

溅射 MoS_2 膜在真空用滚珠轴承上的应用研究

徐锦芬 朱昌铭 胡伟芳 刘洪 王秀娥

(中国科学院兰州化学物理研究所)

【摘要】作者采用改装了的射频溅射设备在滚珠轴承上溅射 MoS_2 膜,并选择了合适的工艺参数。用X-射线衍射仪和俄歇能谱仪研究了溅射 MoS_2 膜的结构和与底材间的界面,评定了溅射 MoS_2 的抗摩性能并测定了溅射 MoS_2 膜润滑的滚珠轴承的摩擦力矩和耐久寿命。

A Study of Sputtered MoS_2 Applied to Ball—Bearing Working in Vacuum

Xu Jinfen Zhu Changming Hu Weifang

Liu Hong Wang Xiue

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences)

【Abstract】A modified apparatus was used for sputtering deposition on races of ball-bearing and favorable processing parameters have been selected. The structure of sputtered MoS_2 and the interface between the film and substrate were investigated by means of XDM and AES. The tribological properties evaluation of sputtered MoS_2 , the friction moments and endurance life measurements of the ball-bearings lubricated with sputtered MoS_2 have been taken respectively.

序 言

MoS_2 是适合于真空中应用的优良的固体润滑剂。曾经研究过以 MoS_2 为主要润滑成份的粘结固体润滑膜,已经成功地作为空

间运动机构的润滑剂。但精密滚珠轴承等部件对润滑膜的厚度及均匀度提出了更高的要求。用溅射法可得到 $1\mu\text{m}$ 以下的均匀薄膜,且膜与底材具有良好的结合力。射频溅射 MoS_2 膜与粘结膜相比,首先,溅射膜除了

MoS₂本身以外没有其它成份（如粘结剂等），对周围环境不会发生污染；其次，由于溅射膜薄，不会影响底材承受赫芝负荷的能力；薄膜润滑也不会产生足以引起小游隙精密轴承摩擦力矩明显增加的磨屑。因此溅射MoS₂膜非常适合于空间精密运动部件上作润滑剂。

从七十年代中，作者就开始了溅射MoS₂润滑膜的研究^[1,2]，由于设备不够完善，工艺条件不易重复，因而一直没有得到实际应用。为了使溅射MoS₂膜能在滚珠轴承上得到应用，作者使用改进了的设备，严格控制工艺条件，进行了在滚珠轴承上镀膜的工艺研究，最后评定了用溅射MoS₂膜润滑的滚珠轴承在真空中的摩擦力矩和使用寿命。

一、设备的描述

设备的结构示意图如图1所示。本设备是在JS-450型射频溅射装置的基础上改装而成的。溅射成膜的原理在^[1]中已叙述，直流电源及工件电极是为了对工件进行溅射刻蚀和实现偏压溅射而增加的，还装上了压强自动控制阀，使最不易控制的参数——氩气压强的稳定性得到了改善，从而使各种参数可比较精确和严格地控制，保证了膜的性能有较好的重复性。

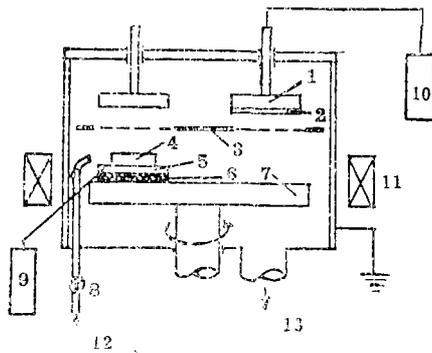


图1 溅射设备示意图

- 1—射频电极；2—MoS₂靶材；3—挡板；
4—被镀工件；5—工件电极；6—绝缘层；
7—旋转工作台；8—氩气压强自动控制阀；
9—直流高压电源；10—射频高压电源；11—磁铁；
12—通入Ar；13—抽气

二、试验方法及条件

试样材料为9Cr18, 1Cr18Ni9Ti和GCr15钢。样品经脱脂、超声波清洗后装入溅射容器，然后预抽真空达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa，充氩气（10Pa），再抽真空到溅射前要求的真空度。溅射是在3~5Pa的氩气压强下进行的，因为该条件下辉放电光最稳定。射频电压采用以前的结果^[2]。改装了的设备可以在样品上施加适当的负偏压，以提高膜与底材的结合力及清除表面污染。溅射镀膜开始前先对靶进行预溅，以除去靶材上暴露大气时可能吸附的表面污染和由于硫和铅的溅射系数不同而使靶上出现的富铅现象，预溅时间不少于10分钟^[3]；经过一定时间的溅射以后，样品在溅射室的残压下自然冷却。然后测量样品膜厚及评定膜的抗摩性能。

评定抗摩性能的试验机有：

（1）真空摩擦试验机：是面接触式栓盘试验机，9Cr18钢上溅射MoS₂膜作盘，GCr15钢为栓，可在 10^{-4} Pa的真空环境中进行试验，以摩擦系数超过0.4为膜寿命的终点。

（2）小负荷栓盘试验机：1Cr18Ni9Ti底材上溅射MoS₂作盘样，栓是 $\phi 5$ 的GCr15钢球。在大气中进行试验，以磨痕露出金属底材时的转数为膜的耐磨寿命。

（3）静摩擦试验机：以 $\phi 3$ mm的钢球在镀有溅射MoS₂的9Cr18钢上作相对滑动，测定动、静摩擦系数。

（4）滚珠轴承摩擦力矩试验机：试件为镀溅射MoS₂膜的GCr15钢制的C36100型径向止推轴承，在真空中（ $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa）进行断续运行，每运行4~8小时休息一段时间再启动，测定轴承的摩擦力矩，以摩擦力矩有明显上升来判断轴承的耐磨寿命。

三、试验结果与讨论

1. 工艺参数的选择

T. Spalvins^[4]曾强调指出, 必须选择合适的溅射参数和底材条件, 才能得到性能优良和可供使用的 MoS_2 膜。由于在滚珠轴承上镀膜不同于在平面试样上, 因此必须重新选择溅射工艺参数。除了氩气压强, 射频电压及样品偏压外, 针对滚珠轴承部件尚有以下参数需要讨论。

(1) 靶距的选择 对于在平面试件上镀膜采用的合适靶距, 以前的工作^[1]已经选定, 而对于在滚珠轴承滚道等垂直于靶平面的表面上镀膜时, 需要将主要的镀膜部位(如滚道部位)处于最佳靶距位置, 然后检查垂直面上膜厚的均匀性。经过试验, 在适当的靶距范围内, 垂直面上的膜厚之最大不均匀度为13%。

(2) 溅射刻蚀的影响 溅射刻蚀是在镀膜前用离子轰击工件表面, 这不但可以清除样品表面的吸附物, 而且使表面结构产生高浓度的点缺陷, 从而提高表面活性^[5], 这是改善膜与底材结合能力的主要原因。从俄歇谱仪分析得到的膜与底材界面的元素分布图(图2及图3)也可以看出, 经过刻蚀的界面元素交错区域比未经刻蚀的明显增厚。膜与底材的结合力对膜的耐磨寿命有明显的影响。经溅射刻蚀的膜在真空中的耐磨寿命从未经溅射刻蚀的 5.8×10^3 转^[2]提高到 15×10^3 转。

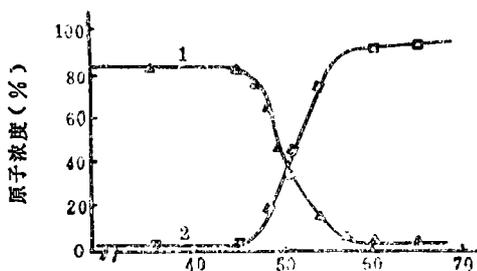


图2 底材未经过刻蚀时的 MoS_2 与不锈钢的界面
1 - Mo + S; 2 - Fe

溅射刻蚀的条件是根据本设备的具体情

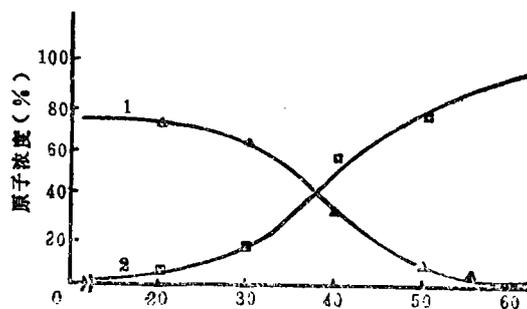


图3 底材经过刻蚀的 MoS_2 与不锈钢的界面
1 - Mo + S; 2 - Fe

况选择的, 为了保证底材表面光洁度不受损伤, 溅射刻蚀的时间不宜过长。刻蚀电流随表面不断清洁而下降, 直到趋于稳定, 将电流趋于稳定的时间选为刻蚀时间。

(3) 溅射时间的选择 膜厚随溅射时间而变化, 膜的表现也随膜厚而变化, 疏松的烟黑色的厚膜容易形成磨屑, 对于精密的滚珠轴承是不适宜的, 而膜厚在 $0.8 \mu\text{m}$ 左右的深灰色膜表现致密, 性能优良, 因此据这个厚度来确定溅射时间。

膜厚又随工件表面平行于靶平面(平面)或垂直于靶平面(立面)而异。实验表明, 溅射时间相同, 立面上的膜厚仅为平面上的50%左右, 因此在溅射滚珠轴承滚道这样的立面时需适当延长时间。

(4) 溅射时底材表面温度的测定 溅射膜的结构受到溅射成膜时底材温度的影响, 据文献^[4]和^[5]报导, 在 $25 \sim 320^\circ\text{C}$ 的底材上溅射 MoS_2 , 可以得到结晶结构, 膜的摩擦系数也低。而当底材温度低于 7°C 时, 溅射 MoS_2 膜呈无定形结构, 质脆而无润滑性。另外, 底材的温升如高于轴承材料的回火温度, 则会使材料的机械性能下降, 因此建立了测定底材表面温度的方法。

底材的温升受工件的形状、尺寸及热容量的影响, 因此必须对试件或轴承分别进行测量。测量时将热电偶的热端与镀膜底材的

表面接触,测定由于离子轰击后和溅射结束后的瞬时温度。对所采用的溅射条件和试样,测得溅射刻蚀引起的最高温升约80℃,溅射结束后引起的温升为160℃(试样)~185℃(36205轴承外套圈,材料为9Cr18)。经过测量,溅射后的轴承尺寸变化在公差范围内,硬度降低也在允许范围内。

2. 溅射MoS₂膜的结构与性能

对溅射MoS₂膜的结构与性能,作了以下几方面的测定。

(1) 膜厚 溅射MoS₂膜的外观如〔6〕和〔7〕报导的具有良好的润滑性的膜那样,光滑致密,呈深灰色,表面有时有一层薄薄的烟黑色,经用绸布擦试,即呈深灰色,且没有什么磨屑,对膜厚的测量也无明显影响。利用光干涉显微镜测量膜的厚度,沉积在平面上的膜厚为0.8~0.9μm;沉积在高度为20μm的立面上,膜厚在高度方向的最大不均匀度为13%,当高度在15mm以内,则不均匀度在1%以内。对于轴承滚道的膜厚无法直接测量,只能根据轴承高度和立面上的膜厚进行推算,约为0.6μm。

(2) 组分 由于Mo和S的溅射系数不同,因此溅射膜的S/Mo比往往不能很好地符合靶材的化学计量。通过电子探针显微分析和X-光光电子能谱分析,测得溅射MoS₂的S/Mo在1.6~1.8之间,据文献〔6〕报导,化学计量在MoS_{1.6}~MoS_{1.9}以内也可以得到满意的润滑性能。

(3) 膜与底材的结合力 由图3可以看出,膜的组分Mo和S与底材成份Fe在界面区域有交错,同时对比平面与立面上溅射MoS₂膜与底材的界面组分分布可知,立面上的溅射膜与底材交错的区域只有平面上的50%左右,立面上溅射膜的结合强度不如平面上的高。

(4) 溅射MoS₂膜的结构 用X-射线衍射仪对溅射MoS₂膜进行结构分析。在1Cr18Ni9Ti底材上的MoS₂溅射膜的X-射

线衍射图谱示于图4。因为溅射膜很薄,所得谱峰中含有底材的峰,为了比较,在图中同时给出MoS₂靶材及底材的谱峰。从图中可以看出,溅射MoS₂的峰位在8.598和2.631处,说明MoS₂的〔002〕面特征峰向左移动,且强度变低。看来MoS₂靶经过离子轰击后,在底材上所形成的膜,其结构已与靶材不同,层间距由0.615nm拉开到0.859nm左右。所得之溅射MoS₂膜是含有少量微晶的无定形结构。

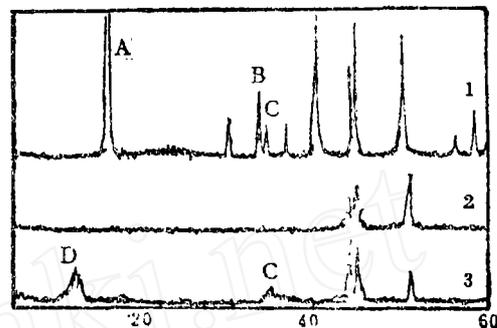


图4 在1Cr18Ni9Ti底材上溅射MoS₂膜的X-射线衍射图

- 1—MoS₂靶材,
- 2—不锈钢底材,
- 3—溅射MoS₂
- A—〔002〕面, 0.615nm,
- B—〔101〕面, 0.267nm,
- C—〔012〕面, 0.263nm,
- D—0.859nm

(5) 抗摩性能 对溅射MoS₂膜在真空及大气中进行了评价。表1中所列为平面试样上膜的耐磨寿命。溅射MoS₂膜的静、动摩擦试擦系数,分别为 $\mu_{静} = 0.16 \sim 0.19$, $\mu_{动} = 0.11 \sim 0.15$ (试验条件: 负荷为3N和速度为3mm/min在同一轨道上滑动10次)。

表1 溅射MoS₂膜的耐磨性

试验机	试验条件		平均耐磨寿命(转)
	负荷	速度(m/s)	
真空摩擦试验机	150×10 ⁴ Pa	0.32	15×10 ³
小负荷栓盘试验机	0.3N	0.44	13.2×10 ³

镀MoS₂溅射膜的滚珠轴承试验是用滚珠轴承摩擦力矩试验机在真空中以800r/min,

轴向负荷25N的条件下进行的。轴承的镀膜配对有三种：①在轴承内外滚道上镀膜；②在轴承内外滚道及滚珠上镀膜；③在滚珠上镀膜。为了对比，还进行了不镀膜的轴承试验。各种配对的轴承摩擦力矩如图5所示。从图可以看出，镀滚道的轴承摩擦力矩在运转 2.5×10^6 转后才开始逐渐升高。当摩擦力矩超过 $20 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}$ 后发现膜已被磨掉。滚道和滚珠都镀膜的轴承摩擦力矩升高较快，可能是由于间隙较小所致，但当摩擦力矩达到 $20 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}$ 时，镀在滚珠上的膜却尚未磨掉。只镀滚珠的轴承摩擦力矩较低，但是耐磨寿命较短， 1.5×10^6 转后滚珠上的膜已磨掉。这可能是滚珠与保持架之间的滑动摩擦所造成的磨损，滚道上又无膜可以转移。不镀膜轴承之摩擦力矩明显地比镀膜的高。但由于环境真空度不够高，并有一些碳-氢化合物蒸气的污染，所以没有发生冷焊。

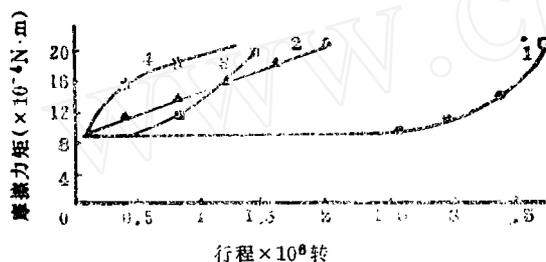


图5 镀溅射 MoS_2 膜的滚珠轴承的摩擦力矩

1—镀滚道； 2—镀滚道和滚珠，
3—镀滚珠； 4—不镀膜

结 论

1. 改装了的射频溅射设备可进行溅射刻蚀和偏压溅射，而且溅射参数稳定、可控，提高了溅射 MoS_2 膜与底材的结合力和耐磨

(上接第36页)

磷、钼的化合物膜在表面形成，增大了摩擦面的抗磨损性。根据X-射线光电子能谱分析可知，磨痕表面上的硫并不是仅仅以单一形式存在，它可能以硫化铁、单质硫或有机硫的状态出现^[2]。

寿命。

2. 针对溅射 MoS_2 膜在滚珠轴承上的应用和研究，确定了在立面上镀膜的工艺参数，测量了工艺过程中的底材温度，认为所采用的溅射条件对轴承材料的机械性能及结构变形均无明显影响。

3. 溅射 MoS_2 膜的外观呈深灰色，厚度为 $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ ；具有接近 MoS_2 的化学计量比；膜与底材表面之间能形成一个元素交错的界面区域，与底材有较强的结合力，膜的结构为层间距较大，且含有少量微晶的无定形结构。

4. 溅射 MoS_2 膜在真空及大气中都具有较好的耐磨性，摩擦系数低，是良好的固体润滑剂。

5. 溅射 MoS_2 膜作为C36100滚珠轴承的润滑剂（仅在滚道上镀膜），在真空中的摩擦力矩低而稳定，直到 2.5×10^6 转以后才开始升高。

致 谢

本文承齐尚奎、陈正石、丛秋滋等同志提供俄歇能谱和X-射线衍射分析以及沙漠所提供电子探针显微分析结果，特此致以深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 朱才录等，固体润滑，2(1982)，1:16。
- [2] 朱昌铭等，固体润滑，2(1982)，3:153。
- [3] Stupp, B.C., ASLE Proceedings the 8rd International Conference on Solid Lubrication, 1984, p.217.
- [4] Spalvins, T., ASLE Proceedings the 2nd International Conference on Solid Lubrication, 1978, p109.
- [5] Mattox, D.M., NASA SP-5111, p.11
- [6] Stupp, B.C., Thin Solid Films, 84 (1981), 257.
- [7] Spalvins, T., ASLE Proceedings the 3rd International Conference on Solid Lubrication, 1984, p201.

参 考 文 献

- [1] 美国Christian Doris Inc. PP发动机减摩剂(Perma-Power Motor Treatment, Friction-Reducing Engine Treatment)说明书(1984)。
- [2] 李晋、吴则嘉，理化检验，物理分册，20(1984)，2:8~11。