

文章编号:1000-582X(2012)07-067-05

# AZ31 镁合金表面纳米陶瓷涂层的组织与力学性能分析

高正源,潘复生

(重庆大学 a. 国家镁合金材料工程技术研究中心; b. 材料科学与工程学院,重庆 400044)

**摘要:**为改善镁合金表面的耐磨性能,采用磁控溅射工艺在 AZ31 镁合金表面制备了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层。用 XRD、SEM-EDS 等分析了涂层的结构和形貌,用正交试验讨论了温度、功率、时间对涂层表面硬度的影响规律。结果表明,影响纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜硬度和耐磨性的因素是溅射功率和溅射时间,最佳的工艺为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200\text{ W}$ ,  $3\text{ h}$ 。采用本工艺技术,材料表面主要为  $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  厚、 $30\text{ nm}$  左右的粒状  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  致密层,表层硬度从基体  $767\text{ MPa}$  提高为  $1\ 360\text{ MPa}$ ,提高了  $77.31\%$ 。

**关键词:**镁合金;磁控溅射;纳米陶瓷涂层;硬度

中图分类号: TG178

文献标志码: A

## Investigation on microstructure and mechanical properties of nano-ceramic coating on AZ31 magnesium alloys

GAO Zhengyuan, PAN Fusheng

(a. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys; b. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** In order to improve the wear-resisting property of magnesium alloy's surface coating,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-ceramic coating on the surface of AZ31 magnesium alloy is prepared using the magnetron sputtering process. Influences of temperature, power and time on hardness of surface layer are discussed by orthogonal method. Morphology, phases and composition of coatings are analyzed by SEM, XRD and EDS. The results show that the time and power are important factors to affect hardness and wear resistance. The process parameters of  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200\text{ W}$  and  $3\text{ h}$  are the optimal sputtering process. Through this process, the thickness of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating on AZ31 is about  $2\text{ to }10\text{ }\mu\text{m}$  and the grain size is about  $30\text{ nm}$ . The surface hardness of ceramic coating reaches up to  $1\ 360\text{ MPa}$ , and increases more than  $77.31\%$  of the substrate hardness of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating.

**Key words:** magnesium alloys; magnetron sputtering; nano-ceramic coating; hardness

随着低碳经济的发展,汽车轻量化的呼声愈来愈高。镁合金因为具有高的比强度、导热率、阻尼性能和良好的电磁屏蔽特性、可加工性,易于回收等优点,得到了广大工程技术人员和消费者的青睐<sup>[1]</sup>,已

被用于汽车和电脑零部件、航空零部件、手机和手持工具、体育用品等,也被作为生物植入材料<sup>[2]</sup>。但是,镁及镁合金的化学活性高、耐磨性能差,阻碍了其广泛应用。例如,外饰镁合金在户外恶劣环境下,

收稿日期:2012-02-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50725413);国家重大基础研究资助项目(973 计划)(2007CB613704);重庆市科委资助项目(2010CSTC-HDLS)

作者简介:高正源(1982-),男,重庆大学博士研究生,主要从事镁合金表面涂层研究。

潘复生(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)fspace@cqu.edu.cn。

往往需要经受风砂的冲刷;即使是镁合金骨钉骨板,也需要高的硬度和耐磨性能来确保拧进旋出。因此,镁合金表面耐蚀耐磨涂层的研究是其面临的主要挑战之一<sup>[3]</sup>。

目前,主要是通过合金化和表面涂层的方法来提高镁合金的耐磨性能。在不改变镁合金基体优良特性基础上,对镁合金进行表面涂覆,已成为研究的热点。镁合金表面处理方法主要有电化学镀<sup>[4-8]</sup>、阳极氧化<sup>[9-10]</sup>、化学气相沉积<sup>[11-14]</sup>、激光熔覆<sup>[15]</sup>和微弧氧化<sup>[16]</sup>等。而沉积温度较低且可以明显提高基体和涂层结合能力<sup>[17-20]</sup>的磁控溅射成为了极为重要的表面处理方法之一。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层价格低廉且应用广泛,具有极强的耐磨、耐蚀和抗高温性能。如果可以成功地在镁合金表面形成致密均匀的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层,则可以将镁合金良好的金属韧性和加工性能与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的高硬度高耐磨性能完美地结合在一起,进而成功地改善镁合金表面的力学性能。为提高镁合金表面耐磨性能,笔者采用磁控溅射法在其表面制备纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层,分析表面膜层组织和力学性能,为研究镁合金表面力学性能和耐磨性能提供参考。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

本试验基体原材料为 AZ31 镁合金,其化学成分为 2.97% Al、0.83% Zn、0.57% Mn、0.001 9% Fe、0.016% Si、0.002 8% Cu、0.000 49% Ni,其余为 Mg。用线切割将其分割成尺寸为 15 mm×15 mm×5 mm 的试样。试样经粗磨及用 2400 号 SiC 砂纸细磨,依次在丙酮、无水乙醇及去离子水中超声清洗各 20 min 后备用。

### 1.2 试验方法

采用中科院沈阳科学仪器研制中心制造的 JGP450 磁控溅射设备制备试样。所用靶材为纯度 99.99% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 圆靶,其尺寸为 φ60 mm×3 mm,其溅射气体为高纯(99.99%) Ar 气。使用真空泵和分子泵进行抽真空。溅射前真空度为 1×10<sup>-3</sup> Pa,沉积过程中一直保持反应压强为 1.0 Pa。每次沉积前需在 Ar 气氛中预溅射 5 min。

沉积涂层的物相组成和晶体结构是采用日本理学公司制造的 Rigaku D/max 2500PC XRD 设备进行薄膜法测试得到,其掠射角为 1.5°,电压和电流分别为 40 kV 和 150 mA。表层形貌和成分采用荷兰制造的 FEI Nova 400 型扫描电子显微镜

分析。

试验中由于膜层较薄,纳米压痕试验采用了美国制造的原位纳米力学测试系统(TriboIndenter),其载荷范围为 2~10 mN,压头选取尖端曲率半径为 200 nm 的 vicker 压头。分别对 9 组涂层试样和一组基体试样进行了多次不同载荷的压痕注入试验。试验样品制备选用正交试验法,用极差分析,每组数据取 10 次测试结果的平均值。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 正交试验结果

在进行了多次预试验后,发现温度、功率和时间对于样品的制备结果有着明显的影响。因此,试验重点考察了温度、溅射功率和溅射时间的影响,其正交表表头如表 1 所示。

表 1 正交试验表表头

| 水平 | 温度/℃ | 功率/W | 溅射时间/h |
|----|------|------|--------|
| 1  | 160  | 120  | 1      |
| 2  | 80   | 160  | 2      |
| 3  | 20   | 200  | 3      |

正交试验法制备的 9 组样品和基材 AZ31 的硬度测试结果列入表 2 和表 3 中,表 2 中 9 组涂层样品和基体样品。由表 2 可知,除第 8 组试样外,几乎都是随着测试压力载荷的增大而硬度值下降,这表明陶瓷涂层较薄,当载荷压力增大时,压头会进入镁合金基材,即镁合金基材提供的硬度比例增大,而镁合金的硬度显然比氧化铝陶瓷的硬度低,因此出现了载荷增大硬度下降的现象。

表 2 硬度测试结果

| 试样号  | 载荷值/mN   |          |          |        |        | MPa |
|------|----------|----------|----------|--------|--------|-----|
|      | 2        | 4        | 6        | 8      | 10     |     |
| 1    | 1 000.03 | 889.40   | 859.01   | 840.04 | 802.88 |     |
| 2    | 1 000.01 | 908.53   | 835.67   | 775.52 | 704.16 |     |
| 3    | 1 220.00 | 969.67   | 945.78   | 906.36 | 861.96 |     |
| 4    | 971.04   | 932.74   | 861.30   | 842.82 | 812.40 |     |
| 5    | 1 360.00 | 1 217.58 | 1 030.00 | 859.94 | 811.48 |     |
| 6    | 954.02   | 936.41   | 825.74   | 795.27 | 773.33 |     |
| 7    | 957.66   | 807.22   | 798.52   | 796.37 | 730.01 |     |
| 8    | 970.58   | 798.32   | 749.90   | 792.75 | 988.62 |     |
| 9    | 1 360.00 | 1 070.00 | 904.37   | 877.42 | 853.46 |     |
| AZ31 | 791.75   | 791.55   | 768.00   | 717.83 | 767.00 |     |

表3 正交试验结果

| 试样号 | 因素   |      |      | 硬度/MPa   |
|-----|------|------|------|----------|
|     | 强度/℃ | 功率/W | 时间/h |          |
| 1   | 160  | 120  | 1    | 878.27   |
| 2   | 160  | 160  | 2    | 844.78   |
| 3   | 160  | 200  | 3    | 1 000.75 |
| 4   | 80   | 120  | 2    | 884.26   |
| 5   | 80   | 160  | 3    | 1 055.80 |
| 6   | 80   | 200  | 1    | 856.95   |
| 7   | 20   | 120  | 3    | 817.96   |
| 8   | 20   | 160  | 1    | 860.03   |
| 9   | 20   | 200  | 2    | 1 003.05 |

表3是正交试验的结果,其计算结果如表4和图1所示。由表4和图1可以看出,溅射功率和溅射时间两个因素对于镁合金表面陶瓷涂层的硬度有较大的影响,而溅射温度对硬度的影响较小。极差 $R$ 计算结果表明,影响涂层硬度的工艺参数从强到弱为溅射功率、溅射时间和溅射温度。图1表明,随着溅射功率的升高和溅射时间的延长,涂层的硬度均明显地升高;当溅射功率从120 W升高到200 W、溅射时间从1 h延长到3 h时,涂层的硬度均提高了约100 MPa。而温度在试验范围内(20~160 ℃),极差仅为38.65 MPa,且当溅射温度为80 ℃时,涂层的硬度最高。这可能是因为在适当的温度下,功率越高,溅射速度越快, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 离子越易形成利于流动的纳米颗粒;而时间越长,沉积量就会越高,涂层厚而致密。即较高的溅射功率和较长的溅射时间有利于形成细小致密而较厚的纳米陶瓷涂层。获得较高纳米陶瓷涂层硬度的最佳工艺参数为:80 ℃、200 W、3 h。

表4 正交试验统计

| 项目         | 因素       |          |          |
|------------|----------|----------|----------|
|            | 温度/℃     | 功率/W     | 时间/h     |
| $\sum A$   | 2 723.80 | 2 580.49 | 2 597.25 |
| $\sum B$   | 2 797.01 | 2 760.60 | 2 732.09 |
| $\sum C$   | 2 681.04 | 2 860.75 | 2 874.51 |
| $\sum A/3$ | 907.93   | 860.16   | 865.75   |
| $\sum B/3$ | 932.33   | 920.20   | 910.70   |
| $\sum C/3$ | 893.68   | 953.58   | 958.17   |
| $R$        | 38.65    | 93.42    | 92.42    |

而采用最佳的工艺技术(80 ℃,200 W,3 h)对AZ31 镁合金表面进行磁控溅射 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层,表层硬度从基体767 MPa提高为1 360 MPa,提高了77.31%。

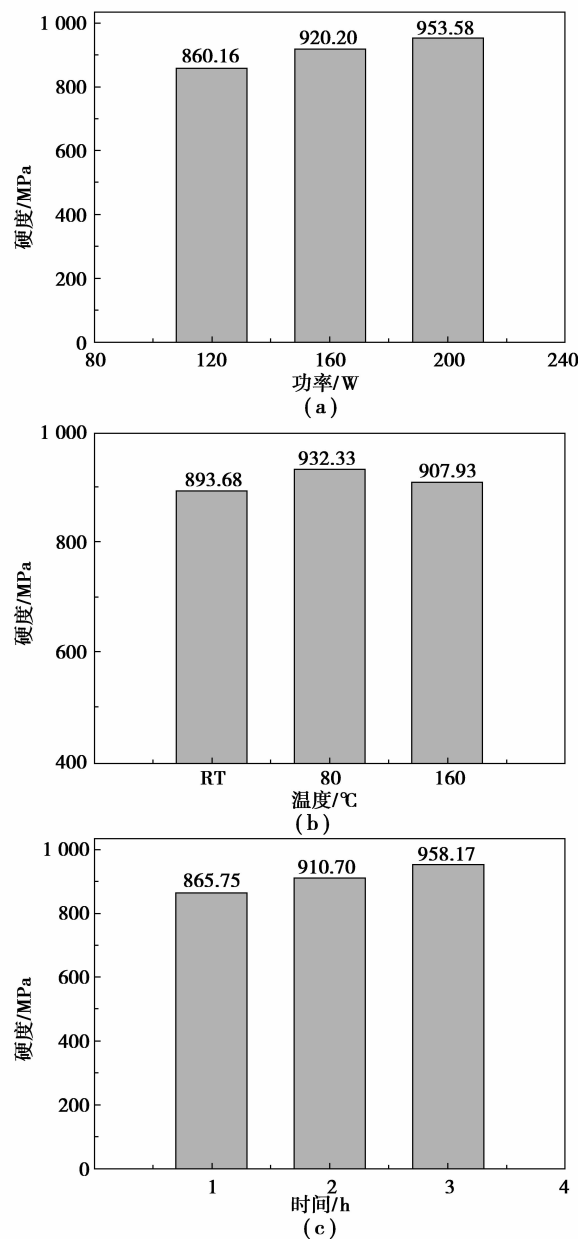


图1 因素-硬度关系图

## 2.2 组织和形貌分析

图2为镁合金表面磁控溅射 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的SEM形貌。由图可见,磁控溅射沉积陶瓷涂层极少数大颗粒为50nm,其余多为30nm左右的粒状形貌,沉积的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜颗粒呈球形或椭圆形,膜层致密且均匀。这是因为陶瓷颗粒在沉积过程中具有良好的流动性,有利于形成致密且均匀的膜层,从而提高镁合金的表面耐磨性。

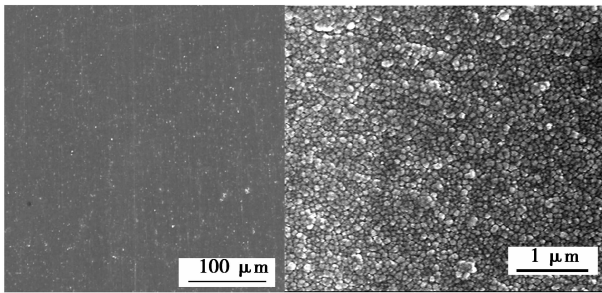
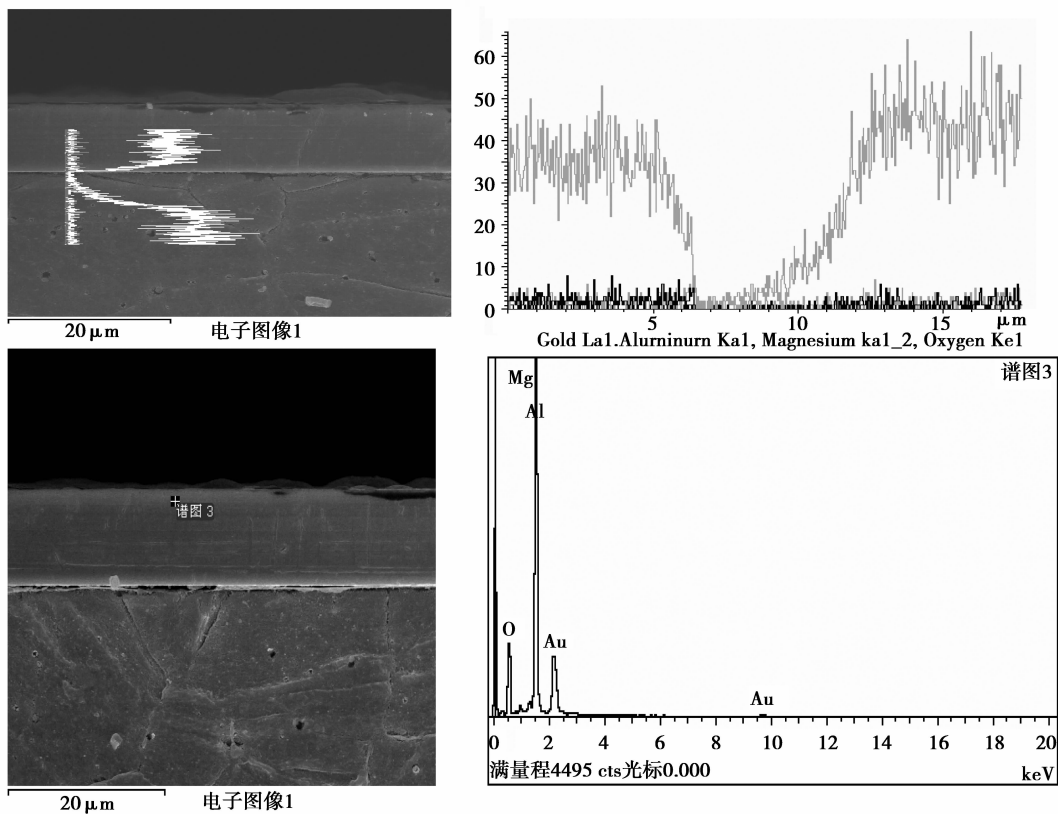
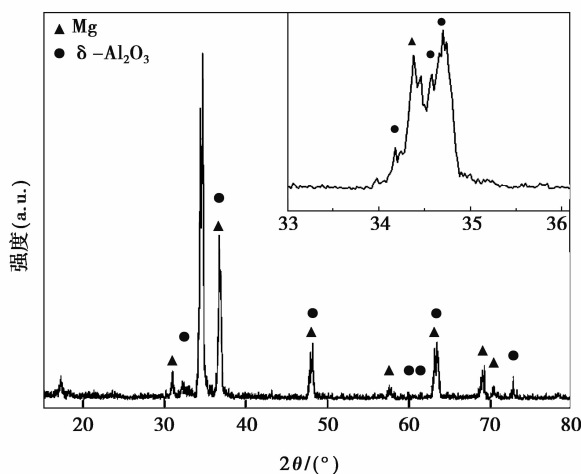
图 2 磁控溅射  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜表面照片

图 3 是涂层断面的 EDS 分析结果。从图 3 中可以清晰地发现,涂层主要成分为 Al、Mg 和 O,表面有约 10  $\mu\text{m}$  厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层,基材主要为镁合金。由于预溅射,在涂层和基材的界面处主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷,并伴随着少量金属镁的复合物。进一步的 XRD 物相分析如图 4 所示。从图 4 磁控溅射  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜 XRD 分析图谱可知,表层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜为  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。即从化学成分和物相结构上分析,表层均为氧化铝陶瓷涂层,可以明显地改善镁合金表面的硬度。

图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜截面图和 EDS 分析图 4 磁控溅射  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜 XRD 分析图谱

### 3 结 论

1) 镁合金表面纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜制备过程中,影响表面硬度的主要因素为溅射功率和溅射时间,溅射温度的影响较弱。溅射温度适中时,表面硬度随溅射功率的升高和溅射时间的延长而升高。

2) 在本试验条件下,镁合金表面磁控溅射纳米陶瓷涂层的最佳工艺为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 200 W, 3 h, AZ31 镁合金表面陶瓷涂层的硬度可达 1 360 MPa, 比基体硬度 767 MPa 提高了 77.31%。

3) 采用本工艺技术,镁合金材料表面主要为 2~10  $\mu\text{m}$  厚、30~50 nm 的粒状  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  致密陶瓷层。

## 参考文献:

- [1] Kojima Y. Platform science and technology for advanced magnesium alloys [J]. Materials Science Forum, 2000, 350-351: 3-18.
- [2] Kuwahara H, Ai abdullat Y, Ohta M, et al. Surface reaction of magnesium in hank's solutions [J]. Materials Science Forum, 2000, 350-351: 349-358.
- [3] Tawil D S. Corrosion and surface protection developments [C]//Proceedings of the Conference of Magnesium Technology, Nov. 3-4, 1986, London, UK. [S.l.]: [S.n.], 1986: 66-70.
- [4] Iranipour N, Khosroshahi R A, Ahmadi N P. A study on the electroless Ni-P deposition on WE43 magnesium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2281-2286.
- [5] Ko Y G, Namgung S, Shin D H. Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2525-2531.
- [6] Nguyen V C, Lee C Y, Chen F J, et al. Study on the internal stress of nickel coating electrodeposited in an electrolyte mixed with supercritical carbon dioxide [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(14): 3201-3207.
- [7] Rosa R, Veronesi P, Michelazzi M, et al. Combination of electrophoretic deposition and microwave-ignited combustion synthesis for the preparation of ceramic coated intermetallic-based materials [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(14): 3240-3249.
- [8] Wu Z, Shen B, Liu L. Effect of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on the interface of Ni/SiC composites prepared by electrodeposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(14): 3173-3178.
- [9] Lei T, Ouyang C, Tang W, et al. Preparation of MgO coatings on magnesium alloys for corrosion protection [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(23): 3798-3803.
- [10] Mandelli A, Bestetti M, Da forno A, et al. A composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(19): 4459-4465.
- [11] Lei P H, Wu H M, Hsu C M. Zinc oxide (ZnO) grown on flexible substrate using dual-plasma-enhanced metalorganic vapor deposition (DPEMOCVD) [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(14): 3258-3263.
- [12] Long Y, Javed A, Shapiro I, et al. The effect of substrate position on the microstructure and mechanical properties of SiC coatings on carbon/carbon composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(2/3): 568-574.
- [13] Stollberg D W, Hampikian J M, Riester L, et al. Nanoindentation measurements of combustion CVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ films [J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 359(1/2): 112-118.
- [14] Uematsu Y, Kakiuchi T, Teratani T, et al. Improvement of corrosion fatigue strength of magnesium alloy by multilayer diamond-like carbon coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8/9): 2778-2784.
- [15] Chikarakara E, Naher S, Brabazon D. High speed laser surface modification of Ti-6Al-4V [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(14): 3223-3229.
- [16] Tang Y M, Zhao X H, Jiang K S, et al. The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(6): 1789-1792.
- [17] Dogan I. Fabrication and characterization of aluminum oxide and silicon/aluminum oxide films with Si nanocrystals formed by magnetron co-sputtering technique [D]. Ankara, Turkey: Middle east technical university, 2008.
- [18] Matthews S. Plasma spraying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(14): 3323-3331.
- [19] Wu G S, Dai W, Zheng H, et al. Improving wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by DLC/AlN/Al coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2067-2073.
- [20] Zhou C H, Xu J, Jiang S Y. Reactive sputter deposition of alumina films on magnesium alloy by double cathode glow-discharge plasma technique [J]. Materials Characterization, 2010, 61(2): 249-256.

(编辑 王维朗)