

Ag 掺杂 ZnO 体系中缺陷和电子转移对其高温摩擦学特性的影响研究

吕晋军, 徐 洮, 杨生荣, 周金芳, 齐尚奎, 薛群基

(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)

摘要: 考察了 Ag/ZnO 体系在退火处理后的物理和化学变化, 并同其用作金属/陶瓷摩擦副润滑剂时的摩擦-温度特性进行了关联。结果表明: 经 200 和 400 退火处理后, Ag 和 Zn 的结合能值均发生较大的化学位移; 而经 100 和 300 退火处理后 Ag 和 Zn 的化学状态无明显变化; 当 Ag 掺杂 ZnO 粉末用作 β -Sialon/高速钢摩擦副润滑剂时, 其摩擦-温度特性曲线在 200 和 400 均出现极小值。分析结果表明: Ag/ZnO 体系中的缺陷和电子转移与其摩擦-温度特性密切相关。

关键词: 掺杂氧化物; 摩擦-温度特性; 固体润滑剂; 缺陷; 电子转移

中图分类号: TG146.4⁺1

文章标识码: A

文章编号: 1004-0595(2001)06-0421-04

研制从室温到 800 范围内具有低而平稳摩擦系数的固体润滑剂一直是摩擦学的重要研究方向之一^[1]。Woydt 等^[2]提出了用氧化物解决高温润滑的方法。Gardos 等^[3]对具有非化学计量比的氧化物进行了研究, 发现当 O/Ti 比为 1.93~1.98 时, 具有金红石结构的 TiO₂ 可能是可与 MoS₂ 相媲美的优异固体润滑剂。Zabinski 等^[4]就氧空位对 ZnO 薄膜的高温摩擦学特性的影响进行了研究。总之, 非化学计量比氧化物作为高温固体润滑剂的研究已得到重视。

目前, 非化学计量比氧化物作为固体润滑剂的研究内容主要包括缺陷(一般为氧空位, 少数为阳离子空位)对晶面剪切的影响以及环境因素(温度、氧分压等)对缺陷的影响。但是, 针对杂质缺陷方面的研究尚未见报道。我们认为, 在非化学计量比氧化物中引入杂质不仅会对其缺陷产生影响, 而且也符合固体润滑剂复配的要求。基于此, 本文作者选择 Ag/ZnO 作为研究体系, 分别制备出 Ag 掺杂 ZnO 粉末和 Ag/ZnO 薄膜, 并试图通过摩擦磨损试验和机理分析, 从缺陷和电子转移的角度来解释其润滑机理。

1 实验部分

选择两种类型的 Ag/ZnO 体系进行研究。其中, 采用浸渍法制备不同掺杂比(Ag/Zn 原子比分别为

1.0%、2.5%、5.0%及 10.0%)的 Ag 掺杂 ZnO 粉末, 复合粉末用于进行摩擦磨损试验。利用真空蒸镀在多晶 ZnO 衬底上制备厚度为 100 nm 的 Ag 膜, 工作背压为 8×10^{-4} Pa。Ag 膜/ZnO 试样主要用于考察退火处理后的化学状态变化。Ag/ZnO 体系退火在 PE-7 TGA 热分析系统上进行。程序升温速率 10 , 分别在 100、200、300、400 及 500 氮气气氛下进行 1 h 的退火处理; 同时, 记录热失重随温度的变化情况。

在 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪上对经不同温度退火处理后的 Ag/ZnO 体系的化学状态进行研究。使用 Mg-K α 激发源, 以 C_{1s}(284.6 eV) 为内标, 通过能量为 29.35 eV。

摩擦磨损试验在 MG-200 型高温高速摩擦磨损试验机上进行, 摩擦副为 β -Sialon(球)/高速钢(盘), 试验条件为: 负荷 98 N, 速度 0.235 m/s。

2 结果与讨论

2.1 微结构分析和热稳定性

图 1 所示为不同掺杂量的 Ag/ZnO 复合粉末的 XRD 图谱。可以看出: 复合粉末中 Ag 均以单质状态存在, 其衍射峰强度也随掺杂量的增大而提高; 在低掺杂量下, Ag 的衍射峰峰宽较高掺杂量时的为大,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50023001)。

收稿日期: 2001-04-22; 修回日期: 2001-07-25/联系人吕晋军

作者简介: 吕晋军, 男, 1971 年生, 博士, 副研究员, 目前从事高温摩擦学、复合材料和表面改性研究



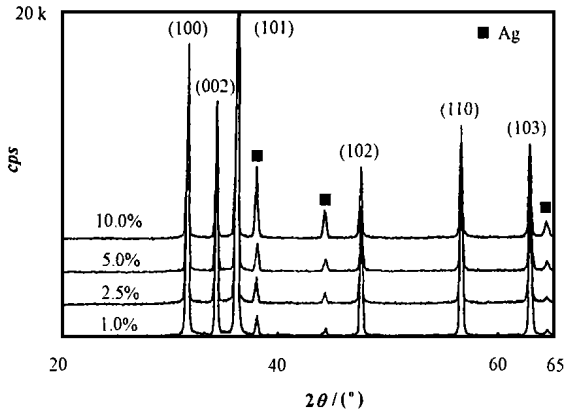


Fig 1 XRD patterns of Ag-doped ZnO powders with different Ag/Zn ratio

图 1 不同 Ag/Zn 比的 Ag 掺杂 ZnO 粉末的 XRD 图谱

表明在低掺杂量下, Ag 在复合粉末中为高度分散相; 当掺杂量提高时, 衍射峰锐化, Ag 在体系中的分散度降低

图 2 示出了 Ag/ZnO 体系的热失重 (TGA) 曲线

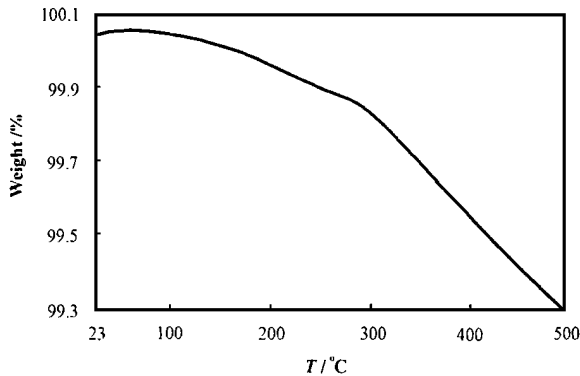


Fig 2 TGA curve of Ag/ZnO system in N₂ up to 500

图 2 Ag/ZnO 体系在氮气中的热失重曲线

线可见 Ag/ZnO 体系在 300 °C 以上的热失重速率明显高于 300 °C 前的热失重速率。由于蒸镀的特点, Ag 膜在 300 °C 以上的热失重行为表现为因蒸发而损失。结合图 3 可以看出: 经 500 °C 热处理后, 几乎检测不到 Ag。

2.2 退火对 Ag/ZnO 体系的化学状态的影响

图 3 所示为 Ag/ZnO 体系经不同退火温度处理后的 XPS 图谱。可见: 经过 100 °C 和 300 °C 退火处理后, Ag/ZnO 体系中 Ag 和 Zn 的结合能值未发生变化; 而经过 200 °C, 特别是 400 °C 退火处理后的 Ag/ZnO 体系中 Ag 和 Zn 的结合能值均发生了变化。以上结果表明, 在某些退火温度下 Ag/ZnO 体系发生了一定的化学变化。

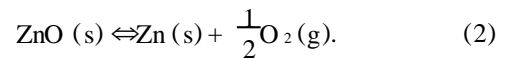
由图 3 还可见, 经 200 °C 和 400 °C 退火处理的 Ag/ZnO 体系中 Ag 和 Zn 的结合能值均发生了较大位移, 其结合能值均比其对应氧化物的高 (见表 1)。

根据 X 射线光电能谱的工作原理:

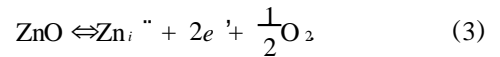
$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (1)$$

式中: $h\nu$ 为激发源能量, BE 为电子激发所在原子轨道的结合能, ϕ 为功函数, KE 为发射电子的动能测量值。因此, 就某一给定化合物而言, 俄歇参数 α (俄歇动能) 与光电子能量 BE 之和为定值。由表 1 可知, 所得的 XPS 分析结果是合理的。

某些非化学计量比氧化物 (阴离子空位型) 在高温或低氧分压条件下会发生如下反应:



该过程可以用 Kröger 和 Vink 符号表示为:



其中 $\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$ 代表一个处于间隙位置并带有两个“有效电荷”的 Zn 原子 (右上标 \bullet 代表一个正电荷, 而右下标 i 为间隙原子的缩写), e^- 为带负电的电子。该过程涉及 O 空位和间隙 Zn 的生成以及自由电子的产生。当 ZnO 发生上述反应时, 处于间隙位置的 Zn 改变了其本身固有的电荷分布情况, 对其结合能的左移将会有一定的贡献。但毕竟这种本征缺陷的数量较少, 因而不足以使得其结合能发生明显的位移。而当掺入杂质 Ag 后, 由于 Ag ($4d^{10}5s^1$) 与 Zn ($3d^{10}4s^2$) 的电子结构差异, 特别是 Ag 与氧可能的化学作用, 使上述反应平衡有被打破的可能。

对图 3 中 O_{1s} 的 XPS 图谱进行解析可以发现: O 物种可归属为 ZnO 中的 O (530.4 eV) 和高结合能值的 O (532.26 eV)。高结合能值的 O 可归属为 Ag—O 键, 尽管 Ag 的氧化物中氧的结合能值较 532.26 eV 低。

由于式 (3) 中涉及了自由电子的产生, 为化学活性较高的 Ag 与氧的化学作用提供了条件。至于 Ag 的还原活性为何在温度 200 °C 和 400 °C 下较高, 而在 100 °C 和 300 °C 下较低, 则还有待于进一步研究。在 500 °C 以上时, 由于 Ag 的损失, 杂质对体系的作用可以忽略。此时, 因温度引起的 O 空位占主导地位。

2.3 Ag 掺杂 ZnO 粉末的高温润滑作用

图 4 所示为 Ag 掺杂 ZnO 粉末作为 $\beta\text{-SiAlON}$ /高速钢摩擦副润滑剂时的摩擦系数-温度特性曲线。可以看出, 在 200 °C 和 400 °C 下, 摩擦系数出现极小值; 400 °C 下的摩擦系数最低; 而在 100 °C 和 300 °C 下的

摩擦系数基本相同 当温度高于 500 时, 摩擦系数 维持在 0.35, 与 200 时的基本相同 掺杂量的不同

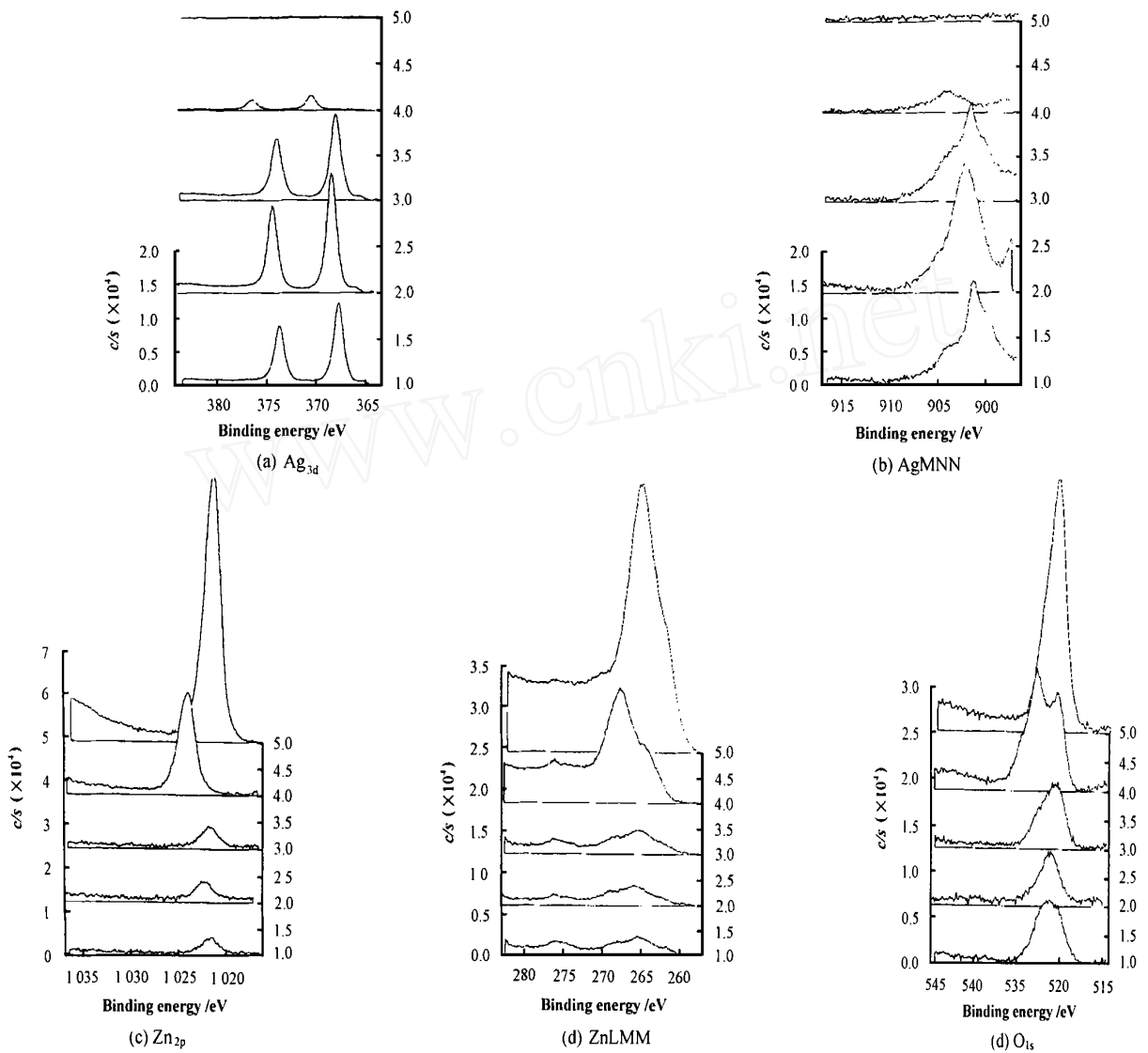


Fig 3 XPS spectra of Ag/ZnO system after annealing at different temperatures in N₂

图 3 经不同温度退火处理后 Ag/ZnO 体系的 XPS 图谱

表 1 不同退火温度处理后 Ag/ZnO 体系的 XPS 分析结果

Table 1 XPS results of Ag/ZnO system after annealing at different temperatures

State	Zn			Ag		
	Zn _{2p}	Zn LMM	$\alpha^+ BE^*$	Ag _{3d}	Ag MNN	$\alpha^+ BE^*$
ZnO	1021.75	265.10	2010.25	-	-	-
100	1021.54	265.39	2009.75	367.71	901.21	720.10
200	1022.32	265.90	2010.02	368.31	901.90	720.01
300	1021.78	265.30	2010.08	367.81	901.32	720.09
400	1024.15	267.85	2009.90	370.28	903.75	720.13
500	1021.67	265.17	2010.10	-	-	-

* $\alpha = h\nu - BE(\text{ZnLMM})$ 或 $\alpha = h\nu - BE(\text{AgMNN})$

* α 为俄歇动能

对 Ag 掺杂 ZnO 的摩擦-温度特性无明显影响

移的影响以及 Ag 与氧的化学作用 当低于 500

以上讨论了引入杂质 Ag 对 ZnO 缺陷和电子转

时, 在某些特定温度(200 和 400)下, 电子转移

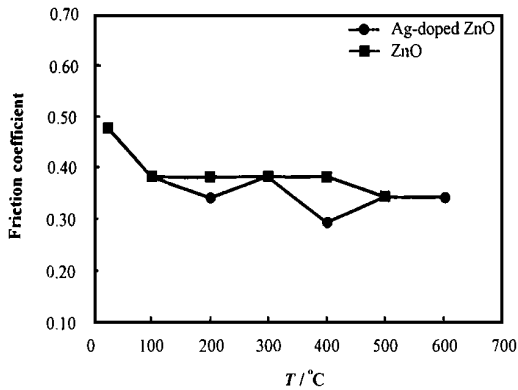


Fig 4 Friction coefficient vs temperature (Ag/Zn= 2.5%) for β -Sialon/HSS (high speed steel) couple with Ag-doped ZnO powder as lubricant

图 4 Ag 掺杂 ZnO 粉末作为 β -Sialon/高速钢摩擦副润滑剂时的摩擦-温度特性曲线

导致化学反应,从而使得摩擦系数出现极小值。当高于 500 时, O 空位对摩擦系数起主导作用。

3 结论

a 经退火处理后, Ag/ZnO 体系在 200 和

400 出现较明显的化学变化,表现为缺陷的产生和电子转移致化学反应;在温度高于 500 时, O 空位为体系的主要特征。

b Ag 掺杂 ZnO 粉末作为金属/陶瓷摩擦副润滑剂时在 200 和 400 下摩擦系数出现极小,其润滑机理与体系中缺陷、电子转移致化学反应和 O 空位密切相关。

参考文献:

- [1] 薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋势[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(1): 91-96.
- [2] Woydt M, Doglioli M, Agatonovic P. Concepts and technology development of hinge joints operated up to 1 600 in air[J]. Tribology Transaction, 1997, 40: 643-64.
- [3] Gardos M, Hong H, Winer W. The effect of anion vacancies on the tribological properties of rutile (TiO_{2-x}): Part II Experimental evidence[J]. Tribology Transaction, 1990, 22(2): 209-220.
- [4] Zabinski J, Corneille J, Prasad S, et al. Lubricious zinc oxide film: synthesis, characterization and tribological behavior[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 5 313-5 319.

Effect of Defect and Electron Transfer in Ag/ZnO System on Its High Temperature Tribological Characteristics

LU Jin-jun, XU Tao, YANG Sheng-rong, ZHOU Jin-fang, QI Shang-kui, XU E Qun-ji

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The physical and chemical variations of Ag/ZnO system after annealing at various temperatures were studied and correlated to its friction-temperature characteristics in lubricating metal/ceramic frictional couple. Findings indicate that apparent chemical shifts for the binding energies of elements Ag and Zn appear after annealing at 200 and 400, while no apparent changes occur as annealed at 100 and 300. Ag-doped ZnO powder as a solid lubricant for β -Sialon/high speed steel couple shows lower friction coefficient at 200 and 400. The defects and electron transfer in Ag/ZnO are supposed to be closely related with its friction-temperature characteristics.

Key words: doped oxides; friction-temperature characteristics; solid lubricant; defect; electron transfer