

双辉等离子渗铬界面层对类石墨碳基涂层力学及磨蚀性能的影响

闫江山^{1,2}, 郭鹏², 林乃明^{1*}, 张应鹏², 马冠水², 周小卉²,
汪汝佳², 严凯¹, 李小凯¹, 汪爱英^{2*}

(1.太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a.中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 b.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** 研究渗铬界面层对铬/类石墨碳 (Cr/Graphite-Like Carbon, GLC) 复合涂层力学性能、结合强度及磨蚀行为的影响, 阐明 Cr/GLC 复合涂层的抗磨蚀机理。 **方法** 以 316L 不锈钢 (316L) 为基体, 先借助双辉等离子表面合金化 (DGPSA) 技术制备渗铬界面层, 再采用直流磁控溅射 (DCMS) 技术制备顶层 GLC 涂层。利用扫描电子显微镜 (SEM)、共聚焦显微拉曼光谱仪 (Raman) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 表征涂层的微结构与成分, 采用纳米压痕仪、划痕仪、摩擦磨损仪和电化学工作站测试复合涂层的力学性能、断裂韧性、结合强度和抗磨蚀性能。 **结果** 渗铬界面层能够促进 GLC 涂层的石墨化转变, 实现硬度分布的梯度变化 (基体为 3.65 GPa, 渗铬界面层为 8.97 GPa, 表面为 13.15 GPa), 有效阻碍了裂纹的扩展。与 GLC 涂层相比, Cr/GLC 复合涂层具有较高的断裂韧性和结合强度 (≥ 50 N), 在 3.5% NaCl 溶液中具有更低的摩擦系数 (0.055) 和更低的磨损率 (3.22×10^{-7} mm³/Nm), 其抗腐蚀性和化学稳定性也明显更优。 **结论** 通过界面设计, 实现了 Cr/GLC 复合涂层硬度分布的梯度过渡, 提高了复合涂层的断裂韧性以及与 316L 的结合强度, 赋予了复合涂层优异的抗磨蚀性能, 为在海洋苛刻环境下的磨蚀防护提供了有益借鉴。

关键词: 双辉等离子表面合金化; 直流磁控溅射; 类石墨碳; 渗铬界面层; 结合强度; 磨蚀

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)01-0169-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.01.016

Effect of Double Glow Plasma Surface Alloying Cr Buffer Layer on Mechanical and Tribocorrosion Properties of Graphite-like Carbon Composite Coating

YAN Jiangshan^{1,2}, GUO Peng², LIN Naiming^{1*}, ZHANG Yingpeng², MA Guanshui²,
ZHOU Xiaohui², WANG Rujia², YAN Kai¹, LI Xiaokai¹, WANG Aiyang^{2*}

收稿日期: 2023-01-03; 修订日期: 2023-04-28

Received: 2023-01-03; Revised: 2023-04-28

基金项目: 山西省科技合作交流专项项目 (202204041101021); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2020-035); 中科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开放课题 (2021K03)

Fund: Special Project of Science and Technology Cooperation and Exchange of Shanxi Province (202204041101021); Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2020-035); The Open Fund of Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies of Chinese Academy of Sciences/Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies (2021K03)

引文格式: 闫江山, 郭鹏, 林乃明, 等. 双辉等离子渗铬界面层对类石墨碳基涂层力学及磨蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(1): 169-181.

YAN Jiangshan, GUO Peng, LIN Naiming, et al. Effect of Double Glow Plasma Surface Alloying Cr Buffer Layer on Mechanical and Tribocorrosion Properties of Graphite-like Carbon Composite Coating[J]. Surface Technology, 2024, 53(1): 169-181.

*通信作者 (Corresponding author)

- (1. College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: Due to its excellent chemical stability and high wear and corrosion resistance, graphite-like carbon (GLC) coating is considered as a promising tribocorrosion protective technology for metallic components under harsh marine environment. However, the inadequate adhesion strength can lead to the deposited GLC flaking or peeling off from the substrate. Because of the large mechanical and chemical mismatch between the GLC coating and the metallic substrates, such as 316L stainless steel, which may result in coating failure, especially under heavy bearing loading. Interfacial engineering is one effective strategy to solve the above-mentioned problems for GLC coating. Compared with other common physical vapor deposition methods, double glow plasma surface alloying (DGPSA) technology shows much more advantages for the preparation of buffer layer or interface layer, because its higher incident ion density benefits the formation of adhesive metallurgical layer to improve interfacial adhesion. Although much effort has been devoted to the effect of DGPSA process on the mechanical and tribological behavior of some surface modification layers, little is known about the role of Cr buffer layer prepared by DGPSA on the interfacial adhesion and tribocorrosion behavior of GLC coating. In this work, Cr interface layer was selected and introduced onto 316L substrate by DGPSA process, where the subsequent GLC coating as top layer was deposited by DC magnetron sputtering (DCMS) system. The microstructure, mechanical properties, interfacial adhesion and tribocorrosion behavior of GLC coating on the DGPSA-Cr layer were investigated. Scanning electron microscopy (SEM), confocal microscopic Raman spectrometer (Raman) and X-ray diffractometer (XRD) were used to characterize the microstructure, chemical composition and surface morphology of the coating. Scratch testing system, nano-indenter and ball on disc reciprocating friction were employed to test the interfacial adhesion strength and the mechanical and tribocorrosion properties of GLC coating, respectively. The results showed that the Cr interface layer by DGPSA method promoted the graphitization of top GLC coating. Meanwhile, even there was a great hardness difference of 14.42 GPa between GLC coating and 316L substrate, Cr/GLC composite coating exhibited the gradient transition of hardness (3.65 GPa for substrate, 8.97 GPa for Cr interface layer and 13.15 GPa for surface), which thereafter improved the bearing capacity and fracture toughness of coating. The enhanced interfacial bonding characteristics might be attributed to the synergistic effect of the formed metallurgical bonding between Cr interface layer and 316L substrate, as well as the interlocked structure between Cr interface layer and the top GLC coating. As a result, the Cr/GLC composite coating showed the higher critical load (≥ 50 N), low coefficient of friction (COF: 0.055) and wear rate ($3.22 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Specially, the wear rate of Cr/GLC composite coating was reduced by 98.27% and 46.86%, compared with those of 316L substrate and pure GLC coating without buffer layer, respectively. In addition, the Cr/GLC composite coating exhibited the excellent tribocorrosion resistance in 3.5 wt.% NaCl solution, where the graphitization transfer films were formed between Cr/GLC composite coating and Si_3N_4 counterpart ball. Therefore, the Cr/GLC composite coating with Cr buffer layer by DGPSA process and GLC prepared by DCMS technologies shows the excellent mechanical loading capability and tribocorrosion resistance for metallic 316L substrate, which can bring forward the promising protective coating strategy for friction components used in harsh marine environment.

KEY WORDS: double glow plasma surface alloying (DGPSA); DC magnetron sputtering (DCMS); graphite-like carbon (GLC); Cr interface layer; bonding strength, tribocorrosion

建设海洋强国是实现中华民族伟大复兴的重大战略任务,而高端海工装备是海洋强国的基石^[1-2]。316L 奥氏体不锈钢(316L)因具有优良耐腐蚀性能和力学性能成为制造海工装备配件(泵叶片、阀门)的优选金属结构材料之一^[3-6]。如可用于船舶推进器轴承、潜艇浮力调节系统、水下机器人关节、海水液压系统柱塞泵、深海钻井升沉补偿装置等关键运动部件^[7-9]。然而,海洋环境错综复杂,海工装备关键运

动部件时常受到摩擦和腐蚀(磨蚀)的耦合作用,严重缩减了 316L 等海工材料的服役寿命^[10-11]。采用表面涂层技术可实现材料表面强化,是保障海工装备长寿命安全服役的有效手段^[6]。

类金刚石碳膜(Diamond-Like Carbon, DLC)是一大类含一定量 sp^3 和 sp^2 碳杂化键的非晶碳基涂层材料的统称,具有高硬度、低摩擦系数、优异的耐磨耐蚀性和生物相容性、光滑表面等特性。类石墨碳

(Graphite-Like Carbon, GLC)^[12]是一种高 sp^2 含量的 DLC 材料, 与 DLC 相比, GLC 涂层水分子敏感性低, 在水润滑环境中能够表现出稳定优异的减磨润滑特性^[13], 已成为海洋表面涂层防护的优选材料之一。然而, 由于 316L 金属与 GLC 涂层的物性差异大, 在 316L 表面直接沉积 GLC 涂层存在应力集中、结合强度低、基体承载力不足等问题, 严重影响了涂层的磨蚀防护能力。大量研究表明, 通过界面设计可以降低应力集中, 提高 GLC 涂层界面的结合强度^[14-16]。李蕾等^[12,17]通过直流磁控溅射 (DCMS) 技术在 316L 基体上制备了 Cr/GLC 多层涂层, 将 316L 基体在人工海水溶液中的自腐蚀电位提高了 0.2 V, 电流密度降低了 4 个数量级, 磨损率降低至 $10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 量级。但由于 DCMS 技术制备的纯金属界面层质地较软, 且易发生电偶腐蚀, 在高接触应力和强腐蚀环境下的使用寿命仍有待提升^[18]。为改善不锈钢与非晶碳涂层界面的匹配性, 科研人员尝试引入不同表面处理技术对其进行处理。例如, Uzun 等^[19]采用等离子渗氮技术对 316L 基体进行了表面改性处理, 然后通过磁控溅射 (MS) 技术在改性样品上制备了 Ti-DLC 涂层, 渗氮复合 Ti-DLC 双相涂层相比单一 Ti-DLC 涂层的摩擦学性能更优。此外, Podgornik 等^[20]对 AISI 4140 进行了等离子渗氮处理, 随后在氮化表面沉积了无氢非晶碳涂层, 提高了复合涂层的膜基结合强度、承载能力及摩擦学性能。虽然通过渗氮技术可以提高基体的承载力, 以及复合涂层的综合性能, 但是研究发现, 强碳化物元素 (Cr、Ti、W) 可以促进非晶碳涂层的石墨化转变而降低涂层的内应力^[21], 同时 Cr 金属界面层与非晶碳存在明显的机械咬合结构, 有利于提高界面结合强度^[12,21]。因此, 制备硬度适中的金属界面层有利于提高 GLC 涂层的力学性能和结合强度。

双辉等离子表面合金化技术 (Double Glow Plasma Surface Alloying, DGPSA) 是在等离子渗氮技术上演化而来的, 与传统的等离子渗氮技术不同, 它在阴极和阳极之间添加了一个源极, 由预渗元素制成。工作时, 源极和阳极之间、阴极和阳极之间会产生 2 组辉光放电现象, 利用辉光放电产生的氩离子轰击源极,

使预渗元素被溅出来, 沉积在阴极 (工件) 表面。同时, 工件被氩离子轰击加热, 产生高温, 吸附在工件表面的元素由于高温会向工件内部扩散, 形成特殊的合金层, 在热扩散作用下生成梯度分布层^[22-23]。传统的 DCMS 技术制备的金属过渡层硬度较软, 其柱状结构不利于制备较厚的过渡层, 且制备厚的过渡层成本高。相比于 DCMS 技术, DGPSA 具有沉积速率高、厚度可控、硬度高等优点, 可形成连续、致密以及与基体为冶金结合的表面合金化改性层^[24-26]。因此, 基于 DGPSA 技术制备的金属界面层有望改善 316L 与 GLC 涂层界面的匹配性, 可在涉海工况下提供优异的防护性能。

基于前期 GLC 涂层失效 (比如弱结合、低承载导致的涂层磨损失效) 行为的研究^[27-28], 提出以新型双辉等离子表面合金化涂层实现强支撑, 并以 GLC 涂层对双辉表面合金化涂层封孔, 提高耐蚀性, 同时起到润滑作用, 开发强韧一体化高性能 Cr/GLC 复合结构涂层材料技术。本文采用 DGPSA 和 DCMS 技术在 316L 基体表面设计制备了 Cr/GLC 复合涂层, 并对其微观结构、物相成分、力学性能以及磨蚀性能进行了系统研究。相关结果可为 316L 在海洋苛刻环境下的表面改性和防护技术提供一定参考。

1 试验

1.1 样品制备

本文以 $\phi 17 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的 316L 为基体, 采用 SiC 砂纸和金刚石抛光膏研磨和抛光, 将抛光后的 316L 基体用丙酮超声清洗 2 次, 乙醇清洗 1 次。Cr/GLC 复合涂层制备过程如图 1 所示。首先通过双辉设备 (如图 1a 所示) 制备渗铬界面层, 使用 $150 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的 Cr 靶 (纯度为 99.99%)。实验开始前, 将腔体真空度抽至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 然后通入氩气, 使工作气压维持在 35 Pa, 通过调节电压来控制沉积温度。沉积渗铬界面层后, 将样品抛光处理至粗糙度与 316L 基体一致 ($Ra \leq 10 \text{ nm}$)。将抛光后的样品超声清洗干净, 然后使用磁控溅射设备 (如图 1b 所示) 沉积 GLC

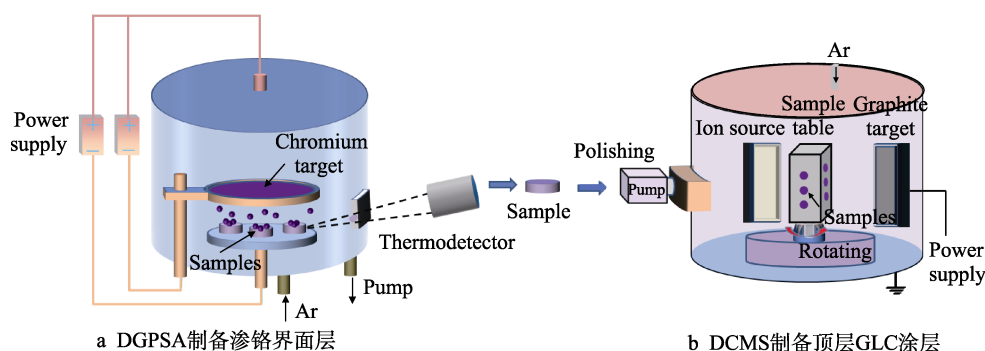


图 1 Cr/GLC 复合涂层的制备流程

Fig.1 Preparation process of Cr/GLC composite coating: a) Cr interface layer by DGPSA; b) top layer GLC coating by DCMS

涂层, 溅射靶是纯度为 99.99% 的石墨, 将真空抽至到 4.0×10^{-3} Pa 以下, 通入氩气, 使工作气压保持在 0.28 Pa。单层 GLC 涂层的沉积过程如图 1b 所示。GLC 涂层和 Cr/GLC 复合涂层的具体沉积参数见表 1。

表 1 GLC 涂层和 Cr/GLC 复合涂层的制备参数
Tab.1 Fabrication parameters of GLC coating and Cr/GLC composite coating

Cr/GLC		GLC	
Parameters	Value	Parameters	Value
Pressure/Pa	35	Pressure/Pa	0.28
Etching time/min	10	Etching time/min	30
Target spacing/mm	17	Argon flow/(mL·min ⁻¹)	60
Temperature/°C	800	Bias/V	-200
Deposition time/min	120	Deposition time/min	120
Source bias/V	-850	Current/A	3
Cathode bias/V	-600	Power/W	2 000

1.2 测试与表征

1.2.1 形貌及组分结构分析

采用场发射扫描电镜 (Quanta 250) 观察涂层表面和截面微观形貌, 用能谱仪 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 分析元素分布, 测试电压为 15 kV。通过共聚焦拉曼光谱仪 (Renishaw inVia Reflex) 分析 GLC 涂层碳键结构, 激光波长为 532 nm, 使用双高斯函数拟合拉曼数据, 以获得 G 峰位置、G 峰半高宽和峰强度比 (I_D/I_G)。用 X 射线光电子能谱 (XPS, Axis Ultra, UK) 分析 GLC 涂层的 sp^2 含量。使用 X 射线粉末衍射仪 (D8 ADVANCE DAVINCIX) 分析渗铬界面层的物相组成, 测量范围为 $30^\circ \sim 100^\circ$ 。

1.2.2 力学性能及结合强度测试

使用纳米压痕 (MTS Nano G200) 在连续刚度模式下表征涂层的硬度和弹性模量, 选用 Berkovich 金刚石压头, 压入深度为 200 nm, 均选取 100~120 nm 处的平均值来计算硬度和弹性模量, 每个样品的硬度和弹性模量取测试 8 次的平均值作为实验结果。通过划痕测试系统 (Revetest) 分析涂层与基体的结合强度, 采用变载荷方式从 1 N 加载到 50 N, 划痕长度为 3 mm, 加载速率设置为 3 mm/min。

1.2.3 磨蚀测试

磨蚀测试装置如图 2 所示, 在 3.5% NaCl 溶液中, 使用三电极系统电化学工作站 (Modulab) 在室温下对样品的开路电位 (Open Circuit Potential, OCP) 和电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 进行测试, 样品作为工作电极, 铂电极和饱和甘汞电极分别为辅助电极和参比电极。测试顺序如下: 首先进行 OCP 测试, 待 OCP 稳定后 (10 min 内 OCP 的波动不超过 5 mV) 测试磨蚀前的 EIS; 然后

进行 100 min 的 OCP 的测试, 在 OCP 测试 10 min 时, 同时采用球盘式往复摩擦磨损试验机进行摩擦测试 (持续 60 min); 待 OCP 测试结束后, 再进行磨蚀后的 EIS 测试。摩擦测试条件如下: 法向载荷为 5 N, 速率为 20 mm/s, 摩擦配副为 Si_3N_4 球 ($\phi 6$ mm), 磨痕长度为 4 mm。使用表面轮廓仪 (Alpha-Step IQ) 表征磨痕深度剖面, 并利用式 (1) 计算磨损率^[22]。其中, K 为磨损率, $mm^3/(N \cdot m)$; V 为磨损体积, mm^3 ; F 为施加的载荷, N; D 为滑动距离, m。

$$K = \frac{V}{F \cdot D} \quad (1)$$

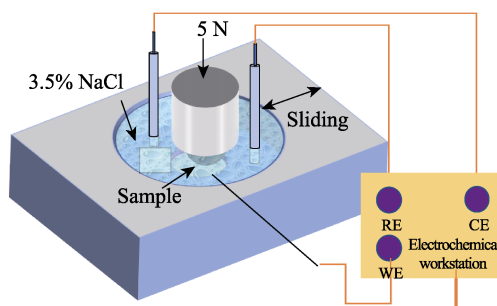


图 2 磨蚀装置

Fig.2 Tribocorrosion device

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构与相组成

316L 基体上 GLC 涂层和 Cr/GLC 复合涂层的截面形貌以及元素分布如图 3 所示。可以看出, 2 个样品上的 GLC 涂层厚度接近, 都在 $0.8 \mu m$ 左右。其中, 渗铬界面层的总厚度约为 $15.4 \mu m$, 包含 $10.8 \mu m$ 的沉积层和 $4.6 \mu m$ 的扩散层。扩散层的形成是由于初期界面与基体的 Cr 元素含量存在浓度差, 促进 Cr 向基体内部扩散, 随着浓度差的降低, 逐渐在表面形成沉积层。对应的线扫结果如图 3b 所示, Cr 含量从基体到界面层表面逐渐升高, Fe 元素含量逐渐降低^[29]。

GLC 和 Cr/GLC 的拉曼光谱图如图 4 所示, 在 $900 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 呈现出非对称拉曼散射带^[30]。通过高斯拟合分别得到位于 1360 cm^{-1} 位置附近的 D 峰和位于 1580 cm^{-1} 位置附近的 G 峰。G 峰半高宽 (Full Width at Half Maximum, G_{FWHM}) 反映涂层结构无序程度, G_{FWHM} 越大, 表示涂层无序程度越高。G 峰位置 ($G_{Position}$) 反映了涂层 sp^2 团簇的数量, I_D/I_G (I_D 峰面积与 G 峰面积比) 反映了 sp^2 团簇的尺寸大小^[31]。GLC 和 Cr/GLC 的 G_{FWHM} 分别为 173.21 、 173.62 cm^{-1} , $G_{Position}$ 分别为 1547.18 、 1548.39 cm^{-1} , G_{FWHM} 和 $G_{Position}$ 均无明显变化, 说明双辉等离子渗的渗铬界面层对 GLC 涂层无序度和 sp^2 团簇数量的影响较小。 I_D/I_G 分别为 3.12 和 3.36, 说明 Cr 略微促进了 GLC 中 sp^2 团簇尺寸增大, 这可能是由于 Cr 促进了 GLC 涂层石墨化转变^[21]。

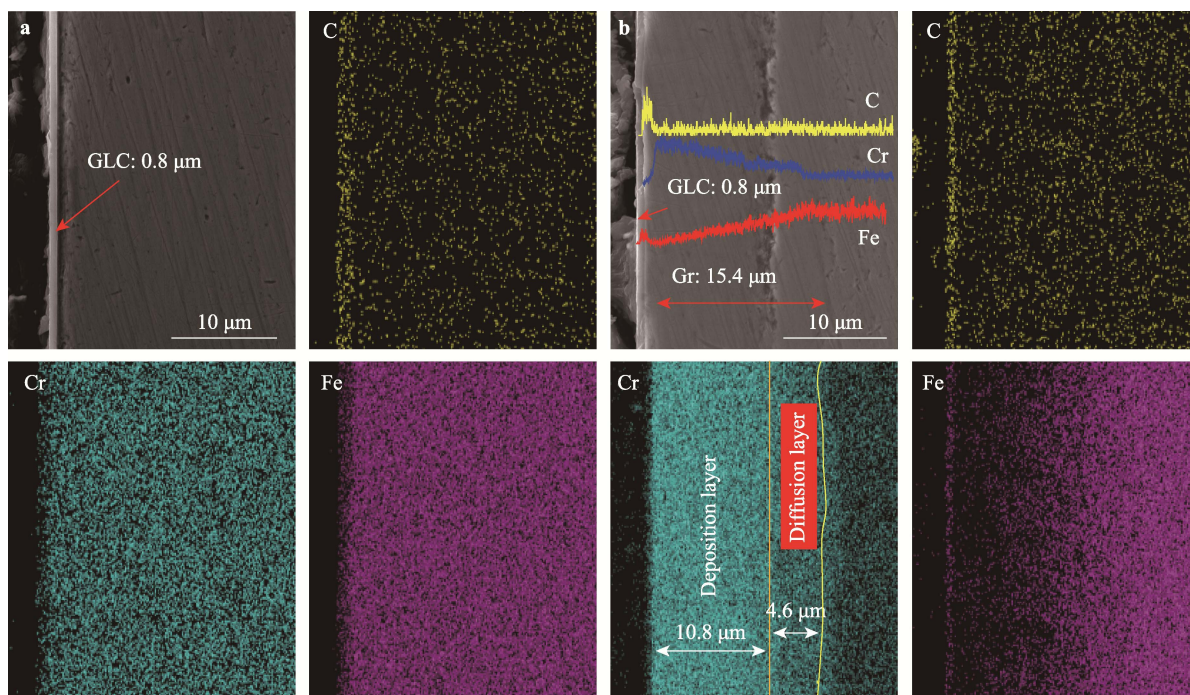


图 3 (a) GLC 和 (b) Cr/GLC 的截面形貌以及相应的 C、Cr、Fe 元素谱图

Fig.3 Cross-sectional morphology and corresponding C, Cr and Fe elemental maps of (a) GLC and (b) Cr/GLC

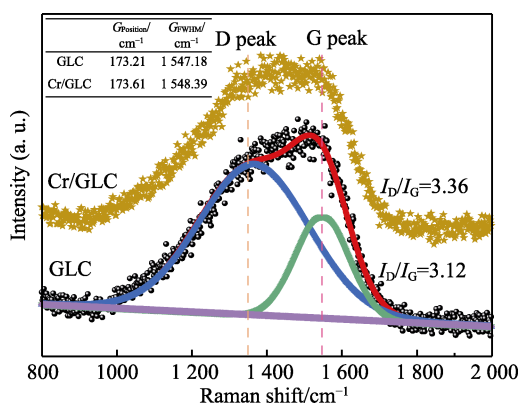


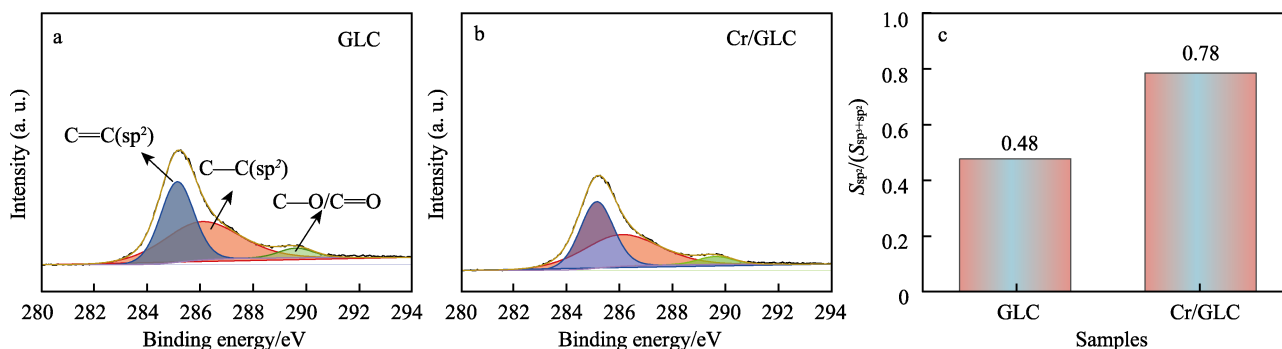
图 4 GLC 和 Cr/GLC 的拉曼光谱和对应的拟合结果

Fig.4 Raman spectra and fitting results of the GLC and Cr/GLC

由于可见光激发的拉曼光谱只对 sp^2 杂化键敏感, 不能激发 σ 键, 所以不能直接给出 sp^3 和 sp^2 的定量信息, 可以通过拟合 GLC 涂层的 XPS 中的 C 1s

峰来计算 GLC 涂层中 sp^2 与 sp^3 杂化键的相对含量^[32]。GLC 和 Cr/GLC 涂层的 XPS 光谱和 $\text{sp}^2/(\text{sp}^2+\text{sp}^3)$ 面积比如图 5 所示。在图 5a、b 中, 所有薄膜的 C 1s 谱都有 1 个峰出现在 sp^2 -C 的 285.1 eV 附近, 另一个峰出现在 sp^3 -C 的 286.0 eV 附近^[33]。通过计算 sp^2 和 sp^3 面积计算 GLC 和 Cr/GLC 中 sp^2 -C 的相对含量, 发现引入 Cr 层后 sp^2 -C 杂化键的相对含量从约 48% 增加到 78% (如图 5c 所示), 说明 Cr 过渡层会促进 GLC 涂层石墨化转变。研究表明, sp^2 含量的增加, 有利于降低涂层的硬度和残余应力, 从而提高涂层的结合强度和摩擦学性能。

316L 和 Cr/GLC 的 XRD 图谱如图 6 所示。Cr/GLC 的 XRD 衍射峰除了基体相的峰外, 还存在 3 个明显的衍射峰, 其晶面分别为 (110)、(211) 和 (220)。经过表征图谱对比可知, 其为 Cr 相 (PDF#85-1336)。出现强 (110) 晶面说明渗铬界面层以 (110) 晶面择优生长。相关研究表明, (110) 择优生长的 Cr 涂层具有更

图 5 (a) GLC、(b) Cr/GLC 的 XPS 光谱和 (c) sp^2 相对含量Fig.5 XPS spectra of (a) GLC, (b) Cr/GLC and (c) relative content of sp^2

大晶粒^[34], 并存在更多细小的空隙^[35]。除了 Cr 的衍射峰外, 同时还存在 Fe-Cr 相、Cr₃Ni₂ 相, 分别对应于标准图谱 (PDF#34-0396)、(PDF#26-0430)。结合图 3b 说明, 渗铬界面层与 316L 基体之间是冶金结合, 有利于提高渗铬界面层与 316L 基体间的结合强度^[23]。

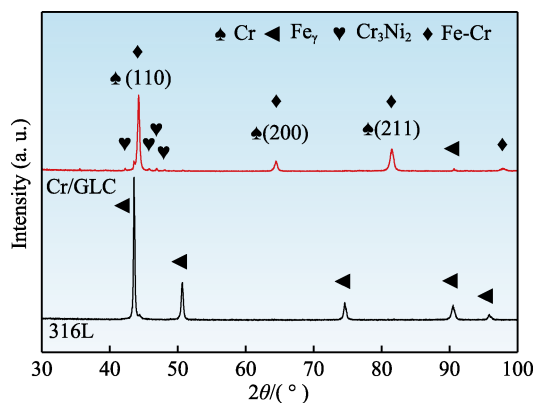


图 6 316L 和 Cr/GLC 的 XRD 图谱
Fig.6 XRD pattern of 316L and Cr/GLC

2.2 涂层的力学性能

2.2.1 硬度及断裂韧性

硬度是衡量材料摩擦学性能的重要指标之一, 高硬度材料往往具有较好耐磨性。但软质基体与高硬度涂层之间物性差异大, 协调变形能力差, 在高应力作

用下易发生脆性断裂^[25,36]。研究表明, 硬度梯度变化更有利于协调涂层变形, 抑制涂层发生脆性断裂^[19]。316L、GLC 和 Cr/GLC 的纳米压痕测试时的载荷位移曲线如图 7a 所示, 两条加载曲线相交于 a 点 (159.5, 6.9)。随着压入深度继续增加, Cr/GLC 加载曲线超过了 GLC, 说明渗铬界面层有利于提高复合涂层的承载能力。在图 7b 中, 316L 表面分别沉积 GLC 和 Cr/GLC 复合涂层后, 表面硬度从 3.65 GPa 增加到 17.98 GPa 和 13.84 GPa。其中, Cr/GLC 的硬度较 GLC 有所降低, 可能与 Cr 促进 GLC 石墨化转变有关^[21]。Cr/GLC 复合涂层中渗铬界面层的硬度为 8.97 GPa, 渗铬界面层的引入实现了硬度从 316L 到渗铬界面层再到表面的梯度过渡。

为对比研究 GLC 和 Cr/GLC 的断裂韧性, 采用维氏压痕仪在 GLC 和 Cr/GLC 涂层表面施加 10 g 的法向载荷, 保压 10 s, 通过观察压痕特征 (如图 7c、d 所示), 研究 GLC 和 Cr/GLC 的断裂韧性^[37]。由图 7c 可见, GLC 涂层的压痕四周出现环形裂纹, 且有明显的塌陷特征; 而图 7d 所示 Cr/GLC 压痕的边缘并未出现裂纹, 具有较好抵抗裂纹扩展断裂的能力。相比于文献中报道的 Ti/GLC 多层涂层^[38]与 H-DLC 涂层^[39], 以及本文中 GLC 涂层, 其维氏压痕都出现了脆性失效现象, 而双辉等离子表面合金化和磁控溅射制备的 Cr/GLC 复合涂层具有较高的断裂韧性, 表现出塑性变形现象, 具有较高的断裂韧性, 表明双辉

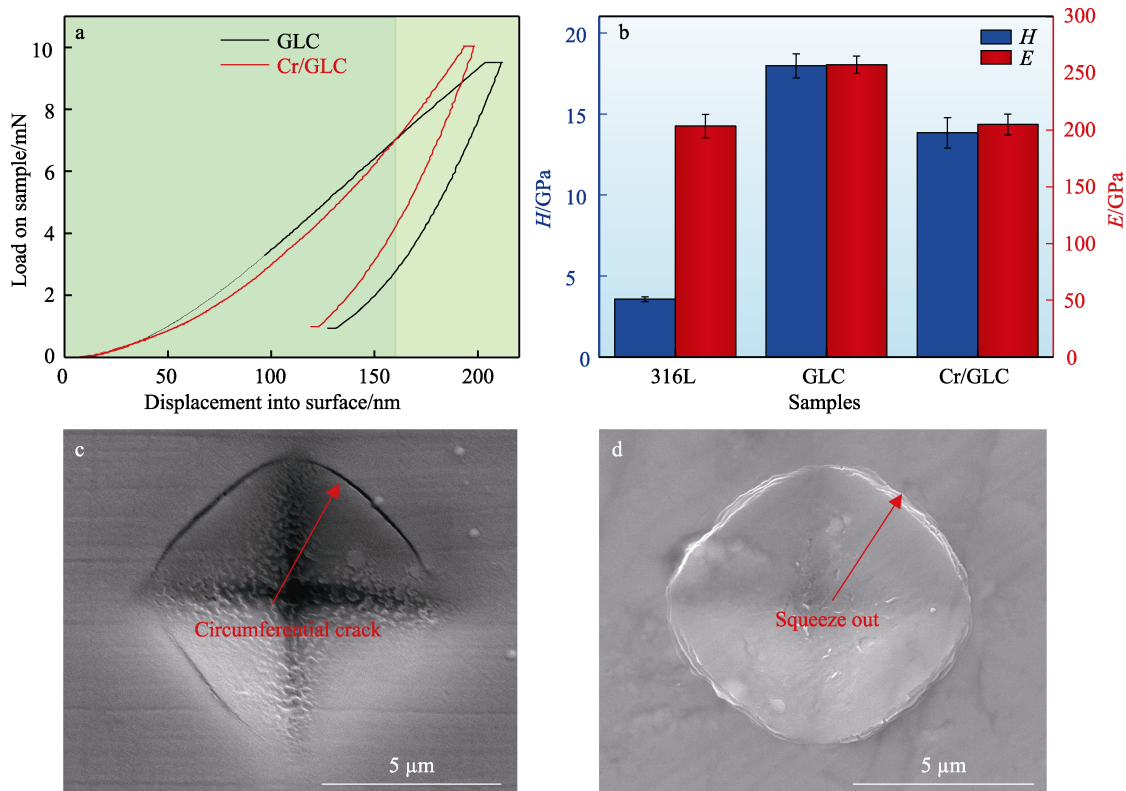


图 7 316L、GLC 和 Cr/GLC 的纳米压痕测试以及 GLC 和 Cr/GLC 的维氏压痕形貌
Fig.7 Nanoindentation loading curves of 316L, GLC and Cr/GLC, and Vickers indentation morphology of GLC and Cr/GLC

等离子表面合金化渗铬界面层能够提高 Cr/GLC 复合涂层的韧性。

2.2.2 涂层的膜基结合力

涂层与基体间的高结合强度是保证涂层长寿命稳定服役的重要前提^[40]。划痕测试已被广泛应用于膜基结合强度评价,从开始出现裂纹和完全露出基体所对应的载荷分别被定义为低临界载荷和高临界载荷^[41]。在图 8a 中, GLC 在 0.3 mm (6.1 N) 处出现垂直于划痕方向的裂纹, 1.5 mm (25.1 N) 处完全露出基体。Cr/GLC 复合涂层在 0.4 mm (8.1 N) 出现裂纹, 直到 3.0 mm (50.0 N) 依然未完全露出 Cr 过渡层 (如图 8b 所示)。较高的低临界载荷往往代表涂层具有较高的韧性^[42], 说明 Cr/GLC 复合涂层具有较高的韧性, 此结果与压痕测试结果一致。本实验以涂层完全露出基体的高临界载荷 (L_c) 来评估涂层与基体的结合强度。GLC 的结合强度为 25.0 N, 而 Cr/GLC 的结合强度大于 50.0 N。为了进一步探究 Cr/GLC 具有高结合强度的原因, 分别观察了 GLC 和 Cr/GLC 划痕内部形貌。在图 8e 中, GLC 涂层出现断裂, 并被压入 316L 基体, 而在图 8f 并未观察到 GLC 涂层压入渗铬界面层的现象, 说明 316L 硬度低、承载力不足, 是导致 GLC 与基体结合较差的主要原因。相比于单一的 GLC 涂层, 双辉等离子表面合金化和磁控溅射制备的 Cr/GLC 复合涂层的渗铬界面层具有较高的硬度, 实现了硬度的梯度过渡, 提高了基体的支撑力, 避免表面 GLC 被压入渗铬界面层和基体, 因此提高

了复合涂层的结合强度^[43]。同时, 渗铬界面层与基体的冶金结合保证了界面层与基体间的强结合, 渗铬界面层的大晶粒和小孔隙有利于界面层与顶层 GLC 涂层的机械咬合, 提高了渗铬界面层与 GLC 之间的界面结合强度^[12]。

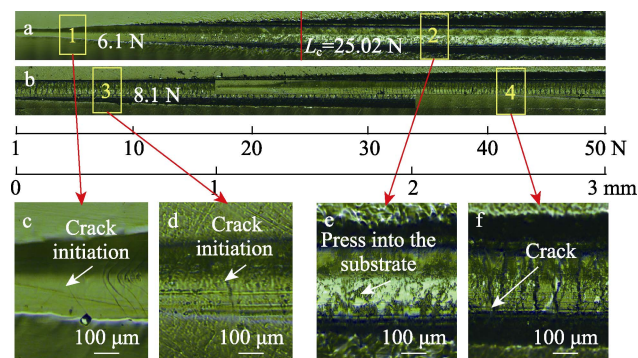


图 8 GLC 和 Cr/GLC 的划痕形貌以及放大图
Fig.8 Scratch morphology of GLC and Cr/GLC, and the corresponding enlarged images

为了进一步验证以上猜想,对划痕尾部进行 SEM 和 EDS 能谱分析 (如图 9 所示)。从图 9b 可以清晰地看见, 形状各异的碎片压入基体内部。根据能谱分析, 碎片的主要成分是 C 元素, 其余部分以 Fe、Cr 元素为主, 说明表面 GLC 涂层断裂成碎片, 并被压入基体内部。从图 9d 中可以看到, 涂层发生断裂, 并存在较宽的裂缝。从能谱可以得出, 表面主要是 C 元素, 在裂缝位置观察到 Cr 元素, 说明表面是 GLC

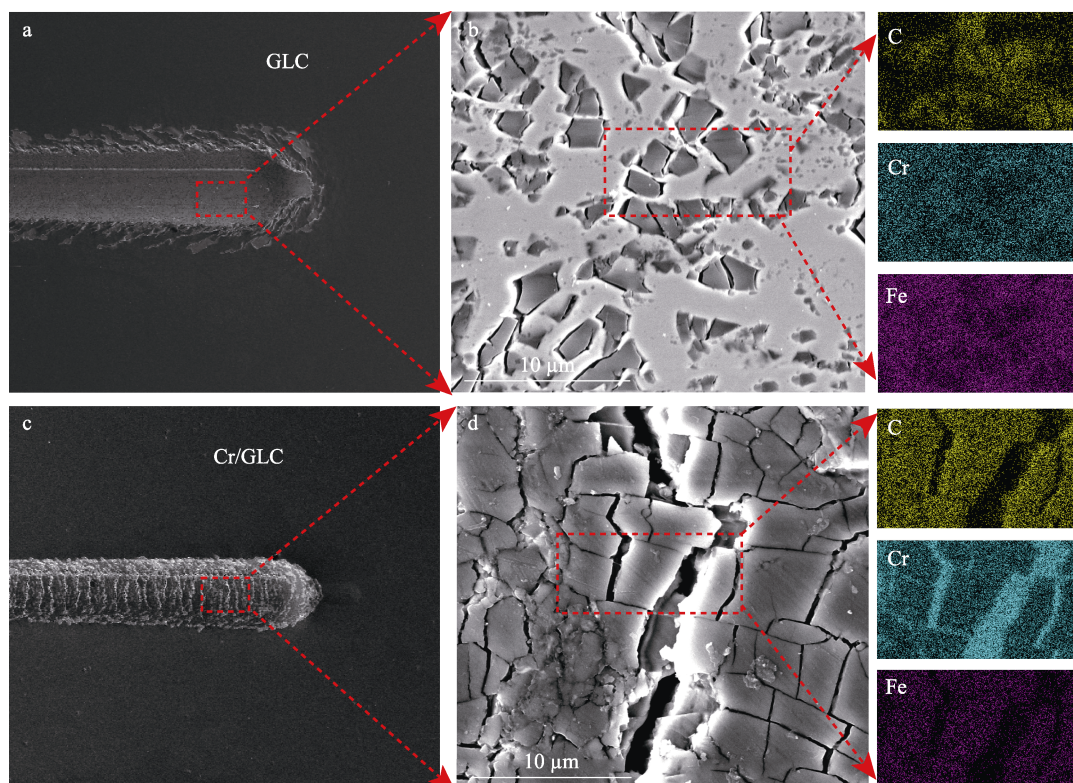


图 9 GLC 与 Cr/GLC 划痕尾部形貌以及 EDS 能谱图
Fig.9 GLC and Cr/GLC scratch tail morphology and EDS spectra

涂层,且GLC涂层并未被压入渗铬界面层。由此证明双辉等离子合金化制备的渗铬界面层可以支撑GLC涂层不被压入界面层,从而提高复合涂层Cr/GLC的结合强度。

2.3 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的磨蚀行为

316L、GLC 和 Cr/GLC 在 3.5% NaCl 中进行 5 N/1 h 磨蚀测试的 COF 和 OCP 变化曲线如图 10a、b 所示。图 10a 中,316L 的 COF 先增大、后减小,整体高于 0.5,且曲线波动比较大,这可能与发生于 316L 表面的钝化膜被去除和再钝化有关,而 GLC 和 Cr/GLC 的 COF 较低,且相对稳定,说明表面 GLC 涂层具有优异的润滑性^[44]。进一步观察发现,GLC 的 COF 稳定在 0.077 左右,但在摩擦过程中,COF 存在突然变大的现象,而 Cr/GLC 的 COF 迅速趋于稳定,并保持在 0.055 左右,这可能是由于 Cr/GLC 具有较好的变形协调能力和高结合强度。

图 10b 中,316L、GLC 和 Cr/GLC 的 OCP 在开始摩擦(10 min)时出现骤降,其中 316L 的电位从 0.04 V 降到 -0.46 V,GLC 的电位从 0.14 V 降到 -0.12 V, Cr/GLC 电位从 0.09 V 降到 -0.12 V,下降幅度分别为 0.50、0.26、0.21 V。Cr/GLC 的电位下降幅度最低,说明磨蚀对其影响最小。316L 的 OCP 在 10~25 min 明显波动,然后趋于稳定,而 GLC 和 Cr/GLC 在 10~

70 min 轻微下降,但基本保持稳定,并最终趋于动态平衡状态^[31]。磨蚀结束后,316L 的 OCP 迅速上升到 -0.29 V,GLC 和 Cr/GLC 的 OCP 上升到 0.4 V,这说明磨蚀结束后表面都经历了再钝化^[19,45]。GLC 和 Cr/GLC 在磨蚀前后的电位差分别为 0.1、0.07 V,明显低于 316L 磨蚀前后的电位差(0.33 V),表明摩擦后 316L 表面与摩擦前有较大的变化,这可能与其表面生成的氧化物有关^[46]。GLC 和 Cr/GLC 的电位受磨蚀的影响较小,表明两者在磨蚀过程中的损伤程度均弱于 316L,即 2 种涂层在磨蚀工况下对 316L 都具有保护作用。由于渗铬界面层的存在,增加了基体的耐蚀性^[47],同时阻挡 GLC 涂层贯穿缺陷的生长^[48],故 Cr/GLC 比 GLC 具有更好的化学稳定性。

对比图 10a、b 可知,3 种测试样的 COF 和 OCP 波动几乎同步,说明摩擦过程中伴随着电化学反应,而电化学反应也会体现在摩擦系数变化上,样品受摩擦和腐蚀的双重作用^[49]。从图 10c 中看到,316L 磨痕的深度和宽度值均最高,发生了严重的磨损,而 GLC 和 Cr/GLC 的磨痕浅而窄,表明 2 种涂层均能够提高 316L 在 3.5% NaCl 中的磨蚀抗力。316L、GLC 和 Cr/GLC 的磨损率(如图 10d 所示)分别为 186.18×10^{-7} 、 6.06×10^{-7} 、 $3.22 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。其中, Cr/GLC 的磨损率最低,相比 316L 和 GLC 分别降低了 98.27% 和 46.86%,抗磨蚀性能最佳。

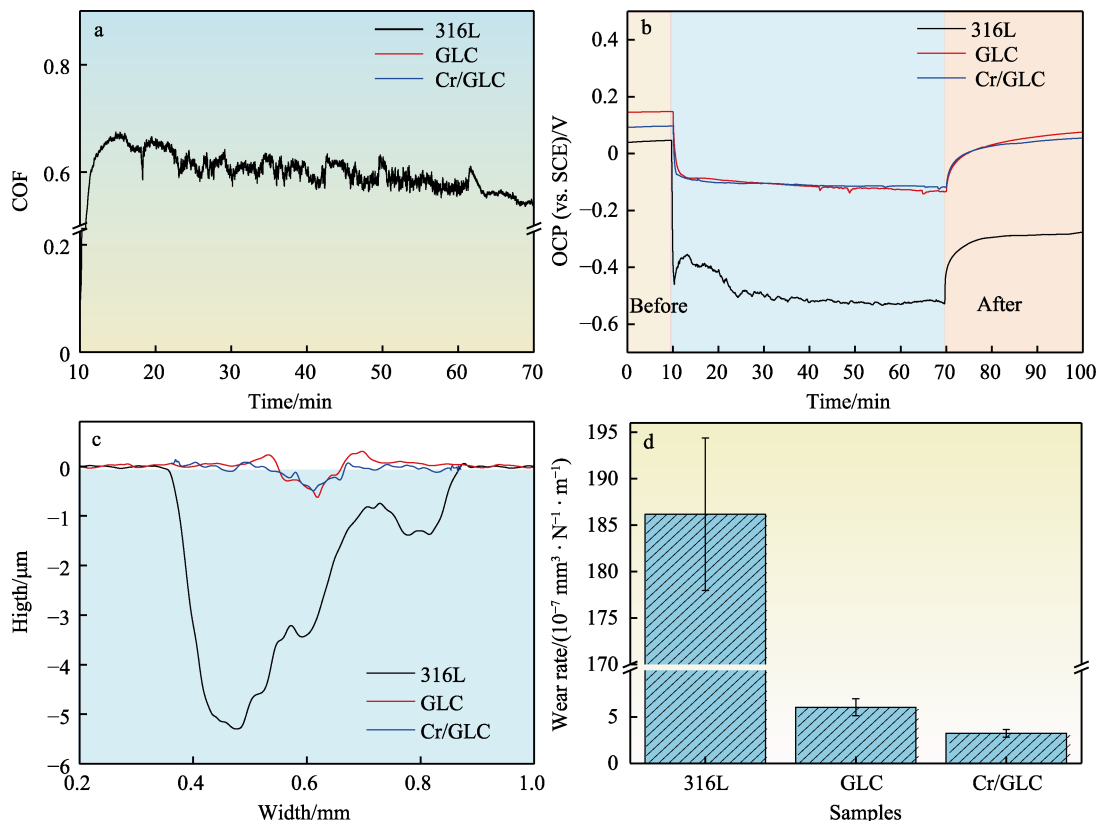


图 10 在 3.5% NaCl 中 316L、GLC 和 Cr/GLC 进行 5 N/1 h 磨蚀测试的 (a)

摩擦系数曲线、(b) 开路电位变化曲线、(c) 磨痕截面轮廓和 (d) 磨损率

Fig.10 (a) Coefficient of friction curve, (b) open circuit potential curve, (c) cross-sectional profile of wear marks and (d) wear rate of 316L, GLC and Cr/GLC tested in 3.5% NaCl for 5 N/1 h

316L、GLC 和 Cr/GLC 在 3.5% NaCl 中磨蚀前后的 EIS 测试结果如图 11 所示。图 11a 中, 316L 阻抗模值 ($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$) 和相位角在磨蚀后明显下降, 而 GLC 和 Cr/GLC 在磨蚀前后的阻抗模值和相位角几乎重合。此外, 磨蚀后, 316L 的容抗弧半径明显减小, 而 GLC 和 Cr/GLC 容抗弧半径几乎没有变化 (如图 11b 所示), 说明 GLC 和 Cr/GLC 涂层比 316L 具有高的磨蚀抗力^[48,50]。为了对涂层与基体的电学腐蚀性能进行定量比较, 采用等效电路对阻抗谱进行拟合。鉴于 Cr/GLC 与 GLC 和 316L 体系差异, 316L 和 GLC 采用等效电路 $R(QR)$ 对阻抗谱进行拟合^[51], Cr/GLC 采用如图 11c 中的等效电路 $R\{Q[R(QR)]\}$ 对阻抗谱进行拟合^[12]。上述等效电路中, R_s 表述溶液电阻, Q_1 和 R_1 分别代表涂层 (或钝化层) 的电容和孔隙电阻,

Q_2 和 R_2 分别为双电层电容和电荷转移电阻。表 2 为各阻抗谱的等效电路拟合结果。可以看出, 316L 在磨蚀测试后, 电荷转移电阻从 $1.7\times10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降到 $3.5\times10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, GLC 电荷转移电阻从 $3.2\times10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 变为 $3.3\times10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 相比于 316L 和 GLC, Cr/GLC 在磨蚀前 ($3.8\times10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$) 和磨蚀后 ($7.0\times10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$) 始终具有最高的电荷转移电阻, 表明 Cr/GLC 在磨蚀前后具有优异的耐腐蚀性能。此外, Cr/GLC 在磨蚀后孔隙电阻轻微下降, 而电荷转移电阻有少许增加^[52]。

通过分析磨痕形貌和成分来阐明 316L、GLC 和 Cr/GLC 在 3.5% NaCl 溶液中的磨蚀机理。316L、GLC 和 Cr/GLC 的磨痕形貌以及局部放大如图 12 所示。316L 磨痕宽度最大, 约 $540.8\ \mu\text{m}$, Cr/GLC 最小, 约 $147.9\ \mu\text{m}$ 。从图 12d 中看到, 沿 316L 磨痕方向存在

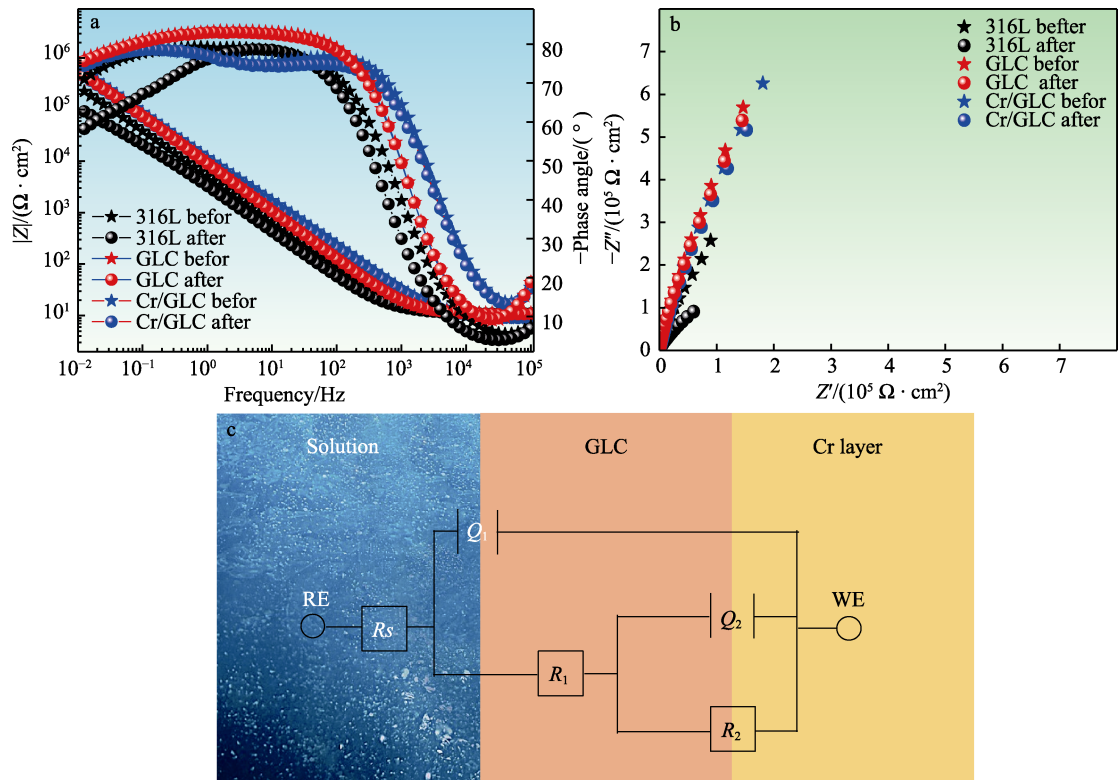


图 11 在 3.5% NaCl 溶液磨蚀过程中 316L、GLC、Cr/GLC 的 (a) Bode 图、(b) Nyquist 图
和 (c) Cr/GLC 阻抗拟合分析的等效电路
Fig.11 Equivalent circuits of(a) Bode diagram, (b) Nyquist diagram and (c) Cr/GLC impedance fitting analysis
for 316L, GLC and Cr/GLC during the tribocorrosion process in 3.5% NaCl solution

表 2 在 3.5% NaCl 中 316L、GLC、Cr/GLC 磨蚀前后的 EIS 拟合结果
Tab.2 EIS fitting results of 316L, GLC and Cr/GLC before and after tribocorrosion test in 3.5% NaCl solution

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
316 before	11.2	—	—	4.0×10^{-5}	1.7×10^6
316 after	11.0	—	—	5.9×10^{-5}	3.5×10^4
GLC before	11.0	—	—	2.0×10^{-5}	3.2×10^6
GLC after	10.7	—	—	2.1×10^{-5}	3.3×10^6
Cr/GLC before	9.0	9.3×10^{-6}	4.7×10^4	5.3×10^{-6}	3.8×10^6
Cr/GLC after	8.8	1.9×10^{-5}	1.7×10^4	2.0×10^{-6}	7.0×10^6

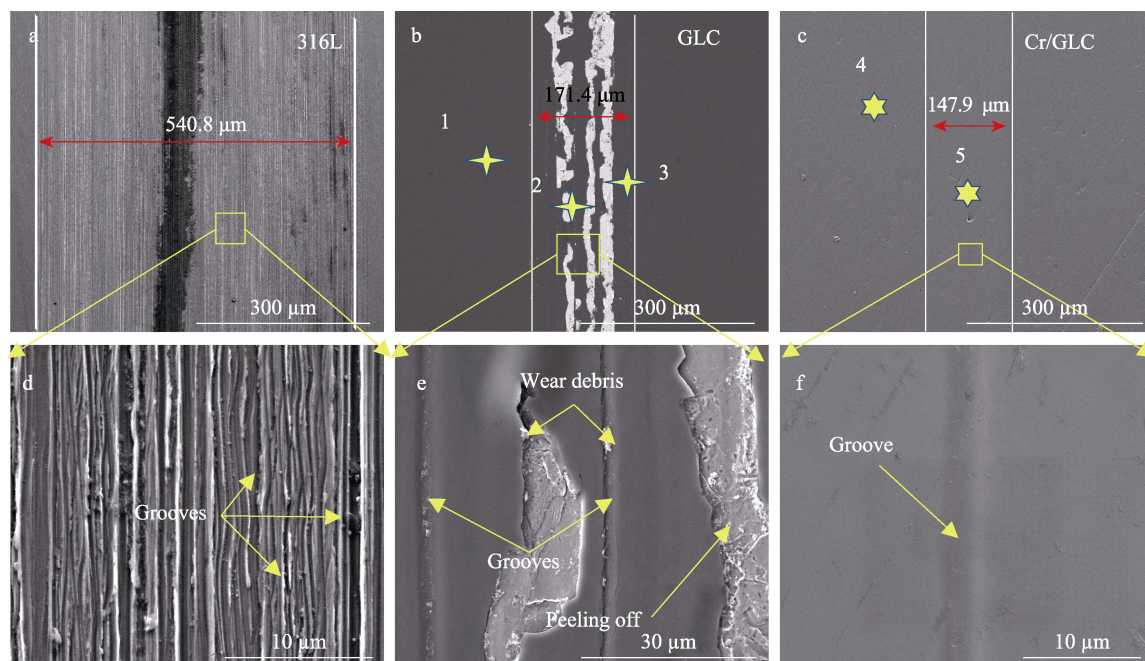


图 12 316L、GLC、Cr/GLC 在 3.5% NaCl 溶液中的磨痕形貌以及对应的局部放大图
Fig.12 Wear morphology of 316L, GLC and Cr/GLC after tribocorrosion test in 3.5% NaCl solution and corresponding local enlarged images

明显犁沟,说明基体失效以磨粒磨损为主^[53-54],GLC磨痕内部存在明显的涂层剥落(见图12b)及少量犁沟(见图12e)。结合磨痕外、磨痕边缘及磨痕内部能谱结果(见表3)可以看出,GLC涂层完全剥落露出316L基体,摩擦过程中,摩擦界面在法向载荷和腐蚀介质的共同作用下,使涂层产生裂纹,Cl⁻从缺陷进入基体,并与基体发生反应,生成的产物堆积在膜基界面^[55],减弱了界面结合强度,引起了GLC涂层的剥落,磨损产生的磨屑进入膜基界面,进一步加剧磨损和腐蚀。说明GLC的失效形式为涂层剥落,并伴有磨粒磨损^[56]。与GLC相比,Cr/GLC的磨痕平滑(见图12c),损伤程度轻微(见图12f)。结合上文力学性能、断裂韧性和结合强度研究表明,相对于单一的GLC涂层,双辉等离子表面合金化和磁控溅射制备的Cr/GLC复合涂层实现了硬度的梯度过渡,具有更好的断裂韧性和结合强度,避免在磨蚀过程中表面GLC的断裂,有效保护了界面层和316L受摩擦和腐蚀的损伤。

为了进一步研究减摩润滑机理,对316L、GLC和Cr/GLC与Si₃N₄球对磨的磨斑形貌和拉曼光谱(如

表 3 图 11 中 5 个取样点的能谱分析结果
Tab.3 EDS analysis results of five points in Fig.11
at. %

Test point	C	Cr	Fe
1	77.82	4.85	17.87
2	19.29	16.44	64.27
3	76.96	4.68	18.36
4	72.48	18.02	9.49
5	72.52	18.96	8.53

图13所示)进行了分析,与316L和GLC涂层对磨的Si₃N₄球上磨斑直径为512 μm,且存在有许多犁沟(见图11a),与GLC对磨的Si₃N₄球磨斑直径为176 μm,有少量犁沟(见图13d),而与Cr/GLC对磨的Si₃N₄球磨斑直径最小为157 μm,表面非常光滑。拉曼测试显示,GLC表面、GLC和Cr/GLC对磨的Si₃N₄球表面均出现了石墨碳材料的D峰和G峰(见图13g)。表明在磨蚀过程中, Si₃N₄球表面形成了石

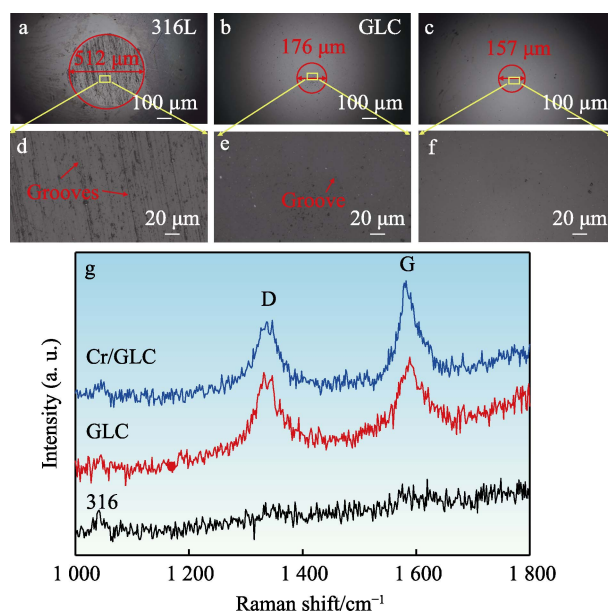


图 13 Si₃N₄ 球与 316L、GLC 和 Cr/GLC 对磨后的 (a) ~ (f) 磨斑形貌及相应 (g) 拉曼光谱
Fig.13 (a)-(f) Morphologies and (g) Raman spectra of Si₃N₄ ball grinding pairs of 316L, GLC and Cr/GLC

墨化转移膜, 相对于 GLC, 与 Cr/GLC 对磨的 Si_3N_4 球上的拉曼峰强度更高, 表明形成了更多的碳质转移膜^[57], 在滑动过程中可有效减少磨损。

研究表明, 316L 具有优异的耐蚀性, 但是其钝化膜在摩擦的作用下被破坏, 导致其抗磨蚀性能较差^[5]。GLC 涂层由于其优异的自润滑和化学稳定特性, 可以有效保护 316L 避免受到磨蚀的损伤, 但是由于 GLC 涂层的断裂韧性较差, 以及与 316L 基体的结合强度较低, 在磨蚀过程中容易导致涂层开裂, 限制了其工业应用。渗铬界面层的引入, 实现了由表及里硬度分布的梯度过渡, 提高了涂层的断裂韧性和使用寿命, 可以保证顶层的 GLC 在磨蚀过程中持续为 316L 基体提供防护。

基于上述系统分析, Cr/GLC 在 3.5% NaCl 溶液中的磨蚀机理如图 14 所示。厚且硬的渗铬界面层同时提高了基体的承载力能力以及断裂韧性, Cr/GLC 复合涂层的强膜基界面结合避免了涂层在摩擦过程中发生脆性剥落^[57], 其优异的抗腐蚀能力和化学稳定性减弱了腐蚀的破坏。同时, 在 3.5% NaCl 溶液中, Cr/GLC 涂层与 Si_3N_4 摩擦过程中形成的石墨化转移膜起到润滑作用, 从而降低了 COF 和磨损率, 能够对 316L 提供更好的保护。

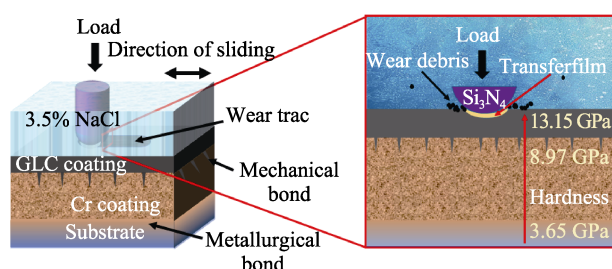


图 14 Cr/GLC 在 3.5% NaCl 溶液中的磨蚀机理
Fig.14 Tribocorrosion mechanism of Cr/GLC in 3.5% NaCl solution

3 结论

采用双辉等离子表面合金化和直流磁控溅射技术在 316L 基体上成功制备了 Cr/GLC 复合涂层, 系统研究了 Cr/GLC 复合涂层的力学性能和磨蚀行为。主要结果如下:

1) 渗铬界面层的引入, 实现了复合涂层硬度分布的梯度过渡, 并显著提高了涂层的承载能力和断裂韧性。

2) 渗铬界面层较高的硬度, 有效避免了 GLC 涂层被压入渗铬界面层, 提高了 Cr/GLC 复合涂层的结合强度 ($\geq 50 \text{ N}$)。此外, 渗铬界面层和基体间的冶金结合, 以及渗铬界面层与顶层 GLC 间的机械咬合, 是实现 Cr/GLC 复合涂层强结合的关键因素。

3) Cr/GLC 复合涂层具有低摩擦系数 (0.055)、低磨损率 ($3.22 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) 和化学稳定性,

可为 316L 等海工装备金属材料提供有效强化改性防护。

参考文献:

- [1] 赵鹏. “十四五”时期我国海洋经济发展趋势和政策取向[J]. 海洋经济, 2022, 12(6): 1-7.
ZHAO P. Marine Economy in China during the 14th Five-Year Plan Period[J]. Marine Economy, 2022, 12(6): 1-7.
- [2] 王凯. 2025 年海洋生产总值突破 2800 亿元——西海岸新区印发海洋经济发展“十四五”规划, 打造青岛建设引领型现代海洋城市核心区[N]. 青岛日报, 2022-06-01(3).
WANG K. The Total Value of Marine Production Exceeded RMB 280 Billion in 2025-The West Coast New Area Issued the "14th Five-Year Plan" for Marine Economic Development, and Created the Core Area of Qingdao to Build a Leading Modern Marine City[N]. Qingdao Daily, 2022-06-01(3).
- [3] LIANG Y N, GAO D R, CHEN B, et al. Friction and Wear Study on Friction Pairs with a Biomimetic Non-Smooth Surface of 316L Relative to CF/PEEK under a Seawater Lubricated Condition[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2019, 32(1): 66.
- [4] OBEIDI M A, MCCARTHY E, KAILAS L, et al. Laser Surface Texturing of Stainless Steel 316L Cylindrical Pins for Interference Fit Applications[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 252: 58-68.
- [5] REN P W, MENG H M, XIA Q J, et al. Tribocorrosion of 316L Stainless Steel by In-Situ Electrochemical Methods under Deep-Sea High Hydrostatic Pressure Environment[J]. Corrosion Science, 2022, 202: 110315.
- [6] 崔洪芝, 练晓娟. 海洋耐蚀耐磨涂层研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(4): 1179-1208.
CUI H Z, LIAN X J. Research Progress of Corrosion and Wear Resistance Coatings in Marine Engineering Environment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(4): 1179-1208.
- [7] NIE S L, HUANG G H, LI Y P. Tribological Study on Hydrostatic Slipper Bearing with Annular Orifice Damper for Water Hydraulic Axial Piston Motor[J]. Tribology International, 2006, 39(11): 1342-1354.
- [8] 李伟, 杨易嘉, 顾亚京, 等. 基于海洋能的海水资源综合利用研究[J]. 中国工程科学, 2019, 21(6): 33-38.
LI W, YANG Y J, GU Y J, et al. Comprehensive Utilization of Seawater Resources Based on Ocean Energy[J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(6): 33-38.
- [9] 陈松林, 徐文腾, 陈张帆. 极地动物基因资源研究现状与发展战略[J]. 中国工程科学, 2019, 21(6): 39-47.
CHEN S L, XU W T, CHEN Z F. Polar Animal Genetic Resources: Current Situation and Development Strategies[J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(6): 39-47.
- [10] ŁĘPICKA M, GRĄDZKA-DAHLKE M, PIENIAK D, et

- al. Effect of Mechanical Properties of Substrate and Coating on Wear Performance of TiN- or DLC-Coated 316LVM Stainless Steel[J]. *Wear*, 2017, 382/383: 62-70.
- [11] MA F L, LI J L, ZENG Z X, et al. Tribocorrosion Behaviour of F690 and 316L Steel in Artificial Seawater[J]. *Lubrication Science*, 2018, 30(7): 365-375.
- [12] 李蕾, 郭鹏, 刘林林, 等. 金属过渡层类型对非晶碳膜结构性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(3): 331-338.
- LI L, GUO P, LIU L L, et al. Metal Buffer Layer on Structure, Mechanical and Tribological Property of GLC Films[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(3): 331-338.
- [13] WANG Y X, WANG L P, WANG S C, et al. Nanocomposite Microstructure and Environment Self-Adapted Tribological Properties of Highly Hard Graphite-Like Film[J]. *Tribology Letters*, 2010, 40(3): 301-310.
- [14] YE Y W, WANG C T, WANG Y X, et al. The Influence of Different Metallic Counterparts on the Tribological Performance of Nc-CrC/GLC in Seawater[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 325: 689-696.
- [15] WANG W Q, JI L, LI H X, et al. Influence of Rotational Speed on Structure, Mechanical and Electrical Properties of TiC/GLC Composite Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 92: 65-73.
- [16] WANG W Q, LING X M, WANG R, et al. Structure and Characterization of TiC/GLC Multilayered Films with Various Bilayers Periods[J]. *Coatings*, 2021, 11(7): 787.
- [17] LI L, GUO P, LIU L L, et al. Structural Design of Cr/GLC Films for High Tribological Performance in Artificial Seawater: Cr/GLC Ratio and Multilayer Structure[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(8): 1273-1280.
- [18] SHAHSAVARI F, EHTESHAMZADEH M, NAIMI-JAMAL M R, et al. Nanoindentation and Nanoscratch Behaviors of DLC Films Growth on Different Thickness of Cr Nanolayers[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 70: 76-82.
- [19] UZUN Y. Tribocorrosion Properties of Plasma Nitrided, Ti-DLC Coated and Duplex Surface Treated AISI 316L Stainless Steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 441: 128587.
- [20] PODGORNİK B, VIZINTIN J, RONKAINEN H, et al. Friction and Wear Properties of DLC-Coated Plasma Nitrided Steel in Unidirectional and Reciprocating Sliding[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 377/378: 254-260.
- [21] LI X W, LI L, ZHANG D, et al. Ab Initio Study of Interfacial Structure Transformation of Amorphous Carbon Catalyzed by Ti, Cr, and W Transition Layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(47): 41115-41119.
- [22] 徐重. 等离子表面冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- XU Z. *Plasma Surface Metallurgy*[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [23] LIN N M, ZHAO L L, LIU Q, et al. Preparation of Titanizing Coating on AISI 316 Stainless Steel by Pack Cementation to Mitigate Surface Damage: Estimations of Corrosion Resistance and Tribological Behavior[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 129: 387-400.
- [24] 朱晓林, 姚正军, 包卫军, 等. Q235 钢双辉镍铬共渗层的组织结构和耐蚀性能[J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 2009, 45(2): 223-229.
- ZHU X L, YAO Z J, BAO W J, et al. Microstructure and Corrosion Behaviors of Nickel-Chromium Alloyed Layer on Q235 Steel Synthesized by Double Glow Plasma Surface Alloying Technology[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2009, 45(2): 223-229.
- [25] 毕强, 张平则, 黄俊, 等. 双辉等离子渗 Ta 改性层的组织及耐蚀性[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2012, 32(5): 364-368.
- BI Q, ZHANG P Z, HUANG J, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Ta Modified Layer Formed by Double Glow Plasma Surface Metallurgy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2012, 32(5): 364-368.
- [26] LA L M, XUE H L, QIN L, et al. Microstructure and Mechanical Properties of W-Ta-V-Cr High-Entropy Alloy Coatings by Double Glow Plasma Surface Alloying[J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 130873.
- [27] ZHOU Z, HAN Y F, QIAN J. Improving Mechanical and Tribological Behaviors of GLC Films on NBR under Water Lubrication by Doping Ti and N[J]. *Coatings*, 2022, 12(7): 937.
- [28] LI Z C, GUAN X Y, WANG Y X, et al. Comparative Study on the Load Carrying Capacities of DLC, GLC and CrN Coatings under Sliding-Friction Condition in Different Environments[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 321: 350-357.
- [29] YI J W, MIAO Q, LIANG W P, et al. A Study for Pre-Processing of Nb Diffusion in Nb-N Layer by Double-Glow Plasma Alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153121.
- [30] 谷守旭, 李迎春, 邱明, 等. 碳靶电流对磁控溅射 GLC/Ti 薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2021, 46(9): 32-39.
- GU S X, LI Y C, QIU M, et al. Effect of Carbon Target Current on the Structure and Tribological Properties of GLC/Ti Films Deposited by Magnetron Sputtering[J]. *Lubrication Engineering*, 2021, 46(9): 32-39.
- [31] LI H, LIU L L, GUO P, et al. Long-Term Tribocorrosion Resistance and Failure Tolerance of Multilayer Carbon-Based Coatings[J]. *Friction*, 2022, 10(10): 1707-1721.
- [32] DONG D, JIANG B L, LI H T, et al. Effect of Graphite Target Power Density on Tribological Properties of Graphite-Like Carbon Films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 900-909.
- [33] LI H, XIN Y, KOMATSU K, et al. Controlling the Compactness and Sp^2 Clusters to Reduce Interfacial Damage of Amorphous Carbon/316L Bipolar Plates in PEMFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,

- 2022, 47(22): 11622-11632.
- [34] MEUNIER C, VIVES S, BERTRAND G. X-Ray Diffractometry Analysis of R.F.-Magnetron-Sputtered Chromium/Chromium Nitride Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 107(2/3): 149-158.
- [35] GONG W J, CHEN H, ZHAN C Y, et al. Formation of Voids in the Cr Coatings with (110)-Preferred Orientation Prepared by Arc Ion Plating under an Au^+ Irradiation of 20 Dpa[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 425: 127750.
- [36] Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation[J]. *MRS Bulletin*, 1992, 17(7): 28-33.
- [37] AZIZPOUR A, SOLEYMANI A, POURSAEIDI E. Analytical Estimation of Fracture Toughness for Circumferential Cracks in Thin Hard Films on Ductile Substrates[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, 15(6): 1407-1414.
- [38] TIAN H, TANG Y Q, WANG Y P, et al. Structure, Mechanical and Tribological Behaviors of Ti/GLC Multilayer Films Deposited by DC Magnetron Sputtering[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 98: 107463.
- [39] JENG Y R, ISLAM S, WU K T, et al. Investigation of Nano-Mechanical And- Tribological Properties of Hydrogenated Diamond Like Carbon (DLC) Coatings[J]. *Journal of Mechanics*, 2017, 33(6): 769-776.
- [40] 潘晓龙, 胡小刚, 赵婧, 等. 薄膜/涂层材料界面结合强度评价方法研究进展[J]. *表面技术*, 2022, 51(4): 50-65.
- PAN X L, HU X G, ZHAO J, et al. Research Progress on Evaluation Methods of Interfacial Bonding Strength of Film/Coating[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(4): 50-65.
- [41] 瞿全炎, 邱万奇, 曾德长, 等. 划痕法综合评定膜基结合力[J]. *真空科学与技术学报*, 2009, 29(2): 184-187.
- QU Q Y, QIU W Q, ZENG D C, et al. Measurement of TiN Film Substrate Interfacial Adhesion by Scratching[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(2): 184-187.
- [42] ZARKA M, DIKICI B, NIINOMI M, et al. A Systematic Study of B-Type Ti-Based PVD Coatings on Magnesium for Biomedical Application[J]. *Vacuum*, 2021, 183: 109850.
- [43] 华敏奇, 袁振海. 划痕试验法对特殊薄膜系结合力的检测与评价[J]. *分析测试技术与仪器*, 2002, 8(4): 218-225.
- HUA M Q, YUAN Z H. Experiment and Evaluation of Coalescent Properties of some Special Film-Substrate Systems by Scratching Method[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2002, 8(4): 218-225.
- [44] ARGIBAY N, BABUSKA T F, CURRY J F, et al. In-Situ Tribochemical Formation of Self-Lubricating Diamond-Like Carbon Films[J]. *Carbon*, 2018, 138: 61-68.
- [45] VENKATESAN R, VENKATASAMY M A, BHASKARAN T A, et al. Corrosion of Ferrous Alloys in Deep Sea Environments[J]. *British Corrosion Journal*, 2002, 37(4): 257-266.
- [46] 曾群峰, 许雅婷, 林乃明. 304 不锈钢在人工海水环境中的腐蚀磨损行为研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 194-202.
- ZENG Q F, XU Y T, LIN N M. Tribocorrosion Behaviors of 304 Stainless Steel in Artificial Seawater[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 194-202.
- [47] 徐晋勇, 龙向前, 刘燕萍, 等. 双层辉光离子渗 Cr 合金层组织和性能[J]. *煤炭学报*, 2005, 30(5): 673-677.
- XU J Y, LONG X Q, LIU Y P, et al. Structure and Property on Chromium Alloy Layer by Double Glow Discharge Technology[J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30(5): 673-677.
- [48] LIU Y R, DU H, ZUO X, et al. Cr/GLC Multilayered Coating in Simulated Deep-Sea Environment: Corrosion Behavior and Growth Defect Evolution[J]. *Corrosion Science*, 2021, 188: 109528.
- [49] PU J B, WANG J J, HE D Q, et al. Corrosion and Tribocorrosion Behaviour of Super-Thick Diamond-Like Carbon Films Deposited on Stainless Steel in NaCl Solution[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(6): 360-367.
- [50] BAYÓN R, IGARTUA A, GONZÁLEZ J J, et al. Influence of the Carbon Content on the Corrosion and Tribocorrosion Performance of Ti-DLC Coatings for Biomedical Alloys[J]. *Tribology International*, 2015, 88: 115-125.
- [51] AZZI M, PAQUETTE M, SZPUNAR J A, et al. Tribocorrosion Behaviour of DLC-Coated 316L Stainless Steel[J]. *Wear*, 2009, 267(5/6/7/8): 860-866.
- [52] LI L, LIU L L, LI X W, et al. Enhanced Tribocorrosion Performance of Cr/GLC Multilayered Films for Marine Protective Application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(15): 13187-13198.
- [53] SHAN L, WANG Y X, ZHANG Y R, et al. Tribocorrosion Behaviors of PVD CrN Coated Stainless Steel in Seawater[J]. *Wear*, 2016, 362/363: 97-104.
- [54] LIU Y R, LIU L L, LI S Y, et al. Accelerated Deterioration Mechanism of 316L Stainless Steel in NaCl Solution under the Intermittent Tribocorrosion Process[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 121: 67-79.
- [55] LIU Y R, LI S Y, LI H, et al. Controllable Defect Engineering to Enhance the Corrosion Resistance of Cr/GLC Multilayered Coating for Deep-Sea Applications[J]. *Corrosion Science*, 2022, 199: 110175.
- [56] WANG Y X, WANG L P, XUE Q J. Controlling Wear Failure of Graphite-Like Carbon Film in Aqueous Environment: Two Feasible Approaches[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(9): 4370-4376.
- [57] ZHAO Y T, HE D Q, LI W S, et al. The Role of Cermet Interlayer on Tribological Behaviors of DLC/Cr₃C₂-NiCr Duplex Coating from the Perspective of Carbonaceous Transfer Film Formation[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(24): 36945-36952.