

# ABS基材表面功能装饰CrCu涂层制备及性能研究

张亚东<sup>1,2</sup> 黄海波<sup>1</sup> 黄飞洪<sup>1</sup> 蒋先春<sup>2</sup> 张 栋<sup>2\*</sup> 汪爱英<sup>2</sup>

(1. 宁波大学 机械工程与力学学院 宁波 315211;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 宁波 315201)

## Preparation and Properties of CrCu Functional Decorative Coating on ABS Substrate

ZHANG Yadong<sup>1,2</sup>, HUANG Haibo<sup>1</sup>, HUANG Feihong<sup>1</sup>, JIANG Xianchun<sup>2</sup>, ZHANG Dong<sup>2\*</sup>, WANG Aiyong<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering and Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

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

**Abstract** Acrylonitrile-butadiene-styrene (referred to as ABS) with low density, good flexibility, easy machining, low cost, has been widely used in automotive, sanitary ware, household appliances and other fields. In order to improve the shortcomings of the traditional electroplating metallization modification technology on ABS surface, this study adopted the dual-target magnetron sputtering coating technology with dry and eco-friendly characteristics to design and prepare CrCu composite modified coating on ABS surface. The effect of Cu content on the composition structure, color, mechanics and weather resistance of the coating was studied. The results showed that the content of Cu in the CrCu composite coating varied from 15.2 to 48.3 at.% when the sputtering current of the Cu target increased from 0.5A to 2A. All the coatings had a columnar growth structure, and Cu was mainly distributed in the lattice structure of Cr (110) in the form of a solid solution. With the increase of Cu content, the CrCu composite coating gradually changed from pure Cr coating silver white to light purple red, and the elastic modulus of the coating decreased, which was better matched with the elastic modulus of the substrate. However, due to the high content of Cu element, the hardness of composite coating decreased. In addition, the introduction of Cu in Cr coating can improve the weather resistance of metal coating on ABS surface.

**Keywords** CrCu composite coating, ABS, Magnetron sputtering, Functional decoration

**摘要** 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(简称为ABS)的密度低、柔韧性好、易于机械加工、成本低,已被广泛应用于汽车、卫浴、家电等领域。为改善传统ABS表面电镀金属改性技术的不足,本文采用具有干式、绿色特点的双靶磁控溅射镀膜技术,在ABS表面设计制备了CrCu复合改性涂层,重点研究了Cu含量对涂层组分结构、色泽、力学及耐候性能的影响。结果表明,调控Cu靶溅射电流从0.5 A增加到2 A,CrCu复合涂层中的铜含量在15.2~48.3%(质量比)之间变化,且所有涂层呈柱状生长结构,Cu主要以固溶形式弥散分布在Cr(110)的主相晶格结构中。随着Cu含量增加,CrCu复合涂层从纯Cr涂层银白色逐渐变为浅紫红色,涂层弹性模量也随之下降,与基材弹性模量匹配更好;但因Cu元素含量过高,复合涂层硬度降低。另外,Cr涂层中Cu的引入能够提高ABS表面金属涂层的耐候性。

**关键词** CrCu复合涂层 ABS 磁控溅射 功能装饰

中图分类号:G3

文献标识码:A

doi:10.13922/j.cnki.cjvt.202112014

高分子聚合物材料具有轻量化优势,在工业中被广泛应用,其中丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(简称为

ABS)因密度低、柔韧性好、易于机械加工及成本低而成为汽车、卫浴、办公用品及家电等领域用量最

收稿日期:2021-12-24

基金项目:浙江省基础公益研究计划项目(LGG22E010011);浙江省自然科学基金(LQ20E020004)

\* 联系人:E-mail: zhangd@nimte.ac.cn

大的聚合物材料。在实际应用中,ABS需要进行表面金属化改性<sup>[1-4]</sup>。传统电镀工艺中,ABS上装饰性电镀铬是广泛使用的一种涂层<sup>[5-7]</sup>。然而,从电镀槽液  $\text{CrO}_3$  中释放出来的六价铬离子( $\text{Cr}^{6+}$ )具有致癌性,对环境和人体健康造成极大危害。

为了用高性能的“清洁”涂层方法替代传统污染严重的电镀铬技术,科研者开始寻求新型表面改性技术<sup>[8-10]</sup>。磁控溅射(MS)所制备涂层表面光滑且易于低温沉积,基材适用广<sup>[11-15]</sup>,因此,在聚合物表面改性领域广受关注。Paulo等<sup>[16]</sup>采用直流磁控溅射技术在ABS表面沉积Cr以及CrN涂层,通过调控Ar/N<sub>2</sub>气流比以获得最优化的电化学稳定性和界面附着力。苏克维苏特等<sup>[17]</sup>研究了在ABS上沉积Cr时溅射功率对涂层硬度和耐磨性的影响,发现溅射功率对镀层晶面择优取向、晶粒尺寸、硬度、杨氏模量和耐磨性有重要影响。上述研究表明采用磁控溅射沉积Cr或CrN涂层作为替代ABS表面电镀铬涂层具有应用前景。

然而,由于ABS基材与磁控溅射制备的Cr或CrN涂层弹性模量、热膨胀系数存在严重失配,在涂层沉积过程中由于强的内应力,使涂层内部机械强度较弱的区域容易发生脆性断裂,表面呈现密集分布的微裂纹。Juergen等<sup>[18]</sup>发现,在磁控溅射沉积CrN涂层过程中由于基底温升,导致涂层产生开裂,并在表面呈现隆起的形貌特征,从而使得涂层的装饰性以及防护性大大降低。在传统电镀Cr的工艺流程中,金属Cu具有较高的热膨胀系数及较低的弹性模量,与ABS基材特性更加匹配,被用作表面金属Cr的过渡层。苗晓军等<sup>[19]</sup>采用磁控溅射方法,通过调控Cr靶和Cu靶功率,制备出一系列不同成分的CrCu合金涂层,发现适量Cu的引入能够提高涂层韧性。Baker等<sup>[20]</sup>采用双靶非平衡磁控溅射在约200℃温度下制备了CrCu(N)涂层,发现微量Cu掺杂对金属Cr具有细晶强化作用,含量为4.6%的CrCu金属涂层的硬度高达20 GPa,具有较好的机械性能。

因此本研究为改善ABS基材表面磁控溅射制备的Cr涂层的耐候性,采用在Cr涂层中复合少量Cu元素,以期解决涂层开裂问题。将CrCu复合涂层应用于ABS基材表面,采用双靶磁控溅射,通过调控Cu靶溅射电流改变复合涂层中Cu元素的含量,重点研究Cu含量对CrCu复合涂层组分结构、色泽、力学性能和耐候性的影响,并初步探究与纯Cr涂层相比CrCu复合涂层是否能够使ABS表面涂层

开裂问题得到改善。

## 1 实验

### 1.1 涂层沉积

本研究用无水乙醇将P型(100)单晶Si片、ABS基片和无衍射硅片衬底进行超声清洗,再将其固定在四面体基架上置于真空腔室内。图1为磁控溅射沉积系统示意图,沉积系统包含一个线性离子源,两个矩形磁控溅射源,溅射源分别安装Cr靶(400×100 mm, 99.99%纯度)和Cu靶(400×100 mm, 99.99%纯度),其中Cr靶链接高功率脉冲电源(ME-LEC SPIK 3000A),Cu靶连接直流电源(EnerStream 5)。待镀膜腔室真空度低于 $3 \times 10^{-5}$  Torr时开始实验,首先将四面体基架旋转至离子源前方自转,用氩离子束进行刻蚀预清洗10 min,其次将基架旋转至Cr靶和Cu靶中间进行自转,同时开启两个溅射靶电源共同沉积获得CuCr复合涂层。沉积时通入Ar流量为40 mL/min(标准状态),在基底上施加100 V的脉冲负偏压,脉冲频率为350 KHz,反向时间为1.1 μs,涂层沉积时间为10 min,HiPIMS电源的靶电压和靶电流波形图如图2所示,其占空比为95%。具体沉积工艺参数见表1。

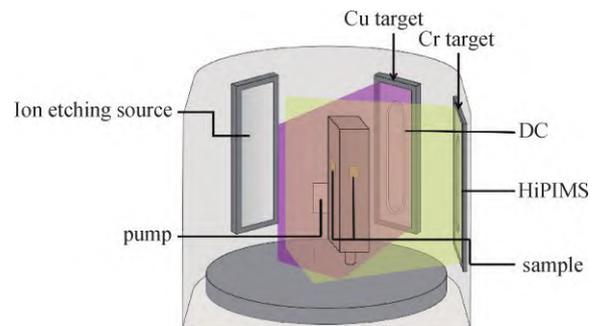


图1 磁控溅射沉积系统的示意图

Fig.1 Schematic diagram of a magnetron sputtering deposition system

### 1.2 涂层表征

用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800)观察ABS基体上涂层的表面形貌,Si(100)易于脆性断裂,因此被用来观察涂层截面形貌<sup>[16-17]</sup>。采用X射线能谱仪(EDS)测量涂层中的元素组成及含量。用X射线衍射(XRD, Bruker D8 Advance衍射仪)表征了涂层的晶体结构,收集角在 $10^\circ$ – $90^\circ$ 范围内。采用聚焦离子束(FIB, Auriga, 德国)对Si(100)涂层样品进行切割与减薄,用透射电子显微镜

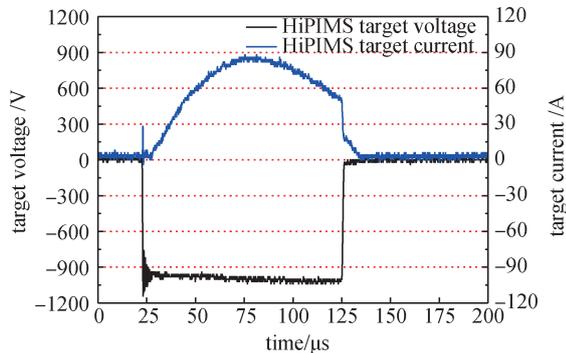


图2 HiPIMS电源的靶电压和靶电流波形图

Fig.2 Typical target voltage and current waveforms of HiPIMS

(TEM, Tecnai F20)研究了涂层的微观结构。使用通用色差仪(NR10QC)测量ABS上不同CrCu复合涂层Lab颜色值。采用纳米压痕仪(MTS, G200)测试涂层的硬度和弹性模量,选用 Berkovich 金刚石压头,其中,每个样品的硬度和弹性模量取测试5次的平均值作为实验结果。根据PV1200:2004-10,在可编程温度和湿度室(HS-050D)中进行耐环境循环试验,一个循环持续600 min(10 h),温度和湿度曲线如图3所示。通过荧光光学显微镜(徕卡DM 2500 M)观察循环试验后涂层的表面形貌。此外,对高低温测试后的样品,利用往复球盘式摩擦试验机(UMT-3, Instruments, America)测试了样品在室温条件下的摩擦学性能,摩擦测试试验条件为法向载荷为1 N,频率为1 Hz,测试时间为10 min。

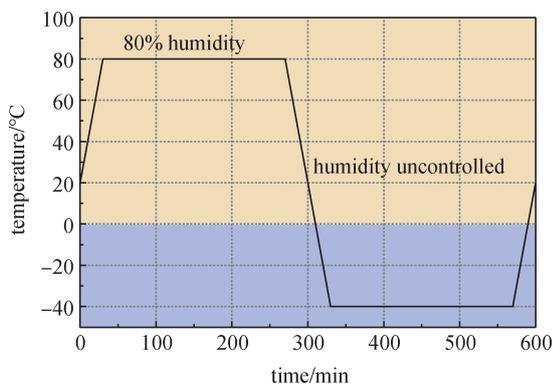


图3 环境测试周期

Fig.3 An environmental test cycle

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的微观形貌及沉积速率

图4是不同Cu靶电流制备的CrCu复合涂层的表面形貌。由图中观察到随着Cu含量的增加,涂层出现截然不同的表面形貌。与纯Cr涂层相比,当Cu

表1 CrCu复合涂层沉积工艺参数及涂层成份

Tab.1 Deposition process parameters and composition of CrCu composite coating

Number	C0	C1	C2	C3	C4
$I(\text{Cu})/\text{A}$	0	0.5	1.0	1.5	2.0
$P(\text{Cr})/\text{W}$	3000	3000	3000	3000	3000
Cr/%	100	84.8	69.6	59.9	51.7
Cu/%	0	15.2	31.4	40.1	48.3

靶电流为0.5 A时,复合涂层表面的颗粒形貌变得光滑,但尺寸没有明显变化;当Cu靶电流增加到1 A时,涂层表面呈现花菜形貌,涂层颗粒间的分界变得模糊,当Cu靶电流进一步增加时,

颗粒边界重新开始变清晰,颗粒度变小。推测与涂层Cr中Cu引入后造成Cr的相结构变化和晶格畸变相关。

图5为不同Cu靶电流制备的CrCu复合涂层的截面形貌。由图中观察到,所有涂层均呈现柱状生长结构;当铜靶电流增加时,涂层的致密度先增加后减小。图6为根据截面形貌测量和计算出的涂层厚度、沉积速率随Cu靶电流的变化曲线。可以发现,当Cu靶电流的增加,涂层厚度和沉积速率呈近似线性的增加。这是因为当Cu靶电流增加时,溅射出的Cu元素也随之增多,故复合涂层厚度和沉积速率也相应增大。

### 2.2 涂层成份及微结构分析

不同工艺参数下涂层的元素组成及成分含量测试结果如表1所示。由表中可知,涂层主要由Cu和Cr两种元素构成,当Cu靶溅射电流由0.5 A增加到2 A,涂层中的Cu含量由15.2%增加至48.3%(质量比)。挑选Cu靶溅射电流为0.5 A的典型样品进行TEM表征,在图7(a)所示的C1涂层的TEM图像中可以发现,涂层沿生长方向呈现出致密的柱状结构,分析选区电子衍射花样7(b)得到衍射环分别对应Cr(110)、Cr(211)、Cr(220)、Cr(222)和Cr(310),这表明不存在结晶Cu相,推测Cu可能形成非晶态或以固溶形式存在于Cr的晶格结构中。由于对应于Cr(110)的衍射环亮度最高,表明形成的Cr相结构可能为(110)择优取向,图7(c)、(d)所示的C1涂层的HRTEM也证明涂层相结构主要为Cr(110)。

为了进一步分析CrCu复合涂层中Cu元素的存在形式,对C1涂层进行元素面分布表征,如图8所示。从图中可以发现,Cr和Cu元素在涂层中均匀分

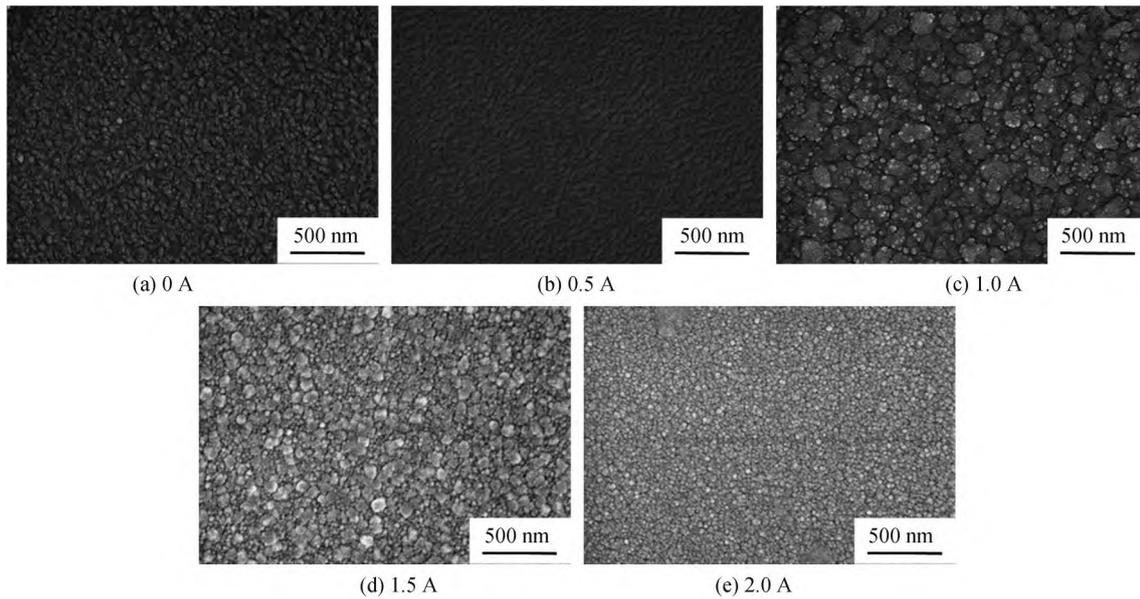


图4 不同Cu靶电流的涂层的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of coating with different Cu target currents

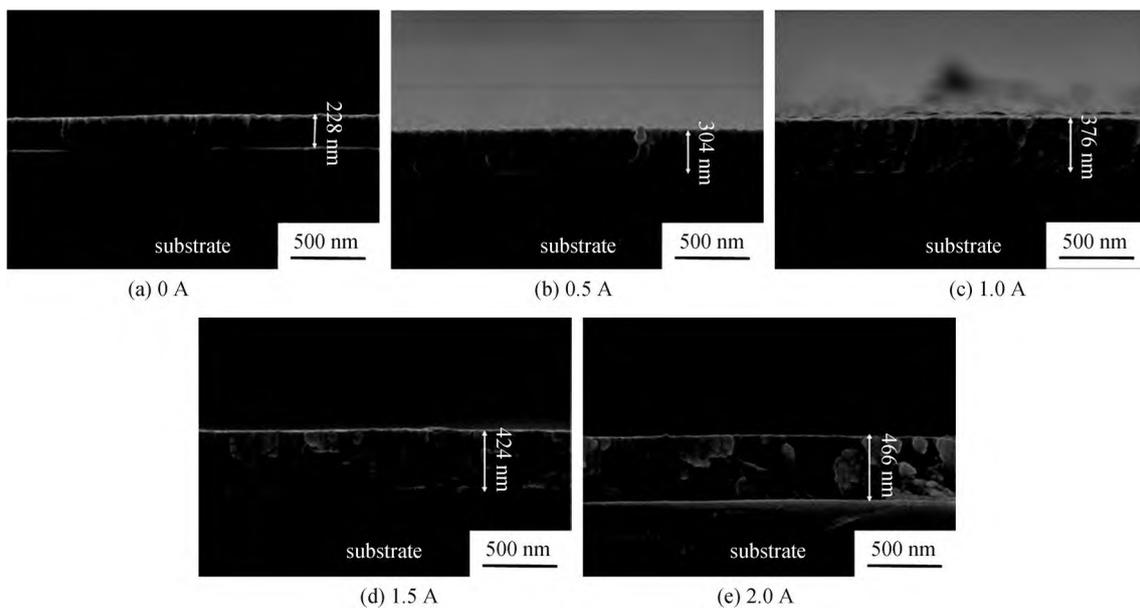


图5 不同Cu靶电流涂层的截面形貌

Fig.5 Cross-section morphology of coating with different Cu target current

布,未发现如文献所述的Cu以非晶态聚集在Cr的晶界处,形成非晶包裹纳米晶结构<sup>[21]</sup>。上述分析表明,本研究所制备的CuCr复合涂层以Cr柱状晶相结构为主,Cu以固溶形式弥散分布于Cr晶格结构中。

图9为不同铜靶电流CrCu复合涂层的XRD图。可以观察到,所有涂层都显示出了明显的Cr(110)择优取向,未观察到Cu的衍射峰,表明不存在结晶Cu相,这与TEM分析结果保持一致;此外,由于Cr

(211)、Cr(220)等其它取向的含量微小,所以在XRD中并没能观测到。由图中还观察到,当涂层中Cu含量增加时,Cr(110)的 $2\theta$ 衍射峰逐渐向低角度偏移,这是由于Cu的固溶导致Cr晶格常数增加。值得注意的是,固溶在Cr中的Cu含量越高,衍射峰值强度逐渐变弱并出现宽化<sup>[22-23]</sup>,结合涂层截面微观形貌分析,这并非是晶粒细化引起的,而是晶格畸变越来越严重而导致的。

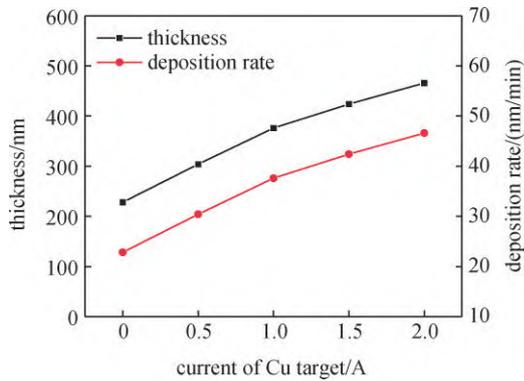


图6 涂层的厚度及沉积速率随Cu靶电流的变化

Fig.6 Variation curves of coating thickness and deposition rate with the current of Cu target

### 2.3 涂层装饰防护性能分析

图 10 (b) 为不同 Cu 靶电流涂层的 CIEL\*a\*b\* 颜色坐标值,其中  $L^*$  代表亮度,值越大,涂层亮度越高, $a^*$  为正值代表红色,负值代表绿色, $b^*$  为正值代

表黄色,负值代表蓝色, $a^*$ 、 $b^*$  的绝对值越大证明涂层颜色越深<sup>[16]</sup>。可以发现涂层中 Cu 的含量增加时,样品的亮度 ( $L^*$  坐标) 整体有小幅下降,但变化不明显,同时  $a^*$  值和  $b^*$  值均出现正向增大,在对应样品上可以观察到涂层从银白色向银白色

中带有浅紫红色的转变。这是因为本实验所采用的 Cr 靶为银白色,Cu 靶为紫红色,当涂层中 Cu 含量少时,涂层显现出 Cr 的银白色,当 Cu 含量持续增加时,涂层逐渐显现出 Cu 的紫红色。

图 11 为涂层硬度 ( $H$ )、弹性模量 ( $E$ ) 和  $H/E$  与铜靶电流的关系。可以看出,当涂层中 Cu 的含量增加时,涂层的弹性模量出现下降的趋势,由于 Cu 的弹性模量相对 Cr 而言较低,故 Cu 的含量越多,涂层的弹性模量越低<sup>[19,23]</sup>,与基材弹性模量更加匹配。然而涂层硬度持续下降,从 17.24 GPa 逐渐下降到 10.41 GPa,并没有出现文献[19]中在细晶强化作用下涂层的硬度增加,分析原因是由于本文复合涂层

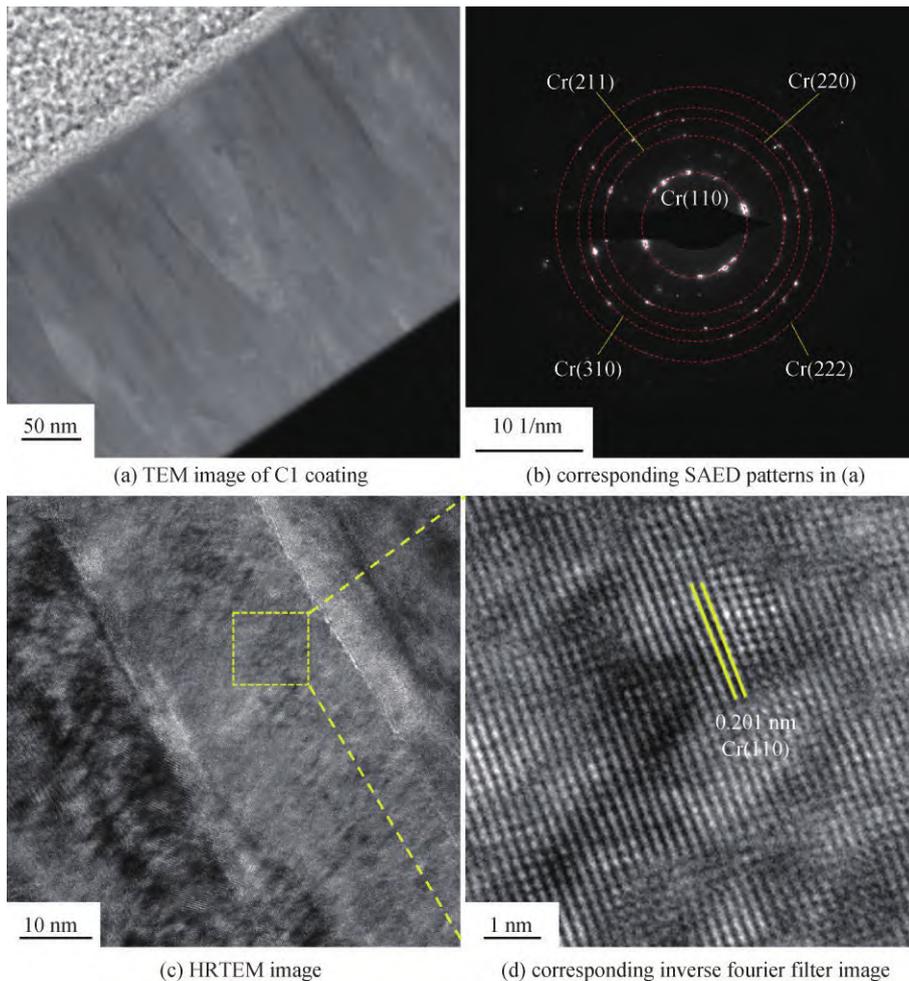


图7 CrCu涂层的透射电镜图像

Fig.7 The transmission electron microscopy image of CrCu coating

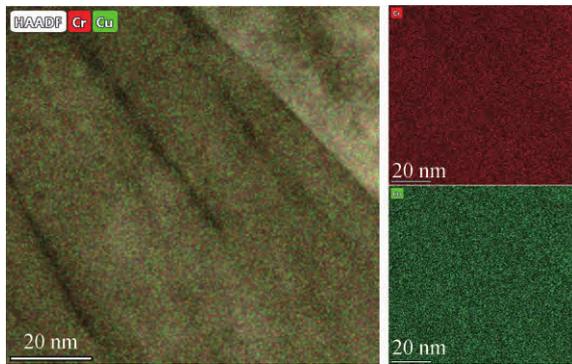


图8 C1涂层的元素分布图

Fig.8 Element distribution of C1 coating

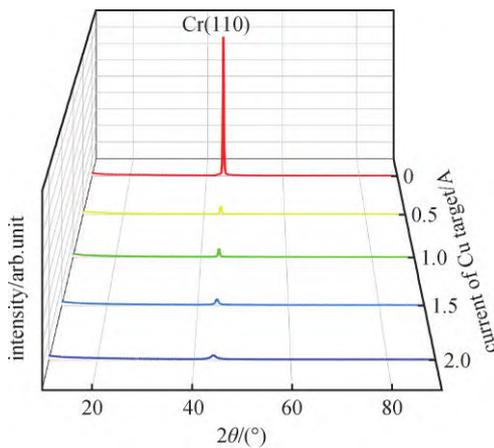


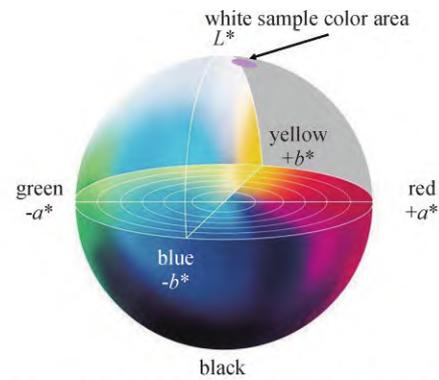
图9 不同铜靶电流CrCu复合涂层的XRD图

Fig.9 The XRD patterns of CrCu composite coatings with different Cu target currents

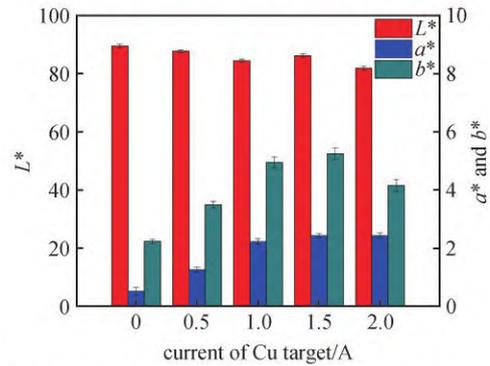
中Cu元素含量过高,即使最小的铜靶电流Cu含量依然高达15.2%。虽然由于Cu的引入导致涂层弹性模量下降,但是涂层的硬度也出现了大幅度下降,因此H/E值基本保持不变。基于以上力学性能分析,采用双靶磁控溅射技术,未获得微量Cu元素的CrCu复合涂层,这表明涂层仅从弹性模量方面与ABS基材更加匹配,然而硬度降低导致涂层耐磨性下降。

不同Cu靶电流CrCu复合涂层高低温测试后的摩擦曲线如图12所示。与纯Cr涂层相比,Cu的引入使得涂层的摩擦系数出现小幅度的下降,其中C2涂层的平均摩擦系数为0.364,与C0涂层0.417的摩擦系数相比,下降了约12.7%。摩擦系数下降的主要原因是涂层中Cu作为润滑相,在摩擦时起到润滑的作用。

通过-40-80℃环境测试初步探究ABS基材表面CrCu复合涂层的耐候性,图13为ABS基材表面



(a) sample color is located in CIE L\*a\*b\* region



(b) color coordinates of different Cu target current coatings

图10 不同Cu靶电流涂层的CIE L\*a\*b\* 图像

Fig.10 CIE L\*a\*b\* images of coatings with different Cu target current

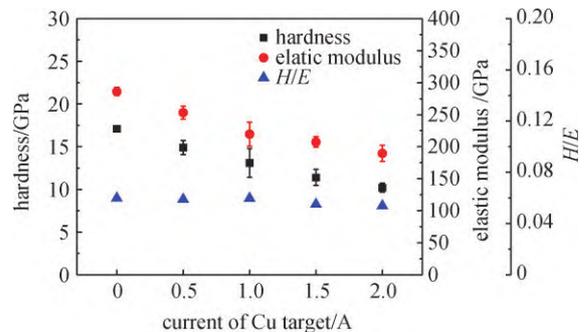


图11 涂层硬度(H)、弹性模量(E)和H/E随Cu靶电流的变化  
Fig.11 Variation curves of film hardness (H), elastic modulus (E) and H/E and current value of copper target

沉积CuCr复合涂层后经过高低温环境测试后涂层表面光学形貌。由图中可以看出C0涂层表面裂纹密度低,而裂纹较深。C1涂层裂纹密度增加,而裂纹宽度和深度变浅;C2涂层表面裂纹密度最小,程度最轻。C3和C4涂层上不仅有裂纹的形成,同时还可以观察到明显的涂层剥落,这表明过多的铜掺杂会导致涂层结合力降低。本研究通过在金属Cr中掺杂Cu元素制备复合涂层,虽然未获得理想的高

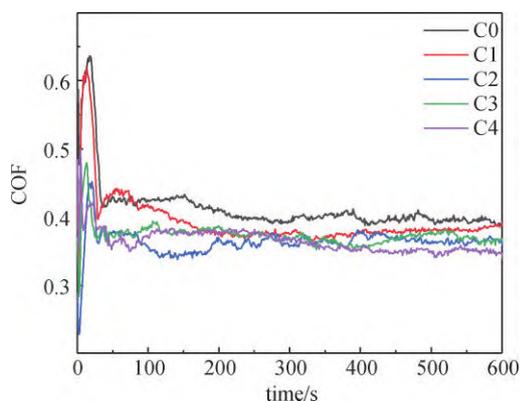


图12 不同Cu靶电流CrCu复合涂层高低温测试后的摩擦曲线

Fig.12 Friction curves of CrCu composite coatings with different Cu target currents tested at high and low temperatures

硬度、低弹性模量的CuCr金属复合涂层,但初步证

明Cu的复合有益于改善ABS表面金属Cr涂层的抗开裂能力,使得涂层耐候性提高。

### 3 结论

采用双靶磁控溅射沉积技术,通过调控Cu靶电流,在ABS基体上制备了Cu含量在15.3~49.2%之间变化的CrCu复合涂层,所制备的涂层均为柱状结构生长,显示出了Cr(110)择优取向,Cu以固溶形式存在于Cr晶格结构中。随着Cu含量的增加,涂层的沉积速率线性增加,涂层致密度先增加后降低,涂层的硬度和弹性模量都呈现出下降的趋势。由于较低弹性模量的复合涂层与基材更加匹配,初步证明Cu元素复合能够改善纯Cr涂层的开裂问题。此外,Cu含量为31.4%的CrCu复合涂层与纯Cr涂层相比,摩擦系数降低了12.7%。

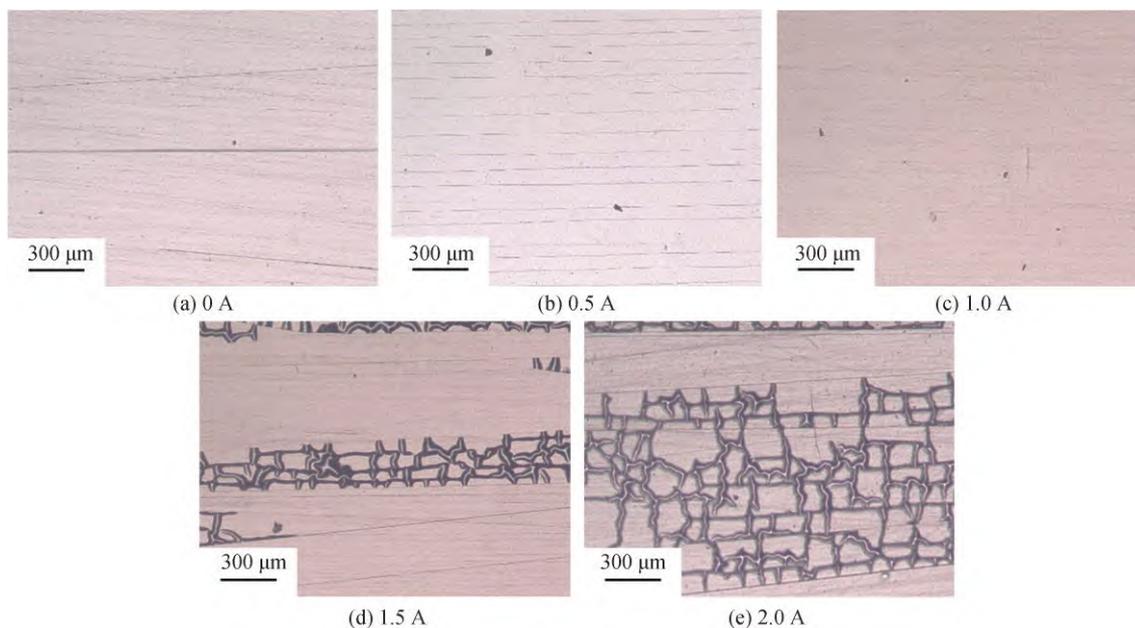


图13 高低温测试后不同Cu靶电流涂层的光学形貌

Fig.13 Optical morphology of coating with different Cu target current after high and low temperature test

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Abdelbasir S M, Sayed D A, Abdel-Ghafar H M, et al. Silver and Copper Nanostructured Particles Recovered from Metalized Plastic Waste for Antibacterial Applications[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103826
- [ 2 ] Khan M S, Mishra S B, Kumar M A, et al. Optimizing Surface Texture and Coating Thickness of Nickel Coated ABS-3D Parts[J]. Materials Today-Proceedings, 2018, 5: 19011-19018
- [ 3 ] White J, Tenore C, Pavich A, et al. Environmentally Benign Metallization of Material Extrusion Technology 3D Printed Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Parts Using Physical Vapor Deposition[J]. Additive Manufacturing 2018, 22:279-285
- [ 4 ] Chen D X, Kang Z X. ABS Plastic Metallization through UV Covalent Grafting and Layer-by-Layer Deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 328:63-69

- [ 5 ] Lorena M C, Bueno J J P, Vong Y M, et al. Effect of Swelling of Chemical Reagents and the Sulfuric-Chromic Acid Bath on Surface Texturizing of Poly(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2019, 66(3): 638-647
- [ 6 ] Kurek A P, Sellin N, Gelsleichter M. Reduction and Replacement of Chromic Acid in Step-Conditioning of ABS for Metallization[J]. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, 2019, 19:248-254
- [ 7 ] Daure J L, Carrington M J, Shipway P H, et al. A Comparison of the Galling Wear Behaviour of PVD Cr and Electroplated Hard Cr Thin Films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 250:40-47
- [ 8 ] Navinsek B, Panjan P, Milosev I. PVD Coatings as an Environmentally Clean Alternative to Electroplating and Electroless Processes[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 116:476-487
- [ 9 ] Baptista A, Pinto G, Silva F J G, et al. Wear Characterization of Chromium PVD Coatings on Polymeric Substrate for Automotive Optical Components[J]. *Coatings*, 2021, 11(5):555
- [10] Zhang D, Zuo X, Wang Z, et al. Comparative Study on Protective Properties of CrN Coatings on the ABS Substrate by DCMS and HiPIMS Techniques[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 394:125890
- [11] Liu C, Sun Y, Qin H, et al. Low-Temperature, High-Performance InGaZnO Thin-Film Transistors Fabricated by Capacitive Coupled Plasma-Assistant Magnetron Sputtering[J]. *Electron Device Letters, IEEE*, 2019, 40(3): 415-418
- [12] Broszeit E, Friedrich C, Berg G. Deposition Properties and Applications of PVD Cr<sub>x</sub>N Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 115:9-16
- [13] Ma P, Li W, Yi C, et al. Investigation of Mo Films Deposited on High Temperature Polyimide Substrate by Magnetron Sputtering for Flexible CIGS Thin Film Solar Cells Application[J]. *AIP Advances*, 2019, 9(4):045024
- [14] Olaya J J, Rodil S E, Muhl S, et al. Influence of the Energy Parameter on the Microstructure of Chromium Nitride Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200: 5743-5750
- [15] Vooa B, Anz A, Appa B, et al. Hybrid HIPIMS+MFMS Power Supply for Dual Magnetron Sputtering Systems[J]. *Vacuum*, 2020, 181:109670
- [16] Pedrosa P, Rodrigues M S, Neto M A, et al. Properties of CrN Thin Films Deposited in Plasma-Activated ABS by Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 349:858-866
- [17] Sukwisute P, Sakdanuphab R, Sakulalavek A. Hardness and Wear Resistance Improvement of ABS Surface by CrN Thin Film[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4: 6553-6561
- [18] Lackner J M, Waldhauser W, Ganser C, et al. Mechanisms of Topography Formation of Magnetron-Sputtered Chromium-Based Coatings on Epoxy Polymer Composites [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 241:80-85
- [19] 苗晓军, 李凯, 钱旦, 等. 磁控溅射过饱和固溶Cu-Cr合金薄膜微观结构及其力学性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2021, 41(5):464-471
- [20] Baker M A, Kench P J, Joseph M C, et al. The Nanostructure and Mechanical Properties of PVD CrCu(N) Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 162:222-227
- [21] Leyland A, Matthews A. Design Criteria for Wear-Resistant Nanostructured and Glassy-Metal Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177-178:317-324
- [22] Liu X, Tao X, Liu C, et al. Investigation of the Nanostructure of As-Deposited and Post-Coat Annealed CrCuAgN PVD Nanocomposite Coatings[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 255:123499
- [23] Liu X, Kavanagh J, Matthews A, et al. The Combined Effects of Cu and Ag on the Nanostructure and Mechanical Properties of CrCuAgN PVD Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 284:101-111