

# 多弧离子镀制备 TiSiN-Cu 涂层的结构和摩擦学性能

白雪冰<sup>1,2</sup>, 李金龙<sup>2</sup>, 朱丽慧<sup>1</sup>, 王永欣<sup>2</sup>, 王立平<sup>2</sup>

(1.上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** **目的** 通过在 TiSiN 涂层中掺杂软金属 Cu, 提高 TiSiN 涂层的摩擦性能。**方法** 采用多弧离子镀技术, 在 316L 不锈钢基体上沉积 TiSiN-Cu 涂层。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的表面形貌, 用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 来分析涂层的元素组成和相组成, 通过纳米压痕硬度测试和摩擦磨损实验, 表征不同 Cu 含量 TiSiN-Cu 涂层的力学性能和摩擦学性能。**结果** Cu 含量对 TiSiN 涂层的结构、硬度和摩擦性能有明显影响。Cu 在涂层中主要以单质形式存在, 由于与空气接触, 涂层表面有少量的 CuO。随着 Cu 含量的增加, TiN 的晶粒尺寸先减小后增加, 硬度先升高后降低。在 Cu 原子数分数为 6.28% 时, 硬度达到最大值 29.26 GPa。在干摩擦条件下, TiSiN-Cu 涂层的磨损率在 Cu 原子数分数为 12.93% 时达到最低, 为  $6.65 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。在海水环境下, 涂层的磨损率较大。**结论** 软金属 Cu 作为固体润滑颗粒可以明显改善 TiSiN 涂层的干摩擦性能, 在海水条件下, 摩擦与腐蚀的交互作用加速了涂层材料的损耗。

**关键词:** TiSiN-Cu 涂层; 多弧离子镀; 结构; 润滑; 海水; 机械性能; 摩擦磨损

**中图分类号:** TG172.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0096-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.014

## Structure and Tribological Properties of TiSiN-Cu Coatings Prepared by Multi-arc Iron Plating

BAI Xue-bing<sup>1,2</sup>, LI Jin-long<sup>2</sup>, ZHU Li-hui<sup>1</sup>, WANG Yong-xin<sup>2</sup>, WANG Li-ping<sup>2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve tribological properties of TiSiN-Cu coating by doping the coating with soft metal Cu. TiSiN-Cu coating was deposited on 316L stainless steel by adopting multi-arc ion plating technology. Surface morphology of the coating was observed with scanning electron microscopy (SEM). Element composition and phase structure of the coating was analyzed with X-ray photoelectron spectrometer (XPS) and X-ray diffractometer (XRD), respectively. Mechanical properties and tribological properties of TiSiN-Cu coatings with different Cu contents were characterized with nano indentation hardness

收稿日期: 2017-06-04; 修订日期: 2017-09-12

Received: 2017-06-04; Revised: 2017-09-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51101051)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of China (51101051)

作者简介: 白雪冰 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为材料表面防护。

Biography: BAI Xue-bing (1991—), Male, Master, Research focus: material surface protection.

通讯作者: 朱丽慧 (1971—), 女, 博士, 教授, 研究方向为金属材料及其表面防护技术。

Corresponding author: ZHU Li-hui (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: metal materials and surface protection.

test as well as friction and wear test. Cu content had great influences on microstructure, hardness and tribological properties of the TiSiN-Cu coatings. Copper existed in the form of elementary substance. There was a little CuO on the surface of coatings owing to exposure to air. As the Cu content increased, grain size of TiN first decreased and then increased, the hardness first increased and then decreased. When the Cu content was 6.28 at.%, the hardness reached 29.26 GPa. Under dry friction conditions, the wear rate was  $6.65 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  (the minimum) when Cu content was 12.93 at.%. However, the wear rate was higher in seawater environment. Soft metal Cu can significantly improve the dry friction of the TiSiN coating as solid lubrication particle. However, the interaction of friction and corrosion can accelerate wear of the coatings in seawater.

**KEY WORDS:** TiSiN-Cu coating; multi-arc iron plating; structure; lubrication; seawater; mechanical properties; frictional wear

硬质涂层由于具有高硬度和良好的抗磨性,被广泛应用于机械零部件和刀具的表面防护。过渡族金属氮化物具有良好的延展性、硬度、化学稳定性和耐磨性,被大规模装备于关键零部件和工模具的表面来延长其使用寿命<sup>[1-2]</sup>。

TiN 是一种质硬的陶瓷材料,具有 B1-NaCl 结构的晶格,与基体材料有良好的结合力,且具有优异的抗摩擦性和抗腐蚀性<sup>[3]</sup>。随着先进制造业的快速发展, TiN 涂层已经不能满足高速、高载和高温等工况条件下的防护需求<sup>[4-5]</sup>。一些研究人员将 Si 引入 TiN 涂层中形成三元 TiSiN 涂层引起了广泛关注。TiSiN 涂层的制备方法主要是化学气相沉积法(CVD)和物理气相沉积法(PVD)<sup>[6]</sup>, TiSiN 涂层的性能与 Si 含量、偏压、沉积温度等因素有关。研究表明 TiSiN 涂层的结构为纳米晶的 TiN 晶粒嵌入非晶的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体内,具有比 TiN 更高的硬度,更强的抗高温氧化能力<sup>[7-8]</sup>。Wan Q. 等人<sup>[9]</sup>对 TiSiN 涂层的研究发现, Si 含量为 5% (文中涉及含量的均为原子数分数)的 TiSiN 涂层具有良好的耐腐蚀性。姚懿容等人<sup>[10-11]</sup>发现 TiSiN 涂层在海水环境下具有比 TiN 更好的摩擦学行为,且在 Si 含量为 8% 时,性能达到最佳。

TiSiN 涂层虽然具有超高的硬度,但其摩擦系数过高,其摩擦性能还有提高的空间。软金属 Ag 和 Cu 均为面心立方结构,具有良好的延展性,可作为润滑材料应用于摩擦学领域,不仅能够降低材料的摩擦系数和磨损率,而且能够使材料维持卓越的机械性能<sup>[12]</sup>。党超群等人<sup>[13]</sup>将软金属 Ag 和 TiSiN 共沉积形成了 TiSiN-Ag 复合涂层,发现银含量在 5.3%~7.9% 时兼顾了涂层的机械性能和摩擦性能。Shin J H 等人<sup>[14]</sup>将 Cu 掺入 MoN 涂层,发现 MoN 涂层的摩擦性能得到了明显改善。

本文采用多弧离子镀技术共沉积制备了 TiSiN-Cu 纳米复合涂层,研究了不同 Cu 含量对 TiSiN 涂层结构和摩擦学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 涂层制备

采用商用 316L 不锈钢作为基底材料,基底尺寸被

加工成 30 mm×20 mm×3 mm。沉积涂层前,分别使用 400、800、1200、1500 和 2000 目砂纸对基底进行研磨和抛光至镜面,并在丙酮溶液中超声清洗 15 min。

采用多弧离子镀(Hauzer Flexicoat 850)技术共沉积 TiSiN-Cu 复合涂层,背底真空为  $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。镀膜前,基体在 Ar (99.99%) 的气氛下分别使用偏压 -900、-1100、-1200 V 刻蚀清洗 2 min。镀膜时,先沉积 10 min 的 TiSiN 作为过渡层,以增强膜基结合力,偏压为 -40 V,温度为 450 °C,  $\text{N}_2$  压力为  $3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ , TiSi 靶(90%Ti、10%Si)电流为 60 A。然后沉积 TiSiN-Cu 涂层,使用 TiSi 靶和 Cu 靶,Cu 靶电流为 35 A,时间为 60 min,其他参数与沉积 TiSiN 涂层相同。沉积制备了三种不同 Cu 含量的 TiSiN-Cu 涂层,分别标记为 A2、A3 和 A4。另外,标记 TiSiN 涂层为 A1,作为参比样品。

### 1.2 涂层的结构表征

涂层的硬度和弹性模量采用纳米压痕仪(MTS Nano G200)测量,压头使用 Berkovich 金刚石,采用连续刚度(CSM)模式,在曲线的平台处(深度约 100~400 nm)得到涂层硬度值。使用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S4800)观察涂层的截面,测试电压为 4 kV,电流为 7  $\mu\text{A}$ ,工作距离为 8 mm。蔡司大腔体扫描电镜(Zeiss)用来表征涂层的表面和磨痕形貌,测试电压为 20 kV,电流为 100  $\mu\text{A}$ ,工作距离为 10 mm。XPS (AXIS ULTRA Kratos UK)被用于检测涂层的元素化学价状态,用  $\text{AlK}\alpha$  作为 X 射线源,光子能量为 1486.7 eV,腔体压强保持在  $6.6661 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。测试前,使用 2 kV 氩离子对样品表面刻蚀 5 min,以消除涂层表面杂质。以  $\text{C1s}$  峰 284.8 eV 为标准,使用 CASA 软件对谱图进行校准和分峰。采用 XRD (Bruker D8 X-ray facility)来表征涂层的相结构,使用 Cu 靶( $\lambda=0.1542 \text{ nm}$ ),扫描角度为  $20^\circ \sim 100^\circ$ ,扫描速度为 10 ( $^\circ$ )/min,步长为  $0.02^\circ$ 。

### 1.3 涂层的摩擦磨损性能测试

使用 UMT-3MT 摩擦试验机(CETR USA)来评估涂层的摩擦学性能。摩擦磨损性能评价分别在大气

和人工海水环境下进行, 人工海水根据 ASTM D1141—1998《Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water》配制, 其化学成分如表 1 所示。为使涂层表面更容易形成有效摩擦损伤, 选择与涂层硬度相差较小的 WC 球作为摩擦副, 直径 6 mm, 硬度约 17 GPa。摩擦滑动速度 3 m/min, 载荷 5 N,

摩擦时间 60 min。使用表面轮廓仪 (alpha-Step IQ) 对磨痕轮廓进行检测, 并通过计算得到涂层的磨损体积  $V$ 。磨损率  $K$  使用公式 (1) 进行计算。

$$K = \frac{V}{F \times S} \tag{1}$$

其中,  $F$  代表载荷, N;  $S$  代表滑动行程, m。

表 1 人工海水的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of artificial seawater

Constituent	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	KCl	MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KBr	NaHCO <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	NaF
Concentration/(g·L <sup>-1</sup> )	24.53	1.16	0.695	5.20	4.09	0.101	0.201	0.025	0.027	0.003

## 2 结果

### 2.1 涂层的组成和结构

不同 Cu 含量 TiSiN-Cu 涂层的元素组成与厚度如

表 2 所示。由表可知, A2、A3、A4 三种涂层的 Cu 含量分别为 6.28%、12.93%和 25.32%, 涂层厚度在 1.66 ~ 6.55 μm 之间, 且随着 Cu 含量的增加而增大。此外, 四种涂层中均能够检测到少量 O 原子, 这主要是因为涂层暴露于空气中被氧化。

表 2 TiSiN-Cu 涂层的 EDS 元素组成和厚度  
Tab.2 Composition and thickness of TiSiN-Cu coatings

Coatings	Total thickness/μm	Coating composition/at. %				
		Ti	Si	N	Cu	O
A1	0.98	38.18	4.88	52.42	—	4.52
A2	1.66	34.01	4.48	51.61	6.28	3.62
A3	3.37	31.48	3.97	49.67	12.93	1.95
A4	6.55	36.81	4.12	23.18	25.32	10.57

图 1 为不同 Cu 含量 TiSiN-Cu 涂层的表面和截面形貌。可以看到, Cu 含量为 6.28%的涂层表面随机分布着一些呈现球形或者椭球形的大颗粒, 其截面柱状晶结构不明显, 结构较为致密。当 Cu 含量增加到 12.93%时,

涂层表面大颗粒的数量增多, 截面显示出部分柱状条纹。Cu 含量继续增加到 25.32%时, 涂层表面的大颗粒堆积在一起, 形状类似于“菜花”, 而过多的 Cu 使涂层截面结构变疏松, 界面发生了不规则的损坏。

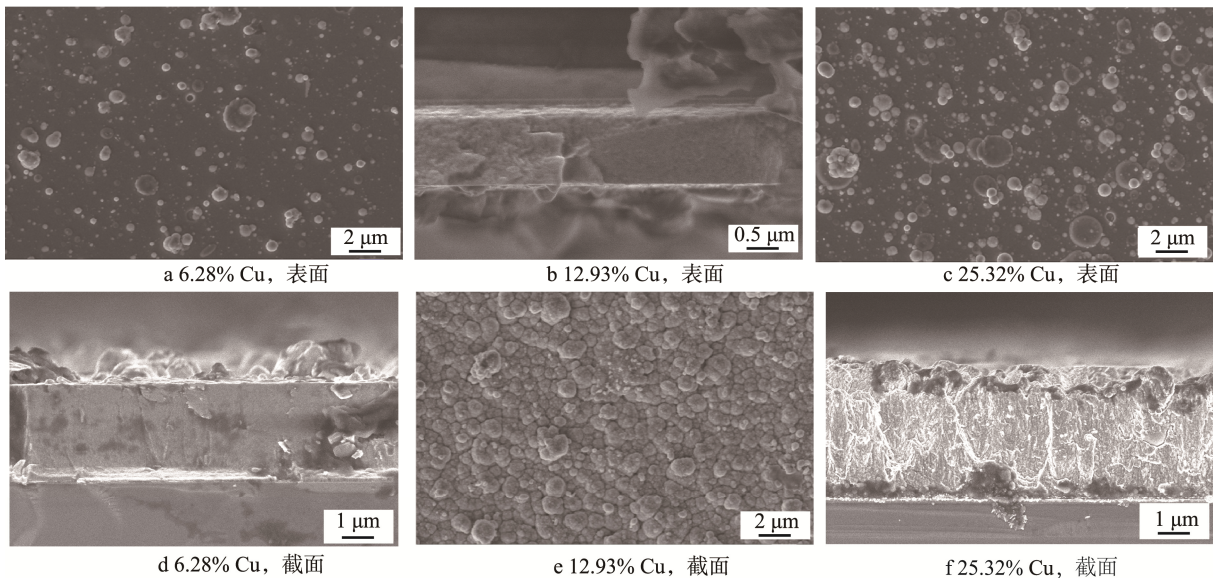


图 1 TiSiN-Cu 涂层的表面和截面形貌

Fig.1 Surface and cross-section morphology of TiSiN-Cu coatings: a) 6.28%Cu, surface, b) 12.93% Cu, surface, c) 25.32% Cu, surface, d) 6.28% Cu, cross-section, e) 12.93% Cu, cross-section, f) 25.32% Cu, cross-section

## 2.2 涂层的相结构

图 2 为不同 Cu 含量 TiSiN-Cu 涂层的 XRD 谱。由图可知, TiSiN 涂层具有很强的 NaCl 型面立方 TiN(111)和 TiN(200)。而 TiSiN-Cu 涂层不仅有很强的 TiN 衍射峰, 而且还有 Cu 衍射峰。随着 Cu 含量从 6.28% 增加到 25.32%, CuO(111)、Cu(200)和 Cu(220)的衍射峰强度逐渐增强。涂层有很强的 TiN(200)择优取向, 随着 Cu 含量增加, TiN(200)衍射角趋于增强, 这可能是由于 Cu 带来了晶格变形。另外, 随着 Cu 含量增加, TiN(200)晶面的衍射峰半高宽先增大后减小, 表明 TiN 相的晶粒尺寸先减小后增大。

图 3 是 Cu 含量为 12.93% TiSiN-Cu 涂层的 XPS 谱图。由图可知, Ti2p 峰在 454.7、460.67 eV 处对应 TiN, 在 455.9、461.5 eV 处对应  $Ti_2O_3$ , 在 458.0、464.2 eV 对应  $TiO_2$ <sup>[15-16]</sup>。Si2p 峰在 101.5 eV 对应  $Si_3N_4$ <sup>[17]</sup>。N1s 峰在 396.3、397.0、398.2 eV 处分别对应于 TiON、TiN 和  $Si_3N_4$ <sup>[18-19]</sup>。Cu2p 峰在 932.61、952.45 eV 处对应 Cu<sup>[20-21]</sup>, 在 933.3、953.7 eV 处对应 CuO<sup>[22-23]</sup>。结

果表明 TiSiN-Cu 涂层主要由 TiN、 $TiO_2$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $Si_3N_4$  和 TiON 组成。对 Cu 的 LMMa 分析显示 Cu 的价态为 0 价和+2 价, Cu 主要以单质和 CuO 形式存在。结合 XRD 结果, 涂层表面存在少量的 CuO, 涂层中主要为单质 Cu。

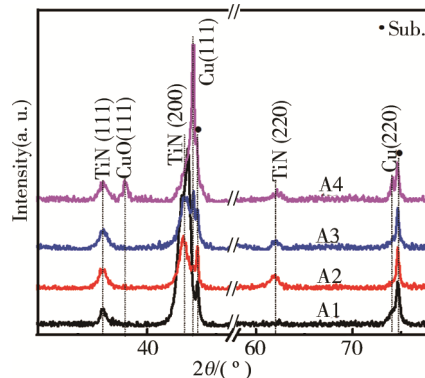


图 2 TiSiN 涂层 (A1) 和 TiSiN-Cu 涂层 (A2、A3、A4) 的 XRD 谱图

Fig.2 X-ray diffractometer images of TiSiN coating (A1) and TiSiN-Cu coatings (A2, A3, A4)

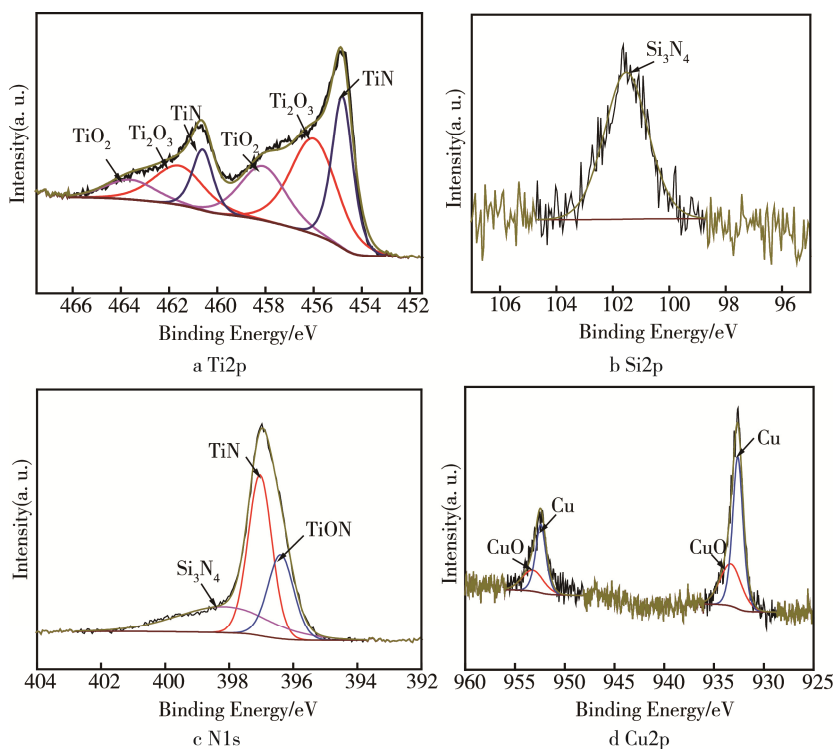


图 3 Cu 含量 12.93 at.% 的 TiSiN-Cu 涂层的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of TiSiN-Cu coating with 12.93% Cu

## 2.3 涂层的力学性能

图 4 是不同 Cu 含量 TiSiN-Cu 涂层的硬度。由图可知, 随着 Cu 含量的增加, 涂层硬度呈现先增加后降低的趋势。在 Cu 含量为 6.28% 时, TiSiN-Cu 涂层的硬度达到最高, 为 29.26 GPa。这可能是由于细小的 Cu 颗粒聚集在 TiSiN 内的 TiN 晶体晶界处, 抑制

TiN 晶粒的长大, 涂层内部晶粒被细化, 阻碍了晶体内位错运动, 硬度增大。当 Cu 达到一定含量时, 软质 Cu 聚集生长, 涂层中软质 Cu 含量增多, 同时, TiN 晶体间 Cu 减少, TiN 晶粒尺寸变大, 导致涂层硬度降低<sup>[24]</sup>。结合 XRD 可知, 当 Cu 含量达到 25.32%, 衍射峰明显变窄, TiN 晶粒尺寸明显增大。



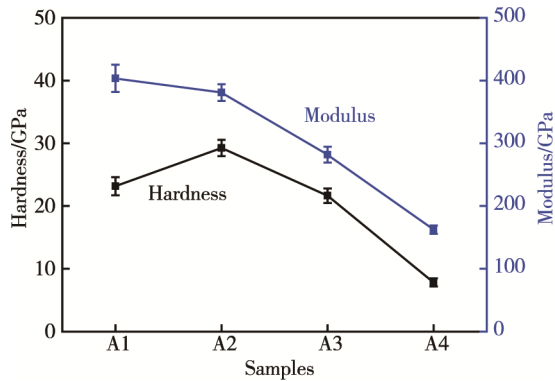
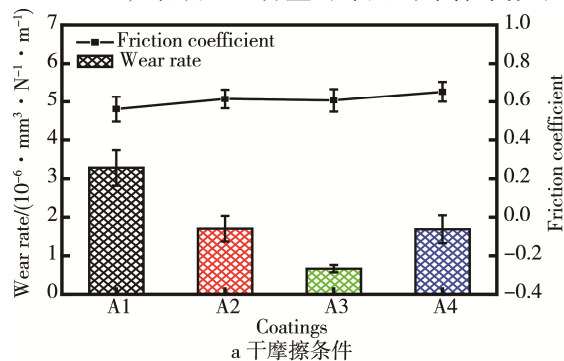


图4 TiSiN 和 TiSiN-Cu 涂层的硬度和弹性模量  
Fig.4 Hardness and elastic modulus of TiSiN coating and TiSiN-Cu coatings

## 2.4 摩擦磨损性能

图5是不同Cu含量TiSiN-Cu涂层在干摩擦和海水摩擦条件下的摩擦系数和磨损率。由图可知,在干摩擦条件下,四种涂层的平均摩擦系数差别不大,均保持在 $0.6 \pm 0.05$ ,表明Cu含量对涂层的摩擦系数影



响不大。但是, TiSiN-Cu 涂层比 TiSiN 涂层的磨损率大幅降低。在Cu含量为12.93%时,磨损率最低,为 $6.65 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ,这可能是由于磨痕处软金属Cu的作用。在人造海水摩擦条件下,四种涂层的摩擦系数均比干摩擦条件下有所降低,并且均保持在 $0.45 \pm 0.05$ ,这是由于海水存在润滑作用。另外,可以明显看到,海水条件下的磨损率高于干摩擦条件下的磨损率,这主要是由于载荷作用过程中产生的微裂纹浸在海水里,一方面加速了涂层的剥离,另一方面也加速了涂层的腐蚀。

在图5中可以看到,在海水条件下,三种TiSiN-Cu涂层的磨损率随Cu含量降低而降低;在干摩擦环境下,随着Cu含量从6.28%变化到25.32%,磨损率呈现先降低后增加的趋势。

图6是干摩擦环境下,三种涂层的磨痕形貌。可以看到,A3涂层的磨痕宽度明显小于A2、A4涂层。A2涂层有大量呈层片状的氧化物层剥落,对区域A进行能谱分析,结果见表3,显示检测到了W元素,

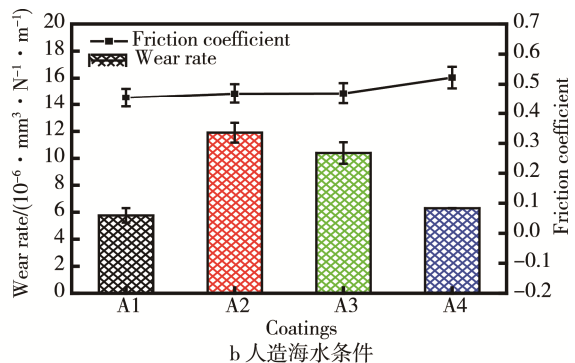


图5 TiSiN-Cu 涂层在大气和人造海水条件下的平均摩擦系数和磨损率  
Fig.5 Average friction coefficient and wear rate of TiSiN-Cu coatings in ambient air (a) and artificial seawater (b)

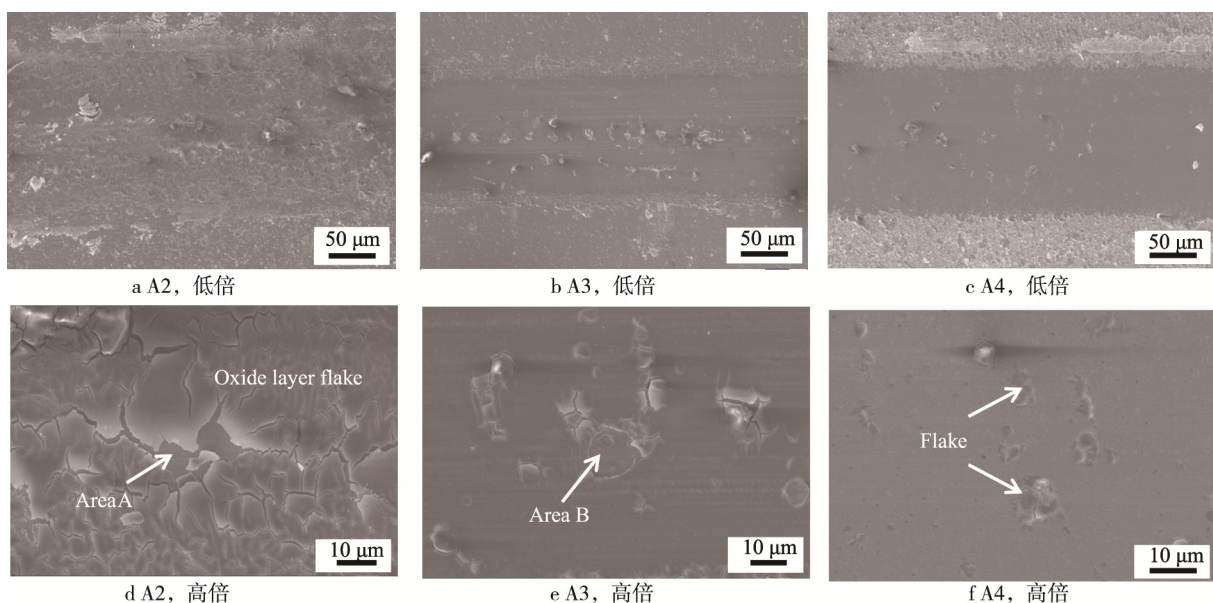


图6 TiSiN-Cu 涂层在干摩擦环境下的磨痕形貌

Fig.6 Grinding crack morphology of TiSiN-Cu coating in dry friction environment: a) A2, low magnification, b) A3, low magnification, c) A4, low magnification, d) A2, high magnification, e) A3, high magnification, f) A4, high magnification

其主要来自对磨材料 WC 球，因为 A2 涂层的硬度很高，与 WC 球形成了疲劳磨损。A3、A4 涂层的剥落现象明显较弱，存在一个个零散的凸起，在区域 B 形成了一些凹坑，表 3 的能谱分析发现有 Fe 元素存在，其可能是来自于不锈钢基体。A3、A4 涂层的磨损率降低主要是由于 Cu 含量明显增加，Cu 的润滑作用增强。其中，A4 涂层由于硬度较低，发生的磨损较为严重。

图 7 是在海水条件下，三种涂层的磨痕形貌。可以明显看到，A2 涂层的磨痕处存在犁沟，在高倍镜下还可以看到一些颗粒和剥落。对颗粒进行 EDS 分析，结果见表 4，显示其主要由 Na、Cl 等来自海水的元素组成。A3 涂层在高倍镜下可以看到一些犁沟状突起，而在 Cu 含量为 25.32% 的 A4 涂层上可以看到大量的磨

屑，同时还有一些剥落区域 C。区域 C 的 EDS 分析结果（表 4）显示存在大量的腐蚀产物，这说明在海水环境中，腐蚀与磨损共同作用加速了材料的损耗。

表 3 区域 A 和 B 的能谱 EDS 分析  
Tab.3 EDS analysis of area A and B

Element	at%	
	Area A	Area B
C K	7.10	8.53
N K	9.71	21.83
O K	56.95	36.33
Si K	1.69	2.42
Ti K	19.93	21.15
Cu K	2.67	8.58
W M	1.95	0.89
Fe	—	0.27

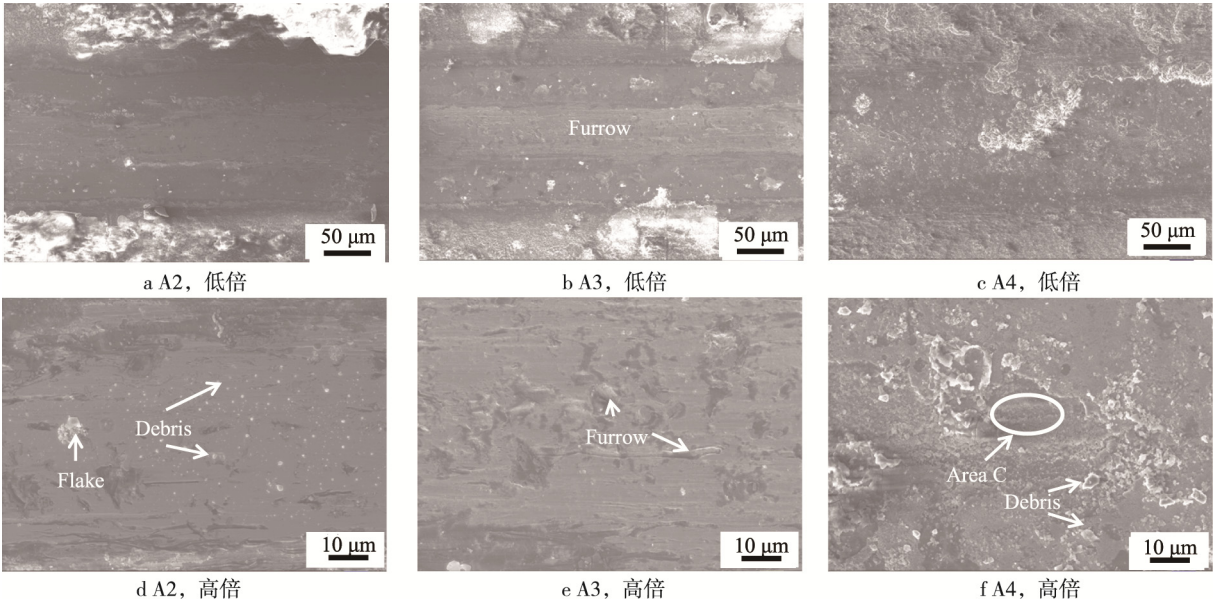


图 7 TiSiN-Cu 涂层在海水环境下的磨痕形貌

Fig.7 Grinding crack morphology of TiSiN-Cu coating in artificial seawater: a) A2, low magnification, b) A3, low magnification, c) A4, low magnification, d) A2, high magnification, e) A3, high magnification, f) A4, high magnification

表 4 磨屑与区域 C 的能谱（EDS）分析  
Tab.4 EDS results of debris and area C

Element	at%	
	Debris	Area C
Na	44.96	2.56
Si	0.52	1.67
S	0.52	0.29
Cl	15.15	1.23
Cr	7.80	2.62
Mn	0.39	—
Fe	27.08	8.38
Ni	3.58	1.08
C	—	16.63
N	—	8.78
O	—	40.91
Mg	—	0.49
Al	—	0.58
Ti	—	10.24
Cu	—	4.54

3 结论

- 1) 采用多弧离子镀沉积制备了 TiSiN-Cu 涂层，涂层的表面存在大量球形或椭球形的大颗粒物，随着 Cu 含量的增加，大颗粒物聚集呈“菜花”状，涂层厚度在 1.66 ~ 6.55 μm 之间。TiSiN 涂层主要由非晶的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiN 纳米晶组成，形成一种非晶包裹纳米晶的结构。掺杂 Cu 形成了纳米复合 TiSiN-Cu 涂层，Cu 主要以单质 Cu 的形式存在，由于与空气接触，涂层表面有少量的 CuO。随着 Cu 含量的增加，涂层的晶粒尺寸先减小后增加。
- 2) TiSiN-Cu 复合涂层的硬度随 Cu 含量的增加先增大后减小，在 Cu 含量为 6.28% 时，硬度达到最大，为 29.26 GPa。
- 3) TiSiN-Cu 涂层在干摩擦条件下的摩擦系数随

Cu 含量的增加变化不大, 而磨损率在 Cu 含量为 12.93% 时达到最低, 为  $6.65 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。与干摩擦条件下相比, 海水环境下的摩擦系数降低, 而磨损率增高。摩擦与腐蚀的交互作用加速了涂层材料的损耗。

#### 参考文献:

- [1] SANTECCHIA E, HAMOUDA A M S, MUSH-ARAVATI F, et al. Wear Resistance Investigation of Titanium Nitride-based Coatings[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 10349-10379.
- [2] VOEVODIN A A, MURATORE C, AOUADI S M. Hard Coatings with High Temperature Adaptive Lubrication and Contact Thermal Management: Review[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 247-265.
- [3] 李轩鹏, 郭亚鑫, 华帅, 等. 304 不锈钢表面 TiN 涂层的耐蚀性能[J]. *表面技术*, 2016, 45(4): 40-45.  
LI Xuan-peng, GUO Ya-xin, HUA Shuai, et al. Corrosion Resistance of TiN Coating on 304 Stainless Steel[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(4): 40-45.
- [4] CHUNG C K, CHANG H C, CHANG S C, et al. Evolution of Enhanced Crystallinity and Mechanical Property of Nanocomposite Ti-Si-N Thin Films Using Magnetron Reactive Co-sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 537: 318-322.
- [5] 赵永生, 李伟, 刘平, 等. TiSiN 纳米复合结构涂层的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2013, 37(6): 6-10.  
ZHAO Yong-sheng, LI Wei, LIU Ping, et al. Research Progress of TiSiN Nanocomposite Coating[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2013, 37(6): 6-10.
- [6] ZHANG Y, YANG Y, ZHAI Y, et al. Effect of Negative Substrate Bias on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Si-N Films Deposited by a Hybrid Filtered Cathodic Arc and Ion Beam Sputtering Technique[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18): 6897-6901.
- [7] CHAWLA V, JAYAGANTHAN R, CHANDRA R. A Study of Structural and Mechanical Properties of Sputter Deposited Nanocomposite Ti-Si-N Thin Films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(9-10): 1582-1589.
- [8] CHAWLA V, JAYAGANTHAN R, CHANDRA R. Influence of Sputtering Pressure on the Structure and Mechanical Properties of Nanocomposite Ti-Si-N Thin Films[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(8): 673-678.
- [9] WAN Q, DING H, YOUSAF M I, et al. Corrosion Behaviors of TiN and Ti-Si-N (with 2.9 at.% and 5.0 at.% Si) Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 616: 601-607.
- [10] YAO Y, LI J, WANG Y, et al. Influence of the Negative Bias in Ion Plating on the Microstructural and Tribological Performances of Ti-Si-N Coatings in Seawater[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 280: 154-162.
- [11] 姚懿容, 李金龙, 朱丽慧, 等. 多弧离子镀制备 TiSiN 涂层的结构及其摩擦学行为[J]. *中国表面工程*, 2015(6): 20-27.  
YAO Yi-rong, LI Jin-long, ZHU Li-hui, et al. Structure and Tribological Properties of TiSiN Coatings Prepared by Arc Ion Plating[J]. *China Surface Engineering*, 2015(6): 20-27.
- [12] 何鹏飞, 王海斗, 马国政, 等. 含银硬质涂层高温摩擦学性能的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2015(11): 2962-2974.  
HE Peng-fei, WANG Hai-dou, MA Guo-zheng, et al. Research Progress of High-temperature Tribological Properties of Silver-containing Hard Coatings[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015(11): 2962-2974.
- [13] DANG C, LI J, WANG Y, et al. Influence of Ag Contents on Structure and Tribological Properties of Ti-SiN-Ag Nanocomposite Coatings on Ti-6Al-4V[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394: 613-624.
- [14] SHIN J H, WANG Q M, KIM K H. Microstructural Evolution and Tribological Behavior of Mo-Cu-N Coatings as a Function of Cu Content[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 130(3): 870-879.
- [15] 牛瑞丽, 李金龙, 王永欣, 等. 钛合金表面渗氮层与 TiAlN 耦合涂层的结构及性能[J]. *金属热处理*, 2016(1): 157-160.  
NIU Rui-li, LI Jin-long, WANG Yong-xin, et al. Structure and Properties of TiAlN/Nitride Coupled Coatings on Ti6Al4V Alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2016(1): 157-160.
- [16] DANG C, LI J, WANG Y, et al. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Self-toughening Ti-SiN/Ag Multilayer Coatings on Ti6Al4V Prepared by Arc Ion Plating[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 386: 224-233.
- [17] WITTEBERG T N, HOENIGMAN J R, MODDEMAN W E, et al. AES and XPS of Silicon Nitride Films of Varying Refractive Indices[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1978, 15(2): 348-352.
- [18] KARGIN Y F, AKHMADULLINA N S, SOLNTSEV K A. Ceramic Materials and Phosphors Based on Silicon Nitride and Sialon[J]. *Inorganic Materials*, 2014,

- 50(13): 1325-1342.
- [19] XU J, WANG G D, LU X, et al. Mechanical and Corrosion-resistant Properties of Ti-Nb-Si-N Nanocomposite Films Prepared by a Double Glow Discharge Plasma Technique[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(6): 8621-8630.
- [20] BIRD R J, SWIFT P. Energy Calibration in Electron Spectroscopy and the Re-determination of Some Reference Electron Binding Energies[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1980, 21(3): 227-240.
- [21] KLIER K, WANG Y N, SIMMONS G W. Oxygen on the Palladium (100) Surface: Desorption Dynamics with Surface Phase Transformations and Lateral Dipole Repulsions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(3): 633-640.
- [22] JOLLEY J G, GEESEY G G, HANKINS M R, et al. Auger Electron and X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Biocorrosion of Copper by Alginic Acid Polysaccharide[J]. *Applied Surface Science*, 1989, 37(4): 469-480.
- [23] KHAWAJA E E, SALIM M A, KHAN M A, et al. XPS Auger Electrical and Optical Studies of Vanadium Phosphate Glasses Doped with Nickel Oxide[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1989, 110(1): 33-43.
- [24] 宋贵宏, 张晶晶, 杨肖平, 等. Cu 含量对 TiN-Cu 纳米复合膜结构与性能的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2015, 23(1): 63-68.
- SONG Gui-hong, ZHANG Jing-jing, YANG Xiao-ping, et al. Influence of Cu Content on Structure and Properties of TiN-Cu Nanocomposite Films[J]. *Materials Science & Technology*, 2015, 23(1): 63-68.