

文章编号:1673-9981(2010)04-0530-04

WS₂-C 固体润滑薄膜的制备及其摩擦磨损性能*

宋玉波^{1,2}, 代明江², 余志明¹, 韦春贝², 侯惠君², 林松盛²

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083;

2. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院材料表面工程研究所), 广东 广州 510650)

摘要:为改善纯 WS₂ 薄膜在潮湿大气中的摩擦磨损性能,采用磁控溅射结合离子源的方法在 TC4 合金基体上沉积了 WS₂-C 复合薄膜,利用扫描电镜、能谱仪对复合薄膜的微观结构及成分组成进行了分析,并利用显微硬度仪和摩擦磨损试验机对复合薄膜的硬度及摩擦磨损性能进行了评估。结果表明:WS₂-C 复合薄膜的膜面较为平整,断面呈柱状晶方式生长、结构致密,C 的原子比约为 41%;WS₂-C 复合薄膜的显微硬度较纯 WS₂ 薄膜有所提高,随着法向载荷的加大,其摩擦系数有所降低,C 的加入可以提高 WS₂ 薄膜在大气环境中的耐磨寿命。

关键词:WS₂-C 复合薄膜; TC4 合金; 摩擦系数; 耐磨寿命

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A

据不完全统计^[1],全世界约有 1/3 的能源消耗于摩擦,约 80% 的机械零部件因磨损而失效,所以对摩擦及磨损的研究是一个具有重大社会效益的课题。润滑可降低摩擦系数、减少磨损,从而延长材料的使用寿命。低摩擦系数的固体润滑材料,不仅可以在常规条件下代替润滑油、润滑脂等产生减磨耐磨的效果,还可以在高温、真空等限制传统润滑剂使用的特殊工况环境中稳定工作。

近年来,WS₂ 固体润滑薄膜作为一种新型的优秀润滑材料引起了国内外学者的广泛关注^[2]。与 MoS₂ 类似,WS₂ 也具有层状的六方结构^[3],层与层之间较低的剪切强度赋予其优良的润滑性能,其在微电子机械加工、航空航天等领域中被广泛地应用^[4]。但是,在潮湿的大气环境中纯的 MoS₂ 及 WS₂ 容易吸潮而氧化,导致失效^[5],因此影响了此类材料的推广应用。

针对这一现象,国内外的研究人员通过共溅射 Ti, Ag 及 Au 等可以优先氧化的材料,来改善 MoS₂ 和 WS₂ 的耐磨性能,也有人进行掺 C 或掺 N 的研究^[6-7],但大多都是通过反应磁控溅射或射频溅射的

方法来获得硫化物薄膜^[2]。本文采用中频磁控溅射 WS₂、直流磁控溅射石墨的方法制备了 WS₂-C 复合薄膜,并在大气环境中对其服役性能进行了测试。

1 实验部分

采用多功能离子镀膜机制备 WS₂-C 复合薄膜,镀膜设备如图 1 所示。该设备由孪生中频磁控、直流磁控和离子源三大部分组成,其中孪生中频为 WS₂ 靶,两个直流磁控分别为高纯 Ti 靶(纯度为 99.99%)和石墨靶。薄膜的截面形貌表征所用样品的基体材料为单晶硅片,表面形貌、成分、显微硬度及摩擦磨损性能分析所用样品的基体为 TC4 合金,样品尺寸为直径 25 mm×7mm,表面粗糙度 Ra 约为 0.3 μm。镀膜前先用离子源产生的辉光放电对样品进行刻蚀清洗,真空度为 0.4 Pa,离子源电压为 570 V,偏压为 700 V,清洗时间为 10 min;然后在相同的工作真空条件下进行溅射沉积,沉积的 Ti 膜和 C 膜作为过渡层;最后沉积 WS₂-C 复合薄膜,具体工艺参数列于表 1。

收稿日期:2010-10-15

* 基金项目:广东省自然科学基金(07006996A)

作者简介:宋玉波(1985—),男,河南鹤壁人,硕士研究生。

用JSM-5910型扫描电子显微镜(SEM)观察WS₂-C复合薄膜的截面及表面形貌,用NORAN能量色散光谱仪分析复合薄膜的成分及含量;用MH-5D型显微硬度仪对薄膜的表面硬度进行测量,其中

载荷为0.245N,保载时间为15s;用MS-T3000型摩擦磨损试验仪测量薄膜的摩擦磨损性能,对磨件为直径4mm的GC15钢球。

表1 沉积WS₂-C复合薄膜的工艺参数

基底真空/Pa	工作气压/Pa	沉积温度/°C	WS ₂ 靶电流/A	石墨靶电流/A	负偏压/V	镀膜时间/min
3.8×10 ⁻³	0.85	60~70	1.2	2.0	50	180

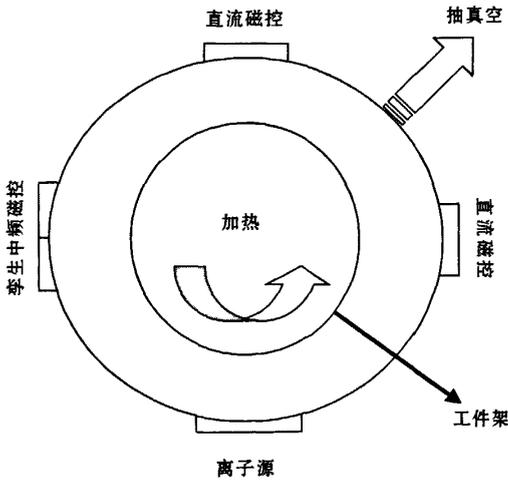


图1 镀膜机的示意图

2 结果与讨论

2.1 WS₂-C复合薄膜的结构及成分分析

图2所示为WS₂-C复合薄膜的表面和截面

SEM照片。从图2(a)可以看到,薄膜表面整体上比较细腻,但还是发现有大量形状不规则的凹坑,同时还分散有一些白色的球形颗粒。文献[8]中提到,由于MoS₂靶材是由粉末冶金方法制得的,因此在沉积MoS₂-Ti复合薄膜薄膜时MoS₂颗粒容易脱落,从而在膜面上形成粗大的颗粒,并且随着膜厚的增加,在膜表面上会生成更多的大颗粒,从而使膜表面变得更加不平整。本文所用的WS₂靶材为粉末冶金烧结而成,制备的WS₂-C复合薄膜厚度较厚约为3μm。由此可知,膜面上的大颗粒是从WS₂靶材上脱落而形成的。

观察复合薄膜的截面形貌(图2(b))发现,其呈致密的柱状晶结构,与文献[9]中介绍的MoS₂-Ti复合薄膜断面形貌相似,没有明显的孔隙和空洞。本实验所选用的过渡层为Ti/C过渡层,具体操作过程中两个靶材的转换形式为Ti靶功率逐渐降低的同时缓慢启动石墨靶,其中Ti过渡层可以有效提高WS₂薄膜与基底的结合力与耐磨性^[10],而C膜则是为了尽量较少实验过程中的操作误差,这样可以在石墨靶稳定工作时启动中频WS₂靶。

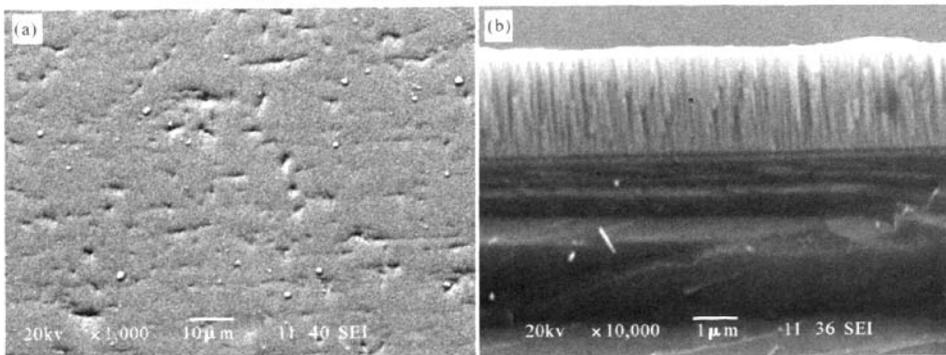


图2 WS₂-C复合薄膜的SEM照片
(a)表面;(b)横截面

从图2(b)中还可以看出,在复合薄膜与基底之间的过渡层有黑色和白色两层,其中白色的为Ti膜,沉积时间约为10 min,黑色的为C膜,沉积时间为30 min.

对WS₂-C复合薄膜进行能谱分析发现,C元素的原子百分比约为41%,S和W的原子比高达2.02,远高于本设备在相同工作气压及沉积温度条件下所得纯WS₂薄膜的S/W比(约1.52),具体原因目前还不太清楚,有待进一步研究.

2.2 WS₂-C复合薄膜的显微硬度及摩擦磨损性能

与纯WS₂薄膜相比,WS₂-C复合薄膜的硬度有所提高,在0.245N载荷,保载15 s的条件下测得复合薄膜的显微硬度约为357 HV,比纯WS₂薄膜提高了80 HV左右.

在大气环境中(相对湿度约为50%,温度23℃),测试了WS₂-C复合薄膜与GC15钢球对磨时的摩擦系数,对磨形式为球盘式摩擦磨损,选取的载荷分别为1.96N,4.9N,9.8N和14.7N,试样的转动速度为120 r/min,测试时间为10 min.图3为复合薄膜的摩擦系数与载荷的关系曲线,可以发现,当载荷为1.96N时,薄膜的摩擦系数较高,约为0.16,随着载荷的增加,复合薄膜的摩擦系数逐渐降低,载荷为14.7N时,薄膜的摩擦系数降到0.1以下.

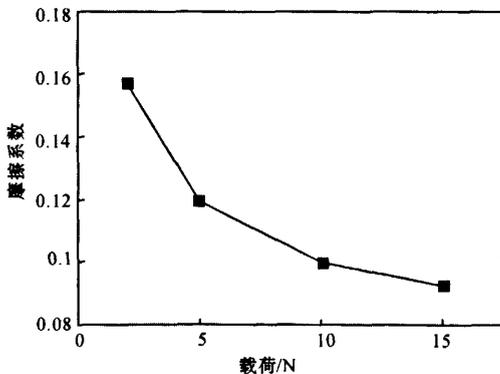


图3 不同载荷对WS₂-C复合薄膜摩擦系数的影响

根据赫兹接触理论模型^[11],薄膜的摩擦系数公式:

$$\mu = \frac{S}{\sqrt[3]{W}} \left(\frac{3R}{4E} \right)^{2/3} + \alpha \quad (1)$$

式(1)中:S和 α 为与材料相关的系数,W为法向载荷,R为对磨钢球半径,E为摩擦副的等效弹性模

量.由式(1)可知,薄膜的摩擦系数主要与施加的载荷有关,随着载荷的增大,薄膜的摩擦系数有所降低,这与本实验的结果相符.

由于WS₂-C复合薄膜的摩擦系数较低,仅通过10 min的摩擦磨损试验很难评价其耐磨性能,本实验通过延长测试时间并加大转速,使复合薄膜在较为苛刻的条件下磨破(当薄膜被磨破时,摩擦系数会产生突变,并伴有刺耳的响声),从而计算出WS₂-C复合薄膜的耐磨寿命.图4为复合薄膜在9.8N的载荷、转速为240 r/min的条件下,其摩擦系数随时间的变化曲线.从图4可见,起始10 min内薄膜的摩擦系数基本维持在0.1以下,随着磨损时间的延长,薄膜的摩擦系数缓慢上升,在116 min时,薄膜的摩擦系数突然上升至0.35左右,肉眼可以观察到样品表面露出了亮白色的基体,表明复合薄膜此时已被磨破,经过计算可以得出其耐磨寿命约为1748 m.在相同条件下与制得的纯WS₂薄膜相比,复合薄膜的耐磨寿命提高了5倍以上.在试验的过程中,复合薄膜的摩擦系数出现了上升的趋势,这是因为随着时间的延长,对磨件GC15钢球的接触尖端产生了磨损,使球-盘摩擦副之间的实际接触面积增大,进而导致了法向载荷变小,由式(1)可以得出薄膜的摩擦系数会有所升高.

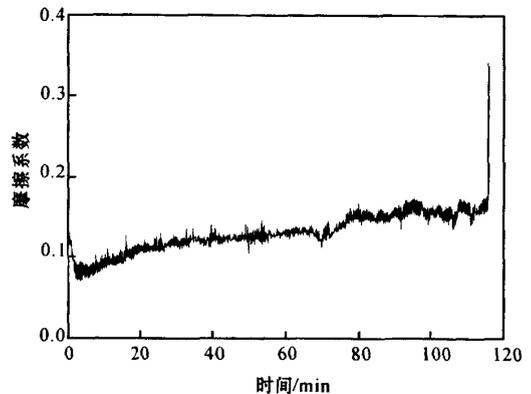


图4 WS₂-C复合薄膜的摩擦系数曲线

3 结论

(1)通过磁控溅射的方法制备了碳原子百分比约为41%的WS₂-C复合薄膜,膜层结构致密,呈柱

状晶方式生长,薄膜的显微硬度约为 357 HV.

(2)法向载荷对复合薄膜的摩擦系数影响显著,加大载荷会使 WS₂-C 复合薄膜的摩擦系数降低,WS₂-C 复合薄膜的耐磨性能较好.

参考文献:

- [1] 王海斗,徐滨士,刘家俊.微纳米硫系固体润滑[M].北京:科学出版社,2009.
- [2] 巴德纯,杜广煜,王晓光.硫化钨薄膜制备方法的研究[J].真空科学与技术学报,2009,29(1):73-77.
- [3] SCHARF T W, PRASAD S V, DUGGER M T, et al. Growth, structure and tribological behaviour of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 4731-4743.
- [4] RENEVIER N M, HAMPHIRE J, FOX V C, et al. Advantages of using self-lubricating, hard wear-resistant MoS₂-based coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 142-144: 67-77.
- [5] 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.

- [6] SCHARF T W, RAJENDRAN A, BANERJEE R, et al. Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulphide (Ti-WS₂) nanocomposite thin films[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 5666-5675.
- [7] NOSSA A, CAVALEIRO A. The influence of the addition of C and N on the wear behaviour of W-S-C/N coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 142-144: 984-991.
- [8] 李永良, KIN S. 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.
- [9] 周晖,桑瑞鹏,温庆平,等.非平衡磁控溅射沉积 MoS₂-Ti 复合薄膜的结构与真空摩擦磨损性能研究[J].摩擦学学报,2009,29(4):374-378.
- [10] 杜广煜,巴德纯,王晓光. Ti/Ni 过渡层对 WS₂ 薄膜的摩擦学性能影响[J].摩擦学学报,2009,29(2): 146-151.
- [11] 刘勇,罗崇泰,叶铸玉,等. MoS₂/石墨溅射涂层在真空中不同载荷下的摩擦磨损行为研究[J].润滑与密封,2007,32(11): 131-132.

Preparation and tribological properties of WS₂-C solid lubrication films

SONG Yu-bo^{1,2}, DAI Ming-jiang², YU Zhi-ming¹, WEI Chun-bei², HOU Hui-jun², LIN Song-sheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Institute of Surface Engineering, Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: WS₂-C composite films were deposited by magnetron sputtering coupled with ion source on TC4 substrates to improve the tribological properties of pure WS₂ films. The surface morphology, micro-structure and composition were analyzed using SEM and EDX, and the tribological properties of the composite films were evaluated by using ball-on-disk friction and wear tester. The results show that the surface of the composite films is smooth; the films with carbon content about 41% by atom ratio grow as the style of columnar shape; the wear life of the composite films is much longer than the pure WS₂ films, and the friction of the composite films becomes lower when the load increases.

Key words: WS₂-C composite films; TC4 alloy; friction coefficient; wear life