

# AZ31 镁合金表面化学气相沉积钨涂层工艺及其耐蚀性和耐磨性

李思思, 马 捷, 贾平平, 魏建忠

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘 要:** 为提高镁合金表面耐蚀耐磨性能, 采用化学气相沉积法在镁合金表面制备了钨涂层, 并对其工艺进行了研究。利用扫描电镜、能谱仪等分析技术对钨涂层成分、组织结构以及微观形貌进行了表征; 利用高温摩擦磨损试验机(HT-1000)、综合电化学测试方法对钨涂层耐磨性能和耐蚀性能进行分析。结果表明: 沉积温度为 440 ℃ 时可获得致密均匀、与基体结合良好的钨涂层; 沉积钨涂层使表面硬度大幅度提高, 表面耐磨性增加, 能有效的降低镁合金表面活性, 腐蚀电位相对于镁合金基体正移了 1.21 V, 大幅提高了其耐蚀性能。

**关键词:** 镁合金; 化学气相沉积; 耐磨性; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.44; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)01-0040-05

## Abrasive Resistance and Corrosion Resistance of Tungsten Coating Prepared on AZ31 Magnesium Alloy by Chemical Vapor Deposition

LI Si-si, MA Jie, JIA Ping-ping, WEI Jian-zhong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

**Abstract:** To improve the corrosion properties and wear resistance of magnesium alloy surface, tungsten coating was successfully prepared on magnesium alloy surface by chemical vapor deposition (CVD). The composition, microstructure, morphologies of the coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The wear resistance and corrosion properties of these coatings on magnesium alloy surface were analyzed by high-temperature friction-wear tester (HT-1000) and potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively. The results show that the tungsten coating has good properties when the temperature is 440 ℃. The sample is compact and uniform, and binds well with the substrate. The depositing improves the surface hardness and wears resistance. At the same time, the surface activity is reduced, and the corrosion potential shifts 1.21 V than that of the magnesium alloy matrix, which significantly enhances the corrosion properties.

**Key words:** magnesium alloy; chemical vapor deposition(CVD); wear resistance; corrosion properties

## 0 引 言

镁合金作为目前最轻的金属结构材料, 具有导电性、导热性好, 高比强度以及良好的切削加工性能和回收性能, 被誉为“21 世纪的绿色功能

材料”<sup>[1-3]</sup>。随着资源的不断枯竭以及环保和安全需求的不断提高, 镁合金在世界汽车工业中的应用正以每年约 20% 的速度增长, 这在近代工程金属材料的应用中是前所未有的, 受到全世界地极

收稿日期: 2013-10-23; 修回日期: 2013-12-09

作者简介: 李思思(1988—), 女(回), 北京人, 硕士生; 研究方向: 金属材料表面改性技术

网络出版日期: 2013-12-20 07:25; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131220.0725.006.html>

引文格式: 李思思, 马捷, 贾平平, 等. AZ31 镁合金表面化学气相沉积钨涂层工艺及其耐蚀性和耐磨性 [J]. 中国表面工程, 2014, 27 (1): 40-44.

大关注<sup>[4-5]</sup>。然而,镁合金的应用与研究相对滞后。由于镁合金韧性低,表面疏松多孔的结构不能对基体起到保护作用,高温性能和耐磨性能差,大大限制了其在工业、军工等领域的应用。因此,有效提高其表面的耐磨、耐蚀性能,是镁合金能够在不同领域得到更广泛应用的关键<sup>[6-10]</sup>。

化学气相沉积技术(Chemical vapor deposition,CVD)是形成固体薄膜的重要方法之一,其具有沉积速度快,绕度性好等优点。目前,以化学气相沉积方法制取难熔金属及其合金,已受到国外广泛关注<sup>[11-12]</sup>。

Fracassi 等<sup>[13]</sup>利用等离子体增强 CVD 的方法在 WE43 镁合金表面沉积了 SiO<sub>x</sub> 膜层。沉积后的膜层通过电化学阻抗谱分析得知其阻抗系数为 450 kΩ·cm<sup>2</sup>。膜层在电解液中阻抗降低主要是表面孔洞破坏造成的。Christoglou 等<sup>[14]</sup>利用 FBCVD 技术和 PBCVD 技术在镁合金上沉积 Al,利用这种方法能够成功在镁合金表面制备 Al 膜层,但是关于该膜层性能的报道还较少。

目前还没有对镁合金基体进行 CVD 钨涂层的研究,文中通过 CVD 法在镁合金表面沉积获得了钨涂层,并进一步对钨涂层的成分、组织结构、微观形貌及其耐蚀性能进行了研究。

## 1 试验方法

### 1.1 基体预处理

试验材料为 AZ31 镁合金板材,采用线切割加工为 30 mm×20 mm×7 mm 的试样,用砂纸打磨至 1 500 号,丙酮清洗、晾干后放于反应室内。

### 1.2 钨涂层的制备

试验以 AZ31 镁合金为沉积基体,以高纯 H<sub>2</sub> (99.999 %)和高纯 WF<sub>6</sub> (99.9 %)为原料气体,通过化学反应:WF<sub>6</sub>+3H<sub>2</sub>→W+6HF<sub>3</sub>形成难熔金属钨涂层。反应气体配比为:WF<sub>6</sub>,1 g/min;H<sub>2</sub>,1.5 L/min。保持反应气体成分配比及通入量不变,在不同温度 300、350、400、420 和 440 ℃下,CVD 沉积 5 min,得到钨涂层。

### 1.3 测试方法

采用 HITACHI S-450 扫描电子显微镜对钨涂层进行形貌分析;利用能谱仪(EDS)和 X 射线荧光分析(XRF)进行涂层成分定量分析。采用 XRD 进行涂层结构分析;采用高温摩擦磨损

试验机(HT-1000)对钨涂层的耐磨性测量。硬度测量用 HVS-1000 型硬度计,实际测量中负荷为 100 g,负荷时间 10 s。采用 PARSTAT 2273 电化学综合测试系统,测试该钨涂层的耐蚀性。测试过程中,采用标准三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为大面积铂片,测试前在开路电压下稳定 30 min,以保证测试体系处于稳定状态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钨涂层的沉积工艺及成分分析

镁合金熔点较低,使得在其表面进行化学气相沉积钨的工艺温度受到一定限制。为得出 AZ31 镁合金沉积的最低温度,试验先选取了 300、350 和 400 ℃下的 CVD 沉积试样进行了 X 射线荧光分析,得到不同温度镁合金表面钨涂层荧光分析,结果如表 1 所示。

表 1 不同温度下钨涂层的 XRF 分析结果(质量分数/%)  
Table 1 XRF of the tungsten coating layers at different temperature(ω/%)

| Temperature/℃ | W  | Mg    | Al   | Zn    | Mn   |
|---------------|----|-------|------|-------|------|
| 300           |    | 94.74 | 3.65 | 1.09  | 0.30 |
| 350           | 80 | 7.64  |      | 10.27 | 1.32 |
| 400           | 96 |       |      | 3.04  | 0.20 |

试验结果显示,沉积温度 300 ℃时,沉积终了基体表面未发生明显变化,X 射线荧光分析结果显示此时表面钨含量为零,表明在该温度下沉积化学反应基本不能发生。沉积温度增加至 350 ℃时,沉积终了基体表面颜色已发生改变,X 射线荧光分析结果显示此时表面钨相对含量已达到 80%,表明在此温度下沉积化学反应已经能够发生。但此温度下沉积层生长速度缓慢,所形成钨涂层致密性差,与基体结合应力很低。沉积温度增加至 400 ℃,沉积获得的涂层表面光洁、致密。X 射线荧光分析结果显示此时表面钨相对含量已达到 96%。对涂层进行 XRD 衍射分析,其结果见图 1。由图可以看出,衍射峰峰值明显,且较尖锐,并无非晶态的馒头峰,可以得出在 400 ℃下已可以获得结晶良好的钨涂层。

### 2.2 钨涂层的形貌

图 2 为不同沉积温度下得到的钨涂层宏观

形貌。沉积温度为 400 ℃时(见图 2(a)),沉积层生长速度小于 0.02 mm/h,沉积非常缓慢。在此温度下沉积效率低,且由于获得相同厚度沉积层需要更长的时间,因此其对于基体的影响也会加大。沉积温度为 420 ℃时(见图 2(b)),试样表面

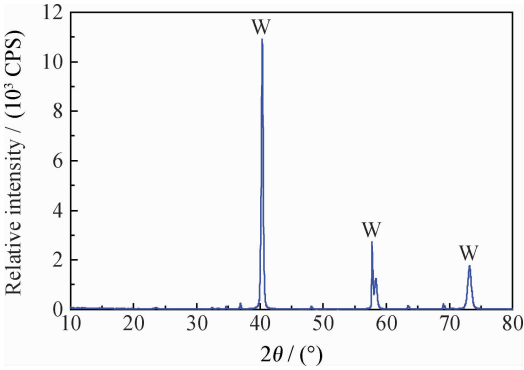


图 1 400 ℃下钨涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the deposited W layer at 400 ℃

已能形成较完整的钨涂层。但在此温度下沉积获得的沉积层与基体结合力较差,后续容易发生膜层破裂剥落现象。沉积温度 440 ℃后,获得宏观形貌良好的沉积层(见图 2(c))。通过试验得出 AZ31 镁合金化学气相沉积的最佳沉积温度为 440 ℃。随后将对这一沉积温度得到的钨涂层进行具体分析。

440 ℃,沉积 5 min 获得的钨涂层表面形貌如图 3 所示,涂层表面被致密的钨原子所覆盖。由于沉积温度低,沉积生长过程中还原生成钨原子沿生长表面扩散不充分,不能从基体的晶格振动中获得足够的动能进行迁移,在没有到达合适的位置就凝结下来,造成所观察到沉积层表面形貌沿密排面生长特征不明显,呈类似“蘑菇状”。所得的钨涂层致密,无裂纹产生,有效的阻碍了腐蚀介质的进入。



(a) 400 ℃ (b) 420 ℃ (c) 440 ℃

图 2 不同沉积温度下钨涂层的宏观形貌

Fig. 2 Macroscopic morphologies of the deposited W layer at different temperatures

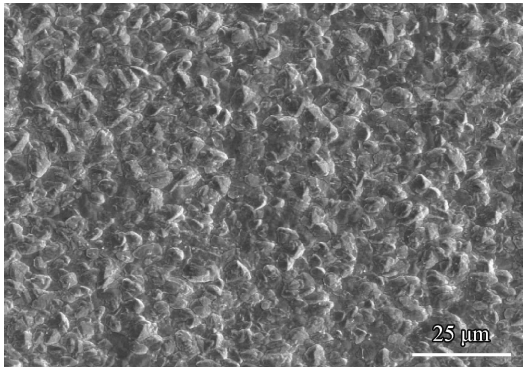


图 3 钨涂层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of the deposited W layer

钨涂层的截面形貌如图 4 所示,由图可以看出,(a)区的显微组织中最内侧区域由无取向的细等轴晶构成,这一层细晶区相对较薄,无取向生长区由随机取向生长的晶粒组成。随着沉积的进行,由于择优方向生长迅速,沉积层始终保持稳定向气相一侧竞争生长,其它方向将受到生

长晶粒的阻碍而停止生长,最终形成显微组织中所观察到的柱状晶区。

钨涂层均匀致密的分布在镁基体表面,有效的提高了镁合金的耐蚀耐磨性能。钨涂层的厚度约为 5~7 μm。显微硬度测试结果显示,钨沉积层的显微硬度为 648 HV<sub>0.1</sub>,镁合金基体硬度为 72 HV<sub>0.1</sub>,沉积钨涂层使镁合金表面硬度得到大幅度提高。

2.3 钨沉积层的耐磨性

图 5 为 440 ℃,沉积 5 min 所得钨涂层耐磨测试结果。结果表明:镁合金基体在摩擦的初始阶段,从摩擦开始到滑动了 150 s 之间,摩擦因数从 0.1 下降到 0.05,之后有下降的趋势,但下降幅度较小,摩擦因数基本稳定并保持在 0.055 左右。有钨沉积层之后,摩擦因数从 0 急速增加到 0.1 之后趋于平稳,平均摩擦因数为 0.11。其主要原因是沉积钨涂层使试样表面光洁平整度发生改变。

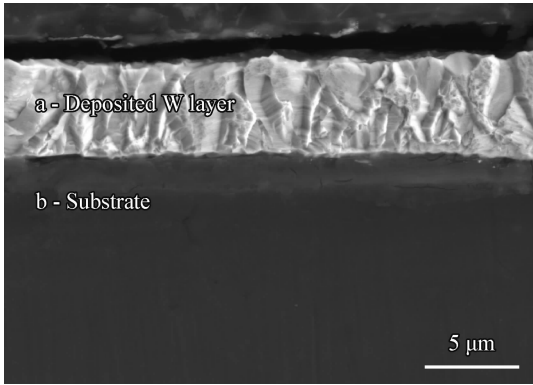


图 4 钨涂层的横截面形貌

Fig. 4 Cross section morphology of the deposited W layer

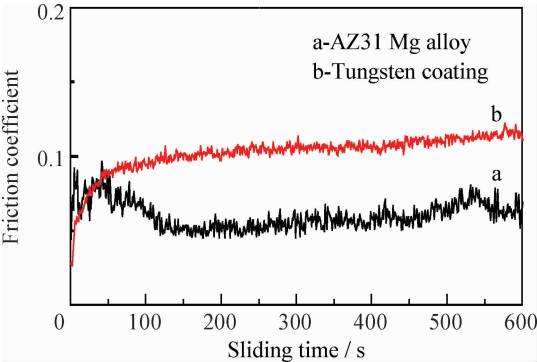


图 5 摩擦因数与滑动时间的关系

Fig. 5 Relationships between the friction coefficient and sliding time

不同试样在摩擦开始阶段,都存在磨合期,即摩擦因数不稳定期。这是因为在摩擦刚开始阶段,两个金属表面在法向载荷作用下的接触面积,是由一些表面微凸峰相接触所形成的接触斑点微面积的总和,即真实接触面积 $A_n$ <sup>[15]</sup>,示意图见图 6。由于真实接触面积很小,可以认为微凸峰接触区所受的压应力很大。随着摩擦的进行,外力逐渐增大,发生接触的微峰数目增大,摩擦因数开始下降<sup>[16]</sup>。

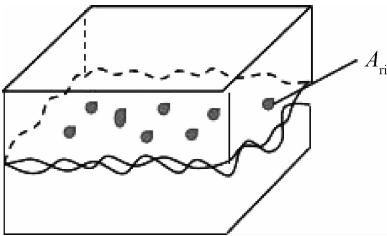


图 6 摩擦副接触面积示意图<sup>[15]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of the friction contact area<sup>[15]</sup>

在稳定摩擦阶段,摩擦因数会有一个上下的波动,这个波动值的大小可以表征摩擦过程的稳定性。钨涂层摩擦因数的波动与镁基体相比较为平稳,这是由于钨涂层的硬度远大于基体的硬度。镁基体与沉积后的涂层平均摩擦因数分别为 0.055 和 0.11。相同磨损条件下进行磨损失重测量,结果为镁合金在沉积前摩擦失量为 1.1 mg,沉积后摩擦失量为 0.7 mg,可以看出沉积钨涂层后磨损失重量降低,试样表面耐磨性增加。

2.4 钨涂层的耐蚀性

图 7 为 440 ℃,沉积 5 min 所得钨涂层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。可以看出,镁合金基体的腐蚀电位为-1.51 V,CVD 得到的钨涂层腐蚀电位为-0.30 V,钨沉积层腐蚀电位相对于镁合金基体正移了 1.21 V,可见钨沉积层的腐蚀电位有了很大程度的提升。表面沉积形成致密钨涂层,能有效的降低镁合金表面活性,隔离基体与腐蚀介质的接触,阻止腐蚀介质进入,使镁合金表面耐蚀性能显著增加。

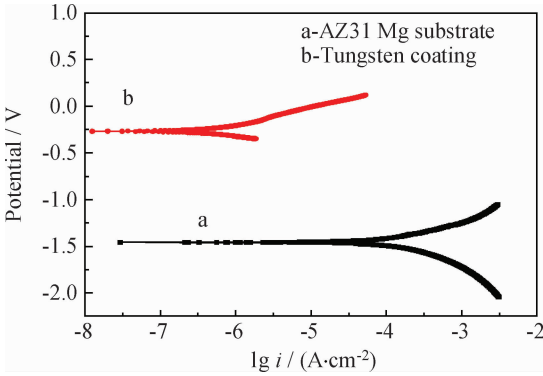


图 7 镁合金基体与钨涂层极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of the magnesium alloy matrix and the deposited W layer

3 结 论

- (1) 化学气相沉积法在镁合金表面沉积钨涂层具有可行性,沉积温度为 440 ℃即可获得致密均匀、与基体结合结良好的钨沉积层。
- (2) 沉积钨涂层使表面硬度大幅度提高。钨沉积层摩擦因数在 0.11 左右,磨损失重量均显著降低,表面耐磨性增加。
- (3) 钨沉积层的腐蚀电位相对于镁合金基体明显发生正移,能有效的降低镁合金表面活性,大幅提高其耐蚀性能。

## 参考文献

- [1] 王渠东, 丁文江. 镁合金研究开发与展望 [J]. 有色金属, 2004(7): 8-11.
- [2] 李元元, 张卫文, 刘英, 等. 镁合金的发展动态和前景展望 [J]. 特种铸造及有色合金, 2004(1): 14-18.
- [3] 刘静安, 徐河. 镁合金材料的应用及其加工技术的发展 [J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(8): 1-5.
- [4] 刘静安. 镁合金加工技术的发展趋势与开发应用前景 [J]. 四川有色金属, 2005(4): 1-10.
- [5] 黄晓艳, 周宏. 镁合金的研究应用及最新进展 [J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(4): 300-306.
- [6] 李冠群, 吴国华, 樊且, 等. 镁合金的腐蚀研究现状与防护途径 [J]. 材料导报, 2005, 19(11): 60-64.
- [7] 王慧敏, 陈振华, 严红革, 等. 镁合金的热处理 [J]. 金属热处理, 2005, 30(11): 49-54.
- [8] 李肖丰, 李全安, 陈君, 等. 镁合金的腐蚀特性及耐蚀性研究 [J]. 材料保护, 2009, 42(2): 37-43.
- [9] 梁春林, 刘宜汉, 韩变华, 等. 镁合金表面处理研究现状及发展趋势 [J]. 表面技术, 2006, 35(6): 57-61.
- [10] 曹建春, 郭忠诚, 周晓龙. 镁合金表面耐蚀涂层研究进展 [J]. 云南冶金, 2003, 32(6): 28-31.
- [11] 张迎光, 白雪峰, 张洪林, 等. 化学气相沉积技术的进展 [J]. 科技论坛, 2005(12): 83-84.
- [12] 张菁. 化学气相沉积技术发展趋势 [J]. 表面技术, 1996, 25(2): 1-4.
- [13] Fracassi F, Agostino R D, Palumbo F, et al. Application of plasma deposited org anosilicon thin films for the corrosion protection of metals [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 174-175: 107-111.
- [14] Christoglou Ch, Voudouris N, Angelopoulos G N, et al. Deposition of aluminium on magnesium by a CVD process [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 184(2/3): 149-155.
- [15] 葛继兵. SiCp/Al-Mg-Zn 复合材料的制备技术研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2010.
- [16] 王振霞. Ti6AlV 合金及纯钛双辉等离子渗 Nb 工艺及改性层性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2006.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号

100124

北京工业大学材料科学与工程学院

Tel: (010) 6739 6263

E-mail: lisisisisi0729@163.com

(责任编辑: 黄艳斐)

## • 学术动态 •

### 第十届中国热处理活动周暨中国热处理技术路线图论坛将于青岛举行

第十届中国热处理活动周暨中国热处理技术路线图论坛将于 2014 年 7 月 31 日至 8 月 2 日在青岛举行。该次会议由中国机械工程学会热处理分会主办, 全国热处理标准化技术委员会、材料热处理学报编辑部、金属热处理杂志社等协办。活动同期将举办淬火介质与畸变控制专题研讨会及化学热处理技术专题研讨会。

“中国热处理活动周”作为热处理分会的系列活动之一, 以促进学术交流工作, 引领学科发展, 推动行业技术进步为宗旨, 自 2002 年起, 每年举办 1 次, 已成为中国热处理及表面工程领域的年度盛会之一。本次大会以“精密——高效——经济——清洁——产业”为主题, 届时将邀请国内外著名院士、专家做大会报告, 研讨和解读热处理在先进材料、高端机械装备制造中的重要地位, 讨论和规划中国热处理技术发展路线图的部署与实施。

大会征文范围包括(不限于): ①相变、组织、性能与表征; ②先进材料与构件的热处理; ③精密热处理; ④先进热处理装备及工艺过程控制; ⑤热处理节能、环保与可持续发展; ⑥虚拟热处理。凡未公开发表的有关材料热处理与表面工程及其相关领域的基础研究、科研项目、技术创新和工程经验方面的论文均可应征, 论文截止日期为 2014 年 5 月 31 日。

(摘自中国机械工程学会网)