

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161204002

CrN/CrAlSiN涂层海水环境下的摩擦学性能

刘孟奇^{1,2}, 郭惠霞¹, 王永欣², 李金龙², 鲁 侠²

(1. 西北师范大学 甘肃生物电化学与环境分析重点实验室, 兰州 730070; 2. 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 宁波 315201)

摘 要: 为提高海洋装备摩擦零部件的摩擦学性能, 采用多弧离子镀技术在316L不锈钢上制备了CrN/CrAlSiN涂层。通过XRD、XPS表征涂层的物相及成分, SEM和TEM表征涂层的形貌和微观结构, 并用纳米压痕仪测试其硬度, 采用摩擦磨损试验机对涂层在大气和海水环境中的摩擦磨损性能进行测试。结果表明: CrN/CrAlSiN涂层的微观结构主要有CrN相、AlN相以及非晶态Si₃N₄包裹CrN、AlN相, (111)择优取向最为明显; 基于微观结构与CrN过渡层的设计, CrAlSiN涂层硬度高达35.5 GPa; 较之于316L基底, 涂层致密的结构使其在海水环境下表现出更好的耐腐蚀性能; 在大气和海水环境下, CrN/CrAlSiN涂层的摩擦因数及磨损率均明显降低, 在海水环境下达到最优。

关键词: CrN/CrAlSiN涂层; 耐腐蚀性能; 摩擦性能; 海水

中图分类号: TG174.444; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)02-0063-08

Tribological Behaviors of CrN/CrAlSiN Coatings in Seawater

LIU Meng-qi^{1,2}, GUO Hui-xia¹, WANG Yong-xin², LI Jin-long², LU Xia²

(1. Key Laboratory of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu Province, Northwest Normal University, Lanzhou 730070; 2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang)

Abstract: To improve the tribological performance of sea frictional components, CrN/CrAlSiN coating was deposited on 316L stainless steel by multi-arc ion plating technique. The composition and microstructures of the coatings were characterized by XRD, XPS, SEM and TEM. The hardness of the coatings was measured using nanoindentation. The friction and wear properties of the coatings were investigated using a ball-on-disk tribometer in the atmosphere and seawater. The results show that the synthesized CrN/CrAlSiN coating exhibits nanostructured composite microstructures consisting of CrN, AlN and amorphous Si₃N₄ encapsulated nano-crystallite with a stronger (111) preferred orientation. Based on the design of intermediate layer of the CrN/CrAlSiN coating, the hardness of the coating amount to 35.5 GPa. With respect to the 316L substrate, the coating has a good corrosion resistance due to its dense structure. In the atmosphere and seawater environments, the friction coefficient and wear rate of the CrN/CrAlSiN coating significantly reduce compared to 316L, which is in the optimum state in the seawater.

Keywords: CrN/CrAlSiN coating; corrosion resistant performance; tribological properties; seawater

收稿日期: 2016-12-04; 修回日期: 2017-02-06

网络出版日期: 2017-03-10 08:26; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170310.0826.016.html>

通讯作者: 郭惠霞(1974—), 女(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 电化学腐蚀、磨损与表面技术; E-mail: guohx@nwnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51475449); 甘肃省科技支撑计划(1604GKCA005); 江苏省重点研发计划(BE2016115)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51475449), Key Research and Development Program of Jiangsu Province (BE2016115) and GanSu Science and Technology Ministry (1604GKCA005)

引文格式: 刘孟奇, 郭惠霞, 王永欣, 等. CrN/CrAlSiN涂层海水环境下的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 63-70.

LIU M Q, GUO H X, WANG Y X, et al. Tribological behaviors of CrN/CrAlSiN coatings in seawater[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 63-70.

0 引言

海洋资源的开发和利用离不开高可靠性海洋装备,海洋装备中机械运动基础件的摩擦磨损问题是制约其可靠性的关键,海水环境腐蚀与磨蚀交互作用严重影响机械运动件的使用寿命,迫切需要发展适用于海水环境耐腐蚀耐磨蚀优质材料^[1],为我国海洋事业发展提供技术支撑。镀膜技术是提升机械零部件耐蚀性和耐磨性的有效手段,被广泛应用现代工业,其中,采用物理气相沉积技术制备的CrN基体系是耐腐蚀性和耐磨性最好的涂层之一,在高硬度、低摩擦、抗磨损、耐腐蚀等方面,优势明显。在此基础上,研究人员通过掺杂金属或者非金属等元素改善涂层的综合性能以适应各种环境,更是取得了显著效果。通过改变涂层元素的比例提高了CrAlSiN涂层的热稳定性和抗氧化性,以及在高温条件下的摩擦性能^[2-5]。Tritremmel等人^[6]通过铝和硅的共掺杂获得了CrAlSiN复合涂层,并通过改变铝和硅的含量,有效提高CrAlSiN涂层的力学性能和摩擦学性能。Lin等人^[7]通过磁控溅射在AlSi420不锈钢和低碳钢上沉积制备了CrAlSiN复合涂层,研究发现通过改变Si的含量可以影响涂层电荷转移特性,进而抑制整个材料体系的腐蚀现象。Ding等人^[8]通过改变(Al+Si)/Cr的比值提高了镀有CrAlSiN涂层的铣削刀具性能。Wu等人^[9]通过对CrAlSiN多层结构的设计,有效的提高了涂层在干摩擦条件下的耐磨性能。

因此,研究CrN/CrAlSiN涂层的组织结构、力学性能、海水中的耐腐蚀性能以及海水环境下的摩擦磨损性能,可为Cr/CrAlSiN涂层在海水环境中的应用奠定基础。

1 试验

1.1 涂层的制备

利用Hauzer Flexicoat F850多弧离子镀膜设备,在316 L不锈钢(30 mm×20 mm×2 mm)和单晶硅片表面沉积CrN/CrAlSiN复合涂层,316 L基底和单晶硅分别在丙酮和乙醇中超声清洗10 min,重复3次。将其吹干后放入腔体中,加热至450 ℃,通过在氮气(99.99%)环境中溅射Cr和AlSi靶(纯度大于99.5%)实现。AlSi靶组分质量比为8:2。在沉积前,在基片上加载900 V的负偏压,由氩离子轰击蚀刻2 min,以去除基体上的氧化层和附着的

其他杂质。在涂层沉积时,基底盘以3 r/min的速度旋转,工艺参数如表1所示。

表 1 CrN/CrAlSiN涂层的沉积工艺参数		
Table 1 Deposition parameters of the CrN/CrAlSiN coating		
Parameters	CrN	CrAlSiN
Time / min	20	160
Pressure / Pa	4	4
N ₂ flow rate / (m ³ ·h ⁻¹)	0	0.036
Ar flow rate / (m ³ ·h ⁻¹)	0.021	0
Temperature / ℃	450	450
Voltage / V	-40	-40
Current / A	60	60

1.2 涂层表征

采用D8 Advance X射线衍射仪(XRD)对CrN/CrAlSiN涂层的相结构进行测定,测试条件为40 kV, 40 mA, Cu靶,扫描范围介于20°~90°。采用配备EDS的FEI Quanta FEG250场发射扫描电镜热场(SEM)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai F20)对CrN/CrAlSiN涂层断面形貌和内部结构进行表征。涂层的粗糙度通过激光共聚焦显微镜(CLSM)测定。AXIS ULTRA DLD型XPS分析涂层的化学价态。硬度由纳米压痕仪MTS-Nano G200测量,最大压入深度设定为1 000 nm,为了得到合适的平均值和标准偏差,每个样品在测试的过程中选择6个不同区域,获得压入-卸载曲线,计算得到涂层的硬度与弹性模量。利用纳米压痕法测试的载荷-位移(*P-h*)曲线(如图1所示),通过Oliver-Pharr(O&P)方法^[7-8]可得到材料的硬度和弹性模量。在该方法中,接触深度 h_c 是通过卸载曲线用公式(1)^[10-11]计算得到。

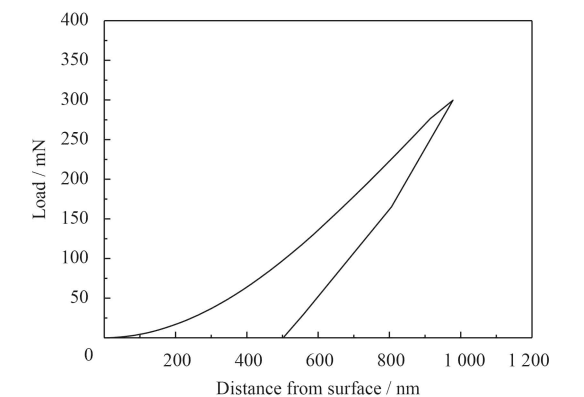


图 1 CrN/CrAlSiN涂层的载荷-位移曲线
Fig.1 Load-displacement curve of CrN/CrAlSiN coating

$$h_c = h - \varepsilon(P(h)/S) \tag{1}$$

式中， h 是最大压入深度， P 是对应的载荷， ε 是修正常数(对Berkovich压头是0.75)， S 是卸载曲线的斜率。再根据接触面积函数 A_c 等计算出硬度与弹性模量的值。采用电化学工作站(M273A)对涂层的耐腐蚀性能进行检测。电化学测试采用三电极体系，工作电极为待测样品，辅助电极为铂片电极，参比电极为Ag/AgCl电极，实验接触面积为1 cm²，腐蚀电位控制在-1.25 V~0.5 V，扫描速率为1 mV/s，试验样品重复3次。

CrN/CrAlSiN涂层窄扫描的XPS光谱采用Vision Processing Kratos软件化学成分定量分析，背底减除方法采用Linear函数。CasaXPS软件拟合时用C 1 s结合能为284.6 eV作为标准进行校正。

1.3 摩擦学试验

磨损试验采用往复式滑动接触的Rtce试验机(Rev.1.0.0, USA)，在室温(20±5)℃和相对湿度为(65±5)%下进行。Φ 6 mm WC钢球作为对磨球，时间为90 min。在试验中使用往复模式进行测试，滑动频率为2 Hz，恒定负载为10 N，滑动行程5 mm，并连续记录测试过程中的摩擦因数。磨痕深度剖面由Alpha-Step IQ轮廓仪测试获得。磨损率 W 根据经典磨损方程，由公式(2)计算获得：

$$W = V / (S \times L) \tag{2}$$

式中： S 是滑动距离，m； L 是加载的垂直力，N； V 是磨损体积，mm³。

人工海水按照ASTMD 1141-98标准制备，标准见表2。

表 2 人工海水成分					
Table 2	Chemical composition of artificial seawater				
Component	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂
Concentration	24.530	4.090	5.200	1.160	0.025
Component	KCl ₂	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	NaF
Concentration	0.695	0.201	0.101	0.027	0.003

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构

图2(a)为涂层的表面形貌，表面分布较多的大颗粒。多弧离子镀最典型的特征之一就是具有大颗粒，主要是阴极电弧靶材局部受热蒸发熔化溅射沉积在基底上而形成的。图2(b)为CrN/CrAlSiN

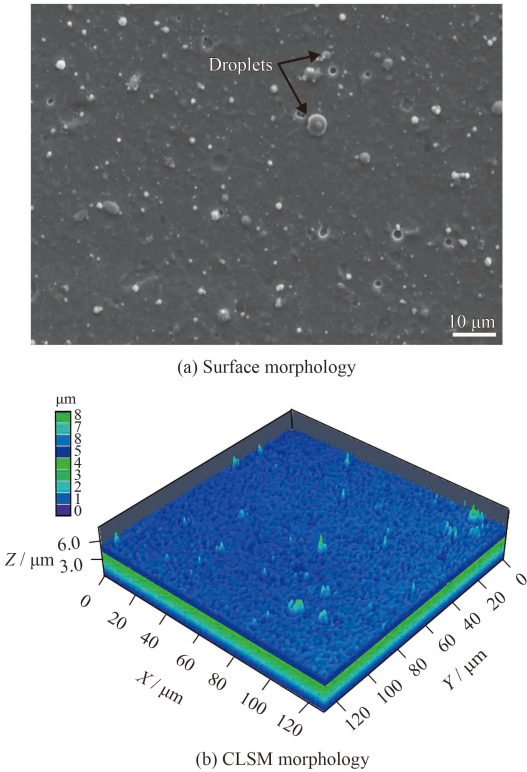


图 2 CrN/CrAlSiN涂层的表面形貌与粗糙度
Fig.2 Surface morphologies and surface roughness of CrN/CrAlSiN coating deposited

涂层CLSM测定的表面粗糙度形貌，测试面积为120 μm×120 μm。一般情况下，粗糙表面会导致较高的摩擦与磨损，滑动表面在摩擦的过程中会产生机械咬合，微凸体相互嵌入，导致严重磨损。从图2(b)可以看出表面虽有凸起，但没有较大的缺陷，表面相对光滑，平均表面粗糙度 $R_a=253$ nm。

图3为沉积在硅片上的CrN/CrAlSiN涂层截面形貌，涂层呈现出较为致密的柱状结构，其厚度大约4.8 μm。CrN过渡层清晰可见，其厚度约为590 nm，在硅片与CrAlSiN涂层之间的CrN过渡层能有效提高基底与涂层的附着力。图4为X射线衍射所测得XRD图谱，图谱表明CrN/CrAlSiN涂层中存在(111)、(200)、(222)衍射峰，对应于面心立方的CrN相，同时存在(111)择优取向。涂层在生长的过程中，内部为了减少应力与变力，晶体将会沿着最低应变能的方向形成。

图5为HR-TEM及相应的选择区域电子衍射(SAED)。图5(a)晶相与XRD的主要峰位是一致的。从图5(b)中可以看出非晶态Si₃N₄相或者在有些区域包裹着CrN、AlN晶体，细化了晶粒，有固溶强化作用^[12]，同时，阻止了晶体的错位运动，

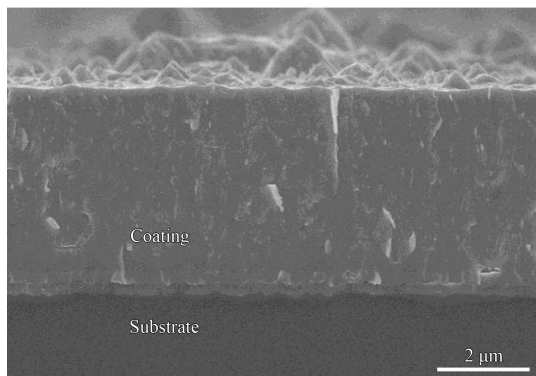


图3 CrN/CrAlSiN涂层的截面形貌

Fig.3 Cross section morphology of CrN/CrAlSiN coating

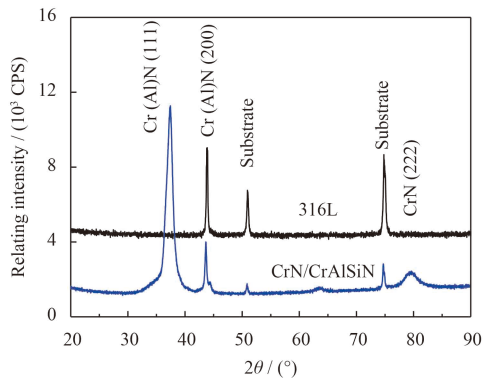
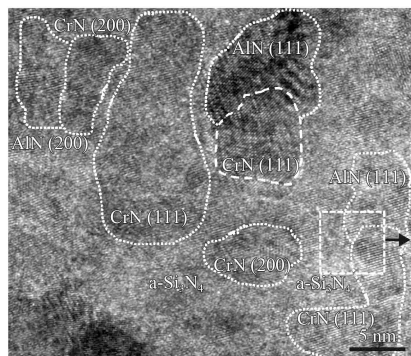
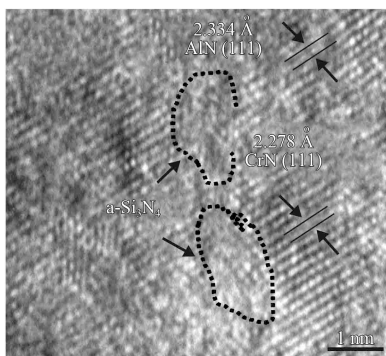


图4 CrN/CrAlSiN涂层与316L基体的XRD图谱

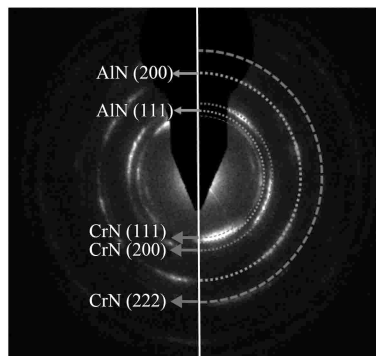
Fig.4 XRD patterns of CrN/CrAlSiN coating and 316L substrate



(a) HR-TEM morphology



(b) Magnification of marked area in (a)



(c) SAED pattern

图5 CrN/CrAlSiN涂层透射电子显微镜高倍分辨图和衍射图谱

Fig.5 HR-TEM morphologies and SAED patterns of CrN/CrAlSiN coating

提高了涂层的力学性能^[13]。图5(c)揭示了多晶相的存在Cr(Al)N(111)、(200), CrN(222)与XRD结果一致。从TEM、XRD分析结果可以看出, CrN/CrAlSiN涂层的微观结构主要有CrN相、AlN相及非晶态Si₃N₄相包裹着CrN、AlN晶体。

各元素的XPS谱图如图6所示。XPS分析结果得出涂层的成分为Cr、Al、Si、N、O元素, 氧元素的存在是由于在镀膜的过程中含有少量的空气, 各元素含量见表3。Cr 2p_{3/2}结合能峰位结合能分别为574.9 eV与576.6 eV, 所属化合物依次为CrN和Cr₂O₃^[14-15]。N 1s从图6(c)中可以看出有两个化学特征峰, 一个是结合能为396.3 eV的Cr—N键和Al—N键, 另一个是结合能为397.8 eV的Si—N键。Si—N键在Si 2p的光谱结合能为102.2 eV与101.7 eV, 另外100.7 eV处的峰可归因形成了Si(N, O)化合物, 而Al 2p光谱显示结合能在73.6 eV与76.3 eV分别形成了AlN、Al₂O₃。氧化物的存在是由于镀膜设备沉积室残余氧气形成或涂层暴露空气氧化的结果。通过XRD与XPS分析可知CrN/

CrAlSiN涂层中形成了CrN、Cr₂O₃、Al₂O₃、AlN和Si₃N₄相。

2.2 涂层的硬度

为避免CrN/CrAlSiN涂层表面缺陷、316L基体对涂层硬度测量的影响, 选择涂层厚度约10%处测量涂层的硬度。图7为涂层的纳米硬度与弹性模量。由图7得出硬度值约为35.5 GPa, 弹性模量约为385.5 GPa。涂层硬度较高的原因: Al元素的性能与结构的特殊性, 如原子半径小使得CrN相发生晶格畸变, Cr(Al)N固溶强化作用, 提高了涂层的硬度; Si元素细化晶体粒径, 其边缘的临界断裂韧度的增加^[16]; 在多层涂层中外延生长引起的交变应力场, 提高了晶界能量, 会限制晶体的错位运动, 提高了涂层的硬度^[17]。H/E、H³/E²可作为耐磨性能的指标^[18], 分别表示涂层抵抗弹性和塑性变形失效的能力, 数值越大, 说明对应的性能越好。通过计算H/E、H³/E²分别为0.09、0.30 GPa, 说明CrN/CrAlSiN涂层有良好的力学性能。

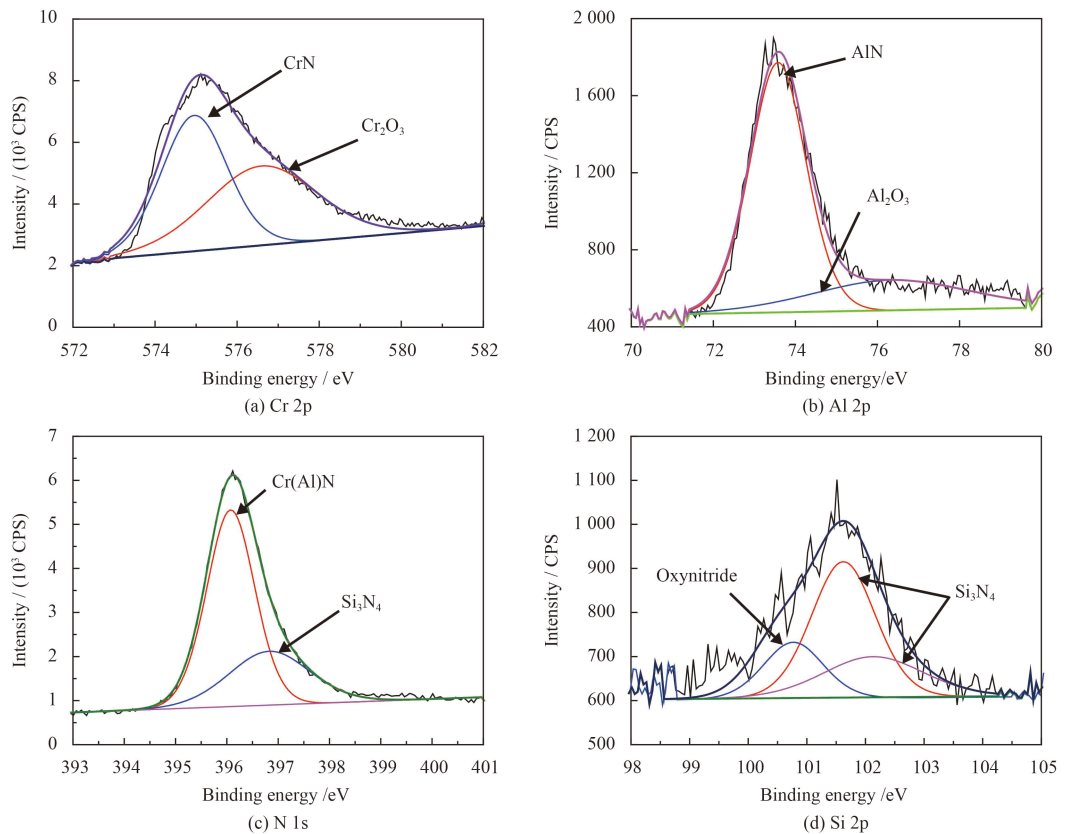


图 6 CrN/CrAlSiN涂层的XPS图谱

Fig.6 XPS spectra of CrN/CrAlSiN coating

表 3 CrN/CrAlSiN涂层化学成分

Table 3 Chemical components of CrN/CrAlSiN coating (a/%)

Coating	Cr	Al	Si	N	O
CrN-CrAlSiN	24.93	17.62	3.65	52.28	1.52

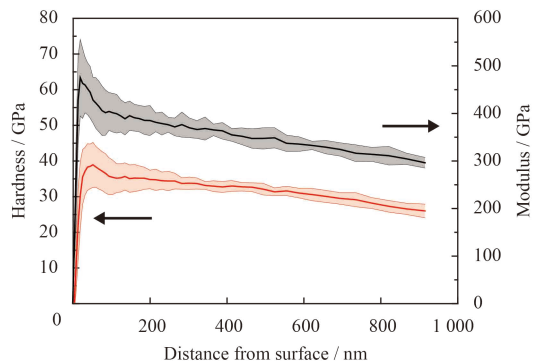


图 7 涂层的纳米硬度与弹性模量

Fig.7 Nano-indentation hardness and modulus profiles for coating

2.3 涂层的耐腐蚀性能

用人工海水溶液作为腐蚀液, 绘制动电位极化曲线, 评价涂层是否对基体起到保护作用。拟合结果(图8所示)表明, 316L不锈钢基底的自腐蚀电位为-0.41 V, 而CrN/CrAlSiN涂层的自腐蚀电

位增加到-0.31 V。同时, 316L基底相比, CrN/CrAlSiN涂层的阳极极化曲线较平缓, 自腐蚀电流密度由 $1.8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 下降为 $8.3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。因此, CrN/CrAlSiN涂层能够有效的提高316L基底的耐腐蚀性能, 使316L在溶液腐蚀介质中的腐蚀速度明显降低。活性Cl⁻的渗入破坏了316L表面氧化膜的结构, 加快了金属阳极的溶解, 而拥有致密

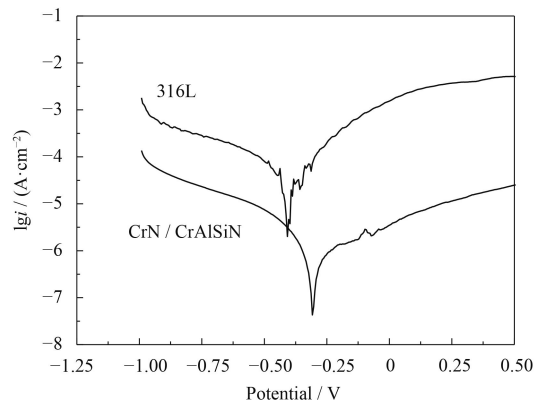


图 8 316L基体和CrN/CrAlSiN涂层的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of 316L substrate and CrN/CrAlSiN coating

结构的CrN/CrAlSiN涂层覆盖在316L表面, 阻断了海水溶液与基底材料的直接接触, 进而提高了材料的抗腐蚀性能。

2.4 摩擦磨损性能

图9为涂层与316L在干摩擦条件下与WC钢球对摩的摩擦行为。对于316L而言, 经过10 min后摩擦因数稳定在0.6左右, 而CrN/CrAlSiN涂层经过磨合后摩擦因数稳定在0.3左右。进一步考察在海水溶液腐蚀下的摩擦学性能, 测试结果同见图9。316L经过磨合后稳定在0.35左右, 比在干摩擦条件下下降了42%左右。CrN/CrAlSiN涂层摩擦因数在初期较大, 由于表面凸起的颗粒不断被磨平, 涂层的表面变得光滑, 摩擦因数逐渐降低, 经过1 000 s后, 摩擦因数稳定在0.15左右, 比316L的摩擦因数下降了57%。

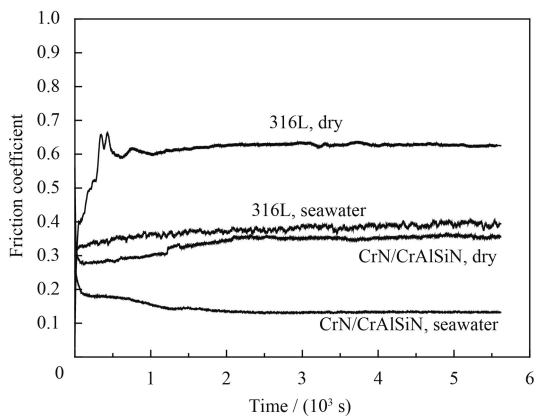


图9 干摩擦和海水条件下摩擦因数随滑动时间变化

Fig.9 Friction coefficient as a function of sliding times under the dry condition and the seawater condition

表面轮廓仪测绘磨痕并计算磨损率, 得到涂层在两种环境下的磨痕截面轮廓曲线(图10)及体积磨损率柱状图(图11)。由图10可知, 在干摩擦和海水环境下, CrN/CrAlSiN涂层磨痕最大深度分别为1.0 μm 和0.5 μm , 涂层的厚度大约为4.78 μm , 显然在这两种环境下涂层并没有被磨穿, 同时两者的磨痕宽度相差不大。图11可以看出, 大气和海水环境下的体积磨损率分别 $6.9 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $3.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 在干摩擦与海水环境下涂层磨损率要比316L分别低了2和1个数量级, 主要是因为材料的硬度及韧性得到了显著提高。良好的硬度及韧性可以有效的抵抗材料的变形及开裂, 进而避免剥落的发生。而涂层在海水环境下

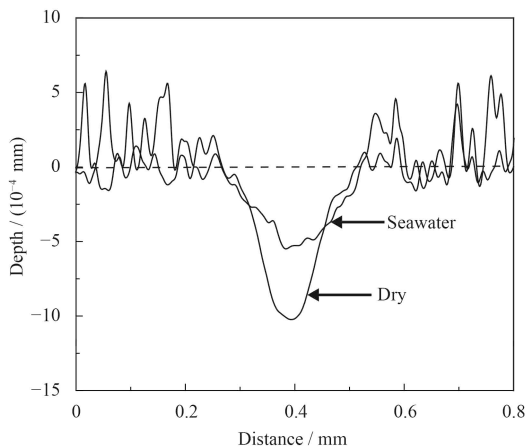


图10 CrN/CrAlSiN涂层磨痕的截面轮廓

Fig.10 Sectional profile of wear track on CrN/CrAlSiN coating

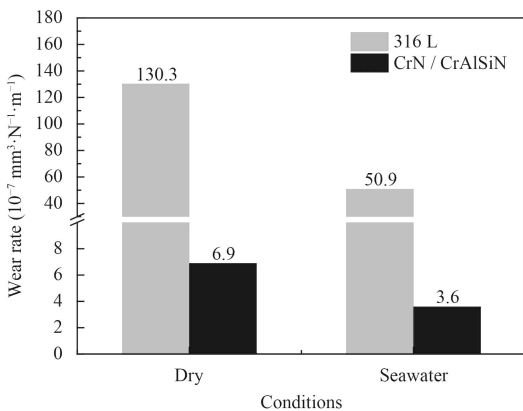


图11 CrN/CrAlSiN涂层在不同环境下的体积磨损率

Fig.11 Wear rates of CrN/CrAlSiN coating and 316 L under the different environments

比干摩擦条件下的磨损率降低了47.8%, 说明涂层在多种环境下有良好的耐磨效果, 海水条件下更优。在海水环境下的摩擦是一个典型的腐蚀和磨损通过机械和化学过程破坏材料的磨蚀系统^[19]。在海水中 Cl^- 对316L表面结构有较大的破坏作用, 摩擦过程中使新鲜表面逐渐暴露在海水中, 316L基体表面组成无数微小的原电池, 导致活性物质溶解, 在磨损作用下会引起更多的缺陷, 最终在腐蚀和摩擦的共同作用下导致更大的磨损率^[20]。

图12为复合涂层的磨痕形貌。表4为不同条件下涂层磨痕产物的EDS元素含量, 具体区域如图12所示。干摩擦条件下, 磨痕表面局部出现了裂纹与剥落如图12(a)。在海水条件下, 由于海水介质具有一定的流动性及润滑性, 使得磨痕表面光滑平整, 无剥落现象, 同时过渡层的设计能阻止了裂纹从平行方向沿着界面扩展, 并在一定程度上可防止海水通过微孔或微隙侵入涂层甚至到达基

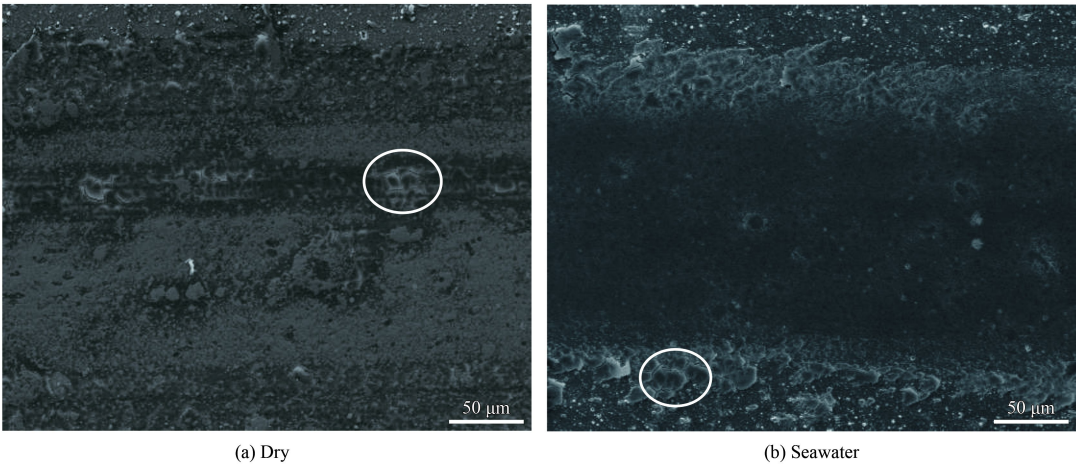


图 12 干摩擦和海水条件下CrN/CrAlSiN涂层的磨痕形貌

Fig.12 Wear scar morphologies of CrN/CrAlSiN coating under dry sliding condition and seawater condition

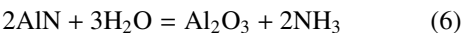
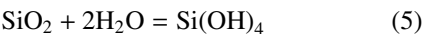
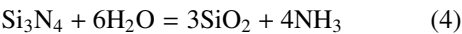
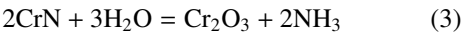
表 4 干摩擦和海水条件下涂层磨痕EDS元素含量分析

Table 4 Wear scar EDS of the coating under the dry sliding condition and the seawater condition (a/%)

Element	Cr	Si	Al	N	O
Dry	23.25	2.80	16.53	41.77	15.65
Seawater	24.37	2.28	16.72	31.01	25.63

底发生腐蚀破坏^[9,21]。

从图12(b)中可以看出CrN/ CrAlSiN涂层主要为磨料磨损, 同时发现磨痕处表面大颗粒被反复碾压变形, 附着在涂层表面, 这是由于CrN/CrAlSiN涂层具有致密的结构, 较高的硬度、韧性及良好的耐蚀性, 这使海水介质在裂纹处对涂层的弱化作用减弱, 使得磨损量降低。在海水中对摩时, 接触界面容易形成具有润滑作用的物质, 这种物质可隔离摩擦副起边界润滑效果, 降低其摩擦因数。在摩擦的过程中滑动摩擦副的润滑介质包裹的碎片可作为滚动的球, 从而使磨损过程更平滑。同时通过磨痕EDS分析, 可以看出氧元素含量提高了很多, 说明摩擦过程中有一定的氧化, 可能形成以下氧化物^[22], 如反应式(3)~(6)所示。在摩擦的过程中海水具有降温作用, 而Al₂O₃、SiO₂具有自润滑效果, 这些因素降低了摩擦因数。



3 结 论

(1) CrN/CrAlSiN涂层微观结构主要有CrN相、AlN相、及非晶态Si₃N₄相, (111)择优取向尤为明显。基于涂层微观结构与过渡层的设计, 其硬度达35.5 GPa。

(2) 在大气和海水环境下, 与316L基体相比, CrN/CrAlSiN涂层的摩擦因数及磨损率均明显降低, 同时海水环境下要比干摩擦环境下更优, 同时具有良好的耐腐蚀性能。

参考文献

[1] CUI G J, BI Q L, ZHU S Y, et al. Tribological properties of bronze-graphite composites under seawater condition[J]. Tribology International, 2012, 53(9): 76-86.

[2] ZHANG S, WANG L, WANG Q, et al. A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by a multi-arc ion plating: II. Thermal stability and oxidation resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 214(2): 153-159.

[3] POLCAR T, CAVALEIRO A. High temperature properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings - structure and oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1): 195-201.

[4] POLCAR T, CAVALEIRO A. Structure and tribological properties of AlCrTiN coatings at elevated temperature[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(2): S107-S110.

[5] POLCAR T, CAVALEIRO A. High-temperature tribological properties of CrAlN,CrAlSiN and AlCrSiN coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(6): 1244-1251.

[6] TRITREMME C, DANIEL R, LECHTHALER M, et al. Influence of Al and Si content on structure and mechanical

- properties of arc evaporated Al-Cr-Si-N thin film[J]. Thin Solid Films, 2013, 534(534): 403-409.
- [7] LIN C H, DUH J G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(6): 784-787.
- [8] DING X Z, ZENG X T, LIU Y C. Structure and properties of CrAlSiN Nanocomposite coatings deposited by lateral rotating cathod arcrotating cathod arc[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(6): 1894-1900.
- [9] WU W W, CHEN W L, YANG S B, et al. Design of Al-CrSiN multilayer and nanocomposite coating for HSS cutting tools[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 803-810.
- [10] OLIVER W C, PHARR G W. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [11] OLIVER W C, PHARR G W. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(01): 3-20.
- [12] SANTANA A E, KARIMI A, DERFLINGER V H, et al. The role of hcp-AlN on hardness behavior of $Ti_{1-x}Al_xN$ nanocomposite during annealing[J]. Thin Solid Films, 2004, 469-470(02): 339-344.
- [13] ZHANG S H, WU W W, WANG L C, et al. Structural optimisation and synthesis of multilayers and nanocomposite Al-CrTiSiN coatings for excellent machinability[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 277: 23-29.
- [14] ZHANG S H, LI M X, HE Y Z, et al. Synthesis and properties of CrNx/amorphous-WC nanocomposites prepared using hybrid arc ion plating and direct current magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2010, 519(2): 751-758.
- [15] HO W Y, SHEN C H, CHANG C L, et al. Corrosion behaviors of Cr(N,O)/CrN multi-layered coatings by cathodic arc deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(4/5/6/7): 745-749.
- [16] VEPŘEK S, NESLÁDEK P, NIEDERHOFER A, et al. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 108-109(21): 138-147.
- [17] KIM G S, LEE S Y, HAHN J H, et al. Synthesis of CrN/AlN superlattice coatings using closed-field unbalanced magnetron sputtering process[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 171(1): 91-95.
- [18] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior[J]. Wear, 2000, 246(1/2): 1-11.
- [19] LANDOT D, MISCHHLER S, STEMPEL M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(24/25): 3913-3929.
- [20] SHAN L, WANG Y X, LI J L, et al. Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 226(14): 40-50.
- [21] WANG Y X, PU J P, WANG J F, 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(9): 816-824.
- [22] WANG X, KWON P Y, SCHROCK D, et al. Friction coefficient and sliding wear of AlTiN coating under various lubrication conditions[J]. Wear, 2013, 304(1/2): 67-76.

(责任编辑: 常青)