

电泳沉积 MoS_2 固体润滑膜研究

魏 杰, 任 妮

(兰州物理研究所, 兰州 730000)

(收稿日期 1999-03-09)

RESEARCH ON ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF MoS_2 FILM LUBRICANT COATINGS

Wei Jie, Ren Ni

(Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000)

Abstract: This paper introduces electrophoretic deposition of MoS_2 film; analyzes main parameter affecting electrophoretic deposition of MoS_2 film. Experiment of testing the performance of MoS_2 film is conducted

Key word: electrophoretic, deposition, MoS_2 , film, lubricant

摘 要: 介绍了 MoS_2 薄膜的电泳沉积方法; 分析了影响电泳沉积的主要参数; 进行了薄膜性能的测试实验。

关键词: 电泳 沉积 MoS_2 薄膜 润滑

中图分类号: TQ028.7 TQ151.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7086(1999)02-0088-06

1 引 言

MoS_2 薄膜用于固体润滑剂已有很长的历史。实验测得: MoS_2 能提供极低的摩擦系数。这和它的微结构是有关系的。 MoS_2 晶体是六方层状晶体结构, 这种结构允许在低应力的情况下晶格有少量的偏移; 而且, MoS_2 晶体的各个晶面之间存在弱的范氏力, 晶面之间较易发生位移, 故 MoS_2 薄膜具有优良的润滑性能。 MoS_2 薄膜的润滑性能受温度变化的影响不大, 且它在真空环境下, 出气量少, 磨损少, 摩擦系数更低。所以, 它在航天领域有相当重要的应用, 如卫星某些部件表面的防冷焊薄膜等。

过去很长一段时间里, 制备 MoS_2 薄膜的方法主要是真空等离子溅射技术。这种方法能严格控制薄膜的厚度, 且能提供较好的薄膜性能。但是, 它存在一些比较严重的缺点:

- 1) 它对溅射靶的质量要求相当严格, 一般在生产高质量的薄膜之前需要更换一个新靶, 耗费较大;
- 2) 相对于特殊形状的基底需配置相应配套的溅射靶, 且为沉积形状复杂的薄膜而采用的复杂的真空设备及其过程的耗费相当大;
- 3) 溅射法制备的薄膜较理想的保存方法是硫化处理, 但这会使薄膜表面产生许多小孔, 易受化学侵蚀, 导致薄膜的性能下降;

4) 不适合于沉积形状复杂、大面积薄膜等。

由于存在以上缺点,所以人们开始寻求一种更好的方法来制备 MoS_2 薄膜,电泳法由此受到更广泛地重视和研究。

电泳法始用于本世纪 60 年代。当时美国福特公司在汽车工业首先应用这项技术,由于发展极快,后被推广至建材、仪表、轻工、家电等行业。到 80 年代末期,电泳法在功能性薄膜领域的应用得到发展,已出现润滑膜、电绝缘膜、弹性膜等,适用于各种金属及其镀层。日本的水次芳称此为新电泳技术。

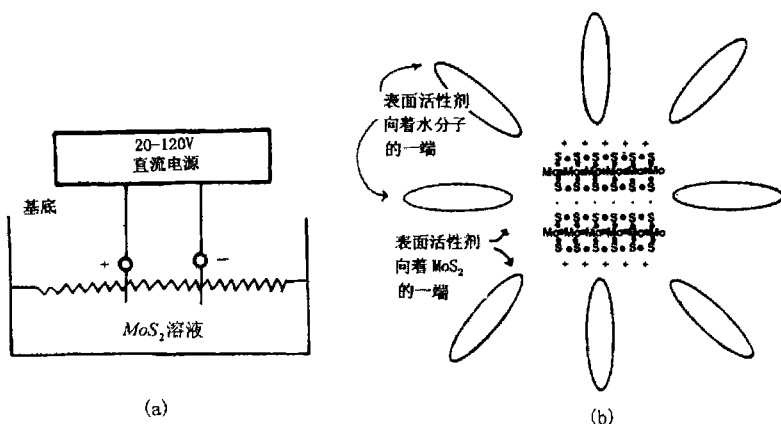


图 1 电泳沉积方法示意图

(a) - 电泳沉积装置; (b) - MoS_2 颗粒极化示意图

电泳沉积实验的基本原理较为简单。图 1 显示了电泳沉积的装置及基本原理。沉积过程主要包含 4 个反应:水的电解;微粒的电泳;微粒的电沉积;水分的电渗。

电解:电流通过电解质水溶液时,水便发生电解反应,放出氢气和氧气。过量的气体会影响沉积的进行和薄膜的质量,所以电泳过程中应尽量降低电压并防止其它杂质离子的混入。

电泳:在直流电压的作用下,分散在介质中的被极化后带电的胶体粒子向与其反电性的一极移动称为电泳。在此过程中,不带电的表面活性剂粒子也会随胶体粒子一起泳动。所以,表面活性剂的浓度要进行严格地控制,以使其不影响薄膜的均匀性。

电沉积:在电场的作用下带电的胶体粒子到达电极后,放电沉积在电极表面,形成不溶于水的薄膜。

电渗:是电泳的逆过程。当胶体粒子受电场的影响向电极泳动并沉积时,吸附在电极上的介质(水)在内渗力的作用下,从电极穿过沉积的薄膜进入溶液中。电渗的作用就是沉积下的薄膜进行脱水,通常新沉积的薄膜含水 5% ~ 15%,可直接进行高温烘干,不会发生起泡现象。

电泳沉积除设备及其生产过程较简单外,还存在许多优点,如膜厚均匀,薄膜与基底的附着好,防腐性和耐潮湿性好,可均匀涂敷复杂工件等。所以, MoS_2 薄膜的电泳制备方法是一种极具应用潜力的表面处理工艺。

2 实 验

为了确定最佳的电泳沉积方法,分别进行了阳极和阴极两种电泳实验。两种电泳方法在原理上并无本质差别,不同之处在于 MoS_2 颗粒被极化后所带电性。我们称极化后颗粒带正电的为阴极电泳;反之,称为阳极电泳。

阴极电泳制备 MoS_2 薄膜的实验分3个阶段进行:

1) 配制活性 MoS_2 溶液 通过以下组份配制了 300 ml 的 MoS_2 活性溶液: 曲拉酮; 纯度 98% 的 MoS_2 胶体颗粒 (平均颗粒度: $1.2 \mu\text{m}$); 去离子水 (电导率: $12 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。溶液配制好以后, 用超声波超声搅拌 30 ~ 60 min, 以使各组份均匀混合, 形成稳定的胶体溶液。

2) 加电沉积 选择直径为 25 mm 的不锈钢圆片作为阴极, 再取一片表面积约为 20 cm^2 的薄型不锈钢片 (最好表面镀一层镍或铜) 作阳极, 两极保持间距 1.5 ~ 3 cm, 放入预先制备好的活性 MoS_2 溶液中。在两极间加上 20 ~ 120 V 的固定电压, 大约 15 ~ 120 s 后便在阴极形成一层薄的而呈灰色的 MoS_2 薄膜。

3) 烘干 从溶液中取出已经覆膜的样片, 用清水喷射样片表面以除去表面吸附的多余物质。放入烘干炉中, 加热至 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$, 并保持此温度烘干 30 ~ 60 min。烘干的目的在于去除薄膜内的水分和加强膜层与基底间的附着力。

阳极电泳同样分配制活性 MoS_2 溶液、加电沉积、烘干等3个阶段进行。在烘干阶段两种方法是一样的, 主要区别在一、二阶段:

1) 配制活性 MoS_2 溶液 通过以下组份配制了 300 ml 的 MoS_2 活性溶液: 有机树脂; 纯度 98% 的 MoS_2 胶体颗粒 (平均颗粒度: $1.2 \mu\text{m}$); 聚四氟乙烯乳液; 交联剂; 中和剂; 去离子水 (电导率: $12 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。溶液配制好以后, 用超声波超声搅拌 30 ~ 60 min, 以使各组份均匀混合, 形成稳定的胶体溶液。

2) 加电沉积 选择直径为 25 mm 的不锈钢圆片作为阳极, 再取一片表面积约为 20 cm^2 的薄型不锈钢片 (最好表面镀一层镍或铜) 作阴极, 两极保持间距 1.5 ~ 3 cm, 放入预先制备好的活性 MoS_2 溶液中。在两极间加上 20 ~ 120 V 的固定电压, 大约 15 ~ 120 s 后, 便在阳极形成一层薄的 MoS_2 的薄膜。

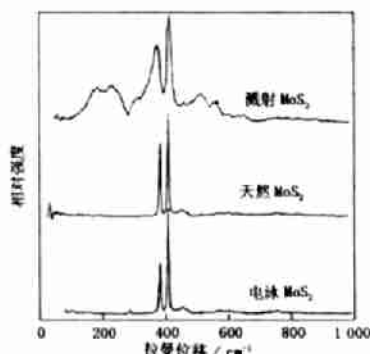


图2 MoS_2 薄膜与天然 MoS_2 晶体的拉曼光谱

(图中曲线由上及下依次为: 溅射膜、天然晶体、电泳膜)

3 结果与讨论

3.1 薄膜通性的研究

美国桑迪亚国家重点实验室 M. T. Dugger 等人对 MoS_2 薄膜进行 TEM 观测。在 TEM 平台上倾斜样片, 没有发现晶面反射。这说明 MoS_2 薄膜的沉积是有方向性的, 是一种晶体生长。他们认为: 电泳 MoS_2 是平行于基底材料表面的 (001) 晶面沉积的。 MoS_2 薄膜的拉曼光谱和 X 射线分析证明这一点。 MoS_2 薄膜的拉曼光谱显示: 电泳 MoS_2 薄膜与天然 MoS_2 晶体的拉曼光谱极近相似, 说明它具有优良的理想晶体特性 (图2); 电泳 MoS_2 薄膜的电子衍射图也显示出这一特性 (图3)。



图3 电泳 MoS_2 薄膜的电子衍射图

他们分析认为:基于(001)晶面沉积的电泳 MoS_2 薄膜能提供良好的低摩擦性能、抗磨损性能;同时它具有很强的抗氧化能力。样片在 98 % 湿度、室温环境下储存几个月都没有显示出氧化迹象。

3.2 影响沉积工艺的过程参数

经过多次针对性实验,我们逐一考察了各种沉积参数对膜层质量的影响。发现影响膜层质量的沉积参数主要有以下 4 个:活性 MoS_2 溶液的组份;沉积电压;沉积时间;基底材料。

1) 活性 MoS_2 溶液的组份

由于许多原因,人们往往用微米级的微粒通过电泳方法镀制薄膜。如果没有强烈的搅拌或空间稳定剂的作用,很难保证小于 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的颗粒在溶液中悬浮足够长的时间以便沉积镀膜。这些颗粒的分散度直接影响着薄膜的沉积速率、均匀度、纯净度。人们通常加入一定量的非电离性表面活性剂并进行均匀搅拌来解决这个问题。

在电泳制备 MoS_2 的实验里,加入适量表面活性剂的目的有二:一是极化不带电的 MoS_2 超细颗粒;二是充分分散 MoS_2 颗粒,使其在溶液中不凝结成大颗粒。正是这些大颗粒的存在,严重影响着 MoS_2 薄膜的沉积速率、均匀性、纯净度。但是,过量的表面活性剂也会降低薄膜的均匀性、纯净度。因此,非电离性表面活性剂的浓度控制对电泳 MoS_2 薄膜的质量好坏特别重要。图 4 是我们在优化工艺时所作样片(阴极电泳)的拉曼扫描图。图中显示出:在拉曼指数为 400 左右,出现 MoS_2 的峰位,证明了 MoS_2 的存在;同时,在高指数区,也出现一个峰位。根据分析,它是一种高聚合有机物质,即表面活性剂。由此证明,表面活性剂的浓度控制是电泳沉积工艺的一个关键参数。

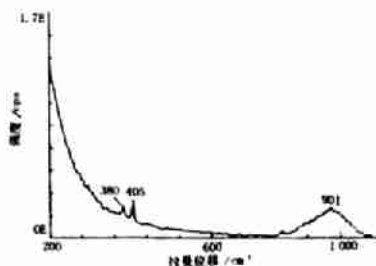


图 4 电泳 MoS_2 薄膜的拉曼分析

根据实验数据,在 300 ml 的 MoS_2 溶液中加入 0.15 ~ 0.2 g 的曲拉酮(阴极电泳)或 25 ~ 35 g 有机树脂(阳极电泳)已能达到充分分散 MoS_2 颗粒的目的。将溶液超声搅拌 30 ~ 60 min 或放置一段时间,也是均匀分散 MoS_2 颗粒的必要条件。

在阳极电泳实验中:加入 PTFE(聚四氟乙烯)以改善 MoS_2 薄膜的均匀性(图 5);加入交联剂以增加膜层与基底的附着力;加入中和剂以调整溶液的 pH 值等。这些因素也不同程度地影

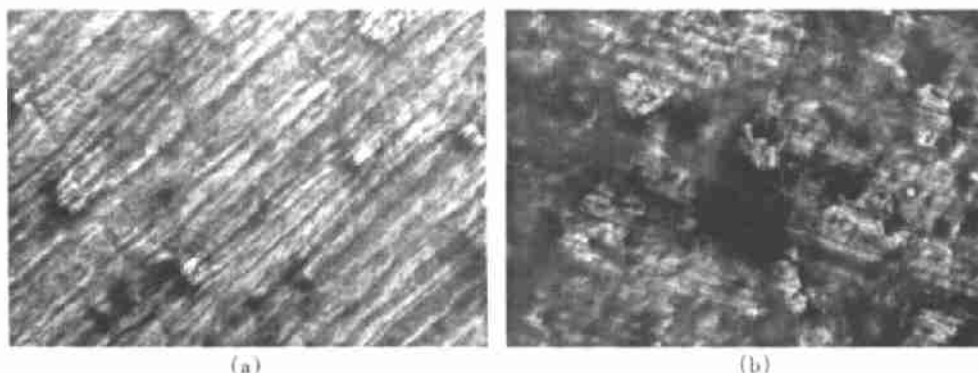


图 5 电泳 MoS_2 薄膜的晶相照片(放大 400 倍)
(a) - 溶液组份有 PTFE; (b) - 溶液组份中无 PTFE

响着膜层的质量。

2) 沉积电压

在沉积电压低于 10 V, 极间距为 1.5 cm 的条件下, 很难沉积出 MoS_2 薄膜。这说明存在一个最小的电场以克服 MoS_2 颗粒的空间位阻效应。随着沉积电压的增加, 沉积速率相应增加。但是过高的沉积电压会导致温度升高和水电解氢气、氧气的增加, 从而导致溶液中产生大量的白色泡沫, 阻碍沉积的进行。具有低摩擦系数的均匀 MoS_2 膜是电压在 50 ~ 100 V 之间时形成的。

3) 沉积时间

沉积时间影响着膜层的厚度和均匀度。 MoS_2 薄膜最初是形成于高电场区域(图 6(a) 中尖端), 随着沉积的进行, 沉积于这些区域的 MoS_2 薄膜(不导电)的电阻特性改变了这些区域的电场分布, 从而降低了这些区域的沉积速率, 允许其它区域的沉积(图 6)。约 2 min 后, 1 ~ 2 μm 厚的 MoS_2 薄膜便在基底上形成。数据显示: 1 μm 厚的 MoS_2 薄膜具有极低的摩擦系数和较高的抗磨损能力。膜厚高于 1 μm 时, 膜层表面就会产生物质迁移, 在邻近接触处会产生许多碎颗粒, 这会影响精密机械的运转和产生尺寸误差等问题。

4) 基底材料

基底材料的选择影响着膜层与基底的附着力及均匀性。在电泳沉积过程中, 由于薄膜与基底之间存在一定的晶格失配, 生长出的薄膜会产生缺陷甚至于裂纹, 导致膜层均匀性及附着力差。在不锈钢基底上电镀一层镍或铜, 可明显改善薄膜的均匀性和附着力, 但对摩擦系数的影响不明显。

沉积时溶液的温度、两电极间的间距、在溶液中加入的某些活性

离子等都是影响沉积工艺的参数。在低温下沉积, 有利于膜层的均匀性和纯净度, 但会降低沉积速率; 沉积温度太高, 又会造成溶液产生大量白色泡沫。实验中, 通常在 0 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行沉积。两电极间距直接影响着样片表面的电场分布: 极间距太大, 电场分布不均匀, 造成样片各个区域的沉积厚度不同; 极间距太小又使电流密度过大, 也会影响膜层的均匀性。根据实验结果, 采用 1.5 ~ 3 cm 的极间距相对于直径为 25 mm 的样片是较为合适的。实验中在溶液中加入含镍或铜的无机盐, 发现它可进一步改善膜层的均匀性、附着力。

3.3 摩擦性能的研究

评价 MoS_2 薄膜质量优劣的最关键因素是 MoS_2 薄膜的摩擦性能。通过优化工艺参数, 在直径为 25 mm 的不锈钢圆片(镀镍的)上沉积了专供做摩擦性能测试的 MoS_2 薄膜样片(阳极电泳)。数据表明: MoS_2 薄膜表现出优良的润滑性能。在大气中, 平均摩擦系数不高于 0.2; 在超高真空($1 \times 10^{-7} \text{Pa}$)条件下, 平均摩擦系数小于 0.1, 最大值小于 0.2(图 7)。

3.4 抗氧化性能的研究

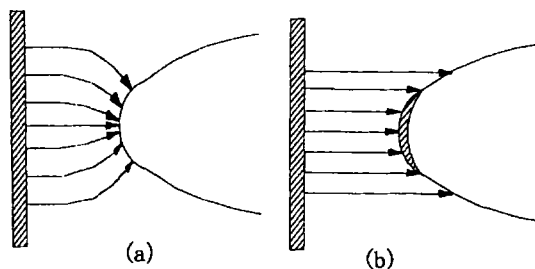


图6 沉积进行前后与电场分布的关系
(a) 沉积前的电场分布; (b) 沉积后的电场分布
(平板为阳极(阴极), 弓形区为工件; (b) 中弓形前端阴影区为初期沉积膜)

电泳 MoS_2 薄膜是基于 (001) 晶面沉积的, 因此它具有较强的防锈、抗氧化能力。在 70 % ~ 100 % 的湿度、3 ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下, 对 MoS_2 薄膜 (阳极电泳) 进行了为期半年的储存实验, 结果发现薄膜表面未有任何锈斑。通常, 这种环境对于溅射法制备的 MoS_2 薄膜是不可接受的。

通过测试验证了电泳 MoS_2 薄膜具有优

良的润滑性能、极强的防锈及抗氧化能力等优点, 是一种极有应用潜力的固体润滑薄膜。

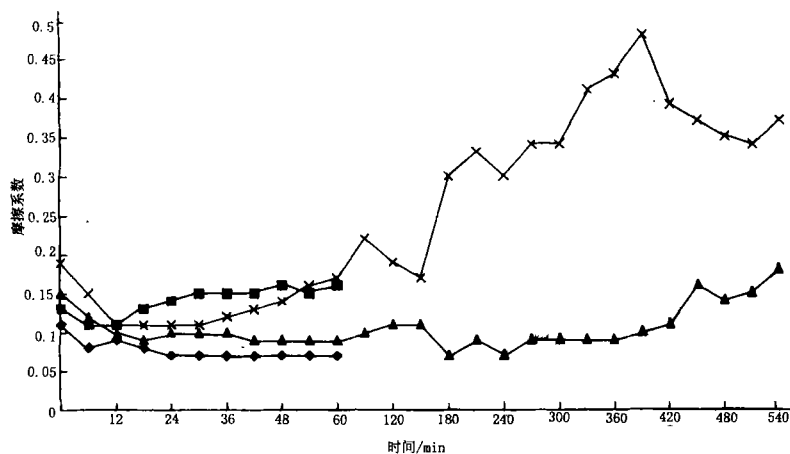


图7 摩擦性能评价试验

(1) 样品摩擦系数随时间的变化曲线。菱形为在大气中平均摩擦系数; 方形为在大气中最大摩擦系数; 三角形为在真空中平均摩擦系数; 叉形为在真空中最大摩擦系数)

参 考 文 献

- 1 Panitz Janda K G, Dugger M T, Peebles D E *et al.* Electrophoretic depositions of pure MoS_2 dry film lubricant coatings. J. Vac. Sci. Technol. A 11(4)Jul/Aug, 1993
- 2 Spalvins T. J. Vac. Sci. Tecnol. A5 (1987)212
- 3 Buck V. Wear 114, (1987)263
- 4 Spalvins T. Thin Solid Films 96. 17(1982)
- 5 田民波, 刘德令(编译). 薄膜科学与技术手册. 北京: 机械工业出版社, 1991
- 6 上海市化学化工学会, 上海涂料公司. 电泳涂装. 北京: 机械工业出版社, 1991

第一作者简介: 魏杰, 男, 24 岁。1998 年毕业于兰州大学材料科学系。现在航天工业总公司五院 510 研究所表面工程国家重点实验室从事固体润滑膜的研究工作。

1999 年将召开中国真空学会五届二次理事会

中国真空学会五届二次理事会、庆祝学会成立 20 周年大会暨 21 世纪我国真空科技与真空产业发展研讨会将于今年 10 月份在上海召开。会议主要内容有: 1) 总结学会 20 年来的工作和展望 21 世纪我国真空科技和产业各领域发展趋势及与其它学科发展的关系。2) 审议、通过及聘任各专业委员会主任及工作委员会主任与委员。3) 表彰 20 年来对我国真空科技和对学会工作有突出贡献的会员。 联系人: 方莉莉 联系电话: 010-68878447