

宽温域固体自润滑涂/覆层材料的研究进展

陈建敏^{1*}, 卢小伟^{1,2}, 李红轩¹, 周惠娣¹

(1. 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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 北京研究生院, 北京 100049)

摘 要: 随着国防、航空、热核等高新科技的迅速发展, 对润滑材料的研发也提出了更高的要求: 不仅要求材料在高温下具有优异的减摩耐磨性能, 同时要求材料在室温到高温宽温域范围内均具有良好的摩擦磨损性能. 因此研制从室温到高温宽温域内均具有良好摩擦学性能的涂/覆层材料意义重大. 在综合国内外大量文献的基础上, 对宽温域固体自润滑涂/覆层材料的结构设计和性能研究进行了综述, 并提出了未来一段时间内宽温域固体自润滑涂/覆层材料的发展趋势.

关键词: 宽温域; 固体润滑; 涂/覆层

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2014)05-0592-09

Progress of Solid Self-lubricating Coating over a Wide Range of Temperature

CHEN Jian-min^{1*}, LU Xiao-wei^{1,2}, LI Hong-xuan¹, ZHOU Hui-di¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Lubricants which have a low friction coefficient and wear rate not only at high temperature but also from room temperature to high temperature are required by rapidly developing national defence, aircraft and thermonuclear industries. Therefore, it is of great significance to research and develop coatings/cladding with anti-friction and wear-resisting performance over a wide range of temperature. On the basis of consulting a large number of references, structure design and tribological performance of self-lubricating coatings/cladding were summarized, and the development tendency of self-lubricating coatings/cladding over a wide range of temperature was put forward.

Key words: wide temperature range, solid lubrication, coating/cladding

随着高新技术的迅速发展, 对润滑材料的要求也越来越高, 如发动机零部件等虽然其正常工作温度在高温段, 但其启动停车阶段温度则是从室温到高温或高温到室温的逐渐演变过程, 为避免润滑材料在启动停止阶段的严重损耗甚至由摩擦引起的基体材料的永久损害, 这时就要求其部件必须在从室

温到高温均具有较好的润滑效果, 即宽温域润滑. 但一般润滑材料对温度非常“敏感”(图 1), 如常规油脂类润滑材料的最高使用温度通常不超过 200 °C, 聚合物基自润滑材料(包括有机涂层)的极限使用温度为 400 °C, 超过 400 °C 的机械润滑只能通过固体润滑实现, 此时可选用的润滑材料和技术的范围

Received 5 November 2013, revised 27 February 2014, accepted 23 April 2014, available online 28 September 2014.

* Corresponding author. E-mail: chenjm@licp.cas.cn. Tel: +86-931-4968018.

The project was supported by the National Nature Science Foundation of China (51275509 and 51175491), the 973 Project of China (2013CB632300), and the Chinese Academy of Science for financial support.

国家自然科学基金(51275509, 51175491)、国家 973 项目(2013CB632300)和中国科学院资助.

迅速变窄,固体润滑也就应运而生. 固体润滑是指利用固体粉末、薄膜或复合材料代替流体润滑材料来隔开两个承载表面间的直接接触,以达到降低相对运动时的摩擦磨损^[1]. 中低温下常用的固体润滑剂有石墨、MoS₂ 和软金属 Ag 等,高温下主要有氧化

物、氟化物及软金属 Au 等,但至今还没有发现一种单一的固体润滑材料或涂覆层在较宽的温度范围和多环境条件下具有稳定的摩擦系数和较低的磨损率,室温到 1 000 ℃ 乃至更高温度的连续润滑问题已经成为高新技术发展的瓶颈^[2-4].

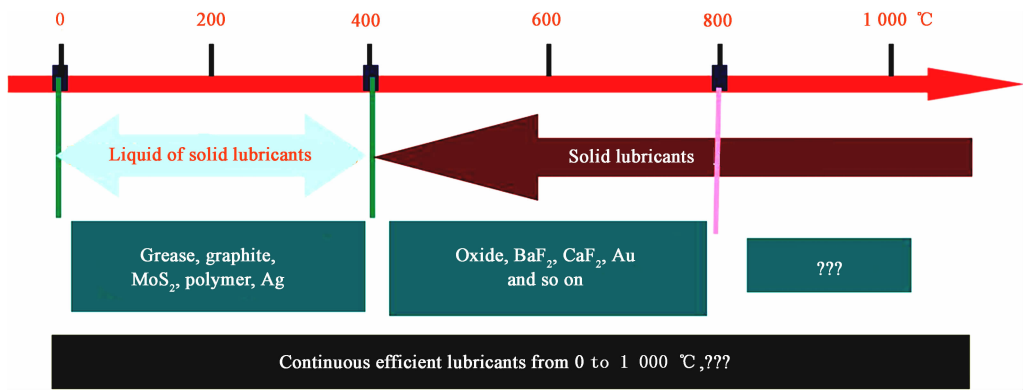


Fig. 1 Different lubricating materials at elevated temperature
图 1 润滑材料对温度的敏感性

通过大量文献调研,发现目前国内外实现宽温域自润滑的途径主要分为两种:一种是块体材料^[5],即将具有耐磨减摩的材料直接加工成摩擦运动器件;另一种是涂/覆层材料^[6-7],即通过一定的物理或化学技术在基体表面制备一层具有耐磨减摩效果的涂/覆层,从而实现宽温域连续润滑. 考虑到块体材料加工机械运动部件时存在较多的局限性,例如零件尺寸大小的设计,切削精度的要求等,并且当运动部件经过一定时间的磨损后,只能将整个零件更换,从而在经济上造成很大浪费. 基于此,本文作者综述了宽温域固体自润滑涂覆层的研究进展,在此基础上提出了宽温域固体润滑中需要解决的问题,以期对宽温域摩擦学的发展有所裨益.

1 宽温域固体自润滑涂/覆层的结构设计

宽温域固体自润滑涂/覆层材料按结构划分主要包括单层单组分涂/覆层材料、单层多组分复合结构涂/覆层材料、多层结构涂/覆层材料、梯度结构涂/覆层、自适应智能涂/覆层等,如图 2 所示. 单层单组分涂/覆层材料由于单一组分的限制,其润滑温度范围多较窄,一般只能在某一温度段或某一种环境下才具有减摩耐磨效果,如单一的 Ag 涂层一般在室温到 400 ℃ 具有较好的润滑效果,单一的 MoS₂ 涂层一般在室温到 350 ℃ 润滑性能优异,超过 400 ℃ 会由于氧化等原因而失效^[8-9]. 单层多组分涂层克服

了单组分涂层的缺陷,可以进行多组分的复配,同时不同组分形成的不同晶型不仅会阻止其他晶体的长大,有利于涂层硬度的提高,还会阻止涂层内微裂纹的扩散,有利于涂层断裂强度等机械性能的提高,如 Voevodin 等^[10] 制备了 YSZ/Au/DLC/MoS₂、Al₂O₃/DLC/Au/MoS₂、WC/DLC/WS₂ 等一系列多组分智能涂层,利用氧化物陶瓷相提高薄膜的硬度和承载能力,利用 DLC 的非晶和其他多晶间的大量晶界提高了材料的柔顺性等,利用 DLC、Au、WS₂ 和 MoS₂ 等实现材料在不同环境和不同温度的润滑. 多层结构涂/覆层材料具有众多优点,例如其可以利用多层结构阻止晶粒的进一步长大,起到细化晶粒的作用,从而改善涂层的致密性,提高涂层的硬度等;同时软硬交替的多层结构也会延缓软金属向表面的扩散速度,从而起到延长涂层寿命的目的,如 Muratore 等^[11] 研制的 TiN/YSZ - Ag - Mo 涂层中顶层 TiN 层的存在就降低了涂层中软金属 Ag 向表面的扩散速度,延长了涂层的寿命. 梯度涂层是一类通过结构和组成要素的连续或准连续变化,来获得性能相应于结构与组成的变化而渐变的非均质涂层. 梯度涂层由于其结构和组成的渐变解决了上述几种涂层与基体及涂层内部层与层之间由于组分和结构差异而引起的结合强度较低的问题,同时也可以很好地缓解涂层在高温下因与基体膨胀系数不同而引起的应力集中甚至导致涂层剥落的现象. 近年来“梯度化”作

为一种材料的设计思路 and 结构控制方法,其应用范围已大大拓展至航空、航天、机械、化工、原子能和医药等众多领域,尤其是在耐热、耐磨和耐腐蚀等结构材料方面有广泛的应用前景^[12]. Voevodin 等^[13]设计并利用磁控溅射技术和脉冲激光沉积技术在钢基

底上制备了 Ti/TiC/DLC 梯度薄膜,研究发现薄膜具有超高硬度 60 ~ 70 GPa,良好的膜基结合强度,优异的减摩耐磨性能等. 技术的缺陷在于制备工艺复杂、制备过程难以控制、重复性较差等.

根据以上各涂层的优缺点,可以设计一种宽温

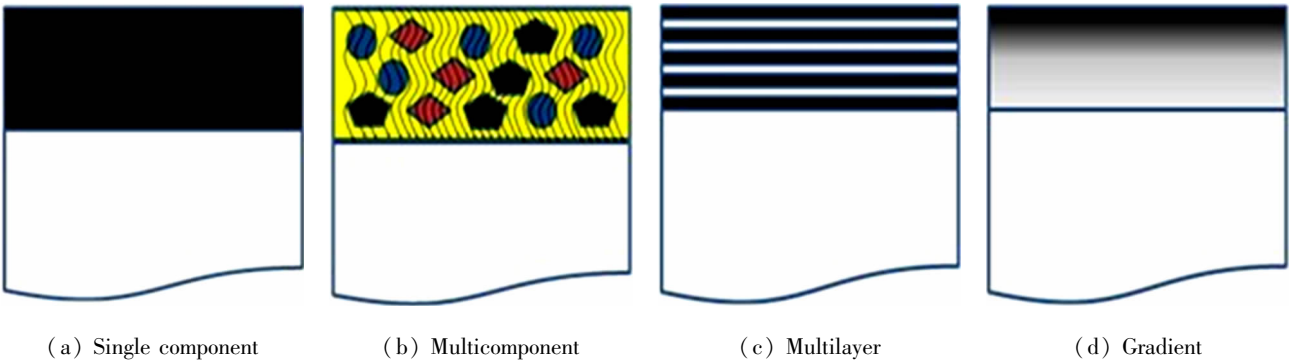


Fig. 2 Structure diagram of different coatings

图 2 各种涂层的结构示意图

域固体润滑多层复合结构涂/覆层材料,它不仅能够根据不同组分的各自特性,充分发挥复合材料体系的优越性,在满足涂覆层优良的减摩耐磨性能的同时,也可以满足材料在宽温域内的机械强度以及

1.2 基础相

基础相是指对复合涂层具有稳定作用,且与基体材料和涂层材料均具有良好的相容性的物质. 在宽温域固体自润滑复合涂/覆层中基础相不仅要满足在高温段的抗氧化性,同时要与钢基体具有较好的物理相容性. 宽温域固体自润滑复合涂/覆层多选用 NiCr、NiAl 或者金属氮化物等作为基础相.

1.3 增强相

增强相是指能够提高涂层硬度,减小涂层的磨损从而延长涂层寿命的物质. 增强相一般要求硬度较高,且与黏结相和润滑相有较好的相容性,同时耐磨相须有优异的抗高温氧化性,一定的耐腐蚀性及一定的机械强度等. 常用的耐磨材料主要是陶瓷材料,如氮化物陶瓷 (TiN、Si₃N₄ 等)、氧化物陶瓷 (Al₂O₃、ZrO₂、Cr₂O₃ 等)、碳化物陶瓷 (SiC、WC、Cr₂C₃ 等) 等. 此外研究发现添加 Si 和添加 B 的 TiSiN 和 TiBN 在 1 100 ℃ 依然具有较好的机械强度和一定的抗氧化性,其原因是 TiSiN 和 TiBN 均形成了一种 nc - TiN/a - Si₃N₄、nc - TiN/a - BN 非晶包裹纳米晶的结构,非晶相 Si₃N₄、BN 的存在阻止了 TiN 晶粒的长大及 Ti 的氧化^[14].

1.4 润滑相

润滑相就是能够减小基体与摩擦对偶面之间摩擦系数的物质. 固体润滑剂按润滑温度范围一般划分为低温固体润滑剂 (室温 ~ 200 ℃)、中高温固体润滑剂 (200 ~ 700 ℃) 及高温固体润滑剂 (700 ℃ 以

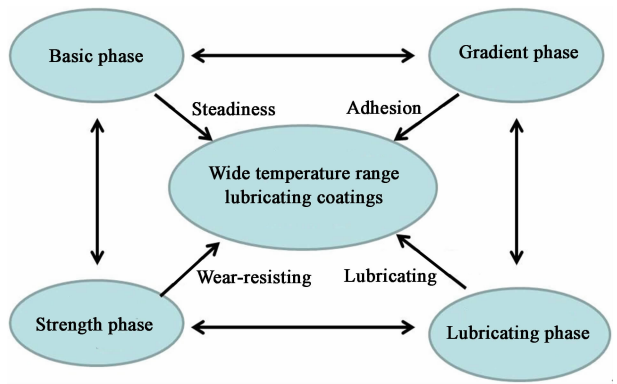


Fig. 3 Component diagram of coatings

图 3 涂层的基本组成部分

1.1 梯度层

梯度层是指连接基体与表面层的过渡层. 梯度层的作用主要为缓解表面层材料与基体材料成分、结构等的巨大差异,减小由这种巨大差异引起的表面层与基体的残余应力,增加其结合强度. 梯度层的选择一般视基体材料与涂层材料的具体种类而定.

上). 低温固体润滑剂主要包括硫化物 (MoS_2 、 WS_2 等)、石墨等; 中高温固体润滑剂主要包括贵金属 (Au 、 Ag 等)、氧化物 (Cr_2O_3 、 MoO_3 等) 及一些复杂化合物 (Ag_3MoO_4 、 Ag_3VO_4 等); 高温固体润滑剂主要是氟化物 (BaF_2 、 CaF_2 等) 及一些盐类 (BaSO_4 、 CaSO_4 和 SrSO_4 等). 为了实现从低温到高温宽温域范围内的连续润滑, Zabinski 等^[15-17] 提出了“自适应”高温复合润滑剂的概念, 其基本设想是以 MoS_2 、 WS_2 等作为低温润滑剂, 在高温条件下这些硫化物与氧化物发生摩擦化学反应, 生成一些具有高温自润滑性能的氧化物或无机含氧酸盐, 从而达到宽温域条件下的减摩效果. 韩杰胜等^[18] 利用粉末冶金热压烧结方法制备了 $\text{Fe}-\text{Mo}-(\text{MoS}_2/\text{PbO})$ 高温自润滑材料, 考察了复合材料从室温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的摩擦学性能, 发现复合材料在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右具有较小的摩擦系数和较低的磨损率. 但是, 中低温段利用硫化物、高温段利用硫化物的氧化或者生成一些盐类来实现宽温域润滑的思想存在一定的缺陷, 由于硫化物到氧化物或盐的转变是不可逆的^[19], 因此也就无法实现高低温交变状况下的连续润滑. 要实现从室温到 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至更高温度的连续润滑, 确定不同温度段润滑剂的最佳复配方案是关键^[20].

1.5 其他

在许多宽温域固体润滑涂/覆层中包含软金属银, 在摩擦器件温度升高的过程中涂层中的银会迅速向涂/覆层表面扩散进而损耗^[21], 银的严重损耗大大缩短了涂层的寿命, 从而影响了摩擦器件的服役时间. 研究人员发现, 在涂覆层表面制备一层屏障层(扩散阻挡层)能够有效地延缓银的扩散, 从而达到延长涂层寿命的目的^[10].

综上所述, 宽温域固体润滑涂/覆层的基本结构如图 4 所示, 其温度自适应层是基础相、增强相及润滑相的有机结合.

2 宽温域固体自润滑涂/覆层材料的制备与性能研究

固体自润滑涂/覆层材料的制备方法主要有擦涂法、黏结法、电化学沉积法、粉末冶金法、激光熔覆法、气相沉积法和热喷涂法等. 目前在宽温域固体润滑涂覆层的制备中, 多采用物理气相沉积(PVD)技术、热喷涂技术和激光熔覆技术.

2.1 激光熔覆法

激光熔覆技术是一种涉及物理、冶金和材料学等领域的材料加工与表面改性技术, 是通过在基材

表面添加熔覆材料, 利用高能密度的激光束使熔覆材料及基材表面薄层一起熔凝, 形成与基材表面冶金结合的表面熔覆层^[22]. 激光熔覆技术作为激光加工技术的组成部分, 是一种重要的材料表面防护强化和表面改性技术, 基材和覆层材料的成分不受冶金热力学条件的限制, 能实现在低熔点的工件上熔覆一层高熔点的合金. 激光熔覆时激光功率较低, 对基材的热影响小; 基材表面微熔, 对熔覆金属的稀释作用低, 熔覆层自成合金体系, 保持了原来的成分和性能^[23-24].

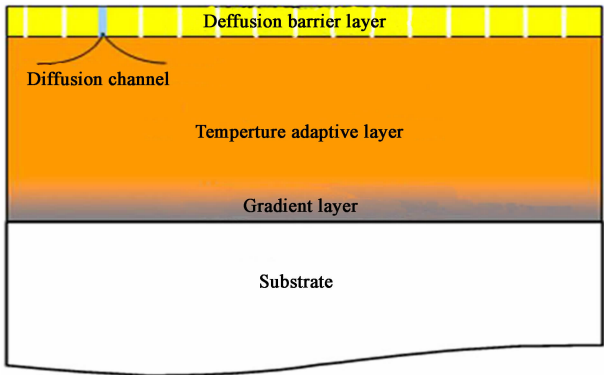


Fig. 4 Structure diagram of solid lubricating composite coatings over a wide temperature range

图 4 宽温域固体润滑多层复合结构涂/覆层的基本结构

张世堂等^[25-26]采用激光熔覆方法开展了在不锈钢表面制备 $\text{Ni}-\text{hBN}$ 、 NiAl/hBN 、 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{BaF}_2/\text{CaF}_2-\text{Ag}$ 等体系的高温自润滑覆层材料的研究工作, 研究结果表明在优化激光熔覆工艺条件下, 可以制备出结构和摩擦学性能良好的自润滑覆层材料.

陈书法^[27]等利用激光熔覆技术在不锈钢和奥氏体不锈钢基体上制备了 $\text{NiCr/Cr}_2\text{C}_3-\text{WS}_2-\text{CaF}_2$ 复合涂层, 研究表明该涂层在室温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 都有一定的减摩性能, 尤其是在 $300\sim600\text{ }^\circ\text{C}$ 具有优异的摩擦磨损性能.

高永建等^[28]利用激光熔覆方法制备了 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{BaF}_2/\text{CaF}_2-\text{Ag}$ 高温自润滑耐磨覆层, 发现覆层在室温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温域范围内拥有良好的摩擦磨损性能, 其摩擦系数和磨损率分别在 $0.30\sim0.34$ 及 $(2.6\sim8)\times10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 之间波动.

俞友军等^[29]利用高能球磨和激光熔覆复合技术原位合成了 Ni_3Al 金属间化合物基高温自润滑耐磨覆层. 高能球磨有效改善了复合粉末体系的组分相容性, 提高了润滑相和增强相在覆层中的分散均匀性, 由于 Ag 和 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 共晶良好的协同效应 $\text{Ni}_3\text{Al}-$

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaF}_2/\text{CaF}_2 - \text{Ag}$ 和 $\text{Ni}_3\text{Al} - \text{NiCr}/\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{BaF}_2/\text{CaF}_2 - \text{Ag}$ 复合覆层从室温到 1 000 °C 宽温域范围内具有较低的摩擦系数,同时还发现在不同的温度段覆层的磨损机理也不相同,在室温到 200 °C 主要表现为黏着磨损和磨粒磨损共同作用,在 200 °C 以上主要表现为塑性变形和轻微的黏着磨损。

目前国外利用激光熔覆技术对材料表面改性方面的研究主要集中在对材料力学性能的改善及涂层的耐磨和抗腐蚀等性能方面^[30],而对涂层的宽温域自润滑性能的研究较少。

2.2 热喷涂法

热喷涂技术是一种采用气体、液体燃料或电弧、等离子弧作为热源,将陶瓷、合金和金属等材料加热到熔融或半熔融状态;在热源自身的动力或外加压缩气流的推动作用下,将形成的熔滴以高速撞击经过预处理的基材表面;熔滴经过扁平化、快速冷却凝固,在基材表面上形成具有一定厚度和功能的涂层^[31-33]。

袁建辉等^[34]利用等离子喷涂技术制得 $\text{WC} - \text{Co} - \text{Cu} - \text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 自润滑耐磨涂层,研究发现尽管在 200 °C 左右时由于有 WC 硬质颗粒的存在造成摩擦系数和磨损率稍微偏高,但在 400 ~ 600 °C 该涂层有着较低的摩擦系数和磨损率,其原因主要是 400 °C 时 Cu 及 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 等在涂层表面形成光滑致密的摩擦产物层,而 600 °C 时涂层中材料的分解与氧化物的生成形成动态平衡,此时涂层的磨损主要表现为氧化磨损。

欧阳家虎等^[35-36]利用低压等离子喷涂技术制备了 $\text{ZrO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ 涂层,发现其在室温下摩擦系数较高,磨损机理主要是脆性断裂和涂层的剥离;而在 700 °C 显现了较低的摩擦系数和较小的磨损率,其原因为 CaF_2 形成了润滑膜,同时 Cr_2O_3 相的存在阻止了微裂纹的生长和传播等。

美国航空航天局(NASA)格林研究中心采用等离子喷涂技术制备了一系列宽温域润滑涂层:PS100 系列,PS200 系列,PS300 系列,PS400 系列^[37-40]等,其润滑相均为 Ag 和 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 共晶,粘结相经历了从 $\text{NiCr} \rightarrow \text{NiCo} \rightarrow \text{NiCr} \rightarrow \text{NiMoAl}$ 的变化,耐磨相经历了从 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的变化,演变的主要原因在于 Cr_3C_2 的硬度,其中 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ 的转变主要考虑到 Cr_3C_2 具有较高的硬度,能更好地满足工况的需求; $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的演变主要是由于 Cr_3C_2 硬度过高,造成对偶面的磨损较为严重,同时 Cr_3C_2 的后续加工需金刚石研磨,工艺复杂且成本较高等。除此

之外 Cr_2O_3 在 PS300 系列和 PS400 系列中不仅作为耐磨相,同时也是中高温的润滑相,进一步弥补 Ag 与 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 共晶润滑温度范围之间的真空期,从而实现宽温域内的连续润滑。在 PS 系列涂层中,以 PS212 和 PS304 的性能最为优异,其中 PS/PM212 实现了室温到 900 °C 的连续润滑为解决斯特林发动机的润滑问题提供了保障^[41-42],PS304 成功应用于航空航天领域,解决了弹性箔片空气动力学轴承的高温润滑问题^[43]。

2.3 气相沉积法

气相沉积技术是指利用气相中发生的物理和化学过程,在工件表面形成功能性或装饰性的金属、非金属或化合物涂层。气相沉积技术按照成膜机理,主要分为化学气相沉积和物理气相沉积。近年来利用物理气相沉积的方法制备宽温域固体自润滑涂层的技术得到迅速发展,其制备涂层主要包括多元金属涂层,双金属氧化物涂层,氮化物基的温度自适应涂层等。

多元金属涂层常用的如 $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Ag}$ 、 Ag/Ti 和 Au/Cr 等。DellaCorte 等^[44]利用 PVD 技术在 Al_2O_3 陶瓷基底上沉积了 Ag/Ti 涂层,发现其在惰性环境下能够实现室温到 800 °C 的连续润滑,在空间润滑方面具有一定的应用前景。 $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Ag}$ 、 Ag/Ti 等金属膜一般在 600 °C 以下具有较好的润滑性能,而在 800 °C 以上,则需要选择更为稳定的 Au 作为润滑剂。最典型的例子是 NASA 采用 PVD 溅射技术先制备了 Au/Cr 双层涂层,经过 800 °C 热处理后,Au 和 Cr 互相扩散形成了 $\text{Au} - \text{Cr}$ 双组分涂层,涂层的摩擦系数由室温时的 0.5 降至 1 000 °C 时的 0.25^[45]。更为重要的是,即使是在 1 000 °C 的温度下,该涂层仍具有较好的润滑性能和磨损寿命。但金属膜的缺点比较明显,如承载能力较低,寿命较短,只适合在低载、低速的条件下使用,同时金属膜在低温时的润滑性能较差。

双金属氧化物涂层:双金属氧化物 $\text{Me}_x\text{TM}_y\text{O}_z$, Me 为贵金属, TM 为过渡金属。常见的如 AgMo_xO_y 、 AgV_xO_y 、 CuMo_xO_y 等。这些金属氧化物为层状结构,突出优点是在 300 ~ 700 °C 的温度下表现出较低的摩擦系数(0.1 ~ 0.3),如 AgMo_xO_y 涂层在 600 °C 时摩擦系数可以达到 0.1 左右^[46]。但是,目前金属氧化物涂层多采用真空脉冲激光沉积技术制备,同时只有在中高温下才具有很好的润滑性能,这都限制了其批量生产和大规模应用。

氮化物基的温度自适应(变色龙)涂层,其基本

原理是以 MeN 为基础抗磨相,采用润滑剂复配技术,通过温度变化引起涂层表面状态也发生相应变化(如润滑剂扩散到表面、氧化物生成等),使涂层从低温到高温条件下都具有优异的摩擦学性能,从而实现宽温域范围内的连续可靠润滑.目前研究较多的是二元涂层如 TiN/Ag、CrN/Ag、MoN/Ag、VN/Ag、NbN/Ag 等. Aouadi 等^[47-50] 为了实现氮化物涂层室温到 1 000 °C 的连续润滑,依次系统研究了 MoN/Ag、VN/Ag、NbN/Ag、TaN/Ag 等氮化物基温度自适应涂层,将润滑温度范围从 MoN/Ag 的室温到 750 °C 拓宽至 TaN/Ag 的室温到 1 000 °C,其润滑机理都是利用 Ag 在中低温段的润滑和氮化物在高温段氧化与 Ag 反应形成有良好润滑性能的盐类.其过渡金属 Mo→V→Nb→Ta 的转变主要是考虑其盐类在 700 °C 以上的润滑性能和高温稳定性能,其中 V、Nb、Ta 更是同族元素,其与 Ag 形成的盐类高温稳定性逐渐增加.由于二元涂层在室温下具有较高的摩擦系数(0.4 左右),在此基础上,他们又依次发展了 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$ 等三元复合涂层体系^[51],在低温段(室温~300 °C), MoS_2 起到润滑作用;在中低温段(300~500 °C)时,贵金属 Ag 扩散到表面起润滑作用;在高温段(600 °C 以上),氧化生成具有良好润滑性能的物质 AgMe_xO_y ,从而实现宽温域内的有效润滑.

2.4 其他

Rajnish Tyagi 等^[52] 采用粉末冶金的方法制备了 Ni-Ag-hBN 涂层,研究发现涂层在室温到 600 °C 具有一定的减摩耐磨性能.同时发现随着 Ag 和 BN 的含量的增加,涂层硬度下降,其主要原因是软金属银含量的增加和 BN 较差的烧结性能.

贾均红等^[53] 利用粉末冶金方法制备了 $\text{NiCr}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2/\text{CaF}_2-\text{C}-\text{MoS}_2$ 宽温域自润滑复合材料,此种复合材料从室温到 800 °C 摩擦系数保持在 0.48~0.65,在 400 °C 表现为氧化磨损和黏着磨损,在 800 °C $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2-\text{Cr}_2\text{S}_3$ 及氧化物共同作用,磨损主要表现为磨粒磨损和黏着磨损.

杨军和毕秦岭等^[54-55] 利用热压烧结方法制备了 Ni_3Al 基宽温域自润滑复合材料,其中 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{BaF}_2/\text{CaF}_2-\text{Ag}-\text{Mo}$ 体系以 Ag 作为中低温润滑剂,氟化物及反应钼酸银作为高温润滑剂实现了室温到 1 000 °C 宽温域范围内的连续润滑,且材料在宽温域内均呈现优异的力学性能和自润滑性能,摩擦系数在宽温域内均稳定在 0.28~0.31 左右.

李建亮等^[56] 利用激光表面微孔化、双层辉光等

离子渗金属、等离子渗氮等技术在 Ni 基合金表面制备了一系列宽温域(室温到 800 °C)自润滑复合涂层,重点研究了不同润滑剂之间的复配及其协同作用机理,如 Ni-Cr-W-Fe-C-MoS₂ 材料从室温到 700 °C 的摩擦系数低于 0.27,700 °C 为 0.14,磨损率为 $0.1 \times 10^5 \sim 0.3 \times 10^5 \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 之间,中低温段主要是由于石墨和二硫化钼的协同减摩作用,高温段则是 MoS₂ 及一些硬质相的氧化产生有良好润滑性能的氧化物;Ni-Ag-MoS₂-CeO₂ 合金的摩擦系数由室温时的 0.33~0.43 降至 700 °C 时的 0.16~0.26,磨损率则下降了一个数量级,中低温段是 Ag 与 MoS₂ 的协同润滑,高温段则主要是由于 Ag 与 MoS₂ 反应生成的 AgMo_xO_y 及 CeO₂ 在高温下生成致密氧化膜,但由于其高温抗氧化性较弱导致涂层在 800 °C 以上失效.

Peterson 等^[57] 系统地考察了大量金属氧化物(PbO 、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO 、 CoO 、 MoO_3 、 V_2O_5)的高温摩擦学特性,其研究结果表明,氧化物的润滑性与氧化物的硬度、剪切强度及晶体结构等没有直接的关联,大多数氧化物的高温润滑机理与其在高温下的受热软化有关. Prakash 等^[58] 研究了 Al_2O_3 、 Cr_2C_3 和 Cr_2O_3 等的摩擦磨损性能,发现 Cr_2C_3 和 Cr_2O_3 的多孔结构使其在高温下具有优异的性能,但 Cr_2O_3 较差的热循环性也限制了其应用. Ali Erdemir 等^[59] 则从一个全新的视角,即利用晶体化学模型来建立氧化物与其摩擦学性能的关系,推断具有高离子单位的氧化物可能具有良好的高温润滑性,而氧化物复合时则需要两种或几种氧化物的离子电位差异较大,这些都从理论上为我们选择单一的或复合的氧化物作为高温润滑剂提供了指导.

研究人员还尝试将两种或两种以上陶瓷材料复合进一步考察其在宽温域的摩擦磨损性能^[60-62],如张辉等^[60] 利用热压烧结法制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 复合陶瓷,研究了它在 200~600 °C 的摩擦磨损性能,结果发现材料的摩擦系数随着温度的升高先增大,到 600 °C 时减小,磨损量随温度的升高而升高,但整体较低约 $10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{M})$,磨损机理在 200 °C 以磨粒磨损为主,300~500 °C 为磨粒磨损和材料表面裂纹的形成及材料的剥落,600 °C 时大量晶粒从材料表面脱落,同时有少量 TiC 氧化.

综上所述,激光熔覆技术虽然在制备耐磨、耐蚀、抗氧化、热障和生物涂层等方面获得了一定的应用,但是覆层材料在激光作用下熔化形成液态熔池,然后凝固,形成一个微冶金铸造过程,覆层中各

组分之间的化学相容性和物理匹配性会对激光熔覆过程中的各组分的结晶、生长和凝固等产生影响,从而影响覆层的组织结构、机械及理化性能. 热喷涂技术因具有过程稳定、操作简单、喷涂效率高、喷涂过程中对基体的热影响较小、几乎适用于所有难熔材料的喷涂等优点,被广泛应用于制备各种涂覆层材料. 但是,这种技术的缺点也显而易见,即所制备的涂覆层为层状的等轴晶,涂覆层含有大量气孔和孔隙,与基体材料的结合主要以物理结合为主,微冶金结合为辅,因此涂层强度较弱,在冷热循环的作用下容易剥落,同时其不适合复杂结构形状和精密工件的喷涂. 与热喷涂技术相比,物理气相沉积(PVD)技术具有以下明显优势:涂层更加致密,热循环寿命提高,结合力显著增大,抗氧化和抗热腐蚀性能更好,表面光洁不影响基体的精度,特别适合在精密工件上制备涂/覆层材料,这一系列优点也使得 PVD 技术广泛应用于耐磨材料、润滑材料、生物医用材料、热电材料以及一些模具材料等的表面改性,这一技术的缺点主要是沉积速度较慢、设备费用较高及工艺较为复杂等.

3 结束语

近 20 年来,对宽温域固体润滑涂/覆层材料的研究取得了一定的进展,但宽温域固体润滑涂/覆层材料的研发依然难以满足苛刻工况的要求,同时宽温域固体润滑涂/覆层材料的摩擦磨损机理,尤其是高温段的摩擦磨损机理的研究仍较欠缺. 鉴于此,在已有工作的基础上我们应该从以下方面对宽温域固体润滑涂/覆层材料进行进一步的研究探索:①进一步研究材料在宽温域范围内的抗氧化性、机械强度的保持及其与结构的关联;②进一步研究不同温度阶段润滑材料的润滑机理、复配优化、协同作用及其失效机理,为以后的工作提供理论支持;③鉴于金属材料耐温性能的限制(1 000 °C 以内),未来超高温度的润滑陶瓷材料将是一更有意义的选择;④开发新的中低温固体润滑剂、高温固体润滑剂和宽温域内具有连续减摩耐磨性能的固体润滑剂.

参考文献:

- [1] Zheng L Q. Principles of tribology [M]. Beijing: Higher Education Press, 1994 (in Chinese) [郑林庆. 摩擦学原理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1994].
- [2] Xue Q J, Lv J J. The progress of high temperature solid lubricating materials [J]. Tribology, 1999, 19 (1): 91 - 96 (in Chinese) [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].
- [3] Xue Qunji, Zhang Junyan. The progress of special lubricating materials - a brief review [J]. Materials China, 2010, 29: 1 - 11.
- [4] Muratore C, Voevodin A A. Chameleon coatings: adaptive surfaces to reduce friction and wear in extreme environments [J]. Annual Review of Materials Research, 2009, 39: 297 - 324.
- [5] J L Li, D S Xiong. Tribological properties of nickel - based self - lubricating composite at elevated temperature and counterface material selection [J]. Wear, 2008, 265: 533 - 539.
- [6] S T Zhang, J S Zhou, B G Guo, *et al.* Chen. Preparation and characterization of reactively sintered $\text{Ni}_3\text{Al} - \text{hBN} - \text{Ag}$ composite coating on Ni - based superalloy [J]. J Alloy Comp, 2009, 473: 462 - 466.
- [7] S T Zhang, J S Zhou, B G Guo, *et al.* Friction and wear behavior of laser cladding Ni/hBN self - lubricating composite coating [J]. Material Science Engineering A, 2008, 491: 47 - 54.
- [8] H E Sliney. Solid lubricant materials for high temperatures - a review [J]. Tribology International. 1982, 15 (5): 303 - 315.
- [9] Wo Winer. Molybdenum disulfide as a lubricant: A review of the fundamental knowledge [J]. Wear, 1967, 10 (6): 422 - 452.
- [10] A A Voevodin, J S Zabinski. Smart nanocomposite coatings with chameleon surface adaption in tribological applications [M]. Nanostructure Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings, Springer Verlag New York Inc, 2004, 155: 1 - 8.
- [11] C Muratore, J J Hu, A A Voevodin, *et al.* Adaptive nanocomposite coatings with a titanium nitride diffusion barrier mask for high - temperature tribological applications [J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 3 638 - 3 843.
- [12] Cheng X Y, He J, Wang R T. The structure design of function graded material coating and its application development [J]. Lubrication Engineering, 2010, 35 (11): 111 - 114 (in Chinese) [程西云, 何俊, 王如团, 等. 梯度涂层结构设计制备及应用研究现状 [J]. 润滑与密封, 2010, 35 (11): 111 - 114].
- [13] A A Voevodin, M A Capano, S J P Laube, *et al.* Design of a Ti/ TiC/DLC functionally gradient coatings based on studies of structural transitions in Ti - C thin films [J]. Thin Solid Films, 1997, 298: 107 - 115.
- [14] Avi Raveh, Ido Zukerman, Roni Shneck, *et al.* Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 6 136 - 6 142.
- [15] J S Zabinski, M S Donley. Chemical and tribological characterization of $\text{PbO} - \text{MoS}_2$ films grown by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 1992, 214: 156 - 163.
- [16] S V Prasad, N T McDevitt, J S Zabinski. Tribology of tungsten disulfide nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500 °C [J]. Wear, 2000, 237: 186 - 196.
- [17] S D Walck, J S Zabinski, N T McDevitt, *et al.* Characterization of air - annealed, pulsed laser deposited $\text{ZnO} - \text{WS}_2$ solid film lubricants by transmission electron microscopy [J]. Thin Solid

- Films,1997,305: 130 – 143.
- [18] Han J S,Liu W M,Lv J J. Tribological properties of Fe – Mo – (MoS_2/PbO) high temperature self – lubricating material[J]. Journal of Materials Science and Engineering,2008,26(1): 118 – 120(in Chinese)[韩杰胜,刘维民,吕晋军,等. Fe – Mo – (MoS_2/PbO)高温自润滑材料的摩擦学特性[J]. 材料科学与工程学报,2008,26(1): 118 – 120].
- [19] J S Zabinski, A E Day, M S Donley, *et al.* Synthesis and characterization of a high – temperature oxide lubricant[J]. J Mater Sci,1994,29: 5 875 – 5 879.
- [20] Xue M Q,Xiong D S,Yan J, *et al.* Tribological study on solid lubricating materials at high temperatures[J]. Ordnance Material Science and Engineering,2003,26(6): 58 – 62(in Chinese)[薛茂权,熊党生,闫杰. 高温固体润滑材料的研究现状[J]. 兵器材料科学与工程,2003,26(6): 58 – 62].
- [21] J J Hu, C Muratore, A A Voevodin, *et al.* Silver diffusion and high – temperature lubrication mechanisms of YSZ – Ag – Mo based nanocomposite coatings[J]. Composites Science and Technology,2007,67: 336 – 347.
- [22] Guan Z Z. Laser processing technology handbook[M]. Beijing: China Metrology Press,2005,265(in Chinese)[关振中. 激光加工工艺手册[M]. 北京: 中国计量出版社,2005,265].
- [23] Yan Y H,Zhong M L. High power diode lasers: technology and application[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press,1994,128(in Chinese)[闫毓禾,钟敏霖. 高功率激光加工及其应用[M]. 天津: 天津科学技术出版社,1994,128].
- [24] M C Jeng, Y L Soong. Wear behavior of solid lubricants Ag and $\text{BaF}_2 - \text{CaF}_2$ obtained by laser surface cladding[J]. Surf Coat Technol,1993,57(2 – 3): 145 – 150.
- [25] S T Zhang. Laser cladding high – temperature self – lubricating coating preparation and tribological properties[D]. Lanzhou: Graduate School of Chinese Academy of Sciences,2008(in Chinese)[张世堂. 激光熔覆耐高温自润滑覆层的制备及其摩擦学性能研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所,2008].
- [26] S T Zhang, J S Zhou, B G Guo, *et al.* Friction and wear behavior of laser cladding Ni/hBN self – lubricating compoaitte coating[J]. Mater Sci Eng A,2008,491: 47 – 54.
- [27] Chen S F, He X M, Yang M S. NiCr/ $\text{Cr}_2\text{C}_3 - \text{WS}_2 - \text{CaF}_2$ wear resistant composite prepared by laser cladding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2012,33(10): 21 – 25(in Chinese)[陈书法,何祥明,杨茂盛,等. 激光熔覆制备 NiCr/ $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{WS}_2 - \text{CaF}_2$ 复合材料涂层[J]. 材料热处理学报,2012,33(10): 21 – 25].
- [28] Gao Y J,Zhang S T,Deng Z C. Tribologcial properties of laser cladding high – temperature self – lubrication composite coatings[J]. China Surface Engineering,2011,24(2): 51 – 56(in Chinese)[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].
- [29] Yu Y J. Researches on preparation, microstructures and tribological properties of laser cladding self – lubrication wear – resistant coatings in a wide temperature range[D]. Lanzhou: Graduate School of Chinese Academy of Sciences,2011(in Chinese)[俞友军. 激光熔覆宽温域高温自润滑耐磨覆层的制备及其摩擦学性能研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所,2011].
- [30] A Yakovlev, Ph Bertrand, I Smurov. Laser cladding of wear resistant metal matrix composite coatings[J]. Thin Solid Films,2004,453 – 454: 133 – 138.
- [31] H Dua, C Suna, W G Hua, *et al.* Structure, mechanical and sliding wear properties of WC – Co/ $\text{MoS}_2 - \text{Ni}$ coatings by detonation gun spray[J]. Mater Sci Eng A,2007,445: 122 – 134.
- [32] J H Yuan, Y C Zhu, H Ji, *et al.* Microstructures and tribological properties of plasma sprayed WC – Co – Cu – $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ self – lubricating wear resistant coatings[J]. Appl Surf Sci,2010,256: 4 938 – 4 944.
- [33] J H Ouyang, S Sasaki. Unlubricated friction and wear behavior of low – pressure plasma – sprayed ZrO_2 coating at elevated temperatures[J]. Ceramics International,2001,27: 251 – 160.
- [34] Yuan J H,Zhu Y C,Lei Q. Fabrication and high temperature tribological properties of plasma sprayed WC – CO – Cu – $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ self – lubricating wear resistant coatings[J]. China Surface Engineering,2012,25(2): 31 – 36(in Chinese)[袁建辉,祝迎春,雷强,等. 等离子喷涂制备 WC – CO – Cu – $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 自润滑耐磨涂层及其高温摩擦性能[J]. 中国表面工程,2012,25(2): 31 – 36].
- [35] J H Ouyang, S Sasaki, K Umeda. Microstructure and tribological properties low – pressure plasma – sprayed $\text{ZrO}_2 - \text{CaF}_2 - \text{Ag}_2\text{O}$ composite coating at elevated temperature[J]. Wear,2001,249: 440 – 451.
- [36] J H Ouyang, S Sasaki. Effects of different additives on microstructure and high – temperature tribological properties of plasma – sprayed Cr_2O_3 ceramic coatings[J]. Wear,2001,249: 56 – 67.
- [37] Sliney H E. Wide temperature spectrum self – lubricating coating prepared by plasma spraying[J]. Thin Solid Films,1979,64: 211 – 217.
- [38] Dellacorte C, Sliney H E. Composition optimization of self – lubricating chromium carbide based composite coatings for use to 760 °C[J]. ASLE Trans,1987,3(1): 77 – 83.
- [39] Dellacorte C, Edmonds B J. Preliminary evaluation of PS300: a new self – lubricating high temperature composites coating for use to 800 °C[J]. NASA TM – 107056,1995.
- [40] Dellacorte C, Edmonds B J. NASA PS400: a new high temperature solid lubricant coating for high temperature wear application[R]. NASA TM – 215678,2009.
- [41] H E Sliney, C DellaCorte, V Lukaszewicz. The tribology of PS_{12} coatings and PM212 composites fur the lubrication of Ti6Al4V components of a stirling engine space power system[J]. Trib Trans,1995,38: 497 – 506.
- [42] C DellaCorte, J C Wood. High temperature solid lubricant

- materials for heavy duty and advanced heat engines[R], NASA TM-106570, 1994.
- [43] C DellaCorte, V Lukaszewicz, M J Valco, *et al.* Performance and durability of high temperature foil air bearings for oil-free turbomachinery[R]. NASA TM-209187/Rev1.
- [44] C DellaCorte, S V Pepper, F S Honey. Tribological properties of Ag/Ti films on Al_2O_3 ceramic substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 52(1): 31-37.
- [45] P A Benoy, C DellaCorte. Tribological characteristics of sputtered Au/Cr films on alumina substrates at elevated temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 62: 454-459.
- [46] D Stone, J Liu, D P Singh, *et al.* Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures[J]. Scripta Materialia, 2010, 62: 735-738.
- [47] T Turutoglu, Mustafa Urgan, Ali Fuat Cakir. Characterization of $\text{MO}_2\text{N}/\text{Ag}$ nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering[J]. Key Engineering Materials, 2004, 264-268: 489-492.
- [48] S M Aouadi, D P Singh, D S. Stone, *et al.* Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1 000 °C[J]. Acta Materialia, 2010, 58: 5 326-5 331.
- [49] D Stone, J Migas, S M Aouadi, *et al.* Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206: 4 316-4 321.
- [50] DS Stone, S Harbin, SM Aouadi, *et al.* Lubricious silver tantalate films for extreme temperature applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 217: 140-146.
- [51] S M Aouadi, Y Paudel, W J Simonson. 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: 1 304-1 309.
- [52] Rajnesh Tyagi, Dangsheng Xiong, Jianliang Li. Effect of load and sliding speed on friction and wear behavior of silver/h-BN containing Ni-base P/M composites[J]. Wear, 2011, 270(7-8): 423-430.
- [53] Wang A F, Zhang D J, Wu Y Z, *et al.* Effects of adding MoS_2 and graphite on tribological properties of Ni-Cr based self-lubricating composites [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2010, 24(5): 464-470 (in Chinese) [王爱芳, 张定军, 吴有智, 等. MoS_2 和石墨对 Ni-Cr 基复合材料摩擦学性能的影响[J]. 材料研究学报, 2010, 24(5): 464-470].
- [54] Zhu S Y, Wang L F, Chen J T, *et al.* Ni_3Al Matrix high temperature self-lubricating composites at wide temperature range[J]. Aerospace Materials & Technology, 2013, 1: 50-54 (in Chinese) [朱圣宇, 王立峰, 陈江涛, 等. 宽温域连续润滑的 Ni_3Al 基自润滑复合材料[J]. 宇航材料工艺, 2013, 1: 50-54].
- [55] Xu J L, Yan C Q, Zhu SY, *et al.* Tribological properties of Ni_3Al Matrix Self-lubricating Composites [J]. Tribology, 2012, 32(6): 584-591 (in Chinese) [徐建林, 闫成旗, 朱圣宇, 等. Ni_3Al 基自润滑复合材料摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(6): 584-591].
- [56] Jianliang Li, Dangsheng Xiong. Tribological behavior of graphite-containing nickel-based composite as function of temperature, load and counterface [J]. Wear, 2009, 266(1-2): 360-367.
- [57] M B Peterson, S F Murray, J J Florek. Consideration of lubricants for temperatures above 1 000°C [J]. ASLE Trans, 1959, 2: 225-234.
- [58] B S Mann, Braham Prakash. High temperature friction and wear characteristics of various coating materials for steam valve spindle applications[J]. Wear, 2000, 240: 223-230.
- [59] Ali Erdemir. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides[J]. Tribology letters, 2000, 8: 97-102.
- [60] Zhang H, Deng J X, Wu Z, *et al.* Friction and wear behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ceramic tool material at elevated temperature [J]. Tribology, 2011, 31(4): 369-374 (in Chinese) [张辉, 邓建新, 吴泽, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 基陶瓷刀具材料的高温摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(4): 369-374].
- [61] Song P L, Yang X F, Wang S R. Friction and wear properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}-\text{CaF}_2$ composite laminated ceramic [J]. Acta Material Composite Sinica, 2013, 30(3): 114-119 (in Chinese) [宋培龙, 杨学峰, 王守仁. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}-\text{CaF}_2$ 复合叠层陶瓷材料摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 114-119].
- [62] Wang Z S, Zhou L Z, Guo J T. High-temperature wear resistant properties of $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiC}$ prepared by in situ endogenous [J]. Tribology, 2008, 28(6): 497-502 (in Chinese) [王振生, 周兰章, 郭建亭. 原位内生 $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiC}$ 的高温磨损特性[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(6): 497-502].