

# TC4 合金表面微弧氧化原位生长自润滑 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 膜层研究

杨泽慧<sup>1</sup>, 王楠<sup>1</sup>, 陈永楠<sup>1</sup>, 张龙<sup>1</sup>, 陈宏<sup>1</sup>, 郝健民<sup>1</sup>, 赵永庆<sup>2</sup>, 史晨星<sup>1</sup>, 史文龙<sup>1</sup>

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 钛合金表面减摩涂层的设计和制备是提升钛合金构件耐磨性能、保障服役安全的重要技术之一。针对于目前钛合金减摩涂层中减摩剂分散不均匀, 易于团聚导致膜基结合力差等问题, 本研究采用一步微弧氧化技术在 TC4 合金表面原位生长纳米  $\text{MoS}_2$  颗粒, 制备具有减摩作用的  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  复合陶瓷膜层; 讨论了原位反应中硫源添加量对膜层微观结构及耐磨性能的影响。结果表明: 以  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  分别为硫源和钼源在 TC4 合金表面通过微弧氧化制备出了  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  复合陶瓷膜层; 通过控制  $\text{Na}_2\text{S}$  浓度可以原位生成具有小尺寸、均匀化分布的纳米  $\text{MoS}_2$  颗粒, 并实现对  $\text{MoS}_2$  含量和形态的调控。随着  $\text{Na}_2\text{S}$  浓度的增加, 膜层结构逐渐致密化且表面粗糙度较低, 当添加量到达 60 g/L 时, 由于硫沉淀作用导致膜层开始疏松, 粗糙度增加。由于膜层表面和内部均存在均匀化分布且具有自润滑作用的  $\text{MoS}_2$  颗粒, 所得膜层耐磨性较传统微弧氧化膜层或直接添加  $\text{MoS}_2$  颗粒所得膜层分别提高了 395.4%、129.4%; 同时, 膜基结合力较传统微弧氧化提高了 87.1%, 达到了 723.8 N, 说明了该技术在保证良好的自润滑效果同时改善了膜基结合力。该研究结果可以为钛合金耐磨涂层设计和制备提供新思路和研究方法。

**关键词:** TC4; 微弧氧化;  $\text{MoS}_2$ ; 原位合成; 摩擦磨损

**中图分类号:** TG146.23; TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)09-3195-08

钛合金因其质量轻、比强度高、耐蚀性强、热稳定性好等优点, 在生物医疗、航空航天、船舶制造业等领域有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。由于钛合金自身较低的塑性剪切抗力和较弱的加工硬化能力从而导致其耐磨性能较差<sup>[4-8]</sup>。同时, 钛原子外层电子的电离势较小, 易于失去, 从而生成热导率较低、粘性较大的氧化膜层, 使其表面易于产生黏着摩擦, 严重影响了钛合金表面性能, 需要进行表面强化处理。

钛合金常用的表面强化方法主要有喷涂、物理气相沉积、激光熔覆和微弧氧化等<sup>[9-12]</sup>。其中, 微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)技术是在钛合金表面形成陶瓷相氧化层, 该氧化层具有较好的耐蚀性, 在高载荷下具有一定的承载能力和耐磨性。然而在实际应用中, 容易产生磨粒磨损, 使得膜层摩擦系数增加了近 20%, 增大了摩擦系数<sup>[13]</sup>。因此, 为了降低膜层摩擦系数, 改善其耐磨效果, 通常引入减摩材料形成复合膜层, 如电解液中加入具有减摩特性的固体润滑材料(如:  $\text{MoS}_2$ <sup>[14]</sup>、石墨烯<sup>[15]</sup>、聚四氟乙烯<sup>[16]</sup>、银<sup>[17]</sup>等)

来提高减摩效果。其中,  $\text{MoS}_2$  系六方晶体结构, 且由于 Mo 与 S 的结合力强, S 与 S 的结合力弱, 导致  $\text{MoS}_2$  呈现类似于石墨烯的层片状结构; 同时,  $\text{MoS}_2$  对金属的亲合力很强, 极易依附于金属表面, 在摩擦过程中易发生层间剪切滑移, 表现出极高的屈服强度和较低的摩擦阻力, 具有优异的摩擦学性能<sup>[18]</sup>。

目前, 在微弧氧化中引入  $\text{MoS}_2$  主要通过氧化过程中添加  $\text{MoS}_2$  颗粒或向氧化膜层涂覆  $\text{MoS}_2$  等方法。Mu 等人<sup>[19]</sup>通过向微弧氧化电解液中加入分散后的  $\text{MoS}_2$  颗粒, 制备出了含有  $\text{MoS}_2$  的陶瓷膜层, 使得钛合金的摩擦系数有了明显的降低, 达到了减摩效果。但由于微弧氧化过程中  $\text{MoS}_2$  易于团聚使得膜层中的  $\text{MoS}_2$  颗粒分布不均匀, 导致膜层表面粗糙度较大。同时, 团聚的  $\text{MoS}_2$  与  $\text{TiO}_2$  之间形成了较大的界面, 降低了膜基结合力。为了改善膜基结合力, Qin 等人<sup>[20]</sup>通过微弧氧化制备出膜层后电镀 Ag 层, 经过抛光技术, 将  $\text{MoS}_2$  涂覆在表面, 改善了磨损性能, 但由于涂覆引发的多层界面效应, 表面的  $\text{MoS}_2$  颗粒不能长时间存留, 影响膜层在

收稿日期: 2019-09-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51471136); 陕西省自然科学基金重点项目 (2019JZ-27); 陕西省陕煤联合基金项目 (2019JLM-47); 凝固技术国家重点实验室开放课题 (SKLSP201750); 中央高校基本科研业务费专项资金 (300102319304, 300102318101)

作者简介: 杨泽慧, 女, 1995 年生, 博士生, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, E-mail: zehuiyang1995@163.com

服役过程中的稳定性和可靠性。因此,为了进一步改善膜层性能,研究团队发现微弧氧化过程中通过原位化学法合成  $\text{MoS}_2$ , 能够避免  $\text{MoS}_2$  的团聚, 减少界面效应, 提高膜层均匀性和耐磨性。

基于此, 本实验在微弧氧化的过程中, 通过向磷酸盐体系的电解液中加入硫源  $\text{Na}_2\text{S}$  与钼源  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 原位合成  $\text{MoS}_2$  颗粒, 研究  $\text{Na}_2\text{S}$  浓度对原位合成  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  膜层的微观形貌和摩擦磨损性能的影响规律, 旨在为钛合金表面减摩涂层设计和制备提供理论基础和实验依据。

## 1 实验

以 TC4(Ti6Al4V)合金为试验材料, 采用线切割将试样切割成矩形试样(20 mm×20 mm×5 mm)以备使用, 其化学成分列于表 1。依次使用 200#、400#、600#、800#、1000#、1200#的水砂纸对切割好的试样进行打磨至表面光滑(无明显划痕)。使用丙酮溶液在超声波清洗器中清洗 5 min 以除去试样表面油污, 用蒸馏水清洗并使用冷风烘干备用。

采用自行研制的 MAO-100D 型微弧氧化电源及装置, 对制备好的 TC4 钛合金试样进行微弧氧化处理。TC4 钛合金试样连接到阳极, 不锈钢板作阴极(如图 1 所示), 将阳极与阴极同时置入电解液中, 并不断用循环系统将电解液泵入电解槽中, 以保证溶液温度维持在约 20 °C。MAO 工艺采用 20 kW 脉冲双极电源, 频率为 500 Hz, 占空比为 15%, 沉积过程的最终电压为 300 V, 试验时间为 30 min。Chen 等人<sup>[21]</sup>研究发现,  $\text{MoS}_2$  的合成主要是 Mo 被  $\text{H}_2$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等还原剂还原引起, 其中, 硫源是影响还原剂合成的重要因素,  $\text{Na}_2\text{S}$  在室温下易分解成  $\text{H}_2\text{S}$ , 为  $\text{MoS}_2$  的生成提供有利的还原剂。实验采用磷酸盐体系的电解液, 同时加入适量的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和 20~60 g/L 的  $\text{Na}_2\text{S}$  以保证  $\text{MoS}_2$  的生成, 以此研究  $\text{Na}_2\text{S}$  的添加量对微弧氧化膜层耐磨性能的影响。

采用场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM, HitachiS-4800)对  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  复合膜层的表面和截面微观形貌进行分析, 配合能谱仪(JSM-67)对  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  复合膜层表面和膜层内 Mo、S 元素的分布进行分析。利用表面粗糙度测试仪(三丰

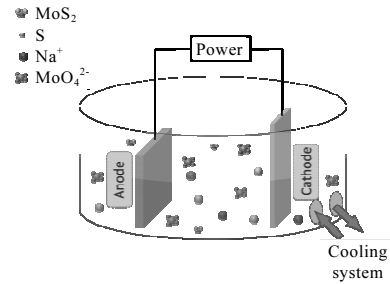


图 1  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  复合膜层微弧氧化过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of micro-arc oxidation process of  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  composite coating

SJ-210)对  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  复合膜层粗糙度进行分析, 每组试验进行 5 次并取平均值。采用 X 射线衍射(XRD, Fielpxx PERT MPD PW 3040)仪器, 以 1.5°/min 的扫描速率和 0.02° 的步长, 衍射角范围为 20°~80°, 对  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  复合膜层进行连续扫描并对相组成进行分析。采用激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman, Horiba JOBIN YVONHR800)在室温下进行拉曼光谱测定, 光谱仪使用功率为 100 mW 波长为 532 nm 的激光线聚焦在样品上, 在光谱为  $100^{-1}\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  的范围内对  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  复合膜层中的  $\text{MoS}_2$  特征峰进行分析。

采用 MRH-112 往复式摩擦磨损试验机测定涂层的摩擦学性能。试验使用的对磨材料为 GCr15 钢, 其硬度(HRC)为 62~63, 平均表面粗糙度约为 0.01  $\mu\text{m}$ 。摩擦磨损参数为: 载荷 2 N, 转速 100 r/min, 摩擦时间 10 min, 相对湿度约为 30%。为了保证实验的可靠性和重复性, 摩擦磨损试验需重复 3 次, 以获得摩擦系数随转数变化的曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Na}_2\text{S}$ 浓度对 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合膜层成分的影响

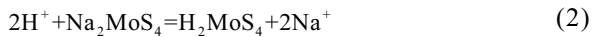
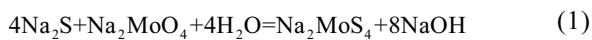
研究发现<sup>[22]</sup>,  $\text{MoS}_2$  的合成主要有气相沉积法、化学合成法、超声波法、水热合成法、溶胶-凝胶法、热分解法等。Li 等人<sup>[23]</sup>研究发现, 以  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和典型硫化试剂( $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 、 $\text{CSN}_2\text{H}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{CS}_2$  等)为原料, 经过化学反应可以成功地合成  $\text{MoS}_2$ 。在本研究中选取硫化试剂  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  作为原位化学法合成  $\text{MoS}_2$  的硫源和钼源, 所制备的微弧氧化膜层中检测出 14.39°, 35.98°, 39.56°, 49.81° 等标准特征峰附近的特征衍射峰(图 2a 给出了  $\text{MoS}_2$  标准 PDF 卡片 JCPDS # 65-0160 所对应的位置), 及 378、405  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼特征峰, 表明在微弧氧化膜层中制备出了  $\text{MoS}_2$  颗粒。在微弧氧化过程中  $\text{MoS}_2$  的生成经过一系列化学、电化

表 1 TC4 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy ( $\omega/\%$ )

| Al      | V       | Fe      | Mn  | Si  | Zn  | Ti   |
|---------|---------|---------|-----|-----|-----|------|
| 5.0~6.5 | 3.3~4.5 | 0.3~0.9 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | Bal. |

学反应过程, 电解液中被电离的 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在 S<sup>2-</sup>的作用下生成 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>(反应(1)), 并与水电解所产生的 H<sup>+</sup>共同作用下酸化为 MoS<sub>3</sub>和 H<sub>2</sub>S(反应(2)、(3))。由于 MoS<sub>3</sub>不稳定, 一部分 MoS<sub>3</sub>在氧化过程中由于热作用而脱硫形成 MoS<sub>2</sub>(反应(4)), 另一部分 MoS<sub>3</sub>与阳极产生的 H<sub>2</sub>共同反应形成 MoS<sub>2</sub>(反应(5))。由于反应过程为吸热过程, 微弧放电产生的高温会促进反应正向进行, 在 TC4 合金表面逐渐生成 MoS<sub>2</sub>, 当熔融金属接触到 MoS<sub>2</sub>后会包裹 MoS<sub>2</sub>并遇到冷的电解液从而在钛合金表面凝固, 使得 MoS<sub>2</sub>颗粒原位合成并包裹在膜层中。当溶液中 Na<sub>2</sub>S 浓度增加时, 溶液中被电离的离子数增多, 在电场的作用下向阳极移动并参与阳极氧化反应的微粒增加, 同时随着氧化过程持续进行, 氧化反应的产热量增加并促进反应(4)、(5)进行, 使得膜层中 MoS<sub>2</sub>的含量增加, 从而实现了 MoS<sub>2</sub>含量的可控。



如图 2c 和 2d 所示, 膜层中检测到均匀分布的 S 元素和 Mo 元素, 层片状 MoS<sub>2</sub>均匀分布在膜层表面和

微孔中, 这与 Mu 等人<sup>[9]</sup>报道的在微弧氧化电解液中直接加入 MoS<sub>2</sub>颗粒相比, 单位面积团聚现象降低了 30%, 说明原位合成的 MoS<sub>2</sub>颗粒具有较好的分散均匀性。

TC4 合金微弧氧化复合膜层呈现分层现象(图 3), 即内层为过渡层、中间为致密层、外层为疏松层<sup>[24]</sup>。通过 Mo、S 元素的面扫描发现, Mo、S 元素均匀的分布于膜层内部, 且 Mo、S 元素的分布匹配较好, 由于膜层在生长过程中微区放电, 使得 MoS<sub>2</sub>原位生成并被均匀包裹在膜层内(图 3a)。随着 Na<sub>2</sub>S 添加量的增加, 膜层中 S、Mo 元素的含量增加, 且分布均匀, MoS<sub>2</sub>的含量也增多(图 3b, 3c), 表明通过控制溶剂的硫源添加量, 可以实现膜层中 MoS<sub>2</sub>数量的可控性。

### 2.2 Na<sub>2</sub>S 浓度对 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜层表面形貌的影响

表面形貌, 特别是表面粗糙度是影响材料磨损行为的重要因素之一<sup>[25]</sup>。在本实验选定的 Na<sub>2</sub>S 浓度范围内, 原位合成 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜层的粗糙度远小于传统的 MAO 膜层(图 4a 中紫色区域), 这是由于采用化学合成法在膜层表面原位合成 MoS<sub>2</sub>时, 膜层表面没有 MoS<sub>2</sub>的团聚, 因而粗糙度较小。当 Na<sub>2</sub>S 的含量增加时电解液中 Na<sup>+</sup>浓度增加, 使得导电量增加, 表面击穿区域增加。在放电击穿的过程中, TC4 合金表面原位合成的 MoS<sub>2</sub>一部分被放电通道的熔融物吸附; 另一部分 MoS<sub>2</sub>

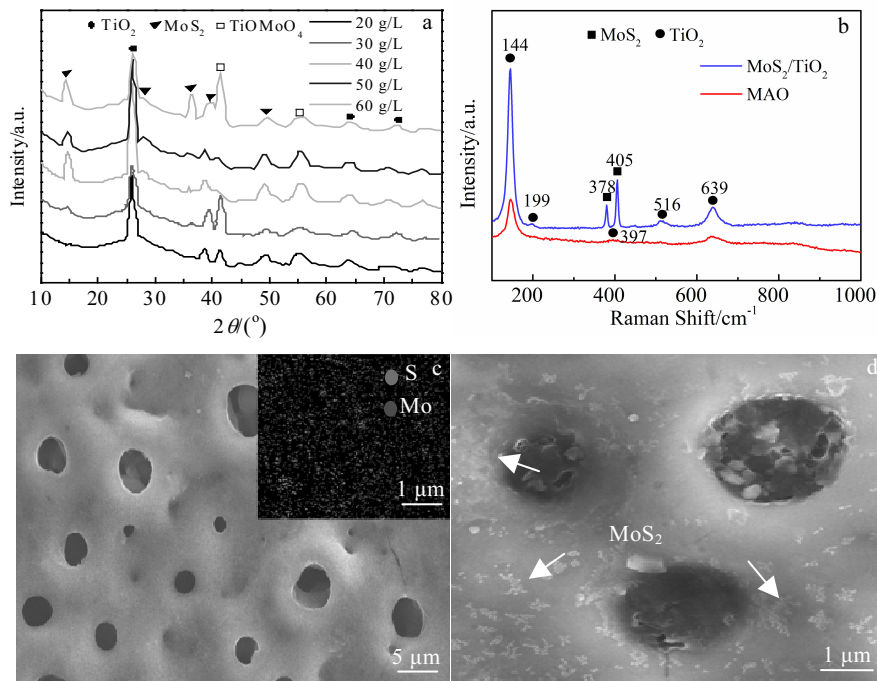


图 2 不同 Na<sub>2</sub>S 浓度下 XRD 图谱, 拉曼光谱, 微弧氧化复合膜层表面形貌和能谱分析及 MoS<sub>2</sub>在膜层表面存在的形态  
 Fig.2 XRD patterns with different contents of Na<sub>2</sub>S (a), Raman spectra (b), surface morphology and EDS of micro-arc oxidation composite coating (c), and morphology of MoS<sub>2</sub> on the surface of coating (d) (Fig.2c and 2d are coating of prepared by adding 30 g/L Na<sub>2</sub>S)

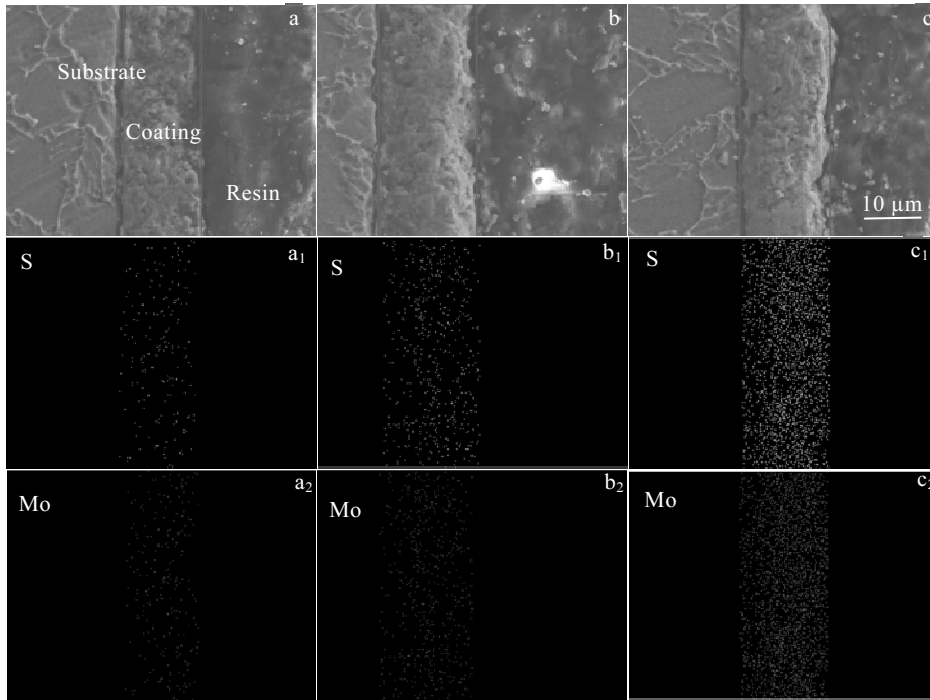


图 3 不同 Na<sub>2</sub>S 浓度的微弧氧化复合膜层截面形貌和能谱分析

Fig.3 Cross section morphologies and energy spectrum analysis of micro-arc oxidation composite film with different Na<sub>2</sub>S concentrations: (a) 20 g/L, (b) 40 g/L, and (c) 60 g/L

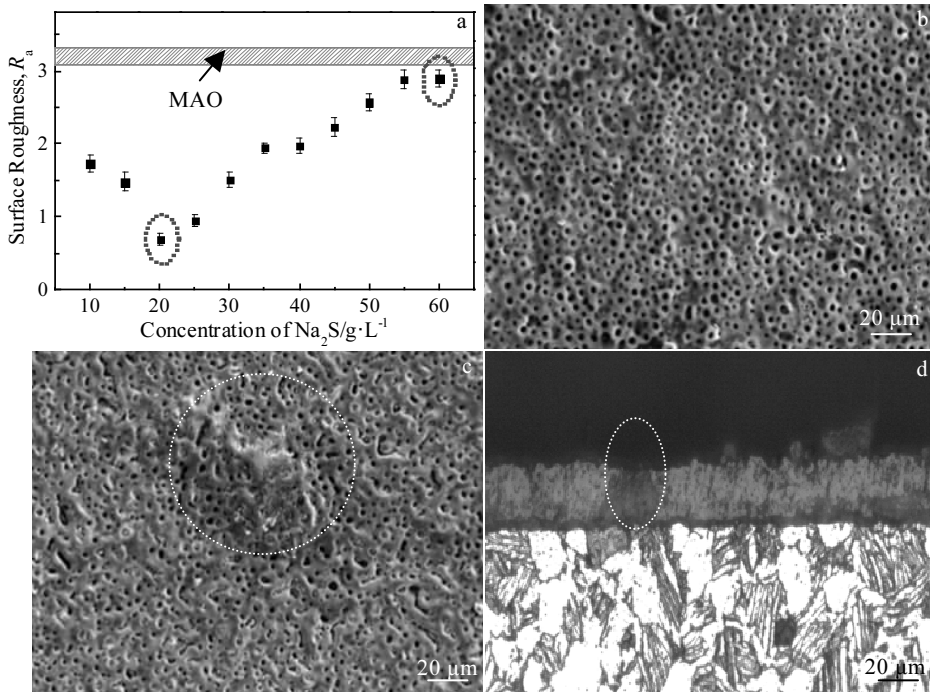


图 4 不同 Na<sub>2</sub>S 添加量的微弧氧化表面粗糙度；Na<sub>2</sub>S 添加量为 30、60 g/L 的膜层表面形貌及 Na<sub>2</sub>S 添加量 60 g/L 的膜层截面图

Fig.4 Surface roughness of micro-arc oxidation with different Na<sub>2</sub>S contents (a); the surface morphologies of coating by adding 30 g/L (b) and 60 g/L (c) Na<sub>2</sub>S and cross section morphology of coating by adding 60 g/L Na<sub>2</sub>S (d)

沉积到陶瓷层的微孔和微裂纹中。因此随着电解液中 Na<sub>2</sub>S 的添加量增加,陶瓷层的表面微裂纹和微孔尺寸逐渐减小,添加量为 30 g/L 时(图 4b),微孔分布均匀化,表面更加平滑,没有明显的烧蚀及裂纹。

当 Na<sub>2</sub>S 含量持续增加时,反应产物 MoS<sub>2</sub> 与 S 的含量增加(反应(4)),生成的 S 将富集在试样表面和微弧氧化所击穿的微孔中(图 5 示意图所示),由于 S 不导电,存在于微孔中的 S 单质会阻止微弧氧化击穿膜层,且整个过程是放热过程,导致试样表面 S 富集区域产生热量集中使膜层表面出现烧蚀(图 4c)甚至贯穿孔(图 4d),膜层粗糙度增大。

### 2.3 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜层的磨损行为

MoS<sub>2</sub> 作为一种固体润滑剂可以有效起到减磨效果<sup>[26]</sup>, MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合陶瓷膜层在摩擦过程中易发生层间剪切滑移,表现出非常低的摩擦阻力,从而降低摩擦系数。研究发现,在摩擦初期,多孔的微弧氧化膜层被磨平,其摩擦系数逐渐增大。同时在摩擦过程中,膜层中的 MoS<sub>2</sub> 聚集在接触区域前沿,并持续增加,在接触和挤压作用下,逐渐形成均匀化分布的 MoS<sub>2</sub> 摩擦膜<sup>[27]</sup>,摩擦后期具有稳定的摩擦系数。Na<sub>2</sub>S 添加量为 30 g/L 的 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合陶瓷膜层与 MAO 膜层及 MoS<sub>2</sub>-P(电解液中直接添加 MoS<sub>2</sub> 颗粒的膜层)相比,耐磨性分别提高了 395.4%和 19.3%,平均磨损量相应的降低 133.3%、120%;与添加 TiB<sup>[28]</sup>及添加

Cu<sup>[29]</sup>的方法相比,耐磨性提高了 432%、93.6%;进一步研究中发现 Na<sub>2</sub>S 的添加量对膜层性能有很大影响,与 Na<sub>2</sub>S 的添加量为 60, 50, 40, 20 g/L 相比其耐磨性提高 441.3%, 92.6%, 33.1%, 193.5%, 平均磨损量相应的降低 66.7%, 86.7%, 73.3%, 6.67%, 且其临界载荷比 MAO、MoS<sub>2</sub>-P 及 Na<sub>2</sub>S 的添加量为 60 g/L 提高了 86.6%, 133.1%, 46.5%(图 6、表 2)。表明膜层中原位合成的 MoS<sub>2</sub> 具有良好的减磨性,并有效地改善了膜基结合力(结合力提高了 46.5%~133.1%),为膜层的表面稳定性提供了保障。

随着 Na<sub>2</sub>S 浓度的增加,膜层粗糙度先减小后增加(如图 4a), Na<sub>2</sub>S 的添加量为 20 g/L 时最小,同时,膜层的孔隙率(59.8%)及平均孔径(3 μm)均最小(表 2)。但 Na<sub>2</sub>S 添加量较小时(20 g/L)原位生成的 MoS<sub>2</sub> 含量较少,不易形成连续的 MoS<sub>2</sub> 膜,因此耐磨性比添加量为 30 g/L 的膜层低。尽管 Na<sub>2</sub>S 添加量为 40~60 g/L 所制备的 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜层中 MoS<sub>2</sub> 的含量增加(图 3),但由于表面出现烧蚀,导致粗糙度增大,在烧蚀区域产生应力集中而变形,在剪切力作用下,硬质突起被剥落进入接触区域前沿,形成磨粒磨损,同时磨屑在正应力的作用下被压入表面,增加了表面粗糙度,减少 MoS<sub>2</sub> 接触区域前沿的聚集并阻碍 MoS<sub>2</sub> 摩擦膜的形成,从而使 MoS<sub>2</sub> 减磨效果削弱。在这种状况下,硬质突起颗粒对膜层的破坏起主导作用,使得摩擦系

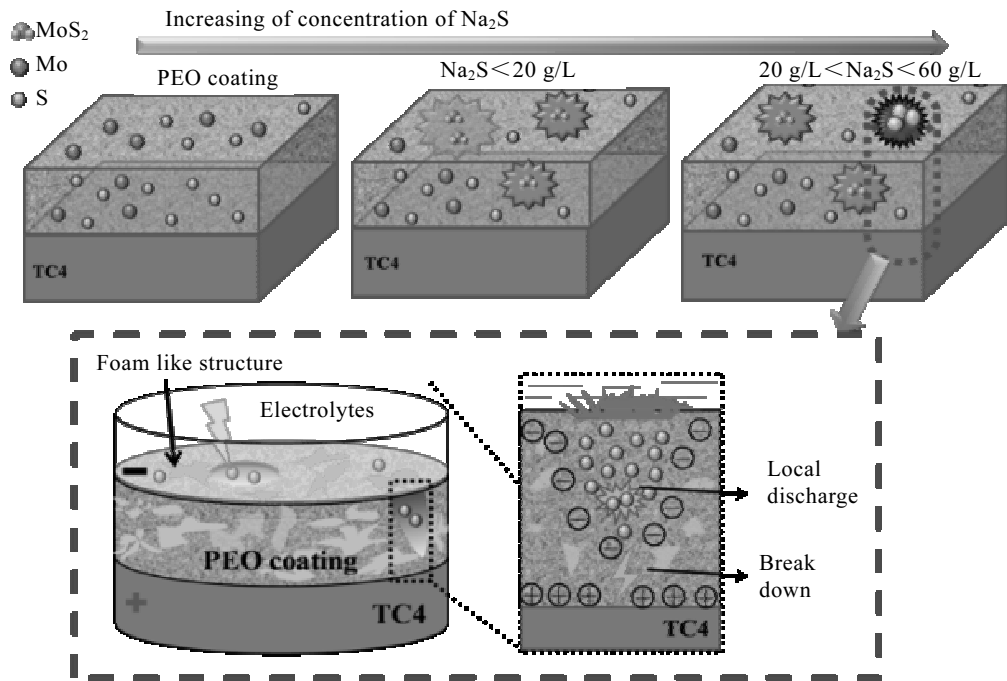


图 5 膜层形成及表面烧蚀示意图

Fig.5 Schematic diagram of coating formation and surface ablation

数和平均磨损量增加了 166.7%和 441.3%。与直接向电解液中添加 MoS<sub>2</sub> 颗粒相比, Na<sub>2</sub>S 添加量 30 g/L 的摩擦系数与平均磨损量降低了 19.3%、20.0%, 同时, 其临界载荷达到了 MoS<sub>2</sub>-P 的 2 倍多, 说明其膜层性能更稳定。微弧氧化原位反应制备的 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜层, 避免了 MoS<sub>2</sub> 的团聚, 使膜层均匀性提高, 膜基冶金结合更稳定, 综合性能更优异。

表 2 不同膜层的孔隙率、孔径大小及平均磨损量

Table 2 Porosity, pore size, average friction coefficient (average COF) and wearing capacity of different coatings

| Coating                 | MAO  | MoS <sub>2</sub> -P | 20 g/L | 30 g/L | 40 g/L | 50 g/L | 60 g/L |
|-------------------------|------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Porosity/%              | 77.8 | 71.2                | 59.8   | 62.0   | 62.9   | 63.4   | 64.1   |
| Poresize/ $\mu\text{m}$ | 6    | 5                   | 3      | 4      | 4.3    | 4.8    | 5      |
| Average COF             | 0.54 | 0.13                | 0.32   | 0.109  | 0.145  | 0.21   | 0.59   |
| Wearing capacity/mg     | 3.5  | 1.8                 | 2.8    | 1.5    | 1.6    | 2.6    | 4      |

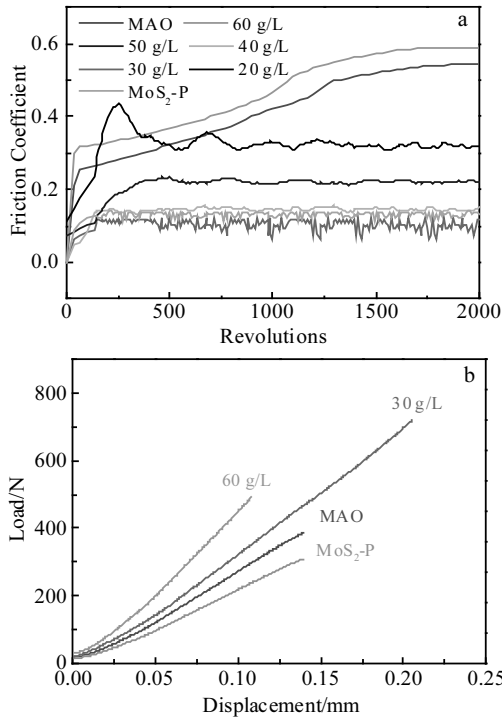


图 6 不同膜层摩擦系数与时间的关系曲线及拉拔曲线  
Fig.6 Relationship between friction coefficient and time (a); drawing curves of different coatings (b)

研究中发现, 添加量为 30 g/L 的磨痕为粘着磨损, 磨痕平滑, 伴有少量的塑性变形, 没有犁沟及裂纹出现(图 7a)。这是由于 1  $\mu\text{m}$  的 MoS<sub>2</sub> 晶体中的滑移面达 1660 个, 使得 MoS<sub>2</sub> 具有极好的灵活性和延展性<sup>[30]</sup>, 可以有效改善膜层的抗脆性断裂能力。在磨损过程中, 延展性较好的 MoS<sub>2</sub> 先发生一定程度的滑移, 形成 MoS<sub>2</sub> 摩擦膜, 使得磨损接触面积不断增大, 另一方面, 硬度较高的微弧氧化陶瓷层可以抵抗更多的磨损载荷, 两者匹配, 可以有效抵抗裂纹的萌生及扩展, 使得膜层的抗磨损能力增强。相较于添加量为 30 g/L, 由于 Na<sub>2</sub>S 添加量为 60 g/L 膜层表面存在大量高硬度陶瓷相烧蚀(图 4c, 4d), 摩擦过程中在剪切力的作用下发生剥落, 并在法向力作用下被压入膜层表面, 在膜层表面形成压痕(图 7d 中 1 区域), 同时切向力会将剥落掉的磨料向前推进, 形成了犁皱型磨粒磨损, 硬质的磨屑削弱了 MoS<sub>2</sub> 在膜层中存在的作用, 使得磨痕中没有光滑的 MoS<sub>2</sub> 摩擦膜。在随后的摩擦过程中, 剥落的磨料会对膜层对表面进行切削, 产生裂纹(图

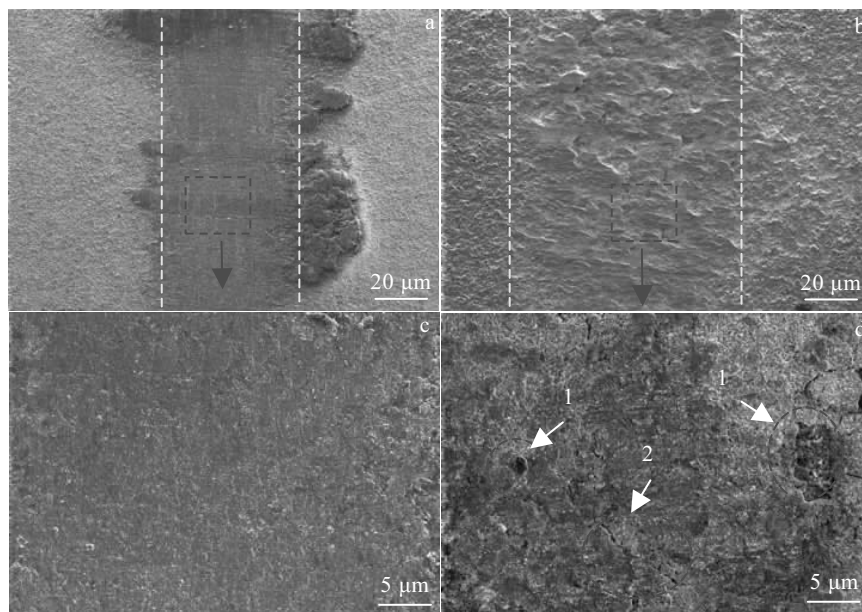


图 7 添加 30 g/L Na<sub>2</sub>S、60 g/L Na<sub>2</sub>S 微弧氧化膜层的磨痕 SEM 照片

Fig.7 SEM morphology of wear trace of micro-arc oxidation coating by adding 30 g/L Na<sub>2</sub>S (a, c) and 60 g/L Na<sub>2</sub>S (b, d)

7d 中 2 区域), 这一过程会造成更多的磨料被切下, 使得磨粒磨损更加严重, 膜层表面产生很多缺陷, 在持续的摩擦磨损中将会导致膜层脱落从而将基体暴露, 耐磨性降低。

### 3 结 论

1) 采用一步微弧氧化法, 分别以 Na<sub>2</sub>S 与 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 为硫源和钼源原位合成了 MoS<sub>2</sub>, 并在 TC4 合金表面制备了 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜层, 通过控制 Na<sub>2</sub>S 浓度实现了 MoS<sub>2</sub> 颗粒含量的可控。

2) 随着 Na<sub>2</sub>S 添加量的增加, 膜层的粗糙度降低了 39.7%~370%, 耐磨性提高了 19.3%~441.3%, 磨损量降低了 20%~166.7%; 膜基结合力提高了 46.5%~133.1%。当浓度进一步增大时, 引起 S 的大量析出, 使得 TC4 钛合金表面热量集中而烧蚀, 导致膜层的粗糙度增加, 耐磨性降低。与直接向电解液中添加 MoS<sub>2</sub> 颗粒相比, 原位 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜层可以在提高耐磨性的同时, 改善了膜基结合力, 为钛合金表面耐磨涂层设计提供一种新方法。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Hui, Zhao Kongxun, Chu Xingrong *et al.* *Results in Physics* [J], 2019, 13: 102 332
- [2] Xu Haiying(许海鹰), Zhang Wei(张伟), Fan Kai(范恺) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1457
- [3] Liu Jun, Lu Jing, Wang Xing *et al.* *Aerospace Science and Technology*[J], 2015, 47: 420
- [4] Ghulam Rasool, Margaret Stack. *Tribology International*[J], 2015, 91: 258
- [5] Chen Jun, Zhang Qing. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2016, 26: 1011
- [6] Pulkit Garg, Mehul Bhatia. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2019, 788: 413
- [7] Dong Hongqiang, Li Xiaoying. *Materials Science and Engineering A* [J], 2000, 280: 303
- [8] Guillaume Chassaing, Laurent Faure, Sylvain Philippon *et al.* *Wear*[J], 2014, 320: 25
- [9] Dibakor Boruah, Bilal Ahmada, Tung Lik Lee *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 374: 591 602
- [10] Ibrahim Sadik, Simon Isakson. *Wear*[J], 2017, 386-387: 204 210
- [11] Babatunde Abiodun Obadele, Peter Olubambi, Anthony Andrews *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 646: 753
- [12] Agnieszka Krzakała, Katarzyna Służalska, Grzegorz Dercz *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 104: 425
- [13] Zhou Peng, Lin Naipeng, Tian Wei *et al.* *Surface Technology* [J], 2015, 44: 14
- [14] Zouari Manel, Kharrat Mohamed, Dammak Maher. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204: 2593
- [15] Mai Yongjin, Chen Fuxiao, Zhou Mengping *et al.* *Materials and Design*[J], 2018, 160: 861
- [16] Fan Hengzhong, Su Yunfeng, Song Junjie *et al.* *Tribology International*[J], 2019, 136: 455
- [17] Peter Jurči, Pavel Bílek, Bojan Podgornik. *Thin Solid Films* [J], 2017, 639: 127
- [18] Yang Zongrong, Guo Zhiwei, Yuan Chengqing. *Wear*[J], 2019, 432: 102919
- [19] Mu Ming, Liang Jun, Zhou Xinjian *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 214: 124
- [20] Qin Yongkun, Xiong Dangsheng, Li Jianliang *et al.* *Materials and Design*[J], 2016, 107: 311
- [21] Chen Xuhua, Fan Ru. *Chem Mater*[J], 2001, 13: 802
- [22] Unni Krishnan, Manjot Kaur, Kulwinder Singh *et al.* *Superlattices and Microstructures*[J], 2019, 128: 274
- [23] Li Xiaolin, Li Yadong. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 2004, 108: 13 893
- [24] Li Liqun, Xi Jianjun, Yao Yingxue. *Weld*[J], 2008, 5: 15
- [25] Nidhi Sharma, Syed Nasimul Alam. *Materials Today: Proceedings*[J], 2018, 5: 28 051
- [26] Pierre Rabaso, Fabrice Ville, Fabrice Dassenoy *et al.* *Wear* [J], 2014, 320: 161
- [27] Qin Yongkun, Xiong Dangsheng, Li Jianliang, *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 269: 266
- [28] Bai Xue(白雪), Jin Yunxue(金云学), Lu Xuan(卢璇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(12): 3624
- [29] Wang Song, Ma Zheng, Liao Zhenhua *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2015, 57: 123
- [30] Wu Hongxing, Li Xing, He Xingliang *et al.* *Tribology International*[J], 2018, 122: 38



## Study on Self-lubricating MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coating Synthesized on TC4 Surface by Micro-arc Oxidation

Yang Zehui<sup>1</sup>, Wang Nan<sup>1</sup>, Chen Yongnan<sup>1</sup>, Zhang Long<sup>1</sup>, Chen Hong<sup>1</sup>, Hao Jianmin<sup>1</sup>, Zhao Yongqing<sup>2</sup>,  
Shi Chenxing<sup>1</sup>, Shi Wenlong<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The design and preparation of antifriction coating on titanium alloy surface is one of the important technologies to improve the wear resistance of titanium alloy components and ensure the safety in service. In order to solve the problems of uneven dispersion of antifriction agents and poor adhesion of coating caused by easy agglomeration in titanium alloy antifriction coating, this paper adopts one-step micro-arc oxidation technology to in situ synthesize MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite ceramic coating with anti-wear effect on the surface of titanium alloy. The effects of sulfur source concentration on microstructure and wear resistance of the coating was discussed. The results show that MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite ceramic film has been successfully prepared by micro-arc oxidation with Na<sub>2</sub>S and Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> as sulfur source and molybdenum source, respectively. By controlling Na<sub>2</sub>S concentration, nano-MoS<sub>2</sub> particles with small size and uniform distribution can be generated in situ, and the content and morphology of MoS<sub>2</sub> can be regulated. With the increase of Na<sub>2</sub>S concentration, the coating becomes compact and the roughness decreases. When the addition amount reaches 60 g/L, the coating turns into loose due to sulfur precipitation and the roughness increases. Due to the uniform distribution of MoS<sub>2</sub> particles on the surface and inside of the coating, the abrasion resistance of the obtained coating is improved by 395.4% and 129.4% compared with the conventional micro-arc oxidation coating and the coating prepared by directly adding MoS<sub>2</sub> particles into the electrolyte, respectively. At the same time, adhesion (reaching 723.8 N) increases by 87.1% compared with that of the traditional micro-arc oxidation, indicating that this technology not only guarantees good self-lubrication effect, but also improves adhesion of the coating and matrix. The results can provide new ideas and research methods for the design and preparation of titanium alloy wear-resistant coatings.

**Key words:** TC4 alloy; micro-arc oxidation; MoS<sub>2</sub>; in situ synthesis; friction and wear

---

Corresponding author: Chen Yongnan, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, Tel: 0086-29-82337343, E-mail: frank\_cyn@163.com