

航天功能防护涂层设计与调控

蒲吉斌 安煜东 王海新

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315200)

文 摘 随着航空航天技术的不断发展,航天材料在使用过程中会面临更加复杂苛刻的服役环境,研究出具有高硬度、高耐磨性、高耐腐蚀性等不同防护功能的涂层材料成为当前的研究重点。本文系统归纳和评述了润滑涂层、耐磨涂层与耐蚀涂层材料的研究进展,主要包括DLC薄膜、MoS₂薄膜、氮化物涂层、石墨烯基涂料等。在此基础上并探讨了复合、梯度多层、纳米多层等结构设计方法和工艺技术及对涂层性能的增强机制。指出航天功能防护涂层未来将向着通过跨尺度结构设计,综合多种防护机理制备出超长寿命的航天功能防护涂层的方向发展。

关键词 类金刚石薄膜, MoS₂薄膜, 石墨烯/有机涂层, 摩擦磨损, 腐蚀防护

中图分类号: TG174

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2021.04.009

Design and Modulation of Functional Protection Coatings on Aerospace

PU Jibin AN Yudong WANG Haixin

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

Abstract In recent years, with the continuous development of aerospace technology, aerospace materials will face more complex and harsh environment in the use process. Research on coating materials with different protective functions such as high hardness, high wear resistance and high corrosion resistance has become a current research hotspot. The research progress of lubrication coating, wear-resistant coating and corrosion-resistant coating is reviewed, including diamond-like carbon film, molybdenum disulfide film, nitride coating, graphene based coating, etc. On this basis, the design methods and technologies of composite, gradient multilayer and nano multilayer structures are introduced, and the enhancement mechanism of coating performance is discussed. It is pointed out that the future development direction of space functional protective coatings is to prepare ultra long life space functional protective coatings through cross scale structure design and comprehensive protection mechanism.

Key words Diamond-like carbon films, MoS₂ films, Graphene/organic coating, Tribology, Corrosion protection

0 引言

航天装备金属材料在使用的过程中不可避免地遇到腐蚀与摩擦磨损的问题。金属的腐蚀与摩擦磨损会造成零部件的过早失效,影响整个装备系统的可靠性和寿命,甚至会引发灾难性事故,导致航天任务的失败。金属材料表面制备润滑、耐磨与耐蚀功能防护涂层是提升航天零部件性能与服役寿命的重要技术途径。由于航天器面临海洋高湿度发射环境,以及高真空、高辐照、高/低温循环等极端服役环境条件,故对于功能防护涂层的化学稳定性、耐温性能等有较高的要求^[1]。本文将从润滑、耐磨与耐蚀功

能角度综述航天功能防护涂层的设计及在不同环境中应用情况。

1 润滑涂层

固体润滑涂层是减小航天机械运动部件摩擦,防止空间冷焊发生的一类关键材料,尤其针对高真空环境下液体润滑材料的挥发和爬移,高温和低温环境黏度变化导致润滑失效的问题,固体润滑涂层以其高的化学稳定性和承载性能成为主要的润滑材料,达到降低摩擦因数、减小磨损的目的。航天领域常用的固体润滑材料有:类金刚石碳基(diamond-like carbon films, DLC)薄膜、过渡族金属硫化物

收稿日期:2021-06-18

基金项目:浙江省自然科学基金(LR20E050001);国家自然科学基金(U1737214);国家科技重大专项(2017-VII-0013-0110)

第一作者简介:蒲吉斌,1979年出生,研究员,博士生导师,主要从事极端环境新型功能防护涂层应用基础研究工作。E-mail:pujibin@nim-te.ac.cn

(TMD)、软金属、高分子聚合物等。其中TMD薄膜已经在航天领域获得广泛应用,而DLC薄膜以其高硬度、高弹性模量、良好的化学稳定性、低摩擦因数和高耐磨性,在航天领域显示出广泛的应用前景^[2-4]。

1.1 DLC薄膜

DLC薄膜是由 sp^2 、 sp^3 杂化碳原子组成的亚稳态非晶薄膜,一般分为非晶碳膜(a-C)、含氢的非晶碳膜(a-C:H)^[5]。含氢DLC薄膜在大气、真空及惰性气体环境中具有很低的摩擦因数,薄膜中存在的大量氢能够有效地减少甚至消除滑动界面之间产生的悬键,并且在滑动摩擦过程中,含氢DLC薄膜表面由于存在化学惰性的C—H键可以避免薄膜和对偶之间的黏着作用^[6]。无氢DLC薄膜本身不含氢,只能依靠外界环境钝化碳悬键,因此在不同的环境下摩擦学性能不同。王顺花等^[7]采用第一性原理计算方法研究了 H_2O 和 O_2 共同存在于金刚石表面的钝化状态,结果表明:当 H_2O 分子和 O_2 分子按比例2:1共存时,金刚石表面全部由OH基团钝化,而非2:1比例时,金刚石表面会形成C—OH、C—H和C—O共存的复杂情况。霍磊等^[8]发现在 CO_2 环境下,DLC薄膜的摩擦因数可以低至0.05,结合第一性原理计算表明 CO_2 分子化学吸附钝化碳悬键是DLC薄膜获得低摩擦的一个重要原因。此外由于铜与DLC薄膜之间摩擦行为表现特殊,并且界面处钝化元素会影响薄膜力学特性和摩擦学行为。刘增家等^[9]的研究结果表明,对于被F或H钝化的Cu/Diamond界面,金刚石的表面能分别由3.64 J/m²降至0.02和0.11 J/m²,界面不会发生黏着转移现象,断裂正好发生在界面处,施加压应力时,由于界面中势能起伏较少,滑移路径上势垒极小,F会向Cu原子转移键合,F/F的排斥也利于滑动摩擦的进行,钝化能够显著降低黏附并改善润滑过程。

由于DLC薄膜与金属基体之间较大的性能差异导致高内应力,限制了DLC薄膜作为航天润滑材料的应用。通过掺杂不同元素、设计功能梯度/多层结构、设计过渡层等方式能够降低DLC薄膜内应力,提高薄膜与基体间的结合强度,进而提高DLC薄膜的韧性与耐磨性能^[10-13]。

Si元素掺杂可以提高DLC薄膜的膜层基体界面附着强度并降低薄膜内应力,并且Si掺杂DLC薄膜在高温环境下具有低摩擦因数和磨损率等良好的摩擦学性能^[14-17],但Si含量的不同会显著影响到DLC碳基薄膜的力学与摩擦学特性。王军军等^[18]的研究结果表明膜层中Si含量较低时Si-DLC薄膜的显微硬度和弹性模量变化不大,随着Si含量的进一步增加,薄膜的硬度增加,薄膜的内应力随Si的增大而减

小,当Si的原子数分数为14.8%时,薄膜内应力从压应力转变为拉应力。根据这一现象王军军等^[19]采用PECVD技术制备出了厚度超过50 μm 的低内应力超厚多层掺Si的DLC薄膜,所制备的超厚DLC薄膜在大气、水及油等复杂环境中具有优异的摩擦学性能。此外王军军等^[20]还制备了具有Si过渡层的DLC薄膜,Si过渡层能够明显提高DLC与基体之间的结合力。在DLC薄膜中掺杂W也可以降低薄膜的高内应力,CAO等^[21]的研究结果表明,W原子能够优先与 sp^2 杂化键发生反应,当DLC中W的原子分数为0.9%时,薄膜硬度值有所提高,薄膜获得最好的耐磨性能,然而随着W浓度的进一步增加,C—C键被W—C键破坏,薄膜的强度降低。

设计功能梯度/多层结构可以提高DLC薄膜与基体之间的结合强度,改进薄膜的摩擦学性能与韧性^[22-23]。何东青等^[24]利用直流非平衡磁控溅射技术制备出了TiB₂/a-C纳米多层膜,如图1所示,研究结果表明TiB₂/a-C纳米多层膜中纳米晶粒及大量层间界面对位错及微裂纹的钉扎作用能够增强DLC薄膜的摩擦学性能与韧性。WC具有高硬度、高热稳定的特点,也可以作为一种硬质增强相提升碳基薄膜的力学性能^[25-27]。何东青等^[26]的研究结果表明,Wc/a-C纳米多层膜中WC相在摩擦诱导作用下发生氧化后转移到对偶磨斑表面形成WO₃转移膜,进而与薄膜富C磨损面构筑WO₃/C本征弱黏着滑动界面,使薄膜实现了强韧化结构调控与低摩擦滑动界面优化。

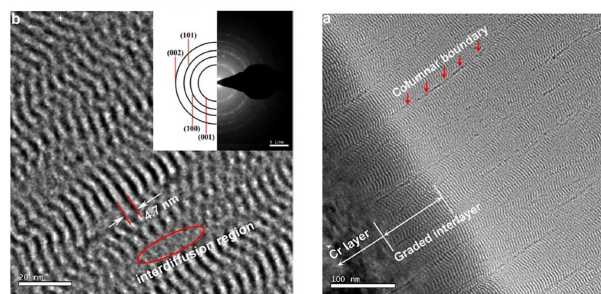


图1 纳米多层膜的截面形貌TEM图及SAED图^[24]

Fig. 1 TEM cross-sectional images and corresponding SAED pattern of nanomultilayers^[24]

此外许多研究发现表面织构是一种优化材料摩擦学性能的有效方法,它能够减小运动部件的实际接触面积,显著降低表面黏着和摩擦力。蒲吉斌等^[28]的研究结果表明织构化a-C:H薄膜在微载荷下摩擦因数显著降低,但是长时间的摩擦过程中,由于大的接触应力导致织构边缘薄膜出现脱落,进而导致摩擦学性能无明显提升。何东青等^[29]在TC4钛合金表面构筑了不同微坑密度的织构化DLC薄膜,如图2所示,摩擦结果显示表面微坑密度为44%的织构

化DLC薄膜具有最低的摩擦因数,这是因为过大的微坑密度导致了过度的石墨化,DLC薄膜的硬度降低从而导致磨损率升高。ZHAO等^[30]通过控制光刻设计制备了具有不同微槽的DLC薄膜并使用AFM和摩擦试验机研究了DLC与离子液体复合薄膜的摩擦学性能,试验结果表明具有微槽的DLC薄膜的粘附力与摩擦力随沟槽面积占比的增加而降低。

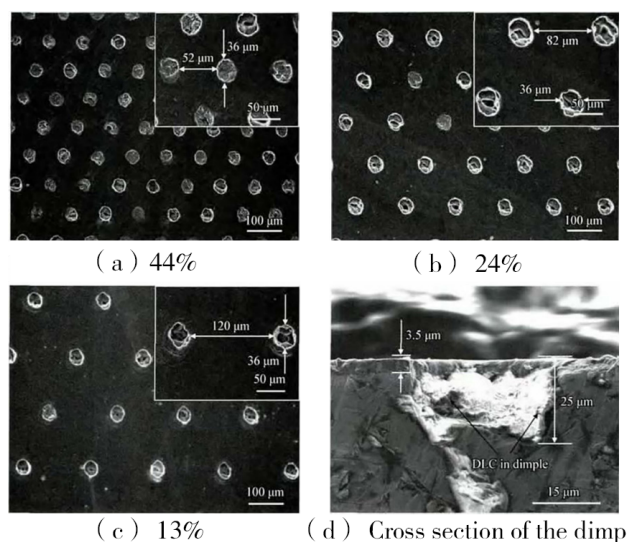


图2 不同微坑密度的织构化DLC薄膜的SEM形貌^[29]

Fig. 2 SEM images of the textured surfaces of DLC films with different dimple and densities^[29]

碳基薄膜与液体润滑剂固-液复合能够提高DLC薄膜在高真空下的摩擦学性能。刘秀芳等^[31]研究发现在高真空下,固-液复合润滑薄膜中的DLC碳基薄膜起到承载作用,使得复合润滑材料在整个摩擦期间都具有低而稳定的摩擦因数。除受高真空环境因数的影响外,电磁波、紫外线和 γ 射线等辐照也会对薄膜的结构和性能产生显著的影响。刘秀芳等^[32]发现固-液复合润滑薄膜中液体润滑剂经辐照后发生降解,增加了对DLC薄膜的润湿性,因此复合薄膜的摩擦因数随着辐照强度的降低而降低,但是由于DLC和润滑剂的严重氧化与降解,膜层的磨损寿命降低。在此基础上刘秀芳等^[33]发现将适量的石墨烯添加到IL中可以有效的提高DLC/IL/graphene固-液复合润滑薄膜在高真空下的摩擦磨损性能和抗辐射性能。由于石墨烯的存在,固-液复合润滑薄膜能够在对偶表面形成早期的转移膜,在摩擦过程中摩擦副表面形成氟化的含油富碳的摩擦化学薄膜,导致固-液复合润滑薄膜在高真空和辐照下具有优秀的减磨抗磨能力。任思明等^[34, 35]发现在PAO润滑油中添加ZDDP时,固液混合润滑材料的摩擦学性能也得到改善。此外离子液体与固体润滑剂联合也可以使用可以提高润滑剂的寿命进而提高航天润滑功能

涂层的服役寿命^[33]。

1.2 MoS₂薄膜

MoS₂是一种由S-Mo-S三个平面层构成的层状结构,由于层与层之间有很弱的范德华力容易发生滑动,MoS₂具有优异的固体润滑性能^[36]。史彦斌等^[37]通过ReaxFF-MD模拟了MoS₂微观摩擦行为,结果显示,当两个MoS₂层之间距离变小时,层间不断增长的库仑排斥作用使MoS₂的Mo-S键变形并且界面上S原子的位置发生改变,S原子在界面上的迁移导致了MoS₂在摩擦时表现出优异的摩擦学性能。不同的服役环境下MoS₂的摩擦学性能不同。CHEN等^[38]的研究结果表明MoS₂薄膜在CO₂环境中摩擦时,CO₂分子能够吸附在MoS₂薄膜的S原子空位缺陷,和Mo原子形成C-Mo和O-Mo共价键填补了S空位缺陷,从而在摩擦界面间产生更强的排斥力,层与层之间更易滑动。因此MoS₂涂层在CO₂环境中表现出比真空环境中更低的摩擦因数。

MoS₂薄膜在干燥环境及高真空环境中时具有极低的摩擦因数和较长的寿命。但是当暴露在潮湿空气中时,薄膜表面边缘存在的悬空键和不饱和键与空气中的H₂O和O₂发生反应,生成的MoO₃会引起摩擦因数的增大,进而引起薄膜的整体失效^[39]。李强等^[40]通过第一性原理计算方法研究了MoS₂的微观失效机理,计算结果显示在潮湿环境下MoS₂失效是从表面缺陷开始发生的,O₂和H₂O在MoS₂表面首先发生物理吸附,然后分解产生的O和H吸附原子在MoS₂表面扩散,最终导致MoS₂结构失效。航天润滑材料在某些特殊条件下会接触到湿热、盐雾环境,比如航天器通过海上运输转移至发射场、航天器在文昌等靠海基地发射时。通过设计MoS₂与金属纳米多层结构及复合结构能够提高涂层在潮湿环境下的抗氧化性能与摩擦学性能^[41-43]。

因为Ti具有良好的吸氧性,选择Ti作为掺杂元素可以增强MoS₂涂层的抗氧化性能。关晓艳等^[44]采用非平衡磁控溅射技术制备了不同Ti含量的MoS₂/Ti复合薄膜,薄膜呈现出抗氧化、低摩擦和耐磨损的优异性能。鞠鹏飞等^[43]的研究结果表明,Ti/MoS₂涂层经辐照后在大气环境下的摩擦因数由0.08降为0.06,真空环境下辐照前后摩擦因数均为0.04左右。Si元素具有良好的稳定性,常用来调控涂层机械强度及耐磨性能。谷继品等^[45]采用非平衡磁控溅射技术制备了Si/MoS₂和C-Si/MoS₂薄膜,如图3所示,Si/MoS₂薄膜随着湿度的增加,摩擦因数持续增加;同Si/MoS₂薄膜相比,掺碳量49.08%的C-Si/MoS₂薄膜摩擦性能得到优化,掺碳量49.08%的C-Si/MoS₂薄膜的石墨碳与MoS₂的协同润滑效果达到最佳,能够降低高湿度环境下的摩擦磨损。

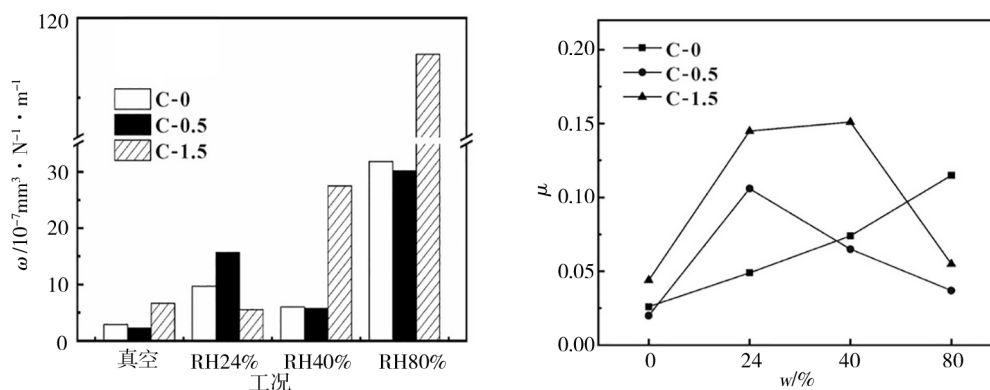


图3 多层膜在不同湿度条件下的平均摩擦因数和磨损率^[45]

Fig. 3 COF and wear rates of the multilayer films at different humidity conditions^[45]

Sn作为金属润滑材料具有良好的延展性和较低的熔点,掺杂Sn能够降低MoS₂涂层中晶粒尺寸,改变MoS₂涂层柱状晶的生长模式,有效改善涂层的硬度、弹性模量及摩擦学性能。柏一舟等^[46]的研究结果显示,掺杂Sn元素使得MoS₂涂层从晶体结构转变为了非晶结构,这使得复合涂层的更加致密进而获得更高的硬度与弹性模量,此外复合涂层表现出优异的抗氧化性能,这显著改善了涂层在湿润环境下的摩擦学性能。

W是一种高硬度、高熔点的金属。可以利用W的耐高温性能来制备MoS₂-W复合涂层进而提升MoS₂涂层的润滑性能。曾春等^[47]的研究发现掺杂W会抑制MoS₂涂层中(110)和(100)晶面的形成但是会

促进(200)晶面的生长,同时当W元素掺杂量增加时会出现晶粒尺寸变细,微观结构结构密实化,当W的原子数分数为8.2%时,MoS₂-W涂层拥有最低的磨损率和摩擦因数,摩擦因数小于0.06,并且对温度变化具有适应性。此外WS₂作为一种被广泛使用的过渡金属二硫化物,具有稳定的化学性质。曾春等^[48]采用磁控溅射技术制备了具有不同结构的MoS₂/WS₂复合涂层与MoS₂/WS₂多层涂层,研究结果表明MoS₂/WS₂多层涂层中存在的单层交替生长现象可以阻止同一组分的连续生长,实现以(002)晶面择优取向的原则堆积生长,这种涂层生长方式有利于形成密实结构和减少氧化活性位点,使MoS₂/WS₂多层涂层具有优于MoS₂/WS₂复合涂层的摩擦学性能。

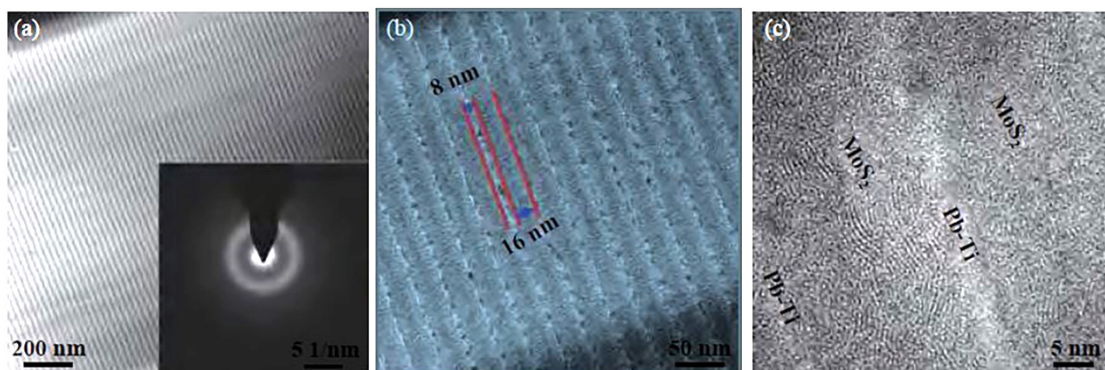


图4 MoS₂/Pb-Ti多层涂层截面形貌TEM图^[41]

Fig. 4 The cross-sectional HRTEM micrographs of the MoS₂/Pb-Ti multilayer coating^[41]

设计功能梯度与多层结构可以抑制MoS₂柱状晶的生长,进而改善薄膜的摩擦学性能。如图4所示,商克栋等^[41]采用磁控溅射技术制备了MoS₂/Pb-Ti纳米多层涂层,涂层中MoS₂层和Pb-Ti层交替多层结构及大量异质界面对MoS₂柱状晶的生长有抑制作用,对涂层晶面取向和致密度有改进作用,这使得MoS₂/Pb-Ti纳米多层涂层在潮湿环境下和普通大气环境下都具有低的摩擦因数和磨损率。将三种涂层在不同湿度环境下放置30 d后测试摩擦学性能,纯

MoS₂涂层的摩擦因数出现较大波动,MoS₂/Pb-Ti纳米多层涂层和MoS₂/Pb-Ti复合涂层仍具有较低的摩擦因数和磨损率,复合涂层和多层涂层的磨损率分别为 9.6×10^{-7} 和 $5.3 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ^[49]。李强等^[50]通过第一性原理方法得出了Ti/Pb延缓湿润环境对MoS₂复合薄膜损伤的原因,计算结果表明MoS₂-Ti/Pb抑制了游离H吸附原子的扩散,防止MoS₂金属边缘产生H₂S基团而造成新的缺陷,降低了MoS₂再次被氧化的几率。MoST作为一种已投入商业使用的掺TiMoS₂

涂层,也可以通过设计多层结构进一步提升 MoST 在真空、潮湿等环境下的摩擦学性能。LI 等的^[51]研究结果显示,MoST/Graphit-iC 多层涂层在真空下摩擦因数最低可达 0.02,相较于普通 MoST 涂层,多层涂层的摩擦学性能有较大的提升。

对于特征长度小于等于 10 nm 的纳米多层涂层也称为超晶格涂层。李立等^[52]采用磁控溅射技术制备了一系列具有超晶格结构的 Ti/MoS₂、C-Ti/MoS₂ 和 C/MoS₂ 涂层,C-Ti/MoS₂ 中的超晶格结构以及 C—Mo、Ti—S 和 Ti—O 键的形成提升了复合涂层的硬度和弹性模量,高湿度环境下涂层磨损表面的石墨化以及 H₂O 诱导生成的转移膜增强了涂层在高湿度环境下的摩擦学性能。除了常用的工艺调节、掺杂和结构设计外,研究滑动过程中界面之间的转移机制,增强薄膜形成转移膜的能力也可以作为提升薄膜在高湿环境中摩擦学性能的一种解决途径^[53]。

2 耐磨涂层

传统的固体润滑材料如过渡金属硫化物和石墨等在高温环境下容易发生氧化和降解,进而导致失效。氮化物基耐磨涂层能承受较高的工作温度,此外还具有许多较高的硬度和高温润滑性能,近年来受到越来越多的关注^[4]。

2.1 MoN 涂层

MoN 具有硬度高和在高温环境下能够生成具有良好润滑作用的易剪切金属氧化物等特点,在高温防护领域具有广泛的应用,但是纯 MoN 涂层不能实现在不同温度环境下服役的要求。可以通过设计掺杂其他功能元素或者调控工艺来实现 MoN 涂层在不同温度下的自适应润滑性能。

王文哲等^[54]的研究结果表明以 MoN 为主的 MoVN 涂层具有优于 MoN 涂层和 VN 涂层的硬度和摩擦学性能,由于在磨损表面生成了由 V₂O₅ 和 MoO₃ 组成的具有良好协同作用的润滑釉层,在 700 °C 下 MoVN 涂层仍具有较低的摩擦因数。软金属 Ag 具有较低的剪切强度(图 5)。王文哲等^[55]还将 Ag 掺杂制备出了 MoVN-Ag 复合涂层,研究结果表明 Ag 掺杂虽然会降低 MoVN-Ag 涂层的硬度和弹性模量,但是 MoVN-Ag 复合涂层在高温下的摩擦学性能得到了提升,MoVN-Ag 复合涂层的摩擦因数和磨损率均随着测试温度的不断升高而呈现出先增大后显著降低再略有增加的趋势。掺杂非金属 C 也可以提升 MoN 涂层的力学性能与摩擦学性能,因为掺杂 C 元素可以导致 MoCN 中形成非晶碳提升氮化物涂层的室温润滑性能,而形成的 sp³C—C 杂化键可以提升 MoCN 的硬度^[56]。

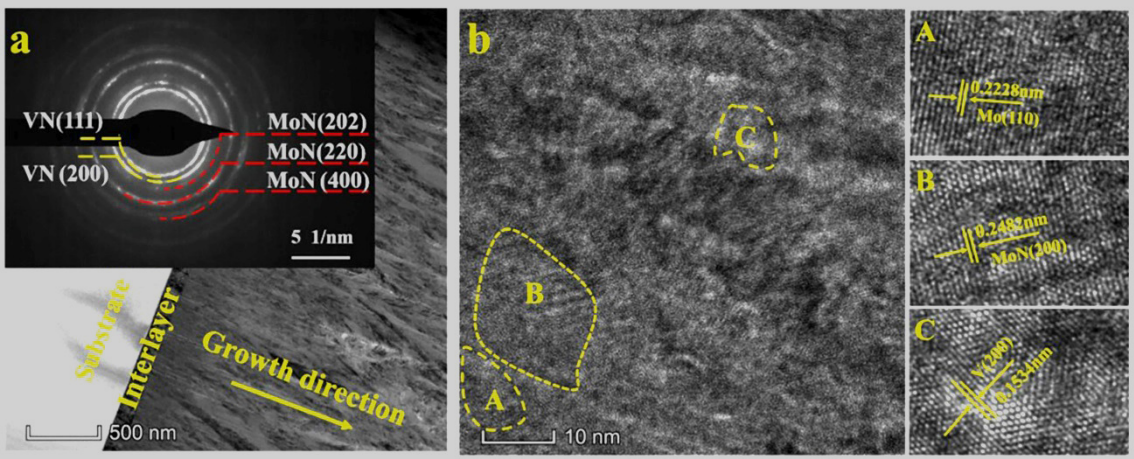


图 5 MoVN 薄膜的 TEM 图和 SAED 图^[54]

Fig. 5 TEM images and SAED pattern of MoVN films^[54]

除掺杂元素的方法外,还可以通过调控热处理工艺来改进 MoN 涂层的摩擦学性能。钱建国等^[56]的研究结果表明,对 MoN 和涂层进行 400 °C 退火处理后,MoN 涂层中组成相的结构未发生改变但是涂层的力学性能和摩擦学性能有所提升。

2.2 VN 涂层

VN 晶体的结构为面心立方结构,因为 V—N 键具有较弱的结合强度,因此具有较低的摩擦因数。此外 VN 在高温环境下服役时容易氧化生成润滑性能优异的 Magnéli 相。目前常用的提高 VN 涂层的摩

擦学性能的方法有掺杂元素、设计多层结构及预氧化处理等。

常见的掺杂元素有 C、Al、Cu 和 Ag 等^[57-58]。蔡召兵等^[59]研究了不同 C 含量的 VCN 涂层的组织结构与摩擦学性能,研究结果表明随着 C 含量的增加掺杂的 C 会优先与 V 生成 VC 相,当 C 含量达到一定值后涂层中才开始生成非晶 C 相,当硬度和韧性达到最佳匹配后的 VCN 涂层可获得比纯 VN 薄膜低 82% 的超低磨损率。此外蔡召兵等^[60]还发现在 C 原子数分数为 10.97 % 的 VN 涂层中存在一种新型正交晶型

金刚石相,由于正交型金刚石相的层状结构容易发生剪切作用,这种涂层在室温下的摩擦因数可低至0.56。蔡召兵等^[57]的研究结果表明掺杂Cu导致VCN-Cu涂层发生了 sp^3 C—C向 sp^2 C—C的转变,涂层中形成了类石墨结构(sp^2 C—C),随着Cu含量的增加,VCN-Cu涂层的表面粗糙度和涂层厚度增加、纳米硬度下降。

预氧化处理工艺也被用于改进VN涂层的组织与性能。蔡召兵等^[61]的研究结果表明,在大气气氛下预氧化处理后VN涂层主要由 V_2O_5 和VN相组成,而在 N_2 气氛下预氧化处理后VN涂层主要由 VO_2 和VN相组成,与未预氧化涂层对比,预氧化过程中生成的氧化物具有比VN摩擦过程中生成的氧化物具有更好的减磨效果。

此外还可以通过深冷处理工艺改进VN涂层的摩擦学性能。不同于预氧化处理工艺,深冷处理不会改变VN涂层的相组成,深冷处理会在VN涂层内部产生有利于形成晶体缺陷或空位的内部微应力,而内部微应力在温度升高会时在涂层表面产生残余压应力,由于残余压应力可以减小材料的损伤,所以相应的提高了涂层的耐磨性与抗划伤性^[62]。

2.3 CrN涂层

CrN涂层是一种典型的过渡金属氮化物涂层,具有良好的抗氧化性、抗腐蚀性和耐磨性。蒋钊等^[63]的第一性原理计算结果表明CrN优良的结构稳定性主要来自-6.4~4.8 eV范围内Cr原子3d轨道和N原子2p轨道间的相互作用,CrN涂层具有优异的界面相容性和结构稳定性。CrN涂层的摩擦学性能主要受测试环境的影响,不同的服役环境下CrN的磨损机制不同。在大气环境下CrN涂层的磨损机制为磨粒磨损;在水润滑下主要发生机械抛光作用,摩擦磨损减小;在模拟人工海水中磨损机制主要为第三体润滑^[64]。此外在一些特殊环境中,例如在钠冷快中子反应堆中CrN固态润滑涂层的服役环境为液态钠。陈彦君等^[65]研究了CrN涂层在液态钠环境中的摩擦学性能,如图6所示,液态钠中存在的氧化物能够与CrN涂层生成有利于形成摩擦化学反应的氧化膜,在250℃液态钠环境中,CrN的摩擦因数可以低至0.2左右,但是在550℃环境中,由于液态钠具有很好的润湿性导致CrN涂层与氧化物杂质接触减少,摩擦因数增加至0.5。

CrN也可以通过设计多层涂层来提升摩擦学性能。如图7所示,刘二勇^[66]等通过多弧离子镀技术制备了CrCN/Cr多层涂层,试验结果表明多层涂层中CrCN和Cr的厚度分别为0.45~2.1 μm和90 nm,多层涂层由 Cr_7C_3 与CrN组成,在油润滑条件下多层涂

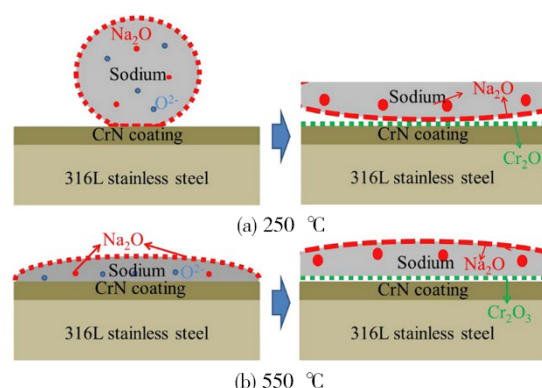


图6 CrN涂层在250℃和550℃下的摩擦机理示意图^[65]

Fig. 6 Schematic diagram of friction mechanism of CrN coating in sodium at 250 °C (a) and 550 °C (b) ^[65]

层的摩擦因数和磨损率比CrCN涂层分别降低了16%和45%。此外由于CrN涂层自身不能产生有效的润滑作用,在遇到润滑油不足等情况时会产生过度的摩擦磨损。Wan等^[67]采用多弧离子镀技术与磁控溅射技术结合的方法制备了CrN/GLC涂层。此外,蔡群等^[68]采用磁控溅射技术制备出了Ag掺杂的CrN-Ag纳米复合涂层,因为Ag具有硬度低的特点,CrN-Ag涂层的硬度随着Ag含量的增加而降低。

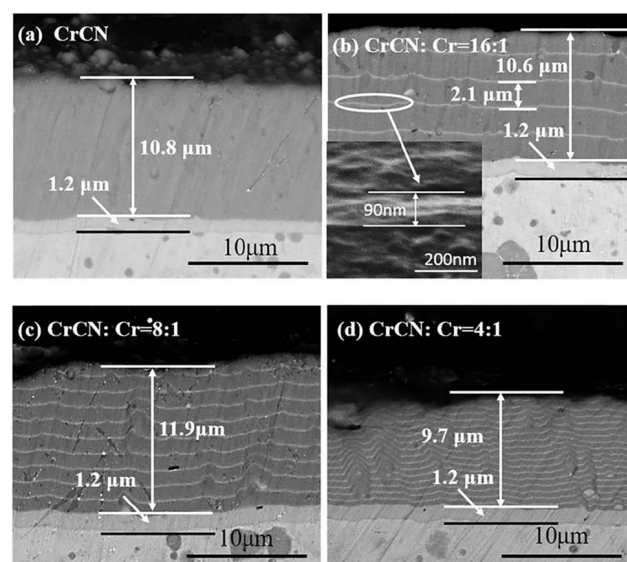


图7 CrCN/Cr多层涂层的截面形貌^[66]

Fig. 7 Cross-section microstructure of CrCN/Cr multilayer films ^[66]

3 耐蚀涂层

航天材料在使用的过程中不可避免地会遇到金属腐蚀的问题,腐蚀不仅会大大缩减材料的使用寿命甚至会危及到航天器的安全运行。常用的腐蚀防护方法有金属表面直接沉积与涂覆保护涂层两种方法。

石墨烯是一种碳原子以 sp^2 杂化方式形成碳纳米结构且厚度为一个碳原子(0.34 nm)的准二维蜂窝状平面薄膜,二维网络中的每个碳原子通过 σ 键与其相邻的三个碳原子形成C—C键^[69]。彭玉峰^[70]等

的计算结果表明,水分子与石墨间的结合能低于水分子间结合的定量水平,石墨烯具有较好的疏水性,即石墨烯的电子结构在水分子下不会改变,石墨烯在腐蚀防护领域具有很好的潜力。将石墨烯掺杂入有机涂料中可以增强涂层的阻隔作用进而延缓了金属的腐蚀。石墨烯有机涂料不仅拥有聚合物良好的粘附性与力学性能,还兼具石墨烯优异的导热性能及阻隔性能^[71-73]。但是由于石墨烯片层结构间存在较强的范德华力且石墨烯与有机树脂相容性较差,石墨烯加入树脂中时容易发生团聚,导致石墨烯/有机防护涂层阻隔性能下降。主要的石墨烯分散方法有机机械法与非共价键分散法等。

孙立三等^[74]制备了由石墨烯锌防腐底漆和抗冲蚀弹性聚氨酯面漆组成的复合涂层,测试结果表明复合涂层不仅具有良好的物理阻隔性能,还能够抑制基体碳钢在 3.5%NaCl 溶液中的阴极反应与阳极反应,这种复合涂层在 3.5%NaCl 溶液中具有良好的耐蚀性能与耐盐雾性能,其中耐盐雾时间超过了 1 500 h。

目前大量的研究人员采用非共价改性的方法来修饰氧化石墨烯来提高石墨烯在有机涂料中的分散性,进而提高涂料的防腐性能。崔明君等^[75]使用聚巴多胺(PDA)在 GO 表面上的非共价键黏附改善了其在水性环氧树脂中的相容性,测试结果表明 GO—PDA/环氧树脂涂层具有优异的防腐性能,因为 PDA 修饰增强了 GO 与环氧涂层之间的界面结合,涂层致密性增加(图 8)。

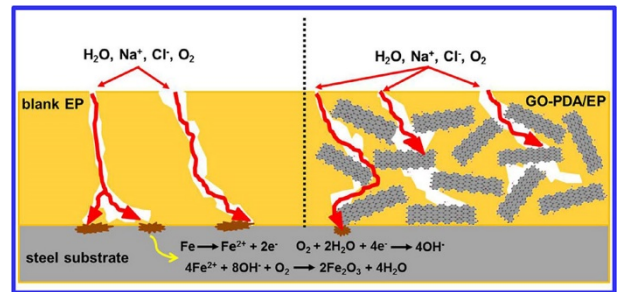


图 8 GO—PDA/环氧树脂涂层的腐蚀机理图^[75]

Fig. 8 Corrosion protection mechanism of GO—PDA/EP^[75]

此外也可以通过降低石墨烯导电性给有机防护涂层腐蚀防护带来的危害来提高石墨烯/有机涂层的耐蚀性。崔明君等^[76]利用聚邻苯二胺纳米粒子(PoPD)制备了 PoPD—GO/EP 涂层,石墨烯纳米片在 EP 中稳定分散,这主要归结于 PoPD 与石墨烯之间强的 $\pi-\pi$ 相互作用,分散更加明显的石墨烯有效提高了涂层对腐蚀介质的阻隔性能,腐蚀速率明显降低,在长期暴露或浸泡过程中,PoPD 纳米粒子可以钝化金属基体表面形成致密的 Fe_3O_4 氧化膜,PoPD 和石墨

烯的协同作用提高了对金属基体的防护,延缓了金属的腐蚀(图 9)。Chen 等^[77]的研究结果表明,聚邻丁基苯胺(P2BA)也能够钝化金属表面,并与石墨烯发生协同作用来提高对金属基体的防护,延缓金属腐蚀。

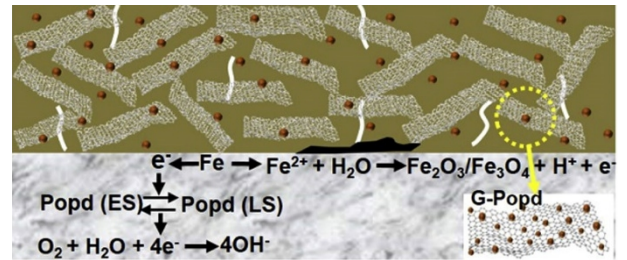


图 9 PoPD—GO/EP 涂层的腐蚀机理图^[76]

Fig. 9 Corrosion protection mechanism of PoPD—GO/EP^[76]

氧化石墨烯量子点(graphene oxide quantum dots, GOQDs)具有更小的尺寸、更好的生物相容性及强烈的吸水性等优异的性能,可以作为一种有效的防护涂料组成物。Li 等^[78]人采用氧化石墨烯、锌粉、环氧树脂和固化剂制备了石墨烯锌环氧树脂复合涂料,研究表明,掺杂直径为 15 nm 的石墨烯量子点大大提高了锌环氧树脂基体的耐腐蚀性能,与 Q235 钢基体相比复合涂层的腐蚀电位向正方向移动了 13 mV,电流密度下降超过了 3 个数量级,经 792 h 盐雾试验后,石墨烯锌环氧树脂复合涂料仍具有优异的耐蚀性。

六方氮化硼(h-BN)和石墨烯都是具有良好的化学稳定性、阻隔性及热稳定性的二维材料。Yang 等^[79]的研究结果表明,h-BN 的电绝缘性能够改善石墨烯在金属防护中存在电偶腐蚀问题,与纯二维材料相比,石墨烯掺杂 h-BN 具有更优的耐腐蚀性能。

固化剂作为复合涂料中不可或缺的组分,采用天然可再生生物可以减少原料制备过程中对环境的污染。如图 10 所示,王娟等^[80]以腰果酚为固化剂原料制备了一种生物基水性环氧树脂涂层(C-EP),通过电化学阻抗谱测试,当 GO 的含量为 0.25%(w) 时,GO/C-EP 涂层具有最优异的耐腐蚀性能。尽管水基环氧树脂有降低环境污染的优点,但是亲水性的特点使其的耐腐蚀性受到影响。王娟等^[81]使用一种低细胞毒性和高乙醇溶解度的氮掺杂碳量子点(N-CD)来制备 N-CDs 增强水性环氧树脂涂料复合涂层并研究了复合涂层的耐蚀性,研究表明由于 N-CD 与聚合物链之间的键相互作用可以使 EP 层更加致密,以及 N-CD 可以减少涂层缺陷并且增强对基体中腐蚀物质的阻隔,N-CD 还可以促进在金属基体表面生成由 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 组成的致密钝化层,具有 0.5~1 (w) %N-CD 的 N-CDs—EP 复合涂层表现出优

异的防腐性能(图11)。

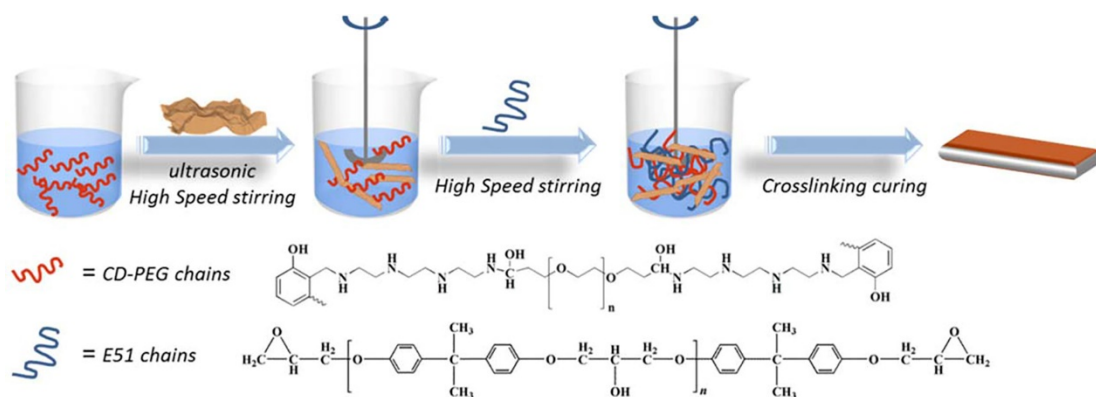


图10 GO/C-EP涂层制备工艺示意图^[80]

Fig. 10 Schematic illustration of the preparation process of GO/C-EP nanocomposite coating^[80]

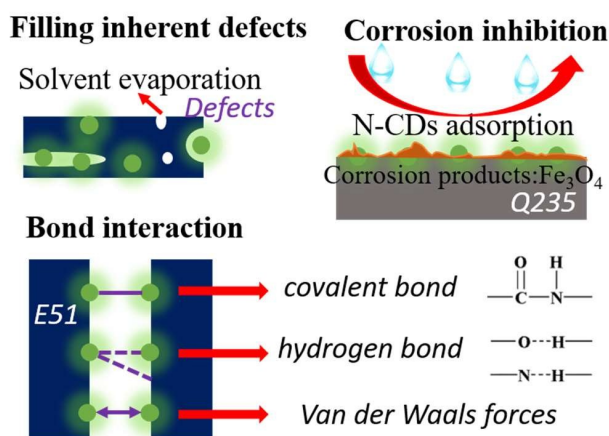


图11 N-CDs-EP涂层的腐蚀机理图^[81]

Fig. 11 Corrosion resistance mechanism graph of N-CDs-EP coating^[81]

4 结语

随着航天技术的不断地发展,航天器将遭遇更加复杂苛刻的服役环境,传统的航天功能防护材料已经不能满足在高真空、高湿度、高辐照、高温等复杂环境下航天器的需求,对功能涂层的润滑性能、耐磨性能、耐蚀性能等提出越来越高的要求。通过功能梯度多层、纳米多层,多元/多组分复合等结构设计及表面织构化、涂层预热处理、深冷处理和热处理等工艺调控手段可以使材料具有更好的摩擦学性能、耐蚀和耐磨性等优点。因此,还需加强以下几个方面的研究:

(1)结合多种计算、模拟方法,如有限元模拟,第一性原理、分子动力学等,建立材料物理性能与涂层结构体系的材料基因本构关系,从而实现极端环境下涂层性能的最优化设计;

(2)在实际工作中,辐照和高真空等各种环境条件往往同时存在。因此需掌握纳米多层、纳米复合、多组分复合等跨尺度结构设计对涂层力学、摩擦学、腐蚀等性能的协同调控机理;

(3)涂层的前后处理工艺,如深冷处理、热处理等可以弥补或修复涂层制备过程中的缺陷,提高涂层质量。需探明前后处理工艺对涂层结构性能影响的关联规律和机制。

综上,未来航天器的功重比增大、寿命延长,超滑、超低磨损、自修复、多功能一体化、智能化等特性成为未来功能防护涂层的发展趋势。对于不同服役环境及需求,研制出满足功能需求的优异性能的航天功能防护材料,对于提高航天器可靠性、延长服役寿命,推动表面功能防护材料与理论发展,促进航天事业的发展具有重要的意义。

参考文献

- [1] QI J, WANG L, WANG Y, et al. The tribological performance of selected solid lubricant films in sand-dust environments [J]. Wear, 2011, 271(5): 899-910.
- [2] ZHANG R, PU J. An in situ approach to robust superhydrophobic carbon-based film [J]. Surface and Interface Analysis, 2016, 48(12): 1345-1349.
- [3] 赵凤平, 李淑欣, 蒲吉斌, 等. 马氏体钢表面磁控溅射类金刚石薄膜滚动接触疲劳失效机理 [J]. 摩擦学学报, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/62.1095.04.20210220.1421.029.html>, accepted.
- ZHAO F P, LI S X, PU J B, et al. Failure mechanism of rolling contact fatigue of magnetron-sputtered DLC film on martensite steel [J]. Tribology, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/62.1095.04.20210220.1421.029.html>, accepted.
- [4] 郭武明, 孙东, 蒲吉斌, 等. 不同涂层在甘油环境下的摩擦学性能对比研究 [J]. 润滑与密封, 2019, 44(10): 121-124, 132.
- GUO W M, SUN D, PU J B, et al. Tribological properties of different coating in glycerol environment [J]. Lubrication Engineering, 2019, 44(10): 121-124, 132.
- [5] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2002, 37(4): 129-281.
- [6] WU D, REN S, PU J, et al. A comparative study of tribological characteristics of hydrogenated DLC film sliding against ceramic mating materials for helium applications [J]. Applied

Surface Science, 2018, 441: 884–894.

[7] 王顺花, 霍磊, 鞠鹏飞, 等. 无氢类金刚石薄膜表面 H_2O 和 O_2 分子共同作用的第一性原理计算 [J]. 摩擦学学报, 2019, 39(3): 350–356.

WANG S H, HUO L, JU P F, et al. The first-principles calculations of the interaction of H_2O and O_2 molecules on the surface of hydrogen-free diamond films [J]. Tribology, 2019, 39(3): 350–356.

[8] HUO L, WANG S, PU J, et al. Exploring the low friction of diamond-like carbon films in carbon dioxide atmosphere by experiments and first-principles calculations [J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 893–899.

[9] LIU Z, ZHENG S, LU Z, et al. Adhesive transfer at copper/diamond interface and adhesion reduction mechanism with fluorine passivation: A first-principles study [J]. Carbon, 2018, 127: 548–556.

[10] 蒲吉斌, 王立平, 薛群基. 多尺度强韧化碳基润滑薄膜的研究进展 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 4–27.

PU J B, WANG L P, XUE Q J. Progress in strengthening and toughening carbon-cased films [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 4–27.

[11] 刘健, 曹磊, 万勇, 等. 硼掺杂 DLC 薄膜在海水环境中的腐蚀磨损性能 [J]. 表面技术, 2019, 48(8): 247–256.

LIU J, CAO L, WAN Y, et al. Corrosive wear properties of boron-doped diamond-like carbon films in seawater environment [J]. Surface Technology, 2019, 48(8): 247–256.

[12] ZHANG R, PU J, YANG Y, et al. Probing the frictional properties of sulfur-doped diamond-like carbon films under high vacuum by first-principles calculations [J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1483–1489.

[13] PU J, ZHANG G, WAN S, et al. Synthesis and characterization of low-friction Al-DLC films with high hardness and low stress [J]. Journal of Composite Materials, 2013, 49(2): 199–207.

[14] CUI M, PU J, ZHANG G, et al. The corrosion behaviors of multilayer diamond-like carbon coatings: influence of deposition periods and corrosive medium [J]. RSC Advances, 2016, 6(34): 28570–28578.

[15] WANG J, PU J, ZHANG G, et al. Architecture of superthick diamond-like carbon films with excellent high temperature wear resistance [J]. Tribology International, 2015, 81: 129–138.

[16] PU J, WANG J, HE D, et al. Corrosion and tribocorrosion behaviour of super-thick diamond-like carbon films deposited on stainless steel in NaCl solution [J]. Surface and Interface Analysis, 2016, 48(6): 360–367.

[17] CUI M, PU J, LIANG J, et al. Corrosion and tribocorrosion performance of multilayer diamond-like carbon film in NaCl solution [J]. RSC Advances, 2015, 5 (127): 104829–104840.

[18] WANG J, PU J, ZHANG G, et al. Tailoring the structure and property of silicon-doped diamond-like carbon films by controlling the silicon content [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235: 326–332.

[19] WANG J, PU J, ZHANG G, et al. Interface architecture for superthick carbon-based films toward low internal stress and ultrahigh load-bearing capacity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 5015–5024.

[20] 王军军, 蒲吉斌, 张广安, 等. Si 过渡层类金刚石薄膜界面优化及其性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2014, 34(5): 531–537.

Wang J J, Pu J B, Zhang G A, et al. Interface optimization and property investigation of DLC film with Si transition layer [J]. Tribology, 2014, 34(5): 531–537.

[21] CAO L, LIU J, WAN Y, et al. Corrosion and tribocorrosion behavior of W doped DLC coating in artificial seawater [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 109: 108019.

[22] WANG Y, PU J, WANG J, et al. Interlayer design for the graphite-like carbon film with high load-bearing capacity under sliding-friction condition in water [J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 816–824.

[23] PU J, REN S, LU Z, et al. A feasible multilayer structure design for solid lubricant coatings in a lunar environment [J]. Rsc Advances, 2016, 6(70): 65504–65517.

[24] HE D, LI X, PU J, et al. Improving the mechanical and tribological properties of TiB₂/a-C nanomultilayers by structural optimization [J]. Ceramics International, 2018, 44 (3): 3356–3363.

[25] PU J, HE D, WANG L. Effects of WC phase contents on the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of WC/a-C superlattice coatings [J]. Applied Surface Science, 2015, 357(DEC. 1PT. B): 2039–2047.

[26] HE D, PU J, LU Z, et al. Simultaneously achieving superior mechanical and tribological properties in WC/a-C nanomultilayers via structural design and interfacial optimization [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 698: 420–32.

[27] HE D, PU J, WANG L, et al. Investigation of post-deposition annealing effects on microstructure, mechanical and tribological properties of WC/a-C nanocomposite coatings [J]. Tribology Letters, 2016, 63(2): 14.

[28] 蒲吉斌, 万善宏, 胡天昌, 等. 离子液体/织构化类金刚石碳复合润滑薄膜的构筑及其摩擦学性能的研究 [J]. 摩擦学学报, 2012, 32(5): 472–479.

PU J B, WAN H S, HU T C, et al. Fabrication and tribological study of ionic liquid/texturing diamond-like carbon composite lubrication films [J]. Tribology, 2012, 32(5): 472–479.

[29] HE D, ZHENG S, PU J, et al. Improving tribological properties of titanium alloys by combining laser surface texturing and diamond-like carbon film [J]. Tribology International, 2015, 82: 20–27.

[30] ZHAO W, PU J, YU Q, et al. A Novel strategy to enhance micro/nano-tribological properties of DLC film by combining micro-pattern and thin ionic liquids film [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 428: 70–78.

[31] LIU X, WANG L, XUE Q. DLC-based solid-liquid synergetic lubricating coatings for improving tribological behavior of boundary lubricated surfaces under high vacuum condition [J]. Wear, 2011, 271(5): 889–898.

- [32] LIU X, WANG L, PU J, et al. Surface composition variation and high-vacuum performance of DLC/ILs solid - liquid lubricating coatings: Influence of space irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(20): 8289-8297.
- [33] LIU X, PU J, WANG L, et al. Novel DLC/ionic liquid/graphene nanocomposite coatings towards high-vacuum related space applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(11): 3797-3809.
- [34] 郑韶先, 任思明, 蒲吉斌. Cr掺杂类金刚石碳基薄膜在发动机油环境下的摩擦学机制 [J]. *材料研究学报*, 2017, 31(1): 18-26.
- ZHENG S X, REN S M, PU J B. Tribological behavior of Cr doped diamond-like carbon coating in engine oil [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2017, 31(1): 18-26.
- [35] REN S, ZHENG S, JIBIN P, et al. Study of tribological mechanisms of carbon-based coatings in antiwear additive containing lubricants under high temperature [J]. *R. Adv.*, 2015, 5(81): 66426-66437.
- [36] HILTON M R, FLEISCHAUER P D. Applications of solid lubricant films in spacecraft [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1992, 54-55(1): 435-441.
- [37] SHI Y, CAI Z, PU J, et al. Interfacial molecular deformation mechanism for low friction of MoS₂ determined using ReaxFF-MD simulation [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2, Part A): 2258-2265.
- [38] CHEN S, LEI H, LU Z, et al. Friction performance and mechanism of the molybdenum disulfide film in carbon dioxide atmosphere [J]. *Ecs Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, 9(5): 055006.
- [39] 王均安, 于德洋, 欧阳锦林. 二硫化钼溅射膜在潮湿空气中贮存后润滑性能的退化与失效机理 [J]. *摩擦学学报*, 1994(1): 25-32.
- WANG J A, YU D Y, OUYANG J L. Study on the mechanism of lubrication degradation and failure of MoS₂ sputtered films stored in the moist air [J]. *Tribology*, 1994(1): 25-32.
- [40] LI Q, ZHENG S, PU J, et al. Revealing the failure mechanism and designing protection approach for MoS₂ in humid environment by first-principles investigation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 1121-1130.
- [41] 商克栋, 郑韶先, 鞠鹏飞, 等. 南海海洋大气环境二硫化钼纳米多层薄膜摩擦学行为研究 [J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(4): 417-429.
- SHANG K D, ZHENG S X, JU P F, et al. Tribological performance of MoS₂/Pb-Ti nano-multilayer coating applied in marine atmospheric environment of south China sea [J]. *Tribology*, 2018, 38(4): 417-429.
- [42] SHANG K, ZHENG S, REN S, et al. Improving the tribological and corrosive properties of MoS₂-based coatings by dual-doping and multilayer construction [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 437: 233-244.
- [43] 鞠鹏飞, 王海新, 蒲吉斌, 等. 空间部件表面 Ti/MoS₂ 润滑涂层性能研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2018, 38(10): 901-905.
- JU P F, WANG H X, PU J B, et al. Impact of Ti-doping on tribological properties of MoS₂ coatings on spacecraft component [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2018, 38(10): 901-905.
- [44] 关晓艳, 王立平, 张广安, 等. 磁控溅射沉积高承载、低摩擦 MoS₂/Ti 复合薄膜 [J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(3): 259-265.
- GUAN X Y, WANG L P, ZHANG G A, et al. High Load Bearing Capacity and Low Friction of MoS₂/Ti Composite Films by Magnetron Sputtering [J]. *Tribology*, 2015, 35(3): 259-265.
- [45] 谷继品, 蔡群, 钱建国, 等. Si/MoS₂ 及 C-Si/MoS₂ 涂层在不同湿度条件下摩擦磨损性能 [J]. *润滑与密封*, 2020, 45(7): 111-116, 122.
- GU J P, CAI Q, QIAN J G, et al. Tribological behavior of Si / MoS₂ and C-Si/MoS₂ Coatings under different humidity conditions [J]. *Lubrication Engineering*, 2020, 45(7): 111-116, 122.
- [46] BAI Y, PU J, WANG H, et al. High humidity and high vacuum environment performance of MoS₂/Sn composite film [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 800: 107-115.
- [47] ZENG C, PU J, WANG H, et al. Study on atmospheric tribology performance of MoS₂-W films with self-adaption to temperature [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 15834-15842.
- [48] ZENG C, PU J, WANG H, et al. Influence of microstructure on tribological properties and corrosion resistance of MoS₂/WS₂ films [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13774-137783.
- [49] REN S, SHANG K, CUI M, et al. Structural design of MoS₂-based coatings toward high humidity and wide temperature [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(18): 11889-11902.
- [50] 李强. 二维材料石墨烯、二硫化钼与环境的相互作用机理研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2019.
- LI Q. Interaction mechanism study between two-dimensional materials graphene, molybdenum disulfide and environment [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2019.
- [51] LI H, YI P, ZHANG D, et al. Integration of MoST and Graphit-iC coatings for the enhancement of tribological and corrosive properties [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144961.
- [52] LI L, LU Z, PU J, et al. The superlattice structure and self-adaptive performance of C-Ti/MoS₂ composite coatings [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 5733-5744.
- [53] ZHANG R, XIONG L, PU J, et al. Interface-sliding-induced graphene quantum dots transferring to fullerene-like quantum dots and their extraordinary tribological behavior [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(24): 1901386.
- [54] WANG W, ZHENG S, PU J, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of Mo-V-N films by reactive magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 387: 125532.
- [55] WANG W, PU J, CAI Z, et al. Insights into friction properties and mechanism of self-lubricating MoVN - Ag films at high temperature [J]. *Vacuum*, 2020, 176: 109332.
- [56] QIAN J, LI S, PU J, et al. Effect of heat treatment on structure and properties of molybdenum nitride and molybdenum

carbonitride films prepared by magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 725–735.

[57] CAI Z, CHEN R, WANG W, et al. Microstructure and tribological properties of Cu-doped VCN films: The role of Cu [J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145509.

[58] CAI Q, LI S, PU J, et al. Effect of multicomponent doping on the structure and tribological properties of VN-based coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 566–574.

[59] CAI Z, WU Y, PU J. High-temperature friction and wear behavior of varying-C VN films [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30(3): 2057–2065.

[60] CAI Z, PU J, WANG L, et al. Synthesis of a new orthorhombic form of diamond in varying-C VN films: Microstructure, mechanical and tribological properties [J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 767–776.

[61] CAI Z, PU J, LU X, et al. Improved tribological property of VN film with the design of pre-oxidized layer [J]. Ceramics International, 2019, 45(5): 6051–6057.

[62] CAI Z, CHEN R, QIAN J, et al. Improving scratch-resistance and wear-resistance of VN film by deep cryogenic treatment with liquid nitrogen [J]. Surface Engineering, 2020, 36(2): 206–215.

[63] 蒋钊, 高恒蛟, 周晖, 等. 原子层沉积技术改性CrN硬质涂层性能的第一性原理研究 [J]. 表面技术, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1083.TG.20210623.1639.030.html>.

JIANG Z, GAO H J, ZHOU H, et al. First-principles calculations on the performance of the atom layer deposition modified CrN hard coatings [J]. Surface Technology, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1083.TG.20210623.1639.030.html>.

[64] 鞠鹏飞, 王海新, 蒲吉斌, 等. CrN和CrSiN薄膜在不同介质下的摩擦学性能 [J]. 润滑与密封, 2016, 41(10): 86–90, 140.

JU P F, WANG H X, PU J B, et al. Tribological properties of CrN and CrSiN films under different medium [J]. Lubrication Engineering, 2016, 41(10): 86–90, 140.

[65] CHEN Y, WANG S, HAO Y, et al. Friction and wear behavior of CrN coating on 316L stainless steel in liquid sodium at elevated temperature [J]. Tribology International, 2020, 143: 106079.

[66] LIU E, YU B, XUE Y, et al. Microstructure and mechanical properties of a CrCN/Cr multilayer film [J]. Materials Research Express, 2020, 7(9): 096406.

[67] WAN S, PU J, LI D, et al. Tribological performance of CrN and CrN/GLC coated components for automotive engine applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 433–442.

[68] CAI Q, LI S, PU J, et al. Corrosion resistance and antifouling activities of silver-doped CrN coatings deposited by magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 354: 194–202.

[69] 崔明君, 任思明, 王永刚, 等. 石墨烯基防腐涂层研究进展 [J]. 表面技术, 2019, 48(6): 46–55.

CUI M J, REN S M, WANG Y G, et al. Research progress

of the graphene coatings for corrosion protection [J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 46–55.

[70] 彭玉峰, 王敬, 路战胜, 等. 单层石墨烯水分子吸附对其光学性质的影响 [J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33(3): 377–384.

PENG Y F, WANG J, LU Z S, et al. Effects on optical properties of the adsorption of water molecules on graphene [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2016, 33(3): 377–384.

[71] CRACIUN M F, RUSSO S, YAMAMOTO M, et al. Tunable electronic properties in graphene [J]. Nano Today, 2011, 6(1): 28330.

[72] BALANDIN A A, GHOSH S, TEWELDEBRHAN D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in silicon nanoelectronics [C]. Proceedings of the 2008 IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop, Honolulu, HI: 2008.

[73] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, et al. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets [J]. Nano Letters, 2008, 8(8): 2458–2462.

[74] 孙立三, 王春婷, 卢光明, 等. 防腐抗冲蚀复合涂层制备及性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(4): 424–428.

SUN L S, WANG C T, LU M G, et al. Preparation and properties of a new corrosion- and erosion-resistant composite coating [J]. Corrosion Science And Protection Technology, 2019, 1(4): 424–428.

[75] CUI M, ZHAO H, WANG L, et al. Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 255–66.

[76] CUI M, REN S, PU J, et al. Poly (o-phenylenediamine) modified graphene toward the reinforcement in corrosion protection of epoxy coatings [J]. Corrosion Science, 2019, 159: 108131.

[77] CHEN C, QIU S, CUI M, et al. Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene [J]. Carbon, 2017, 114: 356–366.

[78] LI H, PU J, ZHANG R. Long-term corrosion protection of Q235 steel by graphene oxide composite coating [J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2019, 7(4): 045022.

[79] YANG X, ZHANG R, PU J, et al. 2D graphene and h-BN layers application in protective coatings [J]. Corrosion Reviews, 2021, 39(2): 93–107.

[80] WANG J, DU P, DING J, et al. Graphene oxide enhanced aqueous epoxy composite coating derived from sustainable cardanol resource for corrosion protection [J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2019, 7(4): 044002.

[81] WANG J, DU P, HAO H, et al. Novel nitrogen doped carbon dots enhancing the anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings [J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(9): 3443–3451.