

叶蛇纹石和硅灰石对聚四氟乙烯摩擦磨损行为的影响

王 晨^{1,2}, 白志民¹, 于鹤龙², 尹艳丽², 宋占永², 王 申^{1,2}, 杨 喆^{2,3}

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 陆军装甲兵学院再制造技术国家级重点实验室, 北京 100072; 3. 西安理工大学印刷包装与数字媒体学院, 西安 710048)

摘 要: 将层状硅酸盐矿物引入聚合物以改善其摩擦学性能的研究, 为发展智能自修复型复合材料提供了新思路。将叶蛇纹石和硅灰石粉体作为填料引入聚四氟乙烯(PTFE), 通过球磨混合-冷压成型-无压烧结的方式制备得到不同成分的矿物增强 PTFE 基复合材料。研究了复合材料物相结构、微观形貌与成分、邵氏硬度和干摩擦条件下的摩擦磨损行为, 讨论了叶蛇纹石和硅灰石粉体对 PTFE/高碳铬轴承钢摩擦副的减摩抗磨协同机制。结果表明: 得益于矿物对 PTFE 的强化作用和对偶表面兼具高硬度和自润滑特性的摩擦反应膜的形成, 复合材料表现出优异的摩擦学性能; 与添加单一叶蛇纹石相比, 硅灰石矿物的添加降低了叶蛇纹石的相变温度, 促进了摩擦反应膜的形成, 对改善复合材料的摩擦学性能具有良好的协同作用; 同时添加 10%(质量分数)叶蛇纹石和 20%(质量分数)硅灰石的 PTFE 基复合材料平均摩擦系数和磨损体积较纯 PTFE 分别降低 44.2% 和 71.4%。

关键词: 叶蛇纹石; 硅灰石; 聚四氟乙烯; 摩擦反应膜; 摩擦磨损

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2081-13

网络出版时间: 2023-09-26



聚四氟乙烯(PTFE)作为线性对称结构的氟碳化合物, 具备良好的自润滑能力、热稳定性以及机械加工性能, 是应用最广泛的工程塑料和固体润滑材料之一^[1]。然而, PTFE 分子链结构在结晶过程中表现出独特的滑移特性, 易蠕变, 导致其耐磨性差^[2-3]。因此, 工程应用中需对 PTFE 进行改性处理以提高其耐磨性, 改性方法主要有表面改性、共混改性和填充改性等^[4-6]。填充改性通过引入增强纤维(玻璃纤维或碳纤维)和纳米颗粒(金属及其氧化物、二硫化钼、碳纳米管等)制备得到 PTFE 基复合材料, 具有材料收缩率低、刚度和强度高、综合性能好等优点, 是当前 PTFE 改性研究的重点^[7-9]。

层状硅酸盐矿物储量丰富、提纯与细化处理工艺简单、制备成本低, 矿物粉体比表面积大, 具有优异的吸附性、离子交换性和膨胀性等特性。将层状硅酸盐矿物用作润滑油(脂)添加剂, 借助其与金属表面发生摩擦化学反应形成的硬质自修复膜, 同时自身层状结构具备的良好润滑性, 可以显著降低

摩擦, 减小磨损, 相关研究一直是摩擦学和智能自修复材料研究领域关注的热点之一^[10-12]。近年来, 由于层状硅酸盐矿物可插层单体或聚合物分子的特性, 引入蛇纹石、凹凸棒石、海泡石等矿物对 PTFE 进行填充改性能够获得矿物分散均匀, 且具有优异热稳定性、力学性能和摩擦学性能的 PTFE 基复合材料^[13-14]。Jia 等^[15]将蛇纹石粉体填充到 PTFE 中制备得到了蛇纹石/PTFE 复合材料, 该复合材料具有相对稳定的低摩擦系数, 其中均匀分散的蛇纹石颗粒可以有效防止 PTFE 的大范围黏着磨损。研究证实^[16], 将层状硅酸盐与其他无机粉体同时引入聚合物材料, 可以产生协同增效作用, 进一步改善复合材料的摩擦学性能。吴迪等^[17]通过机械搅拌结合冷压烧结工艺制备了(凹凸棒石+硅灰石)/PTFE 复合材料, 其硬度较纯 PTFE 明显提高, 摩擦系数虽略有增加但磨损率显著降低。Tarasova 等^[18]发现高岭土和镁尖晶石填充至 PTFE 中可使其耐磨性提高 3 个数量级。此外, 刘玉坤等^[19]发现硅灰石矿物可显著

收稿日期: 2023-09-14。 修订日期: 2023-09-22。

基金项目: 国家自然科学基金(52075544)。

第一作者: 王 晨(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 于鹤龙(1979—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2023-09-14. Revised date: 2023-09-22.

First author: WANG Chen (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 2103210003@email.cugb.edu

Correspondent author: YU Helong (1979—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: helong.yu@163.com

改善高分子材料的摩擦学性能, 含 70%(质量分数) 硅灰石复合材料的耐磨性得到了显著的改善, 磨损表面仅产生轻微犁沟。

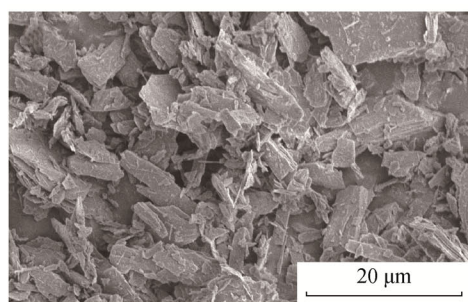
将层状硅酸盐矿物引入聚合物改善材料的摩擦学性能, 相关研究有效回避了硅酸盐矿物添加剂研究中需对无机粉体进行表面有机改性以解决其在润滑介质中分散稳定性的问题, 是拓宽层状硅酸盐摩擦学应用领域的新思路。考虑到叶蛇纹石和硅灰石矿物在改善高分子材料摩擦学性能方面的显著功效及二者复合添加可能产生的协同作用, 本工作将叶蛇纹石和硅灰石粉体作为填料引入 PTFE, 通过球磨混合-冷压成型-无压烧结的方式制备得到不同成分的矿物增强 PTFE 基复合材料。系统研究了复合材料物相结构、微观形貌与成分、邵氏硬度和摩擦学性能, 并在磨损表面分析基础上探讨了叶蛇纹石

和硅灰石矿物改善 PTFE 摩擦学性能的作用机制。本工作将为叶蛇纹石和硅灰石等矿物材料作为 PTFE 等聚合物工程材料的功能性填料的开发提供理论依据和数据支撑。

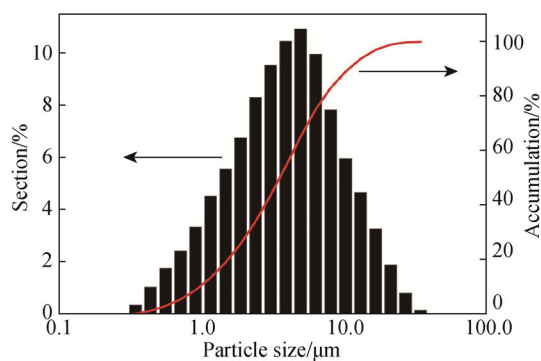
1 实验

1.1 材料

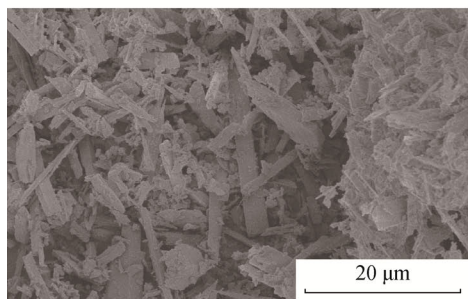
叶蛇纹石(Atg)取材于辽宁省鞍山市岫岩县天然矿藏蛇纹石, 经鄂式破碎机结合振动磨细化加工得到片状粉体原料, 粉体中位粒径(D_{50})为 $4.510\ \mu\text{m}$, 形貌和粒径分布如图 1a 和图 1b 所示; 硅灰石(Wl)粉体由大连环球矿产股份有限公司提供, 呈针柱状, $D_{50}=3.852\ \mu\text{m}$, 形貌和粒径分布如图 1c 和图 1d 所示; PTFE 购自山东东岳公司, 平均粒径 $2\ \mu\text{m}$, 形貌如图 1e 所示。



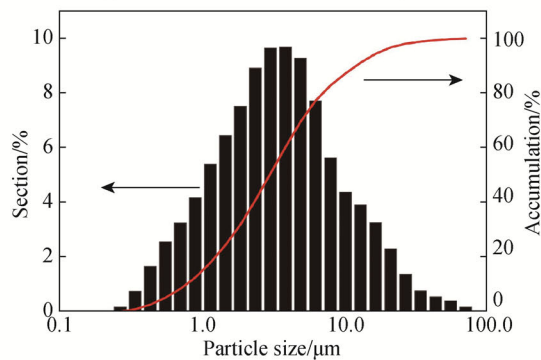
(a) Morphology of antigorite



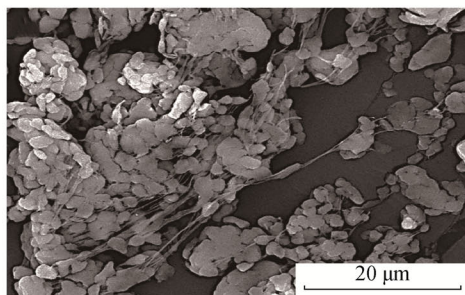
(b) Particle size distribution of antigorite



(c) Morphology of wollastonite



(d) Particle size distribution of wollastonite



(e) Morphology of polytetrafluoroethylene

图 1 原料形貌与粒径分布图

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

为了改善叶蛇纹石矿物在聚合物基体中的分散稳定性, 同时提高矿物粉体的摩擦化学反应活性, 混合原料粉末前需先对叶蛇纹石矿物进行机械活化处理^[16]。具体处理工艺如下: 将氧化锆球(直径 6 mm 的球与直径 1 mm 的球质量比为 4:6)、叶蛇纹石粉体原料、蒸馏水以质量比为 10.0:1.0:1.5 的比例混合置于球磨罐中(玛瑙材质), 以 300 r/min 转速球磨 10 h; 球磨后的粉体在 120 °C 下烘干、研磨, 得到活化处理的叶蛇纹石粉体。由图 2 可以看出, 矿物粉体的晶体结构没有变化, 但球磨后粉体结晶度由球磨前的 100.00% 降至 55.77%, 这主要是高能机械球磨过程诱发叶蛇纹石 Si—O 键、Mg—O 键和层间断裂, 从而引发晶格缺陷、晶格畸变以及矿物晶体结构排列方式发生变化, 导致晶体结构有序度降低。同时, 由图 3 所示球磨后粉体粒度分布图可知, 经机械力化学活化处理后, 叶蛇纹石的片状结构尺寸明显变小, 粉体的 D_{50} 由处理前的 4.510 μm 降至 0.786 μm 。

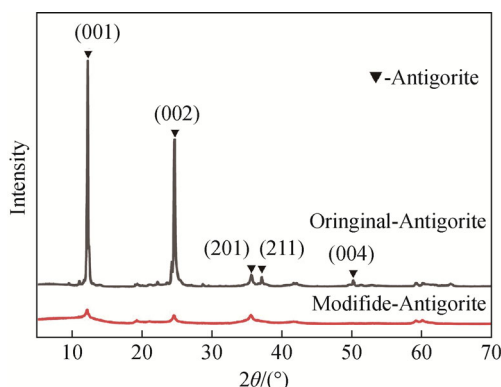


图 2 球磨前后叶蛇纹石 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of antigorite powders before and after ball milling

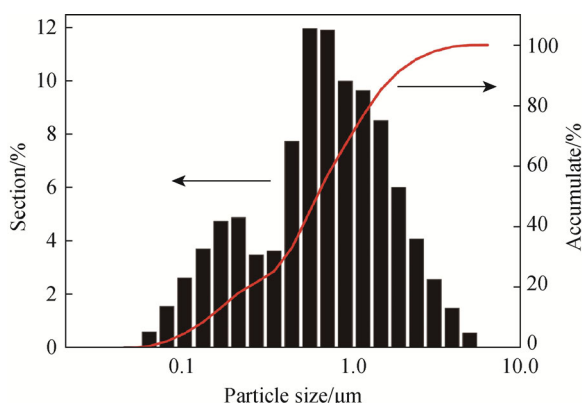


图 3 球磨后叶蛇纹石的粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of antigorite after ball milling

1.2 PTFE 复合材料的制备

将 PTFE、硅灰石和活化处理叶蛇纹石粉末分别放入 120 °C 烘箱中烘干 4 h, 以去除表面吸附水。

之后, 按表 1 给出的原料配比并利用球磨机分别混合(球、料、水的质量比为 10:1:2, 在 300 r/h 条件下球磨 5 h), 经烘干、研磨、冷压成型(60 MPa, 30 min)后, 得到尺寸为 $\phi 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的待烧结样品。无压烧结按图 4 所示烧结工艺进行, 最终制备得到不同成分的 PTFE 基复合材料。

表 1 PTFE 基复合材料原料配比

Table 1 Raw powders ratio of PTFE composites

Samples	w/%		
	PTFE	Atg	Wl
Pure PTFE	100	0	0
10Atg/PTFE	90	10	0
(10Atg+10Wl)/PTFE	80	10	10
(10Atg+20Wl)/PTFE	70	10	20
(10Atg+30Wl)/PTFE	60	10	30
(15Atg+20Wl)/PTFE	65	15	20
(20Atg+20Wl)/PTFE	60	20	20

w is mass fraction; PTFE is polytetrafluoroethylene; Atg is antigorite; Wl is wollastonite.

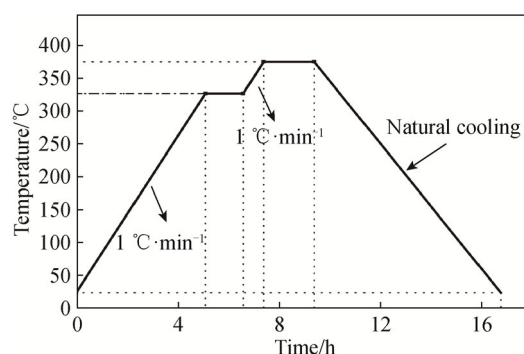


图 4 PTFE 基复合材料无压烧结工艺曲线

Fig. 4 Processing curve of pressure-less sintered PTFE based composite

1.3 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance)测试复合材料物相, 测试过程中扫描速率为 5 (°)/min, 2θ 范围为 5°~80°; 采用 Fourier 红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700)测试复合材料官能团, 波长扫描范围 400~4 000 cm^{-1} ; 采用同步热分析仪(TG-DSC, 耐驰 STA 449C)对复合材料进行热力学分析, 保护气为氮气, 升温速率 10 °C/min; 采用邵氏硬度计(LX-D)测量复合材料邵氏硬度, 每个样品随机选取 5 个测试点, 以平均值作为测量结果。

采用球-盘摩擦磨损试验机(Optimal SRV-IV)测试复合材料的摩擦学性能, 往复运动的对偶上试样为 GCr15 钢球(HRC59-61, $\phi=10.0\text{ mm}$), 往复滑动行程 1 mm, 时间 30 min, 往复滑动频率 20 Hz, 载荷为 15 N。试验前, 将复合材料样品和 GCr15 钢球

置于丙酮溶液中超声 10 min。试验过程中, 摩擦因数由试验机自动实时记录。试验结束后, 采用激光共焦显微镜(Olympus LEXT OLS4000)测量超声波清洗后下试样表面磨痕的三维形貌、表面粗糙度和磨损体积。

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, FEI Nova Nano SEM 450)及其配备的 X 射线能谱仪(EDS, Oxford)分析聚合物磨损表面及对偶 GCr15 钢磨损表面的形貌及元素构成; 采用多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher ESCLAB 250Xi)分析磨损表面主要元素的化学状态, 发射源采用能量为 1486.6 eV 的单色 Al 靶, 能量分辨率为 ± 0.2 eV, 通过能量为 29.4 eV, 采用标准碳污染峰(C1s line: 284.8 eV)对峰位进行校正。

2 结果与讨论

2.1 复合材料物相与微结构

图 5 为不同成分复合材料的 XRD 谱。由图 5 可见, 复合材料样品 XRD 谱中可鉴别出明显的叶蛇纹石或硅灰石衍射峰。相比于纯 PTFE, 添加矿物粉体后得到的不同成分复合材料的 X 射线衍射峰强度均明显降低, 其原因在于矿物粉体的加入阻碍了 PTFE 的成核结晶^[20], 导致复合材料结晶度下降。

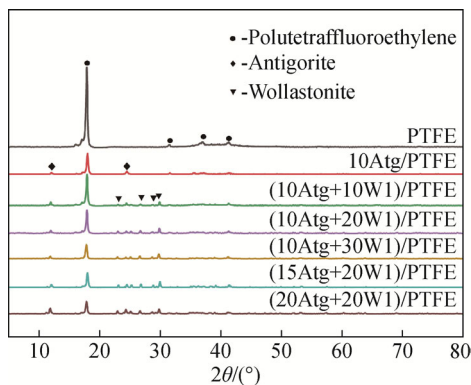


图 5 不同成分复合材料的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of PTFE based composites with different compositions

图 6 为不同成分复合材料的 FT-IR 谱。由图 6 可见, PTFE 的特征峰(1201 cm^{-1} 和 1143 cm^{-1})清晰可见, 分别对应 C—F 键的对称伸缩振动吸收峰和非对称伸缩振动吸收峰。添加叶蛇纹石后, 则出现了连接叶蛇纹石结构中硅氧四面体与八面体的羟基伸缩振动峰(3680 cm^{-1})以及羟基弯曲振动吸收峰(643 cm^{-1}); 同时, 出现了体现 Si—O 键伸缩振动的特征峰(1082 cm^{-1} 和 989 cm^{-1})、Mg—O 键弯曲振动的特征峰(593 cm^{-1})和 Si—O 键弯曲振动的特征峰

(442 cm^{-1})。在叶蛇纹石基础上向 PTFE 中进一步添加硅灰石后, 复合材料 FT-IR 图谱新增了体现 Si—O—Si 非对称伸缩振动的特征峰(1008 cm^{-1})和对称伸缩振动的吸收峰(684 cm^{-1}), 以及体现 O—Si—O 对称伸缩振动的吸收峰(961 cm^{-1})^[21–23]。以上 XRD 和 FT-IR 分析结果均表明, 采用无压烧结工艺将叶蛇纹石和硅灰石粉体引入 PTFE 的过程中三者之间并未发生化学反应。

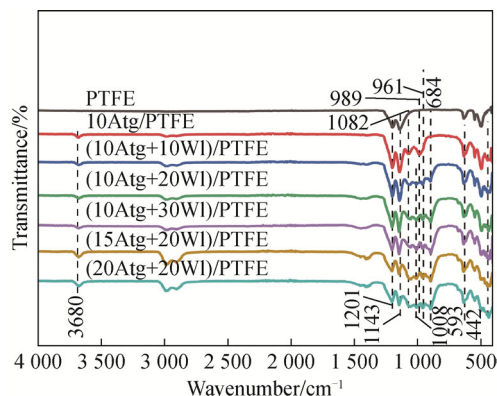


图 6 不同成分复合材料的 FT-IR 谱

Fig. 6 FT-IR spectra of PTFE based composites with different compositions

图 7 为(10Atg+20W1)/PTFE 复合材料微观形貌的 SEM 照片及元素面分布照片。由图 7 可见, 各元素在 PTFE 中分布相对均匀。由 Ca、Mg 2 种分属硅灰石粉体和叶蛇纹石粉体的特征元素分布状态可知, 叶蛇纹石和硅灰石粉体在 PTFE 中分散均匀, 仅叶蛇纹石发生轻微团聚, 同时矿物颗粒与 PTFE 基体结合紧密, 复合材料内部未见明显的孔隙和裂纹等缺陷。

图 8 所示为不同成分复合材料的邵氏硬度, 纯 PTFE 的邵氏硬度为 55.6 HD; 添加单一叶蛇纹石粉体后, 复合材料邵氏硬度略有提高; 在添加叶蛇纹石基础上, 向 PTFE 中进一步添加硅灰石后, 复合材料邵氏硬度进一步升高, 其中(10Atg+30W1)/PTFE 的硬度最高, 较纯 PTFE 升高约 23.7%。添加矿物粉体后复合材料硬度的增加与 2 个方面的因素有关: 1) 叶蛇纹石和硅灰石矿物的莫氏硬度分别达到 2.5~4 和 4.5~5.5, 矿物粉体本身具有高于 PTFE 的硬度, 可以对 PTFE 起到硬质颗粒增强的作用; 2) 矿物粉体具有优于 PTFE 的刚度, 承载时能够在一定程度上限制 PTFE 基体中高分子链的运动, 从而起到强化作用。然而, 当加入超过一定量的矿物粉体后, 材料内部的界面增多, 而晶界的增多复合粉体更容易产生微观层面上的缺陷, 从而使得复合材料的邵氏硬度呈现先增大后减小的趋势。

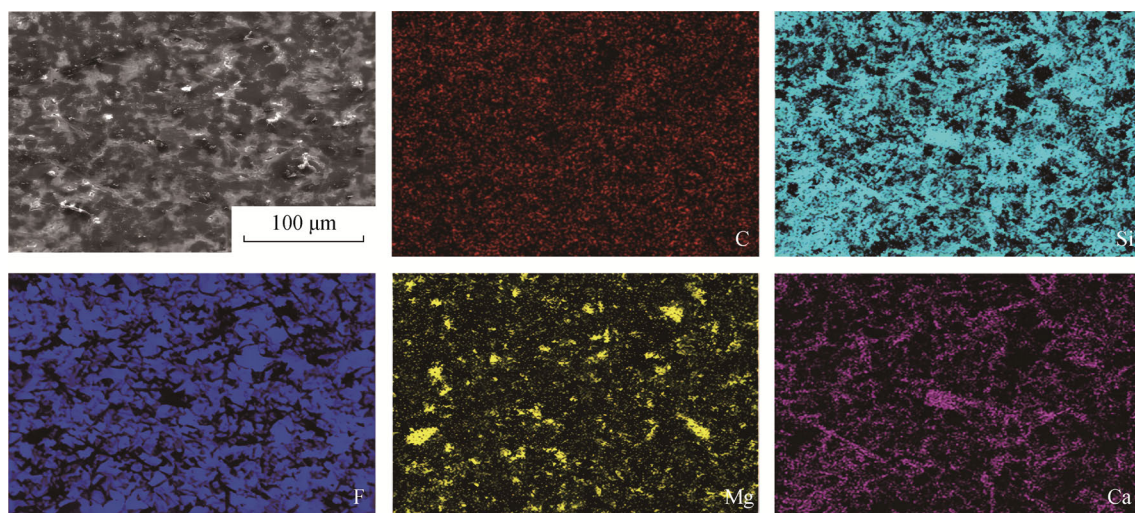


图 7 (10Atg+20Wl)/PTFE 复合材料微观形貌的 SEM 照片与元素面分布照片
Fig. 7 SEM image and elemental distribution maps of (10Atg+20Wl)/PTFE composite

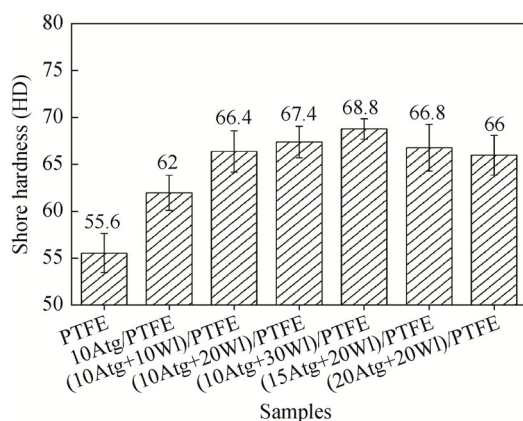
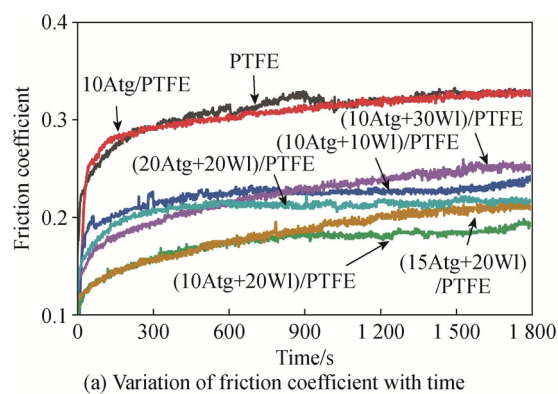


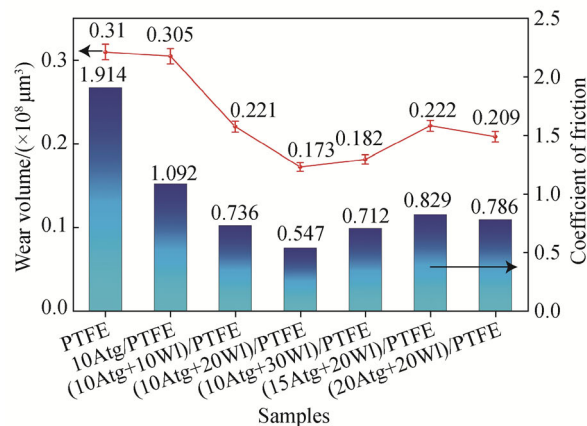
图 8 不同成分复合材料的邵氏硬度变化曲线
Fig. 8 Shore hardness of PTFE based composites with different compositions

2.2 摩擦磨损行为

图 9 所示为 PTFE 及其复合材料在干摩擦条件下与 GCr15 钢球对磨时的摩擦系数和材料磨损体积变化。与纯 PTFE 的相比,添加单一组分叶蛇纹石对 PTFE 摩擦系数的影响不大,仅使摩擦系数随时间变化的波动幅度降低。而同时添加叶蛇纹石和硅灰石后,复合材料的摩擦系数明显下降。(10Atg+20Wl)/PTFE 复合材料的摩擦系数最低,其平均摩擦系数约为 0.173,较纯 PTFE 降低约 44.2%。由复合材料磨损体积变化可知,矿物粉体的加入提高了 PTFE 的耐磨性,而同时添加叶蛇纹石和硅灰石得到的复合材料耐磨性优于添加单一叶蛇纹石的复合材料。(10Atg+20Wl)/PTFE 复合材料具有最优耐磨性,相同条件下其磨损体积较纯 PTFE 降低约 71.4%。



(a) Variation of friction coefficient with time



(b) Variation of average friction coefficient and wear volume

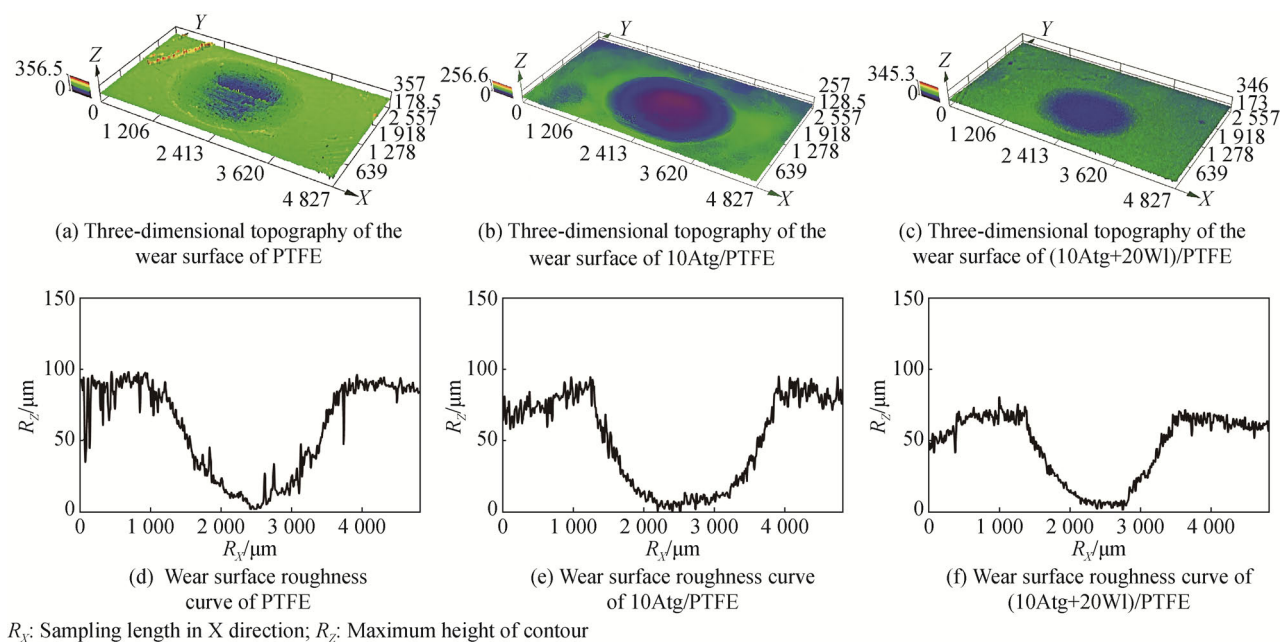
图 9 不同成分复合材料的摩擦系数与磨损体积变化曲线
Fig. 9 Friction coefficient and wear volume of PTFE based composites with different compositions

2.3 磨损表面分析

图 10 是 PTFE 及其复合材料与 GCr15 钢球对磨后的磨损表面三维形貌照片及表面粗糙度轮廓曲线。由图 10 可见,纯 PTFE 样品表面磨痕宽度和深度较大,磨损表面的粗糙度(R_a)达到 $5.353 \mu\text{m}$;添加

单一叶蛇纹石矿物后得到的 10Atg/PTFE 复合材料磨痕尺寸明显减小, R_a 降至 $3.219\ \mu\text{m}$; 同时添加叶

蛇纹石与硅灰石得到的(10Atg+20Wl)/PTFE 复合材料磨痕尺寸进一步减小, R_a 仅为 $2.394\ \mu\text{m}$ 。



R_x : Sampling length in X direction; R_z : Maximum height of contour

图 10 磨损表面三维形貌照片及表面粗糙度轮廓曲线

Fig. 10 Three-dimensional surface morphology and roughness profile curve of worn surface

图 11 所示为 PTFE 及其复合材料与 GCr15 钢球对磨后的磨损表面微观形貌的 SEM 照片。由图 11 可见, 纯 PTFE 磨损严重, 呈现出典型的磨粒磨损和黏着磨损特征, 磨损表面可观察到大量与滑动方向平行的深划痕与磨屑, 同时存在严重的材料剥落和局部塑性变形; 加入单一叶蛇纹石矿物粉体后, 复合材料磨损明显减轻, 磨损表面相对光滑平整, 仅可观察到极少量的微小磨屑, 同时划痕宽度和深度大幅度减小; 同时加入叶蛇纹石和硅灰石后, 复合材料的磨损进一步减轻, 磨损表面仅观察到少量的轻微划痕, 局部微区存在材料剥落。

在摩擦表界面生成成分复杂的自修复膜是层状硅酸盐矿物改善润滑油(脂)抗磨减摩性能的主要作用机制, 而在对偶金属磨损表面形成摩擦反应膜则是硅酸盐矿物提升聚合物摩擦学性能的重要原因^[24]。图 12 为与不同成分复合材料对磨的 GCr15 钢球磨损表面微观形貌的 SEM 照片及 EDS 谱。由图 12 可见, 与纯 PTFE 对磨后钢球磨损表面主要由 Fe、C、O 元素构成, 且存在沿滑动方向的划痕, 考虑到 PTFE 突出的不粘结性和较低的表面能, 摩擦过程中聚合物中的 C、F 元素通常很难转移到对偶钢球表面, 初步推断磨损表面的 C 元素源于 GCr15 钢自身, 而 O 元素源自摩擦过程中

空气的氧化作用; PTFE 中加入叶蛇纹石后, 钢球磨损表面新增了 Si、Mg、F 元素, 且 O 元素明显升高, 表明 PTFE 和叶蛇纹石发生了对偶转移或摩擦化学反应, 结合 SEM 照片可推测摩擦表面生成了一层不连续的摩擦反应膜; PTFE 中同时添加叶蛇纹石和硅灰石矿物后, 钢球磨损表面在前述基础上新增了 Ca 元素, 同时 O 元素含量进一步升高, 摩擦表面形成的摩擦反应膜更为连续、致密。以上结果表明, 硅灰石的加入, 对叶蛇纹石增强 PTFE 复合材料与钢对磨过程中, 钢球磨损表面摩擦反应膜的生成具有促进作用。

图 13 和图 14 分别为与不同成分复合材料对磨的钢球磨损表面主要元素的 XPS 谱。与 10Atg/PTFE 样品对磨时, 钢球磨损表面 C 1s 谱峰可拟合为 284.8 eV 和 285.42 eV 子峰, 分别对应石墨和污染碳; Fe 2p 谱峰经拟合可得到 706.57、707.93、709.38 eV 和 710.90 eV 等子峰, 分别对应 Fe、FeO、Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃; O 1s 谱峰可拟合为 530.13、531.81 eV 和 533.48 eV 子峰, 分别对应金属氧化物、镁硅酸盐和有机化合物; Mg 1s 谱峰可拟合为 1303.72、1304.87 eV 和 1305.89 eV 子峰, 分别对应 MgO、镁橄榄石和镁硅酸盐; Si 2p 谱峰可拟合为 100.50、102.30 eV 和 103.53 eV 子峰, 分别对应 Si、镁硅酸盐和 SiO₂。

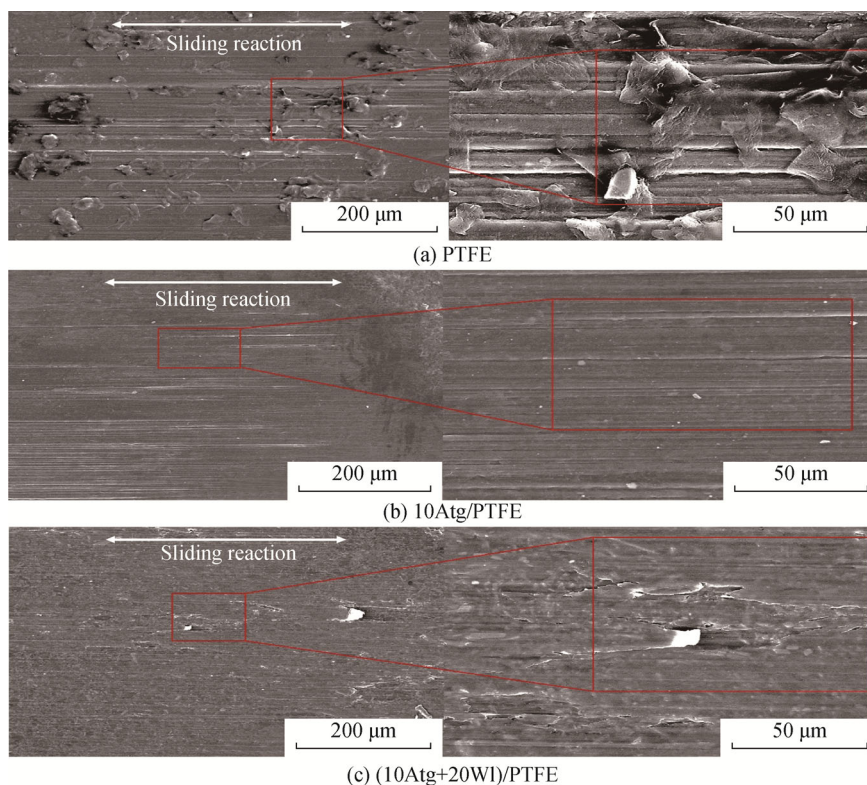
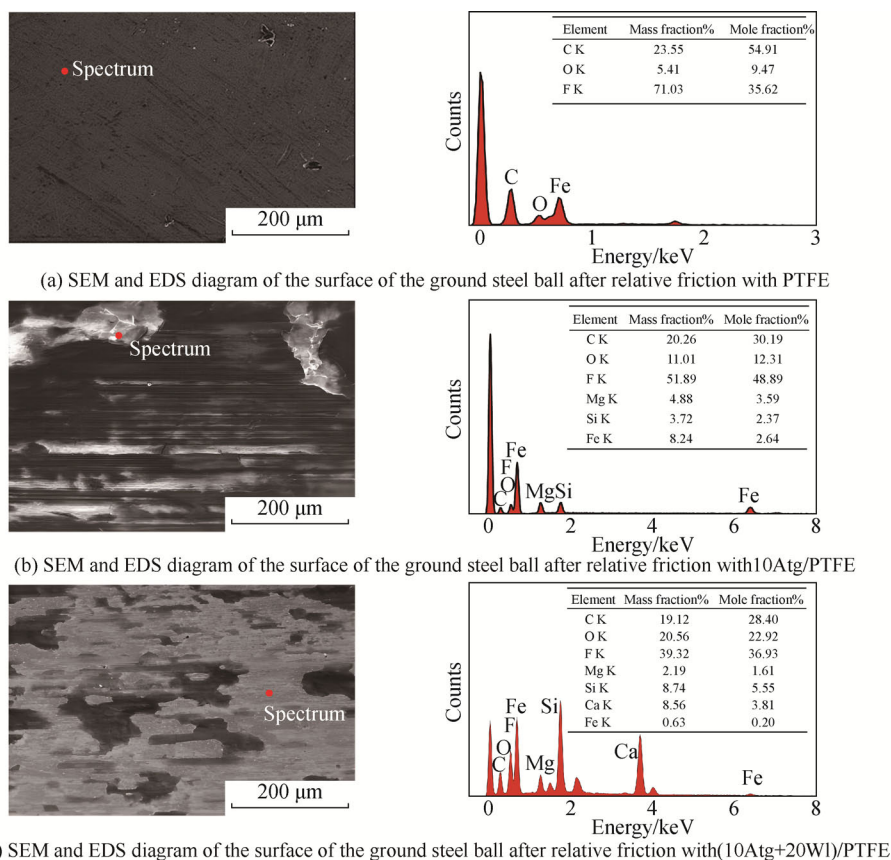


图 11 不同成分复合材料磨损表面微观形貌的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of worn surface on PTFE based composites with different compositions



K is characteristic X-ray series.

图 12 与不同成分复合材料对偶的 GCr15 钢球磨损表面微观形貌的 SEM 照片及 EDS 谱

Fig. 12 SEM and EDS diagram of the surface of the ground steel ball after relative friction

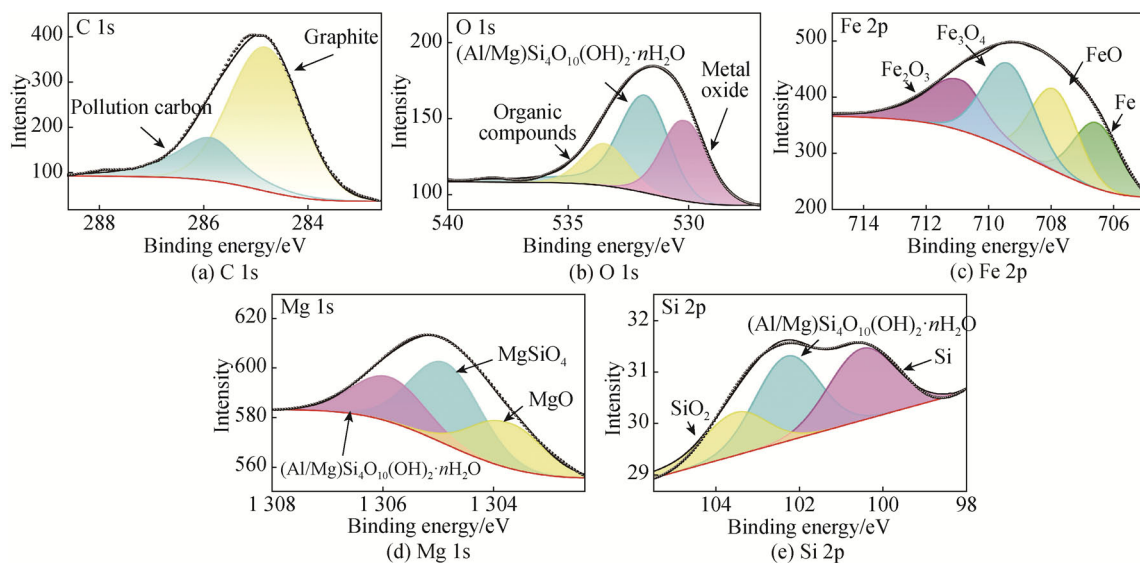


图 13 与 10Atg/PTFE 对磨后钢球表面摩擦反应膜的 XPS 谱

Fig. 13 XPS spectra of tribolayer on the surface of steel ball after grinding with 10Atg/PTFE

与(10Atg+20Wl)/PTFE 对磨时, 钢球磨损表面主要元素对应的谱峰强度均有所增加, 拟合出的子峰位置 and 对应物质发生了变化。C1s 谱峰可拟合为 284.8、285.52、286.8 eV 和 288.03 eV 等子峰, 分别对应石墨、污染碳、有机物和 CF_2 ; Fe 2p 谱峰可拟合为 707.75、709.92、712.10、715.68 eV 和 723.4 eV 等子峰, 分别对应 FeO 、 Fe_xO_y 、 Fe_2O_3 、 FeOOH 和 Fe_3O_4 , Fe 单质全部变为氧化物, 说明硅灰石和叶蛇纹石发生协同作用能够促进钢球表面 Fe 元素的氧化; O 1s 谱峰拟合出的 532.1 eV 子峰对应镁硅酸盐、533.65 eV 子峰对应有机化合物, 529.35 eV 和 530.50 eV 均对应金属氧化物; 硅灰石粉体加入后, Mg 1s 谱峰除了可以拟合出镁橄榄石和镁硅酸盐,

还拟合出了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征峰(1302.86 eV); Si 2p 谱峰可拟合为 100.63、102.36 eV 和 103.69 eV 子峰, 分别对应 Si、镁硅酸盐和 SiO_2 ; Ca 2p 谱峰拟合为 350.77 eV 和 347.25 eV 子峰, 对应 CaF_2 和 CaO 。与 10Atg/PTFE 样品对磨的钢球磨损表面元素 XPS 拟合结果相比, 多出来的 CaF_2 和 CaO 等组分, 能够起到强化摩擦反应膜的作用, 进一步提高复合材料的耐磨性。

2.4 抗磨减摩机制

一般认为, PTFE 基复合材料摩擦系数的降低和耐磨性的提升归因于摩擦界面复杂的物理化学反应, 与复合材料本身力学性能的改善以及对偶摩擦表面形成的摩擦反应膜结构与成分密切相关^[24]。

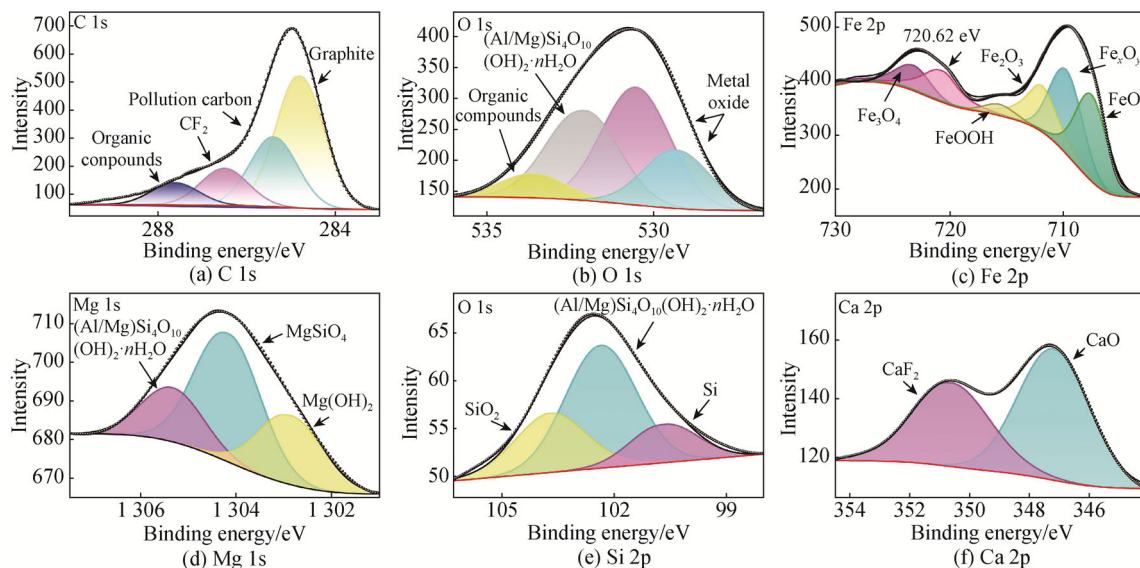


图 14 与(10Atg+20Wl)/PTFE 对磨后钢球表面摩擦反应膜的 XPS 谱

Fig. 14 XPS spectra of tribolayer on the surface of steel ball after grinding with (10Atg+20Wl)/PTFE

一方面, 根据邵氏硬度测试结果可知, 添加单一蛇纹石后复合材料的硬度明显提高, 这在一定程度上改善了 PTFE 的抗磨粒磨损性能和抗塑性变形能力, 从而使 10Atg/PTFE 复合材料耐磨性显著提高; 同时添加叶蛇纹石和硅灰石矿物后, 由于针柱状硅灰石粉体的刚度相对较高, 会在一定程度上阻碍 PTFE 大分子链间的滑移, 因此使复合材料的硬度和耐磨性进一步提高。但如前所述, 添加过多矿物会导致复合材料内部无机矿物颗粒/PTFE 基体之间结合界面增多, 导致材料内部潜在的缺陷和裂纹源数量增加, 从而使(Atg+Wl)/PTFE 的硬度和耐磨性随单一组分矿物含量增多呈先升高后降低的变化趋势, 同时在磨损表面局部微区出现微裂纹及其扩展导致材料疲劳剥落(图 11c)。

另一方面, 综合摩擦学性能测试和磨损表面分析结果可知, 与 10Atg/PTFE 复合材料对磨后的钢球磨损表面形成了由铁的氧化物、 SiO_2 、 MgO 、 MgSiO_3 、石墨和蛇纹石等复杂成分构成的摩擦化学反应膜。铁的各类氧化物、镁橄榄石、 SiO_2 和 MgO 等硬质相无疑将提高钢球磨损表面的硬度, 而石墨和具有层状结构的蛇纹石矿物颗粒将对摩擦表界面起到一定的润滑作用, 因此有效避免了复合材料的黏着磨损及摩擦系数随时间的剧烈波动。当复合材料中同时添加叶蛇纹石和硅灰石后, 与之对磨的钢球磨损表面形成的摩擦反应膜更为连续且致密, 有效阻隔了 PTFE 基复合材料与对偶钢球的直接接触, 成分中新增的 CaF_2 和 CaO 均具有良好的薄膜润滑、热稳定性和耐高压等特性, 常用作高性能固体润滑剂和高温减摩剂, 能够与残留的有机高分子、石墨等产生协同润滑作用, 在摩擦接触微区高温高压的条件下持续提供良好的润滑, 从而进一步降低摩擦并减少复合材料的磨损^[25]。

磨损蛇纹石矿物由 Mg—O 八面体层 Si—O 四面体层按数量 1:1 比例排列, 晶体结构中含有大量的 O—Si—O 、 Si—O—Si 、 O—H—O 、 OH—Mg—OH/O 和 —OH 等活性原子团和不饱和键。根据以往研究结论可知, 在摩擦过程产生的高温高压作用下, 蛇纹石晶体结构发生解理断裂、脱水反应以及释放出高活性含氧原子或原子团主导着摩擦过程中的所有物理和化学变化^[26-28], 其中 O— 和 —O— 可与铁基表面在摩擦热力耦合作用下发生摩擦化学反应, 生成 FeO 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 等各类铁的氧化物, 与 Si— 、 —Si— 或含 Mg 原子团发生反应生成 SiO_2 或 MgO ^[29-31], 同时在摩擦产生的局部

高温高压作用下, 蛇纹石易发生部分脱水反应, 形成镁橄榄石 $[\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)]$ 和顽火辉石 $[\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)]$ 等硬质相。此外, 蛇纹石矿物分解释放的 —OH 和 OH—Mg—OH/O 能够诱导摩擦表界面含 C 有机长链分子断裂, 并催化其发生石墨化反应, 从而在磨损表面形成大量的石墨^[32]。磨损表面的反应产物在摩擦过程中转移到对偶钢球上, 经过碾压铺展形成摩擦反应膜。

显然, 上述反应过程同样发生在叶蛇纹石增强 PTFE 复合材料与 GCr15 钢球摩擦副的磨损过程中, 并存在 2 种可能: 1) 摩擦过程中复合材料表层的叶蛇纹石直接参与反应; 2) 叶蛇纹石由复合材料表层脱落后发生反应。考虑到复合材料磨损表面经 EDS 分析未发现摩擦反应膜成分, 因此推断第 2 种可能性较大, 即复合材料表层的叶蛇纹石在摩擦热力耦合作用下, 脱离磨损表面并释放活性基团以及发生脱水反应和摩擦化学反应, 形成的多种复杂成分反应产物在摩擦接触应力和剪切力作用下转移到对偶钢球表面, 并碾压铺展形成摩擦反应膜。

相比于添加单一蛇纹石矿物, 向 PTFE 中同时添加叶蛇纹石和硅灰石矿物时, 摩擦化学反应进程引入了 Si 和 Ca 元素, 使反应物含量增多, 对偶的钢球磨损表面形成了更为致密且连续的摩擦反应膜, 同时新生成了 CaF_2 和 CaO , 且复合材料的摩擦磨损进一步降低, 表明 2 种矿物对改善 PTFE 摩擦学性能起到了协同增效作用。为进一步解释叶蛇纹石和硅灰石矿物的协同作用原理, 对不同成分原料粉末进行了热分析。图 15 为不同配比原料粉末的 TG-DSC 曲线图。对于纯 PTFE, 351.4 °C 处出现小的吸热谷, 未伴随质量损失, 可以确定该温度对应 PTFE 的熔融吸热谷; 589.7 °C 处出现 1 个较大吸热谷, 且质量损失达到 100%, 说明在此温度下 PTFE 彻底分解^[33]。当添加矿物粉体后, PTFE 的玻璃化转变温度稍有降低, 这是矿物粉体的加入减弱了 PTFE 分子间结合力, 使分子自由体积增大所致^[34]; 在 615~640 °C 温度范围内和 705~735 °C 温度范围内出现了 2 个小吸热谷, 分别对应叶蛇纹石脱失层间水和结构水。伴随着结构水的脱失, 叶蛇纹石晶体结构发生破坏重组, 生成镁橄榄石和顽火辉石新物相^[35]。对比可知, 硅灰石矿物粉体的添加, 使叶蛇纹石的相变温度大幅下降。显然, 相变温度的降低有利于加快摩擦热力耦合作用摩擦化学反应进程, 促进摩擦反应膜的形成, 进而改善复合材料的摩擦学性能。

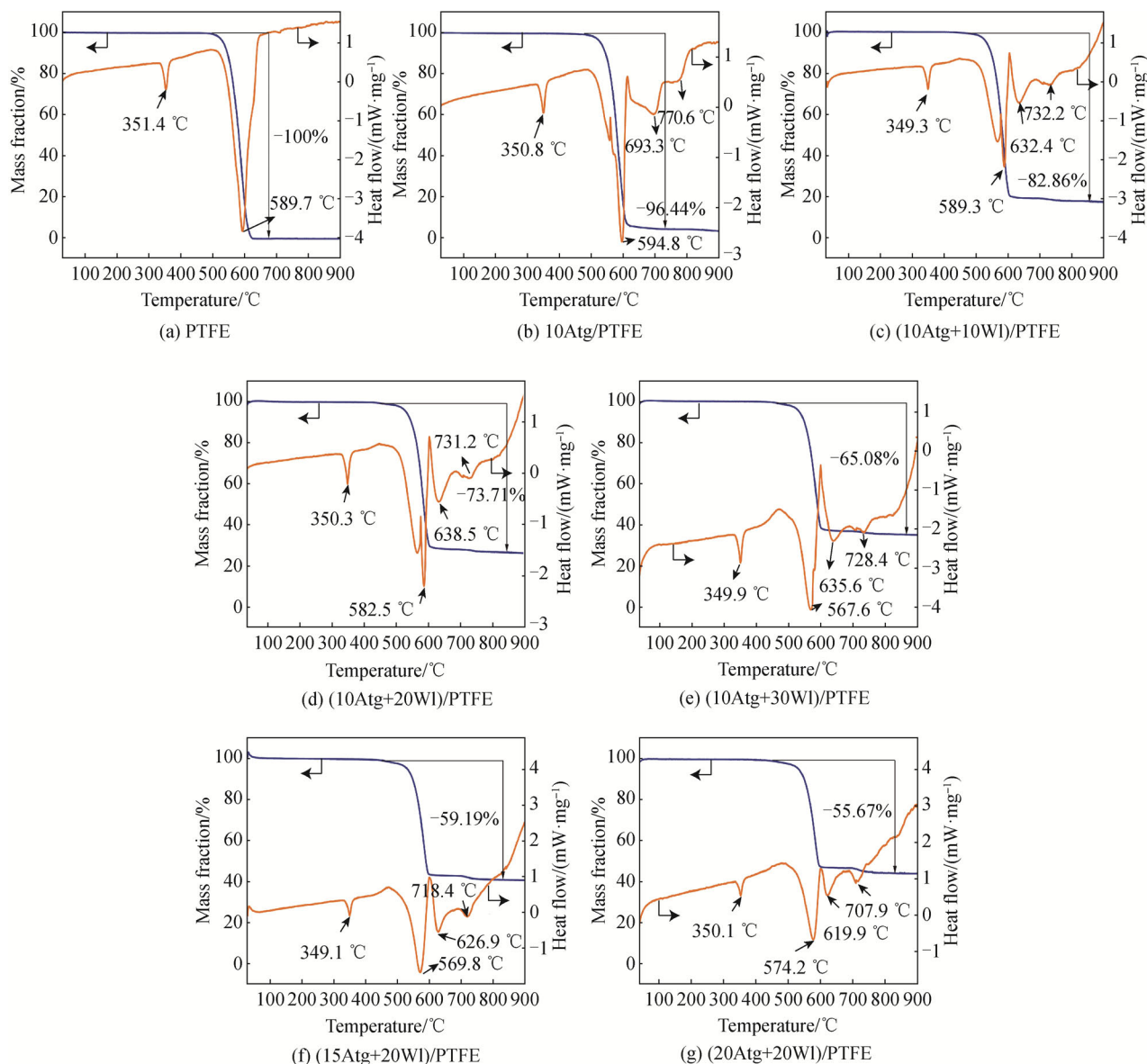


图 15 不同成分原料粉末的 TG-DSC 曲线

Fig. 15 TG-DSC curves of PTFE based composites with different compositions

3 结论

1) 通过球磨混合-冷压成型-无压烧结的方式将叶蛇纹石和硅灰石矿物粉体引入 PTFE，制备得到的矿物增强 PTFE 复合材料结构致密、增强相分布均匀，邵氏硬度较纯 PTFE 提高 11.5%~23.7%。

2) 单一叶蛇纹石可提高 PTFE 的耐磨性，改善摩擦过程的稳定性；一并添加叶蛇纹石和硅灰石则可同时提升 PTFE 的抗磨与减摩性能，(10Atg+20Wl)/PTFE 的平均摩擦系数和磨损体积较纯 PTFE 分别降低 44.2%和 71.4%。

3) 复合材料摩擦学性能的改善得益于矿物对

PTFE 的强化作用和对偶表面兼具高硬度和自润滑特性的摩擦反应膜的形成。与添加单一叶蛇纹石相比，硅灰石矿物的添加降低了叶蛇纹石的相变温度，促进了摩擦表面膜的形成，对改善复合材料的摩擦学性能具有良好的协同作用。

参考文献:

- [1] LI S, DUAN C J, LI X, et al. The effect of different layered materials on the tribological properties of PTFE composites[J]. Friction, 2020, 8(3): 542–552.
- [2] MURAKI M, NAKAMURA K, NAKATSU K. Effect of PTFE and some additives of engine oil on tribological properties between polyamide and carbon steel[J]. Tribol Online, 2018, 13(2): 67–74.

- [3] 万长鑫, 詹胜鹏, 陈辉, 等. 功能性填料改性聚合物材料的摩擦学研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(2): 73–83.
WAN Changxin, ZHAN Shengpeng, CHEN Hui, et al. J Mater Eng, 2022, 50(2): 73–83.
- [4] 胡刚, 陈学庆, 金石磊. 不同纤维增强和不同固体润滑剂改性PTFE复合材料的摩擦磨损性能[J]. 机械工程材料, 2018, 42(7): 41–44.
HU Gang, CHEN Xueqing, JIN Shilei. Mater Mech Eng, 2018, 42(7): 41–44.
- [5] 文怀兴, 曹蕾, 高飒飒. PTFE改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6): 133–138.
WEN Huaixing, CAO Lei, GAO Sasa. Eng Plast Appl, 2019, 47(6): 133–138.
- [6] OHKUBO Y, ENDO K, YAMAMURA K. Adhesive-free adhesion between heat-assisted plasma-treated fluoropolymers (PTFE, PFA) and plasma-jet-treated polydimethylsiloxane (PDMS) and its application[J]. Sci Rep, 2018, 8: 18058.
- [7] GHEISARI R, POLYCARPOU A A. Tribological performance of graphite-filled polyimide and PTFE composites in oil-lubricated three-body abrasive conditions[J]. Wear, 2019, 436–437: 203044.
- [8] CHOUDHURY D, NIYONSHUTI I I, CHEN J Y, et al. Tribological performance of polydopamine + Ag nanoparticles/PTFE thin films[J]. Tribol Int, 2020, 144: 106097.
- [9] 马伟强, 侯根良, 苏勋家, 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.
MA Weiqiang, HOU Genliang, SU Xunjia, et al. Eng Plast Appl, 2017, 45(9): 33–37.
- [10] 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.
- [11] 赵晓光, 欧阳静, 张毅, 等. 矿物基摩擦材料的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(11): 1860–1868.
ZHAO Xiaoguang, OUYANG Jing, ZHANG Yi, et al. Mater Rep, 2019, 33(11): 1860–1868.
- [12] 汪溢汀, 王东, 曹敏, 等. 摩擦材料中矿物增强原料的作用及其机理[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2017, (3): 12–15.
WANG Yiting, WANG Dong, CAO Min, et al. Chin Non-metal Min Ind (in Chinese), 2017, (3): 12–15.
- [13] SLEPTSOVA S A, KAPITONOVA Y V, LAZAREVA N N, et al. Wear-resistant polymer composites based on polytetrafluoroethylene and layered silicates[J]. Kms, 2016, 1(1): 149.
- [14] BAI Z M, YANG N, GUO M, et al. Antigorite: Mineralogical characterization and friction performances[J]. Tribol Int, 2016, 101: 115–121.
- [15] 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(7–8): 996–1001.
- [16] MELIKSETYAN N G, KARAPETYAN A N, SAROYAN W V, et al. Frictional and lubricating materials with mineral components[J]. J Frict Wear, 2021, 42(1): 63–74.
- [17] 吴迪, 白志民, 张晶. 凹凸棒石-硅灰石/PTFE复合材料摩擦磨损性能及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2078–2088.
WU Di, BAI Zhimin, ZHANG Jing. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2078–2088.
- [18] TARASOVA P N, DANILOVA S N, OKHLOPKOVA A A, et al. The influence of mechanically activated kaolinite and magnesium spinel on tribological properties and structure of PTFE friction surfaces[J]. J Frict Wear, 2022, 43(5): 312–317.
- [19] 刘玉坤, 王帅, 刘浩, 等. 硅灰石填充尼龙 1010 复合材料摩擦磨损性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(1): 5–8.
LIU Yukun, WANG Shuai, LIU Hao, et al. Eng Plast Appl, 2018, 46(1): 5–8.
- [20] YE S J, ZENG X R, TAN F, et al. Research on the tribological performance of Cr_2O_3 filled with bronze-based PTFE composites[J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(22): 41117.
- [21] BIN KIM H, HAN B, LEE M H. Enhanced filtration characteristics of a PTFE foam-coated filter using PTFE nanofibers[J]. Mater Chem Phys, 2023, 305: 127970.
- [22] XIAO F K, GE H C, WANG Y Y, et al. Novel thin-film composite membrane with polydopamine-modified polyethylene support and tannic acid- Fe^{3+} interlayer for forward osmosis applications[J]. J Membr Sci, 2022, 642: 119976.
- [23] 徐昊, 杨云川, 王余莲, 等. 硅灰石表面有机改性及性能表征[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 117–123.
XU Hao, YANG Yunchuan, WANG Yulian, et al. Conserv Util Miner Resour, 2020, 40(4): 117–123.
- [24] ERDEMIR A, RAMIREZ G, ERYILMAZ O L, et al. Carbon-based tribofilms from lubricating oils[J]. Nature, 2016, 536(7614): 67–71.
- [25] MAKHESANA M A, PATEL K M. Improvement in friction and wear characteristics using CaF_2 as a solid lubricant at different conditions[J]. Met Powder Rep, 2020: 55–65.
- [26] ZHANG B S, XU Y, GAO F, et al. Sliding friction and wear behaviors of surface-coated natural serpentine mineral powders as lubricant additive[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(7): 2540–2549.
- [27] 刘晴, 常秋英, 杜永平, 等. 羟基硅酸盐作为自修复润滑添加剂的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 840–844.
LIU Qing, CHANG Qiuying, DU Yongping, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2011, 30(4): 840–844.
- [28] ZHANG B, XU Y, ZHANG B S, et al. Tribological performance research of micro-nano serpentine powders additive to lubricant oil[J]. Adv Mater Res, 2010, 154–155: 220–225.
- [29] 李桂金, 赵平, 白志民. 蛇纹石表面特性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1204–1210.
LI Guijin, ZHAO Ping, BAI Zhimin. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(8): 1204–1210.
- [30] 张保森, 徐滨士, 许一, 等. 蛇纹石微粉对类轴-轴瓦摩擦副的自修复效应及作用机理[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(3): 346–352.
ZHANG Baosen, XU Binshi, XU Yi, et al. Mater Sci Eng Powder Metall, 2013, 18(3): 346–352.
- [31] 李桂金, 白志民, 赵平. 蛇纹石对铁基金属摩擦副的减摩修复作用[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 306–314.
LI Guijin, BAI Zhimin, ZHAO Ping. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 306–314.
- [32] ZHANG H, CHANG Q Y. Enhanced ability of magnesium silicate

- hydroxide in transforming base oil into amorphous carbon by annealing heat treatment[J]. *Diam Relat Mater*, 2021, 117: 108476.
- [33] ODOCHIAN L, MOLDOVEANU C, CARJA G. Contributions to the thermal degradation mechanism under air atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis: Influence of the additive nature[J]. *Thermochim Acta*, 2013, 558: 22–28.
- [34] 张芳, 杜春毅, 张炎. PP/POE/Nano-CaCO₃ 复合材料的动态力学热分析[J]. *塑料工业*, 2005, 33(1): 19–22.
- ZHANG Fang, DU Chunyi, ZHANG Yan. China Plast Ind, 2005, 33(1): 19–22.
- [35] 郑威, 张振忠, 赵芳霞, 等. 蛇纹石粉体的热处理及其对基础油摩擦学性能的影响[J]. *石油炼制与化工*, 2013, 44(3): 71–74.
- ZHENG Wei, ZHANG Zhenzhong, ZHAO Fangxia, et al. *Petrol Process Petrochem*, 2013, 44(3): 71–74.

Influences of Antigorite and Wollastonite on Friction and Wear Behaviors of Polytetrafluoroethylene

WANG Chen^{1,2}, BAI Zhimin¹, YU Helong², YIN Yanli², SONG Zhanyong², WANG Shen^{1,2}, YANG Zhe^{2,3}
(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
2. National Key Lab for Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China;
3. School of Printing, Packaging and Digital Media, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Extended Abstract

Introduction Studies on introducing phyllosilicate minerals into polymers to improve their tribological properties can provide some ideas for the development of intelligent self-healing composite materials. Polytetrafluoroethylene (PTFE) is widely used as one of engineering materials and solid lubricating materials due to its good self-lubricating ability, thermal stability, corrosion resistance and machinability. However, the molecular bond structure of PTFE exhibits unique slip characteristics during crystallization, making it prone to creep and resulting in a poor wear resistance. It is thus necessary for the modification of PTFE to improve the mechanical properties and tribological performance for engineering applications. The modification methods mainly include surface modification, blending modification, and filling modification. Recent studies indicate that the introduction of minerals such as serpentine, attapulgite, and sepiolite into PTFE can obtain PTFE-based composites with uniform mineral dispersion and excellent thermal stability, mechanical properties, and tribological properties due to the property of phyllosilicate minerals to intercalate monomer or polymer molecules. In this paper, antigorite and wollastonite minerals reinforced PTFE-based composites were prepared. The tribological properties of the composites were investigated, and the mechanism of the tribological properties improvement of PTFE caused by antigorite and wollastonite was discussed based on the worn surface analysis.

Methods Antigorite (Atg) was extracted from natural deposited serpentine mineral in Anshan, China. Wollastonite (Wl) was provided by Dalian Global Mineral Co., Ltd., China. Polytetrafluoroethylene (PTFE) was purchased from Shandong Dongyue Co., China. The phase structure, functional groups and thermodynamic behaviors of the mixed raw powders were characterized by a model D8 Advance X-ray diffractometer (XRD), a model Nicolet 6700 Fourier infrared spectrometer (FT-IR) and a model NETZSCH STA 449C simultaneous thermal analyzer (TG-DSC), respectively. The Shore hardness of the sintered composite samples was measured by a Shore hardness tester. The tribological properties of the composites were tested by a model Optimal SRV-IV ball-disc friction and wear tester. The 3D morphology, surface roughness and wear volume of the wear scars on the composites were determined by a model Olympus LEXT OLS4000 laser confocal microscope. The morphology and chemical composition of the worn composite and steel surfaces were examined by a model FEI Nova Nano SEM 450 field emission scanning electron microscope (FESEM) and an attached X-ray energy spectrometer (EDS). The chemical state of the major elements on the worn steel surface was analyzed by a model ESCALAB 250Xi X-ray photoelectron spectrometer (XPS).

Results and discussion Compared to pure PTFE, the peak intensity of composite materials with different components obtained by adding minerals is reduced. The possible reason is that the addition of minerals hinders the nucleation and crystallization of PTFE, leading to a decrease in the crystallinity. In addition, no chemical reaction occurs during the process of introducing serpentine and wollastonite into PTFE by a pressureless sintering technology.

The powders of antigorite and wollastonite are evenly dispersed in PTFE, with slight aggregation of antigorite. The mineral particles are tightly bound to the PTFE matrix, and there are no obvious defects such as pores and cracks in the composite. The average friction coefficient and wear volume of PTFE-based composites with simultaneous addition of 10% (in mass fraction) antigorite and 20% wollastonite are reduced by 44.2% and 71.4%, respectively, compared to pure PTFE. The composites exhibit excellent tribological properties due to the reinforcement of PTFE by minerals and the formation of a tribo-layer on the dual steel surface, which has high hardness and self-lubricating properties. Compared with the addition of a single antigorite, the addition of

wollastonite minerals lowers the phase transition temperature of antigorite and promotes the formation of the tribo-layer, which has a good synergistic effect on the improvement of the tribological properties of the composites.

Conclusions The mineral reinforced PTFE composite material was obtained *via* introducing antigorite and wollastonite minerals into PTFE and pressureless sintering, which had a dense structure, a uniform distribution of reinforcements, and an increased Shore hardness (from 11.5% to 23.7%), compared to pure PTFE.

Single addition of antigorite could improve the wear resistance of PTFE and increased the frictional stability, while the simultaneous introduction of antigorite and wollastonite could improve both the anti-wear and friction reducing properties of PTFE. The average friction coefficient and wear volume of (10Atg+20Wl)/PTFE were reduced by 44.2% and 71.4%, respectively, compared to pure PTFE.

The improvement of the tribological properties of mineral containing PTFE was attributed to the strengthening effect of minerals on the polymer and the formation of a tribo-layer with high hardness and self-lubricating properties on the dual surface. Compared with the addition of single antigorite, the simultaneous addition of wollastonite reduced the phase transformation temperature of antigorite, and promoted the formation of tribo-layer on the worn surface, thus having a good synergistic effect.

Keywords antigorite; wollastonite; polytetrafluoroethylene; tribolayer; friction and wear