

# TiAlSiN 涂层力学性能改善措施的研究现状及进展

周琼, 王涛, 黄彪\*, 张而耕, 陈强, 梁丹丹

(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:** TiAlSiN 涂层具有耐温性好、化学惰性高等优异性能, 其作为防护层被广泛应用于摩擦零部件、机械加工工具上。但 TiAlSiN 涂层内应力过大导致的力学性能不足, 限制了其在严苛工况下的进一步应用。总结了目前改善 TiAlSiN 涂层力学性能的主要措施: 涂层微观结构优化、膜层结构设计以及热处理工艺。对改善涂层力学性能所涉及的细晶强化、共格效应、固溶强化以及模量差理论等机理进行了全面的描述, 并详细地对比分析了上述理论之间的内在联系与差异。系统地讨论了纳米多层和梯度复合膜层结构对涂层力学性能的影响规律, 主要从调制结构以及成分调整 2 个角度对膜层结构变化进行了分析, 有利于指导具有良好力学性能的膜层结构的设计。此外, 分别阐述了退火温度、时间以及气氛环境对 TiAlSiN 涂层力学性能的影响规律, 分析了退火条件对涂层微观结构的影响以及微观结构与力学性能之间的关系。在此基础上, 提出了未来可以从基础理论和改善措施之间的协同作用角度, 对 TiAlSiN 涂层力学性能的改善展开进一步研究。

**关键词:** TiAlSiN; 性能改善; 力学性能; 微观结构; 膜层结构; 热处理

**中图分类号:** TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)08-0040-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.08.004

## Research Status and Progress of Improving Mechanical Properties of TiAlSiN Coatings

ZHOU Qiong, WANG Tao, HUANG Biao\*, ZHANG Ergeng, CHEN Qiang, LIANG Dandan

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

**ABSTRACT:** TiAlSiN coatings have excellent high temperature resistance and chemical inertness, and they have been widely used on friction work pieces and cutting tools. However, their high internal stress limits their further application in industries under harsh working conditions. This paper focuses on the main techniques employed to improve the mechanical properties of TiAlSiN coatings, including microstructure optimization, micro-structure design and treatment. The coating hardness is predominantly influenced by microstructure, which can be tailored through various processing methods such as deposition method optimization, and modulation of the deposition process parameters including nitrogen flow rate, substrate bias, target quantity, and power duration. In addition, doping new elements and changing the original element content of TiAlSiN coatings also affect the hardness of the coatings. In this work, the mechanisms involved in improving the mechanical properties of the

收稿日期: 2023-05-08; 修订日期: 2023-07-29

Received: 2023-05-08; Revised: 2023-07-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51971148); 上海市自然科学基金资助项目(20ZR1455700)

Fund: The National Natural Science Foundation of China(51971148); Shanghai Natural Science Foundation(20ZR1455700)

引文格式: 周琼, 王涛, 黄彪, 等. TiAlSiN 涂层力学性能改善措施的研究现状及进展[J]. 表面技术, 2024, 53(8): 40-51.

ZHOU Qiong, WANG Tao, HUANG Biao, et al. Research Status and Progress of Improving Mechanical Properties of TiAlSiN Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(8): 40-51.

\*通信作者 (Corresponding author)

coatings, such as fine grain strengthening, solid solution strengthening and modulus difference theory, were compared and analyzed. The refinement of grain size resulting from fine-crystal strengthening reduced the crack propagation, while solid-solution strengthening was achieved by introducing foreign atoms into a compound to form a solid solution, thereby increasing the hardness of the TiAlSiN coatings. The coherent effect and modulus difference theory promoted the enhancement of TiAlSiN coating hardness through interface structure optimization. Both mechanisms induced interfacial stresses that prevented dislocation generation. The internal relations and differences between the above theories were compared and analyzed in detail. The effect of nano-multilayer and gradient composite layers on the mechanical properties of the coatings was systematically discussed. Modulation structure and composition adjustment were the two main factors that affected the variation of micro-structure. Currently, research on the strengthening mechanisms of nano-layered coatings and gradient-structured coatings is not comprehensive. Even small structural alterations to these coatings can cause various influence mechanisms that alter their mechanical properties. For instance, changing the modulation period significantly impacts the mechanical behavior of TiAlSiN coatings by means of coherent strain and the modulus difference theory. It is helpful to guide the design of membrane structure with good mechanical properties. In addition, heat treatment has the most significant effect on the properties of TiAlSiN coatings. So the influence of annealing temperature, annealing time, and atmosphere on the mechanical properties of TiAlSiN coatings was summarized. The effect of annealing conditions on the microstructure of the coatings and the relationship between the microstructure and mechanical properties were analyzed. In addition to experimental research, basic theoretical research was also be conducted by starting from first principles to identify the specific relationships and influence mechanisms between microstructure and mechanical properties of coatings. Annealing had three main effects on the mechanical properties of TiAlSiN coatings: grain coarsening, phase transformation, and surface oxide formation. Annealing resulted in grain coarsening, which improved the toughness of the coatings. The mechanical properties of TiAlSiN coatings were affected by the phase structure when phase transitions occurred during annealing. Additionally, the significance of the synergistic effect of improving measures on the mechanical properties of TiAlSiN coatings was emphasized. Finally, it was suggested to conduct deep research in future on improving mechanical properties of TiAlSiN coatings from basic theory and cooperation effect of various improvement actions.

**KEY WORDS:** TiAlSiN; property improvement; mechanical property; microstructure; film structure; heat treatment

现代刀具材料主要有高速钢、硬质合金、金属陶瓷等,随着切削加工技术的不断提高,其力学性能已经逐渐不能满足工业上的要求,而提升涂层的力学性能可以弥补刀具材质上的不足<sup>[1-5]</sup>。近年来,硬质涂层已成为切削刀具在工业应用中不可缺少的一部分。它优异的性能使刀具在延长了使用寿命的同时也减少了使用成本<sup>[6-8]</sup>。其中,TiAlSiN 由于其具有良好的摩擦学性能<sup>[9-11]</sup>、抗氧化性<sup>[12-15]</sup>以及耐腐蚀性<sup>[16-19]</sup>被广泛用于工业应用中。Tillmann 等<sup>[20]</sup>研究了不同 Si 含量 TiAlSiN 涂层的高温摩擦学性能,结果表明 800 °C 高温下 TiAlSiN 涂层摩擦学性能明显高于 TiAlN 涂层,硅含量在 7.9% (均以原子数分数计) 以上时,涂层由于可以生成更多 SiO<sub>2</sub> 形成磨损保护而表现出优异的摩擦学性能。Chen 等<sup>[21]</sup>研究发现,由于 Si 的增加促进晶粒尺寸减小以及非晶(a-)Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 生成,导致 TiAlSiN 涂层具有良好的抗氧化性能, Si 含量 (均以原子数分数计) 为 6.0% 时 TiAlSiN 涂层表面生成较少的疏松 TiO<sub>2</sub> 而具有较高的抗氧化性。此外,Yoo 等<sup>[22]</sup>对比研究了 TiN、TiAlN 以及 TiAlSiN 涂层的耐腐蚀性,结果表明 Al 和 Si 的添加使 TiAlSiN 涂层的耐腐蚀性提升, TiAlSiN 涂层保护效率达到

14%, 而 TiN 和 TiAlN 涂层分别只有 7% 和 12%。

随着高速干式切削技术的不断发展<sup>[23-25]</sup>,工业上对 TiAlSiN 涂层力学性能的要求增加, TiAlSiN 涂层由于内应力较大而导致力学性能较差<sup>[26]</sup>已逐渐满足不了工业上的高要求。目前涂层在工业刀具力学性能的应用上,主要包括硬度和韧性 2 个方面。Pei 等<sup>[27]</sup>研究对比了 TiAlN 涂层和 TiAlSiN 涂层的力学性能,发现 TiAlSiN 涂层中 Si 形成了由非晶态 SiN<sub>x</sub> 包裹的 TiAlN 纳米晶的纳米复合结构,因此具有较高的硬度,硬度为 33.1 GPa,但其内应力也显著高于 TiAlN 涂层。陈强等<sup>[28]</sup>研究了 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的微观结构和力学性能,结果表明 Si 元素促进了涂层内 TiN (200) 晶面的生长,晶粒尺寸的减小提高了涂层的硬度。此外, TiAlSiN 涂层还具有更好的抗黏附性,这使得该涂层更适用于不锈钢、钛合金等韧性好、易粘刀的材料加工。

为了得到力学性能提升的 TiAlSiN 涂层来达到工业上对切削材料的严苛要求,本文将从力学性能的影响机理、膜层结构以及热处理 3 个方面对 TiAlSiN 涂层的力学性能改善进行系统的阐述,并对未来的涂层力学性能改善趋势进行展望。

## 1 TiAlSiN 涂层力学性能的影响机理

微观结构变化是影响涂层力学性能的主要因素之一。涂层的晶格尺寸、排布以及原子间作用力大小都在微观上影响了涂层的力学性能。目前 TiAlSiN 涂层力学性能的影响机理主要有：细晶强化、共格效应、固溶强化以及模量差理论<sup>[29]</sup>。由于所述机理主要是提升 TiAlSiN 涂层的硬度，因此本节主要总结分析 TiAlSiN 涂层的增硬机理。

### 1.1 细晶强化

细晶强化是涂层制备过程中常用的增硬机理<sup>[30-31]</sup>。细晶强化是指通过细化涂层晶粒粒度来提升整个涂层材料的强度，由 Hall-Petch 细晶强化理论<sup>[32-33]</sup>可知，涂层内部生成裂纹和空位尺寸的趋势随着晶粒尺寸减小而减小，细化后的晶粒受到的应力集中较小，最终导致涂层的硬度增大。图 1<sup>[34]</sup>为不同氮气流量下涂层中粗晶粒（左）向细晶粒（右）转变的 SEM 图。由于晶粒发生细化，涂层的硬度从 32.74 GPa 增加到了 35.86 GPa。

涂层晶粒细化的方式有很多种，例如元素组分调控、沉积工艺改善等。调控元素组分主要是通过增加涂层生长过程中异质核的数量来达到细化晶粒的目的，Ma 等<sup>[35]</sup>研究了 Ti 含量对 TiAlSiN 涂层硬度的影响，研究结果表明，当 Ti 含量提升至 63%，Si 含量为 7%时，TiAlSiN 涂层硬度达到最大值 66 GPa，这是由于涂层中 Ti 含量的增加，晶界中异质核数量增多使晶粒发生挤压，导致晶粒发生细化。此外掺杂 Si 和 Al 也会使涂层内的异质核数量增多，Barshilia

等<sup>[17]</sup>研究了 Si 含量与 TiAlSiN 涂层力学性能之间的关系，当 Si 含量为 6.9%时，涂层硬度有最大值 38 GPa。因为 TiAlSiN 涂层具有由 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 嵌入或者包裹 nc-TiAlN 组成的两相结构。此外，由于两相互不相溶，当 Si 含量增加时，a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 抑制了晶粒的生长，晶粒得到细化。Chen 等<sup>[21]</sup>也在调控 Si 和 Al 含量影响 TiAlSiN 涂层力学性能的研究中证实了该观点，当 Si 含量为 15.7%时，此时 TiAlSiN 涂层平均晶粒尺寸达到最小值 4 nm。此外，掺杂新元素也可以增加涂层内异质核的数量来细化晶粒，从而达到细晶强化的效果。Zhang 等<sup>[36]</sup>在 TiAlSiN 涂层中掺杂了 Cr 元素，掺杂 Cr 元素后的涂层硬度最高可达到 41.14 GPa，较相同环境下制备的 TiAlSiN 涂层硬度约高 7.52 GPa。研究结果表明，Cr、Si 及 Ti 元素的复合添加使晶界内异质核增加，从而让晶粒发生细化。改善沉积工艺是指通过入射离子的能量来影响涂层生长过程中粒子的迁移能，并以此来改变涂层的晶粒尺寸。Das 等<sup>[37]</sup>研究了在不同氮气流速环境下 TiAlSiN 涂层的硬度变化，当氮气流量为 12 mL/min 时，TiAlSiN 涂层具有硬度最大值 27.32 GPa。这是由于随着氮气压力上升，分子自由能降低，入射离子的能量逐渐下降，粒子迁移能下降导致涂层生长过程中初始晶核数量上升，从而晶粒得到细化。与上述研究不同的是，Ou 等<sup>[38]</sup>研究了 N 含量对 TiAlSiN 涂层韧性的影响，研究结果表明当 N 含量在 0%~20%（均以原子数分数计）时，涂层的  $H^3/E^*2$  值从 0.061 上升到了 0.23，此时涂层韧性最好。这是因为随着 N 含量的增加涂层内发生相偏析，涂层转变成 nc-TiAlN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合涂层，使得涂层的韧性有较大提高。

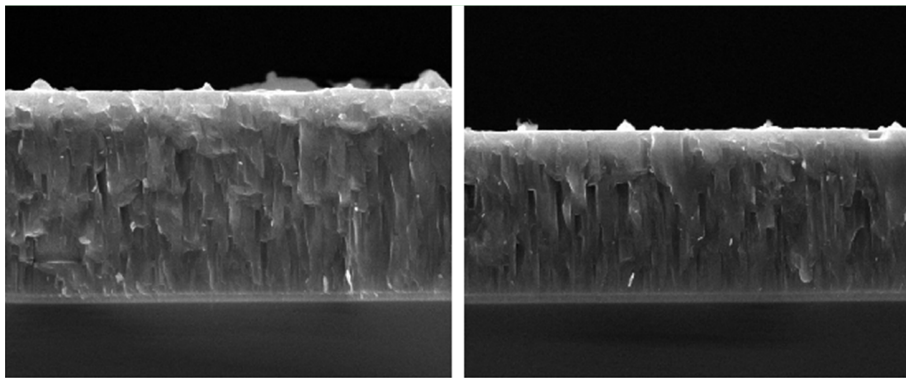


图 1 晶粒细化示意图<sup>[34]</sup>  
Fig.1 Diagram of grain refinement<sup>[34]</sup>

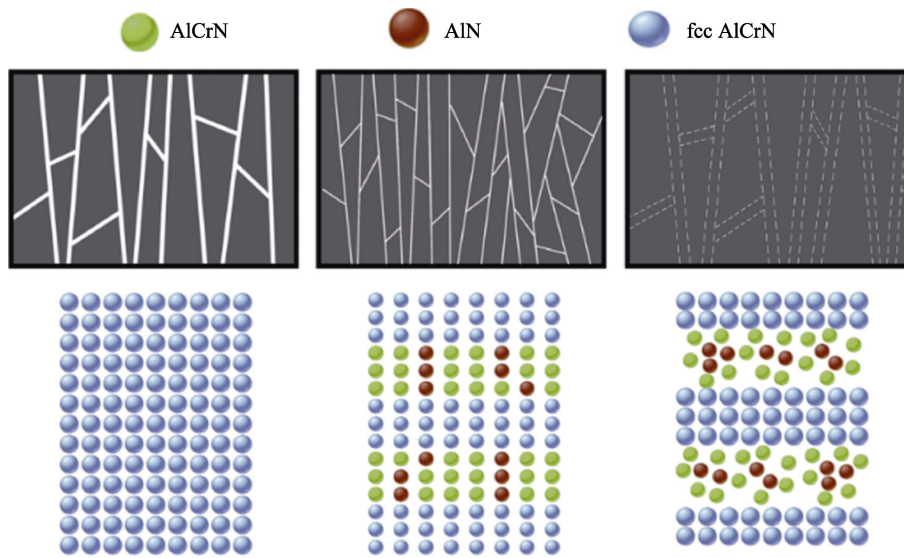
### 1.2 共格效应

在涂层沉积过程中，由于层与层之间的晶格常数不同，不同种类的晶格会产生共格外延生长并使涂层内部产生应变和应力。此时晶格常数较大的层受到压应力，较小的层受拉应力，涂层生长方向上产生的交变应力阻碍位错，从而提高了涂层的硬度<sup>[29,39]</sup>。图

2<sup>[40]</sup>为 CrAlN 涂层因厚度差异而产生共格强化的示意图。随着厚度的增加，CrAlN 涂层间产生共格外延生长，硬度值从 24 GPa 增加到 38 GPa，但后续的涂层由于过厚导致硬度开始下降。

与细晶强化不同，共格效应多发生在界面间。共格效应与涂层界面的化学性质以及调制结构相关。其中，通过调控界面的元素含量可改变界面的化学性质



图 2 CrAlN 涂层共格强化示意图<sup>[40]</sup>Fig.2 Diagram for coherent strengthening of CrAlN coatings of different thickness<sup>[40]</sup>

并最终影响 TiAlSiN 涂层的力学性能。李伟等<sup>[41]</sup>研究了 Si 含量对 TiAlSiN 涂层力学性能的影响, 研究表明 Si 含量的提高会促进  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层增厚,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层在初始生成时会在 TiAlN 层的作用下发生晶化, 此时 TiAlN 层与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层发生共格外延生长导致 TiAlSiN 涂层硬度提高, 当 Si 与  $\text{Ti}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$  原子数比为 3 : 22 时, 硬度达到最高值 37.1 GPa。但随着  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层的继续增厚, TiAlN 层没有足够的扩散迁移率来继续维持  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层的晶化作用, 导致  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层重新转化成非晶态<sup>[42]</sup>, 此时共格效应遭到破坏并使涂层的硬度发生下降。除了改变界面的化学性质, 通过调整涂层的膜层结构而产生共格效应也可以改善 TiAlSiN 涂层的力学性能。Zhang 等<sup>[43]</sup>利用机械混合计算规则估算梯度涂层 TiAlTaN/TiAlSiN 的硬度为 34.4 GPa, 这与实验测得的硬度值 36.7 GPa 差异较大。主要原因是调制结构的优化改变了涂层的晶格常数, 使 TiAlTaN 层与 TiAlSiN 层产生共格外延生长, 共格界面的强化作用提升了梯度涂层的整体硬度。吴雁等<sup>[44]</sup>对比分析了 TiAlSiN 多层梯度涂层及其他研究中的多元、多层 TiAlSiN 涂层<sup>[45-46]</sup>, 结果发现由于 TiAlN 层和 TiN 层的晶格常数不同, 涂层在其生长方向上产生的交变应力场阻碍了位错的发生。因此, 涂层整体硬度增加, 最大值可达到 27.7 GPa。

### 1.3 固溶强化

固溶强化是将固溶元素添加到原有基底金属中得到相关的固溶体来提升涂层力学性能的方法, 固溶元素的加入会导致基底金属晶格畸变并改变其位错行为, 除此之外晶体的结构和原子间的排序方式也会改变, 因此涂层整体硬度会随着微观结构的变化而提升<sup>[47-49]</sup>。

掺杂新元素以及调控元素的含量可以促进 TiAlSiN 涂层形成固溶体, 溶入不同尺寸的原子会导致晶格产生畸变从而提高发生位错时的阻力, 涂层的硬度因此得到提升。王彦峰等<sup>[50]</sup>将 C 元素掺杂进 TiAlSiN 涂层并研究了不同 C 掺杂方式对涂层力学性能的影响, 研究表明 C 元素在真空腔室的等离子气氛中与其他元素化合并形成膜层的结构组织, 此时 C 的四价电子结构可以取代晶体点阵中的 N 原子形成置换固溶体, 从而产生固溶强化效应, 提升了 TiAlSiN 涂层的硬度, 以此种方法制备出的 TiAlSiN 涂层硬度最大值可以达到 40 GPa。Xie 等<sup>[51]</sup>发现 Si 含量在不同范围内对 TiAlSiN 涂层力学性能的影响机理并不相同, 当 Si 含量在 0.9%~6.0% 时, 在 TiAlSiN 涂层内添加 Si 会促进 Si 和 Al 原子溶入 TiN 中形成固溶体, 并产生固溶强化效应硬化涂层, 涂层的硬度最大值为 57 GPa。除此之外, 工艺参数的调节也会使涂层产生相变等微观结构变化并产生固溶强化作用。Cao 等<sup>[52]</sup>研究了不同基体偏压下制备出的 TiAlSiN 涂层组织与硬度差异, 研究表明偏压的增加对涂层成分影响较小, 主要改变了涂层的物相组成。随着基体偏压的增大, 涂层的物相由面心立方结构 TiN (fcc-TiN) 和 fcc-AlN 混合转变成单一的 fcc-Ti(Al)N 相。此外 Si 的添加会生成  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  并溶解在 Ti(Al)N 晶格中形成 fcc 固溶体, 从而硬化 TiAlSiN 涂层, 硬度最大值为 34.1 GPa。

### 1.4 模量差理论

模量差理论是指由于 2 种材料的剪切模量不同产生位错能差, 涂层为了保持较低的能量状态, 位错会倾向停留在较低的剪切模量的材料层中, 位错由低剪切模量向高剪切模量运动时会产生阻碍位错运动



的应力，涂层的硬度因此得到提升<sup>[53]</sup>。图 3<sup>[54]</sup>为 TiSiNiN 涂层在不同的 Ni/Si 比下由于产生模量差而发生微观结构变化的示意图。当 Ni/Si 比（均以原子数比计）为 0 : 5 时，相邻的 TiN 晶体被 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面相包围，此时界面处于非晶态。当 Ni/Si 比增加到 1 : 4 时，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni 界面呈现结晶状态，并与相邻 TiN 纳米晶之间的相干界面相协调。当 Ni/Si 比进一步增大到 4 : 1 以上时，Ni 界面相含量增加。当 Ni/Si 比为 1 : 4 时，涂层达到最大硬度 49 GPa。

模量差理论与共格效应的差异在于共格效应主

要依靠界面间晶格常数差异产生界面共格外延生长使涂层在生长方向上产生应力，模量差理论则是界面间剪切模量不同而在界面处产生应力来阻止位错。二者在应力方向上具有一定的差异，但均可以通过改变调制结构来改善 TiAlSiN 涂层的硬度。Zhang 等<sup>[55]</sup>对 TiAlSiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多层涂层与单层 TiAlSiN 涂层的力学性能进行了对比分析。由于 TiAlSiN 层与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层具有模量差会在界面处产生应力，导致涂层发生位错时受到阻碍，进而硬化了 TiAlSiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多层涂层，硬度最大值可达 36.3 GPa。

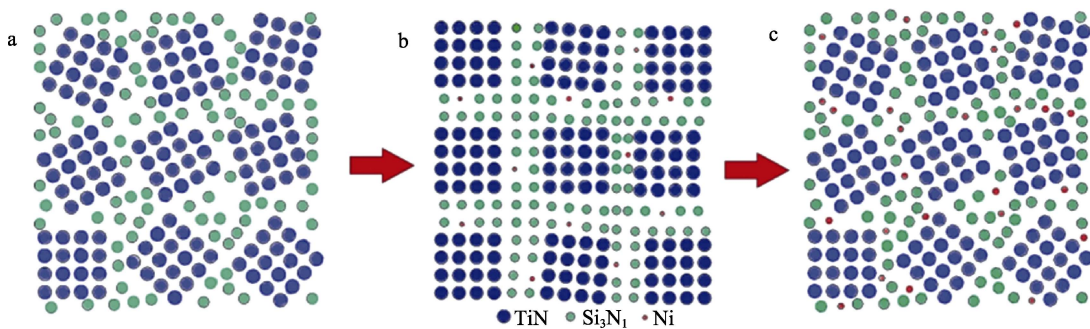


图 3 TiSiNiN 涂层微观结构变化示意图<sup>[54]</sup>  
Fig.3 Diagram for microstructure changes of TiSiNiN coatings<sup>[54]</sup>

## 2 膜层结构对 TiAlSiN 涂层力学性能的影响

对涂层和基体而言，界面结合性能是涂层能否发挥出理想效果的关键。单层涂层往往因为与基体间热膨胀系数差异较大导致残余应力过大，最终使涂层力学性能显著下降，甚至剥落失效<sup>[56]</sup>。而多层涂层则可以尽可能减小层与层之间的热膨胀系数差、增强涂层的结合力、抵抗裂纹的扩展，并延长涂层的使用寿命。因此，调整膜层结构是改善 TiAlSiN 涂层力学性能的一个重要方向。目前工业上主要的膜层结构有纳米多层结构以及梯度结构<sup>[57-64]</sup>。

### 2.1 纳米多层结构

纳米多层结构涂层的主要特征为涂层是由 2 种或 2 种以上的不同材料相互交替形成的多层涂层。图 4<sup>[40]</sup>为 AlCrN 纳米多层结构涂层 TEM 图。由于涂层单层尺寸在纳米尺度，纳米晶体之间的内聚力以及相关的晶界效应（例如共格效应、模量差理论等）都可以阻碍涂层发生位错，涂层的力学性能得到显著提升<sup>[65-70]</sup>。纳米多层结构容易调整，因此近年来受到了研究者的广泛关注。

纳米多层结构涂层在膜层结构方面改善力学性能的措施主要是调整涂层的调制结构。基于共格效应、模量差理论等相关机理，调制结构的改变会影响

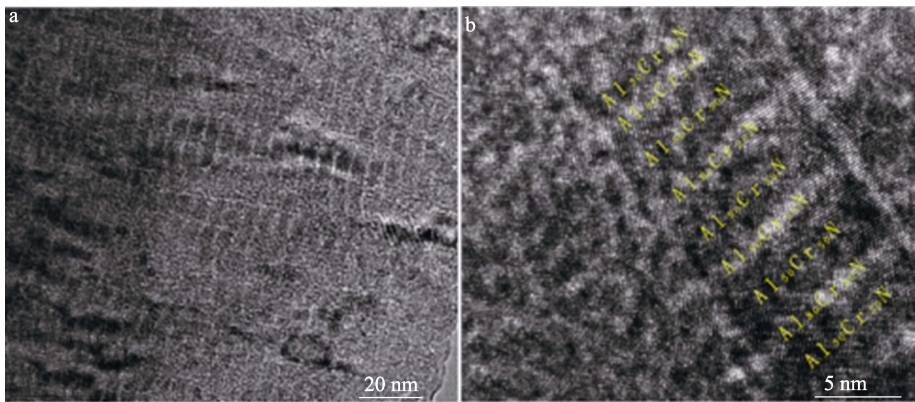


图 4 AlCrN 纳米多层结构涂层 TEM 图<sup>[40]</sup>  
Fig.4 TEM images of AlCrN nanometer multilayer structural coatings<sup>[40]</sup>

晶粒的尺寸、生长方向及趋势等, 从而影响纳米多层涂层的力学性能。Liu 等<sup>[71]</sup>研究了不同调制周期对 AlTiSiN/AlCrSiN 纳米复合多层涂层力学性能的影响, 实验调制周期为 25~147 nm。研究结果表明, 当调制周期为 60 nm 时该涂层硬度最大, 硬度值为 31.6 GPa。XRD 结果显示涂层的 TiN (220) 与 CrN (220) 较普通的单层 TiAlSiN 涂层峰更宽、强度更弱, 可见 AlTiSiN/AlCrSiN 纳米多层结构涂层的晶粒已经细化, 涂层的整体硬度因此得到提升。由上述研究可知, 调整 TiAlSiN 涂层的调制周期可以使涂层产生细晶强化导致硬度提升。Chen 等<sup>[72]</sup>同时改变了调制周期和调制比并对比研究了不同调制结构对 TiSiN/TiAlN 涂层力学性能的影响, 结果表明, 当涂层的调制周期为 9.6 nm, 调制比为 2.5 : 1 (TiAlN : TiSiN) 时涂层硬度达到最大值 35.8 GPa。涂层硬度提高的原因主要是随着 TiAlN 和 TiSiN 层的厚度比降低, 界面间的晶格常数以及剪切模量都存在一定差异, 导致涂层界面产生共格效应以及模量差, 从而实现涂层强化。

Liu 等<sup>[68]</sup>在研究中也发现, 减小 TiAlSiN/CrN 纳米多层涂层的调制结构会导致涂层中柱状晶体的晶粒尺寸增大。多层结构在一定的厚度范围内, 非晶态 SiN<sub>x</sub> 会促进柱状晶体的生长, 涂层韧性得到相应的提升, 结果表明当涂层的调制周期为 7.5 nm 时,  $H^3/E^{*2}$  有最大值 0.22, 此时涂层的韧性达到最佳。此外, Li 等<sup>[73]</sup>研究了 TiAlSiN 多层涂层的韧性与层数之间的关系, 研究结果表明, 纳米压痕实验得出的  $H^3/E^{*2}$  值随着涂层层数的增加而增大, 最大值达到 0.207。对于该结论文章中给出了 2 种解释: 第一种解释为界面面积会随着层数的增加而不断增大, 这有助于防止或减少裂纹扩展, 涂层的韧性也因此得到提升; 而另一种推论则是韧性最大的涂层根据其 XRD 结果可以得出其具有最大的残余应力, 高残余应力可以抵消外部应力, 使涂层产生更少、更短的裂纹, 从而提升了 TiAlSiN 多层涂层的韧性。Li 等<sup>[74]</sup>对比了 CrAlN/TiSiN 多层涂层与 CrAlN/TiSiN 双层涂层的力学性能, 研究发现二者的韧性有较大差异, 其中多层涂层由于过渡结构的优异性导致涂层界面剪切应力降低, CrAlN/TiSiN 多层涂层的  $H^3/E^{*2}$  值为 0.289, 而 CrAlN/TiSiN 双层涂层的  $H^3/E^{*2}$  值仅有 0.188, 多层涂层的良好韧性也因此凸显出来。Chen 等<sup>[75]</sup>利用调制脉冲功率磁控溅射技术来沉积制备 TiAlSiN 纳米复合涂层, 通过调控峰值功率 (24.8~56.8 kW) 来研究峰值功率对涂层韧性的影响。结果表明在研究范围内,  $H/E^*$  值随着峰值功率增强而增大, 当峰值功率达到 56.8 kW 时  $H/E^*$  有最大值 0.091, 此时涂层韧性最佳。主要的原因是随着峰值功率的增加, 涂层内部柱状结构逐渐被致密无空洞的结构所替代, 而柱状结构中断了纳米复合涂层的均匀性, 并且可能会导致加载失效和接触滑动失效, 这也导致了涂层在该处产生了裂

纹, 由此可知增强峰值功率可以提高涂层的韧性。

## 2.2 梯度结构

梯度涂层表现形式为结构和成分均呈梯度变化。该结构可以有效提高涂层和基体的结合强度、降低涂层内应力、抑制裂纹扩展、改善涂层力学性能<sup>[76-78]</sup>。

良好的梯度结构涂层可以确保过渡层间的热膨胀系数差异小, 这种结构提升了 TiAlSiN 涂层抵抗外力的能力, 从而达到 TiAlSiN 涂层增硬的目的。梯度结构涂层中界面的交替沉积也会导致涂层整体的硬度得到提升。此外, 梯度结构由于成分梯度使不同层成分含量各异, 涂层产生细晶强化以及固溶强化等最终使涂层硬度提升。Ma 等<sup>[79]</sup>将 TiN/TiAlSiN 梯度涂层和 TiAlSiN 单层进行对比研究, 根据 Scherrer 公式可以得到梯度结构涂层的晶粒较单层晶粒更细, TiN/TiAlSiN 梯度涂层的硬度提升, 最大值可达到 26.3 GPa, 而单层 TiAlSiN 涂层硬度仅有 24.7 GPa。但并不是所有的梯度结构都会强化涂层的性能, 不合理的梯度结构甚至会降低涂层的力学性能, Sui 等<sup>[80]</sup>使用磁控溅射技术制备 TiAlN、TiAlSiN 单层涂层与 TiAlN/TiAlSiN 梯度结构涂层进行力学性能对比。研究结果表明, TiAlN 涂层具有柱状结构, 随着 Si 的添加, 涂层的柱状结构逐渐转换成嵌入在非晶基体中的纳米晶体。在硬度方面, 研究表明 TiAlN/TiAlSiN (20.8 GPa) 较 TiAlN (16.7 GPa) 硬度高, 但比 TiAlSiN (22.0 GPa) 单层涂层的硬度要略低, 这是由于 TiAlSiN 单层涂层产生的非晶相强化了晶界, 该结构抑制位错运动从而提高了硬度, 而 TiAlN/TiAlSiN 梯度结构涂层由于还具有柱状结构, 所以硬度较 TiAlSiN 单层涂层低。

Xiao 等<sup>[12]</sup>对比研究了 TiAlSiN 涂层与 AlCrN/TiAlSiN 梯度涂层的韧性, 结果表明 TiAlSiN 的  $H/E^*$  值为 0.081 略小于 AlCrN/TiAlSiN 梯度涂层的 0.082。主要原因是多层结构可以减少涂层内部残余应力的产生, 而该涂层产生的拉伸残余应力会降低材料的韧性, 因此多层结构具有更好的韧性。Gu 等<sup>[16]</sup>研究了不同 Cr 层厚度的 TiAlSiN/Cr 多层涂层的力学性能, 研究结果表明, 随着 Cr 层厚度的增加, 涂层的  $H/E^*$  值先增加后减小, 当 Cr 层厚度为 21 nm 时达到最大值 0.105, 此时涂层的韧性达到了最大值。这是由于金属 Cr 层的延展性有助于吸收外界带来的应变能并减少 TiN 晶界的滑动, 从而提升了涂层整体的韧性。Zuo 等<sup>[81]</sup>沉积制备了等离子体碳氮共掺 TiAlSiN/DLC 梯度涂层, 并对比了不同掺杂方式对涂层韧性的影响, 其中 TiAlSiN 涂层的  $H/E^*$  值仅有 0.119, 较掺杂 DLC 的涂层 ( $H/E^*$  值为 0.169) 韧性略低。而通过等离子体碳氮共掺方式制备出的 TiAlSiN/DLC 梯度涂层  $H/E^*$  值达到了 0.174, 为 4 个对比比例中韧性最高的涂层。等离子体碳氮共掺的方法使得 TiAlSiN 涂层形

成了网状结构,并减少了复合层上原位生长的内部应力集中,从而让应力均匀地分布在层内,因此涂层的韧性得到了提升。此外,制备方式也是影响 TiAlSiN 涂层韧性的一大影响因素。Wu 等<sup>[82]</sup>研究了物理气相沉积(PVD)与化学气相沉积(CVD)制备 TiAlSiN 纳米复合涂层的不同。研究结果表明,由于 CVD 技术制备出的 TiAlSiN 涂层中 Al 元素的含量较高,因此 CVD-TiAlSiN 涂层主要由 c-AlN 相、c-TiN 相以及 w-AlN 相组成,相组织优化了涂层的结构,从而使涂层综合力学性能上升,而 PVD-TiAlSiN 涂层主要的相仅包括 w-AlN,  $H^3/E^{*2}$  值为 0.165,较 CVD-TiAlSiN (0.227) 韧性大幅降低。

### 3 热处理对 TiAlSiN 涂层力学性能的影响

热处理是一种常被用于改善材料力学性能的传统工艺,工业上热处理主要是通过控制加热和冷却过程来改变材料的内部组织,从而达到不同的使用要求<sup>[83-87]</sup>。退火是目前改善涂层力学性能的主要热处理方式,它将沉积的涂层缓慢加热到一定温度,保温一段时间后用一定速度冷却以达到消除缺陷、改善材料力学性能的目的<sup>[88-90]</sup>。其中,退火温度、气氛环境以及退火时间是影响 TiAlSiN 涂层力学性能的主要因素。

#### 3.1 退火温度

退火温度是影响退火后 TiAlSiN 涂层力学性能的重要因素,退火温度可以改变涂层的晶粒尺寸、消除涂层原有的缺陷。目前,主要是通过控制退火温度使涂层的内部结构发生变化来达到改善 TiAlSiN 涂层力学性能的目的。这是由于不同退火温度梯度内 TiAlSiN 涂层力学性能的改变机理不同,例如晶粒粗大导致涂层硬度降低以及涂层物相的转变会影响 TiAlSiN 涂层的力学性能。Rahman 等<sup>[91]</sup>对 TiAlSiN 涂层进行退火处理,退火温度为 500~800 °C,温度梯度为 100 °C。研究发现涂层内部的 Ti、N 原子扩散随着退火温度的提升逐渐受到阻碍且涂层内部的晶粒也在随之生长, TiAlSiN 涂层的韧性因此得到提升。Hong 等<sup>[92]</sup>在 400~800 °C、温度梯度 200 °C 的环境下进行退火实验,退火前涂层主要由 TiN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AlN 组成,400 °C 退火后部分 TiN 相被氧化成 TiO<sub>2</sub>,继续升温至 600 °C 后 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AlN 被氧化成 AlO<sub>x</sub> 和 SiO<sub>x</sub>,800 °C 后涂层结构基本被氧化,耐磨性增强、韧性上升。Wang 等<sup>[93]</sup>对 TiAlSiN 涂层在 800、1 000、1 100、1 200 °C 环境下分别进行了退火实验,结果表明退火温度在 1 100 °C 以下时,涂层的结构主要是由 hcp-AlN 和 fcc-TiN 的晶相以及 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构组成。随着温度上升,涂层中 hcp-AlN 相消失, TiAlSiN 涂层的晶粒尺寸增大且压应力得到释放,使涂层韧性提升。

#### 3.2 退火气氛环境

除了改变退火温度可以改善涂层力学性能之外,合适的气氛环境也是重要的改善因素。退火工艺时气氛环境主要通过改变 TiAlSiN 涂层退火过程中形成的物相结构来影响涂层的力学性能,其中氮气环境下的 TiAlSiN 涂层由于生成的 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量多,较相同条件下大气、氩气环境下退火后的 TiAlSiN 涂层硬度更高。Su 等<sup>[94]</sup>将制备的 TiAlSiN 涂层放到管式炉中进行不同气氛环境下的退火实验,加热速率为 5 °C/min,退火温度为 800、900、1 000 °C,保温时间为 1 h,保温后随炉冷却至室温。研究结果表明,800 °C 空气和氩气环境下涂层均已氧化,900 °C 下氮气气氛下涂层氧化层厚度为涂层的 1/5,氮气气氛下涂层氧化层较薄。在氮气气氛下,由于 Si—N 键在高温下断裂, TiAlSiN 涂层在氮气环境下又会很快形成 Si—N 键,这就保持了较大比例的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 从而延缓了氧化。不同的气氛环境下退火后涂层的结构发生变化是由于 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相阻止涂层破坏并增加了物相间的晶界,涂层硬度也得到提升。

#### 3.3 退火时间

合适的退火时间也是影响 TiAlSiN 涂层力学性能的一大因素<sup>[95]</sup>。退火时间过短会导致涂层内部受热不均,从而达不到预期的改善效果,而退火时间过长则会导致涂层内晶粒粗大,硬度下降严重<sup>[96-97]</sup>。此外,退火时间也会影响 TiAlSiN 涂层内部金属原子向外的迁移数,导致涂层表层形成的氧化膜厚度不同,从而影响 TiAlSiN 的力学性能。

退火时间的变化会导致涂层退火处理后表层形成的成分含量差异较大而使涂层的硬度产生显著变化。在大气环境下退火后涂层表面的氧化物成分会随着退火时间的不同而变化,而氧化物的致密与否会对涂层的硬度产生显著影响,例如致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层比 TiO<sub>2</sub> 层的硬度要高。Bak 等<sup>[98]</sup>研究了 TiAlSiN 涂层在 800~900 °C 大气环境下的氧化程度,研究表明涂层先是通过向外扩散的 Al 原子和少量 Ti 原子形成了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 层,且金红石 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层形成于这 2 种表层的下部。而随着退火时间的不断增加,Ti 原子不断向外扩散又在表层形成了另一层 TiO<sub>2</sub> 层,由于表层的致密程度会对涂层的力学性能造成影响,因此疏松的 TiO<sub>2</sub> 层会导致 TiAlSiN 涂层硬度略微下降。但随着退火时间增加,涂层内应力得到释放使其韧性得到提升。

## 4 结语与展望

### 4.1 结语

本文从增硬与增韧 2 个方面总结了各影响因素



对 TiAlSiN 涂层性能的影响规律, 从影响机理、膜层设计以及热处理等方面分析了改善 TiAlSiN 涂层力学性能的措施。

影响机理主要从微观结构展开研究, 主要是针对 TiAlSiN 涂层的增硬。涉及的方法主要有改变沉积方法、调整沉积工艺参数 (如氮气流量、基底偏压、靶材数量及通电时间) 等。此外, 掺杂新元素和改变 TiAlSiN 涂层原有元素含量对涂层硬度也有影响。细晶强化和固溶强化主要从原子角度影响 TiAlSiN 涂层的硬度: 细晶强化由于晶粒尺寸减小使内部裂隙以及空位尺寸的生长趋势减小; 固溶强化是指通过原子溶入化合物中形成固溶体造成晶格畸变来提升 TiAlSiN 涂层硬度。共格效应和模量差理论则是从界面结构角度来提升 TiAlSiN 涂层的硬度, 二者都是通过界面间产生应力差来阻碍位错。

膜层设计则是根据不同膜层结构来增硬或增韧, 从而满足工业上对 TiAlSiN 涂层不同的要求。纳米多层结构和梯度结构涂层目前在强化机制上的研究还不完善, 膜层结构的微小改变会存在多种影响机理, 从而改变涂层的相关力学性能, 例如改变调制周期会使晶体产生模量差并发生共格应变, TiAlSiN 涂层的力学性能也因此发生显著变化。膜层结构的变化种类复杂多样, 研究者应将数值模拟与实验结合才能对膜层结构进行更深入的研究。

目前 TiAlSiN 涂层热处理的主要措施为退火处理, 退火对 TiAlSiN 涂层力学性能的影响主要为晶粒粗化、物相改变以及表层氧化物生成 3 个方面。退火会导致涂层晶粒粗化而提升 TiAlSiN 涂层的韧性; 在退火过程中涂层内物相会发生改变, 从而对 TiAlSiN 涂层力学性能产生影响。退火过程中会生成  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等氧化物, 当表层疏松氧化物较多时, TiAlSiN 涂层硬度降低, 而当涂层表层均为致密氧化物时, TiAlSiN 涂层硬度得到显著提高。

## 4.2 展望

TiAlSiN 涂层作为工业应用上使用较为广泛的硬质涂层, 其内应力较大等缺点一直限制着该涂层在高速干式切削方向上的发展。基于上述研究现状, 针对以上所述机理, 未来 TiAlSiN 涂层力学性能改善可以从以下 2 个方面进行深入研究:

1) 基础理论研究: 目前 TiAlSiN 涂层力学性能研究都偏向于实验研究, 但影响力学性能的机理种类繁多且过于复杂, 目前的表征手段对 TiAlSiN 涂层力学性能无法进行深入检测及分析解释, 如细晶强化机理往往与其他机理共同影响涂层的硬度, 通过目前的表征分析手段无法具体解释, 而利用第一性原理来模拟分析, 可以对相关的影响机理进行深入研究。

2) 改善措施协同作用: 本文列举的改善 TiAlSiN 涂层力学性能的措施种类繁多, 但单一的改善措施对

TiAlSiN 涂层力学性能的改善是有限的, 因此可以深入研究多因素协同作用对 TiAlSiN 涂层力学性能的改善。例如细晶强化虽然能提升 TiAlSiN 涂层的硬度, 但涂层内应力也因此增大, 通过退火处理的方式来释放涂层的内应力以增强韧性, 从而得到能同时兼顾硬度和韧性的 TiAlSiN 涂层。

## 参考文献:

- [1] VERESCHAKA A A, BUBLIKOV J I, SITNIKOV N N, et al. Influence of Nanolayer Thickness on the Performance Properties of Multilayer Composite Nano-Structured Modified Coatings for Metal-Cutting Tools[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 95(5): 2625-2640.
- [2] VERESCHAKA A A, GRIGORIEV S N, VOLOSOVA M A, et al. Nano-Scale Multi-Layered Coatings for Improved Efficiency of Ceramic Cutting Tools[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 90(1): 27-43.
- [3] ZHAO J, LIU Z, WANG B, et al. Tool Coating Effects on Cutting Temperature During Metal Cutting Processes: Comprehensive Review and Future Research Directions [J]. Mechanical Systems and Signal Processing, 2021, 150: 107302.
- [4] BOBZIN K. High-Performance Coatings for Cutting Tools[J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2017, 18: 1-9.
- [5] WANG T X, ZHA X M, CHEN F B, et al. Mechanical Impact Test Methods for Hard Coatings of Cutting Tools: A Review[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2021, 115(5): 1367-1385.
- [6] BAI Y Y, GAO J, GUO T, et al. Review of the Fatigue Behavior of Hard Coating-Ductile Substrate Systems[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(1): 46-55.
- [7] KALADHAR M. Evaluation of Hard Coating Materials Performance on Machinability Issues and Material Removal Rate during Turning Operations[J]. Measurement, 2019, 135: 493-502.
- [8] MAYRHOFER P H, MITTERER C, HULTMAN L, et al. Microstructural Design of Hard Coatings[J]. Progress in Materials Science, 2006, 51(8): 1032-114.
- [9] BLINKOV I V, BELOV D S, VOLKHONSKY A O, et al. Heat Resistance, High-Temperature Tribological Characteristics, and Electrochemical Behavior of Arc-PVD Nanostructural Multilayer Ti-Al-Si-N Coatings[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, 54(3): 416-424.
- [10] ZHAO F, WANG L P, WANG X F. Microstructure and Properties of TiAlSiN Ultra-Hard Coatings Prepared by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition with

- TiAlSi Alloy Cathodes[J]. Vacuum, 2020, 174: 109194.
- [11] ASANUMA H, KLIMASHIN F F, POLCIK P, et al. Thermomechanical Properties and Oxidation Resistance of Ce-Si Alloyed Ti-Al-N Thin Films[J]. Vacuum, 2019, 166: 231-238.
- [12] XIAO B, LIU J, LIU F H, et al. Effects of Microstructure Evolution on the Oxidation Behavior and High-Temperature Tribological Properties of AlCrN/TiAlSiN Multilayer Coatings[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 23150-23161.
- [13] XIAO B J, ZHANG T F, GUO Z, et al. Mechanical, Oxidation, and Cutting Properties of AlCrN/AlTiSiN Nano-Multilayer Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 433: 128094.
- [14] ZHANG K, XIN L, LU Y L, et al. Improving Oxidation Resistance of Ti-TiAl Based Alloy by Depositing TiAlSiN Coating: Effects of Silicon[J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109151.
- [15] LIU Y, LIU H D, WAN Q, et al. High-Temperature Oxidation Behaviour of AlTiSiN and AlCrSiN Coatings[J]. Surface Engineering, 2019, 35(8): 652-660.
- [16] GU J B, LI L H, AI M, et al. Improvement of Solid Particle Erosion and Corrosion Resistance Using TiAlSiN/Cr Multilayer Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 402: 126270.
- [17] BARSHILIA H C, GHOSH M, SHASHIDHARA, et al. Deposition and Characterization of TiAlSiN Nanocomposite Coatings Prepared by Reactive Pulsed Direct Current Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(21): 6420-6426.
- [18] LEE J C, YADAV P, LEE D B. High Temperature Corrosion of TiAlCrSiN Films in  $N_2/0.1\%H_2S$  Gas[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18(3): 1922-1925.
- [19] BONDAREV A V, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P V, SHEVEYKO A N, et al. Structure, Tribological and Electrochemical Properties of Low Friction TiAlSiCN/MoSeC Coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 327: 253-261.
- [20] TILLMANN W, DILDROP M. Influence of Si Content on Mechanical and Tribological Properties of TiAlSiN PVD Coatings at Elevated Temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 321: 448-454.
- [21] CHEN T, XIE Z W, GONG F, et al. Correlation between Microstructure Evolution and High Temperature Properties of TiAlSiN Hard Coatings with Different Si and Al Content[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 735-745.
- [22] YOO Y, LE D, KIM J, et al. Corrosion Behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN Thin Films Deposited on Tool Steel in the 3.5wt.% NaCl Solution[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(11): 3544-3548.
- [23] DEVILLEZ A, SCHNEIDER F, DOMINIAK S, et al. Cutting Forces and Wear in Dry Machining of Inconel 718 with Coated Carbide Tools[J]. Wear, 2007, 262(7/8): 931-942.
- [24] TIAN X H, YAN K C, WANG Z, et al. Performance of Carbide Tools in High-Speed Dry Turning Iron-Based Superalloys[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2022, 236(4): 427-439.
- [25] THAKUR D G, RAMAMOORTHY B, VIJAYARAGH-AVAN L. Some Investigations on High Speed Dry Machining of Aerospace Material Inconel 718 Using Multicoated Carbide Inserts[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2012, 27(10): 1066-1072.
- [26] 吴雁, 肖礼军, 王冰, 等. TiAlSiN 多层梯度涂层力学及摩擦磨损性能试验研究[J]. 中国陶瓷, 2020, 56(9): 36-42.
- WU Y, XIAO L J, WANG B, et al. Experimental Study on Mechanical and Tribological Properties of TiAlSiN Multilayer Gradient Coating[J]. China Ceramics, 2020, 56(9): 36-42.
- [27] PEI F, LIU H J, CHEN L, et al. Improved Properties of TiAlN Coating by Combined Si-Addition and Multilayer Architecture[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 909-916.
- [28] 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 Q, ZHANG E G, ZHANG S H. Preparation and Cutting Performance of TiAlN and TiAlSiN Coating[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 118-124.
- [29] 吴雁, 王冰, 王犁, 等. PVD 纳米涂层致硬机理研究现状及发展[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 90-97, 119.
- WU Y, WANG B, WANG L, et al. Research Status and Development of Hardening Mechanism of PVD Nano-Coatings[J]. Surface Technology, 2020, 49(7): 90-97, 119.
- [30] YAN C Q, KARTHIK N, LI H, et al. The Nickel Based Composite Coating Fabricated by Pulse Electroplating through Graft between Nano-TiN and Graphene Oxide[J]. Ceramics International, 2020, 46(10): 15714-15718.
- [31] GU Y Q, XIA K, WU D H, et al. Technical Characteristics and Wear-Resistant Mechanism of Nano Coatings: A Review[J]. Coatings, 2020, 10(3): 233.
- [32] PANDE C S, COOPER K P. Nanomechanics of Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(6): 689-706.
- [33] FANG Q H, LI L, LI J, et al. Strengthening Mechanism of Gradient Nanostructured Body-Centred Cubic Iron Film: From Inverse Hall-Petch to Classic Hall-Petch[J]. Computational Materials Science, 2018, 152: 236-242.
- [34] HUANG B, LIU L T, DU H M, et al. Effect of Nitrogen Flow Rate on the Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of CrAlTiN Coatings Prepared by Arc Ion Plating[J]. Vacuum, 2022, 204: 111336.
- [35] MA Q S, LI L H, XU Y, et al. Effect of Ti Content on the Microstructure and Mechanical Properties of TiAlSiN Nanocomposite Coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 59: 114-120.

- [36] ZHANG S H, WU W W, CHEN W L, et al. Structural Optimisation and Synthesis of Multilayers and Nanocomposite AlCrTiSiN Coatings for Excellent Machinability[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 277: 23-29.
- [37] DAS S, GUHA S, GHADAI R, et al. A Comparative Analysis over Different Properties of TiN, TiAlN and TiAlSiN Thin Film Coatings Grown in Nitrogen Gas Atmosphere[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 258: 123866.
- [38] OU Y X, WANG H Q, LIAO B, et al. Scratch Response and Tribological Properties of TiAlSiN Coatings Deposited by Reactive Deep Oscillation Magnetron Sputtering[J]. Materials Research Express, 2019, 6(11): 116452.
- [39] KATO M, MORI T, SCHWARTZ L H. Hardening by Spinodal Modulated Structure[J]. Acta Metallurgica, 1980, 28(3): 285-290.
- [40] DU H M, LIU P, LI W, et al. Al<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>N-Layer Thickness-Dependent Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub>N/Al<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>N Nanomultilayered Films[J]. Vacuum, 2019, 162: 1-7.
- [41] 李伟, 赵永生, 刘平, 等. Si含量对TiAlSiN纳米复合涂层的微观结构和力学性能的影响[J]. 上海有色金属, 2014, 35(2): 52-56.
- LI W, ZHAO Y S, LIU P, et al. Influence of Si Content on Microstructure and Mechanical Properties of TiAlSiN Nanocomposite Coatings[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2014, 35(2): 52-56.
- [42] YUE J L, LI G Y. Microstructure and Mechanical Properties of TiAlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nano-Multilayers Synthesized by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481(1/2): 710-713.
- [43] ZHANG J, CHEN L, KONG Y, et al. Microstructure, Mechanical and Thermal Properties of TiAlTaN/TiAlSiN Multilayer[J]. Vacuum, 2021, 187: 110138.
- [44] 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 Y, WANG B, XIAO L J, et al. Research on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Al-Si-N Multilayer Gradient Coating[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 232-237.
- [45] 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 L L. Study on Properties of Nano-Multilayer TiAlSiN Coating Prepared by Multi-Arc Ion Plating[J]. Mechanical Engineer, 2018(8): 98-100.
- [46] 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 Q P, ZHONG X C, LI C M, et al. Synthesis and Mechanical Properties of Ti/TiN/TiAlN Composite Coatings by Arc Ion Plating and Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(2): 195-200.
- [47] HERRERA-JIMENEZ E J, RAVEH A, SCHMITT T, et al. Solid Solution Hardening in Nanolaminate ZrN-TiN Coatings with Enhanced Wear Resistance[J]. Thin Solid Films, 2019, 688: 137431.
- [48] CHENG K H, LAI C H, LIN S J, et al. Structural and Mechanical Properties of Multi-Element (AlCrMoTaTiZr)<sub>Nx</sub> Coatings by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(10): 3185-3190.
- [49] YAN F Y, CHEN B F, YAO J W, et al. Characterization of Microstructure and Corrosion Properties of AZ91D Magnesium Alloy Surface-Treated by Coating-Nitriding [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14: 1559-1568.
- [50] 王彦峰, 李争显, 华云峰, 等. C掺杂方式对TiAlSiN膜层组织及性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 32-34, 38.
- WANG Y F, LI Z X, HUA Y F, et al. Influence of C Incorporation Modes on the TiAlSiN Coating's Microstructure and Properties[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 32-34, 38.
- [51] XIE Z W, WANG L P, WANG X F, et al. Influence of Si Content on Structure and Mechanical Properties of TiAlSiN Coatings Deposited by Multi-Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: s476-s482.
- [52] CAO F Y, MUNROE P, ZHOU Z F, et al. Influence of Substrate Bias on Microstructural Evolution and Mechanical Properties of TiAlSiN Thin Films Deposited by Pulsed-DC Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2017, 639: 137-144.
- [53] KOEHLER J S. Attempt to Design a Strong Solid[J]. Physical Review B, 1970, 2(2): 547-551.
- [54] DU H M, LIU P, LI W, et al. Microstructure and Mechanical Properties of TiSiN<sub>2</sub> Nanocomposite Films[J]. Thin Solid Films, 2020, 697: 137795.
- [55] ZHANG K, WANG L S, YUE G H, et al. Structure and Mechanical Properties of TiAlSiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Multilayer Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(12): 3588-3595.
- [56] SUN Y S, JIANG F L, ZHANG H, et al. Residual Stress Relief in Al-Zn-Mg-Cu Alloy by a New Multistage Interrupted Artificial Aging Treatment[J]. Materials & Design, 2016, 92: 281-287.
- [57] 张山山, 王锦标, 苏永要. 纳米多层膜的研究现状[J]. 材料导报, 2014, 28(21): 147-154.
- ZHANG S S, WANG J B, SU Y Y. Current Research Status of Nano-Multilayer Films[J]. Materials Review, 2014, 28(21): 147-154.
- [58] LI J Z, ZHENG H, SINKOVITS T, et al. Mono- and Multiple TiN(Ti) Coating Adhesion Mechanism on a



- Ti-13Nb-13Zr Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 502-508.
- [59] WARCHOLINSKI B, GILEWICZ A. Mechanical Properties of Multilayer TiAlN/CrN Coatings Deposited by Cathodic Arc Evaporation[J]. *Surface Engineering*, 2011, 27(7): 491-497.
- [60] ZHANG Q, XU Y X, ZHANG T F, et al. Tribological Properties, Oxidation Resistance and Turning Performance of AlTiN/AlCrSiN Multilayer Coatings by Arc Ion Plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 356: 1-10.
- [61] FAGA M G, GAUTIER G, CARTASEGNA F, et al. AlSiTiN and AlSiCrN Multilayer Coatings: Effects of Structure and Surface Composition on Tribological Behavior under Dry and Lubricated Conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 365: 218-226.
- [62] HOLLECK H, SCHIER V. Multilayer PVD Coatings for Wear Protection[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76/77: 328-336.
- [63] POSTOLNYI B O, BERESNEV V M, ABADIAS G, et al. Multilayer Design of CrN/MoN Protective Coatings for Enhanced Hardness and Toughness[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 1188-1198.
- [64] 周军, 樊湘芳, 丰振东, 等. 过渡层对 TiAlSiN 涂层性能的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2017, 37(10): 978-983.
- ZHOU J, FAN X F, FENG Z D, et al. Enhanced Oxidation Resistance of TiAlSiN Coatings Grown on Zr4 Alloy Covered with Cr-Transition Layer[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2017, 37(10): 978-983.
- [65] FUKUMOTO N, EZURA H, SUZUKI T. Synthesis and Oxidation Resistance of TiAlSiN and Multilayer TiAlSiN/CrAlN Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(6/7): 902-906.
- [66] VERESCHAKA A A, GRIGORIEV S N, SITNIKOV N N, et al. Working Efficiency of Cutting Tools with Multilayer nano-structured Ti-TiCN-(Ti,Al)CN and Ti-TiCN-(Ti,Al,Cr)CN coatings: Analysis of Cutting Properties, Wear Mechanism and Diffusion Processes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 332: 198-213.
- [67] CHANG Y Y, CHANG H, JHAO L J, et al. Tribological and Mechanical Properties of Multilayered TiVN/TiSiN Coatings Synthesized by Cathodic Arc Evaporation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 350: 1071-1079.
- [68] LIU H, YANG F C, TSAI Y J, et al. Effect of Modulation Structure on the Microstructural and Mechanical Properties of TiAlSiN/CrN Thin Films Prepared by High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358: 577-585.
- [69] ROA J J, JIMÉNEZ-PIQUÉ E, MARTÍNEZ R, et al. Contact Damage and Fracture Micromechanisms of Multilayered TiN/CrN Coatings at Micro- and Nano-Length Scales[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 571: 308-315.
- [70] SAMANI M K, DING X Z, KHOSRAVIAN N, et al. Thermal Conductivity of Titanium Nitride/Titanium Aluminum Nitride Multilayer Coatings Deposited by Lateral Rotating Cathode Arc[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 578: 133-138.
- [71] LIU Y, LIU H D, PELENOVICH V, et al. Influences of Modulation Period on Structure and Properties of AlTiSiN/AlCrSiN Nanocomposite Multilayer Coatings[J]. *Vacuum*, 2021, 193: 110516.
- [72] CHEN Z L, LOU M, GENG D S, et al. Effect of the Modulation Geometry on Mechanical and Tribological Properties of TiSiN/TiAlN Nano-Multilayer Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 423: 127586.
- [73] LI G, SUN J, XU Y, et al. Microstructure, Mechanical Properties, and Cutting Performance of TiAlSiN Multilayer Coatings Prepared by HiPIMS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 353: 274-81.
- [74] LI C L, WANG L G, SHANG L L, et al. Mechanical and High-Temperature Tribological Properties of CrAlN/TiSiN Multilayer Coating Deposited by PVD[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(20): 29285-29294.
- [75] CHEN H, ZHENG B C, LI Y G, et al. Flexible Hard TiAlSiN Nanocomposite Coatings Deposited by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering with Controllable Peak Power[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 669: 377-386.
- [76] VOEVODIN A A, WALCK S D, ZABINSKI J S. Architecture of Multilayer Nanocomposite Coatings with Super-Hard Diamond-Like Carbon Layers for Wear Protection at High Contact Loads[J]. *Wear*, 1997, 203/204: 516-527.
- [77] DONNET C, FONTAINE J, LE MOGNE T, et al. Diamond-Like Carbon-Based Functionally Gradient Coatings for Space Tribology[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120/121: 548-554.
- [78] 林文松. 功能梯度材料涂层制备技术的研究进展[J]. *表面技术*, 2004, 33(4): 7-9.
- LIN W S. Development of Preparation Technology of Functionally Gradient Materials[J]. *Surface Technology*, 2004, 33(4): 7-9.
- [79] MA H Q, MIAO Q, ZHANG G, et al. The Influence of Multilayer Structure on Mechanical Behavior of TiN/TiAlSiN Multilayer Coating[J]. *Ceramics International*, 2021, 47: 12583-12591.
- [80] SUI X D, LI G J, QIN X S, et al. Relationship of Microstructure, Mechanical Properties and Titanium Cutting Performance of TiAlN/TiAlSiN Composite Coated Tool [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6): 7524-7532.
- [81] ZUO S W, MIAO Q, LIANG W P, et al. A Study on the Mechanical Performance and Medium Temperature Tribological Behavior of Plasma Nitrocarburizing/TiAlSiN/DLC Composite Coating[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 27: 101489.

- [82] WU L Y, QIU L C, DU Y, et al. Structure and Mechanical Properties of PVD and CVD TiAlSiN Coatings Deposited on Cemented Carbide[J]. *Crystals*, 2021, 11(6): 598.
- [83] LIU L M, XU H F, XIAO J K, et al. Effect of Heat Treatment on Structure and Property Evolutions of Atmospheric Plasma Sprayed NiCrBSi Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 325: 548-554.
- [84] AHMADKHANIHA D, ERIKSSON F, LEISNER P, et al. Effect of SiC Particle Size and Heat-Treatment on Microhardness and Corrosion Resistance of NiP Electrodeposited Coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 769: 1080-1087.
- [85] CZAGÁNY M, BAUMLI P, KAPTAY G. The Influence of the Phosphorous Content and Heat Treatment on the Nano-Micro-Structure, Thickness and Micro-Hardness of Electroless Ni-P Coatings on Steel[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 160-169.
- [86] JIANG J B, CHEN H T, ZHU L Y, et al. Effect of Heat Treatment on Structures and Mechanical Properties of Electroless Ni-P-GO Composite Coatings[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(110): 109001-109008.
- [87] KUMAR S, HANDA A, CHAWLA V, et al. Performance of Thermal-Sprayed Coatings to Combat Hot Corrosion of Coal-Fired Boiler Tube and Effect of Process Parameters and Post-Coating Heat Treatment on Coating Performance: A Review[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(7): 833-860.
- [88] RASHIP N A, SAHDAN M Z, ADRIYANTO F, et al. Effect of Annealing Temperature on the Properties of Copper Oxide Films Prepared by Dip Coating Technique [C]//AIP Conference Proceedings. Solo, Indonesia. Author(s), 2017: 030121.
- [89] WANG Q Y, XI Y C, ZHAO Y H, et al. Effects of Laser re-Melting and Annealing on Microstructure, Mechanical Property and Corrosion Resistance of Fe-Based Amorphous/Crystalline Composite Coating[J]. *Materials Characterization*, 2017, 127: 239-247.
- [90] CHMIELEWSKI T, CHMIELEWSKI M, PIĄTKOWSKA A, et al. Phase Structure Evolution of the Fe-Al Arc-Sprayed Coating Stimulated by Annealing[J]. *Materials*, 2021, 14(12): 3210.
- [91] 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.
- [92] HONG D B, HUANG L, YUAN J T, et al. Influence of Annealing Temperature on Microstructure Evolution of TiAlSiN Coating and Its Tribological Behavior Against Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V Alloys[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(3): 3789-3796.
- [93] WANG X, XU J H, MA S L, et al. Effects of Annealing Temperature on the Microstructure and Hardness of TiAlSiN Hard Coatings[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(16): 1727-1731.
- [94] SU K, LIU D M, PANG H, et al. Improvement on Thermal Stability of TiAlSiN Coatings Deposited by IBA[J]. *Surface Engineering*, 2018, 34(7): 504-510.
- [95] SZALA M, WINIARSKI G, WÓJCIK Ł, et al. Effect of Annealing Time and Temperature Parameters on the Microstructure, Hardness, and Strain-Hardening Coefficients of 42CrMo<sub>4</sub> Steel[J]. *Materials*, 2020, 13(9): 2022.
- [96] NOUROOZI M, MIRZADEH H, ZAMANI M. Effect of Microstructural Refinement and Intercritical Annealing Time on Mechanical Properties of High-Formability Dual Phase Steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 736: 22-26.
- [97] WANG X F, GUO M X, LUO J R, et al. Effect of Intermediate Annealing Time on Microstructure, Texture and Mechanical Properties of Al-Mg-Si-Cu Alloy[J]. *Materials Characterization*, 2018, 142: 309-320.
- [98] BAK S H, LEE D B. Oxidation of Nano-Multilayered TiAlSiN Films at 800-900 °C in Air[J]. *Oxidation of Metals*, 2015, 84(3): 345-352.