

DOI: 10.16078/j.tribology.2016.06.007

磁控溅射沉积抗氧化、长寿命二硫化钼基复合薄膜

李浩^{1,3}, 李霞¹, 张广安^{1*}, 王立平^{1,2a,b}

- (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, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, b. 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用磁控溅射技术制备了MoS₂, Ti/MoS₂, Pb/MoS₂和Pb-Ti/MoS₂复合薄膜. 通过AFM, SEM和XRD对薄膜的形貌和结构进行分析; 利用纳米压痕仪, CSM摩擦试验机和Bainano高真空摩擦试验机分析薄膜的力学和摩擦学性能, 并探讨了Pb、Ti掺杂对薄膜的结构, 力学和摩擦学性质的影响. 结果表明: Pb-Ti/MoS₂复合薄膜具有非常致密的结构, 表面光滑平整, 且具有较高的硬度; Pb、Ti共掺杂显著提高MoS₂薄膜在RH75%高湿度环境下和真空环境下的摩擦学性能, 在潮湿大气和真空环境下磨损率分别为未掺杂MoS₂的13%和25%, 且低于单一掺杂MoS₂薄膜. Pb-Ti/MoS₂复合薄膜优异的摩擦学性能得益于Pb掺杂元素增加薄膜结构的致密度和Ti掺杂元素提高薄膜的抗氧化和力学性能.

关键词: MoS₂基复合薄膜; 抗氧化; 高真空; 摩擦学性能

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2016)06-0708-09

Antioxidation and Long Life of MoS₂-based Composite Coatings Deposited by Magnetron Sputtering Technique

LI Hao^{1,3}, LI Xia¹, ZHANG Guang'an^{1*}, WANG Liping^{1,2a,b}

- (1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China
2. a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: MoS₂, Ti/MoS₂, Pb/MoS₂ and Pb-Ti/MoS₂ composite coatings were prepared by magnetron sputtering system. The microstructure, mechanical and tribological properties of the coatings were investigated by various analytical techniques, and the influences of doped Pb and Ti on the structure and mechanic properties of the MoS₂ coatings were discussed. Results show that the structure of the Pb-Ti/MoS₂ composite coating was compact and dense, the surface of the coating was smooth, and the hardness of the Pb-Ti/MoS₂ composite coating was higher than MoS₂, Ti/MoS₂ and Pb/MoS₂ composite coatings. The tribological properties of the MoS₂ coating under 75% RH and high

Received 27 April 2016, revised 8 August 2016, accepted 22 August 2016, available online 28 November 2016.

*Corresponding author. E-mail: gazhang@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968117.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China(21373249, 51322508).

国家自然科学基金项目(21373249, 51322508)资助.

vacuum was significantly improved with the co-doped of Pb and Ti, and the wear rate of the coating under humidity and vacuum environment were about 13% and 25% of pure MoS₂, and this was lower than the single doped MoS₂ composite coatings. The excellent tribological properties of the Pb-Ti/MoS₂ composite coating was ascribed to the compact structure, high anti-oxidation and mechanic properties.

Key words: MoS₂-based composite coating; antioxidant; high vacuum; tribological properties

MoS₂是一种优异的固体润滑材料,在超高真空环境下,其摩擦系数低至0.001,这种优异的摩擦磨损得益于其独特的结构^[1]. Dickinson等^[2]在1923年发现MoS₂是一种层状结构,每个单元层由S-Mo-S三个平面层组成.在单元层内部,每个钼原子被三棱形分布的硫原子包围着,以很强的共价键联系在一起;单元层之间以弱的范德华力相结合,因此层间的剪切强度较低,使得MoS₂具有良好的润滑性能.自1969年 Spalvins等^[3]首次通过磁控溅射方法将MoS₂涂覆于工件表面之后,MoS₂的应用得到大力推广.但MoS₂对湿度特别敏感, Panitz等^[4]发现MoS₂的摩擦系数由真空环境下的0.06升高至实验室环境下的0.085,而且在潮湿环境下存储一段时间以后,薄膜的寿命降低为原来的1/10; MoS₂湿度敏感主要是由于MoS₂边缘的不饱和键很容易与H₂O作用,生成MoO₃和H₂S^[5],这严重限制了MoS₂的应用.但在一些场合急需一种既能在潮湿环境又能够在真空环境下工作的薄膜,例如卫星需要在大气环境下组装和存放,而又要在真空环境下工作;文昌卫星基地发射的航天器必须通过海上运输,此时航天器将暴露在湿度很大的海面,而且航天器在近地轨道时不仅要在高真空环境下工作还要承受原子氧的轰击.为了提高MoS₂薄膜的抗氧化性能,前人做了大量的研究,试验结果表明掺杂是一种经济简单的提高MoS₂抗氧化性能的方法,常见的掺杂元素有Ti, Cr, Au, Pb, Al和Nb等^[6-10].通过引入多种元素可以有效弥补单一掺杂元素的不足,达到优势互补的效果,因此二元共掺杂MoS₂薄膜具有潜在的研究价值.但关于二元共掺杂MoS₂薄膜的研究却并不多见, Chai等^[11]研究C、Ti共掺杂MoS₂薄膜,并从承载能力角度考核这种薄膜.而本文作者将结合MoS₂实际应用工况探讨分析Pb、Ti二元共掺杂MoS₂的性能.

采用磁控溅射技术,将硬金属Ti和软金属Pb与MoS₂共沉积,制备Pb-Ti/MoS₂薄膜,并分析讨论二元共掺杂对薄膜的结构,力学性质的影响.除此之外,通过对二元共掺杂薄膜与单一元素掺杂薄膜在高湿度和高真空环境下的摩擦磨损分析,找出一种能够有效解决MoS₂在高湿度和高真空环境下长寿命问题的方法.

1 试验部分

1.1 试样制备

采用Teer UDP-650 闭合场非平衡磁控溅射设备制备MoS₂、Ti/MoS₂、Pb/MoS₂和Pb-Ti/MoS₂复合薄膜.该沉积系统具有4个对称放置的溅射靶,两个MoS₂靶,一个Pb靶和一个Ti靶,所有靶材的纯度不低于99.9%.基底为抛光的304不锈钢和(100)硅片,其中304不锈钢用于摩擦磨损测试,(100)硅片用于薄膜的结构分析.具体沉积步骤如下:样品依次用丙酮和无水乙醇超声清洗,除去表面的油污,然后将样品装夹在样品架上.当真空腔室的真空度优于 1.0×10^{-3} Pa时,通入Ar气,样品架施加-500 V偏压,利用辉光放电刻蚀样品表面,除去样品表面的氧化物和其他污染物.然后降低偏压至-70 V并调节Ti靶电流为3.0 A,在基底表面沉积一层200 nm厚的过渡层,以提高薄膜与基底之间的结合力.最后根据所要制备的薄膜选择关闭或者打开相应的溅射靶,样品架以5 r/min的速度依次通过各溅射靶,形成复合薄膜.具体参数见表1.

表1 MoS₂基复合薄膜沉积参数

Table 1 Parameters for fabrication process of the MoS₂-based composite coatings

Composite coating	Target current/A		
	MoS ₂	Ti	Pb
MoS ₂	0.8	0	0
Ti/MoS ₂	0.8	0.55	0
Pb/MoS ₂	0.8	0	0.2
Pb-Ti/MoS ₂	0.8	0.2	0.18

1.2 薄膜表征与分析

采用Hitachi-S4800型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜的断面厚度和形貌;用能谱仪(EDS)分析薄膜中各元素成分和含量;用Benyuan CSPM 4000型原子力显微镜(AFM)观察薄膜的表面形貌并测量粗糙度;用Philip X'pert型X射线衍射仪分析薄膜的结构,X射线源为Cu K α ($\lambda=0.154$ nm),入射角1°,步进方式扫描,步长0.03°,扫描速率为7°/min,扫描范围为5°~75°.采用MTS公司研制的纳米压痕仪系统(MTS NanoIndenter G200)测量薄膜的硬度和弹性模量,压头为Berkovich金刚石压头,压入深度为200 nm,取5次测量的平均值

作为最后的结果. 薄膜在高湿度环境下的摩擦学行为在CSM摩擦试验机上评价, 采用往复滑动方式, 频率为5 Hz, 单次滑动行程为5 mm, 运行20 000次, 法向加载5 N, 环境温度为20 °C, 湿度RH为75%±3%, 摩擦配副为G10级Φ4 mm GCr15钢球(硬度6.1 GPa). 薄膜在高真空环境下的摩擦学行为在Bainano高真空摩擦试验机上评价, 采用旋转滑动方式, 转速为600 r/min, 旋转半径为10 mm, 运行20 000次, 法向加载5 N, 环境温度为20 °C, 真空度优于 1.0×10^{-3} Pa, 摩擦配副为G10级Φ4 mm GCr15钢球.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的成分及结构表征

EDS分析MoS₂复合薄膜各元素成分结果如表2所示, Ti/MoS₂复合薄膜中Ti的原子分数为7.0%, 这与Pb/MoS₂复合薄膜中Pb含量几乎一致. 由于Pb的溅射产额高于Ti, 所以为了使Ti和Pb在复合薄膜中的含量相差不大, 增大了沉积Ti/MoS₂复合薄膜时Ti靶电流. 通过控制Pb和Ti靶电流, 使得Pb-Ti/MoS₂薄膜中掺杂元素含量的总和与单一掺杂薄膜中掺杂元素含量相差不大; Ti/MoS₂复合薄膜中S、Mo的原子比 N_S/N_{Mo} 在1.72, 明显高于其他复合薄膜, 这与Wang等^[12]试验结果一致, 主要因为薄膜沉积过程中, Ti很容易与腔体中残余的水蒸气及氧气反应, 形成TiO₂, 有效避免了S的损失; 其他薄膜的S、Mo的原子比 N_S/N_{Mo} 在1.6左右, 表明Pb掺杂元素对S、Mo的原子比影响不大.

表2 MoS₂基复合薄膜成分和(002)衍射峰半高宽

Table 2 The composition and FWHM values for (002) peak of the MoS₂-based composite coatings

Composite coating	Atomic fraction/%					FWHM (dθ)
	S	Mo	Ti	Pb	N_S/N_{Mo}	
MoS ₂	61.8	38.2	0	0	1.62	2.18
Ti/MoS ₂	58.8	34.2	7.0	0	1.72	4.77
Pb/MoS ₂	57.1	35.7	0	7.2	1.60	5.81
Pb-Ti/MoS ₂	56.5	35.4	1.8	6.3	1.60	5.28

图1为MoS₂复合薄膜的XRD分析谱图. 对于未掺杂MoS₂薄膜, 2θ在13°左右出现的衍射峰对应于MoS₂的(002)晶面, 而2θ在33°和59°左右出现的衍射峰分别对应于MoS₂的(100)和(110)晶面^[13-14], 未掺杂MoS₂薄膜的(002)衍射峰强度远高于(100)和(110), 表明未掺杂MoS₂薄膜为(002)晶面择优取向生长, 这种(002)晶面择优取向生长的薄膜具有优异的抗氧化性能和摩擦学性能^[15-16]. Ti/MoS₂、Pb/MoS₂和Pb-

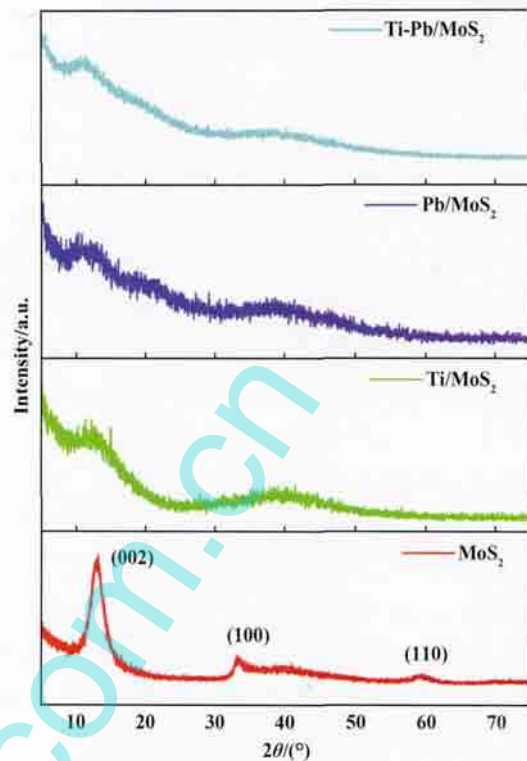


Fig. 1 XRD patterns of the MoS₂-based composite coatings

图1 MoS₂基复合薄膜的XRD谱图

Ti/MoS₂薄膜的衍射曲线类似, 都没有明显的(100)和(110)衍射峰. Scherrer从理论上推导了晶粒大小与衍射峰半高宽的关系式, 见式(1).

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (1)$$

其中: D 为垂直于反射晶面(hkl)方向的晶粒平均尺度, θ 为Bragg角, λ 为X射线波长, β 为衍射峰的半高宽, K 为晶粒形状因子, 在0.62~2.08, 通常选择0.89. 可以看出, 随着半高宽 β 的增加, 晶粒尺寸降低. 根据表2可知, 掺杂MoS₂的半高宽明显高于未掺杂MoS₂, 所以Pb、Ti等金属的掺杂使得制备的MoS₂薄膜垂直于(002)方向的晶粒尺寸降低. Guan等^[17]认为这主要是因为Ti等金属原子阻碍MoS₂晶核的形成和生长.

掺杂MoS₂薄膜在30~50°出现一个明显的包峰, 这主要是薄膜内部的S-Mo-S层随机取向的结果^[18], 这表明金属元素的掺入使得MoS₂薄膜的晶粒取向更趋于无序状态. 由此可见, 金属掺杂降低MoS₂薄膜的晶粒尺寸, 扰乱晶粒的定向生长.

图2为薄膜的断面形貌扫描电镜照片, 薄膜的厚度相差不大, 在2 μm左右. MoS₂薄膜和Ti/MoS₂复合薄膜呈现出明显的柱状生长模式; 但是Ti元素掺入使得Ti/MoS₂复合薄膜的柱状结构更加致密, 这与大部分文献报道一致^[19]; Pb元素的掺入使得薄膜从MoS₂薄膜的柱状结构变为致密的无定型结构; Pb-Ti/MoS₂薄膜

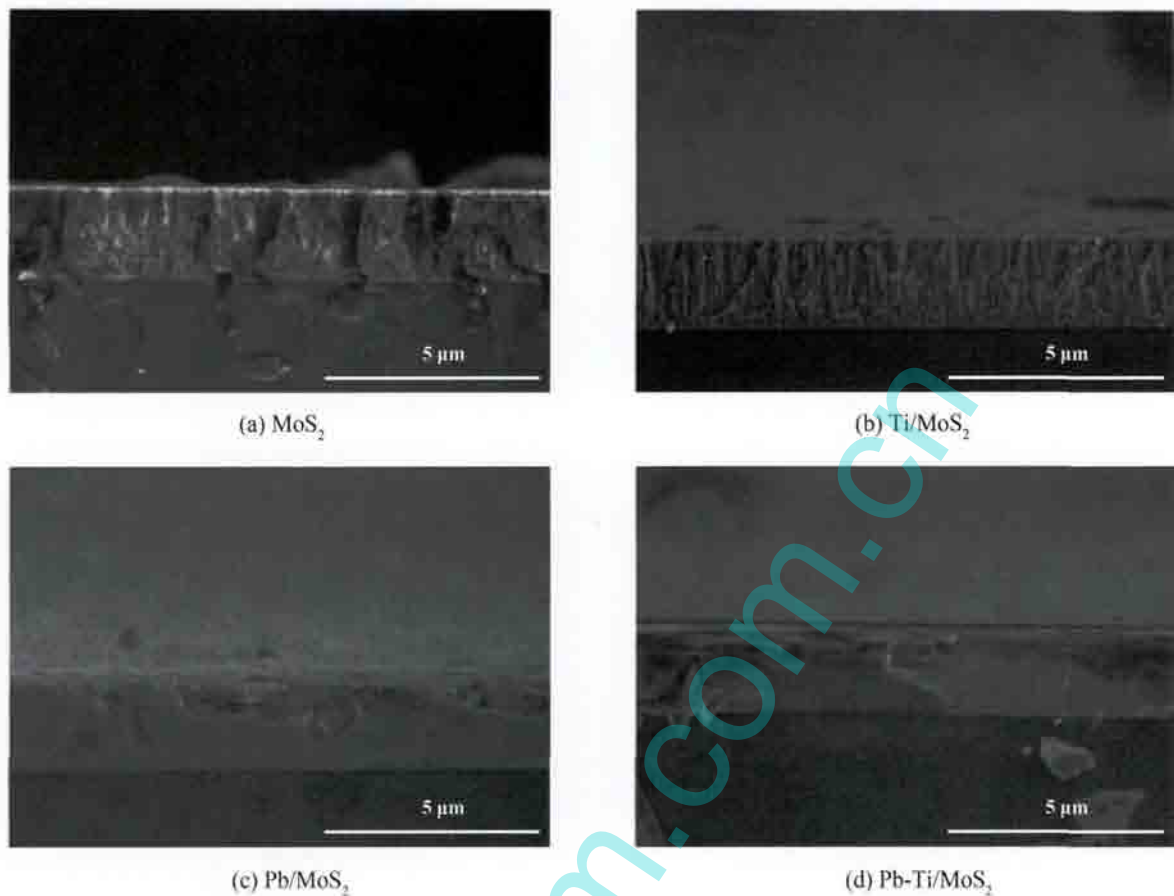


Fig. 2 Cross-sectional SEM micrographs of the MoS_2 -based composite coatings

图2 MoS_2 基复合薄膜的断面形貌SEM照片

的结构与 Pb/MoS_2 薄膜结构类似,同样为致密的无定型结构.根据XRD分析可知,金属掺杂降低晶粒尺寸并扰乱晶粒的定向生长,因此薄膜的柱状生长方式一定程度上被打乱,并且由于 MoS_2 晶粒细化使得 MoS_2 晶粒之间间隙减小,所以掺杂 MoS_2 薄膜的结构更加致密.而根据表2可知, Ti/MoS_2 薄膜的(002)衍射峰半高宽要小于 Pb/MoS_2 和 $\text{Pb-Ti}/\text{MoS}_2$ 复合薄膜,因此 Ti/MoS_2 薄膜内部 MoS_2 的晶粒尺寸大于 Pb/MoS_2 和 $\text{Pb-Ti}/\text{MoS}_2$ 复合薄膜,所以 Ti/MoS_2 薄膜依旧表现出明显的柱状的生长模式,这同时表明 Pb 对 MoS_2 的晶粒细化作用优于 Ti .

图3为薄膜表面的原子力形貌图.未掺杂的 MoS_2 薄膜表面存在明显的颗粒状结构,表面粗糙度 R_a 高达4.32 nm.随着金属的掺入,薄膜表面粗糙度显著降低, Ti/MoS_2 薄膜的粗糙度 R_a 为2.75 nm,薄膜表面颗粒尺寸减小,与Qin等^[20]的试验结果一致.对于 Pb/MoS_2 薄膜,薄膜的粗糙度低至1.67 nm,此时薄膜表面呈现较为光滑的表面,而 $\text{Pb-Ti}/\text{MoS}_2$ 薄膜的粗糙度显著降低($R_a=0.33$ nm).所以, $\text{Pb-Ti}/\text{MoS}_2$ 薄膜致密

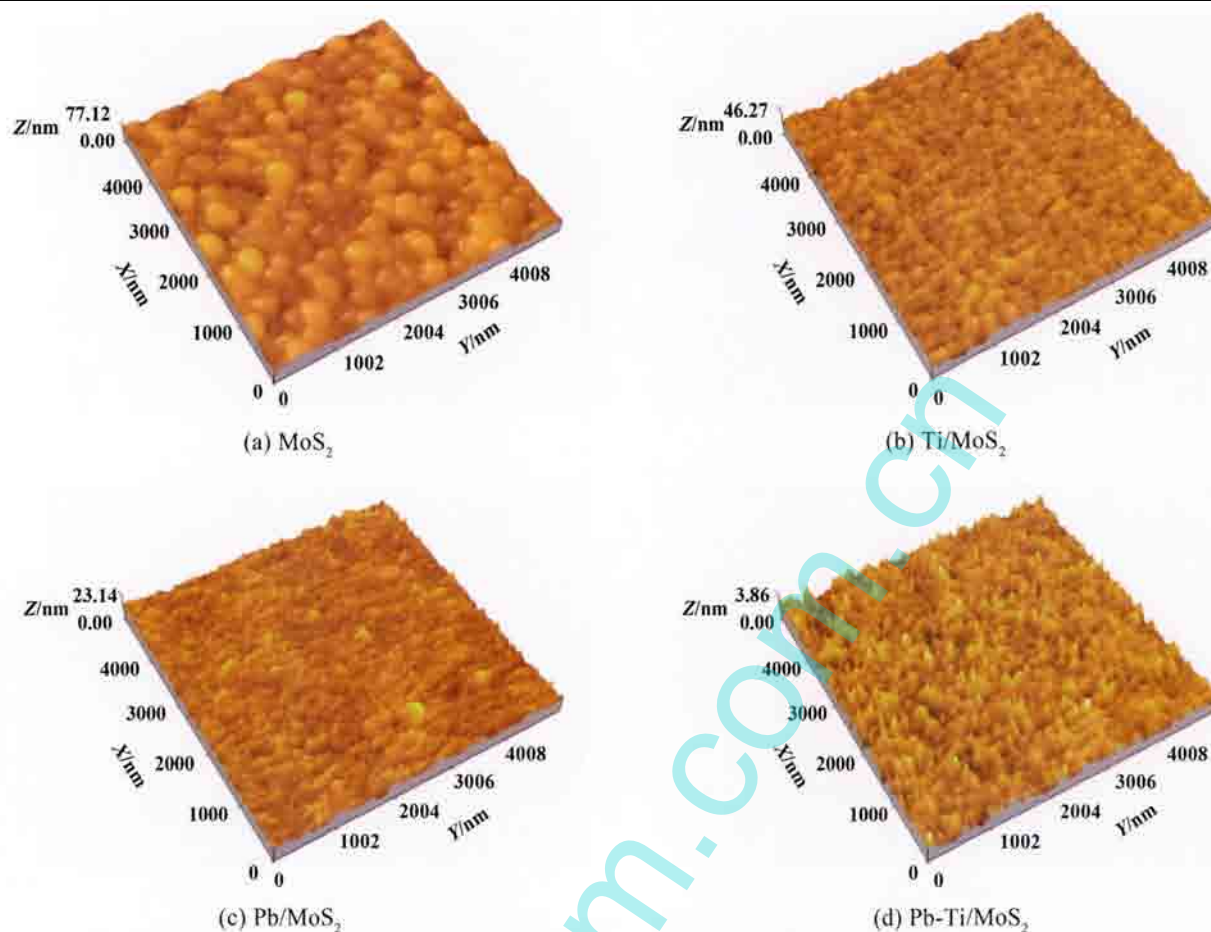
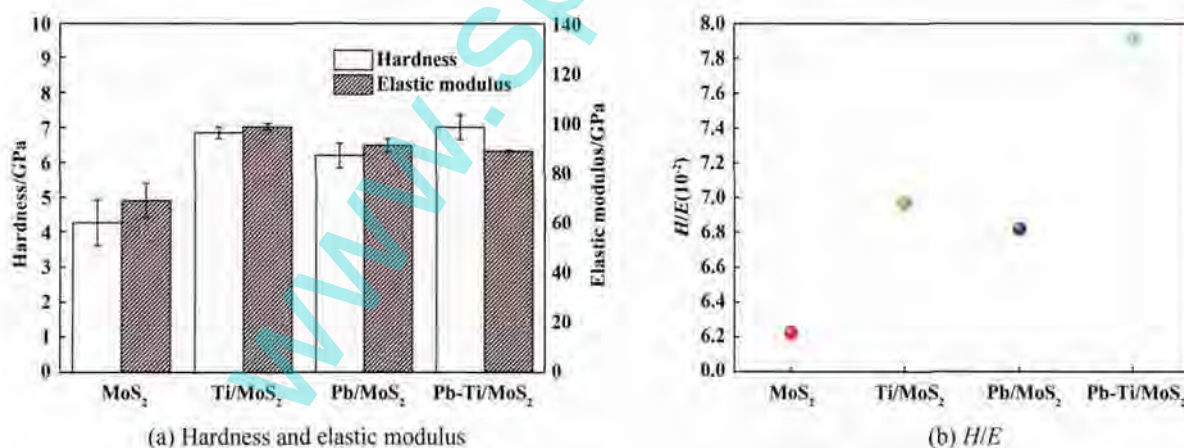
的结构使其具有非常光滑的表面形貌,薄膜越致密,其表面粗糙度越低.

2.2 薄膜的硬度及弹性模量

MoS_2 复合薄膜的硬度和弹性模量与掺杂元素的关系如图4(a)所示.未掺杂 MoS_2 的硬度和弹性模量最低,分别为4.3和67.8 GPa;薄膜的SEM断面及AFM表面形貌分析结果表明,元素的掺杂可有效提高薄膜的致密度,因此 Ti/MoS_2 薄膜的硬度及弹性模量明显高于 MoS_2 薄膜,分别为6.8和98.4 GPa;薄膜的断面和表面形貌分析表明 Pb/MoS_2 薄膜的致密度优于 Ti/MoS_2 薄膜,但是由于 Pb 元素的硬度较 Ti 低,所以 Pb/MoS_2 薄膜硬度略低于 Ti/MoS_2 薄膜,分别为6.2和90.9 GPa,这表明掺杂元素的硬度对薄膜的力学性质起主导作用. $\text{Pb-Ti}/\text{MoS}_2$ 薄膜的硬度和弹性模量分别为7.0和88.6 GPa,其硬度高于其他薄膜,这在很大程度上归因于较高硬度的 Ti 及提高致密度的 Pb ,因此二元共掺杂可以综合各掺杂元素的优点,提高薄膜的整体力学性能.

2.3 薄膜的摩擦磨损性能

MoS_2 的抗氧化能力主要表现为对水蒸气的敏感

Fig. 3 AFM morphologies of the MoS₂-based composite coatings图3 MoS₂基复合薄膜的AFM形貌Fig. 4 The hardness and elastic modulus and H/E value of the MoS₂-based composite coatings图4 MoS₂基复合薄膜的硬度、弹性模量和 H/E 值

程度,因此通过潮湿环境下MoS₂基复合薄膜摩擦磨损测试可以有效分析薄膜的抗氧化性能。图5(a)为MoS₂基复合薄膜在高湿度(RH75%)环境下的摩擦系数曲线。从图中可以看出未掺杂MoS₂薄膜在起始阶段摩擦系数比较低,在初始2000 r薄膜的摩擦系数约为0.12;然后摩擦系数开始升高,在0.17~0.23之间。Ti/MoS₂薄膜在高湿度的环境下具有稳定的低摩擦系

数,在0.09左右,Ti/MoS₂薄膜的低摩擦系数得益于较为致密的结构和Ti更容易与水蒸气及氧气反应,形成致密的氧化物保护膜,有效延缓MoS₂的氧化,进而提高薄膜在潮湿环境下的抗氧化和摩擦学性能^[17, 21]。Pb/MoS₂薄膜的摩擦系数高于Ti/MoS₂薄膜,但明显低于未掺杂MoS₂薄膜,Pb/MoS₂薄膜的低摩擦系数得益于其非常致密的结构,使得氧气及水蒸气很难进入薄

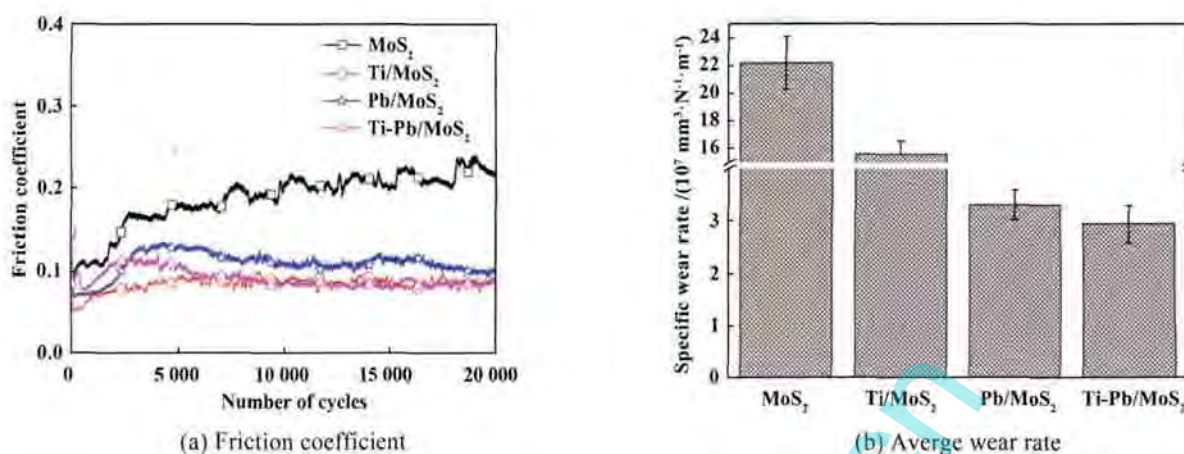


Fig. 5 The friction coefficient of the MoS₂-based composite coatings under RH 75% as a function of cycles, and the corresponding average wear rate

图 5 MoS₂基复合薄膜在RH 75%环境下的摩擦系数曲线和对应的平均磨损率

膜的内部, 保护MoS₂免于氧化并在摩擦配副上面形成一层致密的转移膜^[22]. Pb-Ti/MoS₂薄膜是在Pb/MoS₂薄膜基础上掺杂了Ti元素, 所以薄膜兼具Pb/MoS₂薄膜的致密结构和Ti/MoS₂薄膜的中Ti对MoS₂的保护作用, 薄膜在稳定阶段的摩擦系数与Ti/MoS₂薄膜相差不大.

图5(b)为MoS₂基复合薄膜在高湿度环境下的平均磨损率. 未掺杂MoS₂薄膜的磨损率最高, 为 $22.2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; 相比于Ti/MoS₂薄膜的 $15.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和Pb/MoS₂薄膜的 $3.3 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, Pb-Ti/MoS₂薄膜的磨损率最低, 为 $2.9 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. 通过MoS₂薄膜的磨痕形貌(见图6)可以看出: 薄膜表面的磨痕很宽, 磨痕周围存在大量的磨屑, 磨痕内有很深的犁沟. MoS₂薄膜结构疏松, 与GCr15配副摩擦过程中, 摩擦配副表面形成的转移膜很容易被氧化为FeMoO₄^[22], 但FeMoO₄润滑性能较差, 造成磨粒磨损, 所以MoS₂薄膜的摩擦系数和磨损率均很高.

Ti/MoS₂薄膜的磨痕较MoS₂薄膜的窄, 磨痕内部存在较深的犁沟. 尽管由于接触区的MoS₂没有受到明

显氧化而保持较低的摩擦系数, 但磨痕处Ti将氧化生成硬度较高的TiO₂^[12], 这造成严重的磨粒磨损, 所以磨痕内部存在明显的犁沟而且薄膜的磨损率较高.

Pb/MoS₂薄膜具有非常致密的结构和良好的力学性能, 所以薄膜的磨损率较低, 而且磨痕内部犁沟较浅. 通过对比Ti/MoS₂和Pb/MoS₂薄膜在潮湿环境下的摩擦磨损, 可以发现Ti/MoS₂薄膜通过“牺牲”Ti避免MoS₂氧化, 而Pb/MoS₂薄膜通过提高薄膜致密度避免MoS₂氧化. Ti/MoS₂薄膜的摩擦系数更低, 表明选择性的“牺牲”掺杂元素对提高MoS₂抗氧化效果更为明显, 但生成的TiO₂导致磨粒磨损, 降低了薄膜的耐磨性能. 而Pb-Ti/MoS₂薄膜兼具Pb/MoS₂和Ti/MoS₂薄膜的抗氧化特点, 因此Pb-Ti/MoS₂薄膜具有Ti/MoS₂薄膜低摩擦特点同时Pb-Ti/MoS₂薄膜中致密度较高, 氧化生成的TiO₂含量很少对薄膜磨损影响不大, 因而其磨损率与Pb/MoS₂薄膜相差不大, 薄膜的磨痕很浅, 仅在最大赫兹接触应力接触区域发现少量犁沟.

图7所示为MoS₂基复合薄膜在高真空环境下的摩擦学性能, 由图7(a)可见, 未掺杂MoS₂薄膜的摩擦系

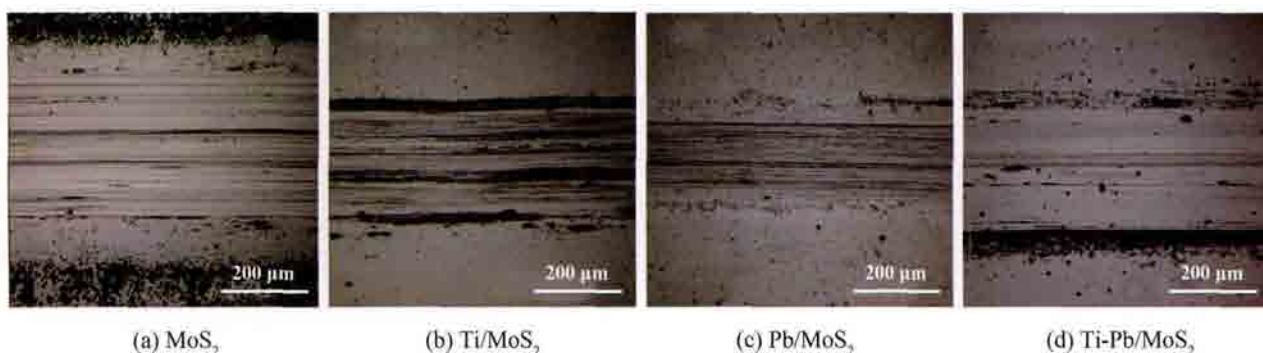


Fig. 6 OM micrographs of wear traces of the MoS₂-based composite coatings after 20 000 cycles of sliding under 75% RH

图 6 MoS₂基复合薄膜在75% RH环境下摩擦20 000 r后的磨痕显微镜形貌

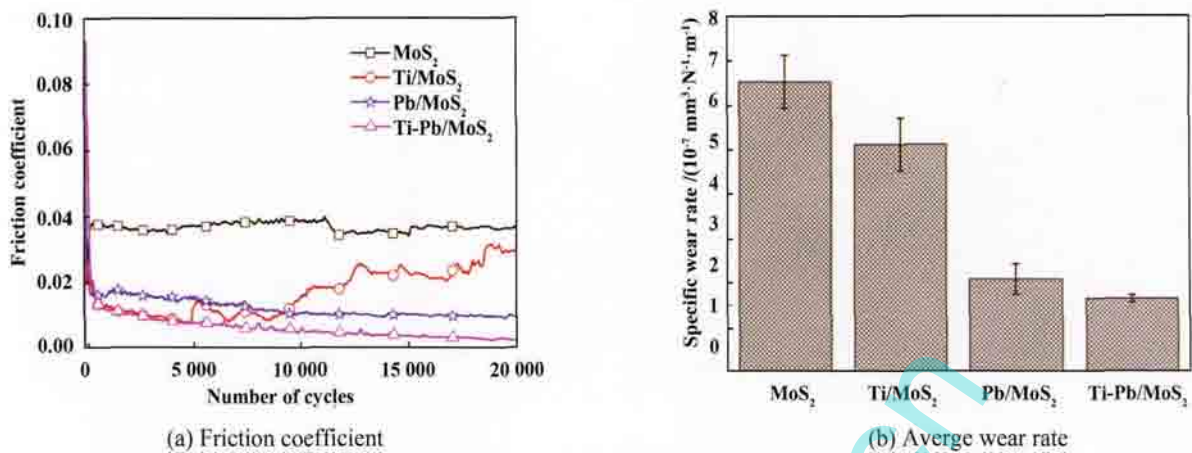


Fig. 7 The friction coefficient of the MoS₂-based composite coatings under high vacuum as a function of cycles, and the corresponding average wear rate

图7 MoS₂基复合薄膜在高真空环境下的摩擦系数曲线和对应的平均磨损率

数最高, 在0.034~0.04之间, 摩擦系数曲线波动较小. Ti/MoS₂薄膜的在初始阶段摩擦系数非常低, 约0.015; 但在摩擦转数达到5 000 r以后, 薄膜的摩擦系数逐渐升高至0.025左右. Pb/MoS₂薄膜的摩擦系数曲线平滑, 摩擦系数低于0.02. Pb-Ti/MoS₂薄膜的摩擦系数曲线稳定, 摩擦系数低于0.01.

图7(b)为MoS₂基复合薄膜真空环境下摩擦后的平均磨损率, 薄膜在真空下的磨损率远低于潮湿大气. 未掺杂MoS₂薄膜的磨损率最高, 为 $6.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; Ti/MoS₂薄膜的磨损率次之, 为 $5.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. Pb/MoS₂和Pb-Ti/MoS₂复合薄膜均表现出较低的磨损率, 分别为 2.1×10^{-7} 和 $1.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 其中Pb-Ti/MoS₂复合薄膜的磨损率最低.

Xu等^[23]认为, 掺杂元素可以促进磨痕表面转移膜的晶体取向调整并使得摩擦配副表面形成一层致密的转移膜. 通过图8可以发现: 较未掺杂MoS₂薄膜, 掺杂MoS₂薄膜的转移膜非常明显, 其中Ti/MoS₂和Pb-Ti/MoS₂复合薄膜的转移膜非常致密. Ti/MoS₂薄膜中存在很容易与摩擦配副黏着的Ti元素, 因此在摩擦初

期摩擦配副表面很容易形成一层转移膜, 薄膜在摩擦初始阶段的摩擦系数较低. 但是, 随着摩擦进行, Ti与GCr15之间的黏着将导致薄膜的磨损率和摩擦系数较高^[24], 薄膜的磨痕变宽, 如图9所示, 摩擦配副与薄膜的接触面积增加, 赫兹接触应力降低, 薄膜的摩擦系数升高. Pb/MoS₂薄膜的转移膜较未掺杂MoS₂更为致密, 所以薄膜的摩擦系数较低. 与Pb/MoS₂薄膜相比, Pb-Ti/MoS₂复合薄膜存在少量Ti元素的掺入, 更有利于转移膜的形成, 如图8所示, 所以摩擦系数最低.

薄膜硬度与弹性模量的比值 H/E , 亦称塑性因子, 是表面接触的弹性极限的物理量, 与薄膜的磨损密切相关^[25-26]. Leyland等^[25]发现, H/E 值与薄膜的磨损率正相关, 而之前的研究结果同样表明, 在低湿度环境下, MoS₂基复合薄膜的磨损率主要取决于薄膜的力学性质^[22], 与 H/E 值变化一致. 通过图4(b)可以发现, 未掺杂MoS₂薄膜的 H/E 值最低, 所以薄膜在真空环境下的磨损率最高. 尽管Ti/MoS₂薄膜的 H/E 大于Pb/MoS₂, 但Ti/MoS₂在真空环境下存在与摩擦配副的黏着, 所以磨损率较高^[24]. Pb-Ti/MoS₂薄膜中存在的Ti含量较少,

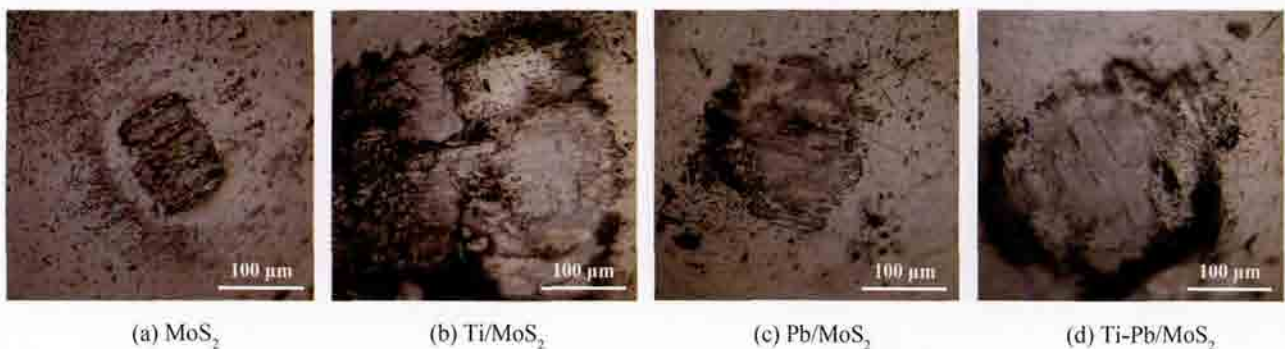


Fig. 8 OM micrographs of the wear scars of the MoS₂-based composite coatings after 20 000 cycles of sliding under high vacuum

图8 MoS₂基复合薄膜在高真空环境下摩擦20 000 r后的磨斑显微镜形貌

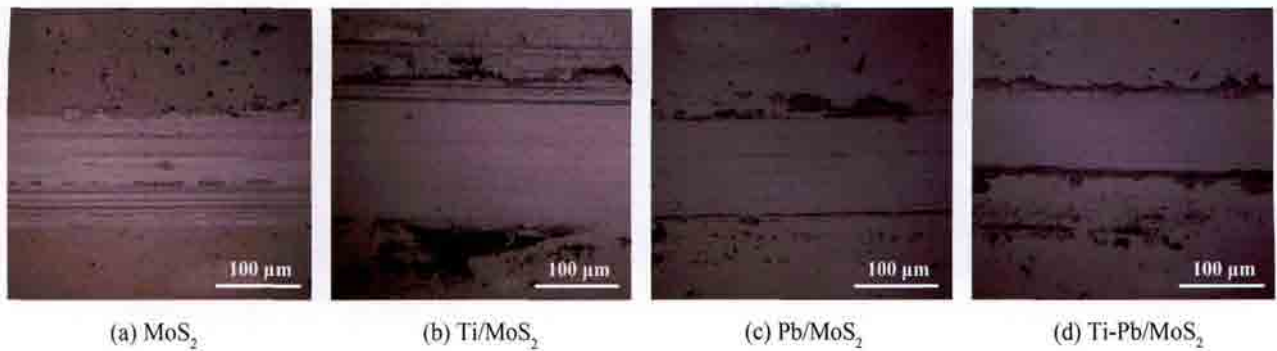


Fig. 9 OM micrographs of the wear traces of the MoS₂-based composite coatings after 20 000 cycles of sliding under high vacuum

图9 MoS₂基复合薄膜在高真空环境下摩擦20 000 r后的磨痕显微镜形貌

真空下的黏着不明显,而且Pb-Ti/MoS₂薄膜的 H/E 值较Pb/MoS₂薄膜的高,所以Pb-Ti/MoS₂薄膜在真空环境下磨损率最低。MoS₂基复合薄膜的磨痕见图9,可以发现未掺杂MoS₂磨痕内部存在较深的犁沟,而Ti/MoS₂和Pb/MoS₂磨痕内部的犁沟较浅。Pb-Ti/MoS₂薄膜磨痕最窄,磨痕内部没有明显犁沟。由于磨痕周围的磨屑非常细小,而且真空环境下不存在氧化,可以认为磨痕内部的犁沟并不是磨粒磨损引起,而MoS₂、Ti/MoS₂和Pb/MoS₂复合薄膜的 H/E 值均较小,薄膜的弹性极限较低,因此在摩擦过程中摩擦副副很容易在薄膜表面留下划痕;而且MoS₂的 H/E 值最低,对应于最明显的犁沟。而Pb-Ti/MoS₂薄膜由于较高的 H/E 值,薄膜表现出良好的力学性质,所以磨痕表面没有明显犁沟。

Pb-Ti/MoS₂薄膜在潮湿环境和真空环境下都具有优异的摩擦学性能,但是实际应用过程中还涉及到薄膜在潮湿环境下的存储。大气环境下水蒸气很容易在MoS₂表面吸附^[27],将MoS₂氧化成MoO₃和H₂S^[5],因此考察MoS₂在潮湿环境下存储后的真空摩擦学性能对其实际应用具有很大参考价值。MoS₂基复合薄膜在潮湿环境(40 °C, RH80%)下存储720 h后进行真空摩擦测试,其摩擦系数曲线见图10。未掺杂MoS₂薄膜在真空环境下存储之后的摩擦系数较之前升高,薄膜的真空摩擦寿命在 2×10^5 r左右,表明未掺杂MoS₂薄膜受到存储过程中氧化的影响,表现出摩擦系数的升高;而Pb-Ti/MoS₂薄膜在潮湿环境下存储之后摩擦系数没有明显的降低,真空环境下的摩擦系数低于0.1;在3次启停试验之后,寿命依旧超过 9×10^5 r, Pb-Ti/MoS₂薄膜表现出良好的潮湿环境存储性能和高真空环境下优异的耐磨性能。

3 结论

a. 利用磁控溅射方法制备出Pb-Ti/MoS₂薄膜, Pb-

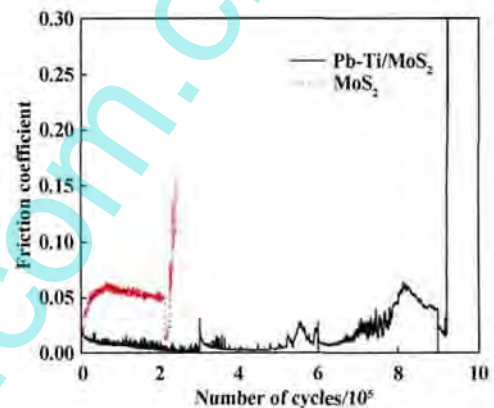


Fig. 10 The friction coefficient of the MoS₂-based composite coatings after storage in humid air environments measured under high vacuum

图10 MoS₂基复合薄膜潮湿环境存储后高真空环境下的摩擦系数曲线

Ti/MoS₂薄膜具有Pb/MoS₂薄膜致密度同时兼备Ti/MoS₂薄膜的高硬度。

b. Pb-Ti/MoS₂薄膜致密结构和掺杂的Ti元素有效提高了薄膜的抗氧化性能,使其在潮湿环境下具有较低的摩擦系数和优异的耐磨性; Pb-Ti/MoS₂薄膜优异的力学性质,保证了薄膜在高真空环境超低摩擦系数和极低的磨损率。

c. Pb-Ti/MoS₂薄膜具有优异的潮湿环境存储性能,在潮湿环境下存储以后依旧具备很长的高真空寿命。

参考文献

- [1] Martin J M, Donnet C, Le M T, *et al.* Superlubricity of molybdenum disulphide[J]. *Physical Review B*, 1993, 48(14): 10583–10586.
- [2] Dickinson R G, Pauling L. The crystal structure of molybdenite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1923, 45(6): 1466–1471.
- [3] Spalvins T. Deposition of MoS₂ films by physical sputtering and their lubrication properties in vacuum[J]. *Asle Transactions*, 1969, 12(1): 36–43.
- [4] Panitz J K G, Pope L E, Lyons J E, *et al.* The tribological properties

- of MoS₂ coatings in vacuum, low relative humidity, and high relative humidity environments[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1988, 6(3): 1166–1170.
- [5] Fleischauer P D. Fundamental aspects of the electronic structure, materials properties and lubrication performance of sputtered MoS₂ films[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 154(1–2): 309–322.
- [6] Ding X, Zeng X T, He X Y, et al. Tribological properties of Cr-and Ti-doped MoS₂ composite coatings under different humidity atmosphere[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(1): 224–231.
- [7] Spalvins T. Frictional and morphological properties of Au-MoS₂ films sputtered from a compact target[J]. *Thin Solid Films*, 1984, 118(3): 375–384.
- [8] Wahl K J, Dunn D N, Singer I L. Wear behavior of Pb-Mo-S solid lubricating coatings[J]. *Wear*, 1999, 230(2): 175–183.
- [9] Nainaparampil J J, Phani A R, Krzanowski J E, et al. Pulsed laser-ablated MoS₂-Al films: friction and wear in humid conditions[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 187(2–3): 326–335.
- [10] Efeoglu I, Baran Ö, Yetim F, et al. Tribological characteristics of MoS₂-Nb solid lubricant film in different tribo-test conditions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(5): 766–770.
- [11] Chai Liqiang, Zhang Xiaoqin, Xu Jiao, et al. Preparation, structure and tribological properties of MoS₂ based composite films[J]. *Tribology*, 2016, 36(1): 1–6(in Chinese)[柴利强, 张晓琴, 许佼, 等. MoS₂基复合薄膜制备及其结构与摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(1): 1–6].
- [12] Wang D Y, Chang C L, Chen Z Y, et al. Microstructural and tribological characterization of MoS₂-Ti composite solid lubricating films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 120–121(99): 629–635.
- [13] Moser J, Lévy F. Random stacking in MoS_{2-x} sputtered thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1994, 240(s 1–2): 56–59.
- [14] Lee W Y, More K L. Crystal orientation and near-interface structure of chemically vapor deposited MoS₂ films[J]. *Journal of Materials Research*, 1995, 10(1): 49–53.
- [15] Fleischauer P D. Effects of crystallite orientation on environmental stability and lubrication properties of sputtered MoS₂ thin films[J]. *ASLE Transactions*, 1984, 27(1): 82–88.
- [16] Kong Liangui, Xu Shusheng, Hao Junying. Structural and tribological properties of WS₂ films deposited by radio frequency unbalanced magnetron sputtering[J]. *Tribology*, 2015, 35(4): 386–392(in Chinese)[孔良桂, 徐书生, 郝俊英. 射频非平衡磁控溅射WS₂薄膜的结构及其摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(4): 386–392].
- [17] Guan Xiaoyan, Wang Liping, Zhang Guan, et al. High load bearing capacity and low friction of MoS₂/Ti composite films by magnetron sputtering[J]. *Tribology*, 2015, 35(3): 259–265(in Chinese)[关晓艳, 王立平, 张广安, 等. 磁控溅射沉积高承载、低摩擦MoS₂/Ti复合薄膜[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(3): 259–265].
- [18] Rigato V, Maggioni G, Boscarino D, et al. A study of the structural and mechanical properties of Ti= MoS₂ coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 116: 176–183.
- [19] E Arslan, F Bülbül, I Efeoglu. The structural and tribological properties of MoS₂-Ti composite solid lubricants[J]. *Tribology Transactions*, 2004, 47(2): 218–226.
- [20] Qin X, Ke P, Wang A, et al. Microstructure, mechanical and tribological behaviors of MoS₂-Ti composite coatings deposited by a hybrid HIPIMS method[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 228(9): 275–281.
- [21] Yin Guilin, Huang Pinghua, Yu Zhen, et al. Microstructure and tribological properties of Co-sputtered MoS₂/WS₂ composite films[J]. *Tribology*, 2007, 27(1): 41–44(in Chinese)[尹桂林, 黄平华, 余震, 等. MoS₂/WS₂共溅射复合薄膜的微结构及其摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2007, 27(1): 41–44].
- [22] Li H, Zhang G, Wang L. Low humidity-sensitivity of MoS₂/Pb nanocomposite coatings[J]. *Wear*, 2016, 350: 1–9.
- [23] Xu S, Gao X, Hu M, et al. Morphology evolution of Ag alloyed WS₂ films and the significantly enhanced mechanical and tribological properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 238(2): 197–206.
- [24] Li H, Zhang G, Wang L. The role of tribo-pairs in modifying the tribological behavior of the MoS₂/Ti composite coating[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(9): 095501.
- [25] Leyland A, Matthews A. On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour[J]. *Wear*, 2000, 246(1): 1–11.
- [26] Halling J. Surface films in tribology[J]. *Tribologia*, 1982, 1(2): 15.
- [27] Lavik M T, Medved T M, Moore G D. Oxidation characteristics of MoS₂ and other solid lubricants[J]. *ASLE Transactions*, 1968, 11(1): 44–55.