

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20160917001

氮气流量对AZ31B镁合金表面MAO/TiN涂层性能的影响

崔学军^{1,2}, 魏劲松¹, 宁闯明¹, 金永中¹, 林修洲¹

(1. 四川理工学院 材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 山东省科学院新材料研究所 山东省轻质高强金属材料重点实验室, 济南 250014)

摘要: 为了提高镁合金的装饰性及耐腐抗磨性能, 采用微弧氧化(MAO)和多弧离子镀技术制备了MAO/TiN复合涂层。利用SEM、XRD、纳米压痕仪及电化学工作站等考察氮气(N₂)流量对涂层结构及性能的影响。结果表明: 随着N₂流量的增加, TiN涂层的颜色由淡黄色到金黄色再到红黄色变化, 涂层表面的熔滴粒子数量增多, 大尺寸颗粒数量减少, 膜层更致密; 涂层硬度和耐腐抗磨性能先增大后降低; 当N₂流量为130 mL/min时, 涂层表现出较高的硬度(13.6 GPa)、较低的磨损量(0.8 mg)和自腐蚀电流密度(约1.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。N₂流量通过控制涂层中N/Ti原子的比例决定了涂层的颜色、微结构、物相组成及性能, 涂层内部的孔隙、微裂纹等结构缺陷是导致涂层耐腐抗磨性能较差的关键因素。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 多弧离子镀; 氮化钛; 装饰涂层

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)02-0027-08

Effects of Nitrogen Volumetric Flow Rate on Properties of MAO/TiN Composite Coatings on AZ31B Magnesium Alloy

CUI Xue-jun^{1,2}, WEI Jin-song¹, NING Chuang-ming¹, JIN Yong-zhong¹, LIN Xiu-zhou¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan; 2. Shandong Key Laboratory for High Strength Lightweight Metallic Materials, Advanced Materials Institute, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014)

Abstract: To improve the decorativeness, corrosion and wear resistance of magnesium (Mg) alloys, an MAO/TiN composite coating was prepared through combing the micro-arc oxidation (MAO) with multi-arc ion plating on AZ31B Mg alloy. The effects of N₂ volumetric flow rate on the structure and properties of the coating were investigated using SEM, XRD, nano-meter indentation tester and electrochemical test system. The results indicate that with N₂ increasing, the color of TiN layer is changed from light yellow to gold yellow and finally brownish red; the droplet particle is increased in number but the particles with larger size are reduced; and the coating becomes more denser. These cause the hardness, corrosion and wear resistance of the coating to increase first and then decrease. The coating presente higher hardness (13.6 GPa), lower wear rate (0.8 mg) and corrosion current density (1.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) at 130 mL/min. The rate of N/Ti atoms is tailored through the N₂ flow rate, so it can be concludes that the N₂ flow rate should be responsible for the color, micro-structure, phase composition, corrosion and wear resistance of the coating. The defects like pores and cracks are playing key roles in the poor corrosion and wear resistance.

Keywords: magnesium alloys; plasma electrolytic oxidation; multi-arc ion plating; titanium nitride; decorative coating

收稿日期: 2016-09-17; 修回日期: 2017-03-09

网络出版日期: 2017-03-10 08:33; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170310.0833.022.html>

通讯作者: 崔学军(1978—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 材料表面改性与涂层技术; E-mail: cxj_2046@163.com

基金项目: 四川省科技支撑计划(2016JZ0032); 四川省教育厅重点项目(16ZA0244); 山东省轻质高强金属材料重点实验室开放基金(2016sdlsm001)

Fund: Supported by Science and Technology Planning Project of Sichuan Province (2016JZ0032), Key Project from Educational Commission of Sichuan Province (16ZA0244), and Opening Project of Shandong Key Laboratory for High Strength Lightweight Metallic Materials (2016sdlsm001)

引文格式: 崔学军, 魏劲松, 宁闯明, 等. 氮气流量对AZ31B镁合金表面MAO/TiN涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 27-34.

CUI X J, WEI J S, NING C M, et al. Effects of nitrogen volumetric flow rate on properties of MAO/TiN composite coatings on AZ31B magnesium alloy[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 27-34.

0 引言

微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO), 又称等离子体电解质氧化, 因其制备的涂层具有优异的膜基结合能力及良好的耐蚀耐磨性能, 已成为镁合金表面防护的重要手段之一^[1-3]。但由于涂层颜色单一^[4-6], 且表面疏松多孔^[1-3], 难以满足复杂使用环境对材料表面性能多重化的需求^[7]。因此, MAO膜的着色^[4-6]以及表面改性强化^[8-12], 正成为镁合金表面高性能防护涂层研究的热点。

氮化物硬质涂层硬度高, 摩擦因数较低, 化学惰性强, 且色彩美观, 是一种较为理想的装饰性防腐抗磨材料^[13-16]。但由于镁合金硬度较低, 传统工艺往往通过物理气相沉积技术(多弧离子镀膜等)沉积Ti^[17-18]、Al^[19-20]等金属过渡层在其表面制备氮化物涂层。这些金属过渡层虽提高了膜基结合力, 但过渡层金属与镁合金基体界面相容性缺陷^[19]以及二者之间显著的电位差^[17-18, 20], 又加速了镁合金的腐蚀, 严重制约了该类技术在镁合金表面改性强化领域的进一步应用。因此, 有研究者^[11-12, 21]提出了利用镁合金表面原位构筑的多孔MAO膜代替金属过渡层, 制备硬质涂层。杨巍^[11]等研究表明, DLC/MAO复合膜层可显著改善镁合金的防腐抗磨性能, 其腐蚀电流密度比传统的Ti/DLC膜降低了3个数量级。Uematsu^[12]等也证实了MAO膜显著提高了铝合金表面DLC膜的抗疲劳强度。但目前的研究多集中于MAO/DLC复合膜, 而以MAO膜为过渡层沉积氮化物涂层的研究报道较少^[21]。因此, 有必要进一步了解MAO/氮化物复合涂层的综合性能以及亟待解决的问题。

TiN是一种典型的硬质涂层, 在玻璃、不锈钢刀具等表面得到了广泛应用^[22-24]。Ti和N原子可以形成范围较宽的缺位式固溶体, 其稳定度范围在TiN_{0.37}~TiN_{1.16}之间。当N含量低时, 为N缺位固溶体, 此时表现出金属性质; 当N含量高时, 为Ti缺位固溶体, 此时表现出共价化合物性质^[25]。并且, N/Ti原子比例也决定了TiN薄膜的光学性能。当N/Ti原子比例很小时, 薄膜为银白色; 随着比例增加, 薄膜中绿色和黄色逐渐增多; 当N/Ti原子比例逐渐接近1时, 薄膜中绿色逐渐减弱, 转以黄色为主; 当N/Ti原子比例接近1时, 薄膜呈现金黄色; 若比例进一步增大, 薄膜将逐渐变红^[15, 22]。由此可见, TiN涂层中的N/Ti原子比例决

定着膜层的结构和性能。

TiN涂层主要通过物理气相沉积方法, 利用Ti原子/离子在高能量真空环境中与氮气(N₂)反应而获得^[26-28]。因此, 研究学者往往通过N₂流量^[15, 22]或分压^[29]控制, 获得不同N/Ti原子比例的TiN涂层。因此, 文中通过N₂流量控制, 研究TiN涂层的结构及性能, 揭示MAO/TiN复合涂层对镁合金的防护性能, 为TiN装饰和强化镁合金以及进一步的应用研究提供理论基础和试验参考。

1 试验与方法

1.1 材料制备

基体材料为30 mm×30 mm×2 mm的AZ31B镁合金(东莞市鸿钛金属材料有限公司), 其化学成分(质量分数, w/%)为: 2.94% Al, 0.9% Zn, 0.23% Mn, 0.01% Si, 0.01% Cu, 0.000 53% Ni, 0.003% Fe, 余量Mg。依次对试样进行碱洗除油→超声清洗→吹干→打磨(SiC砂纸, P 200~P 1 200)→丙酮超声→水洗→吹干处理^[8], 待用。

采用QX-30型微弧氧化成套设备(成都齐兴真空镀膜有限公司)对镁合金样品进行MAO处理。基础电解质溶液由15 g/L Na₂SiO₃、20 g/L KOH和3 g/L NaF组成。镁合金样品用Al线连接, 作为阳极; 不锈钢筒(Φ 150 mm×300 mm)作为阴极。采用恒压控制模式, 其电参数为: 正向电压260 V, 负向电压40 V, 频率为300 Hz, 占空比为30%; 同时开启搅拌和水冷却系统, 电解液温度控制在40 ℃以内, 氧化时间为5 min。MAO处理结束后, 取出试样用清水冲洗, 并放入去离子水中超声清洗15 min, 取出, 冷风吹干, 待用。

利用多功能弧辉离子渗镀设备上的多弧离子镀膜技术, 在MAO镁合金的表面沉积Ti/TiN涂层。该设备主要由真空反应室、真空系统、电控系统和冷却系统等组成。将试样固定在真空反应室内的样品支架上(靶基距离约396 mm), 待室内真空度为5.0×10⁻³ Pa, 通入氩气(Ar, 99.99%) 500 mL/min, 并开启脉冲负偏压(负偏压-300 V, 占空比20%, 频率300 Hz)辉光清洗样品5 min。然后, 将偏压调至-100 V, 并将Ar流量调至230 mL/min, 控制室内真空度0.5~1 Pa, 引燃Ti靶(纯度99.5%), 沉积Ti层45 min, 随后再沉积TiN层。为研究N₂流量对涂层结构及性能的影响, 在沉积TiN过程中, 固定

Ar流量为20 mL/min, 分别制备N₂流量为50、70、100、130、150、180 和200 mL/min条件时的MAO/TiN涂层样品, 沉积时间60 min, 镀层厚度4~5 μm。

1.2 表征与测试

采用扫描电子显微镜(SEM, VEGA 3 SBU, Tescan, Czechia)表征涂层的表面形貌, 加速电压为10 kV。利用X射线衍射仪(D2 PHASER, Bruker, Germany) Cu-Kα (λ=0.154 nm)分析涂层样品的物相组成, 角度范围20°~80°, 步长0.03°/s。

利用纳米压痕仪(TTX NHT2型, 瑞士CSM)测试涂层样品的硬度, 最大线性载荷10 mN, 压入深度0.4 μm; 通过Oliver & Pharr方法计算涂层压入硬度(H_{IT})和弹性模量(E_{IT})。每一个样品测量3次, 取平均值作为涂层力学性能的最终参考值。

利用材料表面性能综合测试仪(CFT-1, 兰州中科凯华科技开发有限公司), 在室温下进行球-盘干摩擦试验, 球固定, 盘往复运动。摩擦副为Φ 4 mmGCr15球, 载荷5 N, 往复频率3.33 Hz (200 r/min), 往复长度5 mm, 时间30 min。测量结束后, 在乙醇溶液中超声清洗10 min, 取出用电吹风冷风吹干。利用电子天平称量并计算样品在摩擦测试前后的质量损失, 考察涂层的耐磨性能。

建立标准三电极体系, 利用电化学工作站(CHI660E, 上海辰华)于室温条件下, 测量样品在3.5%NaCl溶液中的极化曲线。饱和甘汞电极

(SCE)为参比电极, 面积3 cm²的Pt片为辅助电极, 有效暴露面积为1 cm²的待测试样为工作电极。测量时, 先对试样的开路电位进行测试, 待体系稳定后, 进行极化曲线测量, 扫描范围为相对开路电位±0.5 V, 扫描速度为1 mV/s。

2 结果与分析

2.1 表面形貌

图1是AZ31B镁合金表面MAO和MAO/TiN涂层表面的宏观形貌。MAO膜呈现出灰白色, 然而, TiN涂层颜色较深, 并随着N₂流量的增加, 涂层表面颜色由淡黄色到金黄色再到红黄色变化。可见, 通过控制N₂流量可以改变TiN涂层的颜色, 满足金属表面装饰性的要求。TiN涂层与光线的相互作用主要遵循自由载流子光吸收模型^[15, 22]。当N₂流量逐渐增加时, TiN膜中的N/Ti原子比例也随之增大, Ti则表现为缺位型固溶体, 自由电子数目不断减少, 反射率逐渐降低, 从而使涂层光学性能发生规律性变化^[15]。

图2是AZ31B镁合金表面涂层的表面和截面微观形貌。MAO膜呈现了多孔、微裂纹和类火山口的典型结构特征^[21](图2(a)), 但沉积TiN涂层后(图2(b)~(h)), 表面未见明显的MAO膜微孔。从图2(e)中的截面形貌(插图)可见, 致密的TiN涂层完全封闭了MAO膜表面的微孔。进一步研究也表明^[30]沉积90 min的Ti层, 能完全覆盖MAO膜表面

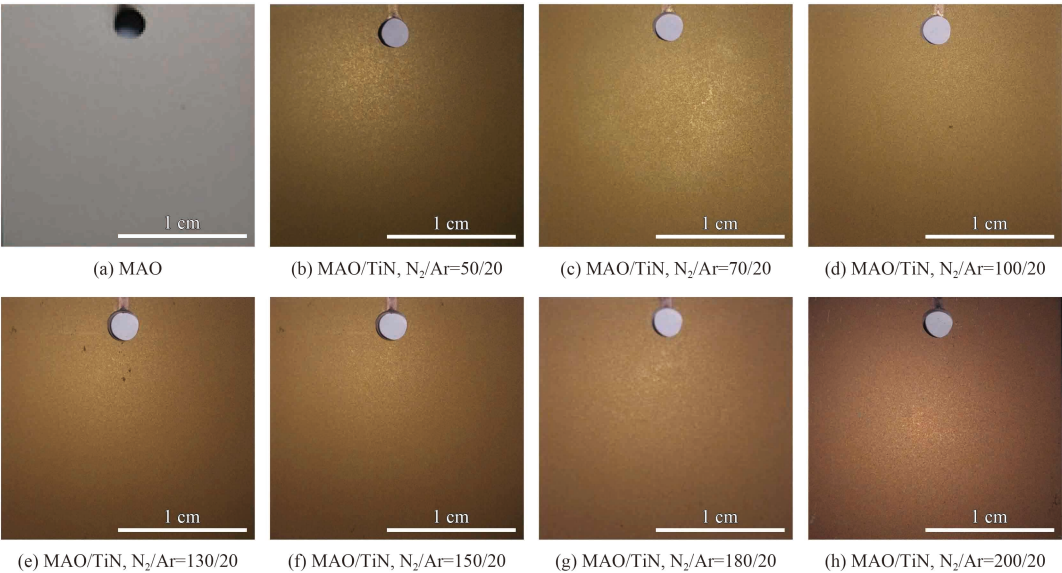


图1 AZ31B镁合金表面MAO和MAO/TiN涂层表面的宏观形貌

Fig.1 Optical photographs of the MAO and MAO/TiN coatings on AZ31B Mg alloy

的微孔结构。TiN涂层表面分布了大量的熔滴粒子，并伴有凹坑和孔隙，这是多弧离子镀涂层的典型结构特征^[23, 29-30]，也是物理气相沉积方法制备

涂层难以克服的涂层缺陷^[14, 28]。这些缺陷将影响涂层对基体腐蚀和磨损的防护性能。

进一步比较图2(b)~(f)，发现随着N₂流量的增

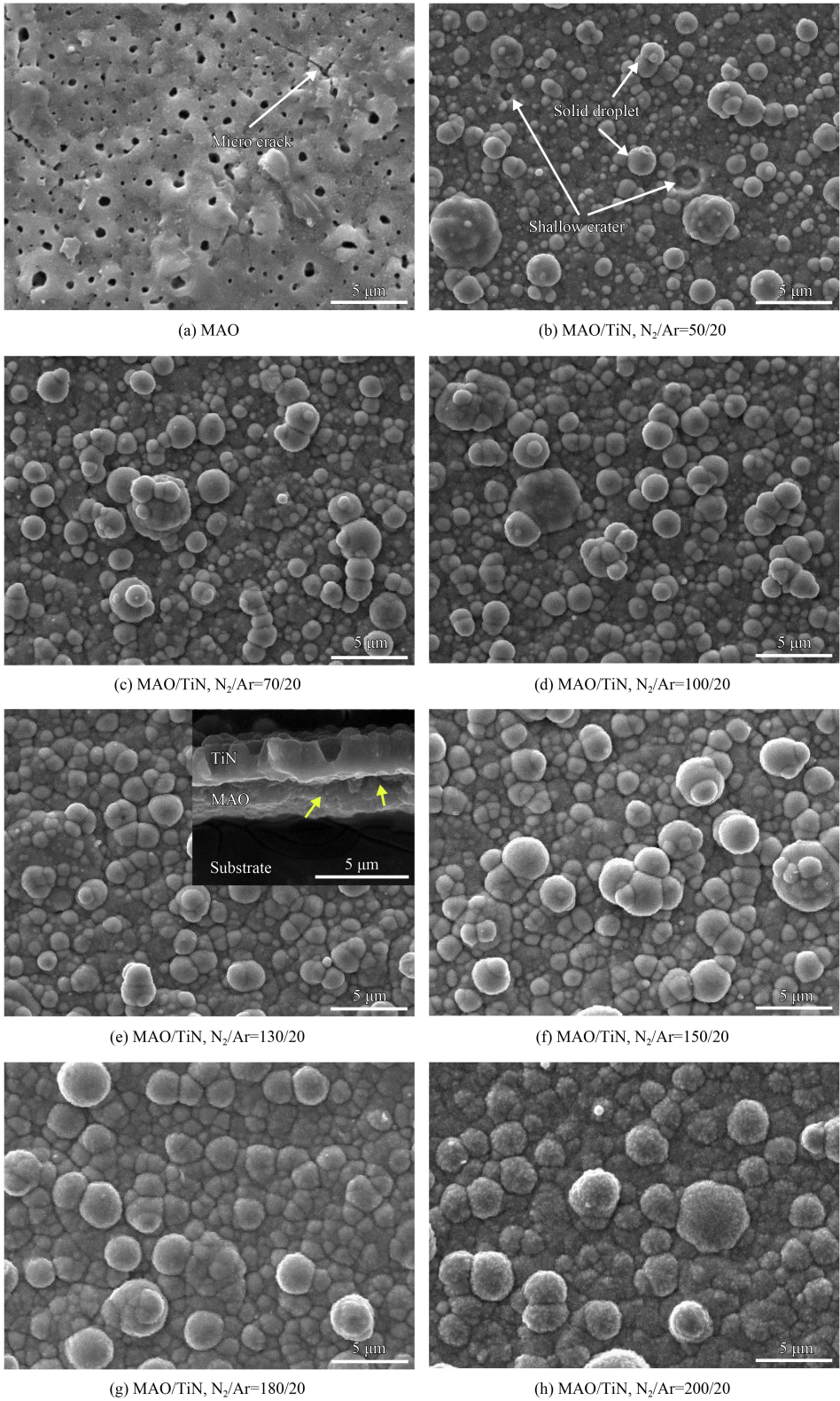


图2 AZ31B镁合金表面涂层的表面(a~h)和截面((e)中的插图)微观形貌

Fig.2 Surface (a-h) and cross section (inset in (e)) morphologies of the coatings on AZ31B Mg alloy

加, TiN涂层表面的熔滴粒子数量增多, 但大尺寸颗粒数量减少, 膜层趋于致密。N₂流量的增加导致真空室内气压增大, 增加了大尺寸颗粒粒子的碰撞, 降低了大尺寸颗粒粒子的动量, 从而减少了涂层中大尺寸颗粒粒子的数量^[29]。此外, N₂流量达到200 mL/min时(图2(h)), TiN涂层中的熔滴粒子表面呈现出疏松的类雪花状结构。表明过多的N原子促使TiN晶粒沿某一晶面择优生长, 形成TiN_{1+x}粒子。而当N/Ti原子比例大于1时, TiN涂层的颜色将呈现红黄色^[22], 这与图1(h)的结果一致。

2.2 物相结构

图3是AZ31B镁合金表面MAO和MAO/TiN涂层样品的XRD图谱。MAO涂层样品的物相主要由基体Mg、MgO和MgSiO₃组成。沉积TiN涂层后, 谱峰中出现了TiN物相, 但未检测到金属Ti的谱峰。这说明通入氮气后, 预沉积的疏松Ti层形成了TiN层。由于TiN与MgO、Mg的特征峰的2θ角非常接近, 在图中出现部分重叠。试验中通入的最低N₂流量是50 mL/min, 远大于0.5 mL/min, 因此, 出现了明显的TiN物相谱峰, 而未见TiN_{1-x}物相(如TiN_{0.3})的谱峰^[16]。随着N₂流量的增加, TiN物相的(200)晶面谱峰强度增大, 半峰宽变窄, 表明TiN晶化程度逐渐增大。通常情况下, TiN涂层可以沿着(111)、(200)或(311)晶面择优生长, 但由于膜层控制条件(如温度、偏压、弧流)和生长环境(如N₂分压、膜层内应力)的复杂性, 很难控制它的择优取向晶面^[24-25, 29]。从图3可见, 当N₂

流量增加到70 mL/min和180 mL/min时, (111)和(200)晶面的谱峰强度分别达到最大, 然后降低。N₂流量为180 mL/min和200 mL/min时, 出现了明显的(220)和(311)晶面的衍射峰, 这与图2(h)表面可见的雪花状结构相吻合, 证实了N₂流量过大时易于出现新的择优取向晶面, 进而形成TiN_{1+x}。

2.3 力学性能

图4是AZ31B镁合金表面涂层样品的硬度和弹性模量。MAO涂层样品的硬度约为1.5 GPa, 而沉积TiN涂层后, 硬度值显著增大。而且, 随着N₂流量的增加, TiN涂层样品的硬度由50 mL/min流量下的2.5 GPa增到130 mL/min流量下的13.6 GPa, 然后降低至200 mL/min流量下的8.4 GPa。

Combadiere^[26]等研究表明, TiN涂层的硬度会随着(200)晶面的出现及晶化程度的增加而增大。由图3可见, N₂流量为50 mL/min时, (200)晶面衍射峰的强度较低, 半峰宽较宽, 而随着N₂流量增加至130~150 mL/min时, (200)晶面衍射峰尖锐, 强度高, 结晶化程度高, 半峰宽变窄。由此, 可推断出TiN晶粒的(200)晶面呈现出成核、长大、发育完全的过程。所以, TiN涂层的压痕硬度会随着N₂流量的增加而逐渐增大。TiN晶型属于面心立方结构, 压痕测量时, 致密的TiN晶粒必然沿着<110>(111)滑移系滑移, 即压痕方向与滑移方向平行^[32]。若滑移面与压痕方向(<110>晶向)垂直, 则正好利于压痕压入, 涂层硬度降低^[26]。而(220)晶面与<110>晶向正好垂直, 所以, 当N₂流量为180 mL/min或更高时, TiN层中的硬度逐渐降低。可见, TiN涂层的硬度随着N₂流量呈现先增大后降低的变化趋势。

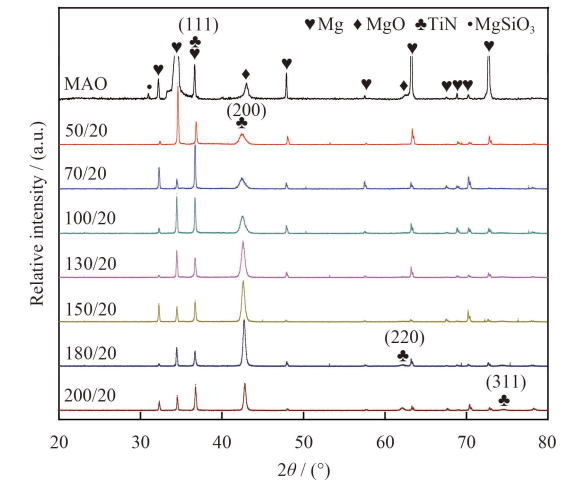


图3 AZ31B镁合金表面涂层样品的XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of the MAO and MAO/TiN coatings on AZ31B Mg alloy

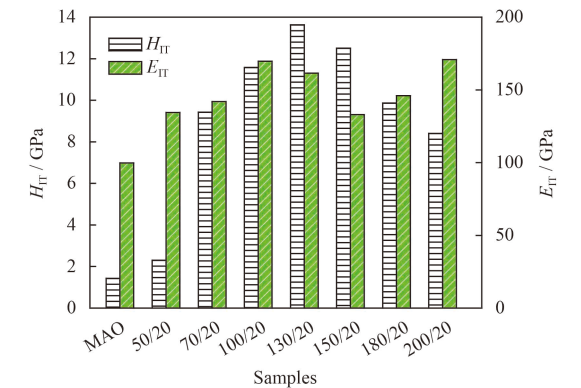


图4 AZ31B镁合金表面涂层样品的压痕硬度和弹性模量
Fig.4 H_{IT} and E_{IT} values of MAO and MAO/TiN coatings on AZ31B Mg alloy

2.4 耐磨性能

图5是AZ31B镁合金涂层样品在摩擦磨损试验后的磨损量。在相同条件下，MAO涂层的质量损失约为1.2 mg，而N₂流量为50 mL/min时所得的MAO/TiN涂层的磨损量增加至2.5 mg。随着N₂流量继续增加，磨损量先减少后增加。在130 mL/min时减少至0.8 mg，随后迅速增加。

TiN涂层的耐磨性能主要取决于表面形貌(致密性)、晶粒尺寸及摩擦因数。由图2(b)可见，涂层表面存在较多的大颗粒、凹坑等缺陷，涂层致密性差。随着N₂流量增加至130 mL/min，TiN涂层表面颗粒尺寸减小，晶界完美，致密性增加(图2(c)~(e))，从而降低了涂层内应力，进而增强了涂层的耐磨性能。Combadiere^[26]等也认为由于内应力的降低，(200)织构的TiN涂层比(111)织构的具有更好的耐磨性能。当N₂流量继续增加至180 mL/min，TiN涂层中N/Ti原子比例较大，出现新的择优取向晶面(220)。这种表面微凸的(220)织构在摩擦初期能够形成转移层，减小涂层磨损；且(220)晶面与滑移方向<110>晶向垂直，所以(220)织构本应该提高涂层的耐磨性能。但可能由于涂层内部缺陷等原因，导致涂层磨损量增大，耐磨性能降低。

此外，在MAO/TiN涂层中未检测到金属晶体Ti(图3)，且在截面形貌(图2(e)中插图)中也未明显可见Ti层。由此可推断在高硬度TiN涂层与MAO层之间未存在Ti过渡层。缺少韧性的Ti层缓解TiN涂层与MAO层之间因物理性能(如膨胀系数)匹配差异而产生的内应力^[17-18]，必然引起界面

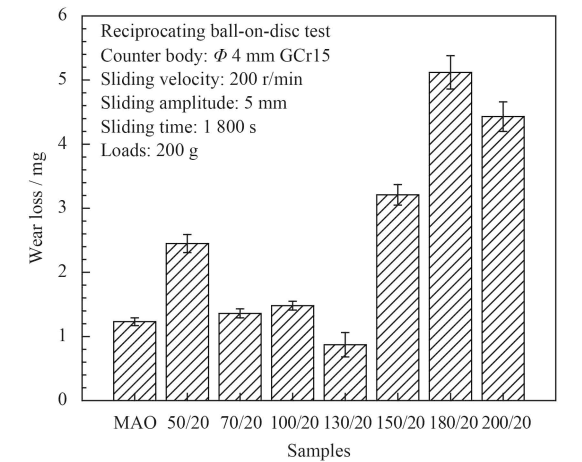


图5 AZ31B镁合金表面涂层样品的磨损量

Fig.5 Wear loss of MAO and MAO/TiN coatings on AZ31B Mg alloy

微裂纹(图2(e)插图上的箭头所示)，导致涂层间较差的附着性能。因此，试验所得TiN涂层并未显著提高MAO处理镁合金的耐磨性能。

2.5 耐蚀性能

图6是AZ31B镁合金表面涂层样品在3.5% NaCl溶液中的极化曲线，表1为对应的电化学拟合参数值。根据法拉第定律，极化曲线所得电流密度值越小，样品的耐蚀性能就越好。与MAO涂层样品的自腐蚀电流密度(约5.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)相比较，通入低含量(50 mL/min)的N₂时，MAO/TiN涂层样品的自腐蚀电流密度(约49 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)明显增大；当N₂流量增加到130 mL/min时，MAO/TiN涂层样品的自腐蚀电流密度(约1.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)略微降低；而随着N₂流量继续增加至200 mL/min时，自腐蚀电流密度(约14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)继续增大。可见，N₂流量影响TiN涂层对镁合金的腐蚀防护能力。

研究表明：硬质涂层对镁合金基体的腐蚀防护能力主要取决于两个因素，即膜层的致密性和膜基间的电偶电位^[20, 33-35]。而TiN涂层与镁合金基体间的电偶电位不容易改变，因此，膜层的致密性决定了镁合金的耐蚀性能。由图2(b)可见，N₂流量较低时，涂层表面存在大量凹坑、微孔等缺

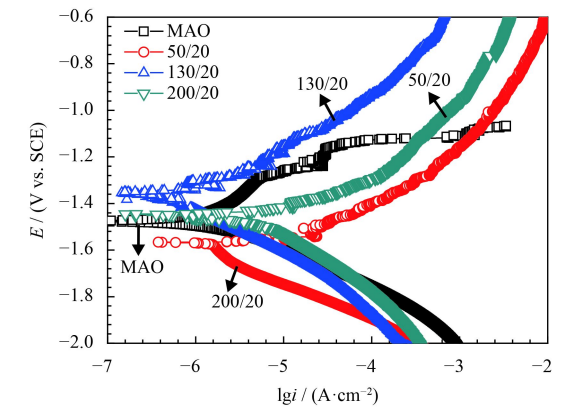


图6 AZ31B镁合金表面涂层样品在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of MAO and MAO/TiN coatings on AZ31B Mg alloy in 3.5% NaCl solution

表 1 与图6对应的极化曲线电参数模拟值		
Table 1 Fitting results of the polarization curves from Fig. 6		
Coatings	$E_{\text{corr}} / (\text{mV vs. SCE})$	$i_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
MAO	-1 476	5.6
MAO/TiN (50/20)	-1 447	49
MAO/TiN (130/20)	-1 354	1.6
MAO/TiN (200/20)	-1 565	14

陷,膜层致密性差。当涂层样品处于NaCl溶液时,这些缺陷与MAO膜中的微孔、微裂纹协同作用,将为腐蚀性Cl⁻提供通道^[35-36],从而加速腐蚀。而随着N₂流量增加至130 mL/min时,TiN涂层较为致密,所以提高了镁合金的耐蚀性能。而N₂流量增加至200 mL/min时,表面微凸的(220)织构致使涂层的致密性变差,导致涂层样品的耐蚀性能降低。

3 结 论

(1) N₂流量控制在100~150 mL/min时,能够在MAO处理的镁合金表面获得硬度和耐腐抗磨性能较佳的装饰性TiN涂层。

(2) N₂流量控制着TiN涂层中N/Ti原子比例,决定了涂层颜色、微结构、物相组成及性能。随着N₂流量增加,涂层颜色呈现淡黄色到金黄色再到红黄色的规律性变化;(111)和(200)织构程度逐渐增强,颗粒细化且致密,提高了涂层的硬度和耐腐抗磨性能。但较大的N₂流量(>180 mL/min),导致涂层出现了(220)、(331)择优生长的微凸织构,涂层致密性变差,硬度和耐腐抗磨性能降低。

(3) TiN涂层内部的孔隙、微裂纹等结构缺陷是导致涂层腐蚀和磨损失效的关键因素,而涂层致密化是提高其耐腐抗磨性能的重要途径。

参考文献

[1] 王虹斌,方志刚,蒋百灵.微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用[M].北京:国防工业出版社,2010.
WANG H B, FANG Z G, JIANG B L. Microarc oxidation technology and its application in sea environment [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010 (in Chinese).

[2] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122: 73-93.

[3] VLADIMIROV B V, KRIT B L, LYUDIN V B, et al. Microarc oxidation of magnesium alloys: a review[J]. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, 50(3): 195-232.

[4] 鲁成,王青,梁军,等.铝合金黑色微弧氧化陶瓷膜的生长过程[J].中国有色金属学报,2015,25(12): 3430-3438.
LU C, WANG Q, LIANG J, et al. Forming process of black micro-arc oxidation coatings on aluminium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(12): 3430-3438 (in Chinese).

[5] YANG W, WANG J L, XU D P, et al. Characterization and

formation mechanism of grey micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 283: 281-285.

[6] LI J M, CAI H, JIANG B L. Growth mechanism of black ceramic layers formed by microarc oxidation[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8702-8708.

[7] 高正源,潘复生.镁合金表面功能涂层制备与界面表征技术的研究进展[J].功能材料,2012,43(14): 1875-1879.
GAO Z Y, PAN F S. Development of fabrication processes and adhesion measurement of functional surface coating on magnesium alloys[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(14): 1875-1879.

[8] CUI X J, LIN X Z, LIU C H, et al. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 402-412.

[9] LIANG J, WANG P, HU T T, et al. Tribological properties of duplex MAO/DLC coatings on magnesium alloy using combined microarc oxidation and filtered cathodic arc deposition[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 454(16): 164-169.

[10] ZHOU F, WANG Y, LIU F, et al. Friction and wear properties of duplex MAO/CrN coatings sliding against Si₃N₄ ceramic balls in air, water and oil[J]. Wear, 2009, 267: 1581-1588.

[11] 杨巍,汪爱英,柯培玲,等.镁基表面微弧氧化/类金刚石膜的性能表征[J].金属学报,2011,47(12): 1535-1540.
YANG W, WANG A L, KE P L, et al. Characterizations of DLC/MAO composite coatings on AZ80 magnesium alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(12): 1535-1540 (in Chinese).

[12] YOSHIHIKO U, TOSHIFUMI K, MEGUMI A, et al. T Effect of interlayer thickness on fatigue behavior in A5052 aluminium alloy with diamond-like carbon/anodic-oxide hybrid coating[J]. Materials Transactions, 2015, 16(11): 1793-1799.

[13] 史鑫,戴剑锋,吴贵智,等.多弧离子镀沉积Ti/TiN多层薄膜的摩擦磨损及电化学性能[J].中国表面工程,2016,29(3): 20-25.
SHI X, DAI J F, WU G Z, et al. Tribological and electrochemical properties of Ti/TiN multilayer film prepared by multi-arc ion plating[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(3): 20-25 (in Chinese).

[14] ODEH I, ELIAN R. The influence of the ion beam on the structure and optical properties of titanium nitride nano-scale thin films[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2015, 365: 175-181.

[15] ROQUINY P, BODART F, TERWAGNE G. Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 °C[J]. Surface &

- Coatings Technology, 1999, 116-119: 278-283.
- [16] ROQUINY P, POULET, LEYS Y, et al. Comparative study of thin film physical properties for TiN_x deposited by DC magnetron sputtering under temperatures less than 100 °C on monocrystalline silicon and polycrystalline iron substrates[J]. Thin Solid Films, 1999, 355-356: 357-362.
- [17] SUN Y, LU C, YU H L, et al. Nanomechanical properties of TiCN and TiCN/Ti coatings on Ti prepared by filtered arc deposition[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 625: 56-64.
- [18] LI H T, WANG Q, ZHUANG M H, et al. Characterization and residual stress analysis of TiN/TiCN films on AZ31 magnesium alloy by PVD[J]. Vacuum, 2015, 112: 66-69.
- [19] WU G S. Fabrication of Al and Al/Ti coatings on magnesium alloy by sputtering[J]. Materials Letters, 2007, 61(18): 3815-3817.
- [20] WU G S, SHANAGHI A, ZHAO Y, et al. The effect of interlayer on corrosion resistance of ceramic coating/Mg alloy substrate in simulated physiological environment[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206: 4892-4898.
- [21] 崔学军, 林修洲, 刘春海, 等. 一种轻金属及其合金表面复合涂层的制备方法[P]. 中国: 201410095038.1. 2014-03-14.
- CUI X J, LIN X Z, LIU C H, et al. A method to prepare composite coatings on a light metal and its alloys[P]. China: 201410095038.1. 2014-03-14 (in Chinese).
- [22] 黄佳木, 徐成俊. 氮流量对磁控溅射法制备氮化钛薄膜光学性能的影响[J]. 光学学报, 2005, 25(9): 1293-1296.
- HUANG J M, XU C J. Effect of N_2 mass flow rate on the optical property of titanium nitride films deposited by magnetron sputtering[J]. Acta Optica Sinica, 2005, 25(9): 1293-1296 (in Chinese).
- [23] ZHANG J, LV H M, CUI G Y, et al. Effects of bias voltage on the microstructure and mechanical properties of (Ti,Al,Cr)N hard films with N-gradient distributions[J]. Thin Solid films, 2011, 519(15): 4818-4823.
- [24] GREENE J E, SUNDGREN J E, HULTMAN L. Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(20): 2928-2930.
- [25] 宋贵宏, 杜昊, 贺春林. 硬质与超硬涂层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- SONG G H, DU H, HE C L. Hard and super hard coatings [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007 (in Chinese).
- [26] COMBADIERE L, MACHET J. Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. I. Influence of the substrate temperature on structure, composition and morphology of the films[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 88(1): 17-27.
- [27] COMBADIERE L, MACHET J. Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. II. Influence of substrate temperature on the mechanical properties of the films[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 88(1/2/3): 28-37.
- [28] PANJAN P, CEKADA M, PANJAN M, et al. Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputtering[J]. Vacuum, 2012, 86(6): 794-798.
- [29] CAI F, ZHANG S H, LI J L, et al. Effect of nitrogen partial pressure on Al-Ti-N films deposited by arc ion plating[J]. Apply Surface Science, 2011, 258(5): 1819-1825.
- [30] 崔学军, 刘春海, 杨瑞嵩, 等. 磁场强度和沉积时间对 AZ31B 镁合金表面 MAO/Ti 涂层结构及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 1943-1951.
- CUI X J, LIU C H, YANG R S, et al. Effects of magnetic field and deposition time on structure and properties of MAO/Ti coating on AZ31B magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 1943-1951 (in Chinese).
- [31] WANG L, ZHANG S H, CHEN Z, et al. Influence of deposition parameters on hard Cr-Al-N coatings deposited by multi-arc ion plating[J]. Apply Surface Science, 2012, 258(8): 3629-3636.
- [32] SUNDGREN J E. Structure and performance of TiN coatings[J]. Thin Solid Films, 1985, 128: 21-44.
- [33] HOICHE H, BLAWERT C, BROSZEIT E, et al. General corrosion and galvanic corrosion properties of differently PVD treated magnesium die cast alloy AZ91[J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(12): 896-902.
- [34] ALTUN H, SEN S. The effect of PVD coatings on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy[J]. Materials & Design, 2006, 27(10): 1174-1179.
- [35] KAMINSKI J, TACIKOWSKI M, BROJANOWSKA A, et al. The Effect of tightening on the corrosion properties of the PVD layers on magnesium AZ91D alloy[J]. Journal of Engineered Materials and Advanced Technology, 2014, 4(5): 270-281.
- [36] HOICHE H, GROß S, OECHSNER M. Development of new PVD coatings for magnesium alloys with improved corrosion properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 259: 102-108.