

AZ31 和 Ti6Al4V 表面 Nb₂O₅ 涂层的微观结构与性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.04.003

袁乾鸿¹ 丁子戔²
王皓¹ 姚泉¹
汤迎红¹ 丁泽良¹

1. 湖南工业大学
机械工程学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 采用射频溅射技术在 AZ31 镁合金和 Ti6Al4V 钛合金表面分别沉积 Nb₂O₅ 陶瓷涂层, 对比研究其微观结构、残余应力、附着力和耐腐蚀性能。研究表明: 两种涂层试样表面组织致密, 颗粒大小均匀, 无明显的裂纹和孔洞等缺陷。当 Nb₂O₅ 涂层的厚度为 1.98 μm 时, Ti6Al4V 涂层试样的残余应力 (27.1 MPa) 比 AZ31 涂层试样的小 65.1%, 附着力 (9.24 N) 比 AZ31 涂层试样的大 13.2 倍。Nb₂O₅ 陶瓷涂层能明显提高 Ti6Al4V 和 AZ31 的耐腐蚀性能, 但在腐蚀电流密度的降低幅度、极化电阻的增大程度和保护效率方面, 镁合金涂层试样优于钛合金涂层试样。

关键词: Nb₂O₅ 涂层; AZ31; Ti6Al4V; 结合强度; 耐腐蚀性能

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)04-0020-08

引文格式: 袁乾鸿, 丁子戔, 王皓, 等. AZ31 和 Ti6Al4V 表面 Nb₂O₅ 涂层的微观结构与性能研究 [J]. 包装学报, 2022, 14(4): 20-27.

0 引言

氧化铌 (Nb₂O₅) 陶瓷具有很好的酸碱耐受性与电致变性, 高的介电常数与光折射率以及低的声子频率^[1-5], 被广泛用于光学器件^[6]、电致变色器件^[4,7]、催化剂^[1,8]和气体传感器^[9]中。近年来, Nb₂O₅ 因良好的生物相容性、耐蚀性和耐磨性而成为医用植入体表面涂层的研究热点。例如, S. T. Rajan 等^[10]通过磁控溅射技术制备的氧化铌涂层显著提高了 AZ31 基底的耐腐蚀性能, 并表现出良好的血液相容性和细胞相容性。R. L. Karlinsey 等^[11]发现, Nb₂O₅ 与模拟唾

液作用生成的羟基磷灰石, 会向种植体周围释放钙离子和磷离子, 同时会与血清蛋白和细胞整合素受体结合, 吸引成骨细胞聚集到种植体表面, 诱导骨的生成^[12]。另外, D. Velten 等^[13]采用溶胶-凝胶法在钛表面制备了 Nb₂O₅ 涂层, 该涂层不仅增强了钛的耐腐蚀性能, 而且提高了表面润湿性, 改善了细胞扩展与黏附效果。

众所周知, 涂层的结构与性能会随基底材料的不同而有所不同。研究表明, 在制备工艺参数相同的情况下, 基底材料的硬度越高, 涂层试样的硬度越高^[14]; 基底的耐蚀性越好, 涂层试样的耐蚀性越好^[15]; 基

收稿日期: 2022-05-09

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ6079); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (20A159)

作者简介: 袁乾鸿 (1999-), 男, 湖南新化人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为表面涂层材料,

E-mail: 1611439799@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研究,

E-mail: 10176@hut.edu.cn

底与涂层的热膨胀系数差异越小,涂层的附着力越大^[14];基底表面的粗糙度越小,涂层表面越光滑^[16]。

镁合金和钛合金是目前最热门的两种医用植入材料。其中,AZ31 镁合金具有与人骨相近的弹性模量,以及良好的生物可降解性和生物相容性^[17-19],是临时植入体的代表性材料;而 Ti6Al4V 钛合金在耐磨性、耐腐蚀性和生物相容性等方面具有优异的综合性能^[20],是永久性植入体的首选材料。

目前,国内关于 AZ31 和 Ti6Al4V 表面涂层改性的研究较多,但在它们表面沉积同一涂层并进行对比的研究,还未见报道。本研究采用射频溅射技术,在 AZ31 和 Ti6Al4V 基底上分别沉积 Nb₂O₅ 陶瓷涂层;利用扫描电镜和 X 射线衍射仪,观察涂层表面的微观形貌与结构,通过有限元仿真分析涂层的残余热应力,利用多功能材料表面性能试验仪和电化学工作站,对其结合性能和耐腐蚀性能进行测试,以期 Nb₂O₅ 的医学应用提供理论参考。

1 实验

1.1 实验材料

AZ31 镁合金,厚度 2 mm,东莞市帝中金属材料有限公司;Ti6Al4V 钛合金,厚度 0.8 mm,宝鸡钛业股份有限公司;硅片,厚度 500 μm,浙江立晶光电科技有限公司;无水乙醇,江苏吴江市仁和化工有限公司;Nb₂O₅ 靶,纯度为 99.99%,尺寸为 Φ75 mm × 4 mm,北京中诺新材有限公司;氩气,纯度为 99.99%,株洲九方气体有限公司;砂纸、研磨膏、氧化铝抛光粉,广州蔚仪金相试验有限公司。

1.2 实验设备

研磨抛光机,UNIPOL-810 型,沈阳科晶设备制造有限公司;超声清洗机,KQ2200DE 型,昆山市超声仪器有限公司;手动切割机,SYJH-180 型,沈阳科晶设备制造有限公司;高真空磁控溅射镀膜机,JPC-450 型,北京泰科诺科技有限公司;场发射扫描电子显微镜,SU8000 型,日本日立高新技术公司;X 射线衍射仪,U1tima IV 型,日本理学公司;多功能材料表面性能试验仪,MFT-4000 型,中国科学院兰州化学物理研究所;电化学工作站,SP-15/20A 型,法国 Bio-Logic 科学仪器公司。

1.3 基底预处理与涂层制备

1) 基底的预处理

先用锉刀去除基底周边毛刺后,再用 SiC 砂

纸打磨基底表面。其中,AZ31 基底使用 2000# 和 5000#SiC 砂纸打磨,Ti6Al4V 基底则使用 240#、400#、800#、1200# 和 2000#SiC 砂纸依次打磨。随后,采用 W5 金刚石研磨膏和 W1.5 氧化铝抛光液分别抛光基底,直至表面达镜面效果。将打磨好的基底放入超声清洗器中用无水乙醇清洗 2 min,再用吹风机吹干表面。

2) 涂层的制备

将经过预处理的基底和硅片置入磁控溅射镀膜机中,先对基底和靶材分别进行等离子清洗,以去掉表面异物,清洗参数为:真空度 1×10^{-3} Pa,氩气流量 20 mL/min,溅射功率 200 W,清洗时间 15 min。再用射频溅射 Nb₂O₅ 陶瓷靶的方式沉积涂层,制备参数为:溅射功率 250 W,溅射时间 270 min,氩气流量 20 mL/min,真空度 1×10^{-3} Pa。为了表述方便,将 AZ31 和 Ti6Al4V 基底的涂层试样分别记为 R1 和 R2。

1.4 涂层的表征与检测

1) 采用 SU8000 型场发射扫描电子显微镜,观察涂层的表面形貌与断面特征。

2) 采用 U1tima IV 型 X 射线衍射仪,分析涂层的物相与晶体结构。

3) 利用 MFT-4000 型多功能材料表面性能试验仪,采用划痕法检测涂层的结合强度。实验参数如下:划痕长度 6 mm,R1 和 R2 试样的最大加载力分别为 10 N 和 50 N,加载速度分别为 10 N/min 和 50 N/min。测试期间,系统自动记录声信号、摩擦系数、摩擦力和加载力随划痕长度的变化曲线。涂层发生初次脱落时的加载力称为临界载荷,通常被用来表示涂层的结合力^[21-22]。当声信号很弱时,需要结合载荷曲线与划痕形貌来确定涂层的结合力。

4) 利用 SP-15/20A 型电化学工作站得到动电位极化曲线,分析涂层的耐腐蚀性能。测试时,采用三电极系统,其中试样、饱和 Ag/AgCl 和 Pt 片分别作为工作电极、参比电极和辅助电极。实验前,将试样与铜线相接,使用热熔胶密封试样,只留出 1 cm × 1 cm 大小与腐蚀介质接触。腐蚀溶液的成分为 Na₂HPO₄·12H₂O (1.44 g/L)、NaCl (8 g/L)、KCl (0.2 g/L)。待开路电位稳定后,测试动电位极化曲线,实验参数如下:扫描速率为 1 mV/s,R1 和 R2 试样的电位扫描范围分别为 -1.8~0 V 和 0.3~2 V。测试结束后,使用 Tafel 外推法对极化曲线进行拟合,得

到自腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr})、阳极斜率 (β_a) 以及阴极斜率 (β_c)，再根据公式 (1) ~ (3) [23-25] 分别计算极化电阻 (R_p)、保护效率 (P_i) 和孔隙率 (P)。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)}, \quad (1)$$

$$P_i = \left(1 - \frac{I_{\text{corr}}^c}{I_{\text{corr}}^0} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{\frac{-|\Delta E_{\text{corr}}|}{\beta_{as}}}. \quad (3)$$

式中： I_{corr}^c 、 I_{corr}^0 分别为涂层试样和基底的腐蚀电流密度；

R_{ps} 、 R_p 分别为基底与涂层试样的极化电阻；

ΔE_{corr} 为涂层试样与基底的腐蚀电位之差；

β_a 和 β_c 分别为涂层试样的阳极与阴极斜率；

β_{as} 为基底的阳极斜率。

1.5 涂层的残余热应力分析

采用有限元分析软件 ANSYS15.0 对涂层的残余热应力进行分析。由于分析模型是轴对称结构的圆柱体，故选取轴剖面的 1/2 来分析，如图 1 所示。设基底的半径和高度均为 $25 \mu\text{m}$ ，涂层厚度 H 为 $2 \mu\text{m}$ 。采用 PLANE13 二维平面热力耦合单元对几何模型进行网格划分，并细分涂层以及基底与涂层结合界面附近区域的网格，如图 2 所示。为简化分析，假设涂层材料各向同性，涂层无缺陷且与基底结合良好，沉积期间的涂层呈无应力状态 [19, 26]。涂层沉积温度 t_1 为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [22]，冷却至室温 t_2 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) 后，涂层内部产生残余热应力。AZ31、Ti6Al4V 和 Nb_2O_5 的热物性参数 [23, 27-28] 如表 1 所示。

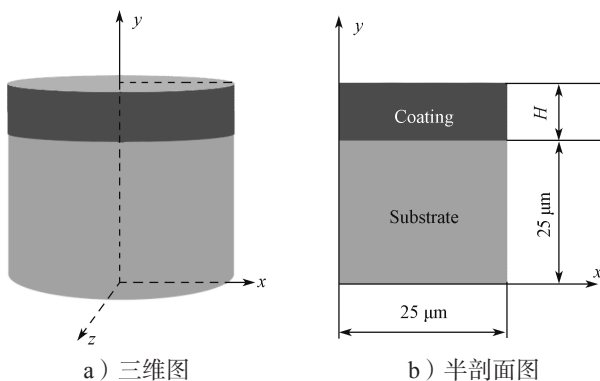


图 1 几何模型

Fig. 1 Geometric model

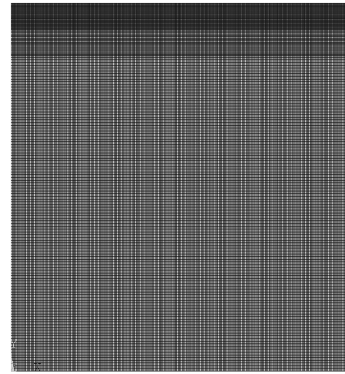


图 2 有限元分析模型

Fig. 2 Finite element analysis model

表 1 材料的热物性参数

Table 1 Thermophysical parameters of materials

材料	弹性模量 /GPa	热膨胀系数 /(10^{-6} K^{-1})	泊松比
AZ31	45	26.0	0.34
Ti6Al4V	114	8.9	0.34
Nb_2O_5	60	5.8	0.20

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观形貌

图 3 为沉积在硅片上的 Nb_2O_5 涂层断面 SEM 照片。由图可见，涂层与基底的结合界面清晰且无明显微裂纹，这说明涂层与基底结合良好，涂层质量高 [21]。另外，涂层呈现出明显的柱状形貌，这是低温下溅射沉积涂层的典型特征 [29]。涂层的厚度约为 $1.98 \mu\text{m}$ ，与预期的 $2 \mu\text{m}$ 很接近。磁控溅射涂层的厚度通常与沉积时间、溅射功率、气体流量等因素有关 [30-31]。

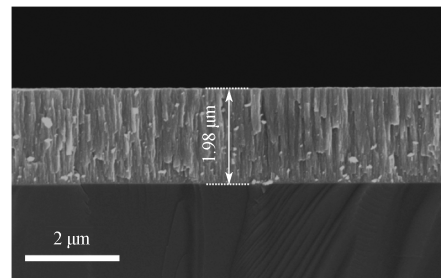


图 3 Nb_2O_5 涂层横截面 SEM 照片

Fig. 3 Cross-sectional SEM picture of Nb_2O_5 coating

图 4 为涂层试样表面 SEM 照片。从图中可以看出，在相同的沉积条件下，两涂层试样表面形貌无显著差异，均呈现菜花状结构，且没有明显裂纹、孔洞等缺陷。好的涂层质量能有效阻止腐蚀离子对基底的侵蚀，为基底提供良好的腐蚀保护。

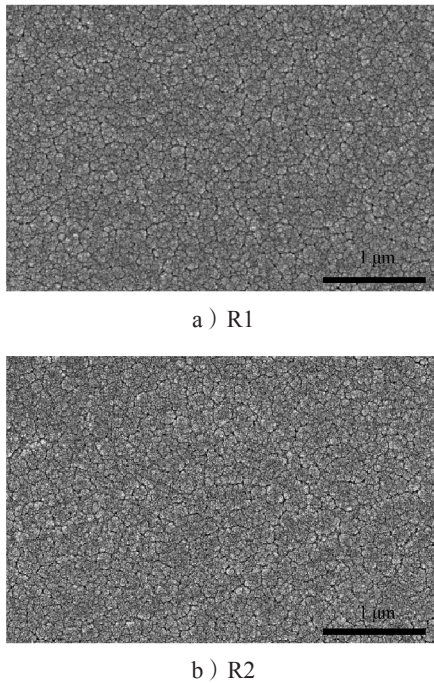
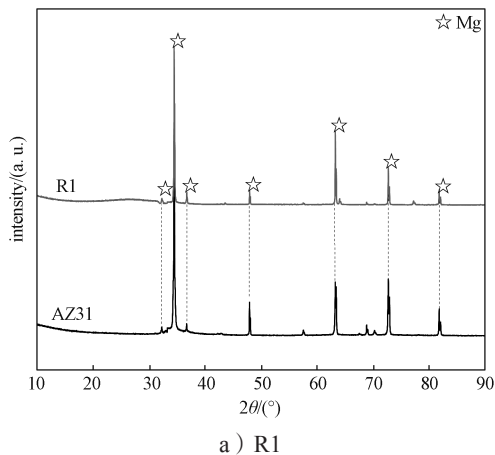


图 4 涂层试样表面 SEM 照片

Fig. 4 Surface SEM picture of coating samples

2.2 涂层的物相组成

图 5 为涂层试样及其对应基底的 XRD 图谱。由图可知, R1 和 R2 试样分别出现了与基底特征元素 Mg (图 5a) 和 Ti (图 5b) 相对应的特征峰, 这可能是由于涂层厚度太薄和基底元素扩散所致。此外, 2θ 在 $20^\circ \sim 40^\circ$ 之间, 两种试样均出现了小驼峰, 这与文献 [3, 32] 描述的 Nb_2O_5 特征峰的 2θ 区间完全一致, 说明试样中的 Nb_2O_5 涂层呈非晶状态。对于低温下磁控溅射沉积的非结晶 Nb_2O_5 涂层来说, 通过热处理可以提高其结晶率。Ö. D. Coşkun 等 [3] 的研究显示, 当退火温度达到 500°C 时, Nb_2O_5 涂层开始结晶, 当温度升高到 600°C 时, 衍射峰强度明显增大。



a) R1

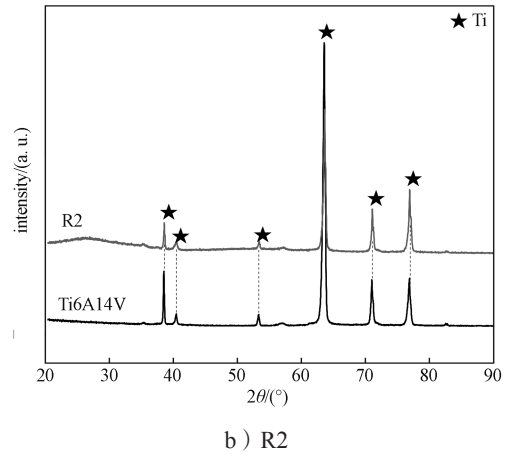
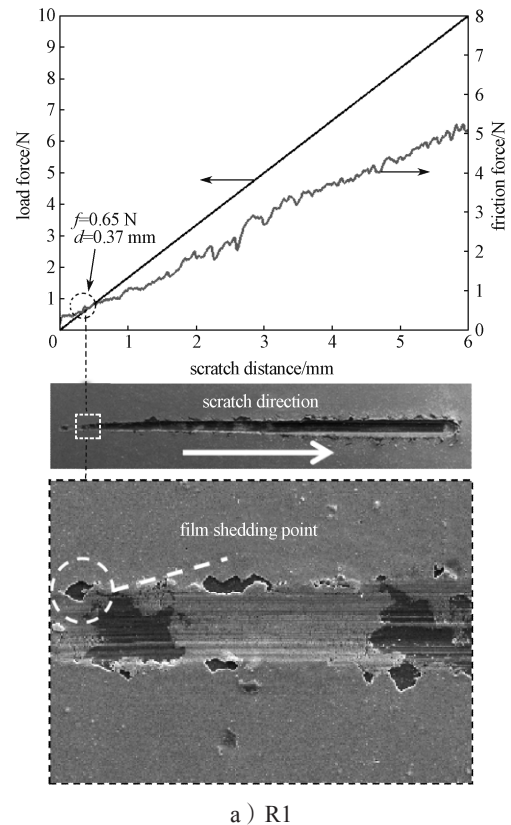


图 5 试样的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of coating samples

2.3 涂层的结合强度

图 6 为试样的划痕试验结果。由图 6a 可知, R1 试样在划痕长度为 0.37 mm 处, 涂层脱落并露出了基底, 此时的加载力为 0.65 N , 表明 R1 试样 Nb_2O_5 涂层与 AZ31 基底的结合强度为 0.65 N 。对于 R2 试样来说 (图 6b), 划痕长度为 1.11 mm 时, 发生了涂层脱落和基底暴露, 此时 Nb_2O_5 涂层与 Ti6Al4V 基底的结合强度为 9.24 N , 这是 R1 试样结合强度的



a) R1

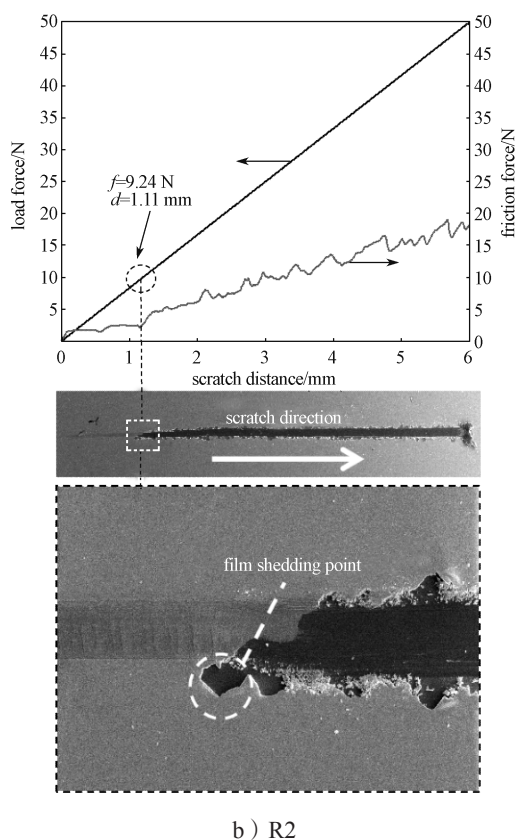


图 6 涂层试样的划痕曲线和对应的划痕形貌
Fig. 6 Scratch curve and corresponding scratch morphology of coating samples

14.2 倍。造成两种试样涂层结合强度相差如此之大的主要原因是基底材料的热膨胀系数。因为涂层与基底之间的热膨胀系数差异越大，两者结合界面的残余热应力越大，其结合性能越差^[33-34]。

为了定量评估基底材料对涂层残余应力的影响，利用 ANSYS 有限元软件对涂层试样的残余热应力进行有限元仿真分析，结果如图 7 所示。从图中可以看出，R2 试样的最大残余热应力为 27.1 MPa，比 R1 试样的最大残余热应力（77.6 MPa）小 65.1%。这是由于相较于镁合金 AZ31 的热膨胀系数（ $26 \times 10^{-6} / \text{K}$ ），钛合金 Ti6Al4V（ $8.9 \times 10^{-6} / \text{K}$ ）与 Nb_2O_5 的热膨胀系数（ $5.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ ）更接近^[23, 28]，因此 R2 试样具有较小的最大残余应力和较高的结合强度。

2.4 涂层的耐腐蚀性能

图 8 是 AZ31、Ti6Al4V 和涂层试样的动电位极化曲线。通过 Tafel 外推法以及公式（1）~（3）计算得到如表 2 所示的腐蚀数据。从表中数据可以看出，与未涂层的 AZ31 和 Ti6Al4V 合金相比，各自对应的涂层试样 R1 和 R2 的腐蚀电位升高、极化电阻

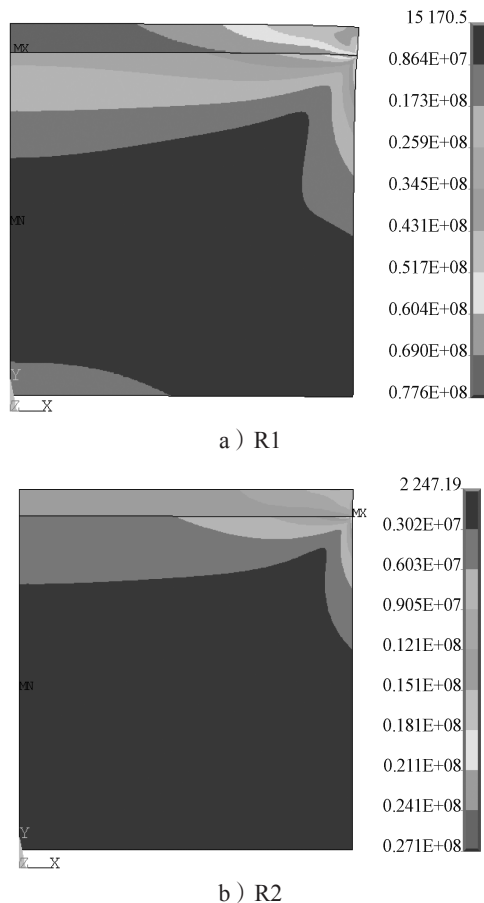


图 7 涂层试样的残余应力云图
Fig. 7 Residual stress nephogram of coating samples

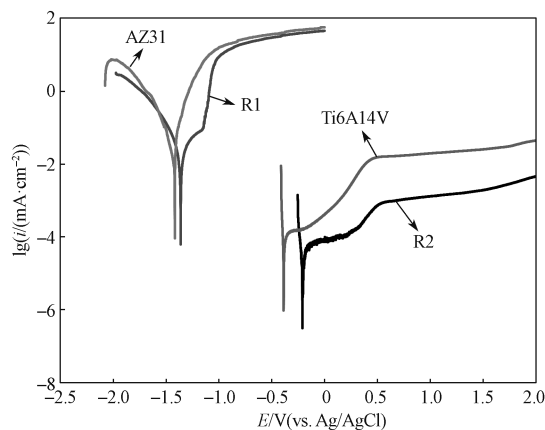


图 8 试样的动电位极化曲线
Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of samples

增大、腐蚀电流密度减小。腐蚀电流密度越低，极化电阻越大，试样的耐腐蚀性能越好；腐蚀电位越高，试样被腐蚀的可能性越小^[21]。因此， Nb_2O_5 涂层能明显提高 AZ31 和 Ti6Al4V 合金的耐腐蚀性能。不过， Nb_2O_5 涂层对 AZ31 的保护效率（70.6%）远

远高于对 T6Al4V 的保护效率 (40.0%)。这是因为 Ti6Al4V 表面很容易被氧化生成致密的惰性钝化膜, 固有耐蚀性好^[21]; 而 Mg 的标准电极电位低、化学性质活泼, 使得 AZ31 在潮湿环境下容易腐蚀, 在含 Cl⁻ 离子的环境下更容易降解。但是, 惰性 Nb₂O₅ 陶瓷涂层在 AZ31 与腐蚀介质之间形成了一道屏障, 阻止了腐蚀离子的攻击, 从而有效改善了 AZ31 的耐腐

蚀性能。另外, R2 试样的耐腐蚀性能要高于 R1 试样, 这是由于 Ti6Al4V 本身的耐蚀性要强于 AZ31, R2 比 R1 的结合强度要高 (结合性能越好的涂层其耐腐蚀性能越好^[35]), 而且 R2 试样的孔隙率为 7.7×10^{-8} % 较 R1 试样的 2.0% 低近 8 个数量级, 意味着其更难受到介质的攻击^[36-37]。

表 2 试样的腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters of samples

样品	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(mA \cdot cm^{-2})$	$\beta_a/(mV \cdot decade^{-1})$	$\beta_c/(mV \cdot decade^{-1})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^2)$	$P/\%$	$P_f/\%$
AZ31	-1.417	5.3×10^{-3}	47.3	12.6	8.2×10^2		
R1	-1.362	1.5×10^{-3}	19.9	19.2	2.8×10^3	2.0	70.6
Ti6Al4V	-0.387	1.5×10^{-5}	20.9	11.8	2.2×10^5		
R2	-0.208	9.0×10^{-6}	26.6	40.8	7.8×10^5	7.7×10^{-8}	40.0

3 结论

本研究采用射频溅射法, 在 AZ31 镁合金和 Ti6Al4V 钛合金表面分别制备了厚度相同的 Nb₂O₅ 陶瓷涂层, 对比研究了它们的微观结构、残余应力、附着力和耐腐蚀性能, 可得如下结论:

1) 两种涂层试样表面具有相似的表面特征, 即组织致密, 颗粒大小均匀, 无明显裂纹和孔洞等缺陷。

2) 当 Nb₂O₅ 涂层的厚度为 1.98 μm 时, Ti6Al4V 涂层试样的残余应力 (27.1 MPa) 比 AZ31 涂层试样的小 65.1%, 附着力 (9.24 N) 比 AZ31 涂层试样 (0.65 N) 的大 13.2 倍。

3) Nb₂O₅ 陶瓷涂层能明显提高 AZ31 和 Ti6Al4V 的耐腐蚀性能, 但在腐蚀电流密度的降低幅度、极化电阻的增大程度和保护效率方面, 镁合金涂层试样优于钛合金涂层试样。

参考文献:

- [1] NICO C, MONTEIRO T, GRAÇA M P F. Niobium Oxides and Niobates Physical Properties: Review and Prospects[J]. Progress in Materials Science, 2016, 80: 1-37.
- [2] BABAEI K, FATTAH-ALHOSSEINI A, CHAHARMAHALI R. A Review on Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Niobium: Mechanism, Properties and Applications[J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 21: 100719.
- [3] COŞKUN Ö D, DEMIREL S, ATAK G. The Effects of Heat Treatment on Optical, Structural, Electrochromic and Bonding Properties of Nb₂O₅ Thin Films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 648: 994-1004.
- [4] HUANG Y S, ZHANG Y Z, HU X F. Structural, Morphological and Electrochromic Properties of Nb₂O₅ Films Deposited by Reactive Sputtering[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 77(2): 155-162.
- [5] MAČEK M, OREL B. Electrochromism of Sol-Gel Derived Niobium Oxide Films[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 54(1/2/3/4): 121-130.
- [6] AI W J, XIONG S M. Structural and Optical Properties of Nb₂O₅ Films Prepared by Dual Ion Assisted Deposition[J]. Optics & Laser Technology, 2022, 150: 107850.
- [7] YAO D D, RANI R A, O' MULLANE A P, et al. High Performance Electrochromic Devices Based on Anodized Nanoporous Nb₂O₅[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(1): 476-481.
- [8] 李应成, 岳斌, 杨为民, 等. 铌酸/氧化铌在多相催化反应中的应用[J]. 化学通报, 2005, 68(3): 172-178.
- [9] LI Yingcheng, YUE Bin, YANG Weimin, et al. Niobic Acid/Niobium Oxide-Properties and Applications in Heterogeneous Catalysis[J]. Chemistry, 2005, 68(3): 172-178.
- [10] RANI R A, ZOOLFAKAR A S, OU J Z, et al. Nanoporous Nb₂O₅ Hydrogen Gas Sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 176: 149-156.
- [11] RAJAN S T, DAS M, AROCKIARAJAN A. Biocompatibility and Corrosion Evaluation of Niobium Oxide Coated AZ31B Alloy for Biodegradable Implants[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,

- 2022, 212: 112342.
- [11] KARLINSEY R L, HARA A T, YI K, et al. Bioactivity of Novel Self-Assembled Crystalline Nb₂O₅ Microstructures in Simulated and Human Salivas[J]. *Biomedical Materials*, 2006, 1(1): 16–23.
- [12] DAUGAARD H, BECHTOLD J E, SOBALLE K. HA-Coated Implant: Bone Interface in Total Joint Arthroplasty[M]. London: Springer, 2014: 91–119.
- [13] VELTEN D, EISENBARTH E, SCHANNE N, et al. Biocompatible Nb₂O₅ Thin Films Prepared by Means of the Sol-Gel Process[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2004, 15(4): 457–461.
- [14] BHATTACHARYYA A S, MISHRA S K, MUKHERJEE S, et al. A Comparative Study of Si-C-N Films on Different Substrates Grown by RF Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478(1/2): 474–478.
- [15] WANG Y, NORTHWOOD D O. Effect of Substrate Material on the Corrosion of TiN-Coated Stainless Steels in Simulated Anode and Cathode Environments of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(2): 483–488.
- [16] GHIMBEU C M, SIMA F, OSTACI R V, et al. Crystalline Vanadium Nitride Ultra-Thin Films Obtained at Room Temperature by Pulsed Laser Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 211: 158–162.
- [17] NARAYAN R. *Biomedical materials*[M]. New York: Springer, 2009: 1–47.
- [18] CHEN J X, TAN L L, YU X M, et al. Mechanical Properties of Magnesium Alloys for Medical Application: A Review[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 87: 68–79.
- [19] 张海波, 丁泽良, 单湘衡, 等. 镁合金表面 TaC/TaC-Mg/Mg 梯度涂层的残余热应力分析 [J]. *包装学报*, 2020, 12(5): 45–51.
ZHANG Haibo, DING Zeliang, SHAN Xiangheng, et al. Analysis of Thermal Residual Stresses of TaC/TaC-Mg/Mg Gradient Coating on Magnesium Alloy[J]. *Packaging Journal*, 2020, 12(5): 45–51.
- [20] DE ALMEIDA BINO M C, EURÍDICE W A, GELAMO R V, et al. Structural and Morphological Characterization of Ti6Al4V Alloy Surface Functionalization Based on Nb₂O₅ Thin Film for Biomedical Applications[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 557: 149739.
- [21] 周 泉. 医用钛合金表面 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 复合涂层的制备与性能研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2020.
- ZHOU Quan. Preparation and Properties of Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti Composite Coating on Titanium Alloy for Medical Application[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2020.
- [22] DING Z L, ZHOU Q, WANG Y, et al. Microstructure and Properties of Monolayer, Bilayer and Multilayer Ta₂O₅-Based Coatings on Biomedical Ti-6Al-4V Alloy by Magnetron Sputtering[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 1133–1144.
- [23] DING Z Y, TANG Y H, LIU L, et al. Improving the Adhesive, Mechanical, Tribological Properties and Corrosion Resistance of Reactive Sputtered Tantalum Oxide Coating on Ti6Al4V Alloy via Introducing Multiple Interlayers[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(5): 5983–5994.
- [24] NOZAWA K, ARAMAKI K. One- and Two-Dimensional Polymer Films of Modified Alkanethiol Monolayers for Preventing Iron from Corrosion[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(1): 57–73.
- [25] RAHMOUNI K, BESNARD A, OULMI K, et al. In Vitro Corrosion Response of CoCrMo and Ti-6Al-4V Orthopedic Implants with Zr Columnar Thin Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 436: 128310.
- [26] 谢玲玲, 陈文亮, 牛亚然, 等. C/C 材料表面 ZrB₂-SiC 功能梯度涂层残余应力分析 [J]. *表面技术*, 2016, 45(12): 97–103.
XIE Lingling, CHEN Wenliang, NIU Yaran, et al. Residual Stress in ZrB₂-SiC Functionally Graded Coating on C/C Substrate[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(12): 97–103.
- [27] CHEN H C, HUANG C Y, CHENG P W. Stress Mechanisms of SiO₂ and Nb₂O₅ Thin Films Sputtered on Flexible Substrates Investigated by Finite Element Method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 449–457.
- [28] 丁一帆, 单湘衡, 袁乾鸿, 等. 钛合金 TC4 表面医用氧化物陶瓷涂层的残余热应力分析 [J]. *包装学报*, 2022, 14(1): 32–39.
DING Yifan, SHAN Xiangheng, YUAN Qianhong, et al. Analysis of Residual Thermal Stress of Medical Oxide Ceramic Coating on TC4 Titanium Alloy[J]. *Packaging Journal*, 2022, 14(1): 32–39.
- [29] CHANG Y Y, WENG S Y, CHEN C H, et al. High Temperature Oxidation and Cutting Performance of AlCrN, TiVN and Multilayered AlCrN/TiVN Hard Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 332: 494–503.
- [30] MAIDUL HAQUE S, SAGDEO P R, SHINDE D

- D, et al. Extended X-Ray Absorption Fine Structure Measurements on Asymmetric Bipolar Pulse Direct Current Magnetron Sputtered Ta₂O₅ Thin Films[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(22): 6744–6751.
- [31] CHEN H X, DING J J, SHI F, et al. Optical Properties of Ti-Doped ZnO Films Synthesized via Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 534: 59–63.
- [32] ZHANG P, PENG C, LI H, et al. Wavelength-Dependent Generation of Reactive Species in the Photodegradation Process over Pure and C-Doped Nb₂O₅[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120406.
- [33] ZHANG X C, GONG J M, TU S D. Effect of Spraying Condition and Material Properties on the Residual Stress in Plasma Spraying[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2004, 20(2): 149–153.
- [34] 王力, 王海斗, 底月兰, 等. 热障涂层应力产生机制及分布特征[J]. *材料导报*, 2021, 35(17): 17143–17149.
- WANG Li, WANG Haidou, DI Yuelan, et al. Stress Generation Mechanism and Distribution Characteristics in Thermal Barrier Coatings[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(17): 17143–17149.
- [35] OU Y X, LIN J, TONG S, et al. Structure, Adhesion and Corrosion Behavior of CrN/TiN Superlattice Coatings Deposited by the Combined Deep Oscillation Magnetron Sputtering and Pulsed Dc Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 293: 21–27.
- [36] KHALESI F, FARHADIAN M, RAEISSI K. Porosity Tailoring of Electrophoretically Derived Zirconia Coatings Using Acidic and Alkaline-Based Sol-Gel Post-Treatment to Enhance Anti-Corrosion Performance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 425: 127692.
- [37] HEMMASIAN ETTEFAGH A, GUO S M, RAUSH J. Corrosion Performance of Additively Manufactured Stainless Steel Parts: A Review[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101689.

(责任编辑: 邓光辉)

Microstructure and Performance of Nb₂O₅ Coatings on AZ31 and Ti6Al4V

YUAN Qianhong¹, DING Ziyu², WANG Hao¹, YAO Quan¹, TANG Yinghong¹, DING Zeliang¹

(1. College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Nb₂O₅ ceramic coatings were prepared on Ti6Al4V titanium alloy and AZ31 magnesium alloy by RF magnetron sputtering. The microstructure, residual stress, adhesion, and corrosion resistance of the coatings were studied. The results show that both layers are dense with uniform particles in size and no apparent defects as micro-cracks and holes. When the thickness of the Nb₂O₅ coating is 1.98 μm, the residual stress (27.1 MPa) of the coated Ti6Al4V sample is 65.1% lower than that of the coated AZ31 while the adhesion (9.24 N) is 13.2 times higher than that of the coated AZ31 sample. Nb₂O₅ ceramic coating can effectively enhance the corrosion resistance of Ti6Al4V and AZ31. However, the coated AZ31 sample is superior to the coated Ti6Al4V sample in decreasing corrosion current density, increasing polarization resistance, and protection efficiency.

Keywords: Nb₂O₅ coating; AZ31; Ti6Al4V; bonding strength; corrosion resistance