

脉冲偏压对电弧离子镀 TiCN 薄膜组织结构的影响

刘恋^{1,2,3,4}, 石倩^{2,3,4}, 代明江^{2,3,4}, 匡同春¹, 林松盛^{2,3,4},
郭朝乾^{2,3,4}, 李洪^{2,3,4}, 苏一凡^{2,3,4}

(1.华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641; 2.广东省新材料研究所, 广州 510650; 3.现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广州 510650; 4.广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650)

摘要:目的 改善 TiCN 薄膜的组织结构, 进一步提高其硬度与结合力。方法 采用电弧离子镀技术, 通过改变脉冲偏压的幅值, 制备一系列的 TiCN 薄膜。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的表面和截面形貌, 采用 X 射线衍射 (XRD) 对薄膜进行物相分析, 用 X 射线光电子谱 (XPS) 表征元素的化学状态, 通过能谱仪 (EDS) 分析薄膜的成分。采用显微维氏硬度计测量薄膜硬度, 使用 3D 轮廓仪测量薄膜厚度, 利用多功能材料表面性能试验仪进行划痕测试。结果 偏压对薄膜的硬度、结合力、组织结构和沉积速度都有影响。随着脉冲偏压的提高, TiCN 薄膜晶粒逐渐细化, 沉积速率、结合力有先增大后减小的趋势, TiCN 薄膜的硬度保持线性提高。偏压为 -200 V 时, TiCN 薄膜出现 C₃N₄ 新相, 此时薄膜的硬度和结合力都大幅度提高, 表面形貌发生突变, 液滴最多。偏压为 -250 V 时, TiCN 薄膜综合性能最好, 并且表面的液滴明显减少, 此时硬度值为 4017HV, 结合力为 51 N。结论 偏压对组织结构及碳元素在薄膜中的存在形式有一定影响, 适当地改变脉冲偏压可以使 TiCN 薄膜的显微组织更加致密, 同时, 形成的弥散硬化相使薄膜具备较高的硬度和膜基结合强度。

关键词: TiCN 薄膜; 电弧离子镀; 脉冲偏压; C₃N₄; 硬度; 结合强度

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0199-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.026

Effects of Pulsed Bias on Microstructure of TiCN Films by Arc Ion Plating

LIU Lian^{1,2,3,4}, SHI Qian^{2,3,4}, DAI Ming-jiang^{2,3,4}, KUANG Tong-chun¹,
LIN Song-sheng^{2,3,4}, GUO Chao-qian^{2,3,4}, LI Hong^{2,3,4}, SU Yi-fan^{2,3,4}

(1.School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;
2.Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China; 3.National Engineering Laboratory for
Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China; 4.Key Lab of
Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the microstructure of TiCN films and further increase hardness and adhesion. TiCN

收稿日期: 2018-06-15; 修订日期: 2018-08-20

Received: 2018-06-15; **Revised:** 2018-08-20

基金项目: 中山市广东省科学院技术转移专项 (2016G1FC0006); 广东省科学院平台建设项目 (2016GDASPT-0206); 广东省科学院科技创新发展专项 (2017GDASCX-0202)

Fund: Technology Transfer Project of Zhongshan City-Guangdong Province Academy of Science (2016G1FC0006); GDAS' Special Project of Scientific Research Environment and Capacity Building (2016GDASPT-0206); GDAS' Special Project of Science and Technology Development (2017GDASCX-0202)

作者简介: 刘恋 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: LIU Lian (1992—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 代明江 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: DAI Ming-jiang (1964—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: surface engineering.

films were prepared with arc ion plating technology by changing the amplitude of pulsed bias. Surface and cross-section morphology, phase structure, chemical bonding structure and composition of the films were observed, analyzed and characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive spectrometer (EDS). The hardness of the films was measured by micro Vickers-hardness tester, the thickness was examined by 3D profiler, and the scarification test was carried by multifunctional material surface tester. Hardness, adhesion, texture and deposition rate of the films were strongly affected by pulsed bias. With the increase of pulsed bias, the grain size of TiCN films gradually refined and the deposition rate and adhesion strength firstly increased and then decreased, but the hardness of TiCN films kept linear growth. When the pulsed bias was -200 V , the new phase of C_3N_4 appeared in the TiCN films. The hardness and adhesion strength of the films greatly increased and the surface morphology changed suddenly and generated the most droplets. When the pulsed bias was -250 V , TiCN films showed the best performance, the droplets on the surface decreased obviously, the hardness was 4017HV and the adhesion strength was 51N . Pulsed bias has certain effects on the existence of microstructure and carbon in the films. Changing the pulsed bias properly can densify the microstructure of TiCN films and form the dispersion hardening phase to provide higher hardness and adhesion strength for films.

KEY WORDS: TiCN films; arc ion plating; pulsed bias; C_3N_4 ; hardness; adhesion strength

模具技术水平的高低已经成为衡量国家制造水平的重要标志之一,如在汽车生产中,90%以上的零部件依靠模具来成形,其中冲压模具占到80%以上^[1-2]。随着现代化工业的发展,冲压零部件已向着高强度、高质量和大批量的方向发展,对冲压模具的相关质量要求不断提升。由于模具表面受力最复杂,其80%以上的失效都是因为表面损伤^[3]。为提高模具使用寿命,其表面必须具有高硬度和自润滑性,从而达到耐磨、减摩等效果。大量研究表明,在模具表面镀制硬质薄膜是解决以上问题的有效方法之一^[4-5]。

目前,传统二元薄膜,如TiN薄膜已经难以满足日益严苛的工况要求。在单一二元系薄膜基础上加入新的元素能显著提高薄膜的综合性能,TiCN就是其中的典型代表^[6-7]。TiCN具有NaCl型面心立方晶体结构,是TiN和TiC的固溶体,兼具二者的优点和特性。TiC虽然硬度很高,但结合强度低,且脆性大。而TiCN与TiN相比,优点在于具有极好的摩擦行为和高热导率。研究表明,TiCN薄膜中C的加入不仅提高了薄膜的硬度和模量,而且起到了润滑的作用,可降低摩擦系数,提高摩擦磨损性能,如在Saoula N等人的研究中,TiCN薄膜的摩擦系数可低达 $0.13^{[8-10]}$ 。

电弧离子镀是制备硬质膜的主流技术之一,因其具有沉积速率较高、绕射性及附着力好等优点,在现今工业上应用广泛。这种方法存在较大的缺陷,即电弧高温蒸发出的小液滴容易沉积在薄膜表面,破坏薄膜的力学性能。目前,人们主要采取脉冲偏压代替直流偏压、磁场过滤电弧、降低阴极靶电流等措施对其进行改进^[11],而文中是利用永磁与电磁共驱动的电弧离子镀技术来制备薄膜,以此减少液滴,提高薄膜的综合质量。大量研究表明,工艺参数对薄膜的显微结构和性能的影响显著。赵彦辉等沉积Ti/TiN多层膜时发现,脉冲偏压对薄膜性能影响显著,且在诸多因素中,脉冲偏压幅值是影响薄膜硬度最主要的因素。黄

美东等沉积TiCN薄膜时探讨了偏压对薄膜组织、表面形貌及耐蚀性能等的影响^[12-15]。目前,国内外对于TiCN薄膜的耐磨性、高温抗氧化性及失效机理等方面研究较多,但对薄膜组织结构缺乏深入探讨。本研究通过改变偏压来获得组织结构较好的TiCN薄膜,并重点研究了脉冲偏压幅值对薄膜的成分、结构和性能的影响规律。

1 试验

1.1 涂层制备

实验采用汽车冲压模具常用的Cr12MoV钢为基体,尺寸为 $\phi 35\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 。镀膜前,对钢样进行研磨和镜面抛光,分别在四氯乙烯、丙酮和酒精中超声波清洗15 min,烘干后放入真空室备用。为了方便测试薄膜的厚度和形貌,同时放入硅片和不锈钢片。实验设备为国产AS700DTXB型自动控制真空阴极电弧离子镀膜机(北京丹普表面技术有限公司),该设备的阴极电弧系统可实现永磁与电磁共驱动,使弧斑更细碎,从而减少液滴的尺寸和数量。本实验均在已优化的电磁参数基础上完成。背底真空度为 $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,靶材为Ti靶(纯度为99.9%),反应气体为 CH_4 、 N_2 ,辅助气体为Ar(气体纯度均为99.999%)。

制备TiCN薄膜前,对基底先通入氩气辉光清洗,然后在高偏压下进行金属离子清洗,沉积5 min的TiN作为过渡层。镀膜工艺参数:靶电流为110 A、气压为 1.6 Pa 、 $Q(\text{N}_2):Q(\text{CH}_4)=1:2$ 、沉积时间为60 min、沉积温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。实验时控制其他参量不变,使脉冲偏压幅值分别为 -50 、 -100 、 -150 、 -200 、 -250 V 。

1.2 测试与表征

采用日本理学Smartlab 9kW型高分辨X射线衍射仪对薄膜进行物相分析。采用Cu靶,管电压为40 kV,

管电流为 100 mA, 扫描范围为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 步长为 0.01° , 扫描速度为 $10(^{\circ})/\text{s}$ 。利用 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电能谱仪分析薄膜中元素的化学键结合状态。使用 Bruker 能谱仪分析薄膜的元素含量。采用荷兰 Nova NanoSEM 430 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜观察薄膜表面和截面形貌。

采用 MH-5D 型显微硬度计测量维氏硬度, 施加载荷 25 g, 保载时间 15 s, 实验中测试 5 个点, 取其平均值。使用 Dektak-XT 表面轮廓仪测量薄膜厚度。利用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验仪进行划痕测试, 载荷为 0~100 N, 划痕长度为 5 mm。

2 实验结果及讨论

2.1 偏压对 TiCN 薄膜截面形貌的影响

图 1 为不同偏压下薄膜的截面形貌图, 可以看出, 薄膜均呈现柱状晶生长模式。这种微观结构由大量并行的高密度柱体及包含在柱体周围较低密度的材料所组成的。柱状结构只有在沉积粒子的迁移率受到限制, 且该情况非常普遍时才会出现, 如高结合能

的化合物 TiC、TiN 等^[16]。

由于 -50 V 时偏压较小, 柱状晶粗大、疏松, 并且大小不均匀。-100 V 时柱状晶仍然很粗大, 但整体变得均匀, 薄膜柱状晶体结构整体倾斜, 且可以看到明显的过渡层。-150 V 时柱状晶变细, 可辨别出过渡层, 薄膜柱状晶下半部分倾斜, 上半部分没有倾斜。与 -150 V 对比, -200 V 时薄膜柱状晶倾斜状况一样, 过渡层已经不明显, 说明晶粒进一步细化。继续增加偏压至 -250 V 后, 薄膜柱状晶倾斜的现象完全消失, 柱状晶已不明显, 但仍能观察到细小的柱体形态, 与过渡层对比明显, 说明薄膜晶粒进一步细化, 且致密性更好。综上可知, 随着偏压的增大, 轰击薄膜粒子的能量增加, 薄膜柱状晶逐渐细化, 且柱体结构倾斜程度逐渐减少并最终消失。关于柱体结构倾斜, Kuratani 等人曾报道过它和轰击薄膜粒子能量的关系, 在没有离子轰击的原子沉积情况下, 晶粒的倾斜与切线法则相符合^[17]。当离子撞击到表面法线时, 活跃的吸附原子会获得薄膜平面内额外随机的动量传递, 如果离子能量足够高, 将使倾斜具有最小化, 甚至可以达到消除柱状倾斜的效果。

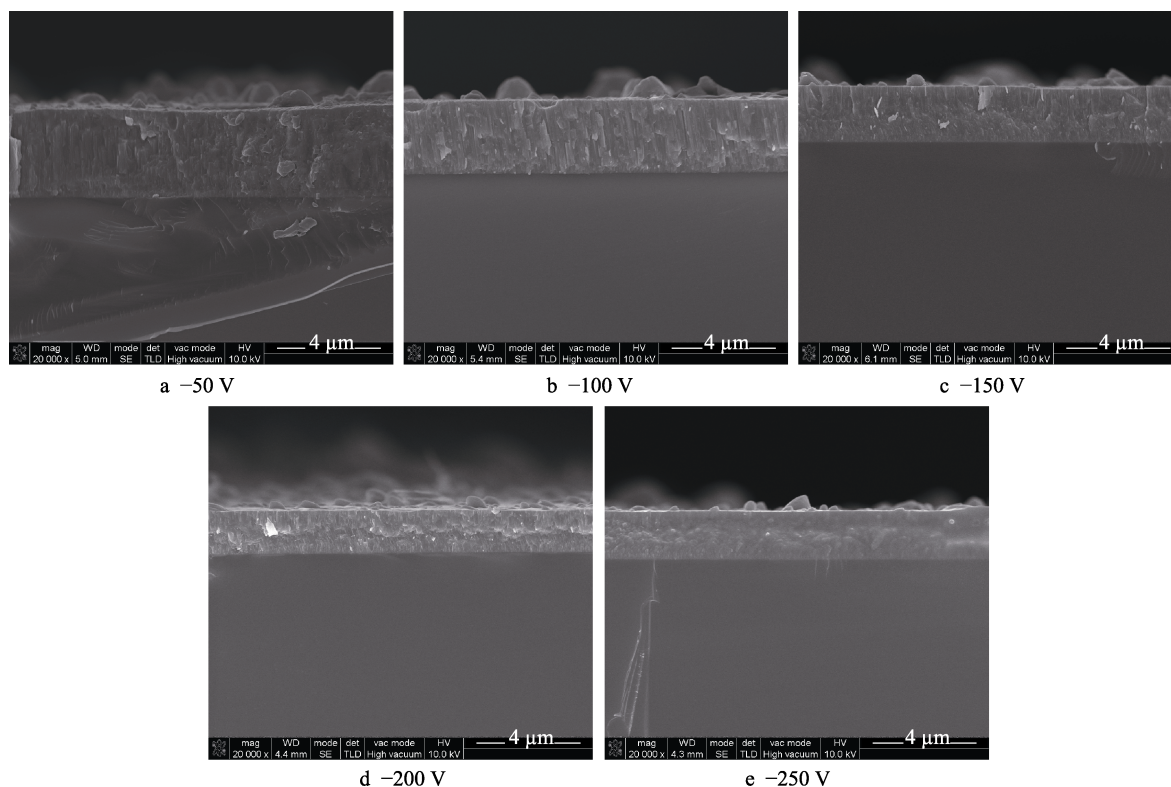


图 1 不同偏压下 TiCN 薄膜的 SEM 截面形貌

Fig.1 Cross section morphology of TiCN films deposited at different bias

2.2 偏压对 TiCN 薄膜晶体结构的影响

图 2 为不同偏压下的薄膜和基底的 XRD 图, 不同偏压下薄膜的衍射峰均与 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 物相 (PDF#42-1489) 的 (111)、(200)、(220) 和 (222) 晶面相对应, 且随着偏压的增加, (111) 峰强逐渐增大。TiCN

为 NaCl 型面心立方晶体结构, 偏压为 -50 V 和 -100 V 时, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 薄膜的 (111) 和 (200) 晶面生长较快, 取向不明显, 截面图中也可观察到其组织疏松。随着偏压的增大, TiCN 薄膜的 (111) 峰逐渐增强, 在 (111) 晶面生长最快, 有强烈的择优取向。

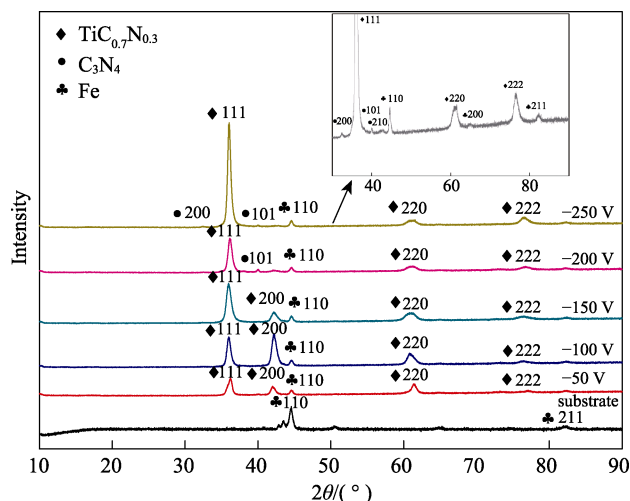


图2 不同偏压下 TiCN 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of TiCN films deposited at different bias

在偏压增至-200 V 时, TiCN 薄膜开始出现(101) C_3N_4 新相, 这与脉冲偏压能够改变离子沉积能量, 满足不同数值的化合物生成自由能的热力学条件有关。偏压增强, 离子沉积能量增强, 而高离子化率和高沉积离子能量的多弧离子镀可促使沉积气氛中的 C 元素的结构发生从石墨到嘧啶类微区域、苯胺类到嘧啶类 C—N 键的转变, 提高沉积粒子中 C—N 键的比率, 实现薄膜中 C_3N_4 相结构的转变^[11,18]。图 2 中箭头所指部分是-250 V 偏压下, XRD 峰的局部放大图, 可以看到, 随着负偏压的增加, C_3N_4 在(101) 方向的生长受到抑制, 同时出现 C_3N_4 的(200) 和(210) 峰。

为进一步确认 TiCN 薄膜中产生了新相, 对-250 V 偏压下的 TiCN 薄膜进行了 XPS 测试, 其 C1s 电子结合能谱如图 3 所示。TiCN 薄膜的 C1s XPS 图谱经拟合后分解成 4 个峰, 分别位于 281.3、284.2、285.2、286.2 eV, 对应着 C—Ti 键、 sp^2C-C 键、 sp^3C-C 键和 C—N 键。C—N 键的存在预示着 C_3N_4 新相的存在, 但是氮化碳材料中的碳氮原子之间存在较宽的杂化配位, 且理论计算出的多种 C_3N_4 亚稳相之间结合能相差很小, 故随着偏压的增强获得的新相或许并非单一相。

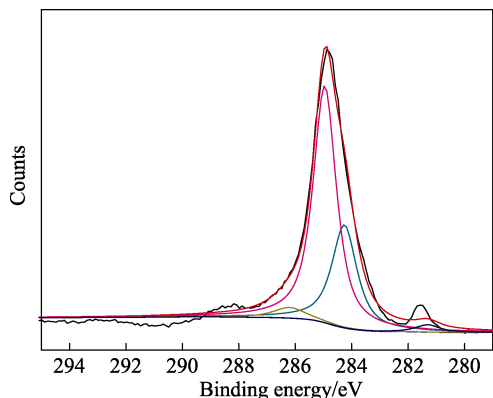


图3 -250 V 偏压下 TiCN 薄膜 C1s 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of TiCN film C1s deposited at -250 V bias

2.3 偏压对 TiCN 薄膜的成分、表面形貌和沉积速率的影响

各偏压下的薄膜的元素成分和厚度见表 1, 本研究中不同偏压下沉积薄膜所用的时间相同, 所以薄膜的厚度可以反映其沉积速率。

表 1 不同偏压下 TiCN 薄膜的成分和厚度

Tab.1 Composition and the thickness of TiCN films at different bias

Pulsed bias/V	Atomic percentage	Film thickness/ μm
-50	19%C, 27%N, 54%Ti	4.24
-100	18%C, 31%N, 51%Ti	3.87
-150	18%C, 26%N, 56%Ti	3.79
-200	22%C, 29%N, 49%Ti	4.87
-250	26%C, 23%N, 51%Ti	4.17

图 4 为不同偏压下 TiCN 薄膜的表面形貌, 可以看到薄膜表面均存在颗粒和凹坑等缺陷。大颗粒是由于镀膜时弧斑周围 Ti 靶熔化形成小液滴所致, 由于大颗粒与薄膜之间的热膨胀系数不同, 大颗粒脱落形成凹坑。在一定范围内 (-50~-150 V), 随着偏压的增大, 薄膜表面液滴减少, 膜层质量变好。这是由于在电弧离子镀过程中, 金属熔滴飞溅出来与等离子体中的电子和离子随机碰撞, 电子的热速度远大于离子, 使液滴表面吸附的电子多而呈负电。随着施加在基底上的脉冲负偏压增大, 带负电的熔滴受到的排斥力增大, 熔滴到达基底表面的几率减少^[19]。当偏压为-200 V 时, 表面颗粒突然增多且变大, 结合能谱分析, 发现此时 C 含量突增, 说明负偏压达到一定的强度后, 其对甲烷的离子化率有一定影响。由表 1 中-250 V 的数据可以看到, 偏压越大, 甲烷的离子化率越高。进一步对小颗粒进行能谱分析, 发现颗粒中存在富碳颗粒和贫碳颗粒。这说明该含量下的碳会发生聚集, 薄膜表面热力学条件发生变化, 由前面的物相分析可知, 此时产生了新的化合物 C_3N_4 。化合物的形成, 使参与生成 TiCN 反应的 C、N 变少, 故多余的 Ti 发生聚集形成颗粒, 导致表面颗粒大幅增多。偏压越大, 沉积温度越高, 此时由热效应增加的液滴多于排斥力减少的液滴, 导致薄膜表面液滴增加^[20]。继续增大偏压至-250 V 时, 聚集在基底表面的粒子所受排斥力增大, 并且偏压增大, 高能粒子的轰击作用增强, 大颗粒减少, 薄膜表面整体质量改善。-250 V 时的凹坑对比-150 V 时略微增大, 这是由于高能粒子轰击已沉积在表面的大颗粒使其脱落而形成, 也可能是粒子直接轰击表面所致。

薄膜沉积速率是影响薄膜沉积过程和薄膜组织结构的重要因素之一, 故探究其规律对薄膜性能的研究有一定指导意义^[16]。在一定范围内 (-100~-200 V), 随着偏压的增加, 薄膜的沉积速率增加。

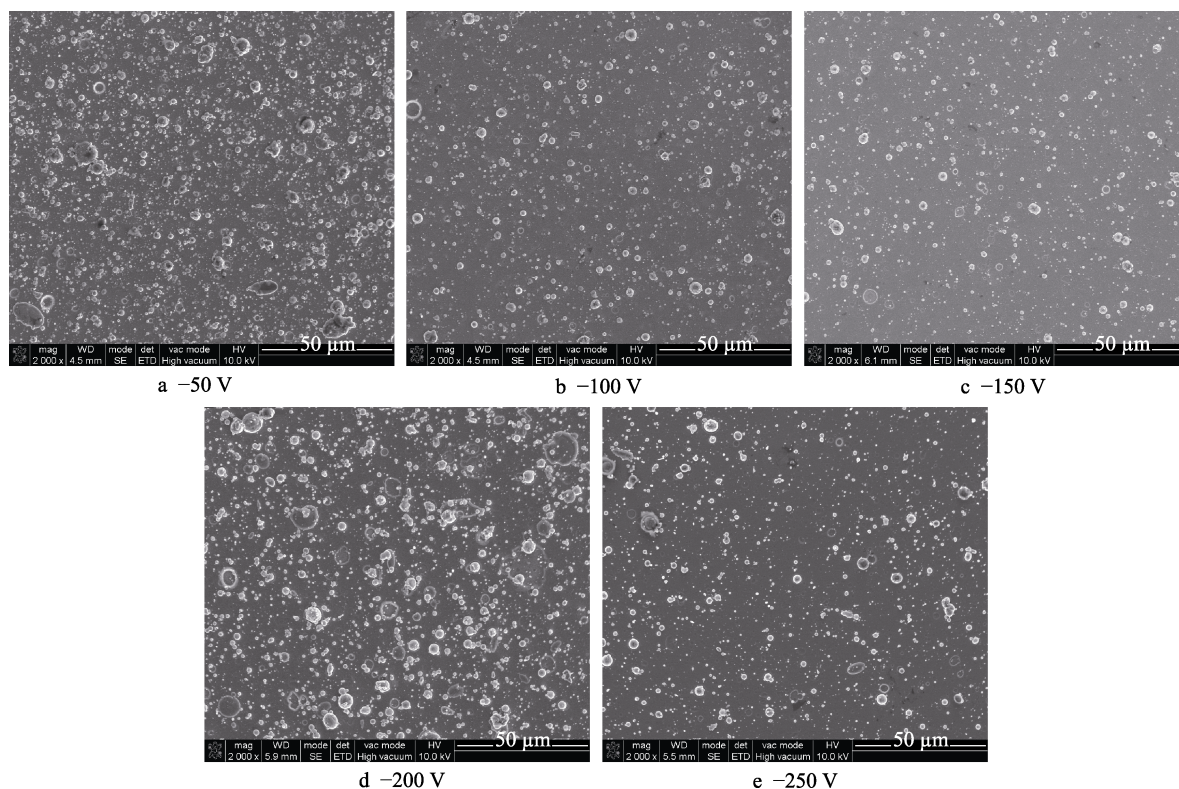


图 4 不同偏压下 TiCN 薄膜的 SEM 表面形貌
Fig.4 SEM surface morphology of TiCN films deposited at different bias

这是由于偏压增加, 电磁强度增强, 电场对离子做的功增加, 离子的平均飞行速度加快, 导致沉积速率加快。偏压为-250 V 时, 沉积速率下降。这是因为偏压过大, 离子强烈轰击薄膜表面, 溅射作用加强, 从而降低沉积速率^[21]。

2.4 偏压对 TiCN 薄膜力学性能的影响

TiCN 薄膜的显微硬度如图 5 所示, 可以看出, 随着偏压的增大, 薄膜硬度显著提高。这是因为偏压较低时, 离子轰击能量小, TiCN 形核不充分, 导致组织粗大且疏松。这从-50V 时薄膜的截面形貌也可看出, 故薄膜硬度较低。偏压增大时, 离子轰击作用增强, 薄膜致密度提高, 硬度增大。偏压为-200 V 时, 薄膜的硬度显著提高, 此时硬度值从 3167HV 增加到 3611HV。当偏压为-250 V 时, TiCN 薄膜硬度值最高, 为 4017HV。从截面形貌中可知, 随着偏压的增加, 其晶粒逐渐细化, 塑性变形更均匀, 应力集中小, 且晶界增多, 裂纹难以扩散, 有利于硬度的提高。此外, 偏压为-250 V 时, 膜层表面大颗粒减少, 这些大颗粒是未经离化的金属颗粒, 它的存在会严重降低膜层的性能, 因此表面颗粒的减少也可以适当地提高膜层的硬度。更重要的是, 观察物相分析结果, 新相 C_3N_4 在偏压为 -200 V 时开始出现。 C_3N_4 是一种新型材料, 在 1996 年, Teter 和 Hemley 就预测 C_3N_4 可能具有 5 种结构, 即 α 相、 β 相、立方相、准立方相和类石墨相。除了类石墨相以外, 其他四种结构的

硬度都可与金刚石相媲美, 同时其具有优异的摩擦学性能、热导性和特殊的半导体性能等优点, 受到国内外研究人员的大量关注。TiCN 薄膜的硬度一般在 3700HV 左右, 文中 TiCN 薄膜的硬度随 C_3N_4 的出现大幅增长, 说明少量弥散的 C_3N_4 硬质相对促进薄膜晶粒细化, 提高其力学性能有显著帮助, 这对冲压模具加工高强度材料来说具有很高的应用价值。

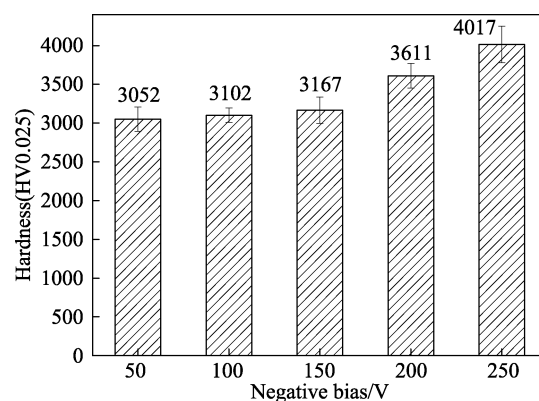


图 5 不同偏压下 TiCN 薄膜的显微硬度
Fig.5 Micro hardness of TiCN films deposited at different bias

不同偏压 TiCN 薄膜的结合力 L_{c2} 值如图 6 所示。随着偏压的增加, 结合力先增大后减小。偏压在-200 V 时, 结合力出现最大值 59.25 N。低偏压时, 离子动能小, 沉积过程中与基体表面结合较差, 导致薄膜组织不够致密, 在外力作用下易变形脱落, 因此结合力

小。偏压增大后,一方面沉积粒子对基体表面具有较强的轰击作用,有利于薄膜跟基体的结合,甚至形成伪过渡层,使结合力增强;另一方面,TiCN薄膜沿(111)晶面生长,明显的(111)择优取向对提高膜基结合力有较大贡献^[22]。偏压继续提高,离子轰击不断加强,导致基体温度过高,膜与基体之间的应力变大,同时溅射作用加剧,导致膜基结合力下降。偏压较高时,对比硬度的显著增长,薄膜结合力虽略有下降,但仍与低偏压的结合力保持在同一水平。

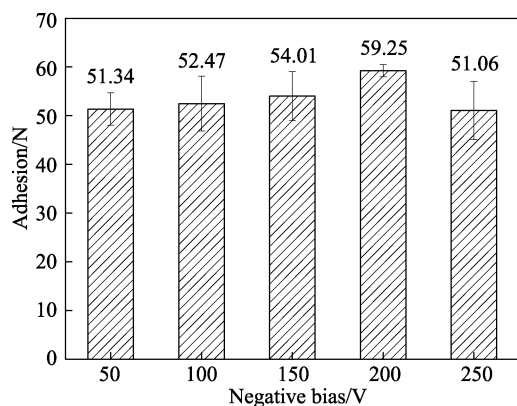


图6 不同偏压下 TiCN 薄膜的结合力
Fig.6 Adhesion of TiCN films deposited at different bias

3 结论

1) 采用电弧离子镀制备的 TiCN 薄膜,通过改变脉冲偏压幅值,薄膜晶粒得到细化,液滴和凹坑缺陷减少,膜层质量提高。

2) 偏压影响 TiCN 薄膜中碳的存在形式,随着偏压的提高,TiCN(111)择优取向明显,并且 TiCN 薄膜中开始出现 C_3N_4 新相,薄膜硬度得到较大幅度提高,但其对其他性能的影响机理有待进一步研究。

3) 脉冲偏压在一定范围内(-100~-250V)对沉积速率有影响,沉积速率是随着负偏压的增加呈先增加后减小的趋势,并且在偏压为-200V时达到最高。

4) 适当的负偏压可以得到较高的硬度和膜基结合强度。综合薄膜的力学性能和薄膜质量因素,在偏压为-250V时,TiCN 薄膜获得最佳性能,此时硬度值为 4017HV,结合力为 51.06N。

参考文献:

- [1] 杨大宇. 汽车覆盖件冲压模具 CAD/CAE/CAM 技术的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2007.
YANG Da-yu. Study on CAD/CAE/CAM technology of auto panel stamping mould[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2007.
- [2] 杨灿, 苏张磊. 国内汽车模具工业发展现状分析[J]. 河南农业, 2013(8): 55-56.

- YANG Can, SU Zhang-lei. Analysis of development status of domestic automobile mold industry[J]. Henan agriculture, 2013(8):55-56.
- [3] 李金桂. 表面强化技术与模具寿命[J]. 中国表面工程, 2002, 15(1):2-7.
LI Jin-gui. Surface hardening technologies and mould service life[J]. China surface engineering, 2002, 15(1): 2-7.
- [4] FIGUEIREDO M R D, NEIDHARDT J, KAINDL R, et al. Formation mechanisms of low-friction tribo-layers on arc-evaporated $TiC_{1-x}N_x$ hard coatings[J]. Wear, 2008, 265(3): 525-532.
- [5] 折洁, 张程煜, 张贝贝,等. 真空多弧离子镀制备 Ti(CN) 涂层及其性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(4): 12-15.
ZHE Jie, ZHANG Cheng-yu, ZHANG Bei-bei, et al. Preparation of Ti(CN) coating by vacuum arc ion plating and its properties[J]. Materials review, 2013, 27(4): 12-15.
- [6] CLARK E B, ROEBUCK B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets[J]. International journal of refractory metals & hard materials, 1992, 11(1): 23-33.
- [7] 李方正, 王昆仑, 赵继凤, 等. Cr基及其化合物过渡层对 TiCN 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 56-62.
LI Fang-zheng, WANG Kun-lun, ZHAO Ji-feng, et al. Effects of interlayers based on Cr and its compound on properties of TiCN coatings[J]. China surface engineering, 2017, 30(2): 56-62.
- [8] 闻立时, 黄荣芳. 离子镀硬质膜技术的最新进展和展望[J]. 真空, 2000(1): 1-11.
WEN Li-shi, HUANG Rong-fang. New progress in TiN-based protective coatings deposited by arc ion plating[J]. Vacuum, 2000(1): 1-11.
- [9] SAOULA N, MADAOU N, TADJINE R, et al. Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 2016, 616:521-529.
- [10] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater[J]. Surface & coatings technology, 2013, 226(14): 40-50.
- [11] 张钧, 赵彦辉. 多弧离子镀技术与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
ZHANG Jun, ZHAO Yan-hui. Technology and application of multi-arc ion plating[M]. Beijing: Press of Metallurgy industry, 2007.
- [12] WOUTERS S, KADLEC S, QUAEYHAEGENS C, et al. Energy-resolved mass spectra of ions and neutrals in triode ion plating of Ti(C,N) coatings[J]. Surface & coatings technology, 1997, 92(1-2): 56-61.
- [13] 赵彦辉, 林国强, 李晓娜, 等. 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(10): 1106-1110.
ZHAO Yan-hui, LIN Guo-qiang, LI Xiao-na, et al. Effect of pulsed bias on microhardness of Ti/TiN multilayer films deposited by arc ion plating[J]. Acta metallurgica sinica,

- 2005, 41(10): 1106-1110.
- [14] 张淦铭. 电弧离子镀过程中脉冲偏压对 TiCN 薄膜的影响[D]. 长春: 长春理工大学, 2010.
- ZAHNG Song-ming. Effects of pulse bias on TiCN coating in Arc Ion Plating[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2010.
- [15] 任鑫, 赵瑞山, 黄美东, 等. 复合离子镀 TiCN 薄膜的结构与耐腐蚀性[J]. 材料保护, 2016, 49(8): 38-41.
- REN Xin, ZHAO Rui-shan, HUANG Mei-dong, et al. Structure and corrosion resistance of TiCN films by composite ion plating[J]. Materials protection, 2016, 49(8): 38-41.
- [16] OHRING M. 薄膜材料科学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.
- OHRING M. Materials science of thin films[M]. Beijing: National defense industry press, 2013.
- [17] KURATANI N, EBE A, OGATA K, et al. Fundamental study of ion-irradiation effects on the columnar growth of chromium films prepared by ion-beam and vapor deposition[J]. Journal of vacuum science & technology a vacuum surfaces & films, 2001, 19(1): 153-157.
- [18] 肖微, 赵彦辉, 林国强, 等. 脉冲偏压对电弧离子镀 TiNbN 硬质薄膜相结构的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25(5): 319-322.
- XIAO Wei, ZHAO Yan-hui, LIN Guo-qiang, et al. Effect of pulsed bias on structure of TiNbN ternary hard films deposited by arc ionplating[J]. Journal of vacuum science and technology, 2005, 25(5): 319-322.
- [19] 程芳, 黄美东, 王萌萌, 等. 脉冲偏压占空比对复合离子镀 TiCN 涂层结构和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 100-106.
- CHEN Fang, HUANG Mei-dong, WANG Meng-meng, et al. Effects of duty-ratio of pulsed bias on the structure and properties of TiCN coatings by hybrid ion plating[J]. China surface engineering, 2014, 27(4): 100-106.
- [20] 黄美东, 林国强, 董闯, 等. 负偏压在电弧离子镀沉积 TiN/TiCN 多层薄膜中的作用[J]. 金属热处理, 2001, 26(7): 17-20.
- HUANG Mei-dong, LIN Guo-qiang, DONG Chuang, et al. Effect of negative bias on deposition of TiN/TiCN multi-layer films by arc ion plating[J]. Heat treatment of metals, 2001, 26(7): 17-20.
- [21] 潘玉鹏, 黄美东, 薛利, 等. 负偏压对多弧离子镀 TiN 薄膜结构和沉积速率的影响[J]. 真空, 2013, 50(1): 20-22.
- PAN Yu-peng, HUANG Mei-dong, XUE Li, et al. Effects of negative bias on the structure and deposition rate of TiN Films fabricated by arc ion plating[J]. Vacuum, 2013, 50(1): 20-22.
- [22] 孙伟, 宫秀敏, 叶卫平, 等. 多弧离子镀 TiN 涂层结合力的影响因素[J]. 材料保护, 2000, 33(8): 31-32.
- SUN Wei, GONG Xiu-min, YE Wei-ping, et al. Factors affecting adhesive strength of multi-arc ion plated TiN-coating[J]. Materials protection, 2000, 33(8): 31-32.