

干摩擦条件下丁腈橡胶和氟橡胶摩擦磨损行为研究

王哲¹, 王世杰², 王爽³, 潘萍萍¹, 王石¹

(1. 沈阳工程学院 机械学院, 辽宁 沈阳 110136; 2. 沈阳工业大学 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110870; 3. 辽宁建筑职业学院, 辽宁 辽阳 111000)

摘要:采用微机控制磨粒磨损试验机研究丁腈橡胶(NBR)和氟橡胶(FKM)与 45# 钢配副在干摩擦条件下的摩擦磨损行为,并对 NBR 和 FKM 的磨痕表面形貌、元素含量和表面官能团变化进行分析。结果表明:当转速较低时,NBR 和 FKM 均以磨粒磨损(微切削)为主;当转速大于 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,NBR 磨痕表面出现胶合现象,表现为粘着磨损,FKM 的耐磨性能优于 NBR。NBR 和 FKM 的磨粒磨损机理相似,主要物理过程为宏观分层剥落;当转速较高时,橡胶/钢副接触面发生了粘着转移,在钢环表面形成了转移膜。在干摩擦过程中 NBR 和 FKM 的分子链发生断裂形成大分子自由基,大分子自由基异构化并发生氧化反应。

关键词:干摩擦;丁腈橡胶;氟橡胶;摩擦磨损机理;磨粒磨损;粘着磨损

中图分类号:TQ333.7;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)07-0394-05

橡胶/金属配副密封件在原油开采、矿山钻探中应用广泛,如潜油螺杆泵中的金属转子与橡胶定子、涡轮钻具的橡胶止推轴承和螺杆混输泵的橡胶衬套与金属螺杆等^[1-2]。由于橡胶材料在实际工况中常易发生脱胶、撕裂或胶融等现象,致使橡胶材料的使役性能大大降低,影响其使用寿命,因此橡胶的磨损失效问题一直是原油开采领域关心的问题,对橡胶摩擦磨损的研究已成为当今材料摩擦学研究的热点之一^[3-5]。在螺杆泵的运转初期,由于橡胶定子与金属转子之间的过盈配合,不可避免地发生干摩擦,干摩擦对橡胶的影响将直接关系到定子橡胶后续运转时的密封性能^[6]。为了提高螺杆泵的使用性能及延长其使用寿命,对于摩擦条件下橡胶的摩擦磨损机理研究具有重要意义。

目前国内定子橡胶的基体材料主要采用耐油性性能较好的丁腈橡胶(NBR)或氟橡胶(FKM),本工作对 NBR 和 FKM 与 45# 钢配副在干摩擦条件下的摩擦磨损行为进行研究,以期橡胶/金属配副密封件的磨损研究提供理论基础数据。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50875178);辽宁省教育厅科技计划资助项目(200814122)

作者简介:王哲(1979—),女,辽宁沈阳人,沈阳工程学院讲师,博士,主要从事机械设计及摩擦学研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号 N41,中国石油兰州石化公司产品;FKM,牌号 2462,中昊晨光化工研究院有限公司产品。

1.2 试验配方

(1)NBR 硫化胶。NBR 100,炭黑 N330 110,氧化锌 8,脂肪酸 4,防老剂 D 5,焦油 4,改性剂聚酯酰胺 12,硫黄 3,促进剂 TMTD 4。

(2)FKM 硫化胶。FKM 100,炭黑 N990 20,氧化镁 15,防焦剂 CTP 0.5,胺类硫化剂 3,促进剂 ZDC 0.5,其他 2.5。

1.3 主要设备和仪器

MPV-600 型微机控制磨粒磨损试验机,济南普业机电技术有限公司产品;S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;GENESIS 型 X 射线能量散射分析(EDXA)仪,美国伊达克斯公司产品;NEXUS 470 型傅里叶红外光谱分析(FTIR)仪,美国 Nicolet 公司产品。

1.4 试样制备

NBR 和 FKM 胶料分别采用常规混炼工艺进行混炼,NBR 胶料的硫化条件为 $160 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 12 \text{ min}$;FKM 胶料采用二段硫化工艺进行硫化,

一段硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 12\text{ min}$, 二段硫化条件为 $230\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ (采用逐步升温方式)。

1.5 测试分析

(1) 摩擦性能。采用微机控制磨粒磨损试验机环, 以块摩擦副接触形式 (见图 1) 按 ASTM B 611—2005 进行测试, 试环材料为表面 45[#] 钢镀铬金属轮, 橡胶试样规格为 $\Phi 178\text{ mm} \times 12\text{ mm}$, 负荷为 100 N, 转速分别为 100, 150, 200, 250 和 $300\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。试验前对试样表面进行预研磨, 使其表面粗糙度基本一致, 试验结束后将磨损试样放在超声发生器中, 分别用酒精和去离子水清洗表面污物, 并在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中烘 1 h。橡胶磨损前后的质量采用精度为 0.1 mg 的电子天平测量, 并用电子数显邵氏硬度计测量橡胶磨损前后的硬度, 结果为 3 次试验的平均值。

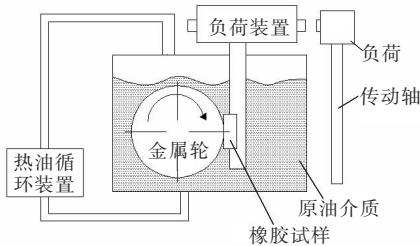


图 1 试验装置示意

(2) SEM, EDXA 和 FTIR 分析。分别采用 SEM 和 EDXA 对试样磨痕表面形貌、元素含量进行分析; 采用 FTIR 仪分析橡胶表面官能团的变化。

2 结果与讨论

2.1 摩擦因数及磨损量

图 2 所示为干摩擦条件下 NBR 和 FKM 硫化胶摩擦因数与转速的关系曲线。

从图 2 可以看出, 在环境温度及载荷恒定的干摩擦条件下, 转速对 NBR 和 FKM 硫化胶摩擦因数的影响不同。随着转速的增大, FKM 硫化胶的摩擦因数逐渐减小, NBR 硫化胶的摩擦因数先减小后增大, 转折点在转速为 $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 附近。

干摩擦过程中, 界面处会产生大量摩擦热导致橡胶软化, 橡胶的耐磨性能和磨损机制将会受到影响。图 3 所示为 NBR 和 FKM 硫化胶的磨

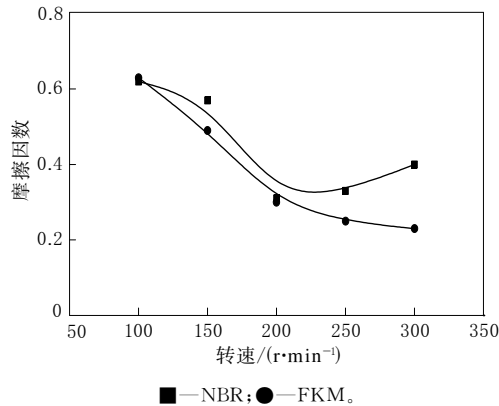


图 2 NBR 和 FKM 硫化胶摩擦因数与转速的关系曲线

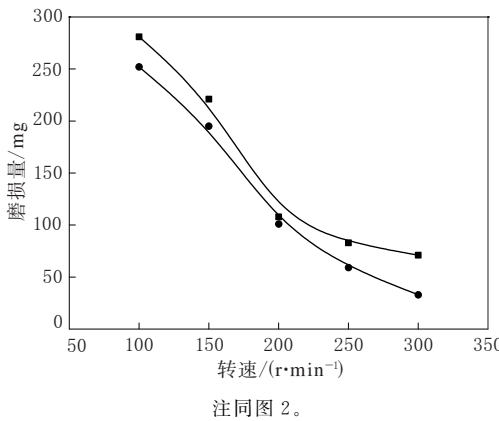


图 3 NBR 和 FKM 硫化胶磨损量与转速的关系曲线
注同图 2。

损量与转速的关系曲线。
从图 3 可以看出: 随着转速的增大, 当转速小于 $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, NBR 硫化胶的磨损量急剧减小; 当转速大于 $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 磨损量逐渐趋于平稳; FKM 硫化胶的磨损量基本呈线性减小; FKM 硫化胶的磨损量小于 NBR 硫化胶。此外, 两种橡胶磨损后均发生一定程度的软化, 钢环上存在橡胶转移膜, 表明磨损机制也发生了转变, 其中 NBR 在较高转速下软化更为明显且发生熔融现象。

由橡胶摩擦因素和磨损量变化曲线分析表明, NBR 和 FKM 的磨损机制不完全相同。在橡胶与钢环摩擦磨损过程中, 其接触界面上的作用力表现为粘着摩擦和滞后摩擦, 橡胶作为弹性模量低、粘弹性高的材料, 在与对偶件摩擦过程中因受到反复机械作用而发生多次弹性变形, 随着转速的增大, 橡胶发生连续 2 次变形的时间间隔变短, 使变形恢复减慢, 其在摩擦磨损过程中的能量

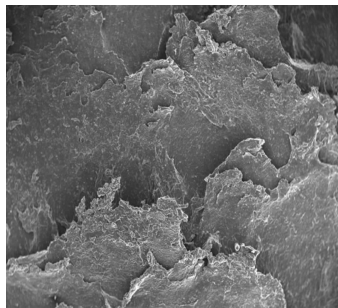
耗散相对于低速时减小,即滞后摩擦力减小^[7],因此 FKM 的摩擦因数随着转速的增大而减小。NBR 的摩擦因数在转速较低时也随着转速的增大而减小,当转速大于 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,NBR 磨痕表面开始出现胶合现象^[8],导致摩擦因数增大。NBR 的导热性能差,随着转速的增大,其摩擦界面处产生的大量摩擦热无法快速排除出现熔融现象,使较高转速下磨损量曲线基本保持平稳。FKM 硬度大且具有良好的耐热性,因此其耐磨性要好于 NBR。综合分析,两种橡胶在转速较低时的磨损机制均以磨粒磨损(微切削)为主,当转速大于 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,NBR 的磨损机制则表现为粘着磨损^[9]。

2.2 SEM 和 EDAX 分析

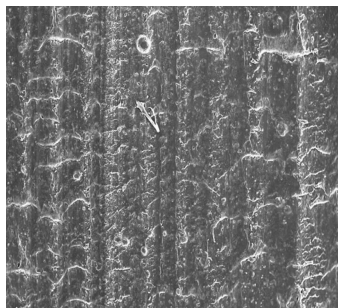
当转速为 100 和 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,NBR 和 FKM 硫化胶磨损后表面形貌的 SEM 照片如图 4 所示。

从图 4 可以看出:在较低转速($100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)下,NBR 硫化胶表面由于磨损而出现了卷曲的舌状物;FKM 硫化胶表面则以不连续裂痕为主,摩擦磨损较为缓和,所产生的橡胶磨屑经碾压后形成长条状结构,钢环配副表面没有出现胶粘层;当转速为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,NBR 硫化胶磨损表面出现一些与滑动方向垂直且相互平行的隆起山脊状条纹,条纹形状规整,排列整齐,这是橡胶磨粒磨损所特有的磨损花纹;FKM 硫化胶的磨损花纹与 NBR 类似,但不完全分明。两种橡胶磨损后表面均出现不同程度的胶粘现象,对磨副钢环上有一层明显的橡胶转移膜,在磨损过程中仅产生了少量细小颗粒状磨屑。

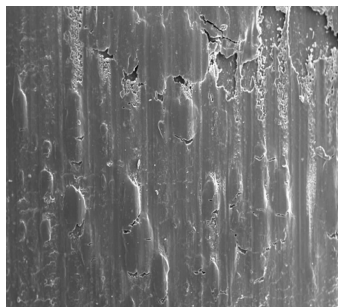
在低转速下,NBR 硫化胶磨损表面形成卷曲的舌状物,FKM 磨损表面出现不连续的裂纹。这是由于橡胶的组织结构多为微观层状结构,其与对偶件钢环相摩擦时在剪切力重复作用下表面产生表层撕裂,形成裂纹或卷曲的舌状物。随着转速的增大,橡胶表层撕裂强度不断增大,导致舌状物端部断裂脱落,从而使得橡胶表面出现一些与滑动方向垂直且相互平行隆起的山脊状磨损花纹,并有微观磨屑。由此可知 NBR 和 FKM 的磨粒磨损机理相似,其磨损的主要物理过程为微切削作用产生的微观分子断裂,随着摩擦功



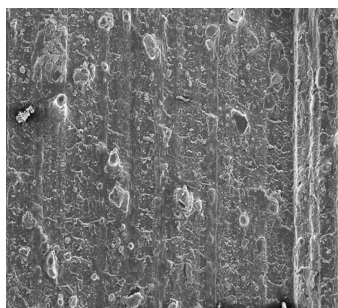
(a) NBR 硫化胶($100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)



(b) NBR 硫化胶($250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)



(c) FKM 硫化胶($100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)



(d) FKM 硫化胶($250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)

图 4 NBR 和 FKM 硫化胶磨损后的形貌照片(放大 100 倍)

的增大,宏观分层剥落逐渐在磨损过程中起主导作用。在较高转速下可以看到钢环表面有橡胶转移膜,说明橡胶与钢副接触面发生了粘合转移。

磨损前后 NBR 和 FKM 硫化胶表面元素分

析如表 1 和 2 所示。

从表 1 可以看出,NBR 硫化胶磨损前的表面含有 C,O,N,S,Si 等化学元素,随着转速的增大,NBR 硫化胶磨损后表面 C 元素含量减小,O 元素含量明显增大。

从表 2 可以看出,FKM 硫化胶磨损前表面含有 C,O,F,S,Si 等化学元素,随着转速的增大,FKM 硫化胶磨损后表面 C 和 O 元素含量均增大,而 F 元素含量明显减小。

表 1 磨损前后 NBR 硫化胶表面元素质量分数

表面元素	磨损前	磨损后	
		100 r · min ⁻¹	250 r · min ⁻¹
C	0.907 3	0.882 1	0.869 6
O	0.038 5	0.042 5	0.052 5
N	0.030 1	0.045 6	0.043 6
S	0.015 1	0.020 5	0.020 6
Si	0.002 6	0.002 1	0.004 4

表 2 磨损前后 FKM 硫化胶表面元素质量分数

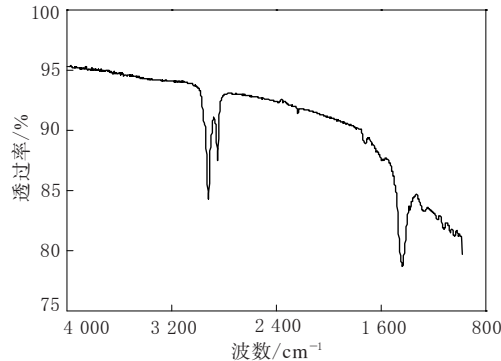
表面元素	磨损前	磨损后	
		100 r · min ⁻¹	250 r · min ⁻¹
C	0.530 4	0.539 4	0.601 6
O	0.040 4	0.043 2	0.046 4
F	0.374 8	0.357 2	0.281 8
S	0.002 5	0.002 6	0.004 4
Si	0.003 7	0.001 7	0.006 9

2.3 FTIR 分析

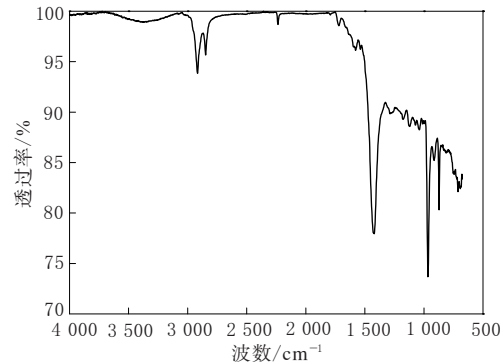
NBR 和 FKM 硫化胶磨损前后的 FTIR 谱如图 5 和 6 所示。

从图 5 和 6 可以看出,磨损前,NBR 表面存在—CH₂、—CH 和 —CN 等基团,FKM 表面存在—CF₂、—CF 和—CH₂ 等基团。除此之外,由于橡胶在塑炼加工等过程中的氧化以及添加配合剂等原因,两种橡胶还存在 C=O 和 C—O 等官能团。磨损后 NBR 表面上—CH₂ 吸收峰强度明显减弱,且 2 236 cm⁻¹ 处存在酰基振动峰。磨损后 FKM 表面上的 —CH、—CH₂ 和—CF 基团减少,1 735 和 1 583 cm⁻¹ 处存在明显的酮基和羧基振动峰。随着转速的增大,两种橡胶磨损后表面含氧基团 C=O 和 C—O 的吸收强度均有所提高。

从图 5 和 6 及表 1 和 2 可以看出:在干摩擦过程中,两种橡胶的分子链都发生力化学反应。

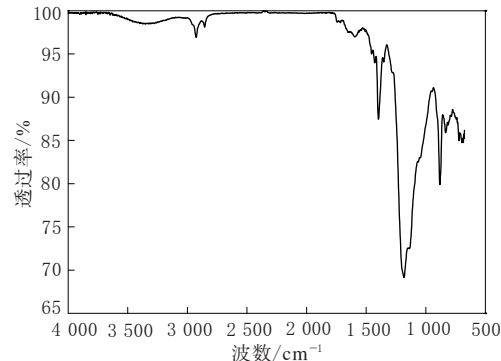


(a) 磨损前

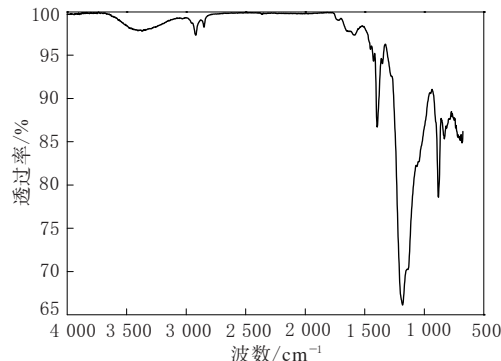


(b) 磨损后 (250 r · min⁻¹)

图 5 NBR 硫化胶磨损前后的 FTIR 谱



(a) 磨损前



(b) 磨损后 (250 r · min⁻¹)

图 6 FKM 硫化胶磨损前后的 FTIR 谱

NBR 磨损表面上一CH₂ 峰的吸收强度明显减弱, 磨损后的 C 元素含量减小; FKM 的磨损表面上的一CH, —CH₂ 和—CF 基团减少, 磨损后 F 元素含量减小, 而 C 和 O 元素含量增大。这表明在摩擦磨损过程中 NBR 和 FKM 分子链断裂, 断裂的分子链形成大分子自由基, 大分子自由基异构化使得橡胶磨损后表面基团和元素含量发生了变化^[10]。NBR 磨损表面出现酰基、FKM 磨损表面上有很明显的 C=O 以及两种橡胶磨损后的 O 元素含量都有所增大, 说明在干摩擦过程中除了发生分子链断裂外, 橡胶磨损表面也发生了氧化反应。而橡胶磨损表面均没有发现 Fe 元素, 说明摩擦过程中金属未转移至橡胶件表面。

3 结论

(1) 当转速较小时, NBR 和 FKM 硫化胶磨损机制均以磨粒磨损(微切削)为主, 当转速较大时, NBR 磨痕表面出现胶合现象, 磨损机制表现为粘合磨损。FKM 的耐磨性能比 NBR 好。

(2) NBR 与 FKM 的磨粒磨损机理相似, 主要物理过程为宏观分层剥落。在较高转速下, 橡胶/钢副接触面发生了粘合转移, 在钢环表面形成了转移膜。

(3) 在干摩擦过程中, NBR 和 FKM 的分子链发生断裂形成大分子自由基, 大分子自由基异构化并发生氧化反应。

参考文献:

- [1] 王世杰, 李勤. 潜油螺杆泵采油技术及系统设计[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [2] Majid Delpassand. Progressing Cavity Pump Design Optimization for Abrasive Applications[J]. Journal of Petroleum Technology, 1997(7): 731-732.
- [3] 张嗣伟. 橡胶磨损原理[M]. 北京: 石油工业出版社, 1998.
- [4] 王贵一. 橡胶的摩擦及试验[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(3): 55-62.
- [5] Zhang S W. State-of-the-art of Polymer Tribology [J]. Tribology International, 1998, 31(1-3): 49-56.
- [6] 吕晓仁, 王世杰, 孙浩. 干摩擦和原油润滑下丁腈橡胶、氟橡胶磨损行为研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(8): 63-66.
- [7] 吕仁国, 李同生, 黄新武. 不同速度下丁腈橡胶摩擦特性[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(2): 101-103.
- [8] 刘家俊. 材料磨损原理及其耐磨性[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [9] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 242.
- [10] 柳琼俊, 张嗣伟. 干摩擦条件下丁腈橡胶磨损金属的机理 [A]. 第六届全国摩擦学学术会议论文集(上册)[C]. 北京: 中国机械工程学会摩擦学分会, 1997.

收稿日期: 2015-01-09

Study on Friction and Wear Behavior of NBR and FKM under Dry Sliding

WANG Zhe¹, WANG Shi-jie², WANG Shuang³, PAN Ping-ping¹, WANG Shi¹

(1. Shenyang Institute of Engineering, Shenyang 110136, China; 2. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 3. Liaoning Jianzhu Vocational University, Liaoyang 111000, China)

Abstract: In this study, the wear mechanism of NBR and FKM against 45[#] steel surface under dry sliding was investigated by using microcomputer controlled abrasion testing machine. The change of surface morphology, element content and functional group on the abraded surface of NBR and FKM before and after wear was analyzed. The results showed that, the wear mechanism of NBR and FKM were mainly abrasive wear (micro cutting) at low rotation rate, and when the rotation rate was higher than 200 r · min⁻¹, scuffing phenomenon on the worn surface of NBR began to appear, indicating that the wear mechanism was adhesive wear. It was found that the wear resistance of FKM was better than that of NBR. The abrasive wear mechanism for NBR and FKM was similar, and the main physical processes of wear were the macro delamination. At high rotation rate, there was an adhesive transfer between rubber/steel contact surface, and transfer film formed on the steel surface. In the dry friction process, molecular chains of NBR and FKM were broken, the macromolecular radicals were formed and isomerized, and oxidation reactions occurred.

Key words: dry sliding; NBR; FKM; friction and wear mechanism; abrasive wear; adhesive wear