

# 金属 Cr 层对 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的性能影响

关晓艳, 王永欣, 李泽超, 李金龙, 鲁侠, 王立平, 薛群基

(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  
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** **目的** 研究金属 Cr 层对 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层结构和性能的影响, 为多层硬质涂层在海洋等腐蚀性介质中的应用提供理论基础。**方法** 采用多弧离子镀技术制备一系列不同金属 Cr 层厚度的 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层, 采用 XRD、SEM、纳米压痕及划痕仪测试了多层涂层的结构、微观形貌和机械性能。采用电化学工作站评价了 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层在海水环境下的电化学行为, 并采用摩擦实验机测试了涂层在海水环境下的摩擦学性能。**结果** Cr 层对 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的结构产生了一定的影响。不同 Cr 层厚度的 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层在海水环境下的磨损率差别不大, 均约为  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 具有良好的耐磨损性能。Cr 层厚度约为 21 nm 的 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层在海水环境下具有较高的阻抗值, 呈现出较高的耐腐蚀性能。**结论** 一定厚度的金属层 (如 Cr 层厚度约为 21 nm) 和界面是多层涂层呈现较高耐腐蚀性能的关键。Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层在海水环境下良好的耐腐蚀和耐磨损性能, 使其可应用于海洋等腐蚀性介质中, 并发挥良好的表面防护作用。

**关键词:** 多弧离子镀; Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层; 耐腐蚀性能; 界面; 耐磨损性能; 海水环境

**中图分类号:** TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0015-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.003

## Effects of Cr Layers on Properties of Cr/Cr<sub>2</sub>N Nano-multilayer Coatings

GUAN Xiao-yan, WANG Yong-xin, LI Ze-chao, LI Jin-long, LU Xia, WANG Li-ping, XUE Qun-ji

(Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study influences of Cr layers on structures and properties of Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings, so as to provide theoretical basis for applications of hard coatings in corrosive mediums including seawater. A series of Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings with different depths of Cr layers were prepared relying on multi-arc ion plating technology. Structures, morphologies and mechanical properties of multilayer coatings were tested with XRD, SEM, nano-indentation and scratch tester, respectively. Electrochemical behaviors of the Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings in seawater were evaluated with electrochemical workstation. Furthermore, tribological properties of the as-deposited coatings were tested with a tribo-meter. Cr layer had certain effect on structures of the Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings. Wear rates of the different depths of coatings in

收稿日期: 2017-06-01; 修订日期: 2017-09-10

Received: 2017-06-01; Revised: 2017-09-10

基金项目: 国家 973 计划子课题 (2014CB7643302); 国家自然科学基金 (51475449); 江苏省重点研发计划 (BE2016115)

**Fund:** Supported by the the National Basic Research Program of China (973 Program, 2014CB643302), National Natural Science Foundation of China (51475449), Key Research and Development of Jiangsu Province (BE2016115)

作者简介: 关晓艳 (1987—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为功能防护薄膜。

**Biography:** GUAN Xiao-yan (1987—), Female, Doctor, Research focus: functional protection films.

通讯作者: 王永欣 (1982—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为表面工程。

**Corresponding author:** WANG Yong-xin (1982—), Male, Doctor, Vice professor, Research focus: surface engineering.

seawater were similar, which were approximately  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ . The low wear rate indicated excellent wear resistance of the as-deposited coatings. The Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings with nearly 21 nm thick Cr layer exhibited excellent corrosion resistance with the high impedance in seawater. Metal layer of proper thickness including Cr layer and the interface is crucial to high corrosion resistance of the Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings. The excellent corrosion and wear resistance of Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings made them good protective materials in corrosive mediums including seawater.

**KEY WORDS:** multi-arc ion plating; Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings; corrosion resistance; interfaces; wear resistance; seawater environment

海洋工程装备是开发利用海洋资源、发展海洋经济的设施保障。然而,复杂的海洋环境对海洋装备,尤其是泵、阀等关键零部件带来了腐蚀、磨损等问题,严重限制和制约着海洋装备的运转稳定性和服役寿命。因此,开发在海洋环境下具有较高耐腐蚀性能和耐磨损性能的防护材料对发展海洋经济意义重大。

CrN 硬质涂层具有较高的硬度、良好化学稳定性、优异的耐腐蚀性和耐磨损性能,在切削刀具的表面防护、装饰等领域有广泛应用<sup>[1-3]</sup>。然而,单一结构、单一组分的硬质涂层往往难以实现涂层高强度、耐腐蚀和耐磨损的统一,而多层结构设计常被用来提高涂层的综合性能。具有合适调制比的 Cr/CrN 多层涂层比单层 CrN 涂层具有更高的硬度、耐磨损性和耐疲劳性<sup>[4-5]</sup>。Cr/CrN 多层涂层还具有较高的致密度,多界面可阻止腐蚀性介质的扩散和渗透,从而提高涂层的耐腐蚀性能<sup>[6-7]</sup>。此外, Cr/CrN 多层涂层不仅可降低 304 不锈钢基底表面腐蚀性介质的侵蚀和腐蚀,还可降低侵蚀和腐蚀的交互作用,有效提高基底的耐磨损性能<sup>[8]</sup>。CrN 除了 fcc-CrN 相外,还存在 hcp-Cr<sub>2</sub>N 相, Cr<sub>2</sub>N 相比 CrN 具有更高的硬度<sup>[9]</sup>。具有合适 Cr<sub>2</sub>N 层厚度的 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层在海水环境下具有较高的承载能力、良好的耐腐蚀性和耐磨损性<sup>[10]</sup>。金属/氮化物多层涂层的性能不仅与氮化物层密切相关,还和金属层的厚度有关。然而,关于金属层对多层涂层结构和性能的影响鲜有报道。

本文采用多弧离子镀技术制备一系列不同 Cr 层的 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层,并考察了金属 Cr 层对多层涂层的结构及其在海水环境下耐腐蚀、耐磨损性能的影响。

## 1 实验部分

采用多弧离子镀设备在 316L 基底和 Si 片基底表面制备一系列 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层。将基底分别在丙酮和无水乙醇中超声清洗 30 min,然后固定在样品台上,并放入真空腔内。待腔体内真空度低于  $1 \times 10^{-3}$  Pa 时,通入高纯 Ar (纯度为 99.999%),并调节流量为 70sccm,再调节基底偏压分别为 -900、-1100、-1200 V,对基底表面进行等离子清洗 2 min,以除去

表面的氧化物和其他杂质。采用高纯金属 Cr 作为靶材 (纯度>99.5%,  $\phi 63 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$ ),涂层沉积过程中靶材电流均选用 65 A。具体沉积参数为: Cr 层,氩气流量 350sccm,基底负偏压 -20 V; Cr<sub>2</sub>N 层,氮气流量 150sccm,基底负偏压 -50 V,沉积时间 3 min。保持其他参数不变,分别调节 Cr 层沉积时间为 10、30、60、90、120 s,对应的周期数依次为 65、59、50、46 和 41,制备一系列不同 Cr 层厚度的 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层,为了方便,分别编号为 C1、C2、C3、C4 和 C5。

利用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5600) 和场发射扫描电子显微镜 (FESEM, FEI Quanta FEG250) 观察沉积涂层的表面形貌和截面形貌。多层涂层的结合力由划痕仪 (CSM Revetest) 进行评价,金刚石压头锥角为 120°,曲率半径为 0.2 mm。采用纳米压痕仪 (MTS, G200 测试不同涂层的硬度和弹性模量,选用 Berkovich 金刚石压头,用连续刚度法选取深度约为涂层厚度 1/10 处的值作为涂层的硬度值。用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 X-ray facility) 以 Cu 靶为射线源测试制备涂层的物相结构,扫描速率为 4 (°)/min,步长为 0.02°。

采用电化学工作站 (Modulab) 测试所制备多层涂层在人工海水环境下的电化学行为。测试在室温环境下进行,分别选用铂丝、饱和甘汞电极作为对电极和参比电极。先测试各体系的开路电位,然后用 10 mV 扰动电位测试各涂层体系在为  $10^5 \sim 0.01 \text{ Hz}$  频率范围内的电化学阻抗谱。电化学测试时,样品暴露面积为  $1 \text{ cm}^2$ 。涂层在海水环境下的摩擦学性能采用球-盘式摩擦试验机进行表征,对偶选用  $\phi 3 \text{ mm}$  的 WC 小球,最大运行速度为 20 mm/s,载荷为 20 N。所有摩擦实验均在室温条件下进行,运行结束后采用扫描电子显微镜分析涂层的磨痕形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的结构

图 1 是不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的表面形貌。可以看出,四种涂层的表面均相对较平整,有少量液滴附着。C1、C3、C4 涂层表面差异不

大, 均较平整且液滴较少, 但 C5 涂层表面有少量尺寸较大的液滴附着。这可能是因为较长沉积时间有

利于较大尺寸液滴的形成, 液滴在沉积过程中附着在涂层表面。

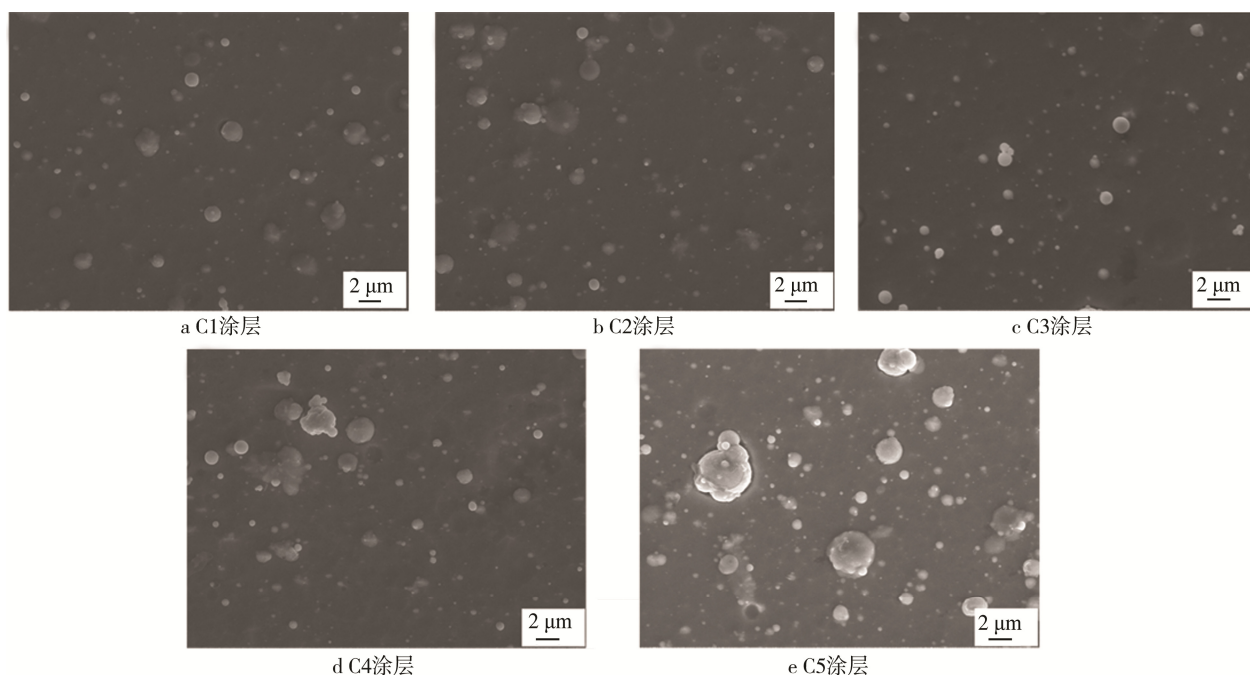


图 1 不同 Cr 层 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的表面形貌

Fig.1 Surfaces morphology of Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings with different depths of Cr layer:

a) C1 coating, b) C2 coating, c) C3 coating, d) C4 coating, e) C5 coating

图 2 是不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的截面形貌。可以看出, 各多层涂层均较致密、均匀。然而, 由于 Cr 层和 Cr<sub>2</sub>N 层均较薄, 图中未能清晰区分出各单层。C1、C2、C3、C4 和 C5 涂层的厚度依次为 3.9、4.0、3.5、3.9、3.8 μm。根据几种涂层的周

期数, 结合之前的实验结果<sup>[10]</sup>, 推算得到 C1—C5 涂层中 Cr 单层的厚度依次约为 5、12、21、33、43 nm, Cr<sub>2</sub>N 单层的厚度约为 50 nm。几种多层涂层的调制周期均小于 100 nm, 即所制备的几种涂层均为纳米多层涂层。

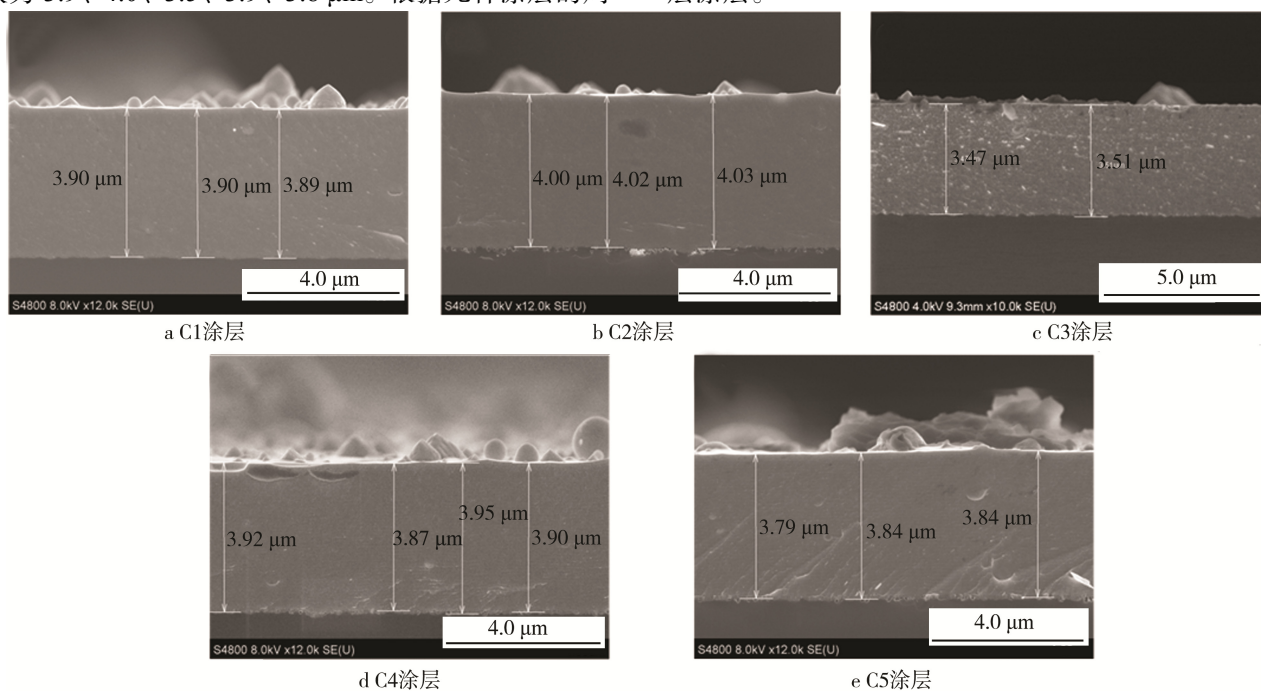


图 2 不同 Cr 层 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的截面形貌

Fig.2 Cross section morphology of Cr/Cr<sub>2</sub>N multilayer coatings with different depths of Cr layer:

a) C1 coating, b) C2 coating, c) C3 coating, d) C4 coating, e) C5 coating

图 3 是不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出, 五种涂层均呈现以 Cr(211)、Cr<sub>2</sub>N(111)和 Cr<sub>2</sub>N(113)为主, 辅以 Cr<sub>2</sub>N(101)和 Cr(110)的物相结构, Cr 和 Cr<sub>2</sub>N 共存, 证明所制备的涂层为 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层。随着 Cr 层沉积时间的延长, C4 和 C5 涂层在  $2\theta$  约为  $44^\circ$  和  $65^\circ$  附近出现 Cr(110)和 Cr(200)的衍射峰。Cr 和 Cr<sub>2</sub>N 单层的沉积是通过调节反应气体为 Ar 气或 N<sub>2</sub> 气来实现的, CrN 的物相结构与沉积过程中 N<sub>2</sub> 气的流量有密切关系。随着 N<sub>2</sub> 气流量的增加, CrN<sub>x</sub> 的物相经历由 Cr+Cr<sub>2</sub>N、Cr<sub>2</sub>N、Cr<sub>2</sub>N+CrN 到 CrN 的一系列转变<sup>[11-12]</sup>。在实验过程中, 较低的 N<sub>2</sub> 气流量可能不足以促进 CrN 相的形成, 同时, 沉积过程中, 较高的离子能量也可能有助于 Cr<sub>2</sub>N 相的形成<sup>[13]</sup>。因此, 多层涂层呈现以 Cr 和 Cr<sub>2</sub>N 为主的物相结构。此外, 较长的 Cr 层沉

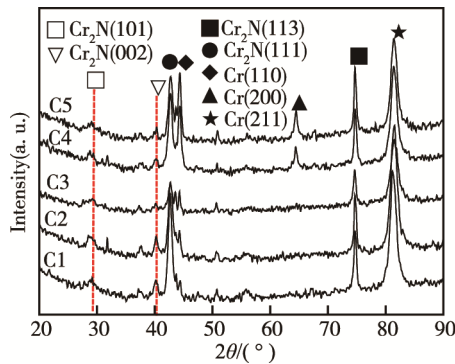
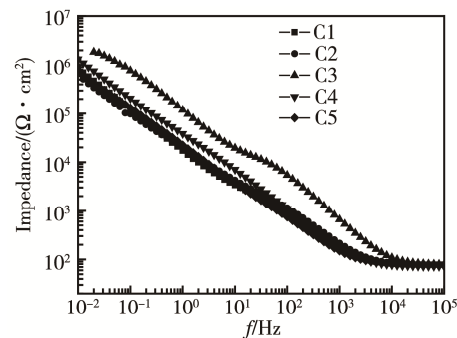
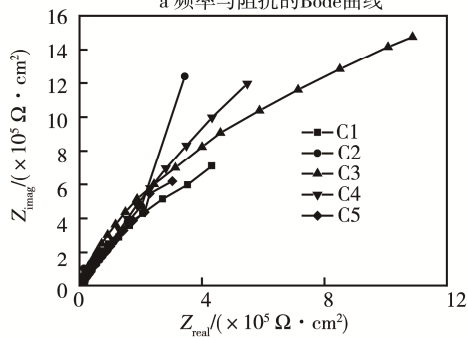


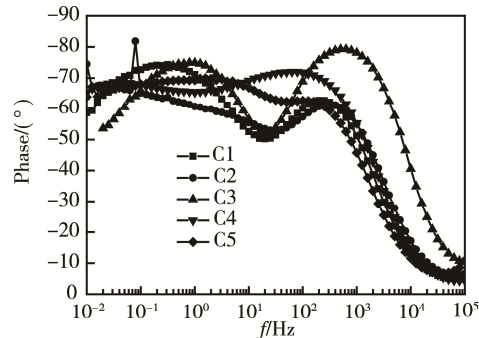
图 3 不同 Cr 层 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的 XRD 分析  
Fig.3 XRD analysis of as-deposited Cr/Cr<sub>2</sub>N multilayer coatings with different depths of Cr layer



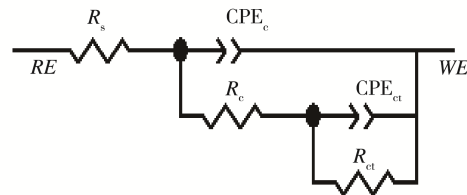
a 频率与阻抗的Bode曲线



c Nyquist曲线



b 频率与相位的Bode曲线



d 等效电路

图 4 不同 Cr 层 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectra of Cr/Cr<sub>2</sub>N multilayer with different depths of Cr layer: a) Bode curves of frequency vs impedance, b) Bode curves of frequency vs phase, c) Nyquist curves, d) equivalent circuit

积时间和沉积过程中较高的能量可能有助于 Cr(110)和 Cr(200)晶面的形成。

表 1 是不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 涂层的机械性能。其中,  $L_c$  指在划痕实验中, 涂层开始出现裂纹时所施加的载荷。可以看出, C1 涂层的硬度高达 24 GPa, 随着 Cr 层厚度的变化, 多层涂层的硬度出现先减小后增加的趋势, 这与涂层的结构密切相关。从 XRD 中可以看出, C1 涂层中较高硬度的 Cr<sub>2</sub>N 相结晶状态较好, 使得 C1 涂层的硬度值高于 Cr<sub>2</sub>N 相结晶状态较差的 C2、C3 涂层<sup>[14]</sup>。Cr 层沉积时间进一步增加时, C4 和 C5 涂层的 Cr<sub>2</sub>N 相衍射峰变强, 结晶性变好, 涂层的硬度又有所增加。从划痕实验结果可以得出, C3 涂层具有较高的膜基结合强度。

表 1 不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 多层涂层的机械性能对比  
Tab.1 Mechanical properties comparison of as-deposited Cr/Cr<sub>2</sub>N nano-multilayer coatings with different depths of Cr layer

Coatings	H/GPa	E/GPa	$L_c$ /N
C1	24	357.8	8
C2	22.4	417.3	7
C3	23.6	410.7	13
C4	25.4	457.3	9
C5	25.5	493.3	8

## 2.2 不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的电化学行为

图 4 是不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层体系的电化学阻抗谱及由阻抗谱推测的涂层等效电路。



由图可以看出，在低频区，几种涂层的阻抗值均为约  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，其中，C3 涂层的阻抗值略高于其余几种涂层。图 4c 显示 C3 涂层具有较大半径的容抗弧，也表明该涂层具有较大的阻抗值。根据阻抗谱图，采用图 4d 所示等效电路模拟各涂层体系的腐蚀过程。其中， $R_s$  代表溶液电阻， $\text{CPE}_c$  和  $R_c$  一对元件代表涂层内部孔隙等缺陷引起的电容和电阻， $\text{CPE}_{ct}$  和  $R_{ct}$  一对元件代表涂层与基底界面的电容和电荷转移电阻。

采用 Zview 软件对等效电路中各元件进行拟合的最优值如表 2 所示。可以看出，C3、C4 涂层具有较大的  $R_c$  值，这可能是因为一定厚度的 Cr 层和较多的界面降低了涂层内部的孔隙率，阻止了海水介质的扩散。几种涂层均具有较大的  $R_{ct}$  值，这是因为涂层的致密结构有效抑制了海水的渗透，降低了涂层与基底之间的腐蚀速率。其中，C3 涂层具有较大的电荷转移电阻，表明其具有较高的耐腐蚀性和较低的腐蚀速率。

表 2 Zview 软件拟合得到的等效电路各元件的最优值  
Tab.2 Optimized values for elements in equivalent circuit obtained by Zview software

Coatings	$\text{CPE}_c\text{-T}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_c\text{-P}$	$R_c/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{ct}\text{-T}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_{ct}\text{-P}$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
C1	$3.51\times 10^{-6}$	0.87	3456	$8.75\times 10^{-6}$	0.86	$1.64\times 10^6$
C2	$3.1\times 10^{-6}$	0.85	3276	$1.09\times 10^{-5}$	0.72	$3.1\times 10^6$
C3	$3.13\times 10^{-7}$	0.97	15644	$1.47\times 10^{-6}$	0.86	$3.60\times 10^6$
C4	$3.85\times 10^{-5}$	0.85	49485	$3.18\times 10^{-6}$	0.76	$2.88\times 10^6$
C5	$4.74\times 10^{-6}$	0.86	2457	$6.05\times 10^{-6}$	0.73	$2.64\times 10^6$

2.3 不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的摩擦学性能

图 5 是不同 Cr 层厚度 Cr/Cr<sub>2</sub>N 多层涂层在海水环境下的摩擦系数和磨损率。由图可知，多层涂层在海水环境下的摩擦系数均较小，其中，C4 涂层具有最低的摩擦系数，约为 0.15。另外，几种涂层的磨损率差别较小，均约为  $1.2\times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。

图 6 是几种涂层的磨痕形貌对比。可以看出，涂层磨痕表面均较光滑平整，磨痕表面有龟裂状的裂纹分布。其中，C1 和 C5 涂层在磨痕边缘或者中间区域有小面积的剥落现象，这可能是由摩擦过程中较大的接触应力、摩擦剪切力和海水侵蚀的交互作用力引起的。图 6 中 A、B、C 区域的 EDS 结果如图 7 所示，结果表明 C1 和 C5 涂层剥落区域的主要成分仍为 Cr 和 N 等元素，说明剥落区域的深度较浅，这也可能是几种涂层磨损率差别不大的原因。磨痕 B 区域的成分除了 Cr、N 外，还含有 Ca、Mg 和 O 等元素。海水中的 Ca 和 Mg 等元素在摩擦热的作用下可形成具有润滑作用的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等成分<sup>[15-16]</sup>，摩擦过程中，高接触应力和摩擦剪切力的交互作用使磨痕表面有龟裂状裂纹分布。多层结构及 Cr 柔韧层的加入可能提高了涂层的韧性及抗裂纹扩展能力，使剥落只发生在表面，多层涂层具有较低的磨损率。

多层涂层的耐腐蚀性能与其致密度和界面数密切相关。较多的界面可阻止更多微孔隙和微裂纹的形成<sup>[17]</sup>，从而抑制腐蚀性介质的渗透和贯穿，提高涂层的耐腐蚀性能。多界面和纳米多层结构使 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层具有较致密的结构，在海水环境下具有较低的腐蚀电流密度。具有适当厚度的 Cr 层一方面可抑制 CrN 层的柱状生长，提高涂层的致密度；另一方面可封闭部分的微孔隙，有效提高涂层的耐腐蚀性能。然而，较薄的 Cr 层不能有效抑制贯穿性孔隙，而较厚的 Cr 层则使涂层界面减少，影响其耐腐蚀性能的进一步提高。

从机械性能结果可以看出，Cr 层厚度约为 21 nm 的 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层具有较高的硬度和良好的膜基结合强度。多层涂层具有较低的摩擦系数，不仅与涂层较高的机械性能有关，还与海水的润滑和冷却作用及  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的形成有关。

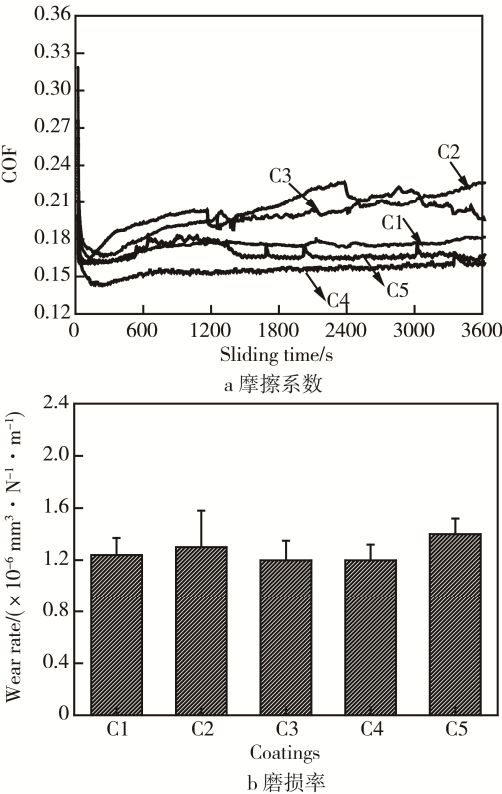


图 5 Cr/Cr<sub>2</sub>N 多层涂层在海水环境下的摩擦系数和磨损率  
Fig.5 Friction coefficient (a) and wear rate (b) of the as-deposited Cr/Cr<sub>2</sub>N multilayer coatings in seawater

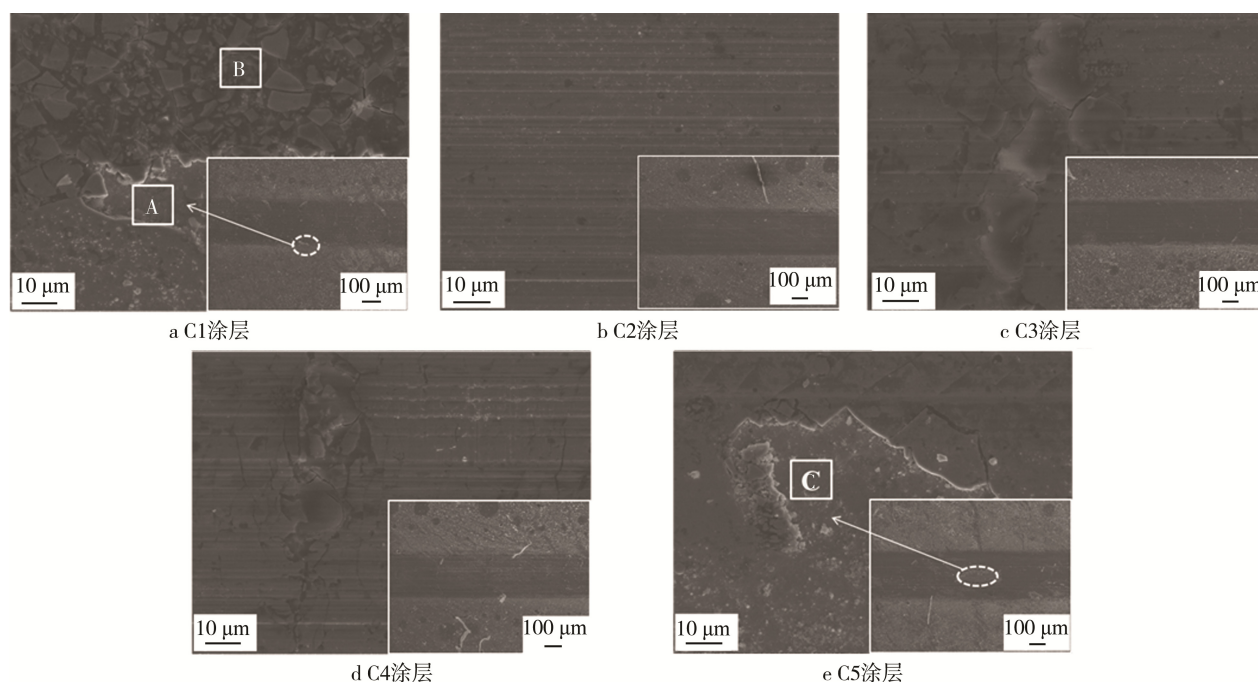


图 6 不同 Cr 层 Cr/Cr<sub>2</sub>N 多层涂层的磨痕形貌

Fig.6 Wear morphology of the as-deposited Cr/Cr<sub>2</sub>N multilayer coatings with different depths of Cr layer: a) C1 coating, b) C2 coating, c) C3 coating, d) C4 coating, e) C5 coating

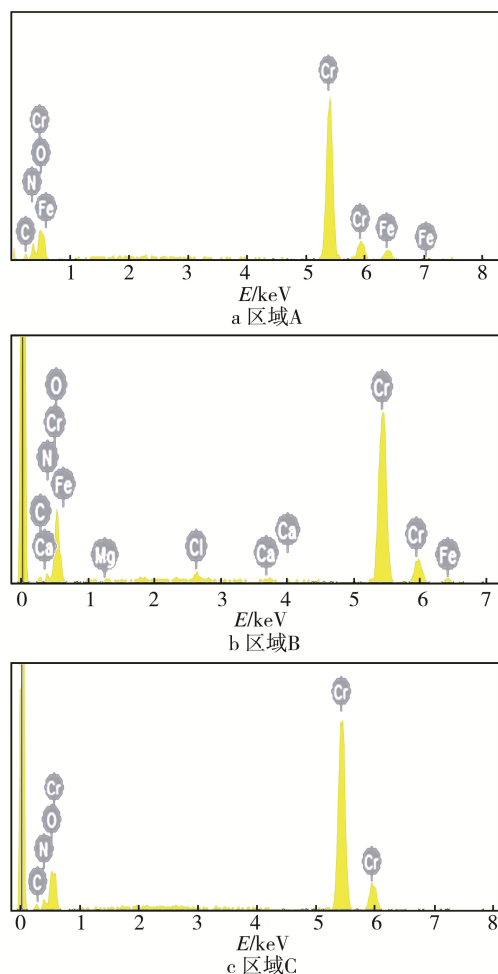


图 7 图 6 所示局部磨痕区域的 EDS 分析

Fig.7 EDS analysis for local wear tracks as shown in Fig. 6: a) area A, b) area B, c) area C

### 3 结论

1) Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层具有致密的结构, Cr 层厚度对 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的结构有一定影响。

2) Cr 层厚度为 21 nm 的多层涂层具有更高的阻抗值和更好的耐腐蚀性能。

3) 不同 Cr 层厚度的 Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层的磨损率差别不大, 均约为  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 在海水环境下, 呈现良好的耐磨损性能。

4) 当 Cr 层厚度为 21 nm, Cr<sub>2</sub>N 层厚度约为 50 nm 时, Cr/Cr<sub>2</sub>N 纳米多层涂层具有较高的机械性能和优异的耐腐蚀、耐磨损性能。

### 参考文献:

- [1] 杨娟, 陈志谦, 聂朝胤. 电弧离子镀 CrN 涂层的制备及性能研究[J]. 金属热处理, 2009, 34: 75-79.  
YANG Juan, CHEN Zhi-qian, NIE Chao-yin. Preparation and Properties of CrN Coating by Arc Ion Deposition[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34: 75-79.
- [2] POLCAR T, PARREIRA N M G, NOVÁK R. Friction and Wear Behaviour of CrN Coating at Temperatures up to 500 °C[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 5228-5235.
- [3] DJOUADI M A, NOUVEAU C, BEER P, et al. Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Hard Coatings Deposited with PVD Method on Tools for Wood Machining[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 478-483.
- [4] YONEKURA D, FUJITA J, MIKI K. Fatigue and Wear Properties of Ti-6Al-4V Alloy with Cr/CrN Multilayer

- Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 275: 232-238.
- [5] WIECINSKI P, SMOLIK J, GARBACZ H, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructure Multilayer CrN/Cr Coatings on Titanium Alloy[J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 4069-4073.
- [6] SONG G H, YANG X P, XIONG G L, et al. The Corrosive Behavior of Cr/CrN Multilayer Coatings with Different Modulation Periods[J]. Vacuum, 2013, 89: 136-141.
- [7] CHIPATECUA Y L, OLAYA J J, ARIAS D F. Corrosion Behaviour of CrN/Cr Multilayers on Stainless Steel Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering [J]. Vacuum, 2012, 86: 1393-1401.
- [8] ALEGRÍA-ORTEGA J A, OCAMPO-CARMONA L M, SUÁREZ-BUSTAMANTE F A, et al. Erosion-corrosion Wear of Cr/CrN Multi-layer Coating Deposited on AISI-304 Stainless Steel Using the Unbalanced Magnetron (UBM) Sputtering System[J]. Wear, 2012, 290-291: 149-153.
- [9] FORNIÉS E, ESCOBAR G R, SÁNCHEZ O, et al. Growth of CrN<sub>x</sub> Films by DC Reactive Magnetron Sputtering at Constant N<sub>2</sub>/Ar Gas Flow[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 6047-6053.
- [10] GUAN X, WANG Y, XUE Q, et al. Toward High Load Bearing Capacity and Corrosion Resistance Cr/Cr<sub>2</sub>N Nano-multilayer Coatings against Seawater Attack[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 282: 78-85.
- [11] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Effect of N<sub>2</sub> Flow Rate on Microstructure and Mechanical Properties of PVD CrN<sub>x</sub> Coatings for Tribological Application in Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 242: 74-82.
- [12] ZHANG G A, YAN P X, WANG P, et al. Influence of Nitrogen Content on the Structural, Electrical and Mechanical Properties of CrN<sub>x</sub> Thin Films[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 460-461: 301-305.
- [13] TAN S, ZHANG X, WU X, et al. Comparison of Chromium Nitride Coatings Deposited by DC and RF Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 2116-2120.
- [14] 李冠群. VC 基纳米多层膜的微结构与超硬效应[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- LI Guan-qun. Microstructure and Superhardness Effect in VC-based Nanomultilayers[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2011.
- [15] CHEN B, WANG J, YAN F. Friction and Wear Behaviors of Several Polymers Sliding against GCr15 and 316 Steel under the Lubrication of Sea Water[J]. Tribology Letters, 2011, 42: 17-25.
- [16] WANG J, YAN F, XUE Q. Tribological Behavior of PTFE Sliding against Steel in Sea Water[J]. Wear, 2009, 267: 1634-1641.
- [17] WILLIAM G V K, BARSHILIA H C, SELVI V E, et al. Electrochemical Behavior of Single Layer CrN, TiN, TiAlN Coatings and Nanolayered TiAlN/CrN Multilayer Coatings Prepared by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2006, 514: 204-211.