

# 改性纳米氮化硅增强聚四氟乙烯 复合涂层摩擦学行为研究

周红成, 卞 达, 刘雅玄, 郭永信, 赵永武

(江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:** 聚四氟乙烯 (PTFE) 在减摩材料领域应用广泛, 但其较差的耐磨性限制了其应用。纳米材料改性是改善 PTFE 耐磨性的一种有效方法, 而氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 的强度高、摩擦系数低, 能够与 PTFE 实现功能互补。以 PTFE 和硅烷偶联剂 KH-570 改性的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为填料、聚酰胺酰亚胺 (PAI) 为粘结剂, 采用喷涂-固化的方法制备了 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层, 并对该涂层的摩擦学性能展开了研究。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对改性前后的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米颗粒进行表征; 利用显微硬度测试仪和摩擦磨损试验机对 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的综合性能进行表征。研究表明: KH-570 成功接枝到了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米颗粒的表面, 接枝后  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米颗粒的表面更加粗糙, 有利于其均匀分散;  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米颗粒可以改善 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的硬度和摩擦学性能。当改性  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米颗粒的质量分数为 1% 时, 复合涂层的硬度最高, 为 11.1HV, 摩擦系数和磨损率最低, 分别为 0.0755 和  $3.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 磨损方式为磨粒磨损。当加入过多的改性  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米颗粒时, 其会出现团聚, 复合涂层的摩擦磨损性能下降。

**关键词:** 氮化硅; 聚四氟乙烯; 摩擦系数; 磨损率

**中图分类号:** TQ325.4; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)07-0578-06

**引用格式:** 周红成, 卞达, 刘雅玄, 等. 改性纳米氮化硅增强聚四氟乙烯复合涂层摩擦学行为研究[J]. 中国材料进展, 2022, 41(7): 578-583.

ZHOU H C, BIAN D, LIU Y X, *et al.* Tribological Behavior Investigation of Polytetrafluoroethylene Composite Coating Reinforced with Modified Nano-Silicon Nitride[J]. Materials China, 2022, 41(7): 578-583.

## Tribological Behavior Investigation of Polytetrafluoroethylene Composite Coating Reinforced with Modified Nano-Silicon Nitride

ZHOU Hongcheng, BIAN Da, LIU Yaxuan, GUO Yongxin, ZHAO Yongwu  
(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Polytetrafluoroethylene (PTFE) is widely used in the field of antifriction materials, but its poor wear resistance limits its application. Nanomaterial modification is an effective method to improve the wear resistance of PTFE. Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) has high strength and low-friction-coefficient properties, which can overcome the poor wear resistance of PTFE. With modified  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and PTFE as raw materials and polyamideimide (PAI) as binder, the PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite coating is prepared by spraying-curing method, and the tribological properties of the coating are investigated. The structure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoparticles before and after modification is characterized using scanning electron microscope (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). In addition, the hardness and tribological behavior of the coating are also studied

by microhardness tester and friction and wear tester. The results show that KH-570 has been successfully grafted on the surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoparticles, and the surface of modified  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoparticles becomes rougher, which is benefit for the dispersion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoparticles. Besides,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoparticles can improve the hardness and tribological properties of the PTFE composite coating. When the mass fraction of modified  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoparticles is 1%, the coating achieves the highest hardness (11.1HV) among the samples. And the friction coefficient and wear rate are 0.0755 and  $3.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  respectively, which is the low-

收稿日期: 2021-01-08 修回日期: 2021-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51675232); 江苏省青年自然科学基金资助项目(BK20190611)

第一作者: 周红成, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 卞 达, 男, 1990 年生, 副教授,

Email: biand@jiangnan.edu.cn

赵永武, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhaoyw@jiangnan.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202101003

est friction coefficient and wear rate among the samples. At this time, the wear mechanism of the coating is mainly abrasive wear. However, when too much modified  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanoparticles is added, the serious agglomeration occurs, which will reduce the tribological properties of the coating.

**Key words:** silicon nitride; polytetrafluoroethylene; friction coefficient; wear rate

## 1 前言

聚四氟乙烯(PTFE)具有优异的化学稳定性和自润滑性,是目前应用广泛的工程塑料之一。但PTFE因其特殊的分子结构导致耐磨性较差,故PTFE基复合涂层的性能还不能满足频繁摩擦条件下的应用需求<sup>[1,2]</sup>。为了解决这一问题,在PTFE基体中添加增强剂来提高PTFE的耐磨性已经被普遍认可,如添加 $\text{SiO}_2$ <sup>[3]</sup>、碳纳米管<sup>[4]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[5]</sup>等。氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )是一种共价键化合物,性质稳定,常温下为白色或者灰白色,具有低热膨胀系数、高弹性模量和高硬度,在高温下具有较高的耐磨损性能<sup>[6]</sup>。张苏等<sup>[7]</sup>通过丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(BA-MMA-GMA)三元共聚物改性纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4$ /丙烯酸酯橡胶复合材料。结果表明,随着纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 含量的提高,复合材料的物理性能和耐油性能先上升后下降;当改性纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的质量分数为1.5%时,复合材料的物理性能和耐油性能最佳,橡胶的寿命得到延长。Fan等<sup>[8]</sup>制备了致密的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷涂层,研究表明,在1200℃的热冲击温差下经过5次热循环后,涂层的吸水率略有提高,从接近3.2%到接近6.0%。该研究解决了陶瓷孔由于吸水导致介电和隔热能力下降的问题。Gal等<sup>[9]</sup>采用粉末注射成型法制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 基陶瓷,研究发现, $\text{Si}_3\text{N}_4$ 可以提高涂层的弯曲强度、维氏硬度和断裂韧性,将其应用到汽车阀门中可有效提高汽车的综合性能。Zhang等<sup>[10]</sup>采用真空热压法制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 自润滑陶瓷刀具材料 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}/\text{h-BN}$ ,切削试验表明,该自润滑陶瓷刀具比未含 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的刀具更抗磨损。以上研究表明,虽然利用 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 改性涂层的性能已经取得了不少成功,但是将 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 应用于改性PTFE却鲜有报道,PTFE塑料的应用前景光明,但耐磨性差的问题亟待解决。本文利用 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 在耐磨性方面的优势,制备了PTFE基复合耐磨涂层,并对PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合涂层的摩擦学性能进行了研究。

## 2 实验

### 2.1 主要原材料

纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,平均粒径100 nm,购自科特新材料科技有限公司;PTFE,分散乳液,购自浙江巨化股份有限公司;聚酰胺酰亚胺(PAI),型号PSY225,购自南通博联化工有限公司;氧化铝,平均粒径3.5  $\mu\text{m}$ ,购自耐博检

测技术(上海)有限公司;醇酯十二,分析纯,购自可口可乐科技有限公司; $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570),分析纯,购自江苏晨光偶联剂有限公司;消泡剂,型号NXZ,购自日本诺普科公司;氟碳表面活性剂,型号FC-4430,购自美国3M公司。

### 2.2 主要设备与仪器

精密电子天平,型号XS205-DU, METTLER TOLEDO有限公司;超声波清洗仪,型号BG-06C,广州邦杰电子有限公司;马弗炉,型号SX2-8-10,上海喆钛机械制造有限公司;真空干燥箱,型号DZF-6020,上海精密仪器有限公司;万能摩擦磨损试验机,型号MFT-5000,兰州中科凯华科技开发有限公司;三维形貌仪,型号MFP-D,美国RTEC公司;显微硬度测试仪,型号MH-3,北京环宇科信科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM),型号6390A,日本电子JSM公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),型号Nicolet iS5,美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

### 2.3 纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 表面改性处理

采用硅烷偶联剂KH-570对纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 进行表面改性处理。由于KH-570更容易以溶液的形式分散在 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 表面,所以首先需要配制KH-570溶液(20%的KH-570,72%无水乙醇,8%去离子水,质量分数,下同)。在改性之前,将纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 在真空干燥箱中120℃活化处理2.5 h,然后加入KH-570溶液超声机械搅拌20 min;再逐滴加入乙酸,调整溶液体系pH值为5,70℃反应6 h;将反应后的混合溶液转移至离心管中,离心12 min,转速为3500  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ;用无水乙醇反复多次离心,直至沉淀上层液体为中性;最后,将混合溶液放入真空干燥箱中60℃干燥24 h。

### 2.4 复合材料试样的制备

以直径为30 mm、厚度为3 mm的铝块为基底(铝块经过了机械抛光、喷砂、阳极氧化等前处理),称取45%的PTFE分散液、15%的PAI、适量的水搅拌,超声分散处理8 min后加入15%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (填充剂)、醇酯十二、消泡剂、FC-4430表面活性剂搅拌。加入0%,0.5%,0.7%,1%,1.5%不同质量分数的纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 机械搅拌2 h后,采用喷涂-固化的方式制备 $\text{Si}_3\text{N}_4$ /PTFE复合涂层。其中固化分4个阶段进行:①10 min均匀升温到120℃,②120℃保温20 min,③10 min均匀升温到380℃,④380℃保温20 min。

## 2.5 涂层表征

涂层的抗磨损试验在万能摩擦磨损试验机上进行, 试验选用的方式是往复直线运动。试验施加的载荷为 10 N, 频率为 1 Hz, 试验时间为 10 min, 对磨件是直径为 9.525 mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球。利用三维形貌仪观测磨痕的表面形貌, 分析磨损量。使用显微硬度测试仪测量显微维氏硬度, 试验载荷为 50 g, 施载时间为 15 s, 测量 5 个点, 取平均值。最后, 利用 SEM 对磨痕的表面形貌进行表征, 分析磨损机理。

## 3 结果与讨论

### 3.1 改性前后纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ SEM 分析

图 1 为改性前后的纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的 SEM 照片, 从图 1a 可以看出, 未经过处理的纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体表面相对光滑, 不利于粉末均匀分散在 PTFE 复合涂层中。而经过 KH-570 改性处理的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米颗粒 (图 1b) 粉体表面附着了一层薄膜, 比较粗糙, 增大了颗粒之间的间隙, 有利于粉末均匀分散在涂层中。此外, 由于改性后的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米颗粒表面粗糙, 其与涂层的接触面积也会增大, 有利于与涂层啮合, 增大了结合力, 从而有效提高 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的摩擦学性能<sup>[11]</sup>。

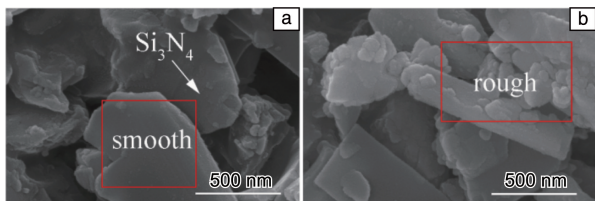


图 1 改性前 (a) 和硅烷偶联剂 KH-570 改性后 (b) 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of nano- $\text{Si}_3\text{N}_4$  before modification (a) and after modification by silane coupling agent KH-570 (b)

### 3.2 改性前后纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ FT-IR 分析

图 2 给出了纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 KH-570 改性纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的 FT-IR 图谱。由于纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的比表面积较高, 其表面具有高的反应活性, 暴露在空气中容易被氧化, 所以其表面吸附着大量的羟基。由图 2 可知, 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的红外光谱在  $3440\text{ cm}^{-1}$  处的峰表示羟基伸缩振动、 $1620\text{ cm}^{-1}$  处的峰表示羟基剪切振动、 $944\text{ cm}^{-1}$  处的峰表示  $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$  骨架振动。除了对应纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的特征峰外, KH-570 改性纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  还多了  $2940\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ )、 $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ )、 $900 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) 等特征吸收峰<sup>[12]</sup>。由于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  和  $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$  的吸收带在  $900 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  处重合, 所以改性纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在  $900 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰更宽, 这表明纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面结构已经从羟

基变为了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , KH-570 已经成功接枝到纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面<sup>[13]</sup>, 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  改性机理如图 3。

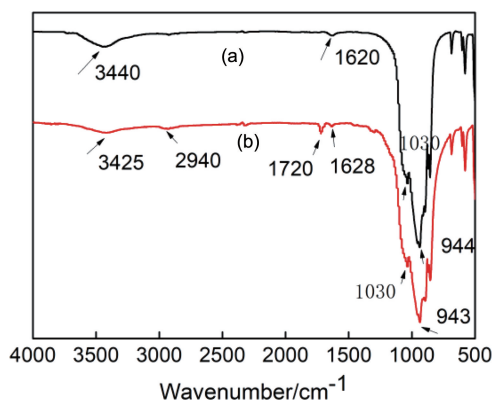


图 2 改性前 (a) 和 KH-570 改性后 (b) 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的傅里叶变换红外光谱

Fig. 2 Fourier transform infrared spectra of nano- $\text{Si}_3\text{N}_4$  before modification (a) and after modification by KH-570 (b)

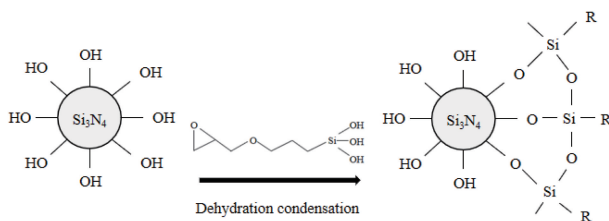


图 3 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  改性机理示意图

Fig. 3 Modification mechanism diagram of nano- $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 3.3 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合涂层显微维氏硬度分析

图 4 为不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的显微维氏硬度。从图 4 中可以看出, 随着纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量的增加, 复合涂层的硬度先增加后减小。未添加纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的维氏硬度为 9.8HV; 当  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数分别为 0.5%、0.7% 和 1.0% 时, 复合涂层的维氏硬

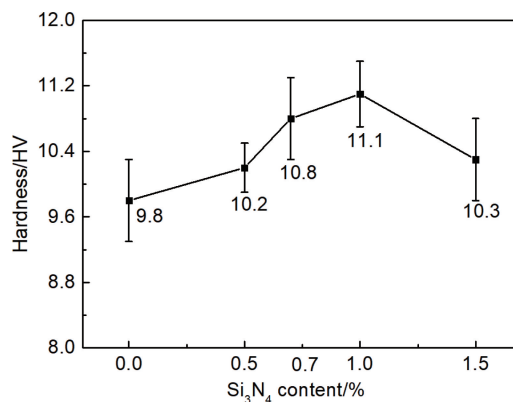


图 4 不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的维氏硬度测量值

Fig. 4 Vickers hardness of PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite coating with different mass fractions of  $\text{Si}_3\text{N}_4$

度分别为 10.2HV, 10.8HV 和 11.1HV, 分别提高了 4.1%, 10.2% 和 13.3%; 但是当  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数达到 1.5% 时, 复合涂层的硬度反而下降为 10.3HV。这是因为纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  具有高硬度的特点, 可以作为刚性的支撑点, 优先承载载荷, 所以加入纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可以提高复合涂层的硬度; 但当加入过量纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 容易出现较严重的团聚现象, 造成应力集中, 使涂层承载能力下降, 导致硬度下降<sup>[14]</sup>。

### 3.4 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合涂层摩擦系数分析

图 5 为不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的摩擦系数。从图 5 可以看出, 随着纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量的增加, 涂层的摩擦系数先减小后增加。当未添加纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的摩擦系数为 0.1010; 当添加 0.5% 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的摩擦系数明显降低为 0.0880, 降低了 12.9%; 当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量升到 1% 时, 复合涂层的摩擦系数降低到最低值 0.0755, 降幅达到了 24.5%; 但是纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量增加到 1.5% 时, 复合涂层的摩擦系数反而提升, 为 0.0788。这是因为复合涂层在摩擦过程中, 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  具有减摩的作用, 可以降低摩擦系数<sup>[15]</sup>; 但当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的含量过多时其在涂层中难以均匀分散, 摩擦过程中会脱落到复合涂层和对磨小球之间, 磨粒滑动会破坏转移膜, 增大摩擦阻力, 使摩擦系数增加<sup>[16]</sup>。

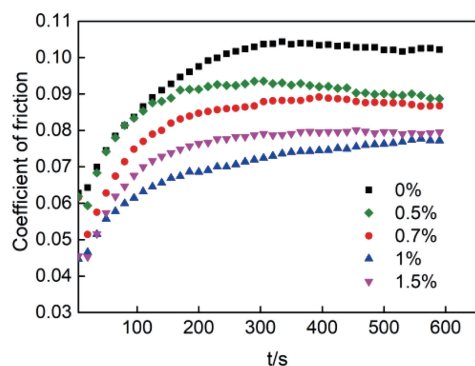


图 5 不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的摩擦系数  
Fig. 5 Friction coefficient of PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite coating with different mass fraction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 3.5 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合涂层耐磨性分析

图 6 和表 1 分别为不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的磨痕深度和摩擦学指标。从图 6 和表 1 可以看出, 添加纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可以有效降低复合涂层的磨损量。当未添加纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的磨痕深度约为  $22\text{ }\mu\text{m}$ , 磨损率为  $1.25 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 当加入 0.5% 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的磨痕深度发生明显变化, 降至  $14\text{ }\mu\text{m}$ ; 当加入 1% 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的磨痕深度降到最低值  $12\text{ }\mu\text{m}$ , 磨损量最小, 磨损

率仅为  $3.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 但当加入 1.5% 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的磨损量反而提高, 磨损率增加到  $5.96 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  因具有高硬度、高强度的性能, 在填充涂层内部的空隙时会使得制备的涂层更加致密, 同时提高了复合涂层的硬度。在对磨过程中, 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可以作为刚性的支撑点, 优先承载载荷, 具有弥散强化的作用<sup>[17]</sup>。因此, 随着纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的加入, 复合涂层的磨损量降低; 但当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量过高时, 不利于纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在基体中均匀分散, 容易形成较严重的团聚现象。脱落的团簇  $\text{Si}_3\text{N}_4$  落到摩擦副之间破坏了转移膜的完整性, 导致磨损量反而提高<sup>[18]</sup>。

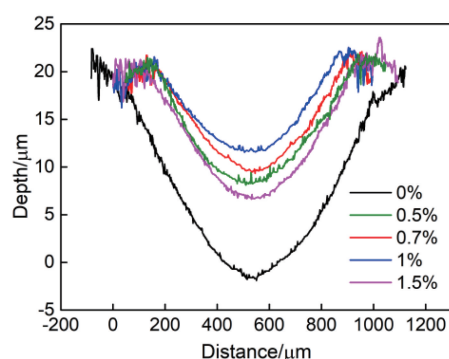


图 6 不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的磨痕深度  
Fig. 6 Depth of wear scar of PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite coating with different mass fraction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$

表 1 不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的摩擦学指标  
Table 1 Tribological indicators PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite coating with different mass fractions of  $\text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{Si}_3\text{N}_4$ /wt%	Friction coefficient	Abrasion loss / $\mu\text{m}^3$	Wear rate / $(\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
0	0.1010	$7.55 \times 10^8$	$1.25 \times 10^{-2}$
0.5	0.0880	$3.32 \times 10^8$	$5.53 \times 10^{-3}$
0.7	0.0825	$2.85 \times 10^8$	$4.75 \times 10^{-3}$
1	0.0755	$2.27 \times 10^8$	$3.78 \times 10^{-3}$
1.5	0.0788	$3.58 \times 10^8$	$5.96 \times 10^{-3}$

### 3.6 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合涂层磨损机理分析

图 7 给出了不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层表面微观形貌的 SEM 照片。从图 7a 可以看出, 未添加  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 磨痕周边凹凸不平, 边缘出现明显的挤压形状, 是典型的塑性变形特征。这是因为未添加纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的硬度较低, 抵抗外力变形能力低; 当添加 0.5%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的硬度提高, 磨痕变窄, 磨痕边缘趋于平整, 挤压现象不明显(图 7b); 当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量



为 1% 时, 磨痕最为平整光滑(图 7d); 但当含量增加到 1.5% 时(图 7e), 复合涂层的表面性能反而变差。

为了进一步研究复合涂层的磨损机制, 对磨痕内部微观结构进行观察, 发现添加 0.5% 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层磨痕内部出现了粘黏现象, 如图 8a 所示, 结合图 7b 可以说明涂层的磨损形式主要为粘着磨损和磨粒磨损。当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量为 1% 时, 磨痕表面出现型沟现象(图 8b), 整体最为平整光滑(图 7d 已讨论), 说明此时的磨损方式主要为磨粒磨损。

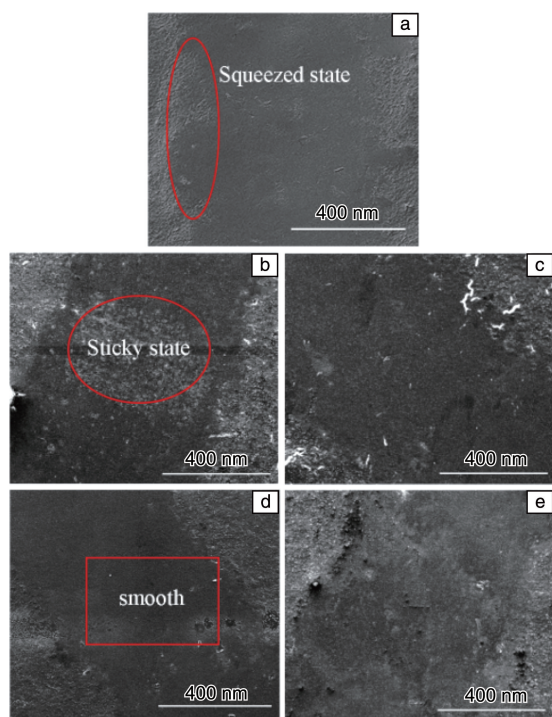


图 7 不同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层磨痕形貌 SEM 照片: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 0.7%, (d) 1%, (e) 1.5%

Fig. 7 SEM images of wear scar morphology of PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  coatings with different mass fractions of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 0.7%, (d) 1%, (e) 1.5%

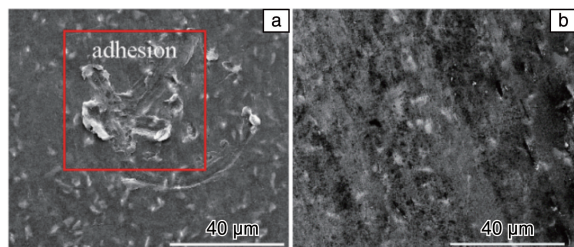


图 8 复合涂层磨痕内部细节 SEM 照片: (a) 0.5%, (b) 1%

Fig. 8 SEM images of internal details of composite coating wear scar: (a) 0.5%, (b) 1%

图 9 为复合涂层内部磨痕 EDS 分析结果, 从中可明显看出 Si 元素, 说明  $\text{Si}_3\text{N}_4$  分布在磨痕表面, 充当载荷

支撑点发挥作用。此外, 对对磨小球磨痕表面进行 EDS 分析, 测出了 C, O, F 元素(图 10), 其中 F 元素只能来自 PTFE, 说明 1%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层在对磨件上形成了致密的转移膜, 摩擦主要发生在复合涂层和转移膜之间。

但是当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量增加到 1.5% 时, 复合涂层的表面性能反而变差。通过 EDS 分析发现,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  产生了团聚, 如图 11 所示, 由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  难以在复合涂层中均匀分散, 形成应力集中, 复合涂层的摩擦学性能下降<sup>[19]</sup>。

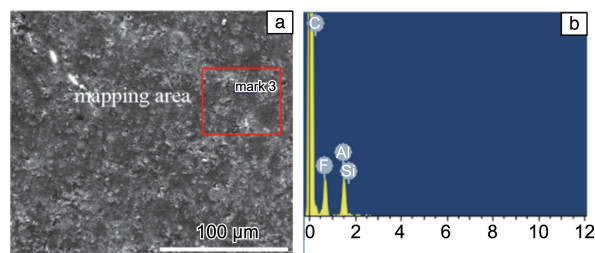


图 9 复合涂层内部磨痕 EDS 分析结果: (a) 扫描区域, (b) 区域 EDS 分析

Fig. 9 EDS analysis results of internal wear scar of composite coating: (a) mapping area, (b) regional EDS analysis

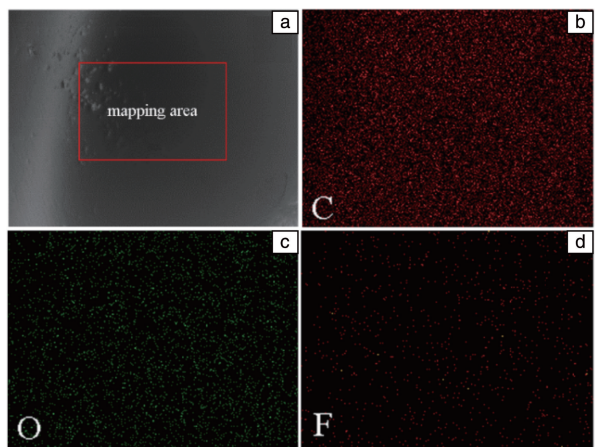


图 10 摩擦副对磨小球 EDS 面扫描图谱: (a) 摩擦副扫描区域, (b) C 元素, (c) O 元素, (d) F 元素

Fig. 10 EDS spectra of friction pair against grinding ball: (a) scanning area of friction pair, (b) C element, (c) O element, (d) F element

## 4 结 论

(1) 本实验利用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  进行改性, 成功将其接枝到纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面。利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对改性前后的纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  进行表征, 结果表明, 经过 KH-570 处理的纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体表面附着了一层薄膜, 比较粗糙; KH-570 改性纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在  $900 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰更宽, 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面结构从羟基变为了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 。

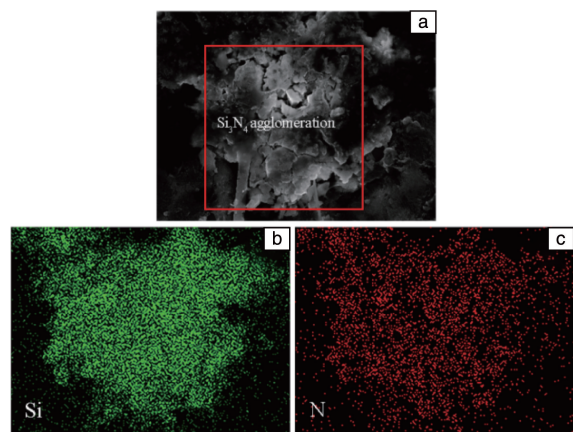


图 11 涂层内部  $\text{Si}_3\text{N}_4$  团聚的 EDS 面扫描分析图谱: (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  团聚扫描区域, (b) Si 元素, (c) N 元素

Fig. 11 EDS spectra of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  agglomeration inside the coating: (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  agglomeration scanning area, (b) Si element, (c) N element

(2) 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  对聚四氟乙烯 (PTFE)/纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层 (PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 的显微维氏硬度有着显著影响。随着纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数的提高, 复合涂层的维氏硬度先提高再降低, 当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的质量分数为 1% 时, 复合涂层的显微维氏硬度最高, 为 11.1HV。

(3) 填充纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  对 PTFE/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合涂层的摩擦系数和磨损量有显著影响。复合涂层的摩擦系数和磨损量随着纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量的增加先下降后略有提高。当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数为 1% 时, 复合涂层的摩擦系数最低, 为 0.0755, 磨损率最小, 为  $3.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数为 1.5% 时, 形成了较严重的团聚, 复合涂层的摩擦磨损性能下降。

(4) 当未添加纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 复合涂层的磨损方式主要为粘着磨损; 当添加 0.5% 的纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  时, 磨损方式主要为粘着磨损和磨粒磨损两种形式共存; 当纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  质量分数增加至 1% 时, 磨损方式主要为磨粒磨损。

## 参考文献 References

- [1] MAZZA L, TRIVELLA A, GRASSI R, *et al.* Tribology International [J], 2015, 90: 15–21.
- [2] 张林, 李玉海. 科技创新导报[J], 2012(4): 111–112.
- ZHANG L, LI Y H. Science and Technology Innovation Herald[J], 2012(4): 111–112.

- [3] ZHANG G, SCHLARB A K, TRIA S, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2008, 68(15): 3073–3080.
- [4] MAKOWIEC M E, BLANCHET T A. Wear[J], 2019, 374(3): 77–85.
- [5] SHI Y J, MU L W, FENG X. Materials & Design[J], 2011, 32(2): 964–970.
- [6] 徐晨辉, 张宁, 赵介南. 粉末冶金工业[J], 2019, 29(4): 82–86.
- XU C H, ZHANG N, ZHAO J N. Powder Metallurgy Industry[J], 2019, 29(4): 82–86.
- [7] 张苏, 钱家盛, 章于川. 橡胶工业[J], 2008, 55(12): 734–736.
- ZHANG S, QIAN J S, ZHANG Y C. Rubber Industry[J], 2008, 55(12): 734–736.
- [8] FAN X, SUN R, DONG J, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(13): 21681–21688.
- [9] GAL C W, SONG G W, BAEK W H, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2019, 81: 325–332.
- [10] ZHANG W L, YI M D, XIAO G C, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2018, 71: 1–7.
- [11] SHANG X, ZHU Y, LI Z. Applied Surface Science[J], 2017, 394: 169–177.
- [12] TAI Y L, QIAN J S, ZHANG Y C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2008, 141(1): 354–361.
- [13] 张宏艳, 程国君, 丁国新. 化工新型材料[J], 2017, 45(6): 67–69.
- ZHANG H Y, CHENG G J, DING G X. New Chemical Materials[J], 2017, 45(6): 67–69.
- [14] WEI D Q, MENG Q C, JIA D C. Ceramics International[J], 2006, 32(S): 549–554.
- [15] SU F, ZHANG S. Journal of Applied Polymer Science[J], 2014, 131(12): 40410.
- [16] 白静静. 耐高温耐磨纳米复合涂层的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- BAI J J. Research on High Temperature and Wear Resistance Nano-composite Coating [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [17] 周树学, 武利民. 涂料工业[J], 2002(11): 19–21.
- ZHOU S X, WU L M. Paint Industry[J], 2002(11): 19–21.
- [18] 赵伟岩, 李岩, 陆再平, 等. 摩擦学学报[J], 2000, 20(6): 421–426.
- ZHAO W Y, LI Y, LU Z P, *et al.* Acta Tribology[J], 2000, 20(6): 421–426.
- [19] CHEN W, GAO Y M, JU F L. Tribology Letters[J], 2010, 37(2): 229–238.

(编辑 吴 锐)