

溅射工艺参数对氧化铌涂层微观结构与耐蚀性的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.04.004

李海洋 王 皓 胡旭军
李文元 丁泽良

湖南工业大学
机械工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要: 为揭示溅射工艺参数对氧化铌涂层耐蚀性的影响规律, 采用直流反应溅射技术在 AZ31 镁合金表面制备了不同工艺参数的氧化铌涂层, 并通过扫描电镜和电化学工作站对涂层进行微观结构及耐蚀性测试。结果表明: 氧气流量对涂层微观结构的影响不显著, 但涂层的耐蚀性随氧气流量的增加而降低; 当溅射功率由 60 W 增大到 100 W 时, 涂层表面的致密性变差, 甚至出现裂纹, 耐蚀性则先增强后减弱; 随着沉积时间由 180 min 增加到 420 min, 涂层的厚度增加、致密性下降, 对基底的腐蚀保护效果先增强后减弱。

关键词: 镁合金; 氧化铌; 涂层; 反应溅射; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)04-0029-10

引文格式: 李海洋, 王 皓, 胡旭军, 等. 溅射工艺参数对氧化铌涂层微观结构与耐蚀性的影响 [J]. 包装学报, 2023, 15(4): 29-38.

氧化铌涂层具有优异的化学惰性和生物相容性, 是一种很有应用前景的人造植入体表面改性材料^[1-2]。氧化铌涂层可以显著提高镁合金、钛合金和不锈钢等金属植入材料的耐蚀性^[3-5], 并能促进羟基磷灰石的形成和细胞的黏附、分化与增殖^[6-7]。相较于 316L 和 Ti6Al4V 等金属材料, 氧化铌涂层对细胞的毒性低、诱导炎症少^[5, 8]。另外, 与 TiO₂ 和 ZrO₂ 等金属氧化物膜相比, 氧化铌涂层表现出更优的耐蚀性和生物相容性^[9]。

氧化铌涂层的微观结构和性能与制备方法及工艺参数有密切关系。目前, 氧化铌涂层的主要制备方法有磁控溅射沉积^[10-11]、电子束沉积^[12]、溶胶凝胶^[3]和等离子体电解氧化^[13]等。不同工艺方法制备的涂层, 其性能相差较大; 即使在同一工艺下采用不

同参数制备的涂层, 涂层的微观结构和性能也存在差异。M. Mazur 等^[14]研究发现, 当溅射功率由 200 W 增大到 600 W 时, HfO₂ 涂层的表面粗糙度由 1.0 nm 增大到 6.0 nm, 孔隙率由 29.4% 降低到 3.3%, 而硬度和弹性模量则分别由 4.9 GPa 和 82.4 GPa 增大到 12.0 GPa 和 147.4 GPa。Gao Z. Y. 等^[15]研究发现, 当 Al 靶溅射功率由 50 W 增大到 150 W 时, 经直流溅射 Al 涂层改性的 AZ31 镁合金的腐蚀电位升高 245 mV, 腐蚀电流密度减小 5.657 A/cm², 合金的耐蚀性增强。Zhang B.^[16]通过磁控溅射技术在玻璃衬底上沉积了氧化铟锡钽 (ITTO) 涂层, 发现随着氧气流量由 0 mL/min 增大到 1.5 mL/min, 涂层试样的片电阻增加, 光学带隙减小。M. F. Pillis 等^[11]采用直流反应溅射技术在 316 不锈钢表面制备了氧化铌涂层,

收稿日期: 2023-02-13

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2023JJ50163); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (20A159)

作者简介: 李海洋 (1999-), 男, 山东济宁人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为表面涂层材料,

E-mail: 978471714@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

发现随着沉积时间的增加,涂层厚度增加,但腐蚀电流密度增大,耐蚀性降低。尽管国内外学者对氧化铌涂层的研究较多,但是关于磁控溅射参数对溅射氧化铌涂层耐蚀性的影响研究,还鲜有报道。

本研究采用反应溅射技术在 AZ31 镁合金表面制备氧化铌涂层,通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和电化学工作站对涂层进行检测,探讨氧气流量、溅射功率和沉积时间 3 个磁控溅射参数对氧化铌涂层微观结构和耐蚀性的影响,以期反应溅射氧化铌涂层的工艺参数选择提供参考。

1 实验部分

1.1 主要实验材料

基底材料:AZ31 镁合金薄板,厚度为 2 mm,东莞市联维镁合金材料有限公司;硅片,厚度为 0.5 mm,广州方岛半导体有限公司。

靶材:Nb 靶,纯度为 99.99%,尺寸为 $\Phi 75$ mm $\times$ 4 mm,北京中诺新材料有限公司。

气体:氩气和氧气,纯度为 99.99%,株洲九方气体有限公司。

抛光材料:砂纸、研磨膏、氧化铝抛光粉,广州蔚仪金相试验有限公司。

清洗溶剂:无水乙醇,辽阳市澳迈商贸有限公司。

1.2 实验设备与仪器

UNIPOL-810 型研磨抛光机,沈阳科晶设备制造有限公司;KQ2200DE 型超声清洗机,昆山市超声仪器有限公司;SYJH-180 型手动金相切割机,沈阳科晶设备制造有限公司;JPC-450 型高真空磁控溅射镀膜机,北京泰科诺科技有限公司;SU8000 型场发射扫描电子显微镜,日本日立高新技术公司;SP-15/20A 型电化学工作站,法国 Bio-Logic 科学仪器公司。

1.3 涂层制备

在涂层制备前,需对镁合金基底进行预处理,具体步骤如下:1)使用 1200~5000#SiC 砂纸依次打磨基底;2)采用 W5 金刚石研磨膏和 W1.5 氧化铝抛光液抛光基底,直至达到镜面效果;3)利用金相切割机将基底切割成 10 mm $\times$ 10 mm 和 20 mm $\times$ 10 mm 两种尺寸的试样;4)将切割后的试样放入装有无水乙醇的超声清洗机中清洗 2 min,随后用吹风机吹干备用。

将预处理后的镁合金与硅片安装在高真空磁控溅射镀膜机基片台上,对其进行等离子清洗。清洗参数为:真空度 1×10^{-3} Pa、氩气流量 20 mL/min、射频功率 200 W、清洗时间 15 min。然后,在真空度为 1×10^{-3} Pa、氩气流量为 40 mL/min、靶基距离为 75 mm 的条件下,分别改变氧气流量、溅射功率和沉积时间 3 个参数制备氧化铌涂层,详细参数如表 1 所示。

表 1 反应溅射氧化铌涂层的制备参数

Table 1 Preparation parameters of niobium oxide coating deposited by reactive sputtering

试样代号	氧气流量 / (mL·min ⁻¹)	溅射功率 / W	沉积时间 / min
F1/P1	0.5	60	240
F2	1.0	60	240
F3	1.5	60	240
F4	2.0	60	240
F5	3.0	60	240
P2	0.5	70	240
P3/S2	0.5	80	240
P4	0.5	90	240
P5	0.5	100	240
S1	0.5	80	180
S3	0.5	80	300
S4	0.5	80	360
S5	0.5	80	420

1.4 表征与测定

1)厚度与表面形貌表征:利用 SU800 型场发射扫描电子显微镜对涂层的厚度及表面形貌进行表征。

2)耐蚀性测定:利用 SP-15/20A 型电化学工作站,通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectra, EIS) 分析涂层的耐蚀性。测试条件为:在 37 ℃ 恒温环境下,采用三电极系统,其中工作电极、参比电极和辅助电极分别为试样、饱和 Ag/AgCl 和 Pt 片;电解液采用 pH=7.4 的 PBS 磷酸盐溶液,其成分为 Na₂HPO₄ (1.420 g/L)、K₂HPO₄ (0.240 g/L)、NaCl (8.010 g/L)、KCl (0.201 g/L)。每个试样测试 3 次,结果取平均值。

利用塔菲尔外推法拟合极化曲线,得到试样的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}) 等腐蚀参数。涂层的腐蚀保护效率 (P_i) 由式 (1) [17] 计算得到:

$$P_i = \left(1 - \frac{I_{\text{coated}}}{I_{\text{uncoated}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_{coated} 和 I_{uncoated} 分别为涂层试样和基底的腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

2.1 溅射参数对氧化铌涂层厚度的影响

2.1.1 氧气流量的影响

不同氧气流量下制备的氧化铌涂层厚度如图 1 所示。由图可以看出, 当氧气流量从 0.5 mL/min 增加到 3.0 mL/min 时, 涂层厚度由 846 nm 减小到 494 nm。涂层厚度的变化一方面是由于氧气含量的增加不仅减少了氩气的电离率, 而且削弱了氩离子对靶材的入射能量, 从而使得沉积到基底表面的靶材粒子数量减少^[18]; 另一方面是由于铌靶表面形成的氧吸附层和氧化层降低了靶材的溅射率^[19]。

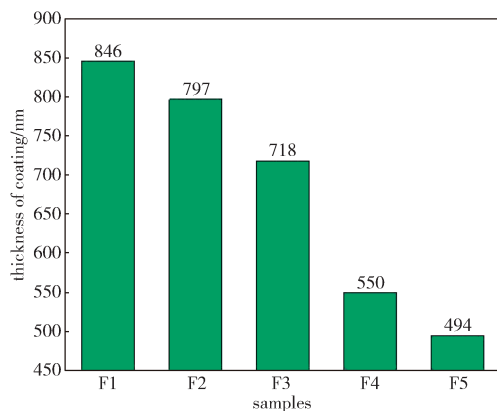


图 1 不同氧气流量下制备的氧化铌涂层厚度

Fig. 1 Thickness of niobium oxide coatings prepared at different oxygen flows

2.1.2 溅射功率的影响

不同溅射功率下制备的氧化铌涂层厚度如图 2 所示。

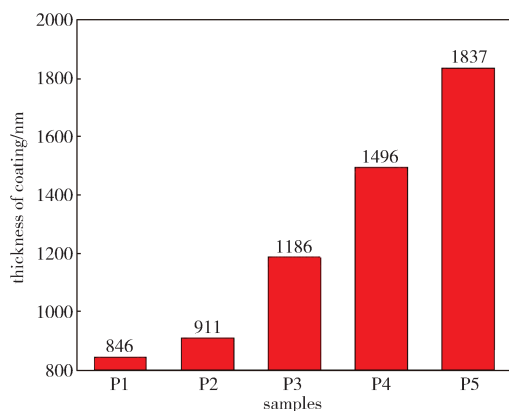


图 2 不同溅射功率下制备的氧化铌涂层厚度

Fig. 2 Thickness of niobium oxide coatings prepared at different sputtering power

由图 2 可知, 随着溅射功率的增大, 涂层厚度

增大。这是由于增大溅射功率后, 氩气的电离率升高和氩离子的溅射能量增大, 从而导致更多的靶材原子或分子被溅射出来并沉积到基底表面, 增加了涂层厚度^[20]。

2.1.3 沉积时间的影响

不同沉积时间下制备的氧化铌涂层厚度如图 3 所示。由图可知, 随着沉积时间的增加, 涂层厚度迅速增大。这是由于在其他溅射参数不变的情况下, 涂层厚度与沉积时间呈正相关^[21]; 另一方面, 随着沉积时间的增加, 基底的温度升高提高了涂层的沉积率, 从而导致涂层厚度增加^[22]。

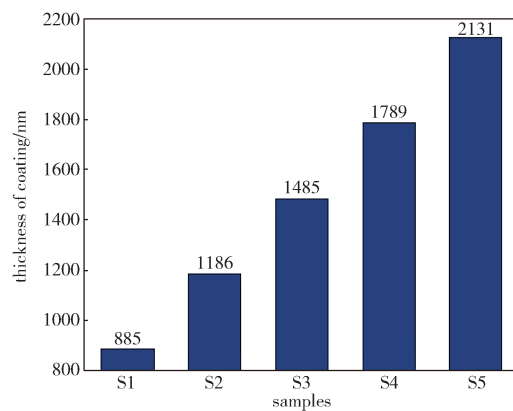


图 3 不同沉积时间下制备的氧化铌涂层厚度

Fig. 3 Thickness of niobium oxide coatings prepared at different deposition time

2.2 溅射参数对氧化铌涂层表面形貌的影响

图 4 为不同溅射参数下制备的氧化铌涂层表面 SEM 照片。

由图 4a 可知, 不同氧气流量下制备的氧化铌涂层表面特征相似, 即结构致密、颗粒大小均匀。这说明氧气流量对涂层微观形貌的影响较小^[23]。

由图 4b 可知, 不同溅射功率下制备的氧化铌涂层表面呈现出不同的特征。当溅射功率由 60 W 增加到 80 W 时, 表面颗粒明显增大; 溅射功率为 90 W 时, 表面出现了裂纹; 溅射功率继续增大至 100 W 时, 裂纹更多、裂缝更大。这是因为在溅射功率较大的条件下, 溅射速率较高, 容易导致沉积在表面的粒子来不及扩散而发生聚集^[24]; 而且涂层增厚后, 其内应力和涂 / 基界面应力增大, 使得涂层的内聚强度和结合强度降低^[25-26]。

由图 4c 可知, 随沉积时间的增多, 涂层表面颗粒逐渐增大, 尤其是沉积时间增加到 360 min 后, 涂层表面颗粒之间出现了较大的缝隙和空洞。这可能是

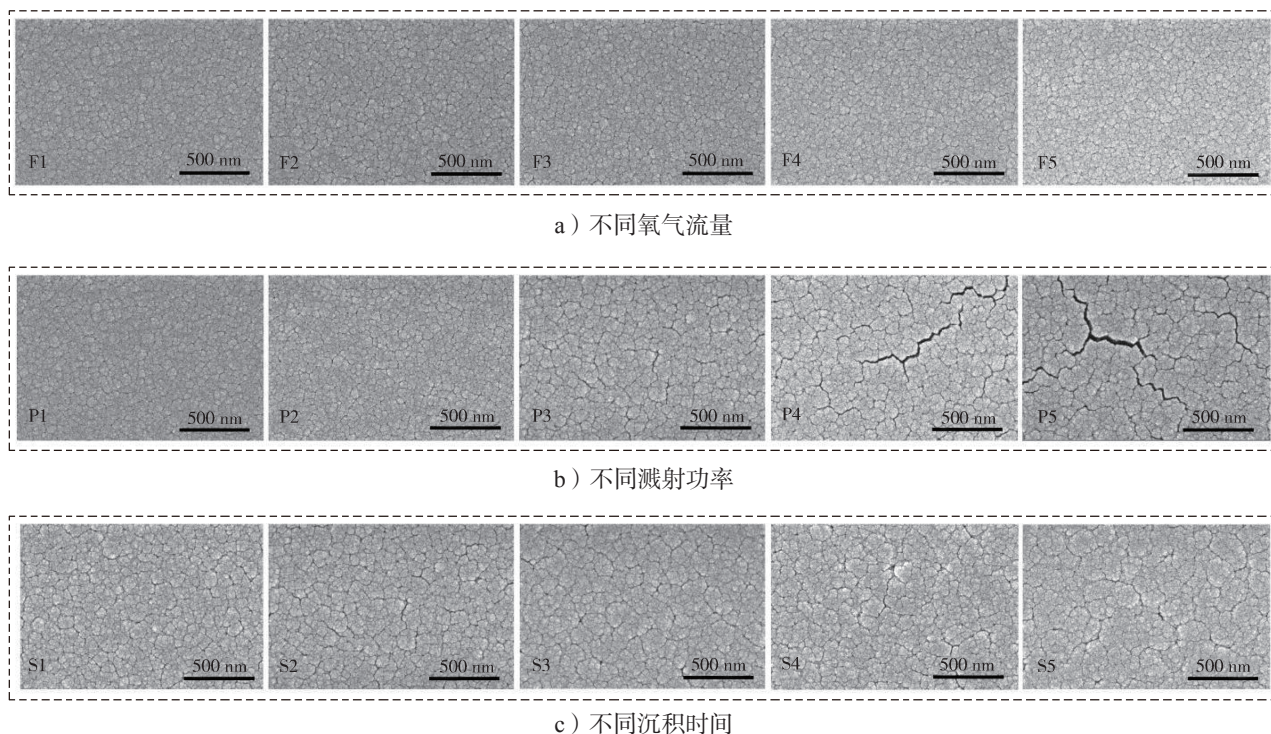


图 4 不同溅射参数下制备的氧化铌涂层表面 SEM 照片

Fig. 4 Surface SEM photos of niobium oxide coatings prepared at different sputtering parameters

由于涂层变厚后, 涂层内应力增大导致其内聚强度降低^[25-26]。

2.3 溅射参数对涂层耐蚀性的影响

2.3.1 氧气流量的影响

图 5 为 AZ31 镁合金基底及不同氧气流量下制备的氧化铌涂层试样 (F1~F5) 的动电位极化曲线。采用塔菲尔外推法对动电位极化曲线进行拟合, 得到的腐蚀参数如表 2 所示。

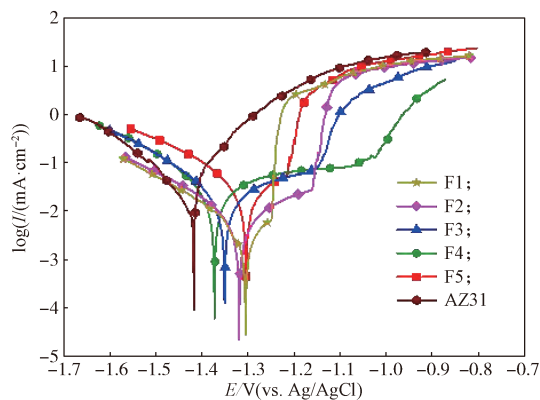


图 5 基底及不同氧气流量下制备的氧化铌涂层试样的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of substrate and niobium oxide coating specimens prepared at different oxygen flow rates

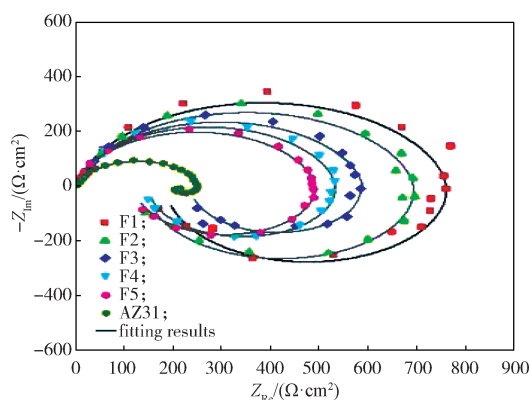
表 2 基底及不同氧气流量下制备的氧化铌涂层试样的腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters of substrate and niobium oxide coating specimens prepared at different oxygen flow rate

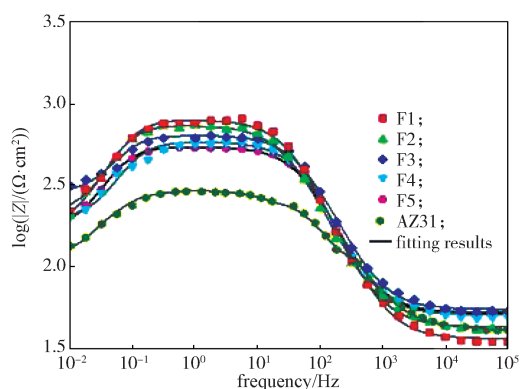
试样代号	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$P_i/\%$
AZ31	-1.405	5.97×10^{-6}	
F1	-1.320	3.88×10^{-7}	93.5
F2	-1.316	4.39×10^{-7}	92.6
F3	-1.350	1.77×10^{-6}	70.4
F4	-1.372	1.84×10^{-6}	69.2
F5	-1.304	2.26×10^{-6}	62.2

由表 2 可知, 相比于 AZ31 镁合金基底, 所有涂层试样的腐蚀电位偏正、腐蚀电流密度减小。这说明氧化铌涂层能明显提高 AZ31 镁合金的耐蚀性^[27]。对于 F1~F5 涂层试样来说, 其腐蚀电位相差较小, 但腐蚀电流密度差异明显, 其中 F1 较 F5 相差一个数量级。这是由于随着氧气流量的升高, 氧化铌涂层变薄所致。因此, 采用反应溅射法在 AZ31 镁合金表面制备氧化铌涂层时, 选择合适的氧气流量, 可以得到较佳的涂层厚度, 为基底提供较好的腐蚀保护。

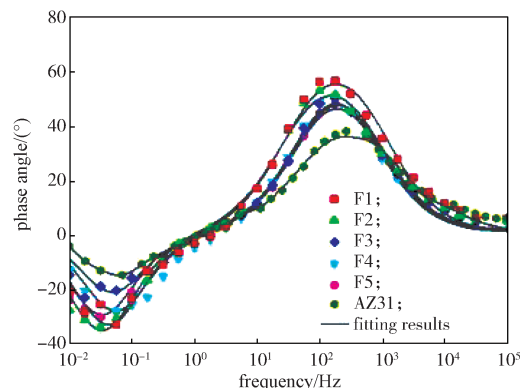
为了解不同氧气流量下制备的氧化铌涂层试样的电化学腐蚀机理, 对涂层试样及 AZ31 镁合金基底进行了电化学阻抗谱测试, 结果如图 6 所示。



a) 奈奎斯特图



b) 伯德 - 幅值图



c) 伯德 - 相位角图

图6 基底及不同氧气流量下制备的氧化铌涂层试样的电化学阻抗谱

Fig. 6 EIS of substrate and niobium oxide coating specimens prepared at different oxygen flow rates

由图6可知,所有试样的奈奎斯特图特征相似,即含有一个高频容抗弧和一个低频感抗弧,该特征与相关报道^[28-30]中的结论一致。F1~F5涂层试样的容抗弧均大于AZ31镁合金的,且随着氧气流量增加,容抗弧半径减小。通常,容抗弧半径越大,低频区的阻抗模值($|Z|$)越大,相位角越大,材料的耐蚀性越佳^[31-33]。因此,容抗弧、阻抗模值及相位角数

据均表明随着氧气流量的增大,涂层试样的耐蚀性下降,但是都可为AZ31镁合金提供腐蚀保护。

为了模拟镁合金及涂层试样表面的腐蚀行为,采用图7所示的等效电路,通过Zsimp Win软件对电化学阻抗谱测试结果进行拟合,其结果如表3所示。

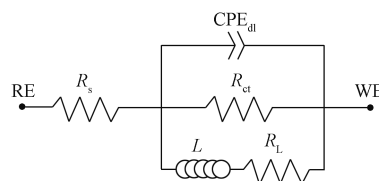


图7 电化学阻抗谱拟合等效电路

Fig. 7 Equivalent circuit used for EIS fitting

表3 基底及不同氧气流量下制备的氧化铌涂层试样的电化学阻抗谱拟合结果

Table 3 EIS fitting results of substrate and niobium oxide coating specimens prepared at different oxygen flow rates

试样 代号	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_{dl}/$ ($10^{-6} \cdot \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{n-1}$)	n	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_L/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$L/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
AZ31	43.34	19.51	0.78	261.0	166.1	291.2
F1	36.03	7.84	0.87	769.2	1114.0	245.3
F2	42.54	10.52	0.85	702.2	1178.0	181.9
F3	54.69	7.03	0.87	592.4	1197.0	393.0
F4	50.56	7.33	0.89	536.6	695.0	206.2
F5	52.05	7.64	0.88	494.5	1003.0	165.5

在图7的等效电路中, R_s 、 R_{ct} 和 CPE_{dl} 用于拟合高频区的容抗弧,分别代表溶液电阻、基底/溶液界面的电荷转移电阻和双电层电容形成的恒相位元件。通常 R_{ct} 越大,腐蚀进程越缓慢,材料的耐蚀性也就越强^[34]。 L 和 R_L 用于拟合低频区的感抗弧,分别表示感抗和感抗电阻,它们与试样表面腐蚀产物的吸附和脱落有关^[29, 34]。表3中数据显示, R_{ct} 值随着氧气流量的上升而减小,表明涂层试样的耐蚀性由强到弱依次是F1、F2、F3、F4、F5。这与极化曲线测试所得到的耐蚀性规律一致。

2.3.2 溅射功率的影响

图8为不同溅射功率下制备的氧化铌涂层试样(P1~P5)的动电位极化曲线。对P1~P5的动电位极化曲线进行拟合,得到的腐蚀参数如表4所示。

由表4可知,随着溅射功率的增加, I_{corr} 的值先减小后增大, P_i 则先增大后减小。P3涂层试样的腐蚀电流密度最小,且在该溅射功率(80 W)下沉积的涂层为基底提供最高的腐蚀保护效率(95.3%)。这是由于适量增大溅射功率,使轰击靶材的粒子动能增加,更多的靶材原子被溅射出来,提高了沉积

速度、增加了涂层的厚度，从而为基底提供更好的腐蚀保护；但当溅射功率过大时，溅射出的靶材粒子因来不及迁移而发生团聚，使涂层的致密性下降，甚至导致涂层表面开裂等缺陷，致使腐蚀液离子更容易到达基底，降低涂层试样的耐蚀性^[35]。

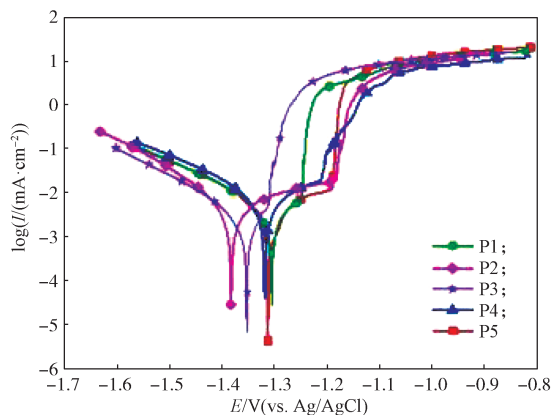


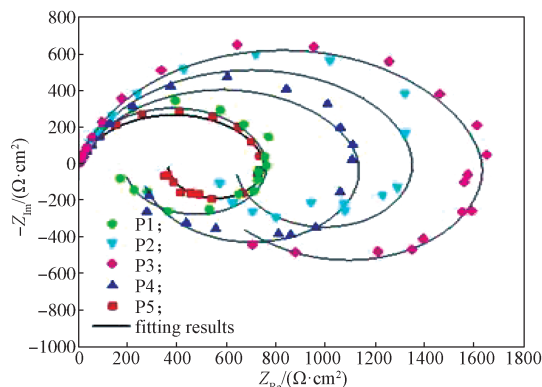
图 8 不同溅射功率下制备的氧化铌涂层试样的动电位极化曲线

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of niobium oxide coating specimens prepared at different sputtering powers

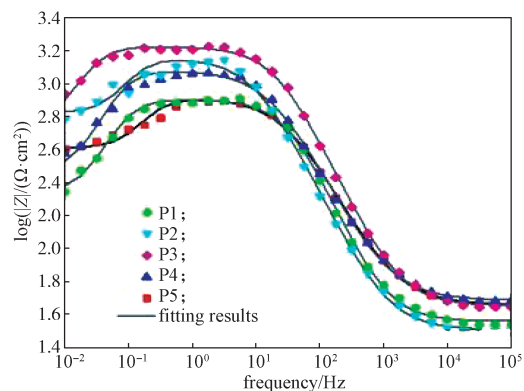
表 4 不同溅射功率下制备的氧化铌涂层试样的腐蚀参数
Table 4 Corrosion parameters of niobium oxide coating specimens prepared at different sputtering power

试样代号	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$P_f/\%$
P1	-1.320	3.88×10^{-7}	93.5
P2	-1.383	3.35×10^{-7}	94.4
P3	-1.352	2.81×10^{-7}	95.3
P4	-1.312	3.57×10^{-7}	94.0
P5	-1.312	4.32×10^{-7}	92.8

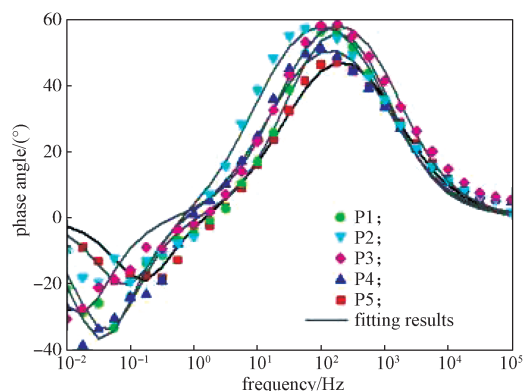
图 9 为不同溅射功率下制备的氧化铌涂层试样 (P1~P5) 的电化学阻抗谱测试结果。通过 Zsimp Win 软件对电化学阻抗谱测试结果进行拟合，其结果如表 5 所示。



a) 奈奎斯特图



b) 伯德 - 幅值图



c) 伯德 - 相位角图

图 9 不同溅射功率下制备的氧化铌涂层试样的电化学阻抗谱

Fig. 9 EIS of niobium oxide coated specimens prepared at different sputtering powers

表 5 不同溅射功率下制备的氧化铌涂层试样电化学阻抗谱拟合结果

Table 5 EIS fitting results of niobium oxide coating samples prepared at different sputtering powers

试样代号	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{dl}/(10^{-5}\cdot\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{S}^{n-1})$	n	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$L/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
P1	45.13	1.29	0.78	780.7	577.3	685.2
P2	31.78	1.49	0.82	1412.0	1848.0	1165.0
P3	44.71	0.61	0.84	1650.0	8137.0	795.2
P4	48.24	1.32	0.79	1169.0	1827.0	324.8
P5	36.03	0.78	0.87	769.0	1114.0	245.3

由表 5 可知，随着溅射功率的增加， R_{ct} 值先增大后减小，表明涂层试样的耐蚀性由强到弱依次为 P3、P2、P4、P1、P5。在溅射功率为 80 W 时，P3 涂层试样的 R_{ct} 值最大 ($1650.0 \Omega\cdot\text{cm}^2$)，表明该涂层的耐蚀性最强。该结果与动电位极化曲线测试结果相同。

2.3.3 沉积时间的影响

不同沉积时间下制备的氧化铌涂层试样 (S1~S5)

的动电位极化曲线如图 10 所示。采用塔菲尔外推法对 S1~S5 涂层试样的动电位极化曲线进行拟合, 得到的腐蚀参数如表 6 所示。

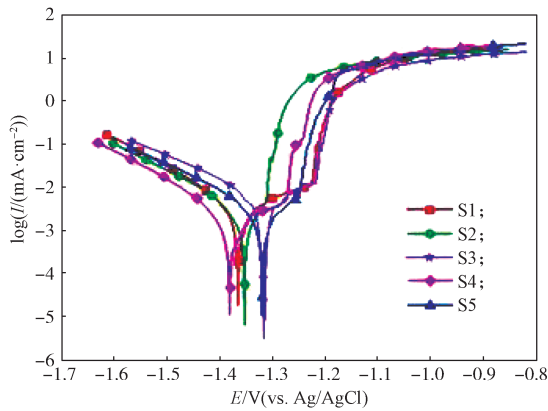


图 10 不同沉积时间下制备的氧化铌涂层试样的动电位极化曲线

Fig. 10 Potentiodynamic polarization curves of niobium oxide coating specimens prepared at different deposition time

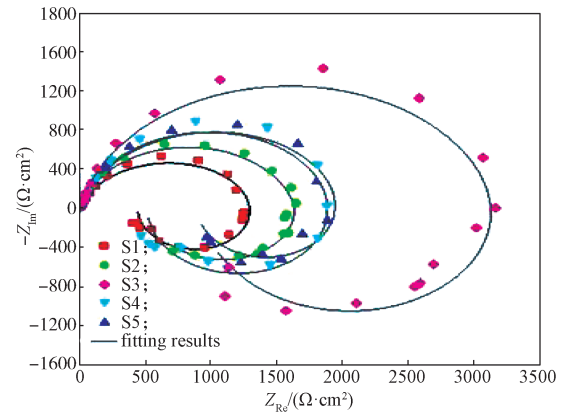
表 6 不同沉积时间下制备的氧化铌涂层试样的腐蚀参数
Table 6 Corrosion parameters of niobium oxide coatings prepared at different deposition time

试样代号	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$P_i/\%$
S1	-1.364	2.97×10^{-7}	95.0
S2	-1.352	2.81×10^{-7}	95.3
S3	-1.317	1.04×10^{-7}	98.3
S4	-1.381	1.57×10^{-7}	97.4
S5	-1.319	2.03×10^{-7}	96.6

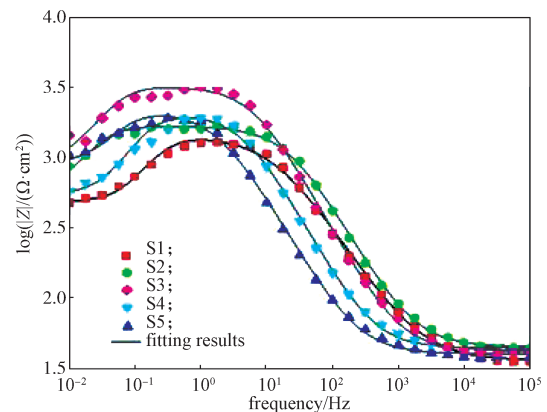
由表 6 可知, 随着沉积时间的增加, E_{corr} 波动范围较小 (最大为 0.064 V), I_{corr} 的值先减小后增大, P_i 则先增大后减小。这意味着沉积时间由 180 min 增加到 420 min, 涂层试样的耐蚀性先上升后下降, 由强到弱依次为 S3、S4、S5、S2、S1。当沉积时间为 300 min 时, 所制备的 S3 涂层试样的腐蚀保护效率最高 (98.3%), 即该涂层的耐蚀性最佳。这是因为沉积时间的增加使涂层变厚, 厚涂层可为基底提供更好的腐蚀保护, 但当金属表面涂层过厚时, 涂层会产生较大的内应力及涂层与基底间的界面应力, 导致涂层开裂, 甚至脱落, 致使耐蚀性下降。

图 11 为不同沉积时间下制备的氧化铌涂层试样 (S1~S5) 的电化学阻抗谱测试结果。通过 Zsimp Win 软件对电化学阻抗谱测试结果进行拟合, 其结果如表 7 所示。

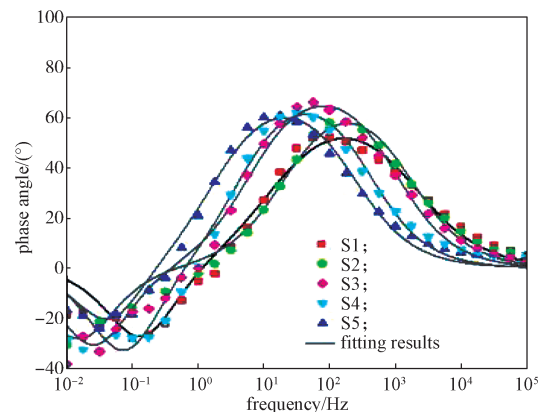
由图 11 可知, 奈奎斯特图容抗弧半径、低频区的阻抗模值和相位角均随着沉积时间的增加呈现出先增大后减小的趋势, S3 涂层试样均达到最大值, 表明其耐蚀性最强。该结果与涂层试样的动电位极化曲线所得结果一致。



a) 奈奎斯特图



b) 伯德 - 幅值图



c) 伯德 - 相位角图

图 11 不同沉积时间下制备的氧化铌涂层试样的电化学阻抗谱

Fig. 11 EIS of niobium oxide coating specimens prepared at different deposition time

表 7 不同沉积时间下制备的氧化铌涂层试样的
电化学阻抗谱拟合结果

Table 7 EIS fitting results of niobium oxide coating
samples prepared at different deposition time

试样 代号	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_{dl}/$ ($10^{-5} \cdot \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{n-1}$)	n	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_L/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$L/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
S1	35.43	1.57	0.75	1405.0	794.3	674.0
S2	44.71	60.91	0.84	1650.0	8137.0	795.0
S3	41.94	78.82	0.86	3210.0	8690.0	1357.0
S4	39.77	2.29	0.83	2096.0	2775.0	1581.0
S5	43.80	1.64	0.86	2001.0	1674.0	693.1

由表 7 可知,随着沉积时间的增加,试样的电荷转移电阻呈现先增大后减小的趋势,表明涂层试样的耐蚀性由强到弱依次为: S3、S4、S5、S2、S1。S3 涂层试样具有最大的 R_{ct} 值,这表明腐蚀液离子更难到达该涂层的基底,该涂层耐蚀性最强。

3 结论

采用直流反应溅射技术在 AZ31 镁合金表面制备了氧化铌涂层,探讨了氧气流量、溅射功率和沉积时间 3 个参数对氧化铌涂层微观特征和耐蚀性的影响规律,主要得到如下结论:

1) 当氧气流量从 0.5 mL/min 升至 3.0 mL/min 时,涂层表面特征相似,但涂层厚度减小、耐蚀性降低。

2) 随着溅射功率由 60 W 增加到 100 W,涂层表面颗粒增大,在 90 W 时沉积的涂层出现裂纹;涂层试样的耐蚀性先增强后减弱,在 80 W 时沉积涂层的耐蚀性最强。

3) 当沉积时间由 180 min 增加到 420 min 时,涂层的厚度增加、致密性降低,对基底的腐蚀保护效果呈先增强后减弱的趋势,在 300 min 时沉积涂层的耐蚀性最强。

参考文献:

[1] VELTEN D, EISENBARTH E, SCHANNE N, et al. Biocompatible Nb_2O_5 Thin Films Prepared by Means of the Sol-Gel Process[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2004, 15(4): 457-461.
[2] MARINS N H, LEE B E J, E SILVA R M, et al. Niobium Pentoxide and Hydroxyapatite Particle Loaded Electrospun Polycaprolactone/Gelatin Membranes for Bone Tissue Engineering[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 182: 110386.

[3] AMARAVATHY P, SOWNDARYA S, SATHYANARAYANAN S, et al. Novel Sol Gel Coating of Nb_2O_5 on Magnesium Alloy for Biomedical Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 244: 131-141.
[4] DO NASCIMENTO J P L, FERREIRA M O A, GELAMO R V, et al. Enhancing the Corrosion Protection of Ti-6Al-4V Alloy Through Reactive Sputtering Niobium Oxide Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 428: 127854.
[5] NAGARAJAN S, RAMAN V, RAJENDRAN N. Synthesis and Electrochemical Characterization of Porous Niobium Oxide Coated 316L SS for Orthopedic Applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119(3): 363-366.
[6] KUSHWAHA M, PAN X L, HOLLOWAY J A, et al. Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells on Niobium-Doped Fluorapatite Glass-Ceramics[J]. Dental Materials, 2012, 28(3): 252-260.
[7] OBATA A, TAKAHASHI Y, MIYAJIMA T, et al. Effects of Niobium Ions Released from Calcium Phosphate Invert Glasses Containing Nb_2O_5 on Osteoblast-Like Cell Functions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10): 5684-5690.
[8] DE ALMEIDA BINO M C, EURÍDICE W A, GELAMO R V, et al. Structural and Morphological Characterization of Ti6Al4V Alloy Surface Functionalization Based on Nb_2O_5 Thin Film for Biomedical Applications[J]. Applied Surface Science, 2021, 557: 149739.
[9] EISENBARTH E, VELTEN D, MÜLLER M, et al. Biocompatibility of β -Stabilizing Elements of Titanium Alloys[J]. Biomaterials, 2004, 25(26): 5705-5713.
[10] USHA N, SIVAKUMAR R, SANJEEVIRAJA C. Characterization on RF Magnetron Sputtered Niobium Pentoxide Thin Films[C]//AIP Conference Proceedings. Calicut: AIP Publishing LLC, 2014: 339-343.
[11] PILLIS M F, GERIBOLA G A, SCHEIDT G, et al. Corrosion of Thin, Magnetron Sputtered Nb_2O_5 Films[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 317-325.
[12] DINU M, BRAIC L, PADMANABHAN S C, et al. Characterization of Electron Beam Deposited Nb_2O_5 Coatings for Biomedical Applications[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 103: 103582.
[13] LOKESHKUMAR E, MANOJKUMAR P, SAIKIRAN A, et al. Fabrication of Ca and P Containing Niobium Oxide Ceramic Coatings on Niobium by PEO Coupled

- EPD Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 416: 127161.
- [14] MAZUR M, HOWIND T, GIBSON D, et al. Modification of Various Properties of HfO_2 Thin Films Obtained by Changing Magnetron Sputtering Conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 320: 426–431.
- [15] GAO Z Y, YANG D, SUN C J, et al. The Corrosion Resistance of Al Film on AZ31 Magnesium Alloys by Magnetron Sputtering[J]. Metals, 2021, 11(10): 1522.
- [16] ZHANG B. Influence of Oxygen Flow Rate on Microstructural, Electrical and Optical Properties of Indium Tin Tantalum Oxide Films[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2010, 13(5/6): 411–416.
- [17] 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.
- [18] LU H H. Effects of Oxygen Contents on the Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465(1/2): 429–435.
- [19] FERNANDES S L, ALBANO L G S, AFFONÇO L J, et al. Exploring the Properties of Niobium Oxide Films for Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 50.
- [20] LIM J, LEE C M. The Rf-Power Dependences of the Deposition Rate, the Hardness and the Corrosion-Resistance of the Chromium Nitride Film Deposited by Using a Dual Ion Beam Sputtering System[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 95(1): 164–168.
- [21] 颜培, 邓建新, 连云崧, 等. 沉积时间对 ZrTiN 涂层微观结构及性能的影响[J]. 材料工程, 2012, 40(5): 30–34, 38.
- YAN Pei, DENG Jianxin, LIAN Yunsong, et al. Effect of Deposition Time on Microstructures and Properties of ZrTiN Coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, 40(5): 30–34, 38.
- [22] SINGH P, KAUR D. Room Temperature Growth of Nanocrystalline Anatase TiO_2 Thin Films by Dc Magnetron Sputtering[J]. Physica B : Condensed Matter, 2010, 405(5): 1258–1266.
- [23] 苏玉玉. 钒氧化物热敏电阻薄膜的制备与性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- SU Yuyu. Study and Preparation of Vanadium Oxide Films as Thermal Resistance[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [24] ASGARY S, VAGHRI E, DAEMI M, et al. Magnetron Sputtering Technique for Analyzing the Influence of RF Sputtering Power on Microstructural Surface Morphology of Aluminum Thin Films Deposited on SiO_2/Si Substrates[J]. Applied Physics A, 2021, 127(10): 752.
- [25] OU Y X, LIN J, CHE H L, et al. Mechanical and Tribological Properties of CrN/TiN Multilayer Coatings Deposited by Pulsed Dc Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276: 152–159.
- [26] LIU Y Y, HUANG J M, CLAYPOOL J B, et al. Structure and Corrosion Behavior of Sputter Deposited Cerium Oxide Based Coatings with Various Thickness on Al2024-T3 Alloy Substrates[J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 805–813.
- [27] WEN Z H, BAI Y, YANG J F, et al. Corrosion Resistance of Vacuum re-Melted Ni60-NiCrMoY Alloy Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 711: 659–669.
- [28] ZHANG H D, CHEN A Y, GAN B, et al. Corrosion Protection Investigations of Carbon Dots and Polydopamine Composite Coating on Magnesium Alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(5): 1358–1367.
- [29] ZHANG G A, LIU D, LI Y Z, et al. Corrosion Behaviour of N80 Carbon Steel in Formation Water Under Dynamic Supercritical CO_2 Condition[J]. Corrosion Science, 2017, 120: 107–120.
- [30] DAROONPARVAR M, FAROOQ KHAN M U, SAADEH Y, et al. Modification of Surface Hardness, Wear Resistance and Corrosion Resistance of Cold Spray Al Coated AZ31B Mg Alloy Using Cold Spray Double Layered Ta/Ti Coating in 3.5 wt% NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2020, 176: 109029.
- [31] HADZIMA B, MHAEDE M, PASTOREK F. Electrochemical Characteristics of Calcium-Phosphatized AZ31 Magnesium Alloy in 0.9% NaCl Solution[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2014, 25(5): 1227–1237.
- [32] HSU R W W, YANG C C, HUANG C A, et al. Electrochemical Corrosion Properties of Ti-6Al-4V Implant Alloy in the Biological Environment[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 380(1/2): 100–109.
- [33] BORDBAR-KHIABANI A, YARMAND B, MOZAFARI M. Enhanced Corrosion Resistance and In-Vitro Biodegradation of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Prepared on AZ91 Mg Alloy Using ZnO Nanoparticles-Incorporated Electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 360: 153–171.

- [34] LI C Y, FENG X L, FAN X L, et al. Corrosion and Wear Resistance of Micro-Arc Oxidation Composite Coatings on Magnesium Alloy AZ31 : The Influence of Inclusions of Carbon Spheres[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(9): 1900446.
- [35] ULRICH S, THEEL T, SCHWAN J, et al. Magnetron-Sputtered Superhard Materials[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 97(1/2/3): 45-59.

(责任编辑: 李玉华)

Effects of Preparation Process Parameters on Microstructure and Corrosion Resistance of Niobium Oxide Coatings

LI Haiyang, WANG Hao, HU Xujun, LI Wenyuan, DING Zeliang

(College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The niobium oxide coatings with various process parameters were prepared on AZ31 magnesium alloy using DC reactive sputtering technology to reveal the influence of sputtering deposition parameters on the corrosion resistance of niobium oxide coatings. Microstructure and corrosion resistance of the layer were tested with SEM and electrochemical workstations. The results showed that the effects of oxygen flow rate on the microstructure of the coating were not significant, while the corrosion resistance of the layer decreased with the increase in oxygen flow rate. When the sputtering power increased from 60 W to 100 W, the density of the coating surface gradually decreased, even with cracks appearing on the coating surface, and the corrosion resistance first increased and then decreased. As the deposition time increased from 180 min to 420 min, the coating exhibited increased thickness, reduced density, and a corrosion protection effect that first enhanced and then weakened.

Keywords: magnesium alloy; niobium oxide; coating; reactive sputtering; corrosion resistance