

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.06.006

镁合金表面电弧离子镀 TiAlN 薄膜的结构与性能研究

王晓奇^{1*}, 曹慧², 雷彪¹

(1. 内蒙古机电职业技术学院 机电工程系, 内蒙古 呼和浩特 010070;

2. 内蒙古机电职业技术学院 冶金与材料工程系, 内蒙古 呼和浩特 010070)

摘要: 镁合金抗腐蚀性能差, 其腐蚀电位在实用金属中最负。针对这一问题采用表面镀膜的方法, 在三组镁合金基体上采用电弧离子镀方法在相同的参数下制备了 Al 原子掺杂的 TiAlN 薄膜。通过 XRD 和 SEM 研究了不同镁合金基体上薄膜的微观结构; 采用电化学极化曲线、Nyquist 图和腐蚀形貌分析了不同基体上薄膜的耐蚀性能, 采用划痕仪得到了膜基结合强度。结果表明: 薄膜由 TiN、AlN 和 TiAlN 三种物相组成, 沉积在不同基体上薄膜的衍射峰强度和择优取向不同, 薄膜表面形貌及粗糙度受基体前处理状态的影响, 镀膜后的镁合金基体的腐蚀电位有明显的提高, 腐蚀电流密度下降了两个数量级, 阻抗值约为基体的 25 倍。其中, Al₆Zn₁Mg_{1.5}Ce 镀膜基体的耐蚀性能最佳, 并且与基体的结合力 L_{c1} 大于 20 N。

关键词: 镁合金; TiAlN 膜; 电化学腐蚀; 结构; 结合力

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

Structure and Properties of TiAlN Films by Arc Ion Plating on Mg Alloys

WANG Xiaoqi^{1*}, CAO Hui², LEI Biao¹

(1. Department of Electromechanical, Inner Mongolia Technical College of Mechanics and Electrics,

Hohhot 010070, China; 2. Department of Metallurgy and Materials Engineering, Inner Mongolia

Technical College of Mechanics and Electrics, Hohhot 010070, China)

Abstract: The corrosion potential of magnesium alloys is the most negative among practical metals, and their corrosion resistance is very poor. To solve this problem, Al atom doped TiAlN films were prepared by arc ion plating on three groups of magnesium alloys with the same parameters. The micro-structure of the films was studied by means of XRD and SEM, the corrosion resistance was evaluated by means of electrochemical polarization curves, Nyquist plots and corrosion morphology, and the adhesion strength of the films was obtained by means of scratch instrument. The results showed that the films were composed of TiN, AlN and TiAlN phases. The diffraction peak intensity and preferred orientation of the films deposited on different substrates were different. The surface morphology and roughness of the films were influenced by the pretreatment condition of the substrates. The corrosion potential of the coated substrate increased obviously, and the corrosion current density decreased by two orders of magnitude, the impedance value of the coating was about 25 times that of the substrate. The corrosion resistance of coating deposited on Al₆Zn₁Mg_{1.5}Ce was the best, and the binding force of the film L_{c1} was greater than 20 N.

Keywords: Mg alloys; TiAlN films; electrochemical corrosion; structure; adhesive force

收稿日期: 2020-08-14

修回日期: 2020-10-12

通信作者: 王晓奇, email: 453565029@qq.com

镁合金的密度约为 1.8 g/cm^3 , 比强度、比弹性模量大, 地壳中含量丰富, 承受冲击载荷的能力比铝合金大, 而且抗电磁干扰, 铸造性能、耐凹性和加工性能良好, 较大规模的应用在航空航天、生物医学、汽车、数码产品等领域^[1-5]。然而, 由于 Mg 化学性质活泼, 镁合金在应用中极易发生腐蚀, 消耗资源, 增加成本。镀膜技术可在不削弱镁合金原有优点的同时提高镁合金的性能, 例如 TiAlN 薄膜具有硬度高、耐高温、耐腐蚀等优点^[6-7]。目前, 多种镀膜技术被用于制备高性能的 TiAlN 薄膜。曹慧等^[6]采用射频磁控溅射在 AZ31 表面制备了 TiAlN 薄膜, 研究了基体负偏压对薄膜微观结构和耐蚀性能的影响, 结果表明薄膜具有良好的耐蚀性能, 并且 45 V 负偏压下薄膜的耐蚀性能最佳; Quesada F 等^[8]采用射频磁控溅射在 ASTM A36 钢上制备了 TiAlN 涂层, 并研究了 N_2 分压对涂层结构和性能的影响, 结果表明 N_2 分压 0.1 时涂层的均匀性较高、硬度最大、耐蚀和耐磨性能最好, 而 N_2 分压 0.05 时涂层的结合性能最好; 周磊等^[9]采用阴极电弧离子镀方法制备了 $\text{Al}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{N}$ 基和 $\text{Al}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{N}$ 基复合涂层, 研究了涂层在 3.5 % NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为, 结果表明涂层对基体有较好的保护作用; Wu G S^[10]等采用磁控溅射法在 AZ31 上制备了双层的 TiAlN/TiAl 膜, 结果表明双层膜在 3.5 % NaCl 溶液中耐蚀性能良好。可见, 镀层后的基体具有优异的防腐蚀能力。为了比较不同镁合金基体上同种薄膜结构和性能的差异, 本文以 Al3Zn1Mg 、 Al6Zn1Mg 和 Al6Zn1Mg1.5Ce 为基体, 采用电弧离子镀的方法制备了 TiAlN 薄膜, 研究了不同镀膜基体的结构和性能。

1 实验

1.1 薄膜制备

将基体去油清洗、打磨抛光后, 利用手持式 TR210 型粗糙度仪在每组基体上测试五个点取平均值, 得到各组基体表面粗糙度平均值为 0.75 (Al3Zn1Mg)、0.68 (Al6Zn1Mg)、0.55 (Al6Zn1Mg1.5Ce)。然后分别在丙酮、无水乙醇中超声清洗 10 min, 待表面干燥后放入 MIP-8-800 型电弧离子镀设备的真空室内抽真空。多弧靶材为 Ti-Al 靶, Al 含量为 15 at.%, 工作气体为高纯 Ar (99.99 vol.%)、反应气体为高纯 N_2 (99.99 vol.%)。正式镀膜前对基体和靶材进行预溅射, 进一步去除表面污染, 增加薄

膜与基体之间的结合力。当真空度低于 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时, 通入氩气, 控制压强为 0.5 Pa, 开启偏压直流电源, 对基材施加 -100 V 偏压, 辉光清洗基体 5 min。TiAlN 薄膜的制备参数: 电弧电流 70 A, 直流偏压 -100 V, 本底真空度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 氮气流量 8 sccm, 氩气 30 sccm, 沉积 60 min。

1.2 表征和评价方法

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析薄膜结构, $\text{CuK}\alpha$ 线以 5° 小角掠入射, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$; 采用 JEOL-6300LV 型扫描电镜观察薄膜表面和腐蚀形貌; 采用 CHI604C 电化学工作站测试薄膜在 3.5 % NaCl 溶液中的腐蚀性能, 饱和甘汞 (SCE) 作为参比电极, 铂片作为辅助电极, 测试样品作为工作电极^[11-13], 薄膜与溶液的接触面积 1 cm^2 。实验前样品浸泡 10 min, 随后测量开路电位, 时间 30 min, OCP 稳定后测量动电位极化曲线, 电压范围 $\pm 0.25 \text{ V}$, 扫描速度 1 mV/s 。EIS 测量频率 $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 扰动振幅 10 mV。膜基结合力采用划痕法, 金刚石划针, 载荷 20 N, 划痕长度 3 mm, 划擦速度 10 mm/min, 划擦过程中持续记录声发射信号^[14-15], 薄膜初始破裂的载荷设为 L_{c1} , 基体暴露的临界载荷为 L_{c2} 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相结构分析

图 1 为薄膜的 XRD 衍射图。图 1 表明, 三组薄膜的衍射峰形相似, 衍射峰尖锐, 表明结晶良好。经过 Jade6.5 软件分析后得知薄膜包含 FCC 结构的 TiN 相、六方纤锌矿结构 AlN 相和 FCC 结构的 TiAlN 相。TiN 对应 (111)、(220) 和 (311) 晶面, AlN 对应 (100)、(102) 和 (103) 晶面, TiAlN 对应 (111) 和 (222) 晶面。沉积在 Al3Zn1Mg 基体上的薄膜在 TiAlN (111) 和 TiN (111) 两个方向上具有择优取向, 沉积在 Al6Zn1Mg 基体上的薄膜则在 AlN (102) 和 TiN (311) 两个方向上具有择优取向, 沉积在 Al6Zn1Mg1.5Ce 上的薄膜在 AlN (100) 和 TiN (111) 两个方向上具有择优取向, 并出现了 TiN (220) 衍射峰。可见, 不同基体上薄膜的生长和结构具有明显的差异。不同择优取向的薄膜其性能往往不同, 其表面状态、硬度、负电子亲和性、导热和压电系数等物理化学性能与晶面取向密切相关。在薄膜生长过程中, 薄膜系统内部的能量最小化要求会导致薄膜晶面的择优取向生长。例如 AlN (100) 晶面的生长

速率若大于(002)晶面,薄膜将具有(100)晶面择优取向。生长速率与各晶面的特性密切相关,如AlN(100)晶面只含有B1键,而(101)晶面则同时含有B1、B2键。因此高能量的沉积条件有利于具有高能量势垒、密堆积特性的(101)晶面择优取向生长^[16],于是在图1中便产生了衍射峰强度高低的对比。

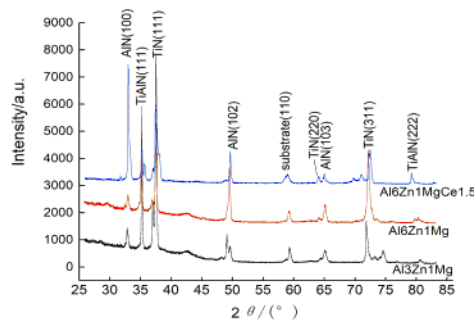


图1 TiAlN薄膜的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of TiAlN films

2.2 扫描电镜观察

图2为薄膜的SEM形貌。从图2中可见,不同基体上薄膜的形貌和粗糙度不同,镀膜后基体被砂纸打磨后的划痕仍然可见,这说明不同基体上薄膜的表面形貌在很大程度上取决于基体的表面形貌,薄膜表面粗糙度主要受基体表面粗糙度影响。Al₃Zn₁Mg上的薄膜表面弥散分布着不规则的颗粒,表面粗糙度较大,并且在左下部有凹坑缺陷。Al₆Zn₁Mg表面薄膜表面的颗粒尺寸明显小于Al₃Zn₁Mg基体上的薄膜,表面粗糙度减小。Al₆Zn₁Mg_{1.5}Ce表面的薄膜粗糙度进一步减小,表面更为平整,局部区域存在不规则的大颗粒,如图中白色圈出位置所示。薄膜表面大颗粒是电弧离子镀制备方法固有的特性和短板,大颗粒的产生是由于从阴极靶材与金属离子、电子一同喷射出的熔融中性粒子团簇或液滴,这些具有一定初速度的团簇或液滴在外电场和等离子体的作用下,最终在基材表面上降落,便形成几十纳米至十几微米的大颗粒。从图2(d)的断面形貌来看,薄膜的厚度约为2 μm。

2.3 腐蚀性能

图3为薄膜的电化学结果。图3(a)表明,与基体相比(AZ31: -1.545 V; $7.78 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[6,10],薄膜的腐蚀电位显著升高,从-1.545 V到-1.271 V,提高了274 mV,腐蚀电流密度下降两个数量级,表明薄

膜具有良好的耐蚀性能。从曲线中得到的电化学参数见表1、表1进一步表明镀膜后基体的耐蚀性能较好,但不同基体上薄膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度存在差异,Al₃Zn₁Mg基体上薄膜的腐蚀电位最低,腐蚀电流密度最大,这主要是薄膜表面大颗粒以及表面缺陷导致的。Al₆Zn₁Mg_{1.5}Ce基体上薄膜的腐蚀电位最高,腐蚀电流密度最小。可见,不同基体上薄膜的耐蚀性能有一定的差异。

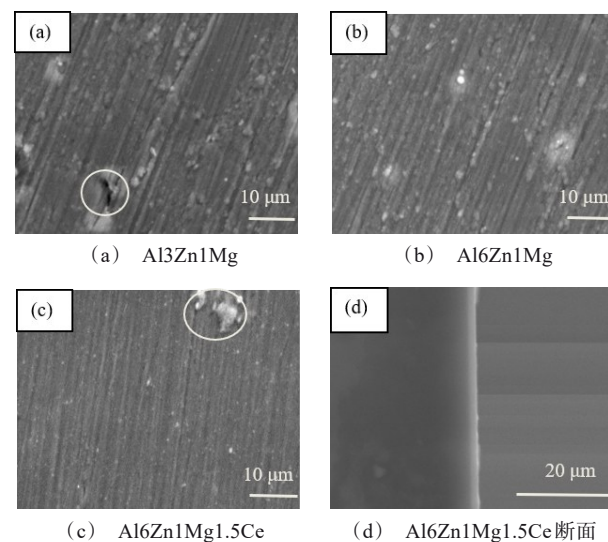


图2 不同基体上TiAlN薄膜的形貌

Fig.2 Morphology of TiAlN films deposited on different substrates

图3(b)为基体的Nyquist图,三组基体的图像形状相似,整个频率范围均由一个高频容抗弧和一个低频感抗弧组成,各组基体的法拉第阻抗值不同,但差异不大,低频感抗弧暗示了基体材料点蚀的特征,表明阳极溶解过程中存在中间产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,这与镁合金本身的负差数效应有关,表明存在局部腐蚀倾向^[17]。图3(c)为薄膜的Nyquist图,镀膜后基体的阻抗值大幅度提升,表明薄膜具有较好的耐蚀性能,整个频率范围只有一个容抗弧,容抗弧半径大小表示发生电荷转移过程的难易程度^[18],Al₆Zn₁Mg_{1.5}Ce基体上薄膜的容抗弧半径最大,表明这组基体上薄膜的耐蚀性能最好,这主要由于薄膜表面的粗糙度较小以及缺陷较少。

图4为薄膜的腐蚀形貌,图4中可看出Al₃Zn₁Mg基体上薄膜腐蚀表面依旧是大颗粒的形貌,局部出现了较明显的腐蚀裂纹,但是裂纹并没有贯穿

整个薄膜厚度,只是在表面发生,因而薄膜并没有失去对基体的保护作用。这是因为 TiAlN 薄膜相对于镁合金基体为阴极,如若阴极性薄膜存在贯穿性微观缺陷,会因为电偶腐蚀促进基体的腐蚀,对阳极性基体不能起到保护作用。Al6Zn1Mg 基体上薄膜腐蚀后,表面存在较多的颗粒,颗粒尺寸减小,局部也出现了腐蚀裂纹,但裂纹尺寸和深度较小,并不明显。Al6Zn1Mg1.5Ce 基体上薄膜腐蚀后,表面较平整,粗糙度较小,颗粒的数量和尺寸较小,表面不存在腐蚀裂纹、凹坑等缺陷,表明耐腐蚀性能较好。

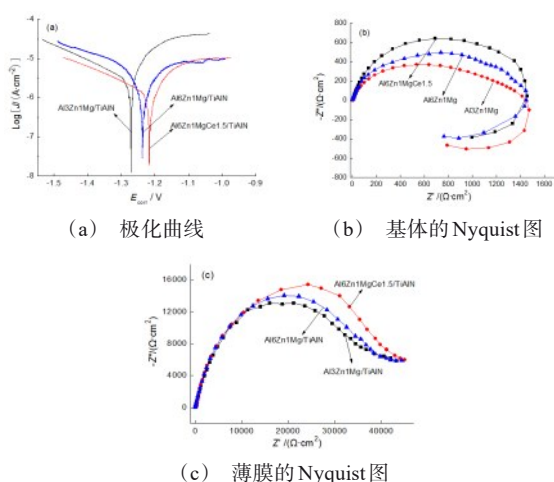


图3 电化学测试结果

Fig.3 Results of electrochemical test

表1 薄膜的电化学极化参数

Tab.1 Electrochemical polarization parameters

| 基体 | 腐蚀电位 E/V | 腐蚀电流密度 $J/(A \cdot cm^{-2})$ |
|---------------------|---------------|---------------------------------|
| Al3Zn1Mg | -1.545 | 7.78×10^{-4} |
| Al6Zn1Mg | -1.529 | 8.95×10^{-4} |
| Al6Zn1Mg1.5Ce | -1.506 | 10.02×10^{-4} |
| Al3Zn1Mg/TiAlN | -1.271 | 4.15×10^{-6} |
| Al6Zn1Mg/TiAlN | -1.237 | 3.44×10^{-6} |
| Al6Zn1Mg1.5Ce/TiAlN | -1.216 | 2.58×10^{-6} |

2.4 膜基结合力

图5为划痕法测试的膜基结合力声发射曲线,由图5可知,Al3Zn1Mg基体上薄膜的 L_{c1} 为9 N,表明此时薄膜开始在金刚石划针的划擦下开裂,Al6Zn1Mg基体上薄膜的 L_{c1} 为17.2 N,Al6Zn1Mg1.5Ce基体上薄膜的 L_{c1} 为20.16 N。三组基体上的薄膜均未出现 L_{c2} ,表明薄膜在本文试验加载条件下均未脱离基体,表明膜基结合性能较好,其中Al6Zn1Mg

1.5Ce基体上薄膜的结合性能最好。

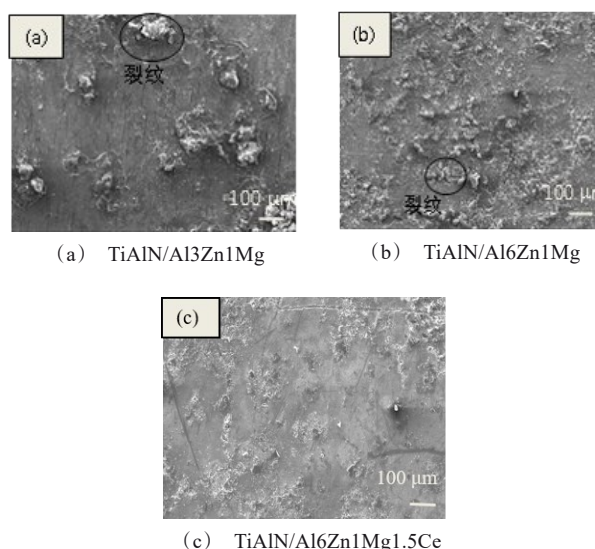


图4 腐蚀后薄膜的SEM形貌

Fig.4 SEM morphologies after corrosion

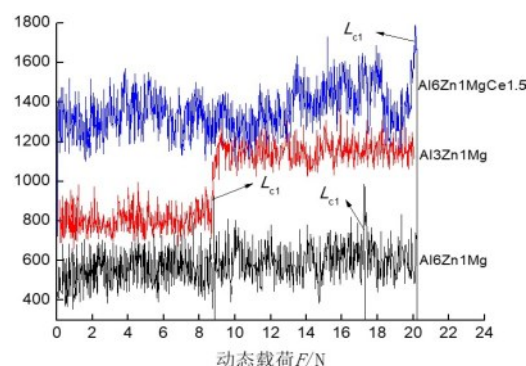


图5 划痕试验膜基结合力的声发射曲线

Fig.5 Acoustic emission curves of scratch test

3 结论

(1) 薄膜由立方 TiN、六方 AlN 和立方 TiAlN 组成,不同基体上薄膜的择优生长取向不同。

(2) 薄膜表面存在大小和形态不同的颗粒,Al3Zn1Mg基体上薄膜的粗糙度最大,且存在缺陷,Al6Zn1Mg1.5Ce颗粒尺寸和表面粗糙度最小。

(3) 薄膜相对于基体的腐蚀电位显著升高,腐蚀电流密度下降,法拉第阻抗显著增大。Al6Zn1Mg1.5Ce基体上薄膜的电位最高,电流密度最小,阻抗值最大,腐蚀形貌无缺陷,腐蚀性能最好。

(4) 薄膜与基体结合良好,在20 N载荷下,薄膜仍然依附于基体,Al3Zn1Mg基体上薄膜在9 N时出

现裂纹, Al₆Zn₁Mg基体上薄膜出现裂纹的载荷为17.2 N, Al₆Zn₁Mg_{1.5}Ce基体上薄膜出现裂纹的载荷为20.16 N。

参考文献

- [1] 王涛, 巫瑞智, 李吉庆, 等. Ca对Mg-5Li-3Al-2Zn合金组织和力学性能的影响[J]. 铸造技术, 2009, 30(12): 1559-1562.
Wang T, Wu R Z, Li J Q, et al. Effect of Ca on microstructure and mechanical properties of Mg-5Li-3Al-2Zn Alloy[J]. Foundry Technology, 2009, 30(12): 1559-1562 (in Chinese).
- [2] Wang J Y, Li M Q, Zhang D Q, et al. Corrosion resistance and cell compatibility in vitro of Chinese herbal extract coating on magnesium[J]. Results in Physics, 2019, 12: 1465-1474.
- [3] Apelfeld A, Krit B, Ludin V, et al. The characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ41 magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 322: 127-133.
- [4] 李玉海, 张白冰, 董旭光, 等. Mg-Mn-RE微弧氧化陶瓷膜层耐蚀性对比研究[J]. 材料研究学报, 2016, 30(3): 235-240.
Li Y M, Zhang B B, Dong X G, et al. Comparative study on corrosion resistance of Mg-Mn-RE micro-arc oxide ceramic film[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(3): 235-240 (in Chinese).
- [5] 王福会, 杜克勤, 张伟. 镁合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(2): 29-33.
Wang F H, Du K Q, Zhang W. Research progress on corrosion and protection of magnesium alloys[J]. Materials China, 2011, 30(2): 29-33 (in Chinese).
- [6] 曹慧, 郭玉利, 韩晓雷. 不同负偏压下磁控溅射纳米TiAlN薄膜的微观结构与耐蚀性能[J]. 材料保护, 2018, 51(12): 18-22.
Cao H, Guo Y L, Han X L. Microstructure and corrosion resistance of nano TiAlN coatings[J]. Materials Protection, 2018, 51(12): 18-22 (in Chinese).
- [7] 朱军亮, 王更柱, 解志文, 等. Ti-Al-N涂层的组织结构与摩擦学性能[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 54-59.
Zhu J L, Wang G Z, Xie Z W, et al. Microstructure and tribological properties of Ti-Al-N coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 54-59 (in Chinese).
- [8] Quesada F, Mariño A, Restrepo E. TiAlN coatings deposited by r.f. magnetron sputtering on previously treated ASTM A36 steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 2925-2929.
- [9] 周磊, 张立, 钟志强, 等. Al₂O₃基和Al_xTi_{1-x}N基复合涂层的电化学研究[J]. 中南大学学报, 2018, 49(12): 2915-2921.
- [10] Zhou L, Zhang L, Zhong Z Q, et al. Electrochemical study of Al₂O₃ based and Al_xTi_{1-x}N based composite coatings[J]. Journal of Central South University, 2018, 49(12): 2915-2921 (in Chinese).
- [11] Wu G S, Wang X M, Ding K J, et al. Corrosion behavior of Ti-Al-N/Ti-Al duplex coating on AZ31 magnesium alloy in NaCl aqueous solution[J]. Materials Characterization, 2009, 60: 803-807.
- [12] Zhang X, Xiao G Y, Jiang C C, et al. Influence of process parameters on microstructure and corrosion properties of hopeite coating on stainless steel[J]. Corrosion Science, 2015, 94: 428-437.
- [13] 鲜晓斌, 王庆富, 刘柯钊, 等. 阴极电弧离子沉积TiN/Ti镀层腐蚀特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 1774-1777.
Xian X B, Wang Q F, Liu K Z, et al. Corrosion characteristics of TiN/Ti coating deposited by cathode arc ion[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(11): 1774-1777 (in Chinese).
- [14] Antunes R A, Rodas A C D, Lima N B, et al. Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205: 2074-2081.
- [15] Sveen S, Andersson J M, Saoubi R M, et al. Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high speed steel, cemented carbide and PCBN substrates[J]. Wear, 2013, 308: 133-141.
- [16] Capote G, Silva G F, Trava-Airoldi V J. Effect of hexane precursor diluted with argon on the adherent diamond-like properties of carbon films on steel surfaces[J]. Thin Solid Films, 2015, 589: 286-291.
- [17] 门海泉, 周灵平, 肖汉宁. AlN薄膜择优取向生长机理及制备工艺[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(6): 1146-1152.
Men H Q, Zhou L P, Xiao H N. Growth mechanism and synthesizing methods of preferential orientation of AlN thin films[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2005, 34(6): 1146-1152 (in Chinese).
- [18] Shi P, Niu B, Shanshan E, et al. Preparation and characterization of PLA coating and PLA/MAO composite coatings on AZ31 magnesium alloy for improvement of corrosion resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 262: 26-32.
- [19] 闫申, 刘菲. 化学镀时间对Ni-Co-P合金镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(6): 18-22.
Yan S, Liu F. Effect of electroless plating time on properties of Ni-Co-P alloy coatings[J]. Plating & Finishing, 2020, 42(6): 18-22 (in Chinese).