MoS_2 自润滑复合材料的空间摩擦学性能研究

胡献国[1]，胡坤宏[1,2]，孙晓军[3]，徐玉福[1]
（1. 合肥工业大学 摩擦学研究所，合肥 230009；2. 合肥学院 化学与材料工程系，合肥 230022；
3. 中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室，兰州 730000）

摘要：在模拟空间原子氧与高真空条件下，分别对微米 MoS_2、MoS_2 纳米球与 MoS_2-IC 3 种复合润滑材料的摩擦学性能进行了测试。结果显示 MoS_2 纳米球复合材料具有最优的抗磨性能，MoS_2-IC 复合材料的抗磨性能次之，微米 MoS_2 复合材料最差。3 种复合材料的减摩性能相差较小，MoS_2 纳米球复合材料的摩擦系数仅比其他两种复合材料略低。MoS_2-IC 具有较高的化学活性，在摩擦过程中发生转移并形成转移润滑膜，从而具有较优的抗磨性能，MoS_2 纳米球优异的摩擦学性能与其独特的球形封闭结构相关。

关键词：二硫化钼；空间摩擦学；自润滑材料
中图分类号：TH117 **文献标识码**：A **文章编号**：1673-1379(2010)01-0050-04
DOI：10.3969/j.issn.1673-1379.2010.01.009

1 引言

天然的 2H-MoS_2 晶体是典型的层状结构，层内原子通过很强的化学键结合在一起，而层与层之间的作用力则是很弱的范德华力，容易滑离，因而具有较低的摩擦系数。MoS_2 作为润滑油的添加剂时，具有高承载能力、强吸附性与低摩擦系数等性能，可以显著地提高润滑油的极压性能、减摩与抗磨的性能[1]。MoS_2 的另一应用是制备自润滑复合材料。采用粘结、气相沉积、化学镀、离子溅射等方法可制备出 MoS_2 自润滑涂层或薄膜[2,3]，MoS_2 在自润滑涂层中具有优良的润滑性能，可以显著降低基体材料的磨损[4,5]。MoS_2 用作为聚合物基自润滑材料的填充剂时[6]，可以提高聚合物基自润滑材料的减摩与耐磨损性能。还可以用 MoS_2 对涉及到超高分子量聚乙烯、聚甲醛、聚酰亚胺与高岭土基矿物聚合物等开展改性研究[7-12]。MoS_2 对聚合物材料的改性主要有两种形式：一种是将 MoS_2 直接添加到聚合物中；另一种是通过剥层重堆法制备聚合物/MoS_2 夹层化合物[11]。

MoS_2 作为润滑剂时，其摩擦学性能优良，尤其是在高真空、高载荷及高温等环境条件下无法使用液体润滑时，MoS_2 仍表现出优良的润滑性能，因而 MoS_2 润滑剂在航空航天领域得到广泛的应用[13]。文献[14]对 MoS_2 自润滑材料的真空摩擦学性能进行了研究，发现在真空条件下 MoS_2 纳米球能改善聚甲醛（POM）塑料的摩擦学性能。在此基础上，本文进一步对 POM 基 MoS_2 自润滑材料在模拟空间条件下的摩擦学性能进行了研究。

2 实验部分

2.1 样品制备

从安徽省冶金科学研究所购买的普通微米尺寸 MoS_2（325 目）粉末材料，根据文献[15]所介绍的方法制备 MoS_2 纳米球，根据文献[8]与[9]中的方法制备 MoS_2 聚甲醛的夹层化合物（MoS_2-IC）。将各种 MoS_2 粉体与聚甲醛（代号为 M90，云天化公司产品）混合后在双辊机上于 185 ℃下混炼，冷却后将混合物粉碎，再在铜粉-钢背二层材料上加热到 190 ℃时热轧成型，得到自润滑材料试样。

2.2 复合材料空间摩擦学性能测试

自润滑材料试样的摩擦学性能测试在中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室研制的空间摩擦试验装置上进行。试验装置主要包括超高真空系统、球-盘式摩擦试验机等部分，而超高真空系统由真空室、真空测量仪、以及各种泵组成，其中机械泵可以从大气状态开始抽气获得

收稿日期：2009-09-27；**修回日期**：2009-12-10
基金项目：国家自然科学基金资助项目（50905054，50475071）
作者简介：胡献国（1963-），男，教授，博士生导师，主要从事摩擦学研究。E-mail: huxianguo@gmail.com。

低真空（≤5.0 Pa），分子泵可以在低真空状态启动并获得高真空（10^{-4} Pa）。球-盘式摩擦试验机安装在真空室内并固定于底板上，摩擦接触方式采用球-盘滑动接触方式，即盘转动而球静止在盘上方。当盘转动时，球-盘相对运动所产生的摩擦力经过力传感器转换为电信号后输入到计算机。

原子氧辐照的实验条件：平均动能 5 eV，通量密度 5.2×10^{15} atom/(cm^2·s)，辐照时间为 2 h。摩擦试验条件：摩擦对偶为 9Cr18G10 钢球，转速 300 r/min，载荷 5 N，真空≤5×10^{-3} Pa，温度为室温，摩擦滑动次数约 10^4 次，磨痕用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜（SEM）表征，对偶钢球摩擦面用 PHI-5702 X 射线光电子能谱（XPS）表征。

3 结果与讨论

3.1 摩擦学性能测试

在高真空（HV）条件下，含 MoS_2-IC 的复合材料摩擦系数在摩擦测试初始阶段先下降，随着滑动次数的增加则呈逐渐上升的趋势[14]。含 MoS_2 纳米球与微米 MoS_2 的复合材料在摩擦测试初始阶段，摩擦系数先逐渐升高，然后呈现出略微下降的趋势。添加了 MoS_2 纳米球的复合材料摩擦系数最小，添加了 MoS_2-IC 的复合材料次之，表明添加 MoS_2 纳米球与 MoS_2-IC 对复合材料的摩擦系数均有降低作用，其中 MoS_2 纳米球表现出了最优的减摩性能。由图 1 可知，在模拟空间原子氧（AO）与高真空条件下，3 种 MoS_2 复合材料的摩擦系数与在高真空条件下没有经过原子氧辐照的测试结果相比，摩擦系数均出现了明显增大。其中 MoS_2 纳米球摩擦系数增大幅度最大，MoS_2-IC 次之，而微米 MoS_2 增大幅度最小。测试结果还表明，在模拟空间条件下，MoS_2 纳米球的减摩性能最优，MoS_2-IC 与微米 MoS_2 相对较差，但 3 种复合材料的减摩性能相差较小。

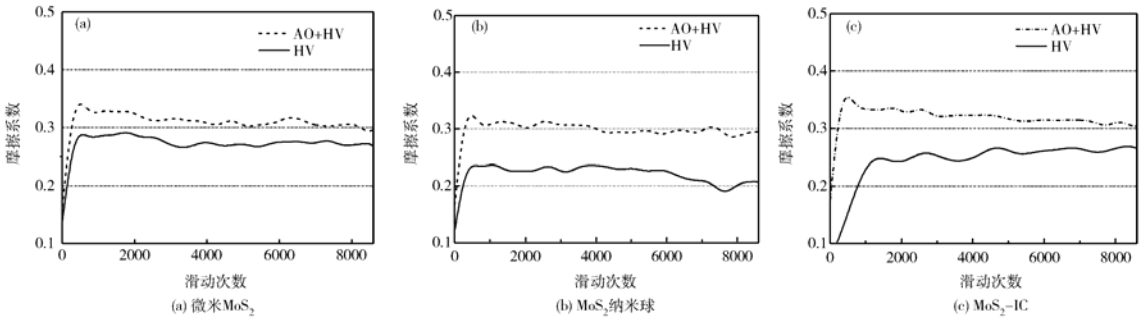


图 1 模拟空间条件下 MoS_2 复合材料的摩擦系数与滑动次数的关系图

Fig. 1 Curves of friction coefficients versus sliding cycles under simulated space conditions

图 2 是模拟空间条件下 3 种复合材料的磨损量测试结果。在高真空条件下，含 MoS_2-IC 的复合材料的磨损量最大，含微米 MoS_2 的复合材料的磨损量次之，含 MoS_2 纳米球的复合材料的磨损量最小。经原子氧辐照后，3 种复合材料的磨损量均增大，其中含微米 MoS_2 的复合材料磨损量增加最为明显，MoS_2 纳米球复合材料次之，MoS_2-IC 受原子氧的影响最小。经原子氧辐照后的 MoS_2 纳米球复合材料与 MoS_2-IC 复合材料相比，磨损量增加幅度差别较小，最终 MoS_2 纳米球复合材料的磨损量仍小于 MoS_2-IC 复合材料，表现出最优的抗磨性能。

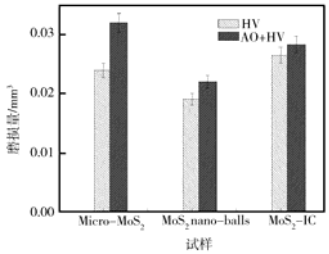


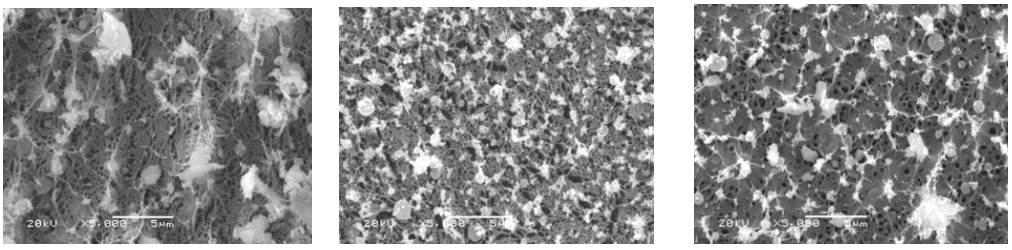
图 2 模拟空间条件下 MoS_2 复合材料磨损量

Fig. 2 Wear volumes of MoS_2-based composite materials under simulated space conditions

3.2 磨痕的扫描电镜表征

图 3 是 3 种试样的磨痕表面 SEM 图。由图 3(a)可知，含微米 MoS_2 的复合材料的磨痕表面存在大量的疲劳空洞，沿着空洞排列的方向逐渐形成疲劳裂纹，裂纹形成后，在载荷的继续作用下裂纹扩展，

最后折向表面而形成点蚀。此外，图 3(a)中的高分子基体出现了明显的剥离，从而在其表面堆积了大量剥离出的磨屑。在含 MoS_2 纳米球复合材料的图 3(b)中也可看到明显的疲劳空洞与轻微的疲劳裂纹，磨痕表面剥离出的高分子材料磨屑相对较小。图 3(c)中 MoS_2-IC 复合材料的疲劳空洞与表面剥离情况则介于图 3(a)与 3(b)之间。以上表明，在高真空条件下经原子氧辐照后，微米 MoS_2 复合材料的疲劳磨损最为严重，因粘着作用导致的材料剥离程度也最大，因而表现出最差的抗磨性能。MoS_2 纳米球复合材料的疲劳磨损与粘着磨损均相对较轻，因而具有最小的磨损量与最优的抗磨性能。MoS_2-IC 的抗磨性能介于 MoS_2 纳米球与微米 MoS_2 之间。由于 MoS_2 纳米球具有封闭的球形结构，与无机类富勒烯状（IF）纳米微粒相似，具有较好的化学稳定性与可滚动、变形、剥层转移等特性[16]。虽然此处的基体是机械强度很大的 POM，MoS_2 纳米球的滚动会受到限制，但随着磨损的加大，纳米球可以出现剥层等润滑形式[17]，因而在此表现出了优异的抗磨性能。



(a) 微米 MoS_2 (b) MoS_2 纳米球 (c) MoS_2-IC

图 3 含不同 MoS_2 微粒的复合材料磨痕表面的 SEM 图

Fig. 3 SEM micrographs for wear scars under simulated space conditions

3.3 对摩面的 XPS 表征

图 4 是 3 种复合材料对摩面的 XPS 表征结果。由图 4 可知，含微米 MoS_2 的复合材料对摩面的 XPS 谱图中没有明显的 Mo_{3d} 峰，S_{2p} 的峰也不明显，表明微米 MoS_2 基本没有转移到对偶面上。微米 MoS_2 的尺寸大，化学性质十分稳定，在真空摩擦过程中很难发生摩擦化学反应而转移到对偶面，不能形成转移膜，因而具有较差的抗磨性能；在 MoS_2-IC 复合材料的 XPS 表征结果中可以发现明显的 Mo_{3d} 与 S_{2p} 的峰，在 169 eV 附近的峰属于 S(VI)-O，在 233 eV 附近的峰属于 Mo(VI)-O，表明摩擦过程中 MoS_2-IC 发生了转移并与摩擦副材料发生了摩擦化学反应生成钼的氧化物与硫酸盐。这些氧化产物能起到润滑膜的作用[11]，因而 MoS_2-IC 表现出了比微米 MoS_2 更好的抗磨性能。MoS_2-IC 是 MoS_2 剥层重堆积得到的产物，其堆积的厚度小于原来的微米 MoS_2，因而具有较高的化学活性，在摩擦过程中易于发生转移形成转移膜；在 MoS_2 纳米球复合材料中的 Mo_{3d} 与 S_{2p} 峰也不明显，但比微米 MoS_2 复合材料稍强，表明 MoS_2 纳米球在摩擦过程中的转移较弱，仅稍强于微米 MoS_2 复合材料。MoS_2 纳米球的尺寸远远小于微米 MoS_2，理应具有较强的化学活性，但 MoS_2 纳米球是一种封闭的层状结构，没有高活性的层片边缘，化学性质较为稳定，仅表现出比微米 MoS_2 稍高的化学活性[17]。虽然 MoS_2 纳米球形成转移膜的程度小于 MoS_2-IC，但球形结构的 MoS_2 纳米球的润滑性能要优于片状结构[17]，最终仍表现出最优的摩擦学性能。

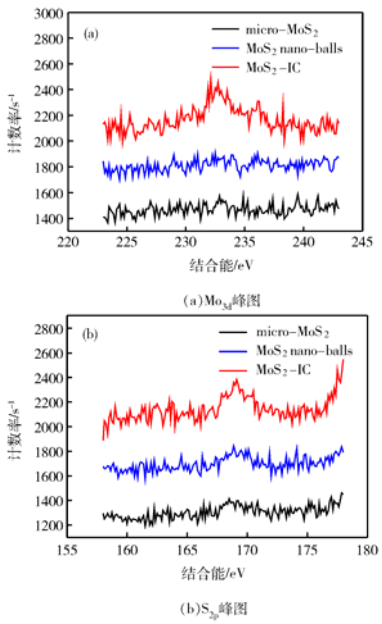


图 4 MoS_2 复合材料对摩面的 XPS 表征结果

Fig. 4 XPS spectra of the counter rubbing surfaces under simulated space conditions

4 结论

(1) 在原子氧与高真空的模拟空间条件下，与微米 MoS_2 及 MoS_2-IC 相比，MoS_2 纳米球复合材料具有最优的减摩与抗磨性能，但减摩性能优势相对较小；MoS_2 纳米球优异的摩擦学性能与其独特的球形封闭结构相关。

(2) MoS_2-IC 复合材料的抗磨性能比微米 MoS_2 复合材料好，这主要是 MoS_2-IC 具有较高的化学活性，在摩擦过程中发生转移并形成了转移润滑膜。

参考文献（References）

[1] 傅洵, 石华强, 周晓东, 等. 化学表面修饰微球形二硫化钼在液体石蜡中的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2007(1): 35-40

[2] Haltner A J, Oliver C S. Frictional properties of molybdenum disulfide films containing inorganic sulfide additives[J]. Nature, 1960, 188: 308-309

[3] Devine M J, Lamson E R, Bowen J H. Inorganic solid film lubricants[J]. J Chem Eng Data, 1961, 6 (1): 79-82

[4] Yu L G, Zhang P Y, Du Z L. Tribological behavior and structural change of the LB film of MoS_2 nanoparticles coated with dialkyldithiophosphate[J]. Surf Coat Technol, 2000, 130: 110-115

[5] Hu J J, Bultman J E, Zabinski J S. Microstructure and lubrication mechanism of multilayered MoS_2/Sb_2O_3 thin films[J]. Tribol Lett, 2006, 21(2): 169-174

[6] Rapoport L, Nepomnyashchy O, Verdyan A, et al. Polymer nanocomposites with fullerene-like solid lubricant[J]. Adv Eng Mater, 2004, 6(1-2): 44-48

[7] 刘功德, 李惠林. 聚丙烯和二硫化钼对超高分子量聚乙烯复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(1): 21-24

[8] Hu K H, Xu Y F, Wang J, et al. Tribological behavior of self-lubrication bearing materials of steel-copper-polyoxymethylene containing MoS_2-IC nanoparticles[C] //2007 Proc ASME/STLE Inter Joint Tribology Conf, 2008: 787-789

[9] Wang J, Hu K H, Xu Y F, et al. Structural, thermal, and tribological properties of intercalated polyoxymethylene/ molybdenum disulfide nanocomposites[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 110 (1): 91-96

[10] 朱鹏, 王晓东, 黄培, 等. 二硫化钼改性热塑性聚酰亚胺复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(5): 441-445

[11] 王廷梅, 邵鑫, 王齐华, 等. 聚酰亚胺/二硫化钼插层复合材料的制备及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(4): 322-327

[12] 李海红, 王鸿灵, 阎逢元. 二硫化钼填充高岭土基矿物聚合物复合材料的摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32(1): 155-158

[13] 张泽抚, 刘维民, 薛群基, 等. 钼化合物润滑材料的摩擦学应用与研究发展现状[J]. 摩擦学学报, 1998, 18(4): 377-382

[14] 胡坤宏, 孙晓军, 徐玉福, 等. POM 基 MoS_2 自润滑复合材料的真空摩擦学特性研究[J]. 合肥工业大学学报（自然科学版）, 2009, 32(5): 615-619

[15] Hu K H, Wang Y R, Hu X G, et al. Preparation and haracterization of ball-like MoS_2 nanoparticles[J]. Mater Sci Technol, 2007, 23: 242-246

[16] Rapoport L, Leshchinsky V, Lvovsky M, et al. Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles[J]. Wear, 2003, 255: 794-800

[17] Hu K H, Wang J, Schraube S, et al. Tribological properties of MoS_2 nano-balls as filler in plastic layer of three-layer self-lubrication bearing materials[J]. Wear, 2009, 266 (11-12): 1198-1207