

# 电弧离子镀 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 硬质薄膜的成分、结构与性能

莫亚杰<sup>1,2</sup>, 王明磊<sup>1,2</sup>, 程玮杰<sup>1</sup>, 林国强<sup>1,2</sup>

(大连理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

**摘要:** 采用电弧离子镀的分离靶弧流调控技术在硬质合金基体上制备了 4 组不同 Al 含量的  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  硬质薄膜, 采用 SEM、XPS、GIXRD、Nanoindenter 及划痕仪分别表征了薄膜的形貌、成分、相结构和力学性能。结果表明: 4 组薄膜厚度分别为 1.28、1.42、1.64 和 1.79  $\mu\text{m}$ ; 成分  $x$  随着 Al 靶的弧流相对增大而增大, 分别为  $x=0.41$ 、0.53、0.64 和 0.73; 相结构与成分密切相关, 当  $x=0.41$  时, 薄膜呈单一的 c-(Cr,Al)N 相; 而当  $x \geq 0.53$  时, 则由 c-(Cr,Al)N 相和 hcp-AlN 相混相构成; 随着 Al 含量增加, 晶粒尺寸先减小后增大, 在  $x=0.64$  时达到最小值 8.9 nm; 相应地硬度则先增大后减小, 在  $x=0.64$  时达到峰值 35.3 GPa; 4 组  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的膜基结合良好, 结合力均在 60 N 以上。综合测试结果发现, 当  $x=0.53$  时,  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的韧性最佳, 弹性恢复系数最高为 57.4%, 同时兼具较高的硬度 34.7 GPa, 此时薄膜具有最佳的综合性能。

**关键词:** 电弧离子镀; CrAlN; 硬质薄膜; 成分; 相结构; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Composition, Structure and Properties of the $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Hard Films Deposited by Arc Ion Plating

MO Yajie<sup>1,2</sup>, WANG Minglei<sup>1,2</sup>, CHEN Weijie<sup>1</sup>, LIN Guoqiang<sup>1,2</sup>

(1. Material Science and Engineering School, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Four groups of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films with different Al contents were deposited on ultrafine cemented carbide substrates by arc ion plating, their morphology, composition, phase structure and mechanical property were investigated *via* field emission scanning electron microscope, X-ray photo electron spectrometry, grazing incidence X-ray diffraction, nanoindenter and scratch tests. The results revealed that the thickness of the films is 1.28, 1.42, 1.64 and 1.79  $\mu\text{m}$  and the aluminum concentration  $x$  is 0.41, 0.53, 0.64 and 0.73, respectively, increased with incremental current of Al target. There is a close relationship between phase structure and composition. Films performed single centered cubic B1 structure when  $x$  is 0.41, however, demonstrated mixed structure of c-(Cr,Al)N and hcp-AlN when  $x \geq 0.53$ . The dimensions of grains obtained a minimum value of 8.9 nm near  $x=0.64$ , as Al content increasing, while the variation in hardness followed an increase-decrease pattern, reaching peak values of 35.3 GPa at  $x=0.64$ . The films performed pretty adhesion strength and their critical loads were all over 60 N. Based on all test results, the  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films exhibited the best combination properties including high hardness of 34.7 GPa, the

收稿日期: 2019-07-16; 收到修改稿日期: 2019-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(51271047); 国家重点研发计划课题(2016YFB0101318)

National Natural Science Foundation of China (51271047); National Key R&D Program of China (2016YFB0101318)

作者简介: 莫亚杰(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 201365056@mail.dlut.edu.cn

MO Yajie (1995-), male, Master candidate. E-mail: 201365056@mail.dlut.edu.cn

通讯作者: 林国强, 教授. E-mail: gqclin@dlut.edu.cn

LIN Guoqiang, professor. E-mail: gqclin@dlut.edu.cn

highest elastic recovery coefficient of 57.4% and the best toughness while  $x$  is 0.53.

**Key words:** arc ion plating;  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  hard films; composition; phase structure; mechanical properties

$\text{CrN}$  陶瓷作为第一代硬质薄膜材料具有耐蚀性好, 摩擦系数低等优点, 但存在硬度低(11.0 GPa 左右)和抗氧化温度不足的缺点。近年来人们在  $\text{CrN}$  薄膜的基础之上, 通过合金化方法开发出的  $\text{CrAlN}$  薄膜, 不仅具备更高的硬度, 还展现出优异的耐腐蚀、抗高温氧化及减摩耐磨等特性, 大大扩展了  $\text{CrN}$  薄膜的使用范围, 已在机械切削加工、工模具减磨防护等众多领域被广泛应用<sup>[1-3]</sup>。研究认为, Al 原子以替换形式固溶到 B1-NaCl 结构的  $\text{CrN}$  相中引起晶格畸变, 这是  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜力学性能提升的主要原因<sup>[4]</sup>。然而过多的 Al 会引起相变, 生成软脆的 hcp- $\text{AlN}$  相从而导致性能下降。这就存在一个性能达到最好的 Al 含量固溶极限值, 按理论计算 Al 临界含量为  $x=0.77$ <sup>[5]</sup>。但在  $\text{CrAlN}$  薄膜制备合成中, 由于各种制备方法的合成环境、沉积粒子的密度、能量以及热力学参数的不同, 会造成所得到 Al 含量的临界值偏离理论值且存在较大的差异, 这在一定程度上制约了  $\text{CrAlN}$  薄膜的进一步优化开发及工业应用。因此, 探索在不同条件下制备的  $\text{CrAlN}$  薄膜的 Al 含量、固溶临界值及其对结构与性能的影响规律, 将具有重要的理论和现实意义。

在众多  $\text{CrAlN}$  薄膜的制备方法中, 各种 PVD 技术已经成为主流。人们对用各种 PVD 技术制备的  $\text{CrAlN}$  薄膜中有关 Al 含量对薄膜的热稳定性、耐蚀性<sup>[6]</sup>及硬度、耐磨性<sup>[7-8]</sup>等性能的影响规律进行了较充分的研究。然而, 硬质陶瓷薄膜的实际服役能力不仅跟这些性能相关, 还取决于它的弹韧性, 以免薄膜一旦受到较大的冲击载荷就产生裂纹甚至膜基剥离, 从而引起薄膜的完全失效。Musil 和 Leyland 等<sup>[9-11]</sup>在大量的硬质薄膜的硬度检测加载卸载曲线的实验基础上, 揭示了薄膜的机械变形行为除了受硬度  $H$  影响之外, 还与有效弹性模量  $E^*$  及弹性恢复系数  $W_e$  相关, 表明当  $H/E^*$  的比值越大,  $W_e$  越大, 薄膜的弹韧性更好, 并且高  $H$ 、低  $E^*$  的薄膜还表现出良好的减磨特性。目前, 就  $\text{CrAlN}$  薄膜而言, 除了在不同的制备条件下 Al 含量的固溶临界值需要探索外, 其以 Al 含量为代表的成分对  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的力学性能尤其是弹韧性的影响规律仍是亟待深入研究的热点问题。

本研究采用在工具镀膜领域普遍应用的典型的 PVD-电弧离子镀技术, 选用机械加工领域常用的 WC-Co 类超细晶硬质合金 ST20F 为基体, 在优选的

工艺基础之上通过电弧离子镀的分离靶弧流调控技术, 制备出 4 组不同成分的  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜, 并对薄膜的形貌、成分、相结构及硬度、弹性模量等性能进行表征, 此外还重点考察不同成分下的薄膜的弹韧性, 研究不同 Al 含量对薄膜结构和性能的影响规律, 为设计和制备高硬度、高弹性恢复及高韧性的  $\text{CrAlN}$  硬质薄膜提供技术理论基础。

## 1 实验方法

### 1.1 薄膜制备

本研究使用自行研制的增强磁过滤脉冲偏压电弧离子镀膜机进行薄膜制备, 设备结构如图 1 所示。相比传统的电弧离子镀膜设备, 其特点主要在于在每个弧源上设置了两级磁场构成的磁过滤系统, 一级磁场能约束弧斑运动, 起到稳弧的作用; 二级磁场能过滤去除大部分中性液滴, 此外双级磁场结构还能起到提高输运等离子体效率的作用。

不同组之间薄膜成分的改变采用 Cr、Al 分离靶弧流调控技术来实现, 即将纯 Al 靶和纯 Cr 靶分别对称安装在真空室两侧平行布置的左右靶位上, 在保证其它参数相同的条件下, 仅通过改变 Al 靶和 Cr 靶的电弧蒸发电流(弧电流)配比即可得到不同成分的薄膜。

将 ST20F 超细晶硬质合金基体抛光、超声清洗后平铺在可旋转样品台上; 背底真空为  $3 \times 10^{-3}$  Pa, 基片预热温度为 200 °C; 然后启动脉冲偏压引发 Ar 的辉光等离子体进行 30 min 的溅射清洗以去除表面污物; 在正式镀膜之前, 沉积 20 min 的 Cr/CrN 过渡层以提高膜基结合力; 镀膜过程中保持  $\text{N}_2$  流量

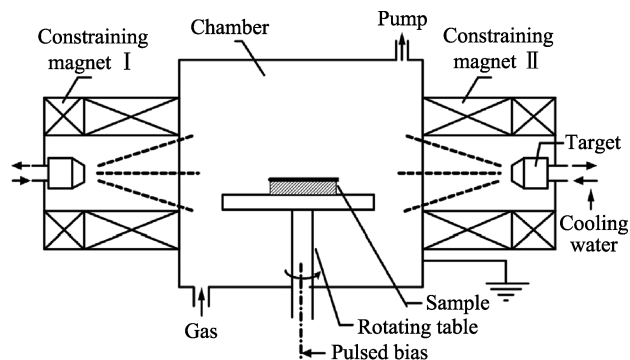


图 1 增强磁过滤脉冲偏压电弧离子镀膜机结构示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of enhanced magnetic filtered pulse bias arc ion plating apparatus

不变, 通过调节 Ar 气流量使腔室总工作气压稳定在 0.8 Pa; 在每一炉次间固定其他宏观参数如脉冲偏压的幅值、频率、占空比和沉积总时间等不变, 只设置不同的 Al、Cr 靶弧电流配比来制备 4 组不同成分  $x$  的  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜, 具体工艺参数如表 1 所示。

## 1.2 薄膜表征

采用 Zeiss Supra 55 型扫描电子显微镜(SEM)分析薄膜样品的表面、截面形貌及薄膜厚度。用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪的掠入射方式( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.15404\text{ nm}$ )表征薄膜样品的晶体结构, 掠入射角度为  $2^\circ$ 。用 VG ESCALAB250 型 X 射线光电子谱(XPS,  $\text{AlK}\alpha$ )测定样品的 XPS 图谱, 并进行成分标定及元素化学状态分析。用 MTS Nanoindenter XP 型纳米压痕仪, 测定薄膜的弹性模量、硬度及评价薄膜的弹性恢复能力, 采用连续刚度法测量 9 个矩阵点, 最后取平均值以减小误差。采用 MFT-4000 型划痕仪测量薄膜的抗划痕性能, 加载速度 100 N/min, 最大加载载荷为 100 N, 划痕速度为 4 mm/min, 划痕长度为 8 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜形貌与厚度

4 组  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的表面及截面 SEM 照片如

图 2 所示, 由图可得薄膜厚度分别为 1.28、1.42、1.64 和 1.79  $\mu\text{m}$ , 且均有一层 260 nm 左右的 Cr/CrN 过渡层。虽然实验时 Cr、Al 靶弧流相加的总弧流保持不变, 但随着 Al 靶相对弧流升高, 薄膜厚度增加, 这是由于 Al 的熔点( $660^\circ\text{C}$ )远远低于 Cr 的熔点( $1857^\circ\text{C}$ ), Al 靶的蒸发速率更快导致的, 另外熔点越低越容易喷发出中性液滴, 且 Al 液滴到达基体时并未完全凝固, 以熔融状态向前滑行一段距离最终冷凝形成针状颗粒, 随着 Al 靶弧流升高, 这种颗粒数量越多, 尺寸越大。本实验制备的 4 组薄膜致密平整, 除了磁过滤系统能过滤掉部分大颗粒外, 还得益于在基体上施加的脉冲负偏压引起的等离子体鞘层振荡, 不仅有效净化了大颗粒<sup>[12]</sup>, 还增加了着膜离子的入射能量, 使得粒子在基体表面的级联碰撞时能产生瞬态的高温高压, 而整个沉积系统依旧保持相对低温, 为细小晶粒的形核创造了条件, 使得薄膜的组织结构由疏松的柱状晶向致密的 T 区组织转变<sup>[13]</sup>。

### 2.2 薄膜成分及元素化合状态

图 3 为四组  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜都经过 600 s  $\text{Ar}^+$  刻蚀去除表面吸附氧的影响后的 XPS 全谱图, 采用非定型 C1s 峰位(284.6 eV)对光电子能谱结合能进行校正。刻蚀 600 s 后 C1s 杂峰消失, O1s 峰几乎可以忽略。由图可见, 随着 Al 靶相对弧流升高, N1s 的峰强度保持一致, Al、Cr 元素对应的峰强分别呈明显

表 1  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的沉积参数  
Table 1 Deposition parameters of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films

Sample	$\text{N}_2$ flow/ sccm	Working pressure/Pa	Arc current/A		Pulsed bias			Deposition time/min
			$I_{\text{Cr}}$	$I_{\text{Al}}$	Frequency/kHz	Amplitude/V	Duty cycle/%	
CrAlN 1#	80	0.8	110	50	30	-200	40	120
CrAlN 2#	80	0.8	95	65	30	-200	40	120
CrAlN 3#	80	0.8	80	80	30	-200	40	120
CrAlN 4#	80	0.8	65	95	30	-200	40	120

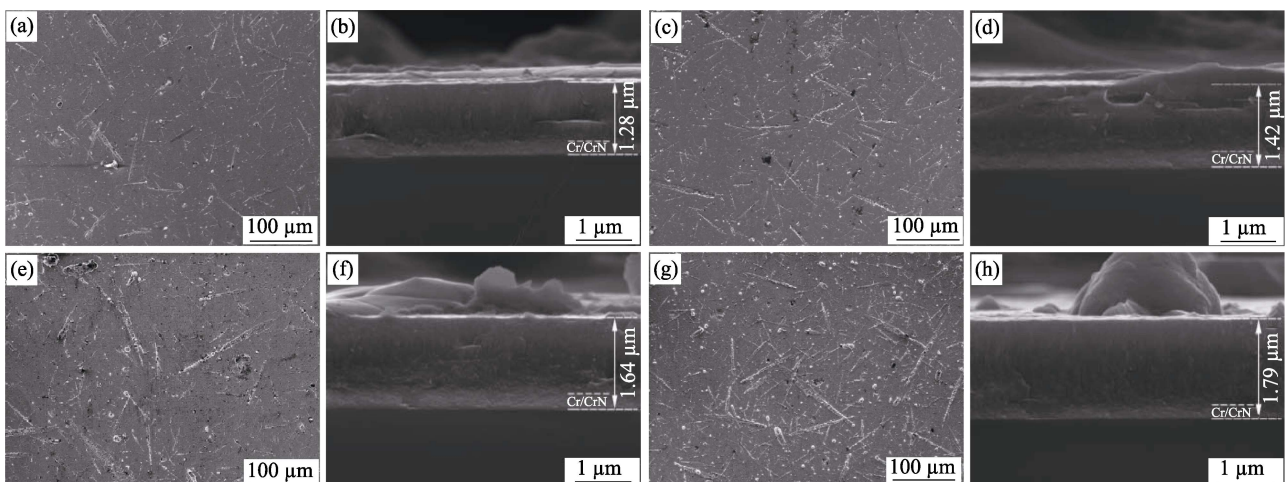


图 2  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的表面、截面 SEM 照片

Fig. 2 SEM surface and cross-sectional images of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films  
(a,b) 1#; (c,d) 2#; (e,f) 3#; (g,h) 4#

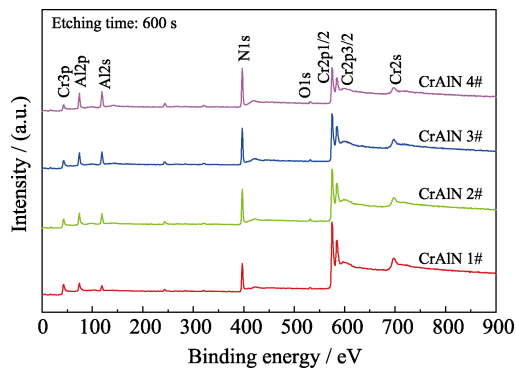


图 3  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜刻蚀 600 s 时的 XPS 全谱图  
Fig. 3 XPS spectra of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films obtained after argon ions sputtering for 600 s

的升高和降低的趋势。为了准确计算薄膜表面化学成分, 利用各元素的高分辨 XPS 图谱及对应的峰面积计算原子相对百分含量(设备的标准灵敏度因子分别为 N: 0.477, O: 0.78, Cr: 2.427, Al: 0.193), 结果如表 2 所示。

表 2  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的表面化学成分  
Table 2 Surface composition of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films

Sample	Surface composition/at%				$\frac{C_{\text{Al}}}{(C_{\text{Cr}} + C_{\text{Al}})}$	$\frac{C_{\text{N}}}{(C_{\text{Cr}} + C_{\text{Al}})}$	Film composition ( $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}_y$ )
	Cr	Al	N	O			
CrAlN 1#	32.9	22.6	41.8	2.7	0.41	0.75	$\text{Cr}_{0.59}\text{Al}_{0.41}\text{N}_{0.75}$
CrAlN 2#	26.2	29.1	41.3	3.4	0.53	0.75	$\text{Cr}_{0.47}\text{Al}_{0.53}\text{N}_{0.75}$
CrAlN 3#	19.8	34.6	42.2	3.4	0.64	0.78	$\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}_{0.78}$
CrAlN 4#	15.1	39.9	42.1	2.9	0.73	0.77	$\text{Cr}_{0.27}\text{Al}_{0.73}\text{N}_{0.77}$

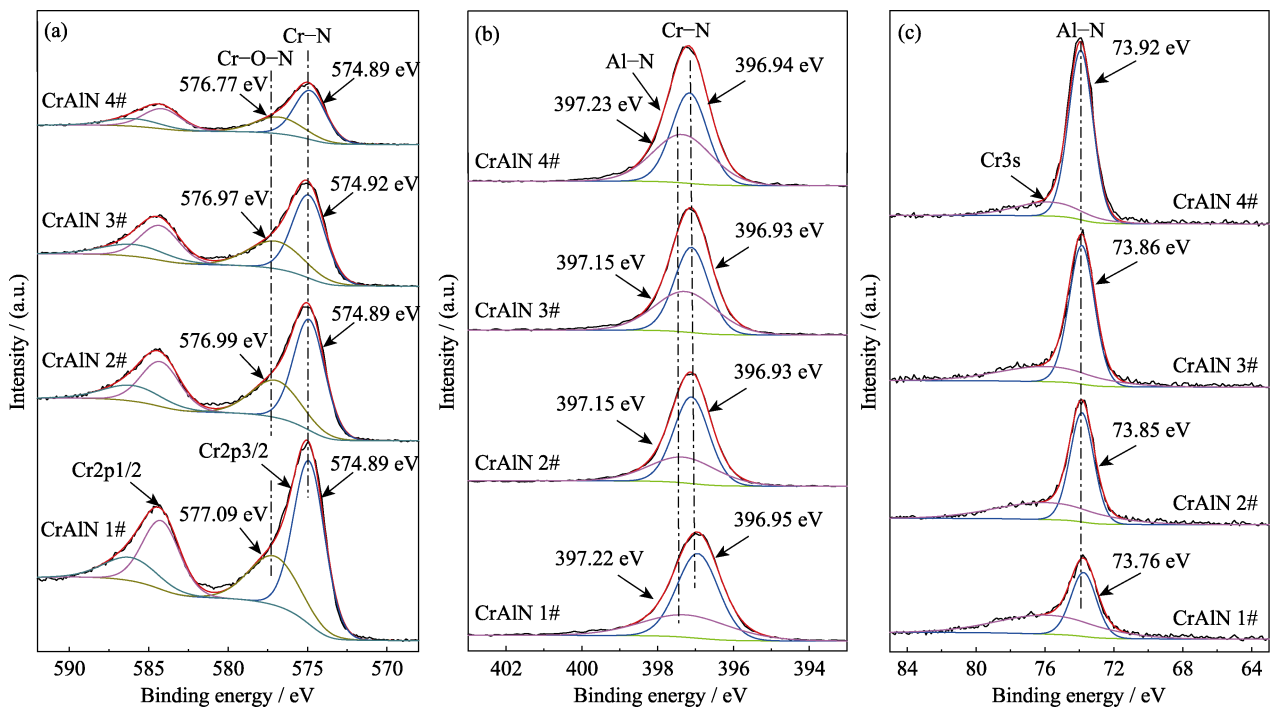


图 4  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的 XPS 高分辨分峰拟合谱  
Fig. 4 High resolution XPS spectra of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films  
(a) Cr2p; (b) Ni1s; (c) Al2p

图 4(a~c)分别为 Cr2p、Ni1s、Al2p 的高分辨 XPS 谱 Gauss-Lorenz 分峰拟合结果。如图所示, Cr2p 峰由 Cr2p1/2 和 Cr2p3/2 两个峰组成, 574.89 eV 附近和 (576.77~577.09) eV 的状态峰分别对应于 Cr-N 和 Cr-O-N 两种结合状态; Ni1s 峰由结合能 396.95 eV 附近的 Cr-N 峰和 397.22 eV 附近的 Al-N 峰组成; Al2p 峰由结合能处于 (73.76~73.92) eV 的 Al-N 峰和交叠的 Cr3s 峰组成<sup>[14]</sup>。对比发现, 随着 Cr/Al 的元素含量百分比减少, 除了引起对应的 Cr-N 状态峰位降低和 Al-N 状态峰位升高之外, 还导致了 Cr-O-N 峰的结合能降低和 Al-N 峰的结合能升高。这是由于 Cr 和 Al 都是极易被氧化的元素( $\Delta H_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -1018.38 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1675.69 \text{ kJ/mol}$ ), 且 4 组样品中残余氧含量基本保持不变, Cr 键合的 O 含量减少, 而 Al 键合的 O 含量增加。这种价态的轻微改变使得 Cr、Al 对外层电子的束缚能力分别减弱和增强, 从而导致两者的状态峰结合能向相反的方向漂

移, 但 O 总体含量低故这种键合方式的元素含量较少。

### 2.3 薄膜相结构

4 组  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的 XRD 图谱如图 5 所示。由图可见 4 组不同 Al 含量的  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜都有稳定的 B1-NaCl 结构的 (Cr,Al)N 相生成, 且与 CrN 标准卡片 (pdf#11-0065) 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 衍射峰相比, 其峰位普遍向低角度偏移, 这是薄膜中存在残余压应力引起晶格膨胀导致的。而随着 Al 含量上升, 离子半径更小的 Al 替换固溶到 CrN 中会引起晶格收缩, 使得 (Cr,Al)N 相的所有晶面衍射峰位置又全部向高角度方向偏移。此外, Al 含量的增加还导致薄膜的择优取向由 (200) 向 (111) 晶面转变, 这是由于 Al 的置换固溶引起晶格畸变, 相比 (200) 沿密排面 (111) 取向生长能够获得更小的应变能, 使体系自由能降到最低<sup>[15]</sup>。

当  $x$  增加至 0.53 时, 薄膜中就开始出现了 hcp-AlN 相, 且 Al 含量越高, AlN 相峰位越明显, 说明本实验条件下 Al 元素的固溶极限值位于接近  $x=0.53$  之处, 远低于理论计算的  $x=0.77$ , 这与电弧离子镀处在远离热力学平衡状态的环境下进行薄膜材料的沉积合成有关。选取 (220) 晶面采用 Scherrer 公式估算晶粒尺寸, 得到 4 组薄膜的晶粒大小分别为 11.8、10.4、8.9 和 12.6 nm, 这与文献中报道的规律一致<sup>[7,16]</sup>, 当 Al 含量低于临界点时, 会有少量的 AlN 以非晶形式存在于 (Cr,Al)N 相周围, 抑制晶粒长大, 而超过临界点后, Al 的存在形式发生改变, 过量的 Al 以稳态的 hcp-AlN 相存在, 削弱这种晶粒细化作用。

### 2.4 薄膜硬度和弹性模量

为避免基体影响, 测量时控制每次的最大压入深度为膜厚的 20%, 且在纳米硬度随压入深度的连续变化曲线上取膜厚的 10% 对应的值作为薄膜硬度。由图 6 可知, 随着 Al 含量升高, 薄膜硬度 ( $H$ ) 和弹性模量 ( $E$ ) 先增大后减小,  $x=0.64$  时分别达到峰

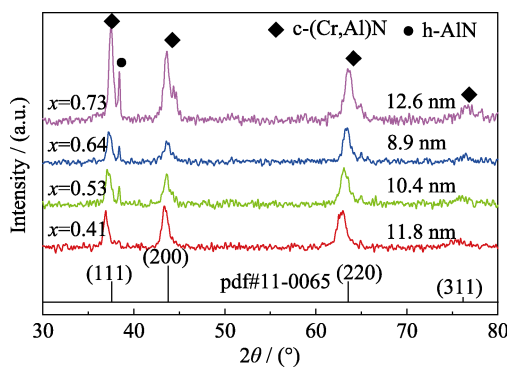


图 5  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films

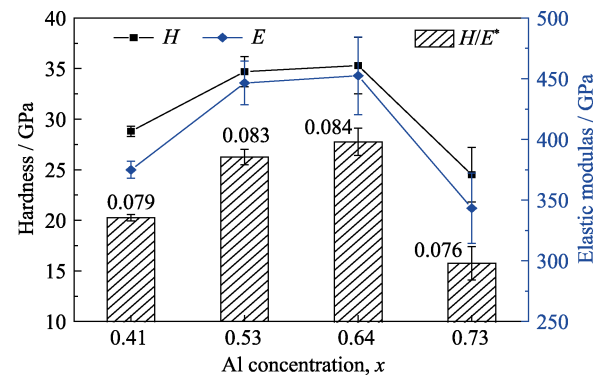


图 6  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的硬度 ( $H$ )、弹性模量 ( $E$ ) 和  $H/E^*$   
Fig. 6 Hardness ( $H$ ), elastic modulus ( $E$ ) and  $H/E^*$  of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films

值的 ( $35.3 \pm 2.8$ ) GPa 和 ( $452.4 \pm 32.0$ ) GPa。硬度随 Al 含量增加是固溶强化、细晶强化、宏观应力强化三者协同作用导致的, 而当  $x \geq 0.53$  时, 开始生成软脆的 hcp-AlN 相, 它对硬度的负面作用能削弱部分强化作用, 这是  $x=0.53$  和 0.64 处  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的硬度区别不大的主要原因。而当  $x=0.73$  时, (Cr,Al)N 晶粒变粗, 且 hcp-AlN 相含量增多, 两者综合导致  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜硬度急剧下降。从图中还可以发现, 硬度和弹性模量的增长幅度并不完全是协同的线性关系, 表现为  $x=0.53$  和 0.64 处的  $H/E^*$  值要高于其它两个成分点, 其中  $E^* = E \times (1 - \nu^2)$ , 为有效弹性模量,  $\nu$  为 CrAlN 薄膜的泊松比, 取值为 0.25<sup>[17]</sup>。

图 7 为 4 组薄膜的纳米压痕测量时的加载卸载曲线。从图中可以看出, 随着薄膜由单一结构向混相结构转变, 测量曲线的重合度有所降低, 并且通过计算平均弹性恢复系数:  $W_e = \frac{U_e}{U_e + U_p} \times 100\%$ ,

发现  $W_e$  最大值出现在  $x=0.53$  时, 为 57.4%, 说明此时薄膜在外加载荷作用下, 能够减少塑性变形存储更多的弹性变形功, 有效防止薄膜开裂; 当  $x=0.64$  时虽然有近似的  $H$  和  $H/E^*$  值,  $W_e$  却明显降低。Musil 等<sup>[10,18]</sup>的研究表明, 即便在相同的硬度条件下, 薄膜通过掺杂异种元素能够降低有效弹性模量提高弹韧性, 本实验从侧面佐证了这一事实, 同时也揭示了薄膜的  $H/E^*$ 、 $W_e$  与硬度一样, 其极限同样受到元素固溶程度和相结构的影响, 在接近临界值的  $x=0.53$  处,  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜展现出最佳的综合性能。

### 2.5 薄膜的膜基结合力

图 8 为划痕测试过程中摩擦力随法向载荷的变化曲线, 图 9 为 4 组  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的划痕形貌。两者结合, 可以得到裂纹刚开始出现的低临界载荷  $L_{C1}$  及膜基分离时对应的高临界载荷  $L_{C2}$ , 具体数值如表 3 所示。

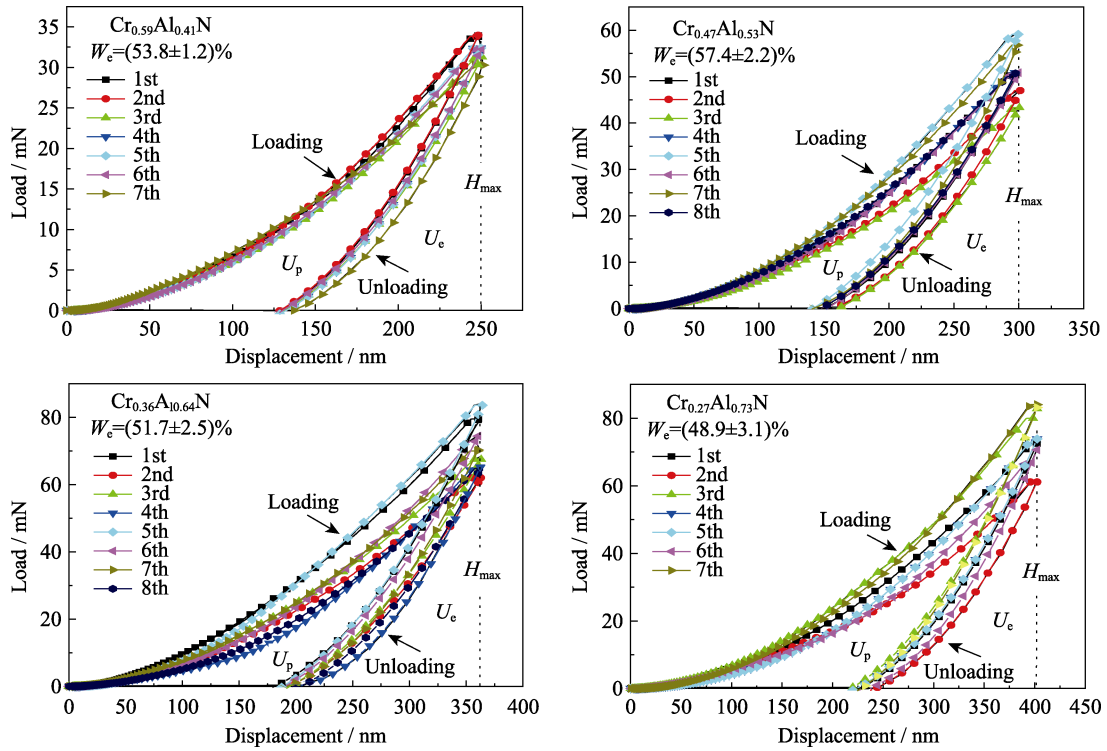


图 7  $Cr_{1-x}Al_xN$  薄膜的典型加载卸载曲线  
Fig. 7 Typical load-displacement curves of  $Cr_{1-x}Al_xN$  films

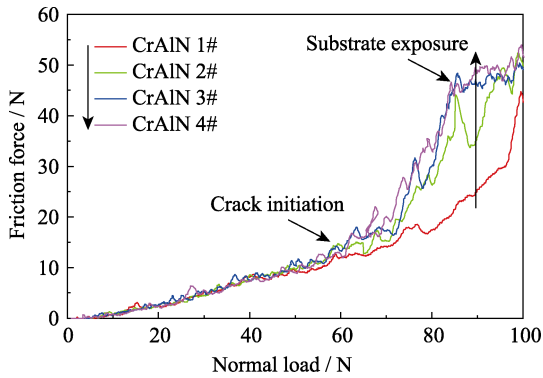


图 8  $Cr_{1-x}Al_xN$  薄膜划痕测试的轴向载荷-摩擦力曲线  
Fig. 8 Frictional force vs normal force curves for  $Cr_{1-x}Al_xN$  films during scratch test

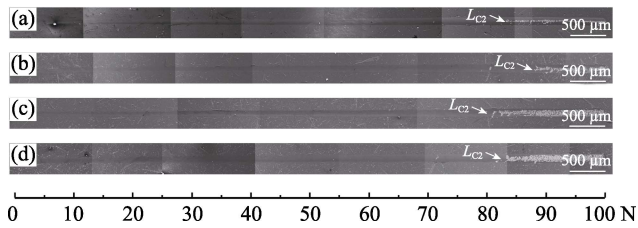


图 9  $Cr_{1-x}Al_xN$  薄膜的划痕形貌图  
Fig. 9 Micrographs of scratch of  $Cr_{1-x}Al_xN$  films

其中,  $CPR_s$  为划痕裂纹扩展的阻力参数,  $CPR_s = (L_{C2} - L_{C1}) \times L_{C1}$ , 为薄膜划痕韧性的一个重要评价指标,  $L_{C1}$  越大表明越难以形成裂纹,  $(L_{C2} - L_{C1})$  越大则表明裂纹即便形成也需要在更大的载荷下才能扩

表 3  $Cr_{1-x}Al_xN$  薄膜的临界载荷及  $CPR_s$

Sample	$L_{C1}/N$	$L_{C2}/N$	$CPR_s$
CrAlN 1#	75.4	83.8	633.36
CrAlN 2#	64.6	87.3	1466.42
CrAlN 3#	60.2	80.4	1216.14
CrAlN 4#	61.3	82.5	1299.56

展、开裂导致薄膜失效<sup>[19]</sup>。由表可知, 4 组薄膜均表现出良好的膜基结合, 结合力均在 60 N 以上。随着 Al 的固溶程度增加, 薄膜中内应力增大, 导致膜基结合力减小, 膜基剥离时划痕宽度加宽。亚稳态的 c-AlN 相向稳态的 hcp-AlN 相转变会引起体积膨胀, 释放部分压应力<sup>[20]</sup>, 故 CrAlN 3# 和 CrAlN 4# 的结合力差异不大。且当  $x=0.53$  时,  $Cr_{1-x}Al_xN$  薄膜展现出最佳韧性, 与纳米压痕的测试结果一致。

### 3 结论

1) 采用增强磁过滤电弧离子镀设备通过分离靶弧流调控技术, 在超细晶硬质合金基体上制备了 4 组不同成分的  $Cr_{1-x}Al_xN$  薄膜, 薄膜表面平整, 结构致密, 厚度分别为 1.28、1.42、1.64 和 1.79  $\mu m$ ;

2)  $Cr_{1-x}Al_xN$  薄膜成分  $x$  随着 Al 靶弧流的相对增大而增加, 4 组薄膜的  $x$  分别为 0.41、0.53、0.64 和 0.73;

3)  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的相结构随着  $x$  增大而变化, 当  $x=0.41$  时, 薄膜由单一的  $\text{c}-(\text{Cr},\text{Al})\text{N}$  相构成; 而当  $x \geq 0.53$  时, 则由  $\text{c}-(\text{Cr},\text{Al})\text{N}$  相和  $\text{hcp-AlN}$  相混相构成。即在本实验条件下, Al 含量的固溶临界值在  $x=0.53$  附近;

4)  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜随着 Al 含量  $x$  的增大, 晶粒尺寸先减小后增加, 在  $x=0.64$  时达到最小值  $8.9 \text{ nm}$ , 此时薄膜硬度达到峰值的  $35.3 \text{ GPa}$ ;

5)  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的弹韧性受到元素固溶程度的影响, 当  $x=0.53$  时, Al 含量接近固溶临界值, 薄膜展现出最佳韧性, 弹性恢复系数最高为  $57.4\%$ , 另外硬度也高达  $34.7 \text{ GPa}$ , 此时  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜综合性能最佳;

6)  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  薄膜的膜基结合良好, 结合力均在  $60 \text{ N}$  以上, 随着  $x$  增大, 薄膜内应力增大, 膜基结合力减小。

### 参考文献:

- [1] LIN QING-HE, LI CHEN, 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. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, 2015, **33(6)**: 061513.
- [2] LIU AI-HUA, DENG JIAN-XIN, CUI HAI-BING, *et al.* Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2012, **31**: 82–88.
- [3] YU SEN-YANG, CHO TING-PIN, LIN JIA-HAU. Optimizing hydrophobic and wear-resistant properties of Cr–Al–N coatings. *Thin Solid Films*, 2013, **544**: 612–616.
- [4] REITER A E, DERFLINGER V H, HANSELMANN B, *et al.* Investigation of the properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$  coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface & Coatings Technology*, 2005, **200(7)**: 2114–2122.
- [5] SUGISHIMA A, KAJIOKA H, MAKINO Y. Phase transition of pseudobinary Cr–Al–N films deposited by magnetron sputtering method. *Surface and Coatings Technology*, 1997, **97(1/2/3)**: 590–594.
- [6] BANAKH O, SCHMID P E, R SANJINES, *et al.* High-temperature oxidation resistance of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 2003, **163–164**: 57–61.
- [7] LIN J, MISHRA B, MOORE J J, *et al.* Microstructure, mechanical and tribological properties of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201(7)**: 4329–4334.
- [8] KABIR M S, MUNROE P, ZHOU ZHI-FENG, *et al.* Study of the structure, properties, scratch resistance and deformation behaviour of graded Cr–CrN– $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$  coatings. *Ceramics International*, 2018, **44**: 11364–11373.
- [9] MUSIL J, KUNC F, ZEMAN H, *et al.* Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2002, **154(2)**: 304–313.
- [10] MUSIL J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface & Coatings Technology*, 2012, **207**: 50–65.
- [11] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, 2000, **246(1/2)**: 1–11.
- [12] LIN GUO-QIANG, ZHAO YAN-HUI, GUO HUI-MEI, *et al.* Experiments and theoretical explanation of droplet elimination phenomenon in pulsed-bias arc deposition. *Acta Ophthalmologica*, 2004, **22(4)**: 288–303.
- [13] MESSIER R. Revised structure zone model for thin film physical structure. *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and, Films)*, 1984, **2(2)**: 500.
- [14] LI ZHAO, MUNROE P, JIANG ZHONG-TAO, *et al.* Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering. *Acta Materialia*, 2012, **60(16)**: 5735–5744.
- [15] MIN K, HOFMANN S, SHIMIZU R. Surface orientation and structure of ion beam processed TiN films. *Thin Solid Films*, 1997, **295(1/2)**: 1–4.
- [16] FU YING-YING, LI HONG-XUAN, JI LI, *et al.* Insight into Al existing form and its role on microstructure and properties of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films. *Surface & Interface Analysis*, 2016, **48(1)**: 26–33.
- [17] WANG QIAN-ZHI, ZHOU FEI, YAN JI-WANG. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests. *Surface & Coatings Technology*, 2016, **285**: 203–213.
- [18] MUSIL J. Flexible hard nanocomposite coatings. *RSC Advances*, 2015, **5(74)**: 60482–60495.
- [19] ZHANG SAM, SUN DEEN, FU YONG-QING, *et al.* Toughness measurement of thin films: a critical review. *Surface & Coatings Technology*, 2005, **198(1/2/3)**: 74–84.
- [20] YALAMANCHILI K, SCHRAMM I C, JIMENEZ-PIQUE E, *et al.* Tuning hardness and fracture resistance of  $\text{ZrN}/\text{Zr}_{0.63}\text{Al}_{0.37}\text{N}$  nano-scale multilayers by stress-induced transformation toughening. *Acta Materialia*, 2015, **89**: 22–31.