

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210804002

有机钼添加剂作用下 CrN 和 CrAlN 涂层的摩擦学性能*

付小静^{1,2} 李瑞川² 李阳³ 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. 黄河前沿新材料研究院有限公司 太原 030000;

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: CrN 和 CrAlN 涂层以其优异的力学性能可作为汽车发动机运动部件的保护性涂层使用,然而它与常用润滑油添加剂的相互作用仍需要进一步的研究。采用磁控溅射技术制备氮化铬(CrN)和氮化铬铝(CrAlN)涂层,利用X射线衍射和纳米压痕研究涂层的微结构和机械性能,考察常用摩擦改进剂-烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)对涂层摩擦学性能的影响,并通过电子扫描电镜和X射线光电子能谱技术等表征探究 MoDTC 的减摩作用机制。结果表明:与 CrN 涂层相比,CrAlN 涂层结构致密,晶粒细化,机械性能更好。在添加质量分数为 1% 的 MoDTC 后的 PAO 基础油润滑下,表现出更优异的减摩抗磨性能。对磨痕表面的 XPS 分析表明,在边界润滑条件下,钢/CrN 和钢/CrAlN 摩擦运动过程中 MoDTC 均发生化学降解反应,生成一层含二硫化钼(MoS₂)的润滑膜,且后者产生的 MoS₂ 含量更高,因而表现出更优的摩擦学性能。研究结果对延长汽车发动机的使用寿命具有指导意义。

关键词: CrN; CrAlN; MoS₂; MoDTC; 摩擦学性能; 化学降解

中图分类号: TG174;TH117

Tribological Properties of CrN and CrAlN Coatings in the Presence of Organic Molybdenum Additives

FU Xiaojing^{1,2} LI Ruichuan² LI Yang³ 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. Yellow River Institute Limited of Frontier New Materials Research, Taiyuan 030000, China;

4. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Chromium nitride (CrN) and chromium aluminum nitride (CrAlN) have been used as the protective coatings for sliding parts in automotive engine. However, the more research is needed to investigate the interaction of CrN and CrAlN coatings with common used lubricating additives. CrN and CrAlN coatings are deposited by magnetron sputtering technology. The microstructure and mechanical properties of CrN and CrAlN coatings are studied by X-ray diffraction technique and nano-indentation, respectively. The tribological performance of CrN and CrAlN coatings under lubrication of molybdenum dialkyldithiocarbamate (MoDTC) are investigated. The action mechanism of MoDTC is investigated by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that CrAlN coating has denser structure, smaller grains and better mechanical properties than CrN coating. Moreover, as compared with CrN coating, CrAlN coating presents better friction-reducing and wear protection performance when lubricated by PAO+1wt% MoDTC. XPS analysis of the wear scar indicate that tribochemical degradation of MoDTC occurred during the sliding movement of

* 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。

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).

20210804 收到初稿,20210908 收到修改稿

steel/CrN and steel/CrAlN tribopairs under boundary conditions, forming a tribofilm containing molybdenum disulfide (MoS_2). A higher content of MoS_2 is found on CrAlN than CrN coating, leading to the better tribological performance. The research results are of great significance to prolong the service life of automobile engine.

Keywords: CrN; CrAlN; MoS_2 ; MoDTC; tribological properties; tribochemical degradation

0 前言

CrN 硬质涂层具有良好的力学性能和摩擦学性能,在刀具、航空航天等领域中有广泛的应用背景,特别是 CrN 涂层表面具有高质感、大晶粒尺寸的特征,可作为润滑剂的贮存场所,因而被认为是润滑环境中机械零部件的重要保护涂层。CrN 涂层在汽车发动机零件上作为保护层来降低摩擦因数(COF)和提高耐磨性,极大地提高了燃油经济性和发动机高效性^[1-2]。鉴于 CrN 涂层在汽车发动机系统中具有良好的应用背景,但本身耐高温性能较差^[3],因此有必要进一步提高 CrN 涂层性能。近年来,在 CrN 涂层的基础上掺杂元素制备三元或四元的 CrN 基复合涂层受到了研究学者的广泛关注。研究发现,在 CrN 涂层中掺杂适量 Al 元素,可显著地提高 CrN 涂层的硬度、抗氧化性、热稳定性和摩擦学性能^[4-5]。

油溶性有机钼添加剂——二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)是一种性能优异的摩擦改进剂^[6-7],可有效降低滑动过程中材料的摩擦和磨损。然而,添加剂在具有不同化学成分(质量分数)的材料上可能以不同的方式发挥作用,添加剂是否发挥功能与摩擦副材料的化学性质存在直接关系^[8-9]。YUE 等^[10-11]发现一定浓度的 MoDTC 能提高渗氮或渗硫处理后钢的摩擦学性能。但在添加 MoDTC 后的基础油润滑下 DLC/钢体系中 DLC 膜的磨损反而增加了^[12]。目前对 CrAlN 涂层的摩擦学性能的研究大

多集中在干摩擦条件下^[13-14],而对其与 MoDTC 添加剂相互作用的研究鲜有报道。基于此,本研究采用直流磁控溅射技术分别制备了 CrN 和 CrAlN 涂层,系统研究了 MoDTC 对两种涂层摩擦学性能的影响,并阐明了 PVD 涂层在 PAO6+1wt% MoDTC 油润滑下的减摩抗磨作用机制。研究结果对合理选择或设计新型添加剂,扩大对材料摩擦化学反应机理的认识具有重要的意义。

1 试验准备

1.1 CrN 和 CrAlN 涂层的制备

采用直流磁控溅射技术,在 304 不锈钢(用于机械和摩擦学性能测试)和单晶硅(用于观察微观结构)表面沉积 CrN 和 CrAlN 涂层^[15]。沉积过程中,使用了 Cr(99.9%靶)和 Al(99.9%靶),通过控制目标靶材的挡板从而可得到不同类型的涂层。将基体分别用石油醚、酒精和去离子水超声清洗 15 min,然后用 N_2 吹干并置于腔室内的旋转支架上,样品距离靶材 150 mm,支架以 3 r/min 的速度旋转以确保涂层成分和厚度的均匀性。将腔室抽空至低于 4 mPa,在 -800 V 的高脉冲偏压下对基体进行 15 min Ar^+ 刻蚀,以去除表面的氧化层等杂质。制备 CrN 涂层前,在基体表面先沉积 10 min Cr 过渡层。而制备 CrAlN 涂层前,先后在基体表面分别沉积 10 min Cr 和 CrN 过渡层以提高涂层的黏结强度。CrN 或 CrAlN 涂层的具体沉积参数如表 1 所示。

表 1 涂层的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of coatings

Sample	N_2 flow /(mL/min)	Ar flow /(mL/min)	Working pressure /Pa	Target current/A		Bias voltage /V	Deposition temperature /°C	Deposition time /min
				Cr	Al			
CrN	55	25	0.5	7	-	-50	250	120
CrAlN	55	25	0.5	7	7	-50	250	120

1.2 CrN 和 CrAlN 涂层的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Discover)对涂层进行物相分析,选用 Cu 靶($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),测试参数为 40 kV 和 40 mA,扫描速度为 4 ($^\circ$)/min,步长为 0.02 $^\circ$,扫描角度范围介于 20 $^\circ$ ~ 80 $^\circ$ 。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, MERLIN Compact, Carl Zeiss Microscopy GmbH)及其所配备的 X 射线能谱分析仪(EDS)

对试样表面进行元素成分分析。通过纳米压痕仪(G200, MTS)测试涂层的硬度和弹性模量,测试过程中将压痕深度控制在 120 nm。为保证数值的可靠性,需在至少在试件的不同位置做 6 次压痕测试,最后取算术平均值。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS-ULTRA)分析磨损痕迹内部元素化学价态的变化,使用 C1s 结合能(284.8 eV)进行能量校准。

1.3 摩擦磨损性能测试及表征

利用摩擦磨损测试仪(UMT-3, CETR)考察在 PAO6 基础油和 PAO6+1wt% MoDTC 油润滑条件下 CrN 和 CrAlN 涂层的摩擦学性能。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 15 min,用滴管取 50 μL 润滑剂滴落在上试球和下试件接触区域。试验在室温 $20\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行,载荷 2 N(最大接触应力 825.0 GPa),平均滑动速度 24 mm/s,行程 6 mm,滑动时长 3 600 s,总滑动距离 86.4 m。利用表面轮廓仪(SJ-200, Mitutoyo, Japan)测量涂层的磨痕截面,后根据式(1)计算出磨损率:

$$W = V / (S \times L) \quad (1)$$

式中, V 为磨损体积,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)。所有摩擦试验均重复三次。

采用 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 对接触区进行化学组成及价态分析,阐明甘油的润滑机理。

所用 PAO6 基础油在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的动力黏度为 $57.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。通过式(2)计算试验条件下的 λ 值,以确定润滑系统处于何种润滑状态:

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

表 2 基底和涂层的化学成分

Table 2 Chemical composition of substrate and coatings

Sample	Elemental content/at%			Film thickness / μm	Roughness / nm	Lattice parameter / nm	Grain size / nm
	Cr	N	Al				
Substrate	-	-	-	-	40	-	-
CrN	23.7	76.3	-	1.61	30	0.546	11.8
CrAlN	30.2	58.3	11.4	1.66	25	0.425	8.4

CrN 和 CrAlN 涂层的 XRD 图谱示展于图 2 中,在 CrN 涂层的图谱中,观察到了面心立方结构的 CrN(111)和 CrN(200)相及三方结构的 Cr_2N (300)相。CrAlN 涂层主要呈现 CrN(111)和 CrN(200)择优取向,同时由于 AlN 在 CrN 中具有很高的溶解度^[17],使该涂层中含有大量的 hcp-AlN 相^[18]。此外,相比于 CrN 涂层,CrAlN 涂层(111)和(200)晶面衍射峰的强度明显增大,且向更高的衍射角度方向发生偏移。这是由大量离子半径更小的 Al 替换 Cr 离子引起晶格收缩,最终导致晶格参数降低所造成的^[19]。利用 Sherrer 公式^[20]可估算涂层的晶粒尺寸:

式中, h_{\min} 是润滑时的最小油膜厚度, σ 是摩擦副的复合表面粗糙度, σ_1 和 σ_2 分别是上试球和涂层的表面粗糙度。CrN 和 CrAlN 的 λ 计算值均小于 1,表明该试验是在边界润滑条件下进行的^[16]。

2 结果及讨论

2.1 CrN 和 CrAlN 涂层的微观结构及形貌

图 1 为 CrN 和 CrAlN 涂层的表面及截面的 SEM 图像,由图可看出,CrN 和 CrAlN 涂层的表面较为光滑平整,试验测得表面粗糙度 R_a 分别为 30 nm 和 25 nm,与不锈钢基体($R_a = 40\text{ nm}$)相比均有所减小。两种涂层未出现明显的缺陷,与基体结合良好。CrN 和 CrAlN 涂层的厚度差异不大,分别为 1.61 μm 和 1.66 μm 。CrN 涂层表现出典型的柱状晶特性,柱状晶间具有明显的边界。而 CrAlN 涂层的柱状晶特征明显减弱,涂层密度有所增加,结构较为致密。在涂层的表面进行了相应的 EDS 分析,以确定涂层的元素含量,结果示于表 2 中。

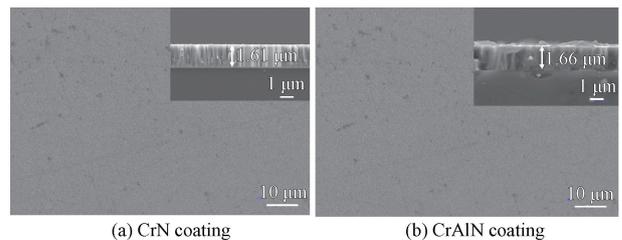


图 1 涂层的表面和截面形貌

Fig. 1 Surface and cross-sectional morphology of the coatings

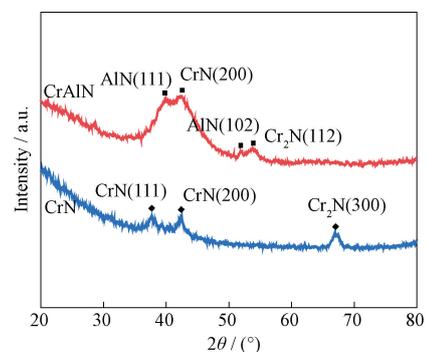


图 2 涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the coating

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中, K 为常数, 通常取 $K=1$, λ 为 X 射线的波长 (nm), β 为试样宽化 (rad), θ 则是衍射角 ($^\circ$)。由式 (3) 估算出 CrN 和 CrAlN 涂层的晶粒尺寸分别为 11.8 nm 和 8.4 nm (参见表 2)。由此可知, 通过 Al 元素掺杂可使 CrN 涂层的晶粒细化。

XPS 是一种分析涂层表面化学性质的有效技术手段。CrN 和 CrAlN 涂层的 XPS 谱图示于图 3, 在 N1s 图谱 (图 3a) 中, 位于 399.2 ± 0.4 eV 处的峰可

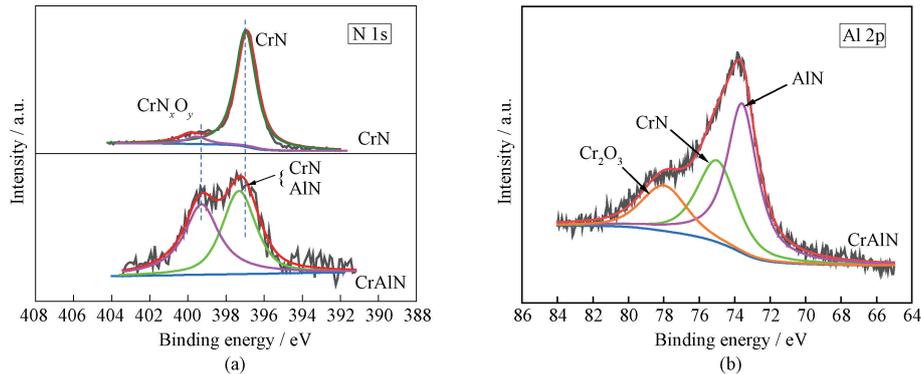


图 3 涂层表面 N 1s 和 Al 2p 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS Spectra of N 1s and Al 2p obtained from the surfaces of the coating

2.2 CrN 和 CrAlN 涂层的力学性能

如图 4 所示, 在相同的压痕深度下, CrAlN 涂层所需的加载力明显大于 CrN 涂层, 前者的硬度和弹性模量均高于后者。如表 3 所示, CrAlN 涂层的硬度和弹性模量分别为 23.8 GPa 和 335.6 GPa, 而 CrN 涂层的硬度和弹性模量则分别为 12.4 GPa 和 184.3 GPa。此外, H^3/E^2 和 H/E 的数值可分别衡量涂层抵抗弹性和塑性变形能力的大小^[23]。由表 3 可看出, CrAlN 涂层的 H^3/E^2 和 H/E 值均大于 CrN 涂层, 表明该涂层具有更好的抵抗弹性和塑性变形的能力, 在一定程度上反映出该涂层具有更好的耐磨性。

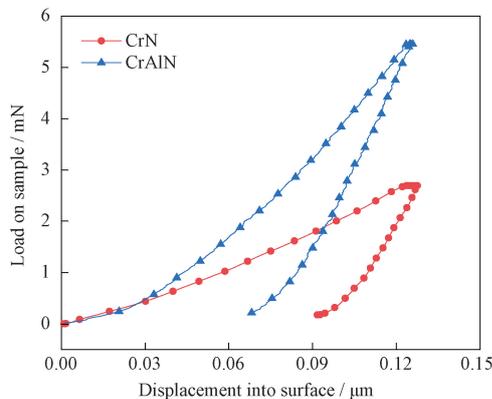


图 4 CrN 和 CrAlN 涂层的加载-卸载曲线

Fig. 4 Load-displacement curves for CrN and CrAlN coatings

归于 CrN_xO_y , 这是由沉积过程中涂层表面被氧化所致^[21]。在 CrN 涂层中, 位于 396.8 ± 0.4 eV 处的峰可归于 CrN, 而在 CrAlN 涂层中, 对应的峰则可归于 AlN 或 CrN^[22]。在 CrAlN 涂层的 Al 2p 图谱 (图 3b) 中, 位于 74.7 eV 和 78.2 eV 处的峰可分别归于 CrN 和 Cr_2O_3 , 而在 73.6 eV 处观察到的另一个峰则可归于 AlN^[22]。XPS 分析表明, CrN 涂层的主要存在形式为 CrN, 而 CrAlN 涂层的主要存在形式为 CrN 和氧化产物 CrN_xO_y , 涂层中的 Al 元素主要以 AlN 的形式存在, 该结果与上述的 XRD 分析结果相一致。

表 3 基底和涂层的力学性能

Table 3 Mechanical performance of substrate and coatings

Sample	Hardness /GPa	Elastic modulus/GPa	H/E	H^3/E^2
Substrate	7.0	208.0	0.034	0.008
CrN	12.4	184.3	0.067	0.056
CrAlN	23.8	335.6	0.071	0.120

2.3 CrN 和 CrAlN 涂层的摩擦学性能

图 5 给出了在 PAO6 基础油和 PAO+MoDTC 油润滑下钢球分别与基底和涂层对磨过程中的摩擦因数随时间变化曲线。不难看出, 在不锈钢表面沉积 CrN 或 CrAlN 涂层可有效降低摩擦因数。在 PAO6 基础油润滑下不锈钢经过 800 s 磨合后的 COF 稳定在 0.12, 该数值与在 PAO6+MoDTC 润滑时的 COF 相差不大, 但磨合时间明显减少。对于 CrN 涂层, 在 PAO6 基础油润滑时磨合期比不锈钢明显缩短, COF 值最终稳定在 0.14, 略高于不锈钢, 但在 PAO6+MoDTC 润滑下的 COF 由滑动初期的 0.10 逐渐降至 0.07。对于 CrAlN 涂层, 在 PAO6 基础油润滑时的 COF 仅为 0.11, 而当在 PAO6 中添加 MoDTC 后 COF 显著降低, 最终稳定在 0.04, 表现出优异的减摩特性。图 6 为在 PAO6 和 PAO6+MoDTC 油润滑下不锈钢及两种涂层的磨损率。由图可知, 在

PAO6 润滑下不锈钢的磨损率可达到 $4.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$,而在 PAO6+MoDTC 油润滑下磨损率也达到 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$,两种润滑条件下不锈钢的磨损率均较大。相反,在 PAO 润滑下 CrN 和 CrAlN 涂层的磨损率仅分别为 $9.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 和 $9.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$,比在同种润滑条件下的不

锈钢磨损率降低了约 76%。在 PAO+MoDTC 润滑时 CrN 涂层磨损率低至 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$,CrAlN 涂层的磨损率仅为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$,后者比前者降低了近一个数量级,而比在 PAO6 基础油润滑时的不锈钢的磨损率降低了三个数量级,表现更优异的耐磨特性。

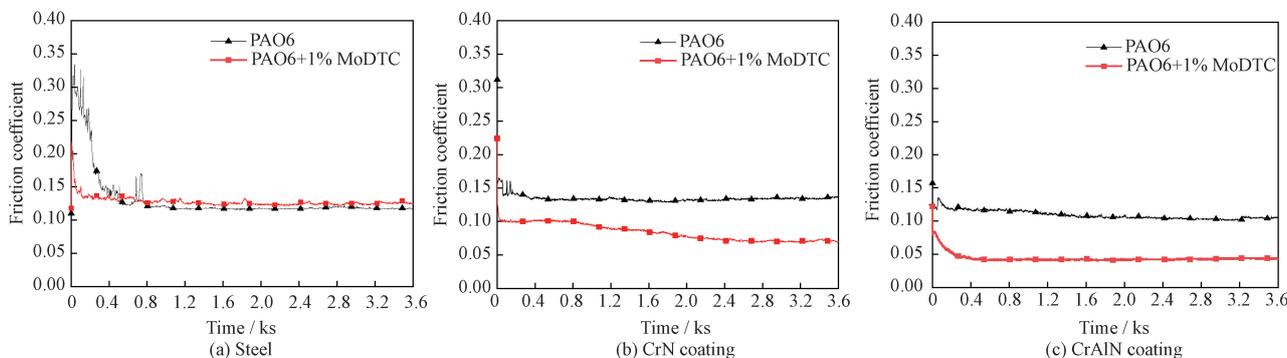


图 5 摩擦因数随时间变化曲线

Fig. 5 Evolution of coefficient of friction with sliding time

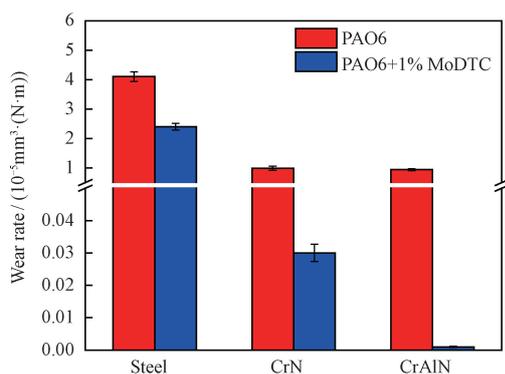


图 6 在 PAO6 和 PAO6+1wt% MoDTC 油润滑下不锈钢及涂层的磨损率

Fig. 6 Wear rates of substrate and coatings lubricated by PAO6 and PAO6+1wt% MoDTC

摩擦运动后磨痕处的 SEM 形貌如图 7 所示。在 PAO6 油润滑下,不锈钢的磨痕内部布满了沿滑动方向的划痕和犁沟,接触区边缘发生了严重的塑性变形,磨痕宽度为 $309.6 \mu\text{m}$,以磨粒磨损为主。在 PAO6 中添加 1wt% MoDTC 后,不锈钢磨痕宽度增至 $324.5 \mu\text{m}$ 。而在 PAO6 基础油润滑下 CrN 和 CrAlN 涂层的磨痕宽度和内部犁沟数量均明显小于不锈钢。同时还发现,CrN 涂层在磨痕处被完全破坏,而 CrAlN 涂层的磨痕内部出现部分脱落现象,但两者的受损程度均小于不锈钢。但当在 PAO6 中添加 1wt% MoDTC 后,CrN 和 CrAlN 涂层的磨痕宽度明显减小,特别是 CrAlN 涂层,磨痕表面变得光滑平整,宽度仅为 $78.2 \mu\text{m}$,只发生轻微磨损。

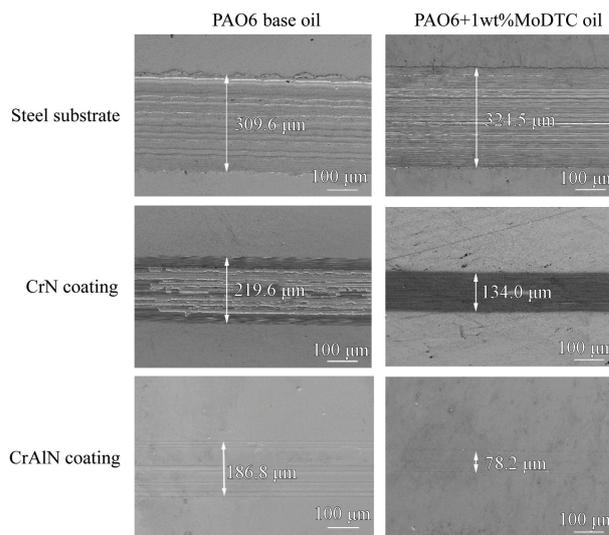


图 7 磨痕的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM image morphology for wear scar

2.4 XPS 分析及 MoDTC 作用机制

为探究在 PAO6+MoDTC 油润滑下 CrAlN 涂层表现出优异润滑性能的机理,对其磨痕接触区域进行了 XPS 分析,结果如图 8 所示。从 Mo3d 的 XPS 谱峰可看出,在结合能 232 eV 和 229.7 eV 处存在两个峰值,分别对应于钼的氧化物 (MoO_3) 和钼的硫化物 (MoO_xS_y)^[24-25]。而在 CrN 和 CrAlN 涂层磨痕处,除上述两个峰外,在 $229 \pm 0.2 \text{ eV}$ 出现一个相对明显的峰,对应于钼的硫化物 (MoS_2)。与 CrN 涂层相比,在 CrAlN 涂层磨痕处的 MoS_2 峰值强度更高,表明该接触区域形成更多含量的 MoS_2 。

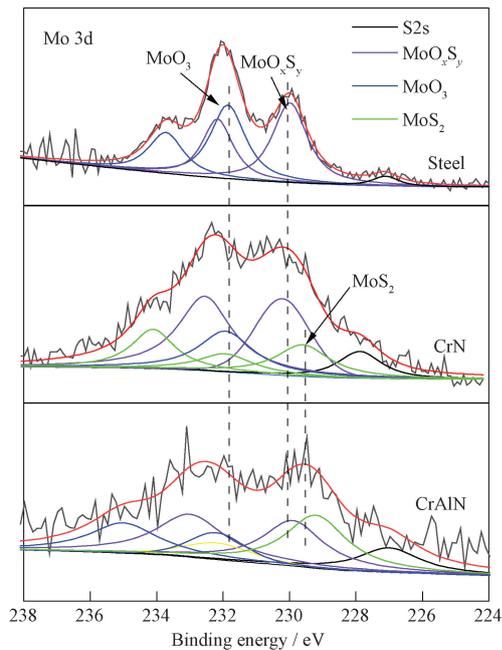


图8 磨痕内部 Mo3d 的 XPS 图谱

Fig. 8 XPS spectra of Mo3d obtained inside the wear scar

研究表明,在边界润滑条件下,MoDTC 分子首先吸附在接触区表面,在滑动过程中发生化学降解,生成一层含 MoS_2 的摩擦膜,从而极大地降低摩擦副的摩擦和磨损^[25-26]。MoDTC 分子的降解反应可能经历两个步骤:首先,MoDTC 降解生成 MoO_xS_y ,随后进一步降解生成 MoS_2 和 MoO_3 ,其中 MoO_3 是由 MoS_2 氧化而生成的。显然,MoDTC 的减摩特性与其降解程度有关。在边界润滑条件下,MoDTC 的降解程度受诸如负载、温度、湿度、摩擦副材料等多种因素的影响,其中摩擦副材料表面化学特性对 MoDTC 降解反应进行的程度影响较大^[27-28]。XPS 分析表明,在 PAO6+1wt% MoDTC 油润滑下摩擦运动过程中不锈钢表面上生成一层润滑膜,主要成分为 MoO_xS_y 和 MoO_3 ,表现出较差的摩擦学性能。而 CrN 和 CrAlN 涂层表面因具有较高的活性,故在摩擦过程中更容易促进接触区的 MoDTC 发生摩擦化学反应,使其降解生成 MoS_2 ,故具有更好的润滑性能。特别是 CrAlN 涂层,因存在 AlN 相,可进一步促进 MoDTC 完全降解,使生成的润滑膜中含有更高含量的 MoS_2 ,因而表现出更好的摩擦学性能。换言之,润滑膜中 MoS_2 的含量与 MoDTC 添加剂减摩和抗磨性存在直接关系,润滑膜中 MoS_2 含量越高,减摩和抗磨性能越好。

3 结论

利用磁控溅射技术制备了 CrN 和 CrAlN 涂层,

对比了两种涂层的微观机构、力学性能,考察了 PAO6 基础油中 MoDTC 添加剂对 CrN 和 CrAlN 涂层摩擦磨损性能的影响,主要结论如下所述:

(1) CrN 涂层的主要存在形式为 CrN,而 CrAlN 涂层中 Al 元素主要以 AlN 的形式存在。掺杂 Al 元素可使 CrN 涂层晶粒细化,结构更加致密,同时硬度和弹性模量等机械性能均得到提高。

(2) 与 CrN 涂层相比,CrAlN 涂层在含 1wt% MoDTC 基础油润滑下表现出优异的摩擦学性能,摩擦系数降低了 42%,磨损率下降了近一个数量级。

(3) XPS 研究表明,MoDTC 在 CrN 和 CrAlN 涂层表面接触区域发生摩擦化学反应,降解生成含 MoS_2 的润滑膜。特别是在 CrAlN 涂层表面中,MoDTC 降解反应进行的程度更大,润滑膜中 MoS_2 的含量更高,因而表现出更优异的润滑特性。

参 考 文 献

- [1] BANDEIRA A L, TRENTIN R, AGUZZOLI C, et al. Sliding wear and friction behavior of CrN-coating in ethanol and oil-ethanol mixture[J]. *Wear*, 2013, 301(1-2): 786-794.
- [2] 刘吉良,廖日东,罗军,等. 20CrMo 上沉积 CrN 涂层的力学性能及 5W/40 润滑下的摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(6): 103-110.
LIU Jiliang, LIAO Ridong, LUO Jun, et al. Mechanical properties of CrN coating on 20CrMo and its tribological properties under 5W/40 oil[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 30(6): 103-110. (in Chinese)
- [3] 王顺花,尚伦霖,张广安,等. DLC 和 CrN 薄膜在油润滑下的摩擦性能[J]. *宇航材料工艺*, 2014, 44(6): 20-25.
WANG Shunhua, SHANG Lunlin, ZHANG Guangan, et al. Tribological properties of DLC and CrN films under engine oil[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2014, 44(6): 20-25. (in Chinese)
- [4] LONG Y, ZENG J, YU D, et al. Microstructure of TiAlN and CrAlN coatings and cutting performance of coated silicon nitride inserts in cast iron turning[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 9889-9894.
- [5] 吕艳红,吉利,刘流,等. 调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜结构及耐腐蚀性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(5): 18-23.
LÜ Yanhong, JI Li, LIU Liu, et al. Influence of modulation periodicities on structure and corrosion properties of CrAl/CrAlN multi-layer films[J]. *China Surface Engineering*, 2013, 26(5): 18-23. (in Chinese)
- [6] 于强亮,蔡美荣,周峰,等. 油溶性有机减摩抗磨添加剂的研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(9): 1-18.
YU Qiangliang, CAI Meirong, ZHOU Feng, et al. Research progress of oil-soluble organic anti-friction and anti-wear additives

- [J]. *Surface Technology*, 2020, 49(9): 1-18. (in Chinese)
- [7] DU S, YUE W, WANG Y, et al. Synergistic effects between sulfurized-nanocrystallized 316L steel and MoDTC lubricating oil additive for improvement of tribological performances [J]. *Tribology International*, 2016, 94, 530-540.
- [8] GARCIA C E, UEDA M, SPIKES H, et al. Temperature dependence of molybdenum dialkyl dithiocarbamate (MoDTC) tribofilms via time-resolved Raman spectroscopy [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 3621.
- [9] DE FEO M, MINFRAY C, BOUCHET MI D B, et al. Ageing impact on tribological properties of MoDTC-containing base oil [J]. *Tribology International*, 2015, 92: 126-135.
- [10] YUE W, FU Z Q, WANG S, et al. Tribological synergistic effects between plasma nitrided 52100 steel and molybdenum dithiocarbamate additive in boundary lubrication regime [J]. *Tribology International*, 2014, 74: 72-78.
- [11] YUE W, LIU C Y, FU Z Q, et al. Synergistic effects between sulfurized W-DLC coating and MoDTC lubricating additive for improvement of tribological performance [J]. *Tribology International*, 2013, 62: 117-123.
- [12] VENGDUSAMY B, GREEN J H, LAMB G D, et al. Behaviour of MoDTC in DLC/DLC and DLC/steel contacts [J]. *Tribology International*, 2012, 54: 68-76.
- [13] DRNOVSEK A, DE FIGUEIREDO M R, VO H, et al. Correlating high temperature mechanical and tribological properties of CrAlN and CrAlSiN hard coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 372: 361-368.
- [14] LIU C B, PEI W, HUANG F. Improved mechanical and thermal properties of CrAlN coatings by Si solid solution [J]. *Vacuum*, 2016, 125: 180-184.
- [15] LI Y, CAO L, QI C X, et al. Low friction of CrN coatings in presence of glycerol [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 514: 145890.
- [16] DOWSON D, JIN Z M. Metal-on-metal hip joint tribology [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 2006, 220(2): 107-118.
- [17] LIN J, MISHRA B, MOORE J J, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr_{1-x}Al_xN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(7): 4329-4334.
- [18] MA F, LI J, ZENG Z, et al. Structural, mechanical and tribocorrosion behaviour in artificial seawater of CrN/AlN nanomultilayer coatings on F690 steel substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 404-414.
- [19] 莫亚杰, 王明磊, 程玮杰, 等. 电弧离子镀 Cr_{1-x}Al_xN 硬质薄膜的成分、结构与性能 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35(6): 1-7.
- MO Yajie, WANG Minglei, CHENG Weijie, et al. Composition, structure and properties of the Cr_{1-x}Al_xN hard films deposited by arc ion plating [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35: 1-7. (in Chinese)
- [20] ALEXANDER L, KLUG H P. Determination of crystallite size with the X - Ray spectrometer [J]. *Journal of Applied Physics*, 1950, 21(2): 137-142.
- [21] LIPPITZ A, HÜBERT T. XPS investigations of chromium nitride thin films [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200(1-4): 250-253.
- [22] LI Z, MUNROE P, JIANG Z, et al. Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(16): 5735-5744.
- [23] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior [J]. *Wear*, 2000, 246(1-2): 1-11.
- [24] MORINA A, NEVILLE A, PRIEST M, et al. ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance—tribofilm characteristics and its evolution [J]. *Tribology Letters*, 2006, 24(3): 243-256.
- [25] DESHPANDE P, MINFRAY C, DASSENOY F, et al. Tribocatalytic behaviour of a TiO₂ atmospheric plasma spray (APS) coating in the presence of the friction modifier MoDTC: A parametric study [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(27): 15056-15068.
- [26] GROSSIORD C, VARLOT K, MARTIN J M, et al. MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate [J]. *Tribology International*, 1998, 31(12): 737-743.
- [27] 张瑞军, 李生华, 崔小浩, 等. 摩擦副材料对二烷基二硫代氨基甲酸钼添加剂摩擦学特性的影响 [J]. *摩擦学学报*, 2002, 22(9): 368-372.
- ZHANG Ruijun, LI Shenghua, CUI Xiaohao, et al. Effect of frictional pair material on tribological behavior of molybdenum dithiocarbamate as an additive [J]. *Tribology*, 2002, 22(9): 368-372. (in Chinese)
- [28] DESHPANDE P, MINFRAY C, DASSENOY F, et al. Tribological behaviour of TiO₂ Atmospheric Plasma Spray (APS) coating under mixed and boundary lubrication conditions in presence of oil containing MoDTC [J]. *Tribology International*, 2018, 2017: 273-286.

作者简介: 付小静,女,1990年出生,博士研究生。主要研究方向为硬质涂层及润滑材料、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。主要研究方向为润滑材料及摩擦学。

E-mail:wanyong@qlu.edu.cn