

N₂流量对CrAlYN涂层结构、力学及热稳定性的影响研究

付英英¹ 吉利² 王翔³ 董向成¹ 国洪建³

(1 兰州城市学院培黎石油工程学院, 兰州 730070)

(2 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, 兰州 730000)

(3 兰州城市学院培黎机械工程学院, 兰州 730000)

文 摘 N₂流量对CrAlYN涂层的结构和性能影响较大,因此,本文系统研究了N₂流量对CrAlYN涂层结构、力学及热稳定性的影响。结果表明,当N₂流量从23 mL/min增大到38 mL/min时,涂层中氮原子含量从26.45 at.%增加到52.20 at.%。当N₂流量为33 mL/min时,涂层中氮含量为49.00 at.%,元素组成符合化学计量比,涂层具有最高的硬度和抗塑性变形能力。XRD和TEM等分析表明,低N₂流量下制备的涂层具有纳米晶结构,硬度较低。高N₂流量下制备的涂层呈现柱状晶结构,氮原子的注入效应使涂层张应力增大,硬度降低。在33 mL/min的N₂流量下制备的涂层晶粒较小,结构致密,硬度达到24.6 GPa,1 000 °C退火后涂层氧化轻微,硬度为18.4 GPa,高于其他N₂流量下制备的涂层,表明该CrAlYN涂层具有最好的综合性能。

关键词 N₂流量, CrAlYN涂层, 微观结构, 硬度, 热稳定性

中图分类号: TG174.4

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.013

Effect of N₂ Flow Rate on the Structure, Mechanics and Thermal Stability of CrAlYN Coating

FU Yingying¹ JI Li² WANG Xiang³ DONG Xiangcheng¹ GUO Hongjian³

(1 Bailie School of Petroleum Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070)

(2 National Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(3 School of Bailie Mechanical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070)

Abstract The flow rate of N₂ had a significant impact on the structure and performance of CrAlYN coatings, so this study systematically investigated the influence of N₂ flow rate on the structure, mechanical properties, and thermal stability of CrAlYN coatings. The results show that as the N₂ flow rate increases from 23 mL/min to 38 mL/min, the nitrogen content in the coating increases from 26.45 at.% to 52.20 at.%. When the N₂ flow rate is 33 mL/min, the nitrogen content in the coating is 49.00 at.%, and the elemental composition conforms to the stoichiometric ratio. The coating has the highest hardness and resistance to plastic deformation. XRD and TEM analyses show that coatings with low N₂ flow rate has a nanocrystalline structure and lower hardness. The coatings with high N₂ flow rate has a columnar crystal structure, and the injection of nitrogen atoms increases the compressive stress of the coating and reduces its hardness. The coating with a N₂ flow rate of 33 mL/min has smaller grains and a dense structure, with a hardness of 24.6 GPa. After annealing at 1 000 °C, the coating shows slight oxidation and a hardness of 18.4 GPa, which is higher than that of coatings with other N₂ flow rates, indicating that this CrAlYN coating has the best overall performance.

Key words N₂ flow rate, CrAlYN coating, Microstructure, Hardness, Thermal stability

0 引言

采用物理气相沉积(PVD)技术制备的CrAlN陶瓷

收稿日期: 2023-08-28

基金项目: 甘肃省教育厅高校教师创新基金项目(2024B-146); 甘肃省科技计划资助(24JRRA529); 国家自然科学基金(No. 52265023)

第一作者简介: 付英英, 1989年出生, 博士, 副教授, 主要从事抗高温耐磨损涂层的结构设计与性能研究工作。E-mail: fuyingyin@163.com

通信作者: 国洪建, 1984年出生, 博士, 教授, 主要从事宽温域润滑复合涂层的设计与研发工作。E-mail: guohj@lzc.edu.cn

涂层具有优异的力学性能、热稳定性、耐磨和耐腐蚀性,有望应用于航空航天发动机和切削刀具表面^[1-3]。然而,随着现代工业的快速发展,相关运动部件的服役温度越来越高,如刀具的切削速度和强度不断上升,导致切削时局部温度可达1 000 °C,甚至更高^[4]。研究表明,当温度超过900 °C时,CrAlN涂层因严重氧化而失效^[5],因此,改善刀具表面防护涂层的结构、力学和热稳定性,延长刀具使用寿命在提高零部件加工效率和节约能源方面具有非常重要的意义。

向涂层中掺杂微量稀土元素Y可使涂层的抗氧化性提高到1 000 °C,甚至更高^[6]。这是因为Y不仅可以改善表面氧化层与涂层的黏结性,且Y在晶界处生成的复杂氧化物,能够封锁氧和金属离子的快速扩散通道,防止涂层进一步氧化^[7-9]。当Y的原子百分数为1 at. %左右时,CrAlYN涂层具有最高稳定性,而Y含量较高时,涂层热稳定性反而下降^[10-11]。本文将涂层中Y的含量稳定在1 at. %左右,从而避免在研究N₂流量对涂层热稳定性的影响时受到Y含量的干扰。

采用PVD技术制备涂层时,制备参数如N₂分压可显著影响涂层的微观结构、力学性能和热稳定性。卢帅等^[12]的研究表明,随着N₂流量比的增大,CrN涂层中的颗粒逐渐细化,致密度提高。当N₂流量比为40%时,涂层硬度、结合力和磨损率均达到最优值。田伟华等^[13]的研究发现,N₂流量对TiAlSiN涂层的组织结构、力学和摩擦学性能均会产生影响,当N₂流量为100 mL/min时,硬度提高至25.2 GPa,磨损率降低为 $2.12 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/\text{N} \cdot \mu\text{m}$,摩擦系数却达到最大值0.55。以上分析表明,N₂流量对不同涂层的组织结构和性能的影响规律并不一致。

本文采用PVD真空系统在镍基高温合金基材上沉积CrAlYN涂层,重点围绕N₂流量对CrAlYN涂层结构、力学及热稳定性的影响展开研究。通过调控沉积过程中的N₂流量制备不同化学组成、结构和性能的涂层,以实现CrAlYN涂层最佳性能的可控制备。为此类涂层的制备及在相关运动部件表面的热防护提供参考依据。

1 实验

1.1 涂层制备

采用PVD真空沉积系统(SP0806SI,北京实力源公司),在Ar和N₂的混合气氛中,通过溅射纯Cr靶(99.98%)和AlY合金靶(99.5%,Y的质量分数为10%),在P(111)单晶硅和高温合金钢(牌号为GH4169,Φ25 mm,8 mm)基材上沉积厚度约为2.5 μm的CrAlYN涂层。沉积涂层前,对高温合金基材进行抛光、清洗和干燥处理,置于事先清理干净的真空室工件转架上。当真空室气压低于 4×10^{-3} Pa时,向其中通入高纯Ar(~99.99%)使气

压达到1.4 Pa左右,加脉冲偏压至-600 V,利用Ar等离子体轰击基材表面20 min以清除氧化物及其他污染物;紧接着,调节Ar流量使真空室内气压维持在0.35 Pa,并调节偏压至-100 V,打开与Cr靶连接的中频交流电源,用Ar等离子体轰击靶材表面,在基材上沉积一层厚度约为200 nm的Cr过渡层以提高涂层与基材的结合强度;最后,将Cr靶电流调至12 A,AlY靶电流调至7 A,在N₂流量从23 mL/min到38 mL/min变化时制备一系列不同氮含量的CrAlYN涂层,沉积时间均控制在130 min左右。

1.2 涂层结构与性能表征

采用PHI-5702型多功能X射线光电子能谱仪(XPS, Physical Electronics, USA)测定涂层的化学成分和元素含量。对样品进行XPS测试前,利用仪器自带的Ar⁺离子源在2 kV的离子束能量下对涂层表面溅射清洗120 s以削弱表面吸附氧等杂质对分析结果准确性的影响。利用场发射扫描电镜(FESEM)观测涂层的表面形貌和断面结构。采用日本理学公司的X射线衍射仪(XRD)分析涂层的相结构。测试时Cu的K α 射线波长为0.154 056 nm,掠射角为2°,电压和电流分别为40 kV和60 mA,扫描速度为5°/min。采用型号为JEOL 2010 TEM的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和相应的选区电子衍射(SAED)技术对涂层微米级别的细微结构进行分析。利用Micro XAM型非接触三维表面轮廓仪测试沉积涂层前后单晶硅样品曲率半径的变化并借助Stoney公式计算得到涂层内应力。通过Hysitron公司原位纳米力学测试系统测试涂层的机械性能。使用马弗炉对不同N₂流量下制备的涂层分别在1 000 °C大气环境中退火处理2 h,采用XRD和纳米压痕技术对退火后样品的氧化程度进行评估。

2 结果与讨论

2.1 涂层组成与微观结构

不同N₂流量下CrAlYN涂层的化学组成如表1所列。随着N₂流量的不断增大,涂层中氮含量不断增大,而Cr和Y含量不断减小,Al含量先增大后减小。当N₂流量从23 mL/min增大到33 mL/min时,一方面真空室内的氮等离子体密度增大,沉积在涂层中的氮原子含量随之增大;另一方面,增强的等离子体对金属靶材的轰击作用增强,相对金属原子Cr和Y而言,Al原子质量较小,更容易被等离子体溅射,使涂层中Al含量增大。当N₂流量从33 mL/min增大到38 mL/min时,涂层中Al含量减小,这是因为等离子体浓度进一步增强使沉积区域的离子的碰撞和散射作用增强,而Al原子比Cr原子质量轻,容易被离子碰撞偏离原来的运动轨道,导致到达基材的Al粒子减少^[14]。

表1 不同N₂流量下涂层的化学组成

Tab. 1 Chemical compositions of coatings with different N₂ flow rate

N ₂ 流量/(mL/min)	化学组成/at.%			
	Cr	Al	Y	N
23	50.67	21.55	1.33	26.45
28	36.80	23.10	1.20	38.50
33	22.94	27.02	1.04	49.00
38	25.84	20.85	1.11	52.20

图1展示了涂层中氮含量和(Cr+Al+Y)/N随N₂流量的变化。当N₂流量从23 mL/min增大到33 mL/min时,涂层中氮含量迅速增加,而流量进一步增大为38 mL/min时,氮含量增速减缓。在CrAlYN涂层中,当金属原子(Cr+Al+Y)与N原子含量接近1:1时,涂层符合化学计量比。然而,当N₂流量为38 mL/min时,涂层中的氮含量超过50 at.%,这是由于部分氮原子的注入效应引起的。而氮原子注入会造成涂层中张应力增大,对结构稳定性造成一定影响。因此,在33 mL/min下制备的涂层中元素组成符合化学计量比,理论上该涂层具有最好的化学稳定性。

图2是不同N₂流量下沉积的CrAlYN涂层的断面组织结构。当N₂流量为23 mL/min时,涂层断面形貌

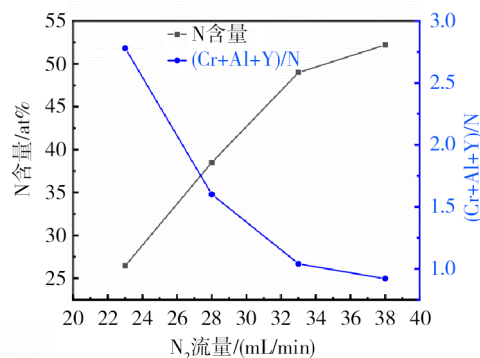
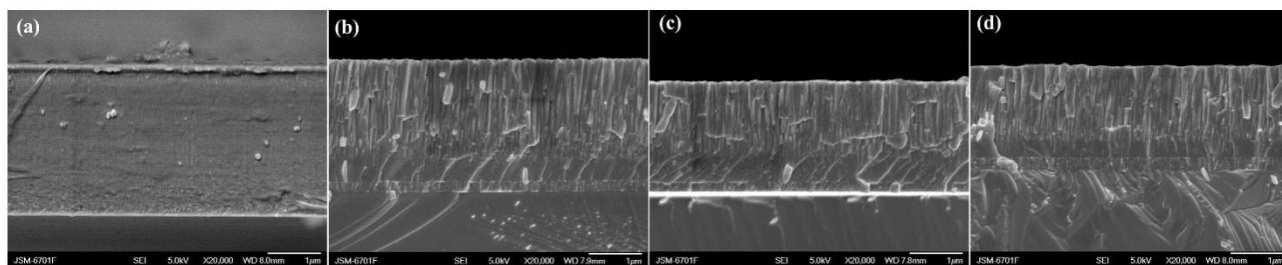


图1 涂层中N含量和(Cr+Al+Y)/N随N₂流量的变化

Fig. 1 The variation of nitrogen content and (Cr+Al+Y)/N in the coating with the N₂ flow rate

非常光滑、致密,未观察到柱状晶结构,而是呈现出类似非晶的组织结构。这也可能是晶粒非常细小的纳米晶结构,只因该结构在电镜下分辨不清而看起来像非晶结构,这将在后面的XRD和TEM分析时进一步说明。当N₂流量为28 mL/min时,断面呈现明显的柱状晶结构,这种柱状晶几乎贯穿整个涂层,而且柱状晶之间有明显的间隙。当N₂流量增大到33 mL/min时,涂层柱状晶变小,未观察到贯穿涂层截面的柱状晶,且柱状晶之间的间隙也变小。当N₂流量增大为38 mL/min时,断面组织结构致密,与33 mL/min流量下制备的涂层结构类似。



注:(a) 23 mL/min (b) 28 mL/min (c) 33 mL/min (d) 38 mL/min

图2 不同N₂流量下制备的涂层的断面组织结构

Fig. 2 Cross-sectional FESEM images of the coatings prepared with different N₂ flow rates

图3为不同N₂流量下的涂层XRD谱图。所有涂层均出现FCC-CrN的晶体衍射峰,且与标准峰位相比存在一定偏移,这是因为Al和Y原子取代了晶格中部分Cr原子,以固溶形式存在于CrN晶格中。因此,没有出现相分离却使CrN晶格发生了一定畸变^[15-16]。另外,在较小的N₂流量(23 mL/min)下制备的涂层的择优取向以CrN(200)为主,而且半峰宽较大,说明涂层结晶性较差,这与断面的分析结果相一致。除此之外,次强峰为Cr(200),说明有部分Cr原子未与N原子结合形成CrN,这是因为涂层中的氮含量仅为26.45 at.%,远远低于涂层中Cr的含量(50.67 at.%)所致(如表1所示)。当N₂流量从28 mL/min增加到38 mL/min时,涂层出现FCC-CrN

(111), (200), (220)和(311)衍射峰,择优取向以(111)为主。当N₂流量从33 mL/min增加到38 mL/min时,金属原子均被充分氮化形成化学计量比的CrAlYN涂层,因此,XRD谱图和断面结构没有明显改变。

由于在23 mL/min的N₂流量下制备的CrAlYN涂层具有特殊的组织结构。因此,利用透射电子显微镜对其微观结构进行详细分析,结果如图4所示。从透射电子显微镜图上观察到小区域的晶格条纹(如图4中白色实线所示,放大的晶格条纹如图中黄色虚线所示),分别归属于FCC-CrN(111), (200), (220)和(311)的晶格条纹,这与选区电子衍射图案的分析结果一致。TEM形貌图上只显示小区域的晶格条

纹,表明涂层晶粒较小,具有纳米多晶结构。

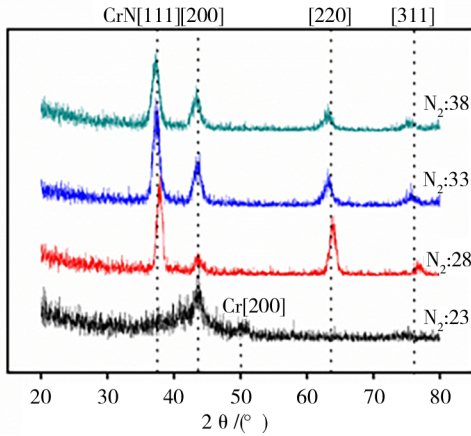


图3 不同 N_2 流量下制备的涂层的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of the coatings prepared with different N_2 flow rates

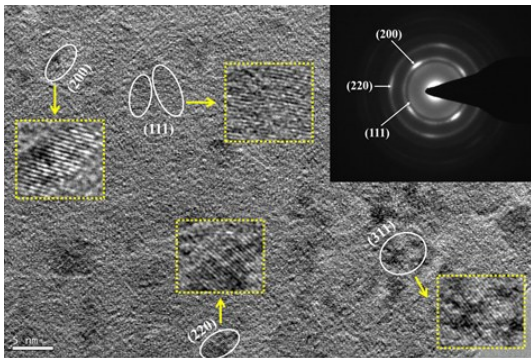


图4 N_2 流量为23 mL/min时制备涂层的TEM和SAED图

Fig. 4 TEM image and SAED pattern of the coating prepared at a N_2 flow rate of 23 mL/min

2.2 涂层力学性能

图5为不同 N_2 流量下制备的CrAlYN涂层的内应力。除在38 mL/min的 N_2 流量下制备的涂层外,其他涂层的残余应力全部表现为压应力。这主要是因为较小的Al原子部分取代了较大的Cr原子使晶格收缩所致。当 N_2 流量为23 mL/min时,涂层中氮原子含量低,因而具有较大的压应力。与28 mL/min N_2 流量下制备的涂层相比,33 mL/min下涂层的压应力减小的不明显。当 N_2 流量增大至38 mL/min时,涂层由压应力变为张应力,这是因为过多的氮原子注入造成张应力从而部分抵消了Al原子所造成的压应力。

图6是不同 N_2 流量下制备的CrAlYN涂层的硬度和 H^3/E^2 值。涂层硬度和 H^3/E^2 值随 N_2 流量的增加先减小后增大,随后轻微减小,在 N_2 流量为33 mL/min时,涂层硬度最大。硬度反映涂层的承载能力,硬度越高,说明涂层的承载力越大。 H^3/E^2 值代表涂层的抵抗塑性变形能力(E 为涂层弹性模量),此值越大,涂层抗塑性变形能力越大^[17-18]。可以看出, N_2 流量大于33 mL/min时涂层具有较高的抗塑性变形能力。涂层硬度与晶粒尺寸、

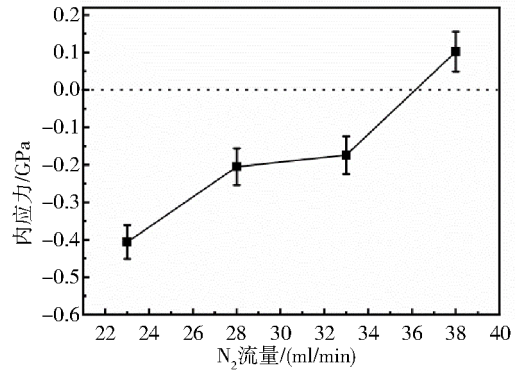


图5 不同 N_2 流量下制备的涂层的内应力

Fig. 5 Residual stress of the coatings prepared with different N_2 flow rates

结构和内应力等密切相关。一般情况下,高硬度往往取决于小的晶粒尺寸,致密的结构和适当的压应力^[19-20]。小的晶粒尺寸能够阻碍位错滑移从而使涂层硬度增大,而张应力一般导致涂层硬度下降,适当的压应力有利于涂层硬度提高。当 N_2 流量为23 mL/min时,尽管涂层的应力较大,但是致密的纳米晶结构使硬度相对较高,达到20 GPa以上。当 N_2 流量增大到28 mL/min时,涂层硬度降低为14 GPa,这是因为柱状晶粗大而疏松(见图2)使涂层结构不够致密所致。当 N_2 流量为33 mL/min时,致密的微观结构和较小的压应力使涂层硬度升高到24.6 GPa。然而,当 N_2 流量增加为38 mL/min时,较大的张应力使硬度有所降低。

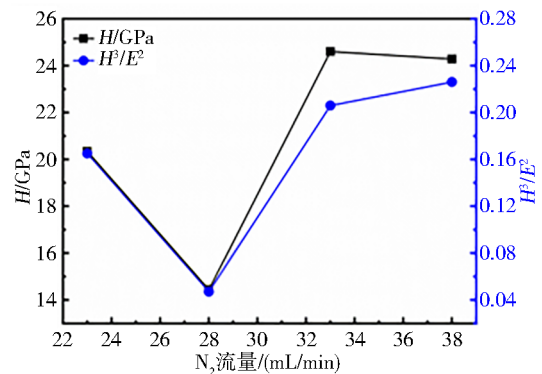
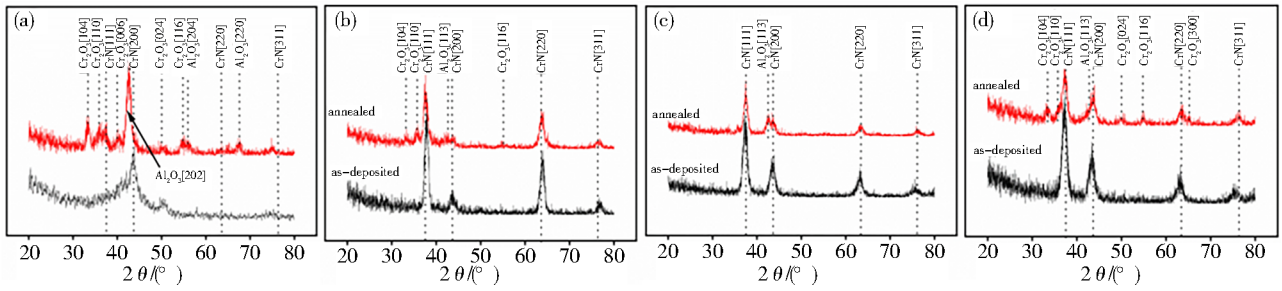


图6 不同 N_2 流量下制备的涂层的硬度和 H^3/E^2 值

Fig. 6 H and H^3/E^2 values of the coatings prepared with different N_2 flow rates

2.3 涂层热稳定性

图7为不同 N_2 流量下制备的CrAlYN涂层在1000 °C退火处理前后的XRD谱图。对比退火前后的XRD谱图可以看出,当 N_2 流量为28 mL/min和33 mL/min时,涂层在1000 °C高温退火处理后,无明显的氧化物衍射峰,说明涂层具有很好的高温抗氧化性。当 N_2 流量分别为23 mL/min和38 mL/min时,谱图中出现 Al_2O_3 (204)和(220)以及 Cr_2O_3 (104), (110), (006), (116)等衍射峰,说明涂层已经发生了明显氧化。



注: (a) 23 mL/min (b) 28 mL/min (c) 33 mL/min (d) 38 mL/min
图 7 不同 N_2 流量下制备的涂层在 1000°C 退火处理前后的XRD谱图

Fig. 7 XRD patterns of the coatings prepared with different N_2 flow rates before and after annealing treatment at 1000°C

图 8 是不同 N_2 流量下制备的涂层在 1000°C 退火处理后的硬度和弹性模量值。与退火前相比,退火后所有涂层的硬度均有不同程度的减小。这是因为退火过程中重结晶作用使晶粒长大,同时涂层表面被氧化所致。结合 XRD 分析结果发现,在 33 mL/min 条件下制备的涂层经高温退火处理后表面氧化轻微,从而使涂层保持了较高的硬度和弹性模量,表明该涂层具有良好的热稳定性。

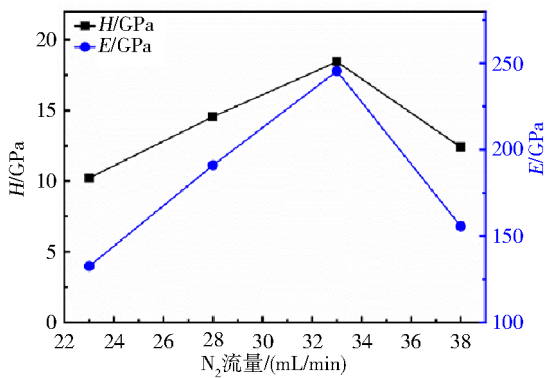
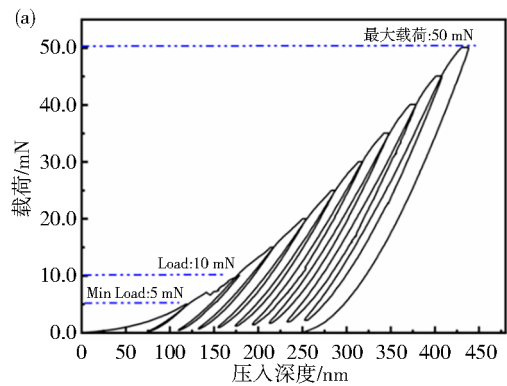


图 8 不同 N_2 流量下制备的涂层在 1000°C 退火处理前后的硬度和弹性模量

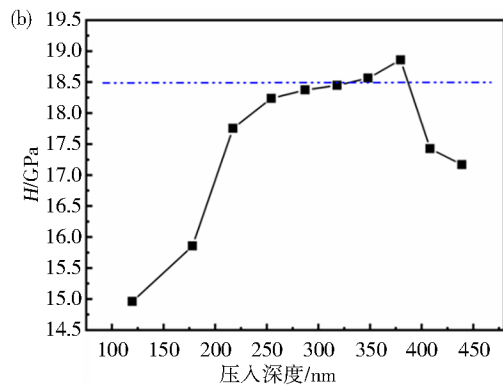
Fig. 8 Hardness and elastic modules of coatings prepared with different N_2 flow rates before and after annealing treatment at 1000°C

需要说明的是,涂层在退火后表面会生成一层氧化物,而采用纳米压痕仪进行硬度测试时,该氧化物层会对涂层的实际硬度造成影响。因此,按照测试原始涂层纳米硬度的方法是不合理的。所以,本论文采取连续压入法测试退火后涂层的硬度。图 9 为涂层在 1000°C 退火后硬度测试的加载-卸载曲线和硬度-深度曲线图。该图以在 33 mL/min 的 N_2 流量下制备的涂层为例来说明测试过程。如图 9(a) 所示,加载-卸载曲线包含十个加载-卸载循环,起始加载载荷为 5 mN ,终止载荷为 50 mN 。测试时连续加载,后一个加载-卸载循环在前一个循环的基础上增加 5 mN 载荷,相应的硬度-压入深度曲线如图 9(b) 所示。涂层的纳米硬度强烈依赖于测试时压头的压入深度,如果压入深度太

浅,涂层硬度受表层氧化物的影响较大,而压入深度太深时,涂层硬度又受基材影响较大,故选择合理的压入深度以确定热处理后涂层的硬度是非常重要的。从图 9(b) 看出,当压入深度从 120 nm 增加为 439 nm 时,硬度呈现出先增大后趋于稳定而后又降低的趋势。因此,选择硬度值基本稳定时的平均值 18.4 GPa 为该样品热处理后的硬度是合理的。图 8 所示的涂层热处理后的硬度值均是采用此方法得到的。



(a) 加载-卸载曲线



(b) 硬度-压入深度曲线

图 9 1000°C 退火后涂层硬度测试曲线

Fig. 9 Hardness test curves of coatings after annealing at 1000°C

3 结论

本文采用 PVD 真空沉积系统在镍基高温合金基材上制备了 CrAlN 涂层,并分析了 N_2 流量对涂层的组织结构、力学性能和热稳定性的影响,具体结论如下:

(1) 通过调节涂层沉积过程中的 N_2 流量,制备了四种氮含量不同的 $CrAlYN$ 涂层。测试结果表明,随着 N_2 流量的提高,涂层中氮含量从26.45 at. %增加到52.20 at. %。XRD和TEM分析发现,在低 N_2 流量下制备的涂层具有纳米晶结构,在高 N_2 流量下制备的涂层呈现柱状晶结构;

(2) 当 N_2 流量为33 mL/min时,涂层中氮含量为49.00 at. %,涂层具有最高的硬度和抗塑性变形能力。当 N_2 流量小于33 mL/min时,涂层中氮含量较低,所以涂层硬度较小。而 N_2 流量太大时,部分氮原子的注入效应使涂层张应力增大,硬度降低;

(3) 当 N_2 流量为33 mL/min时,涂层中氮含量与金属含量的总和相当,即涂层符合化学计量比,因此涂层结构较稳定;另外,较小的晶粒使涂层结构更加致密。退火后该涂层氧化轻微,仍然保持最高的硬度和抗塑性变形能力,所以综合考虑,在33 mL/min的 N_2 流量下制备的 $CrAlYN$ 涂层具有较好的综合性能。

参考文献

[1] BRIZUELA M, GARCIA-LUIS A, BRACERAS I, et al. Magnetron sputtering of Cr (Al) N coatings: Mechanical and tribological study[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1-4): 192-197.

[2] BARSHILIA H C, SELVAKUMAR N, DEEPTHI B, et al. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered craln and crn coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2193-2201.

[3] 武婧书, 李媛, 许艺芬, 等. 含Al的 $SiC(N)$ 陶瓷前驱体的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(1): 1-10.

WU J S, LI Y, XU Y F, et al. Research progress on aluminum $SiC(N)$ ceramic precursors[J]. Aerospace Materials & Technology, 2022, 52(1): 1-10.

[4] MUSIL J. Hard and superhard nanocomposite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1-3): 322-330.

[5] FU Y, LI H, JI L, et al. Insight into al existing form and its role on microstructure and properties of $Cr_{1-x}Al_xN$ films [J]. Surface and Interface Analysis, 2016, 48(1): 26-33.

[6] TIAN J L, HU C, CHEN L, et al. Structure, mechanical and thermal properties of Y-doped craln coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(9): 2740-2749.

[7] ROVERE F, MAYRHOFER P H, REINHOLDT A, et al. The effect of yttrium incorporation on the oxidation resistance of Cr - Al - N coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24): 5870-5875.

[8] BARSHILIA H C, ACHARYA S, GHOSH M, et al. Performance evaluation of $TiAlCrYN$ nanocomposite coatings deposited using four-cathode reactive unbalanced pulsed direct current magnetron sputtering system[J]. Vacuum, 2010, 85(3): 411-420.

[9] LI H, GAO F, LI Y, et al. Experimental study on the dry drilling nickel-based superalloy of $CrAlYN$ coated carbide bit[J].

Materials, 2022, 15(12): 4302-4318.

[10] ROJAS T C, EL MRABET S, DOM NGUEZ-MEISTER S, et al. Chemical and microstructural characterization of (Y or Zr) -doped $CrAlN$ coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 211: 104-110.

[11] QI Z B, WU Z T, WANG Z C. Improved hardness and oxidation resistance for $CrAlN$ hard coatings with Y addition by magnetron co-sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 259(25): 146-151.

[12] 卢帅, 王砚军, 孟德章, 等. 氮气流量比对 CrN 涂层结构及摩擦磨损性能的影响[J]. 润滑与密封, 2020, 45(6): 90-94.

LU S, WANG Y U, MENG D Z, et al. Effect of nitrogen flow rate on structure and tribological properties of CrN coatings [J]. Lubrication Engineering, 2020, 45(6): 90-94.

[13] 田伟华, 张松峰. N_2 流量对刀具硬质合金表 $TiAlSiN$ 涂层组织和摩擦性的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2020, 40(5): 427-431.

TIAN W H, ZHANG S H. Effect of N_2 flow rate on growth and tribological property of $TiAlSiN$ coatings on carbide substrate [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2020, 40(5): 427-431.

[14] 吕艳红, 孔庆花, 吉利, 等. 氮气流量对中频非平衡反应磁控溅射制备 $CrAlN$ 薄膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 7-11.

LYU Y H, KONG Q H, JI L, et al. Influence of nitrogen flows on properties of $CrAlN$ film prepared by mid-frequency unbalanced magnetron sputtering [J]. China Surface Engineering, 2011, 24(4): 7-11.

[15] ROVERE F, MAYRHOFER P H. Impact of yttrium on structure and mechanical properties of Cr - Al - N thin films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007, 25(5): 1336.

[16] KAWATE M, KIMURA A, SUZUKI T. Microhardness and lattice parameter of $Cr_{1-x}Al_xN$ films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2002, 20(2): 569-571.

[17] BOI M, BIANCHI M, GAMBARELLA A, et al. Tough and adhesive nanostructured calcium phosphate thin films deposited by the pulsed plasma deposition method [J]. RSC Advance, 2015, 5: 78561-78571.

[18] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour [J]. Wear, 2000, 246(1-2): 1-11.

[19] LEE J W, KUO Y C, WANG C J, et al. Effects of substrate bias frequencies on the characteristics of chromium nitride coatings deposited by pulsed dc reactive magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5-7): 721-725.

[20] FREEMAN J A, KELLY P J, WEST G T, et al. The effects of composition and pulsed biasing on chromium nitride films [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6-7): 907-910.