doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.03.012

摩擦表面纳米铜自修复膜显微硬度分析*

刘 谦^a, 许 $-^{b}$, 王晓丽^b, 史佩京^b, 于鹤龙^b

(装甲兵工程学院 a.装备再制造工程系 b.装备再制造技术国防科技重点实验室,北京 100072)

摘 要:利用 T-11 摩擦磨损试验机和 MM-200 摩擦磨损试验机进行了用纳米铜添加剂润滑的摩擦磨损试验,在磨痕 表面形成了富含 Cu 元素的表面膜。纳米压痕试验结果表明,基体的硬度为 10~13 GPa,而表面自修复膜的硬度从 5 GPa 到 10 GPa,变化范围比较大。从硬度以及加工硬化程度和蠕变位移的测试结果可以看出,摩擦表面自修复膜的这些性 能与纯铜膜的性能有很大的区别,而且在不同的深度有不同的变化,说明薄膜不是均匀铜膜,而是在成分、组织结构 上有变化的复合膜。

关键词:纳米铜;自修复膜;纳米压痕;显微硬度

中图分类号: TH117.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)03-0056-04

The Micro-hardness Analysis of Self-repairing Film Formed by Nano-Cu

LIU Qian, XU Yi, WANG Xiao-li, SHI Pei-jing, YU He-long

(a.Department of Remanufacturing engineering b.National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The wear test was carried out on a T–11 ball–on–plate friction and wear tester and MM–200 friction and wear tester. A film mainly made of Cu was formed on the worn surface. Nano–indentation tests indicated that the copper film formed by Cu nano–particles additives has a lower hardness compared with that of the base material. The hardness of base materials varied from 10 GPa to 13 GPa, while the hardness of the self–repairing film was varied from 5 GPa to 10 GPa. Results showed that the hardness, work hardening and creep displacement values of the self–repairing film were markedly different from that of the pure Cu film and varied with depth. This tells that the self–repairing film is a composite film of varying composition and structure rather than a homogeneous Cu film.

Key words: nano-Cu; self-repairing film; nanoindentation; micro-hardness

0 引 言

摩擦磨损是普遍存在的自然现象,纳米材料的 发展为实现摩擦磨损表面自适应、自修复提供了新 的途径^[1]。由于纳米材料具有比表面积大、高扩散 性、易烧结性、熔点降低等特性,可以在摩擦表面 形成一层易剪切的薄膜,降低摩擦因数,并对摩擦 表面进行一定程度的填补和修复,起到自修复作用 ^[24]。成膜机制是人们对纳米铜添加剂摩擦学作用原 理普遍接受的观点,但到目前为止,研究者们只是 通过对摩擦表面的元素分析推测表面膜的存在,关于自修复膜的表面、截面形貌及机械性能等研究较少^[5-7]。笔者对纳米Cu添加剂润滑的摩擦表面进行了分析,指出纳米Cu添加剂能够在摩擦表面形成润 滑膜^[8]。

显微硬度和弹性模量是薄膜重要的力学参数, 它们直接决定了薄膜在力学和摩擦学方面应用的 性能,因此对摩擦表面膜的测试就尤为重要^[9]。文 中采用纳米压痕技术对纳米铜自修复膜的显微硬 度进行了测试,结合元素能谱分析推断了自修复膜 的构成。

1 试验方法

在T-11球盘摩擦磨损试验机和MM-200环块

收稿日期: 2010-04-27; 修回日期: 2010-05-04 基金项目: *国家973课题(2007CB607601)、国家自然科学基金重 点项目(50735006)、国防科技重点实验室基金(9140C85-0402080C85)及军队科研"十一五"预研项目资助

作者简介:刘谦(1973—),男(汉),河北辛集人,助理研究员,博士。

摩擦磨损试验机进行试样制备。T-11球盘摩擦磨损 试验上试件选用直径为Φ6.35 mm的GCr15钢球,硬 度为61~63 HRC;下试样为45钢,尺寸为Φ25.4 mm×6.0 mm,硬度为210 HB。试验前试样用丙酮 超声清洗10 min。试验载荷采用45 N;线速度为0.4 m/s;转速为382 r/min;试验时间7 200 s。MM-200 型环/块式摩擦磨损试验上试样45钢块的尺寸为30 mm×10 mm×16 mm (硬度210 HB);下试样45钢 环的尺寸Φ40 mm×Φ16 mm×10 mm (硬度210 HB);试验时钢块固定不动,圆环转速为400 r/min, 试验时间为120 min。试验自室温(25±2℃)开始, 润滑剂选用含有纳米铜的纳米复合添加剂,在摩擦 表面获得纳米铜表面膜。

纳米压痕试验在英国Micro Materials公司产纳 米测试系统(NanoTest System)上进行。图1是纳米压 痕测试系统的原理图^[10]。该设备的独特之处是通过 电磁控制对试样侧面加载,消除了压头重力的影 响,进一步提高了测试的精度。压头为三棱锥形 Berkovich金刚石压头,其半径约100 nm。



图1纳米压痕测试系统原理图

Fig.1 The schematic illustration of the nano-indentation test system

用定载荷法对摩擦表面不同位置以及自修复 膜截面进行测试,根据试验要求设定加载载荷(如 200 mN),压头初始载荷0.03 mN,加载和卸载速率 均为0.3 mN s⁻¹,在最大载荷处持续加压60 s。

部分卸载法通过改变压入深度,分析薄膜不同 深度的力学性能。从零载荷开始按一定的速率加 载,第一次的压入深度为100 nm,然后开始卸荷, 卸载80%后继续加载,压入深度比上一次增加了设 定值(如80 nm或100 nm)后,重复卸载过程。如 此加荷-卸荷过程反复进行多次循环,压入深度不 断增加,最终达到设定循环次数时结束试验。

2 试验结果与讨论

2.1 摩擦表面自修复膜定载荷纳米压痕试验结果

纳米压痕试验用定载荷法进行测量,加载载荷 为200 mN,试样为T-11摩擦磨损试验中的试样的摩 擦表面。试验结果表明,摩擦表面的硬度值比较分 散,富含铜元素的表面自修复膜硬度比基体材料的 表面硬度低,基体的硬度在10~13 GPa,而表面自 修复膜的硬度从5 GPa到10 GPa,变化范围比较大。 可能是由于表面膜中的铜元素含量不同造成了表 面的硬度值的差异。图2是试样表面相同参数下获 得A和B不同的纳米压痕形貌。可以看出,压痕的 大小差别很大,压痕大的硬度低,说明摩擦表面的 富含纳米铜的自修复膜不完整,结合文献[8]中光学 显微镜观察和扫描电镜的表面元素分析可知,纳米 压痕较深的位置铜元素含量高。表1是两组试验的 纳米压痕测量和计算结果。在相同载荷下,富含纳 米铜的自修复膜表面的弹性模量和硬度都比原始 摩擦表面的弹性模量和硬度小,说明在摩擦表面形 成的富含纳米铜的自修复膜较软,可以降低摩擦表



图 2 T-11 试验磨斑表面纳米压痕

Fig.2	2 The image	of nano-	-indentation	n test on the	worn surface
-------	-------------	----------	--------------	---------------	--------------

表1纳米压痕测量结果								
Table 1 The results of nano-indentation test								
裁荷 最大压痕深度 硝烛横量	Т							

测计位型	载荷	最大压痕深度	弹性模量	硬度
侧风但且	/mN	/nm	/GPa	/GPa
无膜摩擦 表面(A)	200	938	217	13.1
自修复膜 表面(B)	200	1052	166	9.6

面间的剪切应力。

图3是MM-200环块试验摩擦表面自修复膜截 面硬度变化曲线。纳米压痕硬度测试用定载荷法进 行测量,加载载荷为5mN。试验从表面自修复膜靠 近基体一侧开始,每个点向远离基体一侧移动大约 500 nm,沿与基体呈45度角的方向移动。从图3中 可以看出,从基体越远,其硬度值逐渐减小,但是 有个别的点硬度值变大。图4(a)及4(b)分别是摩擦表 面自修复膜截面的光学照片能谱分析。由图4(b)的 能谱分析表明自修复膜富含铜元素,并有一定量的 铁和氧元素。硬度的变化可能是由于自修复膜中的



图 3 环块试验自修复膜截面硬度变化曲线 Fig. 3 The hardness of self-repairing film section of ringdisk wear test vs position



图4 自修复膜截面能谱分析 Fig.4 The EDS results of the self-repairing film section

铜元素分布不均匀,越靠近表面铜元素的含量越 高,而在自修复膜中还不均匀的分布有铁等硬度比 铜更高的元素。

王飞^[11]选取沉积态和经过3 h去应力退火的退 火态两种纯铜膜,利用纳米压痕仪测量了室温下的 力学性能,测得沉积态和退火态铜膜的硬度分别为 3.2 GPa和2.7 GPa,说明纯铜膜的硬度值比较低。 试验测得的表面自修复膜的硬度变化较大,但最小 也达到5 GPa,都远高于纯铜膜的硬度值。

2.2 摩擦表面自修膜部分卸载纳米压痕试验结果

图5为摩擦表面自修复膜多次加载-部分卸载 纳米压痕试验曲线,试样为T-11试验中GCr15钢球 试样的摩擦表面自修复膜。图5(a)为理想摩擦表面 自修复膜的部分卸载纳米压痕试验结果,图5(b)为 有缺陷摩擦表面自修复膜的部分卸载纳米压痕试 验结果。理想摩擦表面是指不存在影响其力学性能 的微观缺陷的表面,而存在微裂纹、微损伤等缺陷 的称为有缺陷摩擦表面。

从图中可以看出,在理想的摩擦表面上,自修 复膜的纳米压痕深度随载荷的增大而不断增加。从 部分卸载后加载的曲线变化可以看出,当纳米压痕 深度在500 nm以内时,自修复膜基本没有加工硬化 现象,卸载和加载的曲线基本完全重合。在纳米压 痕深度为500 nm~800 nm时,自修复膜出现了较明 显的加工硬化现象,特别是在第9次循环时更加明 显(如图5中箭头处)。随着载荷继续增加,纳米压 痕深度也由800 nm增加到接近1 300 nm,在这个过 程中自修复膜的加工硬化程度变弱。有缺陷摩擦表 面自修复膜的部分卸载纳米压痕试验结果表明,在 试验初期,由于载荷较小,纳米压痕的深度小,试 验结果显示的为自修复膜的性能,没有受到摩擦基 体的影响。随着载荷增加,纳米压痕深度接近1000 nm时,自修复膜基体的裂纹、空洞等缺陷对试验结 果产生了明显的影响。加载曲线与卸载曲线出现明 显的分离,与加工硬化现象相反的是,加载曲线是 向纳米压痕加深的方向移动。这是由于摩擦表面存 在的微缺陷使微区内的承载能力降低, 表现在纳米 压痕试验中的现象就是在相同载荷下纳米压痕深 度增加。

图 6 为摩擦表面自修复膜的典型蠕变位移(加 载时间内压入深度增加)测试结果。根据测试结果 可以看出,在最大测试载荷加载时间内,大部分测 试点的蠕变位移很小,具有较强的抗压入蠕变能 力。一般情况下,对塑性材料而言该蠕变位移会比 较大。因此,测试结果说明自修复膜不是纯铜膜。 但是有个别试样的蠕变位移较大,特别是纳米压痕 深度较浅时,蠕变位移比纳米压痕深度较深时明显 增大,如图 6 中所示,纳米压痕深度大约为 350 nm 时的蠕变位移为 8 nm,而纳米压痕深度在 100 nm 左右时,蠕变位移达到了 14 nm,可能是在自修复 膜的表面铜的含量较大,塑性好,导致膜表面的蠕 变位移增大。

总之,从硬度、加工硬化程度和蠕变位移的测 试结果可以看出,摩擦表面自修复膜的这些性能与 纯铜膜的性能有很大的区别,而且在不同的深度有 不同的变化,结合能谱分析结果,说明薄膜不是均 匀铜膜,而是在成分、组织结构上有变化的复合膜。









图6摩擦表面自修复膜的典型压痕蠕变位移 Fig. 6 Typical indentation creep displacement of selfrepairing film

3 结 论

(1)在试验条件下,摩擦表面自修复膜的硬度 值比较分散,从5 GPa到10 GPa,变化范围比较大。 摩擦表面自修复膜截面硬度值由基体到表面逐渐 减小。

(2)硬度、加工硬化程度和蠕变位移的测试结 果表明,摩擦表面自修复膜不是均匀铜膜,而是在 成分、组织结构上有变化的复合膜。因此,摩擦表 面的自修复膜可能是由添加的纳米铜与摩擦表面 材料以及磨损磨粒共同构成的复合膜。这层复合膜 有利于提高其结合强度,并改善表面摩擦性能。

参考文献:

- [1] 徐滨士,张伟,刘世参,等.现代装备智能自修复技术
 [J].中国表面工程,2004,17(1): 1-4.
- [2] 史佩京,许一,刘谦,等.纳米复合自修复添加剂的 制备及其在发动机上的应用[J].中国表面工程, 2004,17(2):37-40.
- [3] 刘谦,徐滨士. 纳米润滑材料和润滑添加剂的研究进展[J]. 航空制造技术, 2004, (2): 71-73.
- [4] 徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 北京: 化学工业出版 社, 2004.
- [5] 刘维民,薛群基,周静芳,等.纳米颗粒的抗磨作用 及作为磨损修复添加剂的应用研究[J].中国表面工 程,2001,14(3):21-23.

(下转第63页)