

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.01.013

AZ31 镁合金沉积类金刚石薄膜的表面形貌和腐蚀行为

吴楠¹, 赵红阳¹, 郭媛媛¹, 巨东英¹, 魏荣华²

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 美国西南研究院, 美国 圣安东尼奥 TX78238)

摘 要: 为了改善镁合金的耐蚀性, 扩展其应用范围, 采用等离子全方位离子镀膜技术在 AZ31 镁合金表面沉积了含有 Si-N 和 Si-O 的 2 种类金刚石 (Diamond-like carbon, DLC) 薄膜, 研究了其表面形貌及其在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 探究了 DLC 薄膜对 AZ31 镁合金腐蚀行为的影响。利用 SEM 和 AFM 观察了 AZ31 镁合金表面沉积 DLC 薄膜的表面形貌, 采用电化学法测试表面沉积 DLC 薄膜的 AZ31 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线和开路电位, 通过拉伸试验测试其在空气和 3.5% NaCl 溶液中的应力应变。结果表明: 镁合金试样表面的 DLC 薄膜光滑致密, 在 3.5% NaCl 溶液中表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的极化行为与表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金相似, 表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金电位正向移动, 耐蚀性提高; 与表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金相比, 在空气中, 表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金极限抗拉强度与其接近, 延伸率略低; 在 3.5% NaCl 溶液中, 表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金极限抗拉强度略有降低, 延伸率略高。

关键词: 类金刚石薄膜; AZ31 镁合金; 腐蚀; 拉伸

中图分类号: TG174.45; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)01-0081-06

Surface Morphology and Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy Deposited with Diamond-like Carbon Film

WU Nan¹, ZHAO Hong-yang¹, GUO Yuan-yuan¹, JU Dong-ying¹, WEI Rong-hua²

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning; 2. Southwest Research Institute, San Antonio TX78238, USA)

Abstract: To improve the corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy and expanding its application, two types of diamond-like carbon (DLC) films containing Si-N and Si-O were deposited on commercial AZ31 magnesium alloy by using plasma immersion ion deposition (PIID). The surface morphology and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy deposited with DLC film were studied. The surface morphology of DLC film deposited on AZ31 alloy was observed by SEM and AFM, the polarization curve and open circuit potential in 3.5% NaCl solution were measured by electrochemical method, and the stress and strain in air and 3.5% NaCl solution were studied by tension machine. The results show that DLC films on AZ31 Mg alloy are smooth and dense. In 3.5% NaCl solution, the polarization behavior of AZ31 magnesium alloy with DLC film is familiar with that of the uncoated. The open circuit potential of the DLC-coated magnesium moves towards the positive, and their corrosion resistance is improved. Compared with that of the uncoated, the ultimate tensile strength of AZ31 Mg alloy with DLC film is almost the same as that in air, and the elongation rate is slightly lower. In 3.5% NaCl solution, the ultimate tensile strength is lower, while the elongation rate is higher.

Key words: diamond-like carbon; AZ31 magnesium alloy; corrosion; tension

收稿日期: 2013-10-28; 修回日期: 2013-12-30

作者简介: 吴楠(1987-), 女(汉), 辽宁海城人, 研究生; 研究方向: 镁合金腐蚀与防护

网络出版日期: 2014-01-06 15:05; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140106.1505.001.html>

引文格式: 吴楠, 赵红阳, 郭媛媛, 等. AZ31 镁合金沉积类金刚石薄膜的表面形貌和腐蚀行为 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 81-86.

0 引言

镁合金具有低密度、高比刚度、良好的生物相容性和优异的加工等优点,广泛应用于消费电子、交通运输等领域。AZ31 镁合金具有较好的综合力学性能,是应用最广泛的变形镁合金,但其耐蚀性较差,在潮湿环境特别是含 Cl⁻ 的环境中极易发生腐蚀^[1];此外作为结构材料,易受到应力腐蚀的影响^[2]。提高其耐蚀性成为拓展镁合金应用的关键。国内外提高镁合金耐蚀性的研究主要集中在其表面的防护技术,如化学转化膜和阳极转化膜等,但是这几种方法所采用的制备溶液会污染环境,因此受到了一定限制。

近几年类金刚石薄膜(Diamond-like carbon, DLC)的应用引起了人们的关注。DLC 薄膜是一类非晶态的碳薄膜材料,有许多性能类似于金刚石,如硬度高、耐磨损和耐腐蚀高等^[3-4]。吴远方曾利用电弧离子镀技术在 AZ91 镁合金表面沉积掺钛 DLC 薄膜,提高了镁合金的耐蚀性和耐磨损性^[5],扩大了镁合金的应用范围。美国西南研究院开发了等离子全方位离子镀膜技术(Plasma immersion ion deposition, PIID),制备出一种具有耐磨损、耐腐蚀以及憎水性的 DLC 薄膜^[6]。该方法对样品的尺寸和形状没有严格限定,适合于工程应用。

课题组已研究了采用等离子全方位离子镀膜技术在 AZ31 镁合金表面沉积 DLC 薄膜的形貌,研究证实 AZ31 镁合金表面的 DLC 薄膜致密、光滑,薄膜与基底结合良好^[7],耐磨性较好,但对其耐蚀性的研究还不够充分。因此,文中进一步对表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金在 3.5% NaCl 溶液的腐蚀行为及应力腐蚀行为进行了探索研究,并与表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金进行比较。

1 试验方法

采用等离子全方位离子镀膜技术在 AZ31 镁合金表面沉积 DLC 薄膜,其中 AZ31 镁合金为商业板材,表面保留普通砂纸打磨后的砂光状态,没有做抛光处理。为了提高薄膜的致密性以及改善薄膜与基底的结合性,在镀 DLC 薄膜之前先镀一层 Si 膜作为过渡层。为了研究膜的化学成分对腐蚀的影响,在镀膜时采用了不同的气体,制备了 C-Si-N 和 C-Si-O 2 种薄膜。将上

述 2 种沉积 DLC 薄膜的 AZ31 镁合金试样在无水乙醇中超声清洗 2 min 后风干,采用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)和原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)观察薄膜厚度、成分和表面形貌,其中原子力显微镜的探针工作模式为接触式。SEM 扫描样品的腐蚀液为苦味酸 5 g、乙酸 30 mL、去离子水 10 mL 和乙醇 100 mL 的混合溶液。

将 AZ31 镁合金试样切成 10 mm×10 mm,将试样的非工作面经氯丁橡胶涂封,在无水乙醇中用超声波振荡清洗后,放入 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h 之后取出试样,在室温下超声清洗 10 min 去除表面的腐蚀产物,冷风吹干,再利用 SEM 观测腐蚀后的组织形貌,其中超声清洗液为 200 g·L⁻¹ CrO₃ 和 10 g·L⁻¹ AgNO₃^[8]。

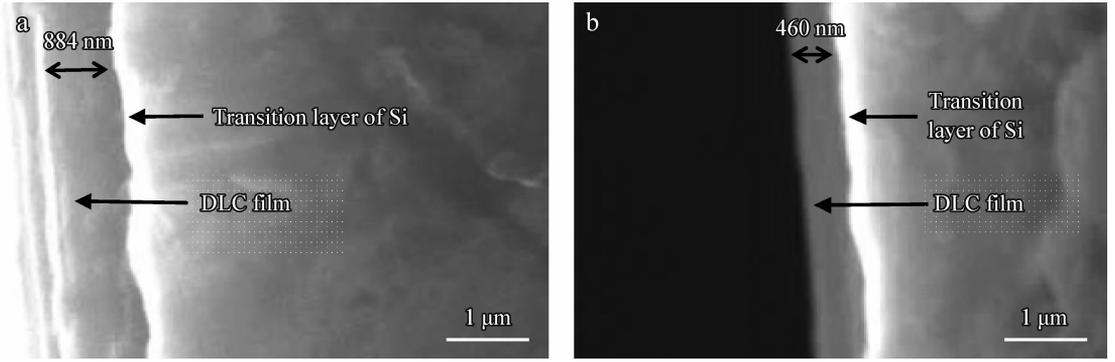
将另一部分镁合金试样焊上导线,非工作面经氯丁橡胶涂封,制成工作面为 10 mm×10 mm 的电极,在无水乙醇中用超声波振荡清洗 2 min,吹干后进行电化学测量。试验过程中镁电极作为工作电极,Ag/AgCl 作为参比电极,辅助电极为铂电极,腐蚀液为 3.5% NaCl 溶液。单向拉伸试样按国标 GB/T288-2002 制备,标距长度为 50 mm,有效宽度为 12 mm,拉伸速度为 1 mm/min,拉伸机的型号为 STM-F-1000BP。

2 结果与讨论

2.1 DLC 薄膜的表面形貌和成分

图 1 为 C-Si-N 和 C-Si-O 薄膜的断面形貌,可以看出 C-Si-N 薄膜厚度约为 0.9 μm, C-Si-O 薄膜厚度约为 0.5 μm。表 1 为 DLC 薄膜能谱分析结果。可以明显看出,薄膜中含有一定量的 Si 元素,符合镀膜的要求。由于 N 原子含量较少,在 C-Si-N 薄膜中未检测到 N 元素。原因是 EDS 对低原子量的元素不敏感, C、N 和 O 的位置接近,不易分离。在 C-Si-N 和 C-Si-O 薄膜观察到了 Mg 和 Al 元素,这是由于涂层较薄,EDS 采集到的是基体的成分。同时,从 EDS 分析还可以明显看到 C-Si-O 中 O 的含量明显高于 C-Si-N 中的 O。

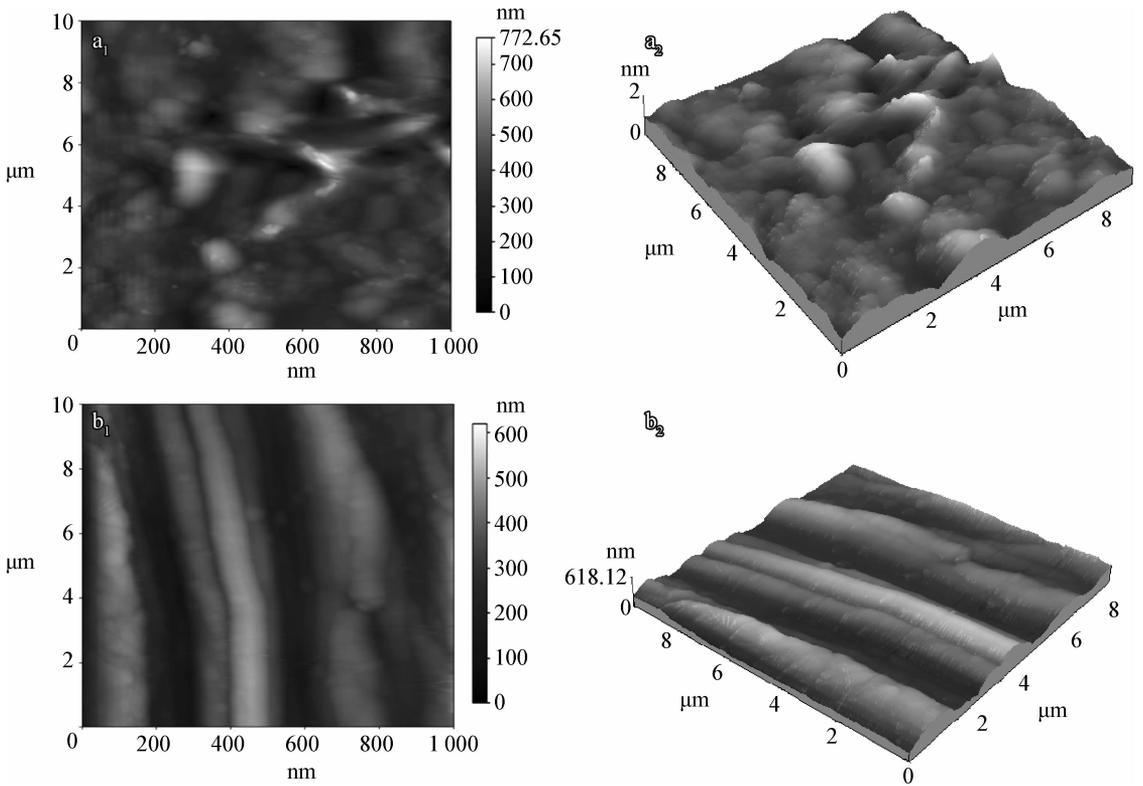
图 2 为表面沉积 DLC 薄膜的 AZ31 镁合金表面形貌和三维图像,扫描范围为 10 μm×10 μm。C-Si-N 薄膜表面起伏较小,但可看到颗粒大小不均匀。C-Si-O 薄膜表面呈现沟壑条纹,沟壑



(a) C-Si-N film (b) C-Si-O film

图 1 DLC 薄膜的断面形貌

Fig. 1 Cross section morphologies of the DLC films



(a) C-Si-N film (b) C-Si-O film

图 2 类金刚石薄膜的 AFM 形貌

Fig. 2 AFM morphologies of the DLC films

表 1 DLC 薄膜的能谱成分(质量分数/%)

Table 1 EDS analysis of the DLC film (w/%)

Element	C-Si-N	C-Si-O
C	60.28	52.31
O	2.55	17.16
Mg	8.42	13.46
Si	22.15	17.07
Al	0.59	

形状与 AZ31 镁合金在沉积薄膜之前的预处理划痕一致。这与 C-Si-O 薄膜较薄,不到 0.5 μm,还没有完全消除的起伏影响有关。

2.2 开路电位及极化曲线

表面沉积 DLC 薄膜和未沉积 DLC 薄膜的 AZ31 镁合金试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线如图 3 所示。在 3.5%NaCl 溶液中,表面沉积

C-Si-N 和 C-Si-O 薄膜的 AZ31 镁合金的开路电位分别为 -1.516 V 和 -1.510 V ; 表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的开路电位为 -1.543 V 。

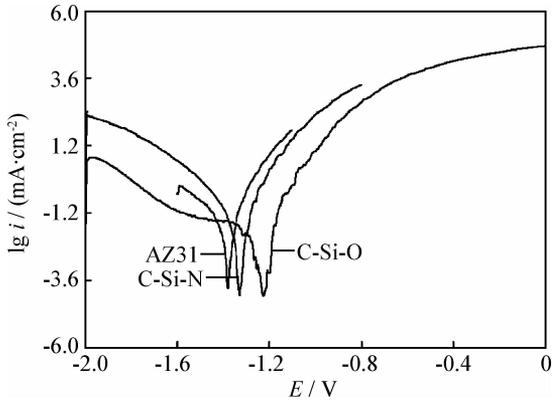


图3 试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of the samples in 3.5%NaCl

由图3可知:表面沉积 C-Si-N 和 C-Si-O 薄膜 AZ31 镁合金的自腐蚀电位和开路电位相差不大,表明薄膜制备时掺杂的 N 或 O 元素对耐蚀性影响不大。同时,表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金在腐蚀液中的极化行为与未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金相似,极化曲线阴极表现为析氢,在试验中有大量的氢气析出,阳极表现为活性溶解,即镁溶解。表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位比表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的自腐蚀电位略向正方向移动。这是由于 DLC 薄膜致密均匀,同时薄膜中加入氧和氮,提高了 DLC 薄膜的疏水性,使薄膜的耐蚀性有所提高。但表面沉积 DLC 薄膜的 AZ31 镁合金耐蚀性提高不是很显著,原因在于普通砂光处理的试样表面粗糙,微观起伏较大,DLC 膜在小于 $1\ \mu\text{m}$ 的厚度时,很难将试样的表面完全覆盖,在表面起伏变化很大的地方,存在 DLC 膜的不连续,优先发生腐蚀。

因此,提高 DLC 薄膜的耐蚀性,应通过增加 DLC 薄膜的厚度或对镁合金基底表面精细抛光,提高 DLC 薄膜在合金表面的致密性。

为评价镁合金腐蚀行为的快慢,采用失重法和收集氢气的体积变化法测试了试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 72 h 的平均腐蚀速率,结果如表 2 所示。镁合金表面沉积类金刚石薄膜之后,腐蚀速率降低,表面分别沉积 C-Si-N 和 C-Si-O 薄膜的镁合金腐蚀速率没有太大的差距,薄膜中掺杂的 N 和 O 元素对薄膜的耐蚀性影响不大。

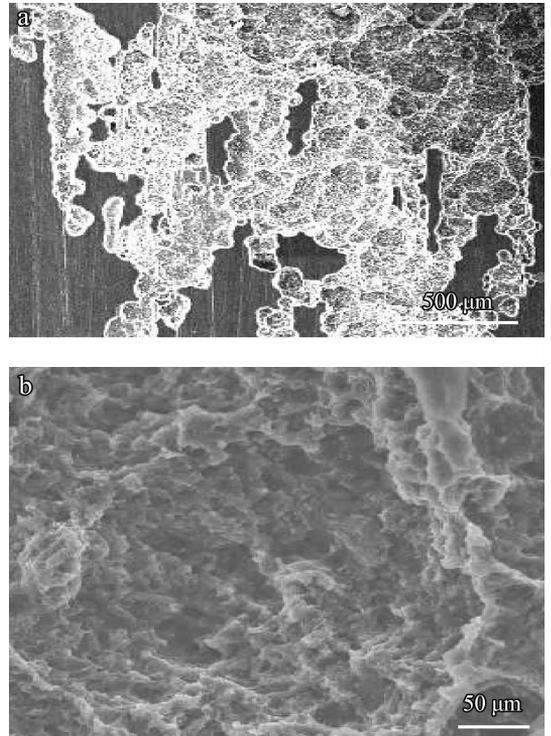
表 2 不同试样在 3.5%NaCl 溶液中的平均腐蚀速率

Table 2 Average corrosion rate in 3.5% NaCl solution of different samples

Samples	Average corrosion rate/($\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
AZ31	6.7
C-Si-N	3.0
C-Si-O	2.2

2.3 腐蚀形貌

由于表面沉积 C-Si-N 和 C-Si-O 薄膜 AZ31 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的腐蚀形貌相似,因此文中以表面沉积 C-Si-O 薄膜 AZ31 镁合金腐蚀形貌为例。图 4 为其在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 形貌。从图中可以看到明显的腐蚀孔洞,向基体内延伸。由于镁合金基底没有抛光,有很深的打磨划痕,导致薄膜表面不平整,甚至局部不连续。因此在腐蚀试验中有些部位薄膜先脱落。薄膜脱落的部位镁合金基底发生腐蚀,在腐蚀的镁合金基底晶界位置会出现连续的裂纹,并向四周扩展,这



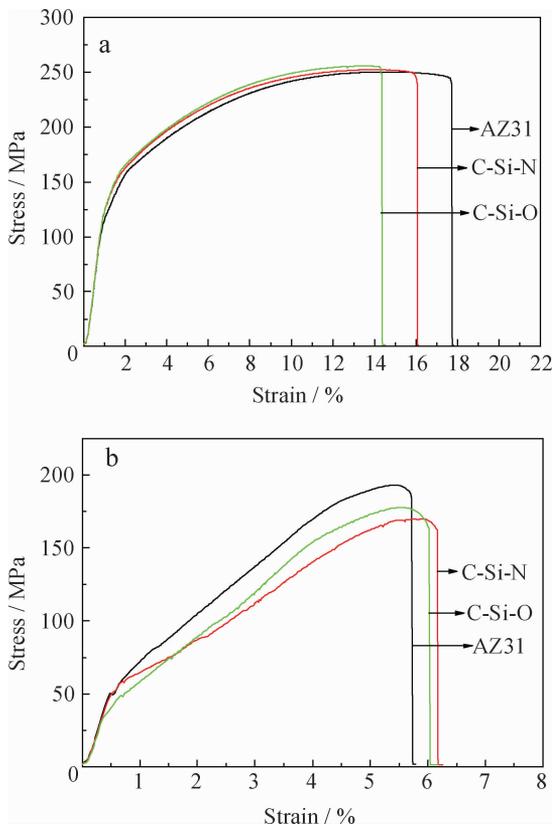
(a) Low magnification (b) High magnification

图4 C-Si-O 膜在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀 24 h 的形貌
Fig.4 Morphologies of the C-Si-O film immersed in 3.5% NaCl solution for 24 h

是由于这些位置位错、析出相和杂质比较集中,能量高,对于腐蚀比较敏感。腐蚀液中 Cl^- 容易破坏这些位置,析出相连续地分布于这些位置的晶界处,晶界就成为了阳极活性通道,使腐蚀沿着垂直于样品表面方向向金属内部扩散。

2.4 在空气和 3.5%NaCl 溶液中的抗拉强度

图 5 为表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金和表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金在空气和 3.5%NaCl 溶液中应力—应变曲线,2 者的曲线相似。



(a) In air (b) In 3.5%NaCl solution

图 5 表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金和 AZ31 镁合金在空气和 3.5%NaCl 溶液中应力—应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of the DLC film deposited on AZ31magnesium alloy and AZ31 magnesium alloy in air and 3.5%NaCl solution

在空气中,表面沉积 C-Si-N 薄膜和 C-Si-O 薄膜 AZ31 镁合金的极限抗拉强度分别为 250 MPa 和 255 MPa,表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金极限抗拉强度约为 250 MPa,表面沉积 DLC 薄膜与未沉积 DLC 薄膜的 AZ31 镁合金的极限抗拉强度相近;表面沉积 C-Si-N 薄膜和 C-Si-O 薄

膜镁合金的延伸率分别为 16%和 15%,表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的延伸率约为 18%,AZ31 镁合金经过表面沉积 DLC 薄膜之后其延伸率略有降低。

在 3.5%NaCl 溶液中,表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金极限抗拉强度分别为 170 MPa(C-Si-N)和 180 MPa(C-Si-O),AZ31 镁合金极限抗拉强度为 190 MPa,在 AZ31 镁合金表面沉积 DLC 薄膜之后,其在 3.5%NaCl 溶液中极限抗拉强度降低;表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的延伸率分别为 6.2%(C-Si-N)、6%(C-Si-O),表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的延伸率约为 5.7%,表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的延伸率高于表面未沉积 DLC 薄膜的 AZ31 镁合金。

DLC 薄膜是一种硬质薄膜,具有较高的内应力^[9]。尽管在 DLC 薄膜制备过程中加入 Si 元素,同时制备方法采用的是全方位等离子体镀膜技术,使 AZ31 镁合金基底释放了内应力,应力降低,但是表面沉积的 DLC 薄膜的内应力仍然可能高达 GPa 量级,因而在腐蚀液作用下其极限抗拉强度低于表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金。

AZ31 镁合金基体具有较大的残余应力,导致基面滑移^[10],在拉应力和腐蚀液的共同作用下,产生的蚀孔或点蚀容易使裂纹形核,同时在开裂的尖端处应力集中,阻止在尖端位置处的二次钝化的发生,使裂纹不断向内扩展,同时 AZ31 镁合金表面氧化层与基体有电偶效应,加速了阳极镁的溶解,极易在镁合金基体表面形成裂纹,加速了 AZ31 镁合金断裂。然而在表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金具有较好的耐蚀性,减慢了镁合金在 3.5%NaCl 溶液中阳极溶解速度,所以在 3.5%NaCl 溶液中表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的延伸率比 AZ31 镁合金高。

3 结论

(1) 在 3.5%NaCl 溶液中,表面沉积 DLC 薄膜的 AZ31 镁合金与表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金具有相似的极化行为,其开路电位向正向移动,表面沉积 DLC 薄膜使 AZ31 镁合金的耐蚀性略有提高;掺杂的 N、O 元素对 DLC 膜的耐蚀性影响不大。

(2) 在空气中,表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金与表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的极

限抗拉强度相近,约为 250 MPa,表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的延伸率减小,薄膜中含有 N 元素镁合金的延伸率大于薄膜中含有 O 元素镁合金的延伸率。

(3) 在 3.5%NaCl 溶液中,表面沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金的极限抗拉强度比表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金小,其延伸率大于表面未沉积 DLC 薄膜 AZ31 镁合金。在空气和 3.5% NaCl 溶液中薄膜中含有 N 元素 AZ31 镁合金的延伸率大于薄膜中含有 O 元素 AZ31 镁合金的延伸率。

参考文献

[1] Liu N, Wang J L, Wang L D, et al. Electrochemical corrosion behavior of Mg-5Al-0.4Mn-xNd in NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1328-33.

[2] Yu Z, Zhao H Y, Hu X D, et al. Effect of elements Zn, Sn and in on microstructure and performance of AZ91 alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 318-323.

[3] 梁风, 严学俭. 类金刚石薄膜的性质、制备及应用 [J]. 物

理学报, 1999, 48(6): 1095-1101.

[4] 王庆良, 孙彦敏, 张磊. PECVD 法制备类金刚石薄膜的摩擦学性能 [J]. 材料研究学报, 2011, 25(1): 73-78.

[5] 吴远方. AZ91 镁合金表面类金刚石薄膜的制备、结构及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.

[6] 魏荣华, 李灿民. 美国西南研究院(SwRI)等离子全方位离子镀膜技术(PIID)研究及实际应用 [J]. 中国表面工程, 2012, 16(3): 1-9.

[7] Guo Y Y, Zhao H Y, Ju D Y, et al. Structure and electrochemical properties of DLC/SiC films on the surface of magnesium alloy by plasma immersion ion deposition [J]. Material Science Forum, 2013, 750: 298-301.

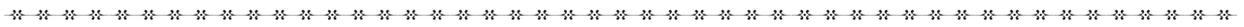
[8] 宋光玲. 镁合金的腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[9] 颜建堂. 掺硅类金刚石薄膜的制备、结构及光学性质 [D]. 长沙: 中南大学, 2008.

[10] 许越, 李家学, 李莎. 镁合金应力腐蚀机理及其影响因素分析 [J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(3): 314-318.

作者地址: 辽宁省鞍山市千山中路 185 号 114051
 辽宁科技大学材料与冶金学院
 Tel: (0412) 5928 052(赵红阳)
 E-mail: zhy@ustl.edu.cn

(责任编辑:黄艳斐)



• 本刊理事单位介绍 •

沈阳大陆激光技术有限公司

沈阳大陆激光技术有限公司是沈阳大陆企业集团的核心企业之一。公司成立于 1998 年,致力于工业激光再制造技术的开发和产业化应用,先后开发出 1~10 kW 横流连续波 CO₂ 激光器和六轴四联动、五轴五联动飞行光路数控激光加工机床,同时还开发出淬火、熔凝、合金化、熔覆 4 个系列高功率激光加工工艺技术以及铁基、镍基、钴基和金属陶瓷 4 个系列激光加工专用材料,成功修复了数千台地面燃机、航空发动机、30 万千瓦及以上汽轮机、大型电机、烟汽轮机、TRT、轴流风机、离心压缩机、螺杆压缩机等涡轮动力机组的关键部件。各项技术广泛应用于石化、电力、冶金、航空、铁路等基础性行业。

公司目前拥有国家发明专利 14 项。2007 年 8 月,辽宁省科技厅批准公司组建工程技术研究中心。2009 年 6 月,公司被认定为国家高新技术企业。同时,公司作为“全国激光修复技术标准化技术委员会”的秘书处单位,承担着组织制订我国激光修复技术领域的国家标准和行业标准的工作任务。2009 年 12 月,沈阳大陆激光技术有限公司被国家工业和信息化部确定为机电产品再制造试点企业,承担起为我国再制造产业提供技术支持、技术服务的崭新任务。