

引用格式: 于铭迪, 应韬, 王静雅, 等. 基于微结构调控的高性能镁合金设计[J], 中国材料进展, 2025, 44(8): 701-709.

YU M D, YING T, WANG J Y, *et al.* Design of High-Performance Magnesium Alloys by Tuning Microstructure[J], Materials China, 2025, 44(8): 701-709.

基于微结构调控的高性能镁合金设计

于铭迪^{1,2}, 应韬^{1,2}, 王静雅^{1,2}, 曾小勤^{1,2}

(1. 上海交通大学 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

(2. 上海交通大学 金属基复合材料全国重点实验室, 上海 200240)

摘要: 作为最轻的金属结构材料, 块体高强镁合金材料的抗拉强度已突破 700 MPa, 高塑性镁合金的断裂延伸率可达 35%, 在航空航天、电子通讯、国防装备等领域展现出优异的应用前景。但是, 镁合金相较于普遍应用的金属结构材料, 如钢铁和铝合金等, 仍旧存在很大的力学性能差距。如何同时保持高强度和高塑性是镁合金研究领域中的关键难题。此外, 镁合金也极易腐蚀, 提高镁合金强度通常会恶化耐蚀性能。如何兼具高强度与高耐蚀特性也是镁合金研究领域面临的重大挑战。归纳总结了镁合金复合强化、协同增塑及耐腐蚀行为的研究进展, 重点介绍了基于微结构调控的镁合金强塑协同机制及高强耐蚀镁合金设计原理。引入有效阻碍位错运动的析出相、高密度晶界等微结构能够显著提升镁合金强度; 促进镁合金中多种类型塑性变形载体参与变形是改善镁合金塑性的关键途径; 抑制局部微电偶腐蚀、提高表面钝化膜的保护性能够有效提高镁合金耐蚀性能。通过镁合金中微结构的协调及设计有望突破镁合金高强度、高塑性和良好耐蚀性能不可兼得的瓶颈。

关键词: 镁合金; 强韧化; 塑性变形; 腐蚀行为; 微结构

中图分类号: TG146.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)08-0701-09

Design of High-Performance Magnesium Alloys by Tuning Microstructure

YU Mingdi^{1,2}, YING Tao^{1,2}, WANG Jingya^{1,2}, ZENG Xiaoqin^{1,2}

(1. National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: As the lightest metallic structural material, the ultimate tensile strength of bulk high-strength magnesium (Mg) alloy has exceeded 700 MPa, and the elongation of high-ductility Mg alloys can be up to 35%, Mg alloys show excellent application prospects in aerospace, electronic communications, defence equipment and other fields. However, Mg alloys are still far away from the commonly applied metallic materials, such as steel and aluminium (Al) alloys, with a large gap in mechanical properties. How to maintain high strength and high ductility at the same time is a challenge in the field of Mg alloys. In addition, pure Mg and Mg alloys are also highly susceptible to corrosion, and increasing the strength of Mg alloys usually deteriorates the corrosion resistance. How to balance high strength and high corrosion resistance is also a major challenge of Mg alloys. This work summarizes the research progress of plastic deformation mechanisms and corrosion-resistant behaviours, and focuses on the synergistic mechanism of Mg alloys strength and ductility based on microstructure regulation and the design principle of high-strength-corrosion-resistant Mg alloys. The introduction of microstructures such as precipitated phases and high-density grain boundaries, which effectively impede dislocations motion, can significantly enhance the strength of Mg alloys; the promotion of multiple plastic deformation carriers in Mg alloys is a key method to improve the ductility of Mg alloys; and

the suppression of local microelectrodynamic coupling corrosion and the protective property improvement of passive film can effectively improve the corrosion-resistant properties of Mg alloys. The design of microstructures is expected to break through the bottleneck of Mg alloys with high strength, superior ductility and good corrosion resistance.

Key words: magnesium alloys; synergy of strength and ductility; plastic deformation; corrosion behavior; microstructure

收稿日期: 2024-09-18 修回日期: 2025-01-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52425101, 52471012, 52127801, 52271008)

第一作者: 于铭迪, 女, 1998年生, 博士研究生

通讯作者: 曾小勤, 男, 1974年生, 教授, 博士生导师,

Email: xqzeng@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202409018

1 前言

电子通讯、航空航天、国防武器等领域的迅猛发展对材料轻量化提出了严苛的要求。镁合金是目前能够实际应用的最轻的金属结构材料,兼具高比强度和比刚度、阻尼减震、导电导热和生物兼容性等优势,作为非承重或小承重结构件已经在各领域取得广泛应用^[1-7]。然而,与钢铁、铝合金、钛合金^[8-12]等传统金属结构材料相比,镁合金依然存在绝对强度低、塑韧性差以及易腐蚀等瓶颈问题。因此,进一步挖掘镁合金的性能潜力、突破镁合金的应用瓶颈,实现镁合金在工程中的广泛应用是未来的重大挑战。

镁及绝大多数镁合金具有密排六方(HCP)晶体结构,对称性差,其基面滑移系易开启,导致镁合金室温下绝对强度低。同时,非基面滑移系与基面滑移系开动的临界剪切应力(critical resolved shear stress, CRSS)差异巨大,导致镁合金塑性变形过程主要以基面滑移系为主。由于基面滑移只能提供两个独立滑移系,无法满足 Von-Mises 准则中均匀变形所需要的 5 个独立滑移系^[13],镁合金通常表现为成形性差、塑性加工困难。研究人员通常采用固溶强化、析出强化、细晶强化等手段^[14-17]来阻碍位错的运动,提升镁合金的强度。但是限制位错运动所带来的强度提升往往伴随着塑性的牺牲,这种强塑性不匹配的问题阻碍了镁合金的大规模应用及发展。目前,为了提高镁合金的综合力学性能,扩大其应用范围,学者们主要通过合金化的手段辅以高速或塑性大变形加工、热处理技术等来调控镁合金的微结构。微结构是指金属材料中微纳尺度上的组织结构。镁合金中微结构多样化,包括位错、孪晶、固溶元素、第二相、晶界、相界等(如图 1 所示)。微结构之间的交互机制显著影响着镁合金的强韧性,为兼顾镁合金强度与塑性提供了一个有效途径。本文将针对近几年基于微结构调控的镁合金强韧化设计原理与方法进行总结,同时对限制镁合金大规模应用的“不耐蚀”瓶颈问题进行分析,阐述微结构对于镁合金腐蚀性能的影响,最后对未来镁合金应用于国家重大结构工程的跨越式发展进行展望。

2 镁合金复合强化机制

2.1 析出强化

析出强化和细晶强化是镁合金中最有效的两种强化手段。析出相对于镁合金的强化作用主要集中在两个方面^[18]: 其一是析出相与基体的晶格匹配状态会形成界面处的畸变场; 其二是变形过程中,析出相与位错应力场的强烈交互作用会阻碍位错运动,表现出强化基体的效

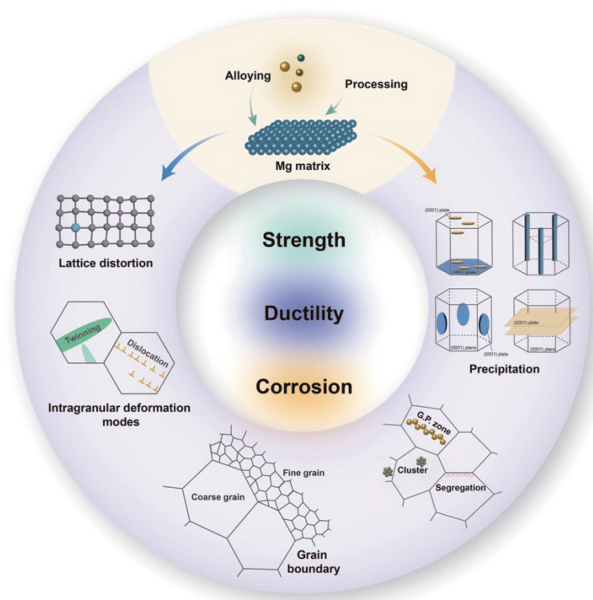


图 1 镁合金中常见的微结构示意图

Fig. 1 Illustration of regular microstructure types in Mg alloys

果。Orowan 根据球状析出相对位错的阻碍机制(包括 Orowan 绕过机制和 Friedel 切过机制)给出了经典的析出强化的定量分析。但是,与经典析出相理论中的球状析出相不同,镁合金中常见的析出相大多为层片状、盘状或杆状,按照其与基体的位向关系可以分为 4 种^[19](如图 1 所示),包括与基体基面平行的盘状析出相,如 Mg-Zn 合金中的 $MgZn_2(\beta'_2)$ 相;与基体柱面平行的杆状析出相,如 Mg-Zn 合金中的 $MgZn_2(\beta'_1)$;与基体柱面平行的盘状析出相,如 Mg-RE 合金中的 β' 相;与基体基面平行的层片状析出相,如稀土镁合金中的长堆垛周期结构(LPSO)相。因此,很难用经典 Orowan 模型来解释镁合金中的析出强化效果。Nie 等^[20]系统、定量地描述了镁合金中片状或杆状析出相对于基面位错的强化贡献,对 Orowan 强化公式进行了修正,同时指出在镁合金中平行于基面的片状析出相对基面位错的阻挡作用较弱,导致传统析出相的强化作用不显著。目前, Mg-RE 合金中的盘状柱面 β' 相被认为是最有效阻碍基面位错运动的析出相。同时, β' 相具有较高稳定性,可以有效钉扎晶界,阻碍位错迁移,提高镁合金的抗蠕变性能。因此,通过热力学原理,设计和调控镁合金中特定的析出相微结构对于镁合金的强化具有重要意义。Zhou 等^[21]基于原位同步辐射实验探明了 Mg-Nd 系合金时效析出序列为: SSSS $\rightarrow \beta''(D0_{19}) \rightarrow \beta'(cbco) \rightarrow \beta_1(FCC) \rightarrow \beta(\text{tetragonal})$ 。Zhu 等^[22]通过高分辨透射电镜表征结果将 Mg-Y 系合金的时效析出序列修正为: SSSS \rightarrow G. P. Zone $\rightarrow \beta'(cbco) \rightarrow \beta''/\beta'_1(cbco)$,首次从实验和理论模型两方面证实新型析出相

β' ，是通过扩散相变从 β' 相原位转变而来，为 Mg-RE 合金时效析出序列的预测提供了理论依据。Li 等^[23]利用高温原位力学实验证实， α -Mg/LPSO 相界面、LPSO 层片状结构和层错，能够有效阻碍非基面 $\langle c+a \rangle$ 位错的滑移，显著提高镁合金的高温强度，拓宽了基于析出相微结构提升镁合金强度的途径。同时，李扬欣^[19]调控 Mg-Gd-Y-Ni 合金时效过程，使合金同步析出了 LPSO 相及柱面析出相，发现 LPSO/ β' 析出相和 β'/β'' 析出相能够组成复杂的三维网络结构， β' 可以阻碍基面位错运动，而 LPSO 能够有效限制 β' 相的长大和粗化，防止 β' 相恶化，使得时效合金的峰值硬度高达 128.4HV，与时效前镁合金对比提升 47.59%。最近，Li 等^[23]通过原位透射纳米力学测试研究发现，层片状的 LPSO 相间距与基面位错运动能力存在关联，当 LPSO 相层间距小于 20 nm 时，基面位错活性明显降低，可有效抑制基面滑移系形核，强化基面滑移系。这一发现也打破了“层片状基面析出相对于基面位错强化作用弱”这一固有认知。由此可见，镁合金的析出强化能力仍有较大提升空间，主要受到析出相的类型、尺寸、密度、变形条件和时效处理条件等因素的影响。目前，析出相强化的研究主要集中在析出相与位错的交互作用上，而对于设计新型复合析出强化相，以及析出相对多晶镁合金的强化的影响机制还有待深入研究。

2.2 细晶强化

根据 Hall-Petch 公式： $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ 可知，多晶体的强度随着晶粒细化而提高^[24, 25]。其中， k 值与合金的 Taylor 指数有关，取决于滑移系数目，滑移系越少则 k 值越大。对于镁合金来说，其可动滑移系数目较少，导致 k 值较大，因此晶粒细化对于镁合金的强化效果十分显著，且优于其他金属材料。通过剧烈塑性变形 (severe plastic deformation, SPD)^[26, 27] 可以制备亚微米或纳米尺寸的超细晶粒镁合金，从而提升强度。目前主要的 SPD 加工技术包括等径角挤压 (equal channel angular pressing, ECAP)、等径角轧制 (equal channel angular rolling, ECAR)、累积叠轧 (accumulating roll-bonding, ARB) 和高压扭转 (high pressure torsion, HPT) 等。例如，Hassani 等^[28] 开发等径角轧制工艺，将 AZ31 镁合金的晶粒尺寸从 21 μm 细化至 70 nm。Chen 等^[29] 通过往复挤压 (cyclic extrusion compression, CEC) 工艺将 AZ31 镁合金晶粒细化至小于 1 μm 。然而，以上制备方法得到的成品试样尺寸偏小，且制备工艺成本高，无法实现规模生产。Wan 等^[24] 采用传统的旋锻加工技术，成功制备了块体纳米晶 Mg-Gd-Y-Zr 镁合金，其平均晶粒尺寸为 80 nm，时效处理后屈服强度高达 650 MPa，抗拉强度高达 710 MPa，这是目前块体镁合金结构材料达到的最高强度。纳米晶 Mg-Gd-Y-Zr

镁合金的超高强度主要由于细晶强化，在高应变速率的旋锻变形过程中，试样中会引入高密度位错、变形孪晶、层错及剪切带，这些微结构不断细化原始粗大的晶粒，形成超细纳米晶粒。基于细晶强化的方法，目前传统镁合金的抗拉强度上限提升到了 710 MPa^[24]，但是与钢铁、钛合金等结构金属材料相比，镁合金强度仍旧较低。常见的超高强结构材料中的经典微结构有望被借鉴至镁合金中，通过高密度位错搭配纳米级析出相或金属间化合物的设计有望实现镁合金超高强度。因此，通过调整加工工艺引入更高密度的位错，基于热力学原理设计可控的纳米级复合强化析出相是未来继续提高镁合金强度的有效方法。

3 镁合金协同增塑规律

镁的室温变形主要依赖于基面滑移，在特定的应变速率条件下也会激发大量的孪晶变形，而非基面滑移系启动困难，导致其本征塑性较差 (纯镁的室温延伸率仅为 5%)^[30]。研究人员目前普遍采用调控固溶元素、改变晶粒尺寸的方法来促进多塑性变形载体参与变形，并通过调控晶间应变传递几率促进晶界变形协调能力，实现镁塑性的大幅提升。

3.1 固溶提升塑性

Ding 等^[31-34] 计算了不同固溶元素对镁合金基面、非基面滑移系广义层错能 (general stacking fault energy, GSFE) 的影响规律，发现合金化能够大幅度提高非基面 $\langle a \rangle$ 位错的活性。Yu 等^[35] 基于 GSFE 计算结果预测了 Ca 和 Y 合金元素共同作用能够将柱面 $\langle a \rangle$ 滑移系启动能垒降至最低。Kim 等^[36] 通过分子动力学 (MD) 模拟发现 Y 能够同时提高镁合金基面 $\langle a \rangle$ 和锥面 $\langle c+a \rangle$ 位错的 CRSS，但是对于基面强化效果更强，因此缩小了非基面与基面滑移系启动能垒的差异，有望大幅提高镁合金塑性。此外，Wang 等^[37-39] 发展了高通量微柱压缩技术探究合金元素对镁合金单晶微柱变形行为的影响，准确测定了固溶元素 Al, Y, Zn 和 Ca 等对镁合金单晶微柱沿着不同方向压缩变形的影响，获取了各滑移系及孪晶的 CRSS，建立了合金元素种类及含量与不同滑移系 CRSS 的定量关系模型，如图 2 所示。Wang 等^[40, 41] 通过同步辐射三维 X 射线衍射 (3DXRD) 技术，发展了一种宏观测量多晶镁合金中滑移系 CRSS 比值的新方法，通过收集不同旋转角度下的衍射信号，开发了追踪晶粒旋转和应变演化的计算方法，进而解析开启的滑移系并计算相应的 CRSS 比值，揭示了非基面/基面滑移系 CRSS 比值对镁合金塑性的内禀影响机制。Chen 等^[42] 结合热力学计算、第一性原理计算和大量实验表征，提出了三元镁合金中固溶元素

对塑性影响的规律, 总结发现物理性质相近的合金元素可以在镁基体和第二相中相互替代, 例如稀土元素 Gd 可以在一定程度上发挥稀土元素 Y 的作用, 但二者的固溶度和固溶增塑的效果可能不同。因此, 可以根据两种合金元素的差异设计针对目标性能的替代镁合金, 如低成本镁合金、生物相容性生物镁合金等; 同时发现, 两种或两种以上的合金元素可以同时固溶于镁基体中, 产生协同效应, 同时提高镁合金的塑韧性。因此, Chen 等^[42]总

结提出, 可以基于固溶元素的本征性质及其交互产生的物理和化学性质来进行元素筛选以及高塑性镁合金的设计。Wang 等^[43]详细整理了镁中常见固溶元素对镁合金性能的影响, 同时提出镁合金的“固溶增塑”准则: 合金设计应选择既能提高基面滑移的 CRSS, 又能降低基面与非基面滑移系 CRSS 差异的合金元素, 使其强度提高, 又兼具良好的延展性能。

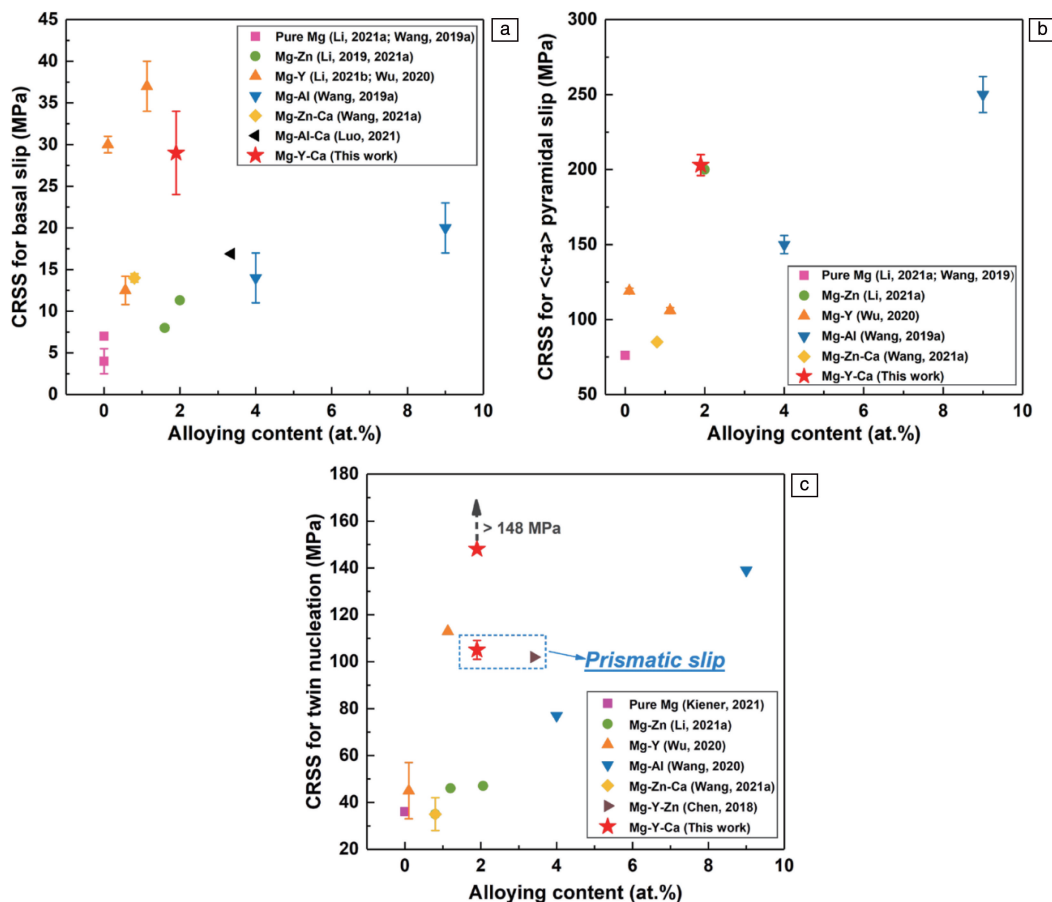


图 2 纯镁及镁合金中基面滑移系(a)、锥面滑移系(b)和李晶形核及柱面滑移系(c)的 CRSS 测量值^[37-39]

Fig. 2 CRSS for basal slip (a), pyramidal slip (b) and twin nucleation and prismatic slip (c) in pure Mg and Mg alloys^[37-39]

3.2 晶粒度调控塑性

晶粒尺寸也显著影响着镁合金的塑韧性^[4], 但影响机制较为复杂。Wang 等^[44]研究了不同晶粒尺寸(6~22 μm)的 Mg-3Al-3Sn 合金的力学行为, 发现具有不同尺寸晶粒的镁合金变形机制有显著区别, 总结出镁合金中“细晶合金由位错滑移主导变形、粗晶合金激活拉伸孪晶参与变形”的规律。Zhu 等^[45]采用轧制和热处理的方式制备了不同晶粒尺寸的 Mg-3Al-3Sn 镁合金, 结合原位同步辐射实验与粘塑性自洽仿真方法, 研究了晶粒尺寸对变形机制及力学性能的影响, 结果表明, 镁合金的塑性随着晶粒尺寸减小并非单调递增, 而是存在“拐点”。当晶粒尺

寸为 52 μm 时, 合金延伸率达到最高, 随着晶粒尺寸的进一步减小, 延伸率会降低。许多研究也表明^[46, 47], 晶粒尺寸对于拉伸孪晶变形机制的影响要大于对位错滑移机制的影响, 孪晶形核和长大所需要的 CRSS 都随着晶粒尺寸的减小而快速增大。因此, 评估晶粒尺寸对镁合金塑性影响时, 需要综合考虑位错、孪晶及其交互作用。

3.3 晶界协调塑性

除了晶内本征的塑性变形能力之外, 镁合金还有两种常见的晶间塑性变形机制, 包括晶界滑动和位错晶间传递。位错晶间传递能够协调变形, 避免晶界应力集中,

降低晶界损伤行为；晶界滑动能够在位错运动受到限制时，代替位错成为新的塑性变形载体，提供塑性变形能力。Zhou 等^[48]提出了几何协调因子 m' 解释六方金属晶界处发生的应变传递现象，同时提出了包含几何协调因子 m' 和晶界两侧晶粒内滑移施密特因子的复合因子 M_k ，量化晶界局域应变能力。进一步，Zhou 等^[48] 统计分析了不同样品 M_k 平均值与宏观延伸率之间的关系，发现 M_k 平均值与材料拉伸延伸率之间接近线性关系，因此借助复合因子 M_k 设计合适的晶界微结构，有助于激活位错传导机制。晶界调控是提高镁合金塑性的一个新方向。晶界滑动能够缓解晶粒之间的不均匀变形，同时协调镁合金 c 轴方向的应变，被认为十分有利于镁合金塑性的提高。一般来说，晶界滑动容易在低应变速率条件下和晶粒细化后发生。Ando 等^[49] 报道了晶粒尺寸约 80 μm 的 AZ31 镁合金中出现了晶界滑动的现象，晶界的滑动受到两侧晶粒的基面位错滑移难易程度的影响，具有较大基面 $\langle a \rangle$ 位错滑移差异的晶粒之间更容易产生晶界滑动现象。Zeng 等^[50] 利用低温成形技术制备了一种细晶纯镁材料，由于晶界滑动，该细晶镁展现出良好的成形性。

与高熵合金、钢等材料相比，镁合金的塑性仍有较大提升空间，如图 3 所示^[60-78]。这是由于镁合金的增塑机制尚不完全明确；促进镁合金多系滑移的方法有局限性，目前大多集中在采用合金化的方式促进非基面滑移；析出相对镁合金塑性变形过程的影响也有待深入研究。未来，镁合金塑韧化提升方法可以集中在利用合金化手段辅助特殊加工技术、热处理工艺来调控微结构协调变形能力，设计能够有效协调塑性变形的高密度、多尺度、多元化的微结构载体。

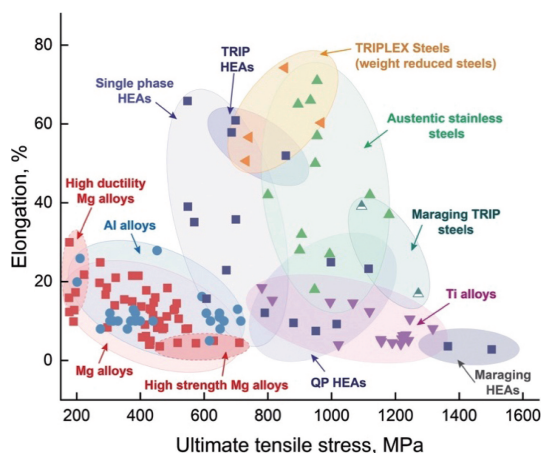


图 3 室温下镁合金与其他常见的金属材料抗拉强度-断裂延伸率对比图^[60-78]

Fig. 3 Ultimate tensile stress (strength) vs. ultimate elongation (ductility) at room temperature for various metallic materials and Mg alloys^[60-78]

4 镁合金微结构强韧化机理

基于微结构调控能够有效提高镁合金的强度、改善镁合金的塑性，但没有解决强度、塑性互斥的瓶颈问题。金属材料的强塑性困境来自于塑性变形载体—位错的“可动与不可动”^[51-55]，高强度要求位错很难运动，而高塑性则要求位错易运动、易分散滑移^[11]。通常来说，这种现象在脆性陶瓷等材料中最明显，一旦位错开启（屈服）即刻便瘫痪、失去运动活性，陶瓷材料丧失塑性。但是这种困境在金属材料中是可以被克服的，位错活动开启后仍旧可以持续，展现出一定的延展性。调控镁合金中微结构的成分异质或结构异质，是提高镁合金综合性能的有效途径^[56]。

镁合金细晶强化效应明显，但细小晶粒存储位错能力不足，当晶粒尺寸达到纳米尺度还会导致逆 Hall-Petch 效应，使得延展性急剧下降。调整合金成分和塑性变形前热处理工艺，再采用挤压、轧制、锻造等工艺，能够影响镁合金的再结晶行为，得到具有粗细晶混搭的双峰结构。Jin 等^[57] 设计了具有不同粗晶/细晶比例的 Mg-Gd-Y 系合金，发现粗晶占比为 7% 时，材料的延伸率极大提升。其中，粗晶能够为位错运动提供一定空间，容纳位错滑移变形，粗晶区和细晶区之间的背应力也起到了增强增塑的作用，该系列 Mg-Gd-Y 合金抗拉强度达到 500 MPa，延伸率超过 5%。

镁合金中刚性的析出相往往是裂纹的主要来源，虽然能够一定程度上阻碍位错运动提高强度，但是也容易造成应力集中，导致相界面开裂，也是导致镁合金强塑互斥的一个主要因素。刚性析出相往往不可避免地在镁合金中大量存在，但另辟蹊径设计与镁合金基体具有特殊位向关系的析出相，同时调节基体固溶元素的含量，有望实现强度、塑性的协同提升。Chen 等^[58] 通过热力学计算，理论设计了具有 3 种不同 LPSO 相含量的 Mg-Y-Al 合金，同时调控了镁基体中的固溶元素含量。研究发现，在基体中固溶 3%~5% (质量分数) 的 Y 原子，能够降低基体相中非基面和基面滑移系的 CRSS 比值，促进基体多系滑移。通过基体的塑性变形，能够有效缓解 α -Mg/LPSO 界面处的应力集中，而 LPSO 相能够有效钉扎基体中的非基面 $\langle c+a \rangle$ 位错，实现该镁合金强韧性的协同提升。此外，如果能够设计具有一定协调变形能力的第二相，就有可能解决这一问题。Zhu 等^[59] 基于热力学计算，设计了一种具有变形能力的 C15 晶体结构的第二相 Al_2Ca 。如图 4 所示，这种既能阻碍基体位错运动、又能自身变形的第二相为 AX61 镁合金提供了持续的加工硬化能力，显著提高了室温延伸率 (~27%)，应变硬化量可达 135 MPa。

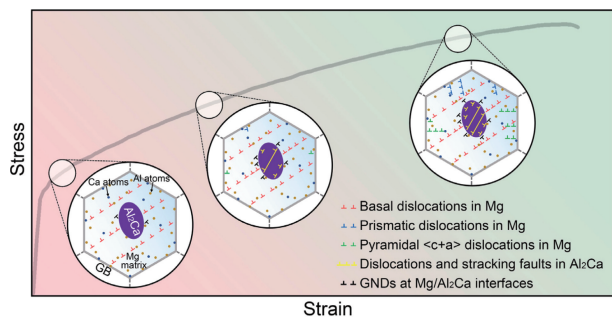


图 4 AX61 合金的微观变形机制的示意图^[59]

Fig. 4 Schematic diagram of the deformation mechanisms in the AX61 alloy^[59]

镁合金的强度、塑性都有待进一步提升，而研究过程中最需要注意的就是强塑性匹配问题。引入多相、多尺度结构，阻碍基面位错运动同时又能够促进其他具有塑性变形协调能力的高密度微结构载体运动，是有望突破镁合金强度、塑性韧性三者不可兼得的瓶颈的有效方法。

5 高强高耐蚀性镁合金设计

5.1 镁的易腐蚀特性

镁合金除了强韧化互斥问题难以解决之外，易腐蚀是其应用的另一大瓶颈^[79]。镁及绝大部分镁合金的耐蚀性差的原因可以归为两个关键因素^[80]：其一是镁的标准电极电位较低（-2.37 V vs. SCE），与杂质或第二相存在较大电位差，容易作为阳极发生微电偶腐蚀反应。镁在电化学腐蚀反应中易失去电子形成 $Mg(OH)_2$ ，总腐蚀反应方程的吉布斯自由能 ΔG 为 -359 kJ/mol，因此镁在热力学上具有极高的腐蚀倾向；其二，铝和不锈钢等材料通常能够在表面形成致密氧化膜进而保护金属基体免受腐蚀介质侵蚀，然而镁的 PB 比只有 0.81，自然条件下所形成的氧化膜疏松多孔，无法起到隔绝腐蚀介质的作用^[81]。此外，强烈的阴极动力学反应导致大量氢气泡的产生，会进一步破坏其表面膜结构。因此，提高镁合金的耐蚀性能可以通过抑制局部微电偶腐蚀和提高表面钝化膜的保护性来实现^[82, 83]。

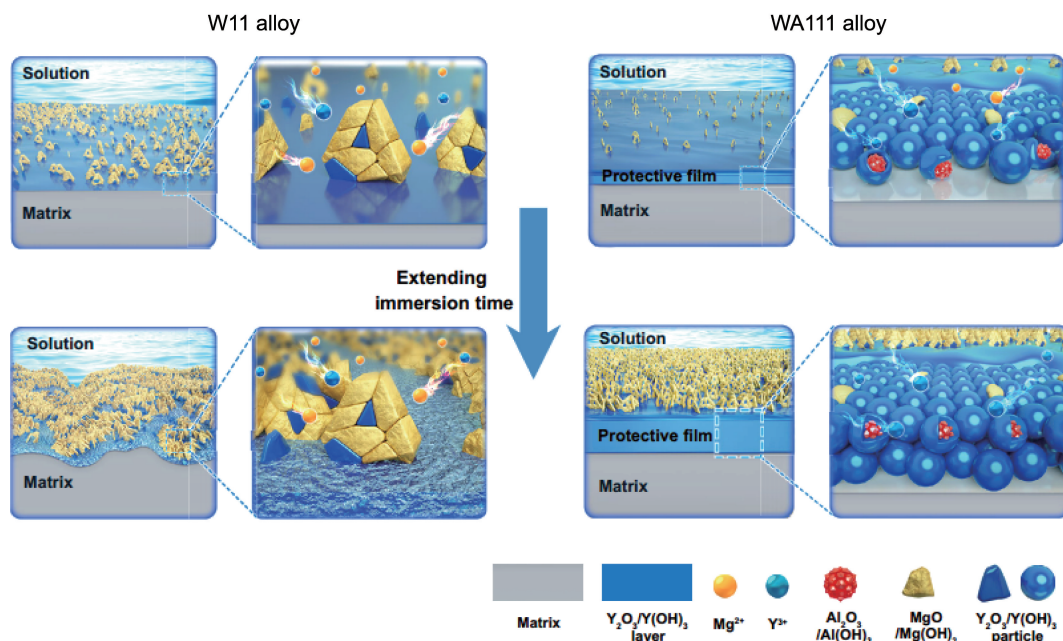
5.2 提升镁合金耐蚀性能的措施

通过合金元素调控第二相及改善腐蚀产物膜层保护性是目前提升镁合金腐蚀性能的有效方法。研究发现，添加微量、适当的合金元素能够有效提升镁合金的耐蚀性。Wang 等^[84]研究发现稀土元素 Sc 的微合金化可使 Mg-Gd-Zn 合金的腐蚀速率降低约 2 个数量级，从而显著提高 Mg-Gd-Zn 合金的耐蚀性能。Sc 微合金化可以在减少第二相总量的前提下，抑制高电位 $(Mg, Zn)_3Gd$ 相的析出，促进低电位 14H-LPSO 相的析出，可以有效地削弱微电偶腐蚀效应。Deng 等^[85]制备了系列微合金化的 Mg-Ca 合金，测试发现其腐蚀速率低于 0.1 mm/y。微量

的 Ca 元素能够抑制阴极析氢反应，稳定杂质元素同时增强保护膜稳定性。然而，Mg-Ca 合金的强度较差，不能满足实际工程需求。大多数合金元素在镁中的固溶度很低，提高力学性能往往采用添加大量合金元素析出第二相的强化手段，但阴极第二相的电极电位远高于镁，会加速镁基体的微电偶腐蚀。例如，Mg-Al 系镁合金由于 Al 含量增加会产生大量的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相，加剧镁基体与第二相之间的微电偶腐蚀^[79, 86]。通过添加稀土元素可以显著改善 Mg-Al 合金的耐蚀性能。Arrabal 等^[87]通过在铸态 AZ91 合金中添加少量的 Nd 元素抑制镁基体与第二相之间的微电偶腐蚀，同时细化了 $Mg_{17}Al_{12}$ 相，使得其腐蚀速率显著下降至 0.2 mm/y。Woo 等^[88]通过将少量的 Ca 以及 Y 元素共同添加到压铸 AZ91D 合金中显著提高了合金的耐蚀性能，表面形成的细晶层及致密网状 $Mg_{17}Al_{12}$ 相能够有效阻碍腐蚀介质侵入，显著降低了腐蚀速率，仅为 0.12 mm/y。然而 Mg-Al 系合金整体强度低，常规重力铸造及挤压的 Mg-Al 系合金抗拉强度普遍在 150~300 MPa 左右^[89]，只能应用在对力学性能要求不高的场景。稀土元素的添加可以很好提高镁合金的力学性能，使镁合金在亟需高强度、耐高温特性的重大工程领域凸显应用价值。Mg-Gd-Y-Zn-Zr^[90]体系是目前常规工艺制备的力学性能最好的镁合金体系，其屈服强度可达 473 MPa，抗拉强度可达 542 MPa，兼具 8% 延伸率。但是由于大量强化相析出，加剧微电偶腐蚀效应，使得稀土镁合金腐蚀速率显著提升，耐蚀性能较差。因此探索具有优异耐蚀性能并兼顾良好力学性能的设计途径是未来镁合金发展面临的巨大挑战。上海交通大学曾小勤课题组^[91]通过机器学习模型快速筛选具有低表面能和合理氢吸附能的二元镁金属间化合物，预测了镁合金中金属间化合物抑制阴极析氢反应的能力，为设计耐蚀镁合金提供了高效筛选策略。同时该课题组 Zhu 等^[92]报道了一种具有优异力学性能和耐蚀性能的 Mg-11Y-1Al (WA111) 挤压态合金，屈服强度可达 350 MPa，腐蚀速率低于 0.2 mm/y，具有大规模应用的潜力。图 5 表明少量 Al 的添加可以促进合金中 Y 元素的快速沉积，从而形成富含 $Y_2O_3/Y(OH)_3$ 的致密腐蚀产物膜层，可以有效减弱因第二相增加所引起的强烈微电偶腐蚀效应，极大降低了 Mg-11Y-1Al 合金对腐蚀的组织敏感性和杂质元素敏感性，大幅提升耐蚀性能，这为高强不锈镁合金在工业中的应用提供了一种新的设计思路。

5.3 镁合金强度-耐蚀协同

镁合金的腐蚀性能与其力学强度存在一定倒置关系，这是因为提升力学强度主要是通过第二相强化和细晶强化等微结构阻碍位错运动来实现的。但是，在力学性能

图 5 Mg-11Y (W11) 和 Mg-11Y-1Al (WA111) 合金腐蚀机理示意图^[91]Fig. 5 Schematic diagram of corrosion mechanism of W11 and WA111 alloys^[91]

提升的同时，镁基体中的微结构缺陷增多会显著提高基体的活化能，加速镁基体腐蚀。同时，析出相与基体之间的电极电位差会显著加速镁基体的微电偶腐蚀从而导致耐蚀性能显著下降。通过合金化辅以变形手段调控微结构，改变镁合金中晶粒尺寸，第二相的种类、尺寸、数量以及分布，对镁合金耐蚀性能提升具有重要意义。调控镁合金表面腐蚀产物膜层也是提高镁合金耐蚀性的有效办法，可以借助具有高 PB 比的稀土元素，如 Y, Gd, Nd 等元素的添加可以提高镁合金表面膜的致密性以及钝化能力^[93, 94]。此外，基于镁合金表面腐蚀产物膜层的电子结构特性，深入研究表面膜的晶体结构、价键变化也有助于理解表面膜层的形成与失效过程。因此，促进镁基体表面致密腐蚀产物膜的形成，同时兼顾有效的第二相强化以提高力学性能，是未来提高镁合金耐蚀性能的最主要途径。

6 结 语

经过近 20 年的研发，目前，常用镁合金牌号（如 AZ91, AZ31, GW83 等）的强度已提高至与部分铝合金相当的水平，这意味着镁合金的力学性能继续提升充满可能性与挑战性。作为最轻的金属结构材料，镁合金未来有望在海洋、航空、航天和交通等重大工程领域有更广泛的应用，并已在医疗健康、3C 电子、储氢储能等民用领域崭露头角。这要求镁合金具有高强度、高塑性和可控耐蚀性的良好匹配，尤其是在严苛复杂运动场景下

特别要求镁合金具有更高强度和超高耐蚀性能，确保服役的安全性。因此，对于镁合金的强韧化机理仍需要深入研究，尤其是镁合金中多元化微结构的交互机制对塑性变形的影响；对于镁合金基体微电偶腐蚀机制、腐蚀产物膜层的生长控制也需要进一步探索。

参考文献 References

- [1] 曾小勤, 谢天, 应韬, 等. 中国材料进展[J], 2020, 39(1): 1-11. ZENG X Q, XIE T, YING T, *et al.* Materials China[J], 2020, 39(1): 1-11.
- [2] 曾小勤, 陈义文, 王静雅, 等. 中国有色金属学报[J], 2021, 31(11): 2963-2975. ZENG X Q, CHEN Y W, WANG J Y, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2021, 31(11): 2963-2975.
- [3] 李博超, 范玲玲, 崔壮, 等. 中国有色金属学报[J], 2024, 34(7): 2147-2172. LI B C, FAN L L, CUI Z, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2024, 34(7): 2147-2172.
- [4] WU Z, AHMAD R, YIN B, *et al.* Science[J], 2018, 359(6374): 447-452.
- [5] 吴国华, 童鑫, 蒋锐, 等. 金属学报[J], 2022, 58(4): 385-399. WU G H, TONG X, JIANG R, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2022, 58(4): 385-399.
- [6] LIU B Y, LIU F, YANG N, *et al.* Science[J], 2019, 365(6448): 73-75.
- [7] 王威振, 周信哲, 杨志卿, 等. 中国材料进展[J], 2023, 42(3): 185-197.

- WANG W Z, ZHOU X Z, YANG Z Q, *et al.* *Materials China*[J], 2023, 42(3): 185–197.
- [8] XIONG Z, TIMOKHINA I, PERELOMA E. *Progress in Materials Science*[J], 2021, 118: 100764.
- [9] ZHENG R, SUN Y, AMEYAMA K, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2014, 590: 147–152.
- [10] ZHU Y, WU X. *Progress in Materials Science* [J], 2023, 131: 101019.
- [11] MA E, LIU C. *Progress in Materials Science*[J], 2024, 143: 101252.
- [12] 周成, 叶其斌, 田勇, 等. *材料热处理学报*[J], 2021, 42(1): 14–23.
- ZHOU C, YE Q B, TIAN Y, *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2021, 42(1): 14–23.
- [13] TEGART W J. *Philosophical Magazine*[J], 1964, 9(98): 339–341.
- [14] 刘勇, 曾刚, 刘洪, 等. *金属学报*[J], 2024, 60(2): 129–142.
- LIU Y, ZENG G, LIU H, *et al.* *Acta Metallurgica Sinica* [J], 2024, 60(2): 129–142.
- [15] YASI J A, HECTOR L G, TRINKLE D R. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(17): 5704–5713.
- [16] BAE S W, KIM S H, LEE J U, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 766: 748–758.
- [17] HAN S Z, CHOI E A, LIM S H, *et al.* *Progress in Materials Science* [J], 2021, 117: 100720.
- [18] 何上明. Mg-Gd-Y-Zr(-Ca)合金的微观组织演变、性能和断裂行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- HE S M. Study on Microstructure Evolution, Properties and Fracture Behaviour of Mg-Gd-Y-Zr(-Ca) Alloy[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [19] 李扬欣. 稀土镁合金中的长周期堆垛有序结构相及其对组织与性能的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- LI Y X. The Effect of Long Period Stacking Ordered Phases on Mechanical Properties in Magnesium Alloys Containing Rare Earth Elements[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [20] NIE J F, MUDDLE B C. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(8): 1691–1703.
- [21] ZHOU B, WANG L, CHEN B, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2017, 708: 319–328.
- [22] ZHU Q, LI Y, DING Z, *et al.* *Materials & Design*[J], 2021, 202: 109570.
- [23] LI Q, SONG J, CHEN Y, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2023, 235: 115601.
- [24] WAN Y, TANG B, GAO Y, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 200: 274–286.
- [25] WU G, TONG X, WANG C, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2023, 11(10): 3463–3483.
- [26] 陈鑫. 冷旋锻镁合金纳米晶形成机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- CHEN X. Mechanism of Nanocrystal Formation in Cold Spin Forged Magnesium Alloy[D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [27] FIGUEIREDO R B, LANGDON T G. *Advanced Engineering Materials* [J], 2019, 21(1): 1801039.
- [28] HASSANI F Z, KETABCHI M. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2011, 528(21): 6426–6431.
- [29] CHEN Y J, WANG Q D, ROVEN H J, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2008, 58(4): 311–314.
- [30] AGNEW S R, DUYGULU Ö. *International Journal of Plasticity*[J], 2005, 21(6): 1161–1193.
- [31] DING Z, ZHAO G, SUN H, *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2020, 32(1): 01540.
- [32] DING Z, LIU W, SUN H, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 146: 265–272.
- [33] DONG Q, LUO Z, ZHU H, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(10): 1773–1780.
- [34] WANG H Y, ZHANG N, WANG C, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2011, 65(8): 723–726.
- [35] YU M, CUI Y, WANG J, *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2023, 162: 103525.
- [36] KIM K H, JEON J B, KIM N J, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2015, 108: 104–108.
- [37] WANG J, CHEN Y, CHEN Z, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 217: 117151.
- [38] WANG J, MOLINA-ALDAREGUÍA J M, LLORCA J. *Acta Materialia* [J], 2020, 188: 215–227.
- [39] WANG J, LI N, ALIZADEH R, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 170: 155–165.
- [40] WANG L, HUANG Z, WANG H, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 155: 138–152.
- [41] ZHU G, WANG L, ZHOU H, *et al.* *International Journal of Plasticity* [J], 2019, 120: 164–179.
- [42] CHEN T, YUAN Y, WANG J, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2025, 13(6): 2522–2539.
- [43] WANG J, YUAN Y, CHEN T, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 10(7): 1786–1820.
- [44] WANG H Y, XUE E S, XIAO W, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2011, 528(29/30): 8790–8794.
- [45] ZHU G, WANG L, SUN Y, *et al.* *International Journal of Plasticity* [J], 2021, 143: 103018.
- [46] BARNETT M R. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(7): 696–698.
- [47] YU Q, SHAN Z W, LI J, *et al.* *Nature*[J], 2010, 463(7279): 335–338.
- [48] ZHOU B, WANG L, JIN P, *et al.* *International Journal of Plasticity* [J], 2020, 128: 102669.
- [49] ANDO D, SUTOU Y, KOIKE J. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2016, 666: 94–99.
- [50] ZENG Z, NIE J F, XU S W, *et al.* *Nature Communications* [J], 2017, 8(1): 972.
- [51] DING Q, ZHANG Y, CHEN X, *et al.* *Nature*[J], 2019, 574(7777): 223–227.

- [52] YU M, LI Y, GUO H, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2025, 296: 121309.
- [53] WANG F, BALBUS G H, XU S, *et al.* *Science*, 2020, 370(6512): 95–101.
- [54] 谢马冲, 杨坤, 李来平. 中国材料进展[J], 2024, 43(7): 627–636.
XIE M C, YANG K, LI L P, *et al.* *Materials China* [J], 2024, 43(7): 627–636.
- [55] WANG F, GUO J, WEYGAND D, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2024, 268: 119748.
- [56] 黄晓龙, 孙炜翔, 陈鑫, 等. 材料研究与应用[J], 2023, 17(4): 625–635.
HUANG X L, SUN W X, CHEN X, *et al.* *Materials Research and Application* [J], 2023, 17(4): 625–635.
- [57] LI J, ZHAO M, JIN L, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2021, 71: 195–200.
- [58] CHEN Y, WANG J, ZHENG W, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2024, 263: 119521.
- [59] ZHU G, WANG L, WANG J, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2020, 200: 236–245.
- [60] 房洪杰, 刘慧, 孙杰, 等. 材料导报[J], 2023, 37(21): 211–220.
FANG H J, LIU H, SUN J, *et al.* *Materials Reports* [J], 2023, 37(21): 211–220.
- [61] ZENG Z R, ZHU Y M, LIU R L, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2018, 160: 97–108.
- [62] 曾渝, 尹志民, 潘青林, 等. 中南工业大学学报(自然科学版)[J], 2002(6): 592–596.
ZENG Y, YIN Z M, PAN Q L, *et al.* *Journal of Central South University(Science and Technology)* [J], 2002(6): 592–596.
- [63] LUAN J H, JIAO Z B, LIU W H, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2017, 704: 91–101.
- [64] WU B L, ZHAO Y H, DU X H, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2010, 527(16/17): 4334–4340.
- [65] 张天馨, 岳颖, 胡钊华, 等. 钢铁钒钛[J], 2022, 43(6): 78–83.
ZHANG T X, YUE K, HU Z H, *et al.* *Iron Steel Vanadium Titanium* [J], 2022, 43(6): 78–83.
- [66] LUAN J H, JIAO Z B, LIU W H, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2017, 704: 91–101.
- [67] 杨旗, 丛郁, 王俊峰, 等. 宝钢技术[J], 2015(4): 1–8.
YANG Q, CONG Y, WANG J F, *et al.* *Baosteel Technology* [J], 2015(4): 1–8.
- [68] 杨旗, 王俊峰, 丛郁, 等. 宝钢技术[J], 2015(3): 1–10.
YANG Q, WANG J F, CONG Y, *et al.* *Baosteel Technology* [J], 2015(3): 1–10.
- [69] GUO F, ZHANG D, YANG X, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2014, 619: 66–72.
- [70] QIN D, LU Y, LIU Q, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2013, 561: 460–467.
- [71] LIU X, ZHANG J, PEI Z. *Progress in Materials Science* [J], 2023, 131: 10101.
- [72] CUI X, FU W, FANG D, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2021, 66: 64–73.
- [73] AHMADKHANIHA D, JÄRVENPÄÄ A, JASKARI M, *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [J], 2016, 61: 360–370.
- [74] ZHENG R, SUN Y, AMEYAMA K, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2014, 590: 147–152.
- [75] WANG Y, LIN X, ZHAO Y, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2022, 861: 144368.
- [76] KONG T, KWAK B J, KIM J, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2020, 8(1): 163–171.
- [77] TANG C, CUI L, JIANG H, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2023, 23: 4663–4677.
- [78] LI Z, TASAN C C, SPRINGER H, *et al.* *Scientific Reports* [J], 2017, 7(1): 40704.
- [79] SONG G L, ATRENS A. *Advanced Engineering Materials* [J], 1999, 1(1): 11–33.
- [80] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, *et al.* *Progress in Materials Science* [J], 2017, 89: 92–193.
- [81] 王海洋. 镁合金表面 LDHs-SDS 膜层构建及腐蚀行为研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
WANG H Y. *Fabrication and Corrosion Behavior of LDHs-SDS Film on Magnesium Alloy* [D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [82] CHEN Y, YING T, YANG Y, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2023, 216: 111106.
- [83] DU Y, WANG X, LIU D, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2022, 10(2): 527–539.
- [84] WANG J, LI Y, YUAN Y, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2023, 27: 5010–5028.
- [85] DENG M, WANG L, HÖCHE D, *et al.* *Materials Horizons* [J], 2021, 8(2): 589–596.
- [86] SONG G, ATRENS A, DARGUSCH M. *Corrosion Science* [J], 1998, 41(2): 249–273.
- [87] ARRABAL R, PARDO A, MERINO M C, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2012, 55: 301–312.
- [88] WOO S K, BLAWERT C, YASAKAU K A, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2020, 166: 108451.
- [89] ZHU G, WANG L, WANG J, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2020, 200: 236–245.
- [90] HOMMA T, KUNITO N, KAMADO S. *Scripta Materialia* [J], 2009, 61(6): 644–647.
- [91] WANG Y, TANG Q, XU X, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2023, 255: 119063.
- [92] ZHU Q, LI Y, CAO F, *et al.* *Nature Communications* [J], 2022, 13(1): 5838.
- [93] NINLACHART J, RAJA K S. *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2017, 5(3): 254–270.
- [94] FENG Y J, LI Q, ZHAO T L, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2022, 198: 110136.