

# 镁合金表面类金刚石膜的研究进展\*

杨 巍,汪爱英,柯培玲,代 伟,张 栋

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所,宁波 315201)

**摘要** 类金刚石碳(DLC)膜具有高硬度、低摩擦系数、强化学惰性及生物相容性好等优异性能,镁合金表面制备 DLC 膜可极大地改善基体的使用性能。综述了采用不同制备技术在镁基体表面获得的多种 DLC 膜系的抗磨损及耐腐蚀性能,并展望了 DLC 膜表面改性镁合金的医用前景,指出镁合金表面制备 DLC 膜是其表面改性技术中具有前景的一个研究方向。

**关键词** 镁合金 类金刚石膜 抗腐耐磨性能

中图分类号: TG14612 文献标识码: A

## Research Progress of Diamond-like Carbon Films on Magnesium Alloy

YANG Wei, WANG Aiyong, KE Peiling, DAI Wei, ZHANG Dong

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

**Abstract** Diamond-like carbon(DLC) films exhibit excellent characters, such as high hardness, low friction, chemical inertness and biocompatibility. The performance of magnesium alloy can be improved by DLC film on the Mg substrate. The wear and corrosion resistance of DLC coatings on the Mg substrate using different techniques are reviewed, and also the medical foreground of DLC films on magnesium alloy is prospected. Moreover, it is predicted that DLC film on the Mg substrate will be a prospective direction for the surface treatments.

**Key words** magnesium alloy, diamond-like carbon films, wear and corrosion resistance

镁合金具有密度小、比强度高、阻尼性能及生物相容性好等优异特性,在交通、航天、信息及医用等领域具有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>,但抗腐耐磨性能较差,严重制约了其应用,适当的表面处理工艺是改善基体使用性能的有效途径<sup>[3-5]</sup>。

类金刚石碳(DLC)膜是含有金刚石相的非晶碳膜,具有高硬度、高热导率和低摩擦系数、极好的耐蚀性、光学透过性及生物相容性,是机械、电子、汽车、航空、医学、光学等领域的理想材料<sup>[6-10]</sup>。因此,在“轻量化”要求日益紧迫的今天,开展在镁合金表面制备 DLC 膜的研究工作具有较高的科学价值和工程意义,但由于镁基体与 DLC 膜存在显著的弹性模量与硬度差异以及 DLC 膜自身存在的高残余应力均导致膜基结合力小,成为制约 DLC 膜表面改性镁合金应用的关键因素。

通过完善和创新 DLC 膜的制备工艺,减小镁合金表面制备 DLC 膜存在的残余应力,提高膜基结合力,进而改善其使用性能,将极大地丰富镁合金表面改性技术手段,推进镁合金的工程化应用。

## 1 镁合金表面 DLC 膜的制备及性能表征

### 1.1 镁合金表面 DLC 膜的制备及摩擦学特性研究

高硬度薄膜在机械载荷下易失效是由于镁合金的低杨氏模量以及薄膜与基体的力学性能差异导致产生了高的内

应力,致使膜基结合力小,因此在镁合金表面制备过渡层以增加其承载能力来阻止 DLC 的失效,通常情况下采用 Cr、Ti、Si 等作为 DLC 和基体的打底层,以提高膜基结合力,改善其摩擦学特性。夏登福等<sup>[11]</sup>采用室温磁控溅射物理气相沉积技术在 AZ91D 镁合金表面制备了 DLC/SiC 以及 DLC/SiC/Ti 多层膜(SiC, Ti 为中间层),揭示出此类复合膜系能显著改善镁合金的摩擦磨损性能,并提出了镁合金表面 DLC 薄膜的低硬度和低弹性模量等力学性能与其镁基材关系密切。N. Yamauchi<sup>[12-14]</sup>较为系统地研究了借助 CVD 技术通过制备 Si 过渡层和以 SiC 或石墨取代过渡层在 Mg-Li 合金表面制备 DLC 膜的制备工艺及摩擦学性能表征,结果表明,制备 Si 过渡层可使 DLC 膜拥有相对较低的摩擦系数及低磨损,而采用 SiC 或石墨取代过渡层表现出 SiC 可显著提高膜基结合力,且 DLC 膜呈现出低摩擦系数和低磨损,而石墨对膜基结合力提高无作用;通过对表面制备 DLC 膜镁合金在几种不同介质(3%(质量分数)的 NaCl, 0.05mol/L HCl 和 0.05mol/L NaOH)中摩擦学特性研究,得出在室温和干磨条件下 DLC 膜表现出低摩擦系数和低磨损,DLC 结构在 523K 时并未变化,而在 423K 干磨条件下由于镁基体影响而导致摩擦系数和磨损恶化,DLC 膜在 NaCl 和 NaOH 溶液中表现出较强的耐蚀性,而在 HCl 溶液中的耐蚀性差归因于 DLC 表面存在的缺陷。Guosong Wu 等<sup>[15]</sup>采用混合离

\*国家自然科学基金(51072205);宁波市自然科学基金(201101A6105005)

杨巍:男,1981年生,博士,从事轻金属材料表面改性研究 Tel:0574-86685036 E-mail:yangwei\_smx@nimte.ac.cn

子束沉积系统在 AZ31 镁合金表面沉积 DLC/AlN/Al 复合防护涂层,研究发现复合膜层增加了镁合金的表面硬度、减小了摩擦系数,从而明显改善镁合金的摩擦磨损性能。Jun Liang 等<sup>[16]</sup>通过微弧氧化(MAO)工艺在 AM60B 表面制备高硬度的陶瓷层,并采用过滤阴极弧沉积工艺制备 DLC 膜,研究了 MAO/DLC 复合涂层的摩擦学特性,结果表明,微弧氧化陶瓷层增加了复合涂层整体的硬度,显著提高了镁合金的抗磨损性能,并指明此工艺是在软基体镁合金表面制备高硬度 DLC 膜的有效途径。

通过在 DLC 膜中掺杂金属元素可减小残余应力,提高膜基结合力,也是增强表面 DLC 改性镁合金抗磨损性能的有效途径。Wei Dai 等<sup>[17]</sup>采用混合离子束沉积系统在 AZ31 镁合金表面制备 Cr 掺杂 DLC,研究了 Cr 含量分别为 2.34%、12.1%、31.5% 3 种 DLC 膜的微观结构及性能,发现在 Cr 含量为 2.34% 时膜层拥有较小的内应力和较高的膜基结合强度,此类膜层可显著改善基体的抗磨损性能。

### 1.2 镁合金表面 DLC 膜的制备及耐蚀性研究

近年来,以提高镁基体耐蚀性而开展的 DLC 膜制备研究成为众多研究学者关注的热点。J. Choi 等<sup>[18]</sup>通过等离子体增强离子注入工艺在 AZ31 镁合金表面沉积 DLC 及 Si-DLC 膜层,对比研究了膜层的腐蚀学特性,研究表明,DLC 膜导致腐蚀电位正移,Si 掺杂有利于其耐蚀性的提高,且耐蚀性随 Si 含量的增加而增强;通过氧等离子体处理在镁合金表面形成厚的镁氧化物,有利于增加膜层电绝缘性以提高其耐蚀性。Ikeyama Masami 等<sup>[19]</sup>采用等离子体增强离子注入十多靶直流磁控溅射技术,通过改变 DLC 膜的沉积条件和掺杂在 AZ91 镁合金表面制备不同薄膜,研究了 Ti 打底 Si 掺杂和 Ti 掺杂 DLC 膜的结合强度和耐蚀性,结果表明,在 0.05mol/L 的 NaCl 溶液中 Si-DLC 表现出最好的耐蚀性。Ti 打底虽然可提高膜基结合力,但导致耐蚀性能变差,在沉积 DLC 前对镁合金采用氧等离子体处理可提高膜基结合力和耐蚀性。Guosong Wu 等<sup>[20]</sup>采用混合离子束沉积系统在 AZ31 镁合金表面通过 Cr 打底制备 DLC,研究了 Cr-CrN、DLC、Cr-DLC、CrN-DLC 以及 Cr-CrN-DLC 涂层的微观结构及耐蚀性,并分析了偏压对膜层微观结构和耐蚀性的影响。实验发现增加 Cr 或 CrN 过渡层制备 DLC 膜的膜基结合力增加但耐蚀性变差,原因在于过渡层与基体间存在明显的电位差而导致腐蚀微电池的形成。Wei Dai 等<sup>[17]</sup>的研究结果指出,不同含量 Cr 掺杂 DLC 膜层均未改善镁基体的耐蚀性(腐蚀介质为 3.5%(质量分数)的 NaCl),原因在于膜表面存在缺陷。

## 2 医用镁合金表面制备 DLC 膜的研究现状

镁合金作为硬组织植入材料,其力学性能较好地满足了作为骨科植入材料的要求,镁与镁合金的密度约为 1.7g/cm<sup>3</sup>,与人骨密度(1.75g/cm<sup>3</sup>)接近,尤其是其较低的弹性模量(约为 42GPa)与不锈钢(189~205GPa)、钛合金(105~117GPa)以及 Co~Cr(230GPa)合金相比,与人骨更为接近(2~20GPa),可减少“应力遮挡”效应;另外,镁合金降解产物

具有生物相容性,不会对人体产生明显的负作用,且微量释放的镁离子对组织生长有益,已引起众多研究学者的广泛关注,开展了对镁制骨固定材料、多孔骨修复材料生物相容性及临床应用等方面的研究工作<sup>[21-23]</sup>。以不同工艺方法制备的 DLC 膜具有高硬度、低摩擦系数、强化学惰性优异特性,可有效隔离基体与工作环境,成为一种较为理想的抗腐耐磨涂层,而其生物相容性也已有大量报道。M. Allen 等<sup>[24]</sup>证实了 DLC 膜无细胞毒性,并被广大研究学者所接受;杨莘<sup>[25]</sup>采用等离子体注入沉积法制备了具有不同表面润湿性的 DLC 膜,研究得出了 DLC 膜的生物相容性与其表面润湿性关系密切,并提出了通过掺杂特定元素可进一步改进其生物相容性,特别是血液相容性;李伯刚等<sup>[26]</sup>则进一步阐明了要得到具有良好血液相容性的类金刚石薄膜,必须从工艺上严格限制薄膜中石墨和金刚石的相对含量;刘毅<sup>[27]</sup>则提出了生物材料与血液接触的电子转移模型以解释非晶碳薄膜的结构与其血液相容性的关系,并探讨了薄膜中 sp<sup>3</sup> 碳含量对其血液相容性的影响规律;Q. Zhao 等<sup>[28]</sup>的研究表明,增加 DLC 薄膜中 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 杂化碳原子含量比有利于减少细菌粘附。M. Jelinek 等<sup>[29]</sup>总结了 DLC 膜对提高细胞黏附性的作用。因此,开展医用镁合金表面制备 DLC 膜的研究工作具有广阔的应用前景。

目前研究镁合金表面 DLC 膜在模拟体液中的降解行为以及相关的生物相容性的报道很少,仅 Y. Zhang 等<sup>[30]</sup>报道了镁基 DLC 膜的降解行为,采用等离子体辅助化学气相沉积在 AZ31 和 AM50 两种镁合金基体表面合成了 DLC 膜,研究了 DLC 膜的微观结构和表面力学性能,结果表明相对于 AZ31 镁基体,DLC 改性镁合金的硬度增加了 2 倍,相对于 AM50 镁基体,其硬度增加了 3 倍,并分析了 SBF 模拟体液中镀膜镁合金降解行为显著缓解的原因;在模拟体液中镁基体表面形成了 Ca-P-Mg 磷灰石以及碳酸盐增强了对基体的保护作用。

## 3 结语

镁合金表面制备的类金刚石膜具有抗磨损、耐腐蚀、良好的光学透过率及生物相容等性能,在机械、光学、信息、生物等领域已显示出广阔的应用前景。目前,镁合金表面制备 DLC 膜的技术手段主要为化学气相沉积和物理气相沉积,通过在镁基体与 DLC 膜之间制备过渡层以及 DLC 膜沉积过程中的金属掺杂,可释放残余应力,提高膜基结合力,进而实现镁基体性能的大幅度提高,但镁基表面 DLC 膜在生物体中的降解行为研究以及相关的生物相容性评价体系的完善仍严重滞后,积极开展此部分研究工作,加快医用镁合金的临床应用具有较高的现实意义。通过进一步优化镁基表面 DLC 膜的制备工艺,创新 DLC 膜系的设计方法,将使其优异特性更加突出,有利于扩展镁合金的应用空间。

### 参考文献

- 1 曾小勤,王渠东,吕宜振,等. 镁合金应用新进展 [J]. 铸造,1998(11):39

- 2 张丁非,彭建,丁培道,等. 镁及镁合金的资源、应用及其发展现状[J]. 材料导报,2004,18(4):72
- 3 Blau P J, Walukas M. Sliding friction and wear of magnesium alloy AZ91D produced by two different methods [J]. Tribology Int,2000,33:573
- 4 Lim C Y H, Leo D K, Ang J J S, et al. Wear of magnesium composite reinforced with nano-sized alumina particulates [J]. Wear,2005,259(1-6):620
- 5 Hikm et Altun, Sadri Sen. The effect of DC magnetron sputtering AlN coatings on the corrosion behaviour of magnesium alloys [J]. Surf Coat Techn,2005,197(2-3):193
- 6 Jie Guo, Wang Liping, Liang J, et al. Tribological behavior of plasma electrolytic oxidation coating on magnesium alloy with oil lubrication at elevated temperatures [J]. J Alloys Compd,2009,481:903
- 7 Sheeja D, Tay B K, Nung L N. Tribological characterization of surface modified UHMWPE against DLC-coated Co-Cr-Mo [J]. Surf Coat Techn,2005,190:231
- 8 Yoshihiko Uematsu, Toshifumi Kakiuchi, Takema Teratani, et al. Improvement of corrosion fatigue strength of magnesium alloy by multilayer diamond-like carbon coatings [J]. Surf Coat Techn,2011,205:2778
- 9 李红凯,林国强,董闯. 脉冲偏压电弧离子镀制备  $C_{(1-x-y)}-N_xZr_y$  超硬复合薄膜 [J]. 无机材料学报,2010,25(5):517
- 10 王雪敏,吴卫东,李盛印,等. 脉冲激光沉积掺 W 类金刚石膜的性能[J]. 稀有金属材料与工程,2010,39(7):1251
- 11 夏登福,许晓静,卓刘成,等. 磁控溅射 DLC/SiC/Ti 多层膜对镁合金摩擦磨损性能的影响[J]. 航空材料学报,2009,29(4):47
- 12 Yamauchi N, Ueda N, Okamoto A, et al. DLC coating on Mg-Li alloy [J]. Surf Coat Techn,2007,201:4913
- 13 Yamauchi N, Demizu K, Ueda N, et al. Effect of peening as pretreatment for DLC coatings on magnesium alloy [J]. Thin Solid Films,2006,506-507:378
- 14 Yamauchi N, Demizu K, Ueda N, et al. Friction and wear of DLC films on magnesium alloy [J]. Surf Coat Techn,2005,193:277
- 15 Wu Guosong, Dai Wei, Zheng He, et al. Improving wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by DLC/AlN/Al coating [J]. Surf Coat Techn,2010,205:2067
- 16 Liang Jun, Wang Peng, Hu Litian, et al. Tribological properties of duplex MAO/DLC coatings on magnesium alloy using combined microarc oxidation and filtered cathodic arc deposition [J]. Mater Sci Eng A,2007,454-455:164
- 17 Dai Wei, Wu Guosong, Wang Aiyang. Preparation, characterization and properties of Cr-incorporated DLC films on magnesium alloy [J]. Diamond Relat Mater,2010,19:1307
- 18 Choi J, Nakao S, Kim J, et al. Corrosion protection of DLC coatings on magnesium alloy [J]. Diamond Relat Mater,2007,16:1361
- 19 Ikeyama Masami, Nakao Setsuo, Sonoda Tsutomu, et al. Improvement of corrosion protection property of Mg-alloy by DLC and Si-DLC coatings with PBII technique and multi-target DC-RF magnetron sputtering [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res B,2009,267:1675
- 20 Wu Guosong, Sun Lili, Dai Wei, et al. Influence of interlayers on corrosion resistance of diamond-like carbon coating on magnesium alloy [J]. Surf Coat Techn,2010,204:2193
- 21 Yang Lei, Zhang Erlin. Biocorrosion behavior of magnesium alloy in different simulated fluids for biomedical application [J]. Mater Sci Eng C,2009,29:1691
- 22 Salgueiredo E, Vila M, Silva M A, et al. Biocompatibility evaluation of DLC-coated  $Si_3N_4$  substrates for biomedical applications[J]. Diamond Relat Mater,2008,17:878
- 23 Wu Guosong, Gong Li, Feng Kai, et al. Rapid degradation of biomedical magnesium induced by zinc ion implantation [J]. Mater Lett,2011,65:661
- 24 Allen M, Law F, Rushton N. The effects of diamond-like carbon coatings on macrophages, fibroblasts and osteoblast-like cells in vitro [J]. Clin Mater,1994,17:1
- 25 杨苹,周红芳,冷永祥,等. 非晶碳膜的表面润湿性对生物相容性的影响[J]. 功能材料,2004,35(z1):2477
- 26 李伯刚,康云清,尹光福,等. 类金刚石薄膜成分变化对蛋白吸附的影响[J]. 生物医学工程学杂志,2004,21(2):193
- 27 刘毅. 非晶碳薄膜的结构及其血液相容性的研究[D]. 广州:中山大学,2007
- 28 Zhao Q, Liu Y, Wang C, et al. Bacterial adhesion on silicon-doped diamond-like carbon films [J]. Diamond Relat Mater,2007,16:1682
- 29 Jelinek M, Smetana K, Kocourek T, et al. Biocompatibility and  $sp^3/sp^2$  ratio of laser created DLC films [J]. Mater Sci Eng B,2010,169:89
- 30 Zhang Y, Yang J X, Cui F Z, et al. Characterization and degradation comparison of DLC film on different magnesium alloys [J]. Surf Coat Techn,2010,205:S15