

# Tribological Performance of Chemical Modification of NiO-TiO<sub>2</sub> Films by Stearic Acid

Yanyan Wang<sup>1</sup>, Jianguo Gao<sup>2</sup>, Zhiwei Dong<sup>1</sup>, Yong Wan<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao Shandong

<sup>2</sup>Inspection and Quarantine Center of Shandong Exit & Entry Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao Shandong

Email: \*[wanyong@qtech.edu.cn](mailto:wanyong@qtech.edu.cn)

Received: Feb. 1<sup>st</sup>, 2015; accepted: Feb. 15<sup>th</sup>, 2015; published: Feb. 17<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The inorganic-organic composite films with friction reduction and wear resistance were fabricated on 45# steel using sol-gel technology combined with self assembled technology. The thin films of NiO-TiO<sub>2</sub> were firstly prepared on steel via a sol-gel method. The stearic acid was then deposited on the NiO-TiO<sub>2</sub> films to obtain an organic-inorganic composite film. The contact angle measurements and X-ray diffraction were used to investigate the films' wetting behavior and crystalline structure, respectively. Their tribological performance was evaluated by a micro tribotester. The results indicate that the composite film shows high hydrophobicity with a water contact angle of 135° and good friction-reducing performance.

## Keywords

NiO-TiO<sub>2</sub>, Stearic Acid, Sol-Gel, Self Assembled, Tribological Performance

---

## 硬脂酸改性NiO-TiO<sub>2</sub>薄膜的摩擦学性能

王艳艳<sup>1</sup>, 高建国<sup>2</sup>, 董志伟<sup>1</sup>, 万 勇<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>青岛理工大学机械工程学院, 山东 青岛

\*通讯作者。

<sup>2</sup>山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东 青岛

Email: [wanyong@qtech.edu.cn](mailto:wanyong@qtech.edu.cn)

收稿日期: 2015年2月1日; 录用日期: 2015年2月15日; 发布日期: 2015年2月17日

## 摘要

利用溶胶-凝胶技术结合自组装技术在45#钢表面制备了具有优异减摩耐磨性能的有机-无机复合薄膜。首先采用溶胶-凝胶技术在钢基底上制备NiO-TiO<sub>2</sub>薄膜, 然后再用自组装技术在薄膜表面沉积硬脂酸分子获得有机-无机复合薄膜。利用接触角测量仪和X射线粉末衍射仪研究了薄膜的润湿性和晶体结构, 用微纳摩擦磨损试验机研究了薄膜在干摩擦条件下与轴承钢球往复滑动的摩擦学性能。结果发现, 经硬脂酸改性后得到的双层薄膜呈现高疏水状态, 对水接触角达135°, 具有优异的摩擦学性能。

## 关键词

NiO-TiO<sub>2</sub>, 硬脂酸, 溶胶-凝胶, 自组装, 摩擦学性能

## 1. 引言

金属氧化物作为传统的陶瓷材料, 具有优良的光、热、电、磁性能, 且耐高温、耐腐蚀和机械强度高, 作为薄膜可利用其高硬度来提高表面耐磨性, 同时减小接触面积, 达到降低摩擦系数的目的[1]。目前氧化物薄膜的制备主要采用气相法得到, 尽管薄膜质量较高, 但制膜设备复杂, 多需要在高温、高真空下完成, 制备成本昂贵, 尤其致命的缺陷是无法在复杂表面上成膜, 因而采用低温液相法制备氧化物薄膜的方法受到了广泛的关注[2]。在使用低温液相法制备氧化物薄膜并研究其摩擦学性能的过程中, 溶胶-凝胶法是研究最多的[3]-[7]。溶胶-凝胶法由于可以使氧化物陶瓷薄膜达到亚微米分子水平的一致性, 并具有热处理温度相对较低以及工艺设备简单、成本低等优点, 被誉为最为理想的成膜技术之一。然而以前的研究大多只限于硅基底, 关于钢表面上溶胶凝胶法得到氧化物薄膜摩擦学性能的研究鲜见文献报道。

另一方面, 近几年来, 伴随着微机电系统、纳机电系统以及高速磁存储技术中微摩擦问题和零磨损要求的出现, 自组装单分子薄膜的摩擦学性能也引起了研究者的关注[8]-[11]。尽管自组装单分子膜可有效降低基底摩擦系数, 但普遍存在耐磨寿命差的问题。

在以前的研究中, 我们发现 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜表现出一定的减摩耐磨性能[7]。本文中, 我们尝试在 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜表面沉积自组装分子膜, 利用氧化物陶瓷薄膜的耐磨性能和自组装分子膜的减摩特性两者之间可能存在的协同效应共同改善 45#钢的摩擦学性能。实验中, 首先采用溶胶-凝胶法在 45#钢表面沉积 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 然后采用分子自组装技术, 在薄膜表面进一步沉积脂肪酸单分子膜, 从而得到了双层复合薄膜, 利用接触角测量仪和 X 射线粉末衍射仪研究了薄膜的润湿性和晶体结构, 并对其摩擦学性能进行了表征。

## 2. 实验部分

### 2.1. 薄膜的制备

45#钢(20 mm × 10 mm × 4 mm, Ra = 0.024 μm)先后用石油醚(分析纯)、丙酮(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 分析纯)和无水

乙醇(EtOH, 分析纯, 纯度 99.7%)分别超声清洗 10 min, 氮气吹干备用。室温下将清洗好的钢块浸泡在 4 mol/L 的盐酸溶液中, 2 h 后取出, 去除表面氧化物便于溶胶的生长。再用去离子水和无水乙醇分别超声清洗 10 min, 氮气吹干备用。

称取一定量的钛酸丁酯(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, 分析纯), 搅拌下溶于一定量无水乙醇中, 然后持续搅拌 15 min, 加入三乙醇胺(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>3</sub>)作为稳定剂以延缓钛酸丁酯的强烈水解。5 min 后, 在强烈搅拌条件下滴加去离子水, 并继续搅拌 1 h, 最后得到稳定、均匀、清澈透明的淡黄色溶胶, 在室温下静置老化 24 h, 溶胶中各组分体积比例为 V(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>):V(EtOH):V(H<sub>2</sub>O):V(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>3</sub>) = 3:12:1:1。另取一定量的硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)溶于少量去离子水中, 将硝酸镍溶液到上述溶胶中, 使溶液中镍的摩尔浓度为 5%, 并持续搅拌 2 h, 之后密封陈化 24 h, 即得 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合溶胶。

采用旋涂法在处理好的钢块表面进行涂膜, 涂膜速率 2000 r/min, 旋转时间为 30 s。涂膜结束后立即将样品放入恒温箱 80℃ 下干燥 10 min, 重复三遍。最后经 480℃ 恒温烧结 90 min, 自然冷却至室温, 即得 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜。

将涂有 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜的钢块浸泡在浓度为 0.001 mol/L 硬脂酸的乙醇溶液中, 在室温下静置 24 h 后取出, 用无水乙醇清洗, 氮气吹干。

## 2.2. 薄膜的表征

采用 X 射线衍射仪(日本理学公司)表征 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜的晶体结构。由于采用旋涂法在钢基底上制备的 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜厚度太薄, 无法对其晶体机构进行 XRD 表征, 因此将溶胶在红外灯下加热蒸发掉大部分溶剂制成干凝胶, 干凝胶经历与制备 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜相同的热处理工艺, 得到 NiO-TiO<sub>2</sub> 粉末, 用于代替薄膜的 XRD 表征。

在室温(约 25℃)相对湿度保持 40%左右的条件下, 用接触角测量仪(CAM101, KSV Instruments LTD)测量样品表面与去离子水的接触角。测试环境温度为 25℃, 相对湿度 40%。测量误差在±2°以内, 滴下水滴体积为 3.5 μL, 测试样品表面五个不同位置的接触角, 然后取其算数平均值作为样品的接触角。

使用扫描电子显微镜(JEOL JSM-5600LV)表征 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌。

利用多功能摩擦磨损试验机(UMT-3, 美国 CERT 公司)测试薄膜的摩擦学特性。对偶件为直径 4 mm 的 GCr15 轴承钢球; 在室温(25℃)下进行, 相对湿度保持在 40%; 实验参数为载荷 1N, 往复行程 6 mm, 频率 2 Hz。实验过程中的实验数据由计算机自动记录, 每个样品测试 3 次取平均值。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜

通过旋涂法在 45#钢表面构筑的 NiO-TiO<sub>2</sub> 膜厚度太薄, 无法用 XRD 对其进行晶体结构分析, 我们利用经过相同热处理条件下的 NiO-TiO<sub>2</sub> 粉末代替 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜进行分析, 其结果示于图 1 中。可以看出, 对于 NiO-TiO<sub>2</sub> 粉末, 在 2θ 对应的 25.2°, 37.8°, 48.0°, 53.5°, 55.0°, 62.4°, 68.1°, 69.2° 和 74.8° 处的衍射峰值分别对应于 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿(101), (004), (200), (105), (211), (204), (214), (007)和(215)晶面产生的特征衍射峰, 表明薄膜主要由 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿晶体组成, 而 Cu 的掺杂并未对 TiO<sub>2</sub> 晶型产生影响。这主要是由于实验中所用硝酸镍量较少, 同时 Ni<sup>2+</sup>离子半径接近 Ti<sup>4+</sup>离子半径, 所以 Ni<sup>2+</sup>易进入 TiO<sub>2</sub> 晶格内, 替代 Ti<sup>4+</sup>的位置, 从而保持 TiO<sub>2</sub> 薄膜的主要晶体结构, 即 Cu 主要以取代 Ti 的方式形成 NiO-TiO<sub>2</sub>, 并未形成独立相的化合物。

利用扫描电子显微镜观察 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌。从图 2(a)中可以看出未处理的钢基底表面除了一些加工痕迹外, 整体很光滑。而 45#钢表面 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌出现很大改变, 密集存在着类似

鳞片状的微纳尺度分形结构(图 2(b))。

对 45#钢表面上经溶胶-凝胶技术得到的 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜明显改变了薄膜的润湿性能, 图 3 给出对水接触角测量结果。未处理的钢对水的静态接触角为 93°, 呈现疏水状态, 而制备了 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜后静态接触角降低为 21°, 表现为很强的亲水性。

利用微纳摩擦磨损试验机评价了 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦学性能, 在负载为 0.5 N 下, 其与钢球对摩时摩擦系数随滑动时间的变化曲线见于图 4。可以看出, 未处理的 45#钢很容易被磨损(图 4(a)), 滑动开始时摩擦系数在极短的时间(<10 s)内迅速上升到 0.4 左右。而在 45#钢基底上涂覆 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜可有效地降低摩擦系数, 保护基底表面(图 4(b))。起始摩擦系数是 0.15, 在滑动超过 500 s 后, 摩擦系数突然增大, 说明此时 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜已被破坏。进一步增大负载到 1.0 N 时, NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜也可有效保护表面, 其保

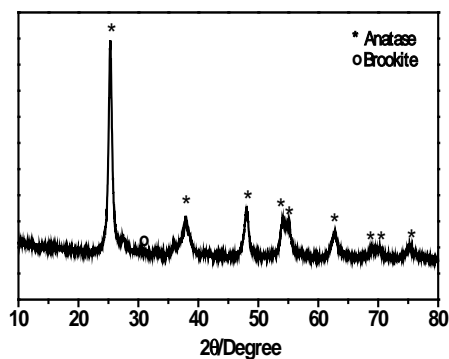


Figure 1. XRD analysis of NiO-TiO<sub>2</sub> powders

图 1. NiO-TiO<sub>2</sub> 粉末的 XRD 分析

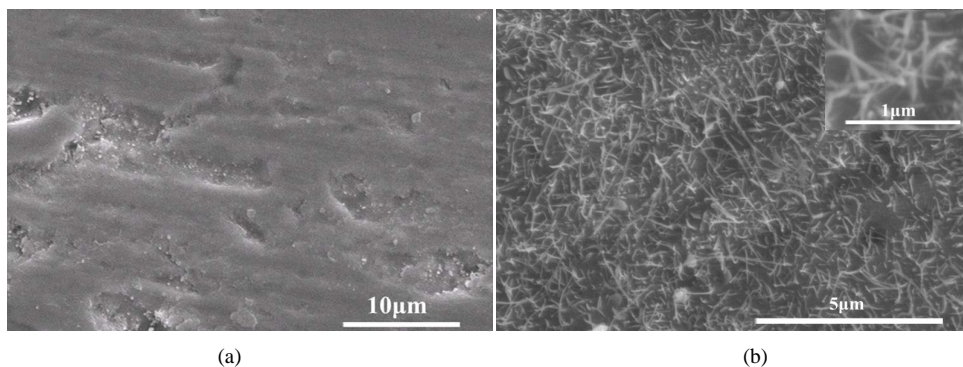


Figure 2. SEM image of (a) bare steel and (b) NiO-TiO<sub>2</sub> film on steel

图 2. 表面的扫描电镜图像 (a) 45#钢; (b) 45#钢表面涂覆 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜

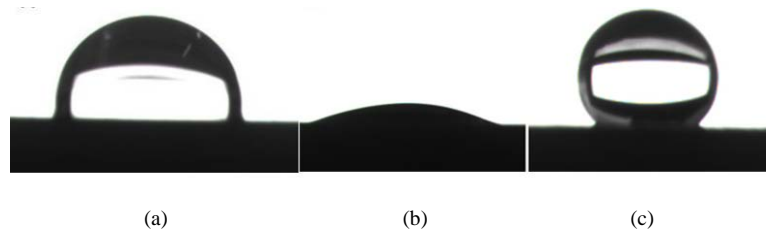


Figure 3. Water droplet images for (a) bare steel, (b) NiO-TiO<sub>2</sub> film on steel, and (c) NiO-TiO<sub>2</sub> film after chemical modified by stearic acid

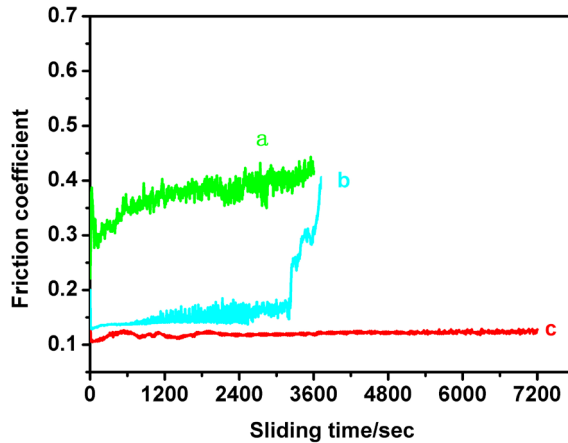
图 3. 表面的水滴接触角图像

(a) 45#钢, (b) 45#钢表面涂覆 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜, (c) 硬脂酸改性 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜

持低摩擦系数的寿命达到 900 s。

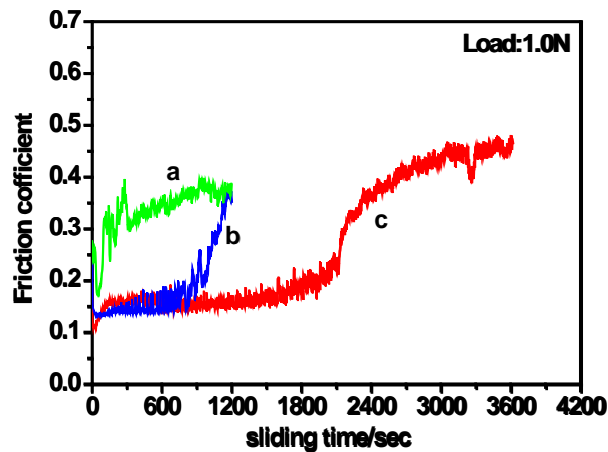
### 3.2. 硬脂酸改性 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜

在 NiO-TiO<sub>2</sub> 上沉积硬脂酸薄膜后，表面对水的静态接触角上升到 140°(图 3(c))，处于高疏水状态，接触角的增加表明在 NiO-TiO<sub>2</sub> 上确实存在硬脂酸薄膜。以往的研究表明，在光滑的钢表面构筑的脂肪酸单层膜的水接触角为 102° [12] [13]，在我们的实验中，NiO-TiO<sub>2</sub> 上硬脂酸薄膜较高的接触角可能是由于 NiO-TiO<sub>2</sub> 的粗糙表面造成的。



**Figure 4.** Friction coefficient as a function of sliding time when sliding a steel ball against (a) bare steel, (b) the NiO-TiO<sub>2</sub> film on steel and (c) the NiO-TiO<sub>2</sub> film after modified by stearic acid at load of 0.5 N

**图 4.** 摩擦系数随滑动时间的变化曲线(负载 = 0.5 N)  
(a) 45#钢, (b) 45#钢基底上的 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜, (c) 硬脂酸改性的 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜



**Figure 5.** Friction coefficient as a function of sliding time when sliding a steel ball against (a) bare steel, (b) the NiO-TiO<sub>2</sub> film on steel and (c) the NiO-TiO<sub>2</sub> film after modified by stearic acid at load of 1.0 N

**图 5.** 摩擦系数随滑动时间的变化曲线(负载 = 1.0 N)  
(a) 45#钢, (b) 45#钢基底上的 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜, (c) 硬脂酸改性的 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜

从图 4(c)可以看出, 在负载为 0.5 N 下, 与 NiO-TiO<sub>2</sub> 相比, 硬脂酸改性形成的复合薄膜表现出更为优异的减摩耐磨性能, 复合薄膜保持低摩擦系数(~0.13)的时间超过 7200 s, 此时我们停止了实验。当负载进一步增大到 1.0 N 时, 复合薄膜依然可以维持低摩擦系数(~0.15)达 2000 s(图 5), 而在相同的实验条件下, 单纯的 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜保持低摩擦系数的寿命只有 900 s。

#### 4. 结论

1) 采用溶胶-凝胶技术在 45#钢基底上制备的 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜呈亲水性, 接触角 21°, 具有一定的减摩耐磨作用。

2) 利用自组装技术在 NiO-TiO<sub>2</sub> 薄膜上沉积硬脂酸分子形成有机-无机复合高疏水薄膜, 接触角高达 135°, 具有极为优异的摩擦学性能。

#### 参考文献 (References)

- [1] Mayer, T.M., Elam, J.W., George, S.M., et al. (2003) Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for micro-electromechanical devices. *Applied Physics Letters*, **82**, 2883-2885.
- [2] Niesen, T.P. and De Guire, M.R. (2001) Review: Deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions. *Journal of Electroceramics*, **6**, 169-207.
- [3] 刘维民, 陈云霞, 李斌 (2003) 溶胶-凝胶法陶瓷超薄膜的制备及其摩擦学研究进展. *摩擦学学报*, **23**, 162-167.
- [4] Zhang, W., Liu, W., Li, B., et al. (2002) Characterization and tribological investigation of sol-gel titania and doped titania thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 1770-1776
- [5] Jia, Q., Zhang, Y., Wu, Z., et al. (2007) Tribological properties of anatase TiO<sub>2</sub> sol-gel films controlled by mutually soluble dopants. *Tribology Letters*, **26**, 19-24.
- [6] Taylor, D.J., Fleig, P.F., Schwab, S.T., et al. (1999) Sol-gel derived nanostructured oxide lubricant coatings. *Surface and Coatings Technology*, **120-121**, 465-469.
- [7] Wan, Y., Xu, Z., Chao, W., et al. (2013) Sol-gel derived nickel-doped TiO<sub>2</sub> films as wear protection coatings. *Journal of Experimental Nanoscience*, **8**, 782-787.
- [8] 吴炬, 程先华, 白涛, 等 (2005)  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷自组装膜的制备及其摩擦学性能. *摩擦学学报*, **25**, 117-120.
- [9] 彭倚天, 胡元中, 王慧 (2006) 氨基表面自组装膜成膜及摩擦性能研究. *润滑与密封*, **7**, 28-30.
- [10] 张丙伍, 苏中兴, 张俊彦 (2007) 硅表面自组装双层膜制备及其摩擦磨损性能研究. *摩擦学学报*, **27**, 199-202.
- [11] 杨生荣, 任嗣利, 张俊彦, 等 (2001) 自组装单分子膜的结构及其自组装机理. *高等学校化学学报*, **22**, 470-476.
- [12] Raman, A., Quinones, R., Barriger, L., et al. (2010) Understanding organic film behavior on alloy and metal oxides. *Langmuir*, **26**, 1747-1754.
- [13] Raman, A. and Gawalt, E.S. (2007) Self-assembled monolayers of alkanolic acids on the native oxide surface of SS316L by solution deposition. *Langmuir*, **23**, 2284-2288.