

# 调制比对 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜结构及性能的影响

田甜<sup>1,2</sup>, 林松盛<sup>2</sup>, 王迪<sup>2</sup>, 柏松<sup>1</sup>, 曲帅杰<sup>1,2</sup>, 郭朝乾<sup>2</sup>, 代明江<sup>2</sup>

(1.中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2.广东省科学院新材料研究所 现代材料  
表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510651)

**摘要:** **目的** 探究 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜的最佳调制比。**方法** 利用电弧离子镀技术, 在 TC4 钛合金上制备了不同调制比的 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜。利用扫描电子显微镜观察膜层表面和截面形貌; 用 Image-Pro 分析软件对表面的大颗粒进行定量分析; 利用 X 射线衍射法表征膜层的晶体结构; 采用维氏硬度计测量膜层的显微硬度; 采用划痕试验仪测量膜层与基体之间的结合力 (临界载荷); 通过基片弯曲法测量并计算得到膜层的残余应力; 利用根据 ASTM G76-05 标准特制的 AS600-喷砂试验机进行了抗冲蚀性能测试; 采用三维表面轮廓仪测量冲蚀坑深度。**结果** 膜层表面质量和生长取向与  $L_{\text{Cr/CrN}}:L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比密切相关, 随着 Cr/CrN 比例的增加, 膜层表面质量越来越好, 择优取向由(111)晶面转为(200)晶面。多层膜的硬度随 Cr/CrN 比例的增加, 呈下降趋势, 结合力、残余应力和韧性则随之呈先升后降的趋势, 并在  $L_{\text{Cr/CrN}}:L_{\text{Cr/CrAlN}}$  为 1:2 时, 达到最佳。多层膜的抗砂粒冲蚀性能变化与力学性能变化一致, 在  $L_{\text{Cr/CrN}}:L_{\text{Cr/CrAlN}}$  为 1:2 时达到最佳, 其抗冲蚀能力是 TC4 基材的 3 倍以上, 多层膜呈典型的脆性断裂失效形式。**结论** 在调制比  $L_{\text{Cr/CrN}}:L_{\text{Cr/CrAlN}}=1:2$  时, 膜层获得最佳的抗冲蚀性能。

**关键词:** Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜; 钛合金; 电弧离子镀技术; 调制比; 抗冲蚀

**中图分类号:** TG174.4; TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)12-0320-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.031

## Effects of Modulation Ratios on the Structures and Properties of Cr/CrN/Cr/CrAlN Multilayer

TIAN Tian<sup>1,2</sup>, LIN Song-sheng<sup>2</sup>, WANG Di<sup>2</sup>, BAI Song<sup>1</sup>,  
QU Shuai-jie<sup>1,2</sup>, GUO Chao-qian<sup>2</sup>, DAI Ming-jiang<sup>2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2.Guangdong Provincial

收稿日期: 2021-06-07; 修订日期: 2021-09-17

Received: 2021-06-07; Revised: 2021-09-17

基金项目: 广东省特支计划团队项目 (2019BT02C629); 广州市产学研协同创新重大专项; 广东省科学院科技计划项目 (2021GDASYL-202110302005)

**Fund:** Guangdong Special Support Program (2019BT02C629), Guangzhou Major Projects of Industry-University-Research (IUR) Collaborative Innovation, GDAS' Project of Science and Technology Development (2021GDASYL-202110302005)

作者简介: 田甜 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

**Biography:** TIAN Tian (1998—), Female, Master, Research focus: materials surface engineering.

通讯作者: 林松盛 (1973—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为材料表面工程。

**Corresponding author:** LIN Song-sheng (1973—), Male, Doctor, Professorate senior engineer, Research focus: materials surface engineering.

通讯作者: 柏松 (1984—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为铝合金强韧化。

**Corresponding author:** BAI Song (1984—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: strengthening and toughening of aluminum alloys.

引文格式: 田甜, 林松盛, 王迪, 等. 调制比对 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 320-328.

TIAN Tian, LIN Song-sheng, WANG Di, et al. Effects of modulation ratios on the structures and properties of Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayer[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 320-328.

Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

**ABSTRACT:** In order to study the effect of modulation ratio on the structure and properties of Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayers. Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayers with different modulation ratios were prepared on TC4 titanium alloy by arc ion plating. Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the surface and section morphologies of the film, and Image-Pro software was used to quantitatively analyze the large particles on the surface. The crystal structure of the film was characterized by X-ray diffraction. The microhardness of the film was measured by Vickers hardness tester, and the binding force (critical load) between the film and matrix was measured by scratch tester. The residual stress of the film was measured and calculated by the substrate bending method. According to ASTM G76-05 standard, AS600-sandblasting tester was used to test the anti-erosion performance. The depth of offset pits was measured by 3D surface profilometer. The results showed that  $L_{\text{Cr/CrN}}:L_{\text{Cr/CrAlN}}$  modulation ratio was closely correlated with the surface quality of the films. With the increase of Cr/CrN ratio, the surface quality of the films became better and the preferred orientation changed from (111) plane to (200) plane. The hardness of multilayer films decreased with the increase of Cr/CrN ratio, while the bonding force, residual stress and toughness increased first and then decreased, and reached the best when the ratio of  $L_{\text{Cr/CrN}}:L_{\text{Cr/CrAlN}}$  was 1:2. The sand erosion resistance of multilayer film was also consistent with the main mechanical properties, and it was the best when  $L_{\text{Cr/CrN}}:L_{\text{Cr/CrAlN}}$  was 1:2. The erosion resistance of multilayer film was 3 times higher than that of TC4 substrate. The fracture surface of the multilayer film revealed a typically brittle feature. When the modulation ratio  $L_{\text{Cr/CrN}}:L_{\text{Cr/CrAlN}}=1:2$ , the film has the best anti-erosion performance.

**KEY WORDS:** Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayer coating; titanium alloy; arc ion plating technology; modulation ratio; resistance to erosion

机器零部件的失效约 80%是因磨损引起的,每年因磨损造成的经济损失约占国内生产总值的 2%~7%,如果以 5%计算,2019 年我国因磨损造成的损失就可能达 4.95 万亿元<sup>[1]</sup>。冲蚀磨损是指材料表面受到细小而松散的流动颗粒的冲击而发生损伤的一种磨损现象。这种现象在航空航天、机械、能源、冶金等行业中广泛存在,是造成材料破坏或部件失效的主要原因之一。它首先发生在材料表面,因此材料的表面质量是控制冲蚀磨损损失量的关键<sup>[2]</sup>。目前,主要通过材料表面添加防护性膜层来提升抗冲蚀磨损性能,这种方法易于实现,且已经得到广泛应用。

随着科技的发展,人们通过多元膜层<sup>[3-4]</sup>、多层膜层<sup>[5-7]</sup>来提高膜层的性能,并取得了较大进展。Alexander 等人<sup>[8]</sup>利用等离子喷涂技术制备了厚度约为 7~9  $\mu\text{m}$  的 Cr/CrC 膜层,使钛合金样品的耐磨性提高了 1.5 倍。Cai 等人<sup>[9]</sup>通过离子镀技术在钛合金 (TC4) 上制备了具有多层结构的 Cr/CrSiN 膜层,发现 Cr/CrSiN-10 多层膜层具有较高的结合强度和良好的抗冲蚀性能。金杰等人<sup>[10]</sup>证明了不同体系的膜层抗冲蚀性能差异较大,二元金属及其氮化物的交替复合膜层抗冲蚀性能更佳。有研究表明,CrAlN 膜层较其他膜层具有更高的硬度,且具有优异的耐磨及抗冲蚀性能<sup>[11-12]</sup>。梁杨梦甜等人<sup>[13]</sup>通过研究 Al 靶功率对 CrAlN 纳米梯度膜层组织结构和力学性能的影响,发现 Al 含量对膜层性能有重要影响。目前主要通过构建交替沉积 CrAlN 层和其他层来优化 CrAlN 膜层的整体性能,多层结构交接处会产生 Hall-Petch 强化,

使其综合性能更好<sup>[14]</sup>。如 Hu 等人<sup>[15]</sup>通过插入具有特殊热稳定性能的 TiAlSiN 膜层到 CrAlN 膜层中,来抑制 Cr—N 键的断裂,以改善 CrAlN 膜层的力学性能。

在晶体/晶体纳米多层体系中,如 TiN/TiAlN 和  $\text{ZrO}_2/\text{TiN}$ ,当其中一个晶体层被迫适应另一个晶体层的结构时,膜层性能对生长条件和调制周期都非常敏感<sup>[16]</sup>。Xu 等<sup>[17]</sup>通过第一性原理设计了多层膜层的调制比,通过改变膜层的调制比进而改变膜层的成分,导致其性能显著不同,并探讨了调制比对多层膜层外延稳定性的影响。目前,研究人员对不同多层膜层进行了调制比研究<sup>[18-20]</sup>,结果都表明,改变膜层的调制比,可以改变多层膜层的结构及力学性能。

Wang 等人<sup>[21-22]</sup>通过电弧离子镀制备了 Cr/CrAlN 和 Cr/CrN/Cr/CrAlN 膜层,并研究了其相组成和力学性能,同时通过有限元方法研究了膜层在冲蚀过程中的应力变化,分析了膜层的破坏机理。结果表明,与 Cr/CrAlN 膜层相比,Cr/CrN/Cr/CrAlN 膜层具有更少的表面微粒、更高的结合强度和更低的残余应力,且 Cr/CrN/Cr/CrAlN 膜层表现出最佳的抗冲蚀性能。目前已有科研工作者研究了靶电流、偏压和炉压等工艺参数对 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜层结构及性能的影响,并对工艺进行了优化;同时进行了电磁驱动结合强永磁复合磁场研究,利用电弧离子镀技术制备 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多元多层结构膜层,并对其强韧调制、抗冲蚀机理等进行了研究<sup>[23]</sup>。在前期研究基础上,为进一步研究工艺参数对多层膜结构及性能的影响,本试验采用真空阴极电弧沉积技术在 TC4 钛合金表面制备了

不同调制比 ( $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$ ) 的 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜, 并研究了调制比的变化对多层膜结构及性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

本试验用 TC4 钛合金 (Ti-6Al-4V) 和单晶硅片 P(100) 作为基体材料。单晶硅片主要用于分析多层膜的微观结构。TC4 钛合金基体表面需用砂纸打磨至表面  $Ra < 0.4 \mu\text{m}$ , 以用于相关性能测试。试样镀膜前进行超声清洗。镀膜设备采用国产定制的 AS700DTX 型自动控制十六弧阴极电弧镀膜机, 真空腔内共分布四列靶, 每列靶自上而下分布 4 个靶位。选择其中一列安装 CrAl 靶 (Cr : Al=50 : 50, 纯度 > 99.5%), 一列安装 Cr 靶 (纯度 > 99.5%), 靶材尺寸统一为  $\phi 100 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 。所用的气体为氮气和氩气 (纯度 > 99.999%)。镀膜前用 -900 V 偏压辉光放电对试样进行 1 h 离子轰击清洗, 通过控制靶的使用和气体的通入, 先沉积约  $1.5 \mu\text{m}$  的 CrN 过渡层, 然后沉积 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜, 每一周期约为 200~300 nm, 重复 36 周期。每一周期  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比的设计见表 1。膜层的沉积参数主要为: 靶电流 80~90 A, 偏压 -100 V, 炉内压强 1.0 Pa, 温度  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比设计  
Tab.1 Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayers  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  modulation ratio design

Layer	Modulation ratio						
CrN	0	1	1	1	2	4	1
CrAlN	1	4	2	1	1	1	0

### 1.2 测试方法

多层膜表面及截面形貌通过 Nova NanoSEM 430 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜观察, 表面大颗粒通过 Image-Pro 软件进行定量分析, 得到其在膜层表面的面积占比。利用 X 射线衍射仪表征膜层的晶体结构。膜层的维氏显微硬度通过 MH-5D 型硬度计测量, 设定载荷为 25 g, 保载时间为 15 s。膜基结合力通过 HH-3000 型膜/基结合强度划痕试验仪测量, 设定载荷为 0~100 N, 时间为 1 min, 划痕长度为 5 mm。

通过 FST-150 应力测试仪测量镀膜前后基片的曲率半径, 利用基片弯曲法根据 Stoney 公式<sup>[24]</sup>计算出残余应力。通过 AS600-特制喷砂试验机, 按 ASTM G76-05 标准<sup>[25]</sup>进行抗冲蚀性能测试, 固体磨粒选择氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 颗粒, 平均尺寸为  $80 \mu\text{m}$ , 砂粒速率为 30 m/s, 进砂速率约为 2 g/min, 样品与喷嘴出口之间的工作距离为 10 mm, 冲蚀角为  $90^{\circ}$  和  $30^{\circ}$ 。通过 Dektakxt 三维表面轮廓仪测量冲蚀坑深度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜层结构分析

图 1 为不同  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比的 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜的 SEM 表面形貌 (图 1a—g) 及膜层上颗粒占膜层表面总面积的比例 (图 1h)。由图 1 可以看出, 所有膜层表面上均存在一些大颗粒和因颗粒掉落形成的小坑。由于传统的阴极电弧离子镀为热场致发射脱靶机制, 靶材会因弧光放电而局部熔融喷射出微米级熔融态的金属大颗粒。这些由大颗粒形成的突起很容易受到砂砾的冲蚀, 表面大颗粒掉落后会形成凹坑。这些凹坑易成为疲劳或冲蚀破坏的应力集中点, 从而导致涂层快速失效。所以, 膜层表面大颗粒越少越好。通过定量分析 (图 1h) 可知, 膜层表面颗粒数量随着  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  比例的增大而减少。当  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}=0 : 1$  时, 膜层表面的颗粒占比最大, 达到 13.90%; 当  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}=1 : 0$  时, 颗粒占比最小, 其值约为 4.44%。表 2 为不同调制比 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜层表面成分分析, 能够发现, 随着  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比的增大, Cr 含量逐渐增多, Al 含量逐渐减少至零, N 含量基本保持不变。膜层表面大颗粒随调制比变化, 是因为 Al 的熔点低于 Cr, 它更有可能熔化并形成液滴, 最终导致表面大量微粒的沉积<sup>[21]</sup>, 所以随着 CrAlN 比例的增加, 表面颗粒增多, 随着  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比增加, 表面颗粒减少, 表面质量提升。

图 2 为不同  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比的 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜的截面形貌图。可以看到不同调制比的膜层厚度为 7~9  $\mu\text{m}$ , 除去约  $1.5 \mu\text{m}$  的 CrN 过渡层, 36 周期的 Cr/CrN/Cr/CrAlN 层约 6~8  $\mu\text{m}$ , 每一周期约 200~250 nm, 这与设计的基本一致。同时, 从截面形貌可以看出, 膜层非常致密, 由于每层中均含有 Cr 元素, 未能观察到清晰的多层结构, 但可以观察到当  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比为 1 : 2 时, 膜层更加致密细腻, 孔洞等缺陷少。富金属相 Cr 层能够降低陶瓷层界面间的应力, 使多层膜层界面间结合良好, 从而提高膜层抵抗脆断的能力。

表 2 不同调制比 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜原子百分比  
Tab.2 Atomic percentage of Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayers with different modulation ratios

$L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$ modulation ratio	Atomic percent/%		
	Cr	Al	N
0 : 1	29.65	19.88	50.47
1 : 4	34.95	17.42	47.63
1 : 2	42.09	11.64	46.27
1 : 1	44.01	8.55	47.43
2 : 1	45.82	6.21	47.97
4 : 1	50.72	3.89	45.39
1 : 0	52.86	0.00	47.32

图 3 为不同调制比 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜的 XRD 图谱。膜层均显示出与(Cr,Al)N 的 NaCl-B1 型结构 (FCC) 相匹配的相似晶体峰, 衍射峰主要为 (111)、(200)和(220)。根据能量最小化原理, 膜层会在自由能最低的面择优取向, 且择优取向是表面能与应变能相竞争的结果。在面心立方结构中, 当表面能占优势时, 膜层将沿着(200)晶面生长; 当应变能占优

势时, 膜层将沿着(111)晶面生长<sup>[26-27]</sup>。调制比  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}=0 : 1$  时, 择优取向为(111), 此时 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜的应变能起主导作用, 膜层内应力大; 随着  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}$  调制比的增加, 膜层择优取向从(111)转向(200), 这是因为多层膜的应变能作用逐渐减小, 表面能逐渐起主导作用, 膜层内应力减小。

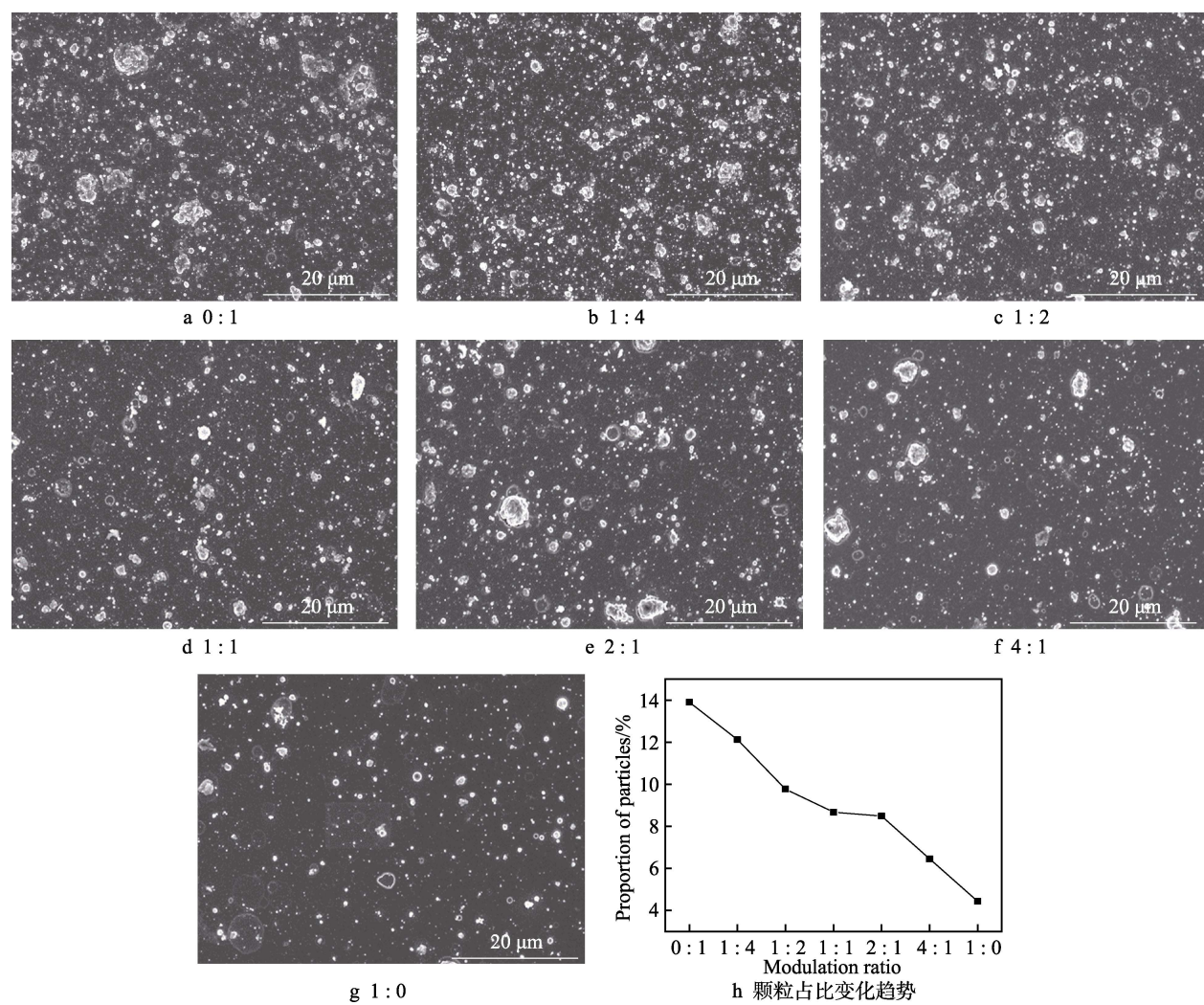


图 1 不同调制比多层膜表面形貌及表面大颗粒占比变化趋势  
Fig.1 Surface morphology and surface large particle proportion of multilayer films with different modulation ratios: h) surface large particle proportion change trend

## 2.2 膜层性能

### 2.2.1 膜层结合力、硬度和残余应力

膜层与基材的结合强度对其应用性能起着重要作用<sup>[28]</sup>。从图 4 及表 3 可以看出, 当  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}$  调制比增加至 1 : 2 时, 膜层的结合力达到最佳, 为 31.8 N,  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}$  调制比继续增加, 多层膜的结合逐渐下降。分析认为, 多层膜的结合力除了与其致密度有一定的关系外, 还受残余应力的影响。主要原因是应力能够引起键收缩, 导致键之间的相互作用

增强<sup>[29]</sup>。膜层的残余应力包括内应力和热应力<sup>[30]</sup>。内应力是在沉积过程中产生的, 其主要与膜层的结构和形貌有关, 且取决于沉积粒子撞击基体表面时的能量。因此, 内应力与高偏压条件下涂层生长时的金属离子轰击有关。热应力是指在热冲击过程中由基体和涂层之间的不同热膨胀系数而引起的应力, 也称为双金属效应<sup>[31-32]</sup>。多层膜层在每层中具有不同的结构和轰击能量, 因此在层与层之间也会形成内应力。过多的残余应力容易引起裂纹的萌生和扩展。本试验中多层膜的残余应力, 也呈现出与结合力随调制比变化的



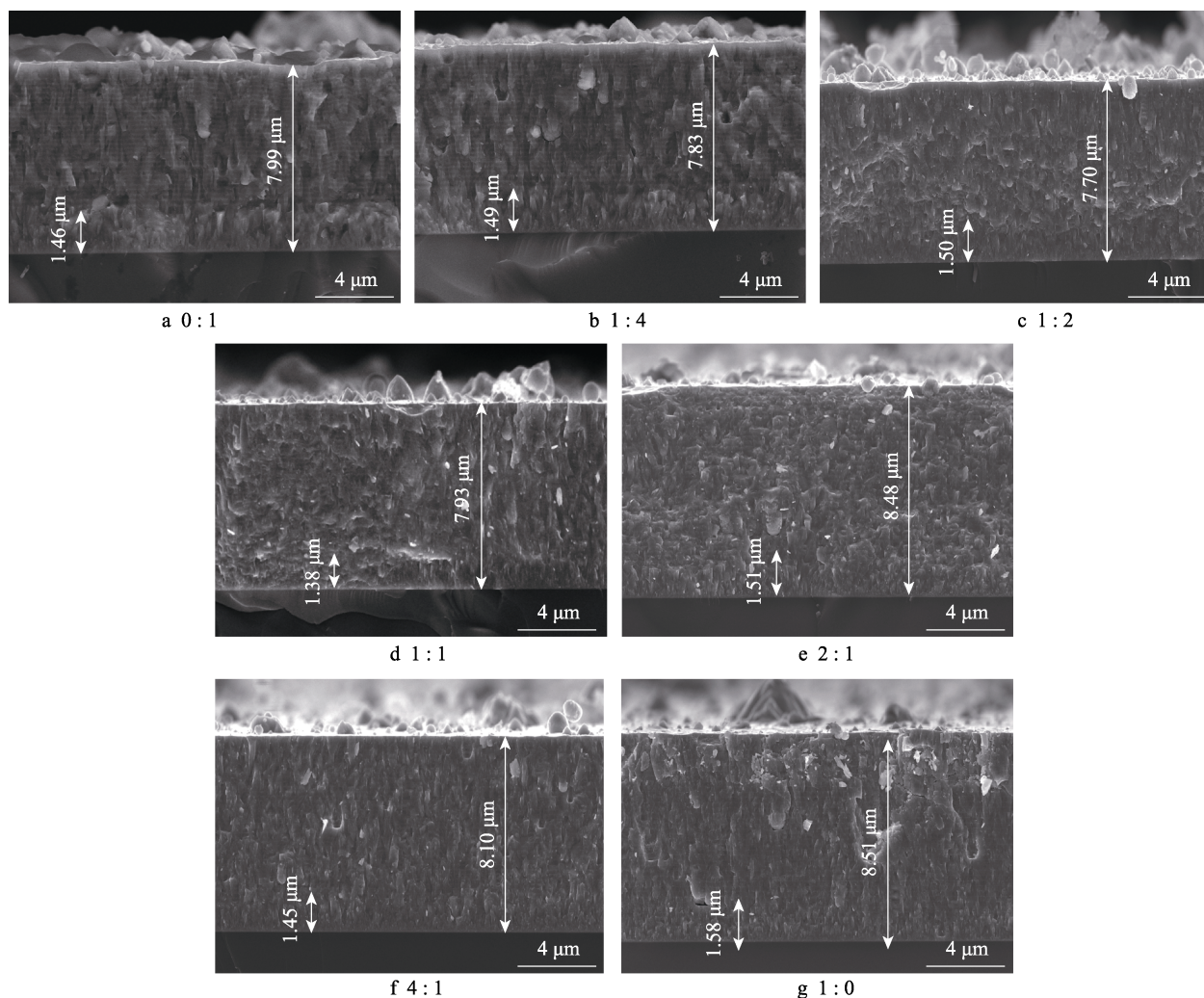
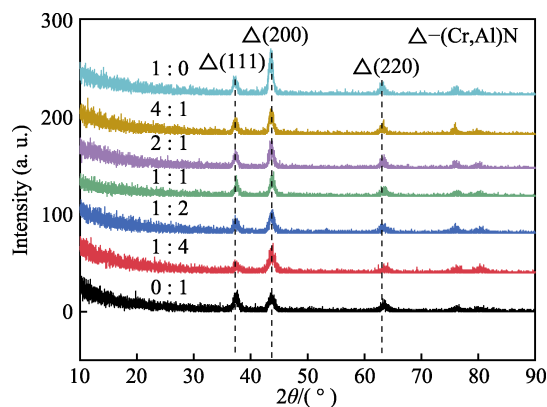


图2 不同调制比多层膜截面形貌

Fig.2 Cross section morphology of Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayers with modulation ratios

图3 不同调制比 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayers with different modulation ratios

趋势基本吻合的结果。残余应力随着 Cr/CrN 层比例的增加而逐渐降低,在  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 1$  时最低,为  $-1.968 \text{ GPa}$ 。这是因为残余应力包括内应力和热应力,多层结构能抑制晶粒生长,从而导致残余应力较低,继续增加 Cr/CrN 的比例,残余应力反而有所升

高,说明通过调控膜层的调制比,能够一定程度上减少残余应力。而多层膜的硬度随着 Cr/CrN 层比例的增加越来越低,当  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 0 : 1$  时,膜层的硬度达到了  $3500 \text{ HV}$  以上,当  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 0$  时,膜层硬度约为  $2235 \text{ HV}$ 。膜层的硬度受各种因素的影响,例如表面形貌、微观结构、元素组成、内部应力、厚度等。随着  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比的变化,多层膜成分发生改变,从而引起膜层微观结构的改变。(Cr,Al)N 的密排面为(111),当 Cr/CrN/Cr/CrAlN 膜层择优取向从(111)转向(200)时,膜层硬度会降低,且 CrAlN 膜层通常表现出较高硬度,而 CrN 膜层硬度较低,故 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜层的硬度随着 Cr/CrN 层占比的增加而降低,即膜层成分与其微观结构是影响多层膜硬度的主要因素。而膜层硬度对膜层的抗冲蚀性能有重要影响:硬度过高,膜层脆性大,容易造成冲蚀性能下降;硬度过低,难以抵抗砂粒冲蚀。

当硬度达到一定水平时,断裂韧性或裂纹扩展抗力对脆性磨损起重要作用<sup>[33-34]</sup>。其中,韧性以裂纹扩展抗力(CPR)表征,如公式(1)所示。

$$\text{CPR} = L_{\text{c1}} \times L_{\text{c2}} - L_{\text{c1}} \quad (1)$$

式中： $L_{c1}$  为膜层开始破裂时的临界载荷； $L_{c2}$  为膜层完全剥离失效时的临界载荷（常用来表示膜层的结合力）。同时， $L_{c1}$  又是硬度和断裂韧性  $K_c$  的函数，如公式(2)所示。

$$L_{c1}=L\times\left[\frac{K_c}{H}\right]\times K_c$$

(2)

式中： $L$  为常数（ $L=2\times10^5$ ）； $H$  为硬度； $K_c$  为断裂韧性。膜层的韧性可以通过划痕裂纹扩展抗力（CPR）来表征， $L_{c1}$  越大，膜层的抗开裂能力越强。 $L_{c1}$  和  $L_{c2}$  之间的距离越大，则膜层抵抗裂纹扩展的时

间就越长，即 CPR 值越大，膜层韧性越好。良好的韧性是硬质膜层关注的重点，断裂韧性越好，膜层的抗冲蚀性能越佳。通过计算，不同调制比多层膜的裂纹扩展抗力和断裂韧性见表 3。通过数据分析可以发现，随着  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}$  调制比的增加，膜层的裂纹扩展抗力和断裂韧性都先增加、后减小，在  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}=1 : 2$  时，裂纹扩展抗力及断裂韧性均达到最优。通过膜层硬度、结合力、残余应力、裂纹扩展抗力和断裂韧性评价，在调制比  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}=1 : 2$  时，膜层综合性能最佳。

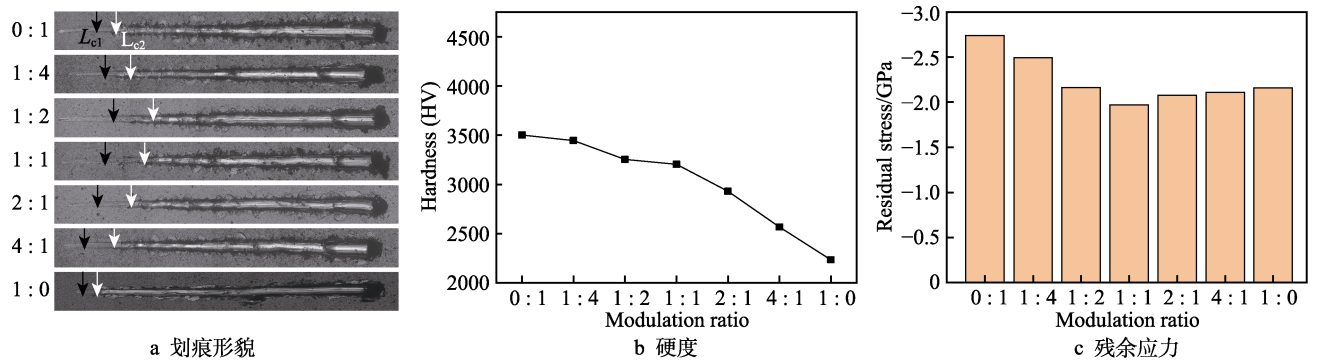


图 4 不同调制比 Cr/CrN/Cr/CrAlN 膜层性能测试结果

Fig.4 Cr/CrN/Cr/CrAlN coatings with different modulation ratios: a) scratch photos; b) hardness comparison; c) residual stress comparison

表 3 不同调制比 Cr/CrN/Cr/CrAlN 膜层的结合力、残余应力、硬度、裂纹扩展抗力及断裂韧性  
Tab.3 Adhesion, residual stress, hardness, crack growth resistance and fracture toughness of Cr/CrN/Cr/CrAlN coatings with different modulation ratios

Modulation ratio	$L_{c1}/N$	$L_{c2}/N$	Residual stress/GPa	Hardness (HV)	CPR	$K_c$
0 : 1	10.7	16.3	-2.589	3501.89	59.92	1.35
1 : 4	13.6	22.7	-2.335	3446.43	123.76	1.51
1 : 2	18.2	31.8	-2.279	3253.89	247.52	1.70
1 : 1	13.7	26.0	-1.968	3204.36	168.51	1.47
2 : 1	11.8	22.8	-2.298	2930.70	118.00	1.30
4 : 1	9.1	18.6	-2.108	2567.86	86.45	1.07
1 : 0	4.5	9.1	-2.158	2235.21	20.70	0.71

2.2.2 膜层的抗冲蚀性能

通过分别对比在 30°冲蚀角和 90°冲蚀角时，TC4 钛合金基体和七组不同调制比的 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜的冲蚀坑深度及冲蚀率（冲蚀率=冲蚀深度/砂粒量），来评估膜层抗冲蚀性能的优劣。

表 4 为 TC4 钛合金基体和七组不同调制比的

Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜层在 90°冲蚀角下冲蚀不同砂量的冲蚀坑深。从表中可以看出，调制比  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}=1 : 2$  的膜层试样抗 90°砂粒冲蚀性能最佳，在砂量达到 5 g 时，部分调制比的膜层试样已经冲蚀到基体，而调制比  $L_{Cr/CrN} : L_{Cr/CrAlN}=1 : 2$  的膜层试样未达到基体，冲蚀坑深为 5.5 μm，约为 TC4 基体冲蚀坑深的 1/3。

表 4 90°冲蚀角下膜层在不同冲蚀砂量下的冲蚀坑深度比较

Tab.4 Comparison of pitting depths of coatings at different erosion sand amounts under 90° erosion angle

Amount of sand/g	TC4	0 : 1	1 : 4	1 : 2	1 : 1	2 : 1	4 : 1	1 : 0
1	3.057	2.100	1.800	0.800	0.964	0.948	1.544	2.639
2	6.531	3.500	2.459	1.414	1.500	2.343	2.150	4.489
3	9.233	7.301	6.424	3.876	4.489	6.100	6.154	8.800
5	15.469	14.623	12.247	5.500	7.858	9.500	12.900	15.011

表 5 为 TC4 钛合金基体和七组不同调制比的 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜层在 30°冲蚀角下冲蚀不同砂量的冲蚀坑深。从表中同样可以得到, 调制比  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$  的膜层试样抗 30°砂粒冲蚀性能最佳, 在砂量达到 10 g 时, 部分调制比的膜层试样已经冲蚀到基体, 而调制比  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$

的膜层试样还未达到基体, 冲蚀坑深为 3.665  $\mu\text{m}$ , 约为 TC4 基体冲蚀坑深的 1/7。因此, 无论是在 90°冲蚀角还是 30°冲蚀角下, 在未冲蚀到基体前, 膜层都具有一定的抗冲蚀性能, 即使冲蚀至基体, 所有膜层试样的冲蚀坑深都较 TC4 基材浅, 说明未破损的膜层起到保护作用。

表 5 30°冲蚀角下膜层在不同冲蚀砂量下的冲蚀坑深度比较

Tab.5 Comparison of erosion pit depths of coatings at different erosion sand amounts at a 30° erosion angle

Amount of sand/g	TC4	0 : 1	1 : 4	1 : 2	1 : 1	2 : 1	4 : 1	1 : 0
5	8.863	6.154	1.200	1.005	2.928	4.299	4.250	6.173
10	22.211	8.309	4.500	3.665	3.900	7.000	7.858	9.800
15	41.245	26.613	21.462	10.535	13.100	15.300	23.400	29.000

通过进一步比较不同调制比膜层的冲蚀率来评估膜层的抗冲蚀性能。图 5a 为 90°冲蚀角、5 g 砂量下不同调制比的膜层及基体的冲蚀率。图 5b 为 30°冲蚀角、10 g 砂量下不同调制比的膜层及基体的冲蚀率。结果均表明, 随着调制比的变化, 膜层的抗冲蚀

性能存在明显差距。随着  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比由 0 : 1 增加至 1 : 2, 膜层的抗冲蚀性能上升到最佳(90°攻角冲蚀率为 1.1  $\mu\text{m/g}$ , 30°攻角冲蚀率为 0.366  $\mu\text{m/g}$ ), 随后继续增加 Cr/CrN 份额, 膜层的抗冲蚀性能反而下降。

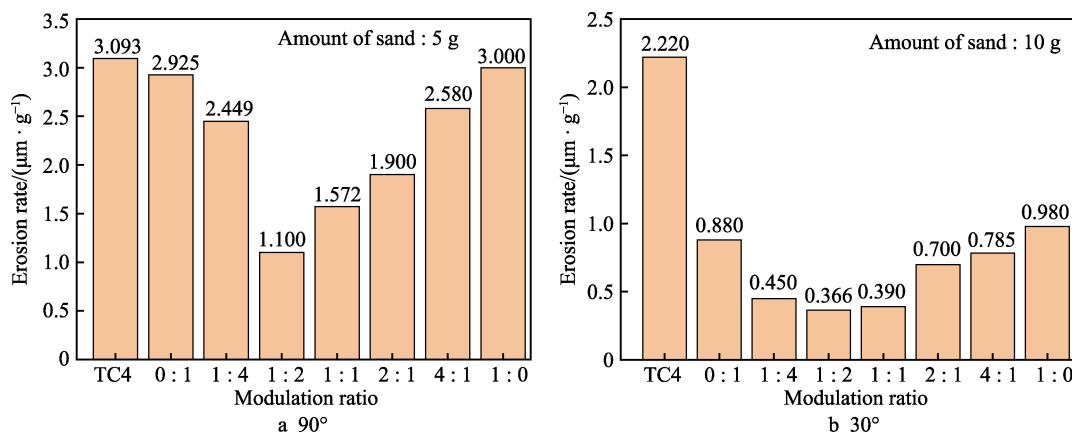


图 5 不同调制比 Cr/CrN/Cr/CrAlN 多层膜冲蚀率柱状图

Fig.5 Erosion rate comparison of Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayers with different modulation ratios

图 6 为调制比  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$  的膜层在冲蚀角为 90°时的冲蚀形貌。通过观察冲蚀形貌, 可以明显看出膜层的冲蚀机理为脆性破碎, 与文献[28]中

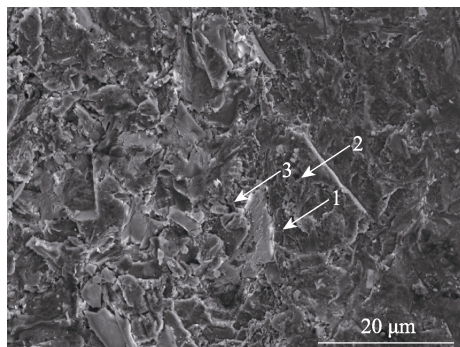


图 6 调制比  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$  的膜层在冲蚀角为 90°时的冲蚀形貌

Fig.6 Erosion morphology of the coating with  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$  at an erosion angle of 90°

报道的冲蚀机制一致。对比冲蚀中心和一些轻微冲蚀区, 可以看到裂纹主要分布在冲蚀中心, 这是因为在 90°冲蚀角下, 砂粒垂直作用于膜层表面, 法向力起主导作用。图 6 中标识 1 处为明显的台阶状形貌, 可能是因为砂粒在冲击到膜层时形成裂纹源(如标识 3), 砂粒继续冲击的压应力会使裂纹继续生长, 直至发生径向开裂, 但是底层的 Cr 层硬度较低, 韧性较好, 能够吸收部分能量, 有效阻止膜层的继续开裂, 故而形成台阶状形貌。膜层表面大颗粒受到砂粒冲击时很容易脱落, 形成如标识 2 处的坑状裂纹, 其可以看作一个裂纹源, 因此更容易发生脆性剥落。

图 7 为  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$  的膜层在冲蚀角为 30°时的冲蚀形貌。同样也能看到冲蚀后形成的台阶状形貌(1)、冲蚀坑(2)以及膜层上的小裂纹(3), 说明冲蚀角为 30°时, 膜层的失效方式与 90°时一致, 为脆性断裂, 但冲蚀破损较小。对比 30°冲蚀角与 90°



冲蚀角的冲蚀率发现,  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$  的膜层在  $30^\circ$  冲蚀角下的冲蚀率约为  $90^\circ$  冲蚀角的  $1/3$ 。这是因为在脆性材料(如陶瓷膜层)中, 法向冲击角下的材料会呈现最大的材料损失值<sup>[35]</sup>, 而  $30^\circ$  冲蚀角下砂粒对膜层的法向冲击力远小于  $90^\circ$  冲蚀角下的值。

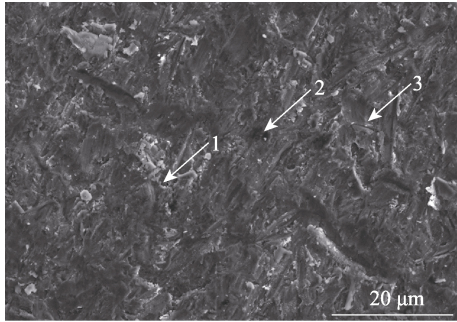


图 7 调制比  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$  的膜层在冲蚀角为  $30^\circ$  时的冲蚀形貌

Fig.7 Erosion morphology of the coating with  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}} = 1 : 2$  at an erosion angle of  $30^\circ$

膜层的抗冲蚀能力与其硬度、结合力和抗裂韧性密切相关。要获得良好的抗砂粒冲蚀能力, 须具有足够的硬度和良好的韧性。有研究报道<sup>[36]</sup>, 多层膜层的抗裂性主要受膜层韧性的影响, 膜层界面增韧有助于减少膜层开裂引起的冲蚀侵害。多层膜层结构中界面数量较多, 增韧效果加强。冲蚀过程中, 砂粒的冲击导致应力集中在表面层, 迫使脆性层断裂, 金属层能有效吸收一部分应力, 延缓裂纹的扩展。在本试验中, 调制比 ( $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$ ) 为  $1 : 2$  时, 膜层在保证高硬度的基础上, 其结合力、裂纹扩展抗力和断裂韧性达到最佳, 因此表现出最好的抗砂粒冲蚀性能。

### 3 结论

采用电弧离子镀技术在 TC4 钛合金上制备了  $7 \sim 9 \mu\text{m}$  不同  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  调制比的多层膜, 研究了调制比对膜层结构及性能的影响, 结论如下:

1) 随着 Cr/CrN 比例的增加, 多层膜表面质量提升, 多层膜生长择优取向由(111)晶面转向(200)晶面。

2) 随着 Cr/CrN 比例的增加, 多层膜的硬度呈下降趋势, 结合力和韧性则呈先升后降的趋势, 并在  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  为  $1 : 2$  时达到最佳。

3) 多层膜抗砂粒冲蚀性能的变化规律与力学性能一致, 在  $L_{\text{Cr/CrN}} : L_{\text{Cr/CrAlN}}$  为  $1 : 2$  时为最佳, 其抗冲蚀能力是 TC4 基材的 3 倍以上, 多层膜呈典型的脆性断裂失效形式。

### 参考文献:

[1] 雒建斌. 超滑与摩擦起源的探索[J]. 科学通报, 2020,

65(27): 2967-2978.

LUO Jian-bin. Investigation on the origin of friction and superlubricity[J]. Chinese science bulletin, 2020, 65(27): 2967-2978.

[2] 李力, 魏天酬, 刘明维, 等. 冲蚀磨损机理及抗冲蚀涂层研究进展[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2019, 38(8): 70-74.

LI Li, WEI Tian-chou, LIU Ming-wei, et al. Research progress on erosion wear mechanism and anti-erosion coatings[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University (natural science), 2019, 38(8): 70-74.

[3] 冯彬, 彭如恕. Cr 元素引入对 TiAlN 涂层性能影响的研究现状[J]. 机械工程师, 2018(3): 36-38.

FENG Bin, PENG Ru-shu. Research status of the influence of Cr on properties of TiAlN coating[J]. Mechanical engineer, 2018(3): 36-38.

[4] 杨鸿泰, 代明江, 李洪, 等. Al 含量对 TiAlN 涂层组织结构和性能的影响[J]. 材料导报, 2018(20): 3573-3578.

YANG Hong-tai, DAI Ming-jiang, LI Hong, et al. Effect of Al content on microstructure and properties of TiAlN coating[J]. Materials reports, 2018(20): 3573-3578.

[5] 胡霖, 胡建军, 林国强, 等. TC4 钛合金表面电弧离子镀 TiN/CrN 纳米多层薄膜研究[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(10): 872-877.

HU Lin, HU Jian-jun, LIN Guo-qiang, et al. Growth and mechanical properties of TiN/CrN multilayers by arc ion plating on TC4 Ti alloy[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2012, 32(10): 872-877.

[6] 赵瑞山, 任鑫, 王亮, 等. 多弧离子镀与磁控溅射共沉积 TiN/TiCN 多层膜的高温抗氧化性能[J]. 材料保护, 2017, 50(3): 11-15.

ZHAO Rui-shan, REN Xin, WANG Liang, et al. Oxidation resistance at high-temperature of TiN/TiCN multilayer films prepared by combining multi-arc ion plating and magnetron sputtering technique[J]. Materials protection, 2017, 50(3): 11-15.

[7] 韩国志. 软硬交替多层膜应力应变响应的分析[J]. 辽宁师专学报(自然科学版), 2005, 7(3): 4.

HAN Guo-zhi. Analysis of stress-strain response of alternating soft and hard multilayers[J]. Journal of Liaoning Teachers College (natural science edition), 2005, 7(3): 4.

[8] TKHABISIMOV A B, MEDNIKOV A F, KACHALIN G V, et al. Solid particle erosion resistance researches of protective coatings formed on titanium alloy samples, made using additive technologies[J]. IOP conference series: Materials science and engineering, 2019, 537(2): 022062.

[9] CAI Fei, ZHANG Jia-min, WANG Jian-ming, et al. Improved adhesion and erosion wear performance of CrSiN/Cr multi-layer coatings on Ti alloy by inserting ductile Cr layers[J]. Tribology international, 2021, 153: 106657.

[10] 金杰, 王丽叶, 黄晓林, 等. 复合离子束制备氮化物多层膜的抗冲蚀性能[J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 32-38. JIN Jie, WANG Li-ye, HUANG Xiao-lin, et al. Erosion resistance performance of different nitride films deposited by composite ion beam[J]. China surface engineering,



- 2014, 27(5): 32-38.
- [11] HE Lin-qing, CHEN Li, XU Yu-xiang, et al. Thermal stability and oxidation resistance of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  coatings with single phase cubic structure[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2015, 33(6): 061513.
- [12] ENDRINO J L, FOX-RABINOVICH G S, GEY C. Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 2006, 200(24): 6840-6845.
- [13] 梁杨梦甜, 范其香, 王欣, 等. CrAlN 纳米梯度涂层的组织结构与性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 348-355.
- LIANG Yang-meng-tian, FAN Qi-xiang, WANG Xin, et al. Study on microstructure and properties of CrAlN nano-gradient coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 348-355.
- [14] DU J W, CHEN Li, CHEN Jie, et al. Mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of TiN/CrN multilayer coatings[J]. Vacuum, 2020, 179: 109468.
- [15] HU Chun, CHEN Li, LOU Yu-min, et al. Influence of Si content on the microstructure, thermal stability and oxidation resistance of TiAlSiN/CrAlN multilayers[J]. Journal of alloys and compounds, 2021, 855: 157441.
- [16] ZHOU S Y, YAN S J, HAN B, et al. Influence of modulation period and modulation ratio on structure and mechanical properties of TiBN/CrN coatings deposited by multi-arc ion plating[J]. Applied surface science, 2015, 351: 1116-1121.
- [17] XU Y X, CHEN Li, PEI Fei, et al. Effect of the modulation ratio on the interface structure of TiAlN/TiN and TiAlN/ZrN multilayers: First-principles and experimental investigations[J]. Acta materialia, 2017, 130: 281-288.
- [18] HE X D, DONG L, WU J, et al. The influence of varied modulation ratios on crystallization and mechanical properties of nanoscale  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  multilayers[J]. Surface and coatings technology, 2019, 365: 65-69.
- [19] LIU Yan-ming, TIAN Li, CHANG Jian-xiu, et al. Effect of modulation ratio on structure and mechanical properties of  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  films deposited by direct-current magnetron sputtering[J]. Journal of alloys and compounds, 2021, 851: 156852.
- [20] HE Dong-qing, ZHAO Yao-ting, LI Wen-sheng, et al. Superior mechanical and tribological properties governed by optimized modulation ratio in WC/a-C nano-multilayers[J]. Ceramics international, 2021, 47(12): 16861-16869.
- [21] WANG Di, LIN Song-sheng, GONG Yao-hua, et al. Solid particle erosion resistance of Cr-base gradient multilayer coatings[J]. Surface and coatings technology, 2020, 402: 126352.
- [22] WANG Di, LIN Song-sheng, LIU Ling-yun, et al. Effect of bias voltages on the microstructure and erosion resistance of CrAlN coatings deposited by arc ion plating[J]. Rare metal materials and engineering, 2020, 49(8): 2583-2590.
- [23] FAN Qi-xiang, ZHANG Jiao-jiao, WU Zheng-huan, et al. Influence of Al content on the microstructure and properties of the CrAlN coatings deposited by arc ion plating[J]. Acta metallurgica sinica, 2017, 30(12): 1221-1230.
- [24] GUO C Q, PEI Z L, FAN D, et al. Microstructure and tribomechanical properties of (Cr,N)-DLC/DLC multilayer films deposited by a combination of filtered and direct cathodic vacuum arcs[J]. Diamond and related materials, 2015, 60: 66-74.
- [25] CONSHOHOCKEN W. Standard test method for conducting erosion tests by solid particle impingement[J]. Transport, 2004, 95(2000): 1-8.
- [26] JUNG M J, NAM K H, JUNG Y M, et al. Nucleation and growth behavior of chromium nitride film deposited on various substrates by magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2003, 171(1-3): 59-64.
- [27] 邵清安, 柳琪, 国振兴, 等. Si 掺杂对纳米硬质 CrAlN 涂层结构及性能影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(10): 119-125.
- TAI Qin-gan, LIU Qi, GUO Zhen-xing, et al. Effect of Si doping on structure and properties of CrAlN nanometer hard coatings[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2017, 38(10): 119-125.
- [28] ZHANG Hong-hong, LI Ze-qing, HE Wei-feng, et al. Damage evolution and mechanism of TiN/Ti multilayer coatings in sand erosion condition[J]. Surface and coatings technology, 2018, 353: 210-220.
- [29] YIN De-qiang, PENG Xiang-he, QIN Yi, et al. Impact of residual stress on the adhesion and tensile fracture of TiN/CrN multi-layered coatings from first principles[J]. Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures, 2012, 44(9): 1838-1845.
- [30] KHAMSEH S, NOSE M, KAWABATA T, et al. A comparative study of CrAlN films synthesized by dc and pulsed dc reactive magnetron facing target sputtering system with different pulse frequencies[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 508(1): 191-195.
- [31] DONNET C, ERDEMIR A. Tribology of diamond-like carbon films[M]. Boston: Springer, 2008.
- [32] DÜCK A, GAMER N, GESATZKE W, et al. Ti/TiN multilayer coatings: Deposition technique, characterization and mechanical properties[J]. Surface and coatings technology, 2001, 142-144: 579-584.
- [33] CHENG Y H, BROWNE T, HECKERMAN B, et al. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204(14): 2123-2129.
- [34] REN Ping, ZHANG Kan, HE Xin, et al. Toughness enhancement and tribochemistry of the Nb-Ag-N films actuated by solute Ag[J]. Acta materialia, 2017, 137: 1-11.
- [35] KHODDAMI A, SALIMI-MAJD D, MOHAMMADI B. Finite element and experimental investigation of multiple solid particle erosion on Ti-6Al-4V titanium alloy coated by multilayer wear-resistant coating[J]. Surface and coatings technology, 2019, 372: 173-189.
- [36] GUO Tao, CHEN Yan-meng, CAO Ruo-han, et al. Cleavage cracking of ductile-metal substrates induced by brittle coating fracture[J]. Acta materialia, 2018, 152: 77-85.