表面强化技术

Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的微观结构及力学性能研究

吴雁，王冰，肖礼军，王犁，张而耕，陈强，黄彪

（上海应用技术大学 上海物理气相沉积（PVD）超硬涂层及装备工程技术研究中心，上海 201418）

摘 要：目的 分析 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层微观结构特征和力学性能，得到涂层强化机制。**方法** 采用阴极电弧离子镀镀膜工艺，使用 4 个靶材交替沉积的方式，分别在高速钢和 Si 基底上制备 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层。采用 X 射线衍射仪（XRD）、高分辨透射电镜（HRTEM）和纳米压痕仪对 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层晶相组织、微观结构和力学性能进行了表征。**结果** Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层中主要相为(Ti,Al)N 晶相，择优取向(200)。Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层由 TiN、TiAlN、TiAlSiN 三种层区组成，层区厚度分别为 41.7、1458.3、1450 nm。通过 HRTEM 实验观察 TiN、TiAlN 层区结构发现，在 TiAlN 层区内部形成了 TiAlN/TiN 周期变化的结构，证实为 TiAlN/TiN 纳米多层涂层微结构特征，其中 TiN 调制层为 1 nm 左右，TiAlN 调制层约为 0.5 nm，调制周期约为 1.5 nm。此外，发现 TiAlN 层区存在 nc-TiAlN/α-Si_3N_4 结构，TiAlN 晶粒大约为 6 nm 左右，非晶层 Si_3N_4 大约为 2~3 nm。制备的 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层硬度为 27.7 GPa，弹性模量为 338.0 GPa。**结论** 构建了 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层示意图，对于涂层的强化机制，可以用模量差理论、交变应力场理论及 nc-TiN/α-Si_3N_4 模型进行说明，其主要强化机制为 nc-TiN/α-Si_3N_4 模型理论。

关键词： TiAlSiN；多层梯度涂层；微观结构；力学性能；强化机制

中图分类号： TG174.4 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2021)02-0232-06

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.023

Research on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Al-Si-N Multilayer Gradient Coating

WU Yan, WANG Bing, XIAO Li-jun, WANG Li, ZHANG Er-geng, CHEN Qiang, HUANG Biao

(Shanghai Engineering Research Center of Physical Vapor Deposition (PVD) Superhard Coating and Equipment, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

ABSTRACT: The microstructure characteristics of Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating were obtained, the mechanical properties of the coating were analyzed, and the strengthening mechanism of the coating was obtained. Ti-Al-Si-N multilayer gradient coatings were prepared on high speed steel and Si substrates by cathodic arc ion plating with four targets alternately

收稿日期： 2020-02-28；**修订日期：** 2020-12-28

Received： 2020-02-28；**Revised：** 2020-12-28

基金项目： 上海市重点支撑计划（170905038000）；上海市联盟计划（LM201920）

Fund： Key Support Plan of Shanghai Science and Technology Committee (170905038000), Shanghai Affiliate Programs (LM201920)

作者简介： 吴雁（1970—），女，博士，副教授，主要研究方向为表面工程和先进制造技术。邮箱：wuyan613613@126.com

Biography： WU Yan (1970—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering and advanced manufacturing technology. E-mail: wuyan613613@126.com

引文格式： 吴雁，王冰，肖礼军，等. Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的微观结构及力学性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 232-237.

WU Yan, WANG Bing, XIAO Li-jun, et al. Research on microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 232-237.

deposited. The crystal structure, microstructure and mechanical properties of the Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating were characterized by X-ray diffractometer (XRD), high resolution transmission electron microscope (HRTEM), and nanoindentation instrument. The main phase in Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating is (Ti,Al)N crystal phase with preferred orientation of (200). Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating consists of TiN, TiAlN and TiAlSiN layers with thickness of 41.7, 1458.3 and 1450 nm, respectively. The structure of TiN and TiAlN layers was observed by HRTEM. It is found that TiAlN/TiN periodic structure is formed in TiAlN layer, and confirmed as the microstructure of TiAlN/TiN nano multilayer coating. The TiN modulation layer is about 1 nm, TiAlN modulation layer is about 0.5 nm, and the modulation period is about 1.5 nm. In addition, it is found that there is nc-TiAlN/α-Si_3N_4 structure in the TiAlN layer. The grain size of TiAlN is about 6 nm, and that of amorphous Si_3N_4 is about 2~3 nm. The hardness and elastic modulus of Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating are 27.7 GPa and 338.0 GPa respectively. The schematic diagram of Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating is constructed. The strengthening mechanism of the coating can be explained by modulus difference theory, alternating stress field theory and nc-TiN/α-Si_3N_4 model. The main strengthening mechanism is nc-TiN/α-Si_3N_4 model theory.

KEY WORDS: TiAlSiN; multilayer gradient coating; microstructure; mechanical properties; strengthening mechanism

涂层的性能与其结构和成分密切相关，在现有传统涂层中添加其他合金元素或者采用新型的涂层结构，均能有效地改善涂层的性能[1-4]。随着 Si 或 Al 元素的加入，TiAlN 或 TiSiN 三元涂层内部产生了新的物相，形成的 TiAlSiN 四元涂层极大提高了涂层原有的性能。但是随着切削加工要求的不断提高，TiAlSiN 涂层单层问题与工业化需求的矛盾愈发不可调节，且其韧性低和基体结合差[5-8]的问题依然限制涂层的发展，研究人员经常通过增加涂层的层数[8-9]去改善涂层性能。TiAlSiN 多层涂层的韧性和结合强度相较单层 TiAlSiN 涂层有一定程度的提升。相较于单层的 TiN 和 TiAlN 涂层，TiAlSiN/TiSiN/TiAlN 多层涂层的耐磨性和刀具寿命至少提高 1.2 倍。涂层朝着多元多层化发展的同时，研究者对涂层微结构特征的研究也越发深入。比如纳米多层涂层中 A、B 调制层相互交替沉积的结构，使得先沉积层的晶体[10-12]会对后沉积层的晶格常数和晶格结构产生显著的影响，同时对降低纳米多层涂层间的界面能，改善涂层力学性能也有重大的作用。此外，多层梯度涂层具有非均匀分布特点的梯度结构引入材料微结构中，使得提升材料强度的同时，保持其原有塑性性能成为可能，同时也能显著提高膜基结合力。常见的如 TiN 梯度涂层结构，加入 Ti 过渡层，形成了 Ti/TiN 梯度结构。Ti 层与 TiN 层中的 N 有很强的键合作用[13]，增加了涂层的结合力，提高了工业实用性。

制备新型结构的 PVD 涂层，研究涂层微结构特征，一直是表面改性领域的热点[14-16]，对于纳米多层涂层和纳米复合涂层微结构特征的研究有很多，但是针对多层梯度涂层微结构特征的研究鲜有报道。本文采用阴极电弧离子镀技术，制备了一种 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层，采用实验手段观测涂层内部微观结构，测试涂层性能，构建 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层示意图，讨论涂层强化机制，以期对今后相似的多层梯度涂层的推广和涂层工业应用化的实现起一定的指导作用。

1　实验

1.1　Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的制备

采用瑞士 ICS-04 ARC PRO 阴极电弧沉积系统分别在尺寸为 16 mm×16 mm×3 mm 的高速钢基片及 35 mm×25 mm×0.5 mm 的 Si 基片上制备了一系列 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层。靶材分别为 Ti 靶、AlTi 合金靶(67%Ti、33%Al)、TiSi 合金靶(80%Ti、20%Si)，设备炉腔呈八角形，Ti 靶与 TiSi 靶相对，两个 AlTi 靶相对。制备涂层前，需对基体进行前处理，包括基体抛光、超声波清洗和基体烘干，清洗时间为 30 min，清洗液为酒精与丙酮的混合液。将经过前处理的待镀试片放进炉腔，接着进行抽真空、基体加热、刻蚀、沉积。需要注意，刻蚀前，炉腔温度及真空度要达到制备工艺要求的 450 ℃及 0.5 Pa，刻蚀时间保持 15 min。沉积涂层时，控制不同靶材导通顺序以及靶材电流、N_2 流量等参数，制备出由软到硬的涂层结构——TiN 层区、TiAlN 层区、TiAlSiN 层区。涂层厚度与制备时间呈正比，控制靶材通电时间，保持涂层厚度在 3 μm 左右。制备参数如表 1 所示。

表 1　Ti-Al-Si-N 涂层的制备参数

Tab.1 Preparation parameters of Ti-Al-Si-N coating

Coating	Ti tar/A	AlTi tar/A	TiSi tar/A	Bias/V	N_2/(mL·min^{-1})	Temperature/℃	Speed/(rad·min^{-1})	Deposition time/h
TiAlSiN	180~200	160~180	120~140	80~100	180~200	420~450	5	6

1.2　涂层微结构表征及硬度测试

实验采用X射线衍射仪测定高速钢样品上 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的物相组成，测量范围 10°~80°。用高分辨透射电子显微镜（HRTEM）拍摄涂层断面高分辨照片，观测各梯度层区内微结构特征。为了便于观测和制样，使用单晶硅基底。采用纳米压痕仪（用标准 Berkovich 压头）进行测试，用 Oliver-Pharr 模型[17]计算出材料的硬度和弹性模量。为消除测量过程中的基底效应，设置压入深度为 200 nm，每一个样品压入 16 点，取平均值作为最终测量结果，漂移率 0.1。实验设备如表 2 所示。

表 2　实验设备及型号
Tab.2 Experimental equipment and model

Equipment	Model	Company
XRD	D/MAX2550VB/PC	RIGAKU
HRTEM	TecnaiG2F20S-TWIN	FEI
NANO Indenter	G200	Agilent

2　结果与讨论

2.1　Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的层区分析

合理安排涂层的制备工艺，靶材按照表 3 顺序通电工作。该多层梯度涂层主要包括 3 个层区，按涂层制备工艺工序，依次引入 Al、Si 元素，使 TiAlN 层区 Al 原子含量逐渐过渡，TiAlSiN 层区 Si 原子含量逐渐过渡，每个梯度层硬度逐渐过渡。

表 3　靶材工作顺序
Tab.3 Target working sequence

Procedure	Each gradient zone	AlTi tar	TiSi tar	AlTi tar	Ti tar	Power on time/min
1	TiN zone	−	−	−	+	5
2	TiAlN zone	+	−	−	+	6
3	TiAlN zone	+	−	+	+	25
4	TiAlN zone	+	−	+	−	150
5	TiAlSiN zone	+	+	+	−	88
6	TiAlSiN zone	+	+	−	−	26
7	TiAlSiN zone	−	+	−	−	60

Note: +: Electrify, −: Interrupt

各个层区的厚度，或者说每一个工序沉积涂层的厚度，都受到多种因素的影响，比如各个靶材的靶电流、基体偏压、氮气流量、温度、沉积时间等。在涂层沉积过程中，炉腔温度一直稳定在 420 ℃，各个层区（1 工序、2—4 工序、5—7 工序）沉积时的靶电流、基体偏压、氮气流量等因素数值波动不大。忽略这些因素对涂层厚度的影响，涂层厚度与制备时间呈正相关，如公式(1)所示。

$$H = H_{\mathrm{A}} \times \frac{t}{t_{\mathrm{Tol}}} \tag{1}$$

式中，H 为各梯度层厚度，H_{A} 为涂层总厚度，t 为靶材通电时间，t_{Tol} 为总沉积时间，取 360 min。

结合涂层制备工艺，分别计算各梯度层区厚度。另外，依据 TEM 实验对层区厚度进行验证。涂层制备过程中，控制 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层总厚度 H_{A} 为 3 μm 左右。取涂层厚度 3 μm，计算得到 TiN 层区（工序 1）厚度为 41.7 nm，TiAlN 层区（工序 2—4）厚度为 1458.3 nm，TiAlSiN 层区（工序 5—7）厚度为 1450 nm。

2.2　Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的物相结构

对 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层进行 XRD 分析，确定涂层的晶相组成，结果见图 1。图中，(110)衍射峰为高速钢基体，多层梯度涂层中主要相为(Ti,Al)N 晶相，择优取向(200)。没有出现 Si_3N_4 相和其他化合物的衍射峰，这说明 Si_3N_4 相为非晶态存在，或者晶态的 Si_3N_4 很少[18-19]。

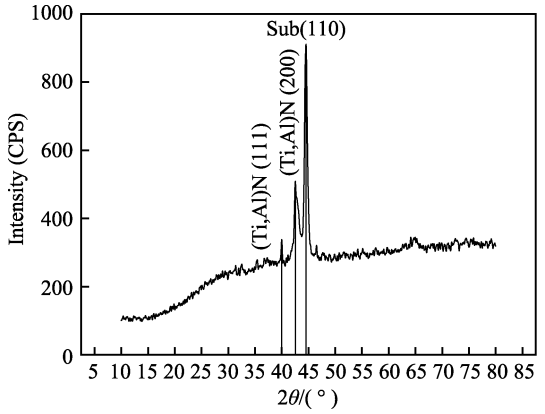
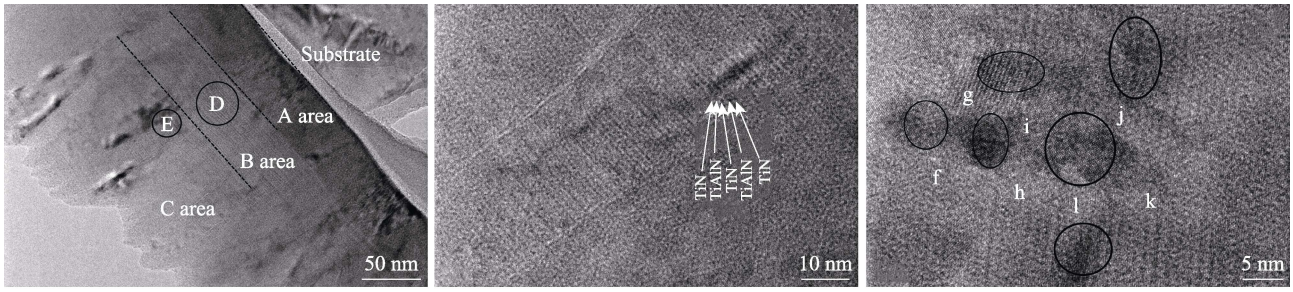


图 1　Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层常规角度 XRD 衍射图
Fig.1 Conventional angle XRD of Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating

2.3　TiAlN 层区截面形貌表征及 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层结构示意图

三个层区（TiN 层区、TiAlN 层区、TiAlSiN 层区）的微结构特征对 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的性能都有巨大的影响。对于 TiAlSiN 层区（工序 5—7），TiSi 靶、TiAl 靶沉积出 TiAlSiN 纳米复合涂层。以往许多研究已经证明，在 TiAlSiN 纳米复合涂层[18-19]内部会形成 nc-TiAlN/α-Si_3N_4 结构。而对于 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的 TiN 层区、TiAlN 层区的微结构特征，需要采用实验手段去观察验证，本文对层区相应位置进行 TEM 观测，观测结果如图 2 所示。



a 涂层结构特征　　b D区放大图　　c E区放大图

图 2　TiN 层区和 TiAlN 层区 TEM 图

Fig.2 TEM magnification of TiN and TiAlN zones: a): coating structure characteristics; b) enlarged drawing of zone D; c) enlarged drawing of zone E

图 2a 所示为表 3 前三步工序（工序 1—3）制备出的涂层微结构特征，主要包括 TiN 层区和少部分 TiAlN 区域，依据图示比例尺，图示区域涂层的厚度大约 350 nm 左右，与制备工艺相对应。从图 2a 中可知，基体区域与涂层区域有明显界限，沿着基体从右上往左下看，大致分为三个区域：A 区、B 区、C 区。A 区与 B 区之间有一条明显的分界线，B 区与 C 区则有明显的微结构差异。图示 A 区与表 3 制备工艺对照，很有可能为 TiN 打底层区域（工序 1），由图示比例尺可知，A 区厚度大约 50 nm，由公式(1)计算可知，TiN 层区厚度为 41.7 nm。两者差异不是很大，既验证了涂层 A 区域为 TiN 层区，又间接说明公式(1)稍微有一些误差，可能受靶电流、偏压等因素影响。对于 B 区，隐约可以见到明暗交替的条纹，图中显示此区域厚度大约为 60 nm 左右，依据公式(1)计算出表 3 中工序 2 制备出的层厚 h=50 nm，与此区域相近。由工序的顺序性可知，公式计算的厚度与图示厚度差别不大，B 区域显示涂层结构为工序 2 制备的涂层。此时 Ti 靶、TiAl 靶工作交替沉积在此区域，由于有明暗条纹交替的微结构特征，猜测 B 区域形成了一种纳米多层涂层结构特征。放大 B 区的选区 D，得出图 2b。图中发现明显的明暗交替条纹，确实存在纳米多层涂层微结构特征，验证了上述的猜测。在相同弧流条件下，由于 Ti 的离化率大于 Al 的离化率[20-21]，所以当沉积相同的时间时，TiN 的数目多于 TiAlN，最后表现出 TiN 调制层厚度大于 TiAlN 调制层。图 2b 中可以看出暗条纹厚度明显大于亮条纹，因此暗条纹为 TiN 调制层，亮条纹为 TiAlN 调制层。另外，根据所示比例尺，计算出 TiN 调制层约为 1 nm 左右，TiAlN 调制层约为 0.5 nm，调制周期为 1.5 nm 左右。

对于 C 区域，可以发现存在很多大大小小的暗斑区域，为了确认这些微结构特征，对 C 区内的 E 区进行放大，得到图 2c。可以发现，纳米复合涂层的特殊结构为“非晶相包裹晶体相”结构，非晶态的 f—l 区域包裹着纳米晶。涂层在制备过程中引入 Si 元素，与通入的氮气发生反应，生成非晶态的 Si_3N_4，即为界面相 f—l 区域。在一定制备条件下，一部分 Si 元素可能在涂层沉积过程中发生了迁移，从 TiAlSiN 层区迁移至 TiAlN 层区，最后使 TiAlN 层区内也存在 nc-TiAlN/α-Si_3N_4 结构。由图示比例尺可知，TiAlN 晶粒大约为 6 nm 左右，非晶层 Si_3N_4 大约为 2~3 nm。

TiAlSiN 层区主要由 AlTi、TiSi 靶交替沉积形成，也是涂层主要致硬区域，如工序 5—7 所示。章节开头叙述了 TiAlSiN 层区主要形成了 TiAlSiN 纳米复合涂层结构，在 TiAlSiN 纳米复合涂层[18-19]内部会形成 nc-TiAlN/α-Si_3N_4 微结构特征。另外在工序 7 中仅有 TiSi 靶通电，形成了 TiSiN 涂层，色泽为紫铜色，提高了涂层商用性。

在 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层中，依据现有的制备工艺，结合 TEM 实验结果，建立涂层结构如图 3 所示。

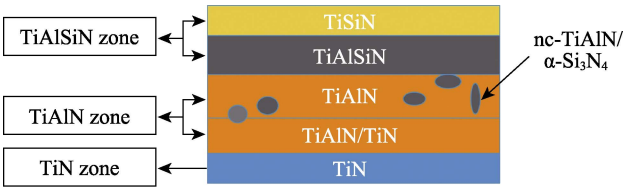


图 3　Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层结构示意图

Fig.3 Structure diagram of Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating

2.4　Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层力学性能及涂层强化机制讨论

实验得到的样品 16 个点的加-卸载曲线如图 4 所示，测得的样品的平均硬度 H 和弹性模量 E 分别为 27.7 GPa 和 338.0 GPa，如表 4 所示。可以看出，此 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的硬度和弹性模量比一般的多元、多层涂层有所增高[1,8,22]。

涂层的硬度 H 和弹性模量 E 之间的关系[6]由材料本身的能量耗散能力决定，能量耗散越大，涂层韧性越差。H^3/E^2 表示的是涂层的抵抗塑性变形能力。H/E、H^3/E^2 的值分别与涂层的韧性、耐磨性能成正比。表 4 中 H/E 和 H^3/E^2 分别为 0.082、0.187。与一些涂层相比，H/E、H^3/E^2 有所提高[1,22]。换句话说，涂层的韧性和耐磨性能比一般刀具涂层要好。

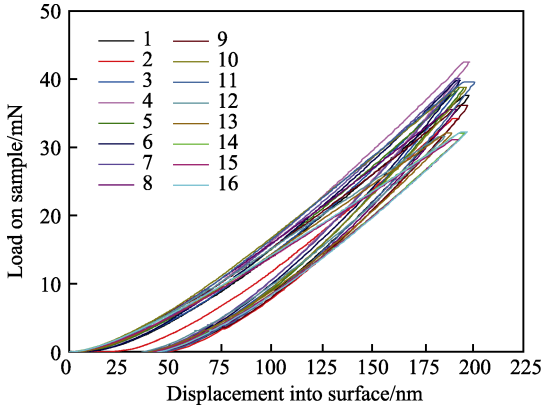


图 4　实验得到的加-卸载曲线

Fig.4 Loading-unloading curve obtained by experiment

表 4　Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层的 *H*、*E*、*H*/*E*、H^3/E^2 值

Tab.4 *H*, *E*, *H*/*E*, H^3/E^2 values of Ti-Al-Si-N multilayer gradient coating

H/GPa	*E*/GPa	*H*/*E*	H^3/E^2
27.7	338.0	0.082	0.187

Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层包括三个层区，涂层的硬度也是各层区共同作用的结果。上述涂层微观结构存在两种形式，即 TiAlN/TiN 纳米多层涂层结构和 TiAlN/Si_3N_4 纳米复合涂层结构，因此涂层的硬度强化可以通过模量差理论、交变应力场理论和 nc-TiN/α-Si_3N_4 模型解释。

TiAlN 层区中形成了 TiAlN/TiN 纳米多层涂层结构，其层区强化可以用模量差理论和交变应力场理论解释。根据 Koehler[23]和 Kato 等[24]提出的模量差理论和交变应力场理论，位错在膜层间的运动受阻，使得涂层得到强化。前者位错运动受阻，是因为 TiAlN 与 TiN 调制层具有不同的剪切模量；后者则是由于 TiAlN 和 TiN 的晶格常数的差异，在涂层的生长方向上会形成交变应力场。此前有研究表示，调制周期对涂层硬度影响较大，当调制周期达到特殊厚度 3~10 nm 时，会产生超硬效应[14]。本研究制备了 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层，TiAlN/TiN 多层膜仅为其中一种过渡层微结构特征，且 TiN 调制层为 1 nm 左右，TiAlN 调制层约为 0.5 nm，调制周期为 1.5 nm，故其层区硬度不会太高。同样地，TiAlN 梯度层区为过渡层，不需过高的硬度，以使得各层区之间硬度逐渐过渡。因此模量差和交变应力场理论并非 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层主要涂层强化机制。

Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层中主要区域 TiAlSiN 层区形成了 Si_3N_4 包裹 Ti(Al)N 纳米晶结构，TiAlN 层区也存在这种结构。S. Veprek[25]的非晶包裹纳米晶(nc-TiN/α-Si_3N_4)模型理论解释了 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层硬度强化起主要作用。Ti(Al)N 和 Si_3N_4 在热力学上具有强烈的不互溶性，使得 Si_3N_4 相存在于 Ti(Al)N 晶粒周围，阻碍了 Ti(Al)N 晶粒长大，位错难以在纳米晶中产生或增殖，从而使纳米复合涂层得到强化。

Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层存在 TiAlN/TiN 纳米多层涂层结构和 TiAlN/Si_3N_4 纳米复合涂层结构，使得涂层强化的解释更加复杂。因为涂层具有相应的微结构特征，可以运用模量差理论、交变应力场理论和 nc-TiN/α-Si_3N_4 模型解释涂层的强化，其主要强化机制为 nc-TiN/α-Si_3N_4 模型理论。

3　结论

1）采用 XRD 和 TEM 等实验得到了 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层晶相和涂层微结构特征，并结合涂层制备工艺给出了 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层结构示意图。

2）在 Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层中，TiAlN 层区内部形成了 TiAlN/TiN 周期变化的结构，TiN 调制层为 1 nm 左右，TiAlN 调制层约为 0.5 nm；此外，还存在非晶 Si_3N_4 包裹 TiAlN 纳米晶的结构，TiAlN 晶粒大约为 6 nm 左右，非晶层 Si_3N_4 大约为 2~3 nm。

3）Ti-Al-Si-N 多层梯度涂层硬度和弹性模量分别为 27.7 GPa 和 338.0 GPa，具有较好的硬度、韧性和耐磨性。该涂层强化机制包括模量差理论、交变应力场理论和 nc-TiN/α-Si_3N_4 模型理论。

参考文献：

[1] FENG C, HU S, JIANG Y, et al. Effects of Si content on microstructure and mechanical properties of TiAlN/Si_3N_4-Cu nanocomposite coatings[J]. Applied surface science, 2014, 320: 689-698.

[2] KUO Y C, WANG C J, LEE J W. The microstructure and mechanical properties evaluation of CrTiAlSiN coatings: Effects of silicon content[J]. Thin solid films, 2017, 638(30): 220-229.

[3] FENG Xiao-bin, FAN Su-feng, MENG Fan-ling, et al. Effect of Zr addition on microstructure and mechanical properties of $CoCrFeNiZr_x$ high-entropy alloy thin films[J]. Applied nanoscience, 2019, 20(11): 1-6.

[4] NIU Rui-li, LI Jin-long, WANG Yong-xin, et al. Structure and high temperature tribological behavior of TiAlN/nitride duplex treated coatings on Ti6Al4V[J]. Surface and coatings technology, 2017, 309: 232-241.

[5] 刘辞海, 李季飞, 吴正涛, 等. 脉冲电弧沉积 TiAlSiN 涂层及其干式切削性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(6): 44-54.
LIU Ci-hai, LI Ji-fei, WU Zheng-tao, et al. Preparation and cutting performance of TiAlSiN coatings by pulsed arc ion plating[J]. China surface engineering, 2018, 31(6): 44-54.

[6] 谭超, 何卫锋, 曹鑫, 等. 多层梯度结构对 TiAlSiN 涂层摩擦磨损性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 68-76.
TAN Chao, HE Wei-feng, CAO Xin, et al. Effects of

gradient multilayer structure on tribological property of TiAlSiN coating[J]. China surface engineering, 2018, 31(3): 68-76.

[7] 汤成建, 孔德军. 阴极弧离子镀 TiAlSiN 涂层表面-界面能谱分析与结合强度[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(3): 166-170.
TANG Cheng-jian, KONG De-jun. Energy spectrum analysis and bonding strength of TiAlSiN coating by cathodic arc ion plating[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2016, 37(3): 166-170.

[8] 邹伶俐. 多弧离子镀制备纳米多层 TiAlSiN 涂层的性能研究[J]. 机械工程师, 2018(8): 98-100.
ZOU Ling-li. Study on properties of nano-multilayer TiAlSiN coating prepared by multi-arc ion plating[J]. Mechanical engineer, 2018(8): 98-100.

[9] CALISKAN H, CELIL C C, PANJAN P. Effect of multilayer nanocomposite TiAlSiN/TiSiN/TiAlN coating on wear behavior of carbide tools in the milling of hardened AISI D2 steel[J]. Journal of nano research, 2016, 38: 9-17.

[10] 阎红娟, 刘峰斌, 李喜朋, 等. TiAlN/AlON 纳米多层涂层组织及性能研究[J]. 北京理工大学学报, 2018, 38(12): 1296-1301.
YAN Hong-juan, LIU Feng-bin, LI Xi-peng, et al. Research on microstructure and properties of TiAlN/AlON nanomultilayers[J]. Transaction of Beijing Institute of Technology, 2018, 38(12): 1296-1301.

[11] 李淼磊, 王恩青, 岳建岭, 等. TiAlN/VN 纳米多层膜的微结构与力学和摩擦学性能[J]. 无机材料学报, 2017, 32(12): 1280-1284.
LI Miao-lei, WANG En-qing, YUE Jian-ling, et al. Microstructure, mechanical and tribological property of TiAlN/VN nano-multilayer films[J]. Journal of inorganic materials, 2017, 32(12): 1280-1284.

[12] LI Wei, LIU Ping, MENG Jia, et al. Microstructure and mechanical property of TiSiN nanocomposite film with inserted CrAlN nanomultilayers[J]. Surface and coatings technology, 2016, 286: 313-318.

[13] ALI R, SEBASTIANI M, BEMPORAD E. Influence of Ti-TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion[J]. Materials & design, 2015, 75: 47-56.

[14] ZHANG Er-geng, CHEN Qiang, WANG Qin-xue, et al. Properties and cutting performance of TiAlSiN coating prepared by cathode arc ion plating[J]. Surface review and letters, 2016, 23(6): 42-52.

[15] 陈强, 张而耕, 张锁怀. TiAlN, TiAlSiN 涂层的制备及其切削性能[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 118-124.
CHEN Qiang, ZHANG Er-geng, ZHANG Suo-huai. Preparation and cutting performance of TiAlN and TiAlSiN coating[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 118-124.

[16] 吴雁, 王犁, 陈强, 等. 阴极电弧制备 AlTiN 和 TiAlSiN 涂层的性能及铣削性能[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(7): 29-35.
WU Yan, WANG Li, CHEN Qiang, et al. Properties and milling performance of AlTiN and TiAlSiN coatings prepared by cathodic arc[J]. China ceramics, 2019, 55(7): 29-35.

[17] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of materials research, 1992, 7(6): 1564-1583.

[18] LI Wei, LIU Ping, ZHAO Yong-sheng, et al. New understanding of hardening mechanism of TiN/SiN_x-based nanocomposite films[J]. Nanoscale research letters, 2013, 8(1): 427.

[19] RAHMAN M M, JIANG Z T, ZHOU Z F, et al. Effects of annealing temperatures on the morphological, mechanical, surface chemical bonding, and solar selectivity properties of sputtered TiAlSiN thin films[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 671: 254-266.

[20] 马丽华, 丁龙先, 张弛. 多弧离子镀制备 TiN/TiAlN 多层薄膜性能研究[J]. 真空, 2016, 53(6): 66-69.
MA Li-hua, DING Long-xian, ZHANG Chi. Study on properties of TiN/TiAlN multi-layer film deposited by multi-arc ion plating method[J]. Vacuum, 2016, 53(6): 66-69.

[21] 胡春华, 董学超, 李淼磊, 等. TiAlN/TiN 纳米多层膜的微结构与力学性能[J].真空科学与技术学报, 2016, 36(7): 807-812.
HU Chun-hua, DONG Xue-chao, LI Miao-lei, et al. Microstructures and mechanical properties of TiAlN/TiN nano-multilayered films[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2016, 36(7): 807-812.

[22] 张启沛, 钟喜春, 李春明, 等. 电弧离子镀与磁控溅射复合技术制备 Ti/TiN/TiAlN 复合涂层的组织结构与力学性能[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(2): 195-200.
ZHANG Qi-pei, ZHONG Xi-chun, LI Chun-ming, et al. Synthesis and mechanical properties of Ti/TiN/TiAlN composite coating by arc ion plating and magnetron sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(2): 195-200.

[23] KOEHLER J S. Attempt to design a strong solid[J]. Physical review B, 1970, 2(2): 547-551.

[24] MASAHARU K, MORI T, SCHWARTZ L H. Hardening by spinodal modulated structure[J]. Acta metallurgica, 28(3): 285.

[25] VEPREK S. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si_3N_4/a- and nc-$TiSi_2$ nanocomposites with HV=80 to≥105 GPa[J]. Surface and coatings technology, 2000, 133(1): 152-159.