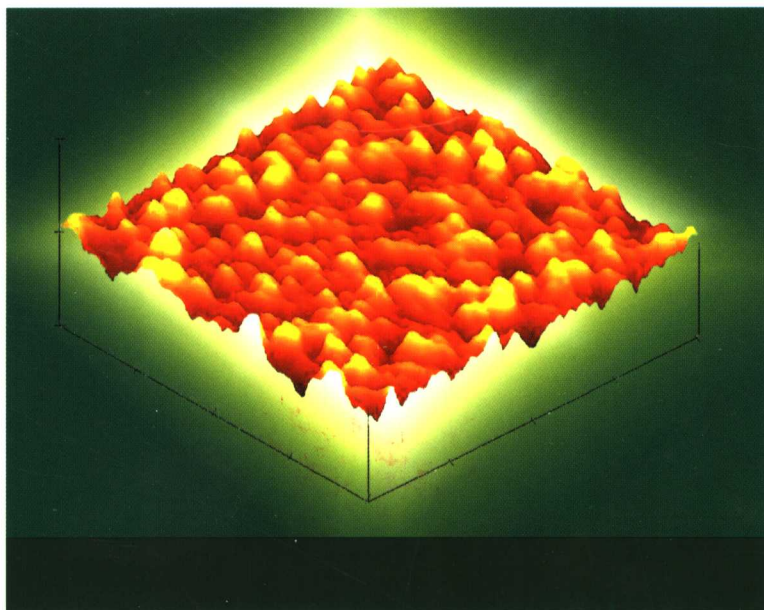


张会臣 严 立 编著

纳米尺度 润滑理论及应用

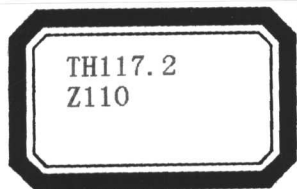


Chemical Industry Press

7.2



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心



郑州大学 *04010314404L*



-08

纳米尺度润滑理论及应用

张会臣 严 立 编著



TH117.2
Z110



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

QazP4106

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米尺度润滑理论及应用/张会臣, 严立编著. —北京:
化学工业出版社, 2005. 3
ISBN 7-5025-6731-3

I. 纳… II. ①张… ②严… III. 润滑 - 理论
IV. TH117.2

中国版本图书馆CIP数据核字 (2005) 第 017399 号

纳米尺度润滑理论及应用

张会臣 严立 编著
责任编辑: 陈志良
文字编辑: 丁建华 彭爱铭
责任校对: 王素芹
封面设计: 于兵

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982580
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 720mm×1000mm 1/16 印张 15½ 字数 248 千字
2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6731-3/TB·123
定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

纳米尺度润滑在磁记录系统和微电子机械系统中是极为关键的技术，纳米尺度润滑的研究需要多学科交叉融合，是纳米技术和信息存储技术的重要内容。纳米尺度润滑的研究不但为微电子机械系统和磁记录系统提供技术支持，同时可以更加深入地揭示纳米尺度润滑的基本原理，必将推动纳米摩擦学向纵深发展。

本书比较全面地论述了纳米尺度润滑的基础，纳米尺度润滑薄膜的制备、特性、测试表征方法和理论分析方法，并对纳米尺度润滑薄膜在磁记录和微电子机械系统中的应用进行了详尽的阐述。本书的内容汇集了国内外纳米尺度润滑研究的新进展，同时也包含了作者的研究成果。第1章介绍了纳米尺度润滑的基本概念和纳米尺度润滑薄膜的设计方法和应用领域；第2~4章介绍了纳米尺度润滑的基础知识；第5章和第6章介绍了纳米尺度润滑薄膜的制备方法；第7章介绍了纳米尺度润滑薄膜的主要测试分析技术；第8章介绍了纳米尺度润滑薄膜理论研究的计算机模拟技术；第9章和第10章介绍了纳米尺度润滑的应用。

本书在编著过程中得到了许多同事的帮助，作者的研究生们为本书的出版付出了辛勤的劳动。

我国目前正在加速高新技术产业的发展，希望本书的出版对从事纳米技术和信息技术等高技术领域的科研人员有所帮助。限于作者水平，且书中所涉及内容仍在不断发展中，不当之处敬请读者指正。

感谢大连市学术专著出版资助委员会给予的资助，并向书中参考文献的作者致以敬意。

作者

2004年10月

内 容 提 要

本书系统地阐述了纳米尺度润滑的基础理论和基本知识,着重介绍了纳米尺度润滑薄膜的制备方法、结构性能、测试分析技术和计算机模拟技术,并对纳米尺度润滑薄膜在磁记录系统和微电子机械系统中的应用进行了详尽的分析。书中反映了纳米尺度润滑研究的最新成果。

本书可供从事信息技术和纳米技术的工程技术人员阅读,也可供高等院校相关专业师生参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 传统润滑原理	2
1.2 薄膜润滑	4
1.3 纳米尺度润滑及其要求	6
1.4 纳米尺度润滑薄膜的特性	7
1.4.1 黏着和键合	7
1.4.2 材料和摩擦化学特性	8
1.4.3 耐磨性和自修复特性	8
1.5 薄膜组成	9
1.6 混合分子膜	10
1.7 分子在表面的沉积	11
1.8 磁记录硬盘和微电子机械系统中的纳米尺度润滑	12
1.8.1 磁记录硬盘的润滑	12
1.8.2 微电子机械系统的润滑	12
1.9 纳米尺度润滑薄膜的测试技术和理论研究方法	13
1.10 纳米尺度润滑研究的意义	13
参考文献	14
第 2 章 表面特性	16
2.1 液体表面	16
2.1.1 表面张力与表面自由能	16
2.1.2 Laplace 公式与毛细现象	18
2.2 固体表面	20
2.2.1 固体的表面自由能和表面张力	20
2.2.2 固体表面结构	23
2.2.3 表面结构中的晶格缺陷	24
2.3 物理吸附	30
2.3.1 物理吸附与化学吸附	30

2.3.2	吸附膜的一般性质	31
2.3.3	物理吸附的力	32
2.3.4	物理吸附理论	33
2.4	化学吸附	34
2.4.1	化学吸附与物理吸附的区别	35
2.4.2	化学吸附与脱附的动力学	37
2.5	润湿现象	38
2.5.1	润湿的类型	38
2.5.2	接触角和 Young 方程	41
2.5.3	液体对固体表面的润湿规律	42
	参考文献	43
第 3 章	粗糙表面的表征和接触力学	44
3.1	表面粗糙度的重要性	45
3.1.1	“粗糙”的含义	45
3.1.2	表面粗糙度在摩擦学中的影响	46
3.2	表面粗糙度表征	48
3.2.1	高度分布概率	48
3.2.2	RMS 值和尺度相关性	50
3.2.3	分形技术	51
3.2.4	分形和非分形表面的一般技术	58
3.3	接触点的尺寸分布	59
3.3.1	分形表面尺寸分布的观测	60
3.3.2	任意表面尺寸分布的导数	61
3.4	粗糙表面接触力学	64
3.4.1	Greenwood-Williamson 模型	64
3.4.2	Majumdar-Bhushan 模型	66
3.4.3	分形和非分形表面的一般模型	69
	参考文献	70
第 4 章	纳米尺度下的摩擦	72
4.1	表面力	72
4.1.1	Derjaguin 近似	73
4.1.2	静电力	73
4.1.3	电动力	75

4.1.4	电磁力	76
4.1.5	液体力	77
4.2	黏着力	78
4.2.1	弹性连续接触力学的黏着滞后	78
4.2.2	纳米尺度接触的黏着	81
4.3	纳米尺度摩擦的能量耗散	83
4.3.1	针尖-样品系统的模拟	84
4.3.2	针尖和样品的弹性	86
4.3.3	摩擦	87
4.3.4	横向弹性和能量耗散	89
4.4	纳米尺度下摩擦与速度的关系	90
	参考文献	92
第 5 章	LB 膜技术	93
5.1	LB 膜的制备	94
5.1.1	LB 膜的制备原理	95
5.1.2	制备槽的结构	95
5.1.3	LB 膜制备的影响因素	96
5.1.4	两亲分子的结构特征	100
5.1.5	表面压-单分子占有面积的等温曲线	102
5.1.6	LB 膜的沉积方式	105
5.1.7	混合单分子膜	110
5.1.8	特殊材料的成膜技术	110
5.2	LB 膜的热稳定性	112
5.2.1	有序-无序转变	112
5.2.2	单分子层解吸	113
5.3	LB 膜的摩擦学特性	113
5.3.1	LB 膜层数对摩擦系数和磨损寿命的影响	113
5.3.2	LB 膜摩擦的各向异性和不对称性	114
5.3.3	速度和载荷对 LB 膜摩擦行为的影响	115
5.3.4	外加电场对 LB 膜摩擦学特性的影响	115
5.3.5	基底对 LB 膜力学强度的影响	117
5.3.6	粒子复合 LB 膜的摩擦学特性	118
	参考文献	119

第 6 章 自组装技术	120
6.1 自组装分子膜的制备	121
6.1.1 有机硅衍生物的自组装单分子膜	122
6.1.2 有机硫化物在金属和半导体基底上的自组装分子膜	129
6.1.3 脂肪酸在金属氧化物表面上的自组装分子膜	131
6.1.4 硅表面烷基单层膜	132
6.1.5 多层自组装分子膜	133
6.2 自组装分子膜的热稳定性	136
6.2.1 氯化硅烷自组装分子膜的热稳定性	136
6.2.2 有机硫化物自组装分子膜的热稳定性	137
6.2.3 其他自组装分子膜的热稳定性	137
6.3 自组装分子膜的解吸机理	138
6.4 自组装分子膜的摩擦学特性	139
6.4.1 烷烃自组装分子膜的摩擦磨损特性	139
6.4.2 金表面烷基硫醇的摩擦特性	140
6.4.3 自组装单分子膜对粗糙固体黏着和变形的影响	141
6.4.4 纳米粒子对自组装分子膜摩擦学特性的影响	141
6.4.5 液体环境下自组装分子膜的摩擦特性	142
参考文献	144
第 7 章 纳米尺度润滑薄膜的测试分析技术	146
7.1 扫描隧道显微镜的基本原理	147
7.2 扫描力显微镜	150
7.2.1 与扫描力显微镜相关的力	150
7.2.2 原子力显微镜的基本原理	151
7.2.3 原子力显微镜工作模式	154
7.2.4 力-距离曲线	155
7.2.5 摩擦力显微镜的基本原理	157
7.3 电子能谱法	159
7.3.1 X 射线光电子能谱法	159
7.3.2 紫外光电子能谱法	163
7.3.3 俄歇电子能谱法	164
参考文献	167
第 8 章 纳米尺度润滑薄膜理论研究的计算机模拟技术	168

8.1	模拟基础	170
8.1.1	势函数	170
8.1.2	周期性边界条件	173
8.1.3	温度调节	174
8.2	蒙特卡罗法	177
8.2.1	基本思想	177
8.2.2	大数法则和中心极限定理	179
8.2.3	重要抽样法	180
8.3	分子动力学方法	182
8.3.1	分子运动方程的数值求解	183
8.3.2	分子动力学模拟的基本步骤	185
8.4	计算机模拟在纳米尺度润滑膜特性研究中的应用	187
8.4.1	蒙特卡罗法对润滑剂在硬盘表面分散特性的模拟分析	187
8.4.2	分子动力学方法对硬盘表面润滑膜性能的模拟分析	188
	参考文献	189
第9章	硬盘磁记录系统中的纳米尺度润滑技术	191
9.1	硬盘的加工工艺流程和薄膜硬盘的结构	193
9.2	润滑剂的分子结构	194
9.3	磁记录硬盘用润滑剂的性质	195
9.3.1	物理性质	195
9.3.2	化学性质	196
9.4	硬盘的润滑	196
9.4.1	润滑剂键合	196
9.4.2	润滑剂的分散特性	198
9.4.3	润滑剂的降解机理	199
9.4.4	添加剂的作用机理和影响	203
9.4.5	润滑剂厚度变化的影响因素	204
9.4.6	润滑剂的摩擦磨损特性	205
9.5	润滑剂对磁记录系统动力学特性的影响	205
9.6	硬盘磁记录技术发展展望	207
	参考文献	207
第10章	微电子机械系统中的纳米摩擦学问题及润滑技术	211
10.1	微电子机械系统的设计理论	214

10.2	与 MEMS 组装和操作相关的典型摩擦学问题	215
10.3	微结构材料	217
10.4	表面表征	218
10.5	表面力和静摩擦机理分析	219
10.5.1	固体桥	220
10.5.2	毛细管力	220
10.5.3	范德华力	222
10.5.4	静电力	223
10.5.5	微凸体变形力	223
10.5.6	微机械临界刚度	224
10.6	表面改性方法	225
10.6.1	微结构挠曲	225
10.6.2	表面形貌改性	226
10.6.3	表面处理和涂层沉积	228
10.6.4	自组装单分子膜润滑	230
10.7	微电子机械系统应用展望	232
	参考文献	233

第1章

绪论

在人类历史上，润滑是一种最为古老的技术之一，它最早可追溯到古埃及君主时代建造金字塔过程中使用动物脂肪和水作为润滑剂。在历史上，与其说润滑是一门科学，不如说是一门技术。在19世纪工业革命期间，机械零部件要求稳定可靠的润滑，这引发了对润滑理论多方面的研究。其中最主要的成果是轴承设计中应用流体力学建立了雷诺方程。伴随机器从蒸汽机时代进入喷气机时代的进步，润滑逐渐成为一门涉及物理、化学、材料、流体力学、接触力学等学科的交叉学科。早在1947年，为了研究边界润滑机理人们就对脂肪酸单分子膜的润滑机理进行了研究。近几年，富勒烯(fullerene)的发现又使人们联想到这种新材料能否作为微系统润滑中的减摩纳米轴承，尽管这种材料还没有成为新一代的润滑剂，但足以表明润滑在新技术中所占有的地位。

对润滑理论和技术的研究总是与对它的需求密切相关的，这些需求是由新技术带来的挑战所引起的，如空间站、绝热柴油机和超高存储密度磁记录硬盘。这些新技术的要求超出了人类现有的知识，如高温、辐射和纳米尺度精度。这迫使研究者回到第一性原理这一起点并努力开发新的技术以满足这些要求。

近年来，随着通信、航天、生物制药和芯片实验室中微电子机械系统(MEMS)、微系统、纳米技术和纳米电子机械系统(NEMS)的发展，对静摩擦和摩擦控制提出了新的要求，润滑成为技术关键。这些微装置中的大多数都是采用半导体制造技术由材料硅(单晶硅或多晶硅)制成的。此外还包

括氮化硅、碳化硅、镍、类金刚石等其他材料。这些材料通常以纳米薄膜的形式沉积在硅基体表面以提高机械强度、耐磨性和耐蚀性。在反复接触条件下,如果缺少有效的润滑,零部件的寿命将很短。

在微电子机械系统等装置中,摩擦副表面间的间隙通常只有几纳米,而且现在和未来的发展要求高速相对运动、轻载和数十亿个工作循环。在纳米尺度,典型零部件的表面积/体积比极高,表面力成为影响表面接触特性的关键因素。因此,黏着、静摩擦和摩擦成为目前亟待解决的技术关键。在纳米尺度上摩擦系数的意义不同于宏观尺度的摩擦系数(比较不同材料的标准参数)。在微电子机械系统中是横向载荷的大小决定零部件是否断裂,而不是摩擦系数。

1.1 传统润滑原理

传统润滑主要基于以下两个原理(图 1-1):①利用流体压力分隔表面,避免接触;②以牺牲性的表面化学膜保护表面,避免黏着和磨粒磨损的损伤。流体用来产生静压和动压以支撑载荷;而在高载荷和低速条件下,由化学添加剂产生的化学反应膜在微凸体接触时起隔离保护作用。当表面进入接触状态时,许多微凸体经历弹性变形,这种条件下的润滑通常是指弹性流体动力润滑(elastohydrodynamic lubrication, EHL)。EHL 理论至今已经相当完善。这一理论可描述和预测表面温度、流体膜厚度和动压。进一步增加接触压力,超出 EHL 条件,就将引起微凸体塑性变形,流体膜厚度减小。当流体膜厚度低于平均表面粗糙度,表面间的微凸体接触变成承载的主要机理。这就是边界润滑(boundary lubrication, BL)。在边界润滑条件下,微凸体顶端的温度(闪温)在大多数条件下都足以引起化学反应,在固体表面形成化学反应膜。通过合理的设计,可使这层反应膜易于剪切,从而保护表面。化学反应膜可以有机的、无机的或是无机/有机的混合物。这层膜的准确特性和形成与破坏的化学动力学过程与系统和环境相关,但目前仍不十分清楚。

采用 X 射线电子分光法(ESCA)、俄歇电子能谱(AES)和 X 射线光电子能谱(XPS)等对这些膜成分的分析表明,这些膜是有机聚合物、氧化物、磨损颗粒和含磷、硫添加剂的无机反应产物(FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FePO_4 , FeS , $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{S}_z$ 等)的混合物。润滑剂氧化形成表面反应所需的羧

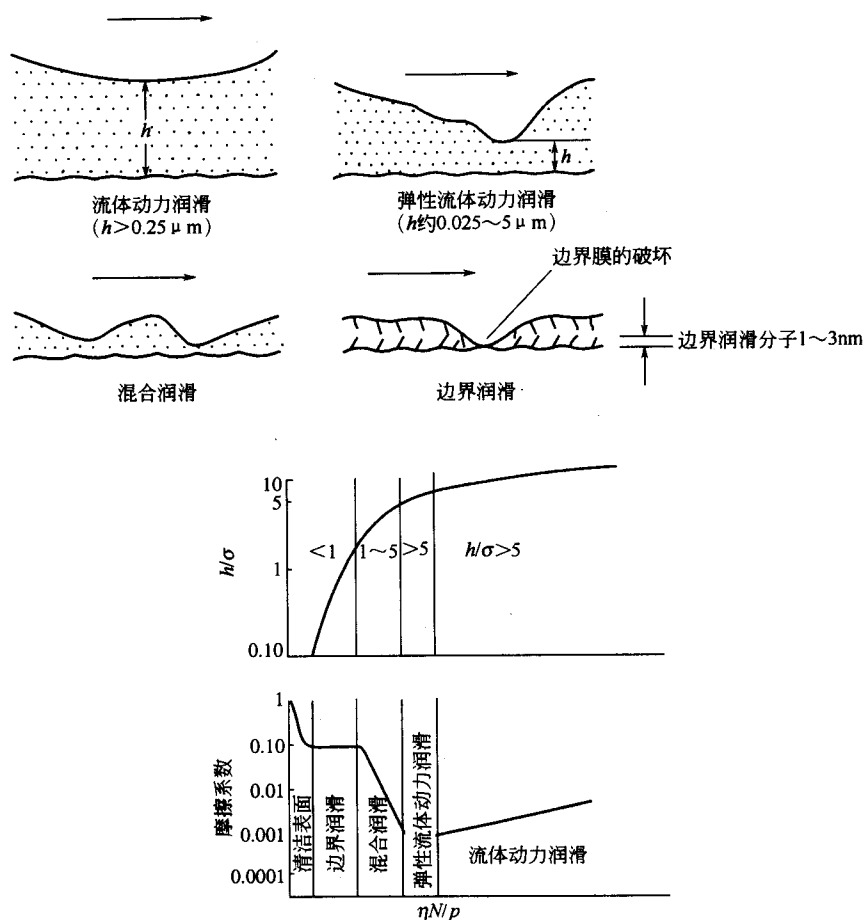


图 1-1 润滑剂膜参数 h/σ 和摩擦系数与 $\eta N/p$ 的关系 (Stribeck 曲线)

酸 (或表面反应添加剂加入到润滑剂中), 这些极性分子与铁表面反应, 形成有机金属化合物, 这些化合物通过凝聚反应聚合形成高分子量产物。这些高分子量 (相对分子质量 3000~5000) 产物对于典型轴承表面 ($R_a 0.05 \sim 0.1 \mu m$) 的润滑至关重要。当没有基础油或高分子量产物存在时, 溶剂中的纯抗磨添加剂不能提供有效的润滑。当相对分子质量达到 100000 时, 这些高分子量产物就不能溶于液体润滑剂相中, 产生通常所说的“油泥”。如果与表面的反应过快, 那么将导致化学腐蚀, 磨损加剧。当然, 反应速率过低, 就不能迅速形成反应膜来保护表面。当使用抗磨添加剂 (含磷、硫、氮

和氯的化合物)时,可形成无机“玻璃态”膜(已判定其结构类似于 FePO_4 和 FeP_4)。通常,金属有机聚合物与无机反应产物协同作用,形成具有良好力学特性的增强薄膜。这层膜的厚度一般为 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ($100 \sim 300 \text{nm}$),与接触压力相关。

事实上,在微凸体接触时薄膜的存在并不意味着表面一定得到保护。薄膜的黏着和共聚强度、薄膜密度和薄膜的厚度都影响薄膜润滑的有效性。

因此,传统润滑的基本原理是通过利用流体压力避免接触,当表面接触不可避免时,采用边界润滑膜来保护表面。性能良好的边界润滑膜的特征是:黏着性强、内聚力大、相对于表面粗糙度和某一条件下的磨损模式,膜足够厚。此外,薄膜还使界面间的应力重新分布,提供一个牺牲性的易剪切层,通过物理作用磨掉微凸体顶峰,增加真实接触面积,从而降低接触应力。

1.2 薄膜润滑

D. Dowson 基于线接触弹流润滑计算结果,认为流体膜薄至表面粗糙峰顶出现边界膜时即开始进入混合润滑,并提出 25nm 为弹流润滑向混合润滑转变的膜厚值。

1989~1991 年 H. A. Spikes 等通过对纳米尺度润滑膜的研究,提出了超薄膜润滑的概念 (ultra-thin film lubrication), 1992 年 Leeds-Lyon 会议上重点讨论了薄膜润滑,近十多年来围绕弹流润滑向薄膜润滑转化进行了大量工作。

① 从弹流润滑向薄膜润滑转化的条件主要取决于润滑膜厚度,当弹流膜厚减薄到一定数值时,膜厚变化规律偏离弹流润滑理论,即膜厚-速度/载荷在对数坐标图上不再呈线性关系。至于转化膜厚除 Dowson 提出的 25nm 外,Johnston 等通过实验发现转化膜厚为 15nm 。Streator 和 Gerhardstein 实验表明值为 23nm 。雒建斌采用不同的润滑油、不同的摩擦副材料在不同速度条件下得出转化膜厚最大为 27nm ,最小为 12nm ,这一极值与润滑剂、配副材料(表面自由能)和运行条件相关。

② 根据摩擦副表面吸附膜、有序液体膜和无序的流体效应膜厚度的变化关系区分润滑状态的转化,以流体效应为主导时的润滑状态为弹流润滑,以有序液体膜为主导时的润滑状态为薄膜润滑,以只有吸附膜的润滑状态为边界润滑。

③ 根据膜厚划分润滑状态，在1到几个分子层为边界润滑状态，在几个到几十个分子层为薄膜润滑状态。这两种润滑状态的膜厚尺度均处于纳米量级。

流体润滑（包括弹流润滑）的理论基础是黏性流体动力学，薄膜润滑是从原子和分子结构出发，研究纳米尺度下的表面和界面分子层的摩擦学行为，其理论基础主要是表面物理学和表面化学。

Israelachvili 等认为薄膜润滑的复杂摩擦学特性是由于薄膜结构相互转化，提出了不同的摩擦条件，壁面分子排列呈现固态（solid）、无定形（amorphous）态和液态（liquid）。

Smeeth 等对含高分子的合成油在固体表面附近形成一层富集的高黏度的高分子吸附膜，提出了体相黏度的弹流润滑状态向基于高分子黏度的弹流润滑状态转化的物理模型。此模型的局限性在于没有考虑到润滑油分子在固体表面附近形成静态吸附膜和极薄油膜的物理性能随时间的变化。

Miyamoto 等认为表面力直接作用于表面，在液-固表面间的表面力有：静电力、范德华力和溶解力，其中静电力与表面电荷交换有关，范德华力和溶解力与液体动压力耦合。当两固体表面间隙大于5nm时表面力可以忽略不计。当间隙为1nm时，表面力产生的当量压力与黏性压力同数量级。由此提出了考虑表面作用的模型。

雒建斌认为在薄膜润滑状态下，油膜除了吸附膜和流体膜外，还存在兼有流体膜和吸附膜二者性质的有序液体膜。提出了薄膜润滑动态物理模型，即有序液体模型（图1-2）。

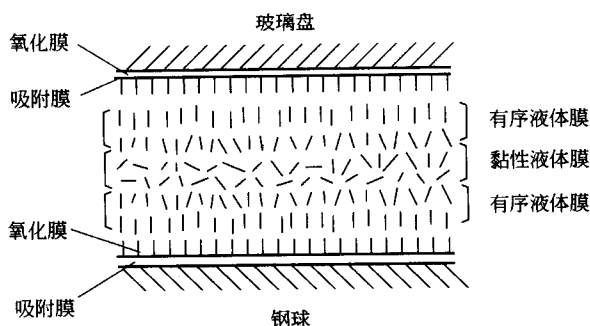


图 1-2 薄膜润滑动态物理模型

此外，还对薄膜润滑进行了许多计算机模拟和实验研究。限于篇幅，本

书只讨论 1 到几个分子层厚度范围内的纳米尺度润滑。

1.3 纳米尺度润滑及其要求

纳米尺度润滑理论可以定义为在微米/纳米尺度上控制黏着、静/动摩擦和磨损的相关的科学与技术。目前, 纳米尺度润滑的典型应用是微电子机械系统和硬盘磁记录系统。

为了保护微摩擦副表面, 需要控制由静电荷、缺陷和活性基所确定的表面能状态。在纳米尺度, 由于缺少可控的接触几何条件和形成挤压膜的分子数量, 载荷不可能像宏观条件下那样由挤压膜所支承。纳米牺牲性薄膜润滑也不可能实现, 因为很难持续提供分子以补充薄膜, 同时, 除去降解产物也很困难。因此, 需要新的润滑手段。

在纳米尺度上表面的润滑必须由黏着性强、耐久的表面膜来实现。如果润滑剂的供应受到限制, 即在部件寿命内只有一层或两层分子, 那么, 薄膜的抗剪切能力必不可少, 而且, 薄膜在长时间内承受重复接触的能力也极为关键。

Bowden 和 Tabor 早期的实验研究表明, 沉积在玻璃表面的脂肪酸单分子层可减小摩擦。然而, 这些单分子膜在反复滑动的条件下不能保持长久, 当一些分子由于机械摩擦从表面除去后, 薄膜就会失效。

MoS_2 、石墨和聚四氟乙烯等固体润滑薄膜在纳米尺度上是否能够实现有效的润滑还有待研究。微米/纳米尺度装置需要在洁净的环境下操作。任何无机降解产物如 MoS_x 、碳颗粒都可能产生严重的磨粒磨损。

如果有有机膜能够有效润滑, 那么关键是有有机膜在受冲击条件下如何保持完整无损, 同时如果有有机膜受到损伤, 如何修复或重新补充。当某处的润滑剂分子由于接触、氧化和蒸发等被除去时, 其他地方的润滑剂分子能移动到该处并修复表面, 这可定义为自修复。在典型的高速接触下, 微凸体的温度很高, 因此, 润滑剂分子必然承受热分解和氧化, 这要求润滑剂蒸发压和挥发性极低, 抗氧化和抗热分解的阻力极高。

总之, 纳米尺度润滑(黏着、静摩擦、摩擦的控制)要求润滑剂分子具有低挥发、抗氧化和抗热分解、良好的黏着和共聚性、自修复或自生成等特点。