第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210304

凹凸棒石–硅灰石/PTFE 复合材料摩擦磨损性能及其机理

吴 迪[1]，白志民[1]，张 晶[2]

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院，北京 100083；2. 大连环球矿产股份有限公司，辽宁 大连 116100)

摘 要：将机械力化学改性后的凹凸棒石和硅灰石粉体添加到聚四氟乙烯(PTFE)中，通过机械搅拌、冷压烧结制成矿物/聚合物复合材料。采用 X 射线衍射、Fourier 变换红外光谱、扫描电子显微镜、热重–差热同步热分析、偏光显微镜、X 射线光电子能谱、邵氏硬度计和环块摩擦磨损试验机对复合材料的理化性能及其摩擦磨损特征进行了研究。结果表明：添加凹凸棒石和硅灰石后，PTFE 复合材料的结晶度、玻璃转化温度降低，硬度增加，摩擦系数稍有增加但磨损率显著降低。研究认为，凹凸棒石和硅灰石有利于金属摩擦副表面转移膜的形成，有效改善了 PTFE 复合材料与对偶金属摩擦副摩擦界面的自适应性，是导致摩擦副磨损率显著降低的主要原因。

关键词：聚四氟乙烯；凹凸棒石；硅灰石；摩擦磨损；转移膜
中图分类号：TD985　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2078–11
网络出版时间：2021–09–03

Friction and Wear Properties, Mechanism of Attapulgite-Wollastonite/PTFE Composites

WU Di[1], *BAI Zhimin*[1], *ZHANG Jing*[2]
(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
2. Dalian Global Minerals Co., Ltd., Dalian 116100, Liaoning, China)

Abstract: Attapulgite and wollastonite powders modified by a mechanochemical method were added to polytetrafluoroethylene (PTFE), and then the mineral/polymer composite was prepared by mechanical stirring and cold pressing sintering. The physical and chemical properties, friction and wear characteristics of the composite were investigated X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy , thermogravimetry-differential scanning calorimetry, polarized microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Shore hardness test and ring block friction and wear test, respectively. The results show that the crystallinity and glass transition temperature of the PTFE composite decrease, the hardness increases, the friction coefficient increases slightly, and the wear rate decreases significantly after adding attapulgite and wollastonite into the composite. It is indicated that attapulgite and wollastonite are beneficial to the formation of the transfer film on the surface of the metal friction pair, thus effectively improving the self-adaptability of the friction interface between the PTFE composite and the counter metal friction pair and reducing the wear rate of the friction pair.

Keywords: polytetrafluoroethylene; attapulgite; wollastonite; friction and wear; transfer film

聚四氟乙烯(PTFE)含有强的氟碳键，具有良好的化学稳定性、耐高温性、绝缘性、自润滑性和不黏附等特性，作为摩擦磨损高分子聚合物材料，具有独特优势和广泛应用[1]。但是，未经改性的 PTFE 具有硬度较低且磨损量较大、导热率低且线膨胀系数较大、易冷流且抗蠕变性不佳等不足，一定程度制约并影响了它的应用领域和使用效能[2–4]。长期的科研实践证实，表面改性、共混改性和填充改性可在一定程度上弥补改善 PTFE 的不足[5–7]。以资源丰富且具有价格优势的天然硅酸盐矿物为 PTFE

收稿日期：2021–04–23。　修订日期：2021–04–30。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0310703)资助项目。
第一作者：吴 迪(1997—)，男，硕士研究生。
通信作者：白志民(1957—)，男，博士，教授。

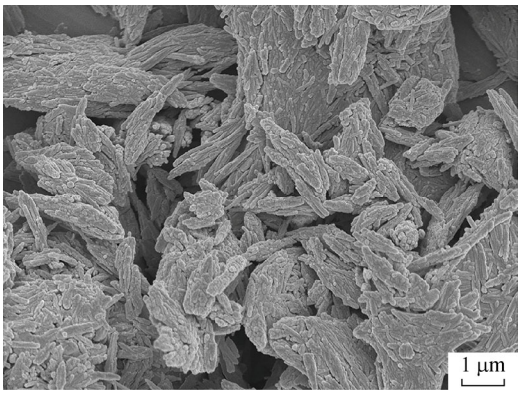
Received date: 2021–04–23.　**Revised date:** 2021–04–30.
First author: WU Di (1997–), male, Master candidate.
E-mail: 2003190004@cugb.edu.cn
Correspondent author: BAI Zhimin, male, Ph. D, Professor.
E-mail: zhimibai@cugb.edu.cn

共混和填充改性原料，在改善 PTFE 摩擦磨损性能方面取得了明显进展。Sleptsova 等[8–9]研究了蛇纹石和蛭石对 PTFE 摩擦磨损和力学性能的影响，发现添加 1% (质量分数)～10%的蛇纹石或蛭石微纳米粉体，在摩擦系数和材料力学性能保持基本稳定的前提下，PTFE 复合材料的磨损显著降低(磨损量降低 90%以上)；Jia 等[1]将 5%～30%的蛇纹石粉体与 PTFE 共混，经冷压–热烧结制成复合材料，发现其摩擦系数与未添加矿物粉体的 PTFE 接近，但磨损量降低 12～23 倍，减磨效果十分突出；研究还发现，蒙脱石、高岭石、滑石、埃洛石等作为 PTFE 的共混和填充改性原料，都可不同程度降低 PTFE 复合材料的磨损，同时显现了改善复合材料力学性能的效果[10–14]；以纤维状硅灰石作为 PTFE 填充改性原料的实验研究，也证实硅灰石具有改善 PTFE 复合材料摩擦磨损和机械性能的作用，但经表面改性或与石墨复合后协同效果更佳[15–18]。将硅烷偶联剂改性硅灰石添加到聚酰胺(PA)6、聚酰胺 66 及聚丙烯中，复合材料的力学性能、耐热性能和尺寸稳定性明显提高，吸水率降低[19]。近年来，与叶蛇纹石具有相似结构和成分的棒状凹凸棒石的摩擦行为研究也取得了重要进展，发现凹凸棒石微纳米粉体在润滑油或润滑脂介质中可以明显降低金属摩擦对偶的摩擦系数和磨损量，并对铁基摩擦副表面具有一定的改性修复效果[20–27]；凹凸棒石作为环氧树脂增强剂的研究发现[28]，经离子液体改性后凹凸棒石填充环氧树脂后，复合材料的耐磨性显著提升，较纯环氧树脂提高了 60%。迄今，尚未见有凹凸棒石或凹凸棒石与硅灰石联合填充改性 PTFE 的报道。本研究研究了机械化学力作用下凹凸棒石的结晶度变化；以经过机械力化学改性的凹凸棒石及针状硅灰石粉体(增强组分)为填充改性原料，通过冷压成型–热熔烧结工艺制备了 PTFE 复合材料；采用多种手段评价了复合材料的热稳定、硬度和摩擦磨损行为；通过磨损表面微观形貌及成分研究，对复合材料的摩擦磨损机理进行了探讨。试图为凹凸棒石以及硅灰石作为 PTFE 填充改性原料的工业应用提供实验和理论依据。

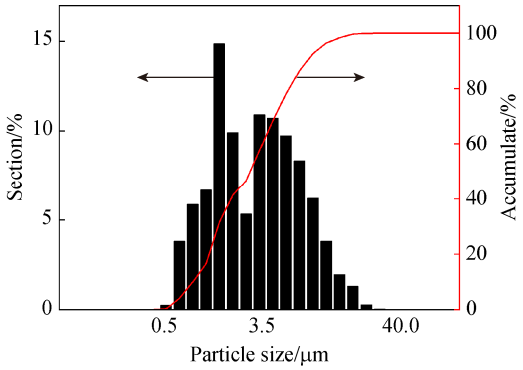
1　实验

1.1　原材料

研究用聚四氟乙烯原料为 DF-16A 一级品；凹凸棒石原料由安徽滁州联胜化工有限公司提供，形貌与粒径分布如图 1 所示。硅灰石粉体为大连环球矿产股份有限公司采用气流磨加工的 HQ-3000 产品，粒径(D_{50})为(3±1) μm，形貌与粒径分布如图 2 所示。



(a) Morphology of the raw material of attapulgite



(b) Particle size distribution diagram of the raw material of attapulgite

图 1　凹凸棒石原料形貌与粒径分布

Fig. 1　Morphology and particle size distribution diagram of the raw material of attapulgite

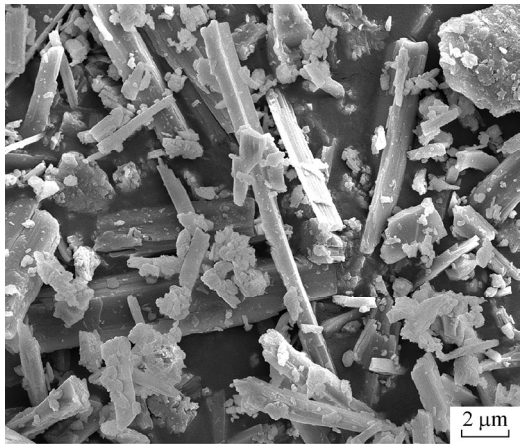
1.2　凹凸棒石处理

以提高矿物粉体参与摩擦反应能力为目的，采用机械化学力方法对凹凸棒石进行了磨矿–活化处理，具体步骤如下：将凹凸棒石、水、球磨钢球以 1:5:20 的比例混合后置于球磨罐中在行星式球磨机中进行机械化学力球磨，球磨时间 30 h，速度 500 r/min；将球磨后的粉体在 105 ℃烘干、研磨，得到改性凹凸棒石粉体。使用的硅灰石呈针柱状，在 PTFE 复合材料中主要起补强作用，故未进行机械化学力活化处理。

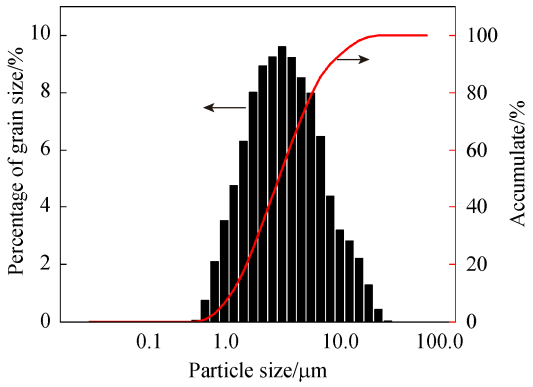
1.3　PTFE 复合材料制备工艺

PTFE、凹凸棒石和硅灰石在烘箱中 120 ℃烘干 4 h，以去除表面吸附水。之后，按表 1 配比称量后在高速搅拌机中混合得到复合粉体；混合粉体置于模具中冷压成型(成型压力 50 MPa，保持压力 60 min)；成型后的试件在烧结炉中无压烧结，烧结

过程为：从室温开始，以 1 ℃/min 的升温速率升温至 327 ℃，保温 120 min；后续以 1 ℃/min 的升温速率加热到 375 ℃，保温 90 min；之后，样品在烧结炉内自然冷却至室温。基于课题组前期开展的原料配比优化实验结果，本研究直接采用了添加 30%硅灰石的优化配比方案(样品 PTFE/10Paly/30Wl)。



(a) Morphology of wollastonite



(b) Particle size distribution of wollastonite

图 2 硅灰石形貌与粒径分布图

Fig. 2 Morphology and particle size distribution of wollastonite

表 1 PTFE 复合材料原料配比

Table 1 The raw material ratio of PTFE composite material

w%

Sample No.	PTFE	Paly	Wl
PTFE	100	0	0
PTFE/5Paly	95	5	0
PTFE/10Paly	90	10	0
PTFE/15Paly	85	15	0
PTFE/10Paly/30Wl	60	10	30

PTFE is polytetrafluoroethylene; Paly is palygorskite; Wl is wollastonite. *w* is mass fraction.

1.4 表征方法

采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance，XRD)对凹凸棒石原样及球磨后的凹凸棒石粉体进行测试[以 6(°)/min 的扫描速率，在 5°～70°的扫描角度(2θ)范围进行连续扫描]；采用 Jade6 软件对 XRD 谱进行拟合并积分，用积分面积表示衍射强度计算相对结晶度(晶态峰的衍射强度/总峰的衍射强度)，进行多次拟合计算结晶度后以平均值表示；采用激光粒度分布仪(Bettersize 2000)对球磨前后凹凸棒石粉体粒径进行测试；采用透射电子显微镜(Tecnai G2 20)观察球磨前后凹凸棒石粉体形貌；采用 Fourier 变换红外光谱(FTIR，Nicolet 6700)，对球磨前后凹凸棒石及 PTFE 基聚合物复合材料的表面化学状态进行分析；采用 LX-D 型邵氏硬度计测定 PTFE 基聚合物复合材料的硬度，选取复合材料的 5 个点(2 个测点之间距离至少相距 6 mm 且测点距离试样边缘不少于 12 mm)进行测量，测定值以 5 个点测量值的算术平均值表示；采用 TG–DSC(耐驰 449 F3)对 PTFE 基聚合物复合材料热稳性进行分析：在氮气气氛下，以 10 ℃/min 的速率由 30 ℃升温至 800 ℃。

采用 MRH-3 环块摩擦磨损试验机对 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能进行评价。PTFE 复合材料的尺寸为 25 mm×10 mm×4 mm，对磨 304 不锈钢的内径为 20 mm，外径为 25 mm；摩擦磨损实验条件为：室温，干摩擦(不使用润滑介质)，载荷分别为 25、50、100 N 和 200 N，滑动速度分别为 0.105、0.210、0.420 m/s 和 0.630 m/s，时长 2 h。每次试验前，用 28 #砂纸对 304 不锈钢环进行打磨以确保钢环表面粗糙度一致，并将打磨后的钢环置于石油醚中超声 15 min 以去除表面残余磨屑等杂质。摩擦系数由实验系统自动记录；磨痕宽度在读数型显微镜下测量，取中间和两边的磨痕宽度分别测量，取算术平均数；磨损率(W_s)按下式进行计算：

$$W_s=\frac{7\times 2b\times\left[R-\sqrt{\left(R^2-b^{2/4}\right)}\right]}{3\times v\times t\times P}(\mathrm{mm^3/Nm})$$

式中：b 为磨痕宽度(mm)，R 为钢环外半径，即 25 mm，v 为滑动速度(m/s)，t 为滑动时间(s)，P 为试验载荷(N)。

使用光学显微镜(Axio Imager A2m，Zeiss)对摩擦后钢环的摩擦面进行微观形貌观察；采用光学 3D 表面轮廓仪(SuperView W1)对钢环摩擦面表面的三维形貌及粗糙度进行测量；采用多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS，ESCALAB 250Xi)对钢环摩擦面的转移膜进行元素化学态分析测定。

2　结果与讨论

2.1　凹凸棒石结构与形貌

由球磨前后凹凸棒石的 XRD 谱(图 3)可见，经机械力化学活化后的凹凸棒石与未处理粉末的晶体结构相似，都在 2θ 为 8.50°、13.91°、16.40°、19.85°、28.03°处出现了与(110)、(200)、(130)、(040)、(400)对应的衍射峰。但是，球磨活化后的凹凸棒石的特征衍射峰强度明显降低，结晶度由未处理的 86.23%降至 8.48%。分析认为，结晶度的降低与机械力化学作用下凹凸棒石非晶化趋势增强(非晶相形成)以及硅氧四面体和氢氧镁石八面体的结合力减弱、晶体结构部分破坏有关。同时，经过机械化学力处理后，凹凸棒石粉体的粒度(D_{90})由处理前的 34.286 μm 减小到 1.036 μm，晶体形态也变为短柱状(图 4)。

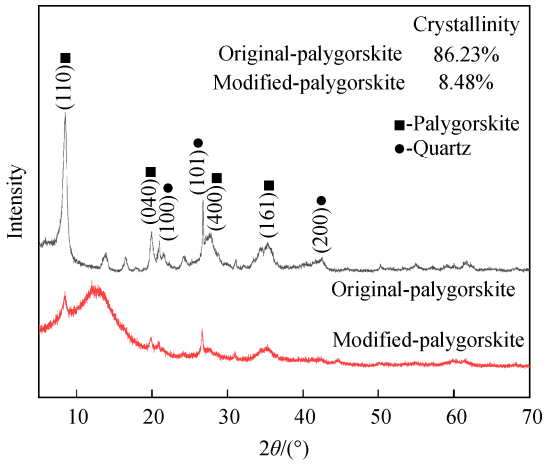


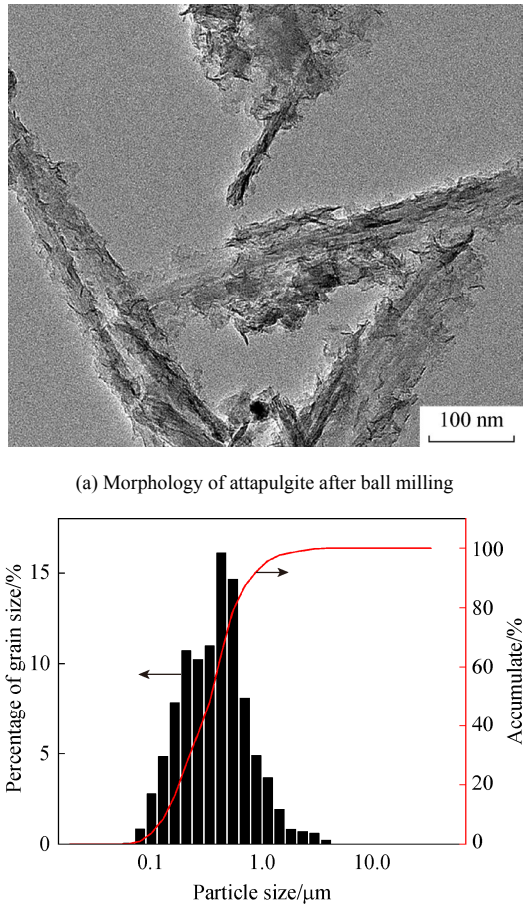
图 3　球磨前后凹凸棒石 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of attapulgite before and after ball milling

2.2　复合材料的结构与形貌

由 PTFE 复合材料的 XRD 谱(图 5)可以发现，添加矿物粉体后 PTFE 复合材料的衍射峰强度有所降低。从结晶度看，随着矿物粉体添加量的增加，复合材料的结晶度随之降低，具体看：纯 PTFE 材料的结晶度为 64.65%，PTFE/10Paly/30Wl 复合材料的结晶度为 31.16%。分析认为，添加矿物粉体后复合材料结晶度降低与矿物粉体阻碍了 PTFE 基体的成核结晶有关[29]。

由复合材料的 FTIR 谱(图 6)可见，复合材料中 PTFE 的特征峰(1 210 cm^{-1} 和 1 151 cm^{-1})依然清晰可见；添加凹凸棒石后，出现了体现凹凸棒石连接硅氧四面体与八面体的羟基伸缩振动峰(3 614 cm^{-1})以及羟基弯曲振动吸收峰(1 649 cm^{-1})；还出现了体现 Si—O—Si 振动特征峰(1 089 cm^{-1})、Si—O—(Mg/Al)振动特征峰(1 029 cm^{-1})和 Si—O 键弯曲振动峰(506 cm^{-1})。添加硅灰石后，又出现了体现 Si—O—Si 非对称伸缩振动的吸收峰(1 018 cm^{-1} 和 927 cm^{-1})，体现 O—Si—O 对称伸缩振动的吸收峰(967 cm^{-1})，体现 Si—O—Si 对称伸缩振动的吸收峰(681 cm^{-1} 和 645 cm^{-1})，体现 Si—O 弯曲振动的吸收峰(567 cm^{-1})[30–32]。



(a) Morphology of attapulgite after ball milling

(b) Particle size distribution of attapulgite after ball milling

图 4　球磨后凹凸棒石形貌与粒径分布

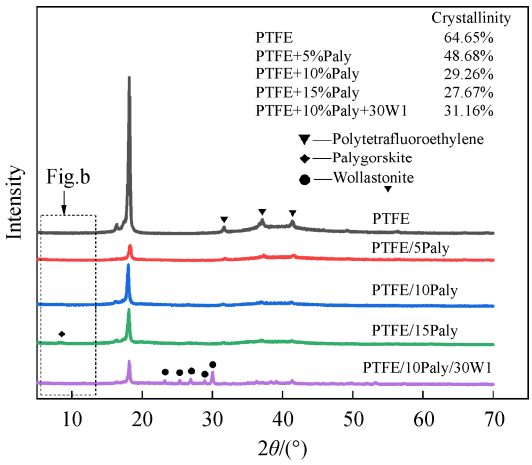
Fig. 4　Morphology and particle size distribution of attapulgite after ball milling

由图 7a 可见，凹凸棒石粉体在 PTFE 基体中分布不够均匀，呈不均匀团聚体，意味着复合材料成型前的粉体混合状态还有待改善。图 7b 可以观察到柱状硅灰石，且其在 PTFE 基体中的分布相对均匀。

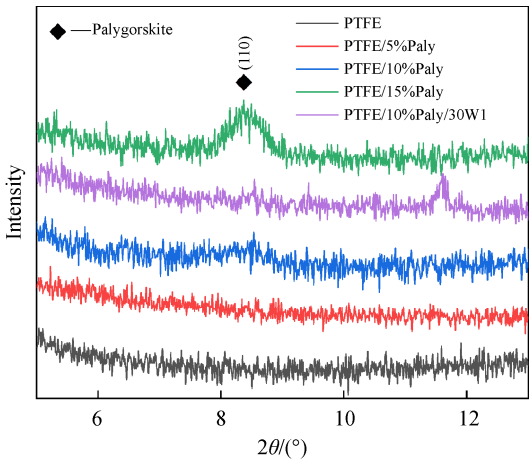
2.3　复合材料的热相变

由图 8 可见，所有样品在 330℃附近都出现放热峰(DSC 曲线)，但并没有出现质量损失情况(TG

曲线)，说明在此温度下发生了 PTFE 结晶作用(结晶放热效应)。在 470 ℃附近出现吸热谷峰并伴随有质量损失，是凹凸棒石中结晶水的脱出产生的吸热效应。在 570～580 ℃出现放热峰谷且有较大的质量损失，是 PTFE 发生燃烧而产生的放热效应。对比 TG 曲线发现，纯 PTFE 在 600 ℃左右燃烧完全；添加矿物之后，复合材料在 800 ℃时还有质量剩余，是凹凸棒石和硅灰石存在的间接证据。对比 DSC 曲线可以看出，纯 PTFE 的玻璃转化温度(T_g)为 342.52 ℃；添加矿物粉体后，复合材料的 T_g 温度略有降低，推测与粉体加入减弱了 PTFE 分子结合力减弱、自由体积增大有关。依据 DSC 分析计算的ΔH(表 2)表明，添加矿物粉体后复合材料的ΔH 较未添加粉体的 PTFE 都有所降低，这与依据 XRD 计算的结晶度以及 T_g 同步降低的趋势一致。



(a) XRD pattens of polymer composite (total spectra)



(b) XRD pattens of polymer composite (small angle spectrum)

图 5 聚合物复合材料 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattens of polymer composites

2.4 复合材料的硬度

由 PTFE 以及 PTFE 复合材料的邵氏硬度(图 9)可以看出，未添加矿物粉体的 PTFE 的邵氏硬度为 55 HD；添加凹凸棒石粉体后，复合材料的邵氏硬度有所提高，且随着凹凸棒石添加量的增加而增大；添加凹凸棒石与硅灰石 2 种粉体的复合材料，其邵氏硬度进一步增大，为 68 HD，较未添加矿物粉体的 PTFE 增大了 23.6%。分析认为，添加矿物粉体后 PTFE 复合材料硬度的增加，与矿物粉体对 PTFE 基体中高分子链运动起到了限制作用有关[33]，也与矿物粉体通常具有较高的硬度有关。

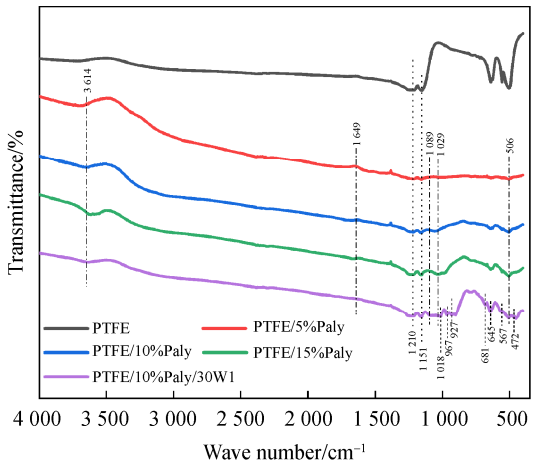
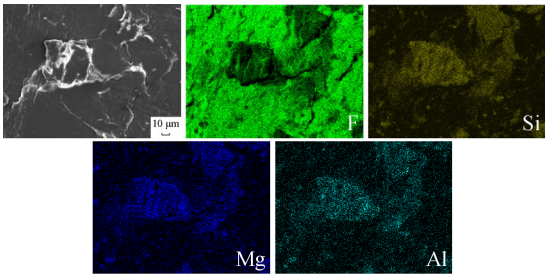
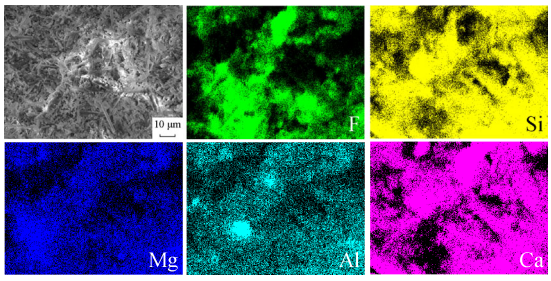


图 6 聚合物复合材料的 FTIR 谱

Fig. 6 FTIR spectra of polymer composites



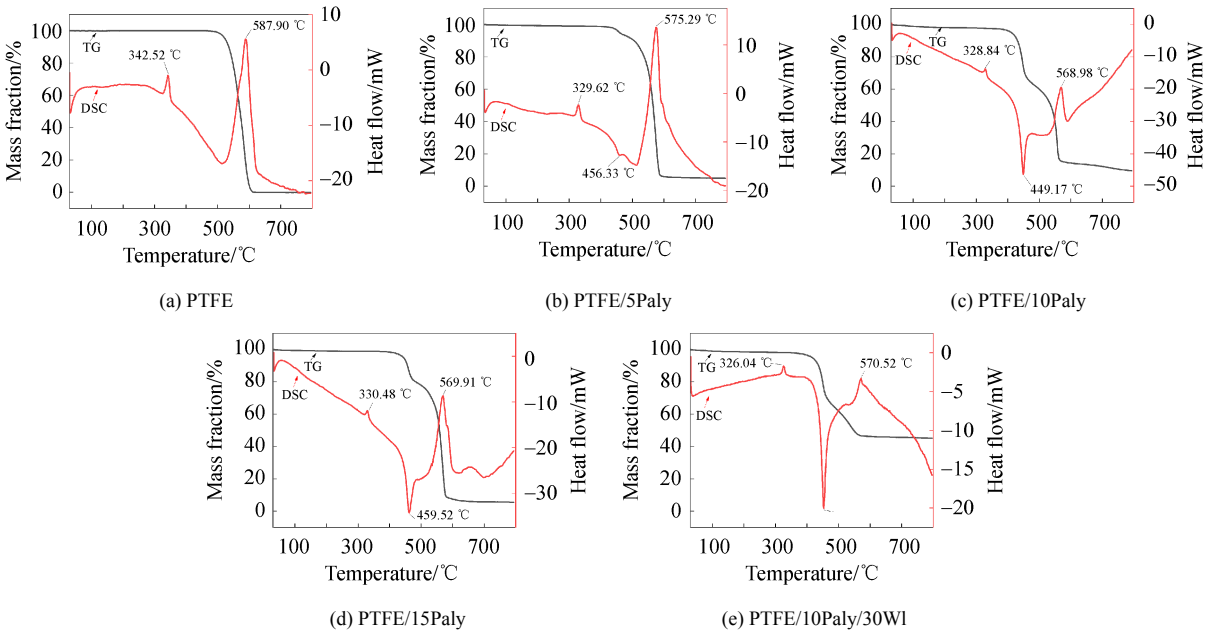
(a) SEM image of PTFE/10Paly



(b) SEM image of PTFE/10Paly/30Wl

图 7 复合材料 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of composite materials



(a) PTFE　(b) PTFE/5Paly　(c) PTFE/10Paly

(d) PTFE/15Paly　(e) PTFE/10Paly/30Wl

图 8　聚合物复合材料的 TG–DSC 曲线

Fig. 8　TG–DSC curves of polymer composite

表 2　复合材料Δ*H*

Table 2 Composite material Δ*H*

Sample	Δ*H*/(J·g^{-1})	Δ*H* of PTFE/(J·g^{-1})
PTFE	55.20	55.20
PTFE/5Paly	31.91	33.59
PTFE/10Paly	18.17	20.18
PTFE/15Paly	16.23	19.09
PTFE/10Paly/30Wl	12.90	21.50

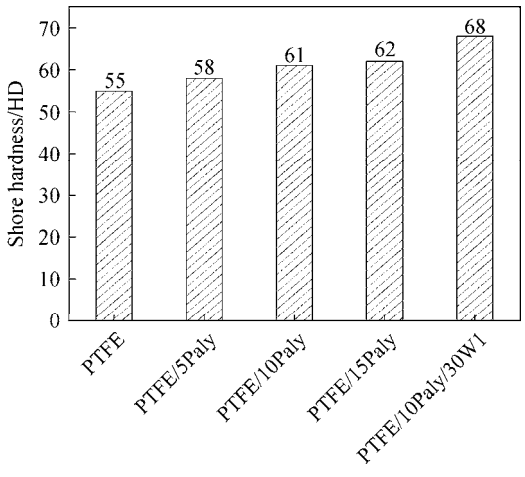


图 9　不同配比的复合材料邵氏硬度

Fig. 9　Shore hardness of composite materials with different proportions

2.5　复合材料的摩擦与磨损

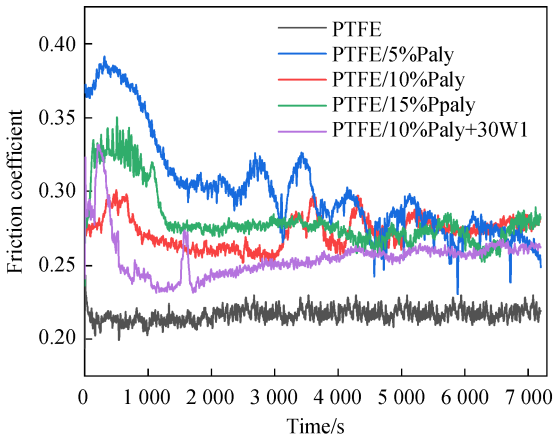
干摩擦条件下，PTFE 及其复合材料与 304 不锈钢环对磨(载荷 1 000 N,转速 0.42 m/s)的摩擦系数(图 10)和磨损率(图 11)表明，未添加凹凸棒石的 PTFE 的摩擦系数在 0.22 左右，磨损率为 1.95×10^{-4} mm^3/(N·m)。添加凹凸棒石后，PTFE 复合材料初期的摩擦系数相对较高且变化较大，与摩擦初期温度较低和摩擦时间较短，摩擦副表面尚未形成有效转移膜有关。经过一定时间摩擦后，复合材料的摩擦系数稳定在 0.27～0.28 之间，这是摩擦反应膜形成后减摩作用逐渐得以发挥的体现。值得注意的是，添加矿物粉体 PTFE 复合材料的磨损率，较未添加者降低了一个数量级。添加 10%凹凸棒石 PTFE 复合材料的磨损率为 2.78×10^{-5} mm^3/(N·m)，较未添加者降低了 85.74%；添加 10%凹凸棒石与 30%硅灰石的 PTFE 的复合材料，摩擦系数在 0.27 左右，磨损率仅为 4.03×10^{-6} mm^3/(N·m)，较未添加者降低了 97.93%。分析认为，添加矿物粉体的 PTFE 复合材料摩擦系数的增加，与矿物粉体填料使摩擦副表面出现的微凸体增加了摩擦副之间的相对运动阻力有关。

2.6　磨损机理探讨

对比 PTFE 及其复合材料与 304 不锈钢环对磨后钢环表面的三维形貌及粗糙度轮廓曲线(图 12)发现，与未添加矿物粉体 PTFE 对磨的钢环的粗糙度(0.166 μm)明显低于 PTFE/10Paly 对磨钢环(0.273 μm)和 PTFE/10Paly/30Wl 对磨钢环(0.325 μm)，但前者的磨痕方向无序、深浅不一，而后二者的磨痕相互平行、深浅变化有序。采用光学显微镜对摩擦后钢

环表面的进一步观察发现，未添加矿物粉体 PTFE 对磨的钢环犁沟痕迹明显，磨损明显，没有发现转移膜(图 13a)，属于典型的黏着磨损[34]。但是，与添加矿物粉体的 PTFE 复合材料对磨的钢环表面，犁沟减少，表面形成了不连续的氧化膜和转移膜(图 13b 和图 13c)，磨损方式以磨粒磨损为主，兼有少量的犁沟磨损。研究认为，钢环表面氧化膜和转移膜的形成，有效改善了 PTFE 复合材料与对磨金属环摩擦界面的自适应性，进而有效减弱了钢环对 PTFE 复合材料的表面磨损[35–36]。

采用 XPS 对摩擦后的钢环表面转移膜成分进行了分析，结果见图 14 和图 15。由图 14a 可见，钢环表面元素为 Fe、C、O、F、Si、Mg、Al。对各组成元素进行分峰拟合，可识别出 Fe_3C、铁氧化物(FeO 和 Fe_3O_4)、FeOOH、Al_2O_3、硅氧化物(SiO_2 和 SiO_x)、硅酸盐和有机物等物相[37–39]，说明摩擦转移膜和氧化膜的组成十分复杂，同时体现出矿物粉体有效参与了摩擦界面的摩擦反应，进而揭示了矿物粉体参与摩擦反应降低 PTFE 复合材料磨损的机理。



100 N, 0.42 m/s, 2 h, the same as below.

图 10 PTFE 及其复合材料的摩擦系数

Fig. 10 Coefficient of friction of PTFE and its composites

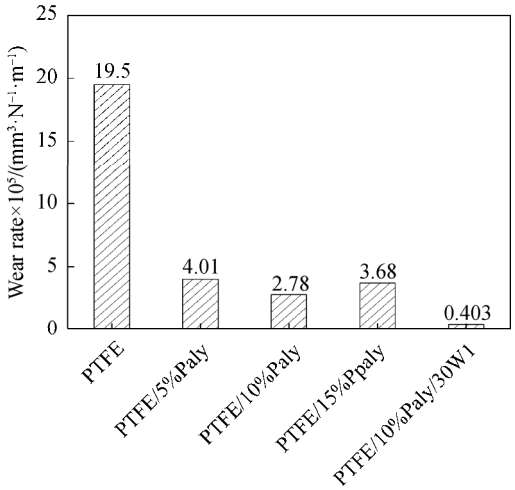
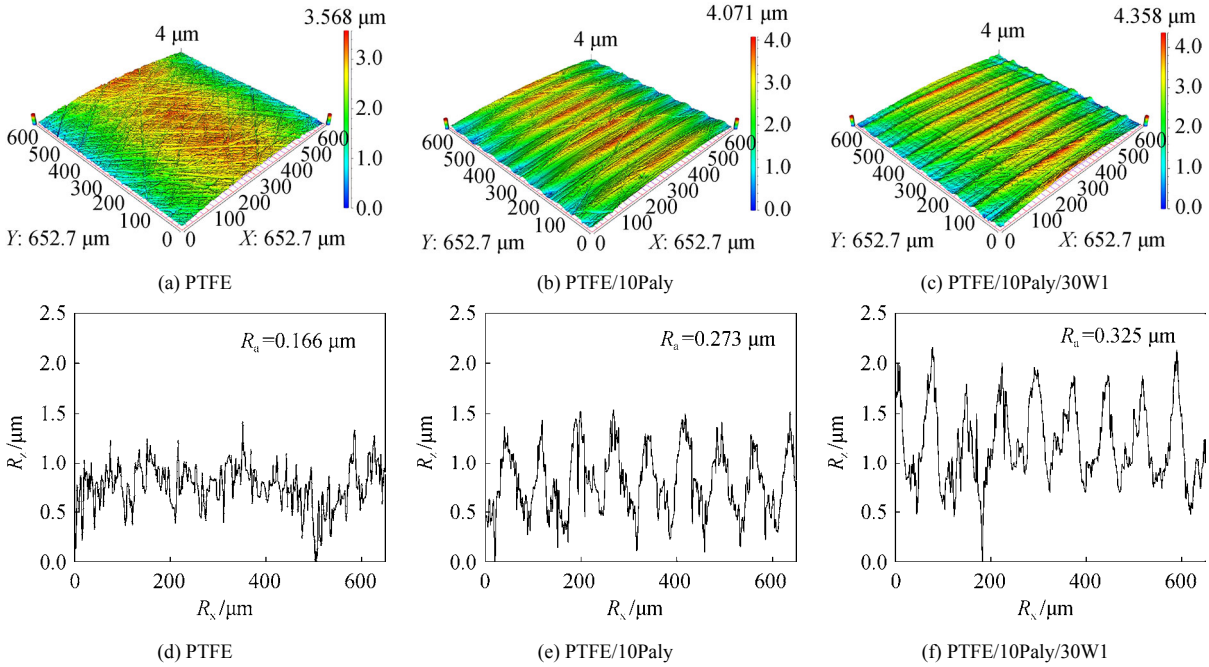


图 11 PTFE 及其复合材料的磨损率

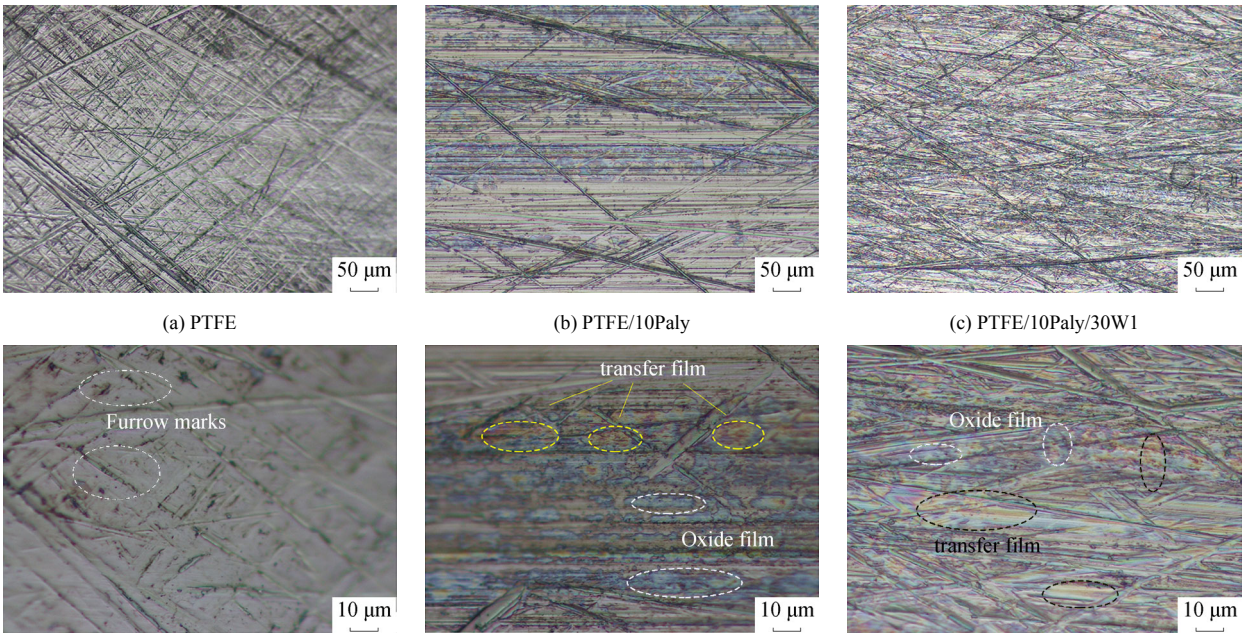
Fig. 11 The wear rate of PTFE and its composite materials



R_a: Arithmetic mean deviation of contour; R_x: Sampling length in X direction; R_z: Maximum height of contour.

图 12 摩擦钢环表面三维形貌及粗糙度轮廓曲线

Fig. 12 Three-dimensional surface morphology of friction steel ring and roughness profile curve

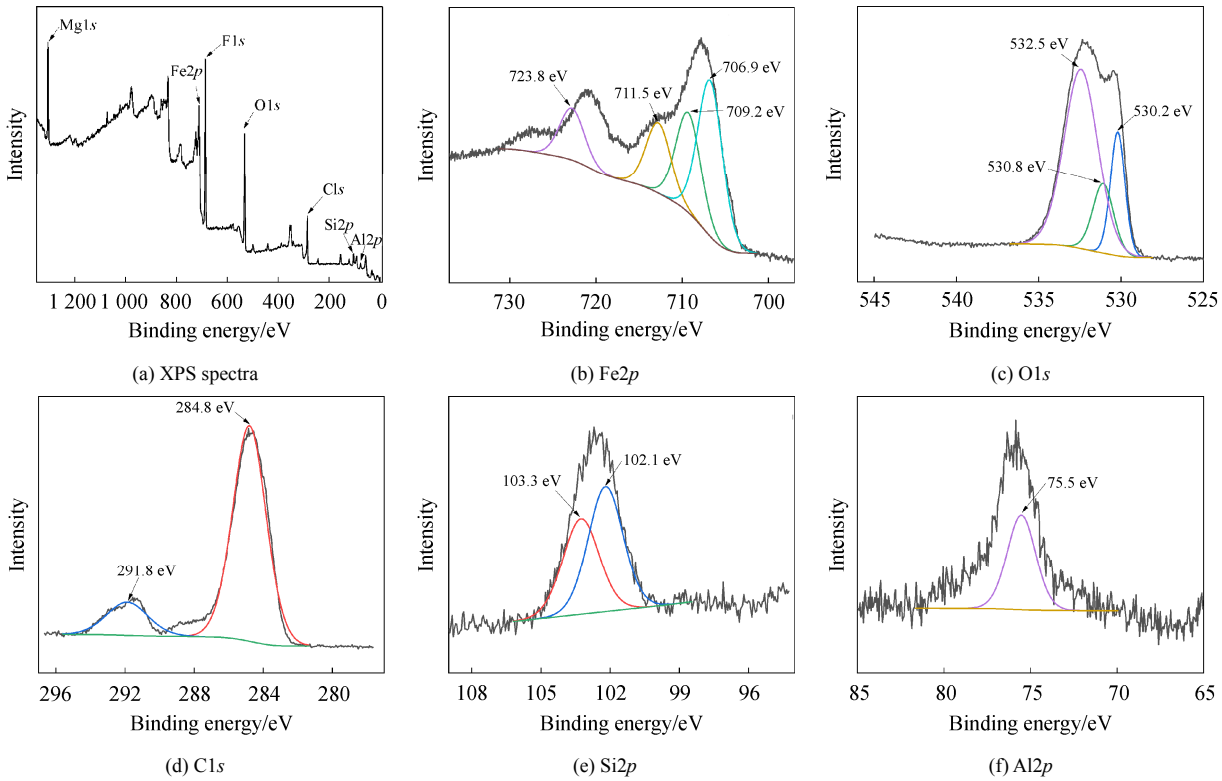


(a) PTFE　(b) PTFE/10Paly　(c) PTFE/10Paly/30W1

(d) PTFE　(e) PTFE/10Paly　(f) PTFE/10Paly/30W1

图 13　摩擦钢环表面的微观形貌

Fig. 13　Surface micro-morphology of friction steel ring



(a) XPS spectra　(b) Fe2*p*　(c) O1*s*

(d) C1*s*　(e) Si2*p*　(f) Al2*p*

图 14　与 PTFE/10Paly 对磨后钢环表面的 XPS 谱

Fig. 14　XPS spectra of the surface of the steel ring after grinding with PTFE/10Paly

在图 15 中，与添加硅灰石 PTFE 复合材料对磨的钢环表面，还发现了 Ca 元素(图 15g)，可拟合出与 CaO (346.5 eV)对应的分峰[40]，说明钢环表面摩擦转移膜和氧化膜有一定量的 CaO，也反映了硅灰石有效参与了钢环表面摩擦转移膜和氧化膜的形成。

2.7　PTFE/10Paly/30Wl 复合材料的摩擦磨损行为

在不同载荷和转速下对 PTFE/10Paly/30Wl 复合

材料的摩擦磨损行为进行了研究(图 16 和图 17)。从磨损率看，在高载荷(200 N)和中等转速(0.21 m/s)或低载荷(50 N)和高转速(0.42 m/s)下，PTFE 复合材料的磨损率都较低，前者磨损率为 1.68×10^{-6} mm^3/(Nm)，后者为 1.86×10^{-6} mm^3/(Nm)，说明该复合材料最适用于高载荷中等转速或低载荷高转速工况环境。

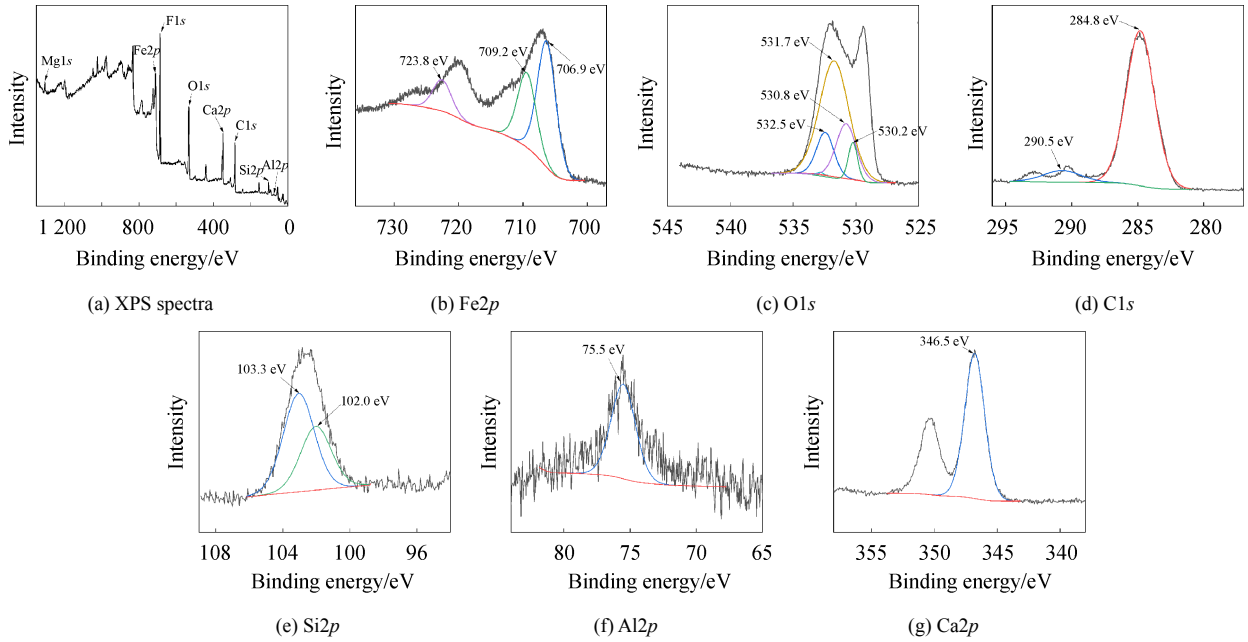


图 15 与 PTFE/10Paly/30Wl 对磨后钢环表面的 XPS 谱

Fig. 15 XPS spectra of the surface of the steel ring after grinding with PTFE/10Paly/30Wl

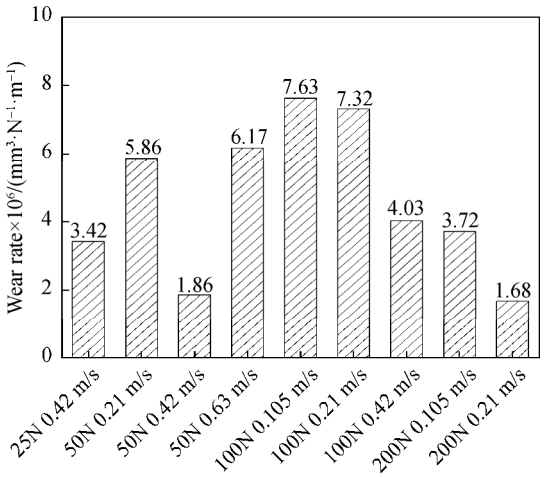


图 16 不同载荷及转速条件下 PTFE/10Paly/30Wl 复合材料的磨损率

Fig. 16 Wear rate of PTFE/10Paly/30Wl composite under different load and speed conditions

Test time is 2 h

从摩擦系数看，高载荷(200 N)下该复合材料的摩擦系数都较低(图 17)，其中，200 N 载荷滑动速度 0.105 m/s 条件下平均摩擦系数稳定在 0.18 左右；而滑动速度提升至 0.21 m/s 时，其平均摩擦系数稳定在 0.21 左右。同时从摩擦系数和磨损量 2 个方面考虑，依然证明该复合材料适用于高载荷中等转速的工况环境。

由图 18 可见，在高载荷(200 N)中低转速(0.21 m/s)条件下，金属环表面普遍发现转移膜和氧化膜。转移膜与氧化膜的形成有效阻隔了钢环与 PTFE 复合材料的直接对磨，从而有效降低了 PTFE 复合材料的磨损量以及体系的摩擦系数。

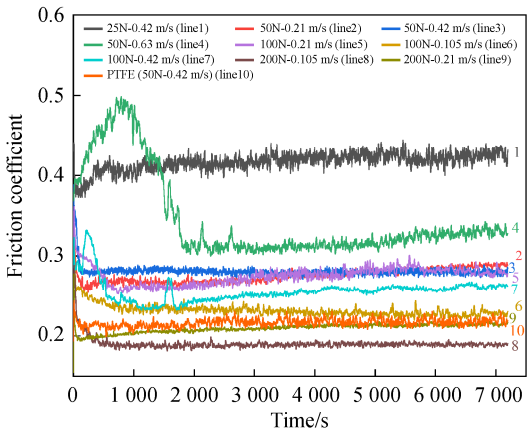
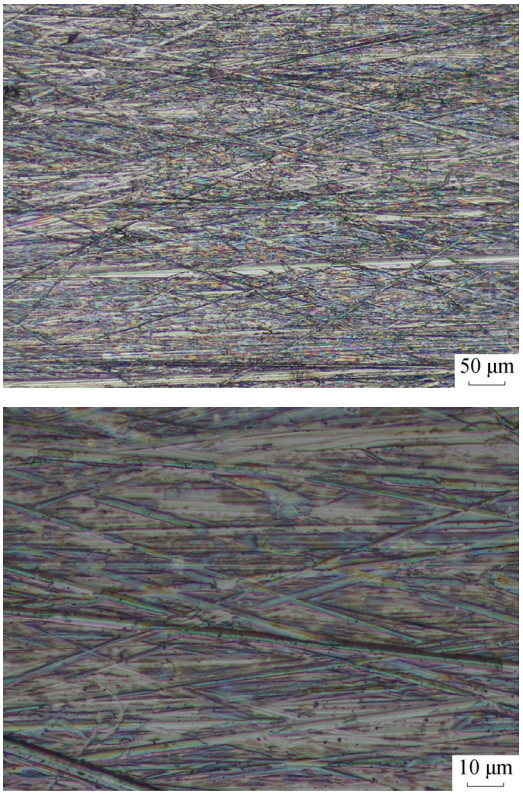


图 17 不同载荷及转速条件下 PTFE/10Paly/30Wl 复合材料的摩擦系数

Fig. 17 Friction coefficient of PTFE/10Paly/30Wl composite under different load and speed conditions

Test time is 2 h



Load is 200 N, sliding speed is 0.21 m/s, friction time is 2 h.

图 18　与 PTFE/10Paly/30Wl 对磨钢环表面显微形貌图

Fig. 18　The surface microstructure of the grinding steel ring with PTFE/10Paly/30Wl

分析认为，该复合材料在高载荷条件下较低的摩擦系数和磨损量，可能与高载荷下摩擦过程产生的机械能有效转化成热能，使得复合材料表面更快更有效地形成了转移润滑膜和氧化膜有关。

3　结论

机械力化学力作用可有效降低凹凸棒石粉体的粒度和结晶度。机械力化学力活化后的凹凸棒石微纳米粉体单独或与硅灰石粉体混合，添加到 PTFE 中制成的 PTFE 复合材料，具有较低的结晶度和玻璃转化温度以及较高的反应热焓(ΔH)和硬度。摩擦磨损结果表明，PTFE 复合材料的摩擦系数较未添加矿物粉末的 PTFE 略微升高，但摩擦量显著降低；同时含有凹凸棒石与硅灰石的 PTFE 复合材料，在高载荷(200 N)和中低转速(0.21 m/s)工况环境下具有很低的磨损量和较低的摩擦系数。与 PTFE 复合材料对磨的钢环表面，形成了含有矿物粉体组分的不连续转移润滑膜和氧化膜，有效改善了 PTFE 复合材料与对偶金属摩擦副摩擦界面的自适应性，进而有效减弱了钢环对 PTFE 复合材料的表面磨损。

参考文献:

[1] JIA Z N, YANG Y L, CHEN J J, et al. Influence of serpentine content on tribological behaviors of PTFE/serpentine composite under dry sliding condition[J]. Wear, 2010, 268(7): 996–1001.

[2] EBNESAJJAD S. Non-Melt Processible Fluoroplastics - Pages 334-360 - ScienceDirect[J]. Non-Melt Processible Fluoroplastics, 2000: 334–360.

[3] 张付宝. 填充改性聚四氟乙烯复合材料研究进展[J]. 有机氟工业, 2017, 3(176): 59–62.
ZHANG Fubao. Organo-Fluorine Ind (in Chinese), 2017, 3(176): 59–62.

[4] 文怀兴, 曹蕾, 高飒飒. PTFE改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019(6): 133–138.
WEN Huaixing, CAO Lei, GAO Sasa. Eng. Plast. Appl (in Chinese), 2019(6): 133–138.

[5] YANG M, ZHU X, REN G, et al. Influence of air-plasma treatment and hexagonal boron nitride as filler on the high temperature tribological behaviors of hybrid PTFE/Nomex fabric/phenolic composite[J]. Euro Poly J, 2015, 67: 143–151.

[6] RUDRESH B M, RAVIKUMAR B N. Investigation on Three body Abrasive Wear Behavior of Polyamide66 / Polytetrafluroethylene (PA66/PTFE) Blends[J]. Mater Today Proce, 2018, 5(1): 2503–2511.

[7] JIN Z, CHEN X, WANG Y, et al. Thermal conductivity of PTFE composites filled with graphite particles and carbon fibers[J]. Comput Mater Sci, 2015, 102: 45–50.

[8] SLEPTSOVA S A, ES AFANAS'EVA, VP GRIGOR'EVA. Structure and tribological behavior of polytetrafluoroethylene modified with layered silicates[J]. J Friction Wear, 2009, 30(6): 431–437.

[9] SLEPTSOVA S A, OKHLOPKOVA A A, KAPITONOVA I V, et al. Spectroscopic study of tribooxidation processes in modified PTFE[J]. J Friction Wear, 2016, 37(2): 129–135.

[10] 甄明晖, 温建萍, 李云仲, 等. 纳米蒙脱石填充PTFE和UHMWPE的摩擦磨损性能[J]. 材料科学与工程学报, 2006(3): 410–413.
ZHEN Minghui, WEN Jianping, LI Yunzhong, et al. J. Mater. Sci. Eng (in Chinese), 2006(3): 410–413.

[11] 雷晓宇, 向定汉. 纳米高岭土和石墨填充PTFE复合材料摩擦磨损性能[J]. 润滑与密封, 2008, 33(1): 102–105.
LEI Xiaoyu, XIANG Dinghan. Lubr. Eng (in Chinese), 2008, 33(1): 102–105.

[12] 王菊华, 汪海风, 徐意, 等. 耐磨损滑石填充PTFE复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(2): 37–39.
WANG Juhua, WANG Haifeng, XU Yi, et al. China Plast. Ind (in Chinese), 2017, 45(2): 37–39.

[13] 李海红, 王鸿灵, 阎逢元. 聚四氟乙烯填充高岭土基矿物聚合物复合材料的摩擦学性能[J]. 机械工程材料, 2005(6): 14–16.
LI Haihong, WANG Hongling, YAN Fengyuan. Mater Mech Eng (in Chinese), 2005(6): 14–16.

[14] 江波, 周倩倩, 朱爱萍, 等. 埃洛石-玻纤/聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损热膨胀及力学性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(9): 1999–2005.
JIANG Bo, ZHOU Qianqian, ZHU Aiping, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2016, 33(9): 1999–2005.

[15] 孙庆杰, 冯新, 汪怀远, 等. 硅灰石形貌和尺寸因素对PTFE复合材料摩擦学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(5): 56–59.
SUN Qingjie, FENG Xin, WANG Huaiyuan, et al. Polym. Mater. Sci. Eng (in Chinese), 2009, 25(5): 56–59.

[16] 孙庆杰, 冯新, 王海棠, 等. 硅灰石的表面改性对其填充PTFE复合材料摩擦学性能和力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(8): 13–16.
SUN Qingjie, FENG Xin, WANG Haitang, et al. Eng. Plast. Appl (in Chinese), 2008, 36(8): 13–16.

[17] 禹权, 叶素娟. 硅灰石纤维改性PTFE材料摩擦性研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(4): 73–75.
YU Quan, YE Sujuan. Eng. Plast. Appl (in Chinese), 2012, 40(4): 73–75.

[18] 李红波, 苏正涛, 杨睿, 等. 硅灰石与石墨对聚四氟乙烯摩擦磨损性能的影响[J]. 中国塑料, 2018, 32(10): 32–38.
LI Hongbo, SU Zhengtao, YANG Rui, et al. China Plast (in Chinese), 2018, 32(10): 32–38.

[19] 张晶, 丁学宁, 张梦显, 等. 硅灰石在塑料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2016(7): 133–136.
ZHANG Jing, DING Xuening, ZHANG Mengxian, et al. Plast. Appl (in Chinese), 2016(7): 133–136.

[20] 张博, 许一, 王建华. 凹凸棒石润滑脂添加剂对45号钢的微动磨损及自修复性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(11): 89–94.
ZHANG Bo, XU Yi, WANG Jianhua. Pet Proc Petrochem (in Chinese), 2014, 45(11): 89–94.

[21] 张博, 许一, 徐滨士, 等. 亚微米颗粒化凹凸棒石粉体对45~#钢的减摩与自修复[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(3): 291–300.
ZHANG Bo, XU Yi, XU Binshi, et al. Tribol (Beijing) (in Chinese), 2012, 32(3): 291–300.

[22] 杨玲玲, 于鹤龙, 杨红军, 等. 摩擦试验条件对凹凸棒石黏土润滑油添加剂摩擦学性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(2): 273–279.
YANG Lingling, YU Helong, YANG Hongjun, et al. Powd Met Mater Sci Engin (in Chinese), 2015, 20(2): 273–279.

[23] 南峰, 许一, 高飞, 等. 凹凸棒石粉体作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(6): 836–841.
NAN Feng, XU Yi, GAO Fei, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(6): 836–841.

[24] 张博, 许一, 李晓英, 等. 纳米凹凸棒石对磨损表面的摩擦改性[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(4): 514–521.
ZHANG Bo, XU Yi, LI Xiaoying, et al. Pow Meta Mater Sci Engi, 2012, 17(4): 514–521.

[25] 张博. 基于纳米凹凸棒石的在线修复型润滑脂制备与摩擦学机理研究[D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2012.
ZHANG Bo. Preparation and tribological mechanism of on-line repair grease based on nano-attapulgite (in Chinese, dissertation). Beijing: Academy of Armored Force Engineering, 2012.

[26] H L YU, H M WANG, Y L YIN, et al. Tribological behaviors of natural attapulgite nanofibers as an additive for mineral oil investigated by orthogonal test method[J]. Tribol Internati, 2021, 153.

[27] 尹艳丽, 于鹤龙, 王红美, 等. 不同结构层状硅酸盐矿物作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 299–308.
YIN Yanli, YU Helong, WANG Hongmei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 299–308.

[28] 王伟, 张利刚, 赵福燕, 等. 凹凸棒石增强环氧树脂的摩擦性能[J/OL]. 硅酸盐学报: 1–9[2021-04-22]. https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20200747.
WANG Wei, ZHANG Ligang, ZHAO Fuyan, et al. J Chin Ceram Soc: 1–9[2021-04-22]. https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20200747.

[29] YE S, ZENG X, FENG T, et al. Research on the tribological performance of Cr_2O_3 filled with bronze‐based PTFE composites[J]. J Appl Polymer Sci, 2014, 131(22): 547–557.

[30] 黄海刚, 王彩云, 施点望. 聚四氟乙烯纤维的定性鉴别研究[J]. 中国纤检, 2014, 000(017): 78–81.
HUANG Haigang, WANG Caiyun, SHI Dianwang. China Fiber Inspect (in Chinese), 2014, 000(017): 78–81.

[31] 宋功保, 刘福生. 坡缕石的红外光谱研究[J]. 岩石学报, 1999, 15(3): 469–474.
SONG Gongbao, LIU Fusheng. Acta Petrol. Sin (in Chinese), 1999, 15(3): 469–474.

[32] 赵文俞, 张清杰, 彭长琪. 硅灰石分子结构的FTIR谱[J]. 硅酸盐学报, 2006(9): 1137–1139.
ZHAO Wenyu, ZHANG Qingjie, PENG Changqi. J Chin Ceram Soc, 2006(9): 1137–1139.

[33] 杨东亚, 王月, 董悦, 等. 不同纳米填料增强PPS-PTFE共混物的摩擦磨损性能分析[J]. 功能材料, 2014, 45(006): 11–15.
YANG Dongya, WANG Yue, DONG Yue, et al. J. Funct. Mater (in Chinese), 2014, 45(006): 11–15.

[34] 牛永平, 王亮, 杜三明, 等. 不同温度下PTFE纳米复合材料摩擦学性能的研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(7): 83–86,106.
NIU Yongping, WANG Liang, DU Sanming, et al. China Plast. Ind (in Chinese), 2011, 39(7): 83–86,106.

[35] 龚俊, 付士军, 郭精义, 等. 聚四氟乙烯及其石墨和MoS2填充复合材料的摩擦学性能研究[J]. 材料开发应用, 2006, 21(12): 146–148.
GONG Jun, FU Shijun, GUO Jingyi, et al. Dev Appl Mater (in Chinese), 2006, 21(12): 146–148.

[36] 张洪波, 贾鹏, 董允, 等. SiC颗粒增强PTFE基复合材料摩擦磨损特性研究[J]. 河北工业大学学报, 2004, 33(5): 38–42.
ZHANG Hongbo, JIA Peng, DONG Yun, et al. J. Hebei Univ Technol (in Chinese), 2004, 33(5): 38–42.

[37] ZHAO F, GAO C, WANG H, et al. Tribological behaviors of carbon fiber reinforced epoxy composites under PAO lubrication conditions[J]. Tribol Lett, 2016, 62(3).

[38] NAN F, XU Y, XU B, et al. Tribological behaviors and wear mechanisms of ultrafine magnesium aluminum silicate powders as lubricant additive[J]. Tribol Int, 2015, 81: 199–208.

[39] NAN F, XU Y, XU B, et al. Effect of Cu nanoparticles on the tribological performance of Attapulgite base grease[J]. Tribol T, 2015, 58(6): 1031–1038.

[40] 龙沁, 周大利, 张翔, 等. 硅烷偶联剂制备及对磷灰石-硅灰石生物玻璃陶瓷的表面改性[J]. 无机化学学报, 2013, 29(5): 948–952.
LONG Qin, ZHOU Dali, ZHANG Xiang, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2013, 29(5): 948–952.