AZ91 镁合金表面微弧氧化与磁控溅射镀铜复合处理层的微观组织与性能

王志虎，白力静，王爱玲，张国君

(西安理工大学，陕西 西安 710048)

摘 要：采用微弧氧化技术在 AZ91 镁合金表面制备陶瓷涂层，然后在该涂层表面通过磁控溅射镀铜技术制备复合膜层。研究了微弧氧化陶瓷层和复合膜层的表面物相组成、表面粗糙度、表面及截面形貌、表面润湿性及电化学性能。结果表明：AZ91 镁合金经微弧氧化处理后由于微弧氧化陶瓷层呈微纳粗糙多孔结构，表现为亲水特性，其物相由 MgO、Mg 及 Mg_2SiO_4 组成；而微弧氧化陶瓷层经磁控溅射镀铜处理后表面获得较为致密的具有疏水特性的铜层，表面粗糙度降低；四探针测试结果说明复合膜层的方阻为 16.2 $m\Omega\cdot\square^{-1}$，导电性良好；动电位极化曲线测试结果说明复合膜层与基体镁合金相比，其腐蚀电流密度降低 10%，腐蚀电位提高了约 0.36 V，腐蚀极化电阻提高约 80 倍；与微弧氧化陶瓷层相比，复合膜层的腐蚀电位提高了约 0.24 V，但其腐蚀电流密度和腐蚀极化电阻有所下降。研究结果表明，微弧氧化与磁控溅射镀铜相结合的复合处理技术可在不降低镁合金陶瓷层耐蚀性的基础上显著提高其表面的导电性能。

关键词：镁合金；微弧氧化；磁控溅射；复合膜层；耐蚀性

中图法分类号：TG174.4；TG179 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2018)08-2561-06

微弧氧化（micro-arc oxidation，MAO）技术可在镁合金表面制备出以 MgO 为主相的陶瓷层，陶瓷层与基体金属以冶金方式结合，可有效提高镁合金表面的硬度与耐蚀性[1-5]。但微弧氧化陶瓷膜层表面因等离子体放电本质所决定的固有多微孔结构缺陷，致密性差[6,7]，已有的研究表明蒸馏水液滴在镁合金微弧氧化陶瓷层表面的静态接触角很小，陶瓷层表面的润湿性表现为亲水性甚至为超亲水性[8,9]，使得陶瓷层表面的微孔成为腐蚀性介质通过陶瓷层接触内部基体金属的重要通道，从而使镁合金腐蚀失效，故单一的微弧氧化表面改性技术不能从根本上解决镁合金耐蚀性差的问题。与此同时，微弧氧化陶瓷层具有高的绝缘特性，导电性差，导致无线电等设备工作时因外壳（微弧氧化处理）电荷集聚从而干扰设备的正常工作，故需要对其进行表面金属化处理，使其表面的静电得以释放。对微弧氧化陶瓷膜层进行后处理，如水热处理[10]、溶胶-凝胶[11-13]、化学镀[14-16]、有机涂覆[8,17,18]及其他方法处理[19-21]，可进一步提高镁合金的耐蚀性。但这些方法中，有些方法工序繁多，对环境有污染，有些方法所制备的复合膜层并不具备导电性能。磁控溅射是一种应用较广的物理气相沉积方法，利用磁控溅射技术不仅可以在基材表面沉积金属膜、合金膜，而且可以沉积各种化合物、非金属、半导体、陶瓷、塑料膜等。磁控溅射镀金属膜不仅具有操作简单、对环境无污染、溅射温度低、溅射速度快等特点，而且制备的金属膜层结构均匀致密，与基材的结合强度高，同时膜层具有良好的电学性能，因此被广泛应用于材料的表面改性[22]。但基于微弧氧化处理的镁合金表面磁控溅射镀膜的研究却鲜有报道。

本研究首先采用微弧氧化设备在 AZ91 镁合金表面制备陶瓷层，然后利用磁控溅射技术在微弧氧化陶瓷层表面沉积金属铜，获得复合膜层。金属的均匀沉积对微弧氧化陶瓷层而言相当于封孔处理，同时实现微弧氧化陶瓷层亲疏水性转变，使得组成复合膜的 2 种膜层性能互补。通过对 MAO 陶瓷层和磁控溅射镀铜层的物相组成、表面粗糙度、组织形貌、表面润湿性及电化学性能的对比研究，讨论微弧氧化与磁控溅射镀铜复合处理层的耐蚀性与导电性，为扩展镁合金的应用领域提供理论依据。

1 实 验

实验所用基体材料为 AZ91 镁合金，其元素成分

收稿日期：2017-08-10

基金项目：陕西省自然科学基础研究计划（重点项目）（2016JZ018）

作者简介：王志虎，男，1978 年生，博士生，西安理工大学材料科学与工程学院，陕西 西安 710048，电话：029-82312592，E-mail: zhihu_wang@163.com

(质量分数)为 Al 8.95%~9.75%、Zn 0.35%~1.0%、Mn 0.15%~0.5%、Si 0.022%、Cu 0.021%、Fe 0.003%，余量为 Mg。镁合金锭通过机械加工成 30 mm×20 mm×5 mm 大小的方片，分别用 240#、600#、1000#的砂纸进行打磨处理，再用丙酮和去离子水清洗，烘干备用。

采用 MAO120HD-Ⅱ型微机控制全自动微弧氧化设备对打磨处理的 AZ91 镁合金试样进行微弧氧化处理。微弧氧化所用溶液为硅酸钠体系的水溶液，添加少量的氢氧化钠与氟化钾，微弧氧化电源采用恒流双脉冲模式，电流密度 2 A/dm^2，正向电压为 450 V，反向电压为 90 V，氧化时间为 5 min。微弧氧化处理后的试样用丙酮、乙醇和去离子水依次进行清洗，使用恒温干燥箱烘干后在自行研制的磁控溅射镀膜仪设备上进行磁控溅射镀膜，靶材为纯度 99.9%的铜靶。沉积室的初始真空度抽至 6×10^{-3} Pa，沉积过程中真空度维持在 0.25 Pa，溅射气体为 99.99%的高纯氩气，功率 200 W，靶电流 1 A，沉积时间为 10 min。

采用精度为 0.1 μm 的 TT240 型涡流测厚仪测量微弧氧化陶瓷膜层的厚度，在不同位置测量 5 次，取平均值作为微弧氧化陶瓷膜层的厚度。利用 LEXT OLS4000 型激光共聚焦显微镜分析微弧氧化陶瓷层和磁控溅射镀铜层的表面粗糙度。借助 VEGA3 TESCAN 扫描电子显微镜观察微弧氧化陶瓷层的表面形貌和复合膜层的表面及截面形貌，然后在所得的 SEM 像上应用 OLYCIA m3 软件测量微弧氧化陶瓷层和磁控溅射镀铜层的表面孔隙率及磁控溅射镀铜层的厚度。微弧氧化陶瓷层及磁控溅射镀铜层的物相分析在 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪上进行，扫描角度为 20°~80°。用 JC2000A 静滴接触角测量仪测量 MAO 陶瓷层及磁控溅射镀铜层的静态接触角，研究膜层的表面润湿性。电化学测试选择 PARSTAT4000 型电化学工作站，测试中所用的腐蚀液为 3.5%NaCl(质量分数)溶液，采用三电极测试体系，其中待测试样为工作电极，测试面积为 1 cm^2，Pt 丝为辅助电极，Ag-AgCl 电极为参比电极。将工作电极（试样）置于三电极体系中，待开路电位稳定后进行动电位极化曲线测试，电位扫描范围–2~2 V，扫描速率 1 mV/s。用 RTS-9 型双电测四探针测试仪测量磁控溅射镀铜层的方块电阻，测试电流 45.32 mA，探针平均间距 1 mm。

2　结果与讨论

2.1　微弧氧化陶瓷层及磁控溅射镀铜层的相组成与显微结构

采用 TT240 型涡流测厚仪测量微弧氧化陶瓷膜层的平均厚度约为 10 μm。图 1a 为 AZ91 镁合金微弧氧化膜的 XRD 谱。由于 XRD 测试采用 X 射线以低掠射角入射（2°），X 射线的有效穿透深度较浅，可有效地避免衬底基体镁合金相衍射峰的干扰，可以认为仅获得了微弧氧化陶瓷层的表面衍射信息即微弧氧化陶瓷层相的衍射峰。由图 1a 可见，微弧氧化陶瓷层表面存在 MgO、Mg 及 Mg_2SiO_4 这 3 个相的衍射峰，说明 AZ91 镁合金微弧氧化陶瓷膜由 MgO、Mg 及 Mg_2SiO_4 组成。微弧氧化陶瓷层中 MgO 相是微弧等离子放电过程中镁合金基底在高温作用下发生氧化反应的生成物；Mg_2SiO_4 的形成是由于电解液中 SiO_3^{2-} 离子进入等离子放电通道，与镁合金基体发生反应所生成的，说明电解液参与微弧氧化反应过程；而 XRD 谱中出现的 Mg 相的衍射峰，是由于微弧氧化过程中部分熔化的镁合金基体被冷凝的熔融物包覆从而成为微弧氧化陶瓷层的一部分。图 1b 是 AZ91 镁合金微弧氧化膜的表面形貌。可以看出，微弧氧化膜表现为类似蜂窝状的陶瓷膜，表面存在较为密集的微孔，微孔最大直径约为 4 μm，其余微孔直径大多不到 2 μm(由 SEM 照片测得)。经 OLYCIA m3 软件测量，MAO 陶瓷层的孔隙率

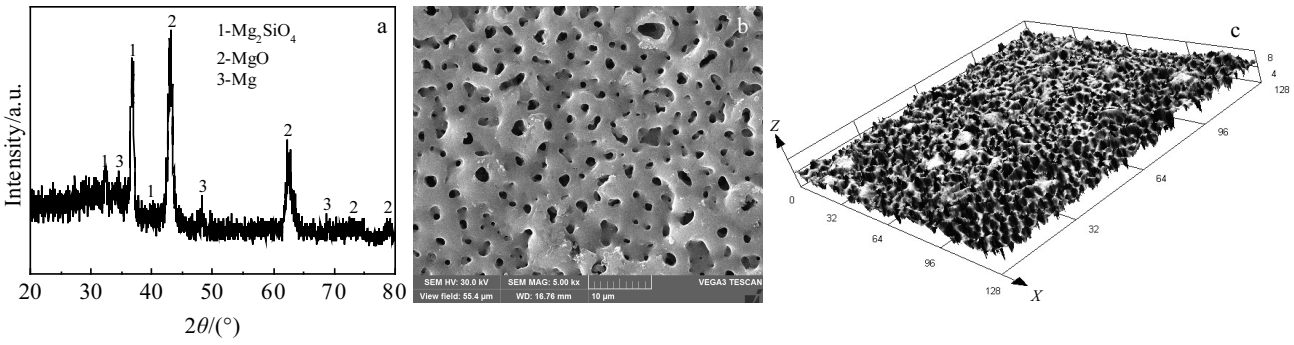


图 1　镁合金微弧氧化陶瓷层的 XRD 谱及表面微观形貌

Fig.1　XRD pattern (a) and surface morphologies of MAO coating obtained on magnesium alloy: (b) SEM image and (c) 3D image of confocal laser scanning microscope

约为 13.2%。由图 1c 激光共聚焦扫描显微镜三维微观形貌特征可知，MAO 陶瓷层在微观尺度上粗糙不平，其表面粗糙度 R_a 为 0.308 μm。MAO 陶瓷层具有微纳多孔粗糙不平的微观结构特征与其形成机制有关[23-25]，在微弧氧化处理过程中，由于微弧等离子放电的产生总是发生在陶瓷膜层最薄弱的位置，已有的陶瓷膜层发生放电被击穿，导致氧化物在此处优先快速生长，形成连续的网络结构，由此造成陶瓷膜层局部不均匀及粗糙不平，而微弧等离子放电时陶瓷膜层不断被击穿，部分熔融物向外喷出，冷凝时不能将放电通道完全愈合，因而产生大量微孔。以上分析说明微弧氧化陶瓷层具有微纳多孔粗糙结构，主要由 MgO、Mg 及 Mg_2SiO_4 组成。

图 2 所示为 AZ91 镁合金 MAO 陶瓷层上磁控溅射镀铜处理后所得复合膜层的表面 XRD 图谱，可以看出复合膜层表面仅存在 Cu 相的衍射峰。

AZ91 镁合金 MAO 陶瓷层表面磁控溅射镀铜层的表面及截面微观形貌如图 3 所示。由图 3a、3b 磁控溅射镀铜层的表面形貌可以看到，微弧氧化陶瓷层表面沉积的铜层以颗粒状排列，颗粒均匀，组织致密，铜粒子直径约 200 nm。与 MAO 陶瓷层表面形貌（见图 1b）相比，磁控溅射镀铜层孔洞及缝隙的数量明显少

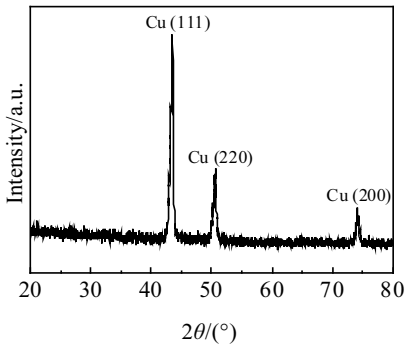


图 2　磁控溅射镀铜层的 XRD 图谱

Fig.2　XRD pattern of magnetic sputtering copper-plating coating

于微弧氧化陶瓷层表面，经测量其孔隙率约为 3%，表明磁控溅射镀铜处理可显著降低 MAO 陶瓷层的孔隙率。图 3c 是 AZ91 镁合金微弧氧化陶瓷层表面磁控溅射镀铜处理后所得复合膜层的截面形貌。由图可以看出，截面由比较明亮的镀铜层、暗灰色的微弧氧化陶瓷层和基体 3 部分组成，三层之间分界比较明显。经 OLYCIA m3 软件测量该镀铜层截面上镀铜层的最小厚度约为 1.23 μm，最大厚度为 4.75 μm，平均厚度约为 3 μm。还可以看出，镀铜层与微弧氧化陶瓷基体层结合相对紧密，自表面到结合层基本无缺陷，Cu 层进入 MAO 陶瓷层的孔洞，形成交错咬合状态。微弧氧化陶瓷层的厚度约为 10 μm，其上分布有较多的不通孔。以上分析说明磁控溅射镀铜层堵住了微弧氧化陶瓷层表面的孔洞，形成了良好的封孔效应。从组织结构的角度出发，该复合膜层对基体镁合金具有良好的防护性能。

2.2　微弧氧化陶瓷层与磁控溅射镀铜层的表面润湿特性

一般认为，材料表面的润湿性能由表面的化学组成和微观几何结构共同决定，而接触角是表征固体材料表面润湿性的重要参数，通过对接触角的研究可以获得液滴在介质表面上固液气三相相互作用关系。

图 4 为蒸馏水液滴在镁合金基体、MAO 陶瓷层及磁控溅射镀铜复合膜层上的静态接触角照片。由于接触角小于 90°时表现为亲水性，而接触角大于 90°则表现为疏水性。图 4a 为蒸馏水液滴在镁合金基体上的静态接触角照片，其接触角为 64.5°，表现为亲水性。图 4b 为蒸馏水液滴在 MAO 陶瓷层上的静态接触角照片，其接触角为 39.5°。结合所对应的 MAO 陶瓷层表面的 SEM 图像(见图 1b)可以看出，由于 MAO 陶瓷层表面呈微纳粗糙多孔结构，其表面的范德华力与毛细吸附力较大，同时由于微弧氧化过程中有大量的能量扩散到 MAO 陶瓷层中，使得 MAO 陶瓷层具有较高的表面自由能，导致此表面对水分子的吸附作用加强，诱使水分子扩散、铺展，故 MAO 陶瓷层呈现为亲水

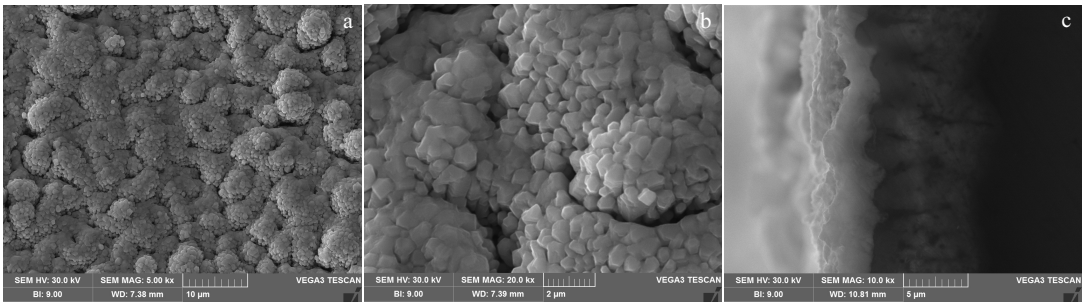


图 3　复合膜层的表面及截面形貌

Fig.3　Surface morphologies (a, b) and cross-sectional morphology (c) of duplex coating

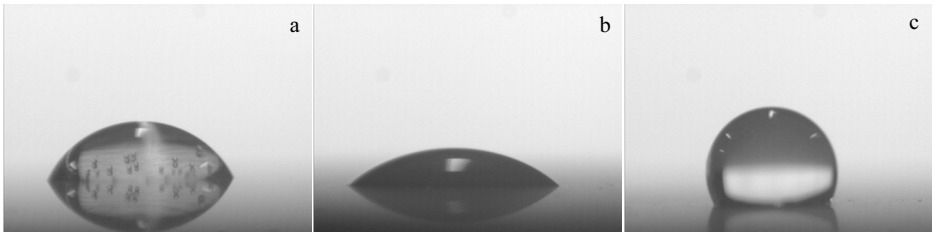


图 4　蒸馏水液滴经不同处理后镁合金表面的静态接触角

Fig.4　Distilled water droplets and contact angles on different surfaces: (a) bare, (b) MAO coating, and (c) duplex coating

性。图 4c 则为蒸馏水液滴在磁控溅射镀铜层表面的静态接触角照片，其接触角为 119.8°，远大于镁合金基体表面和微弧氧化陶瓷层表面的接触角。由激光共聚焦扫描显微镜测得磁控溅射镀铜层的表面粗糙度 R_a 为 0.212 μm，比 MAO 陶瓷层的表面粗糙度下降了大约 0.1 μm。组织致密且表面粗糙度较低的磁控溅射镀铜层对强极性水分子具有一定的排斥作用，极大地减小了由于微纳多孔粗糙结构引起的范德华力和毛细吸附力，从而使蒸馏水没有足够大的驱动力在磁控溅射镀铜层表面铺展，故磁控溅射镀铜层表现为疏水特性。磁控溅射镀铜处理实现了微弧氧化陶瓷膜由亲水性向疏水性的转变，说明磁控溅射镀铜层能起到一定的扩散屏障的作用，能够阻碍腐蚀介质向内层的渗透，从而起到保护基体的作用。

2.3　微弧氧化陶瓷层与磁控溅射镀铜层的电化学特性

由于磁控溅射镀铜层是以薄层形式存在于微纳多孔 MgO 陶瓷层表面，而微纳多孔 MgO 陶瓷层以冶金结合的方式附着在镁合金基体表面，因而很难在无损状态下将各层相互分离出来进行电化学分析。实验中对不同处理的镁合金试样进行了动电位极化曲线测试，比较腐蚀电位 E_{corr}、腐蚀电流密度 I_{corr} 以及腐蚀极化电阻 R_p 之间的差异。图 5 是不同处理后的镁合金试样在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。通过回归后 E-lg$I$ 曲线的 Tafel 斜率分析，得出了各试样的腐蚀电流密度 I_{corr}、腐蚀电位 E_{corr}、Tafel 常数 β_a 和 β_c 如表 1 所列，而腐蚀极化电阻 R_p 可采用 Stein-Geary 方程[11,19]计算得到。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 I_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

由表 1 中的数据可知，基体 AZ91 镁合金腐蚀电流密度 I_{corr} 较大（为 2.83×10^{-4} A·cm^{-2}），腐蚀速度快，而腐蚀电位 E_{corr} 很负（为–1.502 8 V），腐蚀倾向大，故镁合金耐蚀性差。经微弧氧化处理后腐蚀电流密度 I_{corr} 减小了 3 个数量级，其值为 3.76×10^{-7}A·cm^{-2}，而腐蚀电位 E_{corr} 提高了约 0.12 V，腐蚀极化电阻 R_p 提高了 3 个数量级。而微弧氧化层表面经磁控溅射镀铜复合处理后的试样腐蚀电流密度 I_{corr} 相比于基体 AZ91 镁合金减小了 1 个数量级，腐蚀电位 E_{corr} 提高了约 0.36 V，腐蚀极化电阻 R_p 提高了约 80 倍。在微弧氧化膜上磁控溅射镀铜之后，由于该镀铜层完整连续，所有的电化学参数均反映的是镀铜层的信息，故腐蚀电流密度 I_{corr} 较微弧氧化层的要高而腐蚀极化电阻 R_p 则较低。需要指出的是，在微弧氧化膜上磁控溅射镀铜之后，外层 Cu 的电位高而基体的电位低，当腐蚀介质通过镀 Cu 层进入到内层微弧氧化陶瓷层当中，若腐蚀介质接触到基体镁合金，则产生电偶腐蚀，整个系统的耐蚀性受 2 个因素的影响，一是外层磁控溅射镀铜层致密程度，孔隙率越低，缝隙尺寸越小，介质进入内层的可能性越低，系统的腐蚀行为表现为磁控溅射镀铜层的腐蚀特征；二是微弧氧化陶瓷层内层致密层的致密程度和厚度[26]，致密度越高，厚度越大，腐蚀介质以及腐蚀产物在其中的传质过程受到的阻碍越强，发生电偶腐蚀的可能性越低。

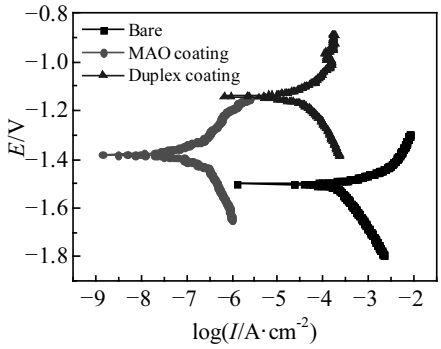


图 5　不同处理后的镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.5　Potentiodynamic polarization curves of magnesium alloy after different treatment in 3.5% NaCl solution

上述分析说明基体镁合金经微弧氧化处理后，由于微弧氧化陶瓷层为非金属膜，具备较高的腐蚀极化

表 1　不同处理后的镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化电化学参数

Table 1　Potentiodynamic polarization parameters of magnesium alloy after different treatment in 3.5% NaCl solution

Sample	E_{corr}/V	I_{corr}/A·cm^{-2}	β_a/V	β_c/V	R_p/Ω·cm^2
Bare	–1.5028	2.83×10^{-4}	0.124	0.332	1.38×10^{2}
MAO coating	–1.3799	3.76×10^{-7}	0.356	0.490	2.38×10^{5}
Duplex coating	–1.1414	2.42×10^{-5}	1.537	1.048	1.12×10^{4}

电阻 R_p 和较正的腐蚀电位 E_{corr}，导致基体镁合金的腐蚀倾向减小，耐腐蚀能力有较大的提高。而微弧氧化陶瓷层经磁控溅射镀铜处理后所制备的复合膜表面具有疏水特性，能够阻碍腐蚀介质向内层的渗透，进一步降低了镁合金的腐蚀倾向，说明复合膜层对镁合金起到了良好的保护作用。

2.4　磁控溅射镀铜层的导电性

为表征磁控溅射镀铜薄膜的方阻均匀性，实验中采用四探针方法在 Cu 薄膜表面沿纵向中心线等间距测试 5 个点的方阻值，结果分别为 16、18、15、15 和 17 mΩ·□$^{-1}$，其平均值 16.2 mΩ·□$^{-1}$ 即为磁控溅射镀铜层的方块电阻。方块电阻的特点是：对于给定的薄膜表面，选取测量的正方形区域边到边的电阻与其边长无关，不论边长大小，方阻的测量值均一样，即方阻仅与薄膜的厚度因素相关。在已知磁控溅射镀铜层的平均厚度为 3 μm 的条件下，可以根据电阻率与方阻之间的关系计算得到磁控溅射镀铜层的电阻率为 4.86×10^{-3} mΩ·cm。室温下金属 Cu 的电阻率为 1.7×10^{-3} mΩ·cm[27]，实测磁控溅射镀铜层的电阻率比金属 Cu 高 3 倍，即磁控溅射镀铜层的导电性较块体金属 Cu 差。这主要是因为磁控溅射镀铜层表面组织连续性较差、膜层较薄且粗糙。这种特殊的薄层结构使其导电性区别于块体金属 Cu 的导电性，但正是由于磁控溅射镀铜层的存在显著改善了多孔微弧氧化陶瓷膜表面的导电性。

3　结　论

1) AZ91 镁合金经微弧氧化处理后，表面获得由 MgO 为主，还含有 Mg 及 Mg_2SiO_4 等物相组成的具有微纳粗糙多孔结构的陶瓷层，表面孔隙率为 13.2%，最大孔径不超过 4 μm，表面粗糙度 R_a 为 0.308 μm。微弧氧化陶瓷层与蒸馏水的静态接触角为 39.5°，表现为亲水性。

2) 微弧氧化陶瓷层经磁控溅射镀铜处理后其表面形成平均厚度约 3 μm 的铜层，制备得到的复合膜表面较致密，孔隙率为 3%，其表面粗糙度 R_a 为 0.212 μm。磁控溅射镀铜层与蒸馏水的静态接触角为 119.8°，表现为疏水特性。四探针测试结果说明，磁控溅射镀铜层的电阻率为 4.86×10^{-3} mΩ·cm，显著提高了微弧氧化陶瓷层表面的导电性能。

3) 经微弧氧化及磁控溅射镀铜处理所得复合膜层的腐蚀电流密度是基体镁合金的 1/10，腐蚀电位提高约 0.36 V，腐蚀极化电阻提高约 80 倍。因此，微弧氧化与磁控溅射镀铜相结合的复合处理在保持良好耐蚀性的同时显著提高了镁合金陶瓷层的导电性能。

参考文献　References

[1] Zhang R F, Zhang S F. *Corros Sci*[J], 2009, 51(12): 2820

[2] Blawert C, Heitmann V, Dietzel W *et al. Surf & Coat Technol* [J], 2007, 201(21): 8709

[3] Chen F, Zhou H, Yao B *et al. Surf & Coat Technol*[J], 2007, 201(9-11): 4905

[4] Durdu S, Aytaç A, Usta M. *J Alloy Compd*[J], 2011, 509(34): 8601

[5] Liu P, Pan X, Yang W H *et al. Mater Lett*[J], 2012, 75: 118

[6] Guo H X, Ma Y, Wang J S *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(7): 1786

[7] Chu C L, Han X, Bai J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(4): 1058

[8] Lai Xiaoming(赖晓明), Kang Zhixin(康志新), Li Yuanyuan(李元元). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(6): 1299

[9] Li Jie(李　杰), Liu Yude(刘玉德), Huang Yating(黄雅婷) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(7): 1707

[10] Chang L M, Tian L F, Liu W *et al. Corros Sci*[J], 2013, 72: 118

[11] Shang W, Chen B Z, Shi X C *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 474(1-2): 541

[12] Laleh M, Kargar F, Rouhaghdam A S. *J Sol-Gel Sci Techn*[J], 2011, 59(2): 297

[13] Wang S H, Guo X W, Xie Y J *et al. Surf & Coat Technol*[J], 2012, 213: 192

[14] Li Jianzhong(李建中), Tian Yanwen(田彦文), Cui Zuoxing (崔作兴). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 528

[15] Li Junming(李均明), Xue Xiaonan(薛晓楠), Cai Hui(蔡　辉) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(9): 1103

[16] Jiang Yongfeng(蒋永锋), Zhou Haitao(周海涛), Zeng Sumin (曾苏民). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2009, 38(3): 1

[17] Shi Huiying(时惠英), Dong Lifang(董利芳), Jiang Bailing

(蒋百灵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1679

[18] Shi Huiying(时惠英), Yang Wei(杨 巍), Jiang Bailing(蒋百灵). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2008, 28(3): 155

[19] Duan H P, Du K Q, Yan C W *et al. Electrochim Acta*[J], 2006, 51(14): 2898

[20] Liang J, Wang P, Hu L T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 454-455: 164

[21] Necula B S, Fratila-Apachitei L E, Berkani A *et al. J Mater Sci Mater Med*[J], 2009, 20: 339

[22] Li Fen(李 芬), Zhu Ying(朱 颖), Li Liuhe(李刘合) *et al. Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2011(3): 49

[23] Chen Xianming(陈显明), Luo Chenping(罗承萍), Liu Jiangwen(刘江文). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2009, 42(1): 1

[24] Zhang Shufen(张淑芬), Zhang Xianfeng(张先锋), Jiang Bailing(蒋百灵). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2004, 17(1): 35

[25] Chen Dongchu, Li Wenfang, Jie Jun *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2009, 38(12): 731

[26] Dong Hairong(董海荣), Ma Ying(马 颖), Guo Huixia(郭惠霞) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(4): 844

[27] Ma Ruzhang(马如璋), Jiang Minhua(蒋民华), Xu Zuxiong(徐祖雄). *Introduction to Functional Materials Science*(功能材料学概论)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 21

Microstructure and Properties of Duplex Coating on AZ91 Magnesium Alloy Combined with MAO and Magnetic Sputtering Copper

Wang Zhihu, Bai Lijing, Wang Ailing, Zhang Guojun

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Porous ceramic coatings were prepared on AZ91 magnesium alloy by micro-arc oxidation (MAO), and then duplex coatings were prepared by magnetic sputtering copper. The surface phase composition, surface roughness, surface and cross-sectional morphology, surface wettability, and electrochemical characteristics of MAO and duplex coatings were studied. The results indicate that the surface of AZ91 magnesium alloy treated by MAO is hydrophilic due to its micro-nano coarse porous structure, and its phases include MgO, Mg and Mg_2SiO_4. However, the surface of MAO coating turns into relatively compact copper with hydrophobic property after magnetic sputtering copper, and the surface roughness decreases. Four-point probe measurement indicates that the duplex coating exhibits well electrical conductivity, and the sheet resistance is 16.2 $m\Omega\cdot\square^{-1}$. Meanwhile, potentiodynamic polarization curves reveal that the corrosion current density of the duplex coating decreases by 10%, and the corrosion potential increases by about 0.36 V, while the polarization resistance increases by around 80 times compared with bare magnesium alloy. Compared with the MAO coating, the corrosion potential of the duplex coating increases by about 0.24 V, suggesting that the corrosion trend decreases. Nevertheless, the corrosion current density and polarization resistance of the duplex coating all decrease to some extent. These survey results indicate that the duplex treatment of MAO and magnetic sputtering copper on surface of the magnesium alloy improves its electrical conductivity greatly without losing its corrosion resistance.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; magnetic sputtering; duplex coating; corrosion resistance

---

Corresponding author: Zhang Guojun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312592, E-mail: zhangguojun@xaut.edu.cn