



2009 National Youth Conference on Tribology and Industrial Application

2009 全国青年摩擦学学术会议 论文集

主 编 黄伯云
副主编 姚萍屏

中国·湖南·长沙
2009.5

2009 年
全国青年摩擦学学术会议
论 文 集

2009 National Youth Conference on
Tribology and Industrial Application

主 编 黄伯云
副主编 姚萍屏

中国·湖南·长沙
2009

2009 年全国青年摩擦学学术会议论文集

主 编 人 黄伯云 姚萍屏

编 审 人 有色金属图书编审工作室

印制单位 湖南省地质测绘印刷厂

开 本 880 × 1230 1/16

印 张 37.875

字 数 1018 千字

印制日期 2009 年 5 月 5 日

(内部资料)

2009 年全国青年摩擦学学术会议

National Youth Conference on Tribology and Industrial Application

一、会议主办单位

中国机械工程学会摩擦学分会，摩擦学分会青年工作委员会。

二、会议承办单位

中南大学，湘潭大学

三、会议协办单位

国家自然科学基金委工程与材料学部，中南大学粉末冶金国家重点实验室，清华大学摩擦学国家重点实验室，装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室，中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室，湖南科技大学，长沙学院。

五、会议时间、地点

时间：2009 年 5 月 8 日 ~ 13 日

地点：湖南省长沙市

六、会议主题

- (1) 摩擦学的理论和基础研究新进展。
- (2) 摩擦学在工业中的应用问题及其解决方案。

学术委员会

主 任	黄伯云			
委 员	张嗣伟	谢友柏	徐滨士	钟 掘
	薛群基	温诗铸	王玉明	熊 翔
	李溪滨	陈大融	高万振	黎 明
	王国彪	雒建斌	刘维民	黄 兴
	葛世荣	林福严	李 健	周仲荣
	严新平	陈建敏	高诚辉	

组织委员会

主 任	邵天敏			
委 员	王海斗	姚萍屏	谭援强	王齐华
	董光能	朱旻昊	刘秀生	古 乐
	邱 明	张德坤	陈皓生	张晨辉
	田 煜	史佩京	刘 燕	熊拥军
秘书长	姚萍屏			

前 言

摩擦学发展成为一门独立学科,虽然还只有几十年的历史,但是,由于摩擦磨损是造成资源和能源损失的重要因素之一,研究摩擦学的重要意义越来越凸显出来。特别是当前资源与环境成为全球关注的热点,深入开展对摩擦学的研究,对推动降低原材料和能源消耗,建设可持续发展的资源节约型和环境友好型社会,具有极为深远的意义。

摩擦学包含摩擦、磨损和润滑几个方面的内容,是一个多学科、跨学科的边缘科学,涉及到机械摩擦、接触力学、弹塑性力学、断裂力学、表面物理和化学、表面技术、材料学和冶金学等。为了加速我国摩擦学领域研究水平的提高,对国民经济建设和发展作出更大贡献,就要求各行业,各相关学科从事摩擦学研究的科技工作者,经常进行深入的交流和合作。改革开放三十年来,我国举行了多次全国性的摩擦学学术交流大会,这对促进我国摩擦学的发展起到了很好的作用。

2009 年全国青年摩擦学及工业应用学术会议共收到来自全国各行业作者的学术论文共 100 余篇(100 余万字),内容十

分广泛，几乎涉及到摩擦学领域的各个方面。大多数研究课题都具有重要的工程实践背景和良好的应用前景，内容关系到钢铁和有色金属、陶瓷、石油化工、电力、矿山、交通运输、航天航空、生物工程等诸多行业，反映了我国摩擦学研究的许多最新成果。尤为可喜的是，这次会议反映了我国摩擦学领域的中青年科技工作者已成了一支朝气蓬勃的生力军，预示着我国摩擦学发展的美好未来。我相信通过这次会议的召开，必将对加强学术交流，互相学习，促进合作，推动我国摩擦学研究更好更快地发展，产生良好的作用。

预祝大会取得圆满成功！

学术委员会主任委员
中国工程院院士
中南大学校长

黄伯云

目 录

一、综述

高性能润滑油、脂及在重要工业领域中的应用(摘要)	刘维民(3)
类富勒烯碳基薄膜及其摩擦学研究进展	王 霞 王 鹏等(4)
应用于水液压元件的新型材料	王 东(10)
碳膜的摩擦学性能评价及与 CrCuN 镀层耐磨性能比较(摘要)	杜 军(14)
RMI 法制备 C/C - SiC 复合材料的研究进展	韩团辉 肖 鹏等(15)
基于高速电弧喷涂的耐磨涂层研究	刘 燕 陈永雄等(21)
密封技术的现状与发展趋势	彭旭东 王玉明等(26)
数控机床的润滑工作	徐根元(36)
机械磨损失效件的再制造方法及应用	姚巨坤 朱 胜等(40)
工业润滑油的发展趋势及对添加剂的要求	李久盛 续 景等(45)
金属加工液中水溶性润滑添加剂的研究进展	祁有丽 李久盛等(51)
滚动轴承故障诊断技术现状及发展	李兴林(56)
水润滑陶瓷材料研究现状及其展望	徐 扬 王晓雷(63)
润滑接触区表面单坑的行为研究	王文中 王章波(69)
扭动微动磨损的研究进展(摘要)	朱旻昊 蔡振兵等(72)
磁头振动特性的激光多普勒评价(摘要)	莫宇飞 白明武(72)

二、摩擦学理论

摩擦副接触面积对磨损的影响研究	刘洪涛 葛世荣等(75)
基于 1(1/2) 谱与小波分析相结合的滚动轴承故障诊断	高耀智 谭援强(84)
旋转机械轴承摩擦磨损机理试验研究	苏 荔 刘成业(89)
离散元模拟陶瓷材料加工的模型改进和实验研究	聂时君 谭援强等(94)
高阶统计量与小波分析相结合在滚动轴承故障诊断中的应用(摘要)	高耀智(100)
微接触区中边界膜滑移效应分析: 微接触区宽度和表面粗糙度的影响	张勇斌(101)
碳化硅切削加工残余应力的离散元模拟	姜胜强 谭援强等(112)
乳化液润滑复合塑料轴承的线接触时变微观热弹流润滑分析	刘本海 王优强(119)
陶瓷材料预应力加工的离散元模拟(摘要)	谭援强 聂时君等(126)
浮环厚度对轴承环速比及稳定性影响的机理研究	杨金福 陈 策等(127)

超高速滚动轴承油气润滑机理试验研究(摘要)	蒋书运(133)
痤疮, 性别, 压力对人体皮肤摩擦特性影响的试验研究	樊鸣鸣 李宏凯等(134)
多烷基环戊烷的分子动力学模拟(摘要)	黄德明 白明武(140)
一维线形碳链结构的生长机理(摘要)	马天宝(141)
轴承系统摩擦磨损机理试验研究(摘要)	苏 荔(142)
Fe-C 合金的扭动微动磨损机理研究(摘要)	蔡振兵 朱旻昊等(142)

三、摩擦材料、耐磨材料

镁盐晶须增强汽车制动复合材料摩擦磨损性能	林有希 高诚辉等(145)
空间用铜基粉末冶金摩擦材料及其摩擦性能研究	姚萍屏 邓军旺等(150)
水溶性改性酚醛树脂制备离合器摩擦材料的研究	刘祥坤 胡以强(158)
基于 ECAE 法制备铝青铜合金(Cu-10%Al-4%Fe)的摩擦学性能	高雷雷 程先华等(162)
原油含水量对抽油管材料摩擦行为的影响	范 琦 吴 勇(169)
纳米氧化锆填充 UHMWPE 人工髋臼的生物摩擦行为研究	王世博 葛世荣等(173)
试验环境温度对小牛血清边界润滑条件下超高分子量聚乙烯的往复磨损行为的影响	吴 莉 高新蕾等(180)
铜粉、石墨改性 UHMWPE 复合材料摩擦学性能研究	黄传辉 丁 明(186)
铜基粉末冶金材料摩擦第三体的特征	韩晓明 高 飞等(190)
PTFE 复合材料与其转移膜的摩擦学对应性研究	王云霞 王鸿灵等(196)
新型陶瓷汽车刹车片的研制	杨 阳 熊 翔等(200)
湿式铜基烧结金属摩擦片胶粘工艺研究	许成法 鲁乃光(207)
交变振动载荷下 Al_2O_3 陶瓷/45 钢摩擦副的摩擦磨损性能研究	唐媛媛 谭援强等(212)
氮/氧混合气氛环境下钢/铜摩擦副摩擦磨损特性研究(摘要)	袁文征 邱 明等(217)
钛金属陶瓷的摩擦学性能研究	罗 勇 葛世荣等(218)
PVA-silk 复合水凝胶的摩擦磨损性能研究	程慧茹 张德坤(224)
PVA/HA 复合水凝胶的动态力学特性研究	段俊杰 张德坤等(231)
新型 TiC 钢结耐磨合金致密化技术	熊拥军 李溪滨等(237)
酚醛树脂基摩擦材料高温摩擦学改性	余大刚 林有希等(243)
双相不锈钢 2605N 和 Cr30 铁素体不锈钢的腐蚀性能	鲍崇高 李建国等(248)
硬质合金颗粒增强高铬铸铁基复合材料的界面及摩擦学特性	李烨飞 高义民(253)
MA-PAS 制备超细晶 Fe_3Al 合金摩擦磨损性能研究	王 建 皇志富等(260)
架空导线摩擦磨损性能的正交试验研究	吴 刚 赵新泽等(269)
空气和氮气条件下聚合物材料的摩擦学性能测定	裴召辉 王 鼎等(274)
东风商用车驱动桥走保期的磨损工况监测	何大礼(279)
交变振动载荷下氧化铝陶瓷/45 钢摩擦副的摩擦磨损性能研究(摘要)	唐媛媛 谭援强等(285)

PTFE 复合材料的摩擦学性能研究(摘要)	李喜军 邱明等(285)
矿用钢丝绳中钢丝的电化学腐蚀性能研究	王崧全 张德坤(286)
不同刚度下受流质量与载流摩擦磨损性能关系研究	丁 涛 陈光雄等(291)
LZ50 车轴钢转动微动摩擦学特性研究	廖正君 莫继良等(297)
合金元素对 Fe-Al 系摩擦材料的摩擦性能影响研究(摘要)	孙俊才 付传起等(302)

四、润滑剂(润滑油、脂)

废润滑油的再生利用及其摩擦学性能初探	顾卡丽 刘建芳等(305)
微乳法制备 Schiff 碱铜络合物改性环氧化菜籽油的研究	白 杨 高新蕾等(310)
高速高温下发动机纳米润滑材料的摩擦学行为	王晓丽 徐滨士等(316)
蛇纹石超细粉体作为润滑油添加剂的摩擦学性能	于鹤龙 许 一等(323)
含羟基硅酸镁粉体润滑剂改善机床齿轮疲劳磨损性能研究	史佩京 于鹤龙等(330)
原位摩擦化学处理对 45 钢磨损表面优化行为的影响	赵 阳 许 一等(334)
表面修饰纳米铜颗粒的制备及摩擦学性能研究	张 玲 陈 磊等(339)
氮气掺入量对 a-CN _x H 薄膜的结构、力学、及摩擦学性能的影响	张 斌 张俊彦(345)
高温润滑脂中二硫化钨亚微米粒子的摩擦学性能研究	石 琛 毛大恒等(349)
基础油对复合磺酸钙基脂性能的影响	周 明 毛大恒等(358)
纳米 WS ₂ 润滑剂在发动机模拟台架中的实验研究	石 琛 毛大恒等(367)
润滑接触区表面微坑的行为研究(摘要)	王文中 王章波(373)
磁场作用下 Fe ₃ O ₄ 磁流体的润滑特性研究	沈 聪 黄 巍等(374)
醚链功能化的双离子液体添加剂对聚乙二醇摩擦学性能的影响	姚美焕 梁永民等(379)
轧制润滑油对轧制电子铝箔摩擦磨损和表面形貌影响的研究	周亚军 毛 勇等(383)
水基润滑剂稳定性能试验	刘建芳 郑刚等(389)
纳米铜润滑油添加剂抗接触疲劳性能的研究	闫加省 杨广彬等(394)
一种新型硼-磷-氮润滑油添加剂的摩擦学性能研究	孙令国 苏 刚等(400)
节能台架特性和有机减摩剂在节能发动机油中的应用	谢 欣 邢建强(405)
✓ HFRR 法研究微乳化生物质燃油的润滑性	徐玉福 王琼杰等(411)
工况对面接触摩擦副粉末润滑膜影响的实验研究	王 伟 刘小君等(416)
真空环境中高载荷作用下 MoS ₂ /Au 复合薄膜的摩擦学行为研究	王 刚 唐光泽等(421)
DLC-MoS ₂ 低环境敏感性薄膜(摘要)	张广安 王立平等(425)
高压下弹流油膜运动特性的实验观察	栗心明 郭 峰等(426)
界面滑移条件下弹流接触副摩擦系数的实验研究	贾 超 郭 峰等(433)
微型滑块面接触润滑油膜测量系统	马 冲 郭 峰等(439)
空间技术用固体润滑薄膜及实验装置研究	司洪娟 徐滨士等(445)

五、表面工程

复合镀渗 MoS ₂ 薄膜的表征与摩擦学性能	朱丽娜 王海斗等(453)
---	---------------

复合 FeCrBSi/FeS 层的组织结构与摩擦学性能	康嘉杰	王海斗等(460)
含磨粒润滑条件下 3Cr13 涂层加速磨损机理研究	濮春欢	徐滨士等(468)
具有仿生微结构的金属表面的摩擦学性能研究(摘要)	王莹	白明武(472)
碳膜的摩擦学性能评价及与 CrCuN 镀层耐磨性能比较	杜军	蔡志海等(473)
磁控溅射法制备类金刚石薄膜的摩擦磨损性能研究	王红美	于鹤龙等(479)
不同热喷涂技术制备铁基涂层摩擦学性能研究	汪勇	马丽丽等(484)
镍铝合金粘结底层对涂层接触疲劳性能的影响	朴钟宇	徐滨士等(489)
物理气相沉积 WC/C 涂层的滑动摩擦学行为(摘要)	莫继良	杨皎等(494)
表面隆起——从纳米磨损到纳米加工	余丙军	杨超等(495)
无氢类石墨碳膜制备及其摩擦学性能研究(摘要)	王永欣	王立平等(498)
单晶硅的切向纳动研究	余家欣	余丙军等(499)
轮轨磨损与滚动疲劳裂纹损伤关系及预防研究	王文健	郭俊等(503)
碳化钛掺杂含氢类金刚石薄膜的力学和机械性能研究(摘要)	王云锋	王立平等(507)
利用表面织构改善超高分子量聚乙烯(UHMWPE)摩擦性能的研究	张博	王晓雷等(508)
改性环氧复合胶粘层浆体冲蚀磨损形貌分析及其磨损机理研究	刘攀	耿刚强等(516)
高速电弧喷涂 Fe-Al 涂层冲蚀磨损性能及机理研究	白金元	梁秀兵等(521)
纳米复合 Mo-Si-N 硬质薄膜的制备与性能研究(摘要)	吕鹏辉	刘庆等(525)
表面织构对活塞环/缸套摩擦副摩擦学性能的影响	袁明超	刘一静等(526)
掺杂银的聚电解质多层膜的润湿性和摩擦学行为研究	杨广彬	袁宁等(532)
化学镀 Ni-P 及 Ni-P-SiO ₂ 复合镀层的制备及性能研究	董栋	陈新华等(538)
在空气和真空条件下不同金属对偶对类金刚石碳膜摩擦磨损性能的影响(摘要)	陈友明	杨生荣等(543)
Ti6Al4V 合金上双层 DLC 膜的制备及其摩擦学性能研究	刘建立	张玉娟等(544)
碳离子注入前后硅片的微动摩擦磨损性能研究	沈燕	程慧茹等(550)
化学结构和针尖扫描速度对离子液体纳米薄膜的纳米摩擦学性能的影响(摘要)	赵文杰	王莹等(556)
结构化类金刚石薄膜的制备及其水润滑行为研究(摘要)	丁奇	王立平等(556)
采用直流脉冲等离子体化学气相沉积制备的含氢非晶碳膜的应力释放行为	王琦	王舟等(557)
不同基底偏压对非晶碳薄膜摩擦学性能的影响	王舟	王琦等(563)
聚脲涂层的摩擦学性能与动态力学性能分析	钟萍	廖有为等(566)
聚多巴胺基多层纳米薄膜的摩擦学性能研究(摘要)	欧军飞	王金清等(571)
非晶氮化碳薄膜在乙醇-水溶液中的摩擦磨损特性研究	王谦之	周飞等(572)
钛合金表面微结构在水润滑中摩擦特性研究	王宪良	周飞等(580)
方向性纹理对气体端面机械密封性能的影响	白少先	彭旭东等(587)

一、综述

高性能润滑油、脂及在重要工业领域中的应用

刘维民

(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】 润滑是降低摩擦、减小或避免磨损的最有效技术, 其对设备的安全高效运行, 提高生产效率具有至关重要的影响。润滑通常是通过使用恰当的润滑剂来实现的。最常用的润滑剂是各种润滑油和润滑脂。机械设备的润滑经历了漫长的岁月, 积累了润滑油和润滑脂使用的丰富经验和资料, 初步满足了机械设备的润滑要求, 保证了生产活动的正常进行。然而, 近年来, 就世界范围来看, 一方面, 面对原材料和能源价格的双重挤压, 日趋苛刻的国家节能环保条款, 以及全球一体化的竞争, 现代工业企业越发的认识到先进润滑技术所蕴含的经济效益, 从而加快了润滑油脂新技术研究和应用; 另一方面, 随着工业技术的发展, 工业机构设备向着大型化、高精度、自动化、高效率的方向不断发展, 摩擦件设计更为复杂、承受更大的载荷、更高的温度、更恶劣的环境, 同时还出现了新型航空航天器、大型风力发电机组等新设备, 也促进了润滑油、脂新技术的开发应用。

本报告概述了我国冶金、水泥、风力发电等传统支柱产业及新兴产业当前发展中遇到的机械设备油、脂润滑难题, 介绍了润滑油、脂研究领域当前的技术进展, 指出我国重要工业领域存在设备润滑相对落后、缺乏国产高档润滑产品、重要润滑部位只能使用昂贵的进口油脂产品、一些苛刻条件下的润滑问题没有得到解决等共性问题, 最后对我国发展高性能工业润滑油脂新技术的提出建议和展望。

关键词 润滑油脂; 设备润滑; 冶金、水泥、风力发电

祝会议圆满成功!
祝代表身体健康!

(上接第 25 页)

- [11] DU Ling-zhong, XU Bin-shi, DONG Shi-yun, et al. Wear behavior of high velocity arc sprayed 3Cr13 steel coating in oil containing sand[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(zl): 370-373.
- [12] Cheng Jiang-bo, Xu Bin-shi, Liang Xiu-bing, et al. Microstructure and mechanical characteristics of iron-based coating prepared by plasma transferred arc cladding process [J]. Material Science and Engineering: A, 2008, 492(8): 407-412.
- [13] Cheng Jiang-bo, Xu Bin-shi, Liang Xiu-bing, et al. Effect of electromagnetic stirring on microstructure and wear behavior of iron-based composite coating [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 15(4): 451-456

类富勒烯碳基薄膜及其摩擦学研究进展

王 霞^{1,2} 王 鹏¹ 张 斌^{1,2} 张俊彦^{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 近年来, 类富勒烯碳基薄膜越来越引起研究者的兴趣。类富勒烯结构是由于弯曲和相互交联的类石墨基平面导致的, 这种原子排列赋予类富勒烯(FL)碳基薄膜既硬又韧的特殊性能, 从而使其成为摩擦学应用领域的理想备选材料。本文介绍了类富勒烯氮化碳(FL-CN_x)、类富勒烯纯碳(FL-C)薄膜的研究进展, 概述了其摩擦学研究现状, 同时探讨了进一步研究工作的方向。

关键词 类富勒烯碳基薄膜; 弯曲石墨基平面; 摩擦学行为

1 前言

近年来, 碳基纳米结构, 比如富勒烯、纳米管和纳米洋葱等, 由于其优越的机械、电学和电化学等性能, 越来越引起人们的注意。这些结构原子排列的共同特征是一个全部为 sp² 杂化的三维网络中出现弯曲, 在富勒烯和洋葱碳的情况下组成封闭的笼状结构。相似的三维碳基结构如氮化碳和纯碳的固体薄膜已经被报道, 正如用 TEM 观察到的, 源于弯曲和相互交联的类石墨基平面的出现, 这类薄膜呈现出类富勒烯(FL)的结构, 特殊的原子的排列也使薄膜具有既韧又硬的特点, 从而使这种碳基纳米结构材料成为摩擦学应用领域的理想备选。

2 类富勒烯碳基薄膜研究进展

2.1 FL-CN_x 薄膜

通常薄膜高的硬度都被归功于高比率的 sp³ 键的存在, 而高比率的 sp² 键通常被认为会导致形成较软的薄膜。然而, C₆₀ 富勒烯分子^[1,2] 以及碳纳米管^[3] 的发现向人们展示了获得 sp² 键三维结构的可能性, 这种结构可能会在一类新的硬质薄膜材料中拓展出超强^[4] 的石墨平面键(强于金刚石)。对于 C₆₀ 的分子动力学分析表明这种初始为微球状的分子可以充分地变形, 其后重新恢复它最初的形状。此外, 理论上已有预言: 单个 C₆₀ 分子的总模量可以高达 843 GPa, 这要比金刚石(441 GPa)大的多^[5]。在同样的工作中, 一个由 C₆₀ 分子在约 20 GPa 压力下键合在一起构成的单晶的总模量可以达到 642 GPa。更多有关在三个维度都有键合的 sp² 杂化网络的强度的指征可以在理论上提出的 bct-4^[6] 和 H-6^[7] 结构中找到, 这些在三个维度上都键合的 sp² 杂化碳结构被预言具有分别为 362 GPa 和 390 GPa 的总模量。各向异性压缩 C₆₀^[8,9] 和将扭曲的类富勒烯纳米颗粒嵌入无定形碳矩阵^[10] 形成硬质 sp² 键合材料的报道

* 张俊彦, 男, 1968 年生, 博士, 研究员, 目前主要从事纳米润滑研究. e-mail: zhangjunyan@lzb.ac.cn

是指示这类碳材料可以被合成的早期证明。

1995 年, H. Sjöström 等人报道了在纯氮放电环境下用反应直流磁控溅射石墨靶于 200 – 600℃ 之间制备了具有类富勒烯结构的硬度高达 ~60 GPa, 弹性恢复为 85% 的 CN_x 薄膜, 用机械剥离技术处理样品后得到的其 HRTEM 照片显示: 薄膜的结构可以描述为一种类石墨的结构, 从选区电子衍射类型可知面间距分别为 0.347、0.209 和 0.120 nm^[11]。事实上, 对于在约 3 Pa, 700℃ 的条件下烧结 C_{60} 将其转化成一个新碳相的实验^[8], 其新相和这个工作中描述的相有诸多相似之处: 有高于 40 GPa 的硬度和对应于 0.347、0.209、0.119 的面间距的 XRD 峰, 表明这两种情况下相似的晶体结构。

对于这种类富勒烯 (FL – CN_x) 薄膜, 其结构特点与石墨和涡轮式层积碳不同, 其基平面是弯曲的, 表明在石墨的通常平直的 sp^2 杂化平面中出现了褶皱。这些基平面的褶皱导致了面间的相互交叉。因此, 这种 FL – CN_x 薄膜结构中的基平面就可能以比石墨片层之间的范德华键的键长短的多的共价键互锁。此外, 在样品的 HRTEM 照片中还可以看到环状、指纹状的面。环状的轮廓是由连续的外直径 ~3.5 nm 的壳层构建的, 这些微结构轮廓看上去独立于显微镜中的样品倾斜, 表明这些基平面弯曲成一个三维的结构, 和类富勒烯巴基洋葱结构相似^[12, 13]。在这篇文章中呈现的结果第一次从实验上证明由氮原子和碳原子共价键合的三维网络结构可以表现出极高的硬度。作者也提出从高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察到薄膜的弯曲石墨层和那些巴基洋葱相似说明在这种结构中存在有五元环。理论分析和电子结合能的分析结果, 以及这些薄膜的结构都说明氮的引入导致了基平面的褶皱, 从而使面与面之间易于被 sp^3 杂化的碳相互交叉链接, 这些交联加强了基平面之间弱的键合作用, 导致生成了一个具有三维共价键合体系刚性的结构。Tamor 和 Wu 早期就提出过这种由相互交联引起的石墨结构的硬化和密化作用^[14]。形成这种结构的关键就是在六元体系中引入五元环以获得弯曲的基平面。作者认为由于氮的引入导致在薄膜中出现类富勒烯轮廓的褶皱面结构, 这种结构又赋予薄膜极高的弹性。

作者预言: 对于一个材料, 如果要像类 FL – CN_x 薄膜一样表现出既硬又韧的特点, 它就必需具有强而稳定的大量具有定向柔度的键。一个在三个维度上都具有强的共价键, 而且具有像富勒烯结构一样的褶皱和弯曲平面的片断, 必定表现出这些特点。

此后相继出现了许多有关于 FL – CN_x 的报道, 大多数的报道主要集中在用反应直流磁控溅射 (dc – MS) 法制备 FL – CN_x 。制备 FL – CN_x 的一个关键似乎就是在薄膜沉积过程中使用低能离子 (<100 eV) 和适中的基底温度 (500 ~ 800 K)^[15–19]。这些生长条件对于在表面增高迁移率和活化性是必须的, 对于在类富勒烯微结构的生长过程中实现弱键合环境的选择性刻蚀而不招致有害的离子诱发的损害 (无定形化) 也是必须的。对于其他许多薄膜沉积方法, 一个抑制形成类富勒烯结构的因素就是暴露于高流量和高能量的离子轰击。这些方法, 比如说电弧蒸发、离子束辅助沉积、激光烧蚀等, 通常都会使离子和中子到达速率的比率大于 10。如此高的每个引入粒子的平均能量一方面导致氮含量的明显升高, 另一方面又妨碍了有序结构的生长。因此关于用这些方法制备晶体氮化碳, 文献中没有令人信服证据的报道。然而, 由于可以通过降低偏压或增加靶到基底之间的距离来弱化能量水平, 用激光烧蚀生长具有一定结构有序性的 CN_x 薄膜倒是有可能的, 比如脉冲激光沉积被发现也可以制备 FL – CN_x , 只是和 dc – MS 技术制备的 FL – CN_x 相比类富勒烯织构化不明显^[20]。能合成 FL – CN_x 的技术的有限性说明在溅射靶预先成型的 C_xN_y 部分作为薄膜形成粒子的最终关联^[21, 22]。

尽管 FL – CN_x 被成功的制备了, 但是导致这样一种微结构的原子排列还没有被完全理

解。特别是诱发弯曲的机制和相互交叉点的特性依然还在考察中。作为富勒烯分子的相似物,最初是将氮的诱发作用使石墨结构中形成奇数元(比如五元或七元)环缺陷归结为基平面弯曲的原因^[11, 15]。这些假设为理论计算所支持,理论计算显示氮的引入可以同时减少生成五元缺陷所需的能量和趋向于活性 C - sp³ 邻近点的形成^[23]。因此, C - sp³ 点的形成通常被认为是 FL - CN_x 中的相互交叉途径^[15, 23]。和这个模型完全相反,实验发现 dc - MS 制备的 CN_x 薄膜的键合结构几乎是由 100% sp² 构成的,而没有任何明显 sp³ - C 形成的迹象^[24, 25]。另外一个石墨层折叠的可能机制考虑到石墨的取代位置上的非共面氮诱发的起皱^[26]。遵循这个思路, I. Jiménez 等人提出非共面氮原子也可以充当相邻层之间的相互交叉点^[27]。R. Gago 等人用直流磁控溅射法制备了一系列(根据面排列、扩展、交联等区分的)不同程度类富勒烯特征的 CN_x 薄膜,并利用 X 射线近边吸收谱(XANES)评价了薄膜的键合结构。结果表明只有当氮在三价位置的发展超过类嘧啶和类氰化物键合环境时,类富勒烯结构才能被得到;结果也同样表明随着类富勒烯结构的发展,没有明显的 C - sp³ 的引入^[28]。

2.2 FL - C 薄膜

虽然弯曲石墨层结构已经在 CN_x 材料中被提出了,但对于能否在纯碳材料中制备出这种结构,却一直鲜有报道。1996 年, I. Alexandrou 等人报道了这种 sp² 网络结构的碳膜^[29],并于 1999 年的一篇综述中对其进行了详细说明^[30],证明形成类富勒烯结构的硬质纯碳膜是可以实现的。他们用激光电弧蒸发石墨靶沉积了硬度高达 45 GPa,弹性恢复高达 85% 的碳膜,由薄膜的 HRTEM 照片可以看到薄膜结构是由一系列密集的平行弯曲石墨层片断填充于各个方向形成的。电子能量损失谱(EELS)分析结果表明薄膜主要是由 sp² 键合的碳构成。作者提出:不像石墨具有强的 sp² 杂化的平面内共价键和弱的层间范德华力,这种具有高硬度和高弹性的薄膜中具有一个三维的 sp² 杂化的碳网络。

文中作者提出了一个“挤压鸡肉线”模型用来描述在 HRTEM 中观察到的石墨片层网络结构:“如果一片又一片平直的鸡肉线片断都被挤压在一起以致变形,那么那些被挤压出来离开片断边缘的单独的鸡肉线会和剩下的部分相互缠结,所以整个体系也会变得相互交联。而这些鸡肉线片断很难再被分开,一个坚固但又柔韧的结构就被形成了。和这些鸡肉线片断相似的是,我们的材料基本上是由弯曲的石墨片层构成的。在片层的边缘存在未被饱和的键,通过这些键,片层可以和无定形碳或是其他的层键合。沉积过程中,这些片层,也就是类富勒烯的区域越来越接近,因而在 HRTEM 照片中可以看到的它们的密度很高。以前也有关于这方面的报道和模型^[14, 31],提出 sp² 平面区域和随机的 sp³ ‘缺陷’的相互交联可以解释无定形碳膜的光学和电学性质。然而,我们的模型与以前的模型的不同之处在于是石墨平面中五元环和七元环的缺陷导致了弯曲,而弯曲的片断相互交联产生了拟三维的石墨状结构。这和 Townsend 等^[32]以原子模拟为基础设想的结构非常相似,他们提出:在纯粹的 sp² 杂化结构中,相互交联是可以通过随意取向的五元、六元和七元环来实现的。此外,在此报道的碳材料比纯粹的无定形材料具有更周期性的结构,因而使得相互交联的弯曲的石墨层(类富勒烯结构)可以在 HRTEM 照片中被清晰的观察到。我们的材料可以被最准确的描述为具有类富勒烯结构的纳米结构碳”。

FL - C 的石墨片晶表现为紧密的或高度弯曲的纳米曲度的壳层。由此可见,层间的相对滑动被阻止了,并且由于壳层的局部压扣作用,极高的弹性恢复成为可能。

近来,我们小组^[33]报道了用磁控溅射制备的含氢类富勒烯碳(FL - C: H)膜,薄膜的