

# 摩擦学学报

TRIBOLOGY



## 有机钼添加剂对不同基底材料的摩擦学性能研究

凌燕丽, 李小磊, 邹洋, 戴媛静

### Tribological Properties of Molybdenum Additives on Different Substrates

LING Yanli, LI Xiaolei, ZOU Yang, DAI Yuanjing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021151>

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 合成酯型摩擦改进剂的制备及摩擦学性能研究

Synthesis and Tribological Study of Ester Based Friction Modifier

摩擦学学报. 2017, 37(5): 610 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.05.007>

##### 矿井提升钢丝绳改性氧化石墨烯润滑油减摩特性研究

Anti-Friction Properties of Modified Graphene Oxide Lubricants for Wire Rope in a Mine Hoist

摩擦学学报. 2021, 41(2): 149 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020135>

##### 稀土铈有机配合物添加剂的制备及其摩擦学性能

Preparation and Properties of Rare Earth Ce Organic Complexes as Lubricating Oil Additives

摩擦学学报. 2020, 40(2): 210 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019151>

##### 一种油溶性季铵盐离子液体作为PAO基础油添加剂的摩擦学研究

Tribological Properties of an Oil-soluble Quaternary Ammonium Salt Ionic Liquids as PAO Base Oil Additives

摩擦学学报. 2021, 41(6): 802 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020229>

##### 氟化石墨烯的制备及其作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究

Preparation and Tribological Properties of Fluorinated Graphene Nanosheets as Additive in Lubricating Oil

摩擦学学报. 2017, 37(3): 402 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.03.017>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2021151

# 有机钼添加剂对不同基底材料的 摩擦学性能研究

凌燕丽<sup>1</sup>, 李小磊<sup>1,2,3\*</sup>, 邹洋<sup>1</sup>, 戴媛静<sup>1,2</sup>

(1. 清华大学天津高端装备研究院 润滑技术研究所, 天津 300300;

2. 清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084;

3. 季华实验室, 广东 佛山 528200)

**摘要:** 在不同温度、载荷和速度条件下, 考察非硫磷油溶性有机钼(SPFMo)添加剂对发动机低黏度润滑油(0W-20)在轴承钢、铝合金以及钛合金等五种不同材料表面摩擦学性能的影响. 采用三维共聚焦激光显微镜和扫描电子显微镜(SEM)对不同基底材料磨痕的形貌、磨损体积和元素成分进行测量和分析. 结果表明: 在五种材料表面, SPFMo均可明显提高0W-20的减摩抗磨性能. 温度越高, SPFMo的作用效果越明显, 除钛合金外四种材料的摩擦系数最高可降低18%~23%; 五种材料的摩擦系数和磨损率均随着载荷的升高而升高; 随着摩擦速度的升高, 五种材料的摩擦系数呈现出不同的变化规律, 但磨损率均随摩擦速度的升高而升高. 研究结果可为新型发动机的润滑油选用和设计提供有力的技术支撑和理论参考.

**关键词:** 非硫磷有机钼; 低黏度润滑油; 基底; 减摩; 抗磨

**中图分类号:** HT117.1; TG147

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2022)06-1161-11

## Tribological Properties of Molybdenum Additives on Different Substrates

LING Yanli<sup>1</sup>, LI Xiaolei<sup>1,2,3\*</sup>, ZOU Yang<sup>1</sup>, DAI Yuanjing<sup>1,2</sup>

(1. *Research Institute of Lubrication, Tianjin Research Institute for Advanced Equipment, Tsinghua University, Tianjin 300300, China*

2. *State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

3. *Laboratory of Ji Hua, Guangdong Foshan 528200, China*)

**Abstract:** The effects of sulfur and phosphorus free organic molybdenum (SPFMo) on the tribological properties of lubricating oil (0W-20) on five kinds of different metals (bearing steel (GCr15), aluminium alloy (7A60), titanium alloy (TC4), copper (T2), and gray iron (HT300)) were investigated under different conditions including temperatures, loads and frequencies. 3D measuring laser microscope and scanning electron microscopy were used to measure and analyze the morphology and wear of the five metals. The results showed that SPFMo obviously improved the anti-friction

Received 14 July 2021, revised 28 November 2021, accepted 6 December 2021, available online 10 January 2022.

\*Corresponding author. E-mail: lixiaolei8810@163.com, Tel: +86-18526390575.

This project was supported by the Hebei Provincial Innovation Capability Enhancement Program Project (19244006D), the National Key Research and Development Project (2018YFB2002204, 2020YFB2010601, 2020YFB2010602, 2020YFA0711000), the National Natural Science Foundation of China (51805291), the Guizhou Science and Technology Major Special Project (Major Special Character [2019] No.3016) and the Defense Industrial Technology Development Program (JCKY2020110B007).

河北省创新能力提升计划项目(19244006D)、国家重点研发计划(2018YFB2002204, 2020YFB2010601, 2020YFB2010602, 2020YFA0711000)、国家自然科学基金项目(51805291)、贵州省科技重大专项(黔科合重大专项字[2019]3016号)和国防基础科研项目(JCKY2020110B007)资助.

properties of 0W-20 on the five metals. Among them, the friction coefficient of 0W-20 on the bearing steel was reduced by 23%, and the wear rate was maximally dropped by 91%. With the increase of temperature, the friction coefficient of 7A60 first increased and then decreased while the wear rate increased. The wear rate and friction coefficient of other materials increased with the increase of temperature. Additionally, with the increase of temperature, the effect of SPFMo on anti-friction and anti-wear was more obvious. The friction coefficient of four materials except TC4, can be reduced by 18%~23%. As for TC4, SPFMo had better anti-friction effect at lower temperature ( $\leq 40^\circ\text{C}$ ). When the temperature was higher than  $40^\circ\text{C}$ , the titanium surface was severely worn, and the wear rate increased by 1 000 times. Small amount of S, Mo and other elements were detected on the wear tracks. This indicated that the lubrication film containing Mo, S, and O elements was generated in the friction process due to the addition of SPFMo. With the increase of load, the friction coefficient and wear rate of all materials increased. The increase of friction coefficient was most obvious on the T2 and TC4. With the addition of SPFMo, the friction coefficient of 0W20 on TC4 increased dramatically as the load exceeded 100 N. It had a sudden change and an increase of about  $10^4$  times as the load was higher than 100 N, which was related to the destruction of titanium oxide layer. With the increase of sliding velocity, the friction coefficient of 7A60 decreased gradually, while the friction coefficient of GCr15 decreased first and then increases, and the friction coefficient of other materials increased gradually. The wear rates of four materials (except T2) increased with the increase of friction velocity. As for TC4, SPFMo had better anti-wear effect at low speed ( $\leq 0.8\text{ m/s}$ ). The polar groups in SPFMo can form neatly arranged physical adsorption films during the adsorption process on the surface of different materials. The high temperature and pressure environment were generated during the friction process, which enhanced tribochemical reactions between SPFMo with other additives in the lubricating oil and the worn surface of metals. The tribo-chemical reaction film containing  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FeS}$  was the main reason for the anti-friction and anti-wear of SPFMo. The research results can provide a powerful technical support and theoretical reference for the selection and design of new engine lubricants.

**Key words:** sulfur and phosphorus free organic molybdenum (SPFMo); low-viscosity lubricating oil; substrates; anti-friction; anti-wear

提高燃油经济性和延长换油期是内燃机油发展的必然趋势,因此,选择性能优异的添加剂提升现有润滑油在边界润滑或混合润滑条件下的减摩抗磨性能变得至关重要<sup>[1]</sup>.目前提高润滑油在混合尤其是边界润滑状态下抗磨损性能的办法是加入传统硫磷型抗磨添加剂如二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)等<sup>[2-6]</sup>,其被广泛应用于发动机润滑油中<sup>[7-9]</sup>.这些添加剂会与摩擦副表面发生反应,生成剪切强度低于金属本体的润滑膜,使摩擦磨损发生在反应膜上,从而减少金属本体的磨损.但是传统硫磷型抗磨剂在低黏度润滑油中的应用受到的限制越来越多,因为其往往含有硫和磷等元素,气味大,对皮肤有刺激,水存在的情况下易水解引起金属腐蚀.并且磷对尾气转化器的催化剂有毒害,硫的氧化物将严重污染空气.因此,许多石油添加剂公司都斥巨资研究和开发非硫磷型有机钼添加剂.

另一方面,随着加工技术的提高和加工成本的降低,各种新型材料纷纷被应用于发动机中,相应地,对其润滑性能和抗磨损性能的研究也很重要<sup>[10-11]</sup>.比如钛合金具有密度小、比强度高以及耐热耐腐蚀等优异的性能,现已将其应用于某些高端轿车发动机的气门、连杆和涡轮盘中<sup>[12-14]</sup>,然而钛合金表面硬度低、抗

塑性和抗剪切变形的能力差,导致其极易与对偶材料发生严重的黏着磨损<sup>[15-16]</sup>.曹磊等<sup>[17]</sup>考察了热氧化的TC4合金在商用5W30机油润滑下的摩擦学行为,证明了钛合金表面氧化膜可明显提高其摩擦学性能.铸铁作为传统的缸套材料,其摩擦学性能直接影响发动机的动力和排放性能<sup>[18]</sup>.张瑞军等<sup>[19]</sup>利用含有二烷基二硫代甲酸钼(MoDTC)和二烷基二硫代磷酸钼(MoDTP)的全配方矿物基SJ/5W-30型发动机油作为润滑剂,考察了其对于灰铸铁缸套摩擦学行为的影响,相对而言,MoDTC具有更好的减摩耐磨性能.铝合金因其密度低、耐腐蚀、比强度高和韧性好等特点,已大量应用于制造柴油机铝合金活塞,其质量要比常规活塞轻5%~10%<sup>[20-21]</sup>.李欣等<sup>[22]</sup>发现加入润滑油添加剂可以明显改善基础油在铝合金表面的润滑性能,且添加剂种类不同,作用效果不同.另外,铜材在汽车中主要应用于散热器、变速器同步齿轮和气门嘴等部件,每年汽车用铜消耗量达十几万吨<sup>[23]</sup>.由于齿环在变速时要承受较大的冲击与摩擦,所以对同步器齿环用铜材料耐磨性的研究也十分必要.随着低黏度润滑油的推广,钛合金、铝合金、铸铁、铜和轴承钢材料在低黏度油润滑下的摩擦学性能必然影响到新型发动机的燃油

利用率或者寿命等关键性能. 因此, 对添加有机钼的润滑油在钛合金和铝合金等不同材料表面的摩擦学性能进行系统性研究显得至关重要.

作者所在课题组前期合成了非硫磷油溶性有机钼(SPFMo)添加剂, 同时研究了其在基础油0W-20中的减摩抗磨效果和机理<sup>[24-25]</sup>, 证明非硫磷油溶性有机钼添加剂(SPFMo)具有优异的减摩抗磨性能, 摩擦过程中会生成包含 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{MoO}_3$ 等物质的摩擦化学反应膜, 从而实现减摩、抗磨和自修复<sup>[26-27]</sup>, 同时确定了SPFMo在0W-20中最优质量分数和使用温度区间分别为0.25%~0.5%和100~130 °C. 但前述研究所用基底材料均是轴承钢, 因此本文中利用实验室合成的非硫磷有机钼添加剂(SPFMo), 重点考察其对发动机低黏度润滑油0W-20在不同材料表面摩擦学性能的影响, 详细分析了载荷、温度和速度等不同因素的影响. 研究结果可为节能减排新型发动机的设计提供有力的技术支撑和理论参考.

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验试剂与材料

本试验中所用基础油为市售的用作发动机润滑油的SN 0W-20, 有机钼添加剂为实验室自行合成的一种非硫磷油溶性有机钼(SPFMo), SPFMo的分子结构如图1所示<sup>[25]</sup>, 制得的该有机钼添加剂中钼的质量分数约为5.0%左右. 然后将合成的有机钼添加剂加入到基础油0W-20中, 其中添加剂质量分数为0.5%. 摩擦试验中用基底为直径24 mm的圆柱块, 材料分别为轴承钢(GCr15)、铝合金(7A60)、钛合金(TC4)、紫铜(T2)和灰铸铁(HT300), 材料的主要成分和硬度列于表1中, 硬度采用显微硬度计(TUKON 2500-6)进行测量, 每个样测量3次取平均值.

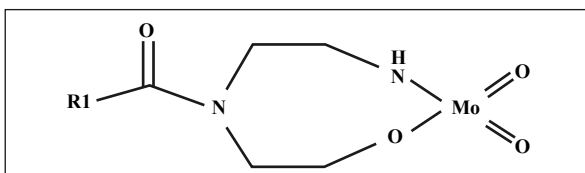


Fig. 1 Proposed structure model of SPFMo  
图1 非硫磷油溶性有机钼分子结构图<sup>[25]</sup>

### 1.2 摩擦磨损性能测试

采用德国Optimol公司生产的SRV-5高温摩擦磨损试验机评价润滑油的摩擦学性能, 该测试系统示意图如图2所示. 上试样为GCr15标准钢球, 硬度为HRC

表1 块体材料的主要成分和硬度

Table 1 The main composition and hardness of the materials

Materials	GCr15	7A60	TC4	T2	HT300
Composition	Fe, C, Cr	Al, C, Mg, Ag	Ti, Al, V	Cu	Fe, C, Si
Hardness/HV	653	110	210	98.8	229

59~61, 直径为10 mm. 试验条件: 往复频率为10、15、20、25和30 Hz, 换算成摩擦线速度分别为0.4、0.6、0.8、1.0和1.2 m/s, 载荷分别为50、100、150、200和250 N, 载荷分别换算为相应材料的接触应力, 并列于表2中, 温度分别为35、40、50、60、90和120 °C, 每次试验时间为20 min, 行程为2 mm, 每组实验重复3次, 计算各参数的平均值.

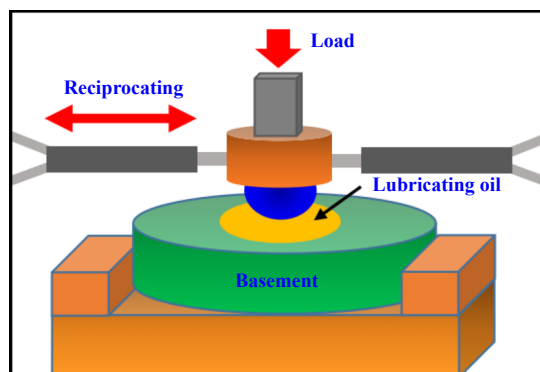


Fig. 2 Schematic diagram of SRV test system  
图2 SRV高温摩擦磨损试验机测试系统示意图

### 1.3 磨斑表面分析

摩擦磨损试验完成后, 将试验基底材料和试验钢球利用无水乙醇超声清洗10 min, 采用日本OLYMPUS公司生产的OLS5000 3D共聚焦显微镜观察磨痕的形貌, 并测量磨损体积; 采用德国卡尔蔡司公司制造的ZEISS Sigma 300场发射扫描电子显微镜(SEM)观察磨斑表面形貌, 并用附带的能谱仪(EDS)进行元素含量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机钼添加剂在不同基底上的抗磨减摩特性

润滑油0W-20及添加SPFMo的润滑油在不同基底材料上的摩擦系数随温度的变化曲线如图3所示, 试验条件为载荷100 N, 频率20 Hz, 时间20 min. 在添加了SPFMo后, 在五种基底上润滑油的摩擦系数均明显降低, 其中在GCr15表面上0W-20的摩擦系数最高可降低23%左右. 随着温度的升高, 在7A60铝合金表面润滑油的摩擦系数先升高后降低, 在HT300、T2、GCr15



表2 不同基底材料在不同载荷下的接触应力

Table 2 Contact stresses of different substrates under different loads

Material	Contact stress/MPa						
	50	75	100	125	150	200	250
GCr15	1 081	1 237	1 362	1 467	1 559	1 716	1 848
7A60	684.1	783.2	862	928.5	986.7	1 086	1 169
T2	845.3	967.6	1 065	1 147	1 219	1 341	1 445
HT300	896.5	1 026	1 129	1 216	1 293	1 423	1 533
TC4	866.1	991.5	1 091	1 175	1 249	1 372	1 481

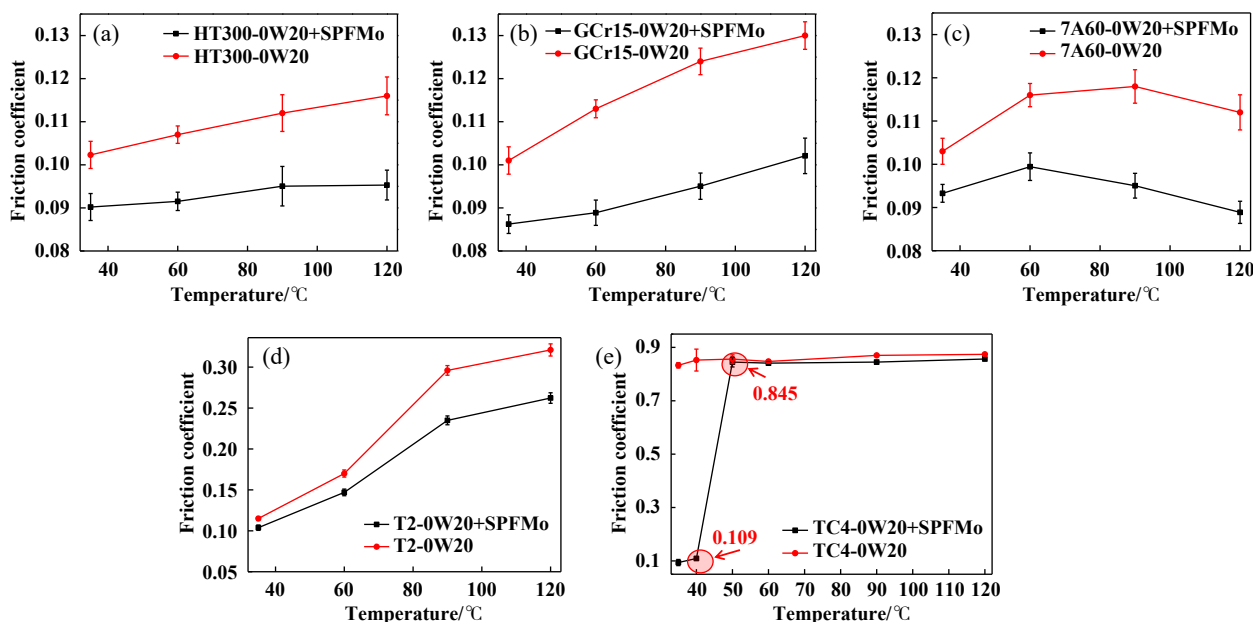


Fig. 3 Influence of temperature on friction coefficient of lubricating oil on different materials: (a) HT300; (b) GCr15; (c) 7A60; (d) T2; (e) TC4

图3 温度对润滑油在不同材料表面摩擦系数的影响: (a) HT300; (b) GCr15; (c) 7A60; (d) T2; (e) TC4

和TC4表面的摩擦系数均逐渐升高. 除Ti合金外, 随着温度的升高, 添加了SPF Mo润滑油的摩擦系数降低的幅度增大. 在温度为120 °C时, 四种材料的摩擦系数可降低17.8%~23.3%. 可见在这个温度范围内, 温度越高, 有机钼添加剂的效果越明显. 对于TC4钛合金, 不同温度下0W-20的摩擦系数基本不变, 均在0.8~0.9之间, SPF Mo在温度不高于40 °C时有明显的减摩效果, 当温度高于40 °C时, 失去减摩效果. 这是由于钛合金在空气中易被氧化而表面形成1层氧化薄膜, 该氧化薄膜一定程度上可减轻磨损, 但其易于被破坏<sup>[28-29]</sup>, 同时有机钼添加剂能在摩擦表面产生含Mo润滑膜<sup>[25]</sup>, 因此可以推测在SPF Mo在常温下能够保护钛合金表面的氧化薄膜不被破坏, 从而有效减少磨损, 但当温度较高时, 有机钼失去作用, 氧化薄膜被破坏, 钛合金基底直接与摩擦副接触, 因此产生严重磨损, 针对这一问题, 下文中通过对不同温度下摩擦表面的EDS结

果分析进行进一步研究.

不同材料的磨损率随温度的变化如图4所示, 试验条件为载荷100 N, 频率20 Hz, 时间20 min. 在添加了SPF Mo后, 五种材料的磨损率均下降, 磨损率最高下降91%. 随着温度的升高, 几种基底材料的磨损率均增大, 且温度越高, 添加SPF Mo后的磨损率下降幅度越大, 这表明有机钼更有可能在温度较高的情况下产生效果, 这与前期的研究结果一致<sup>[25]</sup>. 对于Ti合金基底, 磨损率变化情况与摩擦系数一致, 当温度高至50 °C时, 产生严重磨损, 其磨损率增大了 $10^3$ 倍, 此时, 随着温度的升高, 材料始终保持较高的磨损率, 且有机钼的抗磨作用效果甚微, 即只在常温下, 有机钼在钛合金基底上具有抗磨作用.

不同材料表面磨痕形貌的SEM照片如图5所示, 磨痕区域元素EDS分析结果列于表3中. 图5(a~c)所示为灰铸铁HT300表面的磨痕形貌照片, 图5(a)所示为

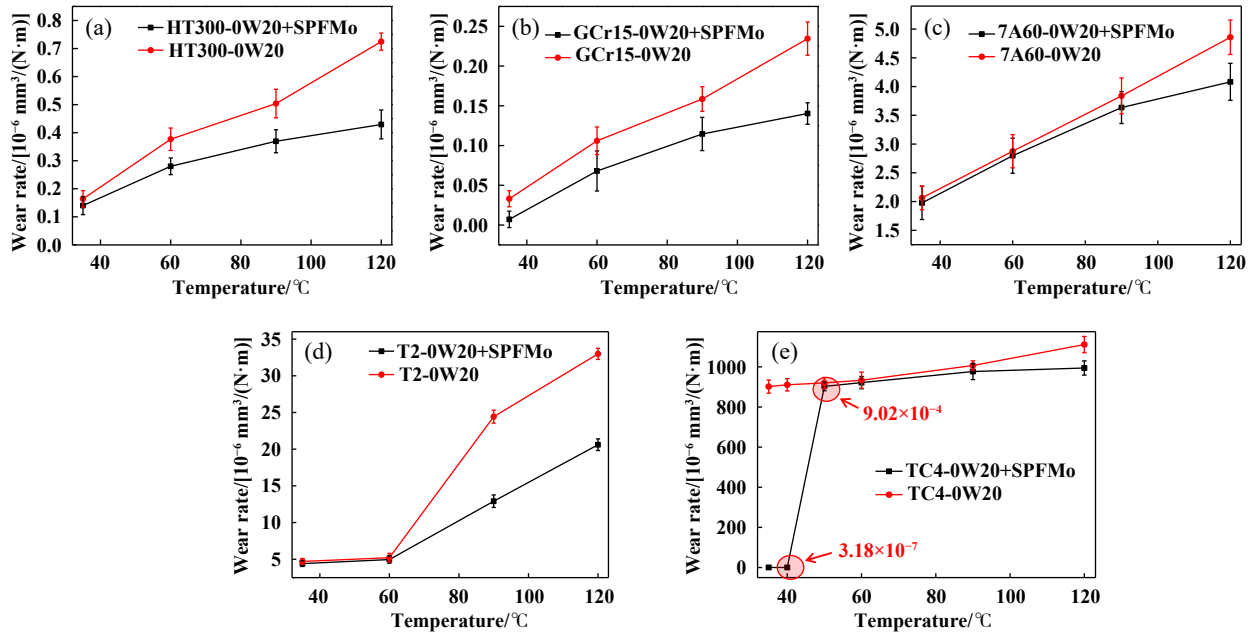


Fig. 4 Influence of temperature on wear rate of lubricating oil on different materials: (a) HT300; (b) GCr15; (c) 7A60; (d) T2; (e) TC4

图 4 不同材料磨损率随温度的变化情况: (a) HT300; (b) GCr15; (c) 7A60; (d) T2; (e) TC4

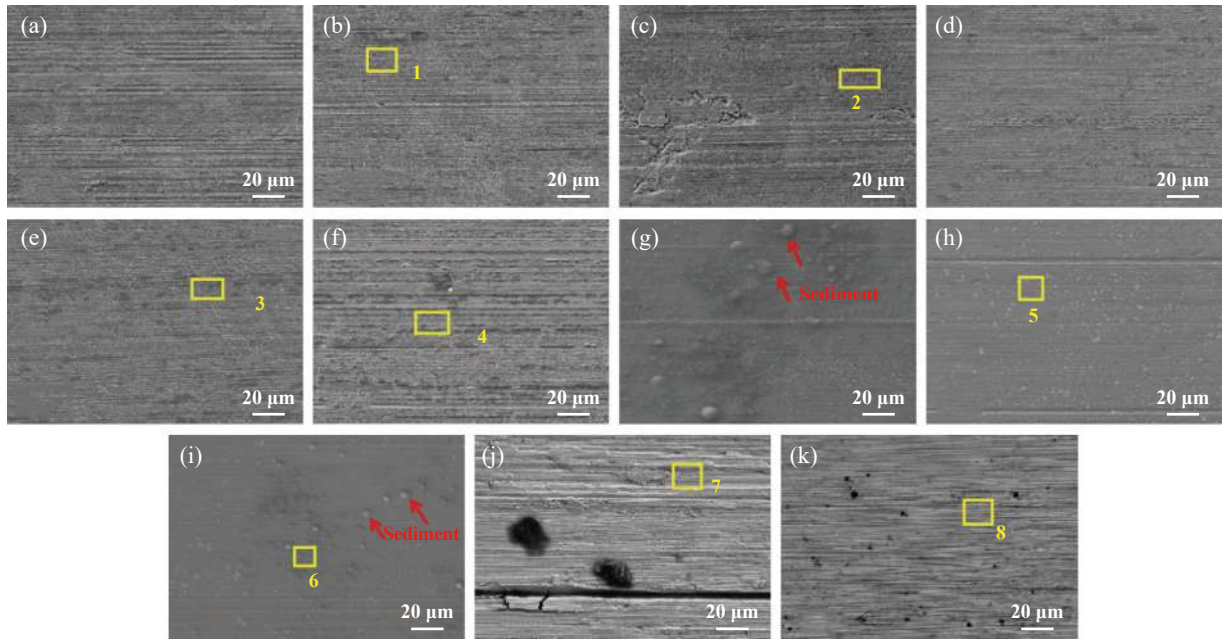


Fig. 5 SEM micrographs of worn surfaces of HT300: (a) HT300-0W-20-90 °C, (b) HT300-SPFMo-90 °C, (c) HT300-SPFMo-120 °C; SEM micrographs of worn surfaces on GCr15: (d) GCr15-0W-20-90 °C, (e) GCr15-SPFMo-90 °C, (f) GCr15-SPFMo-120 °C; SEM micrographs of worn surfaces on 7A60: (g) 7A60-0W-20-120 °C, (h) 7A60-SPFMo-60 °C, (i) 7A60-SPFMo-120 °C; SEM micrographs of worn surfaces on T2: (j) T2-0W-20-120 °C, (k) T2-SPFMo-120 °C

图 5 基底HT300上磨痕形貌的SEM照片: (a) HT300-0W-20-90 °C, (b) HT300-SPFMo-90 °C, (c) HT300-SPFMo-120 °C; 基底GCr15上磨痕形貌的SEM照片: (d) GCr15-0W-20-90 °C, (e) GCr15-SPFMo-90 °C, (f) GCr15-SPFMo-120 °C; 基底7A60合金上磨痕形貌的SEM照片: (g) 7A60-0W-20-120 °C, (h) 7A60-SPFMo-60 °C, (i) 7A60-SPFMo-120 °C; 基底T2上磨痕形貌的SEM照片: (j) T2-0W-20-120 °C, (k) T2-SPFMo-120 °C

90 °C未添加有机钼的润滑油摩擦下的磨痕形貌照片, 磨痕表面可见大量明显细长条状犁沟, 表面有少量的

黏着现象, 这主要是摩擦副表面的微凸体对基底的磨粒磨损。图5(b)所示为90 °C添加SPFMo的磨痕形貌照

表3 图5中磨痕表面各点处不同元素的质量分数  
Table 3 Mass fraction of different elements on worn surface in Fig. 5

Sequence number	Mass fraction/%												
	C	O	Mg	Si	P	S	Ca	Fe	Zn	Mo	Cr	Al	Cu
1	12.41	15.32	1.04	1.68	2.09	3.87	1.35	55.84	4.37	2.03	-	-	-
2	8.84	18.44	1.07	1.90	3.56	4.71	1.89	51.60	5.68	2.30	-	-	-
3	9.87	15.11	1.45	-	2.56	2.88	1.70	59.27	4.02	1.97	1.16	-	-
4	9.46	19.24	0.77	-	2.32	4.70	1.41	54.27	4.59	2.32	0.91	-	-
5	14.76	8.61	1.12	2.01	0.09	0.20	-	-	1.99	0.27	-	71.95	-
6	31.36	15.84	0.39	0.26	0.22	0.57	-	-	1.73	1.18	-	48.44	-
7	10.55	1.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	88.12
8	11.42	2.29	-	-	-	0.80	-	-	-	0.29	-	-	85.20

片,添加有机钼后,条状犁沟数量明显减少.图5(c)所示为120 °C添加有机钼后的磨痕形貌照片,表面呈现明显的黏着和剥落特征,同时有少量的长条状犁沟,EDS结果(表3)显示90和120 °C的磨痕表面均有少量Mo、S和P等元素,同时有较多O元素,即在摩擦表面可能有含Mo的润滑膜的产生,在温度较高时,基底表面被氧化而产生氧化铁.

图5(d~f)所示为轴承钢GCr15表面磨痕形貌的SEM照片,在磨痕表面均有沿摩擦方向的条状凹陷或凸起,且随着温度的升高,这种痕迹变深,即温度升高后,由于润滑油黏度的降低,使基础油的承载能力变差,使材料磨损加重.但是添加有机钼后,磨痕表面可见明显的P、S和Mo元素(表3),且温度升高,Mo元素含量有增大的趋势,即较高温度更可能产生更多的含Mo润滑膜.同时温度高时,表面产生更多O元素,即基底表面在高温被氧化而产生氧化铁.

图5(g~i)所示为7A60铝合金表面的磨痕形貌的SEM照片,相较HT300和GCr15,铝合金磨痕表面更加平滑,图5(h)所示为60 °C添加有机钼的磨痕,其表面分布有均匀而细小的犁沟,图5(g)和5(i)分别为120 °C未添加和添加有机钼的磨痕,即温度较高时,基底材料上可见沉积物,但添加有机钼后[图4(i)]沉积物的尺寸和数量均有所减少,结合EDS结果(表3),温度较高

时,Mo元素含量有增加的趋势,这也是随着温度的升高,含SPF Mo的0W-20的摩擦系数降低更明显的原因.

图5(j~k)所示为紫铜表面磨痕形貌的SEM照片,120 °C时紫铜基底上未添加有机钼的磨痕表面磨损严重,产生明显的塑性变形,有很深的犁沟.添加有机钼后磨痕表面变平滑,结合EDS结果(表3),磨痕表面存在少量Mo和S元素,即磨痕表面形成了MoS<sub>2</sub>化学润滑膜,可起到减摩作用.

综上,在HT、GCr15、Al合金和T2四种基底上,在添加有机钼后,其基底材料的磨损状况均得以改善,且表面均可见不同含量的Mo和S等元素.即几种材料均可在摩擦表面产生MoS<sub>2</sub>等化学润滑膜来达到减摩的作用.同时,在几种基底表面均可发现随着温度的升高,Mo元素含量有增大的趋势,即试验范围内(35~120 °C),温度越高,更有利于生成含Mo润滑膜.

图6所示为Ti合金表面磨痕形貌的SEM照片,在常温状态下(35 °C),未添加SPF Mo时,磨损十分严重,产生了非常严重的塑性变形,磨痕表面凹凸不平,有明显的基底材料的脱落和黏着的现象.添加有机钼后,表面未产生严重的磨损,磨痕表面较为平滑,结合EDS结果(表4),含有机钼的磨痕表面,有较多的O元素,同时有少量的Mo元素,这意味着钛合金表面有1层钛氧化层.当温度为90 °C时,即使添加了有机钼,其表面



Fig. 6 SEM micrographs of worn surface on substrate TC4: (a) 35 °C-0W-20, (b) 35 °C-SPF Mo, (c) 90 °C-SPF Mo

图6 基底TC4合金上磨痕的SEM照片:(a) 35 °C-0W-20, (b) 35 °C-SPF Mo, (c) 90 °C-SPF Mo



表4 图6中磨痕表面各点处元素EDS分析结果  
Table 4 EDS analysis results of elements on worn surface in Fig. 6

Sequence number	Mass fraction/%						
	C	O	Mg	P	Ti	Zn	Mo
1	26.1	-	-	-	73.9	-	-
2	4.95	23.1	0.64	0.17	68.1	2.15	0.94
3	25.5	-	-	-	74.5	-	-

依然产生了严重磨损,且表面的元素成分也基本与未添加时相同,即此时有机钼并未发挥作用.文献[30]中研究表明钛合金在空气中会迅速与氧发生反应,使得钛表面形成1层致密的氧化薄膜.该氧化层薄膜在一定程度上可减轻磨损,但是摩擦过程中的闪温致使氧化膜脆弱易脱落<sup>[28-29]</sup>.在常温状态下,添加有机钼后表面可见Ti、O与少量Mo和S等元素的存在,未添加有机钼的表面产生了严重的磨损,且未见O、Mo和S元素,众所周知,钛合金极易与其他材料产生严重黏着磨损,因此可以推断有机钼产生的润滑膜保护了氧化膜不被破坏,钛氧化膜的存在使钛合金基底免于直接与摩擦副接触,从而未造成严重磨损.但是随着温度的升高,润滑油黏度下降,油膜强度降低,耐磨性能变差<sup>[31]</sup>,钛氧化膜易被破坏,使摩擦副直接与钛合金基底接触而产生严重的黏着磨损,因此温度高时有机钼会失去作用效果,此结果也与图3(e)中钛合金在40℃以上时摩擦系数陡升的现象相吻合.

## 2.2 试验条件对不同基底材料抗磨减摩特性的影响

图7(a)所示为含SPF Mo润滑油在除钛合金外四种材料表面的摩擦系数,可见随着载荷的增大,摩擦系数均增大,尤其在T2材料表面的摩擦系数增大最明显.图7(b)所示为钛合金表面含Mo与不含Mo润滑油的摩擦系数,对于0W-20润滑油而言,试验载荷约高

于50 N(接触应力为866 MPa)时,摩擦系数会急剧升高;添加SPF Mo后,载荷高于100 N(接触应力为1 091 MPa)时,摩擦系数才会急剧升高.这在一定程度上说明SPF Mo具备一定的抗磨损能力.图7(c)所示为五种材料在含SPF Mo润滑油的润滑下的磨损率对比图,随着试验载荷的提高,几种材料的磨损率均升高,钛合金在高于100 N后磨损率突变,升高了约 $10^4$ 倍,这也与钛氧化层的破坏有关.

HT300、7A60、T2和GCr15四种基底材料在含SPF Mo润滑油的润滑下摩擦系数随摩擦速度的变化如图8(a)所示.随着摩擦速度的升高,7A60铝合金的摩擦系数逐渐下降,在测量范围内最高下降了32%.随着摩擦速度的升高其减摩性变好,GCr15的摩擦系数先下降后升高,其他材料的摩擦系数均逐渐升高.图8(b)所示为TC4合金表面摩擦系数随摩擦速度的变化,在此试验条件下,0W-20在任何摩擦速度下始终保持较高的摩擦系数,摩擦速度小于0.8 m/s时,含SPF Mo润滑油在钛合金基底上的摩擦系数较小,即在低速摩擦时,有机钼添加剂能够起到较好的减摩作用.图8(c)所示为在含SPF Mo润滑油的润滑下五种材料的磨损率,钛合金磨损率变化规律跟摩擦系数一致.T2的磨损率随着摩擦速度的升高先降低后升高,其他材料的磨损率均随着摩擦速度的升高而降低.低速摩擦时,磨损机制一般为黏着磨损,高速摩擦时,磨损机制变为磨粒磨损和疲劳磨损.

## 3 摩擦磨损机理

五种不同材料的摩擦对偶GCr15钢球磨损表面形貌的SEM照片如图9所示,结合EDS结果(表5)可知,与HT300、GCr15、T2和7A60摩擦后的钢球表面均有不同量的Mo元素存在,即不同基底材料和摩擦对偶

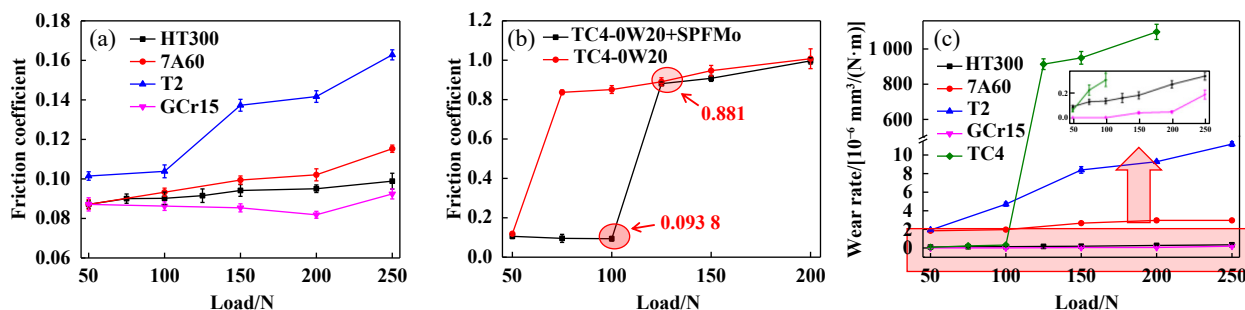


Fig. 7 Influence of load on wear resistance and friction coefficient (test condition: 0.8 m/s, 35℃, 20 min): (a) friction coefficient of HT300, 7A60, T2 and GCr15 with SPF Mo; (b) friction coefficient of TC4; (c) wear rate of five materials with SPF Mo

图7 载荷对抗磨减摩性能的影响(试验条件: 0.8 m/s, 35℃, 20 min): (a) 含SPF Mo时HT300、7A60、T2和GCr15表面的摩擦系数; (b) 含SPF Mo和不含SPF Mo时TC4表面的摩擦系数; (c) 含SPF Mo时五种材料的磨损率



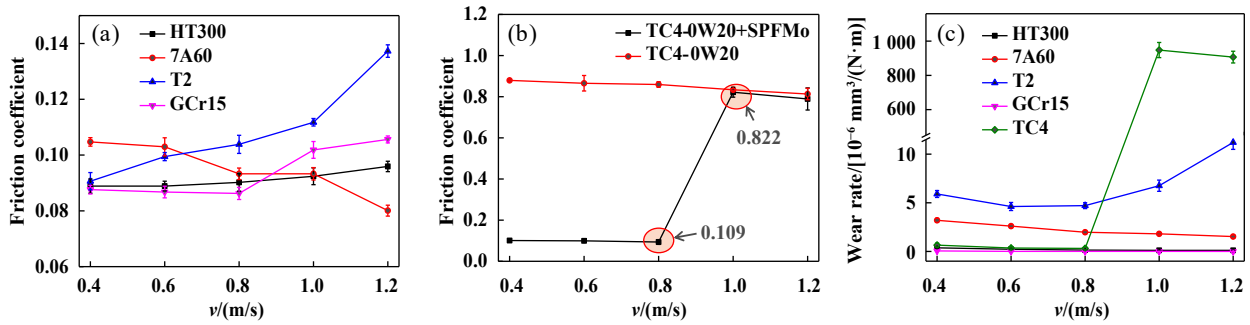


Fig. 8 Influence of friction velocity on wear resistance and friction coefficient (test condition: 100 N, 35 °C, 20 min) : (a) friction coefficient of HT300, 7A60, T2 and GCr15 with SPFMo; (b) friction coefficient of TC4; (c) wear rate of five materials with SPFMo

图8 摩擦速度对抗磨减摩性能的影响(试验条件: 100 N, 35 °C, 20 min): (a) 含SPFMo时HT300、7A60、T2和GCr15的摩擦系数; (b)含SPMo和不含SPFMo时 TC4合金的摩擦系数; (c)含SPFMo时 五种基底上的磨损率

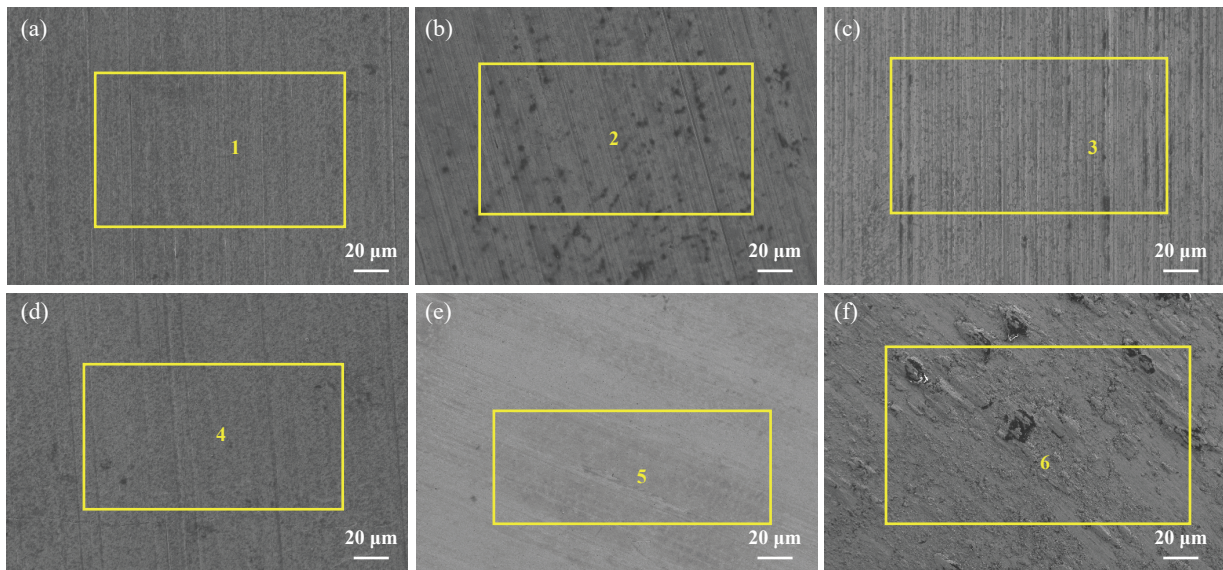


Fig. 9 SEM micrographs of dual steel ball surface on different materials: (a) HT300-SPFMo-120 °C; (b) GCr15-SPFMo-120 °C; (c) T2-SPFMo-120 °C; (d) 7A60-SPFMo-120 °C; (e) TC4-SPFMo-35 °C; (f) TC4-0W-20-35 °C

图9 不同材料的摩擦对偶钢球表面形貌的SEM照片: (a) HT300-SPFMo-120 °C, (b) GCr15-SPFMo-120 °C, (c) T2-SPFMo-120 °C, (d) 7A60-SPFMo-120 °C, (e) TC4-SPFMo-35 °C, (f) TC4-0W-20-35 °C

表5 图9中磨痕表面元素EDS分析结果

Table 5 EDS analysis results of elements on worn surface in Fig. 9

Sequence number	Mass fraction/%										
	C	O	Mg	Al	S	Cr	Fe	Cu	Zn	Mo	Ti
1	11.42	3.49	0.55	-	0.46	1.41	80.77	-	1.36	0.53	-
2	22.34	12.58	0.72	-	2.53	1.01	56.85	-	2.05	1.94	-
3	16.29	1.36	-	-	0.21	0.95	50.25	30.56	-	0.32	-
4	17.57	2.95	-	1.86	0.14	1.16	75.83	-	-	0.49	-
5	8.25	3.25	0.41	-	-	1.37	85.43	-	0.85	-	-
6	13.40	-	-	-	-	1.64	68.36	-	-	-	16.6

由于材料性质的不同, 导致其对Mo的吸附能力不同, 即摩擦界面产生的含Mo润滑膜的量不同, 这也导致了不同基底材料在相同润滑介质上不同的摩擦磨损性能. 对于钛合金而言, 含Mo润滑膜可在一定条件下

使钛氧化层不被破坏, 一旦氧化层破坏, 有机钼的作用也就微乎其微了.

虽然本试验中的有机钼添加剂不含P和S等元素, 但所用润滑油0W-20中含有少量P和S等元素(硫质量

分数为0.318%,含磷量为916 mg/kg),对于含磷的情况,高活性的P元素摩擦分解并与表面发生化学反应后,除了生成少量的 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{MoO}_3$ 外,更易形成以磷酸盐和偏磷酸盐为主的复合物表面膜<sup>[32]</sup>.对于基体含铁的摩擦副,能够生成 $\text{FePO}_4$ 、 $\text{FeS}$ 和 $\text{FeO}$ 等物质,并在基体摩擦面吸附成膜.因此,在本试验中有机钼在含铁的基底上如GCr15和铸铁上效果更好些.另外,这种无硫磷有机钼中的氮在摩擦表面也可能形成有机氮,吸附在表面上<sup>[4]</sup>.这些物质在摩擦表面上可成为化学反应膜,避免产生较高的磨损.

SPF<sub>Mo</sub>中的极性物质在向基体表面吸附过程中,能够填充表面的凹谷,从而起到降低表面粗糙度的目的.同时有机碳链能整齐排列,形成物理吸附润滑膜.当摩擦产生的局部高温和压强达到使SPF<sub>Mo</sub>分解的条件时,SPF<sub>Mo</sub>能够与表面的凸起反应,产生塑性变形,使表面光滑,反应生成 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{MoO}_3$ 等,前者由于结构性质能够进一步降低摩擦系数,后者及其他生成的物质吸附在表面上也起到抗磨作用<sup>[4]</sup>.

## 4 结论

a. 添加非硫磷有机钼添加剂后,所有基底材料上的摩擦系数和磨损率均下降.7A60合金的摩擦系数随着温度的升高先上升后下降,磨损率随着温度的升高而升高;其他材料的磨损率和摩擦系数均随着温度的升高而升高.同时,随着温度的升高,有机钼在抗磨减摩方面的作用效果越明显;在Ti合金表面,SPF<sub>Mo</sub>只有在温度较低时( $\leq 40\text{ }^\circ\text{C}$ )才具有较好的减摩抗磨效果.

b. 随着试验载荷的增大,所有材料表面的摩擦系数和磨损率均增大.随着摩擦速度的升高,7A60表面的摩擦系数逐渐减小,GCr15表面摩擦系数先减小后增大,其他材料表面摩擦系数逐渐增大;除Cu的磨损率先减小后增大外,其他材料的磨损率均随着摩擦速度的升高而增大.在钛合金表面,SPF<sub>Mo</sub>在低速下( $\leq 0.8\text{ m/s}$ )有较好的减摩抗磨效果.

c. SPF<sub>Mo</sub>中的极性基团在向基体表面吸附过程中,能够形成整齐排列的物理吸附膜,摩擦过程中产生的高温和高压环境能够迫使SPF<sub>Mo</sub>与润滑油中的其他添加剂以及材料表面发生摩擦化学反应,生成含 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{FePO}_4$ 和 $\text{FeS}$ 等物质中的一种或多种的摩擦化学反应膜,这是SPF<sub>Mo</sub>能够具有减摩抗磨效果的主要原因.

## 参考文献

[1] Chen Guangyan, Zhao Jun, He Yongyong, et al. Research progress

- on synthesis and structural control of graphene lubricant additives[J]. Tribology, 2021, 41(5): 758–772 (in Chinese) [陈广炎, 赵军, 何永勇, 等. 石墨烯润滑添加剂合成与结构调控[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(5): 758–772]. doi: 10.16078/j.tribology.2020199.
- [2] Gorbachev O, de Barros Bouchet M I, Martin J M, et al. Friction reduction efficiency of organic Mo-containing FM additives associated to ZDDP for steel and carbon-based contacts[J]. Tribology International, 2016, 99: 278–288. doi: 10.1016/j.triboint.2016.03.035.
- [3] Kosariéh S, Morina A, Lainé E, et al. The effect of MoDTC-type friction modifier on the wear performance of a hydrogenated DLC coating[J]. Wear, 2013, 302(1–2): 890–898. doi: 10.1016/j.wear.2012.12.052.
- [4] Jing Zhiyuan, Xu Yi, Zhang Wei, et al. Research progress of organic molybdenum as lubricating additive[J]. Materials Review, 2016, 30(13): 94–101 (in Chinese) [井致远, 许一, 张伟, 等. 有机钼作为润滑油添加剂的研究发展现状[J]. 材料导报, 2016, 30(13): 94–101].
- [5] Li Xingliang, Yue Wen, Wang Chengbiao, et al. Tribochemical mechanisms of W/Mo films in the presence of ZDDP[J]. Tribology, 2015, 35(2): 183–189 (in Chinese) [李星亮, 岳文, 王成彪, 等. ZDDP作用下钨/钼膜的摩擦化学润滑机理研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(2): 183–189]. doi: 10.16078/j.tribology.2015.02.009.
- [6] Kim Y W, Chung K, Kim N S, et al. Synergistic lubricating effect of several ashless dithiocarbamates with Mo-donor additives[J]. Tribology International, 2007, 40(2): 397–404. doi: 10.1016/j.triboint.2005.09.029.
- [7] Wang Wen, Wang Ting, Li Wei. Experimental study on the anti-wear properties of methanol and gasoline convertible-fuel engine oil[J]. Lubrication Engineering, 2011, 36(4): 77–81 (in Chinese) [王稳, 王婷, 李维. 甲醇汽油发动机润滑油抗磨性试验研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(4): 77–81]. doi: 10.3969/j.issn.0254-0150.2011.04.018.
- [8] Xie Xin, Wu Zhiqiang, Wang Lihua, et al. Development of energy-saving automotive engine oils and engine tests for evaluating fuel economy of engine oils[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2011, 42(8): 7–11 (in Chinese) [谢欣, 武志强, 王立华, 等. ILSAC节能车用润滑油和发动机台架评定技术的进展[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(8): 7–11].
- [9] Xie Xin. New challenges in gasoline engine oil development-GF-5 specification[J]. Petroleum Products Application Research, 2011, 29(1): 78–81 (in Chinese) [谢欣. 汽油发动机油开发的新挑战: GF-5规格[J]. 石油商技, 2011, 29(1): 78–81]. doi: 10.3969/j.issn.1006-1479.2011.01.016.
- [10] Jing Zhiyuan, Xu Yi, Zhang Wei, et al. Effect of organic Mo additives on friction-reducing and antiwear properties of diesel engine oil[J]. Lubrication Engineering, 2016, 41(12): 74–79,85

- (in Chinese) [井致远, 许一, 张伟, 等. 有机钼添加剂对重载装备柴油机油减摩抗磨性能的影响[J]. 润滑与密封, 2016, 41(12): 74–79,85]. doi: [10.3969/j.issn.0254-0150.2016.12.015](https://doi.org/10.3969/j.issn.0254-0150.2016.12.015).
- [11] Jing Zhiyuan, Xu Yi, Zhang Wei, et al. Lubricating effect of sulfur- and phosphorus-free organic molybdenum on different matrix materials[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2016, 47(12): 80–86 (in Chinese) [井致远, 许一, 张伟, 等. 无硫磷有机钼对不同基体材料的润滑效果研究[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(12): 80–86]. doi: [10.3969/j.issn.1005-2399.2016.12.018](https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-2399.2016.12.018).
- [12] Lv Donglan. Application and development trend of titanium alloy in civil aircraft[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(5): 230–231 (in Chinese) [吕冬兰. 钛合金在民用飞机上的应用及发展趋势[J]. 世界有色金属, 2018(5): 230–231].
- [13] Huang Zhanghong, Qu Henglei, Deng Chao, et al. Development and application of aerial titanium and its alloys[J]. *Materials Review*, 2011, 25(1): 102–107 (in Chinese) [黄张洪, 曲恒磊, 邓超, 等. 航空用钛及钛合金的发展及应用[J]. 材料导报, 2011, 25(1): 102–107].
- [14] Li Zhong. Applications of titanium and titanium alloys in automotive field[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): 1034–1038 (in Chinese) [李中. 钛及钛合金在汽车上的应用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 1034–1038]. doi: [10.19476/j.ysxb.1004.0609.2010.s1.222](https://doi.org/10.19476/j.ysxb.1004.0609.2010.s1.222).
- [15] Wang Linqing, Zhou Yongtao, Wang Junjun, et al. Corrosion-wear interaction behavior of TC4 titanium alloy in simulated seawater[J]. *Tribology*, 2019, 39(2): 206–212 (in Chinese) [王林青, 周永涛, 王军军, 等. TC4钛合金在模拟海水中腐蚀-磨损交互行为研究[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(2): 206–212]. doi: [10.16078/j.tribology.2018086](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018086).
- [16] Jing Pengfei, Yu Shurong, Zhang Kefei, et al. Effects of load and displacement amplitude on fretting wear behavior of DLC film[J]. *Tribology*, 2021, 41(2): 213–222 (in Chinese) [景鹏飞, 俞树荣, 张克菲, 等. 载荷及位移幅值对DLC薄膜微动磨损行为[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(2): 213–222]. doi: [10.16078/j.tribology.2020090](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020090).
- [17] Cao Lei, Sun Hang, Wan Yong, et al. Tribological behavior of thermally oxidized TC4 titanium alloy under lubrication of a full formulated engine oil[J]. *Tribology*, 2019, 39(1): 17–25 (in Chinese) [曹磊, 孙航, 万勇, 等. 全合成机油润滑下热氧化改性TC4钛合金的摩擦学行为[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(1): 17–25]. doi: [10.16078/j.tribology.2018122](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018122).
- [18] Tateishi Y. Tribological issues in reducing piston ring friction losses[J]. *Tribology International*, 1994, 27(1): 17–23. doi: [10.1016/0301-679X\(94\)90058-2](https://doi.org/10.1016/0301-679X(94)90058-2).
- [19] Zhang Ruijun, Li Shenghua, Jin Yuansheng, et al. Effect of MoDTC and MoDTP on tribological behavior of cylinder liner/piston ring[J]. *Tribology*, 2001, 21(3): 191–195 (in Chinese) [张瑞军, 李生华, 金元生, 等. 二烷基二硫代甲酸钼和二烷基二硫代磷酸钼对缸套/活塞环摩擦学行为的影响[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(3): 191–195]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2001.03.007](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2001.03.007).
- [20] Liu Jingan, Sheng Chunlei. Development and trend of aluminum and Aluminum alloy material[J]. *Aluminum Fabrication*, 2005(4): 37–40 (in Chinese) [刘静安, 盛春磊. 铝及铝合金加工材料的研制与开发趋向[J]. 铝加工, 2005(4): 37–40]. doi: [10.3969/j.issn.1005-4898.2005.04.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-4898.2005.04.002).
- [21] Yang Yuchun. The application prospect of nonferrous metals in automobile industry[J]. *Materials Review*, 1993, 7(6): 19–22,18 (in Chinese) [杨遇春. 有色金属在汽车工业中的应用前景[J]. 材料导报, 1993, 7(6): 19–22,18].
- [22] Li Xin, Li Guangyu. Study on the effects of lubricant additives on the lubricity for 7A04 aluminum alloy[J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2010, 29(6): 71–74 (in Chinese) [李欣, 李广宇. 润滑添加剂对7A04铝合金润滑性能影响研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2010, 29(6): 71–74]. doi: [10.3969/j.issn.1003-1251.2010.06.019](https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-1251.2010.06.019).
- [23] Chen Hongzhou. Application of copper in automobile industry[J]. *China Metal Bulletin*, 2004(25): 2–5 (in Chinese) [陈宏周. 铜材在汽车工业中的应用[J]. 中国金属通报, 2004(25): 2–5].
- [24] Huai Wenjuan, Chen Xinchun, Lu Fei, et al. Tribological properties of sulfur- and phosphorus-free organic molybdenum compound as additive in oil[J]. *Tribology International*, 2020, 141: 105944. doi: [10.1016/j.triboint.2019.105944](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105944).
- [25] Dai Yuanjing, Li Xiaolei, Ling Yanli, et al. Tribological properties of non-thiophosphorous organic molybdenum[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(9): 35–44,71 (in Chinese) [戴媛静, 李小磊, 凌燕丽, 等. 非硫磷有机钼的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 35–44,71]. doi: [10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.003](https://doi.org/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.003).
- [26] Yin Yanli, Yu Helong, Wang Hongmei, et al. Effect of serpentine mineral as a lubricant additive on the tribological behaviors of tin bronze[J]. *Tribology*, 2020, 40(4): 510–519 (in Chinese) [尹艳丽, 于鹤龙, 王红美, 等. 蛇纹石矿物作为润滑油添加剂对锡青铜摩擦学行为的影响[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(4): 510–519]. doi: [10.16078/j.tribology.2019261](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019261).
- [27] Zhang Lijun, Han Lin, Zhang Dexiao, et al. Friction and wear characteristics and mechanism analysis of load and nano MoS<sub>2</sub> additive on circular hammerhead-bar[J]. *Tribology*, 2019, 39(6): 777–785 (in Chinese) [张立军, 韩琳, 张德潇, 等. 载荷和纳米MoS<sub>2</sub>添加剂含量对圆形锤头-棒料的摩擦磨损特性及其机理分析[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(6): 777–785]. doi: [10.16078/j.tribology.2019128](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019128).
- [28] Wang Fang, Miao Qiang, Liang Wenping, et al. Effect of heat treatment on tribological properties of TA15 alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(S1): 91–95 (in Chinese) [王昉, 缪强, 梁文萍, 等. 热处理对TA15钛合金摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(S1): 91–95]. doi: [10.13289/j.issn.1009-6264.2015.s1.018](https://doi.org/10.13289/j.issn.1009-6264.2015.s1.018).

- [29] Zhou Changdeng, Zhao zheng. Influence of lubricating oil temperature on friction coefficient of friction pair[J]. Journal of Jiangsu Institute of Technology, 1986, 7(4): 100–104 (in Chinese) [周昌登, 赵正. 润滑油温度对摩擦副摩擦系数影响的研究[J]. 江苏工学院学报, 1986, 7(4): 100–104].
- [30] Li Xusheng, Xin Shewei, Mao Xiaonan, et al. Progress in research on oxidation behavior of titanium alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2014, 31(3): 7–13 (in Chinese) [李旭升, 辛社伟, 毛小南, 等. 钛合金氧化行为研究进展[J]. 钛工业进展, 2014, 31(3): 7–13]. doi: [10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2014.03.002](https://doi.org/10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2014.03.002).
- [31] Yu Chengjun. Research progress on friction and wear of titanium alloy and improvement technology[J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2020, 47(3): 42–45 (in Chinese) [余成君. 钛合金摩擦磨损及改善技术的研究进展[J]. 现代盐化工, 2020, 47(3): 42–45]. doi: [10.19465/j.cnki.2095-9710.2020.03.019](https://doi.org/10.19465/j.cnki.2095-9710.2020.03.019).
- [32] Xie Feng, Yao Junbing, Zheng Fazheng, et al. Evaluation of lubricating property of molybdenum dialkyldithiophosphate[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2004, 35(10): 64–67 (in Chinese) [谢凤, 姚俊兵, 郑发正, 胡建强. 二烷基二硫代磷酸钼润滑性能的评定[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(10): 64–67]. doi: [10.3969/j.issn.1005-2399.2004.10.015](https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-2399.2004.10.015).