

环保型三层复合材料及其摩擦磨损性能研究

摘 要

三层复合材料作为一种特殊的自润滑复合材料，在无油润滑或供油困难的工况下显示了优异的摩擦磨损性能，因此得到了越来越广泛的应用。但是目前 PTFE 三层复合材料的表层成份中含有大量的铅，给环境带来的污染问题变得越来越不容忽视，实现三层复合材料的无铅或者少铅化生产迫在眉睫。

本文选择了 PTFE 及 PEEK 作为三层复合材料的表层基体，对其进行无铅化改性配方设计，并系统地研究了其摩擦磨损行为。论文得出如下一些主要结论：

1、考虑到三层复合材料塑化烧结工艺对材料的摩擦磨损性能有着重要的影响，因此，本文首先对三层复合材料的塑化烧结工艺做了比较详细的研究，其中包括板材的烧结温度、保温时间及冷却方式，经过实验优化，获得了最佳塑化烧结工艺。

2、关于无铅三层复合材料的配方主要研究了表层聚合物中各种填料的作用，发现各种填料在不同的表层聚合物中所起的作用有所不同。

(1) 就无铅 PTFE 三层复合材料而言，增强填料聚苯酯对材料摩擦磨损性能的提高比玻纤和碳纤的效果更好；固体润滑剂中二硫化钼填充的 PTFE 三层复合材料比石墨填充的材料要好，其中二硫化钼含量为 5% 时效果最好；性树脂填料中，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。

(2) 对无铅 PEEK 三层复合材料而言，石墨的填充效果比二硫化钼要好，且当石墨的含量为 5% 时材料的摩擦磨损性能最好；在填充石墨的 PEEK 三层复合材料中添加玻纤或 PTFE 进行摩擦磨损试验后发现，两种材料均在很大程度上提高了 PEEK 三层复合材料的摩擦磨损性能及承载能力，其中填充玻纤的材料比填充 PTFE 的材料效果更突出，且玻纤含量为 15% 时在干摩擦条件下表现出了最好的摩擦学性能，玻纤含量为 20% 时在油润滑条件下的摩擦学性能最好。

3、磨损机理分析表明：填充树脂填料 PPS、PEEK、PI 的环保型 PTFE 基三层复合材料在干摩擦条件下的主要表现为粘着磨损、微切削磨损；表层为纯 PEEK 的三层复合材料在干摩擦条件下呈现严重的粘着磨损；填充 PTFE 和石墨、玻纤和石墨的环保型 PEEK 基三层复合材料在干摩擦条件下的磨损表现形式为粘着磨损+微切削磨损；在油润滑条件下，无论是表层为纯 PEEK 的三层复合材料还是填充 PTFE 或玻纤的三层复合材料，磨损机制均为疲劳磨损为主。

4、本文获得的无铅 PEEK 三层复合材料，无论承载能力还是摩擦磨损特性均优于市场上的优质含铅材料；无铅 PTFE 三层复合材料的性能也明显优于普通含铅三层复合材料。

关键词：PTFE，PEEK，三层复合材料，摩擦，磨损，环保

Design and Tribological Properties of the Environment-Friendly Three-Layer Composites

Abstract

Three-layer composites, a special type of self-lubricating composites, have been widely used in many applications owing to their excellent tribological properties in oilless or poor oil operating conditions. But at present, the high content of lead in the surface compositions of PTFE three-layer composites leads to a great problem of environmental pollution, which can not be ignored. It is a urgent task to develop lead-free or less-lead three-layer composites.

PTFE and PEEK were selected as the polymer base of the surface layer, the lead-free composition design was investigated, and the tribological properties of the prepared three-layer composites were studied systematically. The main conclusions are as follows:

1. Considering the significant impact of the composite sintering process on the tribological properties of three-layer composites, the sintering process was studied in detail in this thesis, including sintering temperature, holding time and cooling form. After experimental optimization, we get the best plasticizing sintering process.

2. In the lead-free composition design, it is mainly studied the functions of several fillers, which reveals that the function of the same filler maybe different for the different polymer bases.

(1) For the lead-free PTFE three-layer composites, the resin filler PI is better than glass fiber or carbon fiber in increasing the wear resistance; the solid lubricant MoS_2 is better than graphite in PTFE and its best content is 5%wt; the reinforcement of the thermoplastic polymer PI is better than those of PPS and PEEK and the best content of PI is 20%wt.

(2) For the lead-free PEEK three-layer composites, the solid lubricant graphite is better than MoS_2 in PTFE and its best content is 5%wt; and adding glass fiber or PTFE into the graphite reinforced PEEK can obviously increase the tribological properties and load carrying capacity of the materials, the effect of the glass fiber on the improvement of the performance is better than that of PTFE, the best contents of glass fiber are 15%wt and 20%wt for oilless and oil lubricating conditions respectively.

3. The analysis of wear mechanisms showed that the main wear behaviors of

the lead-free PTFE three-layer composites filled with PPS or PEEK or PI are adhesion and micro-cutting. The wear mechanism of the lead-free PEEK three-layer composite without fillers is severe adhesion. The wear mechanisms of the lead-free PEEK three-layer composites filled with PTFE + graphite or glass fiber + graphite are mainly adhesion and micro-cutting. In oil lubricating conditions, the wear behaviors of the PTFE or PEEK three-layer composites are mainly fatigue wear.

4. The tribological properties and load carrying capacity of the developed lead-free PEEK three-layer composites in our work are superior to those of the high-quality commercial PTFE three-layer composites. The performances of the developed lead-free PTFE three-layer composites are also better than those of the common commercial PTFE three-layer composites.

Key words: PTFE, PEEK, three-layer composite, friction, wear, environmental protection

插图清单

图 1-1 自润滑复合材料分类	2
图 1-2 三层复合材料的结构图	5
图 2-1 三层复合材料生产工艺流程	11
图 2-2 PTFE 基三层复合材料试样制备工艺流程	12
图 2-3 PEEK 基三层复合材料试样制备工艺流程	13
图 2-4 HDM-20 端面摩擦磨损试验机	14
图 2-5 摩擦副接触方式及磨痕示意图	15
图 3-1 烧结温度曲线图	17
图 3-2 摩擦系数实时测量曲线	19
图 3-3 磨损量与烧结温度关系图	19
图 3-4 摩擦系数与载荷关系图	20
图 3-5 磨损量与保温时间关系图	20
图 3-6 摩擦系数与载荷关系图	21
图 3-7 磨损量与冷却方式关系图	21
图 4-1 摩擦系数随载荷变化曲线图	23
图 4-2 填充不同固体润滑剂时摩擦系数变化	23
图 4-3 两种材料的实时摩擦系数变化曲线	24
图 4-4 二硫化钼含量对比	24
图 4-5 摩擦系数随载荷变化曲线	25
图 4-6 温度随载荷变化曲线	25
图 4-7 摩擦系数随时间变化曲线	25
图 4-8 试样磨痕照片	26
图 4-9 四种 PI 含量的摩擦磨损实验	26
图 4-10 摩擦系数随载荷变化曲线	27
图 4-11 单组分填料配方摩擦试验	28
图 4-12 摩擦系数随载荷变化曲线	29
图 4-13 多组元配方干摩擦定载荷摩擦磨损实验	29
图 4-14 多组元配方油润滑定载荷摩擦磨损实验	30
图 4-15 摩擦系数随载荷变化曲线	31
图 4-16 干摩擦条件下玻璃纤维含量优化配方摩擦磨损实验	31
图 4-17 油润滑条件下玻璃纤维含量优化配方摩擦磨损实验	32
图 4-18 摩擦系数随载荷变化曲线	33
图 4-19 干摩擦定载荷对比实验	34
图 4-20 油润滑定载荷对比实验	34

图 5-1 三层复合材料磨损过程示意图	36
图 5-2 不同填料填充的 PTFE 三层复合材料磨损表面照片.....	38
图 5-3 不同 PI 含量填充的复合材料磨损表面照片	39
图 5-4 干摩擦条件下不同填料填充的复合材料磨损表面照片	41
图 5-5 干摩擦条件下不同含量玻璃纤维填充的复合材料磨损表面照片	42
图 5-6 油润滑条件下不同填料填充的复合材料磨损表面照片	43
图 5-7 油润滑条件下不同含量玻璃纤维填充的复合材料磨损表面照片	44

表格清单

表 2-1 环保型三层复合材料制备主要原料及规格	10
表 3-1 各级载荷下稳定运转阶段的摩擦系数均值和最终磨损量	18
表 4-1 无铅 PTFE 三层复合材料配方组合	22
表 4-2 PEEK 三层复合材料单组分填料组合	27
表 4-3 无铅 PEEK 三层复合材料多组元配方	28

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得合肥工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：温丹丹

签字日期：2010年3月25日

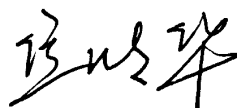
学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解合肥工业大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权合肥工业大学可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：温丹丹

导师签名：



签字日期：2010年3月25日

签字日期：2010年3月26日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

致 谢

本文是在导师焦明华老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！

感谢解挺老师、俞建卫老师、尹延国老师、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。

感谢师兄姚巍、柏厚义，师姐杨文娟等在课题的研究和实验工作中给予的帮助；汪中、魏庆森、万筱怡、林子钧、周丽丽、黄红、王宇等同学，同窗三载，互相帮助，互相学习，共同进步，结下了深厚的友谊；还有师妹万媛媛、师弟林福东等，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。

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。

衷心感谢所有帮助过我的老师、同学和朋友们。

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。

作者：温丹丹

2010年4月

第一章 绪 论

1.1 自润滑复合材料分类及其应用特点

任何相互接触、相对运动的机械零件在工作过程中都会产生摩擦并导致磨损。磨损是机械零件失效的最主要方式之一，占零件失效总量的60%以上。严格控制摩擦能耗，防止或减少磨损，无疑会获得巨大的经济效益^[1-3]。因此，如何针对具体工况条件改善润滑状况，从而达到减少摩擦磨损的目的，一直是摩擦学研究领域的热点问题之一^[4-6]。

液态润滑是传统的润滑方式，也是应用最为广泛的一种润滑方式。但采用液体润滑时常会受到机械结构和工况条件限制，且润滑油一般随温度升高，其粘度呈指数下降，导致承载能力下降，出现温度升高时液态润滑性能衰减等问题^[7]。特别是宇航、核能、军工、低温技术的发展以及食品、制药等行业对安全、卫生的要求，导致许多工况条件处于无油润滑或少油润滑状态，此时自润滑材料显示了独特的优越性^[8-11]。

自润滑材料的润滑性能源于其本身含有的润滑介质，在工作过程中逐渐向配对副摩擦界面转移形成润滑转移膜。自润滑复合材料一般由基体、润滑剂组分和增强相复合而成，润滑剂组分主要是改善基体材料的摩擦润滑特性，而增强相起减小磨损和提高材料的其他物理机械性能的作用^[12]。这种材料结构符合现代复合材料设计理论，充分发挥了复合材料的优越性。自润滑复合材料按其自润滑机理可分为含油自润滑材料及含固体润滑剂自润滑材料^[13]，如图1-1所示。其中含油自润滑材料是通过一定的加工处理方法，将润滑油浸渍到复合材料内部或包容在基体材料之中而产生自润滑性能。它包括多孔质含油材料和包容含油材料。这类材料在干摩擦条件下运转时，摩擦面上始终维持一层来源于含油材料本体的润滑油膜，以保证工作元件的低摩擦、低磨损，同时也不会出现润滑油的溢出而引起环境污染。多孔质含油材料本体含油量的消耗受温度、压力和油的粘度的影响较大，且油的消耗程度决定着自润滑材料的寿命，一般都要定期供油补充来维持正常使用；而包容含油轴承材料，润滑油呈微粒子态均匀和离散分布，并包容在非多孔质塑料的内部，元件在运转过程中，通过含油材料表面层的磨损和新表面的产生来实现摩擦面上润滑油的补充。因此，包容含油自润滑材料可以在整个寿命期内适应干摩擦工况，在非保养状态下使用。

但是，随着机械工程技术的高速发展，很多工况条件下含油自润滑材料已不再适用。这时含有固体润滑剂的自润滑材料就显示出了优越性。这类自润滑材料是通过其中所含有的低摩擦固体润滑剂组分，来改善材料工作中的润滑状况，降低摩擦、减少磨损，保证工作偶件间的正常运转。含固体润滑剂自润滑

复合材料以金属、陶瓷及塑料等非金属为基体组元，加入固体润滑剂和一些附加组元，通过一定工艺制备而成的具有一定强度和自润滑性能的复合材料。这种复合材料可根据工况要求方便地设计成，兼有基体组元的机械性能和固体润滑剂的减摩自润滑特性，综合性能优异，可制备适宜在各种不同的大气环境、化学环境、电气环境、高温、低温、高真空、强辐射等特殊工况下工作的自润滑复合材料产品，实现无油或少油条件下自润滑的目的。

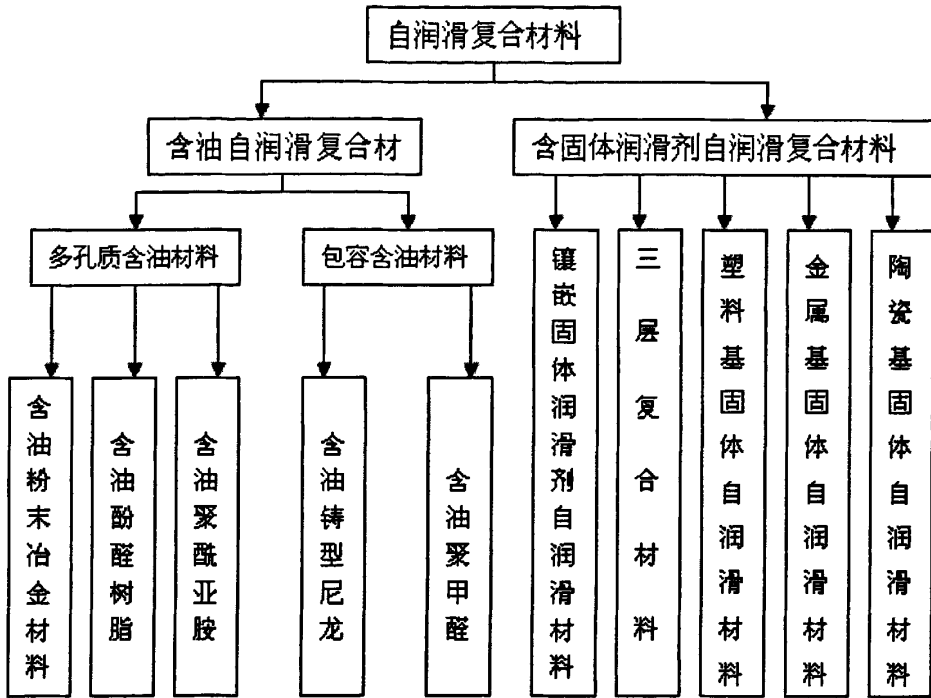


图 1-1 自润滑复合材料分类

1.2 金属基自润滑复合材料

金属基固体自润滑材料是固体润滑剂作为组元加入到金属基体中形成的复合材料，它兼有基体金属的特性和固体润滑剂的摩擦学特性，适应在各种不同的大气环境、化学环境、电气环境和高温高真空等特殊环境条件下使用。

对于金属基自润滑复合材料，在金属基体中添加过高量的固体润滑剂含量组分往往会影响到自润滑材料的强度与硬度，降低其承载能力。譬如，在铜基粉体材料中加入固体润滑剂石墨的含量大于 2%时，就会削弱复合材料的烧结成型性和压溃强度；而添加的石墨含量小于 1.5%时，复合材料的自润滑效果又不明显，由此限制了其使用特性。但是对于一些特定的金属材料，加入适当的固体润滑剂，在一般情况下非但不会损害原基体材料的承载能力，相反还会导致材料的承载能力有一定程度的提高。有研究表明，在镍基合金中添加适量的稀土氟化物，可以获得高强度和良好摩擦学性能相互统一的高温自润滑复合材

料^[14,15]；用 40~80%的难熔金属钨和 20~60%的 MoS₂ 组合制备的自润滑材料有较高的强度与摩擦学性能^[16]。刘如铁研究了在 Ni-20Cr 合金粉末中添加 MoS₂ 得到的高温自润滑材料的摩擦学特性，研究表明在热压过程中，合金中反应生成了 Cr_xS_y 型硫化物共晶体，这种化合物在高温下可以变软或熔化，并具有转移性，在摩擦面之间形成润滑膜，从而产生减摩性能^[17]。在铁基、镍基高温合金中添加适量的元素硫或硒，利用它们与合金中的某些元素反应生成或在摩擦过程中加速反应生成的固体润滑剂，可以有效地改善合金摩擦学特性，从而解决宇航、热动力机械和金属热加工等许多领域中高温(>300℃) 条件下的润滑问题^[18]。

上述分析表明，金属基自润滑复合材料在高温条件下具有很高的应用价值，目前对金属基自润滑复合材料在高温下的摩擦学特性、机理及其对氧化层的影响研究还不是十分深入，系统地研究开发和拓展高性能金属基自润滑复合材料的使用仍是需要进一步探讨的问题。

1.3 聚合物基自润滑复合材料

随着现代合成技术的发展和新型聚合物减摩耐磨自润滑复合材料的不断开发，利用聚合物复合材料制造的各种减摩耐磨零件已在机械工程中作为金属材料的替代产品或换代产品获得到了越来越多的应用。聚合物复合材料具有减摩、耐磨、耐腐蚀、减震吸振、降低噪音、比重小、比强度高和加工简便等一系列优良特性。正确使用聚合物复合材料，不仅能解决金属材料难以克服的许多技术问题，提高机器设备的使用可靠性，还能改善机器结构的技术参数，节约大量的贵金属材料，减轻机器设备的重量，降低总体制造成本。特别是各种填料的加入可使其耐磨性显著提高，正在被广泛的应用到减摩自润滑材料领域圈^[19]。目前常见的减摩用聚合物有：聚酰亚胺(PI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚四氟乙烯(PTFE)、尼龙(PA)、聚甲醛(POM)及聚对羟基苯甲酸脂(Ekonol)等。其中 PTFE 本身也是一种良好的固体润滑剂，是研究较早、应用最广的耐热性聚合物基自润滑材料，其分子结构规整，具有优异的耐腐蚀性能和减摩自润滑性能，静摩擦系数可达 0.04，是已知可实用的滑动材料中摩擦系数最小的^[20-23]，但是纯聚四氟乙烯的耐磨性能很差。

与常规金属材料相比聚合物材料的最大缺点是机械强度低、耐热和传热性能不理想，即使环境温度不升高，但在相对运动相互摩擦情况下，传热性能低的聚合物材料也容易发生局部升温达到耐热极限而软化失效。因此纯的聚合物材料一般不适宜高温、高速、重载的工作条件，基本上都要通过复合改性以提高其综合使用性能。

对于非金属基自润滑材料的研究，国内外学者做了大量的工作：S. Bahadur 等研究了 CaO、CaS、CaF₂ 填充尼龙复合材料的摩擦学性能，结果表明，CaO、

CaS 在减少复合材料的磨损量方面非常有效,但 CaF_2 的加入增大了复合材料的磨损量^[24];朱敏等研究了二硫化钼填充聚酰亚胺复合材料的摩擦学性能,结果表明添加 MoS_2 可有效降低 PI 复合材料的摩擦系数,且 PI 复合材料的摩擦系数随 MoS_2 含量的增大而减小^[25];章明秋等考察了无油润滑滑动条件下 PEEK 的磨损机制,结果表明,在摩擦过程中 PEEK 材料转移在对摩面上形成了转移膜,这有助于降低摩擦阻力和摩擦温升^[26,27];Briscoe^[28]等研究了 PTFE 填充的 PEEK 自润滑复合材料的摩擦学性能,发现 PTFE 能有效降低 PEEK 的摩擦系数,但材料的抗磨性和机械性能有少量的降低。

对于 PTFE 基自润滑复合材料的研究,国内外学者做了大量的工作:刘晓霞等研究了石墨、 MoS_2 填充的 PTFE 的摩擦磨损性能,认为二硫化钼与底材表面由于摩擦引发的活性中心的化学反应提供了转移膜与底材间的牢固结合,导致材料进一步提高复合材料的耐摩性^[29];杨生荣等研究了金属纤维增强 PTFE 基复合材料的摩擦学性能;结果表明,钢纤维的增强效果比铜纤维的好,且两种纤维混杂增强的效果比单一纤维增强的更好^[30];张招柱等研究了金属硫化物及石墨填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能,结果表明,添加石墨降低了 PTFE 的摩擦系数,而添加 MoS_2 、 CuS 及 PbS 则增大了 PTFE 的摩擦系数,同时,添加 MoS_2 、 CuS 、 PbS 及石墨均可将 PTFE 的磨损量降低 2 个数量级,其中以 PbS 的减磨效果为最好,而 MoS_2 的减磨效果则最差^[31];张招柱等还研究了纤维及晶须增强 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能,研究发现,碳纤维、玻璃纤维及 $\text{K}_2\text{T i}_6\text{O}_{13}$ 晶须虽增大了 PTFE 的摩擦系数,但均可将 PTFE 的磨损量降低 2 个数量级,其中玻璃纤维的减磨效果最好, $\text{K}_2\text{T i}_6\text{O}_{13}$ 晶须的减磨效果最差^[32];何春霞等研究了 Al_2O_3 纤维填充的 PTFE 复合材料,结果表明: Al_2O_3 纤维填料可提高 PTFE 的硬度,从而提高 PTFE 的耐磨性,但复合材料中 Al_2O_3 含量较高时会导致磨粒磨损,且 Al_2O_3 含量越高相应的磨粒磨损越严重^[33];张洪波等研究了 SiC 颗粒增强 PTFE 基复合材料摩擦磨损特性,结果表明, SiC 颗粒增强 PTFE 复合材料的耐磨性能显著提高,但其摩擦系数有所增大^[34];赵普等研究了聚苯酯、聚酰亚胺填充的聚四氟乙烯复合材料,研究结果表明,聚酰亚胺可以增加转移膜与对偶的结合强度,聚苯酯可以有效降低复合材料的摩擦系数^[35]。

另外,作者吴良奎以 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,研究表明,这种经填料改性的钢背-青铜粉-改性 PTFE 复合材料不仅具有良好的摩擦磨损性能,而且具有较高的承载能力^[36],从而进一步提高了非金属基自润滑材料的综合性能。

1.4 三层复合材料的研究及应用

金属材料具有良好的物理机械性能,但自润滑能力差,金属之间的摩擦很

容易造成粘着擦伤和胶合磨损破坏。与此相反，聚合物基复合材料通常具有良好的减摩自润滑特性，但存在机械强度低、刚性、蠕变性、导热性和耐热性能方面的缺陷^[37]，添加各种填充改性组份虽然有助于改善和弥补其缺点，却不能完全消除。因此，人们一直探索，希望开发一种同时具备金属和高分子材料各自优点的新型材料，满足现代机械科学技术对材料摩擦学性能的苛刻要求，并由此产生了由钢背-青铜粉-改性树脂组成的三层复合材料^[38]。

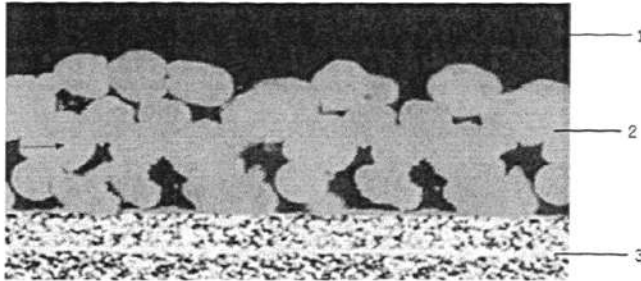


图 1-2 三层复合材料的结构图
1—树脂基减摩自润滑层；2—球形青铜粉；3—钢背

三层复合材料的结构如图 1-2 所示，它以冷轧钢板为基体，烧结球形青铜粉为中间层，表面复合一层自润滑树脂基复合材料。其中，金属基体提供三层复合材料足够的强度、刚性及承载能力，表面树脂层具有优良的减摩抗磨自润滑特性，使其在无法供油润滑或供油困难的工况条件下达到良好的使用效果。考虑到减摩树脂的非粘性，与平滑的钢板难以牢固结合，增加了一个多孔质的烧结铜粉层。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。另外，铜粉层不仅起到联结基体与减摩树脂的作用，而且还是载荷的承载体。这种由钢背-青铜粉-改性树脂复合而成的复合材料，既克服了单纯塑料强度低的弱点，使其具有较长的磨损寿命，并赋予它良好的热传导性能，较小的线膨胀系数，同时又保持了塑料良好的减摩性能，兼有塑料与金属的双重优点。三层复合材料与金属材料相比，具有密度小、耐磨性及摩擦性好、自润滑性好等优点，可在干摩擦状态下运行；并具有良好的耐腐蚀性能，可在多种介质中运行；与塑料材料相比，更具有高强度、导热性好、线膨胀系数小、极限 PV 值大，使用温度范围广的优越性。

三层复合材料是在二十世纪五十年代初期，由英国的 Glacier 公司研制成功并获得专利权的自润滑轴承材料^[39]。按照表面层采用的减摩树脂材料的不同，三层复合材料分成两大类。一类是以改性 PTFE 为表层材料制成的 PTFE 三层复合材料，国外称 DU 材料，国内商品有 SF-1、GS-1、MP-1 材料等名称，简称 I 型材料。另一类采用聚甲醛基树脂，国外称 DX 材料，国内称 SF-2、GS-2、MP-2 材料，简称 II 型材料。两类三层复合材料，减摩层树脂不同，制备工艺、使用性能和用途也各有特色，各不相同。其中，I 型材料使用最广泛，并不断

得到改进。

I 型材料的表面材料最初由铅粉和 PTFE 复合而成，为了进一步改进减摩耐磨性能，迄今为止后续研究者进行了大量的研究开发工作，通过对表层 PTFE 添加各种不同的固体润滑材料和增强改性填料，包括石墨、二硫化钼、碳纤、玻纤、金属和金属氧化物粉末、陶瓷材料以及其它高聚物材料等等，探讨减摩抗磨机理，不断改善三层复合材料的摩擦学性能、扩展品种和用途，以满足机械工业技术发展的苛刻要求和复杂需求^[39,42]。改性 PTFE 三层复合材料在实际应用中呈现出以下特点：1、摩擦系数小，干摩擦 $\mu < 0.2$ ，油润滑时 $\mu \leq 0.08$ ，且随载荷的增加呈下降变化。2、动摩擦系数大于静摩擦系数，且随速度增加而变大，可避免低速下的爬行，保证机械运转的稳定性。3、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。4、抗压强度高，导热性好，最大承载能力达 250Mpa，能在 -190~280℃ 和很宽的速度、载荷条件下正常工作，特别是有油润滑时，PV 值能达到 25Mpa.m/s 以上。5、表层材料有一定的弹塑性和柔顺性，跑合性好，不损伤对偶材料。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。6、不吸油水、耐溶剂、热胀系数小，尺寸稳定，适合于较高精度要求的机械配合。7、能减少机械运转中的振动，降低噪音，改善劳动条件。在食品、制药、纺织、办公机械中使用还能防止污染、提高产品质量。8、三层复合材料可以通过冲裁卷制的方法加工成型，少无切削、节材节能。可方便的制成轴套、轴瓦、垫片和翻边轴承使用，能同时承受轴向和径向复合力。特别是在不良的润滑工况条件如边界润滑、无油干摩擦情况下，比传统的青铜轴承显示出更优越的自润滑性能。在这些场合下采用三层复合自润滑材料轴承可以大大提高机器的工作可靠性和使用寿命，减少维护费用。一般这类自润滑轴承的价格比青铜轴承低 1/3~1/2，对用户而言也具有良好的经济效益。因此，三层复合材料已经成为一种具有广泛应用前景的滑动轴承材料^[43]，作为传统滑动轴承和部分滚动轴承的替换产品，在我国的通用机械、食品机械、印刷机械、医药机械、农业机械以及航空、汽车、电力、仪器仪表等行业正在不断推广使用。

1.5 本课题的研究目的及内容

PTFE 三层复合材料作为一种优良的自润滑轴承材料得到了迅猛的发展，但其表层材料中所含的铅，给环境带来的污染问题却受到越来越多的关注。由于铅是一种良好的润滑剂材料，与 PTFE 混配可以使三层复合材料的减摩自润滑性能和耐磨性能得到很大提升，因此在三层复合材料中得到了大量的应用。而铅作为一种环境污染材料，对人体及环境的危害性也不容忽视，减少或停止含铅材料的使用已经逐渐成为一种趋势。因此，近年来，无铅、少铅三层复合材料的研究成为该领域的热点课题，特别是欧美等一些发达国家对这一课题尤

其重视。我国也制定了相应的政策，如国标《滑动轴承 薄壁滑动轴承用多层材料》已对含铅一类材料的使用作了限制。因此实现三层复合材料自润滑轴承的无铅或者少铅化生产已迫在眉睫。基于这种认识，本文提出了对于环保型三层复合材料的研究，这对于三层复合材料及其产品技术的发展，有着重要的理论意义和实用价值。

本课题来源：

1、教育部重点科研项目“聚合物基自润滑轴承材料的高散热延寿技术研究”（编号：108156）

2、国家自然科学基金“铜基滑动轴承材料无铅化设计及减摩、抗粘着机制研究”（编号：50975072）

考虑到三层复合材料制备和塑化烧结工艺对材料的摩擦磨损性能有着重要的影响，因此，本文在着重进行环保型无铅三层复合材料表层配方研究的同时，对三层复合材料材料制备工艺技术也做了比较详细的研讨，以期对后续研究提供借鉴。本文共分六章，每章的内容安排如下：

第一章绪论部分主要对自润滑复合材料及其摩擦学研究和发展现状以及本文研究工作进行阐述。

第二章对环保型三层复合材料的配方设计、基本制备工艺及摩擦学实验技术进行探讨，并对无铅 PTFE 三层复合材料和无铅 PEEK 三层复合材料的表层材料制备工艺特点进行描述。

第三章对三层复合材料的塑化烧结工艺进行研究，并通过摩擦磨损试验结果分析对三层复合材料的塑化烧结工艺进行优化。

第四章通过摩擦磨损性能的试验分析，对固体润滑剂、增强填料及热熔融树脂材料在环保型三层复合材料中的填充改性效果进行研究，并与行业商品化材料进行性能比较分析。

第五章主要在上阶段实验研究的基础上，探讨环保型三层复合材料的磨损机理。

第六章对本课题工作进行总结，并对后续工作的开展提出自己的看法和展望。

第二章 环保型三层复合材料的制备与实验方法

2.1 环保型三层复合材料的配方设计分析

进行环保型三层复合材料的配方设计，主要是去掉表层自润滑材料中的铅等对人类生活环境有害的物质，开发出绿色、环保的无铅三层复合材料产品。众所周知，金属铅具有质软易变形、熔点低、与润滑油的亲性好、边界润滑特性佳，不仅是传统的金属基轴承合金材料的重要组分，也是构成脂肪酸盐类抗磨添加剂的主要元素^[8]。然而，铅及铅化合物属剧毒物质，长期广泛地使用含铅产品会给人类环境带来不可忽视的危害，随着环保、绿色化意识的提高，要求产品无铅化或限制铅及其化合物的使用，已成为必然趋势。

2.1.1 表层基体材料选择

作为减摩自润滑的轴承材料，理论上要求能够在无油脂润滑条件或者在润滑和保养不充分的条件下使用，需要满足物理机械性能和摩擦学特性等多方面的要求：譬如足够的抗压强度和疲劳强度；良好的导热性和热稳定性；优良的耐腐蚀性和加工工艺特性；摩擦系数低、耐磨性好，并具有良好的跑合性、嵌埋性、顺应性和抗胶合性能等等。因此，表层材料基体首先要选择合适的具有一定机械强度和较低摩擦系数的树脂材料，并配以适当的减摩润滑组份、抗磨增强组份和改善导热性及热稳定性的辅助成份。

传统的三层复合材料的表层基体为聚四氟乙烯（PTFE），是一种无色、无毒、化学惰性、耐高低温的全氟化乙烯聚合工程塑料。由于 PTFE 的分子结构规整（无侧基），且分子间作用力很小，在宏观上表现出非粘性和优异的低摩擦特性，静摩擦系数可达 0.04。而且 PTFE 的摩擦系数会随速度的上升逐渐变大，随载荷的增加逐渐减小。当 PTFE 与其它物体对磨时，由于 PTFE 大分子容易被拉出结晶，因此在滑动过程中容易在对磨材料表面形成一层很薄的取向高度一致的 PTFE 膜层。在成膜以前的过渡阶段，起始摩擦系数较高，一旦转移膜形成即进入 PTFE 本体材料之间的摩擦，并保持稳定的低摩擦运转^[44]。PTFE 的显著缺点在于机械强度低，易冷流蠕变、不耐磨，且导热性差，热膨胀系数大，难以直接作为轴承材料使用。另外，在摩擦过程中还会发生摩擦化学反应，能够影响转移膜的生成及其完整性^[45]。因此，PTFE 作为轴承材料使用基本上都通过改性以提高其物理机械性能、改善导热性、抗压承载能力和耐磨性，常用的填充增强材料有玻璃纤维、碳纤维、石墨、MoS₂、青铜粉、铅粉及氧化铅粉等。在传统的三层复合材料中，PTFE 与铅或铅的氧化物混配使用，具有很

好的协同效应和加成作用，可赋予三层复合材料更好的减摩自润滑性能和耐磨特性，使其成为一类普适性自润滑轴承材料。

一般情况下，无铅化的实施会导致 PTFE 三层复合材料的减摩性能降低和综合使用性能下降。能够经济的使无铅三层复合材料达到含铅三层复合自润滑材料的减摩耐磨性能效果，也是复合轴承材料研究追求的目标和努力的方向。影响三层复合材料摩擦学性能的因素很多，主要在于配方及制备工艺。目前，关于 PTFE 三层复合材料配方对摩擦磨损性能的影响，已经做了大量的研究，但采用其它表层基材进行三层复合材料配方研究以及关于烧结工艺对摩擦磨损性能影响的研究则报道很少^[46]。而近代化学工业合成技术的发展，许多新型高强度耐热聚合物如聚酰亚胺(PI)、聚苯硫醚(PPS)、聚砜(PSU)、聚醚醚酮(PEEK)等工程塑料的应用，也为新型三层复合材料的研究开发提供了更多的选择。其中，聚醚醚酮就是一个典型的新型工程塑料品种。

聚醚醚酮(PEEK)树脂是一种芳香族的结晶性热塑性高分子材料，具有高强度、高模量、高韧性、耐疲劳、耐磨、耐冲击的特性，并具有高耐热性和加工性好等优异的综合性能。尤其摩擦学性能突出，不仅摩擦系数较低，承载能力和耐磨性也比聚四氟乙烯 (PTFE) 高，是继 PTFE 后又一种重要的具有一定自润滑性能的工程塑料^[47]。纯 PEEK 可在 250 °C 下长期使用，使用温度上限比 PTFE 高出近 50 °C，短时使用温度可以达到 300 °C，且在 400 °C 下短时间内几乎不分解。PEEK 的物理性能也尤为突出，高温下仍能保持较高的强度，200 °C 的弯曲强度比 PTFE 在常温时还高，加入玻纤或碳纤之后热变形温度可达 300 °C 以上。因此，在摩擦磨损学领域，关于 PEEK 及其复合材料的摩擦磨损行为已成为一个研究热点^[48,49]。

考虑到两种树脂材料独特的性能，本文选择了 PTFE 和 PEEK 作为环保型三层复合材料表层的基体材料，进行无铅化改性研究和摩擦学性能的分析优化。

2.1.2 表层改性填充材料选择

用于三层复合材料表层的改性填料有金属填料、无机非金属填料以及有机(聚合物)填料等。金属填料一般具有力学强度高、线胀系数小及导热性能好等优点，其中铜合金 10-10(含 10%铅、10%锡)和铅都是传统三层复合材料中使用最多的金属。但由于铅的毒性，在环保型三层复合材料中必须剔除。无机非金属材料按主功能可分为固体润滑剂材料和增强填料两大类，常用的固体润滑剂有石墨和二硫化钼等，主要利用其层片状晶体结构在外加剪切应力的作用下，容易沿层间滑移而产生润滑的作用^[50]；与此相反，用于增强的填料一般都具有较高的硬度和强度，混合填充到基体材料组织中以提高复合材料的承载能力和抗蠕变性，同时可适当改善复合材料的组织结构，阻止摩擦过程中大面积的带状磨屑产生，提高材料的耐磨性和使用寿命。在塑料复合材料中，使用最

多的增强填料是无碱玻纤粉。无碱玻纤粉品质坚硬，适量加入可改善材料的强度、硬度和耐磨性，且价廉有利于降低成本；它不仅能起到承载、减小变形的作用，而且还可以改善转移膜的附着强度，从而减小摩擦并能大幅度地降低磨损^[32]。但玻纤粉本身也是一种磨料，在三层复合材料中加入量大于一定比例会导致摩擦力明显变大，且加剧对磨零件的磨损。

树脂改性材料按照功能属性也可分为两类，一类是具有高强度、高耐磨性和较高硬度或刚性的固体粉末树脂材料如芳香族纤维、聚苯酯等，其在基体中的填充作用类似于无机非金属增强填料，但作用效果相对柔和，即在增强复合材料综合机械性能和耐磨性能的同时，不易造成对偶件材料的损伤。另一类树脂填料在与基体材料混合后，可通过加热反应状态下混合材料之间的互熔或相互融合作用产生的合金化效应，使其性能相互加成、取长补短，获得远高于普通机械混合的增强效果。譬如，利用聚苯硫醚（PPS）与 PTFE 在加热状态下可完全互熔的特性，采用具有高刚性和良好热硬性的 PPS 填充 PTFE 基体，可使复合材料获得良好的强度、硬度和抗蠕变性。任杰的研究表明，当 PPS 的填充量为 20~40% 时，可使 PTFE 的耐磨性提高 2 个数量级^[51]。赵普采用 PI 以及 Ekonol 填充改性 PTFE 的研究，也达到了类似的优良实验效果^[35]。

通过对填充材料功能属性的分析，本文研究选取了表 2-1 所示的几种主要填充改性材料，其中包括固体润滑剂石墨和 MoS₂、有机/无机固体增强材料聚苯酯、玻璃纤维和碳纤维，以及具有融合作用的材料 PI、PPS，用于环保型三层复合材料的制备及其摩擦学特性分析。

表 2-1 环保型三层复合材料制备主要原料及规格

原料	规格
聚四氟乙烯 (PTFE)	乳液，一级工业品
聚醚醚酮 (PEEK)	密度：1.32 g/cm ³ ，粒度：≥150 目，一级工业品
聚四氟乙烯 (PTFE)	密度：2.13 g/cm ³ ，粒度：200 目，一级工业品
石墨 (GR)	密度：2.24 g/cm ³ ，粒度：≥200 目，一级工业品 (高纯鳞片石墨)
二硫化钼 (MoS ₂)	密度：4.80 g/cm ³ ，粒度：≥200 目，一级工业品
聚酰亚胺 (PI)	密度：1.32 g/cm ³ ，粒度：200 目，一级工业品
聚苯硫醚 (PPS)	密度：1.36 g/cm ³ ，粒度：200 目，一级工业品
聚苯酯 (Ekonol)	密度：1.44 g/cm ³ ，粒度：300 目，一级工业品
玻璃纤维 (GF)	密度：2.25 g/cm ³ ，粒度：200 目
碳纤维 (CF)	密度：1.75 g/cm ³ ，一级工业品

2.2 环保型三层自润滑复合材料的制备

2.2.1 三层自润滑复合材料制备的基本工艺

三层复合材料的制备采用了特殊的多层复合制备技术，包括多孔双金属铜粉板的加工、减摩层材料的复合、塑化烧结多个工序^[52-54,37]，基本加工工艺流程如图 2-1 所示。钢背材料主要采用 0.5~2 mm 的低碳钢精轧钢板，并电镀一层约 0.01mm 的铜，目的是提高钢板与铜粉层的烧结附着强度。铜粉板的烧结使用不含铅的铜合金粉，采用粉末冶金的方法烧结到钢板上，使金属颗粒之间、颗粒与基体之间局部熔合，形成多孔骨架。高温烧结气体采用氨气分解产生的氢气与氮气的混合物，这种在具有还原特性的氨分解气体保护下烧结所得的多孔铜粉板制品质量最好。烧结件冷却到 150℃ 以下出炉，避免铜粉板出现空气氧化现象。为保证三层复合材料板材表面减摩层与底板牢固结合，以及表面自润滑材料的均匀致密性，必须通过轧机将表层材料辊压轧制到铜粉板上，再经加热、精轧、塑化烧结制出成品板材，并经后续机械加工卷制轴套零件产品。

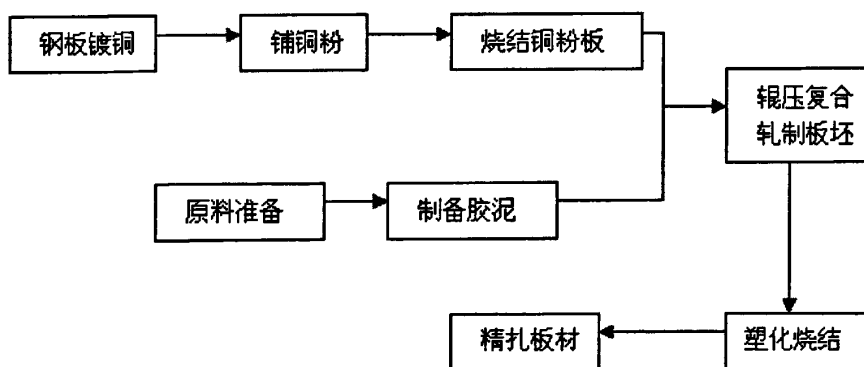


图 2-1 三层复合材料生产工艺流程

2.2.2 环保型 PTFE 三层复合材料的制备

本课题三层复合材料制备全部采用合作企业提供的同规格铜粉板，课题工作主要是进行表层自润滑复合材料配方设计、材料混配、板坯复合及其成品板材的塑化烧结。

环保型 PTFE 三层复合材料的基体采用 PTFE 乳液，表层与底板的复合采用图 2-2 所示的湿法制备工艺。首先按配方设定比例提取填料，在高速搅拌器上进行充分的搅拌使各填料混合均匀，再将搅匀后的填料与 PTFE 乳液继续混合，并加入适量的胶凝剂使填料和乳液的混合体能迅速地成为胶泥状，以便于

随后的铺装。

胶泥状原料在底板上的铺装采用机械辊压法，通过轧机的辊轧将胶泥均匀的铺到铜粉板上。表面塑料层的厚薄靠调节上下轧辊之间的间隙及调节压紧力控制，滚筒间隙调节时务必保证轧辊间两端的间隙一样大，以保证表面层铺装厚度的一致性。

复合板坯的烘干在干燥箱内进行，干燥温度可控制在 200 ℃ 以内，既有利于快速除去水分和有机溶剂，又不会造成裸露金属的明显氧化。板坯烘干后用轧机进行一次精轧，提高表面减摩层的致密性并与底板牢固结合。在三层复合材料的制备时采用了两台轧机，一台用于预压铺装，另一台用精轧成型，这样保证每次压制时不需频繁地调整滚筒间隙，一方面减少了实验准备时间，同时也保证所有板材表层的铺装厚度相同，使实验具有可比性。

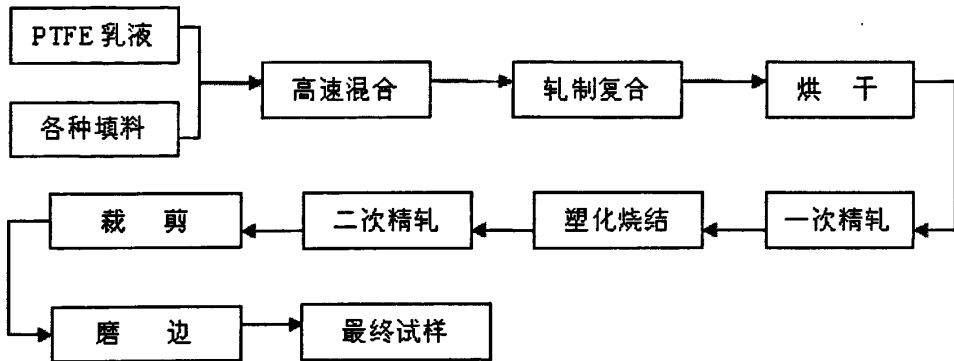


图 2-2 PTFE 基三层复合材料试样制备工艺流程

板材的塑化烧结在合肥工业大学摩擦学研究所自行研制的 JHN-氮气保护烧结炉内进行。塑化烧结时采取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，通过实验 PTFE 复合材料烧结温度设定为 375℃。为使 PTFE 能与铜粉层均匀牢固结合，一般烧结时间要足够长。根据多次尝试后，我们确定本研究中制品的分段烧结工艺，烧结结束后采取炉冷的方式冷却。

2.2.3 环保型 PEEK 三层复合材料的制备

环保型 PEEK 三层复合材料制备时，采用的原料特性和相应的制作工艺与 PTFE 三层复合材料都不相同。由于 PEEK 三层复合材料的表层基体采用了 PEEK 干粉，混配的材料也都是干粉，使表层材料的均匀铺装存在一定的难度。

PEEK 三层复合材料复合不能像 PTFE 乳液那样做出胶泥后，利用胶泥的延展性直接用轧机轧辊将胶泥均匀的挤压到铜粉板上。因此，如何将粉料均匀一致地铺装到铜粉板上，并保证在轧制后表层材料都能够达到复合材料要求的厚度，也成了 PEEK 三层复合材料制备的一个难点。

通过大量的实验摸索，本文最终采用振动筛洒的方法较好的解决了铺粉均匀性问题：首先将混配材料高速搅拌混合均匀，轻轻置入一个约 80 目的铜网筛中，通过对铜网筛的来回震动，将粉料均匀地撒落在铜粉板上。然后称量铺撒粉料前后铜粉板的重量，并通过计算铜粉板上粉料的重量来控制铺粉的厚度，通过调节轧机上下轧辊的间隙，使 PEEK 三层复合材料表面复合层的厚度和致密度达到实验质量要求。

环保型 PEEK 三层复合材料的制备按图 2-3 所示的工艺流程进行，由于是干粉操作，与三层复合材料的湿法制备工艺相比，在简化操作工序、减少能源消耗、降低生产成本方面拥有一定的优势。

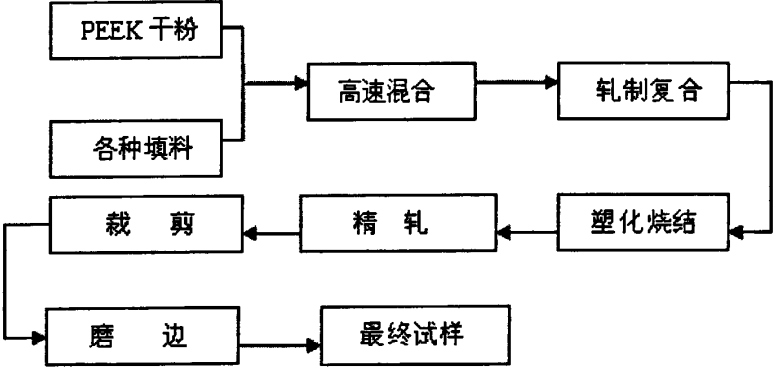


图 2-3 PEEK 基三层复合材料试样制备工艺流程

2.3 摩擦磨损实验方法分析

随着对摩擦学研究的不断深入，人们对摩擦磨损试验分析越来越重视，并研制出各种形式的摩擦磨损试验机，用来研究在不同接触形态、不同速度、载荷、温度和介质条件下各种材料的摩擦磨损性能，分析探讨它们的摩擦磨损机理。

摩擦磨损试验机中试件之间运动方式可以是纯滑动、纯滚动或者滚动伴随滑动的复合运动，可以在干摩擦或者介质润滑的条件下，对摩擦副材料进行粘着摩擦磨损实验、磨粒磨损实验以及接触疲劳磨损实验研究^[56]。对于常规的通用材料摩擦磨损试验机，按照试样的接触形式可以分为面接触、线接触和点接触三种类型。点接触和线接触类摩擦磨损试验机的特点是，可以在比较小的实验载荷下产生很大的接触应力效应，易于起到强化实验效果的作用。除了作为

润滑油品承载能力的常规检测设备外，经常用于均质材料摩擦磨损性能的快速分析和性能对比分析。这类试验设备的典型产品有 MQ—800 型四球式试验机、MM—200 和 Timken 环-块型试验机等。

但是，对于质地较软的滑动轴承材料特别是薄层表面材料的摩擦学性能分析，一般就不太适合采用点线接触形式的实验设备，而应该选择销-盘式或端面接触形式的面接触类摩擦磨损试验机。本文研究的环保型三层复合材料也是一种典型的多层复合轴承材料，表面自润滑层的厚度一般仅 0.01~0.03mm 左右，因此摩擦磨损实验分析选择在合肥工业大学摩擦学研究所研制的 HDM-20 端面摩擦磨损试验机（如图 2-4 所示）上进行。

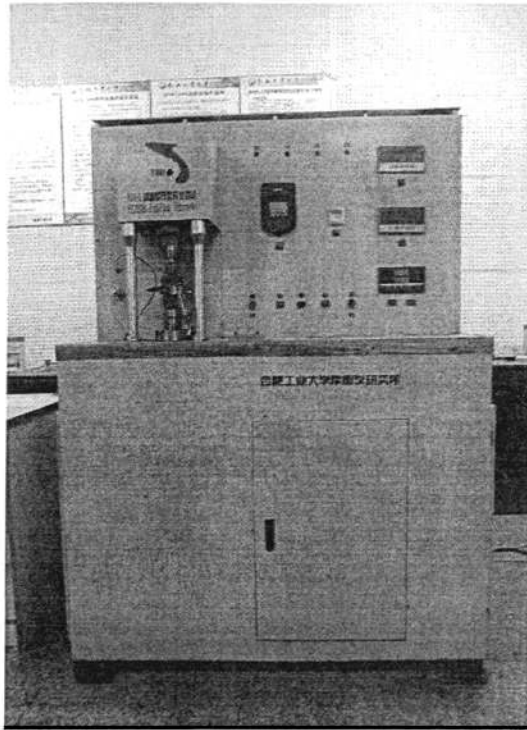


图 2-4 HDM-20 端面摩擦磨损试验机

HDM-20 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，可以在油润滑和干润滑条件下，通过对负荷、转速、时间、温度以及摩擦副配偶材料、光洁度、硬度等参数进行调整选择，考察试验材料在各种影响因素作用下的摩擦磨损性能变化，并通过不同条件下试验参数的变化和试样表面的磨损状况来评定材料的摩擦学特性及其综合使用性能。

HDM-20 端面摩擦磨损试验机上下试样的接触方式如图 2-5 所示，上试样采用的是标准环形试样（内径 22mm，外径 30mm），其材质为 45 号钢，HRC=45；下试样为边长 38mm 的正方形三层复合材料试样；每次试验前用 500#金相砂纸

对上试样进行打磨抛光，用丙酮棉球将上、下试样擦拭干净，同一次实验重复做 3 次，在稳定实验阶段取平均值。每次实验结束后，将试样夹具冷却至室温后再进行下组实验，以避免由于实验温度的不同对实验结果产生的影响。

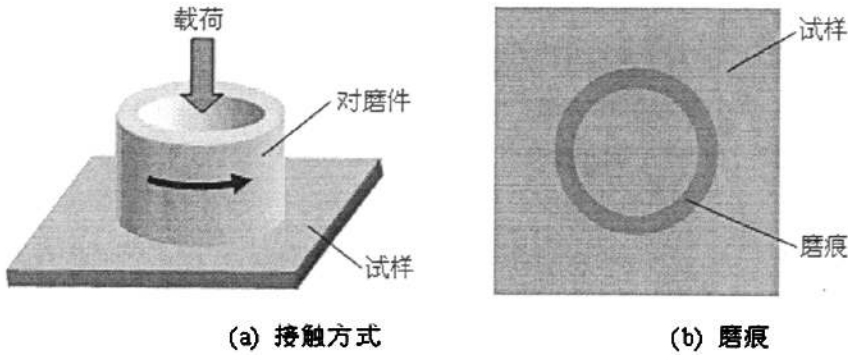


图 2-5 摩擦副接触方式及磨痕示意图

考虑到环保型三层复合材料不仅要在干摩擦及供油润滑状态下的使用，还要适应轻重载荷的变化和速度的变化，因此本研究的摩擦磨损实验拟定在以下几种实验条件进行：

(1) 干摩擦逐级加载实验：线速度 $V=0.6\text{m/s}$ ，实验温度上限为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ，初始载荷为 $2/4\text{MPa}$ ，载荷每隔 10 分钟加一级，每级加载幅度为 2MPa 。

(2) 干摩擦定载荷实验：载荷 $P=6/9\text{MPa}$ ，速度 $V=0.6\text{m/s}$ ，实验温度上限为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ，实验时间 $T=60\text{min}$ 。

(3) 油润滑定载荷实验：载荷 $P=14/18/20\text{MPa}$ ，速度 $V=0.8\text{m/s}$ ，实验温度上限为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ，实验时间 $T=120\text{min}$ 。

实验过程中载荷、速度、温度和摩擦参数的变化采用传感器适时监测，并通过实验机中的数据分析软件处理转换成曲线和图表纪录，供后续的摩擦磨损分析使用。材料的磨损特性根据试样的磨屑形态、磨损深度和磨痕表面形貌的变化，并利用 Taylor-Surf 6 型表面轮廓仪绘出的磨痕表面形貌曲线和金相显微照片等微观手段进行综合分析探讨。

第三章 环保型三层复合材料塑化工艺的优化

3.1 引言

PTFE 基三层复合材料是目前行业生产和应用最广泛的自润滑轴承材料，其摩擦学性能不仅和表层配方有着密切的联系，而且板材的塑化烧结工艺对其摩擦磨损性能的影响也很大。在此塑化烧结的作用主要是使改性 PTFE 复合材料在高温熔融状态下进行组织结构的重整改性并与铜粉层牢固结合。PTFE 的熔点理论上为 327℃，但实际上熔融是在一个较宽温度范围完成的，这个温度范围和聚四氟乙烯的处理条件及其分子量分布有关，有可能到 355℃ 以上才完全熔融。而且聚四氟乙烯熔体的熔融粘度很高，流动性很差，即使在 400℃ 左右的高温下也不会变成“浆糊状”（流体状态）^[57]。因此在熔点温度时，塑料颗粒间并不能互相融合，渗透性也不好，而当温度高于 400℃ 时，树脂就开始加剧分解，并放出有毒气体。因此，PTFE 基三层复合材料的塑化烧结只能控制在一定的温度范围进行。

本文研究的三层复合材料板材的塑化烧结是在合肥工业大学摩擦学研究所研制的 JHN-氮气保护烧结炉中进行的，烧结过程采取程序控制、分段加热的方法以防止升温过快而使表层塑料层开裂。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。一般当烧结温度升至 355℃ 以上时，PTFE 的结晶相消失，呈无定型状态，并随着温度的上升 PTFE 颗粒逐渐熔结成一体，并消除颗粒间的空隙。因此，在 360~380℃ 左右存在三层复合材料的最佳塑化烧结温度区间。为使 PTFE 复合材料能够充分的熔融渗透烧结成为一体，也需要一段足够长的塑化时间。通过综合分析，我们设定了图 3-1 所示三层复合材料板材的 9 阶段烧结温度曲线，兼顾低温挥发物的柔缓逸出、塑化物品热能吸收和升温可控性多方面的需求。通过分段逐步升温—保温—加热升温—再保温—再加热升温，直至第八段达到最终烧结温度并保温塑化，最后将板材冷到一定温度并出炉。

三层复合板材塑化烧结过程中的烧结温度、保温时间及冷却方式对材料的摩擦磨损性能有着重要的影响。合理的优化板材塑化烧结工艺参数，可进一步提高三层复合材料的摩擦磨损性能。因此，本章以 PTFE 三层复合材料为对象，分别改变下述 3 种关键工艺参数，进行板材试样的塑化烧结，并通过减摩耐磨性能的优劣来评判工艺参数的筛选优化：

- (1) 烧结温度：制备六种试样，分别取第 8 段最终烧结温度为 360, 365, 370, 375, 380 和 385℃ 保温，烧结结束后随炉冷却。
- (2) 保温时间：制备四种试样，第 8 段最终烧结温度为 375℃，分别保温 10

分钟、20 分钟、40 分钟、60 分钟，烧结结束后随炉冷却。

(3) 冷却方式：制备三种试样，分别采用三种方式对板材进行冷却：保温结束后立即将板材从炉内取出；保温结束炉内温度冷却至 300℃时取出板材并置于空气中冷却；炉内温度冷却至 150℃时取出板材并置于空气中冷却。

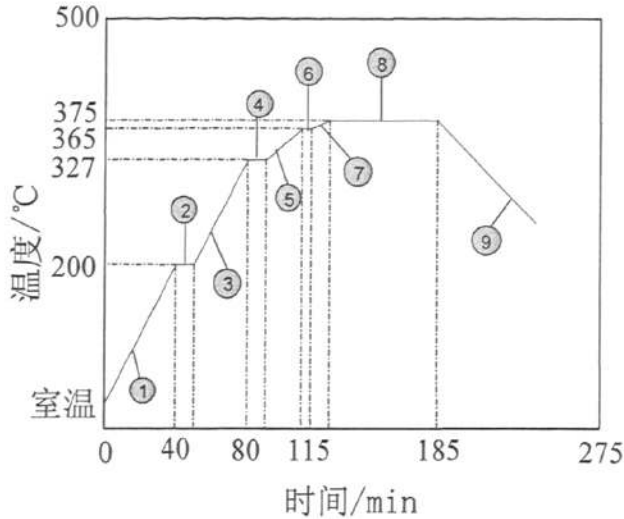


图 3-1 烧结温度曲线图

3.2 塑化烧结温度对摩擦磨损性能的影响

将不同温度下塑化烧结的三层复合材料板材制成端面试样，按照第二章中拟订的试验条件(1)，在 HDM-20 端面摩擦磨损实验机上采用逐级加载的方式进行摩擦磨损性能检测分析，并将各级载荷下稳定运转阶段的摩擦系数均值和最终磨损量在表 3-1 中列出。可以看出，在不同的塑化温度条件下烧结材料的摩擦系数曲线随载荷的变化趋势比较一致，随着载荷的增大，摩擦系数逐渐降低：当载荷为 3.06 MP 时，摩擦系数接近 0.1；载荷增加到 10.74 MP 时，摩擦系数则下降到了 0.06 以下，仅为低载荷时的 60%。三层复合自润滑材料的这种特性对于重负荷下机械设备能源消耗的节省非常有利。

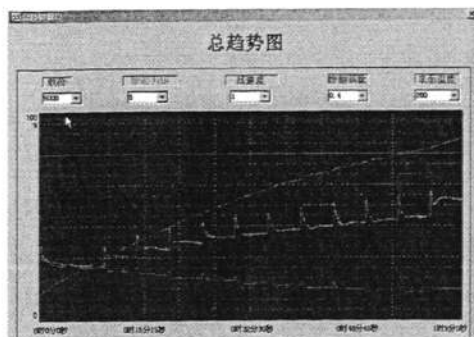
表 3-1 的统计数据还显示，在每一级载荷下的稳定运行阶段，各种塑化温度试样的摩擦系数的平均值也比较接近，表面上相差并不大。但是图 3-2 中摩擦系数的实时测量曲线表明，塑化烧结温度对材料的摩擦系数随载荷的变化特性的影响还是非常明显的，主要表现在外加负荷变化时对摩擦系数和摩擦力矩波动性的影响。这表明，摩擦系数的动态变化特性对轴承材料使用性能的评定往往比摩擦系数的统计平均数据更重要。

表 3-1 各级载荷下稳定运转阶段的摩擦系数均值和最终磨损量

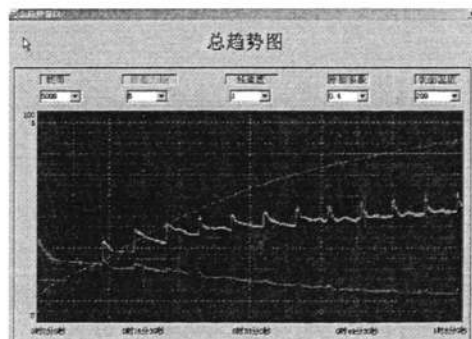
度 (°C) 载荷 (MP)	烧结温					
	360	365	370	375	380	385
3.06	0.1018	0.1047	0.1066	0.1038	0.1104	0.1009
3.58	0.0961	0.1003	0.0998	0.0978	0.1038	0.0948
4.30	0.0915	0.0962	0.0971	0.0917	0.0990	0.0896
5.01	0.0837	0.0905	0.0917	0.0857	0.0935	0.0851
5.73	0.0800	0.0857	0.0871	0.0831	0.0881	0.0797
6.54	0.0753	0.0804	0.0806	0.0799	0.0828	0.0756
7.16	0.0735	0.0767	0.0765	0.0743	0.0792	0.0724
7.81	0.0700	0.0728	0.0710	0.0690	0.0751	0.0680
8.60	0.0660	0.0695	0.0673	0.0664	0.0730	0.0655
9.31	0.0630	0.0655	0.0631	0.0635	0.0692	0.0604
10.03	0.0606	0.0621	0.0598	0.0601	0.0661	0.0570
10.74	0.0630	0.0620	0.0590	0.0587	0.0657	0.0566
磨损量 (mm)	0.0137	0.0163	0.0123	0.0097	0.0118	0.0145

注：表中的磨损量为材料在载荷为 10.74MP 下的平均磨损量

将图 3-2 中摩擦系数随载荷和时间的变化曲线进行比较，可以看出：360℃时塑化烧结的材料在使用中，每当载荷变化时，摩擦系数都会急剧增加，使摩擦力矩出现一个很大的峰值突变。随着塑化温度的升高，这种突变幅度逐渐变小，但是当塑化温度到达 385℃时，摩擦系数的峰值及其波动持续时间由重新变得明显。与摩擦系数变化规律相对应，图 3-3 给出的磨损量与烧结温度的变化关系也表明，低温塑化烧结温度下三层复合材料的磨损量较大、磨损量的离散性也很大；随着烧结温度的逐渐提高，材料的磨损量和磨损量测量的复现性逐渐好转，并在 375℃时复合材料的磨损量趋于最小，到达了最好的耐磨效果。此后，当烧结温度再提高时，磨损性能又逐渐劣化。



(a) 360℃



(b) 365℃

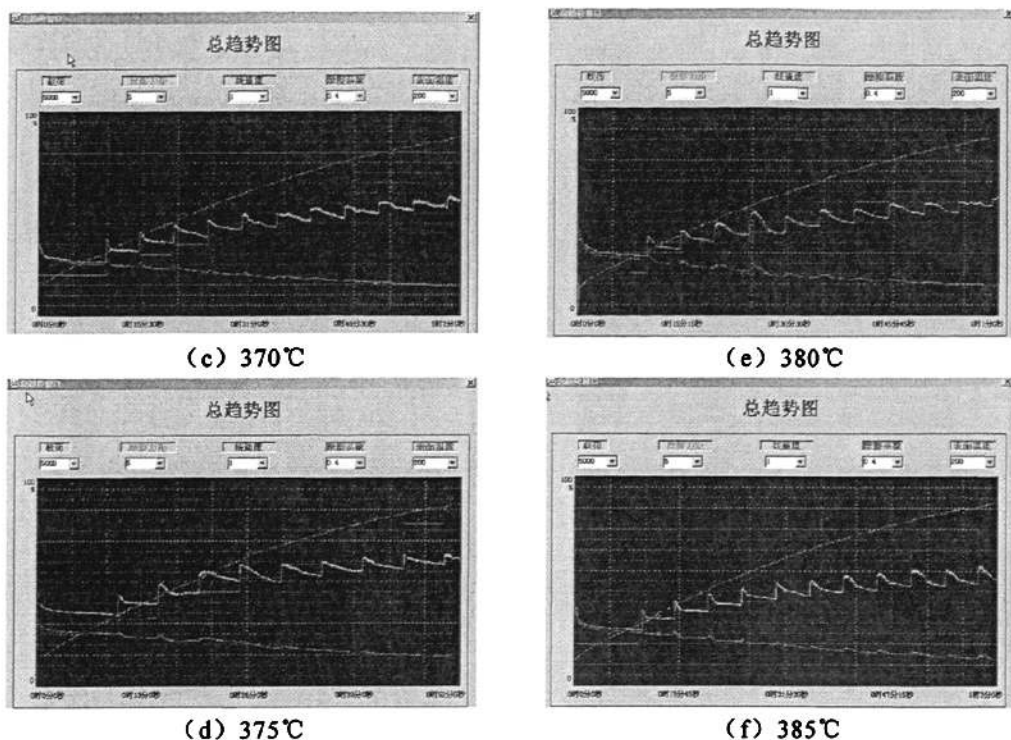


图 3-2 摩擦系数实时测量曲线

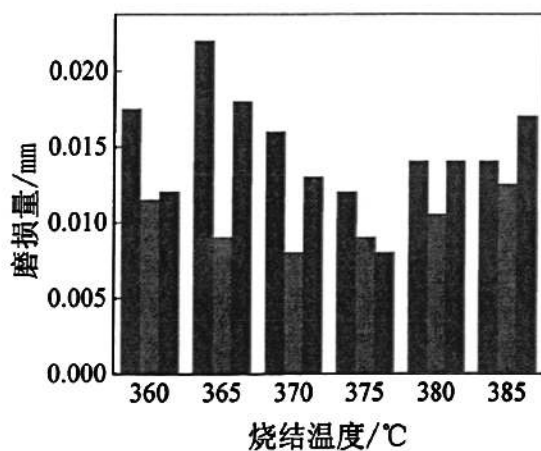


图 3-3 磨损量与烧结温度关系图

通过以上摩擦磨损实验结果分析可知，三层复合材料的塑化烧结存在一个最佳温度范围，本文研究得出的结果为 375℃ 左右。在该温度范围，PTFE 环保型三层复合材料的摩擦系数随载荷变化的波动性趋于最小，并表现出最佳的耐磨效果。

3.3 保温时间对摩擦磨损性能的影响

固定塑化烧结温度为 375℃，并将塑化烧结的保温时间分别定在 10、20、40 和 60 分钟，考察不同的保温时间对环保型三层复合材料板材摩擦磨损性能的影响。

图 3-4 和图 3-5 分别为不同保温时间下烧结材料的摩擦系数随载荷变化的曲线图和磨损量与保温时间的关系图。由图 3-4 可见，在载荷较低时，保温时间为 10 分钟烧结的材料摩擦系数最小；而在载荷较大时，保温时间为 60 分钟时塑化烧结材料的摩擦系数明显比保温时间相对较短的 10、20、40 分钟塑化烧结的材料要小，这说明在重负荷下保温 60 分钟塑化烧结的材料减摩性能最好。由图 3-6 磨损量随保温时间的变化趋势可见，当保温时间小于 40 分钟时，随着保温时间的缩短，材料的磨损量急剧增加，这主要是由于保温时间太短，材料不能得到充分的塑化，难以承受较高的载荷，从而导致材料磨损量的增加；当保温时间大于 40 分钟时，磨损量的减小趋缓，材料耐磨性能的提高逐渐不明显。

通过以上摩擦磨损实验结果分析可知，保温时间为 60 分钟时塑化烧结的环保型三层复合材料板材性能最好。塑化烧结时保温 60 分钟保证了适当的三层复合材料板材塑化烧结时的保温时间，既提高了材料的摩擦磨损性能，又保证了最高的生产效率。

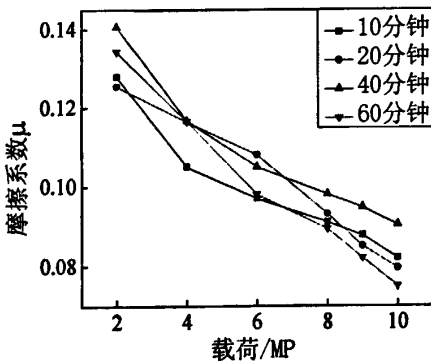


图 3-4 摩擦系数与载荷关系图

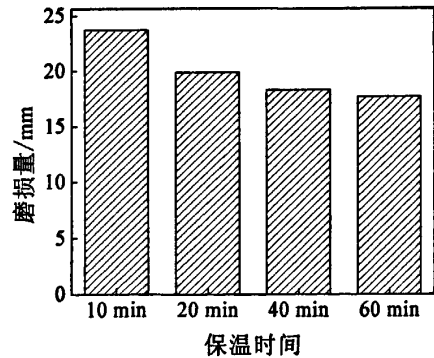


图 3-5 磨损量与保温时间关系图

3.4 冷却方式对摩擦磨损性能的影响

材料在固定塑化烧结温度为 375℃、保温时间为 60 分钟条件下，考察不同冷却方式对环保型三层复合材料板材摩擦磨损性能的影响，所考察的冷却方式包括：保温结束后立即将板材从炉内取出；保温结束后炉内温度冷却至 300℃ 时取出板材；炉内温度冷却至 150℃ 时取出板材。

图3-6为不同冷却方式下烧结形成的材料在同一载荷下的摩擦系数曲线图。由图可见，在不同冷却方式下烧结材料的摩擦系数曲线随载荷的变化趋势比较一致：随着载荷的增大，摩擦系数逐渐降低。在低载荷条件下，冷却至150℃时取出的材料摩擦系数相对小一些，在载荷较高时，冷却至300℃时取出的材料摩擦系数小一些，而冷却至150℃时取出的材料摩擦系数最大。整体来看，冷却至300℃时取出的材料减摩性能最好。

图3-8为三种冷却方式下烧结材料的磨损量对比图，可以看到，就耐磨性而言，保温结束后随炉冷却至300℃时取出的材料最好，随炉冷却至150℃时取出的材料较次之，保温结束后立即开炉取出在空气中冷却的材料耐磨性最差。

综合以上摩擦磨损实验结果分析可知，保温结束后将板材随炉冷却至300℃时取出时，环保型三层复合材料板材摩擦磨损性能最好。

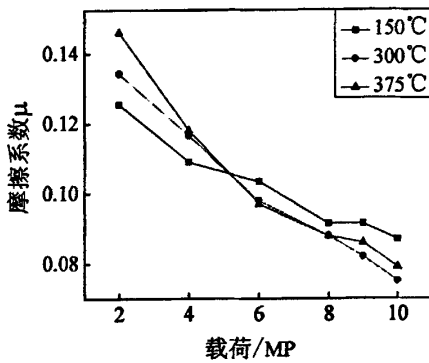


图 3-6 摩擦系数与载荷关系图

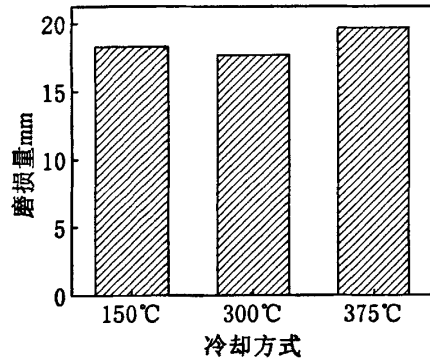


图 3-7 磨损量与冷却方式关系图

3.5 塑化烧结工艺实验结果分析

三层复合材料板材塑化烧结工艺对材料摩擦磨损性能的影响主要与表层基体材料聚四氟乙烯相关。由于聚四氟乙烯的加热熔融和冷却结晶都需要一个温度范围和时间区间来完成，并由此影响到产品的实用性能，因此，控制好 PTFE 三层复合材料塑化烧结各个环节参数，对于产品性能及其一致性的保障具有重要意义。

通过以上对三层复合材料塑化烧结工艺参数实验结果的分析，本文制定了环保型三层复合材料的最佳塑化烧结工艺方案：(1)在375℃保持恒温塑化烧结；(2)塑化烧结保温时间60分钟；(3)保温结束后随炉冷却至300℃时取出，以保证摩擦磨损性能达到最好。

第四章 环保型三层复合材料摩擦磨损实验分析

4.1 无铅 PTFE 三层复合材料的填料

4.1.1 环保型 PTFE 三层复合材料的配方组合

本文研究在查阅相关资料并结合课题组前期工作的基础上,进行了无铅 PTFE 三层复合材料的填料选择和配方组合。如表 4-1 所示,主要选用了玻纤、碳纤、聚苯酯、石墨、二硫化钼、PI、PPS、PEEK 这几种行业应用中比较有代表性的材料作为 PTFE 的改性填充材料,分类制备出多组配方的环保型三层复合材料试样,分别考察增强填料聚苯酯、玻纤和碳纤,固体润滑剂填料石墨和二硫化钼等无铅 PTFE 三层复合材料的摩擦磨损特性、以及热熔性树脂材料对复合材料摩擦磨损性能的影响。

表 4-1 无铅 PTFE 三层复合材料配方组合

试样编号	主要组分
1#	PTFE + 聚苯酯等 + 5%MoS ₂ + 20% PPS
2#	PTFE + 聚苯酯等 + 5%MoS ₂ + 20% PEEK
3#	PTFE + 聚苯酯等 + 5%MoS ₂ + 20% PI
4#	PTFE + 聚苯酯等 + 5%石墨 + 20% PPS
5#	PTFE + 聚苯酯等 + MoS ₂ 等 + 0% PI
6#	PTFE + 聚苯酯等 + MoS ₂ 等 + 10%PI
7#	PTFE + 聚苯酯等 + MoS ₂ 等 + 20%PI
8#	PTFE + 聚苯酯等 + MoS ₂ 等 + 30%PI
9#	PTFE + 聚苯酯等 + 3% MoS ₂
10#	PTFE + 聚苯酯等 + 5% MoS ₂
11#	PTFE + 聚苯酯等 + 8% MoS ₂
12#	PTFE + 20%聚苯酯
13#	PTFE + 20%玻纤
14#	PTFE + 20%碳纤

在无铅 PTFE 基三层复合材料的研究中,我们首先对玻纤、碳纤、聚苯酯几种典型增强填料的摩擦效应进行了分析,从图 4-1 可以看出在载荷较小时无机填料的减摩性能较好,但随着载荷的逐渐加大,聚苯酯的优势逐渐突出。其中玻纤复合材料的摩擦系数在低载时一直比较平稳,并随着载荷的增大而上升,在 7MPa 时就因温度超过预警设置而终止。碳纤粉的填充材料摩擦特性明显优于玻纤,但载荷加大时出现波动。三种填料中聚苯酯填充材料的摩擦系数随着

载荷的增加一直稳定降低,表现出了最好的摩擦特性。因此,后续的环保型 PTFE 基三层复合材料研究中选择了聚苯酯为基本增强填料,进行配方组合分析。

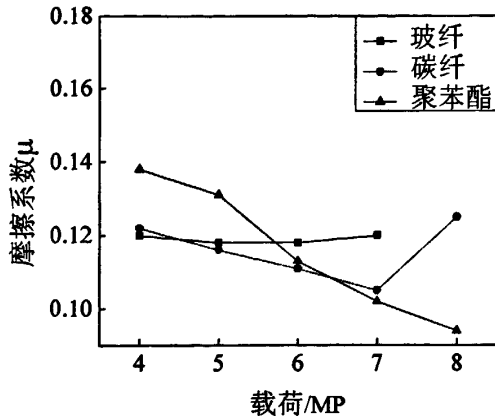


图 4-1 摩擦系数随载荷变化曲线图

4.1.2 固体润滑剂对摩擦磨损性能的影响

石墨和 MoS₂ 是两种普遍使用固体润滑剂,图 4-2 和图 4-3 分别给出了填充两种材料试样平均摩擦系数随载荷的变化以及实时摩擦系数变化曲线。可以看出,在无铅 PTFE 基三层复合材料中,两种固体润滑剂的功能作用还是有一定差别的,最明显的不同之处是,填充石墨的试样在试验过程中摩擦系数的波动比较大,相比之下加入 MoS₂ 后试样的运行一直很平稳(图 4-3),这种特性在实际使用中对于改善设备的运行稳定性还是很有益处的。但是,这种差别在平均摩擦系数随载荷的变化曲线图中就不能反映,譬如从图 4-2 仅能看出在低载荷下 MoS₂ 的减摩效应比石墨好,载荷增大后两者的作用就比较接近了。

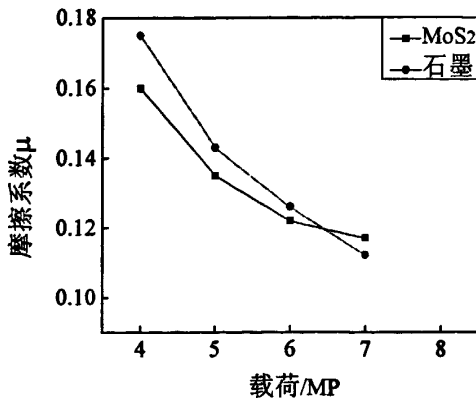
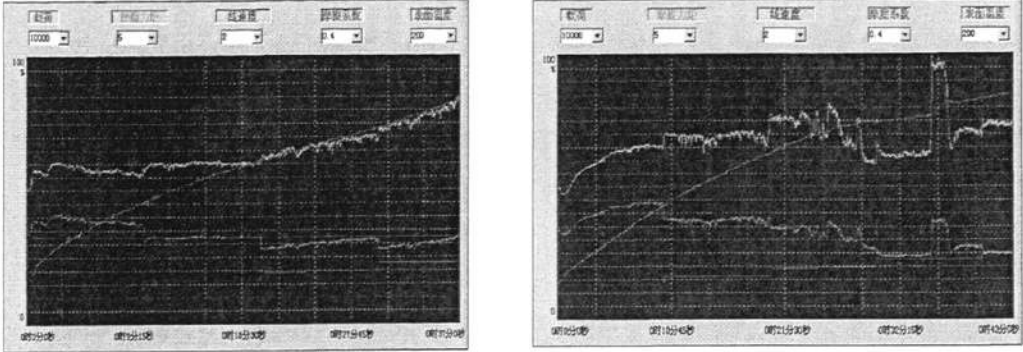


图 4-2 填充不同固体润滑剂时摩擦系数变化

另外，我们还制备了不同 MoS_2 含量比例的试样，探讨了固体固化剂的添加量对无铅 PTFE 基三层复合材料减摩性能的影响。图 4-4 中摩擦系数随时间的变化曲线表明，固体润滑剂在三层复合材料中的添加量也存在最佳的比例范围，本实验配方中 MoS_2 用量在 5% 时可以达到较好的减摩效果。



(a) 填充二硫化钼 (b) 填充石墨
图 4-3 两种材料的实时摩擦系数变化曲线

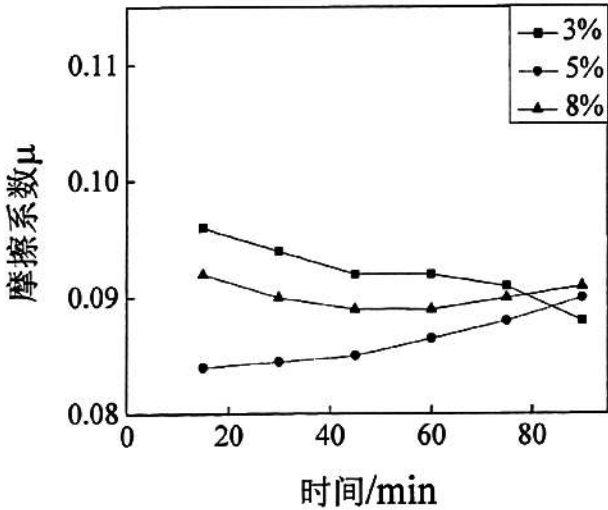


图 4-4 二硫化钼含量对比

4.1.3 增强填料对摩擦磨损的影响

在环保型 PTFE 基三层复合材料的研究中，我们固定基本配方组分，着重对几种在加热状态下与 PTFE 基体材料有相互融合作用的高聚物树脂材料的功能效应进行了分析。首先进行了逐级加载试验，并在图 4-5 中给出了添加 PEEK、PI、PPS 组分三层复合材料的摩擦系数随载荷的变化曲线。从图中我们可以看

出，含有热固体特性高聚物聚酰亚胺 PI 组分的 3#配方减摩性能相对较好，而使用 PPS 和 PEEK 的配方摩擦性能最差，只做到 7MPa 就因为温度超过预警限终止(图 4-6)。

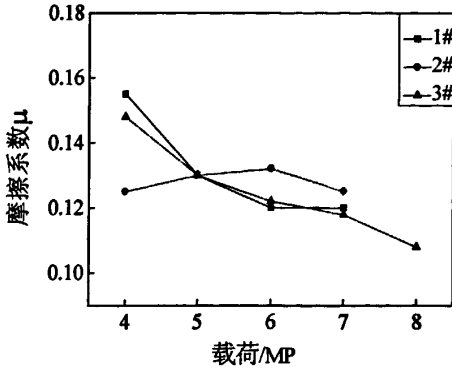


图 4-5 摩擦系数随载荷变化曲线

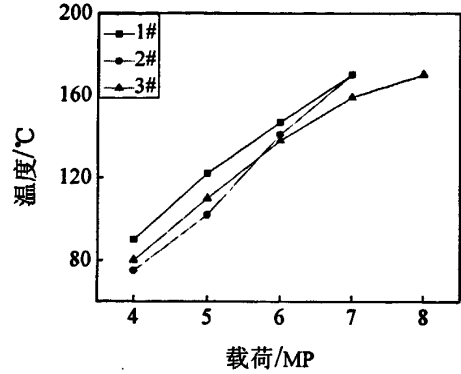


图 4-6 温度随载荷变化曲线

图 4-7 的定载荷下摩擦系数随时间的变化曲线也显示了与逐级加载类似的试验结果。从图中可以看到，3#配方的摩擦特性明显比 1#、2#配方的好，定载荷试验中含 PI 的材料在初始运行后，很快就逐步进入一段低摩擦的稳定运行阶段，直到试验结束阶段摩擦系数才逐渐上升。实验结束后观察试样表面的磨损情况发现，1#、2#试样的磨损严重，铜粉层明显裸露出底部的铜粉层（图 4-8），而 3#配方的试样磨损很小，几乎看不到裸露的铜粉，呈现良好的耐磨减摩特性。

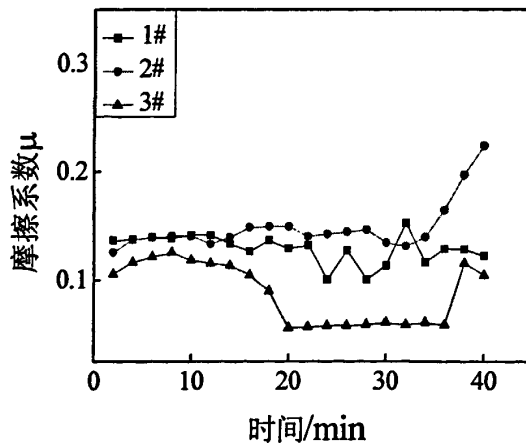


图 4-7 摩擦系数随时间变化曲线

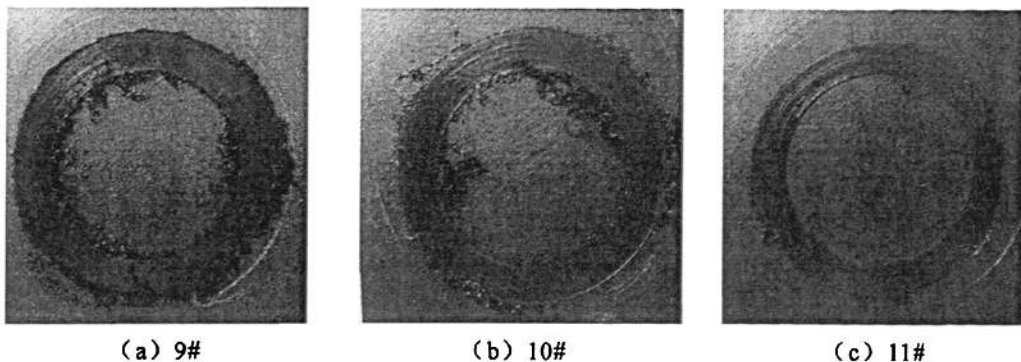
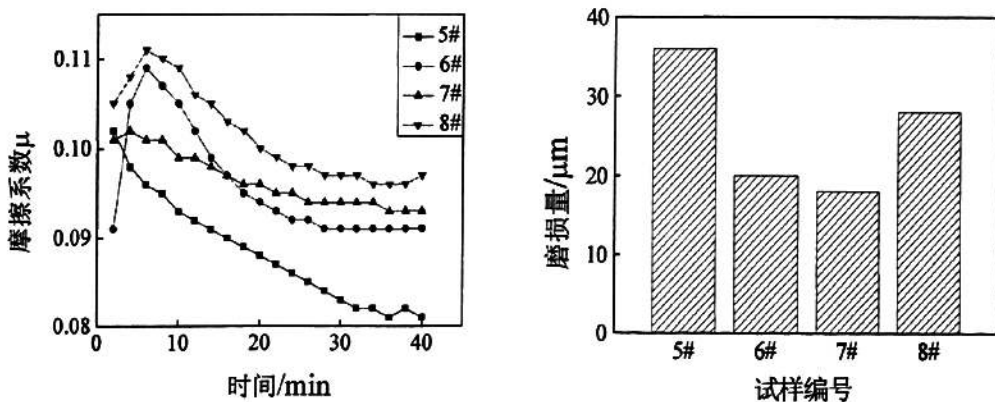


图 4-8 试样磨痕照片

在上述实验的基础上，我们还进一步通过调整填料 PI 在配方中的含量比例，进行了配方组分的优化分析。图 4-9 给出了 PI 含量为从 0~30% 四种配方在干摩擦条件下摩擦系数随时间的变化曲线及其磨损量。由图 4-9 (a) 我们可以看出，5# 试样的摩擦系数最小，随 PI 含量的增加摩擦系数不断增大，说明不含 PI 的试样减摩性能比较好，PI 的加入反而使材料的减摩特性有所降低；但由图 4-9 (b) 可见，不含 PI 的试样磨损量最大，添加 PI 可明显提高复合材料的耐磨性，而且添加 PI 的比例存在一个最佳范围。试样磨损量随 PI 的增加先减小并在达到一个最小值后再增大，本研究中 PI 含量为 20% 时耐磨性最好，磨损量仅为 5# 试样的一半。因此综合摩擦磨损性能考虑 PI 含量为 20% 的配方最好。



(a) 摩擦系数随时间变化曲线

(b) 磨损量对比图

图 4-9 四种 PI 含量的摩擦磨损实验

4.2 无铅 PEEK 三层复合材料的摩擦磨损性能

聚醚醚酮(PEEK)以其突出的机械性能、耐热性能和耐磨性能，已在许多高

技术领域得到推广应用，但是将 PEEK 作为三层复合材料表层基体的研究几乎没有报道。因此，本文研究中也选择了 PEEK 作为表层基体，以期在进一步提高环保型三层复合材料摩擦磨损性能方面能够取得一些新的进展。

4.2.1 固体润滑材料组分的选择

在环保型 PEEK 三层复合材料的研究中，首先通过单组分填料的摩擦磨损试验，对添加的固体润滑剂材料进行了选择，为下一步实验做好准备。待选材料为石墨和二硫化钼，具体配方见表 4-2，并采用干摩擦和油润滑两种方式进行摩擦磨损试验对比分析，试验结果在图 4-10、图 4-11 中给出。

表 4-2 PEEK 三层复合材料单组分填料组合

配方编号	填料组分
15#	PEEK+石墨 (5%)
16#	PEEK+石墨 (10%)
17#	PEEK+MoS ₂ (5%)
18#	PEEK+MoS ₂ (10%)

图 4-10 为几种单组分填料配方试样在干摩擦逐级加载条件下摩擦系数随载荷变化的曲线图。从图中可见，表层填充 MoS₂ 的三层复合材料摩擦系数比较大，在逐级加载试验中很快就因为摩擦温升超限停机而终止试验；与在 PTFE 三层复合材料中不同，添加石墨的 PEEK 三层复合材料摩擦系数却相对较小，逐级加载实验一直持续到 10MPa 以上才停止运行，表现出了比添加二硫化钼更好一些的摩擦特性。图 4-11 在油润滑定载荷 14MPa 条件下的摩擦磨损实验也给出了与干摩擦类似的结果，从图中可以看到，添加 5% 石墨的配方，比其它试样的摩擦系数要小很多，这说明在油润滑条件下，石墨的添加可提高 PEEK 三层复合材料的减摩效果。

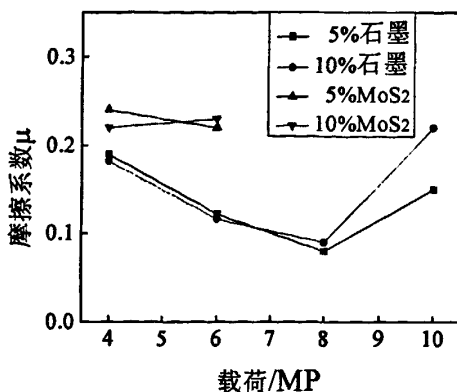


图 4-10 摩擦系数随载荷变化曲线

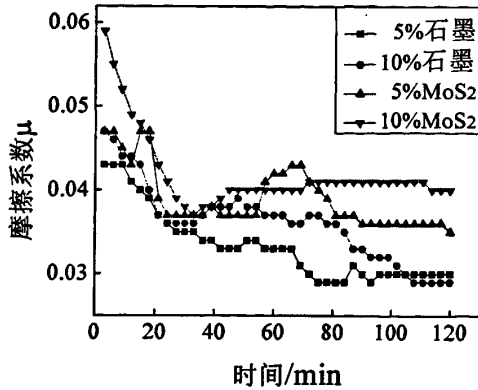


图 4-11 单组分填料配方摩擦试验

综合以上实验分析结果表明,以石墨作为PEEK基三层复合材料的固体润滑剂可以达到较好的减摩自润滑效果。同时考虑到石墨的价格低廉,在改善复合材料性能的同时,还能够降低生产成本。因此,后续研究中都以石墨作为固体润滑填充材料。

4.2.2 玻纤和 PTFE 的填充特性分析

在选定了 PEEK 基三层复合材料的固体润滑剂后,通过查阅相关资料,本文选择玻纤粉和 PTFE 作为第三相配制出一组改性 PEEK 基三层复合材料试样,如表 4-3 所示,进一步探讨多元组分的协同效应对复合材料摩擦磨损性能的影响,本节着重对玻纤和 PTFE 的填充效果进行了实验对比分析。

表 4-3 无铅 PEEK 三层复合材料多组元配方

配方编号	填料组分
19#	PEEK+石墨+15%PTFE
20#	PEEK+石墨+10%玻纤粉
21#	PEEK+石墨+15%玻纤粉
22#	PEEK+石墨+20%玻纤粉

1. 干摩擦逐级加载实验

在干摩擦条件下我们首先对几种材料的负载摩擦特性进行了实验分析,图 4-12 给出了玻纤和 PTFE 填充的 PEEK 基三层复合材料逐级加载对比实验结果,并与纯 PEEK 试样进行了参照对比。从图中可以看到,添加玻纤或 PTFE 以后,PEEK 基三层复合材料的摩擦特性和承载能力都得到了明显改善,纯 PEEK 试样在试验载荷超过 8MPa 后摩擦系数迅速增大,并很快终止了试验。相比之下,21#和 19#试样都保持了较大负载范围内的稳定运转,特别是填充玻纤的 21#配方在试验载荷达到 18MPa 的情况下仍然能够低摩擦运行,承载能力比填充

PTFE 的 19#配方提高了 4MPa，几乎是纯 PEEK 试样的两倍。

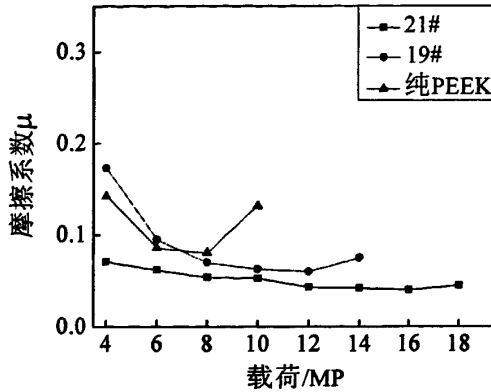
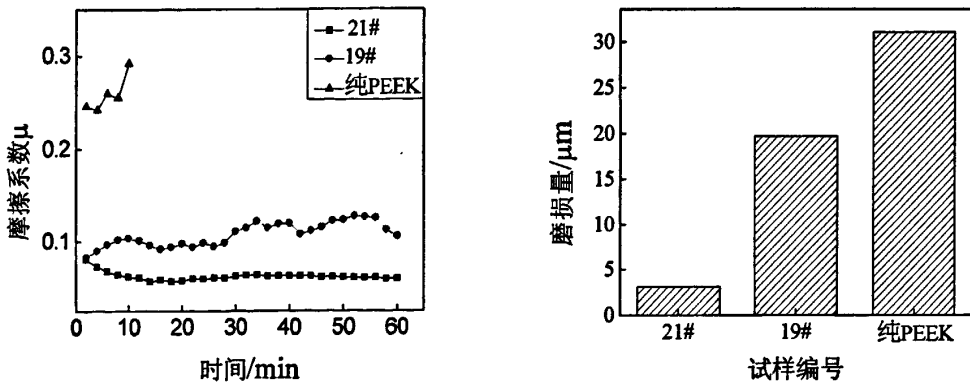


图 4-12 摩擦系数随载荷变化曲线

2. 干摩擦定载荷实验

干摩擦定载荷实验主要考察材料的实验运行稳定性和磨损情况，图 4-13 为干摩擦定载荷 9MPa 条件下各配方的摩擦系数曲线和磨损量对比图。从图中可以看到，纯 PEEK 试样在 9MPa 载荷下几乎不能正常运转，开机后摩擦状况很快就恶化失效。填充 PTFE 的 19#配方在定载荷下运行时，摩擦系数及其波动性也明显比添加玻纤的 21#配方大；相对而言，21#配方摩擦系数最小，且其摩擦系数曲线也相对最平稳。



(a) 摩擦系数随时间变化曲线

(b) 磨损量对比图

图 4-13 多组元配方干摩擦定载荷摩擦磨损实验

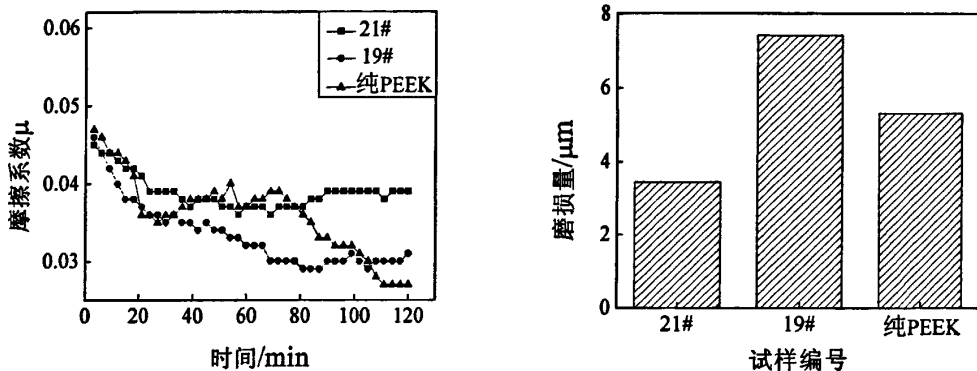
除了减摩自润滑性能外，定载荷实验结果还表明，添加玻纤可以使 PEEK 基三层复合材料的耐磨性能获得很大的提高。由图 4-13 (b) 的磨损量对比可见，纯 PEEK 的磨损量最大，开机很短时间就产生了严重磨损。加入石墨和 PTFE

都可以明显提高三层复合材料的耐磨性，但玻纤粉和石墨在 PEEK 中的协同效应更好，实验测量磨损量仅为填充 PTFE 试样的 15%左右。

3. 油润滑定载荷实验

油润滑试验在定载荷 14Mpa 定载荷条件下进行的，试验结果在图 4-14 中给出。从图中的摩擦和磨损曲线对比可以看到，与在干摩擦实验中显示的优良减摩性能相异，在油润滑试验时添加玻纤的配方摩擦系数比其它的都要大一些，但是磨损量最小。含 PTFE 的试样减摩状况摩擦状态总体表现为最好，耐磨性处于中间水平。在此特别要提出的是，纯 PEEK 在油润滑条件下表现出了非常好的摩擦磨损性能，摩擦系数在试验后期持续下降到最小，磨损量比 19#PTFE 改性的配方还小，约为 21#配方的两倍。不过由于考虑到在油润滑条件下，摩擦系数的变化不大时，提高材料的耐磨性是主要任务，因此认为填充玻纤的配方仍然表现出了最好得综合性能。

综合以上干摩擦和油润滑条件下的实验分析，我们认为添加玻纤改性，可以使 PEEK 基三层复合材料获得优良的摩擦磨损性能。



(a) 摩擦系数随时间变化曲线

(b) 磨损量对比图

图 4-14 多组元配方油润滑定载荷摩擦磨损实验

4.2.3 玻璃纤维含量对 PEEK 三层复合材料摩擦磨损性能的影响

实验研究表明，玻纤填充的 PEEK 基三层复合材料在干摩擦及油润滑条件下，均具有很好的承载能力和摩擦学性能。因此，本节考虑调节玻纤粉在 PEEK 基三层复合材料中的含量，进一步通过摩擦磨损实验考查玻纤粉比例的变化对 PEEK 基三层复合材料的影响，以期能够得到摩擦磨损性能更好的环保型 PEEK 三层复合材料。

1. 干摩擦承载能力和摩擦磨损性能分析

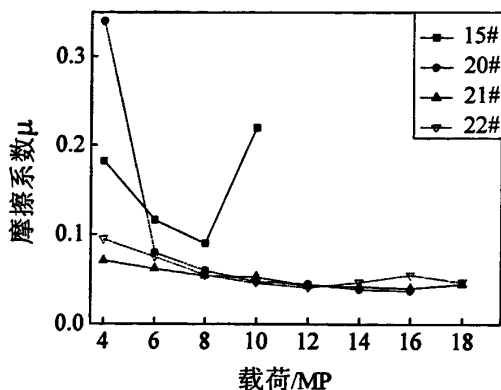
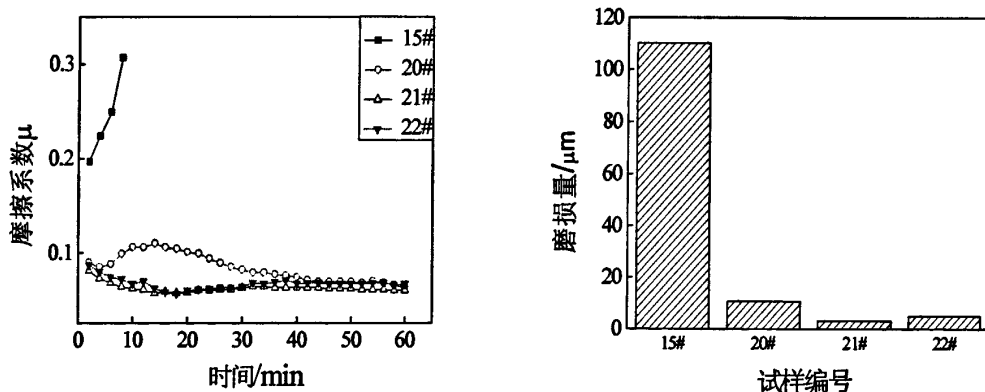


图 4-15 摩擦系数随载荷变化曲线

图 4-15 给出了玻纤含量从 0~20% 的 PEEK 基三层复合材料摩擦系数随载荷的变化曲线图。从图中我们可以看到，在干摩擦的情况下，玻纤的填充可以明显地提高三层复合材料的承载能力及减摩性能，加入 10% 的玻纤粉，就可以将承载能力提高 6MPa 以上，随着玻纤比例的适量增大，复合材料的承载能力进一步提高到 18MPa，几乎为石墨单组分填充材料的 2 倍，并且摩擦系数的变化也一直比较平稳。



(a) 摩擦系数随时间变化曲线

(b) 磨损量对比图

图 4-16 干摩擦条件下玻璃纤维含量优化配方摩擦磨损实验

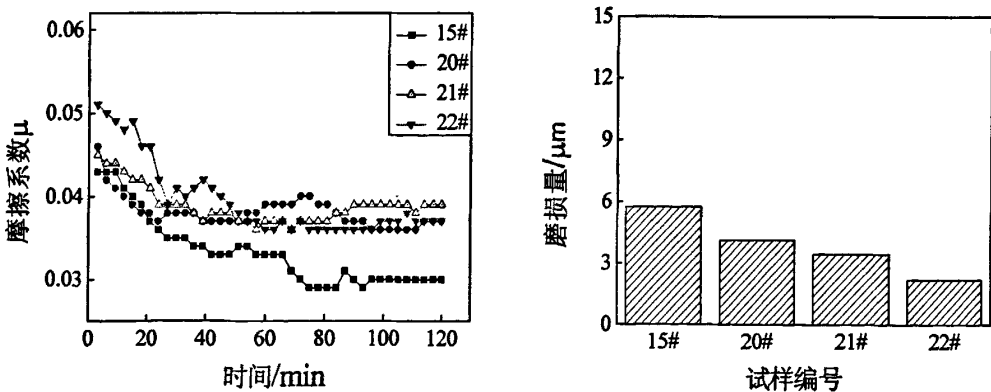
图 4-16 的定载荷 9MPa 摩擦磨损试验也显示了与图 4-15 相似的摩擦特性，无玻纤的 15# 试样很快就失稳破坏而退出试验。加入玻纤的材料运转稳定性和减摩性能都有明显提高。特别是玻纤含量为 15% 的 21# 配方材料，在试验过程中摩擦系数最小，试验中摩擦系数的波动也很小。含量为 20% 的 22# 配方材料

摩擦系数略大一点，而含量为 10% 的 20# 配方材料摩擦系数相对最大。图 (b) 的磨损量比较也可见，玻纤的添加同样可明显提高材料的耐磨性，且其耐磨性同样随玻纤的增加先增加后减小，其中玻纤含量为 15% 的 21# 配方磨损量最小。因此综合分析得到，在干摩擦条件下玻纤含量有一个最佳区间，本研究中无论是减摩性能还是耐磨性以及承载能力，玻纤含量为 15% 的配方均最优。

2. 油润滑条件下的摩擦磨损性能分析

图 4-17 为不同玻纤含量的配方在油润滑定载荷 14MPa 条件下的摩擦系数及磨损量对比图。从图 (a) 我们可以看到，玻纤的添加略微降低了材料的摩擦特性，但玻纤的含量对 PEEK 三层复合材料减摩性的影响不大，三种不同玻纤含量材料的摩擦系数变化相差也很小。相比之下，玻纤含量的变化对材料耐磨性能的影响却非常明显，由图 (b) 中磨损量变化可见，材料的磨损量随玻纤含量的增加呈逐渐减小的趋势，其中玻纤含量为 20% 的配方耐磨性能最好，说明 PEEK 基三层复合材料耐磨性随着玻纤含量的增加而提高。

上述实验结果分析表明，干摩擦条件下，玻纤可明显提高 PEEK 基三层复合材料的承载能力及摩擦磨损性能，并存在最优的玻纤含量区间；而在油润滑条件下，PEEK 基三层复合材料的耐磨性能随着玻纤含量的增加而提高。说明 PEEK 基三层复合材料在不同使用工况条件下，对于配方组分及其比例的要求都可能不同，应该具体情况具体对待，才有可能达到最好的应用效果。



(a) 摩擦系数随时间变化曲线

(b) 磨损量对比图

图 4-17 油润滑条件下玻璃纤维含量优化配方摩擦磨损实验

4.3 综合对比实验分析

为了进一步验证本文研究的环保型三层复合材料的性能，我们在 PTFE 基和 PEEK 基三层复合材料中各挑选出一种摩擦磨损性能较好的无铅配方试样，分别是 7# 无铅 PTFE 基三层复合材料和 21# 无铅 PEEK 基三层复合材料，与合

作企业选送的一种在高压齿轮泵中专用的优质含铅三层复合材料 (T#) 及一种普通的含铅三层复合材料(C#)，在干摩擦及油润滑条件下进行了摩擦磨损实验对比分析，对环保型三层复合材料的摩擦学性能做一个总结评价。

1. 承载能力对比实验

图 4-18 为两种环保型三层复合材料与含铅 T#和 C#三层复合材料的逐级加载对比实验曲线。从图中可以看到，无铅 PTFE 三层复合材料的承载能力不及优质的含铅 T#三层复合材料，但与普通含铅 C#三层复合材料的承载能力相当，且相同载荷下，摩擦系数也比普通的含铅三层复合材料要小；而无铅 PEEK 三层复合材料在 18MPa 的载荷下仍然维持着低摩擦运转，远高于优质含铅三层复合材料所能承受 12MPa 的载荷能力和无铅 PTFE 基三层复合材料的负载性能，这表明如果能够将环保型 PEEK 三层复合材料投入工业应用，可以使该类轴承产品的使用性能得到很大的提升。

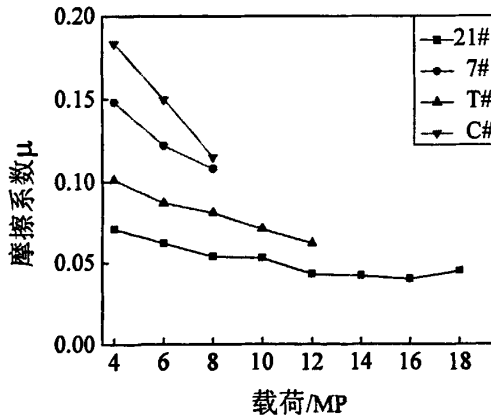
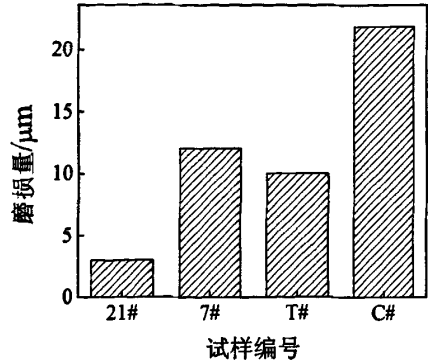
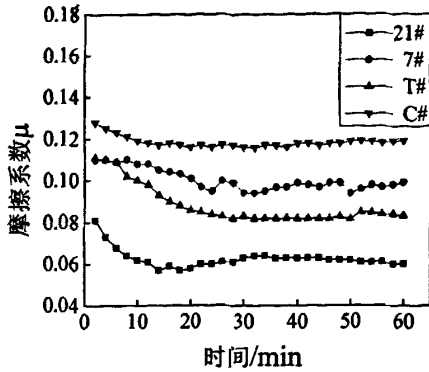


图 4-18 摩擦系数随载荷变化曲线

2. 干摩擦定载荷对比实验

在试验载荷为 6MPa 的定载荷实验中，无铅 PEEK 三层复合材料同样表现出了非常好的抗磨减摩特性。如图 4-19 所示，21#配方的稳定摩擦系数仅为 T#含铅三层复合材料的 70%，耐磨性也比优质含铅三层复合材料提高了 3 倍。相对而言，无铅 PTFE 基复合材料的干摩擦特性远远低与 21#配方，与优质含铅材料相比也存在一定差距。但是从图 4-21 (b) 中磨损量的对比我们可以看到，7#配方的耐磨性能已接近优质含铅材料的水平，且高于普通含铅三层复合材料。



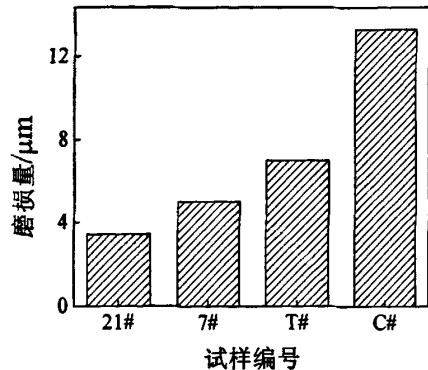
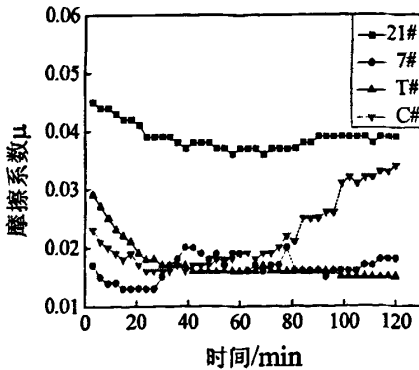
(a) 摩擦系数随时间变化曲线

(b) 磨损量对比图

图 4-19 干摩擦定载荷对比实验

3. 油润滑定载荷对比实验

图 4-20 为油润滑定载荷 14MPa 条件下，两种无铅三层复合材料与含铅 T# 和 C# 三层复合材料的对比实验曲线图。在油润滑条件下，无铅 PTFE 三层复合材料的耐磨性比 C#、T# 材料都好，但摩擦系数和摩擦稳定性不如 T# 材料，而优于普通的 C# 含铅材料。仅就减摩性能而言，无铅 PEEK 基三层复合材料的摩擦系数在四种材料中是最大的。另外，从图 (b) 中我们还可以看到，无铅 PEEK 基三层复合材料的耐磨性是所有材料中最好的，比优质含铅 T# 三层复合材料提高了 2 倍。



(a) 摩擦系数随时间变化曲线

(b) 磨损量对比图

图 4-20 油润滑定载荷对比实验

上述实验表明，本文设计的无铅 PTFE 基三层复合材料，在性能上已经超过了市场上的普通含铅三层复合材料，满足一般的行业用途。而本文设计的无

铅 PEEK 基三层复合材料无论是在干摩擦还是油润滑条件下，摩擦磨损性能都超过了市场上的优质含铅三层复合材料，承载能力也比优质含铅三层复合材料得到了很大的提高，完全可以满足机械工业技术发展的需求。

第五章 环保型三层复合材料磨损机理分析

为了进一步研究环保型三层复合材料的摩擦磨损性能，促进环保型三层复合材料的配方优化和综合使用性能的改进提高，有必要对其摩擦磨损机理及填料的作用机制进行深入探讨。因此，本章将在前面摩擦磨损实验结果总结分析的基础上，进一步结合摩擦磨损试样的表面形态变化，对无铅 PTFE 基三层复合材料和无铅 PEEK 基三层复合材料的摩擦磨损机理进行讨论分析。

5.1 三层复合材料磨损过程

三层复合材料在与对偶钢件的摩擦过程中产生了磨损，为了更清楚地描述三层复合材料的磨损过程，我们绘制了磨损过程的示意图（图 5-1）。在摩擦刚刚接触时，由于外加载荷的作用使三层复合材料表层发生了少量的微变形（图 5-1(a)），接着由于坚硬的对偶钢件表面微凸体和微沟槽的刮擦，导致了三层复合材料表层树脂的磨损，树脂的厚度也减小了（图 5-1(b)）；随着摩擦的进一步进行，三层复合材料的磨损程度加剧，表层树脂材料大部分已磨损，少量的烧结铜粉颗粒也开始显露于摩擦表面并参与摩擦（图 5-1(c)）；最后随着磨损进一步加剧，大量铜粉颗粒已完全裸露（图 5-1(d)），材料因磨损严重而失效。

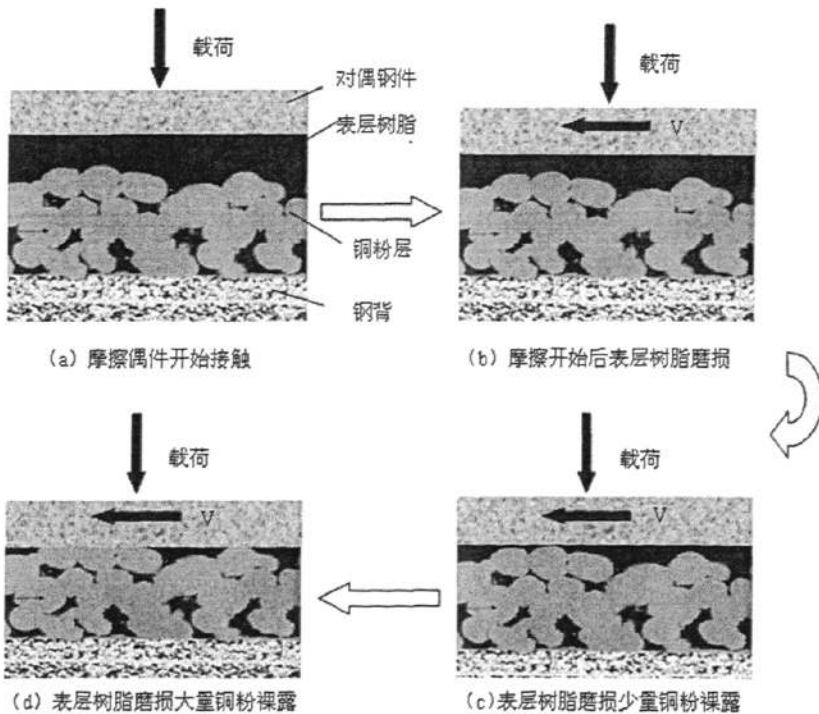


图 5-1 三层复合材料磨损过程示意图

5.2 无铅 PTFE 三层复合材料的磨损机理

5.2.1 PTFE 三层复合材料填充改性分析

纯聚四氟乙烯的最大特点是摩擦系数很低，但耐磨性较差，这是由于它的表面能很低，大分子易于解脱，且其转移膜在对磨面上的附着性较差导致的。同时，PTFE 的弹性模量小，线膨胀系数大，承载能力低，因此将其直接作为摩擦副元件使用受到了限制。为了提高 PTFE 的耐磨性，许多学者对 PTFE 进行了改性，并取得了卓有成效的研究成果^[58,59]。PTFE 作为三层复合材料的表层基体，也存在着同样的问题，必须对其进行改性处理。

目前，对 PTFE 三层复合材料的改性研究主要是通过填料的加入，改进表层材料 PTFE 的组织结构，以期获得更大的承载能力，并在摩擦中阻止 PTFE 晶体的片状滑移及其带状破坏，减少 PTFE 的磨损；同时还希望通过填料改性作用提高 PTFE 转移膜在对磨面上的结合强度和稳定性，进一步提高 PTFE 的耐磨性。常用的改性填料有石墨、二硫化钼、铅、聚苯酯、玻璃纤、碳纤维等，这些填充粒子和纤维材料均匀地分布在 PTFE 基体内，提高了 PTFE 的抗压强度、弹性模量以及抗蠕变能力。并在摩擦运动中承担外载荷的作用，削弱对偶件接触表面对 PTFE 复合材料表层的挤压侵入作用和犁削效应，减小了 PTFE 的塑性变形，而且由于 PTFE 大分子受到填充物的牵制，也不容易滑移脱落，耐磨性得到了极大的提高。

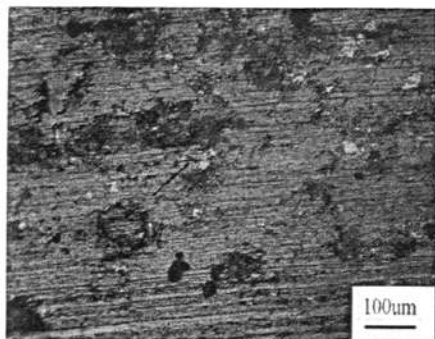
关于 PTFE 三层复合材料的磨损机理，因其表层填料种类及含量的不同也各有不同。对于不同的填料石墨、二硫化钼及聚苯酯对 PTFE 三层复合材料磨损机理的影响，吴良奎等做了细致的研究^[36,60]：石墨、二硫化钼都是层片状结构，在摩擦状态下容易产生滑移，具有较好的自润滑特性，并容易在对偶件表面产生转移膜，使本体材料的磨损减小，磨损形式主要表现为转移膜的形成和磨屑的剥落；聚苯酯填充的 PTFE 三层复合材料的磨损形式也表现为转移膜的形成和磨屑的剥落，但由于聚苯酯的高强度和刚性，使改性材料的承载能力及其抵抗微切削的能力比较大。这与本文的实验结论比较一致，本文不再作详细的阐述，下面主要讨论树脂填料 PPS、PEEK 以及 PI 对环保型 PTFE 三层复合材料的磨损机理的影响。

5.2.2 树脂填料对磨损机理的影响

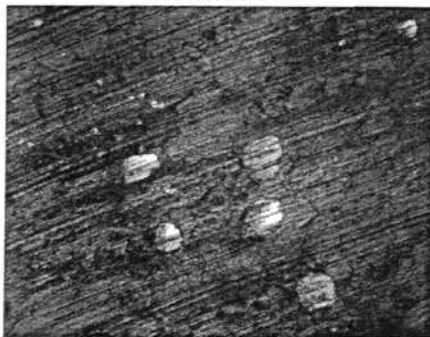
1. 树脂填料种类的影响

在我们研究的 PTFE 三层复合材料的表层材料中，分别加入了 PPS、PEEK 和 PI 这三种树脂填料来考察其对复合材料磨损机理的影响。研究结果显示，填充 PPS 的 PTFE 三层复合材料磨痕表面比较粗糙（如图 5-2 所示），存在的剥

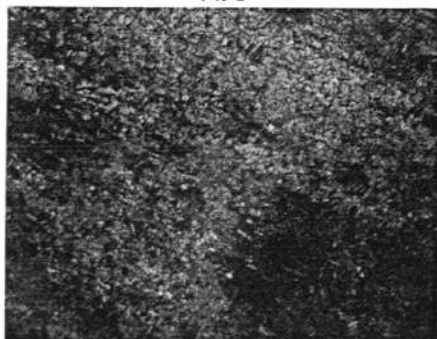
落的痕迹以及轻微的滑动犁沟，并且存在即将裸露的铜粉(如图中箭头所示)，说明材料在与上试样的对磨过程中，发生了粘着磨损及轻微的切削作用，材料的耐磨性能不是很好；填充 PEEK 的三层复合材料磨痕表面也很粗糙，存在大量宽而深的滑动犁沟，并且铜粉层裸露的也较多，说明材料的耐磨性也很差，其磨损机制主要是切削磨损；而填充 PI 的试样磨痕表面则相对比较光滑，仅有少量的块状剥落，以及较浅的滑动犁沟，并且不存在铜粉层的裸露，其耐磨性与填充 PPS 和 PEEK 的材料相比要好很多。这主要是因为 PI 不仅具有良好的自润滑性能，而且硬度也较高，将其填充到 PTFE 基体中后，可作为硬质相分散在其中，在与上试样的对磨过程中可有效地阻止 PTFE 的片状剥落，减少材料的粘着磨损，从而提高了材料的耐磨性能。



(a) 填充 PPS



(b) 填充 PEEK



(c) 填充 PI

图 5-2 不同填料填充的 PTFE 三层复合材料磨损表面照片

2. PI 含量的影响

考虑到 PTFE 三层复合材料的磨损机理不仅与填料的种类有着密切的联系，而且填料的含量对其磨损机理的影响也很大，因此，下面将讨论 PI 的加入量对 PTFE 三层复合材料磨损机理的影响。

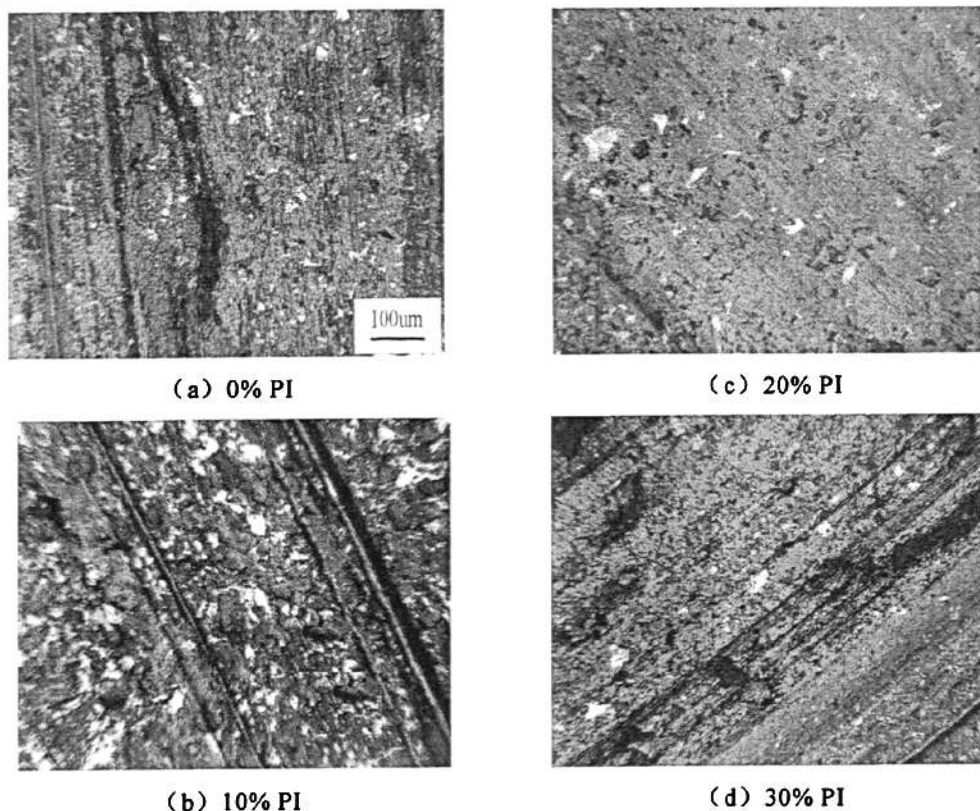


图 5-3 不同 PI 含量填充的复合材料磨损表面照片

图 5-3 所示为不同 PI 含量的 PTFE 基三层复合材料试样在干摩擦条件下的磨损表面的光学显微照片。由图 (a) 可以看到，不含 PI 的试样磨痕表面露铜较多且存在宽而深的滑动磨损犁沟以及较严重的塑性变形，并出现条带状磨屑撕裂脱落后产生的不规则沟壑，且磨损较严重；由图 (b) 可以看到，PI 含量为 10% 的试样同样存在滑动磨损犁沟，但与图 (a) 相比犁沟要浅很多，这说明 PI 的添加有效地阻止了材料的带状脱落，提高了材料的耐磨性。而且随着 PI 含量的增加，耐磨性能明显提高。由图 (c) 可以看到，PI 含量为 20% 的材料磨痕表面很光滑，仅发生了轻微的划痕，磨损量很小且没有铜粉层的裸露，此时材料的耐磨性最好；而由图 (d) 中添加 30%PI 的试样磨痕表面又出现了明显的滑动磨损犁沟，且可以看到少量块状的剥落痕迹，虽不是很严重，但其耐磨性不如 PI 含量为 20% 的材料，说明 PI 含量达到 30% 后，基体组织的强韧性

降低，脆性变大，导致了块状剥落磨损。根据以上 PI 含量对 PTFE 三层复合材料磨损机理的分析，我们认为 PTFE 三层复合材料的耐磨性随 PI 含量的增加而提高，但当 PI 含量过高时，材料的摩擦磨损性能又会随着组织结构的变化而渐渐变差。也就是说，PI 的填充增强效应有一个最佳比例范围，这与摩擦磨损实验数据测量的结果一致。

5.3 无铅 PEEK 三层复合材料的磨损机理

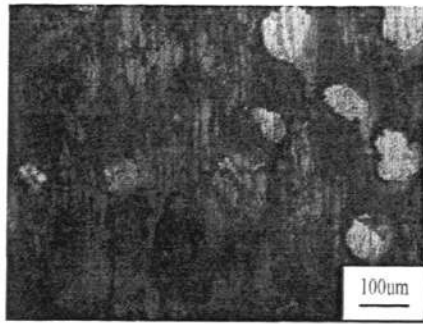
PEEK 和 PTFE 同属于热塑性工程塑料。虽然已有学者对 PEEK 基复合材料的磨损机理进行了研究，但是将 PEEK 作为三层复合材料表层并对其磨损机理的研究却是个空白。因此本节对 PEEK 三层复合材料的磨损机理进行初步的探讨。

5.3.1 干摩擦条件下填料对磨损机理的影响

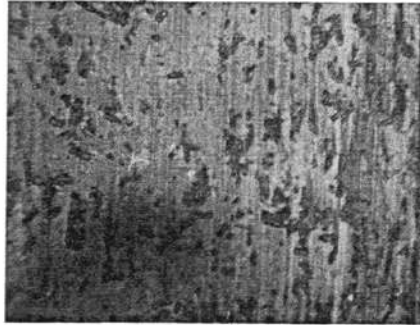
1. 填料种类的影响

干摩擦条件下，分别将玻纤、PTFE 与石墨共混添加到 PEEK 中作为三层复合材料的表层，同时以纯 PEEK 作为表层以作比较，其磨痕表面微观形貌见图 5-4。从图 5-4 (a)中可以看到，表层为纯 PEEK 的三层复合材料磨痕表面露铜较多，且裸露的铜粉层表面也存在明显的微犁沟，另外还可以看到大量块状脱落的痕迹，说明材料发生了严重的粘着磨损，材料的耐磨性很差；从图 5-4 (b)可以看到，添加玻纤的材料磨痕表面比较光滑，且没有裸露的铜粉，仅存在少量微犁沟，可见玻纤的添加大大提高了材料的耐磨性。这主要是因为，玻纤在 PEEK 中发挥了优异的增强性能，一方面提高了材料的承载能力，另一方面也可有效地阻止了基体的塑性变形，从而可以显著提高材料的耐磨性；图 5-4 (c)为表层填充 PTFE 和石墨试样的磨痕表面图片，可以看到，其磨痕表面也没有裸露的铜粉，但其磨痕表面不如填充玻纤的材料磨痕表面光滑，存在相对较深的犁沟以及少量的剥落坑，且磨痕表面的塑性变形也比较严重，这主要是因为 PTFE 及石墨主要的作用是提高基体的减摩特性，而对 PEEK 基体的增强作用没有玻纤的大，由此显示：与纯 PEEK 的相比，其磨损表面较光滑，没有剥落，但与加玻纤的相比，表面存在明显的塑性变形。

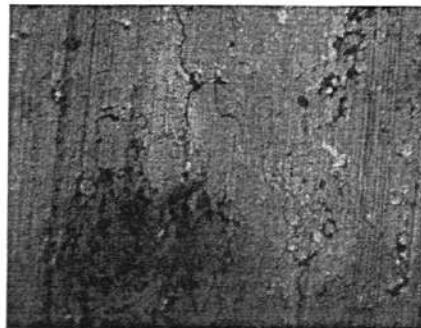
通过以上分析，我们认为，在干摩擦条件下，表层为纯 PEEK 的三层复合材料在与上试样的对磨过程中，主要发生了严重的粘着磨损；填充 PTFE 和石墨的 PEEK 三层复合材料磨损机制主要为塑性变形以及正常的粘着转移；填充玻纤和石墨的 PEEK 三层复合材料磨损机制主要为正常的粘着转移。可见，填充玻纤和石墨的 PEEK 三层复合材料耐磨性最好。



(a) 纯 PEEK



(b) 玻璃纤维+石墨 (样品: 21#)



(c) PTFE+石墨 (样品: 19#)

图 5-4 干摩擦条件下不同填料填充的复合材料磨损表面照片

2. 玻纤加入量的影响

干摩擦条件下，表层填充不同玻纤含量的 PEEK 基三层复合材料的磨痕表面形貌如图 5-5 所示。从图中可以看到，表层不含玻纤的试样磨痕表面非常粗糙，存在大量粘着磨损造成的块状脱落，铜粉颗粒裸露的也比较多，且铜粉颗粒上存在明显的切削作用留下的痕迹，材料的磨损量很大；而填充玻纤的试样磨痕表面则相对好很多，且没有铜粉的裸露，这说明玻纤的填充有效地提高了 PEEK 三层复合材料的耐磨性。但不同玻纤含量的材料磨痕表面仍存在一定的差别：三种不同玻纤含量的材料磨痕表面均存在犁沟，但犁沟的深浅明显不同，其中表层填充 10%玻纤的试样磨痕表面犁沟较多，且相对较深，填充 20%玻纤的材料相对好一些，而表层填充 15%玻纤的材料表面则很光滑，表面的犁沟最

浅。不同玻纤含量材料的磨痕形貌微观图表现在材料的耐磨性上为：PEEK 基三层复合材料的耐磨性随玻纤含量的增加先提高后减小。这主要是因为干摩擦条件下适量玻纤的添加可提高材料的硬度及承载能力，但当玻纤含量较高时，会在摩擦过程中带来对对偶表面的损伤，而且会增加界面处的缺陷，导致基体的不连续分割及剥落，反而降低材料的耐磨性能。

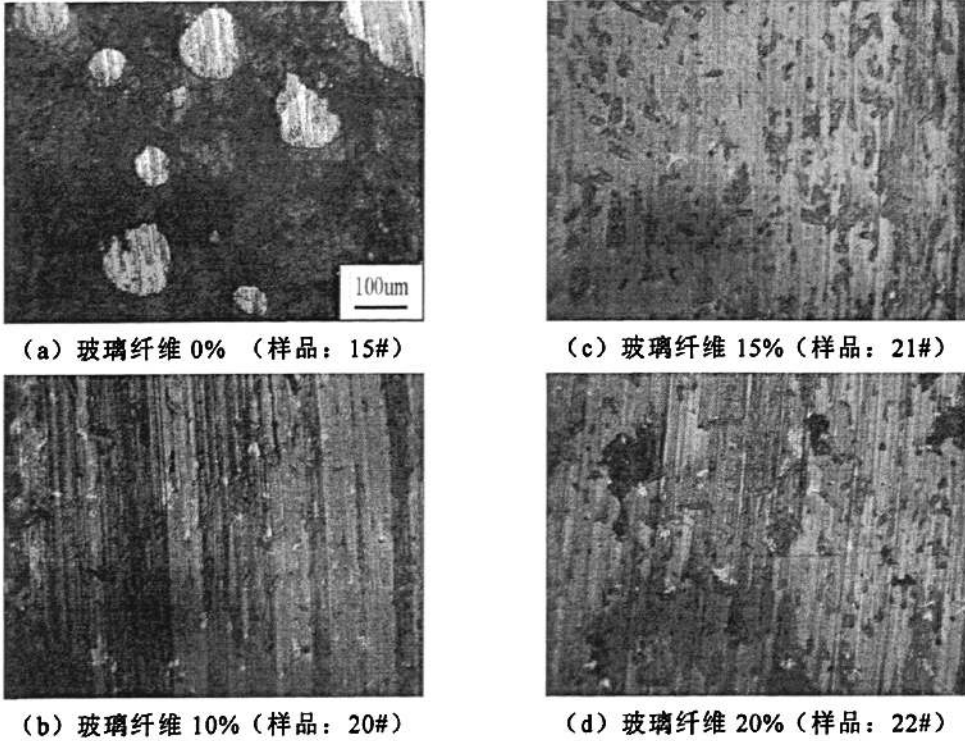
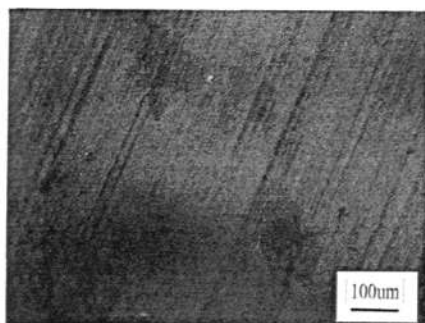


图 5-5 干摩擦条件下不同含量玻璃纤维填充的复合材料磨损表面照片

5.3.2 油润滑条件下填料对磨损机理的影响

1. 填料种类的影响

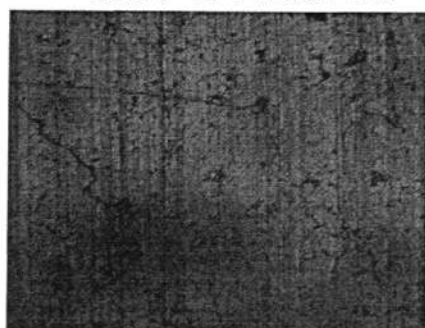
图 5-6 为油润滑条件下不同填料填充的复合材料磨损表面照片。从图中我们发现，各试样的磨痕表面均比较光滑，这主要是由于在摩擦过程中，润滑油膜的产生削弱了材料的粘着磨损及微切削作用。在此情况下，几种不同配方材料的磨损机理基本相同，主要是微切削磨损。相比之下，图（a）中表层为纯 PEEK 的三层复合材料磨痕表面犁沟较深且有少量的剥落痕迹；图（b）中填充玻纤的材料存在少量的裂纹及相对较浅的犁沟，磨损较少；图（c）中填充 PTFE 的材料磨痕表面存在较深的犁沟。总的说来，几种材料的摩擦系数都在 0.02~0.05 的范围内，没有太大差别；只是由于基体的增强效果不同，以及玻纤的突出作用，表现出了磨损量稍有差别。



(a) 纯 PEEK



(b) 玻璃纤+石墨 (样品: 21#)



(c) PTFE+石墨 (样品: 19#)

图 5-6 油润滑条件下不同填料填充的复合材料磨损表面照片

2. 玻纤加入量的影响

图 5-7 为油润滑条件下，表层填充不同玻纤含量的 PEEK 三层复合材料的磨痕表面形貌图。从图 5-6(a)中我们可以看到，表层不含玻纤的材料磨痕表面存在宽而深的滑动犁沟及严重的裂纹，这表明在摩擦过程中由于基体的强度较差，其抗变形能力也较差，所以易产生变形和局部开裂，其磨损就稍大；表层填充 10%玻璃纤维的试样磨痕表面也存在一些小裂纹（图 5-6(b)），与不含玻纤的材料相比要轻微很多，这说明玻纤的添加可提高材料的整体强度，其裂纹的产生主要是由于材料中玻纤的含量较少，抗变形能力不足；填充 15%和 20%玻璃纤维的试样磨痕表面仅存在较浅的微犁沟，微裂纹已很少，这说明适量的玻璃纤维可以显著提高基体的抗变形能力，减少材料的疲劳磨损。另外，从图

(c)和(d)中我们还可以看到,填充 20%玻纤的试样磨痕表面比填充 15%玻纤的试样表面要光滑一些,这说明在油润滑条件下材料的耐磨性随玻纤含量的增加而增加。

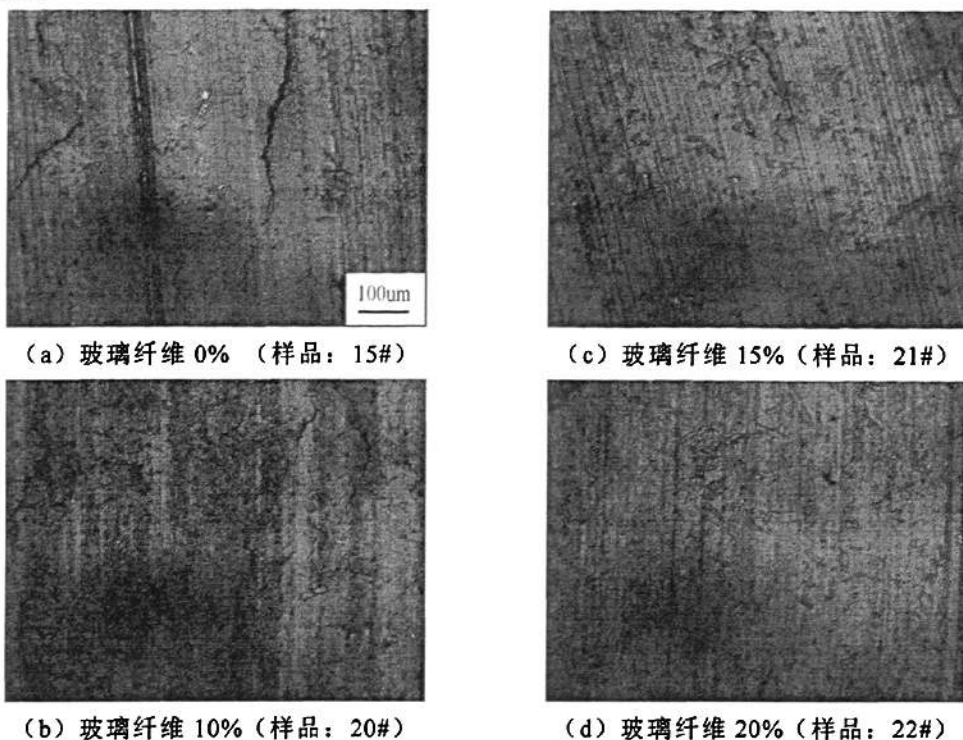


图 5-7 油润滑条件下不同含量玻璃纤维填充的复合材料磨损表面照片

5.4 本章小结

本章通过对磨损表面形貌的分析,系统地研究了无铅 PTFE 三层复合材料以及无铅 PEEK 三层复合材料的磨损机理。结果表明:

(1) 对于树脂填料 PPS、PEEK、PI 而言,将其分别填充到 PTFE 中作为三层复合材料的表层,其对磨损机理的影响各有不同:在干摩擦条件下,PPS 填充的 PTFE 三层复合材料磨损机制主要是粘着磨损及轻微的切削作用;PEEK 填充的 PTFE 三层复合材料磨损机制主要是粘着磨损+切削磨损;而 PI 填充的 PTFE 三层复合材料磨损机制主要是粘着磨损。三者比较而言,填充 PI 的材料耐磨性最好。另外,PI 的填充含量对 PTFE 三层复合材料的磨损机理也有一定的影响:随着 PI 含量的增加,磨痕表面的犁沟逐渐变浅,然后又加深,其中 PI 填充含量为 20%的材料磨痕表面最光滑,耐磨性也最好。

(2) 对于 PEEK 三层复合材料来说,在干摩擦条件下,表层为纯 PEEK 的磨损机制主要是严重的粘着磨损,耐磨性很差;PTFE 和石墨填充的磨损机制主要表现为轻微的切削磨损和粘着磨损;玻纤和石墨填充的的磨损机制主要为轻微的切削磨损。而在油润滑条件下,几种材料地磨损机理基本相同,主要是

疲劳磨损。此外，玻纤含量对磨损机理有明显影响：在干摩擦条件下，随着玻纤含量增加，磨损逐渐减小，到达一定数值后又上升，最佳含量为 15%。这主要是玻纤的增强作用以及界面增多后对基体的不利影响的综合结果；在油润滑条件下，则表现为玻纤含量多耐磨性好，这是玻纤增强作用的结果。

第六章 结论与展望

6.1 结论

由于市场上仍在延用和生产大量含铅的三层复合材料，而铅是一种剧毒物质，铅的大量使用会造成严重的环境污染，并危害人类的健康，国际上已出台了多个环保法令，逐步禁止使用含铅工业制品，因此传统含铅的三层复合材料面临无铅化升级换代的重大挑战，实现无铅化仍有许多技术和工艺难点必须解决，因此本文以三层复合材料为研究对象，对环保型无铅三层复合材料的配方及摩擦学性能进行了系统研究。我们选择了 PTFE 和 PEEK 作为三层复合材料表层的基体，通过填料改性对两种表层的基体材料进行无铅化配方设计和摩擦磨损性能的研究，并与市场上同类的商品化材料进行比较。得出如下一些主要结论：

1. 本文对无铅三层复合材料的塑化烧结工艺作了详细的研究，其中包括板材的烧结温度、保温时间及冷却方式，经过实验优化，获得的最佳塑化烧结工艺方案如下：（1）在 375℃ 保持恒温塑化烧结；（2）塑化烧结保温时间 60 分钟；（3）保温结束后随炉冷却至 300℃ 时取出。经过优化工艺烧结的三层复合材料性能最佳。

2、关于无铅三层复合材料的配方主要研究了表层聚合物中各种填料的作用，发现各种填料在不同的表层聚合物中所起的作用有所不同。

（1）就无铅 PTFE 三层复合材料而言，增强填料聚苯酯对材料摩擦磨损性能的提高比玻纤和碳纤的效果更好；固体润滑剂中二硫化钼填充的 PTFE 三层复合材料比石墨填充的材料要好，其中二硫化钼含量为 5% 时效果最好；热熔性树脂中，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。

（2）对无铅 PEEK 三层复合材料而言，石墨的填充效果比二硫化钼要好，且当石墨的含量为 5% 时材料的摩擦磨损性能最好；在填充石墨的 PEEK 三层复合材料中添加玻纤或 PTFE 进行摩擦磨损试验后发现，两种材料均在很大程度上提高了 PEEK 三层复合材料的摩擦磨损性能及承载能力，其中填充玻纤的材料比填充 PTFE 的材料效果更突出，且玻纤含量为 15% 时在干摩擦条件下表现出了最好的摩擦学性能，玻纤含量为 20% 时在油润滑条件下的摩擦学性能最好。

3、磨损机理分析表明：填充树脂填料 PPS、PEEK、PI 的环保型 PTFE 三层复合材料在干摩擦条件下的磨损机理分别为粘着磨损、微切削磨损；表层为纯 PEEK 的三层复合材料在干摩擦条件下的磨损机理为严重的粘着磨损；填充

PTFE 和石墨、玻纤和石墨的环保型 PEEK 三层复合材料在干摩擦条件下的磨损机理分别为粘着磨损+微切削磨损；在油润滑条件下，无论是表层为纯 PEEK 的三层复合材料还是填充 PTFE 或玻纤的三层复合材料，磨损机制均为疲劳磨损为主。

4、本文设计的最好的无铅 PEEK 三层复合材料，无论承载能力还是摩擦磨损特性均优于市场上的优质含铅材料；无铅 PTFE 三层复合材料虽不及优质的含铅材料，但超过了市场上的普通含铅三层复合材料。

6.2 展望

本课题通过对三层复合材料塑化烧结工艺及 PTFE 基、PEEK 基三层复合材料表层配方的无铅化设计，对环保型三层复合材料进行了研究。尽管我们最终研制出了摩擦磨损性能比优质的含铅三层复合材料更好的无铅 PEEK 三层复合材料，及比普通的含铅三层复合材料要好的 PTFE 三层复合材料，并就各种填料对三层复合材料摩擦学性能的影响从实验和理论上进行了比较系统的分析。但是还存在一些不完善、不深入的地方有待以后进一步讨论。在今后的工作中还有必要深入研究的方面有：

1、虽然 PTFE 三层复合材料已经得到了广泛的应用，但是其产品品种太多，增加了生产成本，因此将产品归类，开发适合不同工况条件下使用的三层复合材料将成为研究的热点。

2、PEEK 作为一种性能优异的聚合物材料在本文中初次被用作三层复合材料的基体进行了研究，但由于时间的限制，本文对 PEEK 基三层复合材料的研究不够深入，因此，考察填料对 PEEK 三层复合材料摩擦学特性的影响，仍有很多工作有待深入。

参考文献

- [1] Ludema K C. Friction, Wear, Lubrication Florida: CRC press, 1996.
- [2] 刘维民, 薛群基. 摩擦学研究及发展趋势[J]. 中国机械工程, 2000, 11(1-2): 77~80.
- [3] Jost. H. P. schoqield. 摩擦学的巨大效益[J]. 国外摩擦学, 1983, (1): 11~44.
- [4] Zhang X L, Gui C L. An Intelligent Systems for Tribological Design in Engines[J]. The Netherlands: Elsevier, 2004.
- [5] Bhushan B. Micro/Nano Tribology[J], second Edition, CRC Press, 1999, (3): 797~831.
- [6] Xiong D S. Effect of LaF₃ on mechanical and high-temperature tribological properties of Ni-based self-lubricating alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12 (1) : 106~109.
- [7] 曹同坤, 邓建新. 自润滑材料及其摩擦特性的影响因素[J]. 材料导报, 2004, 18(12): 80~82.
- [8] 尹延国. 铜基石墨自润滑材料及其摩擦学研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [9] 吕晋军, 王静波, 杨生荣, 等. MoSi₂ 及其复合材料摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(5): 361-366.
- [10] Wyn-Roberts D. New frontier for space tribology [J]. Tribology International, 1990, 23(1): 149~155.
- [11] 孟军虎, 吕晋军, 王静波, 等. 两种镍基合金的高温摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(3): 184~188.
- [12] 张恒. 复合材料轴承[M]. 北京, 化学工业出版社, 2000.
- [13] 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.
- [14] 薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋势[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(1): 91~96.
- [15] Lu J J, Xue Q J B et al. The effect of CeF₃ on the mechanical and tribological properties of Ni-based alloy[J]. Tribology International, 1997, 30: 659 ~ 662.
- [16] Peterson M B, Li S Z, Murray S F. Wear-resisting oxide films for 900 °C [J]. Materials Science and Technology, 1997, (13): 99~106.
- [17] 刘如铁, 李溪滨. MoS₂ 对镍基自润滑材料摩擦学特性的影响, 粉末冶金技术, 2000, 18: 31~33.

- [18] 刘近朱. Ni-Nb-Fe-Se 合金摩擦学性能的研[J]. 固体润滑, 1990, 10(3): 160-165.
- [19] 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): 180~186.
- [20] 薛群基, 刘维民. 摩擦化学的主要研究领域及其发展趋势[J]. 化学进展, 1997, 9(3): 311~318.
- [21] 张招柱, 薛群基, 刘维民等. 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, 17(1): 45~52.
- [22] 王琪, 孔祥安, 朱露山等. 聚乙烯材料特性与摩擦系数的关系[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(6): 119~123.
- [23] 马希晨, 曹亚峰, 吕秀荣等. 石墨、玻纤粉填充四氟乙烯模压制品性能研究[J]. 中国塑料, 1969, 10(3): 45~49.
- [24] Bahadur S, et al. Wear, 1993, 165: 205 - 212.
- [25] 朱敏, 张招柱等. 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) : 232~238.
- [26] 章明秋. 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) : 22~25.
- [27] 章明秋. 高聚物塑性流动磨损机理研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (4) : 90.
- [28] Wear, 1986, 108 : 357.
- [29] 刘晓霞, 李同生, 吕仁国. 石墨、MoS₂填充的PTFE摩擦学转移特性研究[J]. 化工新型材料, 2002, 30(1): 38.
- [30] 杨生荣, 刘维民, 薛群基, 等. 金属纤维增强 PTFE 基复合材料的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 1998, 18 (1): 66-70.
- [31] 张招柱, 薛群基, 刘维民, 等. 金属硫化物及石墨填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 复合材料学报, 1999, 16 (4): 58-63.
- [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] 何春霞, 王耀华. Al₂O₃ 纤维填充 PTFE 复合材料摩擦磨损性能分析[J]. 2002, 26 (12): 35-38.
- [34] 张洪波, 贾鹏, 董允, 等. SiC 颗粒增强 PTFE 基复合材料摩擦磨损性能研究[J]. 河北工业大学学报, 2004, 33 (5): 38-42.
- [35] 赵普, 刘近朱, 王齐华, 等. 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[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21 (6): 851-854.
- [36] 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.

- [37] 吴培熙, 沈健, 特种性能树脂基复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [38] 中科院兰州化学物理研究所塑料基自润滑材料研究组. 国内外 DU 类材料的性能比较[J]. 固体润滑. 1983, (1): 32 ~38.
- [39] 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.
- [40] 金卓仁, 张建华. SPF复合自润滑材料摩擦磨损性能的研究[J]. 机械工程材料, 1998, 22(1): 34~36.
- [41] 陈得良. SF型三层复合自润滑材料的性能及应用[J]. 锻压机械, 1990, 1: 7~8.
- [42] 张永乾等. 自润滑复合轴承材料的试验分析[J]. 轴承, 1991, 4: 4~47.
- [43] 廖曼青等. SF-1 三层复合自润滑材料的摩擦特性及应用[J]. 塑料, 1992, 2: 44~47.
- [44] Tanaka K, Uchiyama Y. The mechanism of PTFE[J]. Wear, 1973, 23: 153~172.
- [45] 温诗铸. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [46] 李卫荣. 烧结工艺对 PTFE 自润滑轴承材料摩擦性能的影响[J]. 轴承, 2007, 8: 24~27
- [47] 林有希, 高诚辉. PEEK基自润滑复合材料的摩擦学研究和应用[J]. 润滑与密封, 2006, 2(174): 171~176.
- [48] Jones D P, Leach D C, Moore D R. Mechanical properties of poly (ether ether ketone) for engineering applications [J]. Polymer, 1985, 26: 1385 - 1393.
- [49] Stuart B H . Tribological studies of poly (ether ether ketone) blends[J]. Tribology International, 1998, 31(11): 647 - 651.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] U S Patent 4000982.
- [53] Pratt. G. G, “Plastics~based bearing” In Lubrication And Lubricants[J], Elsevier Publishing Company, 1967.
- [54] France Patent 1428120.
- [55] 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.
- [56] 全永昕, 施高义著. 摩擦磨损原理[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 1986, 7.

- [57] 缪京媛. 氟塑料: 加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [58] 杨丽君, 王齐华, 宁丽萍, 等. 碳纤维及石墨填充聚四氟乙烯复合材料的摩擦学性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(5): 705-708.
- [59] Gong Deli, Xue Qunji, Wang Hongli. Study of the Wear of Filled Polytetrafluoroethylene[J]. Wear, 1989, 134: 283-295.
- [60] 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) : 49-51.