

# Fabrication and Tribological Performance of ZnS Film

Wei qi Wan<sup>1</sup>, Shuyan Yang<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Qingdao No. 1 Middle School, Qingdao

<sup>2</sup>School of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao

Email: \*[yangshuyan@qtech.edu.cn](mailto:yangshuyan@qtech.edu.cn)

Received: May 20<sup>th</sup>, 2014; revised: Jun. 23<sup>rd</sup>, 2014; accepted: Jul. 2<sup>nd</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

ZnS is an effective solid lubricant because its close-packed hexagonal layered structure and low interlayer shear force. In this paper, zinc sulfide films are directly fabricated on zinc substrate through a one-step hydrothermal method. Zinc is used as both zinc source involved in the hydrothermal reaction and the support for zinc sulfide film. The structure and morphology of ZnS film on zinc substrate are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The friction properties of ZnS film in dry sliding were observed. The results showed that ZnS film is composed of micro/nano particles with 0.5  $\mu\text{m}$ , providing effective friction-reducing for the zinc substrate under dry sliding contact.

## Keywords

Hydrothermal Method, Zinc Sulfide, Tribological Performance, Friction-Reducing, Wear Protection Performance

---

# ZnS薄膜的制备及摩擦学性能的研究

万纬祺<sup>1</sup>, 杨淑燕<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>山东省青岛第一中学, 青岛

<sup>2</sup>青岛理工大学机械工程学院, 青岛

Email: \*[yangshuyan@qtech.edu.cn](mailto:yangshuyan@qtech.edu.cn)

---

\*通讯作者。

收稿日期: 2014年5月20日; 修回日期: 2014年6月23日; 录用日期: 2014年7月2日

## 摘要

ZnS具有密排六方层状结构, 层间剪切力较小, 是一种有效的固体润滑剂。本文中我们采用水热法在金属锌基底上一步合成ZnS薄膜, 这里锌基底既作为锌源参与反应, 同时又为ZnS的生长提供基片。利用X-射线衍射和扫描电子显微镜对ZnS薄膜的结构组分和表面形貌进行了表征, 同时采用往复式滑动摩擦磨损试验机, 考察了干摩擦条件下ZnS薄膜的摩擦学性能。研究结果发现, 金属锌经水热处理后, 在表面上生成的ZnS薄膜由直径在~0.5 $\mu\text{m}$ 的ZnS微纳米颗粒组成。在干摩擦条件下, ZnS薄膜可显著降低金属锌的减摩耐磨特性, 同时对基底起到了保护作用。

## 关键词

水热法, ZnS, 摩擦学性能, 减摩, 耐磨

## 1. 引言

ZnS是一种重要的宽带隙II-VI族半导体材料, 在电学、磁学、光学、力学和催化等方面呈现出许多优异的性能, 引起了研究者广泛的关注[1]-[5]。在摩擦学领域中, 由于ZnS具有密排六方层状结构, 层间剪切力较小, 易沿密排面滑移, 可以明显改善摩擦副间的摩擦行为, 起到减摩耐磨作用, 是有效的固体润滑剂之一。司洪娟等人采用纳米电刷镀技术在淬火后45钢表面制备Zn涂层, 并对其进行低温离子渗硫处理在其表面得到ZnS固体润滑层表现出良好的减摩性能[6] [7]。近年来, 油溶性ZnS纳米粒子被用作润滑油添加剂, 因其能够有效地提高润滑油的减摩抗磨能力, 在润滑油纳米添加剂领域被广泛地研究[8]-[12]。

近来, 有人尝试采用水热法在金属表面制备高性能的减摩耐磨薄膜[13]。水热法是指在特制的密闭反应器(如高压釜)中, 采用水溶液作为反应体系, 通过对反应体系加热, 利用水的自生蒸气压, 从而创造一个相对高温高压的反应环境, 使通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶而进行无机合成与材料处理的一种有效方法, 研究表明, 采用水热法制备的纳米材料具有纯度高、分散性好、尺寸均匀、分布窄、无团聚、晶型好、形貌和形状可控等特点[14], 此外, 与其他制备方法相比, 水热法具有设备简单, 操作方便, 成本低廉等诸多优点。特别是采用水热技术在金属表面可一步制备诸如氧化物、硫化物、磷酸盐等薄膜, 这里金属基底既作为反应物参与水热反应, 同时为相应薄膜的生长提供支持, 这极大地增强薄膜与基底的结合强度, 同时通过改变水热剂的化学组成可方便实现对薄膜表面形貌的调控。尽管目前有一些文献中曾报道利用水热法在材料表面构筑具有不同形貌的ZnS薄膜, 但研究大多仅限于对于薄膜的光致发光等性能的研究[15]-[18], 很少有人关注ZnS薄膜的机械及摩擦学性能。基于此, 本文中, 我们在金属锌表面利用水热反应一步制得的ZnS薄膜, 并对薄膜的表面形貌、润湿性能及结构组分进行了研究, 重点考察了干摩擦条件下ZnS薄膜的摩擦学性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 薄膜的制备

切取 $2 \times 2 \times 0.25 \text{ cm}$ 的金属锌片, 先后用乙醇和去离子水超声清洗10 min, 氮气吹干。将锌片与0.72 g 硫脲及40 ml 水合肼(7.7%体积比)一起放入容积为50 ml的聚四氟乙烯为衬里的反应釜中180 $^{\circ}\text{C}$ 下反应8

h, 自然冷却至室温。取出金属锌片, 分别用乙醇和去离子水冲洗, 氮气吹干后备用。

## 2.2. 薄膜的表征

用 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪对薄膜的结构组成进行分析; 用 CAM101 型接触角测定仪测量薄膜的润湿性能; 用 Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌。利用 UMT-3 多功能摩擦磨损试验机测定薄膜的摩擦学性能, 对偶件为  $\Phi 4$  mm 的 GCr15 轴承钢球。每次摩擦测试前将上下试样置于乙醇中超声清洗 3 分钟, 每次测试换用新球或换用新的接触面, 每个试验组测试 3 次, 最后计算其平均值。实验过程中的摩擦系数由计算机自动记录。实验在室温( $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ )、大气环境(相对湿度为 40%~50%)条件下进行。采用的实验参数为: 载荷为 0.5 N, 往复行程 6 mm, 滑动速度 24 mm/s。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 薄膜的表征

图 1 给出了金属锌经水热反应得到的 ZnS 薄膜的 XRD 图。由图 1 可以看出: 除来自于衬底锌的衍射峰外, 其它主要衍射峰可以按照标准衍射卡片指标化为 ZnS 的衍射峰, 另外还有少量 ZnO 的衍射峰, 说明经水热处理后在金属锌表面生成了一层含 ZnO 的 ZnS 薄膜。

在金属锌表面生成 ZnS 薄膜的反应机理示于图 2 中。研究表明[18], 在水热反应过程中, 由于金属

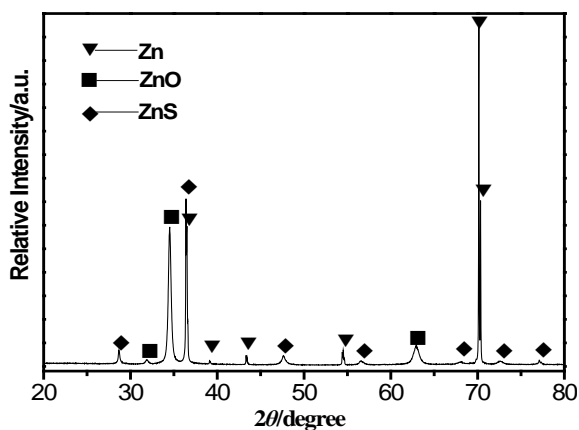


Figure 1. XRD pattern of ZnS film

图 1. ZnS 薄膜的 XRD 图

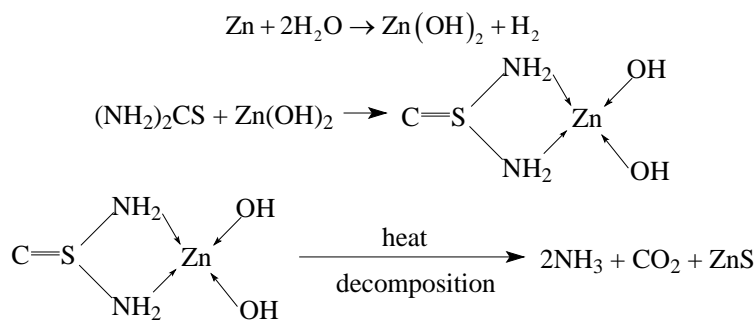


Figure 2. Hydrothermal formation mechanism of ZnS film on the Zinc substrate

图 2. 金属锌表面 ZnS 薄膜的形成机制

锌比较活泼，锌与水合肼中的水分子在升温的初期发生反应，生成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  与硫脲进一步发生络合反应，得到的络合物在  $180^\circ\text{C}$  加热环境下是不稳定的，会发生分解，得到产物  $\text{ZnS}$ 。

图 3(a)和图 3(b)分别给出了水热处理前后的锌表面的 SEM 照片，可以看出未经水热处理的锌片表面光滑，表面上无特殊结构；经过水热反应后，在锌表面上生长了大量的硫化锌颗粒，颗粒的尺寸大约在  $0.5\ \mu\text{m}$ 。

我们同时研究了金属锌片在水热反应处理前后表面润湿性的变化。用  $3.5\ \mu\text{L}$  的水滴分别滴在被测试样品表面的五个不同位置，测试水滴与表面的接触角并取算术平均值，作为表面与水的接触角。如图 4(a)所示，经过超声清洗并氮气吹干后的金属锌表面与水的接触角为  $67^\circ$ ，表现出一定的亲水特性；经水热制备的  $\text{ZnS}$  薄膜与水的接触角为  $90^\circ$  (如图 4(b))，表现出疏水性能。显然，由微纳米颗粒组成的  $\text{ZnS}$  薄膜粗糙结构对于表面存储空气以排斥水的润湿起到了一定的作用。

### 3.2. 薄膜的摩擦学性能

采用 UMT-3 试验机对制得的  $\text{ZnS}$  薄膜的摩擦学性能进行了表征。图 5 给出的水热处理前后的锌表面摩擦系数随滑动时间的变化曲线。可以看出：对于未处理的金属锌，起始的摩擦系数为 0.1 左右，经过短暂的磨合期后，摩擦系数迅速上升并维持在 0.8 左右。而  $\text{ZnS}$  薄膜的起始摩擦系数也为 0.1 左右，在随后的 400 s 的滑动中，摩擦系数缓慢上升，随后稳定在 0.5 左右，直至 1800 s 中止实验。实验结果表明在金属锌表面制备的  $\text{ZnS}$  薄膜具有明显的减摩效果，对基体起到了保护作用。

图 6 给出金属锌及  $\text{ZnS}$  薄膜滑动结束后的磨痕表面形貌的 SEM 图片。由图 6(a)可见：对于金属锌，

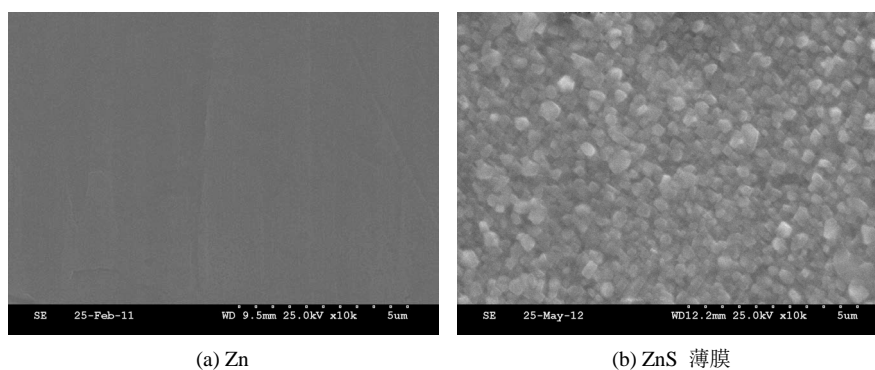


Figure 3. SEM micrographs of test samples  
图 3. 测试样品的 SEM 照片

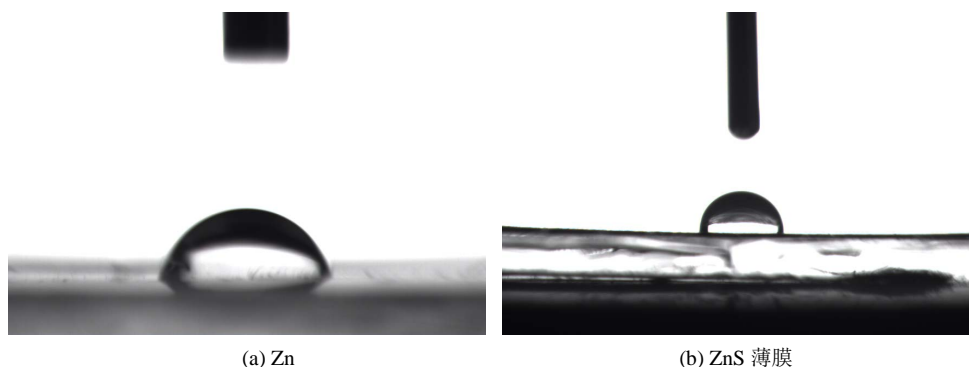


Figure 4. Images of water droplet on the surface of test samples  
图 4. 测试样品表面上水滴的照片

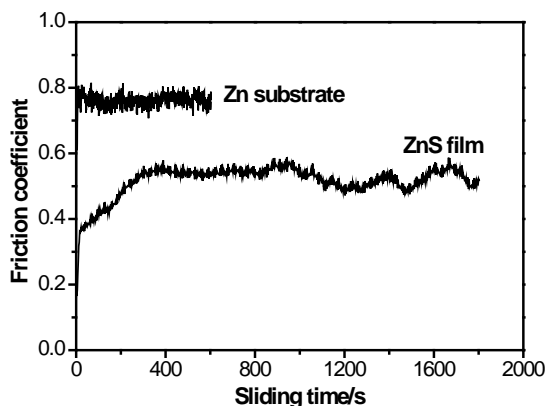


Figure 5. The function of friction coefficient as sliding time for test samples  
 图 5. 测试样品的摩擦系数随滑动时间的变化曲线

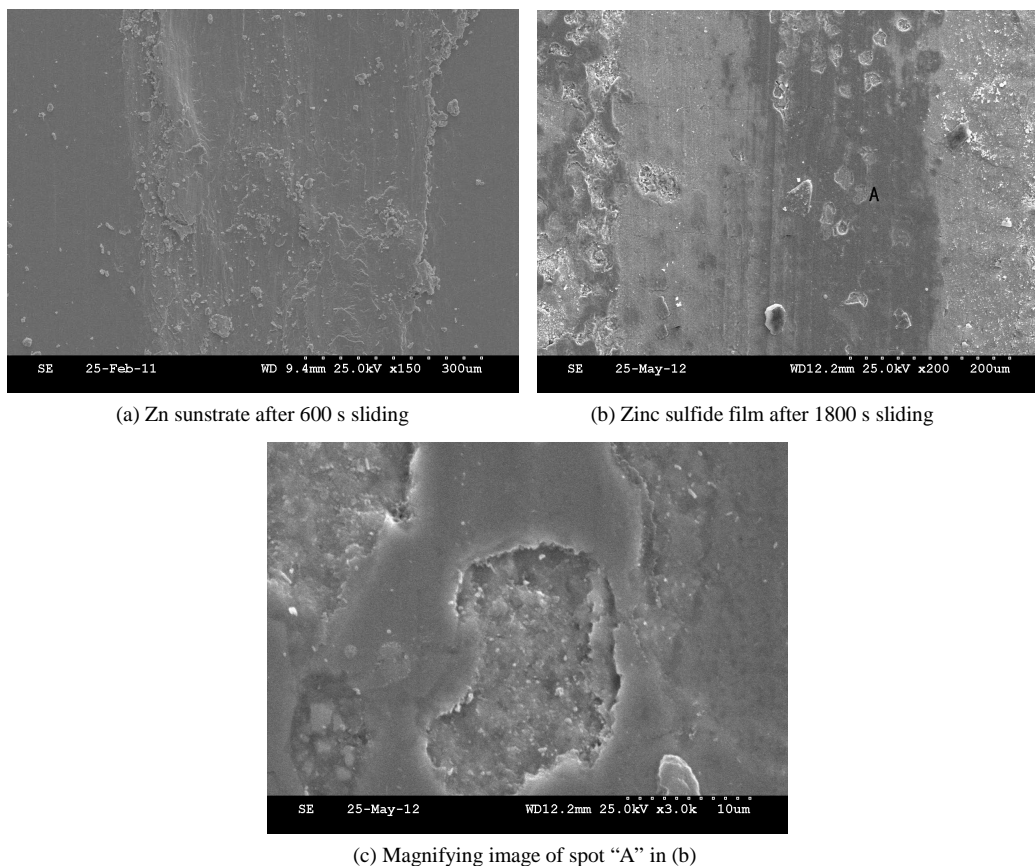


Figure 6. SEM micrographs for worn track  
 图 6. 磨痕表面的 SEM 照片

经历 600 s 的滑动后，材料产生了严重的磨损，磨痕的平均宽度为 478  $\mu\text{m}$ ，表面存在明显塑性变形，形成大量磨粒擦伤引起的犁沟，同时磨痕中存在细小磨粒粘附。而硫化锌薄膜经过 1800 s 的滑动后，磨痕的平均宽度只有 395  $\mu\text{m}$  (图 6(b))，比滑动只有 600 s 的金属锌的磨痕相对要窄，磨痕表面较为光滑，只可见因轻微擦伤形成的浅而细的犁沟，这与其较低的摩擦系数相一致。同时，从其磨痕的照片中可以看到许多类似“斑块”的结构，将图 6(b)中标有“A”处的“斑块”放大后发现，依然有硫化锌颗粒未遭到



破坏(图 6(c))。这进一步证明了制备的 ZnS 薄膜可以有效增加表面的耐磨性能,进而对基底起到了保护作用。

#### 4. 结论

1) 通过水热反应,在金属锌片可一步构筑 ZnS 薄膜,薄膜由尺寸在 0.5  $\mu\text{m}$  的微纳米颗粒组成了一定的粗糙结构;

2) ZnS 薄膜的接触角达到  $90^\circ$ ,表现出疏水性能。这是由于微纳米颗粒组成的 ZnS 薄膜粗糙结构对于表面存储空气以排斥水的润湿起到了一定的作用;

3) ZnS 薄膜的起始摩擦系数为 0.1 左右,在随后的 400 s 的滑动中,摩擦系数缓慢上升,随后稳定在 0.5 左右,直至 1800 s 中止实验,表现出了减摩耐磨特性,对基底起到了明显的保护作用。

#### 致 谢

山东省自然科学基金(ZR2012EEL10)资助项目。

#### 参考文献 (References)

- [1] Jiang, Y., Meng, X. and Liu, J. (2003) Hydrogen-assisted thermal evaporation synthesis of ZnS nano ribbons on a large scale. *Advanced Materials*, **15**, 323-327.
- [2] Ma, C., Moore, D. and Li, J. (2003) Nanobelts, nanocombs, and nanowindmills of wurtzite ZnS. *Advanced Materials*, **15**, 228-231.
- [3] Moore, D., Ronning, C. and Ma, C. (2004) Wurtzite ZnS nanosaws produced by polar surfaces. *Journal of Chemical Physics*, **385**, 8-11.
- [4] Zhu, Y., Bando, Y. and Uemura, Y. (2003) ZnS-Zn nanocables and ZnS nanotubes. *Chemical Communications*, **7**, 836-837.
- [5] Xu, X., Fei, G. and Yu, W. (2006) Preparation and formation mechanism of ZnS semiconductor nanowires made by the electrochemical deposition method. *Nanotechnology*, **17**, 426-429.
- [6] 王海斗, 徐滨士, 刘家浚 (2009) 微纳米硫系固体润滑. 科学出版社, 北京, 344-362.
- [7] 司洪娟, 徐滨士, 王海斗 (2010) 复合 Zn/ZnS 层的组织结构及其大气与真空环境下的摩擦学性能. *中国表面工程*, **1**, 75-79.
- [8] Chen, S. and Liu, W.M. (1999) Preparation and characterization of surface-coated ZnS nanoparticles. *Langmuir*, **15**, 8100-8104.
- [9] Liu, W.M. and Chen, S. (2000) An investigation of the tribological behaviour of surface modified ZnS nanoparticles in liquid paraffin. *Wear*, **238**, 120-124.
- [10] Liu, W.M. and Chen, S. (2001) Characterization and antiwear ability of non-coated ZnS nanoparticles and DDP-coated ZnS nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, **36**, 137-143.
- [11] 陈爽, 刘维民 (2000) 亲油性 ZnS 纳米微粒的合成. *高等学校化学学报*, **3**, 472-474.
- [12] 李祖亮, 毛健, 周永双 (2011) 多孔 ZnS 纳米片的制备及其作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究. *润滑与密封*, **12**, 60-63.
- [13] Wan, Y., Wang, Y.H., Xu, Z., Pu, J.B. and Qi, C.X. (2012) Friction behavior of *in situ* hydrothermal fabrication of sulfide film on copper. *Applied Surface Science*, **258**, 6013-6017.
- [14] Zhu, Y., Mei, T. and Wang, Y. (2011) Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 11457-11463.
- [15] Wang, L., Dai, J. and Liu, X. (2012) Morphology-controlling synthesis of ZnS through a hydrothermal/solvothermal method. *Ceramics International*, **38**, 1873-1878.
- [16] Yue, G.H., Yan, P.X. and Yan, D. (2006) Hydrothermal synthesis of single-crystal ZnS nanowires, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **84**, 409-412.
- [17] 常鹏, 刘肃, 王秀华 (2007) 水热法制备硫化锌纳米线及性能研究, *人工晶体学报*, **4**, 817-822.
- [18] 黄林勇, 刘宏, 刘铎, 王继扬 (2010) 锌基硫化锌纳米棒阵列的溶剂热原位合成及其光学性质. *化工学报*, **10**, 2714-2718.