

MoS₂-Ti 自润滑复合薄膜的高温摩擦学性能研究

刘勇¹, 苏峰华¹, 孙建芳¹, 李助军², 刘怡飞²

(1. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510641;

2. 广州铁路职业技术学院 机电工程学院, 广州 510430)

摘要: **目的** 探究 Ti 含量对 MoS₂-Ti 复合薄膜高温摩擦学性能的影响, 制备高温摩擦性能良好的 MoS₂-Ti 复合薄膜。**方法** 采用射频和直流双靶共溅射技术沉积了不同 Ti 含量的 MoS₂-Ti 复合薄膜, 研究了 Ti 含量对 MoS₂-Ti 薄膜微观结构和力学性能的影响, 进一步探究了 MoS₂-Ti 复合薄膜在大气环境下的高温摩擦学性能。采用能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM), 对薄膜的成分、晶相结构及微观形貌进行分析。利用显微维氏硬度计测试薄膜的力学性能, 通过 UMT-TriboLab 摩擦磨损试验机评价薄膜的摩擦磨损性能。此外, 采用 SEM、拉曼光谱仪 (Raman) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 对薄膜的磨痕形貌及对偶球转移膜的成分进行分析。**结果** Ti 掺杂促进了 MoS₂ 薄膜以 (002) 晶面择优取向生长, 且提高了薄膜的致密度, 薄膜硬度从 70HV 提升到 350HV。MoS₂-Ti 复合薄膜在高温环境下的摩擦性能, 随 Ti 含量的增加呈先上升后下降的趋势, 其中 Ti 原子数分数为 6.81% 的 MoS₂-Ti 复合薄膜具有较低的摩擦因数和磨损率。通过对转移膜的成分进行分析, 发现处于 300 °C 高温环境下, Ti 原子数分数为 13.51% 的 MoS₂-Ti 复合薄膜由于在摩擦过程中生成的氧化物较多, 其耐磨性能开始下降。**结论** Ti 含量对 MoS₂-Ti 复合薄膜的高温摩擦学性能有明显的影响, 掺杂适量 Ti 能显著提高 MoS₂ 薄膜在大气环境下的高温摩擦学性能。

关键词: 磁控溅射; MoS₂-Ti 复合薄膜; 高温; 摩擦学性能; 磨损机制

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0020-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.002

Tribological Properties of MoS₂-Ti Self-lubricating Composite Film at High Temperature

LIU Yong¹, SU Feng-hua¹, SUN Jian-fang¹, LI Zhu-jun², LIU Yi-fei²

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. School of Electromechanical Engineering, Guangzhou Railway Polytechnic, Guangzhou 510430, China)

ABSTRACT: This paper aims to explore the effect of Ti content on the tribological properties of MoS₂-Ti composite films at

收稿日期: 2021-10-26; 修订日期: 2022-01-21

Received: 2021-10-26; Revised: 2022-01-21

基金项目: 国家自然科学基金 (52175168); 广东省自然科学基金 (2021A1515012266); 2020 年广东省普通高校创新团队项目 (2020KCXTD043); 2020 年广东省普通高校重点领域 (智能制造) (2020ZDZX2089)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (52175168); Natural Science Foundation of Guangdong Province (2021A1515012266); 2020 Innovation Team Project of Colleges and Universities in Guangdong Province (2020KCXTD043); 2020 Key Field (Intelligent Manufacturing) Project of Colleges and Universities in Guangdong Province (2020ZDZX2089)

作者简介: 刘勇 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程及制造。

Biography: LIU Yong (1993—), Male, Postgraduate, Research focus: surface engineering and manufacturing.

通讯作者: 苏峰华 (1980—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为摩擦学、表面技术及机械设计。

Corresponding author: SU Feng-hua (1980—), Male, Doctor, Professor, Research focus: tribology, surface technology and mechanical design.

引文格式: 刘勇, 苏峰华, 孙建芳, 等. MoS₂-Ti 自润滑复合薄膜的高温摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 20-28.

LIU Yong, SU Feng-hua, SUN Jian-fang, et al. Tribological Properties of MoS₂-Ti Self-lubricating Composite Film at High Temperature[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 20-28.

high temperature, and prepare MoS₂-Ti self-lubricating composite film with good friction properties at high temperature. The MoS₂-Ti composite films with different Ti contents were deposited by radio frequency and direct-current dual-target co-sputtering techniques. The effects of Ti content on the microstructures, mechanical properties and tribological behaviors at high temperature of the MoS₂-Ti composite films were investigated. The composition, crystal phase structure and microstructure of the films were analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). A microhardness tester was applied to evaluate the mechanical properties of the MoS₂-Ti composite films. UMT-TriboLab tribotest was employed to evaluate the tribological properties of MoS₂-Ti composite films. Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to further analyze the wear surface of the films and the composition of the transfer films on the counterparts. The results showed that Ti doping promoted the growth of the MoS₂-Ti composite films in the preferred orientation of (002) crystal plane, and improved the density of the film. The hardness of the film increased from 70HV to 350HV as Ti doping into MoS₂. The tribological properties of the MoS₂-Ti composite films at high temperature increased firstly and then decreased with the increase of Ti content, and the MoS₂-Ti composite films with Ti content of 6.81at.% possessed the best tribological properties. By analyzing the composition of the transfer film, it was found that the wear resistance of the MoS₂-Ti composite films with Ti content of 13.51at.% began to decline at 300 °C due to more oxides generated during the sliding process. The tribological properties of the MoS₂-Ti composite films at high temperature were greatly affected by the Ti content, and appropriate Ti doping could significantly improve the tribological properties of the MoS₂ films at high temperature in atmospheric environment.

KEY WORDS: magnetron sputtering; MoS₂-Ti composite films; high temperature; tribological properties; wear mechanism

MoS₂ 是一种典型的二维层状材料, 层与层之间依靠范德华力相结合^[1]。由于特殊的层状结构, 在受到外力作用时易被剪切而发生层间滑移。因此, MoS₂ 被作为一种优异的自润滑材料而应用于各个领域。在高速加工刀具领域, 为了提高刀具的使用寿命和加工精度, 常在刀具表面沉积性能优异的涂层材料, 制备涂层刀具。根据涂层材料的物理性质主要分为两大类: “硬” 涂层和 “软” 涂层。MoS₂ 作为一种自润滑 “软” 涂层, 能够使刀具具有较低的摩擦因数, 有利于降低切屑力和切削热, 减小刀面的磨损量^[2]。此外, MoS₂ 可以与 TiN、TiAlN 等 “硬” 涂层进行多层化设计^[3-4], 制备兼具耐磨性能高和摩擦因数低的自润滑复合刀具涂层。然而, 在大气环境下, 由于纯二硫化钼薄膜的结构疏松, 且易与空气中的水分和氧气发生反应生成 MoO₃, 导致其承载能力低和耐磨性差^[5]。因此, 改善 MoS₂ 薄膜在大气环境下的耐磨性和抗氧化性具有重要意义。大量学者通过在 MoS₂ 中掺杂 Ti、Cr、W、Zr、Nb、Ni、Cu、Pb、Al 等金属元素制备复合薄膜, 来提高 MoS₂ 薄膜的耐磨性和抗氧化性能^[6-14]。一方面, 金属掺杂能诱导 MoS₂ 薄膜以 (002) 晶面择优取向生长, 薄膜结构更加致密, 提高了薄膜的耐磨性能; 另一方面, 由于部分金属元素能优先氧化, 阻止了接触表面上 MoS₂ 的氧化及其层状结构的破坏, 改善了 MoS₂ 薄膜的抗氧化性能^[15-16]。

以往的研究结果表明, 金属钛掺杂能显著提高 MoS₂ 涂层在空气环境中的摩擦学性能。目前, 关于 MoS₂-Ti 复合薄膜的研究通常是考察其在室温环境下的摩擦学行为以及 Ti 元素的最佳掺杂量^[17], 有关 Ti

含量对 MoS₂ 薄膜在大气高温环境下的摩擦学性能研究还较少。然而 Ti 含量对 MoS₂-Ti 复合薄膜的影响十分复杂, 研究不同 Ti 含量对 MoS₂-Ti 复合薄膜在高温环境下的摩擦磨损行为, 可以更深刻地了解 MoS₂-Ti 复合薄膜的抗氧化性能。本文利用射频和直流双靶共溅射的方法, 制备不同 Ti 含量掺杂的 MoS₂-Ti 复合薄膜, 探究了大气环境下 Ti 含量对 MoS₂-Ti 复合薄膜高温摩擦学性能的影响, 并揭示其磨损机理, 为 MoS₂-Ti 复合薄膜在高温环境中的应用提供参考。

1 试验

1.1 涂层制备

采用 PVD/PECVD-600 复合多功能离子镀膜机制备 MoS₂-Ti 复合薄膜。采用 MoS₂ 靶 (纯度 99.99%) 和 Ti 靶 (纯度 99.99%) 双靶共溅射制备复合涂层, 其中 MoS₂ 靶材采用射频磁控溅射, Ti 靶材采用直流磁控溅射, 靶材均为平面靶 (尺寸为 $\phi 120\text{ mm} \times 6\text{ mm}$)。基底材料选用 304 不锈钢 (尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$)。在沉积之前, 将不锈钢基体打磨、抛光至镜面, 并在无水乙醇中超声清洗 20 min。将清洗后的基体置于转架上, 转架转速为 5 r/min, 本底真空为 $1.5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。

为了提高薄膜与基底的结合力, 先采用直流磁控溅射在基底上沉积一层 Ti 过渡层, 然后, 同时打开射频和直流电源进行双靶共溅射, 沉积不同 Ti 含量的 MoS₂-Ti 复合薄膜。具体的沉积过程为: 首先, 通入氩气, 采用霍尔离子源对基底进行 30 min 辉光清

洗,以除去基底表面上的氧化物和其他杂质;然后,开启直流磁控电源进行Ti过渡层的沉积,时长为20 min;最后,同时开启射频及直流电源进行共溅射沉积,沉积时间为120 min,工作气压保持为1.0 Pa,通过调节直流电源电流,进行不同Ti含量的MoS₂-Ti复合薄膜的沉积,具体参数见表1。

表1 MoS₂-Ti复合薄膜的沉积参数
Tab.1 Deposition parameters of the MoS₂-Ti composite films

Sample	MoS ₂ power/W	Ti current/A
MoS ₂	200	0
MoS ₂ -Ti1	200	0.4
MoS ₂ -Ti2	200	0.8
MoS ₂ -Ti3	200	1.2

1.2 结构和性能表征

采用X射线衍射仪(XRD)分析复合薄膜的晶相结构,测试参数为:Cu靶波长0.154 056 nm,电压40 kV,电流40 mA,扫描范围5°~80°。采用DHV-1000Z显微硬度计测试复合薄膜的硬度,试验载荷为100 g,保载时间为10 s,测量6个点,取平均值。采用FEI Nova NanoSEM 430扫描电子显微镜,对薄膜的微观表面及断面形貌进行观察,量取薄膜的厚度,并且通过EDS分析得到复合薄膜各成分的原子百分比。FEI Quanta 200扫描电子显微镜用于观察分析摩擦磨损后的磨痕形貌。为了分析摩擦过程中发生的化学反应,采用Renishaw inVia激光拉曼光谱仪获取转移膜的拉曼光谱,激光光源波长为532 nm,并用X射线光电子能谱仪获取XPS图谱,测试参数为:辐射源Al K α ,测试管电压15 kV,管电流10 mA。

采用Bruker公司生产的UMT-TriboLab多功能摩擦磨损试验机,以球-盘摩擦的试验方式,进行MoS₂-Ti复合薄膜在大气环境下的常温及高温摩擦磨损试验。该设备可通过自带软件的控制,对试验环境的温度进行控制,温度控制的精度为 ± 1 °C。具体的摩擦参数:相对湿度为40%~50%,摩擦副为 $\phi 8.7$ mm的GCr15球,干摩擦,载荷为5 N,转速为200 r/min,旋转半径为5 mm,实验时长为30 min。摩擦实验结束后,所有试样采用Talysurf CLI1000表面轮廓仪测量磨损后磨痕的宽度和深度,并计算磨损体积,薄膜的磨损率通过公式1计算。

$$K=V/(S \cdot F) \quad (1)$$

式中:K为磨损率(mm³/(N·m));V为磨损体积(mm³);S为摩擦的总行程(m);F为载荷(N)。

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜成分及厚度

表2给出了MoS₂-Ti复合薄膜的化学成分及厚

度。如表2所示,复合薄膜中Ti元素的原子数分数分别为0%、6.81%、13.51%、22.21%。4种薄膜的S与Mo的化学计量数之比均小于2,一方面是由于S的反溅射;另一方面则是由于离子化的S很容易与真空中残余气体中的O、N或H结合,通过抽气系统排出真空室,从而导致S损失^[18-19]。结果表明,MoS₂-Ti复合薄膜的厚度随Ti含量的增加呈先减小后增加的趋势。这主要是由于Ti元素的掺杂提高了薄膜的致密度,所以MoS₂-Ti复合薄膜的厚度相比于纯MoS₂均明显减小。但是随着Ti元素含量的增加,插入MoS₂层间的Ti也随之增加,导致薄膜厚度增加。

表2 MoS₂-Ti复合薄膜的化学成分及厚度
Tab.2 The composition and thickness of MoS₂-Ti composite films

Sample	Atomic percentage/at. %			Thickness/ μ m
	Mo	S	Ti	
MoS ₂	39.57	60.43	—	3.12
MoS ₂ -Ti1	34.07	59.12	6.81	1.63
MoS ₂ -Ti2	30.36	56.13	13.51	1.81
MoS ₂ -Ti3	26.88	50.91	22.21	2.04

2.2 薄膜的晶相结构

不同Ti含量掺杂的MoS₂-Ti复合薄膜的XRD谱图如图1所示。MoS₂薄膜具有典型的3个晶面取向衍射峰,位于13°、34°、59°左右出现的衍射峰分别对应于MoS₂的(002)、(100)、(110)晶面^[20-21]。由图1可以看出,相比于纯MoS₂薄膜,Ti的掺杂促进了薄膜以(002)晶面择优取向生长,伴随着(100)晶面衍射峰强度降低,而(110)晶面几乎观察不到。研究表明,MoS₂薄膜以(002)晶面择优取向时有利于其润滑性能,而以(100)和(110)晶面择优取向时则不利于薄膜的润滑^[22]。另外,由于(100)和(110)晶面的活性位点更多,(100)和(110)晶体取向的MoS₂比(002)晶面取向更容易氧化^[23]。因此,在制备MoS₂薄膜时,促进(002)晶面取向、抑制(100)和(110)晶面取向,能显著提高MoS₂薄膜的抗氧化性能,改善其润滑性能。从

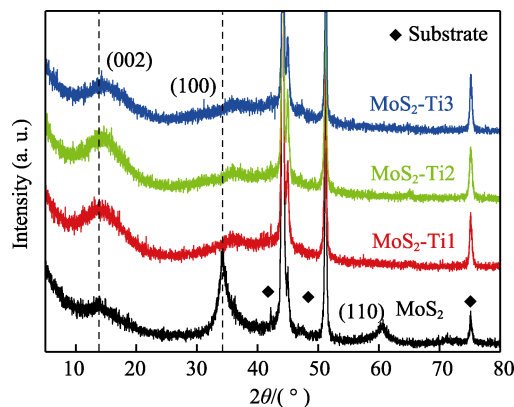


图1 MoS₂-Ti复合薄膜的X射线衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of the MoS₂-Ti composite films

图 1 可以发现, (002)峰随着 Ti 含量的增加而有所下降, 仅从晶体结构的角度看, 过高的钛含量不利于润滑。

2.3 薄膜表面及断面形貌

图 2 给出不同 Ti 含量掺杂的 MoS₂-Ti 复合薄膜的表面形貌。纯 MoS₂ 薄膜表面呈蠕虫状形貌, 有明

显的孔隙。Ti 的加入使得孔隙明显变少, 并且尺寸也显著减小, 而且随着 Ti 含量的增加, 薄膜表面形貌由疏松逐渐变得致密, 孔隙逐渐变少。与其他组相比, MoS₂-Ti3 复合涂层表面形貌的孔隙结构几乎完全消失。薄膜的断面形貌 (图 3) 也显示出一致的结果, 可以看到纯 MoS₂ 薄膜的截面有较多空隙, 结构非常

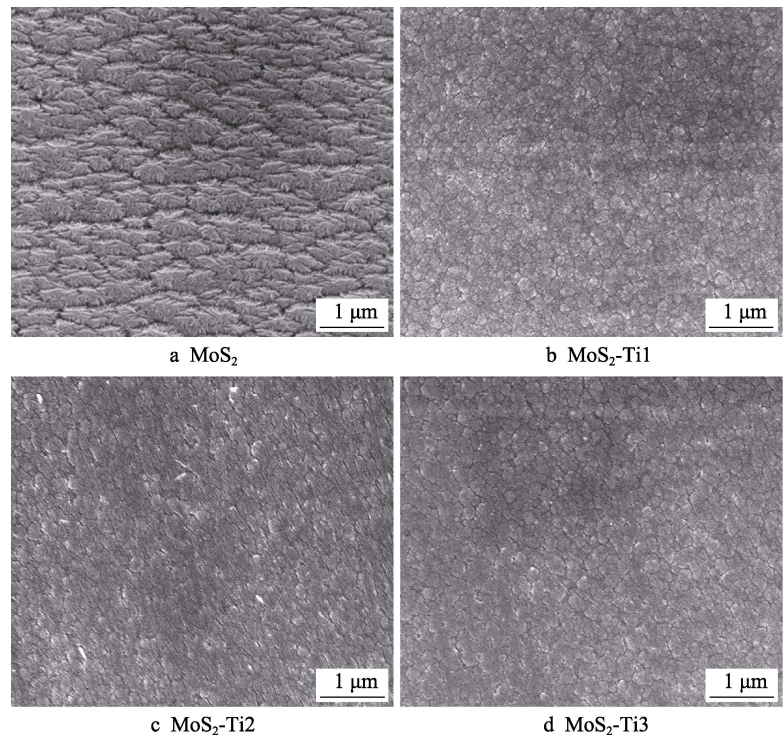


图 2 薄膜表面形貌
Fig.2 SEM micrographs of the surface of (a) MoS₂, (b) MoS₂-Ti1, (c) MoS₂-Ti2, (d) MoS₂-Ti3

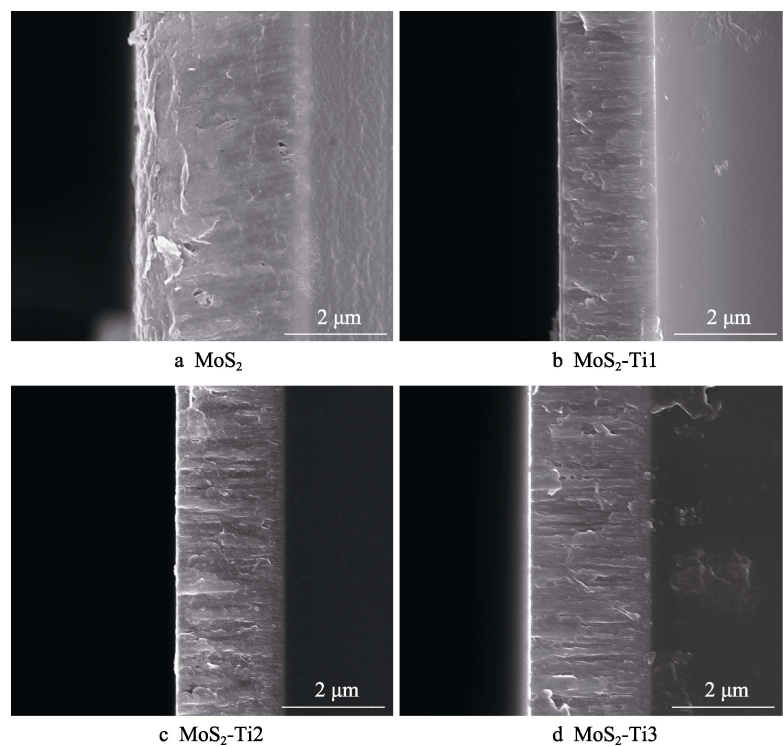


图 3 薄膜断面形貌
Fig.3 SEM micrographs of the cross-section of (a) MoS₂, (b) MoS₂-Ti1, (c) MoS₂-Ti2, (d) MoS₂-Ti3

疏松,这种结构使薄膜容易因外力作用而被破坏,而且空气中的氧气跟水分子也能够很容易地进入涂层内部,从而产生严重的氧化现象。相比之下,MoS₂-Ti复合薄膜的断面结构均变得十分致密,厚度明显减小。掺杂Ti能促进MoS₂结构密实化,这与现有相关研究结果一致^[17]。引入Ti元素后,Ti阻止MoS₂晶体长大,起到细化晶粒的作用,使得MoS₂晶粒间的间隙减小,堆叠紧密,改善了MoS₂薄膜的疏松结构。

2.4 薄膜的力学性能

薄膜的力学性能与耐磨性能密切相关,为了分析Ti含量对复合薄膜力学性能的影响,选用显微维氏硬度计测试复合薄膜的硬度。图4给出了MoS₂-Ti复合薄膜的硬度与Ti含量的关系。可以看出,相比于纯MoS₂,MoS₂-Ti复合薄膜的硬度明显增加。纯MoS₂的硬度较低,仅为70HV,而MoS₂-Ti1复合薄膜的硬度达到了305HV,相比于纯MoS₂有了明显的提升。随着Ti掺杂量的增加,MoS₂-Ti3复合薄膜的硬度提升至350HV左右。掺杂Ti能使薄膜力学性能提高的主要原因在于Ti的加入使薄膜变得更加致密,而MoS₂薄膜的硬度在很大程度上取决于薄膜本身的致密程度^[24]。随着Ti含量的增加,固溶于MoS₂晶格而引起的固溶强化效应随之增强,因此MoS₂-Ti复合薄膜的硬度随Ti含量的增加而增大^[25]。

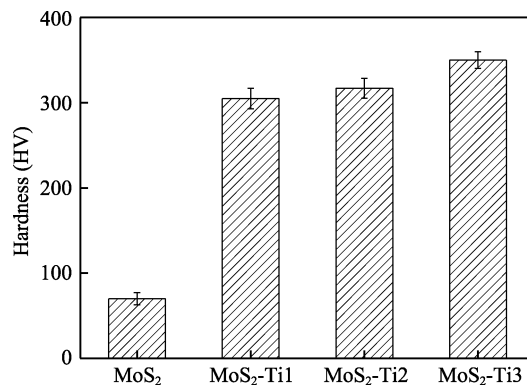


图4 MoS₂-Ti复合薄膜的显微硬度

Fig.4 Microhardness of the MoS₂-Ti composite films

2.5 摩擦磨损性能及磨损表面分析

图5给出了不同Ti含量的MoS₂-Ti复合薄膜在不同温度下的平均摩擦因数及磨损率。从图5中可以看出,在不同温度下,Ti含量对MoS₂-Ti复合薄膜的摩擦因数及磨损率均有显著影响。在25℃环境下,由于纯MoS₂结构疏松、硬度低、承载能力差,薄膜的摩擦因数及磨损率最高,分别为0.16和 $22.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。MoS₂-Ti复合薄膜的摩擦因数与纯MoS₂相比均明显减小,耐磨性能相比于纯MoS₂也有了较大的提升。其中MoS₂-Ti1的磨损率低至 $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,耐磨性最好。然而,随着Ti含量的

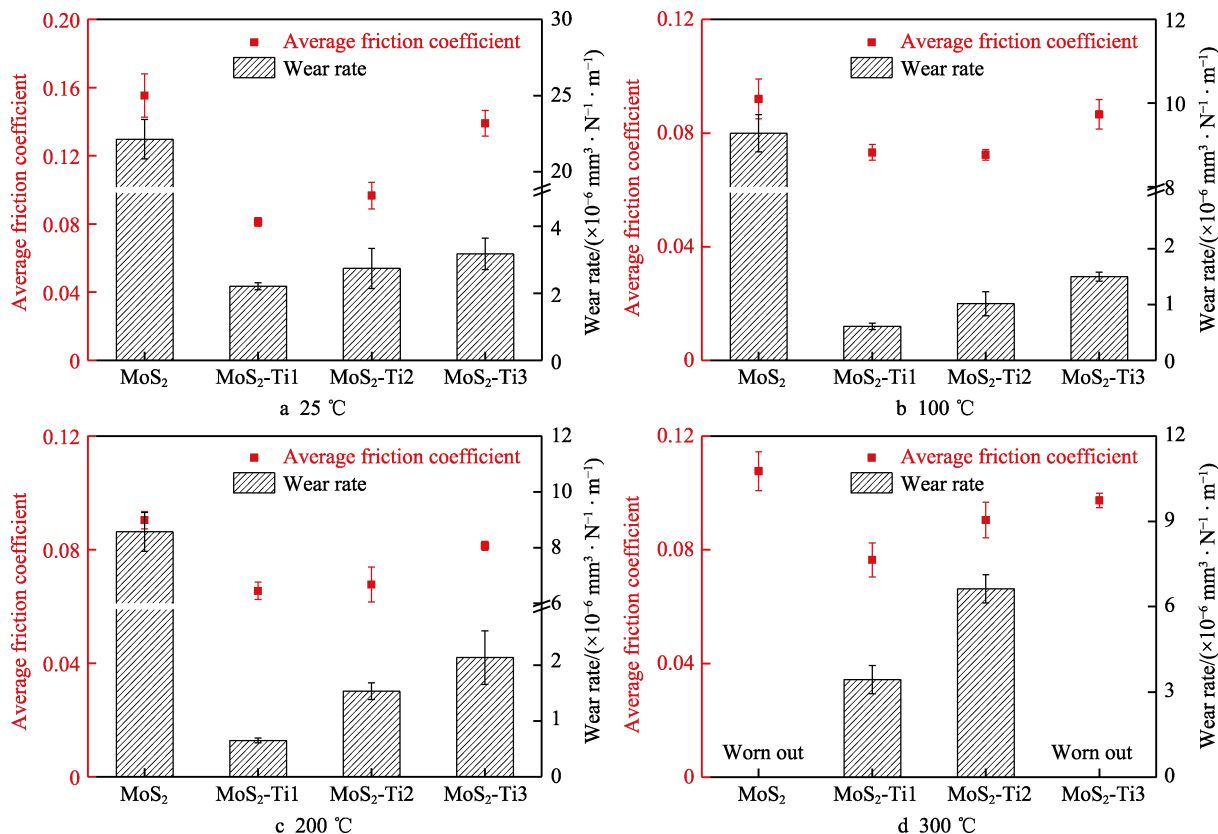


图5 不同Ti含量的MoS₂-Ti复合薄膜在不同温度下的摩擦因数及磨损率

Fig.5 COFs and wear rate of the MoS₂-Ti composite films after sliding at different temperature

增加, 摩擦性能呈下降趋势, MoS₂-Ti3 的摩擦因数和磨损率分别为 0.14 和 $3.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。在 100 °C 时, 4 种薄膜的摩擦因数和磨损率相比于 25 °C 时均有明显降低, 尤其是 MoS₂-Ti1 复合薄膜, 磨损率仅为 $0.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。其原因是: 在 100 °C 的条件下, 环境湿度大大降低, MoS₂ 的氧化行为受到抑制, 而且原本吸附在相邻基面的 H₂O 会由于加热而蒸发, 降低了相邻基面间的粘附力, 使得 MoS₂ 层与层之间更加容易滑动^[20,26]。与 100 °C 情况类似, 200 °C 时, MoS₂-Ti 复合薄膜仍然保持优异的摩擦学性能。当温度升高至 300 °C 时, 纯 MoS₂ 和 MoS₂-Ti3 在一段时间后均失效, MoS₂-Ti2 虽然没有失效, 但也出现了较大的磨损, 只有 MoS₂-Ti1 仍然保持较优的摩擦性能, 摩擦因数和磨损率分别为 0.076 和 $3.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。在 300 °C 时, 虽然 H₂O 会由于加热而蒸发, 一定程度上缓解了因湿度大而引起 MoS₂ 的氧化行为, 但是在高温环境下, 由于严重氧化生成的氧化物, 加剧了薄膜磨损。

图 6 给出了 MoS₂-Ti 复合薄膜在 300 °C 环境下摩擦试验后磨痕的 SEM 形貌。由图 6a 可知, 纯 MoS₂ 的基底材料已经裸露出来, 且有明显的磨损痕迹, 磨痕主要为较深的划痕以及多处粘着斑坑, 磨损机理为严重的磨粒磨损和粘着磨损。由图 6b 可知, MoS₂-Ti1 复合薄膜的磨痕较窄, 深度较浅, 为轻微的磨粒磨损。因此, Ti 元素掺杂提高了 MoS₂ 在 300 °C 环境下的耐

磨性能, 分析其机理认为: 一方面, Ti 元素掺杂提高了 MoS₂ 薄膜的致密度, 有利于改善薄膜的耐磨性; 另一方面, Ti 能优先与氧结合^[17], 减缓了 MoS₂ 的氧化, 提高了 MoS₂ 薄膜的高温耐磨性能。然而, 随着 Ti 含量的增加, 如图 6c 所示, MoS₂-Ti2 磨痕变宽, 出现明显的划痕和犁沟, 磨损机制主要为严重的磨粒磨损。此外, 可以观察到 MoS₂-Ti2 复合薄膜的磨痕有许多小面积的剥落, 这主要是由于掺杂的 Ti 含量过高时, 过多的 Ti 填充在 MoS₂ 层间, 涂层的层状结构被破坏^[27], 在摩擦过程中容易发生剥离。当 Ti 含量进一步增加时, 因 Ti 引起的不利影响更加明显, MoS₂-Ti3 在摩擦一段时间后失效, 裸露出基底材料。

图 7 为两种不同 Ti 含量的薄膜在 300 °C 环境下摩擦后对偶球表面转移膜的拉曼图谱。从图 7 中可以看出, 两种复合薄膜的转移膜拉曼图谱均在 380 cm⁻¹ 和 410 cm⁻¹ 附近检测到较强的 MoS₂ 谱峰, 分别对应于 MoS₂ 的层状单元层内 E2g 和层间 A1g 振动^[28]。对于 MoS₂-Ti2 复合薄膜, 除了 MoS₂ 的特征峰以外, 还检测到 MoO₃ 谱峰 (770 cm⁻¹ 和 995 cm⁻¹ 附近^[29]), 说明在 300 °C 环境下, MoS₂-Ti2 复合薄膜的转移膜发生了一定程度的氧化, 所以摩擦因数和磨损率相比于 MoS₂-Ti1 复合薄膜均有所上升。MoS₂-Ti1 复合薄膜对应的转移膜中仅检测到 MoS₂ 谱峰, 没有明显的 MoO₃ 谱峰, 这说明 MoS₂-Ti1 对应的转移膜没有发生

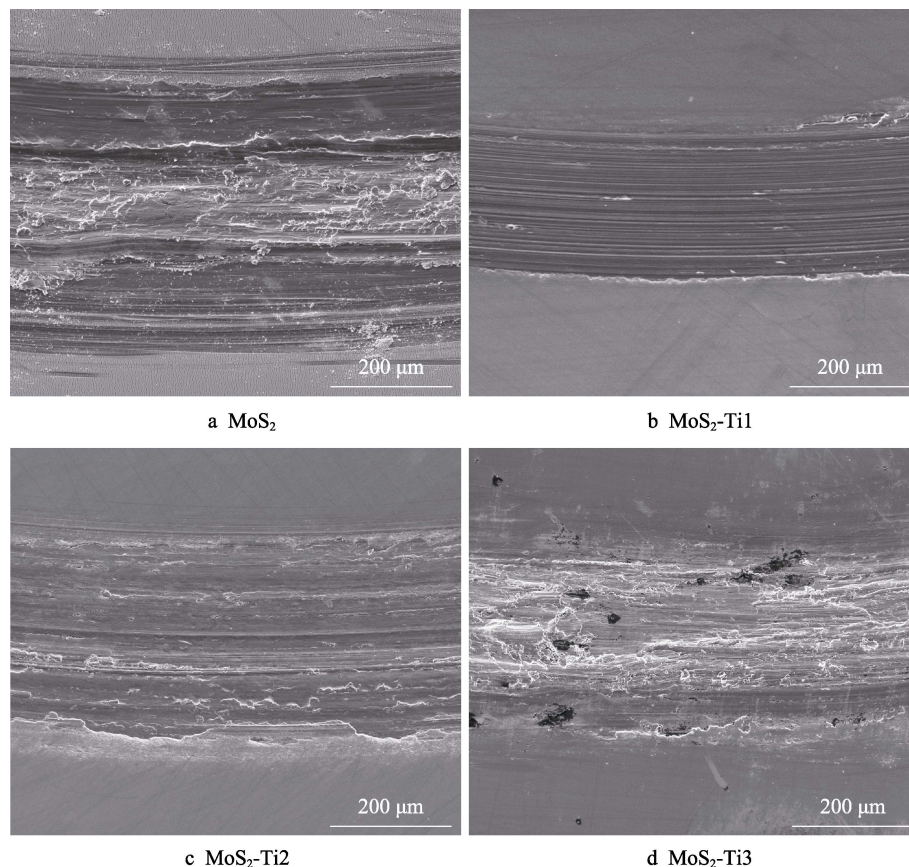


图 6 MoS₂-Ti 薄膜在 300 °C 环境下摩擦试验后磨痕的 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of wear tracks of (a) MoS₂, (b) MoS₂-Ti1, (c) MoS₂-Ti2, (d) MoS₂-Ti3 after sliding at 300 °C

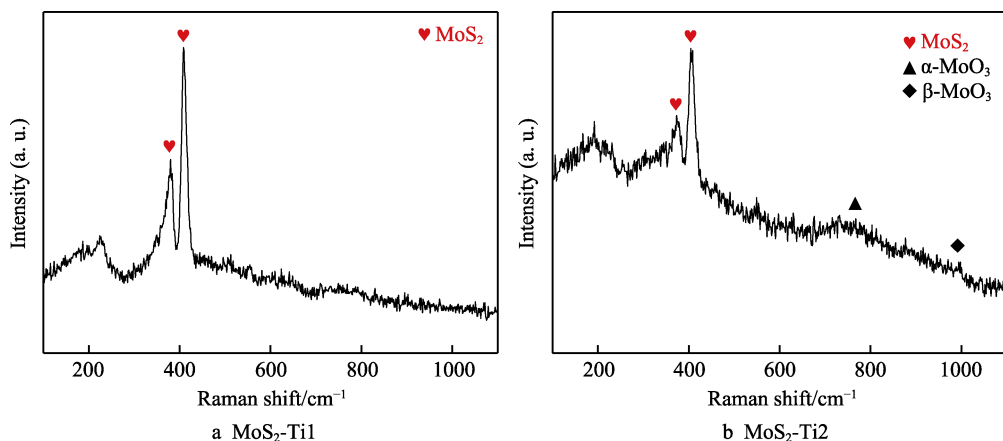


图7 300 °C环境下摩擦后形成的转移膜拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of the transfer films on the counterparts of (a) MoS₂-Ti1, (b) MoS₂-Ti2 after sliding at 300 °C

明显的氧化现象, 转移膜完整, 这在一定程度上解释了 MoS₂-Ti1 复合薄膜在高温环境下保持较优耐磨性能的原因。

由于 Raman 图谱未检测到明显的 TiO₂ 峰, 为了深入研究 Ti 含量对 MoS₂-Ti 复合薄膜在高温环境下摩擦性能的影响, 对 300 °C 环境下摩擦后对偶球表面的转移膜进行 XPS 图谱分析。Ti 2p 图谱如图 8 所示, 结合能位于 458.8 eV 和 464.2 eV 的谱峰对应于 TiO₂ 中的 Ti⁴⁺[30], 这表明在高温环境下, MoS₂-Ti 复

合薄膜中的 Ti 元素均发生了氧化。对比图 8a 与图 8b 发现, 相比于 MoS₂-Ti1, MoS₂-Ti2 对偶球表面的转移膜中 TiO₂ 含量较高, 由于 TiO₂ 颗粒的硬度较大, 在摩擦过程中会造成严重的磨粒磨损。因此, 适量的 Ti 元素掺杂能够起到抗氧化作用, 在摩擦过程中, Ti 能优先与空气中的氧结合, 有效抑制了 MoS₂ 发生氧化, 但是对于 Ti 含量相对较高的 MoS₂-Ti 复合薄膜, 在高温环境下会生成大量的 TiO₂ 颗粒, 导致严重的磨粒磨损, 降低了 MoS₂-Ti 复合薄膜的摩擦性能。

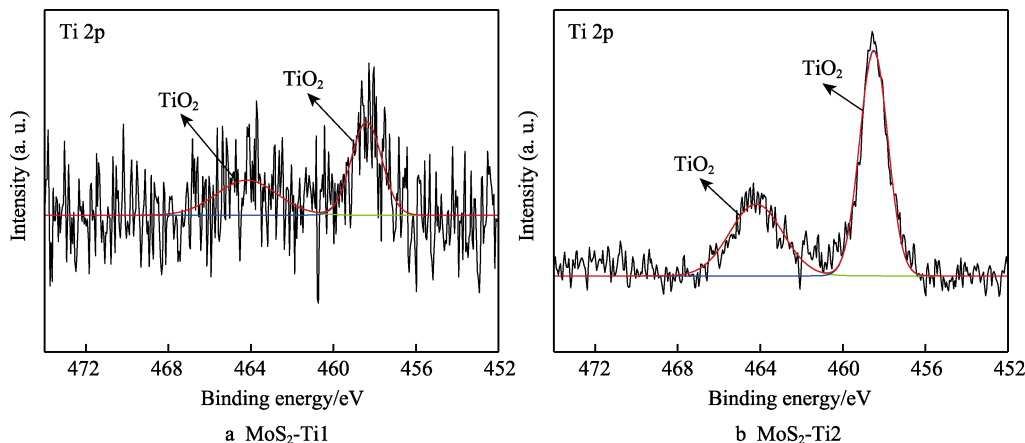


图8 300 °C环境下摩擦后形成的转移膜 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of the transfer films on the counterparts of (a) MoS₂-Ti1, (b) MoS₂-Ti2 after sliding at 300 °C

研究表明, 在大气高温环境下, MoS₂-Ti 复合薄膜的摩擦性能主要是受力学性能、氧化行为和晶体结构的共同影响。一方面, 适量 Ti 的加入提高了薄膜的致密程度, 有效提升了力学性能、减缓氧化行为、促进(002)晶面择优取向生长, 最终使得复合薄膜具有优异的摩擦性能; 另一方面, 随着 Ti 含量的增加, 虽然力学性能有所提高, 但由于在摩擦热和环境温度的共同影响下, 转移膜发生部分氧化, 位于接触表面上的 MoO₃ 和大量硬度较大的 TiO₂ 颗粒的形成, 加剧了磨损程度, 而且过多 Ti 的填充在 MoS₂ 层间会破坏其晶体结构, 最终影响其润滑性能。因此, 只有

适量的 Ti 元素掺杂, 薄膜才能在大气高温环境下仍然保持较优的摩擦性能。

3 结论

1) Ti 元素的掺杂促进了 MoS₂ 薄膜以(002)晶面择优取向生长, 伴随着(100)和(110)晶面衍射峰强度降低。Ti 元素的掺杂能提高 MoS₂ 的致密度, 且复合薄膜的硬度随 Ti 含量的增加而增大。

2) Ti 含量对 MoS₂ 薄膜在大气环境下的常温及高温摩擦学性能有显著影响, MoS₂-Ti 复合薄膜在不

同温度下的摩擦性能随 Ti 含量的增加均呈先上升后下降的趋势。其中 Ti 原子数分数为 6.81% 的 MoS₂-Ti 复合薄膜在不同温度下均具有较低的摩擦因数和磨损率。

3) 在高温环境下, 由于 Ti 元素的掺杂提高了 MoS₂ 薄膜的致密度, 并且 Ti 能优先与氧结合, 抑制 MoS₂ 的氧化, 有利于改善薄膜的耐磨性。然而, 当 Ti 掺杂量过多时, 涂层的层状结构被破坏, 并且生成了较多的氧化物, 薄膜的摩擦性能开始下降。

参考文献:

- [1] DICKINSON R G, PAULING L. The Crystal Structure of Molybdenite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1923, 45(6): 1466-1471.
- [2] 赵金龙, 邓建新, 颜培. MoS₂/Zr 复合涂层高速钢刀具的切削性能研究[J]. *中国机械工程*, 2008, 19(21): 2524-2527.
ZHAO Jin-long, DENG Jian-xin, YAN Pei. Preparation of MoS₂/Zr Composite Coated Tool and Its Cutting Performance[J]. *China Mechanical Engineering*, 2008, 19(21): 2524-2527.
- [3] LIBÓRIO M S, PRAXEDES G B, LIMA L L F, et al. Surface Modification of M2 Steel by Combination of Cathodic Cage Plasma Deposition and Magnetron Sputtered MoS₂-TiN Multilayer Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 384: 125327.
- [4] LI Yong-liang, KIM S. Microstructural and Tribological Behavior of TiAlN/MoS₂-Ti Coatings[J]. *Rare Metals*, 2006, 25(4): 326-330.
- [5] 王均安, 于德洋, 欧阳锦林. 二硫化钼溅射膜在潮湿空气中贮存后润滑性能的退化与失效机理[J]. *摩擦学学报*, 1994, 14(1): 25-32.
WANG Jun-an, YU De-yang, OUYANG Jin-lin. Study on the Mechanism of Lubrication Degradation and Failure of MoS₂ Sputtered Films Stored in the Moist Air[J]. *Tribology*, 1994, 14(1): 25-32.
- [6] ZHOU Hui, WEN Qing-ping, ZHENG Jun, et al. The Effect of Ti Content on the Structural and Mechanical Properties of MoS₂-Ti Composite Coatings Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering System[J]. *Physics Procedia*, 2011, 18: 234-239.
- [7] DING X Z, ZENG X T, HE X Y, et al. Tribological Properties of Cr- and Ti-Doped MoS₂ Composite Coatings under Different Humidity Atmosphere[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(1): 224-231.
- [8] 孙建荣, 李长生, 唐华, 等. 磁控溅射 MoS₂/W 复合薄膜的微结构与摩擦学性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(2): 171-175.
SUN Jian-rong, LI Chang-sheng, TANG Hua, et al. Microstructures and Tribological Property of Magnetron Sputtered MoS₂/W Coatings[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(2): 171-175.
- [9] 欧文敏, 韦春贝, 代明江, 等. MoS₂-Zr 复合薄膜的摩擦学性能研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(1): 93-99.
OU Wen-min, WEI Chun-bei, DAI Ming-jiang, et al. Tribological Properties of MoS₂-Zr Composite Films[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(1): 93-99.
- [10] ARSLAN E, TOTIK Y, BAYRAK O, et al. High Temperature Friction and Wear Behavior of MoS₂/Nb Coating in Ambient Air[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2009, 7(1): 131-137.
- [11] 孙建荣, 李长生, 郭志成, 等. MoS₂/Ni 复合膜的微结构与摩擦学性能[J]. *机械工程材料*, 2013, 37(6): 68-71.
SUN Jian-rong, LI Chang-sheng, GUO Zhi-cheng, et al. Microstructure and Tribological Property of MoS₂/Ni Composite Film[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2013, 37(6): 68-71.
- [12] AN V, ANISIMOV E, DRUZYANOVA V, et al. Study of Tribological Behavior of Cu-MoS₂ and Ag-MoS₂ Nanocomposite Lubricants[J]. *Springer Plus*, 2016, 5: 72.
- [13] LI Hao, ZHANG Guang-an, WANG Li-ping. Low Humidity-Sensitivity of MoS₂/Pb Nanocomposite Coatings[J]. *Wear*, 2016, 350-351: 1-9.
- [14] 杨保平, 高斌基, 张斌, 等. MoS₂-Al 复合薄膜高温摩擦学性能研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(3): 140-147.
YANG Bao-ping, GAO Bin-ji, ZHANG Bin, et al. Tribological Properties of MoS₂-Al Composite Films at High Temperature[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(3): 140-147.
- [15] WANG D Y, CHANG C L, CHEN Z Y, et al. Microstructural and Tribological Characterization of MoS₂-Ti Composite Solid Lubricating Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120-121: 629-635.
- [16] CHIEN H H, MA K J, VATTIKUTI S P, et al. Tribological Behaviour of MoS₂/Au Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(24): 7532-7534.
- [17] 关晓艳, 王立平, 张广安, 等. 磁控溅射沉积高承载、低摩擦 MoS₂/Ti 复合薄膜[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(3): 259-265.
GUAN Xiao-yan, WANG Li-ping, ZHANG Guang-an, et al. High Load Bearing Capacity and Low Friction of MoS₂/Ti Composite Films by Magnetron Sputtering[J]. *Tribology*, 2015, 35(3): 259-265.
- [18] LINCE J R, CARRE D J, FLEISCHAUER P D. Effects of Argon-Ion Bombardment on the Basal Plane Surface of Molybdenum Disulfide[J]. *Langmuir*, 1986, 2(6): 805-808.
- [19] STUPP B C. Synergistic Effects of Metals Co-Sputtered with MoS₂[J]. *Thin Solid Films*, 1981, 84(3): 257-266.
- [20] ZENG Chun, PU Ji-bin, WANG Hai-xin, et al. Study on Atmospheric Tribology Performance of MoS₂-W Films with Self-Adaption to Temperature[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 15834-15842.
- [21] LEE W Y, MORE K L. Crystal Orientation and Near-Interface Structure of Chemically Vapor Deposited MoS₂ Films[J]. *Journal of Materials Research*, 1995, 10(1): 49-53.

- [22] ZHANG X, VITCHEV R G, LAUWERENS W, et al. Effect of Crystallographic Orientation on Fretting Wear Behaviour of MoS_x Coatings in Dry and Humid Air[J]. Thin Solid Films, 2001, 396(1-2): 69-77.
- [23] BÜLBÜL F, EFEOĞLU İ. MoS_2 -Ti Composite Films Having (002) Orientation and Low Ti Content[J]. Crystallography Reports, 2010, 55(7): 1177-1182.
- [24] COLAS G, SAULOT A, REGIS E, et al. Investigation of Crystalline and Amorphous MoS_2 Based Coatings: Towards Developing New Coatings for Space Applications[J]. Wear, 2015, 330-331: 448-460.
- [25] QIN Xiao-peng, KE Pei-ling, WANG Ai-ying, et al. Microstructure, Mechanical and Tribological Behaviors of MoS_2 -Ti Composite Coatings Deposited by a Hybrid HiPIMS Method[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 275-281.
- [26] PRITCHARD C, MIDGLEY J W. The Effect of Humidity on the Friction and Life of Unbonded Molybdenum Disulphide Films[J]. Wear, 1969, 13(1): 39-50.
- [27] 胡志彪, 李贺军, 付前刚, 等. MoS_2 -Ti 复合膜的结构及其抗氧化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(S2): 216-219.
- HU Zhi-biao, LI He-jun, FU Qian-gang, et al. The Structure and Anti-Oxidation Property of MoS_2 -Ti Composite Film[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(S2): 216-219.
- [28] CHAKRABORTY B, MATTE H S S R, SOOD A K, et al. Layer-Dependent Resonant Raman Scattering of a Few Layer MoS_2 [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44(1): 92-96.
- [29] CAMACHO-LÓPEZ M A, ESCOBAR-ALARCÓN L, PICQUART M, et al. Micro-Raman Study of the m- MoO_2 to α - MoO_3 Transformation Induced by CW-Laser Irradiation[J]. Optical Materials, 2011, 33(3): 480-484.
- [30] MARTINEZ H, AURIEL C, GONBEAU D, et al. Studies of 1 T TiS_2 by STM, AFM and XPS: The Mechanism of Hydrolysis in Air[J]. Applied Surface Science, 1996, 93(3): 231-235.

(上接第 19 页)

- [100] WARCHOLINSKI B, GILEWICZ A, KUPRIN A S, et al. Mechanical Properties of Cr-O-N Coatings Deposited by Cathodic Arc Evaporation[J]. Vacuum, 2018, 156: 97-107.
- [101] DU J W, CHEN Li, CHEN Jie, et al. Influence of Oxygen Addition on the Structure, Mechanical and Thermal Properties of CrN Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 411: 126992.
- [102] LIU Z R, DU J W, CHEN Li. Influence of Oxygen Content on Structure, Thermal Stability, Oxidation Resistance, and Corrosion Resistance of Arc Evaporated (Cr,Al)N Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 432: 128057.
- [103] GAO Ying, CAI Fei, FANG Wei, et al. Effect of Oxygen Content on Wear and Cutting Performance of AlCrON Coatings[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(2): 828-837.
- [104] GENG Dong-sen, LI Hai-xu, ZHANG Quan, et al. Effect of Incorporating Oxygen on Microstructure and Mechanical Properties of AlCrSiON Coatings Deposited by Arc Ion Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 310: 223-230.
- [105] KARIMI A, MORSTEIN M, CSELLE T. Influence of Oxygen Content on Structure and Properties of Multi-Element AlCrSiON Oxynitride Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(16-17): 2716-2722.
- [106] 王泽松, 韩滨, 项燕雄, 等. 工作气压对 TiBN/TiAlSiN 纳米多层涂层的结构和性能影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(6): 77-85.
- WANG Ze-song, HAN Bin, XIANG Yan-xiong, et al. Effects of Working Pressure on Microstructure and Properties of TiBN/TiAlSiN Nano-Multilayer Coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 77-85.
- [107] HE Lin-qing, CHEN Li, XU Yu-xiang. Interfacial Structure, Mechanical Properties and Thermal Stability of CrAlSiN/CrAlN Multilayer Coatings[J]. Materials Characterization, 2017, 125: 1-6.
- [108] 李娜, 韩滨, 左文彬, 等. 多弧离子镀制备 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米涂层的结构和性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(7): 1-6.
- LI Na, HAN Bin, ZUO Wen-bin, et al. Structure and Properties of CrAlSiN/TiAlSiN Nano-Coatings Prepared by Multi-Arc Plasma Deposition[J]. Surface Technology, 2017, 46(7): 1-6.
- [109] LIU Y, LIU H D, PELENOVICH V, et al. Influences of Modulation Period on Structure and Properties of AlTiSiN/AlCrSiN Nanocomposite Multilayer Coatings[J]. Vacuum, 2021, 193: 110516.
- [110] ZHANG Quan, XU Yu-xiang, ZHANG Teng-fei, et al. Tribological Properties, Oxidation Resistance and Turning Performance of AlTiN/AlCrSiN Multilayer Coatings by Arc Ion Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 356: 1-10.