

Lắng đọng lớp phủ CrN trên nền thép SKD61 bằng phương pháp phun xạ xung một chiều magnetron

Deposited CrN Layer on SKD61 Substrate using Pulse DC Magnetron Sputtering

Đình Thanh Bình^{1,2*}, Lưu Thủy Chung^{1,3}, Nguyễn Thị Phương Mai¹, Phạm Hồng Tuấn⁴

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Trường Cao đẳng Công nghiệp quốc phòng, Thanh Vinh, Phú Thọ, Phú Thọ, Việt Nam

³Đại học Sư phạm Kỹ thuật Vinh, Hưng Dũng, Vinh, Nghệ An

⁴Viện Ứng dụng Công nghệ, C6 - Thanh Xuân Bắc, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Đến Tòa soạn: 20-6-2016; chấp nhận đăng: 28-02-2017

Tóm tắt

Bài báo này bàn về lớp phủ CrN được lắng đọng trên nền thép SKD61 bằng phương pháp phun xạ xung một chiều magnetron trên thiết bị chân không B30 VTD; sử dụng nguồn xung DC giữ ổn định ở 320 W, để thép SKD61 được thiên áp ở -150 V. Kết quả thí nghiệm cho thấy khi điều chỉnh tăng lưu lượng khí N₂ trong dải 4 ÷ 8 sccm và tần số xung 50 ÷ 150 kHz, tốc độ lắng đọng lớp phủ CrN giảm tương ứng chiều dày lớp phủ giảm từ 7,1 xuống 4,2 μm. Kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của lớp phủ CrN cho thấy cấu trúc tinh thể ổn định ở lưu lượng khí N₂ là 6 sccm, với định hướng tinh thể chủ yếu theo mặt (200), và ứng suất nén dư lớn nhất theo mặt (200) bằng - 4,11 GPa ứng với tần số xung 150 kHz.

Từ khóa: Phun xạ xung một chiều; Lớp phủ CrN; Đúc áp lực; Ứng suất dư.

Abstract

This paper discussed about the CrN layer coating on SKD61 substrate with pulse DC magnetron sputtering by B30-VTD equipment. The vacuum system has power pulses, kept at capacity of 320 W and bias voltage - 150 V on the substrate. The N₂ gas flow is controlled in range 4 ÷ 8 sccm and pulse frequency varied in range 50 ÷ 150 kHz. The experiment results demonstrated the deposition rate of CrN layer was affected by N₂ gas flow and pulse frequency. The coating thickness decreased with increasing gas flow and pulse frequency from 7.1 down to 4.2 μm. The X-ray diffraction (XRD) of CrN coating was shown that the layer has good stabilization with crystalline structure in N₂ gas flow 6 sccm, the main crystal orientation [200], the maximum residual compressive stress under the surface (200) was - 4.11 GPa in case of frequency pulse 150 kHz.

Keywords: Pulsed DC sputtering; CrN coating; Pressure molding; Residual stress.

1. Giới thiệu

Khuôn đúc áp lực hợp kim nhôm thường được sử dụng để đúc các vật đúc nhẹ, bền, hình dáng phức tạp. Khuôn làm việc trong điều kiện khắc nghiệt với hơn 100000 chu kỳ tương ứng 2500 chu kỳ/ngày; Nhiệt độ nhôm lỏng phun vào khuôn 670 ÷ 710°C, ở vận tốc 30 ÷ 100 m/s, áp lực phun 50 ÷ 80 MPa, gradien nhiệt độ khuôn là 1000°C/cm [1,2].

Bề mặt khuôn chịu tác động đồng thời các quá trình cơ, nhiệt, hoá học trong chu kỳ đúc, đây cũng là nguyên nhân gây ra các dạng hỏng bề mặt như: Nứt do mỏi cơ, nhiệt; xói mòn do dòng chảy; ăn mòn và hàn dính của nhôm lỏng với bề mặt khuôn; biến dạng, nứt vỡ [1].

Lớp phủ CrN lắng đọng bằng phương pháp vật lý trên nền thép khuôn có các tính chất cơ học tốt như

chống mài mòn cao, hệ số ma sát thấp, độ cứng cao, mô đun đàn hồi thấp, độ bền bám cao, chống oxi hoá và ăn mòn [3-7]. Ứng suất nén cao trong lớp phủ có khả năng chống lại sự hình thành và lan truyền vết nứt gây ra bởi ứng suất cơ hoặc nhiệt trong quá trình đúc [8,9].

Tuy nhiên nghiên cứu đánh giá mô phỏng trong phòng thí nghiệm khó mô tả hết các điều kiện thực tế xảy ra trong khuôn.

Mục tiêu của nhóm nghiên cứu là chế tạo lớp phủ cứng CrN trên nền thép SKD61 (là vật liệu chế tạo khuôn đúc áp lực hợp kim nhôm) bằng phương pháp phun xạ xung một chiều có từ trường (Pulsed DC magnetron). Khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố công nghệ chủ yếu (nồng độ khí nitơ và tần số xung) lên cấu trúc tinh thể, ứng suất mặt tinh thể, chiều dày lớp phủ; từ đó xác định chế độ công nghệ phù hợp để chế tạo lớp phủ CrN trên nền thép SKD61.

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 912.712.183

Email: thanhbinh2183@gmail.com

2. Thí nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu thí nghiệm

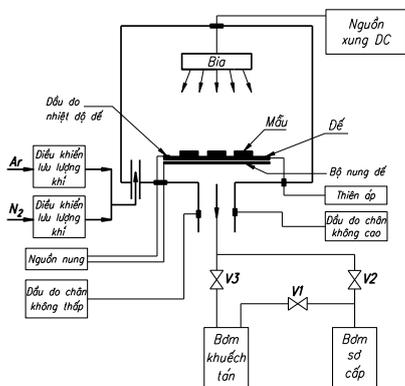
Lớp phủ CrN được lắng đọng trên nền thép SKD61 (JIS: H13-AISI), mẫu có kích thước $\phi 16$, H = 6 mm (hình 1). Mẫu thí nghiệm sau khi gia công đạt kích thước, được nhiệt luyện, thấm nitơ với chiều sâu lớp thấm $0,1 \div 0,2$ mm, độ cứng HRC = 58, mài đánh bóng đạt $Ra = 0,08 \div 0,16$ μm . Mẫu được làm sạch bằng hoá học, rửa trong dung dịch acetone, hỗ trợ rung bằng siêu âm với thời gian 20 phút trước khi đưa vào buồng chân không.



Hình 1. Mẫu thép SKD61 thí nghiệm.

2.2. Lắng đọng lớp phủ

Chế tạo lớp phủ bằng phương pháp phun xạ xung một chiều có từ trường sử dụng thiết bị B30-VTD tại Viện Ứng dụng công nghệ. Kích thước buồng chân không $\phi = 300$, L = 500 mm. Khi lắng đọng sử dụng bia Crôm tròn (99,99%) có kích thước $\phi = 150$ mm, H = 100 mm. Nguồn xung một chiều plasma được cung cấp bởi thiết bị Pinnacle Plus 5 kW (Advanced Energy Inc, USA), có dải điện áp điều chỉnh $0 \div 625$ V, dòng điện điều chỉnh $0 \div 10$ A, tần số xung điều chỉnh $0 \div 350$ kHz.



Hình 2. Sơ đồ nguyên lý của thiết bị chân không VTD 30 với bộ DC magnetron và giá mẫu.

Mẫu sau khi làm sạch được gá đặt vào buồng chân không (như hình 2). Các thông số được giữ cố định là áp suất buồng chân không 6×10^{-2} Pa, lưu lượng khí Argon 12 sccm, duy trì nguồn phun xạ 1 A/320 V, thiên áp đế -150 V. Khoảng cách giữa bia và đế giữ không đổi ở 100 mm. Các thông số thay đổi trong quá trình lắng đọng lớp phủ CrN là lưu lượng khí nitơ trong khoảng $4 \div 8$ sccm và tần số xung

trong khoảng $50 \div 150$ kHz.

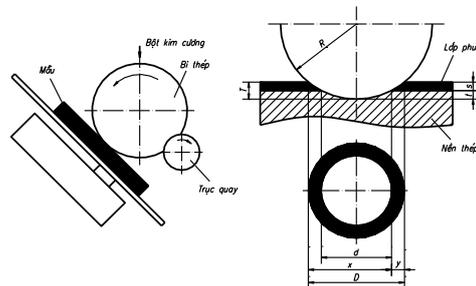
Một lớp lót Crôm có chiều dày khoảng 200 nm được lắng đọng trên nền thép trước khi phủ CrN. Lớp Crôm giúp cho lớp phủ dính bám tốt với nền [10,11]. Thời gian lắng đọng lớp phủ CrN là 90 phút.

2.3. Đo các thông số lớp phủ

2.3.1. Đo chiều dày lớp phủ

Đo chiều dày lớp phủ bằng thiết bị Calotest có sơ đồ nguyên lý như hình 3, sử dụng một viên bi cho tỳ lên bề mặt lớp phủ của mẫu đã được kẹp chặt trên bộ gá. Bi được truyền chuyển động quay nhờ tỳ vào máng trượt gắn cố định trên trục quay nối với động cơ. Khi bi quay, do lực tác động của viên bi và lực ma sát tại vị trí tiếp xúc giữa bi với bề mặt mẫu, lớp phủ sẽ bị mài mòn. Để tăng khả năng mài, tại chỗ tiếp xúc giữa bi với bề mặt lớp phủ, nhò dung dịch bột kim cương nhào pha với dầu nhằm giúp cho quá trình mài diễn ra nhanh hơn. Bi mài có kích thước R = 10 mm, bột kim cương nhào kích thước hạt $\sim 0,5 \div 1$ μm , tốc độ quay của trục 40 vòng/phút, áp lực bi lên bề mặt lớp phủ 450 N cho đến khi lớp phủ bị mài mòn hết và xuất hiện nền thép phía dưới. Vết mòn do bi tạo ra có hình vành khăn, kích thước x và y của vết được đo bằng kính hiển vi. Khi đó, chiều dày lớp phủ được tính theo công thức [12]:

$$S = \frac{x \cdot y}{2R} \tag{1}$$



Hình 3. Nguyên lý đo chiều dày lớp phủ bằng mài bi.

2.3.2. Cấu trúc lớp phủ

Sử dụng nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện để phân tích xác định pha của lớp phủ, nhiễu xạ kế với bức xạ $\text{CuK}\alpha$, tốc độ quét ($2\theta \text{ s}^{-1}$) là $0,03^{\circ} \text{ s}^{-1}$.

2.3.3. Tính ứng suất mặt mạng tinh thể lớp phủ

Ứng suất mặt (200) của lớp phủ CrN chế tạo trên nền thép SKD61 được tính theo định nhiễu xạ XRD theo công thức [13]:

$$\sigma_f = -\frac{E}{2\gamma} \frac{(d-d_0)}{d_0} \tag{2}$$

Trong đó: σ_f ứng suất theo mặt mạng tinh thể, E mô đun đàn hồi, d khoảng cách mạng tinh thể khi không có ứng suất, d_0 khoảng cách mạng chứa ứng

suất, γ hệ số poisson. Thông số tính ứng suất σ_f lớp phủ CrN:

$$E = 200 \text{ (GPa)}; \gamma = 0,2; d_0(200) = 2,0680 \text{ (\AA)}.$$

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Chiều dày lớp phủ

Chiều dày lớp phủ, tốc độ lắng đọng lớp phủ CrN trên thép SKD61 ở các chế độ khác nhau được trình bày trong bảng 1. Với lưu lượng khí Nitơ không đổi, tốc độ hình thành lớp phủ giảm khi tần số xung tăng lên. Tương tự, khi giữ nguyên tần số xung, tốc độ lắng đọng giảm khi tăng lưu lượng khí N_2 (hình 4). Từ hình 4 cũng thấy rằng tốc độ lắng đọng lớp phủ phụ thuộc vào hàm lượng khí phản ứng N_2 , khi duy trì lượng khí làm việc Argon không đổi. Khi lượng khí phản ứng tăng, kéo theo áp suất buồng chân không giảm, làm giảm khả năng bắn phá bề mặt bia, do đó số lượng nguyên tử Crôm bứt ra khỏi bề mặt bia giảm làm giảm tốc độ tạo lớp phủ.

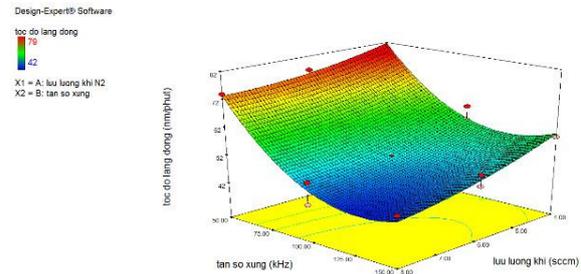
Bảng 1. Ảnh hưởng lưu lượng khí N_2 và tần số xung đến chiều dày của lớp phủ CrN

Lưu lượng khí N_2 (sccm)	Chiều dày lớp phủ CrN (μm), với tần số xung (kHz)			Tốc độ lắng đọng CrN ($\mu\text{m}/\text{phút}$), với tần số xung (kHz)		
	50	100	150	50	100	150
4	7,1	5,7	5,2	0,079	0,063	0,058
6	6,9	4,5	4,5	0,077	0,050	0,050
8	6,7	4,3	4,2	0,074	0,048	0,047

So sánh với kết quả nghiên cứu lớp phủ CrN_x trên thép AISI 304 của J.Lin et al [14] sử dụng hệ thống CFUBMS với các thông số: tần số xung cố định 10 kHz, lớp dính bám Cr có chiều dày 100 nm, tổng lưu lượng khí (Ar, N_2) 22 sccm. Thời gian phủ CrN_x 70 ÷ 80 phút. [14] đã thay đổi lưu lượng khí N_2 trong tổng lưu lượng khí đưa vào khi lắng đọng CrN_x (10 ÷ 70%):

- Tốc độ lắng đọng giảm khi tăng lưu lượng khí N_2 từ 10 ÷ 70% tương ứng 55 ÷ 17 nm/phút.

- Tốc độ lắng đọng lớp phủ CrN giảm khi tăng tần số xung. Định hướng lớp phủ theo mặt (200) ổn định và bền.



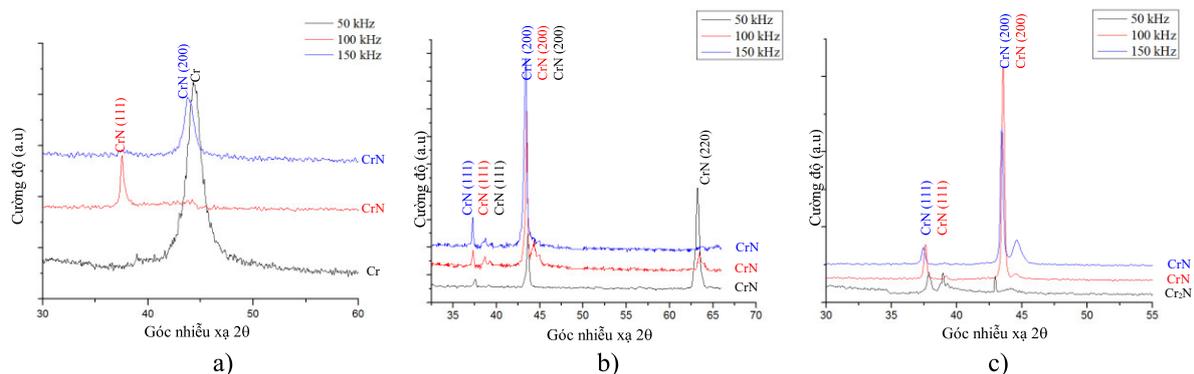
Hình 4. Đồ thị ảnh hưởng lưu lượng khí N_2 và tần số xung đến tốc độ lắng đọng lớp phủ CrN.

Kết quả cho thấy tốc độ lắng đọng lớp phủ CrN do chúng tôi chế tạo có kết quả tương tự khi tăng lưu lượng khí N_2 từ 4 ÷ 6 sccm và tần số xung từ 50 ÷ 150 kHz tương ứng với tốc độ 79 ÷ 42 nm/phút (hình 4).

3.2. Cấu trúc tinh thể

Hình 5 là phổ nhiễu xạ XRD của lớp phủ CrN lắng đọng trên nền thép SKD61 với lưu lượng khí N_2 và các tần số xung (f) khác nhau. Khi so sánh phổ nhiễu xạ XRD lớp phủ CrN chế tạo ở các chế độ khác nhau với lớp phủ CrN tiêu chuẩn [9] cho thấy:

Hình 5a khi lưu lượng khí $N_2 = 4$ sccm, ở tần số xung 50 kHz không hình thành được lớp Cr_1N_1 , cấu trúc tinh thể định hướng khác nhau theo các mặt (111), (200) tương ứng với tần số xung 100 và 150 kHz. Điều này cho thấy ở lưu lượng khí N_2 thấp, khả năng hình thành lớp CrN thấp, cường độ phổ nhiễu xạ thấp, độ rộng vạch phổ lớn. Cấu trúc tinh thể không ổn định, định hướng mặt không rõ ràng.



Hình 5. Phổ nhiễu xạ XRD lắng đọng lớp phủ CrN trên nền thép SKD61 với lưu lượng khí N_2 đo ở tần số xung (f) khác nhau: (a) $N_2 = 4$ sccm, (b) $N_2 = 6$ sccm, và (c) $N_2 = 8$ sccm.

Hình 5b tương ứng phổ nhiễu xạ lớp phủ CrN ở lưu lượng khí N₂ = 6 sccm đều có cấu trúc tinh thể tốt. Tinh thể lớp phủ định hướng theo các mặt pha CrN có cấu trúc lập phương tâm diện. Định phổ có cường độ mạnh nhất tương ứng với sự định hướng theo mặt (200). Với N₂ = 6 sccm, lớp phủ CrN có cấu trúc tinh thể rõ ràng ở các tần số xung khác nhau, định hướng tinh thể tập trung theo mặt (200).

Hình 5c với lưu lượng khí N₂ = 8 sccm, lớp phủ hình thành là Cr₂N ở tần số xung 50 kHz, CrN ở 100 và 150 kHz. Định hướng tinh thể lớp phủ CrN chủ yếu theo mặt (200).

Từ phổ nhiễu xạ XRD cho thấy khi lưu lượng khí nhỏ và ở tần số xung thấp, cấu trúc tinh thể của lớp phủ CrN không rõ ràng, định hướng tinh thể không ổn định. Cấu trúc của lớp phủ CrN ổn định khi lưu lượng khí N₂ = 6 sccm, cấu trúc tinh thể mạng lập phương tâm diện, định hướng mạnh theo mặt (200).

So sánh với kết quả của nhóm tác giả J-W Lee [16] nghiên cứu lớp phủ CrN trên thép SUS420 thấy rằng:

Nhận được kết quả tương tự là cấu trúc lớp phủ CrN có các hạt định hướng theo mặt (200) nhỏ nhất, kích thước lớn nhất theo mặt (111).

Khi tăng tần số xung dẫn đến tăng năng lượng dòng ion, các nguyên tử phát triển theo mặt (111) bị ngăn cản phát triển qua mặt cắt ngang. Do vậy các nguyên tử định hướng theo mặt (200), nơi năng lượng ngăn cản nguyên tử phát triển qua mặt cắt ngang nhỏ nhất, do vậy định hướng theo mặt (200) chiếm ưu thế.

3.3. Ứng suất mặt tinh thể

Từ Bảng. 2 thấy rằng, khi tần số xung không đổi, ứng suất mặt (200) thay đổi từ ứng suất kéo sang ứng suất nén và giảm khi tăng lưu lượng khí N₂. Điều này thể hiện qua phổ nhiễu xạ XRD khi xem xét độ rộng và chiều cao đỉnh nhiễu xạ mặt (200). Với lưu lượng khí N₂ là 4 và 8 sccm, ứng suất thay đổi không theo quy luật, do cấu trúc và định hướng tinh thể chưa rõ ràng. Tại lưu lượng khí N₂ là 6 sccm, ứng suất nén tăng khi tần số xung tăng, cao nhất là -4,11 GPa ở tần số xung 150 kHz. Từ đó cho thấy lớp phủ CrN có cấu trúc tinh thể, định hướng theo mặt (200), có ứng suất nén dư và tăng lên khi tăng tần số xung.

Bảng 2. Ảnh hưởng lưu lượng khí N₂ và tần số xung đến ứng suất mặt (200) của lớp phủ CrN

Lưu lượng khí N ₂ (sccm)	Ứng suất mặt (200) (GPa), với tần số xung (kHz)		
	50	100	150
4	-	0,48	0,48
6	-0,97	-3,87	-4,11
8	-	-1,93	-3,14

Với tốc độ lắng đọng thấp 29 nm/phút, ứng suất nén dư trong lớp phủ nhỏ -2,0 GPa [15].

So sánh với [17], ứng suất nén dư của lớp phủ CrN trên nền thép AISI440C thay đổi khi chiều dày lớp phủ thay đổi, ứng suất nén tăng từ giá trị -2 ÷ -5 GPa và giảm xuống -4 GPa tương ứng với chiều dày lớp phủ tăng ở các giá trị 3; 30; 50 μm.

So sánh với [18], ứng suất nén dư của lớp phủ CrN trên nền thép không gỉ thay đổi khi tỷ lệ áp suất Ar và N₂(P_{Ar}/P_{N₂}) thay đổi ở các tỷ lệ 1 : 2; 1 : 4; 1 : 5 tương ứng là -2,55; -3,4; -2,99 GPa.

Trong khi đó ứng suất dư của lớp phủ CrN trên nền thép SUS420 có ứng suất nén tăng từ -0,44 ÷ -1,19 GPa sau chuyển sang ứng suất kéo +0,22 GPa tương ứng thay đổi nhiệt độ tại 60; 200; 300°C [19].

Trong thí nghiệm của chúng tôi, ứng suất dư mặt (200) của lớp phủ CrN lắng đọng trên thép SKD61, với lưu lượng khí N₂ = 6 sccm là ứng suất nén tăng từ -0,97; -3,87; -4,11 GPa tương ứng với tăng tần số xung từ 50; 100; 150 kHz.

4. Kết luận

Tính chất của lớp phủ CrN trên nền thép SKD61 bị ảnh hưởng của các thông số tần số xung và áp suất khí N₂ qua thực nghiệm nhận xét thấy:

Tốc lắng đọng lớp phủ CrN giảm từ 79 ÷ 42 nm/phút khi tăng hàm lượng khí N₂ trong dải 4 ÷ 8 sccm và tần số xung từ 50 ÷ 150 kHz.

Lớp phủ CrN có cấu trúc tinh thể tốt, định hướng, khi tăng hàm lượng khí N₂ cường độ nhiễu xạ theo mặt (200) tăng, độ rộng vạch phổ nhỏ. Sự hình thành các pha và định hướng tinh thể của các pha quyết định tính chất lớp phủ hình thành (độ cứng, dính bám, ứng suất)

Ứng suất nén dư của lớp phủ CrN tăng từ -0,97 ÷ -4,11 GPa khi tăng tần số xung từ 50 ÷ 150 kHz.

Tài liệu tham khảo

- [1] D. Klobčar, L. Kosec, B. Kosec, J. Tušek “Thermo fatigue cracking of die casting dies”, Engineering Failure Analysis 20 (2012) 43-53.
- [2] Kurt Raymond Kearns “Determination of interactions between molten aluminum and selected die castings for aluminum die casting”, http://dspace.library.colostate.edu/webclient/DeliveryManager/digitoole_items/csm01_storage/2013/09/03/file_1/212644.
- [3] P.J.C. Avelar-Batista et al “Effect of coating thickness and deposition methods on the stripping rate of Cr-N coatings”, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 1842-1848.
- [4] O. Salas, K. Kearns, S. Carrera, J.J. Moore “Tribological behavior of candidate coatings for Al

- die casting dies”, Surface and Coatings Technology 172 (2003) 117-127.
- [5] Eduardo K. Tentardini, Augusto O. Kunrath, Cesar Aguzzoli, Maria Castro, John J. Moore, Israel J.R. Baumvol, “Soldering mechanisms in materials and coatings for aluminum die casting”, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 3764-3771.
- [6] J. Lin, S. Carrera, A.O. Kunrath, D. Zhong, S. Myers, B. Mishra, P. Ried, J.J. Moore “Design methodology for optimized die coatings: The case for aluminum pressure die-casting”, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 2930-2941.
- [7] F.D. Lai, J.K. Wu “Structure, hardness and adhesion properties of CrN films deposited on nitrated and nitrocarburized SKD 61 tool steels”, Surface and Coatings Technology 88 (1996) 183-189.
- [8] Lugscheider, K. Bobzin, Th. Hornig, M. Maes “Investigation of the residual stresses and mechanical properties of (Cr,Al)N arc PVD coatings used for semi-solid metal (SSM) forming dies”, Thin Solid Films 420-421 (2002) 318-323.
- [9] M. Gelfi, G.M. La Vecchia, N. Lecis, S. Troglio “Relationship between through-thickness residual stress of CrN-PVD coatings and fatigue nucleation sites”, Surface & Coatings Technology 192 (2005) 263-268.
- [10] V.D. Ovcharenko, A.S. Kuprin, G.N. Tolmachova “Deposition of chromium nitride coatings from vacuum arc plasma in increased nitrogen pressure” Plasma Physics (20) 204-207.
- [11] V.D. Ovcharenko, A.S. Kuprin, G.N. Tolmachova, I.V. Kolodiy “Deposition of chromium nitride coatings using vacuum arc plasma in increased negative substrate bias voltage”, Vacuum 117 (2015) 27-34.
- [12] Luis Carlos Hernández, Luis Ponce “Nanohardness and Residual Stress in TiN Coatings”, Materials 4 (2011) 929-940.
- [13] Nguyễn Hữu Chí “Giáo trình vật lý màng mỏng”, Trường ĐHKHTN TP. Hồ Chí Minh (2007).
- [14] J. Lin, Z.L. Wu, X.H. Zhang “A comparative study of CrN_x coatings Synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering”, Thin Solid Films 517 (2009) 1887-1894.
- [15] Jianliang Lin, John J. Moore, William D. Sproul “The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering”, Surface and Coatings Technology 204 (2010) 2230-2239.
- [16] Jyh-Wei Lee, Shih-Kang Tien, Yu-Chu Kuo “The Effects of Substrate Bias, Substrate Temperature, and Pulse Frequency on the Microstructures of Chromium Nitride Coatings Deposited by Pulsed Direct Current Reactive Magnetron Sputtering”, Journal of Electronic materials, Vol. 34, No. 12(2005) 1484-1492.
- [17] Jianliang Lin, William D. Sproul, John J. Moore “High rate deposition of thick CrN and Cr₂N coatings using modulated pulse power (MPP) magnetron sputtering”, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 3226-3234.
- [18] A.P. Ehasarian, W.-D. Munz, L. Hultman “High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films” Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 267-272.
- [19] Jyh-Wei Lee, Shih-Kang Tien “The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering”, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3330-3335.