

铝合金表面润滑耐蚀复合镀层的制备及性能分析^{*}

肖金涛 鞠鹏飞 臧旭升 邢明秀 周宏 徐州 李忠建
(上海航天设备制造总厂有限公司 上海 200245)

摘要: 针对铝合金表面易磨损、易腐蚀的问题,开展铝合金阳极氧化和磁控溅射二硫化钼复合镀技术研究,制备润滑耐蚀复合镀层。通过表面形貌分析、摩擦磨损试验、电化学测试和磨痕分析,分别评价复合镀层的湿热存储前后的润滑性能、耐蚀性能和润滑机理。结果表明,当氧化膜厚度为 15 μm ,溅射二硫化钼膜为 2 μm 时,复合膜在载荷分别为 1、5、10 和 20 N 的往复运动模式下,湿热存储 2 160 h 前后的摩擦因数均小于 0.1,摩擦寿命大于 20 000 次;采用 EDS 对磨痕的形貌和成分分析,表明复合膜层表面与 9Cr18 对偶件对磨时形成了转移膜,磨损机制为粘着磨损;采用动电位极化曲线分析,表明复合膜层主要通过提高铝合金表面的腐蚀电位来提高铝合金表面的耐蚀性。研究证明制备的复合镀层有效地提高了铝合金表面的润滑耐蚀性能,在航空航天领域有较好的应用前景。

关键词: 铝合金; 阳极氧化; 溅射二硫化钼; 承载能力; 润滑性能; 耐蚀性能

中图分类号: TG156.88; TB114.2

Preparation and Performance Analysis of Lubricating and Corrosion-resistant Composite Coating on Aluminum Alloy Surface

XIAO Jintao JU Pengfei ZANG Xusheng XING Mingxiu ZHOU Hong
XU Zhou LI Zhongjian
(Shanghai Aerospace Equipments Manufacture Co., Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: In order to solve the problem of easy wear and corrosion on the surface of aluminum alloy, the technology of anodic oxidation and magnetron sputtering molybdenum disulfide composite plating on aluminum alloy was studied. Through surface morphology analysis, friction and wear experiment, electrochemical test and wear scar analysis, respectively, the lubrication performance and resistance corrosion performance and lubrication mechanism were evaluated. Results show that when the oxide film thickness is 15 μm and molybdenum disulfide film is 2 μm , the friction coefficient of the composite film under the load of 1, 5, 10 and 20 N, in humidity and heat storage about 2 160 h with before and after, is less than 0.1, and the friction life are more than 20 000 times. Using EDS to analyze the morphology and composition of the wear scar, a transfer film is formed when the surface of the composite film layer is rubbed with the 9Cr18 counterpart, and the wear mechanism is adhesive wear. According to the analysis of the potential polarization curve, the composite film layer mainly improves the corrosion resistance of the aluminum alloy surface by increasing the corrosion potential of the aluminum alloy surface. The results show that the composite coating can effectively improve the lubrication and corrosion resistance of aluminum alloy surface, which has a good application prospect in the field of aerospace.

Keywords: aluminum alloy; anodic oxidation; sputtering molybdenum disulfide; load carrying capacity; lubricating performance, corrosion resistance

^{*} 国家自然科学基金(51771122)、上海市优秀技术带头人计划(20XD1431400)和上海市浦江人才计划(19PJ1431500)资助项目。

Fund: Suported by National Natural Science Foundation of China (51771122), Shanghai Excellent Technology Leader Program(20XD1431400), and Shanghai Pujiang Program(19PJ1431500).

20201229 收稿初稿,20210705 收到修改稿

0 前言

铝合金轻质、导热性好、塑性高、使用噪声低,是工业中应用最广泛的有色金属结构材料,在航空航天、交通运输、机械制造领域中已大量使用^[1]。但耐蚀性差、硬度低、耐磨性较差,限制了铝合金的广泛应用。因此,通过合适的表面处理工艺来增强铝合金的摩擦学性能显得至关重要。工业上常采用硬质阳极氧化技术对铝合金材料表面进行改性处理,利用硬质阳极氧化技术能够在铝合金表面生成厚度较大、与基体结合较好且具有较高硬度的陶瓷氧化膜,可有效地改善铝合金表面的耐磨耐蚀性能^[2]。然而,随着工业技术的发展铝合金摩擦部件的应用环境变得越来越苛刻,在工程应用过程中硬质阳极氧化后铝合金部件作为摩擦部件使用时,表面膜层存在表面摩擦因数偏高、对偶相容性差和难以被润滑的缺点,限制了其在一些高速、高频运动及不适宜液体润滑场合的应用^[3]。

为改善铝合金表面的耐磨润滑性能,向氧化液中加入固体润滑颗粒,利用阳极氧化技术制备出含有固体润滑颗粒的自润滑复合膜层,能够有效降低氧化膜的摩擦因数,提高其减摩性能是一种技术解决途径^[2-7]。许多学者通过在氧化液中加入超细增强耐磨和减少摩擦的颗粒同时进行双颗粒或者多颗粒复合氧化膜制备的研究。其中常见的增强颗粒有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiC 、 TiO_2 、 ZrO_2 等难溶粉体,常用的减摩颗粒有PTFE、石墨、 MoS_2 等。然而,固体润滑微粒的复合往往导致膜层结构的致密性下降,降低了自身的硬度。膜层的自身硬度的提升有利于提高其耐磨性能,相反,膜层自身硬度的下降又会降低其耐磨性能。此外,由于该类工艺复杂、槽液稳定性控制难度较大,该类技术在工业中应用较少。

单一的阳极氧化技术在工业上似乎无法满足铝合金部件的耐磨自润滑要求,近年来真空气相沉积技术在解决高耐磨自润滑领域发挥着重要作用。目前已经发展了以二硫化钼属、软金属、碳材料等为主的润滑材料体系^[8-10]。航天领域中固体润滑薄膜主要以二硫化钼属的固体润滑膜为主,研究表明,由于纯的溅射二硫化钼膜的耐潮解性能较差,金属共溅射 MoS_2 薄膜成为提高 MoS_2 薄膜在潮湿环境下的存储和摩擦学性能的研究热点^[11-15]。其中,金属Ti的掺杂对 MoS_2 的摩擦学性能和耐潮解性能具有最好的效果^[16]。此外,学者们在研究真空镀 MoS_2 基膜层的润滑性能时大多采用的基底为耐蚀性较好的不锈钢

或钛合金材料,而采用铝合金作为基底进行研究时,其表面耐蚀性差的特点很少被考虑。

综上所述,本文在铝合金表面设计阳极氧化膜/溅射二硫化钼基固体润滑膜层,通过将传统的铝合金阳极氧化技术,与先进的溅射二硫化钼膜技术相结合,来提高铝合金表面的防护性能。目前,这种复合镀技术对增强铝合金表面润滑耐蚀性能的影响少有人研究。

1 试验准备

1.1 样品制备

使用的材料为 $\phi 50 \times 3$ mm的T6态2A14表面不包铝的铝合金圆片,所用铝合金2A14的化学成分(以质量分数计)为:Si 0.6~1.2%,Cu 3.9~4.8%,Mg 0.40~0.8%,Zn $\leq 0.30\%$,Mn 0.40~1.0%,Ti $\leq 0.15\%$,Ni $\leq 0.10\%$,Fe 0.00~0.70%,Al余量。

先采用硫酸阳极氧化技术对铝合金表面进行预处理。制备工艺参数为:硫酸浓度230~270 g/L,操作条件:温度 -5°C ,阴极选用铅板,电流密度 2 A/dm^2 ,初始电压18 V,通过控制终电压控制氧化膜层的厚度。再采用磁控溅射技术在Teer CF-800气相沉积系统中制备 MoS_2/Ti 薄膜。该系统包括两个 MoS_2 溅射靶(纯度为99.9%)和两个Ti溅射靶(纯度为99.9%)。镀膜前试样分别在石油醚、丙酮和乙醇中超声清洗20 min,将试样干燥后放入真空中。抽背底真空至2 mPa,通入纯度为99.999%的高纯氩气。先进行氩离子清洗,再进行真空镀膜,镀膜结束后,试样随炉冷却至室温,打开真空室取出试样。具体制备过程如图1所示。

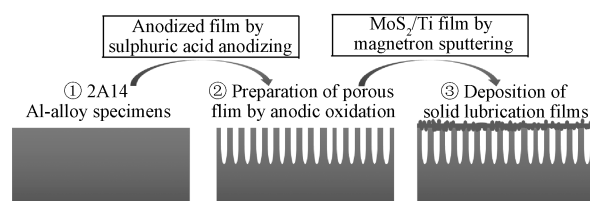


图1 复合膜层制备方法

Fig. 1 Preparation method of composite film

样品制备步骤如下:机械抛光→蒸馏水清洗→冷风吹干→碱腐蚀(NaOH 40 g/L, Na_2CO_3 30 g/L, 温度 50°C)→热水清洗→冷水清洗→酸洗出光(HNO_3 , 400 g/L)→冷水清洗→阳极氧化→冷水清洗→热水清洗→干燥→超声波清洗→真空获得→氩离子清洗→镀 MoS_2/Ti 润滑层→表征。试验中制备了四种复合薄膜,其中溅射 MoS_2/Ti 膜层厚度为

2 μm , 预处理氧化膜的厚度随着终止电压的增加而增加, 氧化膜厚度依次为 5、10、15 μm , 具体工艺参数见表 1。

表 1 涂层的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the coating

Sample	Anodic oxide coating		Magnetron sputtering MoS ₂ coating	
	Initial voltage/V	Terminated voltage/V	MoS ₂ magnetron current/A	Ti magnetron current/A
1	—	—	1.5	0.5
2	18	25	1.5	0.5
3	18	35	1.5	0.5
4	18	45	1.5	0.5

1.2 结构表征及力学性能测试

采用 FEI Quanta 200F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层的表面形貌和截面特征进行分析, 并利用 SEM 配备的能谱仪 (EDS) 对涂层表面元素成分和含量进行分析。采用日本 PHI Quanta 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对涂层表面进行分析, X-射线源是 Al-K α 单色化 X 射线源, 能量为 1 486.6 eV, 分析区域直径为 200 μm 。利用能量为 45 W 的 Ar⁺ 进行刻蚀, 全谱和窄谱的通过能为 280 eV, 每刻蚀 20 min 对测试区域能谱扫描 6 次以得到可重复数据。采用 Mini Test600B 涡流测厚仪测试试样任意 8 个位置的阳极氧化膜厚度, 取其算数平均值作为膜层平均厚度。采用 Tarlsurf 表面轮廓仪对溅射 MoS₂/Ti 膜的厚度进行测试, 任意取 3 个位置, 取其算数平均值作为膜层平均厚度。采用德国 Fischerscope HM2000 微纳米硬度计测试涂层的承载能力, 压头为平面角是 136° 的 Vickers 金刚石锥体压头, 最大压入深度为 2 μm , 以保证 Vickers 金刚石不压穿 MoS₂/Ti 薄膜, 取 8 次测量的平均值作为最后的结果。采用布鲁克的 UMT-3 摩擦测试系统测试复合测试复合膜层的摩擦学行为。考虑到膜层的实际应用工况, 采用往复滑动方式进行摩擦磨损测试。相关测试参数如下: 摩擦配副为 $\phi 8$ mm 的 9Cr18 钢球, 球固定不动, 频率 10 Hz, 单次滑动行程 5 mm, 环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 环境湿度为 45%, 运行 20 000 次, 法向载荷分别为 1、5、10、20 N。采用 NeXview 非接触式 3D 光学轮廓仪测试磨痕截面轮廓来计算膜层的磨损率。膜层磨损率的计算式为:

$$W = V / (F \times S) \quad (1)$$

式中, W 是磨损率, $\text{m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$; V 是通过磨损体积, m^3 , 可对轮廓截面进行积分计算得到磨痕轮廓积分面积, 再乘以运行步长得到磨损体积; F 是法向载

荷, N ; S 是滑行距离, m 。采用传统的三电极体系在 P4000A 型电化学站对膜层的动电位极化曲线测试来评估其耐腐蚀性能。其中, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 试样为工作电极, 试样有效面积为 1.0 cm^2 。在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 将试样浸泡在质量分数为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中, 测试前先进行开路电位检测, 确保测试前开路电位达到稳定状态。动电位极化曲线的扫描速率为 5 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 涂层显微形貌

图 2 是利用扫描电子显微镜观察到的试样膜层表面, 铝合金表面直接溅射沉积 MoS₂/Ti, 膜层表面有大量的球状颗粒嵌在上面且膜层表面有少量的孔洞。对铝合金表面进行阳极氧化预处理后, 膜层表面中的凸出的小颗粒数量慢慢减少, 膜层表面均有少量的孔洞。大量的文献报道, 在硫酸阳极氧化体系中, 氧化膜由致密的阻挡层和多孔层组成^[17]。anodized1+ MoS₂/Ti 膜层表面显得比较致密, 可能是阳极氧化过程中的氧化电压较小, 膜层表面主要是致密的阻挡层。随着氧化电压增加到 35 V, 氧化膜正处于多孔层生长的初期, 膜层最外层的缺陷较多, 导致 anodized2+ MoS₂/Ti 膜层中含有 5~10 μm 的孔洞。当氧化电压增加到 45 V 时, 氧化膜的多孔层生长方式已经趋于稳定, 膜层表面较为致密。事实上, 磁控溅射 MoS₂/Ti 膜在铝合金上生长的方式是岛状生长, 能量较小得不到迁移必然导致膜层表面的粗糙度增加, 活性位点增多。溅射离子在吸附、扩散等作用下堆积成岛状, 后续的离子在原来的基础上进一步扩大岛状, 最终连接形成连续的薄膜材料。当溅射膜在氧化膜上生长时, 氧化膜表面上的大量

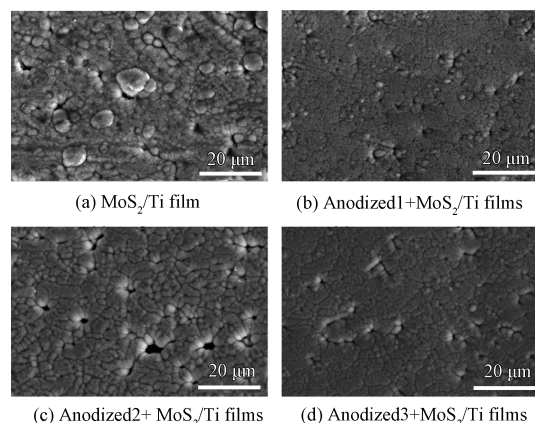


图 2 不同阳极氧化预处理方式下的复合膜层表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of the composite film under different anodizing pretreatment methods

的孔洞为膜层迁移制造了条件,导致形成的岛状颗粒较小^[18-20]。

2.2 涂层力学性能

图3为试样的载荷-位移曲线图,可以看出,随着压入深度的增大,表面处理过的2A14铝合金的表面承载能力要高于未作处理的2A14铝合金表面的承载能力。纳米压痕曲线的区别体现在所加载荷同为200 mN时的最大压入深度差异,2A14基底、溅射 MoS_2/Ti 膜、阳极氧化膜(5 μm 厚)+溅射 MoS_2/Ti 膜、阳极氧化膜(10 μm 厚)+溅射 MoS_2/Ti 膜、阳极氧化膜(15 μm 厚)+溅射 MoS_2/Ti 膜的最大压入深度为2.69、1.58、1.44、1.34、1.40 μm 。即在同样载荷下的阳极氧化预处理后溅射二硫化钼膜层的最大压入深度明显低于直接溅射二硫化钼膜层的最大压入深度,这说明铝合金上阳极氧化预处理后溅射二硫化钼复合膜具有较强的抵抗外加载荷的能力,且抵抗外加载荷的能力与阳极氧化膜的厚度有关。

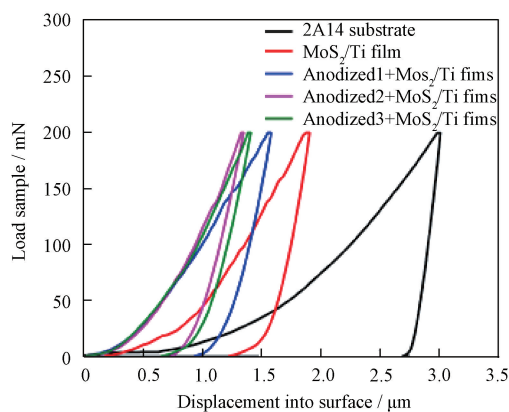


图3 不同阳极氧化预处理方式下的复合膜层载荷-位移曲线
Fig. 3 Load-displacement curve of the composite film under different anodizing pretreatment methods

2.3 涂层摩擦磨损性能

图4a为试样分别在载荷1、5、10和20 N下的平均摩擦因数,可以看出,不同试样的摩擦因数均随着载荷的增加而减小,观察测试过程中摩擦曲线,四种膜层在测试过程中均未发生膜层失效现象。其中,Anodized3+ MoS_2/Ti 膜层在上述载荷下的摩擦因数均小于0.1,膜层的摩擦学稳定性优于其他膜层。图4b为试样在不同载荷下的磨损率,当载荷为1 N时,四种膜层均表现出较高的磨损率,这与膜层表面发生氧化有关。铝合金上直接沉积 MoS_2/Ti 膜的磨损率随着载荷的增加而增加,铝合金上做过阳极氧化预处理后沉积 MoS_2/Ti 膜的复合薄膜磨损率随着载荷的增加磨损率降低。其中,Anodized3+ MoS_2/Ti

膜层在不同载荷下均有较小的磨损率。这种现象可能与阳极氧化预处理对铝合金表面提高了膜层的承载能力有关^[21-22]。相比于未做阳极氧化处理的铝合金试片,阳极氧化处理生成的陶瓷相膜层增加了铝合金表面的硬度,这层氧化膜作为中间层,使得复合薄膜相比于单一的溅射膜在铝合金表面应对大载荷的对偶件接触时表现出更好的承载能力,从而表现出较好的耐摩擦磨损性能。Anodized1+ MoS_2/Ti 和Anodized2+ MoS_2/Ti 复合薄膜的摩擦学性能表现不够优异的原因可能与阳极氧化膜的状态有关。

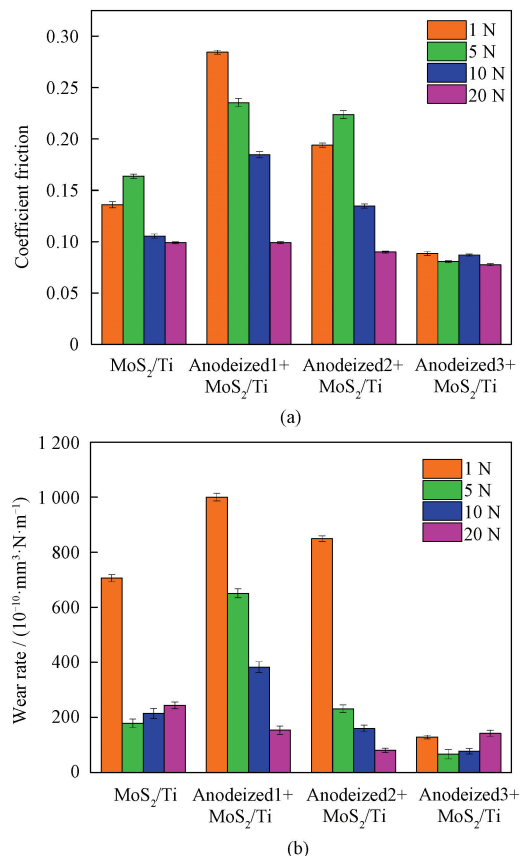


图4 不同载荷下的复合膜层摩擦因数(a)和磨损率(b)
Fig. 4 Friction coefficient (a) and wear rate (b) of the composite film under different loads

对Anodized3+ MoS_2/Ti 膜层在20 N载荷下摩擦试验后的磨痕形貌进行分析,研究复合膜层磨损机制。图5为往复摩擦20 000次后的摩擦形貌,可以看出复合膜层表面存在片状附着物,磨痕内部有少量犁沟。对整个膜层表面的组分进行分析,可见膜层表层分布着S、Mo、Al、O、Ti、Fe元素,各个元素在膜层中分布并不均匀。其中,Fe、C元素是9Cr18中的元素成分,这说明摩擦过程中,对偶件9Cr18材料转移到复合薄膜表面形成了转移膜,主要发生了粘着磨损。粘着磨损主要发生在 MoS_2/Ti 膜层与9Cr18的对磨中^[23-26]。

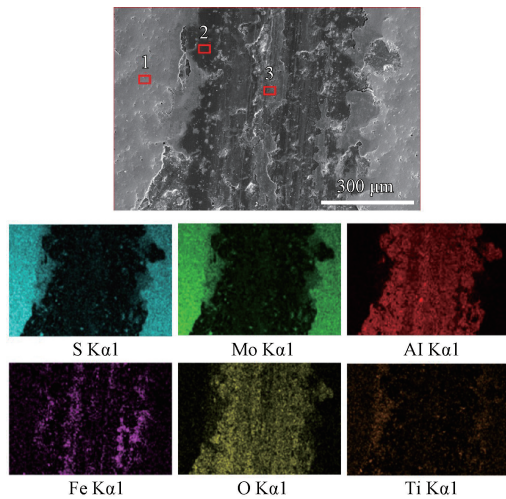


图5 摩擦 20 000 次后的磨痕形貌

Fig. 5 Morphology of the wear scar after rubbing 20 000 times

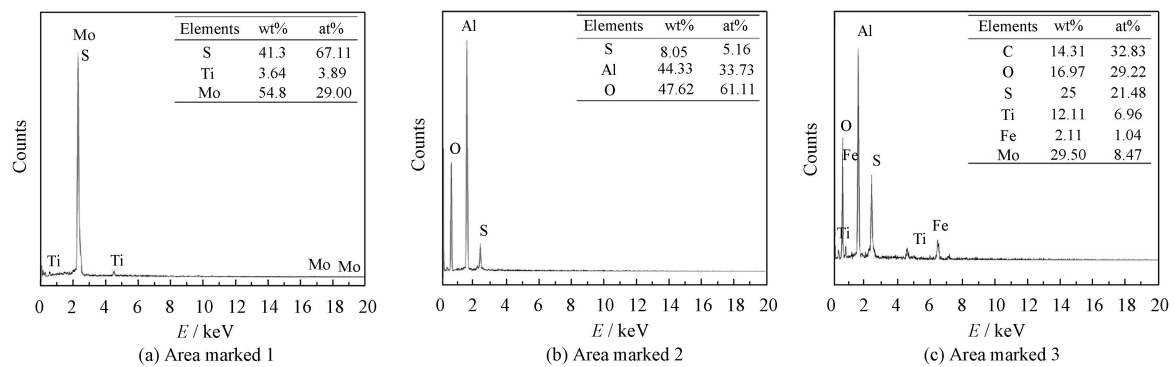


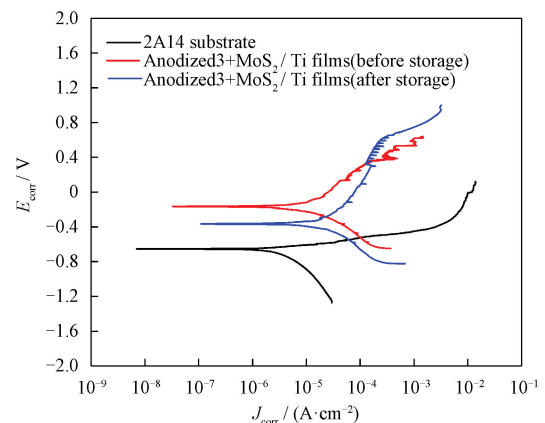
图6 图5中不同位置区域能谱的磨痕成分分析

Fig. 6 Composition analysis of energy spectrum of the area in different positions of wear scar in Fig. 5

2.4 涂层的耐蚀性能

多位学者发现^[27-30], 溅射二硫化钼膜层在大气环境中易潮解, 导致膜层的摩擦性能会大幅降低, 更严重时, 膜层会从基底脱落。实际生产中, 不可避免地会使得沉积有溅射二硫化钼的零件在空气中长期暴露。因此, 对阳极氧化预处理后表面溅射二硫化钼复合膜层的耐蚀性评价是十分有必要的。将带有 Anodized3+ MoS₂/Ti 膜层的铝合金按照 GJB3032—1997 中 4.6.7.3 条规定的条件进行湿热存储 2 160 h。图 7 为试样在 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 其中红色线代表湿热存储前的样品动电位扫描曲线, 蓝色线代表湿热存储后的样品动电位扫描曲线。可以直观地看出, 进行阳极氧化预处理后溅射二硫化钼复合膜层处理的 2A14 试片的腐蚀电位明显高于未做表面处理的 2A14 试片, 表明 Anodized3+MoS₂/Ti 膜层提高了 2A14 试片的耐蚀性, 试片表面的物质状态更为稳定, 使得腐蚀不容易发生。

对磨痕的三处特殊区域单独进行测试, 具体结果见图 6。其中区域 1 为非划痕区域, 主要是 S、Mo、Ti, 即表层的 MoS₂/Ti 膜层; 区域 2 为磨痕的凹处, 主要为 Al、O、S, 表明该处位置 MoS₂/Ti 膜层已经被磨穿, 露出了底层的氧化膜。从 2 处形貌观察可以看出底层的氧化膜并未表现出多孔结构且膜层未有压溃的现象出现, 这证明氧化膜在复合膜层起到了较好的承载能力; 区域 3 为划痕中的凸处, 成分中有 S、Mo、O、Ti、Fe、C 元素的存在, 说明该区域的膜层主要为对磨中形成的转移膜。此外, 分别对摩擦 5 000 次、10 000 次后复合膜层的磨痕分析, 也发现了类似的现象, 较大的区别是磨痕的宽度随着摩擦次数的增加而变大。

图7 试样在 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig. 7 Potential polarization curve of the sample in 3.5% NaCl solution

利用 Tafel 直线外推法计算试片的 E_{corr} 和 J_{corr} , 由表 2 可知试片未做表面处理的 2A14 基底的腐蚀电位为 -0.654 V , 沉积有 Anodized3+ MoS₂/Ti 膜层的试片的湿热存储前的腐蚀电位为 -0.170 V , 但是

湿热存储后,该试片的腐蚀电位降低为 -0.369 V 。这表明湿热存储过程中 Anodized3+ MoS_2/Ti 膜层表层的物质成分发生了改变,采用 XPS 对湿热存储后的试片表层刻蚀进行成分分析。图 8 为膜层刻蚀 20 min 前后膜层的 $\text{Mo } 3d$ 、 $\text{S } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 、 $\text{Ti } 2p$ 图, $\text{Mo } 3d$ 谱图中,结合能位于 231.4 eV 的峰对应于 MoS_2 中的 Mo^{4+} , 235.0 eV 的峰对应于 MoO_3 中的 Mo^{6+} ; $\text{S } 2p$ 谱图中, 161.6 eV 的峰对应于 MoS_2 中 S^{2-} ; $\text{O } 1s$ 谱图中, 532.1 eV 的峰对应于吸附氧分子中的氧, 529.8 eV 的峰对应于 O-Mo 键的结合能。湿热存储后,复合膜层最外层 Mo^{6+} 的峰和吸附氧分子的峰的出现,表明膜层最外层发生了氧化。XPS 刻蚀 20 min 后, Mo^{6+} 对应的峰消失, Mo^{4+} 对应的结合能降低,吸附氧分子对应的峰消失,这说明复合膜层的表层发生了氧化。尽管对该膜层进行了连续刻蚀且每隔 20 min 对膜层表面能谱进行收集,在第 15 次数据收集时发现了 Al 峰的出现,表明刻蚀到氧化膜

层。刻蚀过程中, Ar^+ 刻蚀功率是一定的,由于 MoS_2/Ti 为梯度复合薄膜,刻蚀速率无法确定,只能定性的说明湿热存储过程中的氧化反应仅发生在 MoS_2/Ti 膜层的表面。此外, O-Mo 键对应的结合能刻蚀前后均存在着,表明在溅射沉积 MoS_2/Ti 过程中,真空室中仍有微量的 O 存在且与 Mo 发生了反应。 $\text{Ti } 2p$ 中未发现明显的峰,这与 MoS_2/Ti 膜层表层 Ti 含量过少有关。

表 2 试样湿热存储前后的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of the samples before and after humidity and heat storage

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2)$
2A14 Substrate	-0.654	2.35
Anodized3 + MoS_2/Ti films(before storage)	-0.170	7.80
Anodized3 + MoS_2/Ti films(after storage)	-0.369	8.79

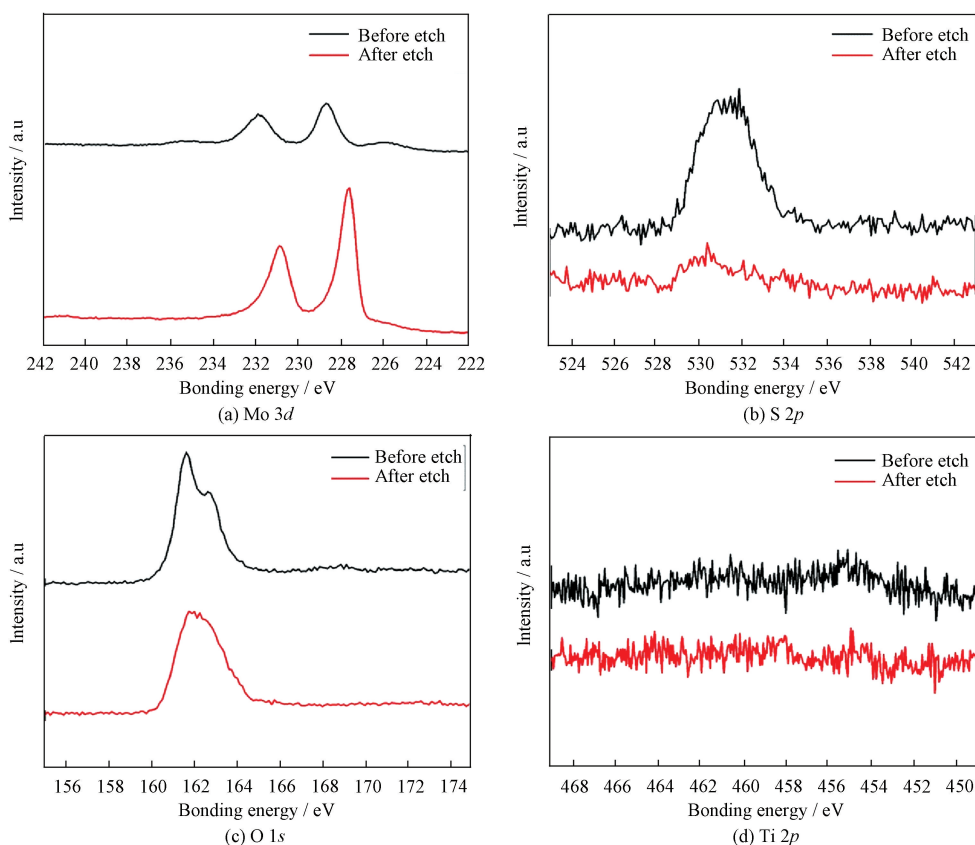


图 8 湿热存储 2 160 h 后试片在 XPS 刻蚀 20 min 前后的能谱图

Fig. 8 Energy spectrum of the sample with before and after XPS etching for 20 minutes in 2 160 h of humidity and heat storage

对于动电位极化曲线中腐蚀电位 J_{corr} 的分析,可以从腐蚀动力学角度看膜层的耐蚀性能。未做表面处理的 2A14 的试片 J_{corr} 为 $2.35\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$,湿热存储前、后进行 Anodized3+ MoS_2/Ti 复合膜层处

理过的 2A14 试片对应的 J_{corr} 分别为 $7.80\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ 和 $8.79\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$,这表明表面处理后的 2A14 试片的腐蚀速率增大。造成这种现象的原因可能是与 Anodized3+ MoS_2/Ti 膜层的结构和成分有关。由图

1 可知, Anodized3+MoS₂/Ti 中最外层为致密 MoS₂/Ti 的层, 在电化学测试过程中该层物质可能与电解质中的 Cl⁻ 和水发生反应, 生成 H₂SO₄、H₂S 等物质^[29-30]。由于阳极氧化技术生成的氧化膜为多孔层, 无法有效阻挡腐蚀介质与基底的接触, 且由于测试过程中生成的 H⁺ 加速了腐蚀反应的发生。

2.5 涂层湿热存储 2 160 h 后的摩擦学性能

图 9 为湿热存储后 Anodized3+MoS₂/Ti 复合膜层的摩擦因数曲线。在 1、5、10、20 N 载荷下平均摩擦因数分别为 0.092、0.090、0.081 和 0.078, 平均摩擦因数均小于 0.1, 且摩擦曲线比较平稳。该试样的湿热存储后的摩擦因数与湿热存储前摩擦因数相比, 湿热存储后的摩擦因数在四种不同载荷下的变化率均不超过 10%, 这表明, 阳极氧化预处理后溅射二硫化钼膜层的摩擦学性能比较稳定。

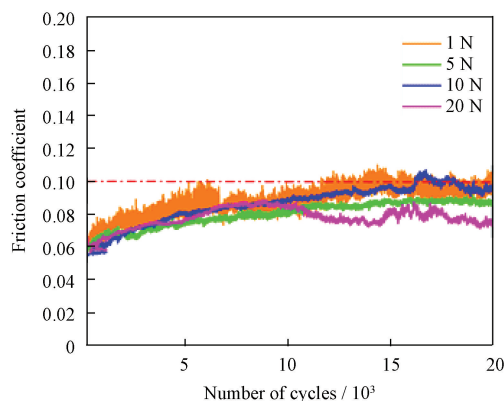


图 9 湿热存储后 Anodized3+MoS₂/Ti 复合膜层的摩擦因数曲线

Fig. 9 Friction coefficient curve of the composite film with Anodized3+MoS₂/Ti after humidity and heat storage

3 结论

通过对铝合金表面进行阳极氧化预处理, 再在其表面溅射二硫化钼膜层工艺, 研究表明, 该复合镀膜技术能够有效提高铝合金表面的润滑耐蚀性能。主要结论如下:

(1) 预处理的氧化膜厚度为 15 μm, 二硫化钼膜为 2 μm 时, 复合膜层在 1、5、10、20 N 载荷下, 湿热存储 2 160 h 前后, 摩擦因数均小于 0.1, 摩擦寿命为 20 000 次以上, 且摩擦因数的变化率不超过 10%, 摩擦学性能较好且稳定。

(2) 复合镀膜技术处理后的铝合金试片表面的腐蚀电位从 -0.654 V 增加至 -0.170 V, 湿热存储后, 试片的腐蚀电位降低为 -0.369 V, 复合膜层具有良好的耐蚀性能, 在大气环境中放置具有较好的储存

能力。

(3) 铝合金阳极氧化预处理后表面溅射二硫化钼的复合膜层与 9Cr18 对偶件磨损机制主要为粘着磨损。

参 考 文 献

- [1] 王曼. 2A12 铝合金硬质阳极氧化工艺及复合自润滑膜的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
WANG Man. 2A12 aluminum alloy hard anodizing process and composite research of self-lubricating film [D]. Zhengjiang: Jiangsu University, 2016. (in Chinese)
- [2] HU N N, GE S H, FANG L. Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide template[J]. J. Cent. South Univ. Technol., 2011, 18, 1004-1008.
- [3] 郭清兵, 袁海兵, 李翠金, 等. 自润滑型铝合金硬质阳极氧化膜的摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 21-23.
GUO Qingbing, YUAN Haibing, LI Cuijin, et al. Sliding wear performance of self-lubricating aluminum alloy hard anodic oxidation film[J]. Surface Technology, 2010, 39(2): 21-23, 37. (in Chinese)
- [4] JIA Y, ZHOU H, LUO P, et al. Preparation and characteristics of well-aligned macroporous films on aluminum by high voltage anodization in mixed acid[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 513-518.
- [5] KIM H S, KIM D H, LEE W, et al. Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide film [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205, 1431-1437.
- [6] 付景国, 马圣林, 朱新河, 等. 固体润滑剂 WS2 对铝合金微弧氧化陶瓷膜摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 150-157.
FU Jingguo, MA Shenglin, ZHU Xinhe, et al. Influence of solid lubricant WS2 on the tribological properties of micro-arc oxidation ceramic coating of al alloy [J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 150-157. (in Chinese)
- [7] 刘婉颖, 邱宇洪, 刘颖, 等. 纳米 TiO₂ 对 D16T 铝合金微弧氧化膜耐磨性的影响及机理[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 180-189. (in Chinese)
LIU Wanying, QIU Yuhong, LIU Ying, et al. Effect and mechanism of nano-TiO₂ on wear resistance of micro-arc oxidation film on D16T aluminum alloy [J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 180-189.
- [8] SPALVINS T. A review of recent advances in solid film lubrication[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1987, 5(2): 212-219.
- [9] ARSLAN E, TOTIK Y, EFEGLU I. Comparison of structure and tribological properties of MoS₂-Ti films deposited by biased-DC and pulsed-DC [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(4): 772-776.
- [10] LIU X, WANG L, XUE Q. A novel carbon-based solid-liquid duplex lubricating coating with super-high tribological

- performance for space applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8-9): 2738-2746.
- [11] WANG L L, NIE X Y. Investigation into tribological properties of TD-treated D2 steel for applications in dry machining of aluminum alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 314-316: 263-266.
- [12] GOEKE R S, KOTULA P G, PRASAD S V. Synthesis of MoS_2 -Au nanocomposite films by sputter deposition [J]. Office of Scientific & Technical Information Report, 2012.
- [13] MARTINS R C, MOURA P S, SEABRA J O. MoS_2/Ti low-friction coating for gears [J]. Tribology International, 2006, 39(12): 1686-1697.
- [14] SUN J, DENG J, LI X, et al. Preparation and tribological properties of MoS_2 -based multiple-layer structured films fabricated by electrohydrodynamic jet deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 384: 125334.
- [15] ARSLAN E, BÜLBÜL F, EFEGLU I. The structural and tribological properties of MoS_2/Ti composite solid lubricants[J]. Tribology Transactions, 2004, 47(2): 218-226.
- [16] ARSLAN E, BÜLBÜL F, ALSARAN A, et al. The effect of deposition parameters and Ti content on structural and wear properties of MoS_2 Ti coatings[J]. Wear, 2005, 259(7-12): 814-819.
- [17] 肖金涛, 陈妍, 邢明秀, 等. 工艺参数对 2195 铝锂合金阳极氧化膜的耐蚀性影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(5): 431-438.
- XIAO Jintao, CHEN Yan, XING Mingxiu, et al. Effect of process parameters on corrosion resistance of anodizing film on 2195 Al-Li alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(5): 431-438. (in Chinese)
- [18] 李浩. MoS_2 基薄膜可控制备及其摩擦学性能研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2016.
- LI Hao. Controllable preparation and tribological performance of MoS_2 -based coating [D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2016. (in Chinese)
- [19] ZHANG R, CUI Q, WENG L, et al. Modification of structure and wear resistance of closed-field unbalanced-magnetron sputtered MoS_2 film by vacuum-heat-treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2020: 126215.
- [20] TEKKOUK N, ARBAOUI M, SAÏD Abdi, et al. Transition between severe and mild wear of 2024A-T4 anodized aluminum alloy under severe wear conditions[J]. J. Korean Phys. Soc., 2020, 76(10): 899-903.
- [21] WANG D Y, CHANG C L, CHEN Z Y, et al. Microstructural and tribological characterization of MoS_2 -Ti composite solid lubricating films[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120: 629-635.
- [22] KIM S K, AHN Y H, KIM K H. MoS_2 -Ti composite coatings on tool steel by D. C. magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169: 428-432.
- [23] 李云玉, 任西鹏, 陈兆祥, 等. DLC 薄膜沉积对不同表面形貌的钛微弧氧化膜层摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 112-121.
- LI Yunyu, REN Xipeng, CHEN Zhaoxiang, et al. Influence of DLC film deposition on the tribological property of micro-arc oxidation films with different surface morphologies on titanium [J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 112-121. (in Chinese)
- [24] GUILLAUME Colas, AURÉLIEN Saulot, DAVID Philippon, et al. Tribochemical competition within a MoS_2/Ti dry lubricated macroscale contact in ultrahigh vacuum: A time-of-flight secondary ion mass spectrometry investigation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(23): 20106-20119.
- [25] ARSLAN E, TOTIK Y, EFEGLU I, et al. Comparison of structure and tribological properties of MoS_2 -Ti films deposited by biased-DC and pulsed-DC[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(4): 772-776.
- [26] LUO Zhuangzi, ZHANG Zhaozhu, LIU Weimin, et al. Tribological properties of solid lubricating film/microarc oxidation coating on Al alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(6): 1231-1236.
- [27] SALOMON G, DE Gee A, ZAAT J. Mechano-chemical factors in MoSO_2 -film lubrication[J]. Wear, 1964, 7(1): 87-101.
- [28] STEWART Thomas B, PAUL D Fleischauer. Chemistry of sputtered molybdenum disulfide films[J]. Inorganic Chemistry, 1982, 21(6): 2426-2431.
- [29] FUSARO R L. Lubrication and failure mechanisms of molybdenum disulfide films. 2: Effect of substrate roughness [R]. NASA Technical Paper, 1979.
- [30] KAY E. The corrosion of steel in contact with molybdenum bisulphide[J]. Wear, 1968, 12(3): 165-171.

作者简介: 肖金涛, 男, 1994 年出生, 硕士, 工程师。主要研究方向为轻合金表面功能化与防护。

E-mail: 1056452195@qq.com

鞠鹏飞(通信作者), 男, 1987 年出生, 博士, 研究员。主要研究方向为极端航天工况材料表面防护。

E-mail: jupengfei10@163.com