

纳米二维黑磷的 PTFE 薄膜涂层的 制备及其摩擦性能研究

彭世广¹, 王婕², 陈献平², 郭岳², 解国新¹

(1. 清华大学机械工程系摩擦学国家实验室, 北京 100084;
2. 北京宇航系统工程研究所, 北京 100076)

摘要: 采用旋涂法在 7050 铝合金表面制备了内含 0、1.3%、3.8% 纳米二维黑磷的聚四氟乙烯 (PTFE) 薄膜涂层。选择载荷为 1 N (接触压力为 501 MPa)、2 Hz 频率和 5.3mm 滑动行程条件下 (平均线速度为 21.2mm/s), 使用球-盘摩擦仪进行摩擦磨损试验。利用环境扫描电镜 (ESEM) 和三维白光显微镜分别对涂层磨损形貌和磨损率进行表征。黑磷含量为 1.3% 和 3.8% 的 PTFE 涂层的摩擦系数 (COF) 分别降低了 23% (COF: 0.079) 和 27% (COF: 0.074), 其磨损率分别从 $2.554 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 降至 $0.758 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (降低 70.3%) 和 $0.156 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (降低 93.8%)。结果表明, 纳米黑磷材料与 PTFE 的复合膜不仅具有较好的润滑作用, 而且能有效提高 PTFE 的耐磨性。

关键词: 黑磷; 聚四氟乙烯; 涂层; 润滑性能

中图分类号: TH145.4+ **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-4080 (2018) 04-0036-07

Preparation and Tribological Properties of PTFE Films Containing Nano-two-dimensional Black Phosphorus

PENG Shiguang¹, WANG Jie², CHEN Xianping², GUO Yue², XIE Guoxin¹

(1. State Key Laboratory of Tribology, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing 100076, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) film coatings with 0, 1.3% and 3.8% nano-two-dimensional black phosphorous were prepared on 7050 aluminum alloy by spin coating method. The friction wear test was carried out by using ball-on-disk tribometer with the selection of load as 1 N (contact pressure : 501 MPa), 2 Hz frequency and 5.3mm sliding displacement (mean linear velocity 21.2mm/s) . Three-dimensional white light and environmental scanning electron micro-scopy (ESEM) were used to characterize the wear amount and morphology of the coatings. The coefficient of friction (COF) of PTFE coatings with black phosphorus content of 1.3% and 3.8% decreased by 23% (COF: 0.079) and 27% (COF: 0.074), respectively, while the wear rate decreased from $2.554 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ to $0.758 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (decreased by 70.3%) and $0.156 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (decreased by 93.8%) . The results show that the black phosphorus

收稿日期: 2018-02-19; **修订日期:** 2018-06-07

基金项目: 北京市自然科学基金 (3182010)

作者简介: 彭世广 (1987-), 男, 博士, 博士后, 主要研究方向为自润滑薄膜材料的制备与研究。

E-mail: peng_shiguang@126.com

通信作者: 解国新 (1982-), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要研究方向为固体润滑研究。

E-mail: xgx2014@tsinghua.edu.cn

and PTFE composite with 2-D layered and unique honeycomb structure can not only provide good lubrication, but also greatly improve the wear resistance of PTFE.

Key words: Black phosphorus; Polytetrafluoroethylene (PTFE); Coating; Lubricity

0 引言

聚四氟乙烯 (PTFE) 作为结构和润滑的工程应用最有前途的材料之一, 是一种具有超低摩擦系数的自润滑材料。由于具有高的化学稳定性、突出的不黏性、较低的摩擦系数以及优异的电绝缘性和抗辐射性、极小的吸水率、较宽的使用温度范围等特性, 它已广泛应用于航天航空、电子电气、石油化工等领域, 如轴承密封、滑动轴承、活塞环、密封垫圈^[1]。

然而, 由于纯 PTFE 的力学性能差 (包括严重蠕变行为)、线性热膨胀系数高、导热系数差和耐磨性差, 其应用受到了很大的限制。添加合适的填充材料可以显著提高 PTFE 的耐磨性, 在过去几十年内, 该领域的研究仅限于填充一些传统的材料, 最常见固体润滑剂如碳、青铜、碳纤维、玻璃纤维、石墨和二硫化钼等^[2-4]。有机填料也常用于增强 PTFE 性能, 如聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚等。选择两种或多种填料或固体润滑, 可以提高其耐磨性能, 然而填充后的 PTFE 摩擦系数往往也会有不同程度的增加^[5]。

当然, 材料的形状、尺寸以及微观结构也影响了摩擦学性能^[6]。值得注意的是, 使用二维 (2D) 材料作为润滑剂来改善 PTFE 复合材料的摩擦学性能被广泛关注。2D 材料由于层间的结合力较弱, 容易滑动, 常被用于润滑材料。在摩擦过程中, 层间可以很容易分开, 导致相邻层相对滑动以减少摩擦^[7-9]。虽然这些薄膜涂层的低磨损率非常有吸引力, 但在潮湿大气和多重冲击载荷条件下其摩擦系数较高, 导致无法使用 (如紧固件表面的润滑涂层失效, 导致螺栓无法卸载现象), 限制了其作为结构、涂层或润滑剂的使用。因此, 研发新型二维材料对 PTFE 薄膜涂层的摩擦学性能影响是非常必要的。

少量纳米颗粒可以显著改善短纤维, 增强聚合物的摩擦学性能, 可以有效地降低试样和转移膜之间的黏附行为, 降低了摩擦系数和接触温度。近年来, 纳米二维黑磷 (BP) 因其独特的二维结构和出色的电学、光学和磁学性质, 日益受到诸

多学者的重视^[10-12]。黑磷是一种类似于石墨烯的二维层状材料, 层间通过范德华力黏合, 因此可以剥离单层或几层纳米片。然而, 与单层石墨烯的情况不同, 每个磷原子与 3 个周围的磷原子共价键合, 在单原子层中形成褶皱蜂窝结构^[13-15] (如图 1 所示)。

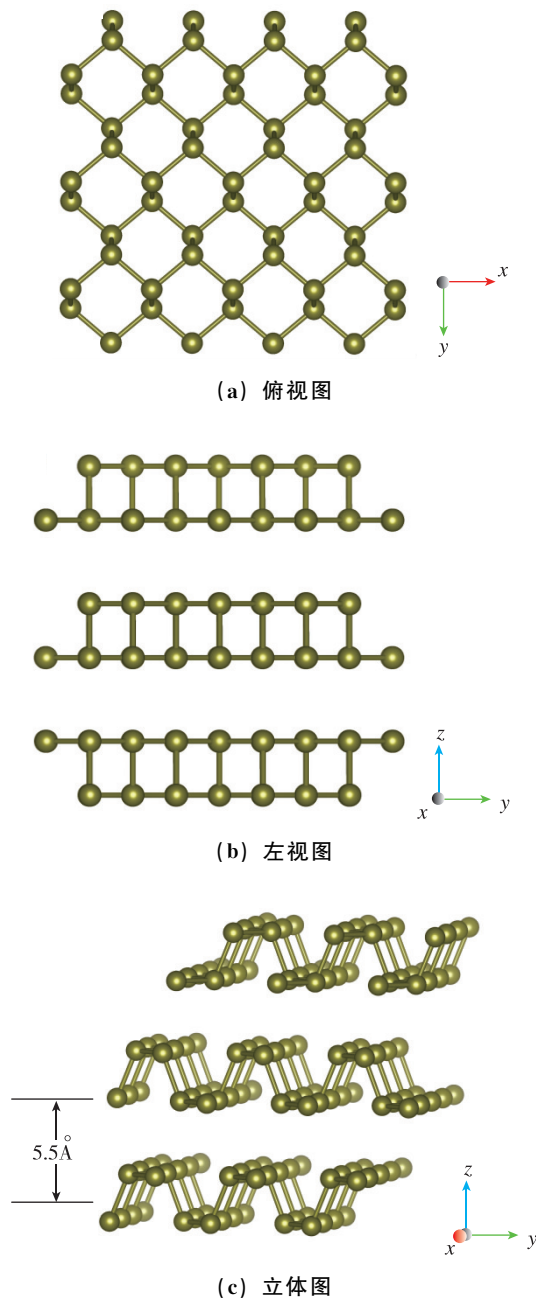


图 1 纳米二维黑磷的晶体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the microstructure of BP

目前,黑磷在太阳能电池^[16]、光学器件^[17]、传感器^[18]、医药^[19]中表现良好。更值得关注的是,黑磷存在明显的负泊松比材料的特性,该特性能够提高复合材料的剪切模量、抗缺口性能、抗断裂性能以及回弹韧性。然而,添加二维蜂窝结构的黑磷是否可以作为润滑剂改善复合材料的耐磨性还有待研究。目前,关于黑磷的润滑特性以及含黑磷的复合材料的制备工艺及磨损行为报道很少^[20-21]。因此,本实验制备了黑磷和PTFE复合薄膜涂层,并探究了不同含量的纳米二维黑磷对PTFE薄膜涂层摩擦学行为的影响。

1 实验材料的准备

选用的PTFE是质量分数为60%的浓缩水分散液(粒径为100nm~300nm),黑磷为实验室采用高能球磨法自制,利用行星球磨机在不锈钢容器获得,其转速为800r/min,转20h。球磨介质为不锈钢球,直径4.6mm和9.8mm的质量比为1:4,球粉质量比为20:1。在冷却至室温后,在氩气气氛下的手套箱中收集粉末。

使用原子力显微镜(AFM)测定了纳米二维黑磷的大小和厚度,如图2所示。通过AFM图

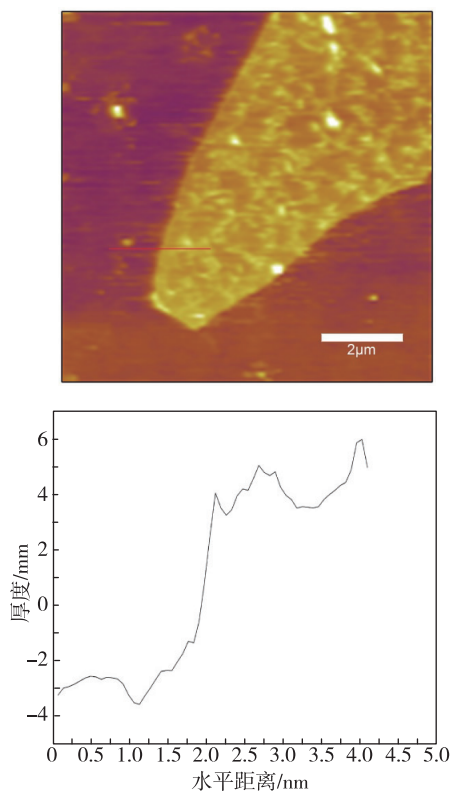


图2 黑磷的厚度轮廓的AFM图像

Fig. 2 Typical AFM images with thickness profile

像,可以观察到黑磷的厚度约7nm。实验所用底漆是PTFE含量约为25%的商用PTFE原浆,面漆是薄膜涂层的最终涂层,即本文研究的对象。由一定质量分数的黑磷和PTFE组成。具体制备步骤为:称取一定质量的黑磷,在甲基吡咯烷酮溶剂中(0.01g/ml)利用细胞粉碎机剥离出黑磷纳米溶液,并于一定量的PTFE的浓缩水分散液电磁搅拌混合均匀,制备出黑磷含量为0、1.3%、3.8%的BP/PTFE复合材料涂料。基体材料为7050铝合金,其元素含量分别为Zn 6.12%, Mg 2.17%, Cu 2.0%, Zr 0.11%, Mn 0.007%, Cr 0.009%, Ti 0.03%, Fe 0.07%, Si 0.047%。Al Bal.的力学性能:抗拉强度为520MPa,屈服强度为454 MPa,断后延伸率为10%。

2 复合薄膜涂层的制备

涂覆之前,将7050铝合金表面经过100#、2000#、4000#的砂纸机械抛光,其抛光表面粗糙度为 $Sa \approx 0.05 \mu\text{m}$,并选用乙醚试剂超声清洗3~5次。利用旋涂机设备进行制备薄膜涂层,其设备的示意图如图3所示。首先在7050铝合金表面制备底漆,其旋涂工艺为200r/min匀速30s,之后300r/min转速匀速30s。底漆干燥后,旋涂配置好的面漆,涂覆之前用100目的过滤网过滤。面漆的涂覆工艺为150r/min匀速30s,之后250r/min转速匀速30s,上述涂覆每一步重复3次,每次涂覆间隔时间约1min。

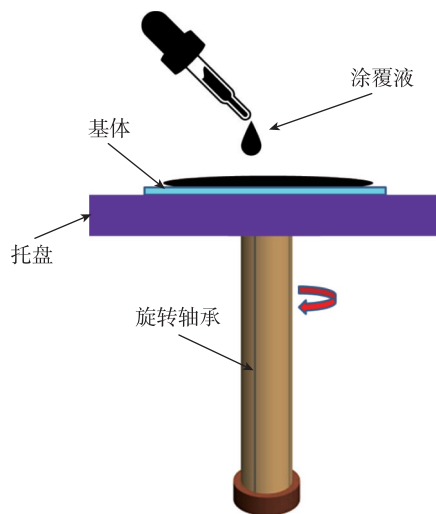


图3 旋涂机示意图

Fig. 3 Schematic representation of a spin coater

涂层的底漆干燥工艺和面漆的烧结工艺如图 4 所示。其中底漆选择在 90℃ 干燥 10min，干燥后进行面漆涂覆。其面漆烧结工艺如图 4 右部分所示，为了防止烧结出现龟裂现象，低温段选择 5℃/min 的温升速度在 120℃ 保温 20min，最后选择 375℃ 烧结，并随炉冷却至室温。

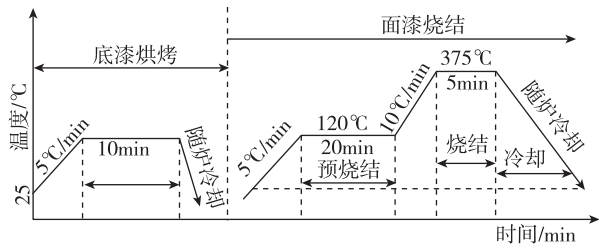


图 4 复合薄膜涂层的烧结工艺
Fig. 4 Stages of the sintering process

烧结后样品如图 5 所示。涂层表面光滑均匀，并没有观察到龟裂以及脱漆现象。采用三维白光干涉表面形貌仪 (ZYGO NexView) 检测涂层厚度为 14μm，采用纳米划痕仪检测涂层与基体的结合力为 11.27mN，其结果如图 6 所示。

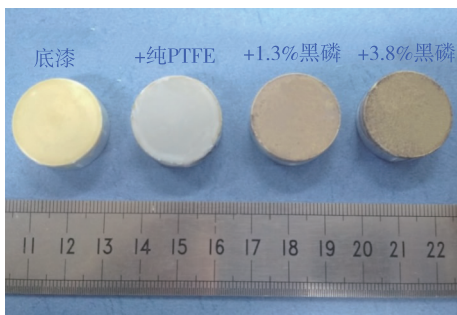
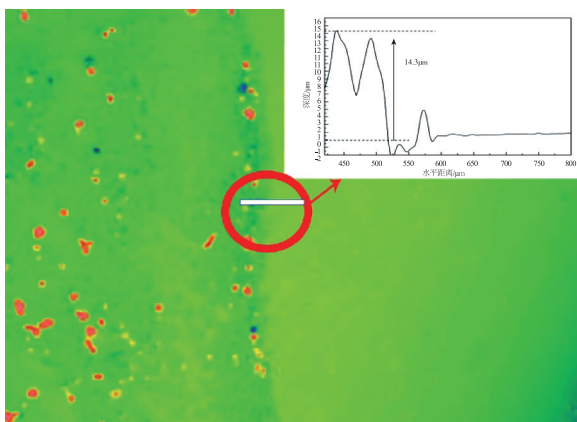
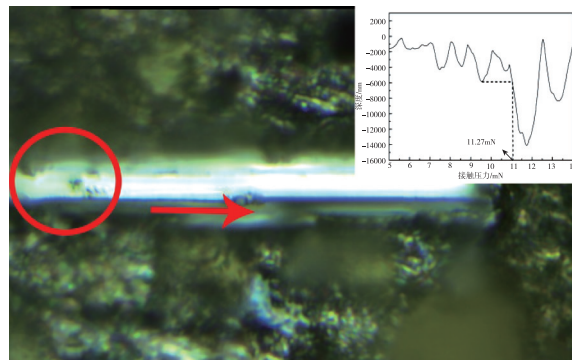


图 5 复合薄膜涂层样品照片
Fig. 5 Composite film coating sample



(a) 膜厚



(b) 结合力

图 6 复合薄膜涂层厚度及结合力检测结果
Fig. 6 Thickness and binding force of composite film coating sample

3 摩擦性能检测及分析

3.1 摩擦性能

采用 UMT-5 检测纯 PTFE、纳米二维黑磷复合的 PTFE 复合薄膜涂层的摩擦学性能。摩擦副的材质为 GCr15 钢球，摩擦载荷为 1N (接触应力为 501MPa)，频率为 2Hz；往复行程为 5.3mm (平均线速度为 42.4mm/s)，摩擦温度为室温 (≈ 23℃)，空气相对湿度为 10%，每组涂层的摩擦磨损实验重复 3 次。其摩擦系数的平均值检测结果如图 7 所示。

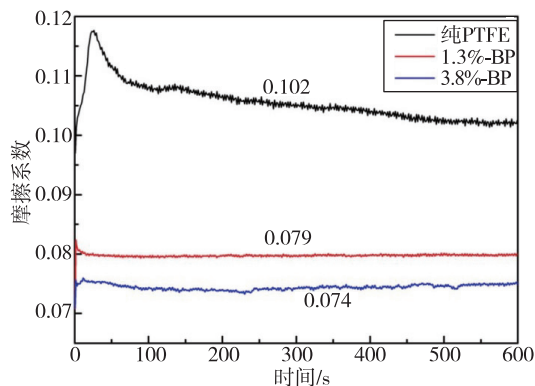


图 7 摩擦系数检测结果

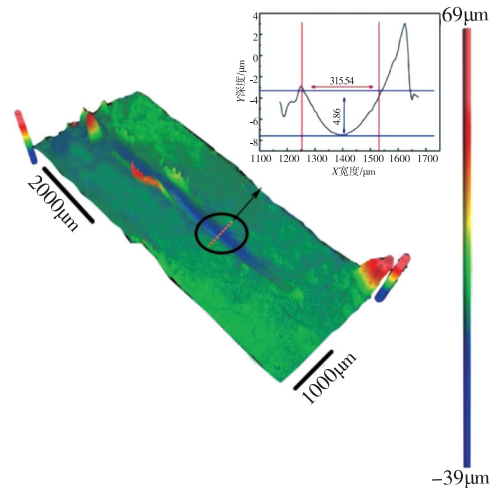
Fig. 7 COF of PTFE, BP/PTFE under dry condition

从图 7 明显看到，添加了 1.3% 和 1.8% 的黑磷后，其摩擦系数分别从 0.102 降低至 0.079 (降低了 23%) 和 0.074 (降低了 27%)。众所周知，PTFE 在摩擦磨损过程中能够形成 PTFE 转移膜，进而降低摩擦副的摩擦系数^[22]。通过本次检测结果可以看到，在摩擦时间进行至 50s 左右时，其摩

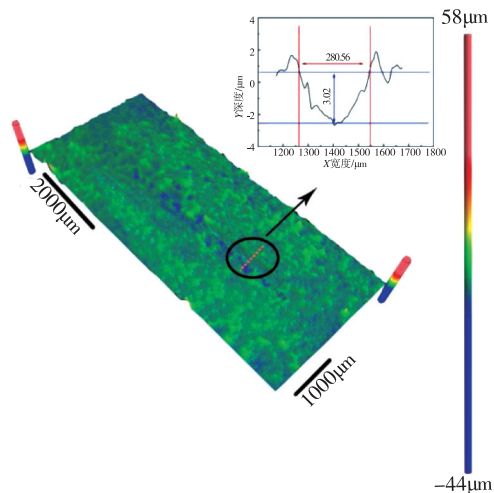
擦系数出现波峰 ($\text{COF} \approx 0.117$), 说明在摩擦磨损时间进行到 50s 时形成了 PTFE 转移膜, 进而摩擦系数维持在 0.1 左右。加入少量的黑磷后, 其摩擦系数随摩擦时间的进行并无太大的变化, 说明纳米二维黑磷的加入能够改善转移膜的形成机制。前期的工作研究表明, 加入 0.5% 的纳米二维黑磷后, 在摩擦副表面形成大量的黑磷聚集和少量的 PTFE 的复合转移膜^[20], 该转移膜能够有效地改善复合材料的磨损行为。

3.2 磨损形貌

为了进一步研究纳米二维黑磷对 PTFE 涂层的耐磨性的影响, 对摩擦后的涂层用三维白光进行观察和分析, 其检测结果如图 8 所示, 图 8 右上角是对应的磨削深度和宽度。对比发现, 加入 1.3% 和 3.8% 的纳米二维黑磷后, 其磨削深度和宽度均呈现明显降低的趋势, 其中磨损深度从 $14.67\mu\text{m}$ (如图 8 (a) 所示) 分别降低至 $4.86\mu\text{m}$ (降低了 66.8%) 和 $3.02\mu\text{m}$ (降低了 79.4%), 分别如图 8 (b) 和图 8 (c) 所示; 磨损宽带分别从 $653.80\mu\text{m}$ (如图 8 (a) 所示) 降低至 $315.54\mu\text{m}$ (降低了 51.7%) 和 $280.56\mu\text{m}$ (降低了 57.0%) 分别如图 8 (b) 和图 8 (c) 所示。为了进一步直观分析磨损情况, 利用白光干涉仪计算出磨损体积, 并换算为磨损率, 其结果为 $2.554 \times 10^{-4} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ 、 $0.758 \times 10^{-4} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ (降低了 70.3%)、 $0.156 \times 10^{-4} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ (降低了 93.8%)。该结果表明纳米二维黑磷能够增加 PTFE 的耐磨性, 并且随着纳米二维黑磷含量的增加, 其耐磨性也增加。



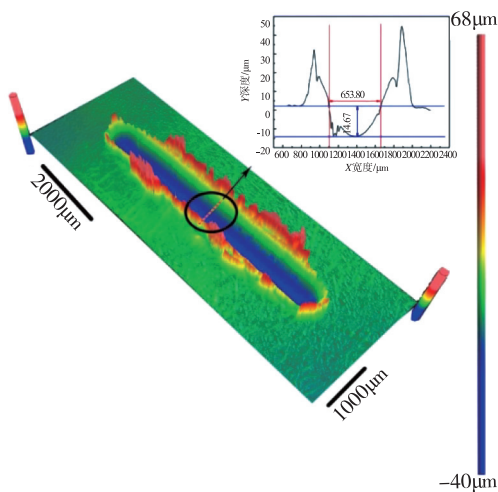
(b) 加入 1.3% 的黑磷



(c) 加入 3.8% 的黑磷

图 8 白光 3D 分析结果

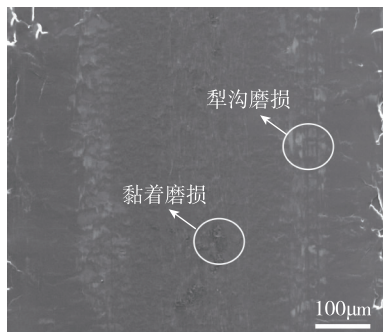
Fig. 8 White light interferometry images of the PTFE



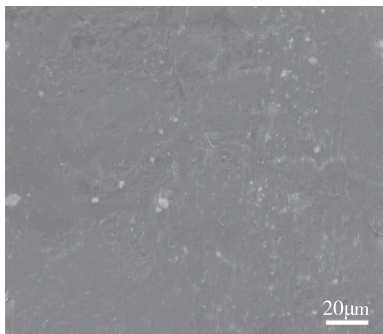
(a) 纯 PTFE

最后采用扫描电镜 (ESEM) 对磨损形貌进行了表征, 进一步分析其磨损机理, 结果如图 9 所示。明显看到纯 PTFE 表面的磨损边缘区域出现大量的犁沟现象, 而且磨损面中间部位出现大量的黏着磨损, 如图 9 (a) 所示, 导致这种现象的主要原因是纯 PTFE 的机械强度不够。另外, 摩擦过程中形成的转移膜与摩擦副的结合力较差, 导致转移膜容易脱落。纳米二维黑磷的加入抑制了磨损表面的黏着和犁沟现象的发生, 其磨损表面均匀而且平滑。另外, 随着纳米二维黑磷含量的增加, 其磨损表面的光洁度增加。黑磷能够改善磨损机制的主要原因是其独特的蜂窝式层状结构^[23]。黑磷的层间靠弱范德华力结合, 因此在摩擦过程形成的转移膜内的黑磷起到很好的润滑作

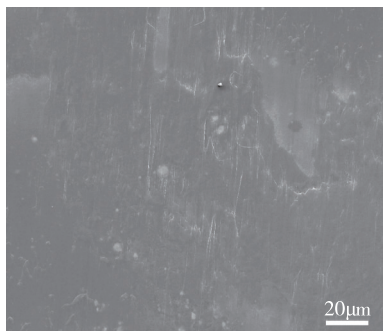
用；另外，自身独特的负泊松比效应可以有效地降低摩擦过程的摩擦副与材料之间的剪切和压缩应力，提高基体的耐磨性^[20,24-25]。由于其负泊松比效应，在复合材料摩擦磨损的往复滑动作用下，在磨损过程中受到压缩或剪切拉伸时，黑磷会横向收缩或纵向膨胀，导致材料的局部密度增加，能够吸收更多的能量，增加材料的耐磨性。



(a) 纯 PTFE



(b) 加入 1.3% 的黑磷



(c) 加入 3.8% 的黑磷

图 9 磨损后的扫描形貌

Fig.9 SEM morphology of PTFE

4 结论

制备出不同含量纳米二维黑磷的 PTFE 复合薄膜涂层，并采用往复滑动点接触实验机对其摩

擦学行为和磨损机理进行了研究。主要结果如下：

1) 与纯 PTFE 相比，添加 1.3% 和 3.8% 的黑磷后，其摩擦系数分别降低了 23% (COF: 0.079) 和 27% (COF: 0.074)，磨损率分别降低了 70.3% (磨损率为 $0.758 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) 和 93.8% (磨损率为 $0.156 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$)。

2) 纳米二维黑磷的加入能够抑制摩擦界面黏着磨损和犁沟磨损现象的发生，取而代之是光滑均匀的磨损表面，蜂窝式层状的黑磷的负泊松比效应能够在摩擦磨损过程中吸收更多的能量，有效地提高耐磨性。

5 展望

本文成功制备的黑磷与 PTFE 的复合薄膜涂层，为黑磷在军事、航空、国防、电子、医疗等领域的应用奠定了坚实的基础。由于纳米二维黑磷具有负泊松比效应，作为填充材料，能提高复合材料的物理机械性能，如材料的抗冲击性能、剪切性能以及材料的回弹韧性，进而改善复合材料的使用寿命。因此，含纳米二维黑磷的复合材料比较适合制造紧固件、连接件、关节润滑轴承等工作环境复杂的工件涂层，以及制造隔音、防弹背心、强化装甲等所用材料。

参考文献

- [1] Desale D D, Pawar H B. Performance analysis of Polytetrafluoroethylene as journal bearing material [J]. *Procedia Manufacturing*, 2018, 20: 414-419.
- [2] Li H L, Yin Z W, Jiang D, et al. Tribological behavior of hybrid PTFE/Kevlar fabric composites with nano-Si₃N₄ and submicron size WS₂ fillers [J]. *Tribology International*. 2014, 80 (7): 172-178.
- [3] Song F, Wang Q, Wang T. Effects of glass fiber and molybdenum disulfide on tribological behaviors and PV limit of chopped carbon fiber reinforced Polytetrafluoroethylene composites [J]. *Tribology International*, 2016, 104: 392-401.
- [4] 金杰, 陈蕴博, 高克玮. 不同族金属离子注入对 Cr₄Mo₄V 摩擦磨损性能的影响 [J]. *中国表面工程*, 2014, 27 (2): 24-30.
- [5] Chen B B, Wang J Z, Yan F Y. Synergism of carbon fiber and polyimide in polytetrafluoroethylene-based composites _ friction and wear behavior under sea water lubrication [J]. *Materials & Design*, 2012, 36: 366-371.

- [6] 金杰, 黄晓林, 邱维维, 等. IBAD 制备 WS₂-Ag 固体润滑膜在海南湿热环境的耐候性能 [J]. 中国表面工程, 2016, 29 (3): 26-33.
- [7] Bandeira P, Monteiro J, Baptista A M, et al. Influence of oxidized graphene nanoplatelets and [DMIM] [NTf₂] ionic liquid on the tribological performance of an epoxy-PTFE coating [J]. Tribology International, 2016, 97: 478-489.
- [8] Wang J, Zhang R, Xu J, et al. Effect of the content of ball-milled expanded graphite on the bending and tribological properties of copper-graphite composites [J]. Materials & Design, 2013, 47 (9): 667-671.
- [9] Czarny R, Paszkowski M. The influence of graphite solid additives, MoS₂ and PTFE on changes in shear stress values in lubricating greases [J]. Lubrication Science, 2007, 24 (1): 19-29.
- [10] Li L, Ye G J, Tran V, et al. Quantum oscillations in a two-dimensional electron gas in black phosphorus thin films [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10 (7): 608-613.
- [11] Lin S, Chui Y, Li Y, et al. Liquid-phase exfoliation of black phosphorus and its applications [J]. FlatChem, 2017, 2: 15-37.
- [12] Xia F, Wang H, Xiao D, et al. Two-dimensional material nanophotonics [J]. Nature Photonics, 2014, 8 (12): 899-907.
- [13] 袁振洲, 刘丹敏, 田楠, 等. 二维黑磷的结构、制备和性能 [J]. 化学学报, 2016, 74 (6): 488-497.
- [14] Kim J, Huh M, Jung S W, et al. Electronic band structure of surface-doped black phosphorus [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2017, 219: 86-91.
- [15] Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9 (5): 372-377.
- [16] Mudulia S K, Varrla E, Kulkarni S A, et al. 2D black phosphorous nanosheets as a hole transporting material in perovskite solar cells [J]. Journal of Power Sources, 2017, 371: 156-161.
- [17] Wen W, Song Y, Yan X, et al. Recent advances in emerging 2D nanomaterials for biosensing and bioimaging applications [J]. Materials Today, 2018, 21 (2): 164-177.
- [18] Li P, Zhang D, Jiang C, et al. Ultra-sensitive suspended atomically thin-layered black phosphorus mercury sensors [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 98: 68-75.
- [19] Wang X, Jones A M, Seyler K L, et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10 (6): 517-521.
- [20] Peng S G, Guo Y, Xie G X, et al. Tribological behavior of polytetrafluoroethylene coating reinforced with black phosphorus nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 670-677.
- [21] Wang W, Xie G X, Luo J B. Black phosphorus as a new lubricant [J]. Friction, 2018, 6 (1): 116-142.
- [22] Sebastian R, Noll A, Zhang G, et al. Friction and wear of PPS-CNT nanocomposites with formation of electrically isolating transfer films [J]. Tribology International, 2013, 64 (3): 187-195.
- [23] 韩建卫. 磷烯类低维材料的电子结构研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
- [24] Du Y, Maassen J, Wu W, et al. Auxetic black phosphorus: a 2D material with negative Poisson's ratio [J]. Nano Letters, 2016, 16 (10): 6701-6708.
- [25] Jiang J W, Rabczuk T, Park H S. A Stillinger-Weber potential for single-layered black phosphorus, and the importance of cross-pucker interactions for a negative Poisson's ratio and edge stress-induced bending [J]. Nanoscale, 2015, 7 (14): 6059-6068.