

表面摩擦磨损与润滑

MoS₂/C 复合薄膜多环境摩擦学行为的研究

康皓^{1,2}, 郭鹏², 蔡胜^{1,2}, 李晓伟³, 段香梅¹, 汪爱英², 柯培玲²

(1.宁波大学 物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 3.韩国科学技术研究院 计算科学研究中心, 韩国 首尔 02792)

摘要: **目的** 考察不同摩擦环境(真空、PAO、不同对磨副和温度)对 MoS₂/C 复合薄膜摩擦性能的影响, 并探究其摩擦磨损机理。**方法** 使用直流磁控溅射技术(DCMS)和高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS)在高速钢和硅基底上沉积 MoS₂/C 复合薄膜。利用多功能摩擦试验机表征薄膜在空气、PAO、不同温度条件下的摩擦学行为。利用真空摩擦试验机表征薄膜在真空及不同对磨副条件下的摩擦性能。利用场发射扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)及共聚焦激光拉曼光谱仪, 分析摩擦测试后, 薄膜和对磨副上的形貌、磨屑成分等。**结果** 真空下, 除氧化锆外, 其他对磨副均使薄膜迅速失效。MoS₂ 含量超过 50%时, 薄膜可以在真空中维持较低的摩擦系数, 约为 0.1。PAO 环境下, 边界润滑阶段摩擦系数为 0.08, 流体润滑阶段摩擦系数最高为 0.1。随着温度从 25 °C 升高至 450 °C, 薄膜摩擦系数由 0.09 降低至 0.026, 450 °C 下, 薄膜在 700 s 时失效。**结论** 真空下, 氧化锆和氧化铝作为对磨副可以降低 MoS₂/C 复合薄膜的粘着性, 且复合薄膜中 MoS₂ 含量超过 50%, 可以展示出更好的摩擦性能。PAO 油润滑环境下, 摩擦行为主要取决于 PAO 的性质。高温环境下, 更高的石墨化程度与 MoS₂ 再结晶可以降低薄膜的摩擦系数。

关键词: MoS₂/C 复合薄膜; 摩擦; 固体润滑; 真空; PAO; 温度

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0229-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.027

Tribological Behavior of MoS₂/C Composite Films in Multiple Environments

KANG Hao^{1,2}, GUO Peng², CAI Sheng^{1,2}, LI Xiao-wei³, DUAN Xiang-mei¹, WANG Ai-ying², KE Pei-ling²

(1.School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials of Protective Technologies, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China 3.Computational Science Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 02792, Republic of Korea)

ABSTRACT: The work aims to study the influences of different environment (vacuum, PAO, different counterparts and tem-

收稿日期: 2019-04-15; 修订日期: 2019-05-21

Received: 2019-04-15; Revised: 2019-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(51875555); 宁波市工业重点攻关项目(2017B10042)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51875555), Ningbo Municipal Key Technologies R & D Program (2017B10042)

作者简介: 康皓(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面防护技术。

Biography: KANG Hao (1993—), Female, Master, Research focus: surface protection technique.

通讯作者: 柯培玲(1979—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为气相沉积技术与应用。邮箱: kepl@nimte.ac.cn

Corresponding author: KE Pei-ling (1979—), Female, Doctor, Professor, Research focus: vapor deposition technology and its application. E-mail: kepl@nimte.ac.cn

perature) on tribological properties of MoS₂/C composite films, and explore the friction mechanism. MoS₂/C composite films were deposited by direct current magnetron sputtering (DCMS) and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) on high-speed steel and silicon substrate. Tribological behavior of the composite films in air, PAO, and different temperature were tested with a multifunction tribometer, and tribological properties of the composite films in the vacuum and different counterparts were evaluated with a vacuum tribometer. The morphologies and chemical composition of films and wear debris were analyzed by field emission scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and confocal laser Raman spectroscopy. In vacuum, all films were worn out, except ZrO₂ counterparts. Films with MoS₂ content more than 50% could maintain low friction coefficient in the vacuum, about 0.1. In PAO, the friction coefficient was 0.08 in the boundary lubrication stage, and was 0.1 in hydrodynamic lubrication. The friction coefficient decreased from 0.09 to 0.026 with the temperature increasing from 25 °C to 300 °C, but the film failed at 450 s at 700 °C. In vacuum, ZrO₂ and Al₂O₃ can reduce the adhesion of MoS₂/C composite film as counterparts and the composite films with MoS₂ content more than 50% exhibit better tribological properties. In PAO lubricating oil, the tribological property mainly depends on the properties of PAO. In high-temperature, severe graphitization and recrystallization of MoS₂ in the films can reduce the coefficient of friction of the film.

KEY WORDS: MoS₂/C composite films; friction; solid lubricating; vacuum; PAO; temperature

MoS₂具有六方晶系结构,原子层内部的S原子和Mo原子以共价键连接,原子层间的S原子以范德瓦尔斯力连接,这种特殊结构为MoS₂提供了优异的固体润滑性能^[1-3]。但是,纯MoS₂薄膜的机械性能较差,且疏松的结构易于水和氧气对薄膜造成破坏。因此,MoS₂薄膜在不同的应用环境中有一定的差异,目前仅集中在空间领域等真空环境下^[4]。针对MoS₂基固体润滑薄膜的摩擦多环境适应性,学者们开展了大量的研究,以期其可以应用在空气、润滑油、高温、多对磨副和变载荷等众多环境中^[5-6]。这对于MoS₂基固体润滑薄膜应对实际工况具有重要意义。

对MoS₂基薄膜进行组元掺杂是解决上述问题的方法之一^[7-10]。为了改善薄膜在空气和潮湿环境下的摩擦性能,Li等^[11]研究了MoS₂/Pb纳米复合薄膜在潮湿环境中的摩擦性能,并指出抗氧化性对薄膜的摩擦性能有重要影响。为了提升薄膜的使用温度,S. M. Aouadi等^[12]制备了Mo₂N/MoS₂/Ag薄膜。薄膜在高温下生成钼酸银,展示出了其在高温下的应用潜力。同时,Ag的引入也降低了薄膜在PAO环境中的摩擦系数。但是,此类薄膜适应性的提升主要取决于掺杂组元所形成的氧化物,而氧化物的单一性并不能真正使薄膜在多环境下具有良好适应性。

目前,关于以C为主的非金属元素掺杂MoS₂薄膜的研究正在不断深入。非晶碳膜(a-C)因其表面存在大量σ悬键,表面易于在摩擦多环境介质中被“钝化”^[13]。在PAO环境中,薄膜表面易吸附一层油膜^[14],随着温度的上升,非晶碳薄膜的石墨化程度更为剧烈,当石墨化层堆积后,形成了摩擦膜,可以显著降低摩擦系数^[15-17]。因此,非晶碳与MoS₂的复合薄膜可以扩展其单一薄膜的使用环境。目前,针对MoS₂/C复合薄膜的多环境研究仅集中在潮湿和真空环境中,更多环境下的摩擦学行为研究还鲜有报道。

本课题组前期已经对MoS₂/C复合薄膜的制备、

空气摩擦性能进行了系统研究,并阐明了载荷对薄膜摩擦性能的影响^[18-20]。在此基础上,为进一步探索复合薄膜的多环境适应性,本文重点研究了不同C含量的复合薄膜在不同对磨副、真空、PAO和不同温度下的摩擦行为,并对其润滑机理进行了剖析。

1 实验

1.1 薄膜制备

采用DCMS和HiPIMS技术沉积MoS₂/C复合薄膜,相关的沉积设备可参考文献[21]。基底材料为P型Si(100)片和经单面抛光的高速钢片。具体步骤如下:

1) 将基底放入丙酮溶液和乙醇溶液中分别超声清洗15 min,吹干后装入沉积设备腔室内。待腔体本底真空抽至 4×10^{-3} Pa以下,通入80 mL/min氩气,气压设为1.067 Pa,基底偏压设为-350 V。为了增强薄膜与基体之间的结合力、去除基底表面的杂质,预先辉光刻蚀基底20 min。

2) 沉积Ti过渡层。打开HiPIMS电源,通入50 mL/min氩气,基底偏压为-200 V,气压设置为0.267 Pa,时间15 min。沉积MoS₂/C/Ti过渡层时,氩气气流、气压以及基底偏压不变,沉积时间为5 min。沉积过渡层时,耦合直流电流设定为1.0 A,HiPIMS脉冲参数保持一致。

3) 沉积MoS₂/C复合薄膜。关闭高HiPIMS电源,打开DCMS溅射源,时间为180 min。阴极靶材选用石墨靶材,并将若干2.5 cm×2.5 cm MoS₂薄片贴在靶材磁控溅射轨道上。通过改变MoS₂薄片的数量调控薄膜中Mo、S的含量。薄膜总厚度控制在2 μm,MoS₂片数分别为2、4、6及8(对应样品分别为(MoS₂)₁₆C₈₄、(MoS₂)₃₄C₆₆、(MoS₂)₄₅C₅₅和(MoS₂)₅₅C₄₅)。实验参数和薄膜成分如表1、表2所示。

表 1 MoS₂/C 复合薄膜的沉积工艺
Tab.1 Deposition process of MoS₂/C films

Parameters	Etching	Ti interlayer	MoS ₂ /C/Ti interlayer	MoS ₂ /C
Flow rate of Ar/(mL·min ⁻¹)	80	50	50	50
Bias/V	-350	-200	-200	
Target power		DC: 1 A; PW: 200 μs; PV: 750 V; PF: 100 Hz	DC: 1 A; PW: 200 μs; PV: 750 V; PF: 100 Hz	DC: 1 A
Time/min	20	15	5	180
Thickness/nm		150	50	1300

表 2 MoS₂/C 复合薄膜成分和力学性能
Tab.2 Composition and mechanical properties of MoS₂/C composite films

Sample	Chemical composition/at.%				Elastic modulus/GPa	Hardness/GPa	Adhesion/N
	Mo	S	C	O			
(MoS ₂) ₁₆ C ₈₄	5.54	9.12	84.33	1.01	90	8.7	57
(MoS ₂) ₃₄ C ₆₆	11.63	19.79	65.60	2.98	82	7.9	55
(MoS ₂) ₄₅ C ₅₅	15.10	26.30	55.27	3.33	86	7.2	53
(MoS ₂) ₅₅ C ₄₅	20.81	30.23	44.73	3.43	83	7.0	54

1.2 薄膜的摩擦学性能测试

采用 Center for Tribology UMT-3 型多功能摩擦测试仪对薄膜在空气环境、PAO 环境、不同温度条件下的摩擦学行为进行测试。空气和 PAO 环境条件下采用直径 6 mm 的 GCr15 钢球为对磨副,摩擦实验参数设定为:往复式运动,载荷 10 N,频率 5 Hz,磨痕长度 5 mm。不同温度环境下选择直径 6 mm 的氧化铝球为对磨副,采用 Anton Paar HV TRB 型高温真空摩擦试验仪测试表征薄膜在真空及其不同对磨副条件下的摩擦学行为,摩擦实验参数设定为:旋转式运动,载荷 10 N,线速度为 0.05 m/s。对磨副选用直径为 6 mm 的对磨球,材质分别为 GCr15、Si₃N₄、Al₂O₃、ZrO₂ 和 YG6 硬质合金。通过 Alpha-Step IQ 型轮廓仪测量磨痕的截面轮廓,并采用 Archard 公式计算磨损率(式 1)。

$$K = \frac{V}{L \times N} \quad (1)$$

其中, K 是磨损率 ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), V 是磨损体积 (mm^3), N 是载荷 (N), L 是总摩擦距离 (m)。

1.3 薄膜及摩擦产物的表征

薄膜、摩擦表面以及摩擦产物的形貌和成分通过配备 EDS (OXFORD X-Max) 的扫描电子显微镜 (FEI QUANTA 250 FEG) 分析。使用显微激光共聚焦拉曼光谱仪 (Renishaw inVia Reflex) 对摩擦产物的键价结构和物相结构进行分析,拉曼光谱仪激光光源波长为 532 nm,功率为 1.2 mW,激光曝光时间为 10 s。

2 结果与讨论

2.1 不同对磨副在真空条件下对摩擦行为的影响

图 1 为真空条件下不同对磨副与复合薄膜 (MoS₂)₁₆C₈₄ 的摩擦系数曲线。可以看出,当使用 GCr15 钢球、Si₃N₄ 球和 YG6 硬质合金球作为对磨副时,摩擦系数快速上升,薄膜迅速失效。摩擦曲线没有明显的跑合阶段,且波动剧烈。而 Al₂O₃ 球和 ZrO₂ 球的摩擦系数变化平稳,而且始终较低。其中,使用 Al₂O₃ 球时摩擦系数持续降低,由 0.5 降低至 0.3 左右,并在 1000 s 时薄膜失效。通常,摩擦膜的形貌会强烈影响摩擦行为^[22]。图 2 为不同种类对磨球上的摩擦

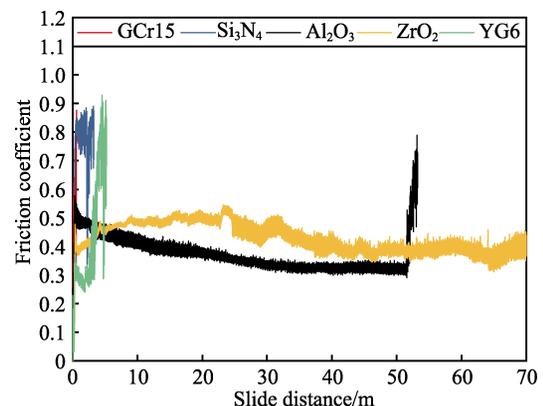


图 1 不同摩擦副与 (MoS₂)₁₆C₈₄ 薄膜对磨的摩擦曲线
Fig.1 Friction coefficient curves of different counterparts against (MoS₂)₁₆C₈₄ film

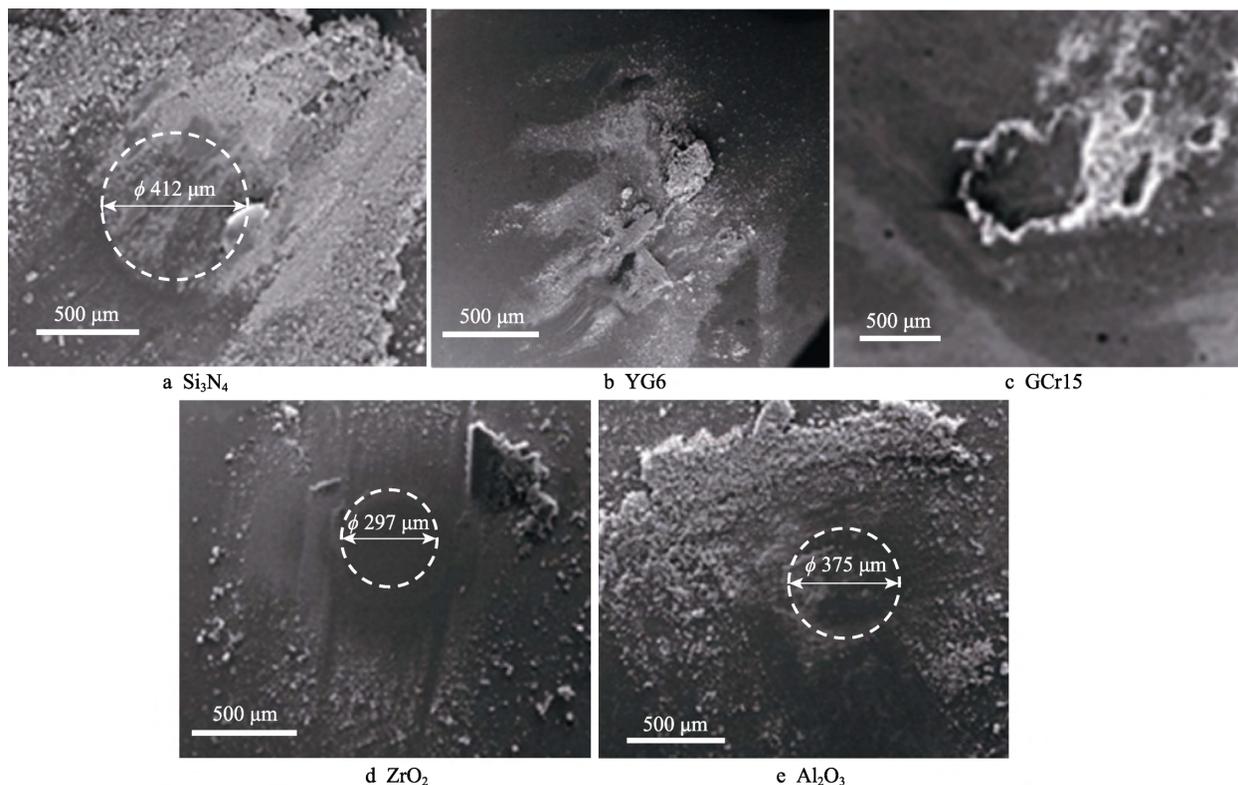


图2 不同对磨球的磨斑形貌
Fig.2 SEM images of the wear scars of different grinding balls

膜。由图可知，YG6 硬质合金球表面完整，这可能是由于 YG6 硬质合金硬度高达 1800HV，因此磨损较轻。与 GCr15 球一样，YG6 硬质合金球表面也生成了整块的摩擦膜。Si₃N₄ 球上产生大量磨屑，且磨球本身磨损严重。Al₂O₃ 球和 ZrO₂ 球由于经历了平稳的摩擦阶段，磨球上摩擦膜较为平整。有研究者指出^[23]，摩擦过程中 Al₂O₃ 与非晶碳膜磨屑之间的粘附较少，这可能导致了使用 Al₂O₃ 作为对磨副时，MoS₂/C 复合薄膜拥有较稳定的摩擦。

2.2 摩擦环境对薄膜摩擦行为的影响

2.2.1 空气环境

MoS₂/C 复合薄膜在空气条件下的摩擦机理研究工作（图 3）表明，薄膜在摩擦过程中，对磨副与薄

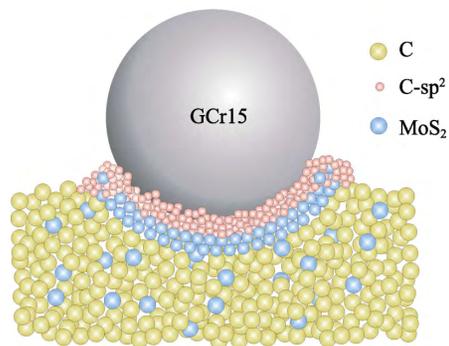


图3 MoS₂/C 复合薄膜在空气中的摩擦机理示意图
Fig.3 Schematic representation of the friction process of MoS₂/C composite film in air

膜的接触界面承载了较高的压应力和摩擦力引起的切应力，所以部分薄膜材料在接触界面发生了成分汇集，产生摩擦膜并粘附在对磨球上。随着摩擦运动的进行，复合薄膜中非晶碳产生石墨化转变，而非晶 MoS₂ 开始重结晶。因此摩擦界面处的 MoS₂ 剪切层为薄膜后续提供了良好的润滑^[18]。更详细的空气环境摩擦机理研究见参考文献[18]。

2.2.2 真空环境

图 4 为不同碳含量复合薄膜在真空环境下的摩擦曲线，对磨副为 GCr15 球。除了碳含量最低（44.73%）的(MoS₂)₅₅C₄₅，其余 3 组样品跑合阶段还未结束，薄膜就已经失效。仅(MoS₂)₅₅C₄₅ 完成 1800 s 的摩擦测试，并保持稳定的摩擦系数（0.03）。在真

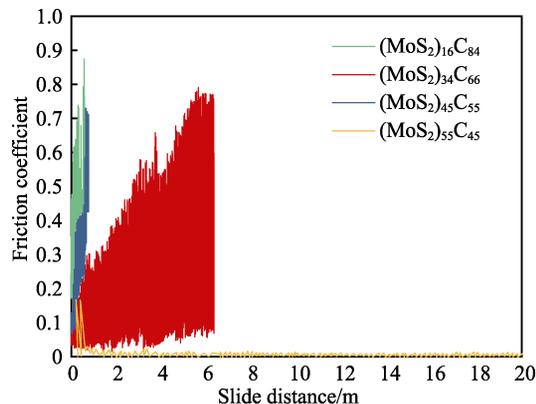


图4 MoS₂/C 复合薄膜在真空条件下的摩擦曲线
Fig.4 Friction curves of MoS₂/C composite films in vacuum

空环境下, 无氢非晶碳膜表面存在较多不饱和悬挂键, 表面能较低, 因此易与对磨副发生粘附, 严重的粘附会造成薄膜磨损增加。而(MoS₂)₅₅C₄₅中碳含量相对较低, 接触界面处较多的 MoS₂降低了非晶碳粘附的影响, 为涂层提供了良好的润滑。

图 5 为复合薄膜在真空条件下, 对磨副上的磨斑形貌和成分分布。除(MoS₂)₅₅C₄₅外, 其余三个磨斑均出现碎落的白色块状物质。与(MoS₂)₅₅C₄₅磨斑平整铺展的摩擦膜不同, 由于摩擦过程中整块的薄膜粘附于对磨球而导致磨斑剥落, 形成了这些白色的块状碎屑。图 5e、f 是(MoS₂)₁₆C₈₄和(MoS₂)₅₅C₄₅样品对磨副表面磨斑不同区域的 EDS 结果, 可以发现, 摩擦界面中心 A 区域 C 含量较

高(超过 50%), 而堆积磨屑的 B 区域中 Ti 含量较高(超过 60%)。本薄膜中仅过渡层中含有 Ti 元素, 而薄膜并未被磨穿。这说明粘着作用导致薄膜部分区域出现剥落, 使过渡层暴露, 并在摩擦作用下转移到对磨球上形成堆积。从(MoS₂)₅₅C₄₅的磨斑 EDS 结果中可以看出, 磨斑中仅有少量 Ti (少于 5%), 而 Mo 含量相对较高。

由此可以发现, (MoS₂)₅₅C₄₅与(MoS₂)₄₅C₅₅性能差异较大, 且真空环境下复合薄膜中碳含量低于 50%时(MoS₂和 C 含量比需要大于 1), 复合薄膜的摩擦性能会有较大提升, 即实现复合薄膜在常温真空环境下具有良好的摩擦学性能, MoS₂和 C 含量比需要大于 1。

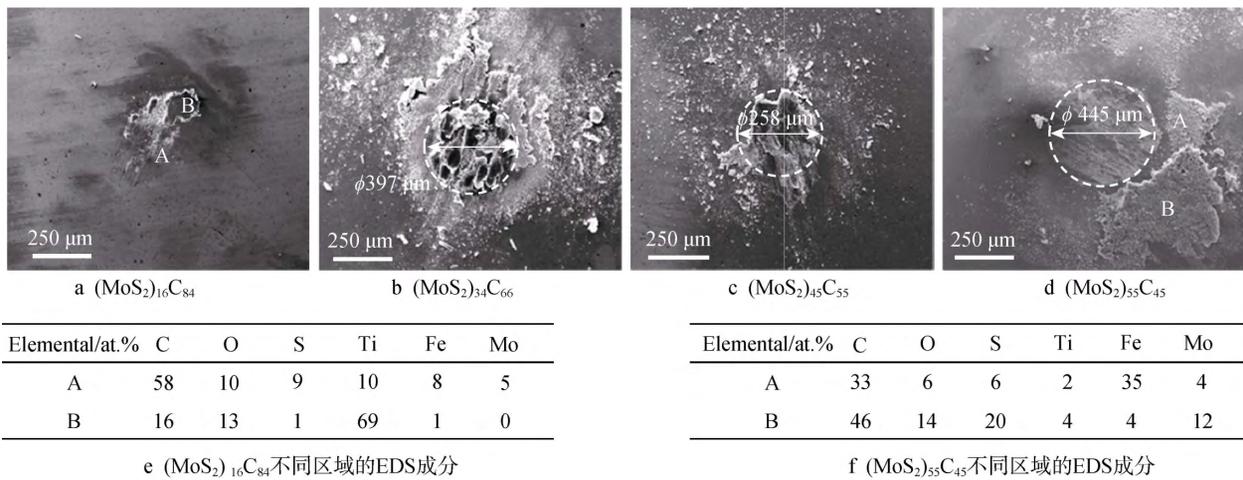


图 5 MoS₂/C 复合薄膜在真空条件下摩擦后的磨斑形貌

Fig.5 SEM images of the wear scars of MoS₂/C composite film in vacuum: e) EDS components in different regions of (MoS₂)₁₆C₈₄; f) EDS components in different regions of (MoS₂)₅₅C₄₅

为了更好地理解气氛变化时复合薄膜的摩擦行为变化, 在测试过程中抽真空。图 6 是薄膜在摩擦过程中由空气直接进入真空的摩擦曲线。结果表明, 所有复合薄膜在空气中摩擦一段时间, 再

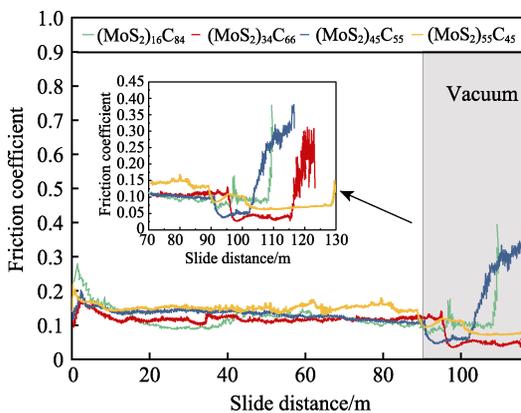


图 6 薄膜摩擦测试时抽真空后的摩擦曲线

Fig.6 Friction curves of films after vacuumized during wear test

进入真空环境后, 摩擦系数均有所降低。前期工作已经表明, MoS₂/C 复合薄膜在空气环境下的摩擦过程, 磨球上的主要物质是排列有序的 MoS₂ 摩擦膜, 从而起到很好的润滑作用。进入真空环境后, 随着摩擦测试的进行, MoS₂ 摩擦膜逐渐被消耗, 复合薄膜变薄, 摩擦系数显著回升, 难以在真空环境中维持低的摩擦系数, 当摩擦膜和复合薄膜消耗殆尽, 薄膜摩擦失效。这也再次验证在真空环境下, 较高的碳含量最终导致摩擦粘附的发生, 使磨损寿命缩短。

从图 7 中薄膜由空气进入真空的磨斑形貌来看, 各个磨斑和真空下的块状磨斑不同, 其摩擦产物铺展相对平整均匀。但同时也保留了真空下形成的摩擦膜特征, 其形貌区别于完全在空气中形成的平整磨斑, 呈现出较为粗糙的表面形貌。

2.2.3 PAO 环境

固液复合润滑体系中, 润滑油的性质会极大影响

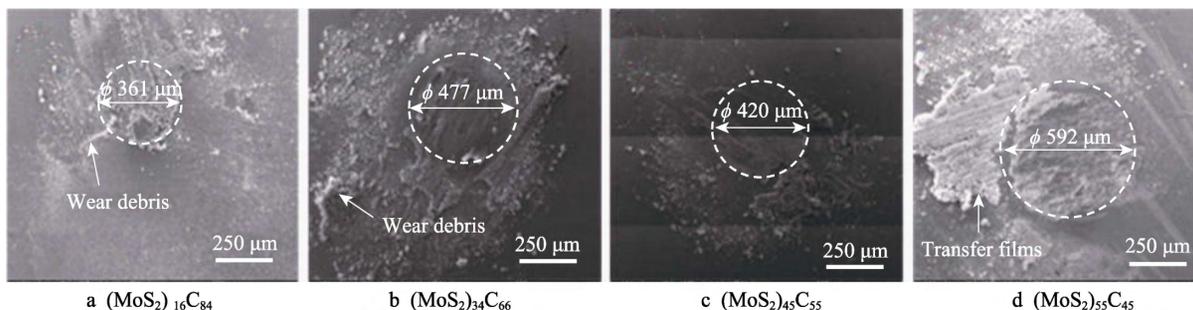


图7 薄膜摩擦测试时抽真空后的磨斑形貌
Fig.7 Morphology of wear scar on film after vacuumized during wear test

薄膜的摩擦学行为。所以，本实验中 PAO 油在摩擦特性。结合 Stribeck 曲线模型，用一个包含润滑剂黏度 η 、滑动速度 v 、单位面积负荷 p 的动压参数 S 来反映摩擦系数 μ 的变化（如式 2），并结合油膜厚度和无量纲油膜厚度比等因素，划分出边界润滑（Boundary lubrication）、混合润滑（Mixed lubrication）和流体润滑（Hydrodynamic lubrication）三个区域^[24]。

$$S = \eta v / R_a P \quad (2)$$

基于此公式，经计算可得一系列动压参数 S ，绘制 $(\text{MoS}_2)_{55}\text{C}_{45}$ 样品的 Stribeck 曲线并进行拟合，如图 8。与典型的 Stribeck 曲线不同，薄膜较低的摩擦系数出现在边界润滑，较高的摩擦系数出现在流体润滑。这是因为在 PAO 环境中，a-C 在摩擦过程中，会物理吸附一层油膜，其润滑能力更多由 PAO 油性质决定，其润滑能力不如 MoS_2 。因此，在流体润滑阶段，即润滑油膜厚度较大且 PAO 油的性质主导摩擦的阶段， MoS_2/C 复合薄膜显示了较高的摩擦系数。在边界润滑阶段以及混合润滑阶段， MoS_2 润滑行为将影响其复合薄膜摩擦性能。所以在 PAO 环境下，此薄膜的摩擦学性能并未明显提升。

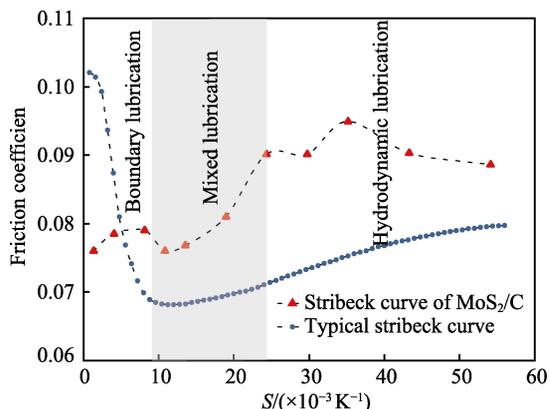


图8 MoS_2/C 复合薄膜的 Stribeck 曲线
Fig.8 Stribeck curves of MoS_2/C composite films

图 9 为不同碳含量的 MoS_2/C 薄膜在 PAO 中的摩擦曲线和磨损率。此条件下， $(\text{MoS}_2)_{55}\text{C}_{45}$ 样品获得了最高的摩擦系数（0.11）。 $(\text{MoS}_2)_{45}\text{C}_{55}$ 的摩擦系数约为 0.06，但是却有最高的磨损率，约为 $1.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。

$(\text{MoS}_2)_{16}\text{C}_{84}$ 最低，约为 $1.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。摩擦实验后的 PAO 油使用傅里叶红外光谱进行分析，光谱如图 10 所示。可以看到，摩擦过后 PAO 油的峰形并未发生明显的改变，说明 PAO 油的结构（如分子链长度、基团等）在摩擦过程中没有发生改变。图 11 中复合薄膜与 PAO 接触角的测试结果也证实了这一点。成分的变化几乎没有引起薄膜与 PAO 浸润性的改变，接触角均为 78° 左右。

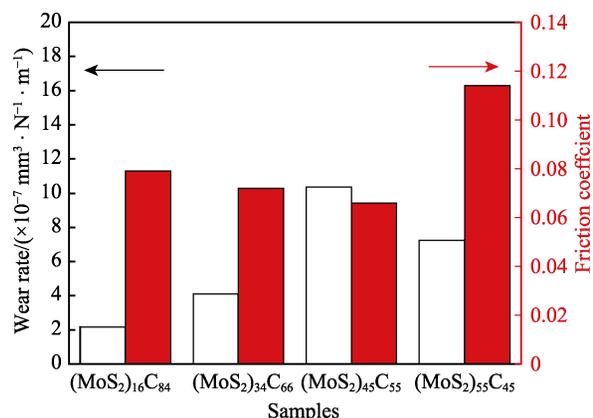


图9 MoS_2/C 复合薄膜在 PAO 环境中的摩擦系数和磨损率
Fig.9 Friction coefficient and wear rate of MoS_2/C composite films at PAO

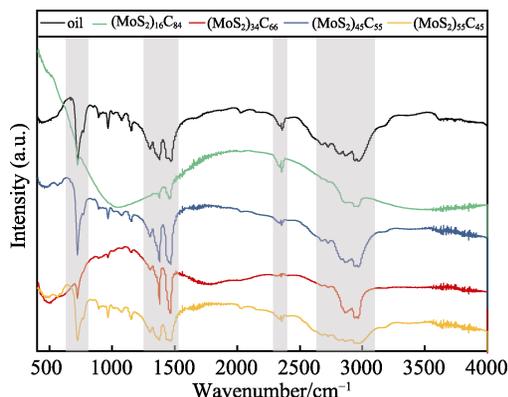


图10 MoS_2/C 复合薄膜磨损处红外光谱
Fig.10 Infrared spectroscopy of the wear track of MoS_2/C composite films

所以，在 PAO 环境下，此薄膜的摩擦学行为主要由 PAO 油决定，薄膜本身的成分变化对其摩擦性能影响很小。

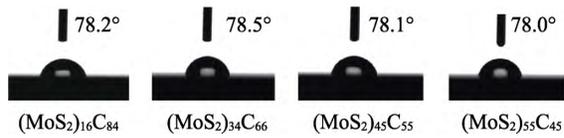


图 11 MoS₂/C 复合薄膜与 PAO 的接触角
Fig.11 Contact angles of MoS₂/C composite films at PAO

2.2.4 温度对薄膜摩擦行为的影响

图 12 为 (MoS₂)₁₆C₈₄ 样品在不同环境温度条件 (25、300、450 °C) 下的摩擦曲线。由图中可以看

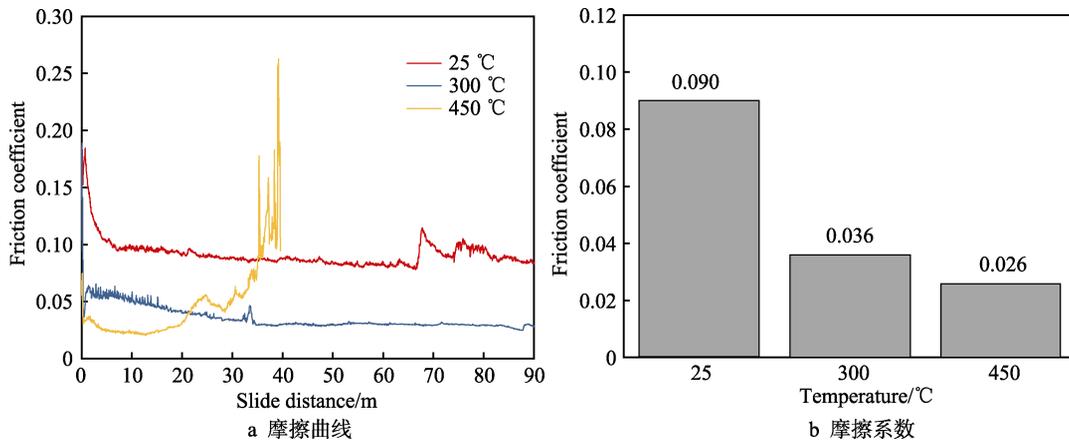


图 12 MoS₂/C 复合薄膜在不同温度下的摩擦曲线和摩擦系数
Fig.12 (a) Friction curves and (b) friction coefficients of MoS₂/C composite films at different temperature

图 13 是常温下薄膜的磨痕、磨球形貌和不同区域的拉曼光谱。如图 13a 所示, 25 °C 下磨痕处非常光滑平整, 没有犁沟与裂纹出现, 仅微量磨屑堆积在磨痕边界。结合图 13b 拉曼检测结果可知, 相较于原始薄膜, 磨痕各区域没有明显的石墨化倾向与 MoS₂ 的结晶倾向。对磨球上的摩擦膜较光滑, 拉曼光谱结果表明, 高温时摩擦膜上的非晶碳石墨化转变更加剧烈, 1200~1600 cm⁻¹ 处非晶碳峰出现明显的分化, 说明摩擦膜比磨痕中石墨化程度更高。这是因为在摩擦过程中, 磨球始终作用于摩擦膜, 所以磨斑处持续地发生剧烈的摩擦化学反应。

随着温度升高到 300 °C, 磨痕中央出现了明显的塑性变形和破损, 但是可以观察到有摩擦膜的生成 (图 14a)。完整的摩擦膜可以有效隔绝对磨副与基体的直接接触, 降低摩擦系数。磨痕处的非晶碳峰同样发生了明显的分化 (图 14b)。磨痕上石墨化程度最高的是磨痕中央的摩擦膜, 其次为 300 °C 下未经过摩擦的原始薄膜, 而沉积态薄膜石墨化程度最低 (图 13b)。这说明环境温度促进了薄膜内部非晶碳的石墨化, 而在该温度下的摩擦化学反应和摩擦闪温更进一步导致石墨化程度的升高, 这种高度石墨化为薄膜提供了良好的润滑效果, 但薄膜的这种石墨化会降低其耐性^[25]。随着温度上升至 300 °C, 转移粘附到摩擦膜上的非晶碳出现了明显的石墨化转变, 并出现结晶的 MoS₂ 特征峰, 这都是因为温度升高所引起

出, 25 °C 和 300 °C 下复合薄膜的摩擦系数曲线较为稳定, 其中, 25 °C 下薄膜平均摩擦系数最高, 约为 0.090。但是 300 °C 时, 稳定阶段的平均摩擦系数下降至 0.036。450 °C 时, 薄膜表现出了更低的摩擦系数, 约为 0.026。但是, 450 °C 下薄膜只能持续摩擦 600 s 左右, 很快失效。由摩擦曲线可以观察到, 高温下的薄膜可以很快跑合进入平稳摩擦。由此可知, 复合薄膜在 300 °C 以上的高温下会发生剧烈反应, 从而影响摩擦行为。

的。由于 MoS₂ 氧化为 MoO₃ 的温度为 350~400 °C, 所以 300 °C 时没有检测到 MoO₃ 拉曼特征峰^[26]。

图 15a 中 450 °C 的磨痕形貌显示薄膜已经磨穿。磨球和基底直接接触, 并发生摩擦, 在磨痕中产生大量犁沟。且由于高温下薄膜的软化, 磨痕边缘堆积了大量的磨屑。对磨屑进行拉曼检测, 磨屑中具有更高的石墨化程度, 且在 670、824、1000 cm⁻¹ 处发现了明显的 MoO₃ 特征峰^[27], 说明大量 MoS₂ 已经被氧化。其氧化的化学方程式如图 3 所示^[28]。



相同的特征峰也出现在 450 °C 未经磨损的原始薄膜中, 但磨痕中央并没有发现 MoO₃ 的存在。这说明在摩擦开始时, 薄膜中生成的 MoO₃ 硬质颗粒造成薄膜的磨粒磨损, 而在后续的摩擦过程中, 生成的 MoO₃ 被不断从摩擦界面抛出, 堆积在磨痕边缘。另外, 由于非晶碳热稳定性的局限, 在 450 °C 下无法产生有效的润滑^[29]。因此, 磨痕中央出现了较强的 Fe 氧化物的特征峰, 表明薄膜提供的润滑相已经被严重消耗。450 °C 时磨斑的拉曼光谱与磨痕边缘处堆积的磨屑非常相似, 即出现高度石墨化的非晶碳和 MoO₃, 这也与之前的结果相对应。

因此, 在未超过 MoS₂ 氧化极限时, 较高的温度有利于获得更低的摩擦系数。温度升高可以使非晶碳石墨化转变和 MoS₂ 重结晶更加剧烈, 从而为薄膜提供充足的润滑。但是当环境温度过高时, 薄膜在摩擦

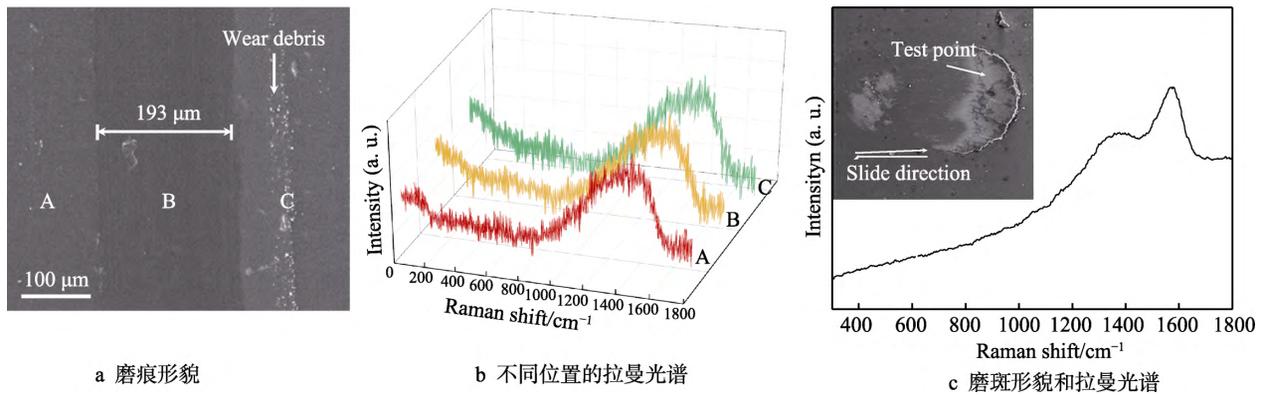


图 13 (MoS₂)₁₆C₈₄ 薄膜在 25 °C 的磨痕、磨斑形貌和不同区域的拉曼光谱

Fig.13 Wear track and wear scar morphology of (MoS₂)₁₆C₈₄ film and Raman spectra of different areas at 25 °C :a) SEM image of wear track; b) Raman spectra of different areas on wear track; c) morphology and Raman spectra of wear scar

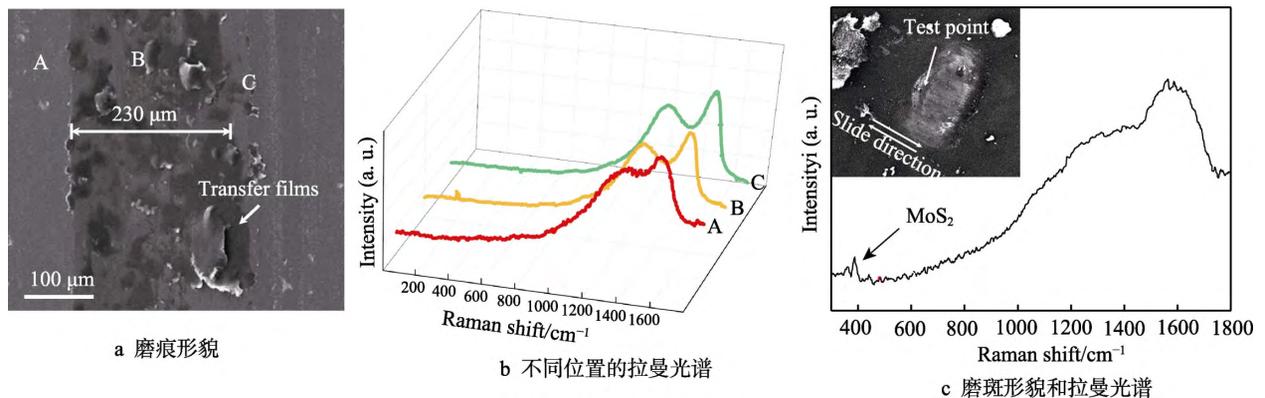


图 14 (MoS₂)₁₆C₈₄ 薄膜在 300 °C 的磨痕、磨斑形貌和不同区域的拉曼光谱

Fig.14 Wear track and wear scar morphology of (MoS₂)₁₆C₈₄ film and Raman spectra of different areas at 30 °C :a) SEM image of wear track; b) Raman spectra of different area on wear track; c) morphology and Raman spectra of wear scar

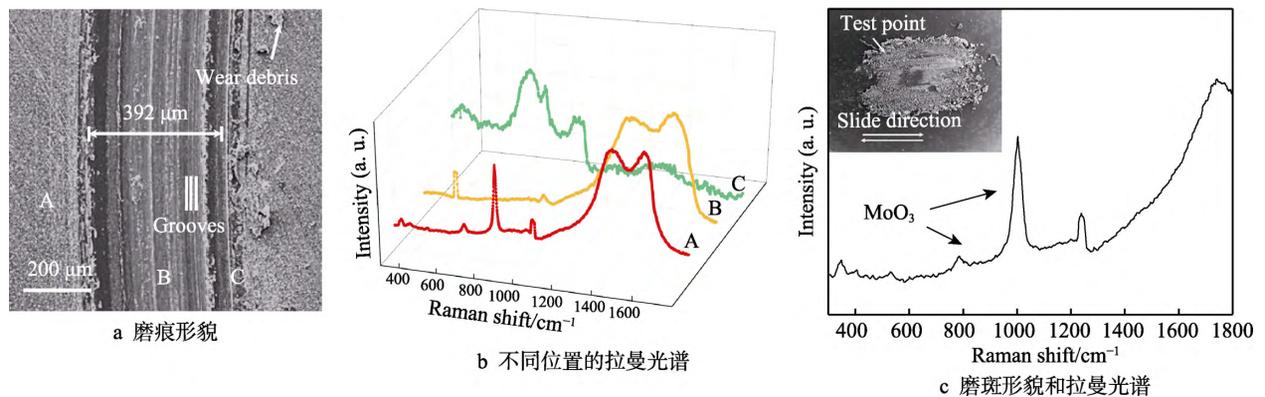


图 15 (MoS₂)₁₆C₈₄ 薄膜在 450 °C 的磨痕、磨斑形貌和不同区域的拉曼光谱

Fig.15 Wear track and wear scar morphology of (MoS₂)₁₆C₈₄ film and Raman spectra of different areas at 450 °C :a) SEM image of wear track; b) Raman spectra of different area on wear track; c) morphology and Raman spectra of wear scar

过程中会生成 MoO₃。MoO₃ 难以提供媲美 MoS₂ 的优异润滑性能,较高的硬度还会在摩擦过程中作为第三体造成薄膜的磨粒磨损。而且此温度下随着非晶碳润滑的失效,会导致薄膜磨损升高。

3 结论

本文对不同 C 含量的 MoS₂/C 复合薄膜在空气、

真空和 PAO 环境下的摩擦行为进行了研究,并分析了不同对磨副、温度对复合薄膜润滑性能的影响。得到以下结论:

- 1) 在真空环境的摩擦过程中, Al₂O₃ 与非晶碳膜之间的粘附较少,这导致了使用 Al₂O₃ 作为对磨副时, MoS₂/C 复合薄膜拥有较稳定的摩擦。
- 2) 在真空环境下,碳含量较低的薄膜展示出了较低的摩擦系数。无氢非晶碳膜表面存在较多不饱和

悬挂键,表面能较低,因此易与对磨副发生严重的粘附,从而造成薄膜磨损增加。而(MoS₂)₅₅C₄₅中碳含量相对较低,接触界面处较多的 MoS₂降低了非晶碳粘附的影响,为涂层提供了良好的润滑。当复合薄膜 MoS₂ 含量超过 50%时,薄膜中非晶碳的粘附性才会有明显降低,表现出更好的摩擦性能。

3) PAO 环境下复合薄膜的 Stribeck 曲线表明,PAO 主导了薄膜的摩擦行为。其中,MoS₂/C 薄膜在边界润滑区域的摩擦系数最低,MoS₂ 的润滑特性主要体现在此阶段。

4) 在不同温度环境下,较高的温度会促进摩擦过程中非晶碳的石墨化与 MoS₂ 重结晶,有利于降低摩擦系数。但是高温也会导致薄膜氧化,造成薄膜严重磨损。

参考文献:

- [1] BHUSHAN B, BHUSHAN B. Modern tribology handbook[M]. [s. l.]: CRC Press, 2001.
- [2] PRASAD S, ZABINSKI J. Lubricants: Super slippery solids[J]. Nature, 1997, 387(6635): 761-763.
- [3] SCHARF T W, PRASAD S V. Solid lubricants: A review[J]. Journal of materials science, 2013, 48(2): 511-531.
- [4] CHHOWALLA M, AMARATUNGA G A J. Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear[J]. Nature, 2000, 407(6801): 164.
- [5] KUBART T, POLCAR T, KOPECKÝ L, et al. Temperature dependence of tribological properties of MoS₂ and MoSe₂ coatings[J]. Surface & coatings technology, 2005, 193(1): 230-233.
- [6] ARSLAN E, TOTIK Y, BAYRAK O, et al. High temperature friction and wear behavior of MoS₂/Nb coating in ambient air[J]. Journal of coatings technology & research, 2010, 7(1): 131-137.
- [7] TEER D G. New solid lubricant coatings[J]. Wear, 2001, 251(1): 1068-1074.
- [8] SAVAN A, SIMMONDS M C, HUANG Y, et al. Effects of temperature on the chemistry and tribology of co-sputtered MoS_x-Ti composite thin films[J]. Thin solid films, 2005, 489(1): 137-144.
- [9] 欧文敏, 韦春贝, 代明江, 等. MoS₂-Zr 复合薄膜的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 101-107.
OU Wen-min, WEI Chun-bei, DAI Ming-jiang, et al. Tribological properties of MoS₂-Zr composite films[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 101-107.
- [10] 杨保平, 高斌基, 张斌, 等. MoS₂-Al 复合薄膜高温摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 140-147.
YANG Bao-ping, GAO Bin-ji, ZHANG Bin, et al. Tribological properties of MoS₂-Al composite films at high temperature[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 140-147.
- [11] LI H, ZHANG G, WANG L. Low humidity-sensitivity of MoS₂/Pb nanocomposite coatings[J]. Wear, 2016, 350-351: 1-9.
- [12] AOUADI S M, PAUDEL Y, SIMONSON W J, et al. Tribological investigation of adaptive MO₂N/MOS₂/Ag coatings with high sulfur content[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(10-11): 1304-1309.
- [13] SIMIĆ R, KALIN M, KALIN T, et al. Fatty acid adsorption on several DLC coatings studied by neutron reflectometry[J]. Tribology letters, 2014, 53(1): 199-206.
- [14] OKUBO H, TADOKORO C, SASAKI S. Tribological properties of a tetrahedral amorphous carbon(ta-C) film under boundary lubrication in the presence of organic friction modifiers and zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP)[J]. Wear, 2015, 332-333: 1293-1302.
- [15] BONDAREV A V, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P V, SIDORENKO D A, et al. A new insight into hard low friction MoCN-Ag coatings intended for applications in wide temperature range[J]. Materials & design, 2016, 93: 63-72.
- [16] SHTANSKY D V, BONDAREV A V, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P V, et al. Structure and tribological properties of MoCN-Ag coatings in the temperature range of 25-700 °C [J]. Applied surface science, 2013, 273: 408-414.
- [17] ERDEMIR A, RAMIREZ G, ERYILMAZ O L, et al. Carbon-based tribofilms from lubricating oils[J]. Nature, 2016, 536(7614): 67-71.
- [18] CAI S, GUO P, LIU J, et al. Friction and wear mechanism of MoS₂/C composite coatings under atmospheric environment[J]. Tribology letters, 2017, 65(3): 79.
- [19] 蔡胜, 郭鹏, 左潇, 等. 载荷对 MoS₂/C 复合薄膜摩擦学行为的影响[J]. 摩擦学学报, 2018(1): 51-58.
CAI Sheng, Guo Peng, ZUO Xiao, et al. Effect of load on tribological behavior of MoS₂/C composite films[J]. Tribology, 2018, 38(1): 51-58.
- [20] 蔡胜. MoS₂/C 复合薄膜的摩擦学行为研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2017.
CAI Sheng. Tribological behavior of MoS₂/C composite films[D]. Ningbo: Ningbo University, 2017.
- [21] GU L, KE P, ZOU Y, et al. Amorphous self-lubricant MoS₂-C sputtered coating with high hardness[J]. Applied surface science, 2015, 331: 66-71.
- [22] SCHWARTZ C J, BAHADUR S. Studies on the tribological behavior and transfer film-counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles[J]. Wear, 2000, 237(2): 261-273.
- [23] 李红轩, 徐洮, 郝俊英, 等. 摩擦偶件材料对非晶含氢碳薄膜摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(6): 483-487.
LI Hong-xuan, XU Tao, HAO Jun-ying, et al. Effect of matching materials on the tribological properties of amorphous hydrogenated carbon film[J]. Tribology, 2004, 24(6): 483-487.
- [24] TABOR D. History of tribology: D. Dowson[J]. Tribology international, 1979, 12(3): 146-146.
- [25] ALLAM I M. Solid lubricants for applications at elevated temperatures[J]. Journal of materials science, 1991, 26(15): 3977-3984.
- [26] 高斌基, 杨保平, 张晓晓, 等. 不同应用环境下 MoS₂ 基薄膜摩擦学性能研究进展[J]. 润滑与密封, 2018, 43(5): 115-119
GAO Bin-ji, YANG Bao-ping, ZHANG Xiao-xiao, et al. Advances in tribological properties of MoS₂-based films under different application environments[J]. Lubrication engineering, 2018, 43(5): 115-119
- [27] RAJABI H R, RAZMPOUR S. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy[M]. Amsterdam: Elsevier Science B. V, 1900.
- [28] MARTIN J M, DONNET C, LE M T, et al. Superlubricity of molybdenum disulphide[J]. Physical review B: Condensed matter, 1993, 48(14): 10583.
- [29] CHEN F, FENG Y, SHAO H, et al. Friction and wear behaviors of Ag/MoS₂/G composite in different atmospheres and at different temperatures[J]. Tribology letters, 2012, 47(1): 139-148.