

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.03.008

Si₃N₄/PTFE 复合材料转移膜形貌与磨损率定量分析

李文博, 解挺, 张龙肖, 孟响, 徐建, 张地

(合肥工业大学 机械工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 聚四氟乙烯(PTFE)基复合材料摩擦转移膜对其摩擦学性能有着决定性影响, 转移膜形貌与磨损率定量关系对 PTFE 基复合材料的摩擦学性能优化有重要意义。文章对 Si₃N₄/PTFE 复合材料转移膜膜厚与覆盖率进行定量表征并建立两者与磨损率的函数关系。结果表明: 转移膜最大厚度和覆盖率均与复合材料磨损率之间有较强的拟合度, 最大厚度与覆盖率在转移膜不同形貌时对复合材料磨损率的影响起不同作用; 转移膜最大厚度大于 0.319 μm 时, 其最大厚度的增加对提高复合材料磨损变化起主导作用; 转移膜最大厚度小于 0.319 μm 时, 覆盖率的增加对降低复合材料的磨损起主导作用。

关键词: PTFE 基复合材料; 转移膜; 定量描述; 厚度; 覆盖率; 磨损率

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

文章编号: 1003-5060(2024)03-0333-05

Quantitative relation between transfer film morphology and wear rate of Si₃N₄/PTFE composites

LI Wenbo, XIE Ting, ZHANG Longxiao, MENG Xiang, XU Jian, ZHANG Di

(School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The transfer film of PTFE composites has a decisive influence on their tribological properties. The quantitative relation between the morphology of the transfer film and the wear rate is of great significance for the optimization of the tribological properties of PTFE composites. In this paper, the transfer film thickness and coverage rate of Si₃N₄/PTFE composites were quantitatively characterized, and the function relation between the transfer film thickness and coverage rate and the wear rate was established. The experiment results show that there is a high degree fit between the maximum thickness and coverage rate of the transfer film and the composite wear rate. The maximum thickness and coverage rate have different effects on the composite wear rate when the transfer film is in different morphologies. When the maximum thickness of the transfer film was greater than 0.319 μm, the increase of the maximum thickness played a leading role in increasing the wear rate of the composites, and when the maximum thickness of the transfer film was less than 0.319 μm, the increase of the coverage rate played a leading role in reducing the wear rate of the composites.

Key words: PTFE composite; transfer film; quantitative description; thickness; coverage rate; wear rate

聚四氟乙烯(PTFE)具有优异的摩擦学性能, 如自润滑性、低摩擦系数、优异的化学稳定性及宽阔的高低温度适用范围^[1], 因此在众多工程领域获得广泛应用^[2-4]。但纯 PTFE 耐磨性较差(~

10⁻³ mm³/(N·m)), 因此通过添加各种陶瓷颗粒、纤维、金属及其氧化物等合适的填料填充改性以提高 PTFE 基复合材料的耐磨性^[5-7], 这些填料除起到支撑载荷防止 PTFE 基体表面发生大面积

收稿日期: 2022-10-14; **修回日期:** 2022-11-28

基金项目: 合肥工业大学产学研校企合作资助项目(W2016JSKF0318)

作者简介: 李文博(1996—), 男, 山东滨州人, 合肥工业大学硕士生;

解挺(1963—), 男, 安徽合肥人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师, 通信作者, E-mail: txie@hfut.edu.cn.

剥落后,还能促进转移膜的形成,使得原聚合物-金属接触转变为聚合物-聚合物接触^[8],可有效降低 PTFE 基复合材料的磨损率。从定性角度出发,高质量的转移膜需具备“薄”“均匀”“连续”3 个特征^[9],而这样的定性描述不足以建立起 PTFE 基复合材料转移膜形貌与磨损率之间的关系。

近年来,不同学者采用不同方法直接或间接地对转移膜覆盖率及厚度进行定量分析^[10-14],并发现转移膜最大厚度和覆盖率与复合材料磨损率之间有良好的关联性,但并未深入探究转移膜厚度与覆盖率是否对 PTFE 基复合材料磨损率的变化起主导作用。

因此,本文以 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PTFE}$ 复合材料为研究对象,研究转移膜平均厚度、最大厚度、覆盖率与 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PTFE}$ 复合材料磨损率之间的关联性,并通过分析已建立的转移膜厚度-磨损率与转移膜覆盖率-磨损率之间的拟合函数关系,进一步验证了转移膜厚度与覆盖率在不同形貌下对复合材料磨损率的影响。

1 试验与量化评价方法

1.1 样品制备与摩擦磨损试验

PTFE(美国杜邦公司)粒径 $34\ \mu\text{m}$; Si_3N_4 (济南至鼎焊材有限公司)粒径 $5\ \mu\text{m}$ 。为探究 Si_3N_4 质量分数对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PTFE}$ 复合材料磨损率及转移膜形貌的影响,分别按 Si_3N_4 质量分数 5%、10%、15%、20%、25% 制备样品。高速搅拌均匀后模压成型,成型压力 35 MPa,保压时间 10 min,样品尺寸为 $\phi 10\ \text{mm} \times 30\ \text{mm}$ 。由于模压成型的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PTFE}$ 复合材料机械性能较低,还需进一步烧结成型(JHN-1 管式炉),升温速度以 $1\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $365\ ^\circ\text{C}$,保温 240 min 后随炉缓冷至室温。

试验采用销盘式摩擦磨损试验机进行摩擦磨损试验。对偶件为 304 不锈钢,尺寸 $\phi 50\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$,表面粗糙度 $\text{Ra}0.02\ \mu\text{m}$,试验速度 $0.5\ \text{m}/\text{s}$,载荷 2 MPa,环境温度 $21\ ^\circ\text{C}$,环境湿度 58%~61%。试验前样品摩擦端面用 1 200 目砂纸打磨以保证与对偶件接触良好,再用无水乙醇将样品表面清理干净。

1.2 转移膜膜厚与覆盖率量化方法

采用基恩士 3D 激光扫描显微镜观察对偶件摩擦区域的转移膜形貌,利用其分析软件导出高度数据并绘制高度分布直方图,如图 1 所示。

从图 1 可以看出,高度分布直方图呈现明显的双峰形式,左峰代表对偶件表面区域,右峰代表

转移膜覆盖区域,借助文献[15-17]提供的研究方法,使用高斯混合函数对双峰进行拟合,根据其双峰分布计算其转移膜平均厚度 T_{ave} 和转移膜最大厚度 T_{max} ,计算公式如下:

$$T_{\text{ave}} = b_2 - b_1 \quad (1)$$

$$T_{\text{max}} = b_2 - b_1 + 3\sigma_2 \quad (2)$$

其中: b_1 、 b_2 分别为对偶件表面转移膜未覆盖区高度分布、转移膜覆盖区高度分布的平均值; σ_2 为图 1 右峰分布的方差。

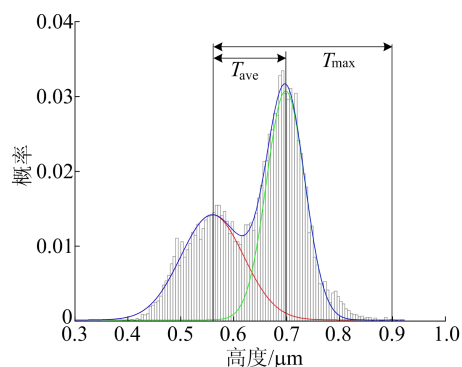


图 1 转移膜高度分布示意图

将 2 个正态分布交点设定为分割阈值,阈值以上为转移膜,以下为对偶件未覆盖转移膜表面,统计阈值以上高度点数量 N_a , 总统计高度点数 N , 转移膜覆盖率 C_r 的计算公式为:

$$C_r = \frac{N_a}{N} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 Si_3N_4 质量分数对磨损率的影响

与纯 PTFE 相比较, Si_3N_4 填充改性 PTFE 复合材料在不同质量分数下磨损率均降低了 2~3 个数量级,如图 2 所示。

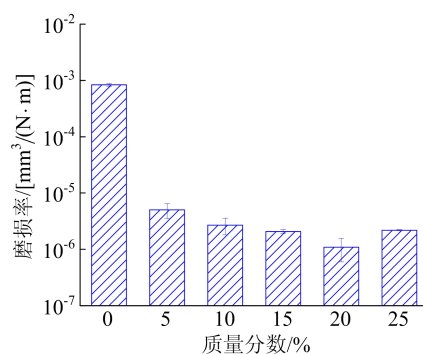


图 2 Si_3N_4 质量分数对试样磨损率的影响

除 Si_3N_4 具有支撑载荷防止 PTFE 基体表面发生大面积剥落和阻止表面裂纹的形成外^[18-20],

促进转移膜的形成则是最为重要的因素,转移膜可使得原聚合物-金属接触转变为聚合物-聚合物之间的接触,可有效降低复合材料的磨损率。从图 2 可以看出,随 Si₃N₄ 质量分数的增加,复合材料磨损率呈现先降低后增加的趋势,在 Si₃N₄ 质量分数为 20% 时,复合材料的磨损率最低,为 $1.09 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

对偶件表面转移膜的高度图像如图 3 所示。从图 3 可以看出:纯 PTFE 样品对偶件表面无转移膜分布,且高度范围相比较其他 5 组最小;Si₃N₄ 质量分数为 5%~25% 的复合材料均可在对偶面形成转移膜,但高度形貌各不相同;Si₃N₄ 质量分数为 5% 时,形成岛状转移膜,覆盖面积较小。随着 Si₃N₄ 质量分数的增加,转移膜逐渐呈现出平行于运动方向的分布形式, Si₃N₄ 质量分数对复合材料磨损率的影响与其影响转移膜的形貌有密切关系。

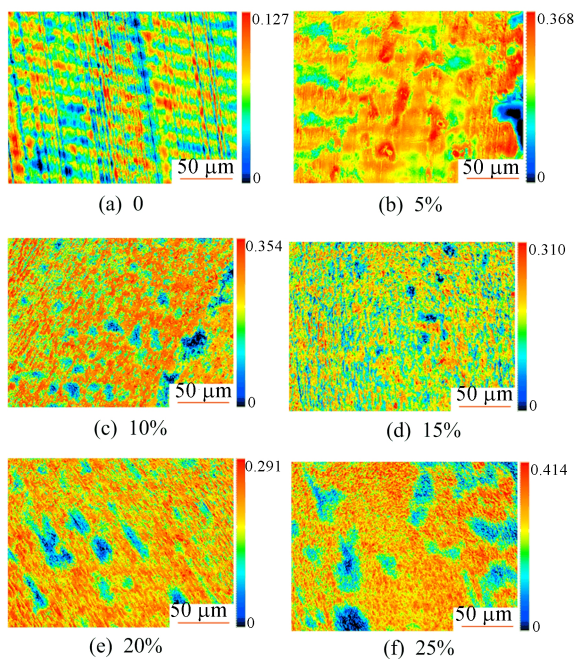


图 3 不同 Si₃N₄ 质量分数下的对偶面转移膜高度

2.2 转移膜形貌与磨损率的定量关系

2.2.1 转移膜厚度与磨损率的关系

转移膜平均厚度和最大厚度与复合材料的磨损率变化规律如图 4 所示。由图 4a 可知,仅在 Si₃N₄ 质量分数为 10%~20% 时,转移膜平均厚度与磨损率呈现一定的规律性,随平均厚度的减小复合材料的磨损率也随之减小;由图 4b 可知,复合材料转移膜最大厚度与磨损率之间存在明显的规律性,最大厚度的变化趋势与磨损率的变化趋势一致。

为了对 2 种转移膜厚度与磨损率之间的关系进行定量表征,对两者进行拟合,拟合函数关系式为:

$$W_r \propto A + Bt + Ct^2 \quad (4)$$

其中: W_r 为磨损率; t 为转移膜厚度。

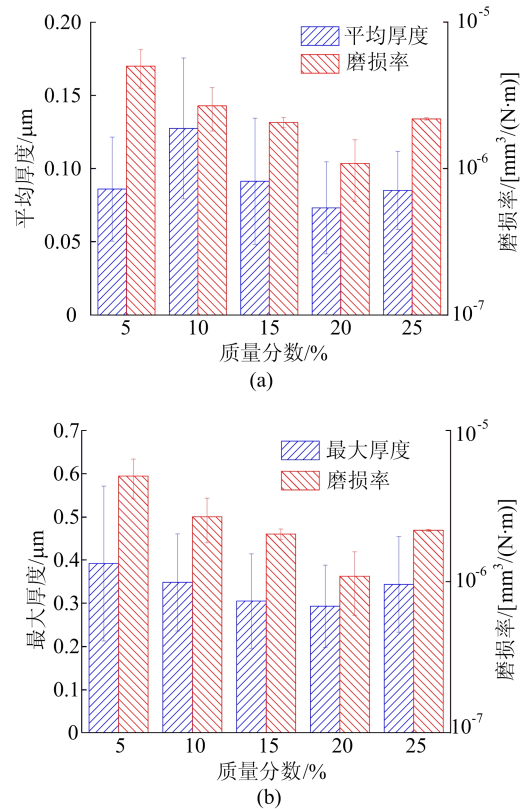
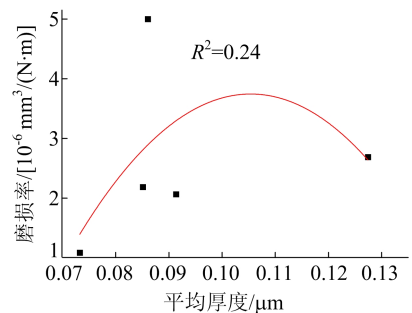
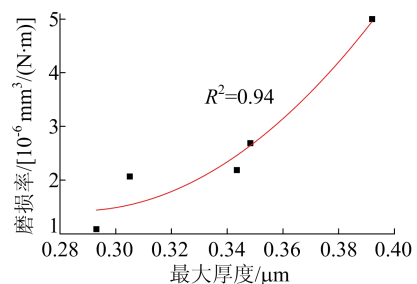


图 4 转移膜厚度与磨损率的关系

拟合结果如图 5 所示。



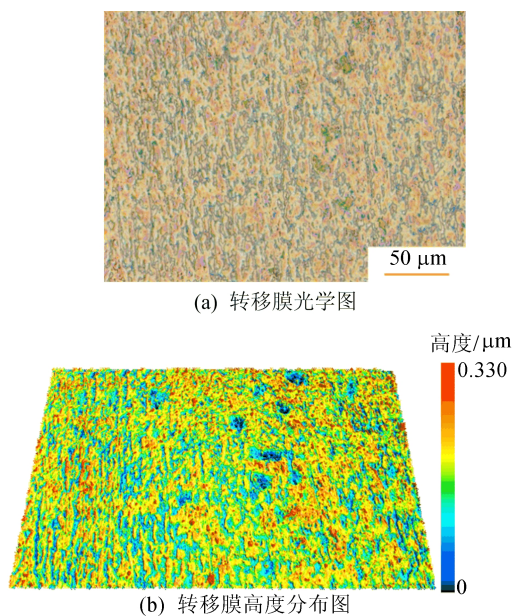
(a) 平均厚度与磨损率拟合关系



(b) 最大厚度与磨损率拟合关系

图 5 转移膜厚度与磨损率拟合关系

由图 5 可知,采用最大厚度与磨损率进行拟合的拟合度($R^2 = 0.94$)远大于采用平均厚度进行拟合的拟合度($R^2 = 0.24$),这说明在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PTFE}$ 复合材料中转移膜的最大厚度与复合材料的磨损之间具有更好的相关性,这与之前的研究相符合^[21]。原因在于对偶件表面的转移膜在高度上的分布并非均匀, Si_3N_4 质量分数为 15% 时的转移膜图像如图 6 所示,图 6a 光学图并不能观测到转移膜高度上的差异,而通过图 6b 则可以更好地观测到这种不均匀性。当形成稳定的转移膜后,试样与对偶面接触并相对运动时最大厚度越大的转移膜最先受到剪切力的作用,脱落和形成的速度高于最大厚度较低的转移膜,因此转移膜最大厚度与复合材料磨损率之间有较好的相关性。



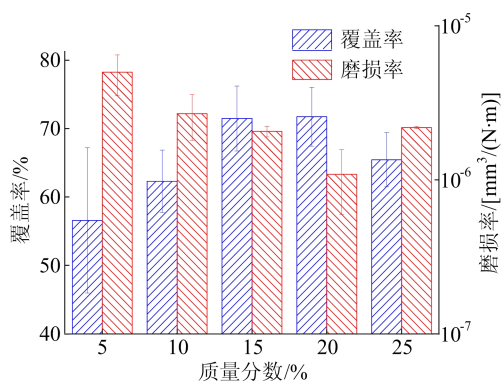
(a) 转移膜光学图

(b) 转移膜高度分布图

图 6 转移膜形貌

2.2.2 转移膜覆盖率与磨损率的关系

覆盖率作为转移膜形貌的另一个量化指标,覆盖率随 Si_3N_4 质量分数的变化如图 7 所示。

图 7 转移膜覆盖率与磨损率随 Si_3N_4 质量分数的变化

复合材料磨损率与转移膜覆盖率之间成反比关系,同样对两者关系进行拟合,拟合函数关系式如下:

$$W_r \propto A + BC_r \quad (5)$$

其中: W_r 为磨损率; C_r 为转移膜覆盖率。

拟合结果如图 8 所示,由图 8 可知,覆盖率与磨损率之间同样具有良好的关联性,其拟合度 $R^2 = 0.84$,随转移膜覆盖率的增加,复合材料的磨损率减小。

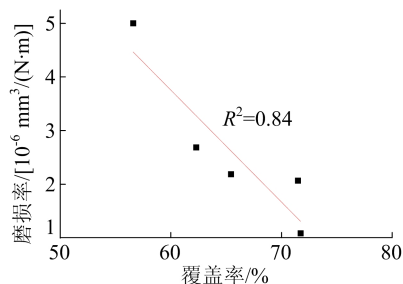


图 8 转移膜覆盖率与磨损率拟合关系

通过上述分析可知,转移膜最大厚度与覆盖率均对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PTFE}$ 复合材料磨损率有良好的拟合效果,为探究最大厚度和覆盖率两者在影响复合材料磨损率方面是否起主导作用,对前文所述拟合函数进行微分,分析复合材料磨损率随转移膜最大厚度及覆盖率的变化趋势,通过对式(4)微分可知随转移膜最大厚度的增加,磨损变化率也增加,转移膜最大厚度的改变对 Si_3N_4 复合材料磨损率的影响越来越大,由于式(5)为线性函数,微分结果为恒定值,可知随转移膜覆盖率的改变对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PTFE}$ 复合材料磨损变化率的影响保持同一水平。当转移膜最大厚度为 $0.319 \mu\text{m}$ 时,单位厚度改变对复合材料磨损率的改变量绝对值为 2.09×10^{-5} ,与转移膜覆盖率对复合材料磨损率的改变量绝对值相同;转移膜厚度小于 $0.319 \mu\text{m}$ 时,覆盖率的增加对降低复合材料的磨损起主导作用;转移膜最大厚度大于 $0.319 \mu\text{m}$ 时,其最大厚度的增加对提高复合材料磨损起主导作用。磨损率与转移膜最大厚度之间呈规律性的原因在于以下 2 个方面:① 最大厚度越大的转移膜在复合材料与对偶件相对运动过程中会承受相对较大的剪切力,从而导致转移膜形成-脱落周期缩短,磨损率也随之增加;② 厚度越大的转移膜意味着由基体转移到对偶件的复合材料体积越多,磨损也就越大。磨损率转移膜覆盖率之间呈现规律性的原因在于覆盖面积大的转移膜会更有效地隔绝金

属对偶件与复合材料的直接接触从而降低磨损。

3 结 论

Si₃N₄/PTFE 复合材料在 Si₃N₄ 填充质量分数为 5%~25% 范围内均能在对偶面形成转移膜。在 Si₃N₄ 质量分数为 20% 时,复合材料磨损率降至最低,为 $1.09 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

对转移膜最大厚度、平均厚度与磨损率的定量表征结果显示,转移膜最大厚度与复合材料磨损率具有强相关性;随转移膜最大厚度的增加,复合材料的磨损率也随之增加;转移膜覆盖率同样与磨损率之间有较好的相关性,随转移膜覆盖率的增大,复合材料的磨损率随之减小。

转移膜最大厚度和覆盖率在不同阶段对复合材料磨损率的影响效果不同。当转移膜最大厚度小于 $0.319 \mu\text{m}$ 时,覆盖率的增加对降低复合材料的磨损起主导作用;当转移膜最大厚度大于 $0.319 \mu\text{m}$ 时,其最大厚度的增加对提高复合材料磨损起主导作用。

【参 考 文 献】

- [1] 王承鹤. 塑料摩擦学[M]. 北京:机械工业出版社,1994.
- [2] 肖帮,王智勇,丁亚,等. PTFE 三层复合轴承材料摩擦温升与磨损机理的关联性研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2018,41(1):18-22.
- [3] 张蒙蒙,谢风,李斌. 无机填料对聚四氟乙烯复合材料的摩擦学性能影响研究现状[J]. 合成技术及应用,2014,29(4):31-34.
- [4] 张招柱,薛群基,沈维长,等. 金属填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(1):68-72.
- [5] 葛正浩,张卫敏. 纳米材料填充改性对 PTFE 复合材料性能的影响综述[J]. 塑料工业,2021,49(12):12-17.
- [6] 马伟强,侯根良,苏勋,等. 玻璃纤维填充改性 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能[J]. 工程塑料应用,2017,45(9):33-37.
- [7] 余志扬,汪海风,徐意,等. 纳米 ZnO 填充 PTFE 复合材料的力学及摩擦学性能[J]. 润滑与密封,2012,37(7):53-55.
- [8] TANAKA K, KAWAKAMI S. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites[J]. Wear,1982,79(2):221-234.
- [9] YE J, KHARE H S, BURRIS D L. Transfer film evolution

and its role in promoting ultra-low wear of a PTFE nano-composite[J]. Wear,2013,297(1/2):1095-1102.

- [10] WHEELER D R. The transfer of polytetrafluoroethylene studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Wear,1981,66(3):355-365.
- [11] YE J, KHARE H S, BURRIS D L. Quantitative characterization of solid lubricant transfer film quality[J]. Wear,2014,316(1/2):133-143.
- [12] GU Y, WANG Z, PENG S, et al. Quantitative measurement of transfer film thickness of PTFE based composites by infrared spectroscopy [J]. Tribology International,2021,153(1):1-6.
- [13] XIE T, SHI Y. Effects of LaF₃/CeF₃ on the friction transfer of PTFE-based composites[J]. Tribology International,2021,161(1):1-10.
- [14] BURRIS D L, SAWYER W G. Tribological sensitivity of PTFE/alumina nanocomposites to a range of traditional surface finishes[J]. Tribology Transactions,2005,48(2):147-153.
- [15] ZHANG L X, XIE T, CHEN K, et al. Quantitative characterization of the transfer film morphology of SiO₂/PTFE composite[J]. Wear,2021,484/485:204047.
- [16] HAIDAR D R, YE J, MOORE A C, et al. Assessing quantitative metrics of transfer film quality as indicators of polymer wear performance[J]. Wear,2017,380/381:78-85.
- [17] LAUX K A, SCHWARTZ C J. Influence of linear reciprocating and multi-directional sliding on PEEK wear performance and transfer film formation [J]. Wear,2013,301(1/2):727-734.
- [18] LANCASTER J K. The effect of carbon fibre reinforcement on the friction and wear of polymers[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,1968,1(5):549-559.
- [19] BLANCHET T A. A model for polymer composite wear behavior including preferential load support and surface accumulation of filler particulates [J]. Tribology Transactions,1995,38(4):821-828.
- [20] BLANCHET T A, KENNEDY F E. Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites[J]. Wear,1992,153(1):229-243.
- [21] ZHANG L X, XIE T, CHEN K, et al. Observation and analysis of the terrace-like structured transfer film of SiO₂/PTFE composites [J]. Tribology International,2022,170:107526.

(责任编辑 闫杏丽)