

含金耐磨耐蚀涂层的制备及性能研究进展

王鲁宁, 闻明*, 张蕊, 赵飞, 郭俊梅

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,
昆明贵金属研究所 云南省贵金属材料重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 材料在使用过程中经常会因为磨损和腐蚀而导致失效, 采用表面改性技术制备涂层来改善材料的耐磨性和耐蚀性是一种经济、高效的方法。由于金具有低剪切强度、化学稳定性好和自润滑作用等优点, 在涂层中引入金可以显著改善材料的耐磨性和耐蚀性。综述了含金耐磨耐蚀涂层目前主要的制备方法、金的润滑机理、金提高涂层耐蚀性的原因及其影响因素等, 并对涂层的发展方向进行了展望。

关键词: 材料失效与保护; 涂层; 耐磨性; 耐蚀性; 金

中图分类号: TG178, TG146.3⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)01-0075-07

Preparation and Properties Research Progress of Wear and Corrosion Resistance Coatings Containing Gold

WANG Luning, WEN Ming*, ZHANG Rui, ZHAO Fei, GUO Junmei

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd.,
Yunnan Key Lab of Precious Metallic Materials, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Materials gradually fail due to abrasion and corrosion during use. It is an economical and efficient method to prepare coating by surface modification techniques to improve the abrasion resistance and corrosion resistance of materials. Due to the low shear strength, good chemical stability and self-lubricating of Au, the introduction of Au into the coatings can significantly improve the abrasion resistance and corrosion resistance of materials. The main preparation methods, the lubrication mechanisms and the reasons for improving the corrosion resistance of Au were reviewed, and the development direction of coatings were also summarized.

Key words: material failure and protection; coating; wear resistance; corrosion resistance; Au

随着社会和经济的发展, 对材料的使用性能要求日益增高, 合金的耐磨性能和耐蚀性研究在航空航天^[1]、汽车^[2]、电接触材料^[3]等方面受到广泛的关注。失效和腐蚀不仅带来巨大的经济损失, 而且也带来了破坏性的安全问题。提供具有良好的机械性能和抗腐蚀性的合金是解决这些问题的捷径。然而, 有时这些性能不能通过单一的合金开发来实现。采用表面涂覆层强化技术^[4], 在材料表面涂覆一层具

有特殊性能的涂层, 来改善材料表面的综合性能以提高耐磨损和耐蚀能力显得尤为重要。很多学者已经提出梯度涂层设计, 以增强部件性能。纳米材料由于表面效应、小尺寸效应、巨磁电阻效应、宏观隧道效应等特殊的性质^[5], 使其呈现出比普通材料更加优异的硬度、耐磨性、自润滑耐性和耐腐蚀性。贵金属金具有优异的热力学稳定性、良好的延展性及低的氧扩散速率^[6-7], 并且纳米软金属金能够起到

收稿日期: 2018-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51564025)、云南省基金重点项目(2017FA029)。

第一作者: 王鲁宁, 男, 硕士研究生, 研究方向: 钛的表面改性。E-mail: wangluning12330@163.com

*通讯作者: 闻明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属材料。Email: wen@ipm.com.cn

自修复作用^[8]。这些独特的性能使得含金涂层在耐磨损和耐腐蚀应用领域得到了广泛关注,近年来国内外学者对含金涂层的性能进行了广泛研究^[9-11]。

本文结合国内外学者利用各种不同工艺制备含金涂层的研究工作,对含金耐磨耐蚀涂层的制备方法、耐磨性和耐蚀性的机理进行分析与论述。

1 涂层的制备方法

涂层的制备方法有很多种,近年来制备技术也得到极大的发展^[12]。常见的方法如图 1 所示。

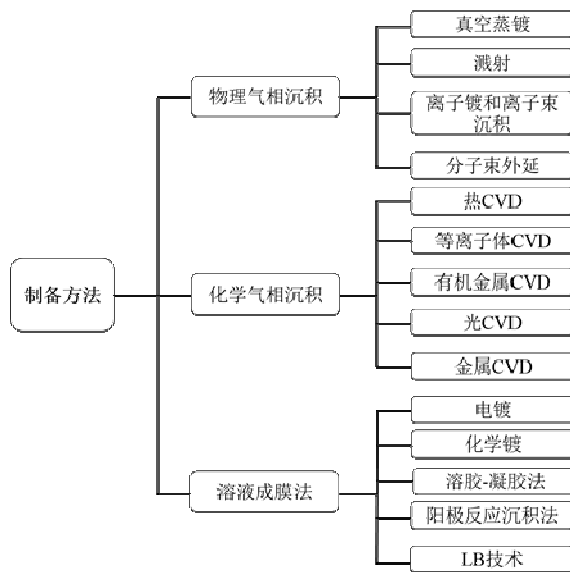


图 1 涂层制备方法分类

Fig.1 The classification of coating preparation methods

1.1 物理气相沉积(PVD)

在真空的条件下,利用各种物理方法,将材料源气化成原子、分子或离子,在基体表面直接沉积的技术即为物理气相沉积(PVD),主要包括真空蒸镀、离子镀、离子束沉积和溅射镀膜等。PVD 技术制备出的涂层具有膜基结合力好、薄膜内聚力高、膜成分易控、可以制备多层膜以及生产效率高等优点。其中磁控溅射技术由于具有低温高速、膜层致密度高、材料限制性低的优点,广泛应用于电子、能源、表面改性、耐磨、防锈抗腐蚀等工业领域^[13]。刘艳松等^[14]通过磁控溅射方法制备出 Au/Cu 成分渐变复合涂层,通过这种方法制备的涂层表面光洁、致密度和结合力高、厚度均匀,并且涂层成分随厚度渐变,在激光惯性约束聚变(ICF)研究领域的双壳层靶中有着重要应用。Simmonds 等^[15]通过 PVD 方

法制备出的 Au/TiN 多层薄膜有着良好的界面结构,相比于单层薄膜表现出更好的抗划伤性能。

1.2 化学气相沉积(CVD)

将含有薄膜元素的一种或几种气相化合物或单质气体通入放置有基材的反应室,通过气相作用或者在衬底表面上的化学反应生成所需要的薄膜,可以用来制备多数的金属和非金属及其化合物涂层,这一技术称为化学气相沉积(CVD)。CVD 主要包括热化学气相沉积(TCVD)、低压化学气相沉积(LPCVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)等方法。

CVD 技术在难熔金属表面制备的高温抗氧化涂层提高了材料的使用寿命,得到的涂层致密度和纯度高、缺陷少、可用于制备形状复杂的试件^[16]。另外,采用 CVD 技术制备的涂层应用在特殊环境中,使材料具备耐磨、耐蚀、抗高温氧化和扩散的性能^[17]。金具有较强的抗氧化性能和高的化学稳定性,也可用来制备保护涂层。Feurer 等^[18]在低温下通过 PECVD 技术制备出高结合力的纯金薄膜,并对不同的沉积条件进行了研究,这种技术展现出了多功能性和可调控性。CVD 技术在工业领域也有着广泛应用,如采用 CVD 技术制备的金薄膜电阻率与多晶硅相当,在集成电路和 X 射线掩膜修复领域得到应用^[19]。CVD 和电子束沉积相结合制备含金涂层的方法也有学者进行过研究^[20-21]。与 PVD 相比,采用 CVD 技术制备含金耐磨耐蚀涂层需要先驱体和较高的温度条件,在工业生产上有着一定的限制。

1.3 溶液成膜法

溶液成膜法指在特定溶液中利用电化学反应或化学反应等方法在基体表面沉积固体薄膜和涂层的技术。主要包括电沉积、化学镀和溶胶-凝胶法等。利用溶液成膜法在不同基体上生长金属薄膜和涂层的机理和工艺条件已有大量报道^[22-24]。溶液成膜法用来制备耐磨、耐腐蚀的复合涂层材料也被广泛研究过。例如,邱训高等^[25]通过电沉积的方法制备出 Au-MoS₂ 复合减摩镀层,此镀层具有合适的硬度、较低的摩擦系数和优异的耐蚀性能,并且接触电阻较低,可以用作新型的自润滑电接触材料。Rezrazi 等^[26]在超声波搅拌的条件下通过电沉积的方法制备出 Au-PTFE 复合镀层,表现出了良好的耐磨性。陈云霞等^[27]通过溶胶-凝胶法制备的纳米 Au-TiO₂ 复合薄膜,摩擦系数相比纯 TiO₂ 薄膜显著下降,提高了基材的耐磨寿命,表现出良好的抗磨减摩性能。而利用溶液成膜法制备含金涂层以提高材料的抗腐

蚀性也有相关报道^[28]。采用溶液成膜法制备复合涂层材料, 具有工艺条件可控、操作简单、成本低及适合大批量生产的优点。今后利用溶液成膜法制备含金耐磨耐蚀涂层的研究重点是改进工艺参数、优化涂层结构, 从而获得高性能、高质量的涂层材料。

2 含金涂层耐磨性研究

2.1 含金涂层润滑机理研究

关于纳米软金属的润滑特性及机理, 前人已做过大量报道^[29-31]。金的硬度和剪切强度低、化学稳定性高^[32]、延展性好, 当晶粒尺寸减小至纳米级时, 表现出优异的润滑特性。金纳米涂层起到润滑、减小材料摩擦磨损的机制可归因为 2 种^[33-34]:

1) 类滚珠作用。摩擦过程实际上是摩擦副表面之间的接触, 两者表面粗糙度较高时接触点会发生啮合作用产生滑动摩擦, 造成较为严重的磨损; 而当摩擦副表面粗糙度很小时, 一定载荷下摩擦表面的纳米粒子可以充当“滚珠”的作用, 摩擦方式以滚动摩擦为主。于立岩等人^[35]研究了分散在润滑油中的铜、镍纳米粒子的润滑机理, 发现纳米粒子在摩擦表面间起到类“球轴承”作用, 降低了摩擦磨损。金纳米粒子在一定的载荷条件下也可以起到类滚珠作用, 从而降低材料的摩擦损耗。

2) 成膜及补充修复作用。金是面心立方结构, 具有各向异性的特点, 可以使其在恶劣的环境中保持其原有的摩擦学特性^[36]。一方面, 涂层中纳米金粒子粒径小、延展性好、剪切强度和熔点低, 摩擦过程中表面接触区会产生高应力及高温, 在应力作用下对偶材料表面形成转移膜, 使摩擦在转移膜之间发生, 降低了粘附摩擦并减少摩擦损耗。同时高温下金纳米粒子熔融铺展成表面膜, 填充到表面的微裂纹和微凹体处, 可以对磨损表面起到补充修复的作用, 减小了表面凹凸不平所造成的机械摩擦磨损^[37]。另一方面, 纳米粒子的比表面积大、表面能大, 容易和摩擦副表面的其它原子结合形成转移膜, 并且容易吸附聚集在材料表面, 起到了减摩抗磨的作用。最后, 在摩擦过程中纳米软金属粒子会以小颗粒的形式扩散到界面处, 会使表面膜周围的磨屑破碎和排除^[38], 保证表面润滑膜的完整性, 降低了材料的摩擦系数。

对于纳米软金属起到润滑、减小磨损机理的观点较多, 其中成膜及自修复机制被普遍接受。Stoyanov 等^[39]通过对比纯金涂层和 Au-MoS₂ 纳米

复合涂层的摩擦特性, 发现后者在摩擦过程中由于形成转移膜呈现出较高的耐磨性, 并且双层涂层显示较低的磨损深度和较高的耐用寿命, 表现出比单独的金涂层更高的耐磨性。纳米软金属粒子不仅可以生成转移膜来减小磨损, 而且自身还具备“硬修复作用”和“软修复作用”^[40], 两者综合作用可以补充磨损表面的微裂纹和沟壑, 保证表面的光滑性和硬度, 减小摩擦系数。

2.2 影响因素研究

2.2.1 粗糙度和载荷大小的影响

在材料的服役过程中, 影响其摩擦的因素有很多, 与涂层材料种类、性质, 材料的表面状况以及使用条件等有关^[41]。另外, 表面粗糙度对材料的磨损性能也有着重要影响, 根据机械嵌合的观点, 表面粗糙度较大时, 摩擦也越大, 容易导致磨料磨损。当表面粗糙度降低到一定程度时, 根据分子粘着理论, 表面间距达到分子能作用距离时, 摩擦系数反而会增大。因此, 材料的表面粗糙度存在一个最佳值。摩擦过程中接触面载荷较高时, 对涂层的磨损性能影响较大, 此时应通过合金化等手段来提高涂层的硬度, 增强涂层抵抗塑性变形的能力, 可以有效降低涂层在高载荷下因塑性变形而引起的剧烈磨损, 改善涂层的耐磨性能。不同载荷大小对涂层的磨损性能有着直接影响, 低载荷下涂层以粘着磨损为主要的磨损形式, 高载荷下涂层由于塑性变形而发生以磨粒磨损为主的磨损形式^[42-44]。Antler 等^[45]通过研究金涂层的微动磨损, 发现在触点的微动磨损期间金涂层容易发生转移, 在应力作用下转移涂层会发生加工硬化并形成较硬的细小颗粒, 导致接触件之间发生磨粒磨损的现象, 采用较厚的金涂层可以减小微动所带来的磨损。王新平等^[42]研究了金镀层在不同载荷下的摩擦磨损过程, 并根据磨屑的形貌来分析摩擦过程当中镀层的微观组织变化, 载荷较大时磨屑体积较大, 主要由摩擦副的切削造成。载荷减小时, 磨屑较为碎小, 这是由于摩擦过程中金转移膜发生加工硬化并脱落。

2.2.2 涂层结构状态的影响

除粗糙度和荷载之外, 涂层自身的结构和状态决定着自身的性能。当金纳米粒子或涂层中的其它纳米粒子以弥散状态分布时, 涂层中含有大量的晶界, 在较大载荷时晶界发生滑移, 改善了材料韧性、避免材料发生脆性断裂。另外, 根据 Orowan 机制, 这些高度分散的纳米颗粒在涂层基体中起着第二相的作用, 限制位错运动, 提高变形阻力。Wang 等^[46]

通过溶胶增强电镀的方法制备了纳米复合 Au-Ni-TiO₂ 涂层, 其中 TiO₂ 纳米颗粒均匀分散在涂层当中, 阻碍位错运动、抑制裂纹的形成和扩展, 从而提高涂层的耐磨性。而金基涂层本身有着细晶强化的作用, 其综合作用显著提高了复合涂层的力学性能, 并保持了金涂层优良的导电性。王其明等人^[47]通过共溅射制备了 MoS₂-Au 膜并研究了其结构与性能, 发现金元素在 MoS₂-Au 共溅膜中分布均匀, 阻止了 MoS₂ 的结晶发展, 形成的共溅膜结构比较致密, 其中均匀分布的 S、Mo 元素在膜中起到了弥散强化的效果。

2.2.3 涂层应力的影响

涂层在制备过程中由于多种原因导致内部存在应力, 涂层残余应力包括本征应力和热应力。本征应力是涂层在结晶和长大的环境中产生的, 形成因素复杂。涂层制备完成后, 内部原子排列较为散乱, 而退火可以使涂层内原子在膜层间发生移动并填补缺陷, 使晶体原子排列趋向于规则, 从而提高涂层致密度、降低缺陷, 提高了耐磨性。退火工艺不仅可以消除涂层与底材之间由于热膨胀系数不同而产生的热应力, 而且是消除涂层内部残余应力最为有效的方法^[48]。涂层在剧烈磨损过程中接触点外围会产生拉应力, 这导致涂层表面和底部微裂纹的产生并发生增殖和相互交缠, 最终导致微裂纹和磨损颗粒的形成。Torrell 等^[49]对含金涂层采用热处理工艺, 促使涂层内部各元素之间发生扩散, 填补涂层内部缺陷、消除内应力, 并且在基体与涂层之间形成界面扩散区域, 使得膜基完整性和承载能力得到增强, 提高了含金涂层的机械性能。

总之, 在确定的使用条件下, 选择合适的涂层厚度、提高膜基结合力、减小涂层内应力、对基底进行表面处理及改善涂层自身的结构状态, 可以提高涂层的耐磨性和耐久性, 这也是未来的研究方向。

3 含金涂层耐蚀性研究

材料的腐蚀形式有多种, 如缝隙腐蚀、晶间腐蚀和点腐蚀等, 利用涂层来提高部件的耐蚀性能和使用寿命已被广泛的应用到工业领域中。涂层材料的耐蚀能力是评价材料的重要指标之一, 涂层可以屏蔽基底与外部腐蚀环境之间的作用, 对于部件的安全使用提供保障。采用单一涂层、多层涂层或复合涂层来提高材料的耐蚀能力是一种简便、有效的方法。金是 IB 族的过渡元素, 电极电位高, 标准电

极电位为+1.692 V, 同时金具有抗氧化^[50]、抗硫化、在有机气氛中不易发生反应的特点。而纳米金粒子的存在, 具有合金强化和细晶强化的作用, 使得涂层的耐蚀性能得到一定提高。采用含金纳米粒子涂层作为防腐蚀工艺的保护屏障, 可以显著提高材料的耐蚀性能。

3.1 涂层表面缺陷的影响

首先, 涂层的腐蚀行为和表面状况及结构密切相关^[51]。一般来说腐蚀多是从表面开始, 改变涂层的表面结构可以改善其耐蚀性能。涂层表面的裂纹、孔洞、凹槽等缺陷较少时, 涂层表面致密, 此时表现出优异的抗蚀性能。当涂层内部存在缺陷时, 涂层和底材间形成腐蚀电池发生电偶腐蚀。若此时涂层的惰性高于底材, 由于小阳极大阴极的缘故会在涂层缺陷处发生电偶腐蚀, 造成基体局部腐蚀速率加剧。相反, 采用比底材活泼的材料作为保护涂层也可起到抗蚀的作用, 在腐蚀发生时涂层作为牺牲阳极用来保护基体免受腐蚀, 但这种涂层的耐久性与其厚度和腐蚀速率紧密相关。

其次, 涂层中的贯穿孔隙是评估涂层部件寿命和质量的重要参数。Shores^[52]研究了金涂层的耐蚀性能, 当涂层的贯穿孔隙度较大时, 暴露出基底的面积较大, 与腐蚀介质接触的面积大, 因此腐蚀产物从基底释放的速率越大。而基底表面上的涂层如果可以覆盖基底表面, 在这种情况下, 涂层/衬底对电势(E_{galv})必然接近涂层的腐蚀电位(E_{corr})。因此, 暴露的基底将以相应于 E_{galv} 的速率腐蚀。如果涂层的 E_{corr} 比未覆盖基底的 E_{corr} 要正, 基体的腐蚀速率将会显著增加, 除非是基体发生了钝化。相反, 如果涂层的 E_{corr} 相比基底的 E_{corr} 为负, 则基体相当于阴极得到保护, 腐蚀速率降低。但是很多合金上的金涂层存在都会增大基底的腐蚀速率。这就要求制备合适厚度并且致密的涂层来降低贯穿孔隙率所带来的电偶腐蚀。

3.2 涂层元素分布及温度的影响

组织和晶粒大小的不同对涂层的耐蚀性有着直接影响。涂层内部元素分布均匀, 不易发生偏析现象; 涂层中纳米晶的存在导致晶界较多, 晶界处能量较高会发生优先腐蚀, 会对薄膜的性能造成影响。同时温度也会对涂层的表面形貌和抗蚀性能造成影响, 随着温度升高, 涂层内部的晶粒会发生长大, 晶面的择优取向也可能发生改变, 最终导致涂层表面颗粒尺寸的变化和膜基结合力的变化, 使其抗蚀性能受到影响。Buelens 等^[53]研究了 Au-Al₂O₃ 复

合涂层在不同制备条件下的性能, 发现添加适量的 Co、Ni 元素会使涂层的硬度发生变化, Co、Ni 元素分布在涂层的晶界中, 随制备温度不同涂层表面形貌呈现出差异性, 而且涂层的择优取向由(111)向(200)发生转变, 这些共同作用会改变涂层表面的结构状态, 对耐蚀性产生一定影响。采用热处理工艺来调控涂层微观结构及其均匀性可改善涂层的性能特征。

3.3 多层涂层的影响

多层涂层相比单层涂层有着更好的抗腐蚀性能, 多层涂层的存在可以有效的减少孔洞缝隙和裂纹, 从而使底部基体裸露的区域减小, 降低材料的腐蚀速率。多层涂层的存在使得腐蚀介质的通道被延长或阻塞, 这意味着腐蚀介质需要更长的时间穿透涂层缺陷部位到达基体的位置, 提高了涂层的耐久性和使用寿命。

腐蚀电流密度(I_{corr})可以判断涂层的抗腐蚀能力。单层涂层在形成过程中, 不可避免的会形成裂缝、柱状结构等缺陷, 而多层涂层的存在可以掩盖掉这些缺陷。Guzmán 等^[54]研究了模拟生物流体中含金多层膜的腐蚀行为, 通过在 316LVM 钢基体上制备 Ta-Hf-C/Au 多层膜, 发现中间层的金膜均匀致密且与基体和 Ta-Hf-C 层结合力好, 跟基体相比涂层的腐蚀电流密度和腐蚀速率显著下降, 提高了材料的耐点蚀性、降低了腐蚀速率。

表 1 不同涂层的腐蚀参数比较^[54]

Tab.1 The comparisons of corrosion parameters of different coatings^[54]

Sample	Corrosion current density/(nA/cm ²)	Corrosion rate/(10 ⁻³ mm/yr)
316LVM	840.7	22.37
30TaC-70HfC/Au	417.0	11.10
70TaC-30HfC/Au	176.0	4.69

4 结语

综上所述, 在含金耐磨耐蚀涂层领域国内外科研工作者进行了很多的研究。采用含金纳米粒子梯度涂层的设计思路, 不但可以提高材料的耐磨性和耐蚀性、同时梯度结构也可有效改善膜层之间以及膜基之间的结合力, 从而延长材料的服役寿命。此外, 通过对比材料的试验结果和计算机模拟技术结果, 可以分析涂层制备时的组织结构演变情况, 建立计算机模拟系统对涂层材料的性能预测, 帮助人

们更深入的了解涂层的形成机制及其性能表现。

含金耐磨耐蚀涂层领域的研究取得了一定进展, 但含金粒子梯度涂层提高材料摩擦性能的机理还有待进一步研究, 梯度涂层内部、多层界面、涂层基材之间的界面结合及应力控制等方面也有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 慕伟意, 李争显, 杜继红, 等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 86-91.
MU W Y, LI Z X, DU J H, et al. Application and surface treatment research progress of magnesium alloys[J]. Surface technology, 2011, 40(2): 86-91.
- [2] 王孟君, 黄电源, 姜海涛. 汽车用铝合金的研究进展[J]. 金属热处理, 2006, 31(9): 34-38.
WANG M J, HUANG D Y, JIANG H T. Research progress of aluminium alloys for the automotive industry[J]. Heat treatment of metals, 2006, 31(9): 34-38.
- [3] 张晓燕, 张家鼎, 吴正纯, 等. 新型复合电接触材料的开发研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2000, 6(1): 91-94.
ZHANG X Y, ZHANG J D, WU Z C, et al. The research and development on a new type composite electrocontact material[J]. Journal of Shanghai University (Natural science edition), 2000, 6(01): 91-94.
- [4] 孙振宇. 表面强化技术在机械零件中的应用[J]. 煤矿机械, 2008, 29(10): 85-86.
SUN Z Y. Application of surface strengthening technology in mechanical parts[J]. Coal mine machinery, 2008, 29(10): 85-86.
- [5] 张立德. 纳米材料和纳米结构[J]. 中国科学院院刊, 2001, 16(6): 444-445.
ZHANG L D. Nanomaterials and nanostructures[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2001, 16(6): 444-445.
- [6] FUJITA T, GUAN P, MCKENNA K, et al. Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold[J]. Nature materials, 2012, 11(9): 775.
- [7] KINBARA A, BABA S. Selected mechanical properties of gold, silver, aluminium and germanium coatings[J]. Thin solid films, 1980, 72(2): 211-221.
- [8] 徐滨士, 欧忠文, 马世宁, 等. 纳米表面工程[J]. 中国机械工程, 2000, 11(6): 707-712.
XU B S, OU Z W, MA S N, et al. Nano-surface-engineering[J]. China mechanical engineering, 2000, 11(6): 707-712.
- [9] 胡虹, 吴波. 镍钨合金中间层对铜基体镀薄金体系耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(24): 1277-1280.

- HU H, WU B. Effect of nickel-tungsten alloy intermediate coating on corrosion resistance of thin gold coating system on copper substrate[J]. *Electroplating & Finishing*, 2016, 35(24): 1277-1280.
- [10] 刘韧, 李海燕, 李佳. 提高石英基片 Cr/Au 掩膜抗腐蚀性的试验性研究[C]. 北京: 惯性技术发展动态发展方向研讨会, 2011.
- LIU R, LI H Y, LI J. Experimental study on improving corrosion resistance of Cr/Au mask film on quartz wafer[C]. Beijing: A seminar on the trend of development of inertial technology, 2011.
- [11] ZHANG K, SHARMA S. Site-selective, low-loading, Au nanoparticle-polyaniline hybrid coatings with enhanced corrosion resistance and conductivity for fuel cells[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2017, 5(1): 277-286.
- [12] 顾培夫. 薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1990.
- GU P F. Thin film technique[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990.
- [13] 马景灵, 任风章, 孙浩亮. 磁控溅射镀膜技术的发展及应用[J]. *中国科教创新导刊*, 2013(29): 136.
- MA J L, REN F Z, SUN H L. Development and application of magnetron sputtering coating technology[J]. *China education innovation herald*, 2013(29): 136.
- [14] 刘艳松, 何智兵, 李俊, 等. 磁控溅射制备成分渐变 Au/Cu 复合涂层的研究[J]. *原子能科学技术*, 2014, 48(5): 955-960.
- LIU Y S, HE Z B, LI J, et al. Fabrication of Au/Cu graded bimetallic alloy coating with DC magnetron sputtering[J]. *Atomic energy science and technology*, 2014, 48(5): 955-960.
- [15] SIMMONDS M C, SWYGENHOVEN H V, PFLÜGER E, et al. Magnetron sputter deposition and characterisation of Ti/TiN, Au/TiN and MoS_x/Pb multilayers[J]. *Surface & coatings technology*, 1997(s94/95): 490-494.
- [16] 郭珊云, 周光月, 陈志全, 等. 铂族金属化学气相沉积[J]. *贵金属*, 2000, 21(4): 49-53.
- GUO S Y, ZHOU G Y, CHEN Z Q, et al. Platinum metals chemical vapor deposition[J]. *Precious metals*, 2000, 21(4): 49-53.
- [17] 胡昌义, 李靖华. 化学气相沉积技术与材料制备[J]. *稀有金属*, 2001, 25(5): 364-368.
- HU C Y, LI J H. Chemical vapor deposition and preparation of materials[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2001, 25(5): 364-368.
- [18] FEURER E, SUHR H. Preparation of gold films by plasma-CVD[J]. *Applied physics A*, 1987, 44(2): 171-175.
- [19] SHEDD G M, LEZEC H, DUBNER A D, et al. Focused ion beam induced deposition of gold[J]. *Applied physics letters*, 1986, 49(23): 1584-1586.
- [20] KOOPS H, KRETZ J, RUDOLPH M, et al. Characterization and application of materials grown by electron-beam-induced deposition[J]. *Japanese journal of applied physics*, 1994, 33(Part 1, No. 12B): 7099-7107.
- [21] BOTMAN A, MULDER J J L, WEEMAES R, et al. Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(15): 3779-3785.
- [22] 曾伟, 周海晖, 英晓芳, 等. 电极/反相微乳液体系电沉积制备纳米金镀层[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(5): 769-773.
- ZENG W, ZHOU H H, YING X F, et al. Electrodeposition of gold nanoparticles coatings from electrode/reverse microemulsion system[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2007, 23(5): 769-773.
- [23] 朱冬生, 赵朝晖, 吴会军, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米薄膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2003, 17(f09): 53-55.
- ZHU D S, ZHAO Z H, WU H J, et al. Advances in synthesis of nano-thin films by sol-gel method[J]. *Materials review*, 2003, 17(f09): 53-55.
- [24] HU Y, SHI Q, HUANG W, et al. Preparation and phase transition properties of Ti-doped VO₂ films by sol-gel process[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2015, 78(1): 1-7.
- [25] 邱训高, 郭鹤桐, 周玉福. 电沉积 Au-MoS₂ 复合减摩镀层[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 1988(3): 30-35.
- QIU X G, GUO H T, ZHOU Y F. Electrodeposition of Au-MoS₂ composite antifriction coating[J]. *Journal of Tianjin University (Science and technology)*, 1988(3): 30-35.
- [26] REZRAZI M, DOCHE M L, BERÇOT P, et al. Au-PTFE composite coatings elaborated under ultrasonic stirring[J]. *Surface & coatings technology*, 2005, 192(1): 124-130.
- [27] 陈云霞, 刘维民, 张平余, 等. 纳米 Au-TiO₂ 复合薄膜的溶胶-凝胶法制备、表征和性能[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(8): 1574-1578.
- CHEN Y X, LIU W M, ZHANG P Y, et al. Preparation, characterization and properties of nano Au-TiO₂ composite thin films by sol-gel process[J]. *Chemical journal of Chinese universities*, 2002, 23(8): 1574-1578.
- [28] 张丽仙, 赵铤民, 邵龙泉, 等. 牙科镍铬合金表面不同涂层电化学腐蚀研究[J]. *实用口腔医学杂志*, 2009, 25(4): 471-474.
- ZHANG L X, ZHAO Y M, SHAO L Q, et al. A research on the corrosion resistance of Ni-Cr alloy with different coatings[J]. *Journal of practical stomatology*, 2009, 25(4): 471-474.

- [29] 刘维民, 薛群基, 周静芳, 等. 纳米颗粒的抗磨作用及作为磨损修复添加剂的应用研究[J]. 中国表面工程, 2001, 14(3): 21-23.
LIU W M, XUE Q J, ZHOU J F, et al. The anti wear function of nanoparticles and their application in abrasion repairing additive[J]. China surface engineering, 2001, 14(3): 21-23.
- [30] 张蕊, 王鲁宁, 赵飞, 等. 贵金属在船用钛及钛合金表面改性中的应用[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 74-80.
ZHANG R, WANG L N, ZHAO F, et al. Application and development trend of precious metals in the surface modification of marine titanium and titanium alloys[J]. Precious metals, 2017, 38(4): 74-80.
- [31] BAHADUR S, SUNKARA C. Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nano particles of TiO₂, ZnO, CuO and SiC[J]. Wear, 2005, 258(9): 1411-1421.
- [32] OKINAKA Y. Significance of inclusions in electroplated gold films for electronics applications[J]. Gold bulletin, 2000, 33(4): 117-127.
- [33] 杨长江, 陈国需, 赵立涛, 等. 纳米软金属作为自修复润滑添加剂的研究进展[J]. 润滑与密封, 2009, 34(5): 115-117.
YANG C J, CHEN G X, ZHAO L T, et al. Research progress of soft metal nanoparticles as self-repairing lubricant additive[J]. Lubrication and sealing, 2009, 34(5): 115-117.
- [34] 方芬, 颜红侠, 张军平. 纳米粒子在润滑材料中的应用进展[J]. 材料保护, 2006, 39(12): 32-36.
FANG F, YAN H X, ZHANG J P. Application progress of nanoparticles in lubricating materials[J]. Material protection, 2006, 39(12): 32-36.
- [35] 于立岩, 郝春成, 隋丽娜, 等. 纳米粒子改善润滑油摩擦磨损性能的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(6): 901-905.
YU L Y, HAO C C, SUI L N, et al. Study on the improving friction and wear properties of lubricating oil with nanoparticles[J]. Journal of materials science and engineering, 2004, 22(6): 901-905.
- [36] 于德洋, 翁立军, 欧阳锦林. 空间机械润滑研究的发展现状[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(1): 89-96.
YU D Y, WENG L J, OUYANG J L. Current development situation of space mechanical lubrication[J]. Journal of tribology, 1996, 16(1): 89-96.
- [37] ROBERTS E W, WILLIAMS B J, OGILVY J A. The effect of substrate surface roughness on the friction and wear of sputtered MoS₂ films[J]. Journal of physics D Applied physics, 1992, 25(1A): A65.
- [38] KONG L, ZHU S, QIAO Z, et al. Effect of Mo and Ag on the friction and wear behavior of ZrO₂, (Y₂O₃)-Ag-CaF₂-Mo composites from 20°C to 1000°C[J]. Tribology international, 2014, 78(78): 7-13.
- [39] STOYANOV P, GUPTA S, CHROMIK R R, et al. Microtribological performance of Au-MoS₂ nanocomposite and Au/MoS₂ bilayer coatings[J]. Tribology international, 2012, 52(3): 144-152.
- [40] DAI L Y, MENG R G, CHEN J F, et al. Research progress on nanoparticles for metal wear self-repairing[J]. China ship repair, 2012, 25(04): 33-36.
- [41] 郑林庆. 摩擦学原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
ZHENG L Q. Principles of tribology[M]. Beijing: Higher Education Press, 1994.
- [42] 王新平, 肖金坤, 张雷, 等. 载荷对 AuNi₉/金镀层摩擦副摩擦磨损性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3427-3431.
WANG X P, XIAO J K, ZHANG L, et al. Effect of load on friction and wear behavior of AuNi₉/Au coating tribocouple[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2012, 22(12): 3427-3431.
- [43] STOYANOV P, CHROMIK R R, GOLDBAUM D, et al. Microtribological performance of Au-MoS₂, and Ti-MoS₂, coatings with varying contact pressure[J]. Tribology letters, 2010, 40(1): 199-211.
- [44] LI J, ZHANG H, FAN A, et al. Tribological properties characterization of Ti/Cu/N thin films prepared by DC magnetron sputtering on titanium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2016, 294: 30-35.
- [45] ANTLER M, DROZDOWICZ M H. Fretting corrosion of gold-plated connector contacts[J]. Wear, 1981, 74(1): 27-50.
- [46] WANG Y, YING J, WEI S, et al. Au-Ni-TiO₂ nanocomposite coatings prepared by sol-enhanced method[J]. Journal of the electrochemical society, 2014, 161(14): 775-781.
- [47] 王其明, 徐锦芬, 党鸿辛. MoS₂-Au 共溅膜的结构与性能之研究[J]. 摩擦学学报, 1990, 10(2): 84-95.
WANG Q M, XU J F, DANG X H. A study on the structures and performances of MoS₂-Au co-sputtered films[J]. Tribology, 1990, 10(2): 84-95.
- [48] LIN S S, HUANG J L, ŠAJGALIK P. The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere[J]. Thin solid films, 2004, 185(2/3): 254-263.
- [49] TORRELL M, CUNHA L, CAVALEIRO A, et al. Functional and optical properties of Au: TiO₂, nanocomposite films: The influence of thermal annealing[J]. Applied surface science, 2010, 256(22): 6536-6542.