

聚四氟乙烯表面微摩擦学特性的改性

高维丽

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 利用离子注入系统 PS II 和 MEVVA80-10 型离子注入机, 采用射频磁控溅射和等离子束注入沉积两种技术, 制备 Ag、Al₂O₃、PTFE 和 Al₂O₃/PTFE 纳米复合薄膜。采用 XRD、AFM/FFM 和纳米探针测试方法, 研究 5 种薄膜改性聚四氟乙烯(PTFE)表面微摩擦学特性的效果。结果表明: 在相同磨损测试条件下, 离子注入技术制备的 Al₂O₃/PTFE 纳米复合薄膜的损伤深度比其他样品的浅, 样品的耐磨性至少增加 4 倍; 铝离子注入 Al₂O₃/PTFE 纳米复合膜的化学成分主要是 Al、F、C、O 和 N; 除 C₂F₄ 峰外, 还存在 AlF₃、Al₂O₃ 和 AlN 峰, 且 Al₂O₃ 为 γ 相, 呈体心立方结构; 薄膜硬度达到 0.15、0.19 和 0.65 GPa; 弹性模量为 0.9、1.5 和 2.2 GPa。

关键词: 纳米复合薄膜; Al₂O₃; 聚四氟乙烯; 摩擦特性; 表面改性

中图分类号: TB 43

文献标识码: A

Modification of surface tribology characteristic of PTFE

GAO Wei-li

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Using ion implantation system PS II and MEVVA80-10 ion implantation machine, Ag, Al₂O₃, PTFE, Al₂O₃/PTFE nanometer laminated films were prepared by RF magnetron sputtering and plasma beams into sedimentary. Using XRD, AFM/FFM and nanometer probe test method, the PTFE surface tribology characteristic of five kinds of modified films were studied. The results show that under the same test condition, Al₂O₃/PTFE nanometer laminated film's damage depth made by the ion implantation technology is shallower than those of other samples, while the wear resistance increases at least 4 times. The chemical composition of aluminum ion implantation Al₂O₃/PTFE nanometer compound films is mainly Al, F, C, O and N. AlF₃, Al₂O₃ and AlN peaks exist as well as C₂F₄ peak, and Al₂O₃ is γ -phase with body-centered cubic structure. The hardness of the film achieves 0.15, 0.19 and 0.65 GPa. The elastic modulus is 0.9, 1.5 and 2.2 GPa.

Key words: nanometer compound membrane; Al₂O₃; PTFE; tribology characteristic; superficial modification

自 1989 年我国借鉴前苏联先进技术开始研制弹性金属塑料瓦(EMP)以来^[1], 虽然利用聚四氟乙烯(PTFE)—金属弹性瓦改善了轴承瓦面的耐磨性^[2], 使轴瓦发热问题在一定程度上得到解决^[3]。但另一个难题一直没有解决: 即由于聚四氟乙烯材料的摩擦因数较小^[4], 且随着轴瓦转速的增大磨损情况将趋于严重, 尤其是在停机时, 油膜失去作用, 产生瞬时干摩擦。如何使这一难题得到解决, 是提高 EMP 瓦寿命及质

量的关键, 已成为制造商亟待解决的问题。PTFE 改性研究已成为近 20 年来材料领域研究的热点之一^[5-6], 基本的改性原理都是直接物理掺杂^[7-8], 如日本东芝公司为改善 PTFE 的压缩弹性、蠕变性和耐磨性, 在 PTFE 中填充玻璃纤维和 MoS₂。张招柱等^[9]利用 Pb₃O₄、PbO 和 Cu₂O 这 3 种金属氧化物填充 PTFE, 对于摩擦与 GCr15 轴承钢对磨时的摩擦学性能进行了研究。穆焕文和陈新康^[10]利用活性改性剂对 PTFE 变

形强度和摩擦性进行研究。

本文作者提出两种改性聚四氟乙烯表面摩擦学特性的新技术: 1) 射频磁控溅射技术^[11-12], 在聚四氟乙烯表面溅射 Ag、Al₂O₃、PTFE 和 Al₂O₃/PTFE 薄膜; 2) 惰性气体低温等离子体注入技术^[13], 向 PTFE 分别注入 Al₂O₃、PTFE、制得 Al₂O₃/PTFE 多层纳米复合薄膜^[13-14]。通过对 PTFE 的纳米改性处理与研究, 解决 EMP 瓦表面耐磨损性能差的工程应用中实际问题, 从而提高 EMP 瓦使用寿命, 提高国产水力发电机组的质量, 从而提升国产水力发电机组的国际市场竞争力。

1 实验

1.1 试样的预处理

EMP 瓦样品由哈尔滨电机股份公司提供。试样分 A、B 两组, A 组 4 个试样, B 组 3 个试样。首先对试样进行表面去污处理: 用酒精润湿后, 放入带有丙酮液的超声波清洗机中进行清洗。清洗后所有样品在干燥箱中干燥, 干燥温度 100 °C, 恒温 1.5 h。沉积或溅射前, 用 N⁺离子洗靶, 注入剂量为 1×10¹⁷ /cm², 注入能量为 50 keV。

1.2 射频磁控溅射法制备纳米膜

将预处理后的 EMP 瓦样品放入离子注入系统 PS II 中并为阳极靶, 分别以 Ag、Al₂O₃ 和 PTFE 为阴极靶, 进行磁控溅射, 得到需要的 Ag/PTFE、Al₂O₃/PTFE、PTFE/PTFE 和 Al₂O₃/PTFE 多层纳米复合膜试样, 工艺参数见表 1。

1.3 离子注入技术制备 Al₂O₃/PTFE 多层纳米复合膜

离子注入技术制备的 Al₂O₃/PTFE 多层纳米复合膜, 是在 MEVVA80-10 型离子注入机金属真空室内完成。离子注入机加速电压最大达 40 kV, 铝离子能量选为 20 keV, 3 种离子束剂量分别为 1×10¹⁵、5×10¹⁵ 和 1×10¹⁶ /cm², 铝离子束流密度为 10 μA/cm², Al³⁺离子注入在 2×10⁻⁴ Pa 大气压下形成, 工作压力为 3×10⁻³ Pa。分别以 PTFE 和 Al₂O₃ 为阴极靶, 交替溅射, 通过控制注入时间达到控制沉积层厚度的途径, 工艺参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 X 射线衍射分析

图 1 所示为 5 种薄膜的 XRD 谱。

图 1(a)所示为磁控溅射 Ag 膜的 XRD 谱。由图可知, PTFE 表面主要为纳米银, 粒径为 50 nm, XRD 谱中还存在 AgF 峰, 这是 XRD 分析中射线辐射造成的。图 1(b)、(c)和(d)所示为磁控溅射 PTFE、Al₂O₃ 和 Al₂O₃/PTFE 膜的 XRD 谱。由图可知, Al₂O₃/PTFE 膜由 PTFE 和 Al₂O₃ 峰构成, Al₂O₃ 衍射角为 35°。与标准谱对比可知, 该膜为 θ-Al₂O₃ 结构, 属单斜晶系。PTFE 的衍射角为 25°, 属准六方晶系。图 1(e)所示为离子注入纯 PTFE 的 XRD 谱; 图 1(f)、(g)和(h)所示分别为铝离子注入剂量为 1×10¹⁵、5×10¹⁵ 和 1×10¹⁶ /cm² 时薄膜的 XRD 谱。由图 1 可知, 谱中除存在准六方晶系和 PTFE 的特征峰外, 还存在 Al₂O₃、AlF₃ 和 AlN 峰, 说明增强相 Al₂O₃ 产生; AlN 峰的存在是由于洗靶时 N⁺残留所致, AlN 含量很少, 对 PTFE 耐

表 1 实验工艺参数

Table 1 Technological parameters of experiments

Sample No.	Technology	Material	Base pressure/ mPa	Sputtering energy/ keV	Pressure of argon/ mPa	Pressure for deposition/ mPa	Time/ min	Temp./ °C	Thin thickness/ nm	Sputtering current/ mA
A-1	Sputtering	Ag	1.5	2.8	5.0	1.2-1.8	5, 10, 15	40	770	100
A-2	Sputtering	Al ₂ O ₃	1.5	3.2	5.1	1.4-1.8	95	35	750	110
A-3	Sputtering	PTFE	1.5	1.5	5.1	1.4-1.8	50	35	750	35
A-4	Sputtering	Al ₂ O ₃ / PTFE	1.5	3.2, 1.5	5.1	10, 5	35	35	770	110, 35
B-1	Ion implantation	Al ₂ O ₃ / PTFE	2.0	20		10, 5	<150	<150	770	10

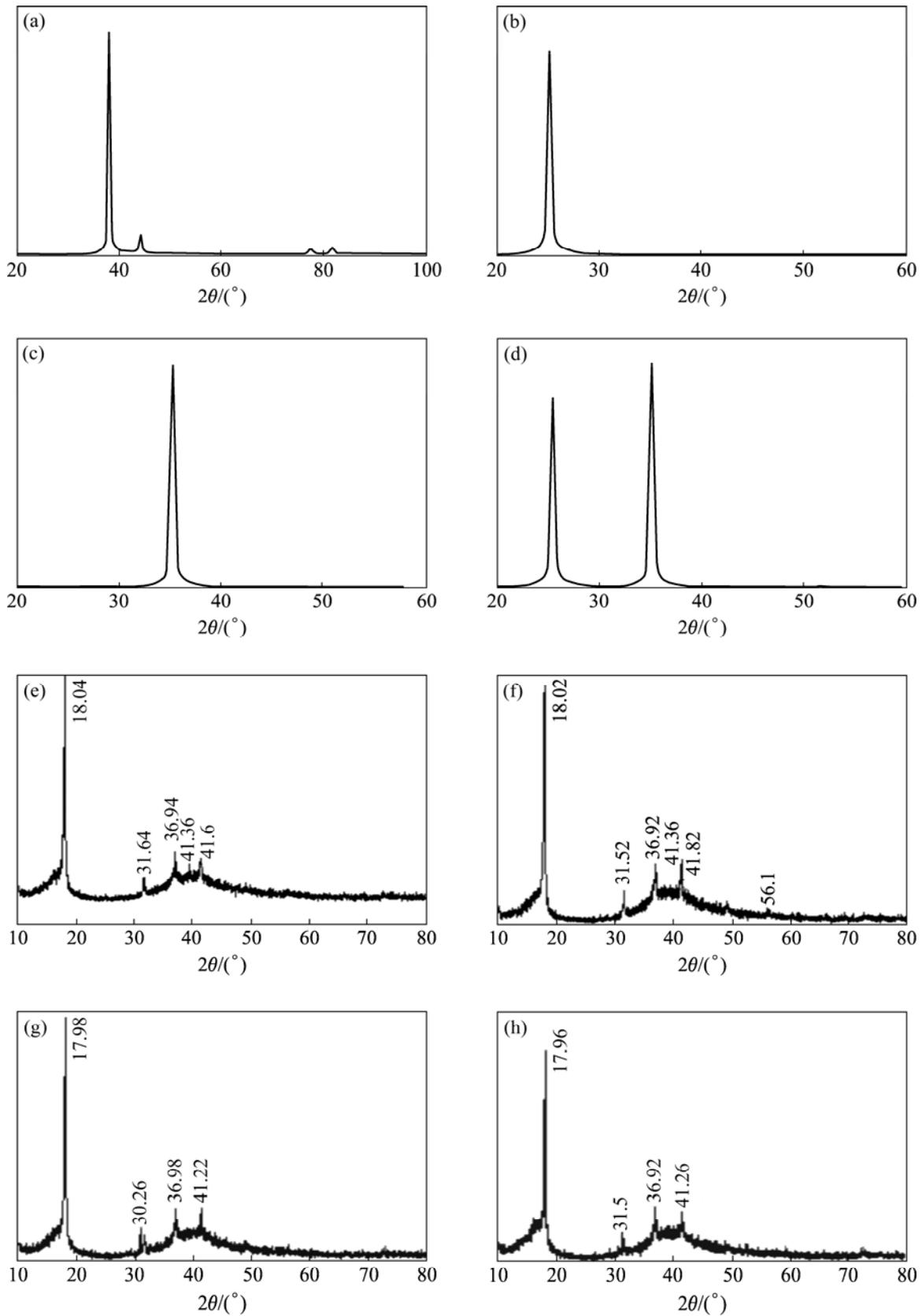


图 1 5 种薄膜的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of five kinds of thin films: (a) Ag film; (b) PTFE; (c) Al₂O₃; (d) Al₂O₃/PTFE; (e) Pure PTFE with ion implantation; (f) PTFE with $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ Al implantation; (g) PTFE with $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ Al implantation; (h) PTFE with $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ Al implantation

磨性的改善不产生影响, Al_2O_3 的衍射角在 $72.22^\circ\sim 72.58^\circ$ 间, 是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构, 立方晶系, 结构稳定, 因实验中采用低离子注入剂量, Al_2O_3 峰较弱。在图 1(f) 中基本看不到 Al_2O_3 峰, 图 1(g) 中 Al_2O_3 峰很弱, 图 1(h) 中的 Al_2O_3 衍射峰最强, 说明注入剂量为 $1\times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的纳米复合膜掺杂 Al 效果最佳。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种硬质陶瓷材料, 抗磨损能力极强。因此 Al_2O_3 可有效强化 PTFE。

2.2 复合薄膜的 ESCA 谱

经磁控溅射处理后样品用 ESCA 检测, 在 PHI-5300ESCA 系统上完成。C1S 峰主要分布在 CF_2 键中, 能量为 (292.1 ± 0.1) eV, 同时还有少量分布在 C—C 键中, 能量为 (285.1 ± 0.2) eV 和 C—H 键, 能量为 (284.2 ± 0.2) eV。而经铝离子注入处理样品 ESCA 谱中, 发现 C1S 峰主要分布在 CF_3 键中, 能量为 293.1~294 eV, 以及在 CF_2 键中, 能量为 292.2~292.5 eV, 在 CF 键中的能量为 289.4~290.4 eV, 在 C=O 键中的能量为 288.1~288.9 eV, C=O 键的形成增加了 PTFE 表面形成氢键的能力, 有利于建立 EMP 表面油膜, 强化润滑效果。在 C—O 键中能量为 285.9~286.6 eV, 在 C=C 键中能量为 284.6~284.8 eV。

铝离子注入的冲力使 PTFE 键断裂, CF_3 和 CF_2 的形成源于键分离和脱氟化, 因此, C=O 和 C—O 键的形成可解释为: 离子注入会形成甲基自由基, 一旦将其从真空室中取出, 自由基与空气中氧反应, 且随离子注入剂量的增加, C=O 键含量增加。EMP 样品表面的组成见表 2 所列。

表 2 不同剂量铝离子注入样品中分子内键含量的变化

Table 2 Content changes of intramolecular bond in EMP samples by different additions of Al ion

Bond	Molar fraction/%			
	0	$1\times 10^{15}/\text{cm}^2$	$5\times 10^{15}/\text{cm}^2$	$10\times 10^{15}/\text{cm}^2$
CF_3		1.36	1.84	2.74
CF_2	95	84.85	75.84	77.59
CF		2.62	3.92	4.58
C=O		1.11	6.89	3.43
C—O		1.20	2.85	1.43
C—C	5	8.86	9.29	10.23

2.3 纳米压痕硬度和弹性模量

通过用纳米探头对改性前后的 PTFE 试样进行力学性能测试发现, 溅射 Ag 没有使 PTFE 表面硬度增加, 相反有所下降; 溅射 PTFE、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PTFE}$ 膜的硬度分别达到 0.060、0.212 8 和 0.143 7 GPa; 经

1×10^{15} 、 5×10^{15} 、 $1\times 10^{16}/\text{cm}^2$ 铝离子注入后样品的硬度分别为 0.15、0.19 和 0.65 GPa; 改性前 PTFE 的硬度为 0.04 GPa。由此可见, 改性后除银膜外, 其它材料的薄膜都使 PTFE 的硬度在不同程度上有所增加, 且随薄膜厚度和层数的变化而变化。经铝离子注入改性后 PTFE 表面硬度较未改性试样平均提高 5~6 倍, 结果如图 2 所示。

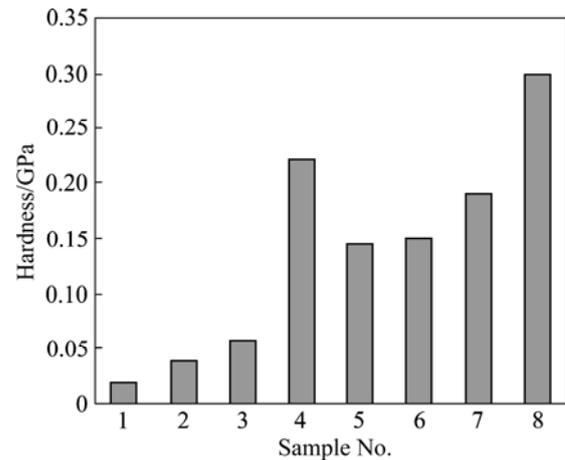


图 2 改性前后 PTFE 的硬度

Fig.2 Hardnesses of PTFE before and after modification: 1—Ag; 2—PTFE (Before modification); 3—PTFE (After modification); 4— Al_2O_3 ; 5—PTFE/ Al_2O_3 ; 6— $1\times 10^{15}/\text{cm}^2$ Al ion; 7— $5\times 10^{15}/\text{cm}^2$ Al ion; 8— $1\times 10^{16}/\text{cm}^2$ Al ion

图 3 所示为离子注入改性前后 PTFE 的弹性模量。由图 3 可知, 当其它工艺条件相同, 铝离子注入量分别为 1×10^{15} 、 5×10^{15} 和 $1\times 10^{16}/\text{cm}^2$ 时, 改性后 PTFE 的弹性模量有的变化不同: 注入剂量为 1×10^{15} 和 $5\times 10^{15}/\text{cm}^2$ 时, 改性后试样的弹性模量分别为 0.9 和 1.5 GPa, 这有利于提高粘着磨损能力; 注入剂量为 $1\times 10^{16}/\text{cm}^2$ 时, 弹性模量没有降低, 反而有所提高, 为 2.2 GPa, 这不利于提高粘着磨损能力; 改性前 PTFE 的弹性模量为 2.0 GPa。与改性前试样相比, 铝离子注入后试样具有更高的 H/E 值, 分别为 0.165、0.127 和 0.295, 改性前试样的 H/E 为 0.02, 这有利于降低 PTFE 的塑性变形, 提高弹性变形能力, 从而使经过束线式铝离子注入后的 PTFE 具有更高的抵抗粘着磨损能力。综合分析得出, 注入剂量为 $1\times 10^{16}/\text{cm}^2$ 时, 改性效果最好, 是原来的 10 倍以上。

2.4 薄膜微摩擦学性能的改善

经 AFM/FFM 测试, 采用银改性后, Ag 和 PTFE 界面的结合力很差, 稍加载荷表面溅射层就脱落。磁控溅射 PTFE、 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PTFE}$ 膜, 微摩擦力与载荷的关系如图 4(a) 所示, 纯 Al_2O_3 膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PTFE}$

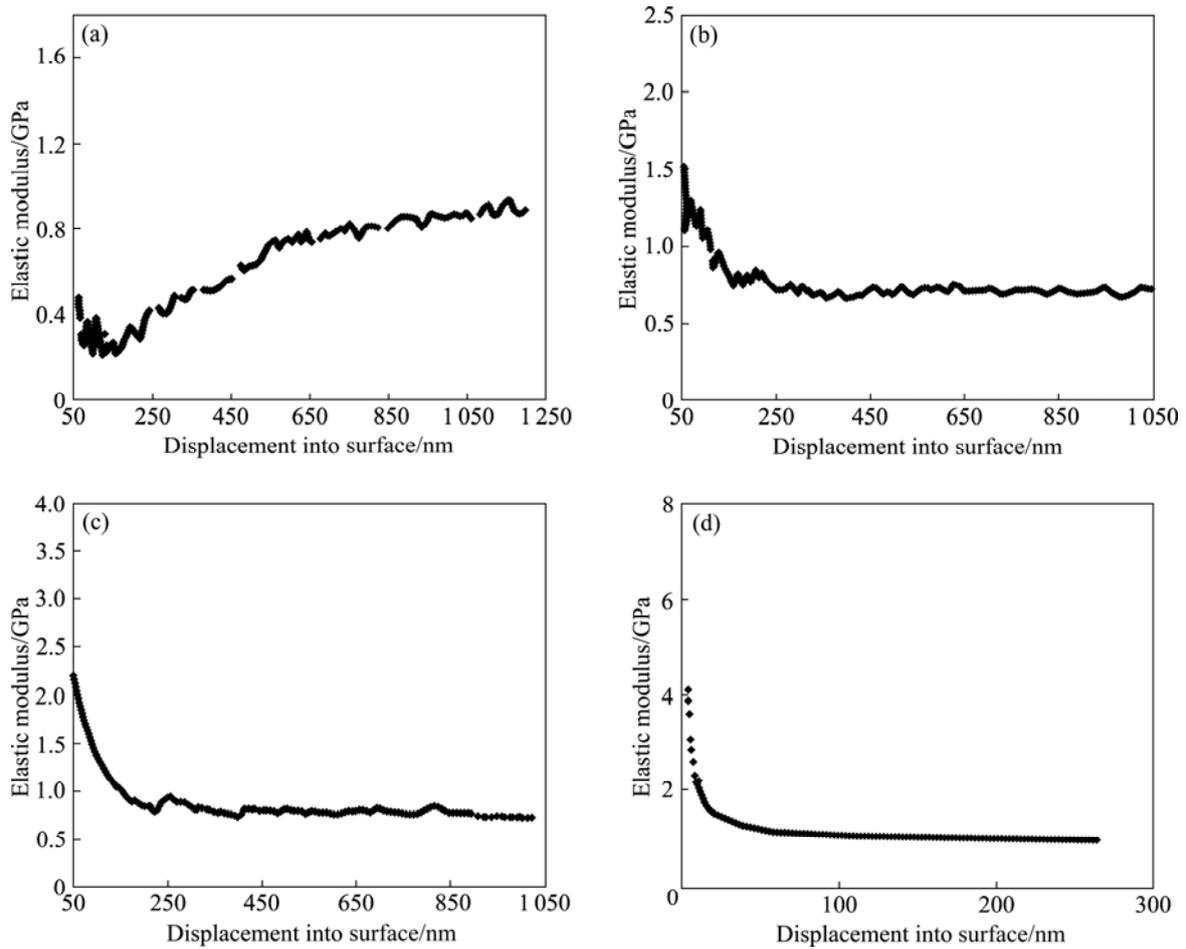


图 3 铝离子注入前后 PTFE 弹性模量的变化

Fig.3 Elastic modulus of PTFE before and after Al ion implantation: (a) $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$; (b) $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$; (c) $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$; (d) Pure PTFE

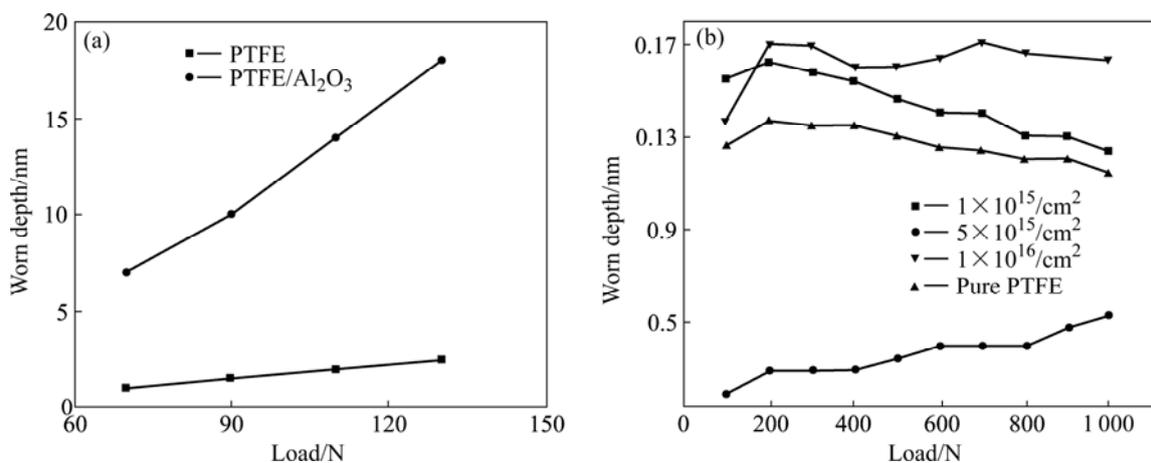


图 4 PTFE 和 PTFE/ Al₂O₃ 膜改性前后载荷和深度的关系

Fig.4 Relationship between load and worn depth for PTFE and PTFE/Al₂O₃ membrane before and after modification: (a) Sputtering; (b) Ion implantation

膜的微摩擦力与载荷近乎线性关系, 纯 PTFE 在载荷 $< 70 \text{ N}$ 时, 摩擦力与载荷呈线性关系, 载荷 $> 70 \text{ N}$ 时,

摩擦力维持恒定。通过摩擦力与载荷的关系, 计算得到 PTFE、Al₂O₃ 和 Al₂O₃/PTFE 膜的摩擦因数分别为

0.057、0.162 和 0.108。改性前 PTFE 的摩擦因数为 0.03~0.05。当载荷 > 70 N 时, PTFE 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PTFE}$ 膜表面开始出现磨损迹象, 而 Al_2O_3 膜表面无磨损现象出现, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PTFE}$ 复合膜表面磨痕深度约为 PTFE 的 1/10, 较改性前 PTFE 的耐磨损能力提高很多。

在无磨损环境下使用 CJS111A 球型摩擦机测量改性后样品的摩擦因数。磨料材质为 GCr15, 制成直径为 6 mm 的球。改性前将样品切成 10 mm \times 10 mm 大小, 实验条件为: 无润滑剂, 加载 1.5 N, 转速 125 r/min, 总转速 3 000 转。经检测可知, 所有改性后样品的耐磨性均比改性前样品好。用原子力显微镜测试经微磨损后样品发现, 随注入剂量的增加, 样品的磨痕逐渐变浅。未注入试样的磨损最严重, 磨痕深度均值在 5 μm , 铝离子剂量在 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 时, 磨痕深达 2.5 μm ; 铝离子注入剂量在 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 时, 无明显磨损痕迹, 磨痕最深处达 2 μm 。结果表明, 在相同测试条件下, 改性前样品损伤深度要比改性后样品深得多。经 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 铝离子注入后 EMP 试样的损伤是改性前样品的 1/8, 摩擦因数为 0.15~0.18。综合分析耐磨和润滑的要求, 铝离子注入剂量为 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 时试样的耐摩擦磨损效果最佳。

REFERENCES

- [1] DAI Ha-li. The development and application of plastic pad in Japan[J]. News of Great Electric Machines, 2002, 160: 9-10.
- [2] 赵文芳, 宋宝玉, 曲建俊. 国内外弹性金属塑料瓦轴承的研究现状[J]. 机械科学与技术, 2006(4): 13-15.
ZHAO Wen-fang, SONG Bao-yu, QU Jian-jun. Status quo of research on elastic metal plastic pad bearings at home and abroad[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2006(4): 13-15.
- [3] 袁海根, 曾金芳, 杨杰. 聚四氟乙烯改性研究进展[J]. 塑料工业, 2005(8): 7-9.
YUAN Hai-gen, ZENG Jin-fang, YANG Jie. Progress in research on modification of PTFE[J]. China Plastics Industry, 2005(8): 7-9.
- [4] 李志方, 高诚辉, 林有希. 聚四氟乙烯的摩擦学改性[J]. 塑料工业, 2005(8): 10-12.
LI Zhi-fang, GAO Cheng-hui, LIN You-xi. Tribological Modification of PTFE[J]. China Plastics Industry, 2005(8): 10-12.
- [5] 王春江. 聚四氟乙烯生产现状与改性进展[J]. 贵州化工, 2007(4): 14-16.
WANG Chun-jiang. Current situation and progress of polytetrafluoroethylene[J]. Guizhou Chemical Industry, 2007(4): 14-16.
- [6] 谢刚, 黄承亚. 聚四氟乙烯改性技术的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2007(1): 23-25.
XIE Gang, HUANG Cheng-ya. Research on modification technology of polytetrafluoroethylene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2007(1): 23-25.
- [7] 温石柱. 纳米尺寸摩擦学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998: 21-25.
WEN Shi-zhu. Theory of tribology in nano-scale[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 21-25.
- [8] ZHANG Ji-zhong, YU Xiao-jun, LI Heng-de, LI Xiang-huai. Surface modification of polytetrafluoroethylene by nitrogen ion implantation[J]. Applied Surface Science, 2002(18): 225-261.
- [9] 张招柱, 薛群基. 几种金属氧化物填充聚四氟乙烯复合材料在干摩擦条件下的摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 1997(1): 45-52.
ZHANG Zhao-zhu, XUE Qun-ji. Friction attrition properties of several metal oxide compound packing teflon compound materials under dry friction condition [J]. Journal of Tribology, 1997(1): 45-52.
- [10] 穆焕文, 陈新康. 活性改性剂对 PTFE 变形强度和摩擦性的影响[J]. 有机氟工业, 2000(4): 41-43.
MU Huan-wen, CHEN Xin-kang. The effect of active modifier on PTFE distortion intensity and friction[J]. Organic Fluorine Industry, 2000(4): 41-43.
- [11] TANG Hui, JIA Hui-juan, SHAO Jun-peng. Structure and micro-tribological properties of PTFE/ Al_2O_3 micro-assembling film[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(6): 1381-1384.
- [12] JIA Hui-juan, TANG Hui, SHAO Jun-peng. Structure and micro-tribological properties of Tenflon/ Al_2O_3 micro-assembling film[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2003, 15(3): 67-69.
- [13] TANG Hui, JIA Hui-juan, SHAO Jun-peng. Structure and micro-tribological properties of PTFE/ Al_2O_3 micro-assembling film[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(6): 1381-1384.
- [14] SHAO Jun-peng, JIA Hui-juan, TANG Hui. Aluminum ion beam surface modification of elastic metallic-plastic pads for improving tribological properties[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(3): 3120-3124.

(编辑 龙怀中)