

Ti6Al4V 钛合金表面 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 多涂层的制备与性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.06.004

周 泉¹ 丁泽良¹
王 易¹ 张海波¹
吴发展²

1. 湖南工业大学
机械工程学院
湖南 株洲 412007
2. 株洲丰科林业装备科技
有限责任公司
湖南 株洲 412007

摘 要: 采用磁控溅射技术在 Ti6Al4V 钛合金表面制备了 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 多层涂层; 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 分析了涂层的微观结构、物性组成和化学价态; 通过划痕仪、纳米压痕仪、摩擦磨损试验机和电化学工作站, 检测了涂层的结合强度、力学性能、摩擦系数和耐腐蚀性。研究表明, Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 多层涂层表面由峰型颗粒组成, 粒径大小均匀, 涂层结构致密。与 Ti6Al4V 相比, Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 多层涂层试样具有较小的摩擦系数, 较高的腐蚀电位和较小的腐蚀电流密度, 表现出良好的耐磨和耐腐蚀性能, 能对 Ti6Al4V 合金植入材料起到较好的保护作用。

关键词: Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层; 磁控溅射; 梯度涂层; 结合强度

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2019)06-0023-08

引文格式: 周 泉, 丁泽良, 王 易, 等. Ti6Al4V 钛合金表面 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 多涂层的制备与性能研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(6): 23-30.

1 研究背景

Ti6Al4V 钛合金在耐腐蚀、力学、机械加工等方面具有良好的综合性能, 被广泛应用于航空航天、化学和生物医学工程等领域^[1-4], 并成为医用植入体的首选材料。然而, 植入人体的 Ti6Al4V 钛合金会与宿主组织发生复杂的生物电化学反应^[5], 并释放铝、钒等有毒的金属离子^[6]。另外, 当植入体与宿主硬组织之间或植入体之间因相对运动而发生微动磨损时, 产生的磨屑会引起宿主产生过敏和毒性反应^[7]。因此,

对 Ti6Al4V 植入材料进行表面改性, 提高其耐磨和耐腐蚀性能至关重要。

目前, 在 Ti6Al4V 植入材料表面制备改性涂层的技术有磁控溅射^[8]、等离子喷涂^[9]、溶胶-凝胶法^[10]、激光熔覆^[11]、化学气相沉积^[12]等。根据涂层功能的不同, 可分为生物活性涂层^[13-15]、耐磨性涂层^[16-17]、耐腐蚀性涂层^[18-20]。在众多涂层中, 五氧化二钽 (Ta₂O₅) 涂层以其优异的综合性能引起了广泛的关注。首先, Ta₂O₅ 的耐腐蚀性能远优于钛及钛合金、不锈钢等金属材料^[21]。其次, Ta₂O₅ 能够促进受损组织的愈合。

收稿日期: 2019-09-20

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ60059)

作者简介: 周 泉 (1994-), 男, 安徽安庆人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物涂层材料,
E-mail: 446408641@qq.com

通信作者: 丁泽良 (1966-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事表面涂层与特种加工等方面的教学与研究, E-mail: 10176@hut.edu.cn

另外, Ta₂O₅ 的硬度 (21.6 GPa) 高于不锈钢、钛及其钛合金等常见植入材料的硬度, 能减少植入体发生微动磨损的概率^[22], 而且 Ta₂O₅ 涂层还具有一定的抗菌性能^[23]。因此, 将氧化钽作为植入材料的表面改性涂层材料, 具有得天独厚的优势。

然而, 由于 Ta₂O₅ 陶瓷涂层与金属植入材料的弹性模量、热膨胀系数等性能参数相差较大, Ta₂O₅ 涂层在金属材料表面的附着性能差^[24]。研究表明^[25-26], 在涂层与基底之间添加中间层, 可以减小它们之间在性能参数方面的不匹配, 降低界面应力, 有效提高膜基结合强度。

本文采用磁控溅射技术, 在 Ti6Al4V 表面沉积 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 复合涂层。采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)、X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD)、X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)、X 射线能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对涂层的微观形貌和物相组成进行表征; 通过划痕仪、纳米压痕仪、摩擦磨损试验机和电化学工作站等, 检测涂层的性能。

2 实验部分

2.1 实验材料

基底材料采用 Ti6Al4V 钛合金, 其化学成分为 Al、V、Fe、O、C、N、H、Ti, 质量分数分别为 6.8%, 4.5%, 0.3%, 0.2%, 0.1%, 0.05%, 0.015%, 余量, 山西宝鸡钛业股份有限公司; Ta₂O₅ 靶材和 Ti 靶材, 规格均为 Φ75 mm × 5 mm, 纯度 99.99%, 北京中诺新材料科技有限公司; 氩气, 纯度 99.99%, 株洲九方气体有限公司; 无水乙醇, 天津市大茂化工试剂厂; 丙酮, 广东三飞试剂厂; 砂纸、金刚石研磨膏和氧化铝抛光粉, 均由广州蔚仪金相试验有限公司生产。

2.2 实验仪器

JCP-450 型高真空磁控溅射镀膜机, 北京泰科诺科技有限公司; KQ-50DB 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; ZKT-6050 型真空干燥箱, 上海市和呈仪器制造责任有限公司; SU8000 型场发射扫描电子显微镜, 日本日立高新技术公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; NanoManVS+Multimode 型原子力显微镜; 美国维易科仪器公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱

仪, 美国赛默飞世尔科技公司; KH-7700 型数字式三维视频显微镜, 日本浩视公司; 纳米压痕仪, 瑞士 CSM 仪器股份有限公司; MFT-4000 型划痕试验仪, 中国科学院兰州化学物理研究所; UMT-2 型球盘式摩擦磨损试验机, 美国摩擦学中心; SP-15/20A 型电化学工作站, 法国 Bio-Logic 科学仪器公司。

2.3 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层的制备

将厚度为 0.6 mm 的 Ti6Al4V 合金板基底材料切割成 10 mm × 10 mm 的尺寸, 使用 240#、400#、800#、1 200# 和 2 000# 的 SiC 砂纸依次打磨基底; 然后采用 W5 金刚石研磨膏和 W1.5 氧化铝抛光液分别精抛, 直至基底表面达到镜面效果。随后, 在丙酮和无水乙醇中各超声清洗 15 min, 再放入真空干燥箱中烘干。烘干后的基底装入磁控溅射镀膜机, 基板与靶材之间的距离为 75 mm。

在沉积涂层之前, 采用等离子体依次清洗基底和靶材。离子清洗参数为: 真空度 1.0×10^{-3} Pa, 标准状态下氩气流量 20 mL/min, 清洗功率 200 W, 清洗时间 20 min。Ti6Al4V 表面 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层的结构如图 1 所示。涂层的沉积顺序依次为 Ti 薄膜、Ta₂O₅-Ti 薄膜、Ta₂O₅ 薄膜, 各薄膜的沉积参数如表 1 所示。

表 1 涂层的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of coating

涂层顺序	涂层材料	溅射方式	溅射功率/W	溅射时间/min	氩气流量/(mL·min ⁻¹)	本底真空度/10 ⁻³ Pa
第一层	Ti	直流溅射	200	5	20	
第二层	Ti Ta ₂ O ₅	直流溅射 射频溅射	200 200	30	20	1.0
第三层	Ta ₂ O ₅	射频溅射	200	0	20	

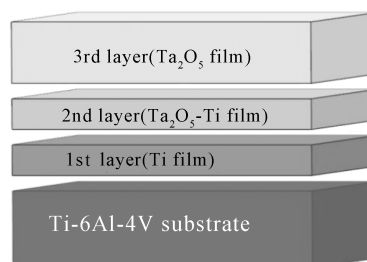


图 1 涂层的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the coating structure

2.4 涂层的表征与检测

1) 涂层表征

采用 SEM 和 AFM 分析涂层的表面与截面微观

结构、表面粗糙度; 利用 XRD 分析涂层的物相组成; 利用 XPS 研究涂层表面元素的化学状态。进行 XPS 检测前, 采用 2 kV 的 Ar^+ 溅射试样, 以去除表面污染物。

2) 涂层结合强度检测

利用 MFT-4000 划痕试验仪检测涂层的结合强度。试验时, 锥形金刚石压头 (角度 120° 、半径 $200\ \mu\text{m}$) 以 $50\ \text{N}/\text{min}$ 的加载速率和 $1\ \text{mm}/\text{min}$ 的划痕速度在试样表面滑动, 加载范围为 $0\sim 50\ \text{N}$, 划痕长度为 $6\ \text{mm}$ 。试验期间, 连续记录摩擦力, 法向力和声学信号在刮擦距离方面的变化。当摩擦力和声学信号曲线同时发生突变时, 意味着涂层发生脱落, 分析此时摩擦曲线上的拐点位置, 并结合划痕形貌的观察, 来确定加载载荷的大小。通常该载荷被定义为临界载荷, 用于表示涂层的结合强度。

3) 摩擦磨损性能检测

实验设备为球盘式摩擦磨损试验机。实验时, AISi 316 奥氏体钢球 (直径为 $9.525\ \text{mm}$) 以 $2\ \text{N}$ 的法向载荷在涂层试样 (尺寸为 $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 0.6\ \text{mm}$) 表面往复滑动。试验参数为: 速度 $6\ \text{mm}/\text{s}$, 行程 $5\ \text{mm}$, 时间 $120\ \text{s}$ 。之后, 采用超景深光学显微镜观察磨损表面的形貌, 分析涂层的磨损特性。

4) 腐蚀性能检测

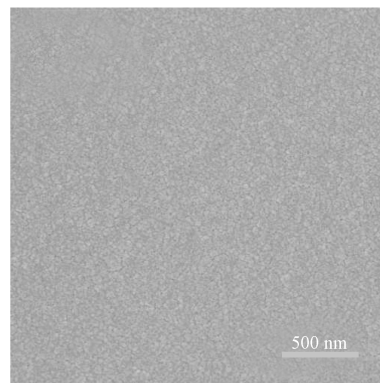
采用标准电化学三电极系统来检测涂层试样的耐腐蚀性能。实验时, 饱和 $Ag/AgCl$ 电极作为参比电极, 样品作为工作电极, $4\ \text{cm}^2$ 片状 Pt 电极为对比电极。测试温度为室温, 电介质溶液为模拟体液 (simulate body fluid, SBF) [27], pH 值为 7.4。将样品表面 $1\ \text{cm}^2$ 的面积暴露于 SBF 溶液中, 动电位极化曲线的扫描范围为 $-0.3\sim 2.0\ \text{V}$, 扫描速率为 $1\ \text{mV}/\text{s}$ [28-29]。通过 Tafel 外推法计算腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr})。

所有实验重复 3 次, 实验结果取其平均值。

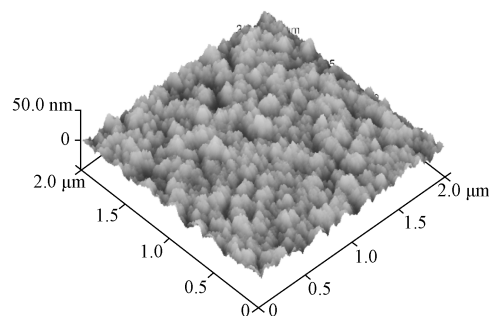
3 结果与分析

3.1 涂层表面的微观结构

$Ta_2O_5/Ta_2O_5-Ti/Ti$ 涂层的表面形貌如图 2 所示。由图可知, 涂层由峰型颗粒组成, 粒径大小均匀, 平均粗糙度为 $4.02\ \text{nm}$ (见图 2b); 涂层结构致密, 没有裂纹、孔隙和团聚物等缺陷, 能有效地阻止腐蚀性离子进入基底, 可为体液环境下的 Ti6Al4V 植入体提供良好的保护作用。



a) SEM 照片



b) AFM 照片

图 2 $Ta_2O_5/Ta_2O_5-Ti/Ti$ 涂层的表面形貌

Fig. 2 The surface morphology of $Ta_2O_5/Ta_2O_5-Ti/Ti$ coating

图 3 为 $Ta_2O_5/Ta_2O_5-Ti/Ti$ 涂层试样截面的 SEM 照片。由图可知, 涂层断面存在两个明显的区域 S_1 和 S_2 , 它们的厚度分别为 $113\ \text{nm}$ 和 $1\ 689\ \text{nm}$ 。根据图 1 所示的涂层结构, 可以判断 S_1 区为 Ti 膜层, S_2 区包含 Ta_2O_5-Ti 膜和 Ta_2O_5 膜。 S_2 区中的两个膜层没有明显的界面, 也没有微孔、缝隙等缺陷, 这有助于减小涂层界面应力, 提高涂层的结合性能。

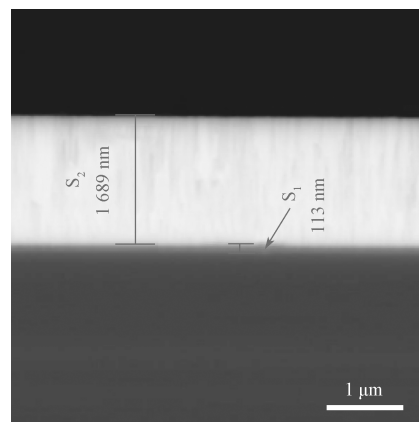


图 3 $Ta_2O_5/Ta_2O_5-Ti/Ti$ 涂层试样截面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of the cross-section of the $Ta_2O_5/Ta_2O_5-Ti/Ti$ coating sample

3.2 涂层断面的元素分布

图4为涂层试样截面EDS线扫得到的沿断面厚度方向的元素含量分布图。由图可知,涂层的组成元素为Ta、O和Ti。由基底朝涂层表面方向,Ta和O元素的含量逐渐增加;Ti元素的含量在涂/基界面附近相对较高,其他区域相对稳定。另外,Ta、Ti和O元素不仅分布在整个涂层中,而且扩散到了基底。涂层与基底之间元素的相互扩散,有利于提高涂层与Ti6Al4V基底之间的结合强度^[30]。

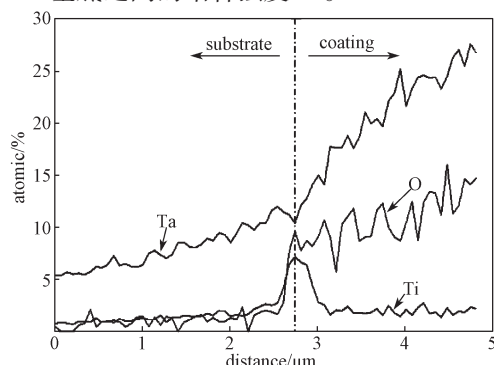


图4 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层试样截面 EDS 线扫结果
Fig. 4 EDS line scan result of the cross section of the Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti coating on Si substrate

3.3 涂层表面的物相组成

Ti6Al4V 合金和 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层试样的 XRD 谱图如图 5 所示。由图可以看出, Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层的 XRD 谱图中没有出现 Ta₂O₅ 的特征衍射峰,表明 Ta₂O₅ 涂层属于非晶结构^[31]。非晶结构的出现与沉积温度低和溅射功率小等因素有关。T. J. Bright 等人^[32]的研究发现,当退火温度为 800 °C 左右时,室温环境下溅射沉积的 Ta₂O₅ 薄膜开始结晶。另外, XRD 谱图中出现了较弱的 Ti 的衍射峰,这可能是由于涂层的多孔结构和厚度太薄,导致 Ti 从中间层或基底扩散到涂层表面。关于涂层中元素的化学价态需要通过 XPS 检测进一步确定。

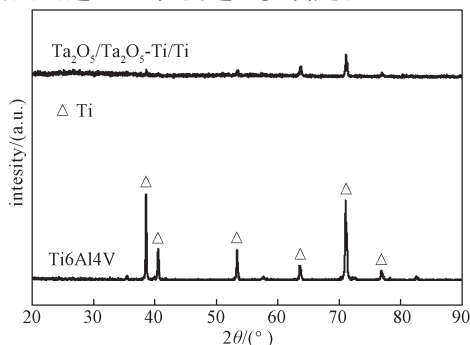
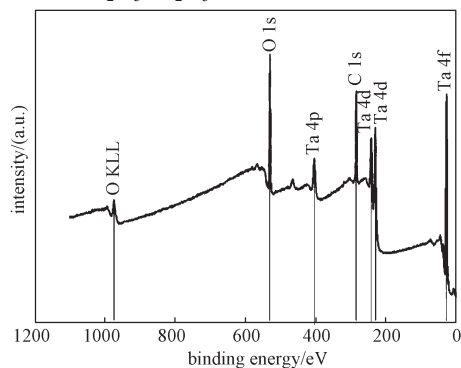


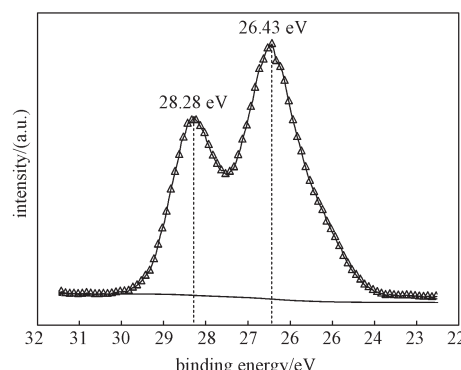
图5 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti coating

3.4 涂层表面元素的化学态

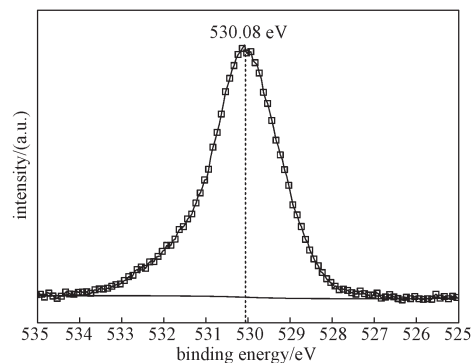
图6为 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层表面的 XPS 谱图。



a) XPS 全谱图



b) Ta 4f 的高分辨率谱图



c) O 1s 的高分辨率谱图

图6 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层表面的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectrum of the surface of Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti coating

由图6可知,涂层的全谱图(图6a)出现了O 1s、Ta 4p、Ta 4d和Ta 4f的特征峰,说明表面涂层中存在Ta和O元素。另外,出现的C 1s特征峰系样品表面的烃类污染所致。图6b的Ta 4f高分辨率光谱在结合能为26.43 eV和28.28 eV处存在两个特征峰,自旋分裂轨道为1.9 eV,与Ta⁵⁺的Ta 4f_{7/2}和Ta 4f_{5/2}特征峰非常吻合。图6c显示O 1s高分辨率光谱的特征峰的结合能为530.08 eV,与Ta₂O₅中的O 1s结合能一致。另外,通过XPS图谱积分强度得

到 O/Ta 原子比为 2.490 3, 与 Ta₂O₅ 中的 O/Ta 化学计量比 (2.5) 接近。因此, Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层中 Ta 的化学态为 Ta₂O₅。

3.5 涂层的结合强度

图 7 为 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 多层涂层试样的划痕试验结果。由图可知, 在划痕距离为 1.09 mm 的位置, 涂层出现了持续脱落, 即发生了失效现象。根据失效点的位置, 结合划痕曲线中的载荷曲线可知, 此时的载荷大小为 9.13 N, 即涂层的结合力为 9.13 N。相对于 B. Rahmati 等^[24] 在 Ti6Al4V 基底上制备的单一氧化钽涂层的结合力 (713 mN), Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 多层涂层的结合力提高 11.8 倍。Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层结合力提高的主要原因归结于 Ta₂O₅ 和 Ti6Al4V 合金之间的 Ta₂O₅-Ti/Ti 中间层。该中间层缓解了涂层与基底之间在热膨胀系数和弹性模量等性能参数上的不匹配, 减小了涂 / 基界面应力, 从而提高了涂层的附着力^[25-26]。另外, 还可通过优化溅射参数、改善基底表面粗糙度以及基底加热等措施来提高涂层的结合强度^[33-35]。

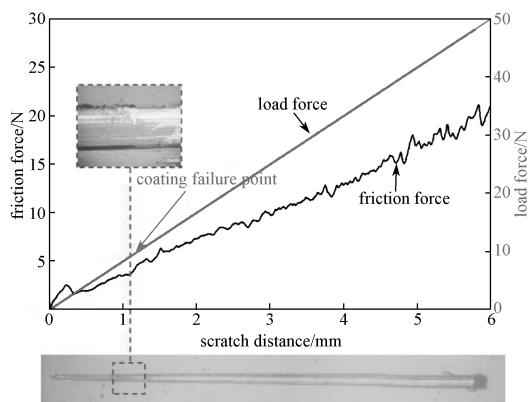
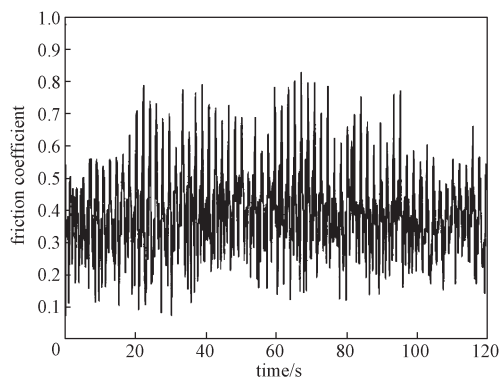


图 7 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层试样的划痕曲线与划痕形貌
Fig. 7 Scratch curves and scratch morphology of Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti coated sample

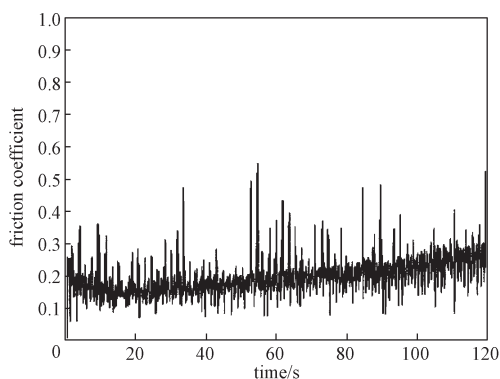
3.6 涂层的摩擦磨损特性

图 8 为试样的摩擦系数随摩擦时间的变化曲线。由图可知, 两种试样表面的摩擦系数曲线呈现出不同的特征, 其中 Ti6Al4V 合金的摩擦曲线震荡较大, 而涂层试样的摩擦曲线相对稳定。根据摩擦系数曲线上的数据, 可以得到 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 复合涂层和 Ti6Al4V 合金的平均摩擦系数分别为 0.197 和 0.397。导致涂层试样摩擦系数降低的主要原因是其较低的表面粗糙度^[36]。由于经过机械抛光后的 Ti6Al4V 合金表面的粗糙度要大于 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层表面的

粗糙度 (4.2 nm), 在干摩擦条件下, 粗糙度较大的表面会增强接触表面在相对运动时的机械咬合作用, 并增大接触表面相对运动的阻力^[37]。另外, 仔细观察图 8b, 可以发现, 在摩擦试验前 50 s 内, 涂层试样的摩擦系数大小稳定在较低的数值 (0.17 左右), 之后随着摩擦时间的增加, 摩擦系数逐渐增大, 最终增加到 0.28 左右。这主要是由于涂层厚度较小 (1 802 nm), 50 s 之后, 涂层逐渐被磨穿, 磨球接触基底的面积逐渐增大, 导致摩擦阻力增大。



a) Ti6Al4V 合金



b) Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层

图 8 试样摩擦系数随摩擦时间变化曲线

Fig. 8 Variations of friction coefficient of samples with the sliding time

3.7 涂层试样的腐蚀行为

图 9 为 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 涂层试样和 Ti6Al4V 合金在 SBF 溶液中的动电位极化曲线。利用 Tafel 外推法对极化曲线进行拟合, 可得到如表 2 所示的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}) 数据。

表 2 试样在模拟体液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of samples in SBF

试样	$E_{\text{corr}} / \text{V (vs. Ag/AgCl)}$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ti6Al4V	-0.424	1.07
Ta ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅ -Ti/Ti	0.067	0.42

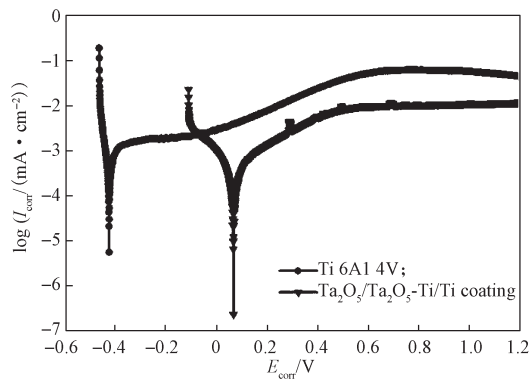


图9 试样在模拟体液中的动电位极化曲线

Fig. 9 Potentiodynamic polarization curves of samples in SBF

由图9可知,相比于Ti6Al4V合金, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Ti/Ti}$ 涂层试样的腐蚀电位由 -0.424 V 提高到 0.067 V , 腐蚀电流密度则由 $1.07\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 减小到 $0.42\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电位越正, 电流密度越小, 材料的耐腐蚀性越好^[38-39]。因此, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Ti/Ti}$ 涂层能改善Ti6Al4V合金的耐腐蚀性能, 为体液环境下的Ti6Al4V植入体提供很好的腐蚀保护。

4 结论

采用磁控溅射技术在Ti6Al4V钛合金表面制备了 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Ti/Ti}$ 多层复合涂层。根据实验结果可以得出以下结论:

1) 涂层表面由峰型纳米颗粒组成, 粒径大小均匀, 结构致密, 无明显缺陷。

2) 涂层内部存在元素扩散, 元素含量沿厚度方向呈现梯度变化, 中间层 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Ti}$ 与功能层 Ta_2O_5 之间没有明显的界面。

3) 与Ti6Al4V钛合金相比, 涂层试样具有较小的摩擦系数, 较高的腐蚀电位和较低的电流密度, 能为Ti6Al4V植入材料提供良好的耐磨和耐腐性能。

参考文献:

[1] KOMOTORI J, LEE B J, DONG H, et al. Corrosion Response of Surface Engineered Titanium Alloys Damaged by Prior Abrasion[J]. *Wear*, 2001, 251(1): 1239-1249.

[2] MONTICELLI C, ZUCCHI F, TAMPIERI A. Triboelectrochemical Behaviour of a $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ Ceramic Composite and a Titanium Alloy Commonly Used in

Biomedical Applications[J]. *Wear*, 2009, 266(1/2): 327-336.

- [3] LUTFULLIN R Y, KRUGLOV A A, SAFIULLIN R V, et al. Processing Properties of Nano and Submicro-Crystalline Ti-6Al-4V Titanium Alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 503(1/2): 52-54.
- [4] ZHANG S, WU W T, WANG M C, et al. In-Situ Synthesis and Wear Performance of TiC Particle Reinforced Composite Coating on Alloy Ti6Al4V[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 138(1): 95-100.
- [5] POTAPOV P L, TIRRY W, SCHRYVERS D, et al. Cross-Section Transmission Electron Microscopy Characterization of the Near-Surface Structure of Medical Nitinol Superelastic Tubing[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007, 18(3): 483-492.
- [6] RAFIEERAD A R, BUSHROA A R, ZALNEZHAD E, et al. Microstructural Development and Corrosion Behavior of Self-Organized TiO_2 Nanotubes Coated on Ti-6Al-7Nb[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 10844-10855.
- [7] RAJ V, MUMJITHA M S. Fabrication of Biopolymers Reinforced TNT/HA Coatings on Ti: Evaluation of Its Corrosion Resistance and Biocompatibility[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 1-11.
- [8] LIN J L, WEI R H, GE F F, et al. TiSiCN and TiAlVSiCN Nanocomposite Coatings Deposited from Ti and Ti-6Al-4V Targets[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 336: 106-116.
- [9] GUPTA R, ISLAM A, PANDEY K K, et al. In-Situ Oxide-Free Titanium Nitride Coating by Conventional Plasma Spraying with Improved Properties[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 12590-12593.
- [10] MONTENERO A, GNAPPI G, FERRARI F, et al. Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrate[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(11): 2791-2797.
- [11] NABHANI M, SHOJA RAZAVI R, BAREKAT M. Corrosion Study of Laser Cladded Ti-6Al-4V Alloy in Different Corrosive Environments[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2019, 97: 234-241.
- [12] PERRY S S, AGER J W, SOMORJAI G A, et al. Interface Characterization of Chemically Vapor Deposited Diamond on Titanium and Ti-6Al-4V[J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 74(12): 7542-7550.
- [13] LU Y P, LI M S, LI S T, et al. Plasma-Sprayed Hydroxyapatite+Titania Composite Bond Coat for

- Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(18): 4393–4403.
- [14] ELGHAZEL A, TAKTAK R, ELLEUCH K, et al. Mechanical and Tribological Properties of Tricalcium Phosphate Reinforced with Fluorapatite as Coating for Orthopedic Implant[J]. *Materials Letters*, 2018, 215: 53–57.
- [15] BEHERA R R, DAS A, PAMU D, et al. Mechano-Tribological Properties and in Vitro Bioactivity of Biphasic Calcium Phosphate Coating on Ti-6Al-4V[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 86: 143–157.
- [16] WANG J J, MA J J, HUANG W J, et al. The Investigation of the Structures and Tribological Properties of F-DLC Coatings Deposited on Ti-6Al-4V Alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 316: 22–29.
- [17] CHU Z H, WEI F S, ZHENG X W, et al. Microstructure and Properties of TiN/Fe-Based Amorphous Composite Coatings Fabricated by Reactive Plasma Spraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 206–213.
- [18] KOZLOVSKIY A, SHLIMAS I, DUKENBAYEV K, et al. Structure and Corrosion Properties of Thin TiO₂ Films Obtained by Magnetron Sputtering[J]. *Vacuum*, 2019, 164: 224–232.
- [19] LI J F, HE X J, ZHANG G N, et al. Electrochemical Corrosion, Wear and Cell Behavior of ZrO₂/TiO₂ Alloyed Layer on Ti-6Al-4V[J]. *Bioelectrochemistry*, 2018, 121: 105–114.
- [20] GARG R, RAJAGOPALAN N, PYEON M, et al. Plasma CVD Grown Al₂O₃ and MgAl₂O₄ Coatings for Corrosion Protection Applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 356: 49–55.
- [21] SUN Y S, CHANG J H, HUANG H H. Corrosion Resistance and Biocompatibility of Titanium Surface Coated with Amorphous Tantalum Pentoxide[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 528: 130–135.
- [22] HU W, XU J, LU X L, et al. Corrosion and Wear Behaviours of a Reactive-Sputter-Deposited Ta₂O₅ Nanoceramic Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 368: 177–190.
- [23] RIAZ M, ZIA R, SALEEMI F, et al. In Vitro Antibacterial Activity of Ta₂O₅ Doped Glass-Ceramics Against Pathogenic Bacteria[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 764: 10–16.
- [24] RAHMATI B, ZALNEZHAD E, SARHAN A A D, et al. Enhancing the Adhesion Strength of Tantalum Oxide Ceramic Thin Film Coating on Biomedical Ti-6Al-4V Alloy by Thermal Surface Treatment[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 13055–13063.
- [25] WU Z J, HE L P, CHEN Z Z. Fabrication and Characterization of Hydroxyapatite/Al₂O₃ Biocomposite Coating on Titanium[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(2): 259–266.
- [26] ZHANG B K, KWOK C T. Hydroxyapatite-Anatase-Carbon Nanotube Nanocomposite Coatings Fabricated by Electrophoretic Codeposition for Biomedical Applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2011, 22(10): 2249–2259.
- [27] KOKUBO T, TAKADAMA H. How Useful is SBF in Predicting in Vivo Bone Bioactivity?[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(15): 2907–2915.
- [28] HE Q G, LIU J, LIU X P, et al. Fabrication of Amine-Modified Magnetite-Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode for Sensitive Dopamine Determination[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(4): 194–209.
- [29] HE Q G, LI G L, LIU X P, et al. Morphologically Tunable MnO₂ Nanoparticles Fabrication, Modelling and Their Influences on Electrochemical Sensing Performance Toward Dopamine[J]. *Catalysts*, 2018, 8(8): 323–338.
- [30] HU W, XU J, LU X L, et al. Corrosion and Wear Behaviours of a Reactive-Sputter-Deposited Ta₂O₅ Nanoceramic Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 368: 177–190.
- [31] WU S J J, HOUNG B, HUANG B S. Effect of Growth and Annealing Temperatures on Crystallization of Tantalum Pentoxide Thin Film Prepared by RF Magnetron Sputtering Method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1/2): 488–493.
- [32] BRIGHT T J, WATJEN J I, ZHANG Z M, et al. Infrared Optical Properties of Amorphous and Nanocrystalline Ta₂O₅ Thin Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(8): 083515.
- [33] 宋慧瑾, 鄢 强. 工艺参数对 CrN_x 涂层膜基结合力的影响 [J]. *成都大学学报 (自然科学版)*, 2014, 33(1): 61–63.
SONG Huijin, YAN Qiang. Effect of Process Parameters on Film-Substrate Adhesion of CrN_x Coatings[J]. *Journal of Chengdu University (Natural Science Edition)*, 2014, 33(1): 61–63.
- [34] 韦习成, 李 健, 袁成清. 基体表面粗糙度对磁控溅射 TiN 涂层界面结合力的影响 [J]. *机械工程材料*, 2001, 25(1): 35–37.
WEI Xicheng, LI Jian, YUAN Chengqing. Effect of Surface Roughness on Boundary Adhesion of Magnetic

- Sputtered TiN Coating[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2001, 25(1): 35–37.
- [35] 梁爱民, 徐 洸, 王立平, 等. 离子束流密度和基底温度对 TiN 纳米薄膜性能的影响 [J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(4): 534–536.
- LIANG Aimin, XU Tao, WANG Liping, et al. Effect of Ion Beam Flux Density and the Temperature of Substrate on Properties of the TiN Nano-Films[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2005, 23(4): 534–536.
- [36] 郑立允, 赵立新, 张京军, 等. TiN/TiAlN 涂层金属陶瓷的摩擦学性能研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(增刊3): 492–495.
- ZHENG Liyun, ZHAO Lixin, ZHANG Jingjun, et al. Tribological Properties of TiN/TiAlN Coated Cermets[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(S3): 492–495.
- [37] 李振东, 詹 华, 王亦奇, 等. 干摩擦条件下基体粗糙度对 Cr-DLC 薄膜摩擦磨损性能的影响 [J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(6): 741–748.
- LI Zhendong, ZHAN Hua, WANG Yiqi, et al. Effect of Substrate Roughness on Friction and Wear Properties of Cr-DLC Films Under Dry-Sliding Condition[J]. *Tribology*, 2016, 36(6): 741–748.
- [38] GOWTHAM S, ARUNNELLAIPPAN T, RAMESHBABU N. An Investigation on Pulsed DC Plasma Electrolytic Oxidation of Cp-Ti and Its Corrosion Behaviour in Simulated Body Fluid[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 301: 63–73.
- [39] YIN Z F, ZHAO W Z, LAI W Y, et al. Electrochemical Behaviour of Ni-Base Alloys Exposed Under Oil/Gas Field Environments[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(8): 1702–1706.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation and Properties of Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti Multilayer Composite Coatings on Ti6Al4V

ZHOU Quan¹, DING Zeliang¹, WANG Yi¹, ZHANG Haibo¹, WU Fazhan²

(1. College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Zhuzhou Fengke Forestry Equipment & Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The novel Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti multilayer coatings were prepared on the surface of Ti6Al4V alloy by magnetron sputtering. The morphology, phase composition and elemental chemical state of the coating were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The bonding strength, hardness, wear behaviour and corrosion resistance of the coating were respectively evaluated by scratch tester, friction and wear tester and electrochemical workstation. The results showed that the main features of the coating surfaces were characterized by peak-type particles with uniform size and compact structure. Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti multilayer coatings showed a lower friction coefficient, higher corrosion potential and smaller corrosion current density compared with Ti6Al4V alloy, indicating good tribological properties and corrosion resistance, which could provide a good protection for Ti6Al4V alloy implant material in orthopedic applications.

Keywords: Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti coating; magnetron sputtering; gradient coating; bonding strength