

DOI: 10.16078/j.tribology.2016.02.012

# Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多层薄膜的制备、力学及摩擦学性能研究

王飞飞<sup>1,2</sup>, 何乃如<sup>1,2</sup>, 吉利<sup>1</sup>, 李红轩<sup>1</sup>, 冶银平<sup>1\*</sup>, 周惠娣<sup>1</sup>, 付英英<sup>1,2</sup>, 陈建敏<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 中科院大学, 北京 100049)

**摘要:** 为了提高Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷薄膜的韧性及摩擦学性能, 设计制备了Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>软硬交替的多层薄膜, 通过复配韧性层提高Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷薄膜的韧性及摩擦学性能, 同时研究了调制周期对Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜力学性能及摩擦学性能的影响. 研究表明多层薄膜的韧性和第一临界载荷随调制周期的减小而增大, 而其硬度随调制周期的减小而降低. 调制周期为1 075 nm的薄膜表现出了最好的综合性能, 即薄膜具有较好的膜基结合强度、较高的韧性和硬度, 同时薄膜具有最好的抗磨损性能.

**关键词:** Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜; 韧性; 硬度; 膜基结合强度; 摩擦磨损

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2016)02-0226-07

## Preparation, Mechanical and Tribological Properties of Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multilayer Films

WANG Feifei<sup>1,2</sup>, HE Nairu<sup>1,2</sup>, JI Li<sup>1</sup>, LI Hongxuan<sup>1</sup>, YE Yinping<sup>1\*</sup>, ZHOU Huidi<sup>1</sup>, FU Yingying<sup>1,2</sup>, CHEN Jianmin<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In this study, the soft and hard alternative modulation structure was designed in order to improve the toughness and tribological properties of single layer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. Moreover, the effects of modulation periods on mechanical and tribological properties were investigated. The result shows that the toughness and the first critical load increased with the decreased modulation period. The hardness decreased with the decreased modulation period. The film with modulation period of 1 075 nm showed good comprehensive properties, i.e. higher hardness, toughness and adherence strength. And this film exhibited the best wear-resistant performance.

**Key words:** Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, toughness, hardness adherence strength, friction and wear

材料表面改性是提高材料应用性能的一种有效手段. 随着工业及高新技术产业的迅速发展, 传统的表面防护和改性技术已不能满足高新技术装备在高温、强氧化等苛刻条件下对润滑和耐磨方面的需求<sup>[1]</sup>.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜由于其良好的光学、磁学尤其是它的高硬度、良好的摩擦学性能及宽温域范围内的热稳定性而受到了广泛的关注<sup>[2-4]</sup>. 利用多弧离子镀膜技术制备的薄膜通常具有柱状晶结构, 这种柱状晶结构疏松,

Received 21 August 2015, revised 20 October 2015, accepted 6 November 2015, available online 28 March 2016.

\* Corresponding author. E-mail: yyp@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968422.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51405474, 51305430, 51175491).

国家自然科学基金(51405474, 51305430, 51175491).

不致密,会导致薄膜的粗糙度增加,同时随着柱状晶的长大也伴随着微裂纹、针孔、甚至贯穿薄膜的空洞的萌生<sup>[5]</sup>。这些缺陷都会使Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的力学性能和摩擦学性能下降。另外, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷薄膜由于具有较低的断裂韧性导致其在摩擦过程中微裂纹的产生,进而导致薄膜的快速失效。因此,陶瓷薄膜的脆性问题成为了阻碍其得到广泛应用的瓶颈问题。受贝壳类软体动物的启发<sup>[6]</sup>,研究者开始设计多层结构的薄膜以期提高此类陶瓷薄膜的力学性能和摩擦学性能。研究发现多层膜结构能够有效阻止裂纹传递,使裂纹在界面处发生偏转,控制柱状晶的生长及晶间滑移,还可通过增大接触面积减小薄膜的最大接触应力<sup>[7-10]</sup>。另外,通过复配韧性层同样能提高薄膜的断裂韧性<sup>[11]</sup>,即将一种软金属相和陶瓷相交替沉积,通过发挥软金属与硬质陶瓷的协同效应<sup>[12]</sup>,提高薄膜断裂韧性和抗磨损能力。

单层Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷薄膜由于脆性较大,在接触应力下易诱发微裂纹进而导致薄膜失效<sup>[13]</sup>,有关文献报道通过设计多层软硬交替的组织结构可以提高单层Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的断裂韧性<sup>[10]</sup>,从而阻止裂纹传递或减少裂纹的萌生。在研究多层薄膜的过程中,调制周期与调制比是研究多层薄膜的重要参数,现阶段关于调制周期和调制比对Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜力学和摩擦学性能影响报道较少。本工作中制备了不同调制周期的Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜,集中研究了调制周期对Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜的力学性能及摩擦学性能的影响,以期通过设计这种软硬交替的结构提高薄膜韧性及摩擦学性能。

## 1 试验部分

### 1.1 薄膜沉积

采用多功能离子镀膜设备制备了Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜,采用6个Cr(99%)靶为阴极靶,通过控制纯Ar(99.99%)和O<sub>2</sub>(99.99%)流量比和沉积时间制备了相同调制比(一个调制周期中不同沉积材料的厚度比为调制比)不同调制周期(在沉积方向上,重复结构单元的厚度之和称为调制周期)的Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜。其中Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cr调制比保持在5: 1左右。基底选用P(111)单晶硅片和Ni基高温合金(粗糙度在20~40 nm之间)两种材料。基底材料先用去离子水清洗,再在丙酮中超声清洗3次,每次清洗15 min,清洗后迅速吹干并放入真空腔室。在沉积Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜之前先将腔体内的温度预热到150 °C,并用Ar<sup>+</sup>等离子体对基体进行轰击30 min,清除表面的氧化物及污染物。在多层薄膜沉积

的过程中,弧电流、偏压及占空比分别为80 A、-100 V、40%, Table 1列出了薄膜沉积的工艺条件。

表1 薄膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films

Parameters	Specification
Base pressure/Pa	$5 \times 10^{-3}$
Ar <sup>+</sup> bombardment	1.4 Pa, -800 V × 50% pulsed bias
Cr layer deposition	0.45 Pa, -100 V × 40% pulsed bias

### 1.2 薄膜表征及性能测试

采用JSM-6701F冷场发射扫描电镜(FESEM)对薄膜的断面形貌进行分析。

采用Revetest Scratch Tester测量薄膜的韧性,其中金刚石压头直径为400 μm,法相载荷为20 N,加载速率为20 N/min,停留时间为5 s。通过扫描电子显微镜(SEM, JSM 5600-LV)观察球形压入后的形貌,计算裂纹初始半径。膜基结合力采用Revetest Scratch Tester进行测试,测试参数选择将载荷从0加载到40 N,加载速率为40 N/min,压头横向移动最大距离为5 mm。

薄膜硬度和弹性模量的测量采用NHT<sup>2</sup>型纳米压痕仪,为了消除基体对薄膜硬度的影响,压入深度保持在薄膜厚度的1/10左右。其中加载速度为20 mN/min,最大加载载荷为10 mN。每个样品平行测试5次,取平均值。

采用摩擦磨损试验机(CSM, Tribo-S-D-0000)对薄膜的摩擦学性能进行测量,对偶球为Φ6 mm的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷球,法向载荷为5 N,滑行速度10 cm/s,振幅为2.5 mm,滑行距离为300 m。采用SEM、能谱仪(EDS)观察磨痕形貌和分析磨痕中磨屑的成分,分析磨损机理。利用非接触式的Micro XAM三维轮廓仪观察磨痕的截面三维形貌,再通过对截面轮廓进行积分计算,得到磨损面积,通过公式:  $W = \frac{V}{L \times P}$  (其中 $w$ 为磨损率, mm<sup>3</sup>/(N·m);  $V$ 为磨损体积, mm<sup>3</sup>;  $L$ 为划行距离, m;  $P$ 为法向载荷, N)计算磨损率,试验测量3次取平均值。

### 1.3 Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的韧性计算

本试验采用球形压入法计算Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的韧性。图1是球形压入法表征薄膜韧性的原理图<sup>[4]</sup>。其中 $P$ 是压入载荷,  $D$ 是压头直径,  $a$ 为压痕半径,  $r$ 为初始裂纹半径,  $\delta$ 为压入深度。当压头压入样品时会产生拉应力,而这种拉应力超过样品的承载能力时就会产生环形裂纹。试验通过测量球形压入法后的初始裂纹半径 $r$ 以及根据Begley等<sup>[14]</sup>和Wang等<sup>[15]</sup>的研究结果,通过



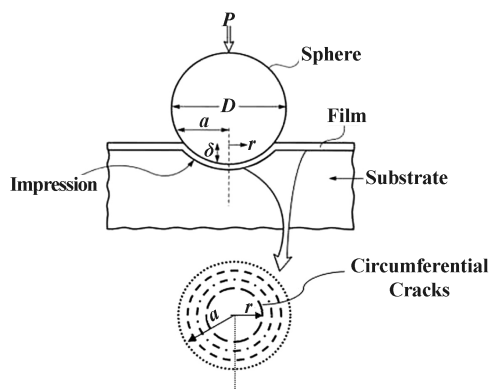


Fig. 1 Schematic of the spherical indentation model

图1 球形压入法表征薄膜韧性的原理示意图

公式:

$$K_{IC} = \sqrt{EG} \quad (1)$$

(其中 $E$ 为薄膜的弹性模量, $G$ 为裂纹扩驱动力)计算出薄膜的韧性.

## 2 结果与讨论

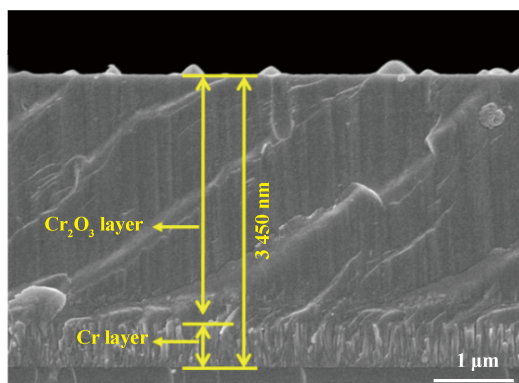
### 2.1 断面形貌与结构分析

试验利用多弧离子镀膜技术制备了4种不同调制

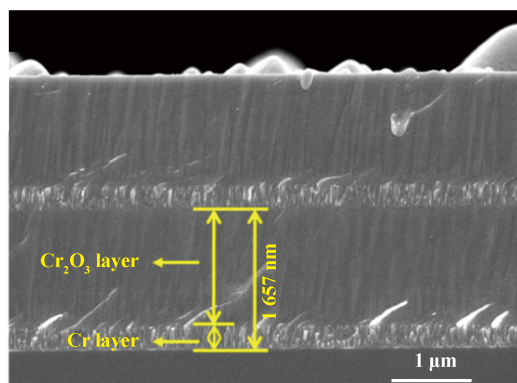
周期的Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜,从图2中可以看出薄膜的平均总厚度保持在3.3 μm左右,薄膜S1、S2、S3和S4的调制周期分别为3 450、1 657、1 075和837 nm(如表2所示).根据沉积过程和沉积条件分析,较为光亮的一层是Cr层,较为灰暗的一层则是Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层. Cr层呈明显的柱状晶生长,且最底层沉积的Cr层与基底结合良好.然而在Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的断面形貌中并不能清晰地看出Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生长结构.另外,从图中发现沉积的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层较Cr层致密均一,且未发现孔洞及微裂纹的萌生.

### 2.2 力学性能分析

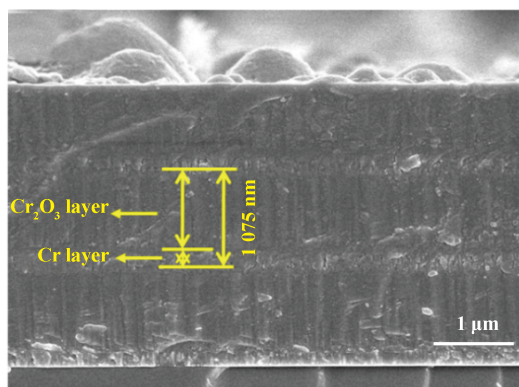
图3是球形压入后电镜照片,图中黄色虚线标注的是在测试过程中所产生的裂纹,从图3中可以看出薄膜随着调制周期的减小裂纹逐渐变小,变浅,裂纹密度逐渐减小,且初始裂纹的半径逐渐变大.通过计算不同调制周期的薄膜的韧性,发现随着调制周期的减小,薄膜的韧性逐渐增大(如图4).当调制周期为837 nm(S4)时,其韧性达到最大值9.45 MPa·m<sup>1/2</sup>.这是由于金属软层Cr通过其剪切应变使硬层之间在保持低应力水平的情况下,产生一定的相对滑动,从而缓解膜层与界面的应力,降低了残余应力,韧性得到提



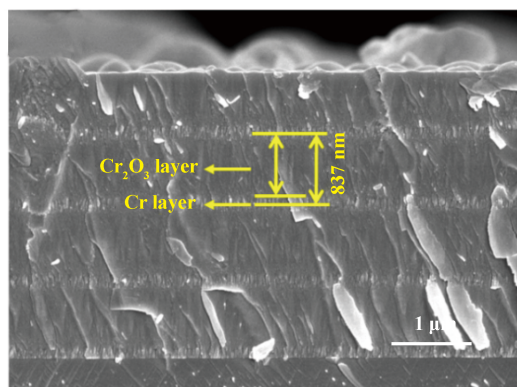
(a) S1



(b) S2



(c) S3



(d) S4

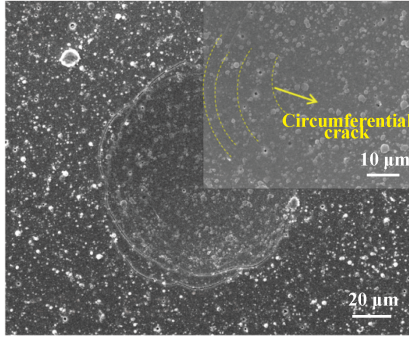
Fig. 2 The FESEM cross-sectional view of samples: S1, S2, S3, S4

图2 样品S1, S2, S3和S4的断面形貌图

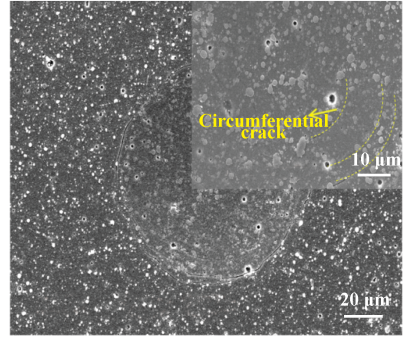
表2 样品S1, S2, S3 和 S4 的  $r/D$ , 硬度和弹性模量值

Table 2 The  $r/D$  ratios, hardness and elastic modulus of films S1, S2, S3 and S4

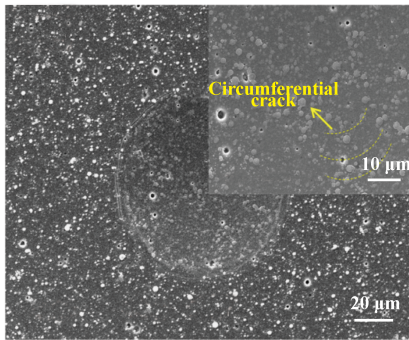
Sample No	S1	S2	S3	S4
Modulation period/nm	3 450	1 657	1 075	837
$r/D$	0.029	0.040	0.064	0.075
$E_f$ /GPa	229.31	218.91	218.85	168.77
$H_f$ /GPa	21.87	21.47	19.34	13.03
$K_{IC}$ /(MPa·m <sup>1/2</sup> )	3.39	4.67	9.17	9.45



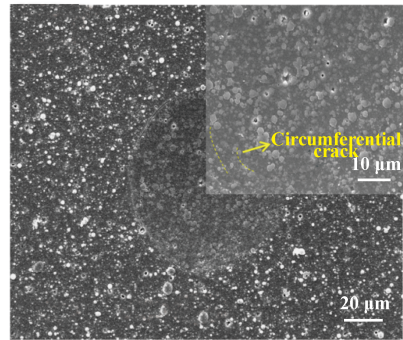
(a) S1



(b) S2



(c) S3



(d) S4

Fig. 3 SEM micrographs of circumferential crack after spherical indentation

图3 球形压入法后的薄膜裂纹图

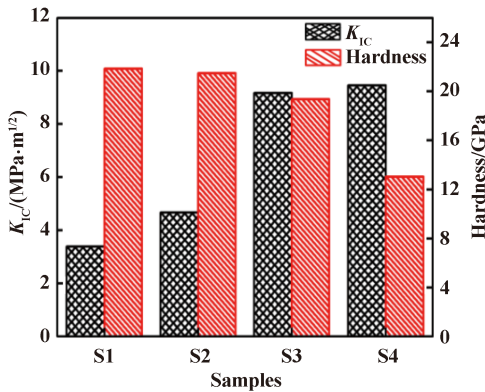


Fig. 4 The toughness ( $K_{IC}$ ) and hardness of samples: S1, S2, S3 and S4

图4 样品S1、S2、S3和S4的韧性和硬度值

高<sup>[16-17]</sup>. 但是从图4中薄膜硬度的变化趋势却发现其硬度由21 GPa降至13 GPa左右. 而且硬度由薄膜S1到

S3下降趋势并不明显, 而从薄膜S3到S4硬度下降明显, 这说明当调制周期减小到837 nm(S4)时, Cr层对表层Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的软基底效应显著<sup>[18]</sup>, 虽然韧性得到提高, 但是以牺牲硬度为前提. 而样品S3硬度为19.3 GPa左右, 但其韧性却也达到了9.17 MPa·m<sup>1/2</sup>.

划痕测试是薄膜失效和薄膜实际结合力的综合反应<sup>[19]</sup>.  $L_{C1}$ (如图5黄色线标注)是在划痕测试中判定薄膜失效点的重要参数, 它是指裂纹开始出现时的载荷, 即薄膜失效点的临界载荷. 从图5中可以直观地看出随着调制周期的减少, 临界载荷逐渐增大, 由调制周期为3 450 nm的5.3 N, 增加到调制周期为837 nm的11.3 N. 这是由于压头前方的压应力使得薄膜产生弯曲和剪切<sup>[20]</sup>, 而这种应力达到薄膜临界值时, 就会产生裂纹. Ma等<sup>[21]</sup>通过研究单层TiN、多层Ti/TiN的力学性能和失效机理认为软层Ti能通过其剪切应变的



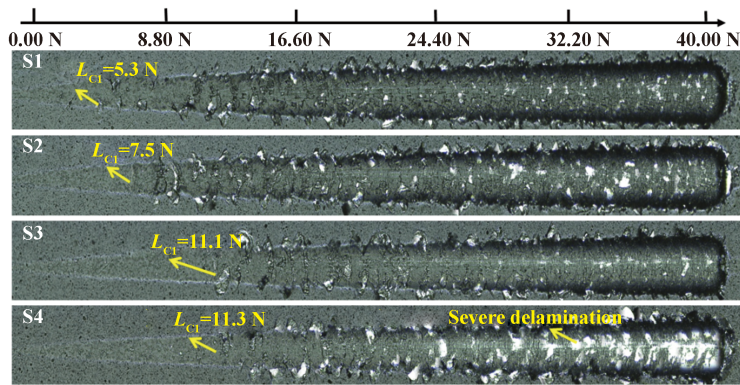


Fig. 5 The optical micrographs of scratch test for the samples of S1, S2, S3 and S4

图5 样品S1, S2, S3和S4划痕测试的光镜图

作用很好地吸收在划痕测试过程中产生的能量, Zhang等<sup>[22]</sup>通过研究Al/AlN多层薄膜发现Al层可以减缓AlN层在加载过程中产生的界面剪切应力, 薄膜不易破裂且结合强度较高. 当本试验中所沉积薄膜调制周期减小时, 相当于Cr层以一种较为分散的方式分布在整个薄膜中, 即使产生弯曲和剪切, Cr层能较好的吸收在此过程中产生裂纹所需的能量. 然而 $L_{C1}$ 只是反应了薄膜抵抗初始裂纹产生的能力, 并不能判断薄膜承载力以及抗剥落能力的高低<sup>[23]</sup>. 当在划痕测试中的载荷逐渐增大时, 薄膜S4由于界面的增多以及严重的硬度损失使得薄膜出现了严重的剥离, S3则由于硬度损失较小且具有较大的 $L_{C1}$ , 剥离并不严重, 显示出了较好的抗剥落能力.

### 2.3 摩擦学性能分析

将4种不同调制周期的薄膜进行摩擦磨损试验, 发现其摩擦系数大致在0.3左右(如图6所示). 这是由于在沉积薄膜时为了保证薄膜较好的膜基结合强度和较高的耐磨损性能, 其最底层所沉积的都是Cr层, 表层沉积的都为硬质层 $Cr_2O_3$ 层. 因而薄膜的摩擦系数之间无明显差异. 因此, 试验中着重探究了薄膜磨

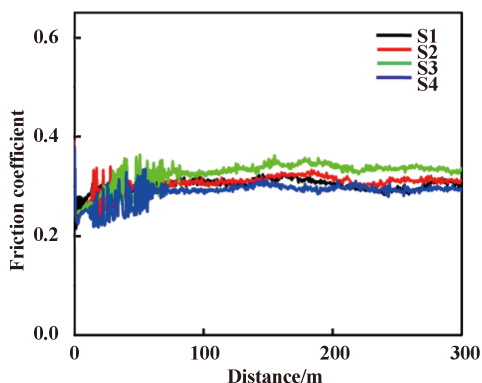


Fig. 6 Friction coefficient as a function of sliding distance

图6 薄膜的摩擦系数曲线

痕形貌之间的差异. 图7是 $Cr/Cr_2O_3$ 薄膜与 $Al_2O_3$ 对偶球划行300 m后的磨痕形貌图, 从图7中可以看出4种薄膜的磨痕宽度除S1的为 $202\ \mu m$ 以外, 薄膜S2、S3和S4的磨痕宽度都在 $217\ \mu m$ 左右. 仔细观察薄膜S2和S3发现接近磨痕边缘的地方存在类似针状的白色磨屑, 通过EDS成分分析是 $Al_2O_3$ 对偶球的磨屑. 这4种薄膜的磨痕较光滑, 但是都发现了微孔, 这主要是由于薄膜制备过程中膜层的“岛”状生长方式使生长后期在各个“岛”之间遗留了空隙, 因而形成了膜层的微孔. 另外, 在摩擦过程中膜层的小颗粒剥落也有可能造成微孔的产生<sup>[6]</sup>. 另外, 通过磨痕的截面二维形貌图看出随着 $Cr/Cr_2O_3$ 薄膜调制周期的减小, 磨痕深度轮廓由薄膜S1、S2的“V”型逐渐变为薄膜S3、S4的“U”型, 磨痕深度由S1的 $300\ nm$ 下降为S4的 $160\ nm$ . 这是由于薄膜S1、S2硬度和脆性较高, 随着时间的增加积累了较高的内应力, 磨损破裂的硬质磨屑起到犁削的作用, 导致磨痕深且窄. 而当调制周期减小时, 薄膜韧性提高, Cr层由于距离表层较近, 其较好的延展性增加了接触面积, 降低了接触应力, 同时由于在摩擦过程中其磨损主要来自对偶球的挤压与滑动, 因此薄膜S3、S4的磨痕底部较宽但并无明显的犁沟出现.

为了进一步探究其抗磨损能力, 计算了这4种薄膜的磨损率. 磨损率反应了薄膜抗磨损能力的高低, 它与薄膜的摩擦系数、硬度以及膜基结合强度都有很大关系<sup>[24]</sup>. 图8是薄膜的磨损率随调制周期的变化趋势. 从图8中可以看出随着调制周期的减小, 磨损率先减小后增大, 即S3表现出了最好的抗磨损能力, 其磨损率为 $2.24 \times 10^{-7}\ mm^3/(N \cdot m)$ , 这一方面由于薄膜S3具有较高的硬度和较好的韧性; 另一方面薄膜S3虽然较S1、S2薄膜存在较多界面, 但是其膜基结合

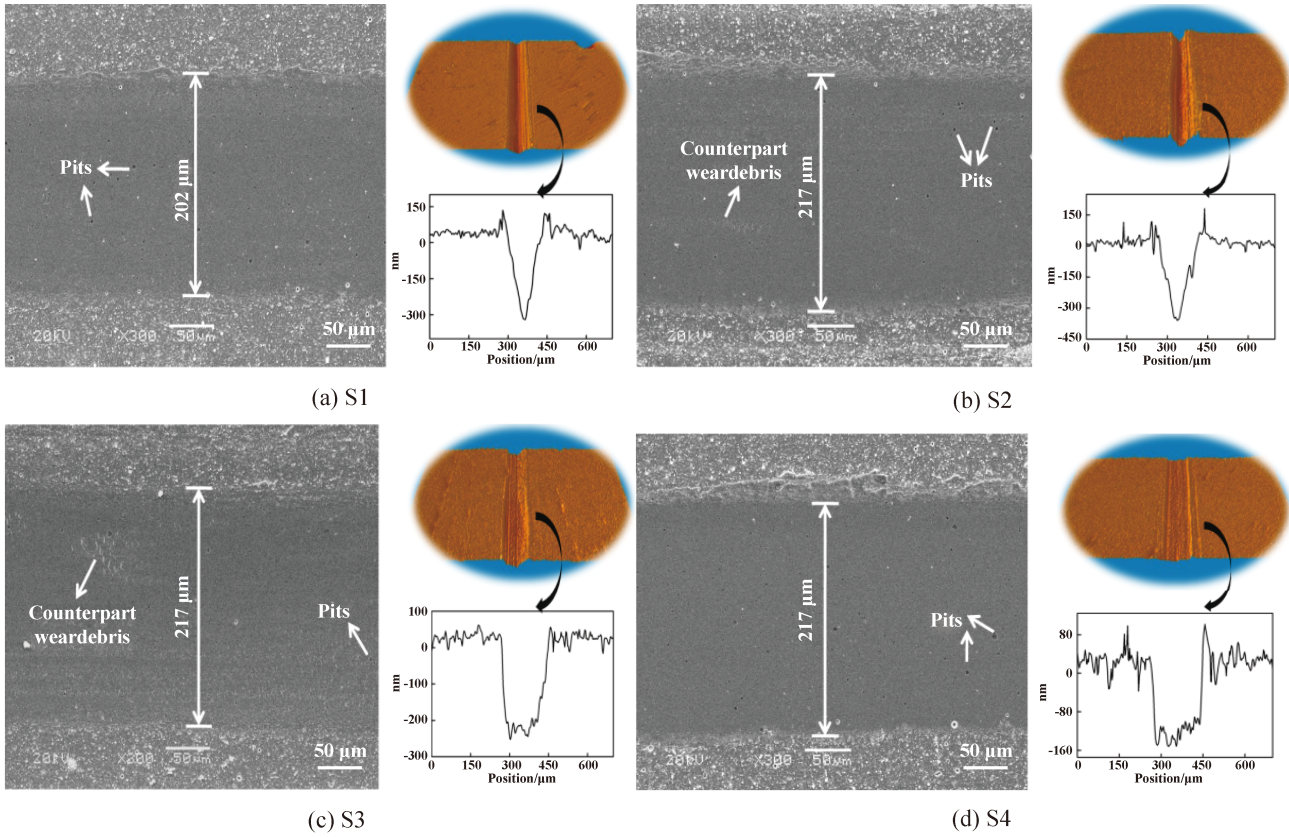


Fig. 7 SEM micrographs of wear track and 3-D images of samples: S1, S2, S3 and S4

图7 样品S1, S2, S3和S4的磨痕形貌和三维形貌图

强度并没有显著下降, 相反由于界面的存在, 当对偶球划至Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面时磨损减少<sup>[12]</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的承载作用与Cr层的塑性形变的缓冲作用相互协同, 使薄膜的抗磨损能力提高. 同时, 多层薄膜在弯曲变形时, 其最大弯曲应力明显少于总厚度相同的单层膜, 缓解了薄膜表面的拉应力<sup>[25]</sup>, 降低了在摩擦过程中裂纹萌生和裂纹的扩展速率. 对于薄膜S4由于界面的过度增多, 导致其膜基结合强度显著下降, 使其在摩擦过程中易出现剥落, 最终导致抗磨损能力降低.

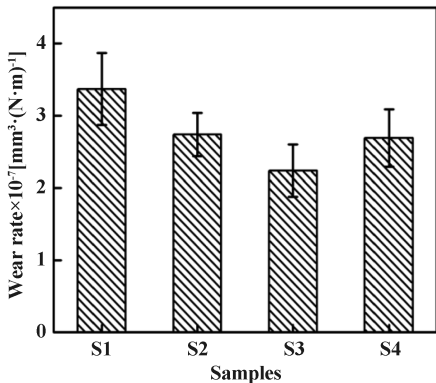


Fig. 8 The wear rate of Sample S1, S2, S3 and S4

图8 样品S1, S2, S3和S4的磨损率

### 3 结论

a. 通过对制备参数的调控设计制备了Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>软硬交替的多层薄膜. 通过减小薄膜的调制周期有效提高了薄膜的韧性(由3.39 MPa·m<sup>1/2</sup>增至9.45 MPa·m<sup>1/2</sup>), 但其硬度由21 GPa下降到13 GPa. 而调制周期为1 075 nm的薄膜则表现了较好的综合性能, 即在不严重损失硬度的同时保持了较高的韧性和膜基结合强度.

b. 调制周期为1 075 nm的Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜表现出了最好的抗磨损性能, 其磨损率为2.24×10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m), 比单层Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的磨损率降低了50%. 这与其Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜具有较好的膜基结合强度、较高的韧性和硬度密切相关.

### 参考文献

[ 1 ] Lu Xiaowei. Study on the preparation and wide temperature range tribological properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films[J]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, 2014 (in Chinese) [卢小伟. 氧化铬薄膜的制备及其宽温域摩擦学性能研究 [J]. 兰州: 兰州化学物理研究所, 2014].

[ 2 ] Luo F, Pang X L, Gao K W, et al. Role of deposition parameters on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202:58-62.

- [3] Pang X L, Gao K W, Luo F, et al. Annealing effects on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516:4685–4689.
- [4] He N R, Li H X, Ji L, et al. Toughness measurement and toughening mechanisms of arc ion plating  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  films treated by annealing [J]. *Ceramics International*, 2015, 41:9534–9541.
- [5] Pang Xiaolu, Gao Kewei, Yang Huisheng, et al. Interfacial microstructures of chromium oxide coatings[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2008, 28(5): 420–423(in Chinese) [庞晓露, 高克玮, 杨会生, 等. 氧化铬薄膜的界面高分辨研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2008, 28(5): 420–423].
- [6] Shi C M, Wang T G, Pei Z L, et al. Microstructure, interface, and properties of multilayered  $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  coatings prepared by arc ion plating [J]. *Mater Sci Technol*, 2014, 30(12): 1193–1201.
- [7] Xie Z H, Hoffman M, Munroe P, et al. Deformation mechanisms of TiN multilayer coatings alternated by ductile or stiff interlayers [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56:852–861.
- [8] Ipaz L, Caicedo J C, Esteve J, et al. Improvement of mechanical and tribological properties in steel surfaces by using titanium-aluminum/titanium-aluminum nitride multilayered system [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258:3805–3814.
- [9] Urban Wiklund, Per Hedenqvist, Sture Hogmark. Multilayer cracking resistance in bending [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 97:773–778.
- [10] Fontalvo G A, Daniel R, Mitterer C. Interlayer thickness influence on the tribological response of bi-layer coatings [J]. *Tribology International*, 2010, 43:108–112.
- [11] Pang X L, Gao K W, Luo F, et al. Investigation of microstructure and mechanical properties of multi-layer  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517:1922–1927.
- [12] Berger M, Wiklund U, Eriksson M. The multilayer effect in abrasion—optimising the combination of hard and tough phases [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999: 116–119, 1138–1144.
- [13] Jin Junjie, Hu Chuanheng, zhang Yongzhen, et al. Influence of critical parameter on microstructure and properties of WC coatings by plasma spraying[J]. *Tribology*, 2015, 35(4): 362–367(in Chinese) [靳俊杰, 胡传恒, 张永振, 等. 特征等离子喷涂参数对WC涂层结构和性能影响 [J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(4): 362–367].
- [14] Begley M R, Evans A G, Hutchinson J W. Spherical impression of thin elastic films on elastic-plastic substrates [J]. *Int J Solids Struct*, 1999, 36:2773–2788.
- [15] Wang J S, Sugimura Y, Evans A G, et al. The mechanical performance of DLC films on steel substrates [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 325:163–174.
- [16] Wen L S, Huang R F, Guo L P, et al. Microstructure and mechanical properties of metal/ ceramic TiN/ Ti multilayers [J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1003, 126(1): 200–202.
- [17] Mats Larsson, Michael Bromark, Per Hedenqvist, et al. Deposition and mechanical properties of multilayered PVD Ti-TiN coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995 76-77:202-205.
- [18] Zhang F, Saha R, Huang Y, et al. Indentation of a hard film on a soft substrate: Strain gradient hardening effects [J]. *International Journal of Plasticity*, 2007, 23(1): 25–43.
- [19] Ali R, Sebastiani M, Bemporad E. Influence of Ti-TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion [J]. *Materials and Design*, 2015, 75:47–56.
- [20] Lackner J M, Major L, Kot M. Microscale interpretation of tribological phenomena in Ti/TiN soft-hard multilayer coatings on soft austenite steel substrates [J]. *Bulletin of the polish academy of sciences-technical sciences*, 2011, 59:343–355.
- [21] K J Ma, A Bloyce, T Bell. Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multilayer coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76-77:297-302.
- [22] Zhang Guangan, Wu Zhiguo, Wang Mingxu, et al. Study on tribological behavior of Al/AlN multilayers[J]. *Tribology*, 2007, 27(3): 204–209(in Chinese) [张广安, 吴志国, 王明旭, 等. Al/AlN多层膜的摩擦磨损性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2007, 27(3): 204–209].
- [23] Zhang S, Sun D, Fu Y Q. Toughness measurement of thin films: a critical review [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 198:74–84.
- [24] Cheng-Hsun Hsu, Dung-Hau Huang, Wei-Yu Ho. Characteristics and performance of  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrN}$  double-layered coatings deposited by cathodic arc plasma deposition [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 429:212–218.
- [25] Gong H F, Shao T M. Influence of toughness on tribological performance of TiN/Ti multilayer coatings [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009, 10:26–31.