工程导向碳薄膜宏观超滑研究进展

王永富^{1*}, 白永庆^{1,2}, 高凯雄^{1,2}, 张斌¹, 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, 兰州 730000

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: topwyf8888@163.com; zhangjunyan@licp.cas.cn

收稿日期: 2018-08-19; 接受日期: 2018-11-06; 网络版发表日期: 2018-12-06

国家自然科学基金(编号: 51611530704, 51661135022)和中国科学院青年创新促进会(编号: 2017459)资助项目

摘要 碳薄膜宏观超滑研究的兴起与发展是一个工程导向的过程, 有利于解决21世纪日益增长的能源和环境问题. 本文从碳纳米结构薄膜制备(如类富勒烯、类石墨、类洋葱和纳米金刚石等)入手, 详细阐述了碳薄膜宏观超滑的最新科研进展, 分析了碳纳米结构薄膜宏观超滑行为背后的深层次减摩机制, 概括了碳薄膜宏观超滑机理, 并展望了碳薄膜纳米结构设计与宏观超滑未来的发展方向.

关键词 摩擦, 固体超滑, 类金刚石, 类富勒烯, 类石墨

1 引言

摩擦是日常生活中普遍存在的现象, 在机械运动系统中具有显著的科学与工程意义. 随着机械系统的高精密化、集成化、高效化、高可靠性发展, 机械系统运动部件的表面效应和界面效应越来越突出. 据文献^[1]表明, 摩擦消耗全球1/3的一次能源, 磨损导致机械部件的4/5失效, 摩擦磨损损失占工业化国家GDP的5%~7% (以中国为例, 2017年摩擦造成的损失约合4~5.8亿元人民币). 因此, 有效地减少摩擦不仅是日常生活, 也是摩擦学、物理学、化学和材料学等学科长期以来的研究领域^[1~3]. 一般而言, 钢对钢的摩擦系数为1.0左右, 润滑油的摩擦系数在0.05左右. 超滑指两个滑动接触表面之间摩擦系数达到 10^{-3} 量级. 由此可知, 相对于常规润滑剂, 超滑将使摩擦系数降低至

少一个数量级. 超滑的实现使机械运动系统中的能量和材料损失非常小. 因此, 开发超滑技术和研究超滑机制日益成为工业应用中节能减排的重要途径和方向.

截至目前, 超滑研究主要集中在液体超滑和固体超滑. 液体超滑指受限在两个滑动接触表面之间的液体润滑剂, 如陶瓷水润滑和醇润滑, 以磷酸溶液为代表的水合离子润滑、甘油混合溶液、聚合物分子刷和生物体黏液等^[4~8]. 固体超滑可以分为两类: (1) 结构性超滑, 如双壁碳纳米管^[9]、石墨烯和石墨^[10,11]; (2) 基于无序固体界面的超滑, 主要集中于高度氢化的无定形碳薄膜和碳纳米结构薄膜等材料^[12~16]. 1990年, Hirano和Shinjo^[17]提出结构性超滑. 2004年, Dienwiebel等^[18]通过原子力显微镜在观察纳米石墨片摩擦实验时, 发现其层间滑移现象. 摩擦力大小主要取决于层间滑移

引用格式: Wang Y, Bai Y, Gao K, Zhang B, Zhang J. New achievements in solid superlubricity of engineering oriented carbon films. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1466–1477, doi: 10.1360/N032018-00185

相对晶格角度. 当石墨层间滑移相对晶格角度呈公度性时, 层间滑移阻力最大. 当层间滑移相对晶格角度不在公度性上时层间摩擦力很小. 2008年, Filippov等^[19]通过理论研究认为超滑的局限性在于其处于亚稳态, 当沿一纳米级支点产生微小转动时, 层间状态将转化为公度性, 进而导致超滑失效. 2012年, Zheng等^[10]通过搭建类台阶石墨塔, 实现塔上层石墨自动缩回, 并认为其与超滑特性有关. 2015年, Koren等^[20]设计了能够精确改变位于类台阶石墨塔上上层石墨与下层石墨的相对晶格角度操控装置. 通过变角度滑移过程得到了一系列变力的实验结果, 实现了在微米量级上寿命达数十秒的超滑效应. 同年, Berman等^[1]利用金刚石碳薄膜与纳米金刚石颗粒及石墨烯配伍实现了摩擦系数达0.004的宏观超滑过程. 2017年, 雒建斌等^[21]通过二氧化硅球表面沉积石墨烯, 使之与石墨烯或氮化硼配伍呈非公度性而产生超滑现象.

虽然如此, 结构性超滑的实现面临着两个需解决的问题: 接触面积过小(集中于微纳米量级)和对环境气氛敏感(限制于高真空或惰性气体中). 通过在接触表面引入纳米粒子(如纳米金刚石、二氧化硅等)或纳米突起^[1,21], 从而有效地减少实际接触面积并实现非公度接触, 将在一定程度上解决这些困境. 然而, 添加纳米粒子(如纳米金刚石)不仅会导致严重的表面磨损, 而且使(实现大尺度接触面积或较高相对湿度)超滑接触体系复杂化, 阻碍了结构性超滑的大规模制备及工程应用.

在工程应用的驱动下, 高度氢化无定形碳薄膜可在干燥氮气/高真空环境下实现接触尺寸超过十几毫米的宏观超滑^[15,22-28]. 此超滑根本原因在于高度氢化(超过40 at%氢)、原子级光滑且是化学惰性的表面. 但在潮湿的环境中, 表面将吸附很多水分子或碳氢化合物等, 导致超滑现象消失. 碳纳米结构薄膜将在很大程度上解决接触面积过小和对环境气氛敏感的问题. 例如, 含氢类富勒烯碳(FL-C:H)薄膜在干燥氮气和大气气氛(相对湿度约为35%)中摩擦系数达到 10^{-3} 量级^[29]. 该薄膜H含量小于或等于25 at%^[14,30], 远低于高度氢化无定形碳薄膜实现超滑所需H阈值(约40 at%). 因此, 本文对特殊纳米结构碳薄膜(如类富勒烯、类石墨和纳米金刚石等)的超滑研究进行了综述, 以促进超滑碳薄膜的开发和应用, 并为诸如碳薄膜微纳结构设计

计和性能操控等方面的研究提供有益的指导.

2 超滑碳纳米结构薄膜的构筑与制备

2.1 含氢类富勒烯碳薄膜

类富勒烯结构(FLC)与石墨和涡轮式层积碳不同, 是指 sp^2 杂化石墨基平面中出现了弯曲和交联, 如图1所示^[31,32]. 1995年, Sjöström等^[31]采用反应直流磁控溅射石墨靶在含氮环境中制备类富勒烯碳氮薄膜. 他们指出该薄膜中石墨基平面以共价键互锁形成三维网络结构, 而表现出高硬度和高弹性回复(60 GPa和85%). 然而, 在含氢气氛中, 因沉积过程中氢优先刻蚀 sp^2 导致制备类富勒烯碳结构沉积条件非常苛刻. 直到2007年, 中国科学院兰州化学物理研究所(简称兰化所)采用直流脉冲等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD), 成功制备了FL-C:H^[33-35], 并将氟、氮等非金属元素引入^[34,36], 实现了碳基薄膜在大气环境中的超低摩擦特性(约0.008). 2008年, Buijnsters等^[37]利用电子回旋共振等离子体沉积(ECR-CVD)制备了该薄膜. 2018年, 兰化所在PECVD技术上引入原位等离子体渗氮, 实现了金属元素Fe掺入^[38]. 截至目前, 共发现四种类富勒烯微结构结构形态: (1) 传统的FL-C:H, 包括1.15、2和3.5 Å 3个衍射环, 如图1(a)所示^[35,39]; (2) 嵌入 C_{60} 富勒烯FL-C:H, 包括1.15、2、2.25和3.5 Å 4个衍射环^[33]; (3) 嵌入纳米金刚石颗粒FL-C:H, 包括1.15、2.25和3.5 Å 3个衍射环^[41]; (4) 新的碳结构形态FL-C:H, 包括1.15、1.8、2和3.5 Å 4个衍射环^[29].

FL-C:H薄膜的形成机理不同于纯碳和碳氮薄膜. 对于类富勒烯碳氮薄膜, 氮能调节局部成键环境如取代苯环簇内碳、钝化类吡啶或类腈结构. 取代苯环簇内碳可促进石墨基平面生长和五元碳环的形成^[42,43]; 五元碳环的形成将诱导石墨基平面弯曲和相邻基平面的频繁交联^[41,44-46]. 对于纯碳类富勒烯薄膜, 随意取向的五元、六元和七元环导致了石墨基平面弯曲和相互交联, 而产生了拟三维的石墨状结构^[47]. 纯碳和碳氮薄膜沉积温度较高, 偏压较低, 其结构形成在沉积表层, 基本处于热力学平衡状态. FL-C:H薄膜的沉积温度很低(120°C), 偏压较高, 入射离子能量较高, 尤其是氢离子能穿透表层进入亚表层, 其结构形成在沉积亚表层, 并偏离热力学平衡状态^[48]. 最初FL-C:H薄膜制备多采用脉冲供能方式获得, 并由此认为含氢气氛内

图1 含氢类富勒烯碳薄膜高分辨透射电子显微镜图。(a) 薄膜平视图, 插图为对应的衍射环; (b) 薄膜边缘处图; (c) 无定形碳薄膜(a-C:H)和FL-C:H薄膜摩擦系数图; (d, e) a-C:H和FL-C:H薄膜磨斑图^[35]

Figure 1 HRTEM images of FL-C:H films. (a) Plan-view image of the film, inset is the corresponding diffuse rings; (b) image at the fracture edge; (c) the friction coefficient as a function of time for a-C:H (top curve) and FL-C:H (bottom curve); the worn surface of an Si_3N_4 ball against FL-C:H (d) and a-C:H (e) [35].

FLC形成是一个退火过程^[49,50]。之后, 采用直流供能方式合成了FL-C:H薄膜^[29,51], 从而证实了供能方式(脉冲与直流)并不是FLC形成的决定因素。最近研究发现, 含氢类富勒烯薄膜的120℃沉积温度将维持所需的最少苯环簇及相应的石墨基平面形成, 而氢离子轰击将石墨基平面切割成小片或者引入缺陷如奇数元(如五元环或七元环)从而诱发石墨基平面的弯曲和交联^[30]。

2.2 含氢类石墨碳薄膜

具有高 sp^2 含量或 sp^2 团簇的碳薄膜都可称为类石墨结构(GLC)^[52], 即FLC也可称为GLC。富含 sp^2 碳簇的薄膜受沉积参数的影响, 其微观结构特征(薄膜内石墨烯层尺寸、取向、堆积和弯曲)将不同。一些研究^[30,41,53,54]根据富含 sp^2 碳团簇的结构特征区分FLC或GLC薄膜。在纯碳薄膜^[54]中, 平坦的六元环簇可以高致密堆叠形成纳米晶平面化石墨结构; 通过引入五元或七元环弯曲结构, 纳米晶转为低致密的FLC (类似

于富勒烯)。在氮化^[41,53]和含氢碳薄膜^[30]中, 原子结构随衬底温度增加从三维弯曲且交联的石墨基平面转变为具有纳米晶平面化石墨结构, 并伴随六元环团簇尺寸增大及有序化。因此, GLC和FLC在石墨烯片层的尺寸、取向、堆叠、曲率和交联等方面具有明显差异。

2.3 含氢类洋葱碳薄膜

类洋葱结构是经单层或者多层石墨基平面发生高度弯曲成球状而成。从图2看出, 利用恒流高频双脉冲(PECVD)所制备的含氢类洋葱碳薄膜^[55]不同于传统的含氢类富勒烯碳薄膜(OL-C:H)。含氢类洋葱碳薄膜表现出弯曲多层石墨烯团簇, 这些碳簇中心或多或少具有无序结构, 同心层结构和碳洋葱结构相类似。该薄膜不仅具有92%的超高弹性回复率, 而且在潮湿空气中实现了超低摩擦系数和磨损率(约0.008和 $6.41 \times 10^{-18} \text{ m}^3/\text{Nm}$)。洋葱状碳簇可从薄膜中移出并停于两个滑动表面之间, 分离的团簇在摩擦过程中起到

图2 (a) OL-C:H薄膜的HRTEM图, 插图为碳洋葱模型; (b) OL-C:H薄膜中单个碳洋葱的HRTEM图; (c) OL-C:H薄膜的载荷位移曲线图; (d) OL-C:H薄膜的摩擦系数图^[55](网络版彩图)

Figure 2 (a) HRTEM image of OL-C:H film insert is the model of carbon onions; (b) HRTEM image of a single carbon onion in the OL-C:H films; (c) nanoindentation load-displacement curves for the OL-C:H films; (d) friction coefficients of OL-C:H films as a function of sliding cycles^[55] (color online).

“分子轴承”的作用, 造成了滚动摩擦和非公度接触, 这在实现超低摩擦和磨损中起关键作用。

3 碳薄膜的结构调控与性能优化

基于以上分析, 超滑碳纳米结构薄膜的构筑与制备主要集中在引入富含 sp^2 碳簇。这些薄膜受沉积参数的影响, 其微观结构特征(薄膜内石墨烯层尺寸、取向、堆积和弯曲)将不同, 薄膜的宏观性质也将不同^[56-61]。如图3(a, b)所示, 富含 sp^2 碳薄膜的微观结构会随氢气流速的变化而改变, 即石墨烯片的取向、堆积和曲率等将发生变化^[51]。在 H_2 流速为5 sccm条件下薄膜在潮湿空气中表现出最低的摩擦和磨损(图4)^[51]。研究表明, 富含 sp^2 碳薄膜的硬度和弹性模量受控于石墨烯片层之间交联位点的数量, 弹性回复率主要取决于片层尺寸(图5(a-c))^[57]。因此, 需对薄膜结构特征进

行清晰的诊断与解析, 以明确摩擦过程中薄膜的微观结构、界面演变与宏观超滑行为的一一映射关系。

4 碳薄膜宏观超滑机制

4.1 富含 sp^2 碳纳米结构薄膜超滑机制

富含 sp^2 碳簇的薄膜受沉积参数的影响, 其微观结构特征(薄膜内石墨烯层尺寸、取向、堆积和弯曲)将不同, 因此需对薄膜结构特征进行重新认识和定义。如图6所示, FLC特点是石墨基平面高度弯曲、频繁交联且尺寸较短(约1 nm); GLC特点是较大尺寸(3~5 nm)石墨基平面堆积且相邻基平面之间较少交联^[30]。

富含 sp^2 碳薄膜初始结构可预先决定摩擦诱导结构转变路径、磨损过程和减摩机制(图7)^[14]。相比于GLC薄膜, FLC薄膜仅在较高接触压力下产生超滑, 并且其摩擦系数稍高且不稳定。这是因为GLC薄膜内较

图3 不同 H_2 流速下FL-C:H薄膜的HRTEM图. (a) 0 sccm, (b) 2.5 sccm, (c) 5 sccm; (d) 10 sccm^[51]

Figure 3 HRTEM micrographs of FL-C:H films under different gas flow rates of H_2 . (a) 0 sccm, (b) 2.5 sccm, (c) 5 sccm, and (d) 10 sccm [51].

图4 随氢气流速变化薄膜内(OS)和磨痕中心处(WK)的奇环分数和薄膜摩擦系数(FC)的变化图^[62] (网络版彩图)

Figure 4 Friction coefficient (FC) and odd ring fraction of the FL-C:H films as a function of the gas flow rate of H_2 . All the central wear tracks (WK) have a higher odd (pentagonal and heptagonal) carbon ring fraction than that of the originally deposited surfaces (OS) [62] (color online).

大尺寸石墨烯层堆具有一定的层间滑移能力, 而FLC薄膜的“扭曲石墨烯”结构赋予该薄膜更好的抗摩擦剪切能力^[14]. FLC薄膜在低载荷和高载荷下再杂化程度均低于GLC薄膜, 表明“扭曲石墨烯”结构可以阻止片层重新排列, 并阻碍其向长程有序纳米晶平面石墨结构转变^[63,64]. 在摩擦作用下, 石墨烯和碳洋葱分别在GLC和FLC薄膜摩擦界面上形成. 类石墨薄膜摩擦界面形成石墨烯过程为摩擦促使类石墨薄膜内无定碳石墨化, 诱发薄膜中有序石墨烯层堆内小石墨烯层沿滑动方向重排和滑移, 最终形成沿滑动方向更加有序、更长且少层的石墨烯. 类富勒烯薄膜摩擦界面形成碳洋葱机制为在摩擦作用下, 不同于类石墨薄膜(因在摩擦界面易形成低剪切摩擦膜导致磨屑呈类薄片状), 类富勒烯薄膜因自身机械性能优势其磨屑呈松散颗粒状; 松散的颗粒嵌入摩擦接触区后, 形貌从不规则形状转向类球状, 小的且弯曲的石墨烯层沿外部朝内逐渐重排并连接在一起形成封闭壳层. 总之, 超滑产生归

图 5 (a) 在0, 50, 100和200 sccm的氩气流速下制备FL-C:H薄膜的载荷-位移曲线; 左上方插图显示了相应的纳米压痕测试示意图; (b) 由载荷-位移曲线计算的硬度、弹性模量和弹性回复率随氩气流速变化图; (c) 在不同氩气流量下制备FL-C:H薄膜压入区域的原子力显微镜图; 右上插图显示从缩进区域中虚线提取的相应轮廓线^[57] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Load-displacement curves of FL-C:H films prepared at 0, 50, 100, and 200 sccm argon flux; the left upper inset shows the corresponding schematic representations of the proposed nanoindentation test. (b) The hardness, elastic modulus and elastic recovery rate (R_{rec}) calculated from the load-displacement curves as a function of argon flux. (c) AFM images of the indented areas in the FL-C:H films prepared at different argon flux: 0, 50, 100, and 200 sccm. The right upper insets show the corresponding line profiles extracted from the dashed lines in the indented areas ^[57] (color online).

因于GLC薄膜表面上更长、更有序的石墨烯层之间的层间滑动, 或FLC薄膜表面上通过碳洋葱颗粒而有效减少实际接触面积并实现非公度接触。

4.2 氢化无定形碳薄膜超滑机制

氢化无定形碳薄膜中无定形碳簇发生石墨化形成石墨烯, 并充当核心形成石墨烯纳米卷(内部为无定形

碳核, 外部是石墨烯壳, 如图8(a~d)所示)^[65]。石墨烯纳米卷形成机制不同于FLC薄膜摩擦表面上碳洋葱纳米颗粒(其经历从表面朝向中心的石墨化过程)。该机理分为两个过程(图8(e~h)): (1) 周期性剪切应力导致无定形碳向石墨烯转变; (2) 悬键形成并在它们的强黏附作用下石墨烯片包裹其他无定形碳颗粒。相应的减摩机理: (1) 形成的石墨烯片产生层间滑动; (2) 大量的

图6 (a, b) GLC和FLC薄膜的HRTEM图像以及(c)不同载荷下GLC和FLC的摩擦系数^[14] (网络版彩图)

Figure 6 TEM images (a, b) and frictional behaviors (c) under different loads of GLC and FLC ^[14] (color online).

图7 GLC和FLC薄膜在不同滑动循环和载荷下 I_D/I_G 变化图(a), 摩擦诱导的再杂化位点(b)和宏观到纳米级的演化过程(c)^[14] (网络版彩图)

Figure 7 The I_D/I_G changes at different sliding cycles and loads (a), friction-induced rehybridization sites (b) and evolution processes from macro-to nanoscale (c) of GLC and FLC groups ^[14] (color online).

石墨烯纳米卷引发非公度接触和滚动机制。

综上所述, 碳纳米结构薄膜超滑产生归因于GLC薄膜表面上更长、更有序的石墨烯层之间的层间滑动,

或FLC薄膜表面上通过碳洋葱颗粒而有效地减少实际接触面积并实现非公度接触; 氢化无定形碳薄膜超滑起因于该薄膜摩擦界面间石墨烯纳米卷形成。由此可知, 设计或促使薄膜摩擦界面间形成纳米球状颗粒, 以充当“纳米滚珠”而显著降低实际接触面积, 同时在摩擦作用下颗粒表面发生石墨化, 与配伍表面呈非公度接触, 将是实现碳薄膜宏观超滑的一种有效途径。

5 碳薄膜超滑设计

受薄膜摩擦界面间石墨化纳米颗粒形成的启发, 本课题组通过调控石墨烯层弯曲和交联程度, 设计制备了一种新的类富勒烯结构形态的碳薄膜, 拓宽了碳膜超滑受限环境范围, 即在大气和氮气下达到 10^{-3} 量级的摩擦系数^[29]。与起始薄膜相比, 摩擦促进了FLC结构的演变, 导致具有丰富的FL-C结构且稳定的摩擦层存在, 甚至形成洋葱状碳纳米颗粒。

通过原位等离子体氮化将铁纳米颗粒引入FL-C:H^[38], 与PECVD沉积在钢基体上的薄膜相比(图9), 掺杂Fe薄膜具有超滑、长寿命以及与钢基体更好的黏附性。摩擦界面处铁纳米颗粒被石墨烯片包裹而触发滚动润滑并实现非公度接触。

当纳米金刚石颗粒(5~8 nm)嵌入非晶含氢碳薄膜中, 它们可以在载荷大于20 N (≈ 2 GPa接触压力)下转化为洋葱碳, 并实现速度范围为1~15 cm/s的超滑^[66,67]。这是因为纳米金刚石颗粒在宏观摩擦力下被转化为无定形碳(<1 GPa)、石墨碳(1~2 GPa)以及洋葱碳(>2 GPa) (图10)。此外, 含有纳米金刚石颗粒薄膜表现

图 8 氢化无定形碳膜的摩擦诱导演变过程示意图. (a) 原始薄膜的HRTEM图; (b~d) 在载荷10 N和速率10 Hz下不同滑动圈数(200、1000和7500)的磨屑HRTEM图; (e~h) 石墨烯纳米卷成核和生长模型示意图; 底部为摩擦界面摩擦机制变化图^[65] (网络版彩图)

Figure 8 (a) HRTEM images of original films. (b~d) Tribofilm debris of 200, 1000 and 7500 friction cycles, at 10 N, 10 Hz. (e~h) Schematic diagram of nucleation and growth model for GNSs. The bottom sketch map show the transformation of friction mechanism of friction interface ^[65] (color online).

出较好的机械性能(硬度约为19 GPa, 弹性模量约为130 GPa, 弹性恢复约为84%)能够满足高应力下的工程应用。

6 潜在的工业应用

超滑代表更少的摩擦能量损耗, 所以开发超滑技术和研究超滑机制将很大程度上实现工业上节能减排, 对能源、环境、微纳制造等相关领域具有重要意义。2007年, 兰化所报道了在大气环境下具有工程价值的超滑碳纳米结构薄膜。2009年, 中国第一汽车集团公司(简称一汽)与兰化所合作, 开展了固体超滑碳薄膜在汽车发动机领域的应用研究。通过功能梯度设计, 在发动机关键部件如挺柱、凸轮轴和气门杆(图11)表面制备功能梯度层, 通过过渡层组分的选择与沉积参数的变化, 在柱塞表面与低摩擦纳米结构碳薄膜

之间引入C元素成分呈梯度变化的功能梯度层, 通过结构、成分、力学性能的梯度变化, 消除金属基体与碳薄膜之间的差异, 获得与底材结合良好的类富勒烯碳薄膜。类富勒烯碳薄膜具备超滑性能, 但用到实际部件上或者未精加工的金属表面, 受粗糙度的影响, 将限制薄膜超滑性能的发挥。如图12所示, 钢/钢的摩擦系数为0.3, 而在钢材表面镀制类富勒烯碳薄膜后其摩擦系数降低了一个数量级(0.03)。发动机在启停阶段(处于贫油状态), 关键部件之间的摩擦比较严重(钢/钢摩擦), 而在发动机关键部件表面镀制碳薄膜后, 即使在贫油状态下薄膜仍然能够极大地改善发动机的抗磨减摩性能, 从而达到节能减排的作用。2011年, 一汽发布了低碳节能技术战略——“蓝途战略”, 阐述了中国一汽在节能减排和新能源技术方面的思路、布局与目标。兰化所在一汽与国家重点基础研究发展计划(973)、国家高技术研究发展计划(863)、国家自然科

图 9 (a) PECVD中氢化类富勒烯碳薄膜HRTEM图; (b) PECVD+plasma nitriding中氢化类富勒烯碳薄膜荧光分析图; (c) 薄膜的摩擦系数图; (d)和(e)分别对应于PECVD和PECVD+plasma nitriding制备薄膜磨斑图^[38] (网络版彩图)

Figure 9 (a) HRTEM of FL-C:H in PECVD; (b) EDX of FL-C:H in PECVD+plasma nitriding; friction behaviors (c) and wear scars (d, e) of FL-C:H films on PECVD and PECVD+plasma nitriding ^[38] (color online).

图 10 纳米金刚石颗粒在原子水平上摩擦诱导转化为洋葱碳示意图^[66] (网络版彩图)

Figure 10 Nanodiamond particles embedded in amorphous carbon network are converted into onion carbons at atomic level under friction ^[66] (color online).

学基金委员会、中国科学院等项目的支持下, 进行发动机低摩擦技术的突破与创新, 与一汽和南岳电控进

行合作, 在发动机燃油喷射系统、汽油机直喷系统和一汽整车上进行了应用. 以挺柱为例, 在SRV-3摩擦试

图 11 发动机部件表面沉积类富勒烯薄膜(网络版彩图)

Figure 11 FL-C:H films on engine parts (color online).

验机上采用400 N载荷和20 Hz频率的点接触模式, 取得了类富勒烯碳薄膜在美孚润滑油润滑过程中降低摩擦70%、节油约4.3%、降低排放6%~10%的显著效果, 促进了我国发动机技术水平的整体提升和突破, 提升了我国自主品牌汽车的核心技术竞争力和品质. 碳纳米结构薄膜不仅在发动机上有优异的表现, 而且对精密机械、医疗设备、内燃机工业、航空航天等领域也有重要的意义.

7 总结与展望

碳纳米结构薄膜宏观超滑的实现可通过引入被石

图 12 钢、铜、碳与钢球、铜球对偶在大气环境下的摩擦系数曲线($F=10$ N, $f=10$ Hz, $D=5$ mm, $T=120$ min, $\varnothing 6$ mm 钢球) (网络版彩图)

Figure 12 friction behaviors of steel, copper, carbon films against steel and copper balls in air ($F=10$ N, $f=10$ Hz, $D=5$ mm, $T=120$ min, $\varnothing 6$ mm steel balls) (color online).

墨烯包裹的纳米颗粒以显著减少真实接触面积, 并同时实现非公度接触, 这可在很大程度上解决接触面积过小和对环境气氛敏感的问题. 然而, 宏观超滑产生与摩擦诱导形成被石墨烯包裹纳米颗粒之间关联的认识仍然较浅. 在真实接触区颗粒具有多种形状(如准球形、椭圆形和变形洋葱)、尺寸变化较大且摩擦诱导再杂化程度不一^[14]. 这种变化带来了不可预测数量的表面悬键及不可控制的摩擦力, 摩擦系数随之明显波动^[14]. 因此, 需要进一步探索如何通过调节薄膜结构以获得均一的界面结构并实现更稳定的超滑. 此外, 碳纳米结构薄膜工业应用现阶段急需解决这些限制, 如制备大面积表面均一的结构以及碳薄膜与燃油、润滑油适配性等.

参考文献

- 1 Berman D, Deshmukh SA, Sankaranarayanan SKRS, Erdemir A, Sumant AV. *Science*, 2015, 348: 1118–1122
- 2 Zhao J, He Y, Wang Y, Wang W, Yan L, Luo J. *Tribol Int*, 2016, 97: 14–20
- 3 Xu J, Li J. *Friction*, 2015, 3: 344–351
- 4 Li J, Zhang C, Ma L, Liu Y, Luo J. *Langmuir*, 2013, 29: 271–275
- 5 Li J, Zhang C, Luo J. *Langmuir*, 2013, 29: 5239–5245
- 6 Li J, Zhang C, Sun L, Lu X, Luo J. *Langmuir*, 2012, 28: 15816–15823
- 7 Li J, Liu Y, Luo J, Liu P, Zhang C. *Langmuir*, 2012, 28: 7797–7802
- 8 Li J, Zhang C, Luo J. *Langmuir*, 2011, 27: 9413–9417
- 9 Zhang R, Ning Z, Zhang Y, Zheng Q, Chen Q, Xie H, Zhang Q, Qian W, Wei F. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 912–916
- 10 Liu Z, Yang J, Grey F, Liu JZ, Liu Y, Wang Y, Yang Y, Cheng Y, Zheng Q. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 205503

- 11 Feng X, Kwon S, Park JY, Salmeron M. *ACS Nano*, 2013, 7: 1718–1724
- 12 Heimberg JA, Wahl KJ, Singer IL, Erdemir A. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 2449–2451
- 13 Erdemir A, Donnet C. *J Phys D-Appl Phys*, 2006, 39: R311–R327
- 14 Wang Y, Gao K, Zhang B, Wang Q, Zhang J. *Carbon*, 2018, 137: 49–56
- 15 Fontaine J, Loubet JL, Mogne TL, Grill A. *Tribol Lett*, 2004, 17: 709–714
- 16 Jiang J, Hao J, Wang P, Liu W. *J Appl Phys*, 2010, 108: 033510
- 17 Hirano M, Shinjo K. *Phys Rev B*, 1990, 41: 11837–11851
- 18 Dienwiebel M, Verhoeven GS, Pradeep N, Frenken JWM, Heimberg JA, Zandbergen HW. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 126101
- 19 Filippov AE, Dienwiebel M, Frenken JWM, Klafter J, Urbakh M. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 046102
- 20 Koren E, Lörtscher E, Rawlings C, Knoll AW, Duerig U. *Science*, 2015, 348: 679–683
- 21 Liu SW, Wang HP, Xu Q, Ma TB, Yu G, Zhang C, Geng D, Yu Z, Zhang S, Wang W, Hu YZ, Wang H, Luo J. *Nat Commun*, 2017, 8: 14029
- 22 Donnet C, Fontaine J, Le Mogne T, Belin M, Héau C, Terrat JP, Vaux F, Pont G. *Surf Coatings Tech*, 1999, 120–121: 548–554
- 23 Fontaine J, Le Mogne T, Loubet JL, Belin M. *Thin Solid Films*, 2005, 482: 99–108
- 24 Vanhulsel A, Velasco F, Jacobs R, Eersels L, Havermans D, Roberts EW, Sherrington I, Anderson MJ, Gaillard L. *Tribol Int*, 2007, 40: 1186–1194
- 25 Donnet C, Belin M, Augé JC, Martin JM, Grill A, Patel V. *Surf Coatings Tech*, 1994, 68–69: 626–631
- 26 Erdemir A, Eryilmaz OL, Fenske G. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2000, 18: 1987–1992
- 27 Erdemir A, Eryilmaz OL, Nilufer IB, Fenske GR. *Diamond Related Mater*, 2000, 9: 632–637
- 28 Erdemir A. *Surf Coatings Tech*, 2001, 146–147: 292–297
- 29 Wang Y, Gao K, Zhang J. *J Appl Phys*, 2016, 120: 045303
- 30 Wang Y, Gao K, Zhang J. *Appl Surf Sci*, 2018, 439: 1152–1157
- 31 Sjöström H, Stafström S, Boman M, Sundgren JE. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 1336–1339
- 32 Gago R, Abrasonis G, Mücklich A, Möller W, Czirány Z, Radnóczy G. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 071901
- 33 Wang Q, Wang C, Wang Z, Zhang J, He D. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 141902
- 34 Wang C, Yang S, Li H, Zhang J. *J Appl Phys*, 2007, 101: 013501
- 35 Wang C, Yang S, Wang Q, Wang Z, Zhang J. *Nanotechnology*, 2008, 19: 225709
- 36 Wei L, Zhang B, Zhou Y, Qiang L, Zhang J. *Surf Interface Anal*, 2013, 45: 1233–1237
- 37 Buijsters JG, Camero M, Gago R, Landa-Canovas AR, Gómez-Aleixandre C, Jiménez I. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 141920
- 38 Wang Y, Yue Z, Wang Y, Zhang J, Gao K. *Mater Lett*, 2018, 219: 51–54
- 39 Neidhardt J, Hultman L, Czirány Z. *Carbon*, 2004, 42: 2729–2734
- 40 Wang C, Wang Q, Wang Z, Yang S, Zhang J. *J Appl Phys*, 2008, 103: 056110
- 41 Abrasonis G, Gago R, Vinnichenko M, Kreissig U, Kolitsch A, Möller W. *Phys Rev B*, 2006, 73: 125427
- 42 Feng X, Yang L, Mao C, Zhou H, Zhang K, Wan Z, Hu H, Zheng Y. *Surf Technol*, 2018, 47: 236–242 (in Chinese) [冯兴国, 杨拉, 毛草, 周晖, 张凯锋, 万志华, 胡汉军, 郑玉刚. 表面技术, 2018, 47: 236–242]
- 43 Schmidt S, Czirány Z, Wistling J, Greczynski G, Janzén E, Jensen J, Ivanov IG, Hultman L. *Diamond Related Mater*, 2016, 64: 13–26
- 44 Tucker MD, Czirány Z, Broitman E, Näslund LÅ, Hultman L, Rosen J. *J Appl Phys*, 2014, 115: 144312
- 45 Gueorguiev GK, Neidhardt J, Stafström S, Hultman L. *Chem Phys Lett*, 2005, 401: 288–295
- 46 Neidhardt J, Hogberg H, Hultman L. *Thin Solid Films*, 2005, 478: 34–41
- 47 Alexandrou I, Scheibe HJ, Kiely CJ, Papworth AJ, Amaratunga GAJ, Schultrich B. *Phys Rev B*, 1999, 60: 10903–10907
- 48 Wang Y, Gao K, Shi J, Zhang J. *Chem Phys Lett*, 2016, 660: 160–163
- 49 Ji L, Li H, Zhao F, Quan W, Chen J, Zhou H. *J Appl Phys*, 2009, 105: 106113
- 50 Wang Z, Zhang J. *J Appl Phys*, 2011, 109: 103303
- 51 Wang Y, Guo J, Gao K, Zhang B, Liang A, Zhang J. *Carbon*, 2014, 77: 518–524
- 52 Casiraghi C, Piazza F, Ferrari AC, Grambole D, Robertson J. *Diamond Related Mater*, 2005, 14: 1098–1102
- 53 Roy D, Chhowalla M, Hellgren N, Clyne TW, Amaratunga GAJ. *Phys Rev B*, 2004, 70: 035406
- 54 Siegal MP, Tallant DR, Martinez-Miranda LJ, Barbour JC, Simpson RL, Overmyer DL. *Phys Rev B*, 2000, 61: 10451–10462

- 55 Gong Z, Bai C, Qiang L, Gao K, Zhang J, Zhang B. *Diamond Related Mater*, 2018, 87: 172–176
- 56 Shi J, Wang Y, Gong Z, Zhang B, Wang C, Zhang J. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1601113
- 57 Cao Z, Zhao W, Liu Q, Liang A, Zhang J. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1701303
- 58 Wang Y, Gao K, Wang Q, Zhang J. *Chem Phys Lett*, 2018, 692: 258–263
- 59 Wang Y, Ling X, Wang Y, Zhang J. *Diamond Related Mater*, 2017, 79: 32–37
- 60 Qiang L, Zhang B, Gao K, Gong Z, Zhang J. *Friction*, 2013, 1: 350–358
- 61 Yang B, Xue Y, Zhang B, Wang Y, Wang Z, Zhang J. *Surf Technol*, 2017, 46: 107–113 [杨保平, 薛勇, 张斌, 王永富, 王兆龙, 张俊彦. 表面技术, 2017, 46: 107–113]
- 62 Wang Y, Guo J, Zhang J, Qin Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 106476–106484
- 63 Burket CL, Rajagopalan R, Foley HC. *Carbon*, 2008, 46: 501–510
- 64 McDonald-Wharry JS, Manley-Harris M, Pickering KL. *Energy Fuels*, 2016, 30: 7811–7826
- 65 Gong Z, Shi J, Zhang B, Zhang J. *Carbon*, 2017, 116: 310–317
- 66 Cao Z, Zhao W, Liang A, Zhang J. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1601224
- 67 Wang C, Ling S, Yang J, Rao D, Guo Z. *Small*, 2018, 14: 1702072

New achievements in solid superlubricity of engineering oriented carbon films

Yongfu Wang^{1*}, Yongqing Bai^{1,2}, Kaixiong Gao^{1,2}, Bin Zhang¹, Junyan Zhang^{1*}

¹ State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: topwyf8888@163.com; zhangjunyan@licp.cas.cn)

Abstract: The emergence and development of macroscale superlubricity for carbon films are an application-oriented process, which is expected to greatly help to solve the increasing energy and environmental problems in the 21st century. The recent scientific results in the structure-bestowed superlubricity for carbon films (such as fullerene-like, graphite-like and nanodiamond etc.) have been presented here, and the common superlubricity mechanism behind such carbon nano-structural films has been analyzed and summarized. The problems of realizing a stable superlubricity behavior and the future development direction of carbon films' superlubricity are also discussed.

Keywords: friction, solid superlubricity, diamond-like carbon, fullerene-like, graphite-like

doi: [10.1360/N032018-00185](https://doi.org/10.1360/N032018-00185)