

Cr_xTi_yO_z 结构与其摩擦学性能相关性研究

高东强, 王蕊, 何乃如, 王哲

(陕西科技大学 机电工程学院, 西安 710021)

摘要: **目的** 通过研究表明与 Magnéli 相相似的 Ti_(n-2)Cr₂O_(2n-1) 相当 $6 \leq n \leq 9$ 时, 在宽温域环境下具有优异的摩擦学性能, 并深入探索这种双金属氧化物结构与力学性能和摩擦学性能之间的关系。**方法** 利用多弧离子镀技术设计制备了不同 Cr_xTi_yO_z 结构的双金属氧化物薄膜, 研究了退火处理前后, 不同结构对薄膜力学性能和摩擦学性能的影响。**结果** 随着 Ti 含量的降低, 原始薄膜中大颗粒的数量和尺寸减少, 膜基结合力先增加后降低, 摩擦系数变化幅度不明显, 约为 0.3, 磨损率为 $3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。退火处理后, 薄膜的结晶度提高, 随着 Ti 含量的降低, 薄膜硬度增大, 膜基结合力提高, 摩擦系数和磨损率逐渐减小。**结论** 退火处理后的薄膜如 Ti 含量过高, 会生成 Cr₂Ti₄O₁₁、CrTiO₃ 和 Cr₂O₃ 复合相, 从而结构变疏松, 力学性能和摩擦学性能变差。

关键词: Cr_xTi_yO_z 结构; Ti 含量; 双金属氧化物薄膜; 退火处理; 摩擦学性能

中图分类号: TG156.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0133-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.022

Correlation between Cr_xTi_yO_z Structure and Its Tribological Properties

GAO Dong-qiang, WANG Rui, HE Nai-ru, WANG Zhe

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: Studies show that Ti_(n-2)Cr₂O_(2n-1) phase which was similar to Magnéli phase exhibits excellent tribological properties if $6 \leq n \leq 9$. In order to deeply explore the relationship between structure and mechanical and tribological properties of double metal oxide, double metal oxide films with different Cr_xTi_yO_z structures were designed and fabricated by adopting the technology of multi-arc ion plating. Effects of different structures on mechanical and tribological properties of the as-deposited and annealed films were investigated. With the decrease of the Ti content, quantity and size of large particles in original film decreased, film-substrate cohesion first increased and then decreased, friction coefficient changed slightly to nearly 0.3 and wear rate was $3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. Crystallinity of the films increased after annealing. With the decreased of Ti content, film hardness increased, the film-substrate cohesion increased, and both the friction coefficient and wear rate decreased gradually. Cr₂Ti₄O₁₁, CrTiO₃ and Cr₂O₃ composite phases were produced if the annealed films had high Ti content, thus leading to loosen film structure, and poor mechanical and tribological properties.

KEY WORDS: Cr_xTi_yO_z structure; Ti content; double metal oxide film; annealing treatment; tribological properties

收稿日期: 2017-06-15; 修订日期: 2017-08-22

Received: 2017-06-15; Revised: 2017-08-22

基金项目: 陕西科技大学博士启动基金 (2016GBJ-13)

Fund: Supported by Doctoral Startup Fund of Shaanxi University of Science and Technology (2016GBJ-13)

作者简介: 高东强 (1960—), 男, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: GAO Dong-qiang(1960—), Male, Professor, Research focus: surface engineering.

从目前国内外的研究现状来看,宽温域自润滑材料大部分是按照“变色龙”的设计思想,即通过高、中、低温润滑剂的复配,来实现宽温域自润滑。宽温域自润滑材料可以分为整体材料和涂覆层材料两大类^[1-5],相比于整体材料而言,涂覆层材料在解决机械零部件的润滑和耐磨问题上更加经济实用。其中,NASA 研究人员^[6]利用热喷涂研制的 PS 系列金属基宽温域润滑涂层在室温至 800 °C 环境下,均保持较低的摩擦系数和磨损率。陈书法等人^[7]以 NiCr 合金为基础相、Cr₂C₃ 为增强相、WS₂ 和 CaF₂ 为润滑相,利用激光熔覆技术制备了 NiCr/Cr₂C₃-WS₂-CaF₂ 复合涂层,该涂层在室温至 600 °C 下均表现出良好的摩擦学性能。欧阳家虎等人^[8-10]采用低压等离子喷涂技术(LPPS)开展了陶瓷基宽温域自润滑涂层的研究工作,以 ZrO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃ 陶瓷为基础相,添加 Ag₂O、BaSO₄、CaF₂ 等润滑相制备的陶瓷基宽温域自润滑复合材料具有抗高温、耐腐蚀及良好的宽温域自润滑性能,拓展了宽温域自润滑涂层材料的应用领域。

但是,宽温域自润滑涂层的研究仍存在以下问题:低温润滑剂在高温环境下的流失、氧化;涂层中润滑相的复配会显著降低涂层的力学性能;宽温域自润滑涂层经历一个热循环后发生氧化;至今没有单一的润滑剂可以在宽温域内提供良好的润滑^[11,12]。

研究发现,氧化物具有良好的机械强度和优异的抗高温氧化性。其中,双金属氧化物 Me_xTM_yO_z 被发现在 350~600 °C 下,具有相当低的摩擦系数(0.1~0.3)^[13]。AFRL 研究人员利用 PVD 制备了 VN-Ag 宽温域自润滑涂层,在室温至 1000 °C 宽温域环境下,也能保持较低的摩擦系数^[14-16]。何乃如等人^[17]利用 Ti、Cr 元素在高温下的扩散作用,得到了 Cr₂O₃ 和 Cr₂Ti₇O₁₇ 复合相构成的类网状凸起结构,这种特殊形貌与织构化样品的表面非常相似。其次,有研究表明对于 Ti_(n-2)Cr₂O_(2n-1) 相,当 6≤n≤9 时,其结构与 Magnéli 相相似^[18,19],易剪切面的存在可以在摩擦过程中降低摩擦系数和磨损率。

本文通过主动控制薄膜中的 Ti 元素含量,使 Ti 元素与 Cr、O 在退火处理前后形成不同 Cr_xTi_yO_z 结构,研究所形成的不同结构对薄膜力学性能和摩擦学性能的影响,从而探索 Cr_xTi_yO_z 结构与其性能的相关性。

1 实验

1.1 薄膜制备

选用 Inconel718 合金钢块(直径 24 mm,厚度 10 mm,抛光至 20~30 nm)和 P 型(111)硅片(厚度 0.6 mm)为基体材料,采用多弧离子镀技术制备薄膜。在沉积薄膜之前,基材用无水丙酮超声清洗

20 min,清洗后快速吹干并放入真空腔室中。首先,将真空腔室的气压预抽至 1.2×10⁻² Pa。然后,调节偏压为-800 V,占空比为 50%,进行氩等离子体轰击清洗 30 min,以清除基体表面的氧化物和污染物。分别设置 1 靶为 Ti 靶,2、3、4 靶为 Cr 靶,将基体材料悬挂在样品杆由高到低的四个不同位置上,来控制薄膜中 Ti 元素的含量。以高纯 Ar 作为溅射气体,沉积过程中同时打开 4 个靶材。在薄膜沉积的过程中,弧电流、偏压和占空比分别为 80 A、100 V、40%。薄膜沉积的工艺参数见表 1。

表 1 薄膜沉积参数
Tab.1 Deposition parameters of films

Para- meters	Substrate temperature/ °C	Working pres- sure/Pa	O ₂ :Ar	Sputtering current/A	Bias voltage/ V
Value	120	0.56	100:200	80	-100

1.2 薄膜的退火处理

利用马弗炉对样品进行退火处理,退火温度为 1000 °C,保温时间为 120 min,保温结束后在马弗炉中自然冷却至室温,分别以 A、B、C、D 和 A1、B1、C1、D1 代表退火处理前后的四种样品。表 2 为各样品薄膜中 Ti 元素的含量(文中均以质量分数计)。

表 2 退火处理前后薄膜中的 Ti 含量
Tab.2 Ti content of as-deposited and annealed films

Films	A	B	C	D	A1	B1	C1	D1
Ti content/ wt%	36.44	14.66	7.39	3.98	44.51	30.91	9.08	4

1.3 薄膜表征及性能测试

采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM)对退火前后的薄膜形貌进行分析,并利用能谱仪(EDS)对退火后的薄膜进行元素分析。采用 Philips 公司的 X'Pert-MRD 型 X 射线衍射仪(XRD)对退火前后薄膜的结构进行分析,所用的激发源为 Cu-Kα 射线(λ=0.154056 nm, 40 kV, 100 mA),扫描范围为 20°~80°。

采用瑞士 CSM 公司的划痕仪测量退火前后薄膜的膜基结合力,测试条件如下:采用金刚石球型压头(直径 200 μm),载荷 1~50 N,划痕长度 5 mm,加载速度 99.96 N/min。采用瑞士 CSM 公司的纳米压痕仪测量薄膜硬度和弹性模量,为了消除基体对薄膜硬度的影响,采用十分之一原则,压入深度保持在薄膜厚度的 1/10 左右,其中,加载速度 100 mN/min,最大加载载荷 50 mN。每个样品平行测试 5 次,取平均值。

利用瑞士 CSM 的球盘式摩擦磨损试验机(CSM, Tribo-S-D-0000),在往复模式下测试薄膜的摩擦学性

能, 对偶球为 $\phi 6\text{ mm}$ 的 Al_2O_3 陶瓷球, 法向载荷为 1 N , 滑行速度为 10 cm/s , 振幅为 2.5 mm , 滑行距离为 100 m 。采用 SEM、EDS 观察磨痕形貌, 分析磨屑成分。利用非接触式三维轮廓仪观察磨痕截面的三维形貌, 通过公式 $w=V/(SF)=AL/(SF)$ 计算磨损率, 式中, V 为磨损体积, A 为磨痕的横截面积, L 为磨痕长度, S 为滑动距离, F 为法向载荷。

2 结果及分析

2.1 不同 Ti 含量薄膜的表面形貌及结构

图 1 为退火前后不同 Ti 含量薄膜的表面形貌。可以看出, 原始薄膜中存在液滴、微孔等缺陷, 且随着 Ti 含量的降低, 液滴、孔隙、大颗粒的数量和尺寸逐渐减小。而退火处理后, 样品中的 Ti 元素发生扩散, 晶粒明显长大, 且随着 Ti 含量的减少, 晶粒越细小, 薄膜表面结构越致密。这是由于退火处理后, 薄膜中的 Ti 和 Cr 元素发生扩散, 薄膜由新的双金属氧化物、氧化铬和氧化钛多种相构成, 薄膜的结晶度明显提高。

Ti 含量不同, 样品表面生成的相也不同。由图 2 各样品的 XRD 图中可以看出, 样品 A 表面生成了 $\text{Cr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_{1.925}$ 相, 样品 B 表面生成了 $\text{Cr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54}\text{O}_{1.77}$ 相, 样品 C 表面生成了 $\text{Cr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54}\text{O}_{1.77}$ 和 Cr_2O_3 复合相, 样品 D 表面生成了 $\text{Cr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_{1.925}$ 、 CrTiO_3 和 Cr_2O_3 复合相。而退火处理后的样品 A1 由 $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 、 TiO_2 和 Cr_2O_3 相构成, B1 由 $\text{Cr}_{0.12}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{1.74}$ 、 TiO_2 和 Cr_2O_3 相构成, C1 由 $\text{Cr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_{1.925}$ 、 TiO_2 和 Cr_2O_3 相构成, D1 由 CrTiO_3 、 TiO 和 Cr_2O_3 相构成, 这与 SEM 分析结果相符。

2.2 $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 结构对薄膜力学性能的影响

$\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 结构对退火处理前后薄膜的力学性能影响较大。图 3、4 分别为退火处理前后薄膜的硬度随压入深度的变化曲线。由十分之一原则可知, 原始薄膜的硬度分别为 20 、 33.8 、 29.9 、 29.8 HV , 退火后薄膜的硬度分别为 2.5 、 13.2 、 20 、 22 HV 。其中, 样品 A 经退火处理后, 硬度下降剧烈。这是由于薄膜中形成了 $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相, 该相导致薄膜结构疏松, 大大降低了硬度。

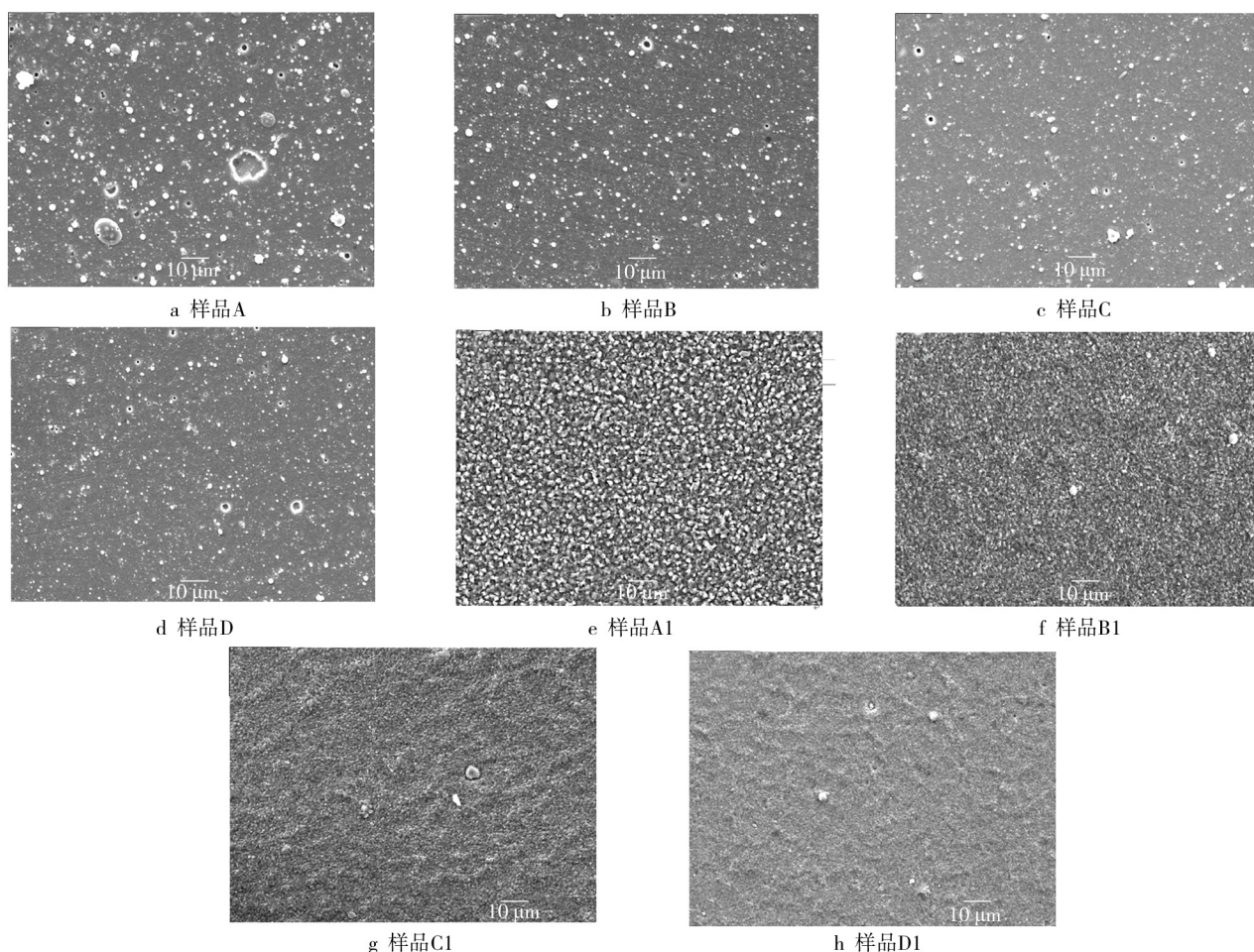


图 1 退火处理前后不同 Ti 含量薄膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of as-deposited and annealed films with different Ti content: a) sample A, b) sample B, c) sample C, d) sample D, e) sample A1, f) sample B1, g) sample C1, h) sample D1

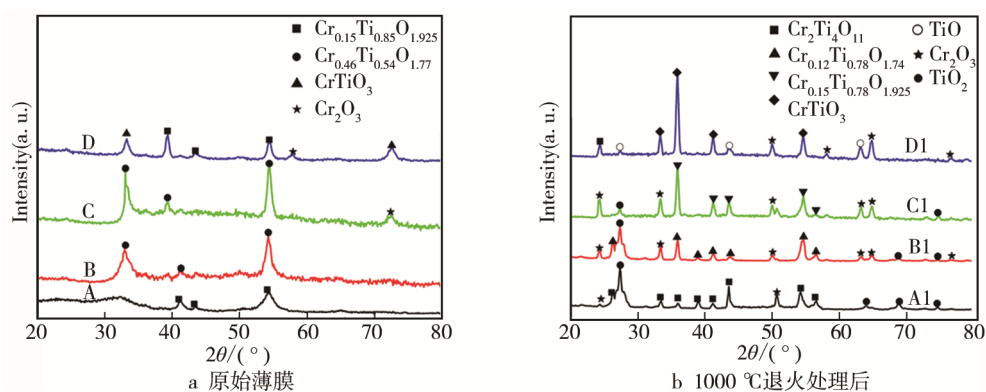


图2 薄膜的XRD谱图

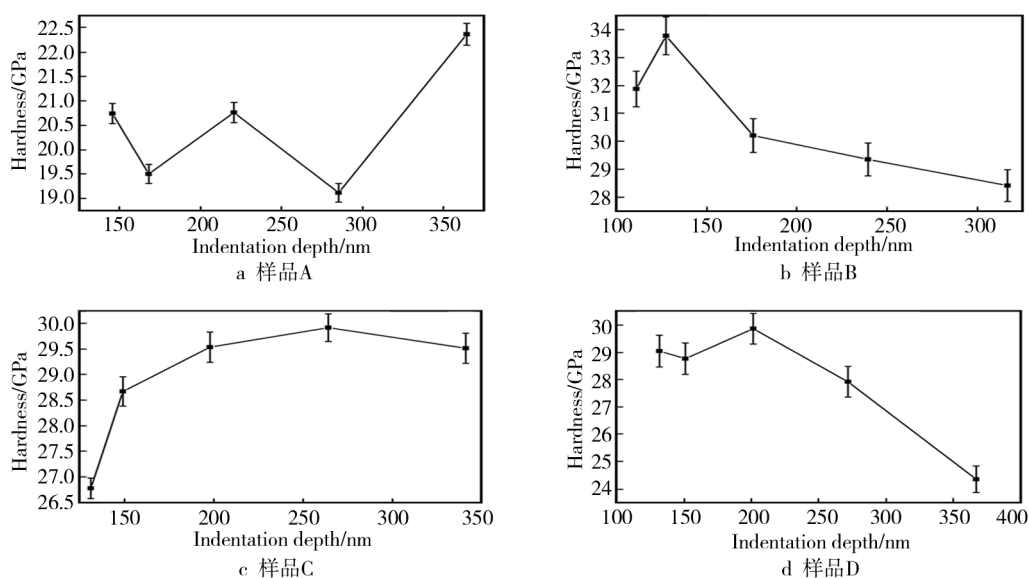
Fig.2 XRD patterns of films: a) as-deposited, b) $1000\text{ }^\circ\text{C}$ annealed

图3 原始薄膜硬度随压入深度变化曲线

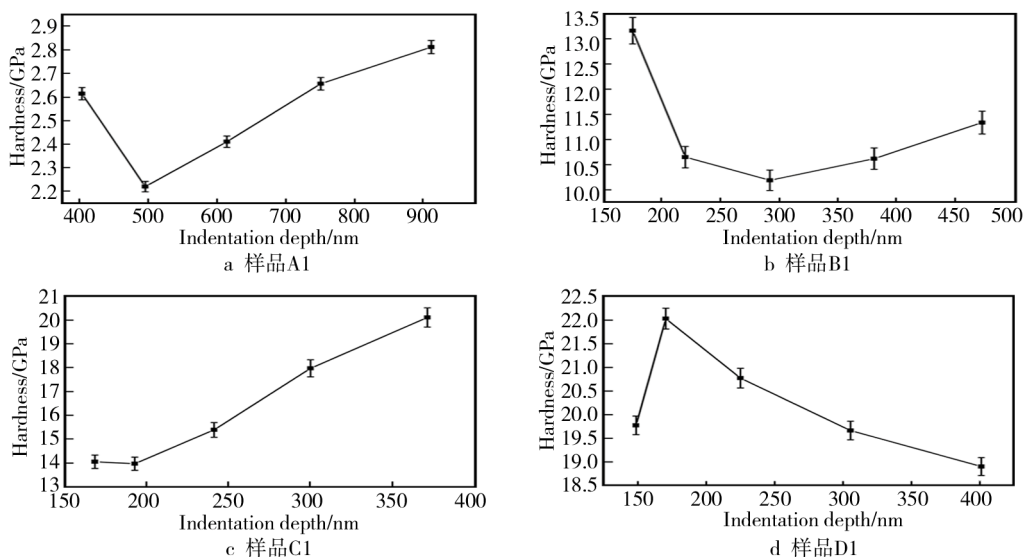
Fig.3 Variation curves of hardness as a function of indentation depth of as-deposited films
a) sample A, b) sample B, c) sample C, d) sample D

图4 退火处理后薄膜硬度随压入深度的变化曲线

Fig.4 Variation curves of hardness as a function of indentation depth of annealed films:
a) sample A1, b) sample B1, c) sample C1, d) sample D1

图 5、6 分别为退火处理前后薄膜的膜基结合力定量分析。一般来说,膜基结合力定义为把薄膜完全从基底上剥离所需的最小力,即图中标记的 L_{c2} 。同时,图中的 L_{c1} 为薄膜失效点的临界载荷,也是一个重要的力学参数。从图 5 可以看出,随着薄膜中 Ti 含量的降低,膜基结合力先增大后减小。这是因为 Ti 含量降低,薄膜中的液滴和微孔逐渐消失,大颗粒的数量和尺寸逐渐减少, L_{c1} 和 L_{c2} 增大。但是, Ti 含量过少时,薄膜由双金属氧化物相、氧化铬和氧化钛复合相组成,薄膜的致密性降低,薄膜结构变疏松,

薄膜与基底的结合力下降。

Ti 含量较高的 A 样品, 7.5 N 的载荷下所产生的裂纹就会贯穿至基底, 导致薄膜剥落, 而薄膜完全剥离需要的力为 18.2 N。其经退火处理后得到的 A1 样品, 临界载荷则为 1 N, 即在 1 N 的载荷下薄膜就开始剥落, 承载能力极差。这是因为退火处理后, 薄膜中的晶粒明显长大, 晶粒间隙变大, 生成的 $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 相使薄膜结构变疏松, 膜基结合力减小。此外, 退火后的样品, 随着 Ti 含量的降低, L_{c1} 逐渐增加。

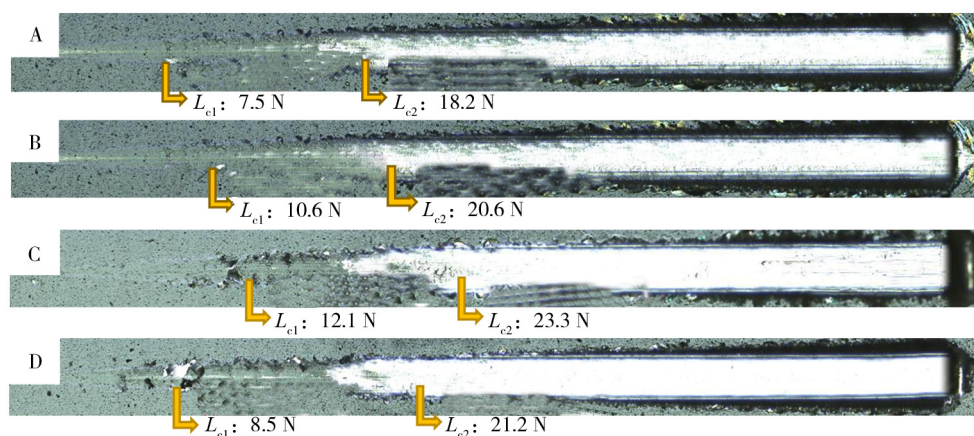


图 5 原始薄膜的划痕试验
Fig.5 Scratch test of as-deposited films

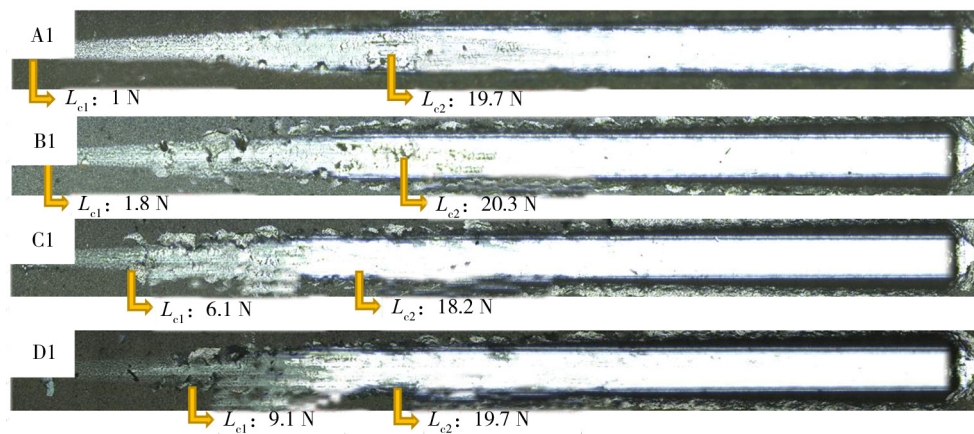


图 6 退火处理后薄膜的划痕试验
Fig.6 Scratch test of annealed films

2.3 $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 结构对薄膜摩擦学性能的影响

将退火前后的样品进行摩擦磨损试验, 结果如图 7 所示。可以明显看出, 原始薄膜的摩擦系数随着 Ti 含量的降低, 先增大至 0.34, 后降低为 0.32。退火处理后, 薄膜 A 的摩擦系数急剧上升至 0.44, 而薄膜 B、C、D 的摩擦系数均有所下降, 但幅度均较小。退火后薄膜的摩擦系数随着 Ti 含量的减小呈现下降趋势。

图 8 为不同 Ti 含量薄膜在室温环境下的磨痕形貌和三维形貌图。当 Ti 含量为 44.51% 时, 通过对磨

屑进行 EDS 分析可知, 磨屑中含有大量的 Ti 和 Cr 元素, 如表 3 所示。说明薄膜出现了大量脱落的现象, 摩擦系数大大升高。这是因为 $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 结构大大降低了薄膜硬度和薄膜致密性, 增大了摩擦过程中的接触面积, 使薄膜更易脱落。从磨痕的三维轮廓也可以清楚地看出这种结构薄膜的磨痕宽而深。而 Ti 含量为 36.44% 和 14.66% 时, 薄膜表面的磨痕比较光滑, 且出现了轻微的犁沟磨损。另外, 其表面还存在少量微孔, 可能是摩擦过程中小颗粒的剥落造成的。

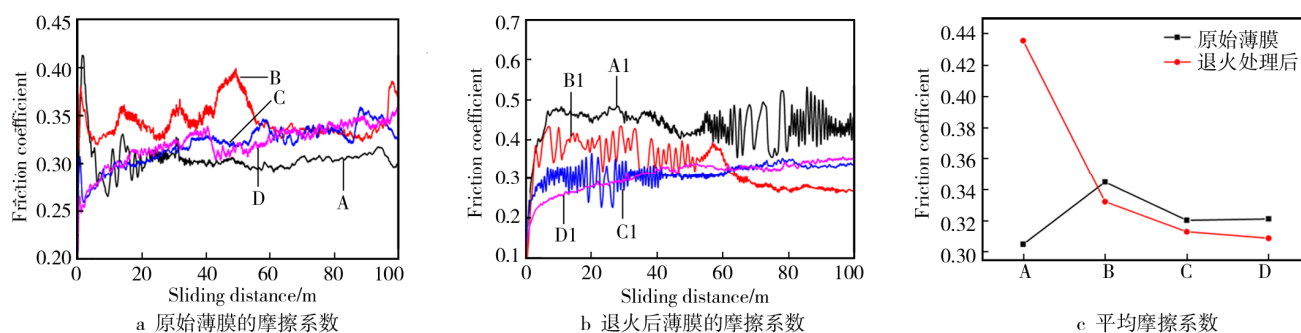


图7 退火前后薄膜的摩擦磨损试验结果

Fig.7 Frictional wear test results of as-deposited and annealed films: a) friction coefficient of as-deposited film, b) friction coefficient of annealed film c) average friction coefficient

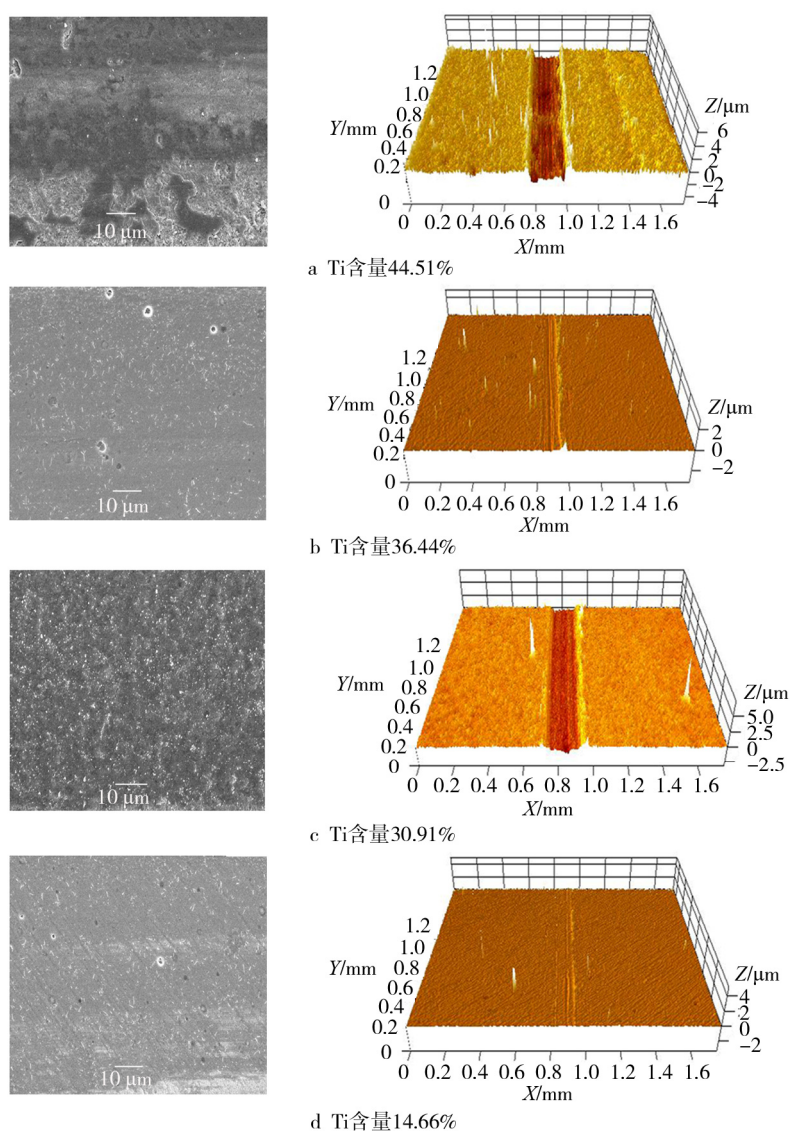


图8 不同Ti含量薄膜的磨痕形貌和三维形貌图

Fig.8 Grinding crack morphology and 3D images of films with different Ti content: a)44.51%, b)36.44%, c)30.91% d)14.66%

为了进一步讨论其摩擦学性能, 利用 $w=V/(SF)=AL/(SF)$ 计算退火前后薄膜的磨损率, 如图9所示。可以看出, 原始薄膜的磨损率随着Ti含量的降低,

变化幅度不大, 保持在 $3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。而退火处理后薄膜的磨损率随着Ti含量的降低而逐渐减小, 最小值为 $4.3 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 比原始薄膜的磨损率

高了一个数量级。因此，原始薄膜在室温下具有较好的摩擦学性能。

表 3 Ti 含量 44.51%薄膜中的磨屑 EDS 分析
Tab.3 EDS analysis of wear debris in film with 44.51% Ti

Elements	O	Ti	Cr	C
Content/wt%	45.91	30.88	10.68	12.53

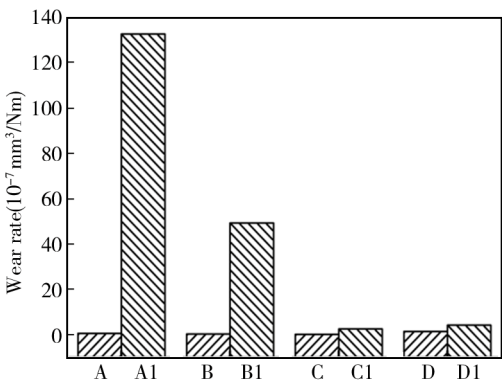


图 9 退火前后薄膜的磨损率
Fig.9 Wear rate of as-deposited and annealed films

3 结论

1) 采用多弧离子镀技术，通过 Ti、Cr 共沉积的方法制备出不同 Ti 含量的双金属氧化物薄膜，薄膜表面光滑，液滴和孔隙均较少。原始薄膜主要由双金属氧化物相构成，退火处理后的薄膜由双金属氧化物相、氧化铬和氧化钛复合相构成。

2) 随着 Ti 含量的增多，原始薄膜中的液滴和孔隙增多，薄膜的硬度先升高后降低，膜基结合力先上升后降低，当 Ti 的质量分数为 36.44%时，膜基结合力只有 7.5 N。摩擦系数保持在 0.3 左右，磨损率大约为 $3\times10^{-8}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。

3) 退火处理后，薄膜中的大颗粒消失，Ti、Cr 元素发生扩散，Ti 元素含量明显高于原始薄膜的 Ti 元素含量。但是，Ti 元素含量过高会导致晶粒间的间隙变大。同时，薄膜中会出现 $\text{Cr}_{0.12}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{1.74}$ 相、 $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相和氧化铬、氧化钛构成的复合相，这些相使薄膜结构变疏松，导致膜硬度和膜基结合力大大降低。另外，摩擦系数有小幅降低，而磨损率则有明显增多，其最小值为 $4.3\times10^{-7}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ，比原始薄膜的磨损率高了一个数量级。

参考文献:

[1] LIU E, GAO Y, JIA J, et al. Microstructure and Mechanical Properties of in Situ NiAl-Mo₂C Nanocomposites Prepared by Hot-pressing Sintering [J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 592(2): 201-206.

[2] LIU F, YI G, WANG W, et al. Tribological Properties of NiCr-Al₂O₃ Cermet-based Composites with Addition of Multiple-lubricants at Elevated Temperatures [J]. Tribology International, 2013, 67(4): 164-173.

[3] DING C H, LI P L, RAN G, et al. Tribological Property of Self-lubricating PM304 Composite[J]. Wear, 2007, 262(5-6): 575-581.

[4] ZHANG S, ZHOU J, GUO B, et al. Friction and Wear Behavior of Laser Cladding Ni/hBN Self-lubricating Composite Coating[J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 491(1-2): 47-54.

[5] ZHANG S, ZHOU J, GUO B, et al. Preparation and Characterization of Reactively Sintered Ni₃Al-hBN-Ag Composite Coating on Ni-based Superalloy[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 473(1): 462-466.

[6] CHRIS D C, HAROLD E S. Composition Optimization of Self-lubricating Chromium-carbide-based Composite Coatings for Use to 760 °C[J]. Tribology Transactions, 1986, 30(1): 77-83.

[7] 陈书法, 何祥明, 杨茂盛, 等. 激光熔覆制备 NiCr/Cr₃C₂-WS₂-CaF₂ 复合材料涂层[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(10): 21-25.

CHEN S F, HE X M, YANG M S, et al. NiCr/ Cr₃C₂-WS₂-CaF₂ Wear Resistant Composite Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(10): 21-25.

[8] OUYANG J H, SASAKI S, UMEDA K. The Friction and Wear Characteristics of Low-pressure Plasma-sprayed ZrO₂-BaCrO₄ Composite Coating at Elevated Temperatures[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 154(2): 131-139.

[9] OUYANG J H, SASAKI S, UMEDA K. Low-pressure Plasma-sprayed ZrO₂-CaF₂ Composite Coating for High Temperature Tribological Applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 137(1): 21-30.

[10] REESWINKEL T, MUSIC D, SCHNEIDER J M. Coulomb-potential-dependent Decohesion of Magnéli Phases[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010, 22 (29): 292203.

[11] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S, MURATORE C. Recent Advances in Hard, Tough, and Low Friction Nanocomposite Coatings[J]. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6): 665-679.

[12] BAKER C C, CHROMIK R R, WAHL K J, et al. Preparation of Chameleon Coatings for Space and Ambient Environments[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(17): 6737-6743.

[13] AOUDI S M, LUSTER B, KOHLI P, et al. Progress in the Development of Adaptive Nitride-based Coatings for High Temperature Tribological Applications

- [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(6-7): 962-968.
- [14] MURAKAMI T, OUYANG J H, UMEDA K, et al. High-temperature Friction Properties of BaSO₄ and SrSO₄ Powder Films formed on Al₂O₃ and Stainless Steel Substrates[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 432(1-2): 52-58.
- [15] AOUADI S M, SINGH D P, STONE D S, et al. Adaptive VN/Ag Nanocomposite Coatings with Lubricious Behavior from 25 to 1000 °C[J]. Acta Materialia, 2010, 58(16): 5326-5331.
- [16] STONE D S, MIGAS J, MARTINI A, et al. Adaptive NbN/Ag Coatings for High Temperature Tribological Applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(s19-20): 4316-4321.
- [17] 何乃如, 王飞飞, 吉利, 等. Ti、Cr 元素在 Cr₂O₃ 薄膜中的扩散及其对摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016(6): 67-74.
- HE N R, WANG F F, JI L, et al. Diffusion Behavior of Ti and Cr Elements in Cr₂O₃ Film and Its Influence on Tribological Properties[J]. China Surface Engineering, 2016(6): 67-74.
- [18] SOMIYA S, HIRANO S, KAMIYA S. Phase Relations of the Cr₂O₃-TiO₂ System[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1978, 25(3): 273-284.
- [19] ANDERSSON S, SUNDHOLM A, MAGNELI A, et al. A Homologous Series of Mixed Titanium Chromium Oxides Ti_(n-2)Cr₂O_(2n-1) Isomorphous with the Series Ti_(n)O_(2n-1) and V_(n)O_(2n-1)[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1959, 13(5): 989-997.