

磁控溅射 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜结构与性能研究

卢金德^{1,2}, 韦春贝², 林松盛², 张佳平³, 李浩宇³,
李助军⁴, 刘怡飞⁴, 代明江², 李风¹, 刘敏²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2. 广东省科学院新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650;
3. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043;
4. 广州铁路职业技术学院 机电工程学院, 广州 510430)

摘要: **目的** 通过离子源复合磁控溅射技术, 制备宽温域耐磨减摩性能良好的 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜。**方法** 采用离子源复合磁控溅射技术制备了 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜, 研究不同 MoS₂ 掺杂量对薄膜结构、力学性能和不同温度氧化热处理后摩擦学性能的影响。采用能谱仪 (EDS)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 对薄膜元素含量、组织结构和相结构进行分析。通过显微硬度计、洛氏硬度计、球-盘式摩擦磨损试验机、3D 轮廓仪及高温氧化试验, 对复合薄膜硬度、膜/基结合力、摩擦磨损性能和抗氧化性能进行分析。**结果** NiCrAlY 及 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜以柱状晶结构生长, 物相结构主要由 Ni₃Al、Ni-Cr 和 MoS₂ 组成。随着 MoS₂ 含量的增加, 薄膜柱状晶尺寸增加, 致密度下降, 薄膜硬度从 503HV 逐渐降到 336HV。复合膜具有良好的膜/基结合力, 结合力达到 HF1 级水平。掺杂 MoS₂ 可以明显提高复合薄膜的摩擦学性能, 当 MoS₂ 掺杂量达到 48.1%~69.8% 时, NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜在室温下具有良好的耐磨减摩性能, 其摩擦因数降低至 0.038~0.09, 磨损率比 NiCrAlY 薄膜降低 1 个数量级以上, 达到 $2.14 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。对 NiCrAlY 和 NiCrAlY-48.1%MoS₂ 复合薄膜进行 400 °C 和 500 °C 高温氧化试验, 复合薄膜氧化形成 NiO、Al₂O₃、MoO₃ 相, 经过氧化后复合薄膜仍具有良好的耐磨性能, 400 °C 氧化后复合薄膜磨损率降至 $1.41 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** MoS₂ 掺杂量对 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜结构和性能有重要影响, 当 MoS₂ 原子数分数为 48.1% 时, 复合薄膜在常温以及高温氧化后均具有良好的耐磨减摩性能。

关键词: 磁控溅射; NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜; 摩擦学性能; 高温氧化

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)05-0198-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.022

收稿日期: 2020-09-22; 修订日期: 2020-12-22

Received: 2020-09-22; Revised: 2020-12-22

基金项目: 广东特支计划资助 (2019BT02C629); 中国航发创新基金项目 (ZGHF-ZL-2017-C068); 广东省自然科学基金研究团队项目 (2016A030312015)

Fund: Guangdong Special Support Program (2019BT02C629), AECC Innovation Fund Project (ZGHF-ZL-2017-C068), Scientific Research Fund of Guangdong Province (2016A030312015)

作者简介: 卢金德 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: LU Jin-de (1996—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 代明江 (1964—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为表面工程。邮箱: daimingjiang@gdinm.com

Corresponding author: DAI Ming-jiang (1964—), Male, Doctor, Professorate senior engineer, Research focus: surface engineering. E-mail: daimingjiang@gdinm.com

通讯作者: 韦春贝 (1977—), 女, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为表面工程。邮箱: weichunbei@gdinm.com

Corresponding author: WEI Chun-bei (1977—), Female, Doctor, Professorate senior engineer, Research focus: surface engineering. E-mail: weichunbei@gdinm.com

引文格式: 卢金德, 韦春贝, 林松盛, 等. 磁控溅射 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜结构与性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 198-207.

LU Jin-de, WEI Chun-bei, LIN Song-sheng, et al. Structure and properties of NiCrAlY/MoS₂ composite films fabricated by magnetron sputtering[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 198-207.

Structure and Properties of NiCrAlY/MoS₂ Composite Films Fabricated by Magnetron Sputtering

LU Jin-de^{1,2}, WEI Chun-bei², LIN Song-sheng², ZHANG Jia-ping³, LI Hao-yu³,
LI Zhu-jun⁴, LIU Yi-fei⁴, DAI Ming-jiang², LI Feng¹, LIU Min²

(1.School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

3.AECC Shenyang Liming Aero-engine Co., Ltd, Shenyang 110043, China;

4.School of Electromechanical Engineering, Guangzhou Railway Polytechnic, Guangzhou 510430, China)

ABSTRACT: The paper aims to prepare NiCrAlY/MoS₂ composite films with good tribological properties in wide temperature range by ion source combined with magnetron sputtering method. The NiCrAlY/MoS₂ composite films was prepared by ion source combined with magnetron sputtering method. The effects of MoS₂ doping content on the film structure, mechanical properties, tribological properties and anti-oxidation properties of the composite films were studied. The element composition, microstructure and phase structure of the films were analyzed by EDS, SEM and XRD respectively. Microhardness, adhesion strength, friction and wear performance and oxidation resistance of the composite films were analyzed by microhardness tester, Rockwell hardness tester, ball-on-disc friction and wear tester, 3D profilometer and high temperature oxidation test. The results showed that NiCrAlY films and NiCrAlY/MoS₂ composite films grew in columnar crystal structure and the phase structure was mainly composed of Ni₃Al, Ni-Cr and MoS₂. With the increasing of MoS₂ content, the columnar crystal size increased and the density of the films decreased, and the microhardness of the films gradually decreased from 503HV to 336HV. The composite films had good adhesion strength, which reached to HF1 level. Doping MoS₂ could significantly improve the tribological performance of the composite film. When the MoS₂ content reached 48.1at.%~69.8at.%, the NiCrAlY/MoS₂ composite films showed good tribological properties with the friction coefficient of 0.038~0.09, and the wear rate of $2.14 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, which was more than one order of magnitude lower than that of the NiCrAlY films. The high temperature oxidation tests of NiCrAlY and NiCrAlY-48.1at.% MoS₂ composite films were carried out at 400 °C and 500 °C. NiO, Al₂O₃ and MoO₃ phases formed in the composite films after oxidation test. The composite films showed good tribological properties after oxidation test, and the wear rate of the composite films decreased to $1.41 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ after oxidation at 400 °C for 2 h. The amount of MoS₂ has an important impact on the structure and performance of the NiCrAlY/MoS₂ composite films. The NiCrAlY/MoS₂ composite films with MoS₂ content of 48.1at.% possessed good tribological properties in air and after high temperature oxidation.

KEY WORDS: magnetron sputtering; NiCrAlY/MoS₂ composite films; tribological properties; high temperature oxidation

随着科技的发展, 航空航天、核电等领域运动部件的使用温度不断提高, 这些运动部件往往经历低温到高温的运行, 对表面宽温域范围内的耐磨减摩性能提出了更高的要求。使用固体润滑剂在部件表面制备固体润滑涂层是有效的表面耐磨减摩防护手段^[1-3]。常用的固体润滑剂种类主要有软金属, 如 Ag^[4]、Pb^[5]等; 层状结构物质, 如 MoS₂^[6-7]、WS₂^[8]、石墨^[9]等, 以及金属氧化物、氟化物^[10-11]等。但这些传统的固体润滑剂在使用上都有一定的局限性, 如 MoS₂、石墨等, 在 300 °C 以上会被氧化; 而氧化物、氟化物等, 高温下具有良好的润滑性能, 但低温下润滑性能不足。研究发现, 将固体润滑剂添加到耐高温金属基涂层中形成金属基复合涂层, 使涂层既具备金属的耐高温优点, 同时兼有良好的耐磨减摩功能。李方坡等^[6]

利用超音速火焰喷涂技术制备了不同 MoS₂ 含量的镍基自润滑涂层, 研究表明, MoS₂ 的添加虽使得涂层的均匀性和致密度略有下降, 但显著提高了涂层的摩擦学性能, 摩擦因数减小到 0.16, 耐磨性较好。童照鹏等^[7]以 NiCr/Cr₃C₂-20%MoS₂ 复合合金粉末为原料, 采用激光熔覆技术制备复合涂层。结果显示, 复合涂层具有低的磨损率, 仅为基体磨损量的 3.36%, 且在 300 °C 环境下耐磨损性能良好。NiCrAlY 涂层的化学性质稳定, 具有优异的抗氧化、耐高温、耐腐蚀性能, 同时具有良好的力学性能, 在工程领域得到广泛应用, 如燃气轮机高温端相关零部件(叶片、涡轮盘等)的保护涂层^[12-13]。Chen 等^[14-16]通过大气等离子喷涂 (APS) 制备的自适应 NiCrAlY-Ag-Mo 复合涂层, 在室温至 800 °C 范围内具有优良的润滑性能。但复合

涂层中的 Mo 和 Ag 会降低涂层的粘结强度,且涂层存在气孔、裂纹等缺陷,对涂层性能产生不利的影响。

目前宽温域耐磨减摩涂层的研究处于起步阶段,开展宽温域耐磨减摩涂层的研究具有重要的应用意义。并且目前制备镍基自润滑涂层的研究主要集中在喷涂或激光熔覆等方法,这些方法制备的涂层厚度在上百微米至毫米级,而对于许多精细部件要求涂层厚度为微米级,以上制备方法并不适用。磁控溅射技术^[17]是在电磁场作用下利用电子碰撞氩原子使其电离产生 Ar^+ , Ar^+ 在电场作用下轰击靶材,溅射出靶原子或分子沉积在基体上成膜。其制备的薄膜均匀性好、结合力较高,且结构致密,厚度更好控制,更适用于微米涂层的制备,在精密部件表面处理中广泛使用。吴易谦等人^[18]通过磁控溅射技术在 NiCrAlY 薄膜中掺杂 Ag,制备 NiCrAlY/Ag 复合薄膜,发现 Ag 的加入对薄膜韧性、致密度、膜/基结合力都有所改善,同时,掺杂后薄膜的摩擦因数降低到 0.24,薄膜的摩擦学性能得到明显提高。本文通过离子源辅助磁控溅射的方法在 NiCrAlY 薄膜中掺杂 MoS_2 以制备 NiCrAlY/ MoS_2 复合薄膜,研究 MoS_2 含量对镍基自润滑复合薄膜微观结构、力学性能和摩擦学温度稳定性的影响。

1 试验

1.1 涂层制备

试验所用基片为 GH4169 合金 ($\phi 25 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$) 和硅片(以硅片作为基片用于薄膜的截面观察)。首先用 800#、1200#、2000#砂纸依次打磨基片,抛光至镜面效果后,分别在丙酮和乙醇溶液中超声清洗 10 min,以去除基片表面的油污,清洗后烘干,放置在镀膜机腔体中。

采用多功能离子镀膜机进行 NiCrAlY/ MoS_2 复合薄膜的沉积制备。溅射靶材选用 NiCrAlY 靶(NiCrAlY 合金靶中元素的原子比为 $w_{\text{Ni}} : w_{\text{Cr}} : w_{\text{Al}} : w_{\text{Y}} = 67 : 22 : 10 : 1$) 和 MoS_2 靶(纯度均超过 99.2%),工作气体为纯度超过 99.999% 的氩气。先将真空室预抽真空至 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,达到本底真空度要求后,对基片表面进行氩离子溅射轰击清洗,清洗参数为:离子源功率 300 W,气压 0.5 Pa,偏压 -800 V,时间 30 min。在清洗过程中,氩离子高速轰击基片表面,一方面清除基体表面的氧化物,进一步净化表面;另一方面,提高基体表面活性,提高薄膜与基体的结合力。基体清洗完成后调节 Ar 气使得工作气压维持在 1.0 Pa,以中频磁控溅射 MoS_2 靶,直流磁控溅射 NiCrAlY 靶,首先在基体表面沉积 200 nm 的 NiCrAlY 过渡层,以提高复合薄膜和基体的结合强度; MoS_2 在薄膜中的掺杂量控制在约 0%、30%、50%、70%,通过改变 NiCrAlY 靶的靶电流来调节薄膜的成分含量。具体沉

积工艺参数如表 1 所示。

表 1 NiCrAlY/ MoS_2 复合薄膜的沉积参数

Tab.1 Deposition parameters of NiCrAlY/ MoS_2 composite films

Parameter	Value
Working pressure/Pa	1.0
Bias voltage/V	-50
NiCrAlY target current/A	1.6, 1.2, 0.8
MoS_2 target current/A	1.5
Substrate temperature/ $^{\circ}\text{C}$	180

1.2 性能测试

采用美国 FEI Quanta 200 扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌、截面形貌及摩擦磨损试验后薄膜的磨痕形貌,采用能谱仪(EDS)分析薄膜的元素成分。采用日本 smartlab X 射线衍射仪进行掠入射 X 射线衍射仪(GIXRD)分析复合薄膜的相结构,测试参数为:Cu 靶波长 0.154 18 nm,掠射角度 $2^{\circ} \sim 3^{\circ}$,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。采用 MH-5D 型显微硬度计对薄膜的显微硬度进行测试,试验载荷为 25 g,保载时间为 15 s,测量 5 个点,取平均值。薄膜与基体的结合力等级评估则采用 HR-150A 洛氏硬度计进行测试,载荷为 150 kg。采用 Leica DMI5000M 智能金相显微镜放大 100 倍,观察压痕边缘薄膜裂纹及剥落情况。采用马弗炉在大气环境下进行高温氧化试验,氧化温度为 400°C 和 500°C ,氧化时间为 2 h。采用球-盘式摩擦磨损试验机(MTS-3000)测试薄膜在大气环境下的摩擦磨损性能,摩擦条件为:温度 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$,相对湿度 50%~60%,对磨球采用直径 9 mm 的 Si_3N_4 球,摩擦半径 5 mm,转速 200 r/min,法向载荷 200 g,测试时间 30 min。通过 Bruker 公司的 Dektak XT 三维表面轮廓仪测定磨痕截面轮廓,通过对截面轮廓进行积分计算得到磨损面积,再乘以摩擦步长得到磨损体积。磨损率通过公式 $W=V/(SF)$ 计算,其中 W 为磨损率,单位为 $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; V 是磨损体积, mm^3 ; S 是滑动距离, m; F 是载荷, N。每条磨痕取 5 个点采集,磨损率取 5 次测量的平均值。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的成分及结构分析

NiCrAlY/ MoS_2 复合膜各组成元素含量如表 2 所示。根据 EDS 能谱测试结果,不同靶电流下复合膜中 MoS_2 原子数分数分别为 0%、30.5%、48.1% 及 69.8% (MoS_2 含量以 Mo 原子和 S 原子含量之和计算)。

表 2 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜成分
Tab.2 The composition of the NiCrAlY/MoS₂ composite films at. %

Current/A			Ni	Cr	Al	Y	Mo	S
No.	NiCrAlY	MoS ₂						
1#	1.6	0	59.18	21.33	18.74	0.74	—	—
2#	1.6	1.5	41.74	14.58	12.85	0.33	10.88	19.62
3#	1.2	1.5	31.20	10.62	9.14	0.35	17.84	30.22
4#	0.8	1.5	18.13	6.82	4.75	0.20	26.18	43.63

图 1 是纯 NiCrAlY 薄膜和 NiCrAlY/MoS₂ 复合膜的表面形貌。薄膜表面整体呈现出纳米晶粒聚集的岛状结构特征^[18-20]，NiCrAlY 薄膜表面平整均匀且颗粒尺寸较小，薄膜表面无明显的缺陷和孔洞，结构致密（图 1a）。相比于 NiCrAlY 薄膜，NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜表面颗粒明显长大，颗粒之间存在明显缝隙，且每个大颗粒又由许多小颗粒构成，呈中心高、四周低特征。随着复合薄膜中 MoS₂ 掺杂量的增加，颗粒尺寸逐渐增大，表面孔隙亦增多。由不同 MoS₂ 含量的 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜的截面形貌可以看出（如图 2），纯 NiCrAlY 薄膜呈均匀致密的柱状晶生长，柱状晶尺寸较小，柱状晶之间没有明显的缝隙。NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜底部的 NiCrAlY 过渡层附近，晶体细小结构致密，随着沉积的进行，晶粒逐渐聚集长大形成粗大的柱状晶。随着 MoS₂ 掺杂量的增加，晶粒团簇程度加强，晶粒之间的缝隙也随之增大。

当 MoS₂ 掺杂量达到 69.8% 时，复合薄膜形成了粗大的团簇结构，薄膜变得疏松多孔。可以看出，随着 MoS₂ 掺杂量的增加，薄膜厚度明显增加，沉积速率提高。NiCrAlY 薄膜沉积时金属原子在较大的范围内具有一定的扩散迁移能力，沉积原子可以通过迁移形成连续致密的薄膜。MoS₂ 靶溅射出的原子或分子到达基体表面后形成了 Mo-S 原子团，Mo-S 原子团再通过聚集形成更大的小岛，这些小岛迁移能力低，在阴影效应作用下，小岛表面生长的凸处接收到更多的原子，凹处接收的原子越来越少，最终形成了疏松结构。

图 3 是不同 MoS₂ 含量的 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜和纯 NiCrAlY 薄膜的 XRD 图谱。由图 3 可知，NiCrAlY 薄膜由 Ni₃Al 和 Ni-Cr 相组成，衍射曲线上出现 Ni₃Al 相的（111）、（200）和（220）衍射峰，说明 Ni 和 Al 形成 Ni₃Al 金属间化合物，有研究表明 Ni₃Al 相的出现与 Ni、Al 的原子比有关^[11,21-22]；复合薄膜中可以看到明显的 Ni-Cr 相衍射峰，主要原因是 Cr 在镍中具有较高的固溶度，因而 Cr 以固溶体形式存在于镍基体中形成 Ni-Cr 相^[1,19,23]。从 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜的衍射曲线看，复合薄膜的物相主要为 MoS₂ 和 Ni₃Al 相。掺杂了 MoS₂ 后复合薄膜出现了微弱的 MoS₂（002）衍射峰，且随着掺杂量的增加，MoS₂ 峰越来越强。随 MoS₂ 掺杂量的增加，Ni₃Al 峰强降低，峰位宽化。这表明，随着 MoS₂ 掺杂量的增加，薄膜内形成了非晶或纳米晶结构^[24-25]。

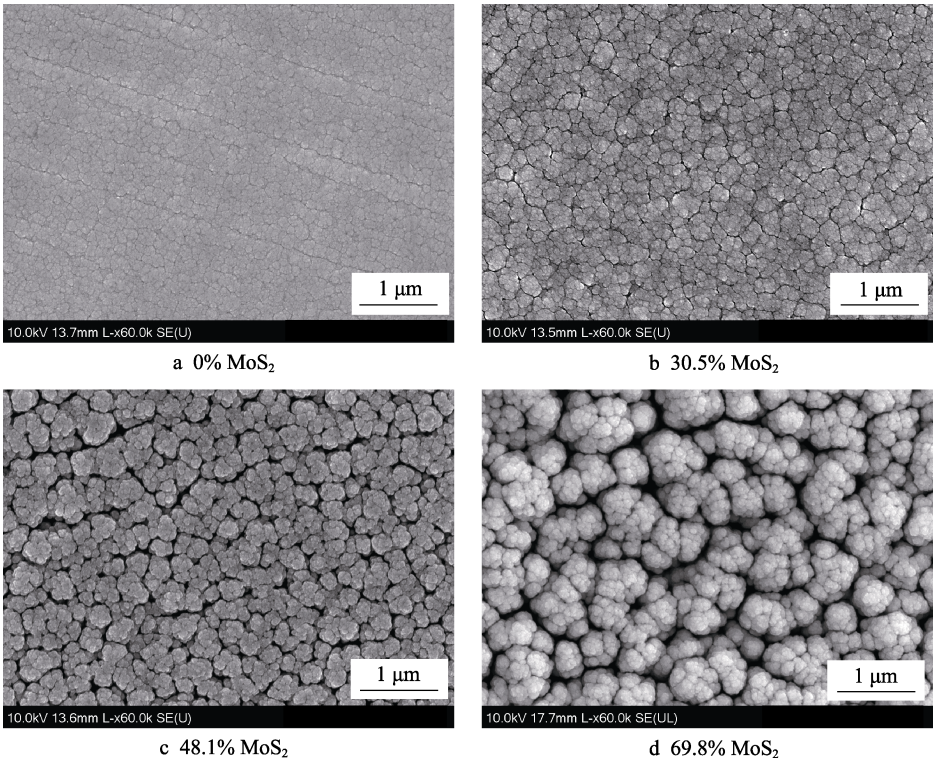
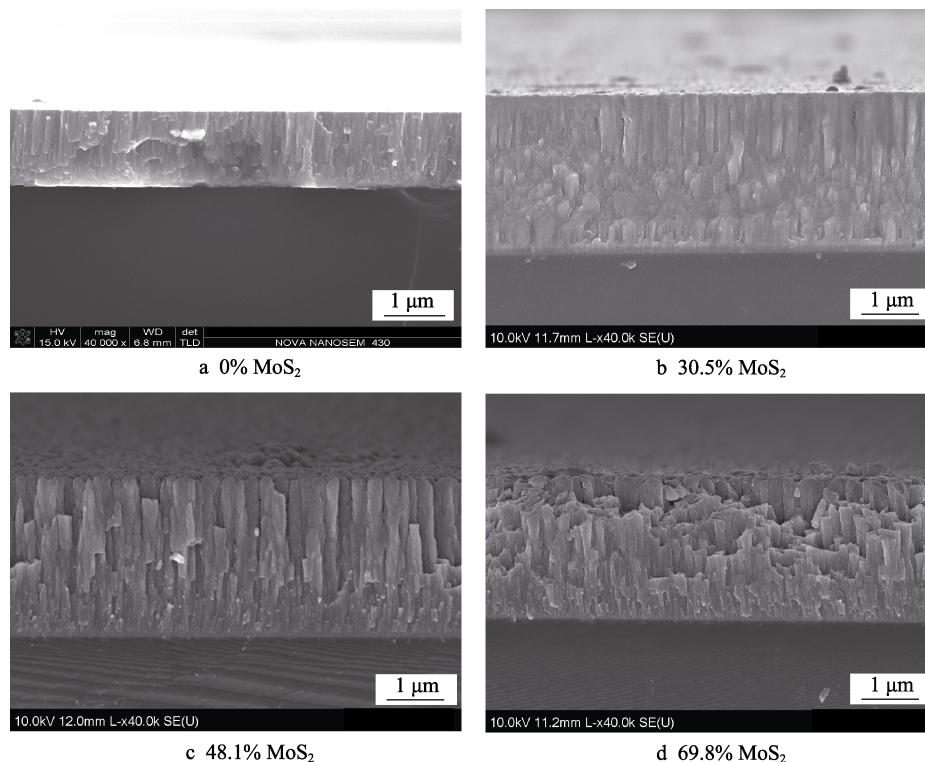
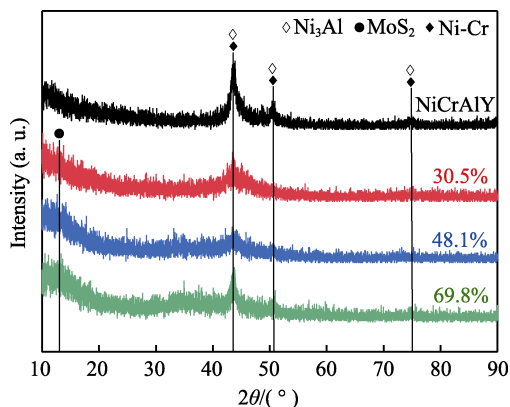
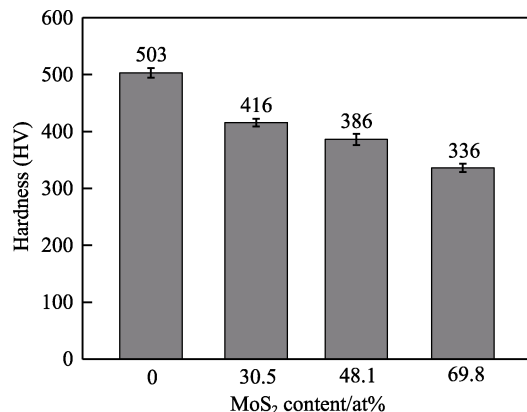


图 1 不同 MoS₂ 含量的 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜的表面形貌
Fig.1 Surface morphologies of NiCrAlY/MoS₂ composite films with different MoS₂ content

图2 不同 MoS₂ 含量的 NiCrAlY/MoS₂ 复合膜截面形貌Fig.2 Cross-sectional morphologies of NiCrAlY/MoS₂ composite films with different MoS₂ content图3 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜的 XRD 谱图Fig.3 XRD patterns of the NiCrAlY/MoS₂ composite films图4 不同 MoS₂ 含量的 NiCrAlY/MoS₂ 复合膜的显微硬度Fig.4 Microhardness of NiCrAlY/MoS₂ composite films with different MoS₂ content

2.2 薄膜显微硬度及结合强度分析

图4是不同 MoS₂ 含量 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜的显微硬度。由于薄膜厚度较薄,测试的硬度为基体硬度和薄膜硬度的综合结果,即复合硬度。从图4中可以看出,纯 NiCrAlY 薄膜的显微硬度值最高,随着掺杂 MoS₂ 含量的增多,复合薄膜的平均显微硬度依次降低。薄膜的硬度与薄膜的相组成和结构有关。薄膜的表面和截面 SEM 形貌分析表明, NiCrAlY 薄膜最致密,因此 NiCrAlY 薄膜的显微硬度最高; NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜中 MoS₂ 的掺杂使得薄膜致密性降低,且软质相 MoS₂ 在复合薄膜中的含量逐渐增加,因而 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜的显微硬度值随着 MoS₂ 掺杂量的增加逐渐降低。

图5为 NiCrAlY/MoS₂ 复合膜的压痕形貌。由图5可以看出,纯 NiCrAlY 薄膜的膜/基结合力最好,压痕边缘只有少量裂纹,没有起皱、剥落现象,结合力达到 HF1 等级。MoS₂ 掺杂使 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜的结合强度有下降趋势,复合薄膜压痕边缘裂纹增多,但无剥落现象,膜/基结合力在 HF1 级。由此可见,复合薄膜与镍合金基体具有良好的结合力。NiCrAlY 薄膜由金属相构成且晶粒细小、结构致密、孔洞少,所以薄膜整体韧性较好,与基体的结合良好;当 MoS₂ 掺杂到 NiCrAlY 薄膜时,薄膜中的晶粒长大,形成粗大的柱状晶,致密度降低,且薄膜中金属含量减少,也降低了薄膜的韧性,使得薄膜与基体结合力稍有降低,但复合薄膜与基体仍具有良好的结合强

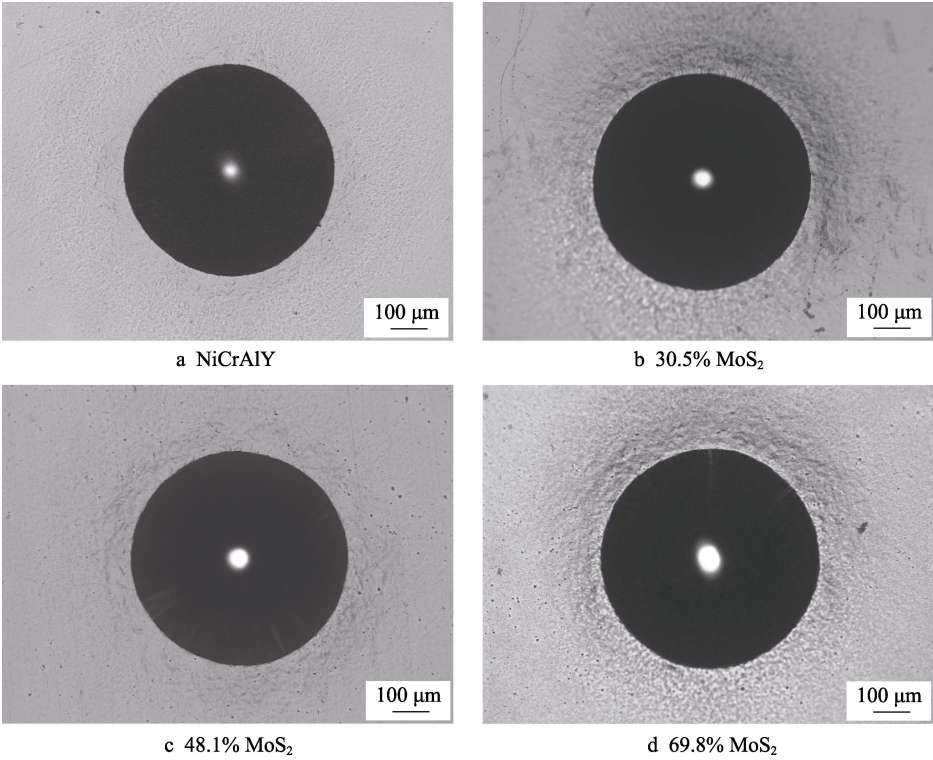


图 5 不同 MoS₂ 含量 NiCrAlY/MoS₂ 复合膜的压痕形貌
Fig.5 Micrographs of Rockwell indentation of NiCrAlY/MoS₂ composite films with different content

度，结合等级达到 HF1 级。

2.3 薄膜摩擦磨损性能分析

图 6 为纯 NiCrAlY 薄膜和 NiCrAlY/ MoS₂ 复合膜对 Si₃N₄ 球的摩擦因数曲线。由图 6 可以看出，纯 NiCrAlY 薄膜摩擦过程中波动较大，摩擦因数迅速上升，然后稳定在 0.72 左右，经过 10 min 摩擦实验后摩擦因数出现峰峦状变化，说明薄膜磨损失效。复合薄膜中 MoS₂ 含量较低时，如 NiCrAlY-30.5% MoS₂ 的复合薄膜摩擦因数不稳定，整体波动较大，平均摩擦因数约为 0.6，在磨损 27 min 后摩擦因数上升，薄膜接近失效。复合薄膜中 MoS₂ 的掺杂量达到 48.1% 时，其摩擦因数降低到 0.038，摩擦过程稳定，润滑效果显著。当薄膜中 MoS₂ 的掺杂量增加到 69.8% 时，随着磨损的进行，摩擦因数从 0.05 逐渐增加到 0.09。摩擦因数曲线对应的磨损率由图 7 可知，纯 NiCrAlY 薄膜的磨损率最高，达到 $5.211\times10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ，而掺杂 MoS₂ 提高了复合膜的耐磨性能，随着复合薄膜中 MoS₂ 含量的增加，其平均磨损率降低。MoS₂ 掺杂量为 69.8% 时平均磨损率最小，仅为 $2.14\times10^{-6}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ，相对于纯 NiCrAlY 薄膜，其磨损率降低了 1 个量级以上。可见，随掺杂 MoS₂ 含量的增加，可以增加复合膜中的润滑相，润滑性能提高，从而提高薄膜的耐磨性能。

图 8 为纯 NiCrAlY 薄膜和 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜磨痕形貌及截面轮廓图。由图 8a 和图 8b 可知，纯 NiCrAlY 薄膜摩擦磨损试验后，磨痕宽度为 300 μm

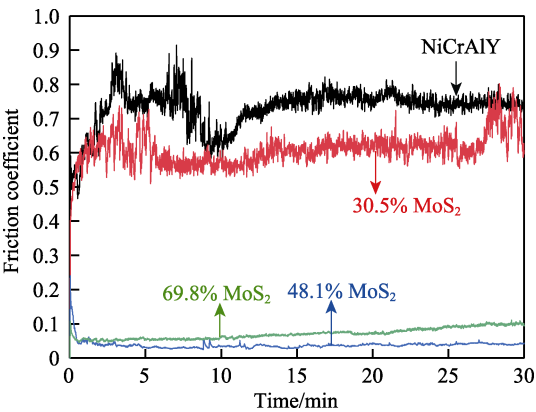


图 6 不同 MoS₂ 含量的 NiCrAlY/MoS₂ 复合膜的摩擦因数曲线
Fig.6 Friction coefficient curves of NiCrAlY/MoS₂ composite films with different MoS₂ content

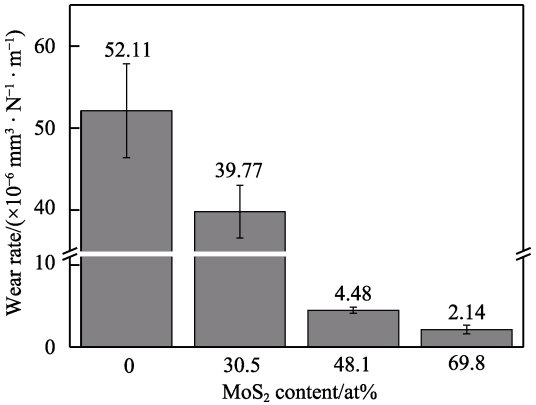


图 7 不同 MoS₂ 含量的 NiCrAlY/ MoS₂ 复合薄膜的磨损率
Fig.7 Wear rate of NiCrAlY/MoS₂ composite films with different MoS₂ content

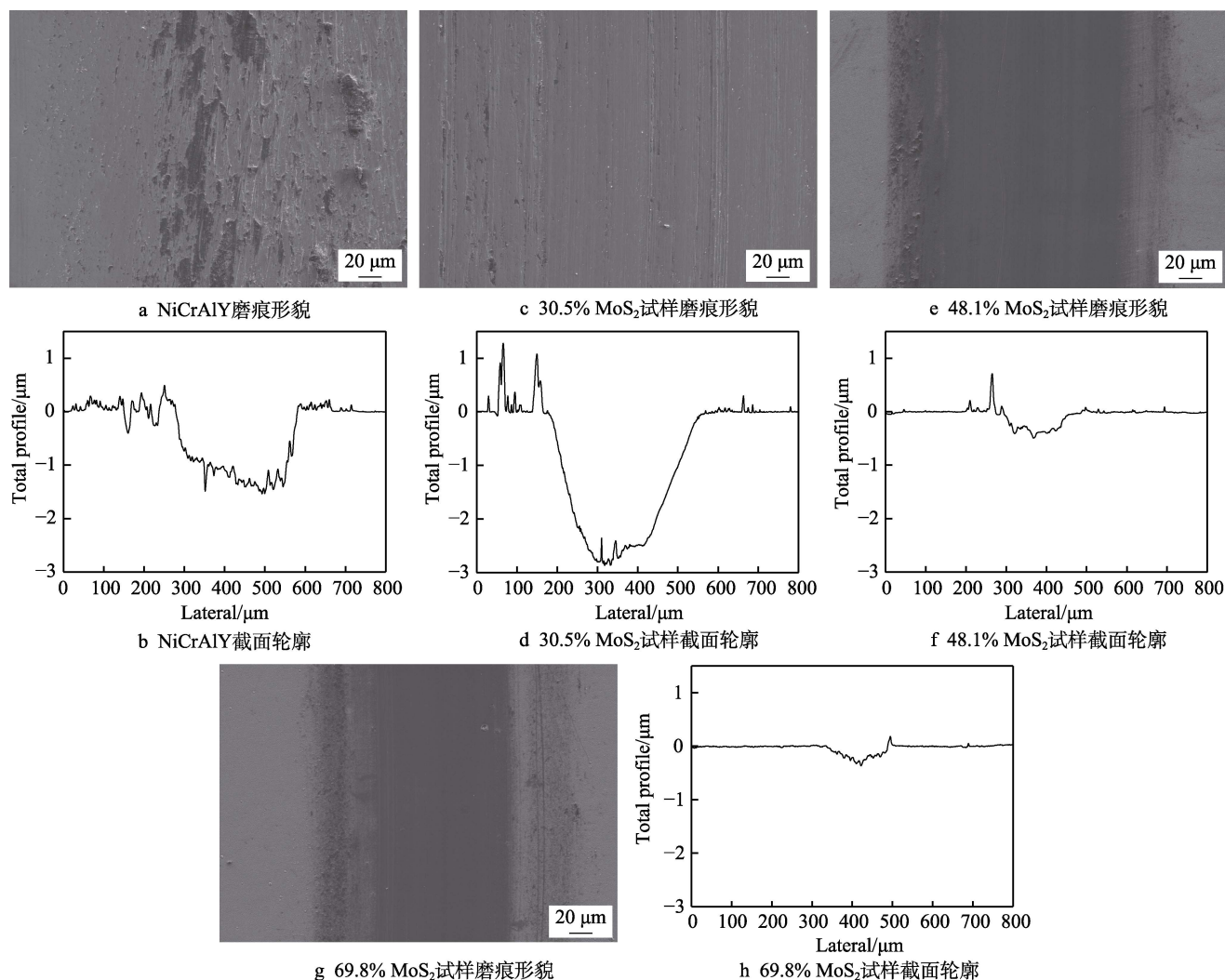
图8 NiCrAlY/MoS₂复合薄膜的磨痕形貌及截面轮廓

Fig.8 Morphologies and cross-sectional profiles of wear tracks of the NiCrAlY/MoS₂ composite films: (a) (b) NiCrAlY; (c) (d) 30.5% MoS₂; (e) (f) 48.1% MoS₂; (g) (h) 69.8% MoS₂

左右。磨痕表面存在着犁沟、撕裂痕和大量的粘着物,表明 NiCrAlY 薄膜发生了严重的粘着磨损,同时伴随着磨粒磨损。NiCrAlY 薄膜为金属膜,亲和力强,与对磨件发生了严重的粘着磨损,同时产生的磨屑颗粒在磨痕内形成硬质磨粒,加速了薄膜的磨损,导致摩擦因数大,磨损率高,这也是纯 NiCrAlY 薄膜迅速失效的原因。NiCrAlY-30.5%MoS₂ 复合膜磨痕表面主要存在大量的犁沟,同时存在少量的粘着物和撕裂痕,表明复合膜的磨损机制主要为磨粒磨损,并伴随轻微的粘着磨损。而在 MoS₂ 掺杂量超过 48.1%后,复合薄膜的磨痕表面非常光滑,只有轻微的犁沟,复合薄膜的磨损机制为轻微的磨粒磨损,磨痕深度非常浅,只有 0.4~0.5 μm。

转移膜是影响润滑膜摩擦磨损性能的重要因素之一,当摩擦界面形成致密的润滑转移膜时,这层致密的转移膜在摩擦过程中发挥很好的自润滑作用,从而使得摩擦过程更稳定,降低磨损率,提高薄膜的耐磨寿命。图 9 为对磨球 Si₃N₄ 表面磨痕形貌。NiCrAlY

薄膜和 NiCrAlY-30.5%MoS₂ 复合薄膜对应磨球表面存在大量的磨损碎片(图 9a 和图 9b),没有形成致密稳定的转移膜,因而整个摩擦过程中,摩擦因数大,磨损率高,薄膜迅速失效。掺杂了 30.5%的 MoS₂后,复合薄膜虽然有一定的减磨作用,但由于 MoS₂ 含量较少,复合薄膜润滑减摩效果不太明显。由此可知,复合薄膜中 MoS₂ 含量较少时,大量金属的存在(相对于 MoS₂,金属的摩擦因数大,易磨损)不利于致密稳定的转移膜形成,会使得摩擦过程中波动较大,磨损率高。随着 MoS₂ 掺杂量的增加, NiCrAlY-48.1%MoS₂ 和 NiCrAlY-69.8%MoS₂ 复合薄膜形成了稳定致密的转移膜(图 9c 和图 9d)。结合图 6 和图 7 可以看到,此时复合薄膜的摩擦因数、磨损率大幅降低,薄膜表现出良好的自润滑耐磨性能。从转移膜的 EDS 结果发现,如表 3 所示, NiCrAlY 薄膜和 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜所形成的转移膜上存在部分氧化产物,表面都发生了不同程度的氧化磨损。其中 NiCrAlY-48.1%MoS₂ 和 NiCrAlY-69.8%MoS₂ 复合薄膜的转移膜上存在大

量的 MoS_x，因而转移膜具有良好的润滑性能。MoS₂ 的掺杂使得薄膜与对偶件摩擦时，能在两摩擦表面间

不断形成一层连续稳定的转移膜，提高了薄膜的自润滑性能。

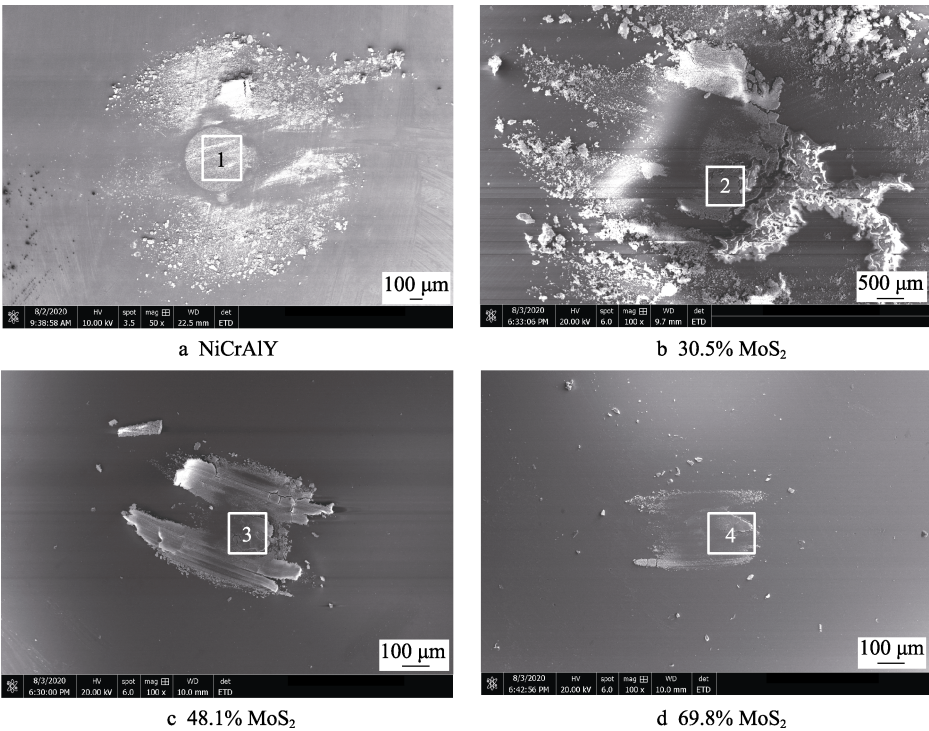


图 9 NiCrAlY 薄膜和 NiCrAlY/MoS₂ 复合膜对磨球磨痕的 SEM 图像

Fig.9 Wear track morphology of the Si₃N₄ counterpart paired with (a) pure NiCrAlY, (b) NiCrAlY-30.5%MoS₂, (c) NiCrAlY-48.1%MoS₂, (d) NiCrAlY-69.8%MoS₂

表 3 NiCrAlY 薄膜与 NiCrAlY/MoS₂ 复合膜对磨球表面的 EDS 结果

Tab.3 EDS results of the wear track on the Si₃N₄ counterpart at. %

Area	Ni	Cr	Al	Mo	S	O	Si
1	45.15	22.90	7.62	—	—	21.42	2.91
2	24.75	9.51	8.17	12.07	4.23	39.37	—
3	9.17	7.22	5.33	15.40	22.32	39.53	—
4	4.64	5.08	3.69	19.16	26.13	39.90	—

2.4 薄膜氧化试验分析

为了进一步研究 NiCrAlY/MoS₂ 复合薄膜的抗高温氧化性能，将 NiCrAlY 和 NiCrAlY-48.1%MoS₂ 复合薄膜样品分别放入 400、500 ℃ 的马弗炉中进行 2 h 的保温氧化处理。图 10 为 NiCrAlY 和 NiCrAlY-48.1%MoS₂ 复合薄膜未经氧化处理和经过 400、500 ℃ 氧化后的 XRD 图谱。NiCrAlY 薄膜经过 500 ℃ 氧化后，只有少量的 Al₂O₃、NiO 峰生成，说明薄膜具有优异的抗氧化性能。而 NiCrAlY-48.1%MoS₂ 复合薄膜有明显的 NiO、Al₂O₃ 及 MoO₃ 物相结构生成，且随着氧化温度的升高，500 ℃ 氧化后 NiO、Al₂O₃ 及 MoO₃ 的衍射峰明显增强，而 MoS₂ 的衍射峰减弱，氧化加剧。但复合薄膜中仍存在明显的 MoS₂ 衍射峰，说明仍有部分的 MoS₂ 未被氧化。

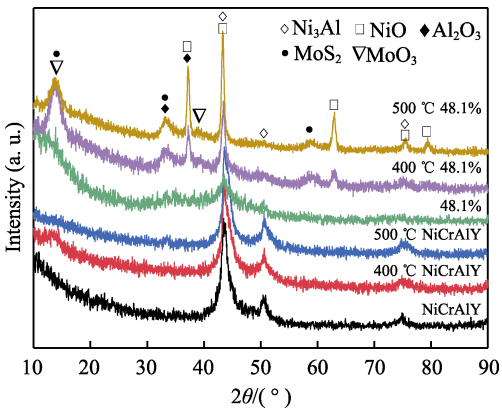


图 10 不同温度氧化后 NiCrAlY 和 NiCrAlY-48.1%MoS₂ 复合薄膜的 XRD 谱图

Fig.10 XRD patterns of NiCrAlY and NiCrAlY-48.1%MoS₂ composite films after oxidation at different temperatures

对氧化后的 NiCrAlY 和 NiCrAlY-48.1%MoS₂ 复合薄膜进行摩擦磨损试验并与未经氧化处理的进行比较。结果如图 11 所示，NiCrAlY 薄膜经高温氧化后，氧化物的形成使得薄膜的摩擦学性能明显提高，摩擦因数下降至 0.55，且随着氧化温度的升高、氧化的加剧，薄膜的磨损率逐渐降低，500 ℃ 氧化后的薄膜磨损率降至 8.94×10⁻⁶ mm³/(N·m)。NiCrAlY-48.1%MoS₂ 复合薄膜经过 400 ℃ 氧化后，由于有大量摩擦因数大的氧化物生成，以及大部分 MoS₂ 被氧化失效，因而

氧化后的复合薄膜的摩擦因数升高到 0.43。在 500 °C 氧化试验后, 薄膜的摩擦因数为 0.3~0.6。但从复合薄膜的磨损率可以发现, 400 °C 氧化后复合薄膜的磨损率反而降低至 $1.41 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 这应是由于薄膜在 400 °C 氧化后形成部分 MoO_3 氧化物相, 这些氧化物具有一定的耐磨减摩作用, 对提高薄膜的耐磨性能有利, 并且薄膜中仍存在大量的 MoS_2 , 这有利于在磨损表面形成光滑釉层, 从而提高复合薄膜的耐磨性能。当氧化温度达到 500 °C 时, 剧烈的氧化使得薄膜中的氧化物增多, 同时润滑相 MoS_2 也进一步减少, 所以摩擦曲线波动较大, 磨损率升高, 但仍低于 NiCrAlY 薄膜, 说明 $\text{NiCrAlY-48.1\%MoS}_2$ 复合薄膜具有良好的抗氧化及摩擦学性能。

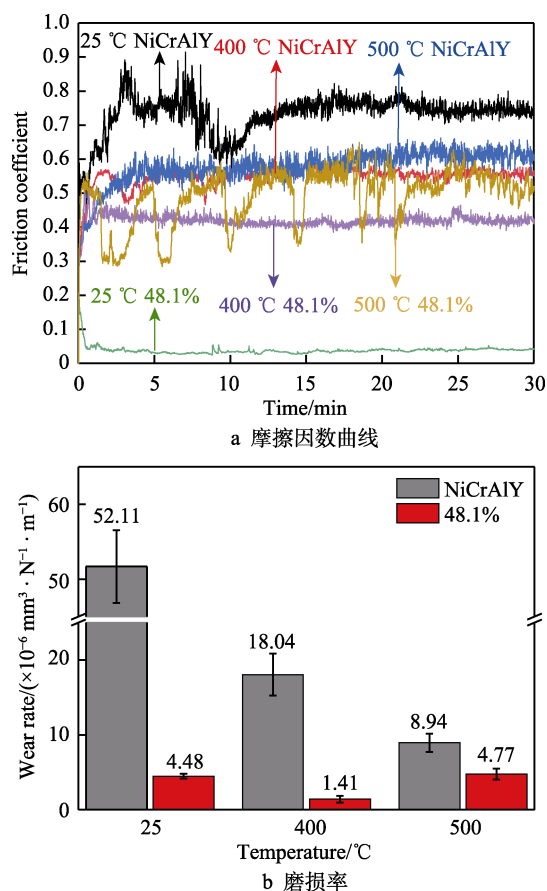


图 11 不同温度氧化后 NiCrAlY 和 $\text{NiCrAlY-48.1\%MoS}_2$ 复合薄膜的摩擦因数曲线和磨损率

Fig.11 The friction coefficient curves and wear rate of NiCrAlY and $\text{NiCrAlY-48.1\%MoS}_2$ composite film after oxidation at different temperature

3 结论

1) 通过离子源复合磁控溅射技术制备的 NiCrAlY 薄膜与 NiCrAlY/MoS_2 复合薄膜为柱状晶结构, 随着 MoS_2 掺杂量的增加, 薄膜表面颗粒尺寸增大、孔洞增多, 薄膜致密性逐渐降低。 NiCrAlY 薄膜中主要由 Ni_3Al 、 Cr 组成; 掺杂 MoS_2 后, NiAl_3 晶粒细化, 复

合薄膜以非晶或纳米晶形式存在。

2) MoS_2 掺杂降低了薄膜的硬度, NiCrAlY 薄膜硬度为 503HV, 随着 MoS_2 含量的增加, NiCrAlY/MoS_2 复合薄膜硬度逐渐降低到 336HV。复合薄膜与基体具有良好的结合力, 结合力等级达到 HF1 级。

3) MoS_2 掺杂提高了薄膜的摩擦学性能, 随着 MoS_2 含量的增加, 摩擦因数大幅下降, 磨损率也呈降低趋势; MoS_2 掺杂量为 48.1%~69.8% 时, 复合膜的摩擦因数为 0.038~0.09, 平均磨损率最小, 达到 $2.14 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 表现出良好的自润滑耐磨性能。

4) NiCrAlY 和 $\text{NiCrAlY-48.1\%MoS}_2$ 薄膜经过 400 °C 和 500 °C 氧化 2 h 后, NiCrAlY 薄膜氧化后形成 NiO 、 Al_2O_3 相, 氧化物的形成有利于提高 NiCrAlY 薄膜的摩擦学性能, 500 °C 氧化后磨损率降至 $8.94 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。 $\text{NiCrAlY-48.1\%MoS}_2$ 氧化后形成 NiO 、 Al_2O_3 、 MoO_3 相, 但仍有部分 MoS_2 未被氧化失效; 经过氧化后复合薄膜仍表现出良好的耐磨性能, 经过 400 °C 氧化后, 磨损率降至 $1.41 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

参考文献:

- [1] 王常川, 王日初, 彭超群, 等. 金属基固体自润滑复合材料的进展[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1945-1955.
WANG Chang-chuan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Research progress of metallic solid self-lubricating composites[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2012, 22(7): 1945-1955.
- [2] ZHEN Jin-ming, CHENG Jun, LI Mao-hua, et al. Lubricating behavior of adaptive nickel alloy matrix composites with multiple solid lubricants from 25 °C to 700 °C [J]. Tribology international, 2017, 109: 174-181.
- [3] CHEN Jie, ZHAO Xiao-qin, ZHOU Hui-di, et al. HVOF-sprayed adaptive low friction NiMoAl-Ag coating for tribological application from 20 °C to 800 °C[J]. Tribol lett, 2014, 56: 55-56.
- [4] AOUDI S M, SINGH D P, STONE D S, et al. Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 °C to 1000 °C[J]. Acta materialia, 2010, 58: 5326-5331.
- [5] 甘子咏, 刘咏, 吕信群, 等. 铅对铜基固体自润滑材料的润滑机理[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2018, 23(4): 347-353.
GAN Zi-yang, LIU Yong, LYU Xin-qun, et al. Lubrication mechanism of copper-based solid self-lubricating materials by lead[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2018, 23(4): 347-353.
- [6] 李方坡, 王引真, 潘蛟亮, 等. MoS_2 含量对 Ni 基固体润滑涂层性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(4): 135-138.
LI Fang-po, WANG Yin-zhen, PAN Jiao-liang, et al. In-

- fluence of MoS₂ content on properties of self-lubricating nickel-base coatings[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2007, 28(4): 135-138.
- [7] 童照鹏. 挤出机螺杆表面耐磨自润滑涂层的激光制造工艺与机理研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
TONG Zhao-peng. Study on laser manufacture process and mechanism of wear-resistant and self-lubricating work layers on extruder screws[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [8] XUA Shu-sheng, GAO Xiao-ming, HU Ming, et al. Nanostructured WS₂-Ni composite films for improved oxidation, resistance and tribological performance[J]. Applied surface science, 2014, 288: 15-25.
- [9] 薛茂权, 王志平, 熊党生. 两种镍基合金的高温摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2005(6): 129-132.
XUE Mao-quan, WANG Zhi-ping, XIONG Dang-sheng. Study on friction and wear properties of two Ni-based alloys at elevated temperature[J]. Lubrication engineering, 2005(6): 129-132.
- [10] DEADMORE D L, SLINEY H E. Hardness of CaF₂ and BaF₂ solid lubricants at 25 °C to 670 °C[J]. Glenn research, 2010, 35: 154.
- [11] CHENG J, ZHEN J M, ZHU S Y, et al. Friction and wear behavior of Ni-based solid-lubricating composites at high temperature in a vacuum environment[J]. Materials & design, 2017, 122: 405-411.
- [12] MARGINEAN G, UTU D. Cyclic oxidation behaviour of different treated CoNiCrAlY coatings[J]. Applied surface science, 2012, 258: 8307-8311.
- [13] 杜伟, 石倩, 代明江, 等. 电弧离子镀 NiCrAlY 和 NiCoCrAlYHfSi 涂层抗高温氧化性能[J]. 材料导报, 2018, 32(13): 2267.
DU Wei, SHI Qian, DAI Ming-jiang, et al. High temperature oxidation resistance performance of NiCrAlY and NiCoCrAlYHfSi arc ion plating coating [J]. Materials review, 2018, 32(13): 2267.
- [14] 陈亚军, 郁佳琪, 赵婕宇, 等. 磁控溅射高温固体自润滑涂层的研究与进展[J]. 材料导报, 2017, 31(2): 32-37.
CHEN Ya-jun, YU Jia-qi, ZHAO Jie-yu, et al. Research and development of high temperature solid self-lubricating coating prepared by magnetron sputtering[J]. Mater review, 2017, 31(2): 32-37.
- [15] CHEN Jie, AN Yu-long, YANG Jie, et al. Tribological properties of adaptive NiCrAlY-Ag-Mo coatings prepared by atmospheric plasma spraying[J]. Surface & coatings technology, 2013, 235: 521-528.
- [16] LI Bo, GAO Yi-min, JIA Jun-hong, et al. Influence of heat treatments on the microstructure as well as mechanical and tribological properties of NiCrAlY-Mo-Ag coatings [J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 686: 503-510.
- [17] 戴达煌, 代明江, 侯惠君, 等. 功能薄膜及其沉积制备技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
DAI Da-huang, DAI Ming-jiang, HOU Hui-jun, et al. Functional thin films and deposition technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [18] 吴易谦, 韦春贝, 代明江, 等. 沉积温度对 NiCrAlY/Ag 复合薄膜结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 211-217.
WU Yi-qian, WEI Chun-bei, DAI Ming-jiang, et al. Effects of deposition temperature on structural and properties of NiCrAlY/Ag composite films[J]. Surface technology, 2019, 48(12): 211-217.
- [19] LI Zhi-ming, QIAN Shi-qiang, WANG Wei, et al. Microstructure and oxidation resistance of magnetron-sputtered nanocrystalline NiCoCrAlY coatings on nickel-based superalloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 505: 675-679.
- [20] ZHU Sheng-yu, LI Fei, MA Ji-qiang, et al. Tribological properties of Ni₃Al matrix composites with addition of silver and barium salt[J]. Tribology international, 2015(84): 118-123.
- [21] 韦春贝, 欧文敏, 侯惠君, 等. 磁控溅射 MoS₂-Ni 复合膜的结构与性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 135-142.
WEI Chun-bei, OU Wen-min, HOU Hui-jun, et al. Structure and properties of MoS₂-Ni composite films fabricated by magnetron sputtering method[J]. Surface technology, 2017, 46(10): 135-142.
- [22] 李义兵, 王小军, 周继承. 磁控共溅射 Ni₃Al 合金薄膜的微观结构及电阻特性[J]. 功能材料, 2006(1): 40-42.
LI Yi-bing, WANG Xiao-jun, ZHOU Ji-cheng. Microstructure and resistance properties of Ni₃Al alloy thin films by magnetron co-sputtering[J]. Journal of functional materials, 2006(1): 40-42.
- [23] 王明, 邢永燕, 马拥军, 等. 金属间化合物 Ni₃Al 薄膜的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(11): 1410-1413.
WANG Ming, XING Yong-yan, MA Yong-jun, et al. Investigation on the fabrications and properties of Ni₃Al thin film of intermetallic compounds[J]. Journal of functional materials, 2012, 43(11): 1410-1413.
- [24] 吴静, 刘永长, 李冲, 等. 高 Fe、Cr 含量多相 Ni₃Al 基高温合金组织与性能研究进展[J]. 金属学报, 2020, 56(1): 21-35.
WU Jing, LIU Yong-chang, LI Chong, et al. Recent progress of microstructure evolution and performance of multiphase Ni₃Al-based intermetallic alloy with high Fe and Cr contents[J]. Acta metallurgica sinica, 2020, 56(1): 21-35.
- [25] 欧文敏. 磁控溅射制备掺杂二硫化钼固体润滑复合膜的性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
OU Wen-min. Properties of doped MoS₂ solid lubricating composite films by magnetron sputtering method[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [26] 商克栋, 郑韶先, 鞠鹏飞, 等. 南海海洋大气环境二硫化钼纳米多层薄膜摩擦学行为研究[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(4): 417-428.
SHANG Ke-dong, ZHEN Shao-xian, JU Peng-fei, et al. Tribological performance of MoS₂/Pb-Ti nano-multilayer coating applied in marine atmospheric environment of South China Sea[J]. Tribology, 2018, 38(4): 417-428.