

# 调制周期对 CrAlN/ZrN 纳米多层膜韧性的影响

张文勇<sup>1</sup>, 孙德恩<sup>1</sup>, 裴晨蕊<sup>1</sup>, 张世宏<sup>2</sup>, 黄佳木<sup>1</sup>

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030;

2. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243011)

**摘要:** **目的** 研究调制周期对纳米多层膜性能的影响。**方法** 采用磁控溅射方法制备了 CrAlN 与 ZrN 的固定厚度比为 2.6, 不同调制周期 ( $\Lambda$  为 6, 8, 10, 20 nm) 的 CrAlN/ZrN 纳米多层膜。利用场发射扫描电镜 (FESEM) 表征薄膜的形貌、结构。用 Dektak150 型台阶仪测薄膜表面粗糙度。用 Agilent Technologies G200 纳米压痕仪检测涂层的硬度和弹性模量。用划痕仪测薄膜/基材的结合力, 同时, 引入抗裂纹扩展系数 (CPR) 表征纳米多层膜的韧性。**结果** CrAlN/ZrN 纳米多层膜断面皆为穿晶柱状结构, 调制周期为 20 nm 时, 多层膜层与层之间的界面清晰; 多层膜表面呈致密的花椰菜状, 厚度均约为 2  $\mu\text{m}$ 。调制周期为 8 nm 时, 硬度为 20.4 GPa, 进一步增大调制周期, 硬度下降。调制周期为 8 nm 的多层膜临界载荷  $L_{c2}$  为 18 N, CPR 值为 73.2,  $L_{c2}$  与 CPR 值均高于其他调制周期的多层膜。在临界载荷  $L_{c2}$  处, 裂纹扩展导致薄膜发生了严重的片状剥落, 露出了亮白的热轧钢基底, 薄膜失去了保护作用。**结论** 实验表明, 在多层膜厚度、调制比不变的条件下, 改变调制周期能够改变多层膜的韧性。随着调制周期的增大, 韧性呈先上升、后下降的趋势。调制周期为 8 nm 时, 纳米多层膜的硬度最高, 韧性最好, 综合性能良好。

**关键词:** CrAlN/ZrN 纳米多层膜; 磁控溅射; 调制周期; 硬度; 韧性

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2016)01-0055-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.01.009

## Effect of Modulation Period on Toughness of CrAlN/ZrN Nano-multilayer Films

ZHANG Wen-yong<sup>1</sup>, SUN De-en<sup>1</sup>, PEI Chen-rui<sup>1</sup>, ZHANG Shi-hong<sup>2</sup>, HUANG Jia-mu<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243011, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the effect of modulation period on the properties of nano-multilayers. **Methods** CrAlN/ZrN nano-multilayers were deposited with different modulation periods in a magnetron sputtering system, fixing the layer thickness ratio CrAlN : ZrN as 2.6. To characterize the morphology and structure of the films, the field emission scanning electron microscopy

收稿日期: 2015-10-19; 修订日期: 2015-12-21

Received: 2015-10-19; Revised: 2015-12-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费科研专项理工类跨学科项目资助 (CDJZR14135502); 重庆市基础与前沿研究计划项目 (cstc2015jcyjA70005)

**Fund:** Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (CDJZR14135502) and the Foundation and Advanced Technology of Chongqing (cstc2015jcyjA70005)

作者简介: 张文勇 (1990—), 男, 江西人, 硕士研究生, 主要从事硬质薄膜研究。

**Biography:** ZHANG Wen-yong (1990—), Male, from Jiangxi, Master graduate student, Research focus: hard thin films.

通讯作者: 孙德恩 (1974—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为气相沉积技术及应用。

**Corresponding author:** SUN De-en (1974—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: vapor deposition technology and its application.

(FESEM) was used. The Dektak 150 surface profiler was used to measure the coatings' roughness. Agilent Technologies G200 nanoindentation was used to test the coatings' hardness and elastic modulus. Automatic scratch tester was used to measure film critical loads. The toughness of the films was characterized by CPR (crack propagation resistances). **Results** CrAlN/ZrN nano-multilayers' sections were transgranular columnar structure. When the modulation period was 20 nm, the distinction between layer and layer was clear. The surface of nano-multilayers was dense like the cauliflower. The thickness of nano-multilayers was about 2 microns. When the modulation period was 8 nm, the hardness was 20.4 GPa. After further increasing the modulation period, the hardness decreased. The critical load  $L_{c2}$  was 18 N, CPR number was 73.2, when the modulation period was 8 nm. The nano-multilayer's critical load  $L_{c2}$  and CPR number were higher than other nano-multilayers. At the critical load  $L_{c2}$ , the coatings were peeled off as the result of crack propagation. And the bright white hot rolled steel substrate was exposed and the nano-multilayers lost the protective effect to substrates. **Conclusion** Changing the modulation period will affect the nano-multilayer coating's toughness under the condition, keeping the multilayer coat's thickness and modulation ratio invariable. With the increase of modulation period, toughness properties is improved then descended. The film has the highest hardness and toughness and gets the best comprehensive performance when the modulation period is 8 nm.

**KEY WORDS:** CrAlN/ZrN nano-multilayers; magnetron sputtering; modulation period; hardness; toughness

CrAlN 和 ZrN 是两种工业应用非常广泛的工业薄膜。CrAlN 薄膜应用在发动机活塞环、刀具表面可以大幅度提高抗高温氧化和抗高温磨损性能<sup>[1]</sup>。ZrN 涂层有金黄的色泽,且硬度高<sup>[2]</sup>、耐磨损性强<sup>[3-4]</sup>,广泛应用于手表、首饰等制品。为了适应工业生产及应用,在材料的所有性能中,硬度和韧性是材料最重要的性能<sup>[5]</sup>。CrAlN, ZrN 都是典型的陶瓷材料,其较高的脆性使薄膜抵抗裂纹产生与扩展的性能很差,严重制约了薄膜材料的实际应用。为了改善 CrAlN, ZrN 等的抗裂纹能力,下列增韧方法常被广泛采用:相变增韧,添加韧性相增韧,纳米晶体结构增韧,多层膜结构增韧等<sup>[5]</sup>。这些增韧方法已经有了相关的实验验证:Yalamanchili K 等人采用应力诱发相变法提高了 ZrN/Zr<sub>0.63</sub>Al<sub>0.37</sub>N 纳米多层膜的抗断裂性能<sup>[6]</sup>;Musil J 添加 Ni, Y, Cu 等韧性相,达到了增韧的目的<sup>[7-9]</sup>;Karvankova, Nesladek P, PVepřek S 等人制备了 nc-TiN/a-BN, nc-TiN/a-BN/a-TiB<sub>2</sub> 等薄膜,提高了薄膜的硬度和韧性<sup>[10-12]</sup>。多层膜增韧是一种有效提高薄膜材料韧性的方法。多层膜结构能使裂纹尖端钝化,使裂纹扩展方向挠曲,从而抑制了裂纹的扩展。Suresha S J, Math S 等人通过 TiN/AlTiN 多层膜结构提高了韧性<sup>[13]</sup>。Dong-Kak Lee, Seung-Hoon Lee 等人制备了 TiN/(Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)N 多层膜和 TiN, (Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)N 单层膜,用划痕法和压痕法验证了多层膜结构的增韧作用<sup>[14]</sup>。目前 CrAlN/ZrN 多层膜的科技工作者很少,鲜有看到相关文献报道。

笔者采用磁控溅射镀膜法制备了 CrAlN 与 ZrN 的固定厚度比约为 2.6,不同调制周期( $\Lambda = 6, 8, 10, 20$  nm)的纳米多层膜,研究了多层膜调制周期对

CrAlN/ZrN 纳米多层膜韧性的影响。

## 1 实验

选用单晶硅和 22 mm×22 mm×3 mm 尺寸的热扎钢作为基底(热扎钢用砂纸打磨至表面均方根粗糙度约为 20 nm)。基底用无水乙醇和去离子水分别超声波清洗 10 min。实验采用成都同创真空镀膜机,配备直流磁控电源和射频电源,靶基距 5 cm。CrAl(1:1)靶纯度 99.9%,Zr 靶纯度 99.5%。背底真空度  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa,保持基材温度 300 ℃。通入高纯 Ar,工作压强 0.5 Pa,将离子源电流调至 2.5 A,施加-600 V 脉冲偏压,Ar 放电离子清洗基材 15 min。为提高薄膜与基材间的结合力,在基材表面沉积 100 nm 的 Zr 结合层。通入 Ar 和 N<sub>2</sub> 混合气体( $p(\text{Ar}) : p(\text{N}_2) = 4 : 1$ ),保持工作压强 0.5 Pa。控制 Zr 靶功率密度 4.5 W/cm<sup>2</sup>,CrAl 靶功率密度 4.5 W/cm<sup>2</sup>,并施加-50 V 脉冲偏压,制备调制周期分别为 6, 8, 10, 20 nm 的 CrAlN/ZrN 纳米多层膜。表 1 总结了薄膜的结构特征,制备参数见表 2。

表 1 CrAlN/ZrN 纳米多层膜的结构特征  
Tab. 1 Structure characteristics of CrAlN/ZrN nano-multilayer coatings

薄膜	厚度 /nm	均方根 粗糙度 /nm	周期 数	调制 周期 /nm	沉积速 率/ (nm·min <sup>-1</sup> )
A6-CrAlN/ZrN	2163	41	385	6	18.0
A8-CrAlN/ZrN	2267	18	288	8	18.9
A10-CrAlN/ZrN	1995	14	195	10	16.6
A20-CrAlN/ZrN	1891	13	96	20	15.8

表 2 涂层制备参数  
Tab.2 Deposition parameters of the coatings

参数	参数值
CrAl 靶功率密度/(W·cm <sup>-2</sup> )	4.5
Zr 靶功率密度/(W·cm <sup>-2</sup> )	4.5
背底真空度/Pa	1.0×10 <sup>-3</sup>
结合层	CrAlN/ZrN 纳米多层膜 拥有 100 nm 的 Zr 结合层
工作压力/Pa	0.5
基材温度/℃	300
Ar 与 N <sub>2</sub> 的气体流量比	4 : 1
气体总流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	1.5×10 <sup>-6</sup>
脉冲偏压/V	-50

用 JEOL JSM-7800F 场发射扫描电镜的断面形貌。用 CPR (crack propagation resistances) 抵抗划痕裂纹扩展法表征薄膜的韧性。用 Dektak150 型台阶仪测薄膜表面粗糙度,扫描长度 3000 μm,扫描时间 20 s,下针力 3.00 mg,测量深度范围 65.5 μm。用汇锦梯尔 HT-3002 型自动划痕仪测试样品临界载荷  $L_{c1}$  和  $L_{c2}$ ,加载速率 25.00 N/min,划痕速度 3 mm/min。用 Agilent Technologies G200 纳米压痕仪检测涂层的硬度和弹性模量,为避免基材的影响,压痕深度不超过薄膜厚度的十分之一;每个样品至少测 5 个点的压痕,用 Oliver-Pharr 法<sup>[15]</sup>进行分析。

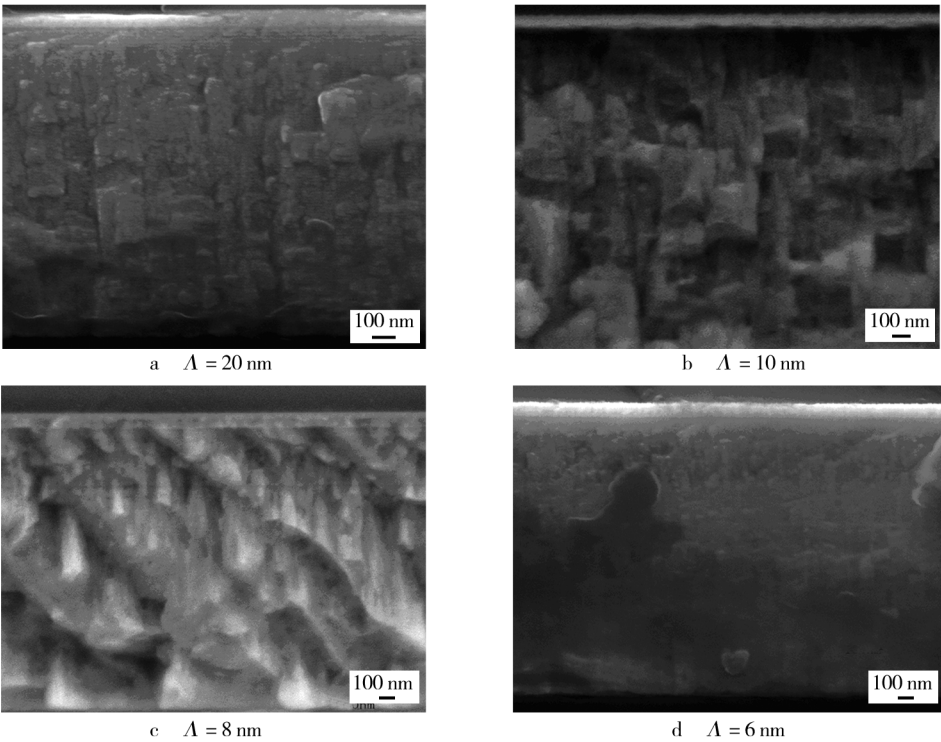


图 1 CrAlN/ZrN 多层膜断面形貌

Fig. 1 Cross-sectional SEM morphologies of CrAlN/ZrN nano-multilayer coatings

2 结果与讨论

2.1 断面形貌与组织

图 1 是不同调制周期的硅基材 CrAlN/ZrN 纳米多层膜的断面截面图,各纳米多层膜的 Zr 结合层厚度约为 100 nm,各纳米多层膜厚度为 2163,2267,1995 和 1891 nm,对应的双层膜层数为 385、288、195 和 96;根据纳米多层膜厚度和层数计算得到对应的调制周期为 6,8,10 和 20 nm,纳米多层膜中 CrAlN 和 ZrN 的厚度比  $t_{CrAlN} : t_{ZrN} \approx 2.6$ 。由于 CrAlN/ZrN 纳米多层膜调制周期较小(最大为 20 nm),每层薄膜厚度低,从图 1a—d 可看出,纳米多层膜断面皆为穿晶柱状结构。图 1a 是调制周期为 20 nm 的纳米多层膜的截面图,图 2 是其截面放大效果图,可以清晰地观察到层与层之间的界面。图 1d 是调制周期为 6 nm 的纳米多层膜的截面图,截面结构致密。图 1b 和图 1c 是调制周期分别为 10,8 nm 的纳米多层膜的截面图,可以看到粗壮的柱状结构。图 3 中,图 3a 是调制周期 10 nm 时纳米多层膜的表面形貌,可以看到小颗粒和由小颗粒组成的大颗粒,整体呈花椰菜状,图 3b 是调制周期为 8 nm 时纳米多层膜的表面形貌,同样呈花椰菜状,但表面颗粒比图 3a 的要更细小。



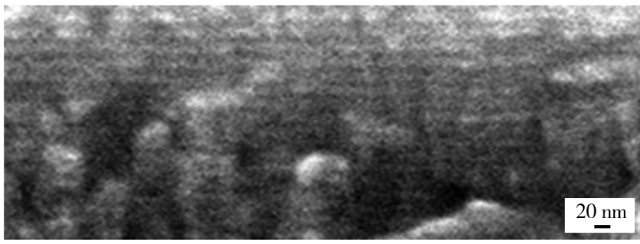
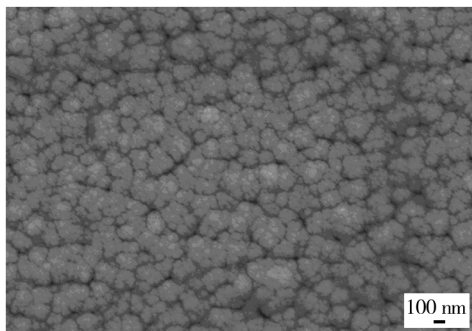
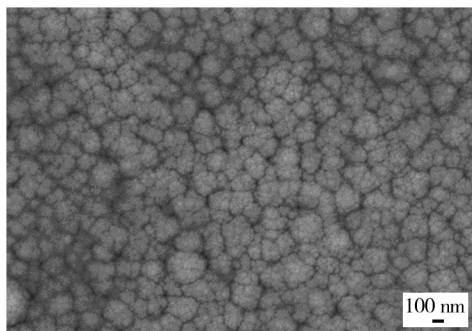


图2 调制周期为20 nm的CrAlN/ZrN纳米多层膜截面效果  
Fig. 2 Cross-sectional SEM morphology of  $\Lambda = 20$  nm CrAlN/ZrN nano-multilayer coating



a  $\Lambda = 10$  nm



b  $\Lambda = 8$  nm

图3 CrAlN/ZrN纳米多层膜表面形貌  
Fig. 3 The surface morphology of the samples

## 2.2 薄膜硬度和韧性检测

图4是载荷-位移曲线,从曲线中可以看出,当载荷在12.3 N时,压痕压入达到最大深度 $h_{\max} = 201$  nm,这个数值小于CrAlN/ZrN纳米多层膜厚度的1/10,避免了基体对硬度测量的影响。当卸载后,发生回弹现象,压痕残余深度 $h_f$ 为113 nm,回弹量为88 nm。表3列出了不同调制周期硅基材料薄膜的硬度和弹性模量。图5是硬度-调制周期曲线。调制周期为8 nm时,薄膜硬度最高,达到16.9 GPa,进一步提高调制周期,薄膜硬度降低。图6是弹性模量-调制周期曲线,和硬度-调制周期曲线图相似,同样在调制周期为8 nm时,弹性模量达到最大值259.5 GPa,进一步提高调制周期,薄膜弹性模量降低。随薄膜调制周

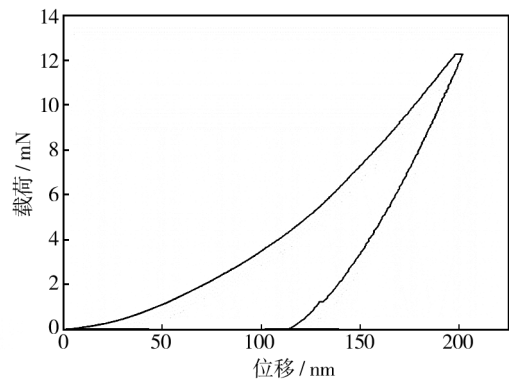


图4 多层膜的纳米压痕实验载荷-位移曲线  
Fig. 4 Load-displacement curve of nanoindentation of the CrAlN/ZrN nano-multilayer coating

表3 不同调制周期样品的硬度、弹性模量和临界载荷  
Tab. 3 Code, thickness, hardness, Young's modulus and critical load of as-deposited coatings

样品 编号	厚度 /nm	硬度 /GPa	弹性模量 /GPa	$L_{c1}$ /N	$L_{c2}$ /N	CPR
$\Lambda 6$	2163	19.0	245.3	5.8	14.1	48.1
$\Lambda 8$	2267	20.4	251.7	6.3	18.0	73.2
$\Lambda 10$	1995	16.9	236.9	6.6	16.8	67.3
$\Lambda 20$	1891	16.6	235.5	5.5	15.0	52.3

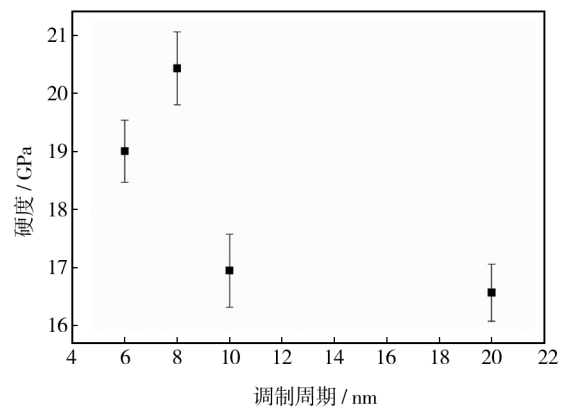


图5 不同调制周期下纳米多层膜的硬度  
Fig. 5 The nano-multilayer coatings' hardness under different modulations

期增大,晶粒尺寸增大。当调制周期大于8 nm时,硬度和弹性模量随着调制周期的减少而增加是由于晶粒细化导致的。

由霍尔-佩奇公式 $\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$ 可知,晶粒越大,应力越是集中,激发相邻晶粒发生塑性变形的机会越大;而小晶粒晶界附近位错塞积造成较小的应力集中,需要在较大的外力下才可以使相邻的晶粒发生塑性

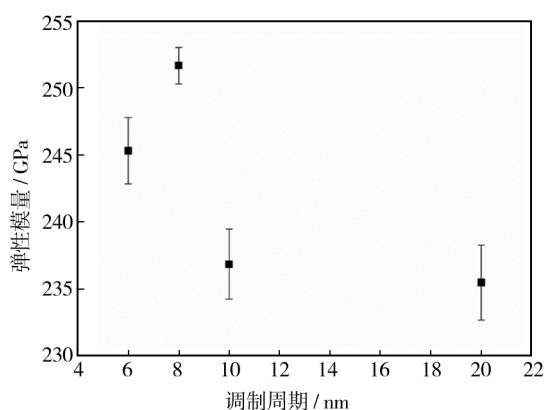


图6 不同调制周期下纳米多层膜的弹性模量

Fig. 6 Nano-multilayers' elastic modulus under different modulations

变形。普遍认为,硬度的上升是由于位错运动受阻导致的,因此晶粒变小、硬度增加。同时,随调制周期减小,晶粒越细,晶粒内部和晶界附近的应变相差越小,变形比较均匀,不易产生裂纹,应力集中导致开裂机会较少,这样就在断裂前可以吸收更多的变形量,拥有较高的韧性,因此弹性模量增大。当调制周期小于8 nm时,硬度随着调制周期的减少下降,由位错稳定性原理可知,可能是由于位错失稳,大量消失,强化作用下降导致。而弹性模量的下降是由于 CrAlN 和 ZrN 层之间的弹性模量比较小,随着调制周期增大,界面增多,整个体系的弹性模量呈现下降趋势。

采用 Scratch crack propagation resistance (CPR) 抵抗划痕裂纹扩展法表征热轧钢基材薄膜的韧性。采用汇锦梯尔自动划痕仪对样品进行划痕实验测出临界载荷  $L_{c1}$  和  $L_{c2}$ 。划痕仪能够监测划针划动过程中的声发射信号进而得到整个过程的声发射曲线,薄膜开裂、剥落时的声发射信号比较强,结合加载力-声发射曲线、加载力-切向摩擦力曲线和划痕形貌可确定临界载荷。 $L_{c1}$  是薄膜开始产生裂纹时小的临界载荷, $L_{c2}$  是薄膜失效完全剥落时大的临界载荷(也就是薄膜的结合力)。 $L_{c1}$  越大,抵抗裂纹发生的能力越强。 $L_{c1}$  和  $L_{c2}$  之间的距离越大,意味着薄膜能够更持久地抵抗裂纹的扩展<sup>[5]</sup>。

$$CPR = L_{c1} \cdot (L_{c2} - L_{c1})$$

图7是不同调制周期薄膜的结合力  $L_{c2}$  的柱状图,在调制周期为8 nm时,薄膜结合力最佳,达到18 N,调制周期为6 nm时结合力最差,为14.1 N。调制周期大于8 nm后,随着调制周期的增大,薄膜结合力逐渐下降,调制周期为20 nm时,结合力降为15 N。

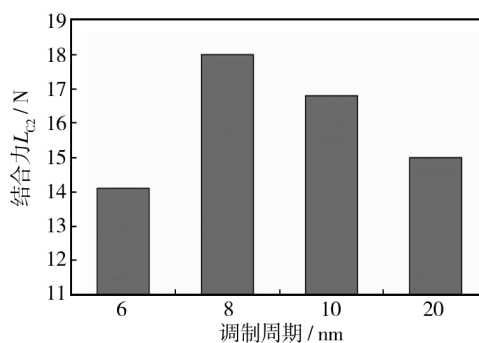
图7 不同调制周期薄膜的结合力  $L_{c2}$ 

Fig. 7 Adhesion strength of coatings with different modulations

图8是不同调制周期薄膜 CPR 值柱状图,调制周期  $\leq 8$  nm 时,CPR 值随着调制周期的增加而增加,在8 nm时达到最大值73.7,调制周期  $> 8$  nm 后,CPR 值开始下降,从8 nm时的73.7下降到调制周期为20 nm时的52.3,整体呈先上升后下降趋势,与 Sam Zhang 等人的研究结果相似<sup>[16]</sup>。纳米多层膜结构能使裂纹扩展方向发生挠曲,夹层的层数、子层的厚度及不同子层的厚度比都会影响薄膜的韧性<sup>[17]</sup>。随着纳米多层膜调制周期的下降,薄膜界面数增多,一般而言,界面数量的增加会引起韧性的提高。四组样品薄膜厚度均约为2  $\mu\text{m}$ ,调制周期为8 nm的纳米多层膜子层厚度薄,夹层数量多(仅次于调制周期为6 nm的纳米多层膜),层与层之间的界面数量大,从而其韧性较其他纳米多层膜要优异。

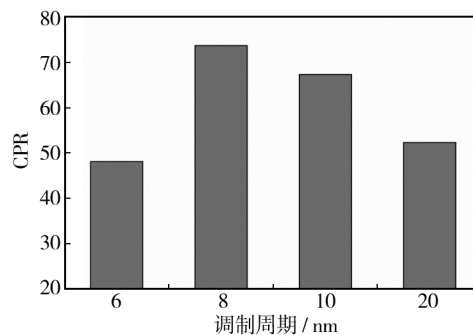


图8 不同调制周期薄膜韧性参数 CPR

Fig. 8 Different modulation coatings' toughness parameters CPR

图9展示了划痕在临界载荷  $L_{c2}$  处的形貌,裂纹扩展导致薄膜发生了严重的片状剥落,露出了亮白的热轧钢基底,薄膜失去了对基底的保护作用。

图10是 CrAlN/ZrN 纳米多层膜硬度-CPR 点状分布图,调制周期为8 nm的纳米多层膜位于图的右上角,薄膜硬度与 CPR 值均高于其他调制周期的纳米多层膜,综合力学性能良好。调制周期为20 nm的

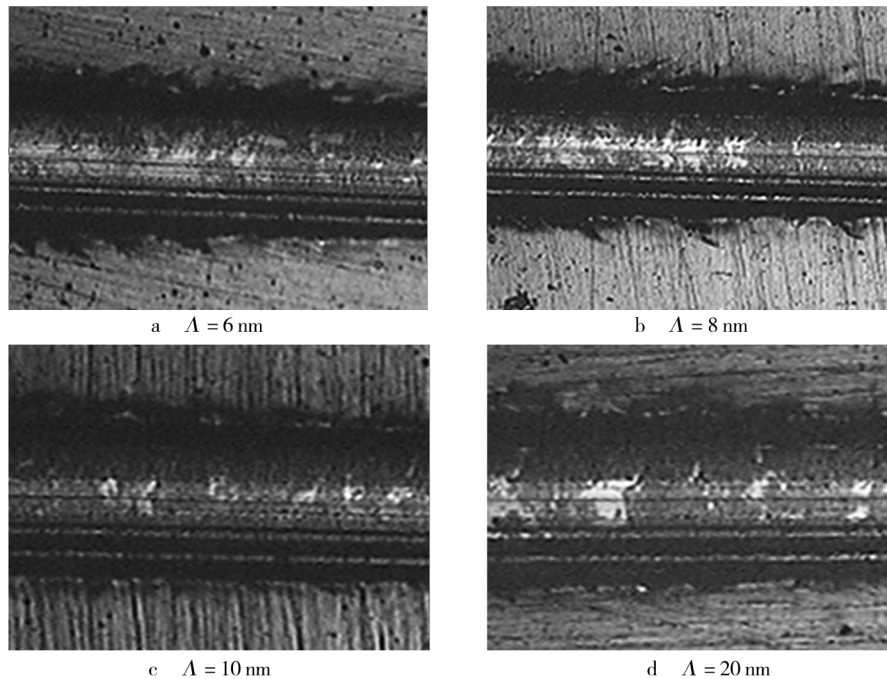


图9 光学显微镜下 CrAlN/ZrN 纳米多层膜划痕  $L_{c2}$  处形貌

Fig. 9 Optical observation of micro-scratch test of CrAlN/ZrN nano-multilayer coatings on steel substrates at critical load  $L_{c2}$

纳米多层膜位于图的左下角,硬度低于其他纳米多层膜,CPR 仅高于调制周期为 6 nm 的纳米多层膜。当调制周期从 6 nm 变为 8 nm 时,硬度值略有升高,而韧性提高了 53.2%。进一步增大调制周期,韧性和硬度值均下降。调制周期增大到 10 nm 时,硬度值相比调制周期为 8 nm 的样品降低了 17.2%,韧性稍有下降。调制周期为 20 nm 时,韧性相比调制周期为 10 nm 样品降低了 22.3%,硬度值下降了 0.3 GPa。

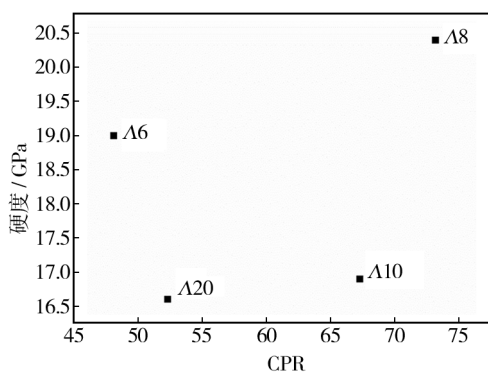


图10 CrAlN/ZrN 纳米多层膜硬度-CPR 点状分布图

Fig. 10 CrAlN/ZrN nano-multilayer coatings' hardness-CPR dot distribution

### 3 结论

1) CrAlN/ZrN 纳米多层膜截面为穿晶柱状晶结

构,调制周期为 20 nm 时,可以清晰地看到纳米多层膜层与层之间的界面。

2) 调制周期小于 8 nm 时,薄膜硬度随调制周期的增大而增大,调制周期大于 8 nm 时,薄膜硬度随调制周期的增大而减小。调制周期在 8 nm 时,硬度最高,为 20.4 GPa。

3) 调制周期在 8 nm 时,CPR 值最大,为 73.7,抵抗裂纹的能力最强,侧面反映了薄膜的韧性好。调制周期为 8 nm 的纳米多层膜在保持高硬度的同时,拥有良好的韧性,达到了硬质薄膜增韧的效果。

### 参考文献

- [1] CHIM Y C, DING X Z, ZENG X T, et al. Oxidation Resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN Coatings Deposited by Lateral Rotating Cathode Arc[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17):4845—4849.
- [2] BRUGNONI C, LANZA F, MACCHI G, et al. Evaluation of the Wear Resistance of ZrN Coatings using Thin Layer Activation[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 100:23—26.
- [3] CHEN C S, LIU C P, YANG H G, et al. Influence of Substrate Bias on Practical Adhesion, Toughness, and Roughness of Reactive Dc-sputtered Zirconium Nitride Films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology—A Vacuum Surfaces & Films, 2004, 22(5):2041—2047.
- [4] VETTER J, ROCHOTZKI R. Tribological Behaviour and Me-

- chanical Properties of Physical-vapour-deposited Hard Coatings:  $\text{TiN}_x$ ,  $\text{ZrN}_x$ ,  $\text{TiC}_x$ ,  $\text{TiC}_x/\text{i-C}$  [J]. Thin Solid Films, 1990, 192: 253—261.
- [5] ZHANG S, SUN D, FU Y, et al. Toughening of Hard Nanostructural Thin Films: A Critical Review [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 198(1): 2—8.
- [6] YALAMANCHILI K, SCHRAMM I C, JIMENEZ-PIQUE E, et al. Tuning Hardness and Fracture Resistance of  $\text{ZrN}/\text{Zr}_{0.63}\text{Al}_{0.37}\text{N}$  Nanoscale Multilayers by Stress-induced Transformation Toughening [J]. Acta Materialia, 2015, 89: 22—31.
- [7] MUSIL J, KARVANKOVA P, KASL J. Hard and Superhard Zr-Ni-N Nanocomposite Films [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 139(1): 101—109.
- [8] MUSIL J, POLAKOVA H. Hard Nanocomposite Zr-Y-N Coatings, Correlation between Hardness and Structure [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 127(1): 99—106.
- [9] MUSIL J, ZEMAN P. Structure and Microhardness of Magnetron Sputtered ZrCu and ZrCu-N Films [J]. Vacuum, 1999, 52(3): 269—275.
- [10] KARVANKOVA P, VEPREK-HEIJMAN M G J, ZINDULKA O, et al. Superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-TiB<sub>2</sub>/a-BN Coatings Prepared by Plasma CVD and PVD: A Comparative Study of Their Properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163: 149—156.
- [11] KARVANKOVA P, VEPREK-HEIJMAN M G J, ZAWRAH M F, et al. Thermal Stability of nc-TiN/a-BN/a-TiB<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings Deposited by Plasma Chemical Vapor Deposition [J]. Thin Solid Films, 2004, 467(1): 133—139.
- [12] NESLADEK P, VEPREK S. Superhard Nanocrystalline Composites with Hardness of Diamond [J]. Physica Status Solidi (a), 2000, 177(1): 53—62.
- [13] SURESHA S J, MATH S, JAYARAM V, et al. Toughening through Multilayering in TiN-AlTiN Films [J]. Philosophical Magazine, 2007, 87(17): 2521—2539.
- [14] LEE D K, LEE S H, LEE J J. The Structure and Mechanical Properties of Multilayer TiN/(Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)N Coatings Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169: 433—437.
- [15] 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.
- [16] WANG Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Hard Yet Tough Ceramic Coating: Not a Dream Anymore—I. Via Nanostructured Multilayering [J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2012, 4(4): 375—377.
- [17] NORDIN M, LARSSON M, HOGMARK S. Mechanical and Tribological Properties of Multilayered PVD TiN/CrN [J]. Wear, 1999, 232(2): 221—225.