

PVD 技术在镁合金表面防护领域的应用及研究进展

王彦峰, 李争显, 杜继红, 王宝云

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

[摘要] 综述了近年来国内外镁合金表面 PVD 技术制备的膜层对其耐蚀性的影响研究, 提出: PVD 膜层能够降低镁合金的腐蚀电流, 提高其耐蚀性; 造成膜层失效的主要原因是由于膜层中存在的微孔等结构缺陷充当了腐蚀通道; 通过膜层体系的结构设计、制备工艺参数优化等方法, 可降低膜层结构缺陷、提高膜基体系耐蚀性。

[关键词] 镁合金; 物理气相沉积; 表面防护; 表面改性; 膜层

[中图分类号] TG14; TG115.25

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0094-05

Application and Development Trend of PVD on the Filed of Magnesium Alloy Surface Protection

WANG Yan-feng, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, WANG Bao-yun

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

[Abstract] This article makes a comprehensive summary about the research of PVD coatings on the corrosion resistance of magnesium alloy at home and abroad in recent years, and put forward that: PVD coatings can improve magnesium alloy's corrosion resistance by reducing the corrosion current; The main cause of coating's invalidation is due to the structural defects such as pores in the coatings acting as a corrosion channel; The corrosion resistance of coating/substrate system can be enhanced by minimizing these defects through coating's structural design, process parameters' optimization and so on.

[Key words] magnesium alloy; PVD; surface protection; surface modification; coatings

镁合金材料的耐蚀性很差, 严重阻碍了其广泛的工业应用。表面改性技术利用膜层在基体和外界环境之间形成的屏障, 抑制和缓解基体材料的腐蚀, 已成为镁合金结构材料防护最有效、最简便的防护技术。目前, 几乎所有的表面处理方法都在镁合金上作过尝试, 但都存在着不尽如人意的地方。例如, 电化学镀涂层与基体的结合力差, 容易剥落, 而且对环境的危害较大, 废弃物处理成本高; 阳极氧化技术制备的膜层疏松、多孔, 必须进行封闭处理后才能使用^[1]。

物理气相沉积技术(PVD)却不存在这些缺点, 不仅不会改变基体的力学性能和尺寸精度, 工艺中基本不产生有害废气, 而且随着 PVD 技术、工艺和设备水平的发展, 有效提高了膜层与基体的结合强度, 制备的膜层致密度高, 可沉积的膜层种类丰富。同时, 由于沉积层薄, 又可方便地控制多个工艺参数, 容易获得单晶、多晶、非晶、多层以及纳米复合多层结构膜层, 结构设计性很强, 可以为镁合金的防护提供更多的选择方案。

1 镁合金表面 PVD 膜层的研究进展

PVD 膜层多数是在低温等离子体条件下获得的, 沉积层被电离、激发为离子、高能中性原子, 使得沉积层的组织细密、与基体结合良好。相比于镁合金自身在大气中表面所形成的疏松、多孔的氢氧化物膜层来讲, PVD 膜层可大大提高其表面性能, 增强耐蚀性。目前, 相关 PVD 膜层制备、性能表征以及在镁合金基体上的耐蚀性能研究主要集中于以下几个方面。

1.1 纯金属单质膜层

目前, 镁合金基体表面制备的金属单质膜层能够提高基体的耐蚀性已获得了广泛的共识, 其耐蚀性机理可以分为两种: 一类是依靠纯金属原子或离子的注入并与基体相互反应生成耐蚀性产物, 提高耐蚀性; 或者依靠金属单质自身的自钝化机理, 在基体表面形成耐蚀性防护膜层。例如, 在镁合金表面制备金属铝膜层, 依靠金属铝能在自身表面快速生成一层致密的

Al_2O_3 膜层,产生自钝化现象,保护内部的镁基体不受腐蚀性介质的破坏。

Wang Xue-min 等人^[2]研究了钽离子注入 AZ31 镁合金表面的耐蚀性。研究发现,当钽离子的注入量达到 5×10^{16} 个/ cm^2 时,AZ31 镁合金的耐蚀性最佳。经过 3.5% (质量分数,后同)NaCl 溶液 2 h 的浸渍试验发现,该工艺制备的钽离子注入 AZ31 膜基体系仅在膜层的边缘出现了少许的点蚀现象,而膜层的大部分区域仍保持完好,而没有经过钽离子注入的 AZ31 镁合金出现了大面积的腐蚀现象,如图 1 所示。

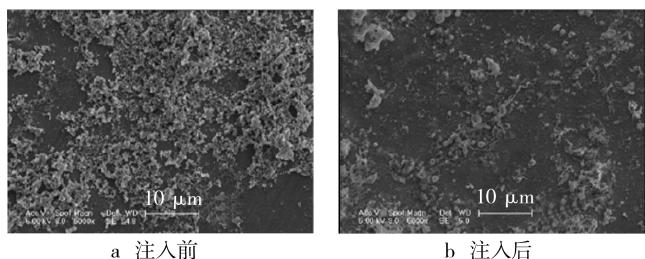


图 1 钽离子注入前后 AZ31 镁合金腐蚀状况

Fig. 1 Corrosion of AZ31 before and after Ta ions implanted

通过成分与结构分析发现,钽离子注入的 AZ31 镁合金表面可分为两层,外层主要由致密的 MgO 组成,而内层则由新生成的 Ta_2Al 相组成。这种结构与钽离子的注入效应密切相关。一方面,由于离子注入产生的离子辐射及表面氧化混合效应^[3],使得基体表面能够产生致密的 MgO 膜层,轰击密度越高,致密氧化层就越厚。正如 Yamamoto 及 Tsubakino 所研究的一样,致密的 MgO 膜层阻止了镁合金基体的表面腐蚀^[4]。然而过高的轰击密度反而会降低体系的腐蚀抗力^[5],这主要是由于过高的离子轰击密度会引起氧化物膜层点阵原子的混乱程度加剧,从而提高氧化物膜层的电导率,导致电化学腐蚀的产生^[6-7]。因此,钽离子的轰击密度存在着一个最优的范围。另一方面,注入的钽离子与基体中的 Al 反应生成 Ta_2Al ^[8] 化合物,它能够进一步阻碍基体中镁原子的扩散与分解,而且即使其它元素融入腐蚀溶液,钽并不会发生类似反应,所生成的 Ta_2Al 相仍然具有保护作用^[9]。

高能粒子的注入一方面利用粒子辐射与表面氧化混合效应使镁合金基体表面发生氧化,同时注入粒子进一步轰击所生成的氧化层,使得其更加致密;另一方面,高能注入粒子与镁合金基体进一步相互作用,生成具有高耐蚀性的反应产物,进一步提高基体的耐蚀性。

Wu Guo-song 等^[10]采用磁控溅射在镁合金 AZ31 表面制备的金属铝层也相应提高了基体的耐腐蚀性。经过 3.5% NaCl 溶液浸渍之后,金属 Al 膜层将基体本身的 $55.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 腐蚀电流密度降低至 $7 \mu\text{A}/$

cm^2 ,抗腐蚀性能大大提高。但是由于铝是一种两性金属,随着浸渍时间的延长,金属铝也就慢慢地被腐蚀,膜层的保护作用也就相应减弱。

另一类就是在镁合金基体表面制备纯金属镁膜层^[11-12],通过在镁合金基体表面区域的局部的净化、提纯,降低由于杂质元素与基体腐蚀电位不同引起的电偶腐蚀,提高镁合金基体的耐蚀性。

C. Blawert 等人^[11]分别采用磁控溅射、离子束溅射和真空电弧沉积的方法制备了纯镁膜层。分析检测表明,采用磁控溅射以及离子束辅助溅射制备的膜层能够清晰地看到镁的六方结构,而真空电弧沉积的纯镁膜层晶粒更细小,结构更加致密,如图 2 所示。这种有区别的显微组织结构势必会引起膜层耐蚀性的差异。

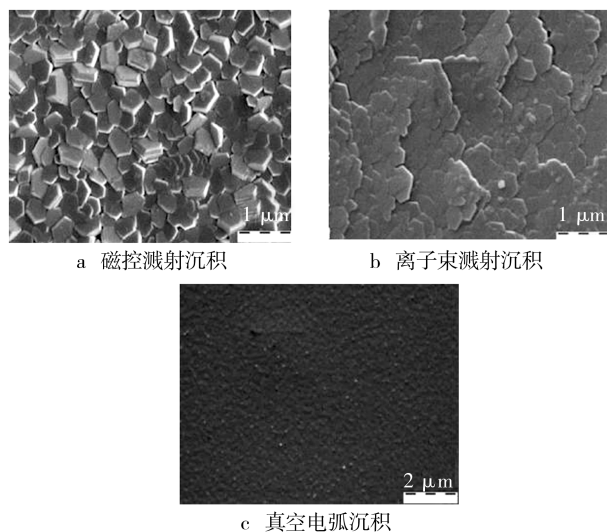


图 2 不同 PVD 工艺制备的纯镁膜层表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of cp-Mg films deposited by different PVD processes

计算表明,3 种纯镁膜层均能够将铸造态金属镁的腐蚀电位提高将近 250 mV,从而基体的耐蚀性得到增强,值得注意的是,它们的自腐蚀速率也有很大的差别。磁控溅射与离子束辅助溅射制备的纯镁膜层其腐蚀速率差别不大,分别为 $260 \mu\text{m}/\text{a}$ 和 $293 \mu\text{m}/\text{a}$,而真空电弧沉积制备的纯镁膜层的腐蚀速率只有 $144 \mu\text{m}/\text{a}$ 。这就表明表面沉积膜层的晶粒细化程度越高,膜层本身的结构也就越致密,耐蚀性也就相应越好。

1.2 陶瓷膜层

一般来讲,在中性或者酸性腐蚀介质中,陶瓷均呈现出比镁合金基体高得多的化学惰性。如果能够在镁及镁合金基体表面通过表面改性沉积一层致密的陶瓷膜层,无疑会大大提高基体的腐蚀电位,提高耐蚀性。目前,国内外研究人员已经在镁合金基体表面制备了 TiN ^[13], AlN , CrN ^[14] 以及 Al_2O_3 陶瓷膜层^[15],并获得

了较好的耐蚀性能。

Zhou Cheng-hou 等人^[15]采用双辉等离子溅射技术制备的 Al_2O_3 陶瓷膜层,在 AZ31 镁合金表面获得了较好的耐蚀性能。相对于 AZ31 镁合金基体,在 3.5% 的 NaCl 溶液中, Al_2O_3 膜层的腐蚀电位只有基体的 1/2,腐蚀电流密度也低了 3 个数量级,体系的极化阻抗更是比基体高了将近 600 倍,并且极化曲线显示在很宽的电压范围内膜层均呈现出钝化状态,如图 3 所示,这就会大大提高镁合金基体的耐蚀性。然而,膜层中存在的不可避免的气孔等结构缺陷却成为腐蚀介质腐蚀基体的通道,并最终引起基体的腐蚀。

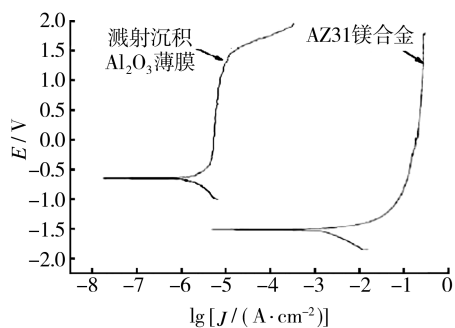


图 3 Al_2O_3 膜层与 AZ31 镁合金的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of Al_2O_3 coating and AZ31Mg alloy

Hikmet Altun 等人^[16]研究了直流磁控溅射制备的 AlN 膜层对不同镁合金基体耐蚀性能的影响。研究表明,膜层均能不同程度地提高基体的耐蚀性,效果最明显的就是 AZ91 镁合金。基体在浓度为 0.6 mol/L 的 NaCl 溶液中出现了钝化现象,钝化区可以扩大到 -700 mV。造成不同膜基体系耐蚀性差异的根本原因在于基体本身表面状态的不同。由于具有良好的铸造性能,AZ91 镁合金在铸造过程中缩孔等铸造缺陷就少有产生,也就具有较低的表面粗糙度。而在膜层生长的过程中,表面粗糙度高的基体易受 PVD 系统本身阴影效应的影响^[17],使得其表面制备的膜层并不能完全覆盖基体表面,而留下微孔等结构缺陷,形成腐蚀通道,造成膜层的失效和基体的腐蚀。由此可见,镁合金本身的表面粗糙度也是影响膜基体系耐蚀性的重要原因,表面状态好的镁合金基体有利于其表面致密结构膜层的生成和膜层耐蚀性能的提高。

虽然陶瓷膜层从化学性质上来讲,其腐蚀电位要比镁合金基体高得多,陶瓷膜层/镁合金体系的耐蚀性相比于镁合金基体来说提高了不少。但是,如上所述,单一 PVD 陶瓷膜层本身存在的微孔等结构缺陷,充当了腐蚀介质进入基体的通道,导致腐蚀原电池的形成进而发生点蚀,使得这样的膜层体系耐蚀性能并不是很理想^[18]。因此,如何降低膜层中的结构缺陷对膜基体系耐蚀性带来的负面影响对于镁合金的防腐有着

十分重要的意义。

1.3 非晶态膜层

非晶态是指构成物质的原子在空间的排列是一种长程无序的凝聚态,即原子的排列从总体上看是无规则的。对于薄膜而言,非晶态薄膜在结构和成分上都是比较均匀的,没有晶态薄膜内存在的诸如晶界、层错、晶格缺陷等结构缺陷,致密度高,且原子排列的无序状态对腐蚀介质的扩散能够起到很好的阻挡作用。因此,非晶态薄膜的耐蚀性要比晶态薄膜好得多。

物理气相沉积方法是通过蒸发、溅射、离子轰击等方法将固态靶材“汽化”并沉积在基材表面,中间过程经历了从固态到气态,再到固态的物相转变,膜层沉积过程中的冷却速率可高达 10^{10} K/s。因此可以比较容易地获得形成非晶结构的外界条件:较高的过冷度和低的原子扩散能力。

一般来讲,由于化合物的结构比较复杂,组元间在晶体结构、点阵常数、化学性质等方面存在一定差别,而不同组元之间的相互作用又大大抑制了原子的扩散能力,因此,合金或化合物形成非晶态结构的倾向明显高于纯组元材料,更容易获得非晶结构。采用 PVD 方法在镁合金表面制备非晶膜层,有望能够取得较好的耐蚀性效果。但是,目前尚未有人系统开展镁合金表面非晶膜层的制备及耐蚀性研究。

2 降低膜层结构缺陷的主要技术

由于要制备膜层的基体表面并非完全均匀平整,而且膜层的生长从初始的形核直至膜层的生长均是以一种非连续均匀、一致的方式。比如说蒸发镀膜层的“岛”状生长机制使得在生长后期在各个“岛”之间遗留了空隙,形成膜层的各种结构缺陷。因此,PVD 膜层的微孔等结构缺陷的形成几乎是不可避免的,只能通过各种技术来降低缺陷的数量和尺寸^[19]。

缺陷的数量以及大小取决于 PVD 的工艺类型、沉积状态,尤其是基体温度和沉积偏压^[20]。同时,基体的表面质量诸如表面粗糙度、缺陷等也与表面膜层的缺陷密不可分^[21]。PVD 技术无法克服因表面粗糙度高引起的阴影效应,从而使得制备的膜层受基体本身的影响较大,均匀性不好,致密性也很差,因此制备膜层的基体表面必须尽可能平整、光滑。另外,掺杂原子的添加也可优化涂层的显微组织结构,提高耐蚀性^[22]。

Frank Hollstein^[20]等人采用增强沉积偏压的方法来降低 TiN 膜层表面的缺陷,并测试了不同沉积偏压下制备的 TiN 膜层的电化学性能,结果见图 4。

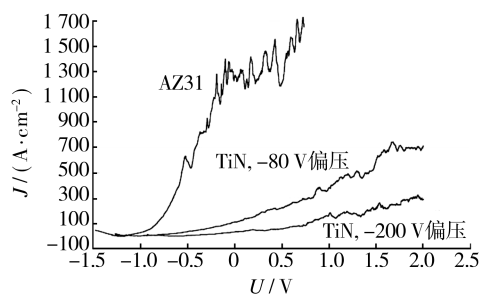


图 4 TiN-AZ31 体系的电流密度-电压曲线

Fig. 4 Current density-potential curves of TiN-AZ31 system

可以看出,相对于 AZ31 镁合金基体来讲,TiN 膜层显著降低了其腐蚀电流密度,而在 -200 V 偏压下制备的 TiN 膜层,相应膜基体系的耐蚀性更是进一步提高。正如前面所分析的,高的沉积偏压使得到达基体表面的沉积原子的能量增大,导致形核条件的改变。另外高能粒子的轰击更能使得形成的膜层更加致密,进一步消除前期膜层中形成的缺陷,从而降低膜层的空隙率,提高其耐蚀性能。

消除膜层表面缺陷的另外一类技术就是沉积多层复合膜,通过复合膜层的匹配增加膜层厚度,消除通孔等结构缺陷。这一类体系的膜层有金属氮化物/金属以及金属氮化物复合体系等^[20,23]。通过工艺调整以及膜层的匹配性选择,便能取得比单一膜层体系更好的耐腐蚀性能。

例如,Xin Yun-chang 等人^[24]制备的 ZrN/Zr 复合膜层体系在提高膜基结合强度的同时,更进一步降低了膜层的开孔率,提高了耐蚀性。Ti-Al-N/Ti-Al 双层膜体系更是比单层的 Ti-Al-N 膜具有更好的性能。不仅膜基结合强度更高,而且显微结构更加致密,耐蚀性更好。因此复合体系的膜层在保留了陶瓷膜层优越的耐蚀性外,更降低了膜层的结构缺陷,使得其保护性作用更加明显。

值得关注的是 Hikmet Altun 和 Sadri Sen 所做的工作^[25]。他们采用直流磁控溅射的办法制备了 TiN, AlN 交替复合膜层体系以及 AlN 多层复合膜层体系,并研究了两种膜层体系在浓度为 0.6 mol/L 的 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为。据此,制备的 AlN+AlN 膜层的膜基体系具有比 AlN+TiN 膜基体系更为优越的耐蚀性能,该体系能将其钝化范围扩大到 -615 mV,并且腐蚀电流密度也大大降低。两种涂层电化学腐蚀行为的不同,可以从晶体点阵结构的匹配协调来解释^[26]。在 AZ91 合金中,质量分数约 90% 的镁的晶体点阵与 AlN 的晶体点阵一样,同属六方晶系^[27-28]。因此,AlN 膜层与镁合金基体匹配良好,而 TiN 属于面心立方结构^[29],它与 AlN 以及镁合金基体点阵结构不同,就容易使得涂层结合力不好、结构存在

缺陷等,这也就是为什么 AlN+AlN+AlN 膜层的防护效果比 AlN+TiN 效果好的原因。因此,在选择膜层体系时,膜层与基体点阵结构的匹配性也是需要考

3 结语

通过物理气相沉积技术在镁合金表面制备的纯金属膜层以及金属氮化物陶瓷单层或多层膜,相比于镁合金基体来讲,提高了膜基体系的腐蚀电位,降低了腐蚀电流,镁合金的耐蚀性也得到了大大提高。然而由于 PVD 本身的技术特点,沉积层薄,使得制备的膜层不可避免地出现微孔等结构缺陷,成为腐蚀性介质接触基体的通道,进而形成腐蚀原电池,促使腐蚀的发生。因此,在加强镁合金 PVD 膜层的研究中,应着重于从降低膜层表面的结构缺陷入手:

1) 尽可能消除由于铸造、轧制等工艺在镁合金基体中形成的缺陷,提高基体表面的均匀性和光洁度,从而降低由于 PVD 技术的阴影效应造成的表面缺陷。

2) 在不影响基体力学性能的情况下,一方面,尽可能提高膜层的沉积温度和沉积偏压,改变沉积原子的形核方式,降低膜层在基体表面的择优生长趋向,在膜层沉积的初期减小结构缺陷;另一方面,可采用等离子辅助沉积,在成膜后期利用荷能离子轰击膜层,增加膜层的致密度。

3) 采用不同单层膜交替匹配沉积组成多层复合膜,利用各单层膜的不断持续形核及长大来促使膜层微结构更加细化、致密,减少膜层的结构缺陷。

4) 选择与镁合金基体点阵结构匹配一致的膜层体系,利用点阵结构匹配形成的协调效应,来减少膜层在成膜初期引入的结构缺陷等。

5) PVD 工艺为沉积原子从气态到固态的快速冷却提供可能,冷却速度可达 10^{10} K/s,从而可在镁合金基体表面制备亚稳态的非晶膜层。依靠非晶膜层自身晶界、位错等结构缺陷少、致密度高、耐蚀性好的特点来提高膜层自身的致密性,提高膜基体系的耐蚀性。

[参 考 文 献]

- [1] Wu G S, Zeng X Q, Guo X W. Application of Vapor Deposition Coatings on Magnesium Alloys Surface Modification [J]. Mater Eng, 2006(1): 61-65.
- [2] Wang X M, Zeng X Q, Wu G S, et al., Effects of Tantalum Ion Implantation on the Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloys [J]. J Alloys Compd, 2007 (437): 87-92.

- [3] Tian X B, Wei C B, Yang S Q, et al. Corrosion Resistance Improvement of Magnesium Alloy Using Nitrogen Plasma Ion Implantation [J]. *Surf Coat Technol*, 2005(198):454.
- [4] Yamamoto A, Tsubakino H. Surface Treatment of Magnesium Alloys by Artificial Corrosion-oxidization Method [J]. *Mater Trans*, 2003(44):511—517.
- [5] Fukumoto S, Yamamoto A, Terasawa M, et al. Surface Treatment of Magnesium Alloys by Artificial Corrosion-oxidization Method [J]. *Mater Trans*, 2001(42):1232.
- [6] Stimming U. Photoelectrochemical Studies of Passive Films [J]. *Electrochim Acta*, 1986,31(4):415.
- [7] Plot R A. An Electron Microscope Study of Breakaway Oxidation of Zirconium at 623 K [J]. *J Nuclear Mater*, 1980(91):332.
- [8] Stoloff N S, Alman D E. Powder Processing of Intermetallic Alloys and Intermetallic Matrix Composites [J]. *Mater Sci Eng A*, 1991(144):51.
- [9] Zhang D Y, Fei Q Y, Zhao H M, et al. Effects of Tantalum Ion Implantation on the Surface Properties of Al-Mg Alloy [J]. *Thin Solid Films*, 2005(484):215.
- [10] Wu G S, Zeng X Q, Yuan G Y. Growth and Corrosion of Aluminum PVD-coating on AZ31 Magnesium Alloy [J]. *Mater Lett*, 2008(62):4325—4327.
- [11] Blawert C, Manova D, Störmer M. Correlation between Texture and Corrosion Properties of Magnesium Coatings Produced by PVD [J]. *Surf Coat Technol*, 2008(202):2236—2240.
- [12] Lee M H, Kim J D, Oh J S. Morphology and Crystal Orientation on Corrosion Resistance of Mg Thin Films Formed by PVD Method onto Zn Electroplated Substrate [J]. *Surf Coat Technol*, 2008(202):5590—5594.
- [13] Altun H, Sinici H. Corrosion Behaviour of Magnesium Alloys Coated with TiN by Cathodic Arc Deposition in NaCl and Na₂SO₄ Solutions [J]. *Material Characterization*, 2008(59):266—270.
- [14] Hoch H, Rose C, Del A P. Investigation of the Macroscopic and Microscopic Electrochemical Corrosion Behaviour of PVD-coated Magnesium Die Cast Alloy AZ91 [J]. *Surf Coat Technol*, 2005(193):178—184.
- [15] 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]. *Material Characterization*, 2010(61):249—256.
- [16] Altun H, Sen S. The Effect of DC Magnetron Sputtering AlN Coatings on the Corrosion Behaviour of Magnesium Alloys [J]. *Surf Coat Technol*, 2005(197):193—200.
- [17] Jehn H A. Improvement of the Corrosion Resistance of PVD Hard Coating-substrate Systems [J]. *Surf Coat Technol*, 2000(125):212—213.
- [18] Dearnley P A, Dortmann N, Dahm K L, et al. Corrosion and Wear Response of Cr-B Coated 316L Austenitic Stainless Steel [J]. *Surf Eng*, 1997(132):139—144.
- [19] Yilbas B S, Sahin A Z, Ahmad Z, et al. A Study of the Corrosion Properties of TiN Coated and Nitrided Ti-6Al-4V [J]. *Corros Sci*, 1995,37(10):1627.
- [20] Hollstein F, Wiedemann R, Scholz J. Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp Magnesium Alloys [J]. *Surf Coat Technol*, 2003(162):261—268.
- [21] Navinsek B, Panjan P, Milosev I. PVD Coatings as an Environmentally Clean Alternative to Electroplating and Electroless Processes [J]. *Surf Coat Technol*, 1999(116):476—487.
- [22] Jehn H A, Pfeifer-Schaller I. Corrosion Von Hartstoffschichten, Teil 3 [J]. *Galvanotechnik*, 1993(84):3669—3675.
- [23] Miao Q, Cui C E, Pan J D. CrN-TiN Multilayer Coating on Magnesium Alloy AZ91 by Arc-glow Plasma Depositing Process [J]. *Surf Coat Technol*, 2007(201):5077—5080.
- [24] Xin Y C, Liu C L, Huo K F, et al. Corrosion Behavior of ZrN/Zr Coated Biomedical AZ91 Magnesium Alloy [J]. *Surf Coat Technol*, 2009(203):2554—2557.
- [25] Altun H, Sen S. The Effect of PVD Coatings on the Wear Behaviour of Magnesium Alloys [J]. *Material Characterization*, 2007(58):917—921.
- [26] Altun H. Corrosion of Magnesium Alloys and the Effect of PVD Coatings on the Corrosion Behaviour [D]. *Erzurum: Ataturk University*, 2004.
- [27] Vacandio F, Massiani Y, Eyraud M, et al. Influence of Various Nickel Under-layers on the Corrosion Behaviour of AlN Films Deposited by Reactive sputtering [J]. *Surf Coat Technol*, 2001(137):284—92.
- [28] Xu X H, Wu H S, Zhang C J, et al. Morphological Properties of AlN Piezoelectric Thin Films Deposited by de Rreactive Magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2001(388):62—67.
- [29] Holupar P, Jilek M, Sima M. Present and Possible Future Applications of Superhard Nanocomposite Coatings [J]. *Surf Coat Technol*, 2000(133/134):145—151.