

# MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的制备及性能研究

## Preparation of MoS<sub>2</sub>/Zr Composite Coating and Its Performance

宋文龙, 邓建新, 张 辉

(山东大学 机械工程学院, 济南 250061)

SONG Wen long, DENG Jian-xin, ZHANG Hui

(Department of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**摘要:** 采用新型中频磁控溅射技术及多弧离子镀相结合的复合镀膜工艺, 在硬质合金 YT14 基体上制备了 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜。采用扫描电子显微镜(SEM) 考察 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜表面及截面的形貌, 利用能谱分析(EDX) 薄膜的成分组成。测试涂层的厚度、显微硬度及涂层与基体之间的结合力等性能参数。结果表明: 制备的 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜结构致密, 结合力约为 60N, 厚度约为 2.6μm, 硬度约为 HV800。

**关键词:** 涂层刀具; MoS<sub>2</sub> 软涂层; 中频磁控溅射; MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)12-0039-05

**Abstract:** The complex deposited process which fitted medium-frequency magnetron sputtering together with multi-arc ion plating, was utilized to prepare the MoS<sub>2</sub>/Zr composite coating on the surface of cemented carbides YT14. SEM was adopted to observe and analyze the surface and cross-section morphologies of composite film. EDX was used to analyze the surface and cross-section component of the composite film. The thickness and hardness and adhesion strength of coating film were tested. The results show that the structure of MoS<sub>2</sub>/Zr composite film is dense, the adhesion strength is about 60 N, the thickness is about 2.6μm, and the hardness is about HV800.

**Key words:** coated tool; MoS<sub>2</sub> soft coating; medium-frequency magnetron sputtering; MoS<sub>2</sub>/Zr composite coating

涂层刀具将刀具基体和涂层材料的优良性能相结合, 既保持了基体良好的韧性和较高的强度, 又具有涂层的高硬度、高耐磨性和低摩擦系数, 从而使刀具的切削性能大大提高<sup>[1-3]</sup>。随着刀具涂层技术的不断发展和创新, 涂层工艺越来越成熟<sup>[4]</sup>, 涂层刀具的应用也越来越广。根据涂层刀具材料的性质, 涂层刀具分为两大类, 即硬涂层刀具和软涂层刀具。目前, 硬涂层刀具技术已经逐渐成熟, 应用较为广泛。然而, 诸如航空航天工业使用的许多高强度铝合金、钛合金或贵金属材料等都不适合用硬涂层刀具加工, 仍主要使用无涂层的高速钢或硬质合金刀具。

软涂层刀具的开发则可较好地解决此类材料的加工问题。刀具软涂层的主要成分为具有低摩擦系数的固体润滑材料, 如: MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, BN, CaF<sub>2</sub> 和 TaS<sub>2</sub> 等, 在特殊使用条件下具有优良的摩擦学特性, 如: 摩擦系数低、承载极限高、高温下化学稳定性好、物性变化小、能适应 1200℃以上的工作温度范围和很宽的摩擦副运动速度范围, 适于在高温、高速和大载荷等特殊环境

条件下使用<sup>[5-7]</sup>。

在软涂层中, MoS<sub>2</sub>具备良好的固体润滑效果应用最为广泛。但是其在潮湿空气中容易吸湿导致润滑性能急剧下降, 且抗氧化能力较弱, 主要应用于真空及没有水蒸汽的环境中。目前的一些研究表明, 在 MoS<sub>2</sub> 涂层与基体间加入过渡层能够显著改善 MoS<sub>2</sub> 涂层的润滑耐磨性能<sup>[8]</sup>, 而且在 MoS<sub>2</sub> 涂层中加入其他元素, 可以增加涂层的抗氧化性及耐湿性能<sup>[9-11]</sup>。

中频交流磁控溅射技术是一种新发展起来的薄膜沉积技术, 具有诸多优点: 工况稳定, 无阳极“消失”效应和阴极“中毒”问题, 可沉积二硫化钼绝缘材料。目前, 国内外对中频磁控溅射镀膜工艺研究得不是很多, 但是已经开始受到重视。

本工作采用中频交流磁控溅射与多弧离子镀复合镀膜技术在硬质合金 YT14 基体上沉积 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜。观察分析了 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜表面和断面的形貌及结构组成, 测试了复合薄膜的结合力、厚度及显微硬度, 并考察了沉积温度对薄膜结合力的影响。

1 实验材料及方法

基体试样为硬质合金 YT 14。首先将硬质合金试样表面预先研磨抛光至镜面,其表面粗糙度  $R_a$  约为  $0.05\mu\text{m}$ ;然后将所有试样用无水乙醇和丙酮各超声清洗 20min,清洗后试样吹干。装入镀膜机,利用中频磁控溅射法及多弧离子镀合成镀膜  $\text{MoS}_2$  复合薄膜。在真空室中放置了一对中频磁控溅射靶( $\text{MoS}_2$ ),一对多弧靶(其中包括一个 Zr 靶和一个 Ti 靶)。利用一个单脉冲 DC 电源控制基体负偏压和基体偏流;在 Ar 离子清洗期间占空比为 40%,随后沉积过程占空比均为

20%。利用两个 40kHz 脉冲中频 AC(交流)电源控制  $\text{MoS}_2$  溅射靶材的工艺参数,采用恒流模式,即将靶电流设置为恒定值。通过机械泵粗抽到 8.0Pa,扩散泵精抽到  $7.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$  达到需要的真空度。将试样加热到 200℃,保温 30min,真空室真空度保持在  $7.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$  左右。保温结束后,在 -800V 偏压和 1.5Pa 氩气的条件下,利用偏压及离子源清洗试样表面,除去基体表面的残留杂质及吸附气体,增强基体表面吸附涂层薄膜的能力。然后保持偏压 -200V,工作气压 0.5Pa,沉积  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  复合涂层薄膜,沉积过程工艺参数如表 1 所示。 $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  复合薄膜结构如图 1 所示。

表 1 涂层沉积参数  
Table 1 The PVD coating condition

Substrate	Deposition temperature/℃	Ar pressure /Pa	Bias voltage/V	MoS <sub>2</sub> current/A	Zr current/A	Deposition time/min
YT 14	200	0.5	-200	1.5	65	120

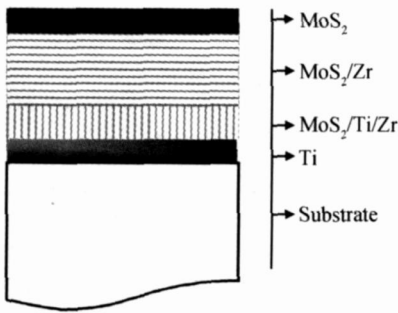


图 1  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  复合薄膜结构图

Fig. 1 Structure of  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  composite film

沉积过程主要包括以下过程:1) Ti 附着层:启动一个多弧 Ti 靶在基体表面沉积厚度约为  $0.2\mu\text{m}$  的 Ti 附着层;2)  $\text{MoS}_2/\text{Ti}/\text{Zr}$  过渡层:利用两个多弧靶(1 个 Ti 靶、一个 Zr 靶)和两个中频溅射靶共溅射在 Ti 附着层上沉积厚度约为  $0.2\mu\text{m}$  的复合层  $\text{MoS}_2/\text{Ti}/\text{Zr}$ ;3) 沉积  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  层:利用一个 Zr 靶和两个中频溅射  $\text{MoS}_2$  靶沉积厚度约为  $2.0\mu\text{m}$  的  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  层;4) 沉积  $\text{MoS}_2$  表面层:利用两个中频磁控溅射  $\text{MoS}_2$  靶溅射厚度约为  $0.2\mu\text{m}$  的  $\text{MoS}_2$  表面层,增加涂层的润滑效果。

采用扫描电子显微镜(SEM)观察分析  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  复合薄膜的表面及截面形貌,用能谱分析仪(EDX)分析复合薄膜的组成成分。利用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验仪测试复合薄膜的厚度及薄膜与基体之间的结合力,在 MH-6 显微硬度计上测试薄膜的显微硬度,所得实验结果皆为 3 次实验数据平均值。考

察了沉积温度对  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  复合薄膜与基体间结合力的影响。

2 结果和讨论

2.1 显微结构

图 2a 为硬质合金 YT14 基体上沉积  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$  复合薄膜的表面形貌,图 2b 为涂层刀片的截面 SEM 照片。可以看出,薄膜与基体之间结合很紧密,而且薄膜没有形成耐磨性能较差的柱状结构。涂层与基体之间有 Ti 过渡层,而且成分渐变到  $\text{MoS}_2/\text{Zr}$ ,涂层结构致密。

图 3a, b, c, d 分别为涂层表面的 Mo, S, Zr, Ti 等元素面扫描分析照片,从图 3 可以看出沉积薄膜的各元素分布较均匀。

图 4 为涂层截面线扫描分析照片。图 4a, b, c 分别为截面 Mo, S, Zr 元素的能谱分析照片。可以看出,距薄膜表面约  $2.5\mu\text{m}$  处 Mo, S, Zr 等元素含量急剧增加(图 4 中一开始的元素信号为干扰信号)。最表面是  $\text{MoS}_2$  层, Mo, S 元素信号增强, Zr 元素在接近最表层处元素信号开始下降,元素信号强弱和前面所述的溅射工艺是一致的。由于基体中含有 Ti 元素,这里未列出 Ti 元素的分析照片。

2.2 涂层结合力及厚度

结合力测试参数:终止载荷 80N,加载速率 80N/min,划痕长度 10mm。图 5a, b 分别为划痕起点及末

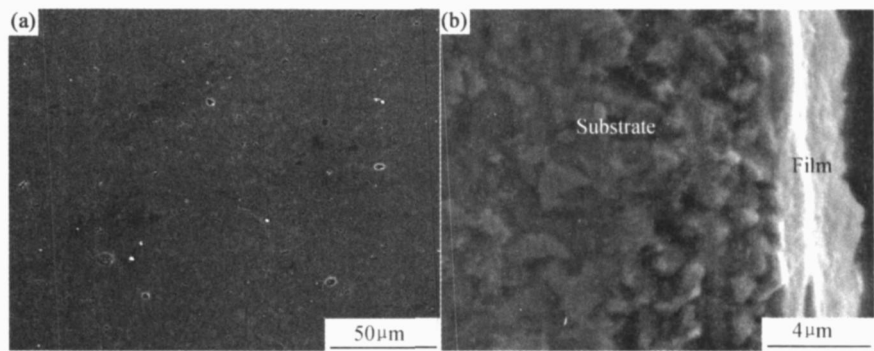


图 2 复合沉积 MoS<sub>2</sub>/Zr 薄膜的表面形貌(a)及横截面形貌(b)  
Fig. 2 Surface (a) and cross-section (b) morphologies of MoS<sub>2</sub>/Zr composite deposited film

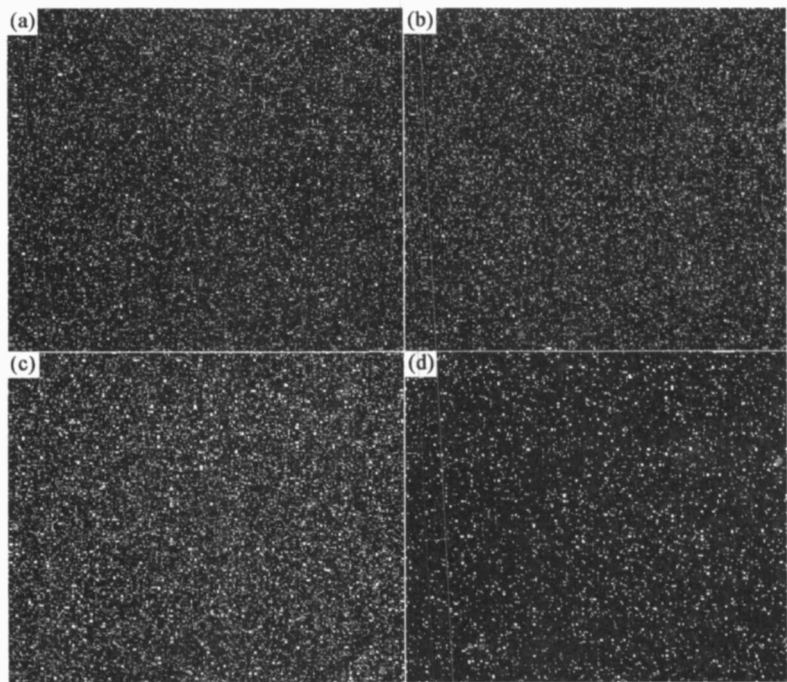


图 3 涂层表面的元素 EDX 分析 (a) Mo; (b) S; (c) Zr; (d) Ti  
Fig. 3 Analysis of EDX on surface of film (a) Mo; (b) S; (c) Zr; (d) Ti

端的形貌,可以看出划痕边际清晰,划痕附近并没有明显的涂层剥落。图 5c, d 为划痕终止处(图 5b)的定点能谱分析,图 5c 对应着图 5b 划痕处的成分分析(1 点),图 5d 对应着图 5b 复合薄膜成分分析(2 点)。可以看出虽然划痕终点处的载荷很大(80N),划痕处仍然存在一定量的 MoS<sub>2</sub> 元素,可以继续起到减少摩擦和润滑的效果,同时说明了 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜附着性能较好,较大载荷下也没有完全剥落。图 6 为涂层与基体间结合力测试时摩擦力变化曲线图。通过摩擦力曲线变化图确定涂层基体间结合力约为 60N,涂层基体间的附着性能较好。图 7 为中频溅射得到的 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合涂层与基体间结合力随沉积温度的变化曲线,由图 7 可见,随着沉积温度的升高,结合力先增大再降低。当沉积温度约为 200 ℃时,结合力最大。

涂层厚度测试参数: 划痕长度 6mm。图 8 为涂层与基体的交界面,界面清晰,并在界面形成高度差,可以测量涂层的厚度。图 9 为台阶仪测得的涂层厚度曲线,测得的涂层厚度约为 2.6μm。

2 3 涂层硬度

涂层前后的硬度变化如表 2 所示。图 10a, b 为基体涂层前后在 0.5 N 载荷作用下的压痕图。可以看出涂层后基体表面的显微硬度明显降低,硬度值从 HV1600 降到 HV800 左右。但是 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的硬度 (HV800) 明显高于纯 MoS<sub>2</sub> 薄膜硬度 (HV260),在本实验研究范围内, MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜比 MoS<sub>2</sub> 薄膜显微硬度提高 2 倍以上。可见,通过共沉积 Zr 得到的 MoS<sub>2</sub>-Zr 复合薄膜显微硬度明显提高,薄膜性能得到改善。

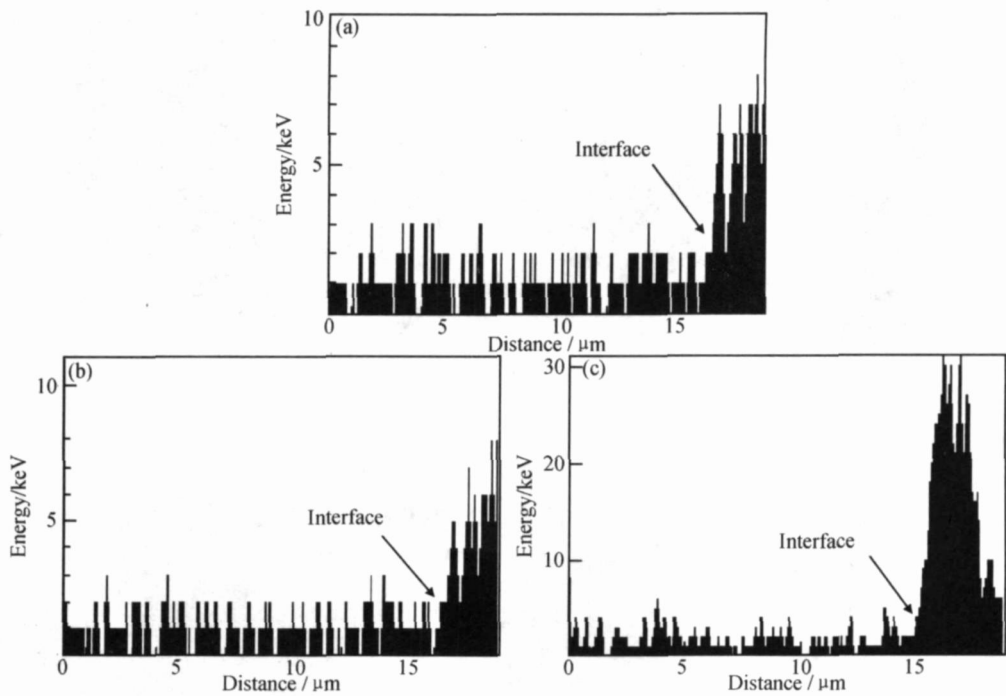


图 4 涂层横截面元素扫描能谱分析 (a) Mo; (b) S; (c) Zr  
Fig. 4 Analysis of EDX for cross-section of coating (a) Mo; (b) S; (c) Zr

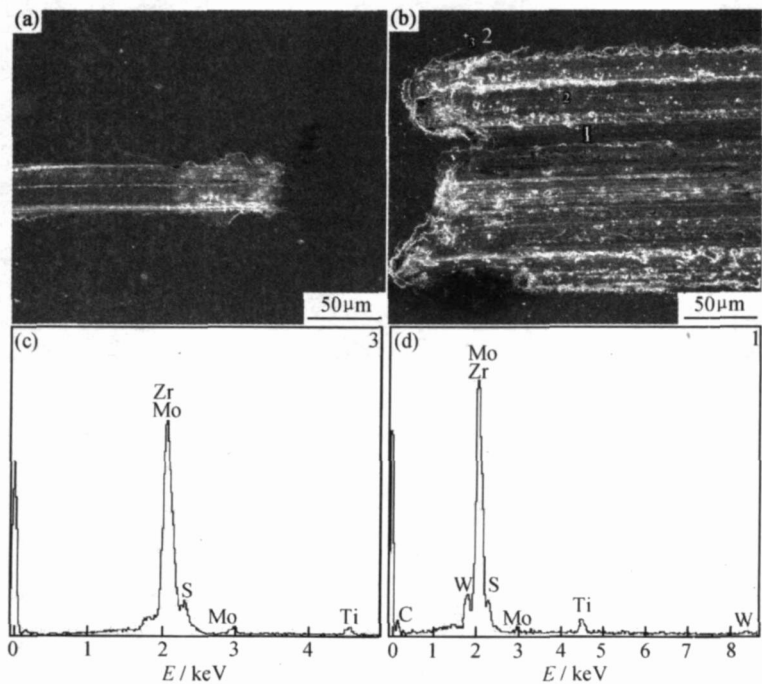


图 5 涂层表面划痕形貌及 EDX 分析  
(a) 划痕始端形貌; (b) 划痕末端形貌; (c) 图 5b 中 1 点 EDX 分析; (d) 图 5b 中 2 点 EDX 分析  
Fig. 5 Micrographs of the coating sliding track and EDX analysis of two points of fig. 5b  
(a) morphology of start of scratch test ; (b) morphology of end of scratch test ; (c) EDX analysis of the first point of fig. 5b ;  
(d) EDX analysis of the second point of fig. 5b

3 结论

(1) 利用新型中频磁控溅射和多弧离子镀复合技术在硬质合金 YT14 基体上沉积了 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄

膜。涂层基体间结合力约为 60N, 涂层厚度约为 2.6 μm, 涂层硬度约为 HV800。

(2) MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜具有多层结构, 改善了基体与 MoS<sub>2</sub> 薄膜之间的性能匹配, 形成了致密的结构。

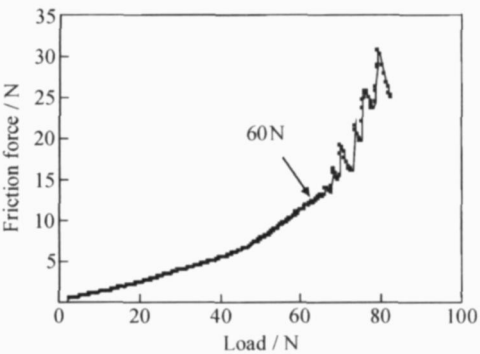


图 6 涂层基体间结合力曲线

Fig. 6 Adhesion strength between coating and substrate

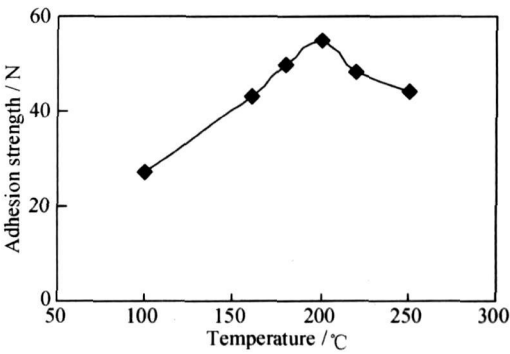


图 7 结合力随沉积温度的变化曲线

Fig. 7 Variation of adhesion strength with deposited temperature

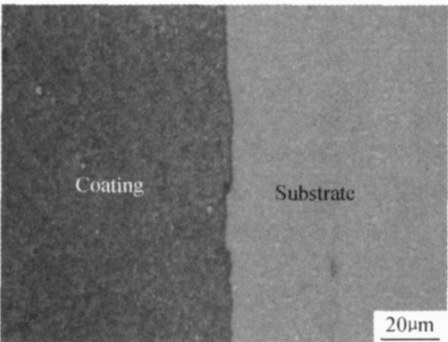


图 8 涂层基体界面形貌

Fig. 8 Micrograph of substrate-coating interface

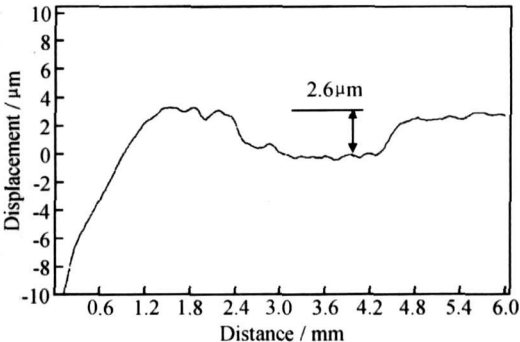


图 9 涂层薄膜厚度曲线

Fig. 9 Thickness of coating film

表 2 基体与涂层的硬度值

Table 2 Hardness of substrate and coating film

	Substrate	Pure MoS <sub>2</sub> film	Composite film
Hardness (HV)	1600	260	800

(3) 沉积温度对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜和基体间结合力有较大的影响,随着沉积温度的升高,结合力先增大再降低,沉积温度为 200℃时,复合薄膜的结合力最好。

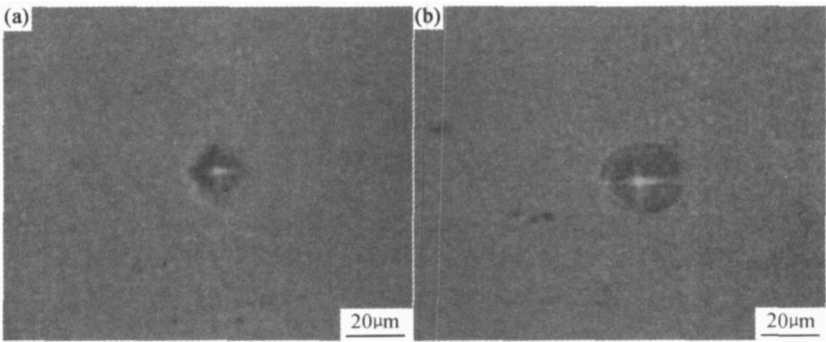


图 10 基体与涂层的压痕图 (a) 基体; (b) 涂层

Fig. 10 Indentation of substrate and coating (a) substrate; (b) coating

参考文献

[1] KLOCKE F, KRIEG T. Coated tools for metal cutting features and applications[J]. Annals of the CIRP, 1999, 48 (2) : 515– 525.

[2] KLOCKE F, KRIEG T, GERSCHWILER K. Improved cutting processes with adapted coating systems[J]. Annals of the CIRP, 1998, 47 (1) : 65– 68.

[3] KLOCKE F, KRIEG T, LUGSCHEIDER E. Testing and design of tool coatings with properties adapted to the use of biodegradable cutting fluids[J]. Annals of the CIRP, 2001, 50 (1) : 57– 60.

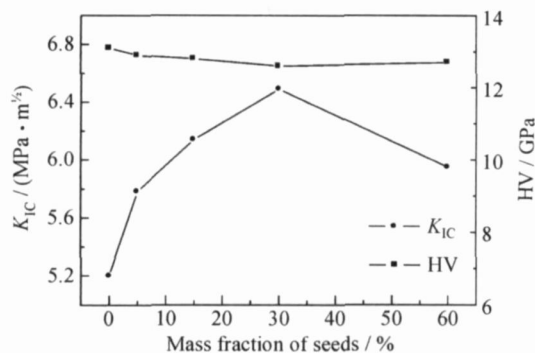


图4 晶种加入对氧化铝陶瓷硬度与断裂韧性的影响

Fig. 4 Hardness and fracture toughness of alumina ceramics as a function of seed amount

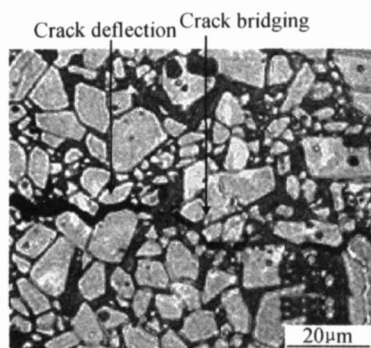


图5 加入30%晶种的样品的裂纹扩展路径照片

Fig. 5 The crack propagation micrograph in the sample added by 30% seeds

陶瓷的断裂韧性随晶种加入呈现出先增后降的变化趋势。当加入30%的晶种,样品的断裂韧性最高,达到 $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,比未加晶种的陶瓷韧性提高了25%。韧性的提高与长柱状晶粒所引起的裂纹桥接增韧、裂纹偏转有关。

#### 参考文献

[1] SONG H, COBLE R L. Origin and growth kinetics of platelike

abnormal grains in liquid phase sintered alumina [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(7): 2077–2085.

- [2] HORN D S, MESSING G L. Anisotropic grain growth in  $\text{TiO}_2$ -doped alumina [J]. Materials Science & Engineering A, 1995, 195A(1–2): 169–178.
- [3] TARTAI J, MESSING G L. Anisotropic grain growth in  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped alumina [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(5): 719–725.
- [4] WU Y Q, ZHANG Y F, HUANG X X, et al. Microstructural development and mechanical properties of self-reinforced alumina with CAS addition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(5): 581–587.
- [5] YOSHIZAWA Y, TORIYAMA M, KANZAKI S. Preparation of high fracture toughness alumina sintered bodies from Bayer aluminum hydroxide [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1998, 106(12): 1172–1177.
- [6] XIE Zhi-peng, LU Ji-wei, LIU Tong, et al. Fabrication of high toughness alumina with elongated grains [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(15): 1425–1427.
- [7] 谢志鹏, 高立春, 李文超, 等. 晶种诱导长柱状晶生长规律与高韧性氧化铝陶瓷材料 [J]. 中国科学, 2003, 33(1): 11–18.
- [8] 刘彤, 谢志鹏, 陆继伟, 等. 长柱状晶高韧性氧化铝陶瓷的制备与性能研究 [J]. 材料工程, 2001, (8): 14–17.
- [9] XIE Z P, LU J W, HUANG Y, et al. Influence of  $\alpha$ -alumina seed on the morphology of grain growth in alumina ceramics from Bayer aluminum hydroxide [J]. Materials Letters, 2003, 57(16–17): 2501–2508.
- [10] BRANDON D, CHEN D, CHAN H. Control of texture in monolithic alumina [J]. Materials Science & Engineering A, 1995, 195A(1–2): 189–196.
- [11] BECHER PAUL F. Microstructural design of toughened ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(2): 255–269.

收稿日期: 2007-03-30; 修订日期: 2007-10-08

作者简介: 朱丽慧(1971–), 女, 博士, 教授, 主要研究方向: 高性能陶瓷和硬质合金, 联系地址: 上海市延长路149号15信箱(200072)。E-mail: lh Zhu@mail.shu.edu.cn

(上接第43页)

- [4] LIM S C, LIM C Y H. Effective use of coated tools the wear map approach [J]. Surface and Coating Technology, 2001, 139(2–3): 127–134.
- [5] 石森森. 固体润滑技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [6] 邓建新, 葛培琪, 艾兴. 切削加工的润滑技术研究进展与展望 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23(6): 546–550.
- [7] 邓建新, 钮平章, 王景海. 软涂层刀具的发展与应用 [J]. 工具技术, 2005, 39(3): 10–12.
- [8] XU G Z, ZHOU Z R, LIU J J, et al. An investigation of fretting behavior of ion-plated TiN, magnetron sputtered  $\text{MoS}_2$  and their composite coatings [J]. Wear, 1999, 225–229: 46–52.
- [9] RENEVIER N M, FOX V C, TEER D G, et al. Coating characteristics and tribological properties of sputter deposited  $\text{MoS}_2$ /metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating [J]. Surface and Coating Technol-

gy, 2000, 127: 24–37.

- [10] SIMMONDS M C, SAVAN A, PFLUGER E, et al. Mechanical and tribological performance of  $\text{MoS}_2$  or sputtered composites [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 126: 15–24.
- [11] TEER D G, HAMPSHIRE J, FOX V C, et al. The tribological properties of  $\text{MoS}_2$ /metal composite coatings deposited by closed field magnetron sputtering [J]. Surface and Coating Technology, 1997, 94–95: 572–577.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50475133, 50675120); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0622)

收稿日期: 2007-05-13; 修订日期: 2007-10-10

作者简介: 宋文龙(1981–), 男, 博士研究生, 主要从事刀具表面涂层技术及其性能研究, 联系地址: 山东省济南市经十路73号山东大学(南区)机械工程学院 2007 博(250061)。E-mail: wlsong@mail.sdu.edu.cn