

# MeSiN 刀具涂层的研究现状及发展趋势

## Development and Perspective of MeSiN Tool Coating

山东大学机械工程学院 李士鹏 邓建新 连云崧 颜培 闫光远



李士鹏

山东大学机械工程学院博士研究生,研究方向为耐磨涂层刀具的开发与研究,现研究课题为 MeSiN 涂层刀具的制备与研究。

MeSiN 涂层是在二元 MeN 涂层基础上添加硅元素得到的具有纳米超硬效果的涂层,其中 Me 指过渡族金属,一般为一元或二元。本文着重阐述了 MeSiN 涂层中 Si 元素的存在形式,涂层的微观结构、强化机理及制备方法, Si 的加入对 MeSiN 涂层性能的影响和高温退火后涂层性能的改变等。要实现 MeSiN 涂层大规模工业化应用还应调试出更优的制

备工艺,增强涂层制备的重复性,使其性能稳定。

本文着重阐述了 MeSiN 涂层中 Si 元素的存在形式,涂层的微观结构、强化机理及制备方法, Si 的加入对 MeSiN 涂层性能的影响和高温退火后涂层性能的改变等。要实现 MeSiN 涂层大规模工业化应用还应调试出更优的制备工艺,增强涂层制备的重复性,使其性能稳定。

备工艺,增强涂层制备的重复性,使其性能稳定。

传统切削加工中,切削液具有非常大的作用:润滑刀具-工件摩擦副,冷却刀具降低切削温度。但切削液的循环、废弃处理等大大提高了加工成本,切削加工中切削液的费用占生产总费用的 15%~17%<sup>[1]</sup>,而且冷却液的挥发也使工作环境恶劣,对工作人员健康不利。伴随着对切削过程中冷却液危害的认识,绿色干切削技术越来越受重视,但干切削由于没有冷却液的润滑及冷却,刀具前后刀面的摩擦变得异常剧烈,切削温度急剧上升,干切削对刀具材料提出了更高的要求。既要保证高硬度,又要具有较好的韧性、极佳的耐磨性和高温稳定性等,传统刀具不易满足这些条件。涂层刀具的出现一定程度上满足了干切削的要求,但随着加工速度

不断提升,以及难加工材料的广泛应用,更高性能的刀具涂层亟需开发。MeSiN 类涂层因其具有 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>——纳米超硬结构,其硬度可达 40GPa 以上,高温稳定性、耐磨性得到很大改善,非常适合干切削的工作环境。

MeSiN 涂层是指含有 Si 元素的硬质氮化物涂层,其中 Me 指过渡族金属,可以为单一元素,如 TiSiN、ZrSiN、CrSiN 等,也可以是多种元素,如 TiAlSiN、TiCrSiN 等。由于 MeSiN 涂层晶粒尺寸达到 10nm 或以下,以及硬度超过传统硬质涂层可达 40GPa 以上,因此也被称为纳米超硬涂层。将其涂覆在硬质合金或高速钢基的刀片上,实现“里韧外硬”,而且大大改善了刀具的高温性能,拓展了其应用范围,刀具寿命也得以大幅度提升。

### Si 在 MeSiN 中的存在形式

硅元素在 MeSiN 涂层中以多种方式存在,除了非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 外,还可能以固溶体、游离态存在,且随着 Si 含量的不同,其存在形式变化明显。

(1) 当 Si 含量较少(摩尔分数  $x$  小于 3%)时,主要以固溶体的形式存在,此时 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 很少。固溶体包括置换固溶体、间隙固溶体。在 TiAlSiN<sup>[2]</sup> 及 CrSiN<sup>[3]</sup> 涂层中,发现低 Si 含量时,涂层 XRD 衍射峰向高角度偏移,这是因为 Si 原子半径小于 Ti、Al 或 Cr, Si 替换一小部分 Ti、Al 或 Cr 原子形成置换固溶体,而晶格常数减小所致。图 1 为 TiAlSiN 的 XRD 图谱,

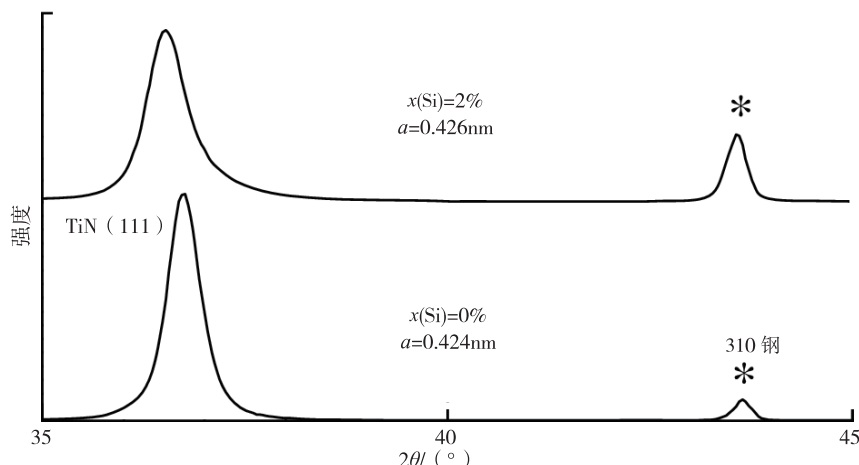


图1 TiAlSiN涂层XRD图谱

Si 的加入使峰向小角度偏移,说明晶格常数  $a$  增大, Si 元素间隙固溶于 TiAlN 晶体中<sup>[4]</sup>。

(2) 当 Si 在中等含量(摩尔分数为 3%~12%)时, Si 主要以非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的形式存在,此时晶粒细化明显,超硬效果在此范围内出现。L.Rebouta 等<sup>[5]</sup> 研究的 TiAlSiN 涂层在 Si 含量为 10% 时,硬度达到最大值 54GPa。达到超硬效果的涂层 Si 含量一般在 7%~10% 之间,这个含量与 Si 的逾渗阈值有关<sup>[6]</sup>。

(3) 当 Si 含量在 12% 以上时, Si 在涂层中除了以固溶方式、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形式外,还可能出现游离态 Si。

Eung Ahn Lee 等<sup>[7]</sup> 用射频诱导离子增强化学气相沉积制备的 TiSiN 涂层中,当 Si 含量大于 12.2% 时,出现了 Si 单质,其 XPS 图谱如图 2 所示,这主要是由于沉积过程中存在大量 Si,而反应物 N<sub>2</sub> 不足以将 Si 全部生成 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,同时单质 Si 易使涂层机械性能下降。若 Si 含量继续增加至 20% 及以上,对于 TiSiN 涂层,出现 TiSi<sub>2</sub><sup>[8]</sup>,见图 3。

### 涂层微观结构及强化机理

MeSiN 涂层最理想微观结构为硬质氮化物 MeN 纳米晶被一层很薄(约 1nm)的非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 所包裹<sup>[9]</sup>,如图 4 所示,记为 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。MeSiN 涂层生长过程中, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 润湿

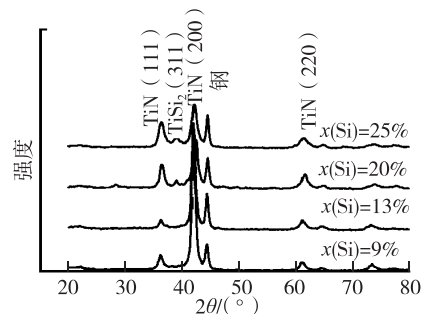


图3 TiSiN不同Si含量XRD图谱

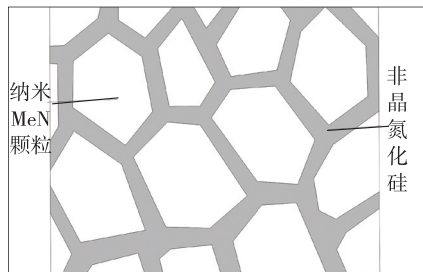


图4 MeSiN涂层结构示意图

于 MeN 晶粒的周围,使表面粒子迁移受限,并抑制其长大,晶粒得到细化,从而使涂层形成 TiN 纳米晶被非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分隔的微观结构。Chi Lung Chang 等对 TiAlSiN 涂层的研究指出<sup>[10]</sup>,随着 Si 含量增加,形成 TiAlN 晶嵌入非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的复合结构,晶粒尺寸从 44nm 降到 11nm。

在 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构中, MeN 纳米晶细小,晶内难以产生位错,虽然存在非晶体,但其含量少,而且与 MeN 晶体间形成强界面结合。如在晶体内部或晶间有裂纹产生,强界面的

存在可使裂纹生长方向发生偏转,裂纹生长能量被分散,阻碍了裂纹的长大,使涂层具有高硬度和高模量<sup>[9,11]</sup>。另外,晶粒尺寸减小到一定程度材料力学性能会急剧下降<sup>[12]</sup>,因为晶粒尺寸越小,越容易产生晶界滑移,而

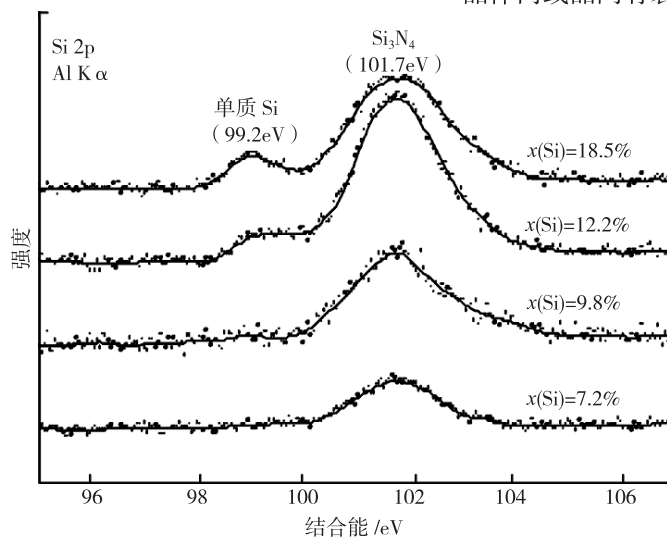


图2 TiSiN涂层随不同Si含量的XPS图谱

MeSiN 涂层中,由于纳米晶间的非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层的存在,使 MeN 纳米晶的晶界滑移受到抑制,性能得到强化。因此,MeSiN 涂层的 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构,即阻碍了位错、裂纹的产生,又不会因晶粒过小而产生晶界滑移,大大提升了其力学性能。

### MeSiN 涂层的制备

MeSiN 超硬涂层最初是由 Veprek、李世直等人<sup>[13-14]</sup>通过等离子增强化学气象沉积制备 TiSiN 涂层所得,具体工艺参数为:加热真空室到 560℃,通入 TiCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等反应气体,沉积气压为 130Pa,阴、阳极之间施加 1000~1500V 电压,电流密度为 1.2mA/cm<sup>2</sup>,沉积 30~45min。得到 TiSiN 涂层在 Si 含量为 10%~15% 时具有最大维氏硬度 6530。韩国 Eung Ahn Lee, Kwang Ho Kim 等人<sup>[7]</sup>在 PECVD 基础上加入射频诱导器,即采用射频诱导等离子体增强化学沉积(RFI PECVD)用 TiCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 Ar 在 500~600℃ 下制得 TiSiN 涂层,其优点为沉积效率较高。另外也有学者将阴极弧蒸发与化学气象沉积结合,制得 ZrSiN 涂层<sup>[15]</sup>。

随着物理气象沉积技术的发展,用 PVD 技术沉积 MeSiN 涂层的研究越来越多,主要有射频磁控溅射、多弧离子镀、直流磁控溅射阴极弧蒸发、中频磁控溅射<sup>[10,16-21]</sup>。其主要工艺思路为:采用纯金属靶(Ti、Zr、Al)或合金靶(TiAl、ZrAl)与 Si 靶以产生金属离子及 Si 离子,通入一定 N<sub>2</sub>,使 Me、Si 与 N 3 者在基体表面反应,生成 MeSiN 涂层。

不同的沉积条件对 MeSiN 涂层性能的影响非常大。其中,最主要的是沉积温度、沉积中的 N<sub>2</sub> 分压以及涂层中的杂质。沉积温度对 MeSiN 涂层影响很大, Veprek 指出,在涂层生长过程中,需要一定的温度(500~600℃)提供足够的热动力,使

MeN 相与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相能够完全分离<sup>[22]</sup>,达到 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的理想结构。也有学者用 PVD 法在 200~400℃ 之间沉积温度达到超硬效果(40GPa 以上)<sup>[16,18-21]</sup>,之所以温度有很大的影响,主要因为过低的温度使涂层表面粒子活性降低,无法使 MeN 相与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相之间完全分离产生明显界面。N<sub>2</sub> 分压也对 MeSiN 涂层结构以及性能产生较大影响,主要是因为若 N<sub>2</sub> 分压不足,无法将涂层中 Si 完全反应出现单质硅,降低性能;若过高,可能会出现过多的非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,使涂层呈现出非晶特性<sup>[23]</sup>。沉积过程中,涂层中的杂质,尤其是氧元素,要想涂层具有 40GPa 以上稳定的硬度,必须控制在 0.2% 以下<sup>[22]</sup>。

### Si 对 MeSiN 涂层性能的影响

#### 1 MeSiN 涂层硬度

纳米超硬涂层最显著的特点之一就是超硬性,最大硬度可达 50GPa 以上。但由于沉积过程的复杂性,使 MeSiN 涂层所表现出来的性能各不相同。但总体来说 MeSiN 涂层随着 Si 元素的加入,其硬度先逐渐增大后逐渐下降,整体规律呈现抛物线形,如图 5 所示。低 Si 含量时主要强化形式为固溶强化,随着 Si 含量的升高逐渐形成 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米超硬结构, Si 含量的继续增多,晶界上会形成过多的非晶物,非晶物内部易产生晶界滑移,致使硬度降低,另外过多的 Si 也使涂层中晶粒过小,甚至呈现玻璃态,导致机械性能急剧下降<sup>[16]</sup>。

#### 2 高温抗氧化性

MeSiN 刀具涂层具有优异的高温抗氧化性。纯 TiN 在 500℃ 左右就开始因氧化而变蓝,温度在

600℃ 就逐渐脱落;而 TiSiN 涂层在 820℃ 左右才开始稍微变蓝,1000℃ 以上才会有部分涂层脱落<sup>[24]</sup>。TiN 经 600℃ 处理 2h 后表面生成不规则颗粒状的 TiO<sub>2</sub>,再经 800℃ 处理 2h 后,表面有部分氧化层脱落;而 TiSiN 经 600℃ 处理 2h 后表面几乎没有变化,再经 800℃ 处理 2h 后,表面出现玻璃状的氧化层,阻碍了 TiSiN 进一步氧化。经 600℃ 氧化 2h 后, TiN 表面形成的氧化膜厚约 1μm,且非常粗糙;但 TiSiN 膜的表面氧化膜只有 200nm,呈玻璃态<sup>[25-26]</sup>。图 6 为 CrAlSiN 涂层空气热处理后断面<sup>[27]</sup>。从图中可以看出,随着 Si 含量增加,其氧化层厚度逐渐减小。

MeSiN 涂层具有优异的抗高温氧化性主要是因为:(1) Si 的加入使原本柱状 MeN 晶体的柱状疏松结构变得致密,在高温下氧原子不易向涂层内部扩散;(2) 在氧化初期,由于 Si 原子的向外渗透 MeSiN 涂层表面形成一层致密的 SiO<sub>2</sub>,阻碍了氧元素继续向内扩散;(3) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比于 TiN、TiAlN 等难以氧化,氧原子难以在涂层内部扩散, TiN 发生氧化的活化能大约为 136kJ/mol,而 TiAlN 的氧化活化能在低铝含量时为 185~360kJ/mol, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化的活化能高达 461kJ/mol<sup>[7]</sup>;(4) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的形成以及 Si 原子向涂层表面扩散形成的

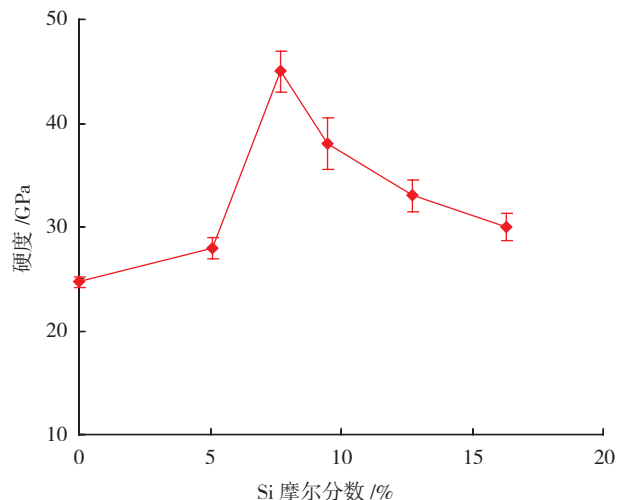


图5 不同Si含量TiSiN涂层硬度变化

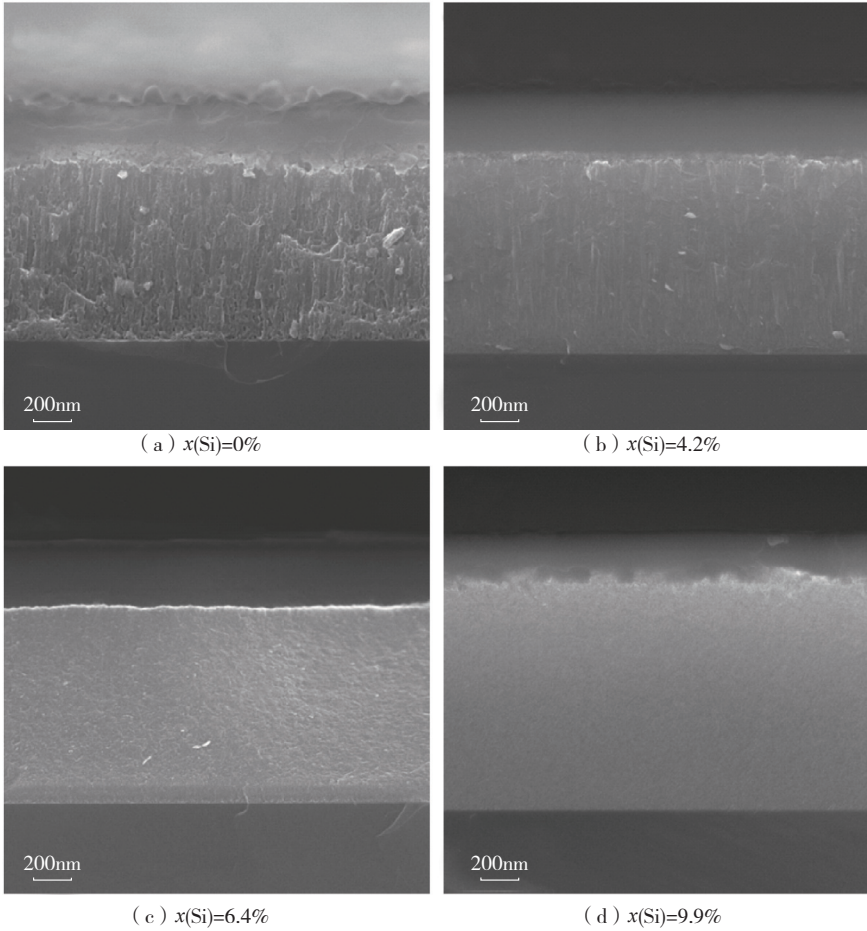


图6 在1000℃下空气中热处理100h后CrAlSiN涂层断面SEM图

SiO<sub>2</sub>层阻碍了金属元素向涂层表面扩散,即阻碍了 MeN 硬质成分氧化。总体来讲, MeSiN 涂层比 MeN 抗氧化性能提升 300℃左右<sup>[3,24,27]</sup>。

### 3 摩擦磨损性能

Si 元素使 MeSiN 涂层的摩擦磨损性能得到改善,尤其是在高温或高湿度下最为明显。图 7 为 3 种不同 Si 含量下摩擦系数曲线,从图中可以看出,随 Si 含量的增大,摩擦系数下降,且较稳定<sup>[16]</sup>。图 8 为 TiSiN 涂层与钢球对摩得到的摩擦系数和磨损率随相对湿度的变化曲线<sup>[19]</sup>。随着湿度的增大,摩擦系数及磨损率呈下降趋势,这是因为涂层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub>O 反应生成的 SiO<sub>2</sub> 或 Si(OH)<sub>2</sub> 具有很低的剪切模量,具有润滑作用。而在高温下,化学活性增大,润滑物更易生成,所以摩擦系数低于常温。TiSiN 磨损率较 TiN 磨损率明显下

降,见表 1<sup>[28]</sup>。

### 4 切削性能

MeSiN 涂层得益于其高硬度、良好的高温稳定性及优异的耐磨性,使其在刀具领域具有广阔的应用前景。TiAlSiN 涂层刀具切削不锈钢的试验

中,在切削速度为 120m/min 的干切削条件下,TiAlSiN 涂层刀具的后刀面磨损量都明显低于 TiAlN 涂层刀具<sup>[29]</sup>,具有更长的切削寿命,见图 9 所示。在 YG 类硬质合金上涂覆 TiSiN 涂层,并研究干切削条件下性能,其切削参数  $v=150\text{m/min}$ ,  $a_p=0.5\text{mm}$ ,  $f=0.2\text{mm/r}$ ,以切削长度 1100m 作为停止试验标准。表 2 为其后刀面磨损值,从表中可以看出,所有 TiSiN 涂层刀片的耐磨性都比 TiN 涂层刀片的耐磨性高 1 倍左右<sup>[30]</sup>。

表1 不同Si含量TiSiN涂层在25℃和500℃下磨损率

Si 摩尔分数 /%	磨损率 / (mm <sup>3</sup> ·N <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )	
	25℃	550℃
0	$7.8 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^{-2}$
2.6	$8.3 \times 10^{-5}$	
3.0		$9.6 \times 10^{-3}$
8.3		$9.9 \times 10^{-4}$
9.6	$2.0 \times 10^{-5}$	
11.9		$7.8 \times 10^{-4}$
19.3	$1.4 \times 10^{-4}$	

### 真空退火对 MeSiN 涂层性能的影响

MeSiN 涂层在制备过程中,由于沉积设备、沉积条件不同, MeSiN 涂层未能达到 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构,涂

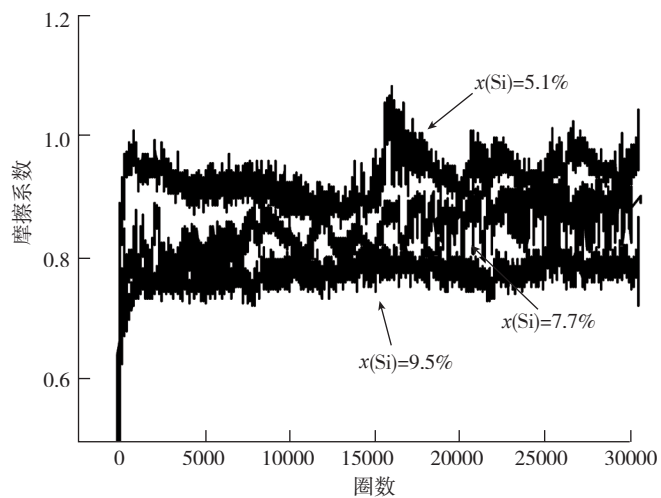


图7 不同Si含量TiSiN涂层的摩擦系数

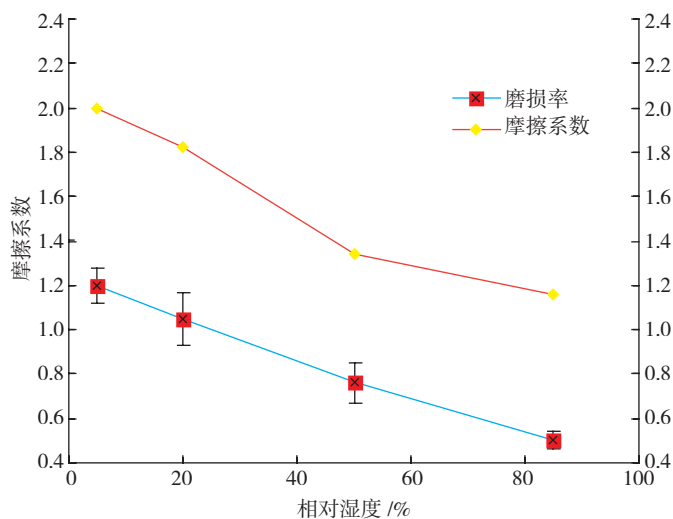


图8 不同湿度下TiAlSiN涂层的摩擦系数及磨损率的变化

层性能也没有表现出纳米超硬效果。研究发现,未达到 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构的 MeSiN 涂层,在经过一定温度的真空退火后,可以大大提升其性能。这主要是因为退火时高温促进了 Si 的扩散,未完全分离的 TiSiN 成分拐点分解为 nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构<sup>[31]</sup>,使 TiN 相与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相之间产生明显界面。在 TiAlSiN 涂层制备过程中<sup>[4]</sup>,低的温度和氮原子的活性使涂层中 TiAlSiN 未完全分离成 TiAlN 相和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相。经过退火, Si 含量为 9% 的 TiAlSiN 涂层硬度由 30GPa 上升到 43GPa,退火后涂层中含有 TiN, TiAlN 和 TiAlSiN 等,说明 TiAlSiN 涂层经过退火后使 TiAlSiN 混合相发生拐点分解,提高了其性能。

除此之外,退火过程中的再结晶过程也对涂层硬度有一定影响。图 10 为 TiAlSiN 涂层经过 1.5h 真空退火后 XRD 图与退火前比较<sup>[17]</sup>。从图中可以看出,在 800℃ 退火后,硬度大大增加,而且多出很多衍射峰,表明在 800℃ 下涂层中发生了再结晶过程,出现了新的晶粒。

表2 不同靶电流下TiSiN涂层刀具后刀面磨损

Si 靶电流 / A	0	0.3	1.5	2.1	3.3
后刀面磨损 / mm	0.30	0.14	0.13	0.14	0.15

图 11 为 TiAlSiN 涂层在不同温度下退火后得到的硬度值<sup>[17]</sup>。图中硬度值随退火温度升高先上升,在 900℃ 退火后硬度急剧下降。900℃ 退火后涂层晶粒长大, nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

结构可能遭到破坏,导致硬度下降。

### 结论

MeSiN 涂层与传统 MeN 涂层相比,其表现出的超高硬度及更优异的高温抗氧化性、耐磨性及高温稳定性,近年来已吸引了大量研究学者的目光,成为当下刀具涂层的研究热点。其 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>——非晶包裹纳米晶的结构,使位错几乎无法产生或传播,同时由晶粒过小导致的晶界滑移被纳米晶界间非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 所抑制,使其机械性能远优于传统 MeN 涂层;高温下 MeSiN 涂层中 Si 元素向表层扩散,使涂层表面产生致密的

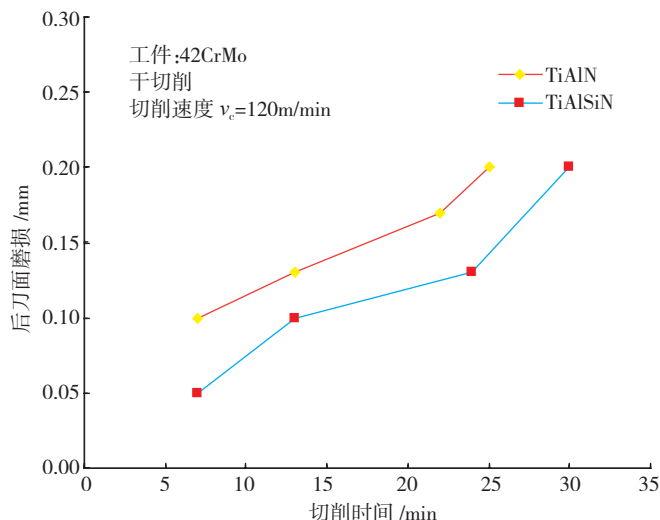


图9 干切削条件下TiAlSiN、TiAlN涂层刀具的后刀面磨损

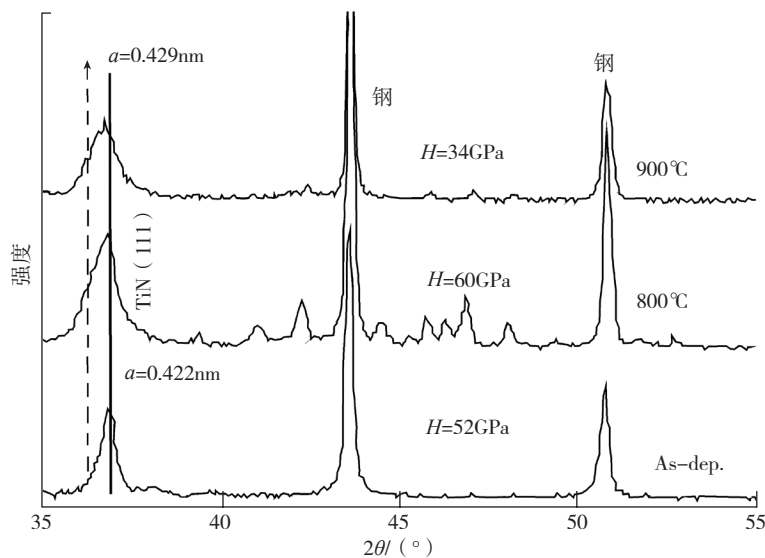


图10 不同温度下经过1.5h退火后TiAlSiN涂层的XRD图

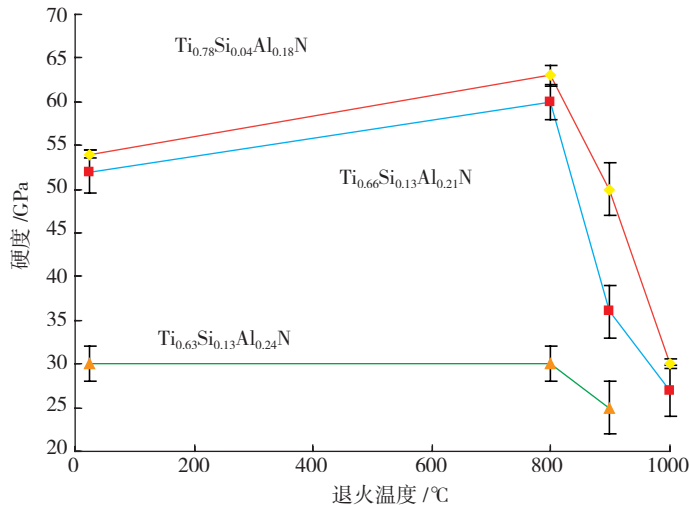


图11 TiAlSiN涂层真空退火温度与退火后硬度曲线

SiO<sub>2</sub> 阻碍氧元素向涂层内部扩散,同时也阻碍了涂层中金属元素向表层扩散,再加上 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 较好的高温稳定性,使 MeSiN 涂层具有极佳的耐高温氧化性和高温稳定性;摩擦过程中与 H<sub>2</sub>O 或 O<sub>2</sub> 反应产生的 SiO<sub>2</sub> 或 Si(OH)<sub>2</sub> 具有润滑作用,使 MeSiN 涂层的摩擦磨损性能优异,特别是在高湿度和高温环境下更为明显。很好地满足了干切削加工对刀具的要求,可以大大延长刀具寿命,提高加工效率,在高速绿色加工中应用前景广泛。现已有刀具公司生产出纳米超硬涂层刀具,如山特维克的 TiSiN 涂层立铣刀,及 Platit 公司提供设备技术生产的 AlCrSiN 涂层刀具等。但由于 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构苛刻的要求——包裹纳米晶的非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 厚度不能过厚,而且两者之间必须具有明显、尖锐的强界面,加上涂层沉积复杂的过程,导致 MeSiN 超硬涂层的超硬结构不易把握,且温度、N<sub>2</sub> 分压、氧杂质等任何一个条件的不适都会导致涂层性能大幅下降,无法得到理想 nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结构。因此,不同制备方法及其制备其纳米超硬性的再现性、重复性有待提高。想要使其实现工业化应用,必须研究出成熟的工艺,包括沉积参数、涂层结构以及后处理等,使涂层具有稳定的性能,同时具有良

好的经济性。另外,对 MeSiN 涂层刀具切削参数优化、切削材料匹配性等也有待研究。总体来说,随着对 MeSiN 涂层研究的深入,制备的稳定性、重复性必将提高,其优异的性能在刀具涂层应用会有非常广泛的前景。

#### 参考文献

- [1] 刘志峰,张崇高,任家隆.干切削加工技术及应用.北京:机械工业出版社,2005.
- [2] Fuentes G. High temperature tribological characterization of TiAlSiN coatings produced by cathodic arc evaporation. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205: 1363-1373.
- [3] Kim J W, Kim K H, Lee D B, et al. Study on high-temperature oxidation behaviors of Cr-Si-N films. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200: 6702-6705.
- [4] Carvalho S, Rebouta L, Ribeiro E, et al. Structural evolution of Ti-Al-Si-N nanocomposite coatings. *Vacuum*, 2009, 83: 1206-1212.
- [5] Vaz F, Rebouta L, Ramos S, et al. Physical structural and mechanical characterization of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films. *Surface and Coatings Technology*, 1998(108/109): 236-240.
- [6] Niederhofer A, Nesladek P, Mannling H D, et al. Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nc-TiN/TiSi<sub>x</sub> and nc-(Ti<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>Si<sub>x</sub>)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond. *Surface and Coatings Technology*, 1999 (120/121): 173-178.
- [7] Lee E A, Kim K H. Deposition and

mechanical properties of Ti-Si-N coated layer on WC-Co by RF inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2002(420/421): 371-376.

[8] 马大衍,马胜利,徐可为. TiN 基纳米复合超硬薄膜的摩擦磨损特性. *中国表面工程*, 2004(65): 18-25.

[9] 胡晓萍,梅芳华,邵楠,等. TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面结构对 Ti-Si-N 纳米晶复合膜力学性能的影响. *上海交通大学学报*, 2002, 39(8): 1363-1367.

[10] Chang C, Lee J, Tseng M. Microstructure corrosion and tribological behaviors of TiAlSiN coatings deposited by cathodic arc plasma deposition. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 5231-5236.

[11] Veprek S. Conventional and new approaches towards the design of novel super hard materials. *Surf Coat Technol*, 1997, 97: 15-22.

[12] Xu Y F. Fabrication of nanocomposite Ti-Al-Si-N film deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering and their properties-modification by high-energy carbon ion implantation[D]. Hongkong: City University of Hongkong, 2009.

[13] Veprek S, Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings. *The Solid Films*, 1995, 268(1/2): 64-71.

[14] Li S Z, Shi Y L, Peng H R. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1992, 12: 287.

[15] Winkelmann A. Zr-Si-N films fabricated using hybrid cathodic arc and chemical vapour deposition: structure vs properties. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200: 4213-4219.

[16] Kim K H, Choi S, Yoon S. Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 298: 243-248.

[17] Carvalho S. Microstructure and mechanical properties of nanocomposite (Ti, Si, Al)N coatings. *Thin Solid Films*, 2001(398/399): 391-396.

[18] Mei F. Microstructure and mechanical properties of reactively sputtered Ti-Si-N nanocomposite films. *Materials Letters*, 2005, 59: 2442-2445.

本文共有参考文献 31 篇,因篇幅所限,未能一一列出,读者如有需要,请向本刊编辑部索取。

(责编 深蓝)