

# 磁控溅射镀钛提高 AZ31 镁合金耐磨耐蚀性能的研究

李忠厚, 郭腾腾, 宫学博, 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 提高 AZ31 镁合金的耐磨及耐腐蚀性能。方法 采用磁控溅射技术对镁合金进行表面镀钛处理,用扫描电镜研究膜基界面形貌及界面成分,分析结合性能。通过摩擦磨损试验,对比分析镁合金基体和镀 Ti 膜样品的耐磨性能;通过 Tafel 极化曲线,对比分析镁合金基体和镀 Ti 膜样品的耐蚀性能。结果 Ti 膜均匀致密,与镁合金基体结合良好。镁合金镀 Ti 膜后,摩擦系数和磨损失重率下降,腐蚀电位向正方向移动了 430 mV,腐蚀电流密度从  $10.83 \text{ mA/cm}^2$  下降到  $2.62 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ 。结论 磁控溅射镀 Ti 膜提高了 AZ31 镁合金的耐磨和耐蚀性能。

**关键词:** AZ31 镁合金; 磁控溅射; 镀钛; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0121-04

## Research on Improving the Corrosion Resistance and Wear Resistance of Magnesium Alloy by Magnetron Sputtering Ti

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

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

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy. **Methods** Ti film was successfully deposited on the surface of AZ31 using magnetron sputtering technology. The morphology and component of the interface of the film and the substrate were studied by scan electronic microscopy (SEM) and the binding energy of the film and the substrate was analyzed. The wear resistances of the blank magnesium alloy and the titanized samples were contrastively analyzed by the friction and wear test, and the corrosion resistances of the blank magnesium alloy and the titanized samples were contrastively analyzed by the electronic-chemical workstation. **Results** The film layer was compact and uniform, and bound well with the substrate. The friction coefficient and wear weight-loss rate declined. The corrosion potential shifted by +430 mV to the positive direction, and the corrosion current density decreased from  $10.83 \text{ mA/cm}^2$  to  $2.62 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$  after the magnesium alloy was plated with Ti film. **Conclusion** The wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy were improved by magnetron sputtering Ti.

**KEY WORDS:** AZ31 magnesium alloy; magnetron sputtering; Ti plating; wear resistance; corrosion resistance

镁合金密度小,具有较好的导热和导电性能、较高的比刚度与比强度及良好的铸造和切削加工性能,此外还具有电磁屏蔽性良好、消震性好、散热好、零污

染、可回收等优点,是工业上具有特殊用途的功能材料和最轻的金属结构材料<sup>[1-3]</sup>。但镁合金的化学性质活泼,形成的氧化膜多孔、疏松,在潮湿条件下非常

收稿日期: 2014-07-04; 修订日期: 2014-08-23

Received: 2014-07-04; Revised: 2014-08-23

作者简介: 李忠厚(1949—),男,山西人,硕士,教授,长期从事金属材料表面改性方面的研究。

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

容易腐蚀,这制约了其在工业构件中的使用<sup>[4-8]</sup>。

钛具有耐热强度高、抗腐蚀性能好、低温韧性优异等优良的性能,并且钛与镁具有相同的晶体结构,点阵参数差很小<sup>[9-10]</sup>,因此在镁合金表面镀钛,可望获得与基体结合良好的膜层,提高镁合金的耐磨耐蚀性。

磁控溅射镀膜技术因镀层致密且缺陷少,沉积速度快,所以被广泛使用<sup>[11-12]</sup>。文中采用该技术在AZ31镁合金表面镀钛膜,并研究膜层的特性。

## 1 镀膜

磁控溅射镀膜采用MIP-4型多功能离子镀膜机,靶材为工业纯钛。以AZ31镁合金薄板为基材,将其线切割成20 mm×15 mm×3 mm的薄片试样,依次用600,800,1000,1200号砂纸打磨,之后用丙酮擦拭,吹干后装炉。

在磁控溅射中,薄膜的生长结构与溅射气压、基体温度、基片偏压、靶偏压有密切的关系<sup>[13]</sup>。本实验中溅射沉积条件如下:抽真空至 $8 \times 10^{-3}$  Pa,充Ar到1~3 Pa。控制偏压为600 V,占空比0.6,依次开4个弧源各1 min,再控制偏压为900 V,占空比0.6,依次开4个弧源各1 min,对样品进行离子清洁。控制偏压为600 V,占空比为0.7,同时打开各弧源进行3 min离子轰击加热,再降低偏压至400 V,提高占空比至0.8,仍然同时打开各弧源进行3 min离子轰击加热,之后镀膜。启动磁控靶,辉光正常后,降低Ar至0.4 Pa,控制偏压为200 V,占空比为0.8,磁控靶电压为350 V,电流为1.7 A,溅射镀膜40 min。镀膜时,靶到工件的距离为50 mm,沉积温度150℃。

## 2 表征及结果分析

### 2.1 膜基界面形貌及成分分布

采用带能谱的S3400型扫描电子显微镜进行分析,图1为镀Ti后膜基的断面组织形貌和Ti元素在膜基界面上的分布。从图1可以看出,磁控溅射镀钛膜层均匀致密,没有不连续等缺陷,膜基界面模糊,没有疏松层,结合良好。能谱分析显示,在膜基界面有镁元素与钛元素相互扩散,形成了交混层。交混层的存在与镀膜工艺中进行弧靶离子轰击加热有直接的关系,能大大提高膜层与基体之间的结合强度。

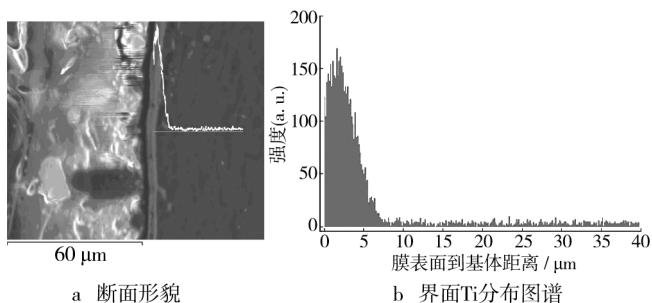


图1 AZ31镁合金镀Ti膜SEM分析结果

Fig. 1 Results of SEM analysis for the Ti film of AZ31 magnesium alloy

### 2.2 膜基结合力

膜基结合力采用MFT-4000多功能材料表面性能试验机(中国科学院固体润滑国家重点实验室生产),通过划痕法进行测试。划针为锥角120°的金刚石圆锥体,顶端半径为0.2 mm,加载速度为100 N/min,划痕长度5 mm,终止载荷25 N,测试结果见图2。从图2可以看出,当加载力达到13 N时,出现膜基破裂的信号峰,随着加载力的增加,声信号波动趋于稳定。这一破裂使得应力得到松弛,膜基没有继续爆裂,说明膜基间有好的结合强度。膜层与基体具有好的点阵匹配有利于膜基结合<sup>[14]</sup>,钛和镁都是密排六方点阵结构,且晶格常数a值相近<sup>[10]</sup>,因此在镁基体表面镀钛,晶格尺寸的不匹配度低,界面物理性能的突变小,它们之间的浸润角较大,界面能较低;另一方面,在镀膜工艺的离子清洗和离子加热过程中,提高基体的负偏压,增强离子轰击,有利于形成膜基界面的混合区(图1),这一交混层在很大程度上增强了膜基间的结合<sup>[15]</sup>。

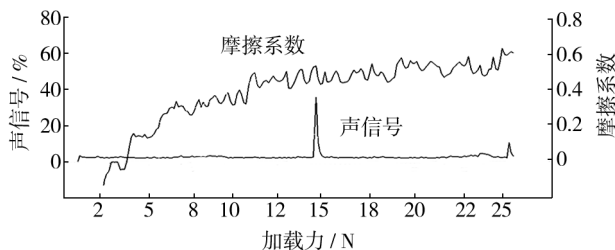


图2 AZ31镁合金磁控溅射镀钛膜的划痕曲线

Fig. 2 Scratch curve of Ti film on the surface of AZ31 magnesium alloy prepared by magnetron sputtering

### 2.3 摩擦磨损特性

采用MS-T3000型摩擦磨损试验机(中国科学院固体润滑国家重点实验室生产)对镁合金基体和磁控

溅射镀 Ti 镁合金两种试样进行摩擦磨损试验,通过磨损失重判定试样的摩擦磨损特性。试验参数如下:试验半径 3.00 mm,载荷 50 g,转速 1000 r/min,时间 1 min。在磨损试验前后,将样品放在精度为 0.0001 g 的电子天平上进行称量,算得两种样品磨损前后的质量差。摩擦曲线见图 3,磨损试验结果见表 1。

由表 1 可见,在相同的实验条件下,镁合金镀膜后的平均摩擦系数与最大摩擦系数均比镀膜前有所减小,磨损质量损失率比镀膜前降低了 43%。从图 3 可知,AZ31 镁合金在试验刚开始时就受到较严重的磨损,摩擦系数维持在 0.4 左右;镀钛镁合金的摩擦系数在摩擦磨损试验刚开始时很小,随着时间的推移,由于膜层的破裂,摩擦系数增大,之后摩擦系数比较稳定,并未出现比较明显的波动。结合表 1 和图 3 分析,AZ31 镁合金通过磁控溅射镀钛,其耐磨性能大大提高。

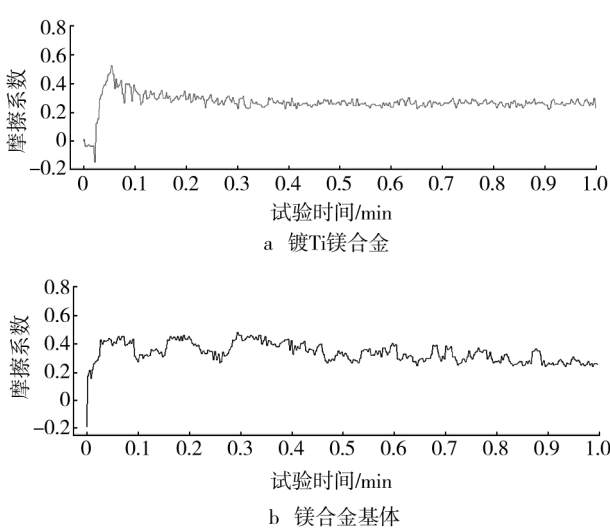


图 3 两种试样摩擦系数随时间的变化

Fig. 3 Change of friction coefficient with friction time for AZ31 and Ti plated AZ31

表 1 摩擦磨损结果

Tab.1 Parameters and results of friction wear test

样品	最大摩擦系数	平均摩擦系数	试验前质量/g	试验后质量/g	质量损失/g	质量损失率/%
镁合金基体	0.4790	0.3378	4.6805	4.6800	0.0005	0.0107
镀 Ti 镁合金	0.4125	0.2537	4.8769	4.8766	0.0003	0.0061

2.4 腐蚀特性

采用 CS 电化学测试系统(武汉科思特仪器有限公司)测试镁合金基体和镀 Ti 镁合金两种试样的极化曲线,以分析镀膜的耐腐蚀性能。其三电极体系如下:参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,研究电极为试样。测试条件为:温度 25 ℃,腐蚀介质采用 3.5% (质量分数)的 NaCl 溶液,研究电极面积 1 cm<sup>2</sup>,辅助电极面积 1 cm<sup>2</sup>,根据开路电位选择扫描电位范围,扫描速度 1 mV/s。测得的动电位扫描极化曲线见图 4,极化电位相比于 SCE。由图 4 可知,AZ31 镁合金基体的腐蚀电位为-260 mV,磁控溅射镀钛后,腐蚀电位为+170 mV,正移了 430 mV。

表 2 给出两种试样的腐蚀电流密度和腐蚀速率 Tafel 拟合结果,可见镀 Ti 镁合金的腐蚀电流密度和腐蚀速率都远小于镁合金基体。一般来说,腐蚀电位越正,腐蚀电流密度越小,则材料的腐蚀速率越小,即耐腐蚀性能越优良。结合图 4 和表 2 的结果可知,镁合金基体镀钛后,耐蚀性能获得了极大的提高。分析其原因,是由于磁控溅射 Ti 使镁合金表面形成了致密的 Ti 保护膜,隔断了腐蚀液与镁基体接触的缘故。

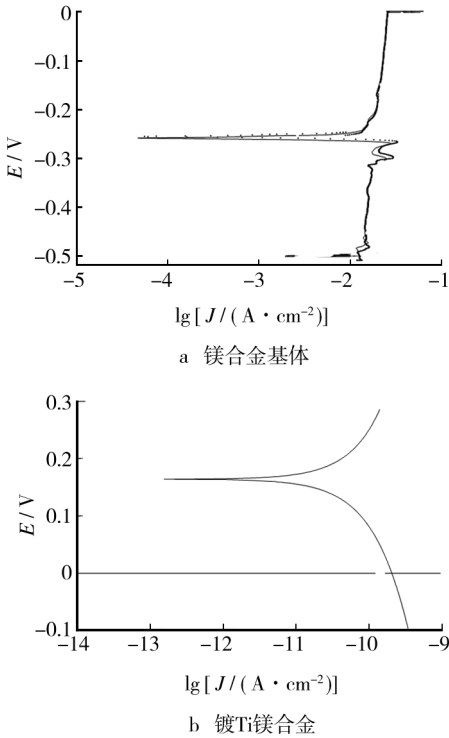


图 4 动电位极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic scanning polarization curves

表 2 Tafel 拟合的腐蚀结果

Tab.2 Tafel fitting results of corrosion

试样	腐蚀电流密度/ (mA · cm <sup>-2</sup> )	腐蚀速率/ (mm · a <sup>-1</sup> )
镁合金基体	10. 83	499. 44
镀 Ti 镁合金	2. 62×10 <sup>-7</sup>	1. 26×10 <sup>-5</sup>

3 结论

- 1) 镁合金磁控溅射镀 Ti 后,膜基间有很好的结合强度,耐磨性有所提高。
- 2) 磁控溅射镀钛镁合金的耐蚀性远高于纯镁基体,可知磁控溅射镀钛有助于提高镁合金的耐蚀性能。

参考文献

[1] 余刚,刘跃龙,李瑛,等. Mg 合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报,2002,12(6):1087—1095.

YU Gang,LIU Yue-long,LI Ying,et al. Corrosion and Protection of Mg Alloy [J]. Transaction of Chinese Nonferrous, 2002,12(6):1087—1095.

[2] 孙景林,郭静. 镁合金在汽车轻量化方面的应用[J]. 轻金属,2008(7):58—61.

SUN Jing-lin,GUO Jing. Application of Magnesium Alloy in Automobile Lightweight[J]. Light Metals,2008(7):58—61.

[3] GRAY J E,LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys—A Critical Review [J]. Journal of Alloys and Compounds,2002,336:88—113.

[4] 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. The Application of Magnetron Sputtering on the Surface Treatment of Magnesium Alloy[J]. Casting Technology,2006,27(4):412—414.

[5] 黄海军,韩秋华. 镁及镁合金的特性与应用[J]. 热处理技术与装备,2010,31(3):31—33.

HUANG Hai-jun,HAN Qiu-hua. Characteristics and Applications of Magnesium and Magnesium Alloys[J]. Heat Treatment Technology and Equipment,2010,31(3):31—33.

[6] 吴敏,吕柏林,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,LYU Bo-lin,LIANG Ping. Development of Surface Treatment for Magnesium and Its Alloys[J]. Surface Technology,2005,34(5):13—15.

[7] 慕伟意,李争显,杜继红,等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展[J]. 表面技术,2011,40(2):86—90.

MU Wei-yi,LI Zheng-xian,DU Ji-hong,et al. Application and Surface Treatment Research Progress of Magnesium Alloys[J]. Surface Technology,2011,40(2):86—90.

[8] 杨小奎,张涛,张世艳,等. 环氧富锌涂层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护能力研究[J]. 装备环境工程,2014,11(1):18—23.

YANG Xiao-kui,ZHANG Tao,ZHANG Shi-yan,et al. Research on the Corrosion Protection Properties of Zn-rich Epoxy Coating Provided for AZ91D Magnesium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering,2014,11(1):18—23.

[9] 戴起勋. 金属材料学[M]. 北京:化学工业出版社,2012.

DAI Qi-xun. Metal Material Science[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2012.

[10] 师昌绪,李恒德,周廉. 材料科学与工程手册 上卷[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

SHI Chang-xu,LI Heng-de,ZHOU Lian. Materials Science and Engineering Handbook First Volume [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2004.

[11] 霍宏伟,王福会,李瑛,等. Al 扩散涂层对 AZ91D 镁合金耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2001,13(11):484—486.

HUO Hong-wei,WANG Fu-hui,LI Ying,et al. Effect of Al Diffusion Coating on Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology,2001,13(11):484—486.

[12] 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 of Magnetron Sputtering SiN Film on Surface of AZ31 Magnesium Alloy and Its Properties [D]. Chongqing:Chongqing University,2009.

[13] 胡敏,刘莹,赖珍荃,等. 磁控溅射 TiN 薄膜的工艺及电学性能研究[J]. 功能材料,2009,40(2):222—225.

HU Min,LIU Ying,LAI Zhen-quan,et al. Technology Parameter and Electrical Property of TiN Thin Films Grown Processing by Magnetron Sputtering[J]. Functional Materials,2009,40(2):222—225.

[14] 王彦峰,李争显,杜继红,等. PVD 技术在镁合金表面防护领域的应用及研究进展[J]. 表面技术,2010,39(4):94—97.

WANG Yan-feng,LI Zheng-xian,DU Ji-hong,et al. Application and Development Trend of PVD on the Field of Magnesium Alloy Surface Protection [J]. Surface Technology,2010,39(4):94—97.

[15] 曹美蓉,魏仕勇,刘建军. 物理气相沉积 TiN 涂层结合力的研究现状与展望[J]. 热处理技术与装备,2009,30(4):27—30.

CAO Mei-rong,WEI Shi-yong,LIU Jian-jun. Research Status and Prospect of Binding Force of Physical Vapor Deposition TiN Coating [J]. Heat Treatment Technology and Equipment,2009,30(4):27—30.