

# 磁控溅射 Ti 膜对 AZ91 镁合金耐磨耐蚀性能的影响

李丽, 杨妙, 张俊

(长春汽车工业高等专科学校, 长春 130011)

**摘要:** **目的** 通过表面镀 Ti 膜提高 AZ91 镁合金的耐磨性能。**方法** 通过直流磁控溅射方法在 AZ91 镁合金表面镀 Ti 膜, 用拉伸实验法在电子万能实验机上测定薄膜的附着强度, 用原子力显微镜观察薄膜与基体的界面形貌, 并分析不同溅射参数时膜基的结合能力。通过湿摩擦实验分析两种试样的耐磨性能, 采用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜观测两种试样磨损后的表面形貌。采用动电位极化曲线测试装置测得两试样的极化曲线, 从而判定其耐腐蚀能力。**结果** 通过直流磁控溅射方法制备的 Ti 膜和 AZ91 镁合金基体的结合能力与溅射时间有关, 当溅射时间为 6 min 时, 膜基结合能力最佳, 但结合其他两项参数, 所制备试样采用的时间应为 4 min。AZ91 镁合金镀 Ti 膜后磨损率降低, 腐蚀电流降低, 腐蚀电位升高。**结论** 直流磁控溅射方法镀 Ti 膜提高了 AZ91 镁合金的耐磨耐蚀性能。

**关键词:** AZ91 镁合金; 湿摩擦; 磁控溅射; 钛膜

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0172-04

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.028

## Effects of Magnetron Sputtering Ti Films on Wear Resistance and Corrosion Resistance of AZ91 Magnesium Alloy

LI Li, YANG Miao, ZHANG Jun

(Changchun Automobile Industry Institute, Changchun 130011, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve wear resistance of AZ91 magnesium alloy by plating Ti films. Ti films were plated on AZ91 magnesium alloy in the method of DC magnetron sputtering. Adhesive strength of the films was measured on an electronic universal tester in the method of tensile experiment, film-substrate interface morphology was observed with an atomic force microscope (AFM), and film-substrate binding capacity was analyzed provided with different sputtering parameters. Wear resistance of the two samples was analyzed by performing wet friction experiment. Surface morphology of the two worn samples was observed with JSM-6701F cold field emission SEM. Polarization curves of the two samples were measured with polarization curve testing device to determine corrosion resistance. Binding capacity between the Ti films prepared in the method of DC magnetron sputtering and AZ91 magnesium alloy substrate related to sputtering duration. The film-substrate binding capacity was the best when the sputtering duration was 6 min. Allowing for other two parameters, it should take 4 min to prepare the samples in this paper. Wear rate and corrosion current both decrease while corrosion potential increases after AZ91 magnesium alloy is plated with Ti films. Both wear resistance and corrosion resistance are improved by Ti film plating in the method of DC magnetron sputtering.

收稿日期: 2017-11-15; 修订日期: 2017-12-20

Received: 2017-11-15; Revised: 2017-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51401037)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51401037)

作者简介: 李丽 (1983—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为材料表面防护。

Biography: LI Li (1983—), Female, Master, Lecturer, Research focus: material surface protection.

**KEY WORDS:** AZ91 magnesium alloy; wet friction; magnetron sputtering; Ti films

随着镁合金的问世及铝合金、钢铁材料价格的日益提高,使用镁合金制造金属件以减轻结构质量,对航空航天、军事等领域尤其运输行业意义非凡<sup>[1-2]</sup>。作为工程实际应用中质量最轻的金属材料,无论在航空航天、汽车亦或是在军事工业上,镁合金都获得了良好反响。AZ 系合金中以 AZ91 镁合金最为重要,其成本小,应用广泛。有研究表明,同等磨损条件下,AZ91 镁合金的摩擦系数比纯镁降低了近 50%<sup>[3-4]</sup>。虽然镁合金有丰富的储量和诸多优良的性能,但其应用仍然非常有限,这不但是因为其耐磨性较差,还由于其化学性质活泼,耐腐蚀性能差<sup>[5-7]</sup>。

钛具有较好的耐热性和抗腐蚀性。具有相同晶体结构的金属,其点阵参数差别小,钛与镁具有相同的晶体结构,具备获得良好膜基结合性能的前提条件<sup>[8-9]</sup>。本文以此条件为出发点,通过镀膜的方式来降低镁合金的磨损及腐蚀行为,从而提高镁合金的使用寿命。

## 1 实验

### 1.1 镀膜

AZ91 镁合金的化学成分(质量百分比)为 9.2Al-0.91Zn-0.35Mn-0.05Fe-0.03Cu-0.02Ni-余量 Mg,其尺寸为 10 mm×10 mm×8 mm。为保证其表面粗糙度,用 1200# 的金相砂纸进行打磨,并用超声波清洗。

在 AZ91 镁合金表面制造 Ti 膜时采用的设备是自制直流磁控溅射机。工作气体为高纯氩气(99.999%),靶材为 Ti,尺寸为 100 mm×5 mm,靶基距 110 mm。工作原理是:高压下高纯氩气解离为带电离子,通过电磁场的共同作用,带电离子冲击 Ti 靶,形成柱状的等离子束,等离子束沉积在基体表面,形成 Ti 膜。设备的工作参数如下:背底真空度  $5.5 \times 10^{-3}$  Pa,溅射电流 3 A,沉积时间 1~8 min,工作压强 1.7 Pa,基底不加热<sup>[10]</sup>。

### 1.2 检测

薄膜与基体的结合能力通过附着强度来判定,附着强度在 CMT610 电子万能试验机上测得。具体做法如下:用改性丙烯酸酯将面积为 1 cm<sup>2</sup> 的薄膜粘结在试验机上,按 GB 5210—85《涂层附着力测定法 拉开法》,施加拉力,薄膜被从基体上被撕下的力除以粘接面积即为附着强度。Ti 膜与 AZ91 镁合金基体界面的形貌用 SPM400-SPI3800 型扫描探针显微镜观测,探针模式为 DFM20,扫描速度为 0.5 Hz。

采用立式万能摩擦磨损试验机在载荷 60 N、转

速 240 r/min 时对试样进行摩擦磨损试验,摩擦副为三氧化二铝陶瓷,摩擦介质为水。将用酒精清洗后的试样固定在摩擦磨损试验机上,选定载荷和转速,开始试验,并添加水清理摩擦副表面的磨损颗粒。磨损时间 2 min,每隔 0.5 min 用酒精清洗试样并称量,记录其磨损量。

动电位极化曲线的测试仪器是 EG&G 公司的 PAR273 恒电位仪,扫描速度为 1 mV/s。采用标准的三电极体系:镁合金基底上溅射的 Ti 膜为工作电极,铂片为辅助电极,饱和电极作为参比电极,腐蚀介质为 3%NaCl 溶液。动电位极化曲线测试时,阳极极化曲线和阴极极化曲线都是从稳定的开路电位开始测量。

## 2 实验结果和分析

### 2.1 膜基结合力及界面形貌

薄膜对基体能否起到保护作用,膜基结合能力是关键点<sup>[11]</sup>。直流磁控溅射时,对膜基结合能力影响较大的是溅射电流、工作压强及溅射时间这 3 个参数。通过以往的实验得出,溅射电流为 3 A、工作压强为 1.7 Pa 时,薄膜与基体的结合能力较好<sup>[12-13]</sup>。

图 1 为工作压强和溅射电流恒定、溅射时间逐渐增大时,所制得的 Ti 膜与金属 AZ91 镁合金基体的结合强度图。由图 1 可知,溅射时间从 1 min 增大到 3 min 时,Ti 膜与基体的结合能力逐渐增大,但变化并不明显。溅射时间为 4 min 时,结合能力达到了较大值,此时膜基结合强度为 1271 kN/cm<sup>2</sup>。电流继续增加到 6 min 时,结合能力达到了峰值,此时膜基结合强度为 1359 kN/cm<sup>2</sup>,与溅射时间为 4 min 时的结合能力相差不大。溅射时间继续增加到 8 min 时,结合能力不升反降,膜基结合强度骤降到最低值,为 421 kN/cm<sup>2</sup>。这可能是由于溅射时间过长,冷却系统无法将溅射舱内的温度降低到适合的温度,导致工作温度过高,电离形成的离子束活动能力增强,粒子之间的碰撞能力增强,能量过高,轰击试样表面。溅射薄膜为焦黑色,并伴有龟裂,呈不连续状态,并未形成致密的膜层,从而导致薄膜与基体的结合能力下降。

由此可以得出,溅射时间为 6 min 时,薄膜与基体的结合能力最强,结合强度达到了峰值。但当溅射时间为 4 min 时,膜基结合强度与峰值相差不大。结合其他两项参数的实验结果可知<sup>[12-13]</sup>,应选择的溅射参数为:溅射电流 3 A,工作压强 1.7 Pa,溅射时间 4 min。图 2 为该参数时膜基界面的形貌图。从图中可以看出,Ti 膜平整致密地堆积在 AZ91 镁合金基体的

表面上,无明显的气孔、凸起等缺陷。因此采用此参数制得用于摩擦磨损试验的 AZ91 镁合金基底薄膜。

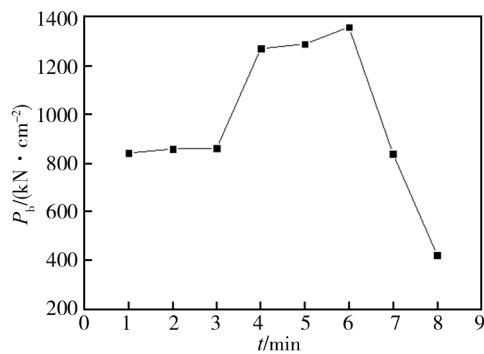


图1 溅射时间与膜基结合强度的关系

Fig.1 Relationship between sputtering time and film-substrate bonding strength

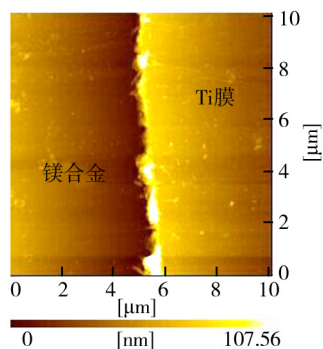


图2 膜基界面形貌图

Fig.2 Morphology of film-substrate interface

## 2.2 摩擦磨损性能分析

表1为AZ91镁合金基底和镀Ti膜镁合金在载荷60 N、转速240 r/min时的摩擦磨损结果。由表1可以看出,镀Ti膜镁合金试样的磨损总量较少,磨损率也下降到0.0055%,同时平均摩擦系数也有所降低。

表1 摩擦磨损对照表

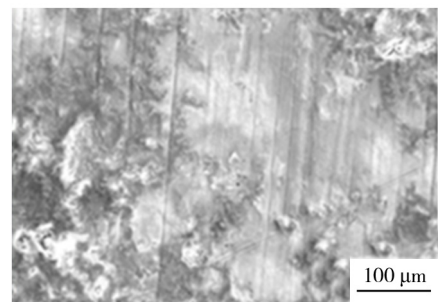
Tab.1 Comparison table of friction and wear

样品	平均摩擦系数	磨损总量/g	磨损率/%
AZ91镁合金基底	0.1374	0.0004	0.0112
镀Ti膜镁合金	0.1038	0.0002	0.0055

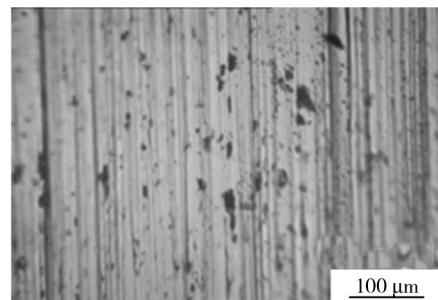
图3为摩擦磨损0.5 min后两试样表面形貌的对比图。由图中可以看出,当镀Ti膜镁合金试样表面只有较浅的划痕时,AZ91镁合金基底已经形成了纵向的沟壑,并在摩擦方向上密集分布。

在初始摩擦阶段,试样和基底表面均有硬质凸起部位,无论镀膜与否,表面都会形成较浅的划痕,随着摩擦的进行,载荷的持续作用会对试样表面形成冲击。镀Ti膜后的镁合金表面比较致密,未有较大的磨屑脱落,只是载荷的作用对膜层表面构成磨损,如

图3a所示。而AZ91镁合金基底存在硬质合金颗粒的剥落,在载荷的持续作用下,试样表面不但会形成较深的犁沟,而且颗粒对试样表面也形成了冲击,造成点蚀,如图3b所示。因此,硬质颗粒的剥落和冲击造成了未镀Ti膜的AZ91镁合金基底的磨损率增大。结合表1和图3可知,在AZ91镁合金表面镀Ti膜后,耐磨性有了很大的提高。



a 镀Ti膜镁合金



b AZ91镁合金基底

图3 两试样摩擦磨损试验后表面形貌对比图

Fig.3 Surface morphology comparison of two samples after friction-wear test: a) magnesium alloy plated with Ti film, b) AZ91 magnesium alloy substrate

## 2.3 耐蚀性能分析

Ti膜是否能对基底起到预期的保护,其抗腐蚀能力是一个关键参数。因此通过测定极化曲线来对两种试样的抗腐蚀能力进行评定。

图4为相同的实验环境下,镀Ti膜镁合金试样与AZ91镁合金基底试样的极化曲线图。通过对比可以看出,两者腐蚀电流密度的数量级不同。AZ91镁合金基底的腐蚀电流密度在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ,而镀Ti膜镁合金的腐蚀电流密度则降低到了 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,镀膜后腐蚀电位由 $-0.3 \sim -0.2 \text{ V}$ 提高到0 V左右。

腐蚀电流密度的降低与腐蚀电位的变正都说明了腐蚀速率变小,腐蚀速率的变小说明了腐蚀行为的减弱和腐蚀现象的减缓,这说明在相同的条件和腐蚀机理下,镀Ti膜提高了镁合金的耐蚀性能。在镁合金表面镀上Ti膜后,表面形成了致密的膜层,在腐蚀过程中,膜层持续对基底起到保护作用,并未发生脱落等现象,阻止了腐蚀液与基体的直接接触,从而对基底起到了良好、持续的保护作用。

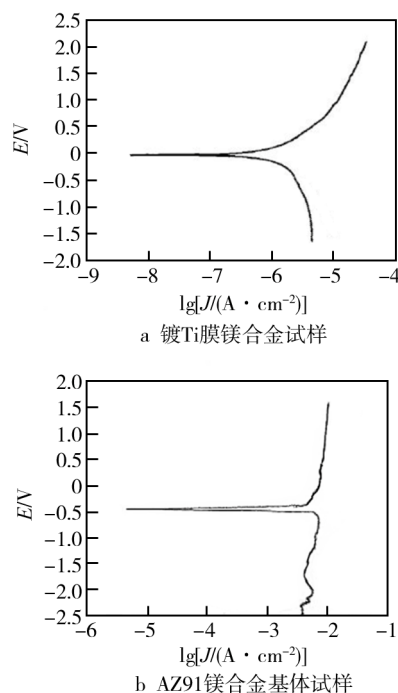


图 4 极化曲线对比图

Fig.4 Comparison of polarization curves: a) magnesium alloy sample plated with Ti film, b) AZ91 magnesium alloy substrate sample

### 3 结论

1) 采用直流磁控溅射方式制备的 Ti 膜与 AZ91 镁合金基体结合能力良好, 溅射时间为 6 min 时达到最佳。

2) 与 AZ91 镁合金基体的耐磨性相比, 镀 Ti 膜镁合金试样的耐磨性大大提高, 磨损率从 0.0112% 降低到了 0.0055%。

3) 与 AZ91 镁合金基体的耐蚀性相比, 镀 Ti 膜镁合金试样的耐蚀性提高有限, 腐蚀电流密度从  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  降低到  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ , 腐蚀电位从  $-0.3 \sim -0.2 \text{ V}$  提高到 0 V 左右。

### 参考文献:

- [1] 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, LV Bo-lin, LIANG Ping. Development of Surface Treatment for Magnesium and Its Alloy[J]. Surface Technology, 2005, 34(5): 13-15.
- [2] 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): 1087-1098.  
YU Gang, LIU Yue-long, LI Ying, et al. Corrosion and Protection of Mg Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1087-1098.
- [3] 陈先华, 耿玉晓, 刘娟. 镁及镁合金功能材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(1): 148-152.  
CHEN Xian-hua, GENG Yu-xiao, LIU Juan. Research Status of Magnesium Alloys as Functional Materials [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2013, 31(1): 148-152.
- [4] 秦臻, 王渠东, 叶兵. 镁合金摩擦磨损性能的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 134-137.  
QIN Zhen, WANG Qu-dong, YE Bing. Research Progress on the Friction and Wear Performances of Magnesium Alloys[J]. Materials Review, 2013, 27(9): 134-137.
- [5] 朱绒霞. 服役环境下镁合金材料腐蚀的研究[J]. 装备环境工程, 2006, 3(2): 50-52.  
ZHU Rong-xia. Research on Corrosion of Magnesium Alloy in Service Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(2): 50-52.
- [6] LIU L J, SCHLESINGER M. Corrosion of Magnesium and Its Alloys[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 1733-1737.
- [7] 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 等. 镁合金在模拟污染气体环境中的初期腐蚀规律[J]. 装备环境工程, 2006, 3(5): 21-26.  
XIAO Kui, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, et al. Study of Magnesium Alloys Initial Corrosion in Simulation Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(5): 21-26.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 杨勇, 吴卫. Gd 表面磁控溅射保护膜耐腐蚀性能研究[J]. 厦门理工学院学报, 2008, 16(2): 42-44.  
YANG Yong, WU Wei. Corrosion Resistance Research of Coating Sputtering on Gd Surface[J]. Journal of Xiamen University of Technology, 2008, 16(2): 42-44.
- [11] 李忠厚, 郭腾腾, 宫学博, 等. 磁控溅射镀钛提高 AZ31 镁合金耐磨耐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 121-124.  
LI Zhong-hou, GUO Teng-teng, GONG Xue-bo, et al. Research on Improving the Corrosion Resistance and Wear Resistance of Magnesium Alloy by Magnetron Sputtering Ti[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 121-124.
- [12] 李丽, 吴卫, 金永中, 等. 磁控溅射中工作压强对 Ti 膜沉积的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 64-65.  
LI L, WU W, JIN Y Z, et al. Effect of Working Pressure on Ti Thin Film Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2009, 38(1): 64-65.
- [13] 李丽, 吴卫, 张尧成. 磁控溅射中溅射电流对 Ti 薄膜膜基结合性能的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 92-94.  
LI L, WU W, ZHANG Y C. Effect of Sputtering Current on Adhesion Strength of Ti Film Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 92-94.