

含铜 PVD 硬质涂层的结构及其性能研究现状

白雪冰^{1,2}, 李金龙¹, 王永欣¹, 朱丽慧², 王立平¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 表面摩擦和磨损是机械零部件失效和损伤的主要形式, 影响和决定着材料的使用寿命。传统降低材料磨损的主要措施是采用液体润滑油, 但在高温、真空和海水等环境下, 润滑油无法充分发挥作用, PVD 硬质耐磨减磨涂层成为减磨润滑材料发展的新成果, 目前已得到广泛的研究和开发。在海洋工业领域, 淤泥、海藻和细菌等海洋生物附着于舰船和海工装备表面, 降低了船舶的抗摩擦性能和设备稳定性, 影响船舶航行速度, 增加船舶的燃料消耗, 严重威胁着海洋航行安全。硬质防污涂层可以很好地应用于海洋装备零部件的保护。综述了将软质金属 Cu 引入物理气相沉积的硬质涂层, 来拓展硬质涂层的功能, 实现硬质涂层自润滑耐磨及抗菌防污性能的研究现状。重点介绍了 Cu 的引入对 PVD 硬质涂层结构、硬度、摩擦学行为和抗菌性能的影响, 探讨了硬质涂层中 Cu 的减磨机理, 阐明了 Cu 的抗菌机制, 展望了含 Cu 物理气相沉积硬质涂层未来的发展方向和应用前景。

关键词: PVD; 硬质涂层; 铜; 结构; 润滑; 摩擦性能; 抗菌性能

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0062-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.009

Research Progress of Structure and Performance of PVD Hard Coating Incorporated with Copper

BAI Xue-bing^{1,2}, LI Jin-long¹, WANG Yong-xin¹, ZHU Li-hui², WANG Li-ping¹

(1. Key Laboratory of New Marine Materials and Applied Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

ABSTRACT: Surface friction and wear are the main forms of mechanical parts failure and damage, which affects the service life of materials. The main traditional measure used to reduce material wear was to adopt liquid lubricant. However, in high temperature environment, vacuum environment, sea water and other environments, the grease could not give a full play. PVD hard wear-resistant and anti-friction coatings had been becoming the new achievements of lubricating material development, and widely researched and developed currently. In the field of marine industry, mud, algae, bacteria and other marine organisms attached to the surface of ship and marine equipment could not only lead to the reduction of wear-resistant performance and sta-

收稿日期: 2017-06-09; 修订日期: 2017-06-29

Received: 2017-06-09; Revised: 2017-06-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51101051)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of China (51101051)

作者简介: 白雪冰 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为材料表面防护。

Biography: BAI Xue-bing (1991—), Male, Master, Research focus: material surface protection.

通讯作者: 李金龙 (1974—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为金属材料及其表面防护技术。

Corresponding author: LI Jin-long (1974—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: metal materials and surface protection.

bility of ship equipment, but also cut down ships' sailing speed and increase the fuel consumption, which was a serious threat to the safety of maritime navigation. Hard anti-fouling coatings could be well applied in marine equipment parts as a protection. The research progress of the self-lubrication, abrasion resistance, anti-bacterial and anti-fouling properties of the hard coatings incorporated with soft metal Cu by physical vapor deposition to expand the functions of hard coatings was reviewed. The influence of the introduction of Cu on the structure, hardness, tribological behavior and anti-bacterial properties of the PVD hard coating is emphatically introduced and the anti-friction and antibacterial mechanisms of Cu in the hard coating are discussed. The future development direction and application prospects of the hard coatings incorporated Cu by physical vapor deposition have been envisaged.

KEY WORDS: PVD; hard coatings; copper; structure; lubrication; friction property; anti-bacterial property

表面摩擦和磨损是机械零部件失效和损伤的主要形式,据相关资料报道,世界发达国家每年因摩擦磨损造成上千亿美元的经济损失,我国也在 1000 亿元人民币以上,对国民经济发展带来了巨大的消极影响。随着先进制造业的快速发展,对装备关键运动部件性能提出了更高的要求,需在高速高载甚至更恶劣的工况下运行,这就大大加重了机械零部件的摩擦磨损,不可避免地导致机器过早失效^[1-3]。传统上,机械部件的润滑主要采用润滑油和其他液体润滑剂。液体润滑剂作为润滑材料有其独特的优势,一方面其成本较低,润滑效果能达到工业要求;另一方面对摩擦接触面具有一定的冷却作用^[4-5]。但是,在涉及高温、真空和海水等环境时,润滑油脂无法发挥作用,因此,研发液体润滑剂的替代品成为目前的研究热点。

硬质耐磨减磨涂层是解决上述问题的主要技术手段。大多数硬质耐磨减磨涂层的制备主要通过物理

气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、热喷涂和冷喷涂等技术实现,其原理主要是在硬质涂层中添加一些固体润滑材料(如 Sn、Ag、MoS₂等)。银和铜都具有面心立方结构,易发生滑移,具有非常好的延展性和化学稳定性,因此常被选作润滑颗粒引入氮化物硬质涂层中,来提高硬质涂层的减磨性能^[6-7]。

随着海洋资源开发的快速发展,舰船和海工装备的生物污损问题备受关注。淤泥、海藻和一些海洋生物附着于船体(图 1),不仅降低船舶的抗摩擦性能,而且影响船舶航行速度,增加了船舶的燃料消耗。静电结构中的污垢会减小设备稳定性,从而危及航行安全^[8-10]。防污涂层是解决这一问题的主要技术手段,有机锡曾在该领域发挥了重要作用。随着世界各国对环保的重视,研究新型高效环保的防污材料迫在眉睫。21 世纪初,有机锡已经逐步淘汰并最终禁止使用,当前大多数的海洋防污涂层主要是以 Cu 基涂层为主^[11-16]。

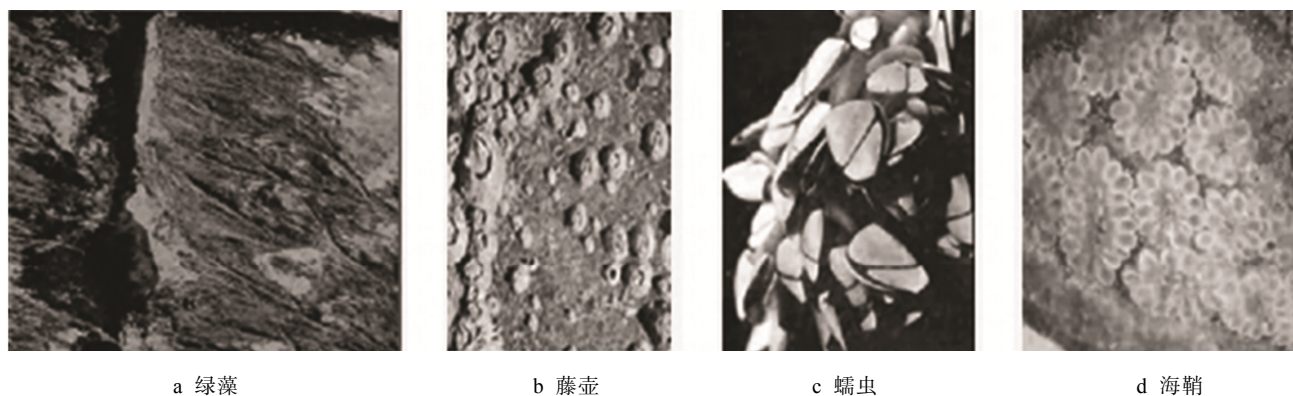


图 1 海洋生物^[8]
Fig.1 Marine organism^[8]

含银或铜的材料能表现出非常好的抗菌性能。研究发现掺 Cu 或掺 Ag 的氮化物涂层的性能得到了明显提高,主要归因于 Cu 和 Ag 掺入后能在氮化物基体上形成纳米晶,这类涂层被称为“纳米晶氮化物/软金属”纳米复合涂层。虽然铜是一种软金属,但金属-陶瓷涂层在复合金属微粒后,涂层晶粒尺寸可减小到纳米级,

涂层表现出优异的机械性能。研究发现软金属(Cu、Ag、Au)的加入,可使硬质涂层的摩擦系数明显降低。此外,金属铜的抗菌性能也得到广泛研究^[17]。表 1 总结了近年来 Cu、Ag 作为润滑剂和抗菌剂在各领域的研究情况,主要包括汽车自动化(降低摩擦)、生物(抗菌-防污)以及航空航天(高温润滑)等方面。

表 1 近年来 Cu、Ag 在各个应用领域的研究现状
Tab.1 Research situation of Cu and Ag in various fields in recent years

No.	Coating	Soft-metal	Application	Year	Reference
1	TiN	Cu	Friction, Anti-bacterial	2013,2015	[18-20]
2	ZrN	Cu	Superhard Material	2000,2003	[21-25]
3	CrN	Cu	Friction, Anti-bacterial	2007	[26]
4	MoN	Cu	Friction	2011	[27]
5	TaN	Cu、Ag	Friction, Anti-bacterial	2013	[28]
6	ZrO	Cu	Anti-fouling	2016	[29]
7	DLC	Cu	Anti-bacterial, Anti-fouling	2011,2016	[30-31]
8	Stainless steel	Cu、Ag	Anti-bacterial	2014,2015	[32-33]
9	Ti alloys	Cu	Anti-bacterial, Anti-fouling	2015	[34]

本文基于 Cu 所具有的润滑功效以及抗菌性能,综述了铜在摩擦学领域和生物防污抗菌领域的研究现状,概述了铜在摩擦中的润滑作用以及铜离子释放对生物污损的影响,同时对未来掺铜涂层的发展进行了展望。

1 铜对硬质涂层结构的影响

在 Me-N-Cu 系硬质涂层中, Cu 对涂层中金属氮化物的晶体结构没有显著影响。宋贵宏等通过 XRD 衍射分析并未发现 Cu 相或其化合物,说明 Cu 主要以非晶态或尺寸更小的晶粒形式存在,并镶嵌于 MeN 柱状晶体结构中,有效地细化了涂层的晶体尺寸,同时提高了涂层的硬度^[18]。

Andreasen K P 等^[19]采用磁控溅射技术制备了纳米复合 TiN-Cu 涂层,研究了不同沉积温度下涂层的结构与机械性能,发现在沉积温度为 45 °C 时,可明显观察到 TiN 相以及杂乱分布的 Cu 相。随沉积温度的升高, Cu 相穿插在面心立方的 TiN 中,晶粒尺寸明显增大,微观内应力逐渐降低,且涂层硬度随 Cu 含量的增加逐渐降低。Wang X Q 等^[20]采用脉冲偏压电弧离子镀技术成功制备了 TiN-Cu 纳米复合涂层,发现高脉冲电压对涂层的元素组成、结构、微观应力等均产生影响, TiN-Cu 涂层的相组成主要为 TiN,且随脉冲偏压的增大,涂层中 Cu 含量呈先减小后增大的趋势。另外,在脉冲偏压为-100 V 和-300 V 时,涂层中的 TiN 体现出[111]择优取向,随着偏压增大到-600、-900 V 时, TiN 的择优取向逐渐转变为[220]。Cu 并未与 N 形成化合物,而是以单质金属铜的形式存在。由于 Cu 和 TiN 不相融,因此 Cu 的加入可促进 TiN 晶核形成,细化其晶粒尺寸。当晶粒尺寸在 10~20 nm 时,涂层呈浓密的球状结构,而不再是柱

状晶。脉冲偏压对涂层的硬度影响不大,但能降低涂层的微观内应力。

2 铜对硬质涂层硬度的影响

铜含量对氮化物涂层的硬度具有显著影响,适量的 Cu 可使涂层硬度高于 40 GPa,形成超硬涂层。Musil J 等^[21]提出了两种类型的纳米复合超硬涂层:一种是由硬质相和软质相组成的涂层,另一种是两种硬质相组成的氮化物涂层。研究指出两种结构的超硬涂层主要由纳米晶氮化物和晶相组成,只有当所有纳米晶具有相同取向,且晶粒尺寸接近 35 nm 时,涂层能够实现最高的硬度^[22-23]。

对于第一种类型,如 MeN-Cu/Ag 等涂层, Myung Hyun S 等^[24]在 Cu 含量(原子数分数,全文同)为 1.5% 时制备出了硬度高达 45 GPa 的 TiN-Cu 超硬涂层,并对此提出了两种解释模型,即杂质生长模型和纳米晶复合材料模型。杂质生长模型指出在 TiN 与 Cu 共沉积过程中,晶粒和晶界位置杂质的生长引起了晶体和二维覆盖层表面的凝结,基体晶粒生长受到阻碍,导致涂层由杂质相层分离的随机取向的三维细小等轴晶组成。随 Cu 含量的增大,涂层硬度呈现先减小后增大的趋势。根据 Hall-Petch 理论,硬度取决于晶粒尺寸,当晶粒尺寸低于某个阈值时,晶界分数迅速增加,这是由于晶界滑移现象导致了涂层强度和硬度的降低。软金属相(Cu、Ag)含量增加后,容易在晶界处累积,对硬质相的晶界滑移产生润滑作用。

对于两种硬质相的超硬纳米晶复合材料,可通过第二相非晶态分离晶粒来阻止晶体滑移,第一硬质相作为非晶基体上裂纹发展的阻碍墙。金属相质软,在荷载作用下会产生滑移(或蠕变)倾向,尤其是金属与非金属相的化学结合力较低时,金属相的唯一积极作用是阻碍非晶相晶粒的生长。复合材料中金属相的数量取决于硬质相的晶粒尺寸(晶界扩展),复合材料力学性能的最大值取决于金属相和硬质相晶粒尺寸的相对值。Zeman P 等^[25]研究了 Zr-Cu-N 纳米复合涂层的结构性能,发现 Zr-Cu-N 涂层中 Cu 含量在高于 2% 时,涂层由随机取向的 ZrN 和 Cu 晶粒组成,硬度低于 40 GPa,弹性变形≤65%;当 Cu 含量为 1%~2% 时,形成硬度接近 55 GPa 的超硬质纳米涂层,具有致密的柱状晶结构,弹性变形达到 82%。另外,他们还研究了涂层的光学性能,发现 Zr-Cu-N 的光学性能主要取决于涂层中硬质化合物 ZrN_x 的化学计量数以及 Cu 含量。

3 铜对硬质涂层摩擦学性能的影响

Cu 的引入对于氮化物硬质涂层的摩擦磨损性能会产生影响。Ezirmik V 等^[26]发现 CrN-Cu 纳米复合

涂层在 100 ℃和 150 ℃时,具有优异的摩擦磨损性能,这与 Cu 的扩散密切相关。Shin Jung Ho 等^[27]对不同 Cu 含量的 MoN-Cu 涂层的摩擦学性能进行研究,发现在摩擦过程中,磨痕处形成的 MoO₃ 和 CuMoO₄ 能起到润滑作用,降低摩擦系数,减小磨损率。Han J G 等^[35]对 TiN-Cu 超硬纳米涂层和纯 TiN 涂层的摩擦学行为进行了比较,得出 Cu 含量在 1.5% 时,涂层的摩擦系数比纯 TiN 平稳,维持在 0.3,此时纯 TiN 涂层已经发生部分失效,进一步验证了 Cu 的润滑作用。Ozturk A 等^[36]比较了 TiN-Cu、CrN-Cu 和 MoN-Cu 三种涂层的干摩擦行为,发现对于不同的氮化物,Cu 的润滑作用存在差异,TiN-Cu 的摩擦性能要低于 CrN-Cu 和 MoN-Cu 涂层。

含 Cu 氮化物涂层的摩擦学行为可以用“晶体化学”理论模型进行解释^[37]。在摩擦接触面生成具有更高离子电位的氧化物或者混合氧化物时,能够明显改善涂层的摩擦性能,而低电位的氧化物将带来严重磨损甚至更高的三体磨损。离子电位为 $\varphi=Z/r$,其中 Z 表示阳离子电荷数, r 表示阳离子半径(pm)。半径较小的阳离子更容易被周围的氧阴离子结合,形成高电位氧化物^[38]。这些高电位的氧化物较柔软,极易发生变形和剪切,在摩擦过程中能起到更好的润滑作用。对于混合二元氧化物,“晶体化学”理论认为:滑动表面上存在的两种氧化物的离子电位差越大,摩擦系数越低,且高电位氧化物的润滑作用更大。TiN-Cu 涂层的磨屑主要由含 Ti 的氧化物组成,如表 2 所示,具有较低离子势的钛氧化物没有更好的剪切性质,而是作为研磨氧化物之一,因此 TiN-Cu 涂层的磨损较严重。对于 CrN-Cu 涂层,磨屑主要是 Cr₂O₃ 和 CrO₂,除了 Cr 的氧化物,CuO 也以一种单一相的形式存在。铜的引入并未改善 CrN-Cu 涂层的摩擦学行为,但是较 TiN-Cu 涂层的好,这归因于离子电位 CrO₂ 和 CuO 之间的相对高的离子势差(7.3-2.8=4.5)。MoN 掺 Cu 涂层表现出良好的摩擦学性能,这主要归因于具有润滑作用的钼氧化物(MoO₃)的形成,钼氧化物具有较高的离子势(8.2),能显著降低摩擦系数。另外,

形成的铜钼复合氧化物(CuMoO₄)也具有极好的润滑性,铜和钼的氧化物之间具有更高的离子电位差,能够促进低摩擦化合物的形成。

铜具有良好的耐高温和抗氧化性能,因此在高温摩擦领域同样得到研究者的关注。向义河等^[39]研究制备了 Sn-Ag-Cu 高温自润滑材料,在摩擦接触面形成大量 Cu₃Sn、Cu₆Sb₇ 等金属间化合物,发现这些物质具有优异的高温自润滑性,可通过降低对磨材料之间的接触,来实现材料良好的高温摩擦性能^[40]。郭俊德等人^[41]利用粉末冶金技术在 Fe-Mo-石墨自润滑材料中添加金属 Cu,发现摩擦接触面形成的润滑膜含具有润滑作用的 CuFe₂O₈,在高温摩擦中发挥了重要作用。

为实现硬质氮化物涂层更高的抗磨性,部分研究工作探索了双重软金属(Cu、Ag、Au)掺杂对氮化物涂层的作用,并且取得了优异的效果。Hsieh J. H. 等^[28]将 Ag 和 Cu 共同加入 TaN 制成 TaN-(Cu,Ag)纳米复合涂层,经过 400 ℃退火处理后,发现其摩擦学性能大大提高,明显优于纯 TaN 涂层和未退火处理的涂层,原因是 Cu 和 Ag 扩散到涂层表面,作为固体润滑剂共同发挥了润滑作用。

4 铜对硬质涂层抗菌性能的影响

铜具有良好的杀菌作用,相关科研工作者已经使用离子注入等方法直接将 Cu 离子植入不锈钢表面,对不锈钢改性,实现了优异的抗菌效果。此外,也有通过溅射或离子沉积等技术制备出掺 Cu 的硬质涂层,利用 Cu 的毒性来达到硬质涂层快速杀菌的作用。通过热处理的方法,使 Cu 在涂层内部实现均匀分布,抗菌效果更加明显^[42-43]。

Kuo Yu Chu 等^[44]研究了 Cu 含量(1.6%~24.3%)对 Cr-Cu-N 纳米复合涂层抗菌性的影响,发现晶体形态随 Cu 含量的增加由柱状转变成球状,抗菌性逐渐增强,当 Cu 含量达到 15.7%时,Cr-Cu-N 不仅具有最大硬度,而且对大肠杆菌的抗菌率能达到 83%。张慧桥等人^[45]制备的 TiN-Cu 涂层对大肠杆菌的杀菌率能够达到 99.83%。Dan Zhao 等^[29]研究了 Cu₂O 纳米颗粒的 ZnO 涂层(MAO)对大肠杆菌的抗菌性,发现 Cu₂O 纳米颗粒具有很强的抗菌能力,它能吸附在细菌表面,影响细胞壁的形态和功能,进而改变细胞膜的通透性使细菌无法生存。另外,部分 Cu₂O 在海水中会分解释放出可溶解的 Cu⁺进入微生物细胞内,实现 Cu⁺的杀菌作用。关于 Cu 对大肠杆菌的杀菌机制,Dan Z. G. 等^[46]进行了研究和总结,发现在移植入 Cu 离子的样品中,细菌的细胞结构发生明显变化,细菌呈现一个无定形结构,它们的细胞膜变厚并且细胞核萎缩,呈现出细胞死亡的状态,如图 2c(图 2a 是大肠杆菌的原始形貌,可以明显观察到细菌的细胞

表 2 不同氧化物的离子势^[36]
Tab.2 Ionic potentials of various oxides^[36]

Compound	Coordination number	Ionic potential ($\varphi=Z/r$)
TiO ₂ : Titanium(IV) oxide	6-coordinate, octahedral	5.4
MoO ₃ : Molybdenum(VI) oxide	6-coordinate, tetrahedral	8.2
CrO ₂ : Chromium(IV) oxide	4-coordinate, tetrahedral	7.3
Cr ₂ O ₃ : Chromium(III) oxide	6-coordinate, octahedral	4
CuO: Copper(II) oxide	4-coordinate, tetrahedral	2.8

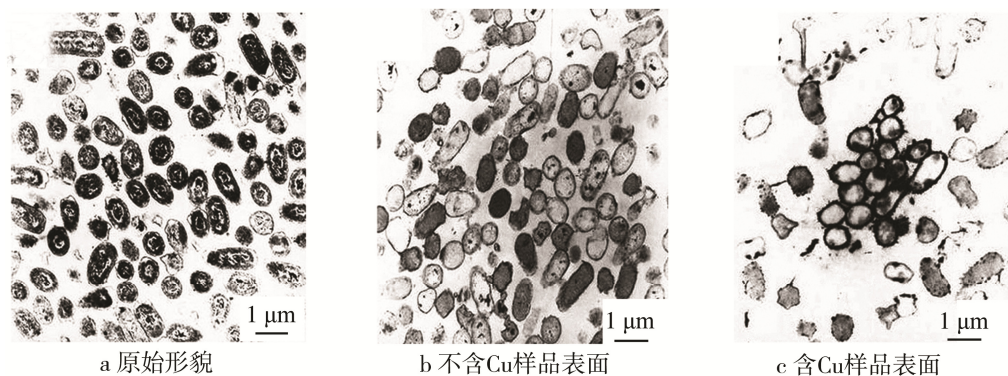


图2 大肠杆菌细胞形貌 (37 °C 条件培养 24 h) [46]

Fig.2 Cell morphology of escherichia coli: a) original morphology; b) sample surface without Cu; c) sample with Cu cultivated for 24 h at 37 °C [46]

结构。图2b是在未掺Cu的样品表面的大肠杆菌形貌,细菌并没有太大的变化,细胞壁保持完整)。

Liu Yi 等^[30]在类金刚石薄膜中掺 Cu, 通过实验论证铜对清蛋白的影响。结果表明, Cu-DLC 吸附蛋白数远远少于纯 DLC, 含铜量为 7% 和 24% 的涂层吸附的蛋白数较少, 铜含量为 39% 时, 吸附的蛋白数增多, 这与含 Cu 量增加, 涂层表面粗糙度改变有关。Liu Yi 等^[30]同时研究了 Cu 对三角褐指藻和小球藻的抑制作用发现, 薄膜中 Cu 离子的释放能抑制海藻的吸附, 因为 Cu 离子有毒性, 可减少海藻内部的谷胱甘肽, 抑制细胞的有丝分裂和海藻的光合作用。CHAN Y H 等^[31]发现含 Cu 的 DLC 涂层具有优异的抗大肠杆菌性, 可以用于心血管医疗器具的表面涂层。

Hsieh J. H. 等研究了退火处理对 TaN-(Cu,Ag) 纳米复合涂层的抗菌行为, 结果表明在涂层内部, Ag 和 Cu 以单质相存在, Ag 呈条状。退火能引起涂层表面金属粒子的重结晶及生长, 随着温度的升高, 晶粒尺寸增大, 250 °C 时, 涂层在 Cu、Ag 两种元素的协同作用下, TaN-(Cu,Ag) 涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均表现出优异的性能^[28,47]。

Cu 对金黄色葡萄球菌的杀菌机制如图 3 所示, 不含 Cu 的样品中, 金黄色葡萄球菌呈完整形貌, 细胞结构明显, 大多数细菌处于存活状态 (如图 3a 所示)。Cu 离子加入后, 金黄色葡萄球菌明显被破坏 (如

图 3b), 一些细菌部分萎缩并且在内部形成空腔, 一些细菌变皱且很难辨别^[48-49]。Yokota T 和 Ohta M 总结了 Cu 离子的杀菌机制^[50-51]: 足够浓度的 Cu 离子吸附在细菌表面, 开始破坏细菌细胞壁, 进入细胞内部, 固化蛋白质结构, 改变酶功能, 从而致使细菌逐渐死亡。

5 发展与展望

金属铜作为固体润滑剂和高效杀菌剂, 能够显著改善硬质涂层的摩擦性能, 并拓展其在海洋防护领域的应用。随着各国不断加强对海洋资源的开发利用, 对进一步研发高效的耐磨和抗菌硬质涂层提出了更高的挑战。未来可以从以下三个方面进行更深入的研究。

1) 通过涂层精细结构调控和表界面优化, 实现涂层中原子尺度和纳米尺度 Cu 和 Ag 元素的可控分布和微量可控释放, 减少和避免过量释放对环境的污染。

2) 设计和调控多种润滑材料复合添加到硬质涂层中, 利用多种成分和结构的耦合与协同作用, 改善硬质涂层的减磨和耐磨性能。

3) 将铜和银共同引入, 利用其协同作用, 实现硬质涂层耐磨、减磨与抗菌性能的协同与优化, 拓展硬质涂层的功能, 形成多功能一体化。

参考文献:

- [1] WAN S, TIEU A K, XIA Y, et al. An Overview of Inorganic Polymer as Potential Lubricant Additive for High Temperature Tribology[J]. Tribology International, 2016, 102: 620-635.
- [2] 何鹏飞, 王海斗, 马国政. 含银硬质涂层高温摩擦学性能的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015(11): 2962-2974.
- HE Peng-fei, WANG Hai-dou, MA Guo-zheng. Research Progress of High-temperature Tribological Properties of Silver-containing Hard Coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015(11): 2962-2974.

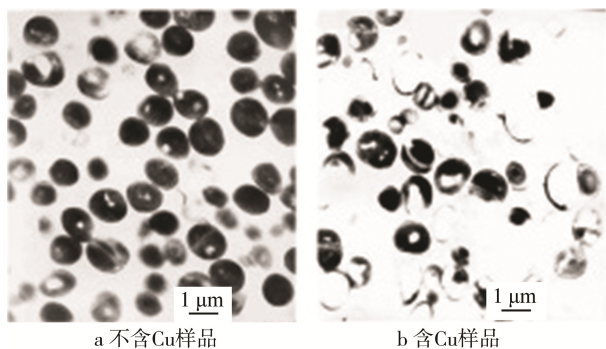


图3 金黄色葡萄球菌的形貌^[46]

Fig.3 Morphology of staphylococcus aureus: a) sample without Cu; b) sample with Cu^[46]

- [3] 薛群基, 党鸿辛. 摩擦学研究的发展概况与趋势[J]. 摩擦学学报, 1993(1): 73-81.
XUE Qun-ji, DANG Hong-xin. Developing Situation and Tendency of the Tribological Research[J]. Tribology, 1993(1): 73-81.
- [4] 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.
- [5] AOUADI S M, GAO H, MARTINI A, et al. Lubricious Oxide Coatings for Extreme Temperature Applications: A Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 266-277.
- [6] SANTECCHIA E, HAMOUDA A M S, MUSHARAVATI F, et al. Wear Resistance Investigation of Titanium Nitride-based Coatings[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 10349-10379.
- [7] 雒建斌, 李津津. 摩擦学的进展和未来[J]. 润滑与密封, 2010(12): 1-12.
LUO Jian-bin, LI Jin-jin. Advancements and Future of Tribology[J]. Lubrication Engineering, 2010(12): 1-12.
- [8] 任润桃, 梁军. 海洋防污涂料发展现状与研究趋势[J]. 材料开发与应用, 2014(1): 1-8.
REN Run-tao, LIANG Jun. Marine Antifouling Coatings: Development and Trends[J]. Development and Application of Materials, 2014(1): 1-8.
- [9] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern Approaches to Marine Antifouling Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3642-3652.
- [10] TURNER A. Marine Pollution from Antifouling Paint Particles[J]. Mar Pollut Bull, 2010, 60(2): 159-171.
- [11] HSIEH J H, CHIU C H, LI C, et al. Development of Anti-wear and Anti-bacteria TaN-(Ag,Cu) Thin Films—A Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 233: 159-168.
- [12] ADELEYE A S, ORANU E A, TAO M, et al. Release and Detection of Nanosized Copper from a Commercial Antifouling Paint[J]. Water Research, 2016, 102: 374-382.
- [13] 洪飞. 研发环境友好型海洋防污涂层[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
HONG Fei. Research and Development of Environment-friendly Marine Anti-biofouling Coatings[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [14] 马世宁, 张占平. 舰船防污涂层技术的发展现状与趋势[J]. 中国表面工程, 2009(6): 19-23.
MA Shi-ning, ZHANG Zhan-ping. Development and Future Trends of Antifouling Coatings for Ship[J]. China Surface Engineering, 2009(6): 19-23.
- [15] 张淳, 史春晖. 船舶防污涂料[J]. 中国修船, 2004(1): 44-46.
ZHANG Chun, SHI Chun-hui. Marine Anti-fouling Coating[J]. China Ship Repair, 2004(1): 44-46.
- [16] 赵文杰, 陈子飞, 莫梦婷, 等. 绿色海洋防污材料的表面构筑研究进展[J]. 中国表面工程, 2014(5): 14-31.
ZHAO Wen-jie, CHEN Zi-fei, MO Meng-ting, et al. Progress in Surface Tailoring for Environment-friendly Anti-biofouling Material[J]. China Surface Engineering, 2014(5): 14-31.
- [17] 赵欣, 朱健健, 李梦, 等. 我国抗菌剂的应用与发展现状[J]. 材料导报, 2016(7): 68-73.
ZHAO Xin, ZHU Jian-jian, LI Meng, et al. Domestic Application and Development Statues of Anti-bacterial Agent[J]. Materials Review, 2016(7): 68-73.
- [18] 宋贵宏, 张晶晶, 杨肖平, 等. Cu 含量对 TiN-Cu 纳米复合膜结构与性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(1): 63-68.
SONG Gui-hong, ZHANG Jing-jing, YANG Xiaoping, et al. Influence of Cu Content on Structure and Properties of TiN-Cu Nanocomposite Films[J]. Materials Science and Technology, 2015, 23(1): 63-68.
- [19] ANDREASEN K P, JENSEN T, PETERSEN J H, et al. The Structure and the Corresponding Mechanical Properties of Magnetron Sputtered TiN-Cu Nanocomposites[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 182(2/3): 268-275.
- [20] WANG X Q, ZHAO Y H, YU B H, et al. Deposition, Structure and Hardness of Ti-Cu-N Hard Films Prepared by Pulse Biased Arc Ion Plating[J]. Vacuum, 2011, 86(4): 415-421.
- [21] MUSIL J, DANIEL R. Structure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Zr-Ti-Cu-N Films[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 166(2/3): 243-253.
- [22] MUSIL J, ZEMAN P. Structure and Microhardness of Magnetron Sputtered ZrCu and ZrCu-N Films[J]. Vacuum, 1999, 52(3): 269-275.
- [23] MUSIL J, ZEMAN P, HRUBÝ H, et al. ZrN/Cu Nanocomposite Film—A Novel Superhard Material[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 120-121(99): 179-183.
- [24] MYUNG H S, LEE H M, SHAGINYAN L R, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Cu Doped TiN Superhard Nanocomposite Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 163-164(9): 591-596.
- [25] ZEMAN P, ČERSTVÝ R, MAYRHOFER P H, et al. Structure and Properties of Hard and Superhard Zr-Cu-N Nanocomposite Coatings[J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 289(1/2): 189-197.
- [26] EZIRMIK V, SENEL E, KAZMANLI K, et al. Effect of Copper Addition on the Temperature Dependent Reciprocating Wear Behaviour of CrN Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(4): 866-870.
- [27] SHIN J H, WANG Q M, KIM K H. Microstructural Evolution and Tribological Behavior of Mo-Cu-N Coatings as a Function of Cu Content[J]. Materials Chemistry & Physics, 2011, 130(3): 870-879.
- [28] HSIEH J H, YEH T H, LI C, et al. Antibacterial Properties of TaN-(Ag,Cu) Nanocomposite Thin Films[J]. Vacuum, 2013, 87(1): 160-163.
- [29] ZHAO D, LU Y, WANG Z, et al. Antifouling Properties of Micro Arc Oxidation Coatings Containing Cu₂O/ZnO Nanoparticles on Ti6Al4V[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 54: 417-421.
- [30] LIU Y, GUO P, HE X, et al. Developing Transparent

- Copper-doped Diamond-like Carbon Films for Marine Antifouling Applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 69: 144-151.
- [31] CHAN Y H, HUANG C F, OU K L, et al. Mechanical Properties and Antibacterial Activity of Copper Doped Diamond-like Carbon Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1037-1040.
- [32] 王永霞. 含 Cu 抗菌双相不锈钢性能研究[D]. 福州: 福州大学, 2014.
WANG Yong-xia. Properties of a Copper-bearing Antibacterial Duplex Stainless Steel[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2014.
- [33] 张丹, 任玲, 杨柯, 等. 316L-Cu 抗菌不锈钢种植体中 Cu 离子的抗菌活性[J]. *中国组织工程研究*, 2015, 19(5): 4027-4032.
ZHANG Dan, REN Ling, YANG Ke, et al. Antibacterial Activity of Cu Ions Released from 316L-Cu Antibacterial Stainless Steel[J]. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*, 2015, 19(5): 4027-4032.
- [34] 丁元圣, 赵王月, 张宏伟, 等. 新型含 Cu 抗菌钛合金体内抗菌性的初步研究[J]. *黑龙江医药科学*, 2015 (3): 52-53.
DING Yuan-sheng, ZHAO Wang-yue, ZHANG Hong-wei, et al. Preliminary Study on Antibacterial Activity of a Novel Antibacterial Titanium Alloy Containing Cu[J]. *Heilongjiang Medicine and Pharmacy*, 2015(3): 52-53.
- [35] HAN J G, MYUNG H S, LEE H M, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Cu Doped TiN Superhard Nanocomposite Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 163-164(9): 591-596.
- [36] ÖZTÜRK A, EZIRMIK K V, KAZMANLI K, et al. Comparative Tribological Behaviors of TiN-, CrN- and MoN-Cu Nanocomposite Coatings[J]. *Tribology International*, 2008, 41(1): 49-59.
- [37] ERDEMİR A. A Crystal Chemical Approach to the Formulation of Self-lubricating Nanocomposite Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200 (5): 1792-1796.
- [38] ERDEMİR A, LI S, JIN Y. Relation of Certain Quantum Chemical Parameters to Lubrication Behavior of Solid Oxides[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2005, 6(6): 203-218.
- [39] 向义河, 张一兵, 燕松山, 等. Sn-Ag-Cu 系高温自润滑材料的摩擦学特性[J]. *润滑与密封*, 2016(8): 48-52.
XIANG Yi-he, ZHANG Yi-bing, YAN Song-shan, et al. Elevated-temperature Tribological Behavior of Sn-Ag-Cu Self-lubricating Materials[J]. *Lubrication Engineering*, 2016(8): 48-52.
- [40] 钱刚, 凤仪, 张学斌, 等. 铜基自润滑电接触复合材料研究综述[J]. *表面技术*, 2016(1): 7-12.
QIAN Gang, FENG Yi, ZHANG Xue-bin, et al. Review on Research of Cu-based Self-lubricating Electrical Contact Composites[J]. *Surface Technology*, 2016(1): 7-12.
- [41] 郭俊德, 何世权, 马文林, 等. Fe-Mo-Ni-Cu-石墨高温自润滑复合材料的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2014(6): 617-622.
GUO Jun-de, HE Shi-quan, MA Wen-lin, et al. Tribological Characteristics of Fe-Mo-Ni-Cu-Graphite High Temperature Self-lubricating Composites[J]. *Tribology*, 2014(6): 617-622.
- [42] 马威, 拓婷婷, 张淑芬. 抗菌剂研究进展[J]. *精细化工*, 2012(6): 521-525.
MA Wei, TUO Ting-ting, ZHANG Shu-fen. Research Development of Antibacterial Agents[J]. *Fine Chemicals*, 2012(6): 521-525.
- [43] 马涛, 李运刚. 表面抗菌不锈钢的研究进展[J]. *表面技术*, 2016(6): 134-139.
MA Tao, LI Yun-gang. Research Progress in Surface Antibacterial Stainless Steels[J]. *Surface Technology*, 2016(6): 134-139.
- [44] KUO Y C, LEE J W, WANG C J, et al. The Effect of Cu Content on the Microstructures, Mechanical and Antibacterial Properties of Cr-Cu-N Nanocomposite Coatings Deposited by Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 202(4): 854-860.
- [45] 张慧桥, 黄晓波, 田伟红, 等. Ti6Al4V 表面 Ti-Cu-N 纳米薄膜溅射沉积及其抗菌性能研究[J]. *表面技术*, 2014(4): 1-5.
ZHANG Hui-qiao, HUANG Xiao-bo, TIAN Wei-hong, et al. Antibacterial Properties of Ti-Cu-N Composite Films Deposited on Ti6Al4V Alloy by Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2014(4): 1-5.
- [46] DAN Z G, NI H W, XU B F, et al. Microstructure and Antibacterial Properties of AISI 420 Stainless Steel Implanted by Copper Ions[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 492(1/2): 93-100.
- [47] HSIEH J H, YEH T H, HUNG S Y, et al. Antibacterial and Tribological Properties of TaN-Cu, TaN-Ag and TaN-(Ag,Cu) Nanocomposite Thin Films[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47: 2999-3003.
- [48] XI T, SHAHZAD M B, XU D, et al. Effect of Copper Addition on Mechanical Properties, Corrosion Resistance and Antibacterial Property of 316L Stainless Steel[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 71: 1079-1085.
- [49] ZHAO J, XU D, SHAHZAD M B, et al. Effect of Surface Passivation on Corrosion Resistance and Antibacterial Properties of Cu-bearing 316L Stainless Steel[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 386: 371-380.
- [50] YOKOTA T, TOCHIHARA M, OHTA M. Silver Dispersed Stainless Steel with Antibacterial Property[J]. *Kawasaki Steel Technical Report(English Edition)*, 2002, 46: 37-41.
- [51] 夏金兰, 王春, 刘新星. 抗菌剂及其抗菌机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2004(1): 31-38.
XIA Jin-lan, WANG Chun, LIU Xin-xing. Research on Antimicrobial Agents and Their Mechanisms of Actions[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2004(1): 31-38.