

# 磁过滤电弧离子镀 TiN 与 N 离子注入性能研究

付天佐<sup>1\*</sup>, 赵红<sup>2</sup>, 田振刚<sup>2</sup>, 李晓其<sup>2</sup>, 谢宛莹<sup>2</sup>

(1.中核四 0 四科学技术研究院, 兰州 732850; 2.中核四 0 四有限公司, 兰州 732850)

**摘要:** **目的** 研究磁过滤电弧离子镀 TiN 与 N 离子注入对金属基体的保护效果。**方法** 采用磁过滤电弧离子镀和离子注入在不锈钢表面分别制备了 TiN 薄膜与 N 注入改性层, 以及二者的复合膜层。对薄膜的相结构、微观形貌进行了表征, 对薄膜进行了极化曲线测试, 同时半球样品表面制备涂层并进行盐雾测试。**结果** 所制备的 TiN 涂层为(111)晶面择优取向, 离子注 N 预处理后沉积的 TiN 薄膜, 仍保持(111)面的择优取向; 电化学测试结果显示, TiN 和 N 离子注入能够使不锈钢基体自腐蚀电位分别提高 0.64、0.25 V, TiN 薄膜具有最低的维钝电流密度  $4.9 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, N 离子注入+TiN 复合薄膜的维钝电流密度与 N 离子注入样品接近; 盐雾试验结果表明, TiN 以及 N 离子注入+TiN 复合薄膜样品能够保证铜半球在 12 h 的中性盐雾试验中无明显腐蚀痕迹。**结论** N 离子注入预处理对 MFAIP TiN 涂层耐蚀性能的提升效果有限, 单一的 MFAIP TiN 涂层便可应用于复杂形状的工程材料表面镀膜, 可以增强其抗腐蚀能力, 延长使用寿命。

**关键词:** TiN; 磁过滤电弧离子镀; N 离子注入; 腐蚀防护

**中图分类号:** TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)14-0139-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.14.012

## Performance of TiN Coating and N Ion Implantation by Magnetic Filtered Arc Ion Plating

FU Tianzuo<sup>1\*</sup>, ZHAO Hong<sup>2</sup>, TIAN Zhengang<sup>2</sup>, LI Xiaoqi<sup>2</sup>, XIE Wanyun<sup>2</sup>

(1. The 404 Science and Technology Research Institute, CNNC, Lanzhou 732850, China;

2. The 404 Company Limited, CNNC, Lanzhou 732850, China)

**ABSTRACT:** The TiN coating is widely used as an anti-corrosion and wear-resistant protective layer for various materials due to the properties of high hardness, good adhesion, excellent corrosion resistance, and exquisite appearance. Common preparation methods of TiN coating include magnetron sputtering (MS) and arc ion plating (AIP). Magnetic filtration arc ion plating (MFAIP) combines the advantages of MS and AIP, and can provide a coating with high interface bonding strength and smooth surface. N ion implantation is also a surface modification method which helps improve the anti-corrosion performance of the substrate. The work aims to study the morphology, phase structure and anti-corrosion properties of TiN coating by MFAIP and N ion implantation. Two kind of materials were used as the substrate, including 202 stainless steel and copper. The 202 stainless steel (SSL) plate was cut into small square slices of 20 mm×20 mm×2 mm. After cleaning with cleaning agent and ethanol, a ultrasonic machine was used for further cleaning. Then, an air spray gun was used to blow dry SSL samples. The copper hemispheres of  $\phi 60$  were used for testing the effectiveness and corrosion resistance of complex shaped coatings. In the experiment, N ion implantation was added into the substrate, with a Kauffman source with high-purity nitrogen gas (purity >

收稿日期: 2023-08-15; 修订日期: 2023-12-06

Received: 2023-08-15; Revised: 2023-12-06

引文格式: 付天佐, 赵红, 田振刚, 等. 磁过滤电弧离子镀 TiN 与 N 离子注入性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(14): 139-145.

FU Tianzuo, ZHAO Hong, TIAN Zhengang, et al. Performance of TiN Coating and N Ion Implantation by Magnetic Filtered Arc Ion Plating[J]. Surface Technology, 2024, 53(14): 139-145.

\*通信作者 (Corresponding author)

99.999%) as the working gas. The accelerating voltage and the current were 50 kV and 6.2 mA, respectively. Total injection time was 2 hours, and the dose was  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Then, a TiN coating was prepared by magnetic filtered arc ion plating technology. The target material was pure titanium target (titanium content > 99.8%), and the working gas was high-purity argon gas (purity > 99.999%) and high-purity nitrogen gas (purity > 99.999%). Before deposition of TiN thin film, the substrate surface was cleaned with glow discharge plasma for 30 minutes to remove the oxide layer on the surface. Then, an inner layer of Ti was pre-deposited to enhance the adhesion between the TiN thin film and the substrate. Finally, a TiN coating was deposited for about 5 hours. The thickness of the film was measured by the KLA Tencor D-300 step tester from the United States. The hardness was measured by a micro-Vickers hardness tester under a pressure of 10 g force and a holding time of 10 s. The surface morphology was observed by OLYMPUS BX51M metallographic microscope and Thermo Helios G4 UC scanning electron microscope, respectively. The coating phase structure was tested by an Empyrean X-ray diffractometer from the Netherlands in a small angle diffraction mode with an incidence angle of 2°, a scanning range of 10°~80°, a scanning step of 0.04°, and a scanning speed of 6 (°)/min. Electrochemical testing was conducted on the CHI760 electrochemical workstation with a 0.5 mol/L NaCl solution, with a platinum plate electrode as the auxiliary electrode and a saturated calomel electrode as the standard electrode. The working electrode was sealed in epoxy resin, with an exposed area of approximately 1 cm × 1 cm. The potential scanning range was -1.5 to 1.5 V, and the scanning speed was 4 mV/s. The salt spray test was conducted in a salt spray test chamber, with a NaCl solution with a mass fraction of 5%.

The results show that the preferred crystallographic orientation of TiN coating is (111). The orientation of the coating still maintains (111) after N ion implantation. The electrochemical test shows that the equilibrium corrosion potentials all shifts positively for the samples with TiN coating and N ion implantation. The TiN coating shows minimal passive current density. Moreover, the salt spray test shows copper samples with TiN coating or TiN/N ion implantation composite layer can withstand 12 h salt fog corrosion. Therefore, the TiN coating can be used as an optimized method for actual corrosion resistance workpiece with a complex surface shape.

**KEY WORDS:** TiN; magnetic filtered arc ion plating; N ion implantation; corrosion resistance

TiN 涂层是一种面心立方结构的硬质涂层, 具有较高的硬度、良好的膜基结合力、优异的耐蚀性能和精致的外观, 被广泛用作各种材料的防腐耐磨涂层, 如工具钢、钛合金、钽金属等<sup>[1-8]</sup>。TiN 涂层制备通常采用物理气相沉积的方法, 包括磁控溅射、电弧离子镀等。普通的直流磁控溅射膜材粒子离子化率较低, 只有约 1%, 运动到靶材表面的粒子平均能量较低, 膜基结合力不足, 电弧离子镀技术离子化率较高, 可达 60%以上, 但是阴极表面易喷射出大颗粒液滴, 影响薄膜质量。磁过滤电弧离子镀 (Magnetic Filtered Arc Ion Plating, MFAIP) 在电弧离子镀的基础上增加了磁过滤装置, 可有效除去等离子体中的大颗粒, 提高涂层的表面质量, 提高工件的表面光洁度, 是一种制备优良 TiN 涂层的方法, 已有较多学者采用 MFAIP 制备 TiN 涂层, 结果显示涂层更为致密光滑, 拥有更好的耐磨损性能<sup>[9-11]</sup>。

离子注入技术通过施加高电压, 将所需离子注入基体当中, 是大规模集成电路生产中的一个重要步骤<sup>[12-15]</sup>。离子注入所得的改性层与基体之间没有明显的界面, 注入元素选择种类广泛, 可以获得高结合强度、低孔隙率的改性层, 因此也被广泛用于材料表面改性<sup>[16]</sup>, 例如在 316L 不锈钢表面注入铬、镍以增强耐蚀性能和表面导电性<sup>[17]</sup>, 在奥氏体不锈钢表面注

入 N 以增强抗磨耐蚀性能<sup>[18]</sup>。目前针对这 2 项技术, 已有研究人员向薄膜中注入不同的离子, 以进一步改善薄膜性能<sup>[19-20]</sup>, 例如冯军等<sup>[21]</sup>采用 N 离子注入电弧离子镀制备的 TiN 涂层, 发现 N 离子注入能够提升 TiN 涂层的硬度以及摩擦磨损性能, 窦忠宇等<sup>[22]</sup>采用 N 离子注入来提高 TiC 涂层的附着强度、降低摩擦因数。目前尚未见 N 离子注入预处理结合 TiN 薄膜在耐蚀方面的相关研究。

本文将针对 N 离子注入预处理以及 MFAIP 制备的 TiN 涂层开展研究, 在基体上分别用 N 离子注入获得改性层、用 MFAIP 制备 TiN 涂层, 并制备二者的复合涂层, 对涂层的相结构、微观形貌、极化曲线进行测试分析。同时考虑到实际使用中存在形状复杂的工件, 因此引入曲面样品开展盐雾试验。在半球样品表面分别制备单层以及复合涂层, 并进行盐雾测试, 评价涂层在实际盐雾环境中的耐蚀效果, 为磁过滤电弧离子镀在防腐蚀领域的工程应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 涂层制备

实验中样品选用的基体材料为 202 不锈钢与紫铜, 不锈钢样片的主要成分见表 1。不锈钢切成 20 mm ×

20 mm×2 mm 的样片，经过清洗剂清洗、乙醇超声、乙醇清洗、空气吹干后备用。紫铜加工成  $\phi 60$  mm 的半球，用以测试复杂形状的镀层效果以及耐蚀性能。

实验首先对基体进行 N 离子注入，采用气体考夫曼源，工作气体为高纯氮气（纯度>99.999%），注入电压为 50 kV，电流为 6.2 mA，注入时长为 2 h，注入剂量为  $2\times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>。随后利用磁过滤电弧离

子镀技术制备 TiN 涂层，选用靶材为纯钛靶（钛质量分数>99.8%），工作气体为高纯氩气（纯度>99.999%）与高纯氮气（纯度>99.999%）。在沉积 TiN 薄膜之前，利用辉光放电等离子体清洗基体表面 30 min 以除去表面的氧化层，然后预沉积一层 Ti 内层以增强 TiN 薄膜与基体的结合力，最后沉积 TiN 涂层，具体制备参数如表 2 所示。

表 1  202 不锈钢的主要成分  
Tab.1 Main components of 202 stainless steel

								wt. %
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Fe
≤0.15	≤1	7.5-10	≤0.06	≤0.03	4-6	17-19	≤0.25	Bal.

表 2  TiN 涂层制备工艺参数  
Tab.2 Process parameters of depositing TiN coating

Technology	Flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )	Pulsed bias/V	Vacuum/Pa	Temperature/℃	Time/min
Plasma cleaning	Ar 30	300	$9\times 10^{-2}$	250	30
Ti inner layer	Ar 30	400	$9\times 10^{-2}$	250	30
TiN layer	Ar 30, N <sub>2</sub> 12	150	$3\times 10^{-1}$	250	300

1.2 分析表征方法

实验中涉及的测试项目和仪器如表 3 所示。薄膜厚度采用美国 KLA-Tencor D-300 台阶仪进行测量。硬度采用上海泰明显微硬度计 HX-1000TM 进行测量，压力为 10 g，保压时间为 10 s。表面形貌分别采用 OLYPMUS BX51M 金相显微镜和赛默飞 Helios G4 UC 型扫描电镜进行观察。涂层相结构采用荷兰帕纳科（Empyrean）X 射线衍射仪进行测试，使用小角度衍射模式进行工作，入射角为 2°，扫描范围为 10°~80°，测试时扫描步长为 0.04°，扫描速度为 6 (°)/min，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA。电化学测试在 CHI760 电化学工作站上进行，使用 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液，辅助电极采用铂片电极，标准电极饱和甘汞电极。工作电极封入环氧树脂之

中，暴露面积约 1 cm×1 cm。电位扫描范围为-1.5~1.5 V，扫描速度为 4 mV/s。测试之前先将工作电极置于 NaCl 溶液中浸泡 1 h，从而使开路电位稳定。盐雾试验在广东立佳盐雾试验箱（90 型）中进行，采用质量分数 5%的 NaCl 溶液，实验水温保持在 35 ℃，测试时长为 48 h。

2 实验结果与讨论

实验后镀膜样品经过台阶仪测试，TiN 薄膜的厚度为 1 μm，据此可以计算得到镀膜速率为 200 nm/h。TiN 薄膜的硬度为 502 HV，基体不锈钢的硬度为 300 HV，该硬度值比 TiN 薄膜正常的硬度低很多，原因是本实验中的薄膜较薄，硬度计的压头将穿过薄膜打到基体上，导致硬度计示数偏低。

2.1 表面形貌观察

所镀薄膜样品外观如图 1 所示，基片为银白色的不锈钢样片，MFAIP TiN 涂层具有金黄色外观，离子注入对样品造成的颜色变化不明显，注入后仍为银白色。将其置于金相显微镜下观察，如图 2 所示，可以发现基片表面有不少划痕、缺陷，这些缺陷是不锈钢样片打磨抛光后留下的，样片经过离子注入后，表面变得十分平整光亮，说明该参数下的离子束具有良好的蚀刻抛光效果；覆盖 MFAIP TiN 涂层后，表面也存在一些明显的斑点，这是由于基体表面的缺陷造成的；N 离子注入+TiN 复合涂层的表面形貌与 TiN 涂层十分接近。

表 3  测试项目及仪器  
Tab.3 Test items and instruments

Test items	Instrument
Thickness	America KLA-Tencor D-300 step profiler
Hardness	Shanghai taiming microhardness tester HX-1000TM
Surface topography	OLYMPUS BX51M microscope
Micro topography	Thermo fisher helios G4 UC scanning electron microscope
Phase structure	Dutch empyrean X-ray diffractometer
Electrochemical test	CHI760 electrochemical workstation
Salt spray test	Guangdong lijia salt spray test box type 90

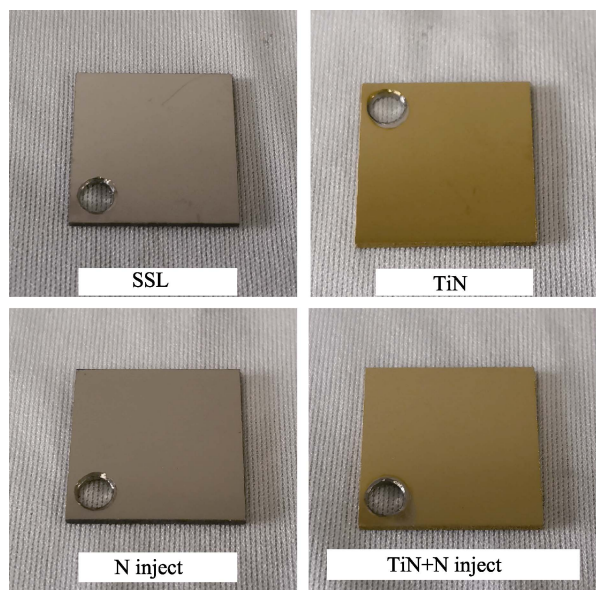


图1 不同方法制备的薄膜样品  
Fig.1 Film samples prepared by different methods

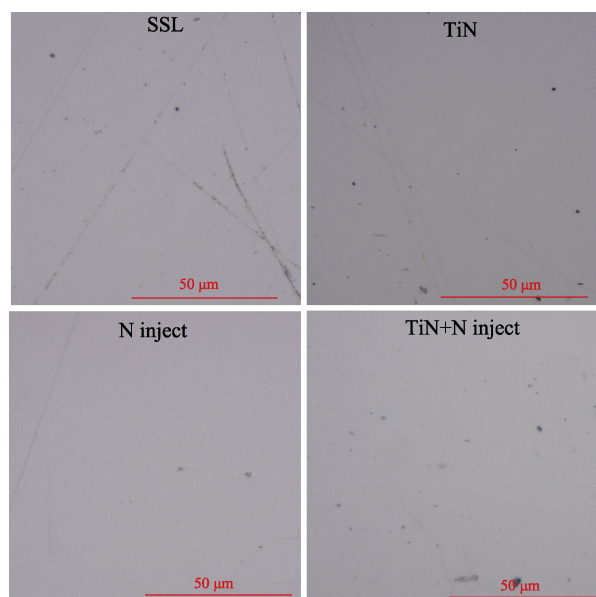


图2 表面形貌对比  
Fig.2 Comparison of surface morphologies

为了进一步判断 MFAIP 液滴颗粒尺寸, 采用扫描电镜对这些镀层进行了更仔细的观察。图 3 给出了扫描电镜的观察结果, 其中将基片换成了普通的柱靶电弧离子镀制备的 TiN 涂层。图 3a 是磁过滤电弧离子镀制备的 TiN 样品, 表面无明显颗粒物, 证明添加磁过滤装置后制备的薄膜样品无明显大颗粒。图 3b~c 分别是 N 离子注入和 N 离子注入预处理+MFAIP TiN 的复合涂层, 表面均表现为光滑、平整, 无明显的颗粒物。图 3d 是柱靶电弧离子镀制备的 TiN 涂层, 可以看到较为规则的球形颗粒, 颗粒物的直径为  $1\ \mu\text{m}$ 。该实验结果显示, MFAIP 能够大幅降低基体表面的液滴颗粒数目与液滴的覆盖面积, 相比于电弧离子镀制备的 TiN 薄膜, 表面粗糙度更低, 有利于在其表面

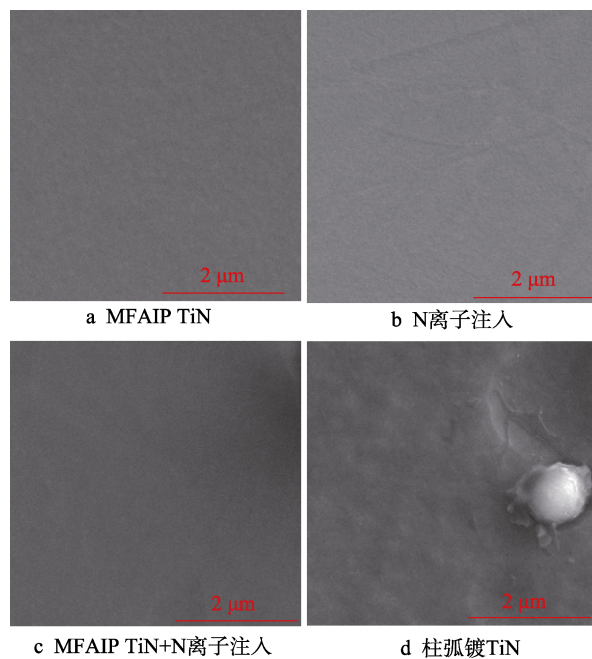


图3 不同样品的 SEM 表面形貌  
Fig.3 SEM images of different samples: a) MFAIP TiN;  
b) N ion implantation; c) N ion implantation + TiN;  
d) TiN coating by columnar arc ion plating

形成光亮的薄膜, 减少薄膜与其他物体之间的摩擦因数, 从而提升薄膜的耐磨损能力, 延长薄膜的寿命。

## 2.2 相结构观察

图 4 给出了不同薄膜的 X 射线衍射结果, 由图 4 可知, N 离子注入后的衍射峰位与奥氏体不锈钢的衍射峰位基本重合, 表明 N 离子注入后的不锈钢结构与奥氏体不锈钢一致, 为面心立方结构, 原因可能是 N 离子注入深度较薄、注入的离子量也较少, XRD 测试主要反映了不锈钢基体的信息, 与文献[23]中不锈钢表面氮化结果不同。MFAIP 制备的 TiN 涂层为 (111) 面择优取向, 经过 N 离子注入预处理后的 TiN 涂层与普通电弧离子镀制备的相结构也仍为 (111) 取向。文献[24]分别利用直流磁控溅射和高功率脉冲磁控溅射获得 TiN 涂层, 直流磁控溅射的涂层为 (200) 晶面择优取向, 高功率脉冲磁控溅射 TiN 涂层则有 (111) 晶面择优取向, 高功率脉冲磁控溅射中的膜材离子化率较高, 接近电弧离子镀的效果, 而高离子化率下膜层离子能量较高, 由此可见高能粒子成膜时, 容易获得 (111) 晶面择优取向的 TiN。TiN 晶体是面心立方结构, (111) 晶面是其表面能最小的面, MFAIP 出现 (111) 面择优取向的可能原因是: MFAIP 过程中运动到基体表面的膜材原子能量较高, 具有足够的能量发生迁移和扩散, 使得高表面能的晶面逐渐掩盖, 留下低表面能的表面, 使总表面能降低。同时 (111) 面为其密排面, 也就是原子堆积密度最高的面, 这种情况下 TiN 涂层较为致密, 可以减少基体与腐蚀介质接触的原子孔隙, 提升基体的耐蚀能力<sup>[9]</sup>。



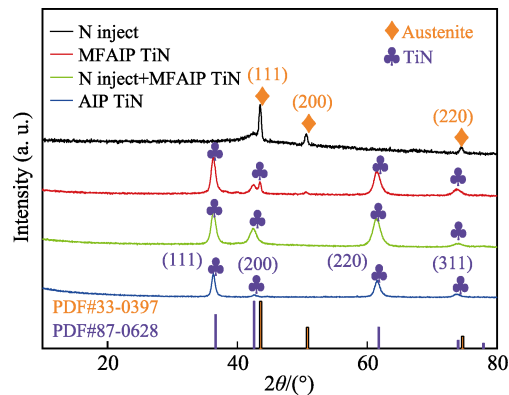


图 4 不同薄膜的 X 射线衍射结果  
Fig.4 XRD results of different films

2.3 电化学测试

为了表征薄膜的耐蚀机理, 对所制备的 4 组样品分别测量极化曲线, 实验结果如图 5 所示, 拟合数据如表 4 所示。基体的材料为 202 不锈钢, 其自腐蚀电位为-1.099 V, 与文献[25]中 304 不锈钢在 0.5 mol/L NaCl 溶液中测得的腐蚀电位 (-0.95 V) 接近 (304 不锈钢 Ni 含量高于 202 不锈钢, 耐蚀性能更好因此腐蚀电位更正)。N 离子注入后, 自腐蚀电位提高到 -0.845 V, 提高了 0.25 V。MFAIP 制备的 TiN 涂层自腐蚀电位为-0.456 V, N 离子注入/TiN 复合涂层的自腐蚀电位为-0.529 V, 相比于 TiN 涂层略有下降, 同时可以看出, TiN 涂层能够使基体的腐蚀电位提高 0.64 V, 腐蚀电流降低 2 个数量级, 离子注入能够使腐蚀电位提高 0.25 V, 腐蚀电流降低约 1 个数量级。此外, 极化曲线反映了不锈钢基体存在钝化现象, 钝化电位区间的宽度达到 1.3 V, 不锈钢的钝化膜破裂电位, 也就是点蚀电位, 在 0.2 V 附近, 镀有 TiN 涂层的样品, 其点蚀电位也在 0.2 V 附近, 表明 TiN 涂层对其点蚀电位影响不大。

维钝电流密度是样品钝化状态的电流密度, 可用于比较钝化金属的腐蚀速度。不锈钢基体的维钝电流密度为  $2.1 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, N 离子注入后, 维钝电流密度下降至  $5.5 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 降低了 1 个数量级, 表明添加 TiN 镀层的样品维钝电流密度为  $4.9 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, 相比基体降低了 2 个数量级。而 N 离子注入/TiN 复合涂层的样品维钝电流与 N 离子注入的样品接近, 为  $5.6 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 高于单层 TiN 薄膜的样品。因而 TiN 薄膜具有最低的维钝电流密度以及最

高的腐蚀电位, 表现出优异的耐腐蚀性能。

2.4 盐雾腐蚀

为了研究该工艺应用于复杂样品表面的可行性, 引入了半球工件作为样品, 不锈钢镀膜样品中性盐雾腐蚀承受能力很强, 一般需要上百小时才能观察到腐蚀痕迹, 而铜半球镀膜样品在较短时间盐雾测试后就能观察到腐蚀痕迹, 因此在相同工艺参数下针对铜半球样品进行全表面镀膜, 并开展盐雾腐蚀测试, 用于不同镀膜工艺的耐蚀性对比。

在铜半球表面分别进行 N 离子注入、镀 TiN、N 离子注入+TiN, 随后进行 48 h 的盐雾试验, 同时用未镀膜的裸铜作为对照。结果如图 6 所示, 可以看出, 1 h 后裸铜和离子注入的铜半球出现明显的腐蚀斑点。随着腐蚀时间延长, 细小的腐蚀斑点逐渐生长扩大, 最终连接在一起, 覆盖了整个半球面。离子注入和裸铜腐蚀的相对速率近似相等, 说明单一的离子注入层难以有效提升铜耐盐雾腐蚀的能力。24 h 后, TiN 涂层与 N 离子注入/TiN 复合涂层的铜半球开始出现腐蚀斑点, 而此时裸铜表面已经完全发黑, 这表明 TiN 相对于裸铜的耐蚀性能有明显提升。48 h 后, 各个样品的外观变化不大, 说明样品表面腐蚀程度进入一个相对稳定的阶段, 腐蚀过程逐渐往半球内部发展。总之, MFAIP 绕镀性能良好, 能够在半球曲面样品表面形成光亮的薄膜, 这对于实际工程应用具有较大意义; TiN 样品以及 N 离子注入+TiN 复合涂层样品能够保证铜半球在 12 h 的中性盐雾试验中无明显腐蚀痕迹; 单一 N 离子注入对提升铜的耐蚀性能作用不明显。

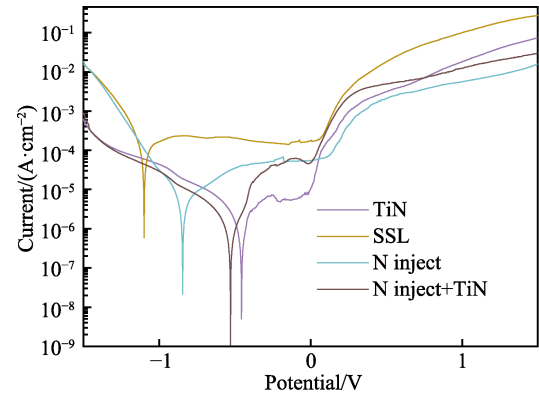


图 5 不同薄膜在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig.5 Polarization curves of different films in 0.5 mol/L NaCl solution

表 4 极化曲线拟合结果  
Tab.4 Results from polarization curve fitting

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Passive current density/ $(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Substrate	-1.099	156.5	$2.87 \times 10^2$	$2.1 \times 10^{-4}$
N ion implantation	-0.845	7.2	$0.69 \times 10^4$	$5.5 \times 10^{-5}$
TiN	-0.456	1.5	$3.1 \times 10^4$	$4.9 \times 10^{-6}$
N ion implantation + TiN	-0.529	0.82	$3.45 \times 10^4$	$5.6 \times 10^{-5}$

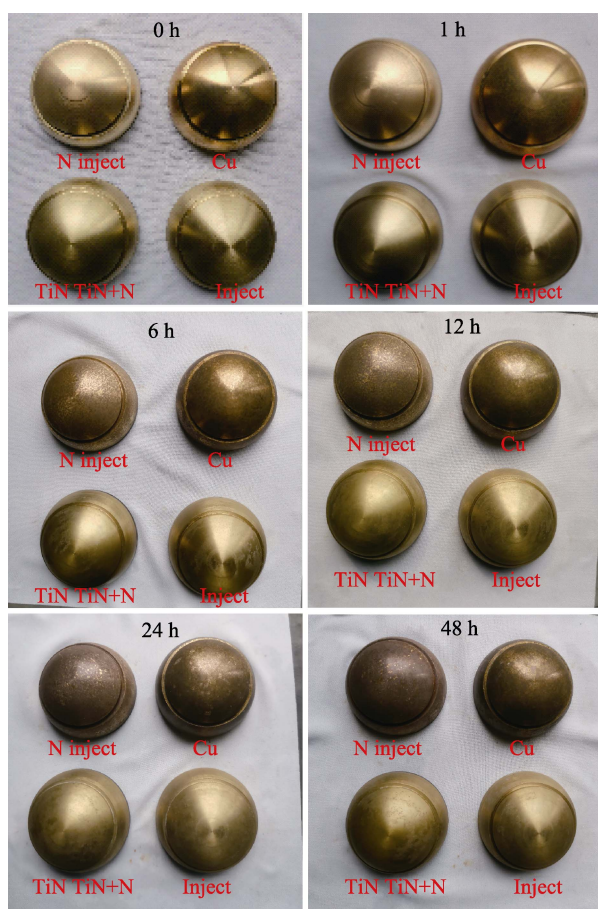


图6 不同时间的盐雾腐蚀试验

Fig.6 Diagrams of salt spray corrosion test for different time

### 3 结论

在不锈钢和铜样品表面制备了 MFAIP TiN 薄膜, 探究了 N 离子注入预处理的影响, 研究了其表面形貌、相结构以及耐蚀性能的差异。

1) 与电弧离子镀 TiN 薄膜相比, MFAIP TiN 薄膜无明显的大颗粒液滴, 表面平整、光滑, N 离子注入对表面有一定的蚀刻效果, 可提高样品表面光洁度。

2) MFAIP TiN 薄膜为(111)面择优取向, N 离子注入的不锈钢样品表面仍为奥氏体结构。

3) MFAIP TiN 薄膜能够使不锈钢基体自腐蚀电位提高 0.64 V, 具有最低的维钝电流密度  $4.9 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , N 离子注入预处理对其耐蚀性能提升有限, 单一的 TiN 薄膜便能够保证铜半球在 12 h 的中性盐雾试验中无明显腐蚀痕迹。

#### 参考文献:

[1] ZHANG S Y, ZHU W G. TiN Coating of Tool Steels: A Review[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1993, 39(1/2): 165-177.

[2] 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 X L, TAN J G, ZHANG T F, et al. Deposition and Anti-Wear/Corrosion Properties of Nano-Multilayer TiN/CrN Films on Titanium Alloy[J]. Materials Reports, 2021, 35(4): 4139-4143.

[3] 梁威. 金属铈表面氮化物薄膜制备及其抗腐蚀性研究[D]. 北京: 清华大学, 2018.  
LIANG W. Study on the Preparation and Anticorrosion Properties of Nitride Films on Cerium Surface[D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.

[4] SANTECCHIA E, HAMOUDA A M S, MUSHARAVATI F, et al. Wear Resistance Investigation of Titanium Nitride-Based Coatings[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 10349-10379.

[5] UDDIN G M, JAWAD M, GHUFRAN M, et al. Experimental Investigation of Tribo-Mechanical and Chemical Properties of TiN PVD Coating on Titanium Substrate for Biomedical Implants Manufacturing[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 102(5): 1391-1404.

[6] AWAN A, PASHA R A, BUTT M S, et al. Corrosion and Wear Behavior of TiN PVD Coated 304 Stainless-Steel[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2020, 34(8): 3227-3232.

[7] FU X J, LI Y, SU H J, et al. Tribological Interactions between TiN PVD Coating and MoDTC under Boundary Lubrication Conditions[J]. Vacuum, 2022, 195: 110646.

[8] NAEEM M, AWAN S, SHAFIQ M, et al. Wear and Corrosion Studies of Duplex Surface-Treated AISI-304 Steel by a Combination of Cathodic Cage Plasma Nitriding and PVD-TiN Coating[J]. Ceramics International, 2022, 48(15): 21473-21482.

[9] 李晓芳, 张岩, 田林海, 等. 脉冲偏压磁过滤电弧离子镀 TiN 薄膜的组织结构及耐磨性研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(20): 120-122.  
LI X F, ZHANG Y, TIAN L H, et al. Study on Microstructure and Wear Resistance of TiN Film by Pulsed Bias and Magnetic Filtered Arc Ion Plating[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(20): 120-122.

[10] 史新伟, 李杏瑞, 邱万起, 等. 磁过滤电弧离子镀 TiN 薄膜的制备及其强化机理研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(5): 486-491.  
SHI X W, LI X R, QIU W Q, et al. Hardening Mechanism of TiN Coating by Magnetic Filtered Arc Ion Plating[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2008, 28(5): 486-491.

[11] 张启沛, 钟喜春, 李春明, 等. 磁过滤电弧离子镀 TiN 薄膜的制备及性能研究[J]. 真空科学与技术学报,

- 2015, 35(4): 444-450.
- ZHANG Q P, ZHONG X C, LI C M, et al. Synthesis and Characterization of TiN Coating Grown by Magnetic Filtered Arc Ion Plating[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(4): 444-450.
- [12] WILLIAMS J S. Ion Implantation of Semiconductors[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 253(1/2): 8-15.
- [13] CURRENT M I. The Role of Ion Implantation in CMOS Scaling: A Tutorial Review[C]//25TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATION OF ACCELERATORS IN RESEARCH AND INDUSTRY, "AIP Conference Proceedings. Texas, USA. AIP Publishing, 2019: 1-9.
- [14] LIU Y, QIU Z R, JI X R, et al. A Photonic Integrated Circuit-Based Erbium-Doped Amplifier[J]. Science, 2022, 376(6599): 1309-1313.
- [15] XU Q X, XU G B, ZHOU H J, et al. Ion-Implanted TiN Metal Gate with Dual Band-Edge Work Function and Excellent Reliability for Advanced CMOS Device Applications[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2015, 62(12): 4199-4205.
- [16] WEI D B, LI F K, LI S Q, et al. Effect of Cr Ion Implantation on Surface Morphology, Lattice Deformation, Nanomechanical and Fatigue Behavior of TC18 Alloy[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 145023.
- [17] 冯凯. 离子注入提高不锈钢耐腐蚀和表面导电性能的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- FENG K. Improvement in Corrosion Resistance and Surface Conductivity of Stainless Steel316L by Ion Implantation[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [18] 车宏龙. 等离子体基低能氮离子注入 FeCrNi 系奥氏体合金相结构研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- CHE H L. Phase Structure of Plasma-Based Low-Energy Nitrogen Ion Implanted FeCrNi Austenitic Alloys at Low Temperature[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [19] LUIZ L A, KURELO B C E S, DE SOUZA G B, et al. Effect of Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation on the Corrosion Protection Mechanisms of Different Stainless Steels[J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102655.
- [20] KUANG X C, LI L H, WANG L, et al. The Effect of N<sup>+</sup> Ion-Implantation on the Corrosion Resistance of HiPIMS-TiN Coatings Sealed by ALD-Layers[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 72-82.
- [21] 冯军, 金凡亚, 童洪辉, 等. N 离子注入对 TiN 薄膜的组织及性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(6): 714-718.
- FENG J, JIN F Y, TONG H H, et al. Synthesis and Characterization of N-Implanted TiN Coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(6): 714-718.
- [22] 窦忠宇, 张愉, 赵锦耀, 等. N 离子注入能量对 TiC 涂层的微观结构和耐磨性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(11): 124-128.
- DOU Z Y, ZHANG Y, ZHAO J Y, et al. Effect of N Ion Implantation Energy on Microstructure and Wear Resistance of TiC Coatings[J]. Materials Protection, 2021, 54(11): 124-128.
- [23] VALENCIA-ALVARADO R, DE LA PIEDAD-BENEITEZ A, DE LA ROSA-VÁZQUEZ J, et al.  $\Gamma$  N-Shift as a Function of N<sub>2</sub> Content in AISI 304 Nitriding[J]. Vacuum, 2007, 81(11/12): 1434-1438.
- [24] DING J J, YIN X X, FANG L P, et al. TiN Films Deposited on Uranium by High Power Pulsed Magnetron Sputtering under Low Temperature[J]. Materials, 2018, 11(8): 1400.
- [25] SHAN C X, HOU X H, CHOY K L, et al. Improvement in Corrosion Resistance of CrN Coated Stainless Steel by Conformal TiO<sub>2</sub> Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 2147-2151.