

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170820001

TC4 钛合金表面沉积 CrSiN/SiN 纳米多层膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀磨损性能

何倩¹, 孙德恩¹, 曾宪光²

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400020; 2. 四川理工学院材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川自贡 643000)

摘要: 为了研究纳米多层膜的耐腐蚀性能以及腐蚀磨损机理, 采用离子源辅助磁控溅射在 TC4 钛合金表面制备不同调制周期的 CrSiN/SiN 纳米多层膜。使用扫描电子显微镜、能谱仪表征涂层的微观结构、腐蚀形貌以及元素分布; 使用划痕仪、纳米压痕仪、维氏硬度计测量涂层的膜基结合力、硬度、弹性模量及断裂韧性, 采用电化学工作站以及销盘磨损仪测量涂层耐腐蚀性和腐蚀磨损性。结果表明: 调制周期为 90 nm 与 360 nm 时涂层耐腐蚀性能较好, 腐蚀电流密度分别为 $1.31 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.20 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外, 调制周期为 45 nm 时, 涂层硬度及弹性模量最大, 分别为 $(22.5 \pm 0.6) \text{ GPa}$ 和 $(226.4 \pm 6.3) \text{ GPa}$, 且腐蚀磨损率最低, 为 $9.67 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。多层膜结构显著改善了 TC4 钛合金的耐腐蚀及腐蚀磨损性能。

关键词: TC4 钛合金; CrSiN/SiN 纳米多层膜; 调制周期; 腐蚀磨损

中图分类号: TG174.444; TG113.23

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)01-0074-07

Wear Corrosion Resistance of CrSiN/SiN Nano-multilayer Coatings Deposited on TC4 Titanium Alloy in 3.5%NaCl Solution

HE Qian¹, SUN De-En¹, ZENG Xian-Guang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400020; 2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan)

Abstract: In order to study the corrosion resistance and corrosion wear mechanism of nano-multilayer coatings, CrSiN/SiN nano-multilayer coatings with different modulation periods were deposited on the titanium alloy surface by ion source assisted magnetron sputtering. The microstructure, corrosion wear track morphology and surface element distribution were characterized with SEM and EDS. The adhesion, hardness, elastic modulus and toughness were measured with scratch tester, nano indentation measurement and Vickers indentation tester. Besides, the electrochemical workstation and pin on disc wear tester were used to measure the corrosion resistance. The results show that coatings with modulation period of 90 nm and 360 nm have the positive performance, and the corrosion current density is $1.31 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $1.20 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. Additionally, the coating with 45 nm modulation period owns the maximum hardness $(22.5 \pm 0.6) \text{ GPa}$ and elastic modulus $(226.4 \pm 6.3) \text{ GPa}$. Moreover, the corrosive wear rate of the coating is the lowest, $9.67 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Nano-multilayer coatings significantly improve the corrosion resistance and corrosion wear resistance of TC4 titanium alloy.

Keywords: TC4 titanium alloy; CrSiN/SiN nano-multilayer coatings; modulation period; corrosion wear

收稿日期: 2017-08-20; 修回日期: 2018-01-12

网络出版日期: 2018-01-05 11:39; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180105.1139.006.html>

通讯作者: 孙德恩 (1974—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 类金刚石薄膜及其应用; E-mail: deen_sun@cqu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51671153); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金 (2016CL13)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51671153), Opening Project of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province (2016CL13)

引文格式: 何倩, 孙德恩, 曾宪光. TC4 钛合金表面沉积 CrSiN/SiN 纳米多层膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀磨损性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 74-80.

HE Q, SUN D E, ZENG X G. Wear corrosion resistance of CrSiN/SiN nano-multilayer coatings deposited on TC4 titanium alloy in 3.5%NaCl solution[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 74-80.

0 引言

钛及钛合金具有密度小(钛的比重为 4.5 g/cm^3 , 仅为普通结构钢的 56%)、比强度高(钛合金的强度可与高强度钢相媲美)以及优异耐腐蚀性能, 被誉为“海洋金属”, 是海洋工程中最具有前途的金属材料。但钛合金硬度低, 耐磨损性能差, 自身性能远不能满足海洋环境下对材料耐腐蚀磨损性能的要求, 因此需要提高其综合性能。

通过物理气相沉积(Physical vapor desposition, PVD)方法在钛合金表面涂覆纳米涂层, 调节涂层的硬度、韧性和耐腐蚀性能, 从而能够显著改善钛合金基体的力学性能及耐腐蚀性能。研究表明, 单层膜结构多元纳米复合涂层, 如 Ti-Al-N^[1], Cr-Al-N^[2], Ti-Si-N^[3], Ti-Al-Si-N^[4]等, 能够实现硬质涂层增韧, 但是韧性的提高是以牺牲涂层硬度为代价。

为得到既硬又韧的耐磨涂层, 研究人员引入软硬子膜层交替叠合而成的多层膜结构。多层膜的性能与涂层层数, 调制周期(用 A 表示)、调制周期比以及内应力等因素有关。Uslu 等^[5]制备出 TiN/VN 多层膜系, 结果表明其具有良好的耐腐蚀性能。Wang^[6]等采用磁控溅射技术制备了 CrAlN/SiN“陶瓷-陶瓷”多层膜, 研究了调制周期为 10、20、40 和 60 nm 的涂层硬度和韧性, 结果表明调制周期小于 20 nm 的涂层, 其硬度达 33 GPa, 韧性是纳米复合单层膜的 5 倍。在 40 nm 厚度范围内, 硬度稍有降低(从 30 GPa 到 27.9 GPa), 韧性增加了 7 倍。Chien-Ming Kao^[7]等人研究了在调制周期 6~40 nm 范围内 TiAlN/CrSiN 多层膜的性能, 结果表明在一定范围内, 硬度随调制周期增大而增大, 并在 12 nm 达到最大。Lei Shan^[8]等人研究了 CrN 涂层及 Cr/CrN 多层膜在海水中的磨损腐蚀性能, 指出多层膜结构有效限制了裂纹的扩展, 提高了涂层的耐腐蚀性。

上述研究表明, 采用“陶瓷-陶瓷”多层膜结构, 可以有效调节涂层的硬度、韧性和耐腐蚀性。此外, 由于 CrSiN^[9]具有较高的硬度及耐腐蚀性能, 且 SiN 非晶膜层不存在晶界而具有较高的致密性。因此, 文中选择了 CrSiN 和 SiN 作为子膜, 设计制备了 CrSiN/SiN 纳米多层膜, 研究了调制周期对纳米多层膜力学性能、腐蚀性能及腐蚀磨损性能的影响。

1 试验与方法

1.1 试样制备

采用离子源辅助磁控溅射制备不同调制周期 CrSiN/SiN 纳米多层膜。直流电源控制 Cr 靶(纯度为 99.95%), 射频电源控制 Si 靶(纯度为 99.999%)。基材采用规格为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的 TC4 钛合金和 P 型单晶 Si, TC4 经磨样后用去离子水和无水乙醇分别在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下超声清洗 10 min, 然后烘干。将样品装入真空室, 烘烤加热至 623 K, 保温, 待压力降至 $1.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 打开 Ar(纯度 99.999%)将流量调至 30 mL/min, 离子源(电流 2 A)清洗 15 min。当温度降至 573 K, Cr 靶电流调至 4 A, Ar 流量保持不变, 基材偏压 -80 V , 镀 Cr 结合层 3 min。随后打开 N₂(纯度 99.999%), 流量调至 30 mL/min。此时溅射气压 0.4 Pa, 制备 CrSiN 子膜层时 Cr 靶电流 4 A, Si 靶射频功率为 1.2 kW, 基材公转, 转速 15 r/min。制备 SiN 子膜层时, Si 靶射频功率以及气体流量均保持不变, 关闭 Cr 靶电流, 试样自转, 转速 30 r/min。通过交替沉积 CrSiN 和 SiN 子膜层实现多层膜的制备。调制周期的不同通过镀膜时间的不同实现, SiN 子膜层的制备时间分别为 2.5, 5, 10, 20 和 40 min, CrSiN 子膜层的制备时间分别为 5, 10, 20, 40 和 80 min, CrSiN/SiN 调制周期比为 1 : 2, 最终的涂层厚度为 800 nm 左右。同时, 在相同试验参数条件下制备了单层 CrSiN、SiN 涂层, 厚度均为 800 nm。

1.2 表征与分析

采用 FEI Nova 400 型场发射扫描电子显微镜观察涂层截面微观结构。采用汇锦梯尔 HT-3002 型自动划痕仪测量涂层结合力, 最大载荷 30 N, 划痕长度 3 mm。采用 Agilent technologies G200 纳米压痕仪对涂层硬度及弹性模量进行测量, 使用连续刚度法, 压入深度为 900 nm, 为了减少基材对结果的影响, 选取薄膜厚度 $1/10 (\pm 10 \text{ nm})$ 处平均值作为涂层硬度和弹性模量值。使用 HV-1000 型维氏硬度计测量涂层断裂韧性, 施加 1.96 N 载荷, 通过式 (1) 计算涂层的断裂韧性 $K_{IC}^{[10]}$,

$$K_{IC} = \delta \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \sqrt{\frac{E}{H}} \quad (1)$$

其中, δ 为硬度计压头几何常数, 取 0.016, E 和 H 分别为涂层的弹性模量 (GPa) 及硬度 (GPa), P 为施加载荷 (N), c 为径向裂纹长度 (m)。采用 FEI Nova 400 型场发射扫描电子显微镜观察涂层表面压痕形貌。

使用上海辰华电化学工作站测量涂层的耐腐蚀性, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂为辅助电极, 涂层为工作电极。选用 3.5%NaCl 水溶液, 工作电极接触面积为 1 cm^2 , 扫描速度为 10 mV/s , 扫描电压范围为 $-1.8 \sim 0.8 \text{ V}$ 。

涂层的腐蚀磨损性能可使用销盘磨损仪进行测试, 摩擦副采用直径 5 mm 的 WC 磨球, 载荷 2 N, 转速 200 r/min, 磨痕直径 5 mm, 测试温度 $24 \text{ }^\circ\text{C}$, 湿度 44%, 测试时间 20 min。所有摩擦过程均在 3.5%NaCl 水溶液中进行。使用 VeecoDektak 150 型表面轮廓仪测量磨痕的宽度和深度, 通过式 (2) 计算得出磨损率 K_C 。

$$K_C = \frac{v}{Ls} \quad (2)$$

其中, v 为磨损体积 (mm^3), L 为所施加的载荷 (N), s 为滑行距离 (m)。

采用 TESCAN VEGA 3 LMH 型扫描电子显微镜 (配 Oxford EDS 探头) 测量多层膜磨损腐蚀形貌和成分。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层截面结构

不同调制周期的 CrSiN/SiN 纳米多层膜 SEM 截面形貌如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 试验成功制备出不同周期的 CrSiN/SiN 纳米多层膜。Cr 过渡层具有明显的柱状结构, 由于各子膜层导电性差异导致颜色不一致。其中亮白色条纹为 CrSiN 子膜层, 在调制周期较大时呈明显柱状结构。暗黑色条纹为 SiN 子膜层, 呈无序的非晶状态。且随着调制周期的减小, 涂层柱状结构被打断, 涂层更加致密。

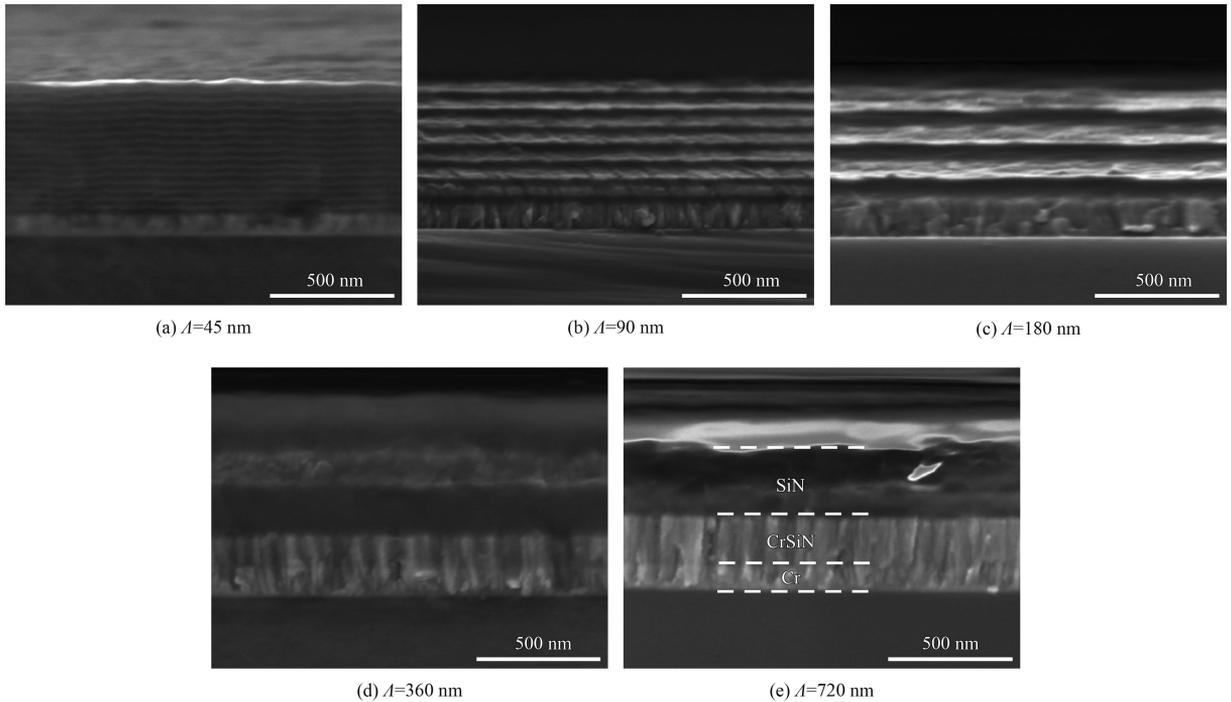


图 1 不同调制周期纳米多层膜的 SEM 截面形貌

Fig.1 Cross sectional SEM images of nano-multilayer coatings with different modulation periods

2.2 涂层力学性能

根据声发射测试结果, $A=45 \text{ nm}$ 涂层结合力为 23.6 N, $A=90 \text{ nm}$ 涂层结合力为 22.8 N, $A=180 \text{ nm}$ 涂层结合力为 22.1 N, $A=360 \text{ nm}$ 涂层结合力为

19.8 N, $A=720 \text{ nm}$ 涂层结合力为 13.2 N, 可以看出: 涂层与基体的结合力随调制周期的增大而减小。单层 SiN 涂层硬度为 $(16.1 \pm 0.8) \text{ GPa}$, 单层 CrSiN 涂层硬度为 $(22.1 \pm 0.9) \text{ GPa}$ 。图 2 为不同调

制周期的 CrSiN/SiN 纳米多层膜硬度、弹性模量以及断裂韧性的变化情况。从图 2 可以看出, $A=45$ nm 时涂层硬度和弹性模量最大, 分别为 (22.5 ± 0.6) GPa 和 (226.4 ± 6.3) GPa。随着多层膜调制周期增大, 涂层的硬度及弹性模量值无明显差异。韧性是涂层的重要力学性能之一。从图 2 中可以看出, K_{Ic} 值随着调制周期增大而减小。图 3 为不同调制周期的多层膜在载荷为 1.96 N 下的表面 SEM 压痕形貌。从图 3 中可以看出, 调制周期较小的多层膜裂纹沿多个方向扩展, 裂纹长度较短, 当调制周期大于 180 nm 时, 以径向裂纹为主, 且随调制周期增大, 裂纹变长。这主要是由于多层膜的界面可以有效阻止裂纹的扩散, 从而

使裂纹发生偏折, 裂纹的扩展需要更多的能量, 从而实现涂层增韧^[11]。

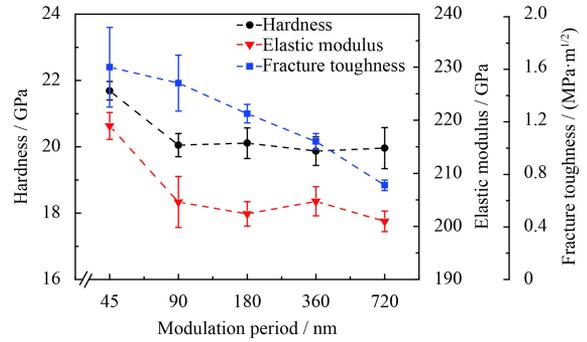


图 2 不同调制周期纳米多层膜的硬度、弹性模量及断裂韧性
Fig.2 Hardness, elastic modulus, fracture toughness of nano-multilayer coatings with different modulation periods

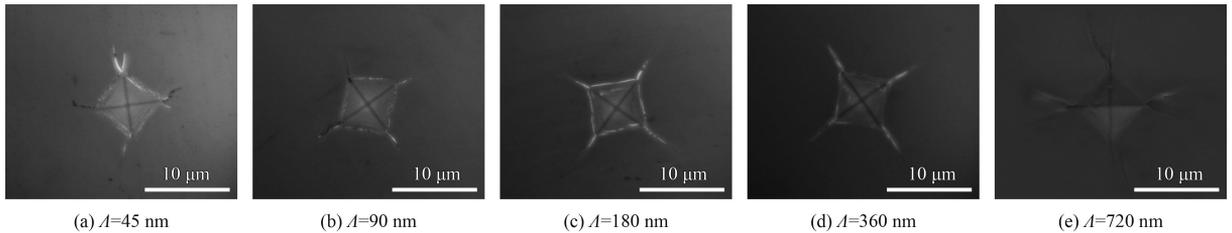


图 3 不同调制周期纳米多层膜的表面压痕形貌

Fig.3 Surface indentation morphologies of nano-multilayer coatings with different modulation periods

2.3 涂层腐蚀性能

TC4 钛合金以及不同调制周期 CrSiN/SiN 纳米多层膜在 3.5%NaCl 水溶液中的极化曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 镀膜后的 TC4 钛合金在溶液中的腐蚀电流密度明显低于未镀膜的 TC4 基材, 且腐蚀电位较 TC4 均有所增加。由于

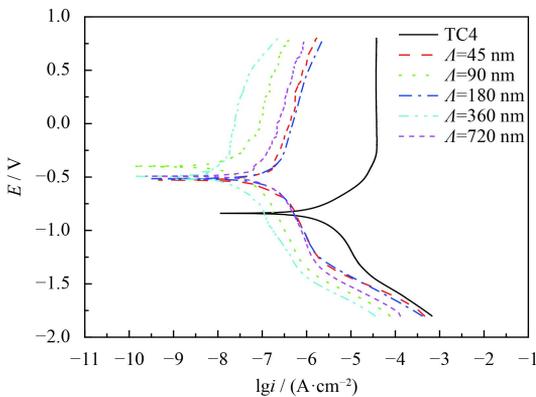


图 4 不同调制周期纳米多层膜在 3.5%NaCl 水溶液中的极化曲线

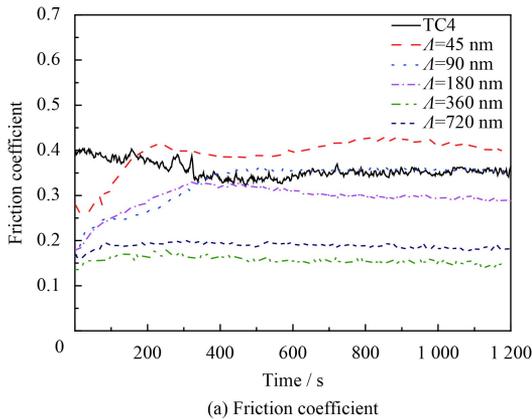
Fig.4 Polarization curves of nano-multilayer coatings with different modulation periods in 3.5%NaCl solution

SiN 子膜层打断 CrSiN 子膜层柱状生长结构, 使涂层更加致密, 裂纹扩展局限在膜层之间, 能够更好地保护基材使之不易暴露在溶液中, 从而提高其耐腐蚀性^[12]。不同调制周期的纳米多层膜的腐蚀性能存在差异, 其中 $A=360$ nm 的腐蚀电流密度最低, 为 1.20×10^{-8} A·cm⁻², 这是由于表面的 SiN 子膜层厚度较大, 涂层表面致密, 裂纹和孔洞少, 使腐蚀溶液很难接触到基材^[13]。此外, $A=90$ nm 多层膜腐蚀电流密度为 1.31×10^{-8} A·cm⁻²。因此可以通过多层膜结构以及表面具有一定厚度的致密性涂层来提高基材的耐腐蚀性能。

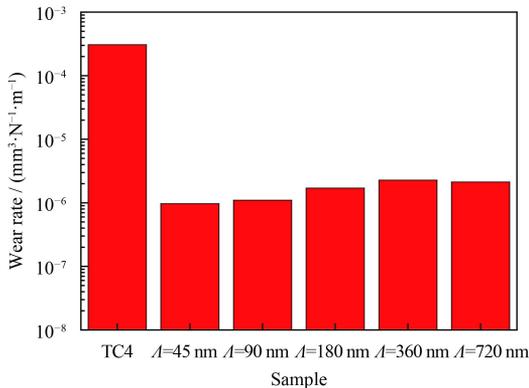
2.4 涂层腐蚀磨损性能

CrSiN/SiN 纳米多层膜在 3.5%NaCl 水溶液中的摩擦因数如图 5(a) 所示。从图 5(a) 中可以看出, 在腐蚀磨损初期, 纳米多层膜的摩擦因数均有上升趋势, 这主要是由于固体-固体摩擦副引起的^[14]。起初, 主要为固体-固体之间的磨损, 表面粗糙度对摩擦因数有着很大影响。当磨损腐蚀进行一段时间后, 摩擦因数略微下降并逐渐保持平

稳。这主要是由于摩擦磨损产生的磨屑在摩擦副之间的润滑作用,再加上溶液的流体润滑作用,使得摩擦因数降低。随着调制周期增加,摩擦因数先减小后增大。这主要与摩擦过程中表面产生的氧化物润滑作用有关,在后面做进一步分析。其中 $A=360\text{ nm}$ 以及 $A=720\text{ nm}$ 的涂层具有较低的摩擦因数,稳定阶段处于 $0.16\sim 0.18$ 之间,远小于 TC4 的摩擦因数 ($0.34\sim 0.36$)。TC4 钛合金及 CrSiN/SiN 纳米多层膜的磨损率如图 5(b) 所示,纳米多层膜的磨损率明显低于 TC4 的磨损率,其中 $A=45\text{ nm}$ 的磨损率最低,为 $9.67\times 10^{-7}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$,且涂层的磨损率随调制周期的变化趋势与韧性变化趋势基本相反,即韧性越大磨损率越小^[15]。



(a) Friction coefficient



(b) Wear rate

图 5 不同调制周期纳米多层膜在 3.5%NaCl 水溶液中的摩擦因数和磨损率

Fig.5 Friction coefficient and wear rate of nano-multilayer coatings with different modulation periods in 3.5%NaCl solution

图 6 为 TC4 钛合金以及不同调制周期的 CrSiN/SiN 纳米多层膜腐蚀磨损截面轮廓形貌。图 6 可知 TC4 的磨损深度最大,为 $1.04\times 10^4\text{ nm}$ 。此外,所有涂层均未磨穿, $A=45\text{ nm}$ 的涂层磨损深

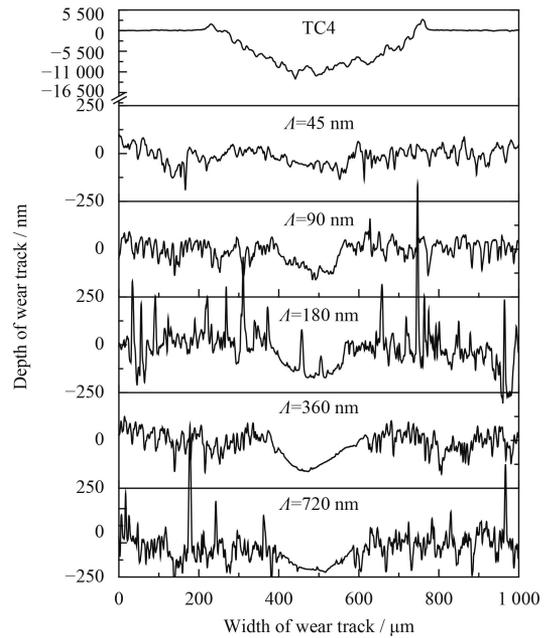


图 6 不同调制周期纳米多层膜的涂层截面轮廓形貌

Fig.6 Cross section profiles of wear tracks of nano-multilayer coatings with different modulation periods

度最小,为 71 nm 。对于 $A=360\text{ nm}$ 以及 $A=720\text{ nm}$ 的涂层磨损腐蚀只存在于表面。

图 7 为 TC4 钛合金以及不同调制周期的 CrSiN/SiN 纳米多层膜的磨痕形貌,TC4 钛合金磨痕宽度明显大于 CrSiN/SiN 纳米多层膜,且多层膜磨痕较为光滑,这与轮廓仪结构一致。TC4 钛合金以及不同调制周期的 CrSiN/SiN 纳米多层膜磨痕中间处元素分布如图 8 所示。

从图 8(a) 中可以看出,TC4 划痕表面凹凸不平且存在大量裂纹,沿摩擦方向存在犁沟,以磨粒磨损为主,成分分析结果(图 8(b))表明磨痕表面存在 O 元素,说明在腐蚀摩擦过程中材料发生了化学反应生成氧化物,主要可能为 TiO_2 , Al_2O_3 ^[16]。多层膜的磨痕较平滑,其中 $A=45\text{ nm}$ 的涂层(图 8(c))表面残存着尚未完全剥落的膜层,这主要是由于 $A=45\text{ nm}$ 的多层膜具有较好的韧性,裂纹扩展向四周扩散,只存在局部分层脱落,因此其磨损率最低。对于 $A=360\text{ nm}$ 以及 $A=720\text{ nm}$ 的多层膜,腐蚀磨损主要存在于表面的 SiN 涂层,且由于其断裂韧性及硬度较小,因此磨损率较大。图 8(d) 元素分析结果表明,多层膜表面也检测出 O 元素,说明过程中发生了化学反应,主要生成 SiO_x 以及 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 等物质^[17-18],对摩擦过程起润滑作用,降低了摩擦因数。

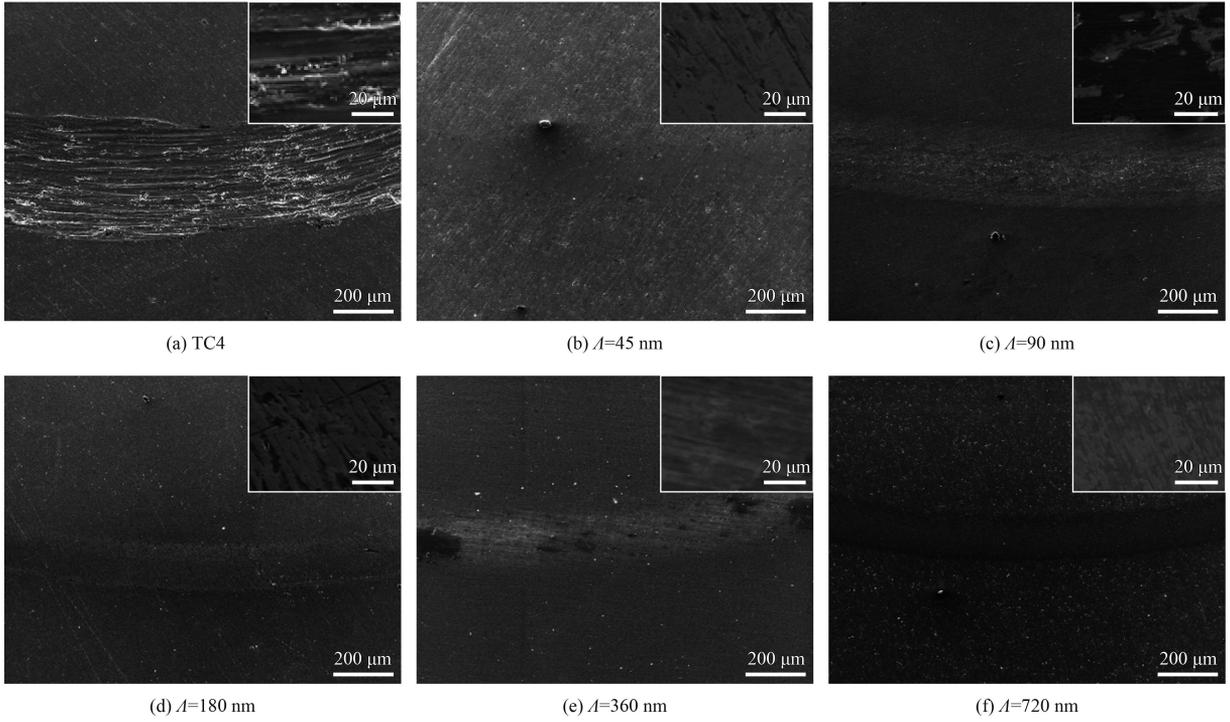


图 7 不同调制周期纳米多层膜在 3.5%NaCl 水溶液中的划痕表面 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of wear track on nano-multilayer coatings with different modulation periods in 3.5%NaCl solution

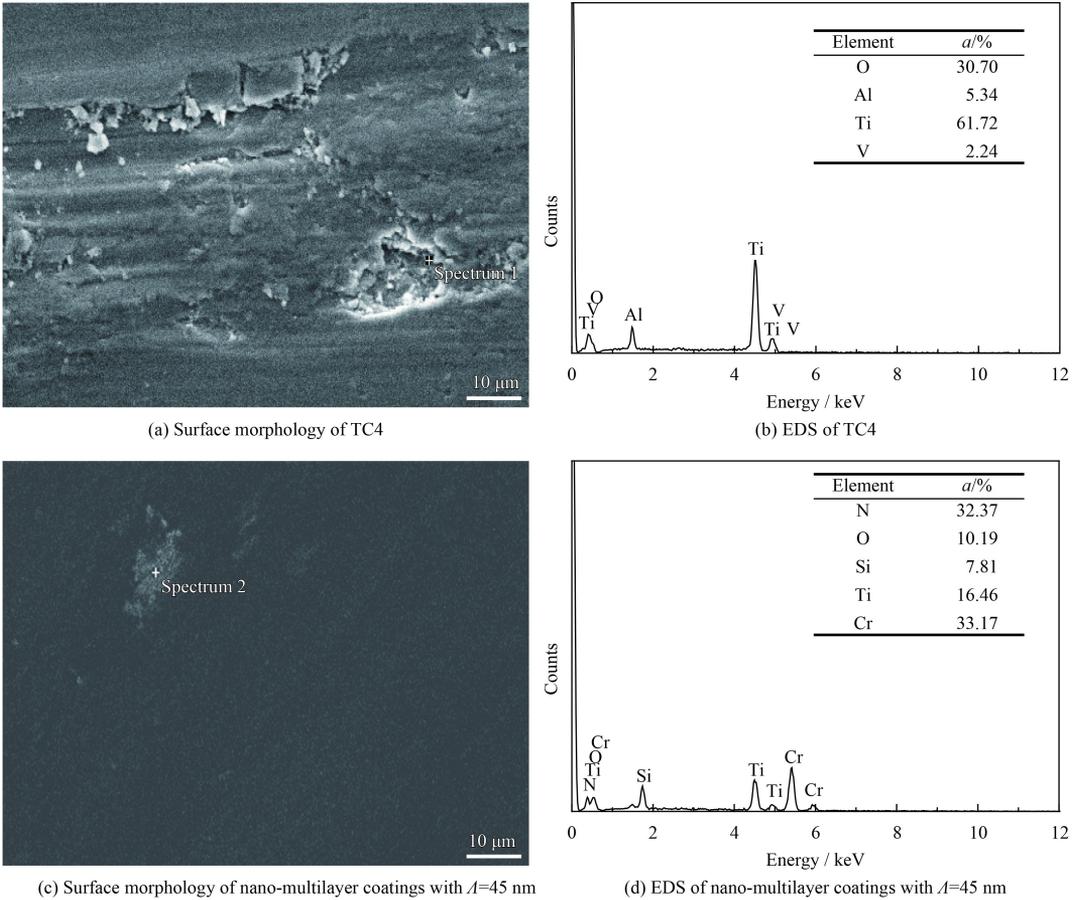


图 8 不同调制周期纳米多层膜在 3.5%NaCl 水溶液中的磨痕表面 EDS 分析

Fig.8 EDS analysis of wear tracks on nano-multilayer coatings with different modulation periods in 3.5%NaCl solution

3 结论

(1) 随着调制周期减少, CrSiN/SiN 纳米多层膜中 CrSiN 子膜层柱状结构被打断。多层膜的硬度及弹性模量随调制周期增加逐渐降低, $A=45$ nm 时最大, 分别为 (22.5 ± 0.6) GPa 和 (226.4 ± 6.3) GPa, 且韧性最好, 实现了硬质涂层的增韧。

(2) CrSiN/SiN 纳米多层膜提高了 TC4 的耐腐蚀性能。其中 $A=90$ nm 及 $A=360$ nm 的多层膜腐蚀电流密度较 TC4 均降低了 3 个数量级。说明通过多层膜打断柱状晶结构和表面涂覆较厚的致密非晶涂层均可以显著提高基材耐腐蚀性能。

(3) CrSiN/SiN 纳米多层膜的摩擦因数与涂层表面氧化产物有关。腐蚀磨损过程中, 腐蚀和磨损协同作用, 韧性越好, 耐腐蚀性越强, 腐蚀磨损率越低。 $A=45$ nm 的多层膜磨损率最低, 为 9.67×10^{-7} mm³·N⁻¹·m⁻¹。磨损方式主要为磨粒磨损, 涂层表面均出现剥落。涂层腐蚀磨损过程中生成 SiO_x, Si(OH)₄ 等, 起到润滑作用, 降低了摩擦因数。

参考文献

- [1] LIU W, CHU Q, ZENG J, et al. PVD-CrAlN and TiAlN coated Si₃N₄ ceramic cutting tools-I. Microstructure, turning performance and wear mechanism[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(12): 8999-9004.
- [2] CHEN L, XU Y X, ZHANG L J. Influence of TiN and ZrN insertion layers on the microstructure, mechanical and thermal properties of Cr-Al-N coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 285: 146-152.
- [3] LI W Z, CHEN Q Z, POLCAR T, et al. Influence of Zr alloying on the mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of Cr-Al-N coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 269-277.
- [4] WU Z L, LI Y G, WU B, et al. Effect of microstructure on mechanical and tribological properties of TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 597: 197-205.
- [5] USLU M E, ONEL A C, EKINCI G, et al. Investigation of (Ti, V) N and TiN/VN coatings on AZ91D Mg alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 284: 252-257.
- [6] WANG Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Hard yet tough ceramic coating: Not a dream any more-I. Via nanostructured multilayering[J]. *Nanoscience & Nanotechnology Letters*, 2012, 4(4): 375-377.
- [7] KAO C M, LEE J W, CHEN H W, et al. Microstructures and mechanical properties evaluation of TiAlN/CrSiN multilayered thin films with different bilayer periods[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(5): 1438-1443.
- [8] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Improving tribological performance of CrN coatings in seawater by structure design[J]. *Tribology International*, 2015, 82: 78-88.
- [9] LIN J, WANG B, OU Y, et al. Structure and properties of CrSiN nanocomposite coatings deposited by hybrid modulated pulsed power and pulsed dc magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 216(3): 251-258.
- [10] LAWN B R, EVANS A G, MARSHALL D B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, 63(9-10): 574-581.
- [11] FENG W R, YAN D R, HE J N, et al. Microhardness and toughness of the TiN coating prepared by reactive plasma spraying[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 243(1): 204-213.
- [12] SHAN L, WANG Y X, LI J L, et al. Structure and mechanical properties of thick Cr/Cr₂N/CrN multilayer coating deposited by multi-arc ion plating[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(4): 1135-1143.
- [13] CHAN Y C, CHEN H W, CHAO P S, et al. Microstructure control in TiAlN/SiN_x multilayers with appropriate thickness ratios for improvement of hardness and anti-corrosion characteristics[J]. *Vacuum*, 2013, 87: 195-199.
- [14] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Improving tribological performance of CrN coatings in seawater by structure design[J]. *Tribology International*, 2015, 82: 78-88.
- [15] SUN S Q, YE Y W, WANG Y X, et al. Structure and tribological performances of CrAlSiN coatings with different Si percentages in seawater[J]. *Tribology International*, 2017, 115: 591-599.
- [16] OLIVEIRA V, AGUIAR C, VAZQUEZ A M, et al. Improving corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings[J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 317-327.
- [17] WU Z, ZHOU F, CHEN K, et al. Friction and wear properties of CrSiCN coatings with low carbon content as sliding against SiC and steel balls in water[J]. *Tribology International*, 2016, 94: 176-186.
- [18] GENG Z, WANG H, WANG C, et al. Effect of Si content on the tribological properties of CrSiN films in air and water environments[J]. *Tribology International*, 2014, 79(79): 140-150.