制备参数对氧化铌涂层晶相成分与结合性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.06.005

姚 泉 王 皓
潘 旭 李海洋
胡旭军 丁泽良

湖南工业大学
机械工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要：为探讨制备参数对直流反应溅射氧化铌涂层晶相成分与结合性能的影响规律，采用不同的氧气流量、功率和沉积时间，通过直流反应溅射技术在 AZ31 镁合金表面制备了氧化铌涂层。利用 X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱仪对涂层进行表征，采用划痕仪测定了涂层的结合力。结果表明：当氧气流量为 0.5~3.0 mL/min、功率为 60~100 W、沉积时间为 3~7 h 时，制备参数对氧化铌涂层的晶相结构和化学价态没有影响，但是对涂层的结合性能影响显著。涂层结合力随氧气流量的增大而减小，随溅射功率和沉积时间的增加而先增大后减小。当溅射功率为 80 W（W3 试样）和沉积时间为 300 min（T3 试样）时，涂层的结合力分别为最大。

关键词：镁合金；氧化铌；涂层；反应溅射；结合性能
中图分类号：TG174.4 **文献标志码**：A
文章编号：1674-7100(2023)06-0034-10
引文格式：姚 泉，王 皓，潘 旭，等 . 制备参数对氧化铌涂层晶相成分与结合性能的影响 [J]. 包装学报，2023，15(6)：34-43.

1 研究背景

氧化铌涂层具有高折射率、宽带隙和优异的化学稳定性，被广泛应用于光学干涉滤光片、电致变色器件、气体传感器、电容器和波导管等领域[1-3]。近年来，氧化铌涂层因在耐腐蚀、耐磨损和和生物相容性方面的优异性能，成为了植入体表面改性的热点材料[4-9]。

氧化铌涂层的主要制备技术有磁控溅射[4]、溶胶－凝胶[9]、化学气相沉积[10]和阳极氧化[11]等。磁控溅射技术制备的涂层具有均匀性好、致密性高、附着力大以及成分与厚度可控等特点，在医用行业使用了 40 多年[12]。用反应溅射沉积的涂层，其晶相结构和元素的化学价态与制备参数密切相关。例如，E. Ajenifuja 等[13]利用直流反应溅射技术制备的 TiN 涂层，其晶相结构因沉积时间变化而有所不同。其中沉积时间为 5 min 和 10 min 时，涂层表现为 TiO_2 相与 TiN 相；沉积时间为 15 min 和 20 min 时则呈 TiN 相。Qi Z. B. 等[14]发现，功率为 200 W 时，直流反应溅射生成的氮化铬涂层为面心立方相 CrN，而功率为 250 W 和 300 W 时则表现为六方相 Cr_2N 与面心立方相 CrN 的混合物。另外，A. Foroughi-Abari 等报道[15]，直流反应溅射氧化铌涂层中铌的化学价态随氧气流量变化而变化，当氧气流量为 2, 4, 6 mL/min 时，铌的氧化物分别为 NbO、NbO_2 和 Nb_2O_5。氧化铌的多种晶体结构使其具有许多独特的物理与化学性能[16-17]。

涂层应用的可行性与可靠性在很大程度上取决

收稿日期：2023-07-18
基金项目：湖南省教育厅科学研究基金资助项目（20A159）
作者简介：姚 泉（1998-），男，湖南岳阳人，湖南工业大学硕士生，主要研究方向为表面涂层材料，E-mail：1095605227@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

于涂层和基底之间的结合性能。制备参数对涂层的结合性能有重要影响。Xiao W. W. 等[18]发现当功率由 300 W 增大到 500 W 时，Zr-4 表面直流反应溅射沉积的 TiN 涂层的结合力由 30.6 N 增大到 42.8 N；但是当功率继续增大到 600 W 时，涂层结合力则减小到 38.1 N。另外，他们还观察到，当功率为 600 W，基底表面粗糙度分别为 0.069, 0.172, 0.286 μm 时，涂层的结合力分别为 29.3, 32.3, 28.9 N，即随着粗糙度的增大，涂层的结合力先增大后减小。颜培等[19]发现，当沉积时间由 30 min 增加到 120 min，硬质合金 YT15 表面 ZrTiN 涂层的结合力先增大后减小，其中沉积时间为 90 min 时的涂层结合力为最大（61.9 N）。Jeong G. C. 等发现[20]，随着氮气的体积分数由 20% 增加到 38%，直流反应溅射沉积的 CrN 涂层与 STVAX 合金之间的结合力由 6 N 增大到约 34 N。Luo F. 等[21]采用射频反应溅射技术在高速钢表面沉积了氧化铬涂层，当氧流量从 2.0 mL/min 增大到 2.6 mL/min 时，涂层的临界载荷由 18.5 N 减小到 12.4 N；当功率从 250 W 增大到 350 W，临界载荷从约 10.0 N 增加到 17.9 N，功率继续增加到 400 W 时，临界载荷约为 18.0 N。

可以查到的文献表明，国内外学者关于制备参数对直流反应溅射氧化铌涂层晶相成分和结合性能的研究未见报道。为此，本文通过直流反应溅射技术在镁合金 AZ31 表面制备氧化铌涂层。通过 X 射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD）、X 射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectrometer，XPS）、划痕仪和电化学工作站，对涂层进行表征与测试。研究氧气流量、功率和沉积时间 3 个制备参数，对涂层晶相成分与结合性能的影响，以期为反应溅射氧化铌涂层的制备提供参考。

2 实验部分

2.1 实验材料

1）基底材料。AZ31 镁合金板材，厚度 2 mm，东莞市万达金属材料有限公司生产；硅片，厚度 0.5 mm，浙江立晶光电科技有限公司生产。

2）溅射靶材。金属铌（Nb）靶，规格 Φ75 mm × 5 mm，纯度 99.99%，东莞市鼎伟新材料有限公司生产。

3）抛光材料。2000# 和 5000# SiC 砂纸、抛光丝绒、W5 金刚石研磨膏，广州蔚仪金相试验有限公司生产；工业乙醇，浓度 95%，江苏吴江市仁和化工有限公司生产。

4）制备气体。氩气（溅射气体）和氧气（反应气体），纯度 99.99%，株洲九方气体有限公司生产。

2.2 实验设备

1）基底预处理设备。精密研磨抛光机，UNIPOL−810 型，沈阳科晶设备制造有限公司生产；晶相切割机，SYJH−180 型，沈阳科晶设备制造有限公司生产；超声波清洗机，KQ−50DB 型，昆山市超声仪器有限公司生产；真空干燥箱，ZKT−6050 型，上海和呈仪器制造有限责任公司生产。

2）涂层制备设备。高真空磁控溅射镀膜机，JPC−450 型，北京泰科诺科技有限公司生产。

3）涂层表征与检测设备。X 射线衍射仪，U1tima IV 型，日本理学株式会社生产；X 射线光电子能谱仪，EscaLab 250Xi 型，英国赛默飞世尔科技公司生产；划痕仪，MFT−4000 型，中国科学院兰州化学物理研究所生产；超景深显微镜，KH−7700 型，日本 HIROX 公司生产。

2.3 基底预处理与涂层制备

1）基底预处理。采用 2000# 和 5000# SiC 砂纸依次打磨镁合金基底，再用 W5 研磨膏进行抛光，直至镜面效果。然后采用晶相切割机将镁合金基底切成 10 mm × 10 mm 和 20 mm × 10 mm 两种规格，随后放入盛有无水乙醇的超声清洗机中超声清洗，2 min 后取出放入干燥箱中烘干。

2）涂层制备。将预处理后的基底置入磁控溅射镀膜机中。在涂层制备前，需要对基底和靶材分别进行预溅射，以去除表面异物。预溅射采用射频溅射方式，其工作参数如下：真空度为 1×10^{-3} Pa、氩气流量为 20 mL/min、功率为 200 W、溅射时间为 15 min。为探讨溅射工艺参数对氧化铌涂层微观结构与性能的影响，在氩气流量为 40 mL/min、真空度为 1×10^{-3} Pa、靶基距离为 75 mm、基片台转速为 30 r/min 的条件下，分别改变氧气流量、功率和沉积时间来制备氧化铌涂层。详细制备参数如表 1 所示。

2.4 涂层分析与检测

1）晶相成分分析。利用 XRD 和 XPS 分析涂层表面的晶相结构和元素价态。

2）结合性能检测。采用划痕仪检测涂层的结合力，用超景深显微镜观察划痕形貌。实验时，采用锥形金刚石压头（直径 400 μm、顶锥角度 120° ）

表 1　氧化铌涂层的制备参数

Table 1　Preparation parameters of niobium oxide coating

试样代号	氧气流量 /(mL·min^{-1})	功率 /W	沉积时间 /min
Y1	0.5	60	240
Y2	1.0	60	240
Y3	1.5	60	240
Y4	2.0	60	240
Y5	3.0	60	240
W1	0.5	60	240
W2	0.5	70	240
W3	0.5	80	240
W4	0.5	90	240
W5	0.5	100	240
T1	0.5	80	180
T2	0.5	80	240
T3	0.5	80	300
T4	0.5	80	360
T5	0.5	80	420

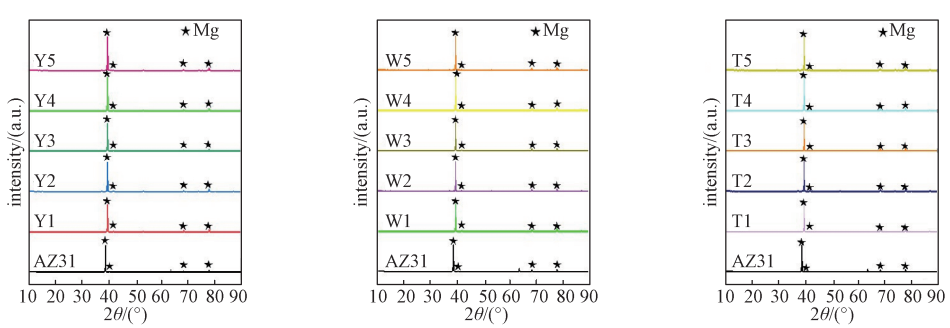
在涂层表面以恒定速度水平滑行，同时在涂层表面施加由 0 N 增加到 10 N 的法向载荷，加载速率为 5 N/min，划痕长度为 6 mm。测试期间，系统自动绘制摩擦系数、摩擦力和声信号随加载力和划痕长度变化的曲线（统称为划痕曲线）。将涂层出现连续脱落所需的加载力称为临界载荷（L_c），并用 L_c 表示涂层的结合力。L_c 的大小通过划痕曲线和划痕形貌的综合分析来确定。

3　结果与讨论

3.1　制备参数对氧化铌涂层晶相结构的影响

图 1 为按表 1 中参数制备的氧化铌涂层试样的 XRD 谱图。

由图 1 可知，所有涂层试样的 XRD 谱图中，都出现了与基底中的 Mg 元素相对应的特征峰，却未发现氧化铌衍射峰，这表明沉积的氧化铌涂层为非晶结构，谱图中出现的 Mg 元素来自基底。反应溅射涂层的非晶特征主要与沉积过程中的基体温度、腔室压力和制备功率等因素有关 [22]。在磁控溅射工艺沉积涂层的过程中，在低温环境下溅射到基体表面的粒子能量较低，导致溅射粒子迁移困难，最终沉积为无序的非晶结构。但是对于非晶结构涂层，在合适的温度下进行退火处理时，可使其转变为结晶相。R. A. Rani 等 [17] 报道，室温下溅射沉积的氧化铌薄膜呈非晶结构，经退火处理后，其晶相结构会随温度的升高而有所不同。其中，500 ℃时氧化铌表现为六方相或正方相；800 ℃时则转变为四方相；当温度升高至 1000 ℃时，则呈现热力学最稳定的单斜晶相。



a）不同氧气流量　　b）不同功率　　c）不同沉积时间

图 1　不同沉积参数下氧化铌涂层的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD pattern of niobium oxide coating at different deposition parameters

彩图

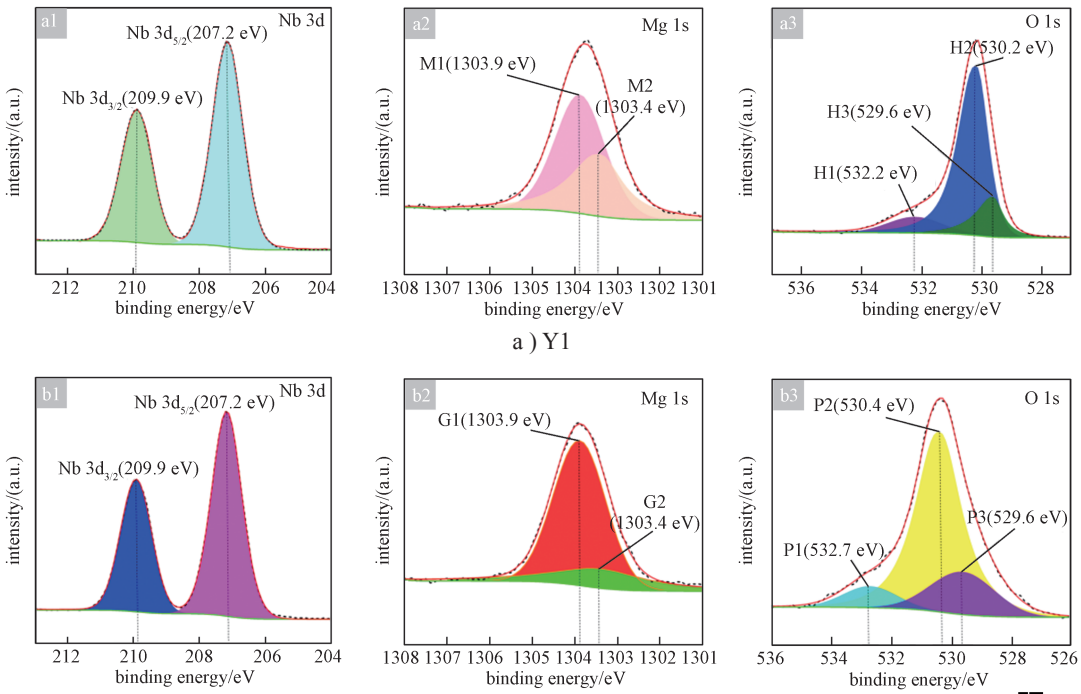
3.2　制备参数对氧化铌涂层元素价态的影响

3.2.1　氧气流量

为探讨氧气流量对涂层元素化学价态的影响，在 Y1~Y5 五个涂层试样中，选取氧气流量最小的 Y1（0.5 mL/min）和最大的 Y5（3.0 mL/min）试样表面进行 XPS 检测，得到图 2 所示的 XPS 谱图。

由 Nb 3d 的高分辨率谱图（图 2a1、b1）可知，两种涂层的谱图中都含有 Nb $3d_{5/2}$ 和 Nb $3d_{3/2}$ 两个特征峰，其中 Y1 涂层对应的结合能分别为 207.2 eV 和 209.9 eV；Y5 对应的结合能分别为 207.2 eV 和 209.9 eV，自旋分裂轨道均为 2.7 eV。这说明涂层中的 Nb 元素均以 Nb^{5+} 氧化态形式存在，即 Nb_2O_5[23]。

Mg 1s 的高分辨率谱图（图 2a2、b2）显示，两种涂层的谱图中都存在两个解卷积峰。Y1 涂层谱图



a) Y1

b) Y5

图 2　不同氧气流量下氧化铌涂层的 XPS 谱图

Fig. 2　XPS spectra of niobium oxide coatings at different oxygen flows

彩图

中结合能为 1303.9 eV 的 M1 峰与 MgO[24] 中 Mg 1s 的结合能相吻合，结合能为 1303.4 eV 的 M2 峰与 $Mg(OH)_2$[25] 中 Mg 1s 的结合能相吻合；而 Y5 涂层谱图中的结合能 1303.9 eV（G1 峰）和 1303.4 eV（G2 峰）分别归属于 MgO[24] 和 $Mg(OH)_2$[25] 的 Mg 1s。涂层表面检测到 Mg 元素，是由于涂层的厚度较薄和多孔结构，基底上的 Mg 元素扩散到了涂层表面。Mg 的化学性质活泼，容易与空气中的氧气反应生成 MgO，再通过吸附空气中的水分，进一步反应生成了 $Mg(OH)_2$[26]。

图 2a3、b3 显示了 Y1 和 Y5 试样的 O 1s 高分辨谱图。两个涂层试样的 O 1s 谱图均包含三个解卷积峰。对于 Y1 试样，结合能位于 532.2 eV 的 H1 峰与 $Mg(OH)_2$[26] 中的 O 1s 峰相吻合，结合能位于 530.2 eV 的 H2 峰与氧化铌 [26] 中的 O 1s 峰相对应，结合能位于 529.6 eV 的 H3 峰归属于 MgO[24] 中的 O 1s 峰。对于 Y5 试样，结合能位于 532.7 eV 的 P1 峰对应于 $Mg(OH)_2$[26] 中的 O 1s 峰，结合能为 530.4 eV 的 P2 峰与氧化铌 [26] 中的 O 1s 峰相吻合，P3 峰的结合能 529.6 eV 与 MgO[24] 中 O 1s 的结合能一致。

3.2.2　功率

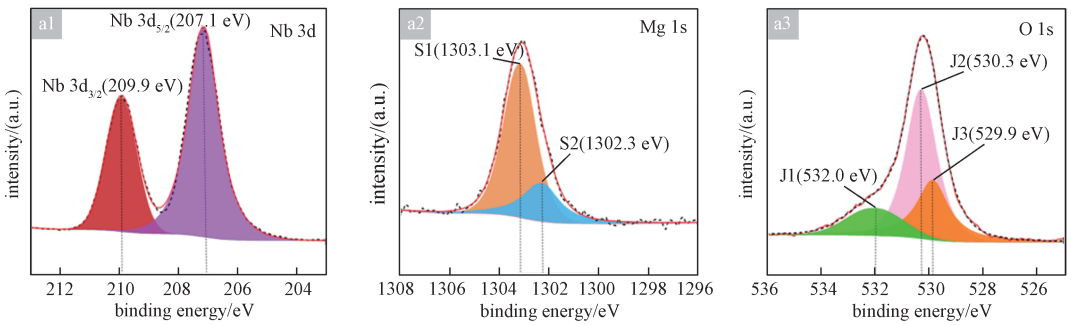
为了解直流反应溅射功率对涂层元素化学价态的影响，在 W1~W5 五个涂层中，选取功率最低的 W1（60 W）和最高的 W5（100 W）涂层试样表面进行 XPS 检测，得到如图 3 所示的 XPS 谱图。

由 Nb 3d 的高分辨率谱图（图 3a1、b1）可以看出，W1 和 W5 涂层的谱图在 Nb $3d_{5/2}$ 和 Nb $3d_{3/2}$ 两个特征峰的结合能分别为 207.1 eV 和 209.9 eV，自旋分裂轨道均 2.8 eV，说明涂层中的 Nb 元素都以 Nb_2O_5 的形式存在 [27]。

图 3a2、b2 显示 W1 和 W5 涂层的 Mg 1s 谱图中都含有两个解卷积峰。W1 涂层的 Mg 1s 谱图中结合能为 1303.1 eV 的 S1 峰属于 MgO[24] 中的 Mg 1s，结合能为 1302.3 eV 的 S2 峰与 $Mg(OH)_2$[25] 中的 Mg 1s 相对应。对于 W5 涂层，其中结合能为 1303.1 eV 的 Q1 峰归属于 MgO[24] 中的 Mg 1s，结合能为 1302.3 eV 的 Q2 峰与 $Mg(OH)_2$[25] 中 Mg 1s 的结合能相吻合。

图 3a3、b3 显示，W1 和 W5 试样的 O 1s 谱图中都存在三个解卷积峰。其中，J1（532.0 eV）和 Z1（532.1 eV）属于 MgO 中的 O 1s[25]，J2（530.3 eV）和 Z2（530.2 eV）来自于 $Mg(OH)_2$ 中的 O 1s[28]，而 J3（529.9 eV）和 Z3（530.0 eV）则与 Nb_2O_5 中的 O 1s 相对应 [29]。

以上结果表明，当氧气流量为 0.5~3.0 mL/min、



a) W1

b) W5

图 3　不同功率下氧化铌涂层的 XPS 谱图

Fig. 3　XPS spectra of niobium oxide coatings at different powers

彩图

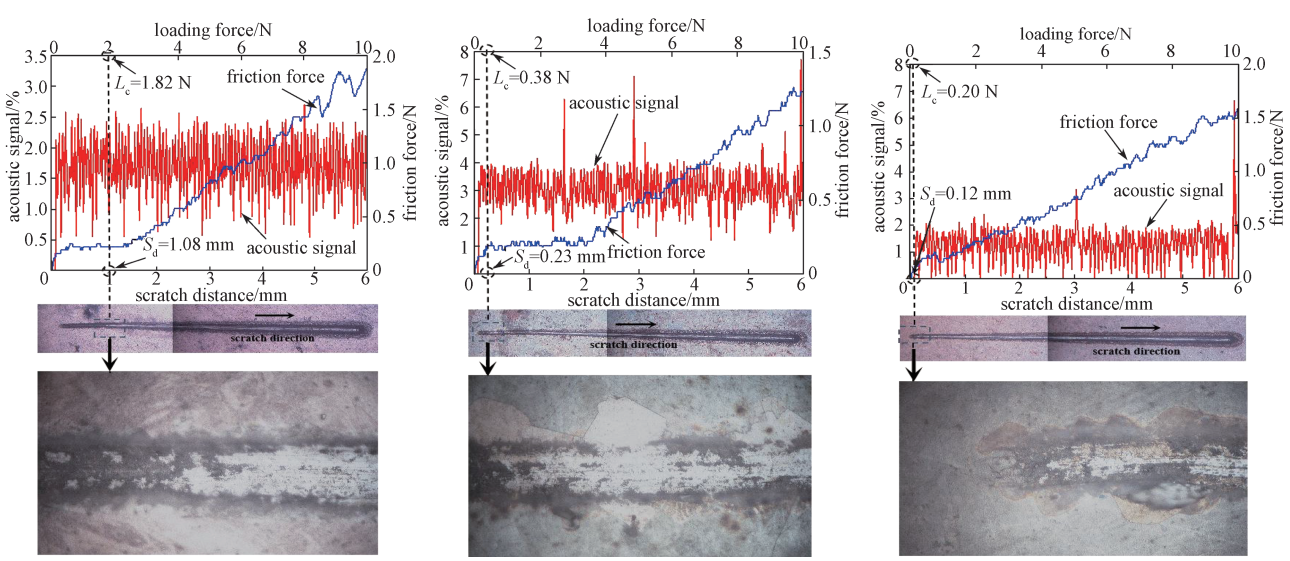
功率为 60~100 W 时，直流反应溅射沉积的氧化铌涂层中 Nb、Mg 和 O 元素的化学价态没有变化，涂层表面都存在 Nb_2O_5、MgO 和 $Mg(OH)_2$ 三种化合物。

3.3　制备参数对氧化铌涂层结合性能的影响

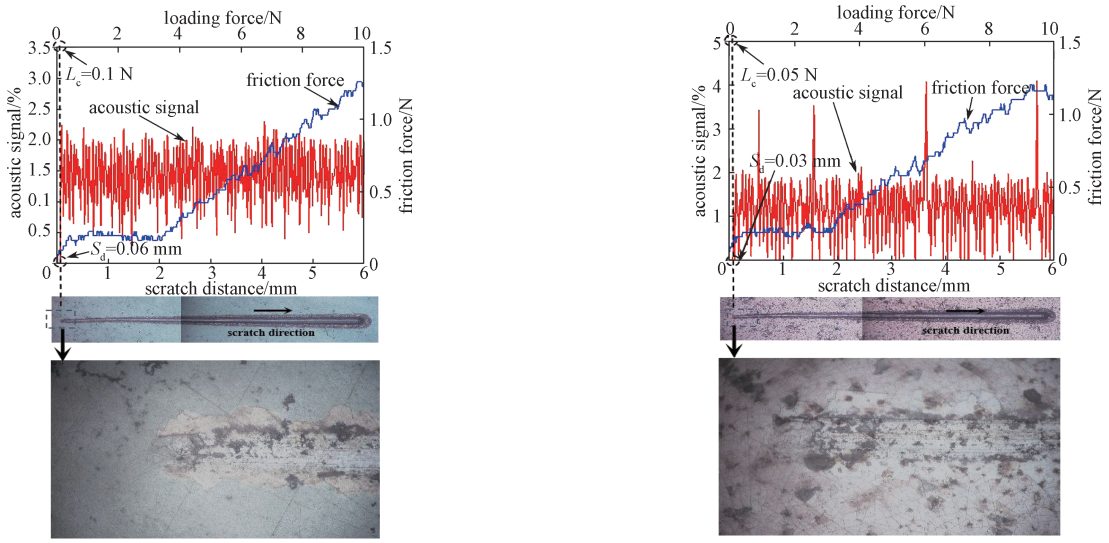
3.3.1　氧气流量

不同氧气流量下制备的氧化铌涂层划痕曲线和划痕形貌如图 4 所示，涂层结合力（L_c）与划痕长度（S_d）如图 5 所示。

由图 4 和图 5 可以得知，在压头滑动距离为 1.08 mm 时，氧气流量为 0.5 mL/min 的 Y1 试样开始出现涂层连续脱落，此时的加载力为 1.82 N，即涂层结合力为 1.82 N。随着氧气流量的增大，涂层开始



a) Y1　　b) Y2　　c) Y3



d）Y4　　e）Y5

图 4　不同氧气流量下氧化铌涂层的划痕曲线与划痕形貌

Fig. 4　Scratch curve and scratch morphology of niobium oxide coating at different oxygen flow rates

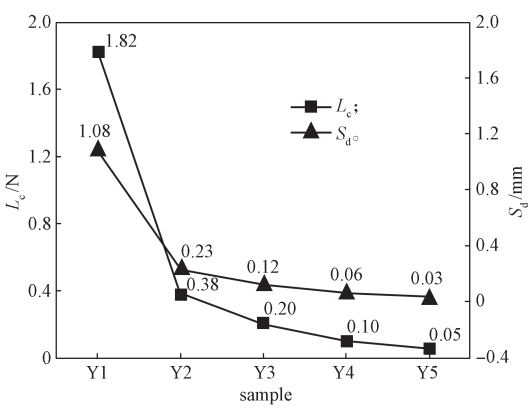


图 5　不同氧气流量下氧化铌涂层的结合力与划痕长度

Fig. 5　Adhesion and scratch length of niobium oxide coating at different oxygen flow rates

连续脱落的位置距离划痕起点越来越短，临界载荷出现明显减小的现象（图 5）。其中，氧气流量为 3 mL/min 的 Y5 试样在划痕长度为 0.03 mm、临界载荷为 0.05 N 时，出现了涂层完全失效现象，涂层结合力为 0.05 N，较 Y1 试样下降 97.3%。这是由于氧化铌涂层与镁合金基底之间的物性参数差异较大，涂层 / 基体的结合界面存在较大的残余应力，诱发裂纹萌生，而外加载荷会加剧裂纹扩展，最终导致涂层完全脱落。随着氧气流量的增加，氧化铌涂层厚度变小，其抗划痕破坏能力降低，更易开裂、划穿和脱落。

3.3.2　功率

不同功率下制备的氧化铌涂层划痕曲线与划痕形貌如图 6 所示，涂层结合力与划痕长度如图 7 所示。

由图 6 和 7 可知，功率为 60 W 的 W1 试样在划痕长度为 1.08 mm、加载力为 1.82 N 时，涂层开始出现连续脱落并暴露基底，即 W1 试样的涂层结合为 1.82 N。当功率增至 80 W 时，在划痕长度为 3.88 mm 处，涂层出现连续脱落，此时涂层的结合力为 6.47 N，较 W1 试样提高了 2.6 倍。当功率继续增大到 100 W 时，涂层失效的划痕长度和结合力越来越小。其中，W5 试样涂层完全脱落的划痕长度为 1.21 mm，其结合力（2.02 N）较 W3 试样的减小 68.8%。因此，随着功率的增大，氧化铌涂层的结合力先上升后下降。这是由于提高功率时，溅射粒子的能量增大，对涂层的夯实作用加强，利于涂层内应力的释放以及涂层内聚强度和致密性提高，从而增强界面结合 [30]；另外，增大功率，可以提高涂层沉积率、增大涂层厚度，进而提高涂层抗划痕破坏能力 [31]。但是，功率过大，涂层厚度过大，将导致涂层内聚强度和致密性降低，涂层的结合性能反而下降 [32]。

3.3.3　沉积时间

在不同沉积时间下制备氧化铌涂层，对其进行划痕实验，实验结果如图 8~9 所示。由图可知，沉积

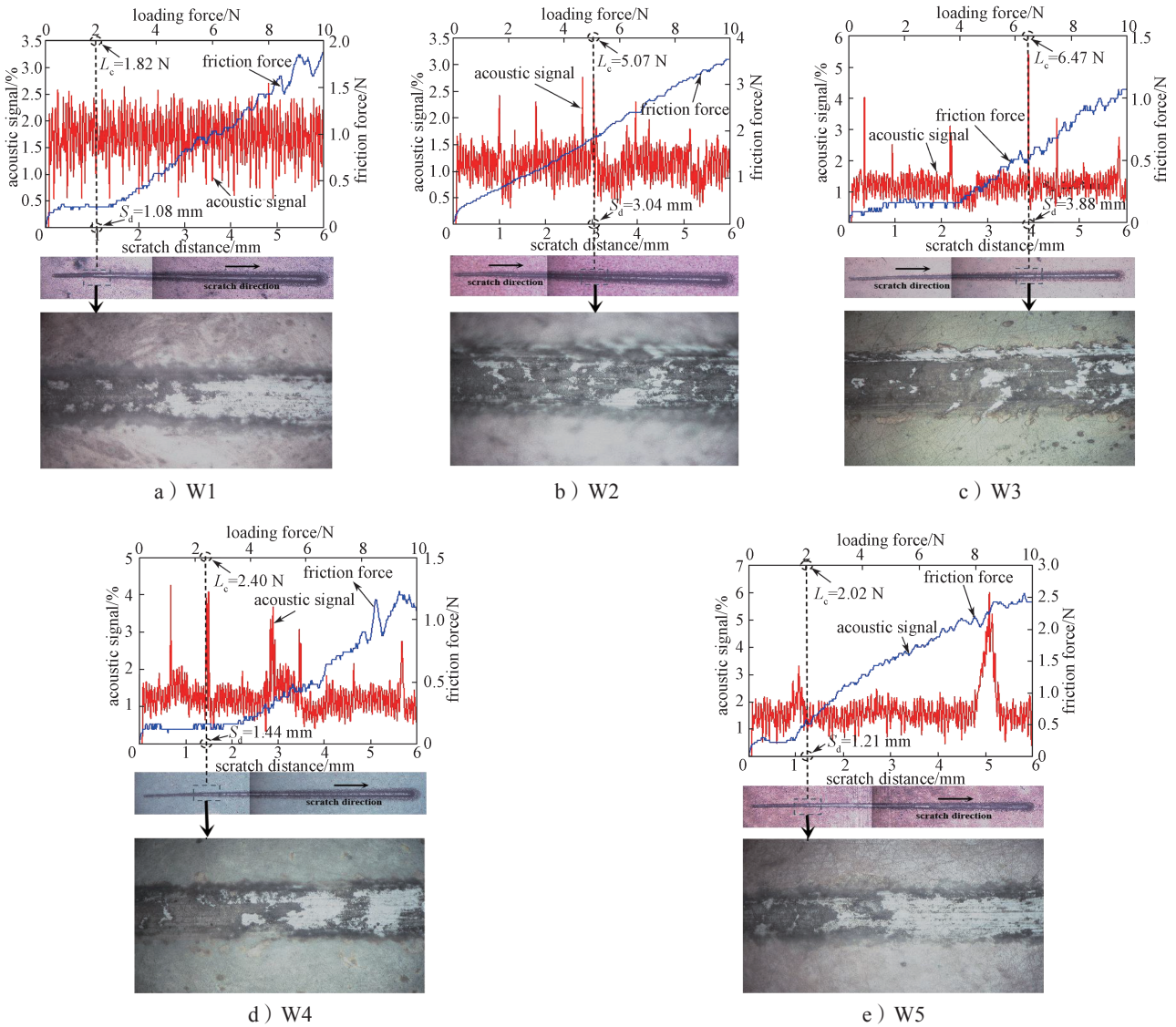


图 6　不同功率下氧化铌涂层的划痕曲线与划痕形貌

Fig. 6　Scratch curve and scratch morphology of niobium oxide coating at different powers

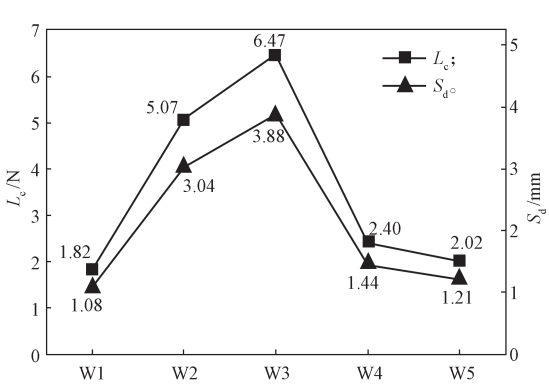


图 7　不同功率下氧化铌涂层的结合力与划痕长度

Fig. 7　Bonding force and scratch length of niobium oxide coating at different powers

时间为 180 min 的 T1 试样，在划痕长度 2.07 mm 处发生涂层连续脱落，并暴露基底，此时的加载力为 3.46 N，即该涂层的结合力为 3.46 N。当沉积时间增加至 300 min 时，T3 试样在划痕长度为 4.58 mm 处涂层出现了连续脱落，涂层的结合力为 7.63 N，较 T1 试样增长 120.5%。随着沉积时间继续延长，涂层结合力和划痕长度逐渐减小。这是由于涂层厚度随沉积时间的增加而增大，而金属表面陶瓷涂层厚度太薄或太厚都不利于它们之间的良好结合[19]。综上所述，当沉积时间由 180 min 增加到 420 min，氧化铌涂层的结合力先增大后减小，其中沉积时间为 300 min 的 T3 试样具有最大的结合力。

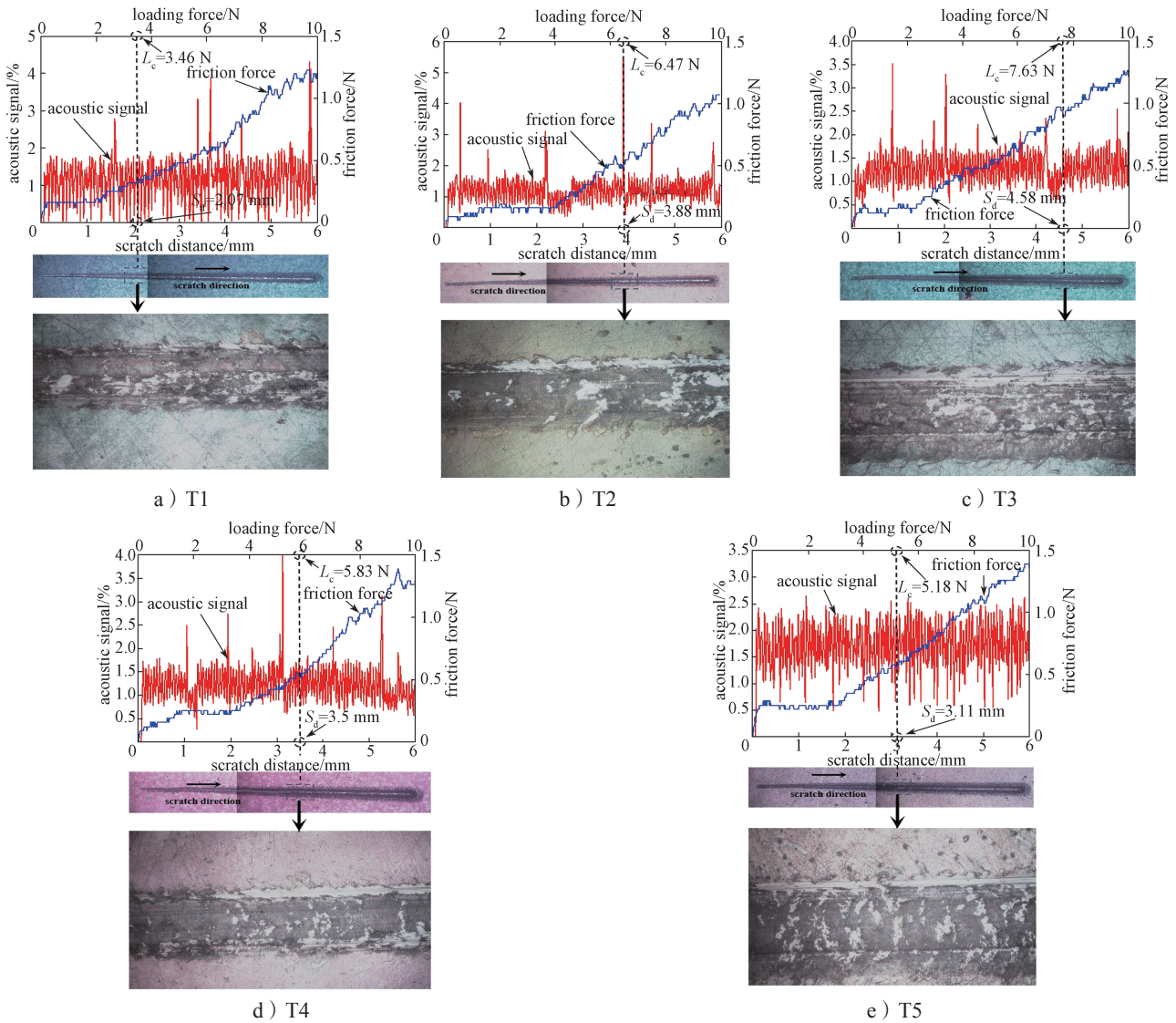


图 8　不同沉积时间下氧化铌涂层的划痕曲线与划痕形貌

Fig. 8　Scratch curve and scratch morphology of niobium oxide coating at different deposition time

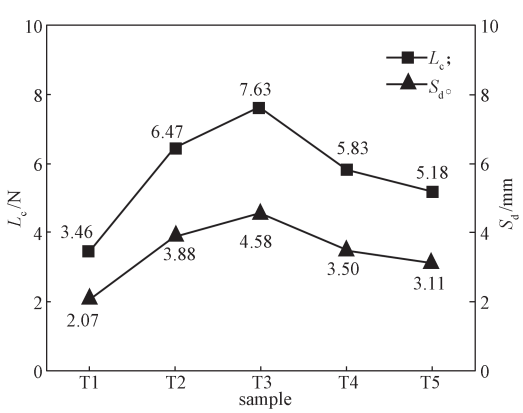


图 9　不同沉积时间下氧化铌涂层的结合力与划痕长度

Fig. 9　Bonding force and scratch length of niobium oxide coating at different deposition time

4　结论

采用直流反应溅射技术，在氧气流量为 0.5~3.0 mL/min、功率为 60~100 W 和沉积时间为 3~7 h 的条件下，在 AZ31 镁合金表面制备了氧化铌涂层，研究了氧气流量、功率和沉积时间三个工艺参数对涂层晶相结构、化学价态和结合性能的影响。结果表明：制备参数对氧化铌涂层的晶相结构和化学价态没有影响，但是对涂层的结合性能影响显著。涂层结合力随氧气流量的增大而减小，随功率和沉积时间的增加而先增大后减小，其中功率为 80 W（W3 试样）和沉积时间为 300 min（T3 试样）时，涂层的结合力分别为最大。

参考文献：

[1] RICHTER F，KUPFER H，SCHLOTT P，et al. Optical Properties and Mechanical Stress in SiO_2/Nb_2O_5 Multilayers[J]. Thin Solid Films，2001，389(1/2)：278−283.

[2] LAI F C，LIN L M，HUANG Z G，et al. Effect of Thickness on the Structure, Morphology and Optical Properties of Sputter Deposited Nb_2O_5 Films[J]. Applied Surface Science，2006，253(4)：1801−1805.

[3] VENKATARAJ S，DRESE R，KAPPERTZ O，et al. Characterization of Niobium Oxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering[J]. Physica Status Solidi (a)，2001，188(3)：1047−1058.

[4] ROJAS P N，RODIL S E. Corrosion Behaviour of Amorphous Niobium Oxide Coatings[J]. International Journal of Electrochemical Science，2012，7(2)：1443−1458.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] PREMKUMAR K P，DURAIPANDY N，KIRAN M S，et al. Antibacterial Effects, Biocompatibility and Electrochemical Behavior of Zinc Incorporated Niobium Oxide Coating on 316L SS for Biomedical Applications[J]. Applied Surface Science，2018，427：1166−1181.

[9] EISENBARTH E，VELTEN D，MÜLLER M，et al. Nanostructured Niobium Oxide Coatings Influence Osteoblast Adhesion[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A，2006，79A(1)：166−175.

[10] DA SILVEIRA C B，DE OLIVEIRA A F，DE CAMPOS S D，et al. Nb_2O_5 Coating of Glass Fibres Applied by Chemical Vapour Deposition[J]. Surface Engineering，2012，28(1)：68−72.

[11] KARLINSEY R L，HARA A T，YI K，et al. Bioactivity of Novel Self-Assembled Crystalline Nb_2O_5 Microstructures in Simulated and Human Salivas[J]. Biomedical Materials，2006，1(1)：16−23.

[12] SINGH N，BATRA U，KUMAR K，et al. Progress in Bioactive Surface Coatings on Biodegradable Mg Alloys: A Critical Review towards Clinical Translation[J]. Bioactive Materials，2023，19：717−757.

[13] AJENIFUJA E，POPOOLA A P I，POPOOLA O M. Thickness Dependent Chemical and Microstructural Properties of DC Reactive Magnetron Sputtered Titanium Nitride Thin Films on Low Carbon Steel Cross-Section[J]. Journal of Materials Research and Technology，2019，8(1)：377−384.

[14] QI Z B，WU Z T，ZHANG D F，et al. Effect of Sputtering Power on the Chemical Composition, Microstructure and Mechanical Properties of CrN_x Hard Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Vacuum，2017，145：136−143.

[15] FOROUGHI-ABARI A，CADIEN K C. Growth, Structure and Properties of Sputtered Niobium Oxide Thin Films[J]. Thin Solid Films，2011，519(10)：3068−3073.

[16] IDREES F，HOU J H，CAO C B，et al. Template-Free Synthesis of Highly Ordered 3D-Hollow Hierarchical Nb_2O_5 Superstructures as an Asymmetric Supercapacitor by Using Inorganic Electrolyte[J]. Electrochimica Acta，2016，216：332−338.

[17] RANI R A，ZOOLFAKAR A S，O'MULLANE A P，et al. Thin Films and Nanostructures of Niobium Pentoxide: Fundamental Properties, Synthesis Methods and Applications[J]. Journal of Materials Chemistry A，2014，2(38)：15683−15703.

[18] XIAO W W，DENG H，ZOU S L，et al. Effect of Roughness of Substrate and Sputtering Power on the Properties of TiN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering for ATF[J]. Journal of Nuclear Materials，2018，509：542−549.

[19] 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.

[20] JEONG G C，KIM I H，KWUN S I. Influence of Process Parameters on the Adhesive Strength of CrN Coatings[J]. Materials Science Forum，2007，544/545：367−370.

[21] LUO F，PANG X L，GAO K W，et al. Role of Deposition Parameters on Microstructure and Mechanical Properties of Chromium Oxide Coatings[J]. Surface and Coatings Technology，2007，202(1)：58−62.

[22] 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.

[23] ÖZER N，RUBIN M D，LAMPERT C M. Optical and Electrochemical Characteristics of Niobium Oxide Films Prepared by Sol-Gel Process and Magnetron Sputtering a Comparison[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells，1996，40(4)：285−296.

[24] HALDER N C，ALONSO J，SWARTZ W E. Valence and Core Electron Spectra of Mg in MgO in Evoporated Thin Films[J]. Zeitschrift für Naturforschung A，1975，30(11)：1485−1490.

[25] KHAIRALLAH F，GLISENTI A. XPS Study of MgO Nanopowders Obtained by Different Preparation Procedures[J]. Surface Science Spectra，2006，13(1)：58−71.

[26] SEYAMA H，SOMA M. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Montmorillonite Containing Exchangeable Divalent Cations[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases，1984，80(1)：237−248.

[27] MELÉNDEZ-CEBALLOS A，FERNÁNDEZ-VALVERDE S M，ALBIN V，et al. Investigation on Niobium Oxide Coatings for Protecting and Enhancing the Performance of Ni Cathode in the MCFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy，2016，41(41)：18721−18731.

[28] SYGELLOU L，GIANNETA V，XANTHOPOULOS N，et al. ZrO_2 and Al_2O_3 Thin Films on Ge(100) Grown by ALD: An XPS Investigation[J]. Surface Science Spectra，2011，18(1)：58−67.

[29] GOMES M A B，BULHÕES L O S，DE CASTRO S C，et al. The Electrochromic Process at Nb_2O_5 Electrodes Prepared by Thermal Oxidation of Niobium[J]. Journal of the Electrochemical Society，1990，137(10)：3067−3070.

[30] MESSIER R，GIRI A P，ROY R A. Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films，1984，2(2)：500−503.

[31] 刘贵昂，杨贵进，郑妃盛，溅射功率对 TiO_2 薄膜结构与特性的影响 [J]. 真空科学与技术学报，2007，27(3)：254−258.
LIU Guiang，YANG Guijin，ZHENG Feisheng. Influence of Sputtering Power on Microstructures of TiO_2 Films[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology，2007，27(3)：254−258.

[32] KATO K，BAI M，UMEHARA N，et al. Effect of Internal Stress of CN_x Coating on Its Wear in Sliding Friction[J]. Surface and Coatings Technology，1999，113(3)：233−241.

（责任编辑：邓光辉）

Effects of Deposition Parameters on Crystal Phase Composition and Bonding Properties of Niobium Oxide Coating

YAO Quan，WANG Hao，PAN Xu，LI Haiyang，HU Xujun，DING Zeliang

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

Abstract：To investigate the influence of deposition parameters on the crystal phase composition and bonding properties of DC reactive sputtered niobium oxide coatings, niobium oxide coatings were prepared on the surface of AZ31 magnesium alloy by DC reactive sputtering technique using different oxygen flow rates, powers and deposition time. The films were characterized by an X-ray diffractometer and X-ray photoelectron spectrometer, and the bonding force of the coatings was determined by a scratch meter. The results showed that when the oxygen flow rate was 0.5~3.0 mL/min, the power was 60~100 W, and the deposition time was 3~7 h, the deposition parameters did not affect the crystalline phase structure and chemical valence state of the niobium oxide coatings, while they had a significant impact on the bonding properties of the layers. The coating bonding decreased with increasing oxygen flow rate, and increased and then decreased with increasing sputtering. When the sputtering power was 80 W (sample W3) and the deposition time was 300 min (sample T3), the binding force of the coating was the largest, respectively.

Keywords：magnesium alloy；niobium oxide；coating；reactive sputtering；bongding property