

# 含二烷基二硫代磷酸锌润滑下等离子 渗氮钢的摩擦磨损性能研究

高晓成<sup>1</sup>, 岳文<sup>1\*</sup>, 王成彪<sup>1</sup>, 李星亮<sup>1</sup>, 王松<sup>1</sup>, 刘家浚<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 工程技术学院, 北京 100083; 2. 清华大学 机械工程系, 北京 100084)

**摘要:** 本文对比研究了等离子渗氮 GCr15 钢与 GCr15 钢基材在含二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 润滑下的摩擦磨损性能. 利用脉冲直流等离子渗氮炉对 GCr15 钢进行离子渗氮处理, 采用 X 射线衍射 (XRD) 分析了离子渗氮层相组成, 测量了渗氮前后的表面硬度值, 在四球摩擦磨损试验机上考察了 GCr15 钢渗氮处理前后在含 ZDDP 润滑下的摩擦磨损性能, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 的分析探讨了摩擦学作用机理. 结果表明: 离子渗氮处理可以明显提高 GCr15 钢的表面硬度值, 在 ZDDP 作用下, 其减摩性能和抗磨性能都有明显的提高, 其中在质量百分数为 1.5% 的 ZDDP 润滑作用下具有最优的效果, 研究证明这是由于在离子渗氮 GCr15 钢和未渗氮 GCr15 钢摩擦表面分别生成了正磷酸盐和焦磷酸盐的摩擦反应膜, 并且前者表面的磷酸盐膜总量多于后者, 可以有效地隔离摩擦副表面的直接接触.

**关键词:** 等离子渗氮; 润滑油添加剂; 二烷基二硫代磷酸锌; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2011)06-0592-07

## Friction and Wear Behavior of Plasma Nitrided Steel under Lubrication of Zinc Dialkyldithiophosphate

GAO Xiao - cheng<sup>1</sup>, YUE Wen<sup>1\*</sup>, WANG Cheng - biao<sup>1</sup>, LI Xing - liang<sup>1</sup>,  
WANG Song<sup>1</sup>, LIU Jia - jun<sup>2</sup>

(1. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The hardness and chemical composition of plasma nitrided AISI 52100 steel surface were analyzed by means of X - ray diffraction (XRD) and hardness tester. Friction and wear behaviors of plasma nitrided AISI 52100 steel were examined on a four - ball friction and wear tester under lubrication of poly -  $\alpha$  - olefin using ZDDP as an additive. Anti - wear and friction - reduction mechanisms were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X - ray photoelectron spectrometer (XPS). The results show that plasma nitriding can significantly improve the surface hardness of steel. The nitrided steel exhibited lower friction coefficient and better anti - wear properties compared with that of the untreated steel. It was attributed to that the amount of orthophosphates on the nitrided AISI 52100 steel surface was higher than the amount of pyrophosphates on the AISI 52100 steel surface. The best tribological property can be obtained using 1.5% ZDDP.

**Key words:** plasma nitriding, lubricating additive, ZDDP, friction and wear behavior

Received 8 April 2011, revised 9 August 2011, accepted 24 August 2011, available online 28 November 2011.

\* Corresponding author. Tel: +86 - 10 - 82320255, E - mail: cugbyw@163.com.

The project was supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities (2010ZY51 and 2010ZY40) and the Program for Key International Science and Technology Cooperation Project of China (2010DFR50070).

中央高校基本业务费自由探索项目(2010ZY51, 2010ZY40) 和国际合作重点项目(2010DFR50070) 资助.

二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)是1类具有极压、抗磨、减摩、抗氧、抗腐等优良性能的多功能润滑油添加剂,至今仍没有任何1种性能更为优越的化合物可以取而代之<sup>[1]</sup>. ZDDP的主要抗磨功效是在磨损接触区域形成1层厚度约为50~150 nm的薄膜<sup>[2]</sup>. ZDDP的抗磨机理在摩擦过程中的磨合阶段和稳定阶段是不同的<sup>[3]</sup>. 在磨合阶段,摩擦化学反应使ZDDP分解生成的玻璃态的磷酸盐吸收掉粗糙的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒,这种机理已经被Martin用化学硬度的方法所证实<sup>[4]</sup>;而在稳定磨损阶段,抗磨机理被认为是ZDDP微粒重新进入到摩擦接触区域的ZDDP膜中,减小了磨损. 运用表面分析方法测试ZDDP膜和润滑油中的ZDDP微粒,发现两者具有相同的结构,进一步证实了在稳定磨损阶段,ZDDP微粒重新进入摩擦接触区域,起到了明显的抗磨损性能. 以上关于ZDDP的作用机理都是以铁基表面为研究基础的,然而研究表明ZDDP在其他金属表面(Al、Cr、Mo和Ni等)和非晶碳膜表面作用机理是不同的<sup>[5-8]</sup>,因此有必要对ZDDP的作用机理进行更为深入的研究.

等离子渗氮处理是1种可以大幅提高工件表面硬度、耐磨性以及耐疲劳性的化学热处理方法. 而目前机械设备中大量使用的渗氮钢,常运行在边界润滑或者混合润滑状态下,所以离子渗氮钢在油润滑条件下的摩擦磨损性能已经引起了人们的关注. 马雁声等<sup>[9]</sup>研究了极压添加剂磷酸三甲酚脂和硫化烯烃与45#钢离子渗氮层的相互作用,结果表明离子渗氮与这两种添加剂在提高承载能力和减小摩擦磨损上具有良好的协同作用. Cardoso等<sup>[10]</sup>研究了渗氮处理后的轴承钢与矿物油与合成油的摩擦磨损性能,发现渗氮处理后的轴承钢在2种油的作用下的减摩抗磨性能都较为明显,其中合成油的作用效果比矿物油更为显著. 夏延秋等<sup>[11]</sup>研究了硫化烯烃和烷氧基磷胺盐与奥氏体不锈钢1Cr18Ni9Ti渗氮层的作用,结果认为摩擦过程中表面吸附膜和化学反应膜共同作用促进了减摩和抗磨性能的提高. 然而现有的文献中对于等离子体渗氮GCr15轴承钢和ZDDP复合作用的研究鲜有报道.

本文通过研究等离子体渗氮GCr15钢在ZDDP润滑条件下的摩擦磨损性能,利用多种表面微观分析方法分析摩擦反应膜的成份和结构,探讨ZDDP与等离子体渗氮GCr15钢的协同作用机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试验材料选择和制备

基体材料选择直径为12.7 mm的GCr15钢球. 使用LDM2-25型等离子体渗氮炉进行渗氮处理,采用 $\text{NH}_3$ 作为氮源,在电压700 V,气压650 Pa,温度550 °C条件下,保温5 h,随炉冷却. 本试验所选择使用的基础润滑油为聚 $\alpha$ 烯烃(PAO4,透明液体,40 °C时黏度为16.68  $\text{mm}^2/\text{s}$ ,黏度指数为124),添加剂为ZDDP(黄色液体,密度为1.13  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,Zn质量百分数为10.0%,P为8.0%,S为16.0%).

### 1.2 试验方法

用MS-10JR型四球摩擦磨损试验机考察GCr15轴承钢渗氮处理前后在不同浓度ZDDP润滑条件下的摩擦学性能,摩擦副接触方式为球-球点接触,每次试验中4个钢球的材质相同,即全部为GCr15钢球或全部为渗氮GCr15钢球. 试验条件:载荷392 N(相当于最大赫兹应力2.91 GPa),转速0.461 m/s,测试时间60 min,试验温度为室温25 °C. 试验过程中的摩擦力和摩擦系数由压力传感器记录,磨斑直径用15J型显微镜测量. 摩擦系数和磨斑直径的相对误差分别为1%和5%.

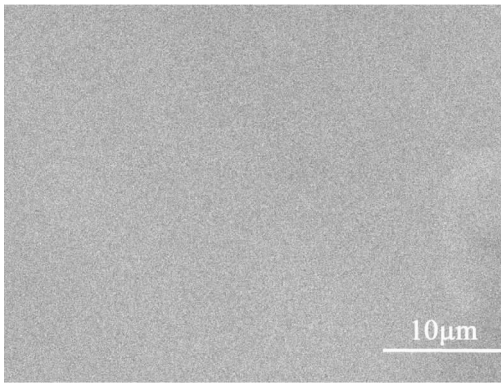
采用MH-6型显微硬度计测量基体和渗氮层的硬度,采用Rigaku公司生产的以Cu-K $\alpha$ 为激发源的D-max/2550型X-射线衍射仪(XRD)检测钢球渗氮后的相组成,扫描速度为10(°)/min;采用连接EDXA公司能量散射谱(EDS)的JSM-6460LV型低真空扫描电子显微镜(SEM)观察钢球渗氮处理前后的表面和磨斑表面形貌并分析其元素分布;用PHI Quantera SXM型多功能X射线光电子能谱仪(XPS)对离子渗氮层磨损试验后磨斑表面化学元素的结合能进行分析.

## 2 结果与讨论

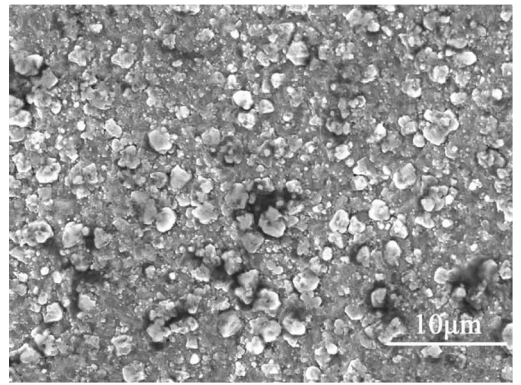
### 2.1 表面形貌及硬度

图1所示为2种表面的SEM形貌,GCr15钢球经过抛光处理,因此表面光滑,几乎没有任何缺陷,而等离子渗氮GCr15钢的表面含有一定量的气孔和夹杂,并有大量堆积明亮的球状颗粒. 通过电子能谱分析得知渗氮处理后样品表面含有较高浓度的氮元素(氮元素原子百分比达14.27%),推测表面已生成氮化物.

图2为等离子渗氮GCr15钢的XRD衍射图谱,经渗氮处理后钢球表面生成了铁和铬的氮化物,主



(a) Original substrate surface



(b) Nitrided surface

Fig.1 SEM micrographs of the original substrate surface and nitrided surface

图1 基体和渗氮层的表面形貌

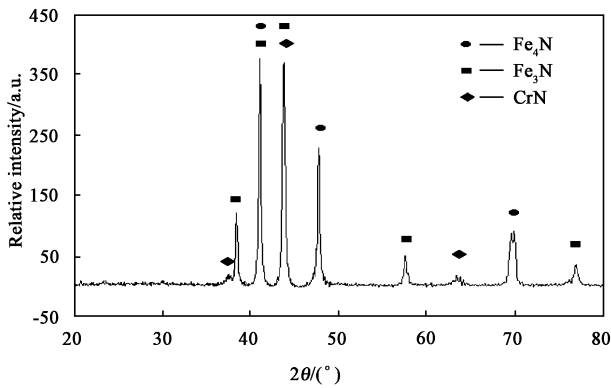


Fig.2 X-ray diffraction pattern of nitrided surface

图2 渗氮表面 XRD 谱

要组成相为  $Fe_4N$ ,  $Fe_3N$ ,  $CrN$ , 与文献[12]的报道类似. 在  $450 \sim 540 \text{ }^\circ\text{C}$  时氮作为 1 种间隙元素扩散到铁的晶格内, 形成铁的氮化物, 提高了钢材的表面硬度<sup>[13]</sup>. 使用显微硬度计测量基体和渗氮层的硬度值, 压入载荷为  $1.96 \text{ N}$ , 压入时间为  $5 \text{ s}$ , 得到渗氮处理后硬度值为  $HV900 \sim 1000$ , 而未经渗氮处理的 GCr15 钢球硬度值为  $HV770$ . 渗氮处理后样品表面粗糙度也发生了变化, 渗氮处理后表面粗糙度  $R_a$  为  $0.16 \text{ }\mu\text{m}$ , 而处理前钢球的表面粗糙度  $R_a$  为  $0.025 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 2.2 摩擦磨损性能

图3所示为不同浓度 ZDDP 润滑条件下 GCr15 钢球在渗氮处理前后的平均摩擦系数的变化曲线. 由图3可见: 随着加入 ZDDP 的浓度的增大, 基材和渗氮层的平均摩擦系数均呈现出先增大后减小的特点, 渗氮层的摩擦系数值明显低于基材的摩擦系数值. 在基础油 PAO 润滑条件下, 渗氮表面摩擦系数值略低于基材表面. 当加入  $0.5\%$  和  $1.0\%$  ZDDP 时,

基材和渗氮层的摩擦系数均比基础油润滑条件下要高, ZDDP 的加入量达到  $1.5\%$  时, 基材表面和渗氮表面的摩擦系数均低于基础油润滑条件下摩擦系数值, 在  $2.0\%$  ZDDP 润滑条件下, 摩擦曲线的变化趋势与  $1.5\%$  ZDDP 润滑条件下相似.

表1为不同浓度 ZDDP 润滑条件下基材表面和

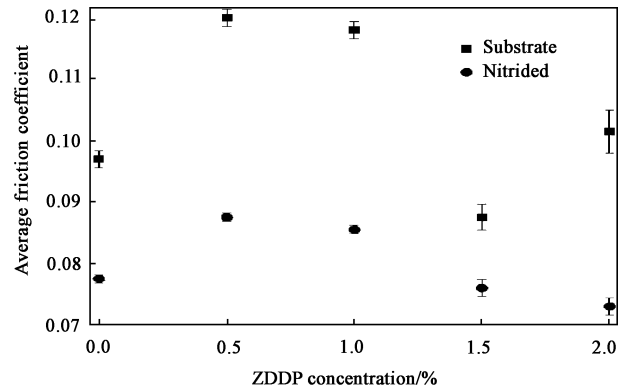


Fig.3 The variation of friction coefficient with concentration of ZDDP

图3 不同浓度 ZDDP 润滑作用下摩擦系数的变化

表1 不同浓度 ZDDP 润滑作用下磨斑直径值

Table 1 Wear scar diameters with concentration of ZDDP

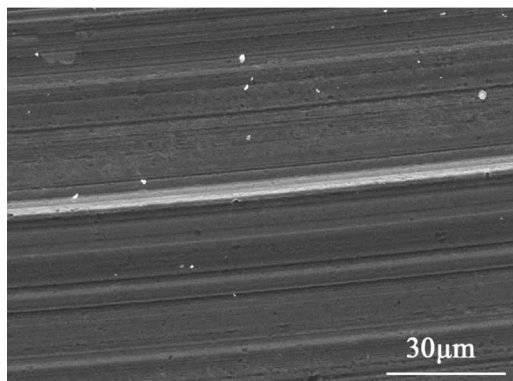
ZDDP concentration/%	Wear scar diameter/mm	
	Substrate surface	Nitrided surface
0.0	0.82	0.75
0.5	0.70	0.62
1.0	0.63	0.60
1.5	0.55	0.43
2.0	0.57	0.45

渗氮表面磨斑直径的对比, 由表1可知, 在基础油润滑条件下, 基材表面和渗氮表面磨斑值都较大, 但渗

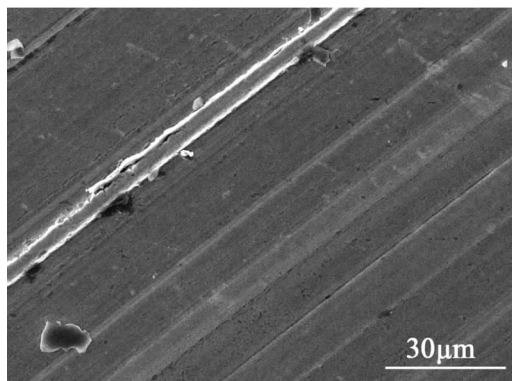
氮表面要小于基材表面,随着 ZDDP 添加量逐渐增多,两种表面的磨斑直径都逐渐减小,当 ZDDP 浓度达到 1.5% 时,渗氮表面的磨斑直径值最小. 在不同浓度 ZDDP 润滑条件下,渗氮表面的磨斑直径值均小于基材表面,表现出极好的抗磨性能,渗氮表面和 ZDDP 复合时磨斑直径值降低最高可达 50% 左右. 可以推断,ZDDP 在 2 种不同表面的摩擦磨损过程中会生成不同的摩擦反应膜,起到不同的抗磨作用.

### 2.3 表面分析

如图 4 所示,在基础油 PAO 润滑条件下,钢球和渗氮球磨损表面都出现了比较深的沟槽,发生了严重的塑性变形和擦伤,显然为硬质微突体的犁削作用所致. 从图 5 的对比试验可以看出:含有 1.5% ZDDP 润滑条件下的钢球表面和渗氮球表面塑形变形和擦伤明显减轻,磨损表面比较光滑平整,特别是渗氮球和 ZDDP 复合的润滑条件下,磨斑表面平整



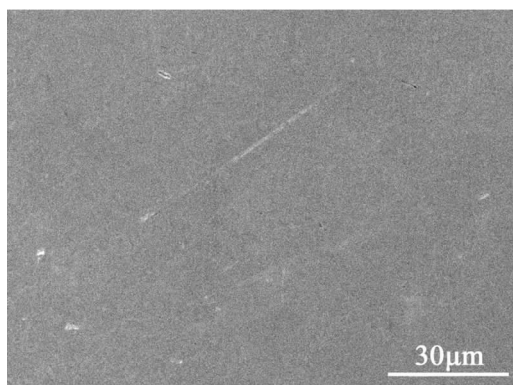
(a) Substrate surface



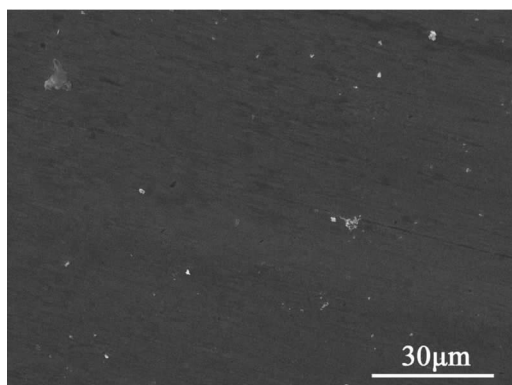
(b) Nitrided surface

Fig. 4 SEM micrographs of the worn steel surfaces lubricated by PAO

图 4 PAO 润滑条件下磨斑表面形貌



(a) Substrate surface



(b) Nitrided surface

Fig. 5 SEM micrographs of the worn steel surfaces lubricated by 1.5% ZDDP

图 5 1.5% ZDDP 润滑下磨损表面形貌

光滑,犁沟细浅,擦伤程度最低.

为探讨 ZDDP 的作用机理,对 PAO 和 1.5% ZDDP 润滑条件下 GCr15 钢球和渗氮球磨损表面进行 EDS 能谱分析,结果如表 2 所示. 由表 2 可以看出:在 PAO 润滑条件下,GCr15 钢球磨斑上主要分布的是 Fe、C 和少量的 Cr 元素,均为基体的主要元素,与基体相比渗氮球磨斑上还有一定的氮元素存在;在 1.5% ZDDP 润滑条件下,GCr15 钢球和渗

氮球表面除了自身的 Fe、Cr、C 等元素之外,还存在来自 ZDDP 的 Zn、P 和 S 元素,表明在摩擦磨损过程中,GCr15 钢和渗氮层表面生成了 ZDDP 摩擦反应膜.

表 3 列出了 GCr15 钢球和渗氮球在 ZDDP 润滑下磨斑表面主要元素含量的 XPS 谱图. 由表 3 可见渗氮表面的碳元素含量高于 GCr15 基材表面,表明在摩擦磨损过程中,渗氮表面可以吸附更多的碳;渗

氮表面 P 元素的含量同样高于 GCr15 基材表面,表明渗氮表面磷酸盐的含量要多于 GCr15 基材表面,而 GCr15 基材表面的 S 和 Zn 元素的含量要高于渗氮层表面,而渗氮层表面 O 元素含量则低于 GCr15 基材表面,说明 GCr15 基材表面在摩擦过程中较渗

氮层表面更容易发生氧化反应,而且由于 ZDDP 自身优异的抗氧化性能,会氧化降解生成硫化锌、 $Zn(PO_3)_2$  等物质<sup>[12-13]</sup>,其中硫元素主要以硫化锌形式存在<sup>[14]</sup>.

表 4 给出了 GCr15 钢球和渗氮球在 ZDDP 润滑

表 2 PAO 和 1.5%ZDDP 润滑条件下磨斑表面元素分析

Table 2 EDS result of the tribofilms formed on wear scar lubricated by PAO and 1.5% ZDDP

Lubricant		Atomic percentage/%							
		C	O	N	Cr	Fe	P	S	Zn
PAO	Substrate surface	35.62	8.76	-	1.28	54.00	-	-	-
	Nitrided surface	7.91	8.26	6.04	1.24	76.55	-	-	-
PAO + 1.5%	Substrate surface	-	5.67	1.57	1.69	87.63	1.60	0.97	0.86
ZDDP	Nitrided surface	3.45	16.33	5.14	0.82	63.46	4.68	0.75	5.38

表 3 1.5%ZDDP 润滑条件下磨斑表面元素含量的 XPS 分析

Table 3 XPS result of tribofilms formed on wear scar lubricated with 1.5% ZDDP

Lubricant		Atomic percentage/%						
		C	O	N	Fe	P	S	Zn
PAO + 1.5%	Substrate surface	24.55	44.70	-	21.50	1.40	3.00	4.85
ZDDP	Nitrided surface	28.50	40.84	1.75	21.22	3.48	1.51	2.71

表 4 1.5%ZDDP 润滑条件下磨斑表面元素结合能的 XPS 分析

Table 4 Binding energies of tribofilms formed on wear scar lubricated with 1.5% ZDDP

Elements	Substrate surface		Nitrided surface	
	BE /eV	Compound	BE/eV	Compound
Fe 2p	709.5	FeO	709.5	FeO
	710.4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710.4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	712.4	FeS	712.4	FeS
N 1s	-	-	397.8	Nitride
O 1s	530.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	531.6	NBO	531.5	NBO
	533.2	BO		
P 2p	133.4	Phosphate	133.4	Phosphate
S 2p	161.8	Sulfide	161.5	Sulfide
	162.8	Sulfide	162.6	Sulfide
	168.3	Sulfate		
Zn 2p	1021.7	ZnO	1021.7	ZnO
	1022.4	phosphate glass	1022.4	phosphate glass

条件下,磨损表面主要元素结合能的 XPS 分析<sup>[15]</sup>.从表 4 中可见,对于 2 种磨损表面,位于 161.8 eV 的 S2p 峰对应的是硫化物,由于 ZnS 和 FeS 的结合能非常接近,因此仅仅看 S2p 峰的峰位很难判断出具体的化合物,而基材表面在 168.3 eV 处的 S2p 峰对应的是硫酸盐,而渗氮表面未检测到硫酸盐的存在,说明 ZDDP 在与基材的摩擦过程中会发生更为剧烈的化学反应,并可分解形成无机盐,起到一定的减摩和抗磨作用,与 Fuller 所得到的结果相吻合<sup>[16]</sup>;Zn2p<sub>3/2</sub> 和 P2p 结合能为 1 022.4 和 133.4 eV

处对应的物质为玻璃态的磷酸盐<sup>[17]</sup>,其在摩擦磨损过程中主要起到抗磨作用;而 Fe2p 峰在 710.4 和 712.4 eV 处分别对应的是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeS,说明 ZDDP 在摩擦过程中发生分解,其中的活性 S 原子会与 Fe 结合生成 FeS.

## 2.4 ZDDP 作用机理

从图 3 可以看出:GCr15 钢球和渗氮球的平均摩擦系数和磨斑直径随 ZDDP 浓度变化曲线的变化趋势基本相同,可以推断出 2 种表面在 ZDDP 润滑下具有相似的作用机理.ZDDP 的成膜过程主要分

为两大阶段,首先是摩擦磨损的初期反应膜形成的阶段,此时反应膜主要是由许多独立的“岛状物”组成,此时摩擦系数会有增大的趋势,随着摩擦化学反应膜的不断进行,反应膜逐渐发展成连续结构,摩擦系数连续降低;在第二阶段,摩擦化学反应膜处于平衡态,反应膜厚度和结构保持相对稳定,因此摩擦系数基本保持恒定<sup>[18]</sup>.当加入 ZDDP 浓度较高时,成膜的速度会增加<sup>[19]</sup>,较快地达到摩擦平衡状态,所以 2 种表面的磨损率都会明显下降.

当 ZDDP 的质量百分数较低(0.5%和1.0%)时,GCr15 钢表面和离子渗氮 GCr15 钢表面摩擦系数均相对较高,可能是由于 ZDDP 分解生成较为粗糙的 ZDDP 摩擦膜所致<sup>[18]</sup>,当 ZDDP 的质量百分数达到 1.5%和2.0%时,GCr15 钢和离子渗氮 GCr15 钢表面摩擦系数的下降可能是由于已经形成连续的 ZDDP 摩擦膜,并且在摩擦膜中存在着较多的活性硫原子可以与 Fe 与 Zn 元素结合生成 FeS 和 ZnS 固体润滑膜,从而起到降低摩擦系数的作用.

但是在不同 ZDDP 浓度条件下,渗氮表面的摩擦系数和磨斑直径较 GCr15 基材表面分别降低了 20.0%,27.1%,27.5%,13.1%,28.1%和 8.5%,11.4%,4.7%,22.5%,21.1%.当渗氮表面与 1.5%ZDDP 复合时,减摩抗磨性能最为优异,摩擦系数和磨斑直径值均为最小.这一方面是由于渗氮表面自身的良好抗擦伤性能和红硬性,使其对摩擦系数和承载能力的改善均比 GCr15 基材表面更为明显,另一方面是由于生成的 ZDDP 反应膜可以起到减摩抗磨作用.

磨损表面 ZDDP 的元素结合能测试结果证明,在磨损过程中表面生成的摩擦膜为玻璃态磷酸盐<sup>[15,20]</sup>,这与他人所得结论一致<sup>[21-22]</sup>.玻璃态磷酸盐的重要的特性之一就是桥氧键(P—O—P)与非桥氧键(—P=O 和 P—O—Zn)的比值,即  $\frac{BO}{NBO} = \frac{n-1}{2(n+1)}$ <sup>[20]</sup>.根据这个等式,玻璃态聚合物的聚合度( $n$ )可以计算得出,当  $n=1$  时,玻璃态聚合物为正磷酸盐,当  $n=2$  时,玻璃态聚合物为焦磷酸盐,当  $n$  的值大于 2 时,为偏磷酸盐<sup>[22]</sup>.桥氧(BO)和非桥氧(NBO)的比值  $n$ ,可以根据 XPS 测得的 O1s 峰经曲线拟合得出,本文中 GCr15 基材表面  $n=2.1$ ,而渗氮层表面  $n=1$ ,可以推断出,GCr15 基材表面的生成物为焦磷酸盐而渗氮层表面生成正磷酸盐,纳米硬度测试显示,正磷酸盐的硬度要高于焦磷酸

盐<sup>[4,23]</sup>,这有助于增强渗氮后 GCr15 钢的抗磨性能.从表 6 中 C 和 P 元素的含量对比还可以看出 GCr15 基材表面的磷酸盐膜的总量较渗氮层表面的磷酸盐膜少,且基础油 PAO 中的碳链更容易吸附在渗氮层的表面,形成有效地摩擦膜,也能起到明显的减摩作用.所以上述因素共同作用的结果决定了等离子渗氮 GCr15 钢与 ZDDP 之间具有很好的协同效应,起到了明显减摩抗磨效果.

### 3 结论

- 等离子渗氮 GCr15 钢与 ZDDP 添加剂复合,在减摩和抗磨方面均表现出极好的协同效应.
- 在不同浓度 ZDDP 润滑作用下,等离子渗氮 GCr15 钢的减摩抗磨性能优于未渗氮的 GCr15 钢,当 ZDDP 的质量百分数为 1.5%时,等离子渗氮 GCr15 钢的减摩和抗磨性能最佳.
- 等离子渗氮 GCr15 钢和未渗氮 GCr15 钢与 ZDDP 在摩擦磨损过程中分别生成正磷酸盐和焦磷酸盐的摩擦反应膜,前者表面的磷酸盐膜总量多于后者,成为等离子渗氮 Cr15 钢与 ZDDP 优异协同效果的主要原因.

### 参考文献:

- Xue Q J, Zhang J Y. Tribochemistry of lubricating materials [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(11):2 445 - 2 457 (in Chinese)[薛群基,张俊彦. 润滑材料摩擦化学[J]. 化学进展,2009, 21(11): 2 445 - 2 457].
- Spikes H. The history and mechanisms of ZDDP [J]. Tribology Letters, 2004, 17(3):469 - 489.
- Martin J M. Lubrication additives and the chemistry of rubbing surface: metal dithiophosphates triboreaction films revisited[J]. Japanese Journal of Tribology, 1997, 42(9):724 - 729.
- Martin J M. Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach [J]. Tribology Letters, 1999, 6: 1 - 8.
- Yang D H, Zhou J R, Xue Q J. Study of the tribochemical behavior of Al ion - implanted pure iron lubricated with ZDDP [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, (102): 223 - 232.
- Neville A, Kollia - Rafailidi V. A comparison of boundary wear film formation on steel and a thermal sprayed Co/Cr/Mo coating under sliding conditions [J]. Wear, 2002, (252):227 - 239.
- Miyake S, Saito T, Yasuda Y. *et al.* Improvement of boundary lubrication properties of diamond - like carbon (DLC) films due to metal addition [J]. Tribology International, 2004, 37:751 - 761.
- Barros/Bouchet M I, Martin J M, Le - Mogne T, *et al.* Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC

- and ZDDP additives [J]. *Tribology International*, 2005, 38: 257 – 264.
- [ 9 ] Ma Y S, Liu J J, Zheng L Q, *et al.* The synergistic effect between the surface treated with ion nitriding and extreme pressure – antiwear additives under boundary lubrication [J]. *Tribology*, 1994, 14(1): 33 – 40 (in Chinese) [马雁声, 刘家浚, 郑林庆, 等. 边界润滑条件下离子渗氮与极压抗磨添加剂的协同作用[J]. *摩擦学学报*, 1994, 14(1): 33 – 40].
- [ 10 ] Cardoso N F R, Martins R C, Seabra J H O, *et al.* Micropitting performance of nitrided steel gears lubricated with mineral and ester oils [J]. *Tribology International*, 2009, 42: 77 – 87.
- [ 11 ] Xia Y Q, Zhou F, Lin Y M, *et al.* Study on friction and wear properties of plasma nitriding 45# steel under different lubrication [J]. *Tribology*, 2006, 26(2): 145 – 149 (in Chinese) [夏延秋, 周峰, 林一民, 等. 45#钢等离子渗氮在不同润滑剂下的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(2): 145 – 149].
- [ 12 ] Wang L, Li Y, Wu X. Plasma nitriding of low alloy steels at floating and cathodic potentials [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254: 6 595 – 6 600.
- [ 13 ] Xia L F, Gao C Q. Plasma nitriding of steel [M]. Beijing: Mechanic Industry Press, 1989 (in Chinese) [夏立芳, 高彩桥. 钢的渗氮[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989].
- [ 14 ] Rossi A, Eglin M, Piras F M, *et al.* Surface analytical studies of surface – additive interactions, by means of in situ and combinatorial approaches [J]. *Wear*, 2006, 254: 578 – 584.
- [ 15 ] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, *et al.* Handbook of X – ray photoelectron spectroscopy (Perkin – Elmer Corporation, Massachusetts, USA, 1992).
- [ 16 ] Fuller M, Yin Z F, Kasria M, *et al.* Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X – ray absorption spectroscopy [J]. *Tribology International*, 1997, 30(4): 305 – 315.
- [ 17 ] Morina A, Neville A, Priest M, *et al.* ZDDP and MoDTC interaction and their effect on tribological performance – tribofilm characteristics and its evolution [J]. *Tribology Letters*, 2006, 24(3): 243 – 256.
- [ 18 ] Aktary M, McDermoot M T, McApline G A. Morphology and nanomechanical properties of ZDDP antiwear films as a function of tribological contact time [J]. *Tribology Letters*, 2002, 12: 155.
- [ 19 ] Taylor L, Dratva A, Spikes H. Friction and wear behavior of zinc dialkyl dithiophosphate additive [J]. *Tribology Transactions*, 2000, 43(3): 469 – 479.
- [ 20 ] Onyiriuka E C. Zinc phosphate – glass surfaces studied by XPS [J]. *Non – Cryst J Solids*, 1993, 163: 268 – 273.
- [ 21 ] Martin J M, Grossiorid C, Mogne T L, *et al.* The two – layer structure of ZnDTP tribofilms; Part I: AES, XPS and XANES analyses [J]. *Tribology International*, 2001, 34: 523 – 530.
- [ 22 ] Minfray C, Martin J M, Esnouf C, *et al.* A multi – technique approach of tribofilm characterisation [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447: 272 – 277.
- [ 23 ] Bec S, Tonck A. Nanometer scale mechanical properties of tribochemical films [J]. *Tribology Series*, 1996, 31: 173 – 184.