doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.02.017

超低载荷下亚微米聚苯乙烯球阵列摩擦性能的 表面形貌依存性 *

曲 姣^a, 葛世荣^{a, b}

(中国矿业大学 a. 机电工程学院 摩擦学与可靠性工程研究所 b. 材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 将尺寸均匀的亚微米聚苯乙烯球(Φ 750 nm)自组装排列于硅基板表面,形成具有不同表面形貌特 征的单层阵列薄膜。研究发现基板表面的微球在载荷作用下可发生滚动,实现滑动摩擦向滚动摩擦的转变,从 而明显减小摩擦力,且聚苯乙烯球自身的弹性变形也是摩擦力减小的重要因素。3 种典型样品即密排球阵列、 非密排球阵列和硅基板的摩擦性能呈现明显的表面形貌依存性。其中非密排球阵列呈现最佳摩擦性能,在 1 200 μN载荷下,非密排球阵列的摩擦因数为 0.056,分别是密排球阵列和硅基板摩擦因数的 73% 和 63%。

关键词:滚动;微纳米摩擦;表面形貌

Topography-dependent Tribological Behavior of Sub-micron Polystyrene-sphere Arrays under Ultra Light Loads

QU Jiao^a, GE Shi-rong^{a, b}

(a. Institute of Tribology and Reliability Engineering, Mechanistic College, China University of Mining and Technology, b. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu)

Abstract: In this work, the uniform sub-micron polystyrene spheres (750 nm in diameter) have been arrayed on the surface of a Si substrate to form a monolayer film with various topographies. The spheres on the substrate can significantly reduce the friction force, mainly due to their rolling and elastic deformation. The tribological behavior of the samples, including close-packed and non-close-packed sphere arrays and Si substrate, exhibits a significant topography-dependence. The non-close-packed arrays exhibit the best tribological performance, and its friction coefficient is 0.056 at the load of 1 200 μ N, which is 73% and 63% that of closepacked arrays and Si substrate respectively.

Key words: rolling; micro/nano-scale friction; topography

0 引 言

滚动摩擦一直是摩擦领域众多科学家研究的 焦点,主要是因为滚动较滑动能够更有效地减小 摩擦力^[1]。在宏观尺度领域滚动摩擦是产生摩擦 力的主要因素,但是随着滚动元素(如轴承)的尺 寸、维度逐渐降低至微米甚至纳米尺度时,滚动元 素与界面的相互作用逐渐增强,从而使滑动摩擦 与滚动摩擦共同成为产生摩擦力的主要因素^[2]。 前人对于滚动摩擦的研究主要针对滚动元素尺寸 \geq 40 μ m 或滚动元素尺寸在纳米尺度范围^[3-12]。 在微米尺度领域,Waits 等人^[3]研究了以 Φ 285 μ m 的不锈钢球为滚动轴承的摩擦体系,该体系的摩擦 因数为 0.01。而 Beerschwinger 等人^[4]将滚动轴承 尺寸降至 40 μ m,以玻璃球在两平行平面间接触滚 动获得的摩擦因数为 0.05。2010 年,Sinha 课题

收稿日期:2013-01-18; 修回日期:2013-02-11; 基金项目: * 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB707603) 作者简介:曲姣(1987-),女(汉),辽宁鞍山人,硕士生;研究方向:微纳米摩擦

网络出版日期: 2013-03-22 17:35; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130322.1735.005.html 引文格式:曲姣,葛世荣.超低载荷下亚微米聚苯乙烯球阵列摩擦性能的表面形貌依存性[J].中国表面工程,2013,26(2):92-96.

组^[5]引入Φ53 μm的硼硅球轴承,该轴承在硅板 上轨道中持续滚动100万次而未出现失效、呈现 高使用寿命。

微机电系统的高速发展对滚动轴承的尺寸提 出了更高的要求,科学家们针对纳米尺寸的滚动 轴承展开了深入且有意义的研究。Quyang 和 Okada^[6]采用扫描探针显微镜对金刚石簇的滚动 摩擦性能进行了研究,推断出金刚石簇中的纳米 级超细颗粒在载荷作用下能够发生转动。随后, Miura 和 Sasaki 等人^[7-8]报道了一种以 C60 分子 为轴承、以C60与石墨薄片之间的六元碳环为齿 轮的超润滑体系,在100 nN载荷下该体系的平 均动态摩擦力趋近于0。在此基础上他们实现了 具有新颖摩擦机制的石墨/C60单分子/石墨装 置,该装置的静态与动态摩擦力均趋近最低极 限值^[9]。同年, Kang 和 Hwang 等人^[10]采用经 典分子动力学与最速下降法对富勒烯纳米球轴 承进行了深入的研究,不仅明确了摩擦力的周 期变化规律,同时发现其平均动态摩擦力接近 0。在纳米颗粒领域,科学家们针对碳纳米 管[11]、类富勒烯、WS2和 MoS212] 纳米颗粒的滚 动摩擦性能也进行了深入探讨,均发现颗粒滚 动摩擦性能明显优于滑动摩擦性能。由于最适 合微机电系统以及现代微加工技术的滚动轴承 尺寸范围为 0.2~5 µm, Vilt 等人^[13]系统研究了 不同尺寸(ϕ 0.5~4 μ m)二氧化硅微球在硅基 板上的摩擦性能,发现微球的摩擦性能与载荷 及微球尺寸密切相关。

前人关于微纳米滚动摩擦的研究主要着眼于 单个滚动元素、且多倾向于硬材质滚动元素,但是 关于接触面上滚动元素的排列情况即表面形貌对 摩擦性能的影响尚未见报道。微机电系统接触面 上滚动元素的排列情况即表面形貌直接影响其摩 擦性能,合理的表面形貌是实现微纳米轴承在微 机电系统上应用的重要因素。文中将 Φ 750 nm 的聚苯乙烯(PS)球在硅片表面自组装排列成密 排与非密排球阵列膜,系统研究了阵列膜的表面 形貌对摩擦性能的作用机制,旨在实现微纳米滚 动轴承在微机电系统中的应用。

1 试验方法

1.1 聚苯乙烯球阵列的自组装排列

所用化学试剂均为分析纯。聚苯乙烯球

(Φ 750 nm) 悬浊液(Alfa Aesar 公司), 质量分数 2.5%分散于水中。所用硅基板粗糙度 Ra 为 0.35 nm。

通过旋转甩涂将 PS 球在硅基板(14 mm× 14 mm)表面自组装排列形成一层单层膜,具体过 程如下:将一滴 PS 悬浊液滴在固定于旋转甩涂 仪上的硅基板表面,旋转时间 5 min,通过控制转 速获得呈不同表面形貌特征的单层阵列膜。

在旋转甩涂之前,硅基板需经如下预处理:基 板先经过丙酮、无水乙醇以及去离子水超声清洗 后浸入 H₂SO₄:30% H₂O₂(体积比3:1)混合液 中,经80℃持续1h处理后置于 H₂O:NH₄OH :30% H₂O₂(体积比5:1:1)混合溶液中,最后 将基片经去离子水冲洗3遍后自然晾干备用。

采用 S-3000N 型 SEM (日本 Hitachi 公司) 和 JSM-7001F 型 FE-SEM (日本 JEOL 公司)观 测硅基板表面的 PS 球阵列形貌。

1.2 摩擦试验

采用 Hysitron Triboindenter 原位纳米力检测仪测试样品摩擦性能。仪器载荷精度 1 nN,位移精度 0.04 nm。摩擦试验中,载荷范围 500~1500 μ N,压头滑移距离 10 μ m,有效测试时间范围 12~42 s。所有摩擦试验滑移速度均相同,仅考察载荷与表面形貌对摩擦性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 摩擦试验前后 PS 球阵列的表面形貌

图 1 为以 Φ 750 nm PS 球为构筑单元,通过 旋转甩涂法旋转 5 min 后获得的单层 PS 球阵列 膜表面形貌。系统研究发现,球阵列的表面形貌 与旋转甩涂的转速密切相关。当转速较低(≪ 250 r/min),PS 球易形成密排阵列、并呈胶态晶 体状形貌特征(图 1(a));当转速≥500 r/min 时, 所得单层膜由非密排 PS 球阵列组成,如图 1(c)所 示;当转速 250~500 r/min 时,球阵列的表面形貌 由密排向非密排过渡(图 1(b))。

图 2 为经摩擦试验后 PS 球阵列的表面形 貌。证实了在摩擦试验中即载荷作用下 PS 球是 滚动的。摩擦试验之前,通过喷金处理在 PS 球 表面沉积一层 20 nm 厚的涂层,位于微球底部的 部分在喷金处理过程中未暴露,因此 PS 球表面 存在有金涂层与裸露两部分区域;如果 PS 球在 摩擦过程中发生滚动,则球的裸露部分就会出现 在可见区域。

摩擦试验后,通过 SEM 观测到了 PS 球的裸 露部分、且裸露部分与基板上因 PS 球遮挡未喷 到金的部分形状大小吻合(图 2),说明球在试验 过程中是翻转滚动的。此外,由图 2 可见基板表 面未出现明显划痕,说明位于基板表面的 PS 阵 列膜能够有效地保护基板免遭磨损。由图 2 亦可 发现密排球阵列经摩擦试验之后出现明显球堆积 现象(图 2(a)),而非密排球膜却未出现此现象 (图 2(b))。这主要是因为密排球阵列中的 PS 球 在滚动过程中易与其他球发生接触和碰撞、阻止 球的持续滚动,从而出现明显堆积现象。因此,可 以认为处于密排阵列和非密排阵列中的微球分别 是受限和自由运动的。



(a) 250 r/min (b) 400 r/min (c) 500 r/min

图 1 不同转速下旋转 5 min 后 PS 球自组装膜的 SEM 表面形貌 Fig. 1 SEM images of the PS spheres self-assembled at different revolving speed for 5 min



(a) Close-packed arrays (b) Non-close-packed arrays



2.2 PS 球阵列摩擦性能的表面形貌依存性

3 种典型样品,即密排球阵列、非密排球阵列 以及硅基板裸片的摩擦性能呈现明显的表面形貌 依存性。图 3 为 1 000 μ N 载荷作用下密排球阵 列、非密排球阵列与硅基板裸片的摩擦力与时间 的关系曲线图。离散点与实线分别为试验与拟合 数据。虽然载荷均为 1 000 μ N,但是球阵列与硅 基板裸片在有效测试时间内呈现明显不同的两种 摩擦轨迹。当载荷加载至 1 000 μ N 时,密排球阵 列和非密排球阵列的摩擦力分别迅速增至112 μ N 和 82 μ N,随着测试时间延长至 42 s 逐渐减至 77 μ N和 76 μ N(见图 3);但硅基板裸片的摩擦力在 2 s后增至最大值 215 μ N(分别为密排球阵列和 非密排球阵列摩擦力的 1.92 倍和 2.62 倍),后随 着测试时间延长至 42 s缓慢减至 90 μ N(分别为 密排球阵列和非密排球阵列摩擦力的1.17倍和 1.18 倍)(图 3)。图 3 数据可由公式(1)按单指数 函数拟合:

$$F = A \exp(-x/t) + B \tag{1}$$

其中,t为衰减时间,F为摩擦力,x为检测时间,A和B为常数。拟合结果显示密排球阵列、 非密排球阵列与硅基板裸片的衰减时间分别为 9.775 48、7.856 32 和 12.439 81 s。密排球阵列 和非密排球阵列的快速弛豫(衰减时间短)以及摩 擦力在载荷作用下迅速增加与"类固态"摩擦轨迹 相符(图 3),说明基板表面的球是运动的,这与 SEM 分析结果一致^[14-15]。与密排球阵列中的微 球相比,处于非密排球阵列中的微球所受约束较 小,因此更易发生滚动,从而弛豫时间更短。但是 上述现象与硅基板裸片的缓慢弛豫(衰减时间长) 遵循的粘性摩擦轨迹特征不同^[14-15]。此外,密排 球阵列的摩擦曲线波动较小(图 3),说明球阵列 可以有效的保护基板不受磨损,这与图 2 的分析 结果一致。上述分析结果表明基板表面的 PS 球 在载荷作用下发生滚动,从而有效降低摩擦力。



图 3 载荷 1 000 μN 时 3 种样品的摩擦力与时间的关系 曲线

Fig. 3 Friction forces as a function of time for the three samples at the load of 1 000 μN

图 4 为 1 000 μN 载荷作用下密排球阵列、非 密排球阵列与硅基板裸片的摩擦因数随时间的变 化曲线。密排球阵列与非密排球阵列在有效测试 时间内的摩擦因数(分别为 0.078 和 0.073)明显 低于硅基片的摩擦因数(0.13~0.24),呈现更优 异的摩擦性能。正如之前讨论的,基板表面的微 球在载荷作用下是滚动的而非滑动,能够明显减 小摩擦力,从而产生较小的摩擦因数;另一方面, 基板的表面粗糙度也是影响摩擦因数的重要因 素。很明显,在有效测试时间内硅基板的摩擦力 与摩擦因数曲线波动较大(不稳定),说明基板表 面不光滑从而造成较大的摩擦力(图 3 和图 4)。 由于阵列膜的厚度为 750 nm(即 PS 球直径)明显 大于测试深度,因此在检测过程中阵列膜的摩擦 力或摩擦因数未受基板粗糙度的影响,这与稳定 的摩擦力(图 3)和摩擦因数(图 4)曲线结果是一致 的。由于 PS 球的弹性变形使球阵列膜在1 000 μN 载荷下的划痕深度(密排球阵列:126 nm,非密排球 阵列:130 nm)明显大于硅基板裸片的划痕深度 (62 nm),同时也缓解了部分载荷,从而减小了球 阵列膜的摩擦力。



图 4 载荷 1 000 μN 时 3 种样品摩擦因数与时间的关系 曲线

Fig. 4 Variations of friction coefficient with time at the load of 1 000 μ N for the three samples

图 5 为密排球阵列、非密排球阵列与硅基板 裸片的平均摩擦因数与载荷关系曲线图。每个数 据点是5次测量的平均值。由图可知,密排球阵 列与硅基板裸片均以1000μN为拐点、摩擦因数 与载荷呈现两种曲线关系,说明随着载荷的增加 弹性接触转变为塑性接触(以1000 μN 为临界 点)^[15]。虽然非密排球阵列摩擦因数与载荷的关 系与上述两者呈现相似规律,但是非密排球阵列 的转变拐点出现在1200 μN,明显高于密排球阵 列。这主要是因为密排球阵列中的 PS 球在摩擦 试验中滚动受限,易产生挤压,从而导致弹性接触 更快地向塑性接触转变。同时由图可知,因位于 基板的 PS 是滚动的,从而能够有效的减小摩擦 力,因此密排与非密排球阵列的摩擦因数明显小 于硅基板裸片的摩擦因数,这与图3和图4的结 果一致。当载荷为1200 µN时,非密排球阵列的 摩擦因数为 0.056, 这一数值分别为密排球阵列 与硅基板裸片的 73% 和 63%,说明基板表面形 貌是影响摩擦性能的主要因素。但是随着载荷进 一步增至1500 µN时,三者的摩擦因数接近。这 主要是因为在高载荷作用下,微球的滚动逐渐被 阻止[16],微球的运动形式逐渐以滑动为主,从而 减弱了球阵列因微球滚动而起到的减摩效果,因 此使非密排和密排球阵列的摩擦因数与硅基板的 摩擦因数趋于一致(图 5)。



图 5 样品的平均摩擦因数与载荷的关系



3 结 论

(1)采用匀胶甩涂法可将尺寸均匀的亚微米 聚苯乙烯球(直径 750 nm)排列于硅基板表面,形 成具有不同表面形貌特征的单层球阵列薄膜。球 阵列的表面形貌与旋转甩涂的转速密切相关:当 转速较低(≪250 r/min),PS 球易形成密排阵列、 并呈胶态晶体状形貌特征;当转速≥500 r/min 时,所得单层膜由非密排 PS 球阵列组成;当转速 介于 250 r/min 和 500 r/min 之间时,球阵列的表 面形貌由密排向非密排过渡。

(2)在载荷作用下硅基板表面的微球可发生 滚动,摩擦形式由滑动向滚动转变,这是摩擦力减 小的重要原因。同时,聚苯乙烯球自身的弹性变 形也利于摩擦力的减小。

(3)密排球阵列、非密排球阵列和硅基板 3 种典型样品的摩擦性能呈现明显的表面形貌依存 性。三者的摩擦因数大小排序如下:非密排球阵 列<密排球阵列<硅基板。在 1 200 μN 载荷下, 非密排球阵列的摩擦因数为 0.056,这一数值分 别为密排球阵列和硅基板摩擦因数的 73% 和 63%。

参考文献

[1] Braun O M, Tosatti E. Molecular rolling friction: the cogwheel model [J]. Journal of Physics: Condens Matter, 2008, 20(35): 354007.

- [2] Sitti M. Atomic force microscope probe based controlled pushing for nanotribological characterization [J]. IEEE ASME Transactions on Mechatronics, 2004, 9(2): 343 -349.
- [3] Waits C M, Geil B, Ghodssi R. Encapsulated ball bearings for rotary micro machines [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007, 17(9): S224-S229.
- [4] Beerschwinger U, Reuben R L, Yang S J. Frictional study of micromotor bearings [J]. Sensors and Actuators A – physical, 1997, 63(3): 229-241.
- [5] Sinha S K, Pang R, Tang X S. Application of micro-ball bearing on Si for high rolling life-cycle [J]. Tribology International, 2010, 43(1/2): 178-187.
- [6] Ouyang Q, Ishida K, Okada K. Investigation of micro-adhesion by atomic force microscopy [J]. Applied Surface Science, 1999, 169: 644-648.
- [7] Miura K, Kamiya S, Sasaki N. C-60 molecular bearings
 [J]. Physical Review Letters, 2003, 90(5): 055509.
- [8] Miura K, Sasaki N. Superlubricity of C-60 molecular bearings and its application [J]. Journal of Japanese Society of Tribologis, 2006, 51(12): 879-884.
- [9] Sasaki N, Miura K. Key issues of nanotribology for successful nanofabrication-from basis to C-60 molecular bearings [J]. Japanese Journal of Applied Physics Part1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2004, 43(7B): 4486-91.
- [10] Kang J W, Hwang H J. Fullerene nano ball bearings: an atomistic study [J]. Nanotechnology, 2004, 15(5): 614 -621.
- [11] Felvo M R, Taylor R M, Helser A, et al. Nanometrescale rolling and sliding of carbon nanotube [J]. Nature, 1999, 397(6716): 236-238.
- [12] Rapoport L, Fleischer N, Tenne R. Fullerene-like WS2 nanoparticles: superior lubricants for harsh conditions [J]. Advanced Materials, 2003, 15(7/8): 651-655.
- [13] Vilt S G, Martin N, McCabe C, et al. Frictional perfomance of silica microspheres [J]. Tribology International, 2011, 44(2): 180-186.
- [14] Yamada S. Layering transitions and tribology of molecularly thin films of poly (dimethylsiloxane) [J]. Langmuir, 2003, 19(18): 7399-405.
- [15] Kragelskii I V. Friction and wear [M]. Elmsford: Pergamon Publishers, 1982.
- [16] Braun O M. Simple model of microscopic rolling friction[J]. Physical Review Letters, 2005, 95(12): 126104.

作者地址: 江苏省徐州市泉山区 中国矿业大学南湖校区材料学院 A201 Tel: (0516) 8359 0090 E-mail: qujiao11@yahoo.com.cn 221116