

CaCO₃ 纳米粒子在 45[#] 钢表面的摩擦学性能

张哲¹, 杨琴¹, 吴显²

(1. 中南民族大学化学材料与科学学院, 湖北 武汉 430023;

2. 四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

[摘要] 在 Tween-80/C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶中合成出平均粒径为 30~40nm 的 CaCO₃ 纳米粒子, 用四球磨损试验机考察了 CaCO₃ 纳米粒子作为润滑添加剂在 Tween-80/C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶中的摩擦磨损行为, 并用 X 射线光电子能谱对其抗磨减摩机理进行了研究。研究表明: CaCO₃ 纳米粒子能提高 Tween-80/C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶的摩擦学性能, 在摩擦过程中, 摩擦表面生成了化学反应膜。

[关键词] 摩擦学性能; 碳酸钙纳米粒子; 层状液晶; 45[#] 钢

[中图分类号] TQ314.258

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0023-03

Tribological Properties of CaCO₃ Nanoparticles on Surface of 45[#] Steel

ZHANG Zhe¹, YANG Qin¹, WU Xian²

(1. Chemical Material and Science College, South-central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

[Abstract] The nano-particles CaCO₃ was prepared in Tween-80/C₁₀H₂₁OH/H₂O lamellar liquid crystal. The average particle diameter of CaCO₃ nanoparticle was about 30~40 nm. The friction and wear behaviors of CaCO₃ nanoparticles as an additive in lamellar liquid crystal were investigated with four-ball machine. Anti-wear and reducing friction mechanism were analyzed by X-ray photoelectrons Spectrum (XPS). It has been found that the CaCO₃ nanoparticles in lamellar liquid crystal can improve the tribological properties of Tween-80/C₁₀H₂₁OH/H₂O lamellar liquid crystal. Tribochemical reaction film is generated during the friction process.

[Key words] Tribological properties; CaCO₃ nanoparticles; Lamellar liquid crystal; 45[#] steel

0 引言

层状液晶是表面活性剂两亲双分子在水溶液中自组织形成的膜结构, 是凝聚态物理前沿方向——软物质的研究对象^[1], 它是生物膜的基本模型, 在胶体化学中也是重要研究客体。目前, 表面活性剂液晶已广泛地应用于食品、化妆品、三次采油、液晶功能膜液晶态润滑剂等^[2-4]。

近年来, 以各种纳米微粒为润滑油添加剂已成为当前纳米摩擦学研究的热点之一。这些纳米微粒作为润滑添加剂有着良好的润滑和抗磨效果^[5-7], 但是存在 2 个缺点: 一是在润滑油中分散性差, 容易沉降; 二是生产工艺复杂, 成本高, 不能工业化。层状液晶 (LLC) 是由表面活性剂、助表面活性剂、油等组成的分子有序组合体, 相对于固体和液体层状液晶是一类兼具固体和液体特性的物质。一方面, 它像液体一样具有可流动性; 另一方面, 组成它的分子具有明显的各向异性, 像晶体那样有序, 其结

构与石墨类似^[8-11]。这种结构意味着层状液晶也和石墨一样具有良好的润滑性能^[11-12], 同时亦可用作制备纳米微粒的模板^[13]。为此, 以层状液晶为润滑剂, 并且在层状液晶 (润滑剂) 原位合成纳米微粒添加剂, 以克服纳米粒子在润滑剂中分散性差、容易沉降和成本高的缺点, 同时提高层状液晶的润滑效果^[14]。因此, 以碳酸钙纳米粒子在层状液晶中的原位合成及润滑性能作为研究课题, 并对其润滑机理进行研究有一定意义。

1 试验部分

1.1 化学试剂与仪器

Tween-80 (Aldrich, >99%)、正癸醇、无水乙醇、碳酸钠和氯化钙均为分析纯, 液体石蜡为化学纯, 水为二次蒸馏水。

超声波清洗器 (上海必能信超声波仪器厂), 电子显微镜 (日立 600), 台式高速离心机 (上海医学仪器厂), D/Max-RC 型 X 衍射仪, 四球磨损试验机 (MRS-10A, 济南实验机厂生产)。

1.2 碳酸钙纳米粒子的制备

47.7% (质量分数) Tween-80、10.2% *n*-C₁₀H₂₁OH 和 42.2% H₂O 可配制成层状液晶, 分别以一定量 0.1 mol/dm³ Na₂CO₃ 和 0.1 mol/dm³ CaCl₂ 水溶液代替组分水制备层状液晶, 然后将 2 种

[收稿日期] 2007-04-29

[基金项目] 湖北省自然科学基金 (2006ABA369); 中南民族大学自然科学基金 (yz05013)

[作者简介] 张哲 (1986-), 男, 山东济宁人, 学士, 主要从事纳米功能材料研究。

层状液晶混合, Na_2CO_3 和 CaCl_2 水溶液在层状液晶中反应, 生成 CaCO_3 纳米粒子沉淀, 取少量在高速离心机上离心约 0.5h, 使析出粒子沉于底部而分离, 去除上部的微乳液, 再用有机溶剂无水乙醇或乙醚充分洗涤剩余 CaCO_3 纳米粒子与层状液晶的混合物, 以洗去 Tween-80 和正癸醇, 并在超声波清洗器中振荡分散, 用于电子显微镜分析和 X 衍射测试, 其余不经过分离、洗涤, 直接进行摩擦学性能测试。

1.3 摩擦磨损试验

用济南实验机厂生产的四球磨损试验机 (MRS-10A) 考察层状液晶及分散有碳酸钙纳米粒子的层状液晶的极压抗磨性能。以转速 $(1200 \pm 10) \text{ r/min}$ 、时间 1800s 对其进行摩擦试验。试验结束后, 用读数显微镜测出钢球的磨斑直径, 其值取 3 次平均值。环境温度 25℃。

1.4 摩擦表面分析

将摩擦试验后的钢球在石油醚和丙酮中超声清洗 2 次, 各 15min, 然后用 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 进行磨损表面分析。以 $\text{MgK}\alpha$ 线 ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) 为发射源, 功率 250W, 通过能量 29.35eV, 被测元素电子结合能的精确度为 $\pm 0.3 \text{ eV}$, 以污染碳的 C1s 结合能 284.60eV 作为内标。

2 结果与讨论

2.1 CaCO_3 纳米粒子在层状液晶中合成机理及表征

CaCl_2 和 Na_2CO_3 为水溶性盐, 均可增溶于层状液晶体系的溶剂层中。分别以 CaCl_2 水溶液和 Na_2CO_3 水溶液为溶剂制备层状液晶, 将 2 种层状液晶充分混合后, CaCO_3 即在层状液晶溶剂层中沉淀析出, 所析出微粒的大小受到了层状液晶两亲双分子层的限制 (图 1), 所得 CaCO_3 纳米粒子的粒径在纳米级范围内。由于 CaCO_3 纳米粒子是在层状液晶两亲双分子层之间的溶剂层原位合成的, 相互之间碰撞的几率比较小, 基本上不存在团聚现象, 且在层状液晶中分布非常均匀, 稳定性良好, 根本不存在沉降现象, 即使采用长时间高速离心的方法也很难将 CaCO_3 纳米粒子与层状液晶分离开。

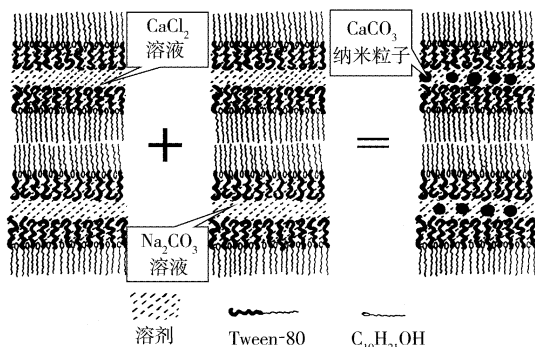


图 1 CaCO_3 纳米粒子在层状液晶中的合成机理

Figure 1 Synthesis mechanism of CaCO_3 nanoparticles in lamellar liquid crystal

透射电子显微镜图 (图 2) 表明所制得 CaCO_3 纳米粒子分布比较均匀, 球状颗粒的粒径约为 30 ~ 40nm。比较碳酸钙 XRD 标准图谱 (Mineral Powder Diffraction File Data Book ICDD No. 5-586) 和样品 XRD 图谱 (图 3), 各衍射峰的晶面间距 d 、强度 I 都

一致, 由此可推断所得样品为碳酸钙纳米粒子。

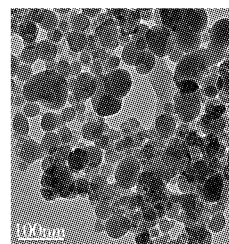


图 2 CaCO_3 纳米粒子的透射电子显微镜图

Figure 2 TEM image of CaCO_3 nanoparticles

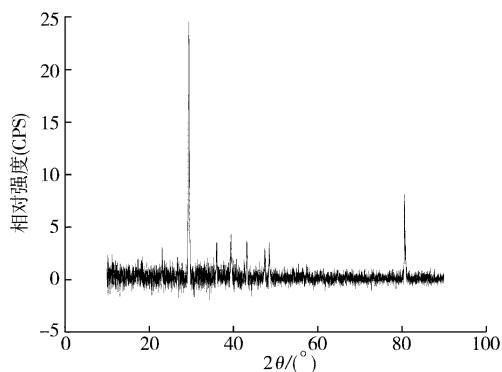


图 3 CaCO_3 纳米粒子的 XRD 图

Figure 3 XRD spectra of CaCO_3 nanoparticles

2.2 CaCO_3 纳米粒子在 Tween-80/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 层状液晶中的润滑性能

图 4 表示了以 CaCO_3 纳米粒子与 Tween-80/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系层状液晶混合体作为润滑剂时, 不同负荷下钢球的磨斑直径, 并以 Tween-80/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系层状液晶作为润滑剂时, 在不同负荷下钢球的磨斑直径作为空白对照试验。由图 4 所示结果可见, CaCO_3 纳米粒子的存在使相同负载下钢球的磨斑直径降低, 说明在 Tween-80/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系层状液晶中, CaCO_3 纳米粒子的存在能够比较有效地提高层状液晶的抗磨性能。图 5 显示了钢球在上述两种润滑剂润滑、不同负荷条件下的摩擦因数, 图 5 所示结果可见: CaCO_3 纳米粒子的存在提高了层状液晶的润滑机能, 使各压力下的摩擦因数均降低, 并且比空白样稳定, 加入 CaCO_3 纳米粒子有效地提高了层状液晶的减摩性能, 特别是在低负荷下效果更为明显。

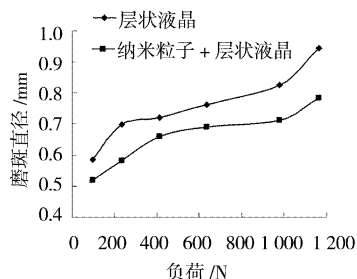


图 4 不同负荷时钢球的磨斑直径变化曲线

Figure 4 Wear scar diameter curve versus applied load

2.3 表面分析及 CaCO_3 纳米粒子的润滑机理

图 6 给出了在四球试验机上, 以钢-钢为摩擦副、载荷为

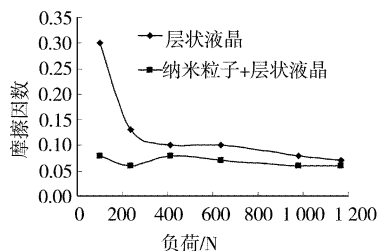
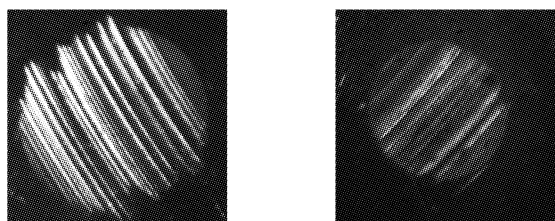


图 5 不同负荷下的摩擦因数变化曲线

Figure 5 Friction coefficient curve versus applied load

412N、转速 1 450r/min、时间为 30min 条件下, CaCO_3 纳米粒子不存在和存在时钢球表面磨损形貌图,可以看出:在不含 CaCO_3 纳米粒子的层状液晶润滑下的钢球表面磨损较为严重,出现大而深的犁沟,擦伤比较严重,磨斑直径比较大(见图 6a),而含 CaCO_3 纳米粒子的层状液晶润滑下的钢球磨损表面较为光滑平整,擦痕都比较浅,磨斑直径比较小(见图 6b)。从钢球表面磨损形貌可比较直观地看出, CaCO_3 纳米粒子的存在有效地提高了层状液晶的润滑性能。



a 层状液晶润滑

b 含 CaCO_3 纳米粒子的层状液晶润滑

图 6 钢球表面磨损形貌图

Figure 6 Morphologies of the worn surface

用 XPS 分析了在含 CaCO_3 纳米粒子的层状液晶混合体系润滑下钢球磨痕表面的元素组成和化学状态,着重对磨痕表面的 Ca、O、C 和 Fe 等元素进行了分析,其结果见表 1。

表 1 摩擦后摩擦表面各元素电子结合能

Table 1 Binding Energies of elements in the worn surface

元素	Ca	O	C	Fe
电子结合能/eV	347.2	530.7	284.7	710.8

由表 1 可以看出, CaCO_3 纳米粒子经过摩擦过程后,发生了摩擦化学反应,在摩擦表面可能生成了由 CaO (Ca_{2p} : 347.2eV; O_{1s} : 530.7eV)、 CaCO_3 (Ca_{2p} : 347.2eV; C_{1s} : 284.7eV; O_{1s} : 530.7eV)、 Fe_2O_3 等无机化合物组成的化学反应膜。另外, C 元素的存在说明 Tween-80 和正癸醇有机分子吸附在钢表面,起到了减摩抗磨的作用。层状液晶中因存在大量的 Tween-80 (47.7%) 和正癸醇 (10.2%), 它们是两亲分子,极性端可吸附在钢球表面,起到润滑作用。 CaCO_3 纳米粒子在负荷比较低时,在摩擦副的摩擦表面起到类似滚珠作用;负荷比较高和转速比较高时,可能会在摩擦副的高温接触面融化,起到流体润滑的作用。这样,生成的无机反应膜与有机吸附膜的协同作用使得 CaCO_3 纳米粒子和层状液晶混合体系具有比较优良的润滑性能。

3 结 论

在 Tween-80/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 层状液晶中可合成平均粒径

为 30 ~ 40nm 的 CaCO_3 纳米粒子。 CaCO_3 纳米粒子可以提高 Tween-80/ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系层状液晶的润滑性能,在摩擦表面生成了由 CaO 、 CaCO_3 、 Fe_2O_3 等组成的化学反应膜。

[参 考 文 献]

- [1] 马余强. 软物质的自组织[J]. 物理学进展, 2002, 22(1): 73-98
- [2] 张高勇. 表面活性剂与两亲分子有序组织材料的研究现状及发展建议[J]. 中国工程科学, 2002, 4(1): 35
- [3] 丁珊, 李立华, 邓政兴. PLA/液晶复合膜的制备及其性能研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2002, 19(3): 383-385
- [4] Krister Holmberg. Novel Surfactants [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1998. 78-79
- [5] 张平余, 薛群基, 刘维民, 等. 不同金属基体上 MoS_2 纳米微粒 LB 膜摩擦学性能研究[J]. 摩擦学报, 2000, 20(3): 211-213
- [6] 张平余, 薛群基, 张治军, 等. WS_2 纳米微粒 LB 膜的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学报, 1996, 16(3): 272-276
- [7] 陈爽, 刘维民. 表面修饰 CuS 纳米微粒的合成及其抗磨性[J]. 摩擦学报, 1997, 17(3): 260-262
- [8] 唐世华, 黄建滨, 戴乐蓉. 正负离子表面活性剂在短链脂肪醇/水中沉淀-囊泡转化和双水相的形成[J]. 化学学报, 2002, 60(1): 1-3
- [9] 李干佐, 肖洪地, 李英. 溶致液晶体系研究及其在三次采油中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 108-111
- [10] Ma C S, Li G Z, Shen Q, et al. Study of lyotropic liquid crystal in lubrication on aluminum alloy surfaces [J]. J. Disp. Sci. Techno, 1999, 20(3): 1 025-1 030
- [11] 杨汉民, 汪汉卿, 郭蓉. 辛烷基苯酚聚氧乙烯醚与正癸醇层状液晶的有序性及层状结构[J]. 化学物理学报, 2005, 18(2): 223-227
- [12] 杨汉民, 刘天晴, 郭荣, 等. 油酸/三乙醇胺/液体石蜡/水体系层状液晶的润滑性能[J]. 应用化学, 2001, 18(3): 176-179
- [13] Guo R. Preparation of fine particles in the lamellar liquid crystal [J]. J. Disp. Sci. Techno, 1999, 20(1/2): 105-125
- [14] Yang Hanmin, Yang Ming, Zhang Yan, et al. In-situ synthesis and lubrication of PbS nanoparticles in lamellar liquid crystal [J]. Colloid Journal, 2004, 66(5): 635-641

专利名称: 薄膜的制造方法及溅射装置

专利申请号: 200310113060.6 公开号: CN1536098

申请日: 2003-12-25

公开日: 2004-10-13

申请人: 日本株式会社新柯隆

本发明提供简单易行的制造膜厚倾斜程度大的薄膜的薄膜制造方法及溅射装置。该方法通过使真空室内的成膜工序区和反应工序区在空间上相互分离并通过溅射形成薄膜。在中间薄膜形成工序形成由不完全反应物形成的中间薄膜。该中间薄膜形成工序中, 在基板 S 和靶之间设有使形成的薄膜膜厚均匀的修正板和使形成的薄膜具备对应基板 S 形成薄膜的面的所需膜厚分布的屏蔽板, 在基板 S 相对修正板和屏蔽板移动的同时形成中间薄膜。在形成最终薄膜的膜组成转化工序中, 在反应工序区使中间薄膜和反应性气体的活性基反应, 使最终薄膜的膜厚与中间薄膜的膜厚相比有所增加。