

离子液体热解制备 CN_x 薄膜及其摩擦学性能 *

陈友明, 吴浩然, 赵 浩, 郭源君

(湖南科技大学 先进矿山装备教育部工程研究中心, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 为探索简易的碳基薄膜材料制备工艺, 采用一种新型碳氨基骨架先驱体——离子液体热解在 Q235 钢和 304 不锈钢表面制备了 CN_x 薄膜, 利用扫描电子显微镜(SEM)和拉曼光谱仪等对 CN_x 薄膜的表面形貌和结构进行了分析, 并对其摩擦学性能进行了考察。结果表明: 制备的 CN_x 薄膜结构主要是环状 sp^2 相团簇的无定型结构; CN_x 薄膜具有良好的抗磨减摩特性和较高的承载能力。与 Q235 钢基底相比, 304 不锈钢表面制备的 CN_x 薄膜裂纹少, 摩擦过程中不易剥落, 表现出更好的抗磨减摩效果。

关键词: CN_x 薄膜; 热处理; 离子液体; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.44; TG115.58 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)06-0110-06

Tribological Properties of CN_x Films Prepared by Heat-treatment of Ionic Liquid

CHEN You-ming, WU Hao-ran, ZHAO Hao, GUO Yuan-jun

(Engineering Research Center of Advanced Mining Equipment, Ministry of Education, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan)

Abstract: To prepare carbon films via a new and simple technological process, carbon nitride (CN_x) films were prepared on Q235 steel and stainless steel substrate by heat-treatment of a new kind of carbon nitride-based framework ionic liquid. The surface morphology and structure of the CN_x film were characterized by scanning electron microscope (SEM) and Raman spectrometer. The tribological properties of the CN_x films were investigated. The results show that the CN_x films are amorphous structure consisting of ring-shaped sp^2 clusters. The tribological experiments of the CN_x films possess a good wear-resistance and a higher load-carrying property. The CN_x films prepared on stainless steel substrate demonstrate excellent tribological properties compared with Q235, this may be attributed to the films having few cracks, and it will not be easy to peel off during the dry sliding process.

Key words: CN_x films; heat-treatment; ionic liquid; tribological properties

0 引言

CN_x 薄膜因其具有较高的硬度、优异的减摩抗磨性能、高热导率、低介电常数以及良好的生物相容性等诸多优良特性, 在机械、电子、生物医学等领域有重要的应用前景, 引起了人们的关注^[1-4]。 CN_x 薄膜的制备主要采用化学气相沉积^[5-6] 和物理气相沉积^[7-8], 但气相沉积方法存在设备昂贵复杂, 对复杂工件绕镀性差, 薄膜中氮含量低等局限^[9]。这些制约因素促使人们去探

索一些新的、简单的制备工艺, 先后开发出电化学沉积和聚合物热解两种液相制备方法^[10-12]。与气相沉积技术相比, 液相法具有设备简单、操作简单、成本低、易于掺杂等诸多优点。但也存在薄膜不致密, 膜基结合力差等不足。因此, 文中尝试采用一种新型碳氨基骨架先驱体热解工艺——室温离子液体先驱体热解制备 CN_x 薄膜。

由于离子液体具有极低的挥发性(即使在真空环境或加热条件下也难挥发)、不可燃、熔点低

收稿日期: 2014-07-01; 修回日期: 2014-09-03; 基金项目: * 国家自然科学基金(51205125, 51275167)

作者简介: 陈友明(1981—), 男(汉), 湖南浏阳人, 讲师, 博士; 研究方向: 薄膜材料制备及其摩擦磨损性能

网络出版日期: 2014-09-11 17:14; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140911.1714.004.html>

引文格式: 陈友明, 吴浩然, 赵浩, 等. 离子液体热解制备 CN_x 薄膜及其摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 110-115.

等特性, 在催化、纳米材料制备、高性能润滑剂等领域得到关注。多数离子液体是由一个有机的、含氮的阳离子(如:N, N-二烷基咪唑离子)和一个无机阴离子组成^[13]。但当阴离子组成为有机基团:如 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ (双氰胺离子)或 $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ (三氰甲基离子)时,形成的离子液体则完全由碳、氮、氢 3 种元素构成,且分子结构中具有高的氮含量。最近, Lee 等^[14] 和 Paraknowitsch 等^[15] 利用上述离子液体热解制备高比表面积碳氮纳米材料时发现:通过调整阳离子的烷基链长度可制备出致密度不同的碳氮材料,这一结果为离子液体先驱体热解制备致密的 CN_x 薄膜提供了很好的依据。离子液体前驱体热解在制备碳氮纳米材料方面虽已有研究,但目前还没有将其引入碳氮薄膜材料制备。因此,文中采用 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺盐离子液体热解制备了 CN_x 薄膜,并考察了薄膜的表面形貌、结构以及摩擦学性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料及制备

采用离子液体真空热解法制备碳氮薄膜。所选用的离子液体为 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺盐,其分子结构式见图 1。基底材料为 Q235 钢和 304 不锈钢,尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$,为保证旋涂的均匀性,打磨至一定的粗糙度,使用前分别用乙醇和丙酮超声清洗。制备流程如图 1 所示,通过手涂或旋涂的方法将离子液体涂覆于打磨后的 Q235 钢和 304 不锈钢表面,在常压、惰性气氛(Ar)下将涂有离子液体薄膜的钢试样经 550°C 热处理 30 min 后,自然冷却,在 Q235 和 304 不锈钢表面便生成了 CN_x 薄膜。

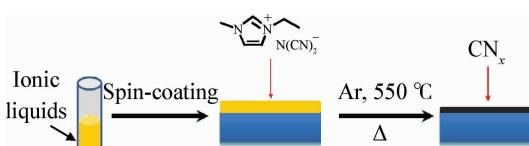


图 1 CN_x 薄膜制备流程示意图

Fig. 1 Preparation procedure of the CN_x films

1.2 表征与分析

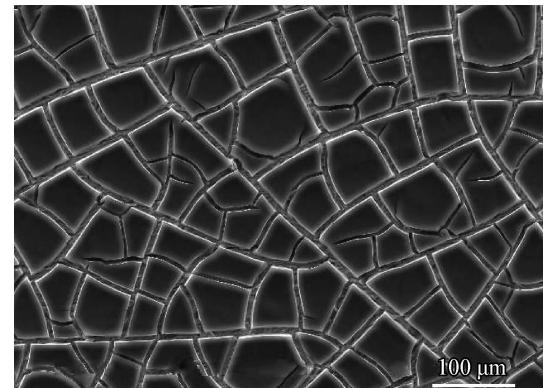
用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜的成分进行分析, CN_x 薄膜中各元素的相对含量约为 $\text{C}_{1.0}\text{N}_{0.3}$ 。利用 JY-HR800 型拉曼光

谱仪对 CN_x 薄膜进行 Raman 光谱测试, 激发波长为 514.5 nm(氩离子激光器)。采用高速往复摩擦磨损试验机评价 CN_x 薄膜在干摩擦条件下的摩擦学性能, 摩擦采用往复滑动方式, 滑动频率为 5 Hz, 振幅为 2.5 mm, 法向载荷为 5 N, 偶件为 $\Phi 4 \text{ mm}$ 的 GCr15 钢球。用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察了试样表面形貌以及磨痕和磨斑形貌。用 NanoMap500DLS 双模式三维表面轮廓仪(美国 AEP Technology)测量磨斑的磨损体积。

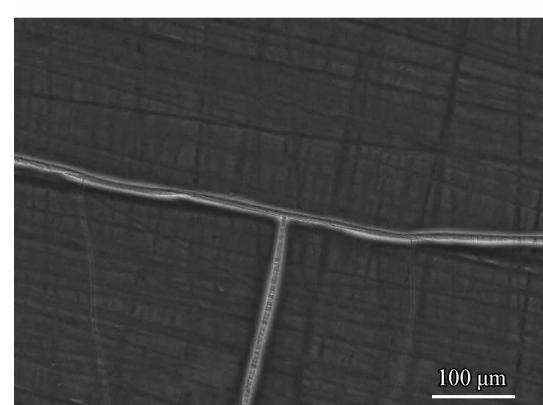
2 结果与讨论

2.1 CN_x 薄膜的表面形貌

离子液体先驱体热解制备的 CN_x 薄膜外观呈现灰黑色。图 2 分别给出了 Q235 和 304 不锈钢表面制备的 CN_x 薄膜的表面形貌。从图中可看出:所制备的 CN_x 薄膜表面无气孔,无粗颗粒,表面较为平整,但存在一些微裂纹。文献报道^[12,16]利用聚碳苯热解制备碳基薄膜时,其薄膜表面则



(a) Q235 steel



(b) 304 stainless steel

图 2 CN_x 薄膜的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the CN_x films

存在较多大颗粒(尺寸为几微米到几十微米),这一结果说明离子液体先驱体热解方法是可用于制备碳氮薄膜材料的。钢基表面制备的 CN_x 薄膜中存在一些微裂纹,推测造成这一现象的主要原因是薄膜内应力较大导致的^[17]。由于受离子液体自身粘度和在基底表面润湿性的影响,目前制备出的 CN_x 薄膜厚度较厚。在 Q235 和 304 不锈钢表面制备的 CN_x 薄膜,膜厚分别达 $3.5 \mu\text{m}$ 和 $2.8 \mu\text{m}$ 。研究表明^[18]: 碳基薄膜材料内应力随厚度增加而增加,当内应力超过某临界值之后则会通过表面微裂纹释放其中的内应力而减小系统自由能以达到稳定状态。厚度越大的样品表面开裂情况越严重,因此,与 Q235 相比,304 不锈钢表面制备的 CN_x 薄膜微裂纹较少。

2.2 CN_x 薄膜的结构分析

Raman 光谱是表征碳基薄膜材料内部键合结构最常用的手段。对 Q235 和 304 不锈钢基底上制备的薄膜进行 Raman 光谱测试时发现相同热处理条件下制备的薄膜具有相同的 Raman 峰形,说明 Raman 光谱不受基底的影响。图 3 给出了 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺阴离子液体先驱体在 Q235 钢基底表面热解制备 CN_x 薄膜的典型拉曼光谱图,可见在波数 $1\,000\sim1\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了很强的拉曼宽峰。通常,气相沉积方法制备非晶 CN_x 薄膜样品的 Raman 光谱曲线都是由中心位于 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ (G 峰)的非对称宽谱带和中心位于 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ (D 峰)的肩峰组成。文中利用“曲线拟合技术”对离子液体热解制备的 CN_x 薄膜拉曼光谱进行了分解,结果发现在 $1\,365\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,572\text{ cm}^{-1}$ 出现了两个散射特征峰——D 峰和 G 峰,由此可以证明离子液体先驱体热解可以得到典型的非晶态 CN_x 薄膜。另外,从曲线拟合结果还可以发现 D 峰与 G 峰的强度比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 较大,约为 3.6。文献报道^[4],碳基薄膜的 Raman 光谱中 D 峰与 G 峰的强度比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 是与碳基薄膜中 sp^2 相团簇有关, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 比值与薄膜中 sp^2 相团簇的数量和尺寸成正比。因此可以认为离子液体热解制备的 CN_x 薄膜中 sp^2 相团簇($\text{C}=\text{N}$ 键)尺寸较大,数量较多。另外,与气相沉积制备的 CN_x 薄膜相比,G 峰的位移明显向高波数方向移动也是 sp^2 相团簇长大的结果^[19]。

目前,在惰性气氛(Ar)下离子液体的热解机理仍不清楚。由于离子液体难挥发,因此,一般

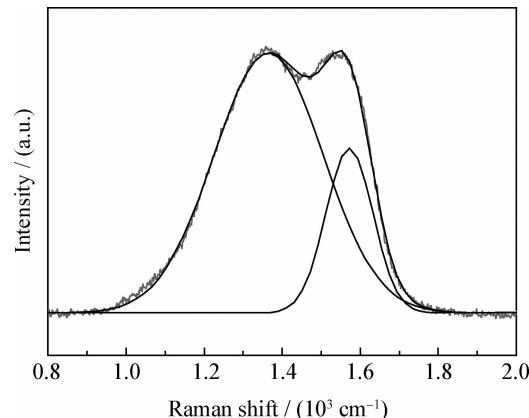


图 3 CN_x 薄膜的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectrum of the CN_x films

认为高温条件下主要发生热解碳化。Paraknowitsch J P 等^[15]认为,二氰胺阴离子中的氨基在热解碳化前会发生交联,即:当热处理温度低于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,二氰胺阴离子中的氨基可交联成吡啶型氮(Pyridinic nitrogen)结构,如图 4 所示。随着热处理温度的继续升高,吡啶型氮结构单元减少,最终热解碳化形成非晶碳氮材料。但他们认为最终形成的碳氮材料中仍具有较高的吡啶型氮结构。Raman 光谱理论研究也表明固体氮化碳的振动频率与未饱和的 CN 化合物的振动模式非常相似,在 $1\,500\sim1\,600\text{ cm}^{-1}$ 为链状分子振动,而 $1\,300\sim1\,600\text{ cm}^{-1}$ 为环状分子的振动^[20]。因此,结合前面的 Raman 光谱分析,推测 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺阴离子液体热解制备的 CN_x 薄膜结构主要是环状 sp^2 相团簇的非晶无定型结构。

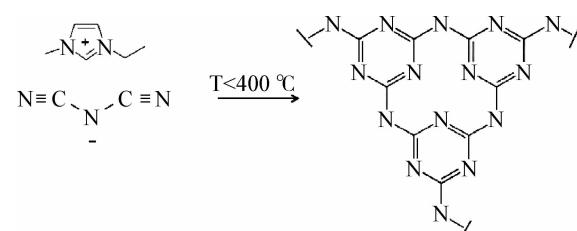
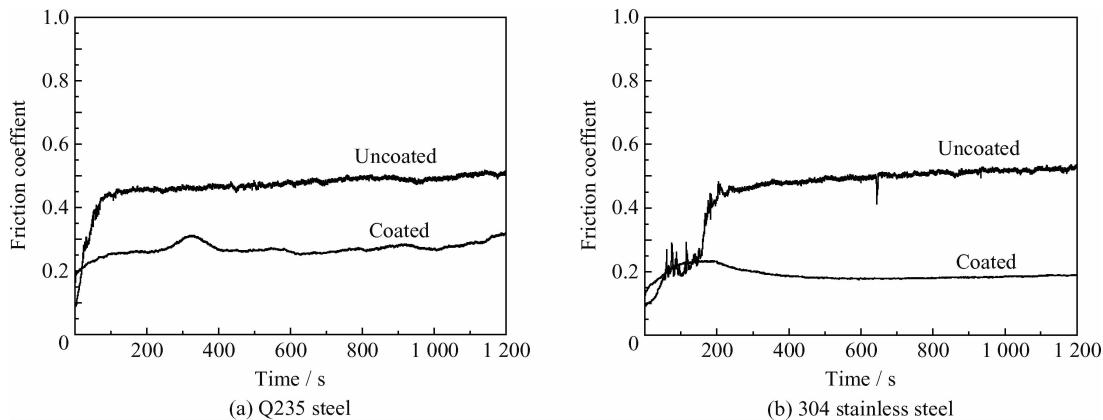


图 4 二氰胺阴离子中的氨基交联示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the cyano-crosslink in nitrile-containing anion

2.3 薄膜的摩擦性能及磨损形貌

图 5 给出了 Q235 钢和 304 不锈钢表面 CN_x 薄膜与钢球对磨时的摩擦因数曲线。为了便于比较,同时分别给出了无涂层的 Q235 钢和 304 不锈钢基底与钢球对磨时的摩擦因数曲线。

图 5 两种钢基底表面 CN_x 薄膜的摩擦因数曲线Fig. 5 Friction coefficient curves of the CN_x films on two steel substrates

从图中可以看出: 载荷为 5 N 条件下, Q235 钢表面和 304 不锈钢表面与钢球对磨的平均摩擦因数约为 0.45 左右; 当 Q235 钢和 304 不锈钢表面沉积一层 CN_x 薄膜后, 其平均摩擦因数分别降至约 0.25 和 0.2, 这一结果说明: 离子液体前驱体热解制备的 CN_x 薄膜具有较好的减摩效果。在 5 N 载荷条件下, 经 6 000 次摩擦 CN_x 薄膜仍然具有稳定的摩擦因数, 而文献报道^[16]采用聚合

物热解和电化学沉积的碳基薄膜, 当载荷达 2~3 N 时, 薄膜将很快被磨穿失效。这说明离子液体前驱体热解制备的 CN_x 薄膜具有较高的承载能力和耐磨寿命。与 Q235 钢相比, 不锈钢表面 CN_x 薄膜摩擦因数较低且平稳, 这主要是由于不锈钢表面 CN_x 薄膜裂纹较少, 薄膜平整致密, 从而提高了 CN_x 薄膜的承载能力和耐磨寿命。

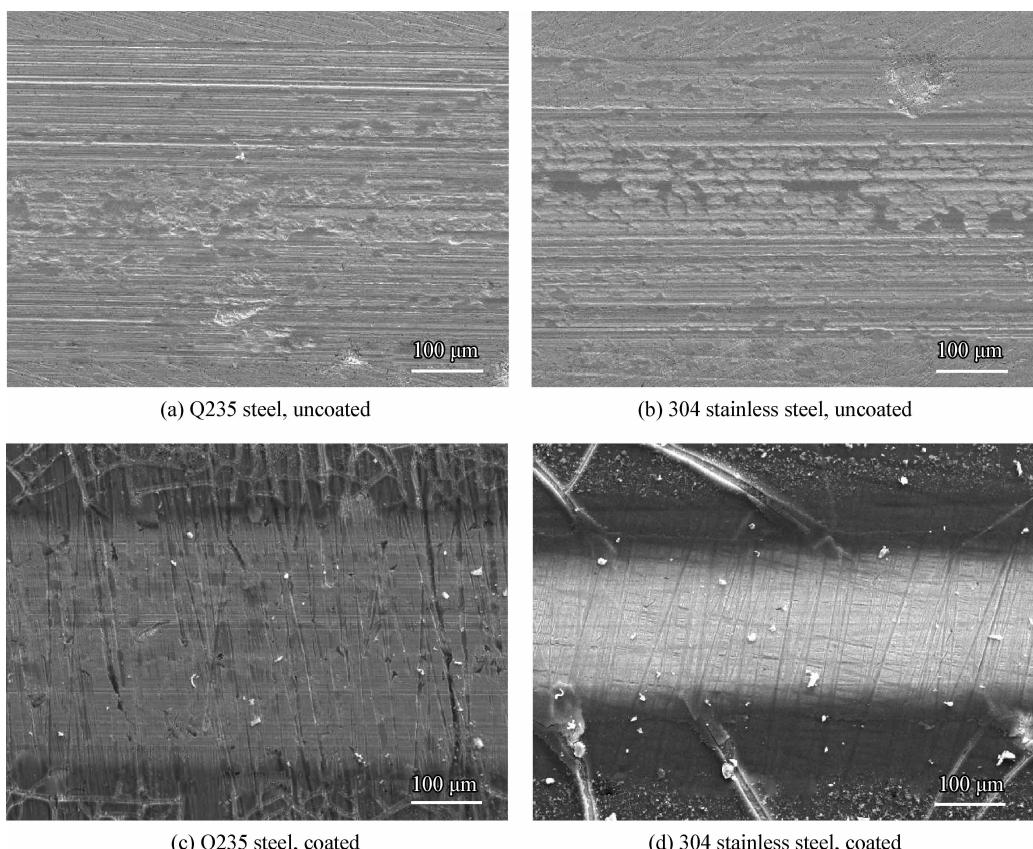
图 6 为空白基底和不同基底上的 CN_x 薄膜

图 6 不同钢基底表面的磨痕貌

Fig. 6 Wear morphologies of different steel substrates

与钢球对摩后的磨痕形貌。由图 6(a)(b)可以看出: Q235 钢磨痕宽度约为 $656 \mu\text{m}$, 304 不锈钢磨痕宽度约为 $478 \mu\text{m}$, Q235 钢和 304 不锈钢磨痕内都可以看到明显地沿摩擦副运动方向的犁沟和大面积粘着, 这是典型的金属与金属对磨的磨痕形貌。由图 6(c)可以看出磨痕宽度约为 $433 \mu\text{m}$, 且经 6 000 次摩擦后, 磨痕中 CN_x 薄膜已被磨穿, 露出了金属基底的表面形貌, 磨痕内有轻微的擦伤痕迹。另外, 从磨痕边缘可以看到 CN_x 薄膜存在小块剥落现象, 这可能主要与薄膜微裂纹较多有关。由图 6(d)可以看出磨痕宽度约为 $267 \mu\text{m}$, 经 6 000 次摩擦后, 磨痕中 CN_x 薄膜也已被磨穿, 但结合图 5(b)的摩擦因数曲线, 摩擦因数仍保持平稳, 可推测出 CN_x 薄膜刚被磨穿不久, 磨痕内也未见有擦伤痕迹。另外, 304 不

锈钢磨痕边缘未发现有剥落现象, 说明减少 CN_x 薄膜表面微裂纹, 可提高薄膜的耐磨性。

图 7 给出了 6 000 次摩擦后对偶钢球的磨痕形貌。图 7(a)是钢球与 Q235 钢表面 CN_x 薄膜对摩的磨斑形貌。可以看出: 钢球磨斑呈规则的圆形, 直径约为 $392 \mu\text{m}$; 磨损处出现很明显的犁沟现象。通过三维表面形貌图 7(c)计算可知钢球的磨损体积约为 $6.2 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ 。图 7(b)是钢球与不锈钢表面 CN_x 薄膜对摩的磨斑形貌。可以看出: 磨斑周围磨屑呈现出规则的椭圆状堆积, 这是由于摩擦过程中 CN_x 薄膜形成转移膜附着在钢球表面所致。钢球的磨损非常轻微, 经三维表面形貌图 7(d)计算可知磨损体积约为 $2.3 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ 。这一结果表明: 不锈钢表面制备的 CN_x 薄膜表现出更好的减磨效果。

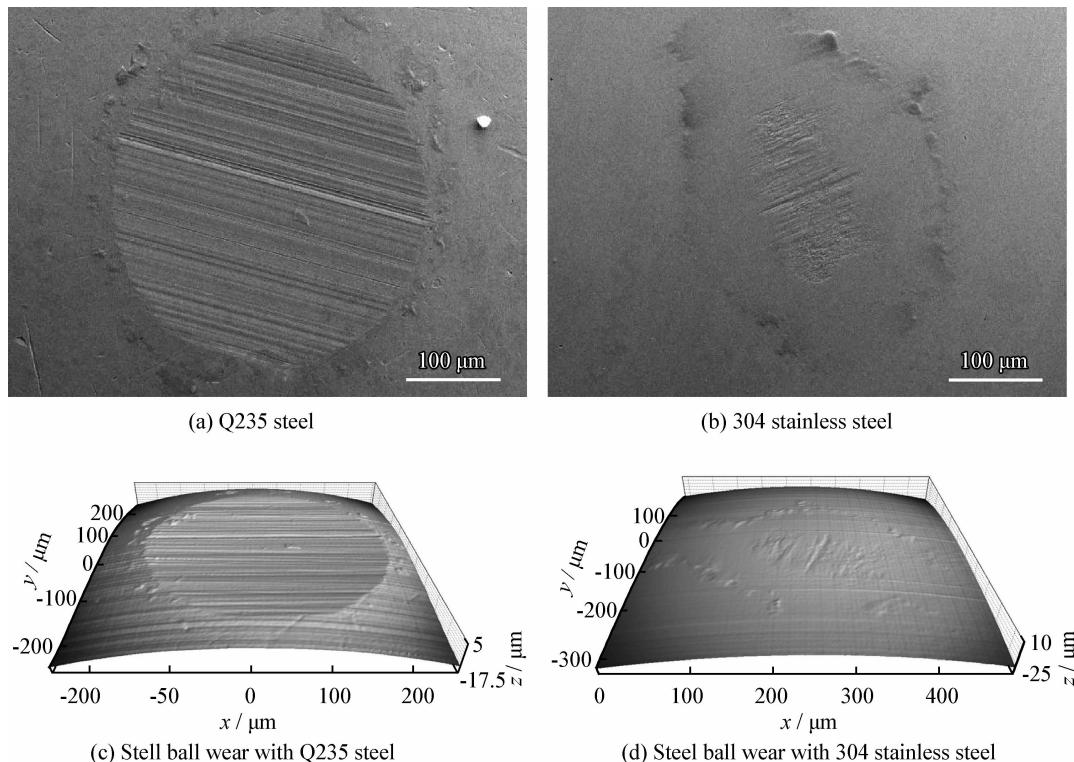


图 7 钢球与不同基底上 CN_x 薄膜对摩的磨痕形貌

Fig. 7 Morphologies of the wear scar on steel ball after sliding with CN_x films on different steel substrates

3 结 论

(1) 采用离子液体先驱体热解方法, 在 Q235 和 304 不锈钢衬底上成功制备了碳氮薄膜。 CN_x 膜表面平整, 无气孔, 但存在一些微裂纹。

(2) Raman 光谱分析表明, CN_x 薄膜的结构主要为非晶无定型结构, 薄膜中含有较多环状

sp^2 相团簇。

(3) 在干摩擦条件下, CN_x 薄膜表现出良好的抗磨减摩特性和较高的承载能力。不锈钢表面 CN_x 薄膜裂纹少, 表现出更好的抗磨减摩效果。

参考文献

- [1] Byers J C, Billon F, Debiemme-chouvy C, et al. Photo-

- current generation in carbon nitride and carbon nitride/conjugated polymer composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(9): 4579–87.
- [2] Benchikh A, Debienne-Chouvy C, Cachet H, et al. Influence of electrochemical pre-treatment on highly reactive carbon nitride thin films deposited on stainless steel for electrochemical applications [J]. Electrochimica Acta, 2012, 75: 131–138.
- [3] Majumdar A, Bogdanowicz R, Mukherjee S, et al. Role of nitrogen in optical and electrical band gaps of hydrogenated/hydrogen free carbon nitride film [J]. Thin Solid Films, 2013, 527: 151–157.
- [4] 宋建强, 郑晓华, 杨芳儿, 等. 靶基距对脉冲激光沉积CN_x薄膜微结构和摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 63–68.
- Song J Q, Zheng X H, Yang F E. Effects of target to substrate distance on microstructure and tribological properties of pulsed laser deposited CN_x films [J]. China Surface Engineering, 2013, 26 (1) : 63–689 (in Chinese).
- [5] Cappelli E, Trucchi D M, Kaciulis S, et al. Effect of deposition temperature on chemical composition and electronic properties of amorphous carbon nitride (a-CN_x) thin films grown by plasma assisted pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(12): 4059–63.
- [6] 王成兵, 王舟, 张俊彦. 含氮类金刚石薄膜的力学和摩擦学性能的研究 [J]. 摩擦学学报, 2012, 32(1): 59–63.
- Wang C B, Wang Z, Zhang J Y. Mechanical and tribological properties of nitrogenated diamond-like carbon films [J]. Tribology, 2012, 32 (1): 59–63 (in Chinese).
- [7] Schmidt S, Czigany Z, Greczynski G, et al. Influence of inert gases on the reactive high power pulsed magnetron sputtering process of carbon-nitride thin films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2013, 31(1): 011503–13.
- [8] Louring S, Madsen N D, Berthelsen A N, et al. Turbosputter-like carbon nitride coatings deposited by industrial-scale direct current magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2013, 536: 25–31.
- [9] 张俊彦. 薄膜/涂层的摩擦学设计及其研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2006, 26(4): 387–396.
- Zhang J Y. Design and research advances of tribological films and coating [J]. Tribology, 2006, 26 (4) : 387–396 (in Chinese).
- [10] Fu Q, Jiu J T, Cai K, et al. Attempt to deposit carbon nitride films by electrodeposition from an organic liquid [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1693–6.
- [11] Yu Y L, Zhang J Y. The chemical composition and bonding structure of amorphous hydrogenated carbon nitride film on a-aluminum surface deposited by electrodeposition [J]. Surface and Interface Analysis, 2011, 43(4): 823–826.
- [12] Sun Z, Sun Y, Wilson S R. An amorphous hydrocarbon diamond-like polymer as a precursor for diamond growth [J]. Thin Solid Films, 2000, 377–378: 203–207.
- [13] 赵文杰, 刘刚, 王永欣, 等. 单/双咪唑环阳离子结构对离子液体薄膜微/纳摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 112–117.
- Zhao W J, Liu G, Wang Y X, et al. Effect of monocationic and dicationic imidazolium on micro/nanotribological properties of ionic liquid films [J]. China Surface Engineering, 2012, 25 (4) : 112–117 (in Chinese).
- [14] Lee J S, Wang X, Luo H, et al. Fluidic carbon precursors for formation of functional carbon under ambient pressure based on ionic liquids [J]. Advanced Materials, 2010, 22 (9) : 1004–7.
- [15] Paraknowitsch J P, Zhang J, Su D, et al. Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon [J]. Advanced Materials, 2010, 22(1): 87–92.
- [16] 阎兴斌. 电化学沉积和聚合物先驱体热解法制备类金刚石碳及碳纳米复合薄膜的研究 [D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2005, 5.
- Yan X B. Preparation of diamond-like carbon and carbon nanocomposite films by electrochemical deposition and pyrolysis of polymer precursors [D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, 2005, 5 (in Chinese).
- [17] Mayr S G, Samwer K. Model for intrinsic stress formation in amorphous thin films [J]. Physical Review Letters, 2001, 87: 036105.
- [18] 谷坤明, 吕乐阳, 毛斐, 等. 厚度对 DLC 薄膜内应力的影响研究 [J]. 功能材料, 2011, 42(S1): 102–105.
- Gu K M, Lv L Y, Mao F, et al. Thickness dependence of internal stress in DLC films [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(S1): 102–105 (in Chinese).
- [19] Schwan J, Ulrich S, Bathori V, et al. Raman spectroscopy on amorphous carbon films [J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80(1): 440–447.
- [20] Ferrari A C, Rodil S E, Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides [J]. Physical Review B, 2003, 67: 155306.

作者地址:湖南省湘潭市雨湖区桃园路

411201

湖南科技大学先进矿山装备教育部工程研究中心

Tel: (0731) 5829 0849

E-mail: ymchen@live.cn

(责任编辑:黄艳斐)