

氧化物润滑材料的研究进展

王蕊, 高东强, 何乃如, 王哲

(陕西科技大学 机电工程学院, 西安 710021)

摘要: 随着航空航天等高新技术装备的发展, 要求相关运动部件在极高的温度下具有优异的摩擦学性能, 因此开发适应极高温度的自润滑材料具有重大意义。综述了二元氧化物润滑材料和三元氧化物润滑材料用作高温固体润滑材料的研究与发展。重点介绍了含有 Magnéli 同源相的二元和三元氧化物润滑材料, 在高温和宽温域环境下的摩擦学性能, 同时也说明了通过控制材料的生长结构和缺陷形式, 来生成具有高温润滑性的氧化物, 成为实现材料高温润滑的一种潜在方法, 并讨论了这些氧化物的结构、化学性能和电性能与其摩擦学性能的相关性。最后概括了氧化物润滑材料在工业中的应用前景, 并提出了研发单一润滑材料实现室温至高温 (25~1000 °C) 宽温域下的连续润滑成为未来的发展趋势。

关键词: 高温固体润滑剂; 二元氧化物; 三元氧化物; 摩擦学性能

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0127-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.020

Research Progress of Oxide Lubricating Materials

WANG Rui, GAO Dong-qiang, HE Nai-ru, WANG Zhe

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: With the development of high-tech equipment such as aerospace, the relevant moving parts are required to have excellent tribological properties at extremely high temperatures. Therefore, it is of great significance to develop self-lubricating materials that adapt to extremely high temperatures. This paper reviews the research and development of binary and ternary lubricating materials for high temperature solid lubricating materials. The tribological properties of the binary and ternary oxide lubricating materials containing Magnéli homologous phase are emphasized in the environment of high temperature and wide temperature. It also shows that oxide with high temperature lubricity by controlling the growth structure and defect form of the material is a potential method to achieve high temperature lubrication of materials, and the relationship between the structure, chemical properties and electrical properties of these oxides related to their tribological properties are introduced. Finally, the application prospect of oxide lubricating materials in industry is summarized, and the development of single lubricating materials to achieve continuous lubrication under the wide temperature range of room temperature to high temperature (25~1000 °C) in the future is put forward.

KEY WORDS: high temperature solid lubricants; binary oxide; ternary oxide; tribological properties

随着航空航天等高新技术的发展, 零部件的服役温度越来越高, 相关运动部件的高温润滑成为影响机

收稿日期: 2017-03-16; 修订日期: 2017-04-30

Received: 2017-03-16; Revised: 2017-04-30

基金项目: 陕西科技大学博士启动基金 (126061621)

Fund: Supported by Startup Fund for Postdoctor of Shaanxi University of Science and Technology(126061621)

作者简介: 王蕊 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WANG Rui (1994—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 高东强 (1960—), 男, 教授, 研究方向为表面工程。

Corresponding author: GAO Dong-qiang (1960—), Male, Professor, Research focus: surface engineering.

械系统稳定性与寿命的关键问题,因此开发适应极高温度的润滑材料成为迫切的需要^[1-2]。润滑方式根据润滑剂的不同可分为流体润滑和固体润滑。流体润滑是指利用润滑油、润滑脂等液体润滑剂的润滑方式。固体润滑是指利用粉末、涂层和周围介质摩擦表面发生物理、化学反应生成润滑膜,从而降低两个接触面之间的摩擦磨损^[3]。但是润滑材料对温度都比较“敏感”,例如常规润滑油脂的使用温度不能超过 250 °C,传统固体润滑剂(如石墨和二硫化钼)在温度高于 350 °C 时也会发生氧化分解^[4]。

目前在高温下使用的固体润滑剂可分为三类^[5]:软金属(如 Ag、Cu、Au、Pb),氟化物(如 CaF_2 和 BaF_2),金属氧化物(如 V_2O_5 、 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$)。这些类型的材料在高温时发生塑性变形或形成低剪切强度面。然而它们在相对较低的温度下不具有润滑性,因此通过高低温润滑剂的协同作用来实现 25 °C 至 1000 °C 自润滑成为解决这一问题的可行方法^[6-8]。润滑材料主要分为整体复合材料和涂覆层材料^[9-11]。整体复合材料是指将具有润滑性能的材料直接加工成运动部件,以起到减小摩擦磨损的作用^[12-13]。涂覆层材料是通过各种表面工程技术(如激光熔覆、热喷涂、气相沉积等)在表面制备一层具有润滑性能的涂覆层^[14-16]。整体复合材料加工难度大,当零件磨损后,需要将整个部件替换,造成很大的浪费。而利用表面技术制备的涂覆层材料同样提高了运动的可靠性,涂层磨损失效后可以在表面重新制备润滑涂层,大大降低了生产成本。

基于润滑材料在高温时机械强度、热稳定性和化学稳定性等方面的考虑,固体润滑材料应从具有良好机械强度,同时拥有优异的抗高温氧化性的氧化物中选择。比如 Cr_2O_3 在 PVD 过程中形成刚玉相,在中温下的亚稳态结构有助于降低摩擦磨损^[17]。本文将从二元氧化物和三元氧化物润滑材料两个方面阐述氧化物自润滑材料在高温和宽温域环境下的应用,并简单概括其应用方向。

1 二元氧化物润滑材料

结构和组成稳定是高温润滑剂所必须的性能,氧化物的摩擦系数随着温度的升高而减小,具有一定的润滑性。20 世纪 60 年代, Rabinowicz 研究发现金属氧化物的产生使摩擦系数大大降低^[18],至今有大量关于金属氧化物润滑性能的研究。例如过渡金属氮化物涂层在高温环境下发生摩擦氧化,生成二元金属氧化物 V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 等^[19-20],这些氧化物在高温下具有良好的润滑性。Erdemer^[21-22]等人建立了一种晶体化学模型,说明了二元氧化物的低摩擦性能。图 1 为氧化物的离子势与摩擦系数的关系曲线,反映了离子电势和它们的摩擦学性能之间的紧密相关性。离子

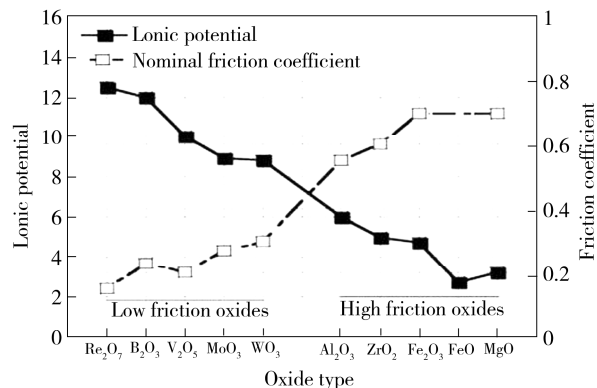


图 1 不同氧化物的平均摩擦系数与离子电势之间的关系
Fig.1 Relationship between ionic potentials and averaged friction coefficients of various oxides

势越高,通过周围阴离子筛选阳离子的程度越大,阳离子不能与氧相互作用生成强的共价键或离子键,相反具有低离子电势的氧化物(如 MgO 、 ZrO_2)形成强共价键和离子键,其难以剪切导致摩擦系数升高。

1954 年 Magnéli^[23]首次发现了过渡金属可形成类似于 $\text{Me}_n\text{O}_{2n-1}$ 、 $\text{Me}_n\text{O}_{3n-1}$ 、 $\text{Me}_n\text{O}_{3n-2}$ 的亚化学计量化合物,这些化合物所形成的结构缺陷形成结晶剪切面,导致结合强度降低。Peterson^[24]研究了二元氧化物在合金表面的高温摩擦学行为,发现在 500 °C 下, MoO_3 的摩擦系数小于 0.2。此外,他们发现几种过渡金属氧化物(如 WO_x 和 VO_x)在高温时发生塑性变形而不是脆性断裂。Magnéli 首先在钼和钨的氧化物中发现了亚化学计量的化合物的结构缺陷,即 Magnéli 相。近年来,研究人员集中探索 Magnéli 相的各种同源相的摩擦学行为,例如 WO_x 、 VO_x 、 MoO_x 和 TiO_x 。Gassner 等人^[25]利用非平衡反应磁控溅射沉积 MoN 和 Mo_2N 硬质涂层,研究了其在高温下的摩擦学性能,结果表明,在高温下发生氧化生成 Magnéli 相 $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$,但是在温度高于 500 °C 时,形成有挥发性的 MoO_3 ,限制了它在更高温度下的使用。Gassner^[19]和 Polcar^[25]研究了 W 基材料的润滑性,比较研究了 Mo-N 和 W-N 涂层的高温摩擦性能。与 MoN 不同, W-N 在极端环境中生成的 WO_3 在 500 °C 以上没有挥发的迹象,但是结果显示 W-N 涂层的摩擦系数大于 Mo-N 涂层。基于上面的研究成果,有学者将 Mo-N 相添加到硬质涂层中,以形成硬度高又有润滑性能的三元涂层或纳米复合氮化物涂层。

Franz^[26]研究了 V 基 Magnéli 相的性质。Gassner^[20]最初通过磁控溅射沉积 VN 涂层,研究其在高温下的摩擦学性能,当测试温度达到 700 °C 时,由于形成 V_2O_5 和 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 系列 Magnéli 相,大大地减缓了摩擦。直接沉积 V_2O_5 薄膜也被作为研究润滑涂层的一种方法。Gulbinski 和 Fateh 等人^[27-28]研究了氧化钒的摩擦学性能与温度的关系。Gulbinski^[27]报道了当温度从 100 °C 升

高至 700 °C 时, 薄膜的摩擦系数从 0.8 降低到 0.3, 温度超过 660 °C 时, 摩擦系数轻微增加。该现象与 V_2O_5 相的熔点相关 ($T_m = 690\text{ °C}$)。Fateh 等^[28]报道当摩擦试验温度从 25 °C 升至 600 °C 时, 摩擦系数值从 0.55 减小到 0.15, 但在温度高于 600 °C 时, 摩擦系数显示出同样上升的趋势。Gassner 也发现在过高的温度下, VN 快速氧化, 使涂层的耐磨性和机械性能变差。为了改善二元 VN 相在高温下快速氧化的缺点, 将 V 加入硬质涂层中, 比如 TiAlN 形成 TiAlVN。高温下部分 V 扩散到涂层表面生成, 氧化物已形成润滑性能, TiAlN 提供必要的机械稳定性。

Gardos^[29]研究了金红石多晶型二氧化钛作为高温润滑剂与 Magnéli 相的相关性, 证明了金红石晶型 TiO_2 中, 氧空位导致表面区域的剪切强度显著降低。化学计量的 TiO_2 中, 氧含量略微减少到亚化学计量的 TiO_x (x 在 1.93 至 1.98 范围内), 存在有序结构的(132)晶体剪切面, 剪切强度从 21 MPa 降低到 8 MPa。当 $x=1.98$ 时, 由于剪切强度大幅降低, 导致摩擦系数值减小到 0.08。Chavanes 等人^[30]也研究了 Ti_nO_{2n-1} 型 Magnéli 相 (如 $\gamma\text{-Ti}_3O_5$ 、 Ti_5O_9 和 Ti_9O_{17}) 降低了高温下的摩擦系数, 磨损率达到 $10^{-7}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 数量级。

除了 Magnéli 相, 研究发现具有特定生长结构的二元氧化物也能降低材料在高温下的摩擦磨损。如 ZnO 是一种亚晶结构, 含有高密度的(0002)堆垛层错面, 这种类型的润滑氧化物具有高度缺陷的纳米柱状晶粒结构, 具有这种缺陷结构的 ZnO 涂层, 在室温时具有极低的摩擦系数 (0.1~0.2), 磨损率约为 $10^{-7}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ^[5,31]。有学者通过原子层沉积 ZnO 涂层研究其摩擦学性能, 结果发现当加热到 400 °C 时有稳定的摩擦磨损值, 但是沉积的微晶氧化物本身是脆性的, 易形成裂纹增加磨损。

以上的研究结果显示, 纳米晶氧化物陶瓷可以改善涂层的摩擦学性能。Zabinski 等人^[5,31]通过制备纳米尺寸的 ZnO 涂层和热压 ZnO 涂层, 并比较它们的磨损寿命。事实上, 纳米晶粒涂层摩擦系数约为 0.18, 相比之下, 热压涂层在试验期间迅速磨损, 摩擦系数高达 0.6。因此, 控制材料的缺陷形式也成为实现材料润滑的一种方法。

2 三元氧化物涂层

三元氧化物涂层被发现是一类非常有希望替代 Magnéli 相的高温耐磨材料。研究发现三元氧化物 $Me_xTM_yO_z$ 在 350~700 °C 具有相当低的摩擦系数值 (0.1~0.3), 其中 Me 是贵金属, TM 是过渡金属^[7]。同样用晶体化学模型预测高温下三元氧化物的摩擦学性能。Erdemir^[21-22]将两个二元氧化物之间的离子势差与三元氧化物的摩擦系数联系起来, 二元氧化物

之间的离子势差越高, 复合三元氧化物的润滑性能越好, 形成的化合物更稳定。将这些氧化物分为银基和非银基三元氧化物。在过去几十年, 银被广泛应用, 在高温环境中可以促进三元氧化物的形成。然而银有相对较高的迁移速率, 温度太高时, 银向表面大量扩散, 导致周围的成分被破坏。

2.1 银基三元氧化物涂层

银具有以下特性: 是软金属, 在温度高于 300 °C 时具有一定的润滑性; Ag—O 键相对较弱, 易断裂, 能增强晶面剪切, 降低三元氧化物结构中二元氧化物的熔点; 不易氧化, 可以通过增强薄膜的韧性, 改善薄膜的摩擦学性能。因此将 Ag 添加到二元氧化物中生成三元氧化物涂层, 成为了高温下研究摩擦学的热点。

对银基三元氧化物的研究开始大都集中在钼酸银上。Gulbinski^[32]研究了三种钼酸银相: 立方晶系 Ag_2MoO_4 、 $Ag_2Mo_2O_7$ 和具有三斜对称的 P1 空间群结构的 $Ag_6Mo_{10}O_{33}$ 。 Ag_2MoO_4 由 Ag_2O 和 MoO_3 的混合物排列在尖晶石结构中, 钼原子占据四面体顶点, 银原子占据八面体位置。这种结构可以被看作 AgO 和 MoO_3 层混合, 被银层隔开的层状结构。在高温下, 较弱的 Ag—O 键与 Mo—O 键比较容易剪切或者断裂, 因此其具有较低的摩擦系数^[33]。 $Ag_2Mo_2O_7$ 结构的不同之处在于它是通过 O—Ag—O 键桥连接成 $[Mo_4O_{16}]^{8-}$ 链形成的 3D 网状结构^[33], 这种键桥是导致摩擦系数低的原因。但是随着温度的升高, 在温度高于 700 °C 以上时, Ag 大量扩散至表面升华, 导致其失去润滑性^[34]。为了解决这一问题, Aouadi^[35]随后通过磁控溅射制备了 $Mo_2N/MoS_2/Ag$ 自适应涂层, 加入硫作为催化剂, 降低了银向表面的扩散速率, 在 600 °C 时, 经 30 万次循环的摩擦系数保持在 0.1 左右。除了加入硫之外, Muratore 等人^[36]在 YSZ-Ag-Mo 涂层中加入 TiN 防扩散层形成了多层结构, 涂层在多个循环下的摩擦系数保持在 0.3 左右。

另一种广泛研究的银基三元氧化物是钒酸银。Gulbinski 等人^[27]通过利用 Ag 靶和 V 靶反应磁控溅射得到了 β -青铜 $Ag_{0.33}V_2O_5$ 相, 研究薄膜的摩擦学性能随温度的变化关系。发现 $Ag_{0.33}V_2O_5$ 的熔融温度为 650 °C, 约在 200 °C (熔融温度的 1/3 处) 时, 氧化物开始发生软化, 摩擦系数逐渐降低。当温度高于 650 °C 时, 三元氧化物熔化, 导致摩擦系数值急剧增加。温度循环研究证实了该钒酸银相的稳定性。Aouadi 等人^[37]研究了另一种钒酸银相 Ag_3VO_4 。 Ag_3VO_4 相为亚稳态, 在加热至 450 °C 时偏析成 Ag 和一种液体, 与 $Ag_{0.33}V_2O_5$ 相不同的是高温下, 该相偏析伴随着一种相的熔化, 因此降低了摩擦系数。研究人员通过磁控溅射沉积了不同 Ag 含量的 VN/Ag 薄膜, 通过观察磨损轨道内部和外部形貌分析涂层的

结构和性质,研究其在 25~1000 °C 下的摩擦学性能。发现在涂层的磨损轨道外部存在 AgVO_3 、 VO_2 、 Ag 相,在滑动过程中, AgVO_3 相被抑制,只有 Ag_3VO_4 相和 VO_2 相保留在磨损轨道中。 Ag_3VO_4 相由于具有层状原子结构而具有低摩擦磨损。室温时,薄膜的摩擦系数为 0.35,在 700~1000 °C 范围内,摩擦系数约为 0.15~0.2。

Gao 等人^[38]还研究了钽酸银相,由于其熔融温度高于钼酸银和钨酸银相,在 Ar 和 O_2 的混合气氛中,使用 Ta 和 Ag 靶通过非平衡磁控溅射在高温合金表面沉积 AgTaO_3 薄膜。Ag 质量分数在 20% 以内时,薄膜具有低的摩擦系数。在 750 °C 进行摩擦磨损测试,观察在磨损轨道中存在的相结构,结果显示在滑动界面处存在混合的 $\text{AgTaO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 相、单独的 AgTaO_3 、被 Ta_2O_5 包围的 Ag 簇,使摩擦系数降低,可达 0.06 左右。此外,薄膜中分散的纳米 Ag 颗粒也可能增加薄膜的韧性。

Stone 等^[39]制备了纳米银夹杂的氮化铌纳米复合膜,在中温和低温范围内,银迁移到表面形成 Nb_2O_5 ,减少摩擦。在较高的温度下,氧、银和过渡金属反应形成具有润滑性的金属氧化物相 AgNbO_6 ,使其在 700 °C 以上的摩擦系数保持在 0.15~0.3 之间。随后研究人员又在复合膜中加入 MoS_2 ,在中温时, MoS_2 的加入没有改善原始薄膜的摩擦行为,但是在高温下反应生成钼酸银相和钨酸银相,进一步改善了其摩擦学性能。

2.2 非银基三元氧化物

三元氧化物的概念首先由 Zabinski 等人^[40]报道,他们制备了 PbO-MoS_2 复合材料,在高温下形成 PbMoO_4 润滑层,虽然这种材料在高温下的摩擦系数较小(700 °C 时约为 0.3),但是在低温下磨损加剧。为了实现宽温域润滑,使材料在低温、中温、高温下都能保持较低的摩擦磨损,有学者研究了 ZnO-MoS_2 和 ZnO-WS_2 自适应涂层^[41],硫化物和在高温滑动接触期间形成的 ZnMoO_4 和 ZnWO_4 三元氧化物,分别降低了材料在低温和高温下的摩擦系数值。这种自适应涂层的表面化学

成分和结构随工作环境的变化而调整,以使接触表面之间的摩擦系数和磨损率最小化^[42]。

Zabinski 还研究了硫酸盐薄膜,如 CaSO_4 、 BaSO_4 和 SrSO_4 ,通过脉冲激光沉积技术得到这些薄膜,研究其高温润滑性并发现三种硫酸盐在 600 °C 范围内的摩擦系数在 0.15 左右。国内的欧阳家虎等人^[43]对 BaSO_4 、 CaSO_4 等碱金属硫酸盐的摩擦学性能也进行了研究,发现其在 200 °C 以上具有明显的高温润滑效应,尤其适合于陶瓷对偶运动部件的减摩耐磨。一些其他非 Ag 基系统也有所研究,包括钼酸铯、硅酸铯、钨酸铜和钼酸铜。

最近有学者^[44-45]通过原子层沉积技术获得了不同结构的钛酸锌相、六方钛铁矿 ZnTiO_3 和立方尖晶 Zn_2TiO_4 ,研究发现具有钛铁矿晶体结构的钛酸锌 ZnTiO_3 也具有良好的高温润滑性,其摩擦系数可以保持在 0.12~0.2 内,磨损率也只有 $1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。因 ZnO 涂层具有高度缺陷的(0002)结构,在室温下的摩擦系数极低。图 2 为 ZnTiO_3 的润滑机理, ZnTiO_3 在 550 °C 时出现(104)晶面,剪切面沿着(104)晶面上的堆垛层错展开并平行于滑动方向,即与晶型生长方向垂直。由于在 ZnTiO_3 中是以(104)晶面滑动为主,被剪切时,纳米级滑动引起的塑性变形使薄膜内部发生剪切速度自调节模式,因此降低了摩擦系数与磨损率。这说明可以通过控制材料的生长晶型生成氧化物来实现材料的高温润滑。

有的三元氧化物,如钼酸盐、钨酸盐,在经历一个热循环后,涂层氧化严重,力学性能下降较快。为此 Gardos 等人^[46]在 TiO_x 体系的基础上,利用热喷涂制备氧化钛与氧化铬涂层,通过高温环境下物相之间的反应得到了 Magnéli 相—— $\text{Ti}_6\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 CrTi_2O_5 相,在室温至 800 °C 的环境下,都能起到良好的润滑作用。何乃如等人^[47-48]通过多弧离子镀技术在 Inconel718 高温合金表面沉积 Cr_2O_3 薄膜,这种薄膜的硬度、膜基结合力、摩擦学性能都比较好,对原始薄膜进行高温退火处理后,由于基体中的 Ti 元素沿着晶界发生扩散,大大提高了薄膜的硬度和韧性,并

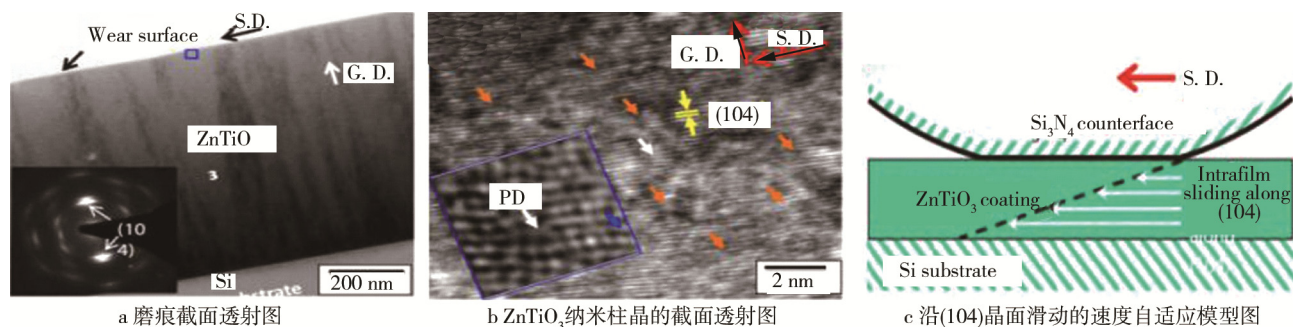


图 2 ZnTiO_3 的润滑机理图

Fig.2 Lubrication mechanism diagram of ZnTiO_3 : a) Cross-sectional BFTEM image, b) Cross-sectional BFTEM image of ZnTiO_3 nanocolumnar grain, c) Schematic showing velocity accommodation mode along the (104) textured planes

且生成了具有类网状凸起结构的 $\text{Cr}_2\text{Ti}_7\text{O}_{17}$ 和 Cr_2O_3 复合相。这种特殊形貌与织构化样品表面非常相似, 有研究表明对于 $\text{Ti}_{n-2}\text{Cr}_2\text{O}_{2n-1}$ 相, 当 $6 \leq n \leq 9$ 时, 其结构与 Magnéli 相相似, 易剪切面的存在可以在摩擦过程中降低摩擦系数^[49], 所以对于 $\text{Cr}_2\text{Ti}_7\text{O}_{17}$ 相来说也存在易剪切面, 即在中低温环境下, 薄膜中的 Cr_2O_3 为主要的润滑相。当零部件经历高温时, 生成了具有优异润滑性能的复合相, 进行多个热循环测试后, 发现这种类网状凸起结构还具有自修复功能。因此材料在室温至 1000 °C 多个热循环下都具有良好的性能。

3 氧化物润滑涂层的应用

推力轴承、紧固件、高速机床、飞机发动机和导弹部件, 在高温、高速、真空、高辐射等极端条件下的有效润滑是一项极具挑战的任务。航空发动机涡轮进气口的温度可达 1500 °C, 部分运动部件的工作温度也达到了 800 °C, 虽然这些运动部件在发动机正常运行时处于高温段, 但是在发动机启动与停车阶段, 这些运动部件需要经历室温至高温和高温至室温的变化过程, 所以运动部件的实际运行工况是室温至高温的宽温域环境。

20 世纪 70 年代, NASA 的研究人员率先开展了 PS 系列宽温域涂层的研究, 其中最显著的是 PS300 系列涂层^[50], 以 NiCr 合金作为基础相, Cr_2O_3 为增强相, $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶和 Ag 作为高低温润滑剂, 但是其尺寸稳定性差, 高温环境下容易剥落。随后, 通过调控涂层不同组分得到的 PS304 与基材的热匹配性最佳, 同时在室温至 650 °C 内, PS304 的摩擦系数约为 0.22。Dellacorte 和 Edmonds 等人^[51]在 PS 系列涂层的基础上, 选用 NiMoAl 代替 NiCr 合金作为基础相, 得到的 PS400 系列涂层具有更高的密度、表面光洁度和尺寸稳定性, 避免了高温下氧化效应导致的尺寸膨胀, 表现出了更好的高温稳定性。

快速成形的加工速率由刀具最大允许进给速率和工具与工件之间的界面温度决定。为了提高刀具材料的抗磨损能力, 延长刀具的使用寿命, 在刀具表面涂覆一层耐磨材料是提高生产效率的一种方法。如 Al_2O_3 涂层, 它的硬度和抗氧化性优异, 使刀具的使用寿命提高了 6 倍。但是在断续切削下, Al_2O_3 涂层的韧性不如 TiN 和 TiC 涂层。因此研究多涂层刀具可以适应不同的切削条件, 如 TiC、 Al_2O_3 、TiN 多层结构。TiC 可以提高涂层与基体的结合力, Al_2O_3 保证了在高速切削时良好的耐磨性能, TiN 能在低速切削时起到润滑作用。在不同的切削速度下, 这种多涂层刀具都能保持良好的性能。

4 展望

目前应进一步探索自润滑材料的结构与其力学

性能和摩擦学性能的相关性, 研究超高温段下使用的材料, 开发单一润滑材料, 实现在室温至高温的宽温域下的连续润滑。

参考文献:

- [1] 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 Q J, LYU J J. Research Status and Developing Trend of Solid Lubrication at High Temperatures[J]. Wear, 1999, 19(1): 91-96.
- [2] 姚寿山, 李戈扬, 胡文彬. 表面科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
YAO S S, LI G Y, HU W B. Surface Science and Technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2005.
- [3] 郑林庆. 摩擦学原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
ZHENG L Q. Principle of Tribology[M]. Beijing: Higher Education Press, 1994.
- [4] 曹同坤, 邓建新, 杨秋菊. 陶瓷自润滑材料及其实现自润滑的方式[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(2): 32-35.
CAO T K, DENG J X, YANG Q J. Self-lubricating Ceramic Material and Its Realizing Method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 23(2): 32-35.
- [5] ZABINSKI J S, SANDERS J H, NAINAPARAMPIL J, et al. Lubrication Using a Microstructurally Engineered Oxide: Performance and Mechanisms[J]. Tribology Letters, 2000, 8(2): 103-116.
- [6] 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(1): 297-324.
- [7] AOUDI S M, LUSTER B, KOHLI P, et al. Progress in the Development of Adaptive Nitride-based Coatings for High Temperature Tribological Applications [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 962-968.
- [8] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Supertough Wear Resistant Coatings with 'Chameleon' Surface Adaptation[J]. Thin Solid Films, 2000, 370(1/2): 223-231.
- [9] LIU E, GAO Y, JIA J, et al. Microstructure and Mechanical Properties of in Situ NiAl-Mo₂C Nanocomposites Prepared by Hot-pressing Sintering[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 592(2): 201-206.
- [10] LIU F, YI G, WANG W, et al. Tribological Properties of NiCr-Al₂O₃ Cermet-based Composites with Addition of Multiple-lubricants at Elevated Temperatures[J]. Tribology International, 2013, 67(4): 164-173.
- [11] ZHANG S, ZHOU J, GUO B, et al. Friction and Wear Behavior of Laser Cladding Ni/hBN Self-lubricating Composite Coating[J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 491(1/2): 47-54.
- [12] LI J, XIONG D, WU H, et al. Tribological Properties

- of Molybdenized Silver-containing Nickel Base Alloy at Elevated Temperatures[J]. *Tribology International*, 2009, 42(11/12): 1722-1729.
- [13] CHENG J, QIAO Z, YIN B, et al. High Temperature Tribological Behaviors of (WAl)C-Co Ceramic Composites with the Additions of Fluoride Solid Lubricants[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 163: 262-271.
- [14] ZHANG T, LAN H, HUANG C, et al. Preparation and Characterizations of Nickel-based Composite Coatings with Self-lubricating Property at Elevated Temperatures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 294(5): 21-29.
- [15] NIU M, BI Q, YANG J, et al. Tribological Performance of a Ni3Al Matrix Self-lubricating Composite Coating Tested from 25 °C to 1000 °C[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(19/20): 3938-3943.
- [16] STONE D S, HARBIN S, MOHSENI H, et al. Lubricious Silver Tantalate Films for Extreme Temperature Applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 217: 140-146.
- [17] NAJAFI H, KARIMI A, DESSARZIN P, et al. Correlation between Anionic Substitution and Structural Properties in AlCr(O_xN_{1-x}) Coatings Deposited by Lateral Rotating Cathode Arc PVD[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(5): 1597-1602.
- [18] RABINOWICZ E. Lubrication of Metal Surfaces by Oxide Films[J]. *Tribology Transactions*, 1967, 10(4): 400-407.
- [19] GASSNER G, MAYRHOFER P H, KUTSCHEJ K, et al. Magnéli Phase Formation of PVD Mo-N and W-N Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3335-3341.
- [20] GASSNER G, MAYRHOFER 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.
- [21] ERDEMIR A. A Crystal Chemical Approach to the Formulation of Self-lubricating Nanocomposite Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200(5/6): 1792-1796.
- [22] ERDEMIR A. A Crystal-chemical Approach to Lubrication by Solid Oxides[J]. *Tribology Letters*, 2000, 8(2): 97-102.
- [23] MAGNELI A. Structures of the ReO₃ Type with Recurrent Dislocations of Atoms: Homologous Series of Molybdenum and Tungsten Oxides[J]. *Acta Crystallographica*, 1953, 6(6): 495-500.
- [24] PETERSON M B, MURRAY S F, FLOREK J J. Consideration of Lubricants for Temperature above 1000 °C[J]. *Tribology Transactions*, 1959, 2(2): 225-234.
- [25] POLCAR T, CAVALEIRO A. Structure Mechanical Properties and Tribology of W-N and W-O Coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28(1): 15-22.
- [26] FRANZ R, MITTERER C. Vanadium Containing Self-adaptive Low-friction Hard Coatings for High-temperature Applications: A Review[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 228(9): 1-13.
- [27] GULBINSKI 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.
- [28] 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.
- [29] GARDOS M N. Magnéli Phases of Anion Deficient Rutile as Lubricious Oxides. Part I. Tribological Behavior of Single-crystal and Polycrystalline Rutile (Ti_nO_{2n-1}) [J]. *Tribology Letters*, 2000, 8(2): 65-78.
- [30] CHAVANES A, PAUTY E, WOYDT M. Titanium-Molybdenum Carbonitride as Light Weight and Wear Resistant Monolithic Material[J]. *Wear*, 2004, 256(7/8): 647-656.
- [31] GOTO M, KASAHARA A, TOSA M. Low-friction Coatings of Zinc Oxide Synthesized by Optimization of Crystal Preferred Orientation[J]. *Tribology Letters*, 2011, 43(2): 155-162.
- [32] MURATORE C, VOEVODIN A A. Molybdenum Disulfide as a Lubricant and Catalyst in Adaptive Nanocomposite Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(7): 4125-4130.
- [33] AOUADI S M, PAUDEL Y, SIMONSON W J, et al. Tribological Investigation of Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag Coatings with High Sulfur Content[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(10): 1304-1309.
- [34] SUSZKO T, GULBINSKI W, JAGIELSKI J. Mo₂N/Cu Thin Films the Structure, Mechanical and Tribological Properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(22/23): 6288-6292.
- [35] AOUADI S M, PAUDEL Y, LUSTER B, et al. Adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag Tribological Nanocomposite Coatings for Aerospace Applications[J]. *Tribology Letters*, 2008, 29(2): 95-103.
- [36] MURATORE C, HU J J, VOEVODIN A A. Tribological Coatings for Lubrication over Multiple Thermal Cycles[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(8): 957-962.
- [37] AOUADI S M, SINGH D P, STONE D S, et al. Adaptive VN/Ag Nanocomposite Coatings with Lubricious Behavior from 25 °C to 1000 °C[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(16): 5326-5331.
- [38] GAO H, STONE D S, MOHSENI H, et al. Mechanistic Studies of High Temperature Friction Reduction in Silver Tantalate[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(12): 76.

- [39] STONE D S, MIGAS J, MARTINI A, et al. Adaptive NbN/Ag Coatings for High Temperature Tribological Applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(s19/20): 4316-4321.
- [40] ZABINSKI J S, DONLEY M S, DYHOUSE V J, et al. Chemical and Tribological Characterization of PbO-MoS₂ Films Grown by Pulsed Laser Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 1992, 214(2): 156-163.
- [41] PRASAD S V, MCDEVITT N T, ZABINSKI J S. Tribology of Tungsten Disulfide Nanocrystalline Zinc Oxide Adaptive Lubricant Films from Ambient to 500 °C[J]. *Wear*, 2000, 237(2): 186-196.
- [42] SCHARF T W, PRASAD S V. Solid lubricants: A Review[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(2): 511-531.
- [43] OUYANG J H, SASAKI S, UMEDA K. The Friction and Wear Characteristics of Low-pressure Plasma Sprayed ZrO₂-BaCrO₄ Composite Coating at Elevated Temperatures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 154(2): 131-139.
- [44] AGEH V, MOHSENI H, SCHARF T W. Processing-Structure-Tribological Property Interrelationships of Zinc Titanate Coatings Grown by Atomic Layer Deposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 241(8): 112-117.
- [45] AGEH V, MOHSENI H, SCHARF T W. Lubricious Zinc Titanate Coatings for High Temperature Applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 237(237): 241-247.
- [46] BERGER L M, STAHR C C, SAARO S, et al. Dry Sliding up to 7.5 m/s and 800 °C of Thermally Sprayed Coatings of the TiO₂-Cr₂O₃ System and (Ti,Mo)(C,N)-Ni(Co)[J]. *Wear*, 2009, 267(5): 954-964.
- [47] 何乃如. Cr₂O₃ 陶瓷薄膜的高温相变、热扩散机制及摩擦学性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- HE N R. Study on the High-temperature Phase Change, Thermal Diffusion and Tribological Properties of Cr₂O₃ Ceramic Coatings[D]. Beijing: The University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [48] 王飞飞, 何乃如, 吉利, 等. Cr/Cr₂O₃ 多层薄膜的制备、力学及摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(2): 226-232.
- WANG F F, HE N R, JI L, et al. Preparation, Mechanical and Tribological Properties of Cr/Cr₂O₃ Multilayer Films[J]. *Tribology*, 2016, 36(2): 226-232.
- [49] SOMIYA S, HIRANO S, KAMIYA S. Phase Relations of the Cr₂O₃-TiO₂ System[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978(3): 273-284.
- [50] DELLACORTE C, EDMONDS B J. NASA PS400: A New Temperature Solid Lubricant Coating for High Temperature Wear Applications[J]. NASA/TM, 2009: 215678.
- [51] LUBELL D, DELLACORTE C, STANFORD M. Test Evolution and Oil Free Engine Experience of a High-Temperature Foil Air Bearing Coating[C]// ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea, and Air. Berlin: International Gas Turbine Institute, 2006: 1245-1249.