

# 镁合金表面纳米 TiSiN 复合薄膜的制备及其 结构和耐蚀耐磨性能分析

李海涛<sup>1</sup>, 孙鹏飞<sup>2</sup>, 黄永德<sup>1</sup>, 陈宜<sup>1</sup>, 邓黎鹏<sup>1</sup>, 孙文君<sup>1</sup>

(1. 南昌航空大学, 南昌, 330063; 2. 佳木斯大学, 教育部金属耐磨材料与表面技术工程研究中心, 佳木斯, 154007)

**摘要:** 为提高镁合金耐蚀和耐磨性, 扩大其在航空领域的应用, 采用反应磁控溅射法, 分别在 AZ31 和 Mg8Li 两种镁合金基体上制备了复合 TiSiN 薄膜。采用 X 射线荧光光谱、扫描电镜、原子力显微镜和 X 射线小角掠入射分别对薄膜表面元素分布、形貌、膜层结构和晶粒尺寸进行了分析。采用电化学工作站和球盘式摩擦磨损试验机分别对薄膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为和在空气中的摩擦磨损性能进行了研究。结果表明, 薄膜中 Ti 和 Si 元素比例与靶材相近, 元素在整个膜层表面呈高低交替的环形分布, Mg8Li 基体上薄膜的分布较为均匀; 薄膜主要由 TiN 和 Ti<sub>2</sub>N 两相组成, AZ31 表面薄膜的晶粒尺寸和粗糙度均小于 Mg8Li 表面的薄膜; 两种基体镀膜后的腐蚀电流密度降低了三个数量级, 摩擦系数低于 0.4, 磨损率在 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/Nm 数量级。

**关键词:** 镁合金; TiSiN/Ti 薄膜; 耐蚀性; 耐磨性; 磁控溅射

中图分类号: TG 174; TG 444

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20200516001

## 0 序言

镁合金作为新结构材料的首选, 不仅可以减少飞机的油耗和惯性, 而且还可以大幅度提高机动性和运载作战能力, 因此应用于制造飞机的机翼、外壳、蒙皮和轮毂等部件。然而, 由于镁元素的化学性质活泼, 加之标准电极电位是实用金属中最负的, 镁合金极易在潮湿环境中发生电偶、晶间、应力和局部腐蚀<sup>[1-2]</sup>。另外, 镁合金硬度低, 铸态下仅为 30 HB, 其部件常常遭受高空沙尘的摩擦磨损。因此, 腐蚀和磨损是限制镁合金大量应用的关键问题。

表面技术的发展可为上述问题的解决提供途径, 其实质就是在基体和环境间涂敷保护层。目前, 磁控溅射法由于具有沉积高效、无污染和膜基结合好等优点得到了广泛关注。曹慧等人<sup>[3]</sup>采用磁控溅射法在钢基体上制备了 TiAlN 薄膜, 研究了薄膜的硬度和磨损性能。王晓奇等人<sup>[4]</sup>采用磁控溅射法在 W18Cr4V 钢上沉积了 TiN/TiCN 薄膜, 研究了薄膜的硬度、磨损、切削和热稳定性能。张兴元等人<sup>[5]</sup>

采用磁控溅射在 AZ31 上沉积了 TiCN 薄膜, 研究了工艺参数对薄膜腐蚀性能的影响。姚晓红等人<sup>[6]</sup>采用非平衡磁控溅射在镁合金表面沉积 CrN 镀层, 研究了镀层的结合性能和摩擦磨损性能。李忠厚等人<sup>[7]</sup>采用磁控溅射在镁合金上镀钛, 研究了镀钛层摩擦磨损和腐蚀性能。Wu 等人<sup>[8]</sup>采用磁控溅射在 AZ31 上镀铝, 研究了镀铝层耐蚀性能, 结果表明镀层后基体仍然遭受腐蚀。Surmeneva 等人<sup>[9]</sup>采用射频磁控溅射在 AZ31 上沉积了纳米 HA 薄膜, 研究了镀膜基体的耐蚀性能。然而, 针对不同镁合金镀膜基体的研究较少, 而且将镁合金镀膜基体的耐蚀和耐磨性能进行同时报道的文献也不多见。

Si 原子掺杂后的薄膜, 具有更高的硬度, 抗腐蚀和热稳定性更佳<sup>[10-12]</sup>。然而, 对于沉积在不同镁合金上的 TiSiN 复合薄膜的微观结构、耐腐蚀和耐磨性能的研究还甚少。因此, 文中从镁合金在航空工业中的实际应用出发, 利用非平衡反应磁控溅射技术, 分别在 AZ31 和 Mg8Li 上制备 TiSiN 复合薄膜, 对于扩大镁合金和薄膜的应用以及表面技术的开发具有重要的意义。

## 1 试验方法

利用 DK7740 线切割机床将 AZ31 和 Mg8Li

收稿日期: 2020-05-16

基金项目: 南昌航空大学博士科研启动金项目 (No.EA201903408); 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目资助 (No.2017-KYYWF-0602)。

两种镁合金切成尺寸为  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的基片, 基片经不同目数的金相砂纸打磨并抛光后, 分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗, 冷风吹干装入镀膜真空室<sup>[13-14]</sup>. 开启机械泵, 待真空度达到 15 Pa 以下, 开启分子泵继续抽真空, 直到真空度低于  $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ . 开通电源, 通入氩气 200.02 L/min, 在  $-500 \text{ V}$  偏压下进一步清洗并刻蚀基片 10 min, 并对阴极 TiSi 合金靶 ( $\phi 68 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ , 20% Si, 原子分数) 进行预溅射. 为了进一步提高膜基的结合力, 溅射纯钛靶制备 Ti 中间缓冲层, 参数如下: 氩气 20 sccm, 溅射 10 min, 工作气压 0.5 Pa, 直流 0.4 A, 基体偏压  $-40 \text{ V}$ . 最后通入氮气 (5 sccm) 制备 TiSiN 层, 共循环两次, 制备 TiSiN/Ti/TiSiN/Ti 复合膜. 制备 TiSiN 薄膜的直流为 0.4 A, 基体偏压  $-40 \text{ V}$ , 射频 260 W, 反应溅射 35 min.

采用小角掠入射 XRD(D8 Advance, Bruker) 测试薄膜物相结构, 采用 CuK $\alpha$  单色 X 射线  $1^\circ$  小角掠入射, 辐射电压 40 kV, 辐射电流 40 mA, 扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.01^\circ$ . 采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF-1800, Shimadzu) 测试膜层化学成分和元素分布<sup>[15]</sup>. 采用 Rh 靶的 K 系荧光辐射, 光阑 10 mm, 真空度 3 Pa, 辐射电压 40 kV, 辐射电流 95 mA, 扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.1^\circ$ . 元素分布图采用微区测试, 光阑 0.5 mm, 辐射电压 40 kV, 辐射电流 75 mA, 节点 225 个. 测试时, Ti, Si 和 N 分别采用 LiF, PET 和 SX-76 分光晶体, 基体元素含量设为定值. 采用扫描电镜 (JSM-6360LV, JEOL) 观察薄膜表面形貌; 采用原子力显微镜 (Dimension Icon, Bruker) 测

试薄膜表面三维形貌. 采用 VersaStat3 型电化学工作站测试极化曲线和交流阻抗谱, 其中薄膜为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞为参比电极, 测试溶液为 3.5% NaCl, 薄膜与溶液的接触面积  $1 \text{ cm}^2$ , 扫描速度 1 mV/s, 扰动电流幅度 10 mA, 测试频率范围  $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$ ; 采用球盘式摩擦磨损试验机测试耐磨性能, 试验载荷 0.5 N, 测试 15 min. 薄膜平均晶粒尺寸根据 Scherrer 公式计算为<sup>[3, 16]</sup>

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: 系数  $k = 0.89$ ;  $\beta$  为衍射峰半高宽;  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ;  $\theta$  为布拉格衍射角.

## 2 试验结果与分析

### 2.1 薄膜表面 XRF 和 XRD 分析

薄膜表面各元素含量通过荧光光谱峰强度和背底强度的 FP 算法得出, 其结果如表 1 和图 1 所示. 由于 Li 元素不在 XRF 测试范围之内, 所以 Li 含量采取余量计算获得. 表 1 表明 AZ31 和 Mg8Li 两组镁合金上薄膜的元素含量相近, 且 Ti 和 Si 两元素的含量比分别为 4.13 和 4.22, 这个比值与 TiSi 合金靶中 Ti 和 Si 的比例接近. 沉积在 AZ31 上的薄膜中 Ti 和 Si 的含量略高于沉积在 Mg8Li 上的薄膜, 这主要是在沉积工艺参数和入射能量完全一致的情况下, 沉积粒子在不同基体表面迁移速度不同导致的.

表 1 基体和膜层表面元素测试结果 (质量分数, %)

Table 1 Results of element values of substrates and TiSiN film by XRF (wt. %)

材料	基体					薄膜膜层		
	Mg	Al	Zn	Mn	Li	Ti	Si	N
AZ31	95.909 2	3.084 5	0.700 3	0.306 0	—	65.727 3	15.913 2	18.359 5
Mg8Li	91.808 1	—	—	—	余量	65.575 1	15.519 7	18.905 2

从图 1 可以看出, 两组镁合金基体上薄膜的表面 Ti 和 Si 元素呈圆环形分布, 且元素在相邻的圆环间呈现高 (红色区域) 低 (蓝色区域) 交替的分布状态. 经计算, AZ31 基体上薄膜的 Ti 和 Si 元素平均含量分别为 65.34% 和 15.635%, Mg8Li 基体上薄膜的 Ti 和 Si 元素平均含量分别为 65.13% 和 15.42%, 这个平均含量与表 1 数据接近. 虽然都是

采用 XRF 测试, 但由于表 1 元素含量采用的是常规分析, 而图 1 采用的是微区成像分析, 因测试方法不同, 两者结果略有差异. 从图 1 还可以得知, AZ31 基体上薄膜 Ti 和 Si 两元素的上限大于沉积在 Mg8Li 上的薄膜, 而下限小于沉积在 Mg8Li 上的薄膜, 这说明沉积在 Mg8Li 基体上薄膜的元素分布更为均匀. 主要是两方面因素所致: 不同基体上,

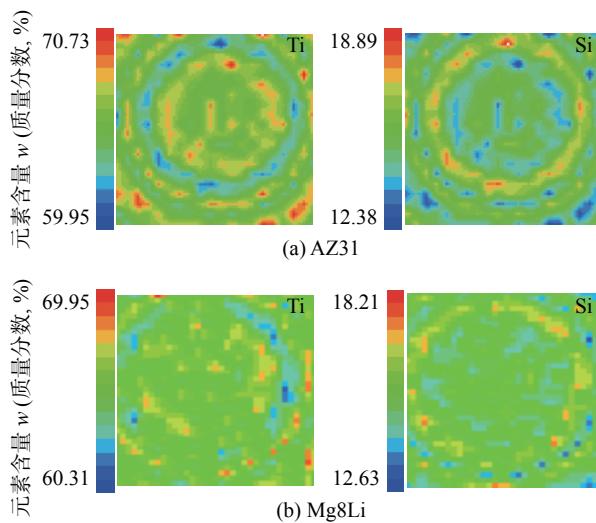


图 1 两种基底的薄膜层中 Ti 和 Si 元素分布图

Fig. 1 Elemental distribution of Ti, Si on surface of the composite films detected by XRF. (a) AZ31; (b) Mg8Li

相同的处理方法和处理时间, 表面粗糙度不同; 沉积条件相同的情况下, 到达不同基体的相同粒子在基体表面的迁移扩散速率不同。

图 2 为 X 射线衍射图谱。由图可知, 薄膜的相主要由 TiN 和  $Ti_2N$  构成。衍射峰从低角度到高角度依次为  $34.6^\circ$ — $Ti_2N(101)$ ,  $36.6^\circ$ — $TiN(111)$ ,  $39.2^\circ$ — $Ti_2N(111)$ ,  $42.5^\circ$ — $TiN(200)$ ,  $52.3^\circ$ — $Ti_2N(220)$  和  $64.8^\circ$ — $Ti_2N(301)$ 。结合表 1 可知, 两组薄膜中 Ti 元素含量相对较高, 而 N 元素含量较低。在  $N_2$  流量一定的情况下, 即 N 原子供应不充足的条件下, 有充足的 Ti 原子与氮气发生反应生成了  $Ti_2N$ 。薄膜中没出现  $Si_3N_4$ , 可能是生成了非晶态的氮化硅化合物, 在 XRD 中未被观测到。

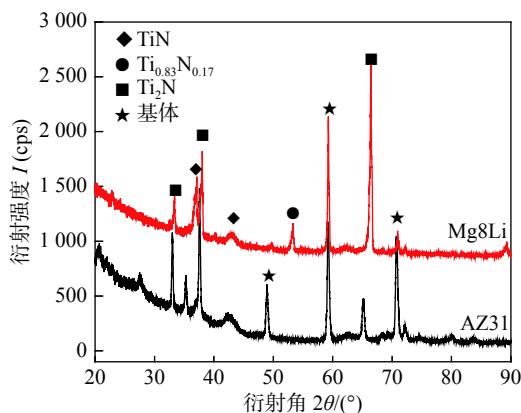


图 2 沉积薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the coated AZ31 and Mg8Li

不同基体对于薄膜的结构有一定的影响。沉积在 Mg8Li 基体上薄膜在  $54.5^\circ$  处形成  $Ti_{0.83}N_{0.17}$  相

的衍射峰, 而沉积在 AZ31 基体上薄膜并未发现该相。此外, 图 2 中出现了基体的衍射峰, 这是因为膜层厚度较薄和掠入射角较大。由式 (1) 计算出 AZ31 和 Mg8Li 两组基体上薄膜  $Ti_2N$  相的平均晶粒尺寸分别为  $36.41\text{ nm}$  (full width at half maximum, FWHM  $0.226^\circ$ ) 和  $38.27\text{ nm}$  (FWHM  $0.215^\circ$ ),  $TiN$  相的平均晶粒尺寸分别为  $41.17\text{ nm}$  (FWHM  $0.201^\circ$ ) 和  $41.58\text{ nm}$  (FWHM  $0.198^\circ$ )。可见,  $TiN$  相的晶粒尺寸略大于  $Ti_2N$  相, 表明  $TiN$  具有更好的结晶性, 而且沉积在 Mg8Li 基体上薄膜的平均晶粒尺寸大于沉积在 AZ31 基体上的薄膜, Mg8Li 基体表面更有利于薄膜的结晶生长。

## 2.2 表面形貌

图 3 为薄膜表面形貌的 SEM 照片。由图 3 可见,  $TiSiN$  薄膜连续且完整, 没有孔洞和裂纹等的缺陷。薄膜表面存在条纹状形貌, 与基体打磨后的划痕方向一致。这是因为几个微米厚度的薄膜不足以掩盖基体表面较深的划痕, 于是形成了条纹状形貌。薄膜表面分布着尺寸较大的白色颗粒, 颗粒分布较为随机, 其原因可能是磁控溅射过程中  $TiSi$  靶面绝缘层不断积累的正电荷导致了绝缘层的击穿而引起异常放电现象, 使得靶材上团聚的原子颗粒

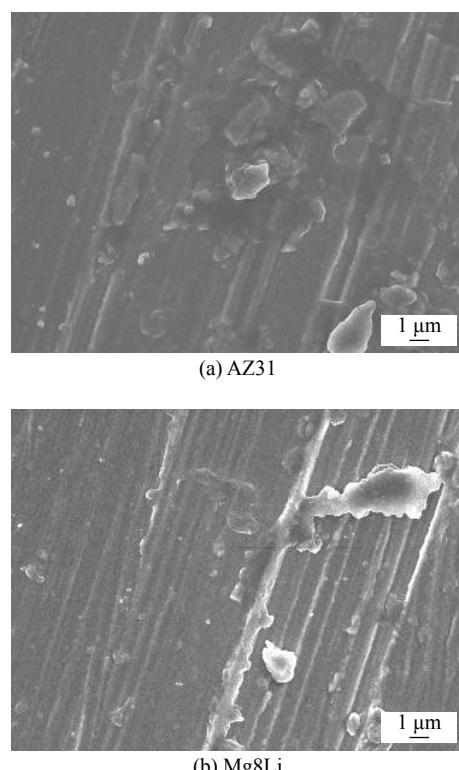


图 3 复合薄膜表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of films. (a) AZ31; (b) Mg8Li

溅射下来,沉积在基体上形成的。另外,Mg8Li 基体上薄膜的颗粒尺寸大于 AZ31 基体上薄膜的颗粒尺寸,这一点与德拜谢乐公式计算的结果一致,同时大颗粒的出现增大了薄膜表面的粗糙度。

文中采用轻敲模式测量,两组基体上复合薄膜的 AFM 三维图像如图 4 所示。表 2 是利用 Nano Scope Analysis 分析软件得出的复合薄膜表面的各项参数,其中  $R_a$  表示表面粗糙度的算术平均值,  $R_{ms}$  表示表面粗糙度的均方根,  $N$  是测量的点数,  $Z$  是薄膜表面的起伏,  $\bar{Z}$  是  $Z$  的平均值<sup>[17]</sup>。 $R_a$  和  $R_{ms}$  分别由式(2)和式(3)计算。为了便于对比,采用 TR200 手持式粗糙度仪对 AZ31 和 Mg8Li 镀膜前的粗糙度也进行了测试,取 5 点位置进行测试,平均值分别为 0.71 nm 和 1.38 nm。

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad (2)$$

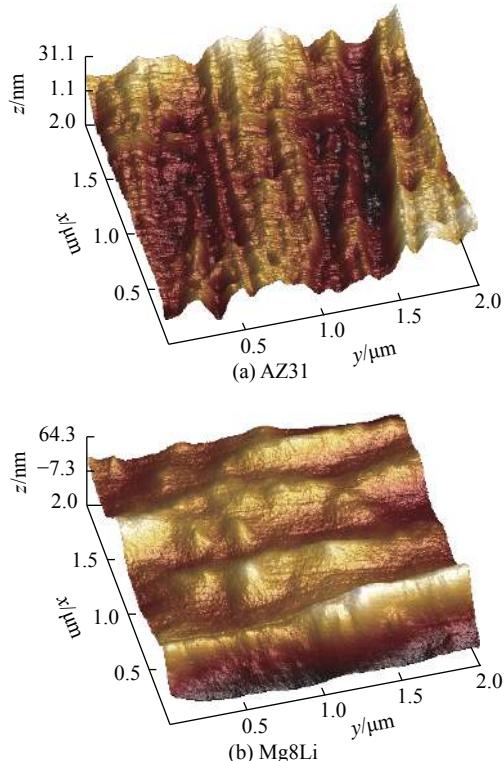


图 4 薄膜 AFM 三维形貌

Fig. 4 AFM 3D morphology of thin films. (a) AZ31; (b) Mg8Li

表 2 薄膜粗糙度

Table 2 Roughness of films

基体	颗粒平均粒径 $d/\text{nm}$	表面粗糙度平均值 $R_a/\text{nm}$	表面粗糙度均方根 $R_{ms}/\text{nm}$
AZ31	22.475	6.79	8.63
Mg8Li	44.434	12.70	17.10

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [Z_i - \bar{Z}]^2} \quad (3)$$

由图 4 可知,复合薄膜呈连续状,且无明显的缺陷。表面呈一条条的沟壑形貌并存在突起的大颗粒。Mg8Li 基体上的薄膜呈条状沟壑,部分还存在小岛状的随机突起。因此,薄膜在生长过程中是以层状-岛状复合的生长方式铺展长大。从两组薄膜的 AFM 三维形貌对比来看,沉积在 Mg8Li 基体上薄膜的小岛尺寸更大,沟壑更深,其粗糙度也更大。从表 2 的结果可知,Mg8Li 基体上薄膜的  $R_a$  值为 12.7 nm,  $R_{ms}$  为 17.1 nm, 平均颗粒尺寸 44.43 nm, 粗糙度数值和平均颗粒直径均大于沉积在 AZ31 基体上薄膜,约为 2 倍。

### 2.3 薄膜腐蚀行为

图 5a 为基体和薄膜的电化学极化曲线,经过外推法从曲线中得到的电化学数据为:① -1.56 V,  $5.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  (AZ31); ② -1.42 V,  $1.13 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  (Mg8Li); ③ -1.122 V,  $8.95 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  (AZ31 薄膜); ④ -1.196 V,  $9.45 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  (Mg8Li 薄膜)。可见,镀膜后的基体具有较好的耐腐蚀性能,腐蚀电位向正方向分别提高了 438 mV 和 224 mV,而电流腐蚀密度下降了 3 个数量级。对比两组薄膜,AZ31 基体上的薄膜的腐蚀电位高于 Mg8Li 基体薄膜 74 mV,两组薄膜的腐蚀电流密度接近。从薄膜表面形貌可知,两组薄膜并无明显缺陷,其腐蚀性差异主要是表面粗糙度的影响,较小的粗糙度是造成 AZ31 基体上薄膜腐蚀性能较好的重要原因。图 5b 为基体和薄膜的 Nyquist 图,图 5c 为图 5b 中镁合金基体的放大图,在  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$  频率范围内,镁合金基体和薄膜均由一个高频容抗弧和一个低频感抗弧组成,薄膜的容抗弧半径远大于基体,表明法拉第阻抗大,薄膜的耐蚀性能较好。图 5c 中显示虽然基体 AZ31 的容抗弧半径小于 Mg8Li,但是镀膜后 AZ31 基体上薄膜的容抗弧半径却大于沉积在 Mg8Li 基体上的薄膜,这是因为薄膜表面大尺寸颗粒所致。图 5d 为基体和薄膜的 Bode-Z 图,在整个频率范围内薄膜的阻抗值远大于基体,而且 AZ31 基体上薄膜的阻抗值大于沉积在 Mg8Li 基体上的薄膜。由以上分析可知,沉积在 AZ31 基体上薄膜的耐蚀性能较好。

图 6 为电化学腐蚀后的薄膜形貌。腐蚀后的薄膜表面出现腐蚀裂纹和不规则形状的腐蚀产物,腐

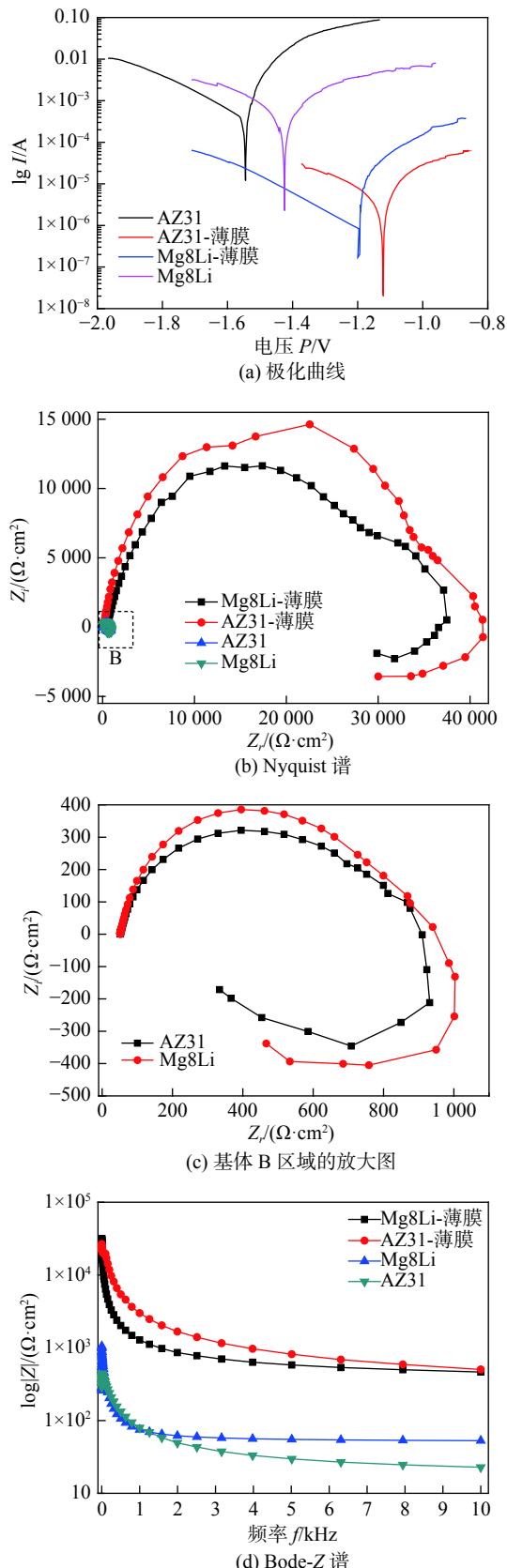


图 5 基体和薄膜的电化学测试

Fig. 5 Results of electrochemical test. (a) tafel curves; (b) Nyquist plots; (c) enlarge of B; (d) bode-Z plots

蚀裂纹的产生主要是由于薄膜接触 NaCl 溶液中氯离子. 氯离子会通过薄膜表面的缺陷和大颗粒间边

界渗入到基体, 并在此过程中发生电化学反应, 生成复杂的腐蚀产物. 在此过程中, 首先是在微小的缺陷处发生点蚀, 随着浸泡时间的延长, 点蚀逐渐扩大, 并开始出现裂纹, 随着更多的氯离子进入到薄膜内部, 腐蚀进一步发生, 腐蚀裂纹扩展. 对比两组基体上薄膜, Mg8Li 基体上薄膜的腐蚀裂纹数量较多, 腐蚀破坏程度较严重, 这也可以证明 Mg8Li 基体上薄膜的耐蚀性稍差一些, 这与图 5 所得的极化曲线和交流阻抗的结果一致.

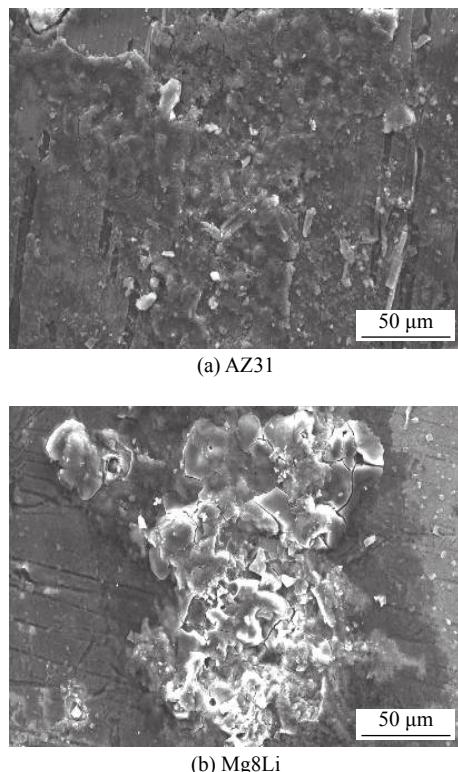


图 6 薄膜的腐蚀形貌

Fig. 6 Corrosion morphology of obtained films. (a) AZ31; (b) Mg8Li

#### 2.4 摩擦磨损性能

图 7a 为薄膜的摩擦系数曲线. 薄膜的摩擦系数在试验的前 200 s 内不稳定, 主要是因为在摩擦的初期, 摩擦副首先与薄膜表面突起的大颗粒接触, 且接触的面积不断变化, 接触面上有较大的塑性变形空间, 直到摩擦副与薄膜完全接触, 并形成稳定摩擦. 摩擦 200 s 后摩擦系数趋于稳定, 但仍然波动较大. AZ31 薄膜的摩擦系数较低, 在 0.22 ~ 0.31 之间, Mg8Li 薄膜的摩擦系数较高一些, 在 0.29 ~ 0.39 之间, 这主要是由于薄膜表面较大粗糙度影响的结果. 因为 Mg8Li 薄膜的表面颗粒平均尺寸和粗糙度大于 AZ31 的薄膜, 因此在摩擦过程中较大的粗糙度会显著增加摩擦阻力, 导致薄膜的

摩擦过程不稳定, 于是摩擦系数波动较大。经过磨损量的计算可知, 复合薄膜的磨损率在  $10^{-6}$  数量级, 远远小于基体的磨损率, 约为基体磨损率的  $1/13 \sim 1/14$  (图 7b)。因此, 薄膜具有较好的耐磨性, 沉积在 AZ31 上薄膜的磨损率低于 Mg8Li 基体上的薄膜。

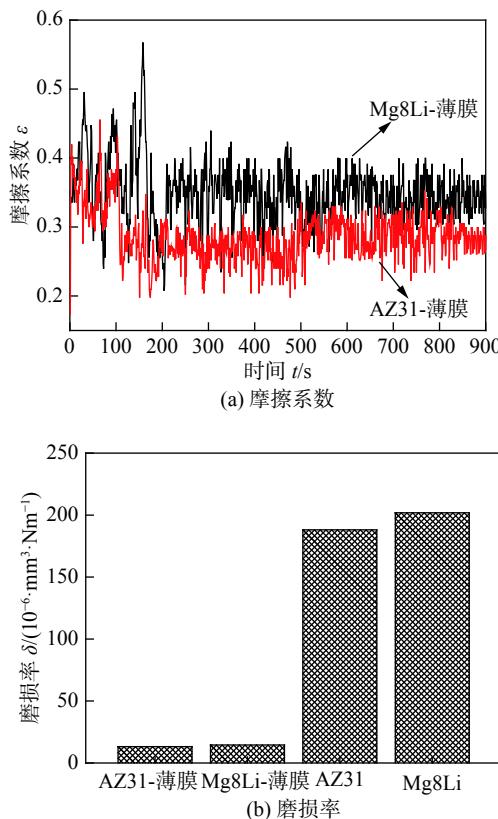


图 7 复合薄膜摩擦磨损试验

Fig. 7 Results of friction wear test. (a) friction coefficient; (b) wear rate

### 3 结论

(1) 薄膜表面 Ti 和 Si 含量比接近靶材, AZ31 基体上薄膜中 Ti 和 Si 的含量略高。薄膜的表面 Ti 和 Si 元素呈环形分布, 元素在相邻的圆环间高低交替分布, 且沉积在 Mg8Li 基体上薄膜的元素分布更为均匀。

(2) 薄膜由 TiN 和  $\text{Ti}_2\text{N}$  构成, 薄膜中 TiN 相的晶粒尺寸大于  $\text{Ti}_2\text{N}$  相, 沉积在 Mg8Li 基体上薄膜的平均晶粒尺寸大于沉积在 AZ31 基体上薄膜。

(3) 薄膜表面无明显缺陷, 呈现条纹状形貌, 基体前处理对薄膜表面形貌有重要影响。薄膜表面随机分布着尺寸较大的白色颗粒, Mg8Li 基体上薄膜的颗粒尺寸大于 AZ31 基体上的薄膜, 其  $R_a$

12.7 nm,  $R_{\text{ms}}$  为 17.1 nm, 平均颗粒尺寸 44.43 nm, 约为 AZ31 基体上薄膜的 2 倍。

(4) 薄膜耐蚀性能、耐磨性能较好, AZ31 基体上薄膜的耐蚀和耐磨性能优于 Mg8Li 基体上的薄膜, 表面粗糙度和薄膜中的大颗粒是影响薄膜性能的重要因素。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] Hikmet Altun, Ssdrı Sen. The effect of PVD coatings on the corrosion behaviour of AZ91 magnesium alloy[J]. Materials & Design, 2006, 27(10): 1174 – 1179.
- [3] 曹慧, 张发, 孟超平. 钢表面纳米 TiAlN 薄膜的结构表征与性能研究 [J]. 表面技术, 2016, 45(10): 108 – 113.
- [4] Cao Hui, Zhang Fa, Meng Chaoping. Structural characteristics and performance of nano TiAlN film deposited on steels[J]. Surface Technology, 2016, 45(10): 108 – 113.
- [5] 王晓奇, 曹慧, 雷彪. W18Cr4V 表面 TiN/TiCN 硬质涂层的制备与表征 [J]. 机械科学与技术, 2018, 37(11): 1762 – 1767.
- [6] Wang Xiaoqi, Cao Hui, Lei Biao. Deposited preparation and characteristic of hard TiN/TiCN coating on W18Cr4V substrate[J]. Mechanical Science and Technology, 2018, 37(11): 1762 – 1767.
- [7] 张兴元, 江四川, 杨辉, 等. 制备工艺参数对镁合金表面沉积 TiCN 薄膜耐蚀性的影响 [J]. 材料导报, 2013, 27(9): 115 – 117.
- [8] Zhang Xingyuan, Jiang Sichuan, Yang Hui, et al. Effect of deposition parameters on corrosion resistance of the AZ31 magnesium alloy coated by TiCN film[J]. Material Review, 2013, 27(9): 115 – 117.
- [9] 姚晓红, 田林海, 张杨, 等. 镁合金表面非平衡磁控溅射 CrN 镀层结合性能和摩擦磨损性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(3): 589 – 592.
- [10] Yao Xiaohong, Tian Linhai, Zhang Yang, et al. Adhesion and wear properties of Cr-N coatings on magnesium alloy by unbalanced magnetron sputtering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(3): 589 – 592.
- [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.
- [12] Li Zhonghou, Guo Tengteng, Gong Xuebo, 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.
- [13] Wu Guosong, Zeng Xiaoqin, Yuan Guangyin. Growth and corrosion of aluminum PVD-coating on AZ31 magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2008, 62: 4325 – 4327.
- [14] Surmenova M A, Surmenov R A. Microstructure characterization

and corrosion behaviour of a nanohydroxyapatite coating deposited on AZ31 magnesium alloy using radio frequency magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2015, 117: 60 – 62.

[10] 农尚斌, 喻利花, 许俊华. Ti-Si-N 复合膜的微结构及性能研究. 表面技术, 2008, 37(2): 45 – 48.

Nong Shangbin, Yu Lihua, Xu Junhua. Microstructure and properties of Ti-Si-N nano composites deposited by magnetron sputtering[J]. Surface Technology, 2008, 37(2): 45 – 48.

[11] 徐建华, 马大衍, 马胜利, 等. Ti-Si-N 纳米复合超硬薄膜的高温热稳定性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 1178 – 1180.

Xu Jianhua, Ma Dayan, Ma Shengli, *et al.* Thermal stability of Ti-Si-N super hard nanocomposite coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(11): 1178 – 1180.

[12] Chang Chi-Lung, Chen Wei-Chih, Tsai Pi-Chuen, *et al.* Characteristics and performance of TiSiN/TiAlN multilayers coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202: 987 – 992.

[13] Li Haitao, Wang Qiang, Zhuang Minghui, *et al.* Characterization and residual stress analysis of TiN/TiCN films on AZ31 magnesium alloy by PVD[J]. Vacuum, 2015, 112: 66 – 69.

[14] Ji Peng, Long Ruiying, Hou Legan, *et al.* Study on hydrophobicity and wettability transition of Ni-Cu-SiC coating on Mg-Li alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 350: 428 – 435.

[15] 李海涛, 杨文杰, 王军, 等. 焊接工艺对 TP304 钢焊缝金属组织及性能的影响 [J]. 焊接学报, 2012, 33(4): 89 – 90.

Li Haitao, Yang Wenjie, Wang jun, *et al.* Study of microstructure and properties in weld metal of TP304 steel under three processes[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(4): 89 – 90.

[16] Sanjeev K, Sharma, Deuk Young-kim. Abnormal residual stress in nanostructured Al thin films grown on Ti/glass substrates[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(9): 1874 – 1879.

[17] 吴国松. 镁合金表面 PVD 膜层的制备与腐蚀破坏 [D]. 上海: 上海交通大学, 2006.

Wu Guosong. Preparation and corrosion failure of PVD coating on Magnesium alloy surface[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2006.

第一作者简介: 李海涛, 1982 年出生, 博士, 讲师; 主要从事焊接技术与表面工程技术研究; Email: [lihaitao102@163.com](mailto:lihaitao102@163.com).

(编辑: 张宏强)