

引用格式: 袁媛, 王俊, 章立钢, 等. 镁合金热力学与动力学基础信息[J]. 中国材料进展, 2024, 43(11): 961-971.

YUAN Y, WANG J, ZHANG L G, *et al.* Basic Information on Thermodynamics and Kinetics of Magnesium Alloys[J]. Materials China, 2024, 43(11): 961-971.

特约专栏

镁合金热力学与动力学基础信息

袁媛^{1,2}, 王俊¹, 章立钢³, 刘婷婷⁴, 刘立斌³,
汤爱涛^{1,2}, 陈先华^{1,2}, 杨院生⁵, 潘复生^{1,2}

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

(2. 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

(3. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

(4. 西南大学材料与能源学院, 重庆 400715)

(5. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 随着全球能源危机和环境危机加剧, 高性能轻质节能材料和新型储能材料的研发和规模应用需求日益紧迫。镁合金作为最轻的金属结构材料, 应用于轨道交通、航空航天可显著地节能减排, 且绿色高安全性的镁基储能材料也有着巨大的应用前景。特别地, 镁及镁合金是我国的优势材料资源, 拓展镁合金的广泛应用具有重要的战略意义。但目前高性能镁合金牌号明显偏少, 依靠实验开发为主的现状严重影响了镁合金更大规模的推广应用。关键热力学动力学基础信息是高性能镁合金设计与应用的基础和必要信息。然而, 相较于钢铁、铝合金及钛合金等, 镁合金的热力学与动力学基础数据和数据精度均相当有限, 这成为制约传统镁合金材料优化、新型高性能镁合金材料高效智能研发和镁合金大规模快速应用的瓶颈问题。为此, 系统地研究多元镁合金的关键热力学动力学基础数据、合金元素间的交互作用特征及交互作用机理, 构建系统的、高精度的多元镁合金热力学和动力学数据库, 是推动高性能镁合金材料智能设计和促进镁合金更大规模应用的关键路径之一。

关键词: 镁合金; 热力学; 动力学; 合金设计

中图分类号: TG146.22 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)11-0961-11

Basic Information on Thermodynamics and Kinetics of Magnesium Alloys

YUAN Yuan^{1,2}, WANG Jun¹, ZHANG Ligang³, LIU Tingting⁴, LIU Libin³,
TANG Aitao^{1,2}, CHEN Xianhua^{1,2}, YANG Yuansheng⁵, PAN Fusheng^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(4. School of Materials & Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(5. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

收稿日期: 2024-04-17 修回日期: 2024-05-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3701101-03);

国家自然科学基金资助项目(521711100)

第一作者: 袁媛, 女, 1981年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 袁媛, 女, 1981年生, 教授, 博士生导师,

Email: yuanyuan17@cqu.edu.cn

章立钢, 男, 1982年生, 教授, 博士生导师,

Email: ligangzhang@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202404022

Abstract: With the intensification of the global energy crisis and environmental crisis, the development and large-scale application demand of high-performance lightweight energy-saving materials and new energy storage materials are becoming increasingly urgent. Magnesium alloys, as the lightest metal structure material, can be energy saving and emission reduction when applied to rail transportation and aerospace. Furthermore, the green and highly secure magnesium-based energy storage materials also show great application prospects. Especially, magnesium and its alloys

are the advantageous material resources in China, and thus expanding the wide application of magnesium alloys is of great strategic significance to our country. However, the number of high-performance magnesium alloy grades is obviously small at present. The traditional experimental development severely hinders the promotion and application of magnesium alloys on a larger scale. The key basic data of thermodynamic and kinetics is of extreme importance and necessity for the design and application of high-performance magnesium alloys. Nevertheless, the thermodynamic and kinetics data and data accuracy of magnesium alloys are both quite limited, in comparison with those of steel, aluminum alloys and titanium alloys, etc. It has become a key bottleneck point restricting the optimization of traditional magnesium alloys, the efficient and intelligent development of new high-performance magnesium alloys, and the large-scale application of magnesium alloys. Therefore, systematic research on the key basic data of thermodynamic and kinetic of multivariate magnesium alloys, the interaction characteristics and interaction mechanism between alloying elements, and the construction of a systematic high-precision thermodynamic and kinetic databases for multivariate magnesium alloys are one of the key paths to promote the intelligent design of high-performance magnesium alloys and the application of magnesium alloys on a larger scale.

Key words: Mg alloys; thermodynamics; kinetics; alloy design

1 前 言

随着全球能源危机和环境危机加剧,高性能轻质节能材料和新型储能材料的研发和规模应用日益紧迫。镁合金作为最轻的金属结构材料,应用于轨道交通、航空航天等领域可显著地节能减排,并同时提升装备多方面的性能^[1-3]。例如,将镁合金用于列车轻量化,不仅可提速,而且可提升制动性能^[1,3];轻质镁合金应用于国防领域,可显著提高装备的机动性和武器装备的精准性。特别地,镁合金优良的功能特性还可使产品集成其他功能,已形成多种结构功能一体化镁合金^[2,4]。如高阻尼镁合金应用于汽车可显著提高乘客舒适度;高阻尼防震镁合金电池壳体可有效提升电芯稳定性和服役寿命;导电镁合金/磁屏蔽镁合金应用于电子设备和通信装备外壳,可提高装备的通信效能或屏蔽性能;生物相容且可降解的生物镁合金应用于医疗可免除二次手术,已获得高度关注,且已有可降解镁骨钉和镁心血管支架获得临床应用;利用镁合金的可溶性已将镁合金可溶桥塞应用于油田井作业。另一方面,镁基储能材料也有着独特的优势和巨大的应用前景,如高体积容量、高安全性的镁电池和高容量、绿色的镁基储氢材料^[5]。更为重要地,我国拥有丰富的镁储量,是全球主要的原镁和镁产品大国,具有显著的资源优势。在全球碳中和目标和当今复杂的国际形势环境下,基于我国优势资源,发展高性能镁合金并快速大规模应用,助力碳中和目标的快速实现,并实现我国关键材料的自主供给,具有显著的社会效益和重要的战略意义。

但目前镁和镁合金的规模应用相对于钢铁、铝合金还存在一定差距,主要原因在于高性能镁合金牌号较少,新型镁合金材料研发和应用周期长,镁合金产品成品率低,生产成本低。目前传统镁合金材料的优化、新型镁合金材料的研发和关键工艺的优化和稳定化生产等还主

要基于大量的实验研究,开发周期长,推广应用较为缓慢。而造成这一困局的关键问题在于作为镁合金设计和工艺优化的关键基础信息——镁合金热力学动力学基础数据的严重缺乏,制约了基于理性计算的镁合金材料的快速定量设计与高效智能研发,限制了传统镁合金材料成分的精细优化、新型高性能镁合金材料的快速智能研发和制造加工工艺的精准设计与调控等,制约了镁合金应用领域和应用规模的快速拓展(如图1所示)。合金关键热力学动力学基础信息是合金设计与应用的基础和必要信息^[6-8],特别地,高精度多元镁合金热力学和动力学基础数据信息是镁合金智能设计及突破系列性能和技术瓶颈不可或缺的关键基础信息,从多个方面影响镁合金材料的开发、工艺的发展和应用领域的拓展^[9,10]。

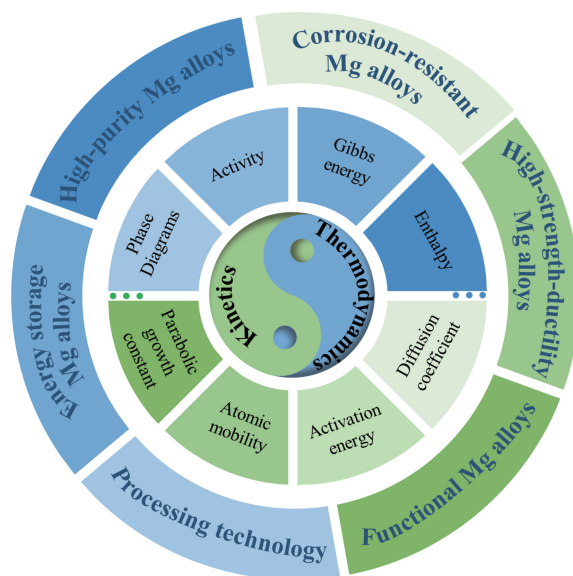


图1 基于热力学与动力学信息的镁合金设计

Fig. 1 Design of Mg alloys based on the thermodynamic and kinetic information

2 镁合金热力学动力学信息在高性能镁合金设计中的应用

2.1 镁及镁合金熔体的纯化设计

高纯高品质纯镁和镁合金原材料是制备高性能镁合金的基础。镁合金对杂质元素的容许程度要求极为苛刻(为 ppm 量级),铁、镍等杂质元素的微量存在会严重恶化镁合金的腐蚀性能,同时也会显著恶化镁合金的力学性能和其他功能特性。熔体(液态溶体相)中元素的活度数据、杂质元素的溶解与析出行为是镁和镁合金熔体纯化工艺设计和纯度突破的基础信息。重庆大学潘复生团队基于 Mg-Fe 系相图开发了多种镁合金熔体纯化除铁技术:低温静置纯化除铁技术、变温纯化除铁技术及微合金化纯化除铁技术等^[11-14]。上海交通大学丁文江团队指出,熔体纯化对铸造稀土镁合金最终产品性能极为关键^[15]。西安交通大学单智伟团队基于气态原子选择性分离纯化技术获得了纯度 99.99% 的纯镁,高纯镁展示了极为优异的耐蚀性能^[16]。

电解镁技术绿色环保能耗低,是新型绿色原镁生产发展的重点方向之一。青海盐湖有着丰富的镁资源,已建成全球最大规模的电解镁生产基地,但杂质元素的控制和生产过程的稳定性仍有待突破。作者团队基于热力学性质——液/固相分配系数 k 设计了定向凝固除镍的纯化技术,有效地将镍含量降低到 5 ppm 以下,使电解镁达到了高纯镁对镍含量的品控要求^[17]。

基于 21 世纪初以来镁合金纯化工艺的发展和镁合金纯度的不断提升,镁及其合金的耐蚀性能得到显著提高。随着对镁合金综合性能要求的不断提高和合金元素的不断扩展,高性能高合金化的镁合金对杂质元素的控制要求更加严苛。因此亟待获得高精度的镁和镁合金液态溶体相元素的活度数据、扩散数据和含杂质相溶解析出数据,以发展高纯高质原镁和镁合金原材料,并获得稳定的生产工艺。

2.2 新型高性能镁合金的设计与研发

21 世纪初,镁合金材料的性能得到了极大的发展,但仍有系列问题待解决。镁合金强度、塑性偏低,高稀土含量镁合金强度有显著提升,但过高的稀土含量抵消了镁的轻量化优势,且加剧了成本劣势。镁合金的低延展性使其加工成本较高,规模生产受限。新型镁合金材料,如结构功能一体化镁合金材料结构性能和功能特性有待协同。相是合金最基本的组成单元,基体相和第二相的物理化学行为、形貌组织结构等与合金材料的最终性能密切相关,而基体相和第二相的形成和控制主要基于热力学动力学特征。瑞士洛桑联邦理工学院 Curtin 团队的计算结果显示,少量稀土元素固溶于基体相可显著

增加镁合金的延展性^[18, 19]。吉林大学王慧远团队提出了多种高塑性镁合金的设计策略,如通过溶质原子晶界偏聚获得超塑性等^[20]。香港城市大学吕坚团队基于晶体非晶双相思路设计的高强镁合金强度达到 GPa 级^[21]。东北大学秦高梧团队基于多组元溶质元素动态偏聚开发了系列高强韧镁合金^[22]。哈尔滨工业大学王晓军团队指出镁合金高模量析出相对提高镁合金模量的重要性和界面化学应对镁基复合材料界面强度提升的重要性^[23]。中国科学院金属研究所杨院士团队基于热力学相图与多元微合金化开发了系列新型高性能镁合金^[24-27]。哈尔滨工程大学巫瑞智团队提出了多种超轻镁锂合金的设计策略,包括调控固溶行为、引入 LPSO 相等^[28-31]。潘复生团队提出了镁合金固溶强韧化协同机制^[32-35]、基于功能型强化相的结构功能一体化镁合金设计策略^[36, 37]等新型镁合金材料设计理念。高性能新型镁合金材料的开发极大地提升了镁合金综合性能,拓展了镁合金关键应用领域和应用规模。以上案例均显示了合金元素、镁合金固溶体相和第二相热力学动力学行为在设计开发新型高性能镁合金材料中的关键作用。

潘复生团队耦合第一性原理计算和现有镁合金热力学数据库研究了 190 个三元镁合金系固溶体相(镁基体相)的固溶热力学行为,发现了典型的固溶交互作用特征^[38],提出了镁合金多元固溶“鸡尾酒”效应,并基于此发展了多类镁合金材料元素组合筛选设计理论^[33, 39, 40],开发了结合高纯基体相与弥散强化相的优点的高阻尼镁合金^[41],如图 2 所示。

因此,亟待高精度的、完善的镁合金溶体相元素活度数据和扩散数据、化合物相热力学数据、关键相图数据,以实现镁合金材料多维多尺度相组织与相结构的高效定量设计与精准构筑,及高性能镁合金材料的智能设计和智能制造,促进镁合金多目标性能的突破和新型镁合金材料的快速开发与规模应用。

2.3 镁合金材料耐蚀性能/降解性能设计

镁合金材料耐蚀/降解性能主要取决于微电偶腐蚀行为和表面反应产物膜的防护性能。镁的电位较低,因此,镁合金中的大多数第二相与基体相可形成微电偶腐蚀,加速基体相的溶解。第二相种类、形貌等是镁合金耐蚀与降解性能的决定因素之一。郑州大学关绍康团队基于准原位实验与第一性原理计算揭示了 Mg_2Ca 第二相的电位比基体相电位低,因此 Mg_2Ca 在电偶腐蚀反应中充当阳极被优先腐蚀^[42]。内蒙古工业大学贾瑞灵等通过计算与实验验证指出 $Mg_{24}Y_5$ 第二相的电位比基体相电位低, $Mg_{24}Y_5$ 在电偶腐蚀反应中也充当阳极被优先腐蚀^[43]。充当阳极的第二相可以优先被腐蚀,从而保护基体相免受腐蚀,有效改善镁合金的耐蚀性能。吉林大学查敏等指

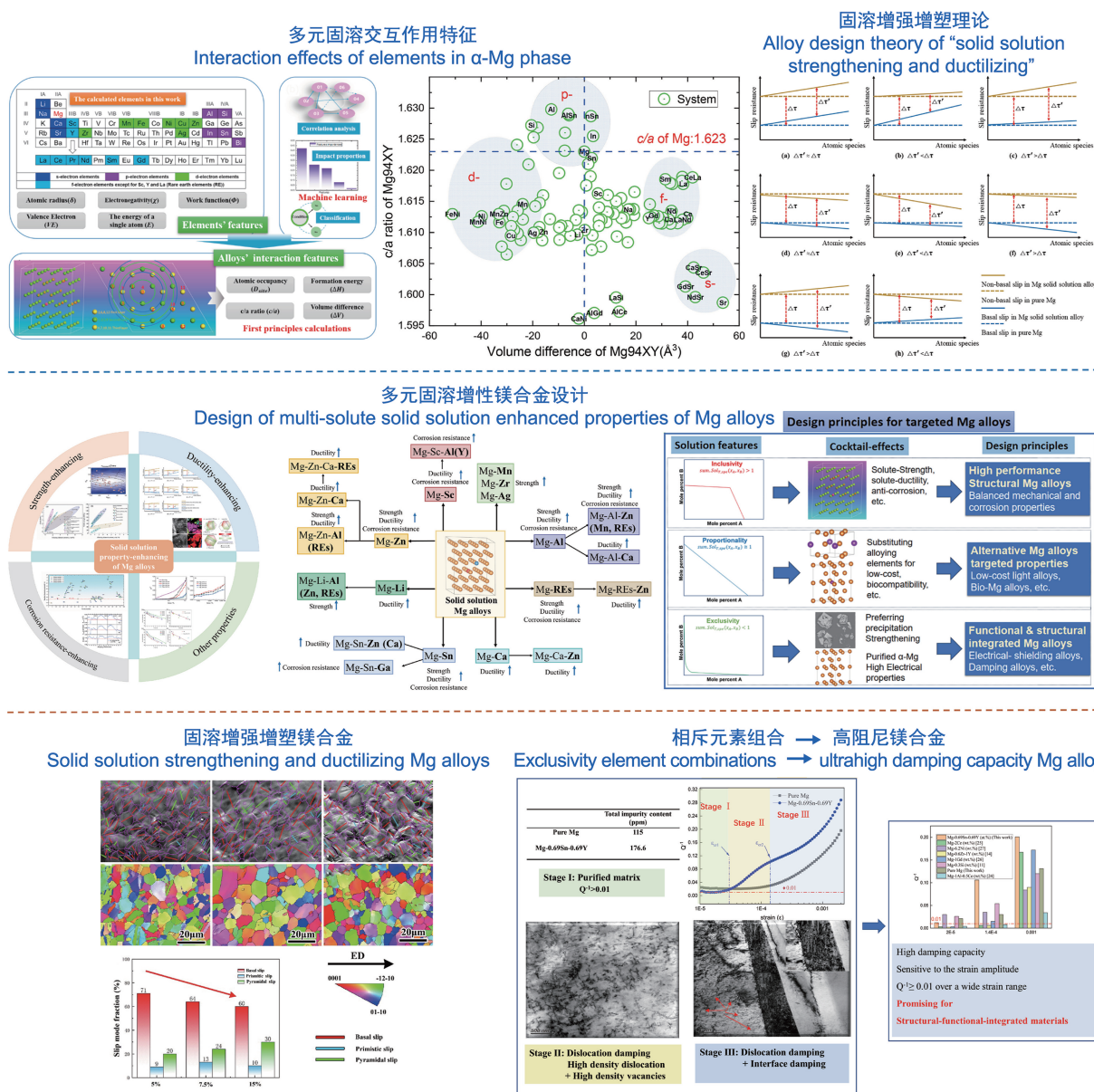


图 2 重庆大学潘复生和袁媛团队提出的镁合金多元固溶增强理论及合金设计准则^[33, 34, 38, 40, 41]

Fig. 2 Theory and alloy design principles of multi-solute solid solution property-enhancing Mg alloys proposed by Pan's and Yuan's group from Chongqing University^[33, 34, 38, 40, 41]

出, Y 的合金化可以使高电位的 Al-Mn 相或者 Al-Mn-Fe 相转变为低电位的 Al-Mn-Y 相, 降低第二相与基体相的电位差, 削弱电偶腐蚀效应^[44, 45]。潘复生团队亦发现 Y 固溶于高电位的 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相可以降低其电位, 削弱电偶腐蚀反应, 有效改善 Mg-Sr-Y 合金的耐蚀性能; Sc 的合金化可促进高电位的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相向低电位的 LPSO 相转变, 有效改善 Mg-Gd-Zn-Sc 合金的耐蚀性能。单智伟团队发现了 Mg-Li 合金的 $(\alpha\text{-Mg-Li})\text{-Mg}_2(\text{Ni}, \text{Cu})$ 微电偶使该合金具有非常高的降解速度, 开发了快速降解的可溶镁合金^[46]。重庆大学王敬丰团队引入高电位含镍第二相发展了高强可溶镁合金, 已应用于油田井作业^[47]。此

外, 连续网状结构的第二相可有效阻碍腐蚀的扩展, 从而有效改善镁合金的耐蚀性能。Kim 等采用 Ti 的微量合金化使 AZ91 镁合金中产生致密的网状 α 相, 可作为腐蚀扩展的屏障, 从而有效改善 AZ91 镁合金的耐蚀性能^[48]。Asmussen 等也指出致密连续的第二相网状结构可有效提高 AM50 镁合金的耐蚀性能^[49]。

另一方面, 镁固溶体相中合金元素种类、活度决定了镁合金与外界环境的反应类型、反应产物等, 而固溶体相中合金元素的扩散速度决定了反应速度和反应产物剥落后再形成速度等, 两者综合决定了镁合金表面反应产物膜的组成结构、致密度、防护性能和自修复性能。

厦门大学曹福勇等指出非晶 Mg-Zn 合金拥有极好的耐蚀性能, 主要可归因于 Zn 的进一步有效固溶可提高基体相的平衡电位及析氢反应的过电位, 形成富含 Zn 的无定形表面^[50]。丁文江和曾小勤团队基于 Al 元素促进惰性膜的形成设计了高强高耐蚀的 Mg-11Y-1Al (% , 质量分数) 合金^[51]。潘复生团队提出了基于第三组元调控表面膜形成临界值的设计理论, 开发了多元耐蚀镁合金系^[52-55]。郑州大学关绍康和北京大学郑玉峰等提出基于高固溶度稀土元素发展低降解速率的单相固溶体镁稀土系生物合金^[56]。

综上, 镁合金固溶体相与化合物相的平衡关系和固溶体相中合金元素活度数据、扩散数据等是调控镁合金耐蚀性能/降解性能, 并突破耐蚀镁合金、可溶镁合金、生物镁合金等的耐蚀/降解性能瓶颈的基础信息。

2.4 高性能镁基储能材料设计

高性能镁基储能材料如镁电池负极材料的成分优化、界面反应热力学与动力学、界面催化改性, 镁基储氢材料吸放氢温度突破、储释氢动力学的优化和催化反应设计等与镁材料的热力学动力学信息直接相关联^[5, 57, 58], 如图 3 所示^[58-61]。

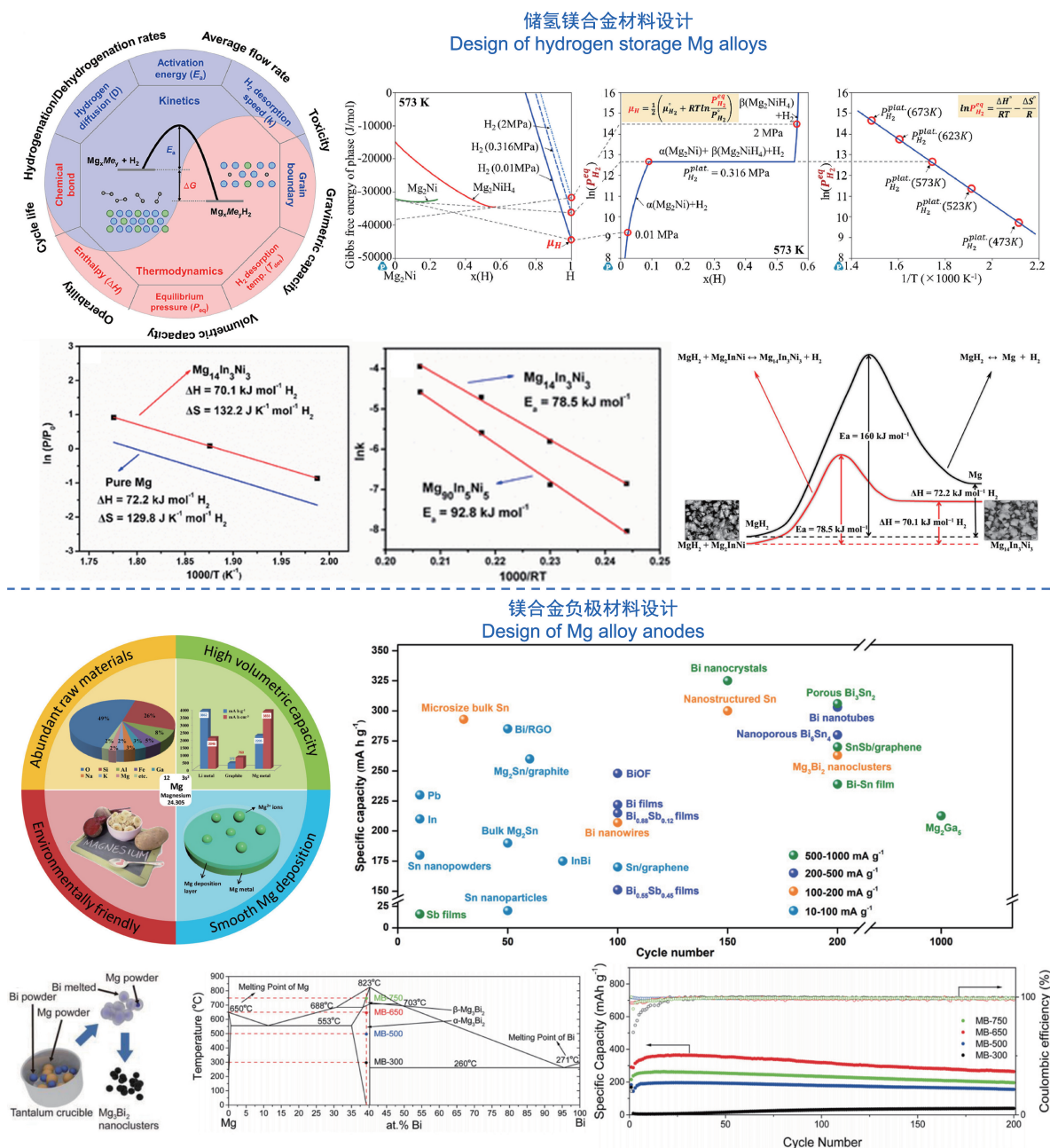


图 3 储氢镁合金^[59, 60]及镁合金负极^[58, 61]的多元合金化协同设计
Fig. 3 Multi-alloying synergistic design of hydrogen storage Mg alloys^[59, 60] and Mg alloy anodes^[58, 61]

镁基材料的储氢密度高、安全性高,是极具潜力的储氢体系。然而在热解过程中, MgH_2 的放氢温度较高且放氢动力学较差;水解过程中水解产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会包裹在 MgH_2 表面,从而阻碍 MgH_2 与水的接触,降低水解反应的速率和产率,这与氢化反应的热力学与动力学紧密相关^[59]。合金化可有效地改善氢化反应的热力学与动力学行为,进而拓展镁基储氢材料的进一步应用,合金化可分为掺杂(微量合金化)和取代(大量合金元素替代主体结构中的原子)两种类型^[59]。过渡族金属元素(如 Ni, Ti, Fe)及典型非金属元素(如 N, B)的掺杂可有效地改善 H 的脱吸附^[62, 63]。Kumar 等的研究表明在 1 h 内, Fe 掺杂的 Mg 在 0 °C 条件下的储氢容量可以达到理论储氢容量的 45%,并且 H 的脱吸附可以在 150 °C 以下进行,主要可归因于 Fe 掺杂后形成的 MgH_2 纳米结构表面^[64]。Wu 等采用第一性原理计算发现 N 原子与 H 原子之间存在强的杂化,进而将 $\text{Mg}_2\text{NiN}_{0.5}$ 的 H_2 吸附能及脱吸附能分别降低了 98% 和 59%^[65]。Zhong 等指出,相比于 Mg, Mg-In 固溶体中 H_2 的脱吸附焓降低为 68.1 kJ/mol^[66]。进一步地, Wang 等发现 Al 元素添加可将 Mg-In 固溶体 H 的脱吸附焓降低为 66.3 kJ/mol^[67]。Lu 等亦指出 Mg-In-Ni 合金中两种三元相的可逆形成使得 MgH_2 的脱 H 热力学与动力学变得不稳定,相比于 Mg, Mg-In-Ni 合金 H 的脱吸附焓显著降低^[60]。潘复生团队基于热力学开发了多种高性能的镁基储氢材料^[59, 68, 70]。目前, Mg_2NiN_x 及 Mg-(Al, In, Ag)体系的热力学性能优于 Mg 金属,特别地,第 3 种元素的合金化可以降低 Mg_2Ni 的稳定性,促进 H 的脱吸附^[71, 72]。

对于镁-空气电池而言,镁金属负极材料的阳极效率及放电电压低,合金化可以有效地改善镁金属负极材料的性能。合金元素 Al, Zn, Pb, Sn, In, Li, Ca, RE 等的合金化可以改变镁合金的显微组织结构及化学性能,从而改变其阳极和阴极的动力学行为^[73]。Zhu 等采用 Ce 的合金化有效地改善了 AZ61 合金负极材料的性能,通过细化晶粒及纯化作用使其展现出高且稳定的放电容量及高的阳极效率^[74]。Tong 等的研究结果揭示了 Sn 的合金化可以使 Mg-Zn 合金在放电过程中形成 ZnO 和 SnO/SnO_2 的混合膜层,减弱其自腐蚀行为并提高其阳极效率^[75]。可充电镁离子电池的理论比容量高且安全性好,具有较好的应用前景,但是镁金属负极与传统的电解液并不适配,镁金属的钝化现象会阻碍镁离子的扩散,替代型合金负极可以很好地克服这一缺陷。IIIA、IVA 和 VA 族元素理论上可与 Mg 形成 Mg_xM 化合物,进而表现出高的理论比容量,如二元镁合金 Mg_3Bi_2 、 Mg_2Si 及 Mg_2Ga_5 可以直接用作负极材料。其中, Mg-Bi 合金因展现出与镁金

属负极相当的理论体积容量、可促进镁离子的快速扩散而被广泛研究^[61, 76]。然而 Mg 嵌入 Bi 中形成 Mg_3Bi_2 会产生大的内部应力,使得电极材料发生严重的体积变化与容量衰减,严重限制了 Mg-Bi 合金负极的应用^[77]。特别地,由不同合金元素组成的合金负极展现出比单元素合金负极更好的综合性能^[58, 76, 77]。Niu 等在 Mg-Bi 合金的基础上通过 Sn 的合金化制备了高性能的 Mg-Bi-Sn 合金负极,双相的 Mg-Bi-Sn 合金展现出比单相 Mg-Bi 及 Mg-Sn 合金更高的储镁能力,可归因于 Mg-Bi-Sn 合金的多孔结构以及增加的相边界,从而促进镁离子的扩散并减小 Mg 嵌入所产生的体积变化^[78]。潘复生团队基于 Mg-Bi、Mg-Sn 等体系和多元体系相变反应热力学与动力学设计了高容量、高稳定性的镁合金负极材料^[79-82],并揭示了 Mg-Gd 作为负极材料可有效增强镁离子的迁移动力学,使得 Mg 可均匀快速地沉积与剥离,全电池 Mg-1at% Gd// Mo_6S_8 拥有高的倍率性能和超长的循环稳定性^[83]。

3 镁合金热力学动力学数据库发展现状

随着轻质镁合金显著的节能减排优势的体现和镁合金巨大的应用前景,镁合金的热力学动力学研究也被高度重视。国内外相关研发团队开展了部分热力学动力学基础信息研究工作,为镁合金材料的开发提供了若干重要的基础信息。基于领域内学者的研究工作和 CALPHAD 方法, Thermo-Calc 和 CompuTherm 等热力学动力学数据库公司均建立了相应的镁合金热力学与动力学数据库。Thermo-Calc 公司于 2015 年形成了第一版镁合金动力学数据库 MOBMG1,并于 2023 年进行了更新。对比目前 Thermo-Calc 公司建立的最新的镁合金热力学数据库 TCMG7 和铁合金热力学数据库 TCFE13(如图 4 所示),发现两者所包含的经过评估的三元合金体系的数量有明显的差距。如镁合金热力学数据库经过评估的三元体系仅 124 个,而铁合金热力学数据库经过评估的三元体系数目有 316 个;经过评估的四元镁合金体系仅有 5 个,而经过评估的四元铁合金体系多达 80 个。

更为重要的是,文献调研表明,虽然形成了包括一定元素的镁合金系热力学数据库和动力学数据库,但是有详细数据特别是详细实验数据可查的热力学动力学数据非常有限。大部分三元合金相图由二元相图进行外推计算得出,且端际相图数据尤为稀缺,其数据库在精度与准确性方面均需进一步校正。

3.1 多元镁合金系溶体相合金元素活度数据和热力学交互作用关系

Moser 等基于蒸气压方法和电动势测试方法,系统地研究了部分合金体系如 Mg-Al、Mg-Sn、Mg-Pb、Mg-Sb、

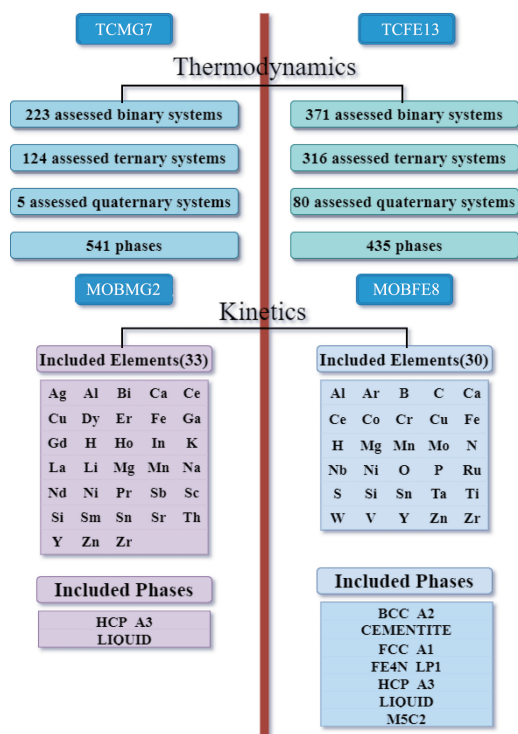


图 4 Thermo-Calc 公司建立的最新镁合金、铁合金热力学动力学数据库信息比较

Fig. 4 Comparison of the latest thermodynamic and kinetics databases by Thermo-Calc company for Mg and Fe alloys

Mg-Bi、Mg-Zn、Mg-In、Mg-In-Cd 的元素活度信息^[84-89]。武汉大学尹华意团队基于自组装的电动势测试装置研究了 Na, Mg, Ca 元素在 Sn 熔体相(液态溶体相)中的置换

能^[90]。潘复生团队测量了 Fe 在 Mg-Mn、Mg-Al、Mg-Y 和 Mg-Al-Y、Mg-Al-Mn 体系液态溶体相中的溶解度数据和部分三元镁合金体系固溶体相的相结线^[14, 91]。但溶解度数据并不能直接反映活度数据和溶体相的热力学特征。

基于相图计算理论建立的热力学数据库可直接计算得到溶解度和活度数据。潘复生团队基于 TCMG5 数据库计算了部分三元镁合金端侧固溶体相的溶解度并进行了实验测定, 显示目前端侧的相图数据大部分与实验值不符, 如图 5 所示^[38]。

综上, 镁合金溶体相热力学数据的研究尚非常有限。缺少充分的关键活度实验数据的支撑, 基于 CALPAHD 方法优化拟合得到的端侧热力学参数与热力学性质的准确度和精度均有待校正。

3.2 多元镁合金系化合物相热力学性质与关键相图数据

化合物相在合金性能的调控中起着关键作用。基于合金相图信息在镁合金材料相组织构筑中的重要作用, 镁合金系关键相图的研究也得到广泛的关注。德国克劳斯塔耳工业大学 Schmid-Fetzer 团队研究了 Mg-Y-Zn、Mg-Al-Sr、Mg-Ag-Nd-Zn、Mg-Al-Ca-Sr、Mg-Al-Zn-Mn、Mg-Mn-(Sc, Gd, Y, Zr) 等体系, 即为目前 Mg 商业数据库 PanMg 的核心版本^[92]。中南大学金展鹏、杜勇和刘立斌团队围绕稀土元素在镁合金中的应用构建了 Mg-Nd-Sr、Mg-Zn-(Gd, Nd, La, Sm)、Mg-Gd-Ni 等体系的相图和热力学数据库^[93], 该数据库构成了瑞典 Thermo-Calc 公司 TCMG 数据库的核心部分。东北大学秦高梧团队、蒋敏团队研究了 Mg-Zn-(Gd, Y, Ca, Al)、Mg-Ni-(Y, Cu),

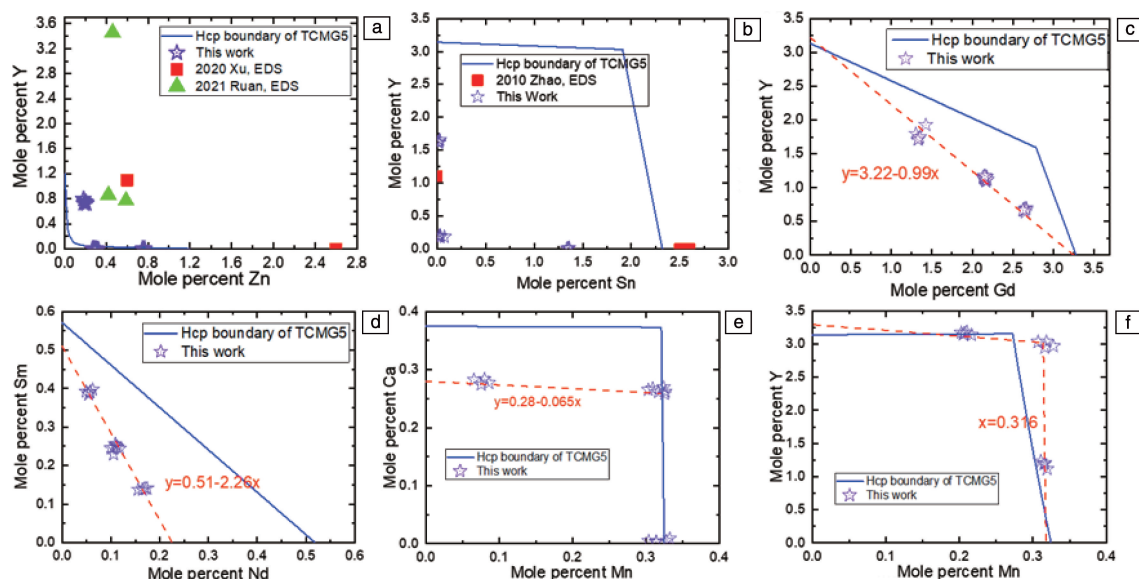


图 5 三元镁合金的固溶体相成分实验结果和基于数据库 TCMG5 的计算值比较^[38]

Fig. 5 Comparison of the solid solution phase composition of ternary Mg alloys between the experimental results and calculated results based on the TCMG5 database^[38]

Mg-Al-Mn 等体系的等温截面相图, 获得了多元多相平衡关系^[94-96]。北京科技大学杜振民、李长荣团队测量及优化了 Mg-Gd-(Y, Sm)、Mg-Zn-(Y, Nd)、Mg-Sn-Y 等体系相图^[97-99]。厦门大学刘兴军、王翠萍团队研究了 Mg-Al-Ce-Y-Zn、Mg-Sn-Ca-Sr、Mg-Pb-(Sn, Zr) 等体系相图^[100-102]。上海大学李谦和罗群团队研究了镁基储氢材料, 如 Mg-Ni-Y 等体系的相关热力学动力学性质^[103]。潘复生团队研究了 Mg-Mn-Y、Mg-Bi-Zn-Sb、Mg-Zn-Al-Sb、Mg-Al-Sn-Sb 等体系相图^[104-107]。这些关键相图数据为镁合金材料的快速发展提供了有力的数据支撑。相对来说, 镁合金体系二元、三元合金的中间部分研究数据比溶体相元素活度数据和扩散数据丰富, 但目前实验数据比较充分且进行了严格热力学评估的三元系还相当有限。

3.3 多元镁合金系溶体相合金元素扩散数据和多元扩散交互作用关系

合金的扩散数据是材料工艺设计、材料多相组织结构精准构筑的基础信息。尽管镁合金材料扩散数据的研究已开始引起国内外高度关注, 但已获得的关键动力学数据相比热力学数据更显不足。国内外相关团队采用扩散偶法和理论计算研究了部分镁合金固溶体相元素的扩散速度。马里兰大学 Zhao 等设计了新型的螺栓式固/液扩散偶装配方法, 研究了 Mg-Zn、Mg-Ca、Mg-Sn、Mg-Li、Mg-Ce、Mg-Gd、Mg-Mn、Mg-Y 等系列镁合金二元体系的扩散数据^[108, 109]。广西大学陶小马团队基于扩散偶实验方法研究了 Mg-(Zn, Ce, Sm, Sc) 等二元体系的扩散数据^[110-113]。中佛罗里达大学 Kammerer 等研究了 Mg-Zn、Mg-Al、Mg-Al-Zn 体系的扩散数据^[114, 115]。南京工业大学崔予文团队基于扩散偶实验研究了 Mg-Sn、Mg-Sc、Mg-Al-Zn、Mg-Al-Sn、Mg-Al-Ga 体系的扩散数据^[112, 116-118]。杜勇团队结合三元合金扩散偶和反向演算法研究了 Mg-Al-Sn 体系的扩散数据^[119]。中南大学张利军团队基于自主研发的计算模拟软件 HitDIC 研究了 Mg-Al-Zn-Sn 四元体系的扩散动力学信息^[120]。此外, 威斯康星大学麦迪逊分校 Wu 等基于第一性原理计算了系列元素在镁合金中的扩散能垒^[121]。美国宾夕法尼亚州立大学 Liu 团队基于第一性原理计算建立了镁合金二元系扩散动力学数据库^[122]。

相对来说, 研究镁液态溶体相扩散数据的工作尤其稀缺。俄罗斯科学院 Khairulin 和 Stankus 基于 γ -Ray Attenuation 方法研究了 Mg-Pb 熔体相的扩散数据^[123]。Rao 和 Bandyopadhyay 基于纯理论计算研究了 Mg-Zn 液态溶体相 Mg 和 Zn 元素的扩散速度^[124]。加拿大麦吉尔大学 Iida 等建立了金属熔体自扩散系数的理论计算方法^[125]。杜勇团队基于文献数据和相图计算方法建立了铝

基二元液相的扩散数据库^[126, 127]。但目前镁基液态溶体相的扩散数据尚无系统的分析研究。

综上所述, 镁合金动力学信息的研究局限于非常有限的体系, 固态溶体相的三元扩散数据还非常有限, 液态溶体相的扩散数据更加稀少, 严重落后于铁合金和铝合金的研究工作。

4 结 语

目前, 大部分应用的镁合金体系均含有多个合金元素, 涉及元素较多, 呈现多元多相的特点, 相转变热力学动力学变量呈现高维复杂的特征, 相组成和相演变行为为的精准设计与控制愈加困难。随着多种新型镁合金材料, 如镁基功能材料、镁基储能材料、镁基复合材料、生物镁合金材料等的涌现和镁合金材料在多种关键应用领域的不断拓展, 亟待获得完善、系统的多元镁合金系关键相图数据, 以实现新型高性能镁合金材料的快速智能研发和快速应用。虽然镁合金热力学动力学信息的研究已有一定的发展, 但镁合金溶体相合金元素的热力学数据如活度、扩散系数等仍严重不足, 很多关键热力学数据和扩散数据还处于空白。基础数据的缺乏也严重影响了所建立的数据库的精准度。

传统热力学与动力学实验研究方法成本高、效率低、实验周期长, 为更有效地获取不同多元镁合金体系的高精度热力学动力学基础数据, 搭建高通量实验与表征平台尤为重要。同时, 结合高通量第一性原理计算得到关键的热力学动力学参数, 如吉布斯自由能、形成焓及交互作用参数等, 可进一步有效地加速多元镁合金热力学动力学数据库的完善。

综上, 亟待完善镁合金热力学动力学基础信息, 为高性能镁合金材料智能设计提供理论与数据基础, 推进镁合金新产品、新技术的研发创新和产业升级, 并显著加强我国镁资源的技术优势与数据优势。

参考文献 References

- [1] BAI J Y, YANG Y, WEN C, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys [J], 2023, 11(10): 3609-3619.
- [2] HOU J B, LI D, LIU Z J, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys [J], 2023, 11(10): 3511-3544.
- [3] ZHANG J Y, MIAO J S, BALASUBRAMANI N, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys [J], 2023, 11(11): 3867-3895.
- [4] HUANG Y D, ZHANG Y P, SONG J F, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys [J], 2023, 11(11): 3926-3947.
- [5] HAN G, LU Y F, JIA H X, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys [J], 2023, 11(11): 3896-3925.
- [6] TIAN Y Y, JIANG K W, DENG Z X, *et al.* Journal of Central South University [J], 2023, 30(12): 3940-3949.

- [7] XUE R H, WANG D, TIAN Y Y, *et al.* Journal of Central South University[J], 2023, 30(2): 412–418.
- [8] PARK W B, BERNHARD M C, PRESOLY P, *et al.* Journal of Materials Informatics[J], 2023, 3: 5.
- [9] SONG X, GUO K, LU H, *et al.* Journal of Materials Informatics[J], 2021, 1: 7.
- [10] WATANABE H, MUKAI T, SUGIOKA M, *et al.* Scripta Materialia[J], 2004, 51(4): 291–295.
- [11] PAN F S, CHEN X H, YAN T, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2016, 4(1): 8–14.
- [12] CHEN T, XIONG X, YUAN Y, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2020, 22(11): 2000338.
- [13] CHEN T, YUAN Y, LIU T T, *et al.* JOM[J], 2021, 73(3): 892–902.
- [14] JIANG S Y, YUAN Y, WANG J, *et al.* Calphad[J], 2022, 79: 102503.
- [15] WU G H, TONG X, WANG C L, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 11(10): 3463–3483.
- [16] YANG B, LIU F, LIU B Y, *et al.* Magnesium Technology 2020[C]. Springer, 2020: 299–302.
- [17] WANG J, YUAN Y, ZHANG Y, *et al.* Vacuum[J], 2022, 203: 111310.
- [18] WU Z X, CURTIN W A. Nature[J], 2015, 526(7571): 62–67.
- [19] WU Z, AHMAD R, YIN B, *et al.* Science[J], 2018, 359(6374): 447–452.
- [20] JIN Z Z, ZHA M, WANG S Q, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(5): 1191–1206.
- [21] WU G, CHAN K C, ZHU L L, *et al.* Nature[J], 2017, 545(7652): 80–83.
- [22] PAN H C, KANG R, LI J R, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 186: 278–290.
- [23] SHI H L, XU C, HU X S, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(8): 2009–2024.
- [24] HUANG Q Y, LIU Y, TONG M, *et al.* Vacuum[J], 2020, 177: 109356.
- [25] FAN M Y, CUI Y, ZHANG Y, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 11(4): 1321–1331.
- [26] ZHENG C, CHEN S F, CHENG M, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 11(11): 4218–4234.
- [27] ZHENG C, CHEN S F, CHENG M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2024, 976(5): 173239.
- [28] WEI Z, ZHANG J H, BAO R R, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2022, 846(27): 143272.
- [29] ZHANG S, WU R Z, ZHONG F, *et al.* Fundamental Research[J], 2023, 3(3): 430–433.
- [30] ZHANG S, SUN B, WU R Z, *et al.* Materials Letters[J], 2022, 312(1): 131680.
- [31] LIU M, ZHANG Z, WU R, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2021, 23(9): 2100530.
- [32] 刘婷婷, 潘复生. 中国有色金属学报[J], 2019, 29(9): 2050–2063.
- LIU T T, PAN F S. The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2019, 29(9): 2050–2063.
- [33] WANG J, YUAN Y, CHEN T, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(7): 1786–1820.
- [34] ZHOU S B, LIU T T, TANG A T, *et al.* Materials & Design[J], 2023, 225: 111476.
- [35] ZHOU S B, TANG A T, LIU T T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 947(25): 169669.
- [36] LIU L Z, CHEN X H, PAN F S. Journal of Magnesium and Alloys[J], 2021, 9(6): 1906–1921.
- [37] YE J L, CHEN X H, LUO Z, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2021, 23(9): 2100166.
- [38] CHEN T, YUAN Y, WANG J, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J/OL], 2024. (2024–01–22) [2024–04–17] <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.11.011>
- [39] CHEN T, GAO Q, YUAN Y, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(10): 2817–2832.
- [40] CHEN T, YUAN Y, MI X X, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2022, 21: 4512–4525.
- [41] ZHANG L C, YUAN Y, WANG J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2023, 233: 115514.
- [42] XU C, WANG J F, CHEN C, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 11(3): 958–965.
- [43] LIU X L, JIA R L, FU X Y, *et al.* Surface Science[J], 2023, 729: 122211.
- [44] DONG X, ZHA M, WANG D, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023. (2023–11–10) [2024–04–17] <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.10.009>
- [45] ZHANG X, WANG D W, CAO F Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2024, 227: 111747.
- [46] LIU Z, ZHENG S C, LIU B Y, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2024, 194(20): 180–184.
- [47] WANG J F, GAO S Q, LIU X Y, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2020, 8(1): 127–133.
- [48] CHOI H Y, KIM W J. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 696(5): 736–745.
- [49] ASMUSSEN R M, BINNS W J, JAKUPI P, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2014, 161(10): C501–C508.
- [50] CAO F Y, XIAO B, WANG Z M, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 11(6): 2084–2095.
- [51] ZHU Q C, LI Y X, CAO F Y, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13(1): 5838.
- [52] WU J J, YUAN Y, YANG L, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 195: 109961.
- [53] LI Y Y, YUAN Y, WANG J, *et al.* NPJ Materials Degradation[J], 2023, 7(1): 45.
- [54] WANG J, LI Y Y, YUAN Y, *et al.* Journal of Materials Research and

- Technology[J], 2023, 27: 5010–5028.
- [55] WU J J, YUAN Y, CHEN T, *et al.* Corrosion Science[J], 2023, 225: 111609.
- [56] BIAN D, CHU X, XIAO J, *et al.* Bioactive Materials[J], 2023, 22: 180–200.
- [57] WEN T T, DENG Y J, QU B H, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2023, 8(11): 4848–4861.
- [58] NIU J Z, ZHANG Z H, AURBACH D. Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(23): 2000697.
- [59] LI Q, LU Y F, LUO Q, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2021, 9(6): 1922–1941.
- [60] LU Y S, WANG H, LIU J W, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2015, 119(48): 26858–26865.
- [61] TAN Y H, YAO W T, ZHANG T W, *et al.* ACS Nano[J], 2018, 12(6): 5856–5865.
- [62] WU Z, ZHU L Y, YANG F S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 693(5): 979–988.
- [63] WU Z, ZHU L Y, YANG F S, *et al.* European Physical Journal B[J], 2018, 91(5): 73.
- [64] KUMAR S, SINGH A, TIWARI G P, *et al.* Thermochimica Acta[J], 2017, 652: 103–108.
- [65] WU Z, ZHU L Y, YANG F S, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(41): 18550–18561.
- [66] ZHONG H C, WANG H, LIU J W, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 65(4): 285–287.
- [67] WANG H, ZHONG H C, OUYANG L Z, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2014, 118(23): 12087–12096.
- [68] PANG X, RAN L, CHEN Y, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(3): 821–835.
- [69] LI Q, SUN X, LUO Q, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2023, 59(3): 349–370.
- [70] ZHOU H, DING Z, CHEN Y A, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2023, 605: 122167.
- [71] ZHU M, LU Y S, OUYANG L Z, *et al.* Materials[J], 2013, 6(10): 4654–4674.
- [72] LI Q, LIN Q, CHOU K C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2005, 397(1–2): 68–73.
- [73] TONG F L, WEI S H, CHEN X Z, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2021, 9(6): 1861–1883.
- [74] ZHU H L, LIU H, FANG H J, *et al.* International Journal of Electrochemical Science[J], 2018, 13(11): 11180–11192.
- [75] TONG F L, CHEN X Z, WEI S H, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2021, 9(6): 1967–1976.
- [76] SONG M J, GAO H, ZHANG Z H. Molecules[J], 2022, 27(22): 7751.
- [77] BLAZQUEZ J A, MACA R R, LEONET O, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2023, 16(5): 1964–1981.
- [78] NIU J Z, GAO H, MA W S, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2018, 14: 351–360.
- [79] SONG C, YUAN Y, GU D C, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2021, 168(11): 110539.
- [80] GU D C, YUAN Y, LIU J W, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2022, 548: 232076.
- [81] ZHENG X W, SONG C, YUAN Y, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2023, 575: 233141.
- [82] PENG X, YUAN Y, GU D, *et al.* Small[J], 2024, 20(38): 2400967.
- [83] LIU H, TAN S, WANG Z, *et al.* ChemSusChem[J], 2024, 17(4): e202301589.
- [84] MOSER Z. Metallurgical and Materials Transactions B[J], 1974, 5(6): 1445–1450.
- [85] MOSER Z, KROHN C. Metallurgical and Materials Transactions B[J], 1974, 5(5): 979–985.
- [86] MOSER Z, SMITH J. Metallurgical and Materials Transactions B[J], 1975, 6(3): 457–460.
- [87] MOSER Z, GASIOR W, PANEK Z. Metallurgical and Materials Transactions B[J], 1984, 15(3): 543–546.
- [88] MOSER Z, ZAKULSKI W, PANEK Z, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions B[J], 1990, 21(4): 707–714.
- [89] MOSER Z, ZAKULSKI W, RZYMAN K, *et al.* Journal of Phase Equilibria[J], 1998, 19(1): 38–47.
- [90] GUO L, GAO S B, ZHANG Y, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry[J], 2023, 945(15): 117669.
- [91] JIANG S Y, YANG L, YUAN Y, *et al.* Metals[J], 2023, 13(8): 1466.
- [92] SCHMID-FETZER R, GRÖBNER J. Metals[J], 2012, 2(3): 377–398.
- [93] XU G L, ZHANG L G, LIU L B, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2016, 4(4): 249–264.
- [94] JIANG M, ZHANG S, BI Y D, *et al.* Intermetallics[J], 2015, 57: 127–132.
- [95] JIANG M, SU X L, LI H X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 593(25): 141–147.
- [96] BAI J Y, PANG X Y, MENG X Y, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2020, 36(1): 167–175.
- [97] GUO C P, DU Z M, LI C R. Calphad[J], 2007, 31(1): 75–88.
- [98] RUAN Y X, LI C R, REN Y P, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 68(30): 147–159.
- [99] WU X P, LI C R, GUO C P, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 11(7): 2495–2517.
- [100] WANG J, HAN J J, DU B N, *et al.* Calphad[J], 2017, 58: 6–16.
- [101] LIU X J, WANG C P, WEN M Z, *et al.* Rare Metals[J], 2006, 25(5): 441–447.
- [102] WANG D, ZHU J H, WANG S H, *et al.* Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2018, 39(3): 324–343.
- [103] LUO Q, LI J D, LI B, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2019, 7(1): 58–71.
- [104] CHEN T, MO L L, YUAN Y, *et al.* Journal of Phase Equilibria and

- Diffusion[J], 2021, 42(4): 441–451.
- [105] ZHANG J Y, YUAN Y. *Thermochimica Acta* [J], 2022, 716: 179327.
- [106] ZHANG J Y, YUAN Y. *Calphad*[J], 2023, 80: 102525.
- [107] ZHANG J Y, YUAN Y. *Calphad*[J], 2022, 78: 102460.
- [108] ZHONG W, ZHAO J C. *Scripta Materialia*[J], 2017, 127: 92–96.
- [109] ZHONG W, ZHAO J C. *Materialia*[J], 2019, 7: 100353.
- [110] OUYANG Y F, LIU K, PENG C Y, *et al.* *Calphad*[J], 2019, 65: 204–211.
- [111] LIU F L, FANG L Y, LI Z Y, *et al.* *Vacuum*[J], 2023, 216: 112409.
- [112] DONG R, XU G L, KO W S, *et al.* *Calphad*[J], 2021, 72: 102228.
- [113] LIU F L, FANG L Y, LI Z Y, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 29: 924–932.
- [114] KAMMERER C C, KULKARNI N S, WARMACK R J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 617(25): 968–974.
- [115] KAMMERER C C, KULKARNI N S, WARMACK B, *et al.* *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2016, 37(1): 65–74.
- [116] ZHOU Z F, GU Y Y, XU G L, *et al.* *Calphad*[J], 2020, 68: 101710.
- [117] ZHOU Z F, CUI Y, WU Q J, *et al.* *Calphad*[J], 2022, 78: 102437.
- [118] WANG J Y, LI N, WANG C Y, *et al.* *Calphad*[J], 2016, 54: 134–143.
- [119] ZHANG Y H, DU C F, LIU Y L, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 871(5): 159517.
- [120] CHENG T, ZHONG J, ZHANG L J. *Materials* [J], 2022, 15(1): 283.
- [121] WU H, MAYESIBA T, MORGAN D. *Scientific Data*[J], 2016, 3: 160054.
- [122] ZHOU B C, SHANG S L, WANG Y, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 103: 573–586.
- [123] KHAIRULIN R A, STANKUS S V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 377(3): 501–505.
- [124] RAO R V G, BANDYOPADHYAY U. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 1989, 1(44): 8621–8628.
- [125] IIDA T, GUTHRIE R, TRIPATHI N. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2006, 37(4): 559–564.
- [126] DU Y, CHANG Y A, HUANG B Y, *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 363(1–2): 140–151.
- [127] WANG S Q, LIU D D, DU Y, *et al.* *International Journal of Materials Research*[J], 2013, 104(8): 721–735.

(编辑 惠 琼)