

DOI: 10.3901/JME.2022.13.175

# 基于分子动力学模拟的石墨烯/聚四氟乙烯复合材料两级抗磨机制研究\*

孙 魏 宋庆瑞 刘 焜 刘小君 叶家鑫  
(合肥工业大学机械工程学院 合肥 230009)

**摘要:** 为研究超耐磨石墨烯/聚四氟乙烯复合材料的抗磨机制,采用大气环境/干燥氩气摩擦试验、纳米压痕测试、黏附力测试方法研究表面力学性能对复合材料磨损行为的影响,通过分子动力学模拟研究摩擦界面中的分子相互作用和复合材料磨损行为的关联。实验结果显示,在大气环境中,石墨烯填料的使用降低了聚四氟乙烯 99.8%的磨损;而在干燥氩气中,复合材料的磨损率比大气环境中提高了约一个数量级。纳米压痕测试结果显示复合材料在大气环境下磨损后的表面硬度、弹性模量和黏附力比干燥氩气环境下的磨损表面分别高 43.4%、47.4%和 68.5%。水滴接触角和红外光谱测量结果显示大气环境磨损后的复合材料表面相比原始表面具有更强的极性相互作用。分子动力学模拟显示,强的极性相互作用提升了复合材料的力学性能和固体润滑膜的吸附性,它们共同作用降低复合材料磨损。研究结果揭示出两级减磨机制对石墨烯/聚四氟乙烯复合材料的低磨损行为的重要性,这对设计新型固体自润滑界面具有指导作用。

**关键词:** 摩擦; 磨损; 显微硬度; 分子动力学; 石墨烯

**中图分类号:** TH117

## Two-level Wear Reduction Mechanism and Molecular Dynamics Simulation for GR/PTFE Composites

SUN Wei SONG Qingrui LIU Kun LIU Xiaojun YE Jiaxin  
(School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

**Abstract:** To study the mechanisms of wear of graphene oxide-polytetrafluoroethylene (GR/PTFE) composites, the effects of surface mechanical properties and molecular interactions on the wear behaviour of composite are investigated by using environmental wear tests, nanoindentations, and adhesion force measurements. The mechanism of wear of composite is further studied by using molecular dynamics simulation for the frictional interface. Experimental results showed that the use of graphene filler reduces the wear of PTFE by 99.8% in the atmospheric environment. In dry argon, the wear rate of the composites is an order of magnitude higher than that in atmospheric environment. Nanoindentation tests suggested that the surface hardness, elastic modulus and adhesion force of the composite after wear in atmospheric environment are 43.4%, 47.4% and 68.5% higher than those of the worn surface in dry argon environment, respectively. The measurements of water contact angle and infrared spectroscopy showed that the composite surface after wear in atmospheric environment has stronger polar interaction than the original surface. Molecular dynamics simulations suggested that stronger polar interactions improved the mechanical properties of the composites and the adsorption of transfer films, and they synergistically reduce the wear of the composites.

**Key words:** friction; wear; microhardness; molecular dynamics; graphene

## 0 前言

工程表面采取的流体润滑通常需要使用油泵、

过滤器等附件,这使其在许多工程应用中受到限制。使用聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)作为摩擦副材料是一种可靠的固体润滑方案<sup>[1-2]</sup>。工程中通常使用铜粉或玻璃纤维填充的 PTFE 复合材料作自润滑摩擦副,其磨损率通常为  $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ <sup>[3-5]</sup>。在 2012 年, KANDANUR 等报

\* 国家自然科学基金(51875152, 51975174, 51875153)和中央高校基本科研业务费专项资金(JZ2021HGPA0062)资助项目。20210913 收到初稿, 20220312 收到修改稿

导了一种耐磨性极高的石墨烯/聚四氟乙烯 (GR/PTFE) 固体自润滑材料<sup>[6]</sup>, 其磨损率比 PTFE 要低 4 个数量级, 达到了  $10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。在 2021 年, SUN 等发现, 这一材料的耐磨行为与高分子复合材料的两级抗磨机制密切相关<sup>[7]</sup>。

固体力学观点认为, 填料对高分子材料耐磨性改善来自对力学性能的提升<sup>[8]</sup>。TANAKA 等对 PTFE 复合材料摩擦特性进行了系统的研究, 提出复合材料的抗磨机制主要依赖填料对界面载荷的承担, 层状结构的或机械性能差的填料并不能有效降低复合材料的磨损<sup>[5, 9]</sup>。BLANCHET 等通过力学建模的方式提出了载荷支撑理论<sup>[10-11]</sup>, 该理论认为减磨填料应当具有微米级尺寸来抵抗表面裂纹的扩展, 这被称为主要减磨机制。

表面力学的观点认为, 固体润滑膜的形成减少了高分子材料与金属硬对磨面的直接接触, 这减少了软材料的黏着磨损<sup>[12-13]</sup>。我国研究者宫德利、张招柱等较早提出过固体润滑膜对 PTFE 复合材料摩擦和磨损特性的重要影响<sup>[14-15]</sup>。采用纳米力学测试和分子动力学模拟, ONODERA 和 YE 等发现 PTFE 复合材料摩擦界面存在的极性相互作用有利于固体润滑膜的吸附性和内聚力增强<sup>[16-18]</sup>。同时, PTFE 复合材料表面的强吸附性的转移膜与界面的力化学现象有关<sup>[19]</sup>。在摩擦界面缺乏水汽和氧气时, 这一抗磨机制会发生失效<sup>[20-21]</sup>。这一由于极性固体润滑膜形成引起而的磨损降低, 通常称为第二级抗磨机制<sup>[22]</sup>。

第二级抗磨机制在近几年的固体润滑材料研究中受到广泛关注, 补充了经典的载荷支撑理论, 成为低磨损固体润滑材料设计的重要思路之一<sup>[23-25]</sup>。但另一方面, 虽然研究者普遍认同接触界面的分子间相互作用与两种抗磨机制有密切关联<sup>[26]</sup>, 使用纳米力学和分子动力学方法对两者关联性的研究仍鲜有报道。

氧化石墨烯具有和石墨烯类似的微观结构, 这说明其可能具有类似的载荷支撑性<sup>[27]</sup>。其表面具有大量极性基团, 这有利于固体润滑膜的形成<sup>[28]</sup>。因此, 我们怀疑氧化石墨烯填充的聚四氟乙烯 (GR/PTFE) 复合材料是一种兼具两级抗磨机制的固体自润滑材料。

为了研究 GR/PTFE 复合材料的两级抗磨机制。本文采用大气环境/干燥氩气摩擦试验研究环境水分和氧气对摩擦表面极性作用和材料磨损的影响; 利用纳米压痕测试、黏附力测试方法研究表面力学性能对高分子材料磨损特性的影响; 通过使用分子

动力学模拟 GR/PTFE 复合材料摩擦界面, 并对 GR/PTFE 复合材料的两级抗磨机制进行机理阐述和分析。

## 1 环境实验及模拟方法

### 1.1 实验材料制备

制备复合材料所用的 PTFE 树脂粉平均粒径约  $40 \mu\text{m}$  (Teflon PTFE 7C); 氧化石墨烯粉 (XF002-2) 片径约  $2.5 \mu\text{m}$ , 厚度约  $1 \text{ nm}$ , 购自江苏先丰纳米材料科技有限公司。将  $0.4 \text{ g}$  石墨烯和  $8 \text{ g}$  PTFE 粉混合后加入无水乙醇, 边超声边搅拌分散  $15 \text{ min}$ 。放入真空干燥箱中干燥  $12 \text{ h}$ , 随后以  $100 \text{ MPa}$  的压力压制块状样品。放入管式炉中以  $120 \text{ }^\circ\text{C/h}$  的升温速率加热至  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ , 后自然冷却。用数控铣床将烧结完成的复合材料加工成  $6.2 \times 6.2 \times 15 \text{ mm}^3$  的样品。如图 1 所示, GR/PTFE 复合材料的截面的 EDS 元素分布图证明石墨烯较好地分布在聚四氟乙烯基体中分散。制备完成后, 用排水法测试获得 PTFE 样品密度为  $2.21 \text{ g/cm}^3$ , GR/PTFE 密度为  $2.17 \text{ g/cm}^3$ 。

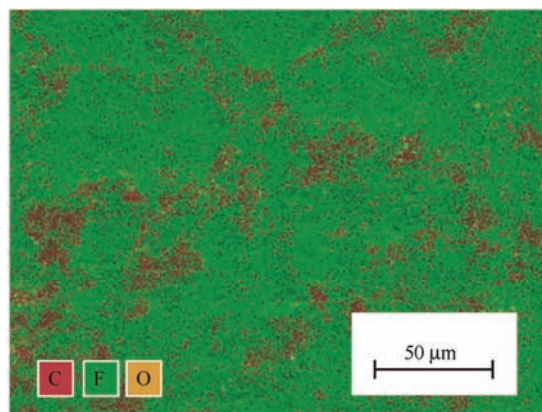


图 1 GR/PTFE 复合材料截面元素分布

### 1.2 磨损测试

利用定制的直线往复摩擦磨损试验机<sup>[29-30]</sup>对 PTFE 及 GR/PTFE 复合材料进行摩擦学性能研究。上层试样为 PTFE 或 GR/PTFE 复合材料, 下试样为  $50 \times 30 \times 3.0 \text{ mm}^3$  的 304 不锈钢, 如图 2 所示。大气环境的条件为: 温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 相对湿度 40%。干燥氩气环境下摩擦实验在布劳恩手套箱 (MBRAUN) 中进行, 条件设定为: 温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 水汽和氧气含量的浓度低于百万分之一。

摩擦实验条件为: 竖直加载力为  $250 \text{ N}$  (等效压强为  $6.5 \text{ MPa}$ ), 滑动速度为  $50 \text{ mm/s}$ , 往复行程为  $25 \text{ mm}$ 。摩擦试验进行到累计 500、1 000、2 000、5 000、…、200 000、300 000 次循环后中断并使用

分析天平(岛津 AUW120D/220D)称量上试样的重量变化(精度 $\pm 10 \mu\text{g}$ )。计算得到两次测量间的复合材料质量损失  $m_{\text{loss}}$ 。使用式(1)计算磨损率

$$k = \frac{m_{\text{loss}}}{\rho \times F_N \times d} \quad (1)$$

式中,  $F_N$  是垂直运动方向的竖直加载力;  $\rho$  为被测样品的密度;  $d$  是两次称重间的滑动距离。

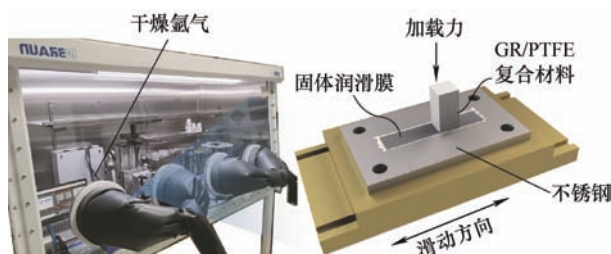


图2 直线往复摩擦试验设备和环境气氛控制手套箱

### 1.3 纳米力学测试及光谱学表征

为了研究表面力学性能对复合材料磨损表现的影响, 采用原子力显微镜(AFM, Bruker Nano Caliber<sup>TM</sup>)对纯 PTFE 和 GR/PTFE 复合材料的磨损前后的表面进行纳米力学测试。

纳米压痕测试使用的硅材质的锥探针, 探针尖端半径为 80 nm, 悬臂梁刚度为 42 N/m。从接触试样表面开始到最大载荷的加载时间为 5 s, 达到最大载荷后保持 10 s, 卸载时间为 0.5 s, 如图 3 所示(未遵从比例尺原则)。利用测量得到的力-位移曲线和硅片标定结果计算得到压入深度-载荷曲线, 使用 Oliver-Pharr 方法计算得到表面的弹性模量和显微硬度<sup>[31]</sup>。表面黏附力测试使用球形硅探针, 探针前端曲率直径为 20  $\mu\text{m}$ , 悬臂梁刚度为 2.3 N/m。从接触试样表面开始 1  $\mu\text{m/s}$  速度加载至最大载荷(4.6  $\mu\text{N}$ ), 保持 10 s 后以同样速度卸载如图 3 所示。利用测量得到的力-位移曲线得到脱离表面时的黏附力。每次力学测量完成后需要清洁探针, 所有展示的力学测量结果取 10 次独立测量结果的平均。

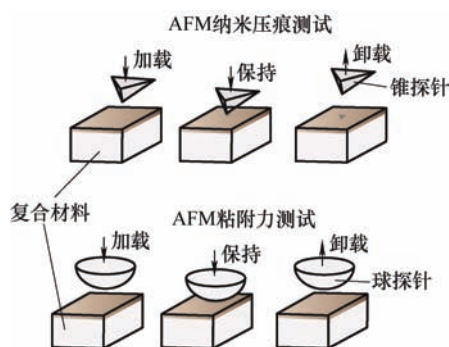


图3 纳米压痕测试和黏附力测试

为了研究复合材料摩擦表面极性的变化, 在 5 000、20 000、10 万和 30 万次循环后使用 SL200KS 接触角测量仪测试 1.5  $\mu\text{L}$  的水滴在复合材料摩擦表面停留 10 s 时的接触角。测量结果取 5 次不同位置干燥后测量结果的平均。利用傅里叶红外光谱(FT-IR, Thermo Nicolet 6700)分析了不锈钢表面上产生的固体润滑膜的化学组成。

### 1.4 分子动力学模拟

本文模拟的体系涉及高分子和金属表面的相互作用, 选择适用于该体系的 COMPASS II 势场对摩擦界面模型进行几何优化和动力学平衡。在获得分子动力学模拟软件 Materials Studio Forcite Module 授权下使用了势场的完整版。使用软件自带的 Visualizer 界面建立聚合度为 20 的 PTFE 分子和原子数 480 的石墨烯模型。使用 Amorphous Cell 模块构建了 3.7 nm $\times$  3.7 nm $\times$  4.0 nm 的纯 PTFE、GR/PTFE 复合材料和极性 GR/PTFE 润滑膜模型分别对应纯 PTFE 基体、GR/PTFE 基体、极性 GR/PTFE 润滑膜。其中极性 GR/PTFE 中的所有 PTFE 分子尾端被设置为羧酸基团。GR/PTFE 复合材料和润滑膜模型中的石墨烯质量分数设定为 10%。值得一提的是, 石墨烯分散性可能会影响计算得到得构型, 在使用 Amorphous Cell 模块构建复合材料模型时, 应使石墨烯不发生重叠, 以便观测片层的行为。选择构建铁原子层作为摩擦副模型的顶层和底层, 铁原子层尺寸为 3.7 nm $\times$  3.7 nm $\times$  0.9 nm, 纯 PTFE、GR/PTFE 和润滑膜作为中间层。

剪切层建立完成后, 对建立的摩擦界面模型进行几何优化, 能量收敛精度设置为  $10^{-7}$  kcal/mol。NPT 系综下的退火设置在 250~500 K 的温度范围内进行, 温度控制算法为 Nose-Hoover Langevin, 步长设置为 50 K, 压力控制算法为 Berendsen, 压力设置为 0.1 GPa。随后进行 200 ps 的 NPT 系综分子动力学平衡, 温度设置为室温 298 K, 压力设置为 0.11 GPa, 最终结构如图 4a~4c 所示。为获得摩

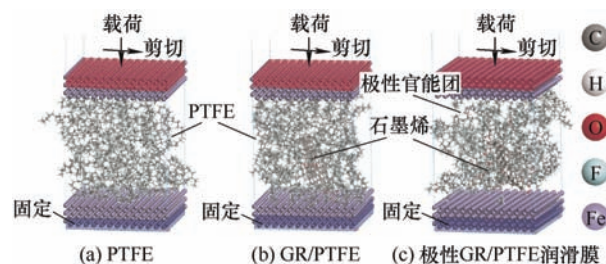


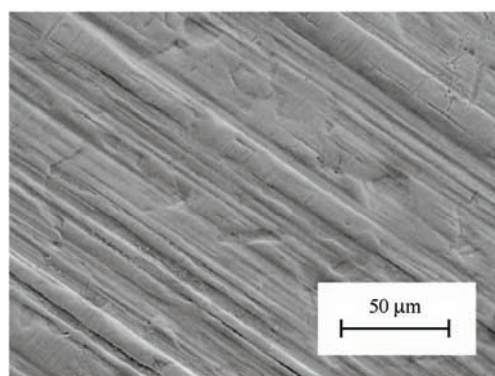
图4 PTFE、GR/PTFE 和极性 GR/PTFE 摩擦界面分子模型



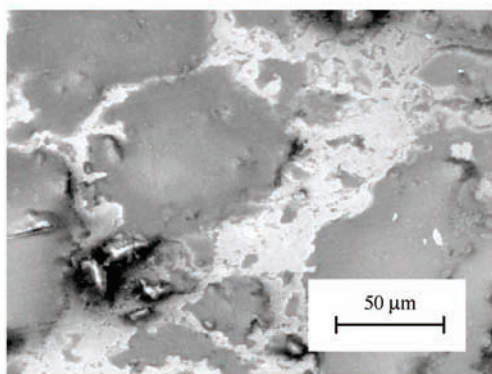
擦界面模型在剪切条件下的动态行为,赋予铁原子层 10 MPa 的正压力,0.01 nm/ps 的相对滑动速度,该体系在 NPT 系综下运行 600 ps,温度设置为 298 K,得到模型结构随时间变化的轨迹文件用于进行数据分析。

## 2 环境实验结果分析

在 2.5 km(5 万周期)摩擦测试后,纯 PTFE 在大气环境中的磨损体积为  $196 \text{ mm}^3$ ,干燥氩气环境中磨损体积为  $266 \text{ mm}^3$ 。同样摩擦测试条件下,GR/PTFE 复合材料在大气环境中的磨损体积仅为  $0.256 \text{ mm}^3$ ,是纯 PTFE 磨损体积的 0.13%。图 5a 显示,纯 PTFE 表面在往复滑动中具有了明显的黏着磨损,伴随着大量方向性的划痕的产生。而 GR/PTFE 复合材料的磨损表面并未大量出现具有方向性的划痕(图 5b),这说明石墨烯有效降低了复合材料的磨损。



(a) PTFE



(b) GR/PTFE

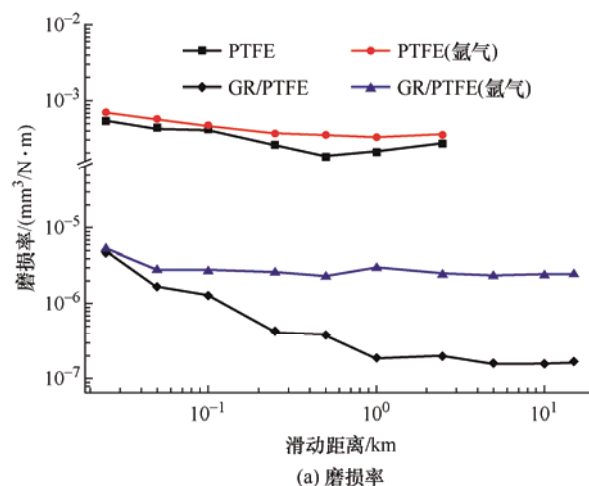
图5 PTFE 和 GR/PTFE 复合材料的磨损表面的扫描电镜图像

遗憾的是,这一优异的耐磨性能在干燥氩气中出现了明显的减弱,同样 2.5 km 的摩擦测试后,GR/PTFE 复合材料在干燥氩气中的磨损体积为  $2.27 \text{ mm}^3$ ,相比大气环境下的磨损体积提高了

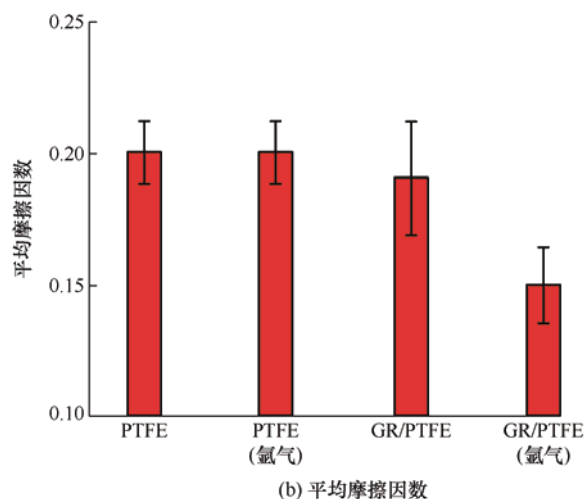
近 10 倍。

分析 PTFE 和 GR/PTFE 的磨损率变化发现,无论是大气环境还是干燥氩气环境,纯 PTFE 的磨损率几乎不随滑动距离的增加而改变,如图 6a 所示。而 GR/PTFE 在大气环境下的摩擦测试中,其磨损率随着滑动距离的增加而不断降低,从 25 m 的  $2.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  降低至 1 km 的  $1.81 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。另一方面,在干燥氩气中 GR/PTFE 的磨损率在 50 m 时达到  $3.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ ,之后不再发生明显变化。这说明 GR/PTFE 复合材料在大气环境中的低磨损与环境水汽和氧气参与的第二级抗磨机制有关。

如图 6b 所示,相比差异明显的磨损行为,各实验组的平均摩擦因数基本相同(约 0.20)。但干燥氩气环境下 GR/PTFE 复合材料的摩擦因数要明显低于其他组(约 0.16)。



(a) 磨损率



(b) 平均摩擦因数

图6 PTFE 和 GR/PTFE 复合材料的磨损率和平均摩擦因数

## 3 纳米力学及光谱学测试结果分析

接触界面发生的变形和黏附对于聚合物的摩擦

特性具有重要的影响, 它们受到表面粗糙度、硬度和表面力的影响<sup>[32-33]</sup>。图 7a 显示在 AFM 探针压入阶段施加 20  $\mu\text{N}$  载荷时, 纯 PTFE 的压入深度为 61.5 nm, GR/PTFE 的压入深度为 37.3 nm。这说明氧化石墨烯的加入提高了 PTFE 的机械性能。值得注意的是, 20  $\mu\text{N}$  载荷下磨损后的 GR/PTFE 表面压入深度仅为 16.8 nm, 这说明第二级抗磨机制形成了机械强度较高的固体润滑膜, 这提高了复合材料表面的力学强度。

图 7b 揭示了摩擦界面的表面极性变化。大气环境下的纯 PTFE 摩擦表面水滴接触角约  $109^\circ$ , 而 GR/PTFE 原始表面的水滴接触角约为  $96.3^\circ$ , 这说明石墨烯的填充增大了 PTFE 的表面极性。另一方面, 大气环境中 GR/PTFE 摩擦表面的水滴接触角随着滑动距离不断降低。15 km 滑动测试后, GR/PTFE 的表面水滴接触角达到了  $72.4^\circ$ , 表现出明显的亲水性。而干燥氩气中的 GR/PTFE 复合材料表面并没有随着滑动距离的增加出现明显的变化。据文献称, 大气环境下摩擦导致的 GR/PTFE 表面极性增强可能与 PTFE 力化学现象相关<sup>[34-35]</sup>。

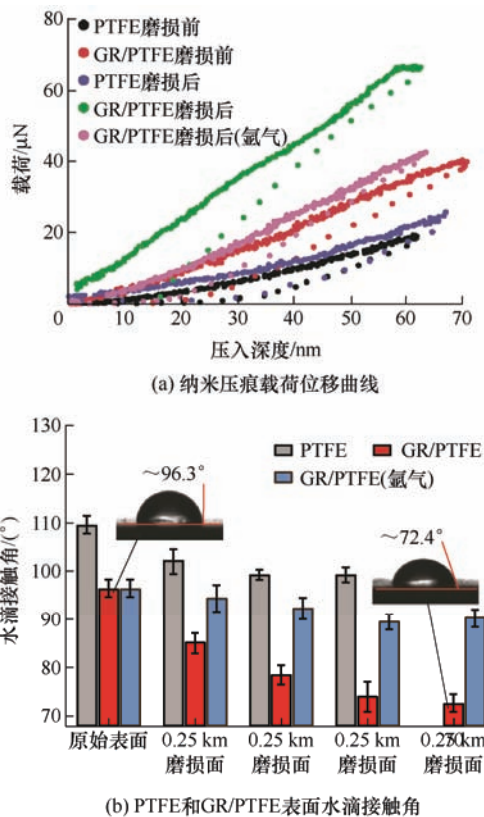


图 7 PTFE 和 GR/PTFE 表面的纳米压痕载荷位移曲线和水滴接触角

基于 Oliver-Pharr 方法, 分析纳米压痕载荷位移曲线后计算得到 PTFE 和 GR/PTFE 复合材料表面的显微硬度和弹性模量如图 8a 和 8b 所示。纯 PTFE

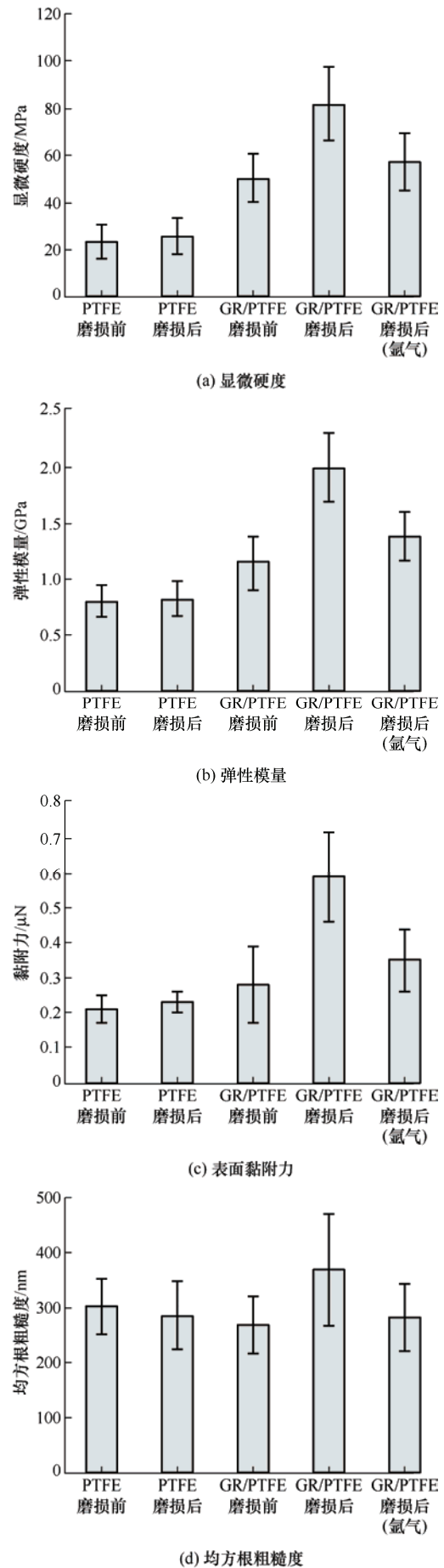


图 8 PTFE 和 GR/PTFE 复合材料表面力学性能

表面的显微硬度为 23.4 MPa, 弹性模量为 0.80 GPa, 在摩擦实验结束后几乎没有发生变化。GR/PTFE 复合材料表面显微硬度为 50.4 MPa, 弹性模量为 1.15 GPa, 这解释了 GR/PTFE 比纯 PTFE 更耐磨的原因。在大气环境下的摩擦结束后, GR/PTFE 复合材料表面显微硬度升高至 81.7 MPa, 弹性模量升高至 2.01 GPa。而在干燥氩气中其表面硬度仅略微升高 6.80 MPa, 弹性模量升高 0.14 GPa。这说明环境水汽和氧气的参与促进了摩擦诱导的复合材料磨损表面的力学性能的提升。

图 8c 显示出大气环境中 GR/PTFE 表面黏附性能在摩擦实验后也出现了明显的提升。纯 PTFE 表面对 AFM 探针的黏附力仅为 0.21  $\mu\text{N}$ , 在摩擦测试后其黏附性没有发生明显变化。石墨烯的加入仅微提升了 PTFE 的黏附性能。而在大气环境中的摩擦使复合材料表面的黏附力相比原始表面提升了约 150%, 达到了 0.59  $\mu\text{N}$ 。这一结果与液滴接触角测量结果一致, 说明大气中的滑动摩擦导致了 GR/PTFE 复合材料的黏附性提升。图 8d 显示各个被测表面的均方根粗糙度基本一致, 这说明粗糙度没有对固体表面黏附性测试有较大的影响<sup>[36]</sup>。

从表面力学的角度分析, 界面间黏附作用的一定程度提升增大了界面摩擦<sup>[8]</sup>。从固体力学的角度来看, 黏附性能的提升有利于高分子与石墨烯填料的结合和机械性能的提升, 这有利于复合材料耐磨性能的增强<sup>[37]</sup>。

为了分析大气环境中摩擦诱导的 GR/PTFE 表面极性和机械性能增强的原因, 对 GR/PTFE 固体润滑膜进行红外光谱分析。如图 9 所示, 在干燥氩气环境下, GR/PTFE 的固体润滑膜主要成分为聚四氟乙烯分子, 对应光谱中的 1 142  $\text{cm}^{-1}$  和 1 192  $\text{cm}^{-1}$ 。光谱中 1 725  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应石墨烯边缘的羰基官能团的伸缩振动, 1 618  $\text{cm}^{-1}$  处对应石墨烯骨架的伸缩振动。而大气环境下形成的固体润滑膜出现了新的羧酸酯基团(1 641  $\text{cm}^{-1}$ , 1 583  $\text{cm}^{-1}$  和 1 411  $\text{cm}^{-1}$ )。这说明界面应力导致了 PTFE 的裂解, 进一步与环境水和氧气发生了力化学反应生产极性基团<sup>[34]</sup>。力化学产生的极性基团倾向于与石墨烯边缘的极性基团发生较强的氢键相互作用或者与金属氧化物表面发生螯合<sup>[38]</sup>。这一方面提升了固体润滑膜的机械强度, 另一方面提高了固体润滑膜对金属表面的吸附作用。

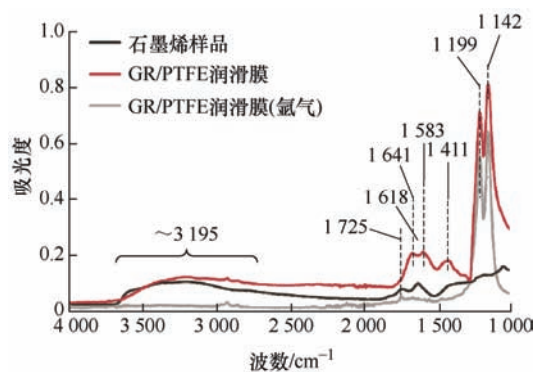


图 9 GR/PTFE 固体润滑膜的傅里叶红外光谱

## 4 分子动力学模拟结果分析

进一步通过分子动力学模拟对固体润滑材料的二级抗磨机制进行研究, 纯 PTFE、GR/PTFE 和极性 GR/PTFE 润滑膜与铁原子层摩擦的界面结构变化如图 10a~10c 所示。图 10a 显示 300 ps 时, 纯 PTFE 块体材料的中央出现了“颈缩”现象, 当模拟进行至 600 ps 阶段时, 纯 PTFE 的中央已经出现明显的断裂(游离分子链)。这是由于非极性的 PTFE 内部仅存在较弱的范德华相互作用, 这使得其抗剪切强度较弱。图 10b 显示, GR/PTFE 在 300 ps 剪切时仅出现了小幅度的变形, 没有出现明显的断裂趋势, 当模拟至 600 ps 时, 上层复合材料中未与石墨烯接触的 PTFE 已经发生了断裂, 而底部的石墨烯周围聚集了大量的 PTFE 分子, 并未发生明显的断裂。据分析, 石墨烯具有表面曲率和较强的机械性能, 这使得 PTFE 分子链可以与石墨烯缠结, 从而提高了复合材料的抗剪切性能。图 10c 显示, 300 ps 时极性 GR/PTFE 润滑膜保持了较为均匀的变形, 模拟至 600 ps 时各个区域均没有出现明显断裂。观察结构发现, 润滑膜中的极性分子间发生了较强的相互作用, 这进一步提高了 GR/PTFE 的机械性能。

图 11 为纯 PTFE、GR/PTFE 和极性 GR/PTFE 固体润滑膜的摩擦因数随模拟时间的变化。摩擦因数定义为模拟过程中铁原子层受到的切向力(摩擦力)和竖直方向力(载荷)的比值。纯 PTFE 的在前 100 ps 的摩擦因数较高, 约 0.17, 随着模拟时间增加, 摩擦因数逐渐降低至 0.14。类似的摩擦因数降低也出现在 GR/PTFE 的模拟过程中出现。但 GR/PTFE 的平均摩擦因数约为 0.10, 明显低于纯 PTFE, 这与实验结果相符。这说明石墨烯的添加可以一定程度上减少复合材料在惰性气体中的滑动摩擦。另一方面相比 GR/PTFE, 极性 GR/PTFE 润滑膜的摩擦因数略高, 约 0.13。这与符合实验结果和基于表面力



学的推测: 极性作用提升润滑膜结构稳定性的同时, 一定程度增大了界面摩擦因数。

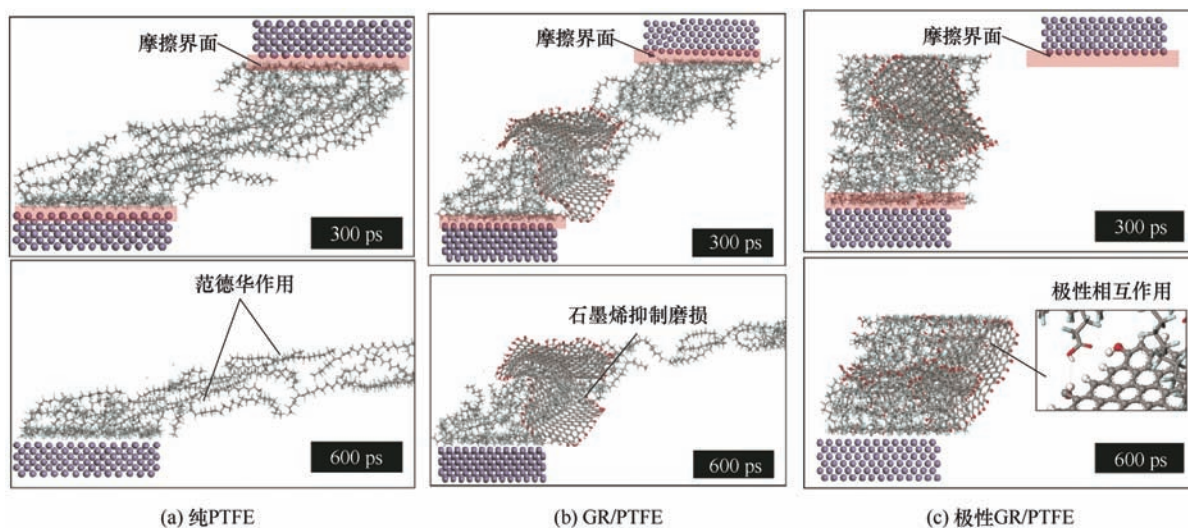
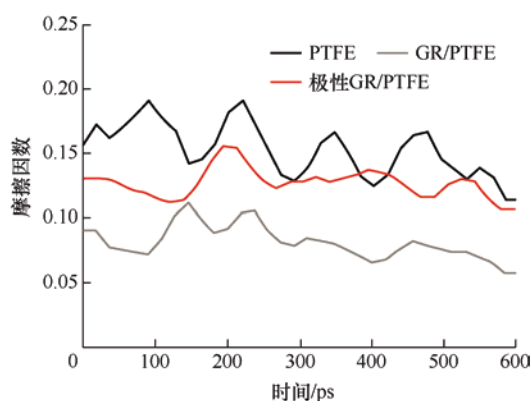


图 10 三种润滑膜摩擦界面模拟在 300 ps 和 600 ps 模拟快照



对 600 ps 的摩擦模型结构中的碳原子沿垂直运动方向进行浓度统计, 如图 12 所示。为方便进行比较, 碳原子相对底部铁原子的距离进行了归一化处理。如图 12a 所示, 在纯 PTFE 与铁原子接触处, 出现了高且窄的碳原子浓度分布(A<sub>1</sub>点), 这对应了图 12a 中摩擦界面密集的吸附层。该吸附层的厚度约 5 nm(B<sub>1</sub>点), 这之前文献中报导的吸附层厚度相近<sup>[34, 39]</sup>。相比纯 PTFE 模型, 图 12b 显示 GR/PTFE 的摩擦界面 A<sub>2</sub>点的碳原子相对浓度比 A<sub>1</sub>点低 34.2%, 而 B<sub>2</sub>至 C<sub>2</sub>点出现了较为连续的碳元素分布, 直到 C<sub>2</sub>处发生断裂。这对应图 10b 中石墨烯的对磨损的抑制。在引入极性相互作用后, 图 12c 显示, 极性 GR/PTFE 润滑膜的断裂发生在固体润滑膜的顶部附近。这说明极性化的 GR/PTFE 固体相比原始 GR/PTFE, 其抗剪切强度得到了进一步提升。这在分子模拟层面

揭示了, 极性相互作用的引入与 GR/PTFE 在大气环境下的第二级抗磨机制的密切关联。

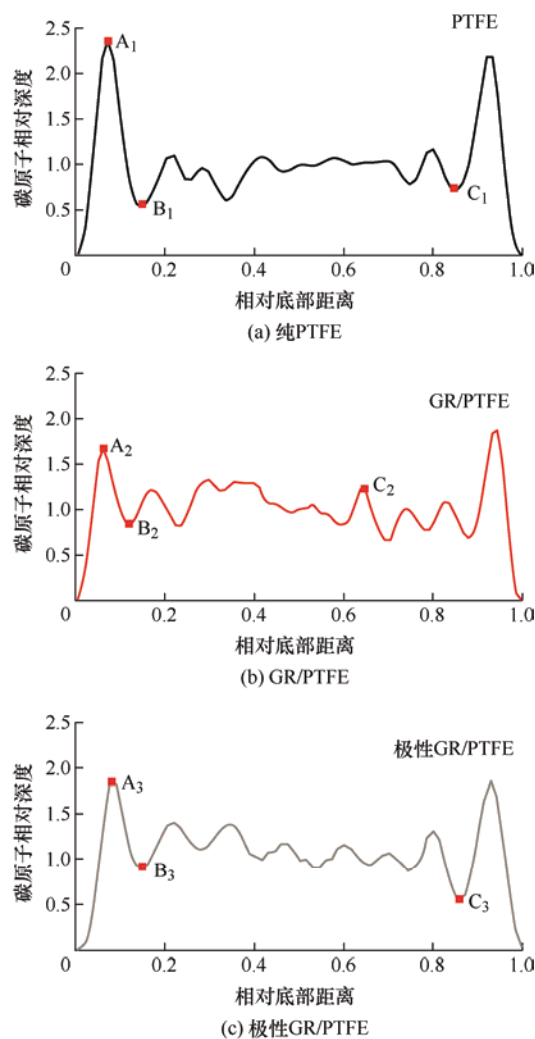


图 12 纯 PTFE、GR/PTFE 和极性 GR/PTFE 润滑膜摩擦界面 600 ps 时碳原子相对浓度分布

为进一步分析界面间相互作用强度,提取了摩擦界面铁原子与其他原子(碳、氟、氧)之间的径向分布函数,如图13所示。对三种材料而言,碳原子与铁原子的作用范围为 $3\text{ \AA}$ 之后( $E_1$ ),这说明两者只存在弱范德华相互作用。而纯PTFE、GR/PTFE和羧酸化的GR/PTFE中的氟原子和铁原子在 $2.7\text{ \AA}$ 附近出现较强的相互作用,说明铁和氟原子存在静电相互作用,这解释了图10中靠近铁原子的薄且强的吸附层。图13b显示GR/PTFE中的氧原子和铁原子的相互作用在 $6\text{ \AA}$ 以后( $E_2$ ),这说明铁原子表面的碳氟吸附层屏蔽了石墨烯的极性基团与铁原子的相互作用。图13c显示极性GR/PTFE中的氧原子在 $2.85\text{ \AA}$ 附近与铁原子发生强烈的相互作用( $E_3$ ),这说明了极性基团能帮助高分子链吸附在金属表面。

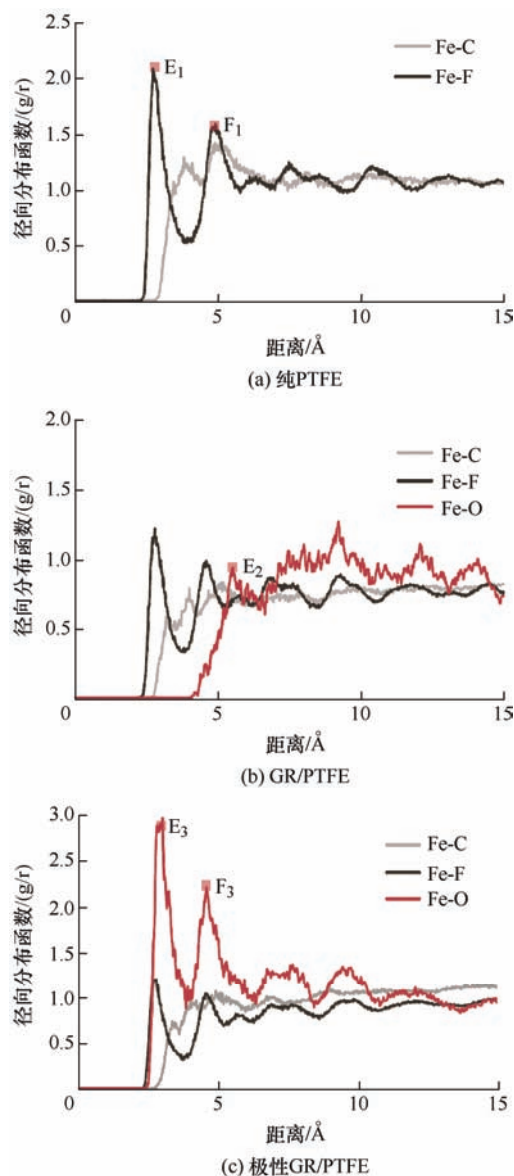


图13 纯PTFE、GR/PTFE和极性GR/PTFE润滑膜摩擦界面600 ps时原子的径向分布函数

另外,在 $F_3$ 点及其之后的Fe-O相互作用又出现3次较为明显的分布聚集。结合图9c分析,可能是石墨烯中的极性基团和碳氟分子链上的羧酸基团产生氢键相互作用导致局部的氧原子聚集。

## 5 结论

(1) 石墨烯/聚四氟乙烯复合材料在大气环境下具备两级抗磨机制,因此表现出优异的耐磨性能:主要抗磨机制是石墨烯填料在摩擦界面提供了强载荷支撑性;第二级抗磨机制是极性基团在摩擦界面的积累,从而导致复合材料表面和金属对磨面上产生了具有保护性的固体润滑膜。环境控制实验发现,由于缺乏水汽和氧气,石墨烯/聚四氟乙烯在干燥氩气中的磨损率比大气中的磨损率提高了近10倍。这说明,该摩擦副材料在大气环境下具有两级抗磨机制,即载荷支撑和极性固体润滑膜保护。极性润滑膜的形成对大气环境中的水汽和氧气有依赖性。

(2) 纳米压痕测试结果发现,石墨烯/聚四氟乙烯复合材料在大气环境中摩擦后,其表面显微硬度和弹性模量相比原始表面分别提高43.4%和47.4%。黏附力测试结果显示其表面黏附性也提升了68.5%。表面力学性能的提高增强了复合材料表面的耐磨性,这减弱了复合材料的塑性破坏。表面黏附性能的提升有助于固体润滑膜在对磨面上的形成,这减少了金属粗糙度对复合材料的黏着磨损。

(3) 分子模拟的结果显示,摩擦界面中的氧化石墨烯增强了固体的机械性能,因此提高了复合材料的耐磨表现。在石墨烯/聚四氟乙烯复合材料中,极性基团的存在提高了高分子基体的内聚力和对金属表面的吸附作用。这在原子层面上揭示了两级减磨的本质,建立了微观相互作用与宏观工程表面耐磨提升的联系,对于设计新型固体自润滑界面提供了理论参考和实践范例。

## 参 考 文 献

- [1] 陈战,王家序,郑小光. 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. Study on friction and wear properties of PTFE[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2002, 38(4): 74-77
- [2] 刘建,张永振,杜三明. 聚四氟乙烯编织复合材料摩擦温度与磨损特性[J]. 机械工程学报, 2012, 48(23): 90-94.  
LIU Jian, ZHANG Yongzhen, DU Sanming. Temperature and friction characteristics of PTFE braided composites[J].



- Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(23): 90-94.
- [3] 郭丰镐. 聚四氟乙烯的摩擦磨损特性[J]. 机械工程材料, 1981(4): 6-12.
- GUO Fenghao. Friction and wear characteristics of PTFE [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1981(4): 6-12.
- [4] 张招柱, 薛群基. 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[J]. 摩擦学学报, 1997, 17(1): 45-52.
- ZHANG Zhaozhu, XUE Qunji. Friction and wear of PTFE composites filled with several metal oxides under dry friction[J]. Tribology, 1997, 17(1): 45-52.
- [5] TANAKA K, KAWAKAMI S. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites[J]. Wear, 1982, 79(2): 221-234.
- [6] KANDANUR S S, RAFIEE M A, YAVARI F, et al. Suppression of wear in graphene polymer composites[J]. Carbon, 2012, 50(9): 3178-3183.
- [7] SUN W, LIU X, LIU K, et al. Mechanochemical functionality of graphene additives in ultralow wear polytetrafluoroethylene composites[J]. Carbon, 2021, 184: 312-321.
- [8] MYSHKIN N, KOVALEV A. Adhesion and surface forces in polymer tribology—A review[J]. Friction, 2018, 6(2): 143-155.
- [9] SUN W, LIU X, LIU K, et al. Ultralow wear PTFE composites filled with beryllia and germania particles [J]. Wear, 2020, 450-451: 203270.
- [10] BLANCHET T A, KENNEDY F E. Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites[J]. Wear, 1992, 153(1): 229-243.
- [11] BLANCHET T A. A model for polymer composite wear behavior including preferential load support and surface accumulation of filler particulates[J]. Tribology Transactions, 1995, 38(4): 821-828.
- [12] BAHADUR S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology[J]. Wear, 2000, 245(1): 92-99.
- [13] MYSHKIN N K, PETROKOVETS M I, KOVALEV A V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer[J]. Tribology International, 2005, 38(11-12): 910-921.
- [14] 宫德利, 薛群基. PTFE 基复合材料磨损机理的研究[J]. 摩擦学学报, 1989, 9(2): 88-94.
- GONG Deli, XUE Qunji. Study on wear mechanism of PTFE matrix composites[J]. Tribology, 1989, 9(2): 88-94.
- [15] ONODERA T, PARK M, SOUMA K, et al. Transfer-Film formation mechanism of polytetrafluoroethylene: A computational chemistry approach [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(20): 10464-10472.
- [16] ONODERA T, PARK M, SOUMA K, et al. Transfer-film formation mechanism of polytetrafluoroethylene: A computational chemistry approach[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(20): 10464-10472.
- [17] YE J, KHARE H S, BURRIS D L. Transfer film evolution and its role in promoting ultra-low wear of a PTFE nanocomposite [J]. Wear, 2013, 297(1-2): 1095-1102.
- [18] YE J, WEI J, ZENG J, et al. The interfacial gradient and its role in ultralow wear sliding[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(11): 6188-6196.
- [19] ONODERA T, KAWASAKI K, NAKAKAWAJI T, et al. Chemical reaction mechanism of polytetrafluoroethylene on aluminum surface under friction condition[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(10): 5390-5396.
- [20] KRICK B A, EWIN J J, BLACKMAN G S, et al. Environmental dependence of ultra-low wear behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE) and alumina composites suggests tribochemical mechanisms[J]. Tribology International, 2012, 51: 42-46.
- [21] PITENIS A A, EWIN J J, HARRIS K L, et al. In vacuo tribological behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE) and alumina nanocomposites: The importance of water for ultralow wear[J]. Tribology Letters, 2013, 53(1): 189-197.
- [22] SUN W, LIU X, LIU K, et al. Paradoxical filler size effect on composite wear: filler-matrix interaction and its tribochemical consequences[J]. Tribology Letters, 2020, 68(4): 131-140.
- [23] CHE Q, LI H, ZHANG L, et al. Role of carbon nanotubes on growth of a nanostructured double-deck tribofilm yielding excellent self-lubrication performance[J]. Carbon, 2020, 161: 445-455.
- [24] ALAM K I, BARATZ A, BURRIS D. Leveraging trace nanofillers to engineer ultra-low wear polymer surfaces[J]. Wear, 2021, 203965: 482-483.
- [25] SUN W, LIU X, SONG Q, et al. Mechanochemical effect of filler surface functionality on fluoropolymer tribology [J]. Macromolecules, 2021, 54(13): 6417-6429.
- [26] SAWYER W G, ARGIBAY N, BURRIS D L, et al. Mechanistic studies in friction and wear of bulk materials [J]. Annual Review of Materials Research, 2014, 44(1): 395-427.
- [27] 高源, 陈国华. 聚合物/石墨烯复合材料制备研究新进展

- 展及其产业化现状[J]. 高分子学报, 2014(10): 1314-1327.
- GAO Yuan, CHEN Guohua. New research progress and industrialization of polymer/graphene composites[J]. Journal of Polymer, 2014(10): 1314-1327.
- [28] 陈超, 段芳莉. 氧化石墨烯褶皱行为与结构的分子模拟研究[J]. 物理学报, 2020, 69(19): 193102.
- CHEN Chao, DUAN Fangli. Molecular simulation study on folding behavior and structure of graphene oxide[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69 (19): 193102.
- [29] BURRIS D L, SAWYER W G. Tribological sensitivity of PTFE/alumina nanocomposites to a range of traditional surface finishes[J]. Tribology Transactions, 2005, 48(2): 147-153.
- [30] KHARE H S, MOORE A C, HAIDAR D R, et al. Interrelated effects of temperature and environment on wear and tribochemistry of an ultralow wear PTFE composite[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(29): 16518-16527.
- [31] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. Journal of Materials Research, 2011, 19(1): 3-20.
- [32] HARRIS K L, PITENIS A A, SAWYER W G, et al. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films [J]. Macromolecules, 2015, 48(11): 3739-3745.
- [33] BROWN H. The adhesion between polymers[J]. Annual Review of Materials Science, 1991, 21(1): 463-489.
- [34] HARRIS K L, PITENIS A A, SAWYER W G, et al. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films[J]. Macromolecules, 2015, 48(11): 3739-3745.
- [35] YE J, WEI J, ZENG J, et al. Interfacial gradient and its role in ultralow wear sliding[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(11): 6188-6196.
- [36] FULLER K, TABOR D. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids[J]. Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences, 1975, 345(1642): 327-342.
- [37] KRICK B A, EWIN J J, MCCUMISKEY E J. Tribofilm formation and run-in behavior in ultra-low-wearing polytetrafluoroethylene (PTFE) and alumina nanocomposites[J]. Tribology Transactions, 2014, 57(6): 1058-1065.
- [38] KAJDAS C, HIRATSUKA K. Tribochemistry, tribocatalysis, and the negative-ion-radical action mechanism[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2009, 223(6): 827-848.
- [39] MAKINSON K R, TABOR D. The friction and transfer of polytetrafluoroethylene[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences, 1964, 281(1384): 49-61.
- 
- 作者简介: 孙巍, 男, 1996 年出生, 博士研究生。主要研究方向为纳米摩擦学和固体润滑材料设计。  
E-mail: sunwei@mail.hfut.edu.cn
- 叶家鑫(通信作者), 男, 1987 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为固体力学、精密仪器和新型复合材料设计。  
E-mail: yejx@hfut.edu.cn