

TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的大气摩擦学性能研究

朱东翔^{1,2,3}, 李红轩^{1,3}, 刘晓红^{1,3}, 李湛², 吉利^{1,3*}

(1.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; 2.兰州大学 核科学与技术学院, 兰州 730000; 3.中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: **目的** 制备在大气环境中可以实现超低摩擦的 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层, 并探讨大气环境中不同湿度对其摩擦学性能的影响。**方法** 结合异质超润滑理论及价键结构稳定性设计思路, 采用喷涂法制备 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层和 MoS₂ 涂层, 考察它们在不同湿度的大气环境中的摩擦学性能。利用三维轮廓仪和光学显微镜对比研究 2 种涂层的磨损情况。通过能谱仪 (EDS) 和拉曼光谱 (Raman) 分析不同湿度下 2 种涂层的磨痕元素分布、润滑膜的氧化程度及差异, 进一步研究不同涂层的磨痕及转移膜的化学组成和结构, 并对异质复合涂层的摩擦学机理进行探讨。**结果** 制备的 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在相对湿度 10% 的大气环境中的摩擦因数低至 0.013, 表现出超低减摩性能。当大气相对湿度从 30% 逐渐增加到 75% 时, 虽然 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的摩擦因数增加, 但是仍低于同等测试条件下 MoS₂ 涂层的摩擦因数。同时, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在不同湿度下的磨损程度也均低于 MoS₂ 涂层。通过摩擦界面的元素分布和化学结构分析, 进一步证明了摩擦过程中异质复合结构润滑膜的形成及其抗氧化作用。**结论** 在 MoS₂ 涂层中引入离子键强度更高的 TaSe₂ 可以延缓活性分子对 MoS₂ 结构的破坏作用, 同时异质摩擦界面的形成有助于降低摩擦因数。

关键词: 大气环境; 超低摩擦; 摩擦界面; 异质结构; 摩擦机理

中图分类号: TH117 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)21-0023-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.21.004

Tribological Properties of MoS₂/TaSe₂ Heterogeneous Composite Coating in Air Environment

ZHU Dongxiang^{1,2,3}, LI Hongxuan^{1,3}, LIU Xiaohong^{1,3}, LI Zhan², JI Li^{1,3*}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating with ultralow friction coefficient in air

收稿日期: 2024-08-08; 修订日期: 2024-09-09

Received: 2024-08-08; Revised: 2024-09-09

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB 0470202); 国家自然科学基金 (52275222); 中国科学院青促会优秀会员 (Y202084); “一三五”重大突破项目 (KJZLZD-3); 甘肃省科技重大专项 (22ZD6GA002); 中国博士后科学基金 (2022M723224)

Fund: Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB 0470202); National Natural Science Foundation of China (52275222); Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (Y202084); Key Program of the Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS (KJZLZD-3) and Key Science and Technology Program of Gansu Province (22ZD6GA002); China Postdoctoral Science Foundation (2022M723224)

引文格式: 朱东翔, 李红轩, 刘晓红, 等. TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的大气摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(21): 23-33.

ZHU Dongxiang, LI Hongxuan, LIU Xiaohong, et al. Tribological Properties of MoS₂/TaSe₂ Heterogeneous Composite Coating in Air Environment[J]. Surface Technology, 2024, 53(21): 23-33.

*通信作者 (Corresponding author)

environment and study the impact of different relative humidity on the tribological properties of the coating. TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating and MoS₂ coating were prepared through spraying method based on the theory of heterogeneous superlubricity and the design concept of valence bond structure stability. Further, tribological properties of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating and MoS₂ coating in air with different relative humidity were studied. The surface morphology of wear tracks and transfer films of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating and MoS₂ coating were studied and compared by the optical microscopy. Then, the wear rate of these two coatings was studied by 3D profilometer. To reveal the tribological mechanism of heterogenous coating, the distribution of chemical elements on the wear tracks and the degree of oxidation of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating and MoS₂ coating under different relative humidity were analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy. In addition, the chemical structure and composition of the wear tracks and transfer films of different coatings were also studied by EDS and Raman spectroscopy. The ultralow friction coefficient of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating was achieved in air with 10% RH, in which the friction coefficient was as low as 0.013. Although the friction of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating increased with the increasing relative humidity from 30% to 75%, it was still lower than that of MoS₂ coating under the same testing conditions. The wear track depth and the wear rate of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating were all lower than those of MoS₂ coating in air with different relative humidity, indicating that the overall tribological and anti-wear properties of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating were obvious better than those of MoS₂ coating. Further, EDS and Raman patterns showed that the lubricant film of heterogeneous composite coating was composed of the coexistence structure of TaSe₂ and MoS₂, indicating the formation of heterogenous friction interface, which was important for achieving low friction coefficient. O contents of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating wear tracks in air with different relative humidity were also lower than that of MoS₂ coating, which indicated that the oxidation degree of TaSe₂/MoS₂ composite coating was slight compared to MoS₂. The intensity of MoO₃ Raman characteristic peaks of different lubricating coating friction interfaces in 10% RH, 40% RH, and 75% RH could also prove the excellent oxidation resistance of TaSe₂/MoS₂ composite coating. It can be concluded that MoS₂/TaSe₂ heterogenous friction interface could prevent the MoS₂ from oxidative damage, which is beneficial in the stable chemical structure of TaSe₂. In summary, TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite coating can exhibit ultralow tribological properties in 10% RH due to the existence of TaSe₂/MoS₂ heterogenous composite lubricating film. The chemical bond strength of Se-Ta is higher than that of S-Mo and difficult to be damaged by active molecules, so TaSe₂/MoS₂ composite lubricating film has better wear and oxidation resistance than MoS₂ coating. A new heterogenous composite lubricity with ultralow friction is prepared in low relative humidity, which is important for the engineering application of superlubricity theory in air.

KEY WORDS: air environment; ultralow friction; friction interface; heterostructure; tribological mechanism

作为自然界中无法避免的物理现象,摩擦和磨损问题导致的一次能源损失约占全球每年能源消耗总量的 30%左右,造成的经济损失占各国 GDP 的 5%~7%^[1-2]。同时,高达 80%的机械运动零部件和材料因摩擦和磨损问题而受损失效^[3],这极大地制约了我国高端装备的长寿命和可靠性设计与制造。因此有效地减少摩擦和磨损的负面影响,不仅可以促进全球经济的发展,而且还有望推动科技发展实现革命性的进步^[4-5]。研究者们不断探索解决摩擦和磨损问题,超润滑理论和技术应运而生^[6-9]。作为摩擦学研究领域的前沿课题,超润滑的近零摩擦磨损特点使其可以在传统润滑技术的基础上将摩擦和磨损进一步降低至少 1~2 个量级^[10-12]。然而,在宏观尺度上获得超润滑较困难^[13-14],超润滑的工程应用依然是一个极具挑战性的课题。

MoS₂ 作为过渡金属硫属化合物 (TMDs) 材料家族中的一员,它具有“三明治”夹层的层状结构,且其

层间弱范德华相互作用使其层间极易发生滑移,并具有良好的摩擦学性能^[15]。一般来说,MoS₂ 在干燥的惰性环境中可以表现出优异的摩擦学性能,在真空中甚至可以实现超润滑,因此被广泛应用于空间润滑领域^[16]。有研究表明,MoS₂ 的大气摩擦学性能并不好,其原因是水和氧气容易吸附在 MoS₂ 的晶界位置,导致其层间滑移阻力增大^[10],进一步引发摩擦化学反应,形成无润滑效果的 MoO₃,并加剧 MoS₂ 的结构破坏,最终导致润滑失效^[17-19]。虽然 MoS₂ 在真空中的摩擦学性能优异,但是考虑到实际工程应用不可避免地要面对大气环境。仅在真空中实现超润滑,并不能满足实际的应用需求,因此在大气环境中实现 MoS₂ 的超低摩擦并提升其高湿度下的抗氧化性能一直以来都是研究者们广泛关注的热点。

目前,研究者们主要通过元素及化合物的掺杂等手段来改善 MoS₂ 的环境敏感性及其摩擦学性能^[20-23]。受限于制备技术和沉积条件的差异等因素,目前依然

无法实现掺杂组分的主动设计和材料结构的精准可控制备, 因此也有研究人员尝试寻找与 MoS₂ 物理化学结构相近但稳定性更好的新材料来弥补 MoS₂ 的不足^[24-25]。早期研究显示, 在 TMDs 中, 层内的过渡金属与卤族元素之间可以通过离子键的成键方式结合。对于离子键型成键的化合物, 其成键元素之间的电负性差值越大, 则元素之间的正负离子之间的吸引力越大, 相应的 2 个元素之间形成的化学键的强度越强, 因此越不容易被活性分子氧化破坏^[26-27]。基于这一原理, 黎明登等^[28]对 TMDs 型化合物的键价结构的强度进行了优化设计, 并制备出在大气环境下湿度敏感性更低的 NbSe₂ 薄膜。尽管他们制备的 NbSe₂ 薄膜的环境湿度敏感性相较于 MoS₂ 更小, 但是它在大气环境中的摩擦因数依然较高。

研究表明, 异质摩擦界面的形成有助于超低摩擦的实现, 同时更高的化学键可以更好地抵抗活性分子的侵蚀, 并在摩擦过程中延缓异质界面的氧化。笔者在前期研究的基础上选用成键元素间电负性差值比 NbSe₂ 更大的 TaSe₂ 作为制备异质复合涂层的原材料之一, 旨在克服 MoS₂ 在高湿度下摩擦时容易氧化失效的问题。据此, 本文制备了 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层, 并通过分析摩擦因数、摩擦界面形貌及涂层的磨损率的对比, 研究了它与 MoS₂ 涂层在不同湿度下的摩擦磨损性能差异。进一步对摩擦界面的化学成分分布和化学结构进行分析, 研究了 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层大气摩擦学性能较好的原因, 并对其大气摩擦磨损机理进行了探讨。

1 实验

1.1 原料及样品制备

主要材料: TaSe₂ 粉末 (纯度 ≥ 99%, 购买于北京浩克科技有限公司)、MoS₂ 粉末 (纯度 ≥ 99%, 购买于本溪京盛益金属材料有限公司)、无水乙醇 (分析纯, 购买于利安隆博华(天津)医药化学有限公司)、不锈钢块 (单面抛光, 购买于苏州飞跃精密机械有限公司)、GCr15 对偶球 (直径为 6 mm, 粗糙度 ≈ 20 nm, 购买于新森晨(上海)机电轴承有限公司)。

涂层的制备: 选用的不含黏结剂的固体润滑涂层通过喷涂法制备, 采用这种方法制备的涂层与基材之间的结合强度较低, 但是有助于研究润滑材料的本征性能, 因此这种制备方法被广泛应用于粉末润滑剂相关的基础研究^[9-11, 26]。首先, 使用 40~120 目的混合石英砂对不锈钢基材进行喷砂处理 (处理后粗糙度 ≈ 2.17 μm)。为了保证粉末在溶剂中的分散性, 使用玛瑙研钵分别将 TaSe₂ 粉末和 MoS₂ 粉末进行研磨待用。随后, 称取一定量研磨好的 MoS₂ 粉末, 并将其与无水乙醇溶剂混合 (MoS₂ 粉末的质量分数为 0.1%), 将混合后的溶液超声分散 1 h, 随后使用干燥空气连

接喷枪, 将混合液喷涂于处理过的基材表面, 放置于干燥环境中 24 h, 待溶剂挥发干净后, 即在基材表面制备出 MoS₂ 涂层。除此之外, 按照 1:1 的质量比称取研磨好的 TaSe₂ 粉末和 MoS₂ 粉末, 并进行混合, 随后将混合后的粉末与无水乙醇配制出混合溶液 (混合粉末的质量分数为 0.1%), 将混合后的溶液超声分散 1 h, 随后使用干燥空气连接喷枪, 将混合液喷涂于处理过的基材表面, 置于干燥环境中 24 h, 待溶剂挥发干净后, 即在基材表面制备出 MoS₂/TaSe₂ 复合涂层。

1.2 结构及表征

使用场发射透射电子显微镜 (TEM, TF20, 美国) 分别对 TaSe₂ 粉末和 MoS₂ 粉末的原始形貌和结构进行表征, 采用 X 射线衍射 (XRD, EMPYREAN, 荷兰) 研究 2 种粉末的晶体结构。通过三维光学形貌仪 (UP-Lambda, Rtec-Instruments) 分析了 MoS₂ 涂层和 MoS₂/TaSe₂ 异质复合涂层的磨损情况。使用奥林巴斯光学显微镜 (Olympus, STM6) 对 MoS₂ 涂层和 MoS₂/TaSe₂ 异质复合涂层摩擦稳定阶段的对偶球表面的磨斑形貌及磨痕的形貌进行表征。通过扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5601LV, 日本) 和能谱仪 (EDS) 分析了稳定阶段的磨痕形貌及元素分布情况, 采用拉曼光谱仪 (Raman, Renishaw, 英国, 激光波长为 532 nm) 对 MoS₂ 涂层和 MoS₂/TaSe₂ 异质复合涂层摩擦稳定阶段摩擦界面的化学成分和结构进行了分析。考虑到相对湿度 75% 下 2 种涂层的平稳阶段持续时间短, 因此高湿度下的分析都选取摩擦试验 5 min 后的摩擦界面进行表征。

1.3 摩擦学性能测试

使用球-盘摩擦试验机 (CSM 公司, Switzerland) 在不同湿度的大气环境下分别评价制备的 MoS₂ 涂层、TaSe₂ 涂层和 MoS₂/TaSe₂ 复合涂层的摩擦学性能。为了在研究材料本征性能的同时避免载荷破坏作用的干扰, 本文采用 1 N 的载荷, 其他参数的选取参考已发表的文献^[10, 26, 29]。具体参数: 往复的全振幅为 5 mm, 频率为 6.37 Hz (最大线速度为 10 cm/s), 试验载荷为 1 N。试验所需的环境湿度通过向摩擦试验机的腔室中通入不同比例的水蒸气及高纯空气来调控。为了保证试验的可靠性和重复性, 每个摩擦试验重复 3 次以上。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

选取的 TaSe₂ 粉末和 MoS₂ 粉末的透射电子显微镜 (TEM) 照片如图 1a、b 所示, 其中插图为对应样品的选取电子衍射 (SAED) 照片。从 TEM 照片可以

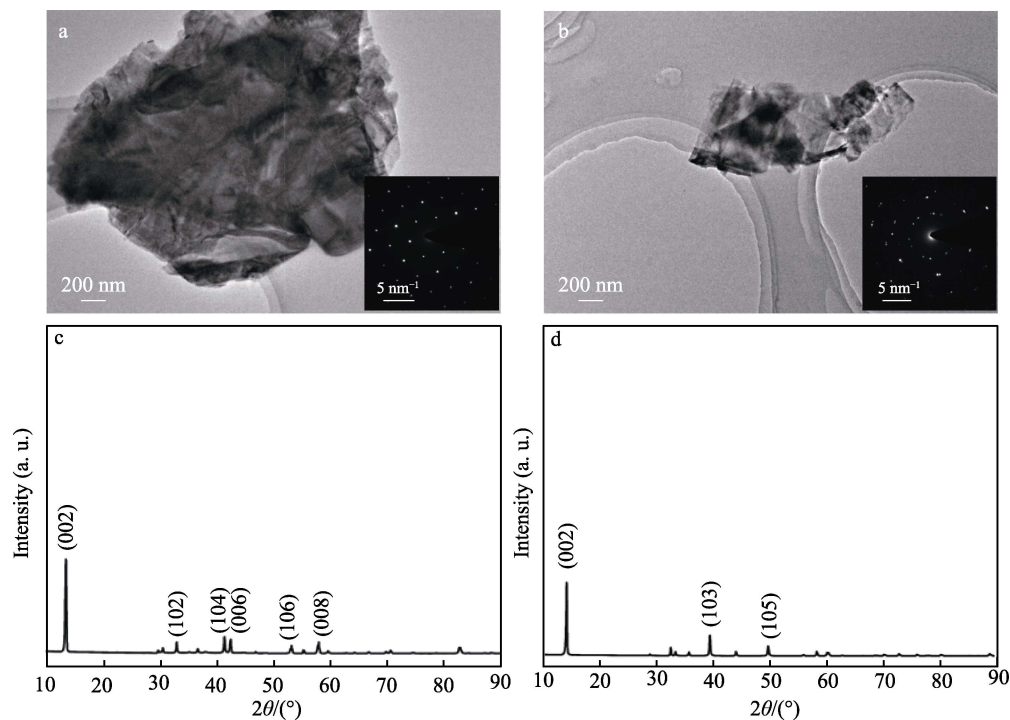


图 1 TaSe₂ 粉末 (a)、MoS₂ 粉末 (b) 的透射电镜和选区电子衍射照片及 TaSe₂ 粉末 (c)、MoS₂ 粉末 (d) 的 XRD 图谱

Fig.1 TEM and SAED images of TaSe₂ (a) and MoS₂ (b) and XRD patterns of TaSe₂ (c) and MoS₂ (d)

看出, TaSe₂ 为片层状结构, 且粉末的尺寸较大, 其粒径约为 2.6 μm, 而 MoS₂ 粉末的尺寸相对较小, 颗粒的直径约为 500 nm。除此之外, 从 TEM 形貌可以看出, 在相同放大倍数下 TaSe₂ 的片层颜色比 MoS₂ 片层的颜色深, 表明在测试过程中透过 TaSe₂ 片层的电子数较少, 因此可以推测 TaSe₂ 粉末的片层厚度也比 MoS₂ 大。进一步通过 SAED 照片可以发现 2 种粉末的衍射斑点均呈六方点阵排布, 说明这 2 种粉末都为六方结构。已有的研究表明, 六方晶型的 TMDs 材料相对于其他晶型的 TMDs 材料具有更好的润滑性, 因此通常被用作固体润滑剂, 而本文选用的 2 种粉末正是具有这种结构。

由于 TaSe₂ 粉末的片层较厚, 无法通过高分辨透射电子显微镜观察其晶体结构, 因此进一步通过 XRD 表征了 2 种粉末的晶体结构, 结果如图 1c、d 所示。从 XRD 测试结果可知, TaSe₂ 粉末在 13.9° 左右出现较明显的特征峰, 对应 TaSe₂ 粉末的 (002) 晶面, 由布拉格方程可以计算出其晶面间距为 0.63 nm。除了 (002) 晶面的衍射峰以外, 还可以观察到其他晶面的衍射峰, 但是其他衍射峰的强度较弱, 说明实验选取的 TaSe₂ 粉末在宏观上呈现多晶取向, 但是主要以 (002) 晶面取向为择优取向。同样的, MoS₂ 粉末也以 (002) 晶面取向为择优取向, 其中 (002) 晶面的晶面间距为 0.61 nm。除此之外, 可以观察到 2 种粉末的 (002) 晶面的 XRD 衍射峰都较尖锐, 说明 2 种粉末均具有较好的结晶性。

2.2 摩擦学性能

首先对制备的 2 种涂层在大气环境中 (相对湿度 10%) 的摩擦学性能进行了测试, 结果如图 2 所示。随着摩擦的进行, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在低湿度下的摩擦因数逐渐降低, 直至平稳, 在平稳时最低摩擦因数为 0.013, 实现了超低摩擦, 而 MoS₂ 涂层在相同的条件下摩擦后平稳阶段的摩擦因数约为 0.03, 远高于复合涂层。虽然低湿度的空气中水分子的含量较少, 但是空气中存在以氧气为代表的活性分子, 这表明异质涂层可能对氧气引起的破坏作用具有

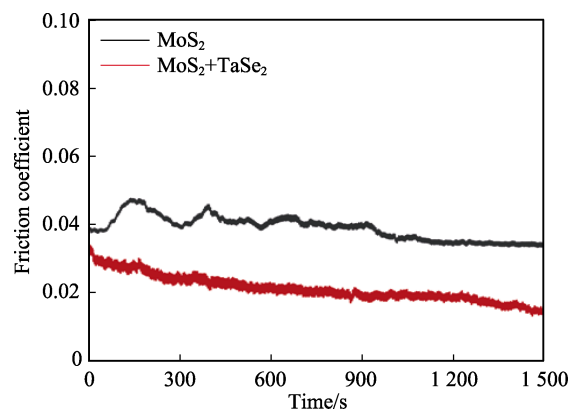


图 2 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层和 MoS₂ 涂层在大气环境中 (相对湿度 10%) 的摩擦因数曲线对比
Fig.2 Comparison of friction coefficient curves of TaSe₂/MoS₂ heterogeneous composite coating and MoS₂ coating under 10% RH

一定抑制作用。为了深入研究 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层和 MoS₂ 涂层在潮湿空气中的抗氧化性能差异, 分别在相对湿度 30%、40%、50%、57% 的大气环境下测试了 2 种涂层的摩擦因数。由图 3 可知, 随着湿度的升高, 2 种涂层的摩擦因数都呈现增大趋势, 同时也可以看出, 即使是摩擦因数增加, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在不同湿度下的摩擦因数依然低于单一的 MoS₂ 涂层。综上所述, 无论是在低湿度还是在高湿度下, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的整体摩擦性能都优于 MoS₂ 涂层, 据此可以初步推断, 复合涂层可能有效削弱了水分子和氧气等对摩擦界面的不利影响, 因此可以在低湿度下表现出超低摩擦, 在湿度较高时表现出一定的抗氧化性能。

由图 2 和图 3 可知, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在不同湿度下的平均摩擦因数低于 MoS₂ 涂层。随后, 以相对湿度 10%、40%、75% 的大气环境为代表, 对上述 2 种涂层在摩擦平稳阶段的磨斑和磨痕的形貌进行分析, 结果如图 4 所示。在相对湿度 10% 的大气中摩擦后, 2 种涂层的对偶球表面和磨痕中都形成了均匀的转移膜和润滑膜, 其中 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的磨痕较窄。在相对湿度 40% 的大气中, 与 MoS₂ 涂层摩擦后的对偶球表面形成了断断续续的转移膜, 这说明形成的转移膜不够致密, 在对应的磨痕中也观察到润滑膜的局部剥落现象。在 TaSe₂/MoS₂ 异质复

合涂层的磨痕中并未观察到润滑膜的局部剥落, 而且其对应磨斑中的转移膜也较致密, 说明复合涂层具有更好的抗磨损性能。在相对湿度为 75% 时, 在 MoS₂ 涂层的磨痕中观察到许多颜色较亮的区域, 表明涂层表面的润滑膜受到严重破坏, 导致基材裸露。在 TaSe₂/MoS₂ 复合涂层中虽未观察到大量基材暴露, 但部分润滑膜颜色较黑, 说明润滑膜受到一定的氧化破坏, 但是尚未严重失效。2 种涂层在相对湿度 75% 下的转移膜都不够致密, 但 MoS₂ 涂层的磨斑尺寸较大, 说明 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层受到的摩擦破坏作用较小。

通过三维光学形貌仪研究了 2 种涂层在不同湿度下的抗磨损性能。如图 5a~b 所示, 2 种涂层的磨痕宽度都随着湿度的增加而变大, 但是 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的磨痕宽度总是小于 MoS₂ 涂层的磨痕宽度。由图 5c~d 可知, MoS₂ 涂层在相对湿度 10%、40%、75% 下的磨痕深度分别为 4.9、6.7、5.31 μm, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在相对湿度 10%、40%、75% 下的磨痕深度分别为 3.8、5.8、5.3 μm。2 种涂层的整体磨痕深度随着湿度的增加而变大, 而在相对湿度 75% 下磨痕的深度比相对湿度较低时浅, 原因是高湿度环境下摩擦稳定阶段持续时间较短, 因而摩擦测试时间也短。为了准确分析抗磨损性能, 计算了 2 种涂层的磨损率平均值 (图 5e)。MoS₂ 涂层在相对湿度

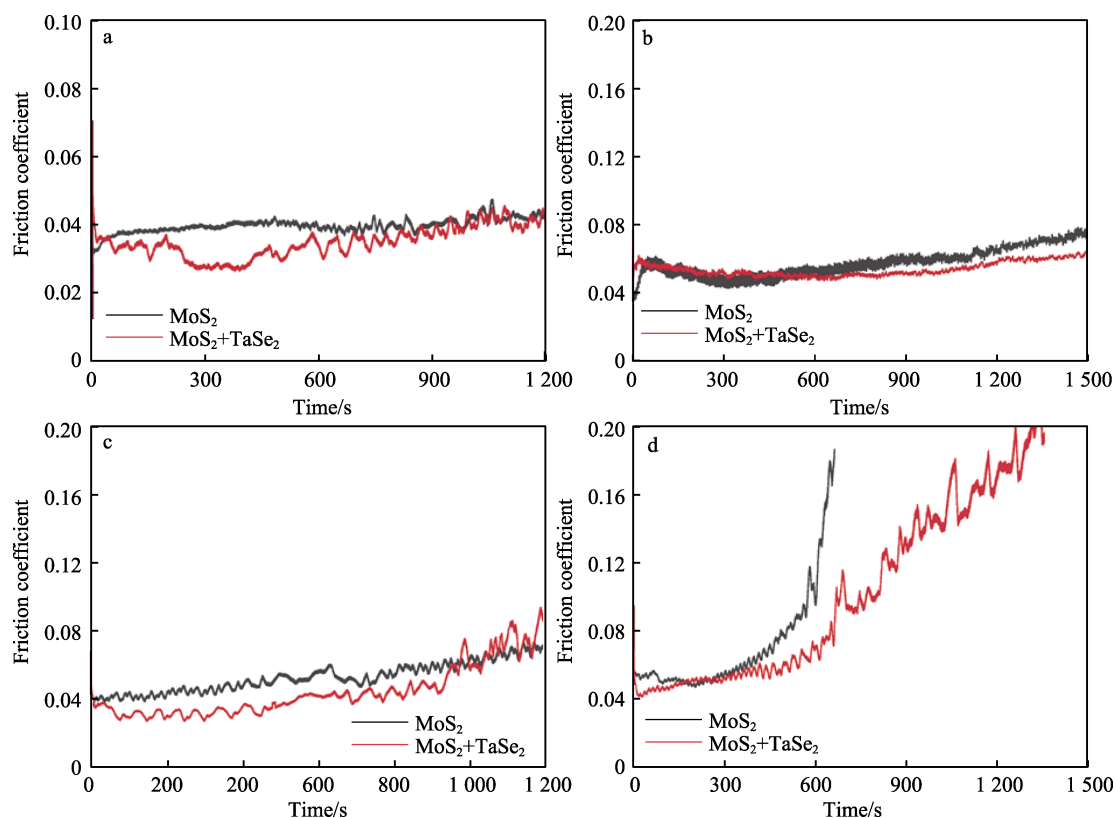


图 3 MoS₂ 涂层和 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的摩擦因数曲线在相对湿度 30% (a)、40% (b)、50% (c)、75% (d) 下的对比

Fig.3 Comparison of friction coefficient curves of MoS₂ coating and TaSe₂/MoS₂ heterogeneous composite coating under 30% RH (a), 40% RH (b), 50% RH (c) and 75% RH (d)

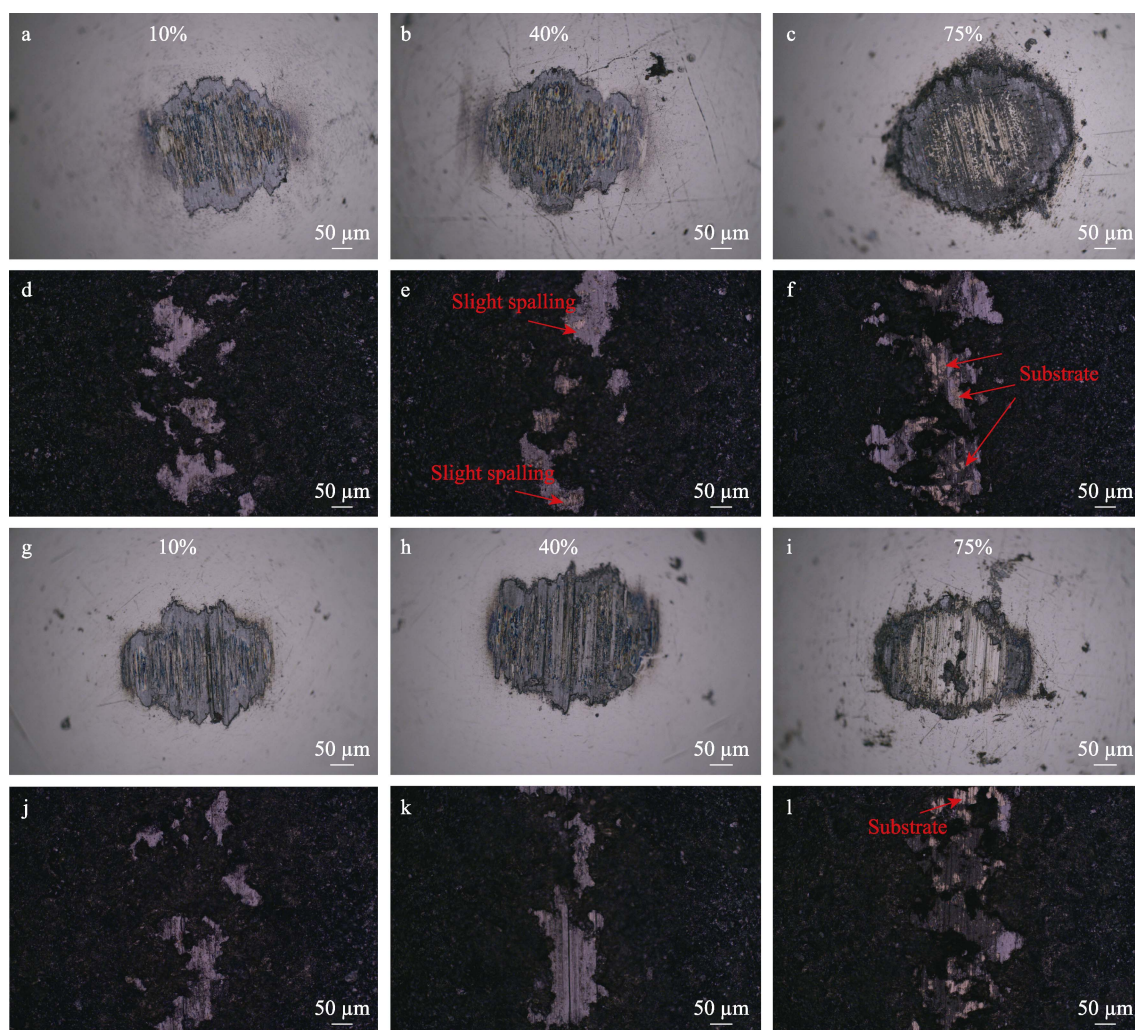


图 4 不同湿度下 MoS_2 涂层 (a~f) 及 $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层 (g~l) 的磨斑磨痕的光镜形貌
Fig.4 Surface morphology of MoS_2 coating friction interface (a-f) and $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ heterogeneous composite coating friction interface (g-l) under different relative humidity

10%、40%、75%下的平均磨损率分别为 5.22×10^{-5} 、 5.76×10^{-5} 、 $7.91 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，而 $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层在相对湿度 10%、40%、75%下的平均磨损率分别为 1.45×10^{-5} 、 4.04×10^{-5} 、 $6.83 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。在低湿度下， $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层的摩擦因数明显低于 MoS_2 涂层，同时其磨损率也远低于 MoS_2 涂层。随着湿度的增加，2 种涂层的平均摩擦因数和磨损率都增加。虽然在相对湿度 40%下 $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层的平均摩擦因数与 MoS_2 涂层的平均摩擦因数之间的差异变小，但是整体来讲复合涂层的平均摩擦因数更低。磨损率的测试结果也与这一结果吻合。分析相对湿度 75%下的摩擦因数发现， $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层失效的速度低于 MoS_2 涂层，同时复合涂层的磨损率更低。总的来讲， $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层的整体大气摩擦学性能比 MoS_2 涂层更好。

综上所述，在考虑 2 种涂层在大气环境中的摩擦因数、摩擦界面形貌及磨损率的基础上， $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层在低湿度下可以实现超低摩擦。随着湿度的提升，尽管 $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层的磨损率

和摩擦因数有所增加，但它们仍然低于 MoS_2 涂层，显示出更优越的大气摩擦学性能，因此更适合应用于大气环境中的工作条件。接下来，本文将深入分析研究复合涂层为何具有更佳摩擦学性能的原因。

2.3 摩擦界面化学成分与结构

为了进一步分析 $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层在大气环境中具有较好摩擦学性能的原因，首先通过 SEM 和 EDS 对低湿度下磨痕的表面元素分布情况进行研究。 $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层在大气环境中摩擦后的磨痕中 S 元素、Mo 元素、Se 元素、Ta 元素和 O 元素的分布情况如图 6a~f 所示，可以看出，Se 和 S 元素在磨痕中的分布情况有部分重叠，这 2 种元素分别为 TaSe_2 、 MoS_2 的特征元素，说明 $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层的润滑膜中可能有 TaSe_2 和 MoS_2 共同存在的结构。为了进一步验证 $\text{TaSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质复合涂层摩擦界面的化学结构，通过 Raman 对其磨痕和磨斑进行了分析。如图 7b、d 所示，Raman 图谱显示，在异质复合涂层的转移膜中检测到了 2 个处于 384 cm^{-1}

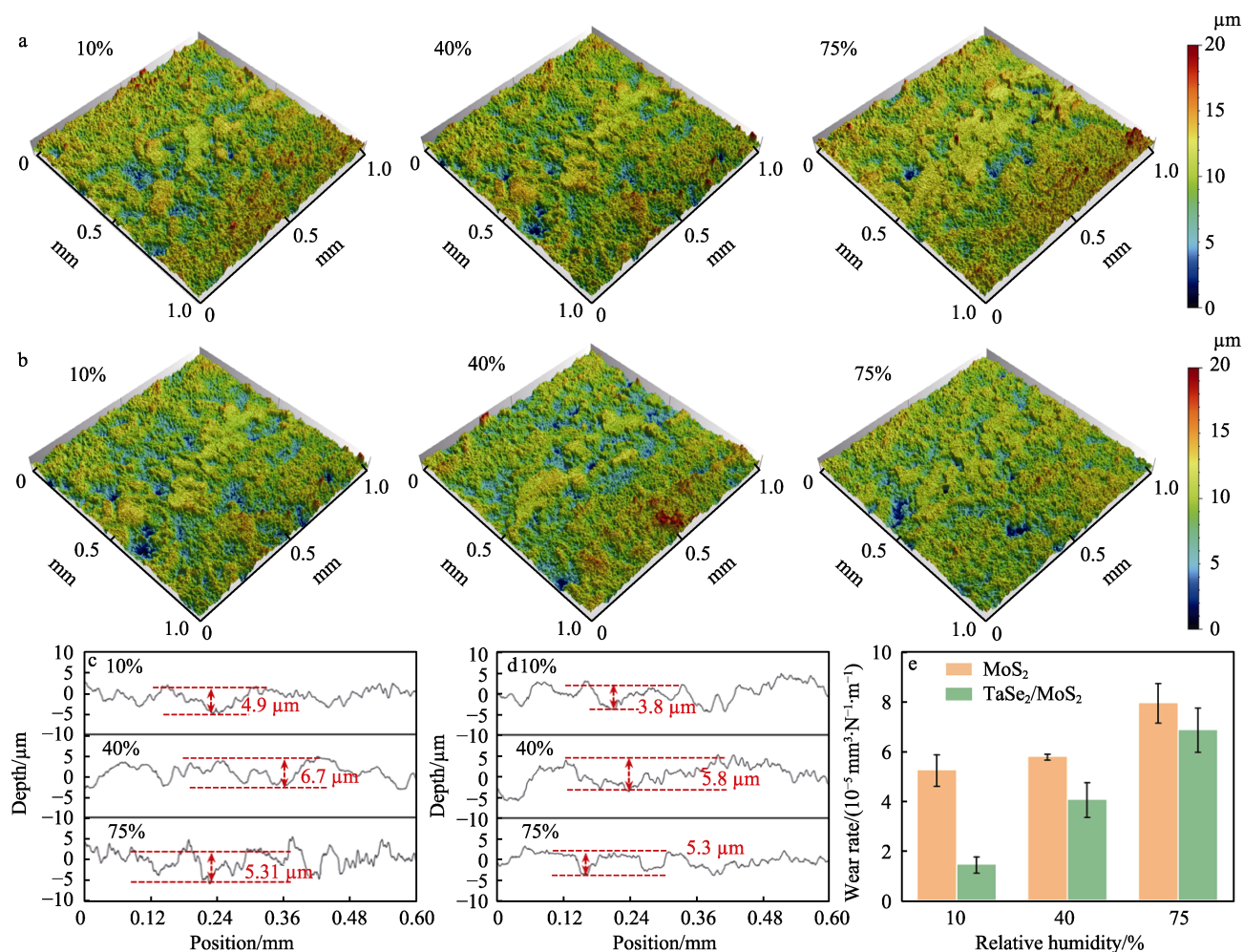


图 5 不同湿度下 MoS₂ 涂层 (a) 和 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层 (b) 在摩擦稳定阶段的三维轮廓形貌及不同湿度下 MoS₂ 涂层 (c)、TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层 (d) 在摩擦稳定阶段的磨痕深度及不同湿度下的磨损率对比 (e)

Fig.5 3D morphology of MoS₂ coating (a) and TaSe₂/MoS₂ heterogeneous composite coating (b) under different relative humidity, wear track depth of MoS₂ coating (c) and TaSe₂/MoS₂ heterogeneous composite coating (d), comparison of wear rates for MoS₂ coating and TaSe₂/MoS₂ heterogeneous composite coating under different relative humidity (e)

附近和 407 cm⁻¹ 附近的尖锐的拉曼峰, 它们分别代表 MoS₂ 的 E_{2g}¹ 拉曼特征峰和 A_{1g} 拉曼特征峰的振动模式^[30-31]。这说明在摩擦稳定阶段转移膜中的成分以 MoS₂ 为主, 而在对应的磨痕中除了检测到 MoS₂ 的 2 个拉曼特征峰外, 还检测到位于 250 cm⁻¹ 附近的 TaSe₂ 的拉曼特征峰, 说明磨痕中的润滑膜除了存在 MoS₂ 外, 还存在 TaSe₂。综合 SEM 和 Raman 测试结果可以推断, 异质复合涂层可能在摩擦过程中形成了 MoS₂/TaSe₂ 异质摩擦界面。MoS₂ 涂层的磨痕主要由 S、Mo、O 元素组成, 进一步通过 Raman 光谱确认磨痕的结构主要由 MoS₂ 构成, 在其对应的转移膜中也只检测到 MoS₂ 的 Raman 信号, 说明该涂层摩擦发生在 MoS₂ 之间。在低湿度下, MoS₂/TaSe₂ 异质复合涂层在摩擦稳定阶段形成了具有异质结构的摩擦界面, 而 MoS₂ 涂层在摩擦稳定阶段形成的是同质结构摩擦界面, 不同的摩擦界面化学结构决定了 2 种涂层的摩擦学性能差异。

随后分析了不同湿度下 2 种涂层在摩擦稳定阶

段后的磨痕中的 O 元素的原子比例, 研究了 TaSe₂/MoS₂ 异质摩擦界面对活性分子不利影响的抑制作用。如图 6k 所示, MoS₂ 涂层的磨痕在相对湿度 10%、40%、75% 下的 O 元素的原子数分数分别为 52.74%、56.65%、60.89%, 而 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的磨痕在相对湿度 10%、40%、75% 下的 O 元素的原子数分数分别为 51.2%、53.75% 和 56.79%。显而易见, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在不同湿度下磨痕中的氧含量均低于 MoS₂ 涂层。进一步通过 Raman 光谱研究了 2 种涂层的摩擦界面的氧化程度。由图 7a、c 可知, MoS₂ 在低湿度中的摩擦界面结构由 MoS₂ 的 E_{2g}¹ 峰和 A_{1g} 峰的信号组成, 当相对湿度增加到 40% 时, 在转移膜中检测到处于 900~1 000 cm⁻¹ 之间的拉曼特征峰, 在对应的磨痕中除了观察到 MoS₂ 的拉曼特征峰外, 也在相同区间观察到这一特征峰的存在, 这是 MoS₂ 的氧化峰信号^[27, 31], 说明 MoS₂ 在相对湿度 40% 的大气环境中受到了氧气的侵蚀, 发生了氧化反应。在相对湿度 75% 的大气中摩擦后, 在 MoS₂ 摩

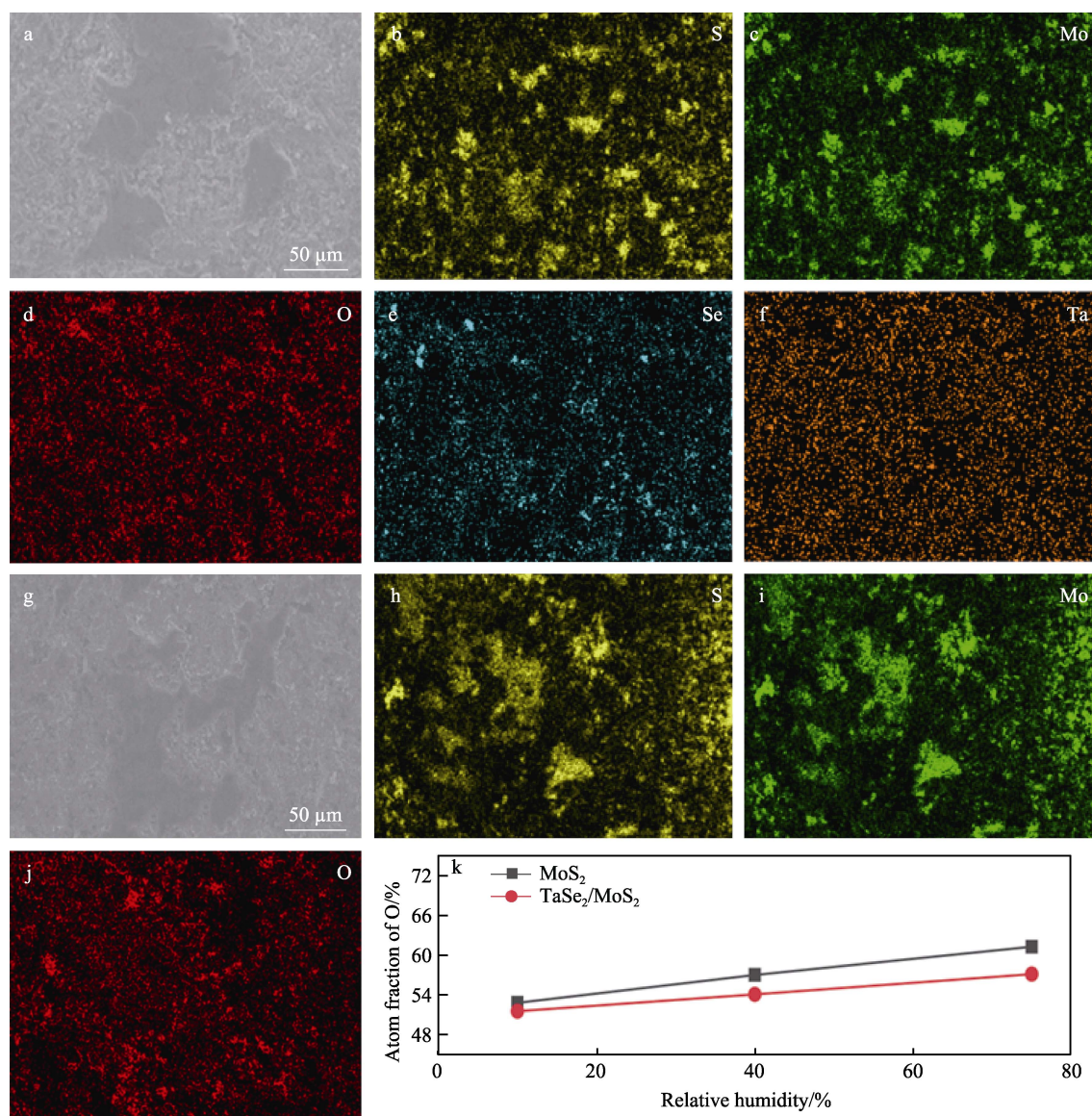


图 6 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层磨痕的 SEM 照片 (a) 及 S 元素 (b)、Mo 元素 (c)、O 元素 (d)、Se 元素 (e)、Ta 元素 (f) 的分布, MoS₂ 涂层磨痕的 SEM 照片 (g), S 元素 (h)、Mo 元素 (i)、O 元素 (j) 的分布及不同湿度下 2 种涂层的 O 元素的原子比例对比 (k)

Fig.6 SEM image of TaSe₂/MoS₂ heterogeneous composite coating (a), and distribution maps of S element (b), Mo element (c), O element (d), Se element (e), Ta element (f) and SEM image of MoS₂ coating (g), and distribution maps of S element (h), Mo element (i), O element (j) and comparison of the atomic fraction of O elements in the two coatings under different humidity (k)

擦界面观察到氧化钼的拉曼信号峰更强,说明在高湿度下 MoS₂ 发生了剧烈的氧化反应。进一步分析了 TaSe₂/MoS₂ 异质摩擦界面的拉曼图谱发现,在相对湿度 10%、40% 的大气中摩擦后,在异质复合涂层的磨痕中未观察到明显的氧化钼拉曼特征峰,仅在相对湿度 75% 时观察到微弱的氧化钼拉曼特征峰,而在与之对应的转移膜中检测到的也是尖锐的 MoS₂ 拉曼特征峰和微弱的氧化钼拉曼特征峰,说明 TaSe₂/MoS₂ 异质摩擦界面在高湿度下发生的氧化反应较轻微。从 2 种涂层在不同湿度下摩擦后的磨痕中的氧含量及摩擦界面上氧化钼的拉曼信号强度分析结果可以判断, TaSe₂ 的引入可以延缓 MoS₂ 涂层与活性分子之间的相互作用。

2.4 摩擦磨损机理讨论

根据已有的研究结果, TMDs 的结构稳定性与其成键元素之间的电负性差值正相关^[28]。对于文中的材料体系,从元素周期表可知 S 元素和 Mo 元素的电负性分别为 2.58、2.16 (电负性差为 0.42), 而 Se 元素与 Ta 元素之间的电负性差值为 1.05。显而易见, TaSe₂ 成键的正负离子之间的电负性差大于 MoS₂。正负离子之间的电负性差越大,形成的化学键越强,越不易被破坏。结合已有的理论,对本研究中制备的 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在大气环境中的摩擦机理进行了讨论,如图 8 所示。对于传统的 MoS₂ 涂层,由于 S-Mo 键

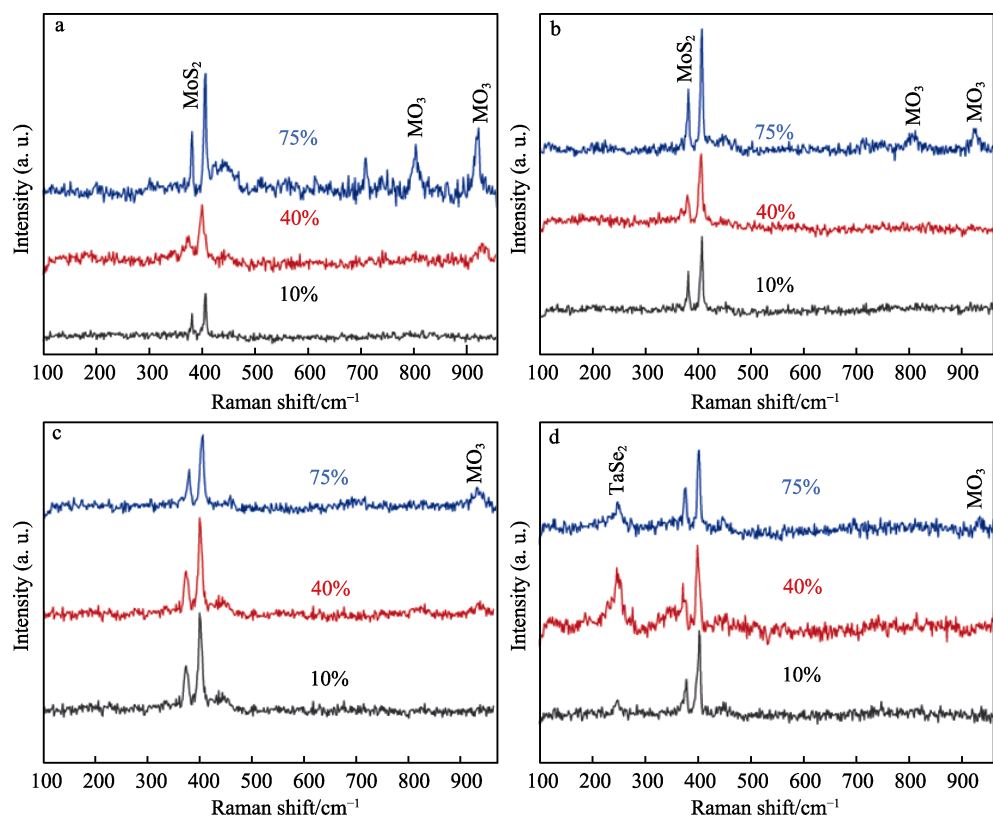


图 7 MoS₂ 涂层 (a)、TaSe₂/MoS₂ 复合涂层 (b) 的转移膜的拉曼图谱及 MoS₂ 涂层 (c)、TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层 (d) 的磨痕上的拉曼图谱
Fig.7 Raman patterns of transfer films for MoS₂ coating (a) and TaSe₂/MoS₂ composite coating (b), Raman patterns of wear tracks for MoS₂ coating (c) and TaSe₂/MoS₂ composite coating (d)

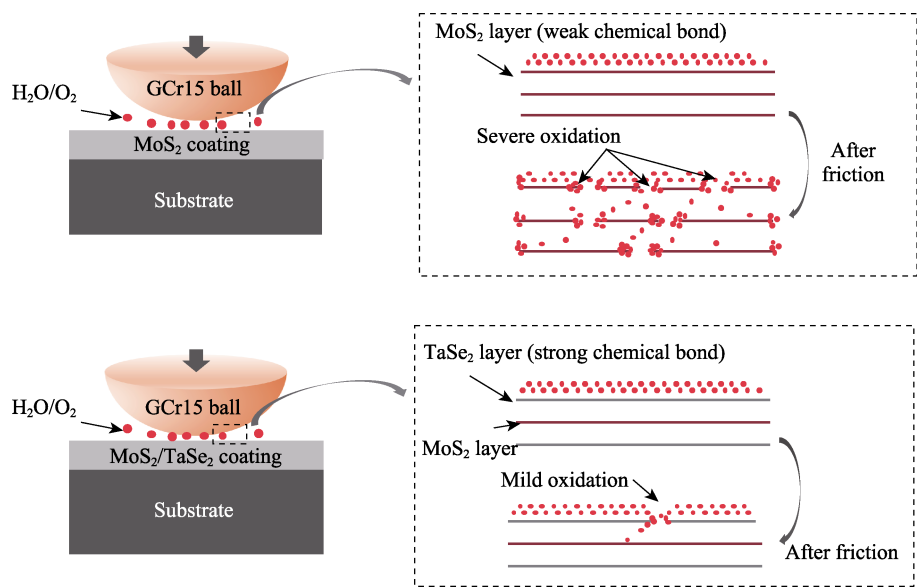


图 8 摩擦机理示意图
Fig.8 Schematic diagram of tribological mechanism

的化学键强度较弱, 容易被水和氧气等活性分子破坏, 因此随着环境湿度的增加, 活性分子逐渐向 MoS₂ 的层内侵蚀, 并发生氧化反应, 最终使 MoS₂ 的层状结构被破坏。根据实验结果可知, 复合涂层在摩擦过程中形成了 TaSe₂/MoS₂ 异质摩擦界面, 由于 Se-Ta 键化学键强度高, 不易被空气中的活性分子破坏, 因

此 TaSe₂ 在异质摩擦界面中起到了屏蔽活性分子的作用, 进而延缓了活性分子侵入 MoS₂ 层间的过程。随着大气湿度的增加, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层中的 MoS₂ 相对于单一涂层, 可以表现出较好的抗磨损性能及抗氧化性能。此外, 已有的研究表明, 异质结构中存在的非公度接触对于超低摩擦的实现至关重要^[4, 9-10, 26], 本研究

制备的 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在摩擦后的润滑膜中也形成了异质摩擦界面, 因此 TaSe₂ 与 MoS₂ 之间的异质作用可能是复合涂层在低湿度中表现出超低摩擦的原因。

3 结论

通过喷涂法制备了在低湿度下表现出超低摩擦、在高湿度下表现出抗氧化性能的 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层, 并分析了界面的形貌及磨痕的磨损率, 研究了它们在不同湿度大气中的摩擦磨损性能。此外, 通过研究摩擦界面的化学元素分布及化学结构组成, 分析了 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在不同湿度下摩擦学性能好的原因, 主要结论如下。

1) TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在低湿度大气中表现出超低摩擦, 摩擦因数可低至 0.013。随着湿度的增大, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层的摩擦因数和磨损率虽然增加, 但仍低于同等测试条件下的 MoS₂ 涂层。

2) 在摩擦过程中形成了 MoS₂ 和 TaSe₂ 共存的异质摩擦界面, 异质界面的弱相互作用使得 TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层在低湿度大气中表现出超低摩擦。

3) TaSe₂ 相对于 MoS₂ 具有更强的化学键, 不易被活性分子破坏, 能够在异质复合涂层中有效抑制活性分子的氧化破坏作用, 从而延缓 MoS₂ 结构在摩擦过程中的氧化反应。在高湿度的大气环境中, TaSe₂/MoS₂ 异质复合涂层展现出优异的抗氧化性能, 并且与 MoS₂ 涂层相比, 其抗磨损性能更胜一筹。

参考文献:

- [1] HOLMBERG K, ERDEMIR A. Influence of Tribology on Global Energy Consumption, Costs and Emissions[J]. Friction, 2017, 5(3): 263-284.
- [2] BAYKARA M Z, VAZIRISERESHK M R, MARTINI A. Emerging Superlubricity: a Review of the State of the Art and Perspectives on Future Research[J]. 2018, 5(4): 041102.
- [3] LUO J B, LIU M, MA L R. Origin of Friction and the New Frictionless Technology-Superlubricity: Advancements and Future Outlook[J]. Nano Energy, 2021, 86: 106092.
- [4] JIA Q, YANG Z, ZHANG B, et al. Macro Superlubricity of Two-Dimensional Disulphide/Amorphous Carbon Heterogeneous *via* Tribochemistry[J]. Materials Today Nano, 2023, 21: 100286.
- [5] JIA Q, YANG Z X, SUN L, et al. Catalytic Superlubricity *via* In-Situ Formation of Graphene during Sliding Friction on Au@a-C: H Films[J]. Carbon, 2022, 186: 180-192.
- [6] HIRANO M, SHINJO K. Atomistic Locking and Friction[J]. Physical Review B, 1990, 41(17): 11837-11851.
- [7] HIRANO M, SHINJO K. Superlubricity and Frictional Anisotropy[J]. Wear, 1993, 168(1/2): 121-125.
- [8] LIU Z, YANG J R, GREY F, et al. Observation of Microscale Superlubricity in Graphite[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(20): 205503.
- [9] BERMAN D, DESHMUKH S A, SANKARANARAYANAN S K R S, et al. Macroscale Superlubricity Enabled by Graphene Nanoscroll Formation[J]. Science, 2015, 348(6239): 1118-1122.
- [10] ZHU D X, ZHANG J, LI P P, et al. Robust Macroscale Superlubricity in Humid Air *via* Designing Amorphous DLC/Crystalline TMDS Friction Pair[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(30): 2316036.
- [11] SUN L, YANG Z X, ZHANG B, et al. Superlubricity *via* Operando Formation of MoS₂/S8 Heterojunctions on Steel Surface with Amorphous Carbon Protection[J]. Nano Energy, 2024, 123: 109404.
- [12] WANG Y F, YANG X, LIANG H T, et al. Macroscale Superlubricity on Nanoscale Graphene Moiré Structure-Assembled Surface *via* Counterface Hydrogen Modulation[J]. Advanced Science, 2024, 11(19): e2309701.
- [13] LI R Y, YANG X, ZHAO J, et al. Operando Formation of van Der Waals Heterostructures for Achieving Macroscale Superlubricity on Engineering Rough and Worn Surfaces[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(18): 2111365.
- [14] LIU Y F, FAN Z K, YU S T, et al. Macroscale Structural Superlubricity: Dynamic Evolution of Tribolayers in Two-Dimensional Materials under Extreme Pressure[J]. Nano Energy, 2024, 129: 110072.
- [15] MARTIN J M, DONNET C, LE M T, et al. Superlubricity of Molybdenum Disulphide[J]. Physical Review B, 1993, 48(14): 10583-10586.
- [16] LI H X, JU S F, JI L, et al. Superlubricity of Molybdenum Disulfide Film[J]. Surface Science and Technology, 2023, 1(1): 27.
- [17] SCHARF T W, PRASAD S V. Solid Lubricants: A Review[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(2): 511-531.
- [18] GHUMAN K K, YADAV S, SINGH C V. Adsorption and Dissociation of H₂O on Monolayered MoS₂ Edges: Energetics and Mechanism from *ab initio* Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(12): 6518-6529.
- [19] ZHANG R, YUN P D, ZHANG H, et al. Control of the Irradiation-Resistant Structure Inside MOST Films by Heat Effect[J]. Applied Surface Science, 2022, 605: 154622.
- [20] 范昕, 任思明, 王海新, 等. MoS₂/WS₂ 复合薄膜的环境适应性和摩擦学性能[J]. 中国机械工程, 2022, 33(12): 1468-1476.
- [21] 高臻荣, 候果源, 任思明. MoS₂/Ti-WC 纳米多层薄膜

- 结构设计及其宽温域摩擦性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(11): 80-89.
- GAO Z R, HOU G Y, REN S M. Structure Design and Tribological Properties of MoS₂/Ti-WC Nano-Multilayer Films with Environmental Adaptability in Wide Temperature Range[J]. Surface Technology, 2024, 53(11): 80-89.
- [22] REN S M, CUI M J, MARTINI A, et al. Macroscale Superlubricity Enabled by Rationally Designed MoS₂-Based Superlattice Films[J]. Cell Reports Physical Science, 2023, 4(5): 101390.
- [23] JU S F, JI L, LIU X H, et al. The Effect of LaF₃ in Enhancing the Atomic-Oxygen-Resistance of Molybdenum-Disulfide-Based Solid Lubricant Films[J]. Tribology International, 2024, 192: 109259.
- [24] YU T T, SHEN R L, WU Z S, et al. Monolayer NbSe₂ Favors Ultralow Friction and Super Wear Resistance[J]. Nano Letters, 2023, 23(5): 1865-1871.
- [25] YANG Y, PEI L L, ZHANG H Z, et al. Magnetron Sputtering NbSe₂ Film as Lubricant for Space Current-Carrying Sliding Contact[J]. Friction, 2023, 11(3): 383-394.
- [26] LI P P, JU P F, JI L, et al. Toward Robust Macroscale Superlubricity on Engineering Steel Substrate[J]. Advanced Materials, 2020, 32(36): 2002039.
- [27] 黎明登. 工程导向宏观超润滑二维复合涂层设计、制备及摩擦学性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2022: 25-34.
- LI M D. Design, Preparation and Tribological Properties of Engineering-Oriented Macro-Super-Lubrication Two-Dimensional Composite Coating[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiatong University, 2022: 25-34.
- [28] 黎明登, 杨洋, 裴露露, 等. 磁控溅射 NbSe₂ 和 MoS₂ 薄膜不同湿度下的摩擦学行为[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(5): 925-934.
- LI M D, YANG Y, PEI L L, et al. Tribological Behavior of NbSe₂ and MoS₂ Film by Magnetron Sputtering at Different Humidity[J]. Tribology, 2022, 42(5): 925-934.
- [29] YANG X, LI R Y, WANG Y F, et al. Tunable, Wide-Temperature, and Macroscale Superlubricity Enabled by Nanoscale van Der Waals Heterojunction-to-Homojunction Transformation[J]. Advanced Materials, 2023, 35(39): e2303580.
- [30] LI H, ZHANG Q, YAP C C R, et al. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(7): 1385-1390.
- [31] WINDOM B C, SAWYER W G, HAHN D W. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems[J]. Tribology Letters, 2011, 42(3): 301-310.

(上接第 5 页)

- [25] CHEN Z, KIM S H. Tuning Super-Lubricity via Molecular Adsorption[J]. Applied Materials Today, 2022, 29: 101615.
- [26] CHEN Z, KIM S H. Environmental Effects on Nanoscale Friction at Graphite Basal Plane and Step Edge[J]. Applied Surface Science, 2023, 623: 157101.
- [27] LANG H J, PENG Y T, SHAO G W, et al. Dual Control of the Nanofriction of Graphene[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(20): 6041-6051.
- [28] ZENG X Z, PENG Y T, LANG H J, et al. Controllable Nanotribological Properties of Graphene Nanosheets[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 41891.
- [29] CHOI D, HWANG W, YOON E. Improved Lateral Force Calibration Based on the Angle Conversion Factor in Atomic Force Microscopy[J]. Journal of Microscopy, 2007, 228(2): 190-199.
- [30] JACOBS T D B, MARTINI A. Measuring and Understanding Contact Area at the Nanoscale: A Review[J]. Applied Mechanics Reviews, 2017, 69(6): 060802.
- [31] KOREN E, LÖRTSCHER E, RAWLINGS C, et al. Adhesion and Friction in Mesoscopic Graphite Contacts[J]. Science, 2015, 348(6235): 679-683.
- [32] PARIDA S K, DASH S, PATEL S, et al. Adsorption of Organic Molecules on Silica Surface[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 121(1/2/3): 77-110.
- [33] 张志强, 屈一新, 任慧. 纳米二氧化硅物理吸附乙醇的密度泛函研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(7): 820-825.
- ZHANG Z Q, QU Y X, REN H. Density Functional Theory Studies on Ethanol Physisorption on Ultrafine Silica[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(7): 820-825.
- [34] XIONG L P, SUN X Y, CHEN Q, et al. Tribochemistry of Alcohols and Their Tribological Properties: A Review[J]. Frontiers of Materials Science, 2023, 17(1): 230633.
- [35] HIBI Y, ENOMOTO Y. Tribochemical Wear of Silicon Nitride in Water, N-Alcohols and Their Mixtures[J]. Wear, 1989, 133(1): 133-145.
- [36] HIBI Y, ENOMOTO Y. Mechanochemical Reaction and Relationship to Tribological Response of Silicon Nitride in N-Alcohol[J]. Wear, 1999, 231(2): 185-194.
- [37] 任书芳, 冯润妍, 曾俊菱, 等. 不同碳原子数及羟基数醇中 Ti₃SiC₂/Si₃N₄ 摩擦副的摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 2020, 45(6): 83-89.
- REN S F, FENG R Y, ZENG J L, et al. Tribological Property of Ti₃SiC₂/Si₃N₄ Friction Pair in Alcohols with Different Carbon and Hydroxyl Numbers[J]. Lubrication Engineering, 2020, 45(6): 83-89.