

## بررسی خواص پوشش MoS<sub>2</sub>-Cr ایجاد شده توسط فرایند پراکنش مگنترونی DC

مهدی اکبرزاده مقدم<sup>۱\*</sup>، مرتضی زند رحیمی<sup>۱</sup> و احسان مرادپور تاری<sup>۲</sup>

۱. دانشکده مهندسی مواد و متالوژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۶/۰۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۶/۱۱)

**چکیده-** دی سولفید مولیبدن (MoS<sub>2</sub>) یکی از رایج ترین پوشش های روانکار جامد است. در این تحقیق پوشش های کامپوزیتی MoS<sub>2</sub>-Cr به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم، روی فولاد AISI 1045 اعمال شد. نسبت کروم در پوشش با استفاده از تارگت های مختلف کنترل شد. پوشش ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و نانوفرورونده و نانوخراس مشخصه یابی شد. نتایج نشان داد که ضخامت و سختی پوشش های ایجاد شده به ترتیب ۶ میکرومتر و ۸۵۰-۱۳۰۰ ویکرز بود. حضور کروم در پوشش MoS<sub>x</sub> باعث بهبود چسبندگی و افزایش سختی پوشش می شود. میزان بلورینگی ساختار با افزایش میزان کروم کاهش می یابد. مقدار بهینه افزودن کروم برای ایجاد بهترین خواص سایشی پوشش های MoS<sub>2</sub>-Cr، ۱۳ درصد اتمی تعیین شد. سایش ورقه ای و تریبوشیمی و خراشان با مکانیزم خیش ریز به عنوان مهم ترین مکانیزم های حاکم در سایش پوشش تعیین شد.

واژه های کلیدی: سولفید مولیبدن، پوشش روانکار جامد، رسوب فیزیکی بخار، رفتار سایشی، ضریب اصطکاک.

## An Investigation Into the Properties of MoS<sub>2</sub>-Cr Coatings Produced by DC Magnetron Sputtering

M. Akbarzadeh<sup>1\*</sup>, M. Zandrahimi<sup>1</sup> and E. Moradpour<sup>2</sup>

1. Department of Metallurgy and Materials science, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran.

2. Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

**Abstract:** Molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) is one of the most widely used solid lubricants. In this study, MoS<sub>2</sub>-Cr composite coatings were deposited onto AISI 1045 steel substrates by direct-current magnetron sputtering. The MoS<sub>2</sub>/Cr ratio in the coatings was controlled by sputtering the composite targets. The coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), and nano-indentation and nano-scratch techniques. The tribological behavior of the coatings was investigated using the pin-on-disc test at room temperature. The results showed that the thickness and the hardness of the coating were 6 μm and 850-1300 HV, respectively. The degree of the crystallization of the composite coatings was enhanced with increasing the Cr contents. The incorporation of Cr into MoS<sub>x</sub> coatings resulted in the considerable improvement of coating adhesion and hardness. The optimum doping level for MoS<sub>2</sub>-Cr coatings to show the best tribological propertie was 13 atomic percent. The main wear mechanisms of the coating were delamination, tribochemical and abrasive micro cracking

**Keywords:** Molybdenum disulfide, Solid lubricant coating, Physical vapor deposition. Wear behavior, Friction coefficient.

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: akbarzadeh@eng.uk.ac.ir

در این تحقیق، پوشش‌های MoS<sub>2</sub>-Cr توسط فرایند پراکنش مگنترونی DC روی زیرلایه فولادی اعمال شده و خواص پوشش و رفتار تریبولوژی آن مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

از فولاد AISI 1015 با ترکیب شیمیایی ۰/۰۳ درصد کروم، ۰/۴۱ درصد منگنز، ۰/۰۲ درصد سیلیسیم، ۰/۱۱ درصد کربن و بقیه آهن، قطعاتی به ابعاد ۱۰×۱۰×۲ میلی‌متر تهیه شد. پوشش MoS<sub>2</sub> به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم به مدل DST3-S صورت گرفت. برای ساخت هدف، ابتدا پودرهای MoS<sub>2</sub> به صورت خالص و نیز مخلوط آن با پودر کروم در نسبت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی به صورت دیسک با ابعاد گفته شده در فشار تک‌محوری ۲۰ تن پرس شد. سپس در کوره با اتمسفر کنترل شده آرگون، در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت زیت‌رشد و در کوره خنک شد. به منظور حذف آلودگی‌های سطحی و آماده‌سازی سطوح، زیرلایه فولادی درون دستگاه کندوپاش تحت بمباران یون‌های پراثری آرگون به مدت یک ساعت قرار گرفت. در جدول (۱) شرایط تمیزکاری پراکنش ماده هدف و زیرلایه و شرایط لایه نشانی پوشش ارائه شده است.

از روش پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) برای شناسایی فازهای موجود و همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۳</sup> (EDX) برای مطالعه ریزساختار و مورفولوژی رشد و ترکیب پوشش استفاده شد. همچنین بررسی خواص مکانیکی توسط آزمون نانو فرورونده و نانو خراش صورت پذیرفت. آزمون سایش لغزشی پین روی دیسک تحت بارهای اعمالی ۵ نیوتن در سرعت ۰/۰۵ متر بر ثانیه و در شرایط خشک در رطوبت هوای ۵ ± ۲۵ درصد و دمای ۲ ± ۲۶ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ساختار و آنالیز پوشش

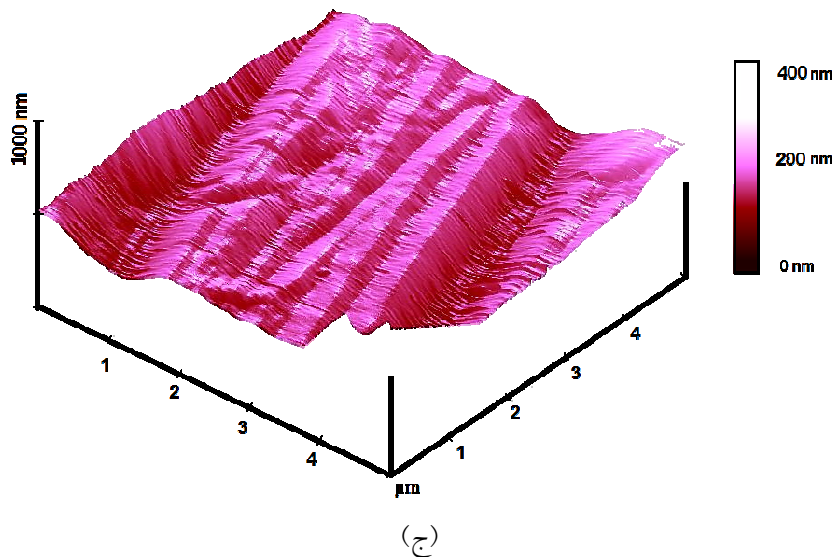
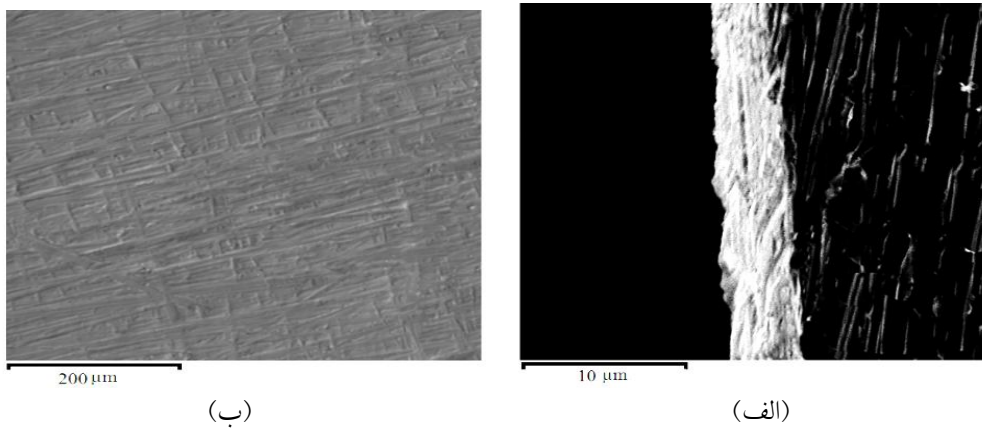
در شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح

دی سولفید مولیبدن (MoS<sub>2</sub>) یکی از رایج‌ترین روانکارهای جامد است. ویژگی روانکاری ذاتی این پوشش، مربوط به فضای گسترده و نیروی ضعیف واندروالسی پیوندی بین لایه‌های S-Mo-S و بار مثبت خالصی است که روی سطح آن قرار دارد. امروزه با پیشرفت روش‌های پوشش‌دهی و توانایی اعمال این ماده روی سطوح، این ماده جایگزین بسیار مناسبی با روانکارهای مایع، به خصوص در شرایط خاص از جمله روانکاری محیط‌های خلأ شده است [۱ و ۲].

با وجود خواص منحصر به فرد و استفاده فراوان، این پوشش دارای مقاومت سایشی ضعیفی است. به علت وجود نیروهای پیوندی ضعیف واندروالسی بین لایه‌های گوگرد، این لایه‌ها در حین سایش، روی یکدیگر لغزیده و استحکام پیوندی آنها ضعیف‌تر می‌شود. این موضوع باعث جدا شدن و حذف تدریجی این لایه‌ها در دوره‌های بالاتر سایش، می‌شود. همچنین در حین لغزش و یا اعمال نیروهای متناوب تکراری در سطح، لایه‌ها به‌طور مداوم شکسته می‌شوند. علاوه بر کاهش تدریجی ضخامت لایه، به علت شکسته شدن و تخریب لایه‌ها، فاز اکسیدی غیرچسبنده MoO<sub>3</sub> تولید شده است؛ بنابراین ذرات سایشی پوشش بین سطوح ایجاد شده و موجب قفل شدن سطوح سایش در یکدیگر می‌شود؛ بنابراین ضریب اصطکاک در دوره‌های بالاتر لغزش، افزایش شدیدی یافته و پوشش از بین می‌رود. تاکنون تحقیقات زیادی به منظور بهبود مقاومت سایشی پوشش MoS<sub>2</sub> صورت گرفته است. اصلاح ریزساختار و هم‌رسوبی با عناصر و ترکیبات از مهم‌ترین روش‌هایی است که امروزه مورد استفاده قرار گرفته است. روش اصلاح ریزساختار با کنترل متغیرهای پوشش‌دهی و افزودن عناصر با ایجاد ترکیب انحلالی، کامپوزیتی و ایجاد پوشش‌های چند لایه صورت می‌گیرد [۳-۵]. گزارش شده است که افزودن عناصر انتقالی Ti، Cr، Ni، Cr، W، Ta و... به MoS<sub>2</sub> باعث کاهش ضریب اصطکاک، افزایش چسبندگی و بهبود خواص مکانیکی می‌شود. همچنین مقاومت سایشی این نوع پوشش‌ها در محیط مرطوب، به علت افزایش تراکم، انسجام و مقاومت بالاتر شبکه در برابر نفوذ اکسیژن به درون ساختار MoS<sub>2</sub>

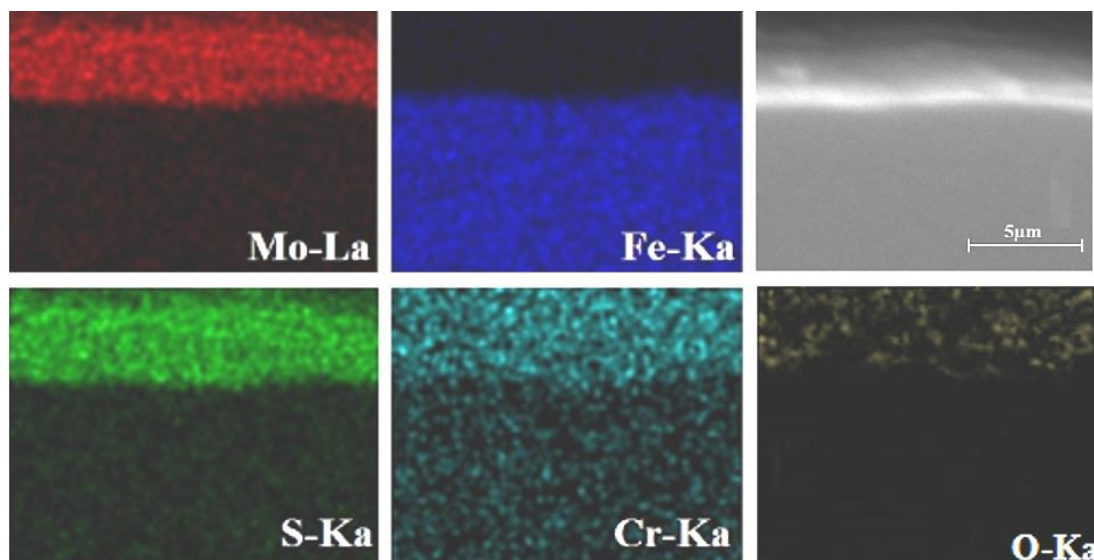
جدول ۱- شرایط تمیزکاری پراکنش اچ تارگت و زیرلایه و شرایط لایه نشانی پوشش

لایه نشانی	پراکنش اچ		پارامتر
	زیرلایه	تارگت	
۰/۰۲	۰/۳	۰/۱	فشار (mbar)
۱۵۰	۳	۲۵۰	جریان (mA)
۵۵۷	۵۰۰	۵۸۵	ولتاژ (V)
-۵۰	-	-	بایاس (V)
۶۰	۱۰	۱۰	زمان (min)



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از: الف) سطح مقطع و ب) سطح پوشش  $MoS_x$  و ج) تصویر میکروسکوپی نوری اتمی از سطح پوشش  $MoS_x$

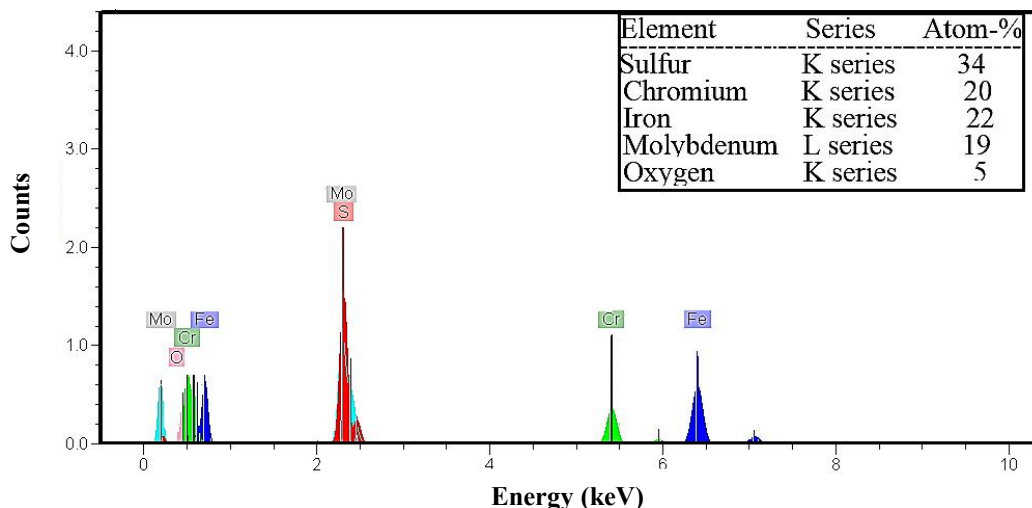
پوشش و سطح مقطع عرضی و تصویر میکروسکوپی نوری اتمی<sup>۴</sup> (AFM) از سطح پوشش  $MoS_x$  ارائه شده است. ضخامت



شکل ۲- آنالیز توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  حاوی کروم

عناصر به‌طور یکنواختی در پوشش توزیع شده‌اند. نمونه‌ای از نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پوشش کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  حاوی کروم در شکل (۳) آورده شده است. نتایج حاصل از این آنالیز از سطوح پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد وزنی عناصر آلیاژی در ماده هدف و پوشش متفاوت است؛ همچنین نسبت گوگرد در پوشش از حالت ایده‌آل انحراف دارد. در ترکیب نهایی پوشش علاوه بر عناصر مولیبدن، گوگرد و کروم، اکسیژن نیز در پوشش وجود دارد. نرخ کندوپاش بالاتری یکی از عناصر می‌تواند آن را در سطح پوشش غنی‌تر کند. اتم‌هایی که نرخ پراکنش بالاتری دارند در اوایل پراکنش، شانس انتقال آنها به سمت پوشش بیشتر است؛ اما با پیشرفت فرایند و کاهش سطح ماده هدف از آن عنصر، انتظار می‌رود که در ادامه، نرخ پراکنش آن عنصر نیز افت کند. در شکل (۴) تغییرات نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیبدن و مقدار اکسیژن با نسبت‌های مختلف کروم در هر یک از پوشش‌ها ارائه شده است. حضور اکسیژن در پوشش به‌علت عدم توانایی دستگاه کندوپاش در ایجاد خلأ بالا و یا وجود ناخالصی در گاز آرگون است. اکسیژن موجود در فضای پلاسما حین رسوب‌دهی پوشش

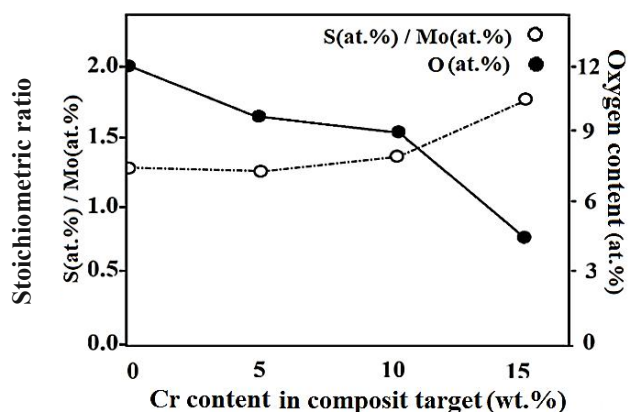
پوشش حدود ۵ میکرومتر است و همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد شده یکنواخت و پیوسته بوده و هیچ‌گونه جدایش، ناپیوستگی و تخلخلی بین زیرلایه و پوشش دیده نمی‌شود. خطوط متقاطع روی سطح پوشش، اثرات زبری زیرلایه است. با توجه به نتایج سایر محققین، مناسب‌ترین زبری زیرلایه برای ایجاد حداکثر چسبندگی پوشش به زیرلایه، ۰/۱ میکرومتر است. گزارش شده است که زبری زیرلایه تا مقداری معین علاوه بر افزایش میزان چسبندگی پوشش، به‌علت افزایش مقاومت سطحی در برابر حذف ذرات از مسیر سایش، خاصیت روانکاری را تا زمان بالاتری حفظ کرده و باعث افزایش عمر سایشی نمونه می‌شود [۱۰ و ۱۱]. از طرفی، افزایش زبری زیرلایه باعث کاهش سطح تماس بین ساینده و سطح پوشش و فعال شدن صفحات لغزش پوشش در نیروهای اندک می‌شود. برای فعال شدن صفحات لغزش  $\text{MoS}_2$  باید، حداقل میزان تنش برشی به آن را تأمین کرد؛ بنابراین با افزایش زبری زیرلایه، مقدار ضریب اصطکاک پوشش کاهش می‌یابد [۱۲]. بررسی توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش و زیرلایه توسط آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس صورت گرفت. نمونه‌ای از نتایج حاصل از اسکن سطحی از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی حاوی کروم در شکل (۲) آورده شده است. با توجه به این تصاویر،



شکل ۳- آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پوشش کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  حاوی کروم.

جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطوح پوشش های  $\text{MoS}_x/\text{Cr}$

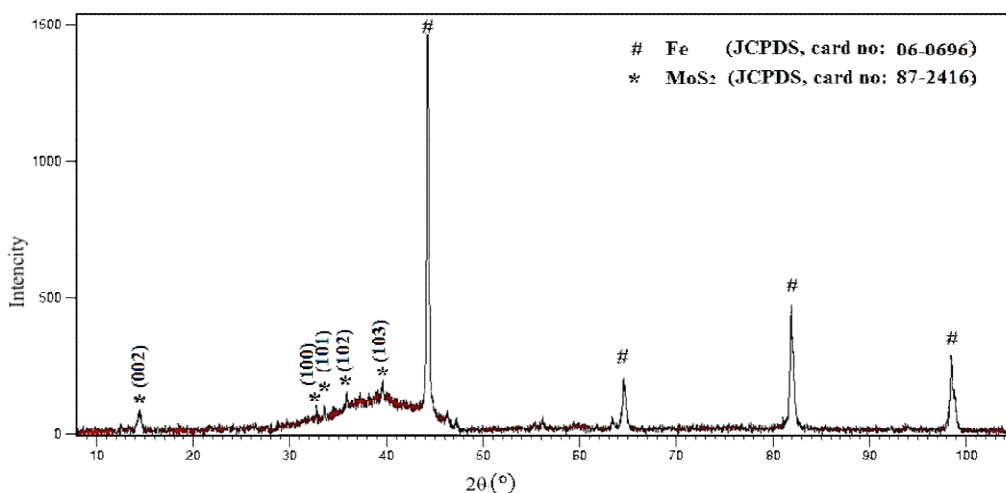
Cr	Mo	S	Fe	O	ترکیب ماده هدف (درصد وزنی)
۰	۲۳	۲۸	۳۷	۱۲	$\text{MoS}_2$
۷	۲۸	۳۳	۲۲	۱۰	Cr: ۵٪
۱۳	۲۳	۲۷	۲۸	۹	Cr: ۱۰٪
۲۰	۱۹	۳۴	۲۲	۵	Cr: ۱۵٪



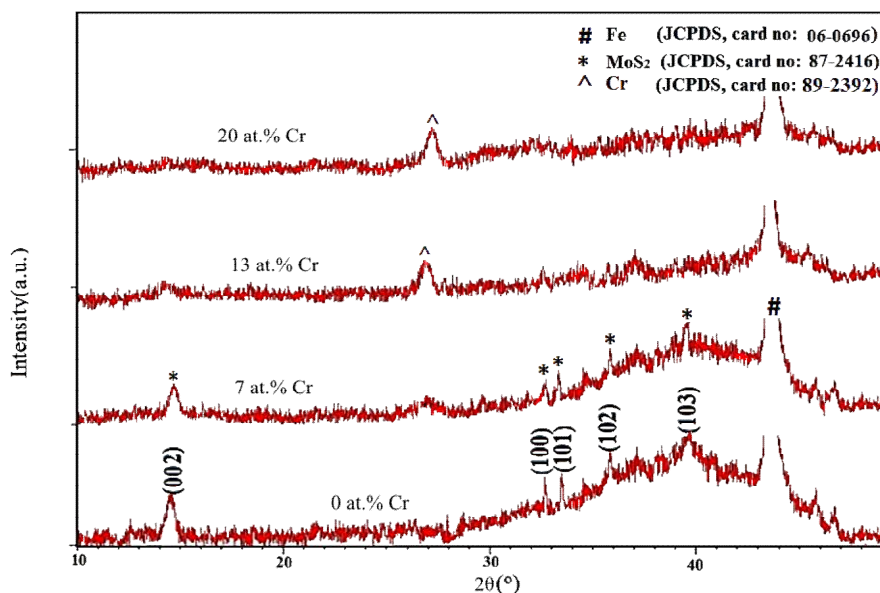
شکل ۴- تأثیر افزودن کروم بر نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیبدن و مقدار اکسیژن

استوکیومتری آن از حالت ایده آل کمتر است، تأثیر بسیار مخربی بر روانکاری پوشش دارد [۱۳]. در تمامی پوشش های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  نسبت گوگرد به مولیبدن از حالت ایده آل انحراف دارد. به علت عدم استفاده از دام سرد در سیستم خلأ دستگاه پوشش دهی

به راحتی درون ساختار هگزاگونال  $\text{MoS}_2$  نفوذ کرده و جایگزین مکان های گوگرد ناقص می شود. کروم در پوشش  $\text{MoS}_x$  به صورت یک سد در برابر نفوذ اکسیژن عمل می کند. حضور اکسیژن در پوشش های  $\text{MoS}_x$  حاصل از روش کندوپاش که نسبت



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش  $\text{MoS}_x$



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x/\text{Cr}$

گوگرد در برابر برخورد یون‌های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری کرده و نسبت استوکیومتری در پوشش افزایش می‌یابد [۱۴]. هر چه وزن اتمی عنصر افزودنی بیشتر باشد (به دلیل سنگین‌تر بودن اتم‌های آن و جذب بیشتر انرژی یون‌های بمباران کننده سطح رسوب) گوگرد کمتری از سطح رسوب حذف می‌شود [۱۵].

الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های  $\text{MoS}_x$ -Cr و  $\text{MoS}_x$  در شکل‌های (۵) و (۶) آورده شده است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، پوشش  $\text{MoS}_x$  (شکل ۵)، تفرق در

و نیز پدیده بازنشر اتم‌های گوگرد از سطح ماده پایه (به علت اعمال ولتاژ بایاس زیرلایه) نسبت استوکیومتری پوشش‌های کامپوزیتی کمتر از مقدار ایده‌آل است. با افزایش مقدار کروم در پوشش به علت افزایش تراکم پوشش و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی، گوگرد در برابر برخورد یون‌های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری کرده است؛ بنابراین نسبت استوکیومتری در پوشش افزایش می‌یابد [۱۴]. با توجه به تراکم و فشردگی بالاتر پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی،

جدول ۳- مقادیر ضریب بافت نسبی صفحات تفرق یافته پوشش MoS<sub>x</sub>

Plane	(۱۰۳)	(۱۰۲)	(۱۰۱)	(۱۰۰)	(۰۰۲)
T <sub>(hkl)</sub>	۱/۲۹	۱/۵۳	۱/۲۸	۱/۱۹	۱/۰۱

جدول ۴- نسبت مقادیر ضریب بافت نسبی صفحات T<sub>(۰۰۲)</sub>/T<sub>(۱۰۰)</sub> پوشش های MoS<sub>x</sub>/Cr

Sample	MoS <sub>x</sub> -۲۰٪Cr	MoS <sub>x</sub> -۱۳٪Cr	MoS <sub>x</sub> -۷٪Cr	MoS <sub>x</sub>
T <sub>(۰۰۲)</sub> /T <sub>(۱۰۰)</sub>	-	۰/۸۸	۰/۸۲	۰/۵

صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۰۳) صورت گرفته است. به علت ضخامت کم این پوشش ( $\mu\text{m} < 6$ )، پیک‌های شدیدی از زیرلایه در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش ظاهر شده است. خواص مکانیکی و روانکاری پوشش MoS<sub>x</sub> وابستگی زیادی به بافت پوشش دارد. از نتایج مهمی که از مطالعات پراش پرتو ایکس حاصل می‌شود، بررسی بافت رشد پوشش است. از این مقادیر در بررسی خواص مکانیکی و تعیین مکانیزم‌های رشد پوشش استفاده می‌شود. بررسی بافت پوشش توسط پارامتر ضریب بافت نسبی پوشش<sup>۴</sup> مطابق رابطه (۱) تعیین می‌شود:

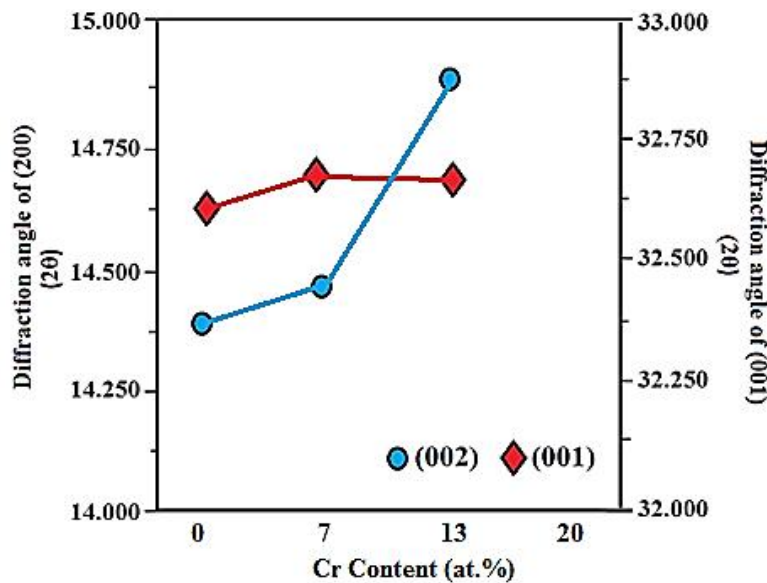
$$T_{hkl} = \frac{I_n(hkl)}{I_n^*(hkl)} / \sum_1^n \frac{I_n(hkl)}{I_n^*(hkl)} \quad (1)$$

I<sub>n</sub> شدت پیک حاصل از پراش اشعه ایکس پوشش‌های تولید شده در صفحه (hkl) و I<sub>n</sub><sup>\*</sup> شدت نسبی پیک مربوط به صفحه (hkl) در نمونه استاندارد مرجع است که با استفاده از کارت استاندارد آن ترکیب محاسبه می‌شود.

بر اساس تحقیقات اخیر، کمترین مقدار ضریب اصطکاک پوشش MoS<sub>2</sub> زمانی حاصل خواهد شد که صفحه (۰۰۲) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد؛ با اعمال تنش برشی اندک این صفحات به راحتی روی یکدیگر لغزیده و ضریب اصطکاک پوشش کاهش شدیدی می‌یابد (۰/۰۲) ≈ اما در صورتی که پوشش، دارای رشد ترجیحی در جهت [۰۰۱] باشد (صفحه (۱۰۰) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد)، صفحات لغزش آسان این ترکیب، عمود بر سطح قرار گرفته و

ضریب اصطکاک در این پوشش‌ها به بالاترین مقدار خود می‌رسد (۰/۴) ≈ [۱۵]. مقادیر ضریب بافت نسبی هر یک از صفحات تفرق یافته در پوشش MoS<sub>x</sub> و نیز نسبت ضریب بافت صفحه (۰۰۲) به ضریب بافت (۱۰۰) در پوشش‌های MoS<sub>x</sub>-Cr براساس رابطه (۱) محاسبه و به ترتیب در جدول‌های (۳) و (۴) آورده شده است. محاسبه نسبت ذکر شده در پوشش کامپوزیتی حاوی ۲۰ درصد وزنی کروم به علت حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS<sub>2</sub> مقدور نیست. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس پوشش MoS<sub>x</sub> رشد پوشش در هر دو جهت [۰۰۲] و [۱۰۰] به طور همزمان و به صورت تصادفی<sup>۵</sup> صورت گرفته است. مقدار نسبت ضریب بافت صفحه (۰۰۲) به ضریب بافت صفحه (۱۰۰) در پوشش‌های MoS<sub>x</sub>-Cr با افزایش کروم در ساختار، افزایش یافته است (جدول ۴). به طور عمومی پوشش‌های MoS<sub>x</sub> ایجاد شده توسط روش کندوپاش دارای رشد ترجیحی در جهت [۱۰۰] هستند و تنها در شرایط خاص و کنترل شده امکان ایجاد پوشش دارای رشد ترجیحی موازی با [۰۰۲] وجود دارد [۱۵]. اتم‌های گوگرد موجود در لبه‌های صفحات (۰۰۲) ناپایدار و واکنش پذیر بوده است (به علت وجود پیوند ناقص در این اتم‌ها)؛ بنابراین با ایجاد رشد پوشش در جهت [۱۰۰]، لبه‌های واکنش پذیر این صفحات در تماس با اتمسفر قرار گرفته و در اوایل مسافت سایش، سریع اکسید می‌شوند؛ اما با ایجاد رشد پوشش در جهت [۰۰۲] علاوه بر افزایش روانکاری پوشش، لبه‌های صفحات (۰۰۲) نیز محافظت شده و به همین دلیل



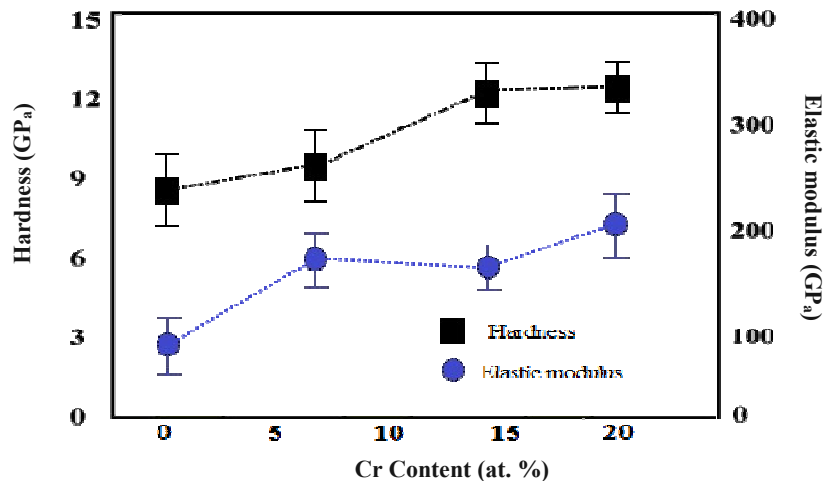


شکل ۷- زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) پوشش‌های MoS<sub>x</sub>/Cr

ایجاد شده با یکدیگر همپوشانی داشته و در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش، مجموع این پیک‌ها به صورت یک پیک پهن و گسترده ظاهر می‌شود. اعوجاج ایجاد شده در ساختار کریستالی MoS<sub>x</sub> (در اثر قرارگیری اتم‌های کروم به صورت جانشینی با اتم‌های مولیبدن و یا قرارگرفتن آن در میان صفحات گوگرد) باعث تضعیف ساختار کریستالی و ایجاد ساختاری آمورف در پوشش می‌شود. اعوجاج ایجاد شده در اثر ورود عناصر به ساختار باعث جابه‌جایی زوایای تفرق صفحات ساختار کریستالی در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش می‌شود. در شکل (۷) تغییرات زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) پوشش‌های کامپوزیتی MoS<sub>x</sub>-Cr با افزایش کروم در ساختار نشان داده شده است. با افزایش کروم زاویه تفرق مربوط به صفحه (۰۰۲) به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا شده درحالی که زاویه تفرق مربوط به صفحات (۱۰۰) تقریباً ثابت است. به علت فضای زیاد میان صفحات گوگرد (۳/۰۸ آنگستروم) و وجود پیوند ضعیف واندروالسی بین این صفحات، امکان قرارگیری اتم‌های افزودنی در بین صفحات گوگرد بیش از مکان‌های دیگر است. با توجه به اینکه قطر اتم‌های افزودنی کمتر از فضای خالی بین صفحات گوگرد

مقاومت به اکسیداسیون پوشش افزایش شدیدی می‌یابد. با توجه به ظهور پراش صفحات پوشش MoS<sub>x</sub> در زوایای ۲۰ کمتر از ۵۰ درجه (شکل ۵)، به منظور بررسی بهتر و دقیق‌تر، الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های MoS<sub>x</sub>/Cr تنها در زوایای بین ۱۰ تا ۵۰ درجه نشان داده شده است (شکل ۶). با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های کامپوزیتی MoS<sub>x</sub> با افزایش عناصر افزودنی میزان کریستاله شدن پوشش کاهش می‌یابد. درباره اثر عناصر افزودنی بر ساختار کریستالی پوشش MoS<sub>x</sub> تناقض‌های زیادی در نتایج محققین وجود دارد. به عنوان نمونه، درباره اثر تیتانیوم نتایج عده‌ای از محققین مؤید این موضوع است که با افزایش آن در پوشش کامپوزیتی MoS<sub>x</sub>/Ti میزان کریستاله شدن ساختار افزایش می‌یابد [۱۶ و ۱۷]؛ اما نتایج برخی دیگر از محققین مؤید کاهش میزان کریستالی ساختار با افزایش تیتانیوم است [۱۸ و ۱۹]. با توجه به ظهور پراش اکثر صفحات ساختار MoS<sub>x</sub> در زوایای (۲۰) بین ۳۰ تا ۵۰ درجه و پهن‌شدگی ناشی از ریزدانه‌گی و کرنش ایجاد شده در شبکه (به علت ورود اتم‌های افزودنی درون ساختار MoS<sub>2</sub> و نیز برخورد یون‌های پرانرژی به سطح حین رسوب‌دهی در اثر اعمال ولتاژ بایاس) پیک‌های





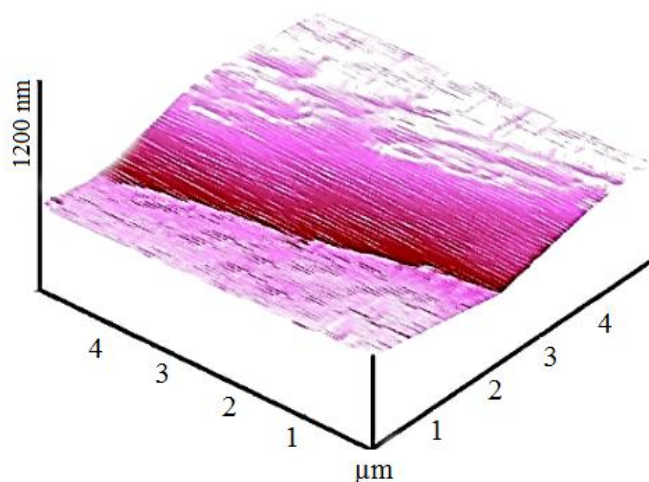
شکل ۸- مقادیر مدول یانگ و سختی پوشش‌های  $\text{MoS}_x/\text{Cr}$

نابه‌جایی‌ها، باعث به‌وجود آمدن محیط‌های تنش درون ماده می‌شوند. ناهماهنگی موضعی ایجاد شده در ساختار کریستالی (به دلیل وجود عنصر افزوده شده) تغییر شکل پلاستیک را به‌علت جلوگیری از حرکت احتمالی نابجایی‌ها دشوارتر می‌کند. تا زمانی که عناصر افزودنی در ساختار با مکانیزم محلول جامد در ساختار حضور داشته باشند افزایش این عناصر باعث افزایش سختی می‌شود؛ به طوری که در حالت اشباع بالاترین مقدار سختی حاصل می‌شود؛ اما بعد از حالت اشباع فازهای مستقل دیگری حاوی آن عنصر در پوشش ایجاد شده که بسته به میزان سختی آن فاز، سختی پوشش می‌تواند افزایش یا کاهش یابد [۹ و ۱۸].

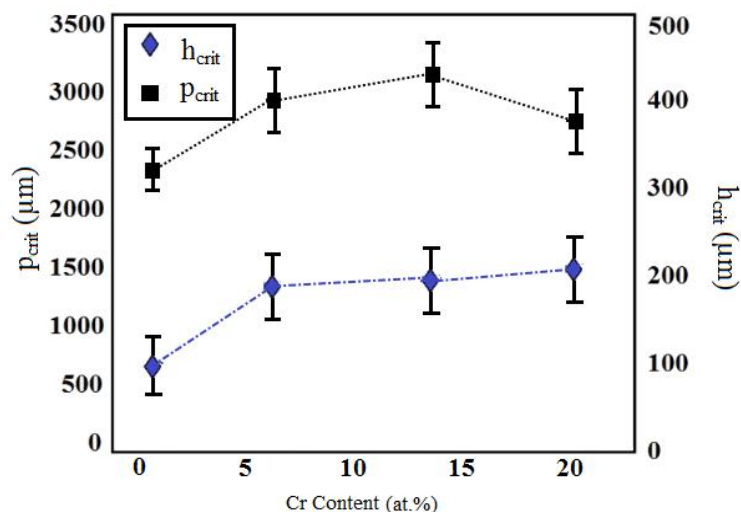
تصویر سه‌بعدی میکروسکوپی نوری اتمی از منطقه خراش پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  (حاوی ۵ درصد عناصر کروم) در شکل (۹) ارائه شده است. مقادیر نیروی بحرانی (Pcrit) و عمق بحرانی (hcrit) حاصل از آزمون نانوخرایش در مقادیر مختلف عناصر افزوده شده به پوشش‌های  $\text{MoS}_x/\text{Cr}$  در شکل (۱۰) ارائه شده است. پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  (در محدوده میزان عناصر افزوده شده) نسبت به پوشش خالص  $\text{MoS}_x$  دارای مقدار نیروی بحرانی و عمق بحرانی بالاتری هستند. با توجه به اینکه بار بحرانی، حداکثر نیروی اعمال شده از فرورونده به سطح پوشش

است؛ بنابراین افزودن این اتم‌ها در مقادیر کم اعوجاج قابل توجهی را در ساختار شبکه ایجاد نمی‌کنند؛ اما با افزایش مقدار این عناصر در ساختار و انحلال بیشتر آنها، اعوجاج ایجاد شده در ساختار  $\text{MoS}_x$  باعث فشرده شدن صفحات (۰۰۲) روی یکدیگر و کاهش فاصله آنها می‌شود، بنابراین زاویه تفرق صفحه (۰۰۲) به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا می‌شود. به طور کلی عناصر افزودنی در ساختار  $\text{MoS}_x$  در مقادیر کم به صورت محلول جامد و در مقادیر بالاتر از حد اشباع به صورت فازی مجزا تشکیل می‌شوند. با توجه به اینکه قرار گرفتن کروم به صورت فازی مستقل نمی‌تواند اثر قابل توجهی بر میزان کریستالی و جابه‌جایی زوایای پراش در ساختار داشته باشد در مقادیر بالاتر از ۷ درصد می‌توان انتظار داشت که کروم مقداری به صورت محلول جامد و مقداری دیگر به صورت فازی مستقل در ساختار وجود داشته باشد [۲۰].

در شکل (۸) نتایج حاصل از منحنی‌های آزمون نانوفرونده (سختی و مدول یانگ) در هر یک از پوشش‌ها ارائه شده است. با افزودن عناصر، سختی و مدول یانگ پوشش  $\text{MoS}_x$  افزایش می‌یابد. افزودن کروم تا مقدار ۱۳ درصد اتمی منجر به افزایش سختی پوشش می‌شود. مقدار سختی پوشش به میزان سختی شروع حرکت نابجایی‌ها در ساختار کریستالی وابسته است.



شکل ۹- تصویر سه بعدی میکروسکوپی نوری اتمی از منطقه خراش پوشش‌های MoS<sub>x</sub>/Cr



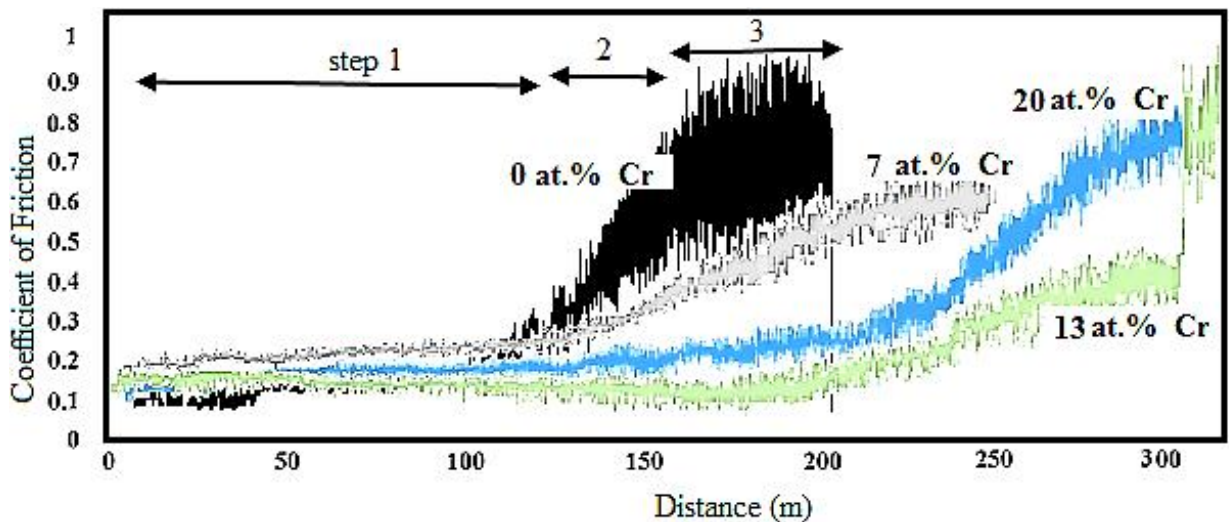
شکل ۱۰- مقادیر بار بحرانی و عمق بحرانی در آزمون نانوخراس مربوط به پوشش‌های MoS<sub>x</sub>/Cr

مسافت سایشی (شکل ۱۱) رفتار اصطکاکی پوشش MoS<sub>x</sub> را می‌توان به سه مرحله تقسیم کرد. در مرحله اول ضریب اصطکاک سطح ثابت (۰/۲) و دامنه نوسانات آن کم است. در این مرحله سطح داری کمترین مقدار ضریب اصطکاک در طول آزمون سایش است. بعد از طی ۵۰ متر، براساس تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح سایش، پوشش پیوستگی و انسجام خود را در این شرایط حفظ کرده است (شکل ۱۲- الف). بعد از طی ۱۰۰ متر در مسافت‌های

قبل از گسیختگی و یا کنده شدن آن است؛ مقدار بار بحرانی وابستگی زیادی به میزان سختی، استحکام و نیز تراکم و فشردگی پوشش ایجاد شده دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ۸) و نتایج حاصل از آزمون نانوخراس (شکل ۱۰) وجود دارد.

### ۳-۲- رفتار اصطکاکی و سایشی پوشش

با توجه به منحنی تغییرات ضریب اصطکاک برحسب

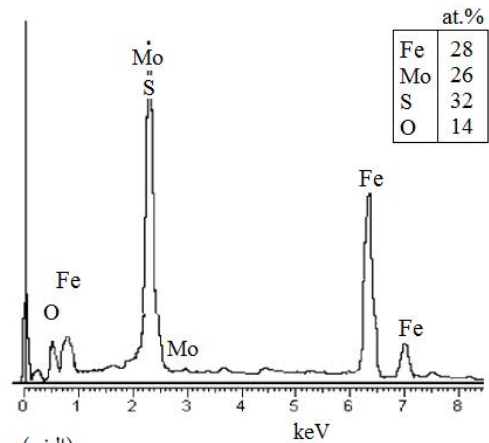
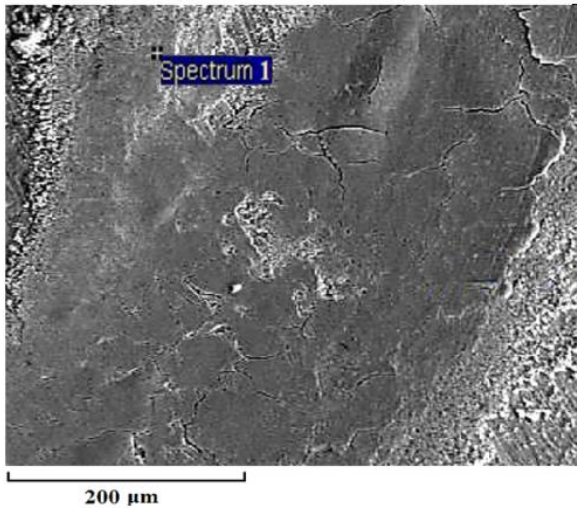


شکل ۱۱- منحنی تغییرات ضریب اصطکاک در مسافت‌های سایشی پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  (مراحل مختلف سایش نشان داده شده مربوط به نمونه پوشش خالص  $\text{MoS}_x$  است)

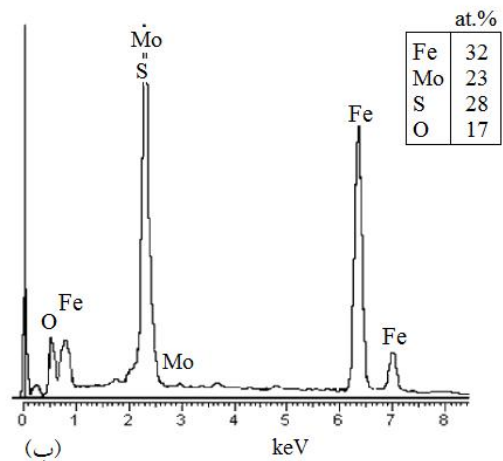
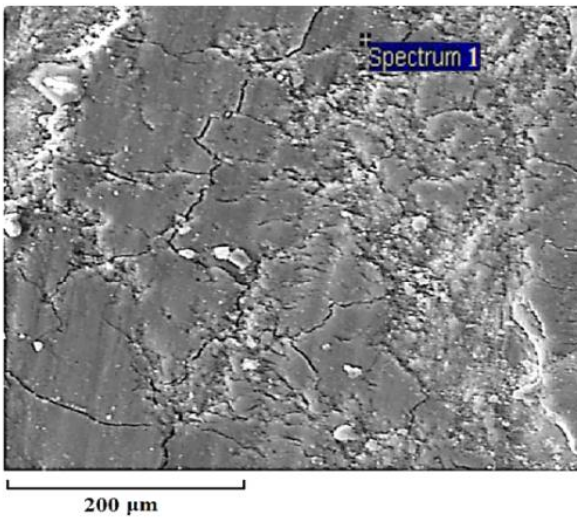
متناب پین روی سطح، این لایه مقاومت خود را از دست داده و از سطح کنده می‌شود، سپس با ایجاد ذرات سایشی و قرارگیری آن در بین سطوح ساینده، شدت و میزان تخریب پوشش بیشتر می‌شود؛ بنابراین در مرحله دوم ضریب اصطکاک به تدریج افزایش می‌یابد. نوسانات شدید ضریب اصطکاک در این مرحله به علت چسبیدن مداوم ذرات سایشی روی سطح و ایجاد پستی و بلندی در مسیر سایش است. با گیرکردن پین در بین این پستی بلندی‌ها نیروی افقی وارد بر آن افزایش و با رها شدن آن کاهش می‌یابد. با شروع مرحله سوم، ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود (در طول آزمون سایش) ثابت می‌شود؛ به طوری که به مقدار ضریب اصطکاک پایدار زیرلایه ( $\approx 0.8$ ) می‌رسد. بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر (مرحله سوم سایش، شکل (۱۳))، پوشش  $\text{MoS}_x$  به طور کامل از روی سطح حذف شده و زیرلایه نمایان می‌شود. ثابت شدن ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود در طول آزمون سایش نشان‌دهنده حذف پوشش، تماس پین ساینده با سطح زیرلایه و ایجاد شرایط پایدار است [۷ و ۲۱].

مقادیر حد پایداری و ضریب اصطکاک پوشش  $\text{MoS}_x\text{-Cr}$

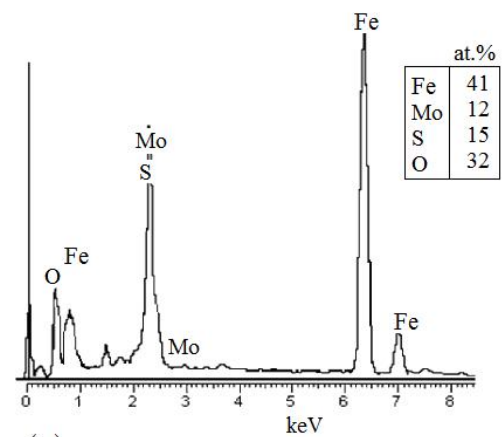
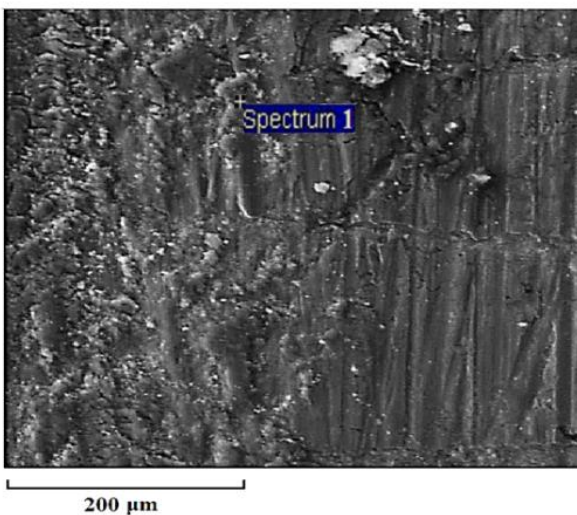
پایانی مرحله اول سایش (شکل ۱۲- ب) مشاهده می‌شود که به جز قسمت‌های معدودی از سطح، پوشش پیوستگی و چسبندگی، انسجام خود را حفظ کرده و اثری از ذرات سایشی روی سطح دیده نمی‌شود. با آغاز مرحله دوم، ضریب اصطکاک و نیز دامنه نوسانات آن به تدریج افزایش می‌یابد. افزایش ضریب اصطکاک سطح نشان‌دهنده شروع سایش، اکسیداسیون و تخریب پوشش است [۳]. با توجه به تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساینده شده بعد از طی مسافت ۱۵۰ متر (مرحله دوم سایش) و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۱۲- ج) مشاهده می‌شود که در این مرحله سطح اکسید شده و ذرات سایشی زیادی در مسیر سایش دیده می‌شود. در این مرحله مکانیزم‌های مختلف اصطکاک به طور همزمان فعال شده و تخریب سطح پوشش آغاز می‌شود. تغییر ناهمواری‌ها و خیش خوردن سطح توسط ذرات سایشی اتفاق می‌افتد. ضریب اصطکاک به علت به دام افتادن ذرات سایشی بین سطوح در تماس به شدت افزایش می‌یابد. اکسیداسیون پوشش  $\text{MoS}_x$  بعد از طی مسافت سایشی و با افزایش دمای سطوح ساینده، شروع می‌شود. با توجه به اینکه این لایه اکسیدی، غیرچسبنده و ترد بوده، در اثر لغزش



(الف)



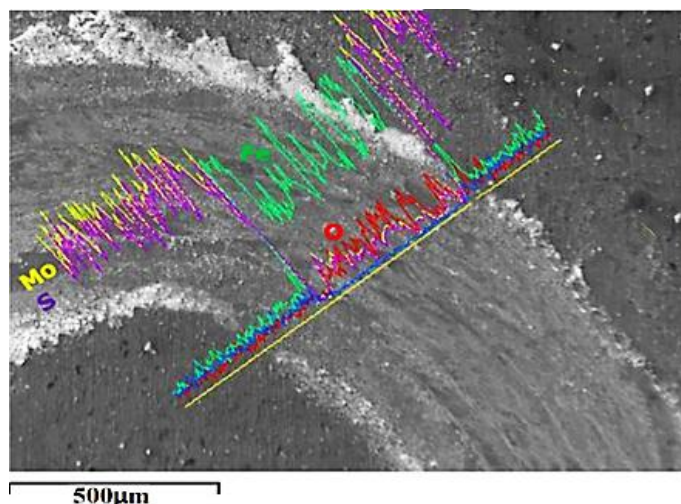
(ب)



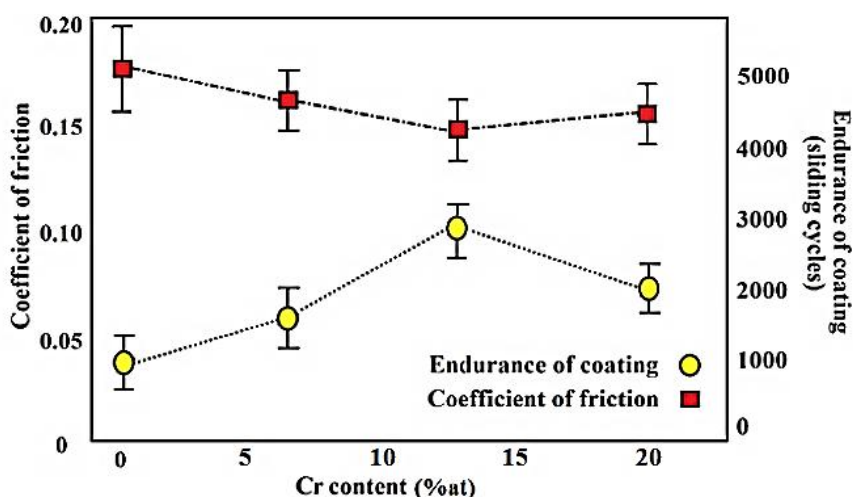
(ج)

شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده پوشش  $\text{MoS}_x$  همراه آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس بعد از طی: (الف ۵۰ متر، ب) ۱۰۰ متر و ج) ۱۵۰ (بار عمودی ۵ نیوتن و سرعت لغزشی ۱/۰ متر بر ثانیه)





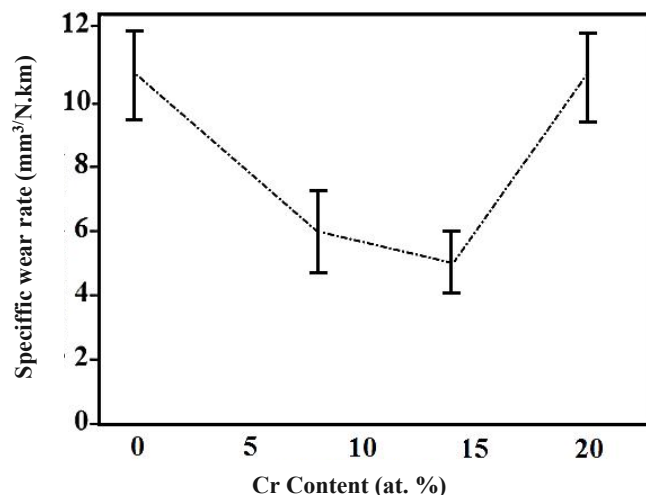
شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده پوشش  $\text{MoS}_x$  همراه آنالیز خطی پراش انرژی پرتو ایکس بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر (بار عمودی ۵ نیوتن و سرعت لغزشی ۰/۱ متر بر ثانیه).



شکل ۱۴- تغییرات ضریب اصطکاک و زمان ماندگاری پوشش با میزان پوشش های  $\text{MoS}_x/\text{Cr}$

حضور عناصر در این مکان‌ها مانع از لغزش آسان این صفحات شده و مقدار تنش برشی لغزش این صفحات افزایش می‌یابد. همچنین ایجاد پیوند بین اتم‌های گوگرد و عناصر افزودنی منجر به قفل‌شدگی صفحات لغزشی و افت شدید میزان روانکاری پوشش می‌شود؛ بنابراین انتظار می‌رود با افزایش مقدار عناصر افزودنی در پوشش ضریب اصطکاک هر یک از پوشش‌های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  افزایش یابد. از طرفی هم‌رسوبی برخی عناصر افزودنی منجر به افزایش نسبت

بر اساس نمودار ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزشی (شکل ۱۱) محاسبه و در شکل (۱۴) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ضریب اصطکاک پوشش‌های  $\text{MoS}_x\text{-Cr}$  با افزایش میزان عناصر افزودنی تا مقدار ۲۰ درصد وزنی تقریباً ثابت است. در مورد اثر عناصر افزودنی بر میزان ضریب اصطکاک پوشش  $\text{MoS}_x$  تاکنون موارد متفاوتی گزارش شده است. عناصر افزودنی به علت وجود فضای باز میان صفحات گوگرد، ترجیح می‌دهند که در میان این صفحات قرار گیرند.



شکل ۱۵- مقادیر ضریب سایش پوشش‌ها (نرخ سایش ویژه) حاصل از آزمون پین روی دیسک (بعد از طی ۱۰۰ متر)

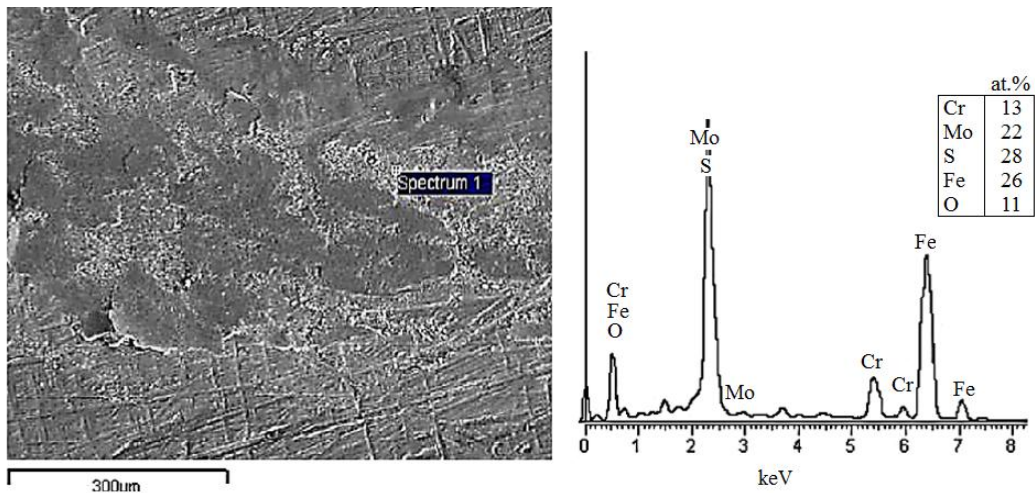
درصد اتمی کروم ایجاد شده است. مقدار ضریب سایش وابسته به میزان سختی، استحکام چسبندگی و ضریب اصطکاک پوشش است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ۸)، و نتایج حاصل از آزمون نانوخراس (شکل ۱۰) و نتایج آزمون سایش (شکل ۱۵) وجود دارد.

در شکل (۱۶) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از مسیر سایش پوشش-های حاصل از تارگت ۱۰ درصد وزنی کروم (که بر اساس نمودارهای نرخ سایش دارای بالاترین مقاومت سایشی هستند) بعد از طی مسافت سایشی ۲۰۰ متر آورده شده است. آثار ترک و تغییر فرم پلاستیک در سطح سایشی پوشش‌های کامپوزیتی حاوی کروم دیده می‌شود. در این شرایط پوشش-های کامپوزیتی  $\text{MoS}_x$  پیوستگی و انسجام خود را تا مسافت سایشی ۲۰۰ متر حفظ کرده درحالی که مطابق شکل (۱۳) پوشش  $\text{MoS}_x$  (در شرایط یکسان سایشی) به‌طور کامل تخریب شده است به‌طوری‌که در مسیر سایش اثری از پوشش دیده نمی‌شود. با توجه به جدا شدن پوسته‌ای و ورقه‌ای و وجود ترک‌های گسترش یافته و تغییر فرم پلاستیکی شدید، ایجاد رخداد سایش ورقه‌ای<sup>۶</sup> در این پوشش تا مسافت لغزشی ۱۰۰ متر تایید می‌شود (شکل ۱۷). با شروع لغزش پین روی

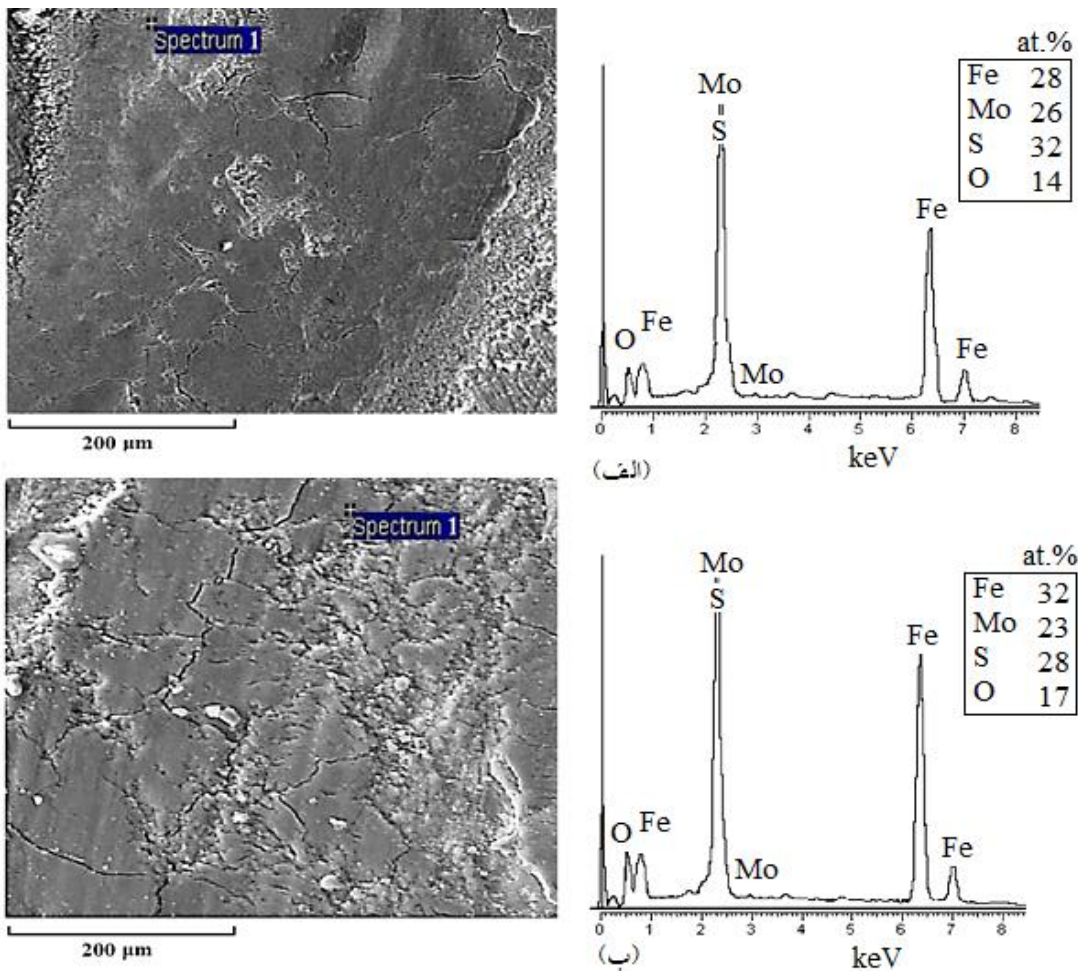
استوکیومتری پوشش و افزایش میزان بافت پوشش در جهات موازی با [۰۰۱] می‌شود؛ بنابراین افزودن عناصر می‌تواند به روانکاری پوشش نیز کمک کند. عناصر افزودنی می‌تواند در حین فرایند رسوب‌دهی پوشش و نیز در حین انجام سایش از ورود اکسیژن به ساختار جلوگیری کنند. علاوه بر این برخی از عناصر افزودنی در ترکیب پوشش باعث افزایش تراکم ریزساختار می‌شوند؛ همچنین با ایجاد یک لایه اکسیدی مانع از ورود اکسیژن به درون ساختار  $\text{MoS}_x$  می‌شوند و بدین طریق از تخریب ساختار  $\text{MoS}_x$  جلوگیری می‌کنند. تأثیر عناصر افزودنی در به تأخیر انداختن اکسیداسیون پوشش بسته به میزان توانایی آن در ممانعت از ورود اکسیژن به درون ساختار و ایجاد لایه اکسیدی چسبنده و مقاوم روی سطح پوشش متفاوت است [۲۲ و ۲۳].

با توجه به شکل (۸) افزودن کروم به پوشش  $\text{MoS}_x$  تا مقدار ۱۳ درصد اتمی، منجر به افزایش سختی پوشش شده و بنابراین حد پایداری پوشش نیز افزایش می‌یابد (شکل ۱۴).

شکل (۱۵) ضریب سایش (نرخ سایش ویژه) برحسب درصد عنصر کروم را (بعد از طی ۱۰۰ متر) نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود روند تغییرات ضریب سایش پوشش با تغییرات درصد عناصر افزودنی متفاوت است. کمترین مقدار ضریب سایش پوشش‌های  $\text{MoS}_x/\text{Cr}$  در مقادیر ۱۳



شکل ۱۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطح ساییده شده پوشش های MoS<sub>x</sub>/Cr بعد از ۲۰۰ متر (بار عمودی ۵N و سرعت ۰/۱ m/s).



شکل ۱۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده پوشش MoS<sub>x</sub> همراه آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس بعد از طی (الف) ۵۰ متر، (ب) ۱۰۰ متر



#### ۴- نتیجه گیری

- افزودن کروم به مقدار ۲۰ درصد اتمی باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار  $\text{MoS}_2$  در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش می شود.

- بیشترین مقدار سختی ( $\approx 12 \times 10^9$  پاسکال)، نیروی چسبندگی ( $\approx 3 \times 10^{-3}$  نیوتن) و حد پایداری ( $\approx 3 \times 10^3$  سیکل) در پوشش های  $\text{MoS}_2$  حاوی کروم در مقدار ۱۳ درصد اتمی حاصل شده است.

- کمترین مقدار ضریب اصطکاک ( $\approx 0.15$ ) و کمترین مقدار نرخ سایش ( $\approx 6 \times 10^{-9}$  متر بر نیوتن) در پوشش های کامپوزیتی حاوی کروم در مقدار ۱۳ درصد اتمی حاصل شده است.

- مکانیزم های حاکم در سایش پوشش  $\text{MoS}_2$  سایش تریبوشیمی و خراشان با مکانیزم خیش ریز است. با افزودن کروم مکانیزم سایش پوشش  $\text{MoS}_2$  از خراشان به ورقه ای تغییر می یابد.

سطح و آغاز سایش، به طور تدریجی (به علت افزایش یافتن میزان درگیری سطوح) اصطکاک افزایش یافته، بنابراین دما در نقاط تماس به صورت جهنده ای افزایش می یابد. تجمع و انباشت حرارت (به علت وجود اصطکاک و حرکت مداوم ساینده بر روی سطح) سبب نرم شدن پوشش شده و بنابراین مقاومت آن را در برابر تغییر فرم پلاستیک کاهش می دهد. همچنان که با حرکت ساینده تغییر شکل پلاستیک و کشیدگی در سطح ادامه می یابد؛ ترک ها و حفره هایی در سطح و زیر آن ایجاد می شود. با ادامه لغزش بین این ترک ها و ناپیوستگی ها رشد کرده و به یکدیگر نزدیک می شوند. در نهایت، حرکت بین روی سطح، موجب به هم پیوستن ترک ها و جدا شدن پوشش از سطح زیرلایه می شود. در تحقیقات مشابه نیز وجود سایش ورقه ای در پوشش های  $\text{MoS}_2$  حاصل از روش کندوپاش تایید شده است [۲۴-۲۶].

#### واژه نامه

1. X-ray diffraction apparatus (XRD)
2. scanning electron microscope (SEM)
3. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
4. atomic force microscopy (AFM)
5. relative texture coefficient
6. random
7. delamination wear

#### مراجع

1. Wang, Z. M., *MoS<sub>2</sub>*, Springer, 2013.
2. Villars, P., and Cenzual, K., *Structure Types. Part 6: Space Groups (166) R-3m-(160) R3m*, Landolt Börnstein, 2008.
3. Wang, H., Xu, B., and Liu, J., *Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication*, Springer Science & Business Media, 2013.
4. Akbarzadeh, M., Shafyei, A., and Salimijazi, H., "Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr) N Coatings Deposited by Cathodic Arc Evaporation", *International Journal of Engineering, Transactions A: Basics*, Vol. 27, pp. 1127-1132, 2014.
5. Bülbül, F. and Efeoglu, I., "Synergistic Effect of Bias and Target Currents for Magnetron Sputtered  $\text{MoS}_2$ -Ti Composite Films", *Materials Testing*, Vol. 58, pp. 471-474, 2016.
6. Papp, S., Kelemen, A., Jakab, L., Vida-Simiti, I., and Biró, D., "Multilayered Nanocrystalline CrN/TiAlN/ $\text{MoS}_2$  Tribological Thin Film Coatings: Preparation and Characterization", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 47, p. 12016, 2013.
7. Kao, W. H., and Su, Y. L., "Optimum  $\text{MoS}_2$ -Cr Coating for Sliding Against Copper, Steel and Ceramic Balls", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 368, pp. 239-248, 2004.
8. Carrera, S., Salas, O., Moore, J., Woolverton, A., and Sutter, E., "Performance of CrN/ $\text{MoS}_2$  (Ti) Coatings for High Wear Low Friction Applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, pp. 25-32, 2003.
9. Ding, X., Zeng, X., He, X., and Chen, Z., "Tribological Properties of Cr and Ti-doped  $\text{MoS}_2$  Composite Coatings under Different Humidity Atmosphere", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 224-231, 2010.
10. Siu, J. H., and Li, L. K., "An Investigation of the Effect of Surface Roughness and Coating Thickness on the Friction and Wear Behaviour of a Commercial  $\text{MoS}_2$ -metal Coating on AISI 400C Steel", *Wear*, Vol. 237, pp. 283-287, 2000.
11. Fusaro, R. L., "Effect of Substrate Surface Finish on

- the Lubrication and Failure Mechanisms of Molybdenum Disulfide Films”, *ASLE Transactions*, Vol. 25, pp. 141-156, 1982.
12. Roberts, E., Williams, B., and Ogilvy, J., “The Effect of Substrate Surface Roughness on the Friction and Wear of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 25, p. A65, 1992.
  13. Lansdown, A. R., *Molybdenum Disulphide Lubrication*, Elsevier, 1999.
  14. Rigato, V., Maggioni, G., Boscarino, D., Sangaletti, L., Depero, L., Fox, V., Teer, D., and Santini, C., “A Study of the Structural and Mechanical Properties of Ti-MoS<sub>2</sub> Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 116, pp. 176-183, 1999.
  15. Wieers, E., “Bipolar Pulsed Sputtering of MoS<sub>x</sub> Coatings: Plasma Diagnostics, Micro-Structural and Tribological Study”, Doctoral dissertation, UHasselt Diepenbeek, 2002.
  16. Wang, X., Xing, Y., Ma, S., Zhang, X., Xu, K., and Teer, D., “Microstructure and Mechanical Properties of MoS<sub>2</sub>/Titanium Composite Coatings with Different Titanium Content”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5290-5293, 2007.
  17. Renevier, N., Lobiondo, N., Fox, V., Teer, D., and Hampshire, J., “Performance of MoS<sub>2</sub>/Metal Composite Coatings used for Dry Machining and other Industrial Applications”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 123, pp. 84-91, 2000.
  18. Qin, X., Ke, P., Wang, A., and Kim, K. H., “Microstructure, Mechanical and Tribological Behaviors of MoS<sub>2</sub>-Ti Composite Coatings Deposited by a Hybrid HIPIMS Method”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, pp. 275-281, 2013.
  19. Ding, X. Z., Zeng, X. T., He, X. Y., and Chen, Z., “Tribological Properties of Cr- and Ti-doped MoS<sub>2</sub> Composite Coatings under Different Humidity Atmosphere”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 224-231, 2010.
  20. Fliszar, S., *Atoms, Chemical Bonds and Bond Dissociation Energies*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
  21. Holmberg, K., and Matthews, A., *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier Science, 2009.
  22. Vierneusel, B., Schneider, T., Tremmel, S., Wartzack, S., and Gradt, T., “Humidity Resistant MoS<sub>2</sub> Coatings Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 235, pp. 97-107, 2013.
  23. Renevier, N., Fox, V., Teer, D., and Hampshire, J., “Coating Characteristics and Tribological Properties of Sputter-deposited MoS<sub>2</sub>/Metal Composite Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 127, pp. 24-37, 2000.
  24. Song, W., Deng, J., Yan, P., Wu, Z., Zhang, H., Zhao, J., and Ai, X., “Influence of Negative Bias Voltage on the Mechanical and Tribological Properties of MoS<sub>2</sub>/Zr Composite Films”, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, Vol. 26, pp. 412-416, 2011.
  25. Deng, J., Song, W., Zhang, H., and Zhao, J., “Friction and Wear Behaviours of MoS<sub>2</sub>/Zr Coatings Against Hardened Steel”, *Surface Engineering*, Vol. 24, pp. 410-415, 2008.
  26. Renevier, N., Fox, V., Teer, D., and Hampshire, J., “Performance of Low Friction MoS<sub>2</sub>/Titanium Composite Coatings used in Forming Applications”, *Materials and Design*, Vol. 21, pp. 337-343, 2000.