

表面摩擦磨损与润滑

# MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的结构和摩擦学性能

赵晓宇<sup>1,2</sup>, 张广安<sup>1,4</sup>, 王立平<sup>3</sup>, 薛群基<sup>1</sup>

(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, 兰州 730000;  
2.中国科学院大学 北京 100049; 3.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;  
4. 四川理工学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

**摘要:** **目的** 设计 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜, 改善真空和大气环境下的摩擦学性能。**方法** 采用磁控溅射技术沉积 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜, 通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、纳米压痕仪、真空和大气摩擦磨损实验, 分别评价 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的表面形貌、微观结构、力学性能、真空和大气环境下的摩擦学性能, 并通过光学显微镜、能谱仪 (EDS)、Raman 光谱仪对磨痕及磨斑进行分析。**结果** 随着 MoS<sub>2</sub> 层厚度的增加, MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的表面颗粒逐渐细化, 变得更加光滑。同时, 微观结构由金属相主导转变为由 MoS<sub>2</sub> 相主导, 弹性模量逐渐降低, 硬度则先升高后降低。在真空环境下, MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的摩擦系数低至 0.01, 磨损率低至  $2.2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 大气环境下摩擦系数低至 0.07 左右, 磨损率低至  $2.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** 在真空摩擦磨损实验中, MoS<sub>2</sub> 层厚度过薄时, MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的磨损机制为粘着磨损, MoS<sub>2</sub> 层厚度增加有助于形成稳定的转移膜, 使得摩擦磨损大幅降低。在大气摩擦磨损实验中, Ti 保护 MoS<sub>2</sub> 的结构免于 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 的破坏, 使体系具有低而稳定的摩擦磨损。

**关键词:** MoS<sub>2</sub>; 多层薄膜; 真空; 潮湿; 摩擦; 磨损

**中图分类号:** O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0097-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.013

## Structure and Tribological Properties of MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti Multilayer Films

ZHAO Xiao-yu<sup>1,2</sup>, ZHANG Guang-an<sup>1,4</sup>, WANG Li-ping<sup>3</sup>, XUE Qun-ji<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 4.Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to design MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti multilayer films and improve tribological properties in vacuum and air. MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti multilayer films were deposited by magnetron sputtering technology. The surface morphology, microstructure, mechanical properties, vacuum and atmospheric tribological properties of the MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti multilayer films were evaluated by scan-

收稿日期: 2018-05-07; 修订日期: 2018-06-09

**Received:** 2018-05-07; **Revised:** 2018-06-09

**基金项目:** 国家自然科学基金(21373249, 51322508); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2015CL10)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (21373249 and 51322508), Open Fund of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province (2015CL10).

**作者简介:** 赵晓宇 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为润滑材料。

**Biography:** ZHAO Xiao-yu(1989—), Male, Doctor, Research focus: lubricating material.

**通讯作者:** 张广安 (1982—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面工程。邮箱: gazhang@licp.cas.cn

**Corresponding author:** ZHANG Guang-an (1982—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: gazhang@licp.cas.cn

ning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), nanoindenter, vacuum and atmospheric tribological tests, respectively. Optical microscope, energy dispersive spectrometer (EDS), and Raman spectrometer were used to analyze wear tracks and scars. As the thickness of  $\text{MoS}_2$  layer increased, the surface of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  multilayer film gradually refined and became much smoother. Meanwhile, the microstructure changed from the metal phase to the  $\text{MoS}_2$  phase-dominated structure. The elastic modulus of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  multilayer films decreased gradually with the increase in  $\text{MoS}_2$  layer, while the hardness increased first and then decreased. In vacuum, the friction coefficient of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  multilayer film was as low as 0.01, and the wear rate was as low as  $2.2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ . In air, the friction coefficient was as low as 0.07, and the wear rate was as low as  $2.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ . In vacuum, when the thickness of  $\text{MoS}_2$  layer was too thin, the wear mechanism of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  multilayer film was adhesive wear. The increase in the thickness of  $\text{MoS}_2$  layer contributed to forming a stable transfer film, leading to significantly reduced friction and wear. In air environment, Ti protected the structure of  $\text{MoS}_2$  from the attack of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ , resulting in low and stable friction and wear.

**KEY WORDS:**  $\text{MoS}_2$ ; multilayer films; vacuum; humidity; friction; wear

自从 Space X 公司成功回收火箭以来, 航天器的二次利用逐渐进入公众的视野。基于国家战略发展的需要, 中国航天一院发布了《2017—2045 年航天运输系统发展路线图》, 其中提出到 2040 年左右, 我国要实现空间运输系统的多次星际往返。航天器在地面和太空两种截然不同环境下的服役对润滑材料提出了严重的挑战。在众多固体润滑材料中, 二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 具有优异的真空润滑性能, 广泛应用于航空航天领域<sup>[1-2]</sup>。 $\text{MoS}_2$  的摩擦学性能对环境十分敏感, 在潮湿环境下其摩擦系数和磨损率会大大上升, 这极大地限制了它在大气环境中的应用<sup>[3-4]</sup>。然而, 航空航天装备的组装、测试和储存不可避免地会使  $\text{MoS}_2$  暴露于水蒸气的作用下, 这将会为航天器的功能和可靠性埋下隐患<sup>[5]</sup>。为了保证航天器能够在大气和真空两种环境下可靠服役, 必须改善  $\text{MoS}_2$  在潮湿环境中的摩擦学性能。

大量研究表明, 通过设计多层结构 ( $\text{MoS}_2/\text{DLC}$ <sup>[6-7]</sup>、 $\text{MoS}_2/\text{Pb}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{MoS}_2/\text{Ti}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{MoS}_2/\text{Au}$ <sup>[10]</sup>、 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ <sup>[11]</sup>、 $\text{MoS}_2/\text{Cr}_3\text{Si}_2$ <sup>[12]</sup>) 可以有效提高  $\text{MoS}_2$  基薄膜在潮湿环境下的摩擦学性能。Yang 等<sup>[9]</sup>发现沉积有  $\text{MoS}_2/\text{Ti}$  多层薄膜的钻头在大气环境下比纯  $\text{MoS}_2$  薄膜的耐磨性更好, 对环境湿度更加不敏感, 这主要归因于 Ti 可以使薄膜结构更加致密, 阻止  $\text{O}_2$  在薄膜中渗透和优先与  $\text{O}_2$  反应。Chien 等<sup>[10]</sup>认为  $\text{MoS}_2/\text{Au}$  多层薄膜在空气下具有更长的寿命, 是因为 Au 可以有效阻止  $\text{O}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{MoS}_2$  反应。Li 等<sup>[13]</sup>研究了  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜在真空下的摩擦学性质, 并将其优良的抗磨损性能归因于改善的弹性模量和硬度。Zhao 等<sup>[14]</sup>测试了  $\text{MoS}_2$ - $\text{Pb-Ti}$  复合薄膜的摩擦学性能, 研究发现, 其在真空和大气环境下均远远优于  $\text{MoS}_2$  薄膜。目前对  $\text{MoS}_2$  与  $\text{Pb-Ti}$  组合的研究很少, 虽然有研究表明它们的组合具有巨大的潜力, 但是上述研究都没有涉及到  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜在大气环境下的摩擦学性能, 所以有必要对其进行系统的评价。

文中通过磁控溅射技术在 304 不锈钢表面制备

了  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜, 期望实现  $\text{MoS}_2$  薄膜在真空和大气环境下同时服役的目标。主要考察了不同  $\text{MoS}_2$  层厚度对多层薄膜形貌、结构、力学性质和摩擦学性能的影响, 探讨了多层薄膜良好摩擦学性能的原因。

## 1 实验

### 1.1 $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$ 薄膜的制备

采用 Teer UDP650 磁控溅射系统制备  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜, 该系统配备有四个磁控溅射靶, 如图 1 所示。沉积过程共使用两个  $\text{MoS}_2$  靶 (安装在相对的靶位)、一个  $\text{Pb-Ti}$  合金靶和一个 Ti 靶 (安装在相对的靶位)。当薄膜中  $\text{Pb}:\text{Ti}$  的原子比约为 2:1 时,  $\text{MoS}_2$  基薄膜在真空和大气环境下均具有优良的摩擦学性能<sup>[14]</sup>, 所以选用  $\text{Pb}:\text{Ti}$  原子比为 1:1 的合金靶 (经 EDS 分析, 此时制备的薄膜中  $\text{Pb}:\text{Ti}$  的原

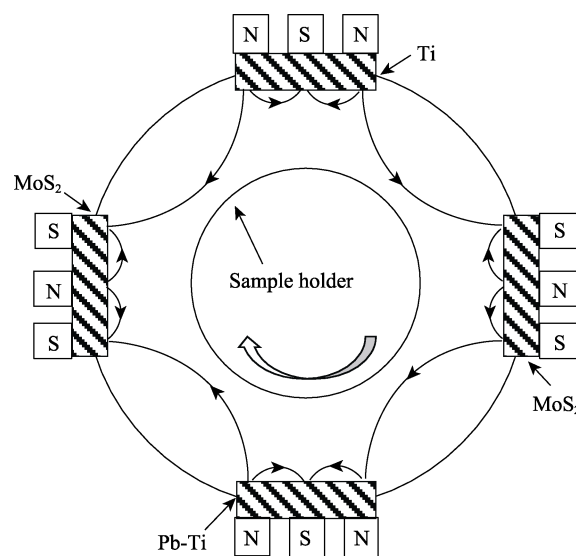


图 1 磁控溅射系统

Fig.1 Schematic diagram of the magnetron sputtering system

子比约为 2 : 1)。为了除去表面污染物,在沉积多层薄膜前将基底 304 不锈钢依次放入丙酮、无水乙醇中超声清洗 15 min。沉积系统的本底真空为  $1.3\times 10^{-3}$  Pa,工作气体为 Ar,工作压强为 0.02 Pa。为了增强膜基结合力,预先沉积约 200 nm 厚的 Ti 中间层。多层薄膜的沉积方法采用文献[15]中描述的旋转模式,通过样品架在各个溅射靶之间的旋转来实现多层薄膜的构筑,转速为 1 r/min,总沉积时间为 2 h。Pb-Ti 层厚度的选择参考文献[13],同时随着 MoS<sub>2</sub> 靶电流的增加,MoS<sub>2</sub> 层的厚度增加,具体的 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的沉积电流见表 1。

表 1 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的沉积参数  
Tab.1 Deposition parameters of MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti multilayer films

Sample	MoS <sub>2</sub> target current/A	Pb-Ti target current/A
M1	0.2	0.6
M2	0.4	0.6
M3	0.6	0.6
M4	0.8	0.6
M5	1.0	0.6

1.2 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的表征与测试

分别采用场发射扫描电镜 (FESEM, Hitachi SU8020)、高分辨透射电镜 (HRTEM, FEI TecnaiF300) 观察了多层薄膜的表面形貌、断面形貌。采用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical EMPYREAN) 表征了多层薄膜的晶体结构。采用纳米压痕仪 (Anton Paar

TT-NHT2) 测量了多层薄膜的硬度和弹性模量。采用 Anton Parr HVTRB 摩擦实验机评价了多层薄膜的真空摩擦学性能,测试压强为  $3\times 10^{-3}$  Pa。采用 CSM Tribo-S-D-0000 摩擦实验机评价了多层薄膜的大气摩擦学性能,环境温度为 25 ℃,相对湿度为 50%。两种环境下的摩擦实验参数为:往复式,载荷为 2 N,频率为 5 Hz,振幅为 5 mm,路径为 10 000 转,直径 4 mm 的 GCr15 小球对偶。摩擦实验结束后,用接触式二维轮廓仪 (KLA-Tencor, D100) 在磨痕的三个不同位置处测量磨痕的截面面积,根据以下公式计算磨损率:  $W=V/(F\times S)$ ,其中  $V$  为磨损体积,  $F$  为载荷,  $S$  为磨痕长度。另外,用光学显微镜分析了磨痕的形貌,用光学显微镜、能谱仪 (EDS, Oxford Inca Energy 250) 和 Raman 光谱 (Jobin Yvon LabRAM HR Evolution) 分析了磨斑的形貌和成分。

2 结果及讨论

2.1 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的结构分析

图 2 为 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的表面形貌图。由图 2 可见,MoS<sub>2</sub> 靶电流为 0.2 A 时制备的 M1 样品由尺寸不一的大颗粒组成,表面十分粗糙。随着 MoS<sub>2</sub> 靶电流升高,MoS<sub>2</sub> 层厚度增加,多层薄膜的表面颗粒逐渐细化,变得更加致密,更加光滑。图 3 为 M4 的 TEM 断面形貌图,其中浅色区域为 MoS<sub>2</sub> 层,深色区域为 Pb-Ti 层,并且成功构筑了良好的多层结构。

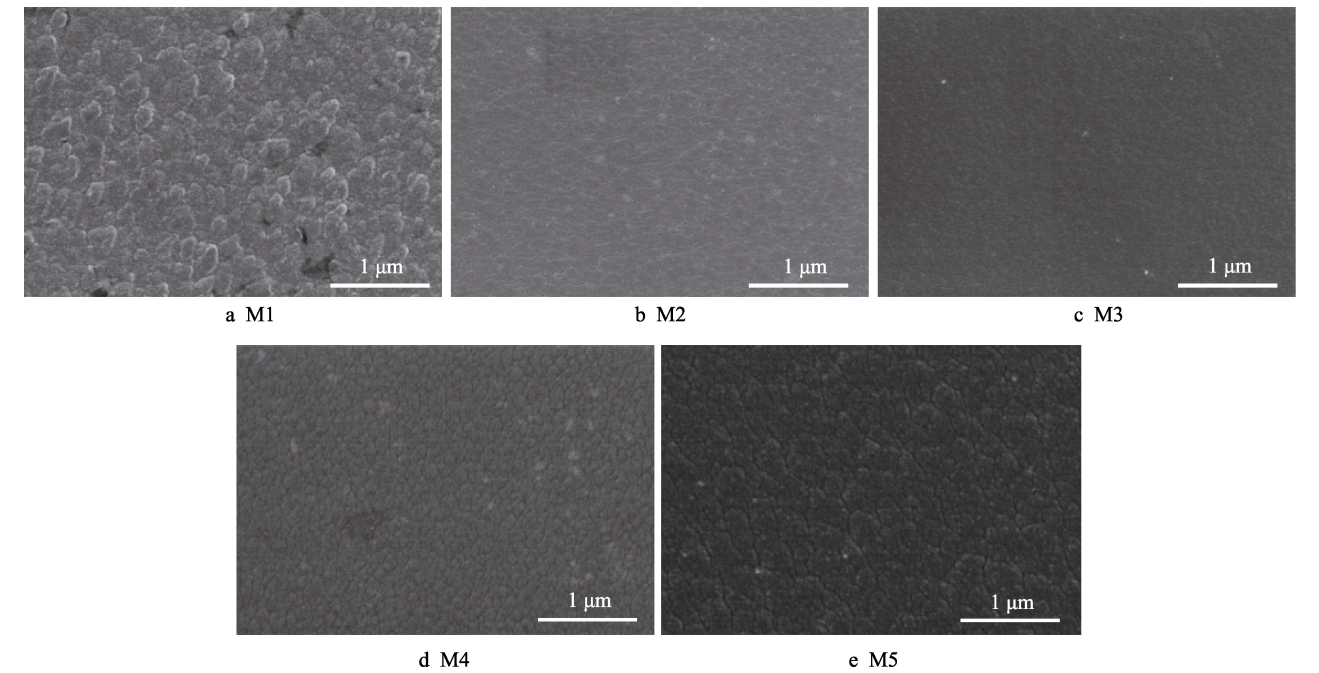


图 2 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的表面形貌  
Fig.2 Surface morphologies of MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti multilayer films



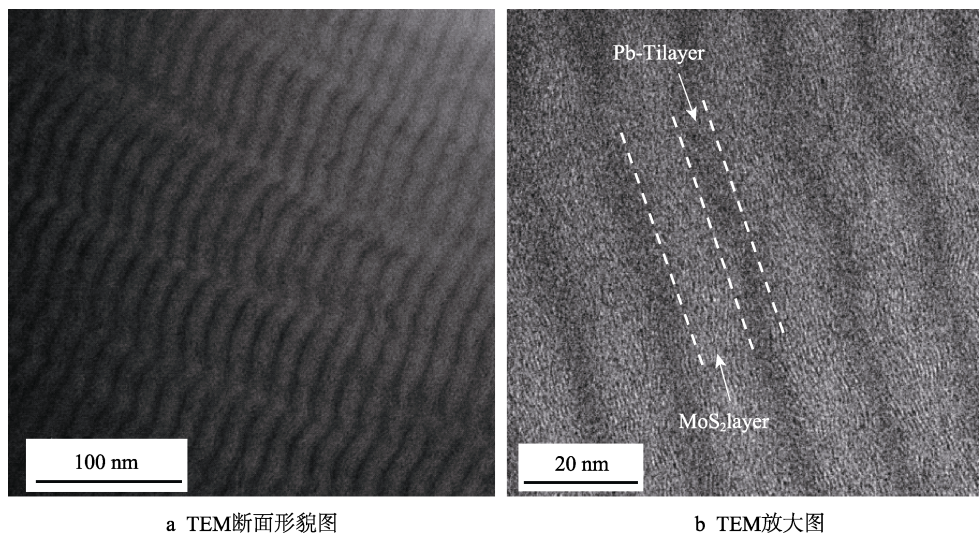
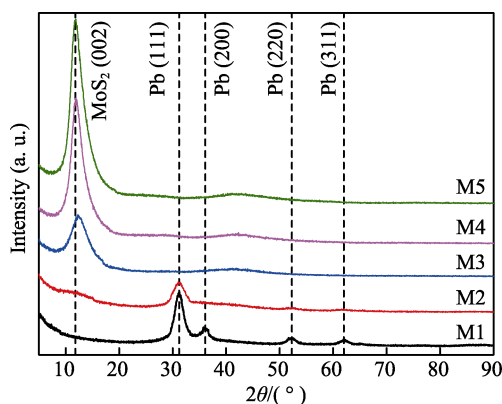


图3 M4的断面TEM形貌图

Fig.3 Cross-sectional TEM micrographs of M4: a) cross-sectional TEM micrograph; b) magnified TEM micrograph

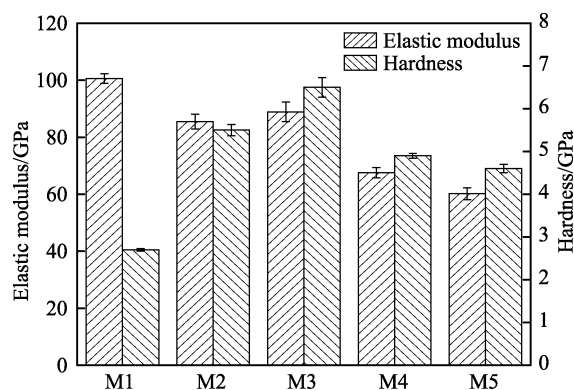
图4为 $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$ 多层薄膜的XRD谱图。在M1的谱图中,于 $31.2^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $52.3^\circ$ 和 $62.0^\circ$ 处出现四个衍射峰,它们分别属于 $\text{Pb}(111)$ 、 $(200)$ 、 $(220)$ 和 $(311)$ 晶面<sup>[13]</sup>。其中 $\text{Pb}(111)$ 晶面的衍射峰峰强最大,说明 $\text{Pb}$ 在生长过程中存在择优取向,这也导致M1表面颗粒尺寸不一,粗糙度较大(见图2a)。此外,没有观察到 $\text{Ti}$ 和 $\text{MoS}_2$ 的XRD信号,说明 $\text{Ti}$ 和 $\text{MoS}_2$ 没有形成晶体或是含量过低导致。在M2的谱图中仅能观察到来自 $\text{Pb}(111)$ 晶面的衍射峰。在M3的谱图中, $\text{Pb}$ 的衍射峰消失,同时在 $11.8^\circ$ 附近出现来自 $\text{MoS}_2(002)$ 晶面的衍射峰<sup>[7]</sup>,这说明 $\text{Pb}$ 从结晶态变为非晶态,而 $\text{MoS}_2$ 由非晶态变为结晶态。随着 $\text{MoS}_2$ 层厚度的进一步增加,来自 $(002)$ 晶面的衍射峰峰强增加,半高宽变窄。这说明随着单位时间内沉积量的增大, $\text{MoS}_2$ 层内的晶粒生长更充分,尺寸更大。综上, $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$ 多层薄膜的微观结构随着 $\text{MoS}_2$ 层厚度的增加从金属相主导逐渐转变为由 $\text{MoS}_2$ 相主导。

图4  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$ 多层薄膜的XRD谱图Fig.4 XRD spectra of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  multilayer films

## 2.2 $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$ 多层薄膜的力学性能分析

$\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜的硬度和弹性模量如图5

所示。可以看出,M1的硬度最低,仅有2.8 GPa。随着 $\text{MoS}_2$ 层厚度的增加,多层薄膜的硬度逐渐增大,在M3时硬度达到最大值,约为6.5 GPa。然而 $\text{MoS}_2$ 层厚度的进一步增加反而导致薄膜的硬度降低,在M5时硬度降低到约4.6 GPa。在弹性模量方面,M1的量值最高,约为100 GPa。随着 $\text{MoS}_2$ 层厚度的增加,多层薄膜的弹性模量逐渐降低,在M5时弹性模量下降到约60 GPa。当 $\text{MoS}_2$ 层厚度较小的时候,如M1, $\text{MoS}_2$ 和 $\text{Pb-Ti}$ 容易发生层间扩散,使得界面模糊,多层薄膜硬度较低<sup>[16]</sup>。随着 $\text{MoS}_2$ 层厚度的增加,层间界面的存在可以阻碍变形过程中位错的运动,带来多层薄膜硬度上的提高<sup>[17]</sup>。当 $\text{MoS}_2$ 层厚度较大时,位错可以在 $\text{MoS}_2$ 层内滑动<sup>[18]</sup>,位错运动的阻力变小,导致多层薄膜硬度下降。由于 $\text{Pb}$ 和 $\text{Ti}$ 的弹性模量大于 $\text{MoS}_2$ 的弹性模量,所以随着 $\text{MoS}_2$ 层占比的增加,多层薄膜的弹性模量不断下降。

图5  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$ 多层薄膜的力学性能Fig.5 Mechanical properties of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  multilayer films

## 2.3 $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$ 多层薄膜的摩擦学性能分析

图6a为真空摩擦磨损实验 $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$ 多层薄膜的摩擦系数曲线。对于 $\text{MoS}_2$ 层较薄的M1和M2,它

们的摩擦系数曲线分别在经历了 100 和 180 转的磨损后迅速升高,这意味着薄膜已经失效。相较之下, M3 在短暂的跑合后进入稳定阶段,其摩擦系数仅有 0.01,同时磨损寿命大幅增加。M4 和 M5 在经历了较短的第一个稳定阶段后摩擦系数逐渐上升,并先后进入第二个稳定阶段,其稳态摩擦系数分别为 0.035 和 0.06。摩擦系数的大小与接触面积有关,在其他条件相同的情况下,弹性模量越大,接触面积越小,摩擦系数越小<sup>[14]</sup>。根据图 6a 的结果, M3、M4、M5 的弹性模量依次降低,所以它们的摩擦系数依次升高。另外, M3、M4 和 M5 的磨痕二维轮廓图显示其粗糙度依次升高,而摩擦系数曲线的 S 形变化通常即是由摩擦过程中表面粗糙化和磨粒的犁削作用导致的<sup>[19]</sup>。图 6b 为真空摩擦磨损实验 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的磨损率。可以看出, M1 和 M2 在摩擦过程中已经磨穿, M4 在三种未磨穿的多层薄膜中磨损率最小,为  $2.2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。由于多层薄膜主要由 MoS<sub>2</sub>、Pb、Ti 三种成分构成,其中 MoS<sub>2</sub> 和 Pb 属于常用的真空润滑材料,所以 M1 和 M2 的过早失效可能是因为 Ti 和对偶发生了金属间的粘着。

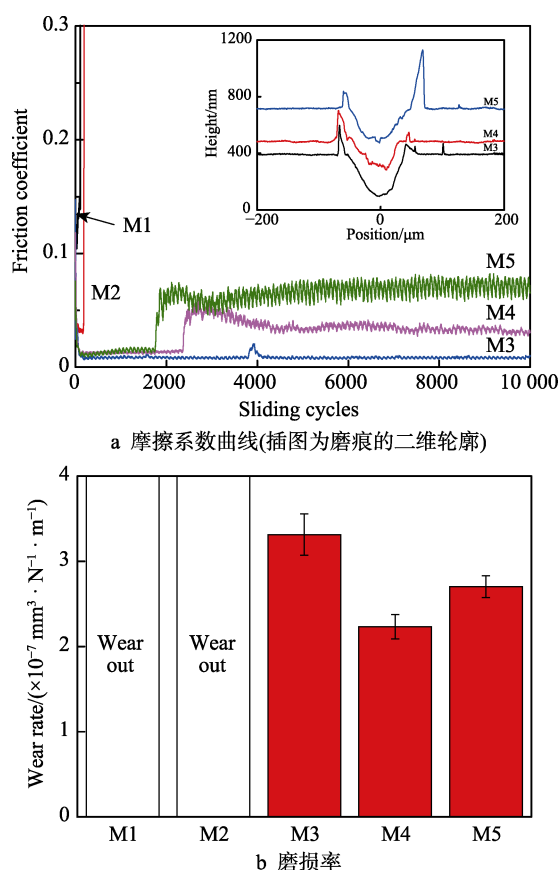


图 6 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的真空摩擦学性质  
Fig.6 Tribological properties of MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti multilayer films in vacuum: a) friction coefficient curves (the inset shows the two-dimensional profiles of wear tracks); b) wear rates

图 7a 为大气摩擦磨损实验 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的摩擦系数曲线。M1 在发生 5 转的磨损后便失效,

寿命极短。M2 的摩擦系数不稳定,在实验过程中不断升高。这是因为在摩擦过程中发生氧化,带来磨粒磨损,磨痕粗糙度变大的结果。相较之下, M3 的摩擦系数是最稳定的,在 1 000 转后基本维持在 0.07 左右。M4 和 M5 的摩擦系数稳定性较差,但整体呈下降趋势。图 7b 为真空摩擦磨损实验 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的磨损率。在几种多层薄膜中, M2 的磨损率最低,仅有  $2.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ,而 M3、M4 和 M5 的磨损率在真空下的 2~3 倍之间。

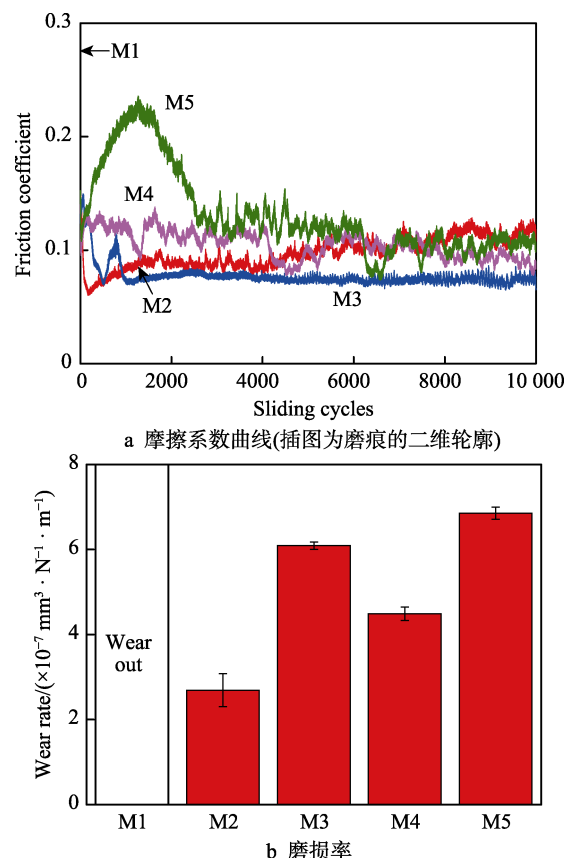


图 7 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的大气摩擦学性质  
Fig.7 Tribological properties of MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti multilayer films in air: a) friction coefficient curves; b) wear rates

为了研究多层薄膜在真空和大气下的磨损机制,对其磨痕和磨斑进行了观察。图 8 为真空摩擦磨损实验后 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的磨痕和磨斑图。由图 8 可见, M1 的磨痕表面磨损严重,薄膜大面积剥落,基底部分裸露,对应的磨斑中心粘附有大块多层薄膜,磨屑散落在四周。M1 的磨痕磨斑形貌说明其磨损机制以粘着磨损为主。M2 的磨痕表面粗糙,内部有很多凹坑,这是由于粘着效应使得磨屑从内部脱出所致,对应的磨斑中心有转移膜形成,但磨损严重,其磨损机制主要是粘着磨损。M3 的磨痕十分光滑,两侧也没有疏松的磨屑堆积,对应的磨斑中心的转移膜结构致密,形态良好,这说明多层薄膜的磨损机制发生了改变,使得摩擦磨损大幅降低。M4 和 M5 的磨痕磨斑形貌与 M3 的大致相似。以上结果说明合理



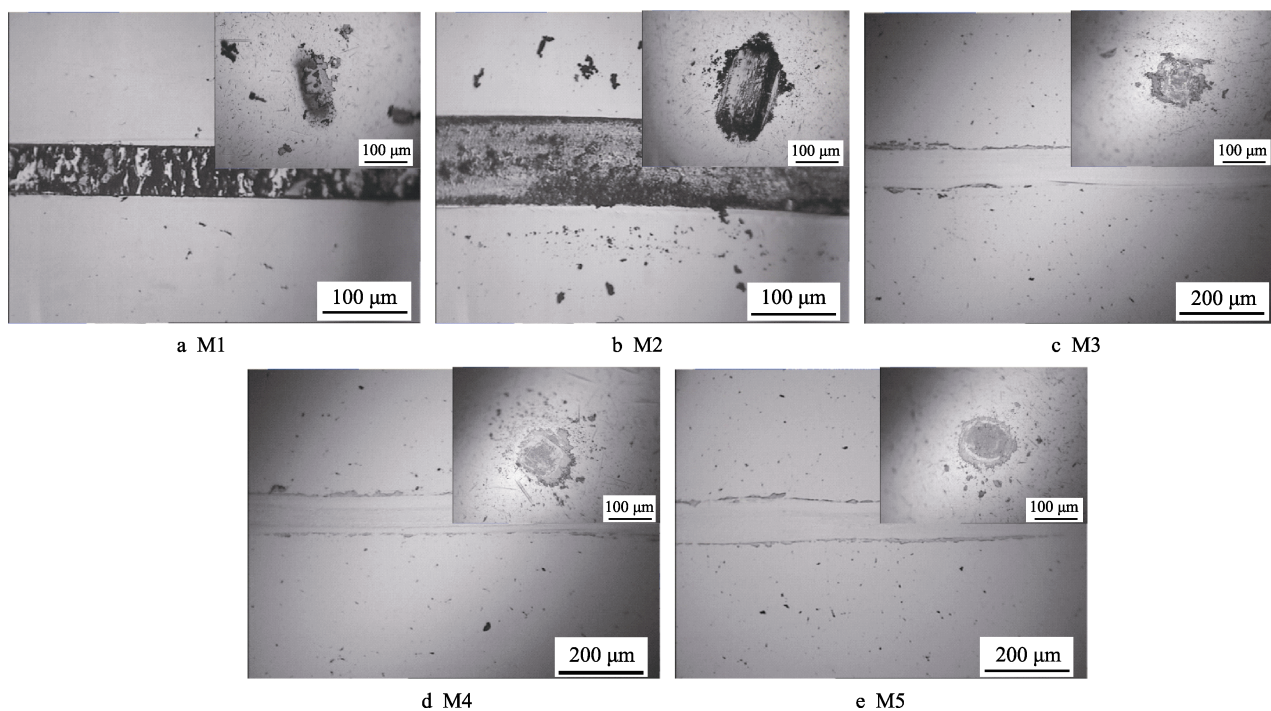


图8 真空摩擦磨损实验后  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜的磨痕和磨斑  
Fig.8 Wear tracks and scars of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  multilayer films after vacuum tests

的  $\text{MoS}_2$  层厚度可以改变  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜与对偶间的摩擦磨损机制。

图9为大气摩擦磨损实验后  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜的磨痕和磨斑图。大气下 M1 的磨痕与真空中 M2 的磨痕相似,内部粗糙,有许多粘着效应产生的凹坑,这是因为在空气中多层薄膜和对偶表面吸附了  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ ,粘着效应减弱所致。M1 的磨斑上粘着有残留

的多层薄膜,可以看到其在摩擦作用下发生破裂。M2 的磨痕宽度最窄,两侧堆积的磨屑最少,磨痕内有少量犁沟,说明摩擦过程中形成了硬质颗粒,导致发生磨粒磨损,摩擦系数不断波动。M2 的磨斑中心区上有致密的转移膜形成,这有助于降低薄膜的摩擦磨损。M3 的磨痕较宽,内部光滑,两侧堆积的磨屑较多,这意味着磨屑能及时从摩擦路径转移,所以它

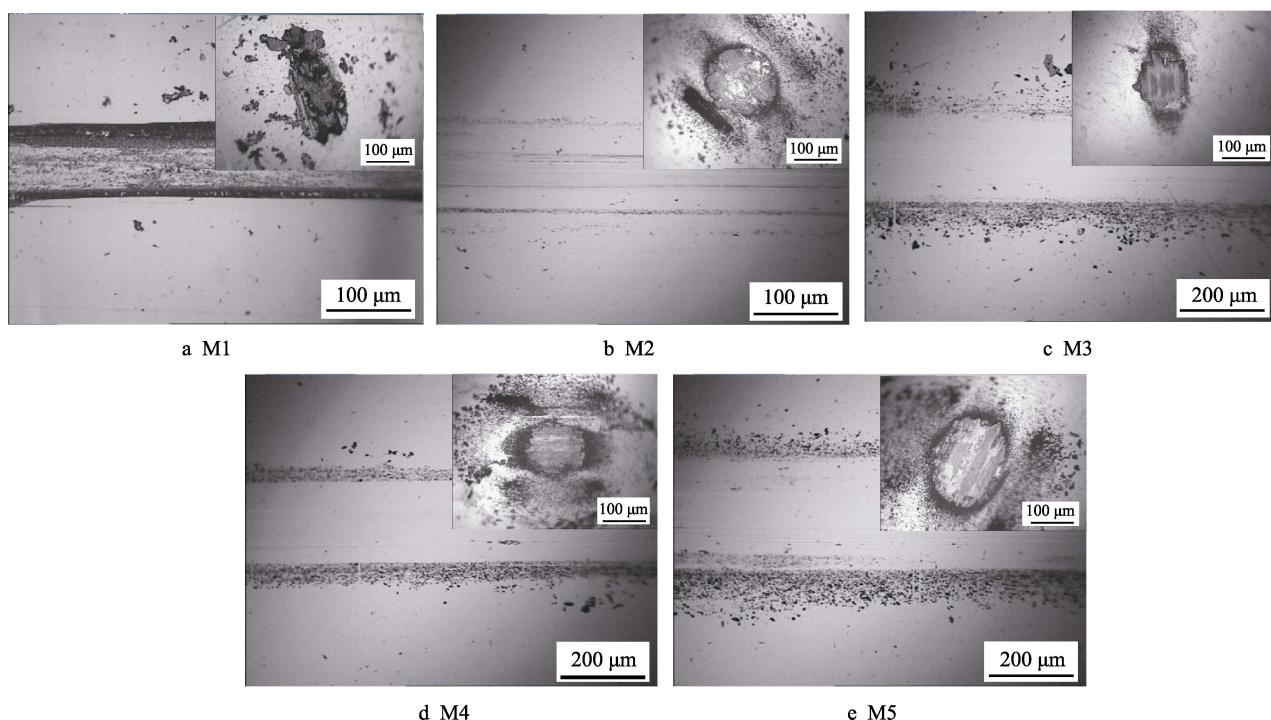


图9 大气摩擦磨损实验后  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜的磨痕和磨斑  
Fig.9 Wear tracks and scars of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  multilayer films after air tests

的摩擦系数低而稳定，但磨损率比 M2 高。M3 磨斑上的转移膜结构致密，分布均匀，在滑动方向上有较少的磨屑堆积。M4 和 M5 的磨痕磨斑形貌与 M3 的大致相似。

为了进一步解释多层薄膜真空和大气摩擦磨损实验的差异，采用 EDS 对转移膜的成分进行了分析。图 10 为真空摩擦磨损实验后 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜磨斑的 EDS 结果。首先，转移膜上都含有 Mo 和 S 两种元素，说明 MoS<sub>2</sub> 转移到了磨斑表面。其次，相较于 M5，M3 的转移膜中 Pb、Ti 含量更高。由图 6a

可知，M3 的磨痕比 M5 的磨痕更加光滑，说明摩擦过程中 M3 的磨粒磨损程度较轻，磨屑更易转移并粘附在磨斑上。图 11 为大气摩擦磨损实验后 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜磨斑的 EDS 结果，可以得出，同样有 MoS<sub>2</sub> 转移到磨斑表面。另外，所有的转移膜中都出现氧元素的富集，并且多层薄膜中 MoS<sub>2</sub> 层越厚，氧元素信号越强，这说明大气摩擦磨损实验导致 MoS<sub>2</sub> 发生氧化，MoS<sub>2</sub> 含量越多，氧化越严重。MoS<sub>2</sub> 的氧化导致多层薄膜的摩擦系数上升，波动变大，磨损率变大。相较于 M2 和 M5，M3 的转移膜上 Pb 和 Ti

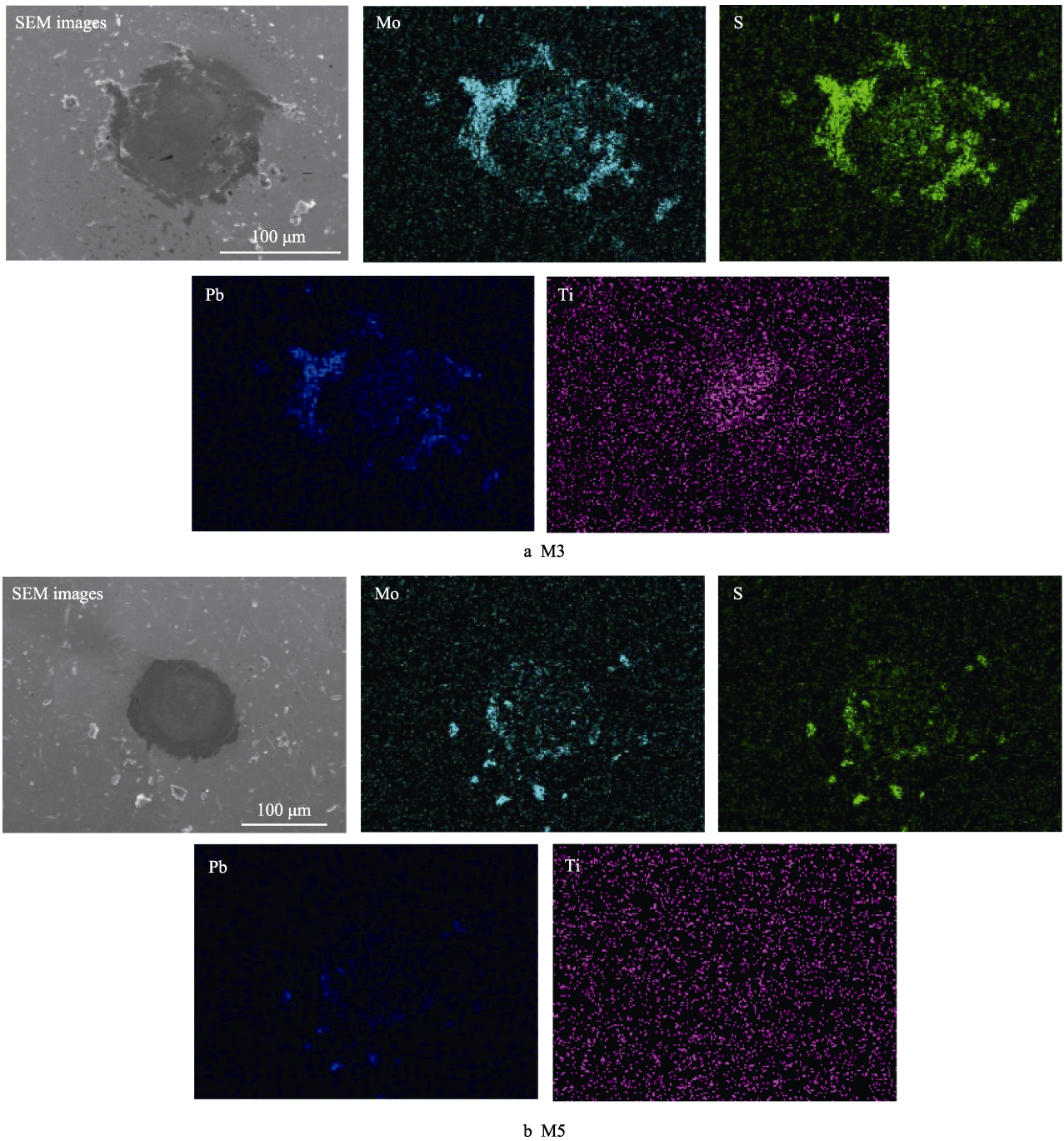


图 10 真空摩擦磨损实验后 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的磨斑 EDS 图  
Fig.10 The EDS images of wear scars of MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti after vacuum tests



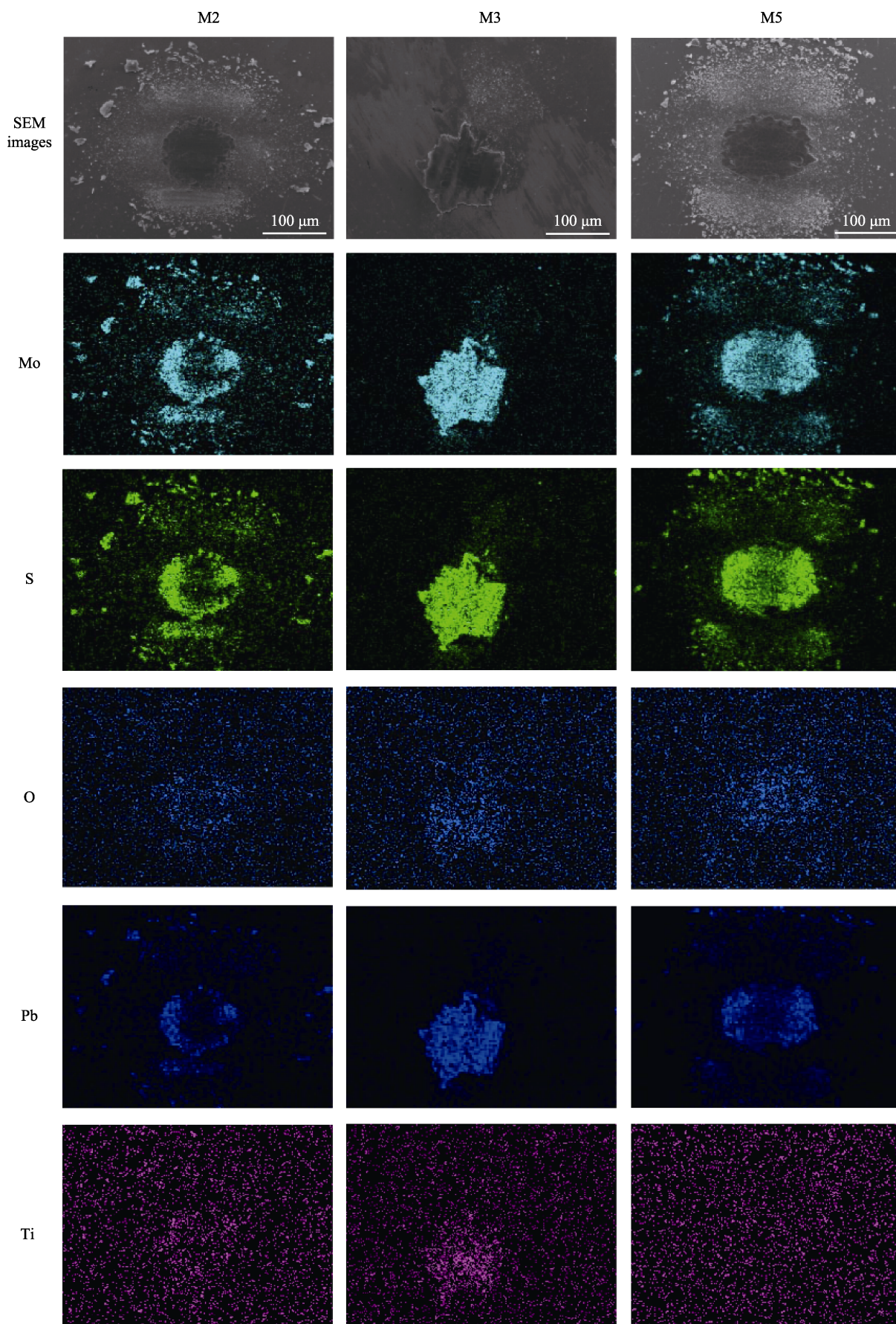


图 11 大气摩擦磨损实验后  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  多层薄膜的磨斑 EDS 图  
Fig.11 The EDS images of wear scars of  $\text{MoS}_2/\text{Pb-Ti}$  after air tests



的富集程度更高。金属元素可以作为捕氧剂优先与 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 发生作用, 保护 MoS<sub>2</sub> 的结构不受破坏<sup>[5]</sup>, 从而使体系在大气下仍具有较低的摩擦系数和磨损率。

为了进一步证实转移膜上的成分, 用 Raman 光谱仪对真空和大气摩擦磨损实验后的磨斑进行了分析, 如图 12 所示。由图 12 可见, 所有转移膜的 Raman 光谱都在 380 和 406 cm<sup>-1</sup> 处出现 MoS<sub>2</sub> 晶体的特征振动峰, 这证实 MoS<sub>2</sub> 在两种测试环境下都能转移到对偶表面<sup>[20]</sup>。M3 和 M5 在真空实验中没有 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 的侵蚀, 所以在它们的 Raman 光谱中没有观察到 MoS<sub>2</sub> 的氧化物的特征振动峰, 而大气实验中 M5 的 Raman 光谱在 868 和 926 cm<sup>-1</sup> 处分别出现属于 PbMoO<sub>4</sub> 和 FeMoO<sub>4</sub> 的特征振动峰, 说明 MoS<sub>2</sub> 发生了氧化<sup>[21]</sup>。相比之下, 在 M3 的 Raman 光谱中没有观察到 MoS<sub>2</sub> 的氧化物的特征振动峰。结合图 11 中 Ti 在转移膜中的富集和 Ti 的保护作用, 以上现象证实了 Ti 会优先与 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 反应, 保护 MoS<sub>2</sub> 的结构不受破坏。MoS<sub>2</sub> 结构的保留使得 M3 在大气摩擦磨损实验中具有最低、最稳定的摩擦系数。

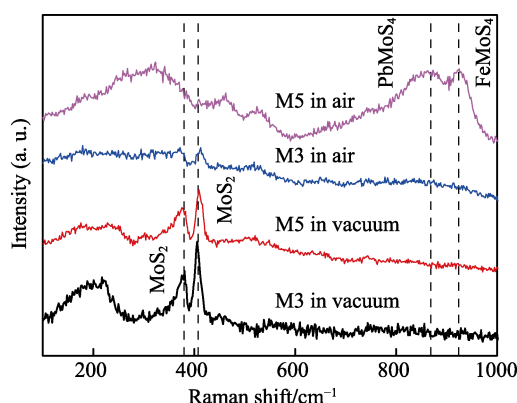


图 12 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜磨斑的 Raman 光谱  
Fig.12 Raman spectra of wear scars of MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti multilayer films

### 3 结论

采用磁控溅射法制备了 MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜, 研究了 MoS<sub>2</sub> 层厚度变化对多层薄膜的结构、力学性质及摩擦学性能的影响, 主要结论如下所述:

1) MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的微观结构随着 MoS<sub>2</sub> 层厚度的增加从金属相主导逐渐转变为 MoS<sub>2</sub> 相主导。

2) MoS<sub>2</sub>/Pb-Ti 多层薄膜的弹性模量随着 MoS<sub>2</sub> 层厚度的增加逐渐降低, 而硬度随着 MoS<sub>2</sub> 层厚度的增加先升高再降低。

3) 在真空摩擦磨损实验中, 随着 MoS<sub>2</sub> 层厚度的逐渐增加, 摩擦体系由粘着磨损转变为转移膜与磨痕的摩擦, 摩擦系数低至 0.01, 磨损低至 2.2×

10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)。在大气摩擦磨损实验中, Ti 保护 MoS<sub>2</sub> 的结构免于破坏, 使得摩擦系数可以稳定在 0.07 左右, 磨损低至 2.7×10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)。

### 参考文献:

- [1] COLAS G, SAULOT A, BOUSCHARAIN N, et al. How far does contamination help dry lubrication efficiency?[J]. Tribology International, 2013, 65: 177-189.
- [2] CURRY J F, WILSON M A, LUFTMAN H S, et al. Impact of microstructure on MoS<sub>2</sub> oxidation and friction[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 33(9): 28019-28026.
- [3] ZHAO X, ZHANG G, WANG L, et al. The tribological mechanism of MoS<sub>2</sub> film under different humidity[J]. Tribology letters, 2017, 65(2): 64.
- [4] KHARE H S, BURRIS D L. Surface and subsurface contributions of oxidation and moisture to room temperature friction of molybdenum disulfide[J]. Tribology letters, 2014, 53(1): 329-336.
- [5] COLAS G, SAULOT A, REGIS E, et al. Investigation of crystalline and amorphous MoS<sub>2</sub> based coatings: towards developing new coatings for space applications[J]. Wear, 2015, 330-331: 448-460.
- [6] WANG D, CHANG C, HO W. Microstructure analysis of MoS<sub>2</sub> deposited on diamond-like carbon films for wear improvement[J]. Surface and coatings technology, 1999, 111(2/3): 123-127.
- [7] ZHAO X, LU Z, WU G, et al. Preparation and properties of DLC/MoS<sub>2</sub> multilayer coatings for high humidity tribology[J]. Materials research express, 2016, 3(6): 066401.
- [8] MIKHAILOV S, SAVAN A, PFLÜGER E, et al. Morphology and tribological properties of metal (oxide)-MoS<sub>2</sub> nanostructured multilayer coatings[J]. Surface and coatings technology, 1998, 105(1/2): 175-183.
- [9] JING Y, LUO J, PANG S. Effect of Ti or TiN codeposition on the performance of MoS<sub>2</sub>-based composite coatings[J]. Thin solid films, 2004, 461(2): 288-293.
- [10] CHIEN H H, MA K J, VATTIKUTI S P, et al. Tribological behaviour of MoS<sub>2</sub>/Au coatings[J]. Thin solid films, 2010, 518(24): 7532-7534.
- [11] WATANABE S, NOSHIRO J, MIYAKE S. Tribological characteristics of WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> solid lubricating multilayer films[J]. Surface and coatings technology, 2004, 183(2/3): 347-351.
- [12] SPALVINS T. Lubrication with sputtered MoS<sub>2</sub> films: Principles, operation, and limitations[J]. Journal of materials engineering and performance, 1992, 1(3): 347-351.
- [13] LI H, XIE M, ZHANG G, et al. Structure and tribological behavior of Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> nanoscaled multilayer films deposited by magnetron sputtering method[J]. Applied surface science, 2018, 435: 48-54.
- [14] ZHAO X, LU Z, ZHANG G, et al. Self-adaptive

- MoS<sub>2</sub>-Pb-Ti film for vacuum and humid air[J]. Surface and coatings technology, 2018, 345: 152-166.
- [15] HE D, PU J, LU Z, et al. Simultaneously achieving superior mechanical and tribological properties in WC/a-C nanomultilayers via structural design and interfacial optimization[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 698: 420-432.
- [16] BARNETT S A, MADAN A. Hardness and stability of metal-nitride nanoscale multilayers[J]. Scripta materialia, 2004, 50(6): 739-744.
- [17] ABADIAS G, MICHEL A, TROMAS C, et al. Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings[J]. Surface and coatings technology, 2007, 202(4/5/6/7): 844-853.
- [18] LI T S, LI H, PAN F. Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films[J]. Surface and coatings technology, 2001, 137(2/3): 225-229.
- [19] BHUSHAN B. Introduction to tribology[M]. Second Edition. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.
- [20] WINDOM B C, SAWYER W G, HAHN D W. A raman spectroscopic study of MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>: Applications to tribological systems[J]. Tribology letters, 2011, 42(3): 301-310.
- [21] LI H, ZHANG G, WANG L. Low humidity-sensitivity of MoS<sub>2</sub>/Pb nanocomposite coatings[J]. Wear, 2016, 350-351: 1-9.