

C 含量对 TiWCN 复合膜微结构、力学性能和摩擦磨损性能的影响

喻利花 董鸿志 许俊华

(江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

摘要 采用磁控溅射仪制备了一系列不同 C 含量的 TiWCN 复合膜. 利用 XRD, SEM, 纳米压痕仪和高温摩擦磨损仪等对 TiWCN 复合膜的微结构、力学性能和摩擦磨损性能进行了表征. 结果表明: TiWCN 复合膜由 fcc 结构的 TiWCN 相和六方结构的 Ti₂N 相组成; 随着 C 含量增加, 薄膜硬度先升高后降低, 室温摩擦系数逐渐减小, 而磨损率先减小后增大. 当 C 含量为 11.25% 时, 硬度达到最大值, 为 35.97 GPa; 磨损率获得最小值, 为 $1.26 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. 当 C 含量为 13.68% 时, 摩擦系数最小, 为 0.32. 当温度低于 370 °C 时, TiWCN 复合膜的摩擦系数和磨损率小于 TiWN 薄膜; 当温度超过 370 °C 时, TiWCN 复合膜的摩擦系数和磨损率大于 TiWN 薄膜. C 添加到 TiWN 薄膜中提高了薄膜的力学性能和常温摩擦磨损性能, 而薄膜的高温摩擦磨损性能并未得到改善.

关键词 磁控溅射, TiWCN 复合膜, 微结构, 力学性能, 摩擦磨损性能

中图法分类号 TG174.444 文献标识码 A 文章编号 0412—1961(200×)×—××—×

INFLUENCE OF C CONTENT ON MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND FRICTION AND WEAR PROPERTIES OF TiWCN COMPOSITE FILMS

YU Lihua, DONG Hongzhi, XU Junhua

Institute of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003

Correspondent: XU Junhua, professor, Tel:(0511)84411035, E-mail:jhxu@just.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China(Nos.51074080 and 51374115)

Manuscript received 2014-04-15, in revised form 2014-08-07

ABSTRACT Over the past decades, traditional hard transition metal nitride films, such as TiN, have been widely used as machining and metal-forming tools coating materials due to their high hardness and chemical stability. With the rapid development of modern industrial technology, TiN has been unable to meet the requirements of modern industry, nanocomposite films because of its

excellent comprehensive performance have attracted more and more scholars' attention. TiWN film as one of the TiN-base films has become a better substitute material. However the room

*国家自然科学基金项目 51074080 和 51374115 资助

收到初稿日期: 2014-04-15, 收到修改稿日期: 2014-08-07

作者简介: 喻利花, 女, 1964 年生, 教授

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00183

temperature tribological property of TiWN film is not ideal, which limits its use performance. According to the published experimental studies, carbon can well improve the room temperature tribological property because of its self-lubricating performance. However the effects of carbon content on the hardness of TiWN film is still not clear. The effects of carbon on mechanical property and the friction and wear property of TiWN film remain to be investigated. A series of TiWCN composite films with various C contents have been synthesized by magnetron sputtering technique. The microstructures, mechanical properties and the friction and wear property were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope, nano-indentation, CSM high temperature ball-on-disc tribo-meter, respectively. The results show that TiWCN composite films are consisted of fcc structure TiWCN phase and hcp structure Ti_2N phase. With the increase of C content, the hardness of TiWCN films increases first and then decreases, the wear rate decreases first and then increases, while the friction coefficient gradually decreases. The maximum hardness of 35.97 GPa and the minimum wear rate value of $1.26 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ are obtained when C content is 11.25 %. The minimum friction coefficient of 0.32 is obtained when C content is 13.68 %. The friction coefficient and wear rate of TiWCN composite films are lower than that of TiWN films when the temperature is below 370°C ; while the values are higher than that of TiWN films when the temperature exceeds 370°C . Carbon added to the TiWN films improves mechanical properties and the room temperature friction and wear properties of the films though does not enhance the high temperature friction properties of the films.

KEY WORDS magnetron sputtering, TiWCN composite films, microstructure, mechanical property, friction and wear property

近年来,随着现代高性能切削加工的快速发展,高转速、高温极端服役条件对刀具的使用性能提出了越来越高的要求,特别是在此条件下产生的剧烈磨损、高温氧化以及表面疲劳极大地降低刀具的使用性能,急剧缩短了其使用寿命. TiN 具有硬度高、化学稳定性强等特点,已经作为传统的涂层材料被广泛地应用于刀具制造业中,但其使用性能仍不能胜任现代切削加工更高的要求^[1,2]. 为了满足这一要求,学者们尝试在传统的刀具薄膜材料中添加金属或非金属元素使其多元化,通过改变薄膜的微结构,提高其综合性能^[3-6].

TiWN 薄膜具有硬度高、耐腐蚀性强、膜基结合力高等优点,在刀具涂层材料领域显示出广阔的应用前景,近年来受到了越来越多的关注^[7-9]. 本课题组研究了 TiWN 薄膜的力学性能和摩擦磨损性能,结果表明 TiWN 薄膜硬度高达 30.67 GPa,在高温条件下,薄膜中 W 氧化形成具有 Magnéli 相^[10]层状结构的 WO_3 ,在高温摩擦过程中有良好的润滑性能;但其常温摩擦系数和磨损率均较大,分别为 0.53 和 $3.66 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. C 具有良好的固体润滑性能,摩擦过程中作为固体润滑剂,可以有效地降低常温摩擦系数和磨损率,改善薄膜常温摩擦磨损性能^[11-12]. Zhang 等^[13]利用直流反应磁控溅射法制备了 TiAlCN 薄膜,研究了 C 含量对薄膜力学性能和摩擦性能的影响,研究发现, TiAlCN 薄膜常温摩擦系数随着 C 含量增加逐渐减小. 本课题组^[14]采用非平衡反应磁控溅射法研究了不同 C 靶功率对 TiVCN 复合膜性能的影响,结果表明,随着 C 靶功率升高, TiVCN 复合膜常温摩擦磨损性能得到提高. 然而,在高温环境下, C 元素如何影响薄膜的高温摩擦磨损性能的研究鲜有报道. 因此,本工作在 TiWN 薄膜的基础上添加 C,设计了 TiWCN 复合膜. 采用多靶反应磁控溅射法制备一系列不同 C 含量的 TiWCN 复合膜,研究了 C 含量对 TiWCN 复合膜微结构、力学性能和摩擦磨损性能的影响. 讨论了不同温度下, C 对薄膜摩擦磨损性能的影响机制.

1 实验方法

实验中采用 JGP450 型多靶磁控溅射仪在 P 型(100)取向的单晶 Si 基片和 304 不锈钢基片(15 mm × 15 mm × 2.5 mm)上制备 TiWCN 复合膜. 单晶 Si 和不锈钢基片分别经过蒸馏水、

无水乙醇和丙酮超声清洗各 10 min, 用于清洗基片表面油污和灰尘, 清洗完毕后, 迅速用干燥的热风吹干并装入溅射真空室中. 将 Ti 靶(99.9%)和 W 靶(99.9%)安装在两个独立的射频阴极上, 将石墨靶(99.99%)安装在直流阴极上. 靶材直径为 75mm, 靶到基片的距离为 78 mm. 当本底真空优于 6.0×10^{-4} Pa 时, 向真空室内通入 Ar 气(99.999%)起弧并清洗靶材 10 min, 用以清除靶材表面氧化层或外来杂质; 然后预溅射 100 nm 的纯 Ti 过渡层, 用来提高膜基结合力. 随后通入 N_2 (99.999%)作为反应气体, Ar 气和 N_2 流量分别为 10sccm 和 2sccm, 总工作气压为 0.3 Pa. 固定 Ti 靶功率为 250 W, W 靶功率为 90 W, 改变石墨靶功率为 0, 30, 60, 90 和 120 W, 沉积 2 μ m 左右的 TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜.

单晶 Si 基片试样用于研究薄膜微结构和力学性能, 不锈钢基片试样用于研究薄膜的摩擦磨损性能. 采用 EPMA-1720 系列电子探针 X 射线微区分析仪检测薄膜中的各元素含量. 采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD, $CuK\alpha$)分析薄膜及磨痕的组成相, 掠射角为 1° , 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $30^\circ \sim 80^\circ$. 采用 Renishaw inVia 型 Raman 仪分析薄膜内部原子成键结构, 激光功率为 50 mW, 激光波长为 532 nm. 采用 JSM-6480 型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜的高温磨痕形貌. 硬度测试在 CPX+NHT2+MST 纳米力学综合测试系统上进行, 实验中选择 5 mN 的加载力以确保压入深度不超过薄膜厚度的 10%, 加载速度为 10 mN/min, 保载时间为 10 s, 每个样品测试 9 个点的硬度并取平均值. 采用 UMT-2 高温摩擦磨损试验机进行摩擦试验, 摩擦形式为球-盘式圆周摩擦, 摩擦头为 Al_2O_3 陶瓷磨球(直径 ϕ_d 为 9.38 mm), 相对转速为 50 r/min, 摩擦半径为 4 mm, 载荷为 3 N, 摩擦时间为 30 min. 利用三维形貌仪(3D Profilometer)测出磨痕的平均磨损量, 计算薄膜平均磨损率; 同时测量 Si 片和沉积薄膜后的曲率半径, 结合 Stoney 公式^[15]计算薄膜的残余应力 σ . 利用绝热法^[16]计算薄膜中组成相质量分数, 计算公式如下:

$$X_i = \frac{1}{1 + \sum_{j=2}^n \frac{I_j}{I_i} K_i^j} \quad (1)$$

$$\text{其中 } K_i^j = \frac{R_j}{R_i} \quad (2)$$

式中, X_i 表示组成相 i 的质量分数, I 为衍射峰强度, R 值反映反射本领.

2 实验结果及讨论

2.1 化学成分和微结构

图 1 为不同 C 靶功率的 TiWCN 复合膜中各元素的原子分数. 由图可知, 随着 C 靶功率升高, 薄膜中的 C 原子含量逐渐增加, 而 Ti, W 和 N 原子含量则相应地减小. 当 C 靶功率为 0, 30, 60, 90 和 120 W 时, 薄膜中对应的 C 原子分数分别为 0, 8.52%, 9.20%, 11.25% 和 13.68%. 因此, 薄膜中的 C 原子含量随着 C 靶功率的升高而升高.

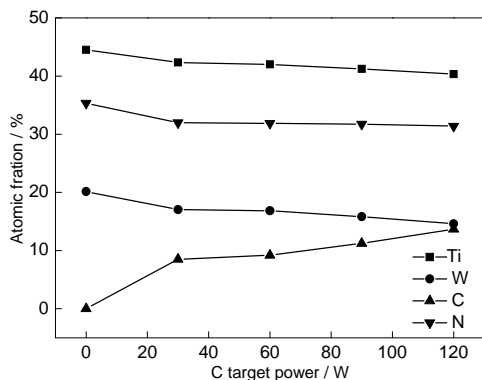


图 1 不同 C 靶功率的 TiWCN 复合膜中原子的含量
Fig.1 Atomic fraction of TiWCN composite films with different C target power

图 2 为不同 C 含量的 TiWCN 复合膜的 XRD 谱. 由图可知, TiWCN 复合膜由 fcc 结构的 TiWCN 相(C 含量 0 时为 fcc 结构的 TiWN 相)和六方结构的 Ti₂N 相组成, 薄膜沿 (111)_{TiWCN} 择优生长. 随着 C 含量的增加, 薄膜的衍射峰逐渐弱化、宽化, 并逐渐向小角度方向偏移.

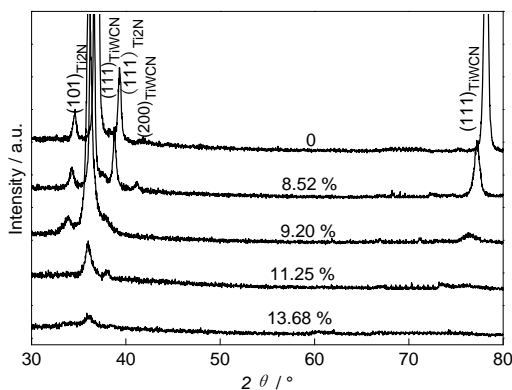


图 2 不同 C 含量的 TiWCN 复合膜 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of TiWCN composite films with different C contents

图 3 为不同 C 含量的 TiWCN 复合膜的 Raman 光谱. 文献^[17,18]中认为,G 峰和 D 峰分别为 Raman 光谱中 C-C 键 SP² 杂化和 SP³ 杂化特征峰, 这 2 个峰的出现表明薄膜中存在非晶石墨相. 由图可知, 当 C 含量为 11.25% 时, 在 1390 cm⁻¹ 处出现了微弱的 D 峰, 而在 1580 cm⁻¹ 处的 G 峰比较明显, 这是因为随着 C 靶功率升高, 添加到薄膜中的 C 原子达到饱和, 过量的 C 形成非晶石墨相. 当 C 含量增至 13.68% 时, D 峰和 G 峰强度明显增强, 表明了薄膜中非晶石墨相明显增多.

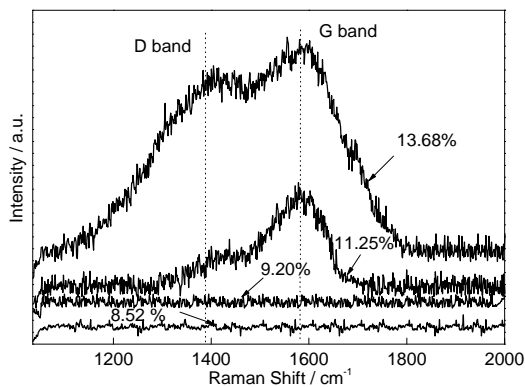


图 3 不同 C 含量的 TiWCN 复合膜 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectra of TiWCN composite films with different C contents

图 4 是利用 Debye-Scherrer 公式^[19]计算的 TiWCN 复合膜晶粒尺寸. 从图中可以看出, 随着 C 含量的增加, 薄膜晶粒尺寸逐渐减小, 这是因为 C 原子促进了薄膜形核, 同时薄膜中形成的非晶石墨相阻碍了晶粒长大, 导致薄膜晶粒尺寸逐渐减小^[14,20].

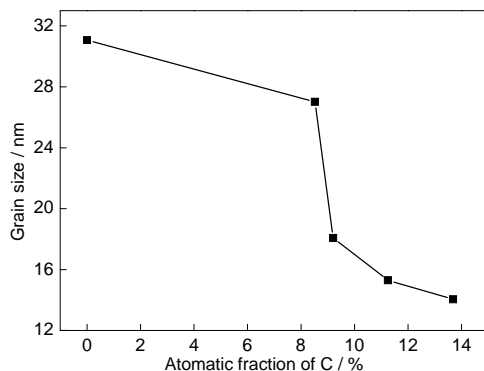


图 4 TiWCN 复合膜的晶粒尺寸
Fig. 4 Grain sizes of TiWCN composite films

2.2 硬度和残余应力

图 5 是不同 C 含量的 TiWCN 复合膜硬度和残余应力. 由图可知, TiWN 薄膜硬度为 30.7 GPa, 随着 C 含量增加, TiWCN 复合膜的硬度先升高后降低, 薄膜内存在的残余应力为压应力, 其变化趋势与硬度相同. 当 C 含量增大到 11.25% 时, 薄膜硬度达到最大值, 为 35.97 GPa, 因为薄膜中部分 N 原子被 C 原子取代形成置换固溶体, 产生固溶强化^[21]; 此外, 细晶强化^[22,23]和薄膜中存在的压应力^[15,24]也有利于薄膜硬度的增加; 同时薄膜中形成的非晶石墨相含量少, 对薄膜硬度影响不大. 当 C 含量增至 13.68% 时, 薄膜硬度急剧下降, 并且硬度值低于 TiWN 薄膜硬度, 这是因为此时薄膜中石墨相含量明显增多, 石墨硬度较低, 导致薄膜硬度急剧下降^[21,25].

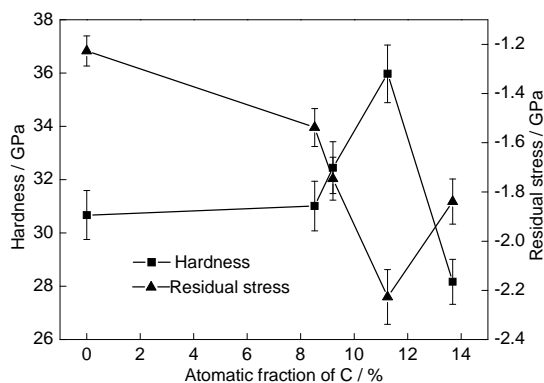


图 5 不同 C 含量的 TiWCN 复合膜的硬度和残余应力
Fig.5 Hardness and residual stress of TiWCN composite films with different C contents

2.3 常温摩擦磨损性能

图 6 为 TiWCN 复合膜的常温摩擦曲线、摩擦系数和磨损率. 由图 6a 可见, 在摩擦初期前 200 s 内, 摩擦曲线均略有上升, 随后逐渐降低并趋于平稳, 这是因为薄膜表面存在的宏观和(或)微观几何缺陷, 使得磨球与薄膜表面接触点压力升高, 摩擦系数略有升高; 随着摩擦

的进行, 磨球接触点磨损以及塑性变形引起的接触表面形态和压力状态发生改变, 导致摩擦系数降低, 进入稳定摩擦阶段^[26]. 由图 6b 可知, 随着 C 含量增加, 摩擦系数逐渐减小; 而薄膜磨损率先减小后增大, 当 C 含量为 11.25% 时, 磨损率达到最小值, 为 $1.26 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; 当 C 含量增至 13.68% 时, 摩擦系数达到最小, 为 0.32. 结合图 3 分析可知, 当 C 含量低于 11.25% 时, C 原子以置换固溶体的形式存在薄膜中, 晶格中固溶的 C 对薄膜具有润滑作用, 摩擦系数减小; 当 C 含量为 11.25% 时, 薄膜中形成了少量的非晶石墨相, 由于石墨具有较好的润滑性能, 所以摩擦系数明显减小; 当 C 含量增加到 13.68% 时, 薄膜中非晶石墨相明显增多, 并富集于摩擦副表面形成转移膜, 降低了接触面间剪切力和摩擦力, 使得摩擦系数继续减小^[12]. 薄膜的磨损率与硬度、相结构等因素有关^[9,27], 即高硬度材料具有较强的耐磨损性能, 层状结构的石墨相极具扩散性, 易被磨损. 当 C 含量低于 11.25% 时, 随着 C 含量增加, 薄膜硬度升高, 薄膜耐磨性增强, 此时薄膜中非晶石墨相含量较少, 因此硬度成为影响磨损率的主要因素, 故磨损率逐渐降低. 当 C 含量增加到 13.68% 时, 非晶石墨相增多, 薄膜的耐磨性降低, 故磨损率增大.

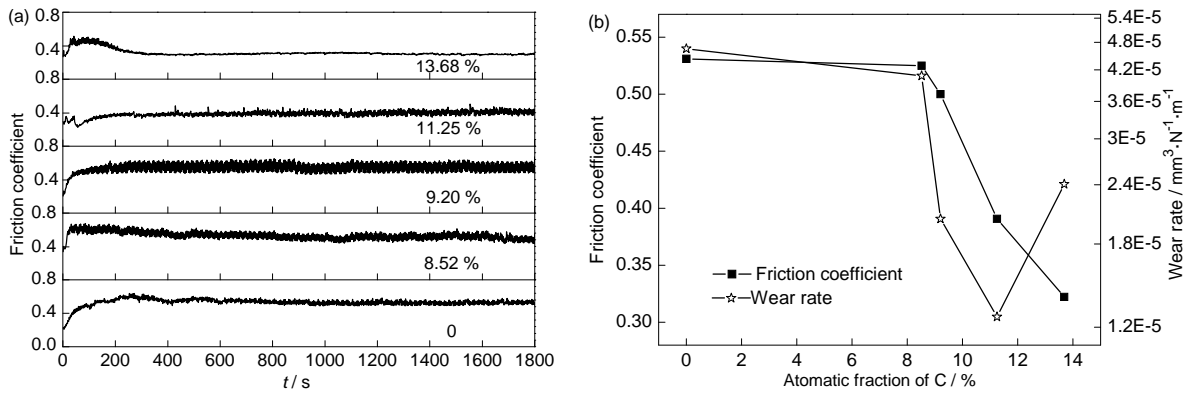


图 6 不同 C 含量的 TiWCN 复合膜的摩擦曲线、摩擦系数和磨损率

Fig. 6 Friction curves (a), friction coefficient and wear rate (b) of TiWCN composite films with different C contents

2.4 高温摩擦磨损性能

图 7 为 TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜(C 含量为 13.68%)在不同温度下摩擦系数和磨损率. 由图可知, 随着温度从室温(25 °C)逐渐升高到 700 °C 时, TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜的摩擦系数均先增大后减小, 而磨损率均一直增大. 此外, 当温度低于 370 °C 左右时, TiWCN 复合膜的摩擦系数和磨损率小于 TiWN 薄膜的, 而当温度超过 370 °C 左右时, TiWCN 复合膜的摩擦系数和磨损率大于 TiWN 薄膜.

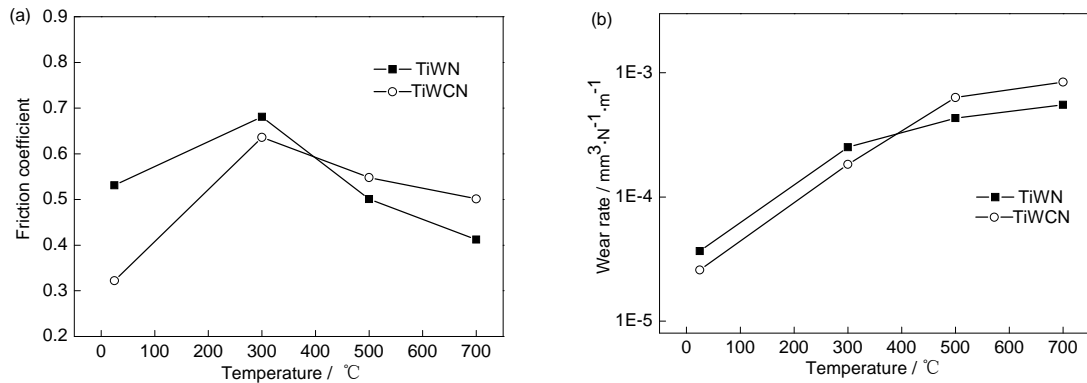


图 7 TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜高温摩擦系数和磨损率

Fig. 7 Friction coefficient (a) and wear rate (b) of TiWN films and TiWCN composite films(Atomic fraction of C is 13.68%)at high temperature

图8a为在300, 500和700 °C下TiWN薄膜和TiWCN复合膜(C含量为13.68 %)高温摩擦后的XRD谱. 由图可见, 在300 °C下, TiWN薄膜中有少量的 WO_3 生成, 而TiWCN复合膜中没有氧化物出现. 当温度为500 °C时, TiWN和TiWCN薄膜均发生氧化, 薄膜中Ti原子和W原子氧化生成对应的氧化物, 即 TiO_2 和 WO_3 ^[28, 29]. 当温度升至700 °C时, TiWN和TiWCN薄膜中 TiO_2 和 WO_3 衍射峰明显增强、增多, 表明薄膜进一步发生氧化. 根据图8a, 利用绝热法^[30]计算在300, 500和700 °C下高温摩擦后TiWN薄膜和TiWCN复合膜(C含量为13.68 %)中的 WO_3 含量, 如图8b所示. 由图可知, 随着温度升高, TiWN薄膜和TiWCN复合膜磨痕中的 WO_3 含量均逐渐增加. 此外, 相同温度下TiWN薄膜磨痕中的 WO_3 含量均高于TiWCN复合膜的, 这主要是因为C原子添加到薄膜中, 使得薄膜中的W原子含量减小, 故在高温下TiWCN复合膜中生成的 WO_3 含量比TiWN薄膜中少.

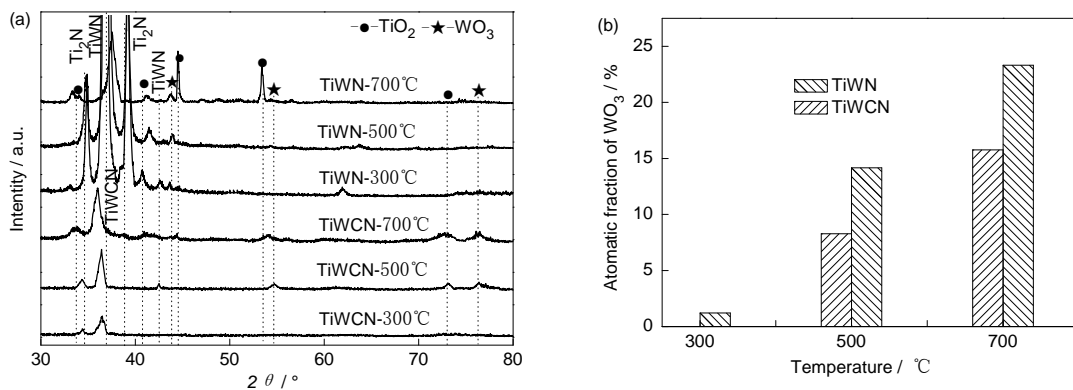


图8 不同温度下TiWN 薄膜和TiWCN复合膜摩擦后XRD图谱及 WO_3 含量

Fig. 8 XRD patterns (a) and WO_3 contents (b) of TiWN films and TiWCN composite films(Atomic fraction of C is 13.68%)after friction under different temperature

当温度从室温(25 °C)升至 300 °C过程中, TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜的摩擦系数逐渐增大, 这主要是由于空气中的水分被蒸发含量较少, 导致在高转速干摩擦条件下摩擦系数增大^[14]. 继续升高温度时, 在急剧摩擦过程中形成的 WO_3 含量逐渐增多, WO_3 充当润滑剂, 薄膜的润滑性能增强^[10], 所以在 500 °C下, TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜的摩擦系数明显减小. 当温度升至 700 °C时, TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜的摩擦系数减小并趋于稳定, 这是因为环境温度升高加之摩擦过程局部生热, 薄膜内局部温度达到 WO_3 熔点(WO_3 熔点约 730 °C^[31]), 导致部分 WO_3 熔化, 熔化的 WO_3 在摩擦过程中充当液态润滑剂, 较干式摩擦具有较好的润滑性能, 所以摩擦系数继续减小并趋于稳定^[29].

TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜的摩擦系数均随温度的升高先增大后减小(图 7a), 但是相对于 TiWN 薄膜, TiWCN 复合膜中存在非晶石墨相以及晶格中固溶的 C 均具有润滑作用, 因此 300 °C以下, TiWCN 复合膜的摩擦系数较小; 当温度高于 300 °C, TiWCN 薄膜中石墨相结构被破坏, 同时薄膜晶格中固溶的 C 开始氧化, 结合图 8b, TiWCN 复合膜中的 WO_3 含量低于 TiWN 薄膜中的, WO_3 具有较好的润滑性能, 因而 TiWCN 复合膜的摩擦系数高于 TiWN. TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜的磨损率均随温度的升高而升高(图 7b), 当温度低于 370 °C左右时, 随着温度的升高, TiWN 薄膜的磨损率高于 TiWCN, 是因为 TiWN 薄膜中形成的 WO_3 比 TiWCN 薄膜中多, 而具有层状结构的 WO_3 易被磨损; 当温度超过 370 °C左右时, TiWCN 薄膜的磨损率高于 TiWN, 是因为 TiWCN 薄膜中 C 的严重氧化加剧了薄膜的磨损.

图 9 为 TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜在 500 和 700 °C下的磨痕形貌. 由图 9a 和 c 可以看出, 在 500 °C下, TiWN 薄膜磨痕表面光滑, 磨痕较浅, 表面出现了少量的剥落; 而 TiWCN 薄

膜磨痕明显宽化, 表面存在大量的磨损颗粒. 由图 9b 和 d 可见, 在 700 °C 下, TiWN 和 TiWCN 薄膜磨痕均明显变深, 磨痕表面中出现了严重的剥落现象, 薄膜被严重磨损, 不锈钢基底裸露可见, 进一步验证了薄膜在 700 °C 下的磨损率达到最大值(图 7b).

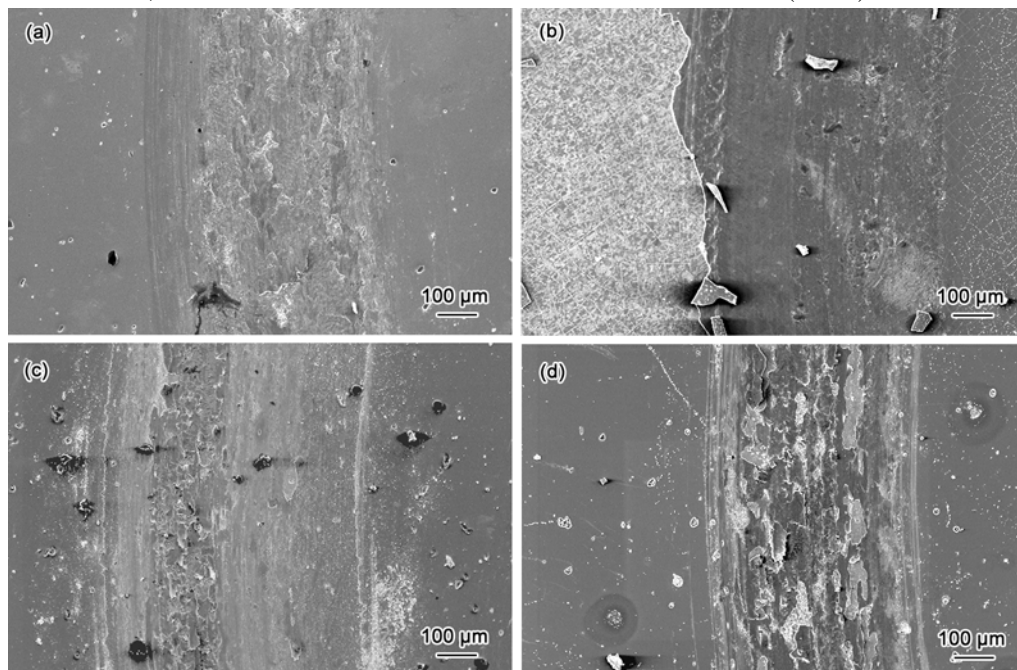


图 9 在 500 和 700 °C 下 TiWN 薄膜和 TiWCN 复合膜的磨痕形貌

Fig.9 Wear track morphologies of TiWN films(a , b)and TiWCN composite films(c , d)at 500 °C (a , c) and 700 °C (b , d)

3 结论

(1) TiWCN 复合膜由 fcc 结构的 TiWCN 相和六方结构的 Ti₂N 相组成。随着 C 含量增加, TiWCN 复合膜的硬度先升高后降低, 当 C 含量为 11.25 % 时, 硬度达到最大值, 为 35.97 GPa。

(2) 随着 C 含量的增加, TiWCN 复合膜常温摩擦系数逐渐减小, 而磨损率先减小后增大。当 C 含量为 11.25 %, 磨损率获得最小值, 为 $1.26 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; 当 C 含量为 13.68 % 时, 摩擦系数最小, 为 0.32。在高温摩擦磨损实验中, 当温度低于约 370 °C 时, TiWCN 复合膜的摩擦系数和磨损率比 TiWN 薄膜低; 当温度超过约 370 °C 时, TiWCN 复合膜的摩擦系数和磨损率均高于 TiWN 薄膜, 因此 C 添加到 TiWN 薄膜中提高了薄膜的常温摩擦磨损性能, 而薄膜的高温摩擦磨损性能并未得到改善。

参考文献

- [1] Gustavsson L E, Baránková H, Bárdos L. *Surf Coat Technol*, 2006; 201: 1464
- [2] Veprek S, Veprek-Heijman M J G. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 5063
- [3] Pan L, Bai Y Z, Zhang D, Wang J. *Rare Metal* 2012; 31: 183
- [4] Neidhardt J, Czigány Z, Sartory B, Tessadri R, Mitterer C. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2010; 28: 23
- [5] Yu L H, Xue A J, Dong S T, Xu J H. *Trans Mater Heat Treat*, 2010; 31: 140
(喻利花, 薛安俊, 董松涛, 许俊华. 材料热处理学报, 2010; 31: 140)
- [6] Ezura H, Ichijo K, Hasegawa H, Yamamoto K, Hotta A, Suzuki T. *Vacuum*, 2008; 82: 476
- [7] Caicedo J C, Yate L, Montes J. *Surf Coat Technol*, 2011; 205: 2947
- [8] Manory R R, Mollica S, Ward L, Purushotham K P, Evans P, Noorman J, Perry A J. *Surf Coat Technol*, 2002; 155: 136
- [9] Tian B, Yue W, Fu Z Q, Gu Y H, Wang C B, Liu J J. *Vacuum*, 2014; 99: 68
- [10] Gassner G, Mayrhofer P H, Kutschej K, Mitterer C, Kathrein M. *Surf Coat Technol*, 2006; 201: 3335
- [11] Chang C L, Hsieh T J. *J Mater Process Technol*, 2009; 209: 5521
- [12] Yu L H, Ma B Y, Xu J H. *Acta Metal Sin*, 2012; 48: 469
(喻利花, 马冰洋, 许俊华. 金属学报, 2012; 48: 469)
- [13] Zhang X H, Jiang J Q, Yuqiao Z, Lin J L, Wang F L, Moore J J. *Surf Coat Technol*, 2008; 203: 594
- [14] Xu J H, Cao J, Yu L H. *Acta Metal Sin*, 2012; 48: 555
(许俊华, 曹峻, 喻利花. 金属学报, 2012; 48: 555)
- [15] Cheng G A, Han D Y, Liang C L, Wu X L, Zheng R T. *Surf Coat Technol*, 2013; 228: S328
- [16] Li C Y, Chen L. *Iron Steel Res*, 1991; (2): 41
(李长一, 陈亮. 钢铁研究, 1991; (2): 41.)
- [17] Chen R, Tu J P, Liu D G, Mai Y J, Gu C D. *Surf Coat Technol*, 2011; 205: 5228
- [18] Xue Q J, Wang L P. *Diamond-like carbon film materials*. Beijing: Science Press, 2012: 18
(薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料. 北京: 科学出版社, 2012: 18)
- [19] Martínez-Martínez D, Sánchez-López J C, Rojas T C, Fernández A, Eaton P, Belin M. *Thin Solid Films*, 2005; 472: 64
- [20] Ertürk E, Knotek O, Burgmer W, Prengel H G, Heuvel H J, Dederichs H G, Stössel C. *Surf Coat Technol*, 1991; 46: 39
- [21] Aliofkhaezai M, Sabour Rouhaghdam A. *Surf Coat Technol*, 2010; 205: S51
- [22] Yamamoto T, Kawate M, Hasegawa H, Suzuki T. *Surf Coat Technol*, 2005; 193: 372
- [23] Wu W Y, Wu C H, Xiao B H, Yang T X, Lin S Y, Chen P H, Chang C L. *Vacuum*, 2013; 87: 209
- [24] Zhang L Q, Yang H S, Pang X L, Gao K W, Volinsky A A. *Surf Coat Technol*, 2013; 224: 120
- [25] Lin J L, Moore J J, Mishra B, Pinkas M, Sproul W D. *Acta Mater*, 2010; 58: 1554
- [26] Ziegele H, Rebholz C, Voevodin A A, Leyland A, Rohde S L, Matthews A. *Tribology Int*, 1997; 30: 845
- [27] Chen X Y, Wang Z H, Ma S L, Ji V. *Diamond Relat Mater*, 2010; 19: 1336
- [28] Aizawa T, Mitsuo A, Yamamoto S, Sumitomo T, Muraishi S. *Wear*, 2005; 259: 708
- [29] Zeman P, Musil J. *Appl Surface Sci*, 2006; 252: 8319
- [30] Aubert A, Danroc J, Gaucher A. *Thin Solid Films*, 1985; 126: 61
- [31] Aizawa T, Mitsuo A, Yamamoto S, Sumitomo T, Muraishi S. *Wear*, 2005; 259: 708