

化学转化 MoS_2 膜的润滑特性

Makoto Nishimura(日)

摘 要

作者在验证Brophy的化学转化 MoS_2 膜工艺的基础上对该法作了改进,确定了转化的最佳条件,制得了较厚的膜,其耐磨寿命大为延长。该膜经X-线衍射和电子探针分析表明,其主要成分为无定型的 MoS_3 ,经真空加热后其主要成分转变为 $\text{MoS}_{2.4}$,摩擦系数可明显下降。

前 言

MoS_2 作为固体润滑剂在火箭和卫星上已获得了成功的应用。它用作固体润滑膜时通常还与粘结剂(有机或无机物)、填料和其他固体润滑剂一起使用。然而,这些添加物在高温时的分解或降解速率往往比 MoS_2 迅速得多,因此,它们将会干扰空间飞行设备的正常运转。为此,人们发展了几种 MoS_2 单一组分的干膜制备方法,例如,溅射法和化学反应法(化学转化法)。溅射法与其他沉积技术相比,一般的优点是可应用于高精度设备,膜的厚度可精确控制以及所得之膜粘着牢固。它的主要缺点是沉积率太低,以致无法获得几个微米厚的膜。

Brophy and Ingraham法是制备 MoS_2 单一组分膜中大有希望的方法之一^[1],并且还可获得较厚的 MoS_2 膜。该法是将 MoO_3 电镀层利用高压 H_2S 气体在高温下转化成 MoS_2 膜的。Vest认为该法可制得厚度为6.35微米的 MoS_2 膜^[2]。

本研究首先在Brophy转化法的基础上作了改进,并确定了转化的最佳条件;然后对最佳条件下的转化膜进行了摩擦磨损性能的评价并与擦涂和溅射 MoS_2 膜作了比较;最后利用X-线衍射和电子探针分析对转化膜的组成和结构进行了分析测定。现分述如下。

一、设备和方法

摩擦试验采用栓-盘型摩擦试验机。样品盘由不锈钢制得(SUS440C, $H_{RC}61\sim63$ 和SUS304, H_V220),对偶栓为 $\phi 7.94$ 毫米的钢球(SUS440C, $H_{RC}61\sim63$),摩擦条件为速度0.03~1.5米/分,负荷1公斤。膜的寿命以摩擦系数达到0.15为标准。转化膜只施于样品盘上。

气氛为真空、氮气、空气和氧气。

膜的组成和结构由X-线衍射仪和电子探针分析仪测定,膜厚为3~4微米。

二、结果和讨论

1. 膜的最佳转化条件

原始的化学转化法由以下三步组成:

- (1) 样品表面在酸浴中活化;
- (2) 样品表面上电沉积 MoO_3 ;
- (3) 在 H_2S 气氛中转化为 MoS_2 , 其压力为28公斤/厘米²、温度为195℃、时间为4~8小时。

我们对这三步进行了验证, 并通过摩擦试验确定了它们的最佳转化条件。

为了获得粘着牢固的膜, 表面活化过程是很重要的一步。样品表面经各种酸活化处理后所确定的最佳酸浴条件如下:

- (1) 对于SUS440C钢: 样品浸于60℃的20%硫酸中30分钟;
- (2) 对于SUS304钢: 样品浸于60℃的20%硫酸中90分钟。

转化法最重要的步骤是在高压釜中的转化过程。由上述工艺所得膜的最长耐磨寿命仅为 11×10^4 周次。这一结果显然是很不满意的。为此, 我们对每一步骤的工艺进行了检查, 发现高压釜抽气后样品表面的沉积层立即出现裂纹并逐渐扩展。转化膜的耐磨寿命之所以如此之短可能就是由于此裂缝的存在所致。

Disapio曾经指出^[3], MoO_3 的电沉积层中含有钼的氢氧化物。因此, 在抽气时膜中含有的水将迅速排除而使膜破裂。这一现象也被沉积样品存放于干燥器中所产生的裂缝所证实。Disapio还报导了水的添加对缩短化学转化的反应时间很有效^[3]。基于这些结果, 我们采用水饱和的氩气来置换高压釜中的空气, 以此代替抽空高压釜中空气的工艺。经此改进后的工艺可制得较厚的膜, 其耐磨寿命大为延长。

通过一系列试验所确定的最佳转化条件如下:

- (1) 对于SUS440C钢: 膜厚3~4微米, H_2S 压力为22公斤/厘米², H_2O 的压力为7.5公斤/厘米², 反应时间8小时;
- (2) 对于SUS304钢: 膜厚3~4微米, H_2S 压力为18.5公斤/厘米², H_2O 压力为7.5公斤/厘米², 反应时间8小时。

在上述试验中, 由于管道结构的原因, 高压釜中的空气未能完全置换干净。转化是在存在少量空气的条件下进行的。

在完全除去高压釜中的空气后所得的转化膜经试验表明, 其耐磨寿命比上述条件下转化膜的短了。这一事实促使我们进行 H_2S 中氧含量对转化膜耐磨寿命的影响试验。图1给出了高压釜中氧分压对转化膜耐磨寿命的影响结果。图中的曲线清楚地表明, 少量氧的存在, 对提高膜的耐磨性是有利的。它的最佳分压为0.02~0.085公斤/厘米²。在前一节的试验中, 高压釜中的残余氧含量经测定为0.02

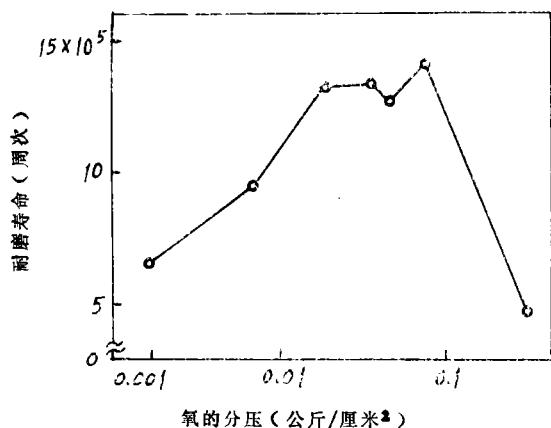


图1 氧分压对转化膜耐磨寿命的影响

440C钢球-440C钢盘+8微米的 MSO_2 ,

1公斤, 1.5米/分, 干空气

最佳分压为0.02~0.085公斤/厘米²。在前一节的试验中, 高压釜中的残余氧含量经测定为0.02

公斤/厘米²左右。它落在最佳分压范围。

最佳条件下转化膜的再现性经试验表明是令人满意的。

2. 转化膜的润滑性能

转化膜与擦涂膜和溅射膜摩擦磨损性能的比较结果列于表1。表1中的耐磨性为单位膜厚的耐磨寿命。表1中的数据表明,转化膜的耐磨性虽然没有像溅射膜那样好,但它比擦涂膜高一个数量级。

表1 各种MoS₂膜的摩擦磨损性能

名 称	膜厚(μm)	摩擦系数	耐磨寿命(周次)	耐磨性(周次/Å)
转化膜	4	0.04	1577000	39
	4	0.02	1865000	47
	4	0.03	1391000	35
	4	0.03	1526000	38
	4	0.03	1392000	35
平 均	4	0.03	1550000	39
擦涂膜	1	0.57	11700	2.1
	2	0.42	12400	3.0
溅射膜	0.56	0.02	376000	67

440C钢球-440C钢盘, 1公斤, 1.5米/分, 干空气

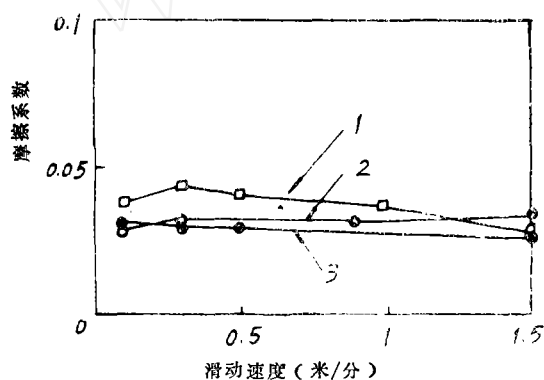


图2 各种MoS₂膜的滑动速度与摩擦系数之间的关系

1—转化膜; 2—擦涂膜; 3—溅射膜
440C钢球-440C钢盘+MoS₂, 1公斤, 干空气

研究表明,相对温度对转化膜和溅射膜耐磨性的影响趋势相似,这说明转化膜是由MoS₂组成的或者说至少是由钼的硫化物组成的。然而,由图2中的曲线可见,滑动速度对这三种膜摩擦系数的影响不相同。滑动速度对溅射膜摩擦系数实际上无影响,而转化膜的摩擦系数随滑动速度的下降而上升。也就是说,在低速时转化膜的摩擦性能与溅射膜或擦涂膜相比具有本质的差异。

图3给出了环境气氛对转化膜摩擦性能和滑动接触电阻的影响结果。图中的曲线表明,氮气气氛中的耐磨寿命为10⁻⁸托真空中的两倍。真空中的摩擦系数约为0.1左右,

这对于MoS₂而言是非常高的。

由扫描电镜观察发现,在10⁻⁸托真空中摩擦时,转化膜是以薄片状磨损的。如果这种薄片状磨损从摩擦初期就开始的话,那么,该膜在真空中的磨损比在其他气氛中快是很自然的。为此,我们将摩擦试验进行到10000转时就停止,然后显微观察其磨痕,发现在其摩擦盘的磨痕上具有薄片状的磨屑。由摩擦试验得知,在滑速为0.1米/分时的所有气氛中,转化膜呈现的独特摩擦磨损性能如下:

- (1)在滑动10000转时磨痕上有薄片状的膜剥落;
- (2)摩擦系数高至0.07~0.10;
- (3)栓的磨损比滑速为1.5米/分时的高得多。

(4) 将这种膜在 10^{-7} 托真空中经 400°C 热处理 1 小时后其摩擦系数从 0.07 下降到 0.035。

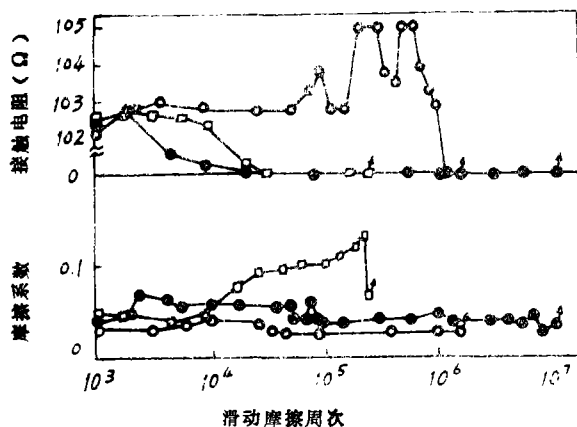


图 3 转化膜在各气氛中的摩擦系数和接触电阻
○—干空气, ●—氮气, □— 10^{-8} 托真空
440C 钢球—440C 钢盘 + 4 微米 MoS_2 , 1 公斤, 1.5 米/分

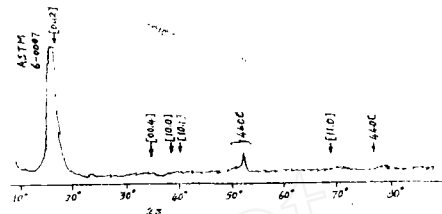


图 4 转化膜在 10^{-7} 托真空中经 400°C 、1 小时加热后的 X-线衍射图

3. 转化膜的组成和结构

X-线衍射分析表明, 转化膜中从未出现与 MoS_2 相对应的衍射峰, 这意味着它是一种无定型的物质。但经热处理后它变成了晶体。图 4 为在 10^{-7} 托真空中经 400°C 1 小时热处理后转化膜的 X-线衍射图。当它与 ASTM 6-0097 所作的 MoS_2 粉衍射峰相比较时, 在 2θ 角的位置上所看到的一个明显峰可能是 $[00.2]$ 。图中所出现的另一些小峰可能对应于 $[00.4]$ 、 $[10.0]$ 和 $[10.1]$ 。

转化膜经热处理后的衍射峰形状变化如图 5 所示。当膜在较高温度下热处理后, $[00.2]$ 峰变得较宽, 它的晶格常数接近于 ASTM 6-0097 所作 MoS_2 粉 $[00.2]$ 的晶格常数。由图 5 所计算的晶格距离列于表 2。Kolb 将球轴承上的化学转化膜经摩擦后其晶格常数为 $6.0 \sim 6.8 \text{ \AA}^{[4]}$, 这与我们的结果相一致。

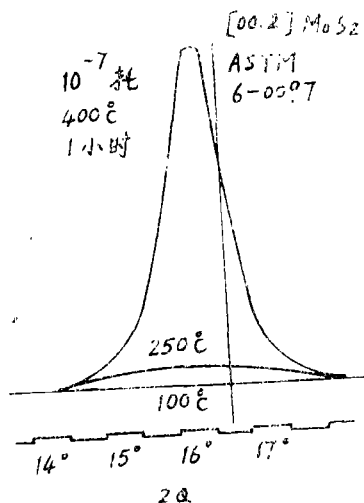


图 5 真空热处理后的晶态膜衍射图

表 2 转化膜加热后晶格常数的变化

ASTM 6-0097	$[00.2]$	6.15 $\text{\AA}$
真空 400°C 加热		6.27 $\text{\AA}$
真空 250°C 加热		6.4 $\text{\AA}$
空气 400°C 加热		6.09~6.62 $\text{\AA}$

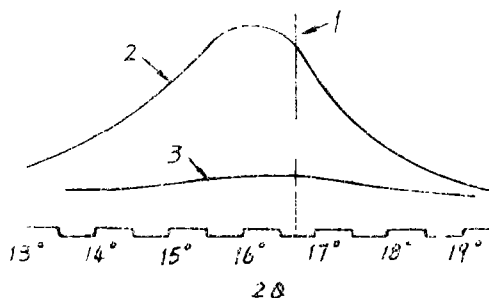


图 6 空气中加热后的晶态膜衍射图

1—ASTM 6-0097 的 $[00.2]$ MoS_2 ,
2— 10^{-7} 托, 400°C , 加热 1 小时;
3—空气, 400°C 加热 1 小时。

转化膜在空气中的热处理与真空热处理相似,也给出了相当宽的衍射峰(图6)。

从上面所述的这些结果可以认为,转化膜是由非 MoS_2 形式的无定型物质组成,加热后它接近于 MoS_2 。

采用电子探针分析仪对膜加热前后的组成变化进行了测定。在测量时,加速电压选取为使电子不会穿透到底材表面上。并且在假设膜沿深度方向上组成均匀的前提下对所得结果作了精确计算。除摩擦开始阶段外,转化膜的摩擦系数在膜失效前始终保持恒定,摩擦系数在

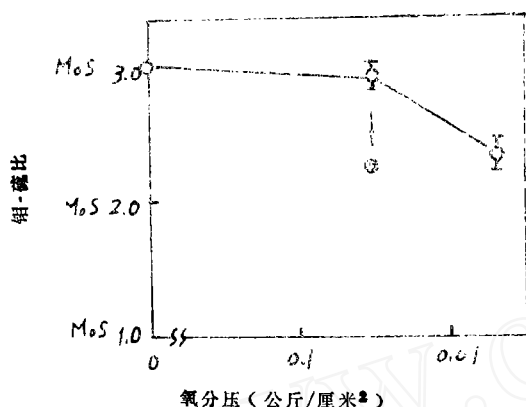


图7 氧分压对转化膜组成的影响

膜厚为3~4微米;●为在 10^{-7} 托真空中
400℃下加热1小时后的数据

一定程度上与膜的组成有关联性,所以,这一假设是合理的。

电子探针的分析结果如图7所示。图7中的曲线表明,试验的所有膜与 MoS_2 比较均富集硫;当氧的含量增大时,则硫的含量减少。最佳条件下转化膜的组成为 $\text{MoS}_{2.8\sim 3.0}$,这一数值近似地等于无氧条件下转化膜的数值(MoS_3)。当膜在真空中加热后,其硫含量减少。所以,氧的添加使膜耐磨寿命的提高也许是由于形成了氧化物,这种氧化物起了粘结剂的作用而不是由于硫含量的变化所致。

虽然膜中的原子比已知,但是,并没有确定其主要成分究竟是何种硫化钼。为此,我们作如下讨论。

文献中已报导有很多钼的硫化物,例如, Mo_2S_3 、 MoS_2 、 Mo_2S_5 、 MoS_3 等。对于 Mo_2S_3 、 MoS_2 和 MoS_3 早已证实它们的存在,而 Mo_2S_5 尚未确定^[5]。所以,我们首先假设膜的主要成分为 MoS_3 ,因为膜的原子比近似等于这种形式的数值。

MoS_3 的热力学性能是不稳定的,当它在氩气中经400℃加热时将失去硫而变成 $\text{MoS}_{2.4}$,其X-线衍射峰接近于 MoS_2 的衍射峰^[6]。由各种方法所制得的 MoS_3 在任何情况下均为无定型的,当它在真空中经350℃加热24~25小时后 MoS_3 就变成 $\text{MoS}_{2.4}$,在400℃下加热后其X-线衍射峰接近于 MoS_2 ^[7]。有关 MoS_3 的这些论述与本工艺转化膜的如下特性非常一致:由X-线衍射表明它们是无定型的物质;它们在 10^{-7} 托真空中经400℃加热1小时后变为 $\text{MoS}_{2.4}$,尚有一些X-线衍射峰与 MoS_2 关联。

此外,如果假设转化膜是由 MoS_2 或 Mo_2S_3 组成的,那么,为了适应它们的组成比,该膜中硫含量必然过剩。由于固态硫在276°K下的蒸汽压为 10^{-7} 托,因此,固体硫在高真空中即使在室温下也是不稳定的。所以,如果转化膜的主要成分为 MoS_2 和 Mo_2S_3 或 Mo 和 S 的话,那么,该膜在真空中经加热后不可能获得 $\text{MoS}_{2.4}$ 的原子比。

由上述的论述我们可将转化膜的组成定为 MoS_3 ,用此来解释转化膜在真空中所给出的高摩擦和磨损的原因:真空中所测得的转化膜摩擦系数代表为 MoS_3 的摩擦系数。因此,摩擦系数较高。另外,转化膜中的硫和其他杂质如水、氧、 H_2S 等将因摩擦而逃离并损坏了膜,由此使膜的磨损率很高。

相反,在高速滑动时,因摩擦热使 MoS_3 逐渐地转变成接近于 MoS_2 的物质,由此获得了低而平稳的摩擦系数。

三、结 论

1. Brophy转化法经改进后,可制得较厚的膜,并且其耐磨寿命大为延长。
2. 由改进转化法制得的膜在高速摩擦时呈现低的摩擦系数和长的耐磨寿命,尤其是在氮气氛中更是如此。
3. 该转化膜在低速摩擦时呈现高的摩擦系数和短的耐磨寿命。
4. 化学转化膜的主要成分为无定型的 MoS_3 。

参 考 文 献

- [1] Brophy, J. E. and Ingraham, R. W., U. S. Patent № 2902417, 19th Sept. 1956.
- [2] Vest, C. E., NASA TN D-2288, 1964.
- [3] Disapio, A. and Moloney, J., ASLE Trans., 1 (1968), 11: 56.
- [4] Kolb, A., Personal Communication to Winer, W. O. quoted from the paper by Winer, W. O., Wear, 6 (1967), 10: 447.
- [5] Tsigdinos, G. A., Molybdenum Chemicals Bulletin Cdb-17, Climax Molybdenum Co., March (1973).
- [6] Biltz, W. and Koecher, A., Z. für Anorg. u. Allg. Chemie, 248 (1941), 172.
- [7] Wilderbank, J. C. and Jellinek, F., Z. für Anorg. u. Allg. Chemie, 328 (1964), 309.
- 朱才录 摘译于 Journal of JSLE, International Edition, № 1, 1980.

The Lubricating Characteristics of Chemically Transformed MoS_2 Film

Makoto Nishimura (Japan)

Abstract

Based on the check to Brophy's chemically transformed MoS_2 film for technique, some improvements have been made and the optimum conditions have been determined. Thus, the thickness and the wear life of the film are both increased. The analyses of x-ray diffraction and electronic probe have shown that the main constituent of the film is amorphous MoS_3 , which can be transformed to $\text{MoS}_{2.4}$ by heating in vacuum. The coefficient of friction of the latter is lower than that of MoS_3 .