基片偏压改变对镁合金 Ti/TiN 膜质量的影响

李忠厚，宫学博，郭腾腾，马芹芹，杨迪

（青岛滨海学院 机电工程学院，山东 青岛 266555）

摘 要：目的 探讨基片偏压对镁合金 Ti/TiN 膜层质量的影响。**方法** 利用多弧离子镀技术，在不同偏压条件下，对镁合金先镀 Ti 再镀 TiN，通过 SEM 观察膜层形貌，通过划痕测定膜基结合性能，通过电化学工作站对比 AZ31 镁合金与不同偏压镀膜试样的耐蚀性。**结果** 偏压为 200 V 时，TiN 膜层致密均匀且成膜速度快，膜层耐蚀性最好；偏压为 200 V 时，基体结合最好且膜层较厚，有较好的耐蚀性。**结论** 镀 Ti 膜时的偏压对随后镀 TiN 的质量有着显著的影响，以 200 V 偏压的工艺镀 TiN 膜层质量最好，膜层致密，成膜速度快，耐蚀性优良。

关键词： 镁合金 AZ31；偏压；多弧离子镀；Ti/TiN 膜层质量

中图分类号： TG174.444　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3660(2015)01-0088-04

Effect of Change of Bias Voltage on the Quality of Ti/TiN Film on Magnesium Alloy

LI Zhong-hou, *GONG Xue-bo*, *GUO Teng-teng*, *MA Qin-qin*, *YANG Di*

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao Binhai University, Qingdao 266555, China)

ABSTRACT: Objective To explore the effect of substrate bias on the quality of Ti/TiN film. **Methods** Making use of the technology of multi-arc ion plating, magnesium alloy was plated with Ti followed by TiN plating under different bias voltage. The morphology of films was observed by SEM, the adhesion of the film with substrate was investigated by scratch tester, and the corrosion resistance of film samples plated with different bias was compared to that of AZ31 magnesium alloy through electrochemical working station. **Results** When the bias voltage was 200 V, the TiN film was uniform and compact, the velocity of film formation was quick, and the corrosion resistance of the film was the best. When the bias voltage was 200 V, the film had the strongest bonding with the substrate and considerable thickness, besides, the corrosion resistance was relatively high. **Conclusion** Bias voltage during Ti plating of film had significant impact on the quality of the subsequent TiN plating, and the coating quality was the best when the bias voltage was 200 V, the resulting film was compact, the velocity of film formation was fast, and the film had excellent corrosion resistance.

KEY WORDS: AZ31 magnesium alloy; bias voltage; multi-arc plating; quality of Ti/TiN films

为改善镁合金耐蚀、耐磨性能，扩大其在金属材料领域的应用，表面处理技术是简单有效的方法之一[1—7]。因此，多弧离子镀膜的成膜原理及工艺过程对膜基结合力影响的研究具有一定的学术价值，而且多弧离子镀对提高镁合金耐蚀、耐磨性也具有一定的应用价值[8—9]。通过对金属表面镀膜以提高合金的使用性能，关键在于膜基间要有良好的结合力[9]。工艺参数，如偏压、气压、温度等，对成膜过程、成膜质

收稿日期： 2014-10-10；**修订日期：** 2014-12-23

Received：2014-10-10；**Revised**：2014-12-23

作者简介： 李忠厚(1949—)，男，山西人，硕士，教授，主要研究方向为金属材料表面改性。

Biography: LI Zhong-hou(1949—), Male, from Shanxi, Master, Professor, Research focus: surface modification of metallic materials.

量,膜层的结合力有较大的影响,其中偏压的改变对成膜过程影响最大,偏压直接决定镀膜过程中基片的温度和沉积速度,从而影响膜层的组织结构,择优取向和性能[9—12]。本文主要考察基片偏压的改变对 AZ31 镁合金表面镀合力、薄膜的耐磨性及耐蚀性的影响。

1　实验

实验所用镀膜设备为 M2P-4-650 型多弧真空离子镀膜机。炉壁左右两侧各有 4 个不同高度的弧靶,靶材为纯 Ti, 基片材料为 AZ31 镁合金板材。样品基材为 AZ31 镁合金,尺寸为 15 mm×20 mm×3 mm。分别用 240#,400#,600#,800#,1000#砂纸进行磨光,抛光后的试样放入酒精中以免被氧化,试样装炉前需用丙酮进行擦试、晾干。

镀膜工艺参数为:抽真空至 8×10^{-3} Pa,充 Ar 到 1 ~3 Pa;偏压 600 V、占空比 60% 时,依次打开弧源 1,2,3,4 各 1 min;偏压 900 V,占空比 40% 时,依次打开弧源 1,2,3,4 各 1 min 进行多弧辅助脉冲偏压清洗工件;离子轰击加热时,偏压 600 V、占空比 70%,同时打开各弧源 2 min;偏压 400 V,占空比 80% 时,同时打开各弧源加热 3 min,然后镀膜。

采用表 1 工艺参数,研究偏压改变对基体镀 Ti 后膜面形貌、膜层厚度、膜基结合力的影响,并观察镀钛工艺参数对镀 TiN 后基体与膜层的结合力的影响。在镀 Ti 膜基础上,再利用表 2 所示的工艺参数进行镀 TiN 试验。

表 1　镀 Ti 实验工艺参数

Tab. 1 Technology parameters for Ti plating

试样编号	占空比	偏压/V	温度/℃	p(Ar)/Pa	时间/min
1-1	0.8	0	150	0.2	40
1-2	0.8	100	150	0.2	40
1-3	0.8	200	150	0.2	40
1-4	0.8	600	150	0.2	40

表 2　镀 TiN 实验工艺参数

Tab. 2 Technology parameters for TiN plating

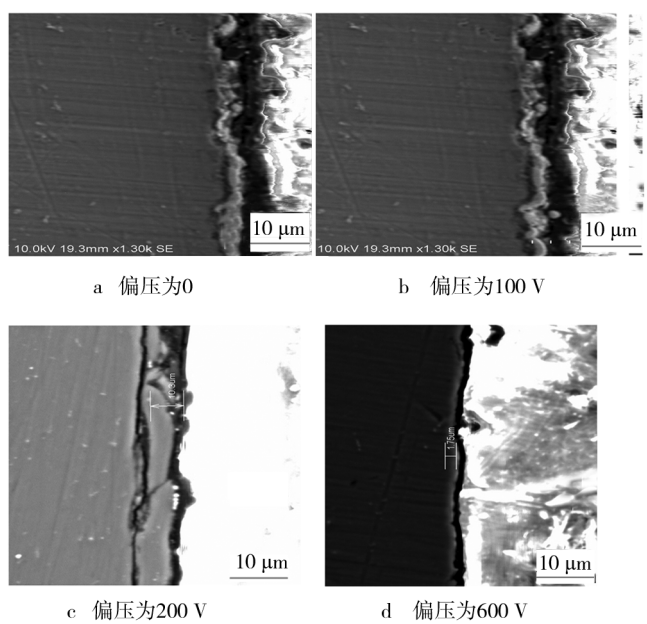
试样编号	占空比	偏压/V	温度/℃	p(Ar)/Pa	时间/min	镀 Ti 时的偏压/V
2-1-1	0.8	200	150	0.2	40	0
2-1-2	0.8	200	150	0.2	40	100
2-1-3	0.8	200	150	0.2	40	200
2-1-4	0.8	200	150	0.2	40	600

2　结果与分析

2.1　偏压对膜层形貌、成膜速度的影响

利用 S-3400N 型扫描电子显微镜对不同偏压下 AZ31 镀 Ti 样品进行显微分析,研究偏压改变对膜层形貌、成膜速度的影响。

图 1 是偏压分别为 0,100,200,600 V 下膜层断面的扫描图像,从图中可知,偏压为 0 时,镀层厚度不均匀,膜层较薄,厚度为 2.13 μm,膜基界面存在许多空洞;偏压为 100 V 时,膜层厚度为 3.14 μm,厚度均匀,但仍有少量空洞存在;偏压为 200 V 时,膜层厚度为 10.3 μm,膜基界面缝隙较小,说明膜基间结合较好,且成膜速度最快;偏压为 600 V 时,膜层厚度为 1.75 μm,膜基界面结合良好,但此时成膜速度最低。



a　偏压为0　　b　偏压为100 V

c　偏压为200 V　　d　偏压为600 V

图 1　不同偏压下膜基断面形貌

Fig. 1 Cross section morphology of the film under different bias voltage

偏压为 0,意味着运动的 Ti 离子没有受到电场力的作用,离子在获得电子成为 Ti 原子后自然飘落在基片上成膜,这种情况类似真空蒸镀[13],因此成膜速度低,膜层致密性差,膜基界面出现较多的疏松与空洞。当偏压为 600 V 时,基片上的溅射最为厉害,沉积在基片上的 Ti 原子又被溅射出来,因而成膜速度最低。高的偏压使得膜基界面出现交混层,有利于膜基间的结合,但偏压大于 500 V 后,使基体过热,膜基

界面应力增大,不利于膜基结合[10]。

2.2 偏压对膜基结合强度的影响

膜基结合强度,不仅是评价镀层质量的一个非常重要指标,而且良好的膜基结合力在保证镀层力学性能及物理和化学性能方面也提供了一个基本的前提[14]。本研究采用中国科学院固体润滑国家重点试验室生产的 MFT-4000 多功能材料表面性能试验仪进行划痕试验来评定膜基间的结合强度。

图 2 为 600 V 偏压时镀 Ti 膜层的划痕曲线,显示膜基间有良好的结合力。由于镁合金基体上所镀 Ti 膜的脆性小、韧性好,偏压为 0,100,200 V 时的划痕曲线与图 2 相似。

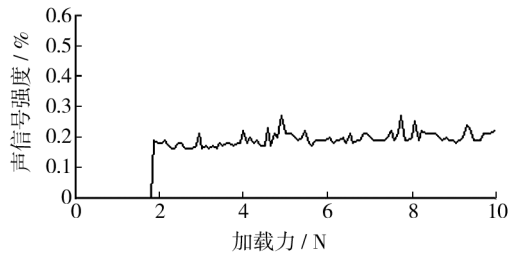


图 2 600 V 偏压镀 Ti 时的声发射曲线

Fig. 2 Acoustic emission curve for Ti plating at a bias voltage of 600 V

虽然镀 Ti 时的偏压改变对 Ti 膜与基体的结合影响不大,但此偏压改变对随后镀 TiN 膜层的结合力的影响却很大。图 3 为偏压改变对镀 TiN 膜的膜基结合的影响。

结合膜层 SEM 图分析偏压对膜基间的结合力。从图 3 划痕曲线可看出,在偏压为 100 V 和 600 V 镀 Ti 后进行镀 TiN 的膜基结合较好,其中,以 100 V 偏压时最好。从图 3a 可见,在 0 偏压下从弧靶蒸发出来的原子或离子,没有基片偏压的吸引作用,因此,预镀 Ti 层与基体结合就差,影响了随后沉积的 TiN 与基体的结合。从图 3c 可知,膜基结合也比较差,偏压为 200 V 时,声信号最强,这可能与脆性 TiN 较厚有关。

实验之所以先采用镀 Ti 过渡层的方法,是为了改善沉积膜与基体的结合。镀 Ti 过渡层,钛和镁都是密排六方点阵结构,在镁基体镀钛,晶体间的最小配位[15],可以增大它们之间的浸润角,减少界面物理性能的突变,降低界面能。另一方面,在镀膜的离子清洗和离子加热中,提高基体的负偏压、增强离子轰击,形成膜基界面的混合区,这一交混层很大程度上可以促进膜基间的结合。

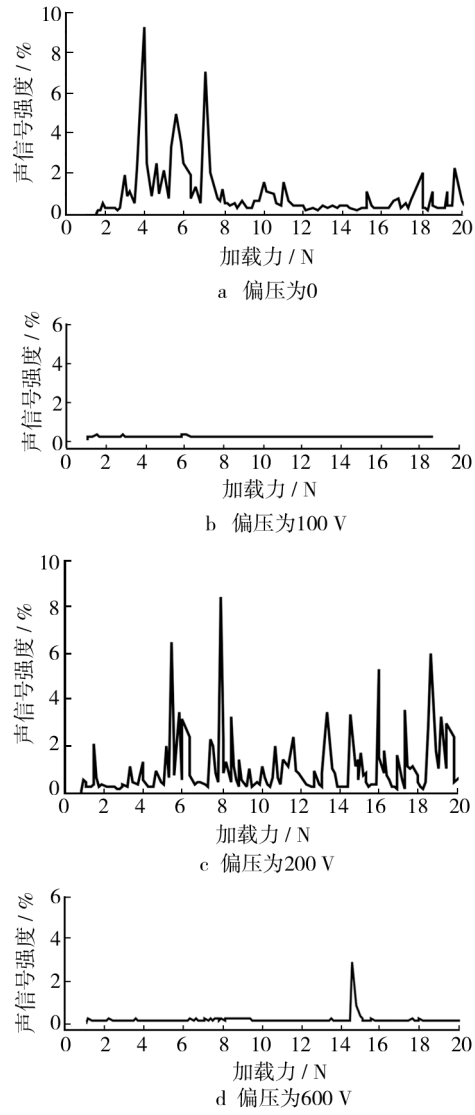


图 3 偏压对镀 Ti/TiN 后膜基结合的影响

Fig. 3 Effect of bias voltage on the bonding force of Ti/TiN film with the substrate

2.3 偏压对膜层耐蚀性的影响

采用武汉科思特仪器有限公司 CS 电化学测试系统研究膜层耐腐蚀性,以研究电极为试样、辅助电极为铂电极、参比电极为甘汞电极,实验温度为 20 ℃,扫描速度为 1 mV/s,腐蚀介质为 3.5%(质量分数)NaCl 溶液,腐蚀时间为 1200 s,电极面积为 1 cm^2。

用 CorrTest 软件对 AZ31 镁合金和不同偏压镀 Ti/TiN 双层膜试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度进行计算,所得结果见表 3。

从表 3 可以看出,不同偏压镀 Ti 再镀 TiN 后,与裸镁合金的腐蚀电位相比,偏压为 100 V 和 200 V 时,腐蚀电位向正方向转移,其中以 200 V 时转移最多;而偏压为 0 和偏压为 600 V 时,腐蚀电位没有向

表 3　AZ31 镁合金基体与不同偏压镀双层膜的腐蚀计算结果

Tab. 3 The calculated results of corrosion of magnesium alloy matrix and bilayer film prepared under different bias voltages

试样编号	极化电阻/($\Omega\cdot cm^2$) 阴极	阳极 R_{pC}	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/($mA\cdot cm^{-2}$)	腐蚀率/($mm\cdot a^{-1}$)
MG-102	0.3	0.9	−0.25	10.8	500
2-1-1	12.4	33	−0.90	0.2	2.1
2-1-2	840.4	2076	−0.09	2.9×10^{-3}	3.05×10^{-2}
2-1-3	86162	104687	0.70	5.5×10^{-5}	5.80×10^{-4}
2-1-4	32205	38114	−0.25	4.3×10^{-4}	4.46×10^{-3}

正方向转移,偏压为 0 时甚至使腐蚀电位向负方向偏移。从极化电阻看,不管偏压是多少,镀膜后均不同程度使极化电阻升高,其中以偏压 200 V 时极化电阻最大,这说明偏压可以提高 AZ31 镁合金的耐腐蚀性能。从表 3 中的腐蚀电流密度和腐蚀率也可看出,偏压对镀 Ti/TiN 后的耐蚀性有着显著影响。偏压为 100,200,600 V 时镀膜均不同程度提高了镁合金的耐蚀性,其中偏压为 200 V 时对镀 TiN 后的耐蚀性影响最大,它使得腐蚀电位正向移动 700 mV,腐蚀电流从 AZ31 的 10.8 mA/cm^2 下降到5.5×10^{-5} mA/cm^2,阴极和阳极极化电阻分别从 0.3 Ω·cm^2 和 0.9 Ω·cm^2 增大到 86 162 Ω·cm^2 和 104 687 Ω·cm^2,腐蚀率从 AZ31 的 500 mm/a 下降到 5.80×10^{-4} mm/a。偏压为 200 V 时耐蚀性最好,膜层致密、膜层最厚,从表面到基体出现通孔的几率大大降低。

3　结论

1) 镀 Ti 膜时,偏压为 200 V 时膜层致密、均匀、缺陷少,且成膜速度最快。

2) 划痕试验结果显示,镀 Ti 膜时,偏压为 100 V 时,膜基结合最好。

3) 腐蚀试验结果显示,不同偏压镀 Ti 再镀 TiN 后均提高了 AZ31 镁合金的耐蚀性,其中以偏压为 200 V时效果最好。

4) 偏压为 200 V 时膜基结合最差,而耐蚀性最好,可能与 200 V 偏压时膜层最厚有关,需进行多次试验进行验证。

参考文献

[1] 罗先盛. AZ31 镁合金表面磁控溅射 SiN 薄膜及其性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2009.
LUO Xian-sheng. Study on Properties of Magnetron Sputtering SiN Film on AZ31 Magnesium Alloys[D]. Chongqing: Chongqing University,2009.

[2] 王宾,叶宏,闫忠琳,等. 镁合金表面铝涂层研究进展[J]. 表面技术,2010,39(1):85—88.
WANG Bin, YE Hong, YAN Zhong-lin, et al. The Researches of Al Coating on Magnesium Alloys[J]. Surface Technology,2010,39(1):85—88.

[3] 石西昌,杨慧兰,肖湘,等. AZ31 镁合金表面化学镀镍工艺研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(4):370—373.
SHI Xi-chang, YANG Hui-lan, XIAO Xiang, et al. Electroless Nickel Plating on AZ31 Magnesium Alloy Surface[J]. Corrosion Science and Protection Technology,2009,21(4):370—373.

[4] 王洁,丁毅,徐蔚,等. AZ31 镁合金表面磷化工艺研究[J]. 表面技术,2006,35(2):55—56.
WANG Jie, DING Yi, XU Wei, et al. The Surface Phosphating Treatment of AZ31 Magnesium Alloys [J]. Surface Technology,2006,35(2):55—56.

[5] 王雪敏,曾小勤,吴国松,等. 磁控溅射在镁合金表面处理中的应用[J]. 铸造技术,2006,27(4):412—414.
WANG Xue-min, ZENG Xiao-qin, WU Guo-song, et al. Application of Magnetron Sputtering on Magnesium Alloys Surface Treatment [J]. Foundry Technology, 2006, 27 (4): 412—414.

[6] 吴敏,吴柏林,梁平. 镁及其合金表面处理研究现状[J]. 表面技术,2005,34(5):13—15.
WU Min, WU Bai-lin, LIANG Ping. Development of Surface Treatment for Magnesium Alloys [J]. Surface Technology, 2005,34(5):13—15.

[7] 王宾. AZ31 镁合金 Al 合金化层的制备与性能研究[D]. 重庆:重庆理工大学,2010.
WANG Bin. Preparation and Performance Study of Al Alloying on AZ31 Mg Alloy[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2010.

[8] 陈光华,杨今漫,谢二庆. 电弧离子镀 TiN/TiAlN 薄膜的制备及高温退火研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版),1998,34(3):44—47.
CHENG Guang-hua, YANG Jin-man, XIE Er-qin. Study on Preparation of TiN, TiAlN by Arc Ion Plating and High Temperature Annealing [J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences),1998,34(3):44—47.

[9] 张钧,赵彦辉. 多弧离子镀技术与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
ZHANG Jun, ZHAO Yan-hui. Multi Arc Ion Plating Technique and Application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2007.

(下转第 132 页)

(12):1589—1594.

[12] 郑兴文,龚敏,曾宪光,等. L-苯丙氨酸对 Q235 钢在硫酸中的缓蚀作用[J]. 表面技术,2012,41(3):33—36.
ZHENG Xing-wen, GONG Min, ZENG Xian-guang, et al. Corrosion Inhibition of L-phenylalanine for Q235 Steel in Sulfuric Acid Solutions[J]. Surface Technology, 2012, 41(3):33—36.

[13] MUSA A Y, KADHUM A A H, MOHAMAD A B, et al. Experimental and Theoretical Study on the Inhibition Performance of Triazole Compounds for Mild Steel Corrosion[J]. Corrosion Science, 2010, 52:3331—3340.

[14] DÖNER A, SOLMAZ R, ÖZCAN M, et al. Experimental and Theoretical Studies of Thiazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Sulphuric Acid Solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53:2902—2913.

[15] ZHANG Sheng-tao, TAO Zhi-hua, LI Wei-hua, et al. The Effect of Some Triazole Derivatives as Inhibitors for the Corrosion of Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid[J]. Applied Surface Science, 2009, 255:6757—6763.

[16] RAJA P B, QURESHI A K, RAHIM A A, et al. Neolamarckia Cadamba Alkaloids as eco-friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl Media[J]. Corrosion Science, 2013, 69:292—301.

[17] LIAO Q Q, YUE Z W, YANG D, et al. Inhibition of Copper Corrosion in Sodium Chloride Solution by the Self-assembled Monolayer of Sodium Diethyldithiocarbamate[J]. Corrosion Science, 2011, 53:1999—2005.

[18] JACOB K S, PARAMESWARAN G. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by Schiff Base Furoin Thiosemicarbazone[J]. Corrosion Science, 2010, 52:224—228.

[19] BEREKET G, HUR E, OGRETIR C. Quantum Chemical Studies on Some Imidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Iron in Acidic Medium[J]. Journal of Molecular Structure: Theochem, 2002, 578:79—88.

[20] 赵维,夏明珠,雷武,等. 有机磷缓蚀剂分子结构与缓蚀性能的量子化学研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2002,22(4):217—220.
ZHAO Wei, XIA Ming-zhu, LEI Wu, et al. Quantum Chemistry Studies of Organophosphorus Corrosion Inhibitors[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(4):217—220.

[21] HMAMOU D B, SALGHI R, ZARROUK A, et al. Weight Loss, Electrochemical, Quantum Chemical Calculation, and Molecular Dynamics Simulation Studies on 2-(benzylthio)-1, 4, 5-triphenyl-1h-imidazole as an Inhibitor for Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52:14315—14327.

[22] 柏琳琳. 水合三聚氰胺质子迁移机理的理论研究[D]. 曲阜:曲阜师范大学,2011.
BO Lin-lin. Theory Research on the Proton Transfer Mechanism of Hydrated Melamine[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2011.

[23] PRABHAHARAN M, PRABAKARAN A R, GUNASEKARAN S, et al. Molecular Structure and Vibrational Spectroscopic Investigation of Melamine Using DFT Theory Calculations[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 123:392—401.

(上接第 91 页)

[10] 车德良,钟彬,苟伟,等. 多弧离子镀沉积过程中等离子体参数对薄膜沉积的影响[J]. 真空,2006,43(2):5—8.
CHE De-liang, ZHONG Bin, GOU Wei, et al. Effect of Plasma Parameters on Deposition of Thin Film in Multi Arc Ion Plating[J]. Vacuum, 2006, 43(2):5—8.

[11] PELLEG J, ZEVIN LZ, LUNGO S, et al. Reactive-sputter-Deposition TiN Films on Glass Substrates[J]. Thin Solid Films, 1991, 197:117—128.

[12] 刘天伟,鲜晓斌,武胜,等. 不同偏压下铀表面多弧离子镀 TiN 薄膜性能研究[J]. 稀有金属材料工程,2006,35(9):1437—1440.
LIU Tian-wei, XIAN Xiao-bin, WU Sheng, et al. Properties of TiN Films on Uranium Surface by Arc Ion Plating under Different Bias Voltage[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(9):1437—1440.

[13] 王福贞,马文存. 气相沉积应用技术[M]. 北京:机械工业出版社,2007.
WANG Fu-zhen, MA Wen-cun. Vapor Deposition application Technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2007.

[14] 华敏奇,袁振海. 划痕实验对特殊薄膜系结合力的检测与评价[J]. 分析测试技术与仪器,2002,8(4):218—225.
HUA Min-qi, YUAN Zhen-hai. Testing and Evaluation of the Scratch Test on the Binding Force of Special Film System [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2002, 8(4):218—225.

[15] 师昌绪,李恒德,周廉. 材料科学与工程手册[M]. 北京,化学工业出版社, 2004.
SHI Chang-xu, LI Heng-de, ZHOU Lian. Materials Science and Engineering Handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.