

## 聚合物基复合材料摩擦过程的界面迁移特性\*

万媛媛, 解 挺, 俞建卫, 尹延国, 焦明华, 田 明, 马少波

(合肥工业大学摩擦学研究所, 合肥 230009)

**摘要** 系统介绍了聚合物基复合材料在摩擦过程中的界面迁移——转移膜的形成及其影响因素, 得出如下规律: 聚合物与对偶件滑动接触时都会发生界面迁移, 导致对偶件表面形成一层转移膜。填料对转移膜的形成有促进或减弱的作用, 从而减小或增大材料的摩擦系数, 提高或降低材料的耐磨性; 并且填料对于转移膜粘结强度的贡献与磨损率有着强烈的关联, 粘结强度大则磨损率小, 粘结强度小则磨损率变大。对偶件表面粗糙度对转移膜的生成也有很大影响, 适当的粗糙度会促使偶件表面形成较均匀、连续且致密的复合材料转移膜, 此时复合材料的磨损率也最低。滑动速度、载荷、湿度等对转移膜的生成都有重要影响。

**关键词** 聚合物基复合材料 界面迁移 转移膜 摩擦磨损 填料 表面粗糙度

**中图分类号:** TH117.1

## Behavior of Interface Migration of Polymer Matrix Composites during Friction

WAN Yuanyuan, XIE Ting, YU Jianwei, YIN Yanguo, JIAO Minghua,  
TIAN Ming, MA Shaobo

(Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

**Abstract** The interface migration behavior of polymer matrix composites during friction—the formation of transfer films and its influence factors are systemically introduced. The following rules are concluded: the interface migration will occur when polymer matrix composites slide against a counterpart, which leads to the formation of a transfer film on the counterpart surface. The fillers in the composites have great influence on the formation of transfer films, either promoting or weakening the film formation, which will result in the decrease or increase of the friction coefficient of the composites and the improvement or reduction of wear resistance of the material. There is a strong relation between the bond strength of transfer films (mainly contributed by the fillers) and the wear rate of the composites: the higher the bond strength is, the smaller the wear rate is, and vice versa. The formation of transfer films is affected by counterpart surface roughness, a proper roughness will result in the formation of uniform, continuous and compact transfer films, which can achieve the lowest wear rate. Sliding speed, load and humidity have an important impact on the formation of transfer films.

**Key words** polymer matrix composite, interface migration, transfer film, friction and wear, filler, surface roughness

聚合物基复合材料具有高的比强度、比模量, 良好的耐疲劳性能、耐腐蚀性和可设计性等优点, 已广泛应用于航空航天、建筑、管道、电气、机械设备等各个方面<sup>[1-3]</sup>。在这些广泛的应用中, 涉及的一个重要特性就是聚合物基复合材料的摩擦学性能<sup>[4,5]</sup>。当聚合物与另一种固体滑动接触时, 由于粘着作用聚合物常在距界面一定距离的本体内发生断裂, 同时小片聚合物从本体材料上滑移下来, 形成游离的磨屑或者附着在对摩面上形成转移膜即界面迁移, 从而产生磨损<sup>[6]</sup>。在摩擦过程中的界面迁移——转移膜的形成状况(其厚度、均匀性、连续性等)将直接影响其综合的摩擦学特性、运行特性及使用寿命, 因此探讨聚合物基复合材料在摩擦过程中的

界面迁移对于聚合物复合材料的改性以及提高其服役性能和使用寿命具有重要意义<sup>[7,8]</sup>。

## 1 聚合物摩擦过程中界面迁移的分类

## 1.1 聚合物与聚合物间的转移

对聚合物与聚合物摩擦接触的研究远没有聚合物与金属摩擦接触的多。当聚合物与聚合物之间的滑动使材料发生转移时, 控制粘着转移方向的关键因素是聚合物的内聚能<sup>[9,10]</sup>, 即低内聚能聚合物向高内聚能聚合物方向转移。图1为不同聚合物滑动接触材料转移方向。内聚能表征了物质间的吸引程度, 聚合物的转移磨损实质上反映了物质内在结

\* 教育部重点科研项目(108156); 国家自然科学基金项目(50975072)

万媛媛: 硕士生, 研究方向为聚合物基复合材料摩擦学 E-mail: wanyuanyuan1984@yahoo.com.cn 解挺: 通讯作者, 教授, 研究方向为自润滑复合材料及其摩擦学 Tel: 0551-2901359 E-mail: ting-xie@163.com

构的差异性。

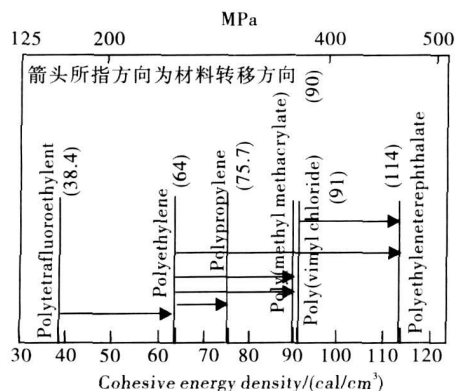


图1 不同聚合物摩擦接触时的转移方向<sup>[10]</sup>

Fig. 1 Diagram showing the direction of material transfer for various combinations of the polymeric materials in sliding contact<sup>[10]</sup>

## 1.2 聚合物与金属间的转移

当聚合物在金属表面滑动时产生粘着,粘着磨损的重要特征是软的聚合物向硬质金属摩擦副的转移:开始时聚合物转移到金属上,接着聚合物本体与附着在金属表面的聚合物转移膜之间产生粘着作用,然后聚合物本体剥落下来而产生转移膜的磨屑,原有的转移膜又同时碎裂成磨屑脱落下来,这样就形成材料逐渐损耗的过程。转移膜的生成改变了摩擦接触的类型,从金属与聚合物的摩擦接触变成聚合物与聚合物的摩擦接触;同时也改变了金属表面及形貌。薄转移膜在摩擦过程中的作用并不明显,但是稍厚且均匀连续的转移膜对减小摩擦磨损具有重要意义<sup>[8-10]</sup>。

## 2 界面迁移的影响因素

有一些因素直接影响转移膜的性能,这些因素主要包括滑动速度、滑动时间、载荷、填充物含量、材料、表面粗糙度、摩擦化学作用<sup>[11,12]</sup>等。下面着重叙述填充物含量、粗糙度以及粘结强度的作用和影响。

### 2.1 填料的作用

许多从事摩擦学研究的学者对填料的减摩作用进行了分析并总结出很多结论<sup>[13-17]</sup>。Wang等<sup>[15]</sup>研究发现,随着黄铜/PTFE(聚四氟乙烯)复合材料中铜含量的增加转移膜的厚度也增加,这有助于形成转移膜良好的延展性和连续性,但是滑动时间并不影响转移膜的摩擦性能。研究结果表明,高含量的铜能改善转移膜摩擦性能、降低摩擦系数、延长磨损期限。转移膜受载荷变化影响,随着载荷增加,磨损期限缩短。转移膜中的铜有效地参与了应用于转移膜中的剪切力,而且其良好的延展性可用于提高转移膜的摩擦学性能。

朱敏等<sup>[16]</sup>研究了添加 MoS<sub>2</sub> 的 PI(聚酰亚胺)复合材料的摩擦学特性,发现 MoS<sub>2</sub> 可有效降低复合材料的摩擦系数,且摩擦系数随 MoS<sub>2</sub> 含量的增加而减小。他们还发现向 PI 中添加不同含量的 MoS<sub>2</sub> 均可促进 PI 复合材料向偶件表面转移,使 PI 复合材料与金属表面之间的摩擦转化为 PI 复合

材料与 PI 复合材料之间的摩擦,从而降低了 PI 复合材料的摩擦系数。PI+40% MoS<sub>2</sub> 复合材料在偶件表面形成的转移膜比较均匀且致密,与偶件表面的结合较强,在摩擦过程中不易从偶件表面脱落,因此 PI+40% MoS<sub>2</sub> 复合材料具有良好的减摩和耐磨性能。所以,MoS<sub>2</sub> 填充 PI 复合材料的摩擦磨损性能与其在偶件表面的转移膜密切相关。PI 复合材料在偶件表面的转移膜并非越厚越好,只有当偶件表面形成一定厚度且分布比较均匀的转移膜时,PI 复合材料才具有良好的减摩和耐磨性能。

Bahadur 等<sup>[17]</sup>通过在聚苯硫醚(PPS)中添加无机颗粒研究其摩擦学性能,通过光学显微镜和 XPS 观察到在滑动端面聚合物材料转移膜形成。研究发现添加 TiO<sub>2</sub> 和 CuO 时 PPS 磨损减小,当含有 2% TiO<sub>2</sub> 或 CuO 时耐磨性最佳,形成的转移膜较薄且连续均匀。随着 CuO 含量增加到 10% 或 TiO<sub>2</sub> 含量增加到 5%,转移膜变得不连续或成厚块,也不能完全覆盖在界面上。相反,添加 ZnO 和 SiC 时 PPS 磨损增加,主要是因为界面上形成的转移膜的粘结性较差。

近来,王云霞等<sup>[18,19]</sup>研究了 PTFE 复合的材料组成与摩擦转移膜的关系,结果表明,随填料含量的增加复合材料的磨损率降低,其转移膜的均匀性和耐磨性也相应提高。Bronze/PTFE 复合材料与其转移膜间存在良好的对应关系,即材料的磨损率越低其转移膜的耐磨性越好,且这种对应关系不受基底材料变化的影响。

填料对转移膜形成的作用还可以从其对于转移膜粘结强度的贡献得到体现。Bahadur 等<sup>[17]</sup>的研究中还发现,在 PPS 中添加填充物与无填充物情况下,转移膜的粘结强度有明显差别,且含量不同粘结强度也不同,如随着 CuO 含量的增加转移膜粘结强度减小,因而耐磨性也变差;而添加 ZnO 或 SiC 要比无填充物时转移膜的粘结强度小,其磨损率也变大。粘结强度与磨损率的关系如图 2 所示。

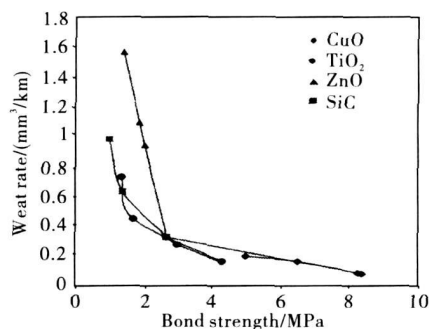


图2 磨损率与粘结强度关系<sup>[17]</sup>

Fig. 2 Wear rate vs transfer film bond strength for all the composites<sup>[17]</sup>

### 2.2 对偶件表面粗糙度及其纹理特性的影响

#### 2.2.1 粗糙度的影响

当两个摩擦表面接触时,由于表面粗糙度的存在,实际接触只发生在占表观面积的极小部分上。实际接触面积的大小和分布对摩擦磨损起着决定性的影响。王军祥等<sup>[20]</sup>研究了对偶件表面粗糙度对碳纤维增强尼龙复合材料摩擦学

性能的影响,发现碳纤维增强尼龙(PA 1010)复合材料的摩擦磨损受偶件表面形貌的影响。当偶件表面粗糙度处于 $0.11\sim 0.13\mu\text{m}$ 时,PA 1010在偶件表面形成了不连续和不均匀的转移膜,该转移膜在偶件钢表面的结合力较弱,因而易于剥落。含10%碳纤维复合材料所形成的转移膜较厚且不够致密,而含20%碳纤维的复合材料在偶件表面形成的转移膜更加均匀和致密,这也是20%碳纤维增强PA 1010复合材料具有更好耐磨性的原因。碳纤维增强PA 1010复合材料在偶件表面形成了较均匀、连续且致密的复合材料转移膜,说明碳纤维能增强转移膜与偶件表面的结合力,此时复合材料的磨损率最低。偶件原始表面越粗糙,其磨损表面粗糙度的降低越显著;而与各种粗糙度的偶件表面摩擦时PA 1010复合材料的摩擦磨损性能差异主要取决于其相应转移膜的性能差异。摩擦副的表面粗糙度对于转移膜的附着强度也有很大影响,若摩擦副太粗糙,一方面由于摩擦副粗糙表面的犁削作用使聚合物很难形成均匀的转移膜;另一方面转移到对偶面上的聚合物也不连续,这两方面综合作用的结果都会使材料的磨损率增大。如果摩擦副太光滑,转移膜与对偶件间的粘结较差,则在滑动过程中也不易形成牢固的转移膜。

## 2.2.2 纹理特性的影响

在以往的研究中,人们对表面形貌的关注仅限于表面粗糙度上,其实表面粗糙度纹理方向对摩擦学行为也有很大影响<sup>[21,22]</sup>。

黄传辉等<sup>[22]</sup>考察了尼龙PA 1010与平行纹理、螺旋线纹理及多方向纹理等不同粗糙度纹理方向的钢盘组成摩擦副时,粗糙度纹理方向对摩擦学性能的影响,发现螺旋线纹理钢盘与尼龙PA 1010对磨时,摩擦因素和磨损量高于其他两种摩擦副;对磨后,钢盘表面形貌如图3所示,螺旋线纹理与多方向纹理钢盘表面存在很少的转移膜,表面粗糙度变化不大,平行纹理钢盘表面在A处转移膜很少,而B处转移覆盖较多,所以其表面粗糙度增长。

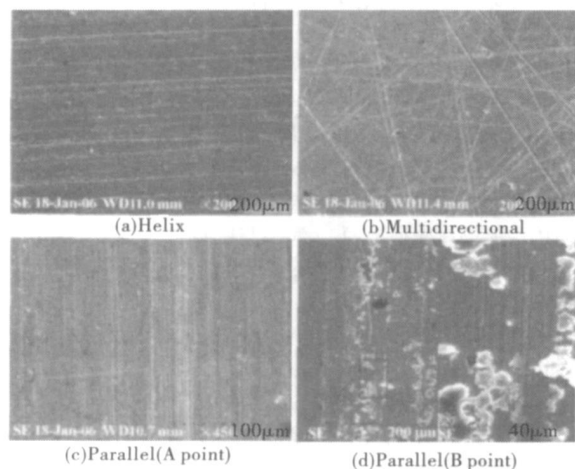


图3 3种摩擦副钢盘表面磨损形貌的SEM照片<sup>[22]</sup>

Fig.3 SEM morphology of steel discs of three kinds of friction couples<sup>[22]</sup>

## 2.3 摩擦条件(速度、载荷、湿度等)的影响

滑动速度对转移膜形成的影响有两个方面:首先,高速滑动产生高温,使聚合物软化、降解,但某些情况下高温也有利于分子松弛和转移膜形成;其次,摩擦形成稳定剪切膜和转移膜。根据Samyn试验<sup>[23]</sup>得出结果,在低滑动速度下,半热固性聚酰亚胺(SP)主要存在粘弹性材料变形;在高滑动速度下,分子链的运动性受到限制,分子链刚性更强,不易生成转移膜。

Bahadur等以滑动时间、速度、载荷和材料的转移来研究转移过程(如图4),发现转移膜的厚度随滑动速度的加快而增加(因为滑动速度加快,温度升高,从而使粘度增加);随着载荷的增加而减少(因为压力越大从表面分离的材料可能越松散)<sup>[10]</sup>。

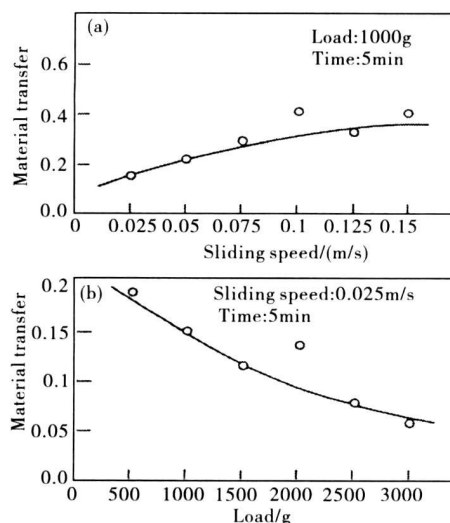


图4 PTFE相对聚乙烯表面转移膜厚度随滑动速度(a)和载荷(b)变化的曲线<sup>[10]</sup>

Fig.4 Variation of PTFE material thickness transferred to polyethylene surface as a function of sliding speed (a) and normal load (b)<sup>[10]</sup>

PTFE与PE对磨时<sup>[24]</sup>,摩擦初始阶段,PTFE以很小的片状形式转移,转移膜的厚度在初始阶段迅速增加,但一段时间后,转移膜厚度则在一个平均值附近上下波动,其波动的幅度与试验条件有关,特别是载荷和滑动速度(见图5)。

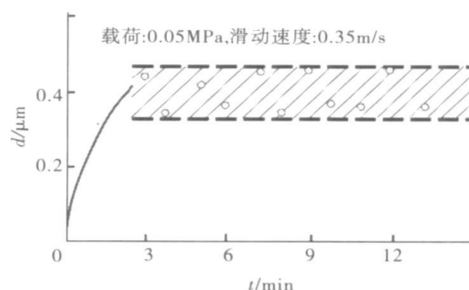


图5 PTFE转移膜厚度随摩擦时间的变化<sup>[24]</sup>

Fig.5 Thickness of transferred film of PTFE as a function of friction duration<sup>[24]</sup>

章明秋等<sup>[25]</sup>的研究表明,摩擦过程中聚醚醚酮(PEEK)发生材料转移而在偶件钢轮的表面形成了转移膜,这有助于降低摩擦阻力和摩擦温升。在较低载荷条件下,这种转移膜的作用明显,因而PEEK的磨损率较低,磨损机理主要是粘着磨损,也有在周期交变剪应力作用下以材料次表层裂纹萌生与扩展为特征的疲劳-剥层磨损。当载荷比较高时,摩擦界面的真实接触面积增大,摩擦力和摩擦温升都高,摩擦表面局部发生熔融而造成表层材料的塑性形变和流动。在这种情况下,由于热塑性流动磨损机制的作用,致使磨损率随着载荷的增加而快速增大。

湿度也对转移膜的生成有影响。Samyn等<sup>[21]</sup>在0.3m/s、50~200N金属对磨条件下,将60%与40%相对湿度SP进行对比,结果表明高湿度SP在开始滑动时 $\mu$ 存在一个峰值,而低湿度SP摩擦开始时 $\mu$ 很稳定,并随滑动距离的增加而降低,但其值较高;不同湿度的PI随着载荷的变化也有不同表现,低载时,低湿度比高湿度具有更低的 $\mu$ 值,但在150~200N之间发生过载, $\mu$ 值发生转变,低湿度下的 $\mu$ 值超过高湿度的。此种表现与转移膜的形成有关:低湿度有利于形成转移膜;高载荷下PI的摩擦情况有所变化,因为此时更容易形成转移膜。

### 3 结语

综上所述,关于聚合物基复合材料在摩擦过程中的界面迁移——转移膜的形成规律及其对摩擦副摩擦学性能的影响可以归纳成以下几个方面。

(1) 聚合物与对偶件滑动接触时都会发生界面迁移,导致形成一层转移膜。聚合物与聚合物滑动接触形成转移膜是低内聚能的聚合物向内聚能的聚合物迁移;而金属与聚合物滑动的接触始终是聚合物向金属迁移。

(2) 填料对转移膜的形成有促进或减弱的作用,从而减小或增大材料的摩擦系数,提高或降低材料的耐磨性;并且填料对于转移膜粘结强度的贡献与磨损率有着强烈的关联,粘结强度大则磨损率小,粘结强度小则磨损率变大。

(3) 表面粗糙度对转移膜的生成也有很大影响。当偶件表面粗糙度处于适当范围内时,在偶件表面形成了较均匀、连续且致密的复合材料转移膜,此时复合材料的磨损率也最低。

(4) 滑动速度、载荷、湿度等外界摩擦条件对转移膜的生成也有重要影响。

### 参考文献

- 1 陶婉蓉. 高性能聚合物基复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989
- 2 王汝敏, 郑水蓉, 郑亚萍. 聚合物基复合材料及工艺[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 6
- 3 蔡立芳, 黄承亚, 黄兴. 聚合物基复合材料摩擦磨损性能的研究进展[J]. 润滑与密封, 2005(6): 183
- 4 Bekir Sadıkünlü, et al. Tribological properties of polymer

- based journal bearings[J]. Mater Design, 2009, 30: 2618
- 5 Li Chunxia, et al. A comparative investigation of the wear behavior of PTFE and PI under dry sliding and simulated sand/dust conditions[J]. Wear, 2009, 266: 632
- 6 黄玉东. 聚合物表面与界面技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 7 龙春光, 戴文利, 陈平. 聚醚醚酮复合材料的转移膜研究[J]. 润滑与密封, 2005(3): 16
- 8 刘晓霞, 李同生, 吕仁国. 石墨、MoS<sub>2</sub> 填充 PTFE 的摩擦学转移特性研究[J]. 化工新型材料, 2002, 30(1): 38
- 9 豆立新, 等. 复合材料添加剂对改性 PTFE 的摩擦转移膜的形成和稳定作用[J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 65
- 10 Bahadur S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology[J]. Wear, 2000, 245: 92
- 11 Gao Jintang. Tribochemical effects in formation of polymer transfer film[J]. Wear, 2000, 245: 100
- 12 Yu Laigui, et al. Investigation of the transfer film characteristics and tribochemical changes of Kevlar fiber reinforced polyphenylene sulfide composites in sliding against a tool steel counterface[J]. Thin Solid Films, 2002, 413: 98
- 13 钟明强, 孙莉. 填充粒子改性聚合物基复合材料摩擦学行为研究进展[J]. 塑料, 2003, 32(4): 17
- 14 吴良奎, 焦明华. Ekonol 填充 PTFE 三层复合材料摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2008, 33(10): 49
- 15 Wang Yunxia, Yan Fengyuan. A study on tribological behaviour of transfer films of PTFE/bronze composites[J]. Wear, 2007, 262: 876
- 16 朱敏, 张招柱, 王坤. 二硫化钼填充聚酰亚胺复合材料的摩擦学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 232
- 17 Bahadur S, Sunkara C. Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nanoparticles of TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO and SiC[J]. Wear, 2005, 258: 1411
- 18 王云霞, 王鸿灵, 阎逢元. PTFE 复合材料与其转移膜的摩擦学对应性研究[J]. 中国表面工程, 2009, 22(3): 49
- 19 路琴, 何春霞. PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32(7): 94
- 20 王军祥, 葛世荣, 等. 偶件表面粗糙度对碳纤维增强尼龙复合材料摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(2): 106
- 21 代汉达, 曲建俊. 水润滑下偶件表面粗糙度对 FE 复合材料摩擦学性能的影响[J]. 润滑与密封, 2009, 34(2): 8
- 22 黄传辉, 李志, 张元越. 粗糙度纹理方向对聚合物密封元件使用性能的影响研究[J]. 润滑与密封, 2008, 33(1): 107
- 23 Samyn P, Schoukens G, et al. Friction and wear mechanisms of sintered and thermoplastic polyimides under adhesive sliding[J]. Macromol Mater Eng, 2007, 292(5): 523
- 24 Bely V A, et al. Friction and wear in polymer based materials[M]. Oxford: Pergamon Press, 1982
- 25 章明秋, 张志毅, 曾汉民. 无润滑条件下聚醚醚酮的磨损机制及其磨屑形态的研究[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(3): 226

(责任编辑 林芳)