

不同黏度合成油下 CrN/TiN 多层薄膜的摩擦学特性研究

张全德^{1,2}, 陈庆春³, 苏桐^{1,2}, 赵勤², 郭峰¹, 王晓波^{1,2*}

(1.青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520; 2.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; 3.四川大学 原子核科学技术研究所, 成都 610064)

摘要: **目的** 探究在不同黏度合成酯润滑油的作用下, CrN/TiN 多层薄膜的摩擦学性能及协同润滑机制。**方法** 选用聚 α 烯烃 (PAO) 与三羟甲基丙烷辛癸酸酯 (TME) 复配, 得到不同黏度梯度的合成油。利用全自动黏度测定仪、倾点测试仪、开口闪点测定器和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分别对合成油的运动黏度 (40、100 °C)、倾点、闪点和表面官能团进行表征。利用反应磁控溅射技术在 316 不锈钢和单晶硅片基底表面制备 CrN/TiN 多层薄膜。采用 X 射线衍射仪和 FIB-TEM 表征手段对薄膜的微观结构进行分析, 并用纳米压痕仪和划痕仪测试了薄膜的力学性能。利用球-盘式摩擦试验机表征薄膜在干摩擦和油润滑条件下的摩擦学性能, 利用 XPS 对摩擦实验后的磨痕元素价态进行表征。**结果** CrN/TiN 薄膜具有典型的面心立方结构 (FCC)、异质多层结构, 且其硬度可达 32.2 GPa。在干摩擦条件下, 与裸 316 基体相比, 经表面镀制 CrN/TiN 薄膜后平均摩擦因数由 0.95 降至 0.71, 磨损深度由 25.0 μm 降至 16.8 μm 。在合成油作用下, 316 不锈钢-GCr15 钢球 (钢-钢摩擦副)、CrN/TiN 多层薄膜-GCr15 钢球 (CrN/TiN 多层薄膜-钢摩擦副) 2 种摩擦配副的摩擦因数和磨损率随着合成油黏度的增加均呈现降低趋势, 且在同一黏度条件下薄膜试样的磨损率更低。**结论** CrN/TiN 多层薄膜在 PAO 与 TME 复配获得的一系列不同黏度合成油的作用下, 随着合成油黏度的增加, 薄膜的磨损率和磨损深度逐渐下降, 其减摩抗磨性能得到显著提升。通过磨痕表面的 XPS 分析可知, 合成油中极性的酯基吸附在滑动界面, 增强了油膜的承载性能, 从而减缓了对偶间的摩擦阻力。

关键词: CrN/TiN 多层薄膜; 聚 α 烯烃; 多元醇酯; 摩擦学性能; 固-液复合润滑

中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)11-0171-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.11.015

Tribological Properties of CrN/TiN Multilayer Films under Different Viscosity Synthetic Lubricants

ZHANG Quande^{1,2}, CHEN Qingchun³, SU Tong^{1,2}, ZHAO Qin², GUO Feng¹, WANG Xiaobo^{1,2*}

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Shandong Qingdao 266520, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

收稿日期: 2023-05-24; 修订日期: 2023-11-08

Received: 2023-05-24; Revised: 2023-11-08

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB 0470000)

Fund: The Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB 0470000)

引文格式: 张全德, 陈庆春, 苏桐, 等. 不同黏度合成油下 CrN/TiN 多层薄膜的摩擦学特性研究[J]. 表面技术, 2024, 53(11): 171-180.

ZHANG Quande, CHEN Qingchun, SU Tong, et al. Tribological Properties of CrN/TiN Multilayer Films under Different Viscosity Synthetic Lubricants[J]. Surface Technology, 2024, 53(11): 171-180.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: Commercially available lubricants mostly use low-polarity polyalphaolefin (PAO) and synthetic esters to enhance the tribological properties of the lubricating oil and the solubility of the additives to comprehensively improve the product performance. In order to simulate the tribological properties of synthetic oil in practical application and the action mechanism of synthetic ester, the nitride composite coating with high hardness, good wear resistance, good oxidation resistance, and anti-adhesion was selected. To explore the tribological properties and synergistic lubrication mechanism of CrN/TiN multilayer films under the action of synthetic oils with different viscosity. Polyalphaolefin was selected and compounded with trimethylolpropane esters (TME) to obtain synthetic oils of different viscosity gradients. The kinematic viscosity (40 °C and 100 °C), pour point, flash point and surface functional groups of the synthetic oils were characterized with a fully automatic viscometer, a pour point tester, an open flash point tester and a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), respectively. The CrN/TiN multilayer films were prepared by the reactive magnetron sputtering technique, and the microstructures of the films were analyzed by means of X-ray diffraction diffractometer and FIB-TEM characterization, and the mechanical properties of the films were tested by nanoindentation. The tribological properties of the films under dry friction and oil lubrication conditions were characterized with a ball-on-disk tribometer. The characterization of element valence by XPS analysis of the wear scar. The synthetic oil obtained by the combination of PAO and TME had high viscosity index, low pour point and high flash point, indicating that it could be applied to a wide temperature range. The CrN/TiN film had a typical face-centered cubic (FCC) structure with a heterogeneous structure and a hardness of 32.2 GPa. The successful preparation of the film was demonstrated by characterizing the microscopic internal structure of the CrN/TiN film. The study of the solid-liquid composite lubrication system found that compared with the steel ball friction pair, the average friction coefficient decreased from 0.95 to 0.71 and the wear depth decreased from 25.0 μm to 16.8 μm after plating the CrN/TiN film on the surface under dry friction conditions. The addition of synthetic oil significantly reduced the friction coefficient of the two friction pairs, and the wear rate decreased gradually with the increase of the viscosity of synthetic oil. Because the ester group in the synthetic oil had strong polarity, it could be better adsorbed on the surface of the friction pair during the friction process to form a dense oil film. In addition, the high viscosity synthetic oil film led to the decrease of friction coefficient, which was consistent with the strbeck curve.

For a series of high viscosity index synthetic oils with different viscosity obtained by compounding TME with high-performance PAO base oil, the wear rate and wear depth of CrN/TiN multilayer films decrease with the increase of the synthetic oil viscosity, and the anti-friction and anti-wear properties are significantly improved. XPS analysis of the wear tracks indicate that the adsorption of polar ester groups in the synthetic ester at the sliding interface enhances the load-bearing properties of the oil film and thus slows down the couple friction wear.

KEY WORDS: CrN/TiN multilayer films; polyalphaolefin; polyol ester; tribological properties; solid-liquid composite lubrication

机械零部件的摩擦磨损是阻碍工业发展,导致生产效率低下和能源消耗增大的关键影响因素之一。具有优良减摩性能的润滑油可有效改善接触界面的摩擦磨损状态,从而降低损耗,因此针对润滑油的配方设计引起了研究者的广泛关注^[1]。传统的矿物油受限于原料的不可再生,且其生物降解性较差,在环境保护和低碳能源的双重压力下发展困难。合成油的出现为极端环境下的设备稳定运行带来了安全保障,其中,聚 α 烯烃(PAO)润滑油因其长链的烷烃而具有良好的黏温特性和高低温性能,广泛应用于车用齿轮油、工业齿轮油、液压油、压缩机油等领域。合成酯类润滑油具有优异的热稳定性和极性分子结构,且与添加剂有良好的相容性,不仅可作为基础油使用,还可作为添加剂改良油品^[2-5]。为了综合改善产品的性能,市售润滑油多将低极性的PAO与一定量的合成酯复配使用,以增强润滑油的摩擦学性能和添加剂的溶解性。胡俊宏^[6]探究了新戊基多元醇酯(质量分

数20%)与PAO4(质量分数80%)混合后润滑油的摩擦学特性,并探讨了相应的润滑机制。结果表明,新戊基多元醇酯与PAO润滑油的相容性良好,促进了摩擦界面反应膜的形成,从而降低了磨损。由于单一的液态润滑难以通过重载、高速、腐蚀和高温等复杂耦合环境的考验,因此寻求固-液复合润滑成为更优的选择^[7-8]。

近年来,硬质薄膜(如TiN、CrN、DLC等类金刚石薄膜)因具有较高的硬度和耐磨性,从而受到广泛关注。二元氮化物薄膜(如TiN、CrN薄膜)作为硬质薄膜的典型代表,具有较高的硬度、优异的耐磨性和化学稳定性,在刀具、工模具等领域得到诸多应用^[9]。随着现代机械加工效率和精度的不断提升,单一结构的薄膜无法满足刀具综合力学性能的要求。多层薄膜(由2种或以上性能各异的层叠加、子层交替沉积而成)与单层薄膜相比,具有丰富的异质界面,可抑制粗大柱状晶的形成,极大地增强了薄膜的延展

性,抑制了裂纹的扩展^[10-14]。由此可见,设计多层结构的 CrN/TiN 薄膜,通过构筑固-液复合润滑体系来实现界面的低摩擦具有重要意义。目前,关于固-液复合润滑体系的研究主要集中于探究薄膜在不同基础油及摩擦改进剂作用下的摩擦学性能表现^[15-20]。姜栋等^[21]考察了氮化钛薄膜在全氟聚醚(PFPE)、多烷基化环戊烷(MACs)、聚 α 烯烃(PAO)和甲基氯苯基硅油(114#硅油)下的摩擦行为,结果表明,具有较长烷基碳链的润滑油可以显著降低摩擦因数,而硅油因边界润滑膜失效,导致其润滑性能较差。由此可见,具有极性基团的润滑油更适用于固-液复合体系。然而,针对合成酯与薄膜材料复合体系的摩擦学行为鲜有研究,因此有必要开展相关研究。本文通过考察 CrN/TiN 多层薄膜在不同黏度合成油作用下的摩擦学行为,揭示复合润滑体系的摩擦机制。

1 实验

1.1 合成油的理化性质

选择黏度适宜的聚 α 烯烃(PAO, 中科润美)与三羟甲基丙烷辛癸酸酯(TME, 中科润美)复配,从而获得一系列不同黏度的合成油。其中,HC-1、HC-2 中 PAO10、PAO40、TME 的质量比分别为 1.64 : 4.16 : 1、0.08 : 6.02 : 1, HC-3、HC-4 中 PAO40、PAO150、TME 的质量比分别为 3.72 : 1.88 : 1、0.16 : 5.54 : 1, HC-5 中 PAO150 与 TME 的质量比为 11.5 : 1,基本理化性能如表 1 所示。采用 FS66v/s 红外光谱仪(Bruker)对其分子结构进行了表征,分析结果如图 1 所示。

表 1 合成油的典型理化性质
Tab.1 Typical physical and chemical properties of synthetic oils

Properties	Kinematic viscosity (40 °C)/ (mm ² ·s ⁻¹)	Kinematic viscosity (100 °C)/ (mm ² ·s ⁻¹)	Viscosity index	Pour point/°C	Flash point/°C
HC-1	143	21	176	-45	260
HC-2	218	31	182	-36	246
HC-3	320	42	185	-36	256
HC-4	683	79	199	-36	252
HC-5	1 098	117	208	-30	248

从表 1 的数据可以看到,通过 PAO 与 TME 的复配获得的合成油具有高黏度指数,同时还具有低倾点、高闪点的特性,表明可适用于较宽温域的工况环境。从图 1 可见,3 450 cm⁻¹附近的酯羟基—OH 振动峰很小,表明酯化反应羟基转化程度较高;2 921 cm⁻¹处为 C—H 不对称伸缩振动峰;2 853 cm⁻¹处为 C—H 的伸缩振动吸收峰;1 464 cm⁻¹处为亚甲基弯曲振动

峰;722 cm⁻¹处为长烷基链的 C—C 伸缩振动吸收峰;1 171 cm⁻¹处为 C—O—C 不对称伸缩振动吸收峰;在 1 740 cm⁻¹处出现了窄且强的尖峰,表明分子结构中存在酯基的 C=O 伸缩振动的吸收峰^[22-23],可知该合成油体系中合成酯分子与聚 α 烯烃的相容性较好。

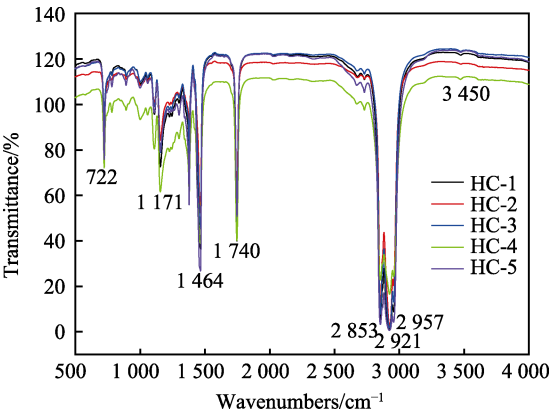


图 1 合成油的红外光谱
Fig.1 Infrared spectrogram of synthetic oils

1.2 CrN/TiN 多层薄膜的制备

利用反应射频磁控溅射工艺,在镜面抛光的 316 不锈钢(30 mm × 30 mm × 2 mm)和单晶硅片(100)基体表面制备 CrN/TiN 多层薄膜。选择 316 不锈钢薄膜试样进行摩擦学实验,选择硅片试样进行微观结构表征。在沉积薄膜前,依次使用丙酮、无水乙醇、去离子水在超声波清洗机中清洗基体试样 15 min,并用干燥氮气吹干,然后将其固定在转速为 20 r/min 的基台表面。将腔体抽真空至 8×10⁻⁴ Pa 时,调节 Ti 靶功率为 100 W,时间为 10 min,制备 Ti 过渡层,以提高涂层与基片的结合强度。之后,通入高纯氮气(99.999%),调制工作压力为 0.35 Pa。Ti 靶和 Cr 靶分别处于相邻位置,靶材表面到样品基台的距离为 10 cm, Ti 靶和 Cr 靶的溅射功率均为 100 W, Ti 靶和 Cr 靶依次交替沉积时间为 2 min,顶部表层为 CrN 层,Ar 的流量为 125 cm³/min, N₂ 的流量为 25 cm³/min,沉积时间为 2.5 h,在整个沉积过程中未加热。

1.3 薄膜微观结构和力学性能表征

采用德国 Bruker 公司的 X 射线衍射仪(XRD)分析了薄膜的物相结构,扫描范围为 20°~90°。通过聚焦离子束显微镜(FEI, Helios Nano Lab 400, SEM-FIB)在硅片试样上提取 TEM 分析样品。采用透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200X)观察 CrN/TiN 多层薄膜的微观组织。采用纳米压痕仪(TTX-NHT²)测试薄膜的硬度(H)和弹性模量(E)。设置压头的最大负载为 6 mN,压痕深度不超过薄膜总厚度的 10%,避免基底材料对薄膜本征力学性能的影响。在测试区域随机选取 6 个测试点,取平均值,以减小试

验误差。用划痕仪 (Anton Paar RST³) 测定 CrN/TiN 多层薄膜与 316 不锈钢基体的结合强度。在划痕实验过程中,对声发射信号和摩擦力进行连续监测。将划痕边缘开始出现裂纹时的临界载荷定义为 L_{c1} ,此时涂层开始失效。将薄膜从基体表面完全剥落时的临界载荷定义为 L_{c2} ,此时涂层已失效。

1.4 摩擦学性能测试

采用自制的往复式摩擦试验机表征 CrN/TiN 多层薄膜在不同黏度合成油条件下的摩擦学性能。在实验前,用移液管吸取 50 μL 润滑油,滴在摩擦接触区域,所有摩擦实验均重复 3 次。试验条件:往复频率为 5 Hz,往复行程为 5 mm,法向载荷为 5 N,总滑动距离为 100 m,测试温度为 $(21 \pm 5)^\circ\text{C}$,环境湿度为 $(35 \pm 5)\%$,对偶材料为 $\phi 6$ mm 的 GCr15 钢球。采用二维轮廓仪 (D-100, KLA, Tencor) 测量磨损横截面积,利用式 (1) 计算涂层的磨损率 (I)。

$$I = V / (N \times S) \quad (1)$$

式中: V 为薄膜磨损体积; N 为样品施加载荷; S 为总体滑动距离。

采用三维轮廓仪 (Bruker, Contour GT, Germany) 和场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察摩擦实验后的磨损形貌。利用 XPS 对摩擦实验后的磨痕进行元素价态表征。

2 结果与讨论

2.1 CrN/TiN 多层薄膜的微观结构

CrN/TiN 多层薄膜的 XRD 衍射图谱如图 2 所示,可以看到,该多层薄膜为 NaCl 型面心立方结构 (FCC),特征衍射峰位于 37.52° 、 43.6° 、 63.36° ,分别对应 CrN(111)、(200)、(220) 3 个晶面,未检测到明显的 TiN 层衍射峰。这主要是因 CrN、TiN 属于相同的晶体结构,呈现共格生长。CrN/TiN 多层薄膜的择优取向为表面能最低的(200)晶面,表明该多层薄膜

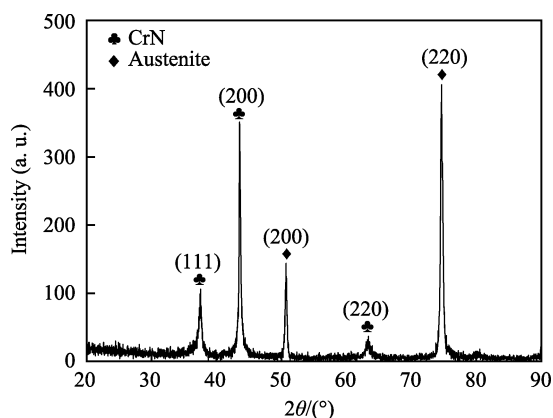


图 2 CrN/TiN 多层薄膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of CrN/TiN multilayer films

可通过共格界面降低体系的内应力^[24]。此外,还探测到 316L 奥氏体不锈钢基体材料的面心立方结构 γ -Fe 衍射峰。为了详细分析 CrN/TiN 多层薄膜的微观组织,选择在硅片试样上利用聚焦离子束 (FIB-SEM) 的双束系统制备透射电子显微镜 (TEM) 分析样品。

如图 3a 所示, CrN/TiN 多层薄膜的整体厚度为 820 nm,该多层薄膜呈现出与基体平面平行的层状结构, CrN 和 TiN 层沿着薄膜生长方向交替出现,根据图 3b (高倍数的 HAADF) 确定了 CrN 单层的厚度约为 20 nm, TiN 单层的厚度约为 5 nm。HAADF 图像的元素线扫描如图 3c 所示,表明 Cr、Ti 元素周期性发生变化,证实成功制备了 CrN/TiN 多层薄膜。在图 3d (高分辨 HRTEM 图) 中发现多层结构无清晰的界面区域,这是由于 TiN 薄膜 (晶格常数 a 为 4.23 nm) 和 CrN 薄膜 (晶格常数 a 为 4.15 nm) 的晶格常数十分接近,在交替沉积过程中互为外延生长,形成共格界面^[24]。这与图 2 的 XRD 谱图结果一致。通过对图 3e 中选区电子衍射图谱进行标定可知,多层薄膜结构呈现典型的面心立方晶体结构的衍射环(111)、(200)、(220)。

2.2 CrN/TiN 多层薄膜的力学性能

如图 4a 所示,光滑的载荷-位移曲线表明,所制备多层薄膜的均匀性良好, CrN/TiN 多层薄膜的硬度和弹性模量分别为 32.2、264.8 GPa。这主要归因于 CrN 膜层的模板效应,使得 TiN 膜层按照 CrN 相生长的方向外延生长,形成了多层的共格界面结构,降低了界面能,导致薄膜的硬度显著增大。此外,薄膜的耐磨性与其硬度和弹性模量的比值密切相关, H^3/E^{*2} 、 H/E^* 分别表示薄膜抵抗弹性和塑性变形的能力。从图 4b 中可以看到, H^3/E^{*2} 为 0.477 GPa, H/E^* 为 0.121。在划痕实验的初始加载阶段,划痕边缘就出现了明显的边缘剥落现象,这与磁控溅射制备的异质多层薄膜具有较高的内应力有关。结合划痕的光学形貌图像和声信号的突变可以确定,薄膜与基底完全剥落时的结合强度约为 9.7 N (L_{c2})。

2.3 固液复合体系的摩擦学性能

从图 5a 可以看到,在干摩擦条件下,钢-钢摩擦副的摩擦因数随着往复循环时间的增加而增加,稳态阶段的平均摩擦因数约为 0.95。在合成油的作用下,钢-钢摩擦副的摩擦因数显著降低,且未发生明显波动。为了更清晰地观察摩擦因数的变化情况,内部插图展示了达到稳态阶段前摩擦因数的变化情况,可以看到 HC-1、HC-2 介质下的摩擦因数在跑合期出现短暂增大趋势,随之逐渐降低。这是由于初始阶段摩擦界面的油膜未完全形成,随着摩擦的进行,摩擦面的粗糙度达到一个稳定值 (平衡粗糙度),且油膜逐渐建立,从而降低了摩擦因数。在不同摩擦条件下,不

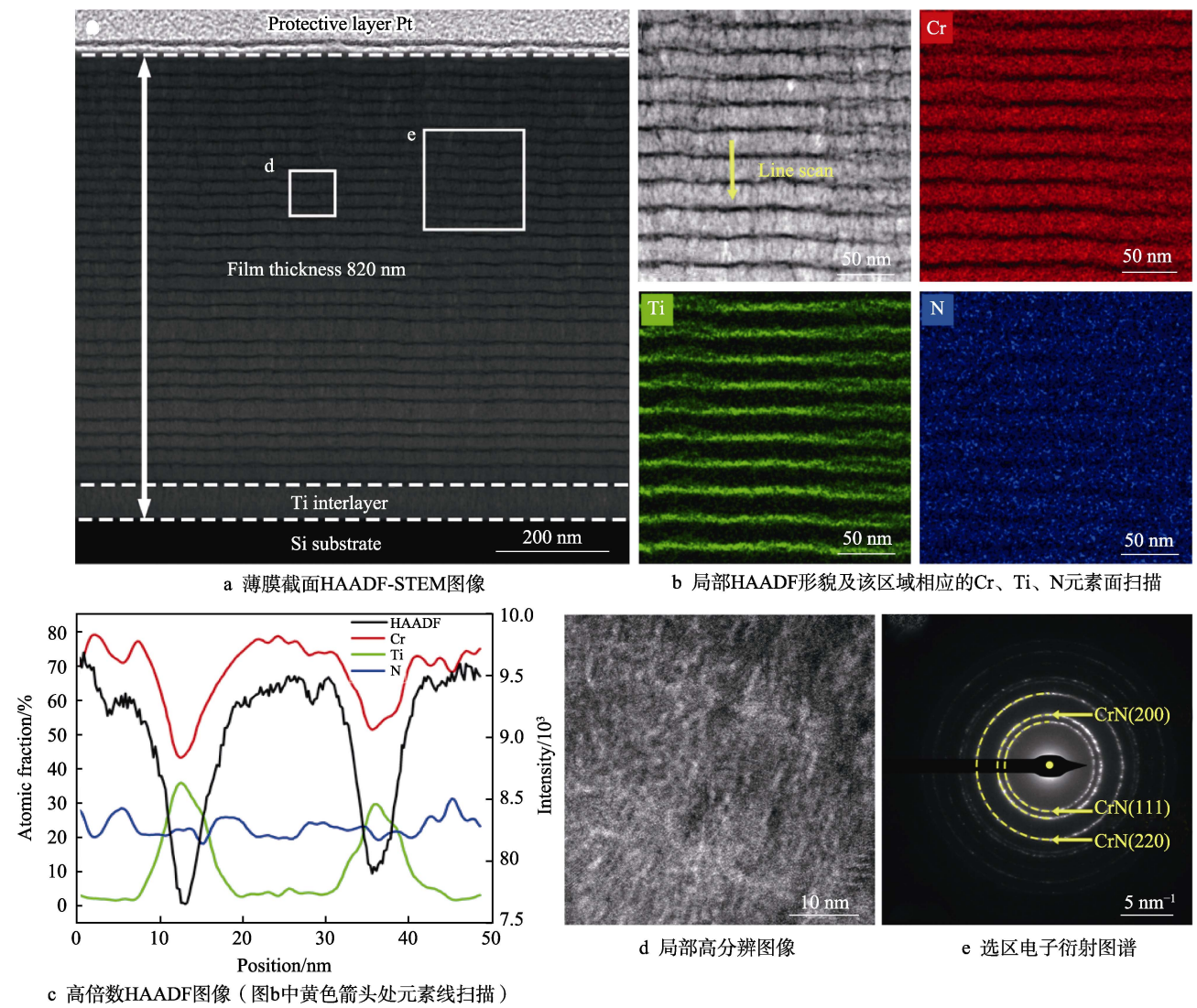


图 3 CrN/TiN 多层薄膜截面微观结构的分析

Fig.3 Cross-sectional microstructure analysis of CrN/TiN multilayer films: a) HAADF-STEM image of cross section of film; b) local HAADF image and corresponding Cr, Ti, and N elemental mappings in selected region; c) elemental line scan at the yellow arrow in the high magnification HAADF image b; d) local high-resolution TEM image; e) selected area electron diffraction pattern

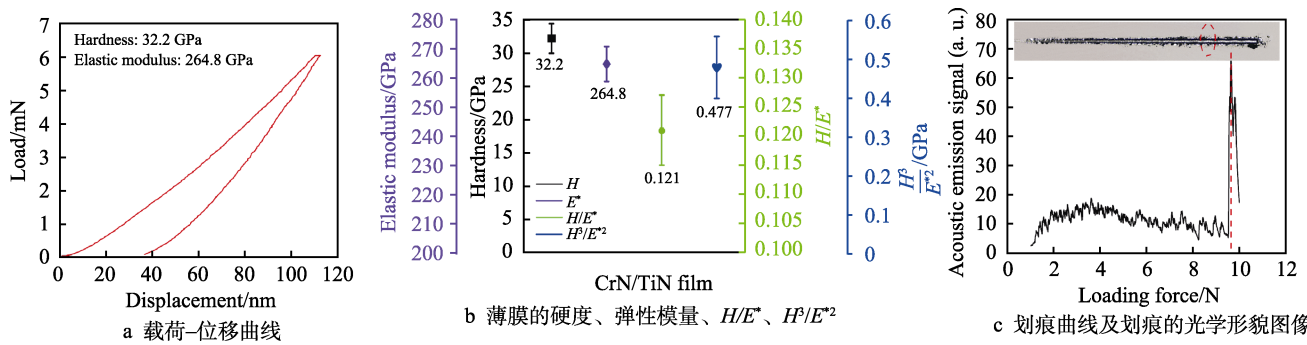


图 4 CrN/TiN 薄膜的力学性能

Fig.4 Mechanical characterization of CrN/TiN multilayer films: a) load-displacement curve; b) hardness, elastic modulus, H/E^* , H^3/E^{*2} of films; c) micro-scratch curve and optical morphology image of scratch track

锈钢表面镀 CrN/TiN 多层薄膜与钢球对偶的摩擦因数变化情况如图 5b 所示。可以看到, 在干摩擦条件下, 稳态阶段时摩擦因数为 0.71, 钢-钢摩擦副的摩

擦因数降低了 0.24, 表明 CrN/TiN 薄膜能够改善干摩擦学性能。在合成油润滑条件下, HC-1、HC-2 介质下 CrN/TiN 多层薄膜与钢球摩擦副的摩擦因数在

1 500 s 时明显发生小幅波动(图 5b 中插图)。这也是因黏度较低的油膜在摩擦过程中容易被破坏,导致摩擦因数发生波动。同时,CrN/TiN 多层薄膜在界面切应力的影响下也会造成摩擦因数的波动^[25-26]。在摩擦过程中,黏度较高的 HC-3、HC-4、HC-5 合成油会形成稳定的油膜,因此其摩擦因数较稳定。为了详细表征合成油对摩擦学性能的改善效果,对不同摩擦副的平均摩擦因数和磨损率进行了分析。

从图 6 可以看到,2 种摩擦副在较高黏度合成油的作用下表现出较低的平均摩擦因数和磨损率。由于合成油分子结构中包含较强极性的酯基团,在摩擦过程中能够更好地吸附在摩擦副表面,形成了致密的油膜,黏度越大则油膜越厚^[27]。利用式(2)判断润滑状态。

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

式中: h_{\min} 为润滑时的理论最小油膜厚度; σ_1 、 σ_2 分别为对偶小球和薄膜样品的表面粗糙度; σ 为摩擦配副的复合表面粗糙度^[27]。

通过计算可知,在不同合成油作用下,润滑性参数 λ 均小于 1,结合经典的 Stribeck 曲线中边界润滑的摩擦因数在 0.1 附近可知,2 种摩擦副都处于边界润滑条件^[28]。如图 6b 所示,HC-4 的摩擦因数略高于 HC-3 的摩擦因数。这是因为当合成油的运动黏度大于 218(HC-2)时,其降低摩擦因数的能力明显降低,此外测量误差也可能导致这种现象。在低黏度合成油的作用下,摩擦表面的油膜容易破坏,这样会加重磨损。此外,在钢-钢摩擦副实验条件下,HC-1 的磨损率为 $9.32 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,HC-5 的磨损率为 $6.8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,随着合成油黏度的增加,钢基体的磨损率降低了 92.7%。对于 CrN/TiN 多层薄膜-钢摩擦副,HC-1 的磨损率为 $6.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,HC-5 的磨损率为 $4.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,随着合成油黏度的增加,薄膜的磨损率降低了 93%。由此可见,与裸基体材料相比,在 CrN/TiN 多层薄膜防护作用下,能够有效降低磨损。为了探究合成润滑油对摩擦界面的改善效果,对三维磨损形貌进行了表征。

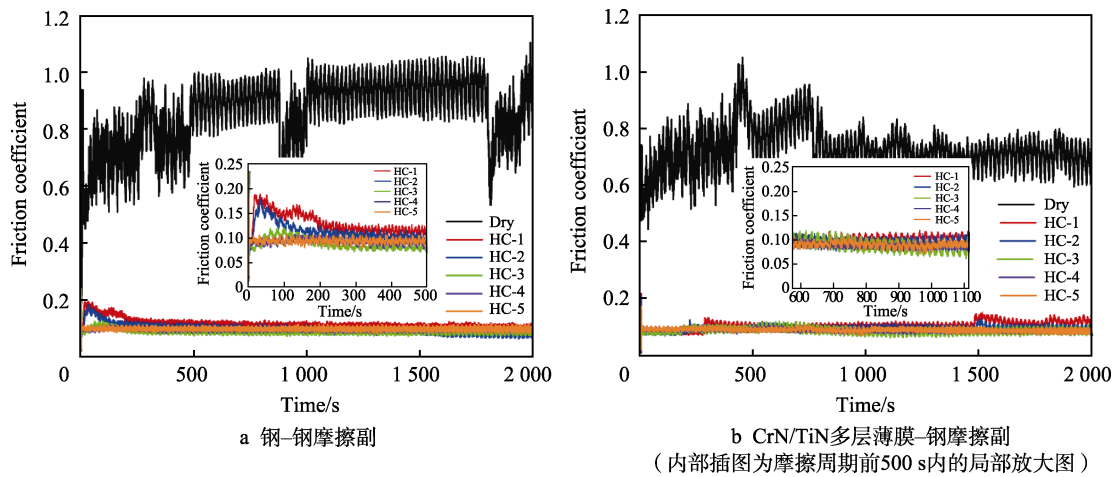


图 5 在干摩擦及不同合成油润滑条件下摩擦因数随时间的变化曲线
Fig.5 Coefficient of friction as a function of times under dry friction and different synthetic lubricants:
a) steel-steel friction pairs; b) CrN/TiN multilayer films-steel friction pairs
(The inset shows the local enlargement during the first 500 s of the sling times)

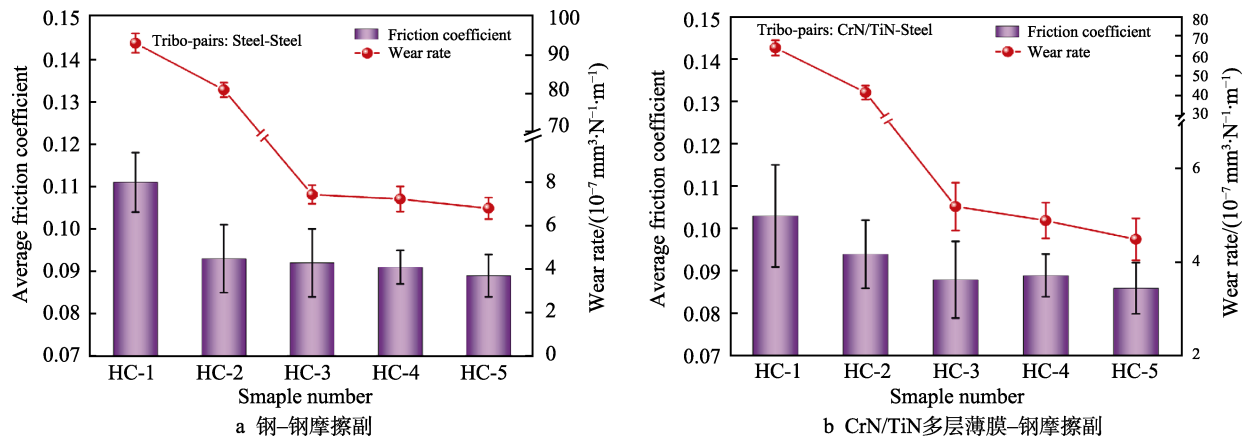


图 6 不同合成油润滑条件下平均摩擦因数和磨损率的变化
Fig.6 Changes of average friction coefficient and wear rate under different synthetic lubricants:
a) steel-steel friction pairs; b) CrN/TiN multilayer films-steel friction pairs

如图 7a 所示, 从三维磨损形貌可以看到, 与干摩擦相比, 在钢-钢摩擦副条件下合成油显著降低了磨损区域的深度。结合图 8a 中的磨损形貌横截面二维轮廓曲线可知, 在干摩擦条件下磨痕的最大深度为 25 μm 。在 HC-1、HC-2 条件下, 磨损深度降至 3 μm 。在 HC-3、HC-4、HC-5 条件下, 磨损深度只有 0.5 μm 左右。CrN/TiN 多层薄膜与钢摩擦配副的二维轮廓如图 8b 所示, 可以看到, 在干摩擦条件下磨损深度为 16.8 μm , 比钢-钢摩擦副在干摩擦下的磨损深度降低了 32.8%。然而, 在合成油作用下, 薄膜磨损深度的差异不显著。结合图 7b 的三维形貌可知, 在磨痕边缘存在不同程度的剥落现象, 其中在 HC-3 下剥落程度最小, 合成油黏度的减小或增大都会增大薄膜的剥落程度。在边界润滑条件下, 润滑油膜的保护效果受到油膜厚度和界面粗糙度的影响。最小油膜厚度可根据方程 Hamrock-Dowson 进行估算, 见式 (3)。

$$h_{\min} = \frac{2.65a^{0.54}(\eta_0 u)^{0.7} R^{0.43} L^{0.13}}{E'^{0.03} w^{0.13}} \quad (3)$$

式中: h_{\min} 为最小油膜厚度; η_0 为润滑油黏度; μ 为滑动速度; w 为平均垂直载荷; E' 为等效弹性模量; R 为综合曲率半径^[28]。可以看到, 最小油膜厚度 h_{\min} 与润滑油的黏度成正比。

低黏度合成油 (HC-1、HC-2) 形成的油膜厚度不足, 由于硬度较低的钢球 ($H_{\text{GCr15}}=7 \text{ GPa}$, $H_{\text{CrN/TiN}}=32.2 \text{ GPa}$) 被切削, 产生的磨屑颗粒会对滑动界面产生一定的犁沟效应, 加之界面应力的作用, 使得磨痕边缘出现了破裂现象, 这可以从图 6 中低黏度合成油表现出略高的摩擦因数得到验证。在合成油润滑过程中, 主要依靠黏性和表面张力吸附在摩擦轨道中。由于 HC-4、HC-5 的黏度较大, 极性分子能够吸附在摩擦接触界面, 并形成较厚的油膜, 从而降低了磨损程度。由于薄膜在复合应力的作用下会发生塑性变形, 对偶钢球被切削, 形成了大量的磨屑, 高黏度的合成油不利于磨屑的及时排出, 使得滑动界面发生磨粒磨损和疲劳磨损, 导致磨痕边缘出现大量剥落现象。

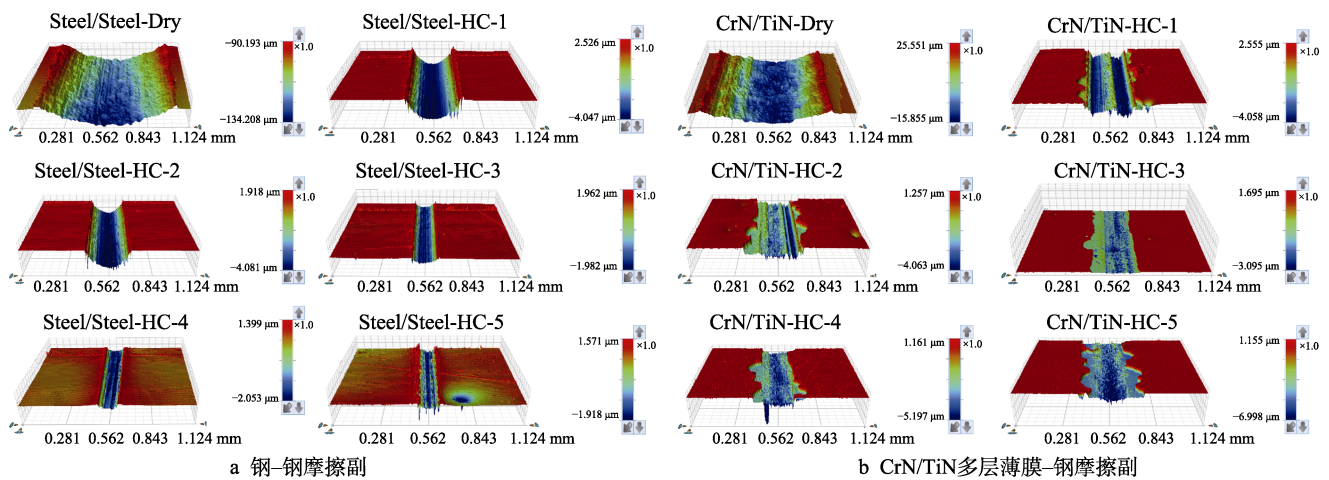


图 7 在干摩擦及不同合成油润滑条件下磨痕的三维形貌

Fig.7 Three-dimensional morphology of wear tracks under dry friction and different synthetic lubricants: a) steel-steel friction pairs; b) CrN/TiN multilayer films-steel friction pairs

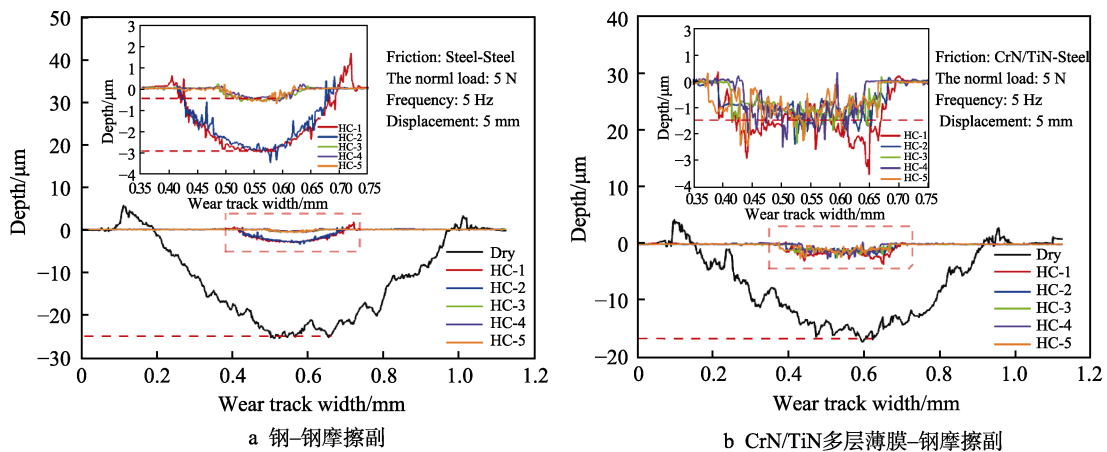


图 8 在干摩擦、合成油润滑条件下磨痕的二维轮廓曲线

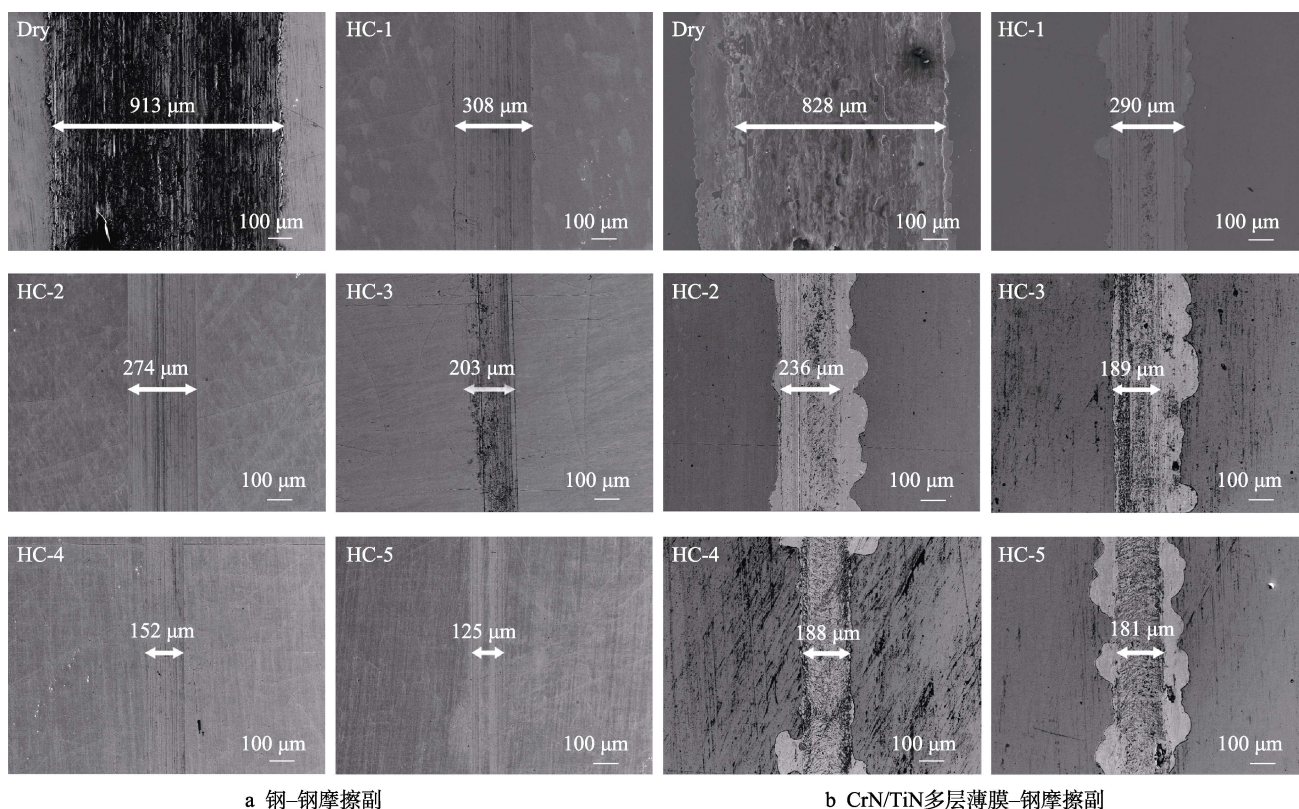
Fig.8 Two-dimensional profile curves of wear tracks under dry friction and different synthetic lubricants: a) steel-steel friction pairs; b) CrN/TiN multilayer film-steel friction pairs

为了进一步探究合成油在薄膜摩擦中发挥的作用,对磨痕形貌进行了 SEM 观察。样品磨痕的 SEM 形貌如图 9 所示,可以看出,在干摩擦条件下,钢-钢摩擦副磨痕区域出现了大量的犁沟,表现为典型的磨粒磨损状态。在合成油的作用下,随着黏度的增大,磨痕宽度逐渐减小,且内部犁沟数量明显减少。表明随着合成油黏度的增加,油膜的承载性能得到提升,进而减缓了摩擦副之间的刮擦和磨损。

在干摩擦条件下, CrN/TiN 多层薄膜-钢摩擦副呈现出严重的黏着磨损,如图 9b 所示。这主要归因于钢球的硬度远低于涂层的硬度,在往复运动中钢球作为软材质而被剪切,在滑动界面出现黏着现象,这与其他学者得出的关于硬质氮化物涂层与钢球摩擦副在大气环境下的摩擦学机制一致。在润滑油的作用下, CrN/TiN 多层薄膜表面的犁沟数量明显减少,但是在高黏度润滑油条件下磨痕宽度并未表现出显著降低的趋势。这与界面接触应力有关,通过赫兹接触应力公式计算了静态无润滑条件下 2 种摩擦工况下的应力,其中钢-钢摩擦副的接触应力为 1.15 GPa,而 CrN/TiN 多层膜-钢摩擦副的接触应力为 1.25 GPa。磨痕形貌表明,磨损机制主要为磨粒磨损和黏着磨损。此外,在磨痕边缘出现剥落现象主要归因于多层薄膜的脆性较大和存在残余压应力等因素,在对磨球

的切削作用下,磨痕边缘出现了明显的塑性变形。Erdemir 等^[29]在研究 MoN_x-Cu 在 PAO10 润滑油中的摩擦学行为过程时发现,过渡族金属氮化物薄膜具有一定的催化活性,可以促进 PAO 在摩擦界面形成非晶碳基摩擦转移膜,进而获得较好的减摩抗磨性能。在本研究中也发现, CrN/TiN 多层膜具有潜在的催化功能,促进了摩擦过程中 PAO 润滑油的分解,最终在摩擦界面形成碳基摩擦转移膜。

为了探究摩擦界面化学转移膜的作用,对 HC-4 合成油作用下的磨痕进行了 XPS 分析。如图 10a~b 所示,薄膜的组分元素 Ti、Cr 的峰信噪比较差,这是由磨痕区域薄膜的剥落所致。Fe 2p 的峰出现在 711.4 eV 处,结合 O 1s 谱图在 532.4 eV 处的峰值可知,生成了 Fe₂O₃ 等摩擦化学反应物。如图 10d 所示, C 1s 谱图中 284.8 eV 处的特征峰被用作数据收集后的校准峰位置。此外, C 1s 精细谱中无明显的其他物质特征峰,因此无法通过 C 1s 中的峰位来判断是否形成了摩擦边界膜。N 1s 的峰出现在 400.1 eV 处,说明生成了 C—N 或氮氧化物^[29]。表明来源于合成油的含碳组分参与了摩擦化学反应,在滑动界面形成了反应膜。通过 O 1s 高分辨率谱图的拟合,可观察到结合能为 532.9、532.2、533.4 eV 处的峰,它们分别对应 C—O、吸附氧和酯基 (O—C=O),表明酯基基团吸附在滑动界面。



a 钢-钢摩擦副

b CrN/TiN多层薄膜-钢摩擦副

图 9 在干摩擦及合成油润滑条件下磨痕的 SEM 形貌

Fig.9 SEM morphologies of wear tracks under dry friction and different synthetic lubricants:

a) steel-steel friction pairs; b) CrN/TiN multilayer films-steel friction pairs

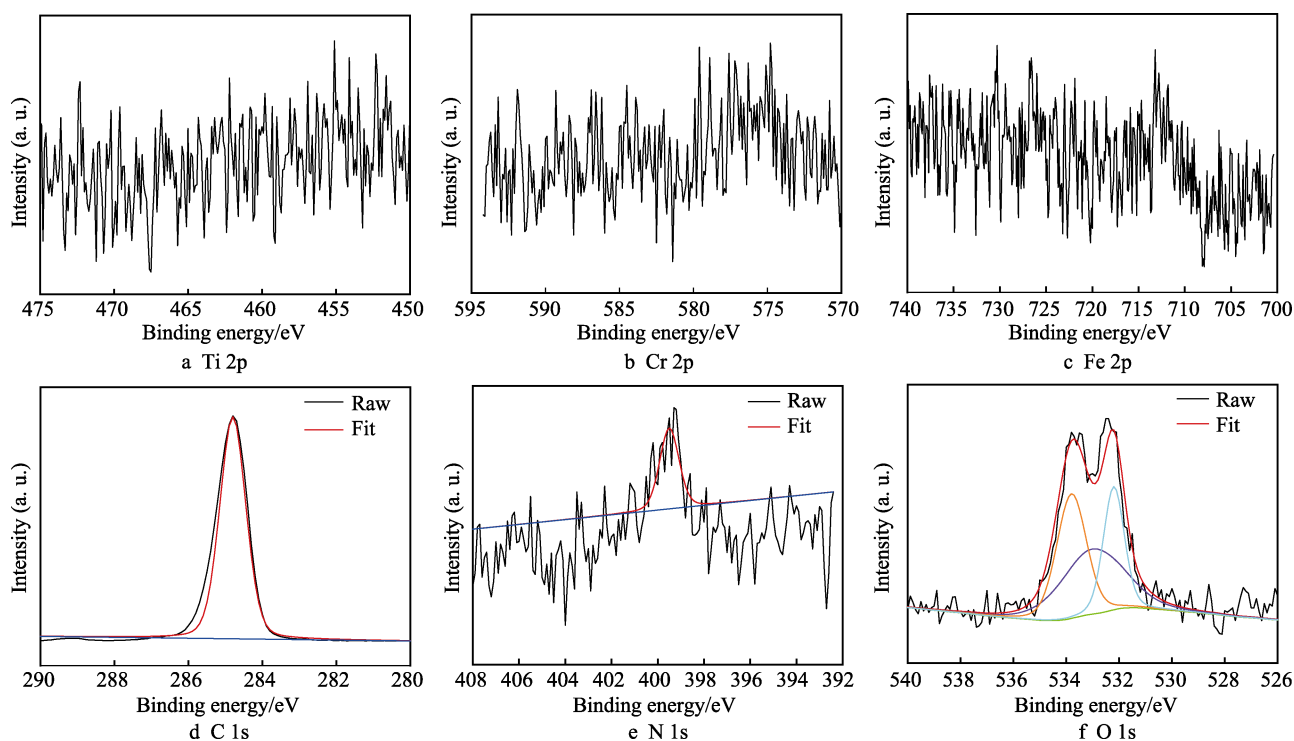


图 10 在 HC-4 润滑条件下 CrN/TiN 多层薄膜的磨痕区域 XPS 谱图

Fig.10 XPS spectra of wear tracks of CrN/TiN multilayer films under HC-4 synthetic lubrication conditions

3 结论

探究了不同黏度合成油条件下 CrN/TiN 多层薄膜的摩擦学性能及润滑机制, 得出如下主要结论。

1) 在干摩擦条件下, 与钢-钢摩擦副相比, CrN/TiN 多层薄膜可显著改善磨损状态。在合成油润滑条件下, 随着黏度的增加, CrN/TiN 多层薄膜的摩擦系数和磨损率均呈现下降趋势, 表现出优异的摩擦学性能。

2) XPS 研究表明, 合成油在 CrN/TiN 薄膜表面发生了化学反应, 极性的酯基分子基团吸附在滑动界面, 形成了润滑油膜, 从而减轻了磨损。

参考文献:

- [1] 郭淑怡, 杜雪飞, 周华. 酶催化合成酯类润滑油综述[J]. 合成润滑材料, 2021, 48(4): 17-22.
GUO S Y, DU X F, ZHOU H. Overview on Synthesizing Ester Lubricants by Enzymatic Catalysis[J]. Synthetic Lubricants, 2021, 48(4): 17-22.
- [2] 鞠超, 马瑞, 李维民, 等. 耐高温合成酯型离子液体润滑剂的制备及性能研究[J]. 润滑与密封, 2018, 43(10): 28-32.
JU C, MA R, LI W M, et al. Synthesis and Properties Study of Synthetic Ester Based Ionic Liquids with Outstanding Thermal Stabilities[J]. Lubrication Engineering, 2018, 43(10): 28-32.
- [3] LI W M, KUMARA C, LUO H M, et al. Ultralow

Boundary Lubrication Friction by Three-Way Synergistic Interactions among Ionic Liquid, Friction Modifier, and Dispersant[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(14): 17077-17090.

- [4] 苏怀刚, 赵启龙, 李维民, 等. 偏苯三酸酯基础油的摩擦降解及对抗氧化性能的影响[J]. 润滑与密封, 2018, 43(10): 63-67.
SU H G, ZHAO Q L, LI W M, et al. Tribological Degradation of Trimellitate Esters Base Oil and Its Influence on Anti-Oxidation Performance[J]. Lubrication Engineering, 2018, 43(10): 63-67.
- [5] 赵燕, 李维民, 王晓波, 等. 合成酯型摩擦改进剂的制备及摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(5): 610-617.
ZHAO Y, LI W M, WANG X B, et al. Synthesis and Tribological Study of Ester Based Friction Modifier[J]. Tribology, 2017, 37(5): 610-617.
- [6] 胡俊宏. 环境友好型工业齿轮油的润滑特性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005: 35-39.
HU J H. Study on Lubricating Behavior of Environment Friendly Industrial Gear Oil[D]. Shenyang: Northeastern University, 2005: 35-39.
- [7] 郭俊德, 孙彪, 赵迎香, 等. 纳米铜润滑油添加剂在工程摩擦学中的研究进展[J]. 润滑与密封, 2023, 48(1): 168-178.
GUO J D, SUN B, ZHAO Y X, et al. Research on Nano Copper as a Lubricant Additive in Engineering Tribology [J]. Lubrication Engineering, 2023, 48(1): 168-178.
- [8] 文欣宇, 陶彩虹, 贾倩, 等. 碳基薄膜固液复合润滑研究现状[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(1): 161-173.
WEN X Y, TAO C H, JIA Q, et al. Current Status of

- Solid-Liquid Composite Lubrication of Carbon Films[J]. *Materials Research and Application*, 2022, 16(1): 161-173.
- [9] 赵彦辉, 徐丽, 于海涛, 等. 硬质多元氮化物薄膜研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 102-109.
ZHAO Y H, XU L, YU H T, et al. Study Progress of Hard Multicomponent Nitride Films[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(6): 102-109.
- [10] BUCHINGER J, WAGNER A, CHEN Z, et al. Fracture Toughness Trends of Modulus-Matched TiN/(Cr, Al)N Thin Film Superlattices[J]. *Acta Materialia*, 2021, 202: 376-386.
- [11] 赖振国, 贾倩, 唐诗琪, 等. 金属氮化物涂层的高温摩擦学研究进展[J]. *中国表面工程*, 2022, 35(3): 48-63.
LAI Z Q, JIA Q, TANG S Q, et al. Progress in High Temperature Tribology of Metal Nitride Coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2022, 35(3): 48-63.
- [12] WANG D, LIN S S, LU J D, et al. Research on High Temperature Wear Resistance Mechanism of CrN/CrAlN Multilayer Coatings[J]. *Tribology International*, 2023, 180: 108184.
- [13] 周超, 马迅, 李伟, 等. 含过渡金属氮化物的纳米多层薄膜增韧的研究进展[J]. *有色金属材料与工程*, 2021, 42(3): 48-60.
ZHOU C, MA X, LI W, et al. Research Progress on Toughening of Nano-Multilayer Films Containing Transition Metal Nitrides[J]. *Nonferrous Metal Materials and Engineering*, 2021, 42(3): 48-60.
- [14] ATMANI T D, GACEB M, AKNOUCHE H, et al. Parametric Study of the Mechanical Properties of Nanocrystalline TiN/CrN Multilayer Coatings with a Special Focus on the Effect of Coating Thickness and Substrate Roughness[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23: 101001.
- [15] 白越, 黄敦新, 曹萍, 等. 类金刚石薄膜在干摩擦、油和脂润滑条件下的摩擦学性能分析[J]. *真空科学与技术学报*, 2011, 31(5): 555-559.
BAI Y, HUANG D X, CAO P, et al. Tribological Characteristics of Diamond-Like Carbon Films in Lubricants of Oil and Greases[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2011, 31(5): 555-559.
- [16] 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 S H, SHANG L L, ZHANG G A, et al. Tribological Properties of DLC and Cr N Films under Engine Oil[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2014, 44(6): 20-25.
- [17] YANG Y S, FAN X Q, YUE Z F, et al. Synergistic Lubrication Mechanisms of Molybdenum Disulfide Film under Graphene-Oil Lubricated Conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 598: 153845.
- [18] LIU N Y, GAO J G, LI Y, et al. Different Tribological Behavior of CrN and CrCuN Coatings under Glycerol Lubrication[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 436: 128262.
- [19] HERNÁNDEZ BATTEZ A, GONZÁLEZ R, VIESCA J L, et al. Lubrication of PVD Coatings with Ethyl-Dimethyl-2-Methoxyethylammonium Tris (Pentafluoroethyl) Trifluorophosphate[J]. *Tribology International*, 2013, 58: 71-78.
- [20] 李哲, 郭峰, 王玉荣. 固体表面 FAS 膜转移对面接触油膜润滑影响的试验研究[J]. *摩擦学学报*, 2021, 41(6): 870-879.
LI Z, GUO F, WANG Y R. Experimental Study on the Influence of FAS Transfer Film on Film Lubrication at Conformal Contact[J]. *Tribology*, 2021, 41(6): 870-879.
- [21] 姜栋, 蒋松, 高晓明, 等. 氮化钛硬质薄膜在不同种类润滑油下的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(5): 583-591.
JIANG D, JIANG S, GAO X M, et al. Tribological Properties of Ti N Hard Film Lubricated with Different Liquid Lubricants[J]. *Tribology*, 2015, 35(5): 583-591.
- [22] LIÑEIRA DEL RÍO J M, LÓPEZ E R, FERNÁNDEZ J, et al. Tribological Properties of Dispersions Based on Reduced Graphene Oxide Sheets and Trimethylolpropane Trioleate or PAO 40 Oils[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 274: 568-576.
- [23] HAMMAMI M, RODRIGUES N, FERNANDES C, et al. Axle Gear Oils: Friction, Wear and Tribofilm Generation under Boundary Lubrication Regime[J]. *Tribology International*, 2017, 114: 88-108.
- [24] 黄雪丽, 谭君国, 张腾飞, 等. 钛合金表面 TiN/CrN 纳米多层薄膜的制备及耐磨、耐腐蚀性能[J]. *材料导报*, 2021, 35(4): 4139-4143.
HUANG X L, TAN J G, ZHANG T F, et al. Deposition and Anti-Wear/Corrosion Properties of Nano-Multilayer TiN/CrN Films on Titanium Alloy[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(4): 4139-4143.
- [25] LIU Y, LIU S, HILD W, et al. Friction and Adhesion in Boundary Lubrication Measured by Microtribometers[J]. *Tribology International*, 2006, 39(12): 1674-1681.
- [26] ZHU L L, ZHAO Q, WU X H, et al. A Novel Phosphate Ionic Liquid Plays Dual Role in Synthetic Ester Oil: From Synthetic Catalyst to Anti-Wear Additive[J]. *Tribology International*, 2016, 97: 192-199.
- [27] 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.
- [28] 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): 247-256.
- [29] ERDEMIR A, RAMIREZ G, ERYILMAZ O L, et al. Carbon-Based Tribofilms from Lubricating Oils[J]. *Nature*, 2016, 536(7614): 67-71.