

镁合金表面离子注 Ti 耐蚀性能的研究

陈飞, 周海, 姚斌, 王建平

(北京石油化工学院机械工程学院, 北京 102617)

[摘要] 镁合金以其优越的性能在工业上的应用越来越广泛, 但是其耐蚀性、耐磨性较差, 硬度较低的缺点限制了它的大量使用。利用改进的金属蒸发弧放电离子源(MEVVA)在 AZ31 镁合金表面注入 Ti 离子, 形成 Ti 离子注入改性层, 以期提高镁合金表面的耐蚀性能。注入能量为 45keV, 注入剂量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。注入后镁合金表面形成厚度约为 450nm 的注入层, 用 SEM、XRD 分析了 Ti 离子注入层的表面形貌和相结构。用 CS300P 型电化学工作站测试了注入前后镁合金的耐蚀性, 结果表明镁合金表面耐蚀性能显著提高。

[关键词] 镁合金; 离子注入; 耐蚀性能

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0007-03

Corrosion Resistance of Magnesium Alloy after Ti Ion Implantation

CHEN Fei, ZHOU Hai, YAO Bin, WANG Jian-ping

(College of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China)

[Abstract] The magnesium alloy has broad application prospect in industry, but its poor property in corrosion resistance, wear resistance, hardness and so on, limits its application. Ti ion was implanted into AZ31 magnesium alloy surface by metal vapor vacuum arc (MEVVA) implanter and formed a modified layer. This metal arc ion source had a broad beam and high current capabilities. Implantation energy was fixed at 45k eV and dose was $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Through ion implantation, Ti ion implantation layer approximately 400nm thick was directly formed on the surface of AZ31 magnesium alloy, by which its surface property was greatly improved. Microstructure, the component distribution and phase composition were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The corrosion resistance of Ti ion implantation layer was studied by CS300P electrochemistry-corrosion workstation. The results show that the corrosion speed is obviously slowed down. The implantation layer has excellent corrosion resistance.

[Key words] Magnesium alloy; Ion implantation; Corrosion resistance

0 引言

镁是结构材料中最轻的金属材料, 镁及其合金具有比强度高、比刚度低、弹性模量低、减震性好, 能承受较大的振动载荷, 加工、切削性能优良, 尺寸变化小, 无磁性, 磁屏蔽性好, 还具有高的导热和导电性能, 无毒性等一系列优点。目前已广泛应用于汽车、电子、航空、航天以及民用行业中^[1]。影响镁合金大量使用的两大主要原因在于其耐磨性及耐蚀性差。镁及其合金的化学稳定性差, 在大多数介质中都不稳定, 不耐蚀。镁的塑性比铝好, 加入铝、锰、锌、锆等合金元素可以提高其力学性能, 但总的耐磨性较差。目前国内外解决这两大难题的主要技术有: 电镀、化学镀、阳极氧化、化学转化膜、物理气相沉积、表面涂层、激光表面处理等方法, 但都存在不同程度的缺点^[2-6]。

[收稿日期] 2007-02-11

[基金项目] 北京市优秀人才培养资助项目(20061D0500500151); 印刷包装材料与技术北京市重点实验室开发课题(KF050203)

[作者简介] 陈飞(1971-), 男, 河北大名, 讲师, 博士, 主要从事材料表面改性的研究。

金属蒸发弧放电离子源(MEVVA)注入技术被誉为新一代的离子注入技术, 对离子注入材料表面改性研究与应用已经产生了重要的影响^[7-10]。在本研究中, 利用 MEVVA 技术在 AZ31 镁合金表面注入 Ti 离子, 以期提高其表面性能。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验材料选用 AZ31 镁合金, AZ31 属于 Mg-Al 系变形镁合金, 拥有中等强度, 塑性较高以及价格较低等优点。AZ31 的挤压组织颗粒尺寸为 $15 \sim 20 \mu\text{m}$, 其组织由 α 相和沿晶界分布的 β 相组成。其化学成分(指质量分数)为: 2.5% ~ 3.5% Al, 0.7% ~ 1.3% Zn, 0.2% ~ 1.0% Mn, Si < 0.05%, Cu < 0.01%, 余量为 Mg。

1.2 试验方法

试样在注入前经过金刚砂纸打磨并抛光到镜面, 然后经过丙酮和酒精清洗后注入。在 MEVVA 源注入机上进行 Ti 离子注入, 注入能量为 45keV, 注入剂量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。束流密度 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。用 S250MK3 型英国剑桥扫描电子显微镜(SEM)和

Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定试样的厚度、组织和结构。用 CS300P 型电化学腐蚀测试系统检测 Ti 离子注入前后镁合金的耐蚀性能。试样依次用丙酮、酒精、蒸馏水冲洗, 室温 (20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下, 腐蚀介质为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 Pt 电极, 腐蚀时间为 2h。

2 试验结果和讨论

2.1 注 Ti 层截面显微结构

图 1 是放大 8000 倍的 AZ31 镁合金表面注 Ti 改性层截面显微组织。可以看出离子注 Ti 改性层由最外层的厚约 200nm 的白亮层和厚约 250nm 的过渡层组成, 整个离子注入层厚度为 450nm。注 Ti 改性层和基体没有明显的界面。经元素分布检验进一步说明了这点。

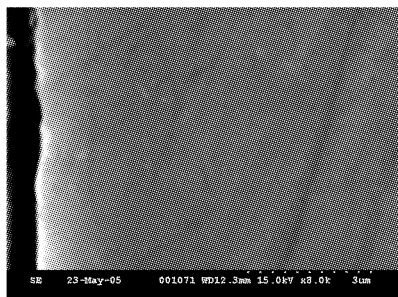


图 1 Ti 离子注入层显微形貌

Figure 1 Microstructure of Ti ion implantation layer

2.2 注钛层成分分析

2.2.1 钛和氧元素的相对含量分布

图 2 是钛元素和氧元素在离子注入改性层中的相对含量分布曲线。从中可以看出 Ti 元素和 O 元素的分布趋势是完全相同的, 这 2 种元素分布曲线都是在距表面约 200nm 处出现最高值, 之后随着距离的延长, 到约 450nm 处时含量趋于零。说明在离子注 Ti 层的最外层是一氧化层, 厚度约 200nm, 对应于图 1 就是白亮层。

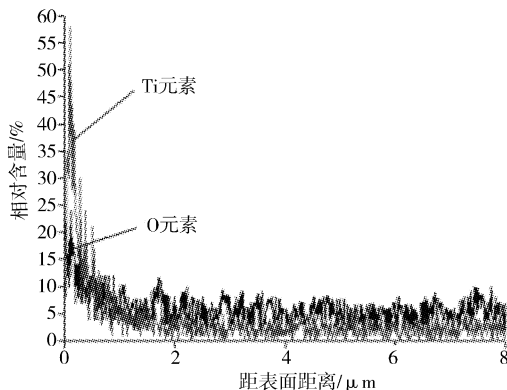


图 2 Ti、O 元素分布曲线

Figure 2 Distribution curve of Ti and O elements

2.2.2 镁元素的相对含量分布

镁元素在离子注 Ti 改性层中含量的分布曲线见图 3。可以看出镁元素的分布呈上升趋势, 在距表面 0 ~ 450nm 范围内镁

元素含量逐步增加, 到 450nm 以后镁元素含量到达最高值且分布趋于平稳, 说明到达了镁合金的基体。从镁元素的含量分布特点可以说明, 在注 Ti 改性层中镁元素含量是逐步增加, 注 Ti 改性层和基体是融为一体, 之间没有明显的界面。

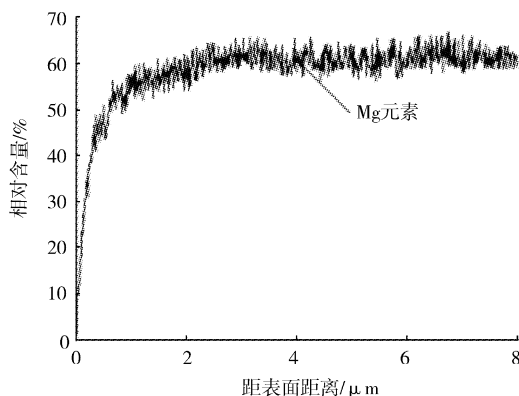


图 3 Mg 元素分布曲线

Figure 3 Distribution curve of Mg element

2.3 XRD 检测

图 4 为试样表面 X 射线衍射图谱。由图中可见, 离子注 Ti 改性层主要由 Ti、TiO₂ 还有少量的 MgO 混合组成。这再次说明了存在于离子注 Ti 层中的氧元素和钛、镁结合生成氧化物, 在镁合金表面形成了一层氧化层。而这一氧化层相对来说较为致密, 所以提高了镁合金表面的耐蚀性能。

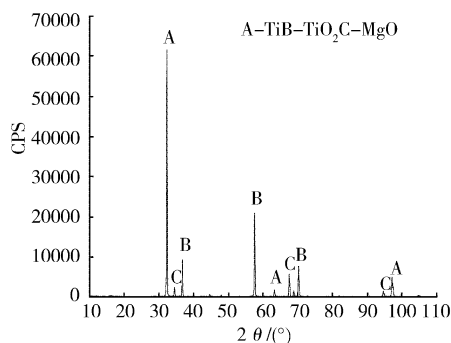


图 4 Ti 离子注入层 XRD

Figure 4 The diagram of XRD of Ti ion implantation layer

2.4 电化学腐蚀试验

用 CS300P 型电化学腐蚀测试系统检测离子注钛前后镁合金的耐蚀性能。试样依次用丙酮、酒精、蒸馏水冲洗, 室温 (20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下, 腐蚀介质是质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 Pt 电极, 腐蚀时间为 2h。图 5 是原始 AZ31 镁合金和离子注钛后镁合金试样的极化曲线图。从试验结果可以看出, AZ31 原始试样的阳极极化曲线 (图 5a) 在电位达到 -1588mV 时进入活性溶解区, 在此区域内阳极电流密度随电位升高而增大, 电位达到 -1420mV 时进入钝化区或稳定钝化区, 可是处于钝化态的时间非常短暂。当电位刚增加到 -1360mV 时就进入过钝化区, 此时阳极电流密度再次随电位的升高而增大。从试验开始到结束 2h 内, 从试验现象上可以看到镁合金一直处于腐蚀状态, 试样表面出现明显的大片腐蚀黑斑。

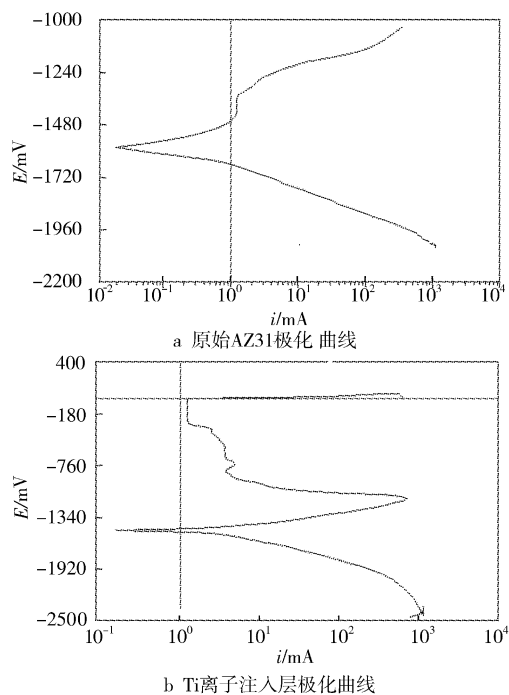


图5 离子注入前后试样极化曲线

Figure 5 The polarization curve of samples before and after ion implantation

而离子注入后试样的阳极极化曲线(图5b)在电位达到-1430mV时进入活性溶解区,但是活性溶解区的范围非常小;当电位增加到-1100mV时就进入钝化区或稳定钝化区,此时维钝电流密度基本上与电位无关,即随着电位的增加,在一个相当宽的电位范围内金属阳极溶解速度几乎保持不变,直到电位增加到5mV时才进入过钝化区,此时阳极电流密度再次随电位的升高而增大。这就说明离子注入Ti后镁合金表面的耐蚀性能得到了提高,从试验现象上也证明了这一点,离子注Ti后的镁合金试样表面的腐蚀没有原始试样那样严重,表面只有一些点蚀。这是由于离子注Ti层表面的氧化层本身就是一层钝化层,有利于提高镁合金表面的耐蚀性能^[11]。

3 结论

- 1) 利用MEVVA在镁合金表面成功注入Ti离子,形成厚度约为450nm的改性层。
- 2) 镁合金表面注Ti改性层中主要分布着Ti、O和Mg元素,而且在表面最外层形成约200nm的氧化层,有利于改善镁合金的耐蚀性能。
- 3) 镁合金表面注Ti改性层中存在的相主要是Ti、TiO₂和少量的MgO。
- 4) 通过在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的电化学腐蚀实验,表明镁合金表面离子注入Ti,显著提高了镁合金的耐蚀性。

[参考文献]

- [1] 韦春贝,张春霞,田修波,等. 镁合金表面耐蚀改性技术[J]. 轻合金加工技术,2004,32(6):6-11
- [2] 王莹,张津,麻延龙,等. 镁合金表面处理新进展[J]. 表面技术,2006,35(6):61-63

- [3] 陈勇军,史庆南,左孝青,等. 金属表面改性——离子注入技术的发展与应用[J]. 表面技术,2003,32(6):4-7
- [4] 蒋百灵,张先锋,朱静. 铝、镁合金微弧氧化技术研究现状和产业化前景[J]. 金属热处理,2004,29(1):23-28
- [5] Xue Wenbin, Deng Zhiwei. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy[J]. Thin Solid Films, 2000, 372: 114-117
- [6] Apelfeld A V, Bepalova O V, Borisov A M. Application of the particle backscattering methods for the study of new oxide protective coatings at the surface of Al and Mg alloys[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 161-163: 553-557
- [7] 张通和,吴瑜光,邓志威,等. C+Ti双注入钢中纳米抗腐蚀相的形成和抗腐蚀特性[J]. 中国科学(E辑),2001,31(6):498-501
- [8] Kutsenko L, Fuks D, Kiv A. Structural changes in Mg alloy induced by plasma immersion ion implantation of Ag[J]. Acta Materials, 2004, 52: 4329-4335
- [9] Chang Chilung, Wang Dayung. Characterization of surface enhancement of carbon ion-implanted TiN coating by metal vapor vacuum arc ion implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 194: 463-468
- [10] 张通和,吴瑜光,邓志威,等. 钛注入钢中纳米钛铁相结构的抗腐蚀特性[J]. 中国科学(E辑),1999,29(6):498-505
- [11] 周伟舫. 电化学测量[M]. 上海:科学技术出版社,1985,290-320

专利名称:真空蒸镀用掩模及用其制造的有机电致发光显示器面板

专利申请号:200410005882.7 公开号:CN1542160

申请日:2004-02-20

公开日:2004-11-03

申请人:日本东北先锋电子股份有限公司

提供一种真空蒸镀用掩模及有机EL显示器面板,该真空蒸镀用掩模能够调整蒸镀用掩模的张力,并且能够容易地从掩模框架上卸下蒸镀用掩模。该掩模是保持在掩模框架上的真空蒸镀用掩模,并包括:蒸镀用掩模主体,安装在蒸镀用掩模主体的至少1个边上的导向部件,保持在掩模框架上时,通过导向部件向蒸镀用掩模主体施加规定的张力的张力施加机构,和将上述导向部件与上述掩模框架相对于掩模表面沿垂直方向进行固定的固定机构。

专利名称:大口径高精度超光滑非球面制备方法

专利申请号:200310109906.9 公开号:CN1542161

申请日:2003-10-08

公开日:2004-11-03

申请人:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

本发明涉及非球面加工技术。要解决大口径高精度超光滑非球面加工非常困难,而且加工周期长、成本较高的问题。本发明在溅射功率及工作气体压强一定的条件下,首先对靶材的沉积速率进行定标,再根据球面和非球面的差异量,利用沉积速率确定出转盘公转机构的速度,通过控制球面基底上各点经过溅射靶材的公转速度,从而控制球面基底上各点在溅射镀膜区的停留时间 T ,在球面基底镀制出的按一定空间分布的膜层厚度,则制成所需要非球面形。解决了传统数控和应力抛光等问题,提供了一种表面粗糙度低、精度高、加工周期短、成本低的大口径高精度超光滑非球面制备方法。本发明适用于大曲率半径、小偏移量和大口径的高精度超光滑非球面加工。