

硬质陶瓷涂层增韧及其评估研究进展*

裴晨蕊¹, 孙德恩¹, Sam Zhang²(新加坡), 黄佳木¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. Nanyang Technological University, Singapore 639798)

摘 要: 硬质陶瓷涂层一般硬度高,但韧性差,在受到较大外加冲击荷载作用时容易产生裂纹并引发失效,从而限制了硬质涂层在工程领域的应用。硬质涂层的增韧研究是当前硬质涂层研究的热点之一。常见硬质涂层增韧方法中,有些是以降低硬度为代价来提高涂层韧性,比如第二相增韧;有些是通过优化涂层结构设计,减小缺陷尺寸,在不损失涂层高硬度的前提下,提高韧性,获得兼具高硬度和高韧性的涂层;有些是通过相变(晶体结构转变)提高涂层的韧性。通过优化涂层结构设计,改变涂层晶粒尺寸、晶界尺寸与复杂程度等,使涂层致密化,从而提高涂层硬度与韧性,从而获得增韧效果,成为研究者越来越关注的焦点。单一增韧方法的局限性,可以通过多种增韧方法协同作用获得突破,协同增韧已成为硬质涂层增韧发展的趋势。目前硬质涂层的韧性评估还没有一个公认的方法,从简单实用出发,常用的有微悬臂梁弯曲法、划痕法和压痕法。

关键词: 韧性; 硬度; 多层膜结构; 硬质涂层

中图分类号: TG174.453

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)02-0001-09

Toughening and Toughness Evaluation of Hard Ceramic Coatings: A Critical Review

PEI Chen-rui¹, SUN De-en¹, ZHANG Sam², HUANG Jia-mu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044; 2. Nanyang Technological University, Singapore 639798)

Abstract: Hard ceramic coatings are always brittle and lack of toughness. They are prone to crack and fail when in contact with large foreign impact. The low toughness limits the use of ceramic coatings in engineering. Toughening of hard ceramic coatings is one of the hot spots. In common ways, improving the toughness of hard ceramic coatings was usually at the cost of hardness, however, the design through optimization of coating architecture to reduce the defects (e. g., densification, etc.) can improve toughness without loss of the hardness. In other words, the coating with both high hardness and high toughness can be obtained by microstructure design or phase transformation. Currently, synergistic effect on several methods is becoming a trend. For toughness measurement, there is no common method, however, micro cantilever bending method, scratch method and indentation method are usually used for their simpleness and practicality.

Keywords: toughness; hardness; multilayer structure; hard coating

0 引 言

陶瓷涂层应用于不同工程领域,比如机械零部件表面镀一层陶瓷涂层,可以有效提高零部件寿命。但是,陶瓷涂层的较低韧性限制了其广泛使用。典型例子如具有高硬度($H > 20$ GPa)和

超高硬度($H > 40$ GPa)的陶瓷涂层,在受到外加冲击荷载作用时会突然失效^[1]。为了解决此类问题,很多研究工作已经展开,分析硬质涂层在外加荷载作用下裂纹起源与扩展,探索不同的增韧方法^[2-3]。文中主要综述了近年来采用物理

收稿日期: 2015-11-06; **修回日期:** 2015-12-23; **基金项目:** * 中央高校基本科研业务费科研专项(CDJZR14135502); 重庆市基础与前沿研究计划(cstc2015jcyjA70005)

通讯作者: 孙德恩(1974—),男(汉),研究员,博士; **研究方向:** 薄膜增韧; **Tel:** (023) 6512 7340; **E-mail:** deen_sun@cqu.edu.cn

网络出版日期: 2016-04-12 16:03; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160412.1603.002.html>

引文格式: 裴晨蕊, 孙德恩, Sam Zhang, 等. 硬质陶瓷涂层增韧及其评估研究进展[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2): 1-9. PEI C R, SUN D E, ZHANG S, et al. Toughening and toughness evaluation of hard ceramic coatings: a critical review[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2): 1-9.

气相沉积制备的硬质涂层的增韧方法,并在此基础上对该领域的发展趋势做了展望。

韧性是指材料在变形直至断裂过程中吸收能量的能力。如果断裂是瞬间发生(基本没有塑性变形),表明材料是脆性的,或者说韧性较差。如果断裂过程中有较大塑性变形且在断裂前伴有应力的稳定下降,则说明材料具有良好的延展性,换句话说韧性较好。硬质涂层韧性测量方法可概括为弯曲或屈曲、压痕或划痕等^[4-6],目前还没有一个公认测试标准^[7]。由于受涂层材料二维尺度限制,涂层材料韧性的测量很难像宏观块体材料韧性测量那样,通过在块体材料中预先引入微裂纹,然后弯折,进行半定量或定量评估韧性。需要指出的是,随着加工技术的发展,科研人员也在尝试克服较难在涂层中引入预裂纹的问题,比如微悬臂梁定量测试韧性的方法^[8-10]。

1 硬质陶瓷涂层的增韧

韧性是指材料在断裂过程中吸收能量的能力,所吸收的能量包括促使裂纹形成的能量和使裂纹扩展直到断裂所需的能量。如果裂纹形成和扩展受阻,那么材料的韧性就可以得到提高。在块体陶瓷材料领域,增韧方法有:延性相增韧,纤维和晶须增韧,相变增韧,微裂纹增韧等^[11],其增韧机理已相对成熟。而涂层陶瓷材料由于尺寸效应,增韧机理是从宏观块体材料的增韧机理发展而来,但又不同于块体材料的增韧机理。目前实现硬质涂层增韧的途径有^[12]:①引入第二相,主要是金属延性相;②利用相变;③引入压应力;④优化涂层结构。

1.1 第二相增韧

引入第二相是硬质涂层增韧最常见的办法。韧性增量主要来自3个方面:①第二相塑性变形使得通过第二相的裂纹尖端应变场发生松弛或裂纹尖端钝化(如图1所示);②裂纹扩展过程中,第二相的塑性变形引起的裂纹桥接(如图1所示);③第二相的析出会改变陶瓷涂层的生长结构,使涂层结构变得更加致密,从而提高了韧性。

在硬质涂层里,延性相一般作为掺杂相与陶瓷基底形成陶瓷基复合材料。通常,金属由于良好的延展性而成为延性相增韧的首选掺杂相,对于陶瓷基复合材料,金属掺杂增韧在很多文献中都有涉及。沉积到工具钢表面的TaN/Cu薄膜^[13],它的

抗裂性由经过快速热退火工艺扩散到TaN基体的Cu含量所决定。当涂层中Cu的原子数分数为1.4%时,压痕测试薄膜表面呈现较少数量的裂纹,这是由于Cu的析出改变了陶瓷的生长结构,使涂层生长更加致密,提高了涂层的韧性;同时,由于Cu含量较少,涂层中形成的弱界面的数量不多,因而涂层的韧性损失不大。类似的结果在掺杂Cu的ZrO₂薄膜中也有报道^[14]。

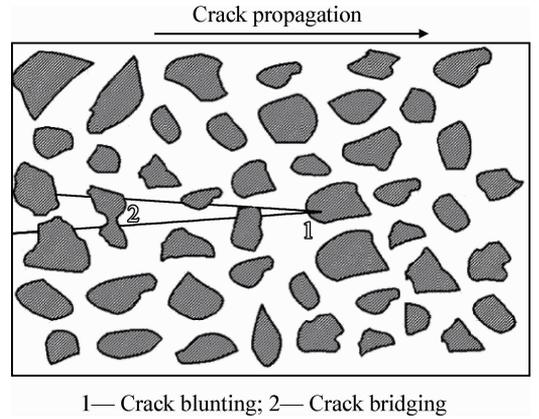


图1 第二相塑性变形增韧原理图^[3]

Fig. 1 Schematic diagram of the second phase toughening through plastic deformation^[3]

Wang等人研究了Ni在nc-CrAlN/a-SiN_x纳米复合薄膜中的增韧效果^[15]。薄膜的韧性采用抗裂纹扩展因子(CPRs)进行评估,硬度和抗裂纹扩展因子对比图显示Ni的原子数分数为4.3%时,强度和抗裂性达到最佳平衡,此时涂层获得良好的综合机械性能(如图2)。

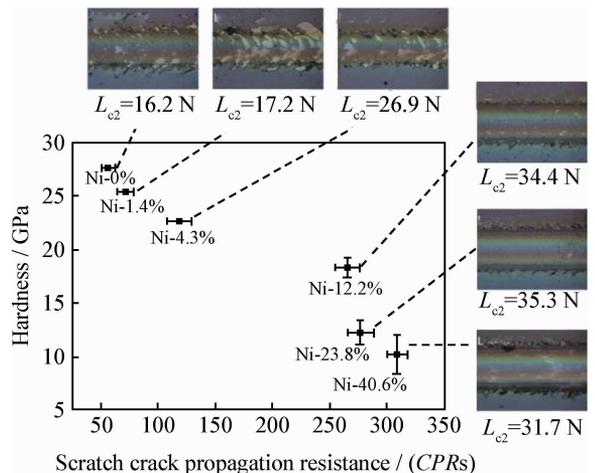


图2 硬度与抗裂纹扩展因子和断裂行为对比图^[15]

Fig. 2 Plot of hardness versus scratch toughness and fracture behavior after scratch^[15]

类金刚石膜(Diamond-like carbon, DLC)由于它的高硬度、低摩擦因数、优良的耐磨损性使之成为另外一种被广泛应用的涂层材料^[16-19]。但是,在 DLC 沉积过程中离子轰击产生较大的压应力及本身特有的脆性,使得 DLC 薄膜受到冲击荷载时,其耐久性变差。为了克服这些问题,Bui 等人把 Al 掺杂到非晶碳(a-C)中,制备了铝掺杂非晶碳膜(a-C/Al),并对 a-C/Al 的微观结构、残余应力、硬度和韧性进行了系统研究。X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)结果表明 Al 在 a-C/Al 中呈非晶态。添加 Al 显著改善了 a-C 涂层的韧性。铝掺杂非晶碳膜,在 Al 的原子数分数为 19%时,临界划痕力高达 180 mN 而没有

脆性开裂。与此相对应,无掺杂非晶碳膜在较低临界划痕力下(例如 118 mN)发生严重碎裂和脆性剥落。

掺杂延性相是硬质涂层增韧的有效途径,但它常以降低涂层硬度为代价。为了获得既硬且韧涂层,其硬度必须恢复。把 nc-TiC 纳米晶(晶粒直径约 5 nm)嵌入到 a-C/Al 非晶相形成 nc-TiC/a-C(Al)纳米复合涂层^[20-21]。随着 nc-TiC 纳米晶的添加,薄膜的硬度可以得到显著恢复。

图 3 比较了 a-C, 偏压梯度 a-C, nc-TiC/a-C 和 nc-TiC/a-C(Al)的划痕形貌。在这些涂层体系中,nc-TiC/a-C(Al)涂层展现出了既硬且韧的特征。

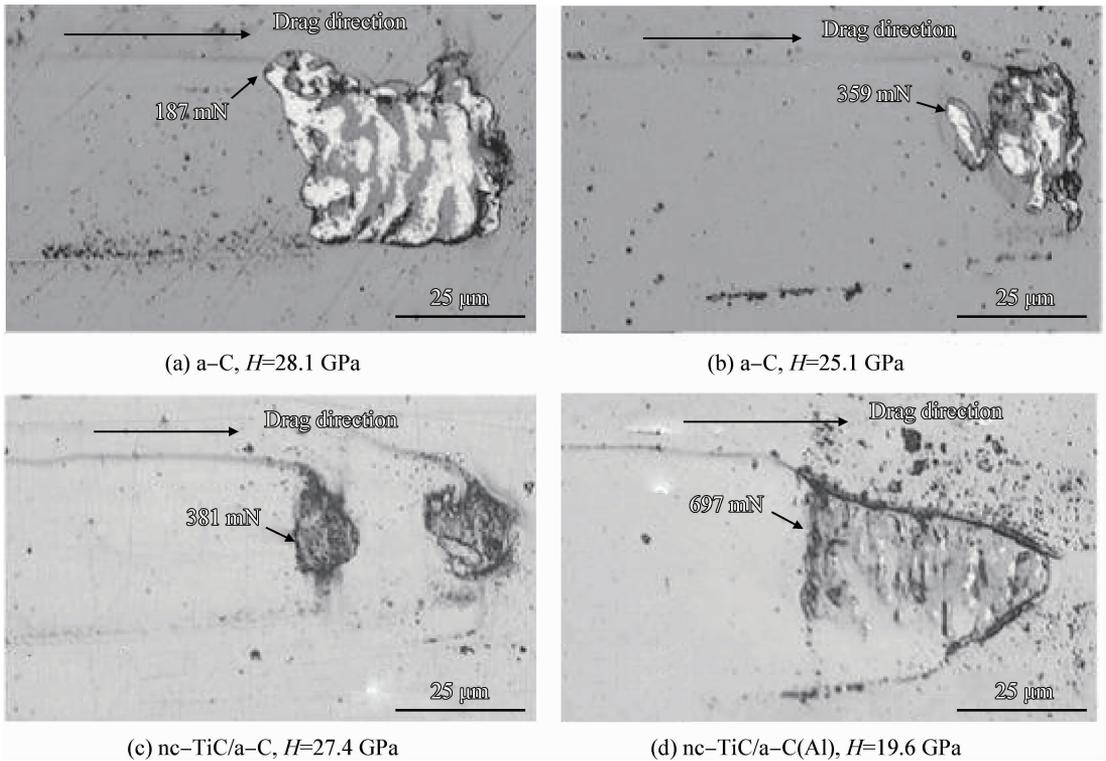


图 3 不同涂层的划痕形貌^[20]

Fig. 3 Schematic diagrams of scratch tracks in different coatings^[20]

1.2 相变增韧

相变增韧是一种通过施加外应力诱导材料发生相变,引起材料体积膨胀,缓解裂纹尖端应力场,抑制裂纹扩展从而增加材料韧性的方法。常见的相变增韧材料是 ZrO_2 , 在外应力作用下 ZrO_2 发生相变,从四方晶相转变成单斜相,体积膨胀 4%左右,体积膨胀能够有效抑制裂纹扩展。此外,相变过程缓解了裂纹尖端的应力场,吸收

了断裂能量,因而增加了材料的韧性。比较典型的例子是 ZrO_2 增韧 ZrB_2 复合涂层^[22]及 ZrO_2 处理的牙科陶瓷材料^[23]。

AlN 相有立方结构 c-AlN 和纤锌矿结构 w-AlN 两种相结构,其中立方结构 c-AlN 为亚稳相,在应力作用下立方结构向纤锌矿结构转变,可以获得相变增韧效果。因而,近年来受到广大科研工作者的关注。如何获得亚稳定的立

方结构 c-AlN 是 AlN 相变增韧的关键之一。通常,在立方结构薄膜上外延生长,通过控制 AlN 中间层的厚度可以获得亚稳定的立方结构 c-AlN。M. Schögl 等人^[24]制备了 CrN/AlN 多层膜和 CrN 单层膜,其中多层膜中的 AlN 层厚度为 3 nm 时,AlN 呈现立方结构为主导的 c-AlN,厚度为 10 nm 时呈现纤锌矿结构为主导的 w-AlN。含有立方结构 AlN 为主导的多层膜韧性高于含有纤锌矿结构为主导的多层膜和 CrN 单层膜(如见图 4),这是由于处于亚稳定立方结构的 c-AlN 在向稳定结构 w-AlN 转变过程中体积膨胀了约 26%,AlN 发生相变,多层膜获得了相变增韧效果。Yalamanchil 等人^[25]制备的 ZrN/Zr_{0.63}Al_{0.37}N 多层涂层,也得到类似结果(如见图 5),并将之归功于 AlN 相变增韧和多层膜增韧双重机理的协同作用。

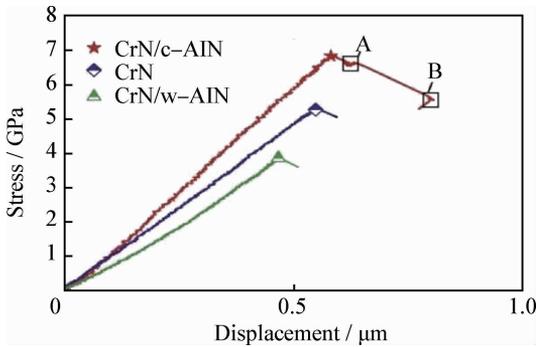


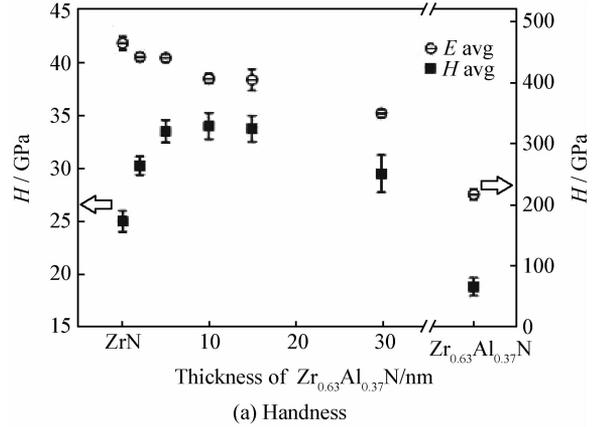
图 4 压缩测试中的应力-位移曲线^[24]

Fig. 4 Stress-displacement curves of the coatings consisting of during compression tests^[24]

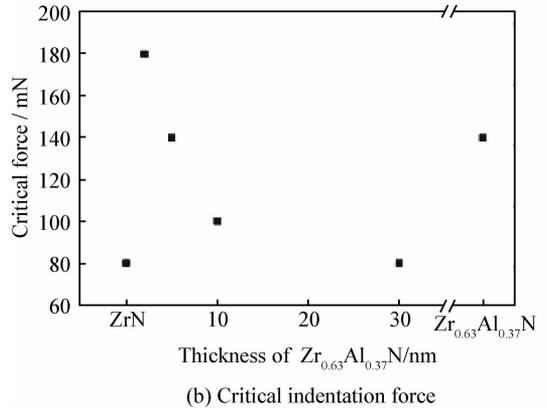
1.3 压应力增韧

一般情况下,开裂是由拉应力引起的,裂纹在形成之前,首先要克服残余压应力。因而,如果涂层中引入适当的残余压应力,涂层在断裂前就需要耗费更多的拉应力,从而提高涂层的韧性,该效果在 Zr-Cu-O 涂层中得到了验证^[14]。压应力的引入可以通过不同的途径,Halitim 等人通过离子注入引入压应力^[26],Abe 等人通过相变引入压应力^[27-28],而 Zhang 等人^[29]通过改变基底温度而引入不同的压应力。

Wang^[30]等人在不同偏压下制备了 CrAlN 涂层,当负偏压为 50、160、210 和 260 V,涂层的压应力分别为 -0.7、-0.9、-1.3 和 -1.4 GPa,硬度和韧性都随着压应力增大而升高,但韧性在压应力为 -1.4 GPa 时略微下降。压应力



(a) Hardness



(b) Critical indentation force

图 5 涂层的硬度和弹性模量,裂纹产生临界压力图^[25]
Fig. 5 Hardness and elastic modulus, critical indentation force needed to observe the first surface crack^[25]

为 -1.3 GPa 时,硬度达到 20.4 GPa,韧性为 2.02 MPa · m^{1/2};压应力为 -1.4 GPa 时,硬度为 25.8 GPa,韧性为 1.98 MPa · m^{1/2}。需要指出的是,硬度和韧性的提高除了压应力外,还受到涂层结构致密化的影响。

引入适当压应力改善硬质涂层韧性的思想,在 TiN, DLC, MoS₂, TiC 等涂层体系中也得到贯彻^[30-33]。虽然一定程度的压应力可以增加韧性,但是过大压应力则会导致涂层结合力变弱、涂层剥落、产生微裂纹和韧性下降^[34]。

1.4 优化涂层结构增韧

1.4.1 梯度结构增韧

梯度中间层增韧是一种有效抑制裂纹形成和扩展,提高涂层韧性的方法。在均质单一涂层中,所期望的特性往往很难同时实现。因此,使用由一系列涂层材料构成的梯度结构涂层,更容易满足不同需求。

在梯度设计中,基底首先涂覆一层高粘附层,然后随涂层厚度逐渐增加,通过改变沉积条

件逐渐改变涂层成分或结构。Wang 等人在磁控溅射纳米涂层时通过调整靶功率, 制备了非均匀梯度结构的 CrAlSiN 纳米复合涂层。其韧性与单层 CrAlSiN 相比提升了 300%, 而硬度仍保持在 25 GPa 左右。该涂层兼具了高韧性与高硬度。在其它梯度涂层体系中, 例如, TiCN^[35-36], TiC-TiCN-TiC-DLC^[37] 和 Ti-TiC-DLC^[38] 等, 也有高硬度兼具高韧性的报道。

1. 4. 2 仿生结构增韧

仿生结构增韧是指模仿既硬且韧的自然生

物界物质的构造, 制备涂层, 使涂层的结构类似于生物质本身, 从而获得既硬且韧涂层的一种方法。徐等人^[39]依据贝壳的结构特性, 制备了类似贝壳结构的涂层。研究中采用辉光等离子沉积技术制备了 MoSi₂ 为基础的自组装多层梯度结构的 MMC (MoSi₂ 和 Mo₅Si₃) 涂层, 涂层由硬软交替的 MoSi₂ 和 Mo₅Si₃ 层组成, 在涂层最外层即最上层 MoSi₂ 占主导, 在最外层 MoSi₂ 层的下面就是 Mo₅Si₃ 和 MoSi₂ 层, 最后形成加上基底层总共 6 层的多层结构^[39] (如图 6 所示)。

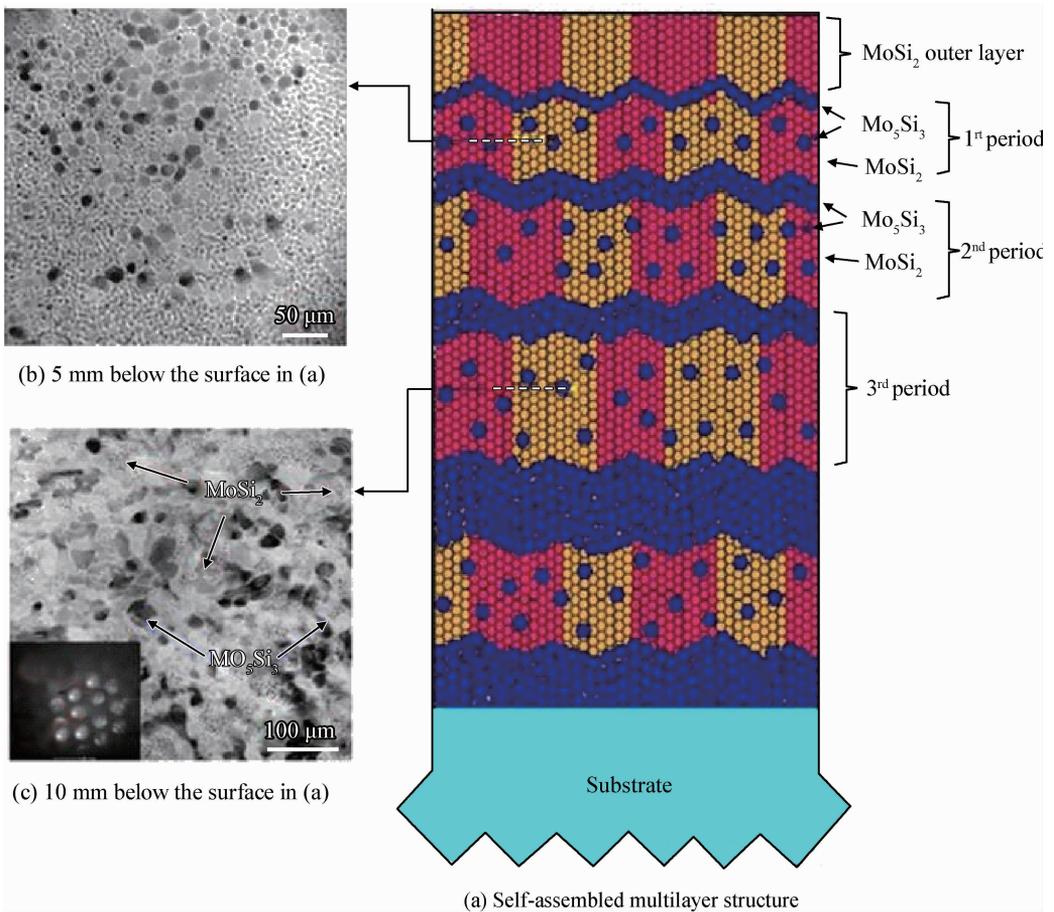


图 6 MMC 涂层示意图及亮场 TEM 图像^[39]

Fig. 6 Schematic illustration of the MMC coating and bright-field TEM image^[39]

随着涂层厚度增加, Mo₅Si₃ 层的厚度和粒径增大, 软的 Mo₅Si₃ 层涂覆在基底上。对单一 Mo₅Si₃ 和 MoSi₂ 涂层还有 MMC 分别进行压痕测试, 结果表明 MMC 涂层的硬度最高, 弹性模量也最高。通过涂层的 Vickers 压痕测试和剪切滑移评估, 发现 MMC 涂层韧性最好。

1. 4. 3 多层膜结构增韧

多层膜结构是提高硬质涂层硬度和韧性的

一种有效途径。多层膜结构增韧通过以下主要机理实现: 层间界面处的裂纹偏转, 延展层韧带桥接和中间层塑性变形造成的裂纹尖端钝化 (如图 7 所示)^[40-43], 此外多层化还会导致最大缺陷 (空的柱状晶界) 被反复打断, 从而抑制应力集中而增韧^[44]。需要注意的是在多层膜结构设计中, 中间层数量, 子层的厚度和不同过渡层的厚度比等, 这些因素共同作用, 影响了涂层的韧性^[45], 随

着多层膜增韧的研究进展,中间层晶体结构等影响因素在设计涂层时也需要考虑。

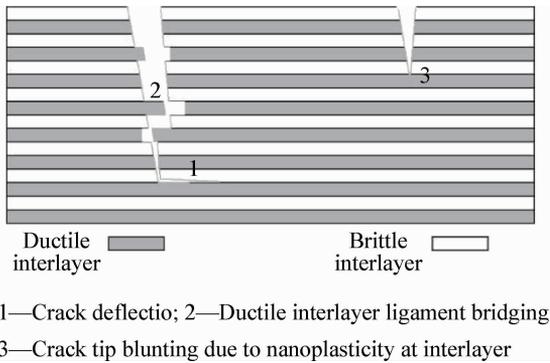


图7 多层膜主要增韧机理示意图

Fig. 7 Schematic representation of the main toughening mechanism in multilayer films

Wo^[44]等人制备了含有TiSiN梯度层的TiN/TiSiN多层膜结构涂层,研究结果发现含有厚度为10 nm和50 nm TiSiN层的多层膜结构涂层,其硬度均高于TiN单层的硬度,且韧性比单一TiN和TiSiN涂层都更高。Suresha^[46]和Lee^[47]等发现TiN/AlTiN多层膜比TiN单层膜能更好抵抗裂纹形成和扩展,多层膜的韧性更高。Karimi等人^[48]制备了各种纳米结构的TiAlN(Si,C)薄膜,发现多层膜TiAlN的综合力学性能最好。CrN/AlN多层膜也显示了类似的性能^[49]。Wang等人通过交替沉积硬质CrAlSiN纳米复合薄膜^[50]和软质多晶CrAlN(pc-CrAlN)薄膜^[30],获得了多层膜结构涂层CrAlSiN/CrAlN,研究结果表明该多层膜结构涂层具有良好的韧性。

1.4.4 其它优化结构增韧

通过优化结构增韧已成为涂层增韧的重要途径,除了以上几种途径,近年来很多研究者发现通过减小缺陷尺寸,如致密化等,可以达到在不损失硬度的同时提高涂层韧性。

Xu^[51]等人通过双层辉光离子技术制备了纳米三明治结构的三元系致密Ti-B-N涂层,硬度可达55 GPa,弹性模量高达456 GPa。硬度高于纳米复合涂层nc-TiN/a-(TiB₂,BN)和二元系TiB涂层的硬度。通过纳米压痕测试得知三元系Ti-B-N涂层的韧性比二元系TiB涂层的韧性更好。韧性提高是通过优化涂层结构,提高涂层致密性获得。制备的涂层中纳米晶TiN颗粒通过几个原子层彼此紧密结合,且在Ti(N,B)层发现

厚度约为3.5 nm的高致密纳米尺寸孪晶。TiN纳米晶体层抑制了剪切带在相邻层的扩展,促进剪切带在自身层内的形成;此外孪晶增强了涂层的延展性,上述双重作用使涂层的韧性获得了提高。此外,Wang^[30]等人通过改变偏压,制备的CrAlN涂层,在负偏压为210 V和260 V时,涂层呈现玻璃态致密结构,此时硬度和韧性均比负偏压为50 V和160 V时好。

1.5 协同作用增韧

硬质涂层设计过程中考虑采用两种或多种增韧机理协同作用,达到在提高涂层韧性的同时,并不损失其硬度。

Yalamanchili等人^[25]制备了ZrN/Zr_{0.63}Al_{0.37}N多层涂层,当AlN中间层厚度为2 nm时,比单一ZrN和Zr_{0.63}Al_{0.37}N涂层的硬度和韧性都要好。这是由AlN相变增韧和多层膜结构增韧协同作用的结果。Wo^[44]等人制备了含有TiSiN梯度层的多层TiN/TiSiN涂层,研究结果发现多层膜结构涂层的硬度高于单一TiN涂层,且韧性高于单一TiN和单一TiSiN涂层。这归功于梯度涂层增韧和多层膜结构增韧的协同作用。Wang^[30]等人制备了CrAlN涂层,通过压应力增韧和优化涂层结构双重途径提高了涂层的硬度和韧性。

当前,单一增韧方法的应用越来越受到局限,多种增韧方法的协同作用逐渐成为趋势。

2 硬质陶瓷涂层韧性的评估

在研究硬质涂层增韧机理、评估增韧效果时,一个简单有效的评估方法是必须的。与宏观块体材料的韧性测量不同,由于涂层二维尺度限制,涂层薄膜材料的韧性评估,至今没有一个被普遍接受的标准^[52]。不同研究人员建议的不同测试方法在以往的文献综述中都有整理总结^[53]。文中简要介绍其中3种,需要注意的是微悬臂梁弯曲测试技术,被越来越多研究者所关注^[8-10]。

2.1 微悬臂梁弯曲法

利用溶液,把硬质涂层的基底刻蚀掉,用FIB(聚焦离子束)制备出带有缺口的涂层微悬臂梁,然后在悬臂梁前端用纳米压头施加荷载 F ,断裂韧性 K_{IC} 可以通过以下公式定量评估。

$$K_{IC} = \sigma_F (\pi a)^{1/2} F(a/w) \quad (1)$$

其中 F 为最大外加荷载,mN; a 为缺口深

度, μm ; w 为悬臂梁的宽度, μm ; σ_F 为弯曲应力, GPa ; $F(a/w)$ 为无量纲几何函数, 值得注意的是施加荷载点到无支撑悬臂梁固定端(即支撑处)的距离并不会影响涂层的断裂韧性值。

2.2 划痕法

在划痕测试时, 金刚石触针沿 Z 方向施加连续荷载, 样品在 $X-Y$ 平面沿 X 方向施加匀速移动。样品表面涂层的内部产生应变, 随着荷载和位移的增加, 应变逐渐增大, 当应变达到一定程度, 涂层表面产生裂纹; 随着荷载与位移的进一步增加, 涂层逐渐从基体脱落。裂纹开始出现时沿 Z 方向的最小荷载定义为“低临界荷载”(L_{c1} , mN)。涂层完全脱落时沿 Z 方向的荷载定义为“高临界荷载”(L_{c2} , mN)。考虑到韧性的定义—阻碍裂纹产生与扩展的能力, Zhang 等人建议“抗裂纹扩展因子(CPR)”^[52]来半定量评估涂层韧性。

$$CPR = L_{c1}(L_{c2} - L_{c1}) \quad (2)$$

由于该方法简单直观, 抗裂纹扩展因子(CPR)已被越来越多的研究者用来半定量评估涂层韧性^[54-55]。需要指出的是, 该方法评估涂层韧性性能, 不可避免的受到基底性质的影响。

2.3 压痕法

在压痕测试时, 金刚石压头施加连续荷载, 在涂层内部产生应力, 当应力超过临界值, 涂层表面产生裂纹或涂层局部脱落。其断裂韧性 K_{IC} 可以表示为^[5]:

$$K_{IC} = \delta(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2}) \quad (3)$$

其中, E, H 分别为涂层杨氏模量和硬度, GPa ; P 是临界荷载, mN ; c 是裂纹长度, μm 。 δ 是经验常数, 决定于金刚石压头的形状。

压痕法是一种被广泛使用的测试方法。但该方法测量得到的涂层韧性, 必不可免的受到基底材料性质的影响。此外, 如果压头不够尖锐, 在相当高的荷载下也不会出现开裂, 但这并不意味着涂层是高韧性的^[56]。而且, 即使产生了裂纹, 确定微裂纹位置并精确测量微裂纹长度, 相对来讲比较困难^[57]。

3 总结和展望

韧性是材料在变形直至断裂过程中吸收能量的能力, 吸收能量越多, 表明该材料的韧性越

好。在材料应力-应变曲线图上, 位于曲线下方的面积代表了材料吸收能量的大小。从而, 任何有利于该面积增加的方法, 均能够提高材料的韧性^[3, 58]。

第二相增韧中延性相增韧是一种有效的增韧手段, 但该方法常导致涂层硬度降低。目前很多研究者致力于涂层延性相增韧, 期望通过多元、多相纳米复合显微结构设计突破延性相增韧的局限性。仿生涂层的出现从增韧组元选择、微观结构设计等方面为涂层增韧研究提供了一个新思路, 从而有效提高涂层的硬度和韧性。涂层增韧研究中的另外一个热点是改变涂层微观结构增韧, 即通过改变涂层组织中晶粒尺寸大小与分布、晶界尺寸与复杂程度等, 使涂层致密化, 从而提高涂层硬度与韧性, 该方法的局限性在于晶粒尺寸并不是越小越好, 控制晶粒成为关键。多层膜增韧发展空间较大, 未来发展会更加多元化, 可以通过调整组成成分, 多层膜调制周期, 晶粒尺寸大小等, 并协同其它增韧方法, 从而有效提高涂层硬度和韧性。相变增韧近年来也受到关注, 但仅集中在 ZrO_2 和 AlN 为增韧相, 这也限制了相变增韧的发展。

涂层强化和韧化的研究越来越多, 单一增韧方法的局限性越来越显著, 硬质涂层增韧中多种增韧方法的协同作用越来越重要, 例如相变增韧和多层膜增韧的协同, 涂层致密化增韧和压应力增韧的协同等, 都能在硬度损失较小的前提下提高涂层韧性。

参考文献

- [1] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M J G. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(21): 5063-5073.
- [2] ZHANG S, WANG H L, ONG S E, et al. Hard yet tough nanocomposite coatings—present status and future trends[J]. Plasma Processes and Polymers, 2007, 4(3): 219-228.
- [3] ZHANG S, SUN D, FU Y, et al. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 198(1/2/3): 2-8.
- [4] ZHANG S, ZHANG X. Toughness evaluation of hard coatings and thin films[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(7): 2375-2389.
- [5] LAWN B R, EVANS A G, MARSHALL D B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63(9/10): 574-581.

- [6] LI X, DIAO D, BHUSHAN B. Fracture mechanisms of thin amorphous carbon films in nanoindentation[J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(11): 4453-61.
- [7] CHEN J. Indentation-based methods to assess fracture toughness for thin coating[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(20): 203001-203014.
- [8] MASSL S, THOMMA W, KECKES J, et al. Investigation of fracture properties of magnetron-sputtered TiN FILMS by means of a FIB-based cantilever bending technique[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(6): 1768-1776.
- [9] SCHAUFLE J, SCHMID C, DURST K, et al. Determination of the interfacial strength and fracture toughness of a -C:H coatings by in-situ microcantilever bending[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 522(21): 480-484.
- [10] RIEDL A, DANIEL R, STEFENELLI M, et al. A novel approach for determining fracture toughness of hard coatings on the micrometer scale[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 67(7/8): 708-711.
- [11] KUNTZ J D, ZHAN G D, MUKHERJEE A K. Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness[J]. *MRS Bulletin*, 2004, 29(1): 22-27.
- [12] ZHANG S. Thin films and coatings-toughening and toughness characterization[M]. Singapore: CRC Press, 2015.
- [13] HSIEH J H, LIU P C, LI C, et al. Mechanical properties of TaN-Cu nanocomposite thin films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(22-23): 5530-5534.
- [14] JIROUT M, MUSIL J. Effect of addition of Cu into ZrO₂ film on its properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(24): 6792-6800.
- [15] WANG Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Toughening effect of Ni on nc-CrAlN/a-SiN_x hard nanocomposite[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265(1): 418-423.
- [16] ROBERTSON J. Properties of diamond-like carbon[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1992, 50(3): 185-203.
- [17] LIFSHITZ Y. Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties[J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(3/4/5): 388-400.
- [18] LIFSHITZ Y. Diamond-like carbon - present status[J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(8-9): 1659-1676.
- [19] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Supertough wear-resistant coatings with chameleon surface adaptation [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 370(1): 223-231.
- [20] ZHANG S, BUI X L, ZENG X T, et al. Towards high adherent and tough a-C coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 482(1/2): 138-144.
- [21] ZHANG S, BUI X L, FU Y. Magnetron-sputtered nc-TiC/a-C(Al) tough nanocomposite coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 467(1/2): 261-266.
- [22] BASU B, VENKATESWARAN T, KIM D Y. Microstructure and properties of spark plasma-sintered ZrO₂-ZrB₂ nanoceramic composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(8): 2405-2412.
- [23] CHAN R N, STONER B R, THOMPSON J Y, et al. Fracture toughness improvements of dental ceramic through use of yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin-film coatings[J]. *Dental Materials*, 2013, 29(8): 881-887.
- [24] SCH GL M, KIRCHLECHNER C, PAULITSCH J, et al. Effects of structure and interfaces on fracture toughness of CrN/AlN multilayer coatings [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 63(12): 917-920.
- [25] YALAMANCHILI K, SCHRAMM I C, JIMENEZ - PIQUE E, et al. Tuning hardness and fracture resistance of ZrN/Zr_{0.63}Al_{0.37}N nanoscale multilayers by stress-induced transformation toughening [J]. *Acta Materialia*, 2015, 89: 22-31.
- [26] HALITIM F, IKHLEF N, BOUDOUKHA L, ET AL. Microhardness, young's modulus and fracture toughness of alumina implanted with Zr⁺, Cr⁺, Ti⁺ and Ni⁺. The effect of the residual stresses[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1997, 30(3): 330-337.
- [27] ABE O, OHWA Y. Oxidation of NiAl/Al₂O₃ composites for controlled development of surface layers and toughening[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 172(7): 553-556.
- [28] ABE O, TAKATA S, OHWA Y. Toughening of NiAl-alumina composites by self-constructed compressive surface layers under oxidation[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(2): 489-494.
- [29] ZHANG X, WATANABE M, KURODA S. Effects of residual stress on the mechanical properties of plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2013, 110:314-327.
- [30] WANG Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Influence of bias voltage on the hardness and toughness of CrAlN coatings via magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(24): 5103-5107.
- [31] CHUNYAN Y, LINHAI T, YINGHUI W, et al. The effect of substrate bias voltages on impact resistance of CrAlN coatings deposited by modified ion beam enhanced magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(7): 4033-4038.
- [32] HOLMBERG K, RONKAINEN H, LAUKKANEN A, et al. Residual stresses in TiN, DLC and MoS₂ coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour[J]. *Wear*, 2009, 267(12): 2142-2156.
- [33] WANG H, ZHANG S, LI Y, et al. Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(16): 5419-5423.
- [34] LIM S H N, MCCULLOCH D G, BILEK M M M, et al. Minimisation of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 174-175: 76-80.
- [35] BULL S J, BHAT D G, STAIA M H. Properties and per-

- formance of commercial TiCN coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003 (76-80): 174-175.
- [36] BULL S J, BHAT D G, STAIA M H. Properties and performance of commercial TiCN coating, Part 2: tribological performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 163-164(2): 507-514.
- [37] VOEVODIN A A, SCHNEIDER J M, REBHOLZ C, et al. Multilayer composite ceramic-metal-DLC coatings for sliding wear applications [J]. *Tribology International*, 1996, 29(7): 559-570.
- [38] VOEVODIN A A, CAPANO M A, LAUBE S J P, et al. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 298(1-2): 107-115.
- [39] XU J, ZHAO X, PAUL M, et al. Synergistic toughening of hard, nacre-mimetic MoSi coatings by self-assembled hierarchical structure [J]. *Scientific Reports*, 2014, 6174(4): 1032-1038.
- [40] HOGMARK S, JACOBSON S, LARSSON M. Design and evaluation of tribological coatings[J]. *Wear*, 2000, 246(1-2): 20-33.
- [41] HOLLECK H, SCHULZ H. Preparation and behaviour of wear-resistant TiC/TiB₂, TiN/TiB₂ and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1988, 36(3-4): 707-714.
- [42] HOLLECK H, SCHIER V. Multilayer PVD coatings for wear protection [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1995, 76-77(95): 328-336.
- [43] WAS G S, FOCKE T. Deformation and fracture in microlaminates[J]. *Thin Solid Films*, 1996(1): 1-31.
- [44] WO P C, ZHAO X L, MUNROE P R, et al. Extremely hard, damage-tolerant ceramic coatings with functionally graded, periodically varying architecture[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(1): 193-204.
- [45] NORDIN M, LARSSON M, HOGMARK S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN [J]. *Wear*, 1999, 232(2): 221-225.
- [46] SURESHA S J, MATH S, JAYARAM V, et al. Toughening through multilayering in TiN-AlTiN films[J]. *Philosophical Magazine*, 2007, 87(17): 2521-2539.
- [47] LEE D K, LEE S H, LEE J J. The structure and mechanical properties of multilayer TiNy(Ti_{0.5}Al_{0.5})N coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 169-170(22): 433-437.
- [48] KARIMI A, WANG Y, CSELLE T, Et al. Fracture mechanisms in nanoscale layered hard thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 420-421(2): 275-280.
- [49] LIN J, MOORE J J, MOERBE W C, et al. Structure and properties of selected (Cr-Al-N, TiC-C, Cr-B-N) nanostructured tribological coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, 28(1): 2-14.
- [50] WANG Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Toward hard yet tough CrAlSiN coatings via compositional grading[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 231: 346-352.
- [51] XU J, LI Z, XIE Z, et al. Uniting superhardness and damage-tolerance in a nanosandwich-structured Ti-B-N coating[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 74: 88-91.
- [52] ZHANG S, SUN D, FU Y, Et al. Toughness measurement of thin films: A critical review[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 198(1-3): 74-84.
- [53] WANG Y X, ZHANG S. Toward hard yet tough ceramic coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258:1-16.
- [54] FOX-RABINOVICH G S, BEAKE B D, ENDRINO J L, et al. Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(20/21): 5738-5742.
- [55] CHEN P S, CHEN H W, DUH J G, et al. Characterization of mechanical properties and adhesion of Ta-Zr-Cu-Al-Ag thin film metallic glasses [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 231(9): 332-336.
- [56] LI X, BHUSHAN B. Measurement of fracture toughness of ultra-thin amorphous carbon films [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 315(1-2): 214-221.
- [57] LI X, BHUSHAN B. Evaluation of fracture toughness of ultra-thin amorphous carbon coatings deposited by different deposition techniques[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 355-356(2): 330-336.
- [58] MUSIL J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 207(9): 50-65.

(责任编辑: 陈茜)