

CrAlN 基硬质涂层的研究进展

徐颖, 王静静, 刘平, 马迅, 张柯, 马凤仓, 李伟

(上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093)

摘要:近年来,现代工业对材料的性能提出了日益严苛的要求,表面技术改性逐渐成为提升材料表面性能的有效手段。CrAlN 涂层因其良好的力学性能和优异的抗高温氧化性能,在保护性涂层领域受到广泛关注。本文综述了近 10 年来 CrAlN 基硬质涂层的最新研究进展,包括 CrAlN 涂层的结构和性能、制备工艺、合金化和以 CrAlN 为基的纳米多层结构涂层和纳米复合结构涂层的设计和优势等,讨论了 CrAlN 涂层潜在的发展方向,以期推动该涂层在保护性涂层领域的发展和应用。

关键词: CrAlN 涂层; 力学性能; 抗高温氧化性; 纳米涂层

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-1120-11

材料一直被视为人类发展的基本支柱,国民经济的发展依赖于材料的推动,现在工业生产对材料加工的关键零件提出了更高要求^[1]。近年来,表面涂层改性技术因其在强化表面硬度等力学性能、耐摩擦磨损、耐腐蚀性能以及抗高温氧化性等方面表现优异,已逐渐成为一种行之有效的涂层改性手段,并被应用于临床医学、汽车、机械工业和航天等领域^[2]。硬质涂层材料如金属氮化物涂层,因其高硬度和良好的化学稳定性,被广泛应用于材料表面^[3-4]。

硬质涂层的发展主要分为 3 类:第 1 类,以 TiC、TiN 为代表的二元涂层;第 2 类,添加合金元素的三元涂层;第 3 类,添加不同元素的纳米结构涂层。TiC、TiN 作为最早开发的 PVD 硬质涂层,因其高硬度、良好的耐摩擦磨损性和显著延长材料寿命而被广泛应用^[5]。CrN 因其耐蚀性、耐磨损和韧性等方面优于 TiN,被应用于模具、磨损部件和切削刀具表面,但 CrN 由于其硬度低、摩擦阻力大等因素,应用范围受到了一定限制^[6,7],因此,研究者们通过加入第三组元,如 Ti、Al、Si 等来提高 CrN 涂层的硬度和降低摩擦阻力。目前,相比于二元涂层,三元涂层 TiAlN 和 CrAlN,其性能几乎得到全面改善,其中 TiAlN 涂层比 CrAlN、CrN 涂层具有更高的硬度,而 CrAlN 涂层比 TiAlN 表现出更加优异的抗高温氧化性和耐蚀性等综合性能,这是由于 Cr 和 Al 均能在涂层表面形成氧化物保护层,抑制氧原子的扩散^[8-11]。另外,在众多的硬质涂层中,CrAlN 涂层的工作温度可达 1000 °C,其热稳定性和抗高温氧化性均有所提高,可见 CrAlN 涂层是一种非常具有前景的耐高温加

工材料^[12-13]。

本文以单一结构 CrAlN 涂层的研究成果为出发点,系统地总结了近 10 年来 CrAlN 涂层的研究进展,主要涵盖了 CrAlN 涂层结构、力学性能、抗高温氧化性和耐蚀性以及制备工艺等方面,在此基础上,探究了合金化对 CrAlN 基涂层的性能优势和问题,针对单层 CrAlN 涂层中出现的性能缺陷,指出了纳米多层涂层和纳米复合涂层等结构设计,均可在一定程度上提高 CrAlN 基涂层的力学性能、耐蚀性和耐磨损性能。最后对 CrAlN 基涂层的发展趋势及应用前景进行了展望,表明 CrAlN 基纳米多元多层结构涂层与纳米复合结构涂层的深入研究将成为未来重要的发展方向之一,另外笔者提出电弧离子镀和磁控溅射 2 种技术复合工艺制备的涂层,将为实际工业生产提供一种新思路。随着 CrAlN 基涂层综合性能的不断改善,其应用领域也将更加广泛。

1 CrAlN 涂层结构与性能

1.1 CrAlN 涂层结构

在面心立方结构的 CrN 中掺杂 Al,Al 原子首先取代 Cr 原子固溶 CrN 晶体中或占据 CrN 晶格中的间隙位置,当 Al 掺杂量超过固溶度时,多余的 Al 原子以晶格形式存在,随着 Al 含量增多,晶体结构由面心立方(face center cubic, fcc)转变为密排六方(hexagonal close packed, hcp)^[14-16],CrAlN 晶胞和晶格结构如图 1 所示^[17]。

研究者们发现 CrAlN 涂层微观结构与 Al 含量密切相关,其结构以 fcc-(Cr, Al)N 相为主,少量 Al 原子固溶

收稿日期: 2022-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(51971148)

作者简介: 徐颖,女,1993 年生,硕士生,上海理工大学材料与化学学院,上海 200093, E-mail: 202342929@st.usst.edu.cn

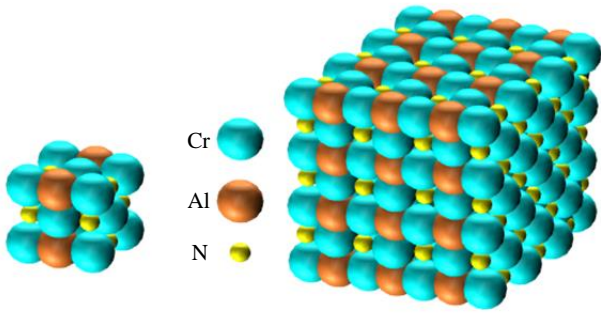


图 1 CrAlN 晶胞和晶格结构

Fig.1 Crystal cell and lattice structure of CrAlN^[17]

于 CrN 晶格中引起晶格畸变^[18]; Al 含量是通过控制 Al 靶功率实现的,从而改善 CrAlN 涂层的综合性能^[19-21]。郑康培等^[22]采用直流磁控溅射制备了不同 Al 含量的 CrAlN 涂层,结果发现,当 Al 含量<60% (质量分数),涂层具有稳态的面心立方 c-CrN 结构;当 Al 含量>70%,涂层沿 (111)和(200)晶面择优取向,晶格结构转变为六方 h-AlN 结构;当 60%<Al 含量<70%,涂层由面心立方结构向六方结构转变。此外,Al 含量对 CrAlN 涂层的晶格常数和晶粒尺寸有很大影响,随着 Al 含量的增加,其晶格常数和晶粒尺寸均先减小后增大。研究发现当 Cr 原子被 Al 原子置换时,CrAlN 涂层的晶格参数减小 1.4%^[23]。

1.2 力学性能

CrN 涂层在恶劣环境条件下具有良好的耐磨性,由

于 Al 的加入,其涂层的耐磨性和膜基结合力均有提高,主要原因有两方面:(1) Al 原子的加入,通过固溶强化和细晶强化效应来消除涂层中孔洞和狭缝等缺陷;(2) 涂层与基体界面原子相互扩散,致使涂层与基体结合力增强^[24]。CrAlN 涂层在 fcc 结构前提下,随着 Al 含量的提高,涂层的硬度和耐摩擦磨损性能显著提高^[25],硬度范围在 26~40 GPa 之间,这主要是 Al 固溶于 CrN 相中起到细化晶粒作用,因而与 CrN 相比,CrAlN 涂层具有更高的硬度。Al 含量也会影响 CrAlN 涂层中的残余应力,Reiter 等^[26]研究发现掺杂适量 Al 有助于降低 CrAlN 涂层与氧化膜间的残余应力,过高含量的 Al 则导致涂层析出 h-AlN 相,降低 CrAlN 涂层的硬度,当 Al 含量为 71% (原子分数)时,CrAlN 涂层具有优异的摩擦学性能、高硬度且切削寿命最长。这与范其香等^[17]研究电弧离子镀技术制备不同 Al 含量对 CrAlN 涂层的微观结构和力学性能的影响类似,如图 2 所示。

相对于 CrN 和 TiAlN 涂层,CrAlN 涂层具有最佳的耐磨性。Mo 等^[27]等比较研究了 CrN、TiAlN 和 CrAlN 涂层的耐磨性,结果表明 CrN 具有较低的硬度和较差的耐磨性,且伴随着微裂纹和微剥落等现象。尽管 TiAlN 和 CrAlN 在同一条件下均具有高硬度,但 CrAlN 涂层的耐磨性更好。另外研究者还通过车削试验说明了刀具表面 TiAlN 和 CrAlN 涂层磨损状况,如图 3 所示,TiAlN 涂层刀具的前刀面出现明显的月牙洼磨损,甚至出现明显的剥落现象,但在高温切削过程中,CrAlN 涂层中的 Cr

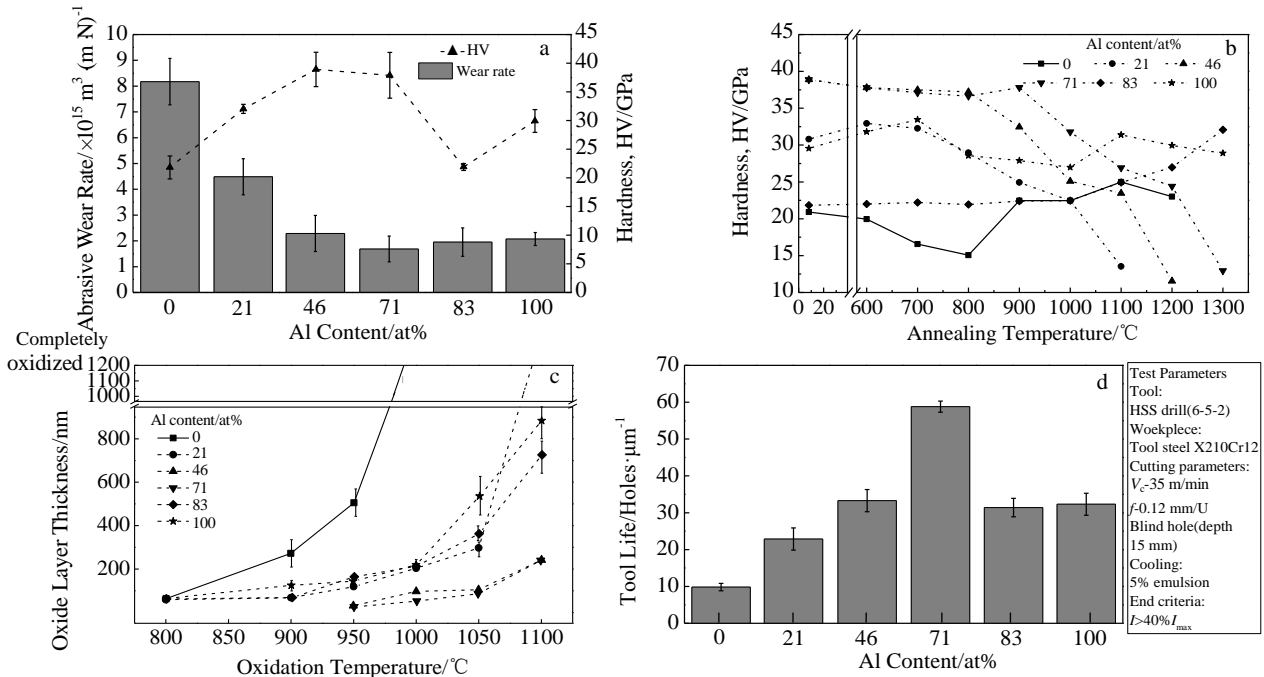


图 2 不同 Al 含量的 Al_{1-x}Cr_xN 涂层的硬度和磨损率、硬度-退火温度曲线、氧化膜厚度-氧化温度曲线及刀具寿命

Fig.2 Hardness and wear rate (a), hardness vs annealing time (b), oxide-layer thickness vs oxidation temperature (c), and service life (d) of the Al_{1-x}Cr_xN coatings with different Al contents^[17]

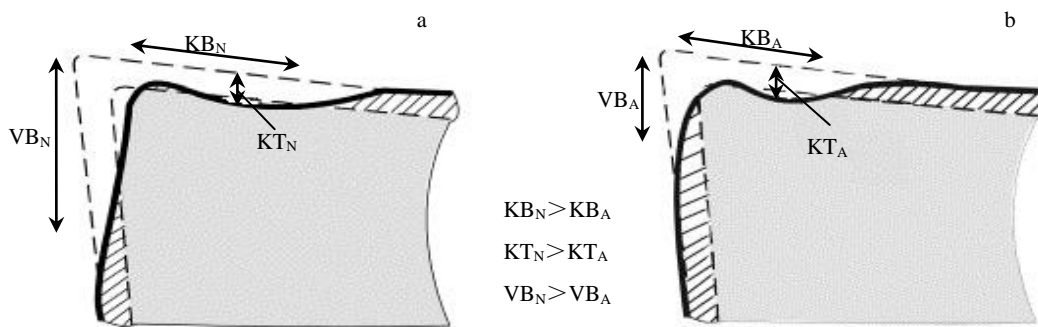


图 3 中断车削试验后的涂层磨损示意图

Fig.3 Schematic diagrams of wear pattern after interrupted turning test: (a) TiAlN and (b) CrAlN (42CrMo4V, $v_c=200$ m/min, $a_p=1.6$ mm, $f=0.32$)^[27]

元素与空气中的氧反应生成致密且稳定的 Cr_2O_3 保护层, 起到热障作用, 从而延长刀具的使用寿命^[28]。董朝晖等^[29]对比研究了不同温度对 CrAlN 涂层摩擦磨损行为的影响, 研究发现 CrAlN 涂层的摩擦系数随着温度的升高先增大后减小, 其原因是在高温下 CrAlN 涂层表面氧化生成了 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 , 其中 Cr_2O_3 可提高涂层的自排屑能力, 达到减小摩擦的目的。此外, CrAlN 涂层的硬度与相变密切相关, 当相变由 c-AlN 相转化为 h-AlN 相时, CrAlN 涂层的硬度降低^[30]。

1.3 抗高温氧化性

高温度和高速度是造成刀具磨损和寿命降低的最直接原因, 据报道, 在高速切削过程中, 刀具涂层表面若生成致密氧化物则起到保护作用^[31]。CrAlN 涂层中的 Al 和 Cr 生成的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 氧化物将抑制氧原子扩散, 从而提高涂层抗高温氧化性^[32]。Chim 等^[9]研究分析了在不同退火温度条件下 TiN、CrN、TiAlN 和 CrAlN 涂层的抗高温氧化性, 研究表明三元 TiAlN 和 CrAlN 涂层比二元 TiN 和 CrN 的抗高温氧化性能更优异, 这归因于 Al 在涂层表面形成致密的 Al_2O_3 保护层, 其中 CrAlN 比 TiAlN 涂层的抗高温氧化性更佳, 其主要原因是 CrAlN 涂层在高温条件下仍能生成均匀致密的 (Al, Cr) $_2O_3$ 混合氧化物减缓涂层的氧化速率。

微观结构改变对 CrAlN 涂层的抗高温氧化性产生一定的影响。Khamseh 等^[33]研究了不同微观结构的 CrAlN 涂层与抗高温氧化性间的影响, 研究发现在高温退火过程中, 单一 fcc-CrN 结构的 CrAlN 涂层具有较好的抗高温氧化性, 然而 h-AlN 和 h-Cr $_2$ N 相的存在则会降低 CrAlN 涂层的抗高温氧化性。

1.4 耐蚀性

涂层在腐蚀介质中易产生如气孔、微粒或空隙等缺陷, 这些缺陷的存在将会加速腐蚀速度, 甚至会在涂层表面产生微裂纹引起剥落或分层。Al 固溶于 CrN 晶格

中, CrAlN 涂层的微观结构更加致密且气孔率明显降低, 这些致密的柱状结构和气孔数量往往决定了涂层的腐蚀行为。相比于 TiAlN 涂层, CrAlN 涂层具有更佳的耐蚀性, Adesina 等^[34]研究分析了在不同退火温度下 CrAlN 和 TiAlN 涂层的耐蚀性能, 结果表明在较低退火温度下, TiAlN 涂层表现出更好的耐蚀性, 但在 1000 °C 退火温度下 CrAlN 涂层却具有最佳的耐蚀性, 这是因为随着退火温度的升高, CrAlN 涂层表面的孔隙率和气孔数量减小, 从而有利于提高涂层的耐蚀性。

高温下形成稳定的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 钝化层能够密封涂层中孔隙并阻止腐蚀溶液沿着缺陷渗入到基体中, 避免涂层发生局部腐蚀现象^[23]。Ding 等^[35]通过在 3% (质量分数) NaCl 溶液中比较分析 CrAlN 和 TiAlN 涂层的耐蚀性, 研究表明 Ti 通常会形成多孔结构的氧化层, 不利于提高耐蚀性, 但 CrAlN 涂层中 Cr 形成致密的 Cr_2O_3 氧化层可以消除涂层的局部腐蚀, 从而有利于提高耐蚀性。此外, 研究者们还发现 CrAlN 涂层的耐蚀性与相结构有关, AlN 相易发生水化反应, 从而降低涂层的耐蚀性^[36]。

2 CrAlN 涂层制备工艺

CrAlN 涂层因其高硬度、良好的摩擦学性能和耐蚀性以及优异的抗高温氧化性等综合性能有望成为性能优良的保护涂层, CrAlN 涂层能否在切削刀具上发挥其应有的优势, 还取决于 CrAlN 涂层的工艺, 目前常用的工艺方法是磁控溅射和离子镀^[37]。

2.1 磁控溅射

磁控溅射是物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 的一种, 由于磁控溅射的设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等优点, 被广泛应用于制备金属、半导体、绝缘体等。磁控溅射种类主要包括: 直流磁控溅射、射频磁控溅射、平衡或非平衡磁控

溅射等。

直流磁控溅射一般用于导电型(如金属)靶材的溅射,但在 Al 靶表面极易形成不导电的氧化膜从而造成“靶中毒”,该方法不利于制备绝缘体膜,这一问题在射频磁控溅射中得以解决,即射频磁控溅射可用于非导电型(如陶瓷)靶材的溅射^[38]。研究者们发现平衡磁控溅射提高了溅射的速率和效率,大大改善了膜层质量,但平衡磁控溅射的有效镀膜区较小,难以沉积致密且成分复杂的涂层。非平衡磁控溅射克服了平衡磁控溅射存在的问题,可以控制涂层的化学成分,沉积相对较稳定,多用于沉积多种氮化物和氧化物涂层。此外,非平衡磁控溅射在镀膜前具备清洗靶材和工件模块,有助于提高膜层与工件表面之间的结合力^[39]。但单靶非平衡磁控溅射难以沉积均匀致密的涂层,所以研究者们开发多靶非平衡磁控溅射以弥补单靶存在的缺陷。

磁控溅射的工艺参数对 CrAlN 涂层的微观结构和性能具有一定的影响,主要考虑的工艺参数有:基体负偏压、N₂/Ar 气流比、基片温度、靶功率等。郑康培等^[40]采用直流磁控溅射技术研究了 N₂/Ar 气流比、气压和基片温度等工艺参数对 CrAlN 涂层结构和性能的影响。研究表明,当 N₂/Ar 气流比为 1,总气压为 0.2 Pa,基片温度为 300 °C 时所得 CrAlN 涂层的综合性能最佳,CrAlN 涂层的硬度和弹性模量分别为 34.8 GPa、434.3 GPa,但由于应力和缺陷的存在,涂层的硬度和弹性模量均随基片温度升高而先增大后减小。基体负偏压增加会降低 CrAlN 涂层的晶粒尺寸,从而导致涂层硬度提高和残余应力降低。王宇星等^[41]研究了基体负偏压对 CrAlN 涂层硬度和韧性的影响。结果表明,当基体负偏压从 -50 V 增加到 -260 V 时,涂层的微观结构致密且缺陷较少,CrAlN 涂层具有良好的力学性能。因此适当控制基体负偏压,可以细化晶粒和降低内应力,实现硬度和韧性同时增大。然而部分研究者们还发现在中低偏压下沉积的 CrAlN 涂层具有更优异的摩擦学性能,而在较高偏压下涂层则具有更好的耐蚀性^[42]。沉积过程中氮含量增加将导致沉积速率相应降低,涂层组织结构更致密。Tang 等^[43]研究 N₂/Ar 气流比对 CrAlN 涂层结构及力学性能的影响,研究发现 N₂/Ar 气流比大于 40%,CrAlN 涂层结构从非晶态转变为晶态且涂层呈现明显的柱状结构,硬度和弹性模量分别为 35.4 GPa、426 GPa。

2.2 离子镀

目前离子镀常用方法主要包括空心阴极离子镀和阴极电弧离子镀(又称多弧离子镀)。空心阴极离子镀和多弧离子镀均采用弧光放电,其区别在于空心阴极离子镀采用热弧放电,而多弧离子镀是冷弧放电,并非传统磁控溅射镀膜利用辉光放电的原理。离子镀技术的绕镀

性好,在镀膜过程中,凡是电场存在的部位,均能获得良好的镀层,这比磁控溅射只能在直线区域制备涂层更灵活,因此离子镀技术常适用于镀复杂零件,如带内孔或凹槽的零件。离子镀技术入射粒子能量高,获得的涂层组织结构致密且与基体附着力强,但在众多离子镀技术中,多弧离子镀是所有离子镀技术的集大成者,其粒子的离化率最高,获得的膜层质量最好。然而正由于离子镀技术在入射时粒子的能量高、速度快等特点,却极易在涂层表面产生大颗粒,降低膜层质量,从而影响涂层的性能^[44]。目前,研究者们通过优化工艺参数或者添加磁过滤技术,可以有效地降低涂层表面上的大颗粒。

离子镀技术制备 CrAlN 涂层考虑的工艺参数主要有:电磁电压、偏压、电弧电流、沉积温度等。Liu 等^[45]研究了电磁电压对 CrAlN 涂层力学性能的影响,研究发现电压达到 25 V 时将有效抑制涂层表面的大颗粒,其原因是在较高的电磁电压下,靶材表面温度和电离率较高,从而提高靶材沉积速率,改善涂层的性能。不同偏压对 CrAlN 涂层硬度、表面形貌、晶粒尺寸等均产生影响。Wang 等^[46]研究了偏压对 CrAlN 涂层力学性能和耐蚀性的影响。研究发现当偏压从 0 V 变化到 200 V 时,CrAlN 涂层的硬度逐渐增大,附着力增加到 42.6 N,但在 150 V 偏压下,沉积过程中的离子能量增加,导致涂层上的宏观颗粒被挤压,CrAlN 涂层结构最致密且腐蚀速率最低。据报道,控制电弧电流可以有效改善 CrAlN 涂层表面颗粒,从而改善 CrAlN 涂层的性能。研究者们发现随着电弧电流的增大,涂层表面大颗粒逐渐减少,表面粗糙度降低,当电弧电流从 120 A 增加到 180 A,CrAlN 涂层的耐蚀性明显提高^[47]。沉积温度也在一定程度上影响 CrAlN 涂层的膜基结合力,沉积温度升高将导致涂层中残余压应力松弛,且提高了涂层在基体上的结合强度,相反地,在相对较低的沉积温度下,因残余应力过大导致涂层分层或剥落,同时高温下由于 Cr₂N 相的存在会降低 CrAlN 涂层的硬度和摩擦学性能^[48]。此外,朱丽娜等^[49]研究发现在沉积温度较高时,CrAlN 涂层的孔隙率和粗糙度先增大后减小,硬度呈先减小后增大的趋势,在高温环境下 CrAlN 涂层具有较好的抗塑性变形和抑制裂纹萌生能力。

3 合金元素对 CrAlN 涂层性能的影响

目前,研究者们发现在 CrAlN 涂层中掺杂合金元素在一定程度上可以改变涂层的力学性能、抗高温氧化性、热稳定性以及耐蚀性等综合性能,主要从以下几个方面来具体阐述。

3.1 力学性能

CrAlN 涂层中掺杂第 4 组元元素可使涂层晶粒细化

且组织相对致密，力学性能同时得以改善。例如，加入 V、Ti、Ni、B 和 Si 等元素，提高了涂层的硬度与强度；加入 Mo、V 等元素易与空气反应生成润滑氧化物，从而提高涂层耐摩擦磨损性能。

CrAlN 基涂层的力学性能提高与其致密的微观结构、晶格畸变和固溶硬化效应等因素有关，通过磁控溅射法在不锈钢基体上沉积的 CrAlVN 涂层，硬度与弹性模量均比同等条件下的 CrAlN 涂层提高，涂层的摩擦系数为 0.094，耐摩擦磨损性能良好，其主要是由于 V 固溶在 CrAlN 中引起晶粒细化和固溶强化效应^[50]。在 CrAlN 涂层中加入 Ti 元素，随着 Ti 含量的增大 CrAlTiN 涂层的硬度逐渐增大，最高达到 38 GPa，膜基结合力比 CrAlN 涂层更强，摩擦系数随温度的升高呈上升趋势，室温条件下 CrAlTiN 的摩擦系数为 0.24，在高温下，涂层表面易被氧化从而导致磨损率随温度的升高呈上升趋势^[51-52]。掺入 Ni 元素的 CrAlN 涂层主要有 c-(Cr,Al)N 相和 Ni 基金属相组成，且涂层中柱状晶的晶粒尺寸减小，根据 Hall-Petch 公式，涂层硬度与晶粒尺寸成反比，CrAlNiN 涂层从而获得高硬度^[53]。在 CrAlN 涂层中加入 Ta 元素，弹性模量呈平缓上升趋势，其主要原因是回复和再结晶使 CrAlTaN 涂层的柱状晶结构得到改善，同时消除涂层内部分点缺陷^[54]。若合金元素与空气中的氧气氧化生成氧化层，显著改善了 CrAlN 基涂层耐磨性。Wang 等^[55]采用非平衡磁控溅射研究了 Mo 元素掺杂对 CrAlN 涂层的微观结构和摩擦学性能的影响。研究发现 CrAlMoN 涂层的耐磨性优于 CrAlN 涂层，主要原因是 CrAlMoN 涂层与氧气或空气中的水反应生成具有减摩效应的 MoO₃，从而降低涂层的摩擦系数，且韧性和抗塑性变形能力在一定程度上均有提高^[56]。另外研究者们还发现 CrAlVN 涂层在 700 °C 时易形成润滑的 V₂O₅ 氧化物，从而降低摩擦系数^[57]。相结构在一定程度上会影响 CrAlN 基涂层的硬度和弹性模量，Tian 等^[58]通过直流磁

控溅射技术研究 Y 元素掺杂对 CrAlYN 涂层力学性能的影响，随着 Y 含量的提高，CrAlYN 涂层弹性模量降低，硬度先增大后减小，这是由于存在的 w-AlN 相使涂层的硬度逐渐降低。此外，Hf 的原子半径比 Cr 或 Al 原子大，Hf 元素掺杂将导致 CrAlN 涂层的晶格常数增大，从而降低 CrAlYN 涂层的硬度^[59]。

通过多弧离子镀技术在 Si 基底上沉积 CrAlSiN 涂层具有高硬度和断裂韧性，摩擦系数范围在 0.1~0.2 之间，见图 4。CrAlSiN 涂层的硬度和弹性模量增大的主要原因是：(1) Si 元素以 Si₃N₄ 形式存在，非晶 Si₃N₄ 结构包裹纳米晶 CrAlN 起到固溶强化作用；(2) Si 元素的加入使晶粒细化和晶界强化作用增强，阻碍了位错运动，进一步提高涂层硬度^[60-61]。然而研究表明 CrAlSiN 涂层中存在较高的残余应力和脆性相 Si₃N₄ 会降低涂层的附着力^[62]。相比于 CrAlN 涂层，由于 B 加入引起固溶强化和晶粒细化，CrAlBN 涂层硬度可达到 36.4 GPa^[63]。另外研究者们还发现 CrAlBN 涂层的微观结构为 (Cr, Al)N 晶体嵌入在非晶 BN 基体中形成非晶/纳米晶结构，B 的加入有助于降低涂层的摩擦系数^[64]，研究者们发现 CrAlBN 涂层结构与 CrAlSiN 涂层相似。

3.2 热稳定性和抗高温氧化性

CrAlN 涂层在高温下热分解有 2 种形式。第 1 种形式，亚稳态 c-AlN 转变为低硬度的稳定相 w-AlN；第 2 种形式，不稳定 Cr-N 键断裂，形成中间相 h-Cr₂N^[65-66]。合金化可以增强 CrAlN 涂层的抗高温氧化性，其氧化物阻碍氧原子扩散，如 Si、B 和 Y 等元素掺杂的 CrAlN 涂层具有优异的抗高温氧化性；V、Ag、Ta 和 Zr 等元素加入则降低涂层的抗高温氧化性。

CrAlSiN 涂层的抗高温氧化性比传统氮化物涂层更优异^[67]，其主要原因是在含 Si 的 CrAlN 涂层氧化过程中，Al₂O₃、Cr₂O₃ 和 SiO₂ 等混合氧化物延缓氧化层中多孔结构的形成，CrAlSiN 氧化层致密并与剩余氮化物层

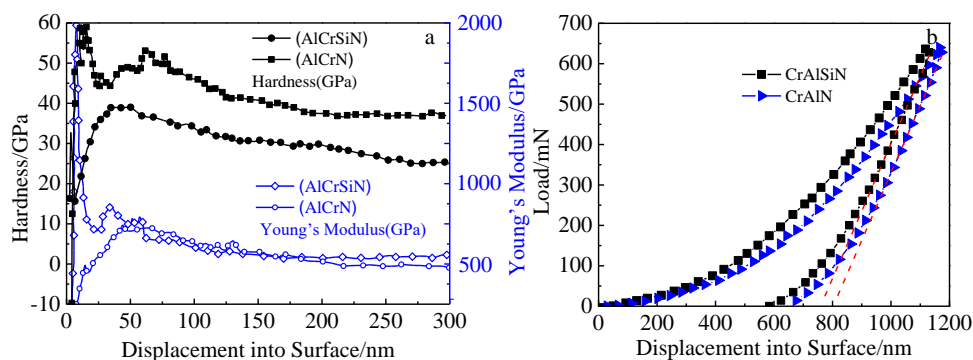


图 4 CrAlSiN 和 CrAlN 涂层的硬度和杨氏模量曲线及通过纳米压痕测试仪测量的 CrAlSiN 和 CrAlN 涂层的加载-卸载曲线

Fig.4 Hardness and Young's modulus curves of the CrAlSiN and CrAlN coatings (a) and typical loading-unloading curves of CrAlSiN and CrAlN coatings measured by nano-indentation tester (b)^[61]

紧密结合,这种致密的氧化层作为剩余氮化物层的保护层,通过阻止氧向内扩散和金属原子向外扩散来防止涂层进一步氧化,因此,CrAlSiN 涂层的热稳定性和抗高温氧化性得以改善^[68-69]。最新研究表明,Y 含量与 CrAlYN 涂层的抗高温氧化性密切相关,Y 含量为 1.13% (原子分数)时,涂层表现出最优的抗高温氧化性能,当 Y 含量增加到 2.67%时,涂层的抗高温氧化性出现明显下降,主要是由于 $YCrO_3$ 、 $YAlO_3$ 和 Y_2O_3 等氧化物的形成为氧气提供快速通道,形成多孔的无保护的氧化层,从而降低涂层的抗高温氧化性^[62]。然而 Rojas 等^[70]研究发现界面中出现富 Y 晶粒偏析,混合氧化物可以阻止氧原子向内部渗透,缓解涂层的氧化分解;当界面 Y 含量达到饱和时,Y 扩散到氧化层并在晶界处偏析从而提高涂层的抗高温氧化性。Zhou 等^[71]比较研究了 B 元素加入对电弧蒸发制备的 CrAlBN 和 TiAlBN 涂层的抗高温氧化性影响,研究发现 B 的加入促进形成 $\alpha-Cr_2O_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$,从而提高了 CrAlN 涂层的抗高温氧化性。此外,B 还可以延缓 w-AlN 和 h-Cr₂N 相析出,且 c-BN 具有特殊的热稳定性,CrAlBN 涂层的热分解过程较慢^[62]。Xu 等^[50]研究了 V 元素掺杂对 CrAlVN 涂层抗高温氧化性的影响,如图 5 所示,V 的加入促进 $(Al,Cr)_2O_3$ 和 V_2O_5 生成,降低了氧化起始温度,然而 V_2O_5 的存在将降低 $(Al,Cr)_2O_3$ 氧化层的防护作用,在 950 °C 时 $Cr_{0.44}Al_{0.50}V_{0.06}N$ 涂层被完全氧化。CrAlVN 涂层的热分解产物主要是 w-AlN、bcc-(Cr,V)和微量 h-V₂N,这些相的热稳定性均高于 h-Cr₂N,所以该涂层具有良好的热稳定性。Rajput 等^[72]研究了掺杂 Ag 元素对 CrAlN 涂层抗高温氧化性能的影响,研究发现 Ag 的加入会降低涂层的抗高温氧化性,其主要原因是在 900 °C 氧化时,Ag 扩散到氧化层的上表面为保护性 Cr_2O_3 层中的离子扩散创造了路径,从而导致 CrAlNAg 涂层抗高温氧化性恶化。无 Zr 和低 Zr

涂层具有较强的抗高温氧化性是由于 Cr_2O_3 氧化物保护作用,相反地,含 Zr 量高的涂层,生成的 ZrO_2 氧化物为氧原子扩散提供路径,甚至导致涂层从基体表面脱落^[73]。Ta 掺杂延迟了 Cr-N 键解离从而达到优化 CrAlN 涂层的热稳定性的目的^[54],Ti^[74]和 Nb^[75]等元素掺杂有效地延缓了热分解过程中 w-AlN 的析出,尤其是退火过程中 N 损失,提高了 CrAlN 基涂层的热稳定性。

3.3 耐蚀性

CrAlN 涂层在切削液中应用时,腐蚀溶液将会沿着柱状晶中的气孔、裂纹等缺陷渗入到涂层中,并在界面处腐蚀基体。掺杂合金元素的 CrAlN 涂层具有良好的耐蚀性,一方面,CrAlN 基涂层表面形成的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 钝化层可以起到良好的封孔作用;另一方面,由于固溶强化和 Hall-Petch 效应,合金化的 CrAlN 涂层组织结构更加致密,如加入 Si、Y、V 等元素提高了涂层的耐蚀性。

Sun 等^[76]采用多弧离子镀技术制备了不同 Si 含量的 CrAlSiN 涂层,研究发现 CrAlSiN 涂层的微观结构由(Cr,Al)N 微晶和非晶态 Si_3N_4 相组成,随着 Si 含量的增加,CrAlSiN 涂层的腐蚀电流密度值呈明显下降趋势,其原因是涂层结构致密且表面形成的钝化层会抑制腐蚀液进一步渗透,从而提高 CrAlSiN 涂层的防腐性能。据报道梯度涂层的设计可以降低残余应力和提高耐蚀性等优点。Hao 等^[77]在最新研究中指出,相比于单层 CrAlSiN 涂层,CrAlSiN 梯度涂层具有较低的腐蚀速率和良好的防护作用,其表面质量的改善、柱状结构的细化和界面结构紧密有关。最新研究表明,Y 含量与 CrAlYN 涂层的耐蚀性能有关,少量 Y 掺杂可以显著提高 CrAlYN 涂层的耐蚀性能,随着 Y 含量的提高,CrAlYN 涂层的耐蚀性能下降。当 Y 含量达到 1.98% (原子分数),CrAlYN 涂层腐蚀后表面平整致密,这说明 CrAlYN 涂层对基体起到了保护作用,即抑制 Cl 对基体的点蚀,耐蚀性表现最佳^[78]。Jin 等^[79]比较研究了 V 元素掺杂对钢基体表面沉积的 CrAlN 和 CrAlVN 涂层耐蚀性的影响。研究发现 CrAlN 和 CrAlVN 的腐蚀电流密度分别是钢基体的 4 倍和 100 倍左右,其电化学反应电阻分别是钢基体约 13 倍和 25 倍。并且 CrAlVN 涂层的组织均匀致密且表面形成钝化层,比 CrAlN 涂层的耐蚀性能表现更优异。

4 CrAlN 基纳米结构涂层

除了合金化可以获得 CrAlN 涂层良好的性能外,研究者们还发现多界面结构设计的该涂层膜基结合力更强,并且可以抑制界面层间的裂纹的萌生和降低残余应力。目前,随着纳米技术的不断进步,纳米结构涂层成为研究的热点,CrAlN 基纳米结构涂层主要分为 2 种:纳米多层结构涂层和纳米复合结构涂层。

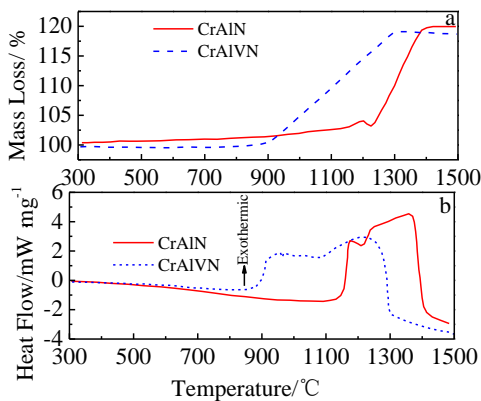


图5 $Cr_{0.48}Al_{0.52}N$ 和 $Cr_{0.44}Al_{0.50}V_{0.06}N$ 同步的 TGA 和 DSC 曲线
Fig.5 Synchronous TGA (a) and DSC (b) curves of $Cr_{0.48}Al_{0.52}N$ and $Cr_{0.44}Al_{0.50}V_{0.06}N$ coating^[50]

4.1 纳米多层结构涂层

纳米多层涂层综合性能的提高,一方面是充分发挥各组元材料的优点,即结合各个单层膜的优势来提高涂层的综合性能;另一方面,主体层和调制层在界面处产生界面强化效应阻碍层间的位错运动而获得高硬度。通过合理控制调制周期和调制比,可以优化涂层与基体之间的界面效应,使 CrAlN 基涂层具有高硬度和高耐磨性等力学性能,并同时具有优异的耐蚀性和抗高温氧化性。研究发现小于最佳调制周期,涂层与模板层易相互扩散;大于最佳调制周期,涂层的共格界面被破坏,这 2 种情况均不利于获得涂层的最佳性能。CrAlN/WS₂ 纳米多层结构涂层比 CrAlN 单层具有更加优异的力学性能,当调制周期为 0.8 nm 时, CrAlN/WS₂ 纳米多层结构涂层的硬度为 37.3 GPa、弹性模量为 341.2 GPa,摩擦系数和磨损率呈下降趋势^[80]。在 CrAlN/VN 纳米多层涂层中,研究发现在调制周期为 10 nm 时, VN 沿着 CrAlN 层共格外延生长,此时膜层的韧性接近 VN 单层膜的韧性,由于界面强化效应和磨损表面上形成润滑的 V₂O₅, CrAlN/VN 涂层具有高硬度和良好的耐磨性^[81-82]。Zheng 等^[83]通过直流磁控溅射制备了 CrAlN/AION 纳米多层涂层,研究表明,在 CrAlN 层的模板效应下,当 AION 层厚度小于 0.9 nm 时, AION 层与 CrAlN 层一起结晶外延生长,硬度显著提高至 32.8 GPa。随着 AION 层厚度的进一步增加, AION 层逐渐转变为非晶结构,阻碍纳米多层膜的外延生长,导致 CrAlN/AION 涂层的硬度降低。当 CrAlN 层厚度为 3 nm 时,硬度最大为 34.7 GPa,其强化机制是不同剪切模量和交变应力场共同作用的结果。

通过中间夹层设计的 CrAlN 基纳米多层涂层可以降低涂层中的残余应力,并且可以提高涂层的膜基结合力,抑制涂层与基体间的裂纹扩展。Liu 等^[84]制备了 CrAl 夹层组成的 CrAlN/CrAl 纳米多层结构涂层,通过添加中间层 CrAl,涂层的粘合强度和耐磨性显著提高,且切割稳定性和使用寿命较单层 CrAlN 膜提高近 2 倍。Maedeh 等^[85-86]设计的 CrN/CrAlN 纳米多层结构涂层是先在界面处沉积一层薄薄的 Cr 层,其目的是控制基底表面的氧化膜并降低涂层中的化学成分梯度,从而更好地粘附在基底上,该涂层在厚度约为 4 μm 时获得最佳的附着力。此外,研究者们还发现不同数量层数对纳米多层结构涂层的力学性能也有一定的影响。Iram 等^[87]采用多弧离子镀技术制备了不同数量的 CrAlN/CrAlVN 多层膜,研究发现 6 层的 CrAlN/CrAlVN 多层涂层在高温下摩擦系数和磨损率最低,由于相邻层间的界面阻碍了位错的运动,从而获得高硬度且涂层的结合力最好。在 CrAlVN 涂层中还观察到 CrN 和 VN 多晶面,如图 6 所示,这种界面结构对 CrAlN/CrAlVN 涂层的力学性能和摩擦学性能具有积

极的作用。另外,沉积涂层的应力与晶粒间的相互作用力密切相关,总的来说,沉积涂层中颗粒间较小的间隙可以获得较高的堆积密度,并且会产生斥力,最终膜层将会产生裂纹,致使涂层失效。研究者们提出了多层脆性 TiN/CrAlN 涂层裂纹扩展示意图,涂层表面或界面上存在的缺陷是高温下驱动裂纹失效的优先部位,因为在热处理过程中这些部位容易出现应力集中,如图 7 所示。由于 TiN/CrAlN 纳米多层膜中层与层间均有不同的结构,且在高温下基片与层膜间的热膨胀系数不同,故当基体的热膨胀变形大于膜的热膨胀变形,基片-涂层、涂层-涂层界面之间将会形成晶格失配并产生热应力,甚至会在涂层表面产生裂纹或分层^[88-89]。Chen 等^[90]研究了界面结构和调制周期对 CrAlN/ZrN 多层涂层的微观结构和力学性能的影响。研究表明,当调制周期由 9 nm 降至 5 nm 时, CrAlN 和 ZrN 层间的界面结构由非外延界面生长转为局部外延界面生长,其中由于 ZrN 层比 CrAlN 层优先氧化, CrAlN/ZrN 涂层呈现出明显的分层氧化现象。

4.2 纳米复合结构涂层

纳米复合结构涂层在纳米尺度下由纳米晶和非晶相组成,该涂层是由一层共价界面层(如 Si₃N₄、BN、CN_x 或 C 类金刚石)包裹过渡金属氮化物、碳化物或硼化物的纳米晶形成的三维网状结构,这种三维网状结构会阻碍位错的形成,同时非晶相的存在阻止晶界滑移,从而有效地抑制断层的形成和裂纹扩展,进而改善涂层的力学性能和耐蚀性能^[91-92]。

CrAlN 涂层通过掺杂非金属 C、Si、B 等元素形成纳米复合结构从而改善涂层硬度和摩擦学性能^[93-94]。Romero 等^[95]对不同 C 含量的 CrAlCN 涂层形貌和摩擦学性能进行了研究。随着 C 含量的增加, CrAlCN 涂层的硬度呈现先增大后减小趋势,其主要原因是 C 以固溶体的形式加入到 CrAlCN 中产生晶格畸变,使 CrAlCN 纳米复合涂层中位错难以形成,当 C 含量为 21.96% (原子分数)时,涂层硬度的最大值为 30 GPa。但由于涂层表面的非晶态 C 起到润滑作用,从而降低该涂层摩擦系数和磨损率。Barshilia 等^[96]通过磁控溅射系统制备了不同 Si 含量的 CrAlSiN 纳米复合涂层,研究发现当 Si 含量为 7.5%时, CrAlSiN 纳米复合涂层的最大硬度和弹性模量分别为 32 GPa 和 305 GPa,比相同条件下制备的 CrAlN 单层的硬度和弹性模量均有提高。同时研究发现 CrAlSiN 在 900 °C 仍能保持良好的热稳定性,于是研究者认为 CrAlSiN 纳米复合涂层是一种具有前景的耐高温加工材料。另外,在 CrAlSiN 纳米复合涂层中,研究发现随着 Si 含量的增加,涂层的韧性和硬度同时得以提高,这主要原因是 Si₃N₄ 相和微晶相间的强键合使得纳米

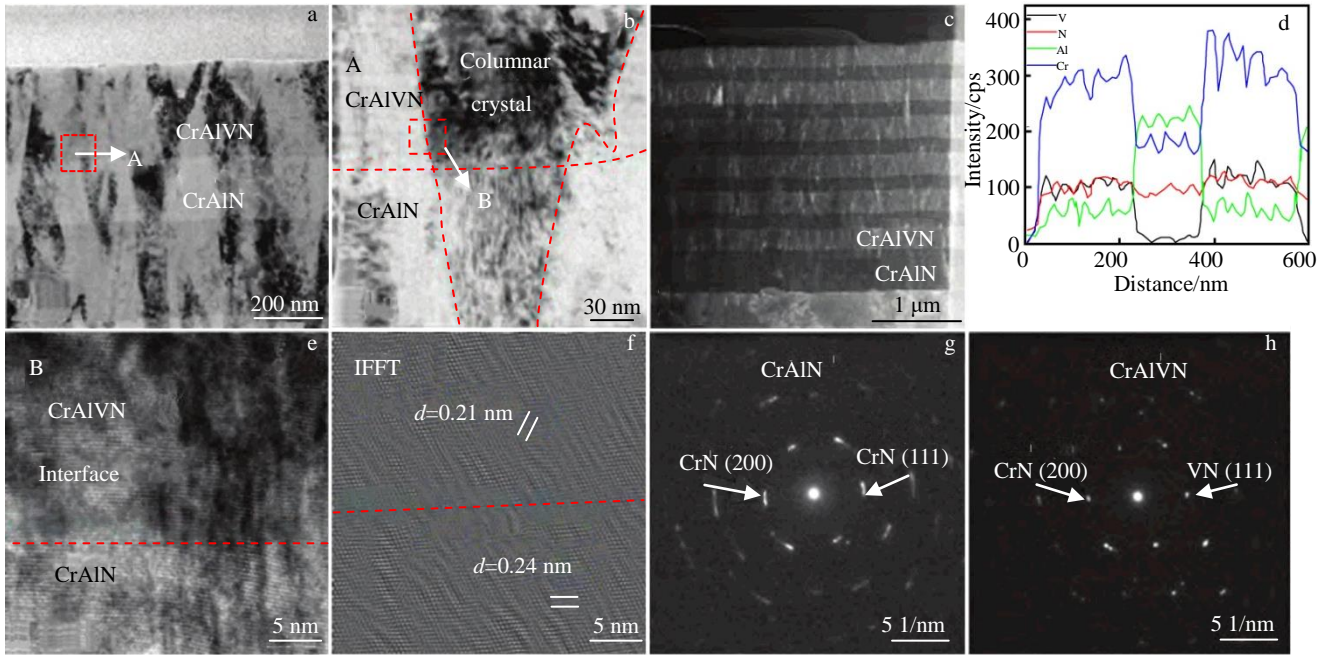


图 6 CrAlN/CrAlVN-6 多层涂层的 TEM 截面形态、图 6a 中区域 A 的放大 TEM 照片、CrAlN/CrAlVN-6 多层膜的 TEM 截面形貌、CrAlN/CrAlVN-6 多层膜的 EDS 光谱、图 6b 中区域 B 的 HRTEM 照片、CrAlN/CrAlVN-6 多层涂层的相应 IFFT 图像、CrAlN 层的 SAED 花样及 CrAlVN 层的 SAED 花样

Fig.6 TEM cross-section morphology (a) and magnified TEM image of marked area A in Fig.6a (b) of CrAlN/CrAlVN-6 multi-layer coating; TEM cross-section morphology (c) and corresponding EDS spectra (d) of CrAlN/CrAlVN-6 multi-layer coating; HRTEM image of marked area B in Fig.6b (e) and corresponding IFFT image (f) of CrAlN/CrAlVN-6 multi-layer coating; SAED patterns of CrAlN layer (g) and CrAlVN layer (h)^[87]

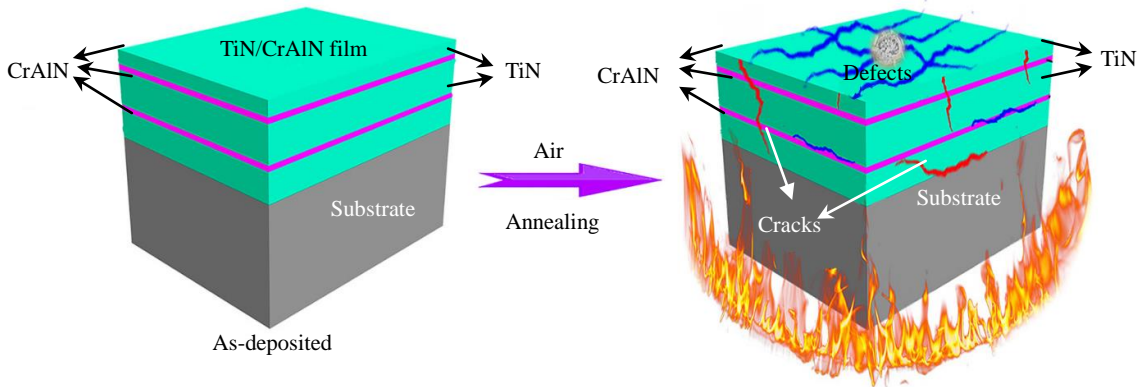


图 7 多层脆性 TiN/CrAlN 薄膜的裂纹扩展示意图

Fig.7 Schematic diagram of cracking illustration of multilayer brittle TiN/CrAlN films^[88]

复合涂层的界面强度增强^[97]。此外过渡层设计有助于涂层的附着力、硬度和韧性提高。通过设计无过渡层、Cr、CrN 和 Cr/CrN 等不同过渡层的 CrAlSiN 纳米复合涂层,该涂层呈现典型的纳米晶/非晶结构,纳米晶化合物 CrN 和 AlN 嵌入到非晶 Si₃N₄ 基质,阻碍了晶粒长大,其中过渡层为 Cr/CrN 的 CrAlSiN 纳米复合涂层具有最佳的硬度和附着力,不同夹层 CrAlSiN 涂层韧性关系为:

CrAlSiN<Cr/CrAlSiN<CrN/CrAlSiN<Cr/CrN/CrAlSiN。

5 结果与展望

CrAlN 因具有高硬度、高耐磨性和优异的抗高温氧化性已被广泛应用于材料表面,针对目前的研究现状,CrAlN 涂层的制备工艺、合金化和涂层结构设计等不断完善,主要体现在以下几个方面:

1) PVD 技术具有不同的优缺点,合理控制磁控溅射和离子镀的工艺参数,以获得 CrAlN 涂层的最佳性能。

2) 涂层从最初二元涂层体系逐步发展到三元甚至多元涂层,通过元素掺杂 CrAlN 涂层引起的强化机制,如固溶强化、细晶强化、Hall-Petch 效应,显著提升 CrAlN 基涂层的综合性能。

3) CrAlN 基涂层结构发展:从单层结构到纳米多元多层结构、纳米复合结构,其在充分利用单层膜性能优势的基础上进一步提高涂层的硬度、韧性、耐腐蚀性和抗高温氧化性等,成为表面改性的有效手段之一。

目前 CrAlN 基涂层仍面临着苛刻的加工环境和工况不稳定性等问题,如高温、强腐蚀等条件下材料的使用寿命受到限制,认为该涂层的未来发展趋势:

1) 开发新型超硬涂层体系是未来刀具涂层的发展方向,比如开发高熵合金硬质涂层、超晶格涂层等。另外,刀具涂层的失效理论研究等仍需不断完善。

2) 研究电弧离子镀和磁控溅射 2 种技术复合的新型工艺,此工艺不仅可以有效改善电弧离子镀或磁控溅射涂层的性能,而且提供了一种具有实际生产意义的制备方法。

3) 设想是否可以开发有限元模拟系统,模拟在不同参数下对 CrAlN 基涂层性能的模拟研究,从而提高工业生产效率。目前部分研究者对 CrAlN 涂层的有限元模拟研究仅关注在应力应变分析上,未来希望可以发展更深入的应用研究。

参考文献 References

- [1] Uddin M S, Binh P, Sarhan A *et al.* *Advances in Manufacturing*[J], 2017, 5(1): 83
- [2] Guan X Y, Zhao M Y, Shi H R *et al.* *Surface Technology*[J], 2021, 50(10): 80
- [3] Cho C W, Lee Y Z. *Surface & Coatings Technology*[J], 2000, 127(1): 59
- [4] Wieceński P, Smolik J, Garbacz H *et al.* *Vacuum*[J], 2014, 107: 277
- [5] Hao Juan(郝娟), Jiang Bailing(蒋百灵), Yang Chao(杨超) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 2991
- [6] Ren Xingru(任兴润), Zhang Qinying(张钦英), Huang Zhu(黄柱) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2283
- [7] Ye Y W, Wang Y X, Chen H *et al.* *Tribology International*[J], 2015, 90: 362
- [8] Chim Y C, Ding X Z, Zeng X T *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2009, 517(17): 4845
- [9] Deng J X, Wu F F, Lian Y S *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2012, 35: 10
- [10] Luo Y, Ning C M, Dong Y Y *et al.* *Coatings*[J], 2022, 12(4): 427
- [11] Shuai J T, Zuo X, Wang Z *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(5): 6672
- [12] Barshilia H C, Selvakumar N, Deepthi B *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201(6): 2193
- [13] Fan Q X, Zhang J J, Wu Z H *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2017, 30(12): 1221
- [14] Fu Y Y, Li H X, Ji L *et al.* *Surface and Interface Analysis*[J], 2016, 48(1): 26
- [15] Ren Xingrun(任兴润), Huang Zhu(黄柱), Liu Meixia(刘美霞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(4): 1100
- [16] Fan Qixiang(范其香), Lin Jing(林静), Wang Tiegang(王铁钢). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2022, 51(2): 1
- [17] Wang L P, Zhang G G, Wood R J K *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204(21-22): 3517
- [18] Guo Yuyao(郭玉垚), Wang Tiegang(王铁钢), Xu Renren(许人仁) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(4): 137
- [19] Che Zhongyuan(车众元), Fu Zhiqiang(付志强). *Guangdong Chemical Industry*(广东化工)[J], 2020, 47(14): 78
- [20] Wei Dechao(魏德超). *Effect of Content in the High Power Engine Piston Ring on the Performance of AlCrN Coating*(Al 含量对大功率发动机活塞环 AlCrN 涂层性能的影响)[D]. Chengdu: Xihua University, 2012
- [21] Zheng Kangpei(郑康培), Liu Ping(刘平), Li Wei(李伟) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2011, 31(6): 686
- [22] Correa J F, Caicedo J C, Aperador W A. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30(5): 3586
- [23] Cao Ya(曹娅). *Technology Innovation and Application*(科技创新与应用)[J], 2014(5): 24
- [24] Lin J, Mishra B, Moore J J *et al.* *Surface & Coatings Technology* [J], 2006, 201(7): 4329
- [25] Reiter A E, Derflinger V H, Hanselmann B *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200(7): 2114
- [26] Mo J L, Zhu M H, Leyland A *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 215: 170
- [27] Kalss W, Reiter A, Derflinger V *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2006, 24(5): 399
- [28] Dong Zhaohui(董朝晖), Kong Shuilong(孔水龙), Hua Jie(华杰). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2020, 38(4): 615
- [29] Forsen R, Johansson M P, Oden M *et al.* *Thin Solid Films*[J],

- 2013, 534: 394
- [31] Dong Songtao(董松涛), Yu Lihua(喻利花), Xu Junhua(许俊华) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2010, 31(8): 121
- [32] Yang B, Chen L, Chang K K *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2012, 35: 235
- [33] Khamseh S, Nose M, Kawabata T *et al. Materials Transactions* [J], 2010, 51(2): 271
- [34] Adesina A Y, Gasem Z M, Kumar A M. *Materials and Corrosion Werkstoffe Und Korrosion*[J], 2019, 70(9): 1601
- [35] Ding X Z, Tan A L K, Zeng X T *et al. Thin Solid Films*[J], 2008, 516(16): 5716
- [36] Kong J Z, Hou T J, Wang Q Z *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 307: 118
- [37] Zhang Jing(张 晶), Lu Xuezhong(鲁学柱), Zou Qian(邹 倩). *Manufacturing Technology & Machine Tool(制造技术与机床)*[J], 2012(12): 126
- [38] Sanchez J E, Sanchez O M, Ipaz L *et al. Applied Surface Science*[J], 2010, 256(8): 2380
- [39] Lin J L, Moore J J, Mishra B *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(8): 1418
- [40] Zheng Kangpei(郑康培), Liu Ping(刘 平), Li Wei(李 伟) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology(真空科学与技术学报)*[J], 2011, 31(5): 545
- [41] Wang Yuxing(王宇星), Zhang Xia(张 侠). *Mechanical Engineering Materials(机械工程材料)*[J], 2021, 45(3): 41
- [42] Lv Y H, Ji L, Liu X H *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206(19-20): 3961
- [43] Tang J F, Lin C Y, Yang F C *et al. Coatings*[J], 2020, 10(6): 546
- [44] Cai F, Chen M H, Li M X *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(4): 3774
- [45] Liu L Y, Lin S S, Wang W *et al. Surface Engineering*[J], 2021, 37(6): 695
- [46] Wang D, Lin S S, Liu L Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(8): 2583
- [47] Zhu S, Qin Y, Mei H. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2020, 15(6): 5352
- [48] Chua L L, Muhammad A M Y, Mohd N T *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2022, 436: 128 304
- [49] Zhu Lina(朱丽娜), Wang Shuqing(王淑庆), Yue Wen(岳 文) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2018, 39(3): 125
- [50] Xu Y X, Hu C, Chen L *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(6): 7013
- [51] Hsu C H, Chen K L, Lin Z H *et al. Thin Solid Films*[J], 2010, 518(14): 3825
- [52] Lou Baiyang(楼白杨), Wang Xiaojing(王肖璟), Zhou Yan(周艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(3): 949
- [53] Sha C H, Munroe P, Zhou Z F *et al. Surface & Coatings Technology* [J], 2019, 357: 445
- [54] Ha C, Xu Y X, Chen L *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 368: 25
- [55] Wang Y X, Ji Y. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30(3): 1938
- [56] Wang Y X, Lou B Y. *Oxidation of Metals*[J], 2021, 95(3-4): 239
- [57] Li Q, Qiu Y X, Li B *et al. Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2015, 22(12): 1118
- [58] Tian J L, Hu C, Chen L *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2021, 31(9): 2740
- [59] Tillmann W, Dias N F L, Stangier D. *Vacuum*[J], 2018, 154: 208
- [60] Carvalho S, Ribeiro E, Rebouta L *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 177: 459
- [61] Zhang S H, Wang L, Wang Q M *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 214: 160
- [62] Yu D H, Wang C Y, Cheng X L *et al. Thin Solid Films*[J], 2009, 517(17): 4950
- [63] Hu C, Chen L, Moraes V. *Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 417: 127 191
- [64] Chang C L, Huang C S, Jao J Y. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 205(8-9): 2730
- [65] He L Q, Chen L M, Xu Y X *et al. Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 2015, 33(6): 061 513
- [66] Raab R, Koller C M, Kolozsvari S *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 352: 213
- [67] Chen H W, Chan Y C, Lee J W *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 206(7): 1571
- [68] Chang Y Y, Chang C P, Wang D Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 461(1-2): 336
- [69] Liu C B, Pei W, Huang F *et al. Vacuum*[J], 2016, 125: 180
- [70] Rojas T C, Meister D S, Brizuela M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 773: 1172
- [71] Zhou J, Hu C, Zhang J *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2021, 98: 105 531
- [72] Rajput S S, Gangopadhyay S, Cavaleiro A *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 426: 127 767
- [73] Li W Z, Chen Q Z, Polcar T *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 317: 269
- [74] Xu Y X, Riedl H, Holec D *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 324: 48

- [75] Hu C, Xu Y X, Chen L *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 349: 894
- [76] Sun S Q, Ye Y W, Wang Y X *et al. Tribology International*[J], 2017, 115: 591
- [77] Hao X H, Fan Q X, Li Y Y *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 15: 2781
- [78] Wang Y X, Wu S L, Pan J *et al. Materials Research Express*[J], 2019, 6: 9
- [79] Jin H, Li D Y, Sun H J *et al. Materiali in Tehnologije*[J], 2018, 52(5): 591
- [80] Liu Jingjing(刘京京), Li Wei(李 伟), Meng Jia(孟 佳) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2016, 47(12): 12 118
- [81] Li Dayang(李大洋), Lou Changsheng(娄长胜), Zhang Gang(张 罡). *Journal of Shenyang Ligong University(沈阳理工大学学报)*[J], 2017, 36(4): 39
- [82] Wang Y, Lee J W, Duh J G. *Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 303: 12
- [83] Zheng K P, Liu P, Li W *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(22): 9583
- [84] Liu L L, Ruan Q D, Wu Z Z *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(10): 13 401
- [85] Maedeh F, Fakhreddin A, Alireza K. *Surfaces and Interfaces*[J], 2018, 13: 178
- [86] Barshilia H C, Deepthi B, Selvakumar N *et al. Applied Surface Science*[J], 2007, 253(11): 5076
- [87] Iram S, Cai F, Wang J M *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(1): 74
- [88] Chen X, Gao H Q, Bai Y Y *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(7): 8138
- [89] Chen X, Xi Y T, Meng J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 665: 210
- [90] Chen L, Xu Y X. *Materials & Design*[J], 2016, 106: 1
- [91] Ao Yongcui(敖永翠). *Preparation and High Temperature Oxidation Behavior of Several Nano-multicomponent Nitride Coatings(几种多元纳米氮化物涂层的制备和高温氧化行为研究)*[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2014
- [92] Li Dayang(李大洋). *Preparation and Properties of Nano-Periodic Hard Film on Cemented Carbide Surface(硬质合金表面纳米周期硬质膜的制备及性能)*[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2017
- [93] Fazlalipour F, Naghashnejad M, Nushari M N. *SN Applied Sciences*[J], 2019 (1): 1308
- [94] Ma F L, Li J L, Zeng Z X *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 428: 404
- [95] Romero E C, Botero M G, Tillmann W *et al. Bulletin of Materials Science*[J], 2018, 41: 97
- [96] Barshilia H C, Deepthi B, Rajam K S. *Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 201(24): 9468
- [96] Liu S, Wheeler J M, Davis C E *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2016, 119(2): 023 103
- [97] Ye Y W, Liu Z Y, Liu W *et al. RSC Advances*[J], 2018, 8(10): 5596

Research and Progress of CrAlN-Based Hard Coatings

Xu Ying, Wang Jingjing, Liu Ping, Ma Xun, Zhang Ke, Ma Fengcang, Li Wei

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In recent years, modern industry has put forward increasingly stringent requirements on the properties of materials, and surface modification has gradually become an effective means to improve the surface properties of materials. CrAlN coating has attracted extensive attention in the field of protective coatings because of its good mechanical properties and excellent high-temperature oxidation resistance. This paper reviewed the latest research progress of CrAlN-based coatings in recent ten years, including the structure and properties, preparation optimization, alloying, the design and advantages of CrAlN-based nano multilayer structure coatings and nano composite structure coatings. Finally, the potential development direction of CrAlN coating was discussed, in order to promote the development and application of CrAlN coatings in the field of protective coatings.

Key words: CrAlN coating; mechanical property; high temperature oxidation resistance; nano-coating

Corresponding author: Li Wei, Ph. D., Professor, School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, P. R. China, Tel: 0086-21-55271670, E-mail: liwei176@usst.edu.cn