

特约专栏

数据驱动的镁合金结构与性能设计

曾小勤, 谢天, 应韬, 朱虹, 刘言伟, 王乐耘, 丁文江

(上海交通大学材料科学与工程学院 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

摘要: 随着材料基因组计划的提出, 以及大数据技术和人工智能技术的飞速发展, 基于数据驱动的新材料设计得到了广泛的关注, 并逐渐成为新型材料研发的重要方法。近年来, 国内外研究人员在基于高通量计算和人工智能技术预测材料组织性能等方面开展了大量工作, 获得了大量通过实验方法难以直接获取的性能参数, 形成了以数据为核心的材料设计方法。镁合金在航空航天、电子信息和生物医用等领域展现出很好的应用前景, 但是强度低、塑性差以及耐腐蚀性能差等不足限制了其进一步应用。概述了近年来国内外研究人员利用基于密度泛函理论的第一性原理计算以及计算机人工智能的机器学习方法, 在研究镁合金力学性能及相关组织结构, 如热力学稳定性、滑移系启动能垒、成分/组织/工艺与性能关系, 以及耐腐蚀性能, 如阳极电极电位、功函数计算、阴极表面水解和析氢反应方面的进展, 并展望了该研究领域亟待解决的问题以及未来发展方向。

关键词: 镁合金; 第一性原理计算; 机器学习; 力学性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)01-0001-11

Data-Driven Designing of Microstructures and Properties of Magnesium Alloys

ZENG Xiaoqin, XIE Tian, YING Tao, ZHU Hong, LIU Yanwei,
WANG Leyun, DING Wenjiang

(National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, School of Materials Science and Engineering,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: With the proposal of Material Genome Initiative and the rapid development of big data technology and artificial intelligence (AI), data-driven new material design has received widespread attention and gradually become an important method for researching and developing new materials. In recent years, researchers worldwide have carried out a lot of work on high-throughput calculations and AI-based materials design. They have obtained a large number of physical parameters that are difficult to obtain directly by experimental methods. That is the essence of data-driven materials design. Magnesium alloys have shown good application prospects in aerospace, electronic information and biomedical fields, but their low strength, poor plasticity, and low corrosion resistance have limited their further applications. This paper summarizes the recent researches for magnesium alloys based on first-principles calculation of density functional theory and the machine learning method of computer artificial intelligence, focusing on the mechanical properties, structures, microstructures of magnesium alloys (such as thermodynamic stability, energy barriers starting slip systems, relations between mechanical properties and constitutions/processes/microstructures), and corrosion resistance (such as the calculation of anode electrode potential, work function, cathode surface hydrolysis and hydrogen evolution reaction). Finally, the problems needed to be solved in the future are discussed.

Key words: magnesium alloy; first-principles calculation; machine learning; mechanical properties; corrosion resistance

收稿日期: 2019-11-08 修回日期: 2019-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51825101, 51171113,
51631006)

第一作者: 曾小勤, 男, 1974年生, 教授, 博士生导师,

Email: xqzeng@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201911007

1 前言

2011年6月, 时任美国总统奥巴马发布了材料基因组国家研究计划(Materials Genome Initiative, MGI)^[1], 期望依靠先进的科学计算能力, 用较小的投入实现加速新型材料的研发和应用。MGI的目标是绘制出材料结构与

物性的分布图谱,得到详尽、规范、透明的材料化学组分、晶体结构和各种物性的数据库,结合材料信息学、计算机人工智能和统计学等方法,实现数据驱动的材料设计与开发,使人们在新材料研发过程中目标明确、快速高效,不再依赖于科学直觉和试错形式的传统材料开发模式^[2]。

数据驱动是 MGI 的核心思想^[3]。数据驱动的研究模式是以数据为前提,通过机器学习、数据挖掘等技术,高效、准确地建立材料工艺-结构-性能的关系模型,是继实验观察、数学建模、计算模拟后又一全新研究范式。

在数据驱动模式中,数据是实现研究的基础,也是最核心的资源。数据的获取途径通常有两种,一是实验测试,二是计算模拟^[3]。一般而言,实验测试流程包括材料的合成、材料微观组织表征与分析、性能测试等,是一种简单直接的获取数据的方式。然而,由于材料制备、组织表征与性能测试时间周期长,使得数据生产的成本很高。相对于实验测试,通过计算模拟获取数据具有时间成本低、高效快捷等优点。随着计算机运算能力的飞速发展,计算模拟在材料研发中获得了广泛的应用^[4]。基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算是一种重要的计算模拟手段^[5,6],并具有较高的准确性和计算效率,这让高通量计算和相关数据库的建立成为可能^[7-9],例如开放量子材料数据库(open quantum materials database, OQMD)数据库已经收录了约 400 000 种经过 DFT 计算的材料结构和能量数据。随着各种大规模材料数据库的建立,从数据本身可以建立基于统计分析的材料性能预测模型,这被称为机器学习。机器学习与材料数据库的结合可以辅助并加速新材料的发现^[10,11]。

本文围绕镁合金的研究,综述了第一性原理计算和机器学习在镁合金结构计算、力学性能与耐腐蚀性能预测方面的应用,并对该研究领域亟待解决的问题以及未来发展作出了展望。

2 镁合金力学性能相关的结构计算与性能预测

镁合金在现有金属结构材料中密度最低,根据合金元素配比不同,通常在 $1.75 \sim 1.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 大约仅为铝的 60%、钢的 25%^[12]。随着节能减排需求的日益增长,镁合金作为结构轻量化的材料解决方案之一而备受关注,而镁合金有限的强度和塑性是其当前应用受限的主要原因之一。镁合金强度低主要是由于基面位错的临界剪切应力(CRSS)很低(仅为几 MPa),塑性差是由于其它滑移系的 CRSS 相对较高,不容易开启。镁合金强度的提高主要依靠在材料中产生析出相,阻碍位错沿基面的滑

移^[13],而其塑性的提高主要依靠添加固溶元素改变不同滑移系的启动能垒,使得更多滑移系可以参与塑性变形^[14]。本节主要概述第一性原理计算在镁合金析出相的稳定性、析出序列判断以及滑移系启动能垒计算方面的应用,并介绍了机器学习在镁合金力学性能预测方面的一些应用。

2.1 析出相相关计算

时效处理是提升镁合金强度的有效手段。时效产生的析出相可以阻碍基体中的位错运动,进而提升材料强度^[15]。时效强化效果与析出相的尺寸、形貌、界面结构密切相关^[16-18]。根据热力学定律,析出相的形成能是决定上述特征的关键因素,然而对镁合金中析出相形成能的实验测定通常比较困难。基于 DFT,可以对合金中析出相的形成能直接计算,从而构建析出相热力学性能数据库。此类数据库将会对未来新型镁合金材料的设计起到重要的指导作用。

镁合金的析出相形成能 ΔH 指在某一温度下,各种元素的最稳定单质生成析出相的热效应(焓值),由于固体积变化可以忽略,无压强影响,因此下文中的形成能都指代计算化合物的内能^[19]。形成能为负表示放热过程,越低则表明稳定性越好。第一性原理计算中(0 K),二元化合物 A_pB_q 的形成能 $\Delta H^{\text{eq}}(A_pB_q)$ 由公式(1)计算:

$$\Delta H^{\text{eq}}(A_pB_q) = E(A_pB_q) - x_A E^{\text{eq}}(A) - x_B E^{\text{eq}}(B) \quad (1)$$

其中, $E(A_pB_q)$ 、 $E^{\text{eq}}(A)$ 和 $E^{\text{eq}}(B)$ 分别是经过 DFT 弛豫后的 A_pB_q 的能量以及单质 A、B 稳定相的能量。 $x_A = p/(p+q)$, $x_B = q/(p+q)$ 分别是 A 元素和 B 元素的原子百分比浓度。为方便对比不同溶质浓度的析出相的热力学性质,根据公式(2)可将析出相的形成能平均到每个溶质原子,以使各相的形成能在溶质原子个数相同时具有可比性^[20]。

$$\Delta H^{\text{solute}}(A_pB_q) = \frac{\Delta H^{\text{eq}}(A_pB_q)}{x_B} \quad (2)$$

稳定相(也被称为“基态相”),其焓值较其他单相的能量(或多个单相能量的线性组合)更低。如图 1 所示,将所有稳定相的能量值连接起来组成的凸形线(或面)称为凸包,位于凸面(线)以上的相都为亚稳相。例如,图 1 中 β 和 γ 是稳定相,而 α 相是亚稳相。连接单质和析出相的直线的斜率代表了每种析出相的形成能,即平均到每个溶质原子的相形成能。该斜率的物理意义是每增加一定比率的溶质原子,体系能量的下降速度,例如在图 1 中,生成 γ 相的形成能最负,其次是 β 相,最后是 α 相。因此材料在析出过程中,会依次生成 α 相、 β 相、 γ 相,如图 1b 所示^[20]。

吕钟等^[21]计算了镁稀土固溶体的形成能,结果表

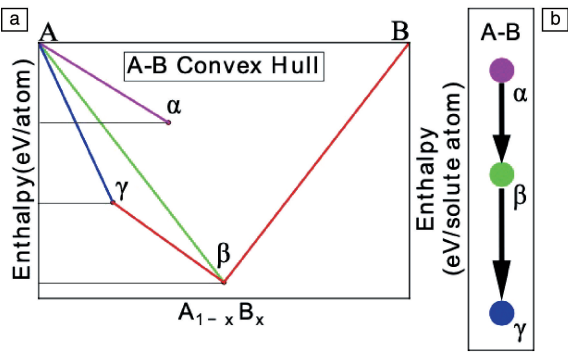


图 1 $A-B$ 的凸包由 β 相和 γ 相构成, α 相为亚稳相, 高于凸包的基线(a); α , β , γ 相的形成能, 以每个溶质原子能量为单位(b) [20]

Fig. 1 The $A-B$ convex hull consists of ground state phase β and γ , α is a metastable phase that appears above the hull (a); Formation enthalpies of α , β , γ phases, which are in eV per solute atom unit (b) [20]

明, 除 La, Eu 和 Yb 以外所有的稀土元素和镁构成固溶体时, 形成能均为负, 大多数稀土元素会和镁自发构成析出相。Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Nd 等二元稀土镁合金中存在 β'' , β' , β_1 , β 等析出相, 其中大部分是亚稳相, 且强化效果各不相同[22]。Issa 等[23, 24] 计算了 β'' 相, β' -short 相和 β' -long 相在所有二元稀土镁合金中的形成能, 研究结果如图 2 所示。除 Mg-Gd 合金以外, 其他二元稀土镁合金中的 β' -short 相和 β' -long 相的形成能都存在着高低之分, 在时效过程中形成能更低的将首先析出。通过图 2 可以看到, Ce, Pr, Nd, Sm 和镁形成的合金中 β' -short 相的形成能更低, 对于添加了这 4 种稀土元素的二元合金, β' -short 相会在时效过程中析出。而对于 Tb, Dy, Ho, Er 等稀土元素, 由于它们和镁形成的合金中 β' -long 相形成能更低, β' -long 相会在含这些元素的二元合金的时效过程中析出。对于 Mg-Gd 合金, 因为 β' -short 相和 β' -long 相的形成能基本相同, 仅依据形成能无法解释为何实验中只观察到 β' -long 相析出。对此, Peng 等[25] 做了进一步研究, 他们计算了 Mg-Gd 合金中的 β' -long 相和 β' -short 相分别与母相形成共格界面时的应变能和界面能。在析出过程中, β' -short 相(假设其能析出)和 β' -long 相一般选择 $(10\bar{1}0)$ 棱柱面作为惯习面。计算表明, β' -long 相与母相形成的含有 $(10\bar{1}0)$ 界面的超胞的应变能仅为 β' -short 相与母相形成的超胞的应变能的一半, 所以 β' -long 相更容易析出。

Wang 等[20] 进一步计算了各种二元及三元稀土镁合金中析出相的热力学性质, 构建凸包并预测了析出序列, 如图 3 所示, 预测 Mg-Gd 与 Mg-Nd 合金时效过程中的析出序列分别为: $\beta''(\text{Mg}_3\text{Gd}) \rightarrow \beta'(\text{Mg}_7\text{Gd}) \rightarrow \beta(\text{Mg}_{12}\text{Gd})$ 以及

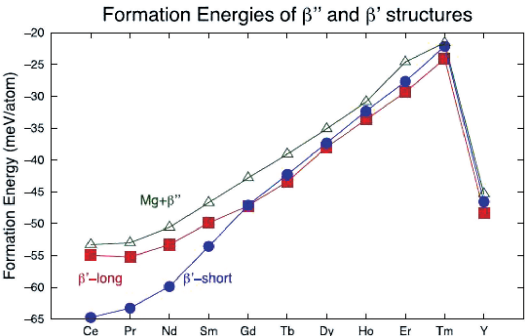


图 2 计算的二元稀土镁合金中 Mg/β'' 两相区 ($4\text{Mg} + \text{Mg}_3\text{RE}$), β' -short 相 (Mg_7RE), β' -long 相 (Mg_7RE) 的形成能[24]

Fig. 2 Calculated formation energies of two-phase regions of $\text{Mg}/\beta''(4\text{Mg} + \text{Mg}_3\text{RE})$, β' -short structure (Mg_7RE), β' -long structure (Mg_7RE) [24]

$\beta''(\text{Mg}_3\text{Nd}) \rightarrow \beta'(\text{Mg}_7\text{Nd}) \rightarrow \beta_1(\text{Mg}_3\text{Nd}) \rightarrow \beta(\text{Mg}_{12}\text{Nd}) \rightarrow \beta$ ($\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$), 与实验观测完全吻合[26, 27]。然而, Mg-Y 系合金的计算结果与实验相悖, 计算预测的析出序列为 $\beta(\text{Mg}_{24}\text{Y}_5) \rightarrow \beta'(\text{Mg}_7\text{Y})$, 而实验中析出序列为 $\beta'(\text{Mg}_7\text{Y}) \rightarrow \beta(\text{Mg}_{24}\text{Y}_5)$ [22], 这可能源于动力学因素以及振动熵的误差等。

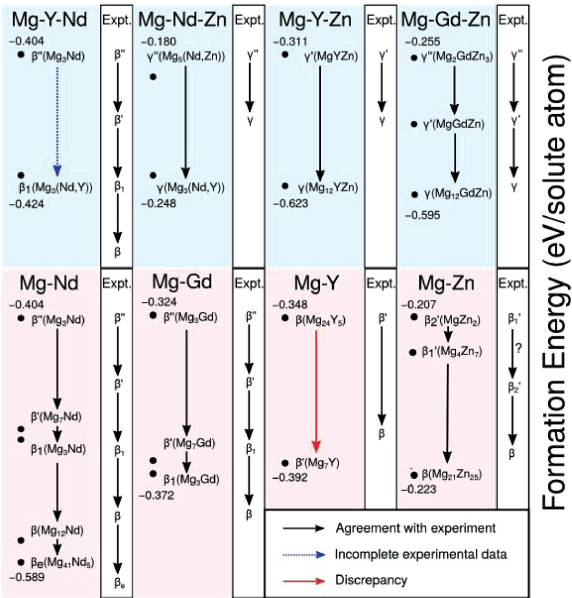


图 3 计算的各种稀土镁合金中的析出析出序列与实验结果对比图[20]

Fig. 3 The comparison between calculated formation enthalpy and experimental results[20]

2.2 滑移系启动能垒计算

镁合金在宏观尺度上的塑性不佳, 主要是源于其密排六方结构, 在塑性变形中的独立滑移系数数量有限所致,

在室温下仅有 3 个几何滑移系和一个滑移面, 导致其塑性较低, 难以进行变形加工。广义堆垛层错能 (generalized stacking fault energy, GSFE) 对于镁合金中的滑移系启动能垒有重要影响。广义堆垛层错能由 Ravindran 等首先提出^[28], 计算公式如式(3):

$$\gamma_{\text{GSF}}(\mathbf{u}) = \frac{E_{\text{GSF}}(\mathbf{u}) - E_0}{A} \quad (3)$$

其中, $E_{\text{GSF}}(\mathbf{u})$ 表示含有层错矢量 \mathbf{u} 的超胞的总能量, E_0 表示不含层错的完美晶胞的总能量, A 表示层错面的面积。

镁合金中主要滑移系的广义堆垛层错能可以通过第一性原理计算方法和嵌入原子势方法 (EAM) 来计算^[29-34], 通过计算获得层错矢量与广义层错能的关系曲线, 即为体系的广义层错能曲线 (γ -曲线)。在一个层错形成的完整过程中, 通过 γ -曲线来获得层错形成的最小能量路径 (minimum energy path, MEP)。沿最小能量路径的 γ -曲线上所能找到的能量最高值即为该层错形成过程的不稳定层错能 (unstable stacking-fault energy, γ_{us})^[35], 它描述了形成该层错所需要克服的最小能垒。不稳定层错能作为滑移体系的特征能量值, 能够反映金属材料的韧性^[36]。在 γ -曲线中, 局部能量的最低点称为层错结构的本征层错能 (intrinsic stacking-fault energy, 符号为 γ_{is})。

理论研究表明合金元素对镁合金的层错能会产生显著影响^[37-44]。Suzuki 等^[40]发现添加 Zn 元素可以抑制镁合金中的非基面滑移, 这是由于 Zn 元素降低了基面层错能。Han 等^[41]发现, 镁中添加 Li 元素, 使沿基面滑移路径的层错能曲线上数值增大, 而 Al 元素的添加则导致相反趋势。通过两种合金层错结构的局部态密度图 (图 4), 可发现在镁中加入 Al 和 Li 元素后电荷将重新分配, 其中 Mg-Li 体系中的 Li 原子在掺杂位置处键强较弱, 导致掺杂结构中 Mg—Mg 键得到强化, 而 Mg-Al 体系则相反。Pei 等^[42, 43]发现, Y 元素可以显著降低镁中柱面 $\langle a \rangle$ 位错滑移的层错能, 预测 Mg-Y 合金中将有更多的柱面滑移产生。近期, 我们用同步辐射 X 射线衍射技术实际观察到了 Mg-Y 合金中的柱面滑移^[14, 45], 证实了上述理论预测。Zhang 等^[46]计算了 N, C, H, O 以及 Si 等非金属元素对镁合金的广义层错能的影响, 计算结果表明溶质 C 和 H 可降低基面本征层错能, 预测它们的添加将导致高密度的基面堆积层错, 进而阻碍位错滑移达到材料强化的目的。

Dong 等^[37]选取了元素周期表中常见的金属元素以及在镁合金掺杂中常用的 43 种金属元素, 计算了各个体系的广义层错能数据, 包括 Mg-X 系统的本征层错能 γ_{is} , γ_{is2} 和不稳定层错能 γ_{us1} , γ_{us2} , 计算结果如图 5 所示。发现二元镁合金体系中, γ_{is2} , γ_{us1} , γ_{us2} 随掺杂元素原子半

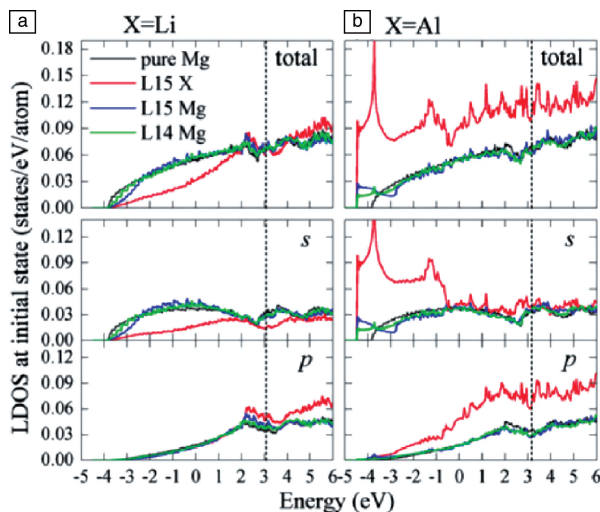


图 4 Mg-Li 合金(a)和 Mg-Al 合金(b)的局部态密度图, 对应的费米能如图中虚线所示^[41]

Fig. 4 The local density of states (LDOS) images for Mg-Li alloy(a) and Mg-Al alloy (b), the relevant Fermi level is denoted by dashed line^[41]

径的增大, 基本呈现下降的趋势。进一步使用多元线性回归方程对这些二元镁合金体系的 γ_{us2} 进行了拟合, 拟合方程变量包括体积模量 k_{hep} 、体积尺寸 V_{hep} 、掺杂结合能 E_{b} 、掺杂元素第一电离能 E_{il} , 如下式(4):

$$\gamma_{\text{us2}} = c_1 + c_2 k_{\text{hep}} + c_3 V_{\text{hep}} + c_4 E_{\text{b}} + c_5 E_{\text{il}} \quad (4)$$

拟合结果如图 6 所示。此预测模型为数据驱动的高塑性镁合金设计提供了初步思路。

除了 $\langle a \rangle$ 位错之外, $\langle c+a \rangle$ 位错的滑移对镁合金的塑性也有重要影响^[29, 47-49]。Ding 等^[50]使用 DFT 计算研究了不同合金元素对纯镁锥面 $\langle c+a \rangle$ 位错滑移的影响, 并发现 Y 元素能够促使 $\langle c+a \rangle$ 位错在锥面上的分解。这就解释了 Mg-Y 合金变形组织中观察到大量 $\langle c+a \rangle$ 位错的原因^[29, 48]。

2.3 机器学习组织性能预测

近年来, 基于数据本身的机器学习方法在预测材料力学性能方面也取得了一定进展。通过分析大量数据, 机器学习能够构建材料成分、工艺、结构等特征与性能之间的关系映射, 建立更容易被工业界使用的模型。

刘彬等^[51]采用 BP 神经网络构建了 AZ31 镁合金的力学性能模型。他们以取样方向、退火温度、退火时间为输入, 将屈服强度、抗拉强度、延伸率作为输出建立模型。在模型训练过程中, 使用参数全排列组合的方法对模型进行优化, 使得模型具有更高的精度, 能够准确预测 AZ31 镁合金在不同退火工艺处理后的力学性能。

材料的力学性能不仅取决于成分和热处理工艺, 还由材料的微观组织所决定。例如, 镁合金中的孪晶可以调控材料的强度和塑性^[52]。虽然对孪晶的形核机理已有了大量的研究, 但是目前基于传统理论尚不能对多晶镁

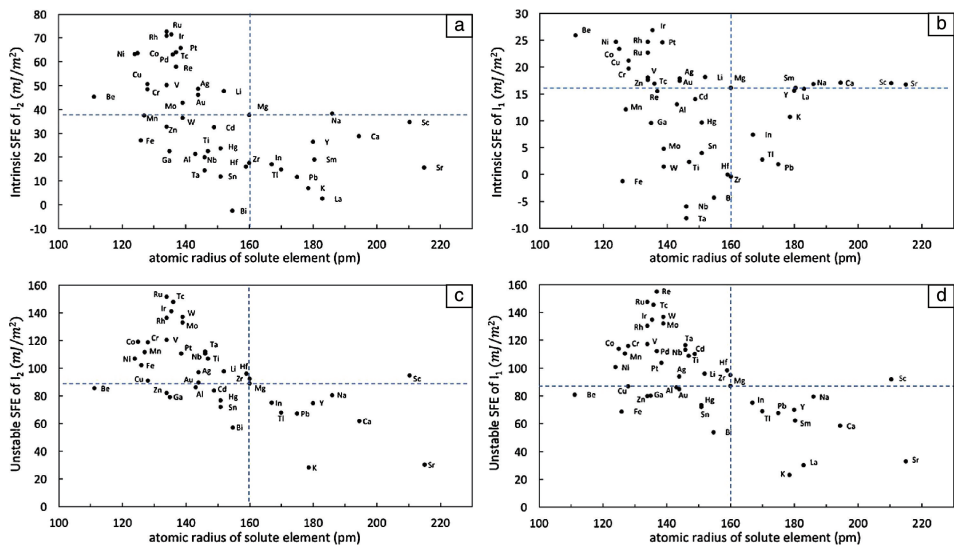


图 5 计算得出的 Mg-X 体系广义层错能：(a) I_2 的本征层错能，(b) I_1 的本征层错能，(c) I_2 的不稳定层错能和 (d) I_1 的不稳定层错能，掺杂浓度(原子百分数)为表面掺杂 25%，在 Mg-X 体系整体掺杂 2.08%^[37]

Fig. 5 Calculated GSEs of Mg-X system: (a) intrinsic SFE of I_2 , (b) intrinsic SFE of I_1 , (c) unstable SFE of I_2 and (d) unstable SFE of I_1 , the doping concentration is 25at% in doping plane and 2.08at% in Mg-X system^[37]

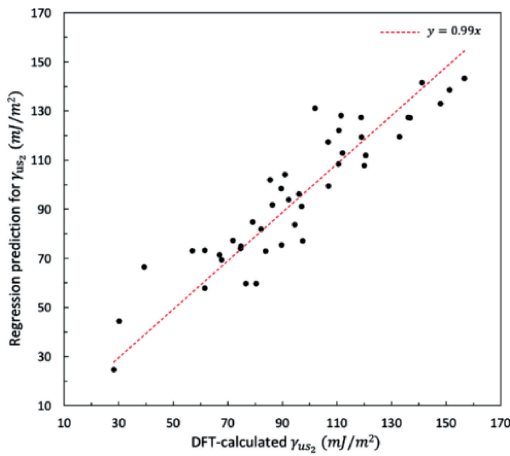


图 6 Mg-X 合金体系不稳定层错能 γ_{us2} 模型预测，其中红色虚线为预测值与计算值的拟合趋势^[37]

Fig. 6 Regression prediction for γ_{us2} in Mg-X systems, the red dotted line is the trend line for prediction values versus DFT values^[37]

合金中哪些晶粒会产生孪晶进行有效预测。Orme 等^[53]采用决策树算法来预测 AZ31 镁合金中孪晶的形核。实验中制备了两个样品，其中第一个样品沿轧制方向(RD)压缩 3%，另一个样品压缩 3.5%。将第一个样品中的孪晶(104 个晶粒，38 个孪晶)作为训练集，第二个样品中的 1239 个晶粒作为测试集，建立判断晶粒是否会产生孪晶的模型在测试集上的准确率约为 75%，然而该模型没有对不同织构的样品进行评估。Tong 等^[54]制备了 Mg-0.47%Ca(质量分数)挤压合金，沿 3 个不同方向取样拉伸样品 E-0、E-45 和 E-90。对这 3 个样品分别在扫描电

镜腔内进行原位拉伸试验，并用 EBSD 分析了晶粒中的孪晶。在 3 个样品中，分别选取 636，572 和 840 个晶粒作为研究对象，以 E-45 作为训练集，另外两个样品作为测试集，通过使用决策树、Xgboost、支持向量机(SVM)、神经网络(ANN)和朴素贝叶斯(NB)5 种算法来建立晶粒孪晶形核的预测模型，最终发现 SVM 和 ANN 模型的表现最好，对于测试集 E-90 的预测准确度能够达到 87%。

3 镁合金的腐蚀性质计算

镁合金在工程材料、医用生物材料等领域展现出很好的应用前景，但是较差的耐腐蚀性能一直制约其进一步发展。镁的标准氢电极电位很低(-2.37 V)，合金中的杂质与第二相很容易与镁基体形成原电池而导致电解腐蚀^[55]。镁合金发生自腐蚀时，合金中的各种组成相与杂质间以及不同杂质间由于电位差的存在，富镁相与第二相(或杂质相)将分别作为阳极和阴极，形成微电偶对，发生电偶腐蚀，这是造成镁合金腐蚀的最主要原因之一。合金元素的掺杂对镁合金的耐腐蚀性能有着显著影响，通过改变单一添加元素的浓度来探究商用镁合金材料的腐蚀性能，一些耐腐蚀性能优异的镁合金体系，例如 Mg-Li^[56]、Mg-As、Mg-Ge^[57, 58]等合金体系被发现。但是实验研究存在成本较高、周期较长、效率较低等局限，难以在更大范围内搜寻全新的耐腐蚀镁合金体系。近年来基于 MGI 的耐腐蚀镁合金设计得到广泛关注，如借助第一性原理计算对材料电化学腐蚀建立计算模

型,可以解析腐蚀的内在机制;使用机器学习方法,能够研究环境因素、化学成分对腐蚀速率的影响。以上方法的应用有望为耐腐蚀镁合金设计提供指导,提高研发速度^[59]。

3.1 阳极溶解反应分析

镁基体阳极溶解可以分为电子转移和表面原子溶解两个过程,功函数是衡量其失电子能力的参数。对于镁合金,功函数越高越难失去电子^[59]。有研究将腐蚀电位与功函数相关联,认为两者存在一定正相关,实验上利用开尔文探针技术测得金属表面的功函数与腐蚀电位存在一定的正相关关系,功函数越大,腐蚀倾向越小^[60, 61],而材料的功函数可以运用第一性原理计算得到^[62]。

Trasatti^[63-65]首次提出用溶液中电极的功函数来代表电极反应平衡时的绝对电位,并提出了相应计算模型。王健等^[66]利用第一性原理计算了铝合金中不同相的功函数,以解释合金表面发生电偶腐蚀的原因。Luo 等^[67]研究了溶质原子(Li, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Cu, Y, Zr)和 Cl 吸附对 Mg(0001)表面阳极腐蚀性能的影响,如图 7 所示。研究发现,在 25% 的表面原子掺杂浓度下, Y 降低 Mg 的功函数,而剩余的掺杂元素由于对 Mg 表面偶极矩的改变非常小,因此对 Mg 的功函数的影响很小。Cl 吸附通过削弱表面 Mg 原子之间的键强使表面的 Mg 原子不稳定。该研究还发现,合金元素(例如 Zr)的 d 轨道与 Mg 原子的 3s 和 3p 轨道的更强杂化可以大大增加局部电极电势,甚至可以抵消 Cl 吸附的负面影响,从而提高 Mg 合金的耐蚀性。

在实验中,腐蚀电位测量是量化材料电化学活性差异的最简单常用的方法,更高的腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度通常意味着更好的耐腐蚀性能。Luo 等^[59]基于混合电位理论构建电偶腐蚀计算的模型,分析了镁合金的电偶腐蚀行为,对于给定的电极、反应物和产物处于热力学平衡时的电位记为平衡电极电位 E^0 , 相应的交换电流密度为 i^0 , 阳极(阴极)的塔菲尔方程为:

$$E - E_{a(c)}^0 = \beta_{a(c)} (\log(i_{a(c)}) - \log(i_{a(c)}^0)) \quad (5)$$

其中 $i_{a(c)}$ 是给定电位 E 时的电流密度, $i_{a(c)}^0$ 是阳极(阴极)的交换电流密度, $E_{a(c)}^0$ 是阳极(阴极)的平衡电位,塔菲尔斜率 $\beta_{a(c)}$ 通过式(6)计算^[68]:

$$\beta_{a(c)} = \frac{2.303 k_B T}{\alpha^{a(c)} n^{a(c)} e} \quad (6)$$

其中 $\alpha^{a(c)}$ 和 $n^{a(c)}$ 分别是双电荷层中电荷转移的对称系数和转移的电荷数。 T 是温度, k_B 是玻尔兹曼常数, e 是一个电子的电荷。根据混合电位理论,腐蚀电势 E_{corr} 的定义为阳极和阴极的腐蚀电流相同时的电极电势^[69, 70]。考

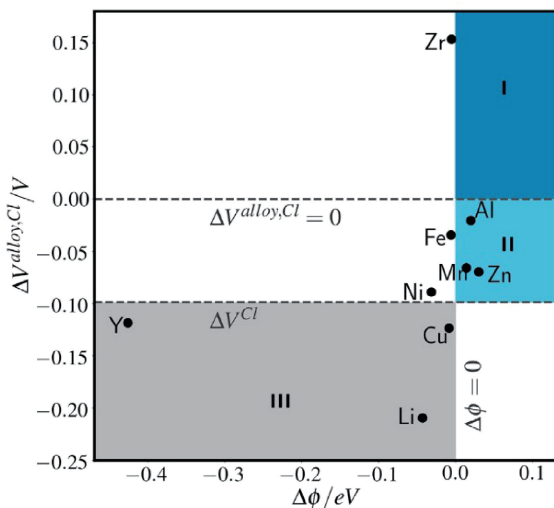


图 7 溶质元素和 Cl 吸附(表面原子掺杂浓度为 25%)对 Mg (0001) 功函数的影响和局部电极电势偏移的影响^[67]

Fig. 7 Effects of solute element and Cl doping (25at% surface doping concentration) on the work function of Mg (0001) and local electrode potential shift^[67]

虑电极面积的影响,将整个电极区域上的阳极面积称为阳极面积比,则可以通过公式(7)和(8)计算 E_{corr} 和 i_{corr} (通过总电极面积归一化的腐蚀电流):

$$E_{\text{corr}} = \frac{(\beta_a E_c^0 - \beta_c E_a^0) + \beta_a \beta_c (\log(R_a^0 i_a^0) - \log(R_c^0 i_c^0))}{\beta_a - \beta_c} \quad (7)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{(E_c^0 - E_a^0) + \beta_a \log(R_a^0 i_a^0) - \beta_c \log(R_c^0 i_c^0)}{\beta_a - \beta_c} \quad (8)$$

计算得到的材料的平衡电势 E_a^0 用于评估其阳极溶解反应的热力学驱动力。图 8 所示为饱和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶液环境下,镁合金中金属间化合物和杂质的 E_a^0 以及实验腐蚀电位 E_{corr} , 计算的平衡电位与实验得到的腐蚀电位之间存在着良好的线性正相关关系,根据计算的平衡电位的高低,可以从热力学角度判断基体与第二相的阴阳极分布。研究发现,除了 Mg_2Ca 之外,绝大部分的镁合金中第二相的平衡电位都高于纯镁,在电偶腐蚀发生时,电子将从 Mg 流向第二相, Mg 作为阳极氧化,第二相将充当阴极。

根据计算得到的平衡电位、交换电流密度,以及塔菲尔斜率预测得到的纯 Mg、Mg-0.3%Ge 和 Mg-0.1%Cu (质量分数)合金极化曲线如图 9 所示,由于计算所得的 Mg_2Ge 第二相平衡电位高于纯镁, Mg 充当阳极溶解,预测的 Mg-Ge 极化曲线展示出与实验类似的趋势^[59]; 对于加入 0.1% 的 Cu, 使用前述模型预测得到的极化曲线中交换电流密度提升了 30 倍,这与此前实验观察到的 Cu

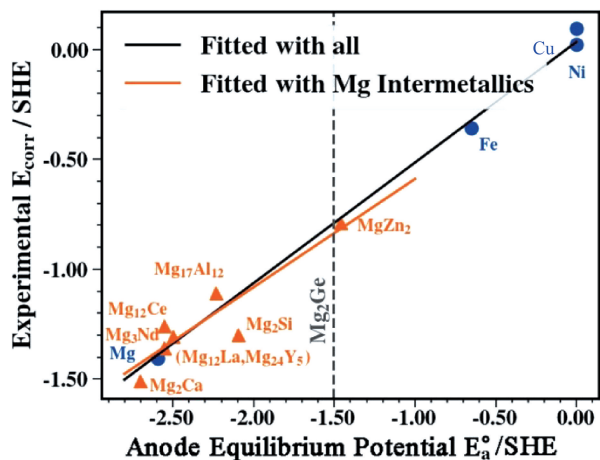


图 8 镁合金中常见的金属间化合物的计算阳极平衡电势 E_a 和实验测得的腐蚀电势 E_{corr} 对比图^[59]

Fig. 8 Calculated anode equilibrium potentials E_a and experimental corrosion potentials E_{corr} of the common intermetallics and trace impurities in Mg alloy^[59]

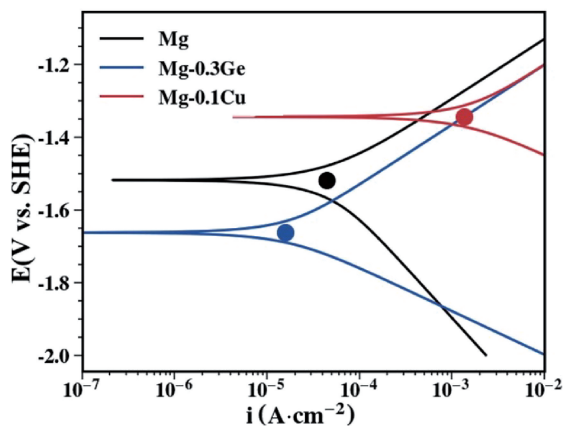


图 9 对纯 Mg、Mg-0.3%Ge (质量分数, 标记为 Mg-0.3Ge) 和 Mg-0.1%Cu (标记为 Mg-0.1Cu) 预测的极化曲线^[59]

Fig. 9 Predicted polarization curves of pure Mg, Mg-0.3wt% Ge (labeled as Mg-0.3Ge) and Mg-0.1wt% Cu (labeled as Mg-0.1Cu) in saturate $\text{Mg}(\text{OH})_2$ solution^[59]

加入极大提高电偶腐蚀程度的结果一致^[71]。

Ma 等^[70]建立了镁合金阳极溶解平衡电极电位计算模型,研究了晶体中各向异性腐蚀机理,发现镁的基面(0001)具有较高稳定性,阳极溶解速率最低;而 Ga, Cd, Hg, In, As 和 Cr 等元素的加入,可在一定程度上有效降低 Mg 基体的阳极溶解速率,与实验观察结果非常吻合。罗哲等^[72]计算了 Mg_2Ge (100)、(110)、(111)晶面的表面能和电子亲和能,发现 Mg_2Ge 的腐蚀行为存在较强各向异性。

阳极溶解计算模型可以作为筛选条件,预测各向异性的阳极溶解行为,从电极材料本身或溶液中的粒子对

阳极溶解行为的影响出发,从理论上提出能提高镁合金耐蚀性的方案。

3.2 阴极析氢反应分析

金属或合金在酸性溶液中,且溶液里没有其他氧化剂存在时,析氢反应会作为主要的去极化阴极反应,导致金属腐蚀的产生。对于析氢反应的机理目前已有比较清晰的认识^[73],总反应式如式(9)所示:



即为溶液中氢离子在材料表面得电子变成氢气分子的过程。该反应过程具体分两步进行,首先是溶液中氢离子在金属表面得电子变为吸附态氢原子,如式(10):



该步骤为氢离子的放电过程,即伏尔默(Volmer)反应。之后吸附的氢原子脱附生成氢气分子,这一步骤一般认为可分为两种,第一种是两个吸附态氢原子直接碰撞生成氢气分子,即化学脱附过程,如式(11):



该反应在电化学上称作塔菲尔(Tafel)反应;另一种脱附方式为吸附态的氢原子附近存在过剩电荷,此时溶液中的氢离子和吸附态的氢原子发生电化学反应生成氢气分子,如式(12):



该反应在电化学上称作海洛夫斯基(Heyrovsky)反应,生成的氢气分子脱离金属表面析出。

标准状态下氢原子在电极表面的吸附能由式(13)计算:

$$\Delta G_{\text{H}} = G(* \text{H}) - G(*) - \frac{1}{2} \mu^0(\text{H}_2) \quad (13)$$

其中 $G(* \text{H})$ 表示吸附氢原子的表面吉布斯自由能, $G(*)$ 为未吸附的表面吉布斯自由能。此前在析氢催化的电极筛选中^[74],已经发现了析氢反应的交换电流和氢原子吸附能的关系可用 Volcano Plot 表示,如图 10a 所示,当电极表面氢原子的吸附能太正或者太负,析氢效果都不佳,只有在电极表面氢的吸附能在 0 附近时,析氢效果最好,交换电流最大。Nørskov 等^[75]对 Volcano Plot 的关系作出了理论解释,如图 10b。氢原子的吸附是析氢反应过程中必然存在的中间态,若吸附能太正,则氢原子吸附困难,如图中的 Au;若吸附能太负,则电极表面会吸附过多氢原子,即电极表面被氢原子“毒化”,没有多余的位点提供给氢原子吸附以进行后续反应,导致析氢交换电流过低,如图中的 Ni 和 Mo。

对于中性和碱性环境中,氢离子数目很少,电极表面氢原子的吸附过程如式(14)所示^[76]:

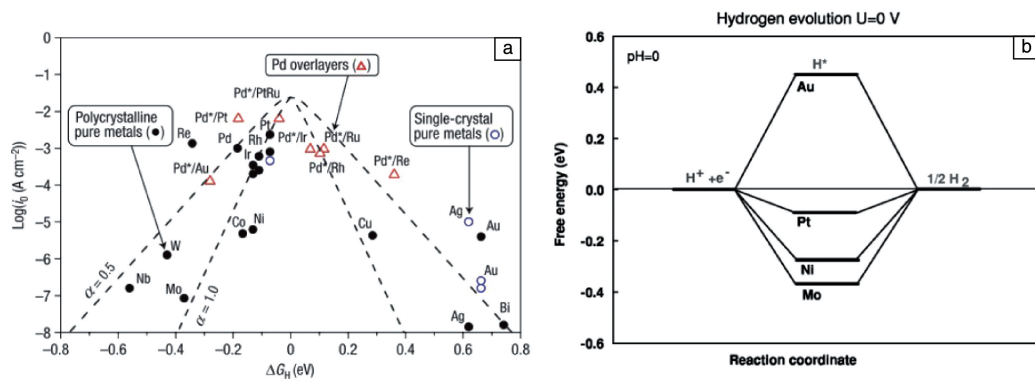


图 10 电极析氢反应的交换电流与氢原子吸附能的 Volcano Plot(a) 及其原理(b) [75]

Fig. 10 Volcano Plot of the exchange current and hydrogen adsorption energy for hydrogen evolution(a) and its principle(b) [75]



即水得电子生成表面吸附的氢原子和溶液中的氢氧根离子。该过程可细分为 3 个步骤：水的吸附、水的分解以及氢氧根离子的脱吸附：



其中 * OH 表示吸附态的羟基，* H₂O 表示吸附态的水分子。可见表面吸附氢原子需要依赖水的分解，表面水解能垒将影响析氢速率^[77]。

了解镁表面电化学稳定性对于提高镁合金耐腐蚀性能有重大意义，已经有许多工作利用第一性原理计算方法分析镁合金表面水解、析氢的行为机理。Luo 等^[59]系统计算了 Mg₂Ge 表面的析氢反应过程，得到如图 11 所示的阴极析氢反应路径与能垒，阴极在没有过电势情况下的析氢速率和氢原子吸附能的绝对值负相关，和羟基吸附能正相关，和水解能垒负相关，这些参量可用来筛选毒化阴极反应的镁合金第二相。Nezafati 等^[78]从原子尺度分析了具有不同晶体学取向以及不同元素掺杂的镁合金的表面分解行为，研究了水分子在具有高对称晶体取向的纯镁表面以及含掺杂元素的镁合金表面上的吸附行为，发现表面掺杂 Al、Zn 和 Y 杂质元素会降低镁合金表面能，而 Ca 元素的加入会增加表面能。Williams 等^[79]对 Mg(0001) 表面水解和析氢的路径进行了第一性原理计算分析，计算了各反应过程的能垒，同时对多个水分子共吸附进行了分析，发现氢原子和羟基的吸附为水解反应提供了热力学驱动力，同时提高了塔菲尔反应的活化势垒。Yuwono 等^[80]基于 Williams 等工作进一步分析镁/水界面性质，建立了相应热力学和动力学模型用于描述界面处相互依赖的各个反应。研究发现，塔菲尔过程对于析氢的贡献很小，并导致较大的阳极过电位；海洛夫斯基过程对析氢的贡献很大，并导致阴极较大的过

电位。该团队的另一项研究发现^[81]，吸附在镁表面的水分子将自发解离，表面功函数随着羟基覆盖率增高而降低，并促进析氢反应。而对于 14、15 族元素掺杂的镁合金体系，他们发现这些元素具有抑制表面水解反应和表面羟基化的作用，通过抑制阴极反应达到提高镁合金耐腐蚀性能的目的^[82]。关于镁及其合金表面性质的第一性原理计算分析，对于提高其催化活性或者提升耐腐蚀性能研究都具有重要意义。

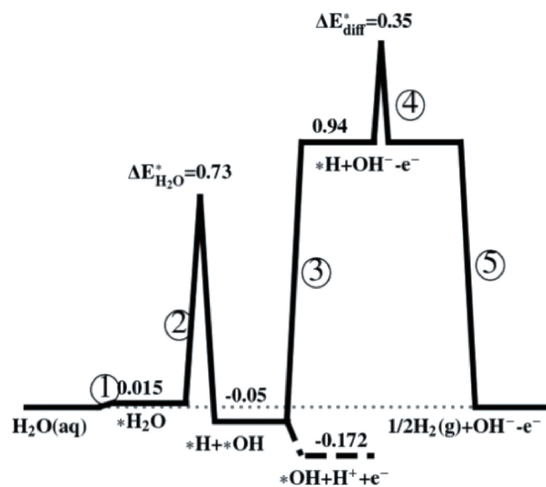


图 11 Mg₂Ge 最稳定表面上处于析氢平衡电位时析氢的反应路径和能垒^[59]

Fig. 11 Reaction path and energy barrier of hydrogen evolution on the most stable surface of Mg₂Ge, at equilibrium potential for hydrogen evolution^[59]

3.3 腐蚀性能预测

通过第一性原理计算不仅能够得到元素对材料腐蚀性能的影响，还可以获得材料的电化学稳定性，从而评估材料的腐蚀倾向。镁合金腐蚀机理复杂，和材料的成分以及使用环境密切相关。近年来，通过机器学习研究环境、成分等因素对镁合金腐蚀速率的影响得到了越来越多学者的关注。

镁是一种可降解的金属，其物理性质和力学性能与动物骨骼相当^[83]，被认为是一种合适的生物体内植入材料。然而由于体内环境复杂，镁的腐蚀速率受多种因素影响，降解机理尚未得到很好的阐述。为研究环境因素对材料腐蚀速率的影响，Willumeit 等^[84]基于体外数据利用神经网络的方法探索了挤压态纯镁腐蚀影响因素与腐蚀速率的关系，综合考虑 O₂ 浓度、CO₂ 浓度、蛋白质浓度、缓冲体系成分等 9 个影响因素并作为模型的输入，将腐蚀速率作为模型的输出，建立了环境因素与镁合金腐蚀速率的关系模型。研究表明 CO₂ 浓度以及缓冲液的成分，如 NaCl，对腐蚀速率影响最为显著；蛋白质浓度以及温度的影响次之；O₂ 浓度以及 NaHCO₃ 浓度影响较微弱；而葡萄糖浓度的影响最低。环境因素对镁合金的腐蚀有着重要的影响，一种有效、简便的方法是在介质中添加缓蚀剂，降低镁合金腐蚀速率。Würger 等^[85]通过结合镁合金腐蚀试验、机器学习、密度泛函理论计算及分子动力学等方法，建立了用于预测析氢反应缓蚀效率与镁缓蚀剂分子结构的模型。使用原子位置平滑重叠结构描述符(SOAP-REMatch)在 74 种待测化合物之间建立了高维相似性度量后，相似矩阵被简化为二维可视化图，

从而为定性预测待测分子的抑制行为提供了参考。虽然该工作仍然受到实验经验输入数据的一定限制，但是其发现的缓蚀剂和促进剂团簇，为缓蚀剂的预测以及鉴定尚未开发的结构提供了有价值的参考。

镁及镁合金的腐蚀不仅受环境因素的影响，还受材料成分的影响。然而对于多元镁合金，由于合金化元素之间复杂的相互作用，传统方法很难通过成分对合金腐蚀性能进行预测，一些学者尝试使用机器学习方法研究镁合金成分对腐蚀速率的影响。Birbilis 等^[86]通过神经网络研究了稀土元素 Ce, La, Nd 对镁合金性能的影响，建立了成分-屈服强度、成分-腐蚀速率两个模型，分析模型的模糊曲线能够得到不同元素含量对性能影响的差异。其研究发现，合金的腐蚀速率随着 Ce 含量的增加而显著增加，其次是 La 和 Nd；对于合金屈服强度的提高，影响最大的是 La 含量，影响最小的是 Nd。Xia 等^[87]系统研究了 Zn, Ca, Zr, Gd 和 Sr 元素对镁合金腐蚀速率的影响，将 5 个成分特征作为输入，以硬度和腐蚀速率作为输出，采用神经网络方法分别建立如图 12 所示的合金硬度、腐蚀速率预测模型。模型能有效预测合金硬度和腐蚀速率，有助于设计高强高耐蚀的镁合金体系。

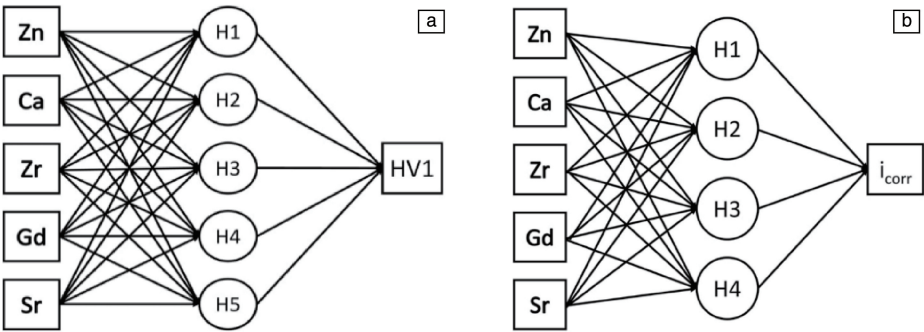


图 12 基于神经网络方法的硬度预测(a)和腐蚀速率预测(b)模型示意图^[87]

Fig. 12 ANN models for hardness prediction (a) and corrosion rate prediction (b)^[87]

4 结 语

本文综述了数据驱动镁合金设计的相关方法与进展，关注利用第一性原理计算以及机器学习方法探讨、改善镁合金的力学性能和耐腐蚀性能的工作。

利用第一性原理计算，通过对形成能的计算，可以判断合金中析出相结构是否稳定，并且能对时效过程中的析出相析出顺序作出预测；通过建立广义层错能的预测模型，可以根据掺杂元素的基本性质和掺杂体系的结构性质对镁合金材料的塑性进行初步预测。对于耐腐蚀镁合金的设计，可以借助第一性原理计算确定影响镁合金微电偶腐蚀的热力学和动力学关键参数，筛选高耐腐蚀性能的镁合金体系，从理论上指导新型耐腐蚀镁合金

的开发，并根据筛选结果制备镁合金材料，验证计算的准确性和可靠性。这些工作都能够为镁合金的性能设计提供理论参考，为进一步基于高通量计算筛选成分奠定基础^[59]。

机器学习擅长在纷繁的数据中发现、建立背后的关联。机器学习通过数据进行训练与学习，能够构建描述因子与输出之间的映射关系，在分类、回归以及高维问题中表现出强大的处理能力。在镁合金领域中，已经成功地运用在性能预测、孪晶形核预测、加速新材料发现等研究。机器学习是一个高效、准确的研究工具。然而，如何更好地将机器学习与材料学机理结合起来，使模型的训练建立在材料学基本原理的基础上，依旧是研究的难点。目前，将第一性原理计算和机器学习结合的研究

在无机材料合成^[88]、晶体结构及新化合物发现^[89, 90]等领域都有成功的案例。然而, 在镁合金研究领域, 将第一性原理计算与机器学习两种方法结合起来的研究还鲜有报道。未来研究应更多地关注于如何将材料学知识与机器学习相融合, 使得机器学习的模型不仅建立在数据的基础上, 更是建立在材料学基本原理之上。

综上, 第一性原理计算和机器学习方法是新型镁合金成分设计和高性能镁合金开发的有力、重要工具, 基于理论计算建立的相关材料数据库, 可以使人们对材料结构和物性之间的关系有更深层的认知, 从而真正实现数据驱动的新材料研发设计。

参考文献 References

- [1] National Science and Technology Council. Materials Genome Initiative for Global Competitiveness [R/OL]. (2011-06-30) [2019-11-08]. https://www.mgi.gov/sites/default/files/documents/materials_genome_initiative-final.pdf
- [2] 王绍青, 叶恒强. 科学通报[J], 2013, 58(35): 3623-3632.
WANG S Q, YE H Q. Chinese Science Bulletin[J], 2013, 58(35): 3623-3632.
- [3] 汪洪, 项晓东, 张澜庭. 科技导报[J], 2018, 36(14): 15-21.
WANG H, XIANG X D, ZHANG L T. Science & Technology Review [J], 2018, 36(14): 15-21.
- [4] LIU Y, ZHAO T, JU W, *et al.* Journal of Materiomics[J], 2017, 3(3): 159-177.
- [5] KRESSE G, JOUBERT D. Physical Review: B[J], 1999, 59(3): 1758-1775.
- [6] BLÖCHL P E. Physical Review: B[J], 1994, 50(24): 17953-17979.
- [7] CURTAROLO S, HART G L W, NARDELLI M B, *et al.* Nature Materials[J], 2013, 12(3): 191-201.
- [8] JAIN A, HAUTIER G, MOORE C J, *et al.* Computational Materials Science[J], 2011, 50(8): 2295-2310.
- [9] SAAL J E, KIRKLIN S, AYKOL M, *et al.* JOM[J], 2013, 65(11): 1501-1509.
- [10] KIRKLIN S, CHAN M K Y, TRAHEY L, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2014, 16(40): 22073-22082.
- [11] KIRKLIN S, MEREDIG B, WOLVERTON C. Advanced Energy Materials[J], 2013, 3(2): 252-262.
- [12] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
DING W J. Magnesium Alloys Science and Technology [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [13] 曾小勤, 朱庆春, 李扬欣, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(3): 193-204.
ZENG X Q, ZHU Q C, LI Y X, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(3): 193-204.
- [14] HUANG Z, WANG L, ZHOU B, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 143: 44-48.
- [15] NIE J F. Scripta Materialia[J], 2003, 48(8): 1009-1015.
- [16] HE S M, ZENG X Q, PENG L M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2006 (421): 309-313.
- [17] ZHU Y M, LIU H, XU Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 83: 239-247.
- [18] DEWITT S, SOLOMON E L S, NATARAJAN A R, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 136: 378-389.
- [19] MORAN M J, SHAPIRO H N, BOETTNER D D, *et al.* Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 7th Edition [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 1995.
- [20] WANG D S, MAXIMILIAN A, HEGDE V I, *et al.* Acta Materialia [J], 2018, 158: 65-78.
- [21] 吕钟, 周健, 孙志梅, 等. 科学通报[J], 2013, 58(1): 98-102.
LV Z, ZHOU J, SUN Z M, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2013, 58(1): 98-102.
- [22] NIE J F. Metallurgical and Materials Transactions A [J], 2012, 43: 3891-3939.
- [23] ISSA A, SAAL J E, WOLVERTON C. Acta Materialia[J], 2013, 65: 240-250.
- [24] ISSA A, SAAL J E, WOLVERTON C. Acta Materialia[J], 2015, 83: 75-83.
- [25] PENG C, LI D, ZENG X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2016, 671: 177-183.
- [26] ZHOU B, WANG L, CHEN B, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 708: 319-328.
- [27] SOLOMON E L S, ARAULLO-PETERS V, ALLISON J E, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 128: 14-17.
- [28] RAVINDRAN P, FAST L, KORZHAVYI P A, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 1968, 84(9): 4891-4904.
- [29] SANDLOBES S, FRIAK M, ZAEFFERER S, *et al.* Acta Materialia [J], 2012, 60: 3011-3021.
- [30] ZHANG J, DOU Y C, LIU G B, *et al.* Computational Materials Science[J], 2013, 79: 564-569.
- [31] WANG W Y, SHANG S L, WANG Y, *et al.* Materials Research Letters[J], 2013, 2(1): 29-36.
- [32] ZHANG J, DOU Y C, DONG H B. Scripta Materialia[J], 2014, 89: 13-16.
- [33] SHANG S L, WANG W Y, ZHOU B C, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 67: 168-180.
- [34] YASI J A, HECTOR JR L G, TRINKLE D R. Acta Materialia[J], 2012, 60: 2350-2358.
- [35] WANG H L, TANG J J, ZHAO Y J, *et al.* Applied Surface Science [J], 2015, 335: 1091-1097.
- [36] TADMOR E B, BERNSTEIN N. Journal of Mechanics and Physics of Solids[J], 2004, 52: 2507-2519.
- [37] DONG Q, LUO Z, ZHU H, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2018, 34(10): 1773-1780.
- [38] ZHANG S H, BEYERLEIN I J, LEGUT D, *et al.* Physical Review: B [J], 2017, 95(22): 224106.
- [39] VITEK V. Philosophical Magazine[J], 1968, 18: 773-786.
- [40] SUZUKI M, KIMURA T, KOIKE J, *et al.* Scripta Materialia[J],

- 2003, 48(8): 997–1002.
- [41] HAN J, SU X M, JIN Z H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 64(8): 693–696.
- [42] PEI Z, ZHU L F, FRIÁK M, *et al.* New Journal of Physics [J], 2013, 15(4): 043020.
- [43] SANDLÖBES S, PEI Z, FRIÁK M, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 70: 92–104.
- [44] PEI Z, LI R. Computational Materials Science [J], 2017, 133: 1–5.
- [45] WANG L, HUANG Z, WANG H, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 155: 138–152.
- [46] ZHANG J, LIU G, WEI X. Materials Letters[J], 2015, 150: 111–113.
- [47] WU Z X, CURTIN W A. Nature[J], 2015, 526: 62–67.
- [48] WU Z, AHMAD R, YIN B, *et al.* Science[J], 2018, 359: 447–452.
- [49] LIU B Y, LIU F, YANG N, *et al.* Science[J], 2019, 365: 73–75.
- [50] DING Z, LIU W, SUN H, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 146: 265–272.
- [51] 刘彬, 汤爱涛, 潘复生, 等. 重庆大学学报[J], 2011, 34(03): 44–49.
LIU B, TANG A T, PAN F S, *et al.* Journal of Chongqing University [J], 2011, 34(03): 44–49.
- [52] ZHU S Q, RINGER S P. Acta Materialia[J], 2018, 144: 365–375.
- [53] ORME A D, CHELLADURAI I, RAMPTON T M, *et al.* Computational Materials Science[J], 2016, 124: 353–363.
- [54] TONG Z N, WANG L Y, ZHU G M, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2019, 50(12): 5543–5560.
- [55] XIN Y, HU T, CHU P K. Acta Biomaterialia[J], 2011, 7(4): 1452–1459.
- [56] XU W, BIRBILIS N, SHA G, *et al.* Nature Materials[J], 2015, 14(12): 1229–1235.
- [57] BIRBILIS N, WILLIAMS G, GUSIEVA K, *et al.* Electrochemistry Communications[J], 2013, 34: 295–298.
- [58] LIU R L, HURLEY M F, KVRYSAN A, *et al.* Scientific Reports[J], 2016, 6: 28747.
- [59] LUO Z, XU J L, XIE T, *et al.* Journal of the Electrochemical Society [J], 2019, 166(13): C421–C427.
- [60] HURLEY M F, EFAW C M, DAVIS P H, *et al.* Corrosion[J], 2015, 71(2): 160–170.
- [61] JIN Y, LIU M, ZHANG C, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2017, 164(9): 465–473.
- [62] SKRIVER H L, ROSENGAARD N M. Physical Review: B[J], 1992, 46(11): 7157–7168.
- [63] TRASATTI S. Pure and Applied Chemistry[J], 1986, 58(7): 955–966.
- [64] TRASATTI S. Electrochimica Acta[J], 1990, 35(1): 269–271.
- [65] TRASATTI S. Electrochimica Acta[J], 1991, 36(11/12): 1659–1667.
- [66] 王健, 王绍青. 物理化学学报[J], 2014, 30(3): 551–558.
WANG J, WANG S Q. Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2014, 30(3): 551–558.
- [67] LUO Z, ZHUN H, YING T, *et al.* Surface Science[J], 2018, 672: 68–74.
- [68] MCCAFFERTY E. Introduction to Corrosion Science [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2010.
- [69] WAGNER C, TRAUD W. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie[J], 1938, 44(7): 391–402.
- [70] MA H, CHEN X Q, LI R H, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 130: 137–146.
- [71] SONG G, ATRENS A. Advanced Engineering Materials[J], 2010, 5(12): 837–858.
- [72] 罗哲, 朱虹, 应韬, 等. 铸造技术[J], 2018, 39(6): 1359–1363.
LUO Z, ZHU H, YING T, *et al.* Foundry Technology[J], 2018, 39(6): 1359–1363.
- [73] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO C N. Principles of Electrochemistry of Corrosion(The Third Edition)[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2008.
- [74] GREELEY J, JARAMILLO T F, BONDE J, *et al.* Nature Materials [J], 2006, 5(11): 909–913.
- [75] NØRSKOV J K, BLIGAARD T, LOGADOTTIR, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2005, 152(3): J23–J26.
- [76] SUMER A, CHAUDHURI S. Corrosion[J], 2017, 73(5): 596–604.
- [77] YOU B, LIU X, HU G, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(35): 12283–12290.
- [78] NEZAFATI M, CHO K, GIRI A, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2016, 182: 347–358.
- [79] WILLIAMS K S, RODRIGUEZ-SANTIAGO V, ANDZELM J W. Electrochimica Acta[J], 2016, 210: 261–270.
- [80] YUWONO J A, BIRBILIS N, TAYLOR C D, *et al.* Corrosion Science [J], 2019, 147: 53–68.
- [81] YUWONO J A, BIRBILIS N, WILLIAMS K S, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2016, 120(47): 26922–26933.
- [82] YUWONO J A, BIRBILIS N, LIU R, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2017, 164(13): C918–C929.
- [83] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, *et al.* Biomaterials[J], 2006, 27(9): 1728–1734.
- [84] WILLUMETT R, FEYERABEND F, HUBER N. Acta Biomaterialia [J], 2013, 9(10): 8722–8729.
- [85] WÜRGER T, FEILER C, MUSIL F, *et al.* Frontiers in Materials[J], 2019, 6: 00053.
- [86] BIRBILIS N, CAVANAUGH M K, SUDHOLZ A D, *et al.* Corrosion Science[J], 2011, 53(1): 168–176.
- [87] XIA X, NIE J F, DAVIES C H J, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 90: 1034–1043.
- [88] SUMPTER B G, VASUDEVAN R K, POTOK T, *et al.* NPJ Computational Materials[J], 2015, 1: 15008.
- [89] HAUTIER G, FISCHER C C, JAIN A, *et al.* Chemistry of Materials [J], 2010, 22(12): 3762–3767.
- [90] MEREDIG B, AGRAWAL A, KIRKLIN S, *et al.* Physical Review: B [J], 2014, 89(9): 094104.