

硬质涂层材料及其工艺的发展现状

王自龙, 宋慧瑾, 王靖文

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2022年10月20日; 录用日期: 2022年11月2日; 发布日期: 2022年11月14日

摘要

硬质涂层是指一类具有高硬度, 高温抗氧化性, 好耐磨性等优良性能的涂层。将硬质涂层涂敷在刀具工作区域的表面, 可以有效降低刀具与工件之间的摩擦磨损以及隔绝外界工作区域的高温环境。涂层的使用可以极大地延长刀具的使用寿命, 适应更加严峻苛刻的工作环境。本文综述了常见Ti基和Cr基涂层材料发展及应用现状, 以及其PVD, CVD工艺的发展, 对于初学者进入涂层领域有较大帮助。

关键词

涂层, PVD, CVD

Development Status of Hard Coating Materials and Technology

Zilong Wang, Huijin Song, Jingwen Wang

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: Oct. 20th, 2022; accepted: Nov. 2nd, 2022; published: Nov. 14th, 2022

Abstract

Hard coating is a kind of coating with high hardness, high temperature oxidation resistance, good wear resistance and other excellent properties. The hard coating is applied on the surface of the tool working area, which can effectively reduce the friction and wear between the tool and the workpiece and isolate the high temperature environment of the outside working area. The use of coating can greatly extend the service life of the tool, and adapt to a more severe and harsh working environment. This paper reviews the development and application status of common Ti- and CR-based coating materials, as well as the development of PVD and CVD technology, which is of great help for beginners to enter the field of coating.

Keywords

Coating, PVD, CVD

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

改革开放以来,我国大力扶持发展工农业,其中制造业更是立国之本、兴国之器、强国之基。随着制造业的不断发展,现代工业对于机械切削有着更高的要求,传统的加工刀具已经无法满足现代工业对于高温、高压、腐蚀性等严峻环境作业的需求[1] [2] [3] [4] [5]。因此,寻找耐高温高压,同时耐磨抗腐蚀的刀具不仅是现代工业加工的迫切需要,同时也是市场降低成本的急切需求。在这样严峻的情况下,硬质涂层由此诞生。国内引入硬质涂层技术是从上世纪八十年代开始的,当时我国工业部组织了国内几家大型刀具生产厂家率先引入硬质涂层,由此开始我国制造业正式打开了硬质涂层的市场。现如今,硬质涂层的市场随着加工技术的更高要求而不断扩大,也具有越来越大的市场。硬质涂层在工具上的应用按照市场占有率的划分主要为:刀具涂层 70%,模具涂层 25%,零部件涂层 5%。未来随着工业需求的不断增加,对硬质涂层的要求也将愈发严格。未来的涂层将有两大趋势:超硬涂层和低摩擦系数涂层。本文主要综述硬质涂层材料及其工艺技术的发展现状。

2. 硬质涂层材料

硬质涂层是指通过物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, 简称 PVD) [6]或者化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, 简称 CVD) [7]的方法,在刀具模具等工件上沉积的一层 1~3 微米的保护层,用于提高其高温抗氧化性,耐磨性等。其材料通常为金属氮化物、金属碳化物、金属碳氮化物、金属硼化物、以及金属氧化物的材料类别。常见的涂层材料,见图 1。其中金属氮化物是最常见的硬质涂层类别,金属氮化物又分为 Ti 基和铬基两大类。下面将分别介绍 Ti 基涂层和 Cr 基涂层的发展现状。

2.1. Ti 基涂层

最先出现的 Ti 基金属氮化物涂层是 TiN,最开始它被作为工业切削刀具涂层,在我国工业初期,TiN 涂层的引入为我国机械加工行业在降低成本上给予了很大的帮助,但是随着工业科技的发展。其高温抗氧化性不足,耐磨性差,使用寿命不高[8]等缺点使得 TiN 涂层已经无法适应现代工业的生产模式。为了制备出能够服役现代切削工业环境的刀具涂层。

学者们开始在 TiN 涂层加入其他元素以提高其机械性能。为了提高其高温抗氧化性,研究者们向 TiN 涂层中加入了 Al 元素,由于 Al 的加入,能够在高温环境下先生成一层稳定致密的 Al_2O_3 保护层,它能够将外界环境和刀具表面进行隔离,防止刀具被进一步氧化,极大的提高了其高温抗氧化性能[9]。同时研究表明,涂层的性能由多种因素共同影响,基于不同偏压制备出的涂层会进行不同方向的择优生长,硬度及车削性能也有所不同,涂层沉积速率和偏压也有关,总体而言呈现出先增快后减慢的趋势,这是因为偏压较低时,增加偏压会给予涂层更多的能量,获得能量的离子会以更快的速度轰击基体从而加快沉积速率,但是随着偏压的增大,离子能量过大,会发生反溅射,使得离子从基体脱落,减缓了沉积速率[10] [11]。气体流量也是影响涂层性能的重要因素,Chen [12]等人通过正交实验,使用不同大小的气体

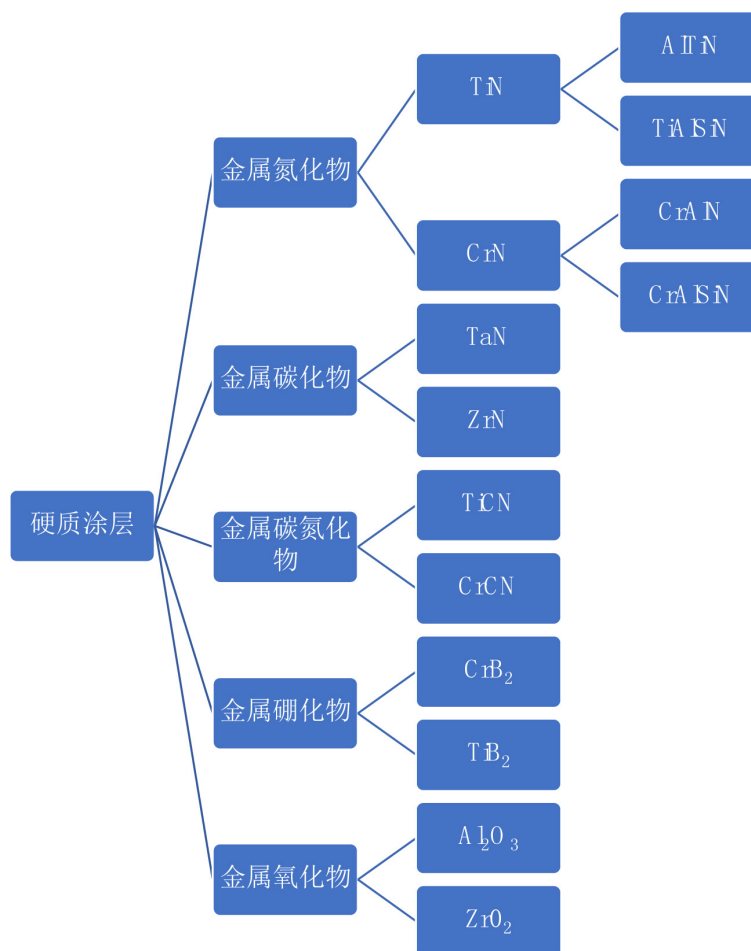


Figure 1. Common hard coating materials

图 1. 常见硬质涂层材料

流量制备出了不同性能的 AlTiN 涂层, 结果表明, 涂层的沉积速率随着 N_2 流量的增大而增加, 其表面粗糙度随之而减小, 作者认为, 随着 N_2 流量的增大, 分子形态的氮气碰撞等离子体获得能量的效率会越高, 因此沉积速率会增加, 同时高 N_2 流量会引起靶中毒从而导致弧斑形成, 弧斑移动速率也会加快, 使得形成的液滴显著减少, 涂层粗糙度降低。靶材中各个元素比值也会影响涂层的性能, 亚稳态面心立方 (fcc) $Ti_{1-x}Al_xN$ 的形成是基于 fcc-TiN 晶格中的 Al 原子取代 Ti 原子, 并且仅限于 $x \sim 0.67$ 的 Al 金属分数, 其中精确极限取决于沉积参数和由此产生的微观结构。当铝含量较高时, 会形成双相结构, 由 fcc 和最不需要的纤锌矿(w)相组成, 然后是单相 w 结构, 其中 Ti 原子取代了 w-AlN 晶格中的 Al 原子。只要结构保持 fcc, 铝含量的增加就会提高机械性能[13] [14] [15] [16] [17]。在较高的 Al 分数下, 所有涂层都已显示出双相结构, 然而, 对于在较高偏压下生长的涂层, w 相分数不太明显, 因为较高的偏压通常会导致较高的压缩应力[18] [19]在较高偏压下生长的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 涂层显示出更宽的峰值, 表明由于更强烈的离子轰击, 晶粒尺寸更小, 缺陷密度更高, 较高的压应力和缺陷密度以及较小的晶粒尺寸反映了在较高偏压下生长的涂层的硬度较高[20] [21]。Grossmann [20]等人发现, 在较高的铝含量和较高偏压下生长的涂层, 铣削寿命仅略微降低, 而对于在较低偏压下长大的涂层, 其铣削寿命显著降低这表明, 虽然硬度会立即下降, 但小 w 相分数的存在并不一定会对应用行为产生负面影响。值得注意的是, 涂层里 Al 的含量往往会低于靶材中 Al 的含量, 这是由于在涂层沉积过程中, 等离子体轰击基体表面产生的再溅射会择

优溅射原子质量较轻的 Al 元素, 因此提高基体偏压往往会造成涂层中 Al 含量的进一步减少, 此外, 电弧沉积中 Al 的离子率低于 Ti, 也会导致涂层中的 Al 含量较低。为了进一步提高涂层的性能, 研究者们又开始在涂层中加入化学稳定性优异的 Si 元素。Soham [22], Ch [23], Vitor [24]等人分别通过化学气相沉积(CVD), 直流反应磁控溅射(DCRMS)和物理气相沉积(PVD)技术在刀具上制备出了 TiAlSiN 涂层。通过 SEM 图像分析表面, 加入 Si 元素后涂层表面更加光滑, 这是因为 Si 的加入抑制了界面中柱状晶的生长, 细化了晶粒[24]。同时对沉积了 TiAlN, TiAlSiN 涂层的刀具分别进行车削实验, 结果两种涂层呈现的磨损模式非常相似, 表现出相同的磨损机制(粘附、磨损和涂层分层)。不过 TiAlSiN 作用在球磨机的耐磨性能优于 TiAlN。作者认为涂层的性能与刀具的几何形状有一定关系, 不过这一结论并未进一步被证实。

2.2. Cr 基涂层

Cr 基氮化物涂层是目前工业生产使用最多的硬质涂层之一。CrN 涂层多用于铝压铸模具涂层, 铝压铸模具中 Al 含量较高, 涂层中一般不会选用带有 Al 元素的涂层, 因为基体与涂层中有相同元素容易发生粘结, 引发粘结磨损, 影响涂层的质量。模具表面暴露的主要应力是钢模具中液态铝和铁之间的热冲击, 磨损和化学反应。模具的某些区域承受特别高的应力。特别是, 这些包括肋条和近栅极部分, 由于熔体的高速而发生磨损[25]。与 TiN 相比, CrN 有着更高的硬度、更低的摩擦系数和更好的高温稳定性[26] [27] [28]。所以 CrN 在铝压铸模具上的应用相对较多。为了进一步提高涂层的抗氧化性和耐磨性, 研究者们又向把目光投向 Al 元素。研究发现, 相比于 CrN 涂层, CrAlN 涂层制备的影响因素较多, 除了常规的偏压、真空度、气体流量等工艺参数, 其中 Al 元素的比例对涂层性能的影响是大家关注的对象[29]-[34], Marta [29]等人发现 Al 的加入会使得涂层耐磨性, 高温热稳定性进一步提高, 这与 Brahim 得出的结论一致, 这是因为 Al 的加入在高温环境下会生成一层致密稳定的 Al_2O_3 保护层, 保护层可以隔绝基体与外界的联系。增加了涂层整体的抗高温氧化性, 同时保护层也可以减少涂层与外界的摩擦, 提高了涂层的耐磨性。不过 Brahim 发现 CrAlN 涂层热性能随着 Al 百分比的降低而逐渐降低, 直到达到 28% 和 30% 的铝饱和水平。CrAlN 层的孔隙率通过增加 Al 含量而降低, 然后稳定在 Al 含量约 20% 处[30]。为了进一步扩大涂层的应用领域。特别是一些尖端领域, 如航空航天, 核燃料等高温高压的环境, 大量研究者继续向涂层中加入 Si, 在 CrAlN 涂层中添加硅可以提高涂层的抗氧化性, 因为会形成保护性 SiO_2 。然而, CrAlSiN 涂层的抗氧化性不如 CrAlN 涂层, 因为由于形成纳米尺寸的 Si, 前者在高温蒸汽中更容易破裂。 Si_3N_4 和 SiO_2 以及它们在防止氮气在涂层中扩散的作用。因此, 在能够建立新的机制来补偿机械故障的更高趋势之前, 在 CrAlN 涂层中添加 Si 可能不是一个明智的选择。

3. PVD 工艺

3.1. PVD 工艺原理及分类

物理气相沉积(PVD)涵盖了一系列非平衡过程, 其中生长的薄膜的成分变化不受热力学限制, 从而能够沉积亚稳态固溶体。PVD 镀膜大致可分为清洗和镀膜两个阶段。以 N_2 作为工艺气体举例见图 2, 清洗阶段, Ar 气阀打开, 向真空室中通入氩气, 此时真空室通电, 镀膜室作为负极, 弧源的对面镀膜室壁一侧作为阳极, Ar 原子被电离成 Ar^+ , Ar^+ 流轰击工件表面, 可以实现电子轰击的气体解吸同时可以去除大部分碳氢化合物杂质。通入 Ar 等惰性气体是因为惰性气体在置换其他吸附于器壁表层的气体后, 更容易被真空系统抽走, 有利于超高真空的获得与维持。Balzers 公司研发出一种对工件损伤更低的 IET 技术, 其结构见图 3, 水冷阳极在阴极的正前方, 在通电和引弧针引弧过后, 小弧源和水冷阳极之间形成等离子体, 在磁场的作用下, 等离子体会扩散到整个镀膜室完成清洗, 由于等离子体区不会直接穿过工件,

这种技术可以进一步减少清洗时等离子体对工件的损伤。清洗阶段后进入到镀膜阶段,此时关闭 Ar 气阀,打开 N₂ 气阀。镀膜时一般不会同时打开所有电弧源,因为会产生大量的能量导致工件温度过高。镀膜阶段往往比清洗阶段需要更高的真空度。给予工件负偏压,此时工件作为负极,镀膜室作为正极整个镀膜室均为等离子体区域,靶材金属离子和反应物气体碰撞几率增大,最后沉积在工件表面完成镀膜。根据用于将固体前体材料(所谓的靶材)转移到气相的物理方法,PVD 按过程可分为溅射和蒸发[35]。具体见表 1,PVD 过程是视线过程,这意味着只有直接暴露于目标的基底区域才被涂层。PVD 的一个主要优点是,可以在接近室温的低衬底温度下使用,也可以使用温度敏感衬底[35]。通常采用反应沉积工艺,其中除了工作气体(通常为 Ar)外,还有反应气体(例如 N₂ 或 O₂)被引入镀膜室[36]。衬底支架可以接地,也可以施加负衬底偏压,从而使生长的薄膜受到高能离子的轰击,从而由于原子尺度加热而促进薄膜生长的激活。由于薄膜生长的额外动力学激活,PVD 合成的薄膜通常具有高缺陷密度、小晶粒尺寸和压缩应力[21]。

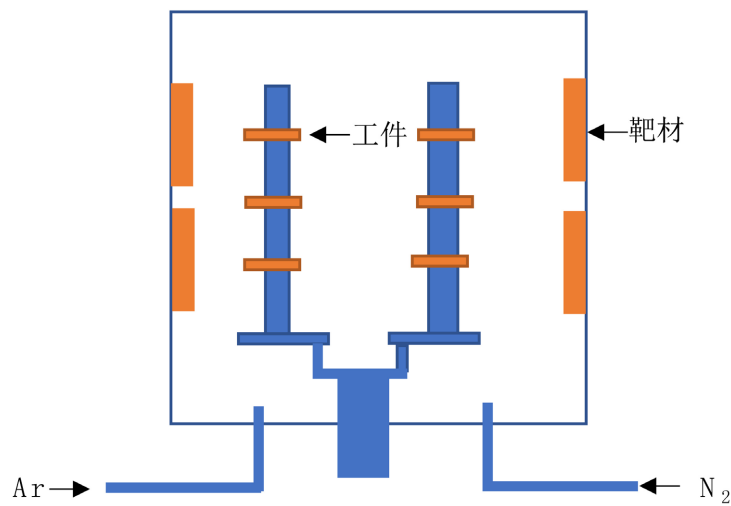


Figure 2. Introduction of PVD principles
图 2. PVD 原理简介

Table 1. PVD technical classifications [37]
表 1. PVD 技术分类[37]

涂层来源	涂层粒子获得方法	镀膜技术类型	镀膜技术名称	气体放电方式	工作偏压 (V)	金属离子率 (%)	
固态源	阴极溅射	磁控溅射离子镀膜	二级型溅射镀膜	辉光放电	0	0	
			平面靶磁控溅射镀膜	辉光放电	100~200	10~20	
			柱状靶磁控溅射镀膜	辉光放电	100~200	10~15	
			蒸发镀膜	电阻蒸发镀膜	无	0	0
				电子枪蒸发镀膜	无	0	0
	热蒸发		蒸发型离子镀膜	直流二级型离子镀膜	辉光放电	1000	1~3
				空心阴极离子镀膜	热弧光放电	100~200	20~40
				热丝弧离子镀膜	热弧光放电	100~200	>40
				阴极电弧离子镀膜	冷场致弧光放电	100~200	60~90

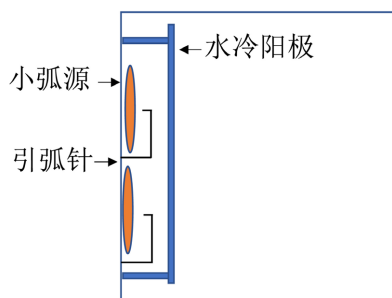


Figure 3. Schematic diagram of IET structure
图 3. IET 结构示意图

3.2. CAE 工艺

对于硬质涂层的沉积，磁控溅射和阴极电弧蒸发(Cathodic Arc Evaporation, 简称 CAE)是最常用的方法。阴极电弧蒸发(CAE)工艺是物理气相沉积(PVD)技术的一种划分，使用电弧蒸发目标材料并开发多层过渡金属氮化物涂层[38] [39] [40]。阴极电弧蒸发使用 CAE，通过真空室中两个电极之间的电弧将固体靶材料转移到气相，其中靶形成阴极，室壁形成阳极[39]。电弧是集中一个小点上的高电流、低电压放电，电弧与阴极接触，从而导致高电流密度，从而导致材料爆炸性蒸发。高沉积速率，基材和涂层之间的优良附着力以及电极之间中能电子的高密度导致汽化物质的非常有效的电离[41]被认为是 CAE 工艺的主要优点[39] [42] [43] [44]。然而，CAE 工艺沉积的涂层的电化学性能由于孔隙，针孔，陨石坑，球状薄片和颗粒缺陷等缺陷而受到影响，这些缺陷在沉积过程中注入涂层，并且当暴露于腐蚀性介质时会降低涂层的耐腐蚀性。这些生长缺陷可能是点蚀，缝隙和电偶腐蚀的起始位点，这些部位对涂层的操作，强度和耐久性有害[13] [38] [44] [45]。虽然可以通过磁过滤将液滴与离子通量分离来避免液滴的合并[44]，但这种方法很少用于在工具上沉积硬质涂层。

3.3. 磁控溅射

磁控溅射利用溅射沉积，通过高能离子轰击将固体靶材料转变为气相。由于入射离子的能量和动量转移，靶表面原子被喷射出来。喷出的粒子主要是中性粒子。为了提供离子轰击，将惰性工作气体(通常为 Ar)引入真空室，压力范围为 10^{-3} 到 10^{-2} mbar。随后，在形成阴极的目标和阳极(室壁)之间施加电压，点燃辉光放电，从而使构成等离子体的工作气体电离[35]。在磁控溅射中，永久磁铁安装在靶材后面。由此产生的磁场与辉光放电的电场叠加，从而限制靠近目标的电子。因此，靠近目标表面的电离率增加，导致离子轰击增强，从而提高溅射率。根据配置，可以区分平衡和非平衡磁控溅射。在平衡磁控管中，所有磁力线都在内外磁体之间循环，而在非平衡磁控管中，一个磁体的强度大于另一个磁体，导致磁场线部分向基板支架开放，从而使等离子体向该方向膨胀。非平衡磁控管的好处是，靠近衬底的电离率也会增加，导致低能离子轰击生长中的薄膜，从而促进薄膜生长[36] [46]。

与 CAE 相比，溅射沉积的主要优点是避免了液滴，从而可以沉积光滑的薄膜。此外，蒸汽是由能量和动量传递而非热传递产生的，这也有助于高熔点材料的沉积[47]。

4. CVD 工艺

4.1. CVD 工艺原理及分类

化学气相沉积(CVD)是一种相对成熟的技术。自史前以来，由于木柴不完全氧化而形成的烟尘可能是使用 CVD 沉积的最古老的例子。CVD 的工业开发可追溯到 1893 年 De Lodyguine [48] 的专利文献，他

通过 H_2 还原 WC 将 W 沉积在碳灯丝上。在这一时期, CVD 工艺被开发成为一种经济可行的工业工艺, 用于提取和火法冶金领域, 以生产高纯度难熔金属。化学气相沉积(CVD)涉及气体反应物在活化(热、光、等离子体)环境中的离解和/或化学反应, 随后形成稳定的固体产物。沉积包括气相中发生的均相气相反应和/或分别发生在加热表面附近或附近导致粉末或薄膜形成的非均相化学反应[49]。由 CVD 沉积 SiO_2 举例说明其基本原理见图 4。其反应公式为 $SiH_4 + 2O_2 \uparrow = SiO_2 + 2H_2O \uparrow$ 。氧气从反应气体入口进入到达沉积室, 在 $400^\circ C$ 条件下, SiH_4 会在基底表面热分解, 与 O_2 反应生产 SiO_2 同时沉积在基底表面, 生成得水蒸汽从废弃出口排出, 需要指出的是, 为了防止硅烷自燃, 通常会在反应阶段通入 Ar 等惰性气体稀释硅烷。与 PVD 一样, CVD 同样有不同技术分类。其常见技术分类见表 2。

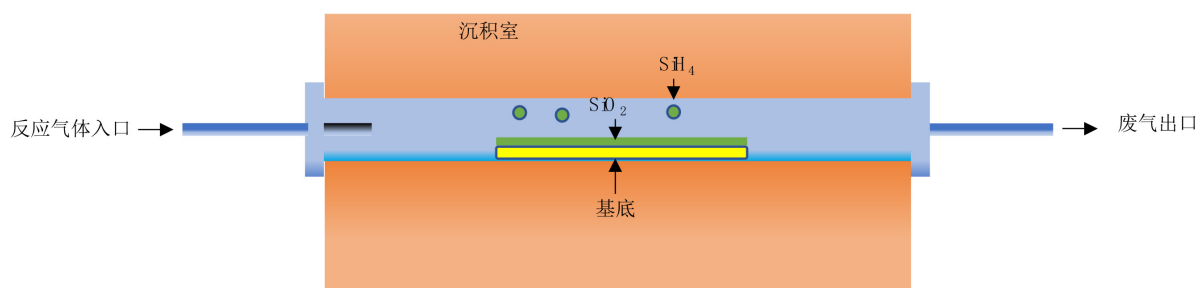


Figure 4. Introduction of CVD principle

图 4. CVD 原理简介

Table 2. CVD technical classifications [37]

表 2. CVD 技术分类[37]

涂层物质来源	涂层原子获得方法	镀膜技术类型	镀膜技术名称	能量来源
气态源	气体	热化学气相沉积	热 CVD	热能 $1000^\circ C$
		金属有机物化学气相沉积	MOCVD	热能 $500^\circ C$
		辉光放电等离子体化学气相沉积	PECVD	直流辉光 射频辉光 微波辉光
		弧光放电等离子体化学气相沉积	热丝弧 PECVD 等离子炬弧光 PECVD	热弧光等离子炬

4.2. PECVD

PECVD 是最为常见的一种 CVD 工艺, 是微机电系统(MEMS)制造中常用的技术之一。它也是一种基于真空的沉积工艺, 工作压力通常小于 1 Torr, 允许在相对较低的衬底温度(通常高达 $300^\circ C$)下沉积薄膜。通过在接地电极和 Rf 通电电极之间引入反应气体来实现沉积。电极之间的电容耦合将反应气体激发到等离子体中, 从而引发化学反应并导致反应产物沉积在衬底上。它的优点是沉积速度快, 成膜质量好, 与其他 CVD 方法相比, PECVD 的主要优点是可以在相对较低的温度下在大面积上进行沉积。它还分别为控制薄膜和沉积的微观结构提供了灵活性。离子轰击可以代替沉积温度, 以获得所需的薄膜密度。这种低温沉积对于使用温度敏感衬底的应用非常重要[49] [50] [51] [52]。并且使用金属有机物前体(MOPECVD)可以进一步降低 PECVD 的沉积温度[53] [54]。PECVD 的缺点也很明显, 由于需要产生等离子体, 因此需要更为复杂的反应器, 价格也会昂贵得多。同时 PECVD 难以沉积高纯度薄膜。这主要是

由于低温低频下副产物和未反应前体的不完全解吸, 尤其是残留在薄膜中的氢[55]。

5. 展望

涂层的出现为现代工业的生产带来了新的希望。对于制造业而言有着不可或缺的作用。使用了涂层的刀具可以极大地增加其使用寿命和耐磨性等, 对于硬质涂层而言甚至可以增加其硬度。现代硬质涂层需要具有多功能性, 并表现出诸如提高抗裂性或复杂的热管理等性能, 这通常需通过复杂的涂层结构实现。近十年来, 先进的表征方法取得了长足的进步, 从而实现了这种定制多功能特性的设计。为了进一步发展涂层, 需要将理论和实验方法结合起来, 其中新型涂层设计与可持续发展目标的一致性将发挥核心作用, 相信在未来, 涂层会在更高的舞台上大放异彩。

参考文献

- [1] Krajinović, I., Daves, W., Tkadletz, M., *et al.* (2016) Finite Element Study of the Influence of Hard Coatings on Hard Metal Tool Loading during Milling. *Surface and Coatings Technology*, **304**, 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.041>
- [2] Kathrein, M., Michotte, C., Penoy, M., *et al.* (2005) Multifunctional Multi-Component PVD Coatings for Cutting Tools. *Surface & Coatings Technology*, **200**, 1867-1871. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.105>
- [3] Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Hultman, L., *et al.* (2006) Microstructural Design of Hard Coatings. *Progress in Materials Science*, **51**, 1032-1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>
- [4] Mitterer, C. (2014) PVD and CVD Hard Coatings. In: Sarin, V.K., Llanes, L. and Mari, D., Eds., *Comprehensive Hard Materials*, Elsevier, Amsterdam, 449-467. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00035-0>
- [5] Schleinkofer, U., Czettel, C. and Michotte, C. (2014) Coating Applications for Cutting Tools. In: Sarin, V.K., Ed., *Comprehensive Hard Materials*, Elsevier, Amsterdam, 453-469. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00016-7>
- [6] 吴笛. 物理气相沉积技术的研究进展与应用[J]. 机械工程与自动化, 2011(4): 214-216.
- [7] 胡昌义, 李清华. 化学气相沉积技术与材料制备[J]. 稀有金属, 2001, 25(5): 364-368.
- [8] 何玉定, 胡社军, 谢光荣. TiN 涂层应用及研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2005, 22(2): 31-36.
- [9] 许建平, 王佳杰, 齐海群, 等. 电磁场增强多弧离子镀 AITiN 涂层抗高温氧化研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2021, 42(5): 738-744.
- [10] 姜涛. 偏压对 AITiN 涂层的物性及车削 GH4169 性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 49(12): 330-335.
- [11] 黄美东, 许世鹏, 刘野, 等. 负偏压对电弧离子镀复合 TiAlN 薄膜的影响[J]. 表面技术, 2012(6): 1, 2, 3, 6.
- [12] 陈锋光, 孙丽丽, 成浩, 等. 阴极电弧制备 TiAlN 薄膜工艺参数的正交分析研究[J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 41-45.
- [13] Hörling, A., Hultman, L., Odén, M., *et al.* (2002) Thermal Stability of Arc Evaporated High Aluminum-Content $Ti_{1-x}Al_xN$ Thin Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **20**, 1815-1823. <https://doi.org/10.1116/1.1503784>
- [14] Paldey, S. and Deevi, S. (2003) Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti, Al)N: A Review. *Materials Science and Engineering: A*, **342**, 58-79. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00259-9)
- [15] Kimura, A., Hasegawa, H., Yamada, K., *et al.* (1999) Effects of Al Content on Hardness, Lattice Parameter and Microstructure of $Ti_{1-x}Al_xN$ Films. *Surface and Coatings Technology*, **120-121**, 438-441. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00491-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00491-0)
- [16] Kutschej, K., Mayrhofer, P.H., Kathrein, M., *et al.* (2005) Structure, Mechanical and Tribological Properties of Sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ Coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$. *Surface and Coatings Technology*, **200**, 2358-2365. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.008>
- [17] Schalk, N., Mitterer, C., Keckes, J., *et al.* (2012) Influence of Residual Stresses and Grain Size on the Spinodal Decomposition of Metastable $Ti_{1-x}Al_xN$ Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **209**, 190-196. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.052>
- [18] Liu, S., Chang, K., Music, D., *et al.* (2020) Stress-Dependent Prediction of Metastable Phase Formation for Magnetron-Sputtered $V_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x}Al_xN$ Thin Films. *Acta Materialia*, **196**, 313-324. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.044>
- [19] Wüstefeld, C., Rafaja, D., Klemm, V., *et al.* (2010) Effect of the Aluminium Content and the Bias Voltage on the Mi-

- crostructure Formation in $T_{1-x}Al_xN$ Protective Coatings Grown by Cathodic Arc Evaporation. *Surface and Coatings Technology*, **205**, 1345-1349. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.057>
- [20] Grossmann, B., Schalk, N., Czettel, C., *et al.* (2017) Phase Composition and Thermal Stability of Arc Evaporated $T_{1-x}Al_xN$ Hard Coatings with $0.4 \leq x \leq 0.67$. *Surface and Coatings Technology*, **309**, 687-693. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.015>
- [21] Petrov, I., Barna, P., Hultman, L., *et al.* (2003) Microstructural Evolution during Film Growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **21**, S117-S128. <https://doi.org/10.1116/1.1601610>
- [22] Das, S., Guha, S., Ghadai, R., *et al.* (2021) A Comparative Analysis over Different Properties of TiN, TiAlN and TiAl-SiN Thin Film Coatings Grown in Nitrogen Gas Atmosphere. *Materials Chemistry and Physics*, **258**, Article ID: 123866. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123866>
- [23] Kumar, C.S. and Patel, S.K. (2018) Performance Analysis and Comparative Assessment of Nano-Composite TiAl-SiN/TiSiN/TiAlN Coating in Hard Turning of AISI 52100 Steel. *Surface and Coatings Technology*, **335**, 265-279. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.048>
- [24] Sousa, V.F., Silva, F., Alexandre, R., *et al.* (2021) Study of the Wear Behaviour of TiAlSiN and TiAlN PVD Coated Tools on Milling Operations of Pre-Hardened Tool Steel. *Wear*, **476**, Article ID: 203695. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203695>
- [25] Knotek, O., Löffler, F., Bosserhoff, B., *et al.* (1993) PVD Coatings for Diecasting Moulds. *Surface and Coatings Technology*, **62**, 630-634. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90310-K](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90310-K)
- [26] Panjan, P., Navinšek, B., Cvelbar, A., *et al.* (1996) Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN Multilayer Hard Coatings Reactively Sputtered at Low Temperature. *Thin Solid Films*, **281-282**, 298-301. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08663-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08663-4)
- [27] Sant, S. and Gill, K. (1994) Growth and Characterization of Cathodic Arc Evaporated CrN, (TiAl)N and (TiZr)N Films. *Surface & Coatings Technology*, **68**, 152-156. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)90153-8](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)90153-8)
- [28] Bin-Sudin, M., Leyland, A., James, A., *et al.* (1996) Substrate Surface Finish Effects in Duplex Coatings of PAPVD TiN and CrN with Electroless Nickel-Phosphorus Interlayers. *Surface and Coatings Technology*, **81**, 215-224. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02529-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02529-4)
- [29] Brizuela, M., Garcia-Luis, A., Braceras, I., *et al.* (2005) Magnetron Sputtering of Cr(Al)N Coatings: Mechanical and Tribological Study. *Surface and Coatings Technology*, **200**, 192-197. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.105>
- [30] Tlili, B., Mustapha, N., Nouveau, C., *et al.* (2010) Correlation between Thermal Properties and Aluminum Fractions in CrAlN Layers Deposited by PVD Technique. *Vacuum*, **84**, 1067-1074. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.01.011>
- [31] Ghrib, T., Tlili, B., Nouveau, C., *et al.* (2009) Experimental Investigation of the Mechanical Micro Structural and Thermal Properties of Thin CrAlN Layers Deposited by PVD Technique for Various Aluminum Percentages. *Physics Procedia*, **2**, 1327-1336. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.099>
- [32] Banakh, O., Schmid, P., Sanjines, R., *et al.* (2003) High-Temperature Oxidation Resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Surface & Coatings Technology*, **163**, 57-61. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00589-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00589-3)
- [33] Ulrich, S., Holleck, H., Ye, J., *et al.* (2003) Influence of Low Energy Ion Implantation on Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Metastable (Cr, Al)N Thin Films. *Thin Solid Films*, **437**, 164-169. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00595-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00595-9)
- [34] Uchida, M., Nihira, N., Mitsuo, A., *et al.* (2004) Friction and Wear Properties of CrAlN and CrVN Films Deposited by Cathodic Arc Ion Plating Method. *Surface and Coatings Technology*, **177**, 627-630. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00937-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00937-X)
- [35] Bunsha, R. (1982) *Deposition Technologies for Films and Coatings: Developments and Applications*. Noyes Publications, New York.
- [36] Ohring, M. (2001) *Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure*. Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/10.1016/B978-012524975-1/50012-4>
- [37] 王福贞, 刘欢, 那日松. 离子镀膜技术的进展[J]. 真空, 2014, 51(5): 1-8.
- [38] Beliardouh, N.E., Bouzid, K., Nouveau, C., *et al.* (2015) Tribological and Electrochemical Performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN Multilayer Coatings Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Tribology International*, **82**, 443-452. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.03.018>
- [39] Boxman, R.L., Sanders, D. and Martin, P.J. (1996) *Handbook of Vacuum Arc Science & Technology: Fundamentals and Applications*. William Andrew, Norwich.
- [40] Samim, P.M., Fattah-Alhosseini, A., Elmkhah, H., *et al.* (2020) A Study on Comparing Surface Characterization and Electrochemical Properties of Single-Layer CrN Coating with Nanostructured Multilayer ZrN/CrN Coating in 3.5 wt.%

- NaCl Solution. *Surfaces and Interfaces*, **21**, Article ID: 100721. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100721>
- [41] Nalwa, H.S. (2001) Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Five-Volume Set. Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/10.1016/B978-012513910-6/50003-7>
- [42] Shiravi Khoozani, J., Hosseini, S.H. and Fordoei, M. (2020) Comparison of the Effect of Arched and through Magnetic Field Configurations in Cathodic Arc Deposition. *Surface Engineering*, **36**, 547-552. <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1653598>
- [43] Anders, A. (2008) Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-79108-1>
- [44] Sanders, D.M. and Anders, A. (2000) Review of Cathodic Arc Deposition Technology at the Start of the New Millennium. *Surface and Coatings Technology*, **133**, 78-90. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00879-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00879-3)
- [45] Tkadletz, M., Mitterer, C., Sartory, B., *et al.* (2014) The Effect of Droplets in Arc Evaporated TiAlTaN Hard Coatings on the Wear Behavior. *Surface & Coatings Technology*, **257**, 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.010>
- [46] Window, B. (1996) Issues in Magnetron Sputtering of Hard Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **81**, 92-98. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02620-7](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02620-7)
- [47] Mattox, D.M. (2010) Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. William Andrew, Norwich. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00008-3>
- [48] De Lodyguine, J. (1893) Illuminant for Incandescent Lamps.
- [49] Choy, K. (2003) Chemical Vapour Deposition of Coatings. *Progress in Materials Science*, **48**, 57-170. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3)
- [50] Glocker, D.A., Shah, S.I. and Morgan, C.A. (1995) Handbook of Thin Film Process Technology. Institute of Physics Bristol, Bristol.
- [51] Goldstein, A. (1997) Handbook of Nanophase Materials. CRC Press, Boca Raton.
- [52] Kern, W. (2012) Thin Film Processes II. Elsevier, Amsterdam.
- [53] Rie, K.-T., Gebauer, A., Wöhle, J.J.S., *et al.* (1996) Plasma Assisted CVD for Low Temperature Coatings to Improve the Wear and Corrosion Resistance. *Surface and Coatings Technology*, **86**, 498-506. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03177-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03177-5)
- [54] Rie, K.-T., Gebauer, A. and Pfohl, C. (1995) Deposition of Boron Containing Coatings Using MO-PACVD Process to Protect Aluminium Casting Tools. *Journal de Physique IV Proceedings, EDP Sciences*, **5**, C5-637-C5-45. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1995576>
- [55] Hartmann, P., Haubner, R., Lux, B., *et al.* (1998) Characteristics of a Pulsed DC-Glow Discharge CVD Reactor for Deposition of Thick Diamond Films. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **16**, 207-216. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00020-1)