

# Al 含量对 TiAlN 涂层结构及性能的影响

王北川<sup>1</sup>, 陈利<sup>1,2</sup>

(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** 系统研究 Al 含量对 TiAlN 涂层结构以及硬度、热稳定性、抗氧化性能和耐腐蚀性能的影响。**方法** 利用阴极弧蒸发技术, 采用 Ti、Ti<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>、Ti<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> 和 Ti<sub>33</sub>Al<sub>67</sub> 靶材制备出 4 种 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层。分别利用能量色散 X 射线光谱仪 (EDX)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、纳米压痕仪、热重分析仪 (TGA) 和以及电化学工作站, 分析了涂层的成分、微观结构、力学性能、热稳定性、抗氧化性和耐蚀性。**结果** 4 种 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层均为面心立方结构, 硬度由 TiN 的~26.4 GPa 上升到 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 的~32.7 GPa。Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N 和 Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N 涂层在 1100 °C 退火后, 可检测到六方铅锌矿结构 (w-) AlN 相, 而 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层在 1000 °C 退火后便可检测到 w-AlN 相。Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N 和 Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N 涂层的硬度在 900 °C 退火后达到最高值, 分别为~32.8 GPa 和~33.3 GPa; 而 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层的硬度在 800 °C 时达到最高值, 为~36.2 GPa。在 800 °C 氧化 20 h 后, TiN 已经被完全氧化, Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N 和 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 的氧化层厚度分别为~3.5、~0.6、~0.6 μm。Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 在抛物线氧化阶段的氧化激活能分别为 530.9、370、375.9 kJ/mol。TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层的极化电阻分别为 4.59×10<sup>4</sup>、1.97×10<sup>3</sup>、3.71×10<sup>3</sup>、4.42×10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>。**结论** x<0.62 时, 涂层保持单相立方结构, 且晶格常数和晶粒尺寸随 Al 含量的增加而减小。Al 含量的提高优化了 TiAlN 涂层的力学性能, 促进了涂层的热分解。Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N 涂层具有最优的抗氧化性能。另外, Al 的加入降低了 TiN 涂层的抗腐蚀性能, 但是含 Al 涂层的抗腐蚀性随 Al 含量的增加而增大。

**关键词:** TiAlN 涂层; 硬度; 热稳定性; 抗氧化性能; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0029-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.003

## Effect of Al Content on Microstructure and Properties of TiAlN Coatings

WANG Bei-chuan<sup>1</sup>, CHEN Li<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;  
2. Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

**ABSTRACT:** To investigate the effect of Al content on structure as well as mechanical properties, thermal stability, oxidation resistance and corrosion resistance of TiAlN coating completely, we deposited 4 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings by cathodic arc evaporation

收稿日期: 2021-11-29; 修订日期: 2022-01-14

Received: 2021-11-29; Revised: 2022-01-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51775560)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51775560)

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

Biography: WANG Bei-chuan (1998—), Male, 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: 王北川, 陈利. Al 含量对 TiAlN 涂层结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 29-38.

WANG Bei-chuan, CHEN Li. Effect of Al Content on Microstructure and Properties of TiAlN Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 29-38.

on Ti,  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ ,  $\text{Ti}_{40}\text{Al}_{60}$  and  $\text{Ti}_{33}\text{Al}_{67}$  targets. The composition, structure, mechanical properties, thermal stability, oxidation resistance and corrosion resistance of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  coatings were studied in detail by energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX), X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) with, nanoindentation, thermal gravimetric analyzer (TGA) and electrochemical workstation. All  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  coatings exhibit a face-centered cubic (fcc-) structure. With the increase of Al content, the hardness values of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  continue to increase from  $\sim 26.4$  GPa of TiN to  $\sim 32.7$  GPa of  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$ . We detected the wurtzite (w-) AlN phase in  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  and  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  after annealing at  $1100^\circ\text{C}$ , however, in  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  decrease to  $1000^\circ\text{C}$ . During the annealing process, the  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  and  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  show the highest hardness of  $\sim 32.8$  GPa and  $\sim 33.3$  GPa after annealing at  $900^\circ\text{C}$  respectively, and  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  exhibits the highest hardness of  $\sim 36.2$  GPa at  $800^\circ\text{C}$ . After oxidation at  $800^\circ\text{C}$  for 20 h, the TiN coating has been completely oxidized, while the oxide layer thicknesses of  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ ,  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  and  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  coatings were  $\sim 3.5\ \mu\text{m}$ ,  $\sim 0.6\ \mu\text{m}$  and  $\sim 0.6\ \mu\text{m}$ , respectively. In addition, the oxidation activation energies of  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ ,  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  and  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  in parabolic oxidation stage are 530.9 kJ/mol, 370 kJ/mol and 375.9 kJ/mol, severally. The last, the polarization resistance of TiN,  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ ,  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  and  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  is  $4.59 \times 10^4\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $1.97 \times 10^3\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $3.71 \times 10^3\ \Omega \cdot \text{cm}^2$  and  $4.42 \times 10^4\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectively. In summary, within  $x < 0.62$ , the coating maintains a single-phase cubic structure. With the increase of Al content, the lattice constant and grain size are reduced, the hardness values of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  continue is increased, and thermal decomposition is promoted.  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  coatings have the best oxidation resistance. In addition, the introduction of Al reduces the corrosion resistance of the TiN coating, but the corrosion resistance of Al-containing coatings increases with increasing Al content.

**KEY WORDS:** TiAlN; hardness; thermal stability; oxidation resistance; corrosion resistance

自 1986 年 Münz<sup>[1]</sup>和 Knotek<sup>[2]</sup>制备出  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层以来,其优异的力学和热性能就得到了研究者们的大量关注<sup>[3-4]</sup>,尤其是其在切削过程中会产生自硬化效应而被广泛应用于切削刀具保护涂层。 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层是由 Al 原子替换面心立方结构 (c-) 的 TiN 中部分 Ti 原子形成的亚稳相置换固溶体,其晶体结构和性能与 Al 含量密切相关。 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层中 Al 含量小于其在 TiN 中的固溶度 ( $x=0.65\sim 0.7$ ) 时,涂层为单相立方结构;随着 Al 含量的增加,涂层转变为立方和六方铅锌矿 (w-) 的双相结构,并最终向单相六方结构转化<sup>[5-7]</sup>。一般认为,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层保持立方结构时,其力学和抗氧化性能随 Al 含量的增加而提高,但是当涂层中出现六方结构时,其力学和抗氧化性能下降<sup>[5-6,8-10]</sup>。

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  刀具涂层在切削过程中的自硬化效应来自于其高温时发生的调幅分解而引起的时效硬化。当切削温度高于  $800^\circ\text{C}$  时,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层发生调幅分解并形成了共格的亚稳富 Ti 和富 Al 立方相,两相间的共格应变阻碍了位错运动,提高了涂层的硬度<sup>[11-12]</sup>。然而,当温度升高到  $1000^\circ\text{C}$  以上时,亚稳富 Al 相又会向其稳定相 w-AlN 转变,导致涂层的硬度降低<sup>[13-15]</sup>。相对于热稳定性,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  的抗氧化性较低,虽然较低氧化温度下形成的外层致密富 Al 氧化膜对涂层具有一定的保护作用<sup>[16]</sup>,但当氧化温度上升到  $850^\circ\text{C}$  以上时,涂层会被完全氧化<sup>[17-18]</sup>。虽然关于  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层的报道甚多,但是对于不同 Al 含量的涂层成分、微观结构及性能的对比研究仍不够全面。

本研究采用目前工业应用最普遍的 Ti、 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 、 $\text{Ti}_{40}\text{Al}_{60}$  和  $\text{Ti}_{33}\text{Al}_{67}$  靶材,采用阴极弧蒸发方法,制备了 4 种不同成分的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层,并对其微观结构、力学性能、热稳定性、抗氧化性和耐蚀性进行了对比研究。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

基于 Oerlikon Balzers 公司的阴极弧蒸发设备,分别利用 Ti、 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 、 $\text{Ti}_{40}\text{Al}_{60}$ 、 $\text{Ti}_{33}\text{Al}_{67}$  靶材制备 4 种不同 Al 含量的涂层。为检测涂层的不同性能指标,分别在低碳钢箔、硬质合金 (WC-6%Co)、钨片和刚玉片 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 基体上进行沉积,其中低碳钢箔上的涂层用于 X 射线衍射分析和热重分析。实验前为避免基体对涂层产生影响,预先利用 10% (质量分数) 硝酸溶液使涂层与基体分离,获得纯净的涂层粉末。以硬质合金为基体的涂层用于电化学检测,在钨片基体上测试涂层的沉积硬度和退火硬度,钨片的高温稳定性可以避免元素向涂层扩散,减小其对实验结果的干扰。样品的氧化断面形貌分析在刚玉基体上进行,避免因基体氧化而对结果形成干扰。

沉积前,所有基体先进行超声清洗,后降低真空室内的压强至  $3 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ ,并加热至  $500^\circ\text{C}$ ;之后进行 30 min 的  $\text{Ar}^+$  刻蚀清洗,压强约为  $0.2\ \text{Pa}$ ;然后向沉积室内通入  $\text{N}_2$  进行涂层的沉积。其中制备工艺的主要参数为:  $\text{N}_2$  压强  $3.2\ \text{Pa}$ ,靶材电流  $180\ \text{A}$ ,沉积温度  $500^\circ\text{C}$ ,基体偏压  $-40\ \text{V}$ 。

## 1.2 热处理

在 Ar 气氛和合成空气 (79%N<sub>2</sub>+21%O<sub>2</sub>, 体积分数) 环境下, 利用差示扫描量热仪 (DSC, Netzsch STA409C) 对涂层粉末分别进行退火和氧化处理 5 h, 将涂层升至特定的温度 (真空退火温度为 800、900、1000、1100、1200、1300、1450 °C, 氧化处理温度为 800、900、1000、1100、1200 °C), 以检测涂层的热稳定性和抗氧化性。为进一步分析涂层的热性能, 采用 DSC 在合成空气气氛下对涂层粉末样品进行氧化处理, 升温至目标温度 (800、850、900 °C), 再通入合成空气, 保温 5 h, 然后冷却至室温, 基于热重分析 (TGA) 获得热重曲线。此外, 在合成空气气氛下, 将沉积了涂层的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 片置于 DSC 设备中, 进行氧化处理, 升温至 800 °C, 保温时间为 20 h。上述退火和氧化处理的升温 and 降温速率均保持一致, 升温速率为 10 K/min, 降温速率为 50 K/min。随后, 在真空炉内 (COD533R, 真空度 ≤ 0.1 MPa) 对沉积在钨片上的涂层进行退火处理, 以 5 K/min 的速率升温至目标温度 (800、900、1000、1100、1200 °C), 保温 30 min, 然后随炉冷却至室温, 并利用纳米压痕仪测量不同退火温度下的涂层硬度。

## 1.3 结构及性能表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 分析了沉积态、退火态和氧化后涂层粉末的相结构, 其检测参数是: 电流 40 mA, 电压 40 kV, 步长 0.01°。通过扫描电镜 (SEM, LEO1525) 及其附带的能量色散 X 射线光谱仪 (EDX), 对涂层沉积态和氧化态的成分和断面截面形貌进行分析, 工作电压为 25 kV,

束流为 0.2 pA。使用纳米压痕仪 (NHT2, CSM) 测量涂层沉积态和退火后的硬度和弹性模量。

## 1.4 耐腐蚀性能

采用装配常规三电极体系的 CHI660E 电化学工作站分析涂层的耐腐蚀性能, 其中石墨电极为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极, 检测样品为工作电极, 腐蚀溶液为 3.5% NaCl 溶液。测试前需等开路电位稳定后再进行动电位极化曲线测量, 电压测试范围为 -0.8~0.2 V, 扫描速度为 1 mV/s。

# 2 结果及分析

## 2.1 涂层结构和力学性能

EDX 测得采用 Ti、Ti<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>、Ti<sub>40</sub>Al<sub>60</sub>、Ti<sub>33</sub>Al<sub>67</sub> 靶材制备的涂层成分分别为 TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N 和 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N, 其中金属元素和氮元素的原子比近似为 1:1。由于不同靶材元素在沉积过程中的离化率、辐射角度、散射程度不同, 以及受到再溅射的影响, 制备的 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层中, Ti、Al 原子比与靶材存在差异<sup>[19-21]</sup>。

图 1 为 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层的 XRD 图谱, 所有涂层均为面心立方 (fcc) 结构。Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层为原子半径较小的 Al 原子替换 TiN 涂层中的 Ti 原子而形成的置换固溶体, 其衍射峰随着 Al 含量的升高逐渐向高角度方向偏移。另外, 随着 Al 含量的上升, 涂层的衍射峰半高宽逐渐增加, 表明涂层的晶粒尺寸逐渐变小。根据 TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层的衍射峰位置, 计算的点阵常数分别为 0.4235、0.4176、0.4157、0.4143 nm。

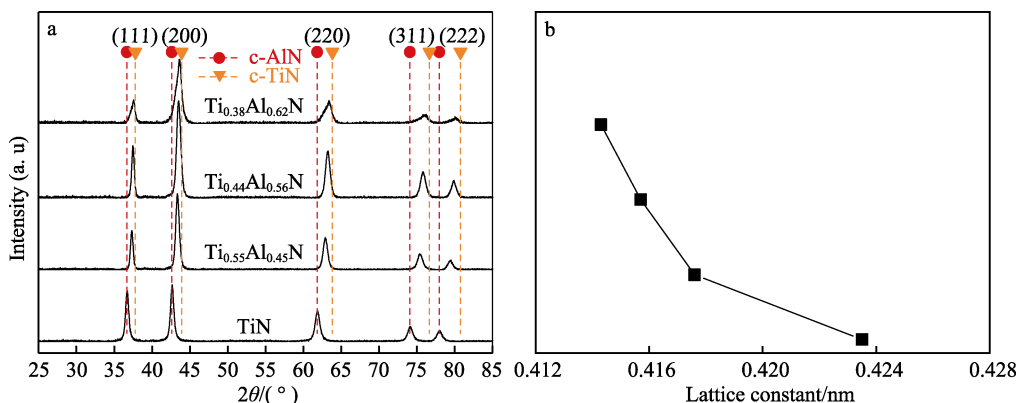


图 1 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N ( $x=0, 0.45, 0.56, 0.62$ ) 沉积态的 (XRD) 衍射图谱 (a) 以及点阵常数 (b)  
Fig.1 XRD patterns of as-deposited Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N ( $x=0, 0.45, 0.56, 0.62$ ) coating (a) and lattice constant (b)

图 2 为纳米压痕测得的 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层的硬度、弹性模量和  $H^3/E^2$  值。涂层的硬度随 Al 含量的升高而逐步增大, 这主要归因于固溶强化和晶粒细化的共同作用。TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层的硬度分别为 ~26.4、~28.6、~30.5、~32.7 GPa。

然而, 涂层的弹性模量没有表现出明显差异, 分别为 ~489.69、~509.18、~492.57、~484.09 GPa。  $H^3/E^2$  与材料的屈服应力成正比, 常用来评价涂层抵抗塑性变形的能力<sup>[22-23]</sup>。TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层的  $H^3/E^2$  值分别为  $7.68 \times 10^{-2}$ 、 $9.01 \times$

$10^{-2}$ 、 $11.73 \times 10^{-2}$ 、 $14.92 \times 10^{-2}$ ，表明涂层的抗塑性变形能力随 Al 含量的增加而增大。

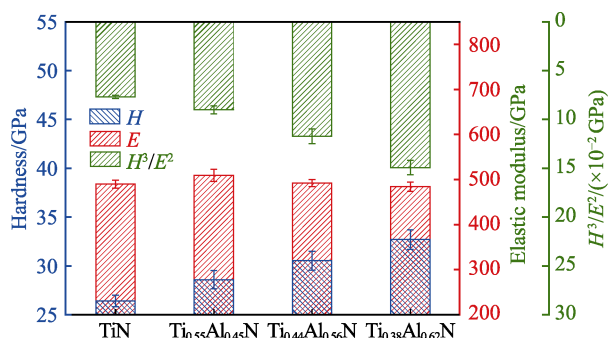


图2 沉积在硬质合金上的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0, 0.45, 0.56, 0.62$ ) 的硬度、弹性模量以及  $H^3/E^2$   
Fig.2 The indentation hardness ( $H$ ), elastic modulus ( $E$ ) and  $H^3/E^2$  values of as-deposited  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0, 0.45, 0.56, 0.62$ ) coatings onto cemented carbide substrates

## 2.2 热稳定性

图3为  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层粉末样品于 Ar 气氛下在不

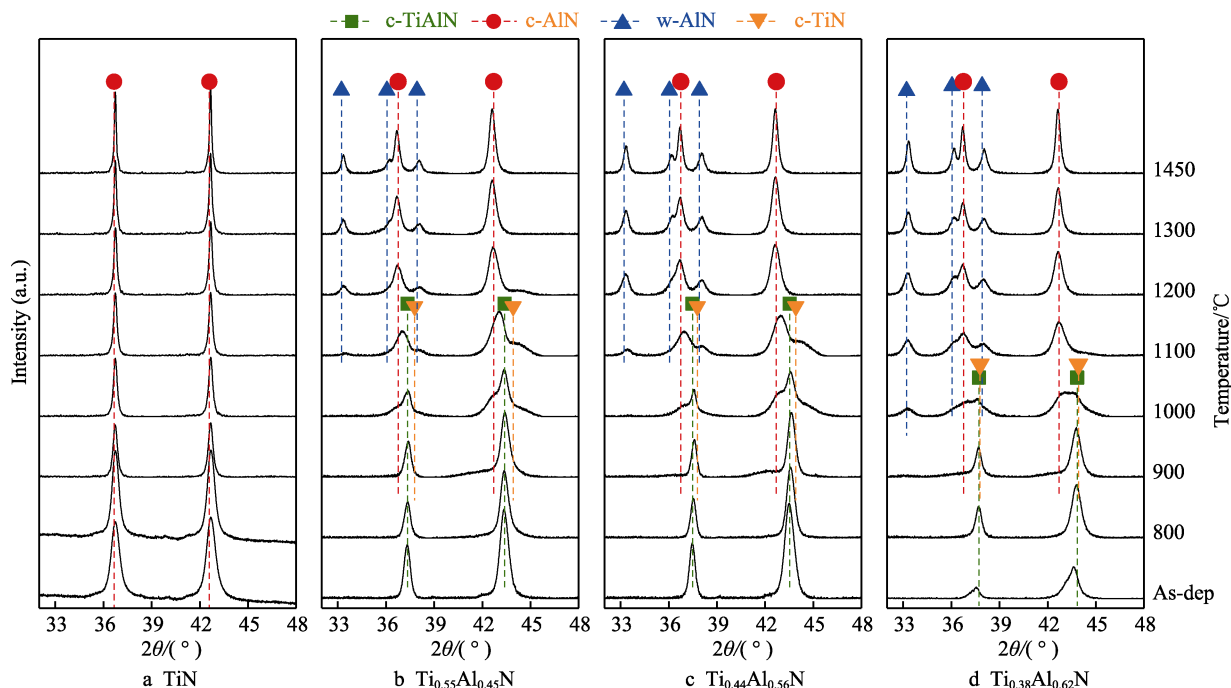


图3 在 Ar 气氛下从涂层沉积态到 1450 °C 退火后的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of  $\text{TiN}$  (a),  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  (b),  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  (c) and  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  (d) powdered samples after annealing at given temperatures up to 1450 °C in Ar

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层在退火过程中的结构演变会引起涂层力学性能的变化。图4为沉积在钨片上的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层在不同温度退火后的硬度变化曲线。由于 TiN 涂层在退火过程中仅发生回复、再结晶和晶粒长大，TiN 涂层的硬度随着退火温度的升高而持续降低，由沉积态的~26.4 GPa 降至 1200 °C 的~21.3 GPa。Al 元素的加入使得  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  和

同温度退火后的 XRD 图谱。如图 3a 所示，TiN 在退火过程中未发生结构的变化，均为面心立方结构。随着退火温度的升高，TiN 涂层衍射峰的强度增加、半高宽降低，表明涂层仅发生回复、再结晶和晶粒长大。如图 3b 所示， $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  涂层在 800 °C 退火后仅发生回复过程；在 900、1000 °C 退火后，衍射峰的左、右边出现肩峰，表明涂层发生调幅分解，左、右肩峰分别对应于分解产生的富 Ti 和富 Al 立方相。随着退火温度上升到 1100 °C，富 Al 立方相开始向其稳定相 w-AlN 转变。随着退火温度上升到 1300、1450 °C，涂层已完全转变为稳定相 c-TiN 和 w-AlN。如图 3c 所示， $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  涂层的热分解过程与  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  涂层相似，但  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  涂层在 1100 °C 退火后，w-AlN 衍射峰的强度高于  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  涂层，且  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  涂层在 1200 °C 退火后，涂层已完全转变为稳定相 c-TiN 和 w-AlN，这表明 Al 含量的提高促进了  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层的热分解。同样，如图 3d 所示， $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层在 1000 °C 退火后，涂层已开始向稳定相 w-AlN 转变。因此， $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层的热分解趋势随 Al 含量的提高而加快。

$\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层，在退火过程中均因调幅分解而产生了时效硬化效应，而且由于不同涂层中 Al 含量的区别导致热分解趋势的差异，3 种涂层在退火过程中呈现不同的硬度变化规律。 $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  和  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  涂层在 900 °C 退火后，硬度达到最高值，分别为~32.8 GPa 和~33.3 GPa；而  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层因其更强的热分解趋势，在 800 °C 退火后便已达到硬度的

最高值~36.2 GPa。在 1200 °C 退火后,  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  和  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层的硬度分别为~27.7、~25.8、~25.2 GPa。此时, 涂层硬度的下降与分解产物中 w-AlN 相的比例相关, 因此 Al 含量最高的  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层表现出最低的硬度。

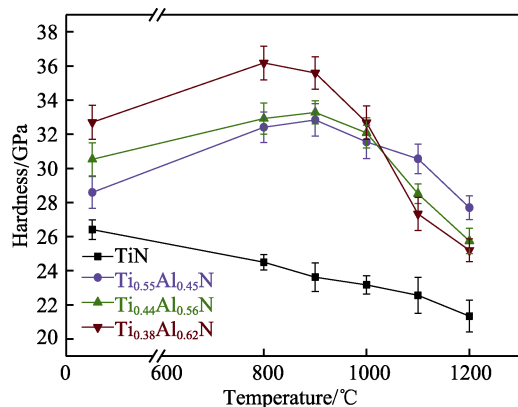


图 4  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0, 0.45, 0.56, 0.62$ ) 涂层在不同温度退火后的硬度值

Fig.4 The indentation hardness of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0, 0.45, 0.56, 0.62$ ) coating as a function of annealing temperature

## 2.3 抗氧化性

图 5 为 4 种涂层在 800 °C 氧化 20 h 后的 SEM 断口截面形貌。 $\text{TiN}$  涂层 (图 5a) 经过 800 °C 氧化后, 已经被完全氧化, 同时形成了疏松多孔的氧化层, 失去了对基体的保护作用。而 Al 的加入改善了  $\text{TiN}$  涂层的抗氧化性能, 所有含 Al 涂层均未被完全氧化。 $\text{TiAlN}$  的氧化过程中, 原子半径较小的 Al 原子的扩散速率高于 Ti 原子。其氧化过程可分为 3 个步骤<sup>[24]</sup>: 第一步, 氧化初期, 氧与向表面扩散的 Al 原子和涂层晶格中的 Ti 反应, 在表层形成致密的  $\text{TiAl}$  混合氧化物保护层, 在一定程度上抑制氧化扩散行为; 第二步, 随着氧化过程的进行, O、Al 原子分别向涂层内部和表面扩散, 其氧化层转变为双层结构——致密的富 Al 氧化外层和疏松的富 Ti 氧化内层; 第三步, 随着氧化过程的加剧, 富 Ti 氧化内层的生长产生的体积膨胀导致富 Al 氧化外层产生裂纹, 其保护作用失效, 此时, Ti 原子向表面扩散并和氧发生反应, 在涂层表面形成粗大的  $\text{TiO}_2$  颗粒。如图 5b 所示,  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  涂层在 800 °C 氧化 20 h 已进入氧化的第三阶段, 氧化层的厚度为~3.5  $\mu\text{m}$ , 表面可见粗大的

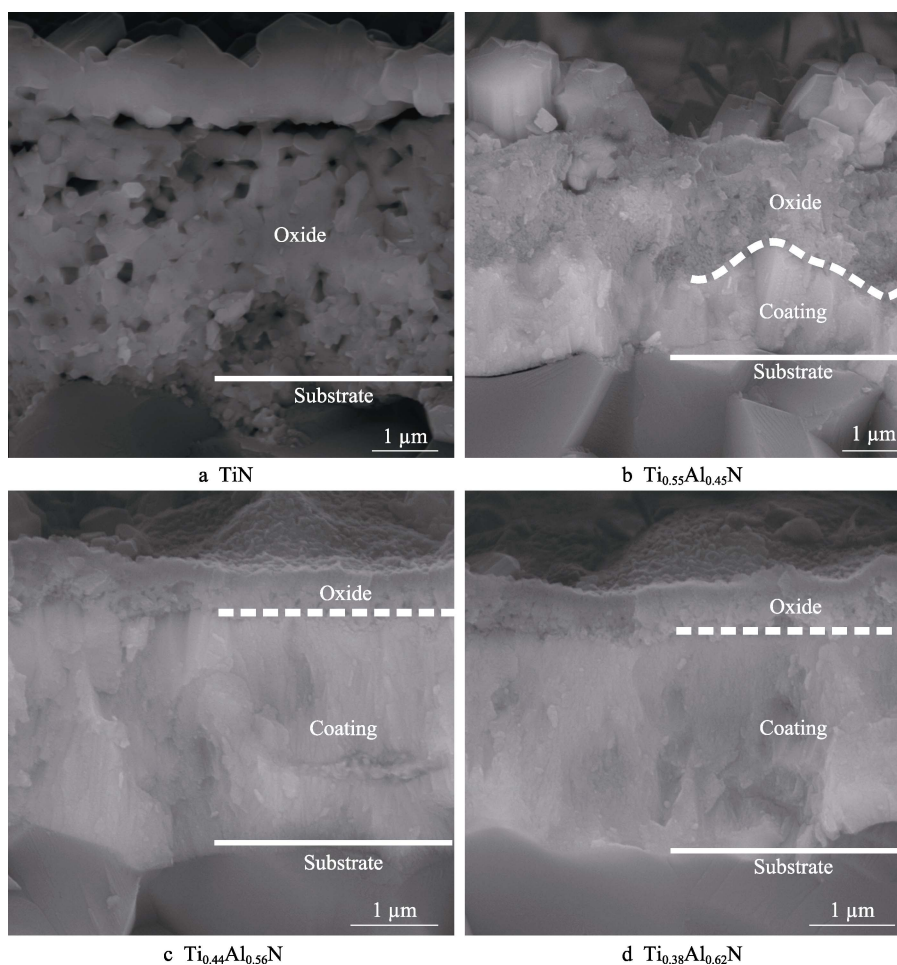


图 5 不同涂层在 800 °C 氧化 20 h 后的断口截面形貌

Fig.5 SEM images of TiN (a),  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  (b),  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  (c) and  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  (d) coatings onto polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates after isothermal oxidation at 800 °C for 20 h

TiO<sub>2</sub> 颗粒; 而 Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N (图 5c) 和 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N (图 5d) 涂层均处于氧化的第二阶段, 形成了富 Al 氧化外层和疏松的富 Ti 氧化内层的双层结构, 两种涂层的氧化层的厚度相近, 均为~0.6 μm。

图 6 为 3 种不同 Al 含量的 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层粉末在不同温度下氧化后的 XRD 图谱。在 800 °C 氧化后, Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N (图 6a) 和 Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N (图 6b) 涂层已可观察到亚稳相的金红石 (a-)TiO<sub>2</sub> 衍射峰, 而 Al 含量最高的 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N (图 6c) 涂层未发生氧化。当氧化温度升至 900 °C 时, Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N 和 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层均可观察到 a-TiO<sub>2</sub> 和锐钛矿 r-TiO<sub>2</sub> 的衍射峰, 表明此时两种涂层中的亚稳相 a-TiO<sub>2</sub> 已开始向其稳定相 r-TiO<sub>2</sub> 转变, 但 r-TiO<sub>2</sub> 衍射峰的强度随 Al 含量的增加而降低。继续升高氧化温度至 1000 °C, a-TiO<sub>2</sub> 已完全转变为 r-TiO<sub>2</sub>, 且所有涂层中均可观察到刚玉型 (α-)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰。当氧化温度升至 1100 °C 时, Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N 涂层已完全氧化为 r-TiO<sub>2</sub> 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而 Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N 和 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层仍可以观察到微弱的氮化物的衍射峰。最终在 1200 °C 氧化后, 3 种涂层均完全氧化为 r-TiO<sub>2</sub> 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。此外, 值得注意的是, Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层的氧化过程同时伴随着热分解过程, 因此在氧化过程中仍可以观察到调幅分解的肩峰特征和 w-AlN 的衍射峰。虽然 Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N 涂层的起始氧化温度更低, 但是其 TiO<sub>2</sub> 的相转变温度较 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 更高。a-TiO<sub>2</sub> 向 r-TiO<sub>2</sub> 的相变会引起体积收缩, 破坏涂层表面富 Al 氧化层, 加速涂层中元素的扩散, 从而提高氧化速率<sup>[10]</sup>。

为进一步研究涂层氧化性的差异, 对 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层粉末分别在不同温度下进行恒温氧化实验, 研究其氧

化动力学机理。图 7 为 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层粉末在 800、850、900 °C 恒温氧化 5 h 后测得的 TGA 曲线。当 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层氧化处于第一、二阶段, 即在表面形成致密的保护氧化层时, TGA 氧化增重曲线呈现抛物线增重规律; 而当氧化进入第三阶段, 表面保护氧化层被破坏, TGA 氧化增重曲线则遵循线性规律<sup>[25]</sup>。可以用公式 1 和公式 2 分别代表抛物线增重和线性增重两个阶段。

$$k_p^* = \left( \frac{\Delta m}{m_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{t} \quad (1)$$

$$k_l = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot \frac{1}{t} \quad (2)$$

式中:  $k_p^*$ 、 $k_l$  分别为涂层粉末抛物线和直线阶段的速率常数,  $m_0$  为涂层粉末的质量,  $\Delta m$  为涂层粉末的增重,  $t$  为时间。 $k_p^*$  可以用于评估涂层在起始阶段生成氧化膜的难易程度, 进而对抗氧化性能进行判断<sup>[25-26]</sup>。

如图 7 所示, 在 800 °C 氧化时, Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层的 TGA 曲线遵循抛物线规律; 当氧化温度升至 850 °C 和 900 °C 时, 其 TGA 曲线则由早期的抛物线规律转变为线性规律。表 1 为根据图 7 的氧化增重曲线拟合后获得的 3 种 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层在不同温度下抛物线和线性氧化阶段的增重比率及氧化速率常数。在 800 °C 氧化时, 通过拟合数据获得 Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层的抛物线氧化速率常数  $k_p^*$  分别为  $1.33 \times 10^{-3}$ 、 $4.07 \times 10^{-4}$ 、 $4.59 \times 10^{-4}$ 。氧化温度升至 850 °C, Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 的抛物线氧化速率常数  $k_p^*$  分别为  $1.48 \times 10^{-2}$ 、 $2.33 \times 10^{-3}$ 、 $2.55 \times 10^{-3}$ 。3 种涂层在氧化 67、138、125 min 后进入

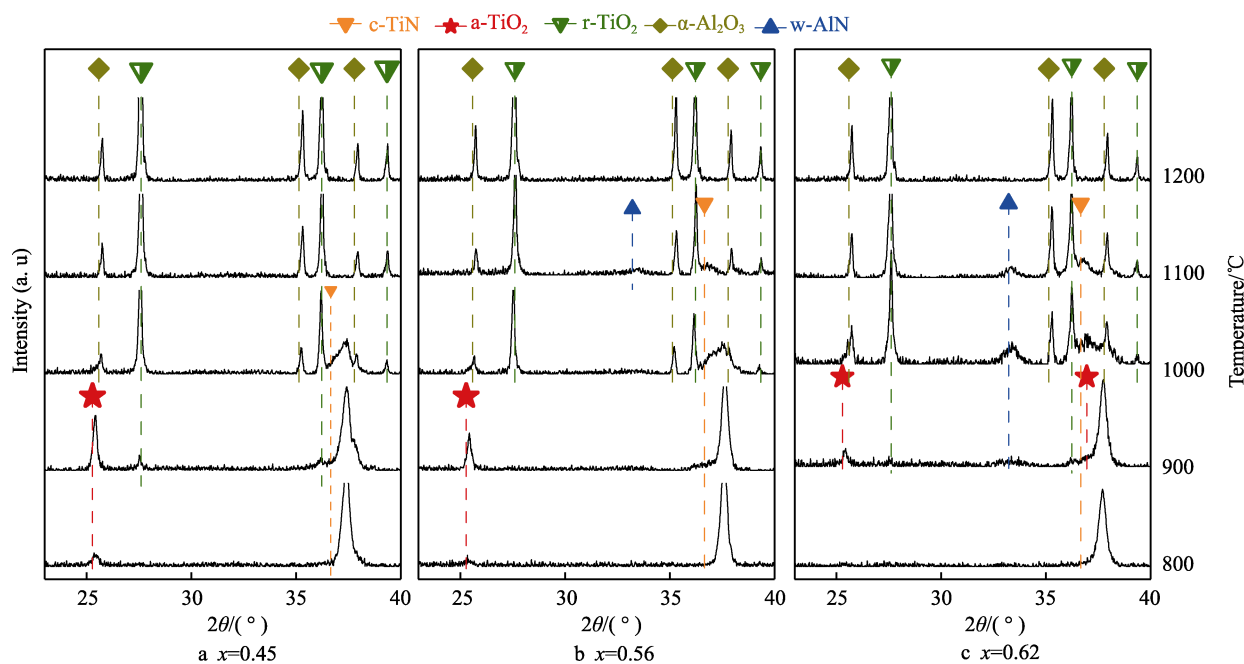


图 6 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层高温氧化后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N (a)  $x=0.45$ , (b)  $x=0.56$  and (c)  $x=0.62$  coatings after oxidation at temperatures

线性氧化增重阶段,  $k_1$  分别为  $3.45 \times 10^{-3}$ 、 $1.55 \times 10^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{-3}$ , 尤其是  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  涂层在 189 min 左右已经被完全氧化。当温度提高到  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层在氧化 14、19、20 min 后, 增重曲线由抛物线规律转变为线性规律, 其  $k_p^*$

分别为  $2.13 \times 10^{-1}$ 、 $1.40 \times 10^{-2}$ 、 $1.67 \times 10^{-2}$ ,  $k_1$  分别为  $1.78 \times 10^{-2}$ 、 $9.14 \times 10^{-3}$ 、 $7.14 \times 10^{-3}$ ; 氧化完全的时间分别为 33、80、98 min。在 800、850、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度下,  $k_p^*$  从大到小分别是  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  和  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$ 。

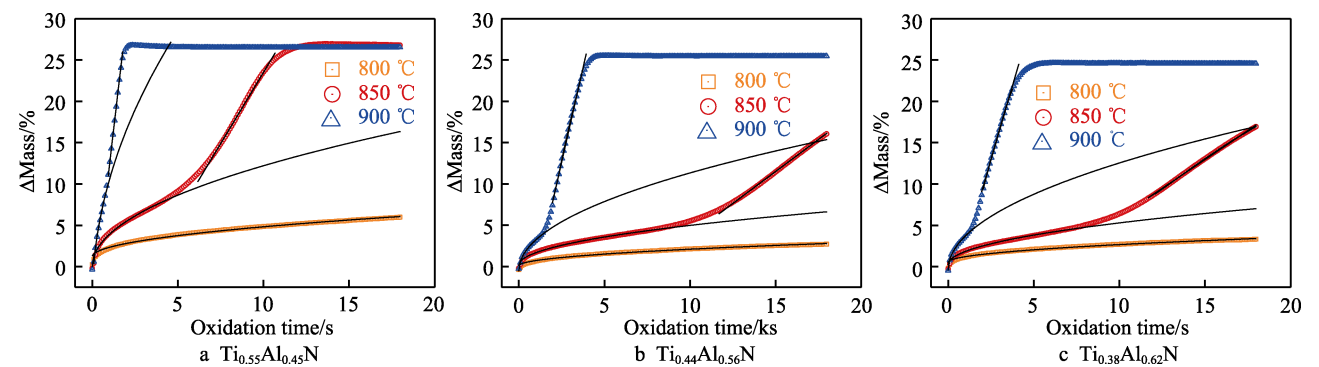


图 7 不同涂层在合成空气环境下的恒温 TGA 曲线及其相应的氧化动力学拟合曲线  
Fig.7 Isothermal TGA curves of  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  (a),  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  (b) and  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  (c) coatings in synthetic air at high temperatures as well as oxidation kinetic fitted curves

表 1  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0.45, 0.56, 0.62$ ) 涂层在抛物线氧化阶段的增重及氧化速率常数  
Tab.1 The data of weight gained coating material and growth rate constant of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0.45, 0.56, 0.62$ ) coatings after oxidation at different temperatures

Samples	$k_p^*$			$k_1$	
	800 $^{\circ}\text{C}$	850 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	850 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$
$\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$	$1.33 \times 10^{-3}$	$1.48 \times 10^{-2}$	$2.13 \times 10^{-1}$	$3.45 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-2}$
$\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$	$4.07 \times 10^{-4}$	$2.33 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10^{-2}$	$1.55 \times 10^{-3}$	$9.14 \times 10^{-3}$
$\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$	$4.59 \times 10^{-4}$	$2.55 \times 10^{-3}$	$1.67 \times 10^{-2}$	$1.40 \times 10^{-3}$	$7.14 \times 10^{-3}$

利用阿伦尼乌斯公式的指数形式计算抛物线阶段的氧化激活能  $E_a$ :

$$E_a = -R \frac{d \ln k_p^*}{d \frac{1}{T}}$$

(3)

图 8 是根据不同的氧化抛物线速率与相应温度

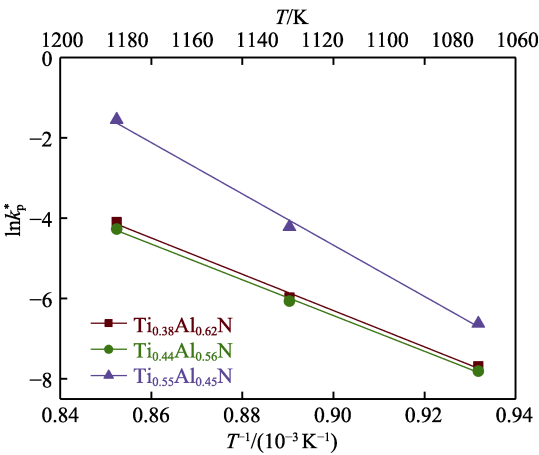


图 8  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0.45, 0.56, 0.62$ ) 涂层的氧化速率常数与温度关系曲线  
Fig.8 Relationship of growth rate constant & temperature during oxidation process of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0.45, 0.56, 0.62$ ) coatings

绘制的关系曲线。 $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  和  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层的氧化激活能分别为 530.9、370、375.9 kJ/mol。氧化激活能越低, 表明在高温氧化过程中更容易越过能垒, 形成具有保护作用的、致密的氧化膜<sup>[26]</sup>。 $\text{TiAlN}$  涂层的抗氧化性不仅与涂层的相组成以及 Al 含量有关, 而且与 Al 的扩散情况密切相关。涂层表面过量的 Al 元素会降低涂层内外 Al 元素的浓度梯度, 从而降低内部 Al 元素向表面扩散的速率, 阻碍涂层氧化第二阶段的表面富 Al 氧化膜的生成<sup>[27]</sup>。所以, 随 Al 含量的增加,  $\text{TiAlN}$  涂层的抗氧化能力呈现先增大后略微下降的趋势。

## 2.4 抗腐蚀性

图 9 为室温下  $\text{TiN}$ 、 $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层的动电位极化曲线。为直观分析涂层耐蚀性能的变化, 4 种涂层以及基体的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 、腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$ 、阳极极化斜率  $\beta_a$ 、阴极极化斜率  $\beta_c$  和极化电阻  $R_p$  被总结于表 2。

腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  表现了涂层的腐蚀倾向。硬质合金基体的腐蚀电位为  $-0.38\text{ V}$  (SSCE)。在 4 种涂层中, 随着 Al 含量的增加, 涂层的腐蚀电位从  $\text{TiN}$  的  $-0.31\text{ V}$  (SSCE) 负偏移至  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  的  $-0.47\text{ V}$

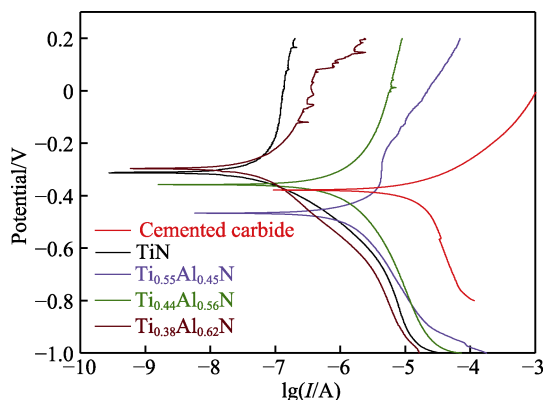


图9 TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层以及硬质合金基体在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of TiN, Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N, Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N, Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N coatings and cemented carbide in 3.5wt.% NaCl solution

(SSCE), 后逐步正偏移至 Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N 的-0.36 V (SSCE) 和 Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 的-0.30 V (SSCE)。这表明 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层的腐蚀倾向随 Al 含量的增加呈现先上升后下降的趋势, 而 TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层及基体的腐蚀电流密度分别为  $8.71 \times 10^{-7}$ 、 $2.80 \times 10^{-5}$ 、 $1.18 \times 10^{-5}$ 、 $1.03 \times 10^{-6}$ 、 $1.21 \times$

$10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>。涂层的孔隙率利用腐蚀电流密度和阴极阳极的 Tafel 斜率可以求得涂层的极化电阻  $R_p$ , 计算公式为:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 J_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (4)$$

涂层的极化电阻  $R_p$  与腐蚀速率为反比关系, 可以确认涂层腐蚀速率的变化。TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层及基体的极化电阻值分别为  $4.59 \times 10^4$ 、 $1.97 \times 10^3$ 、 $3.71 \times 10^3$ 、 $4.42 \times 10^4$ 、 $3.28 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。腐蚀电流和极化电阻数据表明, 涂层对硬质合金刀具均有不同程度的抗腐蚀作用, TiN 涂层展示了最优的抗腐蚀性能, 而 Al 的加入使涂层的抗腐蚀性先减小后增加。一般认为, 涂层的孔隙率为基体表面暴露于电解质的比例。利用基体和涂层的极化曲线参数可以推算涂层的空隙率, 计算公式为<sup>[28]</sup>:

$$P = \left[ \left( \frac{R_{p,s}}{R_{p,c-s}} \right) \times 10^{\left( \frac{|\Delta E_{\text{corr}}|}{\beta_{\text{as}}} \right)} \right] \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $R_{p,s}$  和  $R_{p,c-s}$  分别为基体和涂层的极化电阻,  $\Delta E_{\text{corr}}$  为两者间的腐蚀电位差值,  $\beta_{\text{as}}$  为基体阳极的 Tafel 斜率。由此得出 4 种涂层的孔隙率分别为 0.4%、8.5%、7.6%、0.4%。

表2 TiN、Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N、Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N、Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层以及硬质合金基体的极化曲线的电化学参数

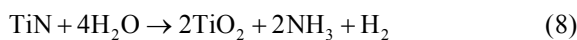
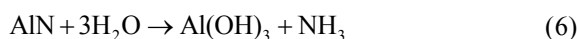
Tab.2 Electrochemical parameter of the polarization curves in TiN, Ti<sub>0.55</sub>Al<sub>0.45</sub>N, Ti<sub>0.44</sub>Al<sub>0.56</sub>N, Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N coatings and cemented carbides

Sample	$E_{\text{corr}}$ (SSCE)/V	$J_{\text{corr}}$ /(A·cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ /(mV·decade <sup>-1</sup> )	$-\beta_c$ /(mV·decade <sup>-1</sup> )	$R_p$ /(Ω·cm <sup>2</sup> )
Cemented carbide	-0.38	$1.21 \times 10^{-4}$	306.56	130.48	$3.28 \times 10^2$
TiN	-0.31	$8.71 \times 10^{-7}$	332.56	127.39	$4.59 \times 10^4$
Ti <sub>0.55</sub> Al <sub>0.45</sub> N	-0.47	$2.80 \times 10^{-5}$	280.11	232.13	$1.97 \times 10^3$
Ti <sub>0.44</sub> Al <sub>0.56</sub> N	-0.36	$1.18 \times 10^{-5}$	210.48	195.05	$3.71 \times 10^3$
Ti <sub>0.38</sub> Al <sub>0.62</sub> N	-0.30	$1.03 \times 10^{-6}$	185.74	242.6	$4.42 \times 10^4$

Al 的添加对 TiN 涂层抗腐蚀性能的影响可分为正、负两个方面来理解。负的因素可归结为以下几点:

(1) 加入少量 Al 元素会使涂层的孔隙率增加 1 个数量级以上, 降低涂层的抗腐蚀性; (2) 涂层的生长取向会影响涂层的腐蚀速率, Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层的 (111) 密排面生长取向随 Al 含量的上升而逐渐减弱 (图 1), 密排面方向上的活化能最低, 更难被腐蚀<sup>[29-30]</sup>; (3) 表面粗糙度也可能影响涂层的抗腐蚀性, Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层制备的靶材中加入了熔点更低的 Al, 其表面“液滴”缺陷随 Al 含量的增加而增多<sup>[31]</sup>, 增加了涂层表面缺陷的数量, 涂层的粗糙度升高, 从而使得涂层的抗腐蚀性能变差<sup>[32]</sup>; (4) TiAlN 涂层在电化学测试中与水发生水合反应, AlN 和 TiN 水合反应见方程式 6—8。经过计算, 在 298 K 时, 式 6—8 的比吉布斯自由能分别为 -798.3、-268.0、-514.6 kJ/mol<sup>[33]</sup>, 即 AlN 水合反应的比吉布斯自由能小于 TiN, 表明 AlN 更容易发生水合反应, 从而形

成凹坑等缺陷, 因此 Al 元素的加入增加了涂层水合反应的自由能, 从而提高了涂层的腐蚀倾向和腐蚀速率。



而正的影响则包含以下两个方面: 一是, 虽然加入少量 Al 元素会使得涂层孔隙率降低, 但是当进一步增加 Al 元素, 会提高涂层的晶格畸变, 也会使得 Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N 涂层的晶粒尺寸减小, 两者都有利于封闭涂层表面孔隙, 从而提升涂层的耐腐蚀性<sup>[28,34]</sup>; 二是, Al 的加入会促进化学腐蚀中致密的保护性薄膜的形成, 一定程度上抑制了腐蚀扩散过程<sup>[35]</sup>。

因此, 综合上述分析, Al 的加入使 TiN 涂层的抗腐蚀性能先减弱后增强, 在含 Al 涂层中, Ti<sub>0.38</sub>Al<sub>0.62</sub>N 涂层的抗腐蚀性能相对更好。

### 3 结论

1)  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0.45, 0.56, 0.62$ ) 涂层为单相立方结构, 且随着 Al 含量的升高, 涂层的晶格常数减小, 涂层的晶粒尺寸减小, 硬度升高, 由 TiN 的  $\sim 26.4$  GPa 上升到  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  的  $\sim 32.7$  GPa。

2)  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $x=0.45, 0.56, 0.62$ ) 涂层在退火过程中会发生调幅分解而产生时效硬化效应, Al 含量的上升会促进  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层的热分解而降低涂层的热稳定性。 $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$  和  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  涂层的硬度在  $900^\circ\text{C}$  退火后达到最高值, 分别为  $\sim 32.8$  GPa 和  $\sim 33.3$  GPa, 而  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层的硬度在  $800^\circ\text{C}$  时达到最高值, 为  $\sim 36.2$  GPa。

3)  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  涂层的抗氧化性随 Al 含量的增加先上升后略微降低。在  $800^\circ\text{C}$  氧化 20 h 后, TiN 涂层已经被完全氧化, 而  $\text{Ti}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$ 、 $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  氧化层厚度分别为  $\sim 3.5$ 、 $\sim 0.6$ 、 $\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 。3 种含 Al 涂层抛物线氧化阶段的氧化激活能分别为 530.9、370、375.9 kJ/mol, 表明在高温氧化过程中,  $\text{Ti}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}$  更容易越过能垒, 形成具有保护作用的、致密的氧化膜。

4) TiN 涂层具有最优的抗腐蚀性能。Al 元素的加入降低了涂层的耐腐蚀性, 但是含 Al 涂层的耐蚀性会随着 Al 的加入而提高, 含 Al 涂层中,  $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$  涂层的抗腐蚀性能最佳。

#### 参考文献:

- [1] MÜNZ W D. Titanium Aluminum Nitride Films: A New Alternative to TiN Coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986, 4(6): 2717-2725.
- [2] KNOTEK O, BÖHMER M, LEYENDECKER T. On Structure and Properties of Sputtered Ti and Al Based Hard Compound Films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986, 4(6): 2695-2700.
- [3] SEIDL W M, BARTOSIK M, KOLOZSVÁRI S, et al. Improved Mechanical Properties, Thermal Stabilities, and Oxidation Resistance of Arc Evaporated Ti-Al-N Coatings through Alloying with Ta[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 344: 244-249.
- [4] 陈强, 张而耕, 张锁怀. TiAlN, TiAlSiN 涂层的制备及其切削性能[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 118-124.  
CHEN Qiang, ZHANG Er-geng, ZHANG Suo-huai. Preparation and Cutting Performance of TiAlN and TiAlSiN Coating[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 118-124.
- [5] TSUTOMU IKEDA, HIROSHI SATOH. Phase Formation and Characterization of Hard Coatings in the Ti-Al-N System Prepared by the Cathodic Arc Ion Plating Method[J]. Thin Solid Films, 1991, 195(1-2): 99-110.
- [6] KIMURA A, HASEGAWA H, YAMADA K, et al. Effects of Al Content on Hardness, Lattice Parameter and Microstructure of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  Films[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 438-441.
- [7] 陈利. Ti-Al-N 基硬质涂层的热稳定性能、微结构及其力学、切削性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 48-60.  
CHEN Li. Investigation of Thermal Stability, Microstructure as Well as Mechanical Property and Cutting Performance of Ti-Al-N Based Hard Coatings[D]. Changsha: Central South University, 2009: 48-60.
- [8] 张雨萌, 朱丽慧, 倪旺阳, 等. Al 含量对 TiAlN 涂层热稳定性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(7): 2696-2701.  
ZHANG Yu-meng, ZHU Li-hui, NI Wang-yang, et al. Effect of Al Content on Thermal Stability of TiAlN Coatings[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(7): 2696-2701.
- [9] 杨燕, 陈利. Ta 掺杂对 TiAlN 涂层的微结构、力学及热性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 44(2): 91.  
YANG Yan, CHEN Li. Effect of Ta Doping on Microstructure, Mechanical and Thermal Properties of TiAlN Coatings[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 44(2): 91.
- [10] HOLLERWEGGER R, RIEDL H, ARNDT M, et al. Guidelines for Increasing the Oxidation Resistance of Ti-Al-N Based Coatings[J]. Thin Solid Films, 2019, 688: 137290.
- [11] PEI Fei, LIU H J, CHEN Li, et al. Improved Properties of TiAlN Coating by Combined Si-Addition and Multilayer Architecture[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 909-916.
- [12] SCHRAMM I C, JOHANSSON JÖESAAR M P, JENSEN J, et al. Impact of Nitrogen Vacancies on the High Temperature Behavior of  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}_y$  Alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 119: 218-228.
- [13] RACHBAUER R, GENGLER J J, VOEVODIN A A, et al. Temperature Driven Evolution of Thermal, Electrical, and Optical Properties of Ti-Al-N Coatings[J]. Acta Materialia, 2012, 60(5): 2091-2096.
- [14] MAYRHOFFER P H, HÖRLING A, KARLSSON L, et al. Self-Organized Nanostructures in the Ti-Al-N System[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(10): 2049-2051.
- [15] 楼玉民, 赵宁宁, 黄一君, 等. TiAlN/TiN 纳米多层涂层的高温稳定性研究[J]. 硬质合金, 2020, 37(6): 409-416.  
LOU Yu-min, ZHAO Ning-ning, HUANG Yi-jun, et al. Research on the High-Temperature Thermal Stability of TiAlN/TiN Nano-Multilayered Coatings[J]. Cemented Carbide, 2020, 37(6): 409-416.
- [16] 梁启超, 王天国. 多弧离子镀 TiAlN 薄膜的制备及其抗氧化性能[J]. 材料保护, 2017, 50(1): 1-4.  
LIANG Qi-chao, WANG Tian-guo. Preparation of TiAlN Films by Multi-Arc Ion Plating Techniques and Its Oxidation Performance[J]. Material Protection, 2017, 50(1): 1-4.

- ation Resistance[J]. *Materials Protection*, 2017, 50(1): 1-4.
- [17] YANG Yan, XU Y X, CHEN Li, et al. Improved Ti-Al-N Coatings through Ta Alloying and Multilayer Architecture[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 328: 428-435.
- [18] 刘慧君, 胡春, 刘喆人, 等. Zr 和 Cr 掺杂 TiAlN 涂层结构、力学和高温性能研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(11): 3178-3186.  
LIU Hui-jun, HU Chun, LIU Zhe-ren, et al. Research on Structure, Mechanical and High-Temperature Properties of Zr and Cr Doped TiAlN Coatings[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(11): 3178-3186.
- [19] DAVIS W D, MILLER H C. Analysis of the Electrode Products Emitted by dc Arcs in a Vacuum Ambient[J]. *Journal of Applied Physics*, 1969, 40(5): 2212-2221.
- [20] KIMBLIN C W. Erosion and Ionization in the Cathode Spot Regions of Vacuum Arcs[J]. *Journal of Applied Physics*, 1973, 44(7): 3074-3081.
- [21] FRELLER H, HAESSLER H.  $Ti_xAl_{1-x}N$  Films Deposited by Ion Plating with an Arc Evaporator[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 153(1-3): 67-74.
- [22] CHEN Hao, CHEN Kang-hua, XU Yin-chao, et al. Microstructure, Mechanical Properties, and Milling Performance of Arc-PVD AlTiN-Cu and AlTiN/AlTiN-Cu Coatings[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(3): 506-515.
- [23] DU Hao, WANG Lin-lin, YOUNG M, et al. Structure and Properties of Lanthanum Doped AlCrN Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 337: 439-446.
- [24] TSUI T Y, PHARR G M, OLIVER W C, et al. Nanoin-dentation and Nanoscratching of Hard Carbon Coatings for Magnetic Disks[J]. *MRS Proceedings*, 1995, 383: 447.
- [25] MCINTYRE D, GREENE J E, HÅKANSSON G, et al. Oxidation of Metastable Single-Phase Polycrystalline  $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$  Films: Kinetics and Mechanisms[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 67(3): 1542-1553.
- [26] HOLLERWEGGER R, RIEDL H, PAULITSCH J, et al. Origin of High Temperature Oxidation Resistance of Ti-Al-Ta-N Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 78-86.
- [27] GRECZYNSKI G, HULTMAN L, ODÉN M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 0.83$ ) High-Temperature Oxidation: The Crucial Role of Al Concentration[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 923-934.
- [28] ADESINA A Y, GASEM Z M, KUMAR A M. Electrochemical Evaluation of the Corrosion Protectiveness and Porosity of Vacuum Annealed CrAlN and TiAlN Cathodic Arc Physical Vapor Deposited Coatings[J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 70(9): 1601-1616.
- [29] SHI Yin-chun, PENG Chao-qun, FENG Yan, et al. Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of Extruded Mg-Al-Pb-La Alloy as Anode for Seawater-Activated Battery[J]. *Materials & Design*, 2017, 124: 24-33.
- [30] SONG Guang-ling, MISHRA R, XU Zhen-qing. Crystallographic Orientation and Electrochemical Activity of AZ31 Mg Alloy[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(8): 1009-1012.
- [31] JOHNSON P C, RANDHAWA H. Zirconium Nitride Films Prepared by Cathodic Arc Plasma Deposition Process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1987, 33: 53-62.
- [32] DING Xing-zhao, TAN A L, 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.
- [33] KONG Ji-zhou, HOU Tian-jiao, WANG Qian-zhi, et al. Influence of Titanium or Aluminum Doping on the Electrochemical Properties of CrN Coatings in Artificial Seawater[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307: 118-124.
- [34] LIU Liang-liang, ZHOU Lin, TANG Wei, et al. Study of TiAlN Coatings Deposited by Continuous High Power Magnetron Sputtering (C-HPMS)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 402: 126315.
- [35] ZHANG Ming-ming, FENG Yi-peng, WANG Ya-hui, et al. Corrosion Behaviors of Nitride Coatings on Titanium Alloy in NaCl-Induced Hot Corrosion[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021, 34(10): 1434-1446.