

# TiN 及 TiSiN 涂层在海水环境下的摩擦学行为研究

吴斌, 鲁侠, 王永欣, 李金龙, 叶育伟, 赵文杰

(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** 对比研究海水环境下 TiN 及 TiSiN 涂层与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对磨的摩擦磨损行为。**方法** 采用多弧离子镀技术在 316L 不锈钢及单晶硅片上制备 TiN 及 TiSiN 涂层。利用场发射扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 及 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析了涂层的截面形貌及化学组织成分。选择纳米压痕仪测量了 TiN 及 TiSiN 涂层的硬度及弹性模量, 使用 UMT-3 往复式摩擦试验机研究了人工模拟海水环境下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 TiN 及 TiSiN 涂层对磨后的摩擦磨损行为, 并采用扫描电镜 (SEM)、电子能谱 (EDS) 及表面轮廓仪来深入分析了磨痕的摩擦磨损情况。**结果** 研究表明, TiN 涂层的硬度为 32.5 GPa, 当 Si 元素掺入涂层以后, TiSiN 涂层的硬度提高到了 37 GPa。同时, 较之于 TiN 涂层, TiSiN 涂层的腐蚀电流密度下降了一个数量级。在摩擦实验中, TiN 涂层的摩擦系数和磨损率分别为 0.35 和  $5.21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 而 TiSiN 涂层的摩擦系数和磨损率均有明显下降, 分别为 0.24 和  $1.96 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** Si 元素掺杂后能显著提高 TiN 涂层在海水环境下的摩擦学性能, 主要归因于结构的致密, 硬度、韧性、抗腐蚀性的提高及润滑相的形成。

**关键词:** TiN 涂层; TiSiN 涂层; 硅掺杂; 摩擦; 磨损; 润滑; 海水

**中图分类号:** TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0143-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.020

## Tribological Behavior of TiN and TiSiN Coatings in Seawater

WU Bin, LU Xia, WANG Yong-xin, LI Jin-long, YE Yu-wei, ZHAO Wen-jie

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

**ABSTRACT:** The work aims to compare friction and wear behavior of TiN and TiSiN coatings sliding against  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in seawater. TiN and TiSiN coatings were fabricated on 316L stainless steel and monocrystalline silicon wafer by adopting cathodic arc ion plating technique. Cross-sectional morphology and chemical composition of the coatings were analyzed with SEM, XRD and XPS. Hardness and elasticity modulus of the TiN and TiSiN coatings were measured with nano-indentor. The friction and wear behavior of TiN and TiSiN coatings sliding against  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in simulated seawater was studied with UMT-3 reciprocating

收稿日期: 2017-07-25; 修订日期: 2017-08-15

**Received:** 2017-07-25; **Revised:** 2017-08-15

**基金项目:** 中国科学院战略性先导科技专项 (A 类) (XDA13040601); 国家自然科学基金 (51475449); 国家 973 计划子课题 (2014CB643302); 江苏省重点研发计划 (BE2016115); 宁波市自然科学基金 (2016A610267)

**Fund:** Supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA13040601), the National Natural Science Foundation of China (51475449), the National Basic Research Program of China (2014CB643302), Key Research and Development Program of Jiangsu Province (BE2016115) and the Ningbo Municipal Nature Science Foundation (2016A610267)

**作者简介:** 吴斌 (1988—), 男, 工程师, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** WU Bin (1988—), Male, Engineer, Research focus: surface engineering.

**通讯作者:** 王永欣 (1981—), 男, 副研究员, 主要研究方向为表面工程。

**Corresponding author:** WANG Yong-xin (1981—), Male, Associate researcher, Research focus: surface engineering.

friction testing machine. Friction and wear conditions of grinding cracks were thoroughly analyzed with SEM, EDS and a surface profiler. Hardness of TiN coating was 32.5 GPa. After silicon was doped, hardness of the TiSiN coating was up to 37 GPa. Meanwhile, corrosion current density of TiSiN coating decreased by one order of magnitude compared to TiN coating. In the frictional experiment, friction coefficient and wear rate of the TiN coating was 0.35 and  $5.21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , respectively. In contrast, friction coefficient and wear rate of the TiSiN coating decreased significantly to 0.24 and  $1.96 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , respectively. Tribological properties of the TiN coating are obviously improved by silicon doping due to dense structure, improvement of hardness, toughness and corrosion resistance, and formation of lubrication phase.

**KEY WORDS:** TiN coating; TiSiN coating; silicon doping; friction; wear; lubrication; seawater

21 世纪, 随着地球上陆地资源的逐渐枯竭以及人类不断拓展生存空间的要求, 国际间竞争的重点也已从陆地转向了具有潜在巨大经济利益和战略性地位的海洋。海洋经济的发展是推进和实施国家海洋战略的重要内容。海洋环境中, 海工装备及舰船等关键零部件的腐蚀和磨损问题是主要问题<sup>[1]</sup>。通过 PVD 技术, 能够在机械零部件表面形成一层甚至多层致密的防护涂层, 起到有效的保护作用<sup>[2-5]</sup>。TiN 涂层作为 PVD 涂层的典型代表, 具有硬度高、性能稳定、摩擦系数低等优势而被广泛运用于各个领域<sup>[6-9]</sup>。但经过研究发现, 该涂层在某些极端条件下难以满足工件的需求<sup>[10]</sup>。姚懿容等人<sup>[11]</sup>指出通过硅元素掺杂能够有效地改善 TiN 涂层的综合性能。例如 Bouzakis 等人<sup>[12]</sup>通过对比研究 TiN 和 TiSiN 涂层后发现, TiSiN 涂层具有更优异的抗高温氧化和切削性能。Li 等人<sup>[13]</sup>通过 CVD 方法成功制备了 TiSiN 涂层, 经测量发现涂层的力学性能及耐磨性能得到较大的提升。Ahmed 等人<sup>[14]</sup>通过 PVD 法在不锈钢表面成功制备了 TiSiN 涂层, 并研究了其在  $\text{HNO}_3$  环境下的耐腐蚀性, 结果表明 TiSiN 涂层在该环境下具有较好的耐腐蚀性。Cheng 等人<sup>[15]</sup>研究不同硅含量下 TiSiN 涂层的力学性能及大气环境下的摩擦学性能发现, 适当的硅掺杂能够有效地改善涂层的力学及耐磨性能。

然而, 关于 TiN 和 TiSiN 涂层海水环境下摩擦学行为的研究相对较少。因此, 本文通过多弧离子镀技术在 316L 不锈钢表面沉积 TiN 和 TiSiN 涂层, 对比分析两种涂层在海水环境下的摩擦磨损行为, 为解决海洋关键零部件的摩擦磨损问题提供了一条可行之路。

## 1 实验

### 1.1 涂层制备

利用 HauzerFlexicoat850 型多弧离子镀膜设备在 316L 不锈钢及单晶硅片上沉积 TiN 和 TiSiN 涂层。其中, 316L 不锈钢基材试样规格为  $20 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。主要沉积过程包括以下 6 步:

1) 清洗和安装。将清洗并干燥的不锈钢基材和

单晶硅基体固定在真空腔室的工件架上, 关闭腔体, 检查各路气阀与真空系统是否正常运行。

2) 加热抽真空。抽真空至腔体真空度为  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 并加热至  $450^\circ\text{C}$ 。

3) 靶材清洗。加载  $-400 \text{ V}$  基体偏压, 用高能氩离子轰击靶材表面, 清除其表面的污染物。

4) 离子刻蚀。将工件偏压分别加至  $-900$ 、 $-1100$ 、 $-1200 \text{ V}$ , 用高能氩离子对基体轰击清洗  $2 \text{ min}$ 。

5) 沉积 Ti 过渡层。选用 Ti 靶材 (纯度 99.99%), 偏压  $-40 \text{ V}$ , 靶电流  $60 \text{ A}$ , 时间  $15 \text{ min}$ 。

6) 沉积 TiN 和 TiSiN 涂层。选用 Ti 靶材 (纯度 99.99%) 及 Si 质量分数为 10% 的 TiSi 靶 (纯度 99.99%), 设定靶电流为  $60 \text{ A}$ , 基底偏压为  $-30 \text{ V}$ , 沉积温度为  $450^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  流量为  $400 \text{ mL/min}$  (标准状态下), 沉积时间为  $120 \text{ min}$ 。

### 1.2 涂层测试

用 SEM 对涂层的截面形貌进行观察, 用 XRD 对涂层的相结构进行表征, 用 XPS 对涂层的化学成分进行测定, 用纳米压痕仪对涂层的硬度进行测量, 用电化学工作站对涂层的腐蚀行为进行研究。在室温条件下, 采用 UMT-3 摩擦实验机研究两种涂层在海水环境下的摩擦学性能, 选用直径为  $3 \text{ mm}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球作为摩擦配副。摩擦实验的具体参数为: 载荷  $10 \text{ N}$ , 划痕长度  $5 \text{ mm}$ , 频率  $5 \text{ Hz}$ , 测试时间  $30 \text{ min}$ 。用公式  $K = \frac{V}{FL}$  计算磨损率, 其中  $K$  为磨损率,  $V$  为磨损体积,  $F$  为加载载荷,  $L$  为滑行距离。

## 2 结果与讨论

### 2.1 组织及结构

图 1 为 TiN 和 TiSiN 涂层的截面形貌图。从图 1a 可知 TiN 涂层结构疏松, 呈明显的柱状结构, 总厚度约为  $3.36 \mu\text{m}$ 。当硅元素掺入涂层后 (如图 1b 所示), TiSiN 涂层结构致密, 说明硅元素的添加能够显著改变涂层的结构生长。

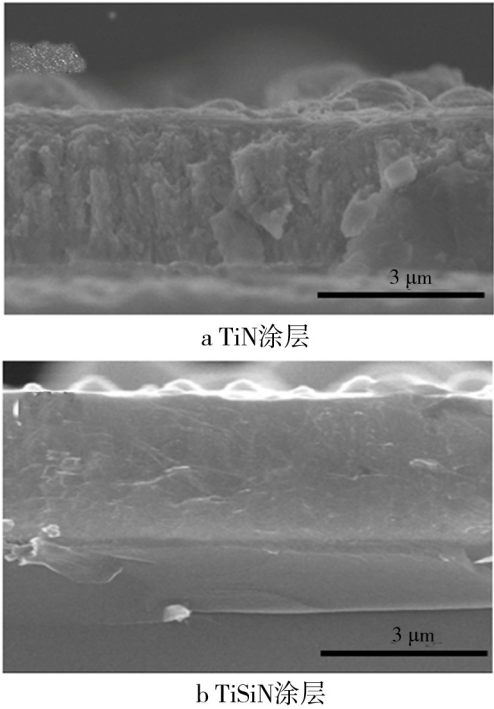


图 1 涂层的截面形貌  
Fig.1 Cross-sectional morphology of (a) TiN and (b) TiSiN coatings

图 2 为 TiN 和 TiSiN 涂层的 XRD 图。从图可以看出 TiN 涂层具有 4 个衍射峰, 分别为 TiN (111)、TiN (200)、TiN (220) 及 TiN (311), 对应的衍射角依次为 36°、43°、62°及 76°, 其中 TiN (111) 衍射峰最高, 表现出最强的择优取向。当硅元素掺入涂层后, 部分衍射峰消失, 仅剩 2 个微弱的衍射峰, 分别为 TiN (111) 和 TiN (200), 整体呈现出非晶化趋势。同时, 未见任何有关硅元素的峰, 表明硅元素可能以无定型态的形式存在。通过谢乐公式计算发现, TiSiN 涂层的平均晶粒尺寸明显低于 TiN 涂层, 说明硅元素掺杂后起到了细化晶粒的效果。

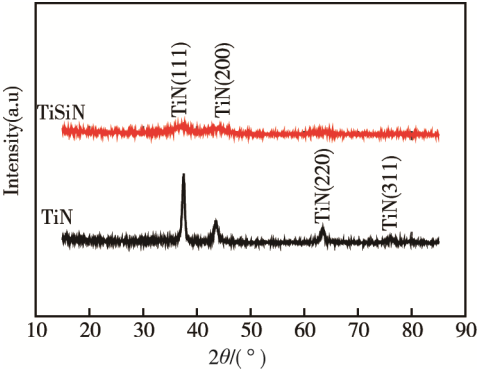


图 2 TiN 和 TiSiN 涂层的 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns of TiN and TiSiN coatings

为了进一步确认硅元素的存在形式, 图 3 为 TiSiN 涂层中 Si 元素的 XPS 拟合图谱。通过拟合发现, Si2p 谱可以拟合分解为两个明显的峰, 一个峰在

103.5 eV 附近, 对应于 SiO<sub>2</sub> 相<sup>[16]</sup>, 说明涂层发生部分氧化反应; 另一个峰在 102 eV 附近, 对应于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相<sup>[17]</sup>, 说明 Si 原子掺入到 TiN 涂层后, 取代了部分 Ti 原子的位置, 进而形成了非晶结构的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相, 该结果与 XRD 及 SEM 的分析一致。

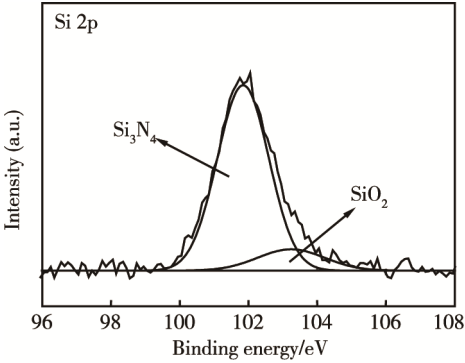


图 3 Si 元素的 XPS 拟合图谱  
Fig.3 XPS fitting spectra of Si element

2.2 力学性能

通过纳米压痕仪测量 TiN 和 TiSiN 涂层的硬度、模量及结合力, 结果如表 1 所示。从图可知, TiN 涂层的硬度和模量分别为 32.5 GPa 和 378 GPa。当硅元素掺入涂层后, TiSiN 涂层的硬度及模量分别提高了 12.2%和 2.8%, 达到了 37 GPa 和 389 GPa。主要原因是无定形态的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相与 TiN 相形成一种纳米晶/非晶结构, 能够有效地细化晶粒, 阻碍缺陷运动, 达到增强硬度的效果。而  $H/E$  是衡量材料抵抗塑性变形及开裂的一个物理量。 $H/E$  比值越大, 说明材料抵抗变形及开裂的能力越强, 换言之, 材料的韧性越佳。如表 1 所示, TiSiN 涂层的  $H/E$  值为 0.095, 高于 TiN 涂层的  $H/E$  值 (0.086), 可见, TiSiN 涂层具有比 TiN 涂层更优越的韧性。

表 1 涂层的硬度、模量及  $H/E$  值  
Tab.1 Hardness, modulus and  $H/E$  value of the coatings

Coating	$H$ /GPa	$E$ /GPa	$H/E$
TiN	32.5	378	0.086
TiSiN	37	389	0.095

2.3 耐腐蚀性能

采用经典的三电极体系, 参比电极选用饱和甘汞电极, 对电极选用 Pt 电极, 样品为工作电极, 实际接触面积为 1 cm<sup>2</sup>, 测量结果如图 4 所示。整体而言, TiSiN 涂层的阳极氧化区在 TiN 涂层的左上方。经过测量, TiSiN 涂层的腐蚀电位约为 -0.18 V, 比 TiN 涂层的腐蚀电位 (-0.32 V) 高了 43.75%。而 TiSiN 涂层的腐蚀电流密度约为 5.2×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>, 比 TiN 涂层的腐蚀电流密度 (8.61×10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>) 降低了一个数量级。可见, 硅元素掺杂后, TiSiN 涂层的耐腐蚀性

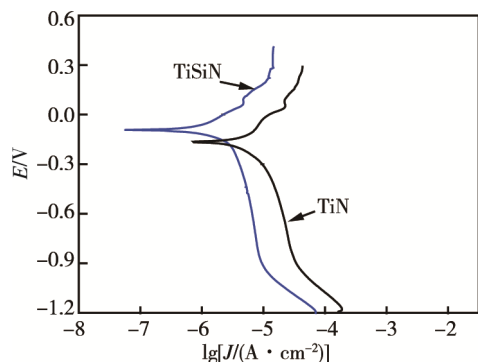


图4 TiN 和 TiSiN 涂层的极化曲线图

Fig.4 Polarization curves of TiN and TiSiN coatings

能得到较大提高,这归因于涂层的致密结构能有效地阻止腐蚀介质的渗透。

## 2.4 摩擦学性能

图5为TiN和TiSiN涂层在海水环境中的摩擦曲线。从图可以看出,摩擦曲线分为两个阶段:磨合阶段和稳态阶段。在摩擦初期,摩擦系数剧烈波动(磨合阶段),然后在短时间内达到稳定状态(稳态阶段)。另外,TiN涂层的摩擦曲线整体都分布在TiSiN涂层的上方,表明TiN涂层的摩擦系数高于TiSiN涂层。

TiN和TiSiN涂层在海水环境下的平均摩擦系数及磨损率均列于图6。为了探究TiN和TiSiN涂层在海水环境下的磨损情况,测试了TiN和TiSiN涂层在海水环境下的磨痕形貌及EDS图谱,如图7。

通过计算发现,TiN涂层的平均摩擦系数约为0.35,相比之下,TiSiN涂层的平均摩擦系数下降了

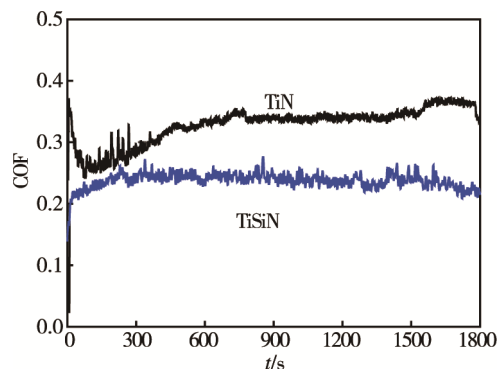


图5 TiN 和 TiSiN 涂层在海水环境下的摩擦系数

Fig.5 Friction coefficient of TiN and TiSiN coatings in seawater

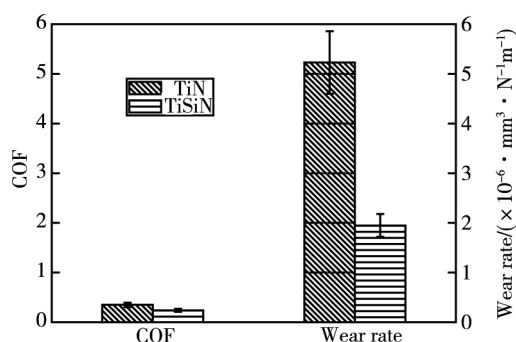


图6 TiN 和 TiSiN 涂层在海水环境下的平均摩擦系数及磨损率

Fig.6 Average friction coefficient and wear rate of TiN and TiSiN coatings in seawater

31.4%,约为0.24。同时,两种涂层与摩擦配副对磨后的磨损率也存在较大差异。TiN涂层与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 小球对磨后的磨损率约为 $5.21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ,而TiSiN

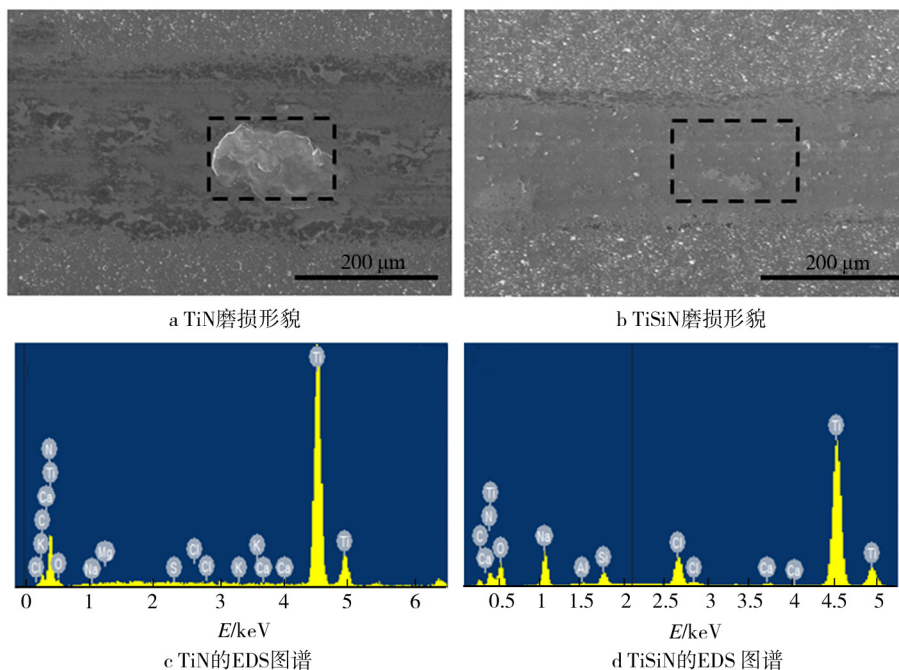
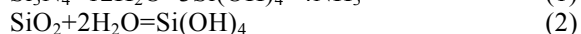
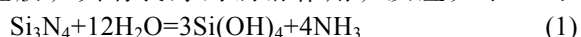


图7 TiN 和 TiSiN 涂层在海水环境下的磨损形貌及 EDS 图谱

Fig.7 Wear morphology and EDS pattern of TiN (a, c) and TiSiN (b, d) coatings in seawater

涂层与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  配副对磨后的磨损率约为  $1.98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 表现出良好的抗磨性能。

从图 7a 可知, TiN 涂层的磨痕宽度约为  $250 \mu\text{m}$ , 磨痕表面存在明显的腐蚀剥落坑。通过局部 EDS 分析可知, 大量元素转移到了涂层表面, 如 Ti、N、Cl、Ca、Mg、C、O 等。其中, Ti 和 N 来自于涂层, 而 Cl、Ca、Mg 来自于海水。Shan 等人<sup>[18-20]</sup>研究表明海水中高浓度的氯离子具有强烈的破坏作用, 它可以侵蚀涂层表面的钝化膜, 使得新鲜的涂层暴露在海水环境下, 加剧腐蚀; 与此同时, 腐蚀也会造成更多的缺陷, 这些缺陷在高载荷下容易促使裂纹的萌发与扩展, 形成腐蚀通道, 如此形成恶性循环, 进而加重磨损。Ye 等人<sup>[21-23]</sup>指出摩擦过程中海水中的钙离子和镁离子能与碳酸根及氢氧根反应生成具有润滑作用的碳酸钙和氢氧化镁, 避免涂层与配副直接接触, 降低其在海水环境下的摩擦磨损。如图 7b 所示, TiSiN 涂层的磨痕深度约为  $200 \mu\text{m}$ , 表面光滑平整, 无明显剥落迹象。一方面是由于 TiSiN 涂层优异的力学性能及抗腐蚀性能; 另一方面是由于涂层中  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及  $\text{SiO}_2$  相的存在, 可以与水发生反应形成带有层状结构的硅胶, 具有良好的润滑作用, 反应如下<sup>[24]</sup>:



### 3 结论

1) 当硅元素掺入后, TiSiN 涂层结构致密, Si 元素以  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及  $\text{SiO}_2$  的形式存在。

2) TiN 涂层的硬度和腐蚀电流密度分别为  $32.5 \text{ GPa}$  和  $5.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 当硅元素掺入后, TiSiN 涂层硬度提高到了  $37 \text{ GPa}$ , 腐蚀电流密度下降了一个数量级。

3) 在海水环境下, TiN 涂层的摩擦系数及磨损率分别为  $0.35$  和  $5.21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 当硅元素掺入后, TiSiN 涂层的摩擦系数及磨损率下降了  $31.4\%$  和  $62\%$ , 表现出优异的摩擦学性能。

#### 参考文献:

- [1] 董从林, 白秀, 严新平, 等. 海洋环境下的材料摩擦学研究进展与展望[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(3): 311-321.  
DONG C L, BAI X, YAN X P, et al. Research Status and Advances on Tribological Study of Material under Ocean Environment[J]. Tribology, 2013, 33(3): 311-321.
- [2] LIU C, BI Q, MATTHEWS A. EIS Comparison on Corrosion Performance of PVD TiN and CrN Coated Mild Steel in  $0.5 \text{ N NaCl}$  Aqueous Solution[J]. Corrosion Science, 2001, 43(10): 1953-1961.
- [3] CUNHA L, ANDRITSCHKY M, PISCHOW K, et al. Microstructure of CrN Coatings Produced by PVD Techniques[J]. Thin Solid Films, 1999, 355: 465-471.
- [4] OULD C, BADICHE X, MONTMITONNET P, et al. PVD Coated Mill Rolls for Cold Rolling of Stainless Steel Strips-tribological and Mechanical Laboratory Tests[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2013, 15: 77-86.
- [5] SONG G, LUO Z, LI F, et al. Microstructure and Indentation Toughness of Cr/CrN Multilayer Coatings by Arc Ion Plating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(3): 811-816.
- [6] WANG C, GAO N, GEE M, et al. Processing of an Ultrafine-grained Titanium by High-pressure Torsion: An Evaluation of the Wear Properties with and without a TiN Coating[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013, 17(1): 166-175.
- [7] DENG B, TAO P, GUO D, et al. Effects of Vanadium Ion Implantation on Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of TiN Coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 9080-9086.
- [8] ONO T, UEMURA M, YATSUZUKA M, et al. Adhesion Improvement of TiN Film on Tool Steel by a Hybrid Process of Nbalanced Magnetron Sputtering and Plasma-based Ion Implantation[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2007, 257(1/2): 786-789.
- [9] LIN N, HUANG X, ZHANG X, et al. In Vitro Assessments on Bacterial Adhesion and Corrosion Performance of TiN Coating on  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  Titanium Alloy Synthesized by Multi-arc Ion Plating[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(18): 7047-7051.
- [10] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Tribological Behaviours of PVD TiN and TiCN Coatings in Artificial Seawater[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 226(14): 40-50.
- [11] 姚懿容, 李金龙, 朱丽慧, 等. 多弧离子镀制备 TiSiN 涂层的结构及其摩擦学行为[J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 20-27.  
YAO Y Y, LI J L, ZHU L H, et al. Structure and Tribological Properties of TiSiN Coating by Arc Ion Plating[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 20-27.
- [12] BOUZAKIS K, SKORDARIS G, GERARDIS S, et al. Ambient and Elevated Temperature Properties of TiN, TiAlN and TiSiN PVD Films and Their Impact on the Cutting Performance of Coated Carbide Tools[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204: 1061-1065.
- [13] LI Z, MORI M, MIYAKE S, et al. Structure and Properties of Ti-Si-N Films Prepared by ICP Assisted Magnetron Sputtering[J]. Surface Coating Technology, 2005, 193: 345-349.
- [14] AHMED M, MUNROE P, JIANG Z, et al. Corrosion Behaviour of Nanocomposite TiSiN Coatings on Steel Substrates[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3678-3687.

- [15] CHENG Y, BROWNET, HECKERMAN B, et al. Mechanical and Tribological Properties of Nanocomposite TiSiN Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 2123-2129.
- [16] 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: 140-150.
- [17] PARK J H, CHUNG W S, CHO Y R, et al. Synthesis and Mechanical Properties of Cr-Si-N Coatings Deposited by a Hybrid System of Arc Ion Plating and Sputtering Techniques[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, s188-189(1): 425-430.
- [18] 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.
- [19] 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 & Coatings Technology, 2014, 242: 74- 82.
- [20] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Structure and Mechanical Properties of Thick Cr-Cr<sub>2</sub>N-CrN Multilayer Coating Deposited by Multi-arc Ion Plating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 1135-1143.
- [21] YE Y, WANG Y, CHEN H, et al. Influences of Bias Voltage on the Microstructures and Tribological Performances of Cr-C-N Coatings in Seawater[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 270: 305-313.
- [22] YE Y, WANG Y, CHEN H, et al. Carbon Doping to Improve the Tribological Performance of CrN Coating in Seawater[J]. Tribology International, 2015, 90: 362-371.
- [23] YE Y, WANG Y, CHEN H, et al. An Analysis of Tribological Performance on CrCN Coatings with Different Carbon Contents in Seawater[J]. Tribology International, 2015, 91: 131-139.
- [24] ZHOU F, WANG X, ADACHI K, et al. Influence of Normal Load and Sliding Speed on the Tribological Property of Amorphous Carbon Nitride Coatings Sliding Against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Balls in Water[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 3519-3528.