

Ni 含量对 CrN 涂层抗磨蚀性能的影响研究

周升浩^{1,2}, 周小卉², 王振玉², 汪汝佳²,
马冠水², 汪爱英^{2,3}, 柯培玲^{2,3*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院
宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 3. 中国科学院大学
材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘要: **目的** 探究在模拟海洋环境下, Ni 的掺入对 CrN 涂层耐磨性能的影响, 研究不同 Ni 含量的 CrNiN 涂层的磨蚀行为。**方法** 采用磁控溅射方法对 CrNiN 涂层中的 Ni 含量进行调控, 制备 CrN 涂层、Ni 掺杂含量分别为 15.85% (原子数分数) 和 39.06% 的 CrNiN 涂层。通过干摩擦试验和模拟海水磨蚀试验, 对 3 种涂层的力学性能和磨蚀行为进行研究对比, 并分析其摩擦损伤机理。**结果** 在干摩擦试验条件下, CrNiN 涂层的摩擦学性能主要由涂层的力学性能决定, Ni 原子数分数为 15.85% 的 CrNiN 涂层兼具高硬度和良好韧性, 磨痕最浅, 其磨损率在 3 种涂层中最低, 为 $9.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而在模拟海洋磨蚀的开路电位 (OCP) 下, Ni 原子数分数为 15.85% 的 CrNiN 涂层的磨损率大于 CrN 涂层, CrN 涂层具有最低的摩擦因数以及最低的磨损率。3 种涂层在正电位 (+0.6 V) 时的磨损率显著大于开路电位 (OCP) 下的磨损率, 说明腐蚀降低了涂层的耐磨性。通过对腐蚀产物进行分析, 表明 CrN 的腐蚀产物主要是 CrO_2 以及 Cr_2O_3 , 具有一定的润滑作用, 而含 Ni 的 CrNiN 涂层在腐蚀过程中产生了 NiO, 对涂层的耐磨性产生了不利影响。**结论** 在干摩擦试验条件下, CrNiN 涂层的摩擦学性能主要由涂层的力学性能决定, Ni 原子数分数为 15.85% 的 CrNiN 涂层兼具高硬度和良好韧性, 从而更耐磨。在模拟海洋磨蚀试验条件下, CrNiN 涂层的腐蚀产物严重影响其磨蚀性能。

关键词: Ni 含量; CrNiN 涂层; 干摩擦; 模拟海水溶液; 磨蚀; 磨粒磨损

中图分类号: TG115.5+8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)11-0045-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.11.004

Effect of Ni Content on Wear Resistance Performance of CrN Coatings

ZHOU Shenghao^{1,2}, ZHOU Xiaohui², WANG Zhenyu², WANG Rujia²,
MA Guanshui², WANG Aiying^{2,3}, KE Peiling^{2,3*}

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Zhejiang Ningbo 315211, China;
2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo
315201, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese
Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

收稿日期: 2024-01-22; 修订日期: 2024-05-24

Received: 2024-01-22; Revised: 2024-05-24

基金项目: 国家自然科学基金 (U22A20111); 宁波市科技计划项目 (2023Z110, 2022Z011, 2023Z022)

Fund: The Natural Science Foundation of China (52375220); Science and Technology Project of Ningbo (2023Z110, 2022Z011, 2023Z022)

引文格式: 周升浩, 周小卉, 王振玉, 等. Ni 含量对 CrN 涂层抗磨蚀性能的影响研究[J]. 表面技术, 2024, 53(11): 45-58.

ZHOU Shenghao, ZHOU Xiaohui, WANG Zhenyu, et al. Effect of Ni Content on the Wear Resistance Performance of CrN Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(11): 45-58.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: Seawater is a complex corrosive electrolyte solution. Chloride ions can cause severe damage to the oxide film on the metal surface, accelerating the corrosion process of materials. Metals serving in marine environments experience severe coupled corrosion and wear damage. However, these components are prone to corrosion and wear in marine environments, leading to the destruction of the surface's passive film and severe damage to the metal under the combined action of wear and corrosion. To protect alloys in marine conditions from the erosion of friction, metal nitride coatings have been widely applied to alloy surfaces in recent years. These coatings exhibit significant advantages in improving substrate thermal stability, oxidation resistance, and corrosion resistance. CrN coatings have been widely used in cutting tools and molds due to their excellent mechanical properties, corrosion resistance, and oxidation resistance. However, the low toughness of CrN coatings may lead to catastrophic failure through brittle detachment during frictional processes, severely limiting their application scenarios. Studies have shown that the addition of nickel (Ni) elements to CrN coatings can effectively improve their hardness and toughness. Currently, there are few reports on the tribological performance of CrNiN coatings in simulated seawater environments. The aim of this study was to investigate the influence of nickel addition on the wear resistance of CrN coatings in simulated marine environments and explore the wear behavior of CrNiN coatings with different nickel contents. Magnetron sputtering was used to control the nickel content in CrNiN coatings. CrN coatings with a thickness of 3 μm and different nickel contents, 15.85at.% and 39.06at.%, were prepared on 431 stainless steel substrates. Dry friction experiments and simulated seawater wear tests were conducted to study the mechanical properties and wear behavior of the three kinds of coatings and analyze their frictional damage mechanisms. Under dry friction conditions, the tribological performance of CrNiN coatings was mainly determined by the mechanical properties of the coatings. CrNiN coatings with 15.85at.% nickel content exhibited both high hardness and good toughness, resulting in the shallowest wear track and the lowest wear rate among the three kinds of coatings, with a value of $9.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. However, under the open circuit potential (OCP) of simulated seawater wear, CrNiN coatings with the best mechanical properties had a higher wear rate than CrN coatings. CrN coatings exhibited the lowest friction coefficient and wear rate. The wear rate of the three kinds of coatings at a positive potential (+0.6 V) was much higher than that at the OCP, indicating that corrosion reduced the wear resistance of the coatings. Analysis of the corrosion products revealed that the main corrosion products of CrN were CrO_2 and Cr_2O_3 , which provided some lubrication effect. In contrast, the corrosion process of CrNiN coatings containing nickel produced NiO, which had an adverse effect on the wear resistance of the coatings. In conclusion, under dry friction conditions, the tribological performance of CrNiN coatings is mainly determined by the mechanical properties of the coatings. CrNiN coatings with 15.85at.% nickel content exhibited high hardness and good toughness, resulting in better wear resistance. However, under simulated seawater wear conditions, the corrosion products significantly affect the wear performance of CrNiN coatings, thereby reducing their wear resistance.

KEY WORDS: Ni content; CrNiN coatings; dry friction; simulated seawater solution; tribocorrosion; abrasive wear

海洋占地球面积的 71%，不仅是巨大的资源宝库，而且是人类赖以生存和发展不可或缺的空间。海水中包含着以 NaCl 为主的各种无机盐、溶解氧以及微生物，因此海水是一种复杂的腐蚀性电解质溶液^[1]。研究表明，氯离子会对金属材料表面的氧化膜造成严重的损伤，加速材料的腐蚀过程^[2-3]。除腐蚀外，在海洋环境服役的重大工程装备，如大型船舶、油气资源勘探平台、海上风能发电系统等，其关键运动部件存在严重的磨损问题。磨损和腐蚀大大加速了材料的失效过程^[4]，已成为制约重大海洋工程装备自主化、海洋强国战略顺利实施的关键难题之一。发展先进的表面防护技术，提高金属部件的耐磨蚀性能，对保证海工装备安全可靠运行、建设海洋强国意义重大。

近年来，物理气相沉积 (PVD) 金属氮化物涂层因具有优异的热稳定性、力学、抗氧化和耐腐蚀性等

性能^[5-6]，在提高金属部件表面性能，延长服役寿命方面应用潜力巨大。二元金属氮化物涂层（如 TiN、CrN）最早被发展并应用于工业部件，也是目前使用极为广泛的防护涂层之一^[7]。以 CrN 涂层为例，由于在高温下其生成具有抗氧化、耐腐蚀和润滑作用的 Cr_2O_3 ，已广泛应用于刀具和模具^[8-9]。但是 CrN 涂层的韧性不足^[10-11]，在摩擦过程中可能会产生脆性剥落，导致金属部件逐渐磨损失效，其强韧化不足严重制约了其在海洋、核能、空天等极端工况下的应用。研究表明，通过元素掺杂，形成 CrN 基多元合金化涂层，可以有效提高 CrN 涂层的综合性能，受到了科学界和产业界的广泛关注^[12-17]。

目前，CrN 涂层常见的掺杂元素有 Al、Si、C、Ti、Ni 等元素。Kong 等^[14]在 CrN 涂层中分别掺入了 Ti、Al 元素，对比研究了这 2 种元素对 CrN 涂层性能的影响。研究发现，Al 的掺入使得晶粒尺寸减小，

结构更为致密, 具有更高的硬度和耐磨性^[15], 但 Al 会降低 CrN 的耐蚀性^[14], Ti 的掺入可以显著提高 CrN 涂层的耐蚀性。Wang 等^[13]对 CrN 涂层进行 Si 掺杂后研究表明, 由于形成非晶 Si_3N_4 包裹 CrN 纳米晶的复合结构, 12.65% (原子数分数) 的 Si 掺杂可以大幅提高 CrN 涂层的硬度。在 3.5% NaCl 溶液中, Si 掺杂也提高了 CrN 的抗磨蚀性能, 但其磨蚀性能随 Si 含量的过量掺杂而降低。Xu 等^[17]制备了不同 C 含量的 CrCN 涂层, 发现 C 含量会显著影响涂层的硬度。随 C 掺杂含量的增加, 涂层硬度呈现先增加、后降低的变化趋势。

与其他掺杂元素结果不同, 当 CrN 涂层中掺入少量的 Ni 时, Ni 元素以固溶体的形式存在于 CrN 晶格中, 由于固溶强化作用, 涂层的强度明显提升^[18]。Ni 的存在也会提高 CrN 涂层的致密性, 涂层的缺陷和孔洞明显减少, 使其耐蚀性能明显提高^[19]。因此, CrNiN 涂层有望在腐蚀和磨损的耦合损伤环境下发挥重要作用。然而, 目前关于 CrNiN 涂层在海水环境中磨蚀性能的研究鲜有报道, 相关磨蚀机理不明。

前期, 笔者课题组系统研究了 Ni 掺杂含量对 CrN 涂层结构和性能的影响规律^[19]。结果表明, Ni 的掺入使得涂层的力学性能因固溶强化的影响得到大幅提高, 同时, 在 CrN 涂层中掺入 Ni 可以有效减缓涂层的腐蚀速度。优选出具有优异综合性能的 CrNiN (Ni 的原子数分数为 15.85%), 此 CrNiN 涂层具有最佳的硬度、韧性和塑性变形能力, 以及良好的抗腐蚀能力。基于此, 本文采用磁控溅射技术制备了

CrNiN (Ni: 15.85%) 涂层, 同时也制备了 CrN 涂层和高 Ni 掺杂 CrNiN (Ni: 39.06%) 涂层作为对比, 系统研究了 3 种涂层在大气、模拟海水 (3.5% 的 NaCl 溶液) 环境下的摩擦损伤机理, 揭示了 CrNiN 涂层的磨蚀机理, 为 CrN 基涂层在涉海抗磨蚀应用提供参考。

1 试验

1.1 涂层制备

试验采用高功率脉冲磁控溅射 (High Power impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS) 复合直流磁控溅射镀膜技术制备 CrN 和 CrNiN 涂层, 设备如图 1 所示。采用 Cr 靶 (纯度为 99.9%) 和 NiCr 复合靶 (纯度为 99.9%, Ni 与 Cr 的原子数之比为 80 : 20), 其 Cr 靶功率由高功率脉冲电源提供, NiCr 靶功率由直流电源提供。本试验选择 431 不锈钢作为基体, 将 431 不锈钢切割成半径为 8.5 mm、厚度为 3 mm 的圆片, 用 180[#]~2000[#]SiC 砂纸、金刚石悬浮液 (2.5 μm) 逐级打磨、抛光, 最后分别用丙酮和无水乙醇依次超声清洗 10 min, 将抛光清洗的基片烘干后置于镀膜腔室基架上。镀膜前, 采用 Ar 等离子体对基体进行辉光刻蚀, 以去除表面氧化物, 提高涂层膜基结合力。镀膜过程中, 首先打开 Cr 靶电源, 在不锈钢圆片上沉积约 150 nm 的 Cr 过渡层; 随后通入 N_2 , 打开 NiCr 靶电源, 调节 NiCr 靶电流 (0、0.75、2 A) 制备了

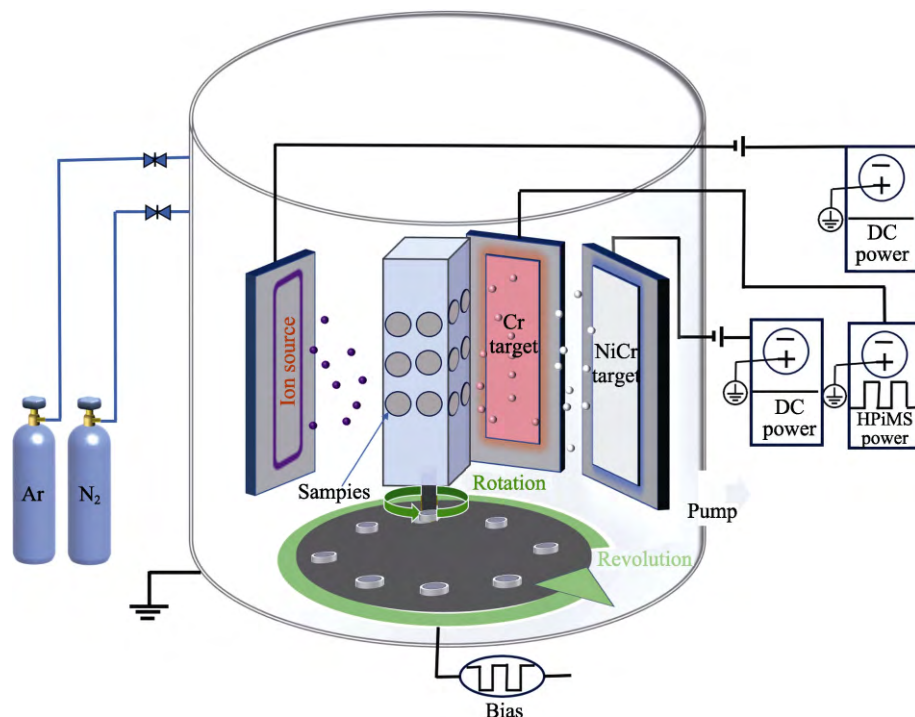


图 1 涂层制备设备

Fig.1 Coating preparation equipment

CrN 涂层和 2 种 Ni 含量(15.85%和 39.06%)的 CrNiN 涂层(为方便叙述,下文中将 Ni 原子数分数为 15.85%的 CrNiN 涂层称为 CrNiN-15.85 涂层, Ni 原子数分数 39.06%的 CrNiN 涂层称为 CrNiN-39.06 涂层),涂层厚度约为 3 μm 。镀膜过程中, HiPIMS 的平均功率设置为 2 500 W, 频率为 500 Hz, 脉宽为 0.1 s, 制备涂层的具体参数见参考文献[19]。

1.2 磨蚀试验

采用 Rtec 摩擦磨蚀试验机表征涂层在模拟海水环境下(3.5%的 NaCl 溶液)的摩擦学性能。试验时,将样品固定在自制的模具底部(如图 2 所示),涂层暴露面积约 1 cm^2 。磨蚀试验采用动电位极化和恒电位极化 2 种方式进行评价。

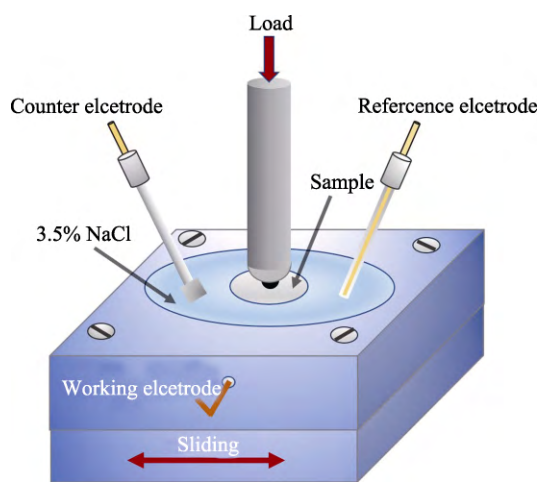


图 2 磨蚀测试设备
Fig.2 Tribocorrosion testing equipment

动电位极化法测试过程:为确保开路电位的稳定性,动电位极化试验之前,将样品浸泡在 3.5%的 NaCl 溶液中 3 h。选取直径为 6 mm 的 Si_3N_4 对磨球,试验时的载荷、摩擦速度和磨痕长度分别设定为 3 N、20 mm/s、4 mm,磨蚀时间为 30 min。采用 Modulab 电化学工作站三电极系统(Ag/AgCl 电极作为参比电极, Pt 电极作为对电极,测试样品作为工作电极)收集动电位极化曲线。动电位极化试验的扫描电位设置为 -0.8~+1.0 V,扫描速度为 1 mV/s,时间为 30 min。在进行动电位极化试验的同时进行摩擦试验,并收集摩擦因数曲线。

恒电位极化法测试过程:选择开路电位(Open Circuit Potential Method, OCP)以及 +0.6 V 等 2 种电位。恒电位极化试验前,先将样品置于 3.5%NaCl 溶液浸泡 3 h,以保证电位稳定。试验时的载荷、摩擦速度、往复摩擦的距离与动电位极化试验相同(3 N、20 mm/s、4 mm),试验时间为 60 min。

为揭示涂层磨蚀机理,同时做了干摩擦试验作为对比。干摩擦试验条件与磨蚀试验相同,试验时间为

60 min。为了保证试验过程的准确性和可重复性,上述每组试验重复 3 次,以减小试验误差。

1.3 涂层表征

采用德国蔡司公司生产的 G300 扫描电镜观察涂层的表面、形貌和磨痕形貌。用 X 射线能谱仪(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)分析涂层磨痕表面的元素成分。采用 Bruker AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)研究涂层的物相结构,测试选用 Cu 靶,扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$,测角仪精度为 0.0001° ,精确度 $\leq 0.02^\circ$ 。采用美国 KLA 公司的 Alpha-Step IQ 型表面轮廓仪对磨痕轮廓进行表征,测试原理为金刚石针尖接触扫描,分辨率高达亚埃级别。

采用日本岛津公司生产的 Axis Ultra DLD 型多功能 X 射线光电子能谱(Multifunctional X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)对涂层表面化学键态、元素含量进行定性和半定量分析。通过 Al 靶发射的 $K\alpha$ 射线进行检测,利用 CasaXPS 软件拟合数据,使用 575.6 eV 处的 Cr 2p 峰对所有元素进行核电校准。为了保证测量结果的准确性,在 XPS 测试前进行氩离子刻蚀 300 s,以除去表面污染物。对涂层进行成分检测时,每个样品检测 3 个点,结果取平均值,以得到涂层的化学成分与元素含量。

采用 Agilent Technologies 公司的 Nano Indenter G200 型纳米压痕仪测试涂层的硬度、弹性模量。试验中,选择压入深度为涂层厚度的 1/10 来降低基体硬度对测量数据的影响。同时,运用 3D 光学轮廓技术获得了涂层磨痕的三维图像,并通过式(1)计算出磨损率^[20]:

$$W = \frac{S \times l}{F \times L} \quad (1)$$

式中: W 为磨损率, $\text{cm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; S 为磨痕横截面积, cm^2 ; l 是磨痕长度, cm ; F 为纵向施加力的大小, N ; L 为摩擦试验过程中磨球运动往复摩擦的总距离, m 。

2 结果与分析

2.1 涂层成分及形貌

由 XPS 测得的涂层元素成分见表 1。由表 1 可知,随着 NiCr 靶电流的升高,涂层中的 Ni 含量不断增加,通过调节 NiCr 靶电流(0、0.75、2.0 A)成功制备了 CrN、CrNiN-15.85、CrNiN-39.06 涂层。

3 种涂层的表面和截面形貌如图 3 所示。观察表面形貌(见图 3a1~c1)可知,3 种涂层均表面致密均匀,呈“菜花状”结构,无明显孔洞、微裂纹等缺陷。随着 Ni 掺杂含量的增加,涂层表面“菜花状”团簇尺寸明显增大。由截面形貌分析发现(见图 3a2~c2),

表 1 采用 XPS 技术测得的涂层元素含量
Tab.1 Composition of resultant coatings according to XPS analysis

Sample	I_{NiCr}/A	Atomic percentage/%		
		Ni	Cr	N
CrN	0	0	63.63±0.63	36.37±0.63
CrNiN-15.85	0.75	15.85±0.81	51.57±0.49	32.58±0.48
CrNiN-39.06	2.0	39.06±0.38	38.17±0.50	22.77±0.87

3 种涂层截面均具有明显的柱状晶结构, 柱状晶底部晶粒细小, 顶部粗大, 呈 V 形结构, 为贯穿性柱状晶生长的典型结构, 表明 Ni 的掺入并未改变其生长方式。涂层分为 2 层, Cr 过渡层与 CrN 或 CrNiN 层, 膜基界面清晰, 3 种涂层的厚度均约为 3 μm。

3 种涂层的 XRD 图谱如图 4 所示。CrN 存在(111)、

(200)、(222)晶面衍射峰, CrNiN-15.85 和 CrNiN-39.06 涂层具有明显的(200)择优取向, Ni 的掺入可以改变 CrN 涂层的择优取向。随着 Ni 含量的增加, (200)衍射峰变宽, 衍射强度降低, 分析其原因是, Ni 掺杂使涂层晶粒尺寸减小, 结晶度降低^[15]。由图 4b 可知, CrNiN-39.06 和 CrNiN-15.85 涂层均出现 Ni 的(220)衍射峰, 说明 CrNiN 涂层中的 Ni 以金属态存在, 在 Ni 涂层中未形成氮化物^[19]。

2.2 涂层硬度与韧性

纳米压痕测试得到的涂层的硬度和弹性模量的值如图 5a 所示。可以看出, 当 CrN 涂层中掺入 15.85% 的 Ni 时, 涂层的硬度和弹性模量均得到了提升, 硬度达到了(16.9±0.7) GPa, 弹性模量为(234.6±17) GPa。CrNiN-39.06 涂层的硬度最低, 只有(11.0±0.6) GPa。

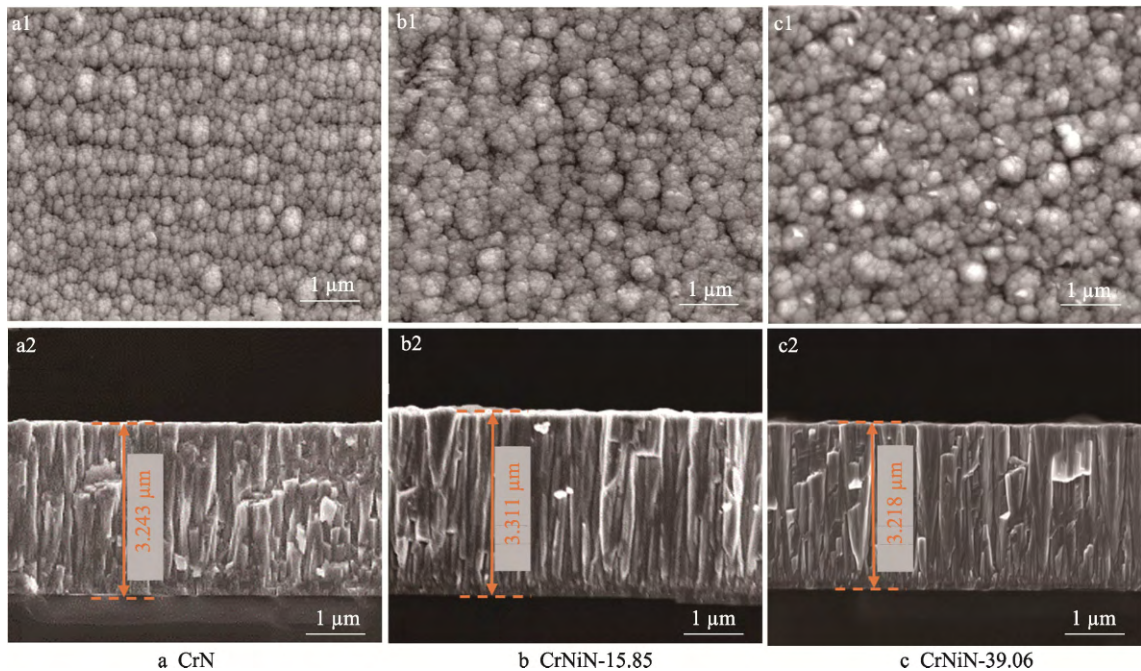
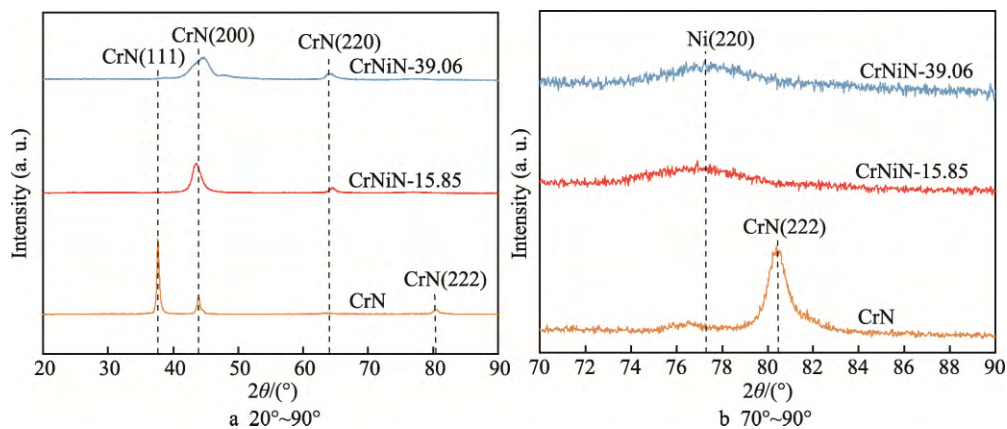


图 3 涂层的表面和截面形貌

Fig.3 Surface morphology of coatings and cross-sectional morphology of coatings



4 3 种涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectra of 3 kinds of coatings

弹性模量相对于 CrN 涂层也有所降低。图 5b 计算了 H/E 和 H^3/E^2 值, 根据 H/E 和 H^3/E^2 的值可以很好地评价涂层的韧性和抗塑性变形能力。据文献报道, H/E 和 H^3/E^2 的值越大, 涂层的抗塑性变形能力(韧性)越好^[21-22]。从图 5b 可知, 在 3 种涂层中, CrNiN-15.85 涂层具有最大的 H/E 和 H^3/E^2 值, 因此其抗塑性变形能力最优。由前期研究结果可知, CrNiN-15.85 涂层的结构相对于 CrN 涂层更加致密, 同时由于 Ni 固溶强化的作用, 该涂层硬度高, 且韧性好; 而 CrNiN-39.06 涂层由于存在过多的软质 Ni 金属相, 涂层的硬度与弹性模量较低^[19]。

2.3 涂层的干摩擦性能

3 种涂层在干摩擦条件下的摩擦因数变化曲线如图 6a 所示。根据图 6a 可知, CrN 涂层的摩擦因数在初始的 150 s 磨合期内迅速攀升至 0.65, 之后逐渐下降, 至 600 s 后趋于稳定, 保持在 0.55 左右。相比之下, CrNiN-15.85 涂层的摩擦因数在前 270 s 的内迅速上升, 达到 0.71 左右, 但在 300 s 时突然下降至 0.58

左右, 之后摩擦因数又逐渐上升至 0.7, 摩擦后期, 摩擦因数不稳定, 在 0.7 附近持续上下波动。CrNiN-39.06 涂层的摩擦因数在初始的 150 s 磨合期内迅速攀升, 然后趋于稳定, 维持在 0.62, 稳定期内摩擦曲线波动最小。由此可见, 在干摩擦条件下, CrN 涂层的摩擦因数最低, 而 CrNiN-15.85 涂层的摩擦因数最高, CrNiN-39.06 涂层在摩擦稳定期内的摩擦因数最为平稳。

3 种涂层的磨损率情况如图 6b 所示。其中, CrNiN-15.85 涂层的磨损率最低, 为 $9.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而 CrN 涂层的磨损率稍高于 CrNiN-15.85 涂层, 为 $1.39 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。CrNiN-39.06 涂层的磨损率非常高, 为 $1.78 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 约为 CrNiN-15.85 涂层的 19 倍, 说明其抗磨性能最差。

图 7 中的三维形貌和 SEM 表征结果直观地显示了涂层的磨痕深浅及形貌。其中, CrN 和 CrNiN-15.85 涂层的磨痕宽度较窄, 磨痕边缘有大量的黑色磨屑堆积。CrNiN-15.85 涂层的磨痕最浅, 其磨损率最小, 这是由于其优异的力学性能所致。对磨痕内部进行高

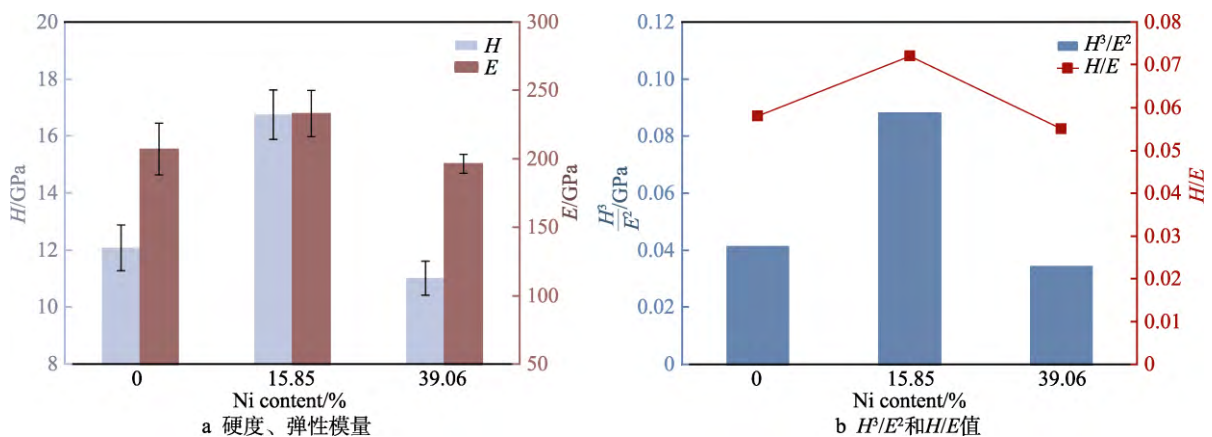


图 5 涂层的硬度、弹性模量、 H^3/E^2 和 H/E 值
Fig.5 Hardness, effective elastic modulus, H^3/E^2 and H/E of coatings:
a) hardness and elastic modulus; b) H^3/E^2 and H/E value

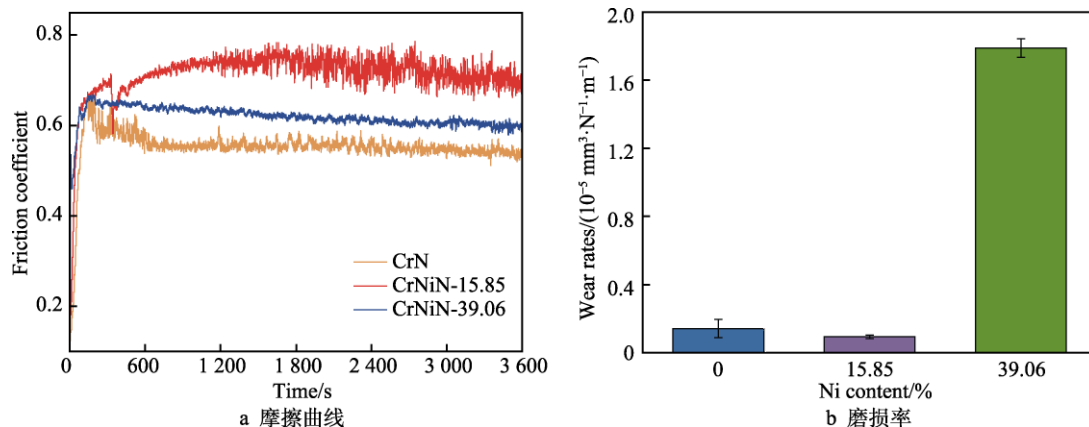


图 6 3 种涂层在干摩擦条件下的摩擦曲线和磨损率
Fig.6. Coefficient of friction curves and wear rate of three kinds of coatings under dry sliding: a) friction curves; b) wear rate

倍 SEM 观察, CrN 涂层磨痕内部较为光滑, 仅有微小少量划痕, 而 CrNiN-39.06 涂层磨痕呈现明显的犁沟状, 这是磨粒磨损的典型特征。

为进一步验证磨屑成分及磨痕内成分变化, 对 CrNiN-15.85 涂层磨痕成分进行分析, 如图 8 所示。磨痕中并未发现基体中的 Fe 元素, 这意味着涂层未被磨穿。Cr、Ni、N 元素在磨痕中分布较为均匀。磨屑处存在 O、Cr 和 Si 元素富集, 表明磨屑主要是由摩擦氧化物构成, 且磨屑的来源主要是 Si₃N₄ 磨球

磨损。

有研究表明, 兼具高硬度和良好韧性的涂层具有出色的耐磨性能。由于 CrN 和 CrNiN-15.85 涂层具有较高的硬度和良好韧性, 在涂层干摩擦环境下的磨损率相对较低, 与 Si₃N₄ 磨球对磨时, 磨球容易被磨损, 大量磨屑堆积在磨痕边缘。由于涂层硬度较高, 摩擦过程产生的碎屑很难对涂层造成破坏, 磨痕内部划痕少, 且较为光滑。CrNiN-39.06 涂层的硬度较低, 与较硬的 Si₃N₄ 磨球对磨时, 磨球不易被磨损, 因此磨

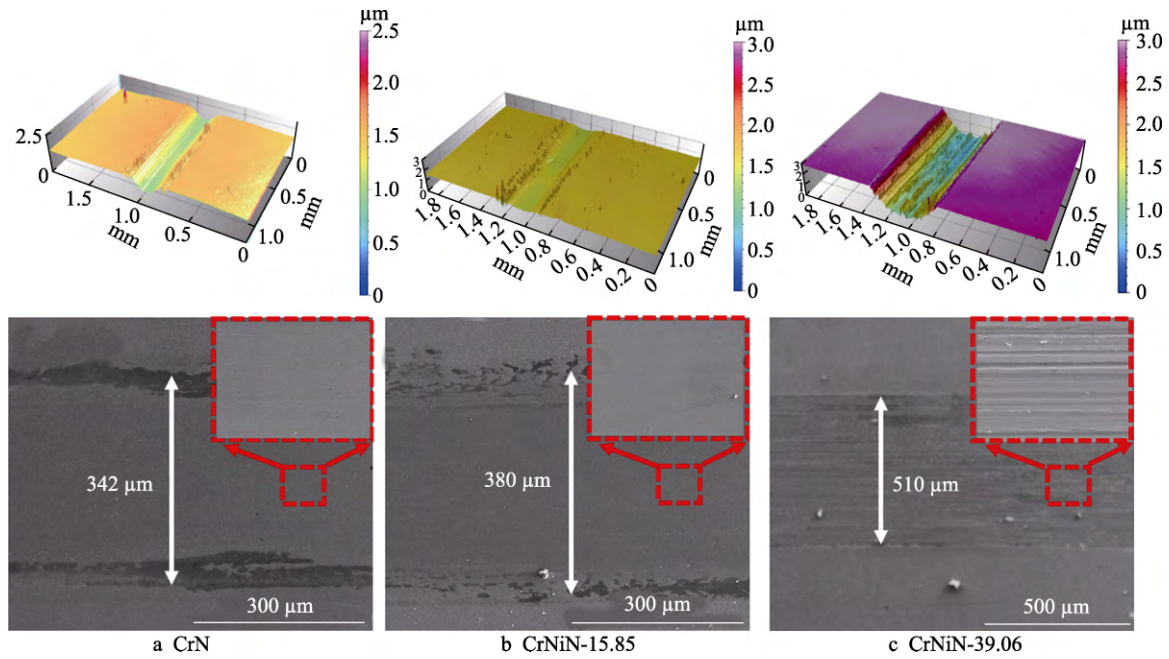


图 7 3 种涂层的磨痕三维形貌及磨痕 SEM 形貌
Fig.7 3D morphology and SEM images of wear track for three kinds of coatings

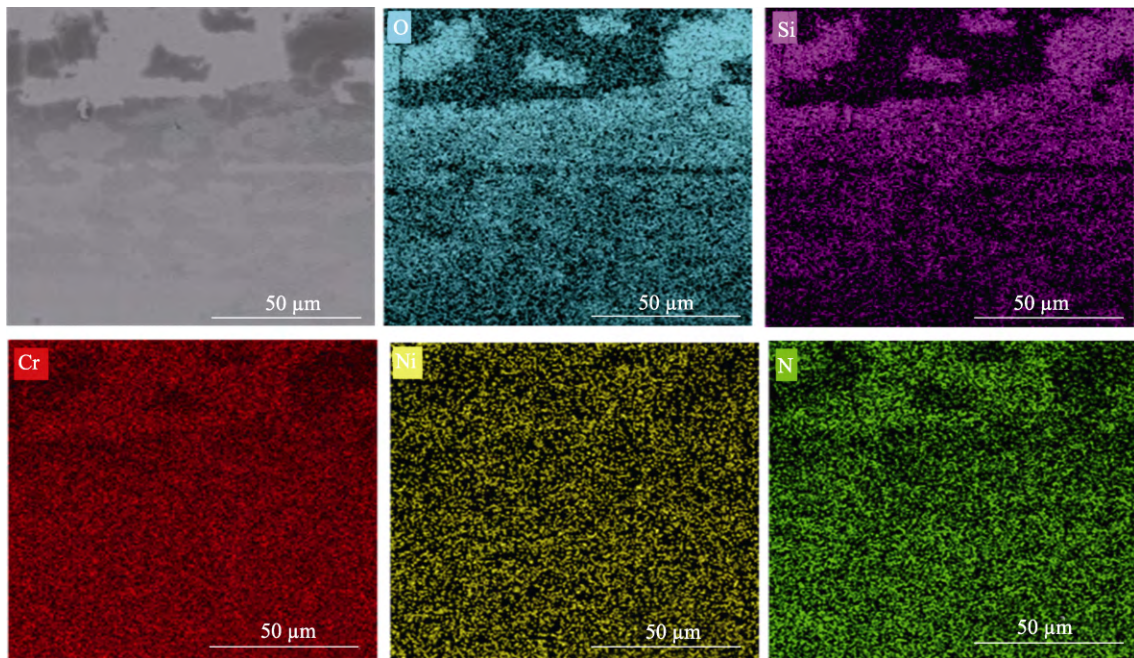


图 8 CrNiN-15.85 涂层干摩擦的磨痕能谱图
Fig.8 Wear track energy spectrum of CrNiN-15.85 coating

痕边缘并未出现磨屑堆积。但是涂层硬度低导致了摩擦过程中产生的碎屑很容易作为磨粒对涂层造成磨损,因此该涂层的磨痕呈现明显的犁沟状,这也导致了CrNiN-39.06涂层的磨损率较大。

综上所述, CrNiN-15.85涂层因其高硬度和良好韧性,磨痕非常浅且磨痕光滑,磨损率远低于CrNiN-39.06涂层。以上数据均表明,在干摩擦条件下,涂层的耐磨性主要是由涂层的力学性能决定。

2.4 动电位极化磨蚀

极化曲线的波动程度可评估涂层的再钝化性能,波动越大,表明涂层的再钝化能力越弱^[3]。3种涂层的动电位极化曲线与摩擦因数变化曲线如图9a~9c所示。可以看出, CrNiN-39.06的再钝化能力要弱于CrN和CrNiN-15.85。由图9a可知, CrN涂层的自腐蚀电位为-0.38 V。当CrN涂层处于磨合阶段时,摩擦因数快速提高到0.62左右;电位为-0.8~+0.5 V时,摩擦因数从0.62逐步降低至0.4左右;电位为+0.5 V时,摩擦因数快速下滑至0.25;电位为+0.5~+1.0 V时,摩擦因数稳定在0.25。由图9b可知, CrNiN-15.85涂层的自腐蚀电位为-0.28 V。在磨合期内,摩擦因数随着摩擦过程提高到0.55;电位为-0.7~0 V时,涂层的摩擦因数稳定在0.55;当电位为0~+0.3 V时,

涂层的摩擦因数逐步降低至0.45;当电位高于+0.4 V时,涂层的摩擦因数快速降低至0.25,并保持稳定。从图9c中的极化曲线可以看出, CrNiN-39.06涂层的自腐蚀电位是-0.65 V。电位为+0.2~+0.5 V时,表现出了明显的过钝化区,随着电位的上升,摩擦因数也不断增大;电位为-0.5~+0.4 V时,涂层的摩擦因数稳定在0.55;电位为+0.4~+0.6 V时,涂层的摩擦因数缓慢降低至0.4;电位高于+0.6 V时,涂层的摩擦因数又缓慢提高,最后稳定在0.45。3种涂层在电位为+0.5~+0.6 V时,摩擦因数均骤降。其中, CrN和CrNiN-15.85涂层的摩擦因数在高电位下(0.6~1.0 V)保持了一个较低的水平, CrNiN-39.06涂层的摩擦因数远大于二者。

为了更好地比较腐蚀过程中的磨损性能,图9(d)展示了3种涂层在动电位极化条件下的磨损率, CrN涂层和CrNiN-15.85涂层磨损率较低,分别为 $2.44 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $2.79 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, CrNiN-39.06涂层的磨损率高达 $8.53 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。随着Ni含量增多,磨损率变大。这是由于当摩擦进入滑动磨损阶段时,腐蚀物质的种类和溶解性将对其摩擦特性造成严重的影响,腐蚀物质迅速生成和钝化膜的消失则成为了影响涂层的腐蚀磨损的关键。在动电位极化试验中,随着电位的持续增长,涂层腐蚀也越来越严重,

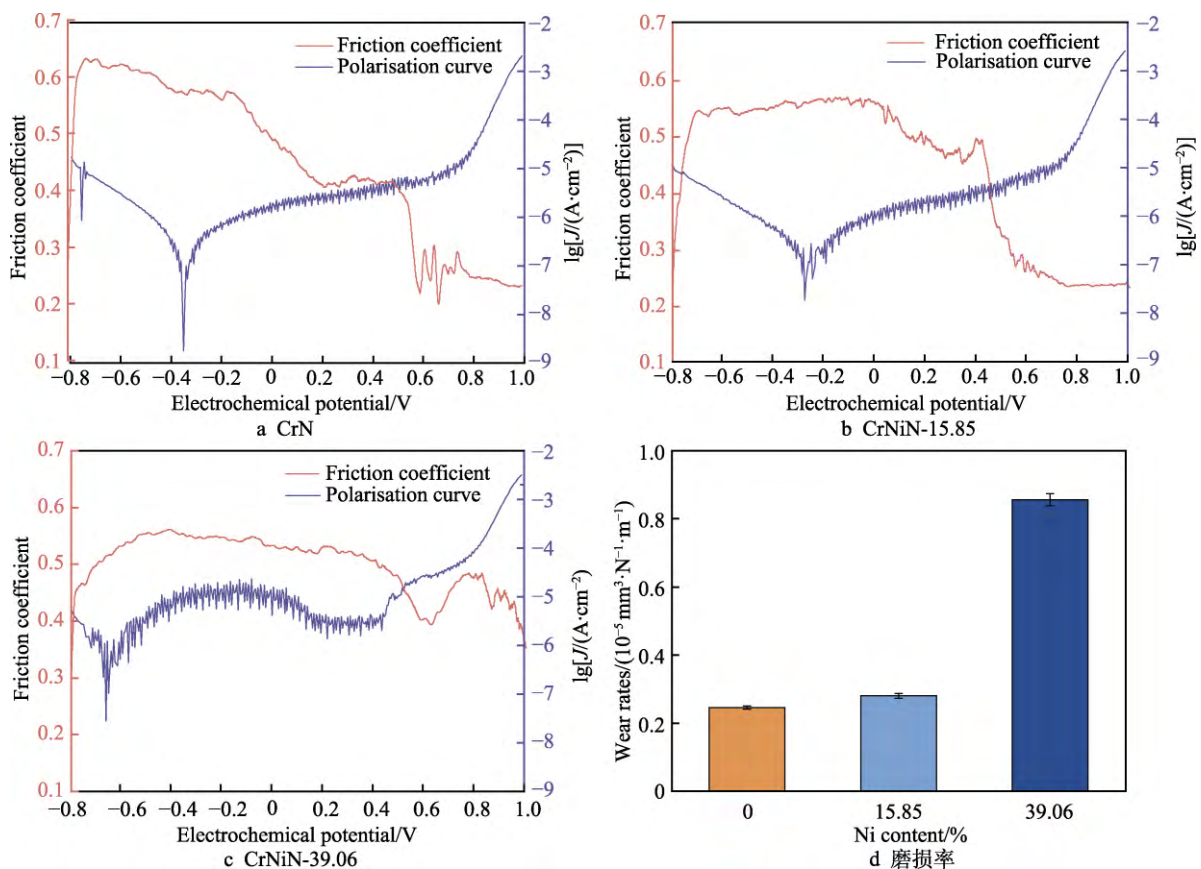


图9 3种涂层的动电位极化曲线、摩擦因数及其在动电位极化条件下的磨损率

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves, friction coefficient and wear rate of three kinds of coatings under potentiodynamic polarization: a) CrN; b) CrNiN-15.85; c) CrNiN-39.06; d) wear rate

摩擦因数曲线的变化很好地反映了这一现象。简言之,在该腐蚀条件下,相较于力学性能对摩擦性能的影响,腐蚀过程对摩擦性能起着决定性作用。

综上所述,在模拟海水的 NaCl 溶液中的动电位极化试验表明,电位的变化也可以引起摩擦因数明显的变化。电位高于+0.6 V 时,CrN 涂层与 CrNiN-15.85 涂层的摩擦因数会降低至 0.2,CrNiN-39.06 涂层的摩擦因数则维持在 0.4 左右。这和涂层腐蚀产物的不同有关,后续对其进行正电位下 (+0.6 V) 的磨蚀试验进一步探究涂层腐蚀产物对摩擦的影响。

2.5 开路电位下的磨蚀

在动电位极化磨蚀试验中,3 种涂层的摩擦因数随着电位的变化发生明显变化。为进一步探究了涂层磨蚀性能与腐蚀产物的关系,对 3 种涂层在开路电位下 (OCP) 进行磨蚀试验。

3 种涂层开路电位随摩擦过程的变化如图 10a 所示。可以看出,开路电位的变化曲线可以分为 3 个阶段:摩擦开始前、摩擦过程中、摩擦结束后。对于 CrN 涂层,在摩擦开始前,电位稳定在-0.05 V;摩擦开始 600 s 后,涂层表面遭到破坏,电位急速降低至-0.2 V 左右;摩擦结束后,涂层电位逐渐提高至-0.04 V 左右,可能是由于摩擦结束后表面形成氧化物的原因。CrNiN-15.85 涂层的电位在摩擦初始阶段略微下降,但是在摩擦过程中电位缓慢升高,甚至超越了摩擦开始前的电位,摩擦结束后,涂层的电位上升到+0.05 V,表明涂层的再钝化性能非常好。CrNiN-39.06 在摩擦开始时电位急剧下降到-0.7 V;当摩擦进行到 600~1 200 s 的阶段,涂层的电位会有所提高,在之后的摩擦过程中,其电位会逐步减小;当摩擦完成后,涂层电位的上升速度相较于 CrN 和 CrNiN-15.85 这 2 种涂层非常缓慢,且恢复不到摩擦前的电位,这也意味着其再钝化的效果较差。在摩擦过程中,OCP 曲线出现了浮动,说明在海水环境下,相比 CrNiN-15.85 和 CrN 涂层,摩擦对高 CrNiN 的腐蚀影响比较大。因此,对比 3 种涂层,CrNiN-15.85 在磨

蚀过程中的电位始终保持最高,其再钝化性能最好。

涂层摩擦因数的变化情况如图 10b 所示。CrN 表面的摩擦因数在摩擦初始阶段快速增长到 0.6,然后逐渐减小,并维持在 0.5 左右。在磨合阶段,CrNiN-15.85 涂层的摩擦因数快速攀升至 0.65,然后逐渐减小到 0.6,并且维持稳定。CrNiN-39.06 涂层的摩擦因数在磨合期上升至 0.6,然后缓慢降低,在这个过程中,其摩擦因数始终在 0.5 以上。根据摩擦因数曲线图,CrN 涂层在开路电位条件下的摩擦因数明显低于其他 2 种涂层。

对 3 种涂层的磨损率进行计算,结果如图 10c 所示。CrN、CrNiN-15.85、CrNiN-39.06 涂层的磨损率分别为 2.97×10^{-7} 、 1.0×10^{-6} 、 $1.34 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。这说明涂层中的 Ni 含量越高,涂层的磨损率越高,磨蚀性能越差,这和动电位磨蚀测试的结论一致。

3 种涂层在开路电位下的磨痕三维形貌和 SEM 形貌如图 11 所示。可以看出,CrN 涂层的磨痕较浅,CrNiN-39.06 涂层的磨痕最深。3 种涂层在开路电位下的磨痕 SEM 形貌显示,CrNiN-39.06 涂层的磨痕宽度远大于其他 2 种涂层,且磨痕表现出明显的犁沟状。这是磨粒磨损的典型特征,与干摩擦时的特征相同。

在干摩擦时,CrNiN-15.85 涂层因其高硬度和良好的韧性,磨损率最低。在开路电位下,CrNiN-15.85 涂层的磨损率大于 CrN 涂层,CrN 涂层具有最低的摩擦因数和磨损率。通过对比图 11a 和图 7a 发现,在开路电位下,CrN 涂层的磨痕非常浅,其耐磨性能优异。说明在开路电位下,涂层的力学性能并不是磨蚀性能的决定性因素,涂层的腐蚀产物会对其磨蚀性能产生很大的影响。

2.6 正电位下的磨蚀

为了进一步研究涂层的腐蚀产物对涂层的摩擦因数以及磨损率的影响,对涂层施加正电位 (+0.6 V),以加速涂层的腐蚀速度,使其快速形成腐蚀产物,进行正电位下的磨蚀试验^[23]。3 种涂层在+0.6 V 电位下

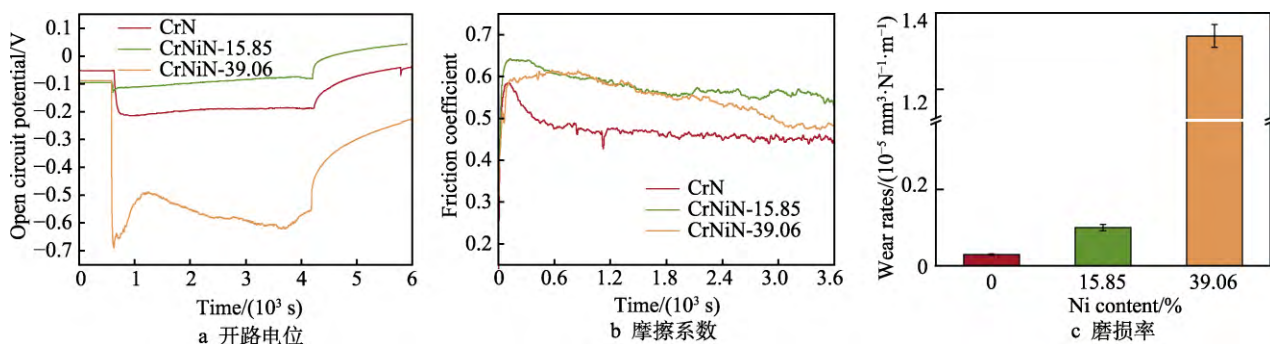


图 10 3 种涂层在磨蚀过程中的开路电位 (OCP)、摩擦因数和磨损率

Fig.10 Evolution of OCP values, friction coefficient curves and wear rate of coatings before, during and after tribocorrosion tests in artificial seawater: a) OCP values; b) friction coefficient; c) wear rate

的摩擦因数变化曲线如图 12a 所示。对于 CrN 涂层，摩擦因数在前 200 s 内的磨合阶段逐步增加到 0.45，在 300~1 800 s 内，稳定在 0.2 附近，在摩擦后期又逐渐增加至 0.25；CrNiN-15.85 涂层与 CrN 涂层类似，在前 200 s 磨合阶段逐渐增加到 0.5 左右，在 200 s 时急速降低至 0.24，并一直稳定在 0.24 左右；不同于 CrN 涂层和 CrNiN-15.85 涂层，CrNiN-39.06 涂层的摩擦因数在摩擦初始阶段逐渐上升至 0.55，并且在整个摩擦过程中一直在 0.50~0.55 波动。CrNiN 涂层中的元素含量不同，其摩擦因数存在明显的差异。这可能是因为正电位使得涂层的腐蚀加剧，导致涂层表面的成分、含量不同，即磨蚀过程中的腐蚀产物存在着显著差异。CrNiN-15.85 涂层的摩擦因数非常稳定，CrNiN-39.06 涂层一直保持着较高的摩擦因数（0.5~0.6），远远大于 CrNiN-15.85 涂层（在 0.23 左右）。表明在正电位条件下，大量 Ni 元素的存在

会对涂层的磨蚀性能产生不利影响，这可能和 Ni 元素在正电位下的腐蚀产物有关，后续对正电位下涂层的腐蚀产物进行了对比分析。

3 种涂层在正电位下的磨痕三维形貌如图 13 所示。其中，CrN 涂层的磨痕最为浅显，CrNiN-39.06 涂层的磨痕非常深，磨损非常严重。可以利用磨痕截面的数据，计算涂层的磨损率，计算结果如图 12b 所示。CrN、CrNiN-15.85、CrNiN-39.06 涂层的磨损率分别为 1.18×10^{-6} 、 4.62×10^{-6} 、 $1.42 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。CrN 涂层的磨损率要小于 2 种不同 Ni 含量的 CrNiN 涂层。

3 种涂层在开路电位和正电位下的磨损率对比见表 2。可以发现，与开路电位相比，正电位下 3 种涂层的磨损率均有所增加，特别是 CrN 和 CrNiN-15.85 涂层，磨损率增加约 4 倍左右。磨损率大幅度增加主要是由于正电位使得涂层的腐蚀加剧，导致涂层表面

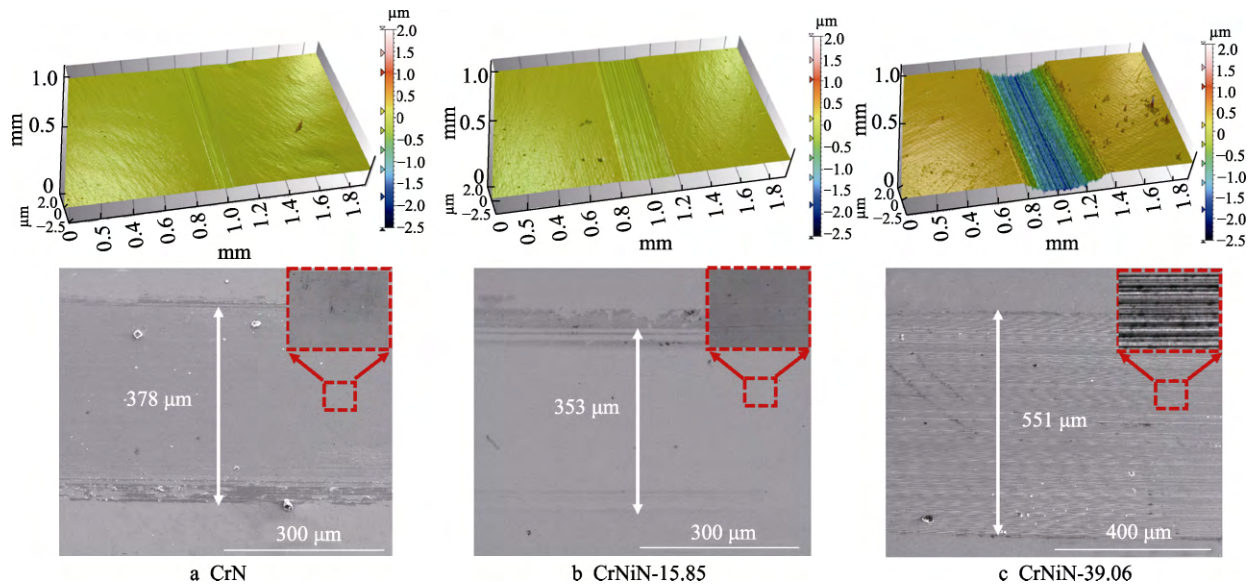


图 11 3 种涂层在开路电位下的磨痕三维形貌图和磨痕 SEM 形貌
Fig.11 3D morphology and SEM images of wear track for three kinds of coatings at OCP

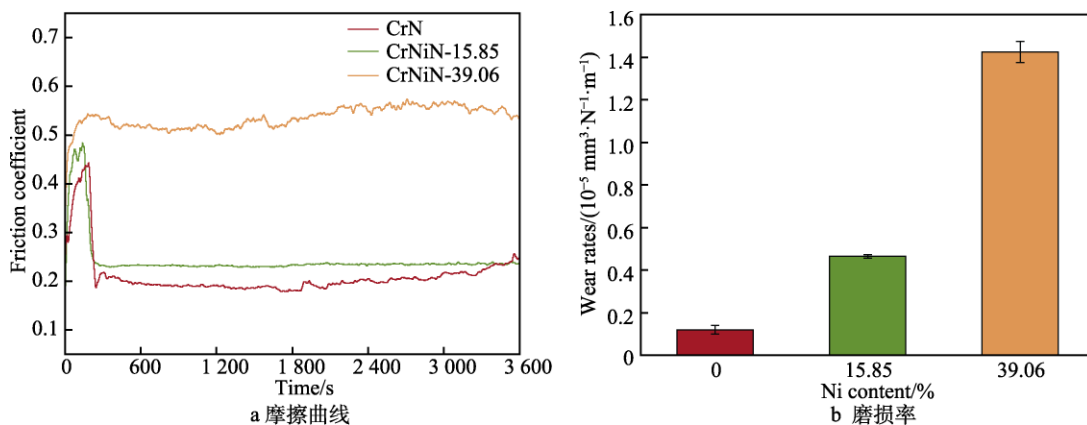


图 12 3 种涂层在正电位下的摩擦曲线和磨损率
Fig.12 Friction coefficient curves and wear rate of three kinds of coatings at +0.6 V: a) friction curves; b) wear rate

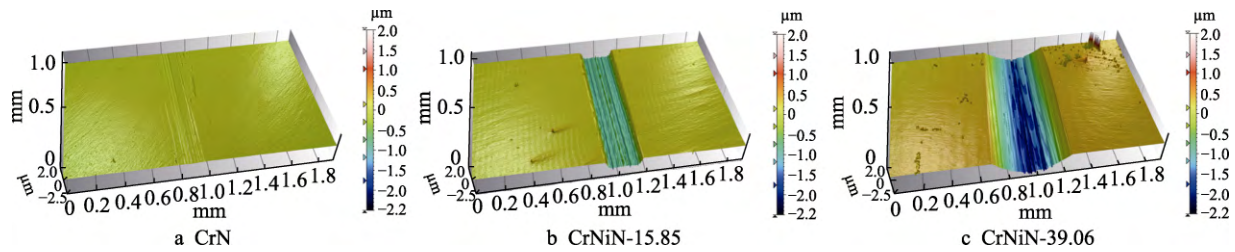


图 13 3 种涂层在正电位下的磨痕三维形貌
Fig.13 3D morphology of wear track for three kinds of coatings at +0.6 V

表 2 涂层在开路电位和正电位下的磨损率对比
Tab.2 Comparative analysis on wear rates of coatings under ocp and positive potential

Coatings	Wear rate under OCP/ (mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹)	Wear rate at +0.6 V/ (mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹)
CrN	2.97×10 ⁻⁷	1.18×10 ⁻⁶
CrNiN-15.85	1.00×10 ⁻⁶	4.62×10 ⁻⁵
CrNiN-39.06	1.34×10 ⁻⁵	1.42×10 ⁻⁵

生成了大量腐蚀产物, 某些腐蚀产物会严重损害涂层的摩擦学性能。同时, 涂层表面的磨损破坏了涂层的结构, 又加速了涂层的腐蚀。有文献称这种促进作用为腐蚀与磨损的正交相互作用^[4], 即腐蚀加速磨损, 磨损促进腐蚀。这种正交相互作用对材料的破坏比单一腐蚀或磨损作用对材料的破坏显著。

2.7 磨蚀产物分析

为了进一步探究腐蚀产物对摩擦行为的影响, 对 CrN、CrNiN-39.06 涂层在正电位 (+0.6 V) 下的磨痕产物进行 XPS 分析。CrN 涂层磨痕内部的 Cr 2p、O 1s 以及 N 1s 的 XPS 计算结果如图 14 所示。参考相关文献^[11,24], Cr 2p 峰由结合能为 (573.7±0.2) eV、(574.4±0.2) eV 以及 (576.1±0.2) eV 等 3 个峰组成, 其对应的物质分别为金属 Cr、CrN 以及 CrO₂(Cr₂O₃)。磨痕中只存在少量的金属 Cr, 而 Cr 的氧化物的含量最多。由图 14b 的分峰拟合结果可知, N 1s 峰由结合能为 (396.8±0.2) eV 以及 (399.0±0.2) eV 等 2 个峰组成, 其对应的物质分别为 CrN 以及 CrN_xO_y^[24-25]。由

图 14c 的分峰结果可知, O 1s 峰由结合能为 (529.5±0.2) eV 以及 (531.3±0.2) eV 等 2 个峰组成, 其对应的物质分别为 CrO₂ 以及 Cr₂O₃^[24]。XPS 分析结果表明, CrN 涂层磨痕内存在较多的 CrO₂ 以及 Cr₂O₃。

CrNiN-39.06 涂层磨痕内部的 Cr 2p、Ni 2p、O 1s 以及 N 1s 的 XPS 精细图谱如图 15 所示。由图 15a 的分峰结果可知, Cr 2p 峰由结合能为 (573.4±0.2) eV、(574.4±0.2) eV 以及 (576.1±0.2) eV 峰组成, 其对应的物质分别为金属 Cr、CrN 以及 CrO₂ (Cr₂O₃)^[11,26]。由图 15b 分峰结果可知, Ni 2p_{3/2} 峰由结合能为 (852.1±0.2) eV 和 (854.8±0.2) eV 峰组成, 其对应的物质分别是金属 Ni 和 NiO^[27-28]。由图 15c 分峰结果可知, N 1s 峰由结合能为 (396.7±0.2) eV 以及 (399.2±0.2) eV 峰组成, 其对应的物质分别为 CrN 以及 CrN_xO_y^[24-25], 其中 CrN_xO_y 含量较少。由图 15d 的分峰结果可知, O 1s 峰由结合能为 (529.4±0.2) eV、(531.2±0.2) eV 以及 (532.1±0.2) eV 峰组成, 其对应的物质分别为 CrO₂(NiO)、Cr₂O₃ 以及 Ni₂O₃^[11,24,26]。由 XPS 结果分析表明, CrNiN-39.06 涂层的磨痕中存在 CrO₂、Cr₂O₃、NiO 以及 Ni₂。

相关文献研究表明^[8,29], Cr₂O₃ 具有一定的润滑作用, 在摩擦过程中可以减小摩擦因数。Du 等^[28]研究了在不同电化学条件下镍与 Al₂O₃ 对磨球的摩擦磨损行为, 结果表明, 在阴极电位下, 镍处于金属状态, Al₂O₃ 对磨球的磨损可以忽略不计; 在外加正电位下, 氧化镍形成时, Al₂O₃ 对磨球出现磨损。这一观察结果表明, 氧化镍的存在会加速 Al₂O₃ 对磨球的磨损,

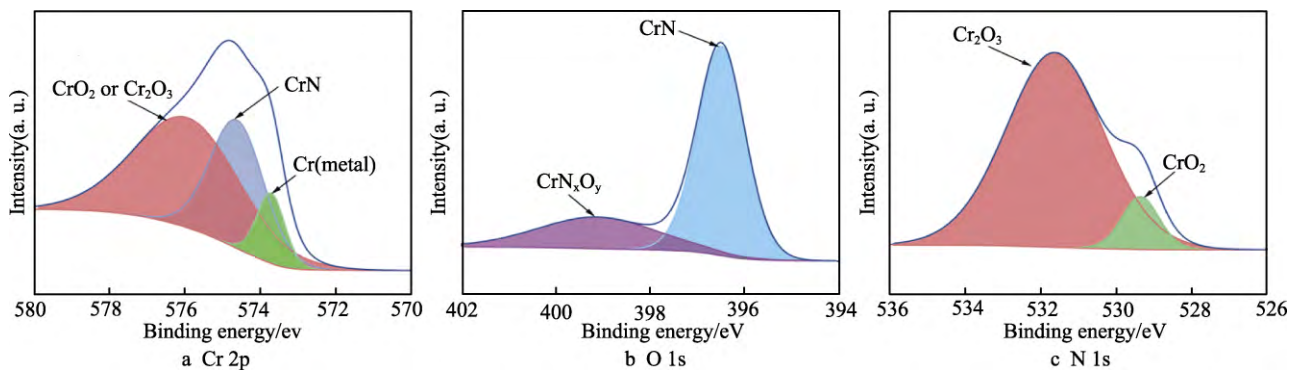


图 14 CrN 涂层在正电位 (+0.6 V) 下磨痕内的 XPS 图谱
Fig.14 XPS spectra in wear track of CrN coating at a positive potential (+0.6 V)

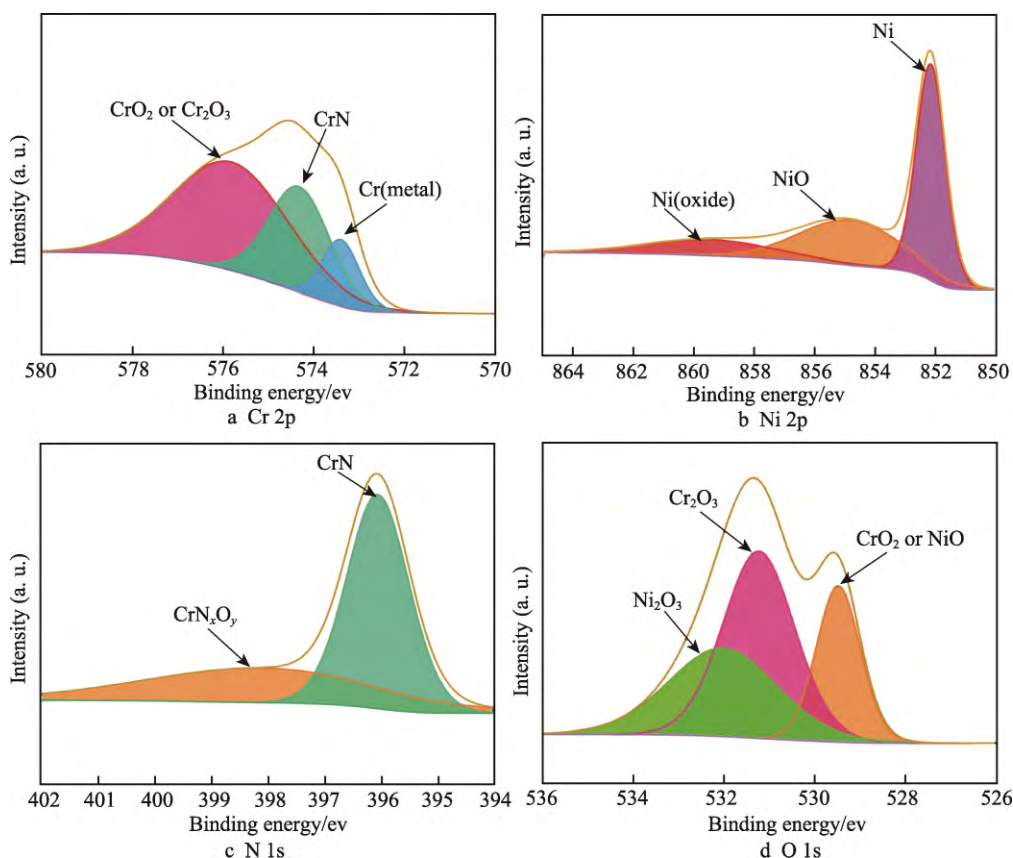


图 15 CrNiN-39.06 涂层在正电位 (+0.6 V) 下磨痕内的 XPS 图谱
Fig.15 XPS spectra in wear track of CrNiN-39.06 coating at a positive potential (+0.6 V)

可能使涂层的摩擦因数增大, 加速涂层的磨粒磨损。

由于 CrN、CrNiN-15.85 涂层中的 Cr 含量较高, Ni 含量较低, 因此腐蚀产物中 Cr_2O_3 的含量较高, Cr_2O_3 的润滑作用使得涂层的摩擦因数降低到 0.2 左右。CrNiN-39.06 涂层中的 Cr 含量相对于另外 2 种涂层较低, Ni 含量较高, 因此腐蚀产物中 Cr_2O_3 的含量相对较低, 氧化镍的含量较多, 涂层的摩擦因数较高。

在正电位 (+0.6 V) 磨蚀条件下, CrN 涂层的摩擦因数远低于 CrNiN-39.06 涂层, 这进一步证明了 Cr_2O_3 存在可以有效降低涂层的摩擦因数, 减小涂层的磨损。Ni 的氧化物的存在, 使涂层的摩擦因数增大, Ni 的氧化物在磨蚀过程中可能会作为硬质小颗粒促进涂层的磨粒磨损, 因此硬度高且韧性好的 CrNiN-15.85 涂层的磨损率高于 CrN 涂层。综上所述, 在磨蚀条件下, 涂层的力学性能并不是涂层磨蚀性能的决定性因素, 磨蚀过程中不同腐蚀产物的生成也会影响涂层的耐磨蚀性能。

3 结论

本文通过高功率脉冲磁控溅射复合直流磁控溅射镀膜技术制备了 CrN、CrNiN-15.85、CrNiN-39.06 涂层, 探究了 3 种涂层在干摩擦条件下的摩擦学性能, 以及在 3.5% NaCl 溶液中的磨蚀性能, 并做了机

理分析, 具体结论如下:

1) 在干摩擦条件下, CrN 与 CrNiN 涂层的力学性能决定了其摩擦学性能, 硬度高且韧性好的涂层更耐磨。CrNiN-15.85 涂层比 CrN 涂层的硬度高、韧性好, 因此在干摩擦条件下, CrNiN-15.85 涂层的磨损率最低。CrNiN-39.06 涂层由于其力学性能最差, 所以其磨损率最高。

2) 通过动电位极化磨蚀试验可知, 在腐蚀和磨损的耦合作用下, 涂层的力学性能不再是涂层耐磨蚀性能的决定性因素, 由于涂层的成分不同, 其形成的不同腐蚀产物会严重影响涂层的耐磨蚀性能。

3) 通过恒电位极化磨蚀试验可知, 磨蚀产物 Cr_2O_3 能够显著降低涂层的摩擦因数, 从而降低其磨损。CrNiN 涂层在腐蚀过程中产生的氧化镍提高了摩擦因数, 并且加剧了涂层的磨粒磨损, 因此在模拟海洋环境中, 不含镍的 CrN 涂层的磨蚀性能优于 CrNiN 涂层。

参考文献:

- [1] 王勋龙, 于青, 王燕. 深海材料及腐蚀防护技术研究现状[J]. 全面腐蚀控制, 2018, 32(10): 80-86.
WANG X L, YU Q, WANG Y. Research Status of Deep Sea Materials and Corrosion Protection Technology[J].

- Total Corrosion Control, 2018, 32(10): 80-86.
- [2] 周建龙, 李晓刚, 程学群, 等. 深海环境下金属及合金材料腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(1): 47-51.
ZHOU J L, LI X G, CHENG X Q, et al. Research Progress on Corrosion of Metallic Materials in Deep Sea Environment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(1): 47-51.
- [3] REN P, 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: 110315.1-110315.14.
- [4] 杜琮昊, 白秀琴. 海洋环境下典型金属材料腐蚀与磨损研究进展[J]. 润滑与密封, 2021, 46(2): 121-133.
DU C H, BAI X Q. Research Progress on Corrosion and Wear of Typical Metal Materials under Marine Environment[J]. Lubrication Engineering, 2021, 46(2): 121-133.
- [5] GUO H X, SUN Q S, ZHOU D P, et al. Erosion Behavior of CRN, CrAlN and CrAlN/CrN Multilayer Coatings Deposited on Ti₆Al₄V[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 437: 128284.
- [6] MA J, JIANG S M, GONG J, et al. Hot Corrosion Properties of Composite Coatings in the Presence of NaCl at 700 and 900 °C[J]. Corrosion Science, 2013, 70: 29-36.
- [7] CHIM Y C, DING X Z, ZENG X T, et al. Oxidation Resistance of TiN, CRN, TiAlN and CrAlN Coatings Deposited by Lateral Rotating Cathode Arc[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4845-4849.
- [8] 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.
- [9] SHAN L, WANG Y X, LI J L, et al. Improving Tribological Performance of CrN Coatings in Seawater by Structure Design[J]. Tribology International, 2015, 82: 78-88.
- [10] HE J Y, LAN X X, WAN J, et al. Modifying Cr/CrN Composite Structure by Fe Addition: Toward Manufacturing Cost-Effective and Tough Hard Coatings[J]. Applied Surface Science, 2021, 545: 149025.
- [11] WO P C, MUNROE P R, JIANG Z T, et al. Enhancing Toughness of CrN Coatings by Ni Addition for Safety-Critical Applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 596: 264-274.
- [12] DU J W, CHEN L, CHEN J, et al. Influence of Oxygen Addition on the Structure, Mechanical and Thermal Properties of CrN Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 411: 126992.
- [13] WANG Q Z, LIN Y G, ZHOU F, et al. Electrochemical Properties Promotion of CrSiN Coatings in Seawater via Ni Incorporation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 856: 157450.
- [14] KONG J Z, HOU T J, WANG Q Z, et al. Influence of Titanium or Aluminum Doping on the Electrochemical Properties of CrN Coatings in Artificial Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 118-124.
- [15] WANG L P, ZHANG G G, WOOD R J K, et al. Fabrication of CrAlN Nanocomposite Films with High Hardness and Excellent Anti-Wear Performance for Gear Application[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(21/22): 3517-3524.
- [16] SHA C H, MUNROE P, ZHOU Z F, et al. Effect of Ni Content on the Microstructure and Mechanical Behaviour of CrAlNiN Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 357: 445-455.
- [17] XU X, SUN J F, XU Z B, et al. Microstructure, Electrochemical and Tribocorrosion Behaviors of CrCN Nanocomposite Coating with Various Carbon Content[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 411: 126997
- [18] KIM D H, ZHANG T F, SHIN J H, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Ni-N Coatings Deposited by HiPIMS[J]. Surface Engineering, 2016, 32(4): 314-320.
- [19] 汪汝佳, 王振玉, 刘应瑞, 等. Ni 含量对 CrNiN 涂层结构与性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 158-165.
WANG R J, WANG Z Y, LIU Y R, et al. Influence of the Ni Content on Structure and Properties of CrNiN Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 158-165.
- [20] 侯翌, 贾均红, 何乃如. 不同含量 Ti₃AlC₂/Cu 复合材料在不同条件下的摩擦学性能[J]. 机械工程材料, 2023, 47(11): 35-42, 50.
HOU Z, JIA J H, HE N R. Tribological Properties of Different Content Ti₃AlC₂/Cu Composites under Different Conditions[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2023, 47(11): 35-42, 50.
- [21] WANG Q Z, ZHOU F, YAN J W. Evaluating Mechanical Properties and Crack Resistance of CRN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN Coatings by Nanoindentation and Scratch Tests[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 285: 203-213.
- [22] WANG Y X, ZHANG J W, ZHOU S G, et al. Improvement in the Tribocorrosion Performance of CrCN Coating by Multilayered Design for Marine Protective Application[J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 147061.
- [23] PURANDARE Y P, ROBINSON G L, EHIASARIAN A P, et al. Investigation of High Power Impulse Magnetron Sputtering Deposited Nanoscale CrN/NbN Multilayer Coating for Tribocorrosion Resistance[J]. Wear, 2020, 452/453: 203312.
- [24] LIPPITZ A, HÜBERT T. XPS Investigations of Chromium Nitride Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1/2/3/4): 250-253.
- [25] LUCIU I, DUDAY D, CHOQUET P, et al. Phase

- Separation in NiCrN Coatings Induced by N₂ Addition in the Gas Phase: A Way to Generate Magnetic Thin Films by Reactive Sputtering of a Non-Magnetic NiCr Target[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 578-584.
- [26] CONDE A, CRISTÓBAL A B, FUENTES G, et al. Surface Analysis of Electrochemically Stripped CrN Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3588-3595.
- [27] BIN LEE H. Synergy between Corrosion and Wear of Electrodeposited Ni-W Coating[J]. *Tribology Letters*, 2013, 50(3): 407-419.
- [28] DU J X, CAO S F, IGUAL MUNOZ A, et al. Tribological and Tribocorrosion Behavior of Nickel Sliding Against Oxide Ceramics[J]. *Wear*, 2019, 426/427: 1496-1506.
- [29] ZHANG J W, LI Z C, WANG Y X, et al. A New Method to Improve the Tribological Performance of Metal Nitride Coating: A Case Study for CrN Coating[J]. *Vacuum*, 2020, 173: 109158.

(上接第 34 页)

- [68] WAN D, GUAN S, WANG D, et al. Hydrogen Embrittlement of Additively Manufactured AlCoCrFeNi_{2.1} Eutectic High-Entropy Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2022, 195: 110007.
- [69] KOYAMA M, ICHII K, TSUZAKI K. Strain Rate and Temperature Effects on Hydrogen Embrittlement of Stable and Metastable High-Entropy Alloys[J]. *Physical Mesomechanics*, 2022, 25(5): 385-392.
- [70] LEE D H, JUNG J Y, LEE K H, et al. Distinct Effects of In-Situ and Ex-Situ Hydrogen Charging Methods on the Mechanical Behavior of CoCrFeNi High-Entropy Alloy Fabricated by Laser-Powder Bed Fusion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 940: 168858.
- [71] FU Y, LUO H, PAN Z M, et al. Hydrogen Induced Microstructure, Mechanical Properties and Cracking Evolution in a Novel CoCrNiMo Medium-Entropy Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 939: 168790.
- [72] CHEN L, ANTONOV S, SONG K K, et al. Effect of Solute Atoms (C, Al and Si) on Hydrogen Embrittlement Resistance of High-Mn TWIP Steels[J]. *Corrosion Science*, 2022, 203: 110376.
- [73] HAN F F, HE S X, LIU M, et al. Hydrogen Embrittlement Susceptibility of a Ni-16Mo-7Cr Base Superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 733: 291-298.
- [74] LU X, MA Y, MA Y, et al. Unravelling the Effect of F Phase on Hydrogen-Assisted Intergranular Cracking in Nickel-Based Alloy 725: Experimental and DFT Study[J]. *Corrosion Science*, 2023, 225: 111569.
- [75] LU X, MA Y, WANG D. On the Hydrogen Embrittlement Behavior of Nickel-Based Alloys: Alloys 718 and 725[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 792: 139785.
- [76] QI W J, SONG R G, ZHANG Y, et al. Study on Mechanical Properties and Hydrogen Embrittlement Susceptibility of 7075 Aluminium Alloy[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2015, 50(6): 480-486.
- [77] FAN Y H, ZHANG B, WANG J Q, et al. Effect of Grain Refinement on the Hydrogen Embrittlement of 304 Austenitic Stainless Steel[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(10): 2213-2219.
- [78] MAO L Y, LUO Z A, HUANG C, et al. Hydrogen Embrittlement Behavior in Interstitial Mn-N Austenitic Stainless Steel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(86): 36716-36732.
- [79] KWON Y J, LEE T, LEE J M, et al. Role of Cu on Hydrogen Embrittlement Behavior in Fe-Mn-C-Cu TWIP Steel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(23): 7409-7419.
- [80] LI Q, MO J W, MA S H, et al. Defeating Hydrogen-Induced Grain-Boundary Embrittlement via Triggering Unusual Interfacial Segregation in FeCrCoNi-Type High-Entropy Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2022, 241: 118410.