

表面失效及防护

不同 Mo 含量对 CrMoN 薄膜耐腐蚀性能的影响

宋沂泽¹, 高原^{1,2}, 王成磊¹, 彭凯¹

(1. 桂林电子科技大学 材料学院, 广西 桂林 541004;

2. 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 目的 研究 Mo 含量对 CrN 薄膜硬度、结合力和耐腐蚀性能的影响。方法 用多弧离子镀技术, 在 4Cr13 钢表面沉积 CrN, 并掺杂不同量的 Mo 原子。通过显微硬度计、附着力划痕仪、电化学测量仪和能谱仪分别检测薄膜的硬度、结合力、电化学腐蚀性能和薄膜的元素含量。结果 当 Mo 的原子数分数为 0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、14.26%、21.12%、31.08% 时, 硬度值分别为 2141.1HV、2416.0HV、2416.0HV、2962.3HV、2580.4HV、2710.5HV、2441.8HV, 结合力分别为 45、47、52、57、38、37、34 N; 在 3.5% NaCl 溶液中, 它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(5.15%) 的 6.53、4.12、1、2.22、8.72、2.42、2.44 倍; 在 1 mol/L NaOH 溶液中, 它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(14.26%) 的 6.74、5.29、1.49、2.82、2.57、1、7.25 倍; 在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(14.26%) 的 9.20、4.10、10.31、9.25、1、3.29、7.46 倍。结论 当 Mo 的原子数分数为 7.09% 时, 结合力最大为 57 N, 显微硬度达到最大值, 为 2962.3HV; 当 Mo 的原子数分数为 14.26% 时, 在 H₂SO₄ 溶液和 NaOH 溶液中的耐腐蚀性能最好; 当 Mo 的原子数分数为 5.15% 时, 在 NaCl 溶液中的耐蚀性能最好。复合薄膜腐蚀机理主要是局部腐蚀中的小孔腐蚀, 另外也会发生缝隙腐蚀和电偶腐蚀。

关键词: 多弧离子镀; CrMoN 复合薄膜; 硬度; 结合力; 耐腐蚀性能; 腐蚀机理

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)10-0148-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.10.023

Influence of Different Mo Contents on Corrosion Resistance of CrMoN Coatings

SONG Yi-ze¹, GAO Yuan^{1,2}, WANG Cheng-lei¹, PENG Kai¹

(1. School of Materials Science and Technology, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

收稿日期: 2016-03-21; 修订日期: 2016-05-04

Received: 2016-03-21; Revised: 2016-05-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51264007); 国家自然科学基金青年基金 (51201043); 广西信息材料重点实验室项目 (1210908-214-Z); 广西自然科学基金资助项目 (2015GXNSFBA139214); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划资助项目 (YJ CXB201501); 广西科学研究与技术开发科技攻关计划项目 (桂科攻 12118020-2-2-1)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51264007), National Natural Science Foundation of China-Youth Science Foundation (51201043), Guangxi Key Laboratory of Information Materials Project (1210908-214-Z), Natural Science Foundation of Guangxi (2015GXNSFBA139214), Guilin University of Electronic Science and Technology of China Postgraduate Education Innovation Program (YJ CXB201501), Guangxi Science Research and Technology Development Program of Science and Technology (Guike Gong 12118020-2-2-1)

作者简介: 宋沂泽 (1990—), 男, 硕士研究生, 从事表面改性研究。

Biography: SONG Yi-ze (1990—), Male, Master, Research focus: surface modification.

通讯作者: 高原 (1954—), 男, 教授, 从事金属材料表面改性研究。

Corresponding author: GAO Yuan (1954—), Male, Professor, Research focus: surface modification of metallic materials.

ABSTRACT: The work aims to study influence of different Mo contents on hardness, binding force and corrosion resistance of CrN films. CrMoN films were deposited with different amounts of Mo atom on the surface of 4Cr13 stainless steel by multi-arc ion plating (MAIP). The hardness, binding force, electrochemical corrosion resistance and element content of CrMoN films were respectively investigated by microhardness tester, adhesion scratch tester, electrochemical measuring instrument and energy disperse spectroscopy. The results showed that when the Mo atomicity fractions of CrMoN achieved 0.15%, 4.23%, 5.15%, 7.09%, 14.26%, 21.12% and 31.08%, the hardness values were respectively 2141.1HV, 2416.0HV, 2416.0HV, 2962.3HV, 2580.4HV, 2710.5HV and 2441.8HV while the binding forces were respectively 45, 47, 52, 57, 38, 37, 34 N. In 3.5% NaCl solution, the relative corrosion rate was respectively 6.53, 4.12, 1, 2.22, 8.72, 2.42 and 2.44 times of that Mo (5.15%). In 1 mol/L NaOH solution, the relative corrosion rate was respectively 6.74, 5.29, 1.49, 2.82, 2.57, 1, 7.25 times of that of Mo (14.26%). In 1 mol/L H₂SO₄ solution, the relative corrosion rate was respectively 9.20, 4.10, 10.31, 9.25, 1, 3.29 and 7.46 times of that of Mo (14.26%). The binding force can be up to 57 N and microhardness reaches the maximum—2962.3HV when the Mo atomicity fraction reaches 7.09%. Corrosion resistance is best in H₂SO₄ solution and NaOH solution when the Mo atomicity fraction reaches 14.26%. Corrosion resistance is best in NaCl solution when the Mo atomicity fraction reaches 5.15%. Corrosion mechanism of composite films is mainly pitting corrosion, and crevice and galvanic corrosion are present as well.

KEY WORDS: multi-arc ion plating (MAIP); CrMoN composite film; hardness; binding forces; corrosion resistance; corrosion mechanism

3Cr13、4Cr13 不锈钢制造的量具有良好的耐腐蚀性能和一定的耐磨性能^[1]。CrN 薄膜硬度高、耐蚀性能好,在 3Cr13、4Cr13 不锈钢表面沉积 CrN 薄膜,可大大提高其使用寿命。但是 CrN 薄膜在实际应用中由于性能有限,已经不能满足工业需求。为进一步提高薄膜的性能,薄膜的合金化是一种有效的办法^[2-3],因此在 CrN 中添加其他合金元素为研究热点。为了获得综合性能更加良好的复合薄膜,对 CrN 二元硬质薄膜掺杂 Al、Cr、W、V 等元素,形成三元、多元薄膜的研究很多^[4-8]。综合考虑到 Mo 可以提高薄膜的自腐蚀电位,从而提高薄膜的耐腐蚀性能,且具有较高的弹性模量,可增加薄膜的韧性。在 CrN 薄膜中掺杂 Mo 原子,可进一步提高薄膜性能,此项研究已经得到了工业应用方面的重视。本研究在 4Cr13 不锈钢基体上镀一层掺杂不同 Mo 含量的 CrMoN 复合薄膜,考核不同含量 Mo 元素,对薄膜耐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 材料及仪器

实验材料选择 4Cr13 不锈钢作为试验的基体材料(回火马氏体组织,基体硬度 650HV_{0.25})。把试样切割成 30 mm×20 mm×2 mm,将基体试样放在不同型号的砂纸上打磨,然后进行抛光,使其表面粗糙度达到 $R_a < 0.8 \mu\text{m}$,将抛光后的试样先后放

入酒精和丙酮中进行超声波清洗,时间均为 20 min,最后将清洗过的试样进行烘干。

用 HV-1000 型显微硬度计测定薄膜的硬度。用 WS-2005 型附着力自动划痕仪检测结合力。腐蚀性能试验用三电极测量体系,采用 PS-268A 型电化学测量仪,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为薄膜试样。用 Carl Zeiss Axio Scope A1 型光学显微镜观察薄膜腐蚀形貌。

1.2 制备工艺

将待镀试样置于镀膜设备中,抽真空到 8×10^{-3} Pa,充入 Ar 气,加偏压 800 V,首先进行表面轰击清洗 30 min,之后开启 Cr 靶,充入一定比例的氮气和氩气沉积氮化铬。镀膜过程中用一个 Cr 靶、一个 Mo 靶。Cr 靶一直工作,时间为 40 min,分别在 Cr 靶工作时间为 10、20、30、40 min 时开启 Mo 靶 4 次,每次开启时间为 Mo 靶掺杂总时间的四分之一。沉积工艺参数:温度 250 °C,弧电流 85、100 A, N₂ 流量 180 mL/min, Ar 流量 20 mL/min,压强 0.75 Pa,偏压 200 V,掺杂 Mo 时间分别为 10、20、30、40、50、60、120 s。

2 结果及分析

2.1 不同 Mo 含量对硬度的影响

表 1 为掺杂不同 Mo 含量的 CrMoN 薄膜成分

和硬度表。随着掺杂时间的增加, CrMoN 薄膜中 Mo 含量增加, 并且随着 Mo 含量的增加, 表面硬度呈现先增加后降低的趋势。图 1 是掺杂不同 Mo 含量(原子数分数, 全文同)时 CrMoN 的结合力曲线, 可见 Mo 含量较低时, 结合力随着 Mo 含量的增加逐步增加, 达到一定数值后开始降低。图 2 掺杂不同 Mo 含量时 CrMoN 的显微硬度图, 随着 Mo 含量的增加, 薄膜的结合力和显微硬度先增加后减小, 当 Mo 的原子分数为 7.09% 时, 结合力最大, 为 57 N, 显微硬度达到最大值, 为 2962.3HV。

表 1 掺杂不同 Mo 含量的 CrMoN 薄膜成分和硬度
Tab.1 The atomic percentage of the CrMoN coatings at different Mo content

时间 /s	N content (at)/%	Cr content (at)/%	Mo content /%	硬度 (HV)
10	29.93	69.92	0.15	2141.1
20	20.31	75.47	4.23	2416.0
30	10.05	84.81	5.15	2416.0
40	17.08	75.82	7.09	2962.3
50	17.82	69.92	14.26	2580.4
60	17.16	61.72	21.12	2710.5
120	24.77	44.15	31.08	2441.8

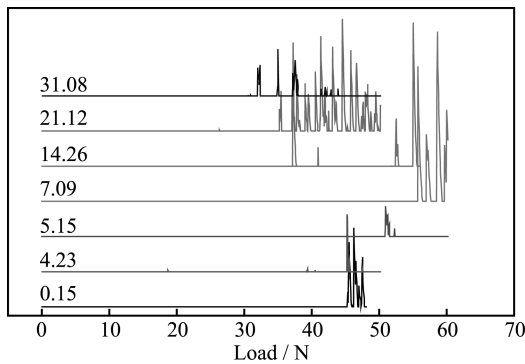


图 1 不同掺杂 Mo 时 CrMoN 的结合力曲线

Fig.1 The scratch resistance of CrMoN coatings at different Mo content

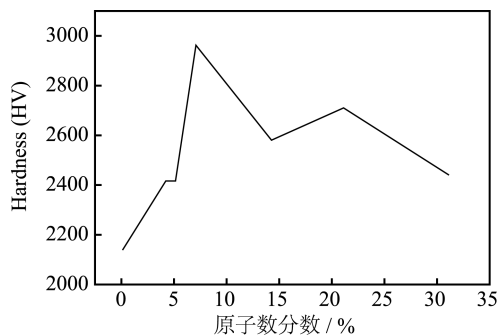


图 2 不同掺杂 Mo 时 CrMoN 的显微硬度

Fig.2 The hardness of the CrMoN coatings at different Mo content

2.2 不同 Mo 含量对耐蚀性能的影响

2.2.1 在 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀

图 3 为试样在 H₂SO₄ 溶液中的阴阳极极化曲线。表 2 为试样在 H₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀参数表。从图 3 和表 2 可以看出, 在 H₂SO₄ 溶液中, 不同 Mo 含量的 CrMoN 复合薄膜自腐蚀电位几乎无差异, 都约为 -450 mV。但是随着 Mo 含量的增加, 极化曲线先向左移动, 然后向右移动。复合薄膜的钝化区间都比较窄, 没有明显的钝化现象。根据塔费尔直线外推法^[9]得出的自腐蚀电流密度在 Mo 的含量为 14.26% 时获得最小值, 为 0.065 272 mA/cm², Mo 含量进一步增加, 自腐蚀电流密度也递增; 当 Mo 含量为 0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、21.12%、31.08% 时, 它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(14.26%) 的 9.20、4.10、10.31、9.25、3.29、7.46 倍。薄膜自腐蚀电位约为 20 mV 时, 发生致钝, 薄膜抗蚀性能与钝化维持在低电流有直接关系, 电流越低, 抗蚀性能越好^[10-11], 当 Mo 含量为 14.26% 时致钝电流密

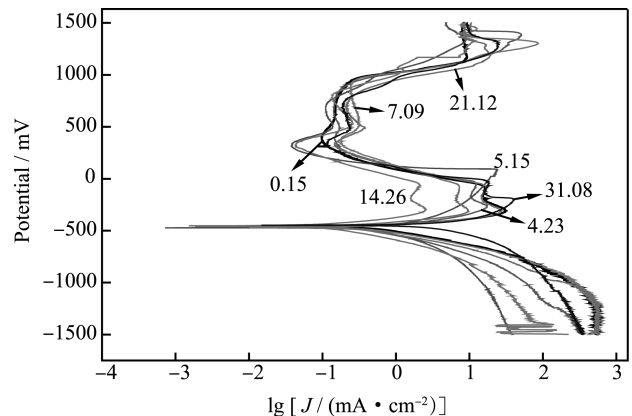


图 3 试样在 H₂SO₄ 溶液中的阴阳极极化曲线

Fig.3 Cyclic polarization curves of samples in H₂SO₄ solution

表 2 试样在 H₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀参数

Tab.2 Electrochemical corrosion parameters of samples in H₂SO₄ solution

Mo 含量 /%	自腐蚀电位 E_k /mV	自腐蚀电流密度 J_{corr} /(mA·cm ⁻²)	致钝电流密度 J_b /(mA·cm ⁻²)	相对腐蚀速率
0.15	-426	0.600 302	1.214 106	9.20
4.23	-468	0.267 661	1.245 768	4.10
5.15	-468	0.673 307	1.379 310	10.31
7.09	-471	0.603 778	1.216 614	9.25
14.26	-451	0.065 272	0.318 495	1.00
21.12	-460	0.214 874	0.860 919	3.29
31.08	-452	0.486 806	1.583 908	7.46

度最小,为 0.318 495 mA/cm²,此时在 H₂SO₄ 溶液中,此时它的耐蚀性最好。

2.2.2 在 NaCl 溶液中的腐蚀

图 4 是试样在 NaCl 溶液中的阴阳极极化曲线,表 3 是试样在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数。如图 4 和表 3 所示,在 NaCl 溶液中不同 Mo 含量的 CrMoN 复合薄膜的自腐蚀电位相差较大,在热力学中,一般以自腐蚀电位的大小来辅助判断某金属材料在某腐蚀溶液中的耐蚀性能,若自腐蚀电位数值越大,则能从热力学角度判断得出抗腐蚀性能越优异^[12—13]。当 Mo 含量为 4.23% 时,它的自腐蚀电位为 -329 mV; 当 Mo 含量为 0.15%、21.12% 时,它的自腐蚀电位分别为 -806、-794 mV, 电位值相差约 450 mV, 所以 Mo 含量为 4.23% 时,从热力学角度看,它在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能比 Mo 含量为 0.15%、21.12% 的要好很多。另一方面,从自腐蚀电流密度可以看出,当 Mo 含量为 5.15% 时,自腐蚀电流密度最小,为 0.000 641 mA/cm²; 当 Mo

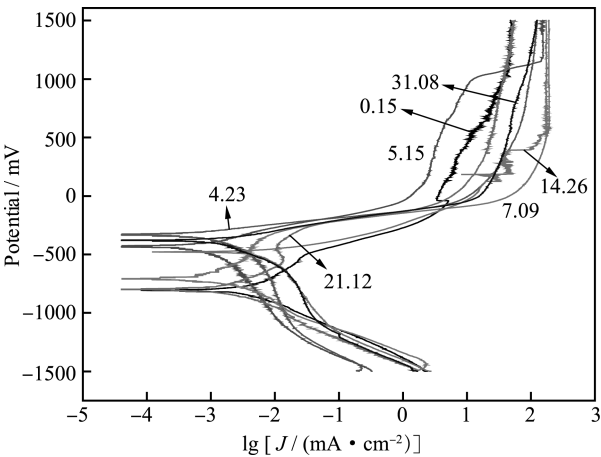


图 4 试样在 NaCl 溶液中的阴阳极极化曲线
Fig.4 Cyclic polarization curves of samples in NaCl solution

表 3 试样在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数
Tab.3 Electrochemical corrosion parameters of samples in NaCl solution

Mo 含 量/%	自腐蚀 电位 E_k /mV	自腐蚀电流 密度 J_{corr} /(mA·cm ⁻²)	致钝电流 密度 J_b /(mA·cm ⁻²)	维钝电流 密度 J_p /(mA·cm ⁻²)	相对 腐蚀 速率
0.15	-806	0.004 190	0.711 598	1.673 981	6.53
4.23	-329	0.002 645			4.12
5.15	-431	0.000 641		2.172 413	1
7.09	-709	0.001 423		2.247 648	2.22
14.26	-479	0.005 593		2.289 968	8.72
21.12	-794	0.001 553			2.42
31.08	-375	0.001 567			2.44

含量为 0.15%、4.23%、7.09%、14.26%、21.12%、31.08% 时,它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(5.15%) 的 6.53、4.12、2.22、8.72、2.42、2.44 倍。由图 4 可知,当极化电位升高到一定程度时,极化曲线出现拐点,在拐点以上的极化电流迅速增加,说明膜中出现了点蚀现象,局部活性点构成了大阴极小阳极的腐蚀原电池,从而加速了薄膜的腐蚀^[14]。

2.2.3 在 NaOH 溶液中的腐蚀

图 5 为试样在 NaOH 溶液中的阴阳极极化曲线,表 4 为试样在 NaOH 溶液中的电化学腐蚀参数,可知,在 NaOH 溶液中不同 Mo 含量的 CrMoN 复合薄膜的自腐蚀电位相差较大,最高与最低的数值相差 425 mV。当 Mo 含量为 14.26% 时,自腐蚀电流密度最小,为 0.000 353 mA/cm², 并且出现两次钝化现象,其他含量时,也出现一到三次不同程度的钝化。当 Mo 含量为 0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、21.12%、31.08% 时,它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(14.26%) 的 6.74、5.29、1.49、2.82、2.57、

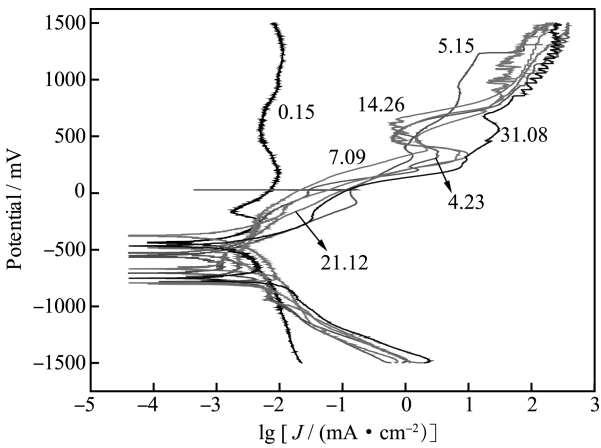


图 5 试样在 NaOH 溶液中的阴阳极极化曲线
Fig.5 Cyclic polarization curves of samples in NaOH solution

表 4 试样在 NaOH 溶液中的电化学腐蚀参数
Tab.4 Electrochemical corrosion parameters of samples in NaOH solution

Mo 含 量/%	自腐蚀 电位 E_k /mV	自腐蚀电流 密度 J_{corr} /(mA·cm ⁻²)	致钝电流 密度 J_b /(mA·cm ⁻²)	维钝电流 密度 J_p /(mA·cm ⁻²)	相对 腐蚀 速率
0.15	-436	0.002 380	-2.313 636		6.74
4.23	-766	0.001 871	-2.338 975		5.29
5.15	-558	0.000 529			1.49
7.09	-800	0.000 999	-2.202 925		2.82
14.26	-375	0.000 353	0.859 979 1	-0.098 014	1
21.12	-668	0.000 911			2.57
31.08	-754	0.002 563			7.25

7.25倍。由此可见,Mo的原子数分数为14.26%时,复合薄膜在NaOH溶液中的耐腐蚀性能达到最佳。

多弧离子镀制备的薄膜不可避免地会存在液滴,液滴是阴极靶材料蒸发后,未与N原子结合,直接溅射到基体表面^[15-16]。实验采用Cr靶和Mo靶,所以其成分富含Mo、Cr。由于液滴或贯穿薄膜,或在薄膜表面,或被薄膜覆盖,所以使基体-薄膜的腐蚀过程变复杂^[17]。但是液滴的存在中断了

薄膜柱状晶的生长,与周围树枝间存在孔隙,因此易发生小孔腐蚀和缝隙腐蚀,同时因液滴富含金属,还会发生电偶腐蚀。如图6所示,薄膜均发生了小孔腐蚀,它发生在薄膜表面局部区域,造成洞穴或坑点,严重一点的如图6(a、c、d),洞穴向内部扩展,已经造成穿孔,使薄膜局部被腐蚀,其中图6c最严重,这是因为溶液是NaCl溶液,溶液中的 Cl^- 与配位体可以破坏薄膜,造成薄膜局部破坏^[18]。

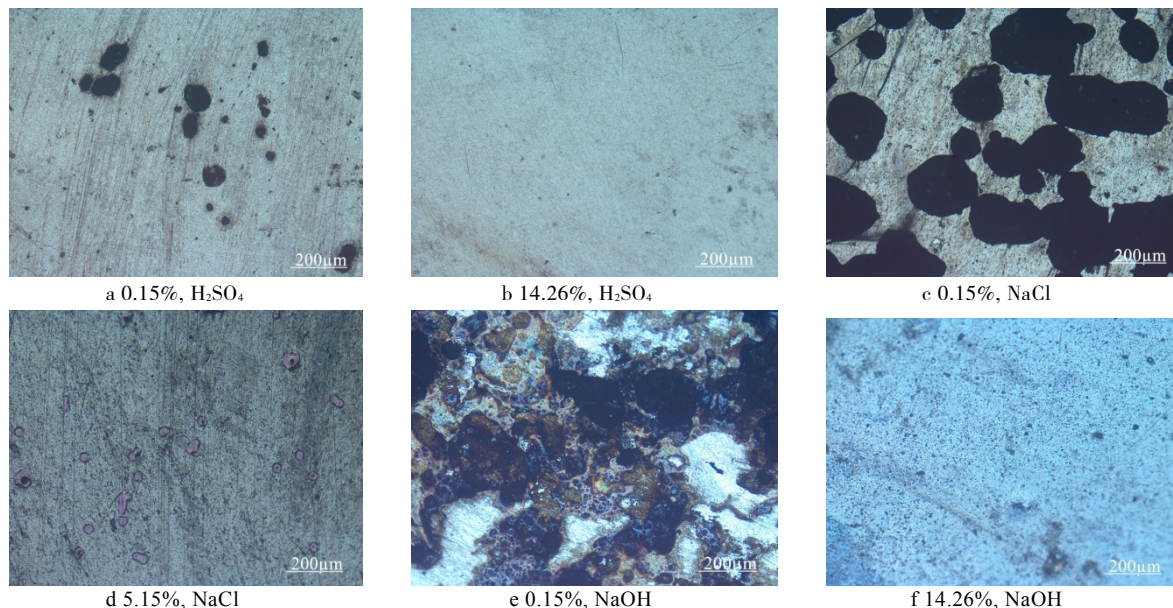


图6 在 H_2SO_4 、NaCl、NaOH溶液中的腐蚀形貌

Fig.6 Surface corrosion morphology in H_2SO_4 solution (a, b), in NaCl solution (c, d) and in NaOH solution (e, f)

3 结论

当Mo的原子数分数为7.09%时,结合力最大为57N,显微硬度达到最大值2962.3HV。

在1 mol/L H_2SO_4 溶液中,当Mo含量为0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、21.12%、31.08%时,它们的相对腐蚀速率分别是Mo(14.26%)的9.20、4.10、10.31、9.25、3.29、7.46倍。

在3.5% NaCl溶液中,当Mo含量为0.15%、4.23%、7.09%、14.26%、21.12%、31.08%时,它们的相对腐蚀速率分别是Mo(5.15%)的6.53、4.12、2.22、8.72、2.42、2.44倍。

在1 mol/L NaOH溶液中,当Mo含量为0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、21.12%、31.08%时,它们的相对腐蚀速率分别是Mo(14.26%)的6.74、5.29、1.49、2.82、2.57、7.25倍。

复合薄膜的腐蚀机理主要是局部腐蚀中的小

孔腐蚀,另外也会发生缝隙腐蚀和电偶腐蚀,其中在3.5% NaCl溶液中的腐蚀最严重。

参考文献

- [1] 孙佳. AZ31 镁合金表面超疏水膜层制备及耐蚀性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
SUN Jia. Super hydrophobic Coating Prepared and Study on Corrosion Resistance of AZ31 Magnesium Alloy[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2013.
- [2] 袁琳, 高原, 张维, 等. 201 不锈钢离子渗氮和离子镀TiN复合强化层的耐蚀性[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(S): 144—146.
YUAN Lin, GAO Yuan, ZHANG Wei, et al. Corrosion Resistance of Composite Strengthened Layer of Ion Nitriding and Ion Plating TiN on Stainless Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(S): 144—146.
- [3] 李奇, 王完成, 底月兰, 等. 活塞环表面CrMoN复合薄膜的结构及摩擦学性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(3): 251—255.

- LI QI, WANG Xian-cheng, DI Yue-lan, et al. Surface Modification of Piston Ring with CrMoN Composite Coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(3): 251—255.
- [4] 安耿. 超微氮化钼粉体的制备及其形成涂层的磨损性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(2): 190—193.
- AN Geng. Preparation of Ultramicro Molybdenum Nitride Powder and Wear Properties of Its Coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(2): 190—193.
- [5] BAO Y W, TIAN L, GONG J H. Solid Particle Erosion-Wear Behavior of Alumina Ceramics at High-Temperature[J]. Advanced Material Research, 2010, 177: 129—121.
- [6] KIM Y J, BYUN T J, HAN J G. Bilayer Period Dependence of CrN/CrAlN Nano-scale Multilayer Thin Films[J]. Superlattices and Microstructure, 2009, 45(2): 73—79.
- [7] RAHMAN M, HAIDER J, DOWLING D P, et al. Deposition of Magnetron Sputtered TiN+MoS_x Coating with Ti-TiN Graded Interlayer[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 1071—1075.
- [8] WENG K W, LIN T N, WANG D I. Tribological Property Enhancement of CrN Films by Metal Vapor Vacuum Arc Implantation of Vanadium and Carbon Ions[J]. Thin Solid Films, 2007, (6): 162—167.
- [9] Jiang Ning, Shen Yao-gen, Zhang Han-jie, et al. Influence of Substrate Bias on Properties of TiN Films with X-ray Photoelectron Spectroscopy and Atomic Force Microscopy Studies[J]. Vacuum Science and Technology, 2004, 24(6): 459—464.
- [10] Vaz F, Rebouta L, Goudeau P h, et al. Structural Transitions in Hard Si-based TiN Coatings: The Effect of Bias Voltage and Temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 274—279.
- [11] 王成磊, 高原, 卜根涛, 等. 工艺参数对等离子合成 TiN 层相结构的影响[J]. 表面技术, 2010, 43(1): 1—6.
- WANG Cheng-lei, GAO Yuan, BU Gen-tao, et al. Effects of Process Parameters on the Phase Structure of TiN Layer by Plasma Synthesizing[J]. Surface Technology, 2010, 43(1): 1—6.
- [12] 刘雄飞, 涂国辉. 工艺参数对磁控溅射 TiN 膜成分影响的研究[J]. 真空科学与技术, 1999, 19(3): 225—227.
- LIU Xiong-fei, TU Guo-hui. Growth Parameters and Surface Stoichiometry of TiN Films Grown by Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 1999, 19(3): 225—227.
- [13] 陈利, 吴恩熙, 李佳. (Ti,Al)N 单层和 TiN/(Ti,Al)N 复合涂层的切削性能研究[J]. 硬质合金, 2005, 22(2): 104—106.
- CHEN Li, WU En-xi, LI Jia. Study on Cutting Property of (Ti,Al)N Monolayer and Multilayer PVD Coatings [J]. Cemented Carbide, 2005, 22(2): 104—106.
- [14] 韩桂泉, 胡喜兰. TiN 涂层硬质合金刀具切削高锰钢的磨损破损研究[J]. 硬质合金, 2005, 22(2): 100—103.
- HAN Gui-quan, HU Xi-lan. Wear and Fracture Mechanism of TiN Coated Carbide Tool for Austenitic Manganese Steel Cutting[J]. Cemented Carbide, 2005, 22(2): 100—103.
- [15] 刘倩, 刘莹. 氩气与氮气流量比对磁控溅射法制备 TiN 薄膜的影响[J]. 机械工程材料, 2009, 33(3): 8—11.
- LIU Qian, LIU Ying. Influence of Ar and N₂ Flow Ratio on TiN Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(3): 8—11.
- [16] 袁琳, 高原, 张维, 等. 多弧离子镀制备 TiN 涂层的高温抗氧化性能研究[J]. 硬质合金, 2012, 29(1): 15—18.
- YUAN Lin, GAO Yuan, ZHANG Wei, et al. Research on High Temperature Oxidation Resistance of TiN Coating by Multi-arc Ion Plating[J]. Cemented Carbide, 2012, 29(1): 15—18.
- [17] 魏永强, 张艳霞, 文振华, 等. 脉冲偏压占空比对 TiN/TiAlN 多层薄膜微观结构和硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 1—6.
- WEI Yong-qiang, ZHANG Yan-xia, WEN Zhen-hua, et al. Effects of Different Pulsed Bias Duty Cycle on the Microstructure and Hardness of TiN/TiAlN Multilayer Coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 1—6.
- [18] 李忠厚, 宫学博, 郭腾腾, 等. 基片偏压改变对镁合金 Ti/TiN 膜质量的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 88—91.
- LI Zhong-hou, GONG Xue-bo, GUO Teng-teng, et al. Effect of Change of Bias Voltage on the Quality of Ti/TiN Film on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 99—91.