doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161114003

# Mo离子注入和离子渗硫对TiN涂层微观结构 和表面性能的影响

# 田 斌<sup>1</sup>, 刘宝辉<sup>1</sup>, 孟春玲<sup>1</sup>, 侯媛媛<sup>1</sup>, 岳 文<sup>2</sup>

(1.北京工商大学 材料与机械工程学院,北京 100048; 2.中国地质大学(北京) 工程技术学院,北京 100083)

摘 要:为进一步改善氮化钛涂层的摩擦学性能,分别采用高剂量Mo离子注入和低温离子渗硫技术对TiN涂层表面进 行处理。采用扫描电子显微镜(SEM)、光学形貌仪、扫描俄歇系统(SAM)、X射线衍射仪(XRD)和纳米压痕仪等分析 TiN涂层处理前后的表面形貌、元素分布、微观结构和纳米硬度。利用球盘摩擦磨损试验机在干摩擦条件下考察涂层的 摩擦学性能,并利用光学形貌仪和SEM进行磨损表面分析。结果表明,大剂量Mo离子注入后,TiN涂层表面Mo离子 深度接近200 nm,涂层硬度明显降低,涂层磨损剧烈程度得到显著改善,磨损率和摩擦因数分别降低约35%和40%; 低温离子渗硫复合处理后,TiN涂层表面溅射明显,Mo的深度降低约50%,摩擦学性能难以进一步明显改善。

关键词:离子注入; 钼; 氮化钛; 磨损 中图分类号: TG174.44; TG156.8

文献标志码:A

文章编号:1007-9289(2017)02-0071-08

# Effects of Mo Ion Implantation and Ion Sulfurization on Microstructure and Surface Properties of TiN Coatings

TIAN Bin<sup>1</sup>, LIU Bao-hui<sup>1</sup>, MENG Chun-ling<sup>1</sup>, HOU Yuan-yuan<sup>1</sup>, YUE Wen<sup>2</sup>

School of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048;
 School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083)

**Abstract:** In order to improve the tribological performances of TiN coatings, Mo ion implantations at high doses and low temperature ion sulfurization (LTIS) were utilized to treat PVD TiN coatings. SEM, optical profilometer, SAM, XRD, and nano indenter system were used to study the surface morphology, element distribution, microstructure, and nano-hardness. A ball-on-disc tribometer was employed to evaluate the tribological properties of the coatings under dry sliding, SEM and optical profilometer was used to characterize the worn surface. The results show that Mo ions with the depth of about 200 nm was found on TiN coatings after high-dose Mo ion implantations. The surface nano-hardness of Mo-implanted TiN coatings decreases. While the severe wear of Mo-implanted TiN coatings is obviously improved, decreasing by about 35% and 40% for wear rates and friction coefficients, respectively. Moreover, LTIS produces evident sputtering on TiN-Mo-S coating surface with Mo depth reducing by about 50%, compared with TiN-Mo coatings. It is concluded that LTIS could not further improve the tribological properties of TiN coatings pre-implanted by Mo ions.

Keywords: ion implantations; Mo; titanium nitrides; wear

收稿日期: 2016-11-14; 修回日期: 2017-03-16

网络出版日期: 2017-03-17 09:59; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170317.0959.002.html

通讯作者:田斌(1981—),男(汉),讲师,博士;研究方向:机械零部件的表面工程和摩擦学; E-mail: tianbin@btbu.edu.en

基金项目: 国家自然科学基金(41572362);北京工商大学青年教师科研启动基金(QNJJ2015-17);高等学校博士学科点专项基金 (20130022110004)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (41572362), Research Foundation for Youth Scholars of Beijing Technology and Business University (QNJJ2015-17) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20130022110004)

引文格式:田斌,刘宝辉,孟春玲,等. Mo离子注入和离子渗硫对TiN涂层微观结构和表面性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 71-78. TIAN B, LIU B H, MENG C L, et al. Effects of Mo ion implantation and ion sulfurization on microstructure and surface properties of TiN coatings[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 71-78.

# 0 引 言

氮化钛涂层由于其优异的耐磨性能和对人体 高的安全性,已经被成功应用于耐磨工件和医疗 器械的表面防护<sup>[1-2]</sup>。近年来,TiN涂层逐渐被期望 应用于包括食品机械在内的涉及摩擦磨损的更多 新领域<sup>[3-4]</sup>。因此,为了满足更多应用领域的要 求,必须进一步改善TiN涂层的摩擦学性能。

由于其改性层与基体之间无界面、可以大幅提 高基体硬度和疲劳强度等优点,离子注入在整体 材料表面改性方面一直被广泛应用<sup>[5]</sup>。近年来,很 多学者将离子注入的基体材料从整体材料转向涂 层,其中已经开展了对TiN涂层表面离子注入改性 的相关研究。

Manory<sup>[6]</sup>等研究表明,N离子注入后在PVD TiN涂层表面形成了非晶软层,从而改善其摩擦学 性能,但注入剂量提高不利于涂层摩擦因数的降 低。Chang<sup>[7]</sup>等则在TiN涂层表面进行了不同剂量 的C离子注入,结果表明由于TiC和TiCN等新硬质 相的出现,TiN涂层的硬度可以得到显著提高,注 入剂量的提高将提高C离子的注入深度和含量,改 善其摩擦学性能,但注入剂量较低时会导致TiN涂 层摩擦因数的增大。与非金属离子注入不同, TiN涂层表面进行的金属离子注入[8-10],不仅可以 形成新的金属氮化物相,还可在磨损过程中不断 形成熔点较低的金属氧化物,作为有效的润滑 相,从而可以更加明显的改善TiN涂层的摩擦学性 能。V离子注入<sup>[8]</sup>后TiN涂层表面在形成VN、 TiVN硬质相的同时,还可以在磨损过程中获得 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>润滑相,从而降低其摩擦因数和磨损率。 W离子注入<sup>19</sup>后,可以形成WN,硬质相和WO<sub>3</sub>润滑 相,而提高金属离子的注入剂量对其摩擦学性能 的改善更为显著。TiN涂层表面的Mo离子注 入<sup>[10]</sup>从9×10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup>提高到4.5×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>后, 其摩擦因数和磨损率均进一步降低,表明提高 TiN表面Mo离子注入剂量有利于改善其摩擦学性 能,但现有的研究中Mo离子注入剂量级别最高只有 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>,这样较低的剂量显然难以满足很多

苛刻工况下的工况要求。另一方面,与Mo氧化物 相比,Mo硫化物的润滑效果更为显著<sup>[11-12]</sup>,特别 是Mo和S元素还可以在磨损表面结合形成Mo硫化 物润滑相。对于Mo离子注入后的TiN涂层,如果 能够进一步引入Mo硫化物润滑相,有可能会进一 步改善TiN涂层的摩擦学性能。而作为一种成熟的 制备金属硫化物的方法,低温离子渗硫后处理<sup>[13-14]</sup> 就有望实现将MoS<sub>x</sub>润滑相引入TiN膜层。但是目 前针对TiN涂层进行大剂量Mo离子注入和后续低 温离子渗硫复合处理的相关研究报道还很少。因 此,有必要探讨大剂量Mo离子注入对TiN涂层摩 擦学性能的改善效果,以及进一步采用低温离子 渗硫技术对Mo离子注入后的TiN涂层进行后处 理,来考察其对TiN涂层摩擦学性能进一步改善的 可能性。

文中在TiN涂层表面注入剂量高达1×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup> 的Mo离子,然后采用低温离子渗硫技术进行后处 理。并对经过不同处理的涂层表面形貌、微观结 构、力学性能和摩擦学性能等进行研究。

# 1 试验与方法

### 1.1 涂层制备

采用MIP-10-800型多弧离子镀在316 L不锈钢 表面制备厚度约1.6 µm的TiN涂层<sup>[9]</sup>,为了提高膜 基结合力,在316 L不锈钢基体和TiN涂层之间进 行5 minTi过渡层的沉积。采用MEVVA II A-H型 金属蒸汽真空弧(MEVVA)电源对TiN涂层进行 Mo离子的常温注入,课题组前期研究<sup>[15]</sup>发现 3×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>剂量的Mo离子注入可以降低TiN涂 层的摩擦因数和磨损率,但1×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>剂量的 改善效果更为显著,因此将1×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>剂量的 改善效果更为显著,因此将1×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>剂量的 试样作为研究对象。然后利用低温离子渗硫 技术(Low temperature ion sulfurization, LITS)在160 ℃ 条件下采用固体硫粉作为硫源对Mo离子注入后的 TiN涂层进行后处理,具体工艺参数见表1和表2所示。 文中分别用TiN-Mo和TiN-Mo-S表示Mo离子注入 后的TiN涂层和低温离子渗硫后处理的TiN涂层。

表1 T	ïN涂层	表面M	)离子	注入	的试验	验参数
------	------	-----	-----	----	-----	-----

	Table 1	able 1 Experimental parameters of Mo implantations in TiN coatings					
Equipment	Vaccum /	Average ion	Current density /	Accelerating	Implantation dose /		
	Pa	energy / keV	$(\mu A.cm^{-2})$	voltage / kV	(ions.cm <sup>-2</sup> )		
MEVVA II A-H	2×10 <sup>-4</sup>	80	24	26	1×10 <sup>18</sup>		

表 2 TiN-Mo涂层表面低温离子渗硫后处理试验参数

Table 2 Experimental parameters of LTIS post-treatment on TiN-Mo coatings

Equipment	Sulfur source	Bias voltage / V	Pressure / Pa	Temperature / $^\circ\!\mathrm{C}$	Time / h
LDM2-15 plasma	Sulfur powder	600	10	160	6
Sumunzation fumace					

## 1.2 涂层表征

采用JEOL JSM-7001F扫描电子显微镜 (SEM)分析TiN涂层的表面形貌,采用自带EDS能 谱仪进行成分测定;采用NanoMap-D三维形貌仪 在光学模式下分析样品表面形貌和粗糙度;采用 日本Rigaku公司生产的D/max-2500型X射线衍射仪 (XRD)分析样品的相结构,Cu靶,电压40KV,电 流200 mA,测量模式为连续扫描,速度10°/min, 掠射角2°。

采用PHI-710扫描俄歇系统(SAM)分析不同离 子在TiN涂层表面的深度分布,采用Ar<sup>+</sup>枪进行溅 射,并以SiO<sub>2</sub>作为标准对比样品;采用MTS XP纳 米压痕仪测定涂层试样表面不同深度处的纳米硬 度;采用MS-T3000球盘摩擦磨损试验仪对TiN涂 层的摩擦学性能进行考察,大气环境室温下,  $\Phi 4 \text{ mm}$ 的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>球作为上试样与TiN涂层下试样进 行滑动摩擦试验,转速400 r/min,载荷1.96 N,磨 痕直径6 mm。试验结束后,采用NanoMap-D三维 形貌仪和扫描探针图像处理软件SPIP(Image Metrology 公司)进行磨痕分析,最后得到相应的体积磨损 率<sup>[9]</sup>,并采用扫描电子显微镜进行磨痕形貌分析。

#### 2 结果与讨论

### 2.1 涂层表征

图1为不同表面处理后TiN涂层在不同放大倍 数下的SEM形貌。由图1(a)(b)(c)可见: TiN, TiN-Mo和TiN-Mo-S 3个试样表面形貌类似,均有大小 不等的凹坑和颗粒。但是在30 000倍的高倍形貌 中可以发现, TiN-Mo-S试样的形貌有着显著区 别,TiN-Mo-S试样表面覆盖有较小的圆形或者短 棒状颗粒,这可能是低温离子渗硫后形成的Ti或 Mo的氧化物和硫化物等相所引起。而形貌的变化 也得到了粗糙度的印证,采用三维光学形貌仪测 得的表面粗糙度,分别从TiN和TiN-Mo的10 nm和 8 nm,提高到TiN-Mo-S的23 nm。

图2是采用EDS能谱仪测得的TiN涂层试样表 面成分。可见, 1×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>剂量的Mo离子注入 后, TiN-Mo试样的Mo含量(质量分数)约2.2%, 而



(a) TiN, low magnification



(d) TiN, high magnification



(e) TiN-Mo, high magnification 图 1 TiN涂层试样的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of TiN coating



(f) TiN-Mo-S, high magnification



Fig.2 EDS analysis of TiN coating surface

低温离子渗硫处理后,TiN-Mo-S试样的Mo含量降低,代表基体的Cr+Fe含量升高,同样O含量也明显升高,表明低温离子渗硫过程中由于真空度不高,可能形成一定的氧化物,同时由于离子渗硫后表面相对疏松的结构会使其在大气环境存放过程中促进氧元素渗入<sup>16</sup>,导致氧化现象明显。

图3是不同TiN涂层试样的XRD结果。根据文 献<sup>[17]</sup>,文中所采用的XRD分析条件反映的是大约 400 nm深度涂层的平均信息。可见,与TiN相比, TiN-Mo和TiN-Mo-S试样均在43.7°处有Ti<sub>2</sub>N新相的 谱峰出现,而且低温离子渗硫处理后,TiN-Mo-S试样的Ti<sub>2</sub>N新相的谱峰强度有所弱化,这可能会 导致其表面硬度的降低。由于Mo含量较低,和 Mo相关的衍射峰位均没有出现。考虑到Mo离子 注入层和渗硫层均很薄,下一步研究中将重点采 用XPS来对比分析TiN试样表面不同深度处渗硫前 后Mo和S等元素的化合价态,以确定其表面的具 体化合物种类。



Fig.3 XRD patterns of TiN coating surface

考虑到Mo离子注入深度有限,EDS结果只是



试样表面微米深度的平均结果,为了深入考察涂 层试样中元素的深度分布情况,采用SAM进行了 分析,结果如图4所示。可见,TiN-Mo试样中的 Mo深度约为200 nm,深度分布中最大Mo含量(原 子数分数)出现在接近30 nm处,含量为18%; 而TiN-Mo-S试样中Mo的深度减少至约100 nm,降 低幅度达50%。与Ti-Mo相比,TiN-Mo-S试样表面 Mo元素的总含量和最高含量均出现降低。



低温离子渗硫后对TiN-Mo涂层的溅射明显, 但也可以看到,在渗硫过程中,Mo元素出现了向 TiN-Mo涂层内部扩散的现象,因此,TiN-Mo试样 表面Mo元素的最高含量对应深度与TiN-Mo中基本 一致。而由图4(b)可知,渗硫处理后,TiN-Mo涂 层中S元素的含量非常有限,深度分布曲线的最高 含量仅为3%左右,尽管由于在SAM分析测试中采 用Ar离子溅射,会引起S元素的优先溅射,从而会 导致S含量有一定的低估<sup>[18]</sup>,但也证明S元素渗入 TiN-Mo涂层中较为困难。图4(c)则证明低温离子 渗硫处理后涂层表面有更多的氧化,而更多金属 氧化物的出现有助于其摩擦磨损条件的改善。

图5为不同TiN涂层的力学性能随深度的分布 曲线。可见,其纳米硬度和弹性模量的分布规律 一致,从大到小依次为TiN>TiN-Mo>TiN-Mo-S。 无论是Mo离子大剂量注入还是低温离子处理都使 涂层的硬度出现降低。

对于TiN-Mo试样,虽然在XRD结果中发现了 硬质T<sub>2</sub>N的出现,但是更多的Ti氧化物和Mo氧化



图 5 TiN涂层表面的力学性能



物的出现,使得其纳米硬度降低,而对于TiN-Mo-S试样,Ti<sub>2</sub>N硬质相的减少和更多氧化物的出现, 使得TiN-Mo-S涂层的硬度进一步降低。

# 2.2 摩擦学性能

图6为干摩擦条件下TiN涂层试样的摩擦因数 和磨损率随时间的变化曲线。与TiN涂层相比, TiN-Mo试样的摩擦因数和磨损率均显著降低,而 且摩擦因数曲线明显波动范围变小,稳定阶段的 摩擦因数从TiN的约1.05降低至TiN-Mo的0.63左 右,而磨损率的降低幅度也达到约35%,这表明 Mo离子大剂量注入改善了TiN-Mo涂层在干摩擦条 件下的磨损剧烈程度和润滑条件。而低温离子渗 硫处理后,TiN-Mo-S试样的摩擦因数曲线与TiN-Mo试样整体接近,区别主要体现在试验开始的前 12 min内TiN-Mo-S的摩擦因数略低一些。TiN-Mo-S试样的摩擦因数开始时明显较低,但很快出现了 急速上升,该阶段的摩擦因数现象可能是由于



图 6 干摩擦条件下TiN涂层的摩擦因数和磨损率

Fig.6 Friction coefficient and wear rate of TiN coating under dry sliding

TiN-Mo-S开始阶段具有更多的Ti氧化物润滑,以 及少量减摩性能优异的Mo硫化物,但由于润滑相 的数量有限,因此后期随着其消耗而出现快速上 升。在磨损率方面,TiN-Mo-S试样的磨损率与 TiN-Mo相比,反而出现了约10%的上升,这主要 是由于低温离子渗硫后TiN-Mo-S试样表面纳米硬 度降低和Mo含量显著降低导致。

## 2.3 磨损表面分析

图7为不同涂层试样的磨痕形貌。可见, TiN涂层的磨痕深而且宽,表面以划痕和犁沟为 主,伴有少量的粘着凸起。而与之相比,TiN-Mo试样磨痕表面的划痕和犁沟形貌基本消失,而 且磨痕变窄变浅。而TiN-Mo-S试样表面虽然划痕 和犁沟形貌同样不明显,磨痕的宽度和深度都比 TiN涂层显著减小,但与TiN-Mo相比,粘着凸起 和凹坑数量增多,磨痕的宽度也加大。为了进一 步比较TiN-Mo和TiN-Mo-S试样的磨痕,采用 SEM进行分析,结果见图8。可见,TiN-Mo-S试 样表面除了凹坑增多外,还有大量与滑动摩擦方 向一致的短小划痕,表明其磨粒磨损再次加剧, 这与图6的摩擦因数和磨损率结果一致,表明 Mo离子大剂量注入可以显著改善TiN涂层的磨损 形貌,但低温离子渗硫后并不能进一步加以改善。

为了更好的对比不同试样的磨损情况,采用 SPIP图像处理软件分别对三维形貌仪得到的试样 磨痕表面平坦区域和剥落坑区域的典型横截面轮 廓进行对比,如图9所示。可见,TiN试样磨痕宽 约0.6 mm,平坦区域大部分位置深度在2 um左 右,剥落坑深度接近4 µm;与之相比,TiN-Mo试 样磨痕宽约0.4 mm, 磨痕平坦区域深度约1 µm左 右,并未穿透涂层,但有的犁沟和剥落坑的深度 则到达316 L不锈钢的基体,甚至达到3.5 µm左右 (图9(b));对于TiN-Mo-S试样,其磨痕的宽度增大 至约0.6 mm, 其磨痕深度也进一步增加, 平坦区 域多个位置的深度接近2 µm,有的剥落坑同样达 到3.5 μm左右(图9(b))。因此, 与TiN试样相比, TiN-Mo和TiN-Mo-S试样的摩擦因数虽然均显著降 低,但其磨痕底部均有穿透涂层的部位,导致磨 损率改善并没有很显著,特别是TiN-Mo-S试样因 其Mo含量明显减少, 磨损过程中可以提供的 Mo氧化物减少,其润滑效果不及TiN-Mo,粘着加



图 7 TiN涂层磨损表面的三维形貌

Fig.7 Three-dimension morphologies of worn surface of TiN coatings



(a) TiN-Mo



图 8 TiN涂层磨损表面的形貌 Fig.8 Morphologies of worn surface of TiN coating







剧,剥落坑增多,磨痕宽度和深度均增大,因此 其磨损率改善程度进一步弱化。

基于金属氮化物的自润滑机制<sup>[19-20]</sup>,类似 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MoO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>等金属氮化物表面的氧化物具有 Magneli相结构,由于缺少O元素使得该类氧化物 具有相对低的剪切强度,可在金属氮化物的干摩 擦过程中作为润滑剂来减少摩擦和磨损。TiN涂层 在摩擦过程中会在摩擦表面上形成具有一定润滑 效果的Ti氧化物,其需要经历以下阶段: TiN+O<sub>2</sub>→TiN<sub>y</sub>O<sub>x</sub>→TiO<sub>x</sub>→Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>→TiO<sub>2</sub><sup>[19]</sup>。对于 大剂量Mo离子注入,由于TiN-Mo表面的Mo离子 注入深度和浓度都相对较高,具有更多的Mo氧化 物,可以更好地改善涂层的摩擦学性能,涂层摩擦 磨损前后表面存在的MoO<sub>2</sub>都会改善其润滑条件。 这同样可以减少摩擦过程的热量,延缓摩擦表面 温度的上升,从而实现Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>更长时间的润滑<sup>[9]</sup>。

对于低温离子渗硫后,在处理过程中S等离子 体会同时对TiN-Mo涂层表面进行溅射和渗入。 N和O原子的存在会对S原子的渗入和扩散产生阻 碍。因此, TiN-Mo-S涂层中Mo含量和Ti<sub>2</sub>N相均出 现减少,但其表面具有更多的Ti氧化物润滑相, 以及低温离子渗硫处理形成或者磨损过程中形成 少量的Mo硫化物<sup>[22]</sup>。因此,在干摩擦的开始阶 段,由于这些润滑相的存在,TiN-Mo-S的摩擦因 数相对较低。但随着有限的Mo硫化物的耗尽, Mo氧化物和Ti氧化物供应的不足, TiN-Mo-S的摩 擦因数快速上升,并在最后阶段超过TiN-Mo。同 时,由于后期润滑条件的相对恶化,TiN-Mo-S磨 痕表面开始出现大面积的粘着,而硬度的降低也 使得磨粒磨损加剧,因此润滑条件和硬度共同对 涂层耐磨性能产生影响。在今后的工作中, 需要 进一步深入细致的微观分析,来确认TiN涂层表面 在不同磨损阶段的氧化物和硫化物情况,从而探 讨其确切的摩擦学机理。

# 3 结 论

(1)用MEVVA电源对TiN涂层进行1×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup> 的大剂量Mo离子注入,在TiN涂层中形成200 nm 左右的Mo注入层,使得TiN-Mo涂层中形成Ti<sub>2</sub>N新 相,硬度出现降低,由于Mo氧化物和Ti氧化物的 润滑作用,显著降低了涂层的摩擦因数和磨损率。

(2)采用低温离子渗硫技术在固体硫源条件下 对TiN-Mo涂层进行了后处理,结果发现S元素的 渗入含量非常有限,但Ti-Mo-S涂层的溅射显著, 使得涂层中Mo的深度分布和含量均明显下降,涂 层硬度也出现明显降低。

(3) 大剂量Mo离子注入可以显著改善TiN涂层 的摩擦学性能,与TiN-Mo相比,低温离子渗硫后 处理难以进一步改善TiN涂层的摩擦学性能。

# 参考文献

- [1] 单磊, 王永欣, 李金龙, 等. TiN、TiCN和CrN涂层在海水环 境下的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 86-92.
  SHAN L, WANG Y X, LI J L, et al. Tribological property of TiN, TiCN and CrN coatings in seawater[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(6): 86-92 (in Chinese).
- [2] KIM H J, JEONG Y H, CHOE H C, et al. Surface morphology of TiN-coated nanotubular Ti-25Ta-xZr alloys for dental implants prepared by RF sputtering[J]. Thin Solid Films, 2013, 549(4): 131-134.
- [3] AMIR B, NOAMEN G, KHALED E, et al. Tribological performance of TiN coatings deposited on 304L stainless steel used for olive-oil extraction[J]. Wear, 2015, 342-343: 77-84.
- [4] MOON M. How clean are your lubricants?[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(12): 74-88.
- [5] 夏立芳. 材料的等离子体基离子注入表面改性[J]. 材料热 处理学报, 2001, 22(1): 42-45.
   XIA L F. Surface modification of materials by plasma based ion implantation[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2001, 22(1): 42-45 (in Chinese).
- [6] MANORY R R, LI C L, FOUNTZOULAS C, et al. Effect of nitrogen ion-implantation on the tribological properties and hardness of TiN films[J]. Materials Science & Engineering A, 1998, 253(1/2): 319-327.
- [7] CHANG C L, WANG D Y. Characterization of surface enhancement of carbon ion-implanted TiN coatings by metal vapor vacuum arc ion implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 194(4): 463-468.
- [8] DENG B, TAO Y, GUO D L. Effects of vanadium ion implantation on microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 9080-9086.
- [9] TIAN B, YUE W, FU Z Q, et al. Microstructure and tribological properties of W-implanted PVD TiN coatings on 316L stainless steel[J]. Vacuum, 2014, 99(1): 68-75.
- [10] DENG B, TAO Y, WANG Y, et al. Study of the microstructure and tribological properties of Mo+C-implanted TiN coatings on cemented carbide substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228(S1): 597-600.
- [11] STRAPASSON G, BADIN P C, SOARES G V, et al. Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS<sub>2</sub> nanocomposite thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(13/14): 3810-3815.
- [12] GANGOPADHYAY S, ACHARYA R, CHATTOPAD-HYAY A K, et al. Composition and structure-property rela-

tionship of low friction, wear resistant TiN-MoS<sub>x</sub> composite coating deposited by pulsed closed-field unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(12): 1565-1572.

- [13] ZHU L N, WANG C B, WANG H D, et al. Microstructure and tribological properties of WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>multilayer films[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(6): 1944-1948.
- [14] 韩彬,齐从华,王勇,等. 激光熔覆-离子渗硫复合改性层的 减摩耐磨性能[J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 70-75.
  HAN B, QI C H, WANG Y, et al. Properties of antifriction and wear resistance of laser cladding-ion sulfide layer[J].
  China Surface Engineering, 2014, 27(4): 70-75 (in Chinese).
- [15] 田斌. TiN-W/Mo(S<sub>x</sub>)复合涂层的制备、结构和摩擦学性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
  TIAN B. A Study on the preparations, structures and tribological properties of TiN-W/Mo(S<sub>x</sub>) coatings[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014 (in Chinese).
- [16] 王海斗, 徐滨士, 刘家浚, 等. 金属钼层表面渗硫层的表征 与减摩耐磨性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1513-1516.
  WANG H D, XU B S, LIU J J, et al. Wear resistance of sulfuration layer on metal Mo layer[J]. Rare Metal Materials
- [17] TAGLIENTE M A, FALCONE R, MELLO D, et al. On the influence of carbon implantation on the structural properties of hard TiN coatings studied by glancing incidence X-ray diffraction[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B, 2001, 179(1): 42-54.

and Engineering, 2005, 34(10): 1513-1516 (in Chinese).

- [18] BERNEDE J C. About the preferential sputtering of chalcogen from transition metal dichalcogenide compounds and the determination of compound stoichiometry from XPS peak positions[J]. Applied Surface Science, 2001, 171(1): 15-20.
- [19] AIZAWA T, MITSUO A, YAMAMOTO S, et al. Self-lubrication mechanism via the in situ formed lubricious oxide tribofilm[J]. Wear, 2005, 259(1): 708-718.
- [20] GARDOS M N. Magneli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides[J]. Tribology Letters, 2000, 8(2): 65-96.
- [21] GASSNETR G, MAYRHOFER P H, KUTSCHEJ K, et al. Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 3335-3341.
- [22] SUNDBERG J, NYBERG H, SARHAMMAR E, et al. Tribochemically active Ti-C-S nanocomposite coatings[J]. Materials Research Letters, 2013, 1(3): 148-155.