

TiN/VCN 多层膜的力学性能及摩擦磨损性能研究

曹 峻, 许俊华, 喻利花

(江苏科技大学 江苏省先进焊接技术重点实验室, 镇江 212003)

摘 要: 采用多靶磁控溅射技术, 制备了 TiN、VCN 单层膜及调制比为 1:1 的系列调制周期的 TiN/VCN 多层膜。利用 X 射线衍射仪、纳米压痕仪、高温摩擦磨损测试仪和扫描电子显微镜研究了各种薄膜的微结构、力学性能及室温和高温摩擦磨损性能。研究表明: TiN/VCN 多层膜以 δ -NaCl 面心立方结构为主; TiN/VCN 多层膜的最大硬度值为 28.71 GPa, 约为按混合法则计算所得理论硬度值的 1.23 倍, 并据此分析了 TiN/VCN 多层膜的致硬机理; TiN/VCN 多层膜在室温下摩擦系数与 TiN 单层膜摩擦系数相近, 但当环境温度为 700℃ 时, 摩擦系数约 0.4, 较 TiN 单层膜(0.52)低。TiN/VCN 多层膜室温和高温下的磨损率相比 TiN 单层膜减小了约 $3 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。从晶体化学和热测量方法角度讨论了 TiN/VCN 多层膜的 Magnéli 相 V_2O_5 的润滑机制。

关 键 词: TiN/VCN; 磁控溅射; 力学性能; 摩擦磨损性能; Magnéli 相

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

Mechanical Properties and Tribological Performance of TiN/VCN Multilayers

CAO Jun, XU Jun-Hua, YU Li-Hua

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Monolithic TiN, VCN films and TiN/VCN nano-multilayer films with different modulation periods were prepared by magnetron sputtering. Microstructures, mechanical properties and friction properties at room and high temperature of these films were investigated by X-ray diffraction (XRD), nano-indentation, and CSM high temperature ball-on-disc tribometer. The results show that the TiN/VCN multilayer films are mainly nanocrystalline with δ -NaCl fcc structure. Maximum hardness of TiN/VCN multilayer films is 28.71 GPa, about 23% higher than the value calculated by the rule of mixtures. Based on these data, a mechanism of the superhardness in this system is proposed. Friction coefficients of TiN/VCN multilayers are similar to that of TiN films at room temperature, but lower than that of TiN films when testing temperature is increased to 700℃. Wear rates of TiN/VCN multilayers at room and high temperature decrease about $3 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ comparing to that of single layer film. The lubrication mechanism of Magnéli phase (V_2O_5) is discussed in terms of crystal chemistry and thermal measurement methods. In conclusion, compared to TiN films, the friction and wear properties of TiN/VCN multilayer films are greatly improved.

Key words: TiN/VCN; magnetron sputtering; mechanical properties; friction properties; Magnéli phase

目前硬质涂层在刀具、模具及机械零部件表面 的强化领域得到了成功应用^[1-2], 尤其是 TiN 和

收稿日期: 2012-03-29; 收到修改稿日期: 2012-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(51074080); 江苏省自然科学基金(BK2008240); 江苏省研究生科研创新计划(CXLX11_0292)
National Natural Science Foundation of China (51074080); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK2008240); Scientific Research Innovation Program of Graduate Students of JiangSu Province (CXLX11_0292)

作者简介: 曹 峻(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: caojun393@163.com

通讯作者: 许俊华, 教授. E-mail: jhxu@just.edu.cn

TiCN 涂层因其优越的耐磨性能,在高速干切削中提高了刀具寿命^[3]。其中 TiN 涂层因其改善了材料的力学性能,显著提高了刀具的使用寿命,现已广泛应用于工业切削刀具^[4]。但随着现代工业对切削强度要求的不断提高, TiN 单层膜已经不能满足需求。近年来,利用多层膜的界面效应所产生的超高硬度、裂纹扩展阻抗(韧性)等特性,国内外学者已研制出 CrN/AlN^[5]、TiN/TaN^[6]、TiN/TiBN^[7]和 TiAlN/VN^[8]等一些新型超硬纳米结构多层膜材料,发现这些材料兼具了组成它们的二元和三元纳米薄膜的性能,克服了单层膜以及二元多层膜的不足之处,获得了更好的综合性能。

尽管如此,就极端服役条件下的薄膜设计和摩擦磨损机制的研究仅仅是开始,还远不系统。近來有报道显示, VN 中加入碳元素后得到的 VCN 薄膜拥有高硬度和较低的摩擦系数^[9],且钒元素在高温下会氧化成润滑性氧化物 Magnéli 相(马格内利相)V₂O₅^[8],有利于降低摩擦系数。如果以 TiN 和 VCN 分别作为调制层是否可制备出硬度较高和高温摩擦磨损性能优越的 TiN/VCN 多层膜,尚未见相关报道。本研究制备了一系列不同调制周期的 TiN/VCN 多层膜,研究了它们的显微硬度和在室温、高温下的摩擦磨损性能,同时探讨了相关机理。

1 实验方法

1.1 薄膜制备

采用 JGP-450 型磁控溅射设备,在经过抛光的单晶硅(100)和 304 不锈钢(化学牌号 0Cr18Ni9)上沉积 TiN、VCN 单层膜和 TiN/VCN 多层膜。基片用蒸馏水,无水乙醇和丙酮超声波清洗各 10 min,以清除基片表面油污和灰尘,然后用干燥的热空气快速吹干,置于真空室中旋转(转速为 11 r/min)基片架上。钛靶(纯度 99.9%)和钒靶(99.9%)分别作为两个射频阴极,石墨靶(纯度 99.99%)作为直流阴极,靶到基片的距离为 78 mm。真空室本底真空优于 6×10^{-4} Pa,向真空室中通入氩气和氮气的混合气体,其中氩气分压为 2×10^{-1} Pa,氮气分压为 1×10^{-1} Pa。沉积前,通过挡板隔离基片与离子区,打开 Ti 靶挡板,在基片上预溅射 100 nm 的纯钛作为衬底以增强膜基结合力。在制备 TiN/VCN 薄膜时,通过电脑控制靶前的挡板打开时间,控制调制周期和调制比,钛靶和钒靶功率均保持在 150 W,石墨靶功率保持在 50 W。

实验测量 TiN 的沉积速率为 1.12×10^{-10} m/s, VCN 的沉积速率为 0.83×10^{-10} m/s。根据上述测得

的 TiN 和 VCN 的沉积速率来算出挡板开合的时间,制备 TiN、VCN 单层膜和一系列不同调制周期的 TiN/VCN 多层膜,如表 1 所示。样品 A 和 B 分别为 TiN 和 VCN 的单层膜,样品 C~F 分别为调制比为 1:1,调制周期分别为 2、5、7 和 10 nm 的 TiN/VCN 多层膜。

1.2 薄膜表征

采用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析薄膜的微结构,采用 CSM 纳米压痕测试仪测量薄膜的硬度。为了避免 Si 基体对薄膜硬度有影响,所制备的薄膜厚度大于 2 μ m,并且纳米压痕仪测试时的压入深度不超过薄膜厚度的 1/10,所用的加载力为 10 mN。加载速度为 20 mN/min,保载时间为 10 s,每个样品采 9 个点测定硬度并取平均值。采用美国 CETR 公司生产的 UMT-2 高温摩擦磨损测试仪测试材料的摩擦磨损,摩擦副为 Al₂O₃ 陶瓷磨球(直径 9.38 mm)。采取圆周摩擦,摩擦半径为 4 mm,载荷为 3 N,摩擦时间为 30 min。因工业高速干切削过程中,刀具表面的温度很高,为研究 TiN/VCN 高温下摩擦磨损性能,按本实验室之前报道方法^[10],设定高温摩擦磨损实验环境温度为 700℃。磨损率用摩擦磨损测试仪自带的三维轮廓仪检测得出。采用 JSM-6480 型扫描电子显微镜及 EDS 能谱观察和分析高温摩擦磨损后的试样磨痕及其成分。

2 结果与讨论

2.1 微结构

图 1 为 TiN、VCN 单层膜以及调制周期为 7 和 10 nm 的 TiN/VCN 多层膜的 XRD 图谱。TiN 薄膜以 δ -NaCl 面心立方结构为主,即以(111)择优取向。VCN 薄膜只有一个微弱的 VN(200)峰,表明 VCN 结构由纳米晶结构 and 无定形相组成。无定形相的存在阻碍了 VN 纳米晶粒的生长,而导致 VN 峰的宽化、弱化^[3,11]。调制周期为 7 和 10 nm 的 TiN/VCN 多层膜的 XRD 图谱显示,加入 VCN 为另一调制层

表 1 薄膜的制备参数

Table 1 Process parameters of the films

Sample	Films	Modulation period/nm
A	TiN	—
B	VCN	—
C	TiN/VCN-2	2
D	TiN/VCN-5	5
E	TiN/VCN-7	7
F	TiN/VCN-10	10

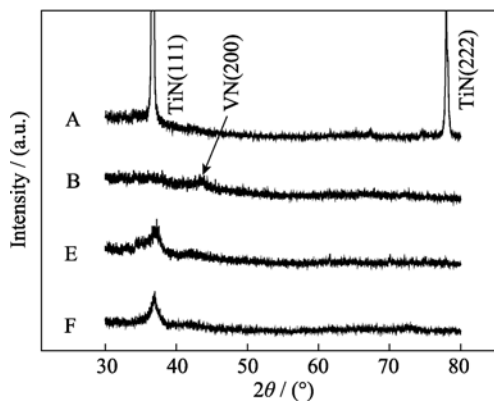


图1 TiN、VCN及TiN/VCN多层膜的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiN, VCN films and TiN/VCN multilayer films

A: TiN; B: VCN; E: TiN/VCN-7; F: TiN/VCN-10

后, TiN/VCN 多层膜中的 TiN 层由于受纳米晶结构和无定形相组成的 VCN 层的限制而不能够长大, 导致 TiN(111)衍射峰的宽化和弱化。将 TiN、VCN 和 TiN/VCN 薄膜由 XRD 分析得到的晶面间距数值代入式(1)可得出薄膜的晶格常数:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

式中: d 为晶面间距, a 为晶格常数, h 、 k 、 l 分别为晶面指数。经计算, TiN 和 VCN 的晶格常数分别为 $a_{\text{TiN}}=0.424$ nm、 $a_{\text{VCN}}=0.417$ nm, 调制比为 1 的 TiN/VCN 多层膜的晶格常数为 $a_{\text{TiN/VCN}}=0.42$ nm。

2.2 力学性能

图2为 TiN/VCN 多层膜的显微硬度值, TiN 和 VCN 单层膜分别为 20.6 和 26.05 GPa。调制比为 1:1 调制周期分别为 2、5、7 和 10 nm 的 TiN/VCN 多层膜的显微硬度分别为 25.38、25.15、28.71 和 25.7 GPa。图中虚线部分为 TiN、VCN 单层膜硬度值和 TiN/VCN 多层膜的混合算法则计算所得硬度值, 即理论值。TiN/VCN 多层膜的理论硬度值采用(2)式估算^[12]:

$$H_{\text{composite}} = [l_{\text{TiN}}/l_{\text{total}}] \times H_{\text{TiN}} + [l_{\text{VCN}}/l_{\text{total}}] \times H_{\text{VCN}} \quad (2)$$

式中: l_{TiN} 、 l_{VCN} 分别代表 TiN 和 VCN 层厚度, l_{total} 代表 TiN 层和 VCN 层的总厚度, H_{TiN} 、 H_{VCN} 分别代表 TiN 和 VCN 的硬度值, $H_{\text{composite}}$ 表示纳米多层膜的理论硬度值。根据式(2)计算得出, 调制比 1:1 的 TiN/VCN 多层膜的理论硬度值均为 23.33 GPa, 实际制备所得的 TiN/VCN 多层膜的硬度值都高于理论硬度值, 调制周期为 7 nm 的多层膜的硬度最高, 比理论硬度值高出 5.38 GPa, 约为理论硬度值的 1.23 倍。

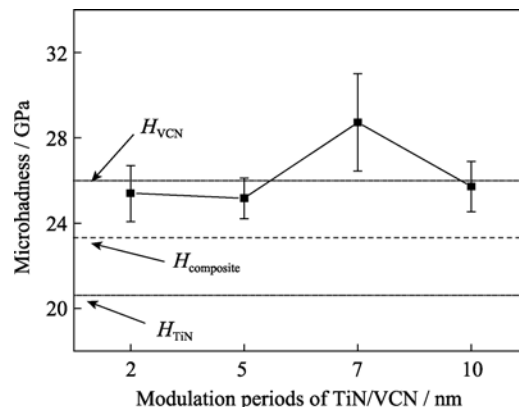


图2 不同调制周期的 TiN/VCN 多层膜(调制比为 1)的显微硬度

Fig. 2 Microhardness of TiN, VCN films and TiN/VCN multilayer films

至今国内外学者曾提出几种理论来解释超硬效应机制: 弹性模量差异致硬、协调应变致硬、Hall-petch 强化、结构势垒致硬以及固溶体强化等^[13-14]。这些机制在一定程度上成功解释了实验现象, 一般认为大调制周期多层膜的超硬现象可用 Hall-petch 模型解释; 而小调制周期多层膜的力学性能受剪切模量差异、协调应变、穿过界面的结构差异以及层内晶粒大小等因素影响^[15]。TiN/VCN 多层膜的调制周期较小, TiN/VCN 多层膜的硬化机制主要可用模量差异和协调应变理论解释^[15]。利用纳米压痕仪测得 TiN 的弹性模量为 252.1 GPa, VCN 的弹性模量为 261.5 GPa, 两者弹性模量相近, 所以 TiN/VCN 多层膜的硬化机制主要为协调应变, 来自于晶格的错配。TiN 和 VCN 两者的晶格常数有差异, 会导致多层膜中的晶格错配。晶格错配度可根据式(3)计算:

$$\alpha = \frac{a_1 - a_2}{(a_1 + a_2)/2} \quad (3)$$

式中 a_1 和 a_2 分别是两种单层膜的晶格常数, a 是晶格错配度。把 XRD 数据得到的 TiN 和 VCN 单层膜的晶格常数代入公式(3), 计算可得 TiN 和 VCN 之间的晶格错配度为 1.7%。协调应变理论认为, 两种不同晶格常数的材料组成纳米多层膜时, 由于两调制层存在晶格错配, 在两者形成的界面处出现共格畸变^[3]。不同调制层因受共格界面应力的影响, 其晶面间距分别增大和减小而相互接近, 在多层膜中形成了以调制周期为周期的拉、压交变应力场, 使得错位难以穿过界面。适当小的周期可以保证具有较大应力值的拉压交替应力场的形成, 相对大周期, 在同样厚度的薄膜中可以沉积更多的周期, 而界面应力是具有加和性的, 这就意味着周期数越多, 位

错启动需要的外加应力就越大,其硬度也越高。然而过小的调制周期可能会因界面的混融而无法形成拉压交替的应力场。因此多层膜的硬度将随着调制周期的减小而增大,直至达到极大值后降低。本工作中 TiN/VCN 多层膜的调制周期为 7 nm 时,薄膜的硬度达到极大值,当多层膜的调制周期继续减小至 5 和 2 nm 时,硬度随之降低。所以,推测 TiN/VCN 多层膜致硬的机理为协调应变。

2.3 摩擦磨损性能

2.3.1 室温摩擦磨损性能

表 2 为 TiN、VCN 单层膜及 TiN/VCN 多层膜室温下的摩擦系数和磨损率。TiN 和 VCN 单层薄膜摩擦系数分别为 0.57 和 0.36,不同调制周期的 TiN/VCN 多层膜的摩擦系数在 0.6 附近波动,磨损率略小于 TiN 单层膜。VCN 复合膜的摩擦系数较低,这是由于薄膜由纳米晶结构和无定形相形式组成,无定形相中含有大量 sp^2 (类石墨)结构 C 原子,在摩擦副表面起着固体润滑剂的作用,能够减小接触面间的剪切力,减小摩擦力,使得含碳薄膜具有减磨性^[16]。TiN 单层膜加上 VCN 调制层后, TiN/VCN 多层膜的摩擦系数仍与 TiN 薄膜相当,没有降低。但 TiN/VCN 薄膜的磨损率与 TiN 相比,有了一定的减小,这是由于 TiN/VCN 多层膜中 VCN 层优异的减磨性使其摩擦磨损性能优于 TiN 单层膜,约为 TiN 的一半。

2.3.2 高温摩擦磨损性能

利用高温摩擦磨损测试仪对本研究制备的 TiN、VCN 单层膜及 TiN/VCN 多层膜进行测试。表 3 为 6 种样品的高温摩擦系数和磨损率。TiN 在 700℃ 下的摩擦系数为 0.52, VCN 单层膜和 TiN/VCN 多层膜的摩擦系数比 TiN 单层膜的小。调制周期为 5 和 7 nm 的 TiN/VCN 多层膜的磨损率较 TiN 单层膜低 $3 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 以上。图 3 是 TiN 和 VCN 单层膜高温摩擦实验后的磨痕图片,图 4 是调制周期为 10 nm 的

TiN/VCN 多层膜经 30 min 高温摩擦磨损试验后,利用扫描电镜分析的磨痕形貌及成分的结果。由图 3、4 可知,所有薄膜的磨痕均较浅,磨损量不大。通过元素分析, TiN/VCN 多层膜中 Ti、V 和 O 元素的原子百分比分别为 16.6%、21%和 30.16%,表明多层膜一定程度上已经被氧化了。

在高温(700℃)下,空气中的水蒸气含量极少,并且充当固体润滑剂的碳的化学性能和(或者) sp^2 结构在高温下已破坏,单层膜和多层膜中的碳元素不再充当润滑剂^[17]。然而薄膜中的 Ti 和 V 元素在高温下氧化生成 Magnéli 相 V_2O_5 和 TiO_2 ,此时薄膜主要由 V_2O_5 和 TiO_2 来充当润滑剂^[10]。

利用晶体化学原理建立的高温条件下氧化物润滑性模型^[18]认为,电离势越高,氧化物中的阳离子越容易被周围的阴离子键合,如 B_2O_3 、 Re_2O_7 、 V_2O_5 等。这些氧化物的熔点很低,是因为阳离子被周围的阴离子完全键合,所以这些阳离子和系统中的其他阳离子没有化学作用。相反那些电离势较低的氧化物(如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 等)很稳定,主要是因为这类氧化物中的阳离子相互作用形成了共价键或离子键,以至于在高温时也很难被剪切断裂。这一模型可用来预测氧化物或者高温时被氧化的光滑表面的摩擦磨损性能。由图 4 和文献[10]可知,本研究中制备的 TiN/VCN 多层膜在高温下生成了 Ti 和 V 的氧化物 TiO_2 和 V_2O_5 。由于 TiO_2 的电离势为 5.8, V_2O_5 的电离势为 8.4^[18],因此 V_2O_5 的润滑性优于 TiO_2 。故 VCN 复合膜和 TiN/VCN 多层膜的高温摩擦系数小于 TiN 薄膜。另外, Magnéli 相 V_2O_5 的熔化发生在 685℃ 左右^[19]。700℃ 时, VCN 单层膜及 TiN/VCN 多层膜表面的 V_2O_5 不断熔化成液态,充当了液体润滑剂,减小了接触面的剪切力^[10,20]。故 TiN 单层膜加上 VCN 为其一调制层后,高温摩擦磨损性能得到一定程度的改善。

表 2 制备的薄膜室温下的摩擦系数和磨损率

Table 2 Friction coefficient and wear rate of different films at room temperature

Sample	TiN	VCN	TiN/VCN-2	TiN/VCN-5	TiN/VCN-7	TiN/VCN-10
Friction coefficient	0.57	0.36	0.65	0.62	0.66	0.58
Wear rate $/(\times 10^{-14}, \text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	5.91	2.22	1.23	3.64	2.45	3.35

表 3 制备的薄膜 700℃ 下的摩擦系数和磨损率

Table 3 Friction coefficient and wear rate of different films at 700℃

Sample	TiN	VCN	TiN/VCN-2	TiN/VCN-5	TiN/VCN-7	TiN/VCN-10
Friction coefficient	0.52	0.40	0.40	0.46	0.41	0.41
Wear rate $/(\times 10^{-14}, \text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	10.97	6.89	11.20	7.24	7.88	9.23

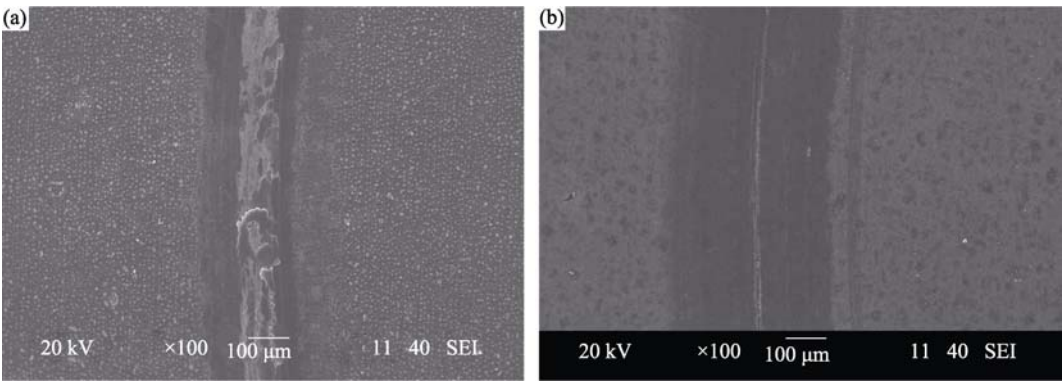


图 3 TiN(a)和 VCN(b)单层膜 700℃摩擦磨损试验后的磨痕 SEM 照片
Fig.3 SEM images of wear scar of TiN (a) and VCN (b) single films at 700℃

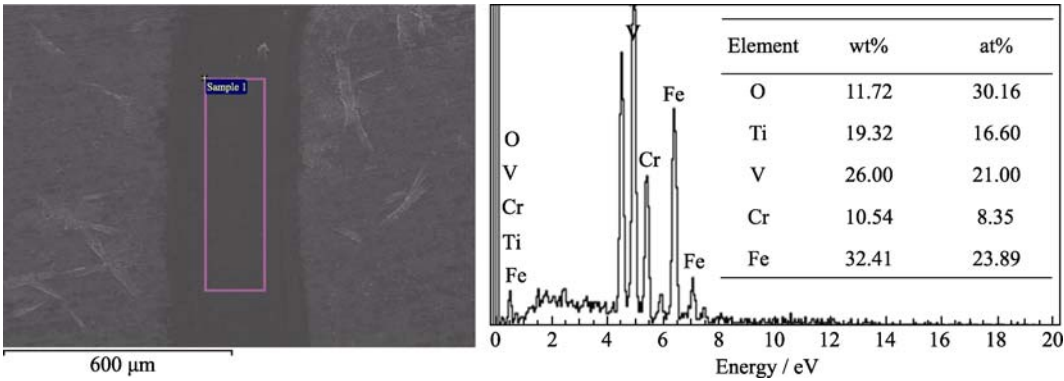


图 4 调制周期为 10 nm 的 TiN/VCN 多层膜 700℃摩擦磨损实验后磨痕照片和成分分析
Fig. 4 SEM images and EDS analysis of wear scar of TiN/VCN multilayer films with 10 nm modulation periods at 700℃

3 结论

1) 调制比为 1, 不同调制周期的 TiN/VCN 多层膜以 δ -NaCl 面心立方结构为主。TiN/VCN 多层膜的硬度都高于混合法则法计算所得硬度值, 调制周期为 7 nm 的多层膜的硬度值最高为 28.71 GPa, 比混合法则计算所得硬度值高 5.38 GPa, 约为混合法则计算所得硬度值的 1.23 倍。

2) 室温下, TiN 单层膜和 TiN/VCN 多层膜的摩擦系数均在 0.6 左右; TiN 的磨损率为 $5.91 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而 TiN/VCN 多层膜的磨损率约为 TiN 的一半。TiN/VCN 多层膜的室温摩擦磨损性能比 TiN 单层膜有所改善。

3) 700℃时, VCN 单层膜和 TiN/VCN 多层膜的摩擦系数接近 0.4, 低于 TiN 单层膜(0.52); TiN/VCN 多层膜的磨损率也略小于 TiN 单层膜。TiN/VCN 多层膜的高温摩擦磨损性能优于 TiN 单层膜。

参考文献:

[1] Hovsepian P E, Münz W D. Recent progress in large-scale produc-

tion of nanoscale multilayer/superlattice hard coatings. *Vacuum*, 2003, **69**(1/2/3): 27–36.

[2] Strong K L, Zabinski J S. Tribology of pulsed laser deposited thin films of cesium oxythiomolybdate(Cs_2MoOS_3). *Thin Solid Films*, 2002, **406**(1/2):174–184.

[3] WANG Lei, DONG Shi-Run, YOU Jian-Fei, *et al.* Microstructure and microhardness of Ti(C,N) and TiN/Ti(C,N) multilayer films. *Transaction of Materials and Heat Treatment*, 2010, **31**(2): 113–118.

[4] Zhang G J, Li B, Jiang B L, *et al.* Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(21): 8788–8793.

[5] Lin J L, Moore J J, Brajendra M, *et al.* CrN/AlN superlattice coatings synthesized by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering with different CrN layer thicknesses. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(20): 5798–5804.

[6] AN Jian, ZHANG Qing-Yu. Structures and tribological properties of TiN/TaN multilayer coatings deposited on silicon wafer by magnetron sputtering. *Tribology*, 2005, **25**(1): 7–12.

[7] Chu K, Shen Y G. Mechanical and tribological properties of

- nanosctructured TiN/TiBN multilayer films. *Wear*, 2008, **265(3/4)**: 516–524.
- [8] Zhou Z, Rainforth W M, Luo Q, *et al.* Wear and friction of TiAlN/VN coatings against Al_2O_3 in air at room and elevated temperatures. *Acta Materialia*, 2010, **58(8)**: 2912–2925.
- [9] Grigore E, Ruset C, Li X, *et al.* The influence of carbon content on the characteristics of V–C–N coatings deposited by combined magnetron sputtering and ion implantation(CMSII). *Surface and Coatings Technology*, 2010, **204(12/13)**: 2006–2009.
- [10] XU Jun-Hua, CAO Jun, YU Li-Hua. Microstructures, mechanical properties and friction properties of TiVCN composite films. *Acta Metallurgica sinica*, 2012, **48(5)**: 555–560.
- [11] Martínez-Martínez D, Sánchez-López J C, Rojas T C, *et al.* Structural and microtribological studies of Ti–C–N based nanocomposite coatings prepared by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 2005, **472(1/2)**: 64–70.
- [12] DONG Song-Tao, YU Li-Hua, XUE An-Jun, *et al.* Microstructure and properties of TiAlN/CrAlN nanostructured multilayer films. *Transaction of Materials and Heat Treatment*, 2010, **31(8)**: 122–126.
- [13] YU Li-Hua, DONG Song-Tao, DONG Shi-Run, *et al.* Epitaxial growth and mechanical properties of AlN/ Si_3N_4 nanostructured multilayers. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57(8)**: 5151–5158.
- [14] YU Li-Hua, DONG Shi-Run, XU Jun-Hua, *et al.* Superhardness effect of Ta/TiN and NbN/TiN nanostructure multilayers and its mechanism. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57(11)**: 7063–7068.
- [15] YU Li-Hua, DONG Shi-Run, XU Jun-Hua. Microstructure and mechanical properties of AlN/BN nanostructured multilayers. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57(12)**: 7776–7782.
- [16] 李铭志. C 掺杂对 CrTiAlN 镀层的组织结构和性能研究. 西安: 西安理工大学硕士论文, 2010.
- [17] Meng J H, Lu J J, Wang J B, *et al.* Tribological behavior of TiCN-based cermets at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering*, 2006, **418(1/2)**: 68–76.
- [18] Ali E A. Crystal chemical approach to formulation of self-lubrication nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **200(5/6)**: 1792–1796.
- [19] Kutschej K, Mayrhofer P H, Kathrein M, *et al.* Influence of oxide phase formation on the tribological behaviour of Ti–Al–V–N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **200(5/6)**: 1731–1737.
- [20] Mayrhofer P H, Hovsepian P Eh, Mitterer C, *et al.* Calorimetric evidence for frictional self-adaptating of TiAlN/VN superlattice coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **177-178(30)**: 341–347.