



含银硬质涂层高温摩擦学性能的研究进展

何鹏飞, 王海斗, 马国政, 雍青松, 陈书赢, 徐滨士

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 贵金属银具有优异的固体润滑性能, 常被用于关键机械零部件表面硬质防护涂层的摩擦学改性。近年来, 航空、航天等技术的发展进一步促进了含银硬质涂层在高温工况下的大量应用。贵金属银在含银硬质涂层中主要以银单质和银的二元金属氧化物 AgTM_xO_y 等形式发挥作用。阐述了银单质和 AgTM_xO_y 在硬质涂层中的高温自润滑机理, 分析了银类润滑材料和其他固体润滑剂之间的协同作用, 归纳了金属银在硬质涂层中的几点优异特性, 即较快的扩散速率、较好的热化学稳定性和较弱的 $\text{Ag}-\text{O}$ 键等; 展望了含银硬质涂层的未来研究方向。

关键词: 贵金属银; AgTM_xO_y ; 硬质涂层; 摩擦学性能; 固体润滑

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

Research progress of high-temperature tribological properties of silver-containing hard coatings

HE Peng-fei, WANG Hai-dou, MA Guo-zheng, YONG Qing-song, CHEN Shu-ying, XU Bin-shi

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: Silver as noble metal is a reliable solid lubricant usually used in the hard and protective coatings of key mechanical components to improve their tribological properties. Recently, the wide applications of silver-containing hard coatings in elevated temperature are accelerated strongly by the further development of aerospace industrial, especially. The element silver contained in hard coatings functions in the form of simple substance of Ag and Ag-based binary transition metal oxides (i.e. AgTM_xO_y). The main focus is on the high temperature self-lubricating mechanisms of simple substance of Ag and/or AgTM_xO_y when they are doped or oxidized in hard coatings. The excellent synergism between solid lubricants of simple substance of Ag and/or AgTM_xO_y and other lubricant components was analyzed. Then, several desirable characteristics of Ag element contained in hard coatings (faster diffusion rate, superior thermal and chemical stability and weaker Ag-O bond) were summed up when the coatings were under the condition of high temperature friction and wear testing. At last, the research prospect was put forward. This can provide a reference for the research and application of silver-containing hard coatings.

Key words: noble silver; AgTM_xO_y ; hard coating; tribological property; solid lubrication

面对航空、航天、热核、能源动力工程等高新技术领域的迅猛发展, 需要在高温、高速和高载等苛刻工况下运转的机械设备越来越多, 其所带来的磨损失效及所造成的资源和能源浪费问题也越来越突出。高温等极端工况环境中的机械设备及其零部件的摩擦磨损与润滑问题一直是摩擦学和材料科学领域的研究前沿

和热点。通常利用硬质涂层(如 TiN 、 CrN 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 WC 、 SiC 、 NiAl 和 TiAl 等)熔点高、硬度大(高于 10 GPa)、结构致密、线膨胀系数低和优异的热化学稳定性等特点来提高构件表面耐磨性、耐腐蚀性、耐高温氧化等性能^[1]。例如绝热柴油发动机的缸套/活塞环和切削刀具等^[2-3]。然而, 在实际高温服役工况下, 传统

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(51125023); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB013405); 北京市自然科学基金重大项目(3120001)

收稿日期: 2015-05-19; **修订日期:** 2015-09-15

通信作者: 王海斗, 教授, 博士; 电话: 010-66718475; E-mail: wanghaidou@aliyun.com

硬质涂层的自润滑性能较差, 直接影响涂层的综合防护性能、使用寿命、稳定性和可靠性, 这迫切需要开发研究高温耐磨并具有润滑性能的涂层材料和技术。

为此研究人员通常将固体润滑剂添加到硬质涂层中, 以改善涂层在高温条件下的摩擦学性能^[4]。其中, 银类固体润滑剂包括银单质、银与过渡族金属 (Transition metal, TM) 构成的二元金属氧化物^[5](AgTM_xO_y), 它们均是重要的高温固体润滑材料, 也是众多高温润滑复合涂层中不可或缺的关键组成部分。目前, 已经成功解决了航空发动机空气箔片轴承的高温运行等问题^[6]。

银的晶体结构为面心立方, 能发生晶间滑移, 具有较低的临界剪切应力(0.588 MPa)。相比于 MoS_2 、 WS_2 、DLC 或 CNT 等, 银特有的热化学稳定性, 使其一直以来充当从室温到 500 °C 范围内的固体润滑剂^[7-9]。但是, 银的硬度仅为 0.5 GPa, 承载能力较差。鉴于此, 通常将银单质作为润滑组元添加到纳米复合硬质涂层中, 并利用银在高温下能扩散至涂层表面这一机理, 来改善涂层的高温摩擦学性能。然而, 人们对该扩散润滑机理的认识始终不够全面。

AgTM_xO_y 是最近几年广泛关注的新型高温固体润滑剂, 能在 600 °C 以上起到优异的润滑效果。相比于 PbO 、 B_2O_3 、Magnéli 相^[10-12]和氟化物 CaF_2 、 BaF_2 ^[13]等, 这些传统固体润滑剂的有效润滑温度上限不会超过 800 °C。而 AgTM_xO_y 的出现, 填补了 800~1000 °C (甚至更高) 范围内高温固体润滑剂的空白, 使其成为具有广阔发展前景的高温固体润滑物质^[6,14]。目前, 通过 AgTM_xO_y 来改善硬质涂层的高温摩擦学性能已经成为研究的热点^[15]。

基于以上三点, 本文作者重点综述了含银单质硬质涂层和含 AgTM_xO_y 硬质涂层的高温摩擦学性能, 全面总结了银类物质与其他润滑组元的高温协同润滑作用, 并展望了未来含银硬质涂层高温摩擦学性能的研究方向。

1 含银单质硬质涂层的高温摩擦学性能

高温摩擦磨损条件下, 含银单质硬质涂层的润滑机理主要依靠银原子的扩散。也就是说, 硬质涂层中散布着具有微纳米数量级大小的 Ag 颗粒。高温下这些银原子能从硬质基体中扩散至涂层表面, 并逐渐聚集形成一层自润滑表面保护膜^[16-17]。在摩擦力和压力的作用下, 发生塑性变形, 从而降低摩擦因数, 减小

磨损。以下将分别从银单质在硬质涂层中的高温扩散润滑机理和润滑性能优化方式这两方面做如下总结。

1.1 银单质在硬质涂层中的高温扩散润滑机理

关于含银单质硬质涂层在高温摩擦磨损条件下的润滑机理, 国内外学者提出了多种不同观点。一些学者^[7, 18]认为, 由于银粒子的热膨胀系数($22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)高于硬质基体的热膨胀系数(NiCr 基体的热膨胀系数为 $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 使得高温条件下, 具有较大热膨胀系数的银粒子从硬质基体中“挤出”。进而在涂层表面形成一层连续的润滑膜。

目前, 最具代表性的观点是 Gibbs-Thomson 效应^[19]和 Ostwald 熟化理论^[20]: 通常, 在硬质基体中分布着大小不同的银颗粒 (见图 1(a))^[17]。根据 Gibbs-Thomson 式(1)^[21-22], 可以求得颗粒界面处因表面张力造成的内外曲面所受压力差 Δp , 即

$$\Delta p \equiv p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

式中: Δp 为界面间的压力差; p_{in} 为内曲面所受压力;

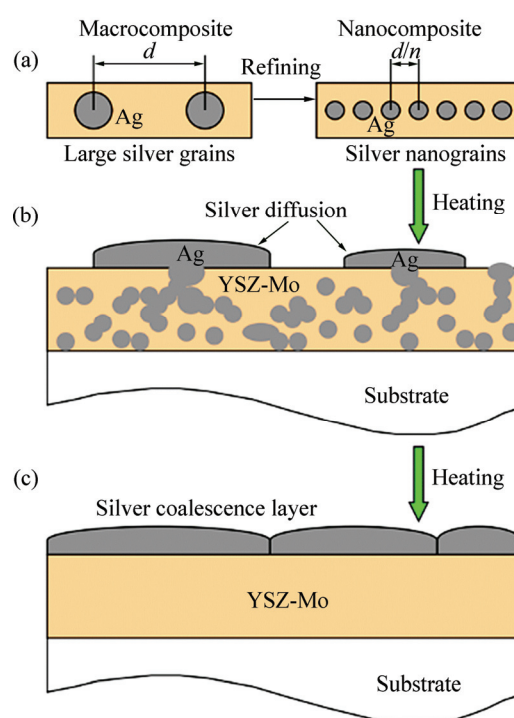


图 1 银原子在 YSZ-Ag-Mo 纳米复合涂层中的动态热扩散过程示意图^[17]

Fig. 1 Schematic diagram of thermodynamic migration of silver inside YSZ-Ag-Mo nanocomposite coating during heating process^[17]: (a) Silver diffusion to the surface gradually when heating; (b) Silver coalescence lubricating film on surface after heating (c)

p_{out} 为外曲面所受压力; γ 为表面自由能; R_1 和 R_2 分别曲率半径。

对于银颗粒来说, 假设其为球体, 具有各向同性的表面能。由热力学定律, 压力的改变必然造成对摩尔自由能的影响, 即银颗粒的化学势发生变化, 其计算式为^[21]

$$\Delta\mu = \Delta p V_m = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (2)$$

式中: $\Delta\mu$ 为银颗粒化学势的变化量; r 为球形银颗粒的半径; Δp 压力变化量; γ 为表面自由能; V_m 为银原子的摩尔体积。

由式(2)可知, 银颗粒的 r 越小, 其 $\Delta\mu$ 就越大, 这也就意味着, 将会有更多的银原子从银颗粒中分离出来, 银原子的分离比率变大。相应地, 具有较大半径的银颗粒中银原子的分离比例较低^[21,24]。再根据 Ostwald 熟化原理(见图 2), 随着温度的升高(分离比率变大), 或在某一温度下随着时间的延长, 从较小颗粒中分离出来的银原子会不断转移至较大颗粒的表面, 基体中较小半径的银颗粒会越来越少, 较大半径的银颗粒会越来越多^[25]。

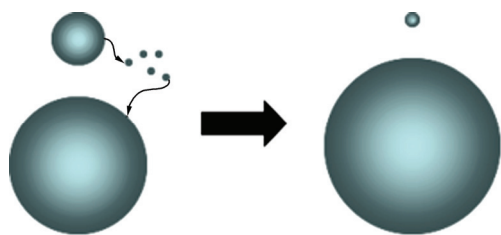


图 2 Ostwald 熟化过程示意图

Fig. 2 Basic schematic diagram of Ostwald ripening process

然而, 硬质基体通常结构较致密。银颗粒不能溶于其中, 而只能存在于晶界缺陷的纳米空隙中, 从而限制了较大银颗粒在硬质基体中继续生长^[17]。因此, 银原子只能通过这些纳米孔隙扩散至涂层表面, 重新形成银颗粒(见图 1(b))。这些颗粒的生长不再受到空间的限制, 使其在涂层表面不断长大。根据式(2), 表面生长中的银颗粒比基体中的银颗粒具有更低的化学势, 这使得更多的银原子转移至涂层表面, 并最终形成一层连续的润滑膜(见图 1(c))。因此, 不同大小银颗粒之间构成的化学势梯度是银转移至涂层表面的驱动力^[21, 24-25]。

1.2 含银单质硬质涂层高温润滑性能的优化方式

近十年来, 利用银单质的扩散机理来改善硬质涂层的高温摩擦学性能已得到了广泛的研究。然而, 高

温条件下, 银具有较高的扩散速率^[21,26]。再加上转移至涂层表面的银颗粒在摩擦力和载荷的共同作用下会不断被消耗, 甚至从基体上抹掉, 使得涂层中的银很快被耗尽。涂层孔隙率增加, 力学性能下降, 摩擦因数和磨损率反向增大, 涂层寿命显著降低^[27]。因此必须在不改变原有涂层摩擦磨损性能的前提下, 优化控制银单质的扩散速率, 以延长涂层的使用寿命。目前, 研究人员主要报道了运用扩散屏障层和控制溅射沉积温度这两种方式。

1.2.1 运用扩散屏障层

研究发现, 贵金属(Ag、Au 等)不能扩散通过具有一定厚度由过渡族金属氮化物构成的扩散屏障层^[28](例 TiN 和 CrN)。鉴于此, 研究人员通常将扩散屏障层与含银单质硬质涂层结合起来, 先后设计了 3 种高温摩擦学性能不断优化的涂层结构。

最初的设计理念是将致密的 TiN 扩散屏障层嵌入到含银单质硬质涂层中间^[17, 29-30](见图 3(a))。这种多

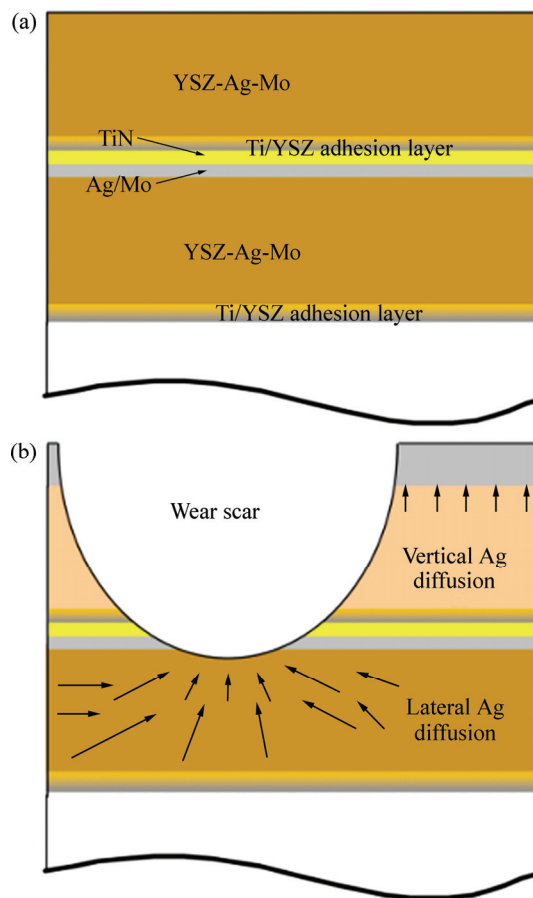


图 3 中间插入 TiN 的 YSZ-Ag-Mo 涂层和 YSZ-Ag-Mo/TiN 涂层在高温下的摩擦磨损原理图^[28]

Fig. 3 Schematic diagrams of multilayer structure divided by TiN diffusion barrier layer (a) and expected response of multilayer coating during high-temperature tribotests (b)^[28]

层结构使银分两个阶段析出至涂层表面(垂直扩散和侧向扩散阶段,见图3(b)),从整体上降低了Ag的扩散速率,在不影响其摩擦因数的前提下,提高了涂层的寿命。随后,研究人员又设计了一种带有多孔扩散屏障表面膜层的含银单质硬质涂层^[17](见图4)。这种结构使银原子只能通过扩散屏障层的孔隙中渗出至涂层的表面,有效限制了Ag的扩散速率。例如,HU等^[17,23]先后对比了YSZ-Ag-Mo涂层、中间插入TiN的YSZ-Ag-Mo涂层和带有多孔TiN表面膜的YSZ-Ag-Mo涂层在500℃下的摩擦学性能。结果表明,相比于YSZ-Ag-Mo涂层,后两种涂层将寿命分别提高了至少4倍和9倍。

为了更加精确地控制银的扩散速率,最近,PAPIA等^[31]又研究了具有不同厚度CrN表面膜的CrN-Ag涂层。由图5可知,CrN覆盖层越厚,银的扩散速率越低。分析认为,从结构方面分析,该表面膜具有柱状晶体结构^[24,32-36],晶体之间存在一定间隙,允许一定量的银颗粒从间隙中转移,且随着膜层沉积厚度的不断增加,柱状晶体的间隙变得越来越窄;从扩散机理方面分析,根据扩散系数式(3),银转移至涂层表面所需的扩散激活能 E_t 与CrN膜层厚度 d 成线性关系,即当 d 为0、10、30和100 nm时, E_t 分别为0.78、0.89、1.07和2.02 eV。因此,通过在原涂层上沉积不同厚度带有一定孔隙率的扩散屏障层,能够有效控制银的扩散速率。

$$\chi = \chi_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (3)$$

式中: χ_0 一般只与扩散机制和材料本身有关,与 E_t 和 T 无关; χ 为扩散系数,并假设其远小于1; E_t 为扩散激活能; k 为与温度有关的常数。

1.2.2 控制溅射沉积温度

除了运用扩散屏障层来改变涂层结构外,通过控制溅射沉积温度也能改善银的扩散速率。MULLIGAN等^[37]发现,磁控溅射时,在不同沉积温度下制备的CrN-Ag涂层中银颗粒的平均横向宽度不同,沉积温度越高,银颗粒的平均横向宽度越长。图6所示为在沉积温度为500、600、700℃时制备的CrN-Ag涂层断面的EBSD图^[34]。由图6可知,银颗粒平均横向宽度分别为50、300和600 nm^[34]。随后,他们又指出CrN-Ag涂层在退火处理过程中银颗粒的临界分离横向宽度为50 nm(见图7)。即横宽小于50 nm银颗粒具有较高的化学势,会有更多的银原子从这些颗粒中分

离出来,扩散至涂层表面;而横宽大于50 nm的银颗粒由于化学势较低,银原子分离率较低,因而其在涂层中的数量和体积基本保持不变^[25]。

可见,沉积温度越低,银颗粒的平均横向半径就越小,即50 nm以下银颗粒分布得含量越多,进而在热处理过程中,扩散到涂层表面的银越多。然而,如果溅射沉积温度(设为 t_s)与涂层的实际服役温度(设为 t_a)差别太大,会造成大量银原子扩散至涂层表面,涂层的孔隙率增加,其力学性能和使用寿命随之下降。例如,MULLIGAN等^[21]研究了不同沉积温度下的CrN-Ag涂层的高温摩擦学性能(设 $\Delta t = t_a - t_s$,其中 t_a 为涂层实际服役2次温度; t_s 为溅射沉积温度)。 Δt 越大,摩擦因数反而增大,寿命也随之降低。可见,沉积温度并不是越低越好。应根据涂层的实际高温(t_a)服役工况,合理选择 t_a 与溅射沉积温度 t_s 的差值 Δt 以控制银的扩散速率,且协调好涂层机械性能与摩擦学性能的关系。

除了上述两种方式外,元素掺杂也被认为是优化

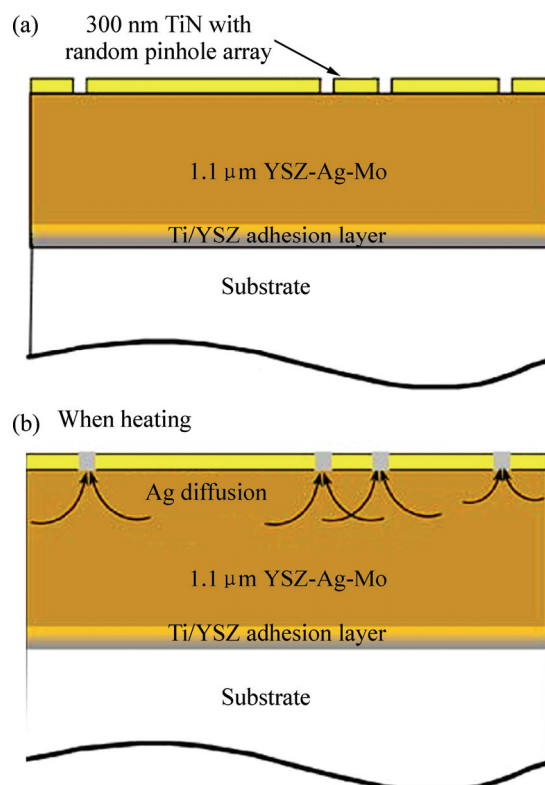


图4 带有多孔扩散屏障表面膜层的YSZ-Ag-Mo涂层及热处理条件下银在涂层中的扩散过程示意图^[17]

Fig. 4 Schematic diagram of coating structure design with TiN diffusion barrier mask on surface (a) and schematic illustration of heating-induced silver diffusion path in coating (b)^[17]

控制 Ag 扩散速率的方法之一。AOUADI 等^[38]发现 $\text{Mo}_2\text{N-MoS}_2\text{-Ag}$ 纳米复合涂层在 600 °C 高温摩擦磨损条件下, 摩擦因数低至 0.1, 寿命也超过了 300000 次。这相比于之前介绍的多层 YSZ-Ag-Mo/TiN 涂层和带有多孔 TiN 表面膜的 YSZ-Ag-Mo 涂层, $\text{Mo}_2\text{N-MoS}_2\text{-Ag}$ 涂层的摩擦学性能得到显著改善。分析认为, 可能是由于硫加入到含银硬质涂层中降低了 Ag 原子的扩散速率, 但是目前此类研究还很少, 掺杂元素对 Ag 扩散速率的控制机理还有待进一步揭示。

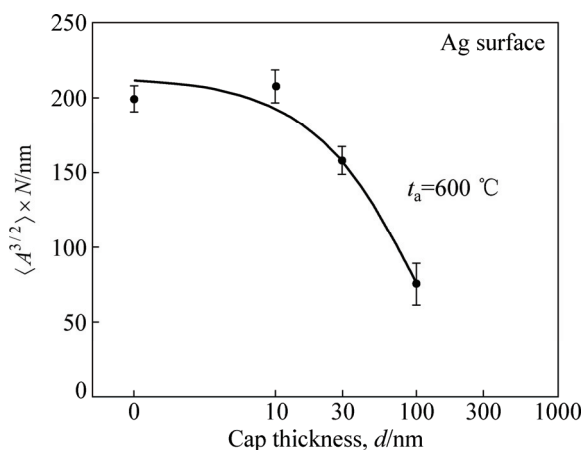


图 5 600 °C 退火处理后涂层表面单位面积银含量($\langle A^{3/2} \rangle \times N$)与 CrN 表面膜厚度(d)之间的关系^[31]

Fig. 5 Relationship between Ag volume per area $\langle A^{3/2} \rangle \times N$ and CrN cap thickness of CrN after being annealed at 600 °C^[31]

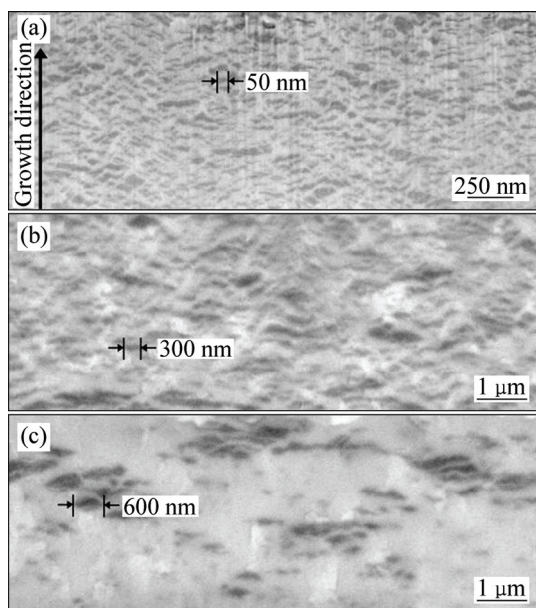


图 6 沉积温度为 500、600、700 °C 制备的 CrN-Ag 涂层断面的 EBSD 图^[34]

Fig. 6 EBSD micrographs from CrN-Ag coatings prepared at 500 (a), 600 (b), and 700 °C (c)^[34]

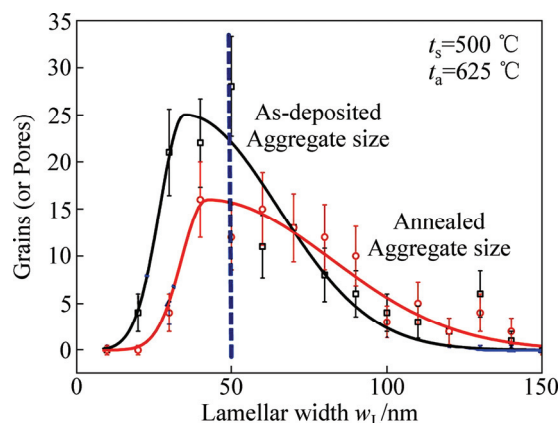


图 7 500 °C 沉积温度下制备的 CrN-Ag 涂层经 625 °C 退火温度处理 20 min 后银颗粒粒径分布情况^[25]

Fig. 7 Size distribution of Ag particles after being annealed at 625 °C for 20 min of CrN-Ag coating prepared at 500 °C

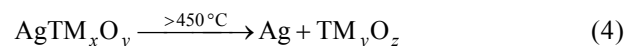
2 含 AgTM_xO_y 硬质涂层的高温摩擦学性能

在高温条件下, 含银硬质涂层除了依靠贵金属银单质扩散至涂层表面起到良好的润滑效果外, 还有一个重要的润滑机理, 即涂层受高温氧化, 银参与并促进二元金属氧化物润滑相的生成。主要包括钼酸银、钒酸银、铌酸银和钽酸银, 它们均具有优异的润滑性能(见表 1)。并根据这些不同的生成产物, 可以将含 AgTM_xO_y 硬质涂层细分为含钼酸银硬质涂层、含钒酸银硬质涂层、含铌酸银硬质涂层和含钽酸银硬质涂层。近年来, 这些涂层已经受到国内外学者的广泛关注。以下从几种典型 AgTM_xO_y 的高温润滑机理及其在硬质涂层中的高温摩擦学行为这两方面做如下总结。

2.1 AgTM_xO_y 的高温润滑机理

从大量文献中总结出 AgTM_xO_y 的高温润滑机理主要分为以下 3 种情况。

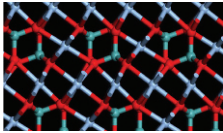
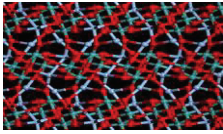
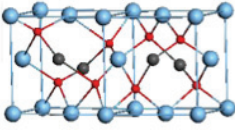
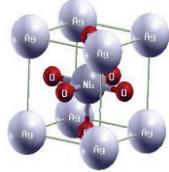
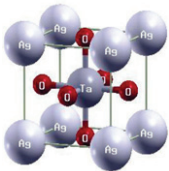
1) Ag—O 键: AgTM_xO_y 中的 Ag—O 键能较低(相比于 TM—O 键), 因而在高温摩擦磨损条件下, 更容易受剪切断裂^[38-41]。通常会发生如下化学反应:



其中, 银的润滑性能已做了详细论述; 过渡族金属氧化物(TM_yO_z)的润滑机理则是根据 ERDEMIR^[42-43]提出的晶体化学理论, 即具有高离子势 $\psi = Z/r$ (Z 是阳离子电荷, r 是阳离子半径)的氧化物可能具有良好的高温润滑性能。其中性能较好的是 MoO_3 和 V_2O_5 , 其在 600~1000 °C 下的摩擦因数分别为 0.27~0.2 和 0.32~

表 1 5 种常见 AgTM_xO_y 高温固体润滑剂的基本特性

Table 1 Some basic characteristics of five kinds of AgTM_xO_y high temperature solid lubricants

AgTM _x O _y and its structure	Schematic diagram	Melting temperature/℃	Lubrication mechanism	Performance at high temperature	Approximate operating temperature/℃
Ag ₂ MoO ₄ ^[38,41,56] (cubic system of <i>Fd3m</i> space-group structure)	 Blue, Ag; green, Mo; red, O	483	Weaker Ag–O bond (decomposition into Ag and MoO ₃); layered atomic structure; melted at exceeding T _m	μ=0.2(400 ℃, for pure Ag ₂ MoO ₄ coating)	450–700 ¹⁾
Ag ₂ Mo ₂ O ₇ ^[40–41] (P1 space groups of triclinic Symmetry)	 Blue, Ag; green, Mo; red, O	509	Weaker Ag–O bond (decomposition into Ag and MoO ₃); layered atomic structure; melted at exceeding t _m	μ are 0.32, 0.25 and 0.12(300, 450 and 600 ℃, respectively, for pure Ag ₂ Mo ₂ O ₇ coating)	
Ag ₃ VO ₄ ^{[6, 39, 45, 57–58]2)} (“anti ”-Sphalerite-type structure)	 Blue, Ag; grey, V; red, O	450	Weaker Ag–O bond (decomposition into Ag and AgVO ₃); layered atomic structure; melted at exceeding t _m	μ=0.12(750 ℃, for VN-Ag coatings)	450–1000
AgNbO ₃ ^[41] (stable perovskite cubic crystal structure above 579 ℃)		1124	Weaker Ag–O bond (decomposition into Ag and Nb ₂ O ₅)	μ=0.27(750 ℃, for NbN-Ag coatings)	579–1124
AgTaO ₃ ^{[47–48, 58]3)} (stable perovskite cubic crystal structure above 507 ℃)		1172	Weaker Ag–O bond (decomposition into Ag and Ta ₂ O ₅)	μ=0.06(400 ℃, for pure AgTaO ₃ coating) μ=0.23(750 ℃, for TaN-Ag coatings)	507–1172

Notes: 1) Silver molybdates sublime at above 700 ℃; 2) Ag₃VO₄ behaves as metastable phase; 3) AgNbO₃ and AgTaO₃ are with similar structural, thermal and tribological properties.

0.3; 其次为 TaO₂, 其在高温条件下发生软化, 在 750 ℃摩擦因数降低至约 0.5, 因而也具有一定的高温润滑性能^[44]。

2) 层状结构: 研究发现^[38–40,45], Ag₂Mo₂O₇、Ag₂MoO₄和 Ag₃VO₄均具有类似于 MoS₂和石墨那样的层状结构(见表 1)。层与层之间以较弱的分子力相连接, 在高温摩擦磨损条件下, 这些层间的分子键很容易断裂, 发生层间滑移。

3) 低熔点: 当 AgTM_xO_y所受的摩擦磨损温度超过其熔点, 它会发生固液相变, 在摩擦副表面生成液相润滑膜, 进而降低摩擦因数^[46]。

总之, 各种 AgTM_xO_y的润滑机理类似, 现以最新

研究的 AgTaO₃涂层为例, 对其高温润滑机理做如下阐述: AgTaO₃涂层在高温摩擦磨损条件下, 分解生成 Ag和 TaO₂, 使涂层表面同时存在 AgTaO₃、Ag和 TaO₂。其中 Ag起到主要润滑作用; AgTaO₃和 TaO₂因具有稳定的结构和较高的熔点而主要用来承担载荷^[47]。STONE等^[15,48]分别采用 BFTEM技术和分子动力学模拟的方法深入分析了磨痕处横断面化学组成和结构的变化。图 8所示为 AgTaO₃涂层在 750 ℃摩擦磨损后磨痕断面化学组成和结构变化的 BFTEM图(a)和分子动力学模拟图(b)^[48]。由图 8可知, 在划痕表面, Ag被 Ta₂O₅包围且分布不均匀, 银颗粒大小不一, 而在涂层底部, AgTaO₃的结构组成没有发生变化。

5 种常见 AgTM_xO_y固体润滑剂的结构、熔点和高

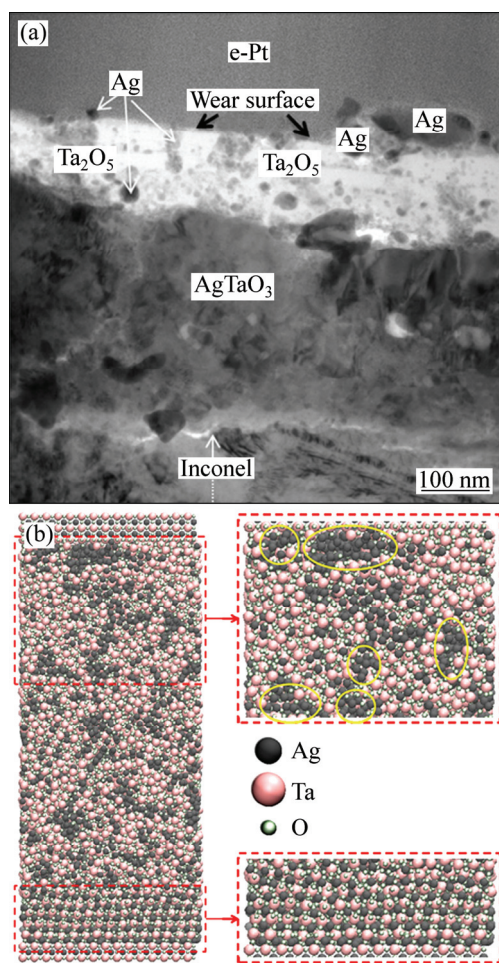


图 8 AgTaO₃ 涂层在 750 °C 摩擦磨损后磨痕断面化学组成和结构变化的 BFTEM 图(a)和分子动力学模拟图(b)^[48]

Fig. 8 Cross-sectional BFTEM image (a) of various chemical phases taken inside center of wear surface of AgTaO₃ coating after 750 °C and snapshot from simulation at same temperature after 12 ns of sliding (b)^[48]

温润滑机理等基本性能如表 1 所列。由表 1 可以看出, AgTM_xO_y 中的过渡族金属元素经历了 Mo→V→Nb→Ta 的转换, 对应涂层的有效润滑温度范围得到了进一步拓宽。

2.2 AgTM_xO_y 在硬质涂层中的高温摩擦学行为

通常将 Ag 加入到含 TM(Mo, V, Nb, Ta)元素的硬质涂层中, 使涂层受高温摩擦磨损氧化, 生成 AgTM_xO_y, 进而显著改善涂层的摩擦因数和磨损率。

目前, 含钼酸银硬质涂层的高温摩擦学性能已经得到了广泛的研究。例如, 最近 CHEN 等^[49-50]测试了 NiMoAl-Ag 和 NiMoAl-Cr₃C₂-Ag 涂层的高温摩擦学行为(见表 2)。结果均表明: 在 400 °C 时, 生成了具有保护性和润滑效果的三元氧化物 Ag₂MoO₄“釉质层”,

但是由于该温度没有超过其熔点, 使得 Ag₂MoO₄ 不能起到显著的润滑作用。当温度超过 600 °C, 生成的 Ag₂MoO₄ 及分解得到的 Ag 和 MoO₃ 含量越来越多, 涂层的摩擦因数进一步下降。此外, 其他含有 Ag、Mo 元素的硬质涂层, 如 Mo₂N-MoS₂-Ag 涂层^[38, 46, 51]、YSZ-Ag-Mo-MoS₂ 涂层^[30, 52]、NiCrAlY-Mo-Ag 涂层^[53]、MoCN-Ag 涂层^[33]和织构化 TiAlCN-MoS₂-Ag 涂层^[54]等, 都表明了钼酸银在硬质涂层的高温自润滑性能(见表 2)。

然而, 钒酸银、铌酸银和钽酸银硬质涂层的相关研究尚处于起步阶段。LUSTER 等^[55]测试了织构化 VN-Ag₃VO₄ 涂层在 750 °C 下摩擦学性能(见表 2)。结果表明, 微尺度“酒窝”中的 Ag₃VO₄ 发生了不可逆的相分解, 生成了含有 Ag 和 AgVO₃ 的复合表面润滑膜。STONE 等^[41]测试了 NbN-Ag 纳米复合硬质涂层在 25~1000 °C 范围内的摩擦磨损性能(见表 2)。结果表明, 当温度超过 500 °C 时, 磨痕处开始生成 AgNbO₃。此后, 随着温度的升高, AgNbO₃ 和分解生成的 Ag 含量越来越高, 使得涂层的摩擦因数逐渐降低。随后, 他们又对比了 TaN-Ag 纳米复合涂层和 TaN 涂层在 750 °C 下的摩擦磨损性能^[47](见表 2)。结果表明: 两涂层的摩擦因数分别为 0.49 和 0.23。分析认为, TaN 涂层在高温下受氧化只能生成 Ta₂O₅, 而 TaN/Ag 涂层会生成 AgTaO₃、Ta₂O₅ 和 Ag。

3 含 Ag 多组元协同润滑硬质涂层的高温摩擦学性能

正如之前所述, 虽然银类润滑组元能在较宽的温度范围内起到良好的润滑效果(Ag 单质的有效润滑温度范围为室温~500 °C, AgTM_xO_y 的性能见表 1), 而在实际服役工况下, 往往要求涂层在此宽温域范围内具有更为优异的协同润滑性能。因此, 近几年, 通过在含银硬质涂层中协同更多的润滑组元来提高涂层的温度自适应性, 降低涂层的摩擦因数和磨损率已成为该领域研究的一个新方向。目前, 已经报道的这些润滑组元包括 MoO₃、MoS₂、WS₂、BaF₂/CaF₂ 共晶体、C 基类物质 DLC 和 CNT 等。

3.1 Ag 与 MoO₃ 协同润滑的硬质涂层

MoO₃ 是常见的二元氧化物润滑剂, 具有层状结构, 熔点为 1068 °C, 在 600~1000 °C 的温度范围内, 摩擦因数从 0.27 降低至 0.2。通常将 Ag 加入到含 Mo 元素的硬质涂层中(见表 2), 当温度在 300~500 °C 范围时, 从涂层中扩散出来的 Ag 能在磨痕表面形成一

表 2 文中涉及到的含银硬质涂层的高温摩擦学性能

Table 2 Tribological characteristics of hard coatings containing Ag in this review at high temperature

Hard coating containing Ag	Fabrication technique	Temperature/ °C	Solid lubricants	Friction coefficient	Durability/ cycle	Test configuration
YSZ-Ag-Mo ^[17]	MS	500	Ag	0.45	5000	
Multilayered YSZ-Ag-Mo/TiN ^[17,29]	MS	500	Ag	0.3	>25000	Si ₃ N ₄ ball, 1 N, 0.2 m/s
Porous barrier mask YSZ-Ag-Mo/TiN ^[17,23]	MS	500	Ag	0.4	>50000	
CrN-Ag with CrN cap layer ^[31]	MS	550	Ag	0.2	>10000	Al ₂ O ₃ ball, 5 N, 0.05 m/s
CrN-Ag ^[21]	MS	650 (<i>t_s</i> =600)	Ag	0.31	7680	Al ₂ O ₃ ball, 5 N, 0.05 m/s
		650 (<i>t_s</i> =500)		0.40	2020	
		650 (<i>t_s</i> =400)		0.51	400	
Mo ₂ N-MoS ₂ -Ag ^[38]	MS	350	Ag, MoO ₃	0.30±0.02	—	Si ₃ N ₄ ball, 1 N, 0.11 m/s
		600	Ag, MoO ₃ , Ag ₂ Mo ₄ O ₁₃ Ag ₂ Mo ₂ O ₇ , Ag ₂ MoO ₄	0.10±0.02	>300000	
YSZ-Ag-Mo-MoS ₂ ^[30,52]	MS	25–300	Ag, MoS ₂	0.1–0.2	>10000	Si ₃ N ₄ ball, 1 N, 200 r/min
		300–700	Ag ₂ MoO ₄ , Ag ₂ Mo ₂ O ₇ , Ag, MoO ₃ (>500)	0.2	3000–10000	
NiCrAlY-Mo-Ag ^[53]	PS	25–400	Ag	0.35–0.4	>200 m	Si ₃ N ₄ ball, 5 N, 0.3 m/s
		400–800	Ag, MoO ₃ , Ag ₂ Mo ₄ O ₁₃ Ag ₂ Mo ₂ O ₇ , Ag ₂ MoO ₄	0.4–0.28		
MoCN-Ag ^[33]	MS	500–700	Ag, MoO ₃ , Ag ₂ Mo ₄ O ₁₃	0.32–0.43	—	Al ₂ O ₃ ball 1 N, 0.1 m/s
TiAlCN-MoS ₂ -Ag ^[54]	MS	570	Ag, MoO ₃ , Ag ₂ Mo ₂ O ₇ , Ag ₂ Mo ₄ O ₁₃	0.24	7000	Si ₃ N ₄ ball, 1 N, 200 r/min
Textured TiAlCN-MoS ₂ -Ag ^[54]	MS+RIE	570	Ag, MoO ₃ , Ag ₂ Mo ₂ O ₇ , Ag ₂ Mo ₄ O ₁₃	0.22	>20000	Si ₃ N ₄ ball, 1 N, 200 r/min
NiMoAl-Cr ₃ C ₂ -Ag ^[49–50]	HVOF	800	Ag, Ag ₂ MoO ₄	0.24	>27000	Si ₃ N ₄ ball 15 N 600 r/min
VN-Ag ^[55]	MS	700–1000	Ag, Ag ₃ VO ₄ , AgVO ₃	0.15–0.2	—	Si ₃ N ₄ ball, 2 N, 0.11 m/s
Textured VN-Ag ₃ VO ₄ ^[55]	MS+RIE	750	Ag, Ag ₃ VO ₄ , AgVO ₃	0.2	>10000	Si ₃ N ₄ ball, 2 N, 200 r/min
NbN-Ag ^[41]	MS	750	Ag, AgNbO ₃	0.27	>10000	Si ₃ N ₄ ball, 1 N, 165mm/s
NbN-Ag-MoS ₂ ^[41]	MS	750	Ag, AgNbO ₃ Ag ₂ Mo ₂ O ₇ , MoO ₃	0.06	>10000	
TaN-Ag ^[47]	MS	750	Ag, AgTaO ₃	0.23	>10000	Si ₃ N ₄ ball, 2 N, 3.3HZ
NiMoAl-Cr ₂ O ₃ - Ag-BaF ₂ /CaF ₂ ^[65]	PS	500	Ag, BaF ₂ /CaF ₂	0.16	—	Inconel X-750 pins, 5 N, 3m/s
		600	Ag, BaF ₂ /CaF ₂ , Cr ₂ O ₃	0.21	—	
WC-(W,Cr) ₂ C-Ni-Ag-BaF ₂ /CaF ₂ ^[69]	PS	200	Ag	0.35	>200 m	Si ₃ N ₄ ball, 10 N, 0.21 m/s
NiAl-Cr ₂ O ₃ -Ag-CNT-WS ₂ ^[72–73]	PS	400	Ag, CNT, WS ₂	0.28	1275 m	Al ₂ O ₃ ball, 4.9 N, 0.1 m/s

MS—Magnetron sputtering; HVOF—High velocity-fuel spraying; PS—Plasma spraying; RIE—Reactive ion etching.

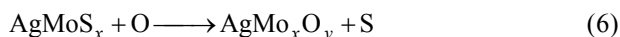
层连续的润滑膜,这层银膜又能使涂层中 Mo 与空气隔开,抑制 Mo 的氧化^[59];当温度进一步升高至 500 ℃ 以上,涂层的摩擦磨损加剧,更多的银从磨痕中挤出,使 Mo 暴露在空气中并受高温氧化生成 MoO₃ 和 AgMo_xO_y。这些新生成的氧化物成为硬质涂层在更高温度下的主要润滑相。

3.2 Ag 与 MoS₂ 协同润滑的硬质涂层

MoS₂ 属于六方晶系的层状结构,是典型的固体润滑剂。它在真空和干燥环境中具有优异的润滑性能,摩擦因数为 0.05(室温真空)^[60],但是在高温或潮湿的环境中,摩擦因数会显著升高,寿命缩短。当温度超过 350~370 ℃ 时,MoS₂ 会快速氧化。通常将 Ag 及 MoS₂ 掺杂到硬质涂层(包括 Mo₂N-MoS₂-Ag 涂层、YSZ-Ag-Mo-MoS₂ 涂层、TiAlN-MoS₂-Ag 涂层^[61]和 NbN-Ag-MoS₂ 涂层^[41]等)中,利用 Ag 的扩散和 MoS₂ 的层状剪切机理实现涂层在 25~300 ℃ 范围内的协同润滑。此外,MoS₂ 还有一个重要的协同机理是 MoS₂ 掺杂到硬质涂层中同时引进了 S 元素。该元素能够作为催化剂促进三元氧化物润滑相的生成^[52]。以钨酸银 AgMo_xO_y 的形成过程为例,LI 等^[62]指出 Ag-S-Mo 的材料体系受热处理时,会发生如下化学反应:



当温度进一步升高,AgMoS_x 中的 S 原子会被氧原子替代生成 AgMo_xO_y^[63]:



第二种协同润滑机理在 Mo₂N-MoS₂-Ag 自适应涂层中得到充分体现。这也使得含 S 元素的 Mo₂N-MoS₂-Ag 涂层在相同 400 ℃ 下的摩擦因数为 0.1^[46],低于 Mo₂N-Ag 涂层的 0.2 摩擦因数^[56]。

3.3 Ag 与 BaF₂/CaF₂ 共晶体协同润滑的硬质涂层

在硬质涂层中常与 Ag 协同、性能最好、应用最广的氟化物主要是 62BaF₂-38CaF₂ 共晶体^[27]。它一般在 300~400 ℃ 以上才发生脆-韧性转变,形成具有低剪切强度的韧性相^[64],再加上 BaF₂/CaF₂ 共晶体本身所固有的化学和热稳定性,使磨痕表面形成稳定的润滑膜,因而在高温条件下具有优异的润滑性能。通常,将 Ag 与 BaF₂/CaF₂ 共晶体掺杂到硬质涂层中,利用二者良好的协同关系,将 Ag 作为中低温润滑相(室温至 500 ℃),BaF₂/CaF₂ 共晶体作为高温润滑相(400~800 ℃),最终实现硬质涂层在宽温域范围内的润滑效果。

它的一个典型的应用就是由美国航空航天局 NASA 研究中心制备的一系列宽温域润滑涂层:PS 100、PS200、PS300 和 PS400 系列^[65-68]。尽管粘结相(依次分别为 NiCr、NiCo、NiCr、NiMoAl)和硬质相(依次分别为 SiO₂、Cr₃C₂、Cr₂O₃、Cr₂O₃)发生了变化,但是润滑相(Ag 和 BaF₂/CaF₂ 共晶体)始终没发生改变。例如,性能最优益的第四代 PS400 高温固体润滑涂层的摩擦学性能见表 2。此外,最近报道的还有 WC-(W,Cr)₂C-Ni-Ag-BaF₂/CaF₂ 涂层^[69](见表 2)。

3.4 Ag 同时与多种润滑组元协同润滑的硬质涂层

协同润滑是指单一固体润滑剂加入一种(或几种)固体润滑剂(甚至非固体润滑物质)后,能明显改善其摩擦学特性的现象。目前,将 Ag 单质或 AgTM_xO_y 同时与两种(含)以上润滑组元协同的研究主要集中在复合材料中^[70-71],在涂层中的报道并不多。最近,RAMAZANI 等^[72-73]研究了 NiAl-Cr₂O₃-Ag-CNT-WS₂ 自适应硬质涂层的高温摩擦学性能(见表 2)。其中,NiAl 作为粘结相使涂层具有较高的强度和韧性以及高温抗氧化和耐腐蚀性能;Cr₂O₃ 能增加涂层的硬度和耐磨性;CNT 和 WS₂ 能够分别提高涂层在湿润和干燥环境中的润滑性能。

因此,银类润滑组元能与 MoO₃、MoS₂、BaF₂/CaF₂ 共晶体、WS₂ 和 CNT 等协同,起到良好的润滑作用。

4 结语

贵金属银呈面心立方的晶体结构,具有较低的临界剪切应力,可发生晶间滑移,并具有优异的扩散性能和热化学稳定性,它的掺杂能提高硬质涂层在中高温域下的摩擦学性能。此外,银在高温下发生摩擦化学氧化反应生成的 AgTM_xO_y,能显著改善复合涂层的高温润滑性能。因此,目前来讲,含银硬质涂层的这种宽温域润滑特性和综合防护性能,是其他硬质涂层所不能取代的。

阐述了单质 Ag 和 AgTM_xO_y 在硬质涂层中的高温润滑机理及实际应用背景。当前,含 Ag 硬质涂层尚不能满足某些苛刻工况下的性能需求^[74-78],涂层的高温摩擦学性能还远没有达到要求,有诸多问题需要解决。今后可从以下 3 个方面展开更加深入的研究。

1) 进一步优化 Ag 原子的扩散速率控制方式:第一,从结构上。具有纳米超晶格结构和微/纳米表面微结构的结构优化设计方法,有望进一步延长涂层的寿命;第二,从元素掺杂上。如何解释 S 元素掺杂对扩散速

率的影响,并且定量调节不同S含量与扩散速率控制的关系仍然是未来发展的一个重要方向。

2) 进一步验证 AgTM_xO_y 在更高温下的润滑效果: AgTaO_3 和 AgNbO_3 的熔点已经超过了 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 这就意味着它们的有效润滑范围有望突破 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 成为未来超高温段的固体润滑剂。因此测试含Ag、Ta或Nb元素的硬质涂层在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上摩擦学性能将会成为未来研究的热点。

3) 进一步扩充与银类润滑组元协同的固体润滑物质:可以充分利用银类固体润滑剂良好的协同作用,探索与更多新型固体润滑物质的协同,例如二维层状过渡金属二硫属化物、MAX、h-BN、BNNT、石墨烯等,并验证它们共同掺杂到硬质涂层后的高温摩擦学性能。

REFERENCES

- [1] ROY M, HAUBNER R. Tribology of hard coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(1): 1–2.
- [2] FRANZ R, MITTERER C. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 1–13.
- [3] SHOKRANI A, DHOKIA V, NEWMAN S T. Environmentally conscious machining of difficult-to-machine materials with regard to cutting fluids[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2012, 57: 83–101.
- [4] ZHANG Z, DONG H. Recent development in low friction and wear-resistant coatings and surfaces for high-temperature forming tools[J]. Manufacturing Review, 2015, 1: 1–12.
- [5] AOUADI S M, SINGH D P, STONE D S, POLYCHRONOPOULOU K, NAHIF F, REBHOLZ C. Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Acta Materialia, 2010, 58(16): 5326–5331.
- [6] 徐娜, 张甲, 候万良, 全明秀, 李荣德, 常新春. 热处理对高温固体自润滑涂层组织结构及结合强度的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(8): 943–948.
XU Na, ZHANG Jia, HOU Wan-liang, QUAN Ming-xiu, LI Rong-de, CHANG Xin-chun. Influence of heat treatment on microstructures and adhesive strength of high temperature solid self-lubricant coating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(8): 943–948.
- [7] 付东兴, 杨中元, 张晓因, 张彬, 孙昊, 刘飞, 李文杰. Ag含量对WC-12Co/Ag涂层高温摩擦性能的影响[J]. 热喷涂技术, 2014, 6(4): 13–17.
FU Dong-xing, YANG Zhong-yuan, ZHANG Xiao-nan, ZHANG Bin, SUN Hao, LIU Fei, LI Wen-jie. The influence of Ag content on WC-12Co/Ag coating friction performance[J]. Thermal Spray Technology, 2014, 6(4): 13–17.
- [8] SLINNEY H E. The use of silver in self-lubricating coatings for extreme temperatures[J]. ASLE Transactions, 1986, 29(3): 370–376.
- [9] TYAGI R, XIONG D S, LI J L, DAI J H. Elevated temperature tribological behavior of Ni based composites containing nano-silver and hBN[J]. Wear, 2010, 269(11): 884–890.
- [10] BULUSU A, WALKER D G. Review of electronic transport models for thermoelectric materials[J]. Superlattices and Microstructures, 2008, 44(1): 1–36.
- [11] MAGNÉLI A. Structures of the ReO_3 -type with recurrent dislocations of atoms: Homologous series of molybdenum and tungsten oxides[J]. Acta Crystallographica, 1953, 6(6): 495–500.
- [12] MAGNÉLI A, BLOMBERG-HANSSON B, KIHILBORG L, G. SUNDKVIST. Studies on molybdenum and molybdenum wolfram oxides of the homologous series[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1955, 9: 1382–1390.
- [13] ZABINSKI J S, SANDERS J H, NAINAPARAMPIL J, PRASAD S V. Lubrication using a microstructurally engineered oxide: Performance and mechanisms[J]. Tribology letters, 2000, 8(2/3): 103–116.
- [14] 陈建敏, 卢小伟, 李红轩, 周惠娣. 宽温域固体自润滑涂/覆层材料的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(5): 592–600.
CHEN Jian-min, LU Xiao-wei, LI Hong-xuan, ZHOU Hui-di. Progress of solid self-lubricating coating over a wide range of temperature[J]. Tribology, 2014, 34(5): 592–600.
- [15] STONE D S, GAO H, CHANTHARANGSI C, PAKSUNCHA C I, BISCHOF M, MARTINI A, AOUADI S M. Reconstruction mechanisms of tantalum oxide coatings with low concentrations of silver for high temperature tribological applications[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(19): 1–5.
- [16] SHUAIB M, DAVIES T J. Wear behaviour of a refel SiC containing fluorides up to $900\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Wear, 2001, 249(1): 20–30.
- [17] 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.
- [18] 肖玲, 孙岩桦, 刘夏静, 丁春华, 戚社苗, 耿海鹏, 虞烈, 丁秉钧. 润滑相尺寸对自润滑膜形成的影响[J]. 稀有金属材料与工程. 2012, 41(5): 905–909.
XIAO Ling, SUN Yan-hua, LIU Xia-jing, DING Chun-hua, QI She-miao, GENG Hai-peng, YU Lie, DING Bin-jun. Effect of size refinement of lubricants on the formation of self-lubricating films[J]. Rare Metal Materials and Engineering. 2012, 41(5): 905–909.
- [19] CHARLES L. Phase transformations in metals and alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1983, 59(1): 139–143.
- [20] VOORHEES P W. Ostwald ripening of two-phase mixtures[J]. Annual Review of Materials Science, 1992, 22(1): 197–215.

- [21] MULLIGAN C P, BLANCHET T A, GALL D. CrN-Ag nanocomposite coatings: High-temperature tribological response[J]. *Wear*, 2010, 269(1): 125–131.
- [22] DE GENNES P G, BROCHARD-WYART F, QUÉRÉ D. *Capillarity and Wetting Phenomena*[M]. Germany: Springer, 2004: 291.
- [23] MURATORE C, HU J J, VOEVODIN A A. Adaptive nanocomposite coatings with a titanium nitride diffusion barrier mask for high-temperature tribological applications[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(7): 3638–3643.
- [24] PAVEL B, PETER J, HUDÁKOVÁ M, MATEJ K, JANA B. Cr₂N-7Ag nanocomposite thin films deposited on Vanadis 6 tool steel[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307: 13–19.
- [25] MULLIGAN C P, PAPI P A, GALL D. Ag transport in CrN-Ag nanocomposite coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(22): 6774–6779.
- [26] KUTSCHEJ K, MITTERER C, MULLIGAN P, GALL D. High-temperature tribological behavior of CrN-Ag self-lubricating coatings[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2006, 8(11): 1125–1129.
- [27] 李建亮. 宽温域固体润滑材料及涂层的高温摩擦学特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009: 10–22.
LI Jian-liang. Study on tribological properties of novel solid lubricating material and coatings at elevated temperatures[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009: 10–22.
- [28] NICOLET M A. Diffusion barriers in thin-films[J]. *Thin Solid Films*, 1978, 52(3): 415–443.
- [29] MURATORE C, VOEVODIN A A, HU J J, ZABINSKI J S. Multilayered YSZ-Ag-Mo/TiN adaptive tribological nanocomposite coatings[J]. *Tribology Letters*, 2006, 24(3): 201–206.
- [30] MURATORE C, HU J J, VOEVODIN A A. Tribological coatings for lubrication over multiple thermal cycles[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(8): 957–962.
- [31] 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: 211–217.
- [32] HSIEH J H, CHIU C H, LI C, WU W, CHANG S Y. Development of anti-wear and anti-bacteria TaN-(Ag,Cu) thin films—A review[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 233: 159–168.
- [33] SHTANSKY D V, BONDAREV A V, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P V. Structure and tribological properties of MoCN-Ag coatings in the temperature range of 25–700 °C[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273: 408–414.
- [34] WANG W. Application of a high temperature self-lubricating composite coating on steam turbine components[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177: 12–17.
- [35] CHANG Y Y, HUANG H L, CHEN Y C, WENG J C, LAI C H. Characterization and antibacterial performance of ZrNO-Ag coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 231: 224–228.
- [36] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S, MURATORE C. Recent advances in hard, tough, and low friction nanocomposite coatings[J]. *Tsinghua Science & Technology*, 2005, 10(6): 665–679.
- [37] MULLIGAN C P, BLANCHET T A, GALL D. CrN-Ag nanocomposite coatings: Effect of growth temperature on the microstructure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(5): 584–587.
- [38] AOUDI S M, PAUDEL Y, SIMONSON W J. Tribological investigation of adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag coatings with high sulfur content[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(10): 1304–1309.
- [39] LUSTER B, STONE D, SINGH D P, BABEN M, SCHNEIDER J M, POLYCHRONOPOULOU K, REBHOLZ C, KOHLI P, AOUDI S M. Textured VN coatings with Ag₃VO₄ solid lubricant reservoirs[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(7): 1932–1935.
- [40] STONE D, LIU J, SINGH D P, MURATORE C, VOEVODIN A A, MISHRA S, REBHOLZ C, GEB Q, AOUDI S M. Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(10): 735–738.
- [41] STONE D S, MIGAS J, MARTINI A, SMITH T, MURATORE C, VOEVODIN A A, AOUDI S M. Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19): 4316–4321.
- [42] ERDEMIR A A. crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(5): 1792–1796.
- [43] ERDEMIR A A. crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides[J]. *Tribology Letters*, 2000, 8(2): 97–102.
- [44] GULBIŃSKI W, SUSZKO T. Thin films of MoO₃-Ag₂O binary oxides-the high temperature lubricants[J]. *Wear*, 2006, 261(7): 867–873.
- [45] MURATORE C, BULTMAN J E, AOUDI S M, VOEVODIN A A. In situ Raman spectroscopy for examination of high temperature tribological processes[J]. *Wear*, 2011, 270(3): 140–145.
- [46] AOUDI S M, PAUDEL Y, LUSTER B, STADLER S, KOHLI P, MURATORE C, HAGER C, VOEVODIN A A. Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag tribological nanocomposite coatings for aerospace applications[J]. *Tribology Letters*, 2008, 29(2): 95–103.
- [47] STONE D S, HARBIN S, MOHSENI H, MOGONYE J E, SCHARF T W, MURATORE C, VOEVODIN A A, MARTINI A, AOUDI S M. Lubricious silver tantalite films for extreme temperature applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 217: 140–146.
- [48] GAO H, STONE D S, MOHSENI H, AOUDI S M, SCHARF

- T W. Mechanistic studies of high temperature friction reduction in silver tantalate[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(12): 121603.
- [49] CHEN J, ZHAO X Q, ZHOU H D, CHEN J M, YAN F Y. HVOF-sprayed adaptive low friction NiMoAl-Ag coating for tribological application from 20 to 800 °C[J]. *Tribology Letters*, 2014, 56(1): 55–66.
- [50] CHEN J, ZHAO X, ZHOU H, CHEN J M, AN Y L, YAN F. Microstructure and tribological property of HVOF-sprayed adaptive NiMoAl-Cr₃C₂-Ag composite coating from 20 °C to 800 °C [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 1183–1190.
- [51] AOUDI S M, PAUDEL Y, LUSTER B, STADLER S, KOHLI P, MURATORE C, HAGER C, VOEVODIN A A. Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag tribological nanocomposite coatings for aerospace applications[J]. *Tribology Letters*, 2008, 29(2): 95–103.
- [52] MURATORE C, VOEVODIN A A. Molybdenum disulfide as a lubricant and catalyst in adaptive nanocomposite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(7): 4125–4130.
- [53] CHEN J, AN Y, YANG J, ZHAO X Q, YAN F Y, ZHOU H D, CHEN J M. Tribological properties of adaptive NiCrAlY-Ag-Mo coatings prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235: 521–528.
- [54] BASNYAT P, LUSTER B, MURATORE C, VOEVODIN A A, HAASCH R, ZAKERI R, KOHLI P, AOUDI S M. Surface texturing for adaptive solid lubrication[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(1): 73–79.
- [55] STONE D, LIU J, SINGH D P, T, MABEN M, SCHNEIDER J M, POLYCHRONOPOULOU K, REBHOLZ C, KOHLI P, AOUDI S M. Textured VN coatings with Ag₃VO₄ solid lubricant reservoirs[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(7): 1932–1935.
- [56] GULBIŃSKI W, SUSZKO T. Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite — the structure, mechanical and tribological properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(3): 1469–1476.
- [57] VOEVODIN A A, MURATORE C, AOUDI S M. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: Review[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 247–265.
- [58] AOUDI S M, SINGH D P, STONE D S, POLYCHRONOPOULOU K, NAHIF F, REBHOLZ C, MURATORE C, VOEVODIN A A. Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1000 °C[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(16): 5326–5331.
- [59] SCHARF T W, KOTULA P G, PRASAD S V. Friction and wear mechanisms in MoS₂/Sb₂O₃/Au nanocomposite coatings[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(12): 4100–4109.
- [60] YANG J F, JIANG Y, HARDELL J, HARDELL A, PRAKASH B, FANG Q F. Influence of service temperature on tribological characteristics of self-lubricant coatings: A review[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2013, 7(1): 28–39.
- [61] AOUDI S M, LUSTER B, KOHLI P, MURATORE C, VOEVODIN A A. Progress in the development of adaptive nitride-based coatings for high temperature tribological applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(6): 962–968.
- [62] LI S Y, RODRIGUEZ J A, HRBEK J. A. Chemical and electronic properties of silver atoms supported on sulfur and molybdenum sulfide surfaces[J]. *Surface science*, 1998, 395(2): 216–228.
- [63] LAVIK M T, MEDVED T M, MOORE G D. Oxidation characteristics of MoS₂ and other solid lubricants[J]. *ASLE Transactions*, 1968, 11(1): 44–55.
- [64] 牛少鹏. NiCr-Cr₃C₂-BaF₂/CaF₂ 自润滑涂层制备与性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013: 5–22.
- NIU Shao-peng. Study on preparation and properties of NiCr-Cr₃C₂-BaF₂/CaF₂ self-lubricating coating[D]. Changsha: Central South University, 2013: 5–22.
- [65] DELLACORTE C, EDMONDS B J. NASA PS400: A new high temperature solid lubricant coating for high temperature wear application[R]. NASA TM-215678, 2009.
- [66] SLINNEY H E. Wide temperature spectrum self-lubricating coatings prepared by plasma spraying[J]. *Thin Solid Films*, 1979, 64(2): 211–217.
- [67] DELLACORTE C, EDMONDS B J. National Aeronautics and Space Administration(NASA)[R]. US: NASA TM-107056, 1995. Preliminary evaluation of PS300: A new self-lubricating high temperature composites coating for use to 800 °C[J]. NASA TM-215678, 1995.
- [68] CORTE C D, SLINNEY H E. Composition optimization of self-lubricating chromium-carbide-based composite coatings for use to 760 °C[J]. *ASLE transactions*, 1987, 30(1): 77–83.
- [69] CHEN J, HOU G, CHEN J, AN Y L, ZHOU H D, ZHAO X Q, YANG J. Composition versus friction and wear behavior of plasma sprayed WC- (W, Cr)₂ C-Ni/Ag/BaF₂-CaF₂ self-lubricating composite coatings for use up to 600 °C[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 584–592.
- [70] SHENGYU Zhu, FEI Li, JIQIANG Ma, CHENG J, YIN B, YANG J, QIAO Z H, LIU W M. Tribological properties of Ni₃Al matrix composites with addition of silver and barium salt[J]. *Tribology International*, 2015, 84: 118–123.
- [71] 王新平, 肖金坤, 张雷, 周科朝. 银合金粉末粒度对 Ag-MoS₂ 复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(10): 2811–2917.
- WANG Xin-ping, XIAO Jin-kun, ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao. Effect of silver alloy particle size on friction and wear properties of Ag-MoS₂ composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(10): 2811–2917.

- [72] RAMAZANI M, ASHRAFIZADEH F, MOZAFFARINIA R. The influence of temperature on frictional behavior of plasma-sprayed NiAl-Cr₂O₃ based self-adaptive nanocomposite coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22(7): 1120–1132.
- [73] RAMAZANI M, ASHRAFIZADEH F, MOZAFFARINIA R. Optimization of Composition in Ni (Al)-Cr₂O₃ Based Adaptive Nanocomposite Coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(6): 962–974.
- [74] AOUDADI S M, GAO H, MARTINI A, SCHARF T W, MURATORE C. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 266–277.
- [75] 李立鑫, 柳学全, 丁存光, 李 一, 李 楠, 李金普, 李发长. Cr₃C₂-Ni-Ti₃SiC₂ 新型减摩复合材料的高温摩擦学行为[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(2): 424–431.
- LI Li-xin, LIU Xue-quan, DING Cun-guang, LI Yi, LI Nan, LI Jin-pu, LI Fa-chang. High temperature tribology behavior of new anti-friction/composites Cr₃C₂-Ni-Ti₃SiC₂[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(2): 424–431.
- [76] SCHARF T W, PRASAD S V. Solid lubricants: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(2): 511–531.
- [77] 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.
- [78] KWON J D, LEE S H, LEE K H, RHA J J, NAM K S, CHOI S H, LEE D M. Silver-palladium alloy deposited by DC magnetron sputtering method as lubricant for high temperature application[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(4): 1001–1004.
- [79] RIGNEY D A, KARTHIKEYAN S. The evolution of tribomaterial during sliding: A brief introduction[J]. *Tribology Letters*, 2010, 39(1): 3–7.

(编辑 龙怀中)