复合材料学报 第23卷 第4期 8月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 4 August 2006

文章编号: 1000-3851(2006)04-0024-05

质子注入对二硫化钼/聚芳醚砜复合材料摩擦学行为的影响

裴先强[1,2], 王齐华[*1], 刘维民[1]
(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 研究了质子注入对二硫化钼/聚芳醚砜(MoS_2/PES-C)复合材料摩擦学行为的影响, 并用红外光谱和X射线光电子能谱研究了质子注入引起的复合材料结构变化。结果表明, 质子注入导致MoS_2/PES-C复合材料中基体PES-C的部分降解, 并最终在复合材料表面层形成一种富碳结构, 质子注入过程中填料MoS_2没有发生明显的化学变化。摩擦磨损实验表明, 质子注入能够提高其耐磨性, 尤其剂量达到1.25×10^{16} ions/cm^{2}时, 其摩擦系数和磨损率同时降低。磨损机理分析表明, 质子注入后复合材料的磨损机理从未注入质子的粘着磨损和塑性变形转变为疲劳磨损。

关键词: 二硫化钼/聚芳醚砜(MoS_2/PES-C)复合材料; 质子注入; 摩擦磨损
中图分类号: TB333 **文献标识码**: A

Effects of proton implantation on the tribological behavior of MoS_2/PES-C composites

PEI Xianqiang[1,2], WANG Qihua[*1], LIU Weimin[1]
(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The effects of proton implantation on the tribological behavior of MoS_2/PES-C composites were studied. The structural changes of the composites caused by the proton implantation were studied by using infrared spectra and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that part of PES-C degrades after proton implantation, and a carbon-rich structure forms on the surface of the composites, whereas there are no obvious chemical changes for MoS_2 during the implantation process. The friction and wear tests reveal that the wear-resistance of the composites could be improved by proton implantation. Especially when the dose reaches 1.25×10^{16} ions/cm^2, its friction coefficient and wear rate decrease simultaneously. The wear mechanism changes from adhesive wear and plastic deformation for the un-implanted composites to fatigue wear for the implanted ones.

Keywords: MoS_2/PES-C composites; proton implantation; friction and wear

聚芳醚砜(PES-C)是一种新型的工程塑料, 具有突出的机械强度, 可用于航空、航天及电子工业领域, 并是制备高性能复合材料的理想选材。近年来, 以提高聚合物的摩擦磨损性能为目的的聚合物材料的填充改性成为一个研究热点[1-4]。二硫化钼(MoS_2)作为具有代表性的传统自润滑材料已广泛应用于多种聚合物材料的填充改性, 相关的研究和应用均取得了长足进展[5,6], 其中包括三元聚合物复合材料[7,8]。鉴于离子注入可能在聚合物表面形成一种富碳结构[9-11], 本文作者制备了二硫化钼/聚芳醚砜复合材料, 并对其进行质子注入, 以期在复合材料表面引入富碳结构, 形成三元聚合物复合材料, 并考察了质子注入对其摩擦学行为的影响。

1 实验部分

1.1 材料

聚芳醚砜(PES-C)粉末: 中国科学院长春应用化学研究所徐州工程塑料厂生产; 二硫化钼

收稿日期: 2005-09-11; **收修改稿日期**: 2005-12-07
基金项目: 创新研究群体科学基金(50421502); 国家自然科学基金(50475128)
通讯作者: 王齐华, 研究员, 博士生导师. 研究方向: 聚合物及其复合材料摩擦学 E-mail: Wangqh@lzb.ac.cn.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(MoS_2)：上海胶体化工厂生产，过 200 目筛。将 PES-C 粉末和 MoS_2 粉末按质量比 85∶15 混合均匀，在模具中热压成型(340 ℃, 30 MPa)，然后加工成 30 mm ×7 mm ×6 mm 的长条状，质子注入前用砂纸打磨至表面粗糙度约 0.3 μm。质子注入在中国科学院近代物理研究所 200 kV 离子注入机上进行，注入能量为 110 keV，剂量分别为 0、1×10^{14}、5×10^{14}、2.5×10^{15}、1.25×10^{16} ions/cm^2。

1.2 实验方法

用 Nexus 870 红外光谱仪表征质子注入前后 MoS_2/PES-C 复合材料表面特征基团的变化。采用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪(Al K_α 为激发源，C_{1s} 284.8 eV 为内标)表征质子注入前后填料 MoS_2 的化学状态。摩擦磨损实验在 M-2000 磨损实验机上进行。实验条件为：滑动速度 0.432 m/s，载荷 100 N，滑行时间 90 min，对偶为 GCr15 钢环，由计算机自动检测摩擦力。实验结束后，用光学显微镜测量磨痕宽度，经换算得到磨损率。采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察质子注入前后二硫化钼/聚芳醚砜复合材料(MoS_2/PES-C)的磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 质子注入前后 MoS_2/PES-C 复合材料的 FTIR-ATR 分析

图 1 示出了质子注入前后，MoS_2/PES-C 复合材料的 FTIR-ATR 谱图。为了便于比较，同时给出了 PES-C 经过相同剂量质子注入后的 FTIR-ATR 谱图。可以看到复合材料中 PES-C 及 PES-C 位于 1770 cm^{-1} (νC=O)，1242 cm^{-1} (δ_{as} C—O—C)，1150 cm^{-1} (ν_sO=S=O) 和 1488 cm^{-1} (νC=C) 的特征吸收峰的强度明显减弱，表明复合材料中 PES-C 的分子结构在一定程度上被破坏[12-14]。此外，质子注入后，在 1600～1800 cm^{-1} 出现一宽的吸收峰，它相应于一种富碳结构的形成[13]，表明质子注入导致 MoS_2/PES-C 复合材料表面富碳结构的形成，从而也形成了 MoS_2/carbon-rich/PES-C 三元结构，这种三元结构的形成是改变该复合材料摩擦学行为的主要因素。

2.2 质子注入前后复合材料中填料 MoS_2 的 XPS 分析

图 2 分别给出了质子注入前后复合材料中元素 S 和 Mo 的 XPS 谱图。从图 2(a)可以看出，质子注入前复合材料中元素 S 的结合能主要位于 162.6 和 168.1 eV，分别对应于 MoS_2 和 SO_4^{2-} 中的 S；而图 2(b)中质子注入前 Mo 的结合能主要位于 229.6 和 232.6 eV，前者对应于 MoS_2 中的 Mo，后者则是 Mo^{6+}，可见在复合材料的热压制备过程中填料

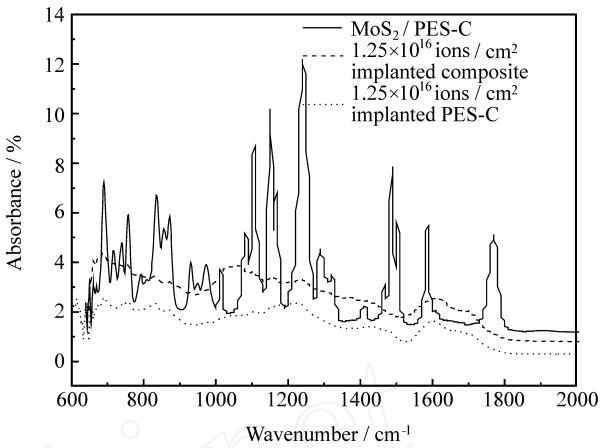

图 1 质子注入前后 MoS_2/PES-C 复合材料的 FTIR-ATR 谱图

Fig. 1 FTIR-ATR spectra of MoS_2/PES-C composites before and after proton implantation

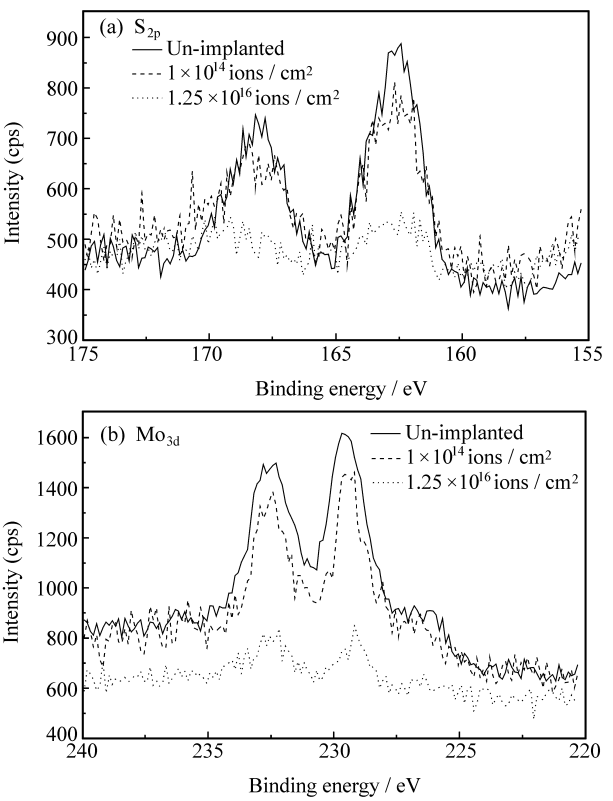

图 2 质子注入前后复合材料中元素 S 和 Mo 的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of S_{2p} and Mo_{3d} in the composites before and after proton implantation

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

MoS_2 发生了部分氧化。另外从图 2 还可看出，质子注入后 Mo 和 S 主峰的结合能位置并没有明显变化，只是谱峰的强度随着注入剂量增加有所降低，这表明质子注入没有引起填料 MoS_2 发生明显的化学变化，而谱峰强度的降低可能源于质子注入导致的表面富碳结构的形成掩盖了填料 MoS_2，从而使得检测到的表面的 MoS_2 量减少。与此同时，随着注入剂量的增大，复合材料表面的富碳结构含量也增加，后者是改变其摩擦学行为的主要原因。

2.3　质子注入前后 MoS_2/ PES- C 复合材料的摩擦学行为

图 3 是 MoS_2/ PES- C 复合材料的摩擦系数和磨损率随注入剂量的变化关系。可以看到在注入剂量达到 2.5×10^{15} ions/ cm^2 之前，复合材料的摩擦系数始终高于未注入样品，但随着注入剂量的增加有降低的趋势。然而当剂量达到最大值 1.25×10^{16} ions/ cm^2 时，摩擦系数明显减小，从未注入质子样品的 0.3198 降到 0.2358。

此外，磨损率的变化趋势则有所不同，随着注入剂量的增加，复合材料的磨损率呈现逐渐下降的趋势。未注入样品的磨损率为 1.49×10^{-5} mm^3/ Nm，而当剂量达到最大值 1.25×10^{16} ions/ cm^2 时，其磨损率下降到 0.41×10^{-5} mm^3/ Nm，下降了

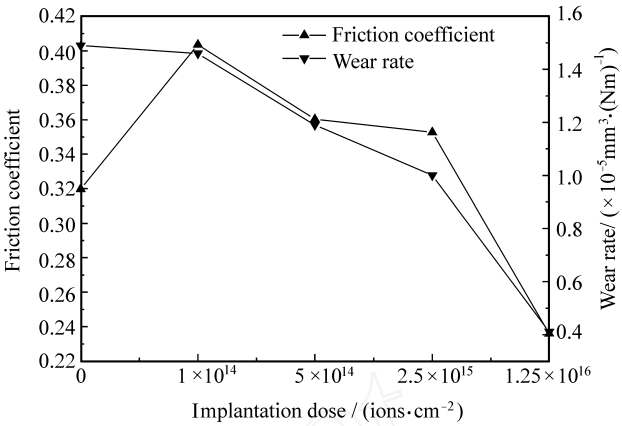

图 3　MoS_2/ PES- C 复合材料的摩擦系数和磨损率随注入剂量的变化关系

Fig. 3　Variation of the friction coefficient and wear rate of MoS_2/ PES- C composites with implantation doses

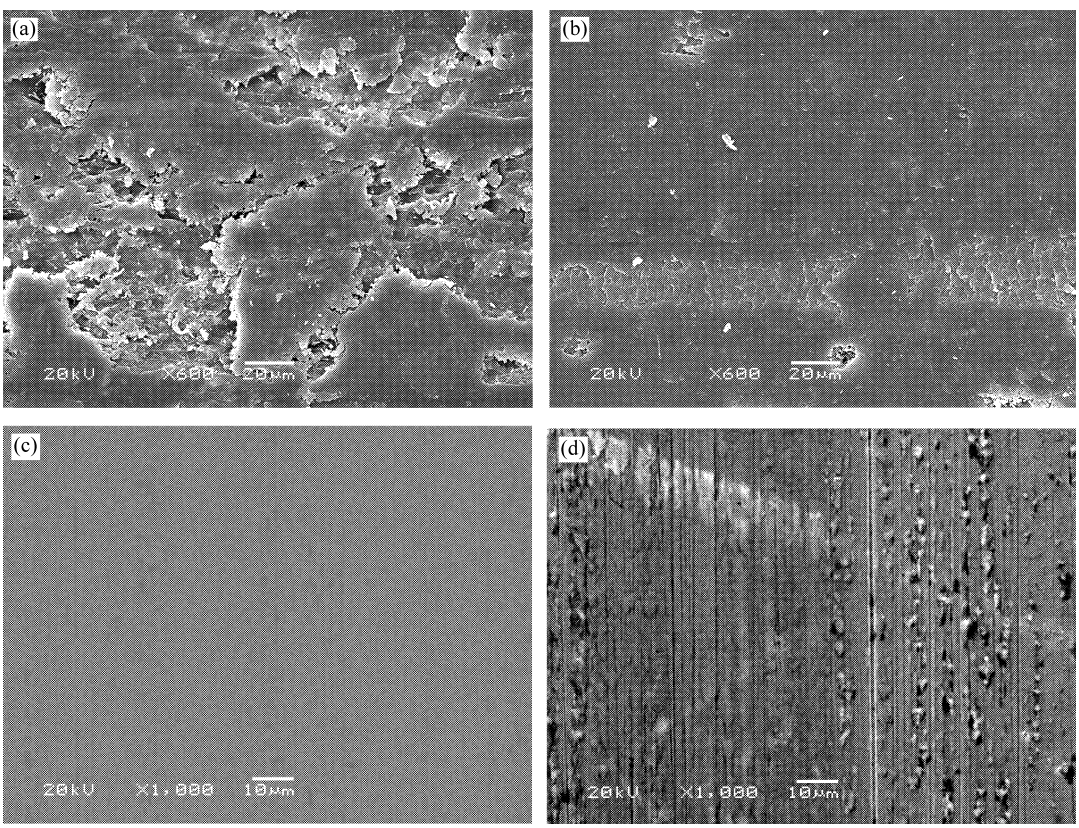

图 4　质子注入前后 MoS_2/ PES- C 复合材料的磨痕形貌及对偶上的转移膜形貌

Fig. 4　SEM morphologies of wear scar of MoS_2/ PES- C composites before and after proton implantation as well as the transfer films formed on the counterpart steel rings

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

72.5%。

2.4 摩擦磨损机理分析

如前所述，质子注入导致了 MoS_2/PES-C 复合材料中基体 PES-C 的部分降解，并最终在复合材料表面形成一种富碳结构，后者能够增大复合材料的硬度和基体的刚度，是改变复合材料摩擦学行为的主要因素。当注入剂量不超过 2.5×10^{15} ions/cm^2 时，复合材料硬度和刚度的增加起主要作用，它增大了对偶钢环上微凸体与复合材料表面的粘着和犁沟力，所以摩擦系数逐渐增大。而当剂量达到最大值 1.25×10^{16} ions/cm^2 时，富碳结构可能主要起润滑作用，并可能与填料 MoS_2 协同作用，所以摩擦系数最小。这种摩擦行为的变化可能是由于随着质子注入剂量的不同，所形成的富碳结构中碳的组成不同引起的。

图 4 是质子注入前后 MoS_2/PES-C 复合材料的磨痕形貌及对偶上的转移膜形貌。可以看到质子注入前磨痕比较粗糙，磨痕内存在大片的塑性变形层和微断裂(图 4(a))，这些塑性变形层是由粘着和剪切下来的磨屑反复挤压变形形成的。而质子注入后，磨痕变得相对光滑，仅存在少量微裂纹和疲劳的迹象(图 4(b))，这与其磨损率的变化是一致的。另外，从对偶钢环上转移膜的形貌可以看出，在未注入的复合材料对摩的钢环上几乎看不到转移膜(图 4(c))，而在注入后的复合材料对摩的钢环上形成了较为均匀连续的转移膜(图 4(d))，转移膜的形成避免了摩擦副的直接接触从而降低了磨损。

3 结 论

(1) 质子注入导致了 MoS_2/PES-C 复合材料中基体 PES-C 的部分降解，并最终在复合材料表面形成一种富碳结构，质子注入过程中填料 MoS_2 没有发生明显的化学变化，而富碳结构的形成是改变其摩擦学行为的主要因素。

(2) 质子注入后复合材料的磨损机理发生了变化。未注入样品的磨损机理主要是粘着磨损和塑性变形，而注入后主要表现为疲劳磨损。

参考文献：

[1] 纪秋龙，章明秋，容敏智，等. 纳米碳化硅填充环氧树脂复合材料的摩擦磨损特性 [J]. 复合材料学报，2004，21(6)：14-20.
Ji Qiulong, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Tribological properties of nanosized silicon carbide filled epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 14-20.

[2] 刘付胜聪，肖汉宁，李玉平，等. 纳米 SiO_2 对聚丙烯酸酯复合涂层在水润滑下摩擦学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2004，21(5)：42-47.
Liufu Shengcong, Xiao Hanning, Li Yuping, et al. Effect of nanometer SiO_2 particles on the friction and wear properties of polyacrylate coatings under water lubrication [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(5): 42-47.

[3] 黄 丽，杨 儒，郭江江，等. 微米和纳米 SiO_2 改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能 [J]. 复合材料学报，2004，21(4)：82-86.
Huang Li, Yang Ru, Guo Jiangjiang, et al. Friction and wear properties of PTFE-based composites filled with micron and nanometer SiO_2 particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 82-86.

[4] 林荣会，郗英欣，邵艳霞，等. 纳米铜改性酚醛树脂及其应用性能 [J]. 复合材料学报，2004，21 (6)：114-118.
Lin Ronghui, Xi Yingxin, Shao Yanxia, et al. Phenolic resin modified by nano-copper and its applied behaviors [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 114-118.

[5] 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.
Zhang Zhaozhu, Xue Qunji, Liu Weimin, et al. Study on friction and wear properties of metal sulfides and graphite filled PTFE composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16 (4): 58-63.

[6] 陈 战，王家序，郑小光，等. 聚四氟乙烯工程材料的摩擦磨损性能研究 [J]. 机械工程学报，2002，38(4):74-77.
Chen Zhan, Wang Jiaxu, Zheng Xiaoguang, et al. Study on friction and wear properties of PTFE [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2002, 38(4): 74-77.

[7] 朱 敏，张招柱，王 坤，等. 聚四氟乙烯和二硫化钼填充聚酰亚胺复合材料的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报，2004，24(6)：522-526.
Zhu Min, Zhang Zhaozhu, Wang Kun, et al. Study on the friction and wear properties of polyimide composites filled with polytetrafluoroethylene and MoS_2 [J]. Tribology, 2004, 24 (6): 522-526.

[8] 刘功德，李惠林. 聚丙烯和二硫化钼对超高分子量聚乙烯复合材料摩擦磨损性能的影响 [J]. 摩擦学学报，2004，24(1)：21-24.
Liu Gongde, Li Huilin. Effect of polypropylene and molybdenum disulfide on friction and wear behavior of ultra high molecular weight polyethylene [J]. Tribology, 2004, 24(1): 21-24.

[9] Tomohiro K, Aiko N, Masaya I. Structural and mechanical properties of amorphous-carbon films produced by high-fluence metallic ion implantation into polyimide [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 158/159: 399-403.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[10] Iwaki M, Watanabe H, Matsunaga M, et al. Synthesis of diamond-like carbon structure by Na-ion implantation in graphite and polyacetylene [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103/104: 370 - 374.

[11] De Bonis A, Bearzotti A, Marletta G. Structural modifications and electrical properties in ion-irradiated polyimide [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1999, 151(1/4): 101 - 108.

[12] Mishra R, Tripathy S P, Dwivedi K K, et al. Dose-dependent modification in makrofol-N and polyimide by proton irradiation [J]. Radiation Measurements, 2003, 36(1/6): 719 - 722.

[13] Guenther M, Gerlach G, Suchaneck G, et al. Ion-beam induced chemical and structural modification in polymers [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 158/159: 108 - 113.

[14] Abdel-Fattah A A, Abdel-Hamid H M, Radwan R M. Changes in the optical energy gap and ESR spectra of proton-irradiated unplasticized PVC copolymer and its possible use in radiation dosimetry [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 196(3/4): 279 - 285.

www.cnki.net

KEYWORDS FOR COMPOSITES

A: MATERIAL

aramid fibre
carbon fibre
carbon-carbon composites
ceramic fibre
ceramic-matrix composites
discontinuous reinforcement
fabrics/textiles
fibres
foams
glass fibres
glasses
honeycomb
hybrid
intermetallics
lamina/ply
laminates
layered structures
metal-matrix composites
moulding compounds
nano-structures
particle-reinforcement
plates
polymer(textile)fibre
polymer-matrix composites (PMCs)
preform
prepreg
recycling
resins
smart materials
strand
tape
thermoplastic resin
thermosetting resin
thin films
tow
3-dimensional reinforcement
wood
yarn

B: PROPERTY

adhesion
anisotropy
buckling
chemical properties
corrosion
creep
cure behaviour
damage tolerance
debonding
defects
delamination
directional orientation
elasticity
electrical properties
embrittlement
environmental degradation
fatigue
fibre/matrix bond
fracture
fracture toughness
fragmentation
hardness
high-temperature properties
impact behaviour
interface/interphase
internal friction/damping
magnetic properties
mechanical properties
microstructure
optical properties/techniques
physical properties
plastic deformation
porosity
residual/internal stress
rheological properties
strength
stress concentrations
stress relaxation
stress transfer
surface properties
thermal properties
thermomechanical
transverse cracking
vibration
wear
wettability

C: ANALYSIS

analytical modelling

(下转 40 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net