

离子液体添加剂对硬脂酸钾固体润滑薄膜 摩擦磨损性能的影响

于波^{1,2}, 梁永民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, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用浸渍提拉方法在单晶硅片上制备硬脂酸钾以及添加离子液体的硬脂酸钾复合薄膜, 采用 DF-PM 型静动摩擦磨损试验机考察薄膜在低速滑动条件下的摩擦磨损性能. 采用扫描电子显微镜和 X 射线能量散射谱仪观察分析薄膜及其偶件表面的磨损形貌及典型元素面分布. 结果表明: 在相对低速滑动条件下, 在羟基化硅基底上制备的复合薄膜的摩擦磨损性能优于硬脂酸钾薄膜; 在载荷为 1.0 N 条件下, 含离子液体质量分数 40.0% 的复合薄膜的耐磨寿命超过 5 000 次, 而硬脂酸钾薄膜仅为 100 次左右; 随着复合薄膜中离子液体含量增加, 复合薄膜更容易在偶件钢球表面形成有效转移薄膜, 使复合薄膜摩擦磨损性能得以提高.

关键词: 离子液体; 硬脂酸钾薄膜; 复合薄膜; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2007)02-0112-04

目前微型机械润滑技术的滞后在很大程度上限制了微型机械的应用, 常规的固体润滑方法已无法适应现代技术要求. 因此各种不同润滑方法, 如 LB 膜、自组装膜以及聚合物膜等被广泛用于解决微型尺寸的摩擦润滑问题, 具有纳米厚度的润滑薄膜对纳微米装置的防护具有重要意义^[1-6].

脂肪酸及其盐类在摩擦学领域得到了较多研究, 硬脂酸钾固体润滑薄膜具有优异的摩擦学特性^[7,8]. 离子液体具有优异的理化性能, 作为润滑油和固体润滑薄膜使用, 可以降低多种偶件的摩擦系数^[9,10], 在高技术领域具有潜在的应用价值. 将离子液体用于润滑添加剂的相关报道较少^[11]. 将离子液体掺杂到硬脂酸钾薄膜中, 能够显著增加滑动摩擦过程中薄膜的稳定性和耐磨性. 为了尝试发展解决微型机械磨损问题的新途径, 本文采用离子液体 1-烯丙基-3-己基咪唑六氟磷酸盐作为添加剂, 考察了硬脂酸钾复合离子液体薄膜的摩擦磨损性能.

1 实验部分

1.1 复合薄膜的制备及其表征

无水乙醇为分析纯试剂, 硬脂酸钾采用硬脂酸

和氢氧化钾反应制得. 离子液体 1-烯丙基-3-己基咪唑六氟磷酸盐采用文献[12]方法合成.

将单晶硅片(N[100])置于 Piranha 溶液(体积比为 7:3 的浓硫酸/30%过氧化氢)中, 在 90 ° 下浸泡 2 h 得到羟基化表面^[13].

将不同含量的离子液体和硬脂酸钾溶于 60 无水乙醇配制成 5.0 g/L 的溶液(离子液体的质量分数分别为 1.0%、5.0%、10.0% 和 40.0%). 采用浸渍提拉方法控制垂直提拉速度为 42.4 cm/min, 将羟基化单晶硅片从上述溶液中拉出, 然后在 90 ° 下热处理 3 h.

在 Gaertner model L116C 型椭圆偏光仪上测得薄膜厚度约 12 ± 1 nm, 采用 He-Ne 激光光源($\lambda = 632.8$ nm), 掠射角为 70 °.

1.2 复合薄膜的摩擦磨损性能评价

采用 DF-PM 型静动摩擦磨损试验机(日本协和株式会社产)评价薄膜在低速滑动条件下的摩擦磨损性能. 接触形式为球面点接触, 运动形式为单向滑动, 滑动速度为 160 mm/min, 行程为 7 mm, 法向载荷为 0.5~3.0 N. 偶件采用 $\phi 3$ mm 的 GCr15 (A IS52100) 钢球, 试验环境为大气中、室温、相对

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20533080); 国家自然科学基金委创新研究群体科学基金资助项目(50421502); 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2007CB607601); 中科院“百人计划”课题资助.

收稿日期: 2006-08-09; 修回日期: 2006-10-30; 联系人刘维民, e-mail: wmliu@lzh.ac.cn

作者简介: 刘维民, 男, 1962年生, 博士, 研究员, 博士生导师, 目前主要从事材料摩擦磨损及摩擦化学研究.

湿度 $RH = 40\% \sim 60\%$. 采用 EPMA-810 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能量散射谱仪 (EDS) 观察薄膜及其偶件 GCr15 钢球的磨损表面状况.

2 结果与分析

图 1 给出了在低速滑动条件下 (法向载荷为

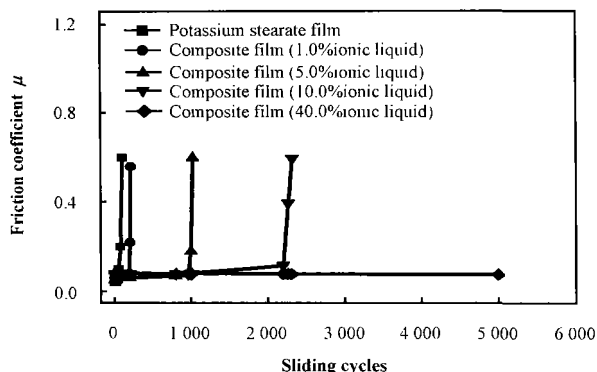


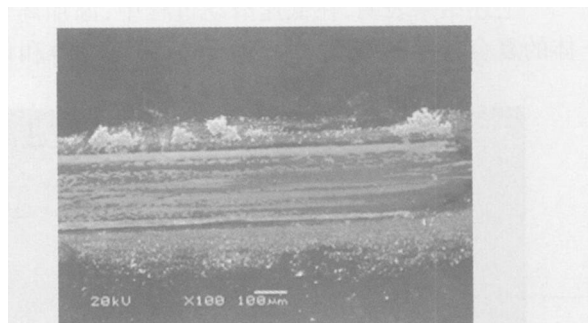
Fig 1 Friction coefficient as a function of sliding cycles with lubrication of potassium stearate film and composite films containing various concentrations of ionic liquid

图 1 硬脂酸钾薄膜和含离子液体的复合薄膜摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线

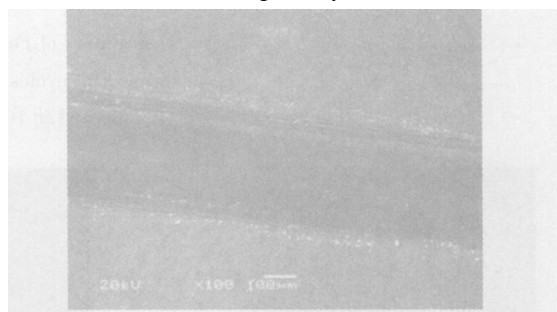
1.0 N), 复合薄膜中离子液体含量对其摩擦磨损性能的影响. 可以看出, 钢球在不同质量分数的离子液体的复合薄膜上滑动时摩擦系数较小, 薄膜失效前摩擦系数均未超过 0.10. 其中, 不含离子液体的硬脂酸钾润滑薄膜的耐磨寿命最短, 约 100 次. 随着离子液体含量增大, 复合薄膜的耐磨寿命逐渐增加. 当离子液体含量达到 40.0% 时, 复合薄膜的耐磨寿命超过 5 000 次.

图 2 给出了载荷 1.0 N 下, 硬脂酸钾薄膜和含 40.0% 离子液体复合薄膜及其偶件 GCr15 钢球磨损表面形貌 SEM 照片. 可以看出, GCr15 钢球经 100 次单向滑动后, 硬脂酸钾薄膜表面磨斑及其周围存在大量磨屑, 且磨斑处的犁沟清晰可见. 很明显, 在滑动摩擦过程中硬脂酸钾薄膜很快失效, 从而使基底硅片发生剧烈磨损. 而含离子液体的复合薄膜在经历 5 000 次单向滑动后, 薄膜表面的磨损较轻微, 未发现严重的犁沟.

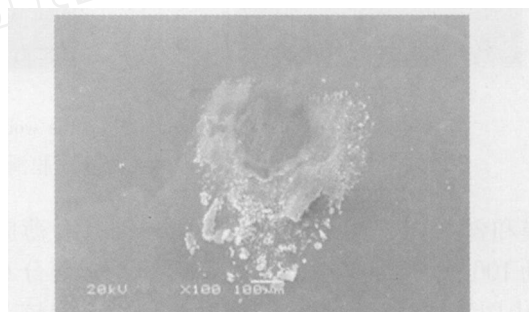
在硬脂酸钾薄膜表面滑动 100 次后, GCr15 钢球表面的磨斑直径超过 100 μm , 且磨斑周围存在大量磨屑, 堆积成不规则形状. 在含离子液体复合薄膜表面滑动 5 000 次后, GCr15 钢球表面的磨斑直径约 100 μm , 且磨斑边缘很模糊, 周围也有磨屑堆积. 推



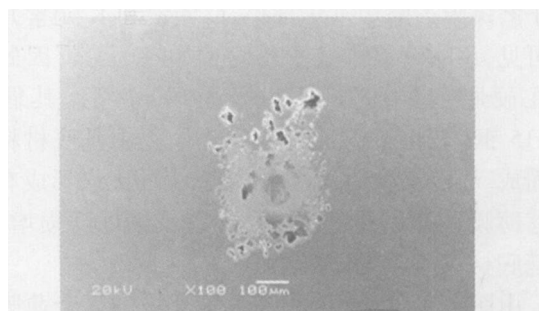
(a) Potassium stearate film (sliding 100 cycles)



(b) Composite film doped with ionic liquid (sliding 5 000 cycles)



(c) Steel ball sliding 100 cycles on potassium stearate film



(d) Steel ball sliding 5 000 cycles on composite film

Fig 2 SEM morphology of the wear tracks of potassium stearate film, composite film doped with ionic liquid and the corresponding steel balls

图 2 硬脂酸钾薄膜和含离子液体的复合薄膜及其偶件钢球的磨损表面形貌 SEM 照片

测可能在滑动过程中磨斑处形成了有效转移薄膜.

上述结果表明,在低速滑动过程中,添加离子液体的复合薄膜较硬脂酸钾薄膜对基底材料和偶件

GCr15钢球可以起到更好的保护作用。

图 3和图 4分别给出了 GCr15钢球在硬脂酸钾

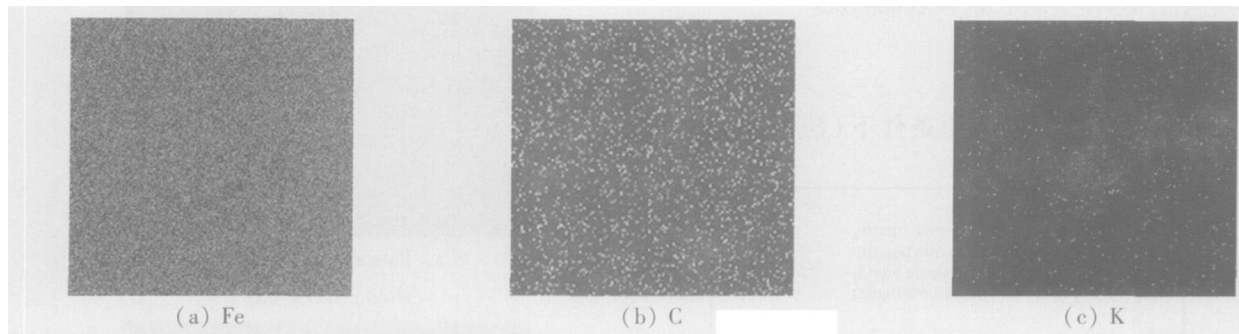


Fig 3 Distribution of Fe, C and K on the worn steel ball after sliding 100 cycles against potassium stearate film

Fig 3 在硬脂酸钾薄膜上滑动 100次后偶件 GCr15钢球磨斑处 EDS分析结果

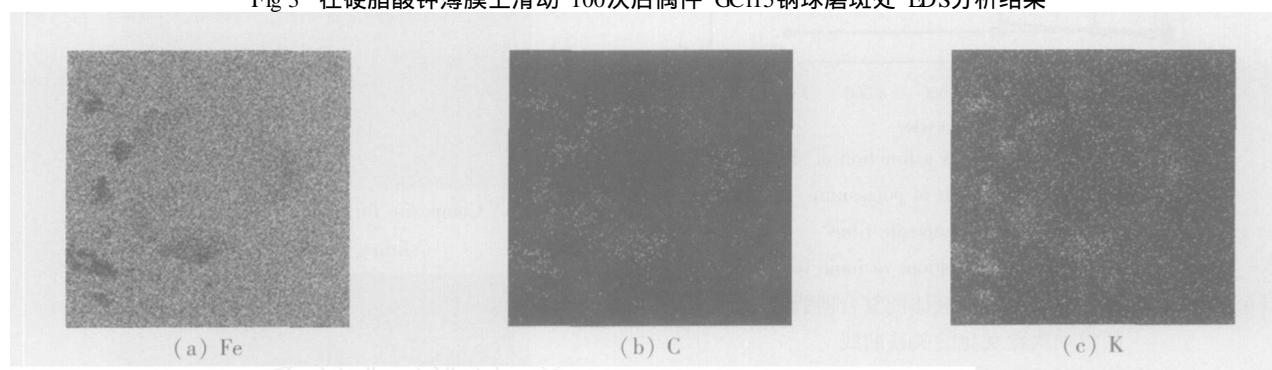


Fig 4 Distribution of Fe, C and K on the worn steel ball after sliding 5 000 cycles against composite film

Fig 4 含离子液体的复合薄膜滑动 5 000次后 GCr15钢球磨斑处 EDS分析结果

薄膜和含 40.0%离子液体的硬脂酸钾复合薄膜上滑动 100次和 5 000次后,磨斑处的元素面分布结果.由图 3(a)可以看出,钢球磨斑表面出现较薄覆盖层,表明磨斑外的磨屑覆盖层掩盖了 Fe元素,对应于磨斑附近磨屑富集部位,C元素和 K元素几乎不可见,说明磨屑中几乎不含 C和 K元素.因此推断在硬脂酸钾薄膜表面滑动 100次后,其偶件 GCr15钢球表面磨斑周围的磨屑主要由基底材料磨损而成.在滑动摩擦过程中,钢球表面无法形成有效转移薄膜,硬脂酸钾薄膜很快失效,钢球磨损增大,在基底材料上产生了犁沟.

由图 4可以看出,在含离子液体的复合薄膜上滑动 5 000次后,钢球磨损表面磨斑周围存在明显的覆盖层,表明其磨屑中富含 C和 K元素,同时磨斑处还有 K元素富集.显然,磨斑及周围磨屑中大量 C和 K元素来源于复合薄膜.可以推测,离子液体能够促使复合薄膜中硬脂酸钾向偶件 GCr15钢球发生转移而形成有效转移薄膜,更好地隔离两摩擦副的直接接触,因此具有更长的耐磨寿命.这是由于离子液体增强了钢球与表面转移薄膜的结合力,

同时也增强了复合薄膜与基底材料的结合力,使得滑动摩擦过程变为薄膜与薄膜的对磨过程,从而表现出较好的摩擦磨损性能.

3 结论

a 以 GCr15钢球作为偶件条件下,掺杂离子液体可以改善硬脂酸钾薄膜的摩擦磨损性能.

b 在相对较低滑动速度(160 mm/m in)下,随着离子液体含量增加,复合薄膜的摩擦磨损性能逐渐增强.

c 在滑动摩擦过程中,复合薄膜容易在 GCr15钢表面形成有效转移薄膜.

致谢:周峰、刘刚博士对本文提出有益建议,王博老师协助分析测试,在此一并致谢.

参考文献:

- [1] Tsukruk V V. Molecular lubricants and glues for micro- and nano-devices[J]. Advanced Materials, 2001, 13: 95-108.
- [2] Komvopoulos K. Surface engineering and microtribology for micro-electromechanical systems[J]. Wear, 1996, 200: 305-327.
- [3] Walman R J. Computer modeling study of the interactions of zdo1

- with amorphous carbon surface[J]. *Langmuir*, 1999, 15: 6 470-6 483.
- [4] Liu W M, Zhou F, Yu L G, *et al* Preparation and tribological investigation of thin silicone films[J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17: 2 357-2 362.
- [5] 邓昭, 饶文琦, 任天辉, 等. 机电系统的微观摩擦学研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2001, 21 (6): 494-498.
Deng Z, Rao W Q, Ren T H, *et al* Progress of micro-tribology on micro-electromechanical systems[J]. *Tribology*, 2001, 21 (6): 494-498.
- [6] Uman A. Formation and structure of self-assembled monolayers [J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96: 1 533-1 564.
- [7] 张军, 薛群基. Langmuir-Bloggett膜及其摩擦学行为[J]. *摩擦学学报*, 1992, 12 (2): 97-104.
Zhang J, Xue Q J. Langmuir-Bloggett film and its tribological behavior[J]. *Tribology*, 1992, 12 (2): 97-104.
- [8] 于波, 周峰, 王博, 等. 硬脂酸钾固体润滑薄膜的制备及其摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2006, 26 (5): 407-412.
Yu B, Zhou F, Wang B, *et al* Preparation and tribological behavior of potassium stearate films[J]. *Tribology*, 2006, 26 (5): 407-412.
- [9] Ye C F, Liu W M, Chen Y X, *et al* Room temperature ionic liquids: a kind of novel versatile lubricant[J]. *Chemical Communications*, 2001, 1: 2 244-2 245.
- [10] Yu B, Zhou F, Mu Z G, *et al* Tribological properties of ultrathin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces[J]. *Tribology International*, 2006, 39: 879-887.
- [11] 于波, 周峰, 牟宗刚, 等. 离子液体掺杂硅油薄膜的制备及其摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25 (1): 29-33.
Yu B, Zhou F, Mu Z G, *et al* Preparation and tribological behavior of silicone films doped with ionic liquid[J]. *Tribology*, 2005, 25 (1): 29-33.
- [12] Bonhote P, Dias A, Papageorgiou N, *et al* Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts [J]. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35: 1 168-1 178.
- [13] Schreiber F. Structure and growth of self-assembling monolayers [J]. *Progress in Surface Science*, 2000, 65: 151-256.

Effect of Ionic Liquid as Additive on the Tribological Performance of Potassium Stearate Films

YU Bo^{1,2}, LANG Yong-min¹, LU Wei-min¹

(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: Potassium stearate films doped with ionic liquid were prepared by dip-coating on hydroxyl silicon substrates. The tribological property of the composite films sliding against a GCr15 steel ball was investigated with dynamic static friction coefficient measurement apparatus in ball-on-plate configuration. The morphologies of the wear tracks of the various films and the counterparts were examined using a scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray analyzer attachment. It was found that the composite films on the hydroxyl-terminated silicon substrate showed better tribological properties than potassium stearate films under relative lower sliding velocity. At the load of 1.0 N, the composite potassium stearate film containing 40.0% wt ionic liquid slid 5 000 cycles without failure, while the pure potassium stearate film only lasted 100 cycles. Transfer film was more easily formed on the counterpart steel ball with increasing the concentration of ionic liquid in the composite film. As a result, the tribological performance of the composite film was improved.

Key words: ionic liquid, potassium stearate film, composite film, friction and wear behavior

Author: LU Wei-min, male, born in 1962, Ph. D., Research Professor, e-mail: wmlu@lzb.ac.cn