超硬薄膜制备技术与性能表征方法的研究进展

郑凤新
（济宁技师学院，济宁 272013）

[摘 要] 超硬薄膜能够显著提高材料的关键服役性能。系统总结了超硬薄膜的硬化机制、制备技术以及性能表征方法，分析了制备技术和性能表征方法的优缺点，指出了超硬薄膜研究发展的方向。

[关键词] 超硬薄膜；制备技术；性能表征
[中图分类号]TG174.444 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)06-0099-05

Progress in Research of Fabrication Technology and Property Characterization of Super Hard Nanocomposite Films

ZHENG Feng-xin
(Jining Technician College, Jining 272013, China)

[**Abstract**] Super hard nanocomposite films have been used to improve service behavior of workpiece due to their excellent mechanical and chemical properties. The state-of-the-art of harden mechanisms, fabrication technique and property characterization of super hard nanocomposite films were reviewed. The advantages and disadvantages of fabrication technique and property characterization were analyzed. The developing directions of super hard nanocomposite films were proposed.

[**Key words**] super hard films; fabrication technique; property characterization

工件的破坏失效大多起源于材料表面服役性能的不足。提高材料表面耐磨性、抗腐蚀性以及抗氧化性能等，是改善工件服役行为的有效途径。传统的表面强化技术，例如电镀、化学镀及化学热处理等，虽可解决部分问题，但难以从根本上满足工件的高速、重载、长寿命要求[1]。硬质膜层，尤其是硬度大于 40 GPa 的超硬薄膜，作为改善工件表面性能的有效手段，备受材料界的关注。

1989 年，Liu 和 Cohen[2] 以第一性原理赝势能带理论为基础，从理论上预言 β-C_3N_4 的硬度有可能超过金刚石。1993 年，美国哈佛的 Niu 和 Lieber[3] 首次用 X 射线光电子衍射谱证实所制备的 CN_x 以极性共价键的形式存在，化学式为 β-C_3N_4，随即人工合成 CN_x，成为超硬材料领域的研究热点。但迄今为止，人们尚未得到微观结构可控、完全晶化以及超高硬度的 CN_x 材料[4]。Veprek 教授对超硬薄膜进行了微观结构描述[5]：纳米尺寸(2～5 nm)的晶相均匀镶嵌于非晶骨架基体中。按此思路进行设计，在 CN_x 中加入 Si，Al，B 形成三元以上薄膜，依靠 Si，Al，B 的热力学驱动，可形成过渡金属的氮化物、碳化物作纳米晶相和非金属的(碳)氮化物作非晶相基体的纳米复合结构，用通式表示为：nc-M_nN(C)/a-Si_3N_4(和/或 a-SiC)（M 代表 Ti，W 或 V）。以 TiAlN，SiCN，TiBN，TiAlSiN，TiSiCN，TiAlSiCN 等碳化物、硼化物、氮化物等为代表的超硬薄膜合成技术及薄膜微结构、力学性能和高温热稳定性的研究取得了显著成果。

1 超硬薄膜制备技术

超硬薄膜的制备技术包括物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)，其中 PVD 最常用，最有效。

1.1 CVD 技术

1982 年，Hirai 等人采用 CVD 法在高于 1050 ℃的条件下制备了 TiSiN 薄膜，但由于制备温度高，薄膜呈固溶态，硬度较低[6]。Veprek 等人[5,7] 采用等离子体增强 CVD 技术在 550 ℃制备了 nc-TiN/Si_3N_4 超硬薄膜，硬度可达 50 GPa；Ma D Y 和 Ma S L 等人[8] 采用该技术在 550 ℃制备了 nc-TiN+nc-TiB_2/Si_3N_4 超硬薄膜。然而，工业放大难是等离子体增强 CVD 技术存在的问题之一；此外，CVD 一般采用挥发性过渡金属卤化物作为先驱体，污染环境和腐蚀设备是其存在的另一个问题。因此，PVD 技术受到越来越多的关注。

[收稿日期]2012-08-16；[修回日期]2012-09-01
[作者简介]郑凤新(1976—)，女，山东人，硕士，讲师，主要从事机械设计与制造的教学与研究。

1.2 PVD 技术

1.2.1 阴极电弧离子镀

1980 年,美国的 Multi-Arc 公司和 Vac-Tec 公司为了获得好的绕镀性,基于阴极弧光放电原理,在等离子技术的基础上发展了一种新型真空沉积技术,即阴极电弧离子镀。该技术具有成膜速度快、膜层致密、膜基结合力强、靶材直接被电弧气化而无熔池、离化率高、施镀空间内等离子体均匀等特点,较广泛地应用于工具模、刀具表面 TiN 和 TiC 硬质膜的制备及各种金属、非金属表面仿金、彩色装饰膜的制备[9]。赵彦辉等人[10]采用电弧离子镀制备的 Ti/TiN 纳米多层薄膜硬度达到 34 GPa。文献[11]采用电弧离子镀技术制备了 $C_{1-x-y}N_xZr_y$ 复合薄膜,随着锆靶弧流与 N 流量增加,薄膜中 Zr 与 N 含量呈线性增加趋势,C 含量呈快速减少趋势,Raman 光谱和 XRD 分析结果表明,薄膜是 DLC 非晶基体上匹配有 ZrN 晶体相的碳基复合薄膜,最高硬度可达 43.6 GPa。

阴极电弧离子镀的过程中,一些大的金属颗粒、熔滴易沉积到工件表面,使得膜层表面不光滑,影响膜层质量,这主要是由于真空弧光放电不稳定,使得弧斑不能均匀烧蚀靶材造成的。

1.2.2 磁控溅射

磁控溅射具有成膜致密、均匀,不会造成液滴喷溅等优点。然而,传统磁控溅射存在成膜速度慢、靶材利用率低的问题;此外,阴极的磁场将等离子体紧密地约束在靶面附近,而工件附近的等离子体很弱。

研究人员提出了非平衡磁控溅射技术,通过使磁控溅射阴极内、外两个磁极端面的磁通量不相等,杂散磁场将等离子体带到工件附近,使其浸没其中,这有利于磁控溅射实现离子镀。Dueck 等人用非平衡磁控溅射技术制备了 Ti/TiN 纳米多层薄膜,最高硬度达到 43 GPa[12]。Mitterer 等人[13-14]用非平衡磁控溅射技术制备了 TiBN 和 TiBC 超硬薄膜。涂层显微结构和化学成分受其它沉积参数的影响小,主要取决于轰击离子的能量和密度。当薄膜中 TiB_2 含量较低时,其结构为纳米晶 TiN 或 TiC 分布在准非晶 TiB_2,TiB 和 B_2O_3 基体上;TiB_2 含量较高时,其结构为纳米晶 TiB_2 分布在准非晶 TiN 或 TiC 基体上。纳米晶尺寸为 1 ~ 5 nm,TiBN 和 TiBC 超硬薄膜的硬度可分别达 54 GPa 和 71 GPa,弹性模量达到 500 GPa,抗氧化温度大于 700 ℃。

为提高等离子体的密度或电离度,以降低气体放电的阻抗,研究人员开发了直流反应磁控溅射技术。Musil 等人用反应磁控溅射技术制备了 TiN_x 薄膜,硬度高达 60 GPa[15],Lim 等人认为这种超高硬度是由载能离子轰击所产生的残余应力引起的,并非薄膜的本征硬度[16]。文献[17]以 TiB_2 为靶材,以 $Ar+N_2$ 为反应气体,采用反应磁控溅射技术制备了 TiBN 薄膜,当 N_2 流量小时,获得 nv-TiB_2/a-BN 复合超硬薄膜,当 N_2 流量大时,获得 nv-TiN/a-BN 复合超硬薄膜。文献[18]采用反应磁控溅射技术制备了 TiBC 薄膜,在施加基体偏压的条件下,显微硬度达到 72 GPa。薄膜具有超高硬度的原因是碳原子进入 TiB_2 晶格,导致了晶格畸变强化。用同样方法制备的 TiBCN 薄膜,由于氮原子的优先结合,与 TiBC 薄膜相比,韧性增加,摩擦系数降低,显微硬度降低。

离子束辅助沉积(IBAD)技术是将物理气相沉积(如热蒸发、电子束蒸发、离子溅射等)和离子注入结合起来的表面改性和优化技术。其基本特点是在气相沉积镀膜的同时,用具有一定能量的离子束轰击不断沉积着的物质,使沉积原子与基材原子不断混和,界面处原子相互渗透溶为一体,从而大大改善膜与基体的结合强度。IBAD 的另一个优点是可以在室温或近室温下合成具有良好性能的薄膜。用 IBAD 技术沉积的 TiBCN 系超硬薄膜结构致密,结合强度高,且均匀、完整,耐磨、耐腐蚀性能较高[19]。He 等人[20]采用离子束辅助溅射沉积技术制备了 TiBN 薄膜,该薄膜具有独特的多相结构,即纳米尺寸的 TiN 和 TiB_2 晶粒分布在润滑 h-BN 基体上,薄膜硬度不是很高,但摩擦系数较低。

等离子体增强 PVD 制备技术一般难以获得足够高的化学活性,不易满足相分离来形成纳米复合结构的条件,通常只能得到均质的亚稳态固体,如 TiAlN 和 TiBN 等[14,21]。通过提高基体温度和偏压可以促使相分离,提高薄膜硬度,如在 300 ~ 400 ℃制备的 TiBN 薄膜硬度可达 50 GPa 以上[22]。Wang 等人[23]采用等离子体增强 PVD 技术制备了 SiCN 和 TiAlSiCN 超硬薄膜。随着 C 含量的增加,TiAlSiCN 超硬薄膜的柱状晶结构逐渐演化为等轴晶结构,其显微结构是 TiAlCN 和 AlN 纳米晶粒分布在 Si_3N_4,Si,C 非晶基体上,非晶 C 基体的存在未使薄膜显微硬度降低,硬度达到 36 GPa 以上,同时干摩擦系数小于 0.2。

2 超硬薄膜性能表征方法

国际超硬薄膜领域权威专家之一的 Musil 教授在 2005 年第五届亚欧等离子体表面工程国际会议上,以“纳米微结构陶瓷薄膜的韧性”为题作大会发言,强调应将纳米微结构、力学性能与薄膜韧性有机地结合起来[24];Sam Zhang 等人近年来也分别以“纳米结构超硬薄膜的韧化方法”和“薄膜韧性测试”为题,在 Surf. Coat. Technol. 期刊的同一期上两次进行专题评述[25]。

这表明开展薄膜韧性研究的重要性和迫切性。

界面断裂韧性在特定膜基体系中已被尝试用于表征膜基结合强度[26]，薄膜在划擦失效过程中出现裂纹的临界载荷称之为划擦韧性[27]，压入过程中薄膜出现裂纹的临界载荷及其裂纹长度用于定量评价薄膜韧性[28]。超硬薄膜的早期失效使研究人员在努力提高薄膜硬度的同时，开始更多地关注薄膜的性能表征。

2.1 压入法

为了正确评估薄膜材料的断裂韧性，Tsui 等人[29]在薄膜材料中引入预制裂纹，并在旁边压制一努氏压痕，以使模型满足平面应变条件。由于压痕沉陷效应，使得其在薄膜靠近预制裂纹尖端的地方产生了张应力，并促使裂纹扩展。在平面应变条件下，断裂韧性可表达成：

$$K_{IC}=\sqrt{m\delta\sigma_y E} \tag{1}$$

式中：K_{IC}为断裂韧性；m 为常数，在满足平面应变条件下取值为 2.0；σ_y 为屈服应力；E 为弹性模量；δ 为裂纹尖端开口区距离。

该方法的主要缺点是很难在薄膜中预制符合要求的裂纹，而且裂纹尖端开口区距离也很难精确测定。此外，对于硬质基体上的薄膜来说，有可能不存在压痕缺陷效应。为了克服以上困难，许多研究者就直接在薄膜上压制压痕，而并不引入预制裂纹。当压力超过临界值时，压痕四周就会产生微裂纹，表明薄膜失效。比较在相同载荷下裂纹的长度，就可以定量表征薄膜的韧性。

压入法最大的难题在于任何薄膜材料均存在一个裂纹形核极限，任何小于这个形核极限值的压痕都不能使薄膜产生裂纹。Harding 等人[30]经过研究发现，通过施加一个更加尖锐的压头，可以大大降低裂纹形核极限。相比于布氏压痕来是，在相同的载荷下，立方压痕可减少多于三倍的压入体积，进而使得裂纹扩展更为容易。

压入法适合于评价相对较厚的薄膜，对于厚度小于 100 nm 的超薄薄膜来说，就很难准确测量。因为当压痕深度超过薄膜厚度的 10% 时，就会产生放射状裂纹，同时，弹塑性区域会扩展到基体上[31-32]。这样，对于超薄薄膜来说，压痕的制取就会很困难，需要压入技术的提高，并且即使成功施加了微载荷，在 SEM 上观察测量压痕裂纹也是非常困难的。

2.2 划擦法

划擦法简单、易行，常用来评估薄膜材料与基体的结合力。在测试过程中，随着金刚石压头在薄膜表面划过，加载在压头上的载荷也呈线性增加，这样就在薄膜表面附近引入剪切应力，其大小与载荷相应成比例增加。对于硬质薄膜而言，通常在薄膜最终失效之前，划擦就造成了薄膜的微破裂[33]。一些学者就直接将造成薄膜破裂的最小临界载荷称之为划擦韧性[34]。但是，临界载荷却并不能表征薄膜的断裂韧性，Zhang 等人[35]指出，薄膜的断裂韧性应该与最小临界载荷(L_{C1})及最大临界载荷(L_{C2})之差成比例关系，称之为划擦裂纹扩展抵抗力(CPR_S)，用来快速定性地表征薄膜断裂韧性：

$$CPR_S=L_{C2}-L_{C1} \tag{2}$$

2.3 鼓胀法

鼓胀法适合于测量弹性基体上的薄膜的韧性。B. Cotterell 等人[36]采用此法测量了 PET 聚合物基体上钢-钛-氧薄膜的断裂韧性。

由于基体和薄膜存在不同的电导率，薄膜的断裂可以根据电导率的突变推测出来，发生突变时的应变可作为临界应变 ε_c，根据如下公式可计算出临界应变能量释放率[37]：

$$G_c=\frac{1}{2}E_f\varepsilon_c^2\pi h_f g(\alpha,\beta) \tag{3}$$

$$K_{IC}=\sqrt{EG_C} \tag{4}$$

式中：G_C 为临界应变能量释放率；E_f 为薄膜的弹性模量；K_{IC}为断裂韧性。g 的函数值可以根据有限元的方法计算出来[38]。根据临界应变能量释放率，可以根据断裂韧性的定义定量地表达出薄膜的断裂韧性值 K_{IC}。

2.4 拉伸法

根据 ASTM 标准 E—399，对于相对较厚的薄膜，其断裂韧性可以采用拉伸法来直接测量。但对于薄膜来说，测量没有预制微裂纹的薄膜断裂韧性似乎更可行一些，因为在预制裂纹的过程中存在着很多困难以及许多不确定因素。Harry 等[39-40]构思了一种微拉法：在一块长(L)、宽(W)、厚度(h_s)一定的平面矩形基体上镀制一层厚度为 h_f 的薄膜，在拉伸过程中，薄膜的断裂导致了膜基体系能量的不同。此方法的主要缺点在于基体性能所满足的条件。薄膜的韧性实际上是自身的性质之一，与基体没有任何关系。

Zhang 等[35]提出了一种两步单轴拉伸法，用其表征硬质薄膜的韧性。他假设膜基体系受单轴应力作用直至薄膜断裂，在卸载之后，让体系进行完全的弹性恢复，之后再进行二次拉伸至第一次拉伸时的程度，根据拉伸曲线上线性损失就可以显示出薄膜的断裂。裂纹的初生以及扩展方式由 SEM 观察可得，同时可测得裂纹密度。根据这两次拉伸曲线得出的能量差，就可以计算出薄膜的断裂韧性。假定没有任何的剥落，由于薄膜断裂而引起的系统能量变化量可由两次拉伸曲线

的面积差表示：

$$\Delta U = \int_{OABCO} P_1(x)\,\mathrm{d}x - \int_{ODEO} P_2(x)\,\mathrm{d}x \qquad (5)$$

进而，薄膜的断裂韧性值就可以根据公式(6)得出：

$$K_C = \left[\left(\frac{E}{2w\rho L}\right)\left(\frac{\Delta U}{h_f}\right)\right]^{1/2} \qquad (6)$$

式中：ρ 为单位长度内裂纹的数量；w 为基体宽度；L 为基体长度；ΔU 为薄膜能量变化值；h_f 为薄膜厚度；E 为薄膜弹性模量；K_C 为断裂韧性。

3　结语

硬度与韧性匹配良好的超硬薄膜才具有工程应用价值。目前研究较多的是如何制备硬度更高的薄膜，提高薄膜韧性的理论和制备技术是今后的研究重点。目前主要表征的是超硬薄膜的室温性能，其高温性能表征、失效机制、性能提高理论和制备技术研究也是今后的研究重点。目前，已建立了多种超硬薄膜性能表征方法，但更需要建立性能表征国家标准，以使性能表征结果具有相同基准。

[参 考 文 献]

[1] 徐滨士，朱绍华. 表面工程的理论与技术[M]. 北京：国防工业出版社，1999.

[2] LIU A Y，COHEN M L. Prediction of New Low Compressibility Solids[J]. Science，1989，245：841—842.

[3] NIU C，LU Y Z，LIEBER C M. Experimental Realization of Covalent Solid Carbon Nitride[J]. Science，1993，261：334—336.

[4] BARUCCA G，MAJNI G，MENGUCCI P. New Carbon Nitride Phase Coherently Grown on Si(111) [J]. J Appl Phys，2001，89(6)：3494—3497.

[5] VEPREK S，REIPRICH S. A Concept for the Design of Novel Super Hard Coatings[J]. Thin Solid Films，1995，268：64—71.

[6] HIRAI T，HAYASHI S. Effect of Co-deposition of IVb Metal Oxides on the Polymorphism of Chemically Vapor-deposited TiO_2[J]. J Mater Sci，1982，17：1320—1327.

[7] LI S Z，SHI Y L，PENG H R. Ti-Si-N Films Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition [J]. Plasma Chem Chem Pro，1992，12(3)：287—297.

[8] MA D Y，MA S L，YUAN W，et al. Study on Properties and Microstructure of Ti-Si-N Coatings Deposited in Deep Holes [J]. Surf Coat Tech，2007，201：4901—4904.

[9] 王茂祥，吴宗汉，孙承休. 多弧离子镀技术中的真空放电过程[J]. 物理，1997，26(7)：431—434.

[10] 赵彦辉，林国强. 脉冲偏压对电弧离子镀 Ti/TiN 纳米多层薄膜显微硬度的影响[J]. 金属学报，2005，41：1106—1110.

[11] 李红凯，林国强. 脉冲偏压电弧离子镀制备 $C_{1-x-y}N_xZr_y$ 超硬复合薄膜[J]. 无机材料学报，2010，25(5)：517—521.

[12] DUECK A，GAMER N. Super Tough Wear Resistant Coatings with Chameleon Surface Adaptation[J]. Surf Coat Technol，2001，579：142—144.

[13] MITTERER C，LOSBICHLER P，HOFER F，et al. Nanocrystalline Hard Coatings within the Quasi-binary System TiN-TiB_2[J]. Vacuum，1998，50：313—318.

[14] LOSBICHLER P，MITTERER C，GIBSON P N，et al. Co-sputtered Films within the Quasi-binary System TiN-TiB_2 [J]. Surf Coat Tech，1998，94/95：297—303.

[15] MUSIL J. New Results in D. C. Reactive Magnetron Deposition of TiN_x Films[J]. Thin Solid Films，1988，167：107—119.

[16] LIM S H N，MCCULLOCH D G，BILEK M M M，et al. Minimisation of Intrinsic Stress Intiianium Nitride Using a Cathodic Arc with Plasma Immersion Ion Implantation[J]. Surf Coat Technol，2003，174/175：76—80.

[17] PIERSON J F，TOMASELLA T，BAUER Ph. Reactively Sputtered Ti-B-N Nanocomposite Films：Correlation between Structure and Optical Properties[J]. Thin Solid Films，2002，408：26—32.

[18] KNOTEK O，BREIDENBACH R，JUNGBLUT F，et al. Supperhard Ti-B-C-N Coatings[J]. Surf Coat Technol，1990，43/44：107—115.

[19] 张宇峰，张溪文，任兆杏，等. 离子束辅助薄膜沉积[J]. 材料导报，2003，17(11)：40—43.

[20] HE J L，MIYAKE S，SETSUHARA Y，et al. Improved Antiwear Performance of Nonostructured Titanium Boron Nitride Coatings[J]. Wear，2001，249：498—502.

[21] KNOTEK O，BOHMER M，LEYENDECKER T. On Structure and Properties of Sputtered Ti and Al Based Hard Compound Films[J]. J Vac Sci Technol，1986，A4：2695—2700.

[22] GISSLER W. Structure and Properties of Ti-B-N Coatings [J]. Surf Coat Technol，1994，68/69：556—563.

[23] WANG Y F，LI Z X，DU J H，et al. (Ti，Al，Si，C)N Nanocomposite Coatings Synthesized by Plasma-enhanced Magnetron Sputtering[J]. Applied Surf Sci，2011，258(1)：456—460.

[24] MUSIL J，JIROUT M. Enhanced Toughness in Nanostructured Ceramic Thin Films，Plenary Lecture[C]// Fifth Asian-european International Conference on Plasma Surface Engineering. Qingdao：[s. n.]，2005：12—16.

[25] ZHANG S，SUN D，FU Y Q，et al. Toughness Measurement of Thin Films：a Critical Review[J]. Surf Coat Technol，2005，198(1/2/3)：74—84.

[26] ZHENG X J，ZHOU Y C，LI J Y. Nano-indentation Fracture

Test of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Ferroelectric Thin Films[J]. Acta Materialia,2003,51:3985—3997.

[27] VOEVODIN A A,ZABINSKI J S. Super Tough Wear Resistant Coatings with Chameleon Surface Adaptation[J]. Thin Solid Films,2000,370:223—231.

[28] HOLLECK H, SCHULZ H. Preparation and Behavior of Wear-resistant TiC/TiB_2, TiN/TiB_2 and TiC/ TiN Coatings with High Amounts of Phase Boundaries[J]. Surf Coat Technol,1988,36:707—714.

[29] TSUI T Y,VLASSAK J,NIX M D. Fracture of Organosilicate Glass Thin Films: Environmental Effects[J]. J Mater Res,1999,14:2204—2209.

[30] HARDING D S,OLIVER W C,PHARR G M. Improvement of Mechanical Properties of Amorphous Carbon Films Deposited on Polycarbonate Plastics[J]. Mater Res Soc Symp Proc,1995,356:663—668.

[31] SCHARF T W,DENG H,BARNARD J A. Mechanical and Fracture Toughness Studies of Amorphous SiC-N Hard Coatings Using Nanoindentation[J]. J Vac Sci Technol,1997,A15(3):963—967.

[32] XIA Z,CURTIN W A,SHELDON B W. A New Method to Evaluate the Fracture Toughness of Thin Films[J]. Acta Mater,2004,52:3507—3517.

[33] PANJAN P,CEKADA M,NAVINSEK B. A New Experimental Method for Studying the Cracking Behaviour of PVD Multilayer Coatings[J]. Surf Coat Technol,2003,55:174—175.

[34] VOEVODIN A A,ZABINSKI J S. Supertough Wear-resistant Coatings with 'Chameleon' Surface Adaptation[J]. Thin Solid Films,2000,370:223—231.

[35] ZHANG S,SUN D,FU Y Q,et al. Effect of Sputtering Target Power on Microstructure and Mechanical Properties of Nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x Thin Films[J]. Thin Solid Films,2004,462:447—448.

[36] COTTERELL B,CHEN Z. Buckling and Cracking of Thin Films on Compliant Substrates under Compression[J]. Int J Fract,2000,104:169—179.

[37] HUTCHINSON J W. Mechanics of Thin Films and Multilayers[M]. [s. l.]:Technical University of Denmark,1996.

[38] BEUTH J L. Cracking of Thin Bonded Films in Residual Tension[J]. Int J Solids Struct,1992,29:1657—1675.

[39] HARRY E,ROUZAUD A,IGNAT M,et al. Mechanical Properties of W and W(C) Thin Films: Young's Modulus,Fracture Toughness and Adhesion[J]. Thin Solid Films,1998,332:195—201.

[40] HARRY E,IGNAT M,PAULEAU Y,et al. Cracking Investigation of W and W(C) Films Deposited by Physical Vapor Deposition on Steel Substrates[J]. Surf Coat Technol,1999,111(2/3):177—183.

(上接第 94 页)

[22] SURVILIENĖ S,JASULAITIENĖ V,ČEŠŪNIENĖ A. The Use of XPS for Study of the Surface Layers of Cr-Co Alloy Electrodeposited from Cr(III) Formate-urea Baths [J]. Solid State Ionics,2008,179:222—227.

[23] ABDEL Hamid Z. Electrodeposition of Black Chromium from Environmentally Electrolyte Based on Trivalent Chromium Salt[J]. Surface and Coatings Technology,2009,203(22):1442—1449.

[24] SURVILIENĖ S. CESUNIENE A,SELSKIS A,et al. Electrodeposition of Cr-Co Alloy from Cr^{3+} Formate-urea Electrolyte [J]. Trans IMF,2010,88(2):100—106.

[25] 郝照辉,屠振密,毕四富,等. 三价铬电沉积装饰铬-磷合金工艺研究[J]. 电镀与环保,2010,30(6):9—11.

[26] 于元春,屠振密,郝照辉,等. 三价铬镀液电沉积装饰性铬-磷合金特性研究[J]. 材料保护,2011,44(1):46—47.

[27] LI Bao-song,LIN An,GAN Fu-xing. Preparation and Characterization of Cr-P Coatings by Electrodeposition from Trivalent Chromium Electrolytes Using Malonic Acid as Complex [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 2578—2586.

[28] ZENG Z X,LIANG A M,ZHANG J Y. Electrochemical Corrosion Behavior of Chromium-phsphorus Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Baths[J]. Electrochemica Acta,2008,53:7344—7349.

[29] DENEVE B A,LALVANI S B. Electrodeposition and Characterization of Amourphous Cr-P Alloys[J]. Journal of Applied Electrochemistry,1992,22:341—346.

[30] KWON S C,KIM M,PARK S U,et al. Characterization of Intermediate Cr-C Layer Fabricated by Electrodeposition in Hexavalent and Trivalent Chromium Baths[J]. Surface and Coatings Technology,2004,183(2/3):151—156.

[31] ZENG Zhi-xiang,WANG Li-ping,LIANG Ai-min. Tribological and Electrochemical Behavior of Thick Cr-C Alloy Coatings Electrodeposited in Trivalent Chromium Bath as an Alternative to Conventional Cr Coatings [J]. Electrochemica Acta,2006,52(3):1366—1373.

[32] 屠振密,李宁,安茂忠,等. 电镀合金实用技术[M]. 北京:国防工业出版社,2007.

[33] AKIYAMA T,KOBAYASHI S,KI J,et al. Role of Polyethylene Glycol in Electrodeposition of Zinc-chromium Alloys [J]. Journal of Applied Electrochemistry,2000,30:817—822.

[34] BOIADJIEVA T Z,PETROV K,KRONBERGER H,et al. Composition of Electrodeposited Zn-Cr Alloy Coatings and Phase Transformations Induced by Thermal Treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds,2009,480:259—264.