

05.1;06.4

Влияние химического состава и локальной атомной упаковки твердосмазочных нанопокровтий MoS_x и MoSe_x на их трибологические свойства в осложненных условиях

© В.Ю. Фоминский, В.Н. Неволин, Д.В. Фоминский, Р.И. Романов, М.Д. Грицкевич

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 9 августа 2019 г.

В окончательной редакции 9 августа 2019 г.

Принято к публикации 24 октября 2019 г.

Представлены результаты сравнительного исследования трения и износа покрытий MoS_x и MoSe_x , проведенного в окислительной среде (смеси аргона и воздуха) при температуре -100°C . Пленки создавались методом импульсного лазерного осаждения из мишеней MoS_2 , MoSe_2 , Mo в вакууме и H_2S . Установлено, что Se-содержащие покрытия существенно превосходили по износостойкости S-содержащие покрытия и обеспечивали коэффициент трения ~ 0.09 . Свойства MoS_x зависели от концентрации S, определяющей локальную упаковку атомов в аморфной структуре пленки. Коэффициент трения для пленок MoS_3 после приработки оказался в 2 раза меньше, чем для пленок MoS_2 , и его значение составило 0.08.

Ключевые слова: твердые смазки, тонкие пленки, коэффициент трения, износ, аморфная структура, локальная атомная упаковка.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48951.18012

Развитие высокотехнологичных устройств, в особенности для микромеханики, космической и авиационной техники, предъявляет все более жесткие требования к работоспособности узлов трения в сильно изменяющихся по составу среды и температуре условиях. Нанесение твердосмазочных и самоадаптирующихся покрытий на основе халькогенидов переходных металлов рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных способов модифицирования трибологических свойств контактных областей в парах трения. Создаются и исследуются различные по составу композитные и многослойные наноструктурированные покрытия, содержащие компоненты $\text{Mo/W/S}_x/\text{Se}_x$ (см., например, [1,2]). Подавляющее большинство исследований проведено при температурах от комнатной до 600°C . Трибологические свойства таких материалов при более низких температурах исследованы и представлены в ограниченном числе публикаций, хотя температуры ниже 0°C могут оказать существенное влияние на работоспособность узлов трения, использующих твердые смазки [3,4]. Наиболее опасной для таких узлов может быть комбинация низкой температуры и окислительной среды, которая вызывает усиление трения и ускоренный износ. Для разработки состава и архитектуры наноструктурированных покрытий, содержащих твердосмазочный компонент и ориентированных на осложненные условия эксплуатации, необходимы более глубокие сравнительные исследования трибологических свойств наиболее часто применяемых дихалькогенидов молибдена и вольфрама, таких как MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 и WSe_2 . Также важно проводить поиск новых химических и структурных со-

стояний, обеспечивающих улучшение трибологических свойств.

Цель настоящей работы заключается в сравнительном исследовании трибологических свойств (трения и износа) твердосмазочных тонкопленочных покрытий из сульфидов и селенидов молибдена при осложненных условиях трения скольжения. Покрытия различались как природой халькогена (S и Se), так и характером локальной атомной упаковки в аморфном сульфиде молибдена с составом MoS_2 и MoS_3 .

Для формирования твердосмазочных покрытий MoS_x и MoSe_x использовался метод импульсного лазерного осаждения в вакууме или реакционной среде H_2S . Для нанесения пленок в вакууме проводилась абляция мишеней MoS_2 и MoSe_2 наносекундными импульсами излучения лазера на основе YAG:Nd^+ с длиной волны $1.06\ \mu\text{m}$ и частотой следования импульсов 25 Hz. Энергия излучения составляла 40 mJ, а в зоне облучения мишени после фокусировки излучения плотность энергии была равна $\sim 8\ \text{J}/\text{cm}^2$. Для получения пленок MoS_x методом реакционного лазерного осаждения проводилась абляция мишени Mo лазерными импульсами с энергией $\sim 90\ \text{mJ}$. Лазерный флюенс в зоне облучения увеличивался до $20\ \text{J}/\text{cm}^2$. После откачки камеры осаждения до давления $10^{-4}\ \text{Pa}$ в нее напускался H_2S до давления 9 и 18 Pa. Время осаждения равнялось 20 min. Толщина покрытий составляла 400–500 nm. Все эксперименты по осаждению тонкопленочных покрытий проводились при комнатной температуре подложек, изготовленных из полированных дисков стали марки 95Cr18, пластин Si и кристаллов NaCl. Для NaCl время осаждения уменьшалось до 1 min.

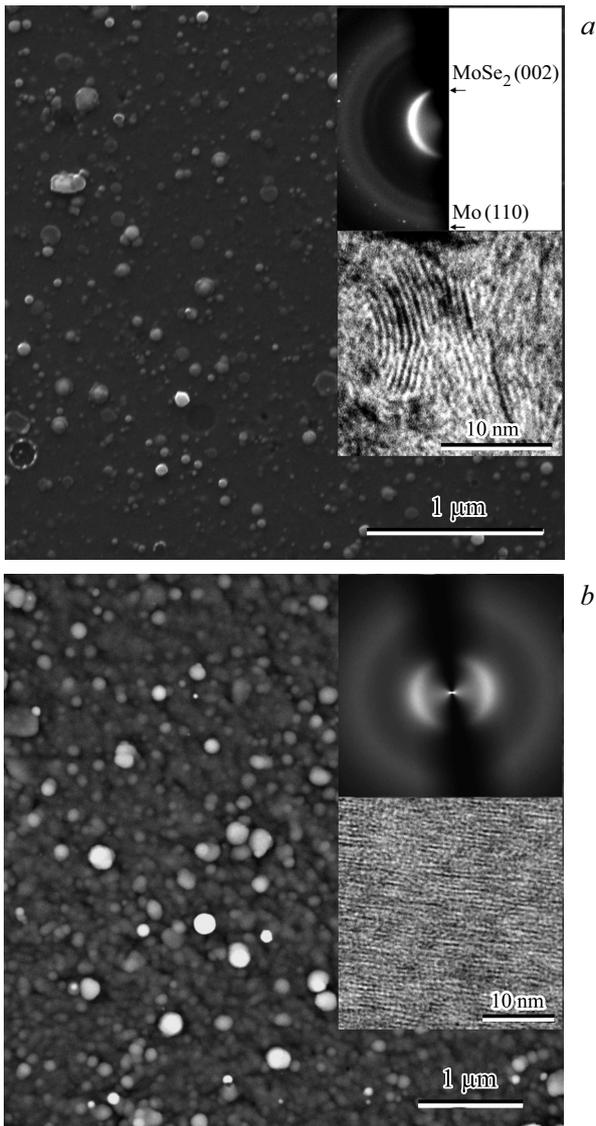


Рис. 1. СЭМ-изображения покрытий MoSe_x (*a*) и MoS_3 (*b*), полученных осаждением в вакууме и H_2S соответственно. На вставках — изображения ПЭМ и МД для более тонких пленок, полученных в аналогичных условиях.

Импульсная лазерная абляция мишеней MoS_2 и MoSe_2 сопровождалась формированием эрозийного факела, содержащего как атомарный (плазменный) поток компонентов мишени, так и частицы субмикронных и нанометровых размеров. Если осаждение пленок MoS_x , как правило, сопровождается формированием из-за этого пористой структуры [5], то полученные в работе пленки MoSe_x обладали, согласно данным анализа методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), достаточно плотной структурой (рис. 1, *a*). В потоке частиц, образующемся при абляции MoSe_2 , преобладали частицы нанометровых размеров, которые внедрялись в аморфную матрицу MoSe_x [6]. Измерение состава этих пленок методом энергодисперсионной рентгеновской

спектроскопии показало, что $x \sim 1.8$. Структурные исследования очень тонких пленок MoSe_x , осажденных на NaCl в вакууме, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) и микродифракции (МД) показали, что для них характерно локальное упорядочение атомов и формирование слоистой атомной упаковки (вставка на рис. 1, *a*). В этой упаковке расстояние между атомными плоскостями составляло ~ 0.65 nm, что реализуется в турбостратной упаковке атомов на основе частично разупорядоченной структуры типа $2H\text{-MoSe}_2$.

Применение реакционного лазерного осаждения позволяло исключить осаждение крупных частиц и легко варьировать химический состав покрытий MoS_x . При давлении H_2S , равном 9 Pa, получены пленки с химическим составом, соответствующим, согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, MoS_2 . При повышении давления до 18 Pa состав полученных пленок описывался формулой MoS_3 . Морфология осажденных для трибоиспытаний пленок MoS_3 характеризовалась плотной упаковкой наночастиц с аморфной структурой (рис. 1, *b*). На это указывали результаты МД-исследования очень тонких пленок (вставка на рис. 1, *b*). ПЭМ-исследования выявили формирование локального атомного упорядочения (чередование темных и светлых полос на ПЭМ-контрасте). Всесторонние ПЭМ-исследования показали, что появление такого контраста на пленках MoS_3 было, вероятно, инициировано электронным пучком. Это указывало на метастабильность состояния пленок MoS_3 , формируемого при реакционном осаждении.

На рис. 2 представлены результаты сравнительного исследования пленок MoS_2 и MoS_3 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Следует выделить два важных отличия. Во-первых, в обеих пленках атомы Mo образуют химическую связь с атомами S, однако в спектре $\text{Mo}3d$ для MoS_2 на пики от Mo^{4+} накладывался сигнал от Mo^{6+} . Это указывало на то,

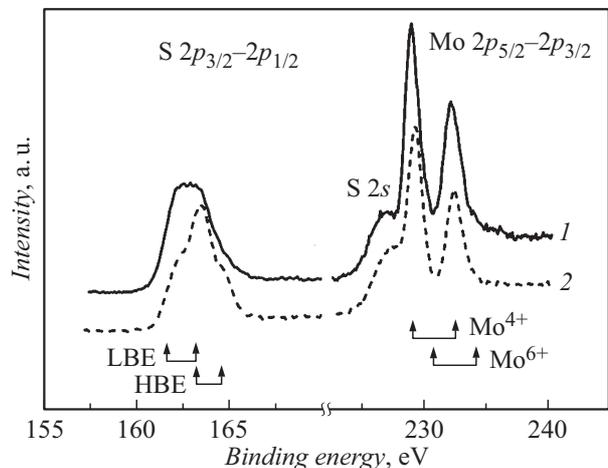


Рис. 2. Участки спектров РФЭС для пленок MoS_2 (1) и MoS_3 (2), полученных осаждением в H_2S .

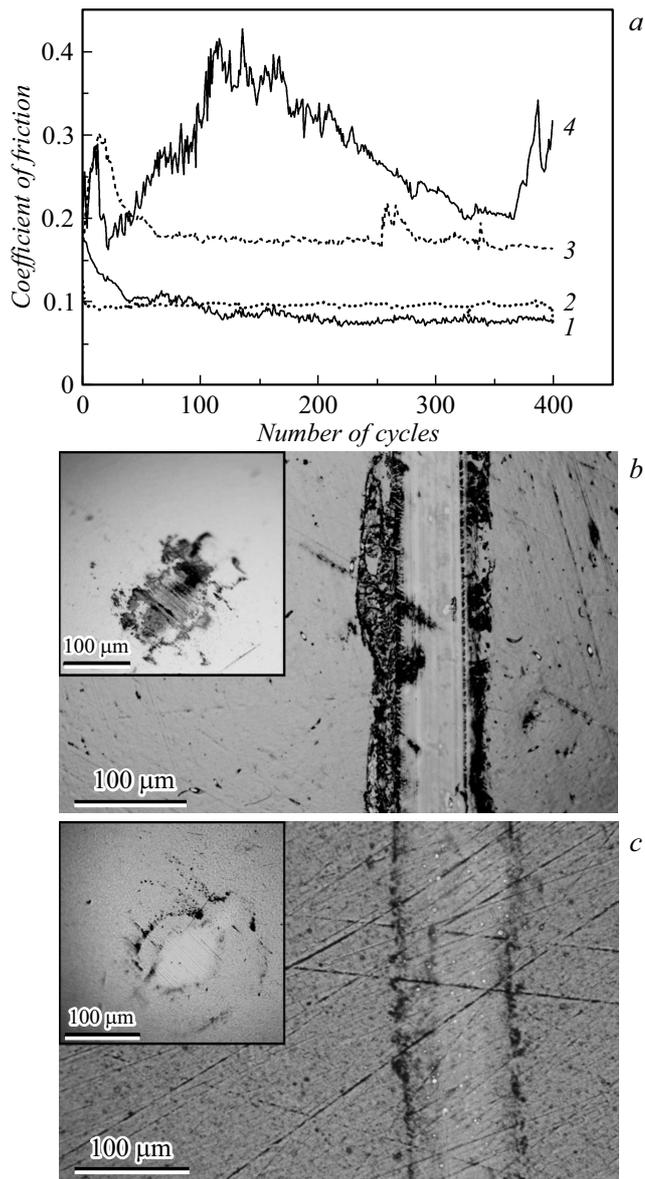


Рис. 3. *a* — изменение коэффициента трения при увеличении циклов обратного-поступательного скольжения контртела для покрытий MoS₃ (1), MoSe_x (2), MoS₂ (3) и MoS_x (4). *b*, *c* — микрофотографии треков износа, образовавшихся после трибоиспытаний покрытий MoS₃ и MoSe_x соответственно. На вставках — контактные области на контртеле после испытаний.

что поверхность пленки MoS₂ проявляла склонность к взаимодействию с воздухом, вызывающему образование оксидов Mo. Во-вторых, в спектре S2*p* для MoS₃ увеличился вклад от состояний S, характеризующихся повышенной энергией связи (НВЕ). Такие состояния реализуются в локальной упаковке атомов, отличной от упаковки в структуре 2*H*-MoS₂, характеризующейся меньшей энергией связи атомов S (LBE). В работе [7] показано, что структура пленки MoS₃ может иметь полимероподобный характер и состоять из линейных

цепочек, в которых атомы Mo связаны между собой через три атома S. Существует иная модель для MoS₃, предполагающая формирование хаотичной упаковки кластеров Mo₃-S, содержащих три атома Mo, окруженных атомами S в нескольких химических состояниях.

Результаты трибоиспытаний полученных покрытий на стальных подложках представлены на рис. 3, *a*. Испытания проведены на приборе Anton Paar TRB3 в режиме возвратно-поступательного скольжения со скоростью 2 см/с стального шарика диаметром 3 мм при нагрузке 1 Н. Держатель образца охлаждался жидким азотом. Для предотвращения конденсации влаги в зону трения подавался аргон. В результате смешивания Ar с воздухом (относительная влажность RH ~ 50%) в зоне трения RH ~ 9%. Рис. 3, *a* показывает, что покрытия MoS₃ обеспечивали наименьший коэффициент трения, равный после приработки 0.08. Твердосмазочные свойства покрытий MoS_x<2, полученных как при осаждении в вакууме, так и при реакционном осаждении, оказались существенно хуже, чем свойства MoS₃. Коэффициент трения для этих покрытий составлял 0.16–0.4, и они интенсивно изнашивались при трении.

Коэффициент трения для покрытий MoSe_x несколько превышал этот показатель для MoS₃ и составлял ~ 0.1. Однако для MoSe_x практически не требовалась приработка, а износ был труднорегистрируемым. Рис. 3, *b* показывает, что на MoS₃ после испытания сформировался заметный трек, в котором видны следы коррозии. Поверхность же MoSe_x (рис. 3, *c*) практически не изнашивалась после испытания.

Исследования контртела показали, что слабый износ покрытия MoSe_x по сравнению с износом MoS₃ сопровождался более выраженным износом контртела. Граница трека, видимая на вставке к рис. 3, *c* для MoSe_x, сформировалась от накопления частиц износа контртела. Линейный размер контактной площадки, образовавшейся на шарике после скольжения по MoSe_x, составил ~ 75 μm. После скольжения по MoS₃ размер линейной площадки износа контртела не превышал 50 μm (рис. 3, *b*). Однако на шарик эффективно налипали частицы износа шарика и покрытия.

Известно, что трение и износ во многом зависят от характера процессов, протекающих в контактной области. Следует учитывать возможность трибоиндуцированных изменений в структуре, а также взаимодействие материалов с окружающей средой. Относительно низкая химическая активность Se по сравнению с S определяет улучшенные трибологические свойства Se-содержащих покрытий по сравнению со свойствами сульфидов металлов во влажном воздухе при комнатной температуре и выше [8]. Как правило, сопоставляются трибологические свойства покрытий с $x \leq 2$, для которых характерна слоистая локальная упаковка атомов (по типу фазы 2*H*-MoS₂). Эта особенность Se проявилась и в представленных исследованиях в окислительной среде при -100°C (с точки зрения влияния на коэффициент трения и износостойкость по сравнению с покрытиями MoS_x<2).

Однако S-содержащее покрытие MoS_3 характеризовалось улучшенными твердосмазочными свойствами по сравнению с $\text{MoSe}_{x \leq 2}$. Проведенные исследования позволяют предположить, что причина обнаруженного явления обусловлена особенностями химического состояния атомов S и специфической локальной упаковкой атомов в соединении MoS_3 . Нельзя исключить, что при трении поверхностный слой этого покрытия претерпевает трансформацию с формированием слоистой атомной упаковки [9]. Однако эти изменения могут протекать в очень тонком поверхностном слое, что исключало возможность эффективного проникновения молекул H_2O и O_2 в объем MoS_3 .

Таким образом, покрытия MoS_3 с полимероподобной локальной упаковкой атомов проявляют достаточно хорошие твердосмазочные свойства при трении в окислительной среде при температуре -100°C . Они значительно превосходят по антифрикционным свойствам покрытия $\text{MoS}_{x \leq 2}$ со слоистой локальной атомной упаковкой. Слоистая локальная упаковка может также обеспечить хорошие антифрикционные свойства и износостойкость в осложненных условиях, если она содержит атомы Se. Однако при скольжении по таким покрытиям следует ожидать ускоренного изнашивания контртела.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 19-19-00081).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ren S., Shang K., Cui M., Wang L., Pu J., Yi P. // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 11889–11902. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03754-8>
- [2] Duan Z., Qiao L., Chai K., Xu J., Wang P., Liu W. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 465. P. 564–574. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.076>
- [3] Colbert R.S., Sawyer W.G. // *Wear.* 2010. V. 269. P. 719–723. DOI: 10.1016/j.wear.2010.07.008
- [4] Descartes S., Godeau C., Berthier Y. // *Wear.* 2015. V. 330-331. P. 478–489. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.027>
- [5] Fominski V.Yu., Romanov R.I., Fominski D.V., Dzhumaev P.S., Troyan I.A. // *Opt. Laser Technol.* 2018. V. 102. P. 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.12.028>
- [6] Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Волосова М.А. // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41. В. 5. С. 50–57.
- [7] Lince J.R., Pluntze A.M., Jackson S.A., Radhakrishnan G., Adams P.M. // *Tribol. Lett.* 2014. V. 53. P. 543–554. DOI: 10.1007/s11249-014-0293-4
- [8] Kubart T., Polcar T., Kopecký L., Novák R., Nováková D. // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 193. P. 230–233. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.146

- [9] Oumahi C., De Barros-Bouchet M.I., Le Mogne T., Charrin C., Lorient S., Geantet C., Afanasiev P., Thiebaud B. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 25867–25872. DOI: 10.1039/c8ra03317j