表面强化及功能化

不锈钢 316L 氮化/(Cr,Ti)N 涂层原位复合制备

杨永杰，吴法宇，滕越，赵志伟，延睿桐，周艳文，解志文，郭媛媛

（辽宁科技大学 表面工程研究所，辽宁 鞍山 114051）

摘 要：目的 研究不同复合涂层的结构及其对力学性能的影响。**方法** 采用等离子体增强磁控溅射系统在奥氏体不锈钢表面分别进行等离子体氮化、(Cr,Ti)N 涂层、氮化+(Cr,Ti)N 涂层、氮化+Cr+(Cr,Ti)N 涂层四种复合表面强化处理。采用 XRD、SEM、纳米压痕仪、摩擦磨损仪和划痕仪等分别研究了不同改性层对微观结构以及力学性能的影响。**结果** 氮化后，形成了较高含氮量的过饱和固溶体相（γ_N），并伴有少量 Cr_2N 和 Fe_2N 析出，硬度及杨氏模量分别为 18.3 GPa、264.7 GPa。氮化后原位沉积涂层有效避免了氮化物相的析出，过饱和氮原子向基体进一步扩散，增加了氮化层的深度。两种氮化后复合(Cr,Ti)N 涂层的硬度和模量均高于单一的(Cr,Ti)N 涂层（分别为 20.2 GPa 和 271.8 GPa），其中氮化+(Cr,Ti)N 涂层的硬度和模量均最高（分别为 25.4 GPa 和 345.6 GPa），氮化+Cr+(Cr,Ti)N 涂层次之（22.4 GPa 和 326.3 GPa）。由于氮化层起到了良好的梯度过渡作用，氮化+(Cr,Ti)N 涂层的膜基结合力最高，从单一涂层的 9.5 N 提高到 50.9 N，其摩擦系数降低到 0.43，磨损量最低，仅为基体的 0.66%。**结论** 氮化+(Cr,Ti)N 复合涂层的力学性能最佳。

关键词：等离子体氮化；(Cr,Ti)涂层；原位制备；奥氏体不锈钢；显微结构；力学性能

中图分类号：TG156.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2019)03-0091-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.013

In-situ Preparation of Nitriding/(Cr,Ti)N Composite Coating on Stainless Steel 316L

YANG Yong-jie*, *WU Fa-yu*, *TENG Yue*, *ZHAO Zhi-wei*, *YAN Rui-tong*, *ZHOU Yan-wen*, *XIE Zhi-wen*, *GUO Yuan-yuan

(Surface Engineering Institute, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

ABSTRACT: The work aims to study the micro-structure of different composite coatings and the effects on mechanical properties. Plasma nitriding, (Cr,Ti)N coating, nitriding+(Cr,Ti)N coating and nitriding+Cr+(Cr,Ti)N coating were strengthened on the surface of austenitic stainless steel by plasma enhanced magnetron sputtering system. The effects of different modified layers on micro-structure and mechanical properties were studied respectively by XRD, SEM, nano-indentation tester, pin-on-disk tri-

收稿日期：2018-06-29；修订日期：2018-12-16

Received：2018-06-29；**Revised**：2018-12-16

基金项目：国家自然科学基金（51502126，51672109，51771087）；辽宁省自然科学基金（20180550802）；辽宁科技大学省级重点实验室中心开放课题（USTLKFSY201705）；辽宁科技大学青年基金（2018QN12）；辽宁科技大学大学生创新创业项目（201710146000190，201810146148）

Fund：Supported by National Natural Science Foundation of China (51502126, 51672109, 51771087), Natural Science Foundation of Liaoning Province (20180550802), Provincial Key Laboratory Open Project of USTL (USTLKFSY201705), School Science Foundation for Youth Scholars of USTL (2018QN12), Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship of USTL(201710146000190, 201810146148)

作者简介：杨永杰（1996—），男，硕士研究生，主要研究方向为材料表面改性。

Biography：YANG Yong-jie (1996—), Male, Master, Research focus: materials surface modification.

通讯作者：郭媛媛（1983—），女，博士，讲师，主要研究方向为材料表面改性。E-mail：guoyuanyuan@ustl.edu.cn

Corresponding author：GUO Yuan-yuan (1983—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: materials surface modification. E-mail: guoyuanyuan@ustl.edu.cn

bometer and scratch tester. After nitriding, supersaturated solid solution phase with high nitrogen content (γ_N) was formed with a few precipitations of Cr_2N and Fe_2N. The hardness and modulus were respectively 18.3 GPa and 264.7 GPa. The in-situ deposition of the coating after nitriding effectively prevented the precipitation of the nitride phase, and promoted the diffusion of supersaturated nitrogen into the substrate, thus increasing the depth of nitrided layer. The nano-hardness and modulus of (Cr,Ti)N coatings combined with nitriding were higher than those of single (Cr,Ti)N coating (20.2 GPa and 271.8 GPa), and those of nitriding+(Cr,Ti)N were the highest (25.4 GPa and 345.6 GPa), followed by those of nitriding+Cr+(Cr,Ti)N (22.4 GPa and 326.3 GPa). The adhesion strength of (Cr,Ti)N coating combined with nitriding was the highest due to the gradient transition of nitrided layer, which improved from that of the single coating of 9.5 N to 53 N. The friction coefficient decreased to 0.43, and the wear-rate was the minimum, namely 0.66% of that of the substrate. The (Cr,Ti)N composite coating combined with nitriding has the best mechanical properties.

KEY WORDS: plasma nitriding; (Cr,Ti)N coating; in-situ preparation; austenitic stainless steel; micro-structure; mechanical property

随着等离子体技术的发展，氮化物涂层（如 TiN、CrN 等）逐渐成为应用最广泛的表面强化技术[1]。TiN 涂层作为先进的金属-陶瓷复合涂层，熔点高达 2950 ℃，硬度高达 2300HV，导热、导电性能好，化学性能稳定，在机械加工、装饰、航空航天、化工等行业获得了广泛使用。特别是在工模具行业中，由于超硬的 TiN 系列薄膜能极大地提高基体的耐磨性，延长使用寿命，使其成为表面改性技术的研究热点。目前，制备 TiN 涂层的方法有很多，如 PVD、CVD 及反应等离子喷涂等[2]。然而，单一的 TiN 涂层的摩擦系数较高，在使用过程中与基体结合力弱，从而易磨损脱落。研究显示，在 TiN 薄膜中引入 Cr 元素后，复合涂层的摩擦系数显著降低，耐磨性能明显提高。此外，(Cr,Ti)N 纳米多层膜具有超模量和超硬度，其抗氧化性能高于单层的 CrN 和 TiN[3]。然而，在软基体上直接沉积该硬质涂层，由于涂层与基体间存在较大微观结构和物理性能差异，膜基界面处存在较大畸变，在受到外力作用时，基体的塑性变形使得位错在此堆积，形成缺陷、空洞，最后形成裂纹，导致膜基结合力较差，涂层容易剥离，甚至会加重对基体的磨损。同时由于基体较软，仅靠几到十几微米厚的膜很难有效地提高材料表面力学性能，无法满足特定使用条件。因此，人们不断地探寻不同过渡层（主要为纯金属打底层）对硬质涂层表面性能的影响[4-5]。

近来研究表明，采用具有梯度分布的氮化层作为硬质涂层的过渡层能明显提高膜基结合力[6-9]。经离子氮化后，基体与涂层之间形成了较厚（几十微米）的梯度过渡层，使硬度从基体到膜层呈由低到高渐变，减少了硬度的不连续性，而且氮化层有较高的硬度（15~20 GPa），可为硬质涂层提供足够的承载能力，从而使涂层在受到外力作用时不易从基体上剥落[10]。然而，上述研究中的复合涂层均采用分步式处理方式，在氮化后的冷却过程中出现脱氮，降低了氮化层表面硬度，同时易产生氮化物析出相，从而影响氮化层与后续涂层间的结合力。因此，本文采用等离子体增强磁控溅射系统对不锈钢表面进行连续式氮化加涂层的原位复合处理，有效避免了氮化层的脱氮和氮化物的析出，显著提高了两者间的结合力。此外，还设计了在氮化层和涂层间加入纯金属打底层，通过改变硬度梯度变化的连续性，研究其对复合改性层力学性能的影响。

1 试验

1.1 样品制备

本实验采用图 1 所示的等离子体增强磁控溅射系统，对不锈钢表面进行改性处理。真空腔内尺寸为 ϕ900 mm×100 mm，2 个 Cr 靶和 2 个 Ti 靶分别对置放置腔体内壁。选用奥氏体不锈钢 316L 作为基体材料，其化学成分（以质量分数计）为：Cr 17.2%，Ni 10.0%，Mo 2.0%，Mn 1.3%，Si 0.6%，C 0.08%，余量 Fe。试样经线切割切成 ϕ30 mm×5 mm，经打磨抛光至镜面，在丙酮溶液中超声波清洗 30 min 后，同 Si 一起放入真空室进行镀膜，以便于观察截面。

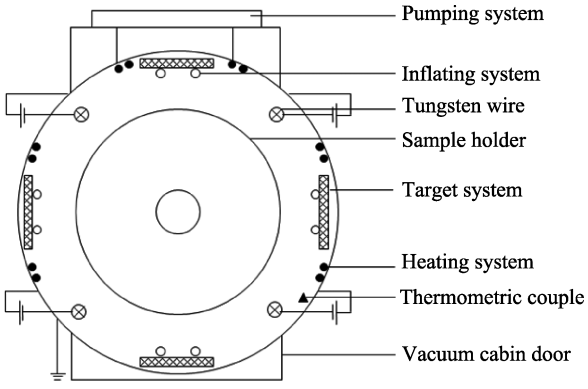


图 1 等离子体增强磁控溅射设备示意图

Fig.1 Diagram of plasma enhanced magnetron sputtering equipment

当真空度达到 3×10^{-3} Pa 时，通入 200 mL/min 的氩气（纯度为 99.99%），调节功率使每根灯丝放电电流保持在 6 A。分别在基体偏压−120 V 和−300 V 下，对不锈钢表面清洗 20 min。在氮气 160 mL/min 和氢气 40 mL/min 的气氛中，保持压强为 0.3 Pa，温

度为 380 ℃，渗氮 3 h。在 Cr 靶电流为 3 A，基体偏压−100 V 条件下，沉积纯 Cr 打底层 2 min。在氮气 80 mL/min 和氩气 200 mL/min 的气氛中，在工件架转速为 1.2 r/min，Cr、Ti 靶电流分别为 6 A×2、9 A×2，基体偏压为−50 V，压强为 0.5 Pa 的条件下，镀膜 3 h。四种表面处理的具体工艺参数见表 1。

表 1　不同复合改性层的沉积参数

Tab.1 Deposition parameters of different modified layers

Sample	Nitriding				Filament current /A	Temperature/℃	Cr layer	Deposition				
	Bias /V	Gas/ (mL·min^{-1})	Time /h	Pressure /Pa				Bias /V	Gas/ (mL·min^{-1})	Time /h	Pressure/ Pa	Target current/A
PN	−300	N_2/H_2 160/40	3	0.3	6×4	380						
(Cr,Ti)N					6×4	380	With	−50	N_2/Ar 80/200	3	0.5	Cr: 6×2 Ti: 9×2
PN+(Cr,Ti)N	−300	N_2/H_2 160/40	3	0.3	6×4	380	Without	−50	N_2/Ar 80/200	3	0.5	Cr: 6×2 Ti: 9×2
PN+Cr+(Cr,Ti)N	−300	N_2/H_2 160/40	3	0.3	6×4	380	With	−50	N_2/Ar 80/200	3	0.5	Cr: 6×2 Ti: 9×2

Note: PN is plasma nitriding

1.2　结构与性能表征

采用 X`Pert Powder 型 X 射线衍射仪（Cu-$K_{\alpha1}$，λ=0.15406 nm）表征了不同改性层的相结构。采用 Zei-SIGMA HD 场发射电子扫描显微镜观察了改性层的表面、截面形貌，并测量其厚度及氮分布。采用 G200 纳米压痕仪测量了纳米硬度及杨氏模量。采用划痕仪评价了膜基结合力。采用 MS-T3001 型摩擦磨损仪测量了氮化层的摩擦系数。采用 VHX-500F 超景深 3D 显微镜观察磨痕形貌，并采用 Alpha-step D-100 型台阶仪对磨损量进行了评价。

2　试验结果与讨论

2.1　结构和形貌

图 2 为不锈钢基体和处理后改性层的 XRD 图谱。从图中可以看出，基体出现了奥氏体的 γ(111)、γ(200)和 γ(220)衍射峰。氮化后，其衍射峰均左移，这表明氮扩散进入奥氏体晶格，形成了过饱和固溶体相 γ_N。其中，γ_N(200)峰的偏移量大于 γ_N(111)，该特征符合低压、高密度等离子体氮化的 XRD 图谱特征[11]。此外，衍射图谱中还出现氮化物析出相 Fe_2N 和 Cr_2N 的衍射峰。研究认为，Cr_2N 由高含氮过饱和固溶体分解形成，多以颗粒状存在于晶界处[12-13]。然而，PN+(Cr,Ti)N 试样的图谱中未出现氮化物的衍射峰，这表明氮化后原位沉积涂层能有效抑制氮化物的析出。同时，相对于氮化试样，过饱和固溶体相 γ_N 的两个衍射峰（111）和（200）均向右偏移，且 γ_N(111)峰偏移量更大。这表明在后续镀膜的过程中，部分氮原子继续向内扩散，氮化层表面氮浓度降低导致衍射峰右移，同时氮化层深度增加，这一现象由 EDS 结果可证实。

(Cr,Ti)N 涂层的衍射图谱表明多层涂层是由单一面心立方相构成，各衍射峰均位于 CrN 和 TiN 相应衍射峰之间，且各峰较宽，可以看成是 CrN 和 TiN 两峰叠加。这是由于 Ti 原子占据 CrN 中 Cr 原子的位置，使其晶格常数在 CrN 和 TiN 之间。由图可知，(Cr,Ti)N 涂层出现了（111）、（200）和（220）的衍射峰，且沿（200）晶面择优生长[14]。氮化后，再沉积(Cr,Ti)N 涂层，其择优取向则由（200）转变为（111）。这是由于氮化后晶格畸变增大，应变能导致涂层沿（111）面生长[15]。另一方面，氮化前奥氏体（111）面与(Cr,Ti)N（200）面均为密排面，两者晶格常数非常接近，原子错配度仅为 0.24%，有助于涂层沿（200）面择优生长；氮化后奥氏体晶格膨胀，错配度增大，也促进了 CrN、TiN 的（200）晶面向（111）晶面的转变。

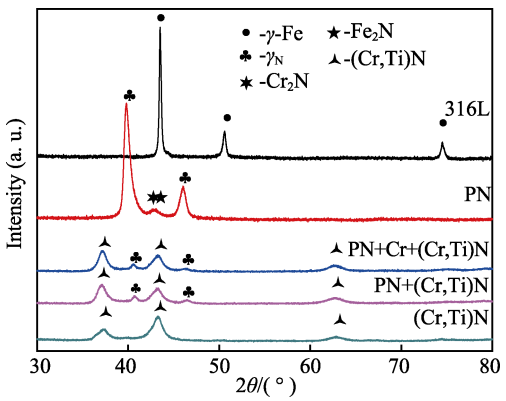
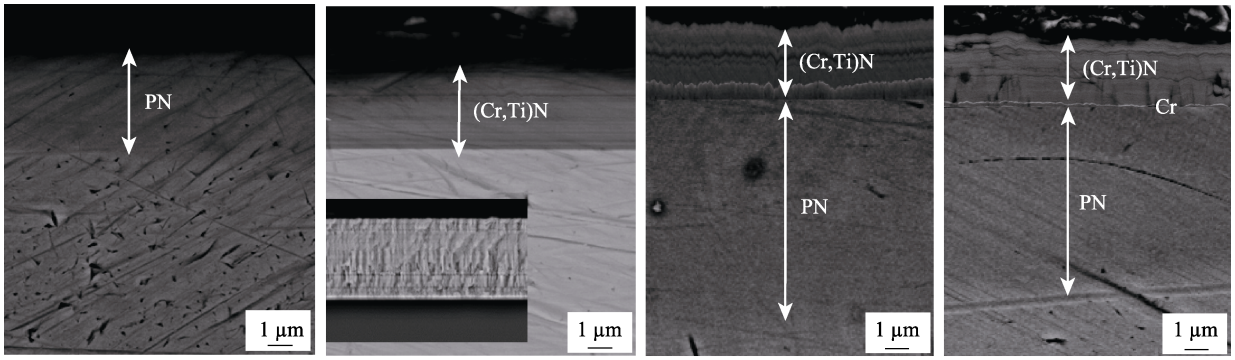


图 2　基体与不同改性层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of the substrate and the different modified layers

图 3 给出不同改性层的截面形貌。图 3b 中插图为在 Si 片上沉积的(Cr,Ti)N 涂层的截面形貌，由此可看出(Cr,Ti)N 涂层较为致密，没有出现明显的柱状晶结构。这是由于 Cr 原子和 Ti 原子交替沉积，破坏了

涂层沿某一晶面连续定向生长，形成纳米结构的复合涂层。对比图 3a 和 c、d 可以看出，复合处理的氮化层厚度明显高于单一氮化处理。这是由于在后续涂层的沉积过程中，氮原子继续向基体内部扩散，使氮化层厚度从约 4 μm 增加到约 7 μm。当氮化后沉积一层纯金属 Cr 层时，由于样品表面的氮势为零，氮原子在向基体内部扩散的同时，也向 Cr 扩散，故氮化层厚度小于 PN+(Cr,Ti)N，只有 5.5 μm。图 4 所示为不同改性层截面进行 EDS 线扫描检测的氮原子沿深度的分布，进一步证明氮原子在后续沉积涂层过程中向基体内部扩散，氮化层中氮浓度有所降低，为涂层和基体间起到更好的梯度过渡作用。



a PN　　b (Cr,Ti)N　　c PN+(Cr,Ti)N　　d PN+Cr+(Cr,TiN)

图 3　不同改性层的形貌

Fig.3 Morphology of the different modified layers

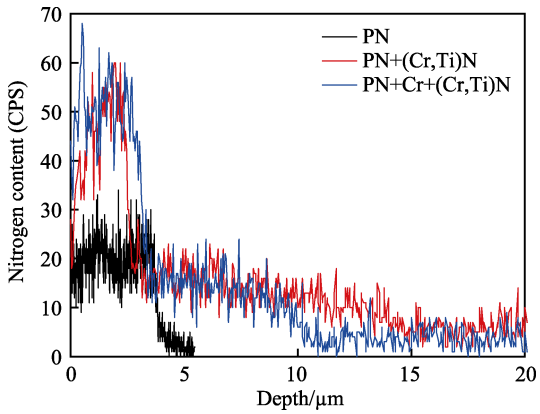
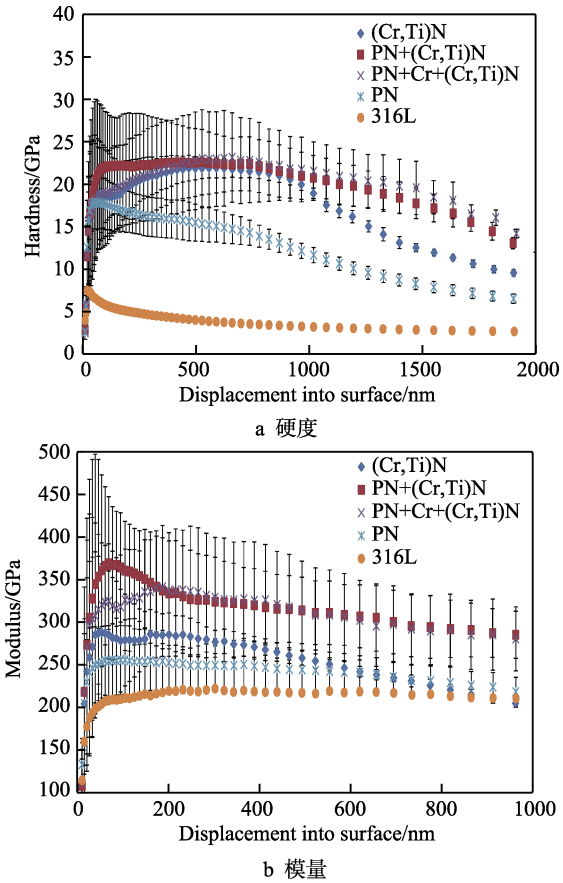


图 4　不同改性层中氮含量沿深度的分布

Fig.4 Distribution of nitrogen content in the different modified layers along the depth

2.2　硬度和模量

图 5 为基体与不同改性层的纳米硬度和杨氏模量沿深度的变化。相对于基体 316L 不锈钢，改性层的表面硬度和模量均有所增加。根据 Musil 和 Leyland[17-18]的研究，H/E^*和 H^3/E^{*2} 分别用来衡量涂层抵抗弹性应变的极限和抵抗塑性变形的能力。因此，具有高 H/E^*的涂层，其承载能力强，具有高“韧性”；而具有高 H^3/E^{*2} 的涂层断裂韧性及抗塑性变形能力强，具有高“硬度”。为消除涂层表面粗糙度的影响，选取 300~400 nm（膜厚 1/10）处的平均硬度和模量，如表 2 所示。复合改性层的“硬度”和“韧性”均高于单一(Cr,Ti)N涂层和PN氮化层，其中，PN+(Cr,Ti)N复合涂层的综合力学性能最佳，硬度和模量分别为 25.4 GPa 和 345.6 GPa。从图 5 还可以看出，单一(Cr,Ti)N 涂层的硬度值从 900 nm 处开始明显降低，而氮化层延缓了从涂层到基体硬度降低的梯度，在保持涂层良好“韧性”的同时，提高了其“硬度”。然而，PN 与(Cr,Ti)N 层间的纯 Cr 层破坏了这种硬度梯度的过渡作用，因此 PN+Cr+(Cr,Ti)N 涂层的硬度和模量



a 硬度

b 模量

图 5　纳米压痕结果

Fig.5 Results of nano-indentation: a) hardness; b) modulus

虽高于(Cr,Ti)N 多层，但承载力和抗塑性变形能力反而不如(Cr,Ti)N 多层。

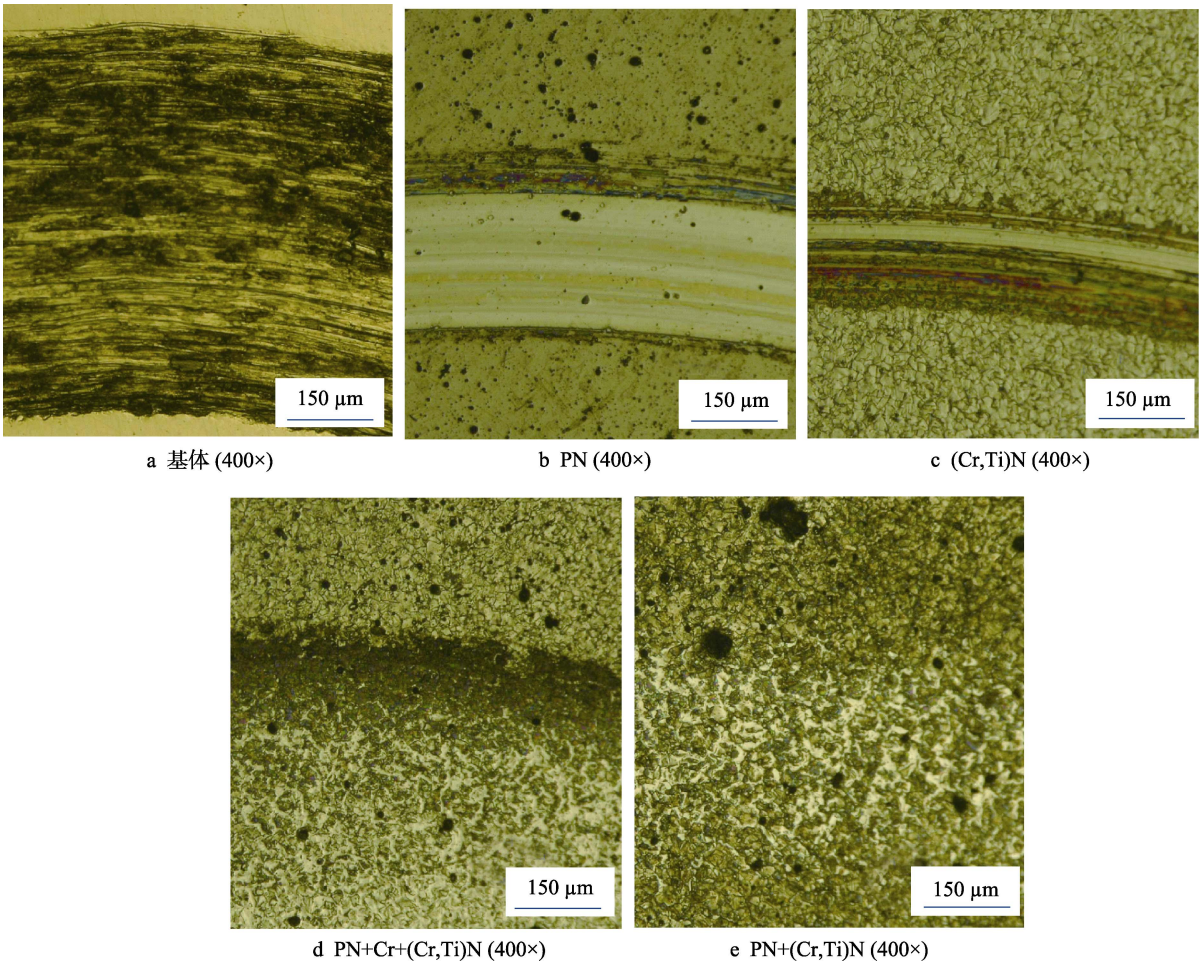
不同试样在 400 g 载荷下与直径为 3 mm 的 ZrO_2 球对磨测得的摩擦系数列于表 2。为进一步研究不同改性层的耐磨性能，图 6 和图 7 给出磨痕表面形貌和磨痕径向截面轮廓。从图中可以看出，不同改性层的磨痕深度、宽度均小于基体，说明改性层明显提高了基体不锈钢的耐磨性能。其中，氮化试样 PN 的 H/E^* 值较高，抗弹性形变的能力增强，因此磨损量相对基体明显降低，如图 6b 所示。(Cr,Ti)N 涂层的磨痕深度较浅，得益于其高的 H/E^* 值。但因多层膜结合强度较差，剥落的磨屑增加了涂层的粗糙度，使磨球与涂层间的接触应力超出了弹性范围，基体不足以支撑硬质涂层的形变，涂层发生塑性形变，导致涂层表面磨损进一步加剧，最终演变成粘着磨损[18]，如图 6c 所示。加入氮化层过渡后，PN+(Cr,Ti)N 涂层的 H/E^* 值与(Cr,Ti)N 涂层接近，且 H^3/E^{*2} 最高（抵抗塑性形变的能力最强），同时其结合力高于(Cr,Ti)N 涂层，因此磨痕最浅、最窄。这表明氮化层对(Cr,Ti)N 涂层起到了支撑作用，提高了涂层表面承载力及耐磨性。通过对磨痕截面面积的积分可得，PN+(Cr,Ti)N 涂层的磨损量仅为基体的 0.66%，均低于其他改性层。因此，采用表面复合处理对提高奥氏体不锈钢耐磨性具有显著效果。

表 2　不同改性层的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of the different modified layers

Sample	Adhesion/N	μ	H/GPa	E/GPa	H/E^*	H^3/E^{*2}	Wear rate/%
316L			5.1	215.7	0.0220	0.0025	100
PN		0.74	18.3	264.7	0.0647	0.0765	1.37
(Cr,Ti)N	9.5	0.49	20.2	271.8	0.0696	0.0979	0.72
PN+(Cr,Ti)N	50.9	0.43	25.4	345.6	0.0688	0.1202	0.66
PN+Cr+(Cr,Ti)N	23.3	0.55	22.4	326.3	0.0643	0.0925	1.74

Note: $E^*=E/(1-\nu^2)$, Poisson's ratio: ν=0.25



a 基体 (400×)　b PN (400×)　c (Cr,Ti)N (400×)

d PN+Cr+(Cr,Ti)N (400×)　e PN+(Cr,Ti)N (400×)

图 6　磨痕的形貌图

Fig.6 Optical images of the wear tracks (fig.a is substrate)

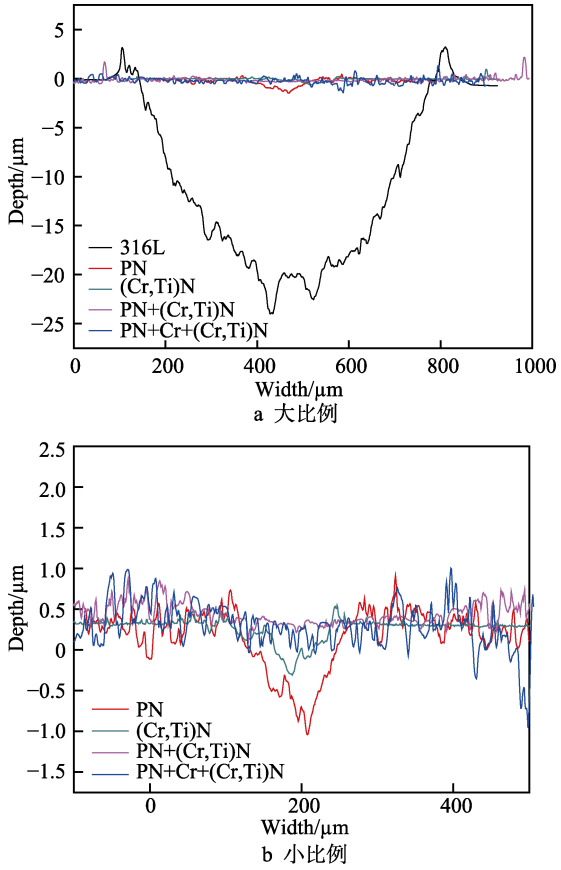


图 7　磨痕台阶仪测量结果

Fig.7 Measurement results of wear step profiler: a) large scale; b) small scale

图 8 为划痕实验中，声信号随载荷力增加而发生的变化。由图可知，(Cr,Ti)N 涂层与基体结合力最差，仅为 9.5 N，这是由(Cr,Ti)N 与基体结构和性能差异过大造成的。特别是当基体硬度较低时，无法对涂层提供足够强的支撑，在外力作用下，基体发生较大的塑性变形，产生“蛋壳”效应，导致涂层与基体界面处出现应力集中，引发裂纹，最终导致涂层剥落。而氮化层硬度较高，且硬度呈梯度降低，在涂层和基体间起到了强有力的支撑和过渡作用，使结合力得到明显提升，达到 50.9 N，延长了涂层的使用寿命。

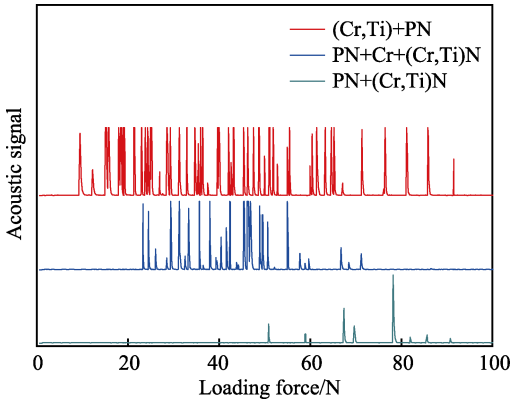


图 8　不同改性层结合力

Fig.8 Binding force of different modified layers

3　结论

1）采用热丝增强磁控溅射系统实现了等离子体氮化/(Cr,Ti)N 涂层的原位复合处理，获得了比单一改性层更优异的表面性能。

2）氮化后，形成了由氮含量呈梯度分布的过饱和固溶体相 γ_N 及少量 Fe_2N 和 Cr_2N 相组成的改性层，其表面硬度达 18.3 GPa，磨损量降低为基体的 1.37%。

3）(Cr,Ti)N 单涂层为面心立方结构的固溶相，其硬度达 20.2 GPa，磨损量仅为基体的 0.72%，但膜基结合力有待提高。

4）复合涂层中氮化层的梯度过渡作用有效减缓了膜层到基体的硬度梯度，且原位沉积可抑制氮化物的析出，将膜基结合力提高到 50.9 N。

5）较硬的氮化层为(Cr,Ti)N 涂层提供了足够的承载能力，其磨损量降低为基体的 0.66%，磨损机制由粘着磨损变为磨粒磨损。

6）纯 Cr 层可吸收氮化层中过饱和的氮原子，抑制氮化物析出，进一步减缓硬度梯度。

参考文献：

[1] STAPPEN M V, STALS L M, KERKHOFS M, et al. State of the art for the industrial use of ceramic PVD coatings [J]. Surface & coatings technology, 1995, 74-75(1-3): 629-633.

[2] 夏铭, 王泽华, 柏芳, 等. 反应等离子喷涂 TiN 涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2015(8): 1-8.
XIA Ming, WANG Ze-hua, BAI Fang, et al. Research progress of reactive plasma sprayed TiN coating[J]. Surface technology, 2015(8): 1-8.

[3] WIKLUND U, HEDENQVIST P, HOGMAIK S. Multilayer cracking resistance in bending [J]. Surface & coatings technology, 1997, 97(1): 773-778.

[4] 金恒毅, 于志明. 不同底层 TiN 离子镀复合涂层的研究[J]. 表面技术, 1995(1): 5-9.
JIN Heng-yi, YU Zhi-ming. Study on technology of IP-TiN coating on pretreated surface[J]. Surface technology, 1995(1): 5-9.

[5] BIN-SUDIN M, LEYLAND A, JAMES A S, et al. Substrate surface finish effects in duplex coatings of PAPVD TiN and CrN with electroless nickel-phosphorus interlayers[J]. Surface & coatings technology, 1996, 81(2-3): 215-224.

[6] GILEWICZ A, MURZYNSKI D, DOBRUCHOWSKA E, et al. Wear and corrosion behavior of CrCN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation on nitrided 42CrMo4 steel substrates[J]. Protection of metals & physical chemistry of surfaces, 2017, 53(2): 312-321.

[7] BASHIR M I, SHAFIQ M, NAEEM M, et al. Enhanced surface properties of aluminum by PVD-TiN coating combined with cathodic cage plasma nitriding[J]. Surface

& coatings technology, 2017, 327: 59-65.

[8] BATISTA J C A, GODOY C, MATTHEWS A. Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered)PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr-N coatings[J]. Tribology international, 2002, 35(6): 363-372.

[9] LEE S Y. Mechanical properties of $TiN_x/Cr_{1-x}N$ thin films on plasma nitriding-assisted AISI H13 steel[J]. Surface & coatings technology, 2005, 193(1-3): 55-59.

[10] 刘一梅, 王亮, 黑祖昆. 离子渗氮提高硬质膜层与普通结构钢基体结合力的研究[J]. 大连海事大学学报, 1997(4): 89-92.
LIU Yi-mei, WANG Liang, HEI Zu-kun. To enhance the binding force between hard coating and a common structure steel substrate by ion nitriding[J]. Journal of Dalian Maritime University, 1997(4): 89-92.

[11] BASSO R L O, PIMENTEL V L, WEBER S, et al. Magnetic and structural properties of ion nitrided stainless steel[J]. Journal of applied physics, 2009, 105(12): 3965.

[12] SIMMONS J W, ATTERIDGE D G, RAWERS J C. Sensitization of high-nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation[J]. Corrosion science, 1994, 50(7): 491-501.

[13] 袁志钟, 陈康敏, 戴起勋, 等. 高氮奥氏体钢的 Cr_2N 晶间析出研究[J]. 金属热处理, 2004, 29(3): 37-40.
YUAN Zhi-zhong, CHEN Kang-min, DAI Qi-xun, et al. Study on Cr_2N-phase precipitation along intercrystalline of high nitrogen austenitic steels[J]. Metal heat treatment, 2004, 29(3): 37-40.

[14] SUN P L, SU C Y, LIOU T P, et al. Mechanical behavior of TiN/CrN nano-multilayer thin film deposited by unbalanced magnetron sputter process[J]. Journal of alloys & compounds, 2011, 509(6): 3197-3201.

[15] SAIKIA P, JOSEPH A, RANE R, et al. Role of substrate and deposition conditions on the texture evolution of titanium nitride thin film on bare and plasma-nitrided high-speed steel[J]. Journal of theoretical & applied physics, 2013, 7(1): 1-12.

[16] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the *H/E*, ratio in wear control: A nano-composite coating approach to optimized tribological behaviour[J]. Wear, 2000, 246(1): 1-11.

[17] MUSIL J. Hard and superhard nano-composite coatings[J]. Surface & coatings technology, 2000, 125(1): 322-330.

[18] YAN P, DENG J, WU Z, et al. Friction and wear behavior of the PVD (Zr,Ti)N coated cemented carbide against 40Cr hardened steel[J]. International journal of refractory metals & hard materials, 2012, 35(9): 213-220.