

聚四氟乙烯-金属摩擦过程中化学作用的X-光光电子能谱(XPS)的研究

高金堂 赵家政 党鸿辛
(中国科学院兰州化学物理研究所)

摘 要

本文对与聚四氟乙烯摩擦后的不同金属底材表面进行了表面化学状态变化的XPS研究,发现了金属氟化物的特征性的 F_{1s} 峰,证实了在聚四氟乙烯-金属的摩擦过程中确有化学反应发生,该化学反应随着摩擦条件变得苛刻而愈加剧烈。另外,本文还对摩擦过程中的化学反应的机理作了初步探讨。

前 言

聚四氟乙烯和聚四氟乙烯基的组合材料作为固体润滑材料正在得到日益广泛的应用。聚四氟乙烯本身的化学稳定性、较宽的使用温度范围及其良好的低摩擦性质已为人们所熟知。当聚四氟乙烯与金属对摩时能在金属表面上形成一层牢固附着的转移膜,使得界面上聚四氟乙烯对金属的摩擦变成了聚四氟乙烯对聚四氟乙烯的摩擦,聚四氟乙烯平滑的分子表面大大改善了界面上的摩擦状态^[1]。但是聚四氟乙烯的转移膜究竟凭借什么样的力附着在金属表面上?以前人们对此作了很多工作,但至今仍然没有定论。目前对聚四氟乙烯与金属底材的相互作用的想法大致有三种:一是机械附着^[2],一是摩擦起电所致的静电吸引^[3],再就是化学结合。关于聚四氟乙烯与金属底材的化学作用已有一些文章作了报导,如美国的D. H. Buckley等人用场离子显微镜(FIM)俄歇电子谱(AES)和扫描电镜(SEM)研究了聚四氟乙烯和金属的粘着之后发现^[4],聚四氟乙烯与原子级清洁的钨表面的粘着是一种比范德华力更强的化学键,并认为可能是碳-金属键。英国的D. T. Clark等人用XPS研究了聚合物-聚合物,聚合物-金属的转移^[5],在与聚四氟乙烯对摩后的聚合物表面上检测到氟离子 F^- ,提出C-F键发生了断裂。英国的P. Cadman等人亦采用XPS在与聚四氟乙烯对摩后的金属表面上观测到了金属氟化物的存在^[6],等等。

XPS是用X-射线源照射在固体表面上,表面原子的内壳层电子受到X-光子的激发,克服原子核的束缚而逸出固体表面。逸出电子的动能 E_k 与电子在原子中的结合能 E_b 的关系由下式给出:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi$$

此处 $h\nu$ 为入射的X-光子的能量, ϕ 为谱仪的功函数, E_b 是元素的特征值,可用来鉴别样品

中的元素。处于不同化学环境的原子实引起的电子结合能的微小变化不同，因而可根据元素结合能的变化来确定原子实所处的环境的变化，也即该元素所发生的化学变化，这一结合能的变化被称作元素的化学位移。

本文试图用XPS对几种不同金属底材上聚四氟乙烯转移膜的检测，考察聚四氟乙烯与金属底材是否发生化学反应，所采用的谱仪为美国物理电子公司生产的 $\phi 550$ 联合能谱仪。

试 验

1. 材料

用纯聚四氟乙烯车成的 MM-200 摩擦轮，外径为 50.00 毫米，内径为 16.00 毫米，厚度为 10.00 毫米。

纯聚四氟乙烯棒，外径约为 4 毫米，长为 40 毫米。

纯铜、镍、铝及不锈钢（1 Cr18Ni 9 Ti）的金属片，一种为 10×20 毫米，厚度为 0.3~2 毫米的弧面试片，另一种为 10×10 毫米，厚度为 0.3~2 毫米的平面试片。

2. 试验

（1）手工摩擦试验及能谱测试

用 900[#] 水砂纸将平面金属片的表面磨光，在丙酮中用超声波清洗，取出干燥后再用丙酮棉球洗净，然后由样品导入杆导入能谱仪，用氩离子溅射清除金属表面残留污物及金属氧化物，时间为 15~20 分钟，真空度为 10^{-8} 托。将金属片退出谱仪后立即用聚四氟乙烯棒的顶端在溅射后新鲜的金属表面部位往复摩擦 20 次，再导入谱仪作金属表面摩擦部位的聚四氟乙烯转移膜的 XPS 测试。

（2）在 MM-200 上的摩擦试验及能谱测试

将经 700[#] 水砂纸打磨过的弧面金属片在丙酮中进行超声波清洗。作摩擦试验时将此弧面试片固定在上试样夹具上，聚四氟乙烯摩擦轮固定在下部的可旋转的机轴上，参见图 1。一付镍铬-镍铝热偶插入上试样夹具的侧孔中，用来测定摩擦表面温度。进行摩擦之前用丙酮棉球擦净上下试样接触面，以除去附着的污物。摩擦条件为：

- ① 转速：200 转/分（线速度 0.53 米/秒），
负荷：20 公斤/厘米²，时间：1 小时。
- ② 转速：400 转/分（线速度 1.05 米/秒），
负荷：30 公斤/厘米²，时间：1 小时。

摩擦试验后，将试片小心取下，导入 XPS 作金属表面上聚四氟乙烯转移膜的测试。为了避免聚合物转移膜的分解，而使原来的真实表面状态遭到破坏，此处不作溅射和 AES。

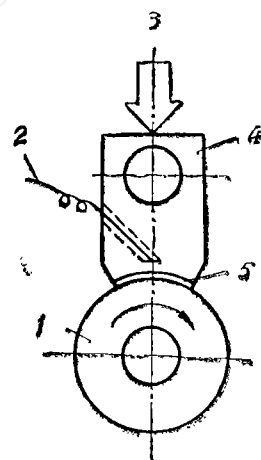


图 1 MM-200

摩擦试验简图

- | | |
|------------|---------|
| 1—聚四氟乙烯摩擦轮 | 3—负荷 |
| 2—热偶 | 4—上试样夹具 |
| | 5—金属片 |

结 果

1. 图 2 表明了手工摩擦试验后金属表面上的 XPS 谱（b、c、d、e）并将这些谱与纯聚四氟乙烯的 XPS 谱（a）相对比。由图 2 可以看出，金属表面的转移膜仍呈纯聚四氟乙烯状

态, 与对摩擦金属没有相互作用。图中结合能为680eV处的小峰是X-射线源的 $K\alpha_{3,4}$ 引起的。

2. 聚四氟乙烯-金属的手工摩擦试验中有时可以在 XPS 谱图中观察到 F_{1s} 的双峰, 如图 3 中虚线所示, 结合能分别为 692eV、689eV。当用电子中和枪中和后两峰在 689eV 处合并, 如图 3 中实线所示。说明 692eV 处的 F_{1s} 峰是由于较厚的聚四氟乙烯转移膜荷电造成结合能的升高所致。

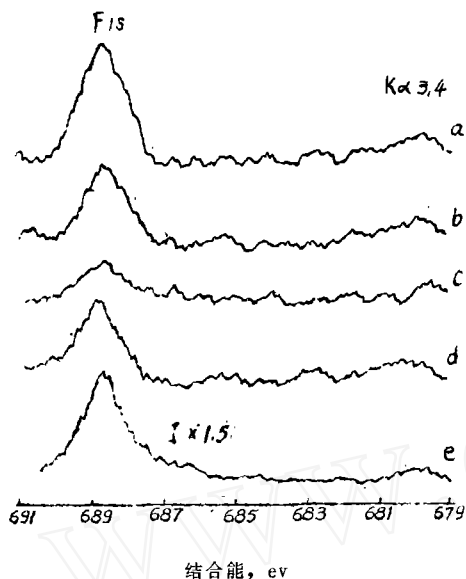


图 2 用手将 PTFE 在金属上摩擦, 所得到的 XPS 谱

a. 纯 PTFE, b. PTFE-Ni,
c. PTFE-不锈钢, d. PTFE-Cu,
e. PTFE-Al.

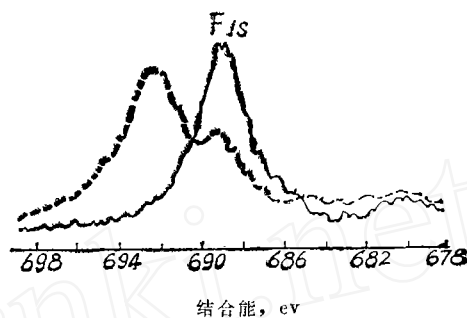


图 3 手摩擦试验中出现的双峰

实线: 中和枪中和后, 虚线: 中和枪中和前

3. 在 MM-200 摩擦试验机上所得到的摩擦系数见表 1。

表 1 在 MM-200 摩擦试验机上所得到的结果

序号	样品	负荷 (公斤/厘米 ²)	线速度 (米/秒)	温度 (℃)	摩擦系数
1	PTFE-Cu	30	1.05	155~180	0.19
2	PTFE-Ni	30	1.05	145~155	0.17
3	PTFE-Al	30	1.05	160~175	0.17
4	PTFE-不锈钢	30	1.05	135~150	0.16
5	PTFE-Cu	20	0.53	70~100	0.16
6	PTFE-Ni	20	0.53	66~72	0.17
7	PTFE-不锈钢	20	0.53	69~70	0.16
8	PTFE-Al	15	0.53	30~50	0.16

4. 由 MM-200 摩擦试验发现, 试验后铜片背面局部变蓝, 说明摩擦过程中金属片温度可能比热偶指示为高。另外, 观察所有摩擦后的金属片表面可以看到程度不同的拉伤, 呈条纹状, 其中较软的铝最为严重。比较高速高负荷摩擦 (30 公斤/厘米², 1.05 米/秒) 和低速

低负荷摩擦（15~20公斤/厘米²，0.53米/秒）后的金属表面可以发现前者造成了较深的沟槽，参见图4中扫描电镜显微照片。试验中还观察到有大量的聚四氟乙烯的磨屑形成，其中有的可能是被金属片切削下来的“切屑”。

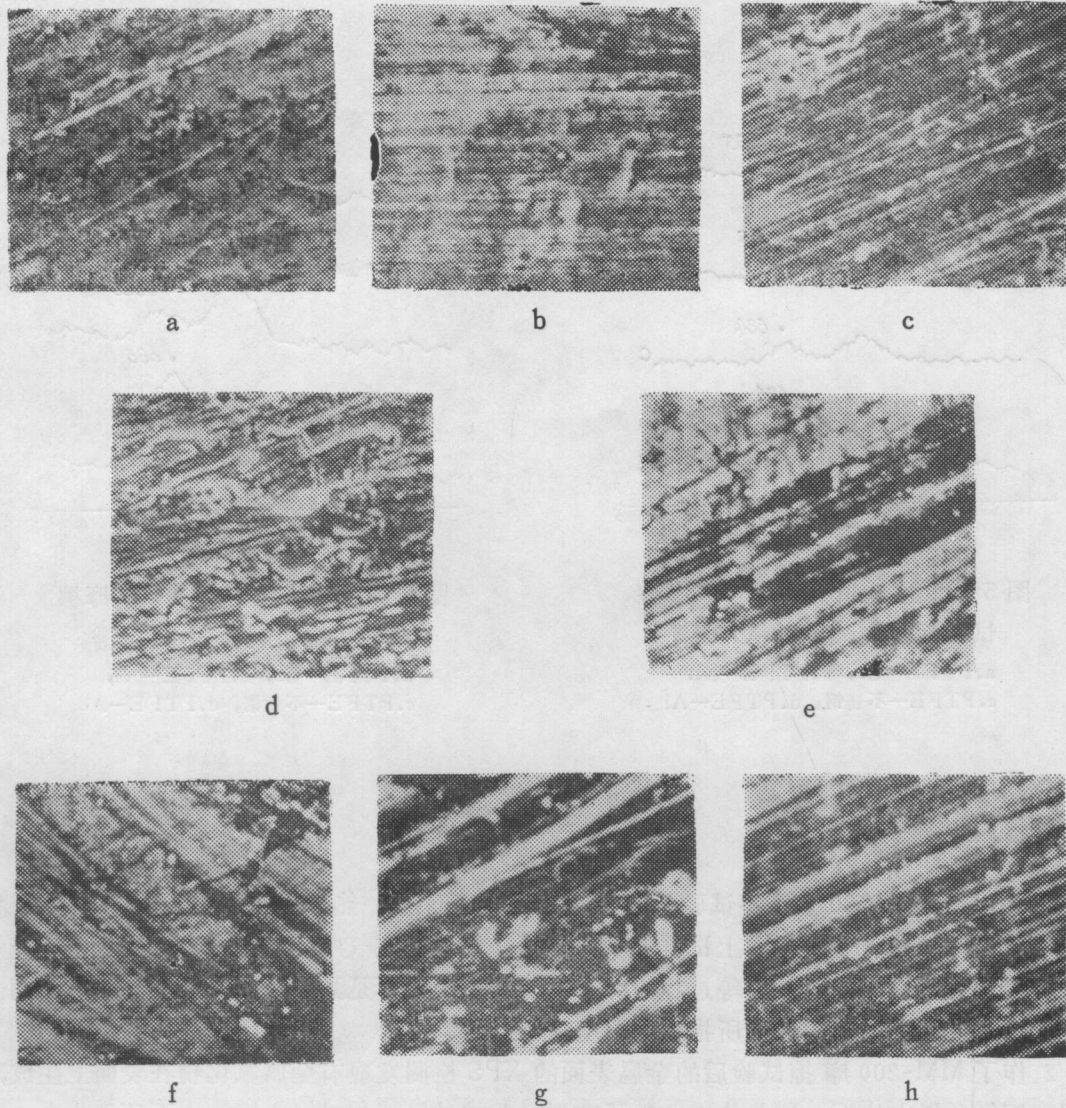


图4 MM-200摩擦试验后对摩金属表面的扫描电镜照片（300×）

a. b. c. d—依次为铜、镍、不锈钢和铝在负荷为15~20公斤/厘米²，速度为0.53米/秒下试验的表面；
e. f. g. h—依次为铜、镍、不锈钢和铝在负荷为30公斤/厘米²，速度为1.05米/秒下试验的表面。

5. MM-200摩擦试验后金属表面上聚四氟乙烯转移膜的XPS谱图见图5和图6。

由图5和图6可以看出，在结合能比聚四氟乙烯中 F_{1s} 峰小的方向上出现了金属氟化物的特征性的 F_{1s} 峰，说明在金属的表面上有金属氟化物生成。其中铝的氟化物中的 F_{1s} 峰的峰高已超过聚四氟乙烯中 F_{1s} 峰的峰高，说明在相同的摩擦条件下铝与聚四氟乙烯的化学作用最为强烈。比较图5和图6可以看出，在MM-200试验中随着摩擦条件变得苛刻，纯聚

四氟乙烯中 F_{1s} 峰强度增大, 说明金属表面上附着了较厚的聚四氟乙烯转移膜; 金属氟化物中 F_{1s} 峰强度增大, 说明金属与聚四氟乙烯的化学作用增强, 导致了留在底材表面上的反应产物——金属氟化物浓度的增大。

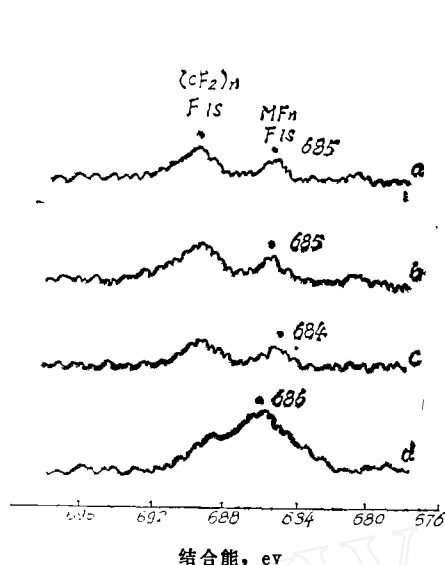


图5 低速低负荷 MM-200 摩擦试验后金属表面的 XPS 谱
a.PTFE—Cu, b.PTFE—Ni,
c.PTFE—不锈钢, d.PTFE—Al

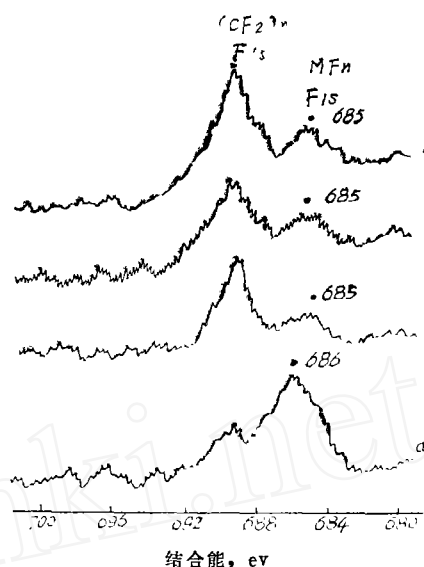


图6 高速高负荷 MM-200 摩擦试验后金属表面的 XPS 谱
a.PTFE—Cu, b.PTFE—Ni,
c.PTFE—不锈钢, d.PTFE—Al

讨 论

1. 关于在 MM-200 上摩擦试验时的金属表面温度问题, 热偶所指示的温度应是摩擦发热, 热量向摩擦轮、金属片、上试样夹具的传导, 热量向空气中的扩散, 摩擦过程中的能量转换, 表面化学反应的热效应等过程的综合平衡结果, 远不是真正的表面温度。摩擦后铜金属片背面发蓝也表明, 由热偶所指示的温度是偏低的。

2. 作了 MM-200 摩擦试验后的金属表面的 XPS 检测发现有金属氟化物在表面上生成, 说明聚四氟乙烯中的 C—F 共价键发生了断裂, 并越过界面与对磨金属的表面原子化合, 这一现象可作如下解释:

在该试验条件下聚四氟乙烯与金属处于弧面贴合状态。由于摩擦发热使得界面上的温度升高。而沿摩擦面的切向机械力造成了聚合物分子内某些部位应力的增大, 当这一应力超过分子中共价键强度的临界值时, 这些共价键就要发生断裂。温度的升高更加促进了这一机械化学降解过程。在非摩擦的情况下聚四氟乙烯在 200℃ 时即开始微量分解。不同温度下的分解速率^[7]为:

温 度	重量损失
233℃	0.0001%

260℃	0.0006%
315℃	0.0005%

聚四氟乙烯的降解产物可能是全氟丁烯, $-\text{CF}_3$, $=\text{CF}_2$, $---\text{CF}$, ……等。试验后金属表面的划痕表明, 在摩擦中金属表面的部分区域氧化物和金属本身有可能被高速旋转的聚合物除去, 露出新鲜的金属表面, 即形成了一种“活性缺陷”。新鲜的金属表面若遇到活性基团: $-\text{CF}_3$, $=\text{CF}_2$, $---\text{CF}$ 等, 就可能夺取其中的 F^- , 生成金属的氟化物。而在MM-200摩擦试验中接触面上出现局部热点是非常可能的, 这些特殊区域为产生金属氟化物提供了有利的条件。有文章报导, 在没有氧化物的情况下铁基表面的催化作用能加速聚四氟乙烯的降解过程^[8]。

结 论

1. 在缓和的摩擦条件下(如在手工摩擦试验)聚四氟乙烯在空气中与金属对摩时能保持其自身的化学稳定性, 而不与对摩金属发生化学作用。当摩擦较为剧烈时聚四氟乙烯能与金属相互作用生成金属氟化物, 金属表面上金属氟化物的含量随摩擦条件变得苛刻而增大。

2. 在苛刻的摩擦条件下(如在MM-200上的摩擦试验)由于摩擦发热使得表面温度升高, 表面间的机械应力可能造成聚四氟乙烯的机械化学降解和金属表面的擦伤而露出新鲜表面, 从而促进金属氟化物的生成。对摩金属的化学活性、机械强度以及所处的环境对聚四氟乙烯-金属的相互作用有明显的影响。

致 谢

本工作承蒙本所测试中心电子能谱实验室的齐尚奎、陈正石和蒋志诚同志协助进行XPS测试, 特此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Makinson, K. Rachel and Tabor, D., *Proc. Roy. Soc.*, **A281** (1964), 49.
- [2] Ludema, K. C. and Rhee, S. H., *Wear*, **46** (1978), 231.
- [3] Derjaguin, B. V., *Zhur. Tekk. Fiz.*, **24** (1954), 1354.
- [4] Brainard, William A. and Buckley, Donald H., *Wear*, **26** (1973), 75.
- [5] Salaneck, W. R., Paton, A. and Clark, D. T., *J. Appl. Phys.*, **47** (1974) 1, 144.
- [6] Cadman, P. and Gassedge, G. M., *Wear*, **54** (1979), 211.
- [7] 中国科学院兰州化学物理研究所固体抗摩材料编写组, 固体抗摩材料, 科学出版社, 1973, 172.
- [8] Richardson, M. O. W. and Pascoe, M. W., *Advances in Polymer Friction and Wear*, Ed. L. H. Lee, Plenum Press, New York, 1974, 230.