

引用格式: 宋影伟, 宋光铃, 曾荣昌, 等. 镁合金腐蚀和控制技术的基础问题[J]. 中国材料进展, 2024, 43(12): 1077-1083.

SONG Y W, SONG G L, ZENG R C, *et al.* Basic Issues on the Corrosion and Control Technologies of Magnesium Alloys[J]. Materials China, 2024, 43(12): 1077-1083.

## 特约专栏

# 镁合金腐蚀和控制技术的基础问题

宋影伟<sup>1</sup>, 宋光铃<sup>2</sup>, 曾荣昌<sup>3</sup>, 吴 量<sup>4</sup>, 韩恩厚<sup>5,6</sup>

(1. 中国科学院金属研究所 核用材料与安全评价重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 南方科技大学工学院, 广东 深圳 518055)

(3. 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

(4. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

(5. 广东腐蚀科学与技术研究院, 广东 广州 510530)

(6. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

**摘 要:** 耐蚀性差是制约镁合金广泛应用的瓶颈问题, 行业关注的腐蚀痛点问题包括镁合金连接件的电偶腐蚀、表面防护涂层破损后易腐蚀以及镁合金在力学/化学交相互作用下的腐蚀问题, 分析了这些腐蚀痛点背后的原因, 提出了需要进一步研究的镁合金腐蚀科学问题, 包括镁合金电化学腐蚀的控制步骤、多因素耦合作用下的电偶腐蚀规律、力学/化学交相互作用下的腐蚀机制、实用低成本防护涂层的构筑及响应机制等, 并建议从腐蚀机理→材料→服役环境→加工制备→服役性能→表面防护→方法论等方面全方位思考, 从本质上澄清镁合金的腐蚀机理, 开发出低成本、高耐蚀、多功能的镁合金防护涂层, 促进其广泛应用。

**关键词:** 镁合金; Mg 产业痛点; 腐蚀机制; 防护涂层; 服役环境; 解决措施

**中图分类号:** TG146.22; TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)12-1077-07

## Basic Issues on the Corrosion and Control Technologies of Magnesium Alloys

SONG Yingwei<sup>1</sup>, SONG Guangling<sup>2</sup>, ZENG Rongchang<sup>3</sup>, WU Liang<sup>4</sup>, HAN EnHou<sup>5,6</sup>

(1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. College of Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

(3. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

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

(5. Institute of Corrosion Science and Technology, Guangzhou 510530, China)

(6. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Poor corrosion resistance is a bottleneck problem that restricts the wide application of magnesium alloys. The corrosion pain points in the Mg industry include galvanic corrosion of magnesium alloy connectors, easy corrosion after surface protective coatings being damaged, and corrosion of magnesium alloys under force/chemical interaction. The reasons

behind these corrosion pain points are analyzed, and the scientific problems about the corrosion of magnesium alloys are proposed, including the control steps of electrochemical corrosion, the galvanic corrosion law under multi-factor coupling, the corrosion mechanism under force/chemical interaction, the construction and response mechanism of low-cost protective coatings. Based on the comprehensive consideration of the corrosion problems of magnesium alloys from the aspects of corrosion mechanism→materials→service envi-

收稿日期: 2024-04-18 修回日期: 2024-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52171086); 师昌绪先进材料创新中心开放基金资助项目

第一作者: 宋影伟, 女, 1977 年生, 研究员, 博士生导师

通讯作者: 韩恩厚, 男, 1961 年生, 教授, 博士生导师,

Email: ehhan@icost.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202404025

ronment→processing→service performance→surface protection→methodology, the corrosion mechanism of magnesium alloys is clarified, and the low cost, high corrosion resistance and multi-functional protective coatings are developed to promote the wide application of magnesium alloys.

**Key words:** Mg alloys; pain points of Mg industry; corrosion mechanism; protective coatings; service environment; solution measures

## 1 镁合金腐蚀防护的产业痛点

### 1.1 镁合金腐蚀问题现状

镁合金是最轻的金属结构材料,在当前装备轻量化、低碳减排的时代背景下,对镁合金材料的需求越来越迫切,镁合金部件的应用领域也越来越广泛,例如,在航空航天领域应用的尾翼箱、电控箱、飞机仪表壳体、电机壳体等;在汽车领域应用的发动机壳体、座椅骨架、车门内板等;在高速列车上应用的行李架、座椅骨架、内饰件等;在武器装备领域应用的导弹壳体、枪械壳体等;在 3C 产品领域应用的手机、笔记本电脑、摄像机等电子产品的壳体;在医用材料领域应用的骨钉、接骨板等。总之,在对轻量化要求高的领域,镁合金是理想的备选材料。

然而,镁合金自身耐蚀性差,表面防护难度大、成本高,是影响镁合金大规模产业化应用的瓶颈问题。尽管国内外针对镁合金腐蚀防护问题开展了大量研究,但一直没有得到根本解决,难以满足不同应用领域的耐蚀性要求。例如,汽车用镁合金部件在复杂工况服役时对低成本、高耐蚀、自修复防护涂层的需要;航空航天领域应用的镁质部件的导电、耐蚀、电磁屏蔽等多功能要求;医用镁合金对耐蚀、生物相容性及力学性能的要求<sup>[1-3]</sup>;建筑领域碱性环境中存在腐蚀介质及表面磨损后的腐蚀问题;武器装备要求的耐强腐蚀、耐高温、抗磨损等,在上述应用领域中,镁合金腐蚀防护问题还没有得到完全解决。

镁合金的腐蚀是在材料和环境交互作用下发生的,然而当前大量实验室研究所用的腐蚀介质为 NaCl 溶液,与镁合金部件的实际服役环境差异很大,这些脱离使用条件所研究的新型耐蚀镁合金及防护涂层将无法实际应用的要求。因此,需要结合镁合金的实际服役工况研究开发耐蚀镁合金及表面防护技术。

### 1.2 行业关注的腐蚀防护痛点问题

#### 1.2.1 镁合金连接件的电偶腐蚀问题

镁合金在实际应用中不可避免需要与其他材料连接使用,大多数情况下镁合金的自腐蚀不是主要问题,与异种金属连接处发生的电偶腐蚀才是导致镁合金部件失效的最危险因素,破坏性也是最大的。然而,只靠防护涂层无法从根本上解决电偶腐蚀问题,需要从表面防护、连接件的

结构设计、隔绝腐蚀介质等多方面综合考虑,涉及到多学科理论问题。可见,电偶腐蚀问题不解决,镁合金就很难大规模应用,这也是行业最关注的痛点问题之一<sup>[4]</sup>。

#### 1.2.2 镁合金表面防护涂层破损后易腐蚀问题

汽车领域是提高镁合金用量最具潜力的行业,早期在车内使用的镁合金方向盘、仪表板等都是被包裹在内部,且车内使用环境温和,已有的钝化技术已基本解决了其腐蚀问题,但 these 在车内使用的镁合金部件数量少、质量轻,对于提升镁合金用量效果不显著。若要进一步提高镁合金的用量,需要在车轮、车门、后备箱、电池托盘壳体等暴露在外使用的大尺寸部件应用镁合金材料。然而,汽车的服役环境十分复杂,包括高温、高湿、高盐的沿海城市,灰尘、污染物含量高的工业城市,存在石头、沙粒撞击的山间小路等。暴露在外使用的镁合金部件表面防护涂层不可避免受损,在裸露的镁合金处易发生腐蚀,导致汽车的安全服役性能存在隐患,这也是汽车行业不敢大批量应用镁合金的最重要原因,也是当前急需解决的行业痛点问题之一。

#### 1.2.3 镁合金在力学/化学交互作用下的腐蚀问题

若要提高镁合金的用量,镁合金结构件的批量应用必不可少。结构件在使用过程中不仅存在外力的作用,而且材料内部存在的残余应力,都会极大加速镁合金部件的腐蚀失效进程<sup>[5]</sup>。例如,在外力作用下 AZ91 镁合金在硫酸钠溶液中的强度和塑性与在空气中的相比下降一半(图 1)<sup>[6]</sup>。可见,力学/化学交互作用将使镁合金的力学性能大幅下降,极大降低镁合金部件的使用寿命,这也是急需解决的行业痛点问题之一。

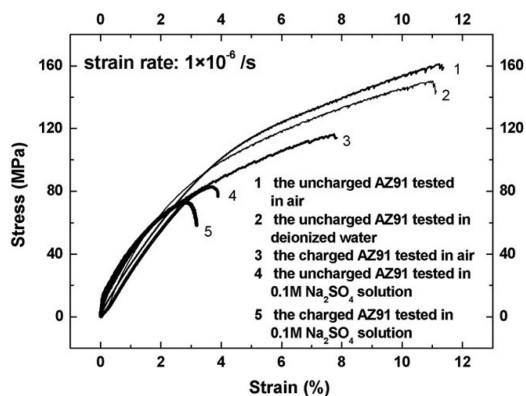


图 1 AZ91 镁合金在不同环境中的应力-应变曲线<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Stress-strain curves of AZ91 Mg alloy in different environments<sup>[6]</sup>

## 2 镁合金腐蚀的背后原因

### 2.1 电偶腐蚀的原因

镁的化学活性极高,标准电极电位很负( $E_{\text{Mg}} = -2.34 \text{ V vs. SHE}$ ),电化学交换电流密度很大,在一些溶液中测出的镁及其合金的自腐蚀电位比镁的标准电极电位更正,一般位于 $-2.0 \sim -1.6 \text{ V}$ 。但与常见金属铝、铁、钛、铜等的自腐蚀电位相比,镁的自腐蚀电位最负,且与这些金属的电位差大。因此,镁在与其他金属连接使用时存在极高的电偶腐蚀风险,将作为阳极金属加速腐蚀。

此外,镁合金自身也易发生微电偶腐蚀。由于纯镁自身的强度塑性不足,需要添加合金元素改善其力学性能。但合金元素在镁中的固溶度有限,会以第二相的形式析出,导致镁合金表面微观结构不均匀。在 Mg-Al 系、Mg-Zn 系等传统合金中,第二相主要为  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{MgZn}_2$  等金属间化合物,这类第二相的电位比镁基体的更正,作为微阴极,会加速其周围镁基体的腐蚀<sup>[7,8]</sup>。但我们的研究发现<sup>[9,10]</sup>,在 Mg-RE 系合金中,第二相由镁和稀土元素组成,由于稀土元素的标准电位比镁的更负,使一些镁-稀土第二相作为微阳极优先发生溶解。然而,无论第二相作为微阳极还是微阴极,都会加速微电偶腐蚀,均不利于镁合金耐蚀性的提升。

除了添加合金元素提高镁合金力学性能外,还需要对铸造出来的镁合金进行挤压、轧制、锻造等变形加工处理,镁合金不可避免会出现孪晶、织构等微观组织不均匀的问题。另外,变形加工也会使材料外表面/表皮与内部的微观结构和成分存在差异,在这些区域易萌生微电偶腐蚀,进一步发展成为点蚀、丝状腐蚀、剥蚀等<sup>[11]</sup>。总之,镁自身的化学活性高,电极电位负,是镁合金易发生电偶腐蚀的本质原因。

### 2.2 防护涂层破损后易腐蚀的原因

众所周知,同样标准电极电位很负的轻金属钛( $E_{\text{T}} = -1.75 \text{ V}$ )和铝( $E_{\text{Al}} = -1.67 \text{ V}$ )的耐蚀性优良,尤其钛被誉为“海洋金属”,耐蚀性十分优异,原因是在空气中钛、铝表面自发生成的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钝化膜的 PB 比分别是 1.73 和 1.28,都大于 1,钝化膜十分致密,可保护基体材料不被腐蚀。同时,这些钝化膜具有自钝化特点,一旦破损后可以迅速再生。即使表面防护涂层受损露出基体金属,其致密且可再生的钝化膜对腐蚀介质也有阻挡作用,不会出现基体金属快速发生腐蚀的问题。

然而,镁合金与铝合金、钛合金不同,尽管镁暴露在空气中表面会迅速生成氧化镁( $\text{MgO}$ )膜层,但  $\text{MgO}$  的 PB 比为 0.81,小于 1,即 1 体积的镁发生氧化后只能生成 0.81 体积的  $\text{MgO}$ ,氧化镁膜层不致密,存在微孔、微

裂纹等缺陷,不能为镁基体提供良好的保护,且氧化膜不具有自钝化特点。一旦镁合金部件表面防护涂层受损,暴露出镁基体,涂层破损处将快速发生腐蚀,影响镁合金部件的安全服役性能。可见,镁合金表面自然生成的氧化膜不致密、不能再钝化,是导致防护涂层破损处易发生腐蚀的重要原因之一<sup>[4]</sup>。

### 2.3 力学/化学交互作用加速腐蚀的原因

镁合金在进行变形加工等处理时,受到强的外力作用以及存在冷热不均现象,不可避免使基体内部存在残余应力,以及镁合金部件在应用过程中受到外力的作用,并与腐蚀介质接触,使之易发生应力腐蚀或腐蚀疲劳开裂。

此外,根据电位-pH 图,镁合金的电极电位比析氢电位更负,腐蚀过程中阴极会发生严重的析氢反应,且镁存在负差数效应,阳极溶解过程也会发生析氢反应。一方面,强烈的析氢反应会降低镁合金表面氧化膜的完整性;另一方面,镁是优异的储氢材料,一部分氢会进入镁基体形成镁的氢化物<sup>[6,12]</sup>,两方面因素协同作用,导致镁合金发生氢致开裂。

### 2.4 尚未澄清的问题

#### 2.3.1 电化学溶解机理模糊

镁的电化学腐蚀机制已有大量研究,例如负差数效应、 $\text{Mg}^+$  的影响等,然而这些研究结果大多是基于理论推测,缺少实验证据的支持。如果能把镁腐蚀过程的控制步骤、影响腐蚀的参数、腐蚀过程包括的中间产物等问题予以澄清,就可以明确影响镁合金腐蚀的决定性因素,据此可以对这些因素进行调控,阻碍镁合金腐蚀的发生发展<sup>[2]</sup>。

#### 2.3.2 合金化作用规律不明

目前国内外的研究几乎尝试了所有能加入到镁中的合金化元素,作用主要包括两大类,即抑制阴极析氢反应和促进阳极钝化,但对于合金化作用规律缺乏深入分析。现有研究主要从减缓微电偶腐蚀和促进表面形成较致密氧化膜两方面提高镁合金的耐蚀性<sup>[13-15]</sup>,然而,微电偶腐蚀和表面氧化膜并非独立作用,两者具有耦合效应,只有表面氧化膜对耐蚀性的提升效果大于微电偶腐蚀加速作用的负面效应,才能使镁合金的耐蚀性有所提升。此外,根据腐蚀电化学原理,微电偶腐蚀速率的大小与阴阳极电位差、面积比、极化率等多个因素有关,现有的研究只是关注析出相对镁合金腐蚀机理的影响,缺少定量的表征,只有明确各个因素如何定量影响镁合金的腐蚀速率,才可以为通过调控显微组织减缓微电偶腐蚀提供可靠的理论支持。同样,表面氧化膜的厚度、缺陷密度、电阻率等与其保护性的关系也需要进行定量表征。据此可以建立合金元素 $\rightarrow$ 氧化膜和微电偶腐蚀 $\rightarrow$ 镁合金腐蚀率的



定量关系,为合金元素的筛选提供可靠的数据支撑。

### 2.3.3 环境因素影响不清

有关镁合金腐蚀行为的研究多以 NaCl 溶液作为腐蚀介质,采用全浸泡、中性盐雾、电化学等方法表征镁合金的耐蚀性。然而,镁合金部件的服役环境复杂多变,除了沿海环境外,还包括工业大气环境、乡村环境、高原地区等。实验研究所用的高浓度 NaCl 溶液与实际服役环境中接触的腐蚀介质差异很大。腐蚀介质的种类和浓度影响镁合金的腐蚀失效机制,例如镁合金在 NaCl 溶液中易发生严重局部腐蚀<sup>[16]</sup>,而与大气环境中的二氧化碳接触所形成的碳酸盐产物膜具有一定的保护性<sup>[17]</sup>。可见,采用中性盐雾或 NaCl 溶液浸泡实验得到的研究结果与在实际服役环境中的会有很大差异,无法为镁合金材料微观组织调控、防护涂层的设计、装配方式的选择提供可靠的理论指导,有必要针对环境因素对镁合金腐蚀行为的影响规律进行系统研究,建立科学的评价方法与标准。

### 2.3.4 高效防护涂层和腐蚀控制技术欠缺

涂层防护是改善镁合金耐蚀性最有效的措施。目前已发展了多种镁合金防护涂层,且成功地应用于工程中,部分解决了镁合金部件的防腐蚀问题,但仍然欠缺更加低碳、环境友好、低成本的防护技术。主要存在以下几方面问题。① 实用性方面,实际应用中不只是需要考虑涂层的防护效果,还需要考虑低成本、环境友好、制备工艺简单、与有机涂层匹配性良好、装备过程不易受损伤等众多实际问题。② 防护方案的优选,一般情况需要根据镁合金部件的服役环境确定性能指标要求,然后再选取满足性能要求的防护涂层,如果有多种防护涂层满足指标要求,就需要根据成本、环保等方面选取性价比最高的防护方案,避免过度防护造成的资源浪费。③ 防护涂层的负面效应,防护涂层不只是保护镁合金基体,还可能存在负面效应。例如,镁合金上沉积镍、锌、铜等金属镀层,这些镀层属于阴极性镀层,一旦镀层中存在缺陷,将导致镁基体发生严重电偶腐蚀,反而比没有镀层的情况腐蚀更快。但实际应用时有导电性、电磁屏蔽性、钎焊性等指标要求,目前只有金属镀层能满足这些性能要求,此时防护涂层的选取就需要十分慎重。此外,这些金属镀层对未来镁的回收再利用也会带来很大难度。④ 在涂层制备过程中,可能将残余应力、氢等引入镁基体,对镁基体的原有性能造成损伤,这些也是在涂层制备时需要考虑的因素。

## 3 镁合金腐蚀的科学问题

### 3.1 镁合金电化学腐蚀的控制步骤

镁合金电化学腐蚀机制还有很多问题需要进一步研

究,例如,① 镁合金腐蚀的详细历程及关键步骤:从滴汞电极的研究中得到镁表面的阴极析氢过程可能涉及镁的汞齐化、单价镁离子的形成或氢化镁的生成等中间步骤,这些中间步骤生成的产物被水进一步氧化生成氢气<sup>[1]</sup>,但具体的中间步骤及详细的历程还需要进一步明确;② 微观组织与实际服役环境耦合作用下的腐蚀机制:镁合金腐蚀是材料与环境交互作用的结果,其自身的微观组织和服役环境都对腐蚀过程有重要影响,且电化学腐蚀机制会随之变化,量化各种影响因素与腐蚀速率的定量关系,确定影响镁合金在实际服役工况下腐蚀速率的控制因素,对于改善镁合金的耐蚀性有重要工程指导意义。

### 3.2 多因素耦合作用下的电偶腐蚀规律

镁合金与异种金属连接,需要形成一个闭合回路才能发生电偶腐蚀。从电偶腐蚀示意图(图 2)可知,需要两种金属间电子导通,环境中离子导通,以及阴极和阳极金属表面电子和离子发生作用,才可以形成一个闭合的回路。如果这一回路中某一个环节被切断,电偶腐蚀就不能发生。可见,镁合金连接件的电偶腐蚀是在多因素耦合作用下发生,需要综合考虑防护涂层、结构设计及腐蚀介质传输等对镁合金连接件电偶腐蚀的影响,明确各种因素的耦合作用机制,确定镁合金与异种金属连接件腐蚀控制措施与电偶腐蚀速率的定量关系。

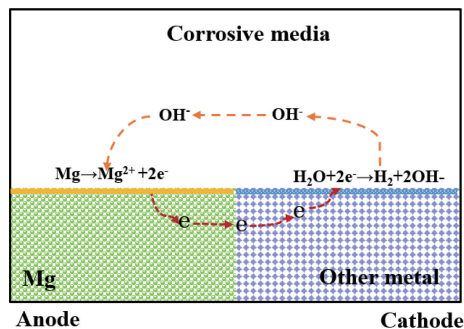


图 2 镁合金电偶腐蚀示意图

Fig. 2 Sketch map of galvanic corrosion of magnesium alloy

### 3.3 镁合金力学/化学交互作用下的腐蚀机制

镁合金在载荷和腐蚀介质共同作用下易发生应力腐蚀或者腐蚀疲劳失效,不仅使镁合金的腐蚀速率增加,而且会降低材料的力学性能,比静态腐蚀的破坏性高很多。常见的腐蚀机理包括阳极溶解和氢致开裂 2 种。影响腐蚀行为的因素涉及力的作用、腐蚀介质的作用等。对于力的影响,包括材料内部的残余应力和受到的外力。当材料表面层是残余拉应力时,则加速腐蚀裂纹的扩展,降低材料表面的抗腐蚀能力;如果是残余压应力,则促进裂纹闭合,提高材料的抗腐蚀能力。若存在

外力的作用, 会加快镁合金表面氧化膜的开裂。对于腐蚀介质的影响, 镁合金部件的服役环境多种多样, 在腐蚀性强的环境中, 溶液电阻小, 在微电偶作用下镁合金将快速发生局部腐蚀; 在腐蚀性弱的环境中, 溶液电阻大, 初期以均匀腐蚀为主, 不同腐蚀形态将导致应力腐蚀或腐蚀疲劳的萌生和发展过程不同。因此, 需要明确受力状态与典型腐蚀介质耦合作用机制以及镁合金服役性能随之衰减的规律, 确定镁合金发生断裂失效的临界条件, 为确保镁合金在实际工况下的安全服役提供理论指导。

### 3.4 实用高效防护涂层的构筑及响应机制

#### 3.4.1 自修复、自预警智能涂层协同作用及响应机制

发展具有再钝化功能的防护涂层, 弥补镁合金自身无法自钝化的弊端, 是解决涂层破损处易发生腐蚀的有效措施<sup>[18, 19]</sup>。此外, 防护涂层破损处镁合金一旦发生腐蚀, 可以通过损伤界面颜色变化给予警示, 让使用者及时发现腐蚀问题并加以解决, 可有效避免镁合金部件的过早失效, 腐蚀预警防护涂层则具有这种功能。通过在镁合金防护涂层中掺杂缓蚀剂<sup>[20]</sup>或预警剂可以实现多功能性, 但缓蚀剂/预警剂在涂层中含量、分布状态及扩散传输行为严重影响它对镁合金腐蚀响应的灵敏性。因此, 需结合实际服役要求, 综合考虑涂层匹配性、可操作性、成本等问题, 从镁合金智能涂层的分子结构设计、损伤响应原理、多功能协同机制方面设计具有再钝化和腐蚀预警功能的智能防护涂层, 探明损伤界面失效演化行为、明确对界面耦合过程的响应机制及不同组分的协同作用机理。

#### 3.4.2 特定介质条件下镁的界面反应、溶解成膜规律

目前实际应用的镁合金防护涂层多是采用化学方法制备, 包括化学转化、微弧氧化、化学镀、原子层沉积等。这些涂层制备过程是将镁基体浸泡在成膜液中, 通过镁基体与成膜液界面处发生特定反应, 实现膜层的沉积<sup>[21, 22]</sup>。成膜过程涉及表/界面反应物的种类、浓度、离子的迁移规律, 沉积物的形核和生长过程等。不同成膜液中, 镁合金表/界面反应物的存在状态不同, 最终影响膜层质量和防护效果。因此, 需要明确在特定介质中镁合金表/界面发生的反应及其历程, 才能实现致密耐蚀膜层的高效沉积。

#### 3.4.3 降解速率可控的生物医用涂层设计及制备

镁合金作为医用材料使用时, 降解速率太快仍然是限制其应用的主要弊端。目前国内外学者已经报道了多种镁合金医用防护涂层<sup>[23, 24]</sup>, 除了需考虑涂层的生物活性、生物相容性外, 降解速率可控是十分重要的方面。需要根据医用器件的性能指标要求、服役环境、生物学

特性等, 设计涂层的微观结构、厚度、成分等, 并建立涂层结构与降解速率、力学性能的对应关系, 使它按照所要求的速率逐渐降解, 确保镁合金医用器件在所要求的服役周期内可以安全使用。

## 4 解决镁合金腐蚀问题的思路

若要从根本上解决镁合金的腐蚀问题, 需要从腐蚀机理→材料→服役环境→加工制备→服役性能→表面防护→方法论等全方位思考, 具体思路如下。

腐蚀机理: 从镁合金腐蚀过程的基本理论“电化学腐蚀控制步骤”, 到实际应用受力时的力学/化学交互作用规律, 再到与异种金属连接时涉及的电偶腐蚀控制机理等, 需要从根本上明确这些因素影响镁合金耐蚀性的基本原理, 为耐蚀合金的研发、防护涂层的制备、镁合金构件的装配设计提供理论依据。

材料: 耐蚀镁合金材料研究可以从两个方面考虑, 自钝和致钝。自钝是指像不锈钢那样, 通过向镁中添加易钝化元素, 使它在空气中表面自发生成致密的钝化膜。致钝是指镁合金在空气中自发生成的氧化膜不是很致密, 但是暴露在一些介质中时, 表面生成很致密的镁及合金元素的产物膜, 对镁合金可提供良好的保护效果<sup>[25]</sup>。通过添加适宜的合金化元素, 并对微观组织进行调控, 可能实现自钝和致钝的效果。

服役环境: 镁合金在实际服役过程中会接触不同种类的介质, 浓度也千差万别, 腐蚀是材料和环境相互作用的结果, 因此服役环境对镁合金的腐蚀行为影响极大, 需要选取典型的服役环境进行系统研究, 明确环境因素影响镁合金腐蚀行为的机制<sup>[26]</sup>。此外, 腐蚀环境对镁合金的耐蚀性可能存在“负催化效应”。正如前面致钝合金中提到的, 在介质中形成致密的产物膜, 对镁合金提供良好的保护, 对镁合金腐蚀而言具有负催化效应, 这也是提高镁合金耐蚀性的一种新思路。

制备: 在镁合金经历挤压、轧制、锻造等变形工艺后, 材料存在内应力, 晶粒取向发生改变, 与加工设备接触的镁合金表面存在的变质层微观结构与镁合金内部不同, 上述因素都对镁合金的耐蚀性有很大影响, 需要系统研究这些因素对镁合金耐蚀性的影响规律, 据此选择合适的材料制备工艺。

服役性能: 实际服役的镁合金部件会发生均匀腐蚀、点蚀、电偶腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、腐蚀磨损等, 直接影响镁合金构件的安全服役性能, 这些都是需要予以关注的。腐蚀检测设备可以对实际服役中的镁合金腐蚀速率进行在线原位监测, 获得腐蚀速率随时间的变化规律。同时, 镁合金材料的服役寿命也是用户最关心

的问题之一,可以根据镁合金的腐蚀速率发展趋势,建立腐蚀预测模型,对镁合金的服役寿命进行预测。

表面防护:目前已经发展了很多镁合金防护涂层,但随着应用范围越来越广泛,镁合金的绿色环保、智能化、多功能化越来越受到关注,例如水滑石具有特殊的层状结构,可以在片层中负载缓蚀剂、疏水剂等进而获得环保智能水滑石膜<sup>[27, 28]</sup>;微弧氧化膜具有多孔结构,也是负载功能性组分的良好载体,据此可制备出多功能微弧氧化膜<sup>[29, 30]</sup>;向涂层中添加钝化剂、腐蚀预警剂获得自修复、自预警涂层<sup>[31-33]</sup>等都是未来工业化需要的防护涂层,但还有待发展成低成本、实用化技术。

方法论:若要提高镁合金的耐蚀性,适宜的腐蚀评价方法也是十分重要的,现在使用较多的中性盐雾实验、全浸泡实验的腐蚀环境过于苛刻,镁合金几乎不可能在如此严苛的环境中使用,采用这些方法所评价的镁合金腐蚀速率会偏高,腐蚀形态也会与实际服役环境中的不同,甚至镁合金在测试环境与使用环境之间的腐蚀机理存在差异。因此,发展等效加速腐蚀试验方法对镁合金的耐蚀性准确评价十分必要。另外,当前材料基因工程的高通量试验技术、计算+试验有机结合、AI+全生命周期等,这些先进的腐蚀表征方法为准确可靠研究镁合金的腐蚀行为提供了新的途径。通过模拟计算(大数据、机器学习、深度挖掘、数字孪生等)与实验室加速试验有机结合,可大幅度缩短研发周期和预测建模时间;通过现代人工智能技术(AI)与设计、制造、检测、维护、寿命预测相结合,可为工程应用的镁合金构件腐蚀防护带来新的变革性机遇。

其他:镁电池和镁储氢也与镁的腐蚀行为密切相关,例如,镁电池涉及的镁负极保护膜破坏、生成产物膜阻挡镁离子传输、镁离子在电解液中的传输速率等问题;镁储氢涉及充氢时胀裂、放氢时水解反应、改变水解环境等,这些都需要深入研究。

## 5 预期结果展望

(1)从本质上澄清镁合金的腐蚀机理,包括腐蚀控制步骤及抑制腐蚀的关键因子、力学/化学交互作用下的腐蚀规律、多因素耦合作用下的电偶腐蚀机制,为减缓镁合金腐蚀提供理论指导。

(2)开发出低成本、环境友好、高耐蚀、多功能的镁合金防护涂层,使镁可替代铝合金、钢、复合材料等,在汽车、航天、建筑等领域规模化应用。

(3)实现镁电池的规模应用,解决锂资源难题;实现镁储氢材料的规模应用,解决高压储氢、液化储氢的安全性难题。

## 6 建议

(1)鉴于我国的原镁产量世界第一,镁合金的轻量化在低碳、节能等方面有明显优势,加之在生物医用材料、镁电池、镁储氢等方面独具特色,应当加强基础研究,设立重点基金群,研究内容涉及:①腐蚀方面:镁合金的腐蚀机理及耐蚀镁合金的研发、镁合金的力学/化学交互作用规律与腐蚀行为预测、镁合金的电偶腐蚀与控制措施;②防护涂层方面:研究低成本环保新型表面处理方法及机制,发展自修复自预警等多功能智能防护涂层;③功能性方面:研究镁电池、镁储氢、医用材料相关的基础问题;④评价方法方面:建立实验室等效模拟加速试验方法,制定镁合金腐蚀评价及防护技术标准。

(2)国家出台相关配套政策,鼓励企业加大镁合金应用研究的投入,使镁合金成为具有标志性的“中国材料”。强化应用,降低原镁出口,增加镁合金及最终产品等高价值产品出口,积极推动镁产业的快速发展。

## 参考文献 References

- [1] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京:化学工业出版社, 2006: 31.  
SONG G L. Corrosion and Protection of Mg Alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 31.
- [2] SONG G L, ATRENS A. Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 11: 3948-3991.
- [3] 曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 金属学报[J], 2018, 54(9): 1215-1235.  
ZENG R C, CUI L Y, KE W. Acta Metallurgica Sinica[J], 2018, 54(9): 1215-1235.
- [4] SONG G L, UNOCIC K A, HARRY M, et al. Corrosion Science[J], 2016, 104: 36-46.
- [5] WANG Y Y, LIU C B, JIAO Z J, et al. Journal of Materials Science & Technology[J], 2024, 175: 170-184.
- [6] CHEN J, WANG J Q, HAN E H, et al. Materials Science and Engineering: A[J], 2008, 488: 428-434.
- [7] SONG Y W, HAN E H, SHAN D Y, et al. Corrosion Science[J], 2012, 60: 238-245.
- [8] GRIMM M, LOHMÜLLER A, SINGER R F, et al. Corrosion Science[J], 2019, 155: 195-208.
- [9] LIU J H, SONG Y W, CHEN J C, et al. Electrochimica Acta[J], 2016, 189: 190-195.
- [10] SONG Y W, SHAN D Y, HAN E H. Journal of Materials Science & Technology[J], 2017, 33: 954-960.
- [11] WEI Z S, DING Z Y, CAI L, et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)[J], 2024, 37: 1339-1353.
- [12] CHEN J, WANG J Q, HAN E H, et al. Corrosion Science[J], 2008, 50: 1292-1305.
- [13] ZHANG C, WU L, LIU H, et al. Corrosion Science[J], 2020, 174



- (9): 108831.
- [14] 吴嘉豪, 吴量, 姚文辉, 等. 中国腐蚀与防护学报[J], 2023, 43(4): 693–703.
- WU J H, WU L, YAO W H, *et al.* Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection[J], 2023, 43(4): 693–703.
- [15] ZHU Q C, LI Y X, CAO F Y, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13: 5838.
- [16] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, *et al.* Corrosion Science[J], 2010, 52: 1830–1837.
- [17] XU W Q, BIRBILIS N, SHA G, *et al.* Nature Materials[J], 2015, 14: 1229–1235.
- [18] ZHANG G, WU L, TANG A T, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 139(7): 370–382.
- [19] CHEN Y N, WU L, YAO W H, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 194: 109941.
- [20] WU J H, WU, YAO W H, *et al.* Corrosion Science[J], 2023, 224: 111511.
- [21] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, *et al.* Corrosion Science[J], 2009, 51: 62–69.
- [22] SONG G L. Progress in Organic Coatings[J], 2011, 70: 252–258.
- [23] WANG J, CUI L Y, REN Y D, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2020, 47: 52–67.
- [24] SONG Y W, SHAN D Y, HAN E H. Materials Letters[J], 2008, 62: 3276–3279.
- [25] CHANG F C, SONG Y W, DONG K H, *et al.* Corrosion Science[J], 2024, 237: 112304.
- [26] WU P P, SONG G L, ZHU Y X, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2022, 243: 110165.
- [27] CHEN J, SONG Y W, SHAN D Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2013, 74: 130–138.
- [28] WU L, YANG D N, ZHANG G, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 431: 177–186.
- [29] WU W, SUN X, ZHU C L, *et al.* Progress in Organic Coatings[J], 2020, 147: 105746.
- [30] LIU D, SONG Y W, SHAN D Y, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2018, 165: C412–C421.
- [31] LIU D, HAN E H, SONG Y W, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 323: 134796.
- [32] SUN C, LIU C B, WANG Y Y, *et al.* Progress in Organic Coatings[J], 2024, 186: 108043.
- [33] WU L, CHEN Y N, DAI X. Langmuir[J], 2022, 38: 10338–10350.
- (编辑 费蒙飞)