

表面摩擦磨损与润滑

导电耐磨自润滑涂层的研究现状与展望

奚恒恒^{1,2}, 何鹏飞², 刘世贵³, 马国政², 王海斗², 吕振林¹

(1.西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048; 2.陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 3.中国民用航空飞行学院遂宁分院, 四川 遂宁 629000)

摘要: 导电耐磨自润滑涂层是一种兼具高导电、高耐磨、低摩擦、耐高温和强韧化于一体的功能涂层, 广泛应用于高端装备滑动电接触部件的表面性能提升。近年来, 电子通讯、轨道交通和航空航天等领域的快速发展进一步促进了该类涂层的研究与应用。首先重点综述了常用的几种导电耐磨自润滑涂层的制备技术, 包括冷喷涂技术、超音速等离子喷涂技术、磁控溅射技术、激光表面改性技术和电镀技术, 并总结了各类技术的特点。随后, 分析了影响涂层材料导电性能和摩擦磨损性能的主要因素和作用机理, 进一步从能量角度探讨了载流摩擦磨损过程中的热量损失, 从原子角度与相变角度揭示了材料的载流摩擦磨损机制, 介绍了有望用于导电耐磨自润滑涂层的潜在材料体系 (MAX 相和 Magnéli 相等)。最后指出, 优化涂层质量、研发考核实验设备和探究涂层导电耐磨自润滑机理是该综合防护涂层未来的重点发展方向。

关键词: 涂层; 导电性; 耐磨性; 自润滑性; 制备技术

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0353-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.041

Progress and Prospect in the Development of Conductive Wear Resistant and Self-lubricating Coatings

XI Heng-heng^{1,2}, HE Peng-fei², LIU Shi-gui³, MA Guo-zheng², WANG Hai-dou², LYU Zhen-lin¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2.National Key Lab for Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China;

3.Suining College, Civil Aviation Flight University of China, Suining 629000, China)

ABSTRACT: The conductive wear resistant and self-lubricating coating is a functional special coating with the properties of high conductivity, high abrasion resistance, low friction, high temperature resistance and toughening. The coating is widely used in improving the surface performance of sliding electrical contact parts in high-end equipment, such as electromagnetic rail gun guide rail, water turbine generator collector ring and pantograph slide plate. Recently, the rapid development of electronic communication, rail transit, aerospace industrial and other technologies has further promoted the research and application of coating. The work mainly elaborated the relevant technologies for the preparation of conductive wear resistant and self-lubricating coatings, including cold spraying technology, supersonic plasma spraying technology, magnetron sputtering technology, laser surface modification technology and electroplating technology and summarized the characteristics of various preparation technologies.

收稿日期: 2019-03-19; 修订日期: 2019-04-26

Received: 2019-03-19; Revised: 2019-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51535011, 51675531); 北京市自然科学基金 (3172038)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51535011, 51675531) and Beijing Municipal Natural Science Foundation (3172038)

作者简介: 奚恒恒 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程与摩擦学。

Biography: XI Heng-heng (1993—), Male, Master, Research focus: surface engineering and tribology.

通讯作者: 王海斗 (1969—), 男, 博士, 研究员, 博士研究生导师, 主要研究方向为再制造、表面工程和装备摩擦学。邮箱: wanghaidou@aliyun.com

Corresponding author: WANG Hai-dou (1969—), Male, Ph. D., Professor, Doctoral tutor, Research focus: remanufacturing engineering, surface engineering and tribology of equipment. E-mail: wanghaidou@aliyun.com

Then, the main factors and microscopic mechanism affecting the conductive and wear-resisting properties of coatings were analyzed, the heat loss from the perspective of energy in the process of current-carrying friction and wear were further discussed, and the mechanism of current-carrying friction and wear was revealed from the perspective of atom and phase transition. The potential system of materials for conductive wear resistant and self-lubricating (MAX, Magnéli and the like) coatings were analyzed. Finally, it pointed out that optimizing the coating quality, researching and developing of testing equipment and exploring the conductive, wear resistant and self-lubricating mechanism would be the key development directions of the comprehensive protective coating in the future.

KEY WORDS: coatings; conductive; wear resistance; self-lubricating; preparation technology

导电耐磨自润滑涂层广泛应用于高铁的受电弓滑板、电磁轨道炮的导轨、卫星的精密导电滑环以及电触头等表面强化领域。近年来,随着航空航天、轨道交通、电力工程、电子通信等领域的迅猛发展,对涂层的导电性、摩擦磨损等性能提出了更为苛刻的要求。传统的单一功能涂层及低载流摩擦磨损涂层难以承受苛刻的服役工况,例如,高铁的受电弓滑板在高速度、大载流、重载荷及恶劣自然环境(雨雪沙尘、气温交替变化)条件下工作时,表面产生大量的摩擦热,恶化了滑板的接触状态,同时由于硬点作用产生了离线电弧,使得接触点材料软化及发生熔融,加剧了滑板的磨损,严重影响了列车的正常运行^[1-2]。电磁轨道炮在高电压(大于 10 kV)、大电流(大于 1 MA)、超高速滑动(大于 2 km/s)等工况环境下服役时,导轨表面会出现严重的表面刨削、表面烧蚀、电枢熔化及轨道粘铝等问题,极大地缩减了导轨的使用寿命,一般的耐高温、耐磨损和高硬度轨道材料根本无法满足其连续发射,有的甚至试射一次轨道便彻底报废,对资源造成极大的浪费^[3-4]。精密导电滑环在各类卫星及空间站等航天器中工作时,由于太空服役环境的特殊性,要求其必须满足较长的使用年限及良好的稳定性,现有的滑环通常采用贵金属及其合金等材料,造价成本较高,制备工艺复杂,同时其质地较软,摩擦性能差,可靠性差,极大地影响了航天器整体的运行质量^[5]。因此,在工件表面设计制备出兼具高导电、高耐磨、自润滑、耐高温、强韧化特性的涂层,有望解决其工程应用难点。

近年来,研究人员通过采用不同的涂层制备技术及不同的材料体系成分,来提高涂层的导电耐磨自润滑性能,以满足特殊工况下的需求。本文阐述了导电耐磨自润滑涂层的制备方法,分析了涂层材料的导电耐磨自润滑机理,介绍了有望应用于导电耐磨自润滑涂层的相关材料,最后对导电耐磨自润滑涂层未来的发展趋势进行了展望。

1 导电耐磨自润滑涂层的制备方法

1.1 冷喷涂技术

冷喷涂是一种完全基于气动力学原理的热喷涂技术。喷涂过程中,粒子以极高的速度(300~1200 m/s)

碰撞基体,通过产生强烈的塑性变形而沉积形成涂层。采用该技术制备导电耐磨自润滑涂层时,由于其工作温度低(100~600 ℃),粒子在飞行及沉积过程中,不经历熔融-再凝固过程,避免了粒子的氧化、相变等缺陷,极大地提高了涂层的导电性能,同时冷喷涂技术的喷涂速率高,结合强度较高,污染小、能耗小,是一种环境友好的绿色喷涂技术。目前,采用冷喷涂制备的导电耐磨功能涂层广泛应用于电气工程领域^[6-7]。

铜是传统的高导电材料,室温下纯铜的电导率为 5.8×10^7 S/m。目前,通常选取铜作为涂层主要相来制备高导电耐磨自润滑性能涂层。由于纯铜涂层的硬度较低,耐磨性相对较差,研究人员通常在铜基涂层中添加硬质颗粒相(表1),增强颗粒的加入提高了复合涂层的硬度,但是与铜粒子之间的有效结合性差,在磨损过程中硬质相颗粒会发生脱落,产生三体磨损,降低了涂层的耐磨性。同时冷喷涂过程中铜粒子在高速撞击下会产生较大的塑性变形,发生晶格畸变,对电子的散射作用增强,加之低导电相颗粒的引入,使得复合涂层的电阻相对较高^[8]。

为了增强 Cu 基涂层中沉积颗粒与 Cu 粒子界面之间的粘附作用,增加导电涂层的耐磨性能。Tazegul 等^[9]在铜基涂层中添加 Al_2Cu 颗粒(表1), Al_2Cu 粒子与 Cu 粒子间结合效果增强,化学相容性好,含 10% Al_2Cu 涂层的硬度提高,摩擦系数下降 33%,磨损率下降 80%。涂层的导电性能可以通过添加高导电增强相和降低涂层的孔隙率来提升,同时,超高导电铜基复合材料由于其导电性能卓越,引起了研究者的广泛关注^[10]。对此,研究者可以参考该复合材料的成分体系和增强机理作为指导和借鉴,有望在不影响摩擦性能的前提下,制备出超高导电铜基复合涂层。

近年来,高导电、高耐磨及低摩擦等性能于一体的增强相引起了人们的密切关注。例如, Kang 等^[11]采用多壁碳纳米管(Multi-walled carbon Nanotubes, MWCNTS)增强铜基复合涂层(表1)。如图1所示, MWCNTS 与 Cu 粒子界面结合良好,无明显间隙。低温使得 MWCNTS 的氧化程度相对较小,同时 MWCNTS 自身的电阻小,因此,涂层的导电性能稍有提高。摩擦过程中, MWCNTS 的自润滑作用降低了涂层的摩擦系数,同时,嵌入铜基体的 MWCNTS

表 1 文中涉及到的涂层的导电耐磨自润滑性能
Tab.1 Conductive wear resistance and self-lubricating properties of coatings

Reference	Coatings/substrate	Resistivity/ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$)	Hardness	Operating conditions	Friction coefficient	Wear rate
[8]	Cu substrate	2.7	148 ^c	4 N, 5 mm, 50 m, 10 mm/s, 100Cr6 steel ball, 6 mm		1.00 ^g
	Cu-12.5vol.%B ₄ C	2.9	151			3.13
	Cu-12.5vol.%TiB ₂	2.7	156			2.70
	Cu-12.5vol.%TiC	2.8	157			5.95
[9]	Cu substrate	4.4	147 ^c	3 N, 5 mm, 50 m, 10 mm/s, 100Cr6 steel ball, 6 mm	0.60	1.00 ^g
	Cu-5vol.%Al ₂ Cu	3.1	159		0.40	0.50
	Cu-10vol.%Al ₂ Cu	3.5	162		0.40	0.20
	Cu-15vol.%Al ₂ Cu	4.7	165		0.60	1.50
[11]	Cu substrate	~26	129 ^d	100 N, 100 r/min, 20 mm, 300 s, Bearing steel, 5 mm	0.32	~0.42 ^h
	Cu-0.5wt%MWCNT	~25	152		0.28	~0.22
	Cu-1.0wt%MWCNT	~24	162		0.22	~0.18
[17]	Mo	29.1	482.3 ^d	5 N, 5 Hz, 4 mm, 30 min, ZrO ₂ , 4 mm		5 ⁱ
				20 N, 20 Hz, 4 mm, 30 min, ZrO ₂ , 4 mm		132
[18]	Mo-W		563.2 ^d	5 N, 10 Hz, 2 mm, 10 min, Si ₃ N ₄ , 3 mm	~0.60	12 ⁱ
				15 N, 10 Hz, 2 mm, 10 min, Si ₃ N ₄ , 3 mm	~0.55	41
[20]	Mo	28.0	482.3 ^d	15 N, 20 Hz, 10 min, Si ₃ N ₄ , 3 mm	~0.61	46 ⁱ
	MoW	28.6	563.2		~0.58	41
	MoWCu	19.8	486.2		~0.43	38
[23]	TiC/ α -C (C/Ti=37.7)		15.4 ^e	2 N, 0.05 m/s, 1000 m, WC ball, 6 mm	0.12	0.009 ⁱ
	TiC/ α -C(C/Ti=9.1)		15.5		0.08	0.012
[25]	Cu substrate		0.3 ^e	5 mN, 2 cm/s, 0.06 μm , 3 mm, 10 m, 100Cr6ss, 1.5 mm	0.92	52.0 ⁱ
	Cu (t^a =RT ^b)		0.7		0.41	12.8
	Cu (t^a =100 $^{\circ}\text{C}$)		1.3		0.34	3.8
	Cu (t^a =200 $^{\circ}\text{C}$)		0.4		0.52	26.8
[26]	Hf _{1-x} Ta _x N _y (x=0)	204	~24.2 ^e	1 N, 2.01 mm, 5 cm/s, 10 000 cycles, WC ball, 6 mm	0.65	1.16 ⁱ
	Hf _{1-x} Ta _x N _y (x=0.61)	~217	~37.4		0.50	0.12
	Hf _{1-x} Ta _x N _y (x=1)	625	~24.1		0.55	0.25
[28]	Cu substrate	1.7	~81 ^f	1.5 N, 240 grits abrasive pa- pers, 150 r/min, 20 min		~0.10 ^j
	Mo-Ni	25	~649			~0.78
[29]	NiCrBSi	1.96	590 ^d	60 N, 15 min, 290 r/min, GCr15 steel, 49 mm \times 2 mm		2.2 ^j
	NiCrBSi+Ta ₂ O ₅ +C	2.04	918			0.9
[31]	Ag	~29		GCr15 grinding balls, 5 N, 2 Hz, 10 mm, 60 min	~0.68	
	Ag-graphite	~26			~0.20	

Note: a- t , substrate temperature; b-RT, room temperature; c-unit, HV_{0.025}; d-unit, HV_{0.1}; e-unit, GPa; f-unit, HV_{0.2}; g-unit, relative wear rate; h-unit, mg/s; i-unit, $\times 10^4 \mu\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$; j-unit, g.

通过“钉扎效应”，增强了涂层的耐磨性能。

后期热处理对涂层自身性能也有显著的影响。Tazegul等^[12]在纯铜表面制备SiC增强铜基复合涂层。随着硬质颗粒SiC含量的增加，涂层的磨损性能提高，经600℃热处理后，由于烧结作用提高了颗粒之间的粘聚力，进一步降低了涂层的磨损率。热处理后涂层也获得了最好的电学性能，在500℃退火后纯铜涂层的电阻率为 $3.33\times 10^{-6}\Omega/\text{cm}^{[13]}$ 。因此，通过适当的热处理来改善涂层的内部缺陷，从而提高涂层的电学性能与力学性能。

冷喷涂技术制备的涂层导电性能相对较好（表1），目前已广泛应用于电触头等表面强化领域。今

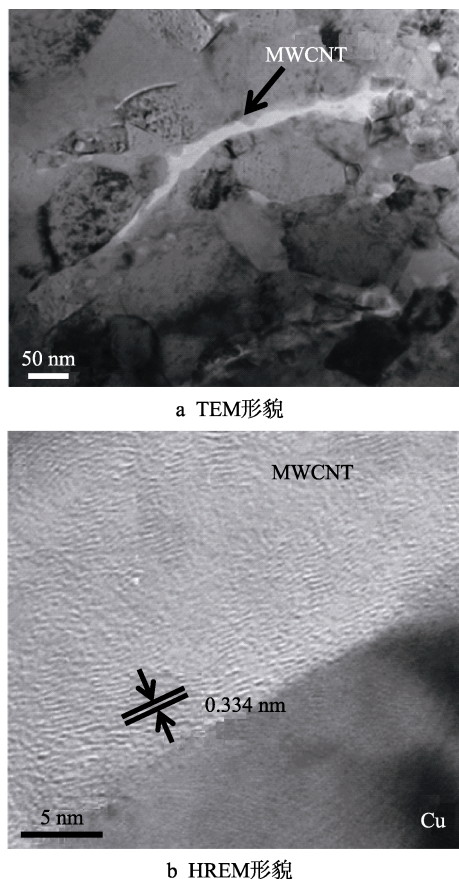


图1 MWCNT/Cu复合涂层 TEM形貌及HREM形貌^[11]
Fig.1 TEM and HREM morphologies of MWCNT/Cu composite coating^[11]

后,随着冷喷涂技术的快速发展,其独特的低温、高速优势将进一步被开发和利用,因此,研究人员应将颗粒之间的有效结合、涂层的沉积机制及后期热处理等作为研究重点,对涂层相应的理论进行研究不断完善。

1.2 超音速等离子喷涂技术

超音速等离子喷涂技术是利用非转移型等离子弧与高速气流混合时出现的“扩展弧”得到稳定聚集的等离子焰流进行喷涂的方法。喷涂过程中,焰流温度高、粒子飞行速度快,可以熔化陶瓷、高熔点金属

等难熔材料,制备的涂层粒子铺展均匀、片层结构致密,同时其强韧性能和高温力学性能都有显著提高^[14]。近年来,采用该技术制备的导电耐磨功能涂层可以有效地缓解载流摩擦过程中涂层表面切削、烧蚀及高温磨损等失效形式,特别是在大载流、重载荷等苛刻环境下,对贵重零部件可以产生有效的保护。例如,电磁轨道炮表面强化,早期轨道材料以块体材料居多,为了缓解载流摩擦过程中的电流趋肤效应及摩擦表面效应,采用涂层技术提高其表面性能。其中Cu及铜合金由于导电性好,成为基体材料的首选,在涂层材料的选择上,TiN、TaN、Al、Ni等材料引起了人们的密切关注^[15]。同时,研究人员在涂层表面与对磨件中涂覆润滑剂来增强其载流摩擦性能^[16]。

Mo熔点高,硬度大,热膨胀系数低,导电性好(1.9×10^7 S/m),减摩且耐磨。刘贵民等^[17]采用超音速等离子喷涂技术制备了Mo基涂层(表1)。测得涂层的电导率为6.01%IACS。W的加入提高了涂层的显微硬度,有效抑制了切削和划痕的产生,其耐磨性、减摩性也有所增强(表1)^[18]。载流摩擦磨损后,Mo-W涂层的表面发生了粘着磨损、磨粒磨损和电弧烧蚀磨损^[19]。Cu的加入使得涂层的导电性能相比于纯Mo涂层提高了40%左右。同时Cu通过填充降低了涂层的孔隙率。Cu也具有“固体润滑剂”的作用。如图2所示,MoWCu涂层摩擦系数最低,磨损体积最小(表1)^[20]。当前,该技术也存在诸多不足之处。例如,超音速过程伴随着噪声、粉尘及电弧光辐射,工作环境较差,喷涂成本较高,粉末利用率低,难以适合大规模集中化生产。

1.3 磁控溅射技术

磁控溅射技术是在磁场作用下用荷能粒子轰击靶材,使靶材原子溅射出来并沉积到基体表面形成薄膜的镀膜技术。磁控溅射具有溅射温度低、沉积速率高的特点,广泛应用于各种功能性薄膜的制备当中^[21]。

研究发现, H/E^* (H 硬度, E^* 有效弹性模量)和 H^3/E^{*2} 可以较好地反映出薄膜的摩擦磨损性能。 H/E^* 表示材料在外加载荷作用下的弹性应变极限, H^3/E^{*2} 适用于评价材料抗塑性变形的能力, H/E^* 和

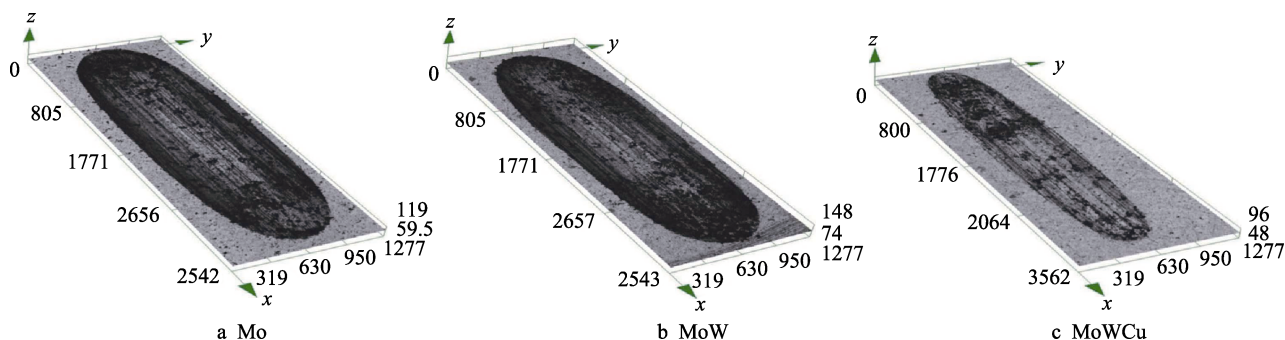


图2 涂层磨痕的三维形貌^[20]
Fig.2 Three-dimensional morphologies of wear scars on coatings: a) Mo; b) MoW; c) MoWCu^[20]

H^3/E^2 越大, 薄膜的摩擦系数越低, 磨损系数越小, 薄膜则具有更好的强韧力学性能及摩擦学性能^[22]。

Musil 等^[23]采用该技术制备 TiC/ α -C 薄膜(表 1)。TiC 嵌入 α -C 中在保持硬度较高的情况下, 降低了薄膜的有效弹性模量 E^* , 当 $H/E^* > 0.1$ 时, 薄膜的硬度高、韧性高; 当 H^3/E^2 为 0.15~0.3 时, 摩擦系数和磨损系数最小, 薄膜展示出最好的摩擦学性能。硬度过高则会导致电子难以穿透薄膜表面氧化物, 使其表面接触电阻相对偏高。对此, Nedfors 等^[24]通过降低 Nb-B-C 薄膜的硬度来减小接触电阻(表 1)。在沉积过程中, Nb-B-C 薄膜中的 C 在 NbB_{2-x} 界面偏聚形成无定形 a-BC_x 相, 使得薄膜的硬度降低, 接触电阻下降。然而, 硬度降低的同时, 表面形成了大量的裂纹, 含 C 相薄膜发生分层破碎, 薄膜的摩擦系数大幅度增加。因此, 适当的硬度对薄膜的导电耐磨自润滑性能有重要影响。基体温度对薄膜的导电耐磨自润滑性能也有显著的影响。随着基体温度的升高, 晶粒发生长大, 晶界散射减少, 载流子浓度增加, 提高了薄膜的导电性能。同时在局部变形过程中晶粒大小与硬度存在反向霍尔佩奇关系, 也会影响涂层的耐磨性和润滑性能^[25]。

与另一过渡金属合金化也可以显著提高薄膜导电性和耐磨性。Gao 等^[26]将 Ta 加入到 HfN 中制备 Hf_{1-x}Ta_xN_y ($x = \text{Ta}/(\text{Hf} + \text{Ta})$, $y = \text{N}/(\text{Hf} + \text{Ta})$) 薄膜(表 1)。电导率方程如(1)式所示^[27], 其中, σ_0 为薄膜电导率, n 为自由电子密度, e 为 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$, τ 为电子弛豫时间, m_e 为电子质量。

$$\sigma_0 = ne^2\tau / m_e \quad (1)$$

由于电子浓度 n 的增加 (Ta 的价电子比 Hf 多一个), 加入适量的 Ta 可以显著提高 Hf_{1-x}Ta_xN_y 薄膜的导电性; n 的增加也会加大电子散射的可能性, 使得 τ 减小, 如图 3 所示, 当 $x=0.11$ 时, Hf_{1-x}Ta_xN_y 薄膜的电导率最高。同时, Ta 的加入使 Hf_{1-x}Ta_xN_y 薄膜的晶格发生收缩, 形成置换固溶体, 在固溶硬化作用下 H/E 和 H^3/E^2 的比值增加, 当 $x=0.61$ 时, Hf_{1-x}Ta_xN_y

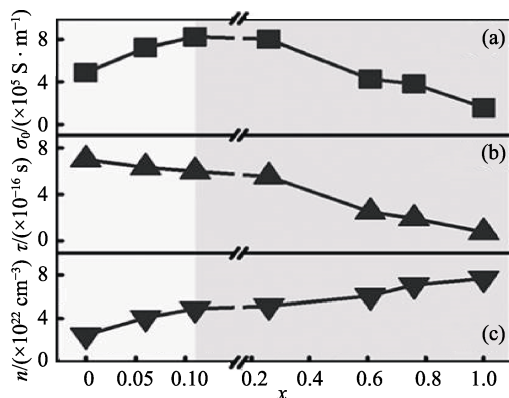


图 3 Hf_{1-x}Ta_xN_y 薄膜电导率、弛豫时间和电子密度随 Ta 含量变化曲线^[26]

Fig.3 Conductivity, relaxation time and electron concentration of Hf_{1-x}Ta_xN_y films^[26]

薄膜的磨损率最低, 摩擦系数最小。因此, 合理地调配薄膜的硬度与有效弹性模量, 最大化地改善其内部性能, 将是研究导电耐磨自润滑薄膜今后发展的重要方向。

1.4 激光表面改性技术

激光表面改性技术是一种高效率的表面改性技术。与冷喷涂、超音速等离子喷涂和磁控溅射技术相比, 其结合强度大幅度增加, 对基体的热影响小, 同时易实现自动化。但是, 激光表面改性技术也存在诸多问题, 例如, 熔覆层表面会产生裂纹, 为防止熔覆层开裂和剥落, 熔覆层和基体材料的热膨胀系数应满足相近原则。部分研究人员则通过引入中间过渡层来解决这一问题。Ng 等^[28]采用激光熔覆技术在 Cu 基体上形成 Mo/Ni/Cu “三明治” 结构涂层用于电接触材料表面的强化(表 1)。中间层 Ni 的引入极大地缓解了 Cu 和 Mo 之间热性能差异大与互溶度低等问题, 原子之间发生了相互扩渗(图 4), 改性层与 Cu 基体之间形成冶金结合, 提高了涂层的结合强度。测得改性层的平均电阻为 $2.5 \times 10^{-7} \Omega$ 。同时随着改性层硬度的增加, 其耐磨性也提高了 7 倍。

Li 等^[29]采用激光表面改性技术在 Cu 基体表面原位合成形成掺杂 Ta₂O₅+C 粉末的镍基 (NiCrBSi) 改性层用于轨道表面强化(表 1)。如图 5 所示, 形成

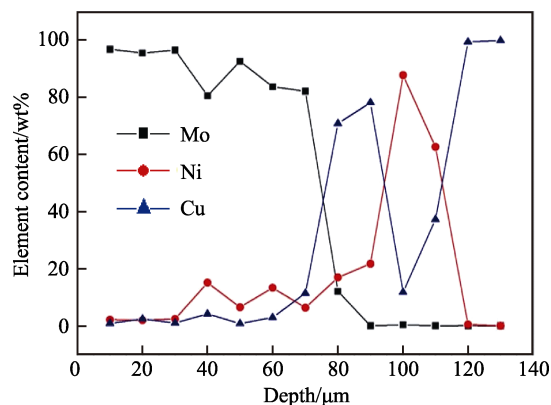


图 4 Mo 熔覆层 EDS 元素分布^[28]
Fig.4 EDS composition profile of Mo-clad specimen^[28]

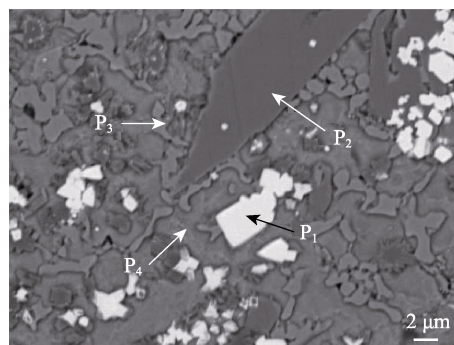


图 5 改性层截面 SEM 形貌^[29]
Fig.5 SEM cross-sectional morphology of modified layer^[29]

了颗粒状 TaC 相 (P_1) 与粗针状 Cr_3C_2 相 (P_2), 原位合成的 TaC 粒子均匀分散在 $\gamma(Ni,Fe)$ 固溶体 (P_3) 和 (Cu,Ni,Fe) 固溶体 (P_4) 中, 测得改性层与基体的结合强度增大, 同时表面硬度提高至 918HV_{0.1}。与未掺杂的镍基涂层相比, 耐磨性提高 2.5 倍, 电导率为 84.5%IACS。

1.5 电镀技术

电镀是通过电解原理, 在基体表面沉积形成镀层的一种表面加工方法。目前, 随着输变电路以及智能电网建设的迅猛发展, 对隔离开关的导电性和摩擦稳定性提出了挑战。早期, 人们通过该技术在 Cu 基体上镀银处理来制备导电耐磨自润滑镀层隔离开关^[30], 但是传统的银镀层硬度较低、耐磨性差, 难以满足当前工业的需求。在此基础上, Lv 等^[31]通过复合电沉积方法研究了石墨增强 Ag 基复合镀层, 与银镀层相比, 摩擦系数下降 70% (表 1)。通过添加复合润滑脂也可以提高涂层的导电能力和摩擦学性能^[32]。氰化镀层工艺由于成本低、镀液稳定、孔隙率小和结合力好等优点, 成为制备银基镀层的首选工艺, 但是氰化物的毒性较强, 对生态环境污染大, 目前, 人们对无氰工艺进行了深入的探索。

2 涂层导电性、耐磨性及自润滑性能机理分析

2.1 涂层导电性、耐磨性及自润滑性能的影响因素

复合涂层的导电性主要受材料成分、晶格缺陷 (空位、位错)、孔隙和杂质原子等因素综合作用的影响, 涂层的摩擦磨损性能与涂层的力学性能相关, 因此通过优化涂层的制备工艺及选择合适的材料成分体系来提高涂层的导电耐磨自润滑性能。

通常, 金属电阻率 ρ 表示如 (2) 式所示^[33], 其中, ρ_T 为温度对金属导电性能的影响, ρ_D 为晶格缺陷、孔隙和杂质对金属导电性能的影响。

$$\rho = \rho_T + \rho_D \quad (2)$$

ρ_D 表示如 (3) 式所示, 其中, $\Delta\rho_v$ 为空位对导电性能的影响, $\Delta\rho_{fa}$ 为杂质原子对导电性能的影响, $\Delta\rho_{dl}$ 为位错对导电性能的影响, $\Delta\rho_{gb}$ 为晶界对导电性能的影响, $\Delta\rho_{pci}$ 为第二相粒子对导电性能的影响, $\Delta\rho_p$ 为孔隙对导电性能的影响。

$$\rho_D = \Delta\rho_v + \Delta\rho_{fa} + \Delta\rho_{dl} + \Delta\rho_{gb} + \Delta\rho_{pci} + \Delta\rho_p \quad (3)$$

Kang 等^[11]在碳钢基体上进行了 MWCNT 增强 Cu 基复合涂层的制备, MWCNT 对涂层电阻率的影响遵循简单混合规则, 如 (4) 式所示, 其中, V_f 为 MWCNT 的体积分数, ρ_m 为 Cu、位错、晶界及颗粒间边界的电阻之和。

$$\Delta\rho_{MWCNT} = \rho_m \left(\frac{3V_f}{2(1-V_f)} \right) \quad (4)$$

晶界对电阻率的影响如 (5) 式所示, 其中, ρ_{sgb} 为 Cu 晶界的电阻率, S 为晶粒的表面积, V 为晶粒的体积。

$$\Delta\rho_{gb} = \frac{2}{3} \rho_{sgb} \left(\frac{S}{V} \right) \quad (5)$$

位错对电阻率的影响如 (6) 式所示, 其中, N 为位错密度, r_{dis} 为 Cu 的位错电阻率。

$$\Delta\rho_{dis} = Nr_{dis} \quad (6)$$

与此同时, Sudharshan 等^[34]在 Cu 基体上沉积了纳米铜铝涂层, 孔隙对涂层的电阻率影响如 (7) 式所示, 其中, ρ_m 为 Cu、位错和晶界的电阻之和, f_p 为孔隙率的体积分数。

$$\Delta\rho_p = \rho_m \left(\frac{3f_p}{2(1-2f_p)} \right) \quad (7)$$

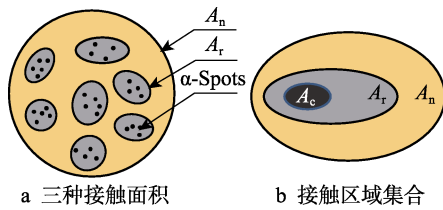
因此, 可以通过合适的喷涂工艺来减小涂层的孔隙和杂质原子的含量, 同时通过后续的热处理减小涂层中的晶格缺陷来制备高质量涂层, 进一步提高涂层的导电性能^[12-13]。

复合涂层的摩擦磨损性能主要受材料力学性能的影响, 有摩擦学理论认为, 摩擦磨损主要涉及材料的摩擦表面和亚表面层, 理想的摩擦器件最表层应具有较低的剪切强度和硬度而发挥润滑作用, 次表层应具有较高的硬度和弹性模量而发挥承载和抗塑变作用。在摩擦过程中, 高硬度可以抵抗塑性变形, 提高了材料发生塑性变形时所需的载荷, 弹性模量会将载荷分配到更大的区域, 使得应力难以过分集中而导致局部破坏, 材料的变形更容易。因此, 可以通过改变涂层表面的硬度和弹性模量等力学性能, 来提高其摩擦磨损性能^[35]。

2.2 涂层载流摩擦磨损机理

导电耐磨自润滑涂层的服役环境通常为涂层在加载电流条件下的磨损行为, 即载流摩擦。当前, 研究人员对复合涂层的载流摩擦磨损性能研究较少, 对其摩擦磨损机理认识尚浅。同时, 现有的涂层载流摩擦磨损机理研究大部分依据块体材料的载流摩擦性能机理来展开^[11]。因此, 本文将对块体材料的载流摩擦磨损机理进行分析与借鉴, 以便用来指导涂层的载流摩擦磨损机理。

载流摩擦磨损属于特殊工况下的摩擦学问题, 涉及到电接触学、摩擦学、力学、材料学等多个学科。从运动形式看, 载流摩擦磨损是一种电接触形式, 如图 6a 所示, 根据电接触理论, 载流摩擦副微观接触面可以分为名义接触面积 (A_n)、实际接触面积 (A_r) 和传导电流面积 (A_c), 同时 A_c 为交叉点导电斑 (α -Spots) 的总和, 三者满足如图 6b 所示的集合关系, 即: $A_c \in A_r \in A_n$ ^[36-37]。

图 6 摩擦副表面三种接触面积及接触区域集合^[37]Fig.6 Three kinds of contact area and sets of contact area of friction pair^[37]

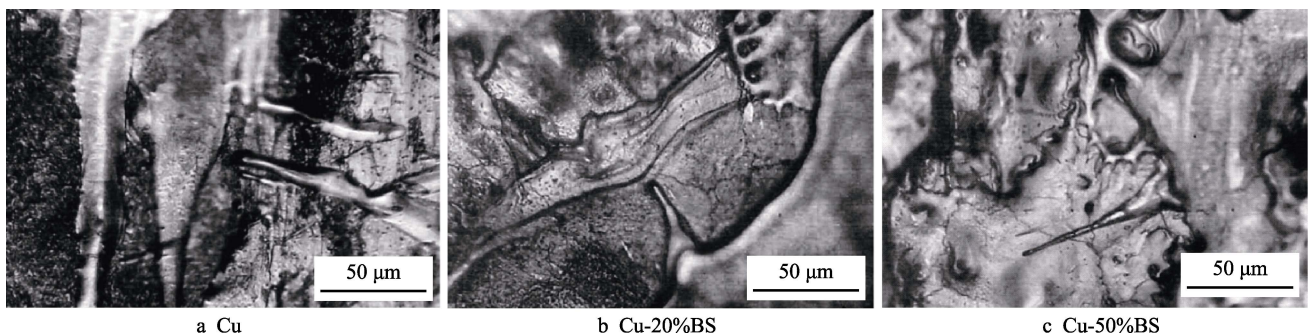
载流摩擦磨损条件下, A_r 为实际接触压力的面积, A_c 则承担电流传导的功能。因此, 在接触点会产生应力集中、电流密度集中及热集中的耦合, 生成大量的摩擦热、接触电阻热及电弧热, 三种热共同作用下影响了材料的导电磨损机理^[38]。通常, 从能量角度出发^[39], 摩擦热所消耗的能量如 (8) 式所示, 接触电阻热所消耗的能量如 (9) 式所示, 电弧热所消耗的能量如 (10) 式所示, 其中, F 为法向载荷, v 为滑动速度, μ 为摩擦系数, T 为总滑动时间, I 为电流, R 为电接触电阻, V_a 为摩擦副之间产生电弧的电势。

$$E_{\text{fr}} = Fv \int_0^T \mu(t) dt \quad (8)$$

$$E_{\text{Jou}} = \int_0^T I^2(t) R(t) dt \quad (9)$$

$$E_{\text{arc}} = \int_0^T V_a(t) I(t) dt \quad (10)$$

研究发现, 载流摩擦过程中, 随着摩擦副表层温度的升高, 在接触面上会形成氧化膜, 氧化膜在保护基体的同时具有润滑作用, 随着热量的继续增加, 氧化膜发生破碎, 产生氧化磨损^[40]。同时滑动过程中振动和冲击会导致摩擦副之间局部失去接触, 在摩擦表面形成电弧, 电弧的产生加速了表层材料的熔融和气化, 产生蚀坑、热应力裂纹及材料剥落等现象, 加剧了材料的磨损^[41-42]。Fadin 等^[43-45]从原子角度分析认为, 载流摩擦过程中, 在接触点附近的微区内, 原子处于高激发态, 在摩擦副表层会获得更大的塑性变形趋势, 同时微区内会形成粘滞流体, 在随后的塑性变形过程中发生应力松弛, 极大地提高了表层的耐磨性。图 7 为载流摩擦磨损后铜基复合材料磨损表面形貌, 可以清楚地看到表面因塑性变形生成的粘滞流体。随后他们从相变的角度解释这一现象, 在一定的电流密度下, 摩擦副表层发生相变, 形成了氧化铁、体心立方铁、面心立方铁及“准无定形初始材料”等复合结构相, 生成的这些相变化合物会发生滑移, 在滑动表面形成准液态塑性流动, 导致了应力松弛, 提高了材料的磨损性能。

图 7 复合材料磨损表面^[44]Fig.7 Worn surface of composite materials^[44]

3 导电耐磨自润滑涂层的应用与潜在发展

3.1 导电耐磨自润滑涂层的应用

近年来, 导电耐磨元件已广泛应用于现代化工业当中, 随着资源节约型社会的需求发展, 采用块体材料制备导电耐磨材料成本高、资源消耗大、功能性单一, 因此通过表面改性技术制备导电耐磨自润滑功能涂层来提高其表面性能, 同时采用该技术对已损坏工件进行表面再制造修复, 极大地降低了生产成本。当前, 国内外研究学者对导电耐磨涂层的研究起于初步阶段, 对其研究主要集中于电气工程、轨道交通、航空航天及军事领域。例如, 高压隔离开关表面制备银基涂层后, 对于电力系统输送的安全性、稳定性有了

极大的保障^[46]; 飞机的座舱盖在沉积功能薄膜后, 其电磁屏蔽性、综合防护性都有显著的提高^[47]; 电磁轨道炮表面制备钼基涂层后, 极大地延长了导轨的使用寿命^[17-20]。与此同时, 导电耐磨涂自润滑层也逐渐应用于电机中的碳刷和集电环、航天器的精密导电滑环、高铁的受电弓滑板及无轨电车的集电弓滑板等领域。今后, 导电耐磨自润滑涂层在装备零部件上的使用会愈加广泛。

3.2 有望应用于导电耐磨自润滑涂层的潜在材料

近年来, 部分兼具高导电、高耐磨及低摩擦等性能于一体的材料相继问世, 但是应用于导电耐磨自润滑涂层制备领域的材料相对较少, 对其研究相对较浅。例如, 三元层状化合物 MAX 相具有典型的六方

层状结构,由 $M_{n+1}X_n$ 和 A 原子层依次交替排列组成。如图 8 所示,原子之间依靠弱金属键结合,这种独特的结构使其不仅具有金属的导热、导电、较高的弹性模量、剪切模量,而且具有陶瓷的高屈服强度、高熔点、高热稳定性和优异的抗氧化性能,甚至还具有优于石墨的自润滑性能^[48-50]。

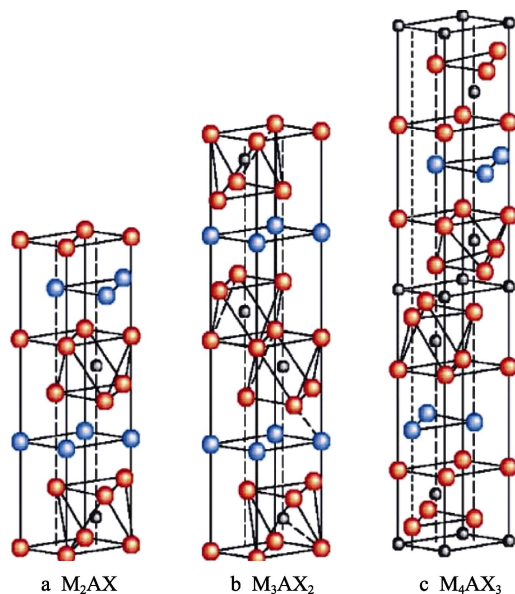


图 8 三种典型的 MAX 相陶瓷晶胞结构示意图^[49]

Fig.8 Structural diagram for unit cells of three representative MAX phase ceramics^[49]

作为 MAX 相的一员, Ti_2SC 在室温下电阻率为 $0.52 \mu\Omega/m$, 其耐磨性是已知 MAX 相材料中最好的,也是目前唯一一种以 Al_2O_3 材料作为摩擦副 ($25\sim 550^\circ C$) 对磨时,仍能展现出优异耐磨性能的 MAX 相材料^[51-53]。 Ti_3SiC_2 常温下的电阻率是 $9.6\times 10^{-6} \Omega/m$,比石墨大了近 2 个数量级,在 $1300^\circ C$ 时具有很好的抗氧化能力,远高于石墨^[54]。Su 等^[55]采用等离子喷涂技术在石墨基材上制备 Ti_3SiC_2 /堇青石涂层。Frodelius 等^[56]通过超音速火焰法在不锈钢表面制备出厚度大于 $100 \mu m$ 的 Ti_2AlC 涂层。与此同时,MAX 相在薄膜及冷喷涂中的应用也日趋广泛。

MXenes 材料则是一种近年发展起来的二维层状结构的前过渡金属碳化物和碳氮化合物,对应的三元体相材料为 MAX 相。MXenes 是抽取 MAX 相中 A 层原子获得的,它们通用的化学式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1\sim 3$), T 表示表面基团 (如羟基、氧或者氟)^[57-58], MAX 相和 MXenes 两者的关系如图 9 所示^[59]。研究表明,大部分 MXenes 材料具有优良的导电性 (类似于 MAX),良好的力学性能和磨损性能。Zha 等^[60]研究了 Sc_2CT_2 ($T=F, OH$) 的电学性,结果表明,两种 MXenes 都展示出了优良的载流子迁移能力,室温下, Sc_2CF_2 在锯齿形方向的电子迁移率高达 $5.03\times 10^3 cm^2/(V\cdot s)$, $Sc_2C(OH)_2$ 则显示出各向同性的电子迁移率为 $2.10\times 10^3 cm^2/(V\cdot s)$ 。

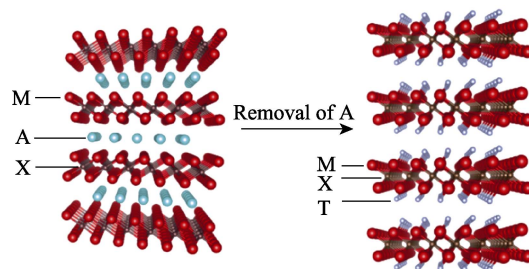


图 9 MAX 相 ($M_{n+1}AX_n$) 向 MXene ($M_{n+1}X_nT_x$) 的转变^[59]

Fig.9 Transformation of MAX phase ($M_{n+1}AX_n$) to MXene ($M_{n+1}X_nT_x$)^[59]

石墨烯因其超高的力学强度、优异的电导率及热导率,展现出广泛的应用前景。石墨烯是目前已知的电学性能最出色的材料,悬空单层石墨烯的载流子迁移率比铜高 4~5 个数量级,而铜的载流子浓度更好,因此,可通过复合效应和协同效应获得超高导电性能材料。石墨烯也具有优异的机械性能,由于片层之间的剪切力很小,理论上具有比石墨更低的摩擦系数。同时,石墨烯非常适宜作为微/纳器件的纳米润滑薄膜,用来减小微/纳尺度下接触表面的粘着和摩擦^[61-62]。

Magnéli 相是一系列非理想化学计量比钛氧化物的统称,其化学通式为 Ti_nO_{2n-1} ($4\leq n\leq 10$),常温下一般为蓝黑色粉末。Magnéli 相中的 Ti_4O_7 具有其他各相不可比拟的优点, Ti_4O_7 的单晶电导率达 $1035 S/cm$ 。同时其机械强度高,晶体结构中具有金红石型 TiO_2 的正八面体单元,结构稳定,在高温下具有自润滑性能,目前已引起研究者的密切关注^[63-64]。

得益于优异的电学性能和力学性能,MAX 相、Magnéli 相和石墨烯等在导电耐磨自润滑涂层的制备过程中,具有极为广阔的应用前景,但是其导电性能与金属 Cu、Ag 和 Mo 等相比,仍相对较小,因此,未来的研究方向中,研究人员可以通过掺杂等方式形成复合粉体。例如, Cu 和 Ag 金属熔点低,硬度小,因此,可以通过采用低温、高速的冷喷涂技术制备掺杂 MAX 相、Magnéli 相或石墨烯相增强的 Cu 基涂层或 Ag 基涂层。同时,可以采用 MAX 相、Magnéli 相包覆易氧化的 Cu 和 Ag 等金属,设计并制备出 Cu-MAX、Ag-MAX、Cu-Magnéli 和 Ag-Magnéli 等核壳结构,并采用高温、高速的超音速等离子喷涂技术制备出相关涂层,也可以将 MAX 相、Magnéli 相等增强相添加在 Mo 基涂层中来提高其力学性能,有望实现复合涂层的导电性、磨损性和自润滑性同步提升。

4 结论与展望

本文主要综述了近年来导电耐磨自润滑涂层的研究现状。目前,对涂层制备相关工艺的探索与微观机理的研究尚处于起步阶段,部分高导电、高耐磨、低摩擦材料仍未涉及到涂层领域,同时现有的导电耐磨自润滑涂层难以满足某些苛刻工况条件下的性能

需求。随着导电耐磨自润滑涂层应用的日趋广泛,对涂层的制备、表征、性能分析等势必会提出新的挑战,因此可以从以下三个方面展开研究。

1) 进一步优化涂层的质量,从材料体系出发,探寻导电耐磨自润滑性能于一体的材料,设计合理的新型材料体系及成分配比。例如,在超高导电铜基涂层中掺杂 Ti_4O_7 、MAX 等高导电耐磨自润滑相。

2) 研发涂层性能考核试验机。现有的载流摩擦磨损试验机载流小、速度低,难以模拟出部分特殊涂层工件真实的服役环境,因此,应不断探寻能负载重载荷、高速度、大电流的摩擦磨损试验机,最大化地检验出涂层在实际工况下的载流摩擦学性能,进一步丰富摩擦学研究的基础数据和技术支持。

3) 深入探究涂层的导电耐磨自润滑机理,特别是在苛刻工况条件下涂层的载流摩擦学性能机理。例如,高温、高速及真空环境下涂层表面的刨削失效分析、材料的氧化与气化、电弧的产生与防护等,从微观机理上全面剖析涂层的电学性能与力学性能。

参考文献:

- [1] DING T, CHENG X, LI Y M, et al. Arc erosive characteristics of a carbon strip sliding against a copper contact wire in a high-speed electrified railway[J]. Tribology international, 2014, 79: 8-15.
- [2] 胡艳. 弓网系统在电滑动过程中材料转移特性的试验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
HU Yan. Experimental study on the characteristics of material transfer during sliding electric contact of a high-speed pantograph-cantenary system[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016.
- [3] 陈彦辉, 国伟, 苏子舟. 电磁轨道炮身管工程化面临的问题分析与探讨[J]. 兵器材料科学与工程, 2018, 41(2): 109-112.
CHEN Yan-hui, GUO Wei, SU Zi-zhou. Engineering analysis and study of electromagnetic rail gun tube[J]. Ordnance material science and engineering, 2018, 41(2): 109-112.
- [4] DU C T. Analysis of materials selection for electromagnetic railguns[C]// 2017 5th international conference on machinery, materials and computing technology. Beijing: Advances in engineering research, 2017.
- [5] 周千广. 新型铜/石墨烯导电滑环的载流摩擦磨损研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
ZHOU Qian-guang. Research on tribological properties of novel copper/graphene slip ring with electric current[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [6] STOLTENHOFF T, KREYE H, RICHTERH J. An analysis of the cold spray process and its coatings[J]. Journal of thermal spray technology, 2002, 11(4): 542-550.
- [7] 周香林, 张济山, 巫湘坤, 等. 先进冷喷涂技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [8] CALLI C, TAZEGUL O, KAYALIE S. Wear and corrosion characteristics of copper-based composite coatings[J]. Industrial lubrication and tribology, 2017, 69(2): 300-305.
- [9] TAZEGUL O, DYLMISHI V, CIMENOGLU H. Copper matrix composite coatings produced by cold spraying process for electrical applications[J]. Archives of civil and mechanical engineering, 2016, 16(3): 344-350.
- [10] MILOWSKA K Z, GHORBANI-ASL M, BURDA M, et al. Breaking the electrical barrier between copper and carbon nanotubes[J]. Nanoscale, 2017, 9(24): 8458-8469.
- [11] KANG K, PARK H, KIM J, et al. Role of spray processes on microstructural evolution, and physical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube reinforced Cu composite coatings[J]. Applied surface science, 2015, 356: 1039-1051.
- [12] TAZEGUL O, MEYDANOGLU O, KAYALI E S. Surface modification of electrical contacts by cold gas dynamic spraying process[J]. Surface and coatings technology, 2013, 236: 159-165.
- [13] 徐玲玲, 周香林, 孙澄川, 等. 冷喷涂导热导电铜涂层的制备与研究[J]. 热喷涂技术, 2017, 9(4): 7-12.
XU Ling-ling, ZHOU Xiang-lin, SUN Cheng-chuan, et al. Preparation and study of copper coating by cold spray technology on electric conduction and thermal conductivity[J]. Thermal spray technology, 2017, 9(4): 7-12.
- [14] 王海军, 谢兆钱, 郭永明, 等. 高效能超音速等离子喷涂粒子特性及涂层特点[J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 84-88.
WANG Hai-jun, XIE Zhao-qian, GUO Yong-ming, et al. Characteristic of high efficiency supersonic plasma particles and coatings[J]. China surface engineering, 2010, 23(3): 84-88.
- [15] 闫涛, 刘贵民, 朱硕, 等. 电磁轨道材料表面损伤及强化技术研究现状[J]. 材料导报, 2018, 32(1): 135-140.
YAN Tao, LIU Gui-min, ZHU Shuo, et al. Current research status of electromagnetic rail materials surface failure and strengthen technology[J]. Materials review, 2018, 32(1): 135-140.
- [16] SINGER I L, VERACKA M J, BOYER C N, et al. Wear behavior of lubricant-conditioned copper rails and armatures in a railgun[J]. IEEE transactions on plasma science, 2011, 39(1): 138-143.
- [17] 刘贵民, 杨忠须, 张一帆, 等. 基于正交试验法的超音速等离子喷涂钼涂层组织及性能研究[J]. 兵工学报, 2016, 37(8): 1489-1496.
LIU Gui-min, YANG Zhong-xu, ZHANG Yi-fan, et al. Research on microstructure and properties of supersonic plasma sprayed Mo coating based on orthogonal experiment[J]. Acta armamentarii, 2016, 37(8): 1489-1496.
- [18] 闫涛, 刘贵民, 吴行, 等. 超音速等离子喷涂 Mo-W 涂

- 层的力学性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 107-114.
- YAN Tao, LIU Gui-min, WU Hang, et al. Mechanical properties of Mo-W coatings prepared by supersonic plasma spraying[J]. China surface engineering, 2017, 30(1): 107-114.
- [19] 邱刚, 刘贵民. 超音速等离子 Mo-W 喷涂层低速载流摩擦磨损性能研究[J]. 信息系统工程, 2017(12): 157-159.
- QIU Gang, LIU Gui-min. Friction and wear properties of supersonic plasma Mo-W coating at low speed[J]. China cio news, 2017(12): 157-159.
- [20] 闫涛, 刘贵民, 朱硕, 等. 超音速等离子喷涂 MoWCu 合金涂层的性能[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(2): 93-98.
- YAN Tao, LIU Gui-min, ZHU Shuo, et al. Properties of MoWCu alloy coating prepared by supersonic plasma spraying[J]. Electropating & finishing, 2018, 37(2): 93-98.
- [21] KELLYP J, AMELLR D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications[J]. Vacuum, 2000, 56(3): 159-172.
- [22] OUY X, LIN J, TONG S, et al. Wear and corrosion resistance of CrN/TiNsuperlattice coatings deposited by a combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering[J]. Applied surface science, 2015, 351: 332-343.
- [23] MUSIL J, NOVÁK P, ČERSTVÝ R, et al. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline-TiC/a-C nanocomposite thin films[J]. Journal of vacuum science & technology a: Vacuum, surfaces, and films, 2010, 28(2): 244-249.
- [24] NEDFORS N, TENGSTRAND O, EKLUND P, et al. Nb-BC thin films for electrical contact applications deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of vacuum science & technology a: Vacuum, surfaces, and films, 2014, 32(4): 041503.
- [25] GEETHA M, KUMAR N, PANDA K, et al. Tribological and electrical properties of nanocrystalline Cu films deposited by DC magnetron sputtering with varying temperature[J]. Tribology international, 2013, 58(2): 79-84.
- [26] GAO J, ZHAO Y, GU Z, et al. Improving electrical conductivity and wear resistance of hafnium nitride films via tantalum incorporation[J]. Ceramics international, 2017, 43(11): 8517-8524.
- [27] HU C, GU Z, WANG J, et al. Nature of tunable optical reflectivity of rocksalt hafnium nitride films[J]. The Journal of physical chemistry C, 2014, 118(35): 20511-20520.
- [28] NGK W, MANH C, CHENG T, et al. Laser cladding of copper with molybdenum for wear resistance enhancement in electrical contacts[J]. Applied surface science, 2007, 253(14): 6236-6241.
- [29] LIM Y, CHAOM J, LIANGE J, et al. Laser synthesized TaC for improving copper tribological property[J]. Surface engineering, 2013, 29(8): 616-619.
- [30] REN F Z, YIN L T, WANG S S, et al. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2013, 23(12): 3822-3828.
- [31] LV W, CHEN T S, ZHENG K Q, et al. Feasible preparation and improved properties of Ag-graphite composite coating for switch contact by cyanide-free electrodeposition[J]. Materials and corrosion, 2018, 69(7): 933.
- [32] CHEN J, XIA Y, HU Y, et al. Tribological performance and conductive capacity of Ag coating under boundary lubrication[J]. Tribology international, 2017, 110: 161-172.
- [33] BOTCHAROVA E, FREUDENBERGER J, SCHULTZ L. Mechanical and electrical properties of mechanically alloyed nanocrystalline Cu-Nballoys[J]. Acta materialia, 2006, 54(12): 3333-3341.
- [34] PHANIP S, VISHNUKANTHAN V, SUNDARARAJAN G. Effect of heat treatment on properties of cold sprayed nanocrystalline copper alumina coatings[J]. Acta materialia, 2007, 55(14): 4741-4751.
- [35] MUSIL J, KUNC F, ZEMAN H, et al. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings[J]. Surface and coatings technology, 2002, 154(2-3): 304-313.
- [36] LINDHOL M P. Numerical study of asperity distribution in an electrical contact[C]//2011 IEEE 57th holm conference on electrical contacts. America: IEEE, 2011: 1-5.
- [37] 董霖, 陈光雄, 周仲荣. 载流摩擦磨损系统研究[J]. 润滑与密封, 2009, 34(7): 102-106.
- DONG Lin, CHEN Guang-xiong, ZHOU Zhong-rong. Research on the system of friction and wear with electric current[J]. Lubrication engineering, 2009, 34(7): 102-106.
- [38] 张玉燕, 程洁冰, 王振春, 等. 高速载流摩擦接触面温度的特性[J]. 高电压技术, 2018, 44(2): 640-647.
- ZHANG Yu-yan, CHENG Jie-bing, WANG Zhen-chun, et al. Contact surface temperature characteristic in high speed current-carrying friction system[J]. High voltage engineering, 2018, 44(2): 640-647.
- [39] WANGY A, LIJ X, YAN Y, et al. Effect of electrical current on tribological behavior of copper-impregnated metallized carbon against a Cu-Cr-Zr alloy[J]. Tribology international, 2012, 50: 26-34.
- [40] 郑润国. Cu-La₂O₃ 复合材料的制备及摩擦磨损性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2011.
- ZHENG Run-guo. Preparation and wear behavior of Cu-La₂O₃ composites[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2011.
- [41] YANGH J, CHENG X, GAO G Q, et al. Experimental research on the friction and wear properties of a contact strip of a pantograph-catenary system at the sliding speed of 350 km/h with electric current[J]. Wear, 2015, 332-333: 949-955.
- [42] ZHANGY Y, ZHANGY Z, DUS M, et al. Tribological properties of pure carbon strip affected by dynamic contact force during current-carrying sliding[J]. Tribology

- international, 2017, 12(32): 1016.
- [43] FADINV V, ALEUTDINOVAM I, RUBTSOVV Y, et al. Morphological features of the copper surface layer under sliding with high density electric current[C]//AIP conference proceedings. America: AIP Publishing, 2015.
- [44] FADIN V V, ALEUTDINOVA M I, KULIKOVAO A. Average contact temperature and morphological details of the worn surface of copper based materials under high current density sliding against steel[C]//AIP conference proceedings. American: AIP Publishing, 2016, 1783(1): 020051.
- [45] FADIN V V, ALEUTDINOVA M I, POTEKAEVA I, et al. The surface layer states in metallic materials subjected to dry sliding and electric current[J]. Russian physics journal, 2017, 60(5): 908-914.
- [46] YAN L W, QIN Z K, GUANG Z Z. Performance studies of Ag, Ag-graphite, and Ag-graphene coatings on Cu substrate for high-voltage isolation switch[J]. Materials and corrosion, 2018, 102: 804.
- [47] 姜卫国. 座舱盖透明保护与电磁屏蔽涂层的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
JIANG Wei-guo, Study on the preparation and properties of transparent protective and electromagnetic shielding[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [48] 王帅, 杨军. MAX 相陶瓷摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(6): 735-746.
WANG Shuai, YANG Jun. Progress research on the tribology of MAX phase ceramics[J]. Tribology, 2018, 38(6): 735-746.
- [49] HÖGBERG H, HULTMAN L, EMMERLICH J, et al. Growth and characterization of MAX-phase thin films[J]. Surface and coatings technology, 2005, 193(1-3): 6-10.
- [50] RADOVIC M, BARSOUM M W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics[J]. American ceramics society bulletin, 2013, 92(3): 20-27.
- [51] SCABAROZIT H, AMINI S, FINKEL P, et al. Electrical, thermal, and elastic properties of the MAX-phase Ti_2SC [J]. Journal of applied physics, 2008, 104(3): 033502.
- [52] GUPTA S, AMINI S, FILIMONOV D, et al. Tribological behavior of Ti_2SC at ambient and elevated temperatures[J]. Journal of the americanceramic society, 2007, 90(11): 3566-3571.
- [53] 任瑛, 孙纳纳, 关春龙, 等. 三元层状陶瓷材料 Ti_2SC 的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(12): 1-6.
REN Ying, SUN Na-na, GUAN Chun-long, et al. Research progress of layered ternary ceramic material of Ti_2SC [J]. China ceramics, 2016, 52(12): 1-6.
- [54] 卢棋, 何国球, 杨洋, 等. 新型铜钛硅碳石墨合金材料的摩擦磨损性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(3): 216-220.
LU Qi, HE Guo-qiu, YANG Yang, et al. Friction and wear property of a new Cu-based $Cu/Ti_3SiC_2/C$ composite[J]. Chinese journal of materials research, 2015, 29(3): 216-220.
- [55] SU J, ZHOU W, WANG H, et al. Effect of critical plasma spray parameters on microstructure and microwave absorption property of Ti_3SiC_2 /cordierite coatings[J]. Journal of thermal spray technology, 2016, 25(4): 639-649.
- [56] FRODELIUS J, SONESTEDT M, BJÖRKLUND S, et al. Ti_2AlC coatings deposited by high velocity oxy-fuel spraying[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(24): 5976-5981.
- [57] NG V M H, HUANG H, ZHOU K, et al. Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: Synthesis and applications[J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(7): 3039-3068.
- [58] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides(MXenes)for energy storage[J]. Nature reviews materials, 2017, 2(2): 16098.
- [59] OKUBO M, SUGAHARA A, KAJIYAMA S, et al. MXene as a charge storage host[J]. Accounts of chemical research, 2018, 51(3): 591-599.
- [60] ZHAX H, ZHOU J, ZHOU Y, et al. Promising electron mobility and high thermal conductivity in SC_2CT_2 ($T=F, OH$) MXenes[J]. Nanoscale, 2016, 8(11): 6110-6117.
- [61] 吕吉敏, 章潇慧, 熊定邦, 等. 超高导电铜基材料的研究现状与展望[J]. 中国材料进展, 2018, 37(6): 453-462.
LV Ji-min, ZHANG Xiao-hui, XIONG Ding-bang, et al. Progress and prospect of ultra-conductive copper matrix materials[J]. Materials China, 2018, 37(6): 453-462.
- [62] 蒲吉斌, 王立平, 薛群基. 石墨烯摩擦学及石墨基复合润滑材料的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(1): 93-112.
PU Ji-bin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Progress of tribology of graphene and graphene-based composite lubricating materials[J]. Tribology, 2014, 34(1): 93-112.
- [63] WALSHF C, WILLSR G A. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(22): 6342-6351.
- [64] 王译文, 王海斗, 马国政, 等. Ti_4O_7 功能陶瓷材料研究与应用现状[J]. 材料导报, 2019, 33(1): 143-151.
WANG Yi-wen, WANG Hai-dou, MA Guo-zheng, et al. Research progress and application status of Ti_4O_7 , the functional ceramic material[J]. Materials reports, 2019, 33(1): 143-151.