

球阀阀座用聚三氟氯乙烯密封环工艺与性能

于 晗¹ 丁浩亮¹ 李星华¹ 徐鸿鹏² 李 凡¹

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 西安航天动力研究所, 西安 710100)

文 摘 选用两种不同降温方式探究压制成型工艺对球阀阀座用聚三氟氯乙烯(PCTFE)密封环密封性能的影响。低温试验结果表明,自然降温工艺成型的制品外表面在常温-低温循环工况下出现裂纹,而保压降温得到的制品则不出现上述问题。性能测试与表征分析结果表明,自然降温工艺成型的密封环PCTFE其内部会出现微裂纹等缺陷,导致其在低温测试后出现亚表面裂纹,造成密封失效。降温阶段保压操作可抑制材料成型阶段微裂纹缺陷的产生,避免材料在室温-低温循环工况下因内应力而产生裂纹缺陷。

关键词 聚三氟氯乙烯,低温工况,密封环,压制工艺

中图分类号:V45

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.XXXX.XX.001

Performances and Processes of Poly-trifluorochloroethylene Seat Sealing Ring for Ball Valve

YU Han¹ DING Haoliang¹ LI Xinghua¹ XU Hongpeng² LI Fan¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100)

Abstract Two molding press processes with different cooling methods were adopted to manufacture poly-trifluorochloroethylene (PCTFE) seat sealing ring for ball valve. The results of cryogenic experiments show that internal micro-cracks would occur in the PCTFE product prepared by press process with natural cooling, while the one prepared by press process with pressurized cooling will not generate intrinsic micro-cracks. The results of characterizations and performance tests indicate that molding press process with natural cooling leads to occurrence of micro-cracks in the product, resulting in the subsurface defects during the cryogenic experiments and seal failure. Pressurizing the product during cooling will inhibit the occurrence of micro-cracks, avoiding the appearance of aggravated cracks due to the internal stress generated by the room-low temperature cycle condition.

Key words PCTFE, Cryogenic, Sealing ring, Molding press process

0 引言

在石油化工、航空航天及其他现代工业生产领域中,阀门作为一种必不可少的组成部分,其重要程度与日俱增^[1-2]。而在低温环境工况下,阀门对于低温流体介质的密封性能更是保证设备正常使用的关键因素。因此,密封环材料的合理选用是保证阀门密封性能的基础,而对于使用工况条件更加苛刻的低温阀,其密封性能的指标要求也更高^[3]。目前,聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯和聚醚醚酮等高分子材料在液氮、液氢甚至液氦温区仍具有良好的延展性,是低温阀部件的理想材料^[4]。其中聚三氟氯乙烯(PCTFE)是一种具有出色耐腐蚀性、低介电与优异

力学性能的热塑性工程塑料;此外,PCTFE还具有良好的化学惰性、良好的热加工性能与硬度,低结晶度时展示出光学透明性及较好的延伸率^[5]。同时,PCTFE还具有优异的耐低温性能,在液氮、液氧、液化天然气中不发生脆裂,蠕变小。基于上述的优异性能,PCTFE成为运载火箭燃料管道或其他各类低温阀座密封件的常用材料^[6]。相关研究资料显示,PCTFE的主要成型方法包括模压、挤出以及注塑等一般的热塑性塑料加工成型工艺^[7]。然而,PCTFE材料加工范围较窄,且在结晶温区范围内结晶速度较快^[8],因此模压成型时,需要采用骤冷措施以获得具有低结晶度、较大延展性的制品^[9-10],在降温阶段由

收稿日期:2020-06-18

第一作者简介:于晗,1989年生,博士,工程师,主要从事工程塑料材料加工工艺研究工作。E-mail: ishaluo@iccas. ac. cn

于温度变化会出现热应力,同时由于温度分布不均会导致温度梯度场应力增加,进而使制品材料内部容易出现微裂纹^[11],导致其在常温-低温循环使用工况条件下易出现内裂纹扩展,降低了密封性能与重复利用性。

本文选用某航天发动机球阀阀座用密封环作为典型密封件,根据其低温工况使用性能指标,采用PCTFE作为制品材料,并采取热压成型作为球阀阀座用PCTFE密封环坯料的成型工艺,通过研究制品材料的力学性能、结晶度(熔融热焓法)与微观形貌,探索压制工艺方法参数对于制品质量的影响机理,以优化成型工艺,提高制品材料的力学性能与低温使用性能,避免制品在实际应用中产生裂纹缺陷,造成密封失灵与设备失效事故。

1 实验

1.1 原材料

聚三氟氯乙烯:NEOFLON™ M-300H,日本大金工业株式会社。

1.2 设备和仪器

制品及试样成型设备:YB71-250型模压机,沈阳市液压机厂。

试样表征测试仪器:拉伸性能采用电子万能试验机:CMT5205(美特斯工业系统(中国)有限公司);微观形貌表征采用扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG650(美国FEI公司);熔融热焓采用差式扫描量热仪(DSC):NETZSCH DSC 204F1 Phoenix,德国耐驰仪器制造有限公司;动态热力学分析仪(DMA):GABO EPLEXOR 500N,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

先将2.5 kg PCTFE粒料置入模具中,铺平表面;随后,将模具温度加热升至240 °C,并保温30 min,加压至15 MPa,并保温保压2 h。一组制品保压冷却降温,在冷却过程中一直保压15 MPa,该成型工艺命名为工艺A,并将本工艺本组样品命名为A-X,X为本组样品序号;另一组制品自然冷却降温,但冷却过程中不进行保压操作,该成型工艺命名为工艺B,并将本组样品命名为B-X,X为本组样品序号。压制完成的PCTFE圆环坯料经过机械加工得到密封环制品与性能测试试样。两种成型工艺降温(至室温)冷却时间均为10 h。

1.4 性能测试

拉伸性能测试依据为GB/T1040.2—2006,拉伸速率5 mm/min;为减少随机误差,每组样品至少选取5个试样进行测试,并将各个试样测试数据的平均值作为对应样品的测试结果。

DSC测试依据为GB/T 19466—2016,试验条件为0~400 °C,氮气气氛。

DMA试验条件为0~150 °C,频率为1 Hz。

XRD测试条件为扫描角度5°~90°,速度为5°/min。

扫描电镜(SEM):低温试验后,选取密封环制品出现裂纹缺陷的部位,通过机械加工沿裂纹方向将其制备成细条状试样,然后在液氮中进行脆断操作,断口进行喷金,分析微观形貌;同时选取低温试验后形貌良好的制品,通过机械加工制备SEM试样作为试验对照组。

1.5 低温性能试验

将机械加工完成的球阀密封环制品完全浸入到液氮中,并保温2 h,随后将制品取出,在室温下使其温度恢复,重复多次循环上述操作并观察制品室温下的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 成型工艺对力学性能的影响

测试了两种不同压制成型工艺制得的PCTFE密封环材料拉伸性能,测试结果见表1。由表1结果可知,A组样品的断裂伸长率则显著高于B组样品,这可能是因为降温时保压操作影响了制品材料的结晶或致密度,需通过其他表征手段探索影响机理。

表1 不同成型工艺PCTFE密封环制品材料相关性能对比

Tab. 1 Comparison of basic properties of PCTFE sealing rings by different molding press processes

样品编号	拉伸强度/MPa	模量/GPa	断裂伸长率/%
A-1	42.3	1.77	110
A-2	42.0	1.88	112
A-3	40.2	1.80	98.4
B-1	42.2	1.67	8.50
B-2	42.3	1.62	9.41
B-3	42.1	1.64	9.61

2.2 球阀阀座密封环成型工艺对结晶的影响

相关研究资料表明,PCTFE的结晶度对其拉伸性能有很大影响,结晶度的增加会导致分子间作用力提高,降低材料的断裂伸长率,不利于作为密封材料在低温工况下的循环使用^[12]。本文通过DSC法测定了两种不同成型工艺制品材料的熔融热焓,并通过公式(1)计算出材料的结晶度^[13]:

$$\text{结晶度} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ΔH_f 为PCTFE聚合物内结晶部分的熔融焓, ΔH_f^* 为PCTFE结晶度为100%时的熔融热。

从两种模压工艺制品的DSC曲线(图1)可以看出,A、B两组PCTFE材料的熔融热焓相差不大,如表2所示,根据熔融热焓计算得到的不同成型工艺密封

环制品材料结晶度也几乎一致,表明模压降温阶段的保压操作对于材料的结晶度影响相对不大,这是

由于模压成型过程中降温速率较快,减少了PCTFE在其结晶温区(130~200 ℃)的停留时间^[14]。

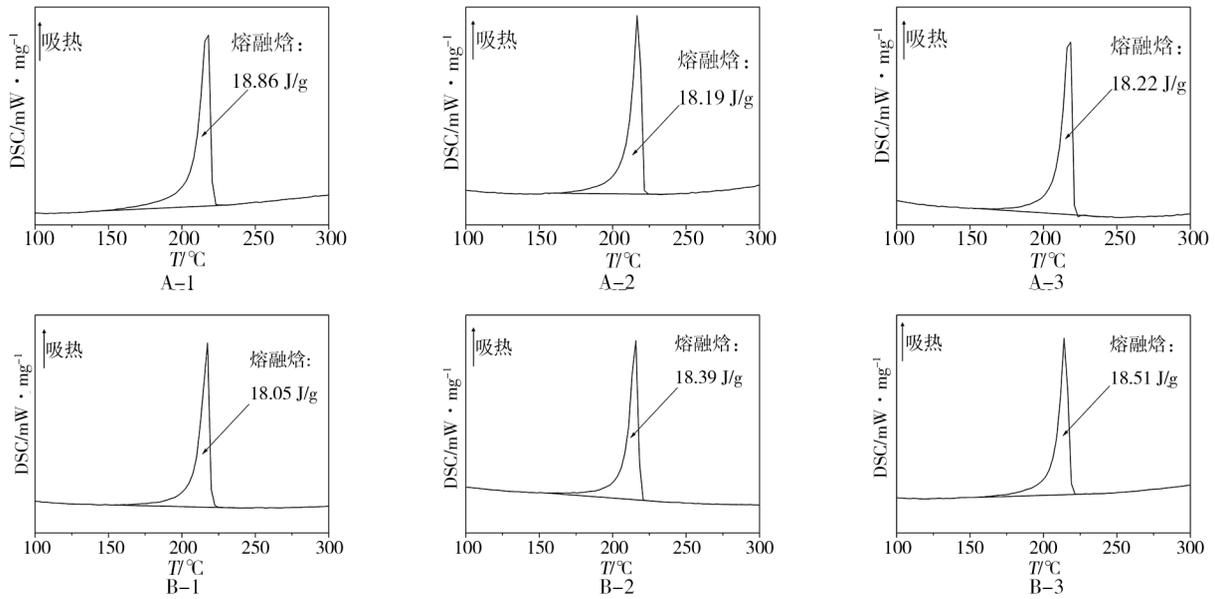


图1 不同成型工艺制品材料DSC谱图

Fig. 1 DSC spectra of PCTFE samples by different molding press processes

表2 不同成型工艺PCTFE密封环制品材料结晶度对比
Tab. 2 Comparison of crystallinity of PCTFE sealing rings by different molding press processes

样品编号	熔融焓 $\Delta H_f / J \cdot g^{-1}$	结晶度/%
A-1	18.86	43.8
A-2	18.19	42.2
A-3	18.22	42.3
B-1	18.05	41.9
B-2	18.39	42.7
B-3	18.51	42.9

同时,为进一步探索工艺改进对材料结晶的影响,对两种工艺成型制品表面及内部分别取样并进

行了XRD表征分析。如图2所示,各样品的XRD谱图峰型一致,主Bragg衍射峰位置相同,这说明两种工艺成型的密封环制品材料的晶系一致,均为六方晶系;而相对于制品表面材料[图2(a)],工艺A成型的制品内部样品XRD的主Bragg衍射峰半峰宽较小,根据Scherrer公式(2),说明制品内部PCTFE的晶粒厚度尺寸大于表面PCTFE的晶粒厚度尺寸,这是由于PCTFE材料热导率较小,降温冷却阶段制品表面与内部存在温度差,使得内部材料降温速率较慢。

$$D = \frac{K\gamma}{B \cos\theta} \quad (2)$$

式中, K 为Scherrer常数、 D 为晶粒垂直于晶面方向的平均尺寸、 B 为实测样品衍射峰半峰宽、 θ 为衍射角、 γ 为X射线波长,为0.154 056 nm。

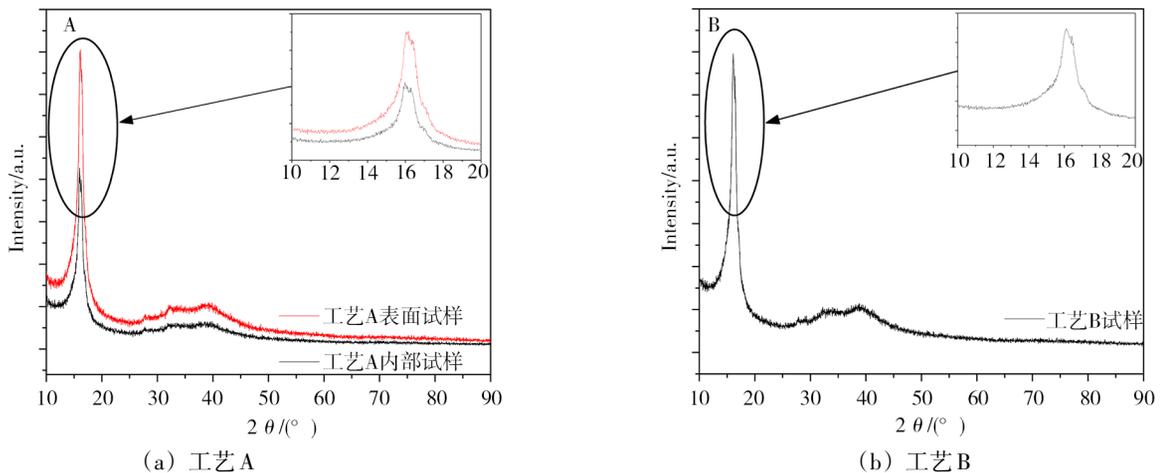


图2 不同工艺成型制品材料的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of PCTFE samples by different molding press processes

动态热力学分析结果(图3)显示,工艺A成型制品材料的储能模量(E')总体略高于工艺B成型制品的 E' ,说明保压操作提高了材料分子链的缠结度^[15];而当温度处于22~63℃时,样品A的 E' 低于样品B的 E' ,说明在此温区内样品A的刚度较小,缠结度低于样品B,这一现象的产生机理还有待通过其他表征进一步研究。

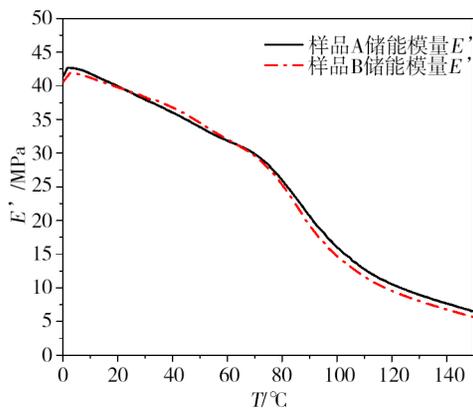


图3 不同工艺成型制品材料DMA 储能模量(E')曲线
Fig. 3 DMA curves of PCTFE samples by different molding press processes

2.3 低温测试与微观形貌分析

球阀阀座密封环的工况条件为常温-液氮循环使用,通过对所模压成型的密封环进行低温性能试验,测试制品材料在液氮温度-室温循环工况下的使用性能,同时探索两种成型工艺对材料微观结构的影响。

如图4所示,低温测试结果表明,采用保压降温方式成型的样品[图4(a)]低温测试后表面保持光滑完好,而自然降温成型的制品[图4(b)]表面则出现了明显的连续亚表面裂纹或内部缺陷。为进一步探索裂纹产生的原因,通过SEM表征了两组PCTFE球阀阀座密封环低温试验后制品材料与B组样品低温试验前制品材料的微观形貌。

如图5(a)所示,低温试验后B组制品亚表面裂纹长度在1~3 mm之间,同时可观察到裂纹缺陷交汇

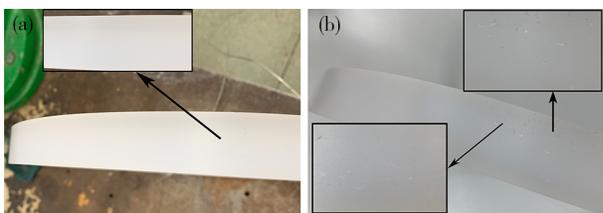


图4 不同成型制品低温试验后表面质量
Fig. 4 Images of PCTFE sealing rings after cryogenic experiments by different molding press processes

现象,进一步放大后[图5(b)]可以看出亚表面裂纹最大宽度约为8 μm 左右。此外,SEM表征结果也显示在低温试验前,B成型工艺制得的密封环制品材料内部已产生微裂纹缺陷[图5(c)],这表明低温试验后,B组制品出现亚表面宏观裂纹的原因是在成型加工后,B组密封环制品材料内部产生微裂纹缺陷,且PCTFE热导率低,导热性较差,导致其在低温试验中高低温循环条件下,材料表面与内部产生较大温差与内应力^[16],引发微裂纹扩展,最终产生连续的亚表面裂纹缺陷^[17]。而图5(d)显示A组制品在低温试验后其微观形貌保持良好,无明显缺陷[图5(d)],表明在模压成型降温阶段保持适当压力,可以有效抑制其收缩时微裂纹缺陷的产生,使低温试验后制品材料不会产生亚表面裂纹与缺陷,保证材料在低温-室温工况条件下良好的密封性能。

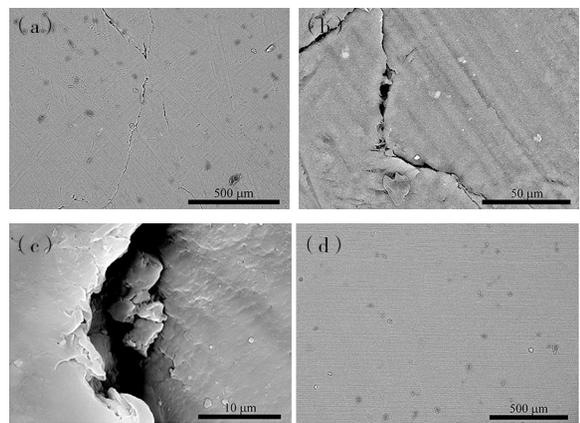


图5 不同成型制品低温试验前后微观形貌对比
Fig. 5 SEM images of PCTFE products before or after cryogenic experiments by different molding press processes

3 结论

(1)对于两种模压工艺成型的PCTFE球阀阀座密封环制品,拉伸性能测试结果显示,保压降温成型的样品断裂伸长率显著高于样品,表明在模压成型降温阶段进行保压操作有利于提高材料的断裂伸长率,改善材料的延展性;

(2)微观形貌表征结果显示自然降温模压工艺成型的制品材料内部出现为裂纹缺陷,而降温阶段保压操作可抑制材料成型阶段微裂纹缺陷的产生,避免材料在室温-低温循环工况下因内应力而产生裂纹缺陷,提高了材料断裂伸长率与低温密封性能。

参考文献

[1] 张希恒,周璟莹. 低温阀用聚三氟氯乙烯密封垫片的低温性能研究[J]. 化工机械,2017,44(5):497-501

ZHANG Xiheng, ZHOU Jingying. Study on low temperature performance of ultra-low temperature valves with PCTFE gasket 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> XXXX年 第XX期

- [J]. Chemical Engineering & Machinery, 2017, 44(5):497-501.
- [2] 孟波, 刘隆, 王启. LNG低温阀门安全服役性能研究[J]. 化工机械, 2015, 42(5):701-705
- MENG Bo, LIU Long, WANG Qi. Study on security service capabilities of cryogenic valve for LNG tanks [J]. Chemical Engineering & Machinery, 2015, 42(5):701-705
- [3] KALININ V, TADA E, MILLET E, et al. ITER cryogenic system[J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81: 2589-2595.
- [4] 张宁, 李强, 胡康, 等. 低温调节阀阀座软密封特性研究(II):低温密封性能及综合对比分析[J]. 北京理工大学学报, 2015, 35(5):445-449.
- ZHANG Ning, LI Qiang, HU Kang, et al. Valve Seat soft sealing characteristics of cryogenic control valve(II): Sealing characteristics at liquid nitrogen temperature and comprehensive analysis [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2015, 35(5):445-449.
- [5] 陈科, 宋健, 孙斌, 等. 聚三氟氯乙烯的应用及发展趋势[J]. 塑料工业, 2019, 47(S1):1-4.
- CHEN Ke, SONG Jian, SUN Bin, et al. Application and development trend of polytrifluoroethylene [J]. China Plastics Industry, 2019, 47(S1):1-4.
- [6] 陈风波, 王立峰. 运载火箭用典型低温密封材料[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(3):12-15.
- CHEN Fengbo, WANG Lifeng. Type of low temperature sealing material and application in rockets [J]. Aerospace Materials & Technology, 2009, 39(3):12-15.
- [7] 秦蓉蓉, 刘玉秋, 王和峰. 某防隔热构件模压工艺中的缺陷控制[J]. 航天制造技术, 2009(5):59-61.
- QIN Rongrong, LIU Yuqiu, WANG Hefeng. Defect control of thermal insulation parts in molding process [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2009(5):59-61.
- [8] 孙生钧. 聚三氟氯乙烯加工工艺的探讨[J]. 塑料科技, 1980(3):19-23.
- SUN Shengjun. Discussion of Processing Technology of Polychlorotrifluoroethylene[J]. Plastics Science and Technology, 1980(3):19-23.
- [9] 王柏明. 氟树脂(连载八)2聚三氟氯乙烯[J]. 塑料, 1982(3):64-76.
- WANG Boming. Fluororesin (8th serialization) 2 Polychlorotrifluoroethylene[J]. Plastics, 1982(3):64-76.
- [10] 钱知勉. 氟树脂性能与加工应用(续22)[J]. 化工生产与技术, 2008(2):5-9, 69.
- QIAN Zhimian. Performance, processing and application of fluororesin (continued 22th) [J]. Chemical Production and Technology, 2008(2):5-9, 69.
- [11] 温家亮, 翟英文, 崔俞, 等. CF增强聚三氟氯乙烯复合材料加工工艺[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(1):58-61, 69.
- WEN Jialiang, ZHAI Yingwen, CUI Yu, et al. Processing technology of CF reinforced polychlorotrifluoroethylene composite [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1):58-61, 69.
- [12] 刘昭, 胡武利, 王苏民. 聚三氟氯乙烯制品力学性能初步研究[J]. 火箭推进, 2010, 36(4):42-44, 48
- LIU Zhao, HU Wuli, WANG Sumin. Preliminary study on mechanical performance of PCTFE products [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2010, 36(4):42-44, 48
- [13] 张乾, 解云川, 范晓东. DSC法测定聚乙烯结晶度的研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(9):73-76.
- ZHANG Qian, XIE Yunchuan, FAN Xiaodong. Determination of polyethylene crystallinity by DSC [J]. China Plastics, 2002, 16(9):73-76.
- [14] 马振彦, 李文双. 聚三氟氯乙烯的性能与应用[J]. 有机氟工业, 2005(4):11-12, 18.
- MA Zhenyan, LI Wenshuang. Performance and application of polychlorotrifluoroethylene [J]. Organo-Fluorine Industry, 2005(4):11-12, 18.
- [15] 贺登峰. 解缠结超高分子量聚乙烯与线性低密度聚乙烯共混材料的制备及性能研究[D]. 宁波大学, 2017.
- HE Dengfeng. Preparation and characterization study on polymer blend of disentangled ultra-high molecular weight polyethylene and linear low density polyethylene [D]. Ningbo University, 2017.
- [16] 张建川. 酚醛模压复合材料制品裂纹改进措施研究[J]. 玻璃钢, 2006(1):6-14.
- ZHANG Jianchuan. Study on improvement measures for cracks in the molded phenolic composite parts [J]. Fiber Reinforced Plastics, 2006(1):6-14.
- [17] 张智源, 杜三明, 张永振, 等. 高速条件下PTFE编织复合材料的摩擦磨损性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(4):46-49, 54.
- ZHANG Zhiyuan, DU Sanming, ZHANG Yongzhen, et al. Friction and wear properties of PTFE braided composites under high-speed condition [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38(4):46-49, 54.