

Al 含量对 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层力学、热稳定性、抗氧化性及耐蚀性的影响

王桂云¹, 陈利^{1,2}

(1.中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
2.株洲钻石切削刀具股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:目的 探讨 Al 含量对 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层结构和性能的影响。方法 在阴极弧蒸发设备中, 分别采用 Cr、 $\text{Cr}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$ 、 $\text{Cr}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ 、 $\text{Cr}_{0.40}\text{Al}_{0.60}$ 和 $\text{Cr}_{0.30}\text{Al}_{0.70}$ 靶材制备 5 种不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层。借助能量色散 X 射线光谱仪 (EDX)、X 射线衍射仪 (XRD)、纳米压痕仪、扫描电子显微镜 (SEM) 和电化学工作站对 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的成分、结构、力学性能、热稳定性、抗氧化性和耐蚀性进行研究。结果 5 种 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层均呈单相面心立方结构, 其硬度随 Al 含量的增加而提升, 由 CrN 的 (16.9 ± 0.8) GPa 升至 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 的 (25.1 ± 0.7) GPa、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 的 (27.0 ± 1.1) GPa、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 的 (28.5 ± 1.5) GPa 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 的 (30.4 ± 0.8) GPa。所有涂层在 1000 °C 退火后, 开始出现六方 h- Cr_2N 的衍射峰, 其衍射峰强度随 Al 含量的上升而降低。 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 涂层在 1100 °C 退火后, 可检测到六方纤锌矿结构 w-AlN 相, 而高 Al 含量 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层在 1000 °C 退火后, 便可检测到 w-AlN 相。在 1000 °C 氧化 15 h 后, CrN 涂层已经完全氧化, $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层的氧化层厚度分别约为 0.4、0.3、0.3、0.2 μm ; 在 1100 °C 氧化 15 h 后, CrN、 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 涂层已完全氧化, 而 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层的氧化层厚度分别约为 2.5、1.4 μm 。CrN、 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层在 3.5% 的 NaCl 溶液中测得的极化电阻分别为 567.69、5.34、71.80、160.10、92.56 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。结论 涂层的硬度和抗氧化性随 Al 含量的增加而提升。Al 的加入在抑制 Cr—N 分解的同时, 促进了涂层中 w-AlN 的生成。CrN 涂层具有最优的耐蚀性, 而在含 Al 涂层中, 涂层的耐蚀性随 Al 含量的增加呈现出先上升、后下降的趋势。

关键词: CrAlN 涂层; 结构; 硬度; 热稳定性; 抗氧化性能; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)02-0039-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.004

Effect of Al Content on the Mechanical Properties, Thermal Stability, Oxidation Resistance and Corrosion Resistance of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Coatings

WANG Gui-yun¹, CHEN Li^{1,2}

收稿日期: 2021-10-31; 修订日期: 2022-01-04

Received: 2021-10-31; Revised: 2022-01-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51775560)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51775560)

作者简介: 王桂云 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为氮化物涂层。

Biography: WANG Gui-yun (1998—), Female, Postgraduate, Research focus: nitride coating.

通讯作者: 陈利 (1980—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为应用于切削刀具的硬质耐磨涂层。

Corresponding author: CHEN Li (1980—), Male, Doctor, Professor, Research focus: hard wear-resistant coating applied to cutting tools.

引文格式: 王桂云, 陈利. Al 含量对 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层力学、热稳定性、抗氧化性及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 39-47.

WANG Gui-yun, CHEN Li. Effect of Al Content on the Mechanical Properties, Thermal Stability, Oxidation Resistance and Corrosion Resistance of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 39-47.

(1. State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Company Limited, Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: This paper is to investigate the effect of Al content on the structure and properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings. $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings with different Al content were prepared in the cathodic arc evaporation equipment using Cr, $\text{Cr}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$, $\text{Cr}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.40}\text{Al}_{0.60}$ and $\text{Cr}_{0.30}\text{Al}_{0.70}$ targets, respectively. The composition, structure, mechanical properties, thermal stability, oxidation resistance and corrosion resistance of the $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings were studied with the aid of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffractometer (XRD), nanoindentation, scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical workstations. All five $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings have a single-phase face-centered cubic structure, and their hardness increases with increasing Al content, from (16.9 ± 0.8) GPa for CrN to (25.1 ± 0.7) GPa for $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$, (27.0 ± 1.1) GPa for $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$, (28.5 ± 1.5) GPa for $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ and (30.4 ± 0.8) GPa for $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$. After annealing at 1000°C , the diffraction peaks of hexagonal h- Cr_2N began to appear in all coatings, and the intensity of the diffraction peaks decreased with the increase of Al content; the $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$, $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ and $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ coatings can be detected in the hexagonal wurtzite w-AlN phase after annealing at 1100°C , while the high Al content $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ coating can be detected in the w-AlN phase after annealing at 1000°C . After being oxidized at 1000°C for 15 h, the CrN coating has been completely oxidized, and the oxide layer thicknesses of the $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$, $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$, $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ and $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ coatings were 0.4, 0.3, 0.3 and $0.2\ \mu\text{m}$, respectively. After being oxidized at 1100°C for 15 h, the CrN, $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ and $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ coatings were completely oxidized, while the oxide layer thicknesses of $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ and $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ coatings were only 2.5 and $1.4\ \mu\text{m}$. The polarization resistances of CrN, $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$, $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$, $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ and $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ coatings measured in 3.5wt.% NaCl solution were 567.69, 5.34, 71.80, 160.10 and $92.56\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Respectively, the hardness and oxidation resistance of the coating increase with the increase of Al content; the addition of Al promotes the formation of w-AlN in the coating while inhibiting the decomposition of Cr-N bond; CrN coating has the best corrosion resistance, while in the Al-containing coating, the corrosion resistance of the coating first increased and then decreased with the increase of Al content.

KEY WORDS: CrAlN coatings; structure; hardness, thermal stability, oxidation resistance, corrosion resistance

除少数净成形加工工艺外,多数成形工艺最后都需切削精加工。其中,干式切削技术切削质量高、环保且成本低,是切削技术发展趋势之一^[1]。因不添加切削液,干式切削工模具需具有优异的耐磨性能和热性能。在硬质合金表面沉积耐磨涂层,可在保证工模具强度的同时,提升其耐磨性,改善摩擦作用,降低切削热,是工模具材料的重要发展方向之一^[2-3]。CrN涂层因其良好的抗氧化性和耐磨性,已被广泛应用于工模具保护涂层^[4-8]。随现代加工工业对加工效率及切削速度要求的不断提高,对工模具的耐久性和可靠性也提出了更高要求^[9]。自 Knotek 等人^[10]通过物理气相沉积(PVD)法在 CrN 涂层中掺入 Al 元素以来, CrAlN 涂层受到了研究者的青睐,并在工业上广泛应用。

CrAlN 涂层是由 Al 原子部分取代 CrN 晶格中 Cr 原子形成的亚稳固溶体^[11],其结构和性能与 Al 含量密切相关。当 Al 含量低于其在 CrN 中的固溶度时,涂层保持立方结构(c),其性能随 Al 含量的增加而提高^[12-13];当 Al 含量超过在 CrN 中的固溶度时,涂层由立方结构转变为立方和六方(w)共存的双相结构,其性能下降^[14-16]。由于沉积工艺不同, CrAlN 涂层中相转变的临界 Al 含量存在明显差异^[17],如溅射沉积的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 $x=0.75$ 时产生六方相^[14],而

阴极弧蒸发沉积的涂层,相转变点为 $x=0.71$ ^[16]。此外,理论研究表明, CrAlN 中 Al 的最大溶解度为 0.75,但该值在不同缺陷结构和晶粒取向下也会有所不同^[17]。

Hofmann 等人^[18]研究了 CrAlN 涂层的抗氧化性能,发现 Al 的加入促使涂层表面生成致密的 Cr、Al 混合氧化层,阻碍了涂层氧化,并抑制了热分解,显著提高了其抗氧化性能。Lin 等人^[13]研究表明, CrAlN 涂层的抗氧化性随 Al 含量的增加而提高。He 等人^[19]则发现, $\text{Cr}_{0.48}\text{Al}_{0.52}\text{N}$ 的抗氧化性能优于 $\text{Cr}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ 。Knotek 等人^[20]研究表明, Al 的添加改善了涂层的热稳定性, Al 的原子分数小于 35% 的 CrAlN 涂层,在 900°C 于 Ar 气中退火 2 h 仍未分解,而 CrN 涂层在 500°C 下就已发生热分解,生成 h- Cr_2N 相。Ding 等人^[21]研究了不同 Al 含量 CrAlN 涂层的耐蚀性,发现 Al/Cr 原子比约为 1.0 的 CrAlN 涂层的耐蚀性最优。

Willmann 等人^[22]对 $\text{Cr}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ 涂层的研究发现,两者在沉积态均呈现立方结构,硬度均约 30 GPa,但 $\text{Cr}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ 涂层在 700°C 以上的 Ar 中退火后,涂层开始出现亚稳相 h- Cr_2N ,硬度下降,而 $\text{Cr}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$ 直至 1000°C 才出现亚稳相 h- Cr_2N ,在 900°C 时,其硬度相比沉积态仅下降约 1 GPa。Sánchez 等人^[23]对 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层结构、力学性能和耐

蚀性的研究则表明,当 $x < 0.69$ 时,涂层呈现立方结构, $\text{Cr}_{0.31}\text{Al}_{0.69}\text{N}$ 则呈现六方与立方共存结构; $x = 0.54$ 时,涂层表现出最高硬度; $x > 0.54$ 时,涂层的硬度和耐蚀性均随 Al 含量的上升而下降。在 Fu 等人^[24]的研究中, $x = 0.71$ 的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层仍呈现立方结构,且立方 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的硬度随 Al 含量的上升而提高。在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气中氧化 2 h 后, Al 含量高的立方 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层,相稳定性更高,硬度损失也更小。

众多研究者都分析了 Al 含量对 CrAlN 涂层各性能的影响,但因制备工艺差异,无法对其进行直观对比,需要进行进一步的综合性能研究。因此,本文采用阴极弧蒸发技术制备了 CrN 、 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层,借助 X 射线衍射分析(XRD)、纳米压痕、扫描电子显微镜(SEM)及电化学表征等手段对 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的结构、力学性能、热稳定性、抗氧化性和耐蚀性进行了系统研究。

1 试验

1.1 涂层制备

基于 Oerlikon Balzer 公司的阴极弧蒸发设备,分别采用 Cr 、 $\text{Cr}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$ 、 $\text{Cr}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ 、 $\text{Cr}_{0.40}\text{Al}_{0.60}$ 和 $\text{Cr}_{0.30}\text{Al}_{0.70}$ 靶材(纯度为 99.99%) 在低合金钢($\text{St} 022$)、硬质合金(WC-6\%Co)、钨片和刚玉(Al_2O_3) 基体上沉积 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层。其中低合金钢用于涂层的 XRD 分析,硬质合金用于成分和腐蚀性能分析,钨片用于沉积态和退火后的硬度测试,刚玉用于抗氧化性能分析。沉积涂层时,先将各基体置于乙醇和丙酮溶液中进行超声波清洗;随后将基体放置于真空度小于 10^{-3} Pa 的真空室内,加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,并利用 Ar^+ 刻蚀基体;最后通入 N_2 (纯度 99%) 进行涂层制备。其主要沉积参数:靶材电流为 140 A, N_2 压力为 3.2 Pa,基体偏压为 -40 V 。

1.2 热处理过程

将涂层低合金钢样品用 10%(体积分数)的硝酸进行侵蚀,待基体完全溶解后,将过滤后的片状涂层样品置于玛瑙研钵中研磨成粉末。涂层粉末样品置于差示扫描量热仪(Netzch STA 409C)中,在流动的 Ar 气(气体纯度为 99.9%,流速为 20 mL/min)和合成空气($79\%\text{N}_2$, $21\%\text{O}_2$,流速为 20 mL/min)气氛中分别进行退火和氧化处理。为研究涂层的热稳定性,将涂层粉末在 Ar 气保护下,以 10 K/min 的升温速率升至指定温度(800 、 900 、 1000 、 1100 、 1200 、 1300 、 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$),随后以 50 K/min 冷却至室温。为进一步对比各涂层的抗氧化性能,将涂层粉末在 Ar 气保护下以 50 K/min 的速率升温至 900 、 1000 、 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后通入流动的合成空气氧化 5 h。此外,将涂层的

Al_2O_3 样品置于 DSC 设备中进行等温氧化实验,分别在 1000 、 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的合成空气中氧化 15 h。涂层钨片样品在真空炉(COD533R,压强 $\leq 10^{-3}\text{ Pa}$)中以 10 K/min 的升温速率分别升温至指定温度(800 、 900 、 1000 、 1100 、 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$),保温 30 min 后,随炉冷却至室温。

1.3 涂层的表征

采用 SEM(Zeiss Supra 55)分析等温氧化后的涂层断面形貌,并通过配备的能量色散 X 射线光谱仪(EDX, Oxford Instrument X-Max)确定涂层化学成分。采用 XRD(Bruker D8)分析沉积态、退火态和氧化后涂层粉末样品的相结构。采用配备 Berkovich 金刚石压头的纳米压痕仪(Anton Paar NHT²)测量涂层沉积态和退火后的硬度和模量,使用 15 mN 的载荷确保压入深度小于涂层厚度的 10%,每个试样测试 15 次后,取平均值。

1.4 电化学实验

采用配有三电极系统的电化学分析仪(上海辰华 CHI660C 电化学工作站)测量涂层的极化曲线,评估其耐蚀性。实验环境为室温。氯化银电极作为参比电极,石墨电极作为辅助电极,涂层样品作为工作电极,3.5%的 NaCl 溶液作为腐蚀介质。在实验开始前,将样品在开路电位下运行 1 h,以稳定样品,其扫描速率为 1 mV/s ,从 -1.0 V 开始扫描,终止电位为 0.2 V 。

2 结果及分析

2.1 CrAlN 涂层的结构与力学性能

EDX 结果表明,涂层中金属原子与氮原子比接近 $1:1$,假定氮元素的原子占比为 50%,采用 Cr 、 $\text{Cr}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$ 、 $\text{Cr}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ 、 $\text{Cr}_{0.40}\text{Al}_{0.60}$ 和 $\text{Cr}_{0.30}\text{Al}_{0.70}$ 靶材制备的涂层的名义成分分别为 CrN 、 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 。涂层中 Al/Cr 含量比略低于靶材,这源于靶材中元素的离化率差异及沉积中的反溅射作用^[25]。

沉积态 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的 XRD 图谱和点阵常数如图 1 所示,5 种涂层均为单相面心立方结构。系列研究也表明^[11,24],当 $x \leq 0.71$ 时,涂层呈现立方结构。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层是由 Al 原子部分取代 CrN 点阵中 Cr 原子而形成的亚稳过饱和固溶体^[11]。由于 Cr 的原子半径(0.1267 nm)较 Al 原子(0.1260 nm)大^[26],随 Al 含量的增加,涂层的晶格常数减小,衍射峰向高角度方向偏移。该结果与此前的研究成果吻合^[11,23]。此外,涂层的衍射峰还随 Al 含量的增加逐渐宽化,表明涂层的晶粒细化或者内应力增加^[6]。

沉积在 W 片上的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的硬度和弹性模量如图 2 所示。由图 2 可知,Al 原子固溶替代 Cr 原

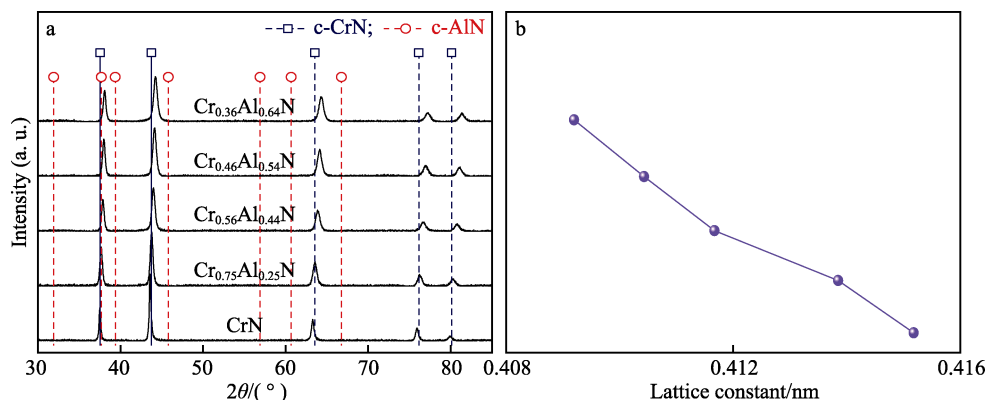


图1 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层沉积态的 (a) XRD 图谱和 (b) 点阵常数
Fig.1 (a) XRD patterns and (b) lattice parameters of as-deposited $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings

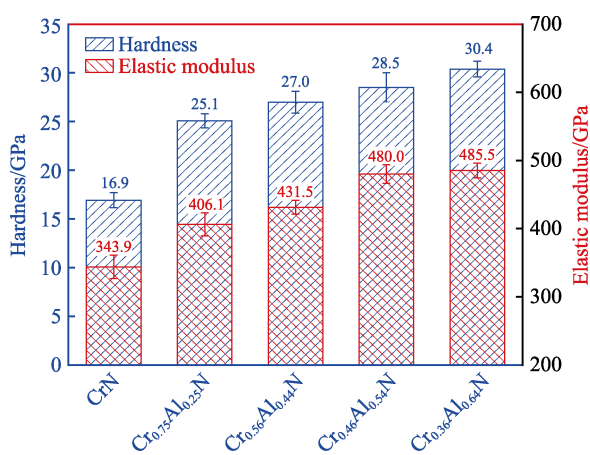


图2 沉积态 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的硬度和弹性模量
Fig.2 The hardness and elastic modulus of as-deposited $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings

子带来的固溶强化和细晶强化作用,改善了涂层的力学性能。随 Al 含量的持续增加,涂层的硬度由 CrN 的(16.9±0.8) GPa 提升至 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 的(25.1±0.7) GPa、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 的(27.0±1.1) GPa、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 的(28.5±1.5) GPa 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 的(30.4±0.8) GPa。涂

层的弹性模量值也随 Al 含量的上升而逐渐提高,由 CrN 涂层的(343.9±17.2) GPa 升至 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层的(485.5±10.7) GPa。

2.2 涂层的热稳定性能

$\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层粉末在不同温度(800~1450 °C)下退火后的 XRD 图谱见图 3。5 种涂层在 800、900 °C 退火后均保持原始相结构,仅可观察到衍射峰向高角度轻微偏移,表明涂层内部发生了回复(缺陷愈合、应力降低等)过程^[22]。如图 3a 所示, CrN 涂层在 1000、1100 °C 退火后,不稳定的 Cr—N 断裂,释放出 N 原子,生成亚稳相 h- Cr_2N 。退火温度升至 1200、1300 °C 时, Cr—N 断裂加剧,亚稳相 h- Cr_2N 向其稳定相 bcc- Cr 单质转变。在 1450 °C 退火后, CrN 涂层完全分解为 bcc- Cr 。立方结构的 CrN 和 AlN 的吉布斯自由能分别为-98.2、-287.0 kJ/mol^[27],因此 Al 的加入抑制了 CrN 涂层中 Cr—N 的断裂。所有涂层在 1000 °C 退火后,均可观察到 h- Cr_2N 亚稳相,其衍射峰强度随 Al 含量的上升而降低。在 1450 °C 退火后,除 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层仍能检测到 h- Cr_2N 相外,其他涂层均已完全转变

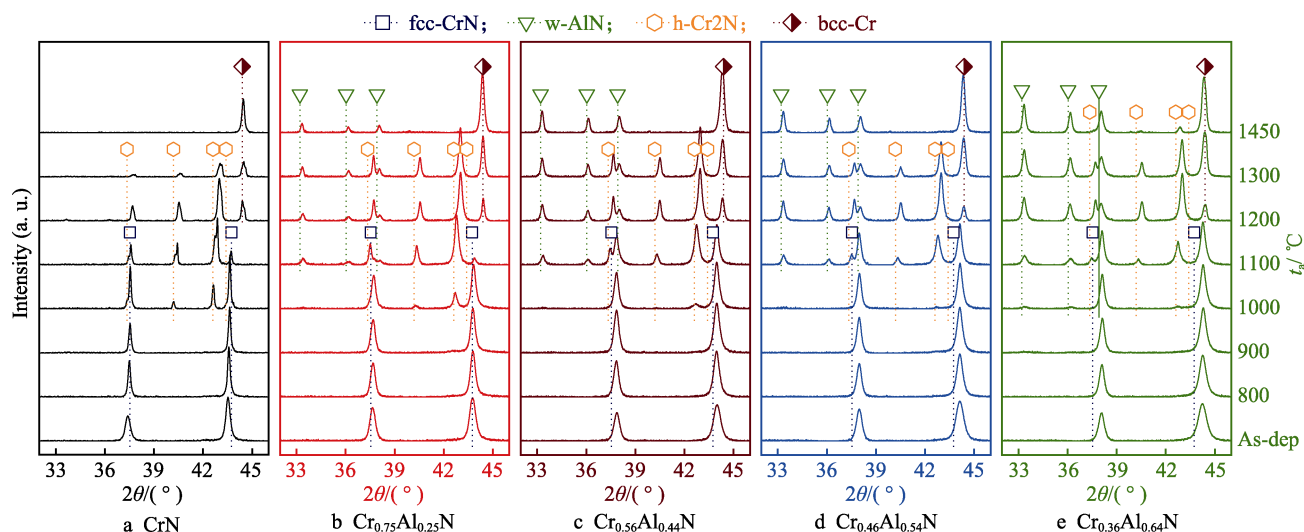


图3 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在不同温度下退火后的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings after annealing at different temperatures

为 bcc-Cr。此外, 亚稳 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在退火过程中还会向其稳定相 w-AlN 转变, 其转变趋势随 Al 含量的上升而加剧, 这与 Zhu 等人^[28]的研究结果一致。 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 在 1100 °C 退火后可检测到 w-AlN 相, 其衍射峰强度随 Al 含量的上升而增强, 而 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层在 1000 °C 退火后就已检测到 w-AlN 相。在 1450 °C 退火后, $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 完全分解为 w-AlN 和 bcc-Cr, $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层则仍能观察到 h- Cr_2N , 其相组成为 h- Cr_2N 、w-AlN 和 bcc-Cr。

沉积在 W 片上的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在不同温度下, 真空退火保温 30 min 后的硬度变化曲线如图 4 所示。 CrN 涂层在 800、900 °C 退火后发生回复过程, 其硬度值由沉积态的(16.9±0.8) GPa 分别下降至(13.6±0.6) GPa 和(11.3±0.7) GPa。随退火温度持续升高, CrN 涂层分解生成硬度值较高的 h- Cr_2N , 其硬度值反而上升, 在 1000、1100、1200 °C 时分别为(12.4±0.8) GPa、(17.6±0.9) GPa、(17.9±1.0) GPa^[29]。相较而言, 所有含 Al 涂层在 800、900 °C 退火后, 硬度均未发生明显变化, 但随退火温度的继续上升, 硬度开始下降。含 Al 涂层在高温退火时, 除了生成高硬度 h- Cr_2N 外, 还会

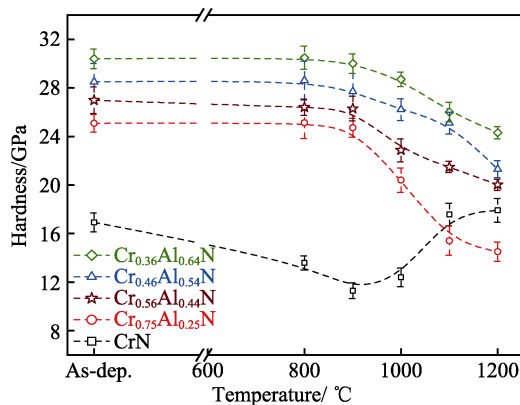


图 4 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在不同温度真空退火保温 30 min 后的硬度值

Fig.4 Indentation hardness of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings after annealing at different temperatures in vacuum for 30 min

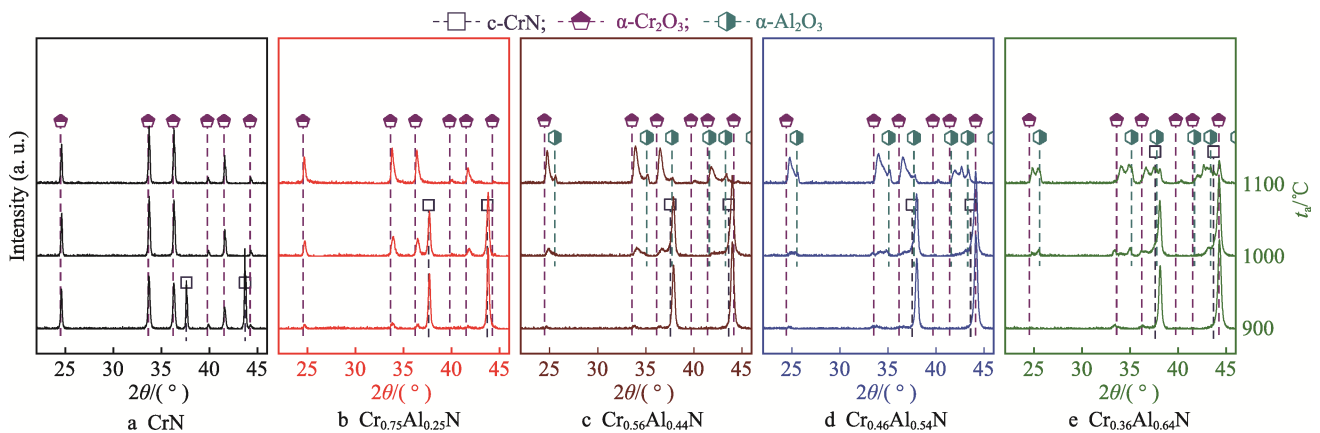


图 5 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层粉末在 900、1000、1100 °C 下恒温氧化 5 h 后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coating powder after isothermal oxidation at 900, 1000 and 1100 °C for 5 h

生成低硬度 w-AlN 相, 涂层固溶强化效应被破坏。当 w-AlN 相和固溶强化失效引起的硬度下降超过 h- Cr_2N 相引起的硬度提升时, 含 Al 涂层硬度在高温退火过程中持续降低。最终在 1200 °C 退火后, $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层硬度分别下降至(14.5±0.8) GPa、(20.0±0.5) GPa、(21.3±0.7) GPa、(24.3±0.5) GPa。此外, 无论是沉积态还是高温退火后, 含 Al 涂层的硬度均随 Al 含量的上升而增加。

2.3 涂层的抗氧化性能

为研究涂层的抗氧化性能, 分别将 5 种涂层恒温氧化 5 h 后的粉末样品进行 XRD 检测, 结果如图 5 所示。在 900 °C 下氧化 5 h 后, 5 种 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层均开始氧化生成 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, CrN 中的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 衍射峰强度明显高于其他涂层。当氧化温度升至 1000 °C 时, CrN 涂层已被完全氧化, 表现出最差的抗氧化性, 其他含 Al 涂层此时仍能检测到沉积态衍射峰, $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层中的 Al 元素则开始氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 新相。随温度继续升至 1100 °C 时, $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 涂层已基本完全氧化, 而 Al 含量最高的 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层仍能观察到微弱的氮化物衍射峰, 表明其抗氧化性能最优。 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 涂层在各温度下氧化后, 均未出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。对比图 5a 和图 5b 在 1100 °C 时的氧化 XRD 图谱可以发现, $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 涂层氧化产物的衍射峰宽度较 CrN 涂层氧化产物的更宽, 表明 Cr、Al 发生固溶, 生成了混合氧化产物。此外, 该混合氧化物和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 还导致涂层氧化物的衍射峰不对称。综上所述, Al 的加入改善了 CrN 涂层的抗氧化性能, 且其抗氧化性能随 Al 含量的上升而提高。对相似 Al 含量范围 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层抗氧化性能的研究也表现出相似的规律^[24,30-31]。

沉积在刚玉基体上的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层, 在 1000 °C 下氧化 15 h 后的断口形貌如图 6 所示。在 1000 °C 下

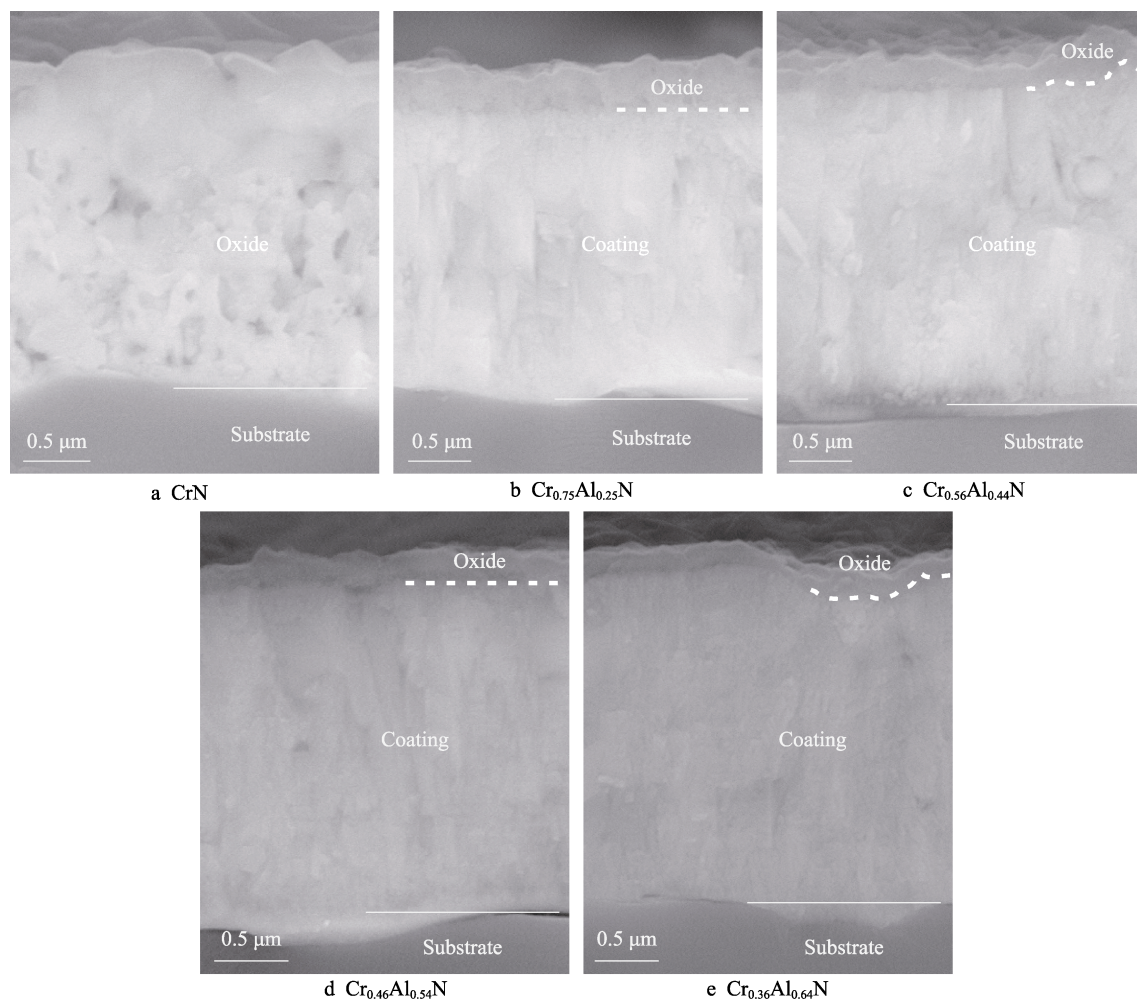


图6 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 1000 °C 下氧化 15 h 后的断口截面
Fig.6 SEM fracture cross-sections of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings after oxidation at 1000 °C for 15 h

氧化 15 h 后, CrN 涂层已经完全氧化, 而含 Al 涂层表面只形成一层薄且致密的氧化层。 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层的氧化层厚度分别约为 0.4、0.3、0.3、0.2 μm 。该致密氧化层可阻碍涂层的氧化扩散过程, 对未氧化的氮化物层有一定的保护作用^[6,32]。

随后将氧化温度提升至 1100 °C 进一步分析, 含 Al 涂层在 1100 °C 下氧化 15 h 后的断口形貌及 EDX 线扫图见图 7, $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 涂层均已完全氧化。EDS 结果表明, 两者的氧化层为双层结构, 表层为致密的 Cr-Al-O 层, 次层为疏松富 Cr 的 Cr-Al-O 层。 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层仍未被完全氧化, 其氧化层厚度分别约为 2.5、1.4 μm 。两者的氧化层也呈现双层结构, 表层为致密的 Cr-Al-O 层, 次层为疏松富 Al 的 Al-Cr-O 层。当温度升高至 1100 °C 时, 涂层发生氧化过程的同时, 还存在分解过程。因此, 涂层的氧化层呈现出致密外层和疏松内层的双层结构, 这种分层现象在 CrAlN 基单层涂层氧化后也十分常见^[33-34]。氧化层的成分主要与 Al 元素在氧化后期的扩散和涂层的元素浓度相关。氧化前期, 由于 Cr 原子与 O 原子有较强的亲和力, 涂层易生成 Cr 氧

化物^[35]。随着氧化的持续进行, 原子半径较小的 Al 原子不断向外扩散, 形成表面富 CrAl 的固溶混合氧化物。对于 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 涂层, 内部因为 Al 原子的减少呈现富 Cr 层; 而对于 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层, 本身的 Al 含量较高, 因此涂层内部仍富有 Al 原子, 呈现出富 Al 层。上述结果表明, 刚玉基体表面涂层所呈现的氧化实验结果与涂层粉末 XRD 分析结果一致, 均表明增加 Al 含量可以提升涂层的抗氧化性能。

2.4 涂层的耐蚀性

室温下 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 8 所示。为直观分析涂层的耐蚀性变化, 所有样品的自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流密度 J_{corr} 、阳极极化斜率 β_a 、阴极极化斜率 β_c 和极化电阻 R_p 极化参数见表 1。

涂层的腐蚀电位主要与其在 NaCl 溶液中的表面活性有关^[36-37], 其中 CrN 涂层的腐蚀电位最正 (-0.26 V)。涂层的自腐蚀电流 (J_{corr}) 与腐蚀速率呈正比, 极化电阻 (R_p) 与腐蚀速率呈反比, 两者均为表征涂层耐蚀性的重要方法。利用 Stern-Geary 方程对涂层极化电阻

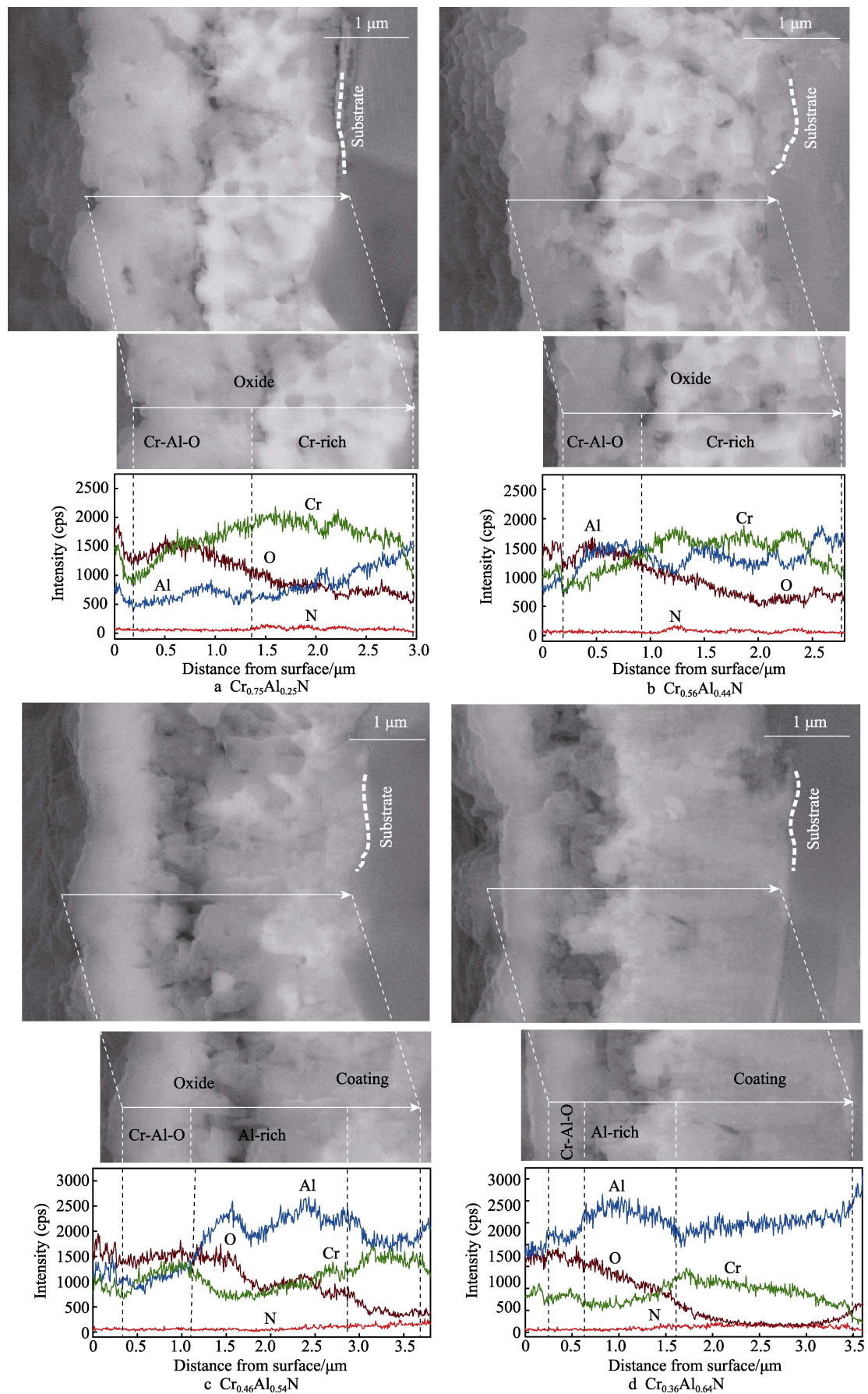


图 7 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氧化 15 h 后的涂层断口截面 SEM 形貌图及 EDX 线扫描分析
Fig.7 SEM fracture cross-sections and EDX linescan profiles of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings after oxidation at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 h

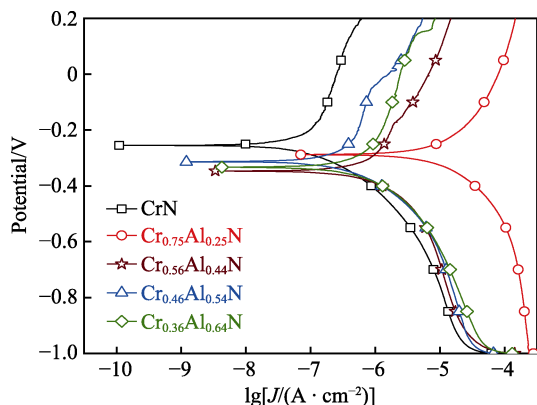


图8 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的
腐蚀极化曲线
Fig.8 Polarization curves of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings
in 3.5% NaCl solution

进行分析^[36], 计算得出 CrN、 $\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$ 、 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 和 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 涂层的极化电阻分别是 567.69、5.34、71.80、160.10、92.56 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 其变化规律展示出与自腐蚀电流相反的趋势。对比 5 种涂层, CrN 的腐蚀电流为 $7.17\times 10^{-8}\text{ A}/\text{cm}^2$, 比其他含 Al 涂层

低了 1 个数量级, 而其极化电阻比其他含 Al 涂层高, 两者均表明 CrN 涂层具有最为优异的耐蚀性。由于 CrAlN 中的 AlN 易发生水合反应, 导致涂层的致密性下降, 所以 Al 元素的加入降低了 CrN 涂层的耐蚀性^[38]。对于含 Al 涂层, 涂层的自腐蚀电流呈先降低、后升高的变化趋势, 而涂层极化电阻则呈先升高、后降低的变化趋势, 两参数均表明 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 $x=0.54$ 时获得最优异的耐腐蚀性。此前, Sanchez 等人^[23]的研究中, 也曾出现 $x=0.54$ 的涂层的腐蚀速率比 $x=0.63$ 的涂层的腐蚀速率低的现象。造成这种现象的原因可归结为以下几个方面: 一方面, 涂层晶粒随着 Al 含量的增加而变得细小, 增加的晶界使得腐蚀电解质的扩散变得缓慢且困难, 因此含 Al 涂层的耐腐蚀性能随 Al 含量的增加而增加^[21]; 另一方面, 由于 Al 含量的持续上升, 涂层的水合反应更为剧烈, 导致涂层表面形成更多的凹坑等缺陷部位, 因此 $\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$ 反而表现出比 $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 涂层更差的耐蚀性; 此外, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层表面的“液滴”和孔洞缺陷随 Al 含量的增加而增加, 会相应地降低涂层的耐蚀性^[21]。

表 1 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀极化曲线的电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters of the polarization curves of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings in 3.5% NaCl solution

Coatings	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1})$	$-\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1})$	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
CrN	-0.26	7.17×10^{-8}	323.71	131.95	567.69
$\text{Cr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$	-0.29	7.16×10^{-6}	186.49	166.67	5.34
$\text{Cr}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{N}$	-0.35	6.67×10^{-7}	307.23	172.06	71.80
$\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$	-0.31	2.75×10^{-7}	353.18	142.22	160.10
$\text{Cr}_{0.36}\text{Al}_{0.64}\text{N}$	-0.33	4.76×10^{-7}	290.56	155.92	92.56

3 结论

1) 5 种不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层均为面心立方结构, 其硬度随 Al 含量的增加而增加。

2) $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在高温时会发生热分解, 生成 bcc-Cr 和 w-AlN。增加 Al 含量, 会抑制 Cr—N 的分解, 促进 w-AlN 的生成。退火过程中, CrN 涂层生成硬度较高的 h- Cr_2N 亚稳相而引起其硬度升高, 而含 Al 涂层则因 w-AlN 的生成和固溶强化失效而导致其硬度持续降低。退火温度低于 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 涂层的硬度随 Al 含量的提高而上升。

3) $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的抗氧化性随 Al 含量的增加而上升。

4) CrN 涂层具有最优的耐蚀性, Al 的加入降低了 CrN 涂层的耐蚀性, 含 Al 涂层的耐蚀性随 Al 含量的增加先升高、后降低, $\text{Cr}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ 涂层的耐蚀性相对更好。

参考文献:

[1] 胡明哲. 干式切削加工技术的发展及应用[J]. 机床与

液压, 2019, 47(13): 179-185.

HU Ming-zhe. Development and Application of Dry Cutting Technology[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2019, 47(13): 179-185.

[2] 文东辉, 刘献礼, 严复钢, 等. 干式切削刀具材料的现状[J]. 机械工程师, 2001(9): 5-7.

WEN Dong-hui, LIU Xian-li, YAN Fu-gang, et al. The Current Status of Tool Materials in Dry Cutting[J]. Mechanical Engineer, 2001(9): 5-7.

[3] 刘慧君, 吴明晶, 王社权. Nb 添加对 TiAlN 涂层结构、力学和热性能的影响[J]. 硬质合金, 2019, 36(3): 184-191.

LIU Hui-jun, WU Ming-jing, WANG She-quan. Effect of Nb-Addition on the Structure, Mechanical and Thermal Properties of TiAlN Coating[J]. Cemented Carbide, 2019, 36(3): 184-191.

[4] CONDE A, NAVAS C, CRISTÓBAL A B, et al. Characterisation of Corrosion and Wear Behaviour of Nanoscaled E-Beam PVD CrN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2690-2695.

[5] NAVINŠEK B, PANJAN P, MILOŠEV I. Industrial Applications of CrN (PVD) Coatings, Deposited at High and Low Temperatures[J]. Surface and Coatings Technology,

- 1997, 97(1-3): 182-191.
- [6] 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: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2015, 33(6): 061513.
- [7] LIU Ai-hua, DENG Jian-xin, CUI Hai-bing, et al. Friction and Wear Properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD Nitride Coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 31: 82-88.
- [8] PANJAN P, CVAHTE P, ČEKADA M, et al. PVD CrN Coating for Protection of Extrusion Dies[J]. *Vacuum*, 2001, 61(2-4): 241-244.
- [9] GILEWICZ A, JEDRZEJEWSKI R, MYSLINSKI P, et al. Structure, Morphology, and Mechanical Properties of AlCrN Coatings Deposited by Cathodic Arc Evaporation[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(3): 1522-1531.
- [10] KNOTEK O, ATZOR M, BARIMANI A, et al. Development of Low Temperature Ternary Coatings for High Wear Resistance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1990, 42(1): 21-28.
- [11] MAYRHOFER P H, WILLMANN H, REITER A E. Structure and Phase Evolution of Cr-Al-N Coatings during Annealing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(20): 4935-4938.
- [12] KAWATE M, KIMURA A, SUZUKI T. Microhardness and Lattice Parameter of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2002, 20(2): 569-571.
- [13] LIN J, MISHRA B, MOORE J J, et al. A Study of the Oxidation Behavior of CrN and CrAlN Thin Films in Air Using DSC and TGA Analyses[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(14): 3272-3283.
- [14] SUGISHIMA A, KAJIOKA H, MAKINO Y. Phase Transition of Pseudobinary Cr-Al-N Films Deposited by Magnetron Sputtering Method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 97(1-3): 590-594.
- [15] 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)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(7): 4329-4334.
- [16] 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[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2114-2122.
- [17] MAYRHOFER P H, MUSIC D, REESWINKEL T, et al. Structure, Elastic Properties and Phase Stability of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(11): 2469-2475.
- [18] HOFMANN S, JEHN H A. Oxidation Behavior of CRNX and $(\text{Cr}, \text{Al})\text{N}_x$ Hard Coatings[J]. *Werkstoffe Und Korrosion*, 1990, 41(12): 756-760.
- [19] 贺林青. CrAlN, CrAlSiN 及 CrAlSiN/CrAlN 多层涂层的微结构、力学及热性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2016.
- HE Lin-qing. The Structure, Mechanical and Thermal Properties of CrAlN, CrAlSiN and CrAlSiN/CrAlN Multilayer Coatings[D]. Changsha: Central South University, 2016.
- [20] KNOTEK O, LÖFFLER F, SCHOLL H J, et al. The Multisource Arc Process for Depositing Ternary Cr- and Ti-Based Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1994, 68-69: 309-313.
- [21] DING Xing-zhao, TAN A L K, ZENG X T, et al. Corrosion Resistance of CrAlN and TiAlN Coatings Deposited by Lateral Rotating Cathode Arc[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(16): 5716-5720.
- [22] WILLMANN H, MAYRHOFER P H, HULTMAN L, et al. Hardness Evolution of Al-Cr-N Coatings under Thermal Load[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(11): 2880-2885.
- [23] SANCHÉZ J E, SANCHÉZ O M, IPAZ L, et al. Mechanical, Tribological, and Electrochemical Behavior of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Coatings Deposited by R.F. Reactive Magnetron Co-Sputtering Method[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(8): 2380-2387.
- [24] 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[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(1): 26-33.
- [25] 董标, 毛陶杰, 陈汪林, 等. Al/Cr 原子比对 AlCrTiSiN 多元复合刀具涂层微观结构及切削性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(5): 49-55.
- DONG Biao, MAO Tao-jie, CHEN Wang-lin, et al. Effects of Al/Cr Atom Ratios on Microstructure and Mechanical Properties of AlCrTiSiN Multi-Composite Tools Coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(5): 49-55.
- [26] PIERSON H O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications[M]. New Jersey USA: William Andrew/Noyes, 1996.
- [27] CHASE M W J NIST-JANAF thermochemical tables [M]. Fourth Edition. New York: American Chemical Society/American Institute of Physics, 1998.
- [28] ZHU Ming, LI Mei-shuan. Thermal Stability of CrAlN Coatings[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 177: 249-252.
- [29] DU J W, CHEN Li, CHEN Jie, et al. Influence of Oxygen Addition on the Structure, Mechanical and Thermal Properties of CrN Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 411: 126992.
- [30] CAI Zhi-hai, DI Yue-lan, YANG Zhen, et al. Effects of Al Content on the Microstructures and Oxidation Resistance of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Films Synthesized by Multi-Arc Ion Plating Method[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 155-156: 579-584.