

## Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 纳米涂层的制备及其力学性能

黄若轩<sup>2</sup>, 孙 鹏<sup>1</sup>, 朱芳萍<sup>1</sup>, 祁正兵<sup>1</sup>, 王周成<sup>1</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院; 2. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

**摘 要:** 采用直流与射频共溅射技术制备 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 纳米涂层。通过改变 Si 靶溅射功率控制涂层中 Si 含量, 研究了不同 Si 含量对 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层的物相结构、晶粒尺寸、硬度和摩擦磨损性能的影响, 探索了 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 纳米涂层的致硬机理。结果表明: Si 的掺入影响 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层的择优取向和相结构, 随着 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层中 Si 含量的增加, 涂层截面的形貌由柱状晶转变为非柱状等轴晶, 其结构的变化为: 固溶体→nc-ZrN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构→非晶结构。涂层的晶粒尺寸在 12~30 nm 之间。对于 Si 含量低于 3.14% (摩尔分数)的 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层, 由于固溶强化作用使硬度随 Si 含量增加而增大, 对于 Si 含量高于 3.14%的 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层, 通过晶粒的转动和原子在晶界的移动能产生塑性形变, 提高了涂层塑性形变能力, 使得硬度下降。Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层的耐磨损性能随 Si 含量的增加而增强。

**关键词:** 氮化硅锆涂层; 硬度; 摩擦因数; 磨损性能

中图分类号: TG174.444 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2010)10-1886-05

### PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N NANO-COATINGS

HUANG Ruoxuan<sup>2</sup>, SUN Peng<sup>1</sup>, ZHU Fangping<sup>1</sup>, QI Zhengbing<sup>1</sup>, WANG Zhoucheng<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering; 2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N nano-coatings were deposited by direct current and radio frequency co-sputtering from zirconium and silicon. The Si contents in the Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N coating were varied by changing the power applied to the Si target. The influences of Si content on the phase structure, composition, crystal sizes, hardness and tribological properties of Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N coatings were investigated, and the hardening mechanism of the coatings was explored. The results show that the addition of Si significantly affects the orientation and phase structure of Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N coatings. When Si content increased, the cross-section morphology of the coating changes from column structure to non-column structure, the microstructure changes from solid solution to nc-ZrN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and then to amorphous. The grain size in the coating is from 12 to 30 nm. When Si adding content is lower than 3.14% in mole, its hardness of Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N coatings increases with the increase of Si content, which is taken as the result of solid solution hardening; while for Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N coatings with the Si contents higher than 3.14% in mole, as a result of atomic sliding in the grain boundaries and grain rotation, its hardness decreases with the increase of Si content. The coatings with higher Si contents have better wear resistance.

**Key words:** zirconium silicon nitride coatings; hardness; friction factor; abrasion property

近年来纳米复合涂层受到越来越多的关注, 这种涂层材料至少有两相,<sup>[1]</sup> 一个是纳米晶粒相, 另一相是由非晶相包裹在纳米晶粒周围构成的晶界。这种特殊的结构使得纳米复合涂层具有更好的机械性能和稳定性。TiSiN 纳米复合涂层具有典型的这类结构, 通常写为: nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (其中 nc 表示纳米晶粒相)。Veprek 等<sup>[2-5]</sup>和 Diserensa 等<sup>[6]</sup>通过深入

研究, 指出 TiSiN 纳米复合涂层具有高硬度, 在空气中 800 °C 下仍有好的抗氧化能力、低的磨损率和优良的切削性能, 即这类涂层具有良好的综合力学性能。<sup>[7-9]</sup> 在多种纳米复合涂层中, 对 TiSiN 体系的研究最为广泛, 而对于 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 体系的研究则相对较少。Pilloud 等<sup>[10]</sup>在 ZrN 基涂层中掺入 Si 元素, 发现当 Si 含量达到某一量值时能形成纳米复合结

收稿日期: 2010-02-05。 修改稿收到日期: 2010-05-04。

基金项目: 国家科技支撑计划(2007BAE05B04)资助项目。

第一作者: 黄若轩(1984—), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 王周成(1963—), 男, 教授。

Received date: 2010-02-05. Approved date: 2010-05-04.

First author: HUANG Ruoxuan (1984—), male, graduate student for master degree.

E-mail: hrx0330@yahoo.com.cn

Correspondent author: WANG Zhoucheng (1963—), male, professor.

E-mail: zcwang@xmu.edu.cn

构,认为  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的硬度是由择优取向、内应力和涂层中非晶态含量共同作用来决定的。Sandu 等<sup>[11]</sup>和 Pierson 等<sup>[12]</sup>研究了 Si 含量对  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的结构、形貌、电学和光学性能的影响。Daniel 等<sup>[13]</sup>研究了  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的热稳定性,指出当涂层中的 Si 含量高于 25%(摩尔分数)时  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层具有良好的热稳定性,可以在材料表面的高温保护或高速切削等方面得到应用。这些研究没有指出 Si 的引入对涂层摩擦学性能的影响。另外,最近 Ovid'ko<sup>[14]</sup>和 Schiøtz 等<sup>[15]</sup>指出,当晶粒尺寸小到一定程度时,材料的塑性变形主要是由晶粒的转动或者原子在晶界的滑移引起的,这个临界晶粒尺寸约为 10~15 nm。因此,对于纳米结构  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的致硬机理也需进行进一步探讨。

实验采用直流与射频共溅射方法,通过改变 Si 靶溅射功率制备出不同 Si 含量的  $Zr_{1-x}Si_xN$  纳米涂层,研究了不同 Si 含量对  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的物相结构、晶粒大小、硬度以及摩擦磨损性能的影响,并对  $Zr_{1-x}Si_xN$  纳米涂层的致硬机理进行了探讨。

## 1 实 验

### 1.1 $Zr_{1-x}Si_xN$ 涂层制备

采用直流与射频共溅射技术制备  $Zr_{1-x}Si_xN$  纳米涂层。Zr 靶采用直流电源,其溅射功率固定为 250W, Si 靶采用射频电源,通过改变射频功率控制涂层中的 Si 摩尔含量(0~7.68%)。选择 WC-Co 硬质合金和硅片为基体材料,沉积前将硬质合金基体进行机械抛光,再先后经丙酮、无水乙醇超声清洗各 5 min,烘干后进行沉积。溅射室本底真空度为  $8 \times 10^{-4}$  Pa,基体加热至 300 °C 后,采用 Hall 离子源清洗基体 10 min。溅射时,基体温度为 300 °C, Ar 和  $N_2$  总通气量控制在 1 mL/s,其中  $N_2$  通量为 0.2 mL/s,工作压力固定在 0.5 Pa,通过改变溅射时间控制涂层厚度在  $(1.8 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 。

### 1.2 微观结构及力学性能表征

应用荷兰 Philips 公司产 Panalytical X'pert 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的晶体结构。根据 Scherrer 公式,采用(200)衍射峰的位置及其半高宽计算晶粒大小。<sup>[16]</sup>用 JXA-8100 型电子探针显微分析测试涂层化学成分和磨损轨迹的能谱(energy dispersive spectroscopy, EDS)。用 LEO1530 型场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)研究涂层的截面形貌。采用美国 VEECO 公司产 Dektak3 型表面轮廓仪

(profilometer)测试涂层厚度及磨损轨迹轮廓。应用瑞士 Coating Surface Measurement (CSM)公司产纳米压痕仪(nanoindentation)测试涂层的硬度,根据 ISO 14577 标准,控制压入深度小于涂层厚度的 1/10。每个试样测试 5 点,取其平均值。磨损试验在 CSM 公司 Tribometer 球-盘式磨损试验机上进行:采用  $\phi 6$  mm 的 100Cr6 不锈钢球作为标准对磨材料,试验载荷为 2N,磨盘转速为 0.05 m/s,磨损轨迹半径为 2 mm,测试时间为 12 min,环境湿度为 55%,常温下测试。磨损后用轮廓仪测试磨损轨迹的截面轮廓并得到截面磨损面积,与磨损轨迹的长度相乘得到磨损体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Zr_{1-x}Si_xN$ 纳米涂层的相结构分析

图 1 为不同 Si 含量  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层 XRD 谱。由图 1 可见:纯 ZrN 涂层呈现(111)与(200)混合取向,(200)峰略强于(111);而 Si 的掺入明显改变了涂层的择优取向, Si 含量达到 1.26% (摩尔分数,下同)时,涂层的(200)取向占优,相比于纯 ZrN 涂层,其(111)峰略有减弱,而(200)峰则有明显增强;随着 Si 含量增加至 3.14%,涂层依然为(200)择优取向,但其强度已经有所下降,(111)峰则明显减弱。当 Si 含量增加到 5.12%时,(111)峰消失,(200)峰变宽减弱。在 Si 含量达到 7.68%时,所有衍射峰都消失,涂层结构为近似非晶态。<sup>[10]</sup>由 XRD 分析结果可以看出:在 ZrN 涂层中掺入 Si 元素会抑制涂层沿(111)取向生长,但在 Si 含量较低时,却能促进涂层沿(200)方向生长。根据 Zr(0.162 nm), Si(0.117 nm)和 N(0.053 nm)原子半径数据可知, Si 不能进入 ZrN 的间隙中,

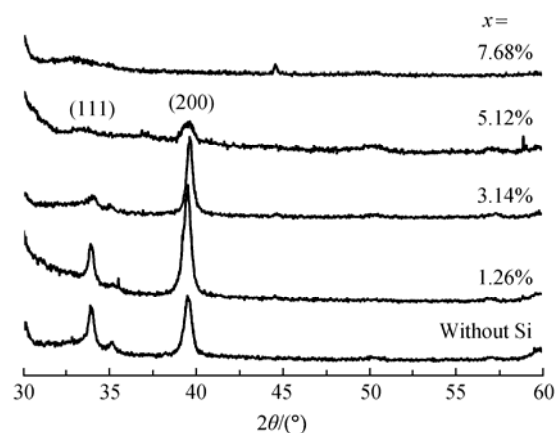


图 1 不同 Si 含量  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的 XRD 谱  
Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of  $Zr_{1-x}Si_xN$  coatings with different mole fraction of Si contents  
x—Mole fraction of Si (the same below).

而只能在涂层晶格中以取代 Zr 原子的方式形成固溶体，<sup>[17]</sup> 此时涂层的截面形貌为柱状结构，柱状晶的宽度大概为 100 nm，如图 2a 所示。当涂层中 Si 含量达到固溶度后，继续掺 Si 会导致非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的生成。<sup>[10]</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 ZrN 晶粒生长有很强的阻碍作用，因此涂层的结晶度受到影响，(200)衍射峰强度继而减弱。但由于此时 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量较少，只是分布在 ZrN 晶粒的晶界处，且 ZrN 晶粒尺寸为纳米级(晶粒大小与 Si 含量的关系见图 3)，所以形成 nc-ZrN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合结构。当涂层中 Si 含量进一步增加到一定程度时，生成大量的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，严重阻碍 ZrN 晶粒生长，使得晶粒尺寸已经超过了 XRD 所能检测的范围，<sup>[13]</sup> 所以表现为非晶态。由涂层的截面形貌的变化也可证明涂层的结构发生了改变，近似非晶态 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层的截面为非柱状等轴结构，如图 2b 所示。

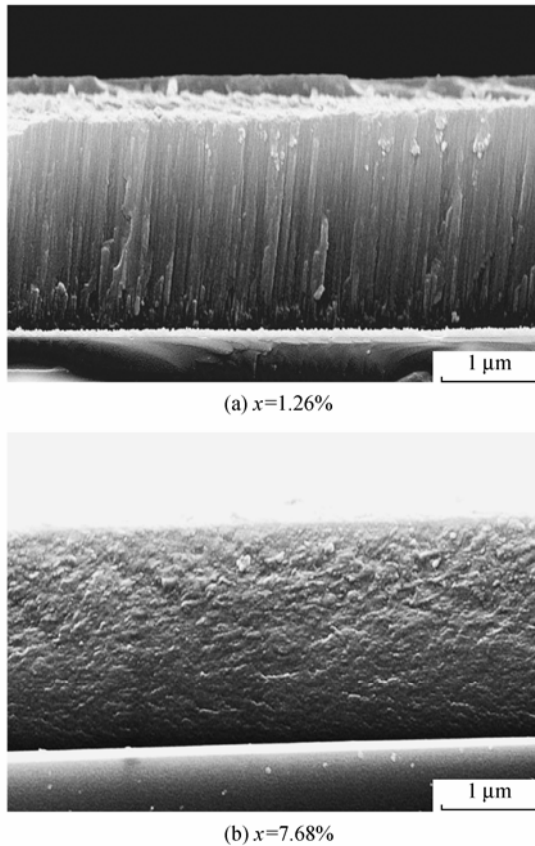


图 2 Si 含量为 1.26%和 7.68%的 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层截面形貌的 SEM 照片

Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) photographs of cross-section morphology of Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N coatings with different Si contents of 1.26% and 7.68% in mole

由以上 XRD 和截面形貌分析，可得出以下结论：Si 的掺入直接影响 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层的择优取向，抑制涂层沿(111)生长，对于(200)取向的影响是先促

进后抑制；随着 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层中 Si 含量的增加，涂层截面形貌由柱状晶转变为非柱状等轴晶。结构的变化为：固溶体→nc-ZrN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构→近似非晶结构，由本实验得到的以上 3 种结构对应的 Si 含量分布的大致范围分别是：0~3%，3%~5%，5%~。

2.2 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 纳米涂层致硬机理的研究

图 3 为不同 Si 含量 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层的硬度及晶粒尺寸变化曲线。由图 3 可以看出：涂层的晶粒尺寸在 12~30 nm 之间，即涂层的晶粒是纳米尺寸。随 Si 含量的增加，晶粒尺寸先增大，在 Si 含量超过 3.14%后晶粒尺寸减小。当涂层完全为非晶态时，即在 Si 含量超过 7.68%以后，由于没有(200)衍射峰的出现，所以无法通过 Scherrer 公式计算得到晶粒尺寸。由图 3 可见：Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层的硬度随 Si 含量的变化与涂层的晶粒尺寸有着相同的变化趋势。这与 Veprek 等<sup>[5]</sup>通过对 TiSiN 的研究得到的随着 Si 含量的增加涂层硬度增加的结论相反。Veprek 等认为是由于 Si 含量的增加使晶粒减小，根据传统的 Hall-Petch 效应，晶粒尺寸的减小可以提高材料抵抗塑性变形的能力，增加材料的硬度及强度，晶粒大小对材料的塑性变形有着重要的影响。但是 Hall-Petch 效应只适用于一定晶粒尺寸，当材料的晶粒过小时，单个晶粒中已容不下 1 个位错，更不能产生位错的堆积与交割，所以位错滑移理论已经不是产生材料塑性变形的原因。Ovid'ko<sup>[14]</sup>及 Schiøtz 等<sup>[15]</sup>指出，当晶粒尺寸小于临界尺寸(10~15 nm)时，塑性变形主要是晶粒的转动或者原子在晶界的滑移引起的。这个理论可以解释本实验得到的结果。当涂层中的 Si 含量较低时，此时的 Si 是以置换 Zr 原子的形式存在于涂层中，随着 Si 含量的增加，涂

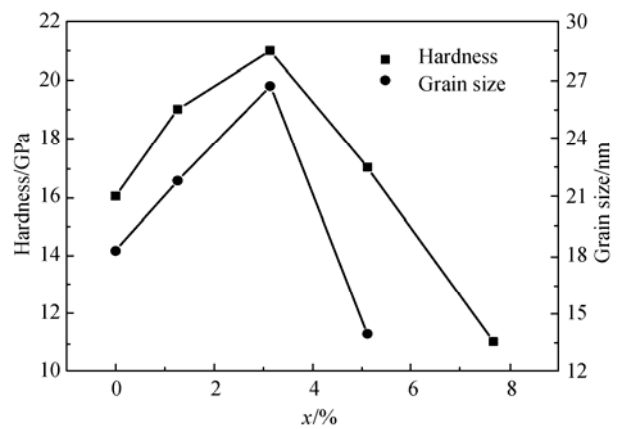


图 3 不同 Si 含量 Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N 涂层的硬度及晶粒大小  
Fig.3 Variation of hardness and grain size of Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N coatings with different Si contents

层固溶程度增加,使晶格畸变加剧,进而增加了位错运动的阻力,难以发生塑性变形,使得涂层硬度增加。所以低 Si 含量的  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的硬度随 Si 含量的增加而增大,是固溶强化的致硬机制造成的。对于高 Si 含量的  $Zr_{1-x}Si_xN$  纳米涂层,晶粒尺寸减小, Si 在晶界处以非晶态  $Si_3N_4$  形式存在,并随 Si 含量的增加而增加,逐渐降低涂层的结晶度,使单位体积内晶界原子数增多,涂层中晶粒的转动和原子在晶界的移动能力增强,导致了涂层抵抗塑性变形能力的减小,<sup>[18]</sup> 涂层硬度下降。所以高 Si 含量的  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的硬度随 Si 含量的增加而减小,是由晶粒转动和原子在晶界滑动引起塑性形变的致硬机制造成的。

### 2.3 $Zr_{1-x}Si_xN$ 纳米涂层摩擦学性能

图 4 为不同 Si 含量  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层摩擦因数随时间变化曲线。由图 4 可见: Si 含量为 7.68% 的非晶态结构涂层具有最低的摩擦因数( $\mu=0.17\pm 0.02$ )。随着 Si 含量的降低,涂层摩擦因数逐渐升高。Si 含量为 5.12% 和 3.14% 涂层的摩擦因数稳定在  $0.50\pm 0.03$  和  $0.70\pm 0.05$  之间。Si 含量为 1.26% 时  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层与 ZrN 的摩擦因数相近,都稳定在  $0.8\sim 0.9$  之间。

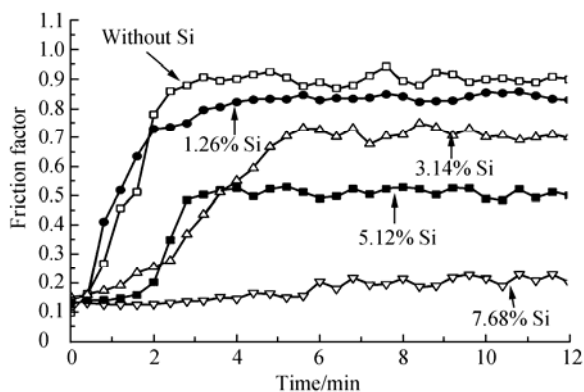


图 4 不同 Si 含量  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层摩擦因数随时间变化曲线

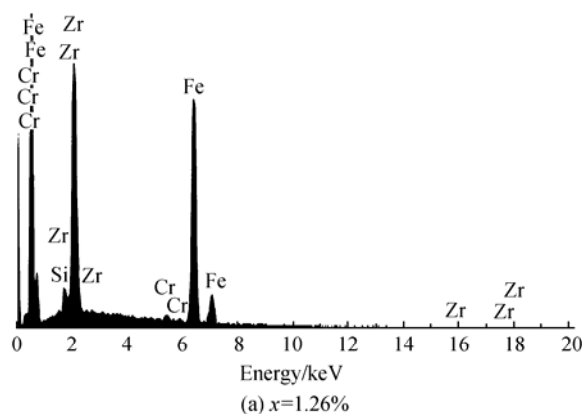
Fig.4 Variation of friction factor of  $Zr_{1-x}Si_xN$  coatings with different Si contents vs time

Testing conditions: The testing was performed at room temperature using a 100Cr6 steel ball (diameter of 6 mm) as a counterpart. All measurements were done under the load of 2 N, linear speed of 0.05 m/s, testing time of 12 min and relative humidity of air 55%. The radius of a wear test track was 2 mm.

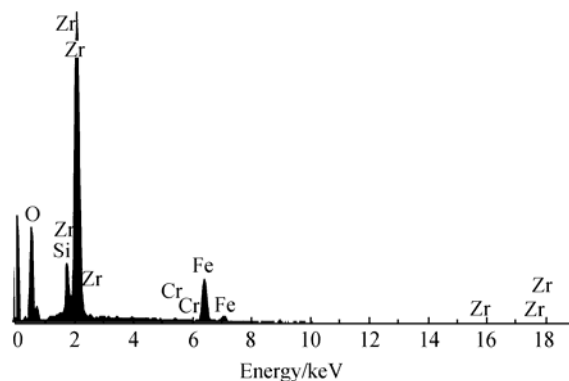
涂层的体积磨损率为磨损体积除以载荷和磨损距离之积。不同 Si 含量  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的体积磨损率依次为:  $x(Si)=7.68\%$  时,  $9.95 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ;  $x(Si)=5.12\%$  时,  $4.24 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ;  $x(Si)=$

$3.14\%$  时,  $8.54 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ;  $x(Si)=1.26\%$  时,  $1.39 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ;  $x(Si)=0$  时,  $2.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。由上述结果可见,随着 Si 含量的降低,涂层的体积磨损率增加。综合考虑摩擦因数与磨损率的测试结果,可以发现,尽管非晶态  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的硬度较低,但是其具有最佳的耐磨性。这与 Rebholz 等<sup>[19]</sup> 的脆性陶瓷薄膜的摩擦学性能与其硬度对弹性模量的比值有关的结论(涂层的硬度对弹性模量的比值越接近 0.1,其耐磨性越好)相反。经过计算发现,本实验制备涂层的硬度对弹性模量的比值都在 0.65 左右。这是由非晶态  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的成分和结构造成的,即高 Si 含量和非晶态结构。

图 5 为 Si 含量为 1.26% 和 7.68% 的  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层磨损轨迹的能谱。由图 5 可以看出:在高 Si 含量的条件下,涂层的磨损轨迹上有 O 元素,而来自对磨材料的 Fe 和 Cr 元素相对较少,说明此时涂层与钢球间的磨损比较微弱。这是由于摩擦导致涂层中的 Si 被氧化形成  $SiO_2$ , 在一定的湿度条件下  $SiO_2$  可以与水形成  $Si(OH)_4$ ,<sup>[20]</sup> 这种水合非晶氧化硅对涂层具有保护作用,在磨损过程中起到了润滑层的



(a)  $x=1.26\%$



(b)  $x=7.68\%$

图 5 Si 含量为 1.26% 和 7.68% 的  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层磨损轨迹的 EDS 谱

Fig.5 Energy dispersive spectroscopy (EDS) spectra of the wear tracks of  $Zr_{1-x}Si_xN$  coatings with different Si contents

作用,从而降低了摩擦系数和磨损率。<sup>[21]</sup>但是在低 Si 含量时,这种润滑层难以形成。由图 5a 可见:在 Si 含量为 1.26%的  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层磨损轨迹上 Si 含量很小且没有 O 元素,但是却有大量的 Fe 和 Cr 元素(见图 5a),说明此时钢球与  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层之间磨损剧烈,为黏着磨损,导致涂层的摩擦系数和磨损率升高。Takadom 等<sup>[22]</sup>在对 TiN 涂层摩擦学性能的研究中也得到过类似结果。以上分析表明: $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的摩擦学性能同样受到 Si 含量的显著影响。

### 3 结 论

(1) Si 的掺入直接影响  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的择优取向,抑制涂层沿(111)方向生长,对于(200)取向是先促进后抑制。随着  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层中 Si 含量的增加,涂层截面形貌由柱状晶转变为非柱状等轴晶。其结构的变化为:固溶体 $\rightarrow$ nc-ZrN/ $\alpha$ - $Si_3N_4$ 结构 $\rightarrow$ 非晶结构。

(2) 随着 Si 含量的增加, $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层硬度先增大后减小。当涂层中的 Si 含量较低时,此时的 Si 是以置换 Zr 原子的形式存在于涂层中,随着 Si 含量的增加涂层固溶度增加,由于这种固溶强化机制导致涂层的硬度随 Si 含量的增加而增大;对于高 Si 含量的  $Zr_{1-x}Si_xN$  纳米涂层,晶界处形成的非晶态  $Si_3N_4$  随 Si 含量的增加而增加,晶粒尺寸减小,使涂层中晶粒的转动和原子在晶界的移动能力增强,导致了涂层抵抗塑性变形能力的减小,涂层硬度下降。

(3)  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的耐磨损性能随 Si 含量的增加而增强。低 Si 含量与高 Si 含量对应的  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层与对磨钢球之间发生黏着磨损,摩擦系数及磨损率较大。对于高 Si 含量的涂层,在摩擦过程中形成的水合非晶氧化硅润滑层,使涂层摩擦系数和磨损率降低。Si 含量的提高改善了  $Zr_{1-x}Si_xN$  涂层的摩擦学性能。

#### 参考文献:

- [1] VEPREK S. The search for novel, superhard materials [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17(5): 2401–2420.
- [2] VEPREK S, REIPRICH S, LI S Z. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/ $Si_3N_4$  system [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(20): 2640–2643.
- [3] VEPREK S, REIPRICH S. A concept for the design of novel superhard coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 268(1–2): 64–71.
- [4] VEPREK S. Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials [J]. *Surf Coat Technol* 1997, 97(1–3): 15–22.
- [5] VEPREK S, NESLADEK P, NIEDERHOFER A, et al. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 108(1–3): 138–147.
- [6] DISERENSA M, PATSCHEIDER J, LÉVY F. Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN– $SiN_x$  physical-vapor-deposited thin films [J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 120–121: 158–165.
- [7] DISERENSA M, PATSCHEIDER J, LÉVY F. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 108–109 (1–3): 241–246.
- [8] HOLUBAR P, JILEK M, SIMA M. Nanocomposite nc-TiAlSiN and nc-TiN–BN coatings: their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests [J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 120–121: 184–188.
- [9] HE J L, MIYAKE S, SETSUHARA Y, et al. Improved anti-wear performance of nanostructured titanium boron nitride coatings [J]. *Wear*, 2001, 249(5–6): 498–502.
- [10] PILLOUD D, PIERSON J F, MARQUES A P, et al. Structural changes in ZrSiN films vs. their silicon content [J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 180–181: 352–356.
- [11] SANDU C S, MEDJANI F, SANJINES R, et al. Structure, morphology and electrical properties of sputtered ZrSiN thin films: From solid solution to nanocomposite [J]. *Surf Coat Technol*, 2006, 201(7): 4219–4223.
- [12] PILLOUD D, PIERSON J F, PICHON L. Influence of the silicon concentration on the optical and electrical properties of reactively sputtered Zr–Si–N nanocomposite coatings [J]. *Mater Sci Eng B*, 2006, 131: 36–39.
- [13] DANIEL R, MUSIL J, ZEMAN P, et al. Thermal stability of magnetron sputtered Zr–Si–N films [J]. *Surf Coat Technol*, 2006, 201(6): 3368–3376.
- [14] OVID'KO I A. Deformation of nanostructures [J]. *Science*, 2002, 295: 2386–2386.
- [15] SCHIÖTZ J, JACOBSEN K W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper [J]. *Science*, 2003, 301: 1357–1359.
- [16] 王书运. 纳米颗粒的测量与表征 [J]. *微纳电子技术*, 2005, 1: 37–41. WANG Shuyun. *Micronanoelectron Technol (in Chinese)*, 2005, 1: 37–41.
- [17] MAE T, NOSE M, ZHOU M, et al. The effects of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by an r.f. reactive sputtering method [J]. *Surf Coat Technol*, 2001, 142–144: 954–958.
- [18] TUNG H M, HUANG J H, TSAI D G, et al. Hardness and residual stress in nanocrystalline ZrN films: Effect of bias voltage and heat treatment [J]. *Mater Sci Eng A*, 2009, 500(1–2): 104–108.
- [19] REBHOLZ C, LEYLAND A, SCHNEIDER J M, et al. Structure, hardness and mechanical properties of magnetron sputtered titanium–aluminium boride films [J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 120–121: 412–417.
- [20] TAKADOM J, ZSIGA Z, RHOUMA M B, et al. Correlation between friction coefficient and wear mechanism of SiC/ SiC system [J]. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13: 474–476.
- [21] LANCASTER J K. A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear [J]. *Tribol Int*, 1990, 23(6): 371–389.
- [22] TAKADOM J, BENNANI H H. Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear TiN films [J]. *Surf Coat Technol*, 1997, 96(2–3): 272–282.