the thumbnail in the upper right corner is the enlarged picture of black frame area

图8 在PTFE@SiO<sub>2</sub> (a, d)、PTFE/SiO<sub>2</sub> (b, e)以及纯水(c, f)润滑剂作用下磨痕(上排)和对应磨斑(下排)的SEM照片 (其中右上角的缩略图为黑色框线区域的放大图)



以及温度下,在水中加入物理混合的PTFE/SiO<sub>2</sub>复合粒子均会加剧不锈钢的磨损。

以上研究表明,所制备的核壳PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子可作为性能优良的水润滑添加剂来使用。为了揭示其摩擦机理,图8示出在室温环境下,当滑动速率为0.019 m/s且试样粗糙度为0.2 μm时,不同润滑剂作用下的摩擦副表面磨损形貌。从图8中可以发现,与磨损体积变化趋势相对应,由PTFE@SiO<sub>2</sub>、PTFE/SiO<sub>2</sub>以及纯水润滑剂作用下样块的磨痕宽度及磨斑直径的大小呈以下规律:PTFE/SiO<sub>2</sub>>纯水>PTFE@SiO<sub>2</sub>。从图8(b)可以发现,物理混合PTFE/SiO<sub>2</sub>样块的磨痕宽度最大,呈典型的黏着磨损和由磨粒导致的犁沟磨损,大量的磨屑堆积在磨斑表面上,对其造成严重的犁削,因此, SiO<sub>2</sub>团聚体以及硬质磨屑对表面的犁削是物理混合PTFE/SiO<sub>2</sub>复合粒子加剧纯水对不锈钢磨损的主要原因。从图8(c、f)可以发现,在纯水润滑的摩擦界面上主要发生的是黏着磨损以及磨粒磨损,与PTFE/SiO<sub>2</sub>润滑剂相比,其磨损表面略为光滑。然而从图8(a)可以发现,由PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂作用的磨损表面其磨痕深度最浅,甚至没有盖过基体材料原始的抛光痕迹,由抛

光导致的划痕在磨痕中清晰可见,而且从磨痕的高倍SEM照片中可以看出,磨损表面仅呈现轻微的犁沟磨损,表明核壳型PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子作为水基添加剂具有良好的耐磨损特性。另外,在其对偶小球的磨损表面上[图8(d)],除了有两条可能由对偶钢基底表面粗糙峰划伤导致的明显划痕以外,磨斑表面基本呈光滑状。结合前面摩擦学性能的测试结果,可以认为PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂所具有的优异摩擦学性能主要与保护性摩擦转移膜的形成有关。另外,从结果来看,PTFE和SiO<sub>2</sub>粒子在水中的物理混合加入不仅没有起到减摩抗磨作用,反而加剧了摩擦副的磨损,而添加PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子则可显著降低摩擦和磨损,因此核壳复合结构用于水基润滑添加剂具有显著的优势。

为了进一步证明在PTFE@SiO<sub>2</sub>水基润滑剂作用下,不锈钢摩擦副表面有保护性转移膜生成,图9示出了钢盘磨痕表面的元素分布扫描图。可以发现,在磨痕表面存在C、F、O和Si四种元素,而且每种元素呈均匀状分布,证明在摩擦副表面确有保护性的转移膜生成,使其保持优异的低摩擦和高耐磨特性<sup>[20]</sup>。

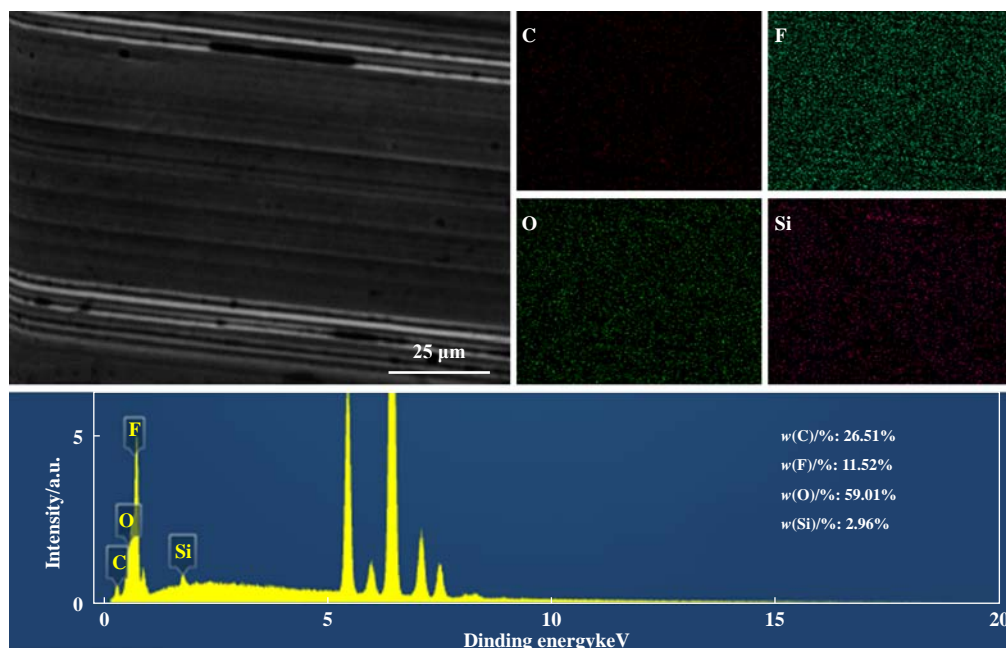


Fig. 9 Scanning map of element distribution of wear spot with PTFE@SiO<sub>2</sub> lubricant

图9 PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂作用下的磨痕表面元素分布扫描图

基于以上分析,获得核壳PTFE@SiO<sub>2</sub>粒子具有优异水润滑特性的主要原因如下:在摩擦过程中,PTFE核和SiO<sub>2</sub>壳之间牢固的化学键合作用使得PTFE和SiO<sub>2</sub>不会分离而是呈均匀连续分布,形成了性能良好

的转移膜<sup>[11]</sup>,其中PTFE组分发挥其固有的低摩擦特性,而P(MMA-co-MPS)和SiO<sub>2</sub>组分共同提供高承载和高耐磨性能<sup>[21]</sup>。另外, SiO<sub>2</sub>的存在增加了转移膜与对偶表面之间的结合强度<sup>[22]</sup>,使得转移膜的质量得到了

显著提升. 因此可以认为, 核壳结构的存在以及高质量转移膜的生成共同赋予了PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂优异的摩擦学特性.

### 3 结论

a. 制备了具有核壳结构的PTFE@SiO<sub>2</sub>复合粒子, 其中PTFE为软质内核, 而SiO<sub>2</sub>在其表面形成了1层完整的硬质外壳. 粒子的直径在420 nm左右, 且具有良好的水分散性和稳定性.

b. PTFE@SiO<sub>2</sub>水基润滑剂具有优异的减摩耐磨特性, 与物理混合PTFE/SiO<sub>2</sub>润滑剂以及纯水相比, 其摩擦系数降低了近80%, 磨损体积降低了1~2个数量级.

c. 在常温、0.019 m/s滑动速率以及0.2 μm钢盘粗糙度下, PTFE@SiO<sub>2</sub>水基润滑剂具有最佳的水润滑性能.

d. PTFE@SiO<sub>2</sub>润滑剂优异的水润滑性能主要与其核壳结构的存在和在摩擦过程中形成的高质量转移膜密切相关.

### 参考文献

- [1] Wang Yuxi, Yang Hui. Research progress of water-lubricated bearings[J]. Machine Building & Automation, 2018, 47(4): 67–71 (in Chinese) [王玉玺, 杨辉. 水润滑轴承技术进展[J]. 机械制造与自动化, 2018, 47(4): 67–71]. doi: 10.19344/j.cnki.issn1671-5276.2018.04.018.
- [2] Yang Zongrong, Guo Zhiwei, Yuan Chengqing. Tribological properties of water-lubricated stern bearing composites modified with biomimetic microcapsules[J]. Tribology, 2018, 38(1): 28–36 (in Chinese) [杨宗榕, 郭智威, 袁成清. 仿生微胶囊复合水润滑轴承材料的摩擦性能研究[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(1): 28–36]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.01.004.
- [3] Wen Ping, Lei Yongzhen, Li Wenqian, et al. Synergy between covalent organic frameworks and surfactants to promote water-based lubrication and corrosion resistance[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(2): 1400–1411. doi: 10.1021/acsanm.9b02198.
- [4] Ishikawa Y, Hiratsuka K I, Sasada T. Role of water in the lubrication of hydrogel[J]. Wear, 2006, 261(5-6): 500–504. doi: 10.1016/j.wear.2005.12.001.
- [5] Wu Yinglei, Zeng Xiangqiong, Ren Tianhui, et al. The emulsifying and tribological properties of modified graphene oxide in oil-in-water emulsion[J]. Tribology International, 2017, 105: 304–316. doi: 10.1016/j.triboint.2016.10.024.
- [6] Li Zhaoxia, Ma Shuanhong, Zhang Ga, et al. Soft/hard-coupled amphiphilic polymer nanospheres for water lubrication[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(10): 9178–9187. doi: 10.1021/acsami.8b00405.
- [7] van Ravensteijn B G P, Bou Zerdan R, Seo D, et al. Triple function lubricant additives based on organic-inorganic hybrid star polymers: friction reduction, wear protection, and viscosity modification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(1): 1363–1375. doi: 10.1021/acsami.8b16849.
- [8] Lei Hao, Zhao Gai, Yin Yuhang, et al. Molecular dynamics simulation on the tribological properties of the carbon nitride reinforced PTFE[J]. Tribology, 2021, 41(2): 223–229 (in Chinese) [雷浩, 赵盖, 尹宇航, 等. 氮化碳增强聚四氟乙烯摩擦学性能分子动力学模拟[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(2): 223–229]. doi: 10.16078/j.tribology.2020136.
- [9] Qiu Xiaotao, Gao Yang, Wang Xiuli, et al. Effects of carbon fiber length and orientation on the tribological properties of polyetheretherketone based composites[J]. Tribology, 2020, 40(2): 240–251 (in Chinese) [邱孝涛, 高阳, 王秀丽, 等. 碳纤维的长度与取向对聚醚醚酮基复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(2): 240–251]. doi: 10.16078/j.tribology.2019160.
- [10] Qiu Ming, Zhou Zhansheng, Zhou Dawei, et al. Tribological properties of self-lubricating spherical plain bearings with PTFE/PPS fabric liners[J]. Tribology, 2018, 38(5): 547–553 (in Chinese) [邱明, 周占生, 周大威, 等. 聚四氟乙烯/聚苯硫醚织物自润滑关节轴承的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(5): 547–553]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.05.007.
- [11] Wang Na, Wang Honggang, Ren Junfang, et al. Coating of polytetrafluoroethylene/polyacrylate: Core-shelled structure and tribological behaviors[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(29): 47774. doi: 10.1002/app.47774.
- [12] Yang Yawen, Wang Na, Ren Junfang, et al. Research progress of composite lubricating material with core-shell structure[J]. Materials Reports, 2019, 33(19): 3242–3250 (in Chinese) [杨亚文, 王娜, 任俊芳, 等. 核壳纳米复合润滑材料研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(19): 3242–3250]. doi: 10.11896/cldb.18070217.
- [13] Yang Yawen, Wang Honggang, Ren Junfang, et al. Core-shell polytetrafluoroethylene @ phenolic resin composites: Structure and tribological behaviors[J]. Tribology International, 2020, 144: 106092. doi: 10.1016/j.triboint.2019.106092.
- [14] Wang Na, Wang Honggang, Ren Junfang, et al. Novel additive of PTFE@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with superior water lubricating properties[J]. Materials & Design, 2020, 195: 109069. doi: 10.1016/j.matdes.2020.109069.
- [15] Chen Hesheng, Sun Zhenya, Shao Jingchang. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO<sub>2</sub>[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(4): 934–937 (in Chinese) [陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 934–937]. doi: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2011.04.026.
- [16] Zhou Hongwei, Xu Shenghua, Sun Zhiwei. Effect of interaction between particles on the structural uniformity of colloidal crystals[C]. The 12th National Conference on Physical Mechanics, Guilin, Guangxi, China, 2012, 88–89(in Chinese). [周宏伟, 徐升华, 孙祉伟. 粒子间的相互作用对胶体晶体结构均匀性的影响[C]. 第



- 十二届全国物理力学学术会议. 中国广西桂林, 2012: 88–89.]
- [17] Kanchanomai C, Noraphaiphaksa N, Mutoh Y. Wear characteristic of epoxy resin filled with crushed-silica particles[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(6): 1446–1452. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.04.046.
- [18] Zhang Zhaozhu, Liu Weimin, Xue Qunji. Effects of various kinds of fillers on the tribological behavior of polytetrafluoroethylene composites under dry and oil-lubricated conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(11): 1891–1897. doi: 10.1002/app.1286.
- [19] Peng Jinmin, Zheng Wei, Yang Mingbo. Influence of mechanical performance caused by molding technics on water lubricated plastic alloy bearings[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2005, 33(3): 66–67, 73 (in Chinese) [彭晋民, 郑伟, 杨明波. 水润滑塑料合金轴承成型工艺对力学性能的影响[J]. 机床与液压, 2005, 33(3): 66–67, 73]. doi: 10.3969/j.issn.1001-3881.2005.03.024.
- [20] Hu Chao, Xu Jing, Yu Jiaxin, et al. Tribological performance and mechanism of graphene oxide/polyimide[J]. Tribology, 2020, 40(1): 12–20 (in Chinese) [胡超, 徐静, 余家欣, 等. 氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料摩擦学行为及机理研究[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(1): 12–20]. doi: 10.16078/j.tribology.2019139.
- [21] Li Xiaohong, Cao Zhi, Zhang Zhijun, et al. Surface-modification *in situ* of nano-SiO<sub>2</sub> and its structure and tribological properties[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(22): 7856–7861. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.09.068.
- [22] Cai Hui, Yan Fengyuan, Xue Qunji. Tribological behavior and SEM investigation of the polyimide/SiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2003, 22(5): 420–425 (in Chinese) [蔡辉, 闫逢元, 薛群基. 聚酰亚胺/SiO<sub>2</sub>纳米复合材料的摩擦学行为及SEM研究[J]. 电子显微学报, 2003, 22(5): 420–425]. doi: 10.3969/j.issn.1000-6281.2003.05.013.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020152

# 干气密封推环用弹簧蓄能密封圈 工作特性研究

吴杰, 陈志\*, 赵鹏, 吉华

(四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:** 干气密封推环用密封圈关系到补偿环的浮动性和追随性。通过建立弹簧蓄能密封圈的二维轴对称等效模型, 对有、无凸台两种结构的弹簧蓄能密封圈, 模拟了不同工况下的密封特性及摩擦特性。研究表明: 两种结构弹簧蓄能密封圈的峰值接触压力随介质压力、预压缩率的增加而增大, 都具有良好的自紧密封特性。推环微动时密封圈的摩擦力较大, 不能忽略。推环轴向微动时, 有凸台结构与无台结构的弹簧蓄能密封圈表现出不同摩擦行为; 无台弹簧蓄能密封圈, 在推环沿 $\pm Z$ 方向微动时, 摩擦特性曲线相似。而有凸台的弹簧蓄能密封圈, 当推环沿 $Z$ 方向微动时, 分离距离更大; 推环沿 $-Z$ 方向微动时, 具有更小的最大静摩擦力, 且滑动摩擦力与最大静摩擦力差值较小, 滑动平稳, 有利于补偿环恢复到设计工作位置。

**关键词:** 弹簧蓄能密封圈; 密封特性; 摩擦特性; 干气密封; 数值模拟

**中图分类号:** TB42

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0532-11

## Working Performance of Push Ring's Spring Energized Seal

WU Jie, CHEN Zhi\*, ZHAO Peng, JI Hua

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Sichuan Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Seal ring of the push ring in the dry gas seal is related to the floatability and tracing ability of compensated ring. By establishing a 2-D axisymmetric equivalent model of spring energized seal ring, the sealing characteristics and friction characteristics of spring energized seal rings with and without a boss were simulated under different working conditions. The results showed that the maximum contact pressure of two kinds of spring energized seal rings increased with the increase of medium pressure and precompression rate, and they had good self-tight characteristics. The friction of the spring energized seal ring was large and not ignorable. When the push ring moved in the axial direction, the spring energized seal rings with and without a boss structure showed different friction behaviors. When the push ring moved along  $\pm Z$  direction, the friction characteristic curves of the spring energized seal ring without a boss were similar. However, the spring energized seal ring with a boss had a larger breakaway distance when the push ring moves in  $Z$  direction. It had smaller maximum static friction, and the difference between sliding friction and maximum static friction was smaller resulting in a smooth slide when the push ring moved along the  $-Z$  direction, which were beneficial for the compensated ring to return to the designed working position.

**Key words:** spring energized seal ring; sealing characteristics; friction characteristics; dry gas seal; numerical simulation

作为一种非接触式密封, 干气密封凭借磨损少、能耗低、寿命长和性能稳定等特点在压缩机等高速回转机械上得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。如图1所示, 干气密封主要由静环(补偿环)、动环(非补偿环)、推环、二次密封、弹簧和动环座等元件组成, 动环通过动环座装在

轴上, 补偿环组件由静环、静环密封圈和推环组成。干气密封中的泄漏点可分为两类, 一类是密封环端面之间的间隙, 这是主密封; 另一类是两零件之间的静密封点, 如动环、静环和推环密封圈, 称为二次辅助密封。其中, 比较关键的二次辅助密封点为推环密封

Received 17 July 2020, revised 12 November 2020, accepted 14 November 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: chenchi19@sina.com, Tel: +86-13880267468.

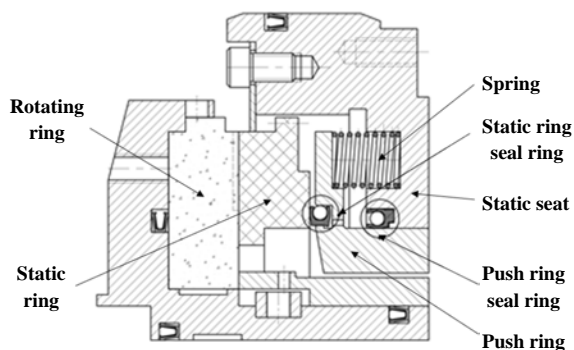
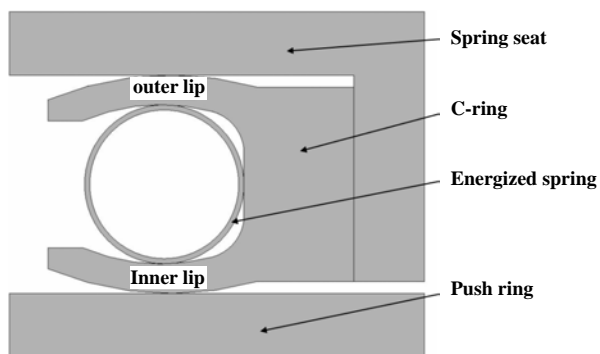


Fig. 1 Structure diagram of dry gas seal

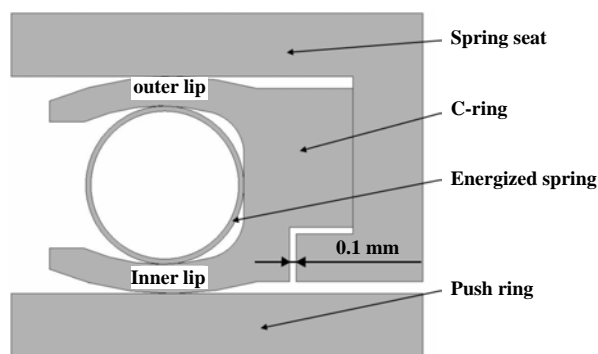
图1 干气密封示意图

圈, 推环密封圈不仅要实现推环和弹簧座间的密封, 而且要保证当推环微动时摩擦力较小, 使补偿环组件具有足够的浮动性和追随性。辅助密封圈对干气密封追随性的影响是干气密封性能研究中的热点。陈源等<sup>[2-3]</sup>对比了不同安装形式下操作与结构参数等因素对干气密封端面动态特性的影响, 分析了影响S-DGS动态特性的各因素间的交互作用, 并分别以最小突变峰和周期峰为目标进行了优化, 其中发现, 较小辅助密封圈阻尼有利于提高干气密封的追随性, 白少先等<sup>[4]</sup>在研究中也得出了这一结论。针对辅助密封圈的研究

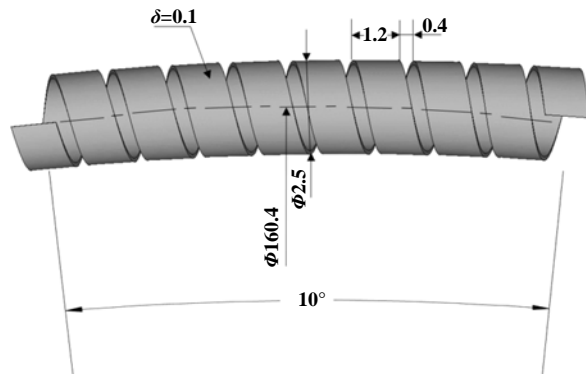
中, 郑金鹏等<sup>[5]</sup>讨论了机械密封用O形橡胶密封圈微动特性, 发现混合黏滑状态下O形圈密封界面摩擦力的显著波动会影响补偿环的浮动性。吴琼等<sup>[6]</sup>分析了丁腈橡胶O形圈作为静密封和微动密封时的性能参数差别。Liao等<sup>[7]</sup>使用声发射技术有效地描述了黏滑的各种状态, 发现往复式O形密封圈的黏滑摩擦对整个密封系统的静环特性和动态特性有着重要的影响。Lai等<sup>[8]</sup>用试验台研究了不同压力、润滑和表面处理条件下机械密封O形圈摩擦时的分离距离和最大静摩擦力。高压下, 由于O形橡胶圈的二次压缩, 推环密封处的摩擦力较大; 因O形橡胶圈在高压工况下卸载会出现爆裂的问题, 约翰克兰密封公司等高压干气密封上采用了弹簧蓄能密封圈, 如图2所示。该密封圈由1个C形的PTFE(聚四氟乙烯)夹套(以下简称C形圈)和耐腐蚀的金属螺旋片形弹簧组成, PTFE材料具有良好的耐磨性, 较低的摩擦系数和优良的自润滑性能<sup>[9]</sup>。Hai等<sup>[10]</sup>研究了聚四氟乙烯径向唇形密封的磨损性能。贾晓红等<sup>[11-12]</sup>根据蓄能弹簧压缩特性等效原则建立了弹簧蓄能密封圈的二维轴对称模型, 并基于该模型研究了弹簧蓄能密封圈的密封特性。田乾等<sup>[13]</sup>从应力方面对密封圈的尺寸参数进行了优化设计。Li等<sup>[14]</sup>从试



(a) Spring energized seal without a boss structure



(b) Spring energized seal with a boss structure



(c) Energized spring

Fig. 2 Schematic diagram of push ring spring energized seal

图2 推环用弹簧蓄能密封示意图

验和模拟两方面研究了推环轴向微量位移过程中推环与弹簧蓄能密封圈间摩擦力的“突跳”现象。可见近期大量学者对弹簧蓄能密封圈的物理建模、密封特性、压缩特性和摩擦与磨损性能等方面均做了深入的研究。

在干气密封使用中,推环与密封圈间摩擦状态从预滑动到完全滑动时的这种“突跳”会导致密封环的振动;当推环处密封圈的摩擦力过大时,会造成推环悬挂,补偿环追随性变差,甚至使密封端面打开。通过优化结构设计使C形圈“突跳”距离增加,或降低密封圈对推环的摩擦力以提高推环浮动性,是提高高压干气密封性能的重要手段,但有关研究相对较少。本文作者应用有限元分析方法,对比分析两种安装沟槽(图2所示弹簧座的密封圈安装沟槽底部设计无凸台、有凸台的)弹簧蓄能密封圈,研究不同弹簧蓄能密封圈与安装沟槽设计的密封特性和摩擦特性。

## 1 结构和材料

该套干气密封实际工况:密封介质为氮气,平衡

直径为158.4 mm,平衡系数为0.842,进口压力9 MPa,出口压力0 MPa,转速12 224 r/min。

如图2(a)和(b)是本文中研究的两种不同安装沟槽结构的弹簧蓄能密封,其中图2(b)所示C形圈的安装沟槽底部设有1个凸台结构,自由状态下该C形圈底部和凸台间存在约0.1 mm的间隙,下文中称为“有台结构”,而图2(a)中的C形圈响应称为“无台结构”。(c)是部分蓄能弹簧的尺寸,其弧长对应角度为10°,定义C形圈与推环接触一侧为内唇口,与弹簧座接触一侧为外唇口。

两种弹簧蓄能密封圈尺寸参数如图3。密封圈中径 $D=160.4$  mm,宽 $W=4.8$  mm,高 $H=3.4$  mm。密封介质位于C形圈开口方向一侧。受到预压缩作用的密封圈模型如图4中所示,受挤压后的密封圈预压缩率 $\varepsilon$ 计算式如下:

$$\varepsilon = \frac{H - H_0}{H} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $H$ 为密封圈原始高度,mm, $H_0$ 为弹簧蓄能密封圈安装高度,mm。

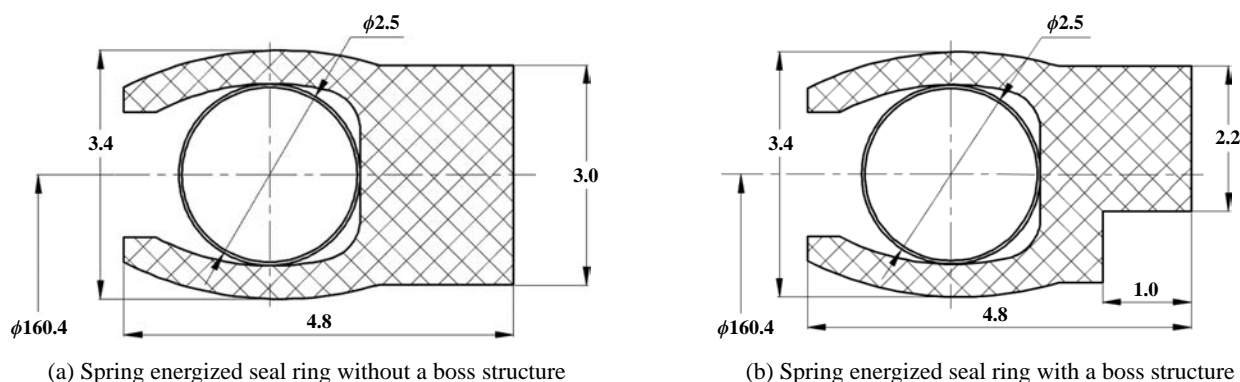


Fig. 3 Dimension parameters of push ring spring energized seal

图3 推环弹簧蓄能密封圈的原始尺寸

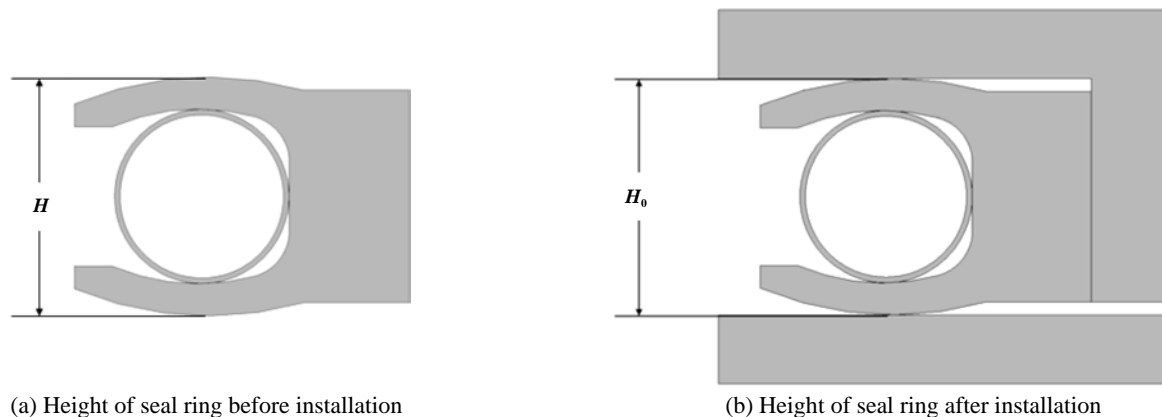


Fig. 4 Height change of seal ring before and after precompression

图4 密封圈受预压缩前后的高度变化

弹簧蓄能密封圈中的弹簧由S51770(即07Cr17Ni7Al)不锈钢薄片螺旋缠绕后弯曲制成. 弹簧的形状使其具有中到高的弹簧负荷和更小的变形范围, 非常适用于轻质气体的径向静密封<sup>[15]</sup>. 弹簧与C形圈的材料参数

列于表1和表2中, 弹簧材料的部分参数采用了文献[16]中的数据. 考虑到弹簧和C形圈变形时发生塑性流动或塑性强化, 采用双线性等向强化材料模型(BISO)来描述材料的非线性行为.

表 1 弹簧材料参数<sup>[16]</sup>  
Table 1 Material Parameters of Spring<sup>[16]</sup>

Material	Modulus of elasticity	Yield strength	Tensile strength	Poisson's ratio	Relative friction coefficient
S51770	200 GPa	1 320 MPa	1 720 MPa	0.3	0.1

表 2 PTFE材料参数<sup>[11, 17]</sup>  
Table 2 Parameters of PTFE material<sup>[11, 17]</sup>

Material	Modulus of elasticity	Tangent modulus	Poisson's ratio	Relative friction coefficient
PTFE (polytetrafluoroethylene)	488.38 MPa	38.348 MPa	0.457	0.1

2 有限元模型

2.1 蓄能弹簧的二维轴对称等效

弹簧蓄能密封圈中, 蓄能弹簧的压缩性能对密封圈的力学性能有显著的影响. 为减少计算时间, 本文作者将三维弹簧简化为材料和外径相同的等效O形环, 简化后的O形环与弹簧压缩力学特性一致. 参考文献[11]中的等效方法, 对三维弹簧进行模拟压缩试验, 获得该弹簧的压缩特性曲线, 找出压缩特性近似的二维轴对称圆环弹簧模型. 针对弹簧几何结构周期性分布的特点, 截取部分弹簧进行模拟压缩试验, 本文中选择了两种弧长的弹簧(弧长所对应的周向角度分别为5°和10°)来讨论模型的简化.

通过提取刚性面的节点反力得到弹簧受压缩所产生的压缩反力, 提取得到的弹簧压缩反力均化为单位圆周长度的弹簧力, 如图5所示. 考虑到蓄能密封圈压缩率一般为3%~7%, 压缩量在0.25 mm以内, 此时两

种弧长的弹簧模型的压缩特性差异已经很小, 最大误差仅为0.699%. 故本文中选择10°弧长的弹簧模型的模拟结果作为等效二维O形环弹簧的基础数据.

设置圆环外径为2.5 mm, 盘绕中径为160.4 mm, 通过改变截面厚度得到等效弹簧压缩特性曲线. 对比发现当圆环厚度为0.082 mm时, 其压缩特性曲线与10°弧长的三维弹簧基本一致, 如图6所示.

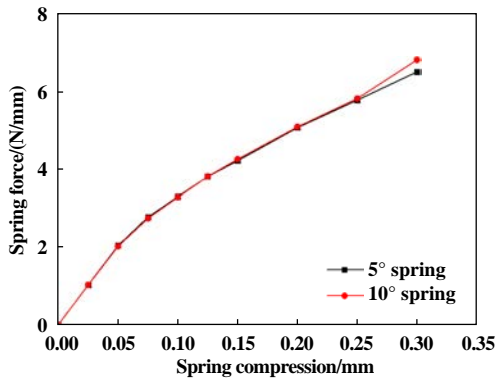


Fig. 5 Compression characteristic curves of energized springs with different circumferential angles  
图5 不同周向角度的蓄能弹簧的压缩特性曲线

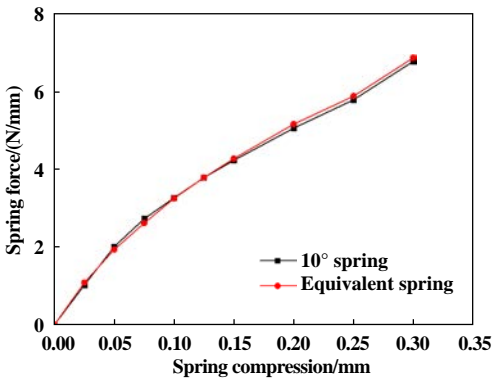


Fig. 6 Compression characteristic curves of equivalent springs  
图6 等效弹簧压缩特性曲线

2.2 计算模型

2.2.1 基本假设

为简化计算, 在建立弹簧蓄能密封模型时做出如下假设:

- 1) 推环与弹簧座材料的弹性模量相对于PTFE C形圈大很多, 可视为刚性体;
- 2) 不锈钢材料的螺旋盘绕片形弹簧在预压缩过程中变形量较大, 可视为柔性体;
- 3) PTFE材料为弹塑性材料;



4) 忽略温度和时间对材料性能的影响.

2.2.2 接触设置

下面以无台弹簧蓄能密封圈为例介绍计算模型的接触设置、网格划分、载荷与约束, 有台结构与此相同. 选用PLANE183单元划分网格, 设置轴对称属性. C形圈与沟槽、推环和弹簧间建立接触对: C形圈表面为接触面, 沟槽、推环和弹簧为目标面, 接触单元为CONTA172, 目标单元为TARGE169. 选择库伦摩擦, 摩擦系数为0.1<sup>[14]</sup>. 考虑最大静摩擦力对接触的影响, FACT系数(最大静摩擦力和滑动摩擦力之比)设为

3<sup>[18]</sup>. 设置非线性求解器时由于计算过程中需要考虑摩擦力的存在, 采用完全非对称Newton-Raphson算法<sup>[11]</sup>.

2.2.3 网格划分

网格尺寸: 等效弹簧0.01 mm, PTFE C形圈0.03 mm, 推环和弹簧座0.08 mm, 采用lrefine命令对C形圈的唇口区域进行网格局部细化. 为消除网格尺寸对计算结果的影响, 以不同唇口网格尺寸, 检验蓄能密封圈在预压缩率 $\varepsilon=3\%$ 时, 内唇口的峰值接触压力. 根据表3的结果, 综合考虑计算精度和时间, 选择唇口部位的网格尺寸为0.007 5 mm, 网格模型如图7所示.

表 3 唇口接触面的网格无关性检验

Table 3 Mesh independence test of lip contact surface

Mesh size of lip contact area	Number of grids	Number of nodes	Maximum contact pressure of inner lip
0.030 0 mm	19 466	60 484	11.996 MPa
0.015 0 mm	22 657	69 956	12.266 MPa
0.007 5 mm	43 015	128 596	12.366 MPa
0.003 3 mm	67 243	205 722	12.371 MPa

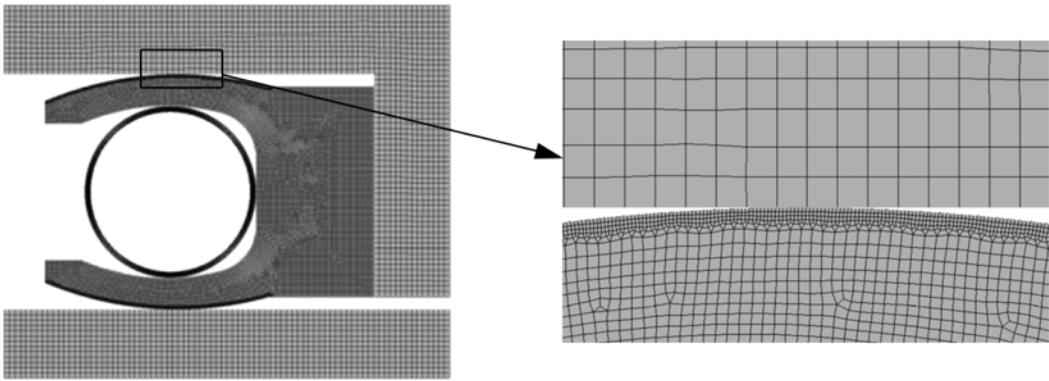


Fig. 7 Grid model of spring energized seal without a boss  
图 7 无台弹簧蓄能密封网格模型

2.2.4 约束与载荷

如图8所示, 定义弹簧蓄能密封的坐标系为柱坐标系,  $OZ$ 轴为回转中心轴,  $R$ 为径向方向. 对弹簧蓄能密封圈的工况模拟分为预压缩和施加介质压力两步. 对于预压缩, 在弹簧座施加固定约束、推环施加 $R$ 方向的位移以模拟蓄能密封圈受到的不同预压缩率. 对于介质压力, 通过多次循环加载在介质能够达到的区域节点施加压力载荷. 本文中研究了弹簧蓄能密封圈的预压缩率 $\varepsilon$ 分别为3%、5%和7%, 介质压力 $P$ 为3、6、9和12 MPa(文中介质压力均为表压).

接触问题的求解属于非线性分析, 需要迭代求解, 本文中的仿真计算采用以力和位移为基础的收敛, 其中以力为基础的收敛采用L2范数收敛准则, 迭

代收敛容差为0.005, 位移为基础的收敛采用无限范数收敛准则, 迭代收敛容差为0.05. 图9中分别是无台弹簧蓄能密封圈在 $\varepsilon=5\%$ ,  $P=9$  MPa下计算收敛后的应力、位移和接触渗透云图.

3 密封性能对比

3.1 预压缩率对接触压力分布的影响

蓄能密封圈的密封点包括C形圈唇口与推环和弹簧座的接触区域, 密封面的接触压力大小决定了弹簧蓄能密封圈对介质的密封能力. 图10和图11是介质压力为9 MPa时, 不同预压缩率下两种C形圈内、外唇口处的接触压力分布. 当介质压力为9 MPa时, 随预压缩率的增大, 两种结构C形圈的接触宽度以接触中心点

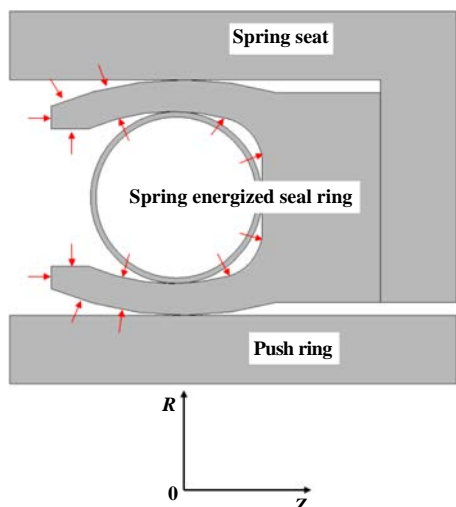


Fig. 8 Simulation calculation model of spring energized seal in working conditions

图8 蓄能密封圈工况模拟模型

为中心向两侧逐渐增长. 预压缩率3%时, 接触压力类似抛物线分布, 但随着预压缩率的增长, 接触压力的峰值逐渐向介质一侧靠近. 接触宽度随着预压缩率的增大而增加, 有台结构C形圈在两唇口密封面的接触宽度大于无台结构.

总体上, 随预压缩率增大( $\varepsilon=3\%$ 、 $5\%$ 、 $7\%$ ), 内唇口

峰值接触压力将逐渐增大, 而外唇口一侧将有所减小. 无台结构C形圈的峰值接触压力: 内唇口分别为20.50、20.70和21.35 MPa, 外唇口分别为20.30、19.66和19.03 MPa; 有台结构C形圈的峰值接触压力: 内唇口分别为19.65、18.92和20.49 MPa, 外唇口分别为20.17、19.94和19.46 MPa. 两类密封圈在密封面上的峰值接触压力均远大于介质压力, 实现了对介质的密封. 因为介质压力对C形圈产生了二次压缩, 因此弹簧蓄能密封圈的压缩率不宜过大. 较大的预压缩率使密封面的接触宽度增加, 增大了密封圈对推环的摩擦力, 影响推环以及补偿环的浮动性.

### 3.2 介质压力对密封性能的影响

为了研究介质压力对密封性能的影响, 预压缩率保持在5%, 改变介质压力, 得到如图12所示的弹簧蓄能密封圈的内外唇口密封点的峰值接触压力和接触宽度的变化情况.

由图12可见, 随着介质压力增大, 两唇口的峰值接触压力和接触宽度均有较大幅度的增长, 介质压力大于9 MPa后, 接触宽度增长趋势逐渐减缓. 这表明两种弹簧蓄能密封都具有自紧密封特性, 即使介质压力增大, 仍能保证密封作用. 对比两种弹簧蓄能密封圈在不同介质压力下峰值接触压力和接触宽度的变化,

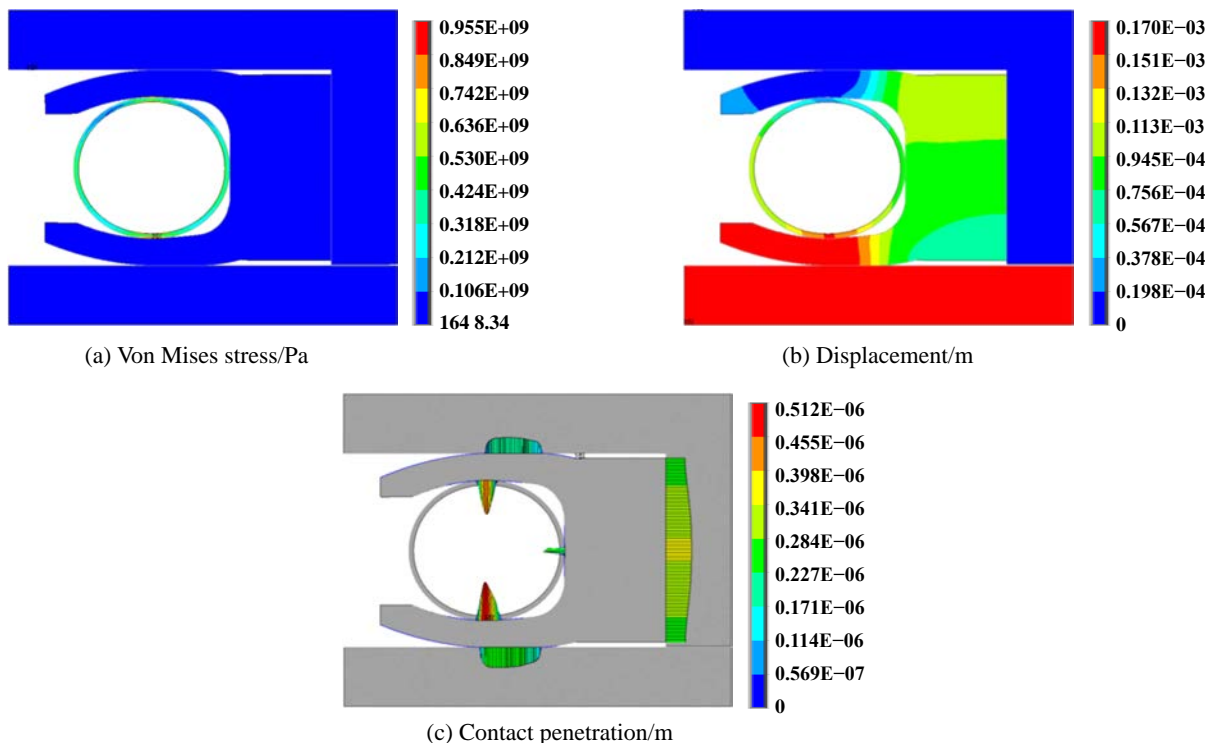


Fig. 9 The stress, displacement and contact penetration nephogram of the spring energized seal ring without a boss ( $\varepsilon=5\%$ ,  $P=9$  MPa)

图9 无台弹簧蓄能密封圈的应力、位移和接触渗透分布图( $\varepsilon=5\%$ ,  $P=9$  MPa)

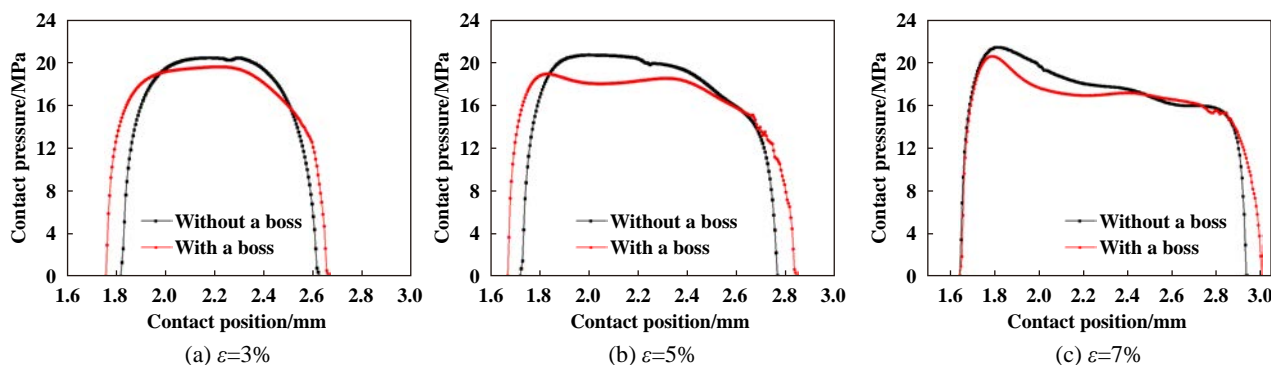


Fig. 10 Variations of contact pressure distribution of inner lip under different precompression rate ( $P=9$  MPa)

图10 不同预压缩率下内唇口接触压力分布的变化( $P=9$  MPa)

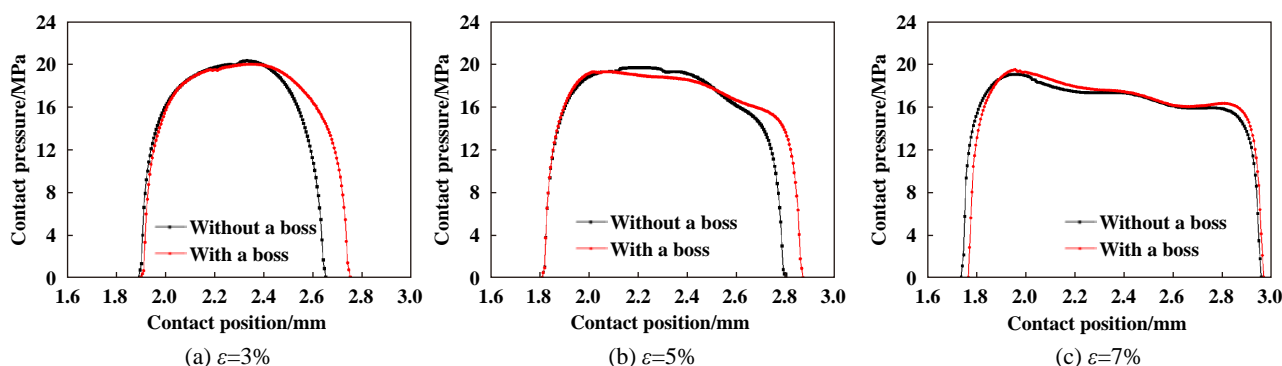


Fig. 11 Variations of contact pressure distribution of outer lip under different precompression rate ( $P=9$  MPa)

图11 不同预压缩率下外唇口接触压力分布的变化( $P=9$  MPa)

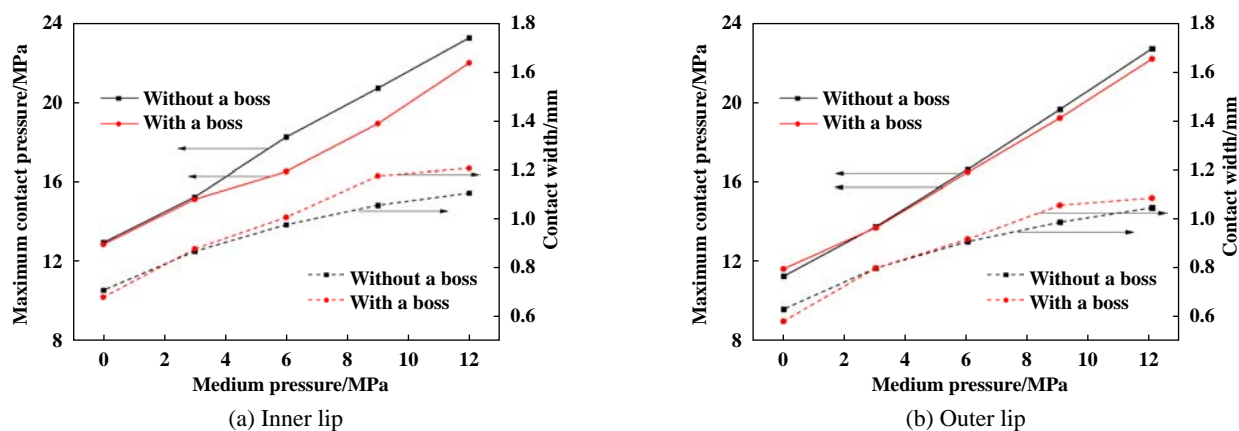


Fig. 12 Variations of maximum contact pressure and contact width under different medium pressure ( $\epsilon=5\%$ )

图12 不同介质压力下峰值接触压力和接触宽度的变化( $\epsilon=5\%$ )

介质压力大于3 MPa时,有台结构的弹簧蓄能密封圈接触宽度大于无台结构的蓄能密封圈,但峰值接触压力更小。

## 4 摩擦特性分析

### 4.1 摩擦力随推环微动的变化

动环安装在轴上,轴系的振动会造成动环移动或

偏摆,使干气密封端面间隙发生变化,理论上在闭合合力带动下,推环带动静环应有相应的追踪响应(追随性)。由文献[14]可知在给定条件下无台弹簧蓄能密封圈由静摩擦到滑动摩擦的突跳距离约为25~50  $\mu\text{m}$ ,因此本文作者针对50  $\mu\text{m}$ 推环位移范围的弹簧蓄能密封圈的摩擦特性展开讨论。

采用Restart方法对推环逐步施加沿Z/-Z向的位

移, 模拟弹簧蓄能密封圈与密封座相对静止, 与推环轴向相对位移情况下的摩擦特性. 如图13所示, 假定当推环向右移动(Z轴方向)时为正位移, 此时推环受到内唇口的摩擦力(-Z轴方向)为正, 反之则为负. 计算模型中推环受到的PTFE夹套内唇口的摩擦力与内唇口给推环的摩擦力相等, 通过提取推环在Z轴方向的节点力得到推环受到的总摩擦力.

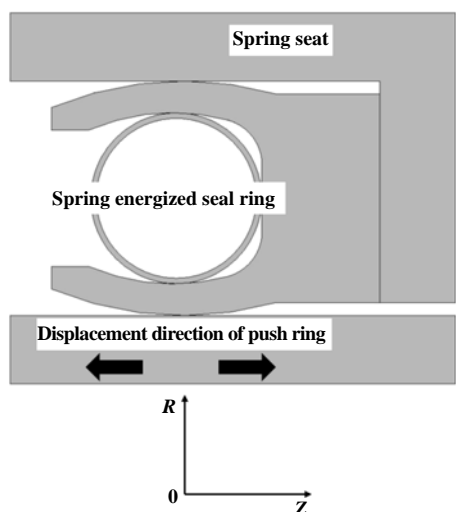


Fig. 13 Friction calculation model of spring energized seal  
图13 弹簧蓄能密封圈摩擦力计算模型

图14所示为两种弹簧蓄能密封圈在推环沿Z轴和-Z轴方向位移时, 摩擦力随位移的变化曲线, 其预压缩率为5%, 介质压力为9 MPa. 当推环沿Z轴方向位移逐步增加, 两种弹簧蓄能圈对推环的摩擦力呈线性增加, 直到摩擦力达到了最大静摩擦力值MSF, 此时推环与C形圈处于静摩擦状态. 随后从预滑动过渡到滑动状态, 摩擦力发生“突跳”, 从最大值突然减小到一恒定值. 两种结构弹簧蓄能密封圈的“突跳”现象与文献[14]中的试验、模拟结果规律相似. 自推环开始移动到“突跳”发生, 推环与C形圈的接触点发生分离, 这一位移量称为分离距离BD. 本研究中发现当推环沿Z方向发生微动时, 无台弹簧蓄能密封圈的最大静摩擦力和滑动摩擦力分别为1 062和913 N(突跳值149 N), 分离距离BD为21  $\mu\text{m}$ ; 有台结构的最大静摩擦力和滑动摩擦力为1 215和966 N(突跳值249 N), 分离距离BD为33  $\mu\text{m}$ .

而当推环沿-Z轴方向位移时, 无台弹簧蓄能密封圈的最大静摩擦力和滑动摩擦力分别为-1 218和-869 N(突跳值349 N), 分离距离BD为20  $\mu\text{m}$ ; 有台结构的最大静摩擦力和滑动摩擦力分别为-966和-930 N(突跳

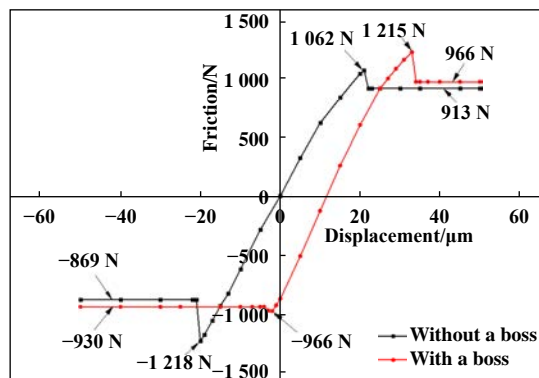


Fig. 14 Friction force vs displacement of push ring ( $\epsilon=5\%$ ,  $P=9\text{ MPa}$ )

图14 摩擦力随推环位移的变化关系( $\epsilon=5\%$ ,  $P=9\text{ MPa}$ )

值36 N), 分离距离BD仅为2  $\mu\text{m}$ . 无台结构下推环Z及-Z方向的移动, 最大静摩擦力和滑动摩擦力的突跳值、分离距离差别不大. 但有台结构下推环在Z及-Z方向的移动, 最大静摩擦力和滑动摩擦力的突跳值分别为349和36 N、分离距离BD分别为33和2  $\mu\text{m}$ . 有台结构弹簧蓄能密封圈在推环沿Z及-Z方向移动时, 在摩擦力突跳值、分离距离上均有数量级的差别.

进一步结合图1发现, 有台结构弹簧蓄能密封适应了干气密封的结构和运行特征. 当轴系沿Z方向窜动, 动环随之移动, 密封间隙减小, 端面开启力增大, 气膜力带动静环组件沿Z轴方向移动, 直至开启力和闭合力达到平衡. 而当动环沿-Z轴方向窜动, 端面间隙增大, 推环需要在介质力和弹簧力的作用下克服开启力和推环与C形圈间的摩擦力才能推动静环追随动环的窜动, 此时闭合力是一定的. “回程”过程中摩擦力过大, 会造成静环组件悬挂, 不能回到理想的平衡位置, 对静环组件追随性和浮动性的影响较为显著. 有台C形圈在推环沿-Z轴方向位移时, 最大静摩擦力小于无台结构, 且摩擦力突跳值很小, 为推环提供了比较平稳的摩擦力, 这对补偿环组件的浮动性和追随性是有利的, 故凸台设计在防止推环悬挂上是有利的. 此外当推环沿Z轴方向运动时, 有台结构的C形圈分离距离更大, 对于较小的轴系窜动(小于BD), 该密封不易产生“突跳”引起的不稳定.

传统干气密封平衡工作间隙计算时通常不考虑辅助密封圈的摩擦力<sup>[19]</sup>, 只考虑闭合力 and 开启力的平衡. 但在本文研究中介质压力9 MPa下干气密封的闭合力为85 147 N, 弹簧力设计通常较小(200 N左右), 推环与弹簧蓄能密封圈间的摩擦力范围在869~1 215 N. 因此, 在干气密封设计和浮动性研究中, 推环与C形圈之



间的摩擦力是不可忽略的。

#### 4.2 有台结构对摩擦力初值形成的影响

由图14发现,有台C形圈在推环位移为零时,内唇口对推环产生了较大的负摩擦力。为了探究负摩擦力的产生机理,本文中提取了预压缩率5%时,加载介质压力(9 MPa)前后C形圈截面的变形进行对比,如图15所示。可见介质压力的二次压缩使有台结构C形圈的内唇口沿Z轴方向变形,推环受到夹套内唇口沿Z轴方向的静摩擦力,故凸台结构使C形圈在高介质压力下的二次压缩对推环产生向右的静摩擦力(为负值)。

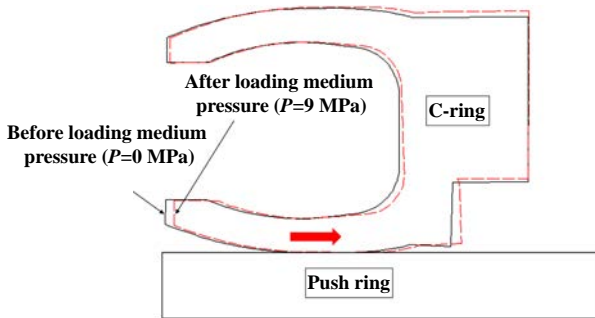


Fig. 15 Secondary deformation diagram of C-ring with a boss under medium pressure ( $\varepsilon=5\%$ )

图15 有台C形圈受介质压力二次变形示意图( $\varepsilon=5\%$ )

#### 4.3 介质压力对C形圈摩擦力的影响

##### 4.3.1 介质压力对有台C形圈摩擦力的影响

为进一步讨论有台结构和介质压力对推环弹簧蓄能密封圈摩擦特性的影响,如图16为预压缩率5%,介质压力6、9和12 MPa下,推环沿Z轴方向移动时与C形圈间的摩擦力随位移的变化曲线。可见,有台弹簧蓄能密封圈在不同介质压力下的摩擦力和分离距离是不同的。低介质压力下最大静摩擦力和滑动摩擦力低,分离距离BD更大。

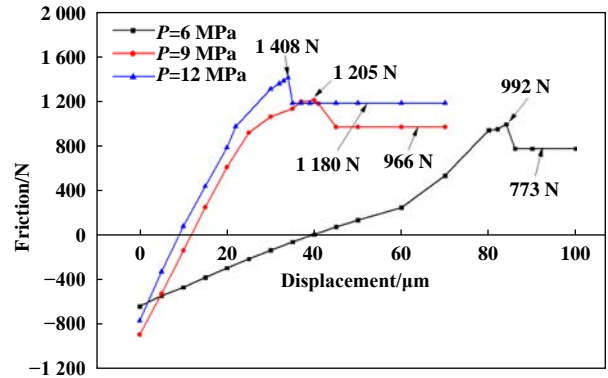


Fig. 16 Variation of friction of C-ring with a boss under different medium pressure with displacement of push ring ( $\varepsilon=5\%$ )

图16 有台C形圈在不同介质压力下摩擦力随推环位移的变化( $\varepsilon=5\%$ )

图17给出对应C形圈的轴向变形,可见在介质压力作用下,有台C形圈沿Z轴方向发生微量变形,内唇口处轴向变形高于其他部位。随着介质压力的增大,内唇口底部与凸台面出现接近、部分接触到完全压紧3种状态。当压力低于6 MPa时,内唇口根部与凸台尚未接触,间隙的存在使内唇口更易发生沿Z轴方向的变形,故此时推环位移时受到的阻碍较小。因此6 MPa时静摩擦力随位移的增长速率低于唇口底部与凸台已经发生接触而变形受限的9和12 MPa两组,故其分离距离BD也更大,如图16所示。

##### 4.3.2 介质压力对无台C形圈摩擦力的影响

图18中所示是预压缩率 $\varepsilon=5\%$ ,介质压力在6、9和12 MPa下,推环沿Z轴方向移动时与无台C形圈间的摩擦力随位移变化的曲线。可以发现,不同介质压力下摩擦力随位移呈线性增长,增长速率接近,介质压力的增大会提升夹套圈与推环位移过程中的最大静摩擦力和滑动摩擦力,这是由于介质压力的增大使得

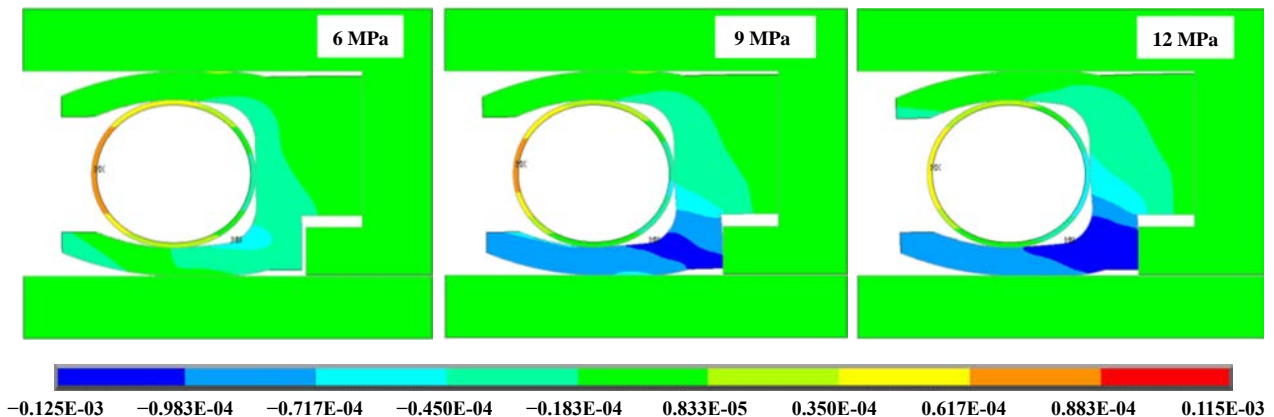


Fig. 17 Axial deformation of C-ring with a boss under different medium pressure ( $\varepsilon=5\%$ , unit: m)

图17 有台C形圈在不同介质压力下的轴向变形( $\varepsilon=5\%$ , 单位: m)



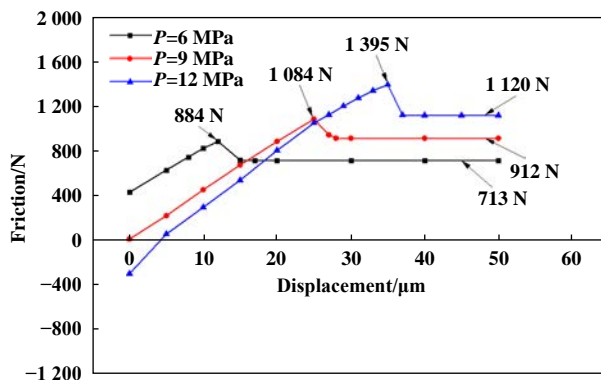


Fig. 18 Variation of friction of C-ring without a boss under different medium pressure with displacement of push ring ( $\varepsilon=5\%$ )

图 18 无台C形圈不同介质压力下摩擦力随推环位移的变化( $\varepsilon=5\%$ )

推环与夹套圈接触面之间的接触压力增大. 而随着介质压力增大(6、9和12 MPa), 分离距离将大幅增长, 分别达到12、25和35  $\mu\text{m}$ .

## 5 结论

a. 介质压力对C形圈产生了二次压缩, 使弹簧蓄能密封圈在较小的预压缩率下也可以实现密封. 相比于无台结构, 有台结构的接触宽度略大, 峰值接触压力略小.

b. 推环与C形圈之间的摩擦力是不可忽略的. 介质压力越大, 弹簧蓄能密封圈与推环间的摩擦力越大, 当 $\varepsilon=5\%$ ,  $P=9\text{ MPa}$ , 有台和无台两种密封圈的最大摩擦力分别可达1 215和1 218 N.

c. 无台、有台弹簧蓄能密封圈具有不同的摩擦特性, 相较于无台结构, 有台C形圈能够改善补环组件的浮动性和追随性. 推环沿Z方向微动时, 有台C形圈的分离距离更大, 不易引起“突跳”. 推环沿-Z方向微动时, 有台C形圈的分离距离BD很短, 摩擦力也更小, 可以克服静环组件回程悬挂的问题.

## 参考文献

[1] Fairuz Z M, Jahn I, Abdul-Rahman R. The effect of convection area on the deformation of dry gas seal operating with supercritical  $\text{CO}_2$ [J]. Tribology International, 2019, 137: 349–365. doi: 10.1016/j.triboint.2019.04.043.

[2] Chen Yuan, Peng Xudong, Jiang Jinbo, et al. The influence of flexibly mounted ways of seal rings on dynamic tracking of dry gas seal[J]. Tribology, 2017, 37(2): 139–147 (in Chinese) [陈源, 彭旭东, 江锦波, 等. 密封环挠性安装形式对干气密封动态追随性的影响[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(2): 139–147]. doi: 10.16078/j.tribology.2017.02.001.

[3] Chen Yuan, Jiang Jinbo, Peng Xudong, et al. Dynamic performance of dry gas seals and analysis of interactions among its influencing factors[J]. Tribology, 2019, 39(3): 269–278 (in Chinese) [陈源, 江锦波, 彭旭东, 等. 干气密封力学系统动态性能及其影响因素间的交互作用分析[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(3): 269–278]. doi: 10.16078/j.tribology.2018144.

[4] Bai Shaoxian, Wei Jia, Zhu Delei, et al. Thermoelastohydrodynamic gas lubrication of T-Groove face seals: stability of sealing film[J]. Tribology, 2019, 39(2): 131–139 (in Chinese) [白少先, 魏佳, 朱得磊, 等. T型槽端面密封气膜热弹流润滑动态稳定性[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(2): 131–139]. doi: 10.16078/j.tribology.2018073.

[5] Zheng Jinpeng, Shen Mingxue, Meng Xiangkai, et al. Fretting characteristics of the rubber o-ring for a mechanical seal[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2014, 48(6): 856–862 (in Chinese) [郑金鹏, 沈明学, 孟祥凯, 等. 机械密封用O形橡胶密封圈微动特性[J]. 上海交通大学学报, 2014, 48(6): 856–862]. doi: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2014.06.022.

[6] Wu Qiong, Suo Shuangfu, Liu Xiangfeng, et al. Static sealing and pseudo-sealing characteristics of nitrile rubber O-ring[J]. Lubrication Engineering, 2012, 37(11): 5–11 (in Chinese) [吴琼, 索双富, 刘向锋, 等. 丁腈橡胶O形圈的静密封及微动密封特性[J]. 润滑与密封, 2012, 37(11): 5–11]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2012.11.002.

[7] Liao C J, Suo S F, Wang Y M, et al. Study on stick-slip friction of reciprocating O-ring using acoustic emission techniques[J]. Tribology Transactions, 2012, 55(1): 43–51. doi: 10.1080/10402004.2011.626145.

[8] Lai T, Kay P. Breakaway frictions of dynamic o-rings in mechanical seals[J]. Lubrication Engineering, 1993, 49(5): 349–356.

[9] Dhanumalayan E, Joshi G M. Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE)-a review[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2018, 1(2): 247–268. doi: 10.1007/s42114-018-0023-8.

[10] Sui Hai, Pohl H, Schomburg U, et al. Wear and friction of PTFE seals[J]. Wear, 1999, 224(2): 175–182. doi: 10.1016/s0043-1648(98)00306-8.

[11] Jia Xiaohong, Li Kun. A research on 2-D axisymmetric finite element model for spring energized seal ring[J]. Lubrication Engineering, 2015, 40(11): 1–5 (in Chinese) [贾晓红, 李坤. 弹簧蓄能密封圈轴对称仿真模型建模方法研究[J]. 润滑与密封, 2015, 40(11): 1–5]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2015.11.001.

[12] Jia Xiaohong, Li Kun. Research on sealing characteristics of sealing system utilizing spring energized seal ring[J]. Lubrication Engineering, 2015, 40(12): 116–120 (in Chinese) [贾晓红, 李坤. 弹簧蓄能密封圈密封系统的密封特性研究[J]. 润滑与密封, 2015, 40(12): 116–120]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2015.12.022.

[13] Tian Qian, Wang Lifeng, Li Fan, et al. Optimization design of energy-storage slipping seal ring structure by finite element method[J]. Lubrication Engineering, 2014, 39(10): 128–132

- (in Chinese) [田乾, 王立峰, 李凡, 等. 滑环式蓄能密封环结构的有限元优化设计[J]. 润滑与密封, 2014, 39(10): 128–132]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2014.10.027.
- [14] Li Kun, Jia Xiaohong, Guo Fei. A model for breakaway distance and maximum static friction to study the static frictional behavior of the secondary seal in non-contacting mechanical seals[J]. *Tribology International*, 2019, 135: 219–229. doi: 10.1016/j.triboint.2019.03.013.
- [15] Kang Jiaming. Research on the performance of auxiliary sealing ring for high pressure dry gas sealing[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2016(in Chinese) [康家明. 高压干气密封用辅助密封圈性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018].
- [16] Ministry of Industry and Information of the People's Republic of China. Ferrous Metallurgy Standard of the People's Republic of China: Cold rolled stainless steel strips for springs YB/T 5310-2010[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011(in Chinese) [中华人民共和国工业和信息化部. 中华人民共和国冶金行业标准: 弹簧用不锈钢冷轧钢带YB/T 5310-2010[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2011].
- [17] Rae P J, Dattelbaum D M. The properties of poly (tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression[J]. *Polymer*, 2004, 45(22): 7615–7625. doi: 10.1016/j.polymer.2004.08.064.
- [18] Biswas S K, Vijayan K. Friction and wear of PTFE-a review[J]. *Wear*, 1992, 158(1-2): 193–211. doi: 10.1016/0043-1648(92)90039-B.
- [19] Hu Songtao, Huang Weifeng, Liu Xiangfeng, et al. Applicability analysis of steady-state models for spiral groove gas face seals[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2017, 53(23): 7–13 (in Chinese) [胡松涛, 黄伟峰, 刘向锋, 等. 螺旋槽干气密封稳态特性分析模型的对比研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(23): 7–13]. doi: 10.3901/JME.2017.23.007.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020119

# 交错式扇贝阻尼密封动力特性研究

尹露<sup>1</sup>, 张万福<sup>1,2\*</sup>, 张世东<sup>3</sup>, 顾承璟<sup>1</sup>, 李春<sup>1,2</sup>

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093;

2. 上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093;

3. 上海明华电力科技有限公司, 上海 200090)

**摘要:** 建立交错式扇贝阻尼密封三维数值分析模型, 基于动网格及多频椭圆涡动模型研究密封动力特性沿轴向分布规律, 计算分析错开角度( $\alpha=0^\circ, 11.25^\circ, 22.5^\circ, 33.75^\circ$ )与密封腔深度( $h=2.8, 3.3, 3.8$ 和 $4.3$  mm)对密封动力特性的影响. 结果表明: 上游腔室(C1~C4)具有较大的正直接刚度和有效阻尼, 对抑制转子涡动、提升系统稳定性的贡献相对较大. 相对并列式( $\alpha=0^\circ$ )结构, 交错式扇贝阻尼密封流体周向速度较小、湍流耗散增加, 系统稳定性提升, 同时密封泄漏量降低. 错开角度为 $33.75^\circ$ 时的有效阻尼约为 $0^\circ$ 时的111%~121%; 错开角度为 $22.5^\circ$ 时的泄漏量相较于 $0^\circ$ 时约降低了2.11%. 有效阻尼随密封腔深度减小而增大, 密封腔深度为2.8 mm时的有效阻尼约为4.3 mm时的146%~211%; 密封泄漏量随密封腔深度增大而降低, 密封腔深度为4.3 mm时的泄漏量相较于2.8 mm时降低了约3.73%.

**关键词:** 交错式扇贝阻尼密封; 动力特性; 有效阻尼; 泄漏特性; 稳定性

中图分类号: TK263

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2021)04-0543-10

## Dynamic Characteristics of Interlaced Scallop Damper Seals

YIN Lu<sup>1</sup>, ZHANG Wanfu<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Shidong<sup>3</sup>, GU Chengjing<sup>1</sup>, LI Chun<sup>1,2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

2. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, Shanghai 200093, China

3. Shanghai Minghua Electric Power Science & Technology Co Ltd, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** The three-dimensional numerical analysis model of an interlaced scallop damper seal was established. The dynamic characteristics in the axial direction was studied. Effects of the interlaced angle ( $\alpha=0^\circ, 11.25^\circ, 22.5^\circ, 33.75^\circ$ ) and seal cavity depth ( $h=2.8$  mm,  $3.3$  mm,  $3.8$  mm,  $4.3$  mm) on the dynamic characteristics of the scallop damper seal were analyzed based on dynamic mesh method and multi-frequencies elliptic whirling model. Results showed that the upstream seal cavity (C1~C4) had a large positive direct stiffness and effective damping, which showed a relatively greater contribution to suppress the rotor whirling and improved the system stability. Compared with the parallel structure ( $\alpha=0^\circ$ ), the interlaced scallop damper seal had lower circumferential velocity, higher turbulence dissipation, better system stability, and lower seal leakage flow rate. When the interlaced angle was  $33.75^\circ$ , the effective damping was about 111% to 121% of that at  $0^\circ$ . The leakage flow rate for an interlaced angle of  $22.5^\circ$  was about 2.11% lower than that at  $0^\circ$ . The effective damping increased with decreasing seal cavity depth. The effective damping of the seal with cavity depth of 2.8 mm was 146% to 211% that of 4.3 mm. The leakage flow rate of the scallop damper seal decreased with increasing seal cavity depth. The leakage flow rate for the seal cavity depth of 4.3 mm was reduced by about 3.73% compared with that of 2.8 mm.

**Key words:** interlaced scallop damper seal; dynamic characteristics; effective damping; leakage characteristics; stability

Received 3 March 2020, revised 3 April 2020, accepted 9 April 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: wfzhang@usst.edu.cn, Tel: +86-18817882508.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51875361), Natural Science Foundation of Shanghai (20ZR1439200).

国家自然科学基金项目(51875361), 上海市自然科学基金项目(20ZR1439200)资助.

密封是透平机械的重要组成部分,影响机组安全和高效运行<sup>[1-5]</sup>.降低流体泄漏与增强系统稳定性是衡量密封性能的两个重要指标<sup>[6-7]</sup>.随着机组参数的不断提高,密封气流激振诱发的系统失稳问题日益突出<sup>[8-9]</sup>.因此,对如何提升密封性能,并有效抑制由气流激振引起不稳定振动的研究愈发重要.

传统迷宫密封广泛应用于各类透平机械,然而,其转子动力特性较差,易导致转子系统失稳<sup>[10-11]</sup>.谢春良等<sup>[12]</sup>针对迷宫密封动力特性开展理论与试验研究,指出密封腔中的周向速度是产生交叉刚度的主因.目前,提高系统稳定性的方法主要有“反旋流”及“阻尼密封技术”.反旋流技术主要是向密封腔内注入与转子旋转方向相反的气流,以此衰减流体的切向速度,但不恰当的反旋流易导致转子失稳<sup>[13-14]</sup>.阻尼密封概念由Von Pragenau<sup>[15]</sup>首先提出,其特征为:光滑转子面加粗糙静子面.粗糙的静子面使得密封相较于传统迷宫密封具有更大阻尼的同时,可以有效阻碍流体的周向流动,使得密封交叉刚度降低,系统稳定性提升.类似于袋型<sup>[16]</sup>、蜂窝<sup>[17]</sup>、孔型<sup>[18]</sup>等阻尼密封相继被提出,并被学者进行深度研究与设计.Shultz<sup>[19]</sup>通过试验测量了袋型阻尼密封(2齿、4袋型腔室)的动力特性,发现袋型阻尼密封的主阻尼约为迷宫密封的15倍.Childs等<sup>[9]</sup>通过试验方法对蜂窝密封的动力特性及泄漏特性进行研究,并将试验数据分别与迷宫密封(高低齿迷宫、光滑面迷宫)进行对比,发现蜂窝密封不仅可以提供更高的阻尼,同时泄漏量也得到有效降低.孙丹等<sup>[20]</sup>研究了锥形度和涡动频率对孔型阻尼密封动力特性的影响,结果表明:在相同涡动频率下,刚度系数随锥形度的增大而增加,阻尼系数随锥形度的增大而减小,且发散间隙孔型阻尼密封的有效阻尼较大.但袋型密封的挡板需要单独焊接,加工复杂,蜂窝及孔型密封则存在造价昂贵、不易加工与安装等问题.因此,

提出新型阻尼密封结构,提高加工效率对于设计者而言尤为重要,也引起了众学者对既可以提升阻尼又能降低加工成本、提高加工效率的新型密封结构的研究.

Takahashi等<sup>[21-22]</sup>首次提出扇贝阻尼密封结构,其优点在于可直接在光滑静子表面铣出扇贝槽,应用双控制体模型并通过带有电磁激励器的高压压缩机分别对新型密封结构进行转子系统稳定性试验研究,指出该密封结构可显著提高系统阻尼,有效提升系统稳定性.Griebel<sup>[23]</sup>根据扇贝阻尼密封概念,研究密封腔切口及挡板布置方式对袋型阻尼密封泄漏与动力特性的影响,指出倒圆角型(扇贝型)挡板是降低袋型阻尼密封件制造成本的有效途径.然而,国内外关于腔室错开角度与密封腔深度对交错式扇贝阻尼密封动力特性的影响研究较为罕见,密封动力特性沿轴向分布规律尚不清晰.

本文作者应用计算流体力学方法建立交错式扇贝阻尼密封全三维数值模型,采用动网格技术,并基于多频椭圆涡动模型研究密封动力特性沿轴向分布规律,计算分析腔室错开角度与密封腔深度对密封动力特性与泄漏性能的影响.

## 1 数值计算方法

### 1.1 计算模型

图1为扇贝阻尼密封二维几何结构.密封沿泄漏方向共有9个密封腔室(C1~C9),每个密封腔室沿周向共平均布置8个扇贝型腔室结构,即,周向相邻扇贝腔室分布角度 $\theta=45^\circ$ ,密封齿均选用直齿型,密封段总长为 $l=35.7\text{ mm}$ ,可采用直径为 $d_1=26\text{ mm}$ 铣刀加工.

图2为奇偶密封腔室分布情况,错开角度 $\alpha$ 是指相邻两密封腔室沿转子转动方向旋转错开的角度大小,本文中C1、C3、C5、C7、C9腔室固定不变,将C2、C4、C6、C8腔室沿转子转动方向旋转角度 $\alpha(\alpha=0^\circ、11.25^\circ、$

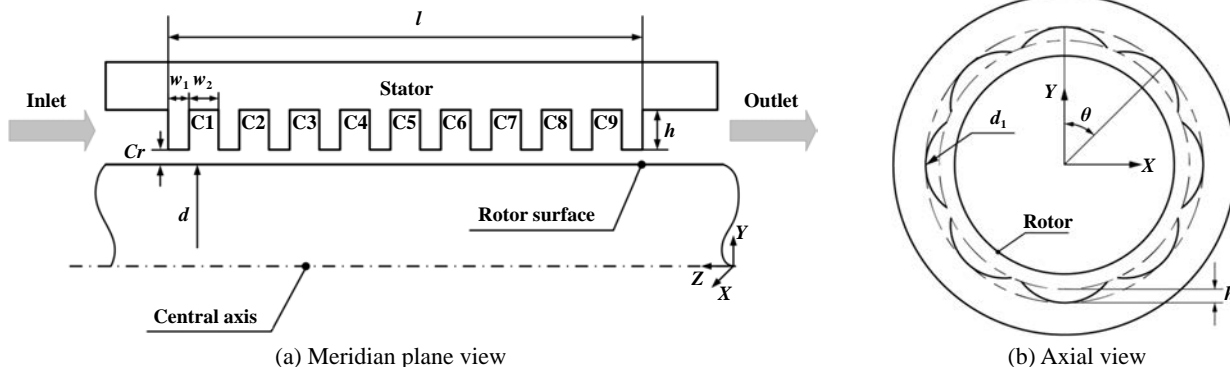


Fig. 1 Two-dimensional geometry model of the scallop damper seal

图1 扇贝阻尼密封二维几何模型

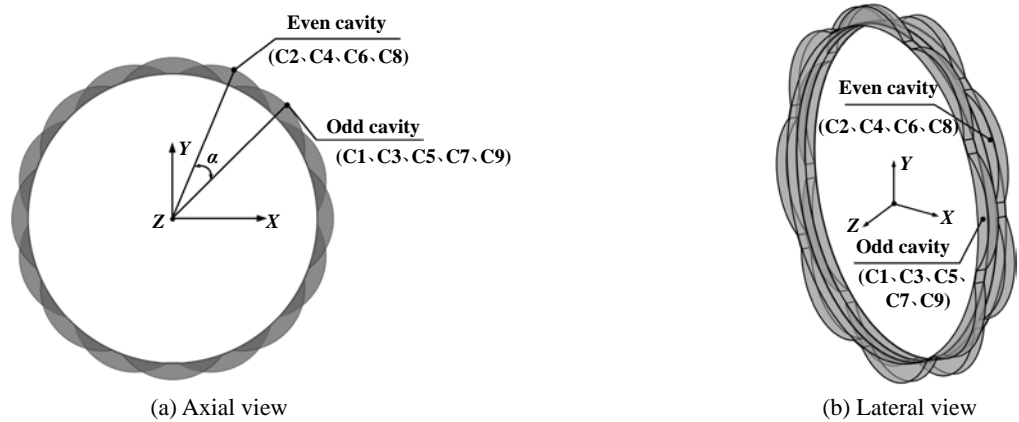


Fig. 2 Schematic diagram of the cavity distribution for the interlaced scallop damper seal

图 2 交错式扇贝阻尼密封腔室分布示意图

22.5°、33.75°), 表1列出了扇贝阻尼密封具体尺寸.

1.2 密封动力特性求解方法

图3为转子分别沿X、Y方向做椭圆涡动模型,  $\Omega$ 为涡动速度,  $\omega$ 为转子转速,  $a$ 、 $b$ 分别为椭圆轨迹的长、短半轴.

涡动位移方程为

X方向激励:

$$X=a \cdot \sum_{i=1}^m \cos (\Omega_i t), Y=b \cdot \sum_{i=1}^m \sin (\Omega_i t) \quad (1)$$

Y方向激励:

$$X=b \cdot \sum_{i=1}^m \cos (\Omega_i t), Y=a \cdot \sum_{i=1}^m \sin (\Omega_i t) \quad (2)$$

转子表面所受密封气流力与涡动位移、涡动速度的关系<sup>[24]</sup>表示为

$$-\left[\begin{array}{c} F_X \\ F_Y \end{array}\right]=\left[\begin{array}{cc} K_{XX} & K_{XY} \\ K_{YX} & K_{YY} \end{array}\right] \cdot\left[\begin{array}{c} X \\ Y \end{array}\right]+\left[\begin{array}{cc} C_{XX} & C_{XY} \\ C_{YX} & C_{YY} \end{array}\right] \cdot\left[\begin{array}{c} \dot{X} \\ \dot{Y} \end{array}\right] \quad (3)$$

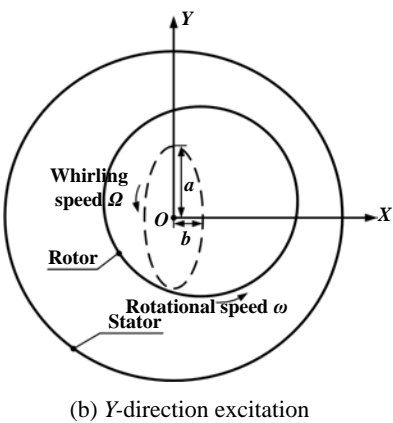
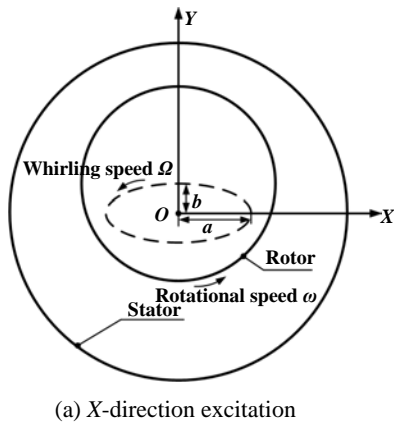


Fig. 3 Elliptical whirling orbits of the rotor

图 3 转子椭圆涡动模型

表 1 密封几何尺寸

Table 1 Seal dimensions

Parameters	Specifications
Seal length, $l/\text{mm}$	35.7
Rotor diameter, $d/\text{mm}$	60
Milling cutter diameter, $d_1/\text{mm}$	26
Seal radial clearance, $C_i/\text{mm}$	0.2
Tooth number, $N_1$	10
Cavity depth, $h/\text{mm}$	2.8, 3.3, 3.8, 4.3
Circumferential scallop cavity number, $N_2$	8
Tooth width, $w_1/\text{mm}$	1.77
Cavity width, $w_2/\text{mm}$	2
Interlaced angle of the circumferential scallop cavity, $\alpha/(\circ)$	0, 11.25, 22.5, 33.75
Seal tooth shape	Straight tooth

式中:  $F_X$ 、 $F_Y$ 为转子所受气流力;  $K_{pq}$ 为密封刚度系数 ( $p$ 、 $q=X$ 、 $Y$ );  $X$ 、 $Y$ 为涡动位移;  $C_{pq}$ 为密封阻尼系数;  $\dot{X}$ 、 $\dot{Y}$ 为涡动速度.

对公式(3)进行快速傅里叶变换(FFT), 得:



$$-\begin{bmatrix} F_{XX} & F_{YX} \\ F_{XY} & F_{YY} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{XX} & H_{XY} \\ H_{YX} & H_{YY} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} B_{XX} & B_{YX} \\ B_{XY} & B_{YY} \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中： $H_{pq} = K_{pq} + j(\Omega C_{pq})$ 为密封阻抗系数， $j = \sqrt{-1}$ 。通过数值求解可获得 $F_{pq}$ 、 $B_{pq}$ ，再将其代入式(4)可求得密封阻抗系数 $H_{pq}$ ，进而可以得到密封刚度、阻尼系数 $K_{pq}$ 、 $C_{pq}$ 。

有效阻尼是表征密封系统稳定性的重要参数<sup>[25]</sup>，定义为

$$C_{\text{eff}} = C - \frac{k}{\Omega} \quad (5)$$

式中： $C$ 是直接阻尼， $C = (C_{XX} + C_{YY})/2$ ； $k$ 是交叉刚度， $k = (K_{XY} - K_{YX})/2$ 。

由式(5)可知，有效阻尼 $C_{\text{eff}}$ 的大小由直接阻尼、交叉刚度决定，较大的有效阻尼表征密封具有更优的稳

定性。

1.3 数值模型

建立交错式扇贝阻尼密封全三维计算模型，采用结构化网格以提高计算精度，并适当加密流场较复杂的区域。分别建立网格数量约为102万、154万、183万、312万和401万的模型，并对其进行计算。表2给出了网格数量对计算结果的影响( $F_{pq}$ 表示 $p$ 方向激励时 $q$ 方向受力)，综合考虑计算资源及精度，网格经无关性验证后，确定网格总数约为183万， $Y$ +值均小于300。密封周向、间隙、齿宽、腔宽、腔深布置节点数依次为432、10、10、8和16，交错式扇贝阻尼密封网格分布情况如图4所示。

应用计算流体力学方法，并采用动网格技术对交错式扇贝阻尼密封流动特性进行数值计算，设定转子

表 2 网格无关性验证  
Table 2 Mesh independent verification

Number of meshes/ $10^4$	$F_{XX}/N$	Relative error/%	$F_{YX}/N$	Relative error/%
102	-0.605	22.22	-1.081	21.05
154	-0.584	17.98	-1.042	16.69
183	-0.498	0.61	-0.897	0.45
312	-0.496	0.20	-0.895	0.22
401 (Reference)	-0.495	0.00	-0.893	0.00
Number of meshes/ $10^4$	$F_{YY}/N$	Relative error/%	$F_{XY}/N$	Relative error/%
102	-0.309	28.22	-2.418	29.44
154	-0.290	20.33	-2.306	23.45
183	-0.243	0.83	-1.883	0.80
312	-0.242	0.41	-1.873	0.27
401 (Reference)	-0.241	0.00	-1.868	0.00
Number of meshes/ $10^4$	Leakage flow rate/(kg/s)	Relative error/%		
102	0.022 232	0.87		
154	0.022 175	0.61		
183	0.022 122	0.37		
312	0.022 094	0.24		
401 (Reference)	0.022 040	0.00		

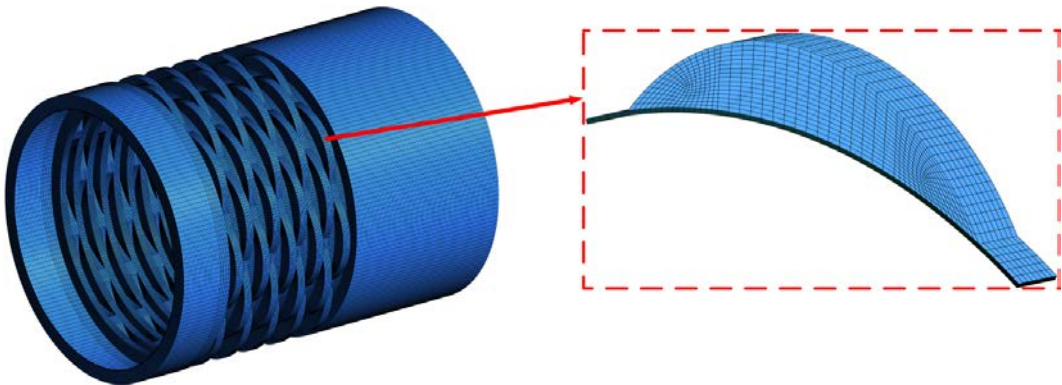


Fig. 4 Grid distribution of the interlaced scallop damper seal  
图 4 交错式扇贝阻尼密封计算网格分布

椭圆涡动轨迹, 时间步长为0.000 1 s. 壁面属性为绝热、光滑, 进口给定总压 $P_{in}=0.505$  MPa、总温 $T=298$  K, 转子转速 $\omega=5\,000$  r/min, 出口给定平均静压 $P_{out}=0.101$  MPa. 表3列出了具体边界条件.

1.4 数值方法验证

基于文献[25]试验迷宫密封及袋型阻尼密封模型, 应用上述数值方法对其动力特性系数开展计算分析. 图5给出了数值计算结果与试验对比情况, 可见, 本文数值方法对迷宫密封与袋型阻尼密封的刚度、阻尼及有效阻尼均具有良好预测效果, 数值计算结果与试验值在趋势与绝对数值上均表现出较高的吻合度. 因此, 验证了本文数值计算方法对于密封动力特性识别的可靠性与准确性.

2 结果与分析

2.1 密封流场特性分析

图6和图7分别为扇贝阻尼密封沿 $X$ 方向激励、 $t=0.1$  s时第一个密封腔 $X$ - $Y$ 截面速度及压力分布. 扇贝阻尼密封沿周向被均匀分割成8个独立扇贝型小腔室, 位于两个独立扇贝型小腔室之间的挡板结构阻碍

表 3 计算工况参数	
Table 3 Calculation parameters	
Parameters	Specifications
Working fluid	air(ideal gas)
Turbulence model	$k-\varepsilon$
Wall properties	adiabatic smooth wall
Inlet temperature, $T/K$	298
Time step, $t/s$	0.000 1
Whirling frequency, $f/Hz$	20, 40, ..., 240, 260
Inlet pressure, $P_{in}/MPa$	0.505
Outlet pressure, $P_{out}/MPa$	0.101
Rotational speed, $\omega/(r/min)$	5 000
Whirling orbit	elliptical orbit
Major half axis of the whirling orbit, $a/mm$	0.012
Minor half axis of the whirling orbit, $b/mm$	0.006

了密封腔流体的周向流动. 每个独立的扇贝型小腔室中均产生了较复杂的漩涡流动, 密封腔室中的流体黏性耗散作用较强, 且在偏离 $Y$ 轴分别约 $-3^\circ$ 、 $+2^\circ$ 、 $\pm 6^\circ$ 左右处(其中, 正号表示沿 $Y$ 轴右侧偏移, 负号表示沿 $Y$ 轴左侧偏移)出现了速度较低区域(即局部放大的扇贝型小腔室中蓝色区域), 有效降低流体流速. 密封的静子面沿周向由于挡板及扇贝型结构抑制了流体周向流

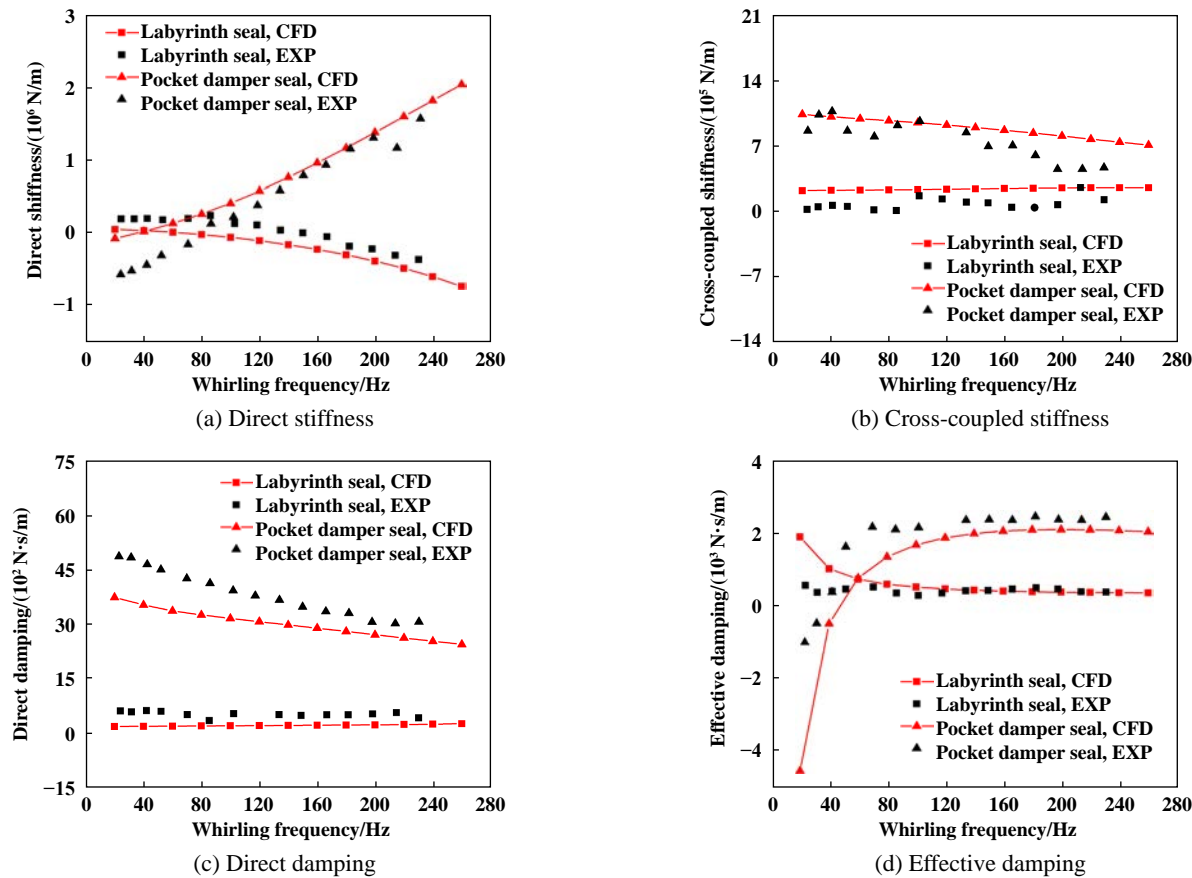


Fig. 5 Comparison on experiments and current CFD results  
图 5 本文数值计算结果与试验对比

动的同时,使流体在封闭、独立的扇贝型小腔室内得到一定压缩和膨胀,使阻尼更大,有利于改善系统稳定性.密封腔内压力沿周向分布不均匀,由于转子沿椭圆轨迹持续涡动,当 $t=0.1$  s时,转子正好涡动至靠近 $X$ 轴正方向一侧,此时 $X$ 轴正方向一侧为小间隙,而靠近 $X$ 轴负方向一侧则为大间隙.因此,腔体中心靠近 $X$ 轴正方向一侧出现高压区.

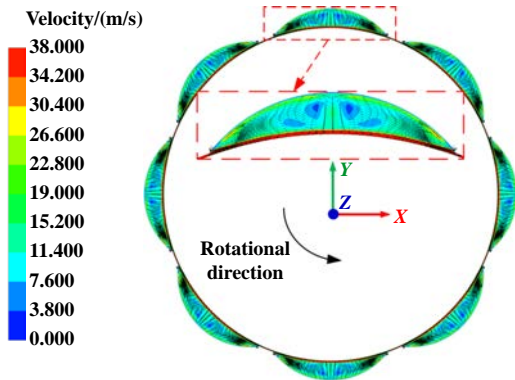


Fig. 6 Velocity distribution in the seal cavity ( $X$ -direction excitation,  $t=0.1$  s, C1)

图6 密封腔速度分布( $X$ 方向激励,  $t=0.1$  s, C1)

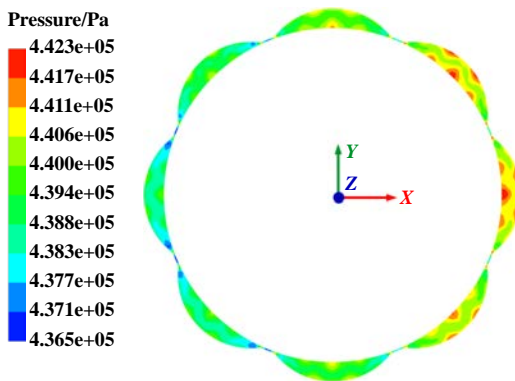


Fig. 7 Pressure distribution in the seal cavity ( $X$ -direction excitation,  $t=0.1$  s, C1)

图7 密封腔压力分布( $X$ 方向激励,  $t=0.1$  s, C1)

## 2.2 密封动力特性沿轴向分布规律

为研究扇贝阻尼密封动力特性沿轴向分布规律,设计计算模型的错开角度 $\alpha=0^\circ$ 、密封腔深度 $h=3.3$  mm,依次对每个密封腔室进行单独分析,计算密封动力特性沿轴向变化情况.

图8为不同密封腔对应的直接刚度.扇贝阻尼密封直接刚度沿泄漏方向显著降低,其值由正变负.上游腔室(C1~C4)具有较大的正直接刚度,而下游腔室(C5~C9)则表现为负直接刚度,则越靠近密封腔进口,其对提升系统静态稳定性的贡献越大.涡动频率对直

接刚度影响较小,越靠近密封腔出口,不同涡动频率下的直接刚度几乎相等.

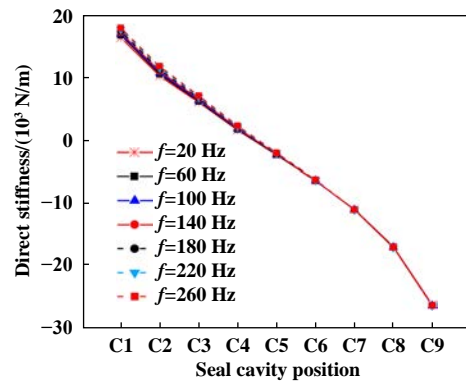


Fig. 8 Direct stiffness vs seal cavity

图8 直接刚度随密封腔室变化

不同密封腔对应的交叉刚度如图9所示.交叉刚度在密封腔上游段(C1~C3)时,涡动频率为20 Hz的交叉刚度明显较低,且为负值;交叉刚度在密封腔中游段(C3~C6)随涡动频率减小而增加,而在密封腔下游段(C6~C9)随涡动频率减小而降低.因此,扇贝阻尼密封在靠近上游段有利于系统稳定.

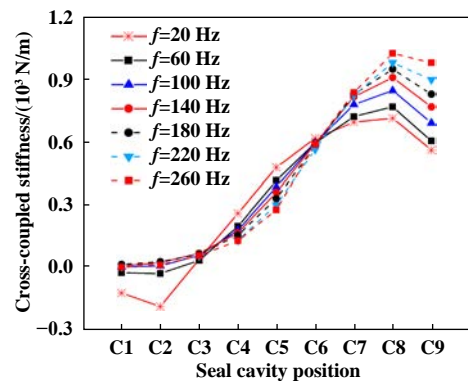


Fig. 9 Cross-coupled stiffness vs seal cavity

图9 交叉刚度随密封腔室变化

图10和图11分别为不同密封腔对应的直接、有效阻尼.阻尼是抑制转子涡动的关键,直接阻尼随涡动频率的降低而提升.涡动频率20 Hz时,越靠近密封腔上游,直接阻尼越大;各涡动频率下( $f \neq 20$  Hz)的直接阻尼沿轴向(即流动方向)先增大后减小.各涡动频率下的有效阻尼均沿流动方向先增大后减小. $f \neq 20$  Hz时,随着涡动频率的递增,密封腔上游段(C1~C4)的有效阻尼降低,而密封腔下游段(C4~C9)的有效阻尼增大.有效阻尼在密封腔上游段较高,此时,上游腔室对抑制转子涡动、提升系统稳定性的贡献相对较大.

由式(5)可知,交叉刚度和直接阻尼是决定有效阻

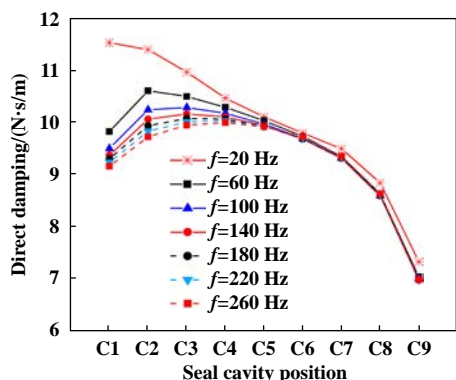


Fig. 10 Direct damping vs seal cavity

图10 直接阻尼随密封腔室变化

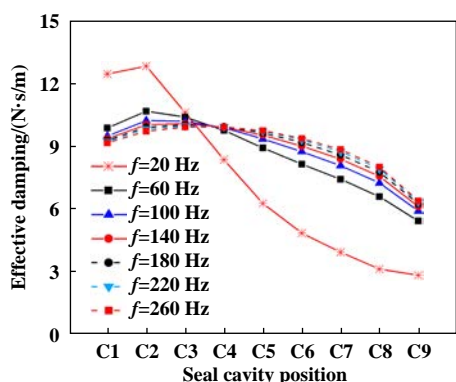


Fig. 11 Effective damping vs seal cavity

图11 有效阻尼随密封腔室变化

尼大小的两个参数. 低涡动频率下( $f=20$  Hz)密封动力特性的趋势变化幅值相对较大, 主要原因在于: ①阻尼效应. 以涡动频率为横坐标、有效阻尼为纵坐标时, 有效阻尼随涡动频率的增加而呈现非线性递增的变化趋势, 且有效阻尼在低频区较低、系统相对易失稳, 有效阻尼增长的幅值(增长的斜率)较大; 而有效阻尼在高频区较高, 阻尼效应增强, 密封系统较稳定. ②有效阻尼的频率依赖性. 有效阻尼在低频时具有较高的频率依赖性, 而在高频区则频率依赖性较低. 因此, 有效阻尼在低涡动频率下的趋势变化幅值相对较大.

图12为不同密封腔的有效阻尼随涡动频率变化. 扇贝阻尼密封上游腔室(C1~C3)的有效阻尼随涡动频率的增大而减少; 下游腔室(C4~C9)的有效阻尼一方面均随涡动频率递增而升高, 另一方面随着密封腔室位置越靠前, 下游腔室(C4~C9)的有效阻尼越大.

### 2.3 腔室错开角度对动力特性影响

为研究密封腔错开角度对扇贝阻尼密封动力特性的影响, 设计计算模型密封腔深度 $h=3.3$  mm时, 计算不同错开角度( $\alpha=0^\circ$ 、 $11.25^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $33.75^\circ$ )下密封动力特性随涡动频率变化情况.

图13和图14分别为不同错开角度下直接、交叉刚度随涡动频率变化. 密封腔室并列时(即无错开角度,  $\alpha=0^\circ$ )表现为负直接刚度, 而密封腔室错开一定角度时, 均表现为正直接刚度. 密封腔室错开一定角度使系统静态稳定性显著提升. 随着涡动频率的增加, 扇

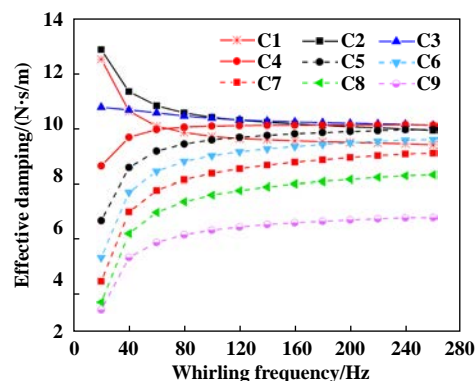


Fig. 12 Effective damping vs whirling frequency at different seal cavity

图12 不同密封腔有效阻尼随涡动频率变化

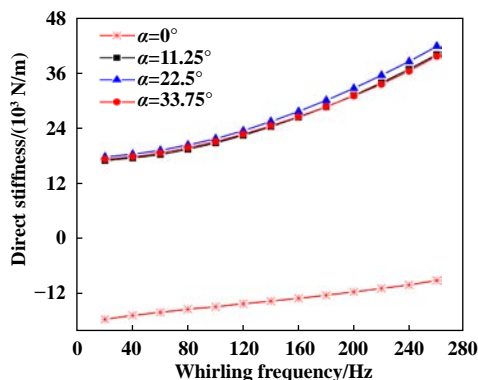


Fig. 13 Direct stiffness vs whirling frequency at different interlaced angles

图13 不同错开角度下直接刚度随涡动频率变化

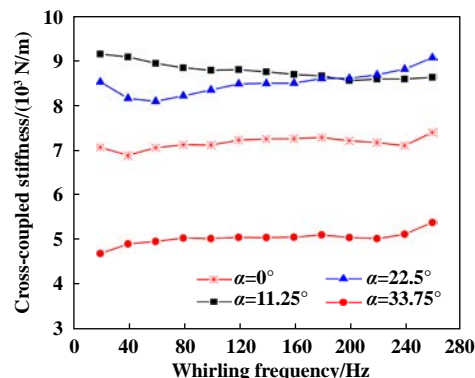


Fig. 14 Cross-coupled stiffness vs whirling frequency at different interlaced angles

图14 不同错开角度下交叉刚度随涡动频率变化



贝阻尼密封直接刚度均增大. 交叉刚度均为正值, 且频率依赖性较低. 错开角度为 $33.75^\circ$ 时, 其密封交叉刚度相对较低.

图15为不同错开角度下直接阻尼随涡动频率的变化情况. 直接阻尼表征系统的阻尼大小, 错开角度 $\alpha=11.25^\circ$ 时的直接阻尼较高; 所有相邻密封腔室并列时的直接阻尼则相对较低. 错开角度 $\alpha=11.25^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 时, 随着涡动频率的递增, 直接阻尼先增加后降低; 错开角度 $\alpha=0^\circ$ 、 $33.75^\circ$ 时, 随着涡动频率的递增, 直接阻尼则逐渐降低.

图16为不同错开角度下有效阻尼随涡动频率的变化曲线. 有效阻尼均随涡动频率的递增而增大, 且有效阻尼在错开角度 $\alpha=33.75^\circ$ 时相对较大, 密封系统相对更稳定. 涡动频率高于 $40\text{ Hz}$ 时, 有效阻尼在密封腔室并列时明显较小, 且存在1个最佳错开角度使系统稳定性最好(文中计算的最佳错开角度为 $\alpha=33.75^\circ$ ). 交错式扇贝阻尼密封相对并列式结构提升了流道的复杂性, 使得流体周向速度减小、湍流耗散增加, 系统

稳定性得到有效改善. 错开角度为 $33.75^\circ$ 时的有效阻尼约为 $0^\circ$ 时的 $111\%\sim 121\%$ .

## 2.4 密封腔深度对动力特性影响

由上节可知, 密封腔错开角度 $\alpha=33.75^\circ$ 时, 有效阻尼最大, 稳定性最优. 因此为研究密封腔深度对扇贝阻尼密封动力特性的影响, 设计计算模型密封腔错开角度 $\alpha=33.75^\circ$ 时, 计算不同密封腔深度( $h=2.8$ 、 $3.3$ 、 $3.8$ 和 $4.3\text{ mm}$ )下密封动力特性随涡动频率变化情况.

图17为不同密封腔深度下直接刚度随涡动频率变化. 扇贝阻尼密封的直接刚度均表现为正值, 频率依赖性较大. 直接刚度随涡动频率的递增、密封腔深度的增大而增加, 密封系统静态稳定性越佳.

图18为不同密封腔深度下交叉刚度随涡动频率变化. 扇贝阻尼密封的交叉刚度均表现为正值, 易促进转子涡动, 不利于系统稳定. 交叉刚度整体趋势上随密封腔深度的加深而增大. 密封腔深度 $h=2.8$ 、 $3.3\text{ mm}$ 时, 交叉刚度随涡动频率变化不大; 密封腔深度 $h=3.8\text{ mm}$ 、涡动频率低于 $160\text{ Hz}$ 时, 涡动频率递增, 交叉刚度减

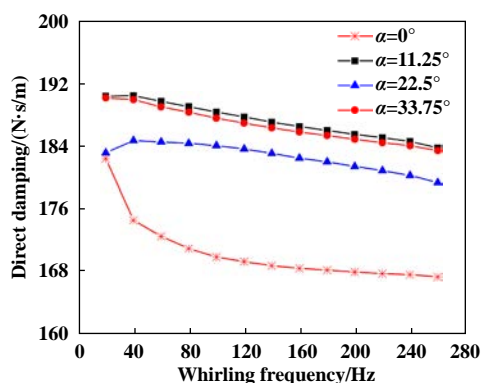


Fig. 15 Direct damping vs whirling frequency at different interlaced angles

图 15 不同错开角度下直接阻尼随涡动频率变化

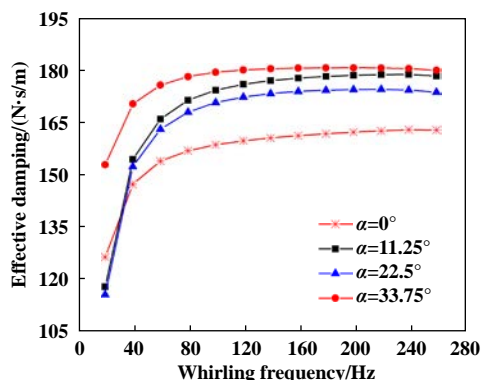


Fig. 16 Effective damping vs whirling frequency at different interlaced angles

图 16 不同错开角度下有效阻尼随涡动频率变化

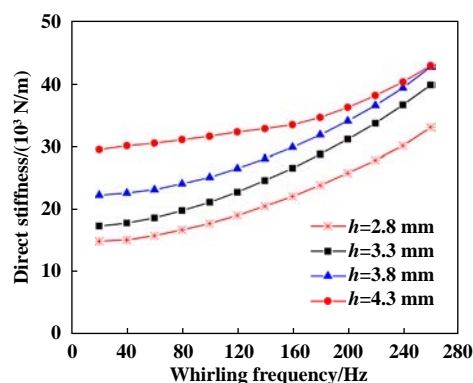


Fig. 17 Direct stiffness vs whirling frequency at different seal cavity depths

图 17 不同密封腔深度下直接刚度随涡动频率变化

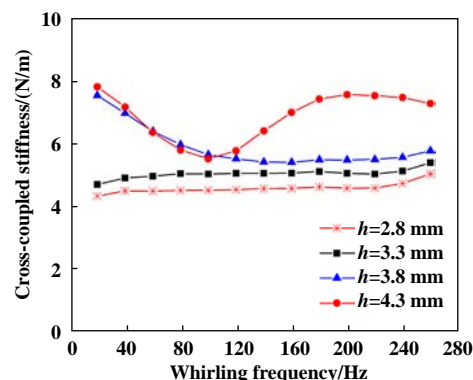


Fig. 18 Cross-coupled stiffness vs whirling frequency at different seal cavity depths

图 18 不同密封腔深度下交叉刚度随涡动频率变化



小;密封腔深度 $h=4.3\text{ mm}$ 时,交叉刚度随涡动频率的递增呈正弦曲线变化。

图19和图20分别为不同密封腔深度下直接、有效阻尼随涡动频率变化。扇贝阻尼密封的直接阻尼随密封腔深度的加深而降低,流体在封闭的扇贝型小腔室中受到压缩或膨胀,会产生较强的动态压力,腔室深度较低时流体被压缩或膨胀的程度更加剧烈,产生更大的动态压力及更高的阻尼。低深度的扇贝型腔室有利于提升系统的阻尼。扇贝阻尼密封的有效阻尼随密封腔深度的减小、涡动频率的递增而增大。密封腔深度为 $2.8\text{ mm}$ 时的有效阻尼约为 $4.3\text{ mm}$ 时的 $146\%\sim 211\%$ 。

2.5 泄漏特性分析

表4为扇贝阻尼密封泄漏量对比情况。使相邻密封腔室错开一定角度后,扇贝阻尼密封泄漏量较并列时降低。存在1个最佳的错开角度使密封泄漏量最低(文中最佳错开角度是 $\alpha=22.5^\circ$ ),错开角度 $\alpha=22.5^\circ$ 时的泄漏量相较于 $\alpha=0^\circ$ 约减少了 $2.11\%$ 。扇贝阻尼密封泄

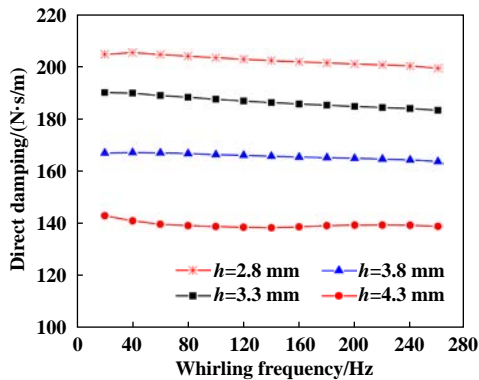


Fig. 19 Direct damping vs whirling frequency at different seal cavity depths

图 19 不同密封腔深度下直接阻尼随涡动频率变化

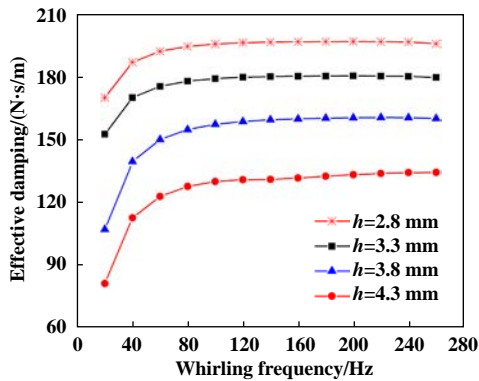


Fig. 20 Effective damping vs whirling frequency at different seal cavity depths

图 20 不同密封腔深度下有效阻尼随涡动频率变化

表 4 密封泄漏量对比

Table 4 Comparisons of the leakage flow rate		
Working condition	Leakage flowrate/(kg/s)	Relative percentage/%
$\alpha=0^\circ$ (reference)	0.022 578	-
$\alpha=11.25^\circ$	0.022 122	2.02(↓)
$\alpha=22.50^\circ$	0.022 101	2.11(↓)
$\alpha=33.75^\circ$	0.022 122	2.02(↓)
$h=2.8\text{ mm}$ (reference)	0.022 406	-
$h=3.3\text{ mm}$	0.022 122	1.27(↓)
$h=3.8\text{ mm}$	0.021 837	2.54(↓)
$h=4.3\text{ mm}$	0.021 570	3.73(↓)

漏量随密封腔深度的增大而降低,密封腔深度 $h=4.3\text{ mm}$ 时的泄漏量相较于 $h=2.8\text{ mm}$ 约减少了 $3.73\%$ 。

3 结论

a. 扇贝阻尼密封的周向挡板可抑制流体周向流动,且流体在独立扇贝型腔内会产生低速区。上游腔室(C1~C4)具有较大的正直接刚度和有效阻尼,对抑制转子涡动、提升系统稳定性的贡献相对较大。

b. 交错式扇贝阻尼密封相对并列式( $\alpha=0^\circ$ )结构,其流体周向速度减小、湍流耗散增加,系统稳定性得到有效改善。存在1个最佳错开角度使交错式扇贝阻尼密封的有效阻尼最大、系统稳定性最好(文中计算的最佳错开角度为 $\alpha=33.75^\circ$ ),错开角度为 $33.75^\circ$ 时的有效阻尼约为 $0^\circ$ 时的 $111\%\sim 121\%$ 。扇贝阻尼密封的有效阻尼随密封腔深度的减小而增大。密封腔深度为 $2.8\text{ mm}$ 时的有效阻尼约为 $4.3\text{ mm}$ 时的 $146\%\sim 211\%$ 。

c. 使密封腔错开角度后的扇贝阻尼密封泄漏量有所降低,错开角度为 $22.5^\circ$ 时的泄漏量相较于 $0^\circ$ 时约降低了 $2.11\%$ 。交错式扇贝阻尼密封泄漏量随密封腔深度的增大而降低,密封腔深度为 $4.3\text{ mm}$ 时的泄漏量相较于 $2.8\text{ mm}$ 时降低了约 $3.73\%$ 。

参考文献

[ 1 ] Denton J D. The 1993 IGTI scholar lecture: loss mechanisms in turbomachines[J]. Journal of Turbomachinery, 1993, 115(4): 621–656. doi: 10.1115/1.2929299.

[ 2 ] Shen Wei, Peng Xudong, Jiang Jinbo, et al. The influence of inertia effect on steady performance and dynamic characteristic of super high-speed tilted gas face seal[J]. Tribology, 2019, 39(4): 452–462 (in Chinese) [沈伟, 彭旭东, 江锦波, 等. 惯性效应对超高速倾斜端面气膜密封稳动态特性影响[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(4): 452–462]. doi: 10.16078/j.tribology.2018165.

[ 3 ] Zhang Xuan, Peng Xudong, Jiang Jinbo, et al. The influence of shape and directionality of hole on leakage characteristics of hole-pattern damping seals[J]. Tribology, 2020, 40(1): 117–127 (in Chinese) [张璇, 彭旭东, 江锦波, 等. 型孔形状和方向对孔型阻

- 尼密封泄漏特性影响[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(1): 117–127]. doi: 10.16078/j.tribology.2019119.
- [4] Zhang Wanfu, Chen Luqi, Pan Bo, et al. Research on the flow characteristics and static stability of the tapered annular seal[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(10): 3241–3250 (in Chinese) [张万福, 陈璐琪, 潘渤, 等. 锥形密封流动特性及静态稳定性研究[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(10): 3241–3250]. doi: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.191345.
- [5] Cao Shuqian, Chen Yushu. A review of modern rotor/seal dynamics[J]. Engineering Mechanics, 2009, 26(S2): 68–79 (in Chinese) [曹树谦, 陈予恕. 现代密封转子动力学研究综述[J]. 工程力学, 2009, 26(S2): 68–79].
- [6] Li Jun, Yan Xin, Feng Zhenping, et al. State-of-the art of turbomachinery damper seals technology and their rotordynamic characteristics[J]. Thermal Turbine, 2009, 38(1): 5–9, 14 (in Chinese) [李军, 晏鑫, 丰镇平, 等. 透平机械阻尼密封技术及其转子动力特性研究进展[J]. 热力透平, 2009, 38(1): 5–9, 14]. doi: 10.13707/j.cnki.31-1922/th.2009.01.002.
- [7] Zhong Yie, He Yanzong, Wang Zheng, et al. Rotor dynamics[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1987 (in Chinese) [钟一谔, 何衍宗, 王正, 等. 转子动力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987].
- [8] Wang Jiarong, Zhang Wanfu, Gu Qianlei, et al. Research on fluid-induced vibration characteristics of labyrinth seals with self-regulated injection[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(11): 3566–3574 (in Chinese) [王佳蓉, 张万福, 顾乾磊, 等. 自调喷气式迷宫密封气流激振特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(11): 3566–3574]. doi: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.191887.
- [9] Childs D, Elrod D, Hale K. Annular honeycomb seals: test results for leakage and rotordynamic coefficients; comparisons to labyrinth and smooth configurations[J]. Journal of Tribology, 1989, 111(2): 293–300. doi: 10.1115/1.3261911.
- [10] Murphy B T, Vance J M. Labyrinth seal effects on rotor whirl stability[C]. Proceedings of the Second International Conference on Vibrations in Rotating Machinery, Cambridge, England, 1980.
- [11] Picardo A M. High pressure testing of see through labyrinth seals[D]. Texas, USA: Texas A&M University, College Station, 2005.
- [12] Xie Chunliang, Pan Yongmi. Investigations on the dynamic characteristic coefficients of labyinth seals[J]. Journal of Fluides Engineering, 1988, 16(10): 1–9, 63 (in Chinese) [谢春良, 潘永密. 迷宫密封动力特性系数的研究[J]. 流体工程, 1988, 16(10): 1–9, 63]. doi: CNKI:SUN:LTJX.0.1988-10-000.
- [13] Memmott E A. Stability analysis and testing of a train of centrifugal compressors for high pressure gas injection[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1999, 121(3): 509–514. doi: 10.1115/1.2818502.
- [14] Sun Dan, Wang Shuang, Ai Yanting, et al. Numerical and experimental research on performance of swirl brakes for the static and dynamic characteristics of seals[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2015, 36(9): 3002–3011 (in Chinese) [孙丹, 王双, 艾延廷, 等. 阻旋栅对密封静力与动力特性影响的数值分析与试验研究[J]. 航空学报, 2015, 36(9): 3002–3011].
- [15] Von Pragenau G L. Damping seals for turbomachinery[R]. NASA Technical Paper, 1982.
- [16] Vance J M, Shuliz R R. A new damper seal for turbomachinery[C]. Proceedings of 14th Vibration and Noise Conference, New Mexico, 1993, 60: 139–148.
- [17] Childs D W, Moyer D S. Vibration characteristics of the HPOTP (high-pressure oxygen turbopump) of the SSME (space shuttle main engine)[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1985, 107(1): 152–159. doi: 10.1115/1.3239676.
- [18] Yu Z, Childs D W. A comparison of experimental Rotordynamic coefficients and leakage characteristics between hole-pattern gas damper seals and a honeycomb seal[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1998, 120(4): 778–783. doi: 10.1115/1.2818467.
- [19] Shultz R M. Analytical and experimental investigations of labyrinth seal test rig and damper seals for turbomachinery[D]. Texas: Texas A&M University, College Station, 1996.
- [20] Sun Dan, Li Shengyuan, Xiao Zhonghui, et al. Rotordynamic characteristics analysis and suppression vibration mechanism of taper clearance hole-pattern damper seal[J]. Journal of Aerospace Power, 2018, 33(7): 1544–1552 (in Chinese) [孙丹, 李胜远, 肖忠会, 等. 锥形间隙孔型阻尼密封动力特性分析及抑振机理[J]. 航空动力学报, 2018, 33(7): 1544–1552]. doi: 10.13224/j.cnki.jasp.2018.07.002.
- [21] Takahashi N, Miura H, Narita M, et al. Development of scallop cut type damper seal for centrifugal compressors[C]. ASME Turbo Expo: Turbine Technical Conference and Exposition, Düsseldorf, Germany, 2014. doi: 10.1115/GT2014-26693.
- [22] Takahashi N, Miura H, Narita M, et al. Development of scallop cut type damper seal for centrifugal compressors[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2015, 137(3): 032509.1–032509.9. doi: 10.1115/1.4028448.
- [23] Griebel C. Impact analysis of pocket damper seal geometry variations on leakage performance and rotordynamic force coefficients using computational fluid dynamics[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2019, 141(4): 041024.1–041024.9. doi: 10.1115/1.4040749.
- [24] Childs D W. Turbomachinery Rotordynamic: Phenomena, Modeling, and Analysis[M]. New York: John Wiley & Sons, 1993, Chapter 5.
- [25] Ertas B H, Delgado A, Vannini G. Rotordynamic force coefficients for three types of annular gas seals with inlet preswirl and high differential pressure ratio[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2012, 134(4): 042503. doi: 10.1115/1.4004537.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020154

# 不均匀组织ER8车轮滚动接触疲劳性能研究

张关震<sup>1,2\*</sup>, 任瑞铭<sup>2</sup>, 吴斯<sup>1</sup>, 丛韬<sup>1</sup>, 张斌<sup>1\*</sup>, 李翔<sup>1</sup>, 宫彦华<sup>3</sup>, 邹强<sup>3</sup>

(1. 中国铁道科学研究院集团有限公司 金属及化学研究所, 北京 100081;

2. 大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028;

3. 马鞍山钢铁股份有限公司技术中心, 安徽 马鞍山 243000)

**摘要:** 针对含不均匀组织ER8车轮服役过程中过早出现滚动接触疲劳(RCF)损伤这一实际问题, 通过RCF试验, 获得了车轮不均匀组织和正常组织的RCF极限; 利用光学显微镜(OM)和透射电镜(TEM)重点表征了RCF裂纹萌生处的微观组织。借助扫描电镜(SEM)和原位拉伸试验台测试了两种组织的弹、塑性能并原位观察了裂纹的扩展行为。结果表明: 车轮踏面不均匀组织的RCF极限低于轮辋正常组织, 不均匀组织中除车轮正常组织应有的珠光体和先共析铁素体组织外, 还存在大量的上贝氏体, 上贝氏体的存在破坏了车轮正常组织的连续均匀性。RCF裂纹的萌生和扩展主要发生在上贝和正常组织的边界处, 上贝氏体的硬度、弹性高于正常组织, 但塑性小于正常组织, 在相同接触应力作用下, 两者弹-塑性变形的不协调是导致其组织边界处产生应力集中, 进而诱发并促进疲劳裂纹的萌生和扩展, 加速车轮RCF损伤出现的主要原因。

**关键词:** ER8车轮钢; 滚动接触疲劳(RCF); 不均匀组织; 上贝组织; 正常组织(珠光体+铁素体)

中图分类号: TG142.21

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2021)04-0553-11

## Rolling Contact Fatigue Performance of ER8 Wheel Steel with Non-Uniform Microstructure

ZHANG Guanzen<sup>1,2\*</sup>, REN Ruiming<sup>2</sup>, WU Si<sup>1</sup>, CONG Tao<sup>1</sup>, ZHANG Bin<sup>1\*</sup>,  
LI Xiang<sup>1</sup>, GONG Yanhua<sup>3</sup>, ZOU Qiang<sup>3</sup>

(1. Metals and Chemistry Research Institute, China Academy of Railway Sciences Corporation Limited, Beijing 100081, China

2. School of Material Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Liaoning Dalian 116028, China

3. Technology Center of Ma'an Shan Iron & Steel Co Ltd, Anhui Ma'an Shan 243000, China)

**Abstract:** To resolve the problem of premature rolling contact fatigue (RCF) damage to wheels with non-uniform microstructure arising in their service, RCF test was conducted to investigate the influence of the wheel tread non-uniform microstructure on the RCF of wheels. The tensile properties of uniform and non-uniform microstructure were tested using in-situ tensile test bench, and the crack growth behavior was observed by scanning electron microscope. Microstructural change at RCF damaged area of specimen with non-uniform microstructure was observed by optical microscope and transmission electron microscope. The result showed that the RCF limit of non-uniform microstructure was lower than that of matrix. In addition to the normal pearlite + proeutectoid ferrite (matrix), there were a large amount

Received 18 July 2020, revised 9 November 2020, accepted 10 November 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: zhangguanzen0201@163.com, Tel: +86-18612228254; E-mail: railzb@vip.163.com, Tel: +86-13801152004.

The project was supported by the development project of China railway (J2018J004), China Academy of Railway Sciences Corporation Limited within the major issues of the fund (2019YJ093).

中国国家铁路集团有限公司科技研究开发计划项目(J2018J004), 中国铁道科学研究院集团有限公司科研开发基金项目(2019YJ093)资助。

of upper bainite in the non-uniform microstructure, which interrupted the continuity and uniformity of normal matrix. RCF cracks mainly initiated and propagated at the boundary between upper bainite and matrix. Both the hardness and the elasticity of upper bainite were higher than those of the matrix while the plasticity was lower than that of the matrix. Under the same contact stress, the incongruity of the elastic-plastic deformation resulted in the stress concentration at the boundary, and thus induced and facilitated initiation and propagation of fatigue cracks in wheel steel and accelerated the occurrence of RCF damage.

**Key words:** ER8 wheel steels; RCF; non-uniform microstructure; upper bainite; pearlite and proeutectoid ferrite

车轮是铁路机车车辆走行系统的关键部件,其服役质量直接关系到车辆的运行安全和品质.车轮在服役过程中最为突出的失效形式是滚动接触疲劳(RCF)损伤,如踏面RCF裂纹、剥离等,占车轮所有失效形式的41%<sup>[1]</sup>.车轮的RCF损伤不仅会影响铁路机车车辆正常的运行秩序,而且也会增加车轮镟修或换轮的频次,造成巨大的经济损失<sup>[2]</sup>.

目前普遍认为,车轮踏面表层材料的塑变累积是引起车轮RCF损伤的前提<sup>[3]</sup>,Cvetkovski等<sup>[4]</sup>在对欧洲客车车轮进行检验时发现,车轮踏面下5~10  $\mu\text{m}$ 区域存在严重的塑性变形,并且伴有大量的疲劳裂纹产生.Sangid等<sup>[5]</sup>发现疲劳裂纹萌生区域存在应变集中,应变累积通过位错将导致晶粒滑移,晶粒滑移不完全可逆,不可逆的部分进一步发生应变累积,从而最终引起车轮RCF裂纹的萌生.Ekberg等<sup>[6]</sup>通过研究RCF损伤车轮发现,材料产生的“棘轮效应”是导致表面疲劳裂纹萌生的主要原因,疲劳裂纹在表层萌生后,裂纹通过较小的角度在近表层逐渐扩展,并最终使材料表面发生RCF剥离.近年来,国内西南交大王文健团队<sup>[7-8]</sup>和大连交大任瑞铭团队<sup>[9-10]</sup>对车轮的RCF机制也进行了大量研究,得到了上述相同的研究结论,即车轮的RCF损伤是表层材料累积应变疲劳的结果.

尽管引起车轮RCF失效的机制相同,但影响因素较多<sup>[11]</sup>,如车轮所属车辆的轴重<sup>[12]</sup>、运行的线路条件<sup>[13-14]</sup>以及雨、雪环境<sup>[15-16]</sup>等.Makino等<sup>[17]</sup>以安定极限图为准则研究了车轮钢在水润滑条件下不同蠕滑率对其RCF的影响,研究结果表明,随着蠕滑率的增加,车轮的RCF强度逐渐降低,随之引起RCF裂纹的产生.此外,一些研究发现<sup>[18-20]</sup>,油或者水润滑会加速轮轨材料接触疲劳裂纹的萌生和扩展,因此控制表面滚动接触疲劳裂纹的萌生是提高滚动接触疲劳寿命的主要因素.除这些外部因素外,车轮自身的微观组织结构对车轮RCF寿命也有明显的影响<sup>[21-22]</sup>.如Li等<sup>[23]</sup>发现了片状珠光体钢的疲劳极限明显高于球状珠光体钢.Liu等<sup>[24]</sup>对车轮钢进行了预磨损研究,发现车轮钢经预磨后,表层组织得到了有效强化,可明显提高车轮

钢的RCF性能.

上述这些研究主要是基于正常显微组织(珠光体+铁素体)的车轮钢开展的.但在车轮实际生产制造过程中,由于采用踏面淬火工艺(踏面冷速高),若车轮钢中的合金元素添加量或配予的热处理参数不当,有可能造成车轮钢踏面表层产生非珠光体+铁素体组织(异常组织),浅层的异常组织可以通过后续的机加工工序去除,但深层的异常组织仍会残留在成品车轮踏面处,进而影响车轮组织的均匀性<sup>[25-26]</sup>.

近期有报道发现,车轮踏面不均匀组织与其过早出现RCF损伤有着密切的相关性,且已引发了多起失效故障<sup>[27]</sup>,严重扰乱了铁路的正常行车秩序.而目前对于车轮不均匀组织的类型及其导致车轮踏面过早出现RCF损伤的作用机理尚不明确.因此十分有必要对不均匀组织车轮的RCF性能进行研究,揭示其RCF性能不佳的原因.本文作者以存在不均匀组织的实物ER8车轮为研究对象,对其踏面不均匀组织区域和轮辋基体(磨耗到限位置)正常组织区域的RCF性能进行了测试,获得了两位置的RCF极限.同时分析了疲劳裂纹在车轮不均匀组织区域的萌生和扩展机制,以期对铁路车轮的伤损控制,防止此类车轮损伤的再次发生提供理论和试验依据.

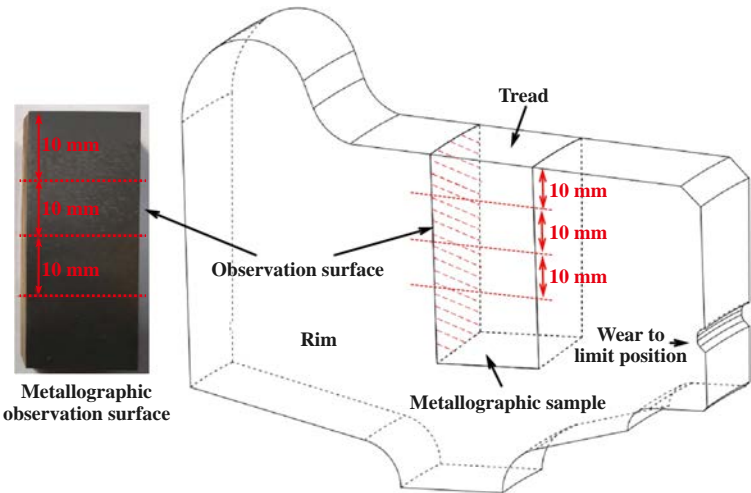
## 1 试验材料与方法

RCF试验主试样材料为存在不均匀组织的ER8车轮钢,分别取自实际服役的动车组车轮踏面和基体(磨耗到限位置)区域,该车轮实测化学成分列于表1中.RCF试验陪试样材料采用高速铁路钢轨常用的U71Mn钢,同样取自实际钢轨.

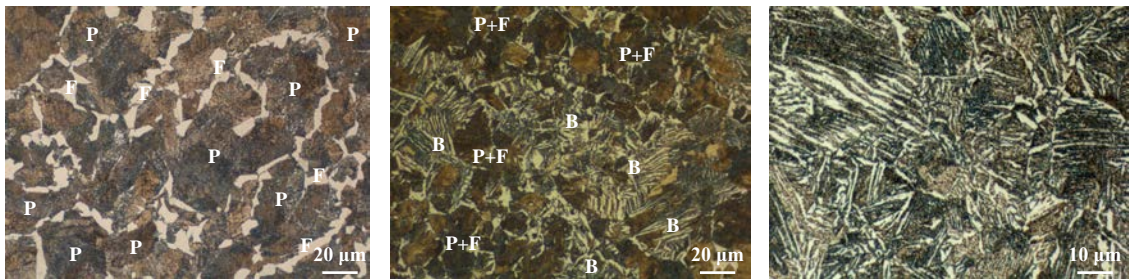
车轮踏面(踏面下0~10 mm)和基体区域(磨耗到限位置,踏面下35 mm左右)的显微组织如图1所示,试样取样及观察面如图1(a)所示.车轮不均匀组织主要集中在踏面区域(踏面下0~15 mm),该区域所呈现的形貌(衬度)与轮辋基体区域(踏面下30 mm左右)不同,轮辋基体区域的组织由珠光体+先共析铁素体(P+F)组成[图1(b)],其中珠光体中的渗碳体呈片层状结构[图1(e)],

表 1 车轮化学成分的测试结果(质量分数)  
Table 1 Chemical composition of the wheel sample (Weight fraction)

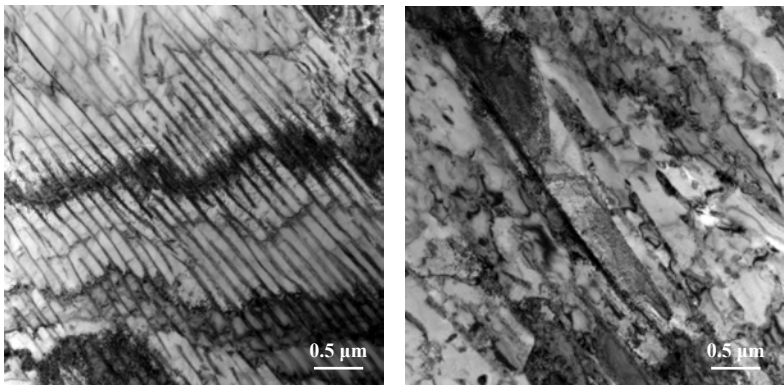
w(C)/%	w(Si)/%	w(Mn)/%	w(P)/%	w(S)/%	w(Cr)/%	w(Cu)/%	w(Mo)/%	w(Ni)/%	w(V)/%
0.51	0.34	0.78	0.006	0.002	0.20	0.23	0.03	0.15	0.03



(a) Schematic diagram of metallographic sampling and observation position



(b) OM micrograph of matrix area      (c) OM micrograph of tread area      (d) OM micrograph of upper bainite



(e) TEM micrograph of pearlite      (f) TEM micrograph of upper bainite

Fig. 1 Microstructure of wheel steel  
图 1 车轮钢的显微组织

该区域的组织结构正常;而踏面区域除车轮应有的珠光体+先共析铁素体外,还存在羽毛状的上贝组织(B)[图1(c~d)],利用image-pro plus软件统计,上贝组织在踏面区域的占比约为72%,其渗碳体呈现短棒或颗

粒状[图1(f)],与珠光体中片层状的渗碳体结构完全不同.上贝体的存在破坏了车轮正常组织的连续性,引起了车轮踏面区域组织结构的不均匀.

车轮踏面区域上贝和正常组织的硬度分别约为



318 HV和292 HV; 基体区域车轮正常组织的硬度约为278 HV, 由于受车轮淬火工艺的影响(踏面喷水, 车轮踏面表层区域的冷速快, 轮辋心部冷速慢), 车轮自踏面表层向轮辋基体过渡, 其机械性能会呈现一定梯度的减小。

在车轮踏面下不同深度处制备RCF小试样, 试样工作区的厚度为5 mm, 分别取自车轮踏面表层不均匀组织区域(踏面下5 mm左右)和轮辋心部正常组织区域(踏面下30 mm左右, 接近实际车轮磨耗到限位置), 取样示意图如图2(a)所示。将工作区试样与工装试样(同样为ER8车轮钢)装配在一起共同组成车轮试样, 示意图如图2(b)所示。采用GPM-30型滚动接触疲劳试验机进行RCF试验, 其中主试样的试验转速模拟的是250 km/h等级动车组车轮的实际运行速度, 根据公式:

$$N_{\text{模拟轮}} = \frac{\omega}{2\pi} \quad (1)$$

式(1)中试样(模拟轮)与实际车轮在单位时间内承受循环应力的次数是否一致应由其角速度( $\omega$ )决定, 根据角速度公式:

$$\omega = \frac{v}{R} \quad (2)$$

试验转速 $N_{\text{模拟轮}} = v/2\pi R$ , 其中 $v=250$  km/h(为时速250 km等级动车组车轮实际运行速度),  $R=460$  mm(为实际车轮半径), 计算得出主试样的试验转速为1 440 r/min。试验的轮轨滑差率为0.5%, 以模拟高速铁路严苛条件下的滑差工况, 实际高铁轮轨的滑差率小于0.5%。依据赫兹接触理论<sup>[28]</sup>, 17.5吨轴重动车组(既有动车组最高轴重等级)对应的实际轮轨最大接触应力为1 147 MPa。本试验围绕1 147 MPa选用6组接触应力, 分别为1 000、1 100、1 200、1 300、1 400和1 500 MPa, 小间距的应力水平为更准确地测定样品的疲劳极限, 每个应力下进行6组试样的测试。按照YB/T 5345-2014《金属材料滚

动接触疲劳试验方法》要求进行RCF试验: 主、陪试样接触界面采用20#机油循环润滑, 当试样表面出现 $\geq 3$  mm<sup>2</sup>的剥落坑时, 判定试样疲劳失效。设备上配有振动监测传感器和计数器, 一旦试样失效将自动停机, 并自动记录失效时试样的循环次数。采用original软件对试验数据进行处理并拟合S-N曲线。RCF试验后, 分别采用LeciaDMI5000M型光学显微镜(OM)及Tecnai G2 F30 S-TWIN型高分辨透射电镜(TEM)对RCF试样失效区域的微观组织进行观察, 其中OM试样经磨制、抛光后, 采用4%的硝酸酒精腐蚀; TEM试样采用聚焦离子束微纳加工技术(FIB)制备。

为表征车轮不同组织的弹、塑性能, 分别在车轮踏面表层(踏面下5 mm左右)不均匀组织区域和轮辋心部正常组织区域(踏面下30 mm左右, 接近实际车轮磨耗到限位置)制备拉伸小试样, 取样示意图及样品尺寸如图3所示。在配有Gatan 2 kN拉伸台的FEI Quanta 650场发射扫描电子显微镜(SEM)上对两试样进行拉伸试验, 同时原位观察不均匀组织试样在拉伸过程中的裂纹扩展行为, 试验过程采用位移控制, 试验速度为0.033 mm/min。试样在夹持区设有4个用于固定试样的工艺孔, 拉伸前对试样表面进行常规金相磨制和电解抛光。

## 2 试验结果

### 2.1 RCF性能

车轮踏面和基体区域接触应力与疲劳寿命的关系(S-N)如图4(a)所示, 当接触应力小于1 100 MPa时, 车轮踏面和基体两区域6个试样的疲劳寿命均通过了 $1 \times 10^7$ 次循环; 当接触应力为1 100 MPa时, 踏面区域的3个试样中, 仅1个试样的疲劳寿命超过了 $1 \times 10^7$ 次循环, 而基体区域的3个试样中, 有2个试样的疲劳寿命

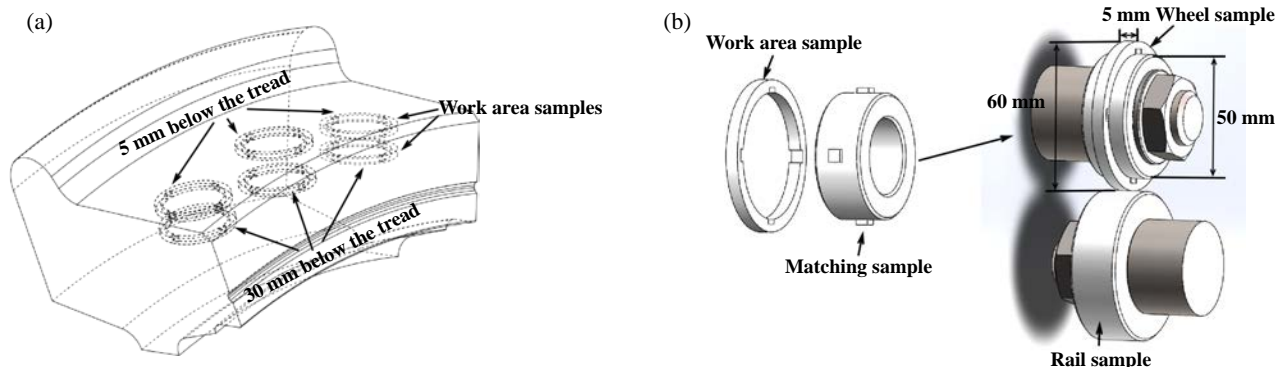


Fig. 2 (a) Scheme of the sampling location, (b) dimensions and profile of the wheel sample and its components

图2 车轮试样取样位置(a)及滚动接触疲劳试样(b)示意图

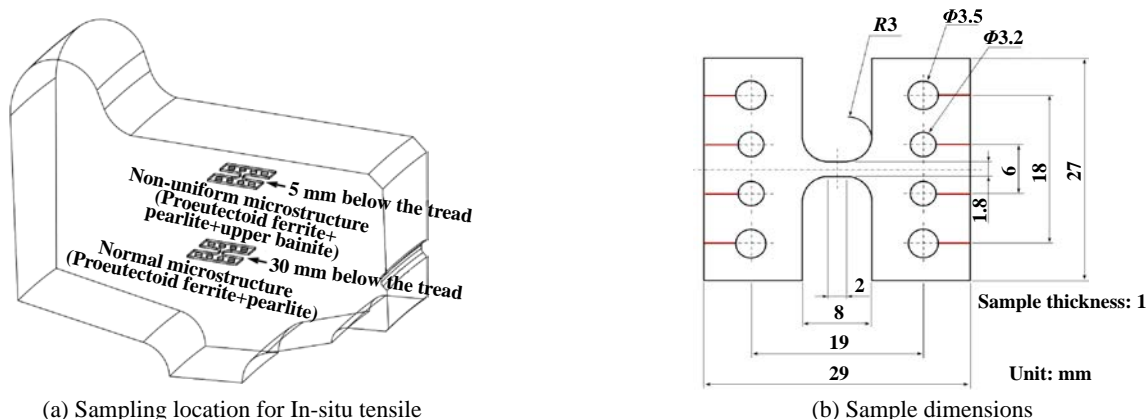


Fig. 3 Sampling location and dimensions of tensile samples

图3 拉伸试样取样位置及尺寸示意图

超过了 $1 \times 10^7$ 次循环; 当接触应力大于1 100 MPa时, 车轮踏面和基体两区域中全部试样的疲劳寿命均未达到 $1 \times 10^7$ 次循环. 不同应力下失效试样的典型宏观形貌如图4(b)所示, 失效表面呈现RCF典型的V型剥落特征<sup>[29]</sup>, 其尖角指向试样滚动方向.

采用最小二乘法对图4(a)所示RCF试验数据进行拟合, 其中车轮踏面不均匀组织区域的S-N曲线方程:

$$S = 2992.61 - 274.11 \times \lg N \quad (3)$$

基体正常组织区域的S-N曲线方程:

$$S = 3014.73 - 271.81 \times \lg N \quad (4)$$

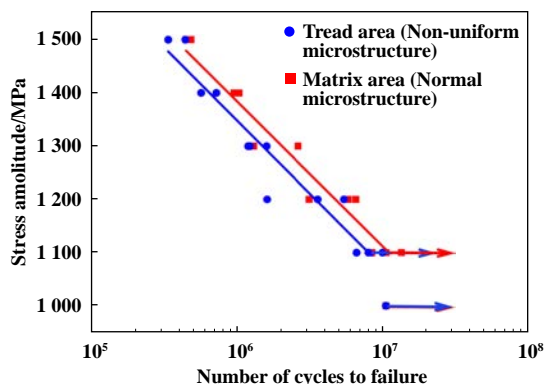
在式(3)、式(4)中,  $S$ 为接触应力(MPa),  $N$ 为循环次数. 将 $N=1 \times 10^7$ 代入上述方程, 得到踏面区域车轮钢的疲劳极限为1 074 MPa, 基体区域车轮钢的疲劳极限为1 112 MPa, 即踏面区域车轮钢的接触疲劳极限低于基体(磨损到限)区域. 车轮淬火工艺决定其轮辋部位为梯度材料, 即车轮踏面区域RCF性能理应高于基体区域, 但上述结果却截然相反. 由此表明, 踏面区域

存在的不均匀组织, 大大增加了车轮钢提前出现RCF失效的可能. 该结果与不均匀组织车轮的实际服役表现吻合, 同时还明显低于已报道的采用相同方法测得的同类车轮钢(踏面区域)的疲劳极限(1 290 MPa)<sup>[30]</sup>.

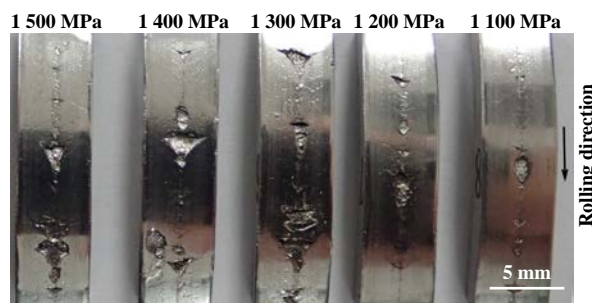
## 2.2 RCF裂纹的萌生及扩展

沿试样滚动方向将RCF试样损伤区从中心剖开, 观察其截面微观组织. 图5为踏面不均匀组织和基体正常组织RCF试样损伤处的组织形貌. 从图5中可以看出, RCF裂纹萌生处均伴有明显的塑性变形特征. 塑性变形通常被认为是车轮发生RCF损伤的前提, 当试样表层材料的塑性变形累计超过材料的塑变极限后便开始萌生疲劳裂纹<sup>[31]</sup>. 在接触应力的持续作用下, 疲劳裂纹在向材料内部扩展的同时其边缘也开始出现分支裂纹, 这些分支裂纹与RCF主裂纹呈一定角度向试样表面传播, 一旦RCF分支裂纹扩展到接触表面, 就会出现剥落, 导致试样的RCF失效.

基体正常组织RCF试样的裂纹主要沿着组织的



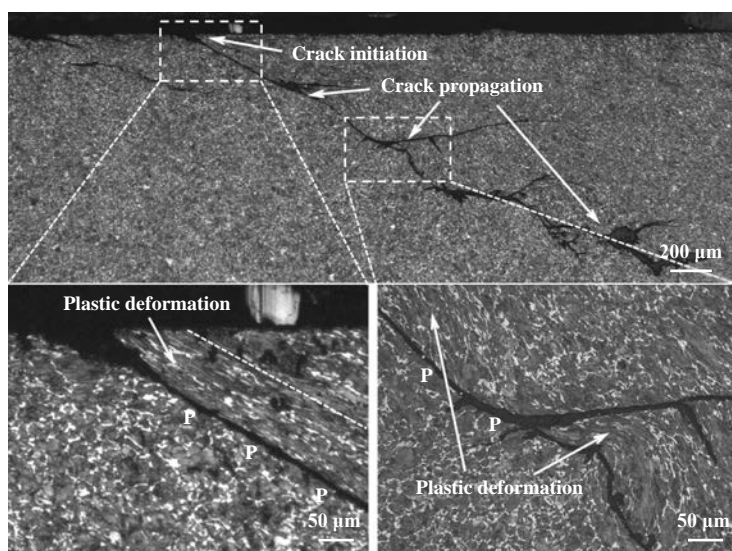
(a) S-N curve of the wheel steel with tread and matrix area



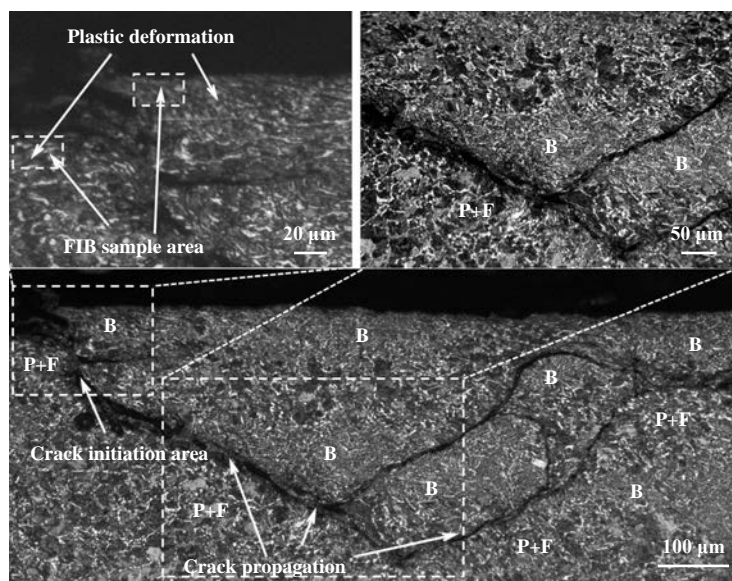
(b) Typical morphology of failure specimen under different contact stress

Fig. 4 S-N curve and typical failure morphology of the wheel with tread and matrix area

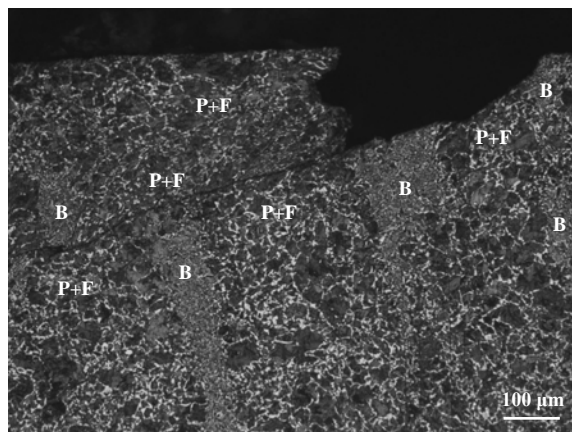
图4 车轮不均匀组织和正常组织区域RCF的S-N曲线及典型失效试样形貌



(a) OM micrograph of damaged area of RCF sample with uniform microstructure



(b) OM micrograph of damaged area of RCF sample with non-uniform microstructure



(c) OM micrograph of damaged area of RCF sample with non-uniform microstructure

Fig. 5 OM micrograph of failure area of RCF sample

图 5 RCF试样失效区域的OM形貌



塑变流线萌生和扩展, 多位于珠光体团界及其团界处的先共析铁素体处, 其扩展路径相对曲折, 如图5(a)所示. 而不均匀组织RCF试样的裂纹多位于不均匀组织处, 由于组织中存在上贝氏体, 其裂纹多沿上贝组织和珠光体的边界萌生和扩展, 当遇到大面积上贝氏体时, 裂纹从上贝组织的渗碳体颗粒间穿过, 裂纹在不均匀组织中的扩展路径较为平直, 如图5(b)所示. 从裂纹扩展路径的曲折程度来看, 裂纹在不均匀组织中的扩展更为容易.

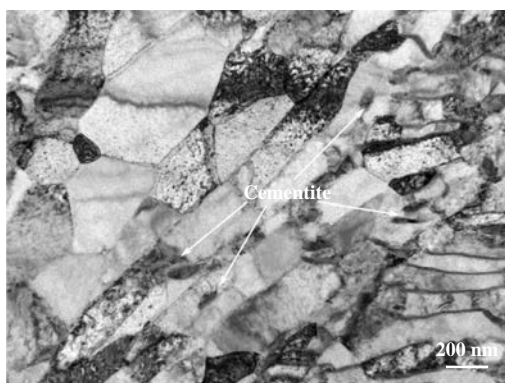
由上述OM形貌判断不均匀组织RCF裂纹在上贝和正常组织边界处萌生和扩展的原因应与上贝和正常组织塑变程度的不同有关. 为验证这一判断, 采用FIB精细加工技术在RCF裂纹萌生处[图5(b)]切取上贝和正常组织试样进行TEM观察, 上贝组织的TEM形貌如图6(a)所示, 其渗碳体仍然呈现短棒或颗粒状, 与原始形貌基本一致, 如图1(f)所示, 但铁素体的片条间距较原始组织有所减小, 约200 nm, 其衍射环形貌[见图6(b)]表明, 铁素体晶粒得到了细化. 正常组织的TEM形貌如图6(c)所示, 对比其原始组织[见图1(e)], 其组织中已观察不到明显渗碳体存在, 铁素体片层间距明显减

小, 平均约50 nm, 其衍射环形貌[见图6(d)]显示, 正常组织已发生纤维化形成了织构, 这与陈等<sup>[32]</sup>的研究结果相似. 由此表明, 上贝氏体的变形及组织细化程度均不及车轮正常组织明显, 这也印证了前文的判断, 即上贝和正常组织变形的不协调应是引起RCF裂纹在其边界处萌生和扩展的原因.

### 2.3 原位拉伸性能及其微观分析

车轮踏面不均匀组织区域和基体正常组织区域的原位拉伸结果如图7所示. 从图7中可以看出, 踏面不均匀组织的抗拉强度(684 MPa)不及基体正常组织(713 MPa), 但踏面不均匀组织的弹性变形阶段相对较长[图7(a)], 弹性极限(282 MPa)比基体组织(247 MPa)更高.

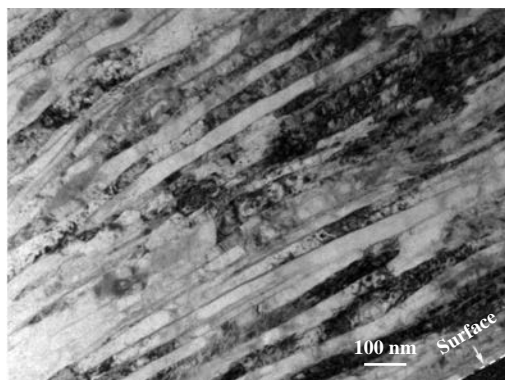
对车轮踏面不均匀组织在拉伸形变过程中裂纹的萌生和扩展行为进行了原位观察, 图8所示为裂纹萌生和扩展初期形貌的扫描电镜(SEM)照片. 裂纹萌生于颈缩最为明显的试样中部[见图8(a)], 该区域中的上贝组织比例较高, 可观察大量断续分布, 且平行于加载方向出现短棒状渗碳体, 裂纹从这些短棒状渗碳体之间穿过, 遇到珠光体团后, 主裂纹出现了分支, 分



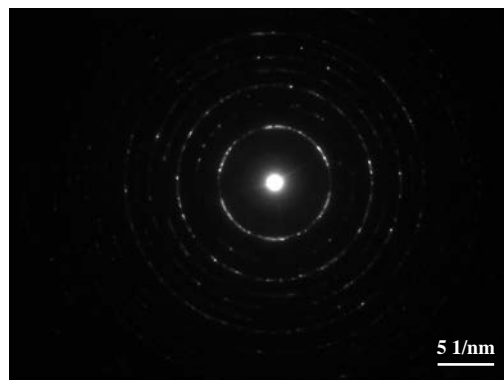
(a) Upper bainites microstructure



(b) Diffraction ring of upper bainites



(c) Normal microstructure



(d) Diffraction ring of normal microstructure

Fig. 6 TEM profile of crack Initiation area on sample surface layer

图6 试样表层裂纹萌生区域形貌的TEM图像

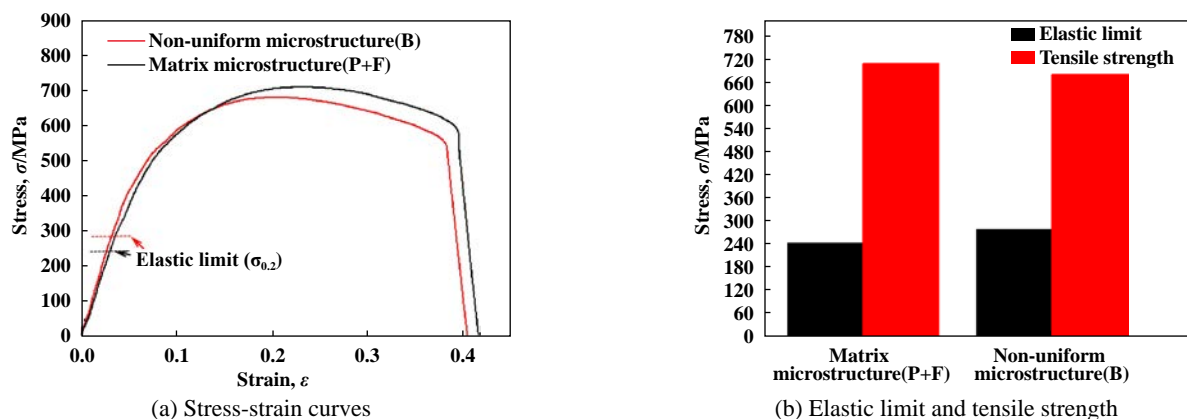


Fig. 7 Stress-strain curves, elastic limit, and tensile strength of tread and matrix area

图7 踏面不均匀组织区域和基体正常组织区域的应力应变曲线、弹性极限和抗拉强度

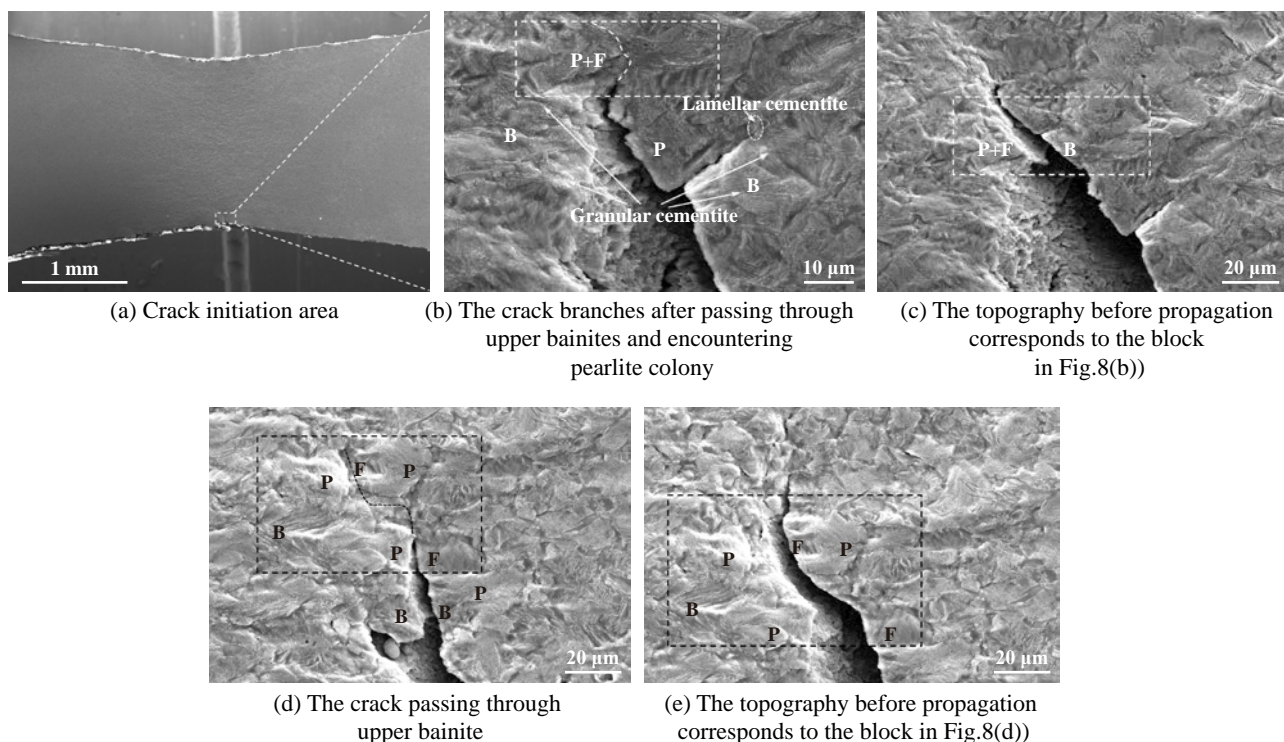


Fig. 8 In-situ SEM profile in initial stage of crack initiation and propagation in tensile process of non-uniform microstructure sample

图8 不均匀组织试样拉伸过程中裂纹萌生和扩展初期的原位形貌的SEM照片

支裂纹沿珠光体团界处的铁素体扩展,在片状渗碳体前终止[见图8(b)].这是因为当裂纹触及微观结构中的硬质相时,裂纹尖端的扩展受阻<sup>[33]</sup>.随着加载的持续,主裂纹继续向前扩展,当遇到上贝和珠光体团(不均匀组织)时[图8(b)中方框区域],裂纹优先沿两者边界扩展[图8(c)];当仅遇到上贝氏体时,裂纹从其短棒状渗碳体间穿过[图8(d)];当仅遇到珠光体团时[图8(d)中方框区域],裂纹优先沿其团界处的先共析铁素体扩展[图8(e)],因为铁素体或珠光体团界面属于铁素体-珠光体钢的薄弱区域,在高应力作用下,裂纹易沿

这些薄弱区传播<sup>[34]</sup>.因此,从上述裂纹的扩展路径来看,裂纹更容易在上贝组织中扩展,这说明正常组织的片层状渗碳体结构要比上贝的粒状渗碳体结构对裂纹的扩展阻力大,会阻挡或改变裂纹的扩展路径,这与文献[35]的研究结果相似.

### 3 讨论

车轮材料的服役寿命通常取决于磨损和滚动接触疲劳(RCF)两个因素.车轮RCF损伤是由于车轮踏面在轨轮接触应力作用下,导致踏面表层金属塑性变



形及疲劳裂纹萌生和扩展的破坏方式. 当轮轨接触应力超过车轮材料的接触疲劳强度时, 疲劳裂纹将在塑变形表面萌生, 同时沿变形流线方向向深处发展. 当车轮踏面磨损速率大于疲劳裂纹扩展速率时, 磨损能使轮轨表面微裂纹缩短甚至消失, 使得其接触疲劳性能提高; 当车轮踏面磨损速率小于疲劳裂纹扩展速率时, 则会促进接触疲劳裂纹的形成, 在踏面形成滚动接触疲劳损伤, 从而降低车轮的寿命.

材料疲劳的失效过程通常分为疲劳裂纹萌生、扩展和最后断裂3个阶段, 而裂纹萌生阶段会占据疲劳寿命的大部分时间<sup>[36]</sup>. 因此, 首先讨论疲劳裂纹萌生的机制. 根据材料应力-应变的关系, 在低应力下, 材料处于弹性阶段, 不会引起塑性变形. 随着进一步变形, 材料达到其弹性极限, 并且发生塑性变形. 随着材料中塑性应变的累积, 材料将超过其延展极限, 即发生棘轮破坏<sup>[37]</sup>. 目前普遍认为, 轮轨材料RCF破坏机理是由棘轮效应引起了材料的塑性变形, 当棘轮效应累积并达到轮轨材料的塑变极限后便萌生了RCF裂纹<sup>[31]</sup>. 对于不均匀组织车轮的RCF, 同样适用棘轮效应. 其会引发不均匀组织试样表层材料的塑性变形[图5(b)], 只不过不均匀组织中上贝氏体的弹性阶段相对更长, 塑性变形将比正常组织滞后发生[图7(a)], 也就是在相同接触应力作用下, 正常组织将先发生塑性变形, 而上贝氏体组织仍处于弹性变形状态, 上贝和车轮正常组织弹性-塑性变形的不协调, 造成了两者组织边界形成应力集中, 进而诱发和促使了疲劳裂纹的萌生

[图5(b)]. 此外, 两者硬度的差异也是加速造成两者边界处形成疲劳裂纹的因素, 正如Dakshinamurthy等<sup>[38]</sup>的研究结果, 马氏体和铁素体之间的硬度差异会导致其应变不相容, 从而引起沿其界面的快速分裂. 因此, 与正常组织相比, 上贝组织的存在降低了车轮钢整体抵抗棘轮破坏的能力, 加快了棘轮效应的进程, 从而加速了RCF裂纹的萌生. 上述RCF裂纹萌生的机理与Avramovic-Cingara等<sup>[39]</sup>报道的含有硬马氏体颗粒和软且易延展的铁素体基体钢的空核形成机理相近.

对于RCF的裂纹扩展, 不均匀组织中上贝氏体的微观组织结构与正常组织存在显著差异(图1), 它的存在不仅破坏了车轮正常组织的连续性和均匀性, 如图1所示, 而且由于两者的变形不协调(图6)也加大了RCF裂纹在其组织边界处扩展的几率, 如图5(b~c)所示, 同时上贝组织中断续分布的短棒或颗粒状的渗碳体结构, 会减小裂纹在其组织内部的扩展阻力[见图8(b、d)], 一定程度也加快了RCF的裂纹扩展.

基于上述讨论结果, 构建不均匀组织车轮钢RCF的损伤模型, 如图9所示. 上贝组织的存在破坏了车轮钢正常组织的连续性和均匀性, 如图9(a)所示. 在表面接触应力作用下, 上贝和正常组织(P+F)均发生了塑性变形和与滚动方向平行的扭转, 部分正常组织中的渗碳体断裂, 由于上贝组织较高的原始硬度, 使其塑性变形的程度不如正常组织明显, 铁素体的片条间距较大, 如图9(b)所示. 在接触应力的持续作用下, 不均匀组织的塑性变形程度加

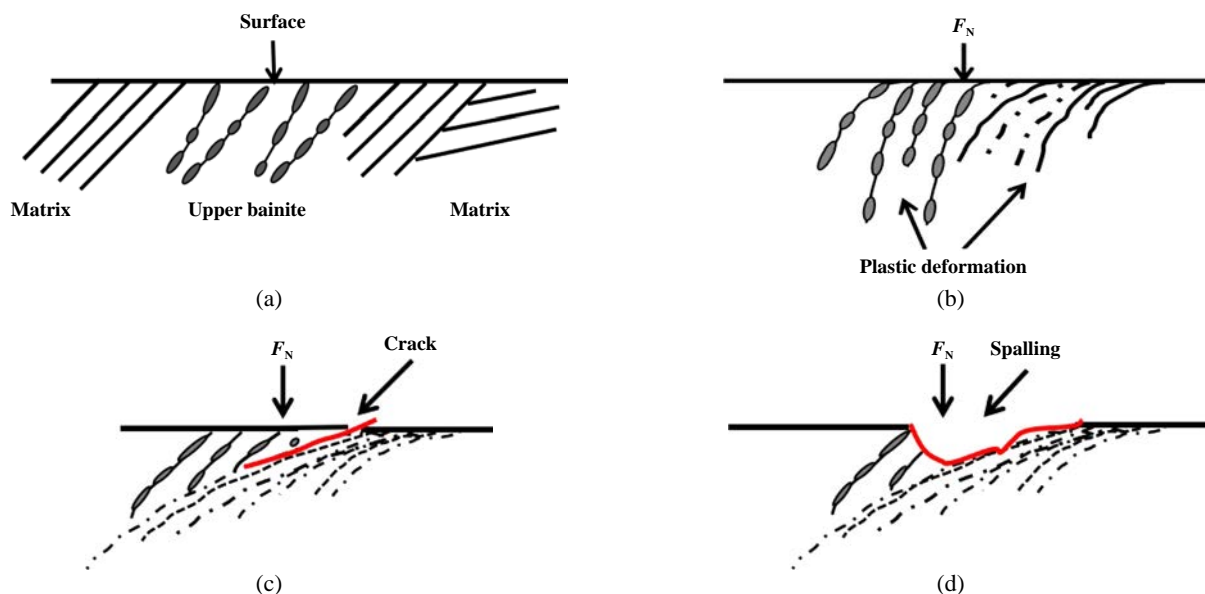


Fig. 9 RCF failure model of wheel steel with non-uniform microstructure

图9 不均匀组织车轮钢RCF失效模型

剧,其正常组织已趋向纤维化,其渗碳体的片层间距明显减小,且出现了断裂、破碎和溶解[见图6(c)];而上贝氏体中的渗碳体略有细化,但仍然呈短棒状或颗粒状,其铁素体有所拉长,层状间距有所减小,总体变形程度仍不及正常组织明显[见图6(a)].上贝和车轮正常组织变形的不协调导致两者组织边界形成应力集中,进而诱发并促使疲劳裂纹的萌生和扩展,如图9(c)所示;主RCF裂纹受接触应力作用其边缘开始出现分支裂纹,部分分支裂纹垂直RCF主裂纹穿过上贝组织向试样表面传播,当RCF分支裂纹扩展到接触表面,形成了剥落,导致车轮钢出现RCF失效,如图9(d)所示。

## 4 结论

a. 车轮踏面不均匀组织区域在油介质下的RCF极限为1 074 MPa, 低于车轮轮辋基体(磨耗到限)正常组织区域的RCF极限(1 112 MPa)。

b. 车轮踏面不均匀组织区域存在大量的上贝氏体,上贝氏体组织的微观组织结构与车轮基体区域正常的珠光体+先共析铁素体组织存在显著区别,破坏了车轮正常组织的连续性,引起了正常组织的不均匀。

c. 上贝氏体的原始硬度、弹性极限高于正常组织,塑性极限小于正常组织,在轮轨接触应力的作用下,上贝氏体组织与正常组织弹-塑性变形的不协调导致两者组织边界处产生应力集中,进而诱发并促进了不均匀组织区域疲劳裂纹的萌生及扩展,加快了车轮RCF损伤的出现。

## 参考文献

- [1] Bevan A, Molyneux-Berry P, Eickhoff B, et al. Development and validation of a wheel wear and rolling contact fatigue damage model[J]. *Wear*, 2013, 307(1-2): 100–111. doi: 10.1016/j.wear.2013.08.004.
- [2] Li Xia, Jin Xuesong, Wen Zefeng, et al. A new integrated model to predict wheel profile evolution due to wear[J]. *Wear*, 2011, 271(1-2): 227–237. doi: 10.1016/j.wear.2010.10.043.
- [3] Liu Yingbin, Gong Yanhua, Wang Qiang, et al. Evaluation of rolling contact fatigue crack of train wheels[J]. *Tribology*, 2020, 40(3): 305–313 (in Chinese) [刘颖宾, 宫彦华, 王强, 等. 列车车轮滚动接触疲劳裂纹评价研究[J]. *摩擦学学报*, 2020, 40(3): 305–313]. doi: 10.16078/j.tribology.2019210.
- [4] Cvetkovski K, Ahlström J. Characterisation of plastic deformation and thermal softening of the surface layer of railway passenger wheel treads[J]. *Wear*, 2013, 300(1-2): 200–204. doi: 10.1016/j.wear.2013.01.094.
- [5] Sangid M D. The physics of fatigue crack initiation[J]. *International Journal of Fatigue*, 2013, 57: 58–72. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2012.10.009.
- [6] Ekberg A, Kabo E, Andersson H. An engineering model for prediction of rolling contact fatigue of railway wheels[J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2002, 25(10): 899–909. doi: 10.1046/j.1460-2695.2002.00535.x.
- [7] Zhong W, Hu J J, Li Z B, et al. A study of rolling contact fatigue crack growth in U75V and U71Mn rails[J]. *Wear*, 2011, 271(1-2): 388–392. doi: 10.1016/j.wear.2010.10.071.
- [8] Zhao Xueqin, Wang Wenjian, Zhong Wen, et al. Study on coupling relation between rolling fatigue crack and wear of rail[J]. *Journal of the China Railway Society*, 2009, 31(2): 84–87 (in Chinese) [赵雪芹, 王文健, 钟雯, 等. 钢轨滚动疲劳裂纹与磨损耦合关系研究[J]. *铁道学报*, 2009, 31(2): 84–87]. doi: 10.3969/j.issn.1001-8360.2009.02.016.
- [9] Liu Chunpeng, Pan Jinzhi, Liu Pengtao, et al. Influence of original microstructure on rolling contact fatigue property of D2 wheel steel[J]. *Wear*, 2020, 456–457: 203380. doi: 10.1016/j.wear.2020.203380.
- [10] Zhang Guanzhen, Liu Chunpeng, Ren Ruiming, et al. Effect of nonuniform microstructure on wear property of ER8 wheel steel[J]. *Wear*, 2020, 458–459: 203416. doi: 10.1016/j.wear.2020.203416.
- [11] Wang Yanpeng, Ding Haoqiao, Zou Qiang, et al. Research progress on rolling contact fatigue of railway wheel treads[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(5): 120–128 (in Chinese) [王延朋, 丁昊昊, 邹强, 等. 列车车轮踏面滚动接触疲劳研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(5): 120–128]. doi: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.015.
- [12] Zhong Wen, Dong Lin, Wang Yu, et al. A comparative investigation between rolling contact fatigue and wear of high-speed and heavy-haul railway[J]. *Tribology*, 2012, 32(1): 96–101 (in Chinese) [钟雯, 董霖, 王宇, 等. 高速与重载铁路的疲劳磨损对比研究[J]. *摩擦学学报*, 2012, 32(1): 96–101]. doi: 10.16078/j.tribology.2012.01.016.
- [13] He Chenggang, Zhou Guiyuan, Wang Juan, et al. Effect of curve radius of rail on rolling contact fatigue properties of wheel steel[J]. *Tribology*, 2014, 34(3): 256–261 (in Chinese) [何成刚, 周桂源, 王娟, 等. 曲率半径对车轮滚动接触疲劳性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2014, 34(3): 256–261]. doi: 10.16078/j.tribology.2014.03.016.
- [14] Yang Shanjie, Ren Ruiming, Chen Chunhuan, et al. Microstructure analysis of deformed white etching layer on wheel flange of high speed train[J]. *Tribology*, 2016, 36(5): 622–628 (in Chinese) [杨姗洁, 任瑞铭, 陈春焕, 等. 动车组车轮轮缘塑性变形白层组织分析[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(5): 622–628]. doi: 10.16078/j.tribology.2016.05.013.
- [15] Bower A F. The influence of crack face friction and trapped fluid on surface initiated rolling contact fatigue cracks[J]. *Journal of Tribology*, 1988, 110(4): 704–711. doi: 10.1115/1.3261717.
- [16] Zhao Xiangji, Ma Lei, Guo Jun, et al. The effect of round defects on rolling contact fatigue characteristics of rail materials under dry-wet conditions[J]. *Tribology*, 2017, 37(4): 544–550 (in Chinese) [赵相

- 吉, 马蕾, 郭俊, 等. 干-水态下圆形硌伤对钢轨材料滚动接触疲劳特性影响[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(4): 544–550. doi: 10.16078/j.tribology.2017.04.017.
- [17] Makino T, Kato T, Hirakawa K. The effect of slip ratio on the rolling contact fatigue property of railway wheel steel[J]. International Journal of Fatigue, 2012, 36(1): 68–79. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2011.08.014.
- [18] Ekberg A, Kabo E. Fatigue of railway wheels and rails under rolling contact and thermal loading—an overview[J]. Wear, 2005, 258(7-8): 1288–1300. doi: 10.1016/j.wear.2004.03.039..
- [19] Huang Yubin, He Chenggang, Ma Lei, et al. Experimental study on initiation of surface fatigue crack of wheel material under dry condition[J]. Tribology, 2016, 36(2): 194–200 (in Chinese) [黄育斌, 何成刚, 马蕾, 等. 干态下车轮材料表面疲劳裂纹萌生试验研究[J]. 摩擦学学报, 2016, 36(2): 194–200]. doi: 10.16078/j.tribology.2016.02.008.
- [20] Bogdański S, Lewicki P. 3D model of liquid entrapment mechanism for rolling contact fatigue cracks in rails[J]. Wear, 2008, 265(9-10): 1356–1362. doi: 10.1016/j.wear.2008.03.014.
- [21] Zhou Tingwei, Zhao Hai, Zhou Hongwei, et al. Influences of microstructure on rolling-slip contact fatigue wear properties of high-speed wheel steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(11): 110–117 (in Chinese) [周霆伟, 赵海, 周红伟, 等. 原始组织对高速车轮钢滚滑接触疲劳磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(11): 110–117]. doi: 10.13289/j.issn.1009-6264.2020.0176.
- [22] Chen Shuiyou, Liu Jihua, Guo Jun, et al. Effect of wheel material characteristics on wear and fatigue property of wheel-rail[J]. Tribology, 2015, 35(5): 531–537 (in Chinese) [陈水友, 刘吉华, 郭俊, 等. 车轮材料特性对轮轨磨损与疲劳性能影响的研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(5): 531–537]. doi: 10.16078/j.tribology.2015.05.003.
- [23] Li Gen, Hong Zhiyuan, Yan Qingzhi. The influence of microstructure on the rolling contact fatigue of steel for high-speed-train wheel[J]. Wear, 2015, 342-343: 349–355. doi: 10.1016/j.wear.2015.10.002.
- [24] Liu Chunpeng, Liu Pengtao, Pan Jinzhi, et al. Effect of pre-wear on the rolling contact fatigue property of D2 wheel steel[J]. Wear, 2020, 442-443: 203154. doi: 10.1016/j.wear.2019.203154.
- [25] Zhang Guanzhen, Ren Ruiming, Yin Hongxiang, et al. Characteristics and causes of abnormal microstructure in EMU wheels[J]. China Railway Science, 2020, 41(4): 108–115 (in Chinese) [张关震, 任瑞铭, 尹鸿祥, 等. 动车组车轮异常组织特征及成因[J]. 中国铁道科学, 2020, 41(4): 108–115]. doi: 10.3969/j.issn.1001-4632.2020.04.13.
- [26] Gao Bo, Tan Zhunli, Liu Zinan, et al. Influence of non-uniform microstructure on rolling contact fatigue behavior of high-speed wheel steels[J]. Engineering Failure Analysis, 2019, 100: 485–491. doi: 10.1016/j.engfailanal.2019.03.002.
- [27] Zhang Guanzhen, Ren Ruiming, Wu Si, et al. Influence of non-uniform microstructure on shelling damage of wheel tread for high speed EMU[J]. China Railway Science, 2019, 40(5): 80–86 (in Chinese) [张关震, 任瑞铭, 吴斯, 等. 不均匀组织对高速动车组车轮踏面剥离损伤的影响[J]. 中国铁道科学, 2019, 40(5): 80–86]. doi: 10.3969/j.issn.1001-4632.2019.05.11.
- [28] Suresh S. Fatigue of materials[M]. Beijing: National Defense of Industry Press, 1999.
- [29] Liu Chunpeng, Ren Ruiming, Liu Deyi, et al. An EBSD investigation on the evolution of the surface microstructure of D2 wheel steel during rolling contact fatigue[J]. Tribology Letters, 2020, 68: 47(1–11). doi: 10.1007/s11249-020-1277-1.
- [30] Wang Shuaishuai, Zhao Xiujuan, Liu Pengtao, et al. Investigation of the relation between rolling contact fatigue property and microstructure on the surface layer of D2 wheel steel[J]. Materials Sciences and Applications, 2019, 10(8): 509–526. doi: 10.4236/msa.2019.108037.
- [31] Franklin F J, Kapoor A. Modelling wear and crack initiation in rails[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part F: Journal of Rail and Rapid Transit, 2007, 221(1): 23–33. doi: 10.1243/0954409jrrt60.
- [32] Chen Hu, Zhang Chi, Liu Wenbo, et al. Microstructure evolution of a hypereutectoid pearlite steel under rolling-sliding contact loading[J]. Materials Science and Engineering:A, 2016, 655: 50–59. doi: 10.1016/j.msea.2015.12.082.
- [33] Xie Y J, Hu X Z, Wang X H, et al. A theoretical note on mode-I crack branching and kinking[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2011, 78(6): 919–929. doi: 10.1016/j.engfracmech.2011.01.023. doi: 10.1016/j.engfracmech.2011.01.023.
- [34] Hamada S, Sasaki D, Ueda M, et al. Fatigue limit evaluation considering crack initiation for lamellar pearlitic steel[J]. Procedia Engineering, 2011, 10: 1467–1472. doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.024.
- [35] Guan Mingfei, Yu Hao. Fatigue crack growth behaviors in hot-rolled low carbon steels: a comparison between ferrite-pearlite and ferrite-bainite microstructures[J]. Materials Science and Engineering:A, 2013, 559: 875–881. doi: 10.1016/j.msea.2012.09.036.
- [36] Suresh S. Fatigue of Materials[M]. New York: Cambridge University Press, 1991.
- [37] Knothe K, Liebelt S. Determination of temperatures for sliding contact with applications for wheel-rail systems[J]. Wear, 1995, 189(1-2): 91–99. doi: 10.1016/0043-1648(95)06666-7.
- [38] Dakshinamurthy M, Ma A. Crack propagation in TRIP assisted steels modeled by crystal plasticity and cohesive zone method[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2018, 96: 545–555. doi: 10.1016/j.tafmec.2018.06.005.
- [39] Avramovic-Cingara G, Ososkov Y, Jain M K, et al. Effect of martensite distribution on damage behaviour in DP600 dual phase steels[J]. Materials Science and Engineering:A, 2009, 516(1-2): 7–16. doi: 10.1016/j.msea.2009.03.055.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020196

# 沙水润滑下纳米改性NBR材料的摩擦学性能

周新聪<sup>1,2</sup>, 杨超振<sup>1,2</sup>, 黄健<sup>1,2\*</sup>, 刘学申<sup>1,2</sup>

(1. 武汉理工大学 能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430063;

2. 武汉理工大学 国家水运安全工程技术研究中心, 湖北 武汉 430063)

**摘要:** 丁腈橡胶(NBR)是一种优异的水润滑减摩耐磨材料,但硬质颗粒的介入对其产生较大的材料损失.利用硅烷偶联剂TESPT改性纳米SiO<sub>2</sub>颗粒,并填充至NBR基体,获得改性纳米SiO<sub>2</sub>/NBR标记为NBR-1.改性后的纳米SiO<sub>2</sub>颗粒在NBR基体中均匀分散.将纳米SiO<sub>2</sub>颗粒、微米SiO<sub>2</sub>颗粒填充至NBR基体标记为NBR-2、NBR-3作为对照组.三种复合材料在武汉理工大学自制的SSB-100型摩擦磨损试验机上进行沙水润滑工况下的摩擦磨损试验.结果表明:三种复合材料在沙水工况下摩擦系数均随载荷和转速的增加而下降.在相同的载荷和转速条件下,NBR-1的摩擦性能最为优异.对比三种材料的耐沙磨损性能,沙粒对NBR表面的磨损主要为犁沟磨损,NBR-2和NBR-3材料磨损量远远大于NBR-1,NBR-1材料更适用于含沙水区域.

**关键词:** 丁腈橡胶; 水润滑尾轴承; 纳米改性; 沙粒; 摩擦磨损

**中图分类号:** U668.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0564-08

## Tribological Behavior of Nano-Modified NBR Materials in Sand Water-Lubricated Conditions

YANG Chaozhen<sup>1,2</sup>, YANG Chaozhen<sup>1,2</sup>, HUANG Jian<sup>1,2\*</sup>, LIU Xueshen<sup>1,2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Wuhan University of Technology, Hubei Wuhan 430063, China

2. National Engineering Research Center for Water Transportation Safety, Wuhan University of Technology, Hubei Wuhan 430063, China)

**Abstract:** Nitrile butadiene rubber (NBR) is widely used in water-lubricated material because of its excellent anti-friction and wear-resistant performance. NBR is severely worn in water containing sand particles. Nano-SiO<sub>2</sub> particles were modified by the silane coupling agent TESPT and filled into the NBR matrix, labeled as NBR-1. The modified nano-SiO<sub>2</sub> particles were uniformly dispersed in the NBR matrix. The nano-SiO<sub>2</sub> particles and micron SiO<sub>2</sub> particles were filled into the NBR matrix, labeled NBR-2 and NBR-3 as the control group. The three composite materials were subjected to friction and wear tests under sand water-lubricated conditions on the SSB-100 tribo-tester made by Wuhan University of Technology. The results showed that the friction coefficient of the three composite materials decreased as the load and sliding velocity increased under sand water-lubricated conditions. NBR-1 had the best friction performance under the same working conditions. Comparing to the sand water-lubricated wear of the three materials, the wear of composite materials was mainly furrow wear. The material loss of NBR-2 and NBR-3 was much greater than that of NBR-1, and NBR-1 material was more suitable for sandy water areas.

**Key words:** nitrile butadiene rubber (NBR); water-lubricated stern tube bearings; nano-modification; sand; friction and wear

Received 11 September 2020, revised 7 November 2020, accepted 8 November 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: huangfeihong@whut.edu.cn, Tel: +86-13667162352.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51579198) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2021-IVA-004B).

国家自然科学基金项目(51579198)和中央高校基本科研业务费资助(2021-IVA-004B)资助.

丁腈橡胶(NBR)分子结构中存在极性腈基(-CN)和反式-1,4结构,具有较优异的耐油、耐热和耐磨等性能,广泛应用于交通、机械行业<sup>[1-3]</sup>。船舶水润滑尾轴承严峻的工作条件与丁腈橡胶的性能相匹配<sup>[4-5]</sup>。但是随着现代工业化的发展,超高分子量聚乙烯材料、陶瓷材料等各类水润滑尾轴承材料的涌现,丁腈橡胶在水润滑尾轴承的应用对其性能提出更高的要求<sup>[6-7]</sup>。

水润滑尾轴承在尾轴不平衡作用下导致严重的摩擦损耗,但是沙粒对水润滑尾轴承的侵害也不可忽视。我国长江流域含有大量的泥沙,水润滑尾轴承在该流域的实际应用存在较大困难。许全喜等<sup>[8]</sup>统计长江上游的水流含沙量,发现长江水域部分地区平均质量含沙量超过1.1%。Yuan等<sup>[9]</sup>依据长江流域含沙量研究沙粒粒径以及运行工况对丁腈橡胶的耐磨性影响,试验结果表明23和48  $\mu\text{m}$ 粒径沙粒对丁腈橡胶会产生持续的摩擦效应,丁腈橡胶的磨耗因沙粒的存在而增大。

纳米粒子补强橡胶是利用纳米粒子的表面效应和体积效应来提高纳米粒子与橡胶大分子之间的作用力,不同的纳米填料将赋予橡胶不同的补强效果,以达到预期的耐磨、耐寒和耐撕裂等性能<sup>[10-11]</sup>。碳纳米管具有良好的导电、传热和力学性能。赵鑫等<sup>[12]</sup>利用丙烯酸法改性碳纳米管填充丁腈橡胶基体,发现丙烯酸法改性碳纳米管填充丁腈橡胶不仅能够提高丁腈橡胶的导电性能和传热性能,并且有效改善丁腈橡胶的高温力学性能。此外,碳的其他异构体纳米材料如石墨烯、石墨与丁腈橡胶形成复合材料,对丁腈橡胶的物理机械性能均有不同程度的提高<sup>[13-14]</sup>。具有自润滑性能的纳米填料添加至丁腈橡胶基体对丁腈橡胶的摩擦磨损性能有显著提高。Dong等<sup>[15]</sup>制备 $\text{MoS}_2$ /丁腈橡胶复合材料,发现 $\text{MoS}_2$ 的自润滑效应能够降低复合材料的摩擦系数,球状纳米 $\text{MoS}_2$ 能够对复合材料的摩擦振动和噪声也有良好的影响。纳米 $\text{SiO}_2$ 具有优越

的稳定性、触变性和增稠性,并且比表面积大、成本低、机械性能优异,是一种优良的耐磨补强材料<sup>[16-17]</sup>。Nozomu Suzuki等<sup>[18]</sup>研究了 $\text{SiO}_2$ /丁腈橡胶复合材料的力学性能,试验结果表明丙烯腈与 $\text{SiO}_2$ 表面的羟基之间形成的氢键能够改善复合材料的力学性能,但是不同份数的 $\text{SiO}_2$ 在复合材料基体中因团聚现象而对复合材料的性能改善有较大差异。康新尉等<sup>[19]</sup>填充纳米 $\text{SiO}_2$ 至硅橡胶基体,发现 $\text{SiO}_2$ 含量低于40份/100份的复合材料填料网络疏松且不均匀。纳米颗粒表面因易与临近原子配位而极易产生团聚现象,与基体材料共混增强效果与预期相差甚远<sup>[20]</sup>。因此,需对纳米颗粒进行表面改性,提高其在复合材料中的分散性以达到预期的材料补强效果。

本文作者采用硅烷偶联剂TESPT改性纳米 $\text{SiO}_2$ ,使纳米 $\text{SiO}_2$ 在丁腈橡胶基体中分散均匀。将改性后的纳米 $\text{SiO}_2$ 、未改性纳米 $\text{SiO}_2$ 、微米 $\text{SiO}_2$ 分别与丁腈橡胶基体形成复合材料,在SSB-100型摩擦磨损试验机上探究三种复合材料在沙水润滑条件下的摩擦磨损性能,以期获取耐沙磨损的丁腈橡胶复合材料,为实际船舶水润滑尾轴承材料的设计提供参考。

## 1 试验材料的制备

### 1.1 改性纳米 $\text{SiO}_2$ 的制备

图1为改性 $\text{SiO}_2$ 的制备流程,原理是利用硅烷偶联剂TESPT的乙氧基团水解特性,使TESPT富含羟基并与 $\text{SiO}_2$ 表面的羟基进行缩合反应。水解后的硅烷偶联剂TESPT与纳米 $\text{SiO}_2$ 形成键连,从而使得 $\text{SiO}_2$ 颗粒的团聚性降低。试验所用纳米 $\text{SiO}_2$ 原生粒径约为20 nm。

### 1.2 复合材料的制备与测试

复合材料的制备流程如图2所示。通过使用溶液共混和机械共混的方法制备纳米 $\text{SiO}_2$ 、微米 $\text{SiO}_2$ 及改性纳米 $\text{SiO}_2$ (质量分数均为10%)丁腈橡胶混合胶料,

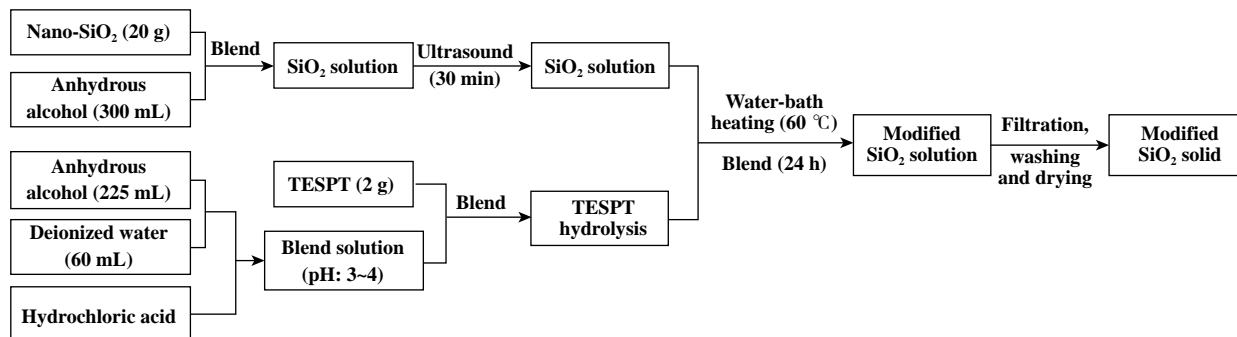


Fig. 1 Preparation of modified nano- $\text{SiO}_2$

图1 改性纳米 $\text{SiO}_2$ 的制备流程



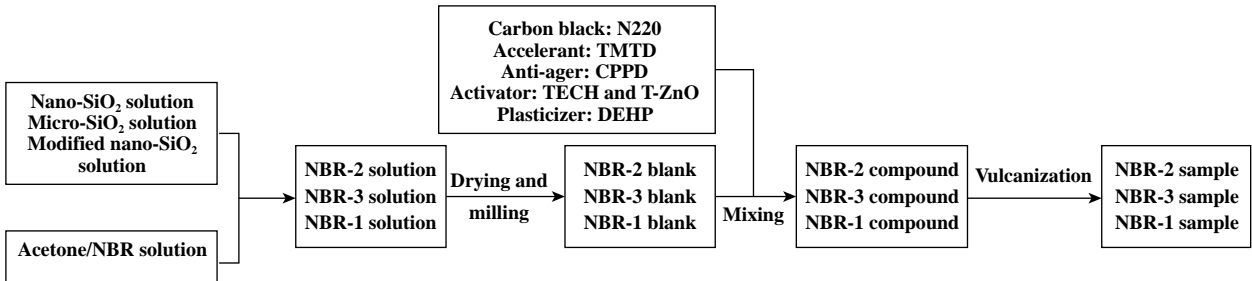


Fig. 2 Preparation of composites  
图 2 复合材料的制备流程

其中微米SiO<sub>2</sub>原生粒径约为1 μm. 复合材料制备完成后测量其重要力学性能, 结果列于表1中. NBR-1复合材料中的SiO<sub>2</sub>经TESPT改性后在丁腈橡胶基体中分散均匀<sup>[21]</sup>.

2 试验设备和方案

2.1 摩擦磨损试验机

摩擦磨损试验在武汉理工大学自制SSB-100型环-块摩擦磨损试验机上进行, 如图3所示. 试验机由变频电机、联轴器、轴支座、底座、环-块摩擦副、三维力学传感器、加载装置、水箱、水泵及水管和搅拌器等组成. 三维力学传感器能够测量轴向、周向和径向3个方向的力, 进而获取摩擦系数. 为实现沙水润滑工况,

采用搅拌器混合沙粒和水, 通过水泵及水管泵送至摩擦副, 考虑到运输过程中含沙量的损失, 测量实际出水口水流的质量含沙量. 试验所用泥沙来自长江流域, 主要成分为石英.

2.2 试验方案

研究三种复合材料在沙水润滑条件不同载荷和转速下的摩擦学特性. 试验主要分为摩擦、磨损试验. 所用试样及铜轴在试验前均经过1 200目砂纸进行抛光. 摩擦试验设计参数列于表2中, 磨合周期设为30 min, 各工况运行6 min, 每两分钟采集1次数据, 采集频率为1.6 kHz. 每个试样做1次重复试验. 磨损试验在0.15 m/s、0.8 MPa的条件下进行8 h. 磨损试验结束后, 每个NBR试样用酒精清洗表面残留铜屑和沙粒, 烘干后利

表 1 复合材料重要力学性能  
Table 1 Important mechanical properties of composites

Material	Hardness (Shore A)	Tensile strength/MPa	Elongation at break	Permanent set at break
NBR-1	78	25.3	316%	8%
NBR-2	79	24.0	360%	11%
NBR-3	78	25.0	372%	12%

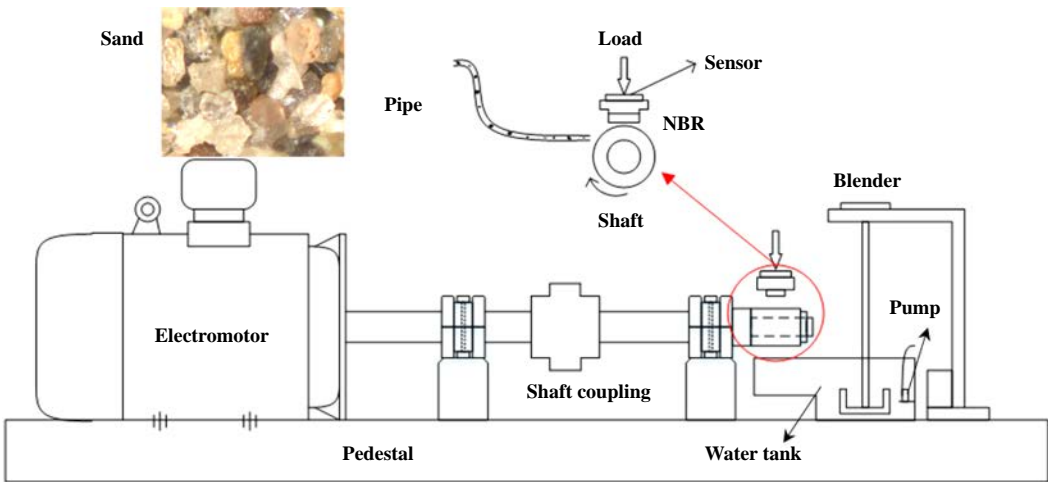


Fig. 3 The SSB-100 block-on-ring tribo-tester  
图 3 SSB-100型环-块摩擦磨损试验机

表 2 摩擦试验设计  
Table 2 Scheme of friction test

Variables	Values
Velocity/(m/s)	0.05、0.07、0.10、0.15、0.26、0.39、0.65、0.91
Applied load/MPa	0.4、0.8、1.2
Water temperature/℃	23±1
Sand size/μm	48
Mass sediment content/%	8

用激光共聚焦测量试样磨损量及表面形貌. 本文中采用表面粗糙度常用表征参数算术平均高度 $S_a$ 和纹理特征比 $S_{tr}^{[22]}$ .

3 结果与讨论

3.1 摩擦系数

图4列出三种材料随载荷和转速变化的平均摩擦系数. 从图4中可知即使是在沙水润滑条件下, 平均摩擦系数随转速的变化仍符合Stribeck曲线. 润滑水在低速条件下仅有少量进入摩擦副, 难以形成稳定的润滑水膜, 即边界润滑. 此外, 沙粒在低速条件下进入摩擦副产生持续的摩擦接触, 造成NBR摩擦系数显著增加. 随着铜轴滑动速度的增加, 润滑水膜逐渐完善并且沙粒更容易被清洗出摩擦副, 使得摩擦系数迅速下降并趋于稳定. 载荷的增加也会导致摩擦系数的下降, 载荷增加会导致NBR形变量增加, NBR与铜轴表面接触面积增大, 从而使单位面积承载减小, 摩擦系数下降. 另一方面可能是因为NBR的形变量增大以及水膜厚度的减小, 阻碍沙粒进入摩擦副, 防止沙粒与NBR的过多摩擦接触.

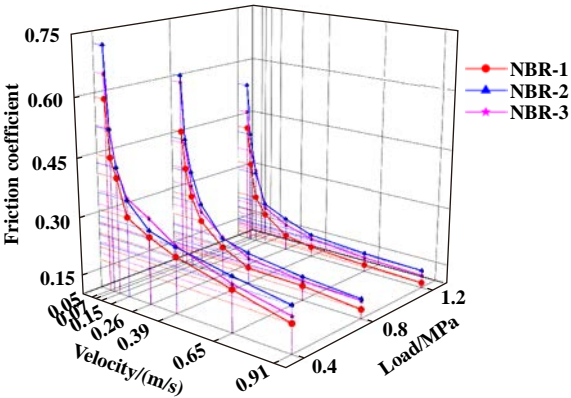


Fig. 4 Variation of friction coefficients at the different working conditions

图 4 不同载荷和速度下三种材料的平均摩擦系数

NBR-1复合材料在沙水润滑条件下的摩擦性能优于NBR-2和NBR-3两种复合材料. 纳米颗粒补强橡

胶以与橡胶大分子形成交联网络、纳米粒子填充橡胶大分子缺陷为主. 微米颗粒由于其粒径较大, 表面活性低, 因此补强效果不如改性纳米颗粒. 但是在沙水润滑的条件下, NBR-3复合材料表面与沙粒摩擦接触, 微米颗粒因其大粒径更容易阻碍同为微米级沙粒的嵌入, 减少NBR-3复合材料的嵌入摩擦. 纳米SiO<sub>2</sub>颗粒表面含有富羟基, 易形成与NBR基体结合性较差的硬质团聚体. NBR-2复合材料表层的团聚体在沙粒的作用下更容易脱落, 与沙粒一起破坏润滑水膜, 并且脱落的凹坑容易进入沙粒产生嵌入摩擦. 因此, 相比NBR-3复合材料, NBR-2复合材料的摩擦系数更大. NBR-2和NBR-3复合材料在低速条件下出现摩擦系数交叉现象, 推测原因认为是低速条件下基体中的微米颗粒使得沙粒在摩擦区域滞留时间过长, 导致NBR-3复合材料摩擦系数在该条件下大于NBR-2复合材料. NBR-1复合材料弥补了以上两种材料的不足, 改性纳米SiO<sub>2</sub>在NBR基体中分散均匀, 基本无大颗粒存在, 能够与NBR及形成致密的交联网络. 当沙粒与NBR-1复合材料表层接触, 复合材料优异的分子间相互作用力能够阻碍沙粒的嵌入, 从而获得较低的摩擦系数.

3.2 磨损量

三种复合材料经磨损试验结束后利用激光共聚焦测量其表面磨损体积, 如图5所示. NBR-2复合材料表面材料损失最为严重, 约为NBR-1复合材料表面材料损失的1.6倍. 纳米SiO<sub>2</sub>颗粒团聚形成的团聚体与NBR基体的结合能力减弱, 当沙粒与团聚体碰撞会导致团聚体的脱落, 表面形成团聚体凹坑. 沙粒持续进入摩擦副, 对团聚体脱落产生的凹坑更容易嵌入其中, 铜轴旋转引起的切向力使得沙粒对该凹坑形成犁沟磨损, 表面材料磨损严重. 表1结果表明NBR-2复合材料的拉伸强度低于另外两种复合材料, 当沙粒与NBR-2表面摩擦接触, 两者间相互作用力超过该材料的拉伸强度, 从而引起材料的撕裂与剥落. 单个微米颗粒在NBR基体中的补强能力远不如单个纳米颗粒, 这是由粒子的小尺寸效应引起的<sup>[21]</sup>. 微米颗粒虽然粒径较大, 表面能低, 但是在NBR基体中较为分散, 使得NBR-3复合材料的拉伸强度高于NBR-2(见表2). 沙粒进入NBR-3复合材料摩擦副, 难以形成深度的犁沟磨损. NBR-1复合材料表现优异的补强能力, 纳米SiO<sub>2</sub>颗粒与NBR基体结合力能够阻碍沙粒对NBR-1复合材料的嵌入, 此外, 沙粒对NBR-1复合材料表层的摩擦也因复合材料分子间作用力的增加而使得材料不容易被沙粒磨损, 纳米改性SiO<sub>2</sub>颗粒填充NBR更有利于

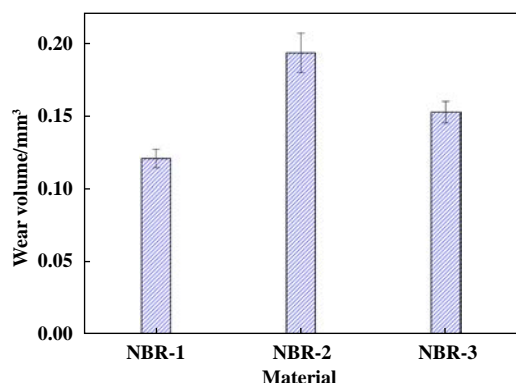


Fig. 5 Wear volume of three materials under sand water-lubricated conditions

图5 三种材料在沙水润滑条件下的磨损体积

增强NBR的耐磨性. 从纳米和微米颗粒补强NBR的角度来看, 颗粒的小尺寸效应对于NBR材料的耐沙水磨损有很大作用, 纳米SiO<sub>2</sub>颗粒分散均匀补强NBR材料对NBR的耐沙水磨损体积约是微米SiO<sub>2</sub>颗粒补强NBR材料的1.25倍.

### 3.3 表面轮廓曲线

图6所示为三种材料磨损后经激光共聚焦测量表面轮廓曲线, 三种复合材料有一段平行于基准线的中间磨损区域, 而在边缘区域呈现较大的不平整度. 这是因为复合材料中间是高承压区, 水膜的建立相对比较完善, 并且水膜承载能力较强, 沙粒不易破坏水膜的连续性. 沙粒对高承压区的磨损应为持续的犁沟磨损, 因此NBR复合材料在高承压区形成平整的刮痕. 复合材料中间区域的承压导致两边形变量的增大, 因此边缘区域水膜不具备良好的承载能力.

由于材料本身的拉伸强度有限, 当形变量过大, 沙粒赋予该区域的作用力会引起材料表面的撕裂, 复合材料表面产生裂纹, 形成连续的凸峰和凹谷. NBR-2复合材料形变区域较大, 并且凸峰和凹谷较为突出. 纳米SiO<sub>2</sub>颗粒团聚体本身与NBR基体的结合能力较弱, 在周边橡胶大分子挤压作用下很容易凸起, 并与沙粒接触脱落, 因此, 在两侧形变区很容易形成凸峰和凹谷. 中间承压区会抑制团聚体的脱落, 使得表面相对平整. NBR-3复合材料形变区有凸峰和凹谷的原因与NBR-2复合材料基本一致, 但是单个微米SiO<sub>2</sub>颗粒与NBR基体的结合能力优于SiO<sub>2</sub>团聚体, 相比较NBR-2复合材料, NBR-3复合材料表面轮廓曲线表面的凸峰和凹谷较少. NBR-1复合材料整体性能优于NBR-2和NBR-3, 从图6中可以看出NBR-1复合材料表面仅有少量凸峰, 表面轮廓曲线整体呈现弧状. 此外,

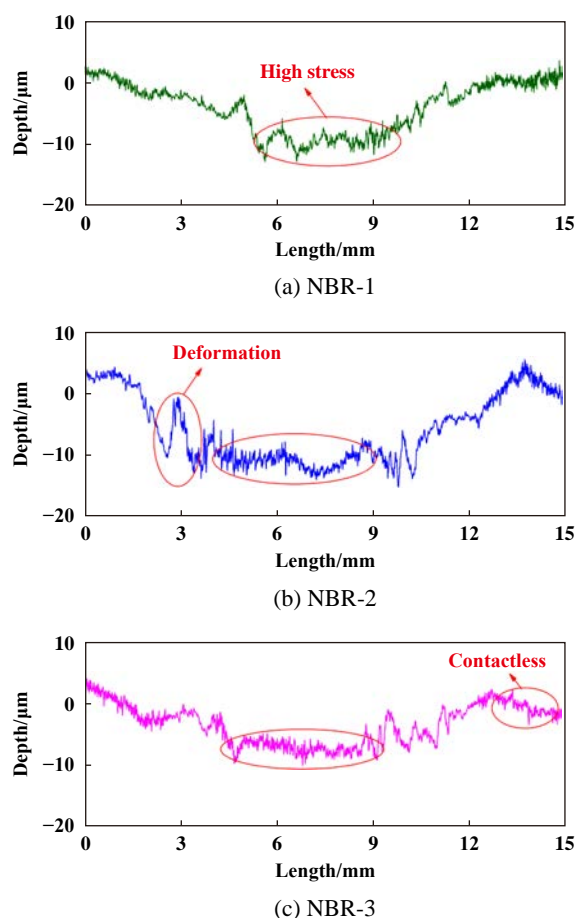


Fig. 6 Surface profile curves of three materials

图6 三种材料表面轮廓曲线

无接触区表面没有明显的凸起. 这是由于纳米颗粒良好的补强效果使NBR-1复合材料拥有更好的抗撕裂能力, 使得NBR-1复合材料表面在磨损过后所产生的不平整度较低.

### 3.4 表面形貌

图7为三种材料磨损后, 经酒精超声清洗并烘干后测量表面形貌. 可以看出复合材料表面即使经过清洗, 表层仍有嵌入型沙粒残留, 说明沙粒对NBR材料的磨损是持久的影响. 沙粒对NBR表面的磨损以犁沟磨损为主, 三种复合材料表面均表现不同深度的犁沟. 复合材料表面不仅有平行于滑动方向的犁沟条纹, 在垂直于滑动方向三种复合材料也产生一系列脊状条纹, 称之为沙拉马赫条纹(Schallamach pattern)<sup>[23]</sup>, 沙马拉赫条纹在NBR-2复合材料中尤为明显. 此外, NBR-2复合材料表面有明显的圆形凹坑.

沙粒进入承压区与NBR复合材料产生摩擦接触, 少量沙粒会在载荷作用下嵌入NBR复合材料表面并滞留, 嵌入的沙粒对铜轴表面产生持续摩擦, 造成复合材料的快速损耗. 大部分沙粒会随着水膜的更替进



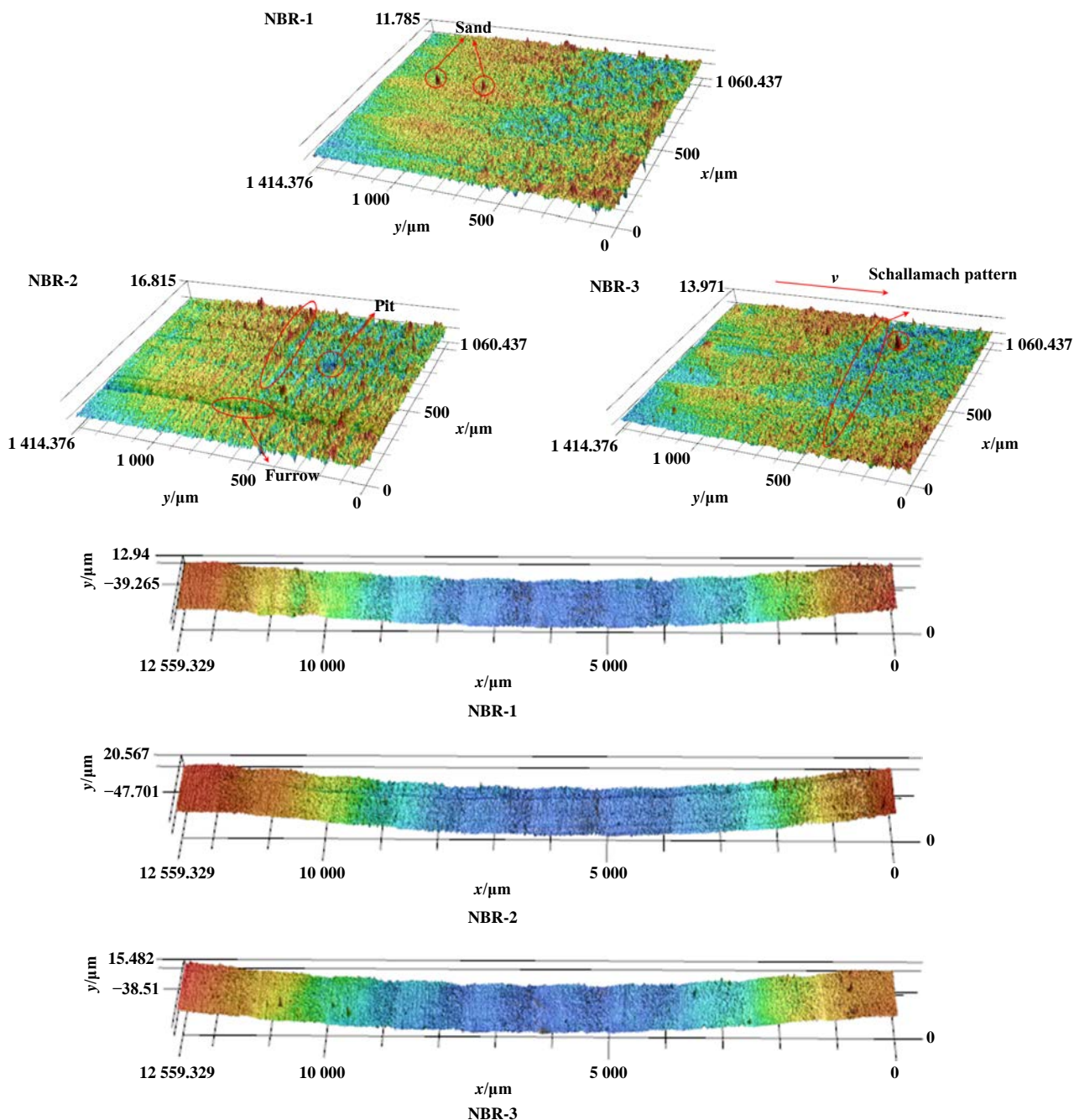


Fig. 7 Surface morphology of three materials after wear

图7 三种材料磨损后表面形貌

出摩擦接触区,在这个过程中沙粒对NBR复合材料表层产生切向作用力,当该作用力超过材料本身拉伸强度,材料表面形成切向犁沟. NBR-2复合材料由于拉伸强度低于NBR-1和NBR-3复合材料,表面犁沟磨损现象明显大于这两种复合材料. 沙粒对NBR复合材料产生切向作用力的同时会挤压复合材料表面,由于 $\text{SiO}_2$ 团聚体与橡胶大分子链结合力较弱,当沙粒对 $\text{SiO}_2$ 团聚体作用力大于 $\text{SiO}_2$ 团聚体与橡胶大分子链结合力时,  $\text{SiO}_2$ 大颗粒被挤压脱离橡胶基体,因此产生

NBR-2复合材料表层所示的凹坑结构. 而NBR-1和NBR-3复合材料因 $\text{SiO}_2$ 颗粒较为分散而没有明显的凹坑结构. 表面产生的凹坑结构使得后续进入的沙粒更容易对NBR-2复合材料产生切削,这也是图5中NBR-2复合材料磨损量远远高于另外两种复合材料的原因之一. NBR-3复合材料中微米级 $\text{SiO}_2$ 颗粒与NBR基体界面作用力较小, NBR-3复合材料表面出现宽的犁沟. 但是由于微米级 $\text{SiO}_2$ 颗粒阻碍了沙粒对NBR-3复合材料的嵌入接触,从而减小NBR-3复合材料的犁沟深度.

NBR-1复合材料中纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒具有良好的分散性与结合力,沙粒与NBR-1复合材料表面接触时,能够有效阻止材料的损耗。黏弹性是NBR材料的基本特性,磨粒磨损、疲劳磨损以及沙粒产生的犁沟磨损会产生横向撕裂切削,因此形成沙马拉赫条纹。NBR-2复合材料拉伸强度最低,抵抗撕裂能力较弱,表面形成明显的沙马拉赫条纹,而NBR-1复合材料因其优异的力学性能表面沙马拉赫条纹不明显。

### 3.5 表面粗糙度

图8示出三种材料的表面形貌参数, NBR-1复合材料算数平均高度 $S_a$ 最小, NBR-2复合材料拥有最大的 $S_a$ 数值和最小的纹理特征比 $S_{tr}$ 。改性纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒补强了NBR的力学性能,经磨损后表面无明显的犁沟,并且减少了由磨损产生的沙马拉赫条纹,表面整体较为光滑。NBR-3复合材料综合性能略低于NBR-1复合材料,在抗沙水磨损性能方面不如NBR-1复合材料,表面微米 $\text{SiO}_2$ 颗粒挤压脱落会造成算数平均高度 $S_a$ 的增加。NBR-2复合材料因其表面犁沟磨损严重,并且由于材料拉伸强度较差而产生的沙马拉赫条纹明显,其表面有较多凸起的沙马拉赫条纹使得算数平均高度 $S_a$ 远大于另外两种复合材料。NBR-2复合材料横向犁沟磨损以及纵向沙马拉赫条纹突出,使得该材料表面有明显的纹理方向性。

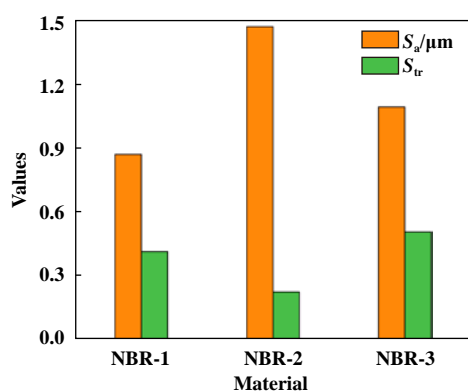


Fig. 8 Surface topography parameters  
图8 表面形貌参数

## 4 结论

a. 三种复合材料摩擦系数随载荷和转速变化趋势相同。随载荷和转速的增加,三种复合材料在沙水润滑条件下的摩擦系数均下降。

b. 沙粒对NBR复合材料的磨损以犁沟磨损为主。在承压区表现稳定的摩擦磨损,而在形变区则形成材料表层撕裂。

c. NBR复合材料表面由于磨损行为产生沙马拉赫条纹。沙马拉赫条纹的数量和高度与复合材料性能有关, NBR-2复合材料的沙马拉赫条纹最为明显。

d. 三种NBR复合材料以NBR-2复合材料的耐沙水磨损性能最差, NBR-1复合材料的耐沙水磨损性能最好,说明表面改性纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒补强NBR有助于提高其在沙水工况下的耐磨性。

## 参考文献

- [1] Liu Zenghui, Tan Jinzhu, Gao Xiaoquan. Effect of filled nano-aluminium oxide on friction and wear behavior of hydrogenated nitrile rubber[J]. Polymer materials science and engineering, 2020, 36(2): 60–67, 73 (in Chinese) [刘增辉, 谈金祝, 高小荃. 填充纳米氧化铝对氢化丁腈橡胶摩擦磨损行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(2): 60–67, 73]. doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2020.0037.
- [2] Chen Haochen. The research of the sequence structure and application of nitrile-butadiene rubber[D]. Qingdao: Qingdao University of science & Technology, 2019 (in Chinese) [陈昊诚. 丁腈橡胶的序列结构及应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019].
- [3] Dong Feng, Shen Mingxue, Peng Xudong, et al. Friction and wear behaviors of rubber sealing material against rough surface under starved-oil condition[J]. Tribology, 2016, 36(6): 687–694 (in Chinese) [董峰, 沈明学, 彭旭东, 等. 乏油环境下橡胶密封材料在粗糙表面上的摩擦磨损行为研究[J]. 摩擦学学报, 2016, 36(6): 687–694]. doi: 10.16078/j.tribology.2016.06.004.
- [4] Sheng Chenxing, Ma Cheng, Wu Zumin, et al. Comparison on friction and wear properties of different water lubricated stern bearing materials[J]. Lubrication Engineering, 2018, 43(8): 1–6 (in Chinese) [盛晨兴, 马成, 吴祖旻, 等. 不同水润滑尾轴承材料摩擦磨损性能比较[J]. 润滑与密封, 2018, 43(8): 1–6]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2018.08.001.
- [5] Dong Conglin, Yuan Chengqing, Bai Xiuqin, et al. Study on wear behaviour and wear model of nitrile butadiene rubber under water lubricated conditions[J]. RSC Advances, 2014, 4(36): 19034–19042. doi: 10.1039/c4ra01703j.
- [6] Wang Jiaxu, Feng Wei, Han Yanfeng, et al. Hydrophilic modification and water lubrication performance of NBR rubber UV/Ozone(UVO) treatment[J]. Tribology, 2019, 39(4): 463–469 (in Chinese) [王家序, 冯伟, 韩彦峰, 等. 丁腈橡胶紫外线臭氧照射亲水改性及其水润滑性能研究[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(4): 463–469]. doi: 10.16078/j.tribology.2018197.
- [7] Wang Qilei, Yang Fengyu, Yang Qian, et al. Comparison on tribological properties of NBR composites filled with nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and nano- $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ [J]. Tribology, 2010, 30(2): 128–134 (in Chinese) [王其磊, 杨逢瑜, 杨倩, 等. 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与纳米 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 填充丁腈橡胶复合材料的摩擦磨损性能比较[J]. 摩擦学学报, 2010, 30(2): 128–134]. doi: 10.16078/j.tribology.2010.02.



- 001.
- [8] Xu Quanxi, Shi Guoyu, Chen Zefang. Analysis of recent changing characteristics and tendency runoff and sediment transport in the upper reach of Yangtze River[J]. *Advances in Water Science*, 2004(4): 420–426 (in Chinese) [许全喜, 石国钰, 陈泽方. 长江上游近期水沙变化特点及其趋势分析[J]. *水科学进展*, 2004(4): 420–426]. doi: 10.3321/j.issn:1001-6791.2004.04.002.
- [9] Yuan Chengqing, Guo Zhiwei, Tao Wei, et al. Effects of different grain sized sands on wear behaviours of NBR/casting copper alloys[J]. *Wear*, 2017, 384-385: 185–191. doi: 10.1016/j.wear.2017.02.019.
- [10] Chen Jiawei. Mechanical properties of steel fibers and nano silica modified crumb rubber concrete subjected to elevated temperatures[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019 (in Chinese) [陈嘉伟. 高温中纤维纳米改性橡胶混凝土力学性能[D]. 郑州: 郑州大学, 2019].
- [11] Yuan Fei, Zheng Hongbing, Gong Guangbi. Preparation and properties of nitrile rubber/organo-modified montmorillonite nanocomposites[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2016, 39(4): 298–302 (in Chinese) [袁飞, 郑红兵, 龚光碧. 丁腈橡胶/有机改性蒙脱土纳米复合材料的制备与性能[J]. *合成橡胶工业*, 2016, 39(4): 298–302]. doi: 10.3969/j.issn.1000-1255.2016.04.010.
- [12] Zhao Xin. Effect of surface modified CNTs on thermal mechanics properties of NBR compounds[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019 (in Chinese) [赵鑫. 表面改性CNTs对NBR胶料热力学性能影响的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019].
- [13] Wang Chao, Zhou Xincong, Kuang Fuming, et al. Effect of carbon nanomaterials with different dimensions on friction and wear properties of water-lubricated rubber bearings[J]. *Lubrication Engineering*, 2020, 45(2): 35–39 (in Chinese) [王超, 周新聪, 况福明, 等. 不同维度碳纳米材料对水润滑橡胶轴承摩擦磨损性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2020, 45(2): 35–39]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2020.02.007.
- [14] Varghese T V, Ajith Kumar H, Anitha S, et al. Reinforcement of acrylonitrile butadiene rubber using pristine few layer graphene and its hybrid fillers[J]. *Carbon*, 2013, 61: 476–486. doi: 10.1016/j.carbon.2013.04.104.
- [15] Dong C, Yuan C, Wang L, et al. Tribological properties of water-lubricated rubber materials after modification by  $\text{MoS}_2$  nanoparticles[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 35023. doi: 10.1038/srep35023.
- [16] Wang Xiang, Wang Lei, Su Qiang, et al. Use of unmodified  $\text{SiO}_2$  as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 89: 52–60. doi: 10.1016/j.compscitech.2013.09.018.
- [17] Xia Lijian. Synthesis of the monodisperse nanosilica and study on the properties of reinforced rubber composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019 (in Chinese) [夏立建. 单分散纳米二氧化硅的合成及其补强橡胶复合材料的性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019].
- [18] Suzuki N, Ito M, Ono S. Effects of rubber/filler interactions on the structural development and mechanical properties of NBR/silica composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95(1): 74–81. doi: 10.1002/app.20800.
- [19] Kang Xinwei, Chen Le, Chen Feng, et al. Formation and structural characterization of filler network in  $\text{SiO}_2$ /silicone rubber composites system[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2020, 35(2): 55–62 (in Chinese) [康新尉, 陈乐, 陈凤, 等.  $\text{SiO}_2$ /硅橡胶复合体系填料网络的形成与结构表征[J]. *西南科技大学学报*, 2020, 35(2): 55–62]. doi: 10.3969/j.issn.1671-8755.2020.02.010.
- [20] Bailly M, Kontopoulou M, El Mabrouk K. Effect of polymer/filler interactions on the structure and rheological properties of ethylene-octene copolymer/nanosilica composites[J]. *Polymer*, 2010, 51(23): 5506–5515. doi: 10.1016/j.polymer.2010.09.051.
- [21] Wang Hao. Study on the friction and wear properties of water-lubricated rubber stem tube bearing reinforced by silica[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019 (in Chinese) [王昊. 二氧化硅补强水润滑橡胶尾轴承摩擦磨损性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019].
- [22] He Baofeng, Wei Cuie, Liu Bingxian, et al. Three-dimensional surface roughness characterization and application[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(8): 1994–2011 (in Chinese) [何宝凤, 魏翠娥, 刘柄显, 等. 三维表面粗糙度的表征和应用[J]. *光学精密工程*, 2018, 26(8): 1994–2011]. doi: 10.3788/OPE.20182608.1994.
- [23] Schallamach A. Friction and abrasion of rubber[J]. *Wear*, 1958, 1(5): 384–417. doi: 10.1016/0043-1648(58)90113-3.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020170

# 涉氢环境机械部件的摩擦学研究现状

黄辉<sup>1,2</sup>, 万善宏<sup>1,2\*</sup>, 易戈文<sup>1,2\*</sup>, 周峰<sup>1,2</sup>

(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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** 氢气作为一种清洁、高效、可持续的二次能源, 在未来我国终端能源体系占比至少10%, 以氢能作为汽车和飞机动力学系统燃料的研究成为热点. 机械运动部件表面与氢介质将发生复杂的物理化学反应, 影响着机械运动接触面的摩擦学行为, 使役过程中氢致疲劳、磨损及腐蚀失效行为, 严重制约着机械动力部件运行稳定性、可靠性和安全性. 本文中重点调研了国际上氢气气氛环境下机械运动部件材料的摩擦磨损行为研究进展, 总结了氢气环境下聚合物基、陶瓷基、金属基及低维度固体颗粒材料的摩擦磨损行为及其损伤失效演变规律, 进一步阐述了摩擦工况下氢气和其他气体介质共存与使役材料的摩擦学行为之间的关联性. 从摩擦学角度提出了抑制氢致损伤的可行性关键技术及防护材料, 并对未来涉氢机械部件服役安全性的科学问题进行了展望.

**关键词:** 氢气; 摩擦; 磨损; 润滑; 保护

**中图分类号:** TH117.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0572-11

## Research Status of Tribology of Hydrogen-Related Mechanical Components

HUANG Hui<sup>1,2</sup>, WAN Shanhong<sup>1,2\*</sup>, YI Gewen<sup>1,2\*</sup>, ZHOU Feng<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Hydrogen as a clean, efficient and sustainable energy carrier plays a central role in future energy supply as well as mechanical systems. The research focus is on hydrogen as a fuel for vehicle and aircraft dynamics system in the present. Chemical and tribo-chemical reactions occur in the processes at the contacting surface, which causes a set of damage to machine parts. The hydrogen induced fatigue, wear and corrosion failure have been proven to strongly affect the stability, reliability and safety of mechanical power components. A number of projects dealing with the influence of hydrogen on the tribological properties of friction couples have been carried out. This paper reports the tribological properties and failing mechanism of polymer-based materials, ceramic-based materials, metal-based materials, and low dimensional nanomaterials in hydrogen. Tribological behavior of materials under the synergistic effect of hydrogen and other factors has been explained. Key technologies and protective materials for hydrogen damage suppression are proposed in terms of Tribology. Furthermore, the safety of mechanical components related to hydrogen has prospected.

**Key words:** hydrogen; friction; wear; lubrication; protective

氢气是一种可以替代石油的未来清洁能源, 是应对环境恶化和终端零排、改善大气环境质量和保障国家能源安全的重要举措之一. 理论上, 通过水制备氢

气可以实现氢气资源的无限循环<sup>[1]</sup>. 我国已具备全球最大的制氢产能和巨大的可再生资源开发量, 中国工程院院士干勇在“中国氢能发展”明确指出, 未来氢能

Received 10 August 2020, revised 24 September 2020, accepted 7 October 2020, available online 28 May 2021.

\*Corresponding author. E-mail: shwan@licp.cas.cn; E-mail: gwyi@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968611.

会在我国终端能源体系占比至少10%。近年来随着对清洁型环保能源的开发,以氢能作为汽车和飞机动力系统燃料的研究成为热点,特别是涉氢环境的核心材料及其动力系统关键机械部件使役可靠性和耐久性,是先进材料领域的研究焦点之一。

氢能作为一种可持续、无污染的绿色能源,在未来的氢能源机械动力体系中将扮演重要的角色。氢气的低分子量,可以最大限度降低燃料携带量,减少关键动力系统及其他运载装备的重量。其中,氢动力汽车有望成为未来的主流交通运输工具。与传统的燃料电池汽车比较,氢能源汽车可有效地降低温室气体排放,具有非常快的充电速度和极强的续航能力<sup>[2]</sup>。另外,氢内燃汽车能和空气中的氧产生水蒸气排出,有效减少了其他燃油汽车的空气污染问题。尽管氢能未来机械能源体系中具有无法比拟的性能优势,但是氢气在生产、运输、储存、分配和使用过程中均会面临一系列的经济性和安全性问题<sup>[3]</sup>。

在氢气基础设施方面,储氢罐和加氢站的压缩机、管道、阀门接口等关键部件均涉及到高压氢接触,这些高压涉氢基础设施设备的服役寿命长短及其安全性离不开涉氢基础材料的使役可靠性<sup>[4]</sup>。国内瀚海动力公司针对长期暴露在氢环境中的储罐、瓶阀、减压阀及导管等连接部件,开发了35 MPa车载氢系统全套核心零部件,填补了国内涉氢零部件的空白,但是更高压力下氢气对动力部件的服役损伤行为的研究鲜有报道。氢气储存设备随着气压增加更容易受到氢损伤,如钢材在高压氢气中易产生氢脆现象。国内已掌握和积累了氢氛围中材料的静态材料力学性能关键数据,目前在储氢安全性和经济性方面继续开展系统研究工作<sup>[5-7]</sup>。例如,对于氢燃料电池而言,有效抑制氢外泄就对核心材料耐氢穿透能力提出了新的要求<sup>[8]</sup>。

对于氢内燃汽车而言,图1列举了典型氢内燃系统关键摩擦部件及其面临的技术需求。与静态环境下核心材料的氢致损伤作用机理不同,氢内燃系统关键机械动力部件的氢致损伤及其摩擦学问题更加具有挑战性<sup>[9]</sup>。氢气介质中的动力部件摩擦学行为不同于空气环境,氢气介质不仅会影响材料表面的化学反应及材料力学性能,也会在接触表界面发生吸附、扩散、黏着和转移等物理或化学反应过程。特别是高压氢环境、变速变载工况下,氢内燃系统运动部件的损伤失效行为,直接制约着氢内燃汽车整机运行耐久性和可靠性。国外对氢内燃系统关键动力设备的摩擦学研究

十分重视,美国、日本、德国和瑞士等建立了专门的涉氢动力部件摩擦学实验室,而国内对涉氢动力系统的动态力学性能及其摩擦学基础研究还相对缺乏<sup>[10-13]</sup>。研究不同摩擦工况条件下涉氢机械关键动力部件(如轴承、阀门和密封元件等)材料的摩擦磨损行为,有利于理解不同材料与氢介质相互作用机制,为涉氢环境动力系统关键机械部件的摩擦学发展和典型材料应用提供理论和技术支持<sup>[14]</sup>。特别是氢能源的持续发展大大激发了涉氢系统摩擦学研究的深入,机械动力部件表界面与氢气在机械摩擦学、物理、化学、热学及力学等方面的兼容性和可靠性,因而开发系列动态环境下的耐氢和氢防护材料将是未来工作的重点<sup>[15]</sup>。

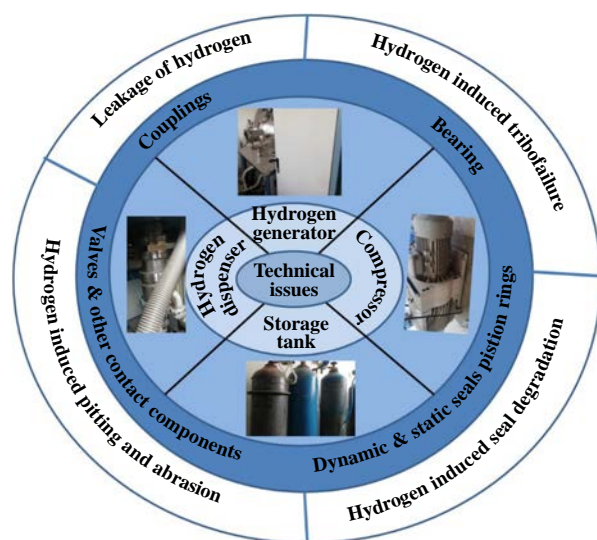


Fig. 1 Friction components in hydrogen systems and related technical problems

图1 氢气系统中的摩擦部件和相应的技术问题

## 1 研究现状

### 1.1 测试设备研究现状

高压氢气环境中的材料极易遭受损伤,出现材料塑性降低、裂纹扩散等氢环境脆化现象<sup>[10]</sup>。为了确保高压氢气设备的安全运行,有必要研发高压氢环境中材料性能检测的仪器设备。美国、俄罗斯、日本和德国等国家相继研发出了用于检测高压氢环境材料耐久性的设备,国内郑津洋等<sup>[10]</sup>和刘孝亮等<sup>[11]</sup>也对氢环境材料静态力学性能测试仪进行了研发,但是国内依旧缺乏用于氢气环境材料摩擦磨损性能的测试评估设备。

目前而言,国内外研究机构针对氢气环境测试仪器的开发进行了一些研究,但是集高压氢气环境、复杂加载及运动工况于一体的测试仪器国内尚未见公

开报道. 传统的销盘式摩擦磨损试验机被广泛用于材料的摩擦磨损研究, 其优点在于实验条件可调控, 可以通过调节载荷、滑移速度、摩擦副材料、温度和气氛等条件来模拟不同的摩擦实况. 国外Durant等<sup>[12]</sup>对传

统销盘式摩擦磨损试验机进行改良, 开发了系列符合氢气介质安全标准的高压氢环境的摩擦设备, 设计了一种如图2所示的可以模拟高压氢气氛围原位往复摩擦计.

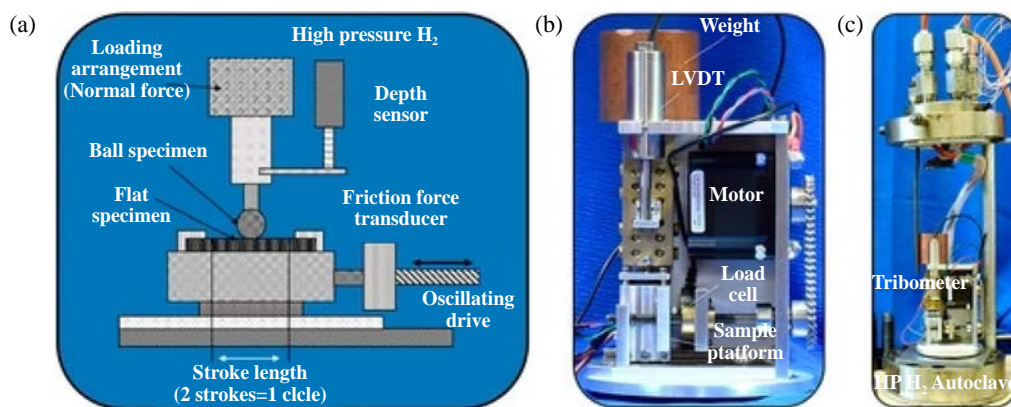


Fig. 2 (a) A schematic illustration of tribometer; (b) A photograph of the tribometer; (c) A photograph of the tribometer sitting on the top of the mouth of the high pressure vessel<sup>[12]</sup>

图2 (a)原位摩擦计示意图; (b)原位摩擦计照片图; (c)高压容器口的摩擦计图片<sup>[12]</sup>

摩擦计被放在1个密闭的高压氢气氛围中, 样品在电机驱动的轨道上以与载荷法向垂直的方向线性往复移动. 测试过程中, 钢球销底部对样品施加1个静载荷, 保证往复运动过程中摩擦副紧密接触. 该原位

摩擦计可以用来对氢传输设备中的聚合材料进行测试<sup>[13]</sup>. 图3<sup>[12]</sup>为测试过程中钢球和聚合物样品接触的详细示意图, 竖直安装的砝码为钢球提供载荷, 以便于钢球与样品紧密接触.

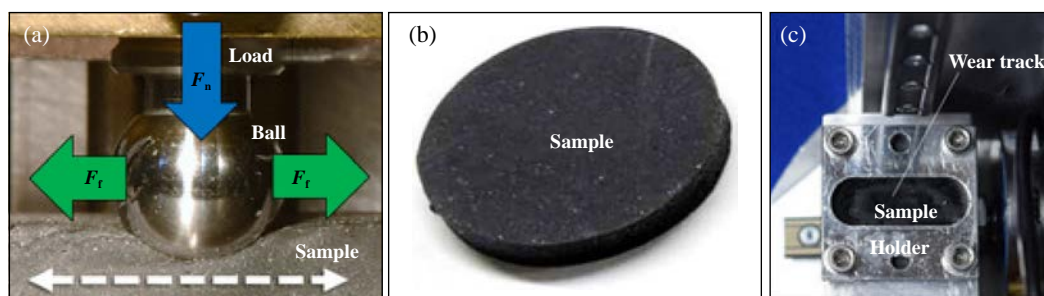


Fig. 3 Contact with specimen in hydrogen environment. (a) A photograph of the ball pin is shown pressing into a typical polymer sample, (b) A typical polymer sample is shown. (c) A view of the sample clamp is shown<sup>[12]</sup>

图3 氢气环境下材料接触与试样(a)球销与聚合物样品接触示意图; (b)典型的聚合物样品; (c)样品夹具示意图<sup>[12]</sup>

为了更好地解释涉氢环境下材料磨损失效机理, 观测摩擦表面膜的性能、修复及再生速率, 阐明动力部件运动表面氢致损伤和磨损的交互作用(协同效应), 需要利用相应的辅助检测设备对材料进行进一步评测. 例如, 为了检测氢元素在材料中的分布, Otsu等<sup>[16]</sup>和Tanimoto等<sup>[17]</sup>分别利用二次离子质谱仪(SIMS)和热脱附谱(TDS)对固体材料中的渗透氢的数量进行测量分析. 除此之外, 傅里叶红外光谱(FT-IR)和X射线衍射仪(XRD)被用来检测摩擦过程中产生

的摩擦膜的物相组成; 原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)被用于观察摩擦磨损试验后磨损表面的显微组织结构; 能谱仪(EDS)被用来表征磨损表面或磨损轨迹的元素分布.

## 1.2 氢气环境下典型材料的摩擦学行为

对于机械装置中的动力部件而言, 擦伤是摩擦过程中最为普遍的失效形式之一. 在往复摩擦过程中, 接触面会由于长时接触产生塑性变形, 疲劳凹凸表面脱落形成小颗粒, 小颗粒进而聚集成大颗粒从而刺



穿润滑膜, 造成润滑膜失效并产生擦伤<sup>[18]</sup>. 机械部件擦伤主要伴随着磨损颗粒的聚集和刮擦过程. 摩擦过程中摩擦副在表面产生微量切削, 使摩擦副的两个表面直接接触, 同时产生的磨屑颗粒在摩擦表面来回滑移甚至压入材料表面, 形成磨料磨损, 造成摩擦表面的凹凸不一致, 影响部件的使用寿命<sup>[19]</sup>. 氢气系统中

金属材料的失效形式主要是氢脆, 氢原子经金属表面或其磨损表面渗入基材内部造成其结构发生改变. 图4为氢气氛围下的氢渗入示意图. 除金属材料外, 聚合物材料在磨损过程中也伴随着黏着磨损和磨料磨损. 氢渗入会造成聚合物膨胀、变形和老化, 继而产生严重的磨损行为, 最终对聚合物的性能产生严重影响.

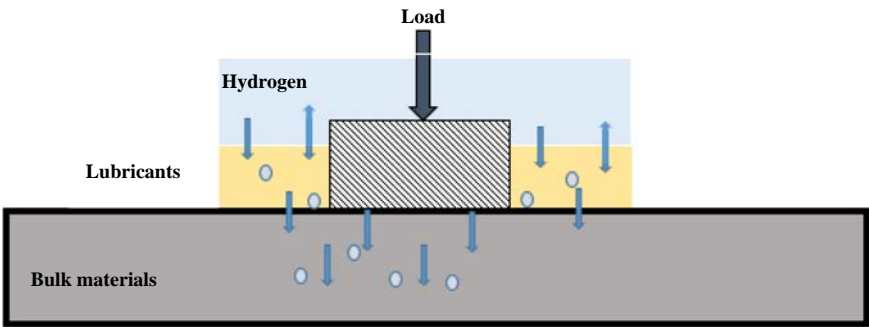


Fig. 4 Schematic of friction mechanism in hydrogen atmosphere  
图 4 氢气氛围中的摩擦机理示意图

1.2.1 氢气系统中聚合物及其复合材料摩擦学行为

聚合物材料由于其低廉的制造成本和较好的摩擦磨损行为被广泛地应用于各种机械动力部件之中, 近些年来也取代了许多传统的金属材料作为滑动部件. 聚合物的摩擦学行为不同于金属基和陶瓷基材料, 聚合物具有非常低的表面自由能和黏弹性. 氢氛围机械摩擦体系中的聚合物材料并不单一作为主体使用, 而是常常与金属或陶瓷材料配套使用, 用于接头、压缩设备、阀门、密封件、附加环或阀座等接触部件<sup>[20]</sup>. 氢气作为一种即将取代传统化石燃料的新能源, 广泛应用于诸多领域, 氢氛围中的聚合物摩擦磨损行为也得到了广泛研究. 表1列出了12类不同组分的聚合物材料, 并分别在低温氢气和室温空气中对其

摩擦学性能进行测试. 测试结果如图5<sup>[21]</sup>和图6<sup>[21]</sup>所示. 可以明显看出氢气氛围中各类聚合物材料的摩擦系数均小于空气中的摩擦系数.

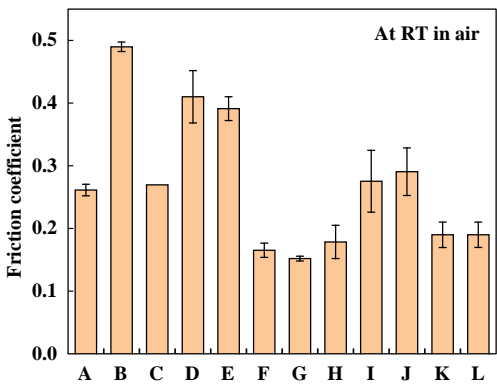


Fig. 5 Friction coefficient of polymer composites at room temperature in air<sup>[21]</sup>  
图 5 室温条件下聚合物材料的摩擦系数<sup>[21]</sup>

表 1 聚合物材料组分表

Table 1 Polymer material compositions			
Groups	Matrix	Fibers	Fills and lubricants
A	PEEK	10% CF	10% PTFE + 10% MoS <sub>2</sub>
B	PI	-	15% MoS <sub>2</sub>
C	PEEK	13% CF	10% PTFE
D	PTFE	18.2% CF	13.5% PEEK
E	PTFE	6.7% CF	9.2% bronze
F	PTFE	-	20% PPS
G	PA6.6	-	30% PTFE
H	PEEK	10% CF	10% PTFE + 10% graphite
I	PEEK	15% CF	5% PTFE + 5% graphite
J	EP	15% CF	5% TiO <sub>2</sub> + 15% graphite
K	PEI	5% CF	5% TiO <sub>2</sub> + 15% graphite
L	PA	15% CF	5% TiO <sub>2</sub> + 5% graphite

聚合物材料在氢氛围中具有较低的摩擦系数和  
良好的摩擦学性能. 聚合物及其复合材料在氢氛围中  
具有较低的聚合物附着力, 很难在摩擦副之间进行转  
移, 因此具有较低的摩擦系数. 在含液态氢介质的低  
温摩擦接触中, PTFE和PEEK复合材料表面的冷致硬  
化作用提升了抗剪切能力, 削弱了聚合物的转移, 同  
时低温液氢流体介质可以有效地转移接触区的摩擦  
热, 两者共同作用使其在液氢中的磨损率要低于室温  
氢气氛围<sup>[22]</sup>. 除此之外, 固体润滑剂对聚合物基材料



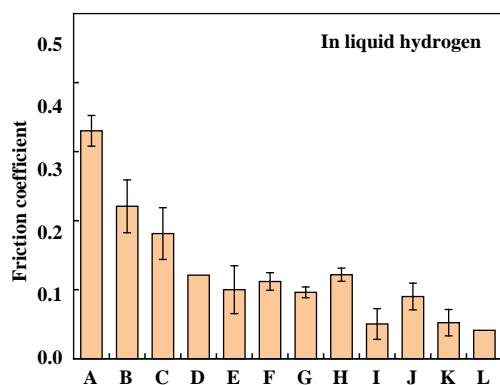


Fig. 6 Friction coefficient of polymer composites in liquid hydrogen<sup>[21]</sup>

图6 液氢中不同聚合物的摩擦系数<sup>[21]</sup>

的机械摩擦行为有显著的影响. 当石墨作为聚合物基复合材料的固体润滑剂时, 可以显著降低系统的摩擦系数, 这是由于氢气同石墨反应形成氢碳键降低了摩擦接触面的剪切强度所造成的<sup>[21]</sup>.

聚酰亚胺(PI)以其优异的抗氧化、热稳定性及优异的机械性能而著称, 常用于机械摩擦学部件或润滑抗磨表面防护材料. Theiler等<sup>[23-24]</sup>研究了聚酰亚胺在氢氛围下的摩擦磨损行为. 研究人员分别制备了以二丙酮四酸二酐(BTDA, PI1)和均苯四甲酸二酐(PMDA, PI2)为基础的共聚酰亚胺, 并在室温与低温环境下对其摩擦学行为进行研究. 研究表明聚酰亚胺的结构、低温性能和转移膜的形成会对其摩擦学性能产生重要影响, 在室温氢气氛围中的PI1可以同氢气发生开环反应, 形成一种转移膜从而降低材料的摩擦系数和磨损率. 但是在低温条件下转移膜的形成会被抑制, 从而影响了其摩擦性能. 同样, 石墨填充的聚合物材料会形成均匀的润滑膜, 在气态氢中表现出优异的滑动性能, 但是在低温下的膜传递机制受到阻碍, 导致摩擦性能较差.

PTFE基复合材料是往复式气体压缩机的主要密封材料, 其摩擦磨损性能对压缩机的效率有着严重的影响. Sawae等<sup>[25]</sup>研究了高压氢氛围中的PTFE复合材料和金属材料组成的摩擦系统的摩擦磨损行为, 研究发现氢氛围中的金属表面氧化物涂层含量明显减少, 增强了聚合物转移膜的形成, 从而降低了PTFE的磨损程度. 研究人员还研究了不同填料对PTFE摩擦磨损行为的影响, 结果表明, 青铜填充PTFE对气体压力和气体种类更敏感, 在高压氢气中表现出良好的摩擦磨损性能, 但是高压氢气中则表现出较差的摩擦磨损性能. 另外, 高压气体环境对石墨填充PTFE材料的摩擦

磨损影响相对较小<sup>[26]</sup>.

综上所述, 尽管在合适的应用工况条件(温度、速度和载荷)下, 一些聚合物及其复合材料不仅重量轻、耐腐蚀, 而且具有优异的涉氢摩擦学性能, 但是众多聚合物及其复合材料在氢氛围中的摩擦学行为及其兼容性和服役可靠性仍需要进一步深入研究<sup>[21-23]</sup>.

### 1.2.2 氢气系统中陶瓷基材料摩擦学行为

压电陶瓷材料常常被用于高压氢气喷射的致动器. 在高压氢的作用下, 压电材料往往会遭受损伤, 瞬间失效<sup>[27]</sup>. 暴露在高压氢气下的压电薄膜会受到严重的损害, 造成材料退化. 经过氢暴露处理后压电陶瓷表面出现起泡等材料退化现象. Alvine等<sup>[28]</sup>研究认为PZT薄膜系统的表面退化是氢气吸收所致. PZT/Pd压电系统在经过氢暴露处理后, PZT层中的Pb和Pd电极会发生相当大程度的混合, 这可能是由于氢原子提升了Pb的电负性, 降低了Pd的电负性和合金生成热所导致的. 经测试, PZT/Pd的表面层具有非常高的氢气浓度, 这可能是由于Pd层扮演催化剂的角色, 加速了氢气的分解和渗入<sup>[28-29]</sup>. 图7<sup>[29]</sup>显示了未经热处理(a)和分别经氢气(b)、氮气(c)退火处理的PZT/Pt横截面图, 氢气退火后的表界面发生了微观结构变化. 研究人员还对氢在压电材料中的移动进行了研究<sup>[30]</sup>. Alvine等<sup>[27]</sup>

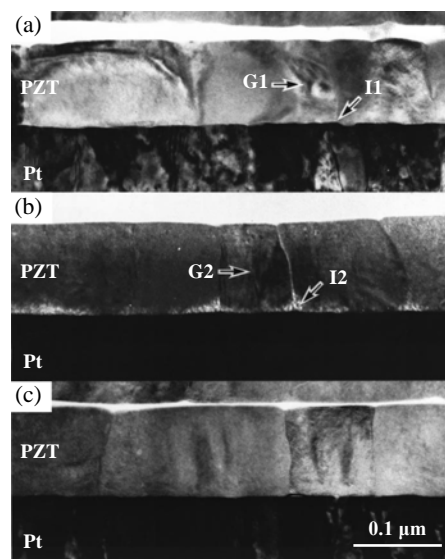


Fig. 7 Cross-sectional views of the samples: (a) without heat treatment, (b) after  $H_2$  annealing, and (c) after  $N_2$  annealing<sup>[29]</sup> (G1 and I1 represent the grain center and the grain boundary near the interface in the sample before  $H_2$  annealing, respectively; G2 and I2 represent the point after  $H_2$  annealing)

图7 涂覆PZT的Pt电极截面图: (a)未经热处理; (b)氢退火处理; (c)氮气退火处理<sup>[29]</sup> (G1和I1分别表示 $H_2$ 退火前样品中晶粒中心和界面附近的晶界; G2和I2表示经过 $H_2$ 退火后的样品中晶粒中心和界面附近的晶界)

利用核磁共振技术发现氢在BTO和PZT两种压电材料中均有不同程度的渗透, 研究人员认为在氢致驱动器中, 压电陶瓷烧结过程中产生的微观裂纹和缺陷可能会影响到氢扩散. Alvine等<sup>[31]</sup>还对压电陶瓷的高压氢损伤机制进行研究, 研究表明在高压氢气氛围中Al/PZT表面生长形成1条铅纳米线, 这种纳米线的形成会给材料带来严重的危害. 总而言之, 在氢气氛下陶瓷基材料的涉氢摩擦磨损行为及其微观损伤形式尚待进一步研究.

### 1.2.3 氢气系统中金属基材料摩擦学行为

金属的摩擦行为在很大程度上取决于接触表面的状态和性能. 金属面在滑移摩擦过程中会产生沿不同方向分布的应力, 最终造成材料表面结构破坏. 一般研究认为, 金属的表面很容易产生1层耐磨金属氧化物薄膜, 但是在滚动或滑动摩擦过程中, 氧化物薄膜会被磨蚀殆尽从而产生新生的接触面. 环境氢气在摩擦过程中被分解为氢原子, 吸附累积在金属表面, 最终渗入材料内部, 造成材料损伤.

不同的材料、接触情况和周围气氛都会造成不同形式的摩擦磨损. 即使在同样的接触条件下, 氢气中的摩擦系数也不同于空气或者其他气体氛围<sup>[14]</sup>. 图8<sup>[14]</sup>是八种金属材料在氢气和空气环境下的摩擦系数图. 从图8中可以看出镍基和铜基合金在氢气中具有较大的摩擦系数, 而不锈钢和钴基合金则在氢气中摩擦系数较小, 表明在摩擦过程中合金组成会影响到其摩擦系数.

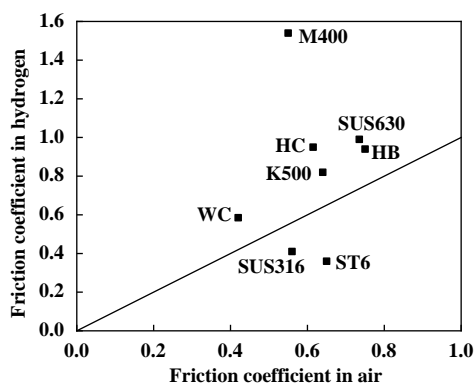


Fig. 8 Friction coefficients of eight metallic materials in hydrogen and air<sup>[14]</sup>

图8 八种金属材料在氢气和空气中的摩擦系数<sup>[14]</sup>

金属材料在含氢环境中更容易发生表面剥落和滚动接触疲劳, 摩擦副表面在摩擦过程中会形成均匀性不一致的氧化膜, 造成局部应力过大, 降低疲劳寿命<sup>[32]</sup>. 除此之外, 合金中的微观缺陷很有可能会捕获

环境中的氢原子, 造成材料氢脆现象<sup>[33]</sup>. Lu等<sup>[34]</sup>研究了空位对铝合金氢脆现象的影响, 研究认为大量的氢原子被捕获并困在1个空位上, 通常3个最近邻的空位会相互排斥, 在Al的滑移面上聚集形成1个三空位结构, 诱导微孔和裂纹产生, 最终导致材料破裂. Otsu等<sup>[16]</sup>在研究钢材循环接触滑移过程的摩擦现象时发现, 循环接触过程中氢原子比不接触时更容易渗入基材<sup>[35]</sup>, 钢材在氢气氛围下表面会发生黏着磨损, 同时钢材表面会和H<sub>2</sub>发生摩擦化学反应形成化学膜. Tanimoto等<sup>[17]</sup>用热脱附光谱对轴承钢新生表面的氢脆现象进行研究, 结果表明氢原子的吸附渗透和脱附过程均伴随着化学反应过程. 新生接触表面附近的H<sub>2</sub>和水分子在催化剂的作用下分解成H原子和O原子, 部分在摩擦表面发生反应形成了氧化膜和氢氧膜, 部分渗透到金属基材内; 在脱附过程中, 基材内部的H原子和表面的氧化膜或氢氧膜反应生成水从而被释放. Tanaka等<sup>[36]</sup>发现在PAO合成基础油中添加适量的ZDDP后, 可以有效降低摩擦过程中金属表面活性位点的产生, 从而抑制氢离子的形成, 抑制氢离子渗透进入材料.

### 1.2.4 氢气系统中的纳米固体润滑颗粒对材料摩擦学行为的影响

纳米材料的小尺寸效应在一定程度上可以影响材料的物理化学性能, 基于这种对材料性能的改变, 纳米颗粒的摩擦学行为也有相应的变化. 在动力部件的机械润滑过程中, 纳米润滑粒子除了可以起到减摩润滑的作用外, 还兼具对摩擦过程中被破坏的金属表面膜进行修复及再生的作用<sup>[37]</sup>.

暴露在氢气环境中的金属表面极易产生由擦伤、微振、磨蚀形成的具有催化作用的新生表面, 将气体分子分解为原子, 进而渗入材料内部造成损伤. 纳米材料具有非常小的尺寸, 可以在复杂的摩擦副表面产生良好的接触效应. 纳米颗粒还可以对接触表面进行有效的填充, 降低表面粗糙度, 形成稳定的润滑膜作为物理屏障, 减小氢原子渗透的数量. 图9表明了纳米颗粒对氢渗透的影响, 摩擦膜的形成可以有效地降低氢渗透作用.

MoS<sub>2</sub>和WS<sub>2</sub>的层间键薄弱, 很容易滑动分离, 具有很低的摩擦系数, 因此, MoS<sub>2</sub>和WS<sub>2</sub>纳米添加剂具有比传统润滑剂更好的降低摩擦磨损的优势, 并且不相称单层MoS<sub>2</sub>显现出极佳的超润滑特性<sup>[38]</sup>. 虽然MoS<sub>2</sub>的大部分表面是惰性的, 但是边缘活性位点为其提供了主要的催化活性, 经活化后的H<sub>2</sub>吸附在表面并进行原子间迁移<sup>[39]</sup>, 可能是造成MoS<sub>2</sub>在氢系统中寿命

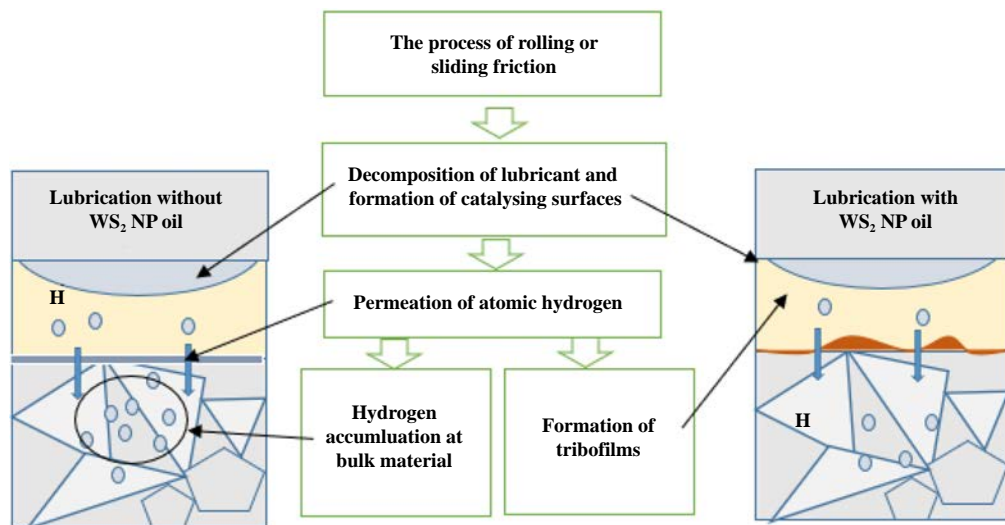


Fig. 9 Influence of nano-additive on hydrogen permeation

图9 纳米添加剂对氢渗透作用的影响

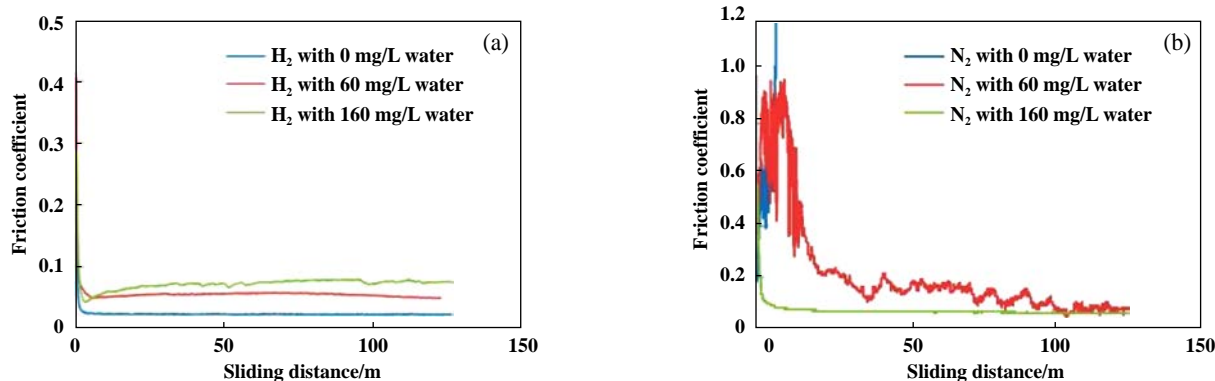
较短的原因之一. 有研究表明, 具有扁平层状结构的 $2H\text{-WS}_2$ 纳米颗粒在摩擦接触面发生化学反应生成连续的保护膜, 可以阻止金属表面新生催化位点的产生, 从而抑制油/水分子分解产生氢原子; 氢原子在钨类化合物中的扩散系数较低, 可以有效减缓氢渗透现象; 在高温高压的接触表面, 氢气可以通过还原反应对摩擦膜的形成产生有利影响, 一方面降低了系统中的氢含量, 另一方面 $\text{WS}_2$ 纳米添加剂可以和基材相互作用形成含铁、钨硫化物和氧化物的厚的固态摩擦膜, 进一步阻止氢渗透<sup>[40-42]</sup>.

### 1.3 氢气环境与其他环境因素共存条件下的材料摩擦磨损和润滑

氢气在制备过程中会不可避免地引入杂质, 这些杂质因素会和氢气共同作用影响金属表面膜的性能和转移过程, 进一步诱导加剧材料的摩擦磨损行为. 氢气与惰性气体 $\text{N}_2$ 、Ar等混合的摩擦学行为目前研究

尚少. 目前研究主要集中于潮湿环境中痕量水与氢气的相互交联作用对材料摩擦学行为的影响. 美国橡树岭国家实验室在1989年提出了水气诱发氢脆机制. 对 $\text{FeAl}(\text{Fe-36.5\%Al, 质量分数})$ 合金而言, 水气与活性元素铝反应生成氧化铝的同时产生氢原子吸附在裂缝顶端, 最终造成材料表面损伤<sup>[8]</sup>.

当氢气系统中存在痕量水分时, 会加剧机械动力部件的微振磨损现象. 尤其是暴露在高氢气压力的体系中, 这种微振磨损的危害将被进一步放大<sup>[43-46]</sup>. 图10<sup>[45]</sup>表明了痕量水对a-C: DLC膜摩擦铝盘过程中摩擦系数的影响. 可以明显看出, 氢气氛围中随着水含量的增加, 材料的摩擦系数也有所增加, 这可能是由于痕量水的存在抑制了碳膜在摩擦过程中的转移所致<sup>[43]</sup>. Miyake等<sup>[46]</sup>研究了氢气氛围中痕量水对金属镍摩擦化学反应行为的影响, 研究结果表明痕量水和氢气同时存在时, 金属Ni表面会发生摩擦化学反应形成氢氧

Fig. 10 Changes in the coefficient of friction with trace water of a-H: DLC films<sup>[45]</sup>图10 痕量水对氢气氛围中的a-H: DLC薄膜摩擦系数的影响<sup>[45]</sup>

化镍涂层,降低摩擦系数.实验通过改变氢气分压进一步研究金属Ni表面的摩擦化学反应,结果表明当氢气分压足够低时,表面几乎无反应发生;氢气分压和水分压相当时,水分子就会在金属Ni表面发生物理吸附,形成1层水膜降低摩擦系数;当氢气分压足够大,在金属表面氢气会和其他杂质气体分子分解并发生化学反应形成氢氧化镍,降低摩擦系数. Fukud等<sup>[47]</sup>研究了痕量水对纯Fe在氢气环境中的摩擦学行为,研究结果表明痕量水在氢气环境中扮演着润滑剂作用,摩擦过程中水分子会吸附在金属表面,形成多层结构的水分子薄膜,从而降低磨损.

## 2 抑制氢致损伤可行性技术及材料选择

### 2.1 氢气与摩擦表界面的物理化学作用机制

氢环境中移动和滑动部件往往遭受更为严重的

磨蚀磨损现象,摩擦副在接触相对滑动过程中,会和氢气发生物理或化学反应,并伴随着机械作用造成材料的损伤.如图11所示,不同材料(金属、聚合物、陶瓷等)的机械部件表面在往复摩擦过程中与多种因素共同作用,在材料表面产生损伤并形成具有催化性能的新生表面.氢气在新生催化位点和摩擦热的协同作用下被分解成氢原子吸附在材料表面,并伴随着摩擦过程缓慢渗入材料内部.随着氢原子的不断渗入,在金属原子间隙中做扩散运动,最终在某一特定区域富集.

基于材料在氢环境中的物理化学行为特点,可以从以下两方面讨论抑制氢致损伤:一方面抑制材料表面新生催化位点的形成,避免氢气分解为氢原子;另一方面利用氢气与金属容易反应的特点,利用氧化还原反应在材料表面形成氢化物保护涂层,减缓氢原子对材料的渗入.

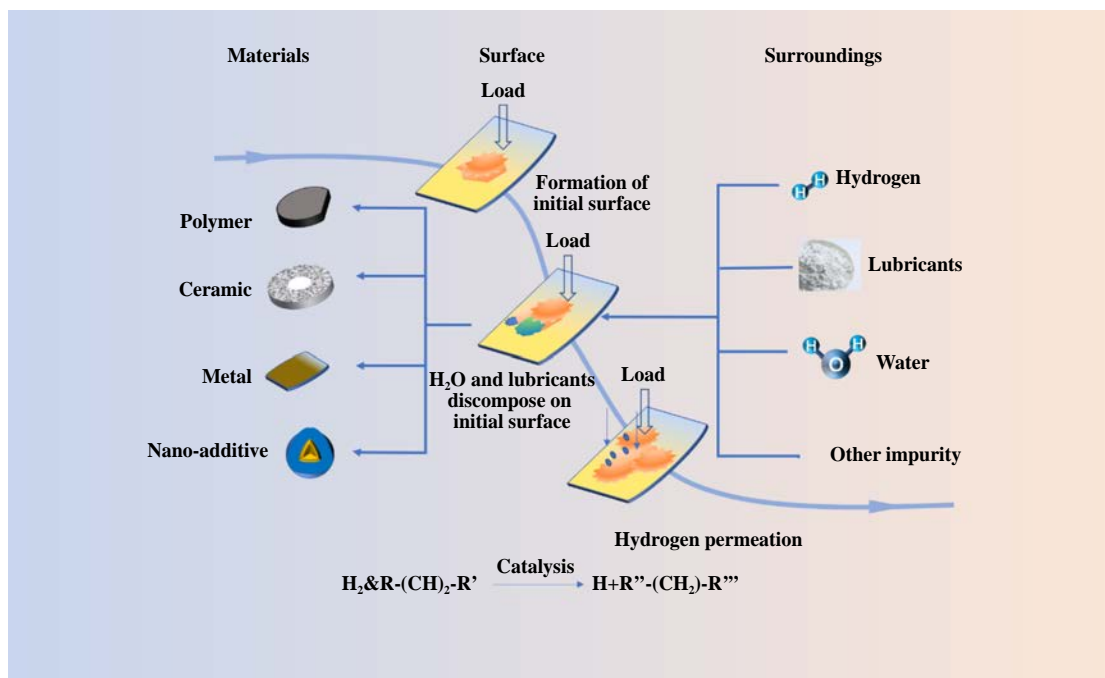


Fig. 11 Interface diagram of hydrogen and material table

图 11 氢气与材料表界面作用示意图

### 2.2 动力部件抑制氢致损伤可行性技术及材料

传统润滑油/脂不适用于氢内燃动力系统关键机械部件的润滑,可能还会对氢能源造成污染.但是烃类润滑油在抑制氢致损伤方面效果不容忽视. Ratoi等<sup>[48]</sup>研究认为烃类润滑油可能会通过加氢裂解的方式在摩擦轨道表面形成化学膜,抑制氢脆现象.摩擦表面通过氧化形成的摩擦膜和在磨损轨道上的润滑油降解形成的摩擦膜,共同阻碍了新生催化位点的产

生,抑制了油/水/氢气分子的分解和氢原子的生成;另一方面氢通过与铁基材发生氧化还原反应生成摩擦膜减少了氢含量,同时摩擦膜作为物理屏障抑制了氢渗透.

除了传统的液体润滑方式,固体润滑被认为是氢内燃动力系统关键机械部件较为合适的润滑方式,但是并非所有的固体润滑材料都可以作为涉氢环境润滑材料.在空气环境中,MoS<sub>2</sub>涂层具有非常低的摩擦



系数和润滑性能,但是在氢介质存在情况下 $\text{MoS}_2$ 的使用寿命更短<sup>[49]</sup>。相比之下,石墨、DLC、PTFE和 $\text{WS}_2$ 等固体润滑材料更适用于氢环境下的动力摩擦学系统。但是对于碳基涂层而言,虽然其在氢环境中具有较长的使用寿命,但是因为其摩擦系数较高,往往不单独使用<sup>[49]</sup>。Saravanan<sup>[50]</sup>利用LBL静电自组装技术在基材表面制备了石墨氧化物(GO)和聚合物(PEI)相互交替组成的多层膜体系 $(\text{PEI}/\text{GO})_n$ ,可以有效降低摩擦系数,实现超润滑特性。 $(\text{PEI}/\text{GO})_n$ 多层膜体系在摩擦过程中会形成连续、稳定、无明显缺陷的转移膜,进而降低摩擦系数,实现材料的超润滑特性。但是碳基涂层对潮湿环境异常敏感,干燥环境的GO涂层在摩擦过程中会形成稳定的碳纳米颗粒转移膜,减小摩擦副接触面积,更容易形成超润滑现象。但是在潮湿环境中,环境水分会在GO内部形成强烈的氢键网络,抑制GO分散形成纳米颗粒,从而降低润滑性能<sup>[51]</sup>。DLC和PTFE涂层则同时兼具摩擦系数低和对潮湿环境敏感度低的优点。DLC的低/超低摩擦行为取决于其原子结构、形成转移膜、氢气气氛和滑动发生的环境等因素。Kurahashi等<sup>[45]</sup>研究了湿润环境下DLC涂层的摩擦性能,结果表明:湿润环境中的DLC涂层在往复摩擦过程中仍然可以形成非晶态碳转移膜,从而大大降低材料的摩擦磨损行为。对于聚合物材料而言,摩擦系数和磨损率随着温度的降低而降低,通过在PTFE中加入石墨可以有效降低系统的摩擦系数,这就使得含石墨的PTFE复合材料成为氢系统中的最佳材料之一<sup>[51]</sup>。

### 3 展望

直接接触氢气的动力系统,可能会面临着核心材料的氢脆、材料与氢或氢化物的化学反应、以及材料自身氧化膜的消失等严峻问题,直接影响着材料的使用稳定性和服役寿命。涉氢动力系统关键机械部件的科学问题在于阐明热-力耦合工况下氢气与核心材料表界面的机械摩擦和物理化学行为,探究氢气氛围及其与其他因素共同作用下的各类材料的摩擦磨损机制,为涉氢环境动力系统关键机械部件的防护技术提供理论指导。从涉氢环境动力部件表面防护技术层面来讲,未来处理机械部件的摩擦磨损现象可以从以下几方面考虑:

a. 通过表面工程技术在材料表面制备自润滑薄膜,抑制或阻止氢原子渗入材料内部。材料表面薄膜在摩擦过程中与氢发生化学反应形成新的化学膜,通过膜的转移达到润滑和抑制摩擦表面新生位点的

作用。

b. 对于使用润滑脂的摩擦系统,通过选择合适的固体润滑添加剂和改性剂,可以抑制润滑脂中烃类物质分解形成氢原子,同时,润滑脂与摩擦副所构成的润滑体系在摩擦过程中形成化学摩擦膜,为系统提供润滑并抑制氢致损伤。后续工作将对这一润滑体系的兼容匹配性进行研究。

c. 对于采用传统润滑方式难以有效润滑的摩擦系统,优先考虑固体润滑剂作为润滑介质。诸如以 $\text{CNF}-\text{MoS}_2$ <sup>[52]</sup>和 $\text{CNTs}-\text{ZnS}$ <sup>[53]</sup>为新型润滑介质的润滑系统将会扮演重要的角色。设计新型的固体润滑体系将是未来氢气能源动力系统的重中之重。

### 参考文献

- [1] Schlapbach L. Technology: Hydrogen-fuelled vehicles[J]. *Nature*, 2009, 460(7257): 809–811. doi: 10.1038/460809a.
- [2] Turoń K. Hydrogen-powered vehicles in urban transport systems-current state and development[J]. *Transportation Research Procedia*, 2020, 45: 835–841. doi: 10.1016/j.trpro.2020.02.086.
- [3] Hosseini S E, Butler B. An overview of development and challenges in hydrogen powered vehicles[J]. *International Journal of Green Energy*, 2020, 17(1): 13–37. doi: 10.1080/15435075.2019.1685999.
- [4] Chen Rui, Zheng Jinyang, Xu Ping, et al. Hydrogen embrittlement of metallic materials in high-pressure hydrogen at normal temperature[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2008, 29(4): 502–508 (in Chinese) [陈瑞, 郑津洋, 徐平, 等. 金属材料常温高压氢脆研究进展[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(4): 502–508]. doi: 10.3321/j.issn: 0254-0096.2008.04.024.
- [5] Wang Yanfei, Gong Jianming. Effect of high-pressure hydrogen gas on fracture toughness of metals[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2014, 48(5): 610–613 (in Chinese) [王艳飞, 巩建鸣. 高压氢气对金属材料断裂韧性的影响[J]. *上海交通大学学报*, 2014, 48(5): 610–613]. doi: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2014.05.005.
- [6] Wu JianKuo. Hydrogen effects on metallic materials[J]. *Materials Review*, 2004, 18(8): 119–120 (in Chinese) [吴建国. 氢对金属材料之影响[J]. *材料导报*, 2004, 18(8): 119–120]. doi: 10.3321/j.issn: 1005-023X.2004.08.032.
- [7] Zheng Jinyang, Zhang Junfeng, Chen Linxin, et al. Research status in situ of hydrogen safety[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2016, 16(6): 144–152 (in Chinese) [郑津洋, 张俊峰, 陈霖新, 等. 氢安全研究现状[J]. *安全与环境学报*, 2016, 16(6): 144–152]. doi: 10.13637/j.issn.1009-6094.2016.06.029.
- [8] Jones R H, Thomas G. An overview of materials for the hydrogen economy[J]. *JOM*, 2007, 59(12): 50–55. doi: 10.1007/s11837-007-0152-y.
- [9] Ciulli E. Tribology and industry: from the origins to 4.0[J]. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 2019, 5: 55. doi: 10.3389/fmech.2019.



- 00055.
- [10] Zheng Jinyang, Zhou Chilou, Xu Ping, et al. R & d of materials testing equipment in high-pressure hydrogen[J]. *Acta Energaie Solaris Sinica*, 2013, 34(8): 1477–1483 (in Chinese) [郑津洋, 周池楼, 徐平, 等. 高压氢环境材料耐久性测试装置的研究进展[J]. *太阳能学报*, 2013, 34(8): 1477–1483]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0096.2013.08.028.
- [11] Liu Xiaoliang, Wang Bing, Fan Zhichao, et al. Summary on material testing apparatus in hydrogen environment[J]. *Engineering & Test*, 2016, 56(1): 1–6, 14 (in Chinese) [刘孝亮, 王冰, 范志超, 等. 氢气环境材料力学性能测试仪研发概述[J]. *工程与试验*, 2016, 56(1): 1–6, 14]. doi: 10.3969/j.issn.1674-3407.2016.01.001.
- [12] Duranty E R, Roosendaal T J, Pitman S G, et al. An in situ tribometer for measuring friction and wear of polymers in a high pressure hydrogen environment[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88(9): 095114. doi: 10.1063/1.5001836.
- [13] Duranty E R, Roosendaal T J, Pitman S G, et al. In situ high pressure hydrogen tribological testing of common polymer materials used in the hydrogen delivery infrastructure[J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2018(133): 56884. doi: 10.3791/56884.
- [14] Sugimura J. Overview of tribology researches for high-pressure hydrogen systems[J]. *Tribologie und Schmierungstechnik*, 2019, 66(2): 24–32.
- [15] Jones R H, Thomas G J. *Materials for the hydrogen economy*[M]. CRC Press, 2007.
- [16] Otsu T, Tanaka H, Sugimura J. Effect of slip on permeation of hydrogen into steel in cyclic contact[J]. *Tribology Letters*, 2016, 63(1): 1–8. doi: 10.1007/s11249-016-0691-x.
- [17] Tanimoto H, Tanaka H, Sugimura J. Observation of hydrogen permeation into fresh bearing steel surface by thermal desorption spectroscopy[J]. *Tribology Online*, 2011, 6(7): 291–296. doi: 10.2474/trol.6.291.
- [18] Li Haijiang, Yagi K, Sugimura J, et al. Role of wear particles in scuffing initiation[J]. *Tribology Online*, 2013, 8(5): 285–294. doi: 10.2474/trol.8.285.
- [19] Yagi K, Ebisu Y, Sugimura J, et al. In situ observation of wear process before and during scuffing in sliding contact[J]. *Tribology Letters*, 2011, 43(3): 361–368. doi: 10.1007/s11249-011-9817-3.
- [20] Yamabe J, Nishimura S. Hydrogen-induced degradation of rubber seals[M]. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*. Amsterdam: Elsevier, 2012: 769–816. doi:10.1533/9780857093899.3.769.
- [21] Theiler G, Gradt T. Polymer composites for tribological applications in hydrogen environment[C]. *Proc. 2. International Conference on Hydrogen Safety*, San Sebastian, 2007.
- [22] Theiler G. PTFE- and PEEK-matrix composites for tribological applications at cryogenic temperature and in hydrogen[D]. Berlin: Technical University of Berlin, 2005.
- [23] Theiler G, Gradt T. Tribological characteristics of polyimide composites in hydrogen environment[J]. *Tribology International*, 2015, 92: 162–171. doi: 10.1016/j.triboint.2015.06.001.
- [24] Theiler G, Gradt T. Friction and wear behaviour of polymers in liquid hydrogen[J]. *Cryogenics*, 2018, 93: 1–6. doi: 10.1016/j.cryogenics.2018.05.002.
- [25] Sawae Y, Miyakoshi E, Doi S, et al. Friction and wear of bronze filled PTFE and graphite filled PTFE in 40 MPA hydrogen gas[C]. *Proceedings of ASME/STLE 2011 International Joint Tribology Conference*, October 24–26, 2011, Los Angeles, California, USA. 2012: 249–251. doi:10.1115/IJTC2011-61215.
- [26] Sawae Y, Nakashima K, Doi S, et al. Effects of high pressure hydrogen on wear of PTFE and PTFE composite[C]. *Proceedings of ASME/STLE 2009 International Joint Tribology Conference*, October 19–21, 2009, Memphis, Tennessee, USA. 2010: 233–235. doi:10.1115/IJTC2009-15096.
- [27] Alvine K J, Vijayakumar M, Bowden M E, et al. Hydrogen diffusion in lead zirconate titanate and Barium titanate[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(4): 043511. doi: 10.1063/1.4748283.
- [28] Alvine K J, Shutthanandan V, Bennett W D, et al. High-pressure hydrogen materials compatibility of piezoelectric films[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(22): 221911. doi: 10.1063/1.3517445.
- [29] Ikarashi N. Analytical transmission electron microscopy of hydrogen-induced degradation in ferroelectric Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> on a Pt electrode[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(14): 1955–1957. doi: 10.1063/1.122333.
- [30] Alvine K J, Tyagi M, Brown C M, et al. Hydrogen species motion in piezoelectrics: a quasi-elastic neutron scattering study[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(5): 053505. doi: 10.1063/1.3691114.
- [31] Alvine K J, Shutthanandan V, Arey B W, et al. Pb nanowire formation on Al/lead zirconate titanate surfaces in high-pressure hydrogen[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(1): 013533. doi: 10.1063/1.4731721.
- [32] Tanaka H, Morofuji T, Enami K, et al. Effect of environmental gas on surface initiated rolling contact fatigue[J]. *Tribology Online*, 2013, 8(1): 90–96. doi: 10.2474/trol.8.90.
- [33] Yamamoto S. Hydrogen embrittlement of nuclear power plant materials[J]. *Materials Transactions*, 2004, 45(8): 2647–2649. doi: 10.2320/matertrans.45.2647.
- [34] Lu Gang, Kaxiras E. Hydrogen embrittlement of aluminum: the crucial role of vacancies[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(15): 155501. doi: 10.1103/physrevlett.94.155501.
- [35] Otsu T, Tanaka H, Ohnishi K, et al. Simple experiment on permeation of hydrogen into steel in cyclic contact[J]. *Tribology Online*, 2011, 6(7): 311–316. doi: 10.2474/trol.6.311.
- [36] Tanaka H, Niste V B, Abe Y, et al. The effect of lubricant additives on hydrogen permeation under rolling contact[J]. *Tribology Letters*, 2017, 65(3): 1–8. doi: 10.1007/s11249-017-0877-x.
- [37] Sun Jianlin, Meng Yanan. Lubrication and repair of metal surface by nano-fluid[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(11): 1–14 (in Chinese)

- [孙建林, 孟亚男. 纳米加工液对金属表面的润滑与修复[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 1–14]. doi: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.001.
- [38] Li He, Wang Jinhuan, Gao Song, et al. Superlubricity between MoS<sub>2</sub> monolayers[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(27): 1701474. doi: 10.1002/adma.201701474.
- [39] Hu Yiwen, Da Zhijian, Wang Zijun. Progress in mechanism study of hydrogen activation on MoS<sub>2</sub>[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2015, 31(3): 812–820 (in Chinese) [胡意文, 达志坚, 王子军. 氢气在二硫化钼上活化机理的研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(3): 812–820].
- [40] Niste V B, Tanaka H, Ratoi M, et al. WS<sub>2</sub> nanoadditized lubricant for applications affected by hydrogen embrittlement[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(51): 40678–40687. doi: 10.1039/c5ra03127c.
- [41] Ratoi M, Niste V B, Walker J, et al. Mechanism of action of WS<sub>2</sub> lubricant nanoadditives in high-pressure contacts[J]. *Tribology Letters*, 2013, 52(1): 81–91. doi: 10.1007/s11249-013-0195-x.
- [42] Ratoi M, Niste V B, Zekonyte J. WS<sub>2</sub> nanoparticles –potential replacement for ZDDP and friction modifier additives[J]. *RSC Advance*, 2014, 4(41): 21238–21245. doi: 10.1039/c4ra01795a.
- [43] Izumi N, Morita T, Sugimura J. Fretting wear of a bearing steel in hydrogen gas environment containing a trace of water[J]. *Tribology Online*, 2011, 6(2): 148–154. doi: 10.2474/trol.6.148.
- [44] Izumi N, Mimuro N, Morita T, et al. Fretting wear tests of steels in hydrogen gas environment[J]. *Tribology Online*, 2009, 4(5): 109–114. doi: 10.2474/trol.4.109.
- [45] Kurahashi Y, Tanaka H, Terayama M, et al. Effects of environmental gas and trace water on the friction of DLC sliding with metals[J]. *Micromachines*, 2017, 8(7): 217. doi: 10.3390/mi8070217.
- [46] Miyake K, Nishihara J, Nakano M, et al. Effects of residual gases on tribo-chemical reaction of nickel in hydrogen gas atmosphere[J]. *Tribology Online*, 2012, 7(4): 225–233. doi: 10.2474/trol.7.225.
- [47] Fukuda K, Sugimura J. Influences of trace water in a hydrogen environment on the tribological properties of pure iron[J]. *Tribology Online*, 2013, 8(1): 22–27. doi: 10.2474/trol.8.22.
- [48] Ratoi M, Tanaka H, Mellor B G, et al. Hydrocarbon lubricants can control hydrogen embrittlement[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 1361. doi: 10.1038/s41598-020-58294-y.
- [49] Gradt T, Theiler G. Tribological behaviour of solid lubricants in hydrogen environment[J]. *Tribology Online*, 2011, 6(2): 117–122. doi: 10.2474/trol.6.117.
- [50] Saravanan P, Selyanchyn R, Tanaka H, et al. Ultra-low friction between polymers and graphene oxide multilayers in nitrogen atmosphere, mediated by stable transfer film formation[J]. *Carbon*, 2017, 122: 395–403. doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.090.
- [51] Saravanan P, Selyanchyn R, Tanaka H, et al. Macroscale superlubricity of multilayer polyethylenimine/graphene oxide coatings in different gas environments[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27179–27187. doi: 10.1021/acsami.6b06779.
- [52] Chen Bmposite coatings reinfelbei, Jia Yuhan, Zhang Mengjie, et al. Tribological properties of epoxy lubricating coorced with core-shell structure of CNF/MoS<sub>2</sub> hybrid[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 122: 85–95. doi: 10.1016/j.compositesa.2019.04.009.
- [53] Li Xiang, Chen Beibei, Jia Yuhan, et al. Enhanced tribological properties of epoxy-based lubricating coatings using carbon nanotubes-ZnS hybrid[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 154–162. doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.03.006.

DOI: 10.16078/j.tribology.2020192

# 非晶碳薄膜固体超滑设计的滚-滑原则

李瑞云<sup>1,2</sup>, 杨 兴<sup>1</sup>, 王永富<sup>1\*</sup>, 张俊彦<sup>1\*</sup>

(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, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘 要:** 固体超滑是指相互接触的滑动固体表界面间摩擦系数极低( $10^{-3}$ 量级或更低)的现象, 因此, 开展固体超滑理论和超滑技术研究具有重要意义. 目前碳基薄膜固体超滑设计原则是引入杂原子后的表面钝化作用, 尤其氢含量起到决定性作用, 通常要求氢原子分数高于40%. 然而依据相图, 高氢碳薄膜体系仅占碳薄膜种类的小部分, 大量无钝化或者少钝化非晶碳薄膜超滑设计缺乏理论指导. 本文作者在前期研究基础上综述了国内外最新进展, 面向贫氢非晶碳薄膜体系, 提出从滚-滑角度认识无序界面无钝化或者钝化不足情况下摩擦机理, 包括滑动机理、滚动机理、滚动-滑动共存, 并在此基础上探讨了碳基薄膜的可能发展趋势, 以及固体超滑可能的设计原则和方案.

**关键词:** 类金刚石碳薄膜; 超滑; 滑动机理; 滚动机理; 石墨烯; 碳洋葱

**中图分类号:** TH117.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2021)04-0583-10

## Rolling-Sliding Mechanism in Achieving Solid Superlubricity of Amorphous Carbon Films

LI Ruiyun<sup>1,2</sup>, YANG Xing<sup>1</sup>, WANG Yongfu<sup>1\*</sup>, ZHANG Junyan<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. Department of Materials Science, School of Physical Science and Technology,  
Lanzhou University, Gansu Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Solid superlubricity describes the state that coefficient of friction is lower than  $10^{-3}$  between two sliding interfaces. The development of solid superlubricity mechanism and superlubricity technology are of great significance. Diamond-like carbon films (DLC) superlubricity is heavily relied on the passivation of the introduced heteroatoms (hydrogen), especially when the content of hydrogen is higher than 40%. However, carbon films with high hydrogen content are just a fraction according to ternary phase diagram of DLC films. A large number of passivated or less passivated carbon films are lack of theoretical guidance in achieving superlubricity. Under the basic of latest progress at home and abroad, this review proposed the rolling-sliding mechanism towards disordered and unpassivated or less passivated carbon films, which includes sliding mechanism, rolling mechanism and rolling-sliding mechanism. Furthermore, the possible development tendency and design principles and programs of solid superlubricity were discussed.

**Key words:** diamond-like carbon film; superlubricity; sliding mechanism; rolling mechanism; graphene; onion-like carbon

Received 8 September 2020, revised 7 November 2020, accepted 10 November 2020, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: yongfuwang@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968191; E-mail: zhangjunyan@licp.cas.cn.

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51661135022, 51905517, 52005233), LICP Cooperation Foundation for Young Scholars (HZJJ20-01) and CAS "Light of West China" Program.

国家自然科学基金项目(51661135022, 51905517, 52005233), 兰州化物所青年科技工作者协同创新联盟合作基金项目(HZJJ20-01)和中国科学院“西部之光”资助.

摩擦在日常生活中无处不在,影响着与人们生活息息相关的交通运输、机械加工和生物化工等各个领域<sup>[1-2]</sup>.例如在机械系统中,发动机、轴承、齿轮及液压阀门等零部件之间普遍存在摩擦和磨损.据粗略估计,摩擦引起全世界1/3的一次性能源消耗,而60%零部件损坏是由磨损引起的<sup>[3-5]</sup>,由两者导致的直接经济损失占全国GDP的5%~7%左右.若按5%计算,2019年我国因摩擦、磨损导致的损失就高达4.95万亿元.因此,通过润滑材料技术有效降低摩擦、减小(或避免)磨损、提高工作效率和延长设备寿命,可实现能源与资源的节约,具有极高的社会价值和经济价值<sup>[6-8]</sup>.

1990年日本科学家Hirano等<sup>[9-10]</sup>和Sokoloff<sup>[11]</sup>分别从理论上预测了超润滑现象的存在,即两个原子级光

滑的晶面非公度接触时静摩擦力有可能为零的状态.非公度指两个晶面的晶格常数和取向并不完全匹配的接触状态[见图1(a~b)]<sup>[12]</sup>,此状态下两个界面相对滑动所需要的力非常小.超润滑概念的最初提出是基于一种非常理想的状态,实际应用中并未被证实.直到2004年Dienwiebel等<sup>[13]</sup>采用带有力传感器的探针设备,用粘在针尖上的石墨片在平整的高定向热解石墨(HOPG)表面滑动,发现当石墨片和HOPG呈非公度取向时,摩擦力几乎为零,从而证实了超润滑的真实存在.目前,通常将相互接触的滑动固体表面间摩擦系数低于0.01的状态称为超滑.超滑的发现为摩擦磨损问题的解决带来了根本途径,随即成为摩擦学的新研究领域.

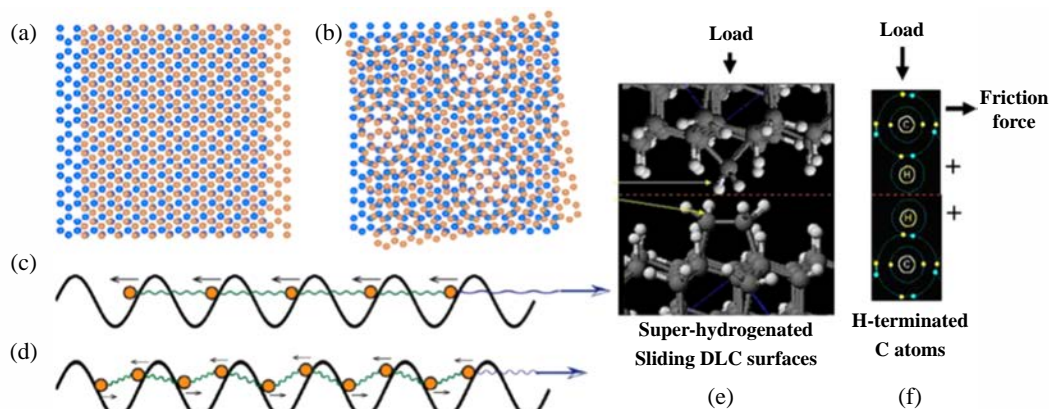


Fig. 1 Diagram of commensurate (a, c) and incommensurate (b, d)<sup>[12]</sup>; (e~f) sliding contact interface of hydrogen terminated a-C:H surfaces<sup>[14]</sup>

图1 晶格的公度(a, c)和非公度(b, d)示意图<sup>[12]</sup>; (e~f)高度氢化非晶碳钝化机理<sup>[14]</sup>

目前具有超滑特性的材料可分为两类:以二硫化钼、石墨以及类金刚石碳薄膜(DLC)为代表的固体超滑材料<sup>[15-16]</sup>,聚合物分子刷和甘油混合溶液等为代表的液体润滑材料.在性能各异的减摩抗磨材料中,DLC是一类含有 $sp^2$ 和 $sp^3$ 杂化碳原子的非晶碳薄膜总称, Jacob等<sup>[17]</sup>根据材料特性绘制了不同结构和组成的含氢碳薄膜三元相图,如图2所示.按照氢组分划分,DLC可分为无氢碳薄膜和含氢碳薄膜两类.无氢碳薄膜包括四面体非晶碳(tetrahedral amorphous carbon),玻璃碳(glassy carbon);含氢碳薄膜包括含氢非晶碳(hydrogenated amorphous carbon),含氢四面体非晶碳(hydrogenated tetrahedral amorphous carbon)以及类聚合物碳(polymer-like carbon)<sup>[18]</sup>.其中类聚合物碳薄膜在很多文献中被称之为高度氢化非晶碳(highly hydrogenated amorphous carbon),氢含量通常高于40%,能在真空或惰性气氛下实现超滑,是最早报道的具有超

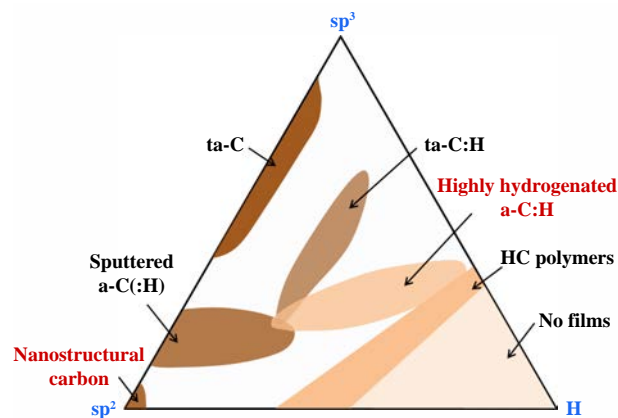


Fig. 2 Ternary phase diagram of various DLC films

图2 类金刚石碳薄膜三元相图

润滑特性的DLC.同时,随着向应用领域的扩展,DLC薄膜摩擦行为也受到诸多的因素制约<sup>[19-20]</sup>,对环境气氛低敏感度且摩擦系数极低的特殊纳米结构碳薄膜(类富勒烯、类石墨及类洋葱)相继问世<sup>[21-25]</sup>,各种

碳材料由于具有独特的力学性能、摩擦学性能等逐渐成为固体润滑的重要研究方向。

DLC超滑理论最早由美国Argonne国家实验室Erdemir等提出<sup>[26-27]</sup>。对高度氢化非晶碳薄膜,在真空或惰性气体氛围中,氢对薄膜表面起到高度钝化和保护作用。摩擦界面悬键的存在会使表、界面粘附作用增强,而薄膜表面或体相氢的存在可有效消除薄膜表面悬键[图1(f)]。同时,部分碳上会键合两个氢原子,增加表面氢密度,从而具有更好的屏蔽效应或者表界面钝化效应[图1(e)]<sup>[14]</sup>。对无氢DLC薄膜,在真空或者惰性气体氛围中,强 $\sigma$ 悬键暴露,与界面物质形成强共价键;而在空气氛围(尤其潮湿空气中),无氢DLC薄膜表面碳会和附近3个碳原子形成 $\sigma$ 悬键,第四个键是自由的,且存在于表面,这些键会被环境中的 $H_2O$ 、 $O_2$ 和 $H_2$ 等钝化。从而有效降低滑动摩擦表面之间黏着的强度,降低摩擦系数<sup>[28-29]</sup>。

最新研究表明,在高度氢化非晶碳薄膜实现超滑进程中除了决定性的氢钝化作用外还伴随局部界面有序<sup>[30]</sup>。因此,高度氢化非晶碳薄膜超滑设计原则是有效钝化前提下的界面有序。但是对于无序界面无钝化或钝化不足的情况,钝化机理并不能起作用,单纯界面有序并不能实现超滑。从碳薄膜相图及摩擦机制角度来讲,高度氢化非晶碳薄膜仅占碳薄膜种类的小部分,因此开展无钝化体系超滑(低摩擦)研究具有重要意义。

基于无钝化或钝化不足碳薄膜体系的摩擦磨损性能、微/宏观结构及表面结构演变过程的相关性规律,结合前人工作进展的基础上,依据我们课题组长期研究成果,本文作者提出了无钝化或钝化不足碳薄膜体系的超滑实现机理:滚-滑机理。滚-滑机理以摩擦界面形成的石墨烯或碳洋葱为特色,以实现摩擦过程中石墨烯等层间滑动或类富勒烯结构的滚动为目标

的减摩机理。

## 1 摩擦机理

### 1.1 滑动摩擦机理

滑动摩擦机理是指低氢碳薄膜摩擦界面中形成石墨烯纳米层状结构,以微观尺度面-面接触方式为主通过层间滑移形成低剪切通道,使摩擦系数显著降低。摩擦界面只形成石墨烯结构不形成碳洋葱,即在摩擦过程中存在只滑不滚现象。

石墨由多个石墨烯层以极弱的范德华力连接构成,层间极易滑动使其具有作为润滑添加剂的潜力。在微观和纳米尺度上,对石墨的超滑研究从未停止。通过将石墨烯纳米层转移到AFM探针上的实验和模拟研究,发现在原子尺度上石墨的超低摩擦往往出现在两个相对旋转的石墨烯层非公度接触的情况下<sup>[31-32]</sup>。然而,当接触面积由原子尺度增加到微观甚至宏观时,由于摩擦的各向异性,两个石墨层间不可避免地失配变为公度接触,石墨的结构超滑失效<sup>[33]</sup>。

郑泉水等<sup>[34]</sup>通过搭建微观尺度类台阶石墨塔并观察在机械控制下的剪切作用,发现由于表面自由能的最小化,剪切石墨层可以自恢复到原始的非公度状态,从而将石墨超滑的接触面积扩展到了10  $\mu m$ 的尺寸。同时多种方法用来提高石墨的层间滑移,如使接触区域形成多接触点<sup>[35]</sup>,将石墨烯纳米层转移到探针表面<sup>[36]</sup>及在石墨层间引入 $C_{60}$ 结构<sup>[37]</sup>等方法。

在摩擦作用下,剪切诱导石墨化并形成 $sp^2$ 键合碳丰富的石墨烯纳米层状结构通常需要在高温高压下进行。马天宝等<sup>[38-39]</sup>采用分子动力学模拟研究金刚石/无定形碳薄膜对磨过程,发现摩擦过程诱导无定形碳薄膜中原子重排,由高度无序化 $sp^3$ 结构向类石墨烯的 $sp^2$ 结构转化,摩擦界面形成类石墨烯结构(图3)。同

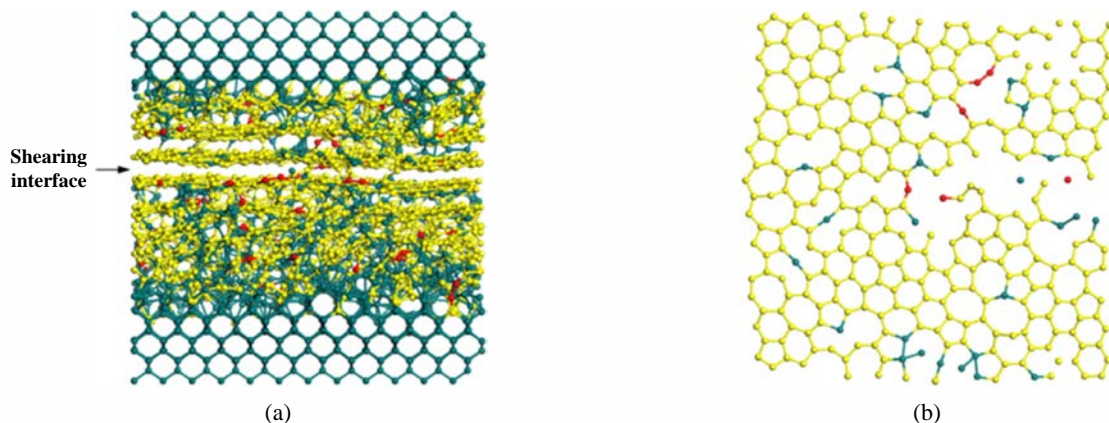


Fig. 3 Formation of graphene-like sheet by friction shearing<sup>[38]</sup>

图3 摩擦剪切形成类石墨烯结构<sup>[38]</sup>



时,也有报道显示界面 $sp^3$ - $sp^2$ 的转变进程对接触压力的变化更为敏感<sup>[40-41]</sup>.这种相变条件远远超过实际应用中薄膜所能承受的载荷,不仅导致薄膜易被磨损,也可能导致基底材料碎裂,减摩耐磨性能失效.

我们最近工作发现在碳薄膜摩擦过程中,低温低压也可促进石墨烯层状结构的形成,但是这个过程取决于碳薄膜的初始结构<sup>[42]</sup>.通过结构调控的方法,在碳薄膜内形成 $sp^2$ 键合碳丰富的纳米结构,并且石墨烯层尺寸较长(>3 nm),取向单一,较少弯曲,易积压成石墨层堆.这种结构被称为类石墨结构(GLC).这类类似于晶体的种子生长法,对生长单晶石墨烯具有着极大的优势.在以往很多文献中,通常具有高 $sp^2$ 含量或者 $sp^2$ 团簇的薄膜就可以被称为类石墨结构<sup>[43]</sup>.此处类石墨结构定义不仅考虑 $sp^2$ 含量,也考虑层排列问题.

通过脉冲等离子体化学气相沉积(PECVD)的方法,分别在基底材料和对偶球表面沉积GLC和GLC薄膜<sup>[42]</sup>,组成摩擦对偶面(GLC/GLC),在摩擦过程中基底上GLC沿着滑动方向,定向诱发再杂化形成六元环团簇,碎片状的石墨烯沿着滑动方向逐渐重排为规则有序的六元环基平面堆积的少层石墨烯片[见图4(b~d)].由于沿滑动方向重排和滑移,则沿着滑动方向自发形成排列高度有序、剪切强度低的石墨烯层,并具有独特的二维纳米结构和 $\pi$ - $\pi$ 堆积效应,从而在氮气氛围

下,载荷为4 N时,摩擦系数可低至0.005.平坦石墨烯堆两端 $sp^3$ 结合点是摩擦界面悬键和黏度的起源,真空条件下石墨烯堆自定向作用可消除悬键,而大气环境中悬键钝化阻碍了自定向作用,超滑失效.

宋惠等<sup>[43]</sup>通过强外场诱导方法,利用催化剂和等离子体的协同作用,将石墨烯微晶引入到无定形碳薄膜中,石墨烯层数可达10层,使薄膜具有中程有序的 $sp^2$ 团簇.这些石墨烯微晶因自身固有层间低剪切性能,而自定向滑移促使摩擦界面形成石墨烯,真空环境中具有极好的润滑性能.基于这种纳米结构的设计,摩擦界面形成石墨烯证实了层间摩擦的存在.

总之,非晶碳薄膜需要高温高压作用才能克服摩擦界面高的剪切强度,而类石墨结构薄膜因为取向单一且存在较少弯曲的石墨层堆,易形成低的剪切强度通道,最终促成大尺寸石墨烯的形成.因此,滑动摩擦机理中,类石墨烯层的形成是必要前提.石墨烯纳米层的形成,使摩擦过程转化为易形成低剪切通道的滑动摩擦,对摩擦降低起了关键作用(见图5).但是滑动摩擦机理仍然受限于环境氛围,低摩擦的实现通常发生在真空或惰性气氛中.

## 1.2 滚动摩擦机理

滚动摩擦机理是指贫氢碳薄膜摩擦界面上形成碳洋葱,在微观尺度上以点-面接触方式为主,实现非

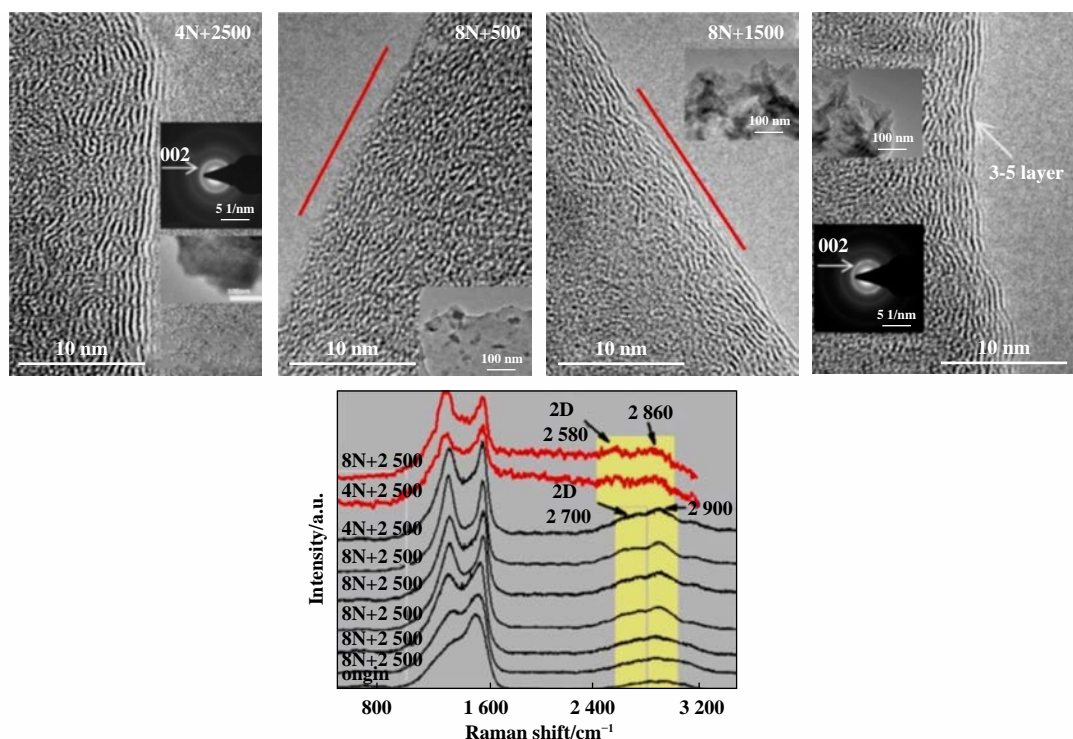
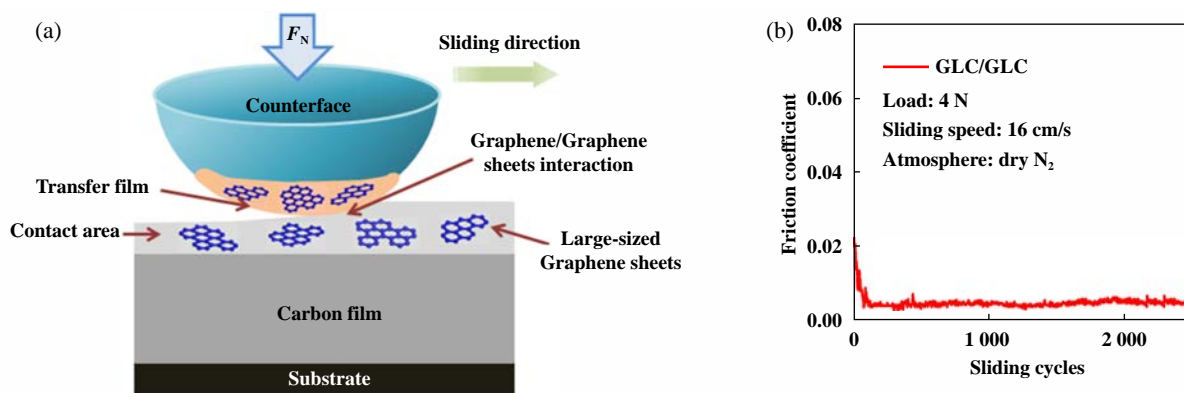


Fig. 4 (a~d) Transmission electron microscopy (TEM) micrographs under different loads and sliding cycles; (e) Raman spectra<sup>[42]</sup>

图4 (a~d)不同载荷和圈数下GLC/GLC磨屑的TEM图像;(e)拉曼谱图<sup>[42]</sup>

Fig. 5 (a) Diagram of sliding friction mechanism; (b) frictional behavior<sup>[42]</sup>图5 (a)滑动摩擦机理示意图; (b)摩擦系数图<sup>[42]</sup>

公度接触从而降低摩擦. 即摩擦界面只形成碳洋葱不形成石墨烯, 在摩擦过程中存在只滚不滑现象.

DLC结构调控研究过程中, 研究者发现了一种由交联和卷曲的 $sp^2$ 石墨平面组成的类富勒烯碳薄膜(FLC), 特殊的结构赋予了薄膜优异的弹性回复特性和高硬度. 类富勒烯结构使石墨烯层尺寸变短(约1 nm), 取向多样, 频繁弯曲, 难以形成多层石墨烯层堆. 与GLC相比, FLC尺寸、取向、堆积和弯曲各异. FLC可通过 $H^+$ 刻蚀GLC中石墨化层获得, 即GLC中 $H^+$ 的注入使大面积石墨烯片层分裂为碎片, 边缘大量悬键暴露, 而小片边缘弯曲交联为五元环以自身消除悬键, 得到FLC结构, 在这个过程中六元环团簇的大小、边缘悬键以及石墨烯片层结构对GLC向FLC结构的转变起到了关键作用<sup>[44]</sup>.

通过脉冲等离子体化学气相沉积(PECVD)的方法, 分别在基底和对偶球表面沉积FLC<sup>[42]</sup>, 组成摩擦对偶面(FLC/FLC). 摩擦过程中FLC从颗粒表面向中心再杂化转变为具有类石墨外壳的球状纳米颗粒(SNOS), 表面没有悬键的球状颗粒大量存在, 使得接触方式在微观尺度上由面-面接触转变为点-面接触, 显著降低摩擦系数, 球状纳米颗粒结构及其摩擦过程中结构演变过程如图6所示. 与GLC/GLC配偶对不同, FLC/FLC只有在高载荷下(8 N)才能取得低于0.01的摩擦系数. 我们最新研究工作显示含氢富勒烯碳薄膜在低湿度范围内摩擦界面形成碳洋葱结构, 但是随着湿度增加, 碳洋葱结构逐渐消失并无定型化, 摩擦系数也由低到高变化<sup>[45]</sup>. 球状纳米颗粒形成过程中, 由于外部结构重构过程的限制, 内部仍然是无定形结构, 但是碳洋葱结构的形成使体系具有的低剪切力, 并不影响超滑的实现<sup>[46]</sup>.

Weingarth等<sup>[47]</sup>将金刚石真空退火处理(1 300 °C、

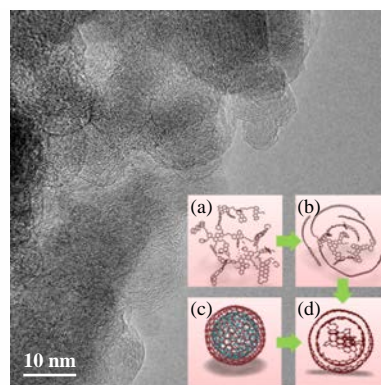


Fig. 6 The formation of SNOS and the structure evolution process

图6 球状纳米颗粒的形成及其结构演变过程

1 500和1 750 °C), 控制 $sp^2$ 和 $sp^3$ 比例, 得到碳洋葱结构, 证实了在一定工况下, 碳材料之间的相互转化是完全可行的. 在液体润滑中, 以高度石墨化的碳洋葱为添加剂, 发现在高达0.94 GPa下碳洋葱仍然能保持完整的同心 $sp^2$ 杂化石墨结构, 并且具有良好的溶解性、化学惰性和极强的硬度<sup>[48-49]</sup>. 同时大量模拟也证实由于能量最小化原理, 有利于包裹颗粒的 $sp^2$ 杂化石墨烯纳米卷形成, 颗粒作为轴承结构在对偶面之间起作用, 特有的滚动效应会促进低摩擦的实现<sup>[50-51]</sup>.

受颗粒状结构的启发, 在摩擦界面碳洋葱滚动效应指引下, 通过高频双极脉冲方法在非晶碳薄膜中引入类洋葱结构, 得到类洋葱碳薄膜(OLC). 在摩擦力作用下高硬度碳洋葱颗粒从无定形碳颗粒基底中剥离出来. 当碳洋葱颗粒足够多时, 碳洋葱颗粒充当第三体分割开两个滑动表面, 滚动摩擦开始起作用, 在后继的摩擦过程中, 碳洋葱团簇起到分子轴承的作用, 使接触面积急剧降低, 造成滚动摩擦和非公度接触, 从而在30%的湿度条件下实现超滑(0.008)(图7), 磨损

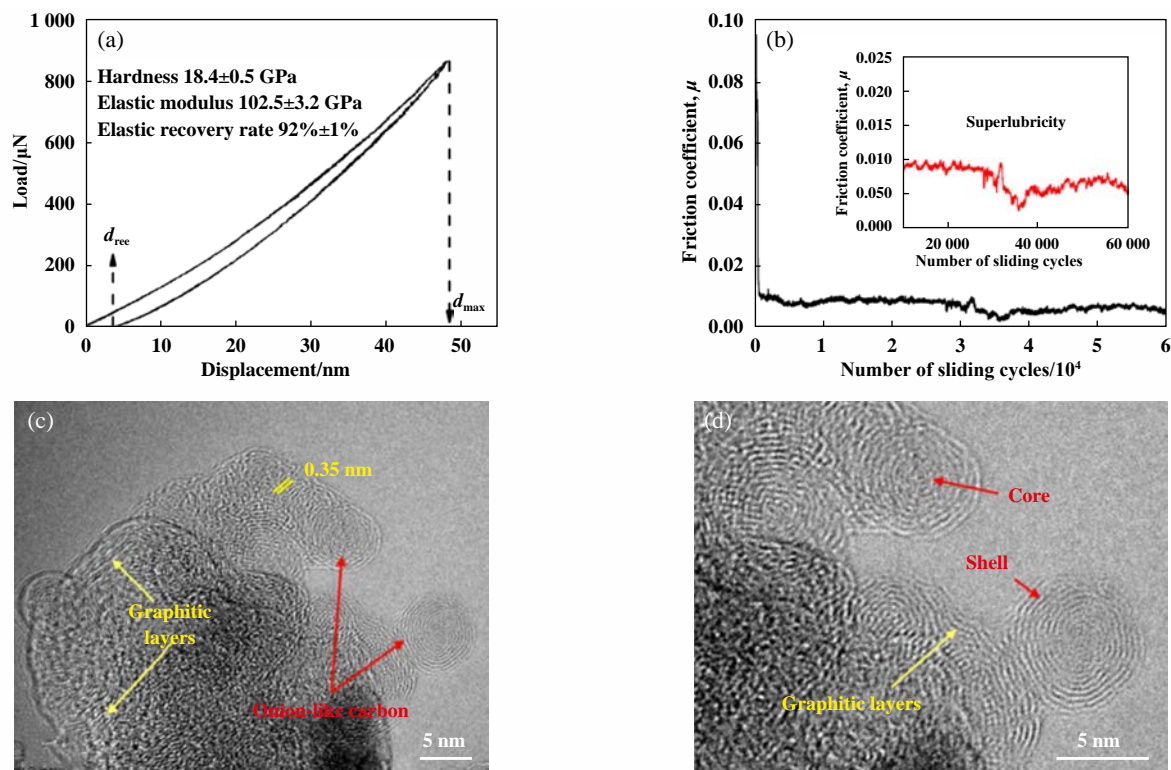


Fig. 7 (a) Nanoindentation load-displacement curves and (b) friction coefficients of the COs/a-C films; (c-d) HRTEM micrographs of COs in wear debris<sup>[52]</sup>

图7 (a)纳米压痕曲线; (b) COs/a-C薄膜摩擦系数曲线; (c-d)磨屑HRTEM图像<sup>[52]</sup>

率低至 $6.4 \times 10^{-18} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。基于纳米结构的设计, 纳米尺寸的滚动颗粒被引入碳薄膜, 并证实了滚动摩擦的存在<sup>[52]</sup>。

综上, 在摩擦过程中, 富勒烯、碳洋葱等卷曲结构的形成是超滑实现的关键因素(图8)。壳-核结构的形

成有效减小了微观尺度上对偶面间的实际接触面积, 当壳-核结构颗粒足够多时, 宏观尺度上实际接触面积将显著减少, 从而实现超滑(低摩擦)。但是滚动摩擦机理也受限于环境, 它的实现发生在大气或者湿度气氛中。

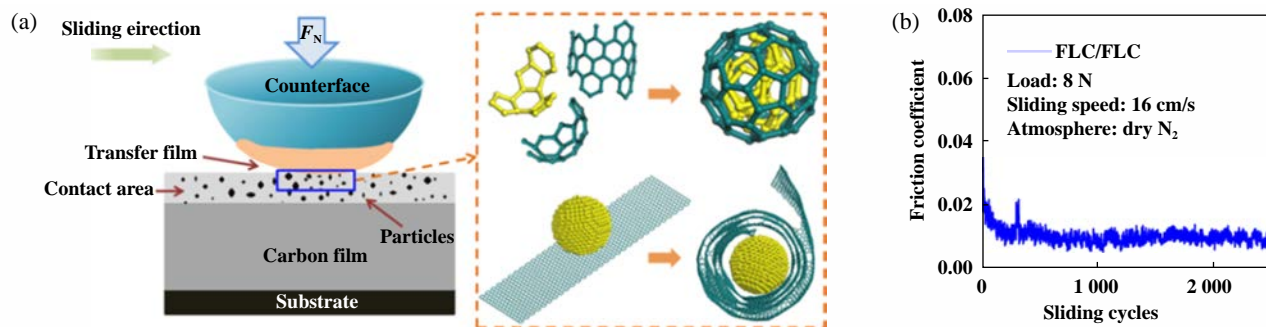


Fig. 8 (a) Diagram of rolling friction mechanism; (b) frictional behavior<sup>[42]</sup>

图8 (a)滚动摩擦机理示意图; (b)摩擦系数图<sup>[42]</sup>

### 1.3 滚动-滑动共存摩擦机理

滚动-滑动共存机理则是指贫氢碳薄膜的摩擦界面同时有石墨烯层状结构和核-壳结构的存在。即摩擦过程同时发生滚动摩擦和滑动摩擦。

在我们已有工作中<sup>[53]</sup>, 通过PECVD法分别在钢球

和硅基底上沉积了GLC和FLC碳薄膜作为配偶对。在相同载荷下GLC再杂化速率高于FLC, GLC在低载荷下快速形成大量含有2~5 nm层状石墨烯的磨屑, 进一步在摩擦作用下沿着特定方向, 重排形成低剪切强度的完整有序石墨烯层; 在高载荷下(>8 N), 不仅有石墨



烯层状结构的存在, 而且会观察到石墨烯纳米卷的形成. 而对于FLC, 在高的载荷下产生纳米颗粒状磨屑, 磨屑尺寸小、非定向并高度卷曲和交联. 此过程中, 在摩擦界面上形成层状石墨烯和颗粒状石墨烯纳米卷等多结构共存的状态, 实现非公度接触, 从而产生超滑(摩擦系数为0.005). 该摩擦过程既包括滚动摩擦, 也涉及滑动摩擦.

非晶碳薄膜需要高温高压作用才能克服摩擦界面高的剪切强度, 在摩擦界面上也可形成多结构共存状态, 比如非晶结构、类石墨结构或卷曲石墨烯结构. 很可能归咎于配偶面金属催化的作用<sup>[54]</sup>, 非晶碳薄膜中的非晶结构被转变为石墨烯, 同时在摩擦

作用下包裹非晶结构颗粒形成卷曲石墨烯结构, 摩擦界面接触方式转变为点-面接触, 摩擦过程也转变为滚动摩擦, 从而实现非公度接触, 引起摩擦系数的降低(0.015)<sup>[22]</sup>. 无定形碳薄膜/钢球对摩, 如图9所示, 在最开始(<300 r)由于对偶球上转移膜的存在, 形成a-C: H/ a-C: H接触界面; 随着摩擦过程的继续(>700 r), 强剪切力使得a-C: H薄膜原有的C-H键遭到破坏, H原子以H<sub>2</sub>形式被释放, 由无序化sp<sup>3</sup>结构向类石墨烯的sp<sup>2</sup>结构转化; 最后在摩擦过程中形成二维石墨纳米层, 进一步转化为相对有序, 具有层状外壳的类洋葱结构, 使得摩擦系数降低(0.005)<sup>[55]</sup>.

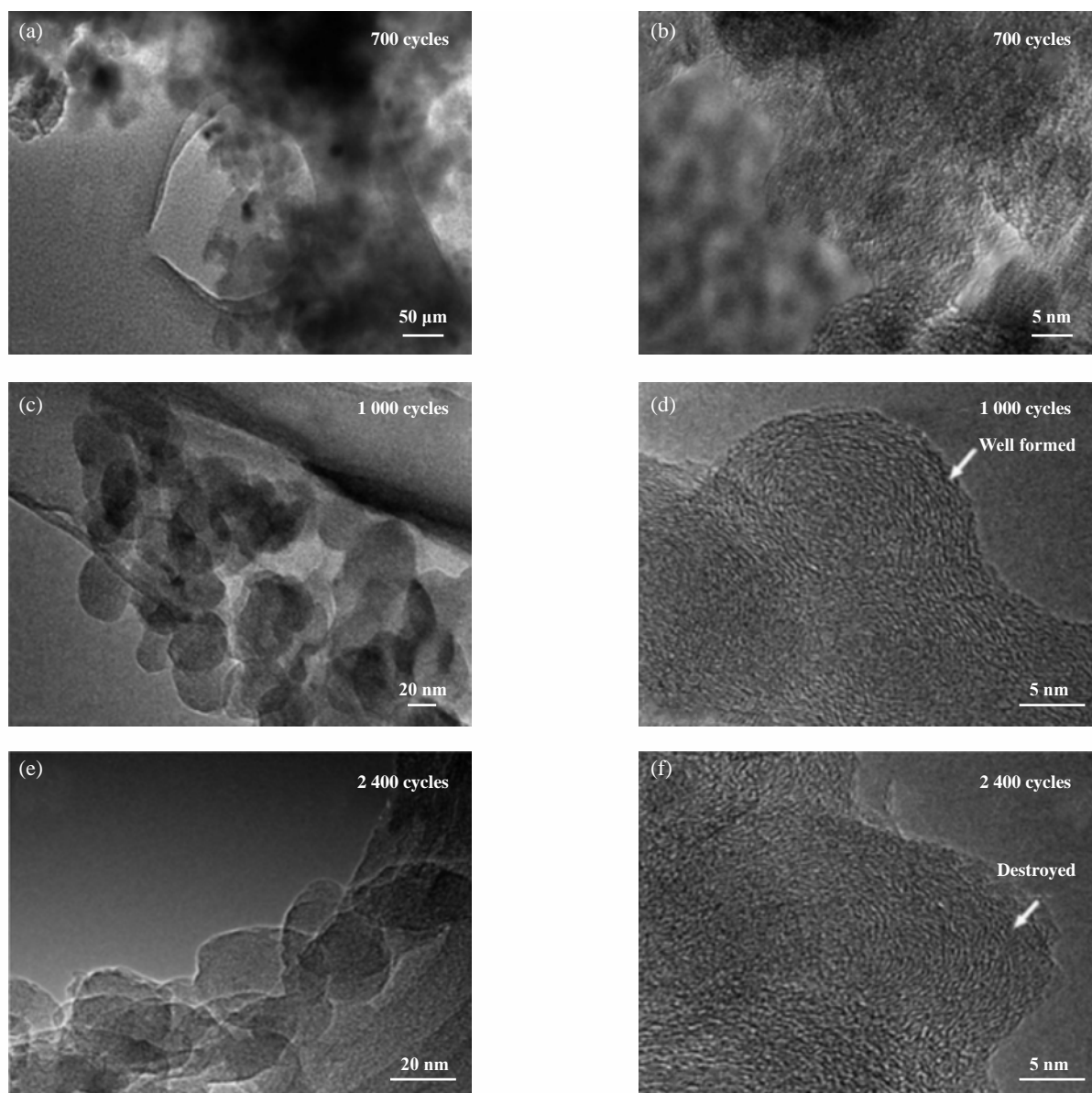


Fig. 9 TEM micrographs of the wear debris<sup>[55]</sup>

图9 磨屑的TEM图像<sup>[55]</sup>

## 2 表界面修饰非晶碳薄膜固体超滑

### 2.1 元素掺杂的表面改性

对非晶碳薄膜固体超润滑设计已有理论计算报道,通过分子动力学模拟对摩擦系数对a-C:H表面H含量变化的研究发现,相较于含氢无定形碳薄膜(a-C:H),无氢a-C薄膜中氢的引入仅仅可以提高薄膜的摩擦学性能,而不能改变薄膜的固有性能<sup>[56]</sup>。除H元素外,非金属元素(S、Si、F和N)和金属元素(Al、Ti、W和Mo)的掺杂<sup>[57-58]</sup>也可以改善DLC薄膜的结构,提高材料在真空或惰性氛围中的摩擦学性能。如氮掺杂无氢DLC薄膜(CN<sub>x</sub>)在真空和干燥惰性氛围中表现出低/超低摩擦,该摩擦机理并不能用简单的钝化机理来解释;DLC薄膜中少量硫、氟的掺杂有利于形成键能强于C-H的C-S和C-F键,该键在摩擦过程中难以被打断,显著提高了含氢DLC薄膜在真空下的摩擦学性能和润滑寿命<sup>[59]</sup>。

### 2.2 有机物的界面修饰

环境中存在的H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>等,极易与DLC薄膜作用引起摩擦系数的波动和变化。对于无氢碳薄膜,随着湿度增加,-H和-OH能够饱和一部分悬键,但只能实现低摩擦,并不能实现超滑。因此采用有机摩擦修饰剂改善摩擦界面成为超滑实现的重要方法,在摩擦表面添加丙三醇,无氢碳薄膜摩擦系数可以低至0.01以下。摩擦诱导丙三醇分解,产生包含有机酸和水的纳米厚度润滑层<sup>[60]</sup>。Kuwahara等采用ta-C/ta-C摩擦副,以未饱和的油酸和丙三醇为润滑剂,由于两种反应活性中心(-COOH, C=C)的出现,未饱和的油酸会吸附在ta-C表面,滑动过程作用力诱导发生一系列分解反应,形成H、-OH和-C-O-C等钝化基团,钝化薄膜表面,同时丙三醇的三个-OH会与ta-C表面发生作用,在ta-C薄膜表面形成超低摩擦层,从而产生超滑<sup>[61]</sup>。

## 3 碳薄膜的发展趋势及展望

随着DLC向应用领域的扩展,它在机械、汽车、光学、生物医学和航空航天等领域具有广泛应用前景,开展DLC固体超滑理论研究,并扩展DLC可实现超滑的种类范围,将具有重要的科学意义和工程价值。

基于前期研究工作和DLC最新研究进展,本文作者面向贫氢非晶碳薄膜体系,提出从滚-滑角度认识无序界面无钝化或者钝化不足情况下的摩擦机理,包括滑动机理、滚动机理、滚动-滑动共存,为认识碳薄膜的摩擦机理提供了新角度和参考,为设计超滑材料

提供指导。

在此视角下我们认为DLC研究趋势可能从以下几个方面展开:

a. 变滑为滚,解决湿度敏感性。滑动摩擦机理受限于环境,它的实现发生在真空或惰性气氛中。基于完美结构碳洋葱外部无悬键而湿度不敏感特性,提出变滑为滚的超滑设计思路;在摩擦界面外加金刚石等纳米颗粒,促使石墨烯包裹纳米颗粒的形成,实现含有平坦石墨烯堆薄膜从真空到湿度环境下的固体超滑。

b. 变滚为滑,解决湿度依赖性。滚动摩擦机理受环境限制,它的实现发生在大气或者湿度气氛中。基于石墨烯独特的二维纳米结构和 $\pi$ - $\pi$ 堆积效应,提出变滚为滑的超滑设计思路;诱使摩擦界面形成高度有序平行排列的层状结构—类石墨烯结构,实现含有弯曲石墨烯堆的碳薄膜从大气到真空的固体超滑。

## 参考文献

- [1] Zheng Quanshui, Ouyang Wengen, Ma Ming, et al. Superlubricity: the world of "zero" friction[J]. Science & Technology Review, 2016, 34(9): 12-26 (in Chinese) [郑泉水, 欧阳稳根, 马明, 等. 超润滑: "零"摩擦的世界[J]. 科技导报, 2016, 34(9): 12-26]. doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.09.001.
- [2] Wang Songquan, Zhang Dekun, Hu Ningning, et al. The research progress on the effect of frictional heat on the service life of hip prosthesis[J]. Tribology, 2018, 38(3): 364-372 (in Chinese) [王崧全, 张德坤, 胡宁宁, 等. 摩擦热对髋关节假体服役寿命影响机制的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(3): 364-372]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.03.015.
- [3] Holmberg K, Andersson P, Erdemir A. Global energy consumption due to friction in passenger cars[J]. Tribology International, 2012, 47: 221-234. doi: 10.1016/j.triboint.2011.11.022.
- [4] Holmberg K, Andersson P, Nylund N O, et al. Global energy consumption due to friction in trucks and buses[J]. Tribology International, 2014, 78: 94-114. doi: 10.1016/j.triboint.2014.05.004.
- [5] Scharf T W, Prasad S V. Solid lubricants: a review[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(2): 511-531. doi: 10.1007/s10853-012-7038-2.
- [6] Spear J C, Ewers B W, Batteas J D. 2D-nanomaterials for controlling friction and wear at interfaces[J]. Nano Today, 2015, 10(3): 301-314. doi: 10.1016/j.nantod.2015.04.003.
- [7] Berman D, Erdemir A, Sumant A V. Graphene: a new emerging lubricant[J]. Materials Today, 2014, 17(1): 31-42. doi: 10.1016/j.mattod.2013.12.003.
- [8] Li Jinjin, Luo Jianbin. New technology for human getting rid of friction: superlubricity[J]. Chinese Journal of Nature, 2014, 36(4): 248-255 (in Chinese) [李津津, 罗建斌. 人类摆脱摩擦困扰的新技术: 超滑技术[J]. 自然杂志, 2014, 36(4): 248-255].



- [9] Hirano M, Shinjo K. Atomistic locking and friction[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(17): 11837. doi: 10.1103/physrevb.41.11837.
- [10] Shinjo K, Hirano M. Dynamics of friction: superlubric state[J]. *Surface Science*, 1993, 283(1-3): 473-478. doi: 10.1016/0039-6028(93)91022-H.
- [11] Sokoloff J B. Theory of energy dissipation in sliding crystal surfaces[J]. *Physical Review B*, 1990, 42(1): 760-765. doi: 10.1103/physrevb.42.760.
- [12] Ouyang Wengen. New reduced models for structural superlubricity [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016 (in Chinese) [欧阳稳根. 结构超润滑新约化模型[D]. 北京: 清华大学, 2016].
- [13] Dienwiebel M, Verhoeven G S, Pradeep N, et al. Superlubricity of graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(12): 126101. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.126101.
- [14] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(18): R311-R327. doi: 10.1088/0022-3727/39/18/r01.
- [15] Erdemir A, Eryilmaz O. Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface, and tribochemistry[J]. *Friction*, 2014, 2(2): 140-155. doi: 10.1007/s40544-014-0055-1.
- [16] Bollmann W, Spreadborough J. Action of graphite as a lubricant[J]. *Nature*, 1960, 186(4718): 29-30. doi: 10.1038/186029a0.
- [17] Jacob W, Möller W. On the structure of thin hydrocarbon films[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(13): 1771-1773. doi: 10.1063/1.110683.
- [18] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, 37(4-6): 129-281. doi: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [19] Cai Sheng, Guo Peng, Zuo Xiao, et al. Effect of load on tribological behavior of MoS<sub>2</sub>/C composite films[J]. *Tribology*, 2018, 38(1): 51-58 (in Chinese) [蔡胜, 郭鹏, 左潇, 等. 载荷对MoS<sub>2</sub>/C复合薄膜摩擦学行为的影响[J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(1): 51-58]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.01.007.
- [20] Chai Liqiang, Ning Kexin, Qiao Li, et al. Influence of gamma irradiation on microstructure, mechanical properties and tribological properties of a-C: H films[J]. *Tribology*, 2021, 41(2): 169-175 (in Chinese) [柴利强, 宁可心, 乔丽, 等.  $\gamma$ 辐照对a-C: H薄膜微观组织力学性能及摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2021, 41(2): 169-175].
- [21] Wang Chengbing, Yang Shengrong, Wang Qi, et al. Comparative study of hydrogenated diamondlike carbon film and hard hydrogenated graphitelike carbon film[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(12): 123531. doi: 10.1063/1.2938747.
- [22] Gong Zhenbin, Shi Jing, Zhang Bin, et al. Graphene nano scrolls responding to superlow friction of amorphous carbon[J]. *Carbon*, 2017, 116: 310-317. doi: 10.1016/j.carbon.2017.01.106.
- [23] Wang Chengbing, Yang Shengrong, Wang Qi, et al. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(22): 225709. doi: 10.1088/0957-4484/19/22/225709.
- [24] Ji Li, Li Hongxuan, Zhao Fei, et al. Fullerene-like hydrogenated carbon films with super-low friction and wear, and low sensitivity to environment[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(1): 015404. doi: 10.1088/0022-3727/43/1/015404.
- [25] Wang Yongfu, Bai Yongqing, Gao Kaixiong, et al. New achievements in solid superlubricity of engineering oriented carbon films[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, 48(12): 1466-1477 (in Chinese) [王永富, 白永庆, 高凯雄, 等. 工程导向碳薄膜宏观超滑研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(12): 1466-1477]. doi: 10.1360/N032018-00185.
- [26] Erdemir A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 146-147: 292-297. doi: 10.1016/S0257-8972(01)01417-7.
- [27] Erdemir A, Eryilmaz O L, Nilufer I B, et al. Synthesis of superlow-friction carbon films from highly hydrogenated methane plasmas[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133-134: 448-454. doi: 10.1016/S0257-8972(00)00968-3.
- [28] Andersson J, Erck R A, Erdemir A. Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres[J]. *Wear*, 2003, 254(11): 1070-1075. doi: 10.1016/S0043-1648(03)00336-3.
- [29] Wang Shunhua, Huo Lei, Ju Pengfei, et al. The first-principles calculations of the interaction of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> molecules on the surface of hydrogen-free diamond films[J]. *Tribology*, 2019, 39(3): 350-356 (in Chinese) [王顺花, 霍磊, 鞠鹏飞, 等. 无氢类金刚石薄膜表面H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>分子共同作用的第一性原理计算[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(3): 350-356]. doi: 10.16078/j.tribology.2018013.
- [30] Chen Xinchun, Zhang Chenhui, Kato T, et al. Evolution of tribo-induced interfacial nanostructures governing superlubricity in a-C:H and a-C:H:Si films[J]. *Nature Communications*, 2018, 8: 1675. doi: 10.1038/s41467-017-01717-8.
- [31] Dienwiebel M, Pradeep N, Verhoeven G S, et al. Model experiments of superlubricity of graphite[J]. *Surface Science*, 2005, 576(1-3): 197-211. doi: 10.1016/j.susc.2004.12.011.
- [32] Verhoeven G S, Dienwiebel M, Frenken J W M. Model calculations of superlubricity of graphite[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(16): 165418. doi: 10.1103/physrevb.70.165418.
- [33] Sharp T A, Pastewka L, Robbins M O. Elasticity limits structural superlubricity in large contacts[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(12): 121402. doi: 10.1103/physrevb.93.121402.
- [34] Liu Z, Yang J, Grey F, et al. Observation of microscale superlubricity in graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(20): 205503. doi: 10.1103/physrevlett.108.205503.
- [35] Liu Shuwei, Wang Huaping, Xu Qiang, et al. Robust microscale superlubricity under high contact pressure enabled by graphene-coated microsphere[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14029. doi: 10.1038/ncomms14029.
- [36] Li Jinjin, Gao Tianyang, Luo Jianbin. Superlubricity of graphite

- induced by multiple transferred graphene nanoflakes[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(3): 1700616. doi: 10.1002/advs.201700616.
- [37] Itamura N, Miura K, Sasaki N. Simulation of scan-directional dependence of superlubricity of C60 Molecular bearings and graphite[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, 48(6): 060207. doi: 10.1143/jjap.48.060207.
- [38] Ma Tianbao, Hu Yuanzhong, Wang Hui. Molecular dynamics simulation of shear-induced graphitization of amorphous carbon films[J]. *Carbon*, 2009, 47(8): 1953–1957. doi: 10.1016/j.carbon.2009.03.040.
- [39] Ma Tianbao, Hu Yuanzhong, Xu Liang, et al. Shear-induced lamellar ordering and interfacial sliding in amorphous carbon films: a superlow friction regime[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 514(4-6): 325–329. doi: 10.1016/j.cplett.2011.08.079.
- [40] Li Xiaowei, Wang Aiyang, Lee K R. Insights on low-friction mechanism of amorphous carbon films from reactive molecular dynamics study[J]. *Tribology International*, 2019, 131: 567–578. doi: 10.1016/j.triboint.2018.11.021.
- [41] Li Xiaowei, Wang Aiyang, Lee K R. Atomistic understanding on friction behavior of amorphous carbon films induced by surface hydrogenated modification[J]. *Tribology International*, 2019, 136: 446–454. doi: 10.1016/j.triboint.2019.04.019.
- [42] Wang Yongfu, Gao Kaixiong, Zhang Bin, et al. Structure effects of sp<sup>2</sup>-rich carbon films under super-low friction contact[J]. *Carbon*, 2018, 137: 49–56. doi: 10.1016/j.carbon.2018.05.016.
- [43] Song Hui, Ji Li, Li Hongxuan, et al. External-field-induced growth effect of an a-C: H film for manipulating its medium-range nanostructures and properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(10): 6639–6645. doi: 10.1021/acsami.5b11970.
- [44] Wang Yongfu, Gao Kaixiong, Zhang Junyan. Observation of structure transition as a function of temperature in depositing hydrogenated sp<sup>2</sup>-rich carbon films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 1152–1157. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.250.
- [45] Li Ruiyun, Wang Yongfu, Zhang Junyan, et al. Origin of higher graphitization under higher humidity on the frictional surface of self-mated hydrogenated carbon films[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 452–457. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.078.
- [46] Qiao Zhijun, Li Jiajun, Zhao Naiqin, et al. Graphitization and microstructure transformation of nanodiamond to onion-like carbon[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(2): 225–229. doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.09.037.
- [47] Weingarth D, Zeiger M, Jäckel N, et al. Graphitization as a universal tool to tailor the potential-dependent capacitance of carbon supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(13): 1400316. doi: 10.1002/aenm.201400316.
- [48] Yao Yanli, Wang Xiaomin, Guo Junjie, et al. Tribological property of onion-like fullerenes as lubricant additive[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(16): 2524–2527. doi: 10.1016/j.matlet.2007.12.056.
- [49] Matsumoto N, Mistry K K, Kim J H, et al. Friction reducing properties of onion-like carbon based lubricant under high contact pressure[J]. *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*, 2012, 6(3): 116–120. doi: 10.1179/1751584X12Y.0000000014.
- [50] Bejagam K K, Singh S, Deshmukh S A. Nanoparticle activated and directed assembly of graphene into a nanoscroll[J]. *Carbon*, 2018, 134: 43–52. doi: 10.1016/j.carbon.2018.03.077.
- [51] Neyts E, Bogaerts A, van de Sanden M C M. Effect of hydrogen on the growth of thin hydrogenated amorphous carbon films from thermal energy radicals[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(14): 141922. doi: 10.1063/1.2193803.
- [52] Gong Zhenbin, Bai Changning, Qiang Li, et al. Onion-like carbon films endow macro-scale superlubricity[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 87: 172–176. doi: 10.1016/j.diamond.2018.06.004.
- [53] Li Ruiyun, Yang Xing, Hou Deliang, et al. Superlubricity of carbon nanostructural films enhanced by graphene nanoscrolls[J]. *Materials Letters*, 2020, 271: 127748. doi: 10.1016/j.matlet.2020.127748.
- [54] Berman D, Mutyal K C, Srinivasan S, et al. Iron-nanoparticle driven tribochemistry leading to superlubric sliding interfaces[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(23): 1901416. doi: 10.1002/admi.201901416.
- [55] Song Hui, Ji Li, Li Hongxuan, et al. Perspectives of friction mechanism of a-C: H film in vacuum concerning the onion-like carbon transformation at the sliding interface[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(12): 8904–8911. doi: 10.1039/c4ra16348f.
- [56] Wei Jing, Li Hanchao, Liu Linlin, et al. Enhanced tribological and corrosion properties of multilayer ta-C films via alternating sp<sup>3</sup> content[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 317–326. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.05.087.
- [57] Xu Xiaowei, Guo Peng, Tiong L C O, et al. Role of dimple textured surface on tribological properties of Ti/Al-codoped diamond-like carbon films[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 708: 138136. doi: 10.1016/j.tsf.2020.138136.
- [58] Zhou Yong, Guo Peng, Sun Lili, et al. Microstructure and property evolution of diamond-like carbon films co-doped by Al and Ti with different ratios[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 361: 83–90. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.049.
- [59] Moolsradoo N, Watanabe S. Modification of tribological performance of DLC films by means of some elements addition[J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(5-6): 525–529. doi: 10.1016/j.diamond.2010.01.010.
- [60] Matta C, Joly-Pottuz L, De Barros Bouchet M I, et al. Superlubricity and tribochemistry of polyhydric alcohols[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(8): 085436. doi: 10.1103/physrevb.78.085436.
- [61] Kuwahara T, Romero P A, Makowski S, et al. Mechano-chemical decomposition of organic friction modifiers with multiple reactive centres induces superlubricity of ta-C[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 151. doi: 10.1038/s41467-018-08042-8.

# 基于物理分析的钢琴演奏触键方式对声音效果的影响研究

张 旺, 黄 岑 (南京艺术学院 流行音乐学院, 江苏 南京 210013)



书 名: 理论力学  
作 者: 刘立厚, 潘颖, 曹丽杰  
出版单位: 清华大学出版社  
出版时间: 2016 年 12 月  
ISBN: 9787302451471  
定 价: 45.00 元

我们常常可以听到对钢琴演奏音色的各种形容: 清脆、浑厚、清亮等等。声音是钢琴演奏最直观的表现形式, 也是体现演奏者水平差异的重要评判标准。一首乐曲的演奏表现, 主要靠乐音的四要素诠释, 即音高、音强、音色以及乐音长短。钢琴演奏理论经过多年的发展, 对于触键方式、触键技巧的总结归纳已经十分多样化, 甚至不少名家都对自己独家的触键技术有所描述和介绍。采用物理视角来探讨触键方式与钢琴演奏声音效果的影响是 1 个全新的尝试。

研究触键方式与声音的影响关系, 在此有必要先了解钢琴发声原理。钢琴发声的一般原理, 就是手指按下琴键, 击弦器受力后带动琴槌以 5 倍速去敲击琴弦, 在这样的敲击运动下, 阻止琴弦震动的制音器脱离琴弦, 琴弦以自由频率发出声响。当手指对琴键的压迫动作消失, 制音器复位, 琴弦停止震动, 琴声戛然而止。事实上, 物理学家研究发现琴槌敲击琴弦时的速度和力度, 是改变钢琴演奏产生声音的关键因素。而琴槌击弦的速度和力度, 又通常是由演奏者的手指触键方式决定的。

从物理分析的角度去衡量速度和力度, 能够量化触键方式, 让演奏者能够更具象地明白不同击键形式和力度, 会产生什么样的声音变化, 从而结合自身的理解, 形成自身演奏技巧, 寻求最为契合的触键方式, 找到合理的演绎节点。以下将从触键力度、触键速度、触键角度 3 个方面介绍其对声音效果的影响。

钢琴演奏运动过程中, 涉及到手指、手腕、大臂和全臂, 这是直接决定触键力度的几个身体部位。演奏者选择不同的触键力度, 就会产生不同的声音强度。手指触键产生的声音强度最弱, 全臂发力触键力度更大, 则声音强度越大。不同的声音强度, 也会让聆听者产生不同的声音感受, 当演奏者增加手部与琴键的受力面积, 利用手掌的重量以及借助腕部的力量, 在不同的速度下, 又能达到不同强度的演奏音效。特别是一些跳音演奏, 可以通过手腕的抖动来改变手部与琴键之间的接触压力, 继而改变音色。当演奏者借助运动产生的力量越大, 则通过接触琴键压力就会越大, 自然产生的声音强度越大。

触键速度则是改变钢琴演奏的另一个关键因素。从物理角度分析, 瞬间速度决定了单位时间内琴槌击弦的频率和速度, 琴弦震动频率随之改变, 所产生的音色效果自然会发生改变。例如用 3 个手指关节的重量以及力度按压琴键, 快速弹奏的情况下会产生清脆而朦胧的细小音色, 若采用慢速弹奏, 削减弹奏力度, 则会产生相对小而低沉的音色。

触键速度则是改变钢琴演奏的另一个关键因素。从物理角度分析, 瞬间速度决定了单位时间内琴槌击弦的频率和速度, 琴弦震动频率随之改变, 所产生的音色效果自然会发生改变。例如用 3 个手指关节的重量以及力度按压琴键, 快速弹奏的情况下会产生清脆而朦胧的细小音色, 若采用慢速弹奏, 削减弹奏力度, 则会产生相对小而低沉的音色。

在速度与力度两个因素的统一条件下, 不同的触键角度也会给声音带来影响。一般来说, 触键角度只分为垂直触键和水平触键两个方式, 以弹奏者手指与琴键产生的夹角作为划分标准, 当二者垂直时, 为垂直触键, 当二者夹角处于锐角角度时, 则为水平触键。垂直触键手指指尖与琴键垂直, 其相互作用力完全对等, 当按下琴键后, 会在一定程度上给予手指反作用力, 并在手指肌肉的记忆下能够让手指快速反应, 因而通常这种触键方式被用来处理锋利、强烈的节奏, 其声音表现张力更显激烈, 也更容易展现乐曲的情绪和内涵。水平触键因为手指与琴键之间存在夹角, 其按键压力会被分解, 其产生的音色会更加圆润。

正如钢琴不是一门单独的乐器, 钢琴演奏的触键方式绝对不是单一的。钢琴演奏者往往会根据乐曲的不同, 在演绎过程中必须灵活使用各种触键方式来完成不同音色的要求, 才能够成功演绎出乐曲的情绪、感情和内涵。利用物理分析视角来进一步明确钢琴演奏触键方式与声音影响的相互关系, 对于钢琴演奏学习者的学习之旅有很重要的帮助, 这需要钢琴演奏者能够有 1 套属于自己的物理钢琴思维体系。

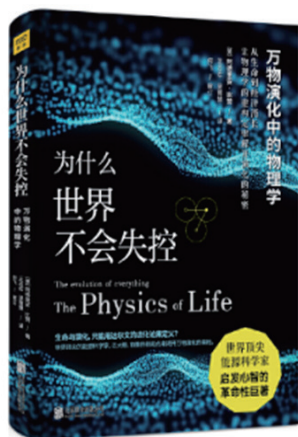
《理论力学》由刘丽后、潘颖、曹丽杰主编, 由清华大学出版社出版。本书一共分为三个部分, 主要介绍了静力学、动力学以及运动学, 是 1 门关于基础物理理论的书籍。在知识结构体系设置上, 其定位十分精确——学以致用: 在力学理论阐述释义方面, 其表述相对简单明了, 易于接受和记忆。在力学实践应用方面, 则多以实践应用举例, 方便读者联想, 构建起良好的理论与实践的桥梁。在深层次思考方面, 本书在每个章节之后编入了思考题, 采用循序渐进的方式, 让读者在了解基本概念的同时, 能够提升分析问题的思路, 拓展思维, 继而形成自身的物理观。相对一些对物理基础知识要求高的物理学理论书籍来说, 《理论力学》的易读性较高, 更适合对物理学基础没有深入研究过的新手。

许多钢琴演奏者坚持练习, 坚持思考都是为了完美地控制声音。如果我们能够以更加理性、更加科学的角度去认识钢琴演奏, 那无疑是锦上添花的。阅读《理论力学》将会丰富演奏者的物理知识领域, 促进演奏者形成对钢琴演奏的物理思考, 形成对演奏过程中的声音原理以及运动原理的新思考, 进一步掌握运动规律之下对乐曲、音乐的演绎境界, 让演奏富有生命力和表现力, 继而实现与音乐的艺术融合甚至灵魂上的契合。



## 钢琴的物理属性及对钢琴教学启示

周弦影（曲靖师范学院，云南 曲靖 655000）



书名：为什么世界不会失控：  
万物演化中的物理学  
作者：[美] 阿德里安·比赞  
出版单位：北京联合出版公司  
出版时间：2020年6月  
ISBN：9787559639356  
定价：59.90元

钢琴作为乐器之王，发展至今已经有300多年的历史，钢琴是音乐艺术的重要表达工具，有关于钢琴的属性和演奏艺术的相关研究不断完善，经过了专业人士的分析和研究，钢琴对于音乐的诠释能力也逐步提升。钢琴教学研究经过世界各个国家诸多音乐人的研究和改进也在逐步完善和创新，目前钢琴已经不仅是专业音乐工作者的基础乐器，更是所有音乐学习者所必须要掌握的一样工具。钢琴能够体现出音乐的整体和全貌，钢琴演奏对于音乐艺术的发展和提升具有重要作用。《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》一书从生命的演化形式入手，通过分析有机体和无机体的生命特征来阐述万物演化中的物理学理论，总结物理学对世界万物生命奥秘的影响。而钢琴，会在一定程度上受物理因素的影响，它作为万物中的一项，自然有着独特的物理属性，这些特殊的属性会对后续的教学工作产生重要的启示，也为我们研究钢琴的物理属性和对钢琴教学启示做出了具体参考。

《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》全书分为11个章节，分别站在物理学的角度来探究生命的问题以及生命对世界的渴望，从财富的流动特点和技术的演化以及体育运动和城市的演化几方面来简述生命的成长特征，又从政治科学和设计的改变特征来进一步叙述时间之箭和死亡问题，真正站在物理学的角度来探索生命和演化的根本特点。

《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》一书从第一章生命问题入手，探索物理生命的内涵，从这部分内容的研究可以得知世界上的万事万物都是有生命的，不管是生命个体还是群体都能够展现出较为完整的生命属性。结合这部分章节的内容可以得出钢琴作为事物的一种，其也有着较强的物理属性。音乐的本质和钢琴的特征都能够契合《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》中对于物理生命的阐释，书中对于生命的认知能够从更高层次的角度引出钢琴教学中所涉及到的动态形象性的表现曲目分类，能够依照其物理特征提升钢琴学习者对动态形象性表现手法的认识和理解。

在对钢琴的物理属性作出深刻的分析之后，结合《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》一书，我们可以总结出其中所涉及对钢琴教学的启示，全书第二章介绍世界的渴望，从科学性的练习方法展开分析，总结出物理学科对于世界的影响作用，和世界上不同事物对相同科学理论的应用特征，结合物理学对钢琴教学的影响，以此形成科学有效的练习习惯，之后加强钢琴的练习训练，实现钢琴教学质量的提升。《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》第三章从财富是有目的的流动，深刻地揭示了世界财富的流动特点，从财富的角度探索文化、经济等多个领域当中物理元素的应用。钢琴作为一种重要的文化交流形式，其教学活动能够充分展现音乐的本质属性，可以由此引导学生总结出乐曲的演奏特点，选择具有代表性的乐曲加强练习，巩固所掌握的演奏技巧。

《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》一书的第四、五、六章节分别从技术、体育运动和城市演化三部分加以介绍，分别从现代科技技术、体育领域发展和城市进步几方面展示出来的艺术特征加以分析，体会其中所蕴含的艺术魅力，感受物理理论在技术和社会发展方面的应用。除此之外，在该书的第七章单独介绍了成长的课题，站在生命成长的角度分析不同生命体各自的物理属性，同时思考这些物理属性对于钢琴演奏的启迪思维，这对我们所要讲授的钢琴教学内容也有更为深入的影响和促进作用，能够引导音乐学习者从更为多样的角度来理解奏鸣曲的内涵。

《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》第八章从政治、科学与设计的改变角度来分析物理学当中有关政治、科学和技术设计等方面的内容，作为对这些方面都有重要影响的物理学科，其不仅仅会影响章节当中所涉及的政治内容、科学技术和设计的各个方面，对于艺术音乐等人文素养的引导和培养也有十分重要的作用。在钢琴教学中，引入这一章节中综合性的内容，可以从浪漫主义和印象主义音乐的异同展开分析，站在现实和抽象的角度分析物理学的特征，并引出具体的音乐作品的内涵。结合万物演化的物理特征，充分展现钢琴作品当中音诗和音画的魅力，凸显钢琴乐器的基本属性，以及其对后续教学所形成的启示。

通过对《为什么世界不会失控：万物演化中的物理学》一书后三章节时间之箭、死亡问题和生命与演化的物理学的相关内容进行研究可知，钢琴的物理属性是相对稳定且一致的，受不同乐曲的影响，在钢琴教学过程中，要结合多样化的特点来开展教学。可以说，钢琴的演奏发声需要物理声学的支持，触键的演奏需要力学的支持，其设计制造需要物理学的支持，这些都是其较为明显的物理属性。总而言之，在钢琴理论的不断深化过程中，物理技术和技巧的运用会对整个教学工作产生重要影响，也会对钢琴音乐风格的形成产生积极的作用，这些内容都是我们在今后教学中需要注意和提升的。



# 计算机背景下的摩擦学设计数据共享平台构建

孙飞显（河南财政金融学院 计算机与信息技术学院，河南 郑州 450046）



书名：机械装备摩擦学设计及典型失效案例分析  
作者：朱旻昊，蔡振兵  
出版单位：西南交通大学出版社  
出版时间：2019年8月  
ISBN：9787564369484  
定价：59.00元

社会的发展已经进入了新的历史时期，人际沟通与交流的方式正随着科学技术的进步而逐步改变，且相关技术产品的诞生则或多或少扮演着推动者的角色，计算机技术则是该发展潮流中的一项重要力量。同时，研究者对于传统知识与技术的创新与发展脚步从未停止，这些基础科学的发展水平是奠定整体社会进步的一类不可或缺的关键因素，而摩擦力学作为传统力学中重要的分支，成为我国工业发展与生产水平提高的重要基石。因此，在当前形势下，如何将传统科学领域与高新新兴技术进行有机结合，进而实现共同发展、共同提高，已经成为了各领域研究者所广泛关注的问题。

## 1. 计算机时代背景分析

近年来，随着我国科学技术的发展与进步，各类新兴技术与产品逐渐被应用于人民的日常生活，以及工业生产之中，这极大地带动了整个社会的生产力量与发展水平的进步。计算机技术作为近几十年内最重要的科学技术之一，极大地改变了人们的生活方式、工业的生产模式、人与人之间沟通与交流的状态，进一步加快了物质与信息的传播速度，并有效带动经济社会和人文社会的快速发展。因此，在当前社会的发展进程中，计算机系统与计算机技术已经成为人们日常生活中所不可分割的重要组成部分，关系到每个人切实的利益，而这也被相关研究者们称之为计算机时代。身处计算机时代，充分应用计算机系统与计算机设备所带来的优势将极大地促进人们的学习和工作效率，进而创造更多的实际价值。例如，在这种计算机时代背景下，工业社会的生产过程与管理流程得到了极大改变，其中，工业生产过程逐渐向自动化、智能化的方向发展，而企业管理模式则逐渐向信息化、

系统化的方向改动，这使工业生产效率与产能逐步攀升、企业管理能力与水平不断增强。

## 2. 摩擦学设计数据共享的意义

摩擦力学作为工业生产中所必然接触的基本力学知识，其在技术应用、器械操作、实际生产中均占有重要地位。例如，在机械制造业领域中，不断地降低生产器械的额外摩擦力一直是摩擦学研究者与机械生产制造者所共同关注的问题，降低摩擦力不但对节能、降耗具有实际意义，而且对于工业社会的长足可持续发展意义重大。因此，为进一步推动摩擦学领域及相关企业之间的进步与发展，促进研究学者与专家之间的交流与信息沟通至关重要，而摩擦学设计数据共享则是该过程中一项重要的实际任务。首先，摩擦学设计数据的有效共享能促进不同国家、不同地域间摩擦力学研究学者的沟通，使他们能够随时随地的就设计中所面临的问题进行探索与讨论，进而有效解决困难。其次，共享摩擦学设计数据能使不同研究水平与研究阶段的摩擦力学研究者都能正确把握该领域发展前沿问题，进而及时调整自身研究方向与研究进度，这对于摩擦力学整体行业的发展至关重要。此外，摩擦学设计数据的共享是一种极为重要的教育教学资源，能为该领域内的学生提供充足的知识和实践基础，以促进他们专业知识与能力的提升。

## 3. 计算机背景下的摩擦学设计数据共享平台的构建思路

面向于在计算机时代背景下摩擦学设计数据共享这一实际任务，由朱旻昊、蔡振兵所联合编著的《机械装备摩擦学设计及典型失效案例分析》一书对工业生产中摩擦学设计的实际问题进行详细探讨。具体而言，全书共包含3个主要章节，且每个主要章节下涵盖了若干子章节，其以实际生产的视角出发，详细的介绍了摩擦学设计的基本理念、核心思想、技术路线与操作细节等问题。同时，该书对设计过程中可能面临的各项问题进行总结、整理与论述，并针对具体问题进行探讨与研究以提出实际解决方案，这为摩擦学设计提供了有效参考与指导。因此，《机械装备摩擦学设计及典型失效案例分析》不但对该领域的从业者提供帮助，而且对数据共享平台构建具有重要意义。通过书中所提及的相关知识，摩擦学设计数据共享平台构建人员可以设计用于具体共享任务的模块，如专业知识交流模块、技术难点突破模块、摩擦学设计方案比较与测试模块等。进而，通过构建这种具有针对性意义的数据共享平台，摩擦学设计人员将更高效地完成自己所需要解决的实际问题。

## 4. 计算机背景下的摩擦学设计数据共享平台构建的未来创新方向

考虑到摩擦学设计数据共享平台构建的现实意义，在未来的平台构建过程中，相关人员仍应进一步创新与拓展。首先，在平台建立初期，建设者应加强与摩擦学设计者之间的沟通与联系，进而使构建的平台更具有专业性，以便更好地服务于摩擦学设计数据共享平台的使用者。其次，在平台建设中期，相关人员应充分结合计算机时代的新兴技术，如大数据、智能平台和人工智能等，这能在改善平台性能的基础上使摩擦学设计数据共享平台的运营效率大幅提高，进而促进摩擦学设计研究者之间的沟通与互助。此外，摩擦学设计数据共享平台的后期维护与平台更新也至关重要，这需要平台管理者投入更多的物力与精力。简言之，在计算机时代背景下，智能化的摩擦学设计数据共享平台的构建将有效推动摩擦力学这一传统学科领域的再发展与再创造，进而为社会的整体发展贡献力量。

【基金项目：1. 河南省高等教育教学改革研究与实践项目—财经类应用型本科院校实施计算机科学与技术一流本科专业建设的研究与实践（2019SJGLX488）；2. 河南财政金融学院重点学科—计算机软件与理论（ZDXK202104）】



## 竞技体育中物理生物力学教育资源的引入借鉴

周光德, 李 静\* (\* 通讯作者) (湛江科技学院, 广东 湛江 524003)



书 名: 运动生物力学  
作 者: 陆爱云  
出版单位: 人民体育出版社  
出版时间: 2020 年 6 月  
ISBN: 9787500937203  
定 价: 36.00

运动生物力学是多学科交叉应用型的研究成果,是体育运动实践的重要指导,特别是在竞技性体育的日常训练中,运动生物力学有助于实施科学合理的训练,在测量技术上不断改进和优化,创新出新的动作技术方案,促进竞技性体育创新发展,特别是对于竞技性体育的动作方案的优化更是起到了至关重要的作用.运动生物力学的理论依据是对运动员的技术进行诊断,同时优化其训练方式.不仅如此,运动生物力学对于提高康复机械科技水平、防止运动创伤等方面也有很关键的价值,并且给运动员的选材提供了帮助.

《运动生物力学》这本书不但融合了实际的教学需求,同时遵循我国体育院校教材建设规划的标准,在借鉴以及归纳国内外教材经验的前提下编写而成的.

通过加强对于竞技性体育测量仪器、训练仪器以及运动保护装备方面的研究应用,能够有效提升竞技性体育运动员的上限.而且近年来随着竞技体育的标准规范越来越严格,对于运动生物学的应用也越来越全面,但是就目前我国所应用的力学测试仪器来看,测试仪器的种类变得越来越丰富,同时测试结果的准确度也在不断提高.不仅如此,大部分的新技术以及新装置也开始应用于运动生物力学的研究.比如运动器械:训练器材以及运动学等研究.最近几年来,对于仪器装置以及运动器械的研究不是很多,这种研究有很好的发展前景,如果进行科学合理的应用,能够在很大程度上促进学科的进步,并且也能够推动经济的发展.

该书根据全国体育院校教材委员会的标准规范进行编写,内容包括技术动作的组成、动作技术的目标确定、明确动作技术的评价标准、明确实验对象以及测试方法、合理制定分析报告的内容、对运动学的数据信息实施采集和有效处理、采集和处理动力学的数据信息等.

现阶段运动损伤以及康复研究的情况:运动生物力学对竞技体育中由于运动训练而导致的损伤进行研究,通过了解导致损伤的原因,研究预防以及治疗等一系列措施,这是运动医学和运动生物力学在竞技体育研究过程中的关键之处.对于竞技体育而言,使用生物力学对运动损伤和康复进行研究的方式倍受关注,同时也与运动员专项的融合息息相关.对运动损伤的有关研究含有对正常运动系统的研究,因为在实际的运动过程中,运动导致的创伤主要发生在韧带和软骨,所以韧带和软骨是重点研究的对象,特别是软骨.不仅如此,对运动损伤有关的研究还包括运动损伤以及修复重建以后的生物力学研究,运动损伤和修复重建以后的关节,也是生物力学特征研究的关键.

对于运动生物力学来说,其中大部分的测试仪器都可以进行收集以及分析工作,从而对运动员以及器材运动的情况进行评价.高速摄影仪以及测力台等仪器,具有非常高的精确性,而且效果良好,不仅如此,这些仪器对于科研人员研究竞技体育而言非常关键,运动员选材对于竞技体育来说非常重要,随着训练不断趋于科学化和规范化,有的仪器开始被科研人员以及教练员在实施运动员选材中发挥重要作用.

通过使用计算机对人体的运动进行模拟以及仿真,这是现阶段研究人体运动过程中所采用的高科技模式,不但可以使用电脑模拟人体的复杂运动,同时还可以通过三维动画的方式完整地进行展示,这种方式是运动生物力学研究的关键点,不仅如此,还可以对人体还没有实现的运动进行预测,对于我国竞技体育的发展具有很大的促进作用,可以有效提高我国竞技体育的发展水平.现阶段我国在这方面的研究主要是应用于危险系数比较高、难度系数比较大的项目.比如跳水项目,通过设置这类系统能够准确地对运动技术以及连接方式实施有效分析和研究,开展科学合理的指导技术训练.

在体育运动的生物力学中,主要研究方向就是人在进行体育运动或者机械运动时候的规律,其中渗透了力学以及生物学的原理,与动作技术的分析和判断、运动训练规律的探究等方面都息息相关,同时也包含了运动器材装备的设计以及肌肉对运动的适应性等.

现阶段研究技术动作最多的项目是武术以及田径等比较稳定的项目,对于集体项目的研究比较少.从中可以看出以后竞技体育动作技术研究发展的方向是从单一的研究技术转变成为研究战术,从研究单项指标测试转变为研究多项指标测试,从研究单一运动学指标测试转向多项研究的综合治疗措施,比如生物学、物理学和运动学等,对于单一学科的研究,转向多方向学科的综合研究,这体现了运动生物力学与运动生理生化科目之间的融合发展,这将是相关研究综合发展的未来趋势.



## 网络三维游戏中物理引擎的核心技术分析

王 鑫 (河北美术学院, 河北 石家庄 050700)



书名: 摩擦学设计基础  
作者: 王之栋, 沈心敏  
出版单位: 北京航空航天大学出版社  
出版时间: 2018年2月  
ISBN: 9787512425989  
定价: 49.00元

摩擦学是近几十年来发展起来的重要学科,其研究内容主要包括摩擦、磨损和润滑的理论和实践,目的是研究具有相对运动特性的工作表面的摩擦过程和工作机理问题、找寻工程解决方案。摩擦学研究包括许多领域,例如力学、机械学、物理学、化学和材料科学,具有很明显的跨学科特点,研究结果在相关领域的科学技术发展、工业标准改善和经济发展中起着重要作用。本书适合作为中国大学及相关专业计算机游戏发展方向的本科教材和教育参考,也可以用作公司研发的教科书或参考手册。

作为1本面向机械工程及相关专业的本科生和研究生的《摩擦学设计基础》教科书,本书详细介绍摩擦学的背景知识和摩擦学设计方面的相关知识。通过该课程的学习,能够帮助学生了解摩擦学设计的一些基本理论知识,扩展与摩擦学有关的知识领域,为机械设计及相关领域的研究和设计奠定了坚实的基础。

《摩擦学设计基础》是在北京航空航天大学出版社出版的《摩擦学基础》(1991)一书的基础上写作的。对《摩擦学基础》(1991)中的一些章节进行了修改,并增添了高速旋转部件之间的密封件设计应用程序部分。本书共分为8章,第1章绪论,概述了摩擦学和摩擦学设计。第2章介绍了摩擦学设计的理论基础,摩擦学设计的主要研究内容和基础。第3章流体润滑基本方程式,介绍了摩擦学设计中的润滑动力学基本方程式。第4章介绍了流体轴承的静态和动态性能以及分析方法。第5章介绍了径向载荷动轴承的特点和分析方法。第6章介绍了建立动态轴承二维数学模型的性能分析方法。第7章“油膜润滑的特殊效果”介绍了油膜润滑条件下的热,

紊流和表面条件的影响以及如何对其进行分析。第8章“气膜力学和气体动态密封件的特性”,介绍了润滑动力学在气流通道密封件中的应用以及气膜和刷式密封件的分析方法。本书的第2~7章是由沈心敏和王之栋根据《摩擦学基础》一书编辑完成的。第6章的部分内容由刘雨川撰写,第1章和第8章由王之栋撰写,并由沈心敏和刘国西等编辑。J. Chew 提供了有刷密封部分的信息。在编写本书的过程中,马纲、陈心颐、陈辉、李理科和丁蕾等提供了编辑某些内容的材料。郭苗苗和迟佳栋等参与了部分手稿的编辑。

随着计算机软件系统和硬件系统技术的飞速发展,人们对虚拟游戏体验和游戏中物理引擎碰撞检测的要求越来越高,游戏开发模型发生了翻天覆地的变化,最终的游戏物理引擎也发生了变化。游戏物理引擎碰撞是测试游戏真实性的一种方法。物理引擎在游戏中的作用是使游戏世界中的对象运动与现实世界相匹配。甚至游戏中的物体也必须遵守现实世界的物理定律,例如牛顿力学定律。基于《摩擦学设计基础》一书,我们主要通过使用相同类型的数据、所有基本数学和通用类型的算法、虚拟文件管理系统以及带有游戏引擎的基于硬件的中文软件文件来说明如何构建信息系统。3D游戏的物理世界是真实世界物理原理的抽象模型,并且是整个游戏物理引擎的基础。三维游戏的抽象物理模型中的这些逻辑对象必须严格遵循牛顿理论在现实生活中的3个定律。物理网络世界中的普通对象相对容易掌握,因此,在实际研究中,碰撞检测的重点是高效、准确的碰撞检测技术算法,而重点是对柔体物质的实时仿真。

对于研究网络3D游戏物理引擎核心技术的读者而言,《摩擦学设计基础》起到了很大的辅助作用。在学习的过程中,看着自己开发的游戏因为加入物理条件而具有真实的画面感是非常自豪的。通过本书,读者可以学习更多有关某些物理引擎核心技术的基础知识。如今,越来越多的玩家要求他们的游戏具有真实感。因此他们开发了一种模拟真实世界的物理引擎。物理引擎会更改游戏中对象的行为,以使其看起来更逼真。让我们看1个相对简单的物理学习引擎示例:愤怒的小鸟,通过刚性物体赋予真实的物理属性的方式来计算运动、旋转和碰撞反应。那么物理引擎如何工作?物理引擎实际上有4个主要任务:1)刚体,刚体具有对象的物理属性(质量、坐标、旋转角度和速度等),并且没有形状。2)碰撞形状,既可以通过将形状附加到实体来定义实体的形状,也可以将多个形状附加到单个实体以定义复杂的形状。如果不需要形状,则不需要附加形状。3)约束/关节,可以在两个实体之间附加关节以约束其行为。例如,固定两个实体之间的距离。4)空间,空间是基本的模拟单元,可以将实体、形状和关节添加到空间,然后更新整个空间,这控制了空间中所有实体、形状和关节的交互方式。游戏应用物理的目的是像往常一样增加动画性能的丰富度,减少美术工作量(软体物理)、快速模拟现实中的各种常见情况(例如秋千)以及减少简单逻辑代码的工作量。如在某些情况下,玩家在遇到障碍物时会停下来。这在物理世界中很自然,但在非物理世界中很难处理。在国外,只需稍作改动,就可以将一些以战争为主题的游戏用于模拟训练。物理引擎的目的是仿真,因此仿真程度越高,可以应用的场景越多。《摩擦学设计基础》一书为网络3D游戏的物理引擎的核心技术提供了理论学习支持,详细介绍了游戏屏幕图形的可靠性和合理性。



# 摩擦学现代设计虚拟研发系统研究

谢昆鹏<sup>1</sup>, 孙飞显<sup>2</sup> (1. 河南财政金融学院 招生就业处, 河南 郑州 450046;  
2. 河南财政金融学院 计算机与信息技术学院, 河南 郑州 450046)



书名: 摩擦学原理与设计  
作者: 邱明, 钱亚明  
出版单位: 国防工业出版社  
出版时间: 2013 年 8 月  
ISBN: 9787118088335  
定价: 248.00 元

现阶段, 经济社会与工业社会的发展与进步与科学技术的创新与创造紧密联系, 新兴的科学技术和相关产品能有效优化工业的生产过程与经济财富的创造水平. 因此, 不仅是新兴技术领域的生产者与创造者正努力实现技术的进一步突破, 传统领域与行业的从业者也赋予新兴技术越来越多的关注, 充分且合理地将新兴技术融入于传统工业领域的实际生产过程, 将在最大程度上促进传统行业的进步与发展. 摩擦学作为经典力学领域中 1 个至关重要的研究方向, 在工业社会生产和发展的各个方面均扮演着不可替代的角色, 而进一步将摩擦力学的技术发展与新兴技术相结合便是当下相关从业者所关注的重要问题之一.

### 1. 现代设计虚拟研发系统的应用意义

在现代科学技术之中, 越来越多信息化、智能化、自动化的新兴技术层出不穷, 如人工智能技术、人机交互技术、数据分析技术都是当下时代中具有重要现实意义的科技力量. 其中, 虚拟现实技术作为新兴科技领域中的 1 项代表技术, 其通过将现实生活与虚拟世界进行高度且合理的结合, 为现实生产与制造做出了重大贡献. 通过将虚拟现实技术应用于工业生产、产品设计或商业管理实践, 相关研究者能极大地提高自身的工作效率、优化工艺流程, 并不断地突破原有发展瓶颈, 这对于工业与经济的整体发展而言意义重大, 而现代设计虚拟研发系统便是虚拟现实技术的 1 项重要应用体现. 具体而言, 现代设计虚拟研发系统通过动态环境构建、立体成像与实时传感、人机交互与模块开发等多项技术将工业设计过程进行优化, 使相关设计者能够更直观、更便捷地面对具体设计任务, 进而提升设计效率, 并保证设计产品的质量. 因此, 由于现代设计虚拟研发系统的实际应用优势, 该技术

已经被广泛地测试并应用于各类工业设计与生产任务之中, 如航空航天设计、精密仪器设计等, 并为这些领域的发展作出了实际贡献.

### 2. 摩擦学现代设计任务及关键点分析

摩擦学作为工业生产流程的重要组成部分, 关系到工业生产效率的提升、生产产品质量的保障与整体生产流程的优化与进步. 因此, 基于摩擦学在当代生产与发展中的重要地位, 由邱明和钱亚明联合编著的《摩擦学原理与设计》共分 10 章, 包括摩擦学起源与定义、接触表面、摩擦原理与设计、磨损原理与计算、润滑材料、流体膜润滑、弹性流体动压润滑及边界润滑、摩擦学测试技术、摩擦学中的表面工程和摩擦学发展趋势. 全书有丰富的习题, 以适应教学需求; 有详尽的参考文献, 供学生深入学习、研究时参考. 《摩擦学原理与设计》可作为高等学校机械工程、仪器仪表及材料加工等相关专业的本科生参考书, 也可供相关领域工程技术人员和研究生阅读与参考. 通过阅读《摩擦学原理与设计》一书, 阅读者能对该领域的任务和技术关键, 以及当下发展瓶颈产生清晰系统的认识, 从而更好地指导研究和工作的. 在摩擦学现代设计任务之中, 实现设计方案进一步创新、提高摩擦学设计效率与水平, 并不断优化设计流程仍是当下该领域研究者所需重点思考的问题.

### 3. 摩擦学现代设计虚拟研发系统构建思路分析

面向于摩擦学现代设计任务的迫切需求, 将现代设计虚拟研发系统应用于摩擦学设计任务实践已经成为了时代所需, 而针对于摩擦学现代设计虚拟研发系统构建而言, 相关研究人员首先从设计系统功能的角度出发, 并从沉浸式体验的角度不断完善该设计系统. 具体而言, 现代的摩擦学设计任务是 1 项非常复杂且庞大的设计任务, 需要设计者进行充分、全面且系统地思考, 并进行反复进行试验设计. 因此, 面对这些实际需求, 设计虚拟研发系统需要在其功能模块上进行对应开发与优化, 例如研发专门应用于草图设计的模块、专门应用于摩擦学实验的模块与专门应用于开发产品测试的模块, 这将在最大程度上提高摩擦学设计任务的工作效率, 并有效优化设计方案或设计产品的质量与性能. 此外, 现代设计虚拟研发系统相较传统方法更注重使用者的感官体验, 因此, 从沉浸式体验的角度出发, 该系统的建设人员应综合考虑摩擦学设计人员在任务过程中可能需要的视觉效果与辅助工具, 进而使应用者能够更直观、更具体地考量自己的摩擦学设计方案, 并不断对设计方案进行创新与优化, 这对于摩擦学设计领域的长期发展而言极其重要. 只有在功能与体验上都为摩擦学设计者提供充足的帮助才能有效地发挥虚拟研发系统的应用优势.

### 4. 摩擦学现代设计虚拟研发系统的未来发展方向分析

尽管现阶段已经有部分研究者将虚拟研发系统应用于摩擦学设计任务实践, 但在未来的发展中, 该系统仍需得到更多的优化与提高. 例如, 使虚拟研发系统更加智能化便是 1 项重要任务, 这使得使用者根据自身摩擦学任务需求做出相应的设计调整, 并在一定程度上预判设计方案中可能出现的问题与漏洞, 这对于摩擦学设计任务的完成质量而言极为重要. 此外, 促进虚拟研发系统使用者之间的沟通与交流, 进而发现系统缺陷与不足也能有效促进系统研发与维护, 这是本质上提高摩擦学设计效率与水平的重要因素.

【基金项目: 河南省高等教育教学改革研究与实践项目 - 财经类应用型本科院校实施计算机科学与技术一流本科专业建设的研究与实践 (2019SJGLX488)】.



## 先进高分子材料摩擦学对专业英语教学的辅助作用

薛 洁(河南测绘职业学院, 河南 郑州 451464)



书名: 先进高分子材料摩擦学  
作者: 潘炳力  
出版单位: 国防工业出版社  
出版时间: 2016年8月  
ISBN: 9787118109115  
定价: 98.00元

全球经济化发展推动了各国的科技交流,我国对国际化人才的需求也逐渐增加,专业外语教学在我国高校的人才培养中占比逐渐增大.我国大部分高等院校的各个专业都开设了对应的专业英语课程,一方面是为了提升学生的专业水平,另一方面也迎合当前社会对应用性人才的需求.专业英语教学能够有效培养学生的专业能力,也能够有效提升学生对英语的实际应用能力,让学生具备与国外专业研究学者进行流畅沟通能力,并能通读和翻译外语文献,推动我国的一带一路战略倡议.国际科技合作与交流日益广泛,专业英语对科研管理以及专业技术的交流和学习具有重要的意义.通过熟练掌握专业英语,能够最快最直接地获取具有价值的行业资讯以及文献资料,能够更为广泛地进行信息传播和研究成果发表,提升我国在国际科技研究领域的地位,得到更多研究学者的认可.摩擦材料对比其他材料,因其独特的性能具有高性能、复合化、多功能以及智能化等特点,目前最先进的高分子摩擦材料成型加工技术均来自于欧美等发达国家,对于从事这一领域的人员来说,充分掌握专业英语才能够进行有效的学术成果学习和交流,高校开设高分子摩擦材料专业英语课程是科技发展的必经之路.我国在专业外语的教学方面普遍存在教学内容不合理、教学方式不合理、教学活动不充足的情况.大部分学生对专业英语学科没有清晰的认识,各个高校的学生生源良莠不齐造成英语水平具有

较大的差异.对大多数学生来说,专业英语的教学通常分为两方面,即常规通用英语教学与专业英语教学.常规通用英语是高校配备的公共基础课程,教学目的在于提升学生的英语应用能力,学生通过学习通用英语能够进行听说读写译,并且进行日常的阅读和交流.专业英语在学生具备一定专业知识的基础上展开专业词汇、专业术语以及专业句式的学习,有效提升学生专业英语的应用能力.高分子摩擦材料专业英语可以结合《先进高分子材料摩擦学》一书进行专业英语的专业学习,进一步提升高校学生的专业英语应用能力与就业竞争能力.

《先进高分子材料摩擦学》全书共8章,对高分子材料的基础理论进行了详细的讲解,并对高性能高分子材料的摩擦学进行了研究,对新的研究进展和成果进行了展示.其中第1-2章内容是对高分子材料的基础知识进行介绍,第3章内容是对聚双环戊二烯以及相应的反应注射成型工艺进行详细介绍,第4-8章内容是对主要的高分子材料摩擦学知识进行介绍.

近几年高分子材料正在逐渐超越传统材料被广泛应用于国防、高科技、农业以及工业领域当中.这不仅要求高分子材料专业的学生能够充分掌握本专业的理论知识内容,也需要学生熟练掌握专业英语才能够及时地掌握本专业在研究领域的最新成果以及市场发展趋势,也只有充分掌握专业英语才能够更好地适应实际工作和科学研究.《先进高分子材料摩擦学》对高分子材料进行了详细的介绍,学生在学习专业英语时可以结合本书对专业知识进行夯实,并将专业英语与实际实践结合在一起,应用在高分子材料摩擦学的学习当中.现阶段我国在专业英语的教学方面存在着内容单调、教学方式单一以及教学效率低下的情况.传统的单方面灌输教学方法已经无法满足现代学生对学习的具体要求,也无法满足当今社会对人才的综合性需求.各大高校纷纷从专业英语的特点切入对教学内容和教学方法进行改革创新,以学生为学习主体,积极引导学生参与到实践教学和互动体验当中来,有效改善教学的整体效果.高分子摩擦材料的专业英语职能主要应用于高分子材料专业知识如何用英语来进行表达,这就需要学生具备充分的专业词汇和丰富的专业句型,因科技专业英语的逻辑关系较为复杂,通常会采用大量的公式、符号、图标来进行简洁准确的中心含义表达.科技专业英语的特点在于客观、科学并且具备逻辑.因此在学习专业词汇和语法时,高分子摩擦材料专业英语与常规通用英语具有较大的差距.

高分子摩擦材料专业英语的词汇特点在于大量的纯科技词汇、派生词汇以及通用科技词汇.通常,纯科技的词汇多应用于化工、化学或者材料科技等相关领域,这些领域的快速发展增强了学科的专业性,在进行研究时需要阅读大量的文献,并对研究进度进行实时跟踪和研究成果的积累.派生词汇则通常会经过合成与转化形成专业类型的词汇,在分子摩擦材料学的专业英语中所出现的派生词汇的专业性通常较强,并且具有固定的用法和习惯.通用科技词汇被应用在大多数的科技领域当中,通用英语中也可以使用,但与普通的词汇所表达的含义各不相同.高分子摩擦材料的专业英语语法特点在于为体现出客观和真实的含义而频繁采用被动语态,



科技文翻译的要点是拒绝主观臆断,必须要客观真实具有逻辑性. 为确保逻辑性,科技文的表达习惯性使用长句,这样就包含了大量的从句和复合句. 为确保行文客观精炼,科技文也经常采用短语或者名词词组来当做句子使用,采用各种短语来代替从句的形式使用. 另外,非特殊的情况下,高分子摩擦材料专业英语为陈述客观事实会采用陈述句型对问题进行情况说明,时态采用一般时.

教师在进行高分子摩擦材料专业英语教学时应当采用通用英语来提升学生的英语基础,进而学习高分子摩擦材料专业英语来提升高分子材料领域的英语应用能力. 学生通过对通用英语的学习具备了扎实的英语基础,结合《先进高分子材料摩擦学》对高分子材料摩擦学的基础知识学习后能够进一步提升高分子摩擦材料专业英语的听说读写译能力. 教学过程中教师可以通过引导学生大量阅读专业范文和文献来增加自身高分子摩擦材料专业英语词汇的积累,并进一步熟悉高分子摩擦材料专业英语的翻译特点以及语法技巧等,有效提升学生阅读和翻译专业文献的能力. 通过实践训练让学生提升自身的英语学术交流能力并具备撰写英文摘要和学术论文的能力. 真正做到将英语作为可用工具来进行高分子摩擦材料专业信息的有效获取和文献发表.

科技文的通用词汇在不同的语境背景下具有不同的意义,这也是专业英语较为掌握的要点,如 light 在以下三个句子当中具有不同的含义: 在 Bamboo is light because it is hollow. 中 light 属于形容词可以作为定语翻译成“轻的”; 而在 Light will rebound from a shiny surface. 中则属于名词可以作为主语翻译成“光”; 在 Wet wood doesn't light easily. 中则属于动词可以翻译成“点燃”. 这种情况在通用英语中十分常见,通用词汇的词义具备多样性,学生在进行专业文献阅读时需要加强对词汇的记忆,个别单词在不同的语境下词性和词义具有着较大的区别. 如 resistance 在物理学科和材料学科中所代表的意义各不相同,在物理学科中 The salt reduces the electrical resistance of the water 中翻译成“电阻”; 而在 High silicon cast iron possess high resistance to oxidation at high temperature 中则翻译成“阻抗”. 再比如 powder 一词,在铸造学科中 The surface morphology of spheroidal graphite can be observed under a 1 000 power scanning electron microscope 中翻译成“倍”; 在电力学科中 With the development of electrical engineering, power can be transmitted over long distances 中则翻译成“能量”; 在数学学科中 The fourth power of three is eighty one 中翻译成“幂”; 在物理学科中 Energy is the power to do work 翻译成“动力”; Put a small amount of MoO<sub>3</sub> powder into a container and mix with water 中翻译成“粉末”. 学生在进行通用词汇使用时应当注意学科的不同和语境的不同,不能采用字面上的意思和翻译思维来进行理解和翻译. 翻译句子结构时也需要考虑到为了让句式更加通顺而添加一些有意无形的词,如 Matter can be changed into energy, and energy into matter 根据整个句子的前后逻辑关系和结构翻译成物质可以转化成能量,能量也可以转化为物质. 虽然有些词汇是学生较为熟悉的,意义也掌握得很熟练,但在特定的句子当中翻译时应当结合前后逻辑进行合理的理解,如 If the embryo is very small, further growth of the embryo would cause the free energy to increase. Instead of growing, the embryo remelts and causes the free energy to decrease. 中的 instead of 不能直接翻译成“代替”,而应当翻译成“不”,这样句子才更加通顺.

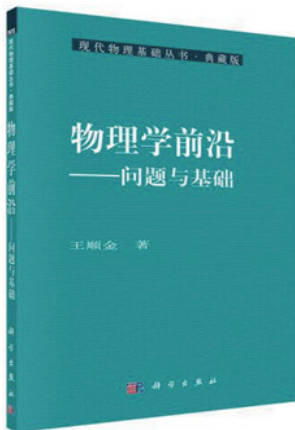
结合《先进高分子材料摩擦学》进行专业英语学习能够将专业知识与英语进行有效的结合,专业英语教师应当具备较高的英语水平和充分的专业知识,学校应当根据专业不同配备不同的教师,教师可以通过网络技术和大数据技术来不断提升自身的专业学习能力和职业素养,对高分子摩擦材料领域的研究热点和研究成果密切关注. 学校也可以通过定期的讲座培训以及出国交流等机会来提升专业英语教师的教学水平,优化高分子摩擦材料专业英语教师的教学技巧. 也可以通过聘请高分子领域的专家来学校进行授课培训,丰富高分子摩擦材料专业英语的教学内容和教学方法,提升师资力量和教学效率、质量. 语言的学习并非一朝一夕,专业英语的考核不能只注重卷面成绩,也需要多方面考核,充分结合学生的听说读写译各个方面的能力. 通过课堂口语能力的训练来提升学生对专业英语的掌握能力和应用能力,让学生能够将专业英语与实际实践充分结合在一起,提升自身的专业英语应用水平.

《先进高分子材料摩擦学》可作为高分子、材料化学、材料科学与工程、化学化工、机械类专业的高校教师和科研人员的参考用书,也可作为相关专业研究生和高年级本科生的教学用书.

【基金项目: 1. 基于 AHP 层次分析法的河南美丽乡村评价指标研究; 2. 基于“互联网+教学诊改”的中职工程测量专业建设改革研究; 3. 以“对口升学”为导向的中高职英语课程衔接研究】

## 物理摩擦学原理在舞蹈动作中的诠释

杨懿媛（肇庆学院 音乐学院，广东 肇庆 526061）



书 名：物理学前沿  
——问题与基础  
作 者：王顺金  
出版单位：科学出版社  
出版时间：2013 年 6 月  
ISBN：9787030376688  
定 价：58.00 元

《物理学前沿：问题与基础》是基础物理学理论与物理学前沿科技理论研究与实践探究方面的专业著作，该书对物理学领域最新科技成果及物理学基础知识进行了详细系统的论述，适用于理论物理、基础物理学相关专业教学实践，并对物理摩擦学原理、摩擦现象产生、摩擦含义及概念进行了科学的分析。该书综述了物理学领域相关问题，对物理学常规研究最新动态、物理学各个分支研究现状、物理学各领域学科发展趋势、物理学与现代科技、凝聚态物理学、介观物理学、原子物理、分子物理、光学、原子核物理学、基本粒子物理学、量子场论、广义相对论、天体物理学、宇宙学、信息论、计算机科学、生物学、量子信息、量子通讯、量子计算、受力与摩擦、摩擦学原理应用进行了系统地介绍，为物理摩擦学原理在舞蹈动作中的诠释提供了依据。该书还涉及了舞蹈动作展现中摩擦学原理的基础理论和应用范围，包括生活中常见摩擦现象、物体摩擦变化、摩擦阻力、摩擦受力分析、摩擦与能量转换等内容。同时，该书在编著过程中还结合当代物理学前沿科技成果对物理学重点研究方向作出了解读，以物理学前沿技术为基础，对基础物理问题、物理学与科技发展、物理学对知识经济的支撑、知识经济时代物理学发展需求、高科技与物理学发展、物理学家责任进行了重点研究，对 21 世纪物理学发展现状、物理学发展面临的挑战、物理学发展前景、物理学发展机遇进行了全面深入的解读，并对物理学与文化艺术的发展，尤其是摩擦学、力学与肢体形态、舞蹈动作的融合进行了重点阐述，有效增强了物理摩擦学在舞蹈动作阐释的趣味性和实践性，

也使舞蹈表演者更为深入了解物理摩擦学的基本原理、特性及应用。总体来看，该书对物理摩擦学在舞蹈动作中的诠释具有以下 4 个特征。

### 1. 以物理摩擦学基本原理阐释为中心，重视舞蹈动作的艺术化表达

物理摩擦学是专门研究物体之间摩擦受力原理的一门理论学科，以物体间的摩擦行为作为研究对象，重视相对运动和相对运动趋相互作用间的摩擦、润滑和磨损，以三者之间的相互作用关系作为实践探究的理论来源，通过对不同系统、不同物质、不同机构间力学作用分析，探究新的实践问题和理论问题。物理摩擦学涉及了多学科内容，包括数学、物理学、化学、材料学、冶金学、力学、机械工程和化学工程等诸多学科领域的知识，拥有众多的实践性内容，但突出的实践性特征，并不意味着仅仅依靠大量物理摩擦学技能与舞蹈表演的物理学知识大量填充学科的内容框架，反而需要以物理理论知识与舞蹈表演知识为基础，并最终通过物理摩擦学与舞蹈表演动作的深度教学，以物理摩擦学为中心，促进舞蹈动作艺术化表达。物理摩擦学是服务高等教育、学术科研、生产制造和机械装备等领域的专业学科，对舞蹈动作的表达也具有一定的促进作用，需要根据物理摩擦学的基本知识、基本原理、基本特征对舞蹈表演动作专门塑造，并通过特定的动作标准、动作范式、动作幅度、动作形象反映舞蹈角色的身份、年龄、性格、心理、情感和习惯等。可以说，物理摩擦学原理是舞蹈动作表现的基础，只有按照物理摩擦学中的定律、原理对舞蹈动作进行设计才能最大程度上降低肢体与肢体、肢体与服饰、肢体与道具之间的影响，将舞蹈的美学元素表现出来。因此，舞蹈动作的频率、幅度、速度与衣着服饰的质量、材料和道具的材质、形态和质量均会受到物理摩擦学的作用，直接影响舞蹈动作的表达效果，而该书恰好用于物理摩擦学在舞蹈动作中的诠释。该书中，作者通过对物理摩擦学内涵原理与最新科研成果的充分论述，帮助舞蹈表演者明确舞台表演中物理摩擦学对舞蹈动作的影响，并对减少舞蹈动作表达中物理摩擦学影响的基本方法、基本理论、基本原理和基本原则等内容进行了全方位剖析与重点解读，为舞蹈表演者舞蹈动作表达提供科学指导，逐步强化舞蹈表演者对物理摩擦学理论知识的认知与应用。舞蹈表演实践表明，根据舞台角色人物塑造需求在舞台动作表达中全面阐释物理摩擦学需要以丰富物理学理论知识为支撑，只有在全面解读舞蹈动作表达中物理摩擦学的定律、原理、作用及影响，才能更有效引导舞台表演者更深入理解舞蹈动作中物理摩擦学的影响及应用，以物理摩擦学基本原理阐释为中心，重视舞蹈动作中物理摩擦学问题分析，促进舞蹈动作艺术化表达。与此同时，在舞蹈动作表达中以物理摩擦学应用为导向，帮助舞蹈表演者探究舞蹈动作表现需求，明确舞蹈动作表达的艺术化内涵，还能为舞蹈表演专业课程教学改革的新颖化实践探索指明方向，确保物理摩擦学理论知识与舞蹈动作表达深度融合，找到创新发展目标。

### 2. 主题鲜明，重点论述舞蹈动作中物理摩擦学原理的应用

物理摩擦学原理的应用是舞蹈动作表现的基础，明确物理学摩擦原理的具体应用方式是舞蹈动作艺术化表



达的重要前提。舞蹈动作教学是舞蹈表演的重要内容,主要目的是帮助舞蹈表演专业学生明确各式舞蹈动作的展现形式与应用范畴,能根据舞蹈角色人物塑造需求准确定位舞蹈动作的表现形式,选择科学方法避免物理摩擦学对舞蹈表演动作的影响,保障舞蹈动作的形式、内容、风格、意蕴最大化满足舞蹈表演的需求。在舞蹈动作表现训练中,肢体动作与衣着服饰、表演道具之间的结构关系、力学作用、受力面积、能量大小都会随着动作幅度、表现形式、动作形态的变化而变化,需要针对舞蹈角色的动作表现需求有针对性的思考和分析。该书对舞蹈动作中物理摩擦学原理的应用进行了全方位总结,最大程度上呈现出舞蹈动作表达上物理摩擦学原理应用的理论知识与实践技能。该书针对舞蹈动作表达需求论述了物理摩擦学原理特征知识,包括物理摩擦学的基本定律、基础模型、结构关系、形态组织、结构模型和结构力学等内容,较为全面总结了舞蹈动作表现过程中物理摩擦学的应用特性。通常情况下,舞蹈动作表达包括表达目标、动作塑造、动作演示、表达需求和肢体形态等过程,而在整个舞蹈角色形象塑造过程中,要想保障舞蹈动作中摩擦学原理应用的科学性、有效性和合理性,舞蹈动作设计者必须结合物理摩擦学的理论知识、实践经验、先进成果,完善舞蹈动作表达中物理摩擦学原理应用的具体路径、具体步骤,保障舞蹈动作表达充分满足舞蹈角色塑造需求。

### 3. 以个性化表达为目标,详细论述舞蹈动作表达中物理摩擦学的横截面粗糙度、边缘润滑和可加工性

舞蹈动作表达是综合美学、艺术学、舞蹈学、表演学、形态学形成的一门艺术实践体系,在舞蹈表演实践中,舞蹈动作的表现形式、风格、意韵均会随着表达目标的不同发生变化,需要有目的的调整与优化。物理摩擦学中横截面的大小、粗糙度、边缘润滑、可加工性直接影响着舞蹈动作表达的艺术效果和视觉审美效果。该书对物理摩擦学原理可加工性、横截面面积粗糙度、边缘润滑、可加工性进行了详细全面的分析,最大化展现出物理摩擦学原理在舞蹈动作表演应用的意义与价值。该书中,物理摩擦学的可加工性包括摩擦物体的物理形态、物理性质、物理变化趋势、加工设备和加工工艺等,横截面表面粗糙度包括横截面面积、横截面粗糙性和横截面特性等,边缘润滑包括受力物体的相互作用、润滑剂、润滑加工、边界膜性质等,全面呈现出物理摩擦学在舞蹈动作个性化表达的理论基础、流程方法,促进舞蹈动作在编排表演中个性化表达。在舞蹈动作设计塑造过程中,物理摩擦学原理的个性化应用包括动作形态设计、场景布置、道具材料选择、肢体形态设计等步骤,在这个过程中,要想保障物理摩擦学原理得到有效应用,符合舞蹈表演需求,突出舞蹈表演的意境,制定个性化的舞蹈动作表达标准,需结合物理摩擦学基本原理、理论知识、实践方法,在舞蹈动作的设计与塑造过程中将个性化元素全面表现出来。舞蹈动作中摩擦学原理是否得到了有效应用,使舞蹈动作具有较高的艺术价值、审美价值、视觉价值,个性化元素是否全面融入,关键在于舞蹈设计者的物理学基础、设计能力、审美能力和创意思维,只有舞蹈设计者基于物理摩擦学原理精心优化舞蹈动作设计方案,才能达到最佳的舞蹈动作展现效果。

### 4. 综合论述,综合讨论舞蹈动作物理学摩擦学原理的适应性、系统性

与其他物理学科相比,物理摩擦学融合了众多的物理学知识理论,包括材料化学、微积分、材料力学、材料结构、结构力学和逻辑学等学科知识,具有突出的多元化特征,但是突出的多元化特征并不意味着依靠众多的物理学理论与物理实践技能可以丰富舞蹈动作在物理摩擦学应用中的实践框架,相反地,也需要鲜明的理论导向,并最终促进物理摩擦学服务于舞蹈动作表达,使舞蹈表演具备系统化、综合化、实践化特征。该书中,物理摩擦学作为重要的基础物理理论,在动作表达、肢体形态展现过程中具有广泛的应用。针对不同的舞蹈表演需求塑造不同的舞蹈动作,全面培养舞蹈设计者的物理思维与实践技能。该书中,作者充分强调了物理摩擦学原理结构和特征,对物理摩擦学的应用特性、组织特性、结构特性、原理特性和理论特性进行了系统全面地阐述,尤其是在该书第二部分物理学基础探讨中,作者详细介绍了物理摩擦学的性质,包括适应性、系统性、普遍性、矛盾性和差异性等,点明了舞蹈动作中物理摩擦学的理论依据,逐步增强舞蹈设计者对物理摩擦学原理在舞蹈动作设计应用中的认知与掌握。舞蹈动作物理摩擦学应用实践表明,依托专业实践的学科课程需要理论知识的指导,并在应用实践中探寻创新突破点,舞蹈表演专业教学才能更为深入地引导学习者掌握舞蹈动作设计中物理摩擦学原理的应用方法、应用路径和应用范畴,并对舞蹈动作的设计理念、设计原则、设计方法和美学理论充分理解,推进当代舞蹈表演专业教学创新发展,包括物理摩擦学理论知识创新、舞蹈动作设计理念创新和舞台表演机制创新等。

综上所述,该书是舞蹈动作设计塑造中物理摩擦学理论指导与实践探究的专业著作,理论观点系统科学,知识内容详实丰富,有助于舞蹈动作设计塑造的理论教学与专业实践。同时,该书对物理摩擦学知识理论的系统化阐述及对摩擦学原理定律应用技巧与要点的深入分析有利于提升舞蹈表演动作设计的科学性和有效性,助力舞蹈表演专业应用型人才的培养。

【基金项目:肇庆教育发展研究院:舞动团体辅导对中学生情感发展的分析与干预研究(ZQJYY2019035)】

# 《摩擦学学报》第七届编委会名单

(按姓氏拼音排序)

顾问	高万振(研究员)	李诗卓(教授)	刘家浚(教授)	齐毓霖(教授)
	温诗铸(院士)	徐滨士(院士)	谢友柏(院士)	严东生(院士)
	张嗣伟(教授)	赵源(研究员)		
主编	薛群基(院士)			
常务副主编	刘维民(院士)			
副主编	李健(研究员)	雒建斌(院士)	周仲荣(教授)	
	蔡振兵(研究员)	陈国需(教授)	陈华辉(教授)	陈建敏(研究员)
委员	程先华(教授)	戴振东(教授)	邓建新(教授)	丁传贤(院士)
	方亮(教授)	冯大鹏(研究员)	葛世荣(教授)	郭东明(院士)
	郭强(教授)	郭志光(研究员)	韩志武(教授)	胡丽天(研究员)
	胡元中(教授)	黄平(教授)	黄伟九(教授)	贾均红(研究员)
	寇宏超(教授)	雷明凯(教授)	黎明(教授)	李红轩(研究员)
	李俊(院士)	李曙(研究员)	刘焜(教授)	刘阳(高工)
	刘勇兵(教授)	路新春(教授)	彭旭东(教授)	钱林茂(教授)
	任露泉(教授)	任天辉(教授)	水琳(教授级高工)	佟金(教授)
	王成焘(教授)	王海斗(教授)	王华明(教授)	王金清(研究员)
	王立平(研究员)	王齐华(研究员)	王文中(教授)	王晓波(研究员)
	翁立军(研究员)	乌学东(研究员)	邢建东(教授)	严立(教授)
	阎逢元(研究员)	杨军(研究员)	杨沛然(教授)	杨生荣(研究员)
	张建荣(教授)	张俊彦(研究员)	张绪虎(教授)	张永振(教授)
	张治军(教授)	周峰(研究员)	周惠娣(研究员)	周健松(研究员)
	Robert JK Wood(教授)	Nikolai Myshkin(教授)	Stephen M Hsu(教授)	

## 摩擦学学报(Mocaxue Xuebao)

双月刊

第41卷 第4期(总第204期) 2021年7月

(1981年创刊)

## Tribology

Bimonthly

Vol 41 No 4, (Sum No 204) July 2021

(Started in 1981)

主管 中国科学院  
主办 中国科学院兰州化学物理研究所  
主编 薛群基  
编辑 《摩擦学学报》编辑部  
地址 甘肃省兰州市天水中路18号  
邮政编码 730000, 电话 0931-4968238  
电子信箱 tribology@licp.cas.cn  
出版 科学出版社  
(北京市东黄城根北街16号 100717)  
印刷装订 兰州万易印务有限责任公司  
总发行处 兰州市邮政局  
国外总发行 中国国际图书贸易总公司  
(中国国际书店 北京399信箱 100044)

Superintended by Chinese Academy of Sciences  
Sponsored by Lanzhou Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences  
Editor-in-Chief XUE Qunji  
Edited by Editorial Office of Tribology  
Address 18 Tianshui Road, Lanzhou, 730000, China,  
Tel: 86-931-4968238, E-mail: tribology@licp.cas.cn  
Published by Science Press, Beijing, China  
(16 Donghuangchenggen, North Street, Beijing 100717)  
Printed by Wanyi Printing House of Lanzhou  
Distributed by Post Office of Lanzhou  
Distributed by China International Book Trading Corporation  
(P.O.B. 399, Beijing, China)

标准刊号: ISSN 1004-0595  
CN 62-1095/O4

国内外公开发行代号: 国内邮发 54-42  
国外发行 4504BM

国内定价: 本期 38 元  
全年 228 元



(购买本刊请扫左侧二维码)



9 771004 059219