

反应溅射 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合薄膜的摩擦磨损性能

周 磊¹, 尹桂林², 王玉东¹, 余 震¹, 何丹农^{1,2}

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240;

2. 上海交通大学 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

摘 要: 为了扩展在潮湿条件下 WS_2/MoS_2 复合薄膜的应用, 使用 WS_2/MoS_2 作靶材, 在 $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ 气氛中通过反应溅射法制备 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合薄膜。利用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线能谱仪(EDX)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、MFT-4000 材料表面性能试验仪表征薄膜的性能以便评价薄膜的微结构与摩擦性能的关系。结果表明: 与纯 MoS_2 薄膜相比, $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合薄膜结构致密, 硬度提高一个数量级; 在潮湿的大气中复合薄膜的摩擦因数更低, 抗磨损能力更强。

关键词: WS_2 ; MoS_2 ; C; 摩擦性能; 磨损性能

中图分类号: TQ174; TH117.3

文献标识码: A

Tribological and wear properties of reaction-sputtered $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{C}$ composite films

ZHOU Lei¹, YIN Gui-lin², WANG Yu-dong¹, YU Zhen¹, HE Dan-nong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200240, China;

2. National Engineering Research Center of Nanotechnology, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200241, China)

Abstract: In order to expand the application of WS_2/MoS_2 films under humid conditions, $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{C}$ composite films were prepared in $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ atmosphere by magnetron reaction-sputtering with a WS_2/MoS_2 composite target. X-ray diffractometer, energy dispersive X-ray detector, field emission scanning electron microscope and MFT-4000 material surface property tester were used to investigate the relationship between the microstructure and the tribological performance of the films. The results show that the composite films have compact microstructures with lower friction coefficients and better wear resistances than pure MoS_2 film under humid atmospheric conditions at room temperature, and their hardness is nearly increased by one order of magnitude.

Key words: WS_2 ; MoS_2 ; C; tribological property; wear property

作为固体润滑剂, MoS_2 和 WS_2 以摩擦因数低、承载能力强, 被广泛应用于制造轴承、陀螺、齿轮零部件以及航天等超高真空领域^[1-2]。但是, 由于 MoS_2 和 WS_2 在大气中容易氧化失效^[2-3], 使其在大气中的应用受到限制。研究表明: 与金属共溅射制备复合薄膜可显著改善其在大气中的摩擦磨损性能^[4-5]。

Ag-WS_2 共溅射制备的非晶态复合薄膜^[4], 由于 Ag 弥散分布于 WS_2 薄膜中, 增强了薄膜的致密性, 使薄膜在大气中尤其在潮湿空气中抗磨损性能有很大改善。 MoS_2 -Ti 共溅射薄膜^[5], 提高了薄膜的硬度, 对磨屑的产生起抑制作用, 并且有利于转移膜的形成, 以及延长薄膜的寿命。最近, YIN 等^[6]制备了 $\text{MoS}_x/\text{WS}_x(x=1.6)$

复合薄膜,并对其原理进行了分析,WS₂的加入使复合薄膜结构更加致密,具有较好抗氧化性,同时,使基面层间距增加,因而,其摩擦因数降低。为了扩展薄膜在高温条件下的应用范围,POLCAR等^[7-8]对MoSe₂/C和WS₂/C复合薄膜进行了研究。在100℃时,WS₂/C复合薄膜的最低摩擦因数达到0.02。

为了扩展在大气条件下尤其是在潮湿条件下的应用,本文作者选用固体润滑剂MoS₂/WS₂作复合靶材,通过与乙炔气体反应溅射,采用磁控溅射法制备MoS₂/WS₂/C复合薄膜,实现MoS₂、WS₂和C3种固体润滑剂的复合;并对室温大气条件的复合薄膜的摩擦磨损性能进行研究。

1 实验

磁控共聚焦溅射系统装置如图1所示。用 $\phi 50$ mm、MoS₂/WS₂(质量比为3:2)作复合靶材进行射频溅射。 $\phi 30$ mm的不锈钢基片用于摩擦性能测试和单晶硅片用于成分和结构分析。真空度控制在 3×10^{-4} Pa。

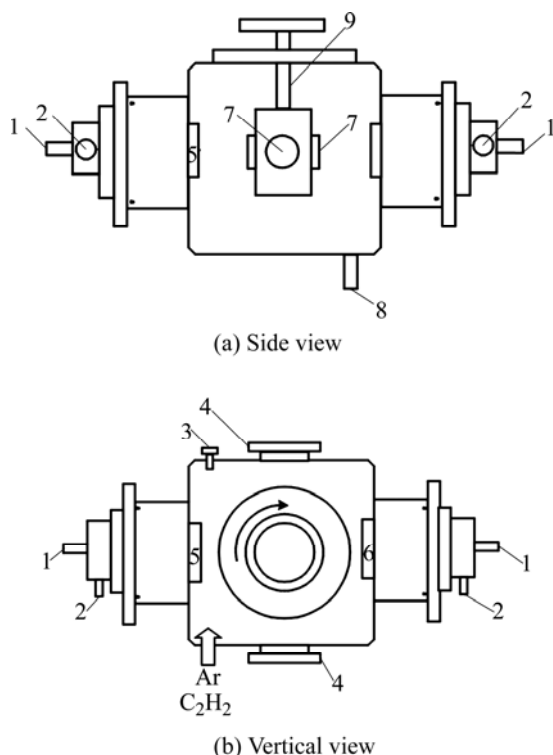


图1 磁控共聚焦溅射系统机械装置示意图

Fig.1 Mechanical schematic diagrams of confocal magnetron sputtering system: 1—Power; 2—Cooling water; 3—Deflated bolt; 4—Look-in; 5—Ti target; 6—MoS₂/WS₂ composite target; 7—Substrates; 8—Mechanical pump and molecular pump; 9—Rotation axis

采用氩气和乙炔做为工作气体,溅射气压为0.3 Pa,溅射功率为150 W,薄膜厚度约为1 μ m。为了比较,在相同条件下制备厚度约为1 μ m的纯MoS₂薄膜。为了提高基底与薄膜间的结合力,镀膜前在基底上预沉积一层厚度约为50 nm的金属Ti过渡层。

采用DX24型能谱仪和Thermo X'TRA型X射线衍射仪(Cu靶)分析薄膜的成分及相组成;采用JSM-7410F场发射扫描电子显微镜观察薄膜的截面形貌;用MFT-4000材料表面性能试验仪对WS₂/MoS₂/C复合薄膜的摩擦性能进行评价,摩擦副为硬度为60 HRC、直径为3 mm的GCr15钢球。试验条件如下:试验载荷20 N,摩擦方式为往复摩擦,干摩擦(无油润滑)状态,在室温空气(相对湿度为60%)中进行。使用公式 $w = \Delta V / (pL)$ 计算薄膜的磨损率(w 为磨损率, ΔV 为磨损体积损失, p 为载荷, L 为行程)。使用Axio CSM 700真彩色高分辨率的共聚焦显微镜观察WS₂/MoS₂/C复合薄膜磨损表面磨痕形貌。使用纳米压痕仪对WS₂/MoS₂/C复合薄膜的力学性能进行评价。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的成分与结构

采用EDX测试复合薄膜成分为8.7%(质量分数)WS_x、14.1%MoS_x(其中 $x=1.84$,摩尔分数)和77.2% C,说明溅射过程中S有损失,这与文献[7]的结果吻合。WS₂/MoS₂/C复合薄膜的XRD谱如图2所示。由图2可以看到复合薄膜具有明显的(002)衍射峰;没有出现(100)衍射峰,说明复合薄膜的(002)晶面与薄膜表面平行,(100)晶面与表面垂直,称这类薄膜为第2类

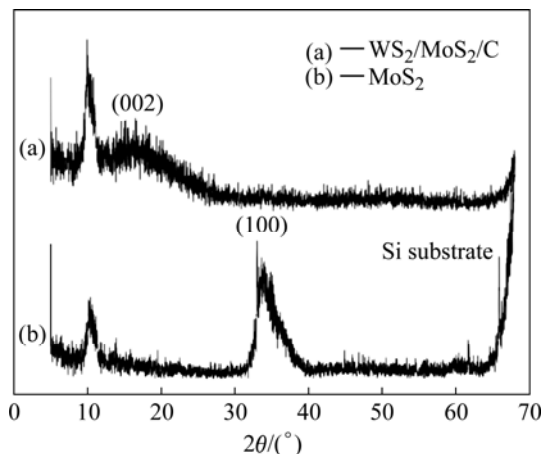


图2 WS₂/MoS₂/C复合薄膜以及纯MoS₂薄膜的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of WS₂/MoS₂/C composite film and pure MoS₂ film

(Type II)薄膜。纯 MoS₂ 薄膜有很强的(100)衍射峰,没有(002)衍射峰,说明纯 MoS₂ 薄膜中的(100)晶面与薄膜表面平行,(002)晶面与薄膜表面垂直,称这类薄膜为第1类(Type I)薄膜^[9-10]。文献[6]提到 WS₂ 的加入没有促进薄膜的(002)基面优先取向生长,而本实验中薄膜的(002)峰明显,(002)滑移面平行表面,更有利于摩擦,这说明 C 元素的加入有利于复合薄膜的(002)晶面的优先取向生长,从而制备出第2类(Type II)薄膜^[9, 11]。但在图2中并未发现明显的含 C 物质的特征峰,说明 C 元素在复合薄膜中是以非晶态形式存在的。

薄膜的 FESEM 表面形貌照片如图3所示。在高倍照片中,纯 MoS₂ 薄膜表面形貌为典型的小树叶堆叠状,不规则的颗粒在各个方向都大于 100 nm。这种疏松的结构易于吸收水分和氧气,导致薄膜在潮湿条件下氧化失效。而 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜的表面则由几纳米至几十纳米的颗粒聚集而成,具有致密的表面结构,没有缝隙,可以阻止氧气和水分进入薄膜而造成的薄膜失效^[12]。在复合薄膜表面还观察到一些 100 nm 左右的颗粒,这与 WS₂/MoS₂ 复合靶材的制备过程有关。WS₂/MoS₂ 复合靶采用粉末冶金法制备,在沉

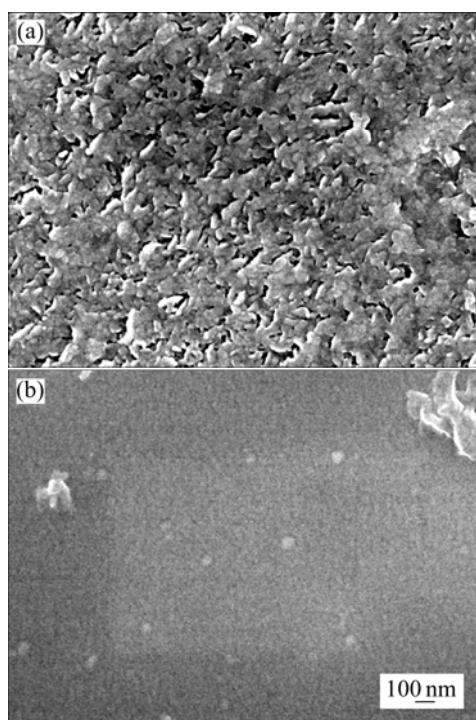


图3 纯 MoS₂ 和 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜的表面形貌的 FESEM 照片

Fig.3 FESEM surface morphologies of pure MoS₂ (a) and WS₂/MoS₂/C composite film (b)

积制备复合薄膜时,这些颗粒容易脱落,从而在薄膜上形成粗大颗粒,其数量随着薄膜厚度的增加而增加^[13]。本实验制备的厚度为 1 μm 左右的薄膜,由于膜较薄,薄膜表面就较平整。

薄膜的 FESEM 断面截面形貌及抛光截面形貌照片如图4所示。从断面截面形貌来看,纯 MoS₂ 薄膜具有比较典型的柱状疏松结构,这与文献[6]所得到的结果相同。采用反应溅射制备的 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜的截面形貌非常均匀,没有出现分层现象,这说明与 WS₂/MoS₂ 反应溅射的 C 均匀地分布在薄膜中;同时,复合薄膜结构致密,没有出现疏松的柱状结构。由于疏松的结构容易吸收水分,导致迅速氧化,使得薄膜失效,从而限制纯 MoS₂ 薄膜在潮湿大气条件下的应用。而具有致密结构的 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜能够有效地防止氧化和吸收水分,有利于其在潮湿环境中保持良好的耐摩擦性能。将溅射过纯 MoS₂ 薄膜和 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜的单晶硅片抛光,然后镶嵌于树脂中在 FESEM 中观察,同样可以看到纯 MoS₂ 薄膜的截面结构疏松,复合薄膜的截面结构致密。2 种截面照片观察到的结果一致。

2.2 薄膜的摩擦磨损性能

使用纳米压痕仪对在硅片上沉积的薄膜进行测试,压痕深度控制在 100 nm。结果表明,纯 MoS₂ 薄膜的纳米硬度为 0.75 GPa,而 MoS₂/WS₂/C 复合薄膜的纳米硬度达到 5.90 GPa,比纯 MoS₂ 薄膜提高将近 1 个数量级。这表明复合薄膜在综合性能方面有很大改善,在具备低摩擦因数的同时具有较高的硬度,增大了薄膜的承载力,拓宽了其在航空及工业领域的使用范围。

图5所示为 MoS₂ 和 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜在室温大气条件(相对湿度为 60%)下的摩擦因数测试结果。载荷为 20 N,测试时间为 30 min。在潮湿的大气中,WS₂/MoS₂/C 复合薄膜的摩擦因数保持在比较低的水平,平均摩擦因数为 0.036,且非常稳定,这与薄膜中 C 的加入增强了潮湿条件下的耐摩擦性能有关^[7-8];而纯 MoS₂ 薄膜在潮湿条件下薄膜的摩擦因数很高,平均摩擦因数达到 0.107。这说明在溅射气氛中添加乙炔(C₂H₂)制备的 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜在潮湿条件下的摩擦性能明显优于纯 MoS₂ 薄膜的摩擦性能。复合薄膜有利于(002)晶面充分生长,从而大幅度改善薄膜的摩擦性能。

对试样的磨痕表面进行观察(见图6)发现:在 20 N

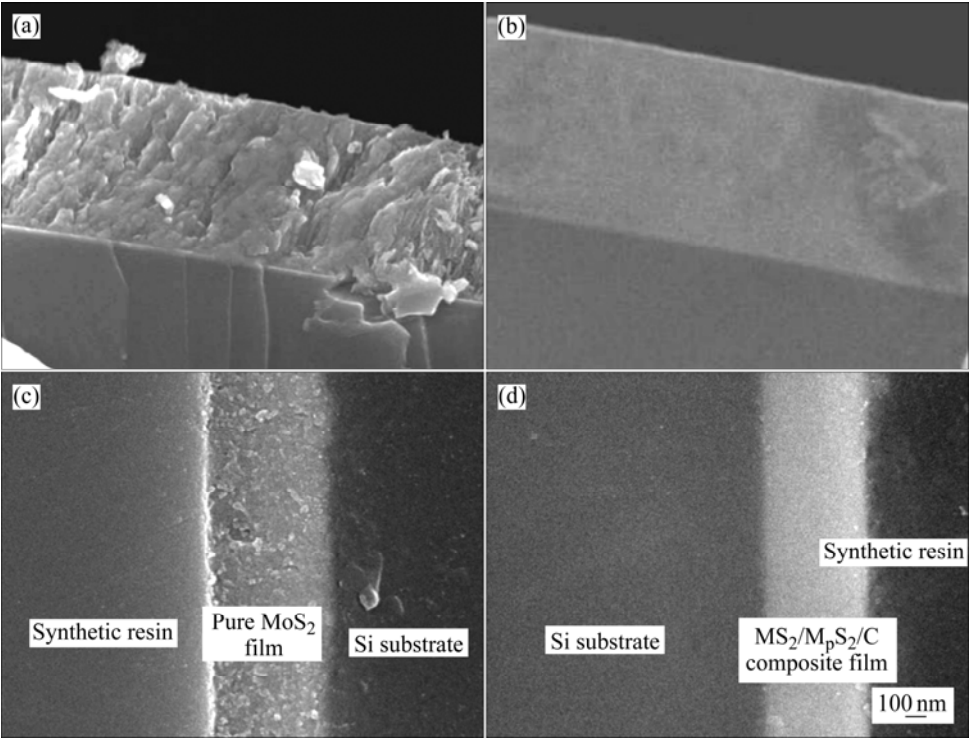


图 4 纯 MoS₂ 和 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜截面形貌的 FESEM 照片

Fig.4 FESEM cross-sectional morphologies of pure MoS₂ and WS₂/MoS₂/C composite film: (a) Fracture cross-sectional morphology of pure MoS₂; (b) Fracture cross-sectional morphology of fracture of WS₂/MoS₂/C; (c) Polished cross-section morphology of pure MoS₂; (d) Polished cross-section morphology of WS₂/MoS₂/C

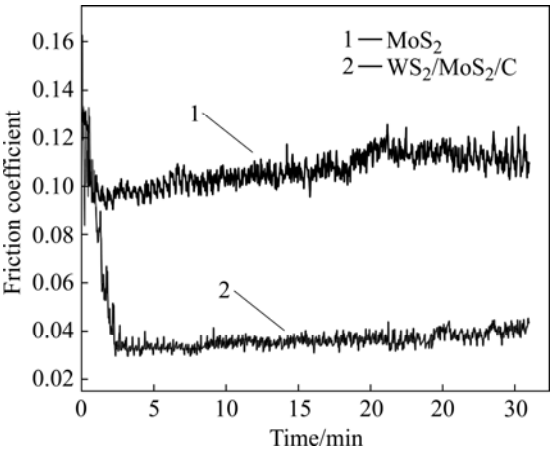


图 5 纯 MoS₂ 和 MoS₂/WS₂/C 薄膜的摩擦因数

Fig.5 Friction coefficients of pure MoS₂ and MoS₂/WS₂/C film

载荷下进行 30 min 的往复摩擦测试后, WS₂/MoS₂/C 复合薄膜磨痕完好无损, 未发现磨屑脱落现象, 薄膜未被磨穿; 而纯 MoS₂ 薄膜已经出现磨屑脱落现象, 磨痕中间部分已经被完全磨穿, 露出光亮的基体表面。计算得出 WS₂/MoS₂/C 复合薄膜的磨损率约为 1.2×10^{-13}

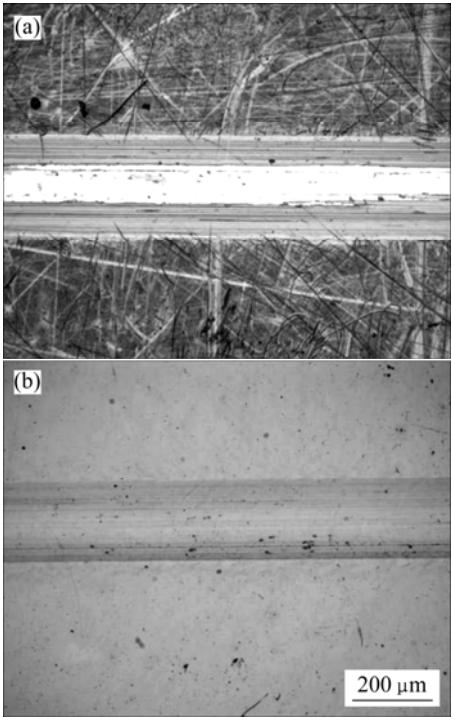


图 6 纯 MoS₂ 和 MoS₂/WS₂/C 薄膜的磨痕形貌

Fig.6 Morphologies of wear tracks of pure MoS₂ (a) and MoS₂/WS₂/C films (b) after wear

$\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 纯 MoS₂ 薄膜的磨损率约为 $9 \times 10^{-13} \text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。可见, WS₂/MoS₂/C 复合薄膜在潮湿条件下的耐磨性能明显优于纯 MoS₂ 薄膜的, 这与复合薄膜致密的结构和低的摩擦因数有关。

3 结论

1) 利用磁控溅射法, 通过在溅射气氛中添加乙炔(C₂H₂)制备 MoS₂/WS₂/C 固体润滑复合薄膜。在潮湿大气中, 复合薄膜比纯 MoS₂ 薄膜具有更低的摩擦因数、更优异的耐磨性能和更高的硬度。

2) 采用反应溅射制备复合薄膜时, C 元素的加入, 使得薄膜结构更致密, 有利于改善薄膜的摩擦学性能, 硬度比纯 MoS₂ 薄膜提高近 1 个数量级。

REFERENCES

- [1] SPALVINS T. A review of recent advances in solid film lubrication[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1987, 5: 212–219.
- [2] 王均安, 于德洋, 欧阳锦林. 二硫化钨溅射膜在潮湿空气中贮存后润滑性能的退化与失效机理[J]. 摩擦学学报, 1994, 14(1): 25–32.
WANG Jun-an, YU De-yang, OUYANG Jin-lin. The degeneration and failure mechanism of MoS₂ sputtered films stored in the moist air[J]. Tribology, 1994, 14(1): 25–32.
- [3] ROBERTS E W. Ultra low friction film of MoS₂ for space applications[J]. Thin Solid Films, 1989, 181: 461–473.
- [4] 赖德明, 涂江平, 张升才, 王倩, 彭世敏, 何丹农. 溅射沉积WS₂/Ag纳米复合薄膜在不同环境中的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(6): 515–518.
LAI De-ming, TU Jiang-ping, ZHANG Sheng-cai, WANG Qian, PENG Shi-min, HE Dan-nong. The study of frictional and wear properties of sputtered WS₂/Ag nano-composite films in different environments[J]. Tribology, 2006, 26(6): 515–518.
- [5] 周晖, 温庆平, 郝宏, 谭立, 王长胜, 薛德胜. 非平衡磁控溅射沉积MoS₂-Ti复合薄膜结构与摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(2): 183–187.
ZHOU Hui, WEN Qing-ping, HAO Hong, TAN Li, WANG Chang-sheng, XUE De-sheng. Structure and tribological properties of MoS₂-Ti composite film made by unbalanced magnetron sputtering[J]. Tribology, 2006, 26(2): 183–187.
- [6] YIN G L, HUANG P H, YU Z, HE D N, TU J P. Microstructure, chemical and tribological investigations of Mo_xW_{1-x}S_y co-sputtered composite films[J]. Tribology Letters, 2006, 22(1): 37–43.
- [7] POLCAR T, EVARISTO M, CAVALEIRO A. The tribological behavior of W-S-C films in pin-on-disk testing at elevated temperature[J]. Vacuum, 2007, 81: 1439–1442.
- [8] POLCAR T, EVARISTO M, STUEBER M. Synthesis and structural properties of Mo-Se-C sputtered coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 2418–2422.
- [9] LINCÉ J R, FLEISCHAUER P D. Crystallinity of rf-sputtered MoS₂ films[J]. Journal of Materials Research, 1987, 2: 827–838.
- [10] FLEISCHAUER P D. Fundamental aspects of the electronic structure, materials properties and lubrication performance of sputtered MoS₂ films[J]. Thin Solid Films, 1987, 154: 309–322.
- [11] WATANABE S, NOSHIRO J, MIYAKE S. Friction properties of WS₂/MoS₂ multilayer films under vacuum environment[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 188/189: 644–648.
- [12] NOSSA A, CAVALEIRO A. Chemical and physical characterization of C(N)-doped W-S sputtered films[J]. Material Research Society, 2004, 19: 2356–2365.
- [13] 李永良, KIN Sunky. MoS₂/Ti 复合膜的摩擦磨损研究[J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25(5): 378–380.
LI Yong-liang, KIN Sunky. Tribology and wear of MoS₂/Ti composite films[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2005, 25(5): 378–380.

(编辑 杨华)