

# Ta/Cr 复合涂层的磁控溅射沉积与性能优化

许瑞<sup>1</sup>, 刘龙<sup>2\*</sup>, 刘翠翠<sup>2</sup>, 徐志刚<sup>1,2</sup>, 彭健<sup>1,2\*</sup>, 王传彬<sup>1,2</sup>

(1. 化学与精细化工广东省实验室潮州分中心, 广东 潮州 521000;

2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 目的 在 Ta 涂层与基体之间引入 Cr 缓冲层, 研究不同 Cr 缓冲层厚度 (447 ~ 1503 nm) 对涂层物相结构、微观形貌、力学性能、结合性能及摩擦磨损性能的影响, 以提高 Ta 涂层与不锈钢基体间结合力, 提升 Ta/Cr 复合涂层的性能。方法 采用磁控溅射技术, 在 PCrNi1MoA 合金钢基体上引入 Cr 缓冲层, 构筑 Ta/Cr 复合涂层。采用 X 射线衍射仪分析 Ta 涂层的物相结构, 采用扫描电子显微镜观察 Ta/Cr 复合涂层表面和截面的形貌特征, 测量其厚度, 观察截面致密度。利用纳米压痕仪测试 Ta/Cr 复合涂层的力学性能, 利用洛氏硬度计和划痕仪测试涂层与基体的结合情况, 并利用摩擦磨损仪对材料的耐磨性能进行测试。结果 缓冲层厚度在 447~1 283 nm 时, 可以得到单一物相的  $\alpha$ -Ta 涂层; 缓冲层厚度为 1 283 nm 时, Ta 涂层具有优异的力学性能, 硬度达到 11.42 GPa, 弹性模量为 179 GPa, 且界面结合力超过 30 N, 并且表现出优异的摩擦磨损特性, 摩擦因数仅 0.3~0.4, 磨损率低至  $0.011 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。结论 Cr 缓冲层厚度的变化显著影响 Ta/Cr 复合涂层的物相结构、晶粒尺寸及表面形貌, 进而影响基体与 Ta 涂层间的结合力以及涂层的力学性能, 引入一定厚度的 Cr 缓冲层有利于制备优异力学和摩擦磨损性能的  $\alpha$ -Ta 涂层, 且与基体结合性能良好。

**关键词:**  $\alpha$ -Ta 涂层; Cr 缓冲层; 磁控溅射; 力学性能; 界面结合; 摩擦磨损

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1672-9242(2025)01-0050-11

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2025.01.005

## Magnetron Sputtering Deposition and Performance Optimization of Ta/Cr Coatings

XU Rui<sup>1</sup>, LIU Long<sup>2\*</sup>, LIU Cuicui<sup>2</sup>, XU Zhigang<sup>1,2</sup>, PENG Jian<sup>1,2\*</sup>, WANG Chuanbin<sup>1,2</sup>

(1. Branch of Chemistry and Chemical Engineering Guangdong Laboratory, Guangdong Chaozhou 521000, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**ABSTRACT:** The work aims to introduce a Cr buffer layer between the Ta coating and the substrate and study the influence of different Cr buffer layer thickness (ranging from 447 nm to 1503 nm) on the phase structure, microscopic morphology, mechanical properties, bonding properties and friction and wear properties of the coating, so as to enhance the bonding strength between the Ta coating and the stainless steel substrate and improve the performance of the Ta/Cr composite coating. A Cr buffer layer was introduced on the PCrNi1MoA alloy steel substrate according to the magnetron sputtering technology to construct a

收稿日期: 2024-11-21; 修订日期: 2025-01-07

Received: 2024-11-21; Revised: 2025-01-07

基金项目: 广东省基础与应用基础研究重大项目 (2021B0301030001)

Fund: The Guangdong Major Project of Basic and Applied Basic Research (2021B0301030001)

引文格式: 许瑞, 刘龙, 刘翠翠, 等. Ta/Cr 复合涂层的磁控溅射沉积与性能优化[J]. 装备环境工程, 2025, 22(1): 50-60.

XU Rui, LIU Long, LIU Cuicui, et al. Magnetron Sputtering Deposition and Performance Optimization of Ta/Cr Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(1): 50-60.

\*通信作者 (Corresponding author)

Ta/Cr composite coating. An X-ray diffractometer was adopted to analyze the phase structure of the Ta coating. A scanning electron microscope was used to observe the morphological characteristics of the surface and crosssection of the Ta/Cr composite coating, and measure its thickness and observe the cross-sectional density. The mechanical properties of Ta/Cr composite coating were tested by nanoindentation instrument, the bonding between coating and substrate was tested by Rockwell hardness tester and scratch meter, and the wear resistance of the material was tested by friction and wear meter. When the thickness of buffer layer was between 447 and 1 283 nm, a single phase  $\alpha$ -Ta coating could be obtained. When the buffer layer thickness was 1 283 nm, the Ta coating had excellent mechanical properties, with a hardness reaching 11.42 GPa, an elastic modulus of 179 GPa, and an interface bonding force exceeding 30 N. It also exhibited excellent friction and wear characteristics, with a friction coefficient of only 0.3-0.4 and a wear rate as low as  $0.011 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ . The change in the thickness of the Cr buffer layer significantly affects the phase structure, grain size and surface morphology of the Ta/Cr composite coating, thereby influencing the bonding strength between the substrate and the Ta coating as well as the mechanical properties of the coating. The introduction of a Cr buffer layer with a certain thickness is beneficial to the preparation of  $\alpha$ -Ta coating with excellent mechanical and friction and wear properties and good bonding performance with the substrate.

**KEY WORDS:**  $\alpha$ -Ta coating; Cr buffer layer; magnetron sputtering; mechanical properties; interface bonding; friction and wear

在当今许多高技术领域中,材料常常需要在极为严峻的工作环境中服役,如极端高温、高压、强腐蚀、剧烈的温度波动及高速冲刷等。这些极端条件对材料的性能提出了前所未有的挑战,常常导致工件出现烧蚀、磨损和腐蚀等问题,严重缩短设备的使用寿命,并造成巨大的经济和安全隐患<sup>[1]</sup>。由于磨损和腐蚀等通常始于材料表面,在工件表面沉积防护涂层,可以有效抵御外部环境的侵蚀,从而大幅提升材料的耐用性和可靠性,显著延长设备的利用寿命,减少维护成本和停机时间<sup>[2-4]</sup>。在众多防护涂层材料中,钽(Ta)因其独特的物理和化学特性,展现出了极大的应用潜力。Ta具有出色的耐高温性能和优异的抗腐蚀能力,能有效抵抗高温氧化和热腐蚀。因此,Ta涂层成为航空航天、海洋工程以及先进装备制造等领域中,提高关键构件耐久性和利用寿命的重要材料<sup>[5-6]</sup>。

磁控溅射是目前制备Ta涂层的主流技术,能够在较低温度下获得厚度均匀、结构致密、结晶良好的Ta涂层。然而,由于Ta与钢基体在物理特性方面存在显著差异,如Ta的热膨胀系数为 $8.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,而钢通常为 $10 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,且由于沉积温度较低,Ta与钢基体之间的相互扩散几乎可以忽略,溶解度极低。这些因素导致了Ta涂层与钢基体间的结合力不足<sup>[7-9]</sup>,极大地限制了涂层耐磨损性能和抗氧化性能的发挥。

针对结合力不足的问题,Patel等<sup>[10]</sup>制备出以Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>为缓冲层的Ta/Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>复合涂层,在服役过程中,Ta/Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>涂层表现为韧性断裂,且涂层完全脱落前没有出现裂纹,结合性显著提升,表明引入缓冲层是提高Ta涂层结合力有效的手段。但由于Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>和钢2种材料成分不同,失效发生在Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-钢界面处,界面结合力仍不足<sup>[11]</sup>。为进一步增强界面结合力,需引入一种适宜的缓冲层材料。金属铬(Cr)因其与钢的高固溶度和与Ta的良好相容性<sup>[12]</sup>,被认为是一种理想的磁控溅

射Ta涂层缓冲层材料。选择Cr作为缓冲层,能够有效减少涂层与基体物性差异带来的界面结合问题,提升Ta涂层与合金钢基体之间的界面结合力<sup>[13]</sup>。常用的缓冲层金属包括Cr、Nb和W,这些金属均具有体心立方(bcc)结构,其晶格常数分别为0.288、0.330、0.316 nm。在这种结构下,钽(Ta)能够在多晶缓冲层晶粒上实现局部外延生长<sup>[14-15]</sup>,从而确保Ta与缓冲层之间的紧密结合。当上述缓冲层金属被应用于铁基材料<sup>[16]</sup>时,Cr已经被证明是一种非常有效的黏附层。Smith等<sup>[17]</sup>指出,引入Cr缓冲层能够抑制 $\beta$ -Ta相的生长,并提升涂层的结合性能。他们采用圆柱形磁控溅射技术制备了Cr和Ta/Cr涂层,并与电镀Cr涂层进行了对比,以评估涂层/基体系统对工件防护的适用性。研究结果显示,电镀的硬铬(HC)涂层中存在沉积引发的微裂纹,而在磁控溅射的Cr、Ta以及Ta/Cr涂层中未观察到此类裂纹。此外,Ta/Cr复合涂层在抗裂性能和整体基体保护能力上均优于单独的磁控溅射Cr和电镀Cr涂层。然而,关于Ta/Cr复合涂层的相关研究仍较为有限,特别是Cr对Ta涂层的微结构及其综合性能的影响尚未有详细报道。

针对Ta涂层与钢基体之间结合力不足的问题,本文通过在钢基体和Ta涂层之间引入Cr缓冲层,构筑了Ta/Cr复合涂层,研究Cr缓冲层厚度对涂层物相结构、表面形貌的影响,并研究Cr缓冲层厚度对其显微硬度、弹性模量、界面结合力等力学性能的影响。

## 1 试验

以PCrNi1MoA合金钢作为基体,将其切割成尺寸为10 mm×10 mm×1 mm的正方形片。随后将基体研磨抛光,依次使用240#、600#、1 000#、2 000#的砂纸打磨基体,再依次通过粒度为9、3、1  $\mu\text{m}$ 的金

刚石抛光液对基体进行抛光处理,以去除表面残留的刮擦痕迹。然后,交替使用无水乙醇和丙酮将基体超声清洗 15 min,再用干燥氮气吹干。利用单靶磁控溅射镀膜仪(JCZK350A,沈阳聚智真空设备有限公司,中国),分别以 Cr 靶和 Ta 靶为靶源,在 PCrNi1MoA 钢基体上依次沉积 Cr 缓冲层和 Ta 涂层。沉积前,将腔体抽真空至低于  $5 \times 10^{-4}$  Pa。沉积 Cr 缓冲层时,基体温度 500 °C,溅射功率为 100 W,氩气压强为 0.2 Pa,靶基距为 70 mm,通过改变沉积时长控制其厚度。沉积 Ta 缓冲层时,基体温度为 400 °C,溅射功率为 100 W,氩气压强为 0.1 Pa,靶基距为 60 mm。沉积完成后,自然冷却至室温,无需进行后续热处理即得 Ta/Cr 复合涂层。

利用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean, Panalytical 公司,荷兰)测试涂层样品的物相组成,实验测试参数:以波长为 0.154 056 nm 的 Cu 靶的  $K_{\alpha}$  射线作为放射源,所用的加速电压、加速电流、扫描速率、步长分别为 40 kV、40 mA、4 (°)/min、0.02°。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Quanta-250, FEI 公司,美国)对 Ta/Cr 复合涂层的表面与截面显微形貌进行观察。通过截面形貌测量涂层厚度,观察截面致密度及其与基体的结合情况。利用纳米压痕仪(TI-980, Bruker 公司,美国)对涂层的显微硬度及弹性模量做测量分析,相邻 2 个测试点之间的距离为 10  $\mu$ m,加载力设为 5 mN,通过计算 5 个测试点的显微硬度和弹性模量的平均值得到最后的结果。利用摩擦磨损试验机(MFT-5000, Retc 公司,美国)对样品在室温下进行线性往复摩擦,法向载荷为 2 N,滑动频率为 2 Hz,摩擦速率为 2 cm/s,滑动时间为 1 800 s,总摩擦行程为 36 m。利用的摩擦副为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球,其直径为 6 mm,粗糙度  $Ra \leq 0.025$   $\mu$ m。分别使用洛氏硬度计(HRD-150, 邦亿精密量仪(上海)有限公司,中国)和微米划痕仪(MST, Anton Paar 公司,奥地利)分析涂层的结合力。划痕仪的压头为金刚石材,压头的锥角为 120°,尖端半径为 0.2 mm。划痕长度、加载速率和最大加载力分别为 5 mm、25 N/min 和 30 N。

## 2 结果及分析

### 2.1 Cr 缓冲层厚度对涂层物相的影响

引入不同厚度的 Cr 缓冲层后, Ta 涂层的 XRD 图谱如图 1 所示,  $\alpha$ -Ta 和  $\beta$ -Ta 标准峰的位置已标出。当缓冲层厚度低于 1 283 nm 时,在 38.20°、55.57°、69.11°以及 82.30°左右分别观察到对应  $\alpha$  相的(110)、(200)、(211)和(220)衍射峰,但衍射峰位置较标准卡片向低角度偏移,表明晶格出现膨胀现象,涂层内部存在残余拉应力<sup>[18-20]</sup>。随着缓冲层厚度的增加,偏移量逐渐减小,当缓冲层厚度达到 1 283 nm 时(Ta 涂

层厚度为 5.70  $\mu$ m,涂层总厚度为 6.983  $\mu$ m),偏移量达到最小的 0.17°,表明涂层内部的残余应力同样也最小。当缓冲层厚度增长至 1 475 nm(Ta 涂层厚度为 4.51  $\mu$ m、涂层总厚度为 5.985  $\mu$ m)和 1 503 nm(Ta 涂层厚度为 5.19  $\mu$ m、涂层总厚度为 6.693  $\mu$ m)时,在 33.90°和 71.42°位置处观测到宽峰,与  $\beta$  相的(002)和(513)衍射峰相对应。沉积 Ta 涂层时温度为 400 °C,处于  $\beta$ -Ta 相的生成温度区间。然而,当缓冲层厚度低于 1 283 nm 时,并未观测到  $\beta$  相的生成,这是因为 Ta 涂层处于拉应力状态,有利于稳定晶格,因此抑制了  $\beta$  相的生成。涂层厚度对残余应力也会产生极大影响,它在初期生长阶段和厚度较大时的形成机制存在差异,致使涂层内部的应力状态有所不同<sup>[21-22]</sup>。

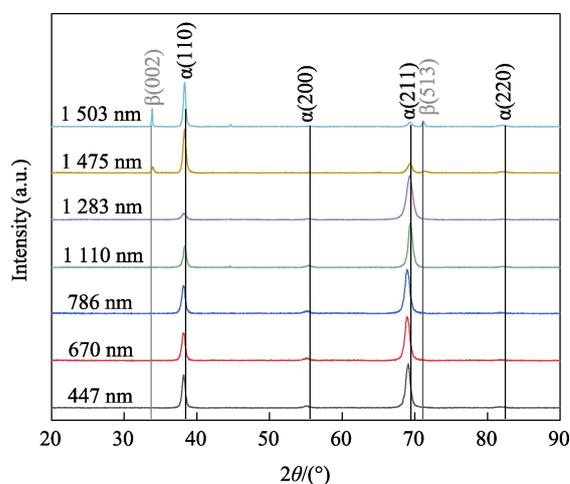
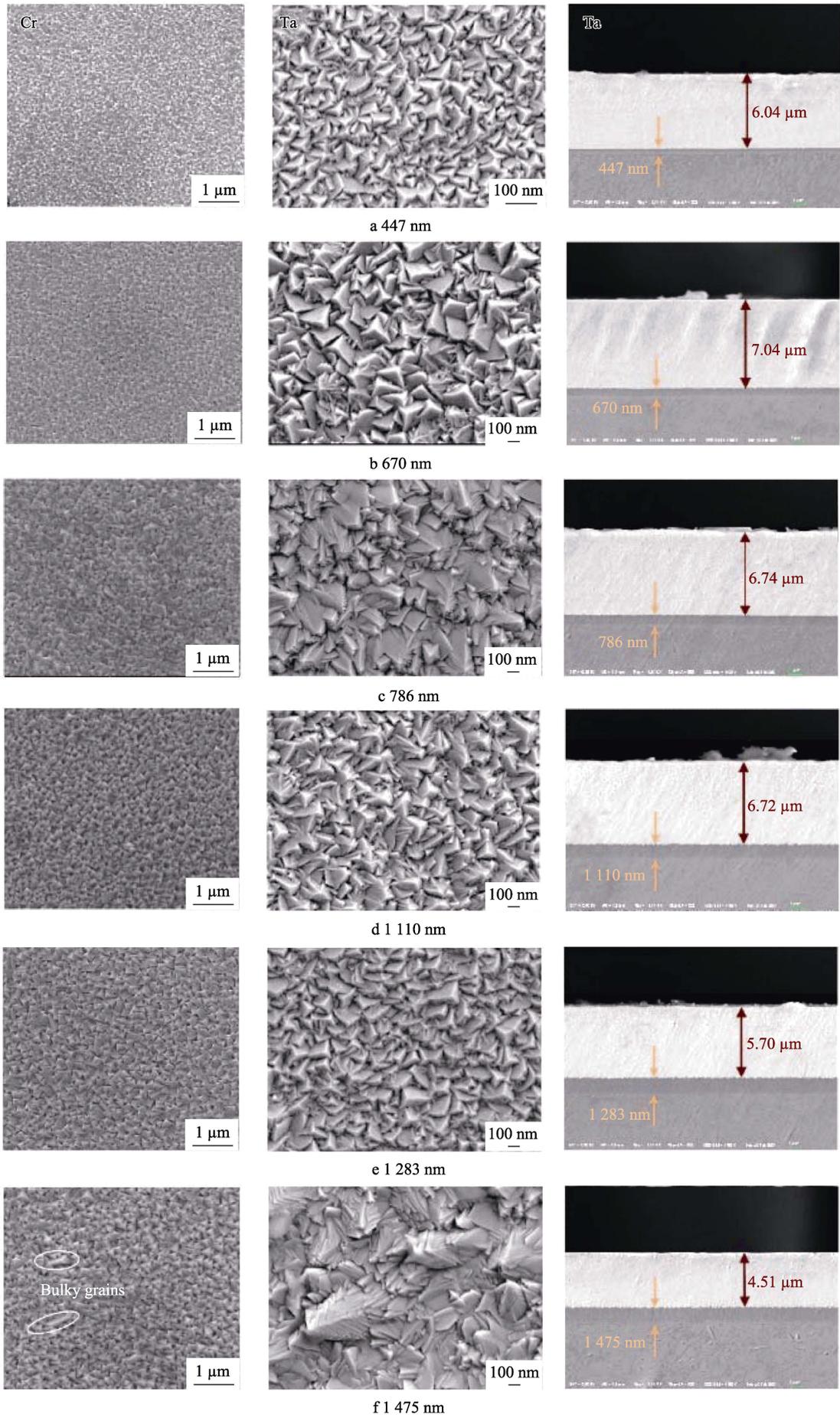


图 1 不同厚度 Cr 缓冲层的 Ta 涂层的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of Ta coatings with Cr buffer layer with various thickness

### 2.2 Cr 缓冲层厚度对涂层形貌的影响

不同厚度 Cr 缓冲层及 Ta/Cr 涂层的表面和截面形貌如图 2 所示。当缓冲层厚度不超过 1 283 nm 时, Cr 缓冲层表面的晶粒细小且均匀, Ta 涂层表面和无缓冲层时的形貌类似,均呈现三棱锥状,表明 Ta 涂层的生长模式符合岛状生长<sup>[23]</sup>。此外, Ta 涂层表面堆积紧密,致密度较高,未观察到明显的孔洞和凸包缺陷。Ta 涂层的晶粒尺寸一般不超过 280 nm,总体呈现正态分布,如图 3 所示。另外,从图 2 中的截面图可观察到,基体与缓冲层、缓冲层与 Ta 层之间界面清晰,结合紧密,未出现开裂和脱落现象。随着 Cr 缓冲层厚度的增加, Ta 涂层的厚度先增大、后减小。当 Cr 缓冲层厚度为 670 nm 时, Ta 涂层厚度达到最大值。当缓冲层厚度提高至 1 475 nm 和 1 503 nm 时, Cr 缓冲层表面出现部分大尺寸晶粒, Ta 涂层表面形貌也相应发生较大变化,由三棱锥状转变为尺寸不一的层状颗粒,且部分颗粒相互堆积,涂层的平整度和连续性变差。这是由于 Cr 缓冲层厚度的增加致



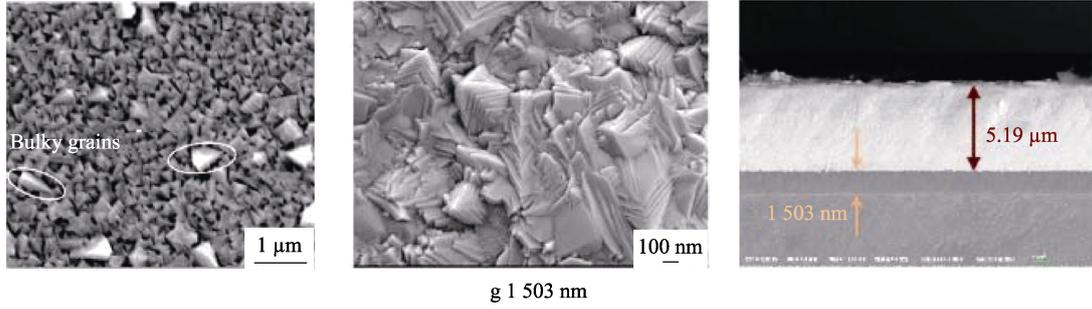


图2 不同厚度 Cr 缓冲层的 Ta 涂层的表面和截面形貌

Fig.2 Surface and cross-sectional morphology of Ta coatings with Cr buffer layer with various thickness

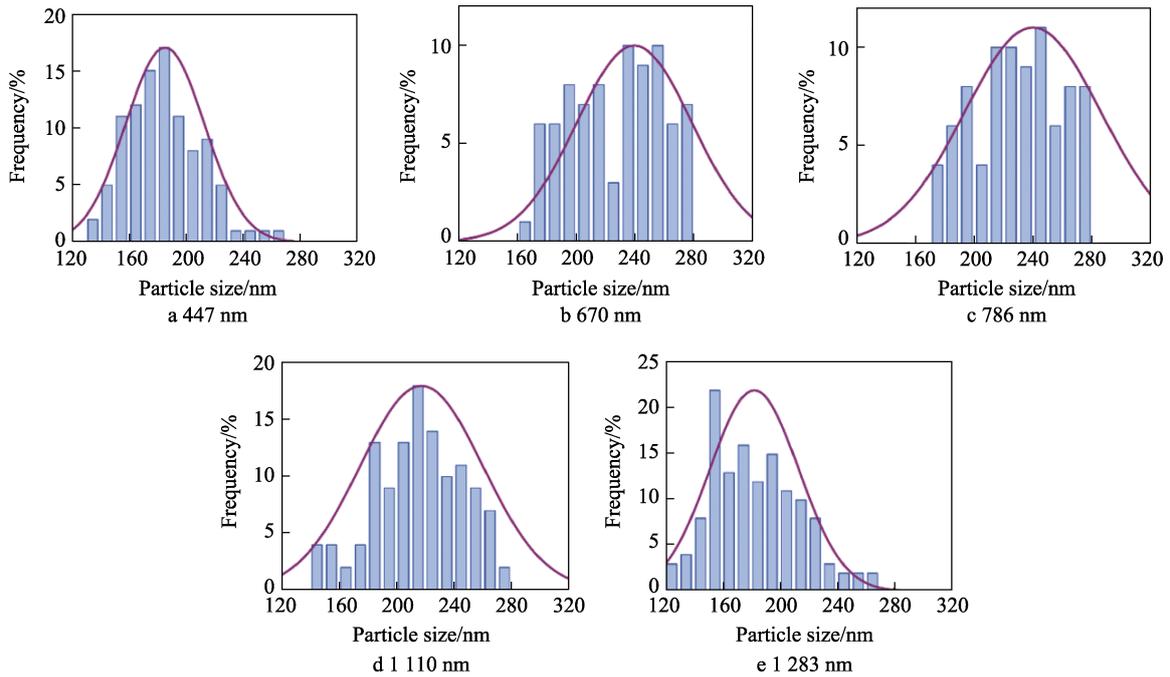


图3 不同厚度 Cr 缓冲层的 Ta 涂层的晶粒尺寸分布直方图

Fig.3 Size distribution histograms of Ta coatings with Cr buffer layer with various thickness

使部分晶粒异常长大，进而造成颗粒的堆积<sup>[24]</sup>。同时，沉积时间越长，靶材表面的温度就越高，这会导致较大的熔滴形成，出现大颗粒的聚集现象。在2种因素的共同作用下，Ta涂层和Cr缓冲层的界面变得过于粗糙，极大地降低了Ta涂层的表面质量。在此条件下，Ta涂层厚度降至4.51 μm和5.19 μm，这与XRD图谱中因厚度较小而存在压应力的现象相对应。

表1统计了不同厚度Cr缓冲层的Ta涂层的表面粗糙度，包括表面均方根粗糙度 $S_q$ 和算术平均粗糙度 $S_a$ 。在Cr缓冲层厚度为1 283 nm时，Ta涂层的粗糙度最小，其 $S_q$ 和 $S_a$ 分别为0.030 7、0.024 3 μm。当Cr缓冲层厚度增加到1 475 nm和1 503 nm时，Ta涂层的粗糙度明显增大。

### 2.3 Cr 缓冲层厚度对涂层硬度的影响

引入不同厚度的Cr缓冲层后，Ta涂层的硬度和

表1 添加不同厚度的Cr缓冲层后Ta涂层的粗糙度  
Tab.1 Roughness of Ta coatings with Cr layer of different thickness

| Thickness of Cr layer/nm | $S_q/\mu\text{m}$ | $S_a/\mu\text{m}$ |
|--------------------------|-------------------|-------------------|
| 447                      | 0.036 8           | 0.029 4           |
| 670                      | 0.031 6           | 0.025 0           |
| 786                      | 0.038 3           | 0.031 1           |
| 1 110                    | 0.030 7           | 0.024 4           |
| 1 283                    | 0.030 7           | 0.024 3           |
| 1 475                    | 0.041 8           | 0.033 7           |
| 1 503                    | 0.048 6           | 0.039 2           |

模量如图4a所示。缓冲层厚度较低时，涂层晶粒尺寸较小，在细晶强化作用下，涂层表现出较高的硬度。其中，缓冲层厚度为1 283 nm时，其硬度和模量均达到最高，分别为11.42、179 GPa。然而，随着Cr缓冲层厚度继续增大，Cr缓冲层在整个涂层系统中

所占比例也随之增加。相较于 Ta 涂层, Cr 缓冲层的硬度相对较低, 对整体塑性形变的抵抗能力较弱, 所以在相同外加载荷下, 缓冲层较厚的涂层表面会形成更深的压痕。此外, 由图 2 可知, 当 Cr 缓冲层厚度为 1 475、1 503 nm 时, 涂层晶粒形态发生较大变化、尺寸大幅增加, 晶界数量减少, 在外加载荷下更容易发生位错的滑移, 涂层硬度相应降低至 7.02、5.51 GPa。由图 4b 可知,  $H/E$  和  $H^3/E^2$  的变化趋势一致, 在缓冲层厚度为 1 283 nm 时均达到最大值, 分别为 0.064 和 0.047 GPa。随着 Cr 缓冲层厚度增加, Cr 缓冲层能够耗散的变形能量随之增加, 对塑性变形的承载能力增强, 有效地缓解了涂层的内应力, 使韧性提升。部分研究表明, 残余压应力对裂纹尖端有钝化和抑制效果, 能够增大裂纹扩展的阻力<sup>[25]</sup>,

表明合适的残余压应力对改善涂层的韧性具有积极作用<sup>[26]</sup>。但残余拉应力的存在往往会促使裂纹萌生, 并加快其扩展, 反而不利于韧性的提升。结合 XRD 图谱可知, Ta 涂层衍射峰在 Cr 缓冲层厚度为 447、1 203 nm 时, 偏移量较小, 残余拉应力较低。因此, 随着缓冲层厚度由 447 nm 增加到 1 283 nm, Ta 涂层的  $H/E$  和  $H^3/E^2$  值先减小、再增大, 其韧性呈现先下降、后上升的趋势。当缓冲层厚度为 1 475、1 503 nm 时, Ta 涂层由于晶粒尺寸的增长和表面粗糙度增加,  $H/E$  和  $H^3/E^2$  值的下降幅度都比较大。在不同缓冲层厚度下的载荷-深度曲线如图 4c 所示。依据曲线计算出弹性回复比 ( $\eta_w$ ), 如图 4d 所示。在缓冲层厚度为 1 283 nm 时, 制备的 Ta 涂层  $\eta_w$  值达到最高的 0.42, 表现出良好的回弹性。

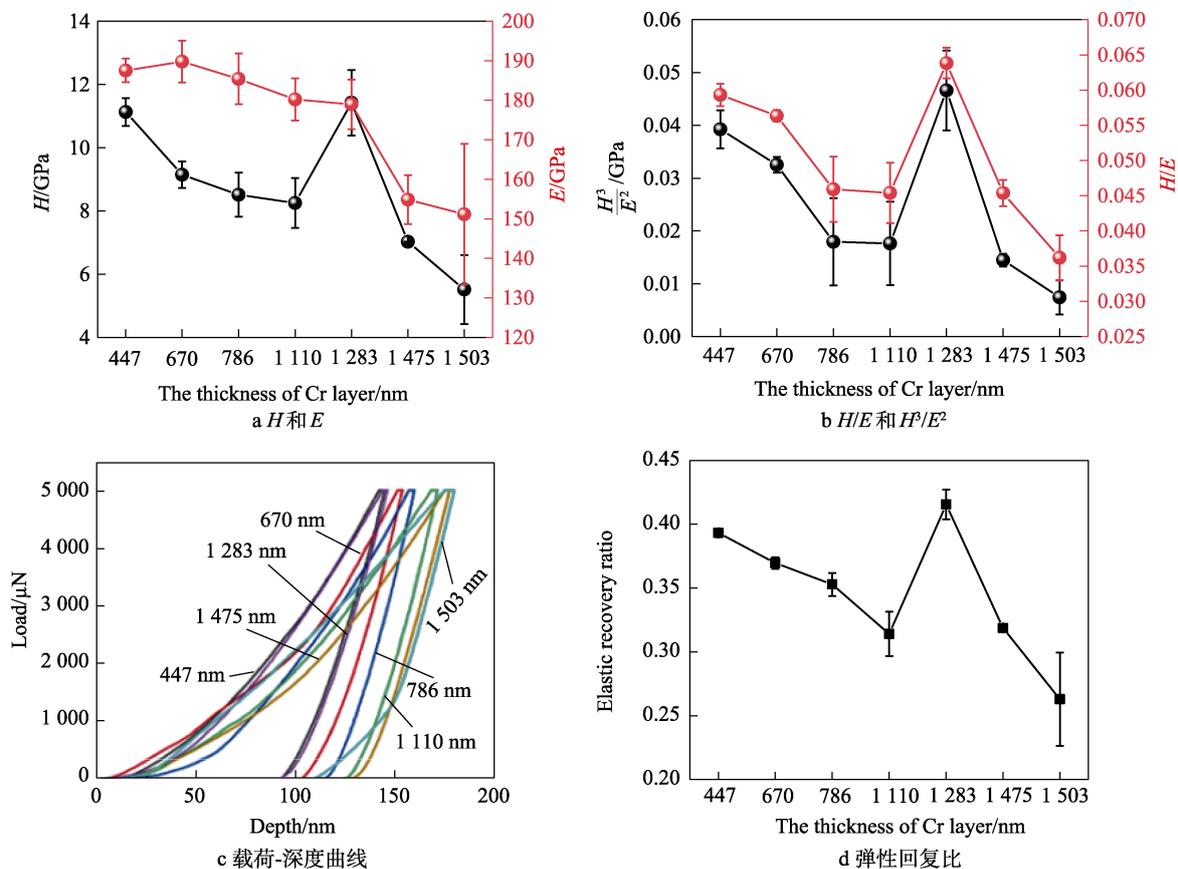


图 4 引入不同厚度的 Cr 缓冲层后 Ta 涂层的力学性能

Fig.4 Mechanical property of Ta coatings with Cr buffer layer with various thickness: a)  $H$  and  $E$ ; b)  $H/E$  and  $H^3/E^2$ ; c) load-depth curves; d) elastic recovery ratio

## 2.4 Cr 缓冲层厚度对涂层结合力的影响

引入不同厚度 Cr 缓冲层后, Ta 涂层的洛氏压痕测试结果如图 5 所示。对于不同厚度缓冲层的 Ta 涂层, 压痕四周均只形成放射状裂纹, 无任何脱落现象产生, 涂层均评级为 HF1, 表明 Cr 缓冲层的引入极大地提高了涂层与基体的界面结合强度。缓冲层厚度为 670、786 nm 时, 压痕周围裂纹更为密集, 且更长。

涂层内存在适度的残余压应力有助于提升涂层与基体间的结合力, 然而残余拉应力会加快裂纹的生长速率, 进而致使涂层与基体间结合强度降低。依据图 1 的 XRD 图谱, 当缓冲层厚度为 670、786 nm 时, 衍射峰向左偏移量较大, 涂层内的残余拉应力促使了裂纹扩展。另外, 这 2 种条件下不均匀的晶粒尺寸也对其结合力产生不利影响。5 种 Cr 层厚度下 Ta 涂层均产生了裂纹, 未见明显剥落, 表明结合力都相对较好。

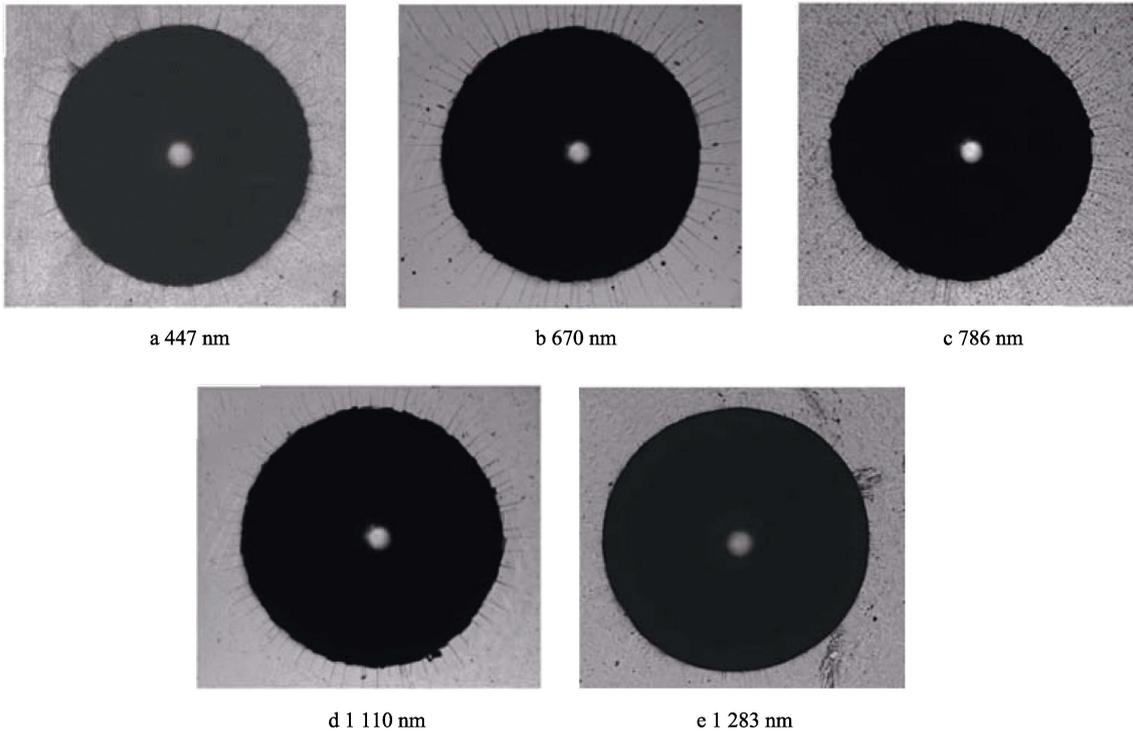


图5 不同厚度的Cr缓冲层的Ta涂层的洛氏压痕结果  
Fig.5 HRC indentation test of Ta coatings with Cr buffer layer with various thickness

洛氏压痕同时可以定性对比涂层韧性，447 nm 的裂纹最少；670、786 nm 的裂纹数量较多，长度较长；1110、1283 nm 的裂纹长度居中，1283 nm 的裂纹数量较1110 nm 更多，规律与图4纳米压痕规律基本一致。总体而言，未添加缓冲层时，增加涂层厚度，涂层就会从基体脱落；添加缓冲层后，Ta/Cr 复合涂层的结合性能显著提高。

根据对涂层力学性能、洛氏压痕实验的结果可知，Cr 缓冲层厚度为1283 nm 时，Ta 涂层的综合力学性能最佳，因此对此样品进行了划痕测试，结果如图6所示。随着施加载荷的逐渐增大，划痕两侧始终未出现周边毛刺及崩裂剥落等现象。从划痕末端的放大图中可以看出，当载荷达到30 N 时，划痕依然较浅，周围仅出现少量较短的裂纹，边缘平滑。上述现象表明，Cr 缓冲层起到了消耗变形能的作用，有效阻止了裂纹的扩展，使涂层呈现良好的韧性，表现出优异的结合性能。

上述现象表明，通过引入适当厚度的Cr缓冲层，能够赋予涂层良好的韧性和优异的结合性能。究其原因，一方面，Cr的热膨胀系数介于钢基体和Ta之间，Cr的引入有利于减少涂层冷却过程中由于热膨胀系数差异所带来的高残余应力；另一方面，Cr的晶格常数为0.288 nm，Ta的晶格常数为0.330 nm，钢基体的晶格常数通常为0.28 nm，因此Cr的引入有利于减缓Ta和钢基体之间晶格常数不匹配带来的内应力。通过合理调控Cr缓冲层的厚度，能够实现对Ta

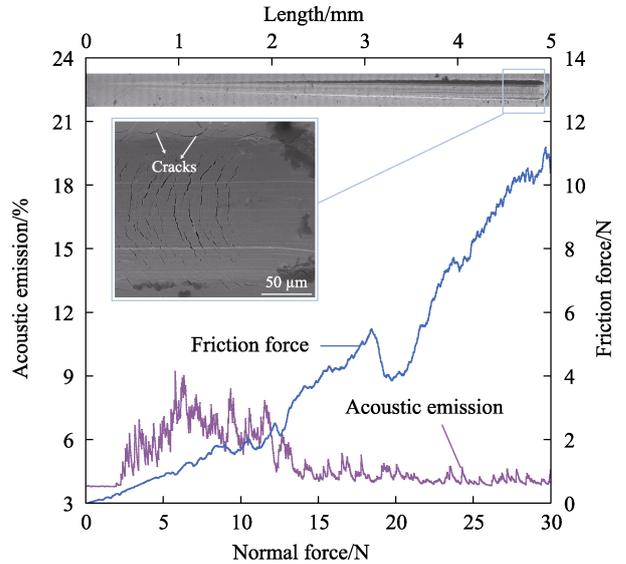


图6 Cr缓冲层厚度为1283 nm 时制备的Ta涂层的划痕结果  
Fig.6 Scratch results of Ta coating with Cr buffer layer of 1283 nm

涂层残余应力的有效调控，最终得到韧性和结合性能的有效调节。

### 2.5 Cr 缓冲层厚度对涂层耐磨擦性的影响

Cr 缓冲层厚度为447~1283 nm 的Ta涂层的摩擦因数曲线如图7所示。5种不同厚度Cr缓冲层的Ta涂层的摩擦因数在初始阶段都迅速增大，随后达到平稳，摩擦因数变化幅度较小。随着缓冲层厚度的增大，

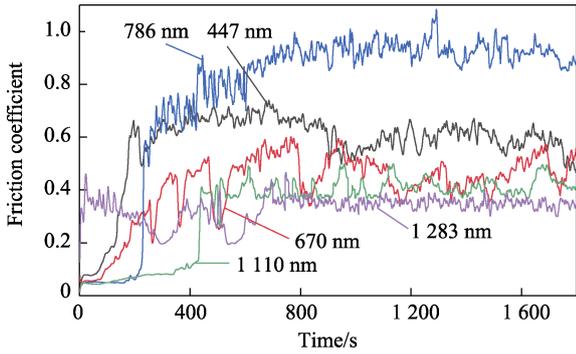


图 7 不同厚度 Cr 缓冲层的 Ta 涂层的摩擦系数  
Fig.7 Friction coefficient of Ta coatings with Cr buffer layer with various thickness

涂层摩擦系数整体呈先增大、后减小的趋势。在稳定磨损阶段, Cr 缓冲层厚度为 786 nm 时, Ta 涂层的表面粗糙度过高, 因此摩擦系数最高, 达到 0.8~1.0。此外, 在摩擦过程中, 涂层较高的硬度会加剧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 摩擦副的磨损。因此, 在稳定磨损阶段, 涂层与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 摩擦副之间的接触面积增大, 接触点增多, 机械啮合作用增强。同时, 接触区域内的分子吸引作用也会随

之增加, 从而增大摩擦阻力, 提高摩擦系数。因此, Cr 缓冲层厚度为 447、670 nm 时, Ta 涂层的摩擦系数偏高。Cr 缓冲层厚度为 1 110、1 283 nm 时, Ta 涂层晶粒细小, 表面粗糙度较低, 因此摩擦系数较低, 分别为 0.4~0.5 和 0.3~0.4。

不同厚度 Cr 缓冲层的 Ta 涂层磨损后的磨痕深度曲线如图 8a 所示。不同样品的磨损体积差异较大, Cr 缓冲层厚度为 670、786 nm 的涂层磨损较深, 表明其耐磨性能较差。其他涂层的磨痕窄而浅, 几乎未明显磨损, 表现出优异的耐磨性能。图 8b 为 Ta 涂层的磨痕宽度与磨损率<sup>[27-28]</sup>随缓冲层厚度的变化曲线。其中, Cr 缓冲层厚度为 786 nm 时, 涂层的磨痕宽度及磨损率都最大, 分别为 724 μm 和 0.774×10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)。Cr 缓冲层厚度为 1 283 nm 时, 由于其表面平整, 摩擦系数较低, 涂层磨痕宽度仅 434 μm, 磨损率达到最低的 0.011×10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)。另外, 根据图 4, 该涂层 H/E 和 H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> 都较高, 涂层的高硬度使其具备良好的抗塑性变形能力, 而较低的弹性模量则可以使法向载荷分布在更广的范围内, 这些都有利于提高涂层的耐磨性。

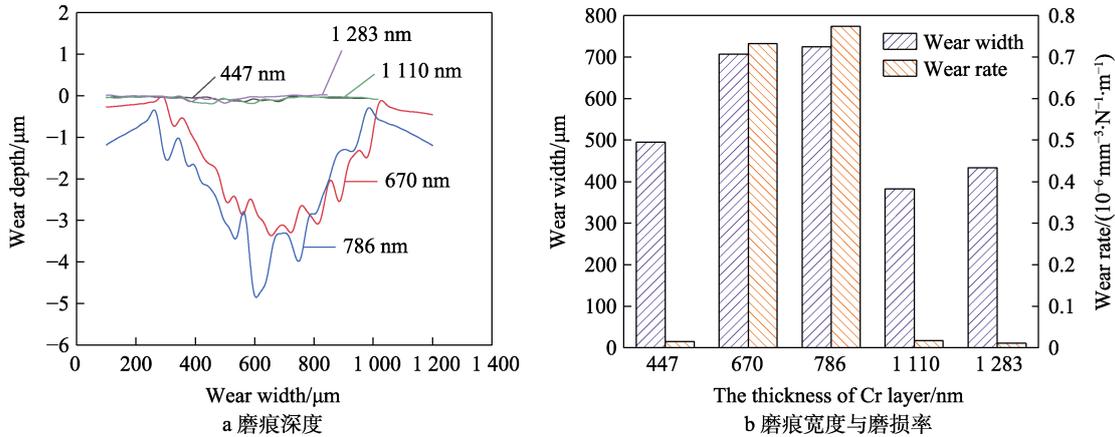


图 8 添加不同厚度的 Cr 缓冲层后 Ta 涂层的磨痕深度、磨痕宽度与磨损率  
Fig.8 Wear scar depth, wear scar width and wear rate of Ta coatings with Cr buffer layer of various thickness: a) wear scar depth; b) wear scar width and wear rate

Cr 缓冲层厚度为 447~1 283 nm 的 Ta 涂层的磨损后表面形貌以及磨痕区域内不同位置处的元素组成情况如图 9 所示。随着 Cr 缓冲层厚度的增加, 涂层遭受破坏的程度大体上呈现出先严重、后减轻的趋势, 磨损后的表面形貌与其磨痕深度相对应。Cr 缓冲层厚度为 447 nm 的涂层的硬度较高, 抗磨损能力强, 因此磨痕较窄、磨屑较少。Cr 缓冲层厚度为 786 nm 的涂层, 具有最高的表面粗糙度和平均摩擦系数, 耐磨性能最差, 在涂层表面能够清晰地观察到大量磨屑, 局部出现剥层现象。对于 Cr 缓冲层厚度提高至 1 110、1 283 nm 的涂层, 由于结合力的大幅

提高, 基本上未出现明显磨损, 仅观察到少量轻微磨痕。各样品的磨痕区域均检测到 O、Si、Ta 等 3 种元素, 表明磨损过程中出现了黏着磨损, 并伴随着一定程度的氧化现象。相较于灰白色区域 (谱图 1) 而言, 深灰色的磨屑区域 (谱图 2) 内 O 和 Si 的含量有大幅的增加, 而 Ta 的含量则相对较少。表明磨损过程中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 摩擦副也同样发生了部分磨损, 并与涂层之间发生了物质转移, 使得摩擦副材料传递到了涂层之上, 而且在摩擦副与涂层进行线性往复摩擦的过程中, 温度会急剧升高, 致使磨屑氧化并塑性变形, 堆积在磨损区域内, 进而形成了图 9 中所呈现的深灰色磨屑。

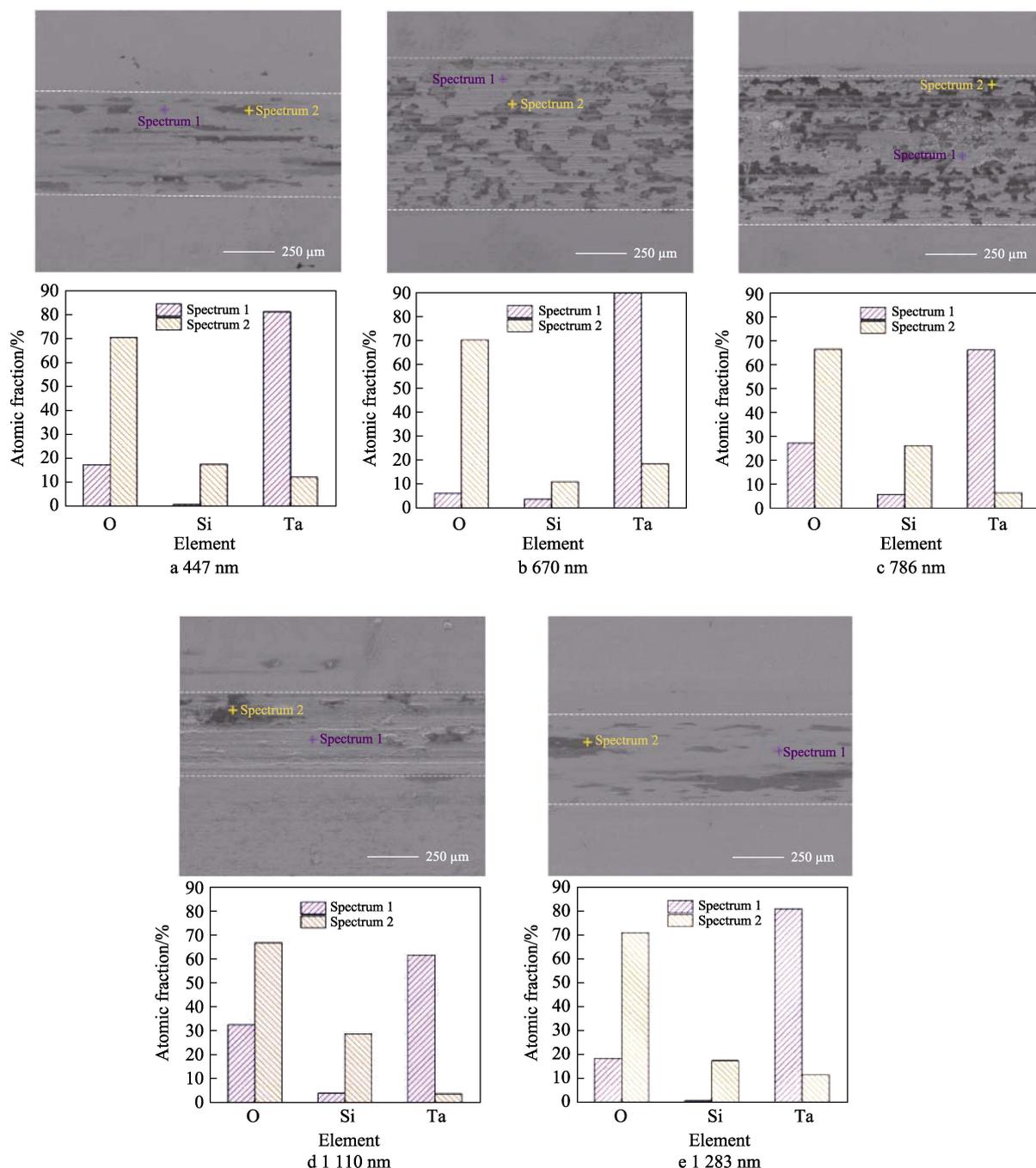


图9 不同厚度Cr缓冲层的Ta涂层的磨痕形貌及元素组成  
Fig.9 Wear morphology and EDS analysis of Ta coatings with Cr buffer layer

### 3 结论

1) 构筑不同Cr缓冲层厚度的Ta/Cr复合涂层, 当Cr缓冲层厚度为447~1283 nm时, 涂层表面晶粒堆积紧密, 为致密的 $\alpha$ 相, 过厚的缓冲层会生成 $\beta$ -Ta相, 涂层平整性变差。

2) 当Cr缓冲层厚度为1283 nm时, Ta涂层的晶粒尺寸较小, 在细晶强化作用下, 涂层的力学性能最佳, 且涂层内存在适度的残余压应力。同时, Cr缓冲层起到了消耗变形能的作用, 有效阻止了裂纹的

扩展, 使涂层呈现良好的韧性, 表现出优异的结合性能, 其与基体间结合力超过30 N。

3) 当Cr缓冲层厚度为1283 nm时, 此时涂层晶粒细小, 表面粗糙度较低, 因此摩擦因数较低, 且涂层的高硬度使其具备良好的抗塑性变形能力, 磨痕窄而浅, 几乎未明显磨损, 表现出优异的耐磨损性能。

4) 引入一定厚度的Cr缓冲层构筑Ta/Cr复合涂层有利于涂层力学和摩擦磨损性能的提高, 且涂层与基体间具有良好的结合力, 物相为单一致密 $\alpha$ 相。

## 参考文献:

- [1] SOPOK S, RICKARD C, DUNN S. Thermal-Chemical-Mechanical Gun Bore Erosion of an Advanced Artillery System Part One: Theories and Mechanisms[J]. *Wear*, 2005, 258(1/2/3/4): 659-670.
- [2] 崔焱, 王春婷, 贾利, 等. 冷喷涂 Ta 涂层组织及腐蚀性能[J]. *材料热处理学报*, 2021, 42(2): 139-144.  
CUI L, WANG C T, JIA L, et al. Structure and Corrosion Properties of Ta Coating Prepared by Cold Spraying[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2021, 42(2): 139-144.
- [3] WAN Z R, SHI W Y, et al. Structural Evolution and Mechanical Properties of Cr Coatings Deposited by Magnetron Sputtering on PCrNi<sub>1</sub>MoA Steel[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2024, 42(6): 063409.
- [4] LIU W X, WANG C B, LIU L, et al. Influence of Substrate Surface Roughness on the Adhesion of Magnetron Sputtered Cr Coating[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2024: 2540038.
- [5] 董凯, 赵刚, 周小军, 等. 航空航天用新型 Ta<sub>10</sub>W 合金复合高温抗氧化涂层[J]. *云南冶金*, 2018, 47(1): 50-56.  
DONG K, ZHAO G, ZHOU X J, et al. The Complex High Temperature Oxidation Resistant Coating for New Type Ta<sub>10</sub>W Alloy for Aerospace Purposes[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2018, 47(1): 50-56.
- [6] 李彩燕. 真空磁控溅射钽铬合金涂层的制备和性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2022: 4-6.  
LI C Y. Preparation and Properties of Tantalum-Chromium Alloy Coating by Vacuum Magnetron Sputtering[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2022: 4-6.
- [7] 曹岩, 高洁, 郑可, 等. 316L 不锈钢表面 Ta 涂层的制备及性能[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(6): 29-36.  
CAO Y, GAO J, ZHENG K, et al. Fabrication and Properties of Ta Coating on 316L Stainless Steel[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(6): 29-36.
- [8] 郭策安, 周峰, 胡明, 等. CrNi<sub>3</sub>MoVA 钢表面磁控溅射 Ta 涂层的摩擦磨损性能[J]. *材料导报*, 2018, 32(18): 3213-3216.  
GUO C A, ZHOU F, HU M, et al. Performance of Friction and Wear of Magnetron Sputtered Ta Coating on CrNi<sub>3</sub>MoVA Steel[J]. *Materials Review*, 2018, 32(18): 3213-3216.
- [9] LEE S L, DOXBECK M, MUELLER J, et al. Texture, Structure and Phase Transformation in Sputter Beta Tantalum Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177: 44-51.
- [10] PATEL A, GLADCZUK L, PAUR C S, et al. Tantalum Nitride Seed Layers for Bcc Tantalum Coatings Deposited on Steel by Magnetron Sputtering[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 2003, 750(1): 523.
- [11] GLADCZUK L, PATEL A, DEMAREE J D, et al. Sputter Deposition of Bcc Tantalum Films with TaNUnderlayers for Protection of Steel[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 476(2): 295-302.
- [12] 郭顺, 张学清, 程越伟, 等. 不锈钢基体表面 CVD-Ta 涂层组织和性能的研究[J]. *稀有金属*, 2020, 44(6): 668-672.  
GUO S, ZHANG X Q, CHENG Y W, et al. Microstructure and Properties of Chemical Vapor Deposition Tantalum Coatings on Surface of Stainless Steel[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, 44(6): 668-672.
- [13] ZHANG X H, PANG M, LIU G, et al. Effect of Auxiliary Gas Flow Parameters on Microstructure and Properties of Mo Coatings Prepared by High-Energy Plasma Spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 385: 125384.
- [14] 杨俊茹, 汤美红, 李淑磊, 等. 原子掺杂的 TiAlN 涂层硬质合金刀具界面结合性能的研究[J]. *热加工工艺*, 2022, 51(6): 93-98.  
YANG J R, TANG M H, LI S L, et al. Study on Interface Bonding Properties of Atomic Doped TiAlN Coated Carbide Tools[J]. *Hot Working Technology*, 2022, 51(6): 93-98.
- [15] LIU C C, PENG J, XU Z G, et al. Combined Effect of Substrate Temperature and Sputtering Power on Phase Evolution and Mechanical Properties of Ta Hard Coatings[J]. *Metals*, 2023, 13(3): 583.
- [16] 汤联生, 连应华, 林星, 等. Cr30 钢表面镍包 WC 增强铁基合金涂层的微观组织和耐磨耐蚀性能研究[J]. *材料保护*, 2024, 57(8): 80-87.  
TANG L S, LIAN Y H, LIN X, et al. Microstructure, Wear and Corrosion Resistance Properties of Nickel-Coated WC Enhanced Iron-Based Alloy Coatings on Surface of Cr30 Steel[J]. *Materials Protection*, 2024, 57(8): 80-87.
- [17] MULLIGAN C P, SMITH S B, VIGILANTE G N. Characterization and Comparison of Magnetron Sputtered and Electroplated Gun Bore Coatings[J]. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 2006, 128(2): 240-245.
- [18] 黄凯, 李刘合. 基体、过渡层偏压和涂层厚度对氧化铬涂层结晶取向的影响[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(1): 73-83.  
HUANG K, LI L H. Effects of Substrate, Interlayer Bias and Coating Thickness on Crystal Orientation of Chromium Oxide Coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(1): 73-83.
- [19] DOLJACK F A, HOFFMAN R W. The Origins of Stress in Thin Nickel Films[J]. *Thin Solid Films*, 1972, 12(1): 71-74.
- [20] HOFFMAN R W. Stresses in Thin Films: The Relevance of Grain Boundaries and Impurities[J]. *Thin Solid Films*, 1976, 34(2): 185-190.
- [21] XI Y T, GAO K W, PANG X L, et al. Film Thickness Effect on Texture and Residual Stress Sign Transition in Sputtered TiN Thin Films[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 11992-11997.
- [22] CAO C L, ZHANG X L, WANG H Y. Analysis on Re-

- residual Stress in TiN Coating with Different Thicknesses[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 217/218/219: 1306-1311.
- [23] OH I K, PARK B E, SEO S, et al. Comparative Study of the Growth Characteristics and Electrical Properties of Atomic-Layer-Deposited HfO<sub>2</sub> Films Obtained from Metal Halide and Amide Precursors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(27): 7367-7376.
- [24] CHAN Y C, CHEN H W, TSAI Y Z, et al. Texture, Microstructure and Anti-Wear Characteristics in Isostructural CrAlSiN/W<sub>2</sub>N Multilayer Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 544: 265-269.
- [25] HUANG Y C, CHANG S Y, CHANG C H. Effect of Residual Stresses on Mechanical Properties and Interface Adhesion Strength of SiN Thin Films[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 4857-4861.
- [26] SKORDARIS G, BOUZAKIS K D, KOTSANIS T, et al. Effect of PVD Film's Residual Stresses on Their Mechanical Properties, Brittleness, Adhesion and Cutting Performance of Coated Tools[J]. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2017, 18: 145-151.
- [27] ARCHARD J F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces[J]. *Journal of Applied Physics*, 1953, 24(8): 981-988.
- [28] 王迪. Cr 基金属/氮化物涂层的制备、结构及抗冲蚀性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- WANG D. Study on Preparation, Structure and Erosion Resistance of Cr-Based Metal/Nitride Coatings[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.