doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210612001

在甘油润滑下 TiAIN 涂层的超低摩擦和磨损特性*

付小静1,2 李瑞川2 高建国3 孙会来2 万 勇2,4

(1.青岛理工大学机械与汽车工程学院 青岛 266033;

2. 齐鲁工业大学机械与汽车工程学院 济南 250353;

3. 青岛大港海关 青岛 266011;

4. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑重点实验室 兰州 730000)

摘要: TiAIN 涂层具有优异的力学性能,在刀具领域具有广泛的应用背景,然而优化制备参数以获得性能更为优异的 TiAIN 涂层仍需要做进一步的研究,同时与 TiAIN 涂层相适应的绿色润滑剂也是当前亟待解决的问题之一。基于磁控溅射技术,研究 AI 靶溅射电流对 TiAIN 涂层结构和力学性能的影响,考察甘油润滑下 TiAIN 涂层的摩擦学性能,并利用 X 射线光电子能谱探 究甘油的润滑机理。结果表明:当溅射电流为 3 A 时得到的 TiAIN-3A 涂层具有最致密的晶状结构及最优的力学性能。在甘 油润滑下,TiAIN-3A 涂层的摩擦因数仅为 0.007,其磨损率为 2.62×10⁻⁶ mm³N⁻¹m⁻¹。XPS 分析表明,甘油在钢球与 TiAIN 涂 层相对滑动过程中发生摩擦降解反应,在表面上生成新的产物 FeOOH。FeOOH 的亲水性使得在接触区域表面吸附甘油分子 及甘油降解产物形成流体润滑层,可提供优异的减摩和耐磨性能。

关键词: TiAIN 硬质涂层; 磁控溅射; 甘油润滑; 摩擦降解; 流体润滑层 中图分类号: TG174;TH117

Ultralow Friction and Wear Properties of TiAlN Coatings Lubricated by Glycerol

FU Xiaojing^{1,2} LI Ruichuan² GAO Jianguo³ SUN Huilai² WAN Yong^{2,4}

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China;2. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China;

3. Qingdao Dagang Customs, Qingdao 266011, China;

4. Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: TiAlN coating has found a wide application in the tool field as its excellent mechanical properties. However, more research is still needed to optimize the processing parameters to enhance mechanical properties of TiAlN coating. Moreover, it is urgent to develop green lubricants which are compatible with TiAlN coating. Based on magnetron sputtering technology, the effect of Al target sputtering current on the microstructure and mechanical properties of TiAlN coatings was studied, and the tribological properties of TiAlN coatings under glycerol lubrication conditions were evaluated. The action mechanism of glycerol on TiAlN coating was explored by using X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that TiAlN-3A coating obtained at 3 A has the densest crystalline structure and the best mechanical properties. The friction coefficient of TiAlN-3A coating was only 0.007, and its wear rate was 2.62 $\times 10^{-6}$ mm³N⁻¹m⁻¹ under lubrication of glycerol. XPS analysis indicated that the degradation reaction of glycerol occurred during the sliding of the steel ball against the TiAlN coating, and a new product FeOOH was formed on the surface. Due to the hydrophilicity of FeOOH, glycerol molecules and its degradation products were adsorbed on the surface of the contact area to form a fluid lubricant

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51975304), Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2019MEE016), and Strong Industrial Foundation Project in 2018(TC180A3Y1). 20210612 收到初稿 20210913 收到修改稿

^{*} 国家自然科学基金(51975304)、山东省自然科学基金(ZR2019MEE016)和2018年工业强基工程(TC180A3Y1)资助项目。

layer, providing excellent friction-reducing and wear resistant properties.

Keywords: TiAlN coating; magnetron sputtering; glycerol lubrication; friction degradation; fluid lubrication layer

0 前言

以 TiN 为代表的二元金属硬质氮化物涂层因具 有优异的力学性能、良好的耐磨性能及低摩擦因数, 在刀具、模具等领域得到广泛的应用[1-2],目前单一 的二元涂层已不能满足行业需求,三元、四元涂层更 具有发展及应用价值[3-5]。已有的研究表明,金属 元素铝(Al)的掺杂可有效提高 TiN 涂层的硬度,同 时促使涂层的晶格形成固溶体,改变 TiN 涂层中的 晶体结构,使涂层具有更优异的力学性能、耐磨性 能、化学和热稳定性能及摩擦磨损性能^[67]。然而. TiAlN 涂层的物理性能和微观机构取决于沉积工 艺^[8-10]。OLIVEIRA 等^[8] 通过改变氮气流量调整 TiAlN 涂层中 N/(Ti+Al+N)之比,发现随着氮气流 量的增加,涂层的硬度从 12.5 GPa 提高到 27 GPa。 付志强等^[9]改变了偏压占空比,使 TiAlN 涂层的表 面缺陷密度和表面粗糙度发生变化,同时随着占空 比的增加(<50%),TiAlN 涂层的硬度和耐磨性得到 显著的提高。

目前对于 TiAlN 涂层的摩擦学性能的研究大部分停留在干摩擦条件下^[11-12],对其在润滑条件下摩擦磨损性能的研究相对甚少。近年来,甘油作为一种绿色环境友好润滑剂引起了国内外科研者的广泛关注^[13-16]。已有研究表明,包括类金刚石碳膜在内的一些材料在甘油润滑下表现出极低的摩擦因数^[14-16],付小静等^[17]的研究也观测到 TiN 涂层在甘油润滑下表现出良好的摩擦学性能。基于此,本文通过改变磁控溅射技术的Al 靶溅射电流制备了 TiAlN 涂层,探究溅射电流 对 TiAlN 涂层微结构和力学性能的影响,重点考察了在甘油润滑下 TiAlN 涂层的摩擦唇损性能, 期待为开发适合 TiAlN 涂层的新型润滑材料提供 借鉴。

1 试验准备

1.1 试验材料

甘油,纯度≥95%,黏度为1113 m·Pas (24 ℃), 基底为 25 mm×20 mm×3 mm 的 AISI304 不锈钢, *Ra*20 nm,分别在石油醚、无水乙醇和去离子水超声 清洗 15 min,氮气吹干后备用。

1.2 TiAIN 涂层的制备

采用磁控溅射技术在 AISI304 不锈钢表面沉积

TiAlN 涂层。沉积过程中,使用 Ti(纯度 99.9%)靶和 Al(纯度 99.9%)靶,通过调控目标靶材的电流从 而可以得到不同类型的涂层。首先将沉积室内压强 抽至 5 mPa,通入 80 mL/min 氩气使沉积腔内工作 气压稳定在 0.5 Pa,设置偏压为-800 V,通过 Ar⁺刻 蚀试样表面 15 min。保持工作气压不变,升温至 300 °C,调整氩气流量为 60 mL/min,设置偏压为 -50 V,打开 Ti 靶挡板,在试样表面先沉积 Ti 涂层 15 min。然后调整氩气流量为 55 mL/min,打开 Al 靶挡板,继续沉积 TiAl 涂层 15 min;最后,通入气体 流量为 25 mL/min 的氮气,同时氩气流量调整为 55 mL/min,选用不同沉积电流(1 A,3 A,7 A),沉 积 TiAlN 涂层 4 h。沉积结束后,关闭电源,保持腔 压稳定,随炉冷却至 70 °C 时打开放气阀,取出 试样。

1.3 TiAIN 涂层的表征

使用连续刚度测量(CSM)模式,在配合 Berkovich 压头的 MTS 纳米压头 G200 系统上进行 了纳米压痕测试。利用 Oliver-Pharr 法测量涂层的 硬度和弹性模量^[18]。纳米压痕试验是在 19.6 mN 的负载下进行的,其最大压痕深度为 100 nm。为保 证数值的可靠性,需至少在试件的不同位置做 6 次 压痕测试,取其算术平均值。

采用扫描电子显微镜(SEM, MERLIN Compact)对涂层的表面、截面形貌进行观察,利用 SEM 自带的能谱仪(EDS)对试样表面进行元素成 分分析;利用X射线衍射仪(XRD,布鲁克 D8advance)对TiAlN硬质薄膜的物相组成进行分 析,扫描速率 6(°)/min,扫面范围 10° ~ 90°,步长 0.02°;利用X射线光电子能谱仪(XPS, ThermoScientific K-Alpha)对TiAlN薄膜的物相进行确定以及定量表征;XPS测试是在 <math>12 kV和 10 mA 下以 Al K α 为X – 射线源操作的。利用C1s结合能 (284.8 eV)进行能量校准;利用原子力显微镜 (AFM)测量TiAlN薄膜的表面粗糙度。

利用 UMT-3 (CETR, US)测试 TiAlN 涂层与基 底之间的结合力。刀具压头锥面半径为 0.2 mm,锥 面角度为 120°,测试过程的滑动速度是 0.1 mm/s, 载荷的范围为 0~30 N,划痕长度为 3 mm。

1.4 摩擦磨损性能测试及表征

利用 UMT-3 (CETR, US)测试甘油润滑下的 TiAlN 涂层的摩擦磨损性能。摩擦磨损试验是在球 -盘往复运动方式下进行的,上试球采用 GCr15 材 质,直径为6 mm,下试件为不锈钢基材及沉积 TiAlN 涂层的不锈钢。试验加载力为4 N(摩擦力传感器 的精度为0.25 mN),对应最大的接触应力为1.03 GPa,振幅和频率分别为6 mm 和2 Hz,滑动时间为 1 h 或3 h。试验在室温20±5℃下进行,相对湿度 为70±5%。试验测试前,上试球需要分别用无水 乙醇和石油醚超声清洗5 min,用滴管取50 μL 甘油 滴落在上试球和下试件接触区,所有摩擦测试均重 复3 次。利用表面轮廓仪(SJ-200, Mitutoyo, Japan)测量涂层的磨痕截面,根据式(1)计算出磨损 率 W:

$$W = V/(S \times L) \tag{1}$$

式中,V为磨损体积,是通过对磨痕多个位置的横截 面积进行积分,然后乘以行程得到的。S为滑动距 离(mm),L为垂直加载力(N)。

通过 SEM 对涂层摩擦运动后的磨痕进行观察, 并利用 EDS 对磨痕内部进行元素成分分析,表面分 析前用蒸馏水仔细冲洗试样。借助 XPS 对接触区 进行分析,阐明甘油的润滑机理。

2 结果与分析

2.1 TiAIN 涂层表征结果

图 1 是在不同沉积电流下得到 TiAlN 涂层样品 表面的 XRD 谱图,可见 TiAlN 涂层呈典型的面心立 方体结构。特征谱线对应 TiAlN (111)、(200)、 (220)、(311)四个晶面,其中(111)和(200)面衍射 峰尖锐,说明 TiAlN 涂层结晶度高^[19]。另外,沉积 电流为1 A 时,涂层具有(111)面的择优取向;当沉 积电流为3 A 时,涂层(111)面的衍射强度变弱,呈 现(200)面的择优取向;当沉积电流继续增加到7 A 时,涂层的(200)面衍射强度变弱,衍射峰向更高的 衍射角方向移动,即(220)面峰值强度增加。这种 晶面取向随沉积电流的变化而改变可以用能量最小 化理论来解释^[20]。Al 元素的引入改变了 TiN 晶面 的形成能,使其发生晶格畸变,增大了涂层内部应力,导致向高指数的晶面择优生长以降低系统总能量。值得指出的是,TiAlN-3A涂层的(200)面对应的衍射峰明显高于另外两种TiAlN涂层,(200)晶体取向为致密的晶面,表明TiAlN-3A涂层的结构更为致密^[21]。



表1给出TiAlN涂层的EDS分析结果,可以看出,TiAlN-1A涂层中Al元素的含量最低,仅占8.12%;随着Al靶溅射电流的增大,TiAlN涂层中的Al含量增加,当电流为7A时,TiAlN涂层中Al含量到达27.03%。

表 1 TiAlN 涂层表面的 EDS 结果 Table 1 EDS results of the TiAlN coating surface (w/%)

Coatings	Ti	Al	Ν
TiAlN-1A	73.02	8.12	18.86
TiAlN-3A	55.18	19.06	25.76
TiAlN-7A	45.21	27.03	27.76

利用 SEM 对 TiAlN 涂层横截面及表面形貌进 行表征。如图 2 所示, TiAlN-3A 涂层表面晶粒大小 均匀, 柱状组织最为致密。而 TiAlN-7A 涂层的晶 粒相对松散, 结晶度较低。制备的 TiAlN-1A, TiAlN-3A, TiAlN-7A 涂层厚度分别为 508 nm、 758 nm 和 772 nm。



图 2 TiAlN 涂层的横截面及表面形貌 Fig. 2 Cross-section and surface morphology of TiAlN coatings

2.2 TiAIN 涂层的力学性能

TiAlN 涂层的力学性能如表 2 中所示。结果表明, 在三种涂层中,TiAlN-3A 涂层具有最高的硬度和弹性 模量,分别对应为 25.91 GPa 和 305.0 GPa。此外,H/E 和 H³/E² 值用来预测表面涂层在无润滑滑动下的抗失 效性能^[22-23]。H/E 值越大,应力分布范围越大,从而延 缓了膜的失效。H³/E² 值越高,表明涂层具有较高的 韧性,提高了试样的抗机械失效能力,TiAlN-3A 涂层的 H/E 和 H³/E² 值均高于另外两种涂层,由此说明该涂 层具有最强的韧性和抗机械失效能力。 当涂层剥落时,声传感器检测到声信号,施加在 剥落处的力称为临界载荷(LC)。一般认为涂层的 变形和脱落至少有两个阶段,分别对应于LC1和 LC2。定义LC1为涂层表面首次出现裂纹时的加载 力,LC2为涂层整体剥离基体时的加载力。图3给 出了TiAIN涂层的膜基结合力测试结果,不难看出, TiAIN-1A、TiAIN-3A和TiAIN-7A涂层的LC1分别 为6N、9.8N和7N,完全脱落的LC2分别为 11.7N、13.4N和8.3N。由此表明,TiAIN-3A具有 最大的膜基结合力。

表 2 TiAIN 涂层的力学性能 Table 2 Mechanical properties of TiAIN coatings

Coatings	Roughness/nm	Hardness/GPa	Elastic modulus/GPa	H/E	H^3/E^2
TiAlN-1A	4.81±0.15	21.68±2.01	284. 2±16. 3	0.076 ± 0.003	0.126±0.021
TiAlN-3A	2.12±0.13	25.91±3.10	305.0±13.2	0.085±0.018	0.187±0.054
TiAlN-7A	8.46±0.18	18.11±1.47	265.5±20.7	0.068 ± 0.004	0.084 ± 0.008



Fig. 3 Adhesion test results of TiAlN coatings

2.3 TiAIN 的摩擦学性能

图 4a 给出了负载为 4 N(最大接触应力为 1.03 GPa),甘油润滑下不锈钢基底及三种 TiAIN 涂层摩 擦因数随时间变化的曲线。从图中可看出,TiAIN 涂层的摩擦因数明显小于未沉积的不锈钢基底。对 于不锈钢基底试样,经磨合后,摩擦因数保持在

0.18 左右,而 TiAlN-1A 的摩擦因数在 0.028 左右; TiAlN-7A 的摩擦因数在 0.01 左右;TiAlN-3A 涂层 经过 1 000 s 左右的磨合后,摩擦因数稳定在 0.007 左右,表现出超滑特性。通过计算对比甘油润滑下 样品的磨损率(图 4b)可知,TiAlN 涂层的磨损率均 明显小于未沉积的不锈钢样品,其中 TiAlN-3A 涂层





Fig. 4 Friction and wear results of steel and TiAlN-coated samples lubricated by glycerol

的磨损率最小, 仅为 2.62×10⁻⁶ mm³N⁻¹m⁻¹, 比不锈 钢的磨损率小 2 个数量级。







图 5 给出试样磨痕处的 SEM 图,在不锈钢磨痕 处存在大量清晰可见的犁沟和划痕,磨痕宽度达到 530 μm。而对于三种 TiAlN 涂层,只观察到轻微的 磨痕,磨痕宽度均远小于未沉积涂层的不锈钢样品。 另外,从涂层磨痕处的 EDS 结果(见表 3)可看出, 在磨痕内部仍可检测出 Ti、N 和 Al 三种元素,但均 未检测到 Fe 元素,这进一步证明了在摩擦运动后 TiAlN 涂层并未被破坏。

表 3 在甘油润滑下 TiAIN 涂层磨痕内部对应 图 5 白色框内的 EDS 结果

Table 3 EDS results of TiAlN coating inside wear scar under glycerol lubrication corresponding to the white box in Fig. 5 (w/%)

			0 .	,	
Coatings	Ti	Ν	Al	С	0
TiAlN-1A	67.31	22.86	6.23	2.33	1.27
TiAlN-3A	57.12	21.35	15.17	2.86	3.5
TiAlN-7A	57.71	21.45	11.97	3.78	5.09

为进一步评定甘油对 TiAlN-3A 涂层润滑性能 的影响,对比了 TiAlN-3A 涂层在多种润滑介质的摩 擦学特性。通过图 6 可以看出,样品在 PAO6 基础 油润滑下,磨合期最长,且摩擦因数最大,稳定在 0.13 左右;在机油 5W30 和菜籽油润滑下,摩擦因 数接近 0.1;在橄榄油润滑下,摩擦因数在运动初期 快速降至 0.06,但随着时间的增加,摩擦因数呈缓 慢上升趋势,最终达到 0.1。与以上几种润滑介质 相比,甘油润滑下 TiAlN 涂层的摩擦因数稳定在

0.007 左右,降低了近一个数量级。



摩擦因数随时间变化的对比曲线



2.4 XPS 分析

上述摩擦试验结果表明,钢/TiAlN 摩擦副在甘 油中表现出的摩擦学性能明显优于钢/钢摩擦副。 对于 TiAlN-3A 涂层,摩擦因数可低至 0.007, 磨损率 仅为 2.62×10⁻⁶mm³N⁻¹m⁻¹。为探讨 TiAlN 涂层在 甘油润滑下获得超低摩擦因数的机理,对摩擦运动 后的 TiAlN-3A 涂层磨痕内外进行了 XPS 测试,结 果见图 7。在 Fe2p 图谱中, 磨痕内部可明显观测到 Fe 元素的存在, 而在磨痕外部并未发现。甘油和 TiAlN 涂层中均不含有 Fe 元素,由此推测 Fe 元素 可能来自于摩擦过程中对偶钢球的转移。该图谱在 磨痕内结合能 712.1 eV 处出现一个较强的峰,说明 产生 FeOOH。在 O1s 光谱中观察到一个结合能为 531.1 eV 的强峰,这可归因于磨痕内部存在 FeOOH 或羰基(C=O)键^[24]。在 C1s 光谱 286.2 eV 处存在 一个较低的强度(C=O)峰,但在涂层磨痕外并未观 测到相同的峰,丙三醇分子本身也不存在 C=O 基 团,因此有理由认为甘油在滑动过程中可能发生了 摩擦化学降解。此外,在 O1s 光谱 532.8 eV 处的峰 可归因于甘油中存在的(C-O-)键,说明有甘油分子 吸附在涂层表面。

2.5 甘油对 TiAIN 涂层的润滑机理

利用 Hamrock-Dowson 公式^[25]计算在甘油润滑 下钢/TiAlN 摩擦副接触区形成的油膜最小厚度 h_{\min} ,并借助式(2)计算 λ ,以此来确定该试验条件下 的润滑状态:

$$\lambda = \frac{h_{\min}}{\sigma} = \frac{h_{\min}}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}$$
(2)

式中, σ 表示摩擦副运动后的复合表面粗糙度, σ_1 和



Fig. 7 XPS spectra of Fe2p, Al2p,C1s,N1s,Ti2p and O1s inside and outside the wear track of TiAlN-3A coating

 σ_2 分别表示摩擦副的表面粗糙度。在负载为4N时,甘油润滑下钢/TiAlN-3A 摩擦体系 h_{min} 和 λ 分别为23.2 nm和1.16,说明该体系处于混合润滑状态。

XPS 分析结果表明,甘油在钢球与 TiAlN 涂层 相对滑动过程中发生摩擦降解反应,在表面上生成 新的产物 FeOOH。对于 FeOOH 薄膜的润滑作用的 研究已有报道^[24,26],一般认为在甘油润滑下,接触 区表面 FeOOH 的生成过程可用化学方程式(3)来 描述^[24]:

 $\operatorname{Fe}_{x}O_{y}+C_{3}H_{8}O_{3} \rightarrow \operatorname{FeOOH}+\operatorname{Cs}+H_{2}O$ (3)

在滑动过程中,部分 FeOOH 可能转移到 TiAIN 涂层表面。FeOOH 本身具有亲水性,可进一 步吸附未降解的甘油分子及甘油的降解产物,如 水、二羟丙酮等^[27],从而在接触区表面形成一层亲 水流体层,可达到超低摩擦和磨损^[24]。图 8 给出 了甘油润滑下钢/TiAIN 摩擦副接触区流体层形成 的示意图。

3 结论

通过改变磁控溅射技术中 Al 靶的溅射电流,调 控 TiAlN 涂层的微观结构和力学性能,研究了甘油 润滑下 TiAlN 涂层的摩擦学性能及润滑机理,得到 如下主要结论:

(1) Al 靶的溅射电流不仅影响 TiAlN 涂层的晶 粒大小、结晶度、Ti/Al 原子比等微观结构,同时影 响涂层的硬度、弹性模量等力学性能。 (2) 在甘油润滑下, TiAlN 涂层表现出优异的 摩擦学性能。在负载4N下, TiAlN-3A 涂层表现超 滑性能, 摩擦因数仅为0.007, 其磨损率为2.62× 10⁻⁶ mm³N⁻¹m⁻¹。

(3) XPS 分析结果表明,在滑动过程中甘油发 生降解,在接触区表面产生 FeOOH 薄膜。由于其本 身的亲水性,会进一步吸附甘油和主要的降解产物, 形成流体层,提供超低摩擦和磨损。



图 8 甘油润滑下钢/TiAlN 摩擦副接触区流体层形成示意图 Fig. 8 Schematic diagram of formation of fluid layer in the contact zone of Steel/TiAlN friction pair under glycerol lubrication

参考文献

- SAWADA S. Effect of contact force on the friction coefficient of electroplated TiN films for automotive applications[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2009, 73: 659-665.
- [2] BOBZIN K. High-performance coatings for cutting tools [J].
 CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2017, 18: 1-9.
- [3] MA H, MIAO Q, ZHANG G, et al. The influence of multilayer structure on mechanical behavior of TiN/TiAlSiN multilayer coating[J]. Ceramics International, 2021, 47: 12583-12591.
- [4] QIN Y, ZHAO H, LI C, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion behaviors of reactive plasma sprayed TiCN coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 398: 126086.
- [5] 汪 鹏, 许昌庆, 蔡飞, 等. 多弧离子镀 TiAlSiN 梯度涂层制 备及切削性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 34-43.
 WANG P, XU C Q, CAI F, et al. Preparation and cutting performance of TiAlSiN gradient coating by multi-arc ion plating
 [J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 34-43. (in Chinese)
- [6] 谢宏. 切削刀具 PVD 涂层技术的发展及应用[J]. 硬质合金, 2002, 19(1): 1-4.
 XIE H. Development and application of PVD coating technology for cutting tool [J]. Hard Alloys, 2002, 19(1): 1-4. (in Chinese)
- [7] DUDZINSKI D, DEVILLEZ A, MAOFKI A, et al. A review of developments towards dry and high speed machining of Inconel 718 alloy [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2004, 44: 439-456.
- [8] OLIVEIRA J C, MANAIA A, DIAS J P, et al. The structure and hardness of magnetron sputtered Ti-Al-N thin films with low N contents (<42 at. %) [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6583-6587.
- [9] 付志强, 苗志玲, 岳文, 等. 脉冲偏压占空比对电弧离子键 TiAlN 涂层的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47 (11): 3482-3486.

 $\label{eq:FUZQ, MIAOZL, YUEW, et al. Effect of pulse bias duty ratios on arc ion plating TiAlN coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47 (11): 3482-3486. (in Chinese)$

- [10] ZAUNER L, ERTELTHALER P, WOJCIK T, et al. Reactive HiPIMS deposition of Ti-Al-N: influence of the deposition parameters on the cubic to hexagonal phase transition [J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 382: 125007.
- [11] 曾琨,邹长伟,郑军,等. 电弧离子键 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的高温摩擦磨损行为[J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 28-38.

ZENG K, ZOU C W, ZHENG J, et al. High-temperature friction and wear behavior of TiAlN and TiAlSiN Coatings deposited by arc ion plating[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 28-38. (in Chinese)

- [12] 王泽勇,冯长杰,师超,等. 微量 Ag 元素对 TiAlN 涂层摩擦 学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2020, 40 (5): 634-646.
 WANG Z Y, FENG C J, SHI C, et al. Effect of trace Ag element on tribological properties of TiAlN coating [J]. Tribology, 2020, 40 (5): 634-646. (in Chinese)
- [13] 郭武明,孙东,蒲吉斌,等.不同涂层在甘油环境下的摩擦 学性能对比研究[J]. 润滑与密封, 2019, 44(10): 121-124.
 GUO W M, SUN D, PU J B, et al. Tribological properties of different coating in glycerol environment [J]. Lubrication Engineering, 2019, 44(10): 121-124. (in Chinese)
- [14] SHI Y, MINAMI I, GRAHN M, et al. Boundary and elastohydrodynamic lubrication studies of glycerol aqueous solutions as green lubricants[J]. Tribology International, 2014, 69(1): 39-45.
- [15] KUZHAROV A A, LUK' YANOV B S, KUZHAROV A S, et al. Tribochemical transformations of glycerol[J]. Journal of Friction & Wear, 2016, 37(4): 337-345.
- [16] BOUCHET MI D B, MATTA C, LE-MOGNEe T. Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol. Coupling of experimental and simulation studies [J]. Journal of Physics Conference Series 2007, 89: 012003.
- [17] FU X J, CAO L, WAN Y, et al. Ultralow friction of PVD TiN coating in the presence of glycerol as a green lubricant [J]. Ceramics International, 2020, 46: 24302-24311.
- [18] OLIVER W C, MCHARGUE C J, ZINKLE S J. Thin film characterization using a mechanical properties microprobe [J]. Thin Solid Films, 1987, 153: 185-196.
- [19] BIN D, TAO Y, HU Z. The microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings after Nb and C ion implantation [J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 405-411.
- [20] WANG S Q, CHEN K H, CHEN L, et al. Effect of Al and Si additions on microstructure and mechanical properties of TiN coatings[J]. Journal of Central South University, 2011, 18(2): 310-313.
- [21] KUMAR D D, RANI R, KUMAR N, et al. Tribochemistry of TaN, TiAlN and TaAlN coatings under ambient atmosphere and high-vacuum sliding conditions [J]. Applied Surface Science, 2020, 499: 143989.
- [22] HE C, ZHANG J, XIE L, et al. Microstructure, mechanical and corrosion properties of TiN/Ni nano-multilayered films[J]. Rare Metals, 2019, 38: 979-988.
- [23] MUSIL J, KUNC F, ZEMAN H, et al. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 154: 304-313.
- [24] LONG Y, BOUCHET MI D B, LUBRECHT T, et al. Superlubricity of glycerol by self-sustained chemical polishing [J]. Scientific Reports, 2019, 9: 1-13.
- [25] JIN Z M, DOWSON D, FISHER J. Analysis of fluid film lubrication in artificial hip joint replacements with surfaces of high elastic modulus [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H Journal of Engineering in Medicine,

1997, 211 (3): 247-56.

- [26] CHENG X, FENG Z, LI C, et al. Investigation of oxide film formation on 316L stainless steel in high-temperature aqueous environments[J]. Electrochimic Acta, 2011, 56: 5860-5865.
- [27] GHOSE S K, WAYCHUNAS G A, TRAINOR T P, et al. Hydrated goethite (α – FeOOH) (100) interface structure: Ordered water and surface functional groups[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 1943-1953.

作者简介:付小静,女,1990年出生,博士研究生。主要研究方向为 润滑材料、薄膜材料的减摩和耐磨性能。

E-mail:1205454198@ qq. com

万勇(通信作者),男,1968年出生,博士,教授,博士研究生导师。主 要研究方向为摩擦化学。

E-mail:wanyong@qlu.edu.cn