

# 合金化对镁电化学腐蚀速率影响的研究进展

刘玉项

(陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

**摘要:** 基于金属镁电化学腐蚀的一般特征, 从电化学角度综述了合金化导致的微观结构变化对镁合金腐蚀速率影响的研究进展, 包括合金元素、第二相、晶粒尺寸以及晶体缺陷在镁合金的电化学腐蚀中发挥的作用以及对腐蚀速率产生的影响; 对利用多组元合金化、微合金化以及微观组织的调控等方法实现镁合金腐蚀性能改善的前景进行了分析; 展望了今后基于合金化影响的镁合金电化学腐蚀的研究方向和重点。

**关键词:** 镁合金; 电化学腐蚀; 合金元素; 第二相; 晶粒尺寸

**中图分类号:** TG146.22; TG178.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)01-0361-12

镁及镁合金与水溶液形成的腐蚀体系具有负的自由能差 ( $\Delta G_{\text{cell}} < 0$ ), 导致它们在大多数环境下均能自发地进行电化学腐蚀。同时, 较负的电偶腐蚀电位以及脆弱的氧化膜和腐蚀产物导致镁合金的电化学腐蚀速率很快, 极大地限制了它们在航空航天、交通运输、生物医学以及人工智能等领域的广泛应用<sup>[1-3]</sup>。合金化是提升金属综合性能的最有效方法之一, 通过调控添加的合金元素种类和含量, 改变合金的化学、物理以及晶体学性质, 从而提高金属的力学性能以及耐磨耐蚀性能。对于金属镁, 合金化能够提高纯镁的强度、硬度、耐磨性能或一定程度改善塑性、韧性。但是, 合金化会导致镁的纯度下降, 形成自由能高的晶体学缺陷, 因此大多数情形下合金化并不能显著改善镁合金的耐蚀性能。近年来, 研究者针对合金元素的种类和含量对镁合金腐蚀速率的影响开展了大量研究, 包括一些非常用的合金元素<sup>[4, 5]</sup>。例如, Zhao 等<sup>[6]</sup>研究了挤压态 Mg-xSr 合金的耐蚀性。结果表明, Sr 含量为 2% (质量分数, 下同) 时, 合金具有最优的耐蚀性, 但过量的 Sr 则会加速镁基体的腐蚀。事实上, 合金化不仅仅是改变添加的合金元素的种类和含量, 还包括因此而导致的金属微观结构的变化。大量研究证明了合金元素种类和含量的变化引起的相组成、晶粒尺寸的变化以及晶体缺陷的形成都会对镁合金的腐蚀速率产生极大影响。

对于不仅仅以腐蚀速率作为关键指标的一些镁合金应用领域, 合金元素的选取和含量的确定还需要满足一些特殊的要求。例如, 虽然一些商业镁合金 (添

加 Al, RE 等元素) 具有优良的力学性能, 且耐腐蚀性能相对优良, 但是当考虑作为可降解生物材料时, 种植体在动物体内可能导致毒副作用和致敏反应, 这些合金元素的添加需要十分慎重<sup>[7]</sup>。因此, 在镁合金的设计阶段, 就需要考虑合金化导致的腐蚀速率是否满足镁合金的使役环境和应用领域。

近年来, 为了扩展镁合金在新型和交叉领域的应用, 研究者开发了各种新型镁合金, 对它们的耐蚀性能进行了研究和分析, 并探讨了合金元素对镁合金在不同腐蚀体系中的腐蚀速率、形式、形貌以及腐蚀机理的影响规律。本文主要综述了合金元素、第二相、晶粒尺寸以及晶体缺陷对镁合金腐蚀速率的影响研究, 重点从电化学角度讨论了相比金属镁, 合金化导致的镁合金腐蚀速率的变化及其原因, 最后展望了通过多组元合金化、微合金化及合金化过程微观组织调控等方法降低镁合金腐蚀速率的前景, 并为合金化对镁合金的电化学腐蚀的影响探索提供了一些研究方向。

## 1 金属镁腐蚀的一般特征

金属镁较差的耐蚀性能是由 3 个特性决定的。一是纯镁具有较负的还原电位, 在该电位下, 其在水溶液能够自发进行电化学反应, 这是镁腐蚀的热力学特征。二是镁的电偶腐蚀电位很负且析氢交换电流密度很小, 与其他金属形成腐蚀微电池时, 合金的腐蚀电流密度可能会显著增大, 这是镁腐蚀的动力学特征。三是镁在空气中形成的氧化膜以及腐蚀后形成的腐蚀产物无法对

收稿日期: 2020-05-19

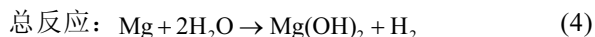
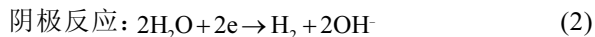
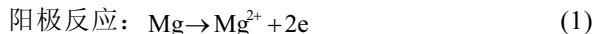
基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFB1105800); 装备再制造技术国防科技重点实验室基金项目 (614005180101); 陆军装甲兵学院自主立项项目 (2019CJ174)

作者简介: 刘玉项, 男, 1988 年生, 博士, 助理研究员, 陆军装甲兵学院装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072, 电话: 010-66718540, E-mail: liuyuxiang07@sina.com

基体提供保护, 导致镁一旦腐蚀, 速率很快。

### 1.1 镁腐蚀的电化学反应

镁在水溶液中发生腐蚀的根本原因是  $H^+$  或  $H_2O$  分子作为去极化剂 (氧化剂), 它们发生还原反应的平衡电位高于金属镁发生氧化反应的平衡电位, 导致镁腐蚀电极发生电化学反应的自由能之差为负值。这意味着镁电极在水溶液中的腐蚀是自发进行的: 镁基体某些区域作为阳极失去电子发生氧化反应, 从  $Mg$  原子转化成  $Mg^{2+}$ ; 这些被释放的电子转移到基体表面某处 (阴极), 被溶液中的  $H^+$  或  $H_2O$  分子捕获, 发生阴极反应。金属腐蚀电化学的还原反应可以是析氢反应或吸氧反应。但是, 对于镁腐蚀电极的阴极反应而言, 析氢反应比吸氧反应优先进行, 而且因氧气浓度导致阴极反应发生浓差极化的程度十分微弱<sup>[8]</sup>。因此, 无论是酸性溶液中  $H^+$  还是中性/碱性溶液中  $H_2O$  分子被还原, 镁在水溶液中的阴极反应均是析氢反应。镁腐蚀电化学反应可表示为:



### 1.2 镁电极的腐蚀微电池

镁在多数水溶液中的腐蚀是活性区的均匀腐蚀, 阴极反应是如式 (2) 和 (3) 所示的析氢反应, 这个反应在金属镁上进行的交换电流密度很小 (纯镁约为  $10^{-12} A/cm^2$ ), 远小于镁合金 (例如, AM30 镁合金在 GMW1482 溶液<sup>[9]</sup>为  $10^{-8} A/cm^2$ ),  $Cu$  ( $10^{-6.7} A/cm^2$  在  $0.5 mol/L H_2SO_4$ ) 和  $Fe$  ( $10^{-5.8} A/cm^2$  在  $1 mol/L HCl$ ) 的析氢交换电流密度<sup>[10]</sup>, 式 (5)<sup>[10]</sup>可表明镁电极上活性区均匀腐蚀电流密度与电化学反应动力学参数 (交换电流密度和 Tafel 斜率) 之间的关系:

$$i_{corr} = i_{0,a}^{\frac{\beta_a}{\beta_a + \beta_c}} \cdot i_{0,c}^{\frac{\beta_c}{\beta_a + \beta_c}} \cdot \exp\left[\frac{E_{c,c} - E_{c,a}}{\beta_a + \beta_c}\right] \quad (5)$$

式中:  $i_{corr}$  是金属镁发生电化学反应的腐蚀电流密度,  $A/cm^2$ ;  $i_{0,a}/i_{0,c}$  是镁电极上阳极/阴极反应的交换电流密度,  $A/cm^2$ ;  $\beta_a/\beta_c$  是阳极/阴极反应的 Tafel 斜率,  $V/dec$ ;  $E_{c,a}/E_{c,c}$  是阳极/阴极反应的平衡电位,  $V$ 。

由式 (5) 可知, 假设由于合金化导致  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ,  $I_{0,a}$  以及  $(E_{c,c} - E_{c,a})$  变化较小时, 那么  $i_{0,c}$  的值越大, 则腐蚀电流密度  $i_{corr}$  越大。显然, 当镁电极上存在  $Cu$ 、 $Fe$  等杂质时, 析氢交换电流密度  $i_{0,c}$  的值会明显变大, 从而导致镁电极的腐蚀加快。此外, 镁电极的腐蚀速率还会随着腐蚀的进行以及杂质的聚集越来越大。这种情形实际上是镁与杂质形成了微小的腐蚀微电池, 杂质作为阴极反应的主要区域, 其上的析氢反应速率很快。

当这种腐蚀微电池在镁合金中形成时, 镁基体的腐蚀电位往往低于合金中其他金属相的腐蚀电位。基体和金属相之间形成的复相电极的腐蚀电位介于二者的腐蚀电位之间, 当镁合金处于腐蚀介质中时, 镁基体阳极溶解的过电位增大, 导致阳极溶解的速度变大。这种情形如果发生在金属镁构件与另外一个金属构件形成电偶腐蚀时, 金属构件就会因接触金属镁而腐蚀速率降低产生阴极保护效应。在工业应用中, 像  $Mg$ 、 $Zn$  这样腐蚀电位很负的金属常作为阳极牺牲用来保护腐蚀电位较正的金属构件。事实上, 在大多数镁合金的腐蚀过程中, 合金元素形成第二相常常作为腐蚀微电池的阴极, 它们的种类、分布以及含量会对镁基体的破坏速度和腐蚀分布产生很大影响。

### 1.3 镁表面膜的特性

在干燥空气中, 短时间内镁表面会形成一层厚度为  $50 \sim 90 nm$  的氧化膜<sup>[11]</sup>。除  $MgO$  外, 这层膜还由一定比例的  $Mg(OH)_2 \cdot xH_2O$  和  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  组成。研究表明, 这层氧化膜是空气中的氧原子向金属内部扩散并与镁反应生成的, 这种生长模式会导致膜层内部形成拉应力, 使得膜层易于破裂并脱落。同时, 这层膜的 P-B 值小于 1, 无法完全覆盖镁基体。这些导致了这层氧化膜在接触腐蚀介质时易被破坏, 无法为基体提供防护。事实上, 多数情况下这层氧化膜并非只有 1 层, 镁在干燥空气中一段时间后会形成一个 3 层结构的氧化膜: 内层为多孔胞状, 厚度为  $0.4 \sim 0.6 \mu m$ ; 中间层为致密结构, 厚度为  $20 \sim 40 nm$ ; 最外层为层片状, 厚度为  $1.8 \sim 2.2 \mu m$ <sup>[12]</sup>。这种微米厚度的氧化膜能够在无水环境中为纯镁提供一定的防护。

但是, 镁在空气中形成的氧化膜在含水环境中容易与  $H_2O$  分子发生化学反应。水分子吸附在膜的表面, 发生电离反应生成  $OH^-$  和  $H^+$ , 导致  $MgO$  膜 (尤其是 (111) 晶面) 羟基化<sup>[1, 13-15]</sup>, 如图 1 所示, 部分  $MgO$  转化成  $Mg(OH)_2$ 。羟基化反应如式 (6) 所示:



$MgO$  及其上生长的  $Mg(OH)_2$  均易溶于中性或酸性水溶液。但是, 相比  $Mg(OH)_2$  溶解度 ( $K_{sp} \approx 10^{-11}$ ),  $MgO$  因溶解度更大 ( $K_{sp} \approx 10^{-6}$ ) 会不断溶解并转化成  $Mg(OH)_2$ 。相应地,  $Mg(OH)_2$  在水溶液中逐渐饱和并形成沉淀。这种  $MgO$  转化成  $Mg(OH)_2$  并形成沉淀的过程被称为“溶解-沉淀”机制<sup>[16]</sup>, 沉淀过程使  $Mg(OH)_2$  层逐渐变厚。但是, 水分子仍然会渗透  $Mg(OH)_2$  层达到基体, 使基体不断发生腐蚀电化学反应 (1)~(4), 这种向下扩展的腐蚀过程会导致镁基体不断溶解, 以及  $MgO/Mg(OH)_2$  腐蚀产物层不断增厚。尽管如此, 腐蚀产物层仍然不能为镁基体提供良好的防护。这是因为:

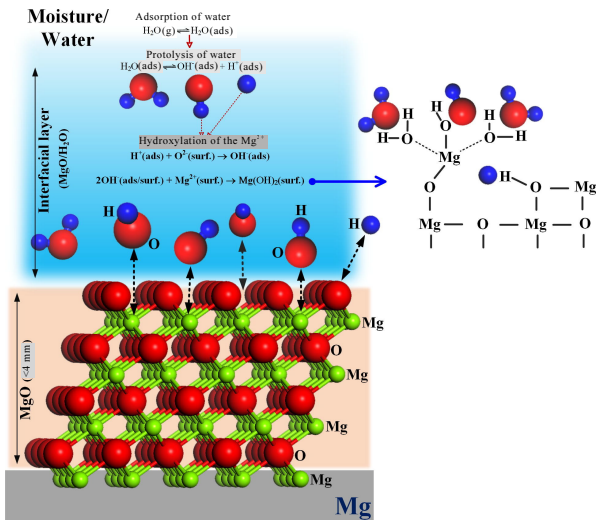


图 1 氧化镁 MgO(111)晶面羟基化过程示意图

Fig.1 Schematic illustration of the hydroxylation of MgO (111) surface<sup>[1, 13-15]</sup>

首先, 水分子会继续渗透腐蚀产物层侵蚀基体, 导致基体溶解; 其次, 不断增厚的 Mg(OH)<sub>2</sub> 层内部产生拉应力, 会导致腐蚀产物疏松和破裂, 加速水分子的渗透; 最后, 根据镁的 E-pH 图<sup>[5]</sup> (图 2), 当溶液中 Mg<sup>2+</sup> 的浓度为 10<sup>-6</sup> mol/L 时, Mg(OH)<sub>2</sub> 只在 pH > 11.5 的碱性溶液中能够稳定存在并对镁基体提供防护, 而在 pH < 11.5 的水溶液中, Mg(OH)<sub>2</sub> 则会溶解。随着 Mg<sup>2+</sup> 的浓度的升高, 虽然 Mg(OH)<sub>2</sub> 稳定存在的 pH 范围变大, 但是在中性或酸性溶液中镁的腐蚀电化学反应是不断进行的。

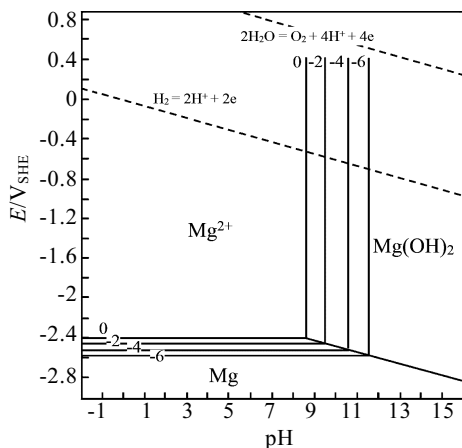


图 2 Mg-H<sub>2</sub>O 体系的 E-pH 曲线

Fig.2 E-pH diagram for the Mg in water system at 25 °C<sup>[5]</sup> (label 0, -2, -4, -6 are the log of soluble ion activity for the indicated line)

## 2 合金化对镁合金腐蚀速率的影响

### 2.1 合金元素对镁合金腐蚀速率的影响

一般而言, 高纯镁的耐蚀性能优良, 镁的纯度变化能够显著影响腐蚀速率。研究发现<sup>[17]</sup>, 当纯度由 99.994% 降到 99.9% 时, 镁在 3% NaCl 溶液中的腐蚀速率由 0.15 mg/(cm<sup>2</sup>·d) 大幅增大至 5~100 mg/(cm<sup>2</sup>·d)。纯镁铸造时会不可避免的夹杂一些化学元素 (如 Fe, Cu, Co, Ni, Mo 和 Cr), 它们引起镁纯度的降低, 并且在腐蚀介质中与镁基体形成腐蚀微电池, 导致镁腐蚀电流密度显著增大。这些化学元素被称作“杂质元素”, 它们在镁中存在“含量允许极限 (tolerance limit)”。例如, Fe 的含量要低于 170 μg/g, Cu 的含量要低于 1000 μg/g, Ni 的含量要低于 5 μg/g<sup>[18]</sup>。当镁中 Fe 的含量超过 170 μg/g 时, 镁的腐蚀速率急剧升高。研究表明, 当 Fe 含量为 200 μg/g 时, 镁的腐蚀速率是 Fe 含量为 170 μg/g 时的 60 倍左右<sup>[19]</sup>。此外, Ni 的含量允许极限非常低, 这是因为 Ni 在镁中的固溶度很低, 大多数 Ni 在镁合金中以独立相的形式存在, 作为阴极性成分促进镁的腐蚀溶解<sup>[5]</sup>。因此, 提高铸镁的纯度, 最大限度减轻“杂质元素”的有害影响是改善镁耐蚀性能的有效手段之一。

在镁基体中添加商业合金元素能够提升镁合金的力学性能, 但不一定能够提升合金的耐蚀性能, 表 1 展示了一些常用合金元素对镁的性能和晶粒细化的影响程度。如表 1 所列, 常用合金元素对镁耐蚀能力影响并无明确结果 (除了 Ca 和 Mn 元素)。事实上, 合金元素对镁腐蚀性能的影响由多个因素 (如元素的种类、含量、理化性质、热动力学因素等) 决定, 本小节主要通过分析添加合金元素前后纯镁动电位极化活性的变化趋势, 探讨合金元素对腐蚀速率的影响规律。

图 3 展示了合金元素对金属镁动电位极化曲线和腐蚀电位的影响趋势<sup>[1, 5, 22]</sup>。图中箭头代表极化活性的变化方向, 各元素距离箭头起始点的距离代表了元素对极化活性的影响程度, 距离越大, 影响越大。总体而言, 大部分合金元素与镁形成的合金腐蚀电位低于 -1.3 V<sub>SHE</sub>, 接近 -1.35 V<sub>SHE</sub>, 高于纯镁的腐蚀电位 (-1.5 V<sub>SHE</sub>)<sup>[23]</sup>。只有 Mg-Li、Mg-Ca 这些镁合金的腐蚀电位小于 -1.75 V<sub>SHE</sub><sup>[1]</sup>。合金腐蚀电位的升高可能是因为合金元素上析氢反应的交换电流密度大, 远超过金属镁析氢反应的交换电流密度, 根据式 (5) 则会得到镁合金电极的腐蚀电位和腐蚀电流密度均会升高。镁合金腐蚀电位的升高意味着相比纯镁, 当接触到更高腐蚀电位的金属时, 镁合金的阳极溶解反应的过电位更小, 合金的腐蚀破坏相对较轻。

表 1 不同合金元素对金属镁力学性能、晶粒尺寸以及耐蚀性能的影响

Table 1 Influence of alloying elements on properties of Mg alloys at ambient temperature<sup>[5,20,21]</sup>

Alloying element	UTS	Ductility	Grain refinement	Corrosion resistance
Al	+	+	+	
Ca	+			-
Ce			+	
Mn	+	+	+	+
Sr	+	+	+	
Y	+		+	
Zn	+	**	+	
Zr	+	+	++	

Note: UTS: ultimate tensile stress, ++: excellent, +: good, -: bad,

\*: only in combination with Al, \*\*: at high Zn concentration

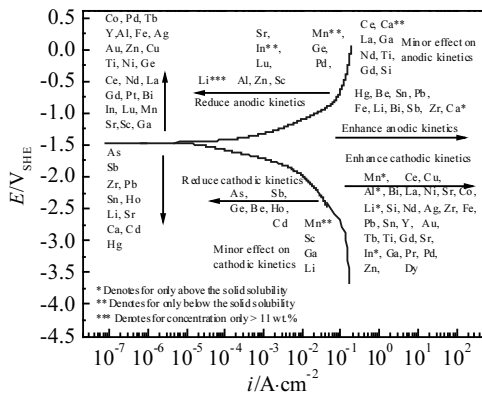


图 3 合金元素对纯镁极化活性的影响趋势

Fig.3 Schematic representation of electrochemical impacts of alloying elements studied<sup>[1, 5, 22]</sup> (plot depicts the ability of alloying additions to modify anodic or cathodic kinetics (or both), leading to changes in the resultant corrosion rate ( $i_{corr}$ ), along with changes in corrosion potential ( $E_{corr}$ ))

从图 3 可以看出，相比纯镁，大部分镁合金具有更大的阴极反应速率。考虑镁电极上活性区均匀腐蚀的析氢阴极反应，由式 (7) 可得到阴极反应电流密度：

$$|i_c| = -i_c = i_{0,c} [\exp(-\frac{E - E_{c,c}}{\beta_c}) - \exp(\frac{E - E_{c,c}}{\beta_c})] \quad (7)$$

式中： $i_c$  是镁电极上析氢阴极反应电流密度， $A/cm^2$ ； $E$  是施加的电位， $V$ ；箭头左指是反应往反应物方向进行；箭头右指是反应往生成物方向进行。在镁合金中，无论是基体和金属相，对于任一施加的电位  $E$ ，其上的析氢阴极还原反应的平衡电位 ( $E_{c,c}$ ) 相同，那么  $(E - E_{c,c})$  为常数，同时可粗略的认为两相上的阴极反应的 Tafel 斜率 ( $\beta_c$ ) 相同，但是析氢交换电流密度 ( $i_{0,c}$ ) 不相同，而  $i_c$  随着  $i_{0,c}$  的增大而增大。因此，

图 3 中镁合金的阴极反应速率增大可归因于合金元素的析氢交换电流密度较大，例如，Zn 的析氢交换电流密度为  $10^{-9} \sim 10^{-10} A/cm^2$ ，是 Mg 电极  $i_{0,c}$  的 2~3 倍。这种情形下，合金元素的作用相当于前述的“杂质元素”，氢气在这些元素聚集的区域快速释放，造成了剧烈的阴极反应。值得注意的是  $i_{0,c}$  的增大还会引起合金腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ,  $V$ ) 的升高，可以看到图 3 左上角合金元素与引起镁电极阴极活化增强的合金元素大部分是一致的。

但是，有少数合金元素能够降低相应镁合金的阴极反应速率，如 As、Sb、Ge、Be 等。研究发现，Mg-0.37%As 合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液持续浸泡 7 d 后，氢气释放量 (0.4 mL) 比纯镁氢气释放量 (4.5 mL) 减少了 90% 以上<sup>[24]</sup>。氢气释放量显著降低的原因可能是 As 元素能够形成相对难溶的  $Mg_3(AsO_4)_2$  沉淀，阻碍了富 Fe 相上 H 原子结合成氢气。Sb 和 Be 具有双重功能，在降低镁合金阴极活性的同时，还能够促进阳极反应活性，目前这种现象还未得到合理解释，或许是因为这些合金元素能够引起金属镁腐蚀动力学参数的变化，在降低  $i_{0,c}$  和  $\beta_a$  的同时能够提高  $i_{0,a}$  的值。

同样，可以根据式 (8) 分析合金元素对镁腐蚀电极阳极反应的变化规律：

$$i_a = i_{0,a} [\exp(\frac{E - E_{c,a}}{\beta_a}) - \exp(-\frac{E - E_{c,a}}{\beta_a})] \quad (8)$$

式中： $i_a$  是镁电极上阳极溶解反应电流密度， $A/cm^2$ 。当  $E = E_{corr}$  时，由图 3 可知，大多数镁合金的  $E_{corr}$  与纯镁阳极反应的平衡电位  $E_{c,a}$  ( $-2.37 V_{SHE}$ ) 之差约为常数 (1.0 V)，因此，不同合金元素对镁腐蚀电极的  $\beta_a$  和  $i_{0,a}$  的影响导致了不同的阳极反应速率。例如，合金元素如 Sn, Sb 和 Zr 的添加以及随着含量的增大，镁合金阳极溶解速率会显著增大。其中，低熔点元素如 Sn 和 Pb，它们形成的氧化膜易破碎，从而  $\beta_a$  的值变小，无法形成稳定的钝化效应。而 Zr 元素能够主动加速 Mg-Zr 合金的阳极反应并且 Zr 与 H 原子较强的亲和力使其易于形成  $ZrH_2$ ，从而导致镁基体的阳极溶解加快<sup>[25]</sup>。

此外，表现出双重功能还包括一些常用的商业元素如 Al, Zn 和 Mn 等，它们既能加快阴极反应速率，还能一定程度降低镁合金的阳极反应速率。因此，这些元素在不同的腐蚀体系中对镁电极电化学反应的动力学参数影响依赖于元素的添加量以及形成的钝化效应。具体而言，Al 能够提高纯镁的腐蚀电位约 0.1 V，但 Mg-Al 合金腐蚀电流密度的大小取决于 Al 的含量<sup>[26-28]</sup>。当 Al 含量低于或者接近固溶极限 ( $\sim 12\%$ ) 时，合金的阳极反应活性将会降低。当含

量高于固溶极限时,合金中会形成富 Al 区域和含 Al 金属间化合物,这些高腐蚀电位的区域和化合物会提高合金的析氢交换电流密度  $i_{0,c}$ ,导致阴极反应活性增强。事实上,当 Al 的含量高于 3% 时,合金的阴极反应速率就会加快。因此,尽管 Al 的添加能够降低合金阳极活性,但合金的阳极溶解在阴极反应控制下仍会加剧。对于 Mg-Mn 合金,当添加的 Mn 含量低于固溶极限 (2.22%) 时, Mn 对 Mg-Mn 合金阴极反应速率的影响很小。但是,当 Mn 含量超过固溶极限时,合金的阴极反应速率反而加快。事实上, Mn 元素本身不能降低镁合金的腐蚀速率 (在 1 mol/L HCl 中, Mn 的析氢交换电流密度约为  $10^{-10.8}$  A/cm<sup>2</sup>, 与镁的  $i_{0,c}$  相当), 但是当 Al 元素存在时它可以与合金中的“杂质元素” Fe 形成 (Al-Mn-Fe) 化合物,从而减少了具有较大的析氢交换电流密度的 Fe 与 Mg 之间形成腐蚀微电池的概率<sup>[29]</sup>, 因此,表 1 中 Mn 元素对镁合金耐蚀性能的提升是基于 Al 存在的情形下实现的。但是, Mn 元素的含量也需要满足一定的条件,研究表明当镁合金中的 Fe/Mn 含量比小于 0.032 时, Mg-Mn 合金耐蚀性能良好<sup>[30]</sup>。

另外, Li 元素在图 3 所示的极化曲线多个区域均存在,表现出了多重功能,这与 Li 在 Mg-Li 合金中的含量及形成的物相相关。Li 的含量能够极大影响 Mg-Li 合金的阴、阳极反应速率<sup>[31]</sup>, 在不同的含量下,合金极化活性的变化相当复杂。Mg-Li 合金的这种电化学行为是由其相组成决定的:当 Li 含量为 0%~5.7% 时,合金仅由一种物相组成,即 hcp 结构的  $\alpha$  相,此时合金的腐蚀速率与金属镁相差不大;当 Li 含量为 5.7%~10.3%,合金中除了  $\alpha$  相之外还有 bcc 结构的  $\beta$  相,此时  $\beta$  相增强了合金的阴极反应活性 ( $i_{0,c}$  变大);而当 Li 含量超过 10.3%,合金中只有  $\beta$  相存在。当 Mg-Li 合金全部由  $\beta$  相构成时,合金表面会生成一层富碳酸盐的薄膜,导致阳极反应活性明显降低 ( $\beta_a$  变大)。此外, bcc 结构的 Mg-Li 合金还具有优良冷塑性,这种合金被称为类“不锈钢”镁合金<sup>[32]</sup>。

## 2.2 第二相对镁合金腐蚀速率的影响

研究发现,多数合金元素在镁基体中的溶解度很低 (<0.05%),有些甚至不能形成固溶体<sup>[33]</sup>。当合金元素含量超过最大溶解度时,第二相就会大量生成,它们的存在形式和含量一定程度上决定了镁合金的耐蚀性能。相比  $\alpha$ -Mg 相,大部分第二相的腐蚀电位更正,但 Mg<sub>2</sub>Ca 例外,它的腐蚀电位更负,如图 4 所示<sup>[34]</sup>。这些具有相对更正腐蚀电位的第二相在镁合金参与电化学反应时常作为阴极,与镁形成腐蚀微电池,

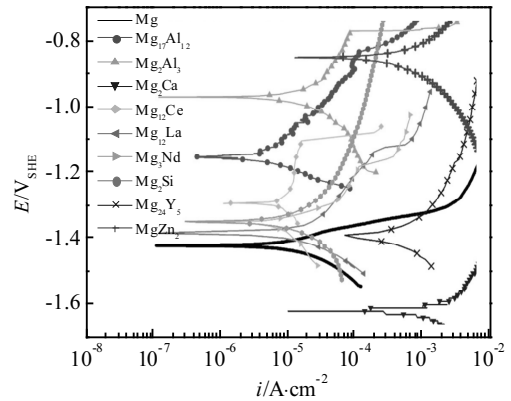


图 4 镁合金中二次相的电化学极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization traces of secondary phases in Mg alloys along with pure Mg for comparison in 0.1 mol/L NaCl<sup>[34]</sup>

因而第二相周围的  $\alpha$ -Mg 相择优发生阳极溶解<sup>[35]</sup>。同时,这些第二相的含量随着合金元素含量的增加而增加,导致了在相同时间内更大面积的阴极反应区域的存在,从而显著增大镁合金腐蚀速率。

假设镁腐蚀电极上镁基体相与水溶液接触的面积为  $A_{Mg}$ , 而第二相与水溶液接触的面积为  $A_{SP}$  (SP: secondary phase,  $A$  的单位是 cm<sup>2</sup>)。根据混合电位理论,基体相和第二相形成的腐蚀微电池中电极的腐蚀电位位于 2 种相的腐蚀电位之间,当该腐蚀电位远离 2 种相的腐蚀电位时,合金电极的阳极极化曲线是 2 种相阳极极化曲线的合成 (决定于镁基体相的阳极极化曲线), 而合金电极的阴极极化曲线是 2 种相阴极极化曲线的合成 (决定于第二相上的阴极极化曲线)。而合金电极的腐蚀电位 ( $E_{corr}^{Mix}$ , V) 和腐蚀电流 ( $I_{corr}^{Mix}$ , A/cm<sup>2</sup>) 可用式 (9) 和 (10) 表示:

$$E_{corr}^{Mix} = \frac{\beta_c^{SP}}{\beta_a^{Mg} + \beta_c^{SP}} \cdot E_{corr}^{Mg} + \frac{\beta_a^{Mg}}{\beta_a^{Mg} + \beta_c^{SP}} \cdot E_{corr}^{SP} + \frac{\beta_a^{Mg} \cdot \beta_c^{SP}}{\beta_a^{Mg} + \beta_c^{SP}} \cdot \ln \frac{A_{SP} \cdot i_{corr}^{SP}}{A_{Mg} \cdot i_{corr}^{Mg}} \quad (9)$$

$$\ln I_{corr}^{Mix} = \frac{\beta_a^{Mg}}{\beta_a^{Mg} + \beta_c^{SP}} \cdot \ln A_{Mg} \cdot i_{corr}^{Mg} + \frac{\beta_c^{SP}}{\beta_a^{Mg} + \beta_c^{SP}} \cdot \ln A_{SP} \cdot i_{corr}^{SP} + \frac{E_{corr}^{SP} - E_{corr}^{Mg}}{\beta_a^{Mg} + \beta_c^{SP}} \quad (10)$$

式中:  $E_{corr}^{Mg} / E_{corr}^{SP}$  是镁基体相和第二相上的腐蚀电位, V;  $i_{corr}^{Mg} / i_{corr}^{SP}$  是镁基体相和第二相上的腐蚀电流密度, A/cm<sup>2</sup>;  $\beta_a^{Mg} / \beta_c^{SP}$  是镁基体相上阳极反应 Tafel 斜率和第二相上阴极反应 Tafel 斜率, V/dec。

由式 (9) 和 (10) 可知,在其他条件不变时,第二相的含量决定了  $A_{SP}$  的大小,从而会影响合金电极的  $E_{corr}^{Mix}$  和  $I_{corr}^{Mix}$ 。例如, Birbilis 等<sup>[25]</sup>研究了稀土元素 Ce 的添加及其含量对 Mg-xCe 合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中 (pH=6) 阴极反应速率的影响。结果表明,随着 Ce 含量的增加,第二相 Mg<sub>12</sub>Ce 的含量随之增加。

当 Ce 含量超过最大溶解度 0.74% (质量分数) 时, 合金的腐蚀电流显著提高, 这是因为  $\text{Mg}_{12}\text{Ce}$  作为阴极相与水溶液接触面积的增大, 提高了镁合金的腐蚀溶解速率。

此外, 从图 4 可以看出, 常见第二相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{MgZn}_2$  等) 的腐蚀电位与镁基体相的腐蚀电位相差很大, 由式 (10) 可知, 二者相差越大,  $I_{\text{corr}}^{\text{Mix}}$  越大, 导致存在这些第二相的镁合金腐蚀越严重。例如, Mg-Al 合金中第二相  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  与镁基体相的腐蚀电位相差  $0.3 \text{ V}^{[36]}$  (图 3), 当大量第二相作为阴极相与镁基体相构成腐蚀微电池时, 镁基体相的溶解速率明显加快。

从式 (10) 还能看出,  $(\beta_a^{\text{Me}} + \beta_c^{\text{SP}})$  的值越大, 合金的腐蚀电流越小。由前述可知, 第二相阴极反应的 Tafel 斜率  $\beta_c^{\text{SP}}$  的变化相比镁基体相阳极反应的 Tafel 斜率  $\beta_a^{\text{Me}}$  的变化较小。如果第二相在镁基体上形成了连续的钝化膜, 那么  $\beta_a^{\text{Me}}$  的值显著变大 (远大于  $\beta_c^{\text{SP}}$ ), 此时第二相含量的增大 ( $A_{\text{SP}}$  增大) 对合金电极的腐蚀电流的作用很小, 相应的  $A_{\text{Mg}}$  的减小则会引起腐蚀电流  $I_{\text{corr}}^{\text{Mix}}$  的减小。因此, 第二相形成连续的氧化膜能够显著降低镁合金的腐蚀速率。以 Mg-Al 合金为例, 当  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的含量不足以形成连续的晶界时, 此时  $\beta_a^{\text{Me}}$ ,  $\beta_c^{\text{SP}}$  相当, 而  $A_{\text{SP}}/A_{\text{Mg}}$  逐渐增大, 合金的接触腐蚀效应强烈, 阳极溶解很快。但是, 当  $\beta$  相的含量足以形成连续的晶界后, 镁基体相被  $\beta$  相隔离, 一方面镁基体相面积变小降低了阳极溶解速率, 另一方面, 连续的  $\beta$  相限制了镁基体相腐蚀的扩展, 成为 Mg-Al 合金抗腐蚀的屏障。这种现象也在一些 Mg-RE 合金中的稀土元素 (如 Ce, La, Nd, Ge 和 Y) 与镁形成的腐蚀微电池中发现<sup>[37, 38]</sup>。如果第二相的含量达到能够连接起来形成网状分布的程度, 且此时细小的镁基体相被包括在网状的  $\beta$  相内部, 那么镁基体相腐蚀扩展的速率会被显著降低, 且腐蚀产物也会抑制基体相晶粒的继续腐蚀, 从而提高合金的耐蚀性能。但是, 如果  $\beta$  相不能形成网状分布, 那么镁基体相会更容易被腐蚀, 甚至从基体上脱落, 造成严重的腐蚀破坏。

总之, 当镁基体相和合金中的第二相形成腐蚀微电池时, 合金电极的腐蚀电流由合金相的含量, 2 种相腐蚀电位的差值以及合金是否能够形成稳定的钝化膜决定。

### 2.3 晶粒尺寸对镁合金腐蚀速率的影响

合金化能够对合金的凝固方式和晶体生长形态产生影响, 由此引起合金的成分偏析或者晶粒变化。由表 1 可知, 商业合金化元素 (Al, Zn, Mn), 碱土元素 (Ca, Sr) 以及稀土元素 (Ce, Y) 均能均匀化镁合

金的微观组织, 细化镁合金的晶粒。相比而言, Zr 元素能够非常显著地细化晶粒, 它可以将粗大的  $\alpha\text{-Mg}$  枝晶转变为精细的球状晶粒。研究表明, 晶粒细化能够改变金属或合金在腐蚀过程中的原子排列方式、离子活性及离子扩散速率, 引起腐蚀动力学的变化<sup>[39]</sup>。例如, Hoog 等<sup>[40]</sup>研究了等径角挤压后铸态纯镁 (99.9%) 的晶粒尺寸变化以及在  $0.1 \text{ mol/L NaCl}$  溶液中纯镁的腐蚀电化学行为。结果表明, 等径角挤压后, 纯镁的平均晶粒尺寸从约  $875 \mu\text{m}$  (铸态) 减小到约  $16.9 \mu\text{m}$  (等径角挤压态)。相比大尺寸晶粒的铸态纯镁, 挤压态纯镁的腐蚀电流密度降低了约 100 倍。同时, 他们发现晶粒细化与腐蚀电流密度的降低正相关。Ralston<sup>[41]</sup>和 Birbilis 等<sup>[42]</sup>在深入研究后发现, 镁合金的腐蚀电流密度和晶粒尺寸的负平方根呈线性相关, 这种关系类似金属强度与晶粒尺寸之间的“Hall-Petch”的关系, 可用式 (11) 表示:

$$i_{\text{corr}} = A + B(g_s)^{-0.5} \quad (11)$$

式中,  $g_s$  (grain size) 表示晶粒尺寸,  $A$  和  $B$  均为常数, 其中  $A$  可能与腐蚀体系有关, 可用来解释同一合金在相同晶粒尺寸时也具有不同的腐蚀速率;  $B$  代表一个与合金组分及含量相关的常数。图 5 展示了不同腐蚀体系的类“Hall-Petch”关系存在着 2 种完全相反的趋势<sup>[43-48]</sup>。图 5a 展示了当所研究的体系腐蚀速率不大于  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  时, 合金的腐蚀电流密度随晶粒尺寸负平方根的增加而降低 ( $B < 0$ ); 图 5b 展示了当所研究的体系腐蚀速率大于  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  时, 合金的腐蚀电流密度随晶粒尺寸负平方根的增加而升高 ( $B > 0$ )。图 5a 中较低的腐蚀速率是因为镁合金表面存在钝化膜, 当合金的晶粒细化后, 晶界密度增大, 钝化作用下金属离子的转移速度变慢, 从而导致阳极反应速率受到限制, 腐蚀电流密度降低。图 5b 中较高的腐蚀速率是因为合金表面钝化膜不稳定, 容易被  $\text{Cl}^-$  等离子破坏, 晶粒细化后晶界密度的增大反而加剧了金属离子的扩散, 从而导致阳极反应速率加快, 腐蚀电流密度升高。尽管类“Hall-Petch”关系得到了一些实验结果的验证, 但是图 5 涉及的实验中晶粒尺寸相差不大 (横坐标取值范围小), 目前仍然缺乏镁合金腐蚀电流密度和较大跨度的晶粒尺寸之间类“Hall-Petch”关系的实验验证。

值得注意的是, 上述类“Hall-Petch”关系中晶粒尺寸对镁及其合金腐蚀速率的影响研究中, 晶粒尺寸的变化并非由合金化导致的, 而更多是通过热处理、变质处理以及机械干预等方法实现, 这些处理技术会导致合金的物理、化学性质的改变, 因此晶粒细化可能并非是改变镁合金电化学腐蚀速率的根本原因。此

外,目前仅仅通过改变添加合金元素的种类和含量实现晶粒细化进而验证类“Hall-Petch”关系的研究还不常见,这可能与合金化导致的晶粒细化不足以引起腐蚀速率的显著变化有关,而其他因素(如镁腐蚀的动力学参数、腐蚀介质、腐蚀产物等)才对镁合金的腐蚀速率起到决定性影响。

#### 2.4 缺陷对镁合金腐蚀速率的影响

合金化导致镁合金微观组织的缺陷包括第二相和夹杂、气孔、晶粒度不均以及晶界、孪晶界等,会对合金的耐蚀性能产生一定影响。前面两个小节综述了第二相以及晶粒尺寸对镁合金腐蚀速率的影响,本小节主要对夹杂、气孔以及晶界3种缺陷对镁合金腐蚀速率的影响进行评述。

镁合金中的夹杂可分为非金属基夹杂(主要是氧化物和氮化物)和金属基夹杂(金属间化合物)<sup>[49]</sup>。一些合金元素能够改变镁合金中夹杂的类型和含量。例如, Mn 元素可以减少镁合金中富 Fe、Mn 以及 Al 的金属间化合物的含量,而添加 Ca 和 Be 可以减少氧

化物夹杂的含量。但是,研究表明在 Mg 中添加 Al 有可能形成  $Al_4C_3$  这样的夹杂物<sup>[49]</sup>。夹杂存在的区域被认为是镁合金腐蚀电化学行为的发源地。同时,夹杂物也可能作为阴极相,提高阴极反应活性,导致合金腐蚀速率变大<sup>[50]</sup>。例如, Wang 等<sup>[51]</sup>研究了 Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 合金中的夹杂物含量对合金腐蚀速率的影响。他们发现,当合金中的夹杂物的比例从 0.87% 上升到 4.07% 后,合金的腐蚀速率增大了近 2 倍。和第二相类似,夹杂物和镁基体之间会形成腐蚀微电池,夹杂物作为阴极相加快了合金的阴极反应速率,并有可能形成点蚀。此外,随着合金中夹杂物含量的升高,阴极反应的面积变大,根据式(10),合金电极的腐蚀电流变大。

气孔是镁合金铸件中最常见的缺陷之一,合金元素引起镁合金较大的凝固温度范围是导致合金中气孔形成的原因之一。当合金中的气孔数量和体积超过一定标准后,合金的耐腐蚀性能和阳极抗氧化性能均会降低。铸造镁合金中往往存在大量的微小孔隙,这些孔隙可能导致镁合金腐蚀的萌生。S. Mathieu 等<sup>[52]</sup>发现在铸造 AZ91D 合金中存在大量微孔,它们破坏  $\beta$  相的网状结构,同时引起合金不连续的微观形貌。浸泡腐蚀结果表明,析氢反应优先在这些微孔区域发生,导致严重的局部腐蚀,而且大量微孔存在区域的腐蚀速率更大。此外,如果镁合金中存在大量微孔,合金腐蚀生成的氧化膜或腐蚀产物无法覆盖气孔时,腐蚀性介质  $Cl^-$  离子会穿过气孔形成的通道,造成镁合金的点蚀<sup>[53]</sup>。

合金元素会破坏镁晶体的长程平移对称性,加大晶体材料表面的各向异性,并会引起二维的晶体缺陷<sup>[54]</sup>。研究发现,金属不同取向的晶面具有不同的表面能和功焓,而这将导致微电偶腐蚀的发生,使得不同晶面的阳极溶解反应和阴极析氢反应速度存在差异。Ma 等<sup>[55, 56]</sup>采用第一性原理计算模拟了金属镁中不同晶面对腐蚀行为的影响。通过计算,他们发现镁表面的点缺陷和  $Cl^-$  离子的吸附会导致腐蚀电流密度的增大,而不同的晶面具有不同的腐蚀电流密度,他们发现  $(11\bar{2}0)$  和  $(10\bar{1}0)$  晶面的阳极溶解速率是  $(0001)$  晶面的 2.66~10.83 倍。而且,他们指出在镁合金中添加的 3d, 4d 和 5d 轨道的过渡族金属元素具有促进镁基体阳极溶解的特性。此外,镁合金中存在的位错和孪晶也能够加速合金的腐蚀,这在纯镁<sup>[44]</sup>以及 Mg-Zn<sup>[57]</sup>, Mg-Al-Zn<sup>[47, 48, 58]</sup>, Mg-Zn-RE<sup>[59]</sup> 等的腐蚀研究中得到证实。理论研究发现孪晶界在镁合金(如 Mg-Gd-Zn 镁合金)中的  $\{101\bar{1}\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$  和  $\{10\bar{1}3\}$  晶面族中存在,这些孪晶界会对纯镁和镁合金的阳极溶解产生

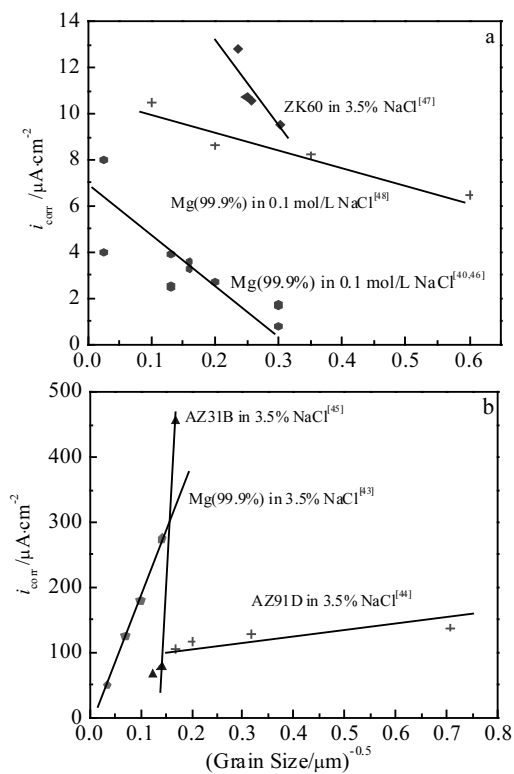


图5 镁合金腐蚀电流密度与晶粒尺寸的关系

Fig.5 Relationship between corrosion current density and grain size for Mg alloys at low current densities (a) and high current densities (b)<sup>[43-48]</sup>

一定影响<sup>[60, 61]</sup>。Ma 等<sup>[62]</sup>通过第一性原理计算发现, 随着镁合金晶粒内部孪晶界的增多, 腐蚀速率加快。图 6 显示了镁晶粒的 {101 $\bar{1}$ } 晶面上有无孪晶界时的腐蚀电位和腐蚀电流密度的变化。从图中可以看出, 晶面上存在孪晶界时 (II 点), 镁的腐蚀电流密度变大, 这是因为孪晶界增大了晶面的表面能量密度, 且孪晶界与晶粒之间由于腐蚀电位不同形成腐蚀微电池, 从而加速了含有孪晶界的晶面的腐蚀。此外, 他们在镁基体中引入合金元素 (如 Zn, As, Cd 和 Sn 等) 后发现, 相比纯镁, 这些合金 {10 $\bar{1}$ 2} 晶面含孪晶界时的表面能量密度有所降低, 会导致阳极溶解速率降低, 从而提高合金的耐蚀性能。

总之, 合金化导致的镁合金缺陷位置的自由能通常很高, 容易发生腐蚀, 导致镁合金的腐蚀破坏。因此, 需要通过调控合金化的工艺如铸件形状、角度以及冷却方式等降低铸造缺陷给镁合金带来的腐蚀风险。

### 3 基于合金化降低镁合金腐蚀速率的考虑

由前述分析可知, 合金元素能显著影响镁的腐蚀速率, 但它们对镁电化学腐蚀的热力学影响较小, 式 (1)~(4) 也是镁合金腐蚀电化学反应的表达式。这是因为和纯镁相比, 镁合金在 NaCl 溶液中参与电化学反应的离子种类、电子数量以及主要腐蚀产物几乎没有差别。相比其他合金, 镁合金的腐蚀反应很简洁, 其阳极、阴极极化不具有 Fe 基合金极化所具有的合金元素种类和含量敏感性。镁合金的极化主要是活性极化 (加上欧姆极化<sup>[63]</sup>), 阳极区没有明显的活化区、过渡区、钝化区和过钝化区等特征。因此, 在几乎无法改变镁合金

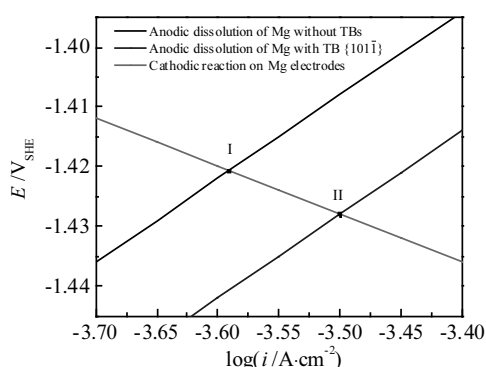


图 6 纯镁晶粒 {101 $\bar{1}$ } 晶面上有无孪晶界时的腐蚀电位和腐蚀电流密度变化

Fig. 6 Changes of the corrosion potential and corrosion current density of the twin boundary (TB) region and perfect grain surface due to microscopic galvanic interactions between surface twin boundaries and grains<sup>[62]</sup>

热力学特性的情形下, 通过改变镁合金腐蚀动力学参数从而拓宽镁合金的应用范围十分重要, 这也是大多数研究者关注的方向。但是, 如果不考虑如热处理、涂层、覆层以及表面改性等腐蚀防护方法, 而仅考虑因合金化引起的镁腐蚀速率的降低, 那么就需要深入开展镁合金材料设计和合金制备过程调控等方面的研究。

#### 3.1 多组元合金化和微合金化

材料设计应当面对合金特定的使用环境和应用领域, 在需要降低镁合金腐蚀速率的工程应用中, 在设计合金组分和含量时首先需要基于图 3 所示的信息, 考虑拟添加元素对于镁腐蚀动力学参数的贡献。其次, 还需要优先考虑所选择的合金元素是否满足应用领域的其他性能要求。例如, 在镁合金作为生物医学材料的应用领域时, 常用商业合金如 Mg-Al 和 Mg-RE 等因为 Al 和 RE 元素在生物体内可能产生致毒、致敏反应而需要慎重选择, 尽管其可能降低合金的腐蚀速率<sup>[64]</sup>。又如, As 元素虽然能够降低镁合金的阴极反应速率, 但是 As 这种环境不友好的合金元素在大多数工业中无法使用<sup>[5]</sup>。因此, 镁合金材料设计中的元素选择原则是在不影响合金其他性能的条件下, 最大程度地降低腐蚀带来的破坏。目前研究者广泛使用的方法是多组元合金化及微合金化。多组元合金化方法在镁合金作为生物医用材料领域广泛使用。例如, 以 Mg-xCa 为基体添加合金元素 (Zn, Mn) 能够改善 Mg-xCa 镁合金的力学性能的同时, 还能够通过改变添加元素的含量调控腐蚀速率<sup>[65-69]</sup>。表 2 列出了添加不同含量 Ca, Zn, Mn 元素的镁合金的力学性能以及它们在不同腐蚀介质中的腐蚀速率。显然, 通过多组元合金化的策略可以实现镁合金腐蚀速率的调控。此外, 在商用 AZ91 镁合金中添加微量 RE 元素 (0.1% Ce, Y) 实现微合金化, 可以有效降低 AZ91 合金的腐蚀速率<sup>[70, 71]</sup>; 而添加 0.1% Ag 元素, 可以细化合金晶粒, 促进  $\beta$  相均匀分布, 在显著提升合金硬度的同时, 合金的腐蚀速率并未变大<sup>[71]</sup>。总之, 结合多组元合金化和微合金化方法添加多种元素提高镁合金的综合性能是十分有前景的, 但是多组元合金化体系标准和微合金化设计方法还需要开展深入的研究。

#### 3.2 合金化过程微观组织调控

虽然晶粒细化和组织均匀化不能保证合金耐腐蚀性能的提高, 但是这些因素能够十分显著地改善合金的力学性能, 因此通过合金化手段精细调控合金微观组织进而提升合金的综合性能仍然十分有效。首先, 可以在镁中添加一些非常用元素实现晶粒细化, 如 In<sup>[5, 72]</sup>, Bi<sup>[71, 73]</sup>, Zr 和 Sc, 微量的这些元素的添加或许能够显著提高二元, 三元乃至多元镁合金的耐腐蚀性能。事



表2 镁基(添加Ca, Zn, Mn元素)可降解生物材料的力学性能和降解速率

Table 2 Mechanical and corrosion properties of Mg-xCa based alloys<sup>[65-69]</sup>

Alloy	UTS/ MPa	YS/ MPa	$R_{\text{corr}}$ in vitro/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	$I_{\text{corr}}$ in vivo/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Mg			1.94/0.36	86.06/15.98
Mg			0.84/0.32	37.24/9.58
Mg-0.5Ca			4.08/2.79	
Mg-1Ca	71.38	40	12.56	
Mg-1Ca	105	39	3.2/0.66	
Mg-2Ca	115.2	47.3	6.89	301.9
Mg-4Ca	77.4	34.5	9.04	395.7
Mg-0.5Ca-0.5Zn			6.8/2.3	
Mg-0.5Ca-1.2Zn	121.3	60.3	8.2	695
Mg-0.5Ca-1.2Zn	150.7	84.3	4.8	420
Mg-0.5Ca-0.5Mn			4.2/0.83	
Mg-1Ca-1Zn			4.3/1.6	
Mg-1Ca-1Mn			4.02/2.82	
Mg-2Ca-0.5Mn-2Zn	168.5	78.3	1.78	78.3
Mg-2Ca-0.5Mn-4Zn	189.2	83.1	2.27	99.6
Mg-2Ca-0.5Mn-7Zn	140.7	45.4	3.98	174.1
Mg-0.5Ca-0.25Zn-0.25Mn			6.9/0.62	
Mg-1Ca-0.5Zn-0.5Mn			4.05/2.09	

实上,目前在镁合金中添加Zr和Sc的研究已经有了深入的开展。例如,将Zr元素添加在含Zn和RE的镁合金中后,合金晶粒显著细化,而且Zr还能与Fe结合形成 $\text{Fe}_2\text{Zr}$ 相,减轻Fe元素的腐蚀破坏<sup>[74,75]</sup>。但是,Zr元素会破坏镁基体表面氧化膜且形成团聚型颗粒而加速镁基体的溶解。Sc添加到AZ91镁合金后能够均匀化微观组织,形成 $\text{Al}_3\text{Sc}$ 相并抑制 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的析出<sup>[76]</sup>,从而降低了腐蚀速率,但Sc金属价格昂贵,而且过量的Sc反而会增大合金的腐蚀速率。其次,调控合金化过程中合金元素的局部固溶度,使第二相重新分布,获得具有特殊织构、晶向和晶粒尺寸的镁合金。通过精细调控合金化过程可用来制备特殊用途的镁合金如高强、超塑性合金。这种镁合金的耐蚀能力可能依赖于合金的微观组织,因此合金元素的成分和含量需要单独考虑<sup>[5,77,78]</sup>。此外,由于合金化导致的微观组织缺陷也可能引起镁合金腐蚀速率的变大,因此还需要调控合金化过程的工艺参数减小有害缺陷的形成几率,使缺陷对镁合金腐蚀速率的影响能够适应合金的应用领域。

## 4 结 语

镁合金中合金元素的种类、含量以及它们的变化引起的微观结构的变化,能够很大程度上影响镁合金的腐蚀速率。虽然目前已经开展了诸多关于优化合金元素种类和含量以提升镁合金耐蚀性能的研究,但是由于镁合金的腐蚀机理非常复杂,合金化对镁合金电化学腐蚀影响的研究还需要更深入地开展。

1)合金化导致的微观结构变化与腐蚀动力学之间的定量关系。晶粒细化被认为是降低镁合金腐蚀速率的关键因素,但是在揭示腐蚀速率和晶粒尺寸之间类“Hall-Petch”关系的实验中存在诸多变量,如合金种类,测试手段,腐蚀介质及离子浓度,这些变量会导致不同腐蚀体系的实验结果大相径庭。因此,系统研究一类镁合金在某种介质中的微观结构与腐蚀速率之间的定量关系十分必要。

2)合金化导致的局部腐蚀的电化学表征。合金化对镁合金腐蚀速率的影响大多是微观层面的元素、相、晶粒等要素产生的局部作用,采用常规电化学手段(包括极化曲线、交流阻抗及电化学噪声)难以测试出局部的阳极、阴极腐蚀速率,因此,采用原位电化学技术开展合金化对镁合金局部腐蚀形式及局部腐蚀速率的研究是一个很重要的方向。

3)合金化对镁合金腐蚀机理的影响研究。镁合金腐蚀机理大多是基于腐蚀观察建立的,以往研究合金化对腐蚀机理的影响通常只涉及腐蚀产物的结构、成分的变化等,而关于相的含量、分布对腐蚀速率的影响以及合金元素对阻抗的影响等研究较少。更系统地开展合金化过程中的元素、相、组织结构以及缺陷对腐蚀速率影响研究,对揭示镁合金的腐蚀机理及镁合金的工程化应用意义重大。

## 参考文献 References

- [1] Esmaily M, Svensson J E, Fajardo S *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2017, 89: 92
- [2] Kulekci Mustafa Kemal. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2008, 39(9): 851
- [3] Ding Wenjiang, Fu Penghuai, Peng Liming. *Spacecraft Environment Engineering*[J], 2011, 28: 103
- [4] Cai Shuhua, Lei Ting, Li Nianfeng *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2012, 32(8): 2570
- [5] Gusieva K, Davies C H J, Scully J R *et al.* *International Materials Reviews*[J], 2015, 60(3): 169
- [6] Zhao Chaoyong, Pan Fusheng, Zhang Lei *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2017, 70: 1081
- [7] Erinc M, Sillekens W H, Mannens R G T M *et al.* *Magnesium Technology*[J], 2009, 209: 14

- [8] Gobara Mohamed, Shamekh Mohamed, Akid Robert. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2015, 3(2): 112
- [9] Hu Yaning, Kish Joseph R, Mcdermid Joseph R *et al.* *Effect of some Microstructural Parameters on the Corrosion Resistance of Magnesium Alloys*[M]. Cham: Springer International Publishing, 2016
- [10] Cao Chunan(曹楚南). *Principles of Electrochemistry of Corrosion*(腐蚀电化学原理)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008
- [11] Taheri M, Phillips R C, Kish J R *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 59: 222
- [12] Qiu Liu(邱 六), Zhu Sheng(朱 胜), Wang Xiaoming(王晓明). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2018, 47(13): 31
- [13] Ončák Milan, Włodarczyk Radosław, Sauer Joachim. *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2015, 6(12): 2310
- [14] Ončák Milan, Włodarczyk Radosław, Sauer Joachim. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2016, 120(43): 24 762
- [15] Włodarczyk Radosław, Sierka Marek, Kwapien Karolina *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(14): 6764
- [16] Vermilyea David A, Kirk Carol F. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 1969, 116(11): 1487
- [17] Song Guangling, Atrens Andrej. *Advanced Engineering Materials*[J], 2007, 9(3): 177
- [18] Song Guangling(宋光铃). *Magnesium Alloy Corrosion and Protection*(镁合金腐蚀与防护)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- [19] Godard Hugh P. *The Corrosion of Light Metals*[M]. New York: Wiley, 1967
- [20] Witte Frank, Hort Norbert, Vogt Carla *et al.* *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2008, 12(5): 63
- [21] Rokhlin Lazar. *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals*[M]. UK: Taylor and Francis, 2003
- [22] Liu Yuxiang. *Corrosion Behaviour of Biodegradable Mg-1Ca Alloy in Simulated Body Fluid*[D]. UK: The University of Manchester, 2018
- [23] Cain Taylor, Bland Leslie, Birbilis Nick *et al.* *Corrosion*[J], 2014, 70: 1043
- [24] Birbilis N, Williams G, Gusieva K *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2013, 34: 295
- [25] Birbilis N, Easton M A, Sudholz A D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2009, 51(3): 683
- [26] Shaw B A, Wolfe R C. *ASM Handbook*[J], 2005, 13: 205
- [27] Blawert C, Fechner D, Höche D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(7): 2452
- [28] Liu Jingan(刘静安), Xie Shuisheng(谢水生), Ma Zhixin(马志新). *Jianming Meihejin Cailiao Shouce*(简明镁合金材料手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016
- [29] Parthiban G T, Palaniswamy N, Sivan V. *Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2009, 56(2): 79
- [30] Wang Yizhi(王益志). *Foundry*(铸造)[J], 2001(2): 61
- [31] Zheng Xiaodong(郑晓东), Dong Tianshun(董天顺), Wang Tuo(王 拓). *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2017, 45(2): 6
- [32] Xu Wanqiang, Birbilis Nick, Sha Gang *et al.* *Nature Materials*[J], 2015, 14(12): 1229
- [33] Islam Md Mezbahul, Mostafa Ahmad, Medraj Mamoun. *Journal of Materials*[J], 2014, 2014: 33
- [34] Sudholz A, Kirkland Nicholas, Buchheit R *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2011, 14: C5
- [35] Wang Baojie(王保杰), Luan Jiyu(栾吉瑜), Wang Shidong(王士栋). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2019, 39(2): 89
- [36] Song Guangling, Atrens Andrej, Wu Xianliang *et al.* *Corrosion Science*[J], 1998, 40(10): 1769
- [37] Willbold Elmar, Gu Xuenan, Albert Devon *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2015, 11: 554
- [38] Gavras Serge, Easton Mark A, Gibson Mark A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 597: 21
- [39] Orlov D, Ralston K D, Birbilis N *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(15): 6176
- [40] Op't Hoog C, Birbilis N, Estrin Y. *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 579
- [41] Ralston K D, Birbilis N. *Corrosion*[J], 2010, 66(7): 075 005
- [42] Birbilis N, Ralston K D, Virtanen S *et al.* *Corrosion Engineering, Science and Technology*[J], 2010, 45(3): 224
- [43] Song D, Ma A B, Jiang J H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(1): 362
- [44] Song Dan, Ma Aibin, Jiang Jinghua *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 481
- [45] Liao Jinsun, Hotta Makoto, Yamamoto Naotsugu. *Corrosion Science*[J], 2012, 61: 208
- [46] Ralston K D, Birbilis N, Davies C H J. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(12): 1201
- [47] Zeng Rongchang, Kainer Karl Ulrich, Blawert Carsten *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(13): 4462
- [48] Aung Naing Naing, Zhou Wei. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 589
- [49] Hu Henry, Luo Alan. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*[J], 1996, 48(10): 47
- [50] Sin S, Elsayed Abdallah, Ravindran C R Rhupa. *International*

- Materials Reviews*[J], 2013, 58: 419
- [51] Wang Wei, Huang Yuguang, Wu Guohua *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480: 386
- [52] Mathieu S, Rapin C, Hazan J *et al. Corrosion Science*[J], 2002, 44(12): 2737
- [53] Zheng Tianxu, Hu Yaobo, Meng Wanqiu *et al. Materials*[J], 2019, 12(16): 2624
- [54] Gu Jialin(顾家琳), Yang Zhigang(杨志刚), Deng Haijin(邓海金). *Introduction of Materials Science and Engineering*(固体科学与工程概论)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005
- [55] Ma Hui, Chen Xingqiu, Li Ronghan *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 130: 137
- [56] Ma Hui, Wu Liping, Liu Chen *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 183: 377
- [57] Zheng Yang, Li Yan, Chen Jihua *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 90: 445
- [58] Wang B J, Xu D K, Dong J H *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 88: 5
- [59] Neil W C, Forsyth M, Howlett P C *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51(2): 387
- [60] Zhang Jing, Dou Yuchen, Zheng Yi. *Scripta Materialia*[J], 2014, 80: 17
- [61] Nie J F, Zhu Y M, Liu J Z *et al. Science*[J], 2013, 340(6135): 957
- [62] Ma Hui, Liu Min, Chen Weiliang *et al. Physical Review Materials*[J], 2019, 3: 053 806
- [63] King A D, Birbilis N, Scully J R. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 121: 394
- [64] Liu Chen, Ren Zheng, Xu Yongdong *et al. Scanning*[J], 2018(5): 9 216 314
- [65] Radha R, Sreekanth D. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2017, 5(3): 286
- [66] Zander Daniela, Zumdick Naemi A. *Corrosion Science*[J], 2015, 93: 222
- [67] Ibrahim Hamdy, Klarner Andrew D, Poorganji Behrang *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2017, 69: 203
- [68] Gu Xuenan, Zheng Yufeng, Cheng Yan *et al. Biomaterials*[J], 2009, 30(4): 484
- [69] Florian David, Melia Michael, Steuer Fritz *et al. Biointerphases*[J], 2017, 12: 021 003
- [70] Takenaka Toshihide, Ono Takami, Narazaki Yuji *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 53(1): 117
- [71] Südholz A D, Birbilis N, Bettles C J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 471(1): 109
- [72] Jin Hexi, Wang Richu, Peng Chaoqun *et al. Journal of Central South University*[J], 2012, 19(8): 2086
- [73] Zhou Wei, Aung Naing Naing, Sun Yangshan. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(2): 403
- [74] Gandel D S, Easton M A, Gibson M A *et al. Corrosion*[J], 2013, 69(8): 744
- [75] Gandel D S, Easton M A, Gibson M A *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 81: 27
- [76] Cavanaugh M K, Birbilis N, Buchheit R G *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 56(11): 995
- [77] Foley D C, Al-Maharbi M, Hartwig K T *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 64(2): 193
- [78] Minárik P, Král R, Janeček M. *Applied Surface Science*[J], 2013, 281: 44

## Research Progress in Effect of Alloying on Electrochemical Corrosion Rates of Mg Alloys

Liu Yuxiang

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Army Armored Force, Beijing 100072, China)

**Abstract:** The great potential for applications in automotive, aerospace and electronic industries of magnesium alloys can be attributed to their desirable properties such as low density, high specific strength and stiffness, superior damping capacity and good electromagnetic interference shielding. Meanwhile, the alloys also have broad medical applications and receive extensive scientific research due to their biocompatibility and biodegradability in physiological media. However, the Achilles heel of magnesium is that it corrodes too fast in solutions. Alloying is one of the most important approaches to slow down corrosion rates of magnesium alloys. It facilitates the creation of new Mg alloys by optimizing the composition and content of alloying elements in the stage of materials design, so that the new alloys acquire desired properties to meet the requirements of various applications. During alloying, the elements, secondary phases, grain size and

defects greatly influence corrosion kinetics and electrochemistry of magnesium alloys. In terms of corrosion kinetics, most alloying elements can affect the activity of anodic and/or cathodic reactions of Mg, though they have negligible effects on the chemical stability. The secondary phases always serve as cathodes in the micro-corrosion couples, so that the micro-galvanic corrosion is possible and the dissolution of Mg is accelerated. Microstructural homogeneity and grain refinement are responsible for the decrease of corrosion rates of Mg alloys. It is believed that alloys with relatively high grain boundary densities tend to exhibit an analogous relationship between grain size and corrosion rate like the Hall-Petch relationship, which can quantitatively reveal the relationship between corrosion rates and grain size. In addition, the defects including dislocations, pores, cracks and stresses are ready to trigger the dissolution of Mg since these locations have high free energy. In this article, the influences of alloying on the corrosion rates of Mg alloys were reviewed from the electrochemical viewpoint, on the basis of the corrosion nature of magnesium metal. Then the possibility of an improved anti-corrosion performance of Mg alloys by some alloying-related methods such as multi-elemental alloying, micro-alloying and alloying control was analyzed. At last, the future development directions of electrochemical corrosion of magnesium alloys under the influences of alloying were pointed, to contribute broader applications in the future.

**Key words:** Mg alloys; corrosion electrochemistry; alloying element; secondary phase; grain size

---

Corresponding author: Liu Yuxiang, Ph. D., Assistant Professor, National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Army Armored Force, Beijing 100072, P. R. China, Tel: 0086-10-66718540, E-mail: liuyuxiang07@sina.com