第 26 卷第 1 期 中国有色金属学报 2016 年 1 月
Volume 26 Number 1 The Chinese Journal of Nonferrous Metals January 2016
文章编号：1004-0609(2016)-01-0096-07

不同调制周期 WS_x/a-C 多层膜的组织结构及摩擦学特性

杨芳儿，史玉龙，章　荣，沈淑康，鲁　叶，郑晓华

(浙江工业大学 材料科学与工程学院，杭州 310032)

摘　要：采用磁控溅射法交替溅射 WS_2 和石墨靶制备周期为 4~23 nm 的 WS_x/a-C 纳米多层膜。采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子谱(XPS)等分析薄膜的组织结构和元素的化学价态；采用纳米压痕仪、涂层附着力划痕仪和球盘式摩擦磨损试验机测试薄膜的硬度、结合力和在潮湿大气下(相对湿度 70%)的摩擦磨损特性。结果表明：多层膜结构致密，表面平整。a-C 的加入改变 WS_2 的结晶状态，多层膜为微晶或非晶结构；随着调制周期的增大，多层膜的硫与钨摩尔比逐渐降低并趋于稳定(约为 1.32)，其硬度稍有上升，而结合力明显降低，摩擦因数由 0.32 降至 0.26，而磨损率逐渐上升但显著低于纯 WS_x 膜的。调制周期为 4 nm 的多层膜的耐磨性能最佳，磨损率约为 1.03×10^{-13} $m^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$。

关键词：二硫化钨；多层膜；调制周期；组织结构；摩擦；磨损

中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A

固体润滑剂 WS_2 因在真空环境中具有摩擦因数低、工作温度高以及耐磨性能好等优点而被广泛应用于真空设备及空间技术领域[1]，但其层状结构晶体边缘的不饱和悬挂键具有化学活性，在潮湿空气中摩擦时容易形成转移膜粘合到金属表面和发生氧化，显著降低摩擦性能[2−3]，且 WS_2 薄膜以柱状方式生长时，其纵向承载能力较低。因此，如何提高 WS_2 薄膜在潮湿和富氧气氛中的耐磨性能一直是国内外学者的研究重点。

大量研究表明[4−6]，采取以下措施可改善 WS_2 在潮湿空气中的耐磨性能如下：1) 向 WS_2 中添加 Ag、Ti 和 Cr 等合金元素，提高薄膜的致密度以及与基底的结合强度；2) 将 WS_2 与其他固体润滑剂制备成二元或三元复合薄膜，如 Fe_3Al/WS_2、$WS_2/MoS_2/C$、Ni45-CaF_2-WS_2、Cu-C-WS_2 等[7−10]，提高薄膜的硬度、弹性模量、致密度和抗氧化等性能。然而，与其在真空中的优异性能相比，WS_2 薄膜在潮湿空气中的性能仍需进一步提高。

基于近年来的研究结果，即多层膜结构可改善 WS_2 薄膜在真空中的耐磨性能[11−12]，并注意到非晶态碳膜(a-C)在潮湿空气中具有良好的耐磨性能，摩擦因数低至 0.05~0.15[13−14]，因此，本文作者认为，若将 WS_2 与 a-C 制成多层膜并获得合理的几何结构，有望改善 WS_2 在潮湿空气中的耐磨性能。目前，国内关于 WS_2/a-C 多层膜的研究鲜见报道。在此，采用射频磁控溅射法制备了不同调制周期的 WS_2/a-C 多层膜，并考察调制周期对 WS_2/a-C 多层膜的组织结构及摩擦学性能的影响，以阐明 WS_2/a-C 多层膜在潮湿大气中的摩擦学特性，为制备复杂环境下服役的 WS_2 基高性能固体润滑薄膜提供理论和实验基础。

1　实验

1.1　薄膜制备

多层膜采用 d 60 mm、纯度为 99.9%(质量分数)的 WS_2 和石墨靶交替溅射制备。基体为抛光的单晶硅片(〈111〉晶向)，表面粗糙度 R_a 不大于 0.03 μm。硅片先在氢氟酸中浸泡 15 min 以除去表面氧化物，然后经丙酮和无水酒精超声波清洗各 15 min 后快速烘干并装入镀膜机(JGP−450A 型磁控溅射沉积系统，中科院沈科仪生产)的真空室，真空室本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa。射频溅射条件如下：工作气压 1.2 Pa，WS_2 靶功率 100 W，石墨靶功率 75 W，直流偏压−50 V，占空

基金项目：浙江省自然科学基金资助项目(LY15E010007)
收稿日期：2015-06-17；**修订日期**：2015-09-19
通信作者：郑晓华，副教授，博士；电话：0571-88320479；E-mail：zhengxh@zjut.edu.cn

比 50%。基体在 WS_2 和石墨靶上的镀膜时间之比保持恒定，以获得 C 层和 WS_2 层的厚度之比 L_{a-C}/L_{WS_2} 为 1/9。调制周期 Λ 的大小由每个周期的总时长控制，设计获得调制周期分别为 4、7、11、17、23 nm 的多层膜样品(编号依次为多层膜 1~5)，膜的总厚度控制在 500~1000 nm。作为比较，在相同的条件下制备了纯 WS_2 膜和 a-C 膜。

1.2　薄膜结构及性能表征

采用 ZEISS 创新型扫描电镜观察薄膜的表面形貌，用电镜自带的能谱仪(EDS)分析薄膜的成分。采用 Thermo X' TRA 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的物相组成，Cu 靶 K_α 射线(λ=0.154 056 nm)，X 射线管电压 40 kV，电流 40 mA，步长 0.033 (°)/s，扫描角度 6°~62°。用 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定元素的光电子谱，Al 靶 K_α 单色辐射(1486.6 eV)，功率约 45 W，能量步长 0.05 eV，通能 20 eV。谱线拟合在 XPSPEAK 软件中进行，采用 Shirley 法扣除背底，洛伦兹−高斯函数进行拟合。采用 LabRAM HR UV 型激光显微拉曼光谱仪对 a-C 膜的拉曼光谱进行测量，激光波长 632.8 nm，检测范围为 400~3000 cm^{-1}。谱线拟合先在 LABSPEC 软件中用线性插值法(Linear interpolation)扣除背底，再用洛伦兹−高斯函数拟合。用 Agilent G200 型纳米压痕仪及连续刚度法测量薄膜的硬度；用 WS−2005 型涂层附着力划痕仪测定薄膜的临界载荷，加载速率 100 N/min，划痕长度 4 mm，划痕速度 4 mm/min。采用 WTM-1E 型球−盘式摩擦磨损试验机测试薄膜的摩擦磨损性能。测试条件如下：直径 3 mm、硬度为 1200HV 的 Si_3N_4 陶瓷球与薄膜样品组成球−盘摩擦副；试验载荷 0.5 N，线速度 0.105 m/s，时长 5 min，室温，相对湿度(RH)70%。以测试时长内摩擦因数瞬时值的平均值作为薄膜的摩擦因数。采用 Dektak3 型台阶仪测出样品表面轨道磨痕的截面轮廓，通过计算得出每个样品的磨损体积，样品最终的磨损体积为前几次计算的平均值(在每个样品的摩擦圆上任意取 6~8 个位置测量)，然后依据滑行距离、法向载荷和样品磨损体积，最终计算出薄膜的磨损率。

2　结果与讨论

2.1　薄膜的成分与组织结构

能谱(EDS)成分分析结果表明，薄膜中主要有 S、W、C 和 O 元素，将 O 元素剔除并作归一化处理后获得各元素的含量，结果如表 1 所示。对比可知，多层膜中 S 与 W 摩尔比均小于 2，说明溅射过程中 S 元素有损失，这与文献[6]的结果一致。多层膜 2~5 中 S 与 W 摩尔比均比纯 WS_x 膜中的小，而多层膜 1 的 S 与 W 摩尔比反而大，初步推测可能是调制周期太小，基体在 WS_2 靶上的镀膜时间很短，导致部分 S 尚未来得及被溅射出去就被 C 层覆盖，从而使 S 与 W 摩尔比小幅上升。多层膜中 C 的摩尔分数基本稳定在 32%~33% 左右，出现小幅波动的主要原因是样品台的时间控制精度较低(镀膜时间取整到秒)。随着调制周期的增大，多层膜中 S 与 W 摩尔比逐渐降低并趋于恒定，为 1.32。一般认为 n(S)/n(W)≥1.2 时就有可能形成层状结构并具有良好的摩擦性能[15]，本实验中多层膜的 S 与 W 摩尔比均大于 1.2。

表 1　薄膜的归一化成分与调制周期

Table 1　Normalized composition and modulation period of films

Sample No.	Mole fraction/%			n(S)/n(W)	Thickness/nm	Period/nm
	S	W	C			
1	40.08	27.63	32.29	1.45:1	1007	3.99
2	39.29	28.35	32.36	1.39:1	827	6.89
3	38.90	29.96	32.14	1.34:1	673	11.03
4	38.11	28.84	33.05	1.32:1	574	16.88
5	38.09	28.87	33.04	1.32:1	570	22.80
WS_x	58.66	41.34	−	1.42:1	3360	−
a-C	−	−	100	−	457	−

图 1(a)所示为薄膜的表面形貌。纯 WS_x 膜表面出现类似于“多足虫”的结构，与文献[5，16]制备的薄膜相似，其通常出现于较高溅射气压且结构疏松；a-C 膜表面由尺寸为 50~100 nm 的颗粒团簇而成，比纯 WS_x 膜平整、致密；而多层膜 1 的表面与 a-C 膜的类似，只是颗粒尺寸比 a-C 膜稍大。与多层膜 1 相比，多层膜 5 的表面更为平整、致密，类似于 LAUWERENS 等[17]提到的无特征膜，这说明随着调制周期的增大，多层膜的表面变得更加光滑、致密。事实上，多层膜的粗糙度随着调制周期的增大而降低，且均低于纯 WS_x 膜的粗糙度，这与 a-C 层的加入改变了 WS_x 的生长方式有关。

图 1(b)所示为薄膜的横截面形貌。纯 WS_x 膜截面底部比较致密，但随着薄膜的生长出现了明显的柱状疏松结构，a-C 膜沉积速率低且相对致密。多层膜 5 截面中出现了明显而规则的多层结构且表层平整，而多层膜 1 的多层结构特征无法分辨，其主要原因是多

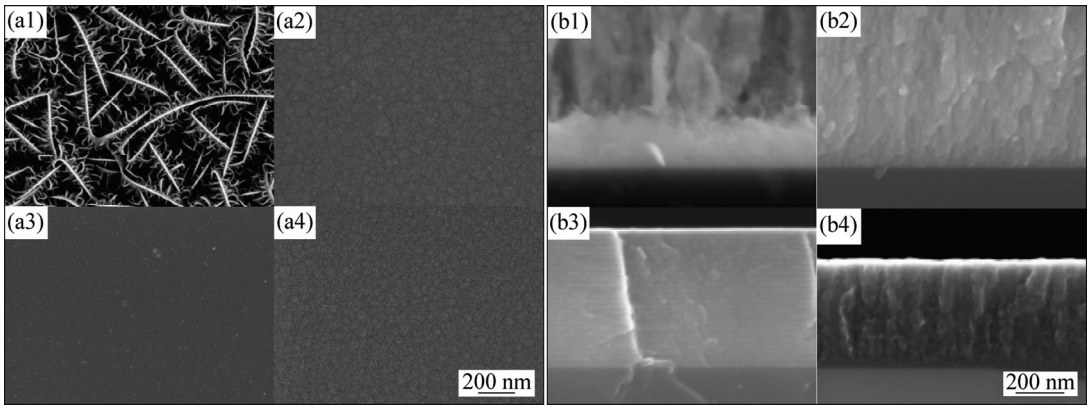

图 1 薄膜的表面和横截面形貌

Fig. 1 SEM images showing surface morphologies ((a1), (a2), (a3), (a4)) and cross-sectional morphologies ((b1), (b2), (b3), (b4)): (a1), (b1) WS_x; (a2), (b2) Film 1; (a3), (b3) Film 5; (a4), (b4) a-C

层膜 1 调制周期小，WS_x 层与 a-C 层的界面不明显，其结构接近于复合膜。根据多层膜的调制周期个数、总膜厚以及横截面背散射电镜照片(图略)，可初略算出多层膜样品的调制周期大小，其结果如表 1 所示，与设计值基本一致。

图 2 所示为薄膜的 XRD 谱。由图 2 可以看到，纯 WS_x 膜在 2θ=34°左右出现了明显的(101)衍射峰，在 62°左右出现了较弱的(112)衍射峰，未出现明显的

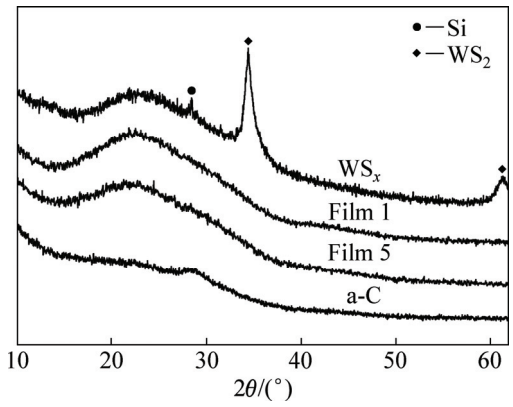

图 2 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of films

(002)衍射峰，这说明纯 WS_x 膜的(002)晶面与薄膜表面垂直，属于Ⅰ型 WS_2 膜[18]；而 a-C 膜、多层膜 1 和 5 均无明显的衍射峰，意味着这些薄膜均为微晶或非晶态结构，因此，可以推断 a-C 的加入改变了多层膜中 WS_x 的结晶状态或生长方式。

图 3 所示为多层膜 1 表面各元素的电子结合能谱图。图 3(a)中 C1s 谱图可用 284.5、285.2、286.3 和 288.7 eV 4 个峰进行拟合[19]，其中 284.5 eV 对应于 sp^2C—C 键，285.2 eV 对应于 sp^3C—C 键，286.3 eV 和 288.7 eV 对应于 C—O 键、C═O 键，并未出现与 WC 所对应的结合能峰位(282.8 eV)，因此，可以推断薄膜表面未形成 WC 相，主要原因是溅射时基体温度低，无法提供足够能量。由图 3(b)可知，多层膜中的 W 元素主要以 WS_2 (32.1 eV、34.2 eV)、WO_xS_y (33.0 eV、35.1 eV)和 WO_3 (35.3 eV、37.4 eV)的形式存在[20]，其中 WO_xS_y 对应于 WS_2 发生部分氧化时的产物。图 3(c)中 S2p 电子结合能谱及拟合曲线表明，多层膜中的 S 元素主要以界面吸附 S(161.4 eV、162.5 eV)和 WS_2(163.2 eV、164.4 eV)形式存在[21]，而图 3(d)中 O1s 电子结合能谱及拟合曲线表明 O 元素主要以 WO_3 (530.4 eV)、C—O 键(531.9 eV)和 H_2O (533.3 eV)的形式存在。

由拟合纯 WS_x 膜的 S_{2p} 和 W_{4f} XPS 谱可知，S 元素主要以 WS_2(162.4 eV、163.6 eV)形式存在[22]，W 元素则以 WO_xS_y (33.0 eV、35.2 eV)和少量 WO_3 (36.0 eV、38.1 eV)形式存在。一般认为，WO_3 来自于 WS_x 膜在大气中的氧化以及薄膜制备过程。纯 WS_x 膜表面以 WO_xS_y 产物为主，可能原因是由于纯 WS_x 膜表面的疏松结构更易吸附气体从而使薄膜被氧化。XPS 半定量分析方法测得纯 WS_x 膜的 S 与 W 摩尔比为 1.40，与 EDS 分析结果(见表 1)基本一致。分析表明，纯 a-C 膜的 C_{1s} XPS 谱与多层膜 1 的十分相似，薄膜以 sp^2C—C 键结合为主，sp^3C—C 键与 sp^2C—C 键的含量之比为 0.22。另外，纯 a-C 膜的 Raman 谱图(图略)分析表明，谱图由位于 1350 cm^{-1} 的 D 峰和位于 1523 cm^{-1} 的 G 峰叠加而成，其 I_D/I_G(D 峰与 G 峰强度之比)为 0.25，为溅射 a-C 膜的典型谱。

综上可知，尽管多层膜的 S 与 W 摩尔比小于 2.0，但膜中形成了微晶或非晶态 WS_2 相，而过量的 W 元

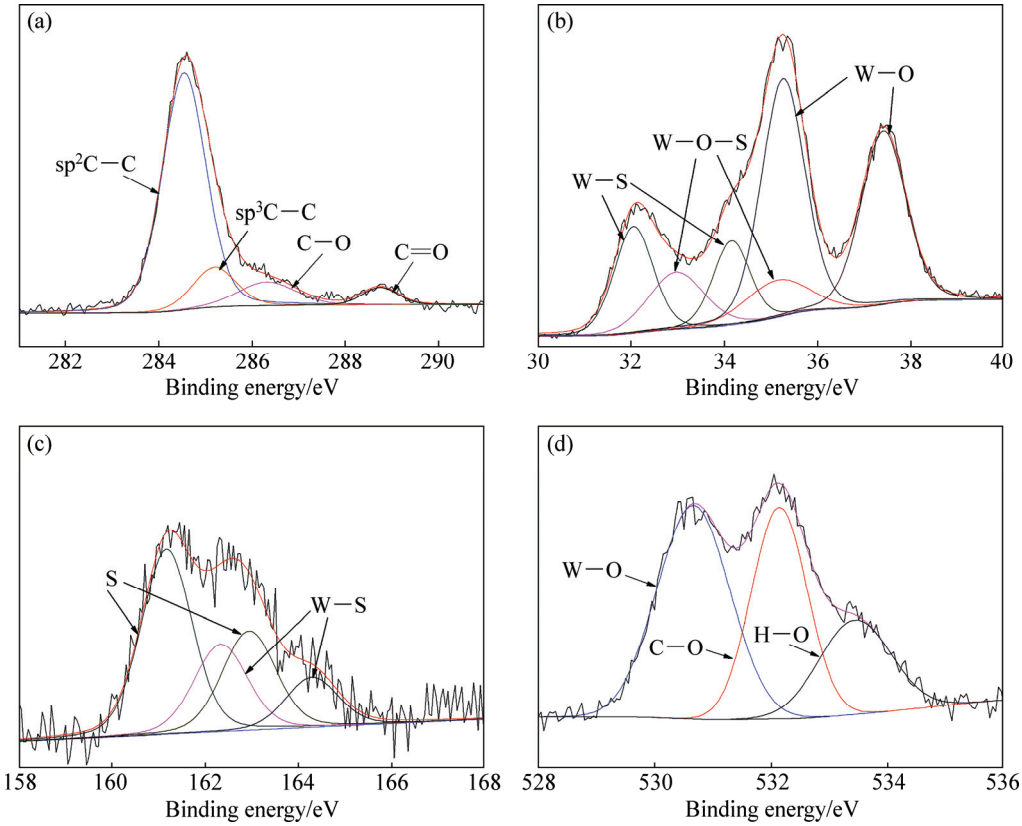

图 3　多层膜 1 表面各元素的结合能

Fig. 3　Binding energy of elements in Film 1

素并不以单质 W 的形式出现，而是以微晶或非晶 WO_3 相存在。这主要是由于 W 元素及 WS_2 极易被氧化所致(包括镀膜过程和暴露在大气中)，从而在多层膜表面出现较多 WO_3 相。此外，由于 a-C 层的加入，多层膜中的 S 元素出现了界面吸附结合方式，这在一定程度上说明薄膜中 WS_2 的结晶状态较差。有限证据表明，沉积在 WS_x 层之上的 a-C 层，其结构与纯 a-C 膜相似，未发生显著变化。

2.2　薄膜的摩擦磨损性能

图 4 所示为薄膜的硬度和结合力变化趋势，纯 WS_x 膜的硬度最低(0.42 GPa)，a-C 膜为 5.11 GPa，而多层膜的硬度均超过 a-C 膜的，且远高于混合法则的计算值，这说明多层膜中出现了明显的纳米强化效应。此外，随着调制周期的增大，多层膜的硬度出现少许升高，这可能与薄膜的致密度改善有关；而多层膜的结合力则呈明显下降趋势，多层膜 1 的结合力最佳，本文作者认为这是多层膜中界面强化作用逐渐减弱的结果。

图 5 所示为薄膜经过摩擦磨损测试后的磨痕形貌。对比可知，纯 WS_x 膜表面磨痕较深，且有大量片状磨屑散落在轨道两侧，但薄膜并未被磨穿；多层膜 1 表面基本完好，部分磨屑遭到对磨球碾压而粘附于薄膜表面，划痕比较明显；而多层膜 5 已经磨穿，在轨道中心出现了宽度较大的 Si 基底磨损区且表面粗糙。a-C 膜的表面出现了部分破损，一般说来 a-C 膜在潮湿空气中的耐磨性能优良，被磨穿的主要原因是与基体的结合力相对较差(见图 4)，薄膜发生了部分剥

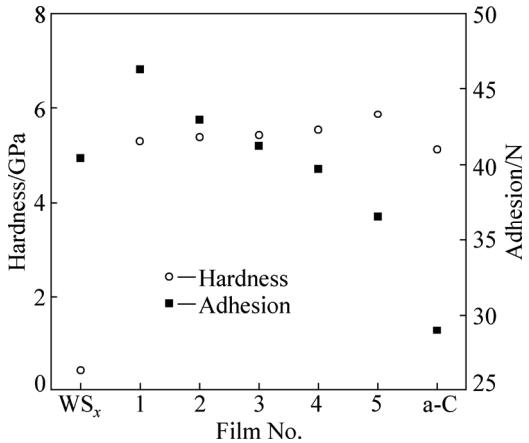

图 4　薄膜的硬度和结合力

Fig. 4　Hardness and adhesion to substrate of films

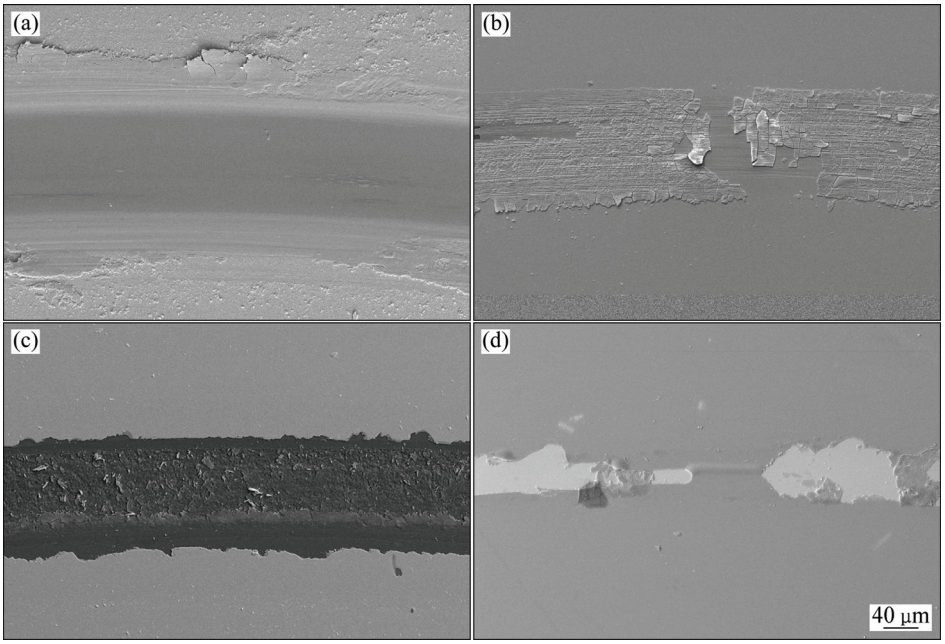

图 5 薄膜在潮湿空气中(相对湿度 70%)磨损测试后的磨痕形貌

Fig. 5 Morphologies showing wear tracks of films after wear test in humid air (RH of 70%): (a) WS_x; (b) Film 1; (c) Film 5; (d) a-C

落。研究表明[23−24]，WS_x 和 a-C 膜的磨损机理均以粘着磨损为主，能在对磨球表面形成转移膜。当其厚度超过一定数值后，转移膜开始从对磨球表面脱落并散落在磨痕轨道中而受到碾压，从而形成类似于 WS_x 和多层膜 1 的磨损形貌。因此，可以推断多层膜的磨损机理仍以粘着磨损为主。

图 6 所示为薄膜的摩擦因数和磨损率变化趋势。由图 6(a)可知，a-C 膜在潮湿空气中具有最低的摩擦因数，其次是 WS_x 膜，而多层膜的摩擦因数均高于任一单层薄膜的，且随着调制周期的增大而降低。由图 6(b)可知，WS_x 膜的磨损率最大(约为 a-C 膜的 4 倍)，而多层膜的磨损率远低于 WS_x 的，并随着调制周期的增大而增大，且多层膜 1 的耐磨性最佳，其磨损率(约为 1.03×10^{-13} $m^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$)不仅低于 a-C 膜的，也小于文献[6]中的磨损率(1.2×10^{-13} $m^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$)。这表明 a-C 的加入可显著提高薄膜在潮湿空气中的耐磨性，而多层膜的摩擦因数与耐磨性能呈现相反的变化规律。本文作者将其归因于薄膜的几何结构和界面强化作用的改变：当调制周期较小时，多层膜中 WS_x 与 a-C 层间的界面强化作用较强，层间的结合力较好，但由于层间并非形成理想的平直界面，因而相对滑动不是被限制在某单一膜层内，而是可能出现在层间并使界面受到剪切，因而导致相对滑动不易发生，从而多层膜的摩擦因数较高、耐磨性能较好。当调制周期增大时，界面强化作用变弱且单层的厚度更大，因而相对滑动更易发生在 WS_x 膜层内，且由于 WS_x 膜层的摩擦因数低、耐磨性差，从而使多层膜呈现出摩擦因数降低、耐磨性能恶化的趋势。

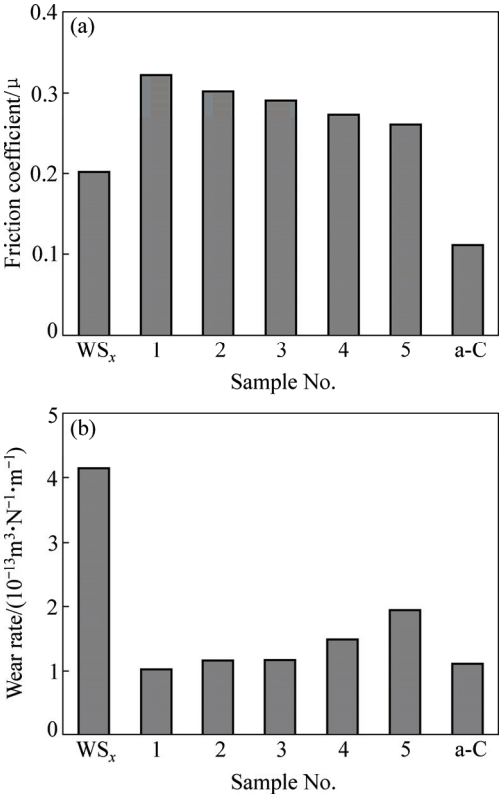

图 6 薄膜的摩擦因数和磨损率

Fig. 6 Friction coefficient (a) and wear rate (b) of films

3　结论

1) 随着调制周期的增大，磁控溅射 WS_2/a-C 多层膜的 S/W 比由 1.45 逐渐降低并趋于稳定(约为 1.32)，薄膜的表面变得更加平整、光滑。

2) a-C 的加入改变了 WS_2 的生长方式，所制备的多层膜为微晶或非晶态结构，且膜中的 W 元素以 WS_2 和 WO_3 的形式存在，未生成 WC 相。

3) 随着调制周期的增大，多层膜的结合力明显降低而硬度有少许升高。多层膜的摩擦因数高于纯 WS_x 和 a-C 膜的，约为 0.26~0.32，且随调制周期的增大而降低。多层膜的磨损率显著低于纯 WS_x 膜的，且随着调制周期的增大而降低。调制周期为 4 nm 的多层膜具有最好的耐磨性能，磨损率约为 1.03×10^{-13} $m^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$。

REFERENCES

[1] 邢鹏飞, 柳　卓, 由继龙, 海　力, 翟玉春. WS_2 微粉的物理性能及热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 811−814.
XING Peng-fei, LIU Zhuo, YOU Ji-long, HAI Li, ZHAI Yu-chun. Physical properties and thermal stability of high purity tungsten sulfide micro power[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 811−814.

[2] 王均安, 于德洋, 欧阳锦林. 二硫化钼溅射膜在潮湿空气中贮存后润滑性能的退化失效机理[J]. 摩擦学学报, 1994, 14(1): 25−32.
WANG Jun-an, YU De-yang, OUYANG Jin-lin. Study on the mechanism of lubrication degradation and failure of MoS_2 sputtered films stored in the moist air[J]. Tribology, 1994, 14(1): 25−32.

[3] 齐尚奎, 冯良波, 高　玲. 二硫化钼润滑失效的单电子转移机理研究[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(2): 168−172.
QI Shang-kui, FENG Liang-bo, GAO Ling. Study on the electron transfer mechanism of MoS_2 lubricating failure[J]. Tribology, 1996, 16(2): 168−172.

[4] 王新平, 肖金坤, 张　雷, 周科朝. 银合金粉末粒度对 Ag-MoS_2 复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2811−2817.
WANG Xin-ping, XIAO Jin-kun, ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao. Effect of silver alloy particle size on friction and wear properties of Ag-MoS_2 composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2811−2817.

[5] SCHARF T W, RAJENDRAN A, BANERJEE R, SEQUEDA F. Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulphide (Ti-WS_2) nanocomposite thin films[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(19): 5666−5675.

[6] DEEPTHI B, BARSHILIA H C, RAJAM K S, KONCHADY M S, PAI D M. Structure, morphology and chemical composition of sputter deposited nanostructured Cr–WS_2 solid lubricant coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: 565−574.

[7] 李　斐, 甄　乾, 张兴华, 马吉强, 徐建林, 杨　军. Fe_3Al/WS_2 复合材料的真空摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(2): 146−152.
LI Fei, ZHEN Qian, ZHANG Xing-hua, MA Ji-qiang, XU Jian-lin, YANG Jun. Vacuum tribological properties of Fe_3Al / WS_2 composites [J]. Tribology, 2014, 34(2): 146−152.

[8] 周　磊, 尹桂林, 王玉东, 余　震, 何丹农. 反应溅射 WS_2/MoS_2/C 复合薄膜的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 483−487.
ZHOU Lei, YIN Gui-lin, WANG Yu-dong, YU Zhen, HE Dan-nong. Tribological and wear properties of reaction-sputtered WS_2/MoS_2/C composite films[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 483−487.

[9] 章小峰, 王爱华, 张祥林, 乔晓勇, 黄早文. 激光熔覆 Ni45-CaF_2-WS_2 自润滑涂层组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 215−220.
ZHANG Xiao-feng, WANG Ai-hua, ZHANG Xiang-lin, QIAO Xiao-yong, HUANG Zao-wen. Microstructure and tribological properties of laser cladding Ni45-CaF_2-WS_2 self-lubrication coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 215−220.

[10] QIAN Gang, FENG Yi, CHEN Yang-ming, MO Fei, WANG Yu-qing, LIU Wen-hong. Effect of WS_2 addition on electrical sliding wear behaviors of Cu−graphite−WS_2 composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 1986−1994.

[11] WATANABE S, NOSHIRO J, MIYAKE S. Friction properties of WS_2/MoS_2 multilayer films under vacuum environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188/189: 644−648.

[12] XIE Zhi-wen, WANG Lang-ping, WANG Xiao-feng, HUANG Lei, LU Yang, YAN Jiu-chun. Mechanical performance and corrosion behavior of TiAlSiN/WS_2 multilayer deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition and magnetron sputtering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 470−475.

[13] CHEN Di-chun, JIANG Bai-ling, SHI Hui-ying, LONG Yan-ni. Effect of ion cleaning pretreatment on interface microstructure, adhesive strength and tribological properties of GLC coatings on Al substrates[J]. Vacuum, 2012, 86: 1576−1582.

[14] 王佳凡, 王永欣, 陈克选, 李金龙, 郭　峰. Cr 掺杂对 GLC 薄膜结构及其摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(2): 206−213.
WANG Jia-fan, WANG Yong-xin, CHEN Ke-xuan, LI Jin-long, GUO Feng. Effect of Cr doping on the microstructure and

tribological performances of graphite-like carbon films[J]. Tribology, 2015, 35(2): 206−213.

[15] AUBURT A, NABOT J P, ERNOULT J, RENAUX P. Preparation and properties of MoS_x films grown by direct current magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 41: 127−134.

[16] 权 鑫, 孙嘉奕, 翁立军. WS_2薄膜/空间液体润滑剂复合润滑体系的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(6): 665−672.
QUAN Xin, SUN Jia-yi, WENG Li-jun. Tribological properties of WS_2 film/liquid lubricants composite lubrication system[J]. Tribology, 2014, 34(6): 665−672.

[17] LAUWERENS W, WANG J H, NAVRATIL J, WIEERS E, DHAEN J, STALS L M. Humidity resistant MoS_x films prepared by pulsed magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 216−221.

[18] LINCE J R, FLEISCHAUER P D. Crystallinity of rf-sputtered MoS_2 films[J]. Journal of Materials Research, 1987, 2: 827−838.

[19] 王 翔, 代明江, 戴达煌, 侯惠君, 林松盛. WC/DLC 纳米多层膜微观结构研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(1): 41−44.
WANG Xiang, DAI Ming-jiang, DAI Da-huang, HOU Hui-jun, LIN Song-sheng. Microstructure characterization of Tungsten Carbon/Diamond-Like Carbon multi-layers[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(1): 41−44.

[20] SALVATI L, MAKOVSKY L E, STENCEL J M, BROWN F R, HERCULES D M. Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalyst using X-ray photoelectron, ion scattering and Raman spectroscopies[J]. Phys Chem, 1981, 85: 3700−3707.

[21] VISSER J P R, GROOT C K, VAN OERS E M, DE BEER V H J , PRINS R. Carbon-supported transition metal sulfides[J]. Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1984, 93: 813−822.

[22] STARTSEV A N, SHKUROPAT S A, ZAIKOVSKII V I, MOROZ E M, ERMAKOV Y I, PLAKSIN G V, TSEKHANOVICH M S, SUROVIKIN V F. Structure and catalytic properties of sulfide hydrodesulfurization catalysts on a carbon carrier[J]. Kinetics and Catalysis, 1988, 29(2): 346−353.

[23] 李长生, 于 云, 刘倩清, 郝茂德, 余应明. WS_2 纳米颗粒的合成及摩擦学性能研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(2): 275−279.
LI Chang-sheng, YU Yun, LIU Qian-qing, HAO Mao-de, YU Ying-ming. Synthesis and tribological properties of WS_2 nanoparticles[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(2): 275−279.

[24] SANCHEZ-LOPEZ J C, MARTINEZ-MARTINEZ D, LOPEZ-CARTES C, FERNANDEZ A. Tribological behaviour of titanium carbide/amorphous carbon nanocomposite coatings: From macro to the micro-scale[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 4011−4018.

Microstructure and tribological properties of WS_x/a-C multilayer films with various modulation periods

YANG Fang-er, SHI Yu-long, ZHANG Rong, SHEN Shu-kang, LU Ye, ZHENG Xiao-hua

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: WS_x/a-C nanometer multilayer films with modulation period of 4−23 nm were deposited by magnetron sputtering graphite target and WS_2 target alternately. The microstructures of the films and the chemical valence state of the elements were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS), X-ray diffractometry (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The hardness, adhesion to the substrate and tribological behavior of the films under humid air (RH 70%) were investigated by nano-indenter test, scratch test and ball-on-disk tribometer. The results show that the multilayer films have compact microstructure and smooth surface. The addition of a-C (amorphous carbon) layer to the films leads to the crystallinity change of WS_2 phase, the multilayer films are amorphous structure. With the increase of the modulation period, the mole ratio of S to W of the films decreases to a constant value of about 1.32, the hardness increases slowly while the adhesion decreases apparently. The friction coefficient of the films decreases from 0.32 to 0.26, and the wear rate increases, but it is remarkably lower than that of WS_x film. The film with modulation period of 4 nm shows the best wear resistance, and the wear rate is 1.03×10^{-13} $m^3\cdot N^{-1}\cdot m^{-1}$.

Key words: WS_2; multilayer films; modulation period; microstructure; friction; wear

Foundation item: Project (LY15E010007) supported by Zhejiang Natural Science Foundation, China

Received data: 2015-06-17; **Accepted data:** 2015-09-19

Corresponding author: ZHENG Xiao-hua; Tel: +86-571-88320479; E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn

(编辑 龙怀中)