

# 超细晶镁合金的腐蚀与防护进展

程青鹏<sup>1</sup>, 黄秀玲<sup>1</sup>, 张凡<sup>2</sup>

(1. 南京林业大学 机械电子工程学院, 南京 210037;  
2. 上海工程技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 总结了近年来经剧烈塑性变形加工后的超细晶镁合金的腐蚀与防护研究。镁合金的初始成分可能对剧烈塑性变形加工后样品耐蚀性的变化起主导性作用。对于纯镁及含有铝或稀土等致钝性元素的合金, 如 AZ 系和 WE 系镁合金, 绝大多数剧烈塑性变形加工会促进生成更致密的保护膜, 因而可以提升镁合金的耐蚀性。对于不含此类元素的镁合金体系, 如 Mg-Zn 系合金, 由于生成了更多的腐蚀微电偶, 等通道转角挤压或高压扭转加工引起的第二相颗粒的细化和分布会加速镁合金的腐蚀, 但多轴等温锻造可以提升此类合金的耐蚀性, 该技术值得更多的关注。在成分相似的情况下, 组织的均匀性或者第二相变化情况的影响可能较晶粒尺寸和组织演变的影响更大。对加工后的镁合金进行热处理或者表面改性是进一步提升其耐蚀性的有效手段。相对于粗晶基体, 超细晶基体表面改性后的涂层的耐蚀性往往更好, 值得更多的研究关注。

**关键词:** 镁合金; 超细晶; 剧烈塑性变形; 表面改性; 耐蚀性; 腐蚀与防护

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)04-0112-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.04.008

## Recent Progress on Corrosion and Protection of Ultrafine-grained Magnesium Alloys

CHENG Qing-peng<sup>1</sup>, HUANG Xiu-ling<sup>1</sup>, ZHANG Fan<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**ABSTRACT:** Magnesium and its alloys are known as the green engineering material in the 21st century, but their low mechanical properties and poor corrosion resistance limit their wide engineering application and industrialization. Severe plastic deformation technology can simultaneously improve the strength and toughness of magnesium alloys through ultrafine microstructure, but the corrosion resistance of ultrafine-grained magnesium alloys varies with the changes of their own composition and microstructure, grain size, corrosion medium and preparation process. This paper summarized the recent

收稿日期: 2021-12-22; 修订日期: 2022-04-05

Received: 2021-12-22; Revised: 2022-04-05

作者简介: 程青鹏 (1994—), 男, 硕士, 主要研究方向为镁合金的表面改性。

**Biography:** CHENG Qing-peng (1994-), Male, Master, Research focus: surface modification of magnesium alloys.

通讯作者: 张凡 (1987—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为超细晶/纳米晶材料, 材料的腐蚀防护。

**Corresponding author:** ZHANG Fan (1987-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: ultrafine-grained/nanocrystalline materials, materials corrosion and protection.

通讯作者: 黄秀玲 (1974—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为先进制造技术, 金属材料表面改性。

**Corresponding author:** HUANG Xiu-ling (1974-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: advanced manufacturing technology, surface modification of metallic materials.

引文格式: 程青鹏, 黄秀玲, 张凡. 超细晶镁合金的腐蚀与防护进展[J]. 表面技术, 2023, 52(4): 112-123.

CHENG Qing-peng, HUANG Xiu-ling, ZHANG Fan. Recent Progress on Corrosion and Protection of Ultrafine-grained Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 112-123.

research progresses on corrosion and protection of ultrafine-grained magnesium alloys after severe plastic deformation.

In the first section, summary of the corrosion behavior of magnesium alloys processed by different severe plastic deformation techniques was introduced. Starting with the commonly used equal channel angular pressing and high-pressure torsion, the effects of chemical composition and strain induced microstructural evolution during severe plastic deformation on the corrosion behavior were clarified. It was found that the initial composition of magnesium alloys may play a dominate role in the change of corrosion resistance of samples after severe plastic deformation. For pure magnesium and magnesium alloys containing passivating elements such as aluminum or rare earth elements (AZ series, AM series, ZE series, WE series, etc.), most processing would promote the formation of a denser protective film, which could improve the corrosion resistance of magnesium alloys. However, for Mg-Zn based alloys without such elements like ZK60 and Mg-Zn-Ca alloys, due to the formation of more micro galvanic couples, the refinement and distribution of second phase particles caused by equal channel angular pressing or high-pressure torsion would accelerate the corrosion of magnesium alloys. However, multiaxial isothermal forging could improve the corrosion resistance of such alloys, which deserved more attention. In the case of similar composition, the effects of microstructure uniformity or the change of second phase might be greater than that of grain size and texture evolution. Fine and uniform distribution of secondary phases after processing might be beneficial to the corrosion resistance of magnesium alloys. Meanwhile, the strain induced non-basal textures were found harmful to the corrosion resistance according to several literature. For magnesium alloys processed by surface severe plastic deformation techniques such as severe shot peening, unlike the common severe plastic deformation, surface toughness became an important factor which greatly affected the corrosion behavior.

In the second section, some potential methods to further increase the corrosion resistance of processed magnesium alloys were also introduced. Processing proper heat treatment or surface modification of processed magnesium alloys were effective means to further improve their corrosion resistance. Heat treatment could further regulate the microstructures after processing, making them with more uniformly distributed fine secondary particles and with less residual stress. Compared with the coarse-grained substrate, better corrosion resistance was often found for the coating on ultrafine-grained substrate after surface modification via micro-arc oxidation or hydrothermal treatment, which was worthy of more research attention.

Finally, a conclusion was made in consideration of future work. The combination of proper severe plastic deformation techniques and post modifications has the great potential to produce magnesium alloys with both high mechanical properties and good corrosion resistance. As the currently used corrosion mediums and methods for corrosion tests are strongly depended on different authors, especially for the simulated body fluid, at least five or six different kinds of composition were found in the literature, making it difficult to compare different literature. Therefore, it is urgent to set a standard for the whole magnesium section.

**KEY WORDS:** magnesium alloys; ultrafine-grained; severe plastic deformation; surface modification; corrosion resistance; corrosion and protection

镁及镁合金具有低密度、高比强度、良好的阻尼减震、良好的可生物降解性和生物相容性、易加工制造等优点,作为结构材料和生物医用材料都有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。尽管镁及其合金优点显著,但其广泛的工程应用及产业化却因其力学性能和耐蚀性较低的缺点未能得到充分的发展<sup>[1-2]</sup>。近年来,随着相关部门对节能减排的重视,对设备轻量化及生物医用材料的研究深入,研究人员也加大了对镁及其合金的研究<sup>[3-4]</sup>。

近几十年来,包括等通道转角挤压(Equal Channel Angular Pressing, ECAP)<sup>[5]</sup>、高压扭转(High-Pressure Torsion, HPT)<sup>[6]</sup>、累积叠轧(Accumulative Roll Bonding, ARB)<sup>[7]</sup>在内的剧烈塑性变形(Severe Plastic Deformation, SPD)技术得到了持续的发展。SPD技术可以使块体材料在不改变截面形状的同时,通过导

入大量应变使材料整体组织细化至亚微米级,甚至纳米级,从而极大提高材料的强韧性<sup>[8]</sup>。利用SPD技术制备超细晶(Ultrafine grained, UFG)镁合金的研究已有较多报道,但现有的文献仍主要关注其力学性能的研究<sup>[9]</sup>。本文将致力于总结近年来组织超细化后镁合金的腐蚀与防护研究的进展,首先以ECAP和HPT加工为中心,总结了近5年来经各类SPD加工后的镁合金在水溶液中的腐蚀行为。随后介绍了利用热处理和表面改性对SPD加工后的镁合金进行防护调控的研究进展。最后,对超细晶镁合金腐蚀与防护领域内目前存在的问题和未来的发展方向进行了简要的总结和展望。本文所讨论的腐蚀研究文献仅限于含有电化学测试或浸泡试验,且有明确的未加工初始态对比的研究。

## 1 超细晶镁合金的腐蚀

研究人员发现,剧烈塑性变形技术引起的组织超细化会影响镁合金的耐蚀性,但在以往研究的结论中却出现了不同甚至是相反的结果。据报道,SPD 技术有助于提高纯镁<sup>[10-11]</sup>以及 AZ31<sup>[10, 12]</sup>、AZ31B<sup>[13-14]</sup>、AZ91<sup>[11, 15-17]</sup>、AM90<sup>[18]</sup>、WE43<sup>[19-21]</sup>、ZE41<sup>[22]</sup>、ZK60<sup>[23, 24]</sup>、LA143<sup>[25]</sup>镁合金的耐蚀性。也有报道认为,纯镁<sup>[26]</sup>和 Mg-Zn-Si<sup>[27]</sup>、ZK60<sup>[11, 28-29]</sup>、Mg-1.5Zn-0.5Y-0.5Zr<sup>[30]</sup>、AZ31<sup>[31-32]</sup>等镁合金的耐蚀性在 SPD 加工后反而降低了,同时。也出现了 SPD 加工对纯镁<sup>[33]</sup>、AZ91<sup>[12]</sup>镁合金耐蚀性影响不大的情况报道。因此,目前研究者们对 SPD 加工引起的晶粒细化是否有助于提升镁合金的耐蚀性尚无统一的意见。

SPD 加工后镁合金在水溶液中耐蚀性存在差异的原因在于,SPD 加工会以复杂的方式改变镁合金的微观结构,包括因加工造成的相变、晶界比例、杂质和溶质元素的重新分布、偏析、沉淀、位错密度、织构转变、晶粒尺寸等变化,这些因素均会影响材料的耐蚀性。近年来,研究者们针对各种 SPD 技术对镁合金耐蚀性的影响进行了研究,也有学者将不同的剧烈塑性变形工艺混合来研究其对镁合金耐蚀性的影响。

### 1.1 ECAP 加工

ECAP 加工的工艺参数的变化,如挤压温度的高

低、挤压路径的不同、挤压道次的多少,会在不同程度上影响 ECAP 加工后镁合金的微观组织演变,进而影响超细晶镁合金的耐蚀性。因此,需要综合考虑各参数的影响。表 1 列出了近 5 年来经 ECAP 加工后镁合金的腐蚀研究情况,研究对象主要包括工业纯镁、AM 系、AZ 系、Mg-Zn 系和 Mg-RE 系的镁合金。表 1 中,Route 表示挤压路径,Pass 为挤压道次,Angled 表示模具的内外交角, $d$  指 ECAP 加工后合金的平均晶粒尺寸, $T$  为 ECAP 加工的热力学温度。趋势(Tendency)指在同样的腐蚀条件下,ECAP 加工后的样品与初始态样品相对比后的腐蚀倾向,Better 表示加工后耐蚀性提高,Worse 表示加工后耐蚀性下降。

ECAP 加工参数对组织细化的影响如下:

1) 挤压温度。由于镁合金具有密排六方晶体结构,室温的滑移系较少,如挤压温度过低,则材料因塑性较差而表面开裂,甚至无法实现挤压变形。如挤压温度过高,则材料容易发生动态再结晶,不利于积累较大的应变,晶粒细化效果较差。由表 1 可知,目前大多数研究的挤压温度均在 473~600 K,挤压后的晶粒尺寸大约为几个微米<sup>[10, 15, 18, 22, 27-28, 30, 34-35]</sup>。有少量的研究采用了 600 K 以上的温度,挤压后的晶粒尺寸相对较大,大约数十个微米<sup>[19, 36-37]</sup>。还有研究采用了逐步降温的方式,部分晶粒尺寸可进一步细化至亚微米级<sup>[20, 22, 34, 38]</sup>。

2) 模具角度。内交角( $\Phi$ )是 ECAP 模具影响应变量的最主要因素,决定了挤压变形的应变量,影

表 1 ECAP 加工后镁合金的腐蚀情况总结

Tab.1 Summary of corrosion behavior of ECAP processed magnesium alloys

Materials	Route/Pass	$T/K$	Angle/(°)	$d/\mu\text{m}$	Tendency	Ref.
AM90	Bc/4p	548	$\Phi=110, \psi=20$	$3\pm 1.5$	Better	[18]
AM80	Bc/4p	$548\pm 5$	$\Phi=110, \psi=20$	$\sim 3$	Better	[30]
Mg-Zn-Y-Nd	Bc/4p	643	$\Phi=90$	20	Better	[36]
ZK60	C/16p	518	—	—	Worse	[28]
CP Mg	C/4p	473	$\Phi=135$	3.2	Better	[10]
AZ91	Bc/4p	583	$\Phi=90$	$1.58\pm 0.40$	Better	[15]
Mg-1.5Zn-0.5Y-0.5Zr	Bc/4p	653	$\Phi=90, \psi=20$	$1.37\pm 0.22$	Worse	[37]
Mg-6Zn	Bc/4p	493-433	$\Phi=90, \psi=0$	—	Worse	[38]
Mg-12Zn		473-428		—	Worse	
Mg-Zn-Si	Bc/4p	573	$\Phi=110$	$6\pm 1.5$	Worse	[27]
WE43	Bc/4p	603	$\Phi=90, \psi=20$	50	Better	[19]
WE43	-/12p	698-573	$\Phi=120$	$0.73\pm 0.21$	Better	[20]
Mg-ZKQX6000	4C+2A	473-423	$\Phi=90, \psi=0$	$0.92\pm 0.47$	Worse	[34]
	2A+2A+1C	473-398		$0.54\pm 0.39$	Worse	
	4C+2A+1C	473-398		$0.51\pm 0.25$	Worse	
AZ80	R/4p	598	$\Phi=90, \psi=30$	6.35	Better	[35]
			$\Phi=110, \psi=30$	9.77	Better	
ZE41	Bc/8p	573-548	$\Phi=110, \psi=30$	2.5	Better	[22]

响材料晶粒细化的效果。Naik 等<sup>[35]</sup>的研究表明, 在其他条件相同的情况下, 增大内交角后, ECAP 对 AZ80 镁合金的细化效果会减弱, 较小的  $\phi$  角会带来更好的耐蚀性。一般而言, 当内交角越小, 变形越剧烈, 单道次变形量越大, 但试样在挤压过程中由于变形硬化而容易断裂, 因此可选择合适的模具角度对试样进行多道次的反复挤压, 以达到细化效果。本文涉及的研究中,  $\phi$  角多取  $90^\circ$  或  $110^\circ$ 。

3) 挤压路径。ECAP 不同的挤压路径会影响材料的细化程度及材料最终的性能, 目前公认的细化效果为路径 Bc>路径 C>路径 A, 表 1 中的文献绝大部分都采用了细化效果最好的 Bc 路径或者效果弱一点的 C 路径。

4) 挤压道次。随着挤压道次的增加, 镁合金中初始的大晶粒将逐渐破碎为细小的等轴晶, 并且分布均匀。在此过程中, 累积的塑性变形量就会逐渐增大, 晶粒细化的程度理论上应该更高。当晶粒细化至一定程度后, 随着挤压道次的增加, 晶粒不再继续减小。因此绝大多数的研究都选择了 Bc 路径进行 4 道次挤压, 少量采用 C 路径或者混合路径的研究进行了大于 4 道次的挤压, 以获得良好的最终细化效果<sup>[28,34]</sup>。

5) 挤压速度。挤压速度对晶粒大小的影响并不大, 但对组织均匀分布的影响很大。这主要是因为挤压速度较快时, 晶粒的回复时间较短, 得到的组织不稳定因素相对较多。挤压速度较慢时, 更多的位错会被晶界吸收, 晶粒的回复时间也较长, 因此可以得到较为均匀的微观组织结构。在本文涉及的研究中, 挤压速度大多不高于  $1\text{ mm/s}$ 。

镁合金在水溶液中腐蚀的关键因素有 2 点: 1) 表面保护膜的形成, 镁基体腐蚀后表面会生成腐蚀产物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 但该产物膜并不致密, 对镁合金的防护有限, 因而所有能促进腐蚀产物膜更厚、更致密、更具保护性的措施均有可能提升镁及镁合金的耐蚀性; 2) 腐蚀微电偶的形成, 纯镁中的杂质和镁合金中的第二相粒子与镁基体间形成的腐蚀微电偶会加速镁基体的腐蚀, 因而所有会导致更多腐蚀电偶形成的措施均有可能造成镁合金耐蚀性的下降。

从以上文献可以看出, 尽管 ECAP 可以带来细小的等轴晶组织和第二相颗粒, 但由于镁合金的室温低塑性, 超细晶镁合金往往只有在较高温度才能通过 ECAP 获得。由于高温会导致不彻底的动态再结晶, 因而恒温下通过 ECAP 加工后镁合金的晶粒尺寸还是相对较大, 良好的组织细化效果需要有效的加工路径和较高的加工道次。亚微米级的超细晶镁合金可以通过逐道次降温挤压的方式获得。同时, 由于 ECAP 加工镁合金存在临界尺寸效应, 初始材料的晶粒尺寸会极大地影响最终的细化效果, 因此在 ECAP 加工前需通过适当的热处理尽可能地减小初始晶粒尺寸。从加工后镁合金的腐蚀倾向来看, 晶粒尺寸显然不是唯

一影响耐蚀性的因素, 镁合金的成分、第二相的有无和分布情况、组织的演变都有可能对耐蚀性造成影响。

从合金成分的角度看, 纯镁及含有铝或稀土等致钝性元素的合金, 如 AM 系 (Mg-Al-Mn)、AZ 系 (Mg-Al-Zn)、WE 系 (Mg-Y-RE) 和 ZE 系 (Mg-Zn-RE) 均在 ECAP 加工后表现出了优于初始态的耐蚀性。Gopi 等<sup>[18,30]</sup>研究了 AM 系列镁合金在  $0.1\text{ mol/L NaCl}$  溶液中的腐蚀行为, 结果表明, ECAP 加工致使了细小等轴晶和均匀分布的二次相颗粒, ECAP 加工的样品具有更高的耐腐蚀性。浸泡腐蚀试验结果显示, ECAP 处理的样品由于形成了抑制腐蚀的保护膜, 腐蚀速率较低。Zhu 等<sup>[36]</sup>研究了 Mg-Zn-Y-Nd 镁合金在 SBF 溶液中的腐蚀行为, 结果表明, 由于 ECAP 加工后均匀、细小的微观结构, 样品呈现出均匀腐蚀, 析氢速率减小。Silva 等<sup>[10]</sup>研究了 CP Mg 在  $3.5\%\text{ NaCl}$  中的腐蚀行为, 结果表明, 随着晶粒尺寸减小, 晶界增多, 促进了更连贯氧化层的形成, 提高了样品的耐蚀性。Cubides 等<sup>[15]</sup>研究了 ECAP 对 AZ91 镁合金耐蚀性的影响, 结果表明, 随着 ECAP 挤压次数的增加, 晶粒细化, 产生更均匀的再结晶微观结构。此外, 在动态再结晶晶界处, 分散良好的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  第二相的高体积分数还可以诱导富铝氧化层的形成, 其保护能力比  $\text{MgO/Mg}(\text{OH})_2$  层更高。同时, 增加变形应变水平可促进合金表面形成更具保护性的氧化膜, 从而提高样品的耐蚀性。Torkian 等<sup>[19]</sup>研究得出, 双通道 ECAP 和 UFG 结构的 WE43 样品, 除了具有适当的力学性能外, 还表现出较低的体内生物降解速率。Dobatkin 等<sup>[20]</sup>研究了经不同 SPD 处理后的 WE43 镁合金在胚胎牛血清中的体外降解情况, 结果表明, 经过 ECAP 处理的 WE43 比未处理的 WE43 拥有更低的降解速率, 浸泡 4 周后, 质量损失率仅有  $0.2\%\pm 0.04\%$ 。Prithivirajan 等<sup>[22]</sup>则研究了 ECAP 加工后的晶粒取向和晶粒细化对典型的稀土镁合金 ZE41 在不同浓度氯化钠溶液中腐蚀行为的影响, 结果表明, ZE41 镁合金在 4 道次 ECAP 加工后, 晶粒尺寸降至  $10\text{ }\mu\text{m}$ , 晶粒取向介于 (0001) 和 (2-1-10) 之间; 8 道次加工的样品, 其晶粒尺寸进一步降为  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ , 但取向多为 (2-1-10)。电化学试验结果表明, 4 道次加工的样品的耐蚀性最佳, 8 道次加工后, 样品的耐蚀性下降, 但仍优于铸态。

对于此类镁合金而言, 在不同的加工参数下进行组织细化的过程中, 变形晶粒内部产生大量的位错, 这些位错不断演化为位错缠结、位错胞、位错壁和亚晶界, 最终形成新的晶界, 这些高能量的晶格缺陷同时也为腐蚀提供了更多的成核点。经过 ECAP 处理后, 镁合金的晶界明显增多, 且分布更加均匀, 镁基体与晶界处的第二相之间形成了大量微小的腐蚀电偶, 使得腐蚀保护层的生成更迅速、更均匀, 加速钝化膜的形成, 致使氯离子穿过膜层的阻力增大, 从而

改善基体的耐腐蚀性能。随着腐蚀产物的生成积累,氧化膜表面会产生横向拉应力,破坏氧化膜的生成,对镁合金的耐蚀性产生不利的影响。然而镁合金在 ECAP 剪切挤压过程中会产生残余压应力,由于残余压应力的裂纹闭合效应能够中和因氧化膜生长产生的横向拉应力,因此残余压应力的产生也有利于提高基体耐蚀性。同时,ECAP 工艺能大幅降低镁合金的表面粗糙度,减少合金与溶液的接触面积,降低局部腐蚀的几率,从而提高基体的耐蚀性。

与上述样品相反,对于以 ZK60 为代表的一系列 Mg-Zn 系合金,在 ECAP 加工后均表现出了耐蚀性下降的趋势。Li 等<sup>[28]</sup>研究了 ZK60 经连续 ECAP 挤压后在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为,由于 ECAP 加工后的 ZK60 样品具有更多的晶体缺陷,应变诱导的晶粒细化降低了合金的耐蚀性。Shen 等<sup>[37]</sup>研究了在 Hank's 溶液中,经过 ECAP 挤压后, Mg-1.5Zn-0.5Y-0.5Zr 镁合金的腐蚀情况。结果表明,第二相分布变化在腐蚀过程中起主导作用。对于高合金化 Mg 合金,第二相分布变化使得其耐蚀性增强;对于低合金化 Mg 合金,则是超细晶粒导致耐蚀性降低。Němeca 等<sup>[38]</sup>研究了合金元素 Zn 对二元 Mg-Zn 合金剧烈塑性变形后耐蚀性的影响,结果表明,ECAP 后所有样品的耐蚀性均降低,这可能跟 Zn 不是钝化元素有关,另外样品的晶粒仍较粗大。Ramesh 等<sup>[27]</sup>研究了 ECAP 对 Mg-Zn-Si 耐蚀性的影响,由于应变诱导的晶粒细化,样品中的晶体缺陷更多,样品的耐蚀性随着 ECAP 挤压道次的增加而降低。Vaughana 等<sup>[34]</sup>研究了混合路径对镁合金 Mg-ZKQX6000 耐蚀性的影响,结果表明,ECAP 后镁合金的晶粒得到细化,但微观组织并未均匀细化,由于微电偶腐蚀的加速,第二相的细化似乎会导致腐蚀速率增加。同时,沉淀细化优先沿着剪切带发生,剪切区也会对耐腐蚀性产生不利影响。

对于这类合金,在晶粒细化的过程中所产生的各种非平衡和高能缺陷(如位错、孪晶、亚晶界)可以作为快速原子扩散通道,增加 UFG 镁合金的化学腐蚀活性,对腐蚀介质也更为敏感。这些化学腐蚀活性会加速氯离子和水分子的扩散,产生更多的氢,破坏保护层,从而使其在腐蚀介质中的耐蚀性低于初始态合金。因此,镁合金的初始成分可能对 ECAP 加工后样品耐蚀性的变化起主导性作用。对于纯镁及含有铝或稀土等致钝性元素的合金,ECAP 加工会促进生成更致密的保护膜,因而可以提升镁合金的耐蚀性。对不含此类元素的 Mg-Zn 系合金,由于生成了更多的腐蚀微电偶,ECAP 加工引起的第二相颗粒细化和分布会加速镁合金的腐蚀。在成分相似的情况下,第二相变化情况的影响可能较晶粒尺寸和织构演变的影响更大。第二相的细化和均匀分布可使钝化保护膜的生成更加均匀和致密,从而降低局部腐蚀的倾向。

## 1.2 HPT 加工

高压扭转(High-Pressure Torsion, HPT)是在变形体高度方向施加压力的同时,通过主动摩擦作用在其横截面上施加一扭矩,促使变形体产生轴向压缩和切向剪切变形的剧烈塑性变形工艺。通过 HPT 进行组织细化,镁合金的微观组织主要受扭转圈数、静水压力、温度、转速等工艺参数的影响,进而影响镁合金的耐蚀性。与 ECAP 加工相比,HPT 在室温即可对镁合金进行多道次加工,因而可以获得更加细小的晶粒组织。

近 5 年来,经 HPT 加工后镁合金的腐蚀研究情况见表 2。表 2 中,所有样品的加工温度均为室温, $N$  表示 HPT 加工道次, $\omega$  为加工转速, $P$  为加工压力, $d$  为加工后样品的平均晶粒尺寸。表中的趋势(Tendency)指在同样的腐蚀条件下,HPT 加工后的样品与初始态样品相对比后的腐蚀倾向,Better 表示加工后耐蚀性变好,Worse 表示加工后耐蚀性变差,Equal 或 Same 则表示加工前后耐蚀性变化不大。由表 2 可见,纯镁是近 5 年来研究较充分的对象,而镁合金方面,AZ 系、Mg-Zn 系和 Mg-Ca 及 Mg-Sr 的合金也有所报道。除了 Ojdanic 等<sup>[39]</sup>的研究之外,其他研究都采用了 5 转或者 10 转等较高的 HPT 道次,以获得均匀、细小的组织。大多数的研究都采用了 1 r/min 以上的转速来尽可能降低 HPT 加工过程中的温度效应,压力也多保持在较高的水平。经 HPT 加工后,大多数的镁合金可以获得非常细小的亚微米级甚至接近纳米级的晶粒尺寸。但在加工后样品的腐蚀倾向上,尽管 HPT 加工可以带来相较 ECAP 加工更加细小的晶粒尺寸,但加工后样品的耐蚀性同前述 ECAP 加工后的样品表现出了相似的趋势。

表 2 HPT 加工后镁合金的腐蚀情况总结  
Tab.2 Summary of corrosion behavior of HPT processed magnesium alloys

Materials	$N$	$\omega$ / ( $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$P$ / GPa	$d/\mu\text{m}$	Tendency	Ref.
CP-Mg	10			0.51	Better	
AZ91	10	2	6	0.10	Better	[11]
AZ31	10			0.13	Better	
ZK60	5			0.16	Worse	
CP Mg	5	1	6	1.6	Equal	[33]
CP Mg	10	2	6	0.56	Better	[10]
CP Mg				1.8±0.5/ 0.59±0.12	Worse	
Mg-1Ca	5	1	6	0.171±0.052	Better	[26]
Mg-2Sr				0.720±0.180	Better	
Mg-Zn-Ca	10	1	2.6	~1-3	Worse	[40]
Mg5Zn0.3Ca				—	Same	
Mg5Zn	0.5	0.2	4	—	Same	[39]
Mg0.3Ca				—	Same	

Lopes 等<sup>[11]</sup>采用 HPT 加工技术对纯镁及 AZ31、AZ91、ZK60 镁合金进行了组织超细化处理, 结果表明, 在 Hank 溶液中, HPT 处理提高了纯镁和 AZ31、AZ91 镁合金的耐蚀性, 但加速了 ZK60 镁合金的腐蚀。Ahmadkhaniha 等<sup>[33]</sup>通过 HPT 处理, 将纯镁的晶粒尺寸从毫米细化至几微米, 1 转或 5 转 HPT 加工对镁的晶粒尺寸没有显著影响。在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱结果表明, HPT 处理对纯镁的耐蚀性没有显著影响。同时推论残余应力的存在或高位错密度的引入, 可能对腐蚀行为产生比晶粒尺寸或织构更大的影响。Silva 等<sup>[10]</sup>研究得出, 经 HPT 处理的纯镁表面形成了均匀的腐蚀产物层, 提高了纯镁的耐蚀性。Li 等<sup>[26]</sup>研究了 HPT 对纯镁、Mg-Ca 合金和 Mg-Sr 合金耐蚀性的影响。他们推测, 由于粗晶和细晶混合的微观结构, 导致 HPT 加速了纯镁的腐蚀。对于 Mg-Ca 合金和 Mg-Sr 合金, 由于晶粒细化, 且分布更加均匀, 微电偶均匀腐蚀, 超细晶的微观结构促进了更均匀的表面腐蚀层的形成, 为基体提供了有效的保护。Brunner 等<sup>[40]</sup>研究了 HPT 对 Mg-Zn-Ca 镁合金耐蚀性的影响情况, 结果表明, 经过 HPT 加工后, 材料中特别是晶界处引入了大量的开放体积缺陷, 这些缺陷与腐蚀产物层内形成的裂纹和空隙等结构缺陷一起导致腐蚀速率增强, 明显降低了材料的耐蚀性。Ojdanic 等<sup>[39]</sup>的研究表明, 在 SBF 溶液中, 经过 HPT 处理的 Mg5Zn0.3Ca 样品在 7 d 内的腐蚀速度大于铸态和固溶样品; 在更长时间浸泡后, HPT 及后续时效处理样品的腐蚀速度低于铸态和固溶态样品。对于 Mg5Zn, HPT 样品在浸泡初期的腐蚀速度小于铸态样品, 但长期几乎无差别。对于 Mg0.3Ca, 各样品的腐蚀速度全程无明显差别。

由以上文献可见, 对于纯镁, 晶粒尺寸较小且组织较均匀的样品, 在 HPT 加工后均表现出了更好的耐蚀性, 但对于尺寸较大或者组织不均匀的样品, 加工后的耐蚀性并未提高。对于含铝的 AZ 系合金, HPT 加工与 ECAP 加工类似, 同样可以带来更好的保护膜和较好的第二相分布, 因而可以提高耐蚀性。对于 Mg-Zn 系合金, 由于腐蚀产物没有类似钝化膜的效果, HPT 加工引起的大量缺陷会加速镁合金的腐蚀。

### 1.3 其他 SPD 技术

目前 SPD 及其衍生技术已有 40 多种, 除了较为常见的 ECAP 和 HPT 加工以外, 其他 SPD 技术也被广泛应用于镁合金的腐蚀相关研究。近 5 年来, 其他 SPD 加工后镁合金在水溶液中的腐蚀情况见表 3, 其中既包含了诸如多轴等温锻造 (MIF)、高温静水循环膨胀挤压 (HCEE)、累积通道压焊 (ACCB) 等整体的塑性变形技术, 也包含超声表面滚压 (USRP)、剧烈喷丸处理 (SSP)、超声表面轧制工艺 (USRP) 等表面剧烈塑性变形技术 (SSPD)。表 3 中,  $d$  表示

经相应道次 SPD 加工后样品的平均晶粒尺寸, Medium 表示文献所使用的腐蚀介质。RU 为反复墩粗 (Repeated Upsetting); UNSM 为超声纳米晶表面改性 (Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification); FSP 为搅拌摩擦加工 (Friction Stir Processing); FSW 为搅拌摩擦焊 (Friction Stir Welded); MIF 多轴等温锻 (Multi-Axial Isothermal Forging); CEC 循环挤压 (Cyclic Extrusion Compression); CGP 为反复槽压 (Constrained Groove Pressing); SSP 为剧烈喷丸处理 (Severe Shot Peening); SPB 为剧烈塑性抛光 (Severe Plasticity Burnishing); HRDSR 为高比差速轧制 (High-Ratio Differential Speed Rolling); USRP 为超声表面轧制工艺 (Ultrasonic Surface Rolling Process); WSPT 为温喷丸处理 (Warm Shot Peening); HCEE 为静水循环膨胀挤压 (Hydrostatic Cyclic Expansion Extrusion); HCEC 为静水循环挤压 (Hydrostatic Cyclic Extrusion Compression); RS 为旋转模锻 (Rotary Swaging); BPP 为球抛光工艺 (Ball Polishing Process)。

Fakhar 等<sup>[29]</sup>研究了 ZK60 经过 RU 处理后, 由于晶粒细化且存在与腐蚀性溶液接触的更多非基面织构, 材料的耐蚀性下降。Hou 等<sup>[41]</sup>研究了经 UNSM 处理的 AZ31B 镁合金在 SBF 和 0.1 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀行为, 结果表明, AZ31B 的耐蚀性未受到 UNSM 处理的影响。Eivani 等<sup>[21]</sup>针对 WE43 镁合金的研究表明, 由于第二相颗粒尺寸的减小和再分布, FSP 处理降低了微电偶腐蚀的倾向, 提高了保护性产物层的耐蚀性和均匀性。Lingampalli 等<sup>[42]</sup>采用 FSW 技术, 将 ZM21 镁合金的晶粒细化, 同样提高了样品的耐蚀性。Merson 等<sup>[43]</sup>研究了 Mg-1Zn-0.2Ca 镁合金经过 MIF 处理后, 由于晶粒细化的集体效应以及金属相间腐蚀电偶数的减少, 材料的腐蚀速率降低。Bin 等<sup>[44]</sup>利用 CGP 加工 AZ31 镁合金的研究表明, 晶粒尺寸和耐蚀性之间没有明显的相关性。Liu 等<sup>[12]</sup>对 AZ31 和 AZ91 镁合金进行剧烈喷丸处理 (SSP) 后研究则表明, 在 3.5% NaCl 溶液中, AZ31 合金的纳米结构表层能迅速形成相对稳定、致密的钝化膜。与 AZ31 合金不同, 由于第二相的大小和分布保持不变, SSP 处理对 AZ91 合金耐蚀性的影响不大。Ye 等<sup>[13]</sup>采用超声表面滚压工艺 (USRP) 对 AZ31B 镁合金进行表面处理, 结果表明, USRP 使材料表面粗糙度降低, 其带来的晶粒细化和剧烈的塑性变形, 提高了 AZ31B 的耐蚀性。Peral 等<sup>[31]</sup>研究了温喷丸处理对 AZ31 镁合金耐蚀性的影响, 结果表明, 无论处理温度如何, 所有 SP 处理试样的腐蚀速率 (CR) 都远高于未喷丸试样, 可能是由于 SP 处理引起的最高表面粗糙度值造成的。同时他们提出, 为了评估 SP 对 AZ31 试样腐蚀性能的影响, 必须考虑表面粗糙度、晶粒尺寸和残余应力等表面特性, 并指出光滑的表面

表 3 其他 SPD 加工后镁合金的腐蚀情况总结  
Tab.3 Summary of corrosion behavior of other SPD processed magnesium alloys

Materials	SPD	$d/\mu\text{m}$	Medium	Tendency	Reason	Ref.
ZK60	RU	2.8 (5 pass)	PBS	Worse	More non-basal planes	[29]
AZ31B	UNSM	—	SBF/0.1 mol/L NaCl	Equal	—	[41]
WE43	FSP	1.41 (6 pass)	SBF	Better	Fine size of second phase particles	[21]
ZM21	FSW	31.27 nm	3.5wt.% NaCl	Better	Fine grain	[42]
ZK60	MIF	5.0±0.3 (two-step)	0.9wt.% NaCl	Better	—	[23]
Mg-1Zn-0.2Ca	MIF	2.9±1.6 (5 pass)	Ringer solution	Better	Sharply reduces number of corrosion nucleation sites	[43]
Mg-Zn-Y-Nd	CEC	1 (4 pass)	SBF	Better	Homogeneous microstructure	[36]
AZ31	CGP	1.6 (3 pass)	Hank's solution	Same	—	[44]
AZ31	SSP	0.103	3.5wt.% NaCl	Better	Compact passive film could form quickly on the nanostructured surface layer	[12]
AZ91		0.120		Same	The size and distribution of $\beta$ -phases kept unchanged	
AZ31B	USRP	< 1	5wt.% NaCl	Better	Surface roughness, smooth surface, surface morphology, residual compressive stress	[13]
AZ31	WSPT	<4	Ringer's solution	Worse	Surface roughness, grain size and residual stresses	[31]
AZ31	SSP	11±2	0.9wt.% NaCl	Worse	Higher surface roughness	[32]
AZ31B	SPB	—	5wt.% NaCl	Better	Dramatically reduced grain size and strongly basal-textured grain orientation	[14]
AZ91	HCEE	1-2.5	3.5wt.% NaCl	Better	Grain refinement, compressive residual stresses, the existence of the second phase particles	[16]
AZ91	HCEC	—	3.5wt.% NaCl	Better	Grain refinement, compressive residual stresses, existence of the second phase particles	[17]
Mg-2Zn-2Gd	MAF	0.7	SBF	Better	Formation of apatite layer	[45]
ZK60	MIF	5.0 ± 0.3	0.9wt.% NaCl	Better	The formation of the homogeneous fine-grain fully recrystallized microstructure	[24]
LA143	ACCB	—	3.5wt.% NaCl	Better	Grain refinement	[25]
ZX40	ECAP+RS	10±5.5	0.9wt.% NaCl	Better	Chemical purity and phase composition	[46]
Mg-4Zn-1Si	ECAP+BBP	3.3	SBF	Better	Similarity in grain size and induced compressive residual stresses	[27]

有利于降低腐蚀速率。Bagherifard 等<sup>[32]</sup>研究得出, 剧烈喷丸处理导致样品表面粗糙度较高, 降低了样品的表面耐蚀性。Pu 等<sup>[14]</sup>的研究表明, AZ31 在抛光后, 由于晶粒尺寸显著减小和强烈的基面织构晶粒取向, 同时由于残余应力的影响, 样品的耐蚀性显著提高。Siahsarani 等<sup>[16-17]</sup>分别采用高温静水循环膨胀挤压 (HCEE) 和静水循环挤压 (HCEC) 研究了 AZ91 镁合金的耐蚀性, 由于晶粒细化、第二相粒子的均匀分布和压应力作用, AZ91 镁合金的耐蚀性显著提高。Trivedi 等<sup>[45]</sup>研究了 Mg-2Zn-2Gd 镁合金在 MAF 加工后的耐蚀性, 富镁界面促进了钙磷镁磷灰石的形核和生长, 减少了超细晶合金的进一步降解。Merson 等<sup>[24]</sup>研究得出, MIF 导致 ZK60 镁合金微观结构细化, 增加了大角度晶界的分数, 降低了第二相的尺寸和分布不均匀性, 从而促进了镁合金表面合理均匀的保护层的形成, 提高了材料的整体耐蚀性, 但该保护层仍远不是一般意义上的钝化层。Mineta 等<sup>[25]</sup>采用累积通道

压焊 (ACCB) 研究 LA143 镁合金得出, 随 ACCB 循环次数的增多, 由于晶界密度的增加, 其耐腐蚀性提高, 并得到在纳米晶材料晶界和位错等晶体缺陷处快速形成钝化层有助于提高耐腐蚀性的结论。

另外, 还有研究人员将 2 种塑性变形技术结合使用的相关报道。Vinogradov 等<sup>[46]</sup>将 ZX40 镁合金放在第一步热等通道角挤压 (ECAP) 和第二步室温旋锻的混合变形工艺中, 其研究结果表明, 镁合金总体耐腐蚀性也有所提高, 但程度较小。Ramesh 等<sup>[27]</sup>将 Mg-4Zn-1Si 放在第一步 ECAP 和第二步球抛光的混合变形工艺中, 其研究结果表明, 在 ECAP 处理后由应变引起的晶体缺陷和高能位错的存在, 样品的耐蚀性降低, 钢球抛光后由于残余压应力的增加以及保护表面的低粗糙度, 样品的耐腐蚀性提高。

由以上的文献可知, 与 ECAP 和 HPT 加工类似, 大体上镁合金的成分依然是控制其腐蚀的主要因素。对于含致钝性元素的 AZ 系和 Mg-RE 系合金, 大多

数 SPD 加工均可以提升其耐蚀性, 少数例外在于 AZ31<sup>[31-32]</sup>, 但这 2 例均为表面剧烈塑性变形技术加工, 此时表面粗糙度成为重要的腐蚀影响因素。针对 ECAP 和 HPT 加工后耐蚀性均下降的 Mg-Zn 系合金, 如 ZK60<sup>[23-24]</sup>和 Mg-Zn-Ca<sup>[43]</sup>合金, 利用 MIF 技术进行 2 道次加工后, 合金的耐蚀性均得到了提升。因此, 该技术值得更多的关注, 尤其是对于那些 ECAP 或 HPT 加工后无法提升耐蚀性的镁合金。在形变织构的影响方面, 文献[29]和[14]均提到了非基面织构对耐蚀性的不利影响, 这与 ECAP 加工部分文献[22]的结

论一致。

2 超细晶镁合金的防护

2.1 热处理

SPD 加工后的热处理可能会在残余应力和第二相粒子的分布上影响镁合金的微观结构, 进而影响合金的耐蚀性。表 4 列出了近年来文献中涉及的 SPD 加工后热处理对超细晶镁合金耐蚀性的影响分析。

表 4 热处理对 SPD 加工后镁合金耐蚀性的影响  
Tab.4 Effects of heat treatment on corrosion resistance of SPD processed magnesium alloys

Materials	SPD	Treatment	Medium	Tendency	Reason	Ref.
ZK60	ECAP	Aged at 453 K for 8 h	3.5wt.% NaCl	Better	Reduction of stress and better film protection	[28]
AZ31	CGP	Annealing at 473 K for 15 and 30 min	Hank's solution	Same	—	[44]
ZK60	HRDSR	Pre-SS+ post annealing at 523K	Hank's solution	Better	Uniform precipitate particle distribution	[47]

Li 等<sup>[28]</sup>的研究表明, 对 ECAP 加工的 ZK60 样品进行时效处理后, 得益于残余应力的消除和更致密的保护膜生成, 时效样品的耐蚀性相较 ECAP 样品有所提升。Bin 等<sup>[44]</sup>利用 CGP 加工 AZ31 镁合金的研究表明, 后续的热处理会降低样品在浸泡初期的腐蚀速率。Choi 等<sup>[47]</sup>的研究表明, ZK60 镁合金在经 HRDSR 与预先热处理(预固溶+水淬)相结合的工艺加工后, 形成了具有高热稳定性的超细晶粒微观结构。其研究指出, 对于沉淀物颗粒分布均匀的加工样品, HRDSR 之后的退火工艺有效降低了样品的腐蚀速率。但对于加工后基体中颗粒分布不均匀的样品, 退火过程中将形成双峰晶粒度分布, 导致在晶界处形成腐蚀电偶对, 从而加速合金的腐蚀。

2.2 表面改性

提高镁合金耐腐蚀性除了改变自身内部晶粒尺

寸、微观结构以及元素种类外, 对其进行表面改性也是一种行之有效的方法。它通过在基底金属与腐蚀介质之间提供一层阻挡层来保护基底金属免受腐蚀环境的影响。近年来, 针对 SPD 加工后超细晶镁合金的表面改性研究见表 5。表 5 中, LSP 表示激光冲击喷丸(Laser Shock Peening); SFT 表示滑动摩擦处理(Sliding Friction Treatment); WA 表示水退火(Water Annealing)。

在表面改性技术中, 微弧氧化(MAO)是一种绿色环保、工艺简单高效的新型表面处理技术。它通过弧光放电产生的瞬时高温高压作用在镁及其合金表面, 原位生长出以基体金属氧化物为主要成分的陶瓷膜层。这样的陶瓷膜层与基体结合力强、韧性高、结构致密, 并具有良好的耐磨、耐蚀、抗高温冲击和耐高压绝缘等特性, 能够很好地将基体材料与环境介质隔开, 达到防止金属材料腐蚀的目的。此外, MAO

表 5 表面改性对 SPD 加工后镁合金耐蚀性的影响  
Tab.5 Effects of surface modification on corrosion resistance of SPD processed magnesium alloys

Materials	SPD	Treatment	Medium	Tendency	Reason	Ref.
Mg-Zn-Si	ECAP	Ball burnishing	SBF	Better	Similarity in grain size and induced compressive residual stresses.	[27]
AZ91D	ECAP	MAO	3.5wt.% NaCl	Better	The higher compactness and thickness of the coating, the finer $\beta$ -phase.	[48]
AZ80	LSP	MAO	SBF	Better	Refinement of alloy microstructure, MAO bio-coating with HA and K2TiF6 additions.	[49]
CP Mg	SFT	MAO	SBF	Better	Grain refinement and the MAO process.	[50]
AZ91D	ECAP	MAO	3.5wt.% NaCl	Better	Uniform size and distribution of micro-pores; high-energy defects raise the driving force to form the MAO coating.	[51]
Mg-2Zn-Mn-Ca-Ce	ECAP	WA	Hanks' solution	Better	Uniformly distributed fine secondary-phase particles. Thick, compact and free of penetrative cracks coatings.	[52]



工艺几乎不会改变处理后合金基体的微观结构和力学性能。综上所述,通过剧烈塑性变形技术与 MAO 工艺相结合,可以获得力学性能提高、耐蚀性提高的 UFG 镁合金。

实际上,晶粒细化后的镁基体的晶粒尺寸大小、微观结构形态及分布等方面发生了严重的变化,使得在微弧氧化过程中的放电可能与铸态试样不同。研究发现,微弧放电过程受第二相的形态和分布的影响,超细晶的镁基体与第二相的存在使微弧放电过程均匀,从而在超细晶镁合金表面形成致密、微孔均匀的微弧氧化层。同时,超细晶镁合金中储存的高能缺陷能够增加 MAO 涂层的最佳成核位置,也有利于 MAO 涂层的形成,使镀层更厚、更致密,从而提高镁合金的耐蚀性。Jiang 等<sup>[48]</sup>利用 ECAP 工艺在超细晶 AZ91D 镁合金基体表面生成微弧氧化涂层,由于晶粒细化和内部高能缺陷有利于 MAO 的形成,促使 UFG 镁合金上的涂层更厚、更致密,提高了基体的耐蚀性。Xiong 等<sup>[49]</sup>采用激光冲击强化(LSP)预处理,随后采用微弧氧化(MAO)方法在 AZ80 镁合金表面制备了复合生物涂层。LSP/MAO 复合生物涂层由于其自身与 LSP 间细晶粒层接触的修复性能,可以在中间细晶粒引起的受损区域形成致密的钝化膜。一方面,细晶粒层具有高密度的钝化膜形核位置,导致高比例的钝化层和低腐蚀速率。另一方面,细晶粒尺寸降低了腐蚀性离子( $\text{Cl}^-$ )吸附在表面,促进了致密钝化膜的形成,显著提高了其耐蚀性。Cao 等<sup>[50]</sup>将滑动摩擦处理(SFT)与 MAO 相结合,得到了性能优良的 FG-MAO 涂层,与 CG-MAO 样品的表面形貌和元素组成没有明显变化。然而,FG 层有力地促进了优良 MAO 涂层的形成,其具有优异的结合性能和更大的厚度。因此,改性后的 FG-MAO 样品具有更高的耐蚀性。Ma 等<sup>[51]</sup>采用微弧氧化(MAO)工艺,成功地在粗晶铸态 AZ91D 镁合金和 ECAP 制备的 UFG 镁合金上形成了氧化膜。相比之下,晶粒细化使微弧放电形成的涂层具有大小和分布均匀的微孔,孔隙的数量减少,UFG 镁合金涂层的致密性和厚度提高。在 3.5% NaCl 溶液中浸泡后,经 ECAP 加工处理的超细晶 AZ91D 合金表面的 MAO 涂层比粗晶铸

态试样表面制备的涂层的耐蚀性更好。

超细晶镁合金在微弧氧化过程中,由于晶粒细化和第二相的均匀分布,产生了超细火花,使微孔尺寸相比于粗晶涂层明显减小,且分布更加均匀,还能避免因粗晶分布不均所产生的剧烈放电造成的大开孔现象,使得微弧氧化涂层更加致密均匀。同时,由于超细晶镁合金的剧烈塑性变形,内部存在大量的高能缺陷,提高了氧化驱动力,促进了涂层的致密化和增厚。因此,SPD 加工后的镁合金表面 MAO 涂层的耐蚀性显著提高。

也有研究人员将剧烈塑性变形与其他的表面技术相结合。Song 等<sup>[52]</sup>对 Mg-2Zn-Mn-Ca-Ce 合金采用等通道角挤压(ECAP)和水退火相结合的工艺路线,结果表明,ECAP 加工后的合金晶粒细小,晶界密度高,可以为水退火提供更高的驱动力来促进涂层成核和增厚过程。同时,由于晶界的高密度性质,涂层的成核方式更为均匀。因此,生成的涂层趋于更均匀和致密,基体的耐蚀性更高。Ramesh<sup>[27]</sup>研究了 Mg-Zn-Si 镁合金在 ECAP 与 BB 相结合的工艺加工后的耐蚀性,由于晶粒尺寸相似,以及抛光过程中引起的残余压应力,材料的耐蚀性增强。

## 2.3 其他处理

最后,以粉末为原料制备超细晶镁基复合材料也是一种新型的防护尝试,但目前只有极少的文献有所叙述,见表 6。

Torabi 等<sup>[53-54]</sup>采用 CEC+ECAP+FE 相结合的方法,分别通过混合不同含量的 HA、Zn 和 Mg 粉末,对粉末混合物进行了固结。由于晶粒细化,基体减少了电偶腐蚀,加速了表面氧化层的形成,且与基体结合更加牢固。同时,得到添加元素含量过多,耐蚀性会降低的结论。Straumal 等<sup>[55]</sup>采用湿法化学沉积工艺,在 WE43 粉末表面包覆纳米氧化层,粉末被压缩成固体样品,并在室温下通过高压扭转变形,氧化层沉积和高压扭转变形对合金的改性改变了样品的相组成和性能。与纯 WE43 相比,HPT 加工后所有氧化物改性样品的耐腐蚀性都更高,其中  $\text{TiO}_2$  改性的试样具有最好的显微硬度和耐蚀性。

表 6 粉末固化制备超细晶镁基复合材料的腐蚀情况  
Tab.6 Corrosion of UFG Mg based composite via powder consolidation

Material	SPD	Treatment	Medium	Tendency	Reason	Ref.
Mg-HA	CEC+ECAP+FE	2 wt.%, 5 wt.%, and 10wt.% HA and heated up to 400 °C	Hank's solution	Better	The grain refinement, hydrox-yapatite particles work like reinforcement.	[53]
Mg-Zn	CEC+ECAP+FE	3 wt.%, 7 wt.%, and 15wt.%Zn and heated up to (400±2) °C	Hank's solution	Better	The grain refinement, modifying zinc percentage.	[54]
WE43	HPT	Wet chemical deposition process, composites with a different proportion of $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO, $\text{TiO}_2$ and MgO	0.9wt.% NaCl	Better	The oxide in metals	[55]

### 3 总结与展望

剧烈塑性变形技术能将镁合金晶粒细化到亚微米或纳米级, 是提高镁合金强度的有效途径。同时, 剧烈塑性变形技术所产生的组织超细化会改变镁合金的晶粒尺寸、第二相分布等微观结构, 进而影响镁合金的耐蚀性。但是最终镁合金所展现出的耐蚀性却因镁合金类型的差异而不同。镁合金的初始成分可能对 SPD 加工后样品耐蚀性的变化起主导性作用。对于纯镁及含有铝或稀土等致钝性元素的合金, 绝大多数 SPD 加工在组织超细化的过程中所产生的各种非平衡和高能缺陷(如位错、孪晶、亚晶界)可以作为快速原子扩散通道, 增加 UFG 镁合金的化学腐蚀活性, 基体较高的活性也有助于钝化保护膜的形成, 弥补基体耐蚀性的不足, 加强对基体的保护作用, 从而实现腐蚀自抑制。但对不含此类元素的合金体系(如 Mg-Zn 系合金), 由于生成了更多的腐蚀微电偶, ECAP 或 HPT 加工引起的第二相颗粒细化和分布会加速镁合金的腐蚀, 但 MIF 加工可以提升此类合金的耐蚀性。在成分相似的情况下, 组织的均匀性或者第二相的变化情况的影响可能较晶粒尺寸和织构演变的影响更大。细小且均匀分布的第二相可能对镁合金的耐蚀性更为有利。在其他条件相同的情况下, 本文涉及到的研究均指出, SPD 加工导致的非基面织构会引起耐蚀性的下降。

如果仅仅依靠 SPD 加工后镁合金自身的耐蚀性来实现镁合金在腐蚀介质中的长期应用可能是不够的, 需要其他方法来进一步提高镁合金的耐蚀性, 可以考虑将塑性变形技术与热处理或表面改性等技术相结合。热处理可以进一步优化 SPD 加工后镁合金的微观组织, 同时可以消除加工引起的内应力, 而表面改性则可以在镁合金表面生成一层保护膜来抵挡腐蚀性离子的侵蚀。现有的研究表明, 对于 MAO 和水热工艺而言, 剧烈塑性变形技术引入的大量高能缺陷可以作为涂层形核的位点, 因而可以促使在超细晶基体表面生长出相较粗晶的初始态基体表面更厚、更致密的耐蚀性涂层。目前在超细晶镁合金防护方面的研究还远不充分, 需要更多的关注。最后, 在目前的镁合金腐蚀研究中所用到的腐蚀介质和腐蚀试验方法仍不统一, 尤其是不同研究中体外降解试验使用的模拟体液种类繁多, 这给文献间的直接对比造成了困难。因此, 急需行业共同研究, 制定一个统一的标准。

#### 参考文献:

- [1] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 89: 92-193.
- [2] CAO Fu-yong, SONG Guang-ling, ATRENS A. Corrosion and Passivation of Magnesium Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 835-845.
- [3] RADHA R, SREEKANTH D. Insight of Magnesium Alloys and Composites for Orthopedic Implant Applications – a Review[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, 5(3): 286-312.
- [4] NI Xiao-yu, ZHANG Yan-hong, PAN Chang-wang. The Degradable Performance of Bile-Duct Stent Based on a Continuum Damage Model: A Finite Element Analysis[J]. *International Journal for Numerical Methods in Biomedical Engineering*, 2020, 36(8): e3370.
- [5] LANGDON T G, FURUKAWA M, NEMOTO M, et al. Using Equal-Channel Angular Pressing for Refining Grain Size[J]. *JOM*, 2000, 52(4): 30-33.
- [6] EDALATI K, HORITA Z. A Review on High-Pressure Torsion (HPT) from 1935 to 1988[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 652: 325-352.
- [7] SAITO Y, UTSUNOMIYA H, TSUJI N, et al. Novel Ultra-High Straining Process for Bulk Materials — Development of the Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(2): 579-583.
- [8] LANGDON T G. Twenty-Five Years of Ultrafine-Grained Materials: Achieving Exceptional Properties through Grain Refinement[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(19): 7035-7059.
- [9] MANSOOR P, DASHARATH S M. A Review Paper on Magnesium Alloy Fabricated by Severe Plastic Deformation Technology and Its Effects over Microstructural and Mechanical Properties[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 356-364.
- [10] SILVA C L P, OLIVEIRA A C, COSTA C G F, et al. Effect of Severe Plastic Deformation on the Biocompatibility and Corrosion Rate of Pure Magnesium[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(10): 5992-6003.
- [11] LOPES D R, SILVA C L P, SOARES R B, et al. Cytotoxicity and Corrosion Behavior of Magnesium and Magnesium Alloys in Hank's Solution after Processing by High-Pressure Torsion[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(8): 1900391.
- [12] LIU Can-can, ZHENG Hui, GU Xin, et al. Effect of Severe Shot Peening on Corrosion Behavior of AZ31 and AZ91 Magnesium Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770: 500-506.
- [13] YE Han, SUN Xu, LIU Yong, et al. Effect of Ultrasonic Surface Rolling Process on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of AZ31B Mg Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 372: 288-298.
- [14] PU Z, SONG G L, YANG S, et al. Grain Refined and Basal Textured Surface Produced by Burnishing for Improved Corrosion Performance of AZ31B Mg Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 192-201.
- [15] CUBIDES Y, ZHAO De-xin, NASH L, et al. Effects of Dynamic Recrystallization and Strain-Induced Dynamic Precipitation on the Corrosion Behavior of Partially

- Recrystallized Mg-9Al-1Zn Alloys[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(4): 1016-1037.
- [16] SIAHSARANI A, SAMADPOUR F, MORTAZAVI M H, et al. Microstructural, Mechanical and Corrosion Properties of AZ91 Magnesium Alloy Processed by a Severe Plastic Deformation Method of Hydrostatic Cyclic Expansion Extrusion[J]. *Metals and Materials International*, 2021, 27(8): 2933-2946.
- [17] SIAHSARANI A, FARAJI G. Processing and Characterization of AZ91 Magnesium Alloys via a Novel Severe Plastic Deformation Method: Hydrostatic Cyclic Extrusion Compression (HCEC)[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(5): 1303-1321.
- [18] GOPI K R, NAYAKA H S, SAHU S. Corrosion Behavior of ECAP-Processed AM90 Magnesium Alloy[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43(9): 4871-4878.
- [19] TORKIAN A, FARAJI G, PEDRAM M S. Mechanical Properties and in Vivo Biodegradability of Mg-Zr-Y-Nd-La Magnesium Alloy Produced by a Combined Severe Plastic Deformation[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(3): 651-662.
- [20] DOBATKIN S V, LUKYANOVA E A, MARTYNENKO N S, et al. Strength, Corrosion Resistance, and Biocompatibility of Ultrafine-Grained Mg Alloys after Different Modes of Severe Plastic Deformation[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 194: 012004.
- [21] EIVANI A R, MEHDIZADE M, CHABOK S, et al. Applying Multi-Pass Friction Stir Processing to Refine the Microstructure and Enhance the Strength, Ductility and Corrosion Resistance of WE43 Magnesium Alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 12: 1946-1957.
- [22] PRITHIVIRAJAN S, NARENDRANATH S, DESAI V. Analysing the Combined Effect of Crystallographic Orientation and Grain Refinement on Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of ECAPed ZE41 Mg Alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(4): 1128-1143.
- [23] LINDEROV M, VASILEV E, MERSON D, et al. Corrosion Fatigue of Fine Grain Mg-Zn-Zr and Mg-Y-Zn Alloys[J]. *Metals*, 2017, 8(1): 20.
- [24] MERSON D, VASILIEV E, MARKUSHEV M, et al. On the Corrosion of ZK60 Magnesium Alloy after Severe Plastic Deformation[J]. *Letters on Materials*, 2017, 7(4): 421-427.
- [25] MINETA T, SATO H. Simultaneously Improved Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Mg-Li-Al Alloy Produced by Severe Plastic Deformation[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 735: 418-422.
- [26] LI Wen-ting, LIU Xiao, ZHENG Yu-feng, et al. In Vitro and in Vivo Studies on Ultrafine-Grained Biodegradable Pure Mg, Mg-Ca Alloy and Mg-Sr Alloy Processed by High-Pressure Torsion[J]. *Biomaterials Science*, 2020, 8(18): 5071-5087.
- [27] RAMESH S, ANNE G, KUMAR G, et al. Influence of Ball Burnishing Process on Equal Channel Angular Pressed Mg-Zn-Si Alloy on the Evolution of Microstructure and Corrosion Properties[J]. *Silicon*, 2021, 13(5): 1549-1560.
- [28] LI Xin, JIANG Jing-hua, ZHAO Yong-hao, et al. Effect of Equal-Channel Angular Pressing and Aging on Corrosion Behavior of ZK60 Mg Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(12): 3909-3920.
- [29] FAKHAR N, SABBAGHIAN M. A Good Combination of Ductility, Strength, and Corrosion Resistance of Fine-Grained ZK60 Magnesium Alloy Produced by Repeated Upsetting Process for Biodegradable Applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 862: 158334.
- [30] GOPI K, NAYAKA H. Electrochemical Behaviour of ECAP-Processed AM Series Magnesium Alloy[M]. Berlin: Springer. 2019: 345-358.
- [31] PERAL L B, ZAFRA A, BAGHERIFARD S, et al. Effect of Warm Shot Peening Treatments on Surface Properties and Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 401: 126285.
- [32] BAGHERIFARD S, HICKEY D J, FINTOVÁ S, et al. Effects of Nanofeatures Induced by Severe Shot Peening (SSP) on Mechanical, Corrosion and Cytocompatibility Properties of Magnesium Alloy AZ31[J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 66: 93-108.
- [33] AHMADKHANIHA D, HUANG Yi, JASKARI M, et al. Effect of High-Pressure Torsion on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Cast Pure Mg[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(24): 16585-16597.
- [34] VAUGHAN M W, KARAYAN A I, SRIVASTAVA A, et al. The Effects of Severe Plastic Deformation on the Mechanical and Corrosion Characteristics of a Biodegradable Mg-ZKQX6000 Alloy[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 115: 111130.
- [35] NAIK G M, NARENDRANATH S, SATHEESH KUMAR S S. Effect of ECAP Die Angles on Microstructure Mechanical Properties and Corrosion Behavior of AZ80 Mg Alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(5): 2610-2619.
- [36] ZHU Shi-jie, LIU Qian, QIAN Ya-feng, et al. Effect of Different Processings on Mechanical Property and Corrosion Behavior in Simulated Body Fluid of Mg-Zn-Y-Nd Alloy for Cardiovascular Stent Application[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2014, 8(3): 256-263.
- [37] SHEN Ying, CHEN Jun-xiu, WANG Gui-yang, et al. Effects of ECAP Extrusion on the Mechanical and Biodegradable Properties of an Extruded Mg-1.5Zn-0.5Y-0.5Zr Alloy[J]. *Materials Technology*, 2022, 37(2): 135-142.

- [38] NĚMEC M, JÄGER A, TESARĚ K, et al. Influence of Alloying Element Zn on the Microstructural, Mechanical and Corrosion Properties of Binary Mg-Zn Alloys after Severe Plastic Deformation[J]. *Materials Characterization*, 2017, 134: 69-75.
- [39] OJDANIC A, HORKY J, MINGLER B, et al. The Effects of Severe Plastic Deformation and/or Thermal Treatment on the Mechanical Properties of Biodegradable Mg-Alloys[J]. *Metals*, 2020, 10(8): 1064.
- [40] BRUNNER P, BRUMBAUER F, STEYSKAL E M, et al. Influence of High-Pressure Torsion Deformation on the Corrosion Behaviour of a Bioresorbable Mg-Based Alloy Studied by Positron Annihilation[J]. *Biomaterials Science*, 2021, 9(11): 4099-4109.
- [41] HOU Xiao-ning, QIN Hai-feng, GAO Hong-yu, et al. A Systematic Study of Mechanical Properties, Corrosion Behavior and Biocompatibility of AZ31B Mg Alloy after Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 78: 1061-1071.
- [42] LINGAMPALLI B, DONDAPATI S. Corrosion Behaviour of Friction Stir Welded ZM21 Magnesium Alloy[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46: 1464-1469.
- [43] MERSON D, BRILEVSKY A, MYAGKIKH P, et al. Effect of Deformation Processing of the Dilute Mg-1Zn-0.2Ca Alloy on the Mechanical Properties and Corrosion Rate in a Simulated Body Fluid[J]. *Letters on Materials*, 2020, 10(2): 217-222.
- [44] JIE BIN B S, TAN Y T, FONG K S, et al. Effect of Severe Plastic Deformation and Post-Annealing on the Mechanical Properties and Bio-Corrosion Rate of AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 207: 1475-1480.
- [45] TRIVEDI P, NUNE K C, MISRA R D K. Grain Structure Dependent Self-Assembled Bioactive Coating on Mg-2Zn-2Gd Alloy: Mechanism of Degradation at Biointerfaces[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 315: 250-257.
- [46] VINOGRADOV A, VASILEV E, KOPYLOV V I, et al. High Performance Fine-Grained Biodegradable Mg-Zn-Ca Alloys Processed by Severe Plastic Deformation[J]. *Metals*, 2019, 9(2): 186.
- [47] CHOI H Y, KIM W J. Effect of Thermal Treatment on the Bio-Corrosion and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained ZK60 Magnesium Alloy[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, 51: 291-301.
- [48] JIANG Jing-hua, ZHOU Qi, YU Ji-sen, et al. Comparative Analysis for Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation Coatings on Coarse-Grained and Ultra-Fine Grained AZ91D Mg Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 216: 259-266.
- [49] XIONG Ying, HU Qiang, SONG Ren-guo, et al. LSP/MAO Composite Bio-Coating on AZ80 Magnesium Alloy for Biomedical Application[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 75: 1299-1304.
- [50] CAO Hui-hui, HUO Wang-tu, MA Shu-fang, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Composite Coating on Pure Mg Acquired by Sliding Friction Treatment and Micro-Arc Oxidation[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2018, 11(7): 1232.
- [51] MA Ai-bin, LU Fu-min, ZHOU Qi, et al. Formation and Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation Coating on Equal-Channel Angular Pressed AZ91D Mg Alloy[J]. *Metals*, 2016, 6(12): 308.
- [52] SONG Dan, LI Cheng, LIANG Ning-ning, et al. Simultaneously Improving Corrosion Resistance and Mechanical Properties of a Magnesium Alloy via Equal-Channel Angular Pressing and Post Water Annealing[J]. *Materials & Design*, 2019, 166: 107621.
- [53] TORABI H, HOSEINI M, SADRKHAH M, et al. Microstructure, Mechanical Properties and Bio-Corrosion Properties of Mg-HA Bionanocomposites Fabricated by a Novel Severe Plastic Deformation Process[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3): 2836-2844.
- [54] TORABI H, FARAJI G, MASOUMI A. Processing Characterization of Binary Mg-Zn Alloys Fabricated by a New Powder Consolidation Combined Severe Plastic Deformation Method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832: 154922.
- [55] STRAUMAL P, MARTYNENKO N, KILMAMETOV A, et al. Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of WE43 Alloy Based Composites after High-Pressure Torsion[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2019, 12(18): 2980.

责任编辑: 刘世忠