

Ti6Al4V 表面增强 CrN 和 TiN 薄膜

司彪^{1a}, 时晓光², 孙琳凡^{1a}, 杜峰^{1a}, 张开策^{1b}, 周艳文^{1a}

(1. 辽宁科技大学 a. 材料与冶金学院表面工程研究所 b. 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051;
2. 鞍钢集团钢铁研究院 汽车与家电用钢研究所, 辽宁 鞍山 114021)

摘要: **目的** 研究表面增强氮化铬 (CrN) 和氮化钛 (TiN) 薄膜与 Ti6Al4V (TC4) 基体的适应性。**方法** 采用热丝增强等离子体磁控溅射技术, 通过改变热丝放电电流, 在 TC4 合金表面制备 CrN、TiN 薄膜。采用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、纳米压痕仪、洛氏硬度计和摩擦磨损测试仪分别表征薄膜的组织形貌、成分、相结构、内应力、纳米硬度、弹性模量及耐磨性。**结果** 随着热丝放电电流从 0 A 增加至 32 A, 等离子体密度增大, 薄膜表面形貌由较疏松的四棱锥形转变成致密球形, 截面柱状晶排列更加致密; 薄膜择优取向从低应变能的(111)取向转变为低表面能的(200)取向; 无热丝放电时 TiN 薄膜内应力高于 CrN 薄膜, 随着热丝放电电流的增大, TiN 薄膜内应力逐渐低于 CrN 薄膜; 并且随着热丝放电电流的增大, 薄膜的弹性模量与硬度均增大, 但相同试验条件下 CrN 薄膜的弹性模量与硬度均低于 TiN 薄膜; 压痕检测结果表明, 薄膜与基体结合完好; 低载荷摩擦磨损检测结果表明, 硬度及弹性模量较高的 TiN 薄膜磨损量最低。**结论** 在相同等离子体密度能量轰击下, 硬度和弹性模量较高的 TiN 薄膜内应力增幅较小; 低载荷磨损时, 弹性模量及硬度较高、内应力较低的 TiN 薄膜更适用于 Ti6Al4V 基体的增强改性。

关键词: TC4 钛合金; 等离子体增强磁控溅射; 等离子体密度; 氮化物薄膜; 低载荷摩擦

中图分类号: TG178; TB79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)07-0444-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.041

CrN and TiN Films Enhanced Surface Strength of Ti6Al4V Alloy

SI Biao^{1a}, SHI Xiao-guang², SUN Lin-fan^{1a}, DU Feng^{1a}, ZHANG Kai-ce^{1b}, ZHOU Yan-wen^{1a}

(1. a. Research Institute of Surface Engineering, School of Materials and Metallurgy, b. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Liaoning Anshan 114051, China; 2. Automobile & Home Application Steel Institute, Iron & Steel Research Institution, Ansteel Group, Liaoning Anshan 114021, China)

ABSTRACT: Hot wire tungsten enhanced plasma magnetron sputtering technique (PEMS) is based on the traditional magnetron sputtering assisting by tungsten wires as an electron source to enhance greatly the plasma density. The growing film is going to be bombarded by high-density ions, which significantly improve the film's density and adhesion. Chromium nitride (CrN) and

收稿日期: 2022-06-08; 修订日期: 2023-01-05

Received: 2022-06-08; **Revised:** 2023-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51972155, 52271056); 辽宁省教育厅项目基金 (LJKZ0278, LJKZ0306); 海洋工程金属材料装备及应用国家重点实验室项目 (HGSKL-UST LN (2020-05))

Fund: National Natural Science Foundation of China (51972155, 52271056); Foundation of Liaoning Educational Committee (LJKZ0278, LJKZ0306); National Key Laboratory for Marine Engineering Equipment of Metallic Materials and Application (HGSKL-UST LN (2020-05))

作者简介: 司彪 (1996—), 男, 硕士生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: SI Biao (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 周艳文 (1966—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: ZHOU Yan-wen (1966-), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

引文格式: 司彪, 时晓光, 孙琳凡, 等. Ti6Al4V 表面增强 CrN 和 TiN 薄膜[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 444-454.

SI Biao, SHI Xiao-guang, SUN Lin-fan, et al. CrN and TiN Films Enhanced Surface Strength of Ti6Al4V Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 444-454.

titanium nitride (TiN) films were prepared on the surface of Ti6Al4V (TC4) alloy by this PEMS. The adaptabilities of the CrN and TiN films to TC4 matrix were studied. The TC4 matrix with a thickness of 3 mm and a length and width of 15 mm was polished, alcohol cleaned and dried before set into the vacuum chamber for plasma bombarded to further inside cleaning. The CrN and TiN films were deposited on the TC4 matrix only by varying the hot wire discharge current from 0 A to 16 A and 32 A, respectively. The surface and cross-sectional morphology were observed by SIGMA HD field emission electron microscope, and the element content was measured. An X'pert Powder X-ray diffractometer was used for phase analysis, with a scanning range of 20° - 100° , scanning time of 8 min, and $0.03 (^{\circ})/\text{step}$. The internal stress of the film was calculated by $\sin^2\psi$ method, whose ψ deviation was based on the Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) test. Each film's thickness was measured by an Alpha-step D-100 profilometer. A G200 nano indentation tester was used to measure the nano hardness and elastic modulus of the matrix and films. A Rockwell hardness tester with a load of 1 470 N was used to test the adhesion by judging the failure edge of the indentation. The friction and wear properties of the films were evaluated by a MS-T3001 friction and wear tester. The results showed that the surface morphology of the films changed from loose pyramid to dense sphere and the columns got compact. The preferred orientations of the films changed from (111) with low strain energy to (200) with low surface energy, as the increase of hot wire discharge currents from 0 A to 32 A, i.e., the increases of the plasma density. Without assisting of the discharge current, the internal stress of the TiN film was higher than that of the CrN film. With the increase of the discharge currents, the increases of internal stresses of TiN films were much slow than those of the CrN films. As a result, the internal stresses of the TiN films became lower than those of the CrN films as the discharge currents increased. The nano-hardness and modulus of the CrN films were lower than those of TiN films, although they increased with the discharge currents. Indentation test showed that the films were well bonded to the matrix. The low load friction and wear test showed that the wear losses of TiN films with high hardness and modulus were the lowest. In conclusion, the increase of internal stress in TiN film with higher hardness and modulus is relatively low, and the TiN film with high modulus and hardness and low internal stress is more suitable for the modification of Ti6Al4V matrix under relatively low wear load of 2.94 N.

KEY WORDS: TC4 titanium alloy; plasma enhanced magnetron sputtering; plasma density; nitride film, low load friction

由于钛及钛合金质量较轻,同时具有强度高、抗蚀性及耐热性好等优点,广泛应用于汽车发动机、航空航天及国防工业等方面^[1-3]。然而,钛及钛合金具有表面硬度较低、耐磨损性差、抗高温氧化性差、导热导电性不良等缺陷,限制了其应用^[4]。为使钛及钛合金的应用进一步发展,使用表面涂层方法进行表面改性,以解决其硬度低、耐磨损性差等问题,使其适应各种特殊使用要求^[5-6]。

以 CrN、TiN 为代表的硬质金属氮化物薄膜具有表面硬度高、耐磨性好等优点,广泛应用于工件的表面强化^[7]。在钛合金表面制备 CrN、TiN 等硬质薄膜可以提高表面硬度与耐磨性,黄雪丽等^[8]在 TC4 钛合金表面制备了单层 TiN、CrN 及 TiN/CrN 纳米多层薄膜,与基体相比,沉积薄膜后的材料表面硬度提高,磨损率明显降低。Bansal 等^[9]研究表明,TC4 合金的多种表面处理手段中,在 TC4 表面沉积 CrN 等硬质薄膜对表面耐磨性提高效果最好,但在钛及钛合金等软金属基体上沉积 CrN、TiN 等硬质薄膜会形成软基体-硬薄膜体系。由于膜-基物理性能的不匹配,界面处往往会积聚大量应力。例如,李金龙等^[10]在 TC4 钛合金表面分别制备了疏松和致密的单层 CrN 薄膜,在 1 470 N 载荷下的洛氏压痕试验中,单层 CrN 薄膜出现大面积脱落。Zhang 等^[11]在 316L 不锈钢、skh51 高速钢和 YG8 硬质合金上制备了 CrN 薄膜,研究了

硬质薄膜 CrN 在不同基体上的附着力。在洛氏与维氏压痕检测中,YG8 基体上 CrN 薄膜压痕最小;在划痕试验检测中,CrN 薄膜与硬质合金 YG8 结合最好,与软基体 316L 不锈钢结合最差。这是因为软基体与硬质薄膜之间硬度差异大,膜-基系统受到外力时,膜-基界面处产生较大的内部应力,氮化物硬质薄膜通过破裂和脱落等方式释放内部应力。

磁控溅射技术是一种新兴的表面处理技术,其原理是:向真空腔体内通入氩气,利用辉光放电,电离出的氩离子对靶材进行轰击,与靶材表层原子进行能量交换和动量交换,溅射出的粒子在电磁场的作用下沉积在基体材料表面,形成薄膜^[12]。齐峰等^[13]采用非平衡磁控溅射技术,通过改变沉积薄膜时的靶基距在 TC4 基体上制备了 TiN 薄膜,研究发现,减小靶基距可以提高基体表面等离子体密度,制备的 TiN 薄膜致密度高、硬度较大、耐磨性好。王艳等^[14]研究表明,在 TC4 基体上使用非平衡磁控溅射技术制备的 TiN 薄膜存在溅射所产生的压应力,在受载荷时可以抑制裂纹萌生与扩展,提高了耐磨性。目前的研究大多是通过改变偏压、气体流量比等试验参数来调控薄膜质量,但在真空室内加入辅助电子源的研究较少。在磁控溅射真空腔内加入钨丝作为辅助电子源可以提高腔内气体离化率,从而有效提高等离子体密度,在基体负偏压作用下,被离化的粒子沉积在基体表

面,其数量可以用基体偏流密度表示。研究表明,在基体偏压一定的条件下,随着热丝放电电流的增大,基体偏流密度增大,即热丝增强等离子体磁控溅射技术可以有效提高气体离化率^[15]。气体离化率提高使等离子体密度增强,薄膜生长过程中,粒子轰击能量高,使薄膜更加致密,硬度、耐磨性等力学性能大幅提高^[16-17]。

文中以 Ti6Al4V (TC4) 合金为基体材料,利用热丝增强等离子体磁控溅射技术,通过调控热丝放电电流,在 TC4 合金基体表面制备形貌、结构及致密度不同的 CrN、TiN 薄膜,并研究表面增强 CrN 和 TiN 薄膜与 TC4 合金基体的适应性。

1 试验

1.1 基体准备与薄膜制备

采用热丝增强等离子体磁控溅射系统,其真空腔体尺寸为 $\Phi 900\text{ mm} \times 1\,000\text{ mm}$ 。真空腔内共安装 4 根热钨丝,每根试验热丝由 3 根 $\Phi 0.4\text{ mm} \times 1\,000\text{ mm}$ 钨丝缠绕而成。试验基体为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的 TC4 合金。试验分别使用 3 个纯度 99.9%、尺寸为 $549\text{ mm} \times 170\text{ mm} \times 12.5\text{ mm}$ 的非平衡磁控溅射 Cr 靶和 3 个纯度 99.9%、相同尺寸的 Ti 靶。将基体表面打磨抛光至镜面后,使用丙酮和酒精各进行声波震动清洗 20 min,清洗后吹干放入真空室。试验过程中设定靶材电流为 6 A、频率为 50 kHz、占空比为 80%、靶基距为 250 mm。当真空度达到 $3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 后,将真空室加热至 400 °C。由于热丝放电会产生热辐射,为避免镀膜温度超出设定温度,因此通入 100 mL/min 纯度为 99.99% 的氩气使真空室冷却至 120 °C,同时使压强保持在 0.4 Pa。将每根热丝放电电流保持在 5 A,基体脉冲偏压保持 -120 V 对基体等离子体清洗 30 min 后,调节基体脉冲偏压至 -300 V 再清洗 30 min。将真空室温度升高至 400 °C,调节基体电源为直流偏压保持 -50 V,在沉积纯 Cr 打底层 5 min 后,逐步通入纯度为 99.99% 的氮气至 100 mL/min,以获得 CrN 与 TiN 薄膜。试验分别在 0、16 (5 A×4)、32 A (8 A×4) 的热丝电流下完成。本课题组前期研究表明^[10,18-19],在无热丝放电电流时,100 mL/min 氮气流量将保证磁控溅射制备出的 CrN 和 TiN 薄膜化学剂量比相当。随着热丝电流的增大,氮气的离化率增强,100 mL/min 氮气流量将导致靶的表面生成 CrN 或 TiN。由于 TiN 导电性比 CrN 低,导致 TiN 的沉积速率较 CrN 低。溅射条件下 Cr 和 Ti 靶的电压及具体工艺参数见表 1。

1.2 薄膜表征

利用 SIGMA HD 场发射电子显微镜观察薄膜表面和截面形貌,利用 EDS 能谱分析薄膜成分。利用

表 1 薄膜沉积参数
Tab.1 Film deposition parameters

Parameters	CrN			TiN		
	0 A	4 A×4	8 A×4	0 A	4 A×4	8 A×4
Bias voltage/V	-50					
Gas flow/(mL·min ⁻¹)	Ar 100, N ₂ 100					
Deposition pressure/Pa	0.4					
Deposition temperature/°C	400					
Target current/A	6					
Target voltage/V	400	400	390	460	460	450
Deposition time/min	50	50	50	120	120	120

X'Pert Powder X-ray diffractometer 进行物相分析,衍射角范围为 $2\theta=20^\circ \sim 100^\circ$,扫描时间 8 min,扫描步长 $0.03^\circ/\text{step}$ 。采用基于掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 的衍射峰处的 ψ 偏差 (0° 、 15° 、 30° 、 45° 、 90° 取向应力,扫描步长为 $0.0001^\circ/\text{step}$),根据 $\sin^2\psi$ 法计算薄膜的内应力。利用 Alpha-step D-100 型台阶仪测量薄膜厚度,根据所测薄膜厚度计算平均沉积速率。使用 G200 型纳米压痕测试仪的连续刚度测试方法 (G-Series CSM Standard Hardness, Modulus, and Tip Cal) 测量基体和薄膜的纳米硬度和弹性模量,最大压入深度 800 nm,测试结果取 20 个随机点的有效值,并对其取平均值,读取厚度 1/10 处的值确定薄膜纳米硬度及弹性模量。利用洛氏硬度计在 1 470 N 载荷下对薄膜进行加载,引起与压痕边缘相邻的薄膜破坏,卸载后用 300 倍的 VHX-5000 型超景深 3D 显微镜 (光学显微镜) 观察压痕形貌。使用 MS-T3000 型摩擦磨损测试仪评估薄膜的摩擦磨损性能,由于硬质陶瓷薄膜需要选择较硬的陶瓷对磨副,氧化锆陶瓷磨球具有硬度高、耐磨性好、使用寿命长等优点,磨损后不会造成物料污染^[20],因此对磨副选用直径为 3 mm 的氧化锆小球。设定转速为 200 r/min,旋转半径为 3 mm,负载为 2.94 N,在湿度 30%、室温条件下无润滑干摩擦,持续时间为 60 min,摩擦试验重复验证 3 次。卸载后用 100 倍的 VHX-5000 型超景深 3D 显微镜 (光学显微镜) 观察磨痕形貌,使用 OXFORD XPLORE30 能谱仪测定薄膜及氧化锆对磨球磨痕表面成分。

2 结果及分析

2.1 薄膜微观形貌

图 1—2 显示了不同热丝放电电流下制备的 CrN 和 TiN 薄膜表面及截面形貌,表面整体形貌放大 20 000 倍,截面形貌放大 10 000 倍。由图 1a 和图 2a 可见,无热丝放电电流时所制备的两种薄膜表面均呈四棱锥形,截面柱状晶排列较为疏松。在图 1b 和图 2b 中,当热丝放电电流增至 16 A 时,薄膜表面呈不均匀球形,截面柱状晶排列变得致密。图 1c 和图 2c 中,当

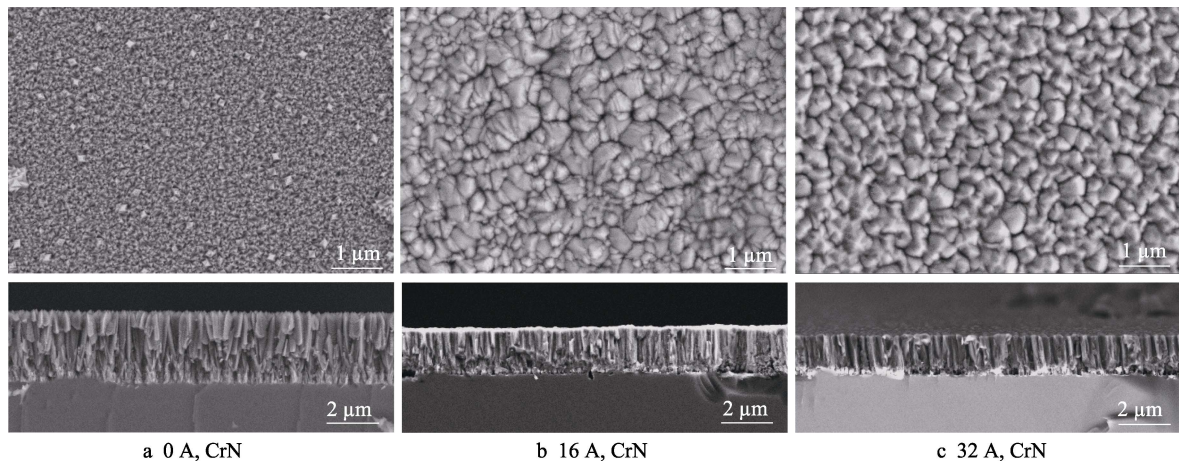


图 1 不同热丝放电电流下 CrN 薄膜表面/截面形貌

Fig.1 Surface/cross-sectional morphology of CrN films under different hot wire discharge current

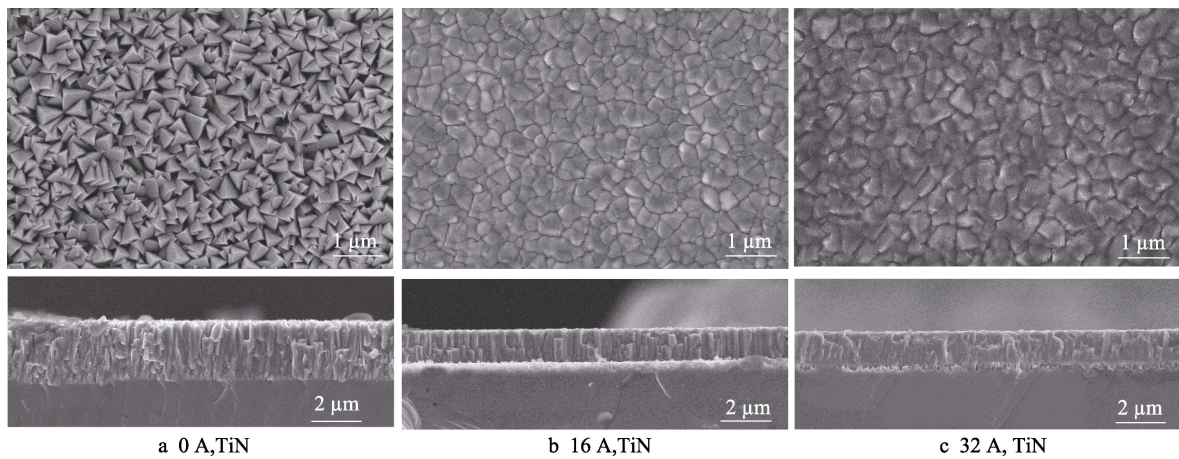


图 2 不同热丝放电电流下 TiN 薄膜表面/截面形貌

Fig.2 Surface/section morphology of TiN films under different hot wire discharge current

热丝放电电流增至 32 A 时, 薄膜表面呈均匀球形, 截面柱状晶更加致密。这是由于无热丝放电电流时, 薄膜生长能量低, 粒子迁移率低, 在形核点处呈堆积小岛状生长, 小岛间存在较多空隙。随着热丝放电电流的增大, 气体离化率提高, 等离子体密度增大, 轰击薄膜表面粒子能量升高, 薄膜表面粒子迁移率升高, 形核点增加使表面空隙被填充, 呈球形团簇生长, 高能量沉积条件使薄膜更加致密、均匀^[21-22]。总之, 随着热丝放电电流的增大, 薄膜微观形貌由疏松变得致密。

2.2 薄膜相结构与内应力

图 3 为基体与薄膜的 XRD 图谱, 基体相组成主要为 α -Ti。无热丝放电电流时, CrN 薄膜呈 CrN(111)取向及微弱的 Cr(110)取向, TiN 薄膜呈 TiN(111)取向。薄膜的择优取向是由于表面能与应变能存在竞争, 此时基体偏流密度较低, 沉积能量低, 薄膜表面粒子扩散能力低, 应变能占主导地位^[23], 从而使两种薄膜均沿低应变能取向(111)面生长^[24]。由于此时两种薄膜均为(111)择优取向生长, 且(111)晶面为三角形, 所以在图 1a 和图 2a 中, 薄膜表面呈四棱锥形^[25]。

热丝放电电流为 16 A 时, 真空腔内等离子体密度增大, 薄膜生长过程中粒子轰击频率增大, 高能粒子的轰击抑制了原来的择优生长取向, (111)密排面易被反溅射^[26], 同时基体表面粒子扩散能力增强, 使两种薄膜沿低表面能取向(200)面生长^[27-28]。但离子对薄膜的轰击能量还不足以使其完全沿(200)取向生长, 所以部分低应变能面(111)取向依然存在。当热丝放电电流增加到 32 A 时, 随着粒子轰击频率的增大, (200)峰增强, (111)峰减弱, 因此薄膜更倾向于(200)面生长。由于薄膜择优取向发生转变, 所以薄膜形貌由原本的四棱锥形转变为球形。当热丝放电电流从 0 A 增加到 32 A 时, N 离化率升高, N 粒子活性增强、数量增多, 进入晶格间隙的几率增大, 晶面间距增大。表 2 显示了不同热丝放电电流下 CrN、TiN 薄膜的成分信息, 随着热丝放电电流的增大, CrN 薄膜内 N 含量增加, 说明更多 N 粒子固溶在 CrN 晶格中, 因此 CrN(111)和(200)峰位左移。TiN(111)峰在热丝放电电流从 0 A 变化到 16 A 时向左偏移的原因与 CrN 薄膜相同, 而 TiN 薄膜内 N 含量在热丝放电电流 32 A 时较 16 A 略有降低, 此时 TiN 薄膜内达到 N 的固溶极限, 继续

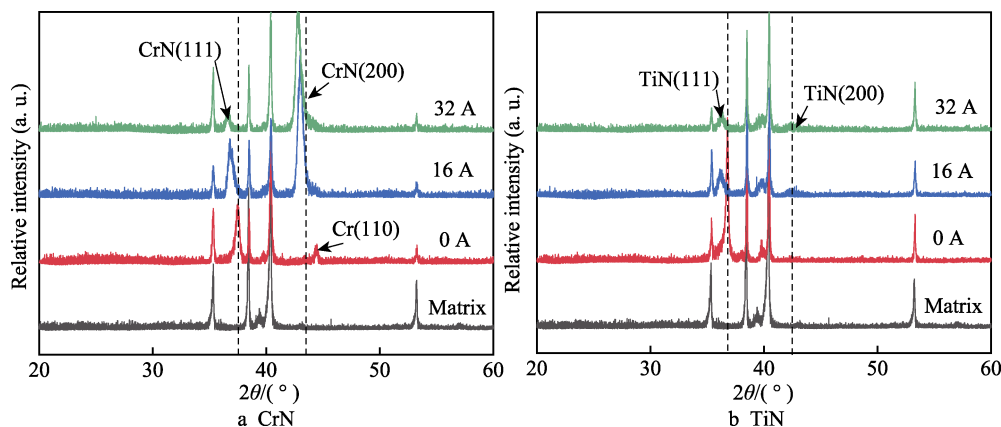


图3 变热丝放电电流下 CrN、TiN 薄膜 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of CrN and TiN films under discharge current of variable hot wire

表2 薄膜的参数及成分信息

Tab.2 Parameters and composition information of films

Samples	Thickness/ μm	Internal stress/MPa	Composition/at. %			Hardness/GPa	Modulus/GPa	H/E^*	H^3/E^{*2}
			Cr	Ti	N				
TC4						4.41	135.4	0.033	0.005
0 A	CrN	2.2	-8	52.16	47.84	1.45	53.3	0.027	0.001
	TiN	1.7	-21	48.72	51.28	2.92	105.5	0.028	0.002
16 A	CrN	1.5	-77	50.79	49.21	19.84	236.1	0.084	0.140
	TiN	1.1	-58	47.96	52.04	26.54	295.8	0.090	0.214
32 A	CrN	1.2	-99	49.82	50.18	24.88	245.7	0.101	0.255
	TiN	1.0	-95	48.64	51.36	28.71	318.2	0.090	0.234

高能粒子轰击使已固溶的 N 原子逸出, 因此, 热丝放电电流为 32 A 时 TiN(111) 峰位较 16 A 时偏移更小^[15,29]。总之, 随着热丝放电电流的增大, 薄膜择优取向由 (111) 面转向 (200) 面。

表 2 显示了不同热丝放电电流下 CrN、TiN 薄膜的内应力, 这是基于 GIXRD 测量的 $\sin^2\psi$ 法, 根据式 (1) 计算得到的。

$$\frac{d_\psi - d_0}{d_0} = \left[\frac{1+\nu}{E} \right] \sigma \sin^2 \psi \quad (1)$$

式中: d_ψ 为不同偏差下的晶体间距; d_0 为无应力面间距; σ 为薄膜的应力; ν 为泊松比, 取 0.18; E 为薄膜弹性模量。

薄膜内应力随热丝放电电流的增大而增大。其中, 在无热丝放电电流的条件下, TiN 薄膜的内应力高于 CrN 薄膜, 而在热丝放电电流为 16、32 A 时, TiN 薄膜的内应力均低于 CrN 薄膜。随着热丝放电电流的增大, 热丝温度升高, 热电子更容易释放, 真空腔内等离子体密度升高, 高能量轰击粒子的数量增加, 表面轰击作用增强, 沉积在表面的粒子不断被后续粒子轰击、挤压, 薄膜内空隙被填充, 晶粒细化, 薄膜内部压应力增大, 导致两种薄膜的内应力增大^[30-31]。

2.3 薄膜力学性能

如表 2 所示, 随着热丝放电电流的增大, 薄膜沉

积厚度减小、沉积速率降低。这是由于热丝放电电流增大导致等离子体密度增大, 晶柱间隙被粒子填充的概率升高, 同时离子对薄膜表面轰击作用增强, 表面部分不稳定粒子被反溅射^[32]。因此, 随着热丝放电电流的增大, 薄膜变得更加致密, 沉积速率降低, 薄膜厚度减小。

图 4 为薄膜的纳米压痕测试载荷-位移曲线。最大压入深度为 800 nm, 测试结果取 20 个随机点的有效值, 并对其取平均值, 为避免基体对薄膜硬度和弹性模量测量值的影响, 读取厚度 1/10 处的值确定薄膜纳米硬度及弹性模量。无热丝放电电流时, 两种薄膜结构比较疏松, 硬度和弹性模量值最小, 这是由于薄膜表面呈四棱锥形且排列疏松。随着热丝放电电流的增大, CrN 薄膜的硬度从 1.45 GPa 增大至 24.88 GPa, 弹性模量从 53.3 GP 增大至 245.7 GPa; TiN 薄膜的硬度从 2.92 GPa 增大至 28.71 GPa, 弹性模量从 105.5 GP 增大至 318.2 GPa。随着热丝放电电流的增大, 离子轰击频次增加, 薄膜更加致密, 晶界增加, 阻碍位错运动的能力增强, 因此薄膜硬度和弹性模量呈逐渐升高的趋势^[33]。而在相同的热丝放电电流条件下, TiN 薄膜的硬度和弹性模量均高于 CrN 薄膜。

由表 2 可以得知 CrN 和 TiN 薄膜的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值。其中, H/E^* 为弹性因子, 表示材料的弹性应变极限; H^3/E^{*2} 为塑性因子, 表示材料抗塑性变形的能力。

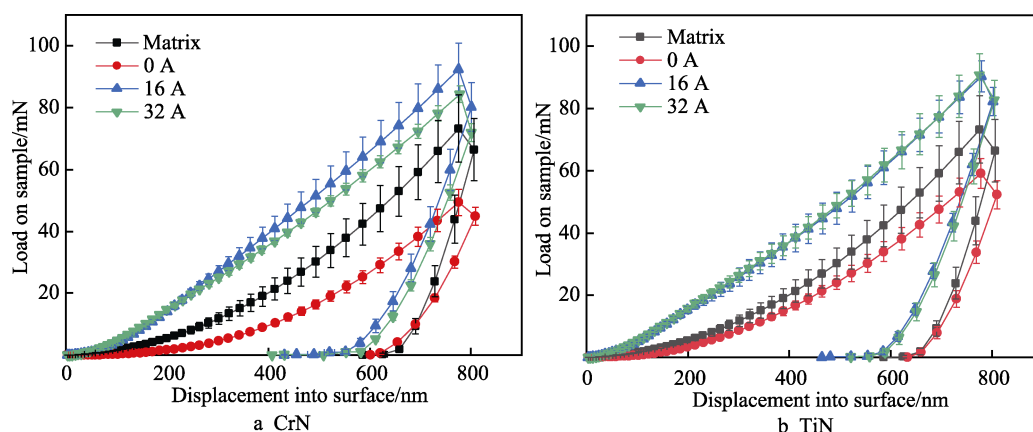


图 4 基体与 CrN、TiN 薄膜的载荷-位移曲线
Fig.4 Load-displacement curves of matrix and CrN, TiN films

薄膜的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值随热丝放电电流的增大而增大, 表明薄膜的断裂韧性和耐磨性随之提高^[34]。

在压痕试验中, 随着压头的压入, 硬质薄膜不易产生塑性变形, 当应力传递到基体时, 软基体易发生塑性变形, 膜-基界面处变形不同步, 导致薄膜产生裂纹。图 5 为 CrN、TiN 薄膜的压痕形貌, 根据 VDI 3981 压痕测试标准可知, 所有薄膜均为 HF1 等级, 膜-基结合较好。如图 5a、d 所示, 热丝放电电流为 0 A 时, CrN 和 TiN 薄膜压痕基本完好, 未出现明显裂纹, 这是由于此时薄膜与基体硬度、弹性模量差异小, 薄膜受压时疏松的结构缓冲了应力的传递; 如图 5b、e 所示, 热丝放电电流为 16 A 时, CrN 与 TiN 薄膜在压痕附近出现了环形裂纹, 且 CrN 薄膜压痕边缘出现凹陷, 裂纹较 TiN 薄膜更多, 这是由于 TiN 薄膜的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值均高于 CrN 薄膜, 其断裂韧性增强^[35]; 如图 5c、f 所示, 热丝放电电流为 32 A

时, CrN 薄膜压痕边缘裂纹较 16 A 时减少, 同样是由于 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值的提高, 薄膜断裂韧性增强, 同时薄膜结构更加致密, 致密的晶界使裂纹扩展受到抑制^[36]; 而热丝放电电流为 32 A 时, TiN 薄膜较 16 A 时裂纹略有增加, 这是由于此时薄膜内应力较大, 在受力时应力释放产生裂纹。

图 6—8 分别为 CrN、TiN 薄膜和基体的磨痕形貌、轮廓及摩擦因数。沉积 CrN 和 TiN 薄膜的试样表面磨损体积均小于基体, 说明所沉积的两种薄膜都提高了基体表面的耐磨性。表 3 列出了薄膜磨痕表面成分, 表 4 为薄膜进行摩擦磨损试验时所用的氧化锆磨球磨痕表面成分。

从图 6a、d 可以看出, 热丝放电电流为 0 A 时, 磨痕较宽, 磨损体积较大, 表面有深浅不一的犁沟, 呈磨粒磨损形貌。图 7 中 0 A 时薄膜的磨损量较大, 磨痕深度大于薄膜厚度。这是由于薄膜较薄、结构疏

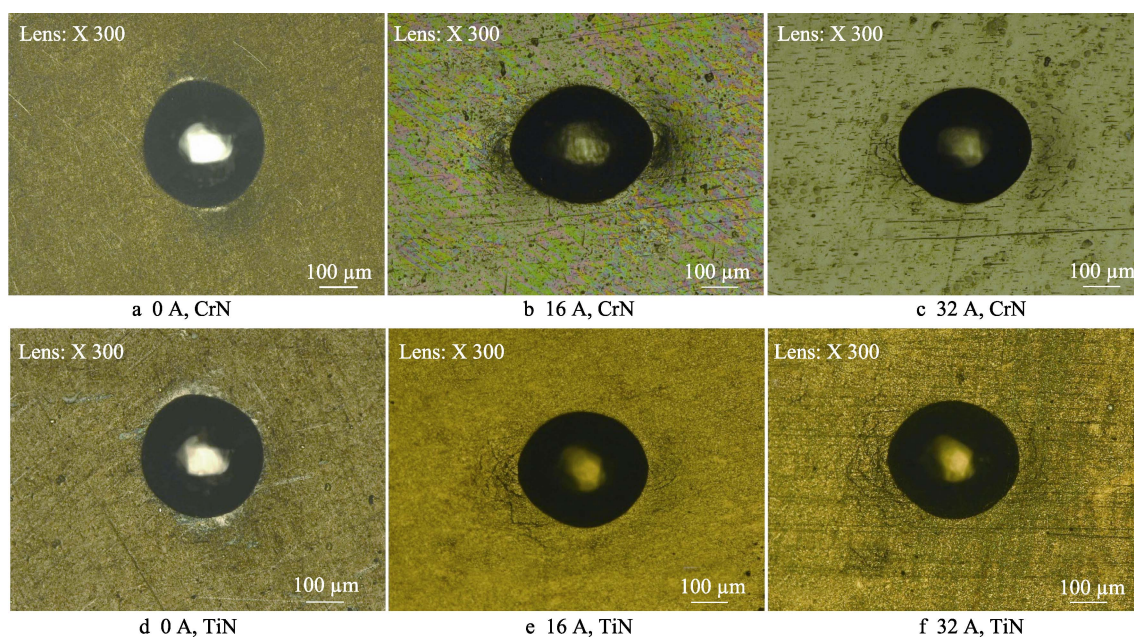


图 5 CrN、TiN 薄膜压痕形貌 (300×)
Fig.5 Indentation morphology of CrN and TiN films (300×)

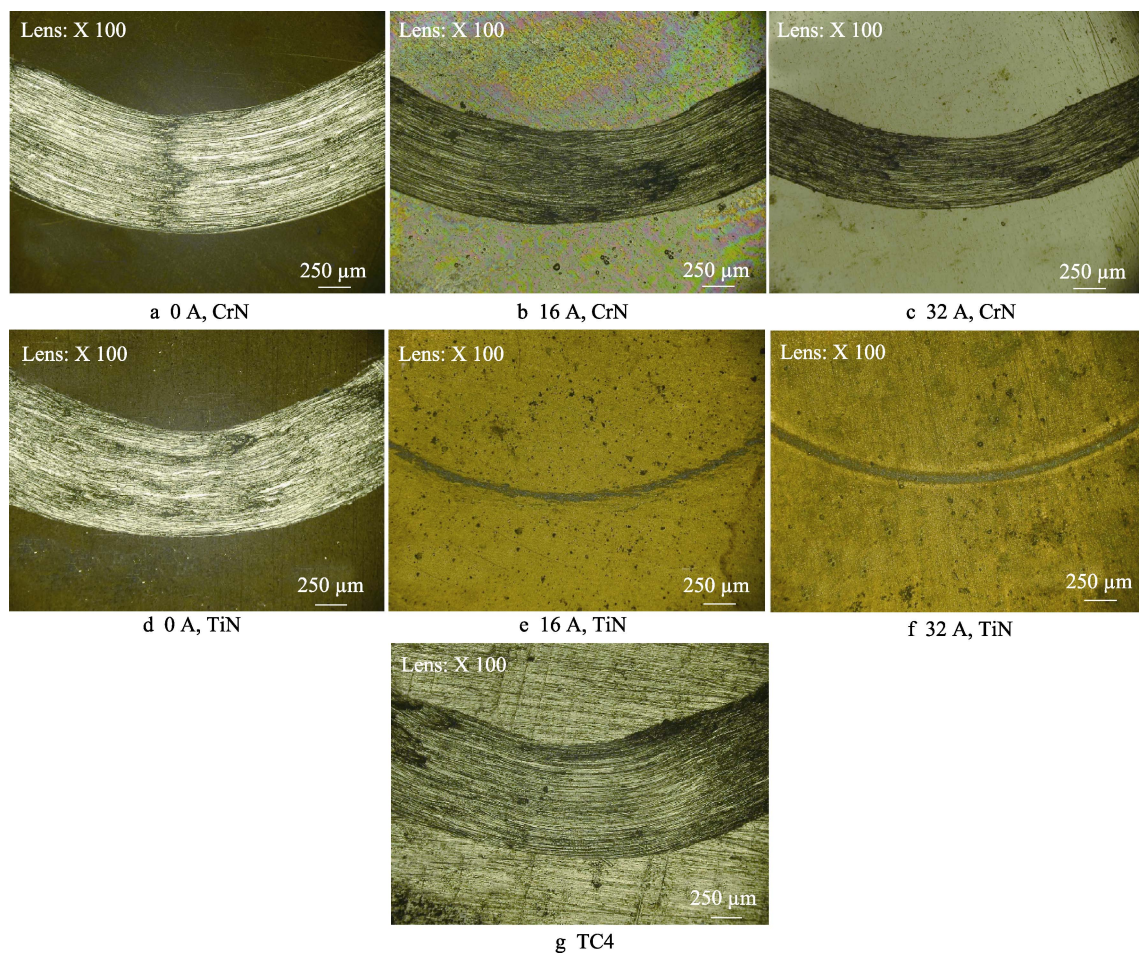


图 6 基体与 CrN、TiN 薄膜的表面磨痕形貌 (100×)

Fig.6 Surface wear scar morphology of matrix and CrN, TiN films (100×)

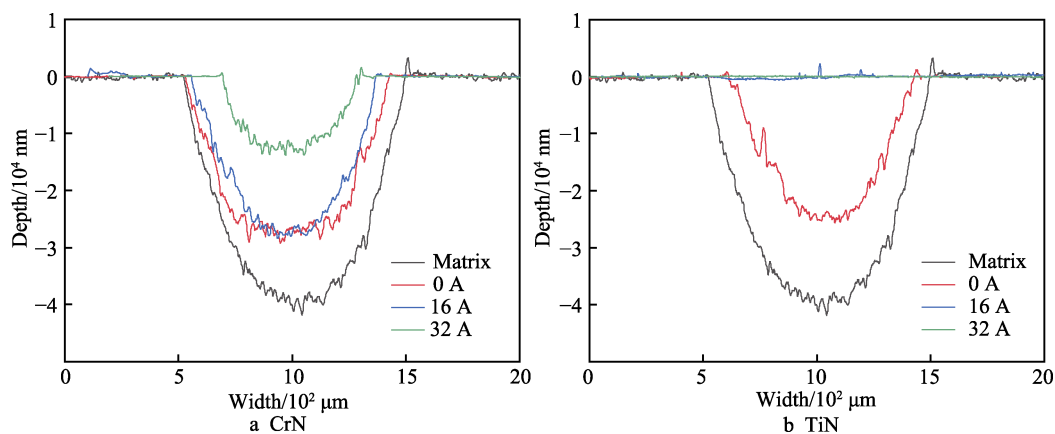


图 7 基体和 CrN、TiN 薄膜的磨痕轮廓

Fig.7 Wear scar contour of matrix and CrN, TiN films

松, 易与基体一同发生塑性变形。硬度较低的 CrN、TiN 薄膜在与硬度为 15 GPa 的氧化锆对磨副小球对磨时, 施加载荷使薄膜破裂, 硬质碎块脱落形成犁沟。破裂的薄膜在往复的摩擦下不再具有保护基体的作用, 暴露出的基体被继续磨损。表 3 中 0 A 时薄膜磨痕成分为少量基体组成元素和 Zr、O 元素, Cr、N 元素含量为 0, 磨球表面有微量 Cr 元素和少量基体组成元素, 也说明了薄膜已完全失效, 基体暴露。破碎

的薄膜形成磨屑, 在摩擦过程中被排出, 同时发生少量材料转移。因此, 图 8 中 0 A 时薄膜摩擦因数、磨痕形貌均与基体相近, 此时薄膜 H^3/E^{*2} 值低, 耐磨性差。

随着热丝放电电流的增大, 两种薄膜结构更加致密, 硬度也随之增大。如图 6b、e 与图 7 所示, 与 0 A 时相比, 16 A 时 CrN 薄膜磨痕宽度和深度变窄变浅, 磨痕形貌以磨粒为主, 同时存在部分黏着磨损。图 5b 的洛氏压痕形貌中 CrN 薄膜也呈软韧性。这是由

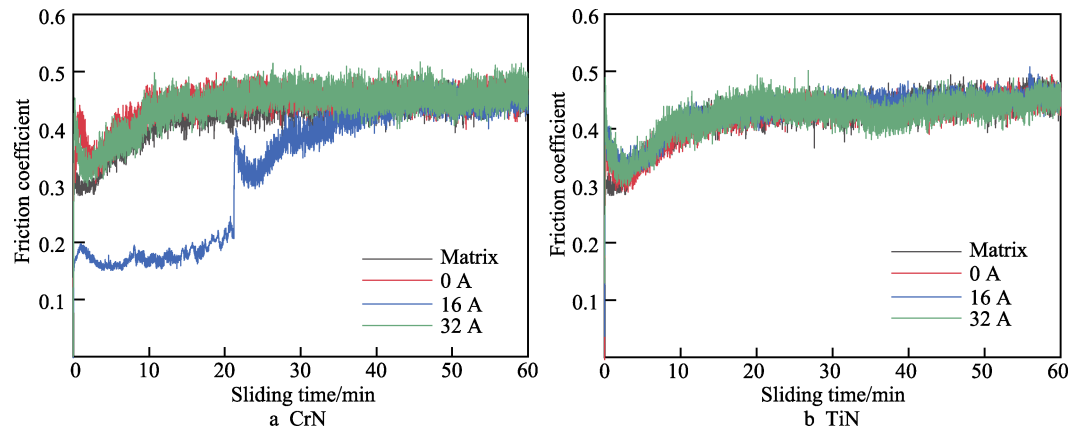


图 8 基体和 CrN、TiN 薄膜的摩擦因数
Fig.8 Friction coefficient of matrix and CrN, TiN films

表 3 薄膜磨痕表面成分
Tab.3 Surface composition of wear scar of film

Samples		Composition/at. %						
		Cr	Ti	N	Al	V	Zr	O
	TC4		80.81		9.22	2.9	0.05	7.03
0 A	CrN	0	72.43	0	8.61	3.16	0.18	15.62
	TiN		70.62	0	7.59	2.86	0.74	18.19
16 A	CrN	0	59.87	0	7.41	2.5	0.21	30.01
	TiN		40.76	27.94	0.21	0.08	0.81	30.2
32 A	CrN	0	77.8	0	9.29	2.88	0.08	9.95
	TiN		48.31	29.05	0.12	0.2	0.89	21.44

表 4 氧化锆磨球磨痕表面成分
Tab.4 Surface composition of wear scar of ZrO₂ grinding ball

Samples		Composition/at. %						
		Cr	Ti	N	Al	V	Zr	O
	TC4		5.72		2.19	0.22	17.7	74.17
0 A	CrN	0.07	11.35	0	1.63	0.47	19.49	66.99
	TiN		11.55	0	2.16	0.47	20.28	65.54
16 A	CrN	0.05	3.72	0	0.66	0.18	26.36	69.04
	TiN		0.01	0	0.35	0	15.82	83.82
32 A	CrN	0.27	9.66	0	1.55	0.49	22.06	65.97
	TiN		0.1	0	0.72	0	9.84	89.34

于此时 CrN 薄膜硬度、弹性模量低于 TiN 薄膜, 薄膜较软韧, 较软的 CrN 薄膜在摩擦时无法将黏着的磨屑及时排出, 因此, 图 8a 中热丝放电电流为 16 A 时, CrN 薄膜在载荷初期摩擦因数较低, 摩擦磨损 20 min 后基体暴露, 摩擦因数逐渐增大至与基体一致。由于 TiN 薄膜材料本身摩擦因数与 TC4 基体接近^[37], 所以图 8 中 TiN 薄膜摩擦因数与基体相差不大。16 A 时 CrN 薄膜的磨痕成分与 0 A 时相似, 说明薄膜在摩擦过程中失效。而图 7 中 16 A 时 TiN 薄膜磨损体积较 CrN 薄膜小, 磨痕深度更浅、宽度更窄, 且表 3 中 16 A 时 TiN 薄膜磨痕表面仍含有大量 Ti、N 元素, 磨球表面 Ti 元素含量也极低, 说明薄膜完

好, 未失效。这是由于薄膜组织致密度增大、硬度提高, 薄膜的承载能力增强。16 A 时 TiN 薄膜中 N 元素较未磨损前减少, O 元素增多, 说明 TiN 薄膜在摩擦过程中被氧化^[38], 生成的 TiO₂ 具有润滑性, 可以减少磨损^[39], 且 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值高于 CrN 薄膜, 因此热丝放电电流为 16 A 时 TiN 薄膜耐磨性更佳^[40]。
32 A 时薄膜磨痕形貌与 16 A 时相似, 随着电流密度的增大, CrN 薄膜耐磨性有所提高; 磨痕宽度较 16 A 时变窄、深度变浅。32 A 时 CrN 薄膜磨痕形貌与 16 A 时相似, 以磨粒磨损为主, 伴随部分黏着磨损。从表 3、表 4 中薄膜及磨球磨痕的表面成分来看, CrN 薄膜在磨损过程中仍发生失效, 图 7 中磨痕深度

已超过薄膜厚度,在摩擦过程中发生了材料转移。TiN 薄膜磨痕深度和宽度变化不大,结合表 3、表 4 及图 7 可知,薄膜摩擦磨损试验后仍未失效。此时 TiN 薄膜 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值略低于 CrN 薄膜,但摩擦因数与磨损量均低于 CrN 薄膜,这是由于在低摩擦载荷条件下,薄膜表面致密度和硬度的提高可以增强薄膜耐磨性^[41],同时表面摩擦生成的少量 TiO_2 起润滑作用,因此,硬度较高的 TiN 薄膜耐磨性优于 CrN 薄膜。16 A 时 TiN 薄膜硬度与 32 A 时 CrN 薄膜接近,但两种薄膜的磨损体积相差较大,这是因为 32 A 时 CrN 薄膜的内应力比 16 A 时 TiN 薄膜高出近一倍,因此,在低载荷作用下,32 A 时 CrN 薄膜更易被磨损,导致两种薄膜的磨损体积出现差异^[42]。

结合上述数据分析,无热丝放电电流时,CrN 薄膜与 TiN 薄膜结构都较为疏松,力学性能相近;热丝放电电流为 16 A 时,CrN 薄膜压痕有明显凹陷,磨痕较宽,而 TiN 薄膜磨痕深度几乎为零,此时 CrN 膜-基结合力及耐磨性较 TiN 薄膜更差;热丝放电电流为 32 A 时,CrN 薄膜压痕裂纹较 16 A 时减少,磨痕深度降低,而 TiN 薄膜压痕裂纹较 16 A 时增多,但磨痕深度仍为几乎为零,说明 TiN 薄膜耐磨性仍比 CrN 薄膜好。随着热丝放电电流的增大,32 A 时 CrN 薄膜和 16 A 时 TiN 薄膜均表现出较好的力学性能,在压痕试验中两种薄膜结合力均较好,但在摩擦磨损试验中,16 A 时 TiN 薄膜耐磨性远优于 32 A 时 CrN 薄膜。综上所述,无论是在相同热丝放电电流下两种薄膜的比较、还是在不同热丝放电电流下同种薄膜的比较中,16 A 时 TiN 薄膜的力学性能整体最佳,在 TC4 基体上成膜适应性最好。

3 结论

1) 随着热丝放电电流的增大,CrN、TiN 薄膜表面由四棱锥形转变为致密球形,截面柱状晶排列由疏松转变为致密,薄膜择优取向从低应变能的(111)取向转变为低表面能的(200)择优取向。

2) CrN、TiN 薄膜的硬度和弹性模量随着热丝放电电流的增大而逐渐升高,力学性能整体增强,且在施加热丝放电电流时 TiN 薄膜硬度和弹性模量始终高于 CrN 薄膜,内应力低于 CrN 薄膜。

3) 随着热丝放电电流的增大,弹性模量及硬度较高、内应力较低的 TiN 薄膜更适用于对 Ti6Al4V 基体的增强改性。

参考文献:

[1] BOYER R R. An Overview on the Use of Titanium in the Aerospace Industry[J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 213(1/2): 103-114.

[2] 彭艳萍. 军用新材料的应用现状及发展趋势(待续)[J]. 材料导报, 2000, 14(1): 13-16.
PENG Yan-ping. Current Status and Trends in Application of Military-Purpose Materials[J]. Materials Review, 2000, 14(1): 13-16.

[3] 付艳艳, 宋月清, 惠松骁, 等. 航空用钛合金的研究与应用进展[J]. 稀有金属, 2006, 30(6): 850-856.
FU Yan-yan, SONG Yue-qing, HUI Song-xiao, et al. Research and Application of Typical Aerospace Titanium Alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(6): 850-856.

[4] 何利舰, 张小农. 钛及钛合金的表面处理技术新进展[J]. 上海金属, 2005, 27(3): 39-45.
HE Li-jian, ZHANG Xiao-nong. Recent Progress on Surface Treatment Technologies of Titanium and Titanium Alloys[J]. Shanghai Metals, 2005, 27(3): 39-45.

[5] 李兆峰, 张新杰, 蒋鹏, 等. 钛合金摩擦磨损特性及表面改性技术研究进展[J]. 表面工程与再制造, 2022, 22(1): 21-29.
LI Zhao-feng, ZHANG Xin-jie, JIANG Peng, et al. Research Progress on Friction and Wear Characteristics and Surface Modification Technology of Titanium Alloy[J]. Information of Surface Engineering, 2022, 22(1): 21-29.

[6] 刘凤岭, 李金桂, 冯自修. 钛合金表面技术的进展[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(2): 54-57.
LIU Feng-ling, LI Jin-gui, FENG Zi-xiu. Evolution of Surface Technologies for Titanium Alloys[J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(2): 54-57.

[7] 莫继良, 朱旻昊, 安剑, 等. 物理气相沉积 CrN 涂层的研究进展[C]//中国机械工程学会表面工程分会. 第六届全国表面工程学术会议暨首届青年表面工程学术论坛论文集, 2006: 410-414.
MO Ji-liang, ZHU Min-hao, AN Jian, et al. Research Progress of CrN Coatings by Physical Vapor Deposition [C]// Surface Engineering Branch of Chinese Society of Mechanical Engineering. Proceedings of the Sixth National Surface Engineering Academic Conference and the First Youth Surface Engineering Academic Forum, 2006: 410-414.

[8] 黄雪丽, 谭君国, 张腾飞, 等. 钛合金表面 TiN/CrN 纳米多层薄膜的制备及耐磨、耐腐蚀性能[J]. 材料导报, 2021, 35(4): 4139-4143.
HUANG Xue-li, TAN Jun-guo, ZHANG Teng-fei, et al. Deposition and Anti-Wear/Corrosion Properties of Nanomultilayer TiN/CrN Films on Titanium Alloy[J]. Materials Reports, 2021, 35(4): 4139-4143.

[9] BANSAL D G, ERYILMAZ O L, BLAU P J. Surface Engineering to Improve the Durability and Lubricity of Ti-6Al-4V Alloy[J]. Wear, 2011, 271(9/10): 2006-2015.

[10] 李金龙, 周艳文, 张开策, 等. TC4 钛合金表面涂层改性: CrN 素多层[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 215-224.
LI Jin-long, ZHOU Yan-wen, ZHANG Kai-ce, et al. Surface Modification of TC4 Titanium Alloy by CrN Prime

- Multilayer[J]. Surface Technology, 2021, 50(4): 215-224.
- [11] ZHANG Xin, TIAN Xiu-Bo, ZHAO Zhi-Wei, et al. Evaluation of the Adhesion and Failure Mechanism of the Hard CrN Coatings on Different Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 364: 135-143.
- [12] ESCRIVÃO M L, MOUTINHO A M C, MANEIRA M J P. Planar Magnetron Glow Discharge on Copper: Empirical and Semiempirical Relations[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1994, 12(3): 723-726.
- [13] 齐峰, 王志浩, 张琦, 等. 钛合金表面非平衡磁控溅射制备氮化钛薄膜性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(5): 368-371.
- QI Feng, WANG Zhi-hao, ZHANG Qi, et al. Improvement of Mechanical Heart Valve with TiN Films Grown on Ti Alloys[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2006, 26(5): 368-371.
- [14] 王艳, 周仲荣. 钛合金表面非平衡磁控溅射制备 TiN 薄膜的冲击磨损性能[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 7-10.
- WANG Yan, ZHOU Zhong-rong. Impact Wear Performance of TiN Film Grown on Ti Alloys by Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(4): 7-10.
- [15] 杜峰, 周艳文, 王英涵, 等. 等离子体密度调控 CrN 薄膜结构改性 Ti₆Al₄V 双极板[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 194-201.
- DU Feng, ZHOU Yan-wen, WANG Ying-han, et al. Modification of Ti₆Al₄V Bipolar Plate with CrN Film Structure by Plasma Density Control[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 194-201.
- [16] KELLY P J, ARNELL R D. Development of a Novel Structure Zone Model Relating to the Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering System[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1998, 16(5): 2858-2869.
- [17] KELLY P J, ARNELI R D. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications[J]. Vacuum, 2000, 56(3): 159-172.
- [18] 张鑫, 周艳文, 高健波, 等. 氮气流量对热丝增强等离子体磁控溅射制备 CrN_x 薄膜组织结构与性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(10): 984-990.
- ZHANG Xin, ZHOU Yan-wen, GAO Jian-bo, et al. Microstructures and Tribological Properties of CRNX Coatings Synthesized by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2017, 37(10): 984-990.
- [19] 李坤鹏. 等离子体增强平衡磁控溅射制备硬质涂层及钢表面渗氮[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2017.
- LI Kun-peng. Preparation of Hard Coating and Nitriding of Steel Surface by Plasma Enhanced Balanced Magnetron Sputtering[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2017.
- [20] 门海泉, 周灵平, 肖汉宁. AlN 薄膜择优取向生长机理及制备工艺[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(6): 1146-1153.
- MEN Hai-quan, ZHOU Ling-ping, XIAO Han-ning. Growth Mechanism and Synthesizing Methods of Preferential Orientation of AlN Thin Films[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2005, 34(6): 1146-1153.
- [21] 黄勇, 何锦涛, 马天. 氧化锆陶瓷的制备及其应用[J]. 稀有金属快报, 2004(6): 11-17.
- HUANG Yong, HE Jin-tao, MA Tian. Production and Applications of Zirconia Ceramics[J]. Rare Metals Letters, 2004(6): 11-17.
- [22] 朱云龙, 孙芳, 姜宏伟, 等. 磁控溅射法制备纳米 Cu 薄膜及其微结构的研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(3): 29-34.
- ZHU Yun-long, SUN Fang, JIANG Hong-wei, et al. Preparation and Microstructure of Cu Thin Films by Magnetron Sputtering[J]. Plating & Finishing, 2022, 44(3): 29-34.
- [23] 负柯, 蒋百灵, 白力静. Ti 靶电流对 CrTiAlN 镀层组织结构及硬度的影响[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(6): 149-153.
- YUN Ke, JIANG Bai-ling, BAI Li-jing. Influence of Ti Target Current on Microstructure and Hardness of CrTiAlN Coatings Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(6): 149-153.
- [24] ZHANG Jian-Min, XU Ke-Wei, JI V. Dependence of Strain Energy on the Grain Orientations in an FCC-Polycrystalline Film on Rigid Substrate[J]. Applied Surface Science, 2002, 185(3/4): 177-182.
- [25] KONG Qing-hua, JI Li, LI Hong-xuan, et al. Composition, Microstructure, and Properties of CrN_x Films Deposited Using Medium Frequency Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 2269-2274.
- [26] 王振玉, 张栋, 柯培玲, 等. 离子轰击对 HIPIMS 制备 TiN 薄膜结构和性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(3): 256-260.
- WANG Zhen-yu, ZHANG Dong, KE Pei-ling, et al. Effect of Ion Bombardment on TiN Films Deposited High-Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(3): 256-260.
- [27] GAUTIER C, MACHET J. Study of the Growth Mechanisms of Chromium Nitride Films Deposited by Vacuum ARC Evaporation[J]. Thin Solid Films, 1997, 295(1/2): 43-52.
- [28] PELLEG J, ZEVI L Z, LUNGO S, et al. Reactive-Sputter-Deposited TiN Films on Glass Substrates[J]. Thin Solid Films, 1991, 197(1/2): 117-128.
- [29] DU Feng, ZHOU Yan-wen, WANG Ying-han, et al. Doping and Stress Induced Failure of Ti(Al/Pt)N Films on Ti₆Al₄V Plate in a Simulated PEMFC Environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 440: 128478.
- [30] 黄凯, 王传新, 徐远钊. 偏压方式对金刚石薄膜生长的影响研究[J]. 真空与低温, 2022, 28(2): 187-192.
- HUANG Kai, WANG Chuan-xin, XU Yuan-zhao.

- Influence of Bias Voltage on the Growth of Diamond Film[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2022, 28(2): 187-192.
- [31] 柯庆航, 詹华, 王玉飞, 等. 电参数对 CrN 薄膜在去离子水环境下摩擦磨损性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2021, 46(12): 136-141.
- KE Qing-hang, ZHAN Hua, WANG Yu-fei, et al. Effect of Electrical Parameters on the Friction and Wear Properties of CrN Film in Deionized Water[J]. *Lubrication Engineering*, 2021, 46(12): 136-141.
- [32] 李碧晗, 詹华, 吴佳亿, 等. 直流偏压对 CrN 薄膜结构和性能的影响[J]. *新技术新工艺*, 2022, 411(3): 1-4.
- LI Bi-han, ZHAN Hua, WU Jia-yi, et al. Effects of DC Bias on the Structure and Properties of CrN Films[J]. *New Technology & New Process*, 2022, 411(3): 1-4.
- [33] 郑陈超, 陈康敏, 张晓柠, 等. 弧电流对电弧离子镀 CrN 硬质涂层组织性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2011, 31(4): 51-55.
- ZHENG Chen-chao, CHEN Kang-min, ZHANG Xiao-ning, et al. Effect of Arc Current on Microstructure and Mechanical Properties of CrN Coatings Deposited by Arc Ion Plating[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2011, 31(4): 51-55.
- [34] 王浩琦, 周茜, 孙丽, 等. 深振荡磁控溅射制备柔性硬质纳米涂层的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(8): 2993-3002.
- WANG Hao-qi, ZHOU Qian, SUN Li, et al. Research Progress of Flexible Hard Coating Deposited by Deep Oscillating Magnetron Sputtering[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(8): 2993-3002.
- [35] 李永胜, 陈蕴博, 陆晓刚, 等. 超硬 TiSiCN 纳米复合涂层在多环境下的摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(6): 143-150.
- LI Yong-sheng, CHEN Yun-bo, LU Xiao-gang, et al. Tribological Properties of Superhard TiSiCN Nanocomposite Coating in Multiple Environments[J]. *China Surface Engineering*, 2021, 34(6): 143-150.
- [36] 李莉莉, 丁明清, 杜英华, 等. 太赫兹器件用新型复合多层金刚石材料的研究[J]. *微波学报*, 2015, 31(S1): 29-31.
- LI Li-li, DING Ming-qing, DU Ying-hua, et al. A Study of a Novel Micro/Ultrananocrystalline Compositized Multilayer Diamond Films Used in Terahertz Devices[J]. *Journal of Microwaves*, 2015, 31(S1): 29-31.
- [37] 郭武明, 王玉飞, 曹文涛, 等. Cr/DLC 和 CrN 涂层在高温高压试验前后的摩擦学性能研究[J]. *材料保护*, 2022, 55(7): 66-73.
- GUO Wu-ming, WANG Yu-fei, CAO Wen-tao, et al. Study on the Friction Properties of Cr/DLC and CrN Coatings before and after High Temperature and High Pressure Treatment[J]. *Materials Protection*, 2022, 55(7): 66-73.
- [38] 谢红梅, 聂朝胤. 不同测试条件下 TiN 薄膜的摩擦学特性研究[J]. *真空*, 2009, 46(4): 32-35.
- XIE Hong-mei, NIE Chao-yin. Tribological Properties of TiN Films under Different Testing Conditions[J]. *Vacuum*, 2009, 46(4): 32-35.
- [39] 王蕊, 高东强, 何乃如, 等. 氧化物润滑材料的研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(9): 127-133.
- WANG Rui, GAO Dong-qiang, HE Nai-ru, et al. Research Progress of Oxide Lubricating Materials[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(9): 127-133.
- [40] 畅为航, 蔡海潮, 薛玉君, 等. 氮氩流量比对磁控溅射 CrAgCeN 涂层摩擦学性能的影响[J]. *表面技术*, 2022, 51(8): 262-271.
- CHANG Wei-hang, CAI Hai-chao, XUE Yu-jun, et al. Effect of Nitrogen-to-Argon Flow Ratio on Properties of CrAgCeN Coating by Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(8): 262-271.
- [41] 张鑫, 王晓明, 高健波, 等. 靶电流密度对热丝增强等离子磁控溅射制备 Cr₂N 薄膜结构与性能的影响[J]. *功能材料*, 2018, 49(3): 3070-3075.
- ZHANG Xin, WANG Xiao-ming, GAO Jian-bo, et al. Effect of Target Current Density on the Structure and Property of the Cr₂N Films Deposited by Hot Wire Plasma Enhanced Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(3): 3070-3075.
- [42] 侯晏红, 乔学亮, 吴一平, 等. Ti-Al-N 系功能梯度薄膜结合力的实验研究[J]. *功能材料*, 2000, 31(B05): 87-88.
- HOU Yan-hong, QIAO Xue-liang, WU Yi-ping, et al. Study of Bonding Strength of Ti-Al-N Functionally Gradient Coatings[J]. *Journal of Functional Materials*, 2000, 31(B05): 87-88.