

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210925001

宽温域低摩擦涂层研究现状^{*}

宋福磊 蒲吉斌

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315200)

摘要: 减摩耐磨涂层是高端装备中传动机构可靠运行的关键材料。在温度变化较大的工况条件下如何降低运动副的摩擦磨损,一直制约着高端装备技术的发展,探究宽温域低摩擦涂层对高速发展的现代工业技术具有迫切需求。简述目前宽温域低摩擦涂层的研究现状,归纳和评述金属复合基涂层、氧化物基涂层和氮化物基涂层等三类宽温域低摩擦涂层的组成、结构、摩擦学性能以及减摩机理等,得到单一结构的固体润滑涂层很难实现发展的需求。提出制备多层涂层、预处理(织构化、预氧化等)等技术路线去实现运动副良好的摩擦学性能,解决常规固体润滑涂层温度敏感性问题,为宽温域低摩擦涂层的相关研究发展提供新思路。

关键词: 宽温域; 低摩擦涂层; 金属复合; 氮化物; 氧化物

中图分类号: TH117

Research Status of Low-friction Coatings in Wide Temperature Range

SONG Fulei PU Jibin

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences,
Ningbo 315201, China)

Abstract: Antifriction and wear-resistant coatings are the key material for reliable operation of transmission mechanism in high-end equipment. How to reduce the friction and wear of the motion pair under the conditions of large temperature changes has always restricted the development of high-end equipment technology. Therefore, there is an urgent need to explore low-friction coatings in a wide temperature range for the rapid development of modern industrial technology. This paper reviews the current research status of low-friction coatings in wide temperature range, summarizes the composition, structure, tribological properties and lubricating mechanism of three kinds of low-friction coatings in wide temperature range, including metal composite coating, nitride coating and oxide coating. It is difficult to obtain a solid lubricating coatings with a single structure to meet the development needs. Technical routes such as preparation of multi-layer coatings and pretreatment (texturing, pre-oxidation, etc.) are proposed to achieve good tribological properties of the motion pair, which solves the problem of temperature sensitivity of conventional solid lubricating coatings, and provides a new idea for the related research and development of low-friction coatings in a wide temperature range.

Keywords: wide temperature range; low-friction coating; metal composite coating; nitride coating; oxide coating

0 前言

近年来,随着我国工业技术的飞速发展,航空航天、化工、冶金和核能工业等涉及极端工况装备的精密基础零部件的摩擦磨损特性对系统可靠性与工作寿命具有极大影响。尤其是高温环境和温度大范围变化过程中如何确保工件能够安全有效运转,

是各国科研工作者一直面临的问题,也是目前制约我国高端技术领域关键装备发展的瓶颈之一^[1-6]。能够随工作温度调整摩擦副界面元素成分和结构,在宽温度范围内具有低摩擦因数的涂层是减小高温运动摩擦副摩擦磨损的重要材料,因此加深对宽温域低摩擦涂层的摩擦学行为和润滑失效机理的认识,能够为高端工业装备的发展提供有力的技术支持。通常,单一相基体材料难以实现宽温域范围内的低

^{*} 国家科技重大专项资助项目(2017-VII-0013-0110)。

Fund: Supported by National Science and Technology Major Project of China (2017-VII-0013-0110).

20210925 收到初稿, 20220328 收到修改稿

摩擦性能,而多相基体材料复配或原位生成润滑相是在宽温域范围内实现较低摩擦因数和磨损率的关键技术。本文简述金属复合基、氧化物基和氮化物基等宽温域低摩擦涂层的组成、结构和摩擦学特性等。

1 金属复合宽温域低摩擦涂层

金属复合宽温域低摩擦涂层是以金属或合金为基体,以纤维、颗粒等为增强体或润滑相的复合材料,具有优异的摩擦学性能和力学性能^[7-9],广泛应用于航空航天、冶炼化工等诸多工业部门。金属复合涂层的摩擦磨损性能主要取决于基体材料、固体润滑相和摩擦化学反应形成的新相,可以在宽温域范围内降低摩擦因数和磨损率,延长工件使用寿命^[10-12]。研究者通过掺杂石墨和 Ag_2MoO_4 制备了镍基复合涂层^[13],石墨相、钼酸银以及高温原位形成的氧化铁和氧化镍等的协同润滑作用使其获得常温和高低温低摩擦性能。因此,固体润滑相的选择对金属复合涂层在宽温域范围的摩擦学行为具有重要的影响。

1.1 过渡金属硫化物润滑相复合涂层

过渡金属硫化物 MoS_2 、 WS_2 等是航天领域应用最普遍的固体润滑材料^[14],而且 WS_2 比 MoS_2 更耐高温,据报道它们分别氧化的温度为 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $350\text{ }^\circ\text{C}$ ^[15]。这类材料具有六方晶体层状结构,在摩擦过程中层间范德华力极易被破坏,形成易滑移的剪切面,达到减摩效果^[16-18],但要注意的是,不是所有的硫化物之间的分层微观结构都可实现摩擦副之间的自润滑,对于具有类似层状结构的 NbS_2 或 TiS_2 ,其层间键能的结合强度在磨擦过程中不易被破坏^[19]。虽然过渡金属硫化物 MoS_2 、 WS_2 等在室温及中低温段具有良好的润滑效果,但是温度升高促使硫化物发生剧烈氧化反应,摩擦因数剧增。如 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时会发生剧烈氧化反应^[20],其层状结构被破坏导致摩擦因数升高^[21],这使得过渡金属硫化物涂层只能应用于较窄的温度范围。为解决硫化物氧化失效问题,研究者们通过掺杂一些抗氧化性能较好的化合物如 Sb_2O_3 和 ZrO 等,或设计交替多层结构涂层,以降低金属硫化物涂层温度敏感性的问题,改善其抗氧化失效性能,扩大其温度应用范围。高辉等^[22]制备了 MoS_2 、 WS_2 和 Sb_2O_3 复合固体润滑涂层,利用 Sb_2O_3 较好的抗氧化性能,减缓 MoS_2 和 WS_2 高温氧化。在高温环境中,该复合涂层仍具有良好的润滑性和耐磨性,摩擦因数保持在 0.04 左右。 ZrO 可以防止 MoS_2 高温条件下的过度氧化^[23],将

MoS_2 与 ZrO 复合后形成的固体润滑涂层可以应用于较宽的温度范围。ZENG 等^[24]采用磁控溅射法沉积 MoS_2 -W 复合涂层,改善了高温环境下 MoS_2 的摩擦学性能。与纯 MoS_2 相比, MoS_2 -W 复合涂层降低了温度敏感性,同时大幅度提高了力学性能。其中 MoS_2 -8.2%W 复合涂层,在室温、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的摩擦因数保持在 0.02~0.06。SHANG 等^[25]通过改变掺杂相沉积 MoS_2 /Pb-Ti 多层结构涂层,Pb 和 Ti 元素的掺杂以及交替多层结构的构建减少了涂层中孔洞和缺陷的数量,降低了涂层表面粗糙度,同时提高了涂层的密度和致密性。与纯 MoS_2 涂层相比,具有多层交替结构的 MoS_2 /Pb-Ti 涂表面结构更致密,力学性能和摩擦学性能显著改善,同时具有优异的高温耐腐蚀性能。

单一润滑相过渡金属硫化物仅满足于较低温度下的润滑需求,将其作为固体润滑相是制备宽温域低摩擦复合涂层主要技术路线。李文生等^[26]通过电化学沉积制备了 Ni- MoS_2 复合涂层,研究结果发现,Ni- MoS_2 复合涂层比纯镍涂层具有更好的自润滑效果。当沉积液中 MoS_2 的浓度为 30 g/L 时,得到的复合涂层表面平整,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下摩擦因数为 0.035 左右,具有良好的润滑效果。但随着温度上升, MoS_2 逐渐被氧化为 MoO_3 ,摩擦因数达到 0.15,润滑效果降低。这主要是由于硬质颗粒 MoO_3 形成磨粒^[27],附着于摩擦副表面,在摩擦过程中撕裂涂层,发生明显的氧化磨损、疲劳磨损和磨粒磨损。所以,对于过渡金属硫化物复合涂层,通过掺杂一些氧化物或者纯金属抑制其过早氧化失效,从而尽可能让其应用于较宽的温度范围。

1.2 碱土/稀土金属氟化物润滑相金属复合涂层

碱土金属/稀土金属的氟化物如 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF 、 NaF 、 CeF_3 、 LaF_3 等均具有较高的熔点和良好的化学稳定性,在高温下软化从而表现出良好的润滑性能^[28]。因此,碱土金属/稀土金属氟化物是一类重要的高温固体润滑材料。表 1 为一系列碱土金属/稀土金属氟化物固体润滑剂的物理性质和摩擦学性能^[28-30]。其中 CaF_2 和 BaF_2 均属立方晶系,由于温度升高使其从脆性材料转变为塑性材料而具有润滑作用,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下不会发生氧化失效。共晶碱土金属氟化物 62 wt.% BaF_2 -38 wt.% CaF_2 在航天飞机及氢介质的斯特林发动机中的成功应用得到了广泛关注^[29]。然而,由于碱土金属/稀土金属氟化物在低温和中温环境下脆性较强,摩擦过程中会发生磨粒磨损,所以碱土金属/稀土金属氟化物通常充当润滑添加剂。

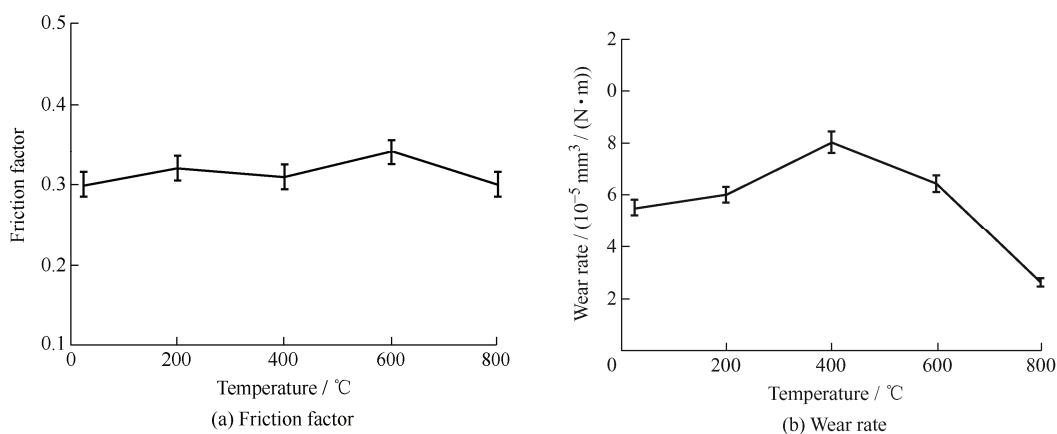
表1 氟化物固体润滑剂物理性质和摩擦学性能^[28-30]

Table 1 Physical properties and tribological properties of fluoride solid lubricants

Fluoride	Density / (g · cm ⁻³)	Melting point / °C	Hardness / GPa	Friction factor
CaF ₂	3.18	1 418	4.0	0.2-0.4 (25-900 °C)
BaF ₂	4.78	1 353	3.0	0.2-0.4 (25-900 °C)
62wt.% BaF ₂ -38wt.% CaF ₂	4.01	1 022	—	0.15-0.2
CeF ₃	4.50	1 437	4.5	0.2-0.5 (25-1 000 °C)
LaF ₃	4.50	1 490	4.5	0.4-0.7 (25-1 000 °C)

吕晋军等^[31]研究表明, CeF₃ 优异的高温润滑性能与摩擦过程中的物理和化学变化有紧密联系, 如(002)面的择优取向、结晶度变化以及氧化等对其性能的影响。高永建^[32]、俞友军^[33]等探究了碱土金属氟化物高温氧化的问题, 运用激光熔覆技术制备了 Ni₃Al-BaF₂/CaF₂-Ag 基高温自润滑涂层(图1所示)

和 NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ 金属基高温自润滑涂层, 考察了不同温度下的摩擦学性能及高温自润滑机理。结果表明, 从室温至高温范围内, 涂层保持平稳的摩擦磨损性能。高温环境下, 涂层表面形成了由 BaF₂/CaF₂、Ag 和摩擦氧化物经塑性变形以及热软化混合而成的复合物, 使涂层减摩抗磨性能进一步提高。

图1 Ni₃Al-BaF₂/CaF₂-Ag 基覆层在不同温度下的摩擦学性能^[32]Fig. 1 Tribological properties of Ni₃Al-BaF₂/CaF₂-Ag-based coating at different temperatures

PS/PM 系列涂层最早由美国 NASA 的 SLINEY 和 DELLACORTE 提出, 并成功应用于航空航天发动机和箔片空气轴承等领域。PS/PM 系列润滑涂层以软金属银 (Ag) 和共晶氟化物 (BaF₂/CaF₂) 混

合而成, 充分利用了各组分的优点, 即 Ag 在中低温的润滑作用和共晶氟化物 (BaF₂/CaF₂) 的高温润滑作用, 保证了润滑涂层在宽温域范围内具有良好的摩擦学性能(如表2所示)^[34-44]。

表2 PS/PM 系列固体润滑材料的组分和摩擦学性能^[35, 39, 41, 43-44]

Table 2 Composition and tribological properties of PS/PM series solid lubricating materials

Material	Binder phase / wt. %	Hard phase / wt. %	Solid lubricating phase / wt. %	Friction factor
PS100	67Ni	—	16.5CaF ₂ 16.5glass	0.24 (25 °C)
				0.19 (540 °C)
				0.23 (870 °C)
PS/PM200	60NiAl	20Cr ₂ C ₃	10Ag 10BaF ₂ /CaF ₂ *	0.37 (25 °C)
				0.40 (500 °C)
				0.30 (650 °C)
PS/PM300	60NiCr	20Cr ₂ O ₃	10Ag 10BaF ₂ /CaF ₂	0.23 (25 °C)
				0.29 (500 °C)
				0.31 (650 °C)
PS400	70NiMoAl	20Cr ₂ O ₃	5Ag 5BaF ₂ /CaF ₂	0.80 (25 °C)
				0.16 (500 °C)
				0.21 (650 °C)

1. Composition of glass(wt.%): 58 wt.% SiO₂, 21 wt.% BaO, 8 wt.% CaO, 13 wt.% K₂O

2. Composition of BaF₂/CaF₂(wt.%): 62 wt.%BaF₂-38 wt.% CaF₂

PS/PM 系列涂层的分类依据为各种相的占比不同,其中 PS100 缺乏硬质相,涂层耐磨性较差,但在宽温域范围内能够保持稳定的摩擦因数;PS/PM200 涂层中随着硬质相加入,耐磨性大幅度提高,但其摩擦因数稍微提高,一定程度上限制了该涂层的低摩擦应用;PS/PM300 涂层以 Cr_2O_3 为固体润滑相,克服了 Cr_2C_3 的高温氧化和加工困难等问题,其摩擦因数比前一系列普遍降低。林韶宁等^[45]通过热处理 PS304 发现涂层中出现铬含量升高、析出并发生固态扩散和微观结构变化,涂层强度明显增加,改善了 PS300 涂层因氧化和磨损导致的剥落失效^[46];PS400 涂层通过改变相组成的含量改善高温氧化,但室温环境下依然摩擦因数较高^[42]。研究结果表明尽管 PS/PM 系列涂层仍存在缺点,但是通过改变相的组成、比例、结构参数等可以大幅度改善其摩擦学性能。

综上,碱土金属/稀土金属氟化物在高温下表现出优异的摩擦学行为,但也存在一些不足,如室温下摩擦学性能较差以及氟化物添加导致基体材料力学性能下降等,限制了碱土金属/稀土金属氟化物在宽温域范围内的使用。因此,深入研究基于碱土金属/稀土金属氟化物固体润滑相的金属复合宽温域低摩擦涂层在不同温度摩擦过程中的组分和结构变化,如摩擦化学反应诱导润滑剂的氧化和晶面取向改变等,对于这类涂层在宽温域范围内应用具有重要指导作用。

2 氧化物基宽温域低摩擦涂层

在高温大气环境下,金属摩擦副运动表面会发生摩擦化学反应生成各类氧化物,随后氧化物将参与摩擦磨损过程进而影响摩擦因数和磨损形式。某些金属或非金属氧化物(Re、Ti、Mo、Zn、V、W、B 氧化物等)在摩擦过程中易发生变形或剪切而具有较低摩擦因数和磨损率^[47-49]。图 2 所示为几种氧化物摩擦因数随温度变化的趋势图。ERDEMIR 等^[50]指出金属氧化物的摩擦学性能与离子势(阳离子电荷/阳离子半径)的高低有关。如图 3 所示, V_2O_5 、 B_2O_3 、 Re_2O_7 等离子势越高的氧化物其摩擦因数越小,摩擦因数保持在 0.13~0.25,而 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 FeO 等离子势较低的氧化物,摩擦因数大于 0.5。

大多数氧化物具有良好的高温润滑性能,但通常在常温下摩擦因数较大^[51],使用的温度范围很窄^[47-48]。HU 等^[52]通过 Ag 和 Mo 与 YSZ 氧化物陶瓷涂层复合制备了宽温域低摩擦涂层,并设计了

TiN 扩散屏障层和 YSZ-Ag-Mo 硬层的交替多层结构,有效控制了 Ag 在氧化物涂层中的扩散,避免因 Ag 的过度消耗而造成材料早期失效,将 YSZ-Ag-Mo 涂层在 500 °C 下的寿命分别提高了 4 倍和 9 倍多。 PbO 等少数氧化物涂层在较宽温度范围内具有较低摩擦因数(0.1~0.2)。20 世纪 50 年代 PETERSON 在低碳钢表面涂覆 PbO ,发现制备的复合涂层从室温至 677 °C 高温下具有良好的润滑性能^[21, 53]。 PbO 涂层的硬度较低,随着温度变化, PbO 首先被氧化为 Pb_3O_4 ,随后又被还原为 PbO ,在高温环境中经历从脆性到韧性的转变,从而获得了良好的摩擦学性能^[54-57]。HU 等^[58]通过直流反应磁控溅射制备了 Pb-O 涂层,结果表明反应温度,氧气和氩气的分压比对直流反应磁控溅射制备氧化铅涂层的结构和成分具有强烈影响,正交结构的 PbO 润滑相容易氧化为四方晶系的 Pb_3O_4 。整体来说, PbO 涂层具有良好的高温润滑性能,但高温和富氧环境下的氧化还原系列反应对涂层的稳定性至关重要。

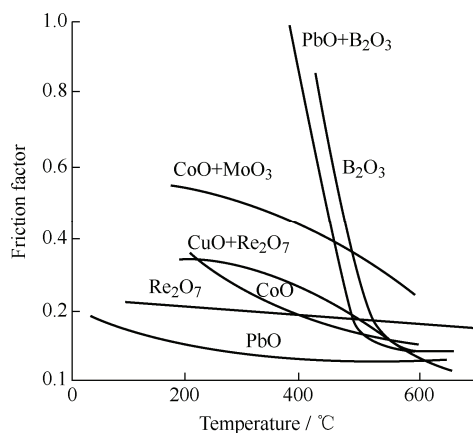


图 2 不同氧化物摩擦因数随温度变化趋势图^[47-49]

Fig. 2 Trend diagram of friction factor of different oxides with temperature

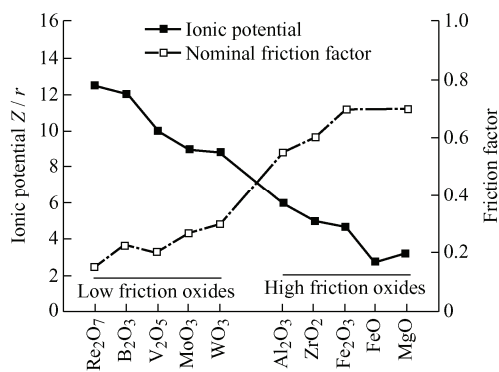
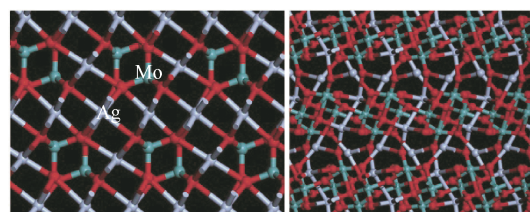


图 3 氧化物的摩擦因数与离子势大小关系^[50]

Fig. 3 Relationship between the friction factor of oxides and ionic potential

除了二元氧化物, 研究者还发现了具有润滑作用的三元及多元氧化物盐类。无论是摩擦氧化过程中原位形成, 还是作为固体涂层制备出来的复杂盐类氧化物, 都有可能作为有效的固体低摩擦涂层。STONE 等^[59]研究了 Ag-Mo、Cu-Mo、Pb-Mo 的钼酸盐类在 25~700 °C 范围内的摩擦学性能, 发现钼酸盐可以作为潜在的高温润滑剂应用。其中 Ag_2MoO_4 结构中 Ag_2O 和 MoO_3 的混合层分离可以呈现层状结构, 在摩擦过程中相对较弱的 Ag-O 键易断裂形成富 Ag 润滑涂层, 使其呈现良好的润滑效果。图 4 显示了 Ag_2MoO_4 和 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的晶体结构^[60]。然而, ERDEMIR 等研究表明, 由于 Ag_2O 和 MoO_3 之间的离子电势差较大, 这种混合氧化物在高温条件下具有较大的摩擦因数^[50]。因此, Ag_2MoO_4 良好的摩擦学性能可能是其晶体的化学性质而非层状微观结构所致。GULBIŃSKI 等^[61]利用 PVD 沉积出单相 Ag_2MoO_4 涂层, 结果显示涂层摩擦因数随温度升高而降低, 从 100 °C 的 0.35 降到 500 °C 的 0.25, 当测试温度超过 Ag_2MoO_4 的熔点 (574 °C) 达到 600 °C 时摩擦因数略有升高。研究者们还发现钽酸盐^[59]、钛酸盐^[62]、钨酸盐、铌酸盐等^[47, 63-64]都可在高温环境中表现出良好的摩擦学性能。研究表明氧化物之间的离子电势差越高 (例如 PbO-MoO_3 ^[65], PbO-WO_3 ^[66], $\text{Ag}_2\text{O-MoO}_3$ ^[61], CuO-ZnO ^[67]), 复合氧化物更稳定, 润滑性能越好。Pb-Cr-O 系统在高温环境下可以反应生成 $\text{Pb}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$, 生成的铬酸盐主要有 Pb_5CrO_8 和 Pb_2CrO_5 等晶体, 且这种含铅的三元氧化物可以为 PbO 基涂层在高温环境带来更好的润滑性能。WU 等^[68]研究了不同原子比例的 Pb-Cr-O 涂层在高温环境中的摩擦学性能, 研究发现随着 Cr 含量的增加, Pb-Cr-O 薄膜逐渐转变为非晶态结构, 其硬度也随之增加, 其中 $\text{Pb}_{35}\text{Cr}_2\text{O}_{63}$ 涂层在较宽温度范围内达到了润滑与耐磨的平衡。同时发现, 将无 Cr 的 $\text{Pb}_{33}\text{O}_{67}$ 涂层沉积在 718 合金基体上, 高温摩擦后涂层表面依然形成了 $\text{Pb}_{35}\text{Cr}_2\text{O}_6$ 和 PbO 的混合润滑相, 这是因为摩擦过程中 718 合金基体的 Cr 元素在热驱动下扩散进涂层中, 实现了低摩擦性能。氧化物 CrO_3 在中低温下具有出色的润滑性能, 在较高的温度下氧化形成的具有刚玉结构的 Cr_2O_3 具有很高的耐磨性和热稳定性, 可以作为增强相提高 PbO 涂层的力学性能; 另一方面氧化铬与氧化铅的离子势差较大, 在高温环境中易于形成三元含氧酸盐, 从而提供了高温环

境下的低摩擦性能。



(a) Ag_2MoO_4

(b) $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

图 4 晶体结构示意图^[60]

Fig. 4 Schematic diagram of the crystal structure

大多数金属氧化物, 包括二元氧化物以及多元氧化物盐类, 在高温环境中具有较好的摩擦学性能, 但在低温环境中的摩擦因数较高。所以, 可利用 ERDEMIR 指出的金属氧化物的摩擦学性能与离子势大小等关系, 进一步探讨其在低温环境中的摩擦学性能, 增加氧化物基复合涂层在宽温域范围内的应用。

3 氮化物基宽温域低摩擦涂层

氮化物涂层, 包括 VN、CrN、TiN、MoN 等, 具有高的硬度及优良的高温耐磨性能, 能够有效提高摩擦副的磨损特性, 延长零件的使用寿命。相关研究发现, 高温或摩擦过程中, 氮化物涂层表面原位形成的易剪切金属氧化物是实现高温低摩擦的主要润滑相。由于这些氧化物仅在特定的温度下具有良好的润滑性, 因此不同硬质氮化物涂层具有不同的摩擦学性能, 限制了纯氮化物涂层在宽温度范围内的应用。为实现宽温域范围内的低摩擦因数, 具有较低摩擦因数的二硫化钼、软金属和碳等作为润滑相制备复合氮化物涂层^[69-70]。

3.1 氮化钒涂层

氮化钒晶体属于面心立方结构, 高温条件下氮化钒易氧化生成润滑性能优异的 Magnéli 相, 尤其是 V_2O_5 在高温环境中极具减摩特性^[71-73], 在高温摩擦学领域引起了广泛关注^[74-75]。然而, 在中低温环境下, 纯 VN 薄膜的摩擦因数相对较高, 并且由于氮化钒的硬度较低导致其磨损率也比较大。CAI 发现不同条件下的预氧处理^[76]和深冷处理^[77]对氮化钒涂层的力学性能以及摩擦学性能影响显著。大气环境下的预氧化处理比 N_2 氛围下的热处理更有利于降低涂层的摩擦因数, 且预氧化比摩擦原位生成的氧化物对摩擦学性能的提升更明显。深冷处理虽然没有改变涂层的显微组织和相组成, 但氮化钒涂层的摩擦学性能和抗划伤性能均得以明显改善。研

究人员往往通过多元素掺杂的方式保证氮化钒涂层在宽温域范围内具有较低摩擦因数。MAYRHOFFER 等^[78]采用 PVD 方法沉积 TiAlN 和 VN 的复合涂层, 研究发现温度高于 700 °C 时, 氧化形成的 V_3O_7 、 V_4O_9 、 V_6O_{13} 和 V_2O_5 等 Magnéli 相是涂层摩擦因数较低的原因。OUYANG 等^[79]通过 PVD 制备 V-Ti-N 涂层, 发现摩擦因数在 500 °C 时显著下降, 其原因是润滑涂层中形成 V_2O_5 和 TiO_2 等氧化物。但 GARDOS^[80]研究发现氧化钛在高温下并不稳定。FATEH 等^[81]通过制备 VN/ V_2O_5 双层涂层证明了具有润滑性能的氧化物生成有利于涂层的摩擦学性能, 并且随温度升高, 耐磨性有所提高。

碳掺杂不仅能够与 V 生成硬质的 VC 相, 当碳含量达到一定量时能够生成非晶碳相。MITTERER 等^[82]通过溅射技术制备了 VC_xN_y 涂层。研究发现, VC_xN_y 涂层是一种包含 VN-VC 固溶体及无定形碳的纳米复合结构, 其中固溶体相的增多能够强化涂层的硬度, 从而提高其耐磨性, 而非晶相的增加会降低涂层的硬度, 但有利于降低涂层的摩擦因数。CAI 等^[83]研究了碳掺杂含量对 VN 涂层的影响, 结果发现 C 掺杂不仅可以提高涂层的力学性能和摩擦学性能, 而且降低了涂层的表面粗糙度和残余应力。当碳掺杂含量较低时, 涂层中能够形成一种正交晶型的金刚石相, 具有相对较低的室温摩擦因数。当碳含量为 19.14 at.% 时, 硬质相 VN/VC 和非晶碳相的比例达到平衡, 涂层具有较好的硬度和韧性匹配, 常温磨损率较 VN 涂层降低了 82%。在此基础上, CAI 等^[84]进一步研究了 VCN 涂层中掺杂软金属 Cu 对涂层显微结构和室温摩擦学性能的影响。Cu 的掺杂促进了 sp^3C-C 向 sp^2C-C 的转变, 降低了摩擦因数, 但同时导致晶粒细化和纳米硬度降低。通过调控 Cu 的含量能够在低摩擦因数和磨损率之间获得平衡。随着 Cu 含量的增加, VCN-Cu 薄膜的摩擦因数呈现轻微的下降趋势, 但磨损率与 Cu 的含量并不成线性关系。因此改善涂层的性能, 不仅要考虑降低在较宽温度范围内的摩擦因数, 也要考虑力学性能的提升。

软金属金、银、铜、锌、锡、铅等被普遍用作固体润滑材料, 在高温下易于扩散到摩擦表面, 在滑动期间塑性变形并适应两个相互作用的表面, 从而减少摩擦和磨损。此外, 据报道这类润滑剂在滑动过程中不会经历显着的加工硬化^[85]。AOUADI 等^[86]通过非平衡磁控溅射制备出 VN/Ag 自适应摩擦涂层, 其摩擦因数从室温下的 0.35 降低到 700~1 000 °C 时的 0.17, 分析发现温度变化导致涂层中

原位生成了 $AgVO_3$ 、 Ag_3VO_4 以及 V_2O_5 等氧化物润滑相。GUO 等^[87]研究了不同 Ag 含量对于 VN/Ag 涂层的影响, 发现含量 16.6 wt.% Ag 从室温至 900 °C 具有较低摩擦因数, 同时证实在高温环境下生成一系列 Magnéli 相 ($AgVO_3$ 、 Ag_3VO_4) 在改善润滑性能方面发挥了关键作用。因此, Ag 润滑相与高温原位生成润滑相的协同作用能够使涂层在宽温域范围内具有良好的摩擦学性能。CAI 等^[88]制备了 VAlN、VCN、VAlCN 和 VAlCN-Ag 涂层, 研究了 Al、C、Ag 掺杂元素对 VN 涂层微观结构及摩擦学性能的影响。研究表明, Al 掺杂不仅提高了涂层的硬度、弹性模量和耐磨性, 同时通过有效地吸收氧减小了碳相的氧化。碳掺杂形成的 sp^2 相和 VC 相降低室温摩擦因数的同时, 涂层耐磨性能也因硬度提高得以改善。室温条件下 VAlCN 与 VAlCN-Ag 涂层的摩擦因数区别不大 (约 0.43), 表明软金属 Ag 在室温下并不能进一步降低涂层的摩擦因数。然而, 在 550 °C 温度下, 热动力学驱动诱导的 Ag 扩散、氧化物 V_2O_5 以及高温摩擦化学反应膜 $AgVO_3$ 和 Ag_3VO_4 的协同润滑, 使 VAlCN-Ag 涂层表现出最低的摩擦因数 (约 0.25)。

高温条件下 Ag 元素具有较高的扩散速率, 因此在热驱动的作用下 Ag 元素会很快耗尽, 涂层孔隙率迅速增加, 组分丢失导致力学性能急剧下降, 涂层寿命因而明显降低。为了控制 Ag 在涂层中的扩散, 减小润滑剂的消耗, 从而保证涂层在多个温度循环后仍可实现宽温域连续润滑, 设计多层结构是一种有效的方法。HU 等^[52]设计了 TiN 扩散屏障层和 YSZ-Ag-Mo 硬层的交替多层结构, 并进一步发展了具有多孔 TiN 表面层的 YSZ-Ag-Mo 涂层。这两种屏障层结构有效地控制了 Ag 的扩散, 避免了因 Ag 的过度消耗而造成的材料早期失效, 将 YSZ-Ag-Mo 涂层在 500 °C 下的寿命分别提高了 4 倍和 9 倍多。

两种单层交替沉积形成的纳米多层结构涂层能够综合各单层的优良性能, 改变涂层的硬度、晶格常数、韧性、内应力、晶粒尺寸等诸多方面。CAI 等^[88]对比研究了 VAlCN-Ag 复合涂层和 VAlCN/VN-Ag 多层结构涂层在不同温度条件下的摩擦学性能。多层结构的界面抑制了 VN-Ag 层柱状晶结构的生长, 有效阻碍位错滑动, 多层涂层的力学性能得到较大改善。在室温、200 °C 和 400 °C, 复合涂层与多层涂层表现出相近似的摩擦学性能。虽然在 600 °C 复合涂层由于大量扩散的 Ag 及形成的钒酸银而具有更低的摩擦因数 (0.18), 但多层涂

层由于其大量界面阻隔作用, 延缓了 Ag 的外扩散流失和氧的内扩散, 抑制了 Ag 和非晶碳的氧化, 具有更低的磨损率。因此, 在高温摩擦因数和耐磨损之间寻求平衡是设计和制备能够满足多领域需求的宽温域低摩擦涂层的关键。

3.2 氮化铬涂层

作为典型的过渡金属氮化物涂层, 氮化铬涂层具有良好的高温抗氧化性、耐磨性能、耐腐蚀性和抗黏着性, 广泛应用于切削工具表面和发动机刷丝等高温零件^[89-90], 被认为是最有前途的硬质润滑涂层候选材料之一^[91-93]。蒋钊等^[94]通过第一性原理的研究表明, $-6.4 \sim 1.8$ eV 范围内 Cr 原子 3d 轨道和 N 原子 2p 轨道间的相互作用使得 CrN 涂层具有优异的结构稳定性。CHEN 等^[95]研究了 CrN 涂层在液态金属钠中的摩擦行为, 如图 5 所示。在 250°C 的温度下, 液钠环境对 CrN 涂层的摩擦磨损性能具有积极影响。这主要是由于液态钠中的氧化物能够与 CrN 发生摩擦化学反应而生成润滑性氧化膜, 使 CrN 涂层的摩擦因数降低至 0.2。然而, 在 550°C 的温度下, 液钠与 CrN 涂层完全润湿, 减少了摩擦过程中氧化膜的形成, 导致相对高的摩擦因数和磨损率。添加金属润滑相 Ag 能够改善 CrN 涂层的力学性能以及摩擦学性能^[96-98]。JURCI 等^[99]发现 CrN 中添加 Ag 不仅改善了涂层在基底的黏附性, 同时在中温条件下具有优异的摩擦学性能。与纯 CrN 涂层相比, 在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 的环境下的 CrN-Ag 涂层摩擦因数降低了 $70\% \sim 75\%$, 磨损率降低了 3 倍。PAPI 等^[100]在 CrN/Ag 薄膜表面设计了一层 CrN 扩散屏障层, 并通过改变 CrN 表面层的厚度, 调整柱状晶体的间隙使其越来越窄, 由此增加了 Ag 转移至薄

膜表面必不可少的扩散激活能, 从而有效控制了 Ag 的扩散速率。然而, Me_xN_y 扩散屏障层生长过程中易于形成粗大的柱状晶结构, 摩擦过程时常发生晶界疲劳, 同时外部环境氧也易通过粗大的柱状晶间隙渗透至薄膜内部导致过渡氧化。因此, 如何优化 Me_xN_y 陶瓷扩散屏障层成分及结构, 从而改善薄膜的高温力学和摩擦学性能仍, 是 $\text{Me}_x\text{N}_y/\text{Ag}$ 薄膜需解决的关键技术问题。

3.3 氮化钼涂层

MoN 涂层具有比 VN、CrN 涂层更多样化的结构, 金属 Mo 在不同的沉积参数下可以形成多种含氮化合物 MoN_x , 包括六方 δ -MoN、面心立方 fcc 的 γ - Mo_2N 以及两个体心的四方 Mo_2N 相 (β_1 和 β_2)^[101-103]。氮化钼 (MoN) 因其在高温环境下能形成低剪切模量的氧化钼润滑相而得到广泛的关注^[104-105]。SUSZKO 等^[106]利用反应性脉冲磁控溅射沉积 Mo_2N 涂层, 研究发现随温度升高, 摩擦过程中氧化物的产生使其摩擦因数稳定下降。GASSNER 等^[107]研究发现, 在摩擦过程中 Mo_2N 涂层原位生成成分为 $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ 的 Magnéli 相混合物, 如 Mo_4O_{11} 、 Mo_8O_{23} 、 Mo_9O_{26} , 同时形成挥发性 MoO_3 相, 其中具有润滑作用的 Magnéli 相使涂层在高温环境获得了低的摩擦因数。然而, MoN 涂层在室温至中低温环境的摩擦因数较高, 限制了其在宽温域范围内的应用, KOSHY、ZIN 等报道其在常温下的摩擦因数稳定在 0.68^[108-109]。通过掺杂润滑相或其他过渡金属元素可以提高氮化钼涂层在宽温域范围内的摩擦学性能, 如 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$ 、 MoCN-Ag 等^[110-112]。AOUADI 等^[113]通过将不同润滑相混合制备了 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$ 复合涂层, 在 350°C 下涂层形成金属银的温度适应行为, 在 600°C 下检测出钼酸银化合物的形成。实现了较宽温度范围内的减摩性能, 磨损率与 Mo_2N 涂层相比降低了两个数量级。QIAN 等^[114]通过不同碳掺杂含量改善了 MoN 涂层的室温摩擦学性能, 优化后的涂层室温摩擦因数降低至 0.26 左右, 当摩擦温度上升至 500°C 和 700°C 时, 由于高温摩擦化学反应生成的 MoO_3 润滑相和 sp^2 杂化碳的协同润滑效应, 不同碳含量的平均摩擦因数在 0.4 左右。退火处理能够释放内应力改善涂层微观结构, QIAN 等^[114]研究了热处理对 MoN 和 MoCN 涂层后微观结构与性能的影响。MoN 涂层经 400°C 热处理后, 硬度、弹性模量及膜基结合力均增加, 而 MoCN 涂层由于发生 $\text{sp}^3\text{C-C}$ 键向 $\text{sp}^2\text{C}=\text{C}$ 键的转变呈现相反的变化规律, 但依然高于 MoN 涂层。如图 6 所示, 退火处理使 MoCN 涂层石墨化

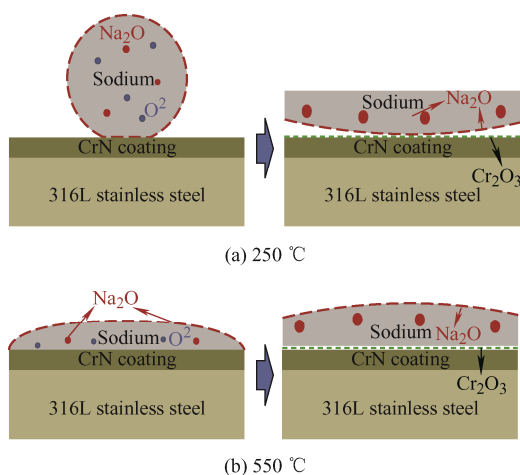


图5 CrN 涂层在不同温度下的摩擦机理示意图^[95]

Fig. 5 Schematic diagram of the friction mechanism of CrN coating at different temperature

严重从而导致室温摩擦因数增大、磨损加重,而 MoN 涂层的摩擦学性能在热处理工艺后得到改善。为了进一步提高 MoCN 涂层在高温下的润滑行为,其研究了单掺杂 Ag、Cu 及共掺杂对 MoCN 涂层结构、力学性能及宽温域下的摩擦学性能的影响,在摩擦温度为 500 °C 和 700 °C 时,由于生成钼酸盐类双金属氧化物,高温润滑相涂层的摩擦因数降至 0.3 左右。

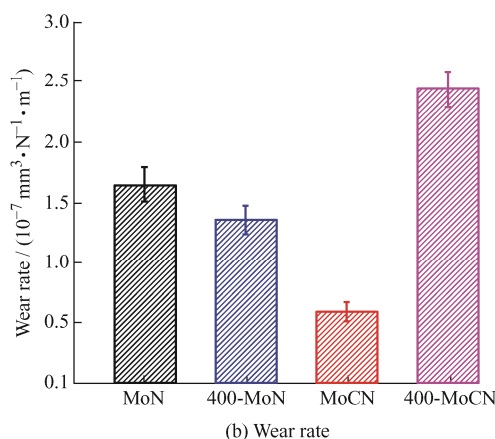
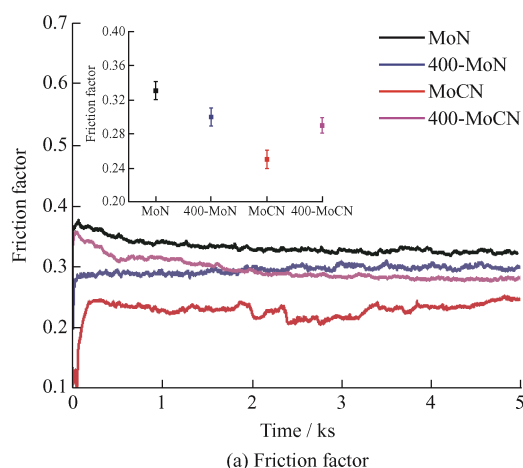


图 6 MoN 和 MoCN 涂层退火前后变化^[114]

Fig. 6 Changes of the MoN and MoCN films before and after annealing treatment

单一的氮化物涂层难以同时满足从室温到高温低摩擦因数和低磨损率的要求,采用多种氮化物形成复合元素是实现宽温域低摩擦因数的有效途径之一。WANG 等^[115]研究了 MoVN 涂层,如图 7 所示,发现不同的钼钒原子比具有不同的摩擦因数,优化后的 Mo₅₂V₂₂N₂₆ 涂层具有较高硬度,在室温环境中具有较好摩擦学性能,拓宽了涂层的应用范围。在 700 °C 条件下,Mo₅₂V₂₂N₂₆ 涂层的摩擦因数低至 0.27,归因于摩擦过程中生成了 V₂O₅ 和 MoO₃ 相构成的具有协同润滑效果的釉质层。FAN 等^[116]研究了调制周期对 MoN/VN 多层涂层的显微结构、硬度、弹性模量和摩擦学性能的影响。当试验温度低

在 500 °C 时,MoN/VN 多层薄膜的摩擦因数随调制周期的减小而增大;当测试温度升高到 700 °C 时,调制周期对 MoN/VN 多层薄膜的摩擦因数没有明显的影响。WANG 等^[117]进一步研究了 MoVN-Ag 涂层的显微结构、硬度、弹性模量和摩擦学性能,结果显示涂层的硬度、弹性模量有所降低,但摩擦学性能明显改善。当温度为 500 °C 和 700 °C 时,摩擦因数分别为 0.19 和 0.28。在不同试验温度下,MoVN-Ag 复合涂层的润滑机理存在明显差异。当试验温度升至 500 °C 时,大量 Ag 扩散到磨痕表面,此时的润滑机理以 Ag 扩散形成润滑膜为主。当温度进一步升高至 700 °C 时,润滑机理以氧化润滑相 MoO₃ 和易剪切双氧化物相 Ag₂MoO₄ 为主。

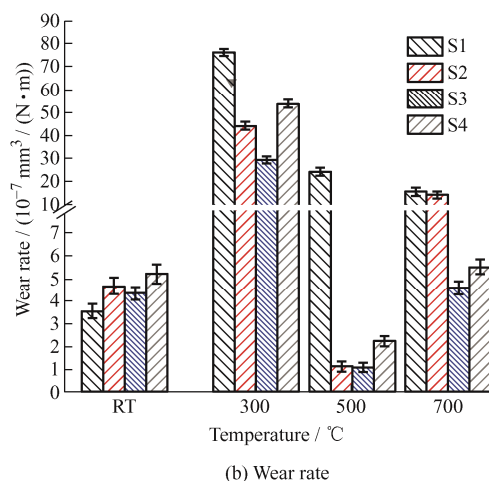
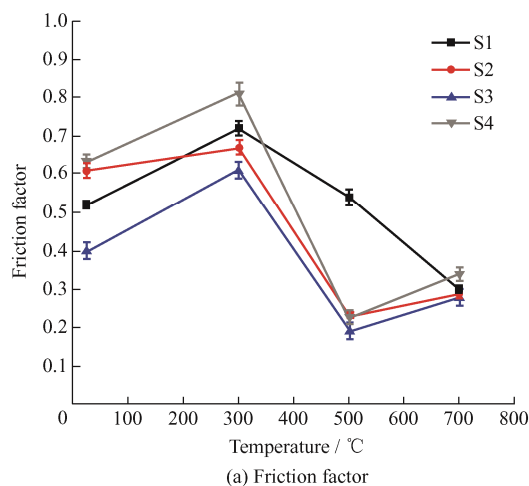


图 7 不同 Ag 含量的 MoVN-Ag 复合涂层随温度的变化图^[117]

Fig. 7 Variation of MoVN-Ag composite coatings with different Ag contents with temperature

3.4 其他氮化物涂层

除了上述 VN、CrN、MoN 涂层以外,其他氮化物涂层如 TiN、NbN、TaN 涂层等也因其良

好的高温摩擦学性能为研究人员所关注^[118-122]。当纯氮化物涂层不能满足宽温域苛刻工况下的低摩擦需求时, 研究人员通过掺杂第二相或者多相的技术手段来制备所需的宽温域低摩擦涂层。FOX-RABINOVICH 等^[123]发现通过不同比例调配 Ti-Al-Cr-N 得到的 $\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ 涂层具有比 TiAlN 涂层更好的摩擦学性能。除调制元素比例之外, 通过将耐磨硬质化合物涂层与固体润滑剂结合起来降低滑动界面的摩擦磨损, 扩大了传统减摩耐磨材料应用的温度范围。KSTENBAUER 等^[124]调节 Ag 含量使涂层具有良好的摩擦学性能, 但在高温环境中较高 Ag 含量对 TiN/Ag 纳米复合涂层力学稳定性不利。如图 8 所示, STONE 等^[125]发现掺杂 Ag 的 NbN 纳米复合涂层中, Ag 的迁移使涂层表面在中低温环境下摩擦因数降低, 在较高温度下氧化生成的二元金属氧化物相起到更主要的减摩作用。然而, 室温润滑剂 MoS_2 被引入涂层, 并未明显降低 NbN 涂层的室温摩擦因数, 可能是由于 MoS_2 和过渡金属氮化物的混溶性所致。DENG 等^[126]采用 MEVVA 离子源注入技术改善 TiN 涂层的力学和摩擦学性能, 发现 V 离子和 V_2O_5 润滑相的存在能够降低摩擦因数的同时, 使涂层具有较好的耐磨性。KAMATH 等^[127]制备了 TiAlCN/VCN 涂层, 发现高温环境中, V_2O_5 等自生氧化物的存在使涂层在较宽温度范围内具有较低的摩擦因数。

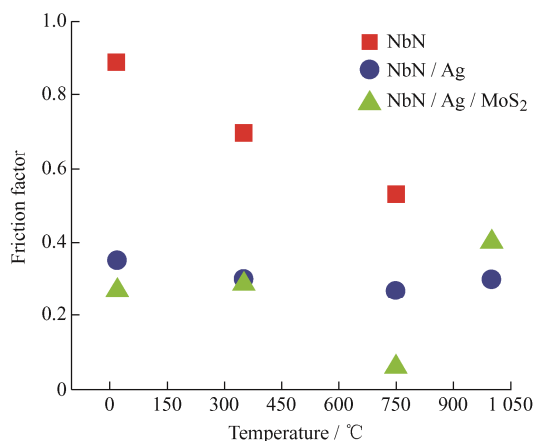


图 8 不同掺杂相的 NbN 涂层在不同温度下的摩擦因数^[125]

Fig. 8 Friction factors of NbN coatings with different doping phases at different temperatures

4 结论和展望

固体润滑薄膜在当今工业生产中应用范围越来越广, 传统单一结构的润滑薄膜材料已经不能满足日益发展的航空航天、化工、冶金等苛刻环境工况

下机械设备的需求, 需要科研工作者进一步的探索。经过分析和总结得出以下结论:

(1) 多元、多相复合润滑涂层逐渐取代单一固体润滑涂层, 且往往赋予更多的使命, 不仅要满足如室温常规摩擦副表面的润滑, 而且还要适用于更加苛刻的高温环境中, 其摩擦学过程往往贯穿室温至高温环境, 要求在宽温域范围内具备良好的摩擦学性能。

(2) 还要考虑摩擦过程中产生的热量以及高温环境均可能改变涂层的组成、结构, 以及摩擦副表面一些复杂的物理、化学和力学性能的变化, 还要考虑环境变量因素如高腐蚀、高湿度或高真空等对固体润滑涂层摩擦学性能的影响。

随着人类社会科学技术的进步, 固体润滑涂层的发展不仅仅满足于摩擦学性能, 特别是一些极端工况下的设备的应用, 还需考虑如耐腐蚀性能及较好的力学性能等, 如何实现这些性能的动态平衡, 是科研工作者面临的主要问题, 可在以下几个方面加强研究:

(1) 除复合涂层和掺杂相涂层之外, 纳米多层结构和功能梯度多层结构的设计、制备和性能优化值得关注。尽可能利用固体涂层中不同成分的优势, 协调互补, 实现涂层从室温至高温环境中的低摩擦因数和良好耐磨性。

(2) 结合模拟仿真工具, 如有限元分析、分子动力学或者第一性原理等, 建立固体润滑涂层的物理性能模型, 通过耦合多种物理场, 如应力场、温度场等, 从固体润滑涂层面临的实际工况出发, 从微观角度揭示固体润滑涂层在摩擦过程中的机理问题, 实现固体润滑涂层应用于宽温域环境的最优设计。

(3) 固体涂层的预处理, 如涂层基底表面的结构化减小摩擦副之间的接触面积以及对涂层的预氧化、深冷或退火处理等技术手段能够减少涂层制备过程中形成的缺陷。因此除了完善涂层的设计和制备方法, 需研究预处理工艺对固体涂层结构和性能的影响规律, 提升涂层的性能。

参 考 文 献

- [1] 熊党生, 李建亮. 高温摩擦磨损与润滑[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2013.
- XIONG Dangsheng, LI Jianliang. High temperature friction-wear and lubrication[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2013. (in Chinese)
- [2] VOEVODIN A A, MURATORE C, AOUADI S M. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and

- contact thermal management: Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 247-265.
- [3] MICHAEL T A, NINA S B, ROSTISLAV D B, et al. Advanced characterization methods for wear resistant hard coatings: A review on recent progress[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 285: 31-46.
- [4] MAYRHOFFER P H, MITTERER C, HULTMAN L, et al. Microstructural design of hard coatings[J]. Progress in Materials Science, 2009, 51(8): 1032-1114.
- [5] 薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋势[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(1): 91-96.
- XUE Qunji, LÜ Jinjun. Status and development trend of research on high temperature solid lubrication [J]. Journal of Tribology, 1999, 19(1): 91-96. (in Chinese)
- [6] SCHARF T W, PRASAD S V. Solid lubricants: A review[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(2): 511-531.
- [7] CHAWLA N, CHAWLA K K. Metal-matrix composites in ground transportation[J]. JOM, 2006, 58(11): 67-70.
- [8] MORTENSEN A, LLORCA J. Metal matrix composites[J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 243-270.
- [9] 吴人洁. 金属基复合材料的现状与展望[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 78-84.
- WU Renjie. Current status and prospects of metal matrix composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(1): 78-84. (in Chinese)
- [10] 湛永钟, 张国定, 蔡宏伟. 颗粒增强金属基复合材料的干摩擦性能与磨损机理[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 748-752.
- ZHAN Yongzhong, ZHANG Guoding, CAI Hongwei. Tribological properties and wear mechanisms of particulate reinforced metal matrix composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(5): 748-752. (in Chinese)
- [11] HUTCHINGS I. Tribological properties of metal matrix composites[J]. Materials Science and Technology, 1994, 10(6): 513-517.
- [12] SINGH J, ALPAS A T. High-temperature wear and deformation processes in metal matrix composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(10): 3135-3148.
- [13] LIU E, GAO Y, JIA J, et al. Friction and wear behaviors of Ni-based composites containing graphite/ Ag_2MoO_4 lubricants[J]. Tribology Letters, 2013, 50(3): 313-322.
- [14] FURLAN K P, MELLO J D, KLEIN A N. Self-lubricating composites containing MoS_2 : A review[J]. Tribology International, 2018, 120: 280-298.
- [15] HESHMAT H, HRYNIEWICZ P, JAMES I I, et al. Low-friction wear resistant coatings for high-temperature foil bearings[J]. Tribology International, 2005, 38(11): 1059-1075.
- [16] SERPINI E, ROTA A, BALLESTRAZZI A, et al. The role of humidity and oxygen on MoS_2 thin films deposited by RF PVD magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 31(9): 345-352.
- [17] CARDINAL M F, CASTRO P A, BAXI J, et al. Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni-W- MoS_2 composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(1): 85-90.
- [18] LV X Y, ZOU G P, LING K, et al. Tribological properties of MAO/ MoS_2 self-lubricating composite coating by microarc oxidation and hydrothermal reaction[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 406: 126630.
- [19] TORRES H, RIPOLL M R, PRAKASH B. Tribological behaviour of self-lubricating materials at high temperatures[J]. International Materials Reviews, 2018, 63(5): 309-340.
- [20] 陈磊, 周柯, 陈健, 等. Sb_2S_3 和 MoS_2 的协同作用对摩擦材料摩擦性能的影响[J]. 润滑与密封, 2011, 36(10): 40-44.
- CHEN Lei, ZHOU Ke, CHEN Jian, et al. Effects of complementary effect of Sb_2S_3 and MoS_2 on friction performance of friction materials[J]. Lubrication Engineering, 2011, 36(10): 40-44. (in Chinese)
- [21] PETERSON M, MURRAY S, FLOREK J. Consideration of lubricants for temperatures above 1 000 °F[J]. ASLE Transactions, 1959, 2(2): 225-234.
- [22] 高辉, 侯锁霞, 贾晓鸣. 耐高温复合固体润滑涂层的研究[J]. 润滑与密封, 2012, 37(10): 87-90.
- GAO Hui, HOU Suoxia, JIA Xiaoming. Research on high-temperature composite solid lubricant coating[J]. Lubrication Engineering, 2012, 37(10): 87-90. (in Chinese)
- [23] XIONG D, PENG C, HUANG Q. Development of MoS_2 -containing Ni-Cr based alloys and their high-temperature tribological properties[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1998, 8(2): 226-229.
- [24] ZENG C, PU J, WANG H, et al. Study on atmospheric tribology performance of MoS_2 -W films with self-adaption to temperature[J]. Ceramics International,

- 2019, 45(13): 15834-15842.
- [25] SHANG K, ZHENG S, REN S, et al. Improving the tribological and corrosive properties of MoS₂-based coatings by dual-doping and multilayer construction[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 437: 233-244.
- [26] 李文生, 崔帅, 何玲, 等. 电化学沉积镍基 MoS₂ 复合镀层及其宽温域摩擦性能[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(3): 97-103.
- LI Wensheng, CUI Shuai, HE Ling, et al. Electrochemical deposited Ni-MoS₂ composite coatings and its tribological behaviour in wide temperature ranges[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 30(3): 97-103. (in Chinese)
- [27] 石淼森. 固体润滑材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- SHI Miaosen. Solid lubricating material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000. (in Chinese)
- [28] DEADMORE D L, SLINEY H E. Hardness of CaF₂ and BaF₂ solid lubricants at 25 to 670 °C[M]. OH, United States: National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 1987.
- [29] SLINEY H E, STROM T N, ALLEN G P. Fluoride solid lubricants for extreme temperatures and corrosive environments[J]. *ASLE Transactions*, 1965, 8(4): 307-322.
- [30] WANG W. Application of a high temperature self-lubricating composite coating on steam turbine components[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177: 12-17.
- [31] 吕晋军, 王静波, 欧阳锦林, 等. 三氟化铈的高温热稳定性及其分解产物对摩擦磨损性能的影响和作用机理[J]. *摩擦学学报*, 1996, 16(4): 43-49.
- LÜ Jinjun, WANG Jinbo, OU Yangjinlin, et al. The high-temperature thermal stability of CeF₃ and the effect of its decomposition products on the friction and wear properties and the mechanism[J]. *Journal of Tribology*, 1996, 16(4): 43-49. (in Chinese)
- [32] 高永建, 张世堂, 邓智昌, 等. 激光熔覆高温自润滑覆层的摩擦学特性[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(2): 51-56.
- GAO Yongjian, ZHANG Shitang, DENG Zhichang, et al. Tribological properties of laser cladding high-temperature self-lubrication composite coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(2): 51-56. (in Chinese)
- [33] 俞友军, 周健松, 陈建敏, 等. 激光熔覆 NiCr/ Cr₃C₂-Ag-BaF₂/ CaF₂ 金属基高温自润滑耐磨覆层的组织结构及摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2010, 23(3): 64-69, 73.
- YU Youjun, ZHOU Jiansong, CHEN Jinming, et al. Microstructure and tribological behavior of laser cladding NiCr/ Cr₃C₂-Ag-BaF₂/ CaF₂ self-lubrication wear-resistant metal matrix composite coating[J]. *China Surface Engineering*, 2010, 23(3): 64-69, 73. (in Chinese)
- [34] DELLACORTE C. The effect of counterface on the tribological performance of a high temperature solid lubricant composite from 25 to 650 °C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86: 486-492.
- [35] SLINEY H E. Wide temperature spectrum self-lubricating coatings prepared by plasma spraying[J]. *Thin Solid Films*, 1979, 64 (2): 211-217.
- [36] SLINEY H E. PM 200/ PS 200: Self-lubricating bearing and seal materials for applications to 900 °C[M]. OH, United States: National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 1991.
- [37] SLINEY H E, LOOMIS W R, DELLACORTE C. Evaluation of PS212 coatings under boundary lubrication conditions with an ester-based oil to 300 °C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76: 407-414.
- [38] SLINEY H E, DELLACORTE C, LUKASZEWICZ V. The tribology of PS212 coatings and PM212 composites for the lubrication of titanium 6Al-4V components of a Stirling engine space power system[J]. *Tribology Transactions*, 1995, 38 (3): 497-506.
- [39] DELLACORTE C, EDMONDS B. Preliminary evaluation of PS300: A new self-lubricating high temperature composite coating for use to 800 °C[M]. OH, United States: National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 1995.
- [40] DELLACORTE C, EDMONDS B J, BENOY P A. Thermal processing effects on the adhesive strength of PS304 high temperature solid lubricant coatings[J]. *Tribology Transactions*, 2002, 45(4): 499-505.
- [41] DELLACORTE C, THOMAS F, EDMONDS B J. The effect of composition on the surface finish of PS400: A new high temperature solid lubricant coating[M]. OH, United States: National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 2010.
- [42] DELLACORTE C, EDMONDS B. NASA PS400: A new high temperature solid lubricant coating for high temperature wear applications[M]. OH, United States: National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 2009.
- [43] DELLACORTE C, SLINEY H E, DEADMORE D L. Sputtered silver films to improve chromium carbide based

- solid lubricant coatings for use to 900 °C[J]. Tribology Transactions, 1988, 31(3): 329-334.
- [44] DELLACORTE C, FELLESTEIN J A. The effect of compositional tailoring on the thermal expansion and tribological properties of PS300: A solid lubricant composite coating[J]. Tribology Transactions, 1997, 40(4): 639-642.
- [45] 林韶宁, 侯予, 陈纯正. 影响 PS304 高温固体润滑镀层性能因素的分析[J]. 润滑与密封, 2005(4): 154-157.
LIN Shaoning, HOU Yu, CHEN Chunzheng. Analysis of the factors to affect the PS304 high temperature solid lubricant coating performances[J]. Lubrication Engineering, 2005(4): 154-157. (in Chinese)
- [46] 刘二勇, 贾均红, 高义民, 等. 宽温域连续润滑材料的研究进展[J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 1-13.
LIU Eryong, JIA Junhong, GAO Yiming, et al. Progress of continuous lubricating materials over a wide temperature range[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(4): 1-13. (in Chinese)
- [47] ERDEMIR A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides[J]. Tribology letters, 2000, 8(2): 97-102.
- [48] PETERSON M B, LI S, MURRAY S F. Wear-resisting oxide films for 900 °C[J]. Journal of Materials Science and Technology, 1997, 13(2): 99-106.
- [49] HAO E, AN Y, CHEN J, et al. In-situ formation of layer-like Ag_2MoO_4 induced by high-temperature oxidation and its effect on the self-lubricating properties of NiCoCrAlYTa/Ag/Mo coatings[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 75: 164-173.
- [50] ERDEMIR A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5-6): 1792-1796.
- [51] ALLAM I M. Solid lubricants for applications at elevated temperatures[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(15): 3977-3984.
- [52] HU J J, MURATORE C, VOEVODIN A A. Silver diffusion and high-temperature lubrication mechanisms of YSZ-Ag-Mo based nanocomposite coatings[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3): 336-347.
- [53] PETERSON M, MURRAY S, FLOREK J. Consideration of lubricants for temperatures above 1 000 F[J]. ASLE Transactions, 1959, 2(2): 225-234.
- [54] AOUDI S M, GAO B H, MARTINI B A, et al. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 266-277.
- [55] IWABUCHI A, HORI K, KUBOSAWA H. The effect of oxide particles supplied at the interface before sliding on the severe-mild wear transition[J]. Wear, 1988, 128(2): 123-137.
- [56] KATO H. Severe-mild wear transition by supply of oxide particles on sliding surface[J]. Wear, 2003, 255(1-6): 426-429.
- [57] KATO H, KOMAI K. Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces[J]. Wear, 2007, 262(1-2): 36-41.
- [58] HU B, JI Z, YUAN Y, et al. Lead oxide thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2006, 26(2): 84-87.
- [59] STONE D S, GAO H, CHANTHARANGSI C, et al. Reconstruction mechanisms of tantalum oxide coatings with low concentrations of silver for high temperature tribological applications[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(19): 87.
- [60] AOUDI S M, PAUDEL Y, SIMONSON W J, et al. Tribological investigation of adaptive $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$ coatings with high sulfur content[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(10-11): 1304-1309.
- [61] GULBIŃSKI W, SUSZKO T, SIENICKI W, et al. Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings[J]. Wear, 2003, 254(1-2): 129-135.
- [62] AGEH V, MOHSENI H, SCHARF T W. Lubricious zinc titanate coatings for high temperature applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 237: 241-247.
- [63] STONE D, LIU J, SINGH D P, et al. Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures[J]. Scripta Materialia, 2010, 62(10): 735-738.
- [64] 刘林林, 李曙, 刘阳. 几种合成高铈酸盐的减摩行为[J]. 金属学报, 2010, 46(2): 233-238.
LIU Linlin, LI Shu, LIU Yang. Anti-friction behaviors of several synthesized perhenates[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(2): 233-238. (in Chinese)
- [65] ZABINSKI J S, DONLEY M S, DYHOUSE V J, et al. Chemical and tribological characterization of PbO-MoS_2 films grown by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 1992, 214(2): 156-163.
- [66] WANG J, HUANG Y, OUYANG J. Study on the tribological properties of WC-Ni-Co-Mo-PbO high-

- temperature self-lubricating cermet material[J]. *Tribology*, 1995, 15(3): 205-210.
- [67] BATTEZ A H, GONZÁLEZ R, VIESCA J L, et al. CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants[J]. *Wear*, 2008, 265(3-4): 422-428.
- [68] WU Y, CAI Z, PU J, et al. Structure and high-temperature tribological properties of Pb-Cr-O composite films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(5): 10536-10544.
- [69] DONNET C, MARTIN J M, MOGNE T L, et al. Super-low friction of MoS₂ coatings in various environments[J]. *Tribology International*, 1996, 29(2): 123-128.
- [70] WANG J, PU J, ZHANG G, et al. Architecture of superthick diamond-like carbon films with excellent high temperature wear resistance[J]. *Tribology International*, 2015, 81: 129-138.
- [71] GREENWOOD O D, MOULZOLF S C, BLAU P J, et al. The influence of microstructure on tribological properties of WO₃ thin films[J]. *Wear*, 1999, 232(1): 84-90.
- [72] YQZ A, YTMA B, MING L A. Mechanical properties and frictionwear characteristics of VN/Ag multilayer coatings with heterogeneous and transition interfaces[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(2): 472-483.
- [73] HOSOKAWA A, SAITO R, UEDA T. Milling characteristics of VN/AlCrN-multilayer PVD coated tools with lubricity and heat resistance[J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2020, 69(1): 49-52.
- [74] FATEH N, FONTALVO G A, GASSNER G, et al. Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behavior of TiN and VN coatings[J]. *Wear*, 2007, 262(9-10): 1152-1158.
- [75] GASSNER G, MAYRHOFFER P H, KUTSCHEJ K, et al. A new low friction concept for high temperatures: Lubricious oxide formation on sputtered VN coatings[J]. *Tribology Letters*, 2004, 17(4): 751-756.
- [76] CAI Z, PU J, LU X, et al. Improved tribological property of VN film with the design of pre-oxidized layer[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 6051-6057.
- [77] CAI Z, CHEN R, QIAN J G, et al. Improving scratch-resistance and wear-resistance of VN film by deep cryogenic treatment with liquid nitrogen[J]. *Surface Engineering*, 2019, 36(2): 1-10.
- [78] MAYRHOFFER P H, HOVSEPIAN P E, MITTERER C, et al. Calorimetric evidence for frictional self-adaptation of TiAlN/VN superlattice coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177: 341-347.
- [79] OUYANG J H, MURAKAMI T, SASAKI S. High-temperature tribological properties of a cathodic arc ion-plated (V, Ti)N coating[J]. *Wear*, 2007, 263(7-12): 1347-1353.
- [80] GARDOS M N. Environmental tribology[J]. *Tribology*, 2001, 39: 253-271.
- [81] FATEH N, FONTALVO G A, MITTERER C. Tribological properties of reactive magnetron sputtered V₂O₅ and VN-V₂O₅ coatings[J]. *Tribology Letters*, 2008, 30(1): 21-26.
- [82] MITTERER C, FATEH N, MUNNIK F. Microstructure-property relations of reactively magnetron sputtered VC_xN_y films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(13): 3805-3809.
- [83] CAI Z, PU J, WANG L, et al. Synthesis of a new orthorhombic form of diamond in varying-C VN films: Microstructure, mechanical and tribological properties[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 767-776.
- [84] CAI Z, CHEN R, WANG W, et al. Microstructure and tribological properties of Cu-doped VCN films: The role of Cu[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145509.
- [85] DONNET C, ERDEMIR A. Solid lubricant coatings: Recent developments and future trends[J]. *Tribology Letters*, 2004, 17(3): 389-397.
- [86] AOUDADI S M, SINGH D P, STONE D S, et al. Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1 000 °C[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(16): 5326-5331.
- [87] GUO H, HAN M, CHEN W, et al. Microstructure and properties of VN/Ag composite films with various silver content[J]. *Vacuum*, 2017, 137: 97-103.
- [88] CAI Q, LI S, PU J, et al. Effect of multicomponent doping on the structure and tribological properties of VN-based coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 566-574.
- [89] ALMER J, ODEN M, HULTMAN L, et al. Microstructural evolution during tempering of arc-evaporated CrN coatings[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2000, 18(1): 121-130.
- [90] FERREIRA R, CARVALHO S, SOBRAL L, et al. Influence of morphology and microstructure on the tribological behavior of arc deposited CrN coatings for the automotive industry[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 397: 126047.

- [91] LI Y, CAO L, QI C, et al. Low friction of CrN coatings in presence of glycerol[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 514: 145890.
- [92] ZHANG J, LI Z, WANG Y, et al. A new method to improve the tribological performance of metal nitride coating: A case study for CrN coating[J]. *Vacuum*, 2019, 173(3): 109158.
- [93] POGREBNIAK A D, BERESNEV V M, BONDAR O V, et al. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture[J]. *Materials and Design*, 2018, 153: 47-59.
- [94] 蒋钊, 高恒蛟, 周晖, 等. 原子层沉积技术改性 CrN 硬质涂层性能的第一性原理研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(11): 202-207.
- JIANG Zhao, GAO Henjiao, ZHOU Hui, et al. First-principles calculations on the performance of the atom layer deposition modified CrN hard coatings[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(11): 202-207. (in Chinese)
- [95] CHEN Y, WANG S, HAO Y, et al. Friction and wear behavior of CrN coating on 316L stainless steel in liquid sodium at elevated temperature[J]. *Tribology International*, 2019, 143: 106079.
- [96] MULLIGAN C P, GALL D. CrN-Ag self-lubricating hard coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(5): 1495-1500.
- [97] MULLIGAN C P, BLANCHET T A, GALL D. CrN-Ag nanocomposite coatings: Tribology at room temperature and during a temperature ramp[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(9-10): 1388-1394.
- [98] MULLIGAN C P, BLANCHET T A, GALL D. CrN-Ag nanocomposite coatings: High-temperature tribological response[J]. *Wear*, 2010, 269(1-2): 125-131.
- [99] JURCI P, DLOUHY I. Coating of Cr-V ledeburitic steel with CrN containing a small addition of Ag[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10581-10589.
- [100] PAPI P A, MULLIGAN C P, GALL D. CrN-Ag nanocomposite coatings: Control of lubricant transport by diffusion barriers[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 524(1-2): 211-217.
- [101] IHARA H, KIMURA Y, SENZAKI K, et al. Electronic structures of $\beta 1$ MoN, fcc Mo_2N , and hexagonal MoN[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1985, 31(5): 3177-3178.
- [102] IHARA H, HIRABAYASHI M, SENZAKI K, et al. Superconductivity of B1-MoN films annealed under high pressure[J]. *Physical Review B*, 1985, 32(3): 1816-1817.
- [103] FULLER W W, WOLF S A, GUBSER D U, et al. Properties of a new molybdenum nitrogen phase[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 1983, 1(2): 517-519.
- [104] TIAN C X, HAN B, ZOU C W, et al. Synthesis of monolayer MoN_x and nanomultilayer CrN/ Mo_2N coatings using arc ion plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 370: 125-129.
- [105] XU X, SU F, LI Z. Microstructure and tribological behaviors of MoN-Cu nanocomposite coatings sliding against Si_3N_4 ball under dry and oil-lubricated conditions[J]. *Wear*, 2019, 434-435: 202994.
- [106] SUSZKO T, GULBIŃSKI W, JAGIELSKI J. The role of surface oxidation in friction processes on molybdenum nitride thin films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 194(2-3): 319-324.
- [107] GASSNER G, MAYRHOFFER P H, KUTSCHEJ K, et al. Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3335-3341.
- [108] KOSHY R A, GRAHAM M E, MARKS L D. Synthesis and characterization of CrN/ Mo_2N multilayers and phases of Molybdenum nitride[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 202(4): 1123-1128.
- [109] ZIN V, MIORIN E, DEAMBROSIO S M, et al. Mechanical properties and tribological behavior of Mo-N coatings deposited via high power impulse magnetron sputtering on temperature sensitive substrates[J]. *Tribology International*, 2018, 119: 372-380.
- [110] SUSZKO T, GULBIŃSKI W, JAGIELSKI J. $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Cu}$ thin films-the structure, mechanical and tribological properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(22-23): 6288-6292.
- [111] GILEWICZ A, WARCHOLINSKI B. Deposition and characterisation of $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$ multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 279: 126-133.
- [112] SHTANSKY D V, BONDAREV A V, ROJAS T C, et al. Structure and tribological properties of MoCN-Ag coatings in the temperature range of 25-700 °C [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273: 408-414.
- [113] AOUADI S M, PAUDEL Y, LUSTER B, et al. Adaptive $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$ tribological nanocomposite coatings for aerospace applications[J]. *Tribology Letters*, 2008, 29: 95-103.
- [114] QIAN J, LI S, PU J, et al. Effect of heat treatment on

- structure and properties of molybdenum nitride and molybdenum carbonitride films prepared by magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 725-735.
- [115] WANG W, ZHENG S, PU J, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of Mo-V-N films by reactive magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 387: 125532.
- [116] FAN J, WANG W, PU J. Tribological performance and mechanism of MoN/VN multilayer films with different modulation periods at different temperature[J]. *Tribology Letters*, 2021, 69(4): 154.
- [117] WANG W, PU J, CAI Z, et al. Insights into friction properties and mechanism of self-lubricating MoVN-Ag films at high temperature[J]. *Vacuum*, 2020, 176: 109332.
- [118] BEAKE B D, FOX-RABINOVICH G S, LOSSET Y, et al. Why can TiAlCrSiYN-based adaptive coatings deliver exceptional performance under extreme frictional conditions? [J]. *Faraday Discussions*, 2012, 156: 267-277.
- [119] MAURYA R K, SINGH N, BINDU R. Temperature evolution of the crystal structure of MnTiO₃[C]// *Nanoforum*. 2014, Rome, Italy. AIP Publishing LLC, 2014.
- [120] RAAIF M. Investigating the structure and tribo-mechanical performance of PVD TiN on bearing TiN substrate constructed by rf plasma[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 224: 117-123.
- [121] STATA M H, D' ALESSANDRIA M, QUINTO D T, et al. High temperature tribological characterization of commercial TiAlN coatings[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2006, 18(32): S1727-S1736.
- [122] KRAVCHENKO Y O, COY L E, PEPLIŃSKA B, et al. Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr and Zr): Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 767: 483-495.
- [123] FOX-RABINOVICH G S, YAMOMOTO K, VELDHUIS S C, et al. Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(5-6): 1804-1813.
- [124] KSTENBAUER H, FONTALVO G A, MITTERER C, et al. Tribological properties of TiN/Ag nanocomposite coatings[J]. *Tribology Letters*, 2008, 30(1): 53-60.
- [125] STONE D S, MIGAS J, MARTINI A, et al. Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19-20): 4316-4321.
- [126] DENG B, YE T, GUO D. Effects of vanadium ion implantation on microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(22): 9080-9086.
- [127] KAMATH G, EHIASARIAN A P, PURANDARE Y, et al. Tribological and oxidation behavior of TiAlCN/VCN nanoscale multilayer coating deposited by the combined HIPIMS/(HIPIMS-UBM) technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(8-9): 2823-2829.
-
- 作者简介: 宋福磊, 男, 硕士研究生。主要研究方向为新型功能防护涂层应用。
E-mail: 1340036537@qq.com
- 蒲吉斌(通信作者), 男, 研究员, 博士研究生导师。主要研究方向为极端环境新型功能防护涂层应用基础。发表 110 多篇论文, 授权发明专利 30 件; 荣获国家技术发明奖二等奖 1 项, 省部级一等奖 2 项; 主持国家自然科学基金航天联合基金重点项目、国家重点研发计划、两机重大专项、中科院重点部署等国家级科研项目及课题 10 余项。
E-mail: pujibin@nimte.ac.cn