

聚合物复合改性无铅三层复合材料摩擦学研究

摘 要

随着三层复合材料在机械工程各领域的广泛的应用，对其性能的要求也更为苛刻，既要其摩擦学性能不断提升，又要求材料的无铅环保性。在这一背景下，本课题展开了聚合物复合无铅 PTFE 三层复合材料的研究。通过前期的实验筛选，确立以 FM12 这一明显改善 PTFE 三层复合材料亲油性能的聚合物填料为研究主体，对其与其它改性材料和固体润滑剂的复合作用进行了比较全面的研究探讨。

在研究工作中，我们首先运用 PTFE 三层复合材料生产工艺技术，制备出合格的摩擦磨损实验样品，利用 HDM-20 端面摩擦磨损试验机，模拟实际工况中干摩擦、预浸油边界摩擦和浸油润滑条件进行了摩擦磨损实验，并通过光学显微镜和扫描电镜进行试样的磨损表面特性分析，结合摩擦学试验结果探讨了不同配方材料的摩擦磨损机理，得出了以下几点有益的结论：

1. FM12 和 PPTA 复合使用，可以使改性 PTFE 三层复合材料获得性能的互补加成效果，与两种聚合物材料单独填充相比，其减摩耐磨性能和承载能力可以得到显著提升。

2. 二硫化钼能大幅提高含 FM12 改性三层复合材料的耐磨性及油润滑的减摩性能和承载能力，而加入石墨不能明显改善此类复合材料的减摩性能，还会导致磨损量明显增大。

3. 掺杂稀土元素一般可以改善三层复合材料各组分之间的结合性能，减少或避免摩擦表面龟裂纹的产生，改善摩擦表面的光整性，有利于提高复合材料的减摩耐磨性能。但是对于 FM12 改性材料，稀土化合物的加入会产生负面作用。

4. 采用聚合物 PI-MS10、FM12 和 PPTA 的三元改性，可以使三层复合材料的综合摩擦磨损性能达到最优化效果，在保持 FM12 类复合材料优异的油润滑减摩耐磨性能的同时，也显著提高了其在干摩擦时的减摩自润滑效果和承载能力，为这类三层复合材料的工业应用创造了良好条件。

关键词：PTFE PI FM12 稀土氧化物 复合改性 三层复合材料 摩擦磨损

Study on the tribological properties of the Lead-free three-layer Composites modified by Polymers

ABSTRACT

Currently, the three-layer composites have been widely used in various fields and the requirements of the properties become more and more critical. It not only needs fine terminological properties of the three-layer composites, but also needs leadless or lead-free materials. In the background, the issue enters into the study of the polymer modified Lead-free PTFE three-layer composites. Through pre-screening experiments, FM12 modified fillers, which improve the lipophilic properties of the composites, are the research subjects. Moreover, there will be a comprehensive study of the composite effects on the other modified fillers and solid lubricants.

In the research work, qualified friction and wear experiment samples are first be prepared by using the production technology of PTFE composite. The experiment simulated actual conditions with dry friction, oil boundary friction and full oil conditions. The specimen wear surface characteristics are observed by optical microscopy and scanning electron microscopy. And combined with the tribological experimental results, we discuss friction and wear mechanisms of the formulation materials. The useful conclusions are as follows:

1. The complex use of FM12 and PPTA can make the three-layer composites of PTFE get complementary of the performance. Compare with separate filling two kinds of polymer materials, it is in favor of reducing friction and improving wear resistance.

2. To the modified three-layer composite, molybdenum disulfide can greatly improve the wear resistance, and reduce friction performance in the oil-bearing working conditions. The graphite can not obviously improve the friction and wear property of FM12 modified composite. Then it will make the wear volume increase significantly.

3. The rare earth elements can obviously improve the interface properties among the components of the composites. However, to FM12 modified materials, the rare-earth compounds obviously weaken the pro-oil and anti-wear bearing

capacity of the original recipes materials.

4. Filling PI-MS10 obviously improves the friction and wear property of FM12/PPTA modified materials in the conditions of all. At the same time, it inherits the fine characteristics of reducing friction and resistant wear, when the original recipes containing FM12 are in the oil-rich conditions. The results show that it created favorable conditions in industrial applications for such three-layer composite materials.

Key words: PTFE; PI; FM12; rare earth oxides; three-layer composite; friction and wear property;

致 谢

本文是在焦明华导师的悉心指导下完成的，在论文选题、方案构思、工作实施以及论文撰写的整个过程中，无不浸透着导师的大量心血。导师渊博的学识、严谨的治学态度、废寝忘食的工作精神和高尚的人格情操都给我留下了深刻印象，将使我终生受益并激励我在人生的道路上勇往直前。在生活上，导师也给了我无微不至的关怀和巨大的帮助，使我深受感动。在此谨对恩师的不倦教诲和辛勤培养致以崇高的敬意和衷心的感谢！

感谢尹延国老师、俞建卫老师、解挺老师、田明老师、刘焜老师、胡献国老师、孟培怀老师给予我的谆谆教诲。摩擦学研究所的领导和老师给我提供了那么优越而和谐的学习平台和氛围，不但让我增长了知识，拓展了视野，也让我深切地感受到在所里如同大家庭一样的温馨与和睦。再过二十年我们来相会，摩擦所也必将是我们的心灵宿地。

感谢龚正、许振兴、闫照明、邢大淼、焦祥楠、罗振山等同学在课题的研究和实验工作中给予的帮助，同窗三载，互相帮助，互相学习，共同进步，结下了深厚的友谊；还有师弟苏柏万、孙龙，师妹邱婷等，在此一并表示感谢。我将永远怀念和他们一起在摩擦学研究所度过的美好时光。

在此，要特别感谢合肥波林新材料有限公司对本课题的大力支持。

我还要感谢我的多位好朋友，在工大和他们一起度过的愉快的求学生涯将给我留下终生美好的回忆。

最后，我要特别感谢我的父母和亲人，是他们的不断鼓励和关怀支持着我度过了在工大的求学生涯，我将永远铭记在心。

插图清单

图 1-1 三层复合材料的组织结构	4
图 2-1 PTFE 基三层复合材料生产工艺流程	7
图 2-2 烧结温度随时间的变化关系	8
图 2-3 摩擦磨损试验机及试样装夹机构	11
图 2-4 实验上下试样接触示意图	12
图 2-5 逐级加载实验加载方案	13
图 3-1 不同含量 FM12 填充材料干摩擦实验结果	16
图 3-2 不同含量 FM12 填充材料预浸油摩擦实验结果	16
图 3-3 不同含量 FM12 填充材料油润滑实验结果	17
图 3-4 FM12/PPTA 填充材料的综合对比实验结果	18
图 3-5 不同含量芳纶填充材料干摩擦实验结果	19
图 3-6 不同含量芳纶填充材料预浸油摩擦实验结果	20
图 3-7 不同含量芳纶填充材料油润滑实验结果	20
图 3-8 不同固体润滑剂填充材料干摩擦实验结果	21
图 3-9 不同固体润滑剂填充材料预浸油摩擦实验结果	21
图 3-10 不同固体润滑剂填充材料油润滑实验结果	22
图 3-11 PI/FM12 复合填充材料干摩擦实验结果	23
图 3-12 PI/FM12 复合填充材料预浸油摩擦实验结果	24
图 3-13 PI/FM12 复合填充材料油润滑实验结果	24
图 3-14 聚合物复合优化材料与含铅材料的逐级加载实验对比	25
图 3-15 聚合物复合优化材料与含铅材料的定载荷实验对比	26
图 3-16 聚合物复合优化材料与含铅材料的定载荷实验磨损形貌	27
图 4-1 FM12 改性材料的磨损表面	28
图 4-2 PPTA 复合材料的磨损表面	29
图 4-3 FM12 和 PPTA 复合填充材料的磨损表面	30
图 4-4 FM12 含量变化时材料的干摩擦磨损表面	31
图 4-5 FM12 含量变化时材料的油润滑磨损图片	32
图 4-6 不同含量 PPTA 改性材料的摩擦表面	33
图 4-7 石墨和 MoS ₂ 变化时 FM12 改性材料的磨损表面	34
图 4-8 不同 PI 改性配方的磨损表面	35
图 4-9 不同型号 PI 与 FM12 复合改性材料的干摩擦磨损表面	36
图 4-10 不同型号 PI 与 FM12 复合改性材料的油润滑磨损表面	36
图 5-1 稀土氧化物对含铅配方干摩擦性能的影响	39

图 5-2 稀土氧化物对含铅配方预浸油摩擦性能的影响.....39

图 5-3 稀土氧化物对含铅配方油润滑性能的影响.....40

图 5-4 稀土改性含铅试样干摩擦实验表面形态.....41

图 5-5 稀土化合物对含 PI 配方干摩擦性能的影响.....41

图 5-6 稀土化合物对含 PI 配方预浸油摩擦性能的影响.....42

图 5-7 稀土化合物对含 PI 配方油润滑性能的影响.....42

图 5-8 稀土改性 PI 配方干摩擦实验表面形态.....43

图 5-9 稀土化合物对含 FM12 材料干摩擦性能的影响.....44

图 5-10 稀土化合物对含 FM12 材料预浸油摩擦性能的影响.....44

图 5-11 稀土化合物对含 FM12 材料油润滑性能的影响.....45

图 5-12 稀土改性 FM12 配方干摩擦及油润滑实验表面形态.....46

表格清单

表 3-1 PTFE 基三层复合材料的主要制备原料.....14

表 3-2 不同含量 FM12 配方组分.....15

表 3-3 不同含量 PPTA 配方组分.....18

表 3-4 石墨、二硫化钼填充配方组分.....20

表 3-5 PI/FM12 复合配方组分.....23

表 5-1 稀土填加时配方的主要组分.....38

第一章 绪 论

1.1 聚合物复合材料概述

聚合物材料相对于传统材料,如各种金属材料、水泥、玻璃而言起步较晚,但其发展速度及应用的广泛性却大大超过了传统材料。聚合物基复合材料是指由聚合物材料作为复合材料基体或分散质的材料。目前应用广泛的聚合物基体工程材料主要有聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、聚苯硫醚(PPS)、聚醚醚酮(PEEK)、聚砜(PSU)、环氧树脂(EP)、酚醛树脂、聚酯树脂等。由于聚合物可以与各种材料如金属、非金属、各种粒子、各种纤维等填充体进行复合,组成多元复合材料,所以聚合物为基体的复合材料已成为复合材料中品种最多、产量最大的一大类,应用与人类生活的各个方面^[1-6]。

在机械工程应用领域聚合物复合材料中各填料的填充作用主要在于:1)提高基体材料的强度、刚度、硬度等力学性能;2)提高基体材料的减摩、耐磨等摩擦学性能;3)改善基体材料的耐腐蚀性能及扩展材料的使用温度范围等。通过填料改性,提高复合材料的综合性能、工作可靠性和使用寿命。在实际应用中,可根据应用需求选择合适的基体与填料进行复合制备^[7-9]。

1.2 聚合物自润滑复合材料的摩擦学研究

摩擦学(Tribology)是研究作相对运动的相互作用表面及其有关理论和实践的科学技术,是摩擦、磨损和润滑的总称。它是一门涉及物理化学、材料学、表面工程学、数学、机械学、力学、热力学等学科的高度交叉综合的边沿学科。摩擦学研究的目的就是采用润滑、材料设计等手段,实现对摩擦和磨损的控制和利用^[10-12]。

为了满足聚合物复合材料在各种工况下的应用需要,研究人员对聚合物及其复合材料进行了大量的研究并取得了长足的进步。一些工程塑料在实际应用中已经逐步呈现出取代金属材料的趋势,如用塑料制成的齿轮、轴承、金属切削机床的滑动导轨、人造关节等等^[13]。这些聚合物材料在整体系统中的运行状况,主要取决于材料的摩擦学性能。随着聚合物复合材料在机械工程中日益广泛的应用与逐步推广,对其摩擦学性能的要求越来越苛刻。因而人们非常关注聚合物复合材料摩擦磨损性能的研究,希望可以获得性能优异、符合使用要求的产品。

同金属及无机非金属材料相比,聚合物材料具有特殊的摩擦学特性。聚合物材料的优点在于减摩性能好、加工简单、耐腐蚀性能强等。聚合物材料与金属材料接触时顺应性好,容易在接触表面形成一层低摩擦作用的转移膜。另外,其切削成形及注塑成形容易,生产成本较传统材料大幅降低。聚合物材料的缺

点在于冷变形大、耐热性不好、耐磨性能相对较差。由于聚合物材料在摩擦磨损过程中会引起材料的损失及材料表面局部温度的升高,使得聚合物材料的各种性能下降,加速其产品的失效过程^[14-20]。因此,为了改善聚合物复合材料的综合使用性能,许多学者对聚合物复合材料的摩擦磨损性能及其作用机理进行了大量的研究探讨。Tanaka^[21]研究了湿度和速度对PTFE摩擦学性能的影响,发现其摩擦学性能随温度的变化较小,只是当温度达到熔点时磨损率会有很大的变化。万媛媛等^[22]在面接触摩擦磨损试验机上考察了PTFE三层复合材料的摩擦磨损性能,结果表明,PTFE三层复合材料在与对偶钢件摩擦时,在摩擦界面上发生了界面迁移现象,导致对偶件表面形成了一层转移膜。Bazhenov^[23]研究了刚性粒子对聚合物断裂模式的影响,表明随着粒子含量的增加,工程的拉应力呈线性降低趋势。这些理论研究为聚合物自润滑复合材料配方的设计研究提供了一定的理论指导,但还没系统的准确控制聚合物摩擦磨损的法则^[24]。

为了研究方便,一般将聚合物自润滑复合材料的组成划分为以下几个部分: 1) 基体,聚合物复合材料中通常有一相为连续相,该相的份额一般最大,材料制备的工艺一般按照基体材料的性能来确定。通常情况下,某种聚合物在以它的物理化学性能来制定制作工艺时,即为聚合物复合材料的基体,在以别的聚合物为基体时,该聚合物材料也可作为辅助填料加入到基体中去来获得性能的改善; 2) 固体润滑剂填加相,一定含量的固体润滑剂在聚合物自润滑材料中能有良好的减摩作用,如石墨, MoS₂等; 3) 增强基,大部分的聚合物基体材料都有良好的强韧性及减摩性能,但是耐磨性一般都较差,因此有必要在复合材料中加入某些耐磨性能好,且与基体结合性能优异的填料,如各种粉末填料(金属粒子,无机金属化合物,陶瓷粒子等)和纤维(CF, GF, AF等)等; 4) 改性组元,其它能够明显改善复合材料综合性能的填充材料,我们统称改性组元,其对材料的改性机理因不同的填料而不尽相同,因此改性组元的作用机理研究较为复杂,只能针对所填加的材料做系统的实验分析,从中找出某些规律。

在聚合物自润滑复合材料摩擦学研究领域,提高材料摩擦学性能的手段主要有:

(1)在聚合物中填加固体润滑剂(MoS₂, 石墨等),如Chen^[25]和Risdon等^[26]指出,MoS₂的加入改善了聚酰胺和聚四氟乙烯的耐磨性;Lancaster^[27]发现MoS₂主要作用是降低聚酰胺的摩擦系数。黄承亚等^[28]研究表明石墨/二硫化钼的加入使聚苯酯/PTFE复合材料的摩擦系数增加,磨损体积减小,耐磨性显著提高,同时也改善了复合材料的力学性能。

(2)添加各种增强填料(金属粒子,无机金属化合物,陶瓷粒子等)和纤维(CF, GF, AF等),A. C. McGee等^[29]研究了不同取向情况下石墨纤维增强聚酰胺和聚苯硫醚的磨粒性能,发现三种取向的磨粒大小顺序为:N(Normal)方向<P(Parallel)方向<T(Tangential)方向。田秀等^[30]发现纳米Ni与纳米Cu均能增加

Ekonol / PTFE 复合材料的摩擦系数并降低磨损率。S. Bahadur^[31]等指出 CaO、CaS 的添加明显减少了尼龙复合材料的磨损量,但 CaF₂ 的加入会增大复合材料的磨损。张招柱^[32]等研究表明 K₂Ti₆O₁₃ 晶须、碳纤维和玻璃纤维虽增大了 PTFE 材料的摩擦系数,但可将 PTFE 的磨损量降低 2 个数量级。

(3) 添加改性组元,其中聚合物作为改性组元添加到基体材料中的研究最为广泛。赵普等人^[33]研究了 Ekonol 和 PI 作为改性组元填充 PTFE 基复合材料的摩擦学性能,结果表明 Ekonol 对复合材料摩擦学性能有重要影响,其不但可以增加材料的抗磨性,而且可以有效降低材料的摩擦系数;PI 的加入可以有效增加转移膜与对偶之间的结合力。蔡立芳等^[34]发现当聚苯酯与 PTFE 的质量比为 5:100 时,复合材料的热扩散率可达 2.646 mm²/s,导热性能显著提高,耐磨性提高了 20 倍。聚苯酯改性 PTFE 的摩擦磨损性能虽明显改善,但力学性能却有所下降。有研究表明某些无机粉末少量添加到聚合物复合材料中使得材料的性能发生了很大的变化。上海交大的程先华等发现通过对某些纤维进行稀土表面处理可以改善其与 PTFE 基体之间的界面结合力^[35-38]。章明秋等^[39]发现填充纳米 Al₂O₃ 可以显著降低环氧树脂的摩擦系数和磨损率,对纳米 Al₂O₃ 微粒表面进行偶联剂改性处理可以进一步改善填充复合材料的摩擦磨损性能。

在聚合物基自润滑复合材料的摩擦磨损性能探讨中,实验条件的影响的研究也至关重要:杨学宾等^[40]研究了滑动速度和正压力对三种 PTFE 自润滑材料摩擦系数的影响,结果表明,普通填充 PTFE 摩擦系数最小值出现在 2.5~3.5 m/s 的速度范围内,正压力较大时,C/C+PTFE 的摩擦系数低于 30%碳纤维增强 PTFE。王强等^[41]研究了在水润滑条件下不同含量的 MoS₂、碳纤维及 Al₂O₃ 填充 PTFE 基复合材料与不锈钢配副时的摩擦磨损性能,结果表明,在水润滑条件下复合材料具有优良的摩擦磨损性能。

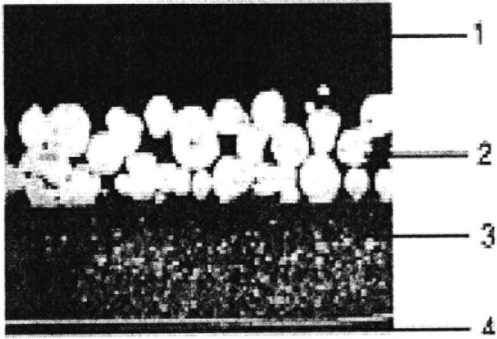
综上所述,向聚合物基体中加入固体润滑剂、增强填料及各种改性组分来改善复合材料的摩擦磨损性能,并通过各种模拟工况实验条件来考察改性聚合物材料的实际使用性能要求,对于聚合物复合材料在机械工程中的广泛运用,创造了良好的条件。

1.3 PTFE 基三层复合材料概述

1.3.1 三层复合材料的特点

三层复合材料是一种在机械工程中获得了广泛使用的聚合物-金属复合轴承材料,其典型结构如图 1-1 所示,以冷轧钢板为基体,中间层烧结了一层球形青铜粉,表面复合一层减摩自润滑聚合物基复合材料。金属基体赋予三层复合材料足够的强度、刚性和承载能力;减摩树脂在施压下嵌入到铜粉层孔隙中,通过机械嵌合作用与金属基体构成牢固的结合。三层复合材料表层聚合物具有优良的减摩自润滑特性,在滑动支承制品场合有着广泛的应用前景。三层复合

材料的摩擦磨损过程有以下特点：三层复合材料的表面塑料层很薄（一般小于0.1mm），经过一段时间的跑合阶后，在对偶面上形成高度取向的转移膜，并且较软的表面树脂层被磨去，裸露出过渡层的青铜颗粒硬质点承受压力负荷（当然青铜本身也是很好的滑动轴承材料，具有很好的摩擦磨损性能）；同时由于表层聚合物的膨胀系数比金属大，



- 1、聚四氟乙烯与填料混合物
- 2、球形青铜粉
- 3、钢背
- 4、电镀层

图 1-1 三层复合材料的组织结构

在摩擦热及工作载荷的作用下铜粉周围孔隙中的聚合物复合材料不断被挤入摩擦面，使整个工作过程保持持续稳定的良好摩擦磨损状态。经过长期的运转和损耗，表面裸露铜粉面积越来越大，直至三层复合材料的自润滑能力慢慢减弱，材料的摩擦磨损状态逐步恶化并最终失效^[42]。正因为三层复合材料摩擦磨损过程的这些特点，使其与普通聚合物基复合材料的摩擦磨损机理不尽相同，也赋予三层复合材料的表层聚合物基改性塑料层的研究思路与普通聚合物基复合材料相比有着自己独有的特点。

三层复合材料与普通聚合物基复合材料研究的基本内容相同，都是聚合物复合材料配方及其制作工艺的研究，但是三层复合材料由于表层聚合物的底面即是多孔状金属基体，它赋予三层复合材料足够的强度、刚性和承载能力。因此，在表层聚合物材料的研究过程中，其本身承载能力的要求相对较低，相比于普通聚合物材料，主要考虑的是减摩自润滑能力和耐磨特性。三层复合材料大都作为滑动轴套及轴瓦材料使用，其材料后期的钣金加工较多，因此要求表层聚合物复合材料还具有较好的韧性。由于轴瓦轴套等轴类摩擦副元件的运用场合涉及无油、少油、含油等各种工况条件，因此，三层复合材料的摩擦磨损性能研究也涉及到各种工况条件下的实验研究，以符合实际的工况要求。

1.3.2 PTFE 基三层复合材料研究现状

根据表面层减摩树脂的不同，三层复合材料主要分为两大类：I 型材料是以改性 PTFE 为表层材料制成的 PTFE 基三层复合材料，国外称 DU 材料。II 型材料以聚甲醛基树脂为表层材料，国外称 DX 材料。两大类三层复合材料，表层树脂基体不同、生产工艺、摩擦学性能和用途也各有特点。I 型材料的表层复合材料最初由铅粉和 PTFE 复合而成，为了进一步改进该材料的减摩耐磨性能，后续研究者进行了大量的配方研究及制作工艺的改进工作，通过在 PTFE

基体中填加各种不同的固体润滑相和增强基填料以及改性填料, 包括碳纤、玻纤、石墨、二硫化钼、金属和金属氧化物粉末、以及其它聚和物材料等, 探讨摩擦磨损机理, 不断改善三层复合材料的摩擦学性能、扩展材料的运用范围, 以满足机械工业技术发展的苛刻要求和复杂需求^[43]。笔者认为目前改性 PTFE 三层复合材料的研究方向及目标有以下几个主要方面: 1、摩擦系数要尽量小。2、耐磨性好, 使用寿命长, 适合在无油润滑下工作, 降低维护和保养成本。3、抗压强度高, 导热性好, 工作温度范围宽泛。4、表层聚合物复合材料要有一定的弹塑性和柔顺性, 跑合性好, 不损伤对偶材料, 若 PTFE 三层复合材料轴承允许使用较低硬度的轴, 可减少轴类零件的加工难度和生产成本。5、要求热胀系数小, 尺寸稳定, 适合于较高精度要求的机械配合^[44-49]。

对于 PTFE 基三层复合材料的研究, 要考虑到三层复合材料特殊的多层结构及其对摩擦磨损过程的影响, 既源自于普通 PTFE 基自润滑复合材料又要考虑到自身的特点。目前 PTFE 基三层复合材料的研究也是从填料的变化及实验条件的变化两个角度来进行研究的。吴良奎^[42]以 PTFE 基三层复合材料为研究对象, 考查了石墨、二硫化钼、聚苯酯和 CaF_2 单独添加及混合添加对 PTFE 基三层复合材料摩擦磨损性能的影响, 研究了多种填料协同作用能一定程度的提高材料的摩擦磨损性能, 结果表明, 5% 的 CaF_2 有助于提高材料的亲油储油性能, 从而起到减小摩擦的作用; 石墨、 MoS_2 和 Ekonol 及石墨、 MoS_2 、 CaF_2 同时填加时材料的摩擦系数比其单独作用和石墨、 MoS_2 两者同时作用时略微大一点, 但材料的磨损量减小很多, 说明填料复合填加的研究非常有意义。温丹丹等^[50]在研究无铅三层复合材料时将 PI、PPS、PEEK 分别加入到三层复合材料中, 结果发现 PI 比 PPS、PEEK 的增强效果要好, 其中, PI 含量为 20% 的无铅 PTFE 三层复合材料摩擦磨损性能最好。杨文娟等^[51]在不同的环境温度和湿度条件下研究了改性 PTFE 三层复合材料的摩擦磨损性能。结果表明, 随着试验温度的提高, 热应力与摩擦接触应力的协同作用促进了润滑膜的氧化、开裂、破损和脱落的进程, 润滑减摩性能变差; 试验温度的提高; 湿度对含 PI 改性的材料影响较大, 由于 PI 的耐湿热性使湿度增加时磨损程度降低。

目前已有不少学者对三层复合材料进行了研究, 也获得了许多瞩目的成果, 但也存在面临着一个重大问题, 就是现有的优良配方大都含有金属铅。由于铅具有软金属的特点同时又是一个很好的润滑剂材料, 其对硬物的顺应性和抗磨极压特性^[52], 在三层复合材料中能发挥很好的减摩自润滑性能。但铅是有毒材料物质, 易对环境造成污染。随着人类环保意识的日益增强, 目前国际社会已对含铅材料的使用作出了严格的限制, 在涉及人民生活的很多领域, 含铅材料已经在逐步停止使用。而在缺少了铅这一 PTFE 基三层复合材料的传统配方中最原始的主要填料, 会使得三层复合材料的摩擦磨损特性和综合使用性能明显降低^[50,53]。因此迫切要求无铅三层复合材料配方的研究有所突破, 以达到或超

过典型含铅配方，为三层复合材料的拓展应用创造良好的条件。此外，由于三层复合材料特殊的多层结构特点，摩擦磨损过程中表面塑料层与铜粉层之间的承载分配是体现其特有性能的关键，也使得不同配方在各工况下的相对优劣关系不尽相同。譬如干摩擦条件下，改性复合材料自身的减摩耐磨性能是各配方性能差异的根本原因；预浸油条件下，除了材料本身的减摩耐磨性能，改性材料与润滑油之间的亲和性减摩耐磨性能也有着重要的影响；而油润滑条件下，润滑油与表层材料之间的协同性直接影响着摩擦界面转移膜的质量和摩擦学特性。针对三层复合材料的研究如果不在充油、缺油及干摩擦条件下全面的综合考察其摩擦学性能，则很难满足工程使用的个性化需求。

1.4 本课题研究的主要内容和意义

目前各研究学者主要是通过填料种类及含量的变化改性针对 PTFE 三层复合材料应用研究中的问题，本文将注重于无铅环保型三层复合材料改性研究。在前期工作的基础上，以 PTFE 为基体，重点考察几种聚合物材料组分的添加对无铅三层复合材料减摩耐磨的摩擦磨损性能的改造和作用机理，特别是通过填料的优化使其摩擦学性能达到或超过无铅三层复合材料性能的研究备受关注。同时还要探讨小组分固体润滑剂如石墨、二硫化钼以及稀土元素对于此类三层复合材料摩擦磨损性能的影响。以某成熟含铅配方的摩擦磨损性能为标杆，以期通过我们的研究，通过系统的实验分析，指导进行三层复合材料配方的组合设计和筛选优化，达到无铅环保型三层复合材料使用性能的显著提高，为高性能环保型三层复合材料轴承产品的拓展应用提供基础和保证。

本论文共分六章，各章的内容安排如下：

第一章 绪论部分，主要对聚合物基自润滑复合材料及其摩擦学现状和本课题的主要内容和意义做了简要阐述。

第二章 复合材料的制备及实验技术，主要阐述了填料选择及配方设计、复合材料的制备工艺和本研究的实验方法。

第三章 聚合物改性填料对三层复合材料摩擦学性能的影响，主要以聚合物的填加为主线，研究改性材料的摩擦学特性，并进行配方性能优化。

第四章 聚合物改性填料的磨损机理研究，主要结合摩擦磨损试样表面的磨痕微观照片分析材料的摩擦磨损机理，探讨各填料的作用机理及相互的影响。

第五章 稀土氧化物对三层复合材料摩擦学性能的影响，主要探讨稀土氧化物对于聚合物改性三层复合材料减摩耐磨性能的影响，及其作用机理。

第六章 总结展望，对本课题的研究成果进行归纳总结，并提出研究的不足和有待完善的问题，对后续的研究进行了分析。

第二章 改性复合材料制备与实验技术

2.1 改性填料的选择

2.1.1 填料的分类

PTFE 基三层复合材料相对于传统材料具有很多其特有的优异性能，其摩擦磨损性能的提高主要是通过不同填料的改性研究进行。为了在前人工作的基础上更好的开展我们的研究工作，我们将 PTFE 基三层复合材料的表层聚合物组织结构分解，并进行科学的分类：1) 基体部分，即 PTFE，它在复合材料中以连续相的形式存在，其他各种填料都要以它为本体紧密均匀的分散在其周围以发挥填料的摩擦学特性；2) 增强基，PTFE 具有良好的减摩性能，但是力学性能和耐磨性能较差，因此有必要在复合物中加入某些耐磨性能好，且与基体结合性能优良的填料来进行增强改性，如各种粉末填料(金属粒子，无机化合物，陶瓷粒子等)和纤维(CF, GF, AF 等)；3) 固体润滑剂填加相，当有了增强相以后，有时加入少量的固体润滑剂如 Gr、MoS₂ 之类使之分散在增强相和 PTFE 基体之中，能够使复合材料获得高耐磨性能的同时又使材料保持良好的减摩性；4) 改性组元，为了研究具有系统性，我们将上述填加理由以外的原因加入到 PTFE 三层复合材料中的填料统称改性组元，一般是利用所加填料特殊的物理化学性质，要求使其自身的特殊性能在复合材料中充分展现，又不影响复合材料各方面的技术要求。增强基及固体润滑剂的使用在 PTFE 基三层复合材料中已较成熟，因此我们着重以几种聚合物改性填料对 PTFE 基三层复合材料的影响为研究的主线，在研究的过程中结合增强基和固体润滑剂的变化，以期全面的了解所加改性填料在三层复合材料中的作用。

2.1.2 填料的初步筛选

聚合物芳纶材料能在温度范围为-196℃ ~ 204℃下连续使用，在 560℃高温下不分解、不熔化。对位芳纶（PPTA）最显著的特点是耐高温、高强度、高模量以及高耐磨性能，其强度是玻纤的 3 倍、高强尼龙工业丝的 2 倍；模量是优质钢材或玻璃纤维的 2~3 倍、高强尼龙工业丝的 10 倍^[54]。在本课题研究的初期阶段，我们通过关于 PTFE 基复合材料的研究成果的总结，在初步选择纳米 Al₂O₃、CaF₂、液晶高分子聚合物（LCP）、稀土氧化物、FM12 粉末、PI、磷化铁、MCA 阻燃剂等多种填料填加到某含芳纶增强 PTFE 基体的配方中进行实验筛选，通过对初步实验的对比分析，筛选出具有一定研究价值的改性填料再做进一步的系统研究。

经过初步的填料实验筛选，我们发现 FM12 粉末、聚酰亚胺（PI-MS10）及稀土氧化物等作为改性填料填加到 PTFE 三层复合材料中有一定的深入研究价值，并作为本文实验研究的主要组元材料：

1) FM12 粉末, FM12 是一种芳香族聚合物, 与其它材料较强的混配结合强度及耐热性能, 能与常用的无机有机材料相容。因此, 我们设想利用其混配相容性, 能够很好的将 PTFE 三层复合材料中多种填料紧密联系在一起, 并发挥各自的优点。而实验结果也表明, 填加 FM12 后, 三层复合材料的预浸油边界润滑下与干摩擦比较, 摩擦磨损性能大幅提高, 呈现了优越的亲油性能。

2) 聚酰亚胺 (PI), PI 对三层复合材料的改性研究, 已有过大量的研究, 但是由于 PI 型号的不同, 可能对其改性复合材料的影响很大, 为了找出其中的某些规律, 对不同型号 PI 改性 PTFE 基三层复合材料的研究很有必要。

3) 稀土氧化物, 有研究表明稀土表面处理玻璃纤维/碳纤维可以改善其与 PTFE 基体之间的界面结合力, 并将 PTFE 复合材料的拉伸性能提高了 50%以上^[38], 在我们的研究中, 能否得到良好的效果也会令人期待。

2.2 PTFE 基三层复合材料的制备

三层复合材料的制备采用了特殊的多层复合工艺技术, 包括铜粉板的加工、表层材料的复合、烧结塑化等多道工序。本课题研究的 PTFE 基三层复合材料主要加工工序如图 2.1 所示。钢背材料一般采用 2mm 的低碳钢精轧钢板, 为了提高钢板与铜粉层之间的烧结附着强度, 特别电镀了一层小于 0.01mm 的铜。中间铜粉层使用无铅铜合金粉, 采用粉末冶金烧结工艺烧结到钢板上, 通过金属颗粒之间及与基体之间的局部熔合形成多孔骨架。高温烧结时为了避免空气氧化, 采用氨气分解产生的氢气氮气混合气体保护烧结, 待冷却到 150℃以下出炉, 以免空气氧化铜粉板。

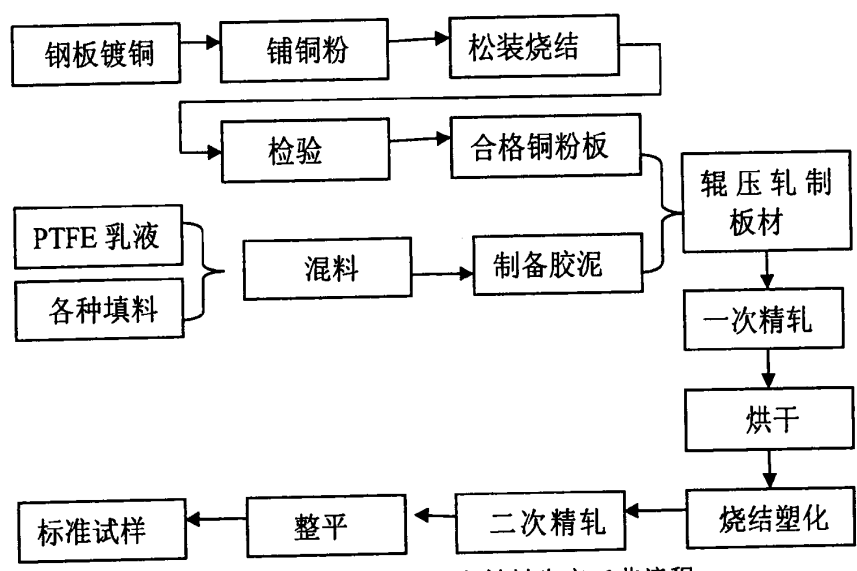


图 2.1 PTFE 基三层复合材料生产工艺流程

在表层自润滑材料复合时, 为保证板材表面聚合物减摩层与铜粉板结合牢

固，及表层聚合物材料组分的均匀致密性，我们先将各种填料混合均匀，再加入到 PTFE 乳液中混合均匀后收乳制成胶泥，再用轧机将胶泥辊压轧制到铜粉板上，经烘干、精轧、塑化烧结制成板材，冷却后整形下料制成标准试样。

本研究试样制备首先按配方给定比例称取填料(配方中各填料的含量均为该填料的体积百分含量)，在高速搅拌器上充分的搅拌以便各填料混合均匀，再将搅拌均匀后好填料与 PTFE 乳液混合，并加入适量的无水乙醇使填料和乳液的混合物迅速收乳成为胶泥状，等待铺装。

铺装时用手将胶泥较为均匀的涂抹在铜粉板上，通过轧机的辊轧使胶泥均匀的铺到铜粉板上。通过调节上下轧辊之间的间隙来调节压紧力以控制表面塑料层的厚度，调节时保证轧辊两端的间隙相同，以确保表面层铺装厚度的一致。在调节表面层厚度时，由于每一配方所制成的胶泥流动性存在差别，要经过多次试轧调节，以保证不同配方所做出的板材表面层厚度尽量一致。

铺涂好胶泥的板材要经干燥箱进行烘干，烘干温度一般控制在 200℃ 以内，既有利于快速除去表层胶泥材料的水分和有机溶剂，又不会造成底板裸露金属的明显氧化。板坯烘干后再用轧机进行一次精轧，以提高表层聚合物复合材料的致密性及与底板结合的牢固性。

精轧好的三层复合材料板坯的塑化烧结在合肥工业大学摩擦学研究所研发的 JHN-氮气保护烧结炉内进行。塑化烧结时采用程序控制分段加热的方法以防止升温过快而使表层塑料层开裂。烧结工序主要是使表层聚合物复合材料在高温下塑化后重整改性并与铜粉层牢固结合。PTFE 的熔点为 327℃，但由于它的流动性很差^[55]，在熔点温度时，塑料颗粒间并不能很好的互相渗透融合。因此为了达到良好的塑化烧结效果，实际烧结温度必须要大大高于 PTFE 的熔点温度，我们通过实验研究得到 PTFE 基三层复合材料烧结温度为 375℃ 时材料性能最佳，并且为了使 PTFE 能与底板均匀牢固结合，一般烧结时间要足够长。本研究中试样材料的烧结工艺如图 2.2 所示。

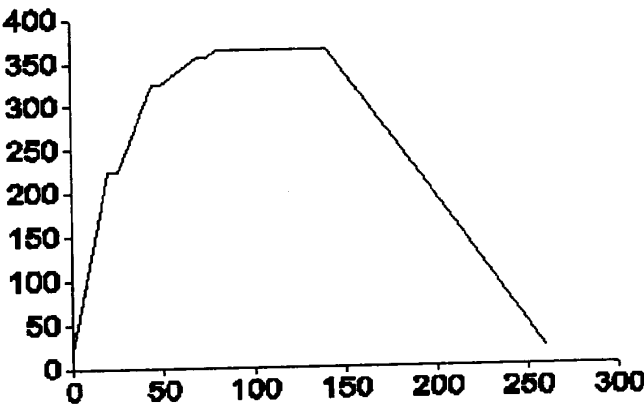


图 2-2 烧结温度随时间的变化关系

在制作稀土氧化物改性配方时,考虑到稀土改性的特殊机理及添加量非常很少,我们将稀土氧化物的添加分为直接掺杂及制成稀土卤化物溶液两种方式进行:1)直接掺杂方式,先将稀土氧化物加入到 PTFE 乳液中,在磁力搅拌器下搅拌 30 分钟,使稀土氧化物能均匀的与 PTFE 混合并粘附在一起,再放入其它填料搅拌均匀收乳成胶泥。具体工艺流程如下:

1. 将除稀土外的其他干粉经称料,混合,再用搅拌器搅拌均匀后待用;
2. 称得要求含量的乳液放入烧杯中,再将烧杯放在磁力搅拌器中央;
3. 启动磁力搅拌器,搅动乳液,搅动 1 分钟;
4. 向搅动的乳液中倒入要添加的稀土化合物粉,搅拌 30 分钟;
5. 倒入之前混好的混料,大约搅拌 3 分钟;
6. 取出烧杯,在加入助剂的同时用手工快速搅拌,制成泥状物时停止搅拌;
7. 用手取出,放入塑料袋中,封口待用;
8. 一段时间后,开始调试塑料层厚度,成型,烘干,制成板等待烧结。

2) 稀土溶液方式,将稀土氧化物溶解在稀盐酸中,制成稀土卤化物溶液,再计算出含 1 克 La_2O_3 及 Sm_2O_3 混合物的溶液体积,用量杯量取放入到 PTFE 乳液中与 PTFE 乳液一起搅拌均匀,最后放入其它填料混合均匀收乳成胶泥后使用。

本课题研究材料制备主要仪器设备如下:

- 1、天平(精度为 0.01g):称取填料;
- 2、高速搅拌机:混料;
- 3、磁力搅拌器:掺杂稀土时,充分搅拌使其与 PTFE 乳液混合均匀;
- 4、四辊轧机:铺装成型及后期精轧整形;
- 5、烘箱:烘干铺装好的原料;
- 6、网带式氢气保护烧结炉:烧制铜粉板;
- 7、氮气保护烧结炉:烧结塑化板材。

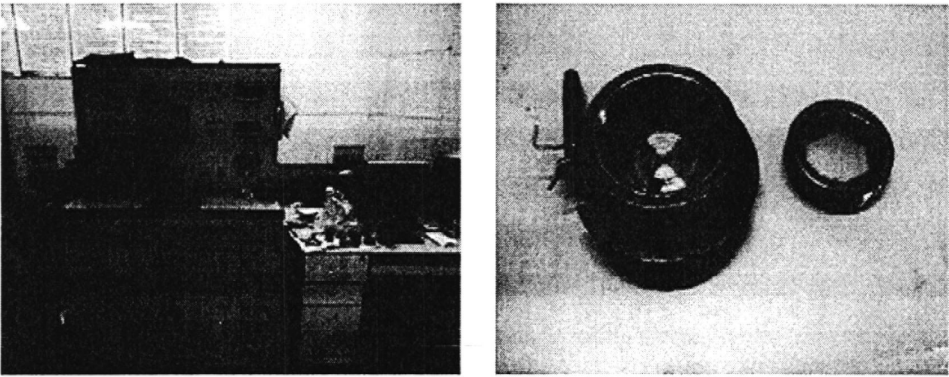
2.3 摩擦磨损实验方法

2.3.1 摩擦磨损实验机的介绍及实验注意事项

本研究的摩擦磨损试验是在合肥工业大学摩擦学研究所自行研制的 HDM-20 端面摩擦磨损试验机上进行的,试验机及试样装夹的腔体如图 2.3 所示。端面摩擦磨损试验机采用上试样旋转,下试样静止的端面接触滑动摩擦形式,可以在油润滑及干润滑条件下,通过对负荷、转速和上试样材料表面形貌的变化实现多种工况条件下的实验模拟;通过实验结束时间、温度及摩擦扭矩的设定,控制试样结束实验时的状态,便于对比分析实验材料的摩擦磨损性能。

在实验的过程中,电机转速由变频器控制,通过改变电机转速可得到需要的上试样转速(r/min),并通过计算得到实验平均线速度,计算中取上试样端

面圆环的中径 D_0 作近似计算 $V=(\pi*n*D_0)/60$ 。试验中产生的摩擦力通过一个力的传递机构作用到测量摩擦力传感器上，热电偶传感器插在腔体的底面孔中直接抵着下试样（三层复合材料）底面，这些数据最终都记录在实验电脑中以备实验分析。综上所述，HDM-20 端面摩擦磨损试验机满足对三层复合材料系统摩擦学实验的要求。

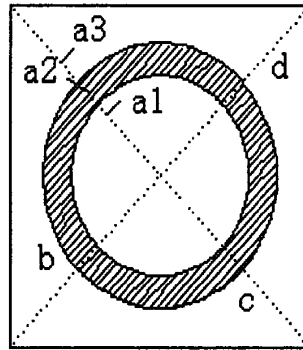
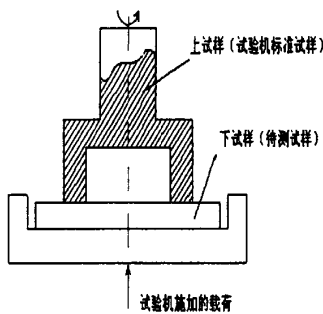


(a) HDM-20 端面摩擦磨损试验机 (b) 下试样装夹机构

图 2-3 摩擦磨损试验机及试样装夹机构

端面摩擦磨损试验机上下试样的接触方式如图 2.4 所示，本研究中上试样采用的是标准环形试样（内径 22mm，外径 30mm），材料为 45 号钢，HRC=45；下试样为三层复合材料试样，将前面烧结好的板材剪裁为边长 38mm 的正方形样块，实验时将下试样装夹在如图 2.3(b)所示的腔体内并将图 2.3(b)所示的内螺母 拧入腔体中，靠内螺母的预紧力将下试样与腔体固定在一起。为了保证每次实验前初始条件的一致性，每次试验前用上海砂轮厂生产的 W20 金相砂纸对上试样进行打磨抛光，这样可以去除上试样在上一个实验中所留下的转移膜等残留物。同一个试样重复做至少 3 次实验，取其平均值。每次实验结束后，将试样夹具冷却至室温后再进行下个实验，尽量减少初始温度对实验结果的影响。

由于三层复合材料摩擦磨损实验后，磨痕一般较为明显，其深度在一般千分尺可测范围内，且相对容易测量，故本研究中我们用磨痕深度来表示磨损量的大小。采用精度为 0.01mm 的壁厚千分尺来测量磨痕深度，测量前用丙酮棉球将试样磨痕表面擦洗干净以避免杂质落入磨痕表面影响测量结果。下试样磨痕如图 2.4(b)所示，图中阴影部分为试样的磨痕。为了测量准确，取 a、b、c、d 四个沿圆周均匀分布位置进行测量，分别测量这四个位置的磨痕深度，然后取平均值。对每一位置的磨痕深度，沿半径方向测量 3 点。则 a 点处磨痕深度 $h = (a_1+a_3)/2 - a_2$ 。



(a) 上下试样的接触剖面图 (b) 试样接触面俯视图及下试样磨痕示意

图 2-4 实验上下试样接触示意图

2.3.2 实验工况的确定

1. 润滑条件

为了全面研究改性三层复合材料在各工况条件下的摩擦磨损性能，本课题分别以干摩擦、预浸油边界摩擦和油润滑模拟了实际工况中无油、缺油、浸油三种润滑条件。

干摩擦实验时，要求在实验前将试验机主轴、试样装夹的腔体、及上下试样用丙酮清洗干净，以避免实验过程中产生的油雾对实验结果的影响。这样可以精确的考察改性复合材料自身在无油情况下的减摩耐磨性能，从而深入研究材料的自润滑性及力学性能，为全面的摩擦学性能分析打下基础。

预浸油实验前，先将试样浸泡在 32#润滑油中，为确保润滑油能深入的浸入材料表面且避免不同材料亲油性能的差异，要求浸泡时间超过 1 天。实验时将材料从油中取出，用纸巾擦拭干净，并确保表面没有明显的油渍，以保证实验条件的一致性。预浸油实验结果不但取决于材料本身的减摩耐磨性能，改性材料与润滑油之间的亲和性也有着重要的影响。

由于油润滑实验润滑油供给充足（实验腔体内倒入的润滑油约占腔体体积的一半），此时改性三层复合材料表层塑料与润滑油的协调性能是考察的一大重要因素，当所有材料都满足承载能力的要求时，由于上述原因，干摩擦性能好的改性材料油润滑不一定就好。本次实验润滑油采用市场上购买的普通 32#机械润滑油。实验前用丙酮将下试样擦拭干净，以确保实验前期条件的一致。

2. 加载方式及实验转速的确定

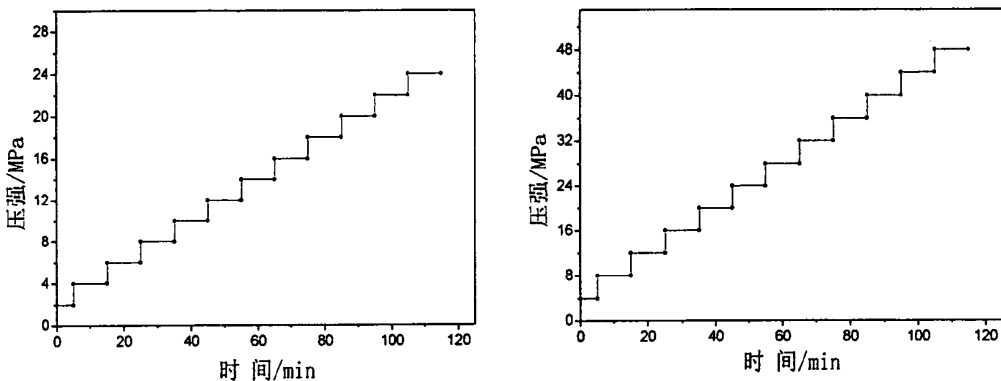
1) 逐级加载实验

本课题研究中主要通过逐级加载的方式来对改性三层复合材料摩擦特性和承载能力进行实验研究，具体加载方案如图 2.5 所示。与定载荷等加载方式不同，逐级加载实验有以下优点：

1. 能够全面的考察材料在跑合磨损阶段、稳定磨损阶段和剧烈磨损阶段

摩擦系数与载荷的关系；

- 2. 经过前期的实验摸索，我们已总结出了最佳的加载幅度，使得逐级加载实验能在较短时间内（实验设定结束时间为 140min）考察材料的承载极限；
- 3. 由上述两个方面知道，逐级加载实验能通过一次实验考察材料多方面的摩擦磨损性能，从而提高了实验效率。



(a) 干摩擦及预浸油摩擦加载方案 (b) 油润滑加载方案
图 2-5 逐级加载实验加载方案

在逐级加载实验中，上试样转速统一设定为 0.6m/s，这样的设定，不但可以将改性材料的实验结果做横向对比，还可以对比同种材料在不同润滑条件下的性能差异，特别是干摩擦和预浸油润滑状况，除了下试样的前处理不同，其他实验条件完全相同，这样可以对比出材料的亲油储油性能。

2) 定速定载实验

在改性填料的筛选及主要的研究中，我们都是以逐级加载实验为主要实验方式，但是当最终得到了最佳改性配方时，为了同研究的标杆配方作更为全面的比较分析，以确定所研究的无铅改性配方投入实际生产的可行性，将通过定载荷实验做进一步的比较，通过干摩擦条件下低转速高载荷及高转速低载荷两种工况条件的实验对比，分析材料本身与钢摩擦时的自润滑性能。

干摩擦定载荷实验：1) 低速高载：载荷 $P=6\text{MPa}$ ，速度 $V=0.6\text{m/s}$ ，实验温度上限为 180°C ，实验时间 $T=60\text{min}$ 。2) 高速低载：载荷 $P=9\text{MPa}$ ，速度 $V=0.8\text{m/s}$ ，实验温度上限为 180°C ，实验时间 $T=60\text{min}$ 。

2.4 本章小结

本章首先给出了改性填料前期的筛选结果及选择依据。接着描述了改性 PTFE 三层复合材料的制备方法以及对摩擦磨损实验机进行了简要的介绍。最后阐述了本课题中复合材料摩擦磨损实验条件及实验目的。

第三章 聚合物改性填料对复合材料摩擦磨损性能的影响

3.1 材料配方设计

聚四氟乙烯(PTFE)作为性能优异的特种工程塑料,具有低摩擦系数、良好的化学稳定性,但是 PTFE 的耐磨性很差。因此在传统的三层复合材料中大量使用了润滑剂材料铅,与 PTFE 混配使三层复合材料的耐磨性能得到很大提升,但铅对人类生存环境有严重危害,开发高性能环保三层复合材料产品已成为行业热点问题。我们通过前期研究发现,部分聚合物填料与固体润滑添加剂对 PTFE 基三层复合材料的复合改性,能使材料的摩擦学性能得到一定程度的改善。譬如耐热聚合物 PI、FM12 可以改善材料的亲油特性,芳纶具有高强度、高刚性,填充到 PTFE 基体能够明显提高其承载能力和抗蠕变性能,多种聚合物填料的复合作用往往表现出更好的减摩耐磨性能和综合使用效果,这也是本文研究工作的重点。

通过前期的筛选实验我们发现,FM12 的能够填加显著改善三层复合材料的亲油性能,使得改姓材料油润滑下的摩擦磨损性能明显提升,本研究也将以 FM12 为主线,开展系统的研究。首先我们在前期筛选实验选择的基本配方基础上,考察不同含量的 FM12 对摩擦磨损性能的影响,并与 FM12 单独填加时的摩擦学性能进行对比分析。同时还要讨论芳纶纤维含量的变化对其与聚合物 FM12 复合使用效果的影响,最后讨论了固体润滑剂如石墨和 MoS₂ 在复合材料真的加成作用。

为了进一步优化 FM12 改性三层复合材料的性能,我们根据前期优化实验的结果,选择了 PI-MS10 与 FM12 复合填加来进行优化。与此同时,我们还将前期筛选的另外两种 PI 也与 FM12 复合填加,从而研究了不同 PI 单独填加及与 FM12 复合填加时摩擦磨损性能的相对变化趋势,并从中得到了一定的规律。主要制备原料如表 1 所示。

表 3-1 PTFE 基三层复合材料的主要制备原料

代号	材料规格
PTFE	聚四氟乙烯, 一级工业品
FM12	芳香族聚合物
PI	双马来PI、PI-MS10、PI-MS30, 一级工业品
MoS ₂	二硫化钼, 一级工业品
Gr	石墨, 一级工业品
PPTA	芳纶, 一级工业品

3.2 聚合物 FM12/PPTA 复合改性实验分析

3.2.1 FM12 含量对复合材料摩擦磨损性能影响

关于聚合物 FM12 的含量变化对三层复合材料摩擦磨损性能的影响，我们是在一个前期实验得到的基本配方的基础上，固定基本组元成分，仅改变 FM12 含量变化制备出一组试样，并利用 HDM-20 端面摩擦磨损试验机，在多种实验条件下，进行减摩耐磨性能的检测分析。试样的混配组分在表 3-2 中列出，基本组元由 PTFE、PPTA、Gr、MoS2 和 FM12 组成，其中 FM12 含量分别为 5%、8%、10%、15%。

表 3-2 不同含量 FM12 配方组分

试样编号	主要组分
1	PTFE + PPTA + Gr + MoS2 + FM12(5%)
2	PTFE + PPTA + Gr + MoS2 + FM12(8%)
3	PTFE + PPTA + Gr + MoS2 + FM12(10%)
4	PTFE + PPTA + Gr + MoS2 + FM12(15%)

1. 干摩擦实验分析

图 3-1 给出了一组试样在无油干摩擦条件下的试验结果，根据 3-1-a 摩擦系数随着载荷的变化关系，可以看出，在干摩擦的情况下随着载荷的变化几个配方的摩擦系数表现出了相似的变化趋势，即随着载荷的增加摩擦系数逐步减小，特别是在 FM12 的含量小于 10% 时摩擦特性几乎一致。但是随着 FM12 的含量增加，配方试样的负载能力逐渐劣化，如 1# 试样在负载达到 16MPa 以上才出现摩擦系数的失稳突变，而 4# 试样在载荷为 8MPa 时摩擦系数就缓慢上升，12MPa 左右摩擦系数就急剧增大导致实验中断，15%FM12 含量的负载能力比 5% 时下了 1/4。

图 3-1-b 中的磨痕深度柱状图还给出了 1~4# 试样在耐磨性方面的变化，可以看到，随着 FM12 含量的增加，磨损量逐步减小，在 10% FM12 时耐磨能力达到最好，但在 4# 配方时磨损量又有明显增加。综合表明，一组实样中填充 FM12 的三层复合材料在 10% FM12 含量时，可在无油条件下达到相对较好的摩擦磨损综合使用效果。

2. 预浸油摩擦实验分析

三层复合材料的预浸油摩擦实验，主要是为了探讨其在缺乏供油润滑不良情况下的摩擦学特性和耐受能力。图 3-2-a 和 3-2-b 分别给出了预浸油摩擦条件下各配方试样摩擦系数随载荷变化的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出，与干摩擦情况相比，预浸油摩擦时 FM12 改性材料的承载能力普遍提高了 4~10Mpa。这表明在有润滑油吸附污染的情况下，填加了 FM12 的三层复合材料，减摩自润滑性能已获得了很大的提升。正是基于这点，使对 FM12 的系统研

究具有重要意义。由于三层复合材料大部分都是用在供油不充分或缺油边界润滑状态，合理的利用 FM12 改善材料亲油特性，可能为开发高性能的三层复合材料提供有利途径。

就含量的变化而言，FM12 含量为 5%时减摩自润滑特性和负载能力相对最差，15%的次之； 8%及 10% FM12 含量的减摩性能相当，负载能力均为最好，但 10%的耐磨性要明显好于 8%。综合表明，当 FM12 的含量为 10%时材料的摩擦磨损性能最佳，过多和过少均不利于材料的边界润滑性能的改善。

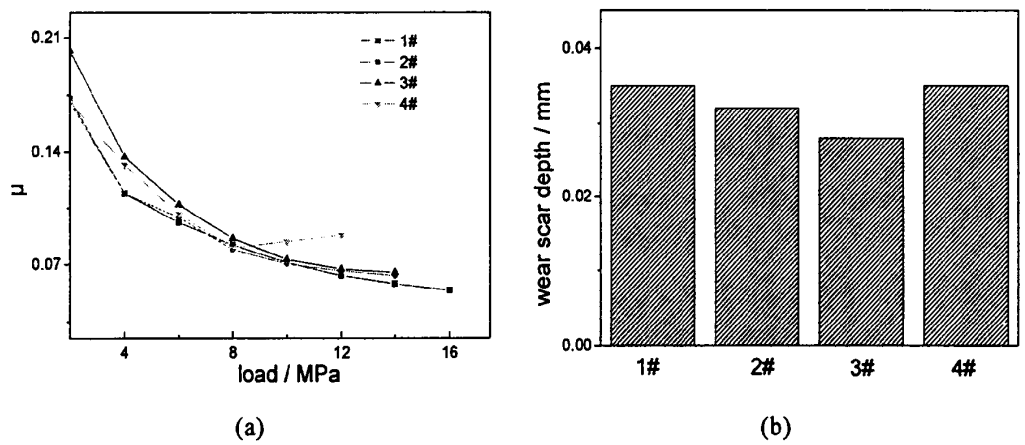


图 3-1 不同含量 FM12 填充材料干摩擦实验结果

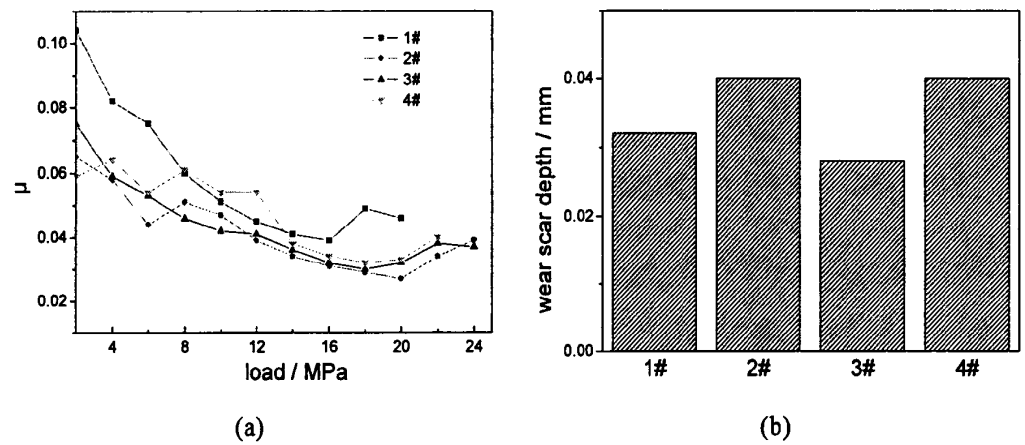


图 3-2 不同含量 FM12 填充材料预浸油摩擦实验结果

3. 油润滑实验分析

在油润滑条件下，FM12 改性三层复合材料保持了该类轴承材料的固有特性，表现出了良好的减摩性能和负载能力。图 3-3-a 和 3-3-b 分别为油润滑条件下各 FM12 改性材料摩擦系数随载荷变化的关系图及磨痕深度柱状图，总的来看试样的离散性较大。当 FM12 含量为 5%时，改性材料油润滑减摩性耐磨性能均最好，含量为 10%时次之，含量为 8%与 15%均较差。油润滑时加载幅度变大，是干摩擦的两倍，因此对材料的耐磨性能要求也就越高。由于润滑油供给

充足，1#配方中芳纶材料组元的作用占据着重要影响，配方组合与润滑油产生了良好的协同效应；而在 4#配方中随着 FM12 含量增加到 10%，使复合材料的亲油特性得到了充分的发挥，也表现出了良好的减摩润滑效果和承载能力。因此，在油润滑高载荷的工况条件下，由于 FM12 与 PPTA 含量比的不同，对改性三层复合材料摩擦学性能也会产生明显的影响。

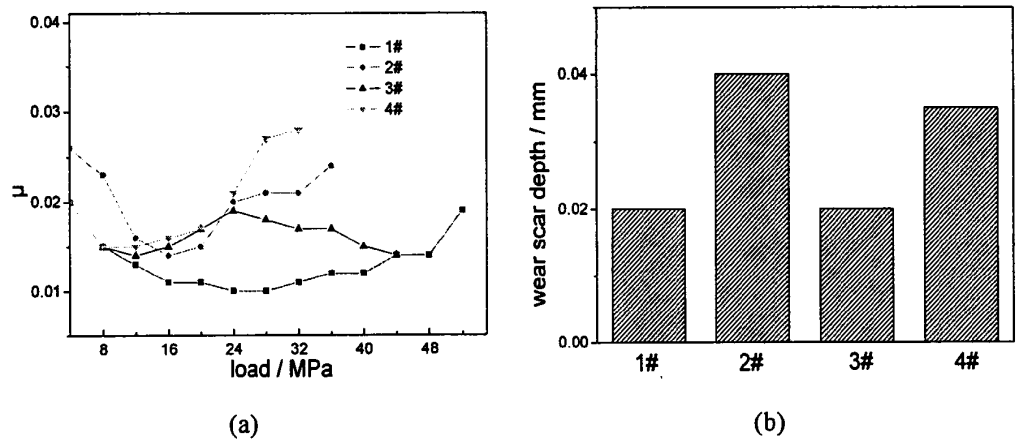


图 3-3 不同含量 FM12 填充材料油润滑实验结果

综上实验分析表明，FM12 含量比例的变化，对于 FM12 改性三层复合材料在不同的润滑条件下摩擦磨损性能有着不同的影响，但共同特征都表明 FM12 含量过高时都会对减摩耐磨性能产生负面影响，当三层复合材料中 FM12 含量为 8%~10%时有可能获得适合于各种润滑条件的综合使用效果。

4. FM12 和芳纶单独填加的对比分析

为了保证对于 FM12 改性三层复合材料减摩耐磨性能研究的系统性，全面解析聚合物填料在我们探讨的三层复合材料中的作用机制，还以 PTFE 与 Gr、MoS2 等为基础混合材料，分别制备出单独添加 FM12 以及单独添加 PPTA 的配方试样，与同时加入两种组元的配方试样进行了摩擦性能对比试验分析。

图 3-4 分别绘出了三种配方材料在干摩擦、预浸油以及油润滑条件下的摩擦系数随载荷的变化。从图 3-4(a) 中干摩擦实验结果可以看出，在干摩擦实验条件下单独添加 PPTA 的配方试样具有优于其它含 FM12 配方的减摩自润滑性能，表明芳纶具有的高强度、高刚性特性，对于提高三层复合材料表层组织的抗压强度、抗蠕变性能和承载能力起到了重要作用，使得配方试样在整个实验过程中都能够保持良好的减摩自润滑状态，并表现出了最好的承载能力。

但是在预浸油实验以及油润滑摩擦实验中，含有 FM12 配方试样的减摩自润滑性能则明显优于 PPTA 试样，特别是由 FM12/PPTA 复合混配改性的试样达到了最好的减摩效果和承载能力。在预浸油摩擦实验中，复合试样测得的摩擦系数比含有 PPTA 的试样减少了 20%以上，承载能力提高了 33%；而在油润滑

情况下，含有 FM12 的试样摩擦系数更是降低了 1/2，复合试样的承载能力达到了仅含 PPTA 试样的 2 倍，呈现出优良的复合协同效应。

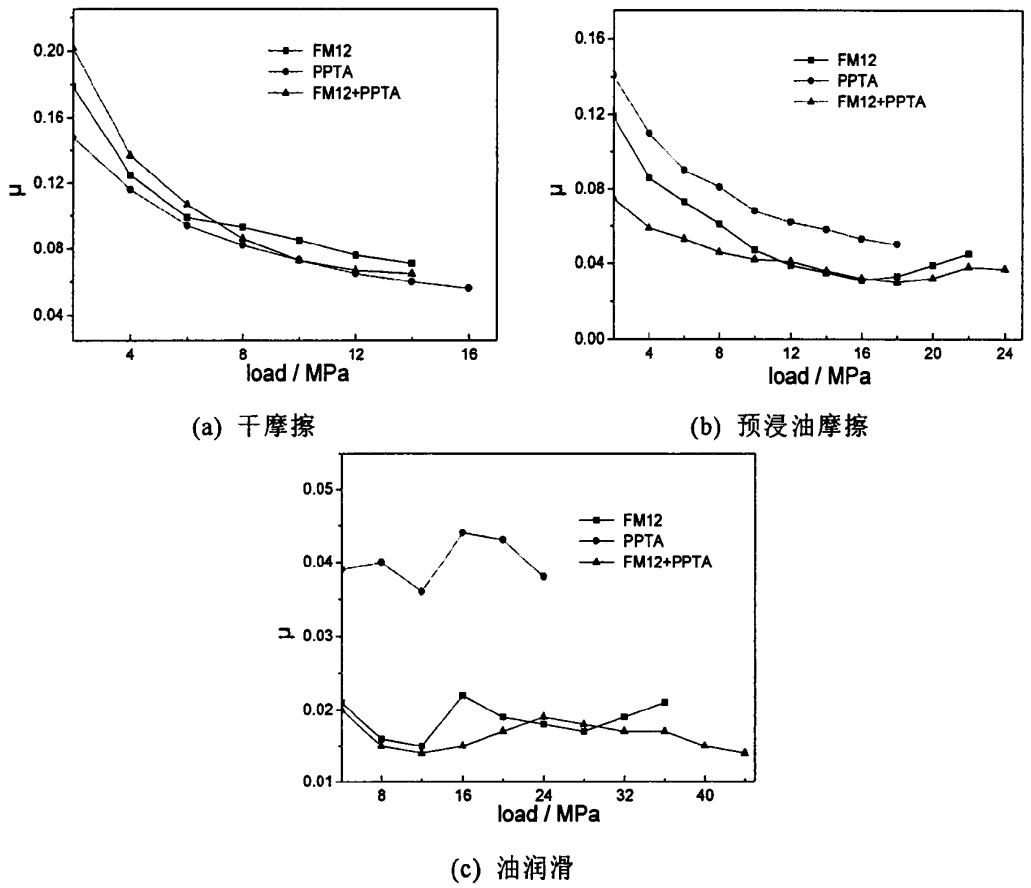


图 3-4 FM12/PPTA 填充材料的综合对比实验结果

3.2.2 芳纶含量对复合材料摩擦磨损性能影响

在以上章节的讨论中，我们已经了解了 PPTA 在三层复合材料中的作用以及 与 FM12 的协同作用，本节将进一步探讨在配方中填加不同含量的 PPTA，从 提高其耐磨性的角度出发，实验分析其性能的变化。试样的混配组分在表 3-3 中列出，其中 PPTA 含量分别为 0、5%、10%、15%。

表 3-3 不同含量 PPTA 配方组分	
试样编号	主要组分
1	PTFE + FM12+ Gr + MoS2 + PPTA (0%)
2	PTFE + FM12+ Gr + MoS2 + PPTA (5%)
3	PTFE + FM12+ Gr + MoS2 + PPTA (10%)
4	PTFE + FM12+ Gr + MoS2 + PPTA (15%)

1. 干摩擦实验分析

图 3-5 给出了试样在干摩擦条件下的试验结果。根据 3-5-a 摩擦系数随着载荷的变化关系，可以看出，干摩擦情况下芳纶含量对材料的减摩自润滑性能的影响不大，随着载荷的增加，稳定摩擦阶段各配方的摩擦系数趋于一致。但是，芳纶的加入能够显著改变复合材料材料的耐磨性能，如图 3-5-b 所示，填加芳纶含量为 5%~10%左右时，可以将试样的磨损量减少 35%以上，不过芳纶含量过高如 4#配方时材料的耐磨性能又会有所降低。

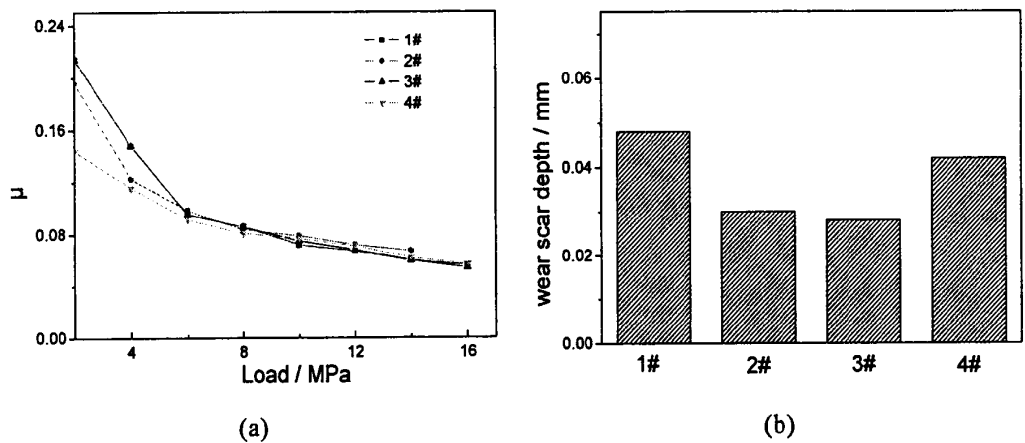


图 3-5 不同含量芳纶填充材料干摩擦实验结果

2. 预浸油摩擦实验分析

与干摩擦试验结果相比，在预浸油实验条件下各配方试样的摩擦性能变化有一定的离散性，从图 3-6-a 中各配方材料的摩擦系数随载荷的变化关系，可以看出，不含芳纶或芳纶含量过高时，复合材料的减摩性能都比较差，负载能力也明显劣化。如 1#配方当载荷大于 16MPa 时摩擦系数有明显的上扬趋势，而芳纶含量 15%的 4#试样，在整个实验过程中都维持着较高的摩擦系数。相比之下，芳纶含量为在 5~10%时材料的摩擦系数在整个实验过程中都能够稳定保持在一个较小的数值范围的，承载能力也有了明显的提升，与不含芳纶的材料相比，2#和 3#配方的承载能力提高了 20%以上，非常明显。

3. 油润滑实验分析

图 3-7-a 和 3-7-b 分别为油润滑条件下各配方摩擦系数随载荷变化的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出，各配方试样摩擦磨损性能差距非常明显，其中芳纶含量为 10%的 3#试样油润滑减摩耐磨性能最好，不仅摩擦系数小，承载能力高，耐磨性与不加芳纶的 1#比提高了 2.5 倍以上。填加 5%芳纶在 24MPa 前减摩性能还较好，24MPa 后摩擦系数有个明显的增加过程，且磨痕深度是 3#的三倍，说明填加 5%芳纶的承载能力和抗蠕变能力不及 10%的强。1#和 4#试样保持着与预浸油摩擦中一样的特征，减摩耐磨性能同样较差。说明在油润滑

情况下，芳纶组元的填加所起到的增强效果，对于提高三层复合材料摩擦磨损性能具有重要作用。

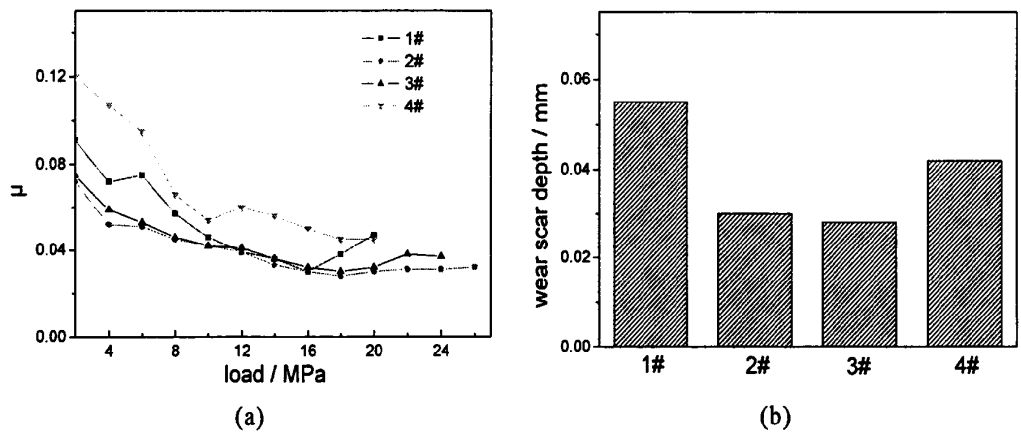


图 3-6 不同含量芳纶填充材料预浸油摩擦实验结果

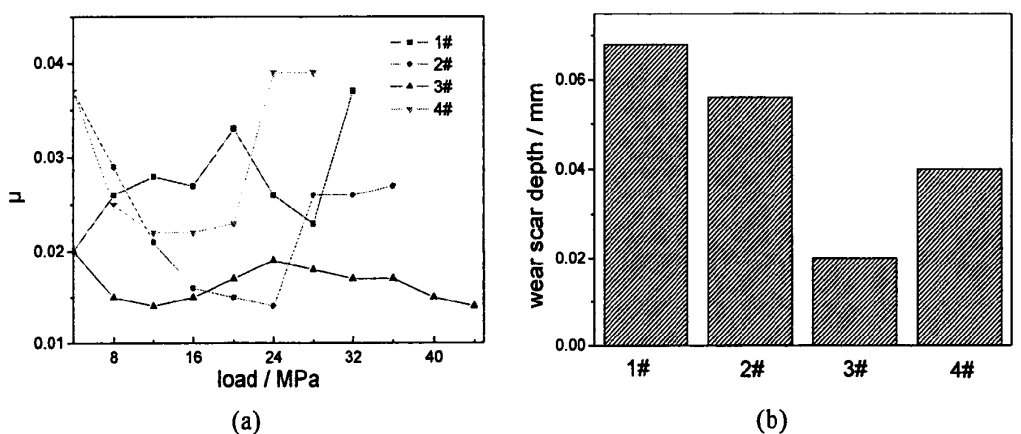


图 3-7 不同含量芳纶填充材料油润滑实验结果

3.3 石墨及二硫化钼对 FM12 改性配方的影响

在PTFE三层复合材料的研究中，石墨、二硫化钼等固体润滑剂材料作为一类小组分填加组分，对于摩擦磨损性能的改善一直有着不可忽视的作用。因此，在我们进行的聚合物复合填加三层复合材料研究中，也期望对这类固体润滑剂的使用，给出一定的实验评判。试样组的混配组分在表3-4中列出，基本

表 3-4 石墨、二硫化钼填充配方组分

试样编号	主要组分
1	PTFE+ PPTA + FM12+ Gr(0%) + MoS2(0%)
2	PTFE+ PPTA + FM12+ Gr(6%) + MoS2(0%)
3	PTFE+ PPTA + FM12+ Gr(0%) + MoS2(6%)
4	PTFE+ PPTA + FM12+ Gr(3%) + MoS2(3%)

组元由PTFE、 PPTA和 FM12组成，再分别填加不同比例的Gr和MoS₂做摩擦磨损实验分析。

1.干摩擦实验结果

图 3-8-a 和 3-8-b 分别为干摩擦条件下各配方摩擦系数随载荷变化的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出，干摩擦条件下不加固体润滑剂的 1#配方的减摩自润滑性能相对较好，负载能力也最大；独加 6%MoS₂ 的 3#配方在低载下减摩效果较好，同时加入石墨及二硫化钼的配方低载时减摩性能一般，但是 3#、4#配方的耐磨性明显优于其它配方，独加石墨的 2#配方磨损量相对最大。

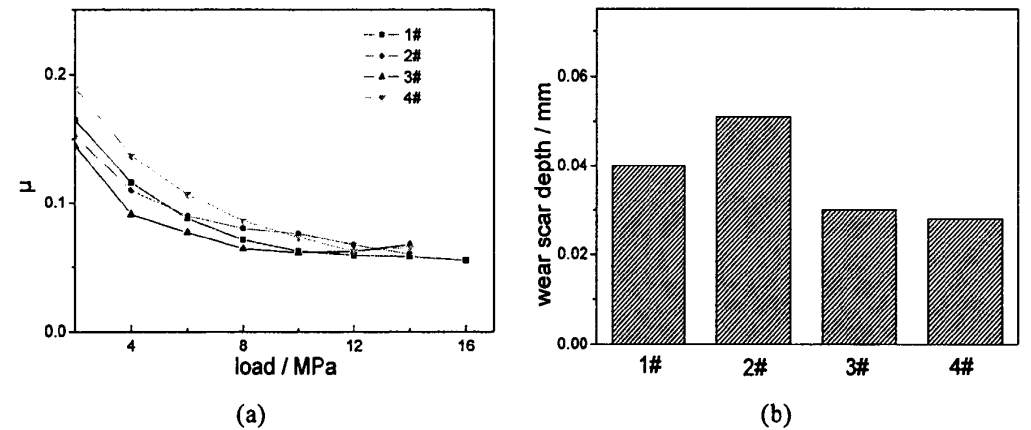


图 3-8 不同固体润滑剂填充材料干摩擦实验结果

2 预浸油摩擦实验结果

在预浸油摩擦实验中，固体润滑剂的填加效应产生的摩擦磨损性能变化比较明显，图 3-9-a 和 3-9-b 分别为预浸油摩擦条件下各配方摩擦系数随载荷变化的关系及磨痕深度柱状图。从 3-9-a 可以看出，1#配方较干摩擦实验时间提升不明显，减摩性能和承载能力最差。而另外三种加固体润滑剂的配方性能较干摩擦实验时均有大幅提升，并且含 MoS₂ 的配方在稳定运行阶段摩擦系数明显

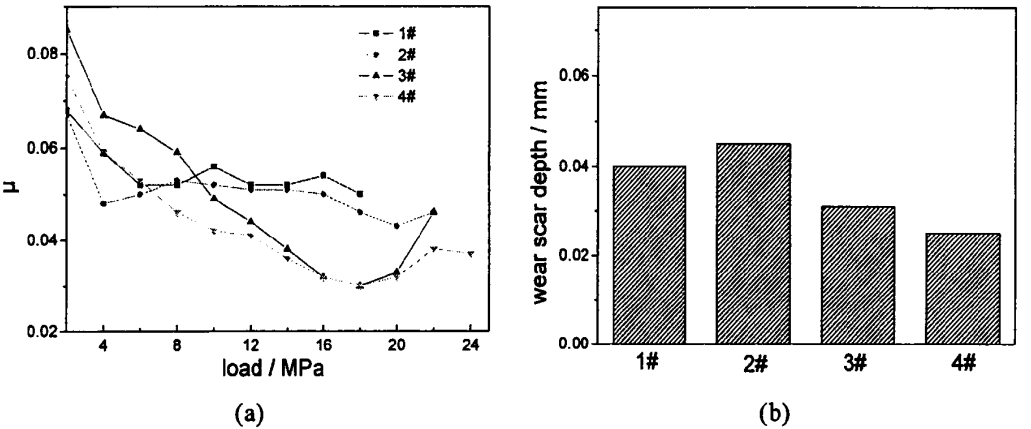


图 3-9 不同固体润滑剂填充材料预浸油摩擦实验结果

低于仅含石墨的配方。结合 3-9-b 还可以知道, Gr 与 MoS_2 的复合填加使得材料的承载能力及耐磨性较单独加 MoS_2 配方也有了一定的提升。

3. 油润滑实验结果

在油润滑的情况下, 固体润滑剂的加成效应更为突出。由图 3-10-a 和 3-10-b 分别为油润滑条件下各配方摩擦系数随载荷变化的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出, 独加石墨的 1#配方, 一如既往的呈现了较差的摩擦特性和最大的磨损量。此轮实验中, 加 6% MoS_2 的 3#配方摩擦磨损性能最好, 其次是同时含石墨及二硫化钼的 4#配方, 单独加石墨及不加固体润滑剂的配方性能较差, 特别是加石墨的配方, 耐磨性能非常差, 从磨痕看已不是正常的疲劳磨损阶段, 表面减摩层已被磨掉。由于油润滑的实验加载幅度比干摩擦大, 可以看出 18MPa 以后不含固体润滑剂及含石墨的 FM12 改性 1#和 2#配方摩擦系数均有上扬趋势, 说明其承载能力明显比含 MoS_2 的差, 而 3#配方在整个实验实验中, 除了初期跑合阶段, 均保持着平稳的低摩擦系数, 并达到最大的承载能力。

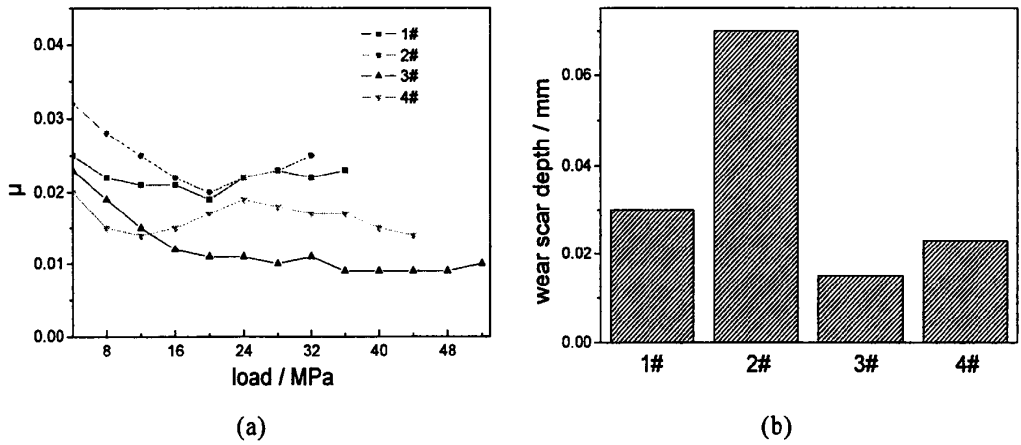


图 3-10 不同固体润滑剂填充材料油润滑实验结果

综上多种润滑条件下的实验结果可以看出: 1) MoS_2 的加入能大幅提高 FM12 改性三层复合材料的耐磨性及含油工况下的减摩性能; 2) Gr 的加入不能明显改善 FM12 改性复合材料的摩擦磨损性能; 3) Gr 和 MoS_2 的复合填加, 有润滑油存在的时, 也能够达到很好的减摩耐磨效果, 特别是其良好的性价比, 值得推荐使用。

3.4 FM12/PI 复合改性对材料性能的影响

在早期的筛选实验中, 我们发现含 PI 的配方在干摩擦情况下可以达到很好的摩擦磨损性能。而我们研究的 FM12 改性三层复合材料的干摩擦性能, 相对而言一直不够理想, 因此我们设想通过 FM12 和 PI 两种亲油性聚合物材料的复合使用, 进一步改善三层复合材料干摩擦的减摩耐磨效果, 努力减少干摩擦与

油润滑时摩擦磨损性能的差距。考虑到商品 PI 品种较多，因此我们在进行了配方比例的初步优化后，还进行了 PI 品种的筛选，并在表 3-6 中列出了几个典型的混配组合，进行了对比分析。

表 3-5 试样配方组分

试样编号	主要组分
1	PTFE + FM12+PPTA+ Gr + MoS2+双马来 PI(5%)
2	PTFE + FM12+PPTA+ Gr + MoS2+PI-MS10 (5%)
3	PTFE + FM12+PPTA+ Gr + MoS2+PI-MS30 (5%)
4	PTFE + FM12+PPTA+ Gr + MoS2

1. 干摩擦实验分析

图 3-11-a 和 3-11-b 分别为干摩擦条件下各配方摩擦系数随载荷变化的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出，在干摩擦的情况下，含双马型 PI 的 1#配方摩擦特性较差，3#和 4#配方的摩擦特性相当，但 3#的耐磨性略高于 4#，而含有 PI-MS10/FM12 的 2#配方获得了最好的摩擦磨损性能。与不含 PI 的 4#配方相比，2#配方的承载能力提高了近 38%，磨损量减少了约 29%，达到了更好的减摩自润滑性能，更高的承载能力和更低的磨损率。

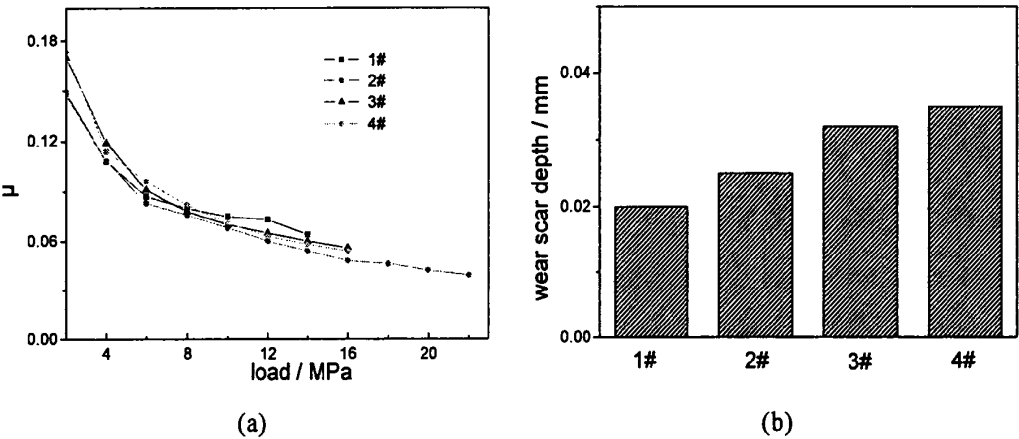


图 3-11 PI/FM12 复合填充材料干摩擦实验结果

2. 预浸油摩擦实验分析

图 3-12-a 和 3-12-b 分别给出了预浸油摩擦条件下各配方摩擦系数随载荷变化的关系及磨痕深度柱状图。结果表明，在跑合阶段各配方试样的摩擦系数差别很大，但稳定运行后在较大实验载荷 1#~4#配方的摩擦系数变化趋势一致。由于复合填加 PI 和 FM12 的加成效应，致使 1#~3#配方的浸油摩擦性能和承载能力较 4#有了明显的提升，其中 PI-MS 系列改性材料的承载能力又高于双马

型 PI。

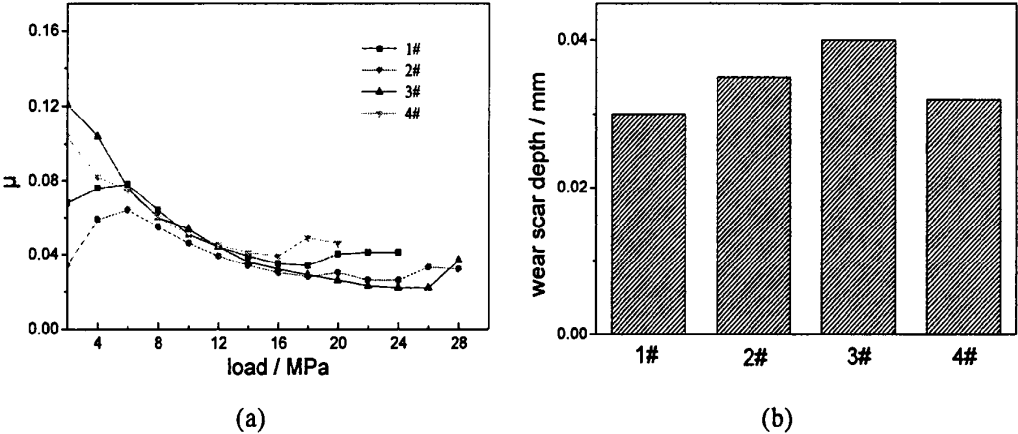


图 3-12 PI/FM12 复合填充材料预浸油摩擦实验结果

3. 油润滑实验分析

油润滑条件下，各个配方试样的性能差别较大，图 3-13-a 摩擦系数随载荷变化的关系表明，1#配方的摩擦稳定性和承载能力最差，3#的摩擦状态比较平稳但承载能力也并非很好，唯有 PI-MS10 与 FM12 复合混配的 2#配方，一如既往保持着减摩自润滑的优良状态，也达到了独含 FM12 配方的载荷水平和相近的耐磨性能。

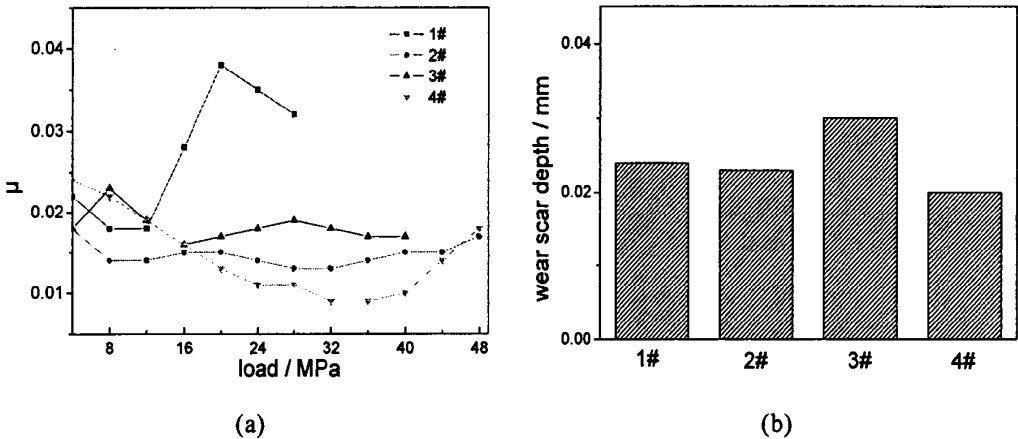


图 3-13 PI/FM12 复合填充材料油润滑实验结果

综合三种润滑状态下的实验结果分析，可以得出结论：

- 1) 聚合物 PI 商业品种较多，并非都适用于三层复合材料的摩擦学改性。
- 2) 采用 PI-MS10 与 FM12 两个亲油性聚合物复合混配，可使无铅 PTFE 三层复合材料在干摩擦和边界润滑（预浸油）状态下的减摩自润滑性能和耐磨性得到明显的提升，同时还继承着含 FM12 的原始配方在油润滑时的减摩耐磨的优良特性，为该类产品的深入研究和工业化应用提供了有益的经验 and 理论依据。

3.5 聚合物改性材料综合评定分析

为了给我们的研究工作成果一个客观正确的评估，我们将最终得到的多元聚合物改性无铅三层复合材料（上一节的 2#配方）与合作企业正在实际生产使用的典型含铅配方（以下称 A 板），进行了摩擦磨损性能的对比试验分析。

1.逐级加载实验对比分析

图 3-14-(a)、(b)、(c)分别为干摩擦、预浸油摩擦及油润滑条件下 2#配方与 A 板的摩擦系数随载荷的变化关系图。由于采用逐级加载方式，最终实验载荷和实验时间差别很大，只能进行摩擦系数和承载能力的比较。结果表明，在三种润滑状态下，本研究的无铅三层复合材料配方在减摩自润滑性能和承载能力方面都明显超越了 A 板的技术参数指标。

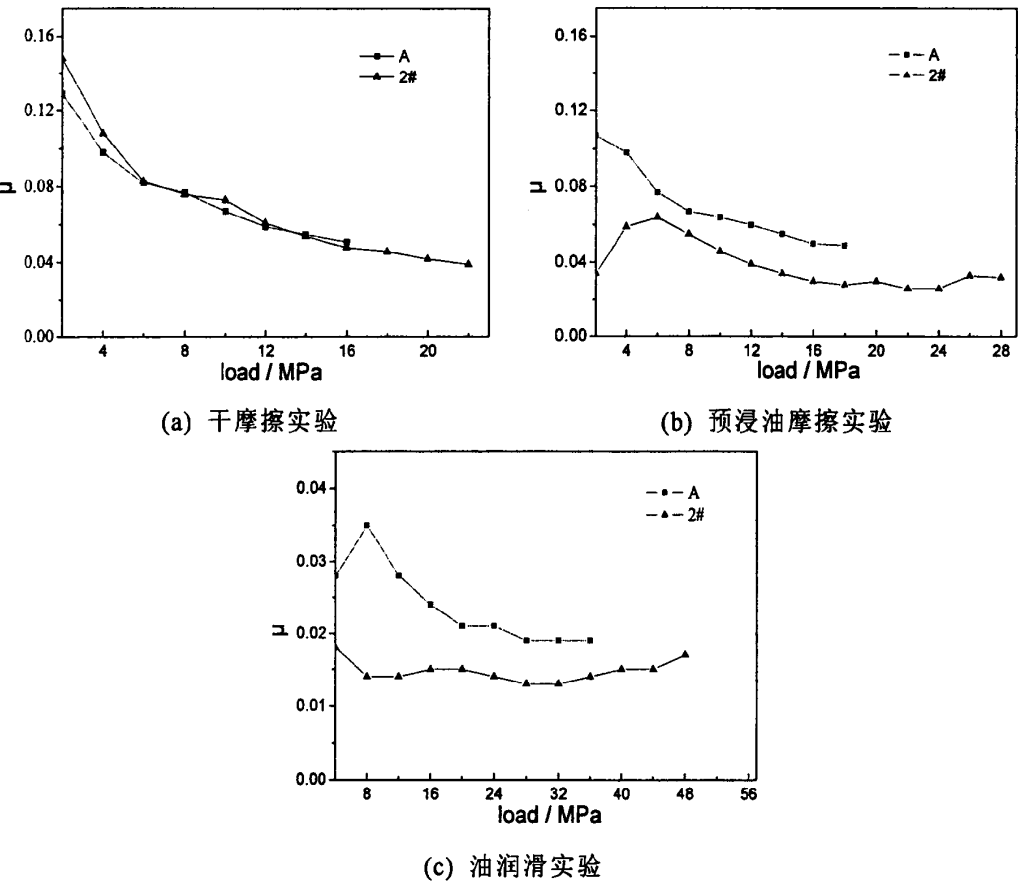


图 3-14 聚合物复合优化材料与含铅材料的逐级加载实验对比

2. 定载荷实验对比分析

为了附带评判速度对两种材料摩擦磨损性能的影响，我们分别在 0.6m/s 和 0.8m/s 两种速度下进行了定时、定载荷的摩擦磨损实验。

图 3-15-a 是在上试样转速 V=0.6m/s，实验载荷 9MPa 条件下试样的摩擦系数随实验时间的变化关系。可以看到，在低速高载条件下，实验初始阶段，PI

和 FM12 复合优化配方的摩擦系数比含铅配方稍大些，随着时间的推移该优化配方摩擦系数有了明显的下降趋势。

图 3-15-b 是在上试样转速 $V=0.8\text{m/s}$ ，实验载荷 6MPa 条件下试样的摩擦系数随实验时间的变化关系。可以看出，整个实验的过程无铅改性配方的摩擦磨损性能均已超过了 A 板。

图 3-15-c 为材料的磨痕深度关系图，可以看到两种材料在高速低载下的耐磨损性能均好于低速高载的情况，我们研究的 PI-FM12-PPTA 无铅复合材料在各工况条件下耐磨性能均超过了 A 板。

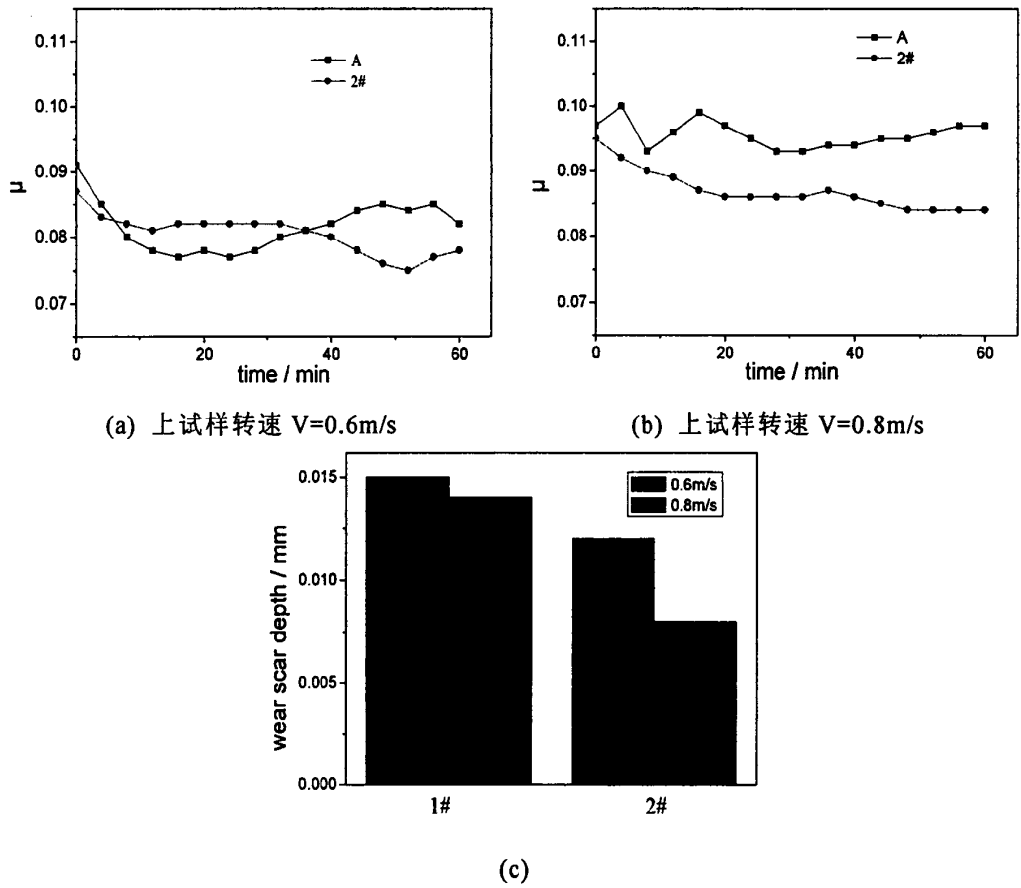


图 3-15 聚合物复合优化材料与含铅材料的定载荷实验对比

图 3-16 为低速高载下的试样磨痕照片，高速低载的磨痕与之类似，不再赘述。从 3-16-a 可以看到含铅配方磨痕周围的磨屑最为明显，且部分磨屑成丝状，说明此时含铅配方属于滑动疲劳剥层磨损，而 3-16-b 则可以看出 PI 和 FM12 复合改性的配方磨痕表面只有少量的疲劳磨损痕迹。因此本课题研究的复合优化材料的抗磨损性能也已超过了含铅配。

综合逐级加载实验结果及定载荷实验结果，可以表明，本课题研究的聚合物改性优化配方在各工况下的摩擦磨损性能已超过了高性能含铅配方。

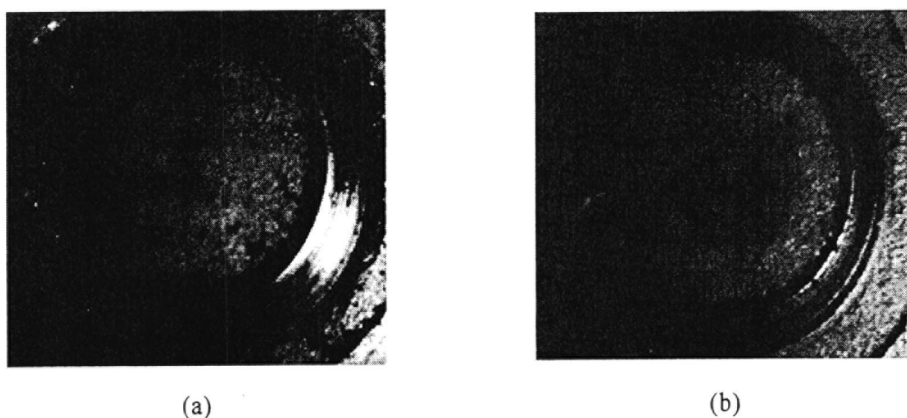


图 3-16 聚合物复合优化材料与含铅材料的定载荷实验磨损形貌

3.6 本章小结

本章以聚合物 FM12 对 PTFE 基三层复合材料摩擦学性能的影响为研究的主线，分别探讨了其与 PPTA、PI、石墨及二硫化钼复合填充的作用关系，并最终得到了摩擦学性能明显优于典型含铅材料的复合优化配方。从本章的分析中我们得到了以下结论：

1) FM12 能明显改善材料的亲油性能，使材料在含油润滑下有着优异的减摩效果，但 FM12 降低了材料的耐磨性能及承载能力；

2) 芳纶能明显改善 FM12 改性材料的耐磨性能，其但含量在 10%左右材料的综合性能最佳；

3) MoS₂ 能大幅提高 FM12 改性三层复合材料的耐磨性及含油工况下的减摩性能，而 Gr 则不能明显改善 FM12 改性复合材料的摩擦磨损性能；

4) PI-MS10 明显提升了 FM12 材料的干摩擦性能，同时也继承了含 FM12 的原始配方在油润滑时条件下优良的减摩耐磨特性。PI/FM12 复合改性配方经多种实验条件的考察，其摩擦磨损性能已超过了高性能含铅配方。

第四章 聚合物改性三层复合材料摩擦磨损机理分析

为了进一步探讨 FM12 改性 PTFE 三层复合材料的摩擦磨损性能及其形成机制，以便于指导优化配方进一步提升复合材料的性能，本章我们将着重研究相关配方试样在摩擦磨损过程中摩擦表面的变化特性，讨论 FM12 等改性填料的加入对材料组织变化和性能的影响，阐明这类 PTFE 三层复合材料的摩擦磨损机理。

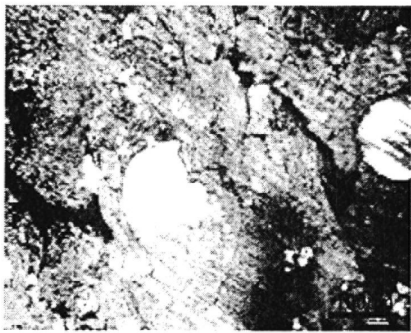
4.1 FM12 和 PPTA 复合改性材料的摩擦磨损机理

4.1.1 FM12 和 PPTA 对复合材料摩擦表面特性的影响

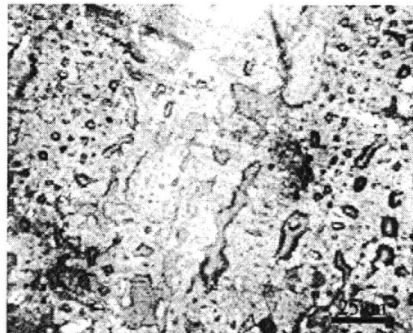
在上一章的讨论中我们知道 FM12 能显著改善 PTFE 基三层复合材料的亲油特性，但干摩擦耐磨性较差；PPTA 的加入可明显改善 FM12 改性材料的这一缺陷。结合图 4-1 FM12 和 PPTA 填加配方试样摩擦磨损表面的显微照片可以给出一定的解释。

1. FM12 及 PPTA 单独填加对摩擦磨损的影响

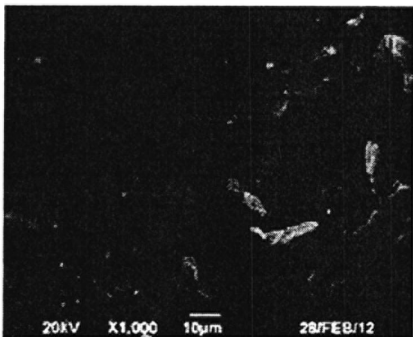
图 4-1-a 为干摩擦条件下 FM12 单独填加时材料的磨损表面。可以明显看



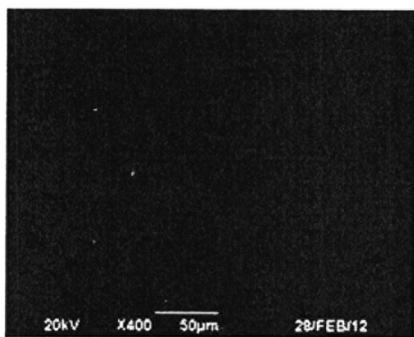
(a) FM12-干摩擦



(b) FM12-油润滑



(c) FM12 干摩擦表面 SEM 图



(d) FM12 油润滑表面 SEM 图

图 4-1 FM12 改性材料的磨损表面

到表层复合材料出现的不规则龟裂网纹和擦伤划痕，有的地方已露出底面被磨平的铜粉颗粒，还分布着一些细小的孔洞如阴影部分所示。图 4-1-c 的 SEM 图像显示了该磨损表面一个微小空隙和其内储留的磨屑颗粒。可以看出在干摩擦时 FM12 的填加使得表层复合材料容易发生磨损。

而在油润滑的磨损表面较干摩擦时明显平整了很多（图 4-1-b），完全没有铜粉的裸露，且磨损表面较为均匀的分布着细点条状的相。图 4-1-d 的 SEM 图像也表明，油润滑表面极其光滑，这些点条状形态的相并非为细微孔洞和裂缝，可能是在油润滑的状态下 FM12 填加材料与润滑油协同效应的产物。从前面章节的实验结果我们知道，含 FM12 的复合材料在含油润滑条件下有着非常优异的减摩擦磨损性能，表明 FM12 改性材料亲油特性优良且与润滑油能协同作用形成了“亲油性斑痕相”，这使得材料达到了良好的减磨耐磨效果。

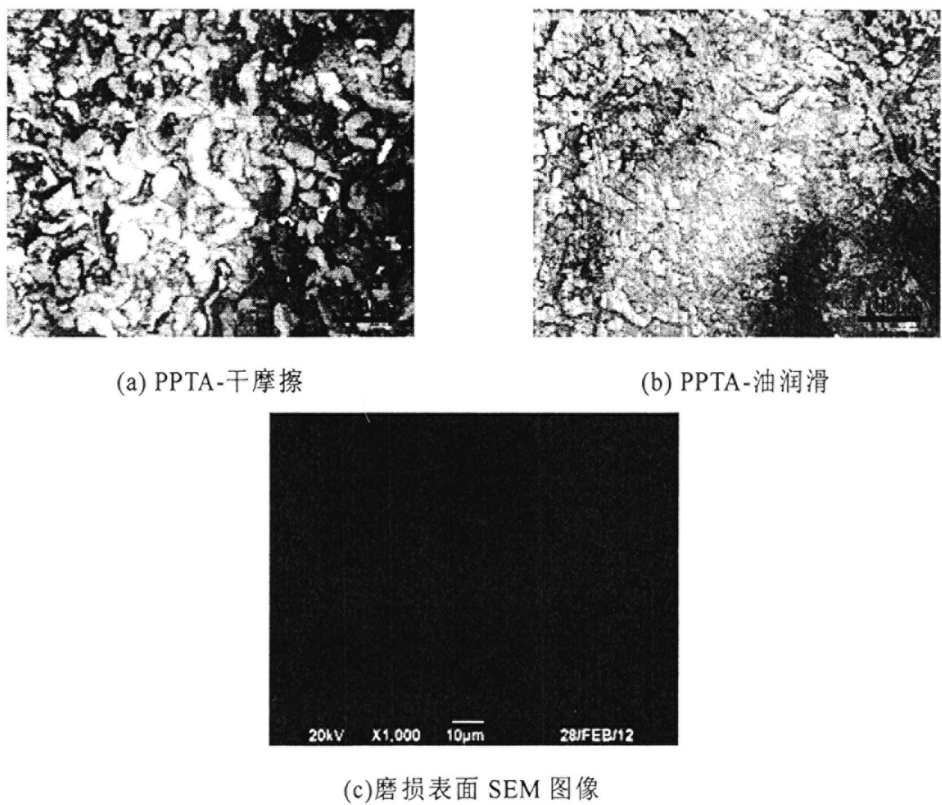


图 4-2 PPTA 复合材料的磨损表面

图 4-2-a 为干摩擦条件下 PPTA 单独填加时材料的磨损表面图像，摩擦表面凸显出来的是 PPTA 相。图 4-2-c 的 SEM 照片也表明，在含 PPTA 的 FM12 改性材料干摩擦磨损表面中，PPTA 相与其它相界面非常明显，甚至 PPTA 相在表面还略微突起。同时，在显微观察的过程中发现，越靠近磨痕内环部分凸显出来的 PPTA 分布越密集。有研究表明，摩擦磨损实验过程中摩擦界面温度从靠

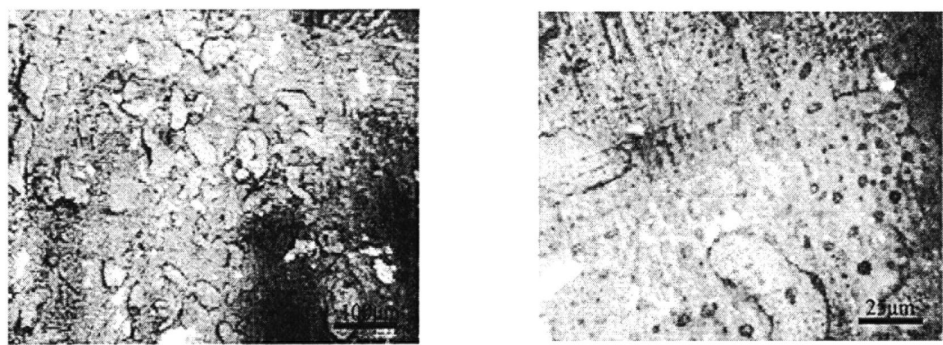
近内环的某点向外环逐渐降低^[56]。因此可以推断，摩擦面靠近内环的附近温度最高，由于摩擦效应及表面 PTFE 的磨损，使更多的 PPTA 迁移和沉积在摩擦表面凸显出来承担载荷，通过耐热耐磨性能好的 PPTA 作用，从而增强了复合材料的抗蠕变能力和耐磨性。

图 4-2-b 为油润滑条件下 PPTA 单独填加时材料的磨损表面。可以看出，在油润滑条件下由于磨损比较轻微，PPTA 相在表面的积聚不如干摩擦时明显。说明由于润滑油改善了摩擦磨损状况，从而明显减少了 PPTA 向摩擦面的迁移和沉积。

2. FM12 和 PPTA 复合填加对摩擦磨损的影响

在分析了 FM12 和 PPTA 单独填加时的摩擦磨损机理后，我们可以得到相关的推理和启示，采用 FM12 和 PPTA 对三层复合材料进行复合改性，并取得了良好效果。

图 4-3 分别给出了干摩擦和油润滑条件下 FM12-PPTA 复合填加时材料的磨损表面。可以看出，在干摩擦的情况下此时磨损表面主要呈现 PPTA 的特征，均布的 PPTA 相的比例比 PPTA 单独填加时少。而在油润滑条件下 FM12-PPTA 复合填加时材料的磨损表面主要表现出 FM12 单独填加时的特点，但大多呈点状的斑迹，与不含 PPTA 相比更加均匀致密。从前述实验结果看 FM12-PPTA 复合改性材料在干摩擦和油润滑下同时具有了更好的减摩耐磨特性，这是因为 PPTA 的加入增强了材料的强度和耐磨性能，FM12 能更好的发挥其亲油特性，达到有效的复合叠加效应。



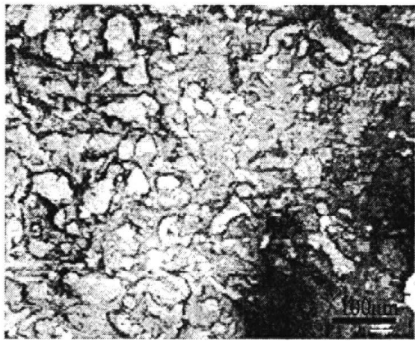
(a) FM12+PPTA 干摩擦 (b) FM12+PPTA 油润滑

图 4-3 FM12 和 PPTA 复合填加材料的磨损表面

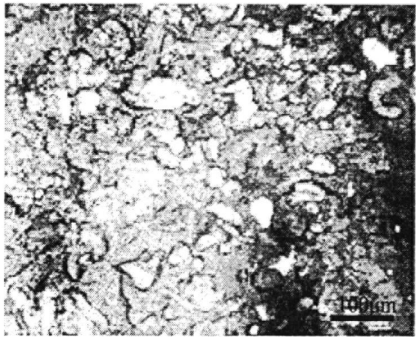
4.1.2 FM12 含量变化对复合材料摩擦磨损的影响

图 4-4-a~d 为 PPTA 含量固定，FM12 含量不同的改性材料的干摩擦磨损表面显微图。从图中可以看出，当 FM12 含量较高时，PPTA 相在表面的比例会减少。由上一章实验结果知道，当芳纶 PPTA 含量为 10%时不变，含 5%FM12 的改性配方干摩擦及油润滑摩擦磨损性能最好，而预浸油润滑性能要稍差于

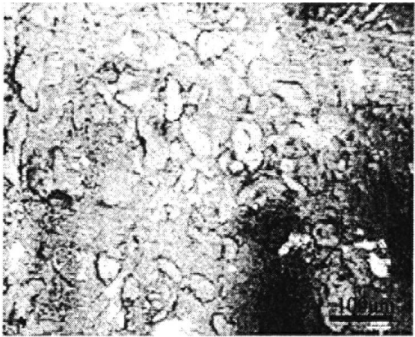
FM12 含量多的配方。在此结合干摩擦磨痕显微图，可作如下解释：FM12 含量少时，芳纶 PPTA 在改性材料的特性表现的就越明显，此外由于 FM12 含量少，使材料能够尽量减少由于 FM12 耐磨性差所带来的影响。图 4.4(a)中可以看出，磨痕处 PPTA 呈现的分布最为密集，这说明此时 PPTA 在磨擦磨损过程中起了主要作用，其他组元则因为高温高压的作用分散在四周为摩擦界面不断供给减摩材料以形成良好的润滑膜。此时材料的承载能力提升，界面交界处又可储蓄一定的润滑油和固体润滑剂，因此材料的干摩擦及油润滑性能最好。又由前面章节的论述知道，FM12 能明显改善材料的亲油储油性能，FM12 含量为 5%时可能还不能完全展现 FM12 的亲油性能，再加上亲油润滑实验的加载幅度与干摩擦相同，不像油润滑那么剧烈，其他几个含量 FM12 材料的承载能力还在可承载范围内，因此 5%FM12 的改性材料由于 PPTA 在摩擦表面的积聚，预浸油摩擦减摩性能要比其余三个 FM12 含量的配方稍差些。图 4.4(d)可以看出，当 FM12 含量为 15%时，磨痕处 PPTA 最不明显，且表面极不规整，说明材料中 FM12 过多使其抗蠕变稳定性变差。



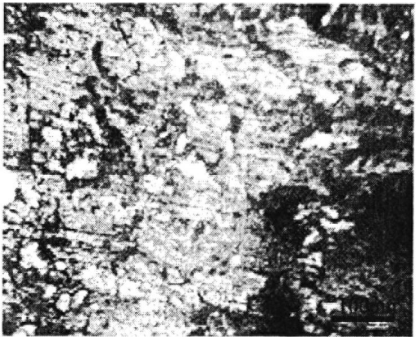
(a) 5% FM12-干摩擦



(b) 8% FM12-干摩擦



(c) 10% FM12-干摩擦



(d) 15% FM12-干摩擦

图 4-4 FM12 含量变化时材料的干摩擦磨损表面

油润滑条件下的材料的磨损表面如图 4-5 所示，可以看出油润滑状况下各含量 FM12 配方的磨损表面 PPTA 相并不明显。各表面均可以看出明显的“亲

油性斑痕相”，特别是含 5%和 10%FM12 材料的表面斑点状组元最为明显且分布均匀。

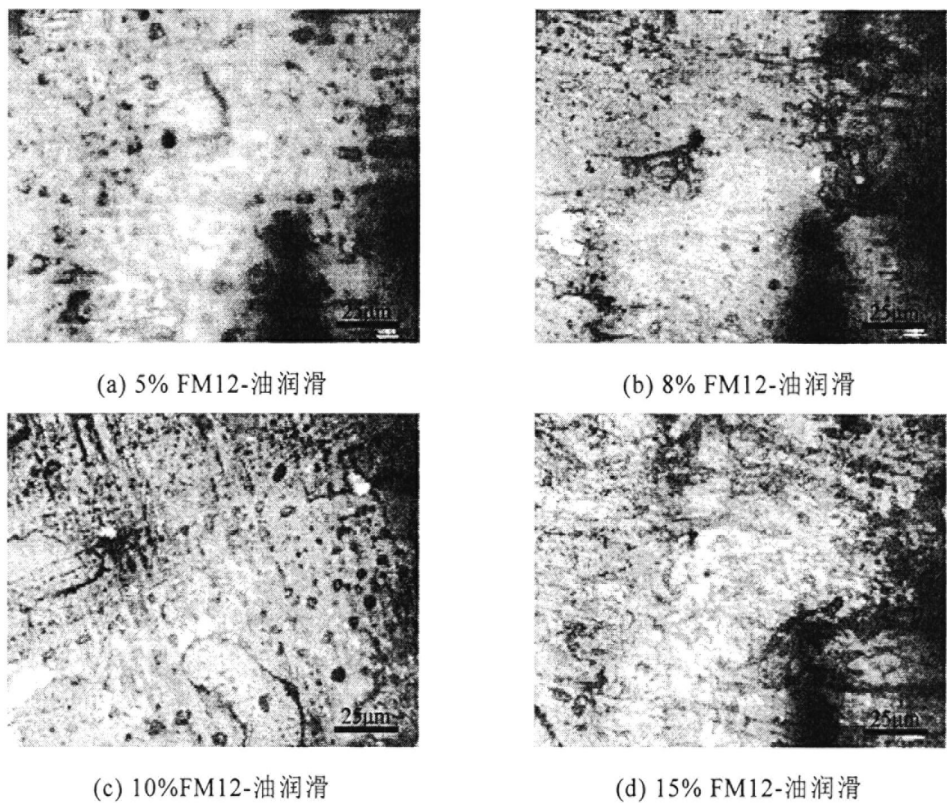


图 4-5 FM12 含量变化时材料的油润滑磨损图片

由前面的摩擦磨损实验结果表明 FM12 含量为 5%和 10%时，油润滑性能明显好于另外两种含量，这就印证了油润滑斑点相的出现直接影响着材料的摩擦磨损性能，明显改善了材料的减磨耐磨性能。

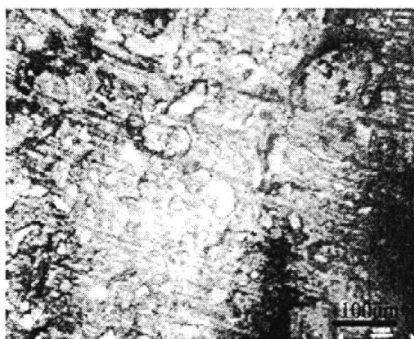
4.1.3 PPTA 含量变化对复合材料摩擦磨损的影响

图 4-6 给出了干摩擦条件下，不同含量 PPTA 试样的磨损表面。可以看到随着 PPTA 含量的增加，磨损表面的 PPTA 相显现比例增加的并不太多。图 4-6-a 为不含 PPTA 的磨损表面，其表面已大量露铜，另外的三个含量磨损表面可以看出 PPTA 的加入能明显改善 FM12 改性材料的耐磨性能，磨痕表面露铜很少。

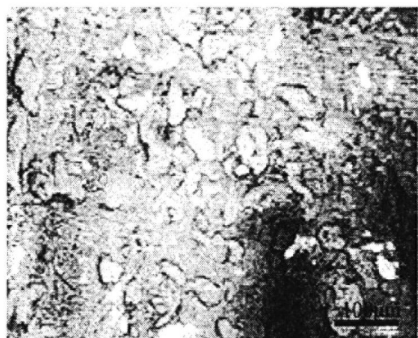
从干摩擦实验结果得知，不同含量 PPTA 的干摩擦减摩性能差别不大，也说明 PPTA 主要通过积聚在摩擦表面来改善材料的抗磨性能。油润滑时含 15%PPTA 的材料反而摩擦磨损性能较差，这说明 PPTA 过多的迁移到摩擦界面中阻碍了 FM12 亲油特性的发挥，因此 PPTA 含量为 5%~10%左右材料的综合性能最佳。



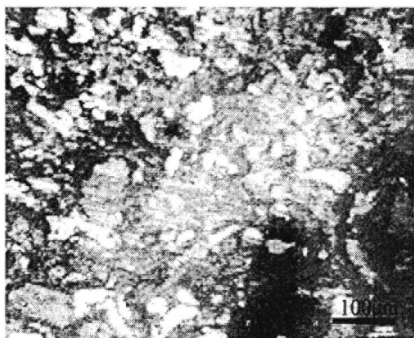
(a) 0% PPTA-干摩擦



(b) 5% PPTA-干摩擦



(c) 10% PPTA-干摩擦



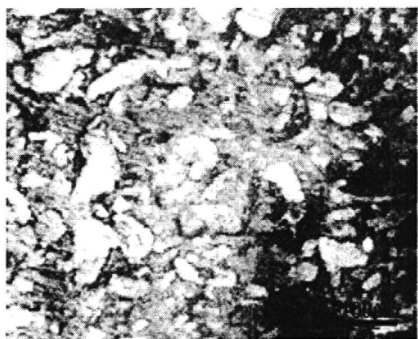
(d) 15% PPTA-干摩擦

图 4-6 不同含量 PPTA 改性材料的摩擦表面

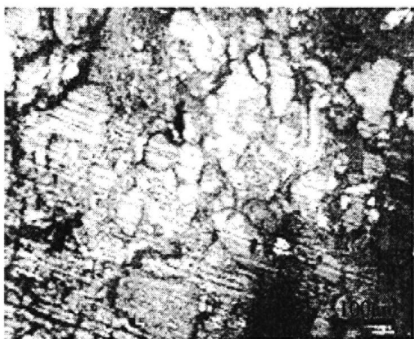
4.2 石墨及二硫化钼对 FM12 改性材料摩擦磨损的影响

在讨论了 FM12 与 PPTA 复合材料的摩擦磨损机理后，本节继续讨论固体润滑剂 Gr 及 MoS_2 对复合材料对摩擦磨损的影响。

图 4-7 给出了干摩擦条件下，一组含不同固体润滑剂及比例试样的磨损表面图片。可以看出，不加 MoS_2 的配方表面组织颗粒相对比较粗大龟裂网纹痕迹明显，特别是含 6%Gr 的试样表面还有的摩擦划痕。而填加 MoS_2 材料的试样摩擦表面相对光洁，表面缺陷明显减少。



(a) 0%-干摩擦



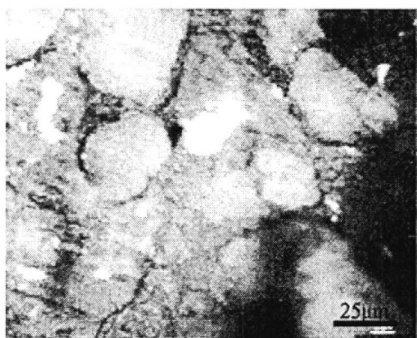
(b) 6%Gr-干摩擦



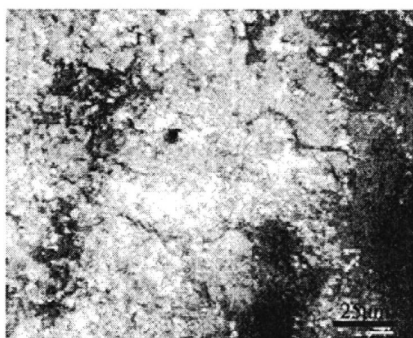
(c) 6%MoS₂-干摩擦



(d) 3%Gr+3%MoS₂-干摩擦



(e) 6%Gr-油润滑



(f) 6% MoS₂-油润滑

图 4-7 石墨和 MoS₂ 变化时 FM12 改性材料的磨损表面

由实验结果知，干摩擦条件下各试样的减摩性能区别不大，但含 MoS₂ 的配方耐磨性能有所提升，说明含 MoS₂ 试样具有较强的承载能力，这是由于 MoS₂ 与金属表面间具有很强的亲和力，在压力作用下容易粘附在金属表面从而产生减摩自润滑作用，阻止了由于载荷、温度等因素引起表面缺陷的产生，从而提升材料的耐磨性能。预浸油和油润滑条件下，填加了 MoS₂ 材料的摩擦磨损性能也明显好于其它两个配方，也验证了上面的论述。

图 4-7-e 和 4-7-f 分别为填加石墨和填加二硫化钼的磨痕 400 倍放大的显微照片。可以看出，油润滑条件下填加石墨的改性材料 PPTA 显露非常明显，并有龟裂网纹出现，由于磨损较大，已能见到底面铜粉层颗粒。而填加二硫化钼的改性材料磨痕表面光滑，摩擦状态良好，始终保持着稳定的减摩自润滑状态，含 MoS₂ 的 FM12 改性配方在各润滑状态下摩擦磨损性能均好于含石墨配方。

4.3 PI 与 FM12 复合优化材料的摩擦磨损机理

4.3.1 不同型号 PI 对复合材料摩擦磨损的影响

在此我们首先讨论不同型号 PI 单独填加时的磨损表面特性。各试样干摩擦显微图片如图 4-8 所示，明显可以看出，双马型 PI 与 PI-MS10 的表面磨损状况最好，而 PI-MS30 的磨痕露铜严重，已属于剧烈磨损状态。

其中，双马型 PI 配方磨痕处晶粒较细，塑料层由很多细晶粒组成，且颜色较单一，说明 PI 与 PTFE 很好的融合在一起；PI-MS10 试样磨痕表面各相之间界面明显表面组织颗粒相对双马型 PI 的大，并不规则网纹存在。但是，摩擦磨损实验结果可以看出，无论是干摩擦还是油润滑，PI-MS10 均不比双马来型 PI 差。这说明三层复合材料的界面光整，并不意味着材料的摩擦磨损性能一定好，这是因为在三层复合材料中，表层复合材料的主要作用是起减摩剂的作用。只要表面减摩层的耐高温高压的能力在可承受的范围内，其良好的自润滑性能就能很好的发挥作用。

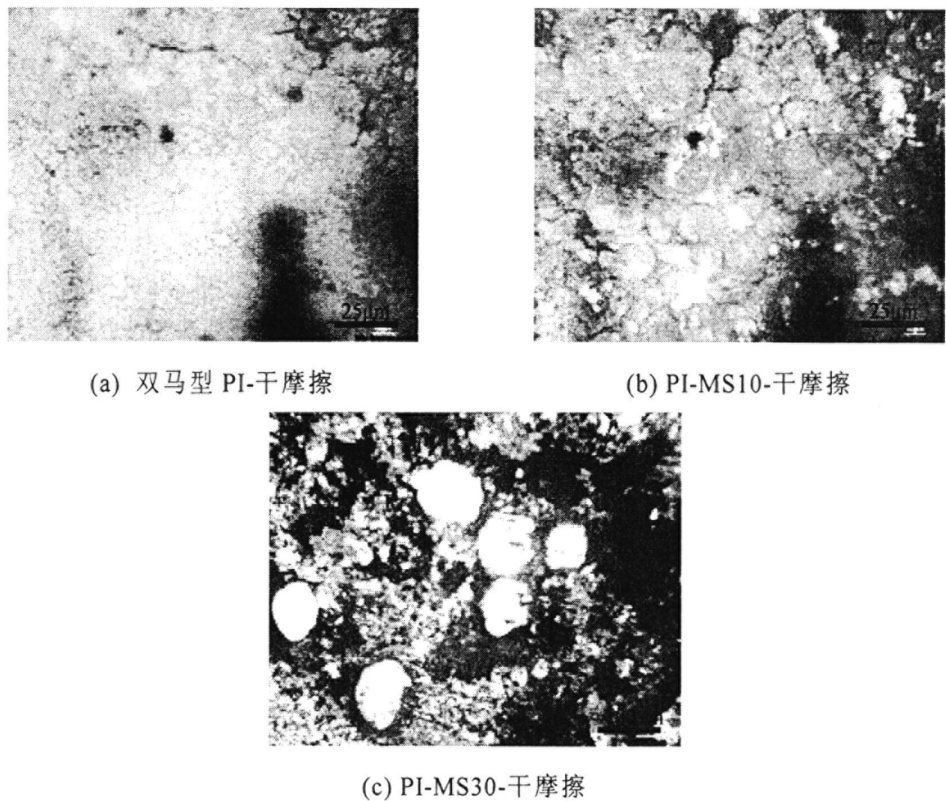
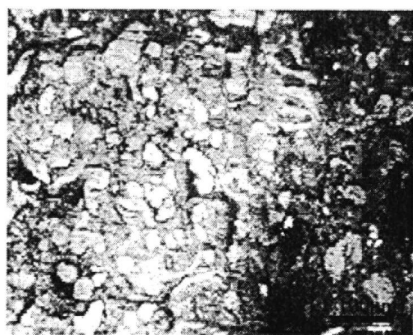


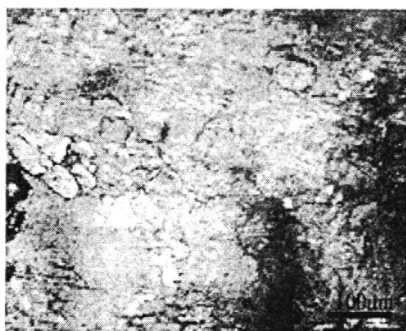
图 4-8 不同 PI 改性配方的磨损表面

4.3.2 PI/FM12 复合改性对复合材料的摩擦磨损的影响

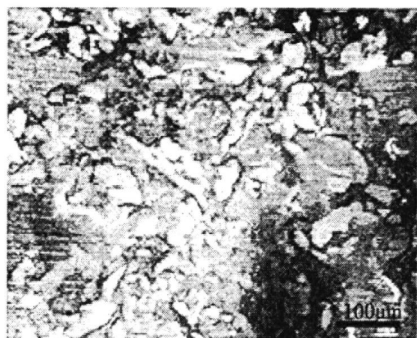
由前期摩擦磨损实验结果可知，PI 与 FM12 复合改性配方中，除 PI-MS10 以外，其余几种型号 PI 的加入均没有提升原始配方的摩擦磨损性能。各改性材料干摩擦的磨损表面情况如图 4.9 所示，可以看出经摩擦磨损实验后，除 PI-MS10，其余试样磨痕表面较为类似，PPTA 表面积聚的非常明显。而加入 PI-MS10 的复合改性材料表面只有很少的 PPTA 显现，说明 PI-MS10 的复合使用，使复合材料中除了有着优异的耐磨性能，其减摩自润滑性能有了本质的改善。



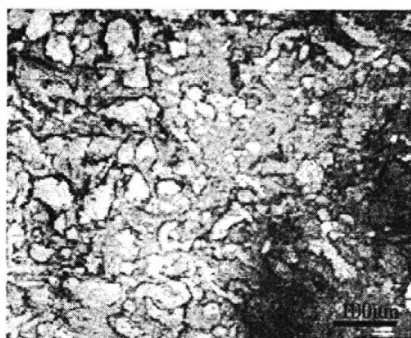
(a) 双马型 PI-干摩擦



(b) PI-MS10-干摩擦

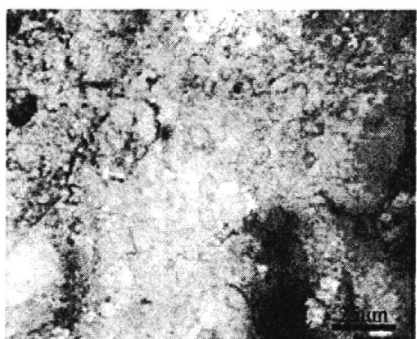


(c) PI-MS30-干摩擦

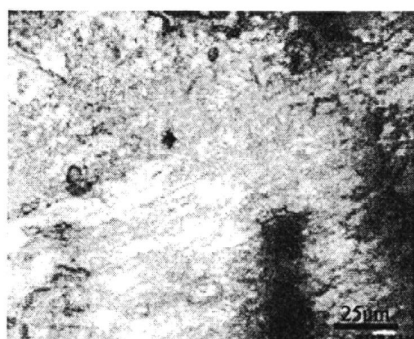


(d) 不加 PI-干摩擦

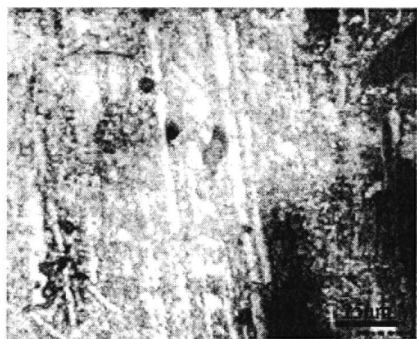
图 4-9 不同型号 PI 与 FM12 复合改性材料的干摩擦磨损表面



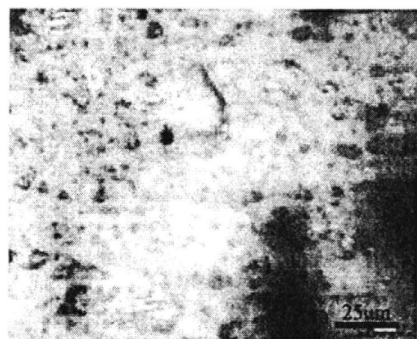
(a) 双马型 PI-油润滑



(b) PI-MS10-油润滑



(c) PI-MS30-油润滑



(d) 不含 PI-油润滑

图 4-10 不同型号 PI 与 FM12 复合改性材料的油润滑磨损表面

油润滑条件下的磨痕如图 4-10-a~d 所示,可以看出原始配方和 PI-MS 填加配方磨痕表面明显均匀分布着所谓“亲油性斑痕相”,而双马型 PI 与 FM12 复合材料则基本观察不到上述有利于材料润滑性能的斑点痕迹。结合前面的分析结果可知,双马型 PI 阻碍了 FM12 材料的油润滑性能的发挥,导致摩擦磨损性能恶化。

4.4 本章小结

本章通过的聚合物改性三层复合材料磨损表面形态的分析,系统研究了改性复合材料在不同润滑状态下改性填料的种类、含量及其复合作用对摩擦表面特性和摩擦磨损性能的影响。探讨了亲油性聚合物填加三层复合材料的减摩抗磨机理,为此类复合材料摩擦学性能的进一步改进提供了一定的理论基础和经验。

第五章 稀土化合物对三层复合材料摩擦学性能的影响

为了发掘提升三层复合材料的减摩耐磨性能,人们做了很多探索性的研究,也有人将稀土化合物用运用于 PTFE 基复合材料中并取得了成功的经验^[37-40]。而本研究的重点则是探讨稀土化合物对聚合物填充无铅三层复合材料摩擦磨损性能的影响,以期对稀土化合物在这类复合材料中的适用性做出一个初步评价。

5.1 稀土化合物改性材料配方设计

在本文研究中我们选择了两种稀土氧化物 La_2O_3 和 Sm_2O_3 , 以 1: 1 的方式混合使用。由于稀土氧化物的水溶性较差, 因此我们在试样制备过程中分别采用了两种稀土化合物的填加方式。一种方法是将稀土氧化物粉末与其它固体组分在高速粉碎机中充分搅拌混合, 再做成三层复合材料配方试样; 另一种方法则是将稀土氧化物制成稀土卤化物溶液混合到 PTFE 溶液中。为了便于对比分析, 我们选择了一个比较典型的含铅配方, 一个 PI 改性无铅配方和一个 FM12 改性无铅配方, 分别制备了填加稀土化合物的三层复合材料试样, 进行摩擦磨损实验分析。实验涉及的试样配方在表 5-1 中列出。

表 5-1 稀土填加时配方的主要组分

试样编号	主要组分
1	PTFE + PPTA + C + MoS2 + Pb
2	PTFE + PPTA + C + MoS2 + Pb + 稀土
3	PTFE + PPTA + C + MoS2 + Pb + 稀土溶液
4	PTFE + PPTA + C + MoS2 + PI
5	PTFE + PPTA + C + MoS2 + PI + 稀土氧化物
6	PTFE + PPTA + C + MoS2 + PI + 稀土溶液
7	PTFE + PPTA + C + MoS2 + FM12
8	PTFE + PPTA + C + MoS2 + FM12 + 稀土氧化物
9	PTFE + PPTA + C + MoS2 + FM12 + 稀土溶液

5.2 稀土化合物对含铅配方摩擦磨损性能的影响

我们首先对本课题研究的标杆配方, 某种典型含铅三层复合材料, 进行了掺杂稀土化合物粉末以及稀土溶液的实验, 分析其对摩擦磨损性能的影响。

1. 干摩擦实验分析

图 5-1 为干摩擦条件下, 一组配方材料的摩擦系数随载荷的变化关系图及磨痕深度柱状图。由 5-1-a 可以看出, 在低载状况下稀土改性配方与原始配方

的减摩性能差别不大，加入稀土溶液的 3#摩擦系数甚至还要高一点，但当载荷超过 6MPa 时，2#、3#的摩擦系数均比 1#降低了 10%左右，尤其是 3#试样的载荷能力还提高了 2MPa。从磨痕深度图 5-1-b 也可以看出填加稀土对该配方的耐磨性能也用一定的提高。

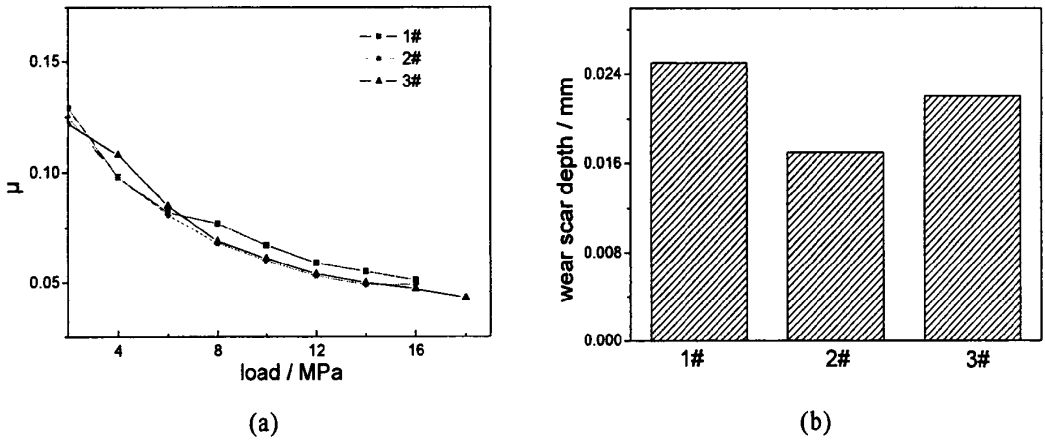


图 5-1 稀土氧化物对含铅配方干摩擦性能的影响

2. 预浸油摩擦实验分析

在预浸油情况的摩擦磨损实验中，图 5-2-a 和 5-2-b 分别为预浸油摩擦条件下，稀土改性材料的摩擦系数与载荷的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出，该含铅配方的预浸油摩擦与干摩擦实验结果变化不大，这说明该种材料的亲油性能一般。就这几组配方而言，12MPa 之前，填加了稀土的 2#、3#摩擦系数要高于 1#，但随着载荷的增加，摩擦系数体现了同干摩擦相同的趋势，即 2#、3#在高载下比 1#有更好的减摩性能。其耐磨性状况也与干摩擦条件下一致，在此不再复述。

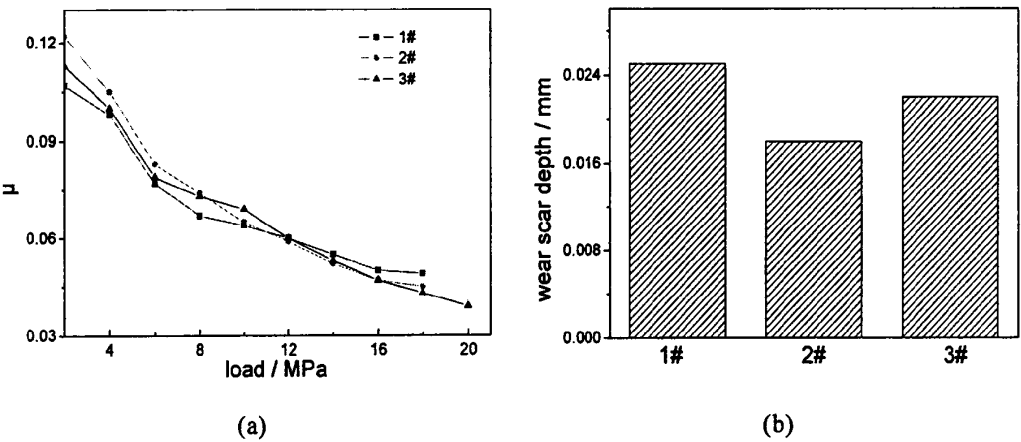


图 5-2 稀土氧化物对含铅配方预浸油摩擦性能的影响

1. 油润滑实验分析

图 5-3-a 和 5-3-b 分别为油润滑条件下, 各配方的摩擦系数与载荷的关系图及磨痕深度柱状图。由于油润滑实验由于润滑油供给充足, 很难反映材料自身的减摩性能, 但可以反映在润滑油充足条件下三层复合材料与油之间协同关系。实验结果表明, 低载情况下掺杂稀土化合物的 2#配方减摩性能最好, 3#最差, 但当实验载荷大于 28MPa 时, 仍然是 3#配方减摩性能最好, 在油润滑状况下三种配方的耐磨性大同小异, 区别不大。

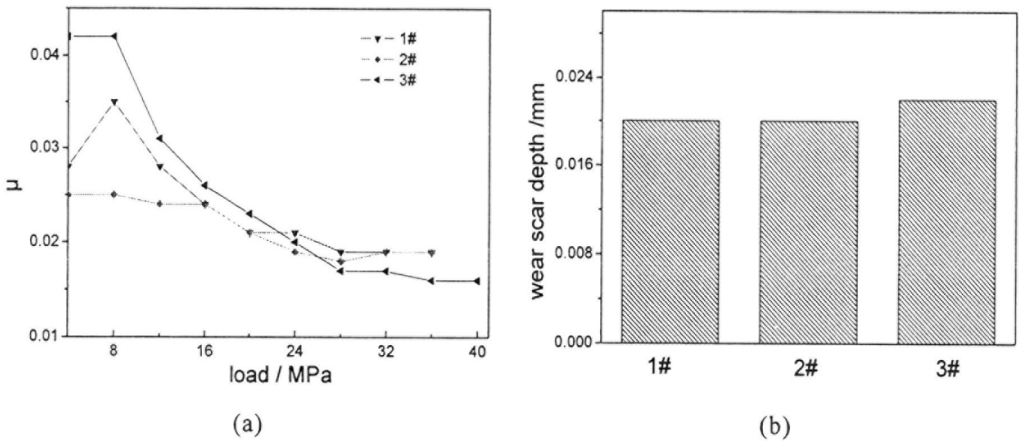
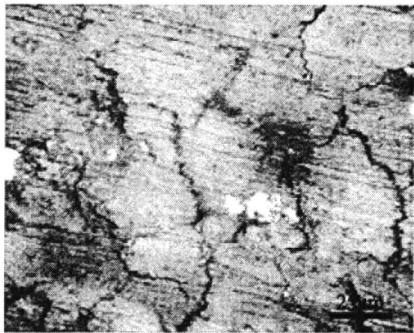


图 5-3 稀土氧化物对含铅配方油润滑性能的影响

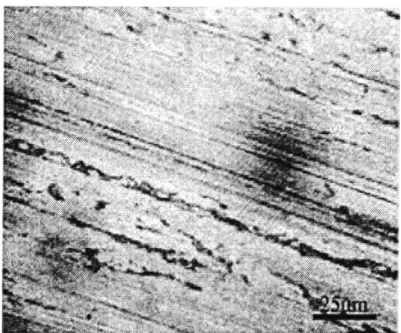
综上所述, 将稀土化合物以两种不同填加方式的填加到某典型含铅配方中均可以一定程度的提高材料的承载能力即在高载下条件下具有摩擦学性能, 尤其是稀土溶液的填加, 改性效果最为明显。

4. 稀土改性含铅材料的摩擦表面特性分析

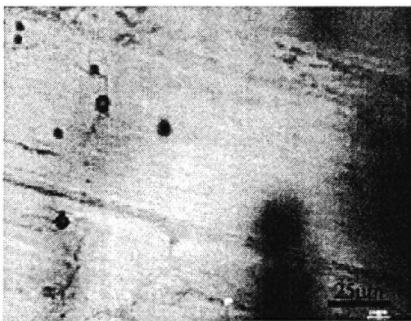
考虑到含油介质条件下的摩擦学实验中, 润滑油的影响很大, 因此摩擦表面特性分析主要针对于摩擦试验结果进行。



1# 试样



2# 试样



3#试样

图 5-4 稀土改性含铅试样干摩擦实验表面形态

实验后的几种含铅三层复合材料摩擦表面形态照片如图 5-4 所示，可以看出，作为对比的原始含铅配方的摩擦表面存在很多的龟纹，而稀土改性试样的摩擦表面明显比原始含铅配方的光滑，界面裂纹明显变少。其中掺杂稀土粉末改性试样的磨损表面，还可以看到沿着滑动方向分布着一些明显的划痕印迹，但稀土溶液改性试样的磨损表面却非常光整，仅看到稀疏的划痕，很浅且边缘光滑。说明在含铅配方中加入稀土元素，有助于复合材料表层组织结合强度的改善和摩擦界面抗撕裂能力的提高，特别是加入稀土溶液，更有利于稀土元素在复合材料中的均匀分布，得到更好改性效果。也直接影响到复合材料的使用性能，使 3#试样获得了更好的减摩性能和负载能力。

5.3 稀土化合物对含 PI 配方摩擦磨损性能的影响

1. 干摩擦实验分析

含有 PI 的配方掺杂稀土改性试样，在三种润滑状态下的摩擦磨损试验结果在图 5-5 中给出，其中图 5-5-a 和 5-5-b 分别为干摩擦条件下，改性材料的摩擦

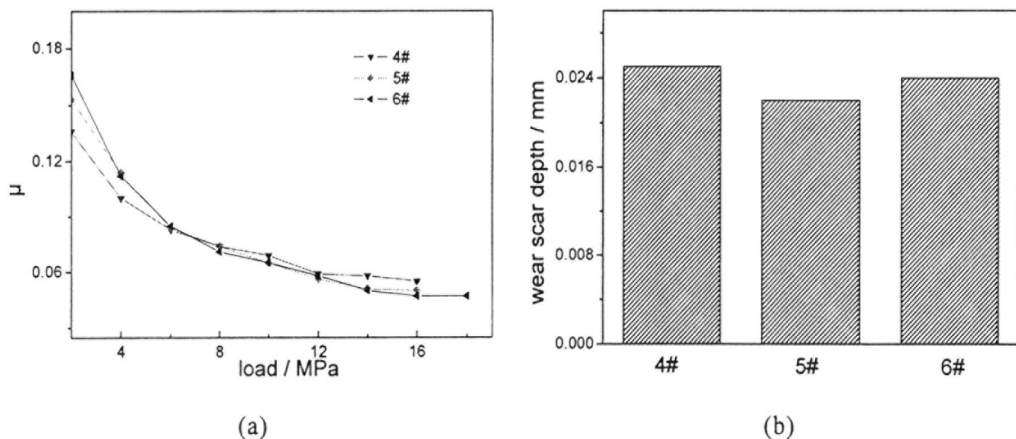


图 5-5 稀土化合物对含 PI 配方干摩擦性能的影响

系数与载荷的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出，干摩擦状况下 PI 配方掺杂稀土改性试样组摩擦磨损特性的变化与上一节结果一致。稀土改性的 4#、5# 在高载条件下摩擦系数均有一定程度的降低，从磨损柱状图可以看出，稀土化合物也能一定程度的提高无铅三层复合材料自身的耐磨性能。

2. 预浸油摩擦实验分析

图 5-6-a 和 5-6-b 分别为预浸油摩擦条件下，稀土改性材料的摩擦系数与载荷的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出，不含稀土 4#配方在 12Mpa 前，摩擦系数小于 5#、6#，也明显小于该配方干摩擦时的摩擦系数，但之后 4#摩擦系数有一个陡增过程，使其预浸油状况下的摩擦系数在 14Mpa 时达到了干摩擦该载荷下的水平，可能是 4#材料与润滑油之间协同产生的转移膜已一定程度的破坏，使其达到干摩擦水平，这表明稀土改性 PI 配方在预浸油条件下承载能力好于原配方。从 5-3-b 还可以看出，向 PI 改性配方中直接掺杂稀土使得材料的耐磨性能变差，而加入稀土溶液则可以适当的提高其耐磨性能。

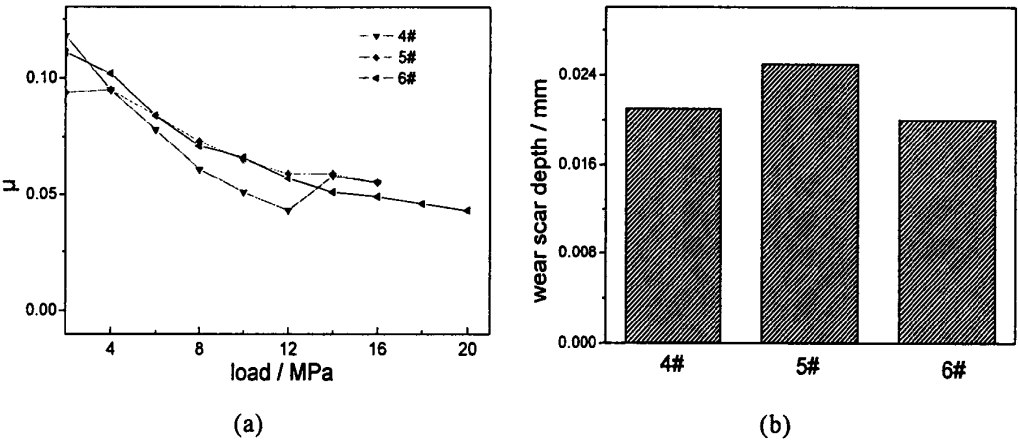


图 5-6 稀土化合物对含 PI 配方预浸油摩擦性能的影响

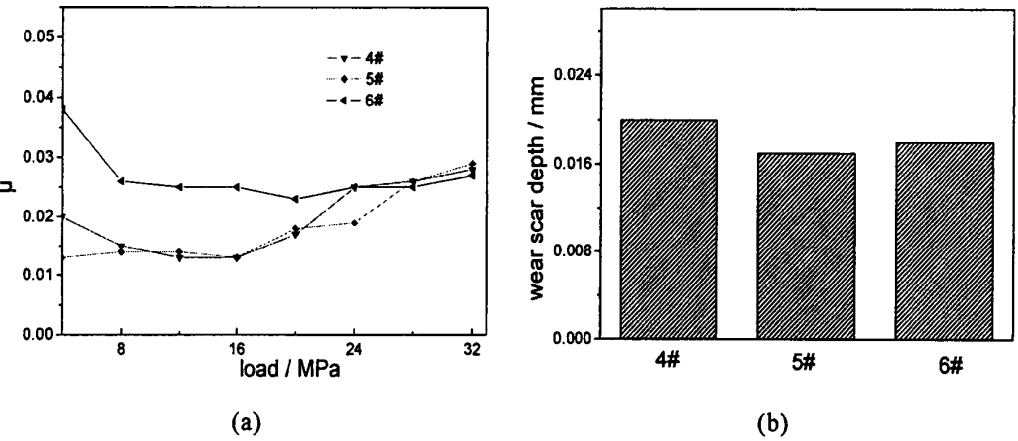


图 5-7 稀土化合物对含 PI 配方油润滑性能的影响

3.油润滑实验分析

图 5-7-a 和 5-7-b 给出了油润滑条件下，稀土改性材料的摩擦系数与载荷的关系图及磨痕深度柱状图。结果表明，油润滑条件下稀土溶液改性 PI 配方在低载下摩擦系数明显高于其它两种配方，但当实验载荷大于 24Mpa 时，其摩擦系数却低于其它两种配方，而稀土直接填加材料的油润滑摩擦磨损性能变化不大。

综上所述，稀土改性 PI 配方在干摩擦及油润滑条件下对材料的摩擦学性能有小幅的改善，但不明显，预浸油工况下，稀土溶液填加 PI 配方对材料的承载能力有明显改善。

4. 稀土改性含 PI 试样的摩擦表面特性分析

稀土改性含 PI 试样组在干摩擦实验后的磨损表面如图 5-4 所示，与含铅配方相比，图片中的摩擦划痕微不可见，表明 PI 填加三层复合材料比含铅复合材料具有更好的抗粘着擦伤性能。但 4#试样的摩擦表面仍然出现了明显的龟裂纹痕迹，而掺杂稀土元素的试样则基本避免了龟裂纹的产生，特别是加入稀土溶液的 6#试样表面呈现了更好的均匀光洁性。说明在含 PI 配方中加入稀土元素，对于材料结合强度的改善和摩擦界面抗粘着撕裂能力的提高，也有比较好的促进作用，且稀土元素分布的越均匀，改性效果越好，三层复合材料的综合使用性能也越好。

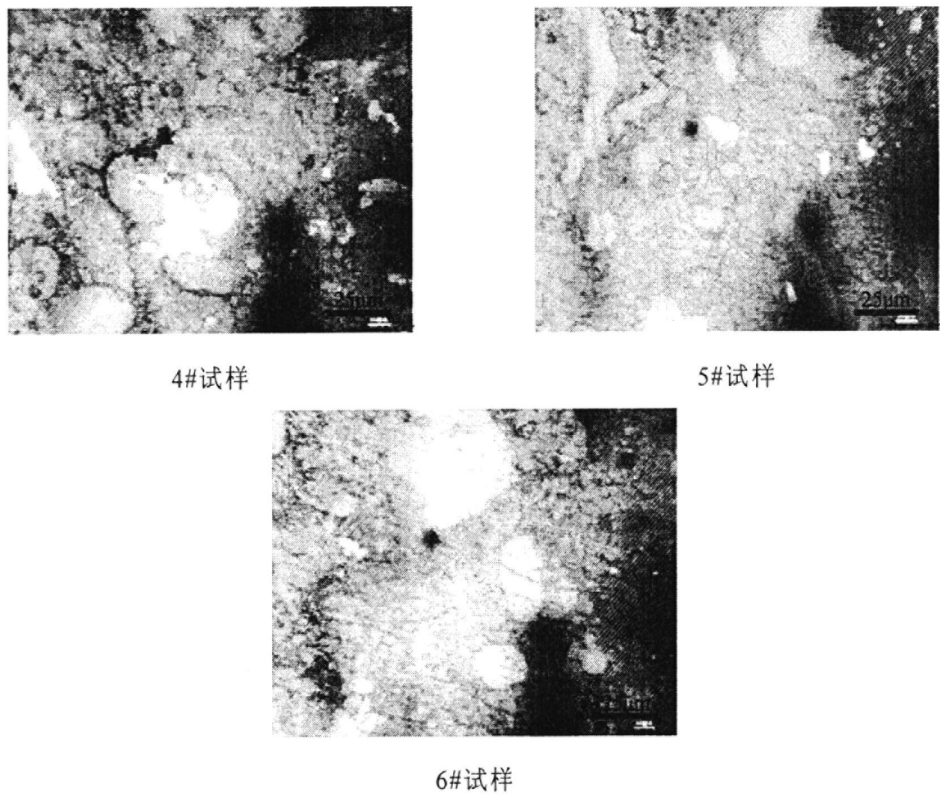


图 5-8 稀土改性 PI 配方干摩擦实验表面形态

5.4 稀土化合物对含 FM12 配方的影响

1. 干摩擦实验分析

图 5-9-a 和 5-9-b 分别为干摩擦条件下，稀土改性 FM12 材料的摩擦系数与载荷的关系图及磨痕深度柱状图。可以看出，稀土化合物的加入有利于改善含 FM12 材料在轻载条件下的摩擦特性，但随着载荷的增加，掺杂稀土对于减摩性能的影响很不明显，三者的承载能力没有改变，磨损特性的变化也很轻微。

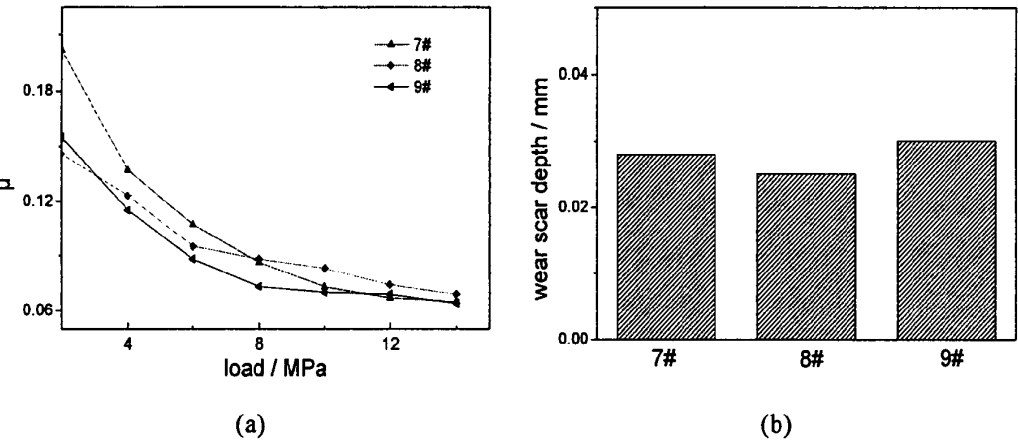


图 5-9 稀土化合物对含 FM12 材料干摩擦性能的影响

2. 预浸油摩擦实验分析

在预浸油摩擦实验中，稀土化合物对含 FM12 材料负面影响较大，从图 5-10-a 和 5-10-b 所示的摩擦系数与载荷的关系及磨痕深度柱状图可以看出，稀土无论以何种方式添加到 FM12 改性的材料中，其摩擦磨损性能都明显的变差，与不加稀土的 7#配方相比，摩擦系数和磨损量增加了 10%~20%以上。

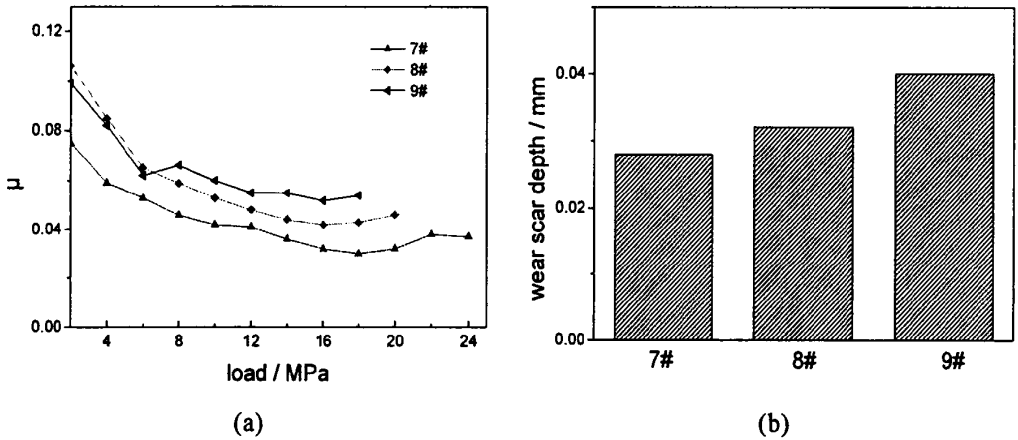


图 5-10 稀土化合物对含 FM12 材料预浸油摩擦性能的影响

3. 油润滑实验分析

在油润滑实验中，掺杂稀土的配方摩擦系数随载荷的波动波动较大，并呈现高低高的变化。如图 5-11-a 和 5-11-b 所示，实验初始阶段即载荷较低时，添加稀土的配方摩擦系数与 7#配方相比明显较高，并随着载荷的增加摩擦系数呈下降趋势，随后又不断上扬，直至运行停止。从磨痕深度图可以看出稀土掺杂的配方磨损严重。

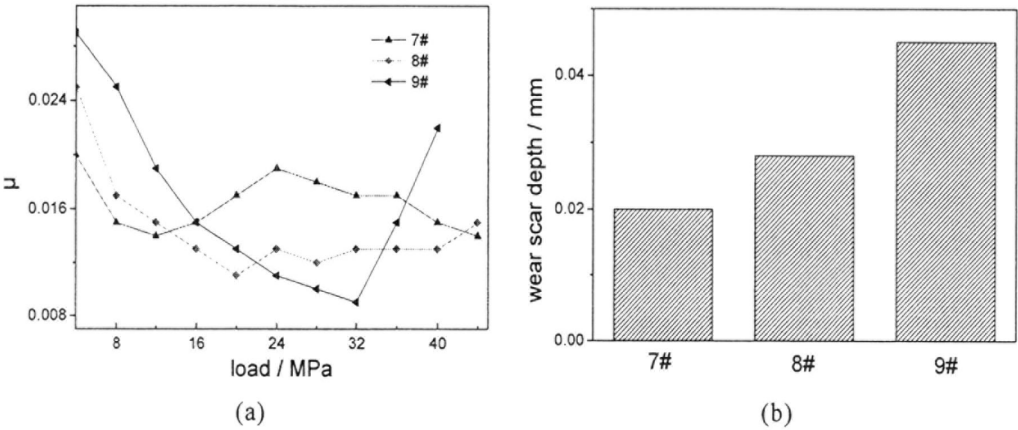


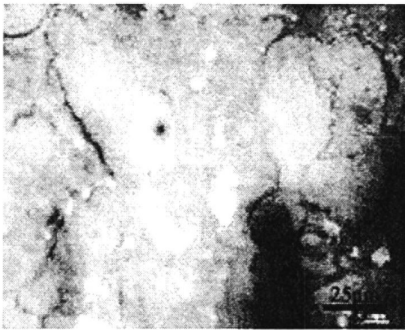
图 5-11 稀土化合物对含 FM12 材料油润滑性能的影响

综合以上的分析可以看出，在含 FM12 的三层复合材料中加入稀土元素，会导致含油工况条件下的摩擦磨损性能大幅度的降低，而在干摩擦的情况下对于减摩耐磨性能的改善也很不明显。因此稀土化合物在含 FM12 改性复合材料中没有实际应用价值。

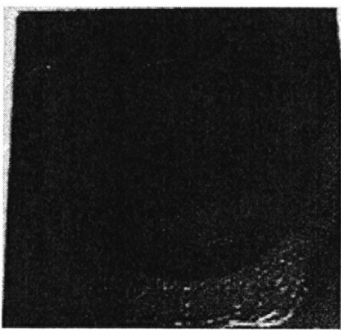
4. 稀土改性含 FM12 试样的摩擦表面特性分析

图 5-12 分别给出了干摩擦条件下各配方试样的摩擦表面的宏观和微观照片。

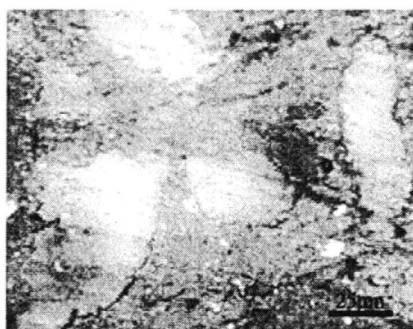
可以看出，干摩擦条件下掺杂稀土化合物后材料的摩擦表面，各相间的界面痕迹与不加稀土时相比变得光滑，龟纹也不明显。但是从图 5-12-a1~c1 油



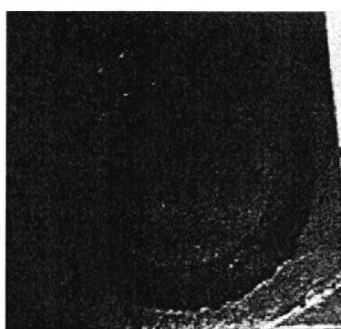
(a) 7#试样



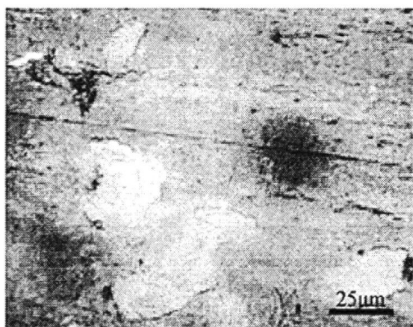
(a1) 7#试样



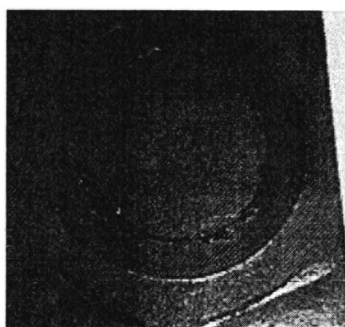
(b) 8#试样



(b1) 8#试样



(c) 9#试样



(c1) 9#试样

图 5-12 稀土改性 FM12 配方干摩擦及油润滑实验表面形态

润滑摩擦表面的宏观照片可以明显看出，掺杂稀土后表面材料在油润滑工况下磨损严重，并呈软化塑性挤压变形边界特征，特别是加入稀土溶液的 9#试样磨痕周围已有明显的融化痕迹。结合摩擦实验数据变化可以推断，稀土化合物的掺杂可能改变了复合材料材料的材质和性能，并削弱了原始配方材料具有的亲油性和抗磨承载能力。

5.5 本章小结

本章通过对稀土化合物掺杂含铅配方、掺杂 PI 改性无铅配方和掺杂 FM12 改性无铅配方三类三层复合材料进行的摩擦磨损实验分析，表明在 PTFE 三层复合材料配方中掺杂稀土元素，可以明显提高复合材料各组分之间的界面结合性能，有利于减少摩擦过程中界面龟纹的产生，保持摩擦表面的光洁平整性。稀土掺杂含铅配方可以提高复合材料的减摩耐磨性能；但是对于含亲油性聚合物填加改性的无铅复合材料，必须通过实验判断稀土掺杂是否有利于材料的摩擦磨损性能。

第六章 结论与展望

6.1 课题总结

随着三层复合材料在机械工程各领域的广泛的应用,对其性能的要求也更为苛刻,既要其摩擦学性能不断提升,又要求材料的无铅环保性。在这一背景下,本课题展开了聚合物复合无铅 PTFE 三层复合材料的研究。我的论文工作也是导师的课题组与企业合作,开展的产学研项目中关于三层复合材料摩擦学性能优化研究的一部份工作。在正式开展论文工作之前,为了确定主体填料,我预先还做了大量的先期研究工作。通过前期的实验筛选,确立以 FM12 这一明显改善 PTFE 三层复合材料亲油性能的聚合物填料为研究主体,对其与其它改性材料和固体润滑剂的复合作用进行了比较全面的研究探讨。整个论文课题工作配方筛选和摩擦磨损性能分析的工作量非常大,由于要不断的根据试验结果分析判断,调整配方,反反复复持续的时间也很长,工作比较紧张,但是也得到了很好的锻炼。

在研究工作中,我们首先运用 PTFE 三层复合材料生产工艺技术,制备出合格的摩擦磨损实验样品,利用 HDM-20 端面摩擦磨损试验机,模拟实际工况中干摩擦、预浸油边界摩擦和浸油润滑条件进行了摩擦磨损实验,并通过光学显微镜和扫描电镜进行试样的磨损表面特性分析,结合摩擦学试验结果探讨了配方材料的摩擦磨损机理,得出了以下几点有益的结论:

1. FM12 和 PPTA 复合使用,可以使改性 PTFE 三层复合材料获得性能的互补加成效果,与两种聚合物材料单独填充相比,其减摩耐磨性能和承载能力可以得到显著提升。在对含 FM12 改性的摩擦磨损试样进行摩擦表面特性分析中,我们还发现在有润滑油存在时,摩擦表面会出现细微并均匀分布的所谓“亲油性斑痕相”,这也是该类三层复合材料在有润滑油存在时会表现出优异摩擦学性能的主要原因。

2. 二硫化钼能大幅提高含 FM12 改性三层复合材料的耐磨性及油润滑的减摩性能和承载能力,而加入石墨不能明显改善此类复合材料的减摩性能,还会导致磨损量明显增大。

3. 掺杂稀土元素一般可以改善三层复合材料各组分之间的结合性能,减少或避免摩擦表面龟裂纹的产生,改善摩擦表面的光整性,有利于提高复合材料的减摩耐磨性能。但是对于 FM12 改性材料,稀土化合物的加入会产生负面作用。

4. 采用聚合物 PI-MS10、FM12 和 PPTA 的三元改性,可以使三层复合材料的综合摩擦磨损性能达到最优化效果,在保持 FM12 类复合材料优异的油润滑减摩耐磨性能的同时,也显著提高了其在干摩擦时的减摩自润滑效果和承载

能力，为这类三层复合材料的工业应用创造了良好条件。

6.2 展望

本课题以聚合物填料 FM12 为研究的主线，结合芳纶、PI 及稀土氧化物的复合填加，深入探讨了 FM12 填加到 PTFE 基三层复合材料中的摩擦学特性及磨损机理，并最终得到的 PI-FM12 无铅优化配方摩擦磨损性能已明显超过了典型含铅配方。但是仍然存在某些不足之处需要在今后的工作中进一步完善：

1. 本文通过对实验结果的理论分析，给出了 FM12 改性填料在三层复合材料中的性能特点，也对其特点作了针对性的配方设计并得到了不错的成果。但是 FM12 大幅改善三层复合材料亲油性能的原因还有待进一步的探索，进而找出一类具有良好亲油特性的材料，为今后三层复合材料性能优化时填料的选择提供更多的参考依据。

2. 通过对稀土化合物的研究，发现少量的稀土氧化物能明显改善材料磨损界面的结合性能，但是其对含 FM12 配方没有实际的应用价值。如果能利用稀土改善界面结合的这一特性，将其充分运用到合适的无铅三层复合材料中，进而改善材料的自润滑性能，对无铅三层复合材料的发展有着很大的价值。

参考文献

- [1] 吴人洁, 复合材料, 天津: 天津大学出版社, 2000
- [2] 赖仕全, 纳米粒子改性聚四氟乙烯和聚酰亚胺的摩擦学性能研究[D]. 复旦大学, 2006
- [3] 杨志梅, 复合材料及其发展应用综述[J], 昆钢科技, 2007
- [4] Jost. H. P. schoqield. 摩擦学的巨大效益[J]. 国外摩擦学, 1983, (1): 11~44
- [5] Zhang X L, Gui C L. An Intelligent Systems for Tribological Design in Engines[J]. The Netherlands: Elsevier, 2004
- [6] Bhushan B. Micro/Nano Tribology[J], second Edition, CRC Press, 1999, (3): 797~831
- [7] 陈贻瑞, 王健. 基础材料与新材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 1994.
- [8] 任杰, 黄岳元. PTFE 复合材料填料与性能[J]. 有机氟工业, 1996, 1: 14-21
- [9] 焦明华. 自润滑轴承在机械设计中的应用性研究[J]. 合肥工业大学学报, 1995, 18 (3): 87~92
- [10] Czichos H 著, 刘钟华等译. 摩擦学—对摩擦、润滑和磨损科学技术的系统分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1984
- [11] 温诗铸主编. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990
- [12] Jost H P . Modern tribology past and future[J]. Lubr. Eng , 1994, 50(2): 1-8
- [13] 王承鹤. 塑料摩擦学—塑料的摩擦、磨损、润滑理论与实践[M]. 北京: 机械工业出版社, 1993
- [14] 陈刚, 焦明华等. 填充材料对聚四氟乙烯基复合材料摩擦学特性的影响[J]. 轴承, 2007, 10: 42-45
- [15] 邓艳文, 张小平, 杨波. 聚四氟乙烯复合材料填充改性研究进展. 化工新型材料, 2005, 33 (6): 52~54
- [16] Pratt. G. G, “Plastics~based bearing” In Lubrication And Lubricants[J], Elsevier Publishing Company, 1967
- [17] 任杰, 黄岳元. 高分子材料应用技术, 北京: 科学技术出版社, 1997. 36.
- [18] Yamaguchi. Tribology of plastic materials[M]. Tribology Serial 16, Elsevier, NewYork, 1990: 27—51. K Tanaka, T Miyata. Studies on the friction and transfer of semi-crystalline polymers[J]. Wear, 1977, 41: 383—398
- [19] Bijwe, J, Logani. C. M, U.S. Tewari, Influence of fillers and fiber

- reinforcement on abrasive wear resistance of some polymeric composites, Wear, 1990, 138: 77-92
- [20] 曾竟成, 罗青, 唐羽章, 复合材料理化性能, 长沙: 国防科技大学出版社, 1998
- [21] K Tanaka, S Ueda, The mechanism of wear of polytetrafluorethylene above the melting point[J]. Wear, 1976, 39: 323-333
- [22] 解挺, 万媛媛, PTFE 三层复合材料摩擦过程的界面动态迁移[J]. 密封与润滑, 2010, 2-001-5
- [23] S Bazhenov, The effect of particles on the failure modes of filler polymers[J]. Polym. Eng. Sci, 1995, 35: 813-817
- [24] Y Yamada, K Tanaka, Effect of the degree of crystallinity on friction and wear of poly(ethylene terephthalate)[C], in polymer wear and its control. (Ed. Lee L. H.)ACS, 1985: 363-374
- [25] J H Chen, P E Gage. Tribology characteristics of MoS₂ and PTFE filler polymeric bearings[C]. Proc. 3rd Int. ASLE Conf. On Solid Lubrication, Denver, CO, 1984, American Society of Lubrication Engineerings, Park Ridge, IL, 1984: 302-327
- [26] T J Rsidon, D C Richard. Effect of molybdenum disulfide on the wear rate of polymer composites[C]. Proc. 2nd Int. ASLE Conf. On Solid Lubrication, Denver, CO, 1978, American Society of Lubrication Engineerings, Park Ridge, IL, 1978: 230-238
- [27] J K Lancaster. Dry bearing: a survey of materials and factors affecting their performance[J]. Tribology, 1973, 6: 219-225
- [28] 黄承亚, 龚克成等. 无机填料增强聚苯脂/聚四氟乙烯的力学和摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(4): 36-40
- [29] A C Mcgee, et al. Abrasive wear of graphite fiber-reinforced polymer composite materials[J]. Wear, 1987, 114(2): 97-107
- [30] 田秀, 曲建俊, 纳米金属粉填充 Ekonol / PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究, 哈尔滨工业大学机电工程学. 0254-0150. 2010. 02. 002
- [31] Bahadur S, et al. Tribological properties of transfer films of PTFE-based composites wear, 1993, 165: 205 - 212
- [32] 张招柱, 薛群基, 刘维民, 等. 纤维及晶须增强 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, 2001, 17 (4): 90-93.
- [33] 赵普, 刘近朱, 王齐华, 杨丽君, 李旭玲, 聚苯酯、聚酰亚胺填充聚四氟乙烯复合材料的摩擦学性能研究, 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室

- [34] 蔡立芳, 等. 不同有机填料填充 PTFE 复合材料性能的研究. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2008, 23(2): 20-23
- [35] Xue Y J, Cheng X H. Tensile properties of glass fiber reinforced PTFE using a rare-earth surface modifier. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20 (18): 1729-1731
- [36] 薛玉君, 程先华. 稀土元素对玻璃纤维增强 PTFE 复合材料拉伸性能的影响. 无机材料学报, 2002, 17 (3): 531-538
- [37] 程先华, 薛玉君, 谢超英. 稀土对玻璃纤维填充金属-塑料多层复合材料抗冲击磨损性能的影响. 中国稀土学报, 2002, 20(3): 261-264
- [38] 包丹丹, 稀土处理碳纤维填充聚四氟乙烯复合材料的力学及摩擦学性能研究[D], 上海交通大学, 2006
- [39] 石光, 章明秋, 容敏智, KLAUS Friedrich 等. 纳米 Al_2O_3 填充环氧树脂复合材料的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 0211-05
- [40] 杨学宾, 晋欣桥, 杜志敏, 崔天生, 杨绍侃, 滑动速度和正压力对三种 PTFE 自润滑材料摩擦系数的影响[J]. 内燃机工程, 2010
- [41] 王强, 姜继海, 填充聚四氟乙烯复合材料在水润滑条件下的摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学学报, 2007, 0289-05
- [42] 吴良奎. 填料改性 PTFE 三层复合材料摩擦学性能研究[D]. 合肥工业大学, 2006.
- [43] 陈扬枝. 新型类“DU”自润滑材料的摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 1996, 4: 5~6
- [44] Tanaka K , Kawakami S , Effects of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites, Wear , 1982, 79: 221~234
- [45] R T Steinbuch. Nylon 6 as a bearing material[J]. Wear, 1962, 5: 458-466
- [46] Peterson M B, Li S Z, Murray S F. Wear-resisting oxide films for 900 $^{\circ}C$ [J]. Materials Science and Technology, 1997, (13): 99~106
- [47] 浦玉萍, 吕广庶, 王强. 高分子基自润滑材料的研究进展[J]. 航空学报, 2004, 25(2)
- [48] 彭兵等. 填充聚四氟乙烯材料的试验和应用. 润滑与密封, 1991, (2): 43
- [49] Bahadur S, Tabor D. The wear of filled PTFE. Wear. 1984, 98: 1~138
- [50] 温丹丹. 环保型三层复合材料及其摩擦磨损性能研究 [D]. 合肥工业大学, 2006
- [51] 杨文娟, 等. 聚酰亚胺对聚四氟乙烯基自润滑复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 轴承, 2009, CN41-1148/TH
- [52] 任杰, 黄岳元. 高分子材料应用技术, 北京: 科学技术出版社, 1997. 36. 李溪滨, 杨慧敏, 刘如铁. 铝-铅固体自润滑材料. 润滑与密封, 2003, 2

- [53] 石森森编, 固体润滑技术, 北京: 中国石化出版社, 1998
- [54] <http://baike.baidu.com/view/1176330.htm>, 对位芳酰胺纤维 (PPTA) 的性能特点
- [55] 王家序, 陈战等. 聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究. 农业机械学报, 2002, 33(4)
- [56] 邢大森等, 铜基复合材料端面摩擦副温度场及磨损特性研究[J]. 摩擦学学报, 2012
- [57] 邵本述. 聚合物的转移磨损机理. 润滑与密封, 1992, 5
- [58] Talat Tevruz, Tribological behaviors of carbon filled polytetrafluoroethylene (PTFE) dry journal bearings , Wear , 1998, 221

攻读硕士学位期间发表的论文及科研工作

一. 论文发表

焦明华, 张武军等. 聚酰亚胺填充 PTFE 三层复合材料的摩擦学性能分析 [J]. 轴承, 接收待排.