

MAGNETRONINIŲ Mg-Al, Mg-Al-Zr IR Zr DANGŲ STRUKTŪROS IR  
KOROZINIO ATSPARUMO TYRIMASRaimonda Lukauskaitė<sup>1</sup>, Algirdas Vaclovas Valiulis<sup>2</sup>

Vilniaus Gedimino technikos universitetas

El. paštas: <sup>1</sup>raimonda.lukauskaite@vgtu.lt; <sup>2</sup>algirdas.valiulis@vgtu.lt

**Santrauka.** Plonos, 1–2 μm storio, Mg-Al ir Mg-Al-Zr lydinių ir gryno Zr dangos buvo suformuotos ant stiklinių padėklų magnetroninio nusodinimo metodu. Šių dangų struktūra ir morfologija tirta fizikiniais analizės metodais: rentgeno spindulių difrakcija (toliau – RSD) ir atominės jėgos mikroskopija (toliau – AJM). Korozinis dangų atsparumas vertintas veikiant 0,1 M NH<sub>4</sub>BO<sub>3</sub> ir 0,1 M NaCl tirpalu (pH = 8,6), be to, atlikti anodinės poliarizacijos tyrimai. Magnetroniniu būdu nusodintų dangų korozinis atsparumas lygintas su tradiciniais metalurginiais metodais pagamintų cirkonio ir Mg-Al lydinių koroziniu atsparumu. Nustatytos koreliacijos tarp lydinių struktūros ir korozinio atsparumo.

**Reikšminiai žodžiai:** Mg-Al, Mg-Al-Zr lydiniai, magnetroninis nusodinimas, korozija.

## Įvadas

Magnio ir aliuminio lydiniai dėl mažo tankio ir gerų mechaninių savybių plačiai naudojami įvairiose srityse, pavyzdžiui, maisto ir chemijos perdirbimo pramonės, transporto, statybos, aviacijos, mašinų gamybos, kompiuterijos ir t. t. (Uksienė *et al.* 2002; Zhang *et al.* 2009). Pastaraisiais metais šių lydinių taikymu ypač susidomėta tose technikos srityse, kurioms aktualus gaminių masės mažinimas. Magnis (arba jo lydiniai), kaip vienas lengviausių metalų, galėtų būti sėkmingai naudojamas kuriant naujos kartos transporto priemones, kurios leistų mažinti degalų sąnaudas ir taip gerinti ekologinę situaciją. Platesnį šių lydinių taikymą labai riboja jų mažas korozinis atsparumas. Gaminių iš magnio ir jo lydinių naudojimas jūrinėje ir pajūrio aplinkoje, t. y. padidėjusios chloridų koncentracijos ir drėgmės zonoje, susiduria su dar didesnėmis problemomis. Pagrindinė greito korodavimo priežastis yra mažas paviršinio magnio hidroksido sluoksnio korozinis atsparumas (Jones 1996; Grigucevičienė *et al.* 2004a). Magnio lydinių korozinio atsparumo didinimo būdų paieška yra aktuali šiandienos medžiagotyros problema. Žinoma, kad magnio legiravimas cirkoniu didina lydinio korozinį atsparumą, tačiau ribotas Zr tirpumas magnyje ir didelis komponentų lydymosi temperatūrų skirtumas mažina šio būdo galimybes. Gryno cirkonio dangos, nusodintos PVD ar magnetroninio nusodinimo būdu, naudojamos medicinoje įvairių implantų paviršiams dengti (Wetzel *et al.* 2008). Pastaruoju metu daug dėmesio sulaukė ne tiesioginis magnio legiravimas, bet jo dengimas atspariomis korozijai dangomis. Tokioms dangoms sudaryti labai tinkamas magnetroninis plazminis (toliau – MP) metalinių dangų sudarymo metodas

(Brauner *et al.* 2010; Arnell, Kelly 1999). Šiuo metodu nusodintos plonos metalų dangos pasižymi išskirtinėmis fizikinėmis, cheminėmis bei mechaninėmis savybėmis ir didesniu koroziniu atsparumu (Juzeliūnas *et al.* 2004; Grigucevičienė *et al.* 2005). MP metodu suformuoti Mg-Al lydiniai yra gerokai atsparesni korozijai, nei tos pačios sudėties įprastos metalurgijos būdu gauti analogai. Magnetroniniam nusodinimui būdingi šie pranašumai: a) leidžia suformuoti lydinius iš aukštoje ir žemoje temperatūroje lydžių elementų ir persotinti juos riboto tirpumo legiravimo elementais;

b) dangų nusodinimo procesas nedaro žalos aplinkai ir gali būti naudojamas kaip tradicinio elektrocheminio metalų dengimo alternatyva.

Šio darbo tikslas – ištirti magnetroniniu plazminiu būdu suformuotų Mg-Al ir Mg-Al-Zr dangų cheminės sudėties ir struktūros ir gryno cirkonio dangų korozinį atsparumą tam tikrose agresyvioiose terpėse.

## Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimams buvo naudojamos 1–2 μm storio Mg-Al ir Mg-Al-Zr lydinių ir gryno Zr dangos, nusodintos MP metodu ant stiklo padėklų (1 cm<sup>2</sup> diskų) „VUP–5M“ įrenginyje (1 pav.). Stiklo padėklai, nuplauti koncentruotuose NaOH ir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpaluose, prieš dedant į kamerą ~15 min. 20 °C temperatūroje buvo valomi acetone (99,999 %) ultragarsu.

Mg-Al ir Mg-Al-Zr sistemų lydiniais nusodinti buvo naudojami kombinuoti taikiniai, pagaminti iš metalurginiu būdu gauto magnio lydinio AZ31, kurio sudėtis: Mg (95,5 %), Al (3,6 %), Zn (0,6 %), Cu (0,3 %) ir grynas Zr (99,5 %).



1 pav. Magnetroninio plazminio dangų nusodinimo įrenginys „VUP-5M“

Fig. 1. „VUP-5M“ equipment used for magnetron plasma deposition

Taikinys (katodas) – tai diskas, kurio skersmuo ~30 mm, o storis ~0,5 mm. Siekiant gauti skirtingus Zr kiekius magnetroniniame lydinyje, taikinyje buvo frezuojamos skirtingo dydžio stačiakampės skylės, kuriose įtvirtinti Zr strypeliai.

Magnetroninio plazminio nusodinimo įrenginio kamera buvo užpildyta 0,2–1,0 Pa slėgio argono dujomis. Įjungus įtampą iš pradžių taikinio paviršius buvo išsinamas jonizuotu Ar. Taip veikiant paviršius pašalinamas oksidinis sluoksnis. Kameros viduje buvo palaikoma 50–80 °C temperatūra, 30–60 mA argono dujų jonizavimo srovė. Įtampa tarp katodo ir anodo siekė 300–450 V. Dengimo trukmė buvo 40–60 min. Per šį laiką ant stiklo padėklų nusodinta 1–2 μm storio danga.

Metalurginiu būdu pagamintų bandinių ir MP metodu suformuotų dangų struktūra buvo tiriama RSD metodu (Mickevičius 1998), naudojant rentgeno difraktometrą „D8 Advance“. Tyrimams taikytas  $\text{CuK}\alpha$  spinduliavimas ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Paviršių difraktogramos buvo užrašomos 2 Q kampų intervale 30–70°, rentgeno spindulių detektorius judėjo pastoviu 0,05° žingsniu. Impulsų kaupimo trukmė – 5 s.

MP metodu suformuotų Mg-Al, Mg-Al-Zr lydinių ir gryno Zr dangų morfologijos tyrimai atlikti kontaktiniu režimu skenuojančiojo zondo atominės jėgos mikroskopu „Topo-Metrix Explorer SPM“. Duomenys apdoroti „SPM Lab Version 5.01“ programa. Visi matavimai atlikti esant 20 °C temperatūrai.

Metalurginiu būdu pagamintų bandinių ir MP metodu suformuotų dangų atsparumas korozijai įvertintas pagal voltamperinius (anodinės poliarizacijos) matavimus 0,1 M  $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$  ir 0,1 M NaCl tirpale, kurio pH = 8,6. Šie matavimai atlikti potenciostatu „PS-305“, naudojant duomenų surinkimo ir apdorojimo programas „VoltScan“ ir „MasterWindows“.

### Tyrimų rezultatai

Magnetroniniu plazminiu nusodinimo metodu suformuotų Mg-Al, Mg-Al-Zr bei Zr dangų ir jų metalurginių analogų, pagamintų tradicinės metalurgijos būdu, RSD spektrai pateikti 2–4 pav. 2 pav. pateiktos metalurginio lydinio ir MP Mg-Al dangos difraktogramos. Matyti, kad lydinys AZ31 ir MP būdu suformuota Mg-3Al danga yra kristalinės sandaros. AZ31 paviršius neturi dominuojančios tekstūros, o Mg-3Al danga pasižymi stipresne tekstūra (001) kryptimi. Tai rodo, kad lydinio kristalantai orientuoti heksagoninės kristalinės gardelės didžiausio atomų išsidėstymo tankio plokštumos (001), lygiagrečios su dangos paviršiumi, kryptimi. Kaip žinoma, kuo didesnis atomų išsidėstymo tankis plokštumoje, tuo mažesnė jos paviršiaus energija ir tuo didesnis jos atomų stabilumas.

MP dangų ir metalurginių lydinių rentgenogramoms būdinga tai, kad smailių padėtys paklaidų ribose sutampa, tai reiškia, kad tradicinių lydinių ir atitinkamos MP dangų fazės yra beveik tapačios.

Lydinių ir MP dangų kristalitų dydžiai buvo apskaičiuoti pagal Šererio lygtį (Grigucevičienė 2005):

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

čia  $D$  – kristalitų dydis angstromais,  $\text{Å}$ ;  $\lambda$  – rentgeno spindulių bangos ilgis ( $\text{CuK}\lambda 1$  spinduliuotės  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ );  $\theta$  – smailės maksimumą atitinkantis difrakcijos kampas;  $\beta$  – difrakcinės smailės išplitimas radianais. Savo ruožtu

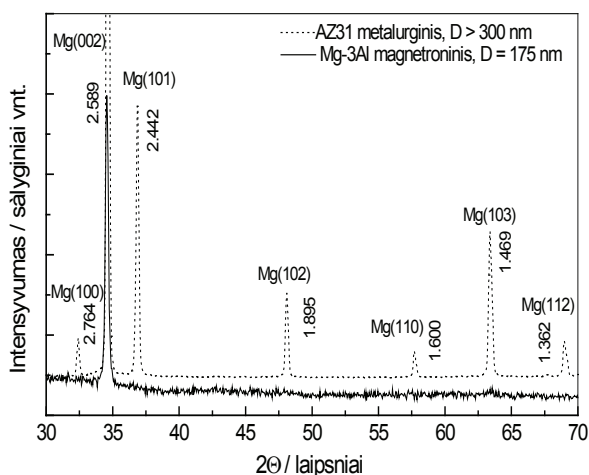
$$\beta = B - b,$$

čia  $B$  – maksimalaus intensyvumo smailės plotis jos aukščio viduryje;  $b$  – analoginis dydis, gautas išmatavus analogišką rentgeno spindulių difrakcijos spektro smailę, gautą įprastu būdu pagaminto lydinio.

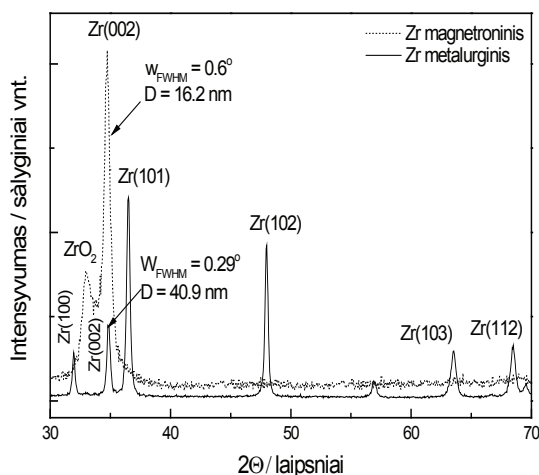
(1) formulėje  $\lambda$  išreiškus nanometrais, kristalitų dydis taip pat gaunamas nanometrais.

Pagal (1) lygtį apskaičiuoti lydinio AZ31 ir MP Mg-3Al dangų kristalitų dydžiai atitinkamai yra:  $D_{\text{Mg-3Al}} \approx 175 \text{ nm}$  ir  $D_{\text{AZ31}} > 300 \text{ nm}$  (2 pav.).

3 pav. pateiktos metalurginiu būdu gauto Zr ir MP metodu suformuotos Zr dangos difraktogramos.



**2 pav.** Mg-Al lydinų difraktogramos: taškinė kreivė – AZ31 lydinys, ištisinė kreivė – Mg-3Al danga (Grigučevičienė 2004b)  
**Fig. 2.** Diffractograms of Mg-Al alloys: dotted curve – AZ31 alloy, linear curve – Mg-3Al coating (Grigučevičienė 2004b)

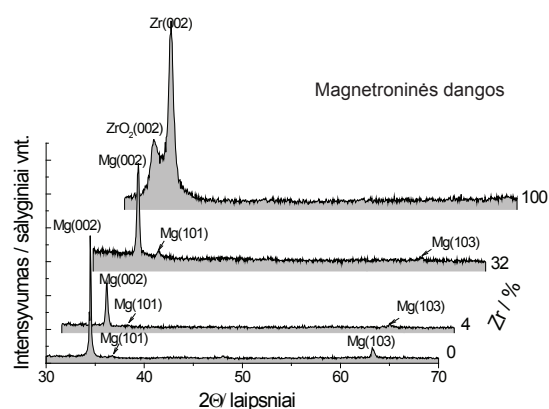


**3 pav.** Zr lydinų difraktogramos: taškinė kreivė – Zr dangos, ištisinė kreivė – metalurginiu būdu gauto Zr dangos (Grigučevičienė 2004b)  
**Fig. 3.** Diffractograms of Zr alloys: dotted curve – Zr magnetron coating, linear curve – Zr metallurgic (Grigučevičienė 2004b)

Matyti, kad MP suformuotos Zr dangos smailė (002) yra labiau išplitusi negu liejinio. Vadinasi, ši danga yra sudaryta iš smulkesnių kristalitų, negu metalurginiu būdu gauto analogo. Kaip ir AZ31 lydinys, Zr liejinys neturi aiškiai dominuojančios tekstūros, o MP metodu suformuotos Zr dangos kristalitai orientuoti (001) kryptimi, t. y. magnetroniniu nusodinimu gautoje dangoje Zr yra labiau tekstūruotas negu bandinyje, gautame metalurginiu būdu.

Pagal Šererio lygtį (1) apskaičiuoti metalurginio cirkonio ir MP cirkonio dangos kristalitų dydžiai:  $D_{Zr,metal.} = 40,9$  nm ir  $D_{Zr,MP} = 16,2$  nm.

Magnetroninio plazminio nusodinimo metodu suformuotų Mg-Al-Zr dangų RSD spektrai pateikti 4 pav.



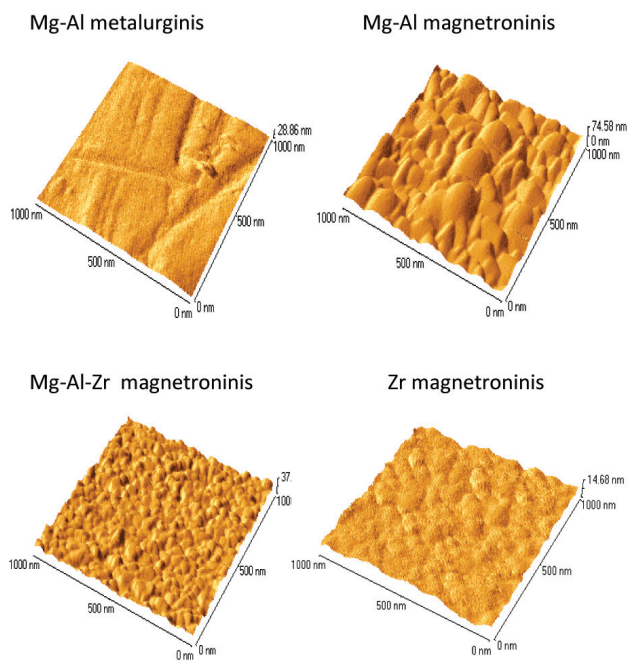
**4 pav.** MP būdu suformuotų Mg-Al-Zr dangų rentgeno spindulių difrakcijos spektrai, esant skirtingam Zr kiekiui: Mg-3Al, Mg-3Al-4Zr, Mg-3Al-32Zr, Mg-3Al-50Zr, Zr (Grigučevičienė 2004b)  
**Fig. 4.** X-ray diffraction spectrums of Mg-Al-Zr coatings produced by magnetron sputtering, when the content of Zr differs: Mg-3Al, Mg-3Al-4Zr, Mg-3Al-32Zr, Mg-3Al-50Zr, Zr (Grigučevičienė 2004b)

Difrakcinių spektrų analizė rodo, kad visos dangos yra kristalinės ir tekstūruotos. Mg-Al-Zr lydinio kristalinė gardelė yra heksagoninė, kurioje Al ir Zr atomai, įsiterpę į Mg gardelę, sudaro vienfazį kietąjį tirpalą. Tekstūra (001) yra dominuojanti, t. y. pagrindinė plokštuma yra orientuota lygiagrečiai su substrato paviršiumi. Iš labiau išplitusių difraktogramų smailių matyti, kad, lyginant su metalurginio pobūdžio bandiniais, magnetroninėms dangoms būdingi smulkesni kristalitai. Nustatyta, kad kai Zr kiekis dangoje viršija 15–20 %, susidaro dvi fazės: Mg-Al-Zr kietasis tirpalas ir nanokristalinis Zr.

Atominės jėgos mikroskopijos tyrimai parodė metalurginės prigimties bandinių ir magnetroninių dangų morfologijos skirtumus (5 pav.). Magnetroninėms dangoms būdinga tolygi morfologinė sandara. Mg-Al sistemoje dangos sudarytos iš piramidės formos agregatų su gana smailiomis viršūnėmis. Mg-Al-Zr sistemos paviršiuje dominuoja tolygiai išsidėstę sferinės formos kristalitų agregatai. Agregatų dydis mažėja didėjant Zr koncentracijai lydinyje. Metalurginio lydinio kristalitai yra didesni nei panašios sudėties magnetroninės dangos ir nesudaro būdingųjų agregatų.

MP metodu suformuotų ir metalurginiu būdu gautų lydinų atsparumas korozijai 0,1 M  $(NH_4)_3BO_3$  ir 0,1 M NaCl tirpale (pH = 8,6) buvo vertintas pagal voltamperinių matavimų duomenis. 6 pav. pateiktos elektrodo (lydiniai) anodinės poliarizacinės kreivės, pagal kurias galima spręsti apie korozinį metalų aktyvumą ir atsparumą korozijai.

Kaip matyti, tiek metalurginiu, tiek magnetroniniu būdais gauti Mg-Al lydiniai aktyviai tirpsta boratiniame tirpale (1 ir 2 kreivės). Taip pat matyti, kad magnetroniniu nusodinimu gautos dangos korozinis (atviros grandinės) potencialas yra labiau teigiamas.



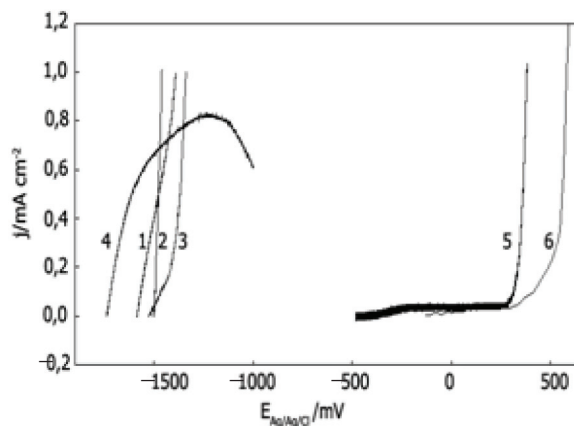
**5 pav.** Mg-Al, Mg-Al-Zr lydinių ir dangų ir Zr dangos paviršiai (vaizdai, gauti atominės jėgos mikroskopu) (Grigučevičienė 2004b)

**Fig. 5.** Atomic force microscope images of Mg-Al, Mg-Al-Zr alloys and coatings and Zr coating (Grigučevičienė 2004b)

Zr koncentracijos lydinyje didėjimas gerina korozinį lydinio atsparumą, nes korozinis potencialas tampa dar labiau teigiamas, o poliarizacinėje kreivėje atsiranda tariamai pasyvi zona (3 kreivė). Tolesnis Zr koncentracijos didėjimas dar labiau išryškina šiuos kreivių poslinkius. Tačiau kai lydinyje susidaro atskira nanokristalinio Zr fazė (4 pav.), korozinis dangos aktyvumas labai sumažėja (4 kreivė). Šiuo atveju dangos lydinio aktyvumas yra netgi didesnis, negu metalurginiu būdu gauto Mg-Al lydinio. 6 pav. pateiktos Zr dangų anodinės poliarizacinės kreivės, kurios aiškiai rodo kristalų dydžio įtaką korozijos procesui. Magnetroninės dangos atveju pramušimo (angl. *breakdown*) potencialas 150 mV dydžiu yra labiau teigiamas (5 ir 6 kreivės).

Atlikus voltamperinius matavimus pastebėta, kad:

1. Pagal atsparumą korozijai lydiniai išsidėsto tokia seka:  $Mg-3Al-32Zr < Mg-Al_{met.} < Mg-Al_{mag.} < Mg-3Al-4Zr < Zr_{met.} < Zr_{mag.}$
2. Lydinio legiravimas Zr lemia mažesnių kristalų formavimąsi ir didesnę atsparumą korozijai.
3. Zr nanokristalinės fazės susiformavimas magnetroniniame lydinyje lemia korozinio atsparumo mažėjimą: Zr paviršiuje vyksta pagreitėjusi oksidatoriaus redukcija.



**6 pav.** Anodinės poliarizacinės kreivės 0,1 M  $(NH_4)_3BO_3$  ir 0,1 M NaCl tirpale, pH = 8,6. Elektrodoi: 1 – Mg-Al (metalurginis), 2 – Mg-Al (magnetroninis), 3 – Mg-Al-4Zr (magnetroninis), 4 – Mg-Al-32Zr (magnetroninis), 5 – Zr (metalurginis), 6 – Zr (magnetroninis).  $v = 5 \text{ mV/s}^{-1}$

**Fig. 6.** Curves of anodic polarization in 0,1 M  $(NH_4)_3BO_3$  and 0,1 M NaCl solution, pH = 8,6. Electrodes: 1 – Mg-Al (metallurgic), 2 – Mg-Al (magnetron), 3 – Mg-Al-4Zr (magnetron), 4 – Mg-Al-32Zr (magnetron), 5 – Zr (metallurgic), 6 – Zr (magnetron).  $v = 5 \text{ mV/s}^{-1}$

## Išvados

1. Magnetroninio plazminio nusodinimo metodu suformuotos Mg-Al, Mg-Al-Zr ir Zr lydinių dangos pagal morfologiją ir struktūrą skiriasi nuo analogiškų, pagamintų metalurginiu būdu. Magnetroninės dangos pasižymi kitokia dominuojančia kristalų orientacija ir gerokai mažesniais kristalitais.
2. Mg-Al lydinio legiravimas cirkoniu sukelia mažesnių kristalų susidarymą. Padidinus Zr kiekį lydinyje daugiau kaip 15–20 sv. %, susidaro atskira nanokristalinės sandaros Zr fazė.
3. Magnetroninių Mg-Al, Mg-Al-Zr lydinių ir gryno Zr dangų atsparumas korozijai yra didesnis negu atitinkamų bandinių, gautų metalurginiu būdu. Optimalus Mg-Al lydinio legiravimas cirkoniu didina korozinį dangos atsparumą. Atskiros Zr nanokristalinės fazės susiformavimas Mg-Al-Zr dangoje labai mažina korozinį dangos atsparumą.

## Padėka

Dėkojame Fizinių ir technologijos mokslų centro darbuotojams dr. V. Lisauskui (MP), dr. R. Juškėnui (RSD), dr. K. Leinartui ir dr. A. Grigučevičienei (voltamperometrija, rezultatų aptarimas) už pagalbą atliekant darbą.

## Literatūra

- Arnell, R. D.; Kelly, P. J. 1999. Recent advances in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 112: 170–176. doi:10.1016/S0257-8972(98)00749-X
- Brauner, G., *et al.* 2010. Magnetron sputtering – milestones of 30 years, *Vacuum* 84: 1354–1359. doi:10.1016/j.vacuum.2009.12.014
- Grigucevičienė, A., *et al.* 2004a. Voltammetric and structural characterization of sputter deposited Al-Mg films, *Electroanalytical Chemistry* 565: 203–209. doi:10.1016/j.jelechem.2003.10.009
- Grigucevičienė, A. 2004b. *Structural, Electrochemical and Corrosion Properties of Magnetron Sputtered Mg-Al and Mg-Al-Zr Alloys*: Summary of Doctoral Dissertation. Vilniaus universitetas: Chemijos institutas. Vilnius. 30 p.
- Grigucevičienė, A., *et al.* 2005. Structure and initial corrosion resistance of sputter deposited nanocrystalline Mg-Al-Zr alloys, *Materials Science and Engineering* 394: 411–416. doi:10.1016/j.msea.2004.11.047
- Jones, D. A. 1996. *Principle and Prevention of Corrosion*. New York: Prentice-Hall. 150 p.
- Juzeliūnas, E., *et al.* 2004. Sputter deposited Mg-Al-Zr alloys – structure, surface, morphology and anodic activity, *Electrochemistry Communications* 6: 678–682. doi:10.1016/j.elecom.2004.05.005
- Mickevičius, D. 1998. *Cheminės analizės metodai*. Vilnius: Žiburio leidykla. 408 p. ISBN 9986–524–20–2.
- Uksienė, V., *et al.* 2002. Magnetron – sputtered Al-Mg coatings – structural, microgravimetric and voltammetric characterisation in water, chloride and Cu (II) environment, *Electrochemistry Communications* 4: 747–752. doi:10.1016/S1388-2481(02)00450-2
- Wetzel, C., *et al.* 2008. Investigation on zirconium – coated polyurethane surface with regard to biocompatibility, *Surface and Coatings Technology* 202: 5728–5732. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.06.134
- Zhang, L., *et al.* 2009. Effect of Al content on the microstructures and mechanical properties of Mg-Al alloys, *Materials Science and Engineering A* 508: 129–133. doi:10.1016/j.msea.2008.12.029

## INVESTIGATION INTO THE STRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF MG-AL AND MG-AL-ZR COATINGS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING

R. Lukauskaitė, A. V. Valiulis

### Abstract

Thin cathode layers of 200 nm thickness of Mg-Al and Mg-Al-Zr alloys and pure Zr were formed on glass substrates using a magnetron sputtering technique. X-ray diffraction and atomic force microscopy were used for structure and morphology analysis of magnetron sputtered alloys. The corrosion resistance of the sputtered Mg-Al and Mg-Al-Zr coatings in 0.1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and 0.1 M NaCl solution (pH = 8.6), was evaluated according to anodic polarization behavior.

**Keywords:** Mg-Al, Mg-Al-Zr alloys, magnetron sputtering, corrosion.