

# 高温挤压同时提升 Mg-Zn-Mn-Gd-Ca 合金强度与耐蚀性

支葛杰<sup>1</sup>, 张景怀<sup>1,\*</sup>, 包日荣<sup>1</sup>, 何玉莹<sup>1</sup>, 邱鑫<sup>2</sup>, 杨强<sup>2</sup>, 谢金书<sup>3,\*</sup>, 刘淑娟<sup>4,\*</sup>,

章晓波<sup>5</sup>

(1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

(3. 香港理工大学 工业及系统工程学系, 香港 999077)

(4. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(5. 南京工程学院 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 江苏 南京 211167)

**摘要:** 为解决镁合金强度和耐蚀性难以协同提升问题, 通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电子背散射衍射、开尔文探针力显微镜、X 射线光电子能谱仪、拉伸实验、浸泡实验和电化学实验, 研究了挤压温度 (360 °C 和 380 °C) 对 Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca 合金微观组织、力学性能和腐蚀行为的影响。结果表明: 提高挤压温度至 380 °C 最主要微观影响是显著促进  $\alpha$ -Mn 纳米粒子的动态析出; 该析出相钉扎晶界, 抑制晶粒长大; 通过第二相强化和细晶强化共同作用, 合金屈服强度由 202 MPa 提升至 244 MPa; 同时, 合金在 3.5 wt% NaCl 中浸泡稳定后的膜层电阻由 2238 ohm cm<sup>2</sup> 提升至 4811 ohm cm<sup>2</sup>, 腐蚀速率由 1.325 mm·y<sup>-1</sup> 降至 0.839 mm·y<sup>-1</sup>, 含 Mn 氧化物 (MnO 和 MnO<sub>2</sub>) 的引入是膜层防护性提升的原因之一。本研究通过简单改变热挤压工艺, 实现了强度与耐蚀性的同时提升, 为高强耐蚀镁合金设计提供新视角。

**关键词:** 镁合金; 动态析出;  $\alpha$ -Mn; 强度; 耐蚀性

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号:

## 1 引言

镁合金因其低密度、高比强度/比刚度及良好的生物相容性等优异特性, 在航空航天、交通运输、3C 电子及生物医疗等领域展现出广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>。然而, 较低的绝对强度与较差的耐蚀性能严重制约了其进一步规模化应用<sup>[5,6]</sup>。迄今为止, 由于强化机制与耐蚀性提升路径之间通常存在冲突, 通过单一工艺实现镁合金强度与耐蚀性能的同时提升仍面临巨大挑战。

镁合金的强度与耐蚀性能普遍呈现显著的负相关关系, 其核心原因在于提升强度的微观结构往往会加剧微电偶腐蚀的发生。合金化是提升镁合金强度的有效手段, 然而合金化元素形成的微米级强化相 (如 Al-Mn 相<sup>[7]</sup>、Mg-RE 相<sup>[8]</sup>等) 多数作为阴极相, 与镁基体构成电偶对, 诱发微电偶腐蚀, 从而加速镁基体的腐蚀进程<sup>[9]</sup>。Srinivasan 等<sup>[10]</sup>的研究表明, 在铸态 Mg-Gd-Zn 合金中, 当 Gd 元素含量从 2% 增加至 10% 时, 合金强度显著提升, 但由于第二相体积分数的明显增加, 导致合金微电

偶腐蚀加剧, 腐蚀速率加快 6-9 倍。因此, 传统观点认为更多第二相的引入对耐蚀性是不利的。另外, 最近的研究表明, 腐蚀膜的保护性是提升镁合金耐蚀性能的关键因素。Xu 等<sup>[11]</sup>研究发现, 在 Mg-2Zn-0.4Mn-0.1Sr 合金中添加 1 wt% Gd, 可促进形成更为致密的含 Gd 腐蚀产物膜, 从而显著提升合金的耐蚀性能。Zhao 等<sup>[12]</sup>研究表明, 通过添加 0.5 wt% Sm, Mg-4Al-0.8Ca-0.3Mn 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中的腐蚀速率由 2.67 mm·y<sup>-1</sup> 显著降低至 0.26 mm·y<sup>-1</sup>, 这主要源于含 Sm 合金表面形成的致密非晶腐蚀膜更具保护性。

近年来, 低合金化 Mg-Zn-Ca 系合金因具有良好加工成形性、优异力学性能和低廉成本等优点得到了广泛关注<sup>[13]</sup>。但低合金化 Mg-Zn-Ca 系合金也存在耐蚀性能差的缺点, 这一缺点严重制约低合金化 Mg-Zn-Ca 系合金的进一步发展。低合金化 Mg-Zn-Ca 系合金耐蚀性较差的主要原因在于其表面腐蚀产物膜的保护性能不足<sup>[14]</sup>。Li 等<sup>[15]</sup>的研究表明, Mg-2Zn-0.5Ca 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡初期 (前 12 h) 析氢量较低, 然而由于

收到初稿日期:

基金项目: 黑龙江省自然科学基金 (LH2023E059); 国家自然科学基金 (52471126, 52401171); 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室开放基金 (ASMA202502); 吉林省科技发展计划 (20250305003JH)

作者简介: 支葛杰, 男, 2001 年生, 硕士, 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: zhigejie@hrbeu.edu.cn

其腐蚀膜保护性不足,随着浸泡时间延长至 24 h,膜层发生破裂,导致腐蚀速率急剧上升。目前,一些报道涉及稀土(RE)和 Mn 等元素对 Mg-Zn-Ca 基合金力学与腐蚀行为的影响研究。例如,Zhao 等<sup>[16]</sup>研究了添加 1 wt% Gd 元素对挤压态 Mg-6Zn-0.5Ca-1Mn 合金性能的影响:Gd 的引入抑制动态再结晶过程,细化了再结晶晶粒,同时强化了基体组织,使合金屈服强度从 259 MPa 提高至 336 MPa,腐蚀速率由  $31.68 \text{ mm}\cdot\text{y}^{-1}$  降低至  $24.54 \text{ mm}\cdot\text{y}^{-1}$ ,实现了强度与耐腐蚀性能的协同提升,但耐蚀性仍处于较低水平。Mn 元素作为镁合金中常用元素,一般认为其添加可有效与合金中的 Fe 等有害杂质形成金属间化合物,从而净化熔体,改善耐腐蚀性能<sup>[17]</sup>。Cho 等<sup>[18]</sup>研究了添加 0.8 wt% Mn 对 Mg-4Zn-0.5Ca 合金在 Hank's 溶液中腐蚀行为的影响;结果表明,Mn 的引入促进含 Mn 氧化膜的形成,显著改善膜层的致密性,从而提高了合金耐蚀性。

当前通过单一工艺(如挤压)同时提升镁合金强度与耐腐蚀性能仍面临巨大挑战,其核心矛盾在于传统的强化手段(如引入微米级第二相)往往会加剧微电偶腐蚀。然而,近期研究显示,纳米尺度析出相因与基体电势差更小、分布更弥散,在实现强化的同时,对耐蚀性的负面影响显著弱化,甚至可能通过调控腐蚀膜结构提升防护性能<sup>[19]</sup>,这一现象在低合金化 Mg-Zn-Mn-Gd-Ca 系合金中,特别是通过调控热加工工艺诱导动态析出的途径尚未被充分探索。基于此,本文的研究目的在于研究挤压温度对 Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca 合金微观组织、力学性能及腐蚀行为的影响,重点阐明高温挤压诱导的纳米  $\alpha$ -Mn 相动态析出现象,为开发高性能镁合金提供了新的设计思路。

## 2 实验

在  $\text{CO}_2$  和  $\text{SF}_6$  气氛的保护下在电阻炉中将商业纯 Mg (99.98 wt%)、纯 Zn (99.90 wt%)、Mg-30Ca (wt%)、Mg-5Mn (wt%)和 Mg-21.9Gd (wt%)中间合金熔化,制备 Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca (wt%)合金铸锭。当熔体完全熔化后,在  $740^\circ\text{C}$  下手动搅拌 10 min,形成均匀的熔融液,并在此温度下静置 30 min,使熔体纯净并促进杂质上浮。冷却至  $710^\circ\text{C}$  后,将熔体浇铸到内径为 90 mm 的水冷钢模具中。利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Thermo iCAP 7400)对铸锭的实际成分进行分析,结果列于表 1。将铸锭在  $420^\circ\text{C}$  下均质 24 h,然后在  $480^\circ\text{C}$  下再均质 2 h,随后用  $100^\circ\text{C}$  水淬火。将均质化处理后的铸锭,分别在  $360^\circ\text{C}$  和  $380^\circ\text{C}$  的温度下进行挤压,挤压比为 28:1,出模速度为  $0.1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。根据挤压温度不同,合金分别命名为 ZMKX360 合金和 ZMKX380

合金。

通过配备能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, Tescan Amber)和透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200X)观察样品的微观结构和元素分布,并通过 GMS3 软件对高分辨图像进行傅立叶变换(FFT)。采用电子背散射衍射(EBSD, Oxford Symmetry)测定样品的晶粒尺寸、结构和位错密度,并利用 AztecCrystal 软件对 EBSD 结果进行分析。通过扫描开尔文探针力显微镜(SKPFM, Dimension Icon)在双扫描模式下测量第二相与 Mg 基体

表 1 Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca 合金各元素化学成分

Table 1 Chemical composition of Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca alloy (wt%)

Alloy	0.3Ca alloy (wt%)					
	Zn	Mn	Gd	Ca	Fe	Mg
Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca	2.22	0.95	0.72	0.35	0.05	balance

的电势差。通过 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical)分析合金的第二相组成,测试的扫描范围( $2\theta$ )为  $10^\circ\text{-}90^\circ$ ,扫描速率为  $1^\circ/\text{min}$ 。

沿挤压方向(ED)从挤压棒材上机械加工得到标距段尺寸为  $15 \text{ mm}\times 6 \text{ mm}\times 2 \text{ mm}$  的拉伸试样。室温拉伸实验使用 AG-X-plus 拉伸机进行,在室温(约  $25^\circ\text{C}$ )下进行,应变速率为  $1\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。为确保数据准确性,对两种挤压态合金分别测试了至少三个有效试样。

采用浸泡实验测试合金在 3.5 wt% NaCl 溶液(室温, 168 h)中的腐蚀行为,得到析氢和失重结果。根据挤压棒材的实际情况,试样尺寸为  $30 \text{ mm}\times 13.5 \text{ mm}\times 3 \text{ mm}$ ,所有实验均保证至少三次平行重复。浸泡完成后,通过 200 g/L  $\text{CrO}_3$  和 10 g/L  $\text{AgNO}_3$  组成的清洗液去除腐蚀产物以计算失重腐蚀速率( $P_W$ )。同时,通过每 12 h 记录析氢体积,计算析氢腐蚀速率( $P_H$ )。为维持溶液浓度稳定,腐蚀液每 24 h 更换一次。相关腐蚀速率计算公式如下:

$$P_H = \frac{2.279V_H}{T} \quad (1)$$

$$P_W = \frac{3.65W}{ATD} \quad (2)$$

其中, $V_H$  为氢气析出速率( $\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), $W$  为损失质量( $\text{mg}$ ), $A$  为试样表面积( $\text{cm}^2$ ), $T$  为浸泡时间( $\text{d}$ ), $D$  为合金密度( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。

使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ThermoFisher)测试腐蚀膜层中各元素信号。采用 XPS 分析软件 Avantage 进行数据的分峰拟合,使用 C 1s 峰(峰的标准值为  $284.8 \text{ eV}$ )进行峰矫正。

采用 CS350H 型电化学工作站(Corrtest instrument co.),在 3.5 wt% NaCl 溶液中进行电化学实验。电化学测试采用标准三电极系统:铂电极为辅助电极,饱和甘

汞电极为参比电极，暴露面积为  $1 \text{ cm}^2$  的合金试样为工作电极。对不同浸泡时间的试样，在开路电位 (OCP) 稳定后，进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试，频率范围为 100 kHz 到 0.01 Hz，激励信号振幅为 10 mV。测得 EIS 数据使用 Zsimpwin 软件进行拟合分析。动电位极化扫描的扫描范围为相对 OCP $\pm 0.5 \text{ V}$ ，扫描速率为  $1 \text{ mV s}^{-1}$ 。

### 3 结果与分析

#### 3.1 合金的微观结构

图 1 为 ZMKX360 与 ZMKX380 合金的 XRD 图谱。尽管 XRD 结果仍需进一步验证，但可推断两种合金的第二相组成基本一致，主要包括  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$  及  $\alpha\text{-Mn}$  相<sup>[20-22]</sup>。为进一步分析第二相的形貌、分布及成分，采用 SEM-EDS 进行表征，结果如图 2 所示。ZMKX360 与 ZMKX380 合金中均存在大量 (亚) 微米级第二相，其形貌与分布特征相似。按尺寸可分为两类：一类为沿挤压方向呈条带状分布的小尺寸粒子 ( $0.5 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ )，另一类为随机分布的较大块状粒子 ( $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ )。

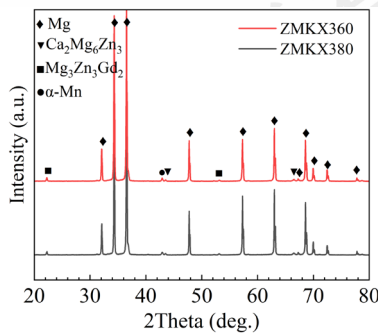


图 1 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of ZMKX360 and ZMKX380 alloys

EDS 结果结合 XRD 分析表明，条带状分布粒子为  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  相，较大块状相为  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$  相。

受限于 SEM 的分辨率，本研究进一步采用 TEM 对合金微观结构进行表征。图 3 展示了 ZMKX360 与 ZMKX380 合金的 TEM 明场像、相应选区电子衍射 (SAED) 图谱、高分辨 TEM 图像及快速傅里叶变换 (FFT) 结果。分析表明，除 SEM 观察到的 (亚) 微米级第二相外，两种合金中均存在纳米级第二相。通过 SAED 与 FFT 鉴定 (图 3c-e)，第二相包括  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  相、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$  相以及 SEM 未能检测到的  $\alpha\text{-Mn}$  相。该结果与 XRD 分析一致，说明  $\alpha\text{-Mn}$  相在合金中主要以纳米尺度存在。在纳米相分布方面，ZMKX380 合金中存在大量尺寸小于  $40 \text{ nm}$  的球状粒子，其数量显著多于 ZMKX360 合金 (图 3a, b)。进一步的 STEM-EDS 分析证实 (图 4a, b)，这些新增的纳米球状粒子均为  $\alpha\text{-Mn}$  相。通过 Image-Pro 软件统计测量，ZMKX380 合金中  $\alpha\text{-Mn}$  粒子的平均粒径 ( $d_p$ ) 为  $20.49 \text{ nm}$ ，粒子中心间距 ( $L_p$ ) 为  $139.21 \text{ nm}$ ；而 ZMKX360 合金中  $\alpha\text{-Mn}$  相的对应值分别为  $40.48 \text{ nm}$  和  $347.83 \text{ nm}$ 。结果表明，ZMKX380 合金中  $\alpha\text{-Mn}$  相更细小、数密度更高、分布更弥散。首先，两种挤压温度下 Mn 在镁基体中的固溶度相近 ( $360 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  时 Mn 的固溶度分别为  $0.19\%$  和  $0.21\%$ )，即热力学过饱和度差异不大；同时更高的挤压温度 ( $380 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 增强了 Mn 原子的扩散能力 (Mn 在 Mg 中扩散系数  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  时约为  $3.3 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $380 \text{ }^\circ\text{C}$  时增至  $1.1 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>[23]</sup>)，从而增强了析出动力学。这使得在相同的挤压变形过程中， $380 \text{ }^\circ\text{C}$  下 Mn 原子能够更快速地向形核点聚集，导致形核率显著增加，最终形成数量更多、尺寸更细小的纳米  $\alpha\text{-Mn}$  粒子。而  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  下由于原子活动能力较弱，析出过程相对迟缓，导致粒子数量较少且易于长大。通

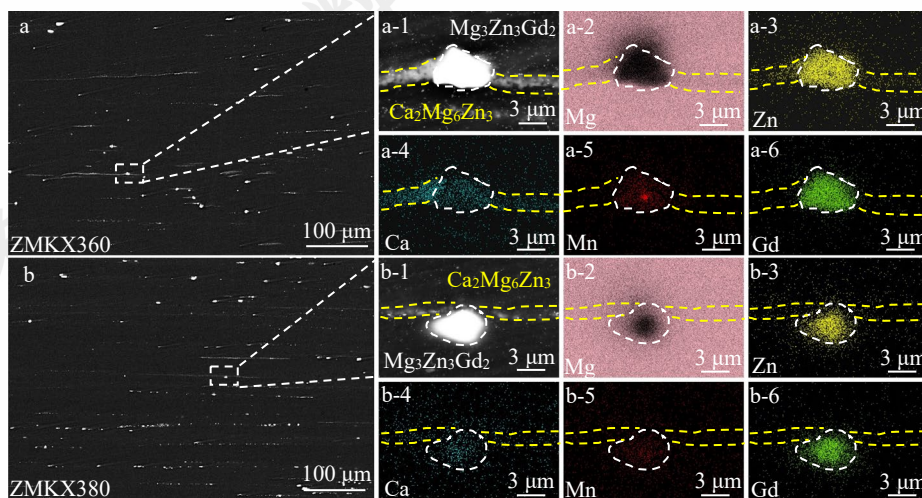


图 2 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的 SEM 图像和相应的 EDS 面分布图  
Fig.2 SEM images and corresponding EDS mappings of (a~a-6) ZMKX360 and (b~b-6) ZMKX380 alloys

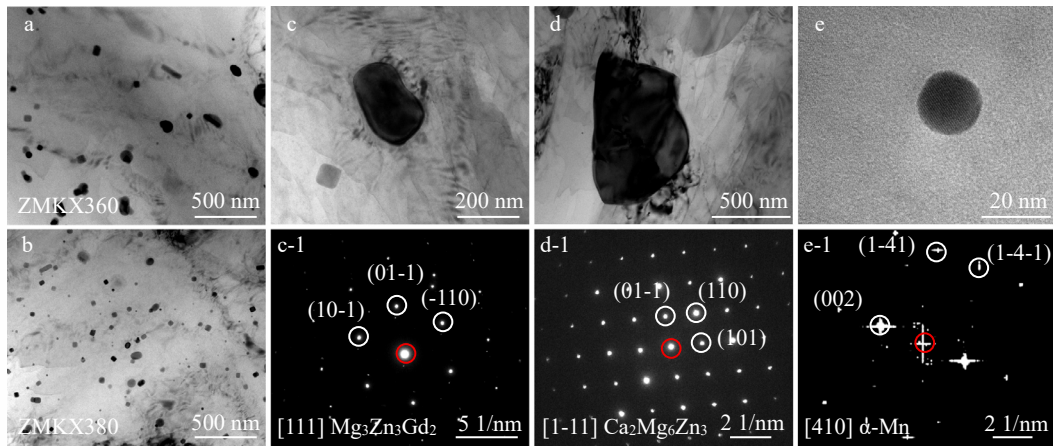


图 3 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的 TEM 明场像及对应的 SAED 和高分辨 TEM 及对应的 FFT

Fig.3 TEM analyses of ZMKX360 and ZMKX380 alloys: (a, b) bright-field TEM images; (c, d) bright-field TEM images and corresponding SAED patterns of ZMKX360; (e) high-resolution TEM and corresponding FFT of ZMKX380

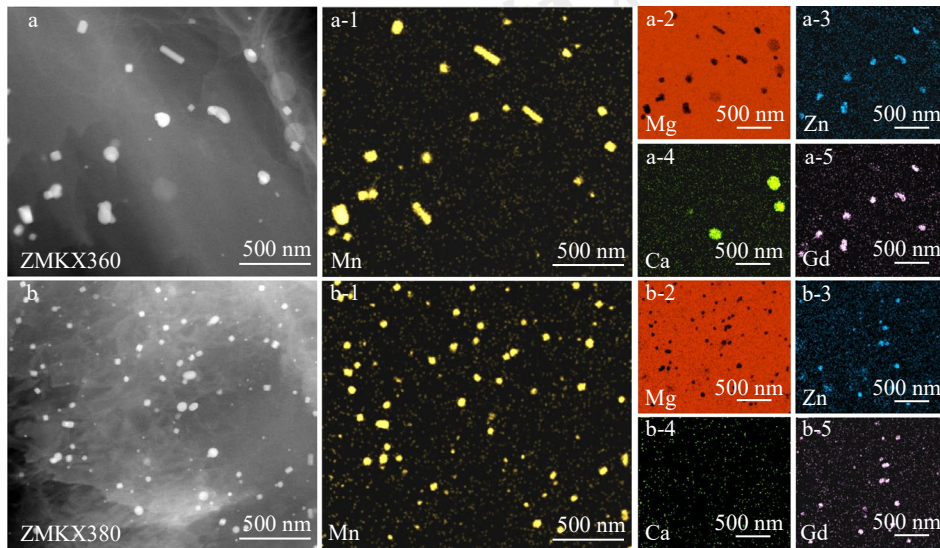


图 4 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的 STEM 图像和相应的 EDS 面分布图

Fig.4 STEM images and corresponding EDS mappings of (a-a-5) ZMKX360 and (b-b-5) ZMKX380 alloys

过图 4 的 STEM 可以直接观察到, ZMKX380 合金中的  $\alpha$ -Mn 相更细小、分布更弥散。此外, 我们通过定量统计多个区域进一步证实, ZMKX360 合金中  $\alpha$ -Mn 粒子的面积分数为 1.74%, 而 ZMKX380 合金中则升至 4.12%。该数据直接证明, 380 °C 挤压确实诱发了更多的  $\alpha$ -Mn 纳米粒子动态析出。该现象与 Xu 等<sup>[24]</sup>的研究结果一致, 他们发现在 400 °C 挤压的 Mg-6Zn-3Sn-0.9Mn 合金中动态析出的  $\alpha$ -Mn 相和 Mg<sub>2</sub>Sn 相, 比在 300 °C 和 350 °C 下的析出相更加细小弥散。这些表明, 适当提高挤压温度有助于形成更优异的沉淀相形貌和分布。

图 5 展示了 ZMKX360 与 ZMKX380 合金的 EBSD 分析结果。图 5(a, b) 分别为两种合金的反极图 (IPF) 取向图, 显示其微观组织均为完全动态再结晶结构。ZMKX360 与 ZMKX380 合金的平均晶粒尺寸分别为

4.80  $\mu$ m 与 3.91  $\mu$ m。该结果与常规认知相悖, 通常高温挤压会导致晶粒尺寸增大, 而本研究观察到晶粒细化, 表明动态析出更多的  $\alpha$ -Mn 纳米粒子通过钉扎晶界更有效抑制了晶粒长大, 与 (亚) 微米级 Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> 和 Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub> 相引发的粒子激发形核 (PSN) 机制共同作用, 使 ZMKX380 合金获得了更细小的晶粒组织。图 5(c, d) 为两种合金相对于挤压方向 (ED) 的 IPF 图。ZMKX360 与 ZMKX380 合金均大致呈现  $\langle 01-10 \rangle // ED$  组分的弱织构。图 5(e, f) 为反映局部应变与位错密度分布的核平均取向差 (KAM) 图。ZMKX360 合金的平均 KAM 值为 0.39°, ZMKX380 合金为 0.27°, 表明后者位错密度略低, 局部应变分布更为均匀。

### 3.2 合金的力学性能

图 6 展示了 ZMKX360 与 ZMKX380 合金的拉伸应

力-应变曲线，其拉伸性能数据汇总于表 2。两种合金均表现出优异的力学性能。ZMKX360 合金的屈服强度为 202 MPa，抗拉强度为 271 MPa，断裂延伸率为 38.5%。当挤压温度提高 20 °C 后，ZMKX380 合金的屈服强度与抗拉强度均得到提升，其中屈服强度提高约 20%，达到 244 MPa，抗拉强度增至 303 MPa，延伸率为 33.2%，仍保持优异延展性。

### 3.3 合金的腐蚀行为

#### 3.3.1 浸泡实验中的腐蚀速率

图 7(a, b)分别展示了 ZMKX360 与 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的析氢体积变化曲线和基于析氢与失重法计算的平均腐蚀速率。观察析氢曲线可知，两种合金的析氢趋势基本一致：在腐蚀初期，随着浸泡时间延长，析氢曲线斜率逐渐减小，至 36 h 后趋于稳定，表明两种合金的腐蚀速率在大约 36 h 后均达到较稳定状态。值得注意的是，ZMKX380 合金在屈服强度提高 20% 的同时，其腐蚀速率由 ZMKX360 合金的  $1.325 \text{ mm}\cdot\text{y}^{-1}$  降低至  $0.839 \text{ mm}\cdot\text{y}^{-1}$ ，表现出强度与耐腐蚀性能的协同提升。此外，两种合金基于失重法计算的腐蚀速率均略高于析氢法结果，这可能是由于浸泡过程中部分第二相颗粒脱落导致非腐蚀性质量损失所致<sup>[25]</sup>。

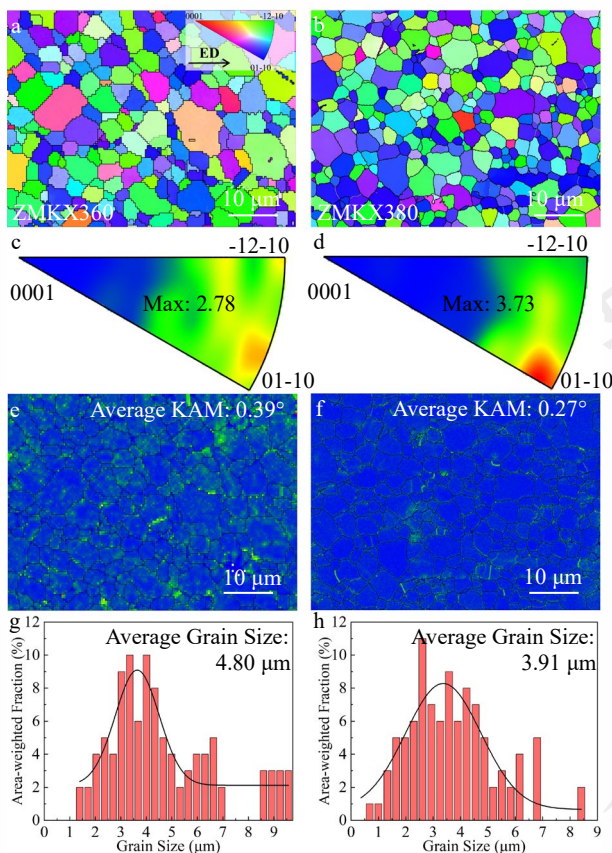


图 5 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的 EBSD 分析

Fig.5 EBSD analyses of ZMKX360 and ZMKX380 alloys: (a, b) IPF

maps with the reference direction parallel to ED; (c, d) IPFs referring to ED; (e, f) KAM maps; (g, h) average grain size distribution maps

#### 3.3.2 腐蚀形态和产物

图 8(a, b)与图 8(e, f)分别展示了 ZMKX360 和 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的未去除腐蚀膜表面形貌。ZMKX360 合金表面腐蚀产物较疏松且分布不均，而 ZMKX380 合金表面腐蚀产物则更为平整致密。进一步高倍观察发现，ZMKX360 合金表面腐蚀产物主体为疏松的片层状和块状结构，而 ZMKX380 合金表面为致密的三棱柱状结构，表明其腐蚀膜具有更优的保护性能。图 8(c, d)与图 8(g, h)分别为两种合金在相同条件下去除腐蚀膜后的表面形貌。ZMKX360 合金表面腐蚀严重，出现大量较深的点蚀坑，腐蚀呈不均匀扩展，最终形成波浪形貌。相比之下，ZMKX380 合金表面较为平整均匀，点蚀坑数量和深度显著减小，未出现明显波浪形貌。

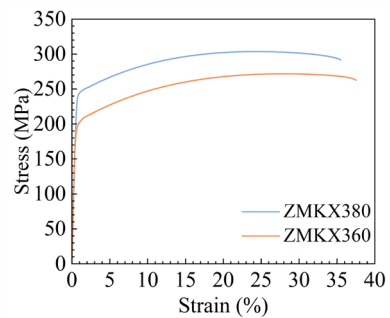


图 6 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Tensile stress-strain curves of ZMKX360 and ZMKX380 alloys

表 2 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of ZMKX360 and ZMKX380 alloys

Sample	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%
ZMKX360	202±2.5	271±3.4	38.5±2.7
ZMKX380	244±4.1	303±4.6	33.2±3.3

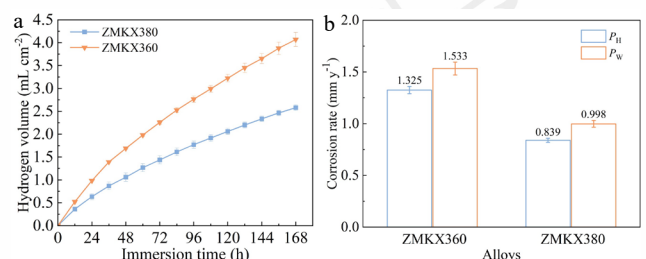


图 7 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 168h 氢气体积随浸泡时间的变化曲线和平均腐蚀速率

Fig.7 (a) Hydrogen volume variation with the immersion time; (b) Average corrosion rate calculated from hydrogen volume and weight loss after immersion in 3.5 wt% NaCl solution for 168 h

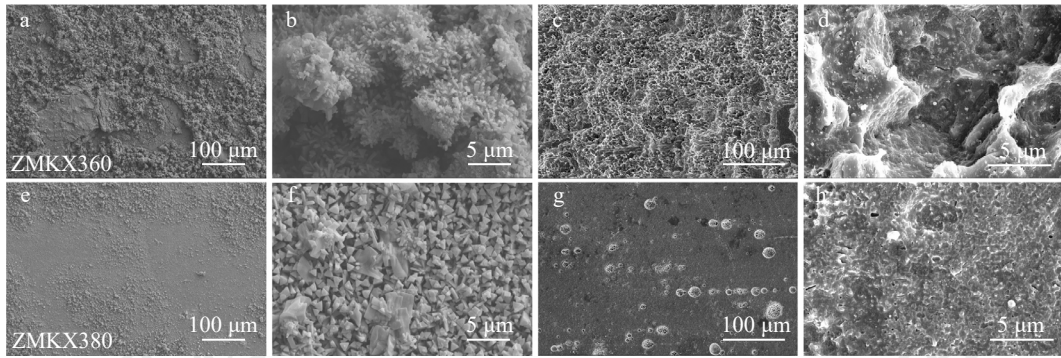


图 8 ZMKX360 和 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的腐蚀形貌

Fig.8 Corrosion morphologies after immersion in 3.5 wt% NaCl solution for 168 h (a, b, e, f) with and (c, d, g, h) without corrosion products of (a)-(d) ZMKX360 and (e)-(h) ZMKX380 alloys

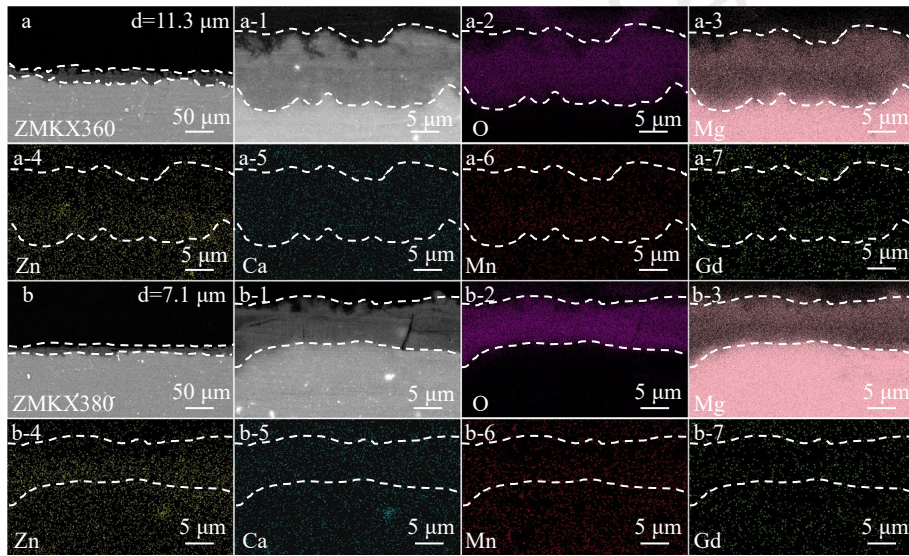


图 9 ZMKX360 和 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的腐蚀膜的截面 SEM 形貌和对应的 EDS 面分布图

Fig.9 SEM images and corresponding EDS mappings of cross-section observation of corrosion films for (a~a-7) ZMKX360 and (b~b-7) ZMKX380 alloys

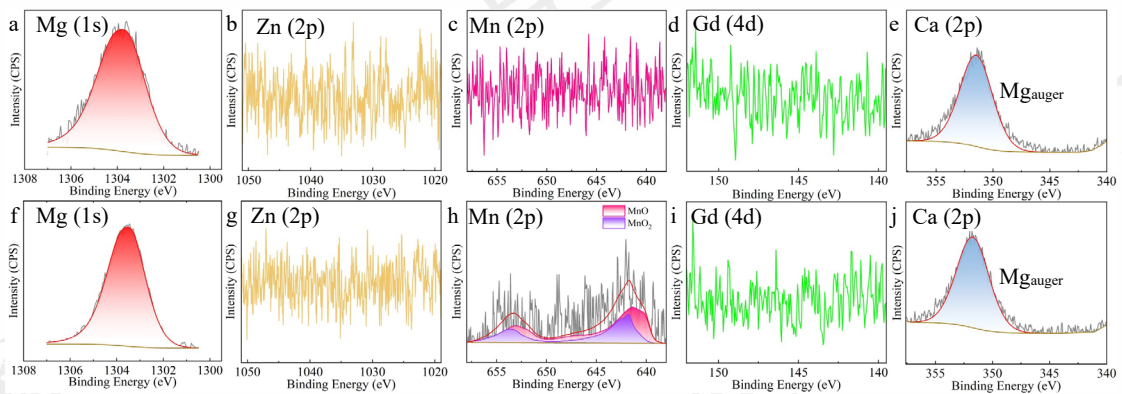


图 10 ZMKX360 和 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的腐蚀产物膜的 XPS 分析

Fig.10 XPS analysis of corrosion product films on (a)-(e) ZMKX360 and (f)-(j) ZMKX380 alloys after 168 h immersion in 3.5 wt% NaCl solution

通过图 9 展示的 ZMKX360 和 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的腐蚀膜截面形貌及相应 EDS 面扫描分析结果可以看出，ZMKX380 合金的腐蚀产物膜更加平整且更薄，平均厚度由 11.3 μm 下降至 7.1

μm。根据 EDS 面扫描分析结果，两种合金的腐蚀产物膜元素组成基本一致。其中 Mg 和 O 元素的信号最强，表明主要腐蚀产物为 MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>。同时观察到合金元素 Mn、Gd、Ca、Zn 在腐蚀膜中的含量很低。

图 10 为 ZMKX360 和 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后的腐蚀产物膜的 XPS 分析。可以发现, ZMKX360 合金的腐蚀产物膜仅检测到了 Mg 元素信号, 说明其腐蚀产物膜组成主要为 MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>。值得注意的是, ZMKX380 合金的腐蚀产物膜不仅检测到了 Mg 元素信号, 还检测到了 Mn 元素信号, 采用 NLLS 算法, 并参考标准谱库数据对峰位、峰宽及峰形进行合理约束, 对 Mn 2p 谱进行了精细解析。拟合结果明确表明, ZMKX380 合金中的 Mn 主要以 MnO 和 MnO<sub>2</sub> 形式存在。总体而言, 腐蚀产物特征与表面形貌观察结果均与析氢/失重分析结论一致, 进一步验证了 ZMKX380 合金具有更优异的耐腐蚀性能。

### 3.3.3 局部电势分布

为深入探究第二相对合金微电偶腐蚀行为的影响, 本研究通过 SKPFM 电势测量技术对合金中第二相进行

了分析。多次重复实验结果表明, ZMKX360 与 ZMKX380 合金中微米级块状 Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub> 相与条带状 Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> 相与镁基体之间的电势差 (PD) 基本一致。如图 11 所示, Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub> 相与 Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> 相均为典型阴极相, 其与基体的平均电势差分别约为 143 mV 与 165 mV, 纳米级的第二相粒子与基体之间的电势差约为 12 mV。由于纳米尺度的第二相粒子过于细小, 我们无法进行原位第二相鉴定确认所测纳米粒子为 α-Mn 相。因此, 进一步通过 TEM-EDS 对 α-Mn 相的腐蚀行为进行观察。图 12 展示了合金样品在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 10 s 后经减薄处理的 TEM 图像及相应 EDS 面分布分析结果。分析表明, α-Mn 相周围区域的氧元素含量并未出现明显富集, 说明纳米级 α-Mn 相与基体之间的电偶腐蚀作用较弱。

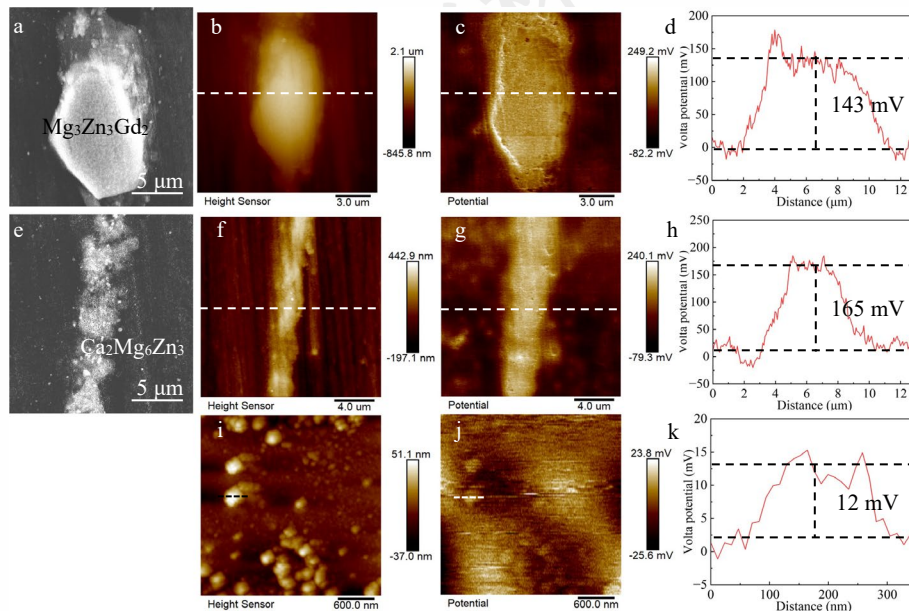


图 11 合金中第二相的 SEM 图像和 SKPFM 表征

Fig.11 SEM images and SKPFM characterization of second phases in ZMKX360 and ZMKX380 alloys: (a, e) SEM images; (b, f, i) surface morphology images; (c, g, j) surface potential maps; (d, h, k) local potential line profiles

### 3.3.4 电化学测试中的腐蚀行为

图 13a 展示了 ZMKX360 和 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的极化曲线。腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $I_{\text{corr}}$ )、钝化膜击穿电位 ( $E_b$ ) 及钝化平台区间 ( $E_b - E_{\text{corr}}$ ) 列于表 3。  $E_{\text{corr}}$  可反映合金的腐蚀倾向, ZMKX380 合金的  $E_{\text{corr}}$  较 ZMKX360 合金正移, 表明其腐蚀倾向更低。极化曲线阳极分支对应镁的溶解过程, ZMKX380 合金在 -1.277 VSCE 处出现  $E_b$ , 其  $E_b - E_{\text{corr}}$  为 167 mV, 而 ZMKX360 合金未出现明显  $E_b$ , 说明 ZMKX380 合金的腐蚀膜保护性能显著优于 ZMKX360 合金。阴极分支反映析氢反应过程,  $I_{\text{corr}}$  通过极化曲线的阴极分支确定, 可反映合金在 3.5 wt% NaCl

溶液中的腐蚀速率变化, ZMKX380 合金的  $I_{\text{corr}}$  较 ZMKX360 合金降低约 37%, 表明其腐蚀速率显著下降。总体而言, ZMKX380 合金具有更高的  $E_{\text{corr}}$ 、较明显钝化区间及更低  $I_{\text{corr}}$ , 说明其在 3.5 wt% NaCl 溶液中具有更优异的耐腐蚀性能。为深入揭示 ZMKX360 与 ZMKX380 合金腐蚀产物膜随浸泡时间的演变规律, 进一步对合金进行了电化学阻抗 (EIS) 测试 (图 13b-d)。两种合金的电化学行为基本一致: 在浸泡 12 至 48 h 期间, 均呈现一个高频容抗弧和一个低频容抗弧, 且容抗弧半径随浸泡时间延长而增大, 36 h 后趋于稳定。然而, ZMKX380 合金的容抗弧半径远大于 ZMKX360 合金, 其浸泡 12 h 时的容抗弧已大于 ZMKX360 合金稳定后的容抗弧, 表

明 ZMKX380 合金具有更强的腐蚀阻抗能力。Bode 图中更高的相位角峰值和更大的低频阻抗模量与 Nyquist 图

变化规律一致，均支持 ZMKX380 合金具有更优的耐腐蚀性能。为进一步分析合金电化学行为的演变机制，采

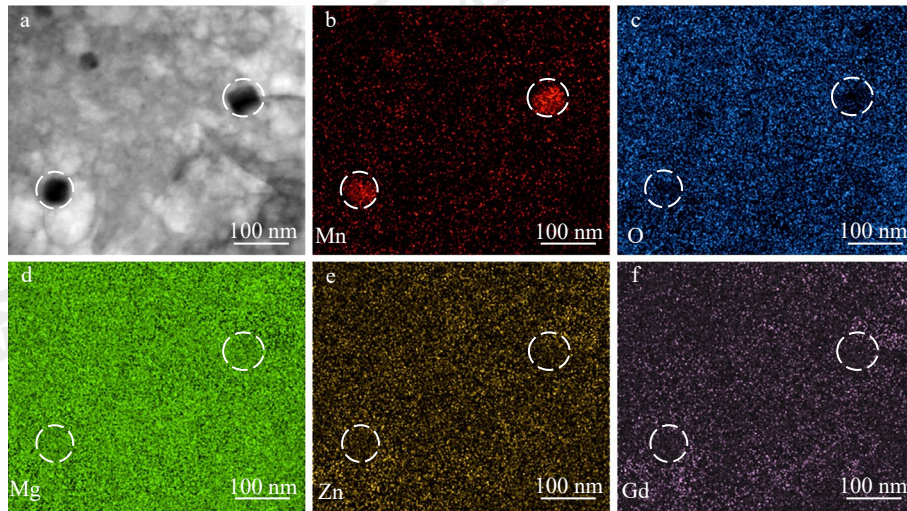


图 12 TEM 样品在 3.5 wt%NaCl 溶液中浸泡 10 s 后再次减薄的 TEM 图像和相应的 EDS 面分布图

Fig.12 (a) TEM image and (b)-(f) corresponding EDS mappings of the TEM sample after 10 s immersion

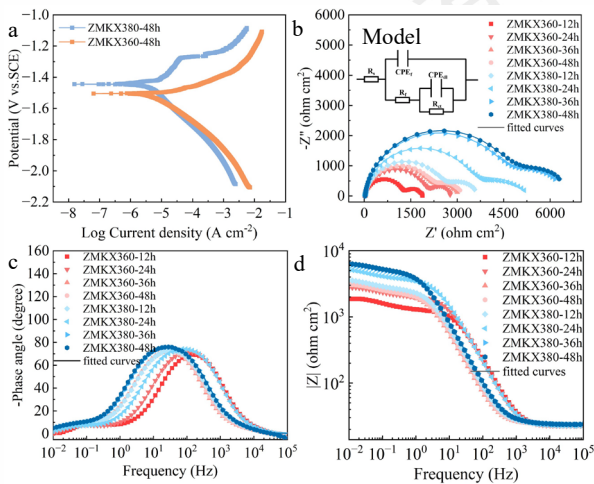


图 13 ZMKX360 和 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的电化学分析

Fig.13 Electrochemical analyses of ZMKX360 and ZMKX380 alloys after immersing in 3.5 wt% NaCl solution for different times: (a) polarization curves; (b) Nyquist plots; (c) Bode phase plots; (d) Bode modulus plots

表 3 ZMKX360 和 ZMKX380 合金 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的极化曲线的拟合结果

Table 3 Fitting result from polarization curves of ZMKX360 and ZMKX380 alloys after immersion in 3.5 wt% NaCl solution for 48 h

Sample states	$E_{corr}$ (V <sub>SCE</sub> )	$I_{corr}$ (μA cm <sup>-2</sup> )	$E_b$ (V <sub>SCE</sub> )	$E_b - E_{corr}$ (mV)
ZMKX380	-1.444	3.587	-1.277	167
ZMKX360	-1.504	5.622	-	-

表 4 ZMKX360 和 ZMKX380 合金 3.5 wt% NaCl 溶液中腐蚀不同时间下的 EIS 曲线的拟合结果

Table 4 Fitting result from EIS plots of ZMKX360 and ZMKX380 alloys at different corrosion times in 3.5 wt% NaCl solution

Alloys	$R_s$ (ohm cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm cm <sup>2</sup> )	$CPE_{dl}$		$R_f$ (ohm cm <sup>2</sup> )	$CPE_f$	
			$Y_{0, dl}$ (μF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> )	$n_{dl}$		$Y_{0, f}$ (μF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> )	$n_f$
ZMKX360-12 h	22.63	618.8	1877	0.81	1237	10.7	0.93
ZMKX360-24 h	22.49	862.8	1881	0.75	1957	11.7	0.93
ZMKX360-36 h	23.47	887.7	2623	0.85	2167	37.0	0.93
ZMKX360-48 h	23.50	921.1	2521	0.81	2238	34.8	0.93
ZMKX380-12 h	23.62	1071	2527	0.80	2578	30.6	0.92
ZMKX380-24 h	24.49	1799	1031	0.62	3471	12.3	0.93
ZMKX380-36 h	24.28	1924	1609	0.75	4641	25.6	0.93
ZMKX380-48 h	24.29	1965	1562	0.75	4811	26.2	0.93

用等效电路（图 13b 插图）对 EIS 结果进行拟合，拟合数据列于表 4。其中， $R_s$  为溶液电阻， $R_{ct}$  为电荷转移电阻， $R_f$  为膜层电阻， $CPE_{dl}$  为双电层电容， $CPE_f$  为膜层电容<sup>[26]</sup>。值得重点关注的是反映腐蚀膜保护性能的  $R_f$  值：两种合金的  $R_f$  在浸泡初期迅速增大，36 h 后趋于稳定，说明其腐蚀膜均具有一定的稳定性；注意到稳定后 ZMKX380 合金的  $R_f$  值（4811 ohm cm<sup>2</sup>）显著高于

ZMKX360 合金 (2238 ohm cm<sup>2</sup>), 表明 ZMKX380 合金的腐蚀膜具有更强的保护作用。综上所述, 电化学测试结果与析氢曲线的腐蚀行为结论一致。

## 4 讨论

在镁合金研究领域, 如何协同提升强度与耐腐蚀性能始终是一项重大挑战。本研究中, 我们仅通过改变直接挤压温度, 便成功实现了挤压态合金强度与耐腐蚀性能的同时优化, 制备出综合性能优异的低合金化 ZMKX380 合金。

### 4.1 强度提升机制

通常来说, 影响镁合金屈服强度的主要因素是晶界 (GB) 强化 ( $\sigma_{GB}$ )、位错强化 ( $\sigma_{Dis}$ )、织构强化 ( $\sigma_{Tex}$ ) 和析出相强化 ( $\sigma_{Orowan}$ ), 公式表示如下<sup>[27]</sup>:

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \sigma_{GB} + \sigma_{Tex} + \sigma_{Dis} + \sigma_{Orowan} \quad (3)$$

镁合金织构强化 ( $\sigma_{Tex}$ ) 主要来自变形的未再结晶区<sup>[28]</sup>。通过 EBSD-IPF 图 (图 5) 可以观察到 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的晶粒都是完全动态再结晶晶粒, 没有未再结晶区, 织构强度很弱。因此, 两种合金的织构强化 ( $\sigma_{Tex}$ ) 都可以忽略不计, 公式简化为:

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \sigma_{GB} + \sigma_{Dis} + \sigma_{Orowan} \quad (4)$$

晶界强化 ( $\sigma_{GB}$ ) 可以通过 Hall-Petch 公式进行计算<sup>[29, 30]</sup>:

$$\sigma_{GB} = kd \frac{1}{2} \quad (5)$$

其中  $k$  和  $d$  分别为 Hall-Petch 斜率和合金的平均晶粒尺寸。Zareian 等<sup>[31]</sup>进行了不同晶粒尺寸 Mg-2Zn-xCa 合金的屈服强度计算, 得到代表摩擦应力的  $\sigma_0$  为 56.64 MPa,  $k$  值为 228.51 MPa  $\mu\text{m}^{1/2}$ 。在合金成分整体相近的情况下, 本研究采用该  $\sigma_0$  和  $k$  值进行强度贡献计算。根据图 5(g, h)所示, ZMKX360 和 ZMKX380 合金的  $d$  值为 4.80  $\mu\text{m}$  和 3.91  $\mu\text{m}$ , 经过计算可得, 晶界强化 ( $\sigma_{GB}$ ) 约为 104.30 MPa 和 114.98 MPa。

位错强化 ( $\sigma_{Dis}$ ) 可以通过以下公式来计算<sup>[25, 32]</sup>:

$$\sigma_{Dis} = MaGb\sqrt{\rho_{GND}} \quad (6)$$

其中  $G$  (剪切模量) 约为 17000 MPa,  $a$  (常数) 约为 0.2,  $b$  (滑移位错的伯氏矢量) 在镁合金中约为 0.32 nm,  $M$  (平均泰勒因子) 约为 2.5,  $\rho_{GND}$  为合金的几何必需位错密度, 根据图 5(e, f)计算得到 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的  $\rho_{GND}$  分别为  $1.06 \times 10^{14}$  和  $0.73 \times 10^{14}$ 。经过计算可以得到, 位错强化 ( $\sigma_{Dis}$ ) 约为 28.00 MPa 和 23.23 MPa。

析出相强化 ( $\sigma_{Orowan}$ ) 可以通过 Orowan 位错绕过机制公式来进行计算<sup>[33-35]</sup>:

$$\sigma_{Orowan} = \frac{MGB}{2\pi\lambda\sqrt{1-\nu}} \lg \frac{d_p}{r_0} \quad (7)$$

其中  $\nu$  (泊松比) 约为 0.3,  $\lambda$  (有效第二相粒子间距) =  $L_p - d_p$ ,  $L_p$  为第二相粒子中心间距,  $d_p$  为第二相颗粒平均直径,  $r_0$  (位错核半径) 在镁合金中与伯氏矢量一致约为 0.32 nm。在本研究中, 尽管还存在其它第二相, 但细小弥散分布的  $\alpha$ -Mn 纳米粒子无疑对第二相强化起着主导作用。根据图 4a-1 和图 4b-1 计算得到, ZMKX360 合金中  $\alpha$ -Mn 粒子的  $\lambda$  值和  $d_p$  值分别为 307.35 nm 和 40.48 nm, ZMKX380 合金中  $\alpha$ -Mn 相的  $\lambda$  值和  $d_p$  值分别为 118.72 nm 和 20.49 nm。经过计算可以得到, 析出相强化 ( $\sigma_{Orowan}$ ) 约为 17.69 MPa 和 47.57 MPa。

最终总的 ZMKX360 和 ZMKX380 合金的屈服强度贡献计算结果如表 5 所示。ZMKX380 合金相较于 ZMKX360 合金的计算屈服强度增量约为 36 MPa, 与实验测得的 42 MPa 增量基本吻合, 两者之间的微小差异可能与间距测量误差、 $k$  值选取等因素有关。计算结果表明, 析出强化是 ZMKX380 合金屈服强度提升的最主要来源, 贡献约 30 MPa 增量; 晶界强化亦发挥一定作用, 提供约 10 MPa 增量。结合微观结构表征结果可以确定, 挤压过程中动态析出的大量细小、弥散的纳米级  $\alpha$ -Mn 粒子是合金强度提升的关键原因。值得注意的是, 尽管挤压温度升高通常会导致晶粒尺寸增大, 但本研究中动态析出的纳米  $\alpha$ -Mn 相有效钉扎晶界, 抑制了晶粒进一步长大<sup>[36]</sup>。综上可知, 提高挤压温度诱导更多纳米级  $\alpha$ -Mn 沉淀析出以及由其引起的晶粒细化在合金屈服强度的提升中占据主导地位。

表 5 ZMKX360 和 ZMKX380 合金屈服强度贡献计算结果

Table 5 Structural parameters and strengthening contributions from GBs, dislocations, and nanoparticles of ZMKX360 and ZMKX380 alloys

Alloy	GB strengthening (MPa)		Dislocations strengthening (MPa)		Orowan strengthening (MPa)		Predicted YS (MPa)	Experimental YS (MPa)	
	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{GB}$ (MPa)	$\rho_{GND}$ ( $\text{m}^{-2}$ )	$\sigma_{Dis}$ (MPa)	$d_p$ (nm)	$\lambda$ (nm)			$\sigma_{Orowan}$ (MPa)
ZMKX360	4.80	104.30	$1.06 \times 10^{14}$	28.00	40.48	307.35	17.69	206.63	202
ZMKX380	3.95	114.98	$0.73 \times 10^{14}$	23.24	20.49	118.72	47.57	242.43	244

### 4.2 腐蚀提升机制

在镁合金中, 耐腐蚀性能通常受第二相、晶界、位错、织构及腐蚀膜等因素共同调控<sup>[3, 37-39]</sup>。EBSD 分析结果 (图 5) 表明, 两种合金的晶粒尺寸、位错密度及织构均无明显差异。就第二相而言, 其尺寸、数量、分布形态及其与基体间的电势差是影响腐蚀行为的关键参数

[40-42]。SKPFM 测试结果 (图 11) 表明, 纳米级粒子与基体之间的电势差仅为 12 mV, 由于纳米尺度的第二相过于细小, 无法进行原位第二相鉴定以绝对确认所测纳米粒子为  $\alpha$ -Mn 相, 但其尺寸与分布特征与 TEM 观测到的  $\alpha$ -Mn 纳米粒子群体相符。这一结果清晰地表明, 纳米级的第二相粒子与基体之间的电势差远小于 (亚) 微米级的条带状  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  相 ( $\sim 165$  mV) 和块状  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$  相 ( $\sim 143$  mV)。因此, 在微电偶腐蚀方面中, (亚) 微米级第二相扮演了主导角色。但需要注意的是, 在本研究的 ZMKX360 与 ZMKX380 合金中, (亚) 微米级第二相 ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  和  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$ ) 在尺寸、数量、分布形态 (图 2) 及与基体电势差方面 (图 11) 均基本一致。因此, (亚) 微米级第二相并不是造成合金耐蚀性差异的主要原因。

而在纳米尺度第二相方面, 两种合金存在显著区别, TEM 分析显示 (图 4), ZMKX380 合金在挤压过程中动态析出了尺寸更小 ( $< 40$  nm)、数量更多的球状  $\alpha$ -Mn 粒子。通过 SKPFM 测试 (图 11) 可以得到纳米尺度的第二相粒子与基体的电势差很低, 结合 TEM 分析结果显示 (图 12), 纳米  $\alpha$ -Mn 粒子周围未出现氧元素的明显富集, 也证明其与基体之间的微电偶腐蚀作用较弱。但是纳米  $\alpha$ -Mn 相本质上仍属于阴极相, 且 ZMKX380 合金中更多的  $\alpha$ -Mn 粒子意味着更多的潜在腐蚀活性位点, 从单纯的微电偶腐蚀角度预期, 其耐腐蚀性能应略逊于 ZMKX360 合金。然而, 浸泡实验结果 (图 7) 表明 ZMKX380 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能优于 ZMKX360 合金, 这可能跟合金的腐蚀膜保护性差异有关。电化学测试结果 (图 13) 表明, 在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡至稳定状态后, ZMKX380 合金的腐蚀膜电阻  $R_f$  达到 4811  $\text{ohm cm}^2$ , 显著高于 ZMKX360 合金腐蚀膜的 2238  $\text{ohm cm}^2$ , 证实其表面腐蚀膜具有更优异的保护性能。此外, 腐蚀形貌观察发现 ZMKX380 合金的腐蚀产物膜更加均匀平整 (图 8, 图 9), 进一步验证了这一结论。为明确腐蚀膜性质与宏观腐蚀行为之间的关联, 我们进一步绘制了合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 0-48 h 的腐蚀速率与膜层电阻 ( $R_f$ ) 的演变曲线 (图 14)。结果显示, 随着浸泡进行, 膜层电阻  $R_f$  与腐蚀速率呈现明确的负相关关系。ZMKX380 合金始终表现出更高  $R_f$  值, 并对应更低的稳定腐蚀速率。这直接证实, 腐蚀膜保护性能 (体现为  $R_f$ ) 的提升是导致其耐蚀性改善的重要原因。

为阐明两种合金腐蚀膜的差异, 我们对其进行了 XPS 分析。如图 10 所示, XPS 分析结果表明, ZMKX360 与 ZMKX380 合金的腐蚀膜组成存在不同。ZMKX360 合金的腐蚀膜主要成分为  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 而 ZMKX380 合

金的腐蚀膜中除上述成分外, 还明确检测到了含 Mn 氧化物 ( $\text{MnO}$  和  $\text{MnO}_2$ ) 的存在。现有研究暗示, 含有  $\text{MnO}$  和  $\text{MnO}_2$  的腐蚀膜层能够有效抑制  $\text{Cl}^-$  等腐蚀介质的渗透, 从而提升合金的耐蚀性能<sup>[18, 43]</sup>。基于上述实验结果与文献依据, 我们认为 ZMKX380 合金腐蚀膜中引入的含 Mn 氧化物 ( $\text{MnO}$  和  $\text{MnO}_2$ ), 是导致其腐蚀膜保护性提高的原因之一。

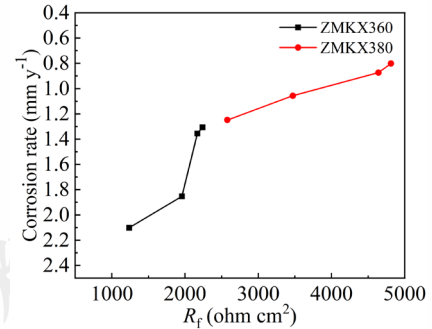


图 14 合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡的腐蚀速率与膜层电阻的变化曲线

Fig. 14 Curves of Corrosion Rate and  $R_f$  Variation of ZMKX360 and ZMKX380 alloys During Immersion in 3.5 wt% NaCl Solution

#### 4.3 耐蚀性与强度的协同关系分析

图 15a 展示了本研究中两种低合金化镁合金 ZMKX360 (屈服强度 202 MPa, 腐蚀速率  $1.325 \text{ mm} \cdot \text{y}^{-1}$ ) 和 ZMKX380 (屈服强度 244 MPa, 腐蚀速率  $0.839 \text{ mm} \cdot \text{y}^{-1}$ ) 与已报道的变形镁合金 (包括 Mg-Zn、Mg-Al、Mg-RE 和 Mg-Sn 等系列) 在屈服强度 ( $\sigma_{0.2}$ ) 与腐蚀速率关系图上的分布情况。结果表明, 本研究开发的两种挤压态合金在强度-耐蚀性能协同方面处于较为优异的水平。进一步结合塑性指标, 图 15b 展示了镁合金的强塑积 (屈服强度  $\sigma_{0.2} \times$  断后延伸率  $\varepsilon$ ) 与腐蚀速率的分布关系。强塑积是衡量金属材料强度与塑性协同关系的关键指标, 较高的强塑积意味着材料兼具高强度与良好塑性, 能够在变形过程中吸收更多能量而不发生脆性断裂, 从而展现出更优越的综合性能并拓宽其工程应用范围<sup>[44-46]</sup>。从该综合性能角度评估, 本研究的两种合金相较于大多数已报道的镁合金展现出更为突出的性能优势。综上所述, 该挤压态合金集高强度、高耐蚀性、优良塑性与低合金化、简单工艺带来的低成本优势于一体, 在未来工业应用中具有显著竞争力。

如何同时提高镁合金的强度和耐蚀性是一个长期存在的挑战。在本研究中, 我们通过改变高温挤压工艺, 动态析出大量细小、弥散分布的纳米级  $\alpha$ -Mn 粒子, 通过细晶强化和第二相强化提高了合金的强度, 并通过提升腐蚀膜保护性提高了合金的耐腐蚀性。基于此, 本研究提出一种新策略: 利用挤压工艺调控诱发细小弥散的

纳米级  $\alpha$ -Mn 粒子动态析出, 可实现低合金化镁合金强度与耐蚀性的协同提升。

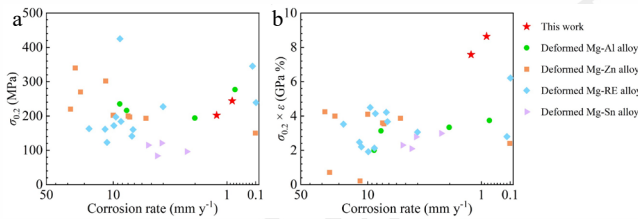


图 15 合金的性能对比图

Fig. 15 (a)  $\sigma_{0.2}$  and (b)  $\sigma_{0.2} \times \varepsilon$  vs corrosion rate of the studied alloys and other reported Mg alloys (all corrosion rates measured in 3.5 wt% NaCl solution)<sup>[3, 10, 28, 43, 47-58]</sup>

## 5 结论

同时提升镁合金的力学性能与耐腐蚀性能是该领域长期面临的关键挑战。本研究通过调控热挤压工艺, 促进 Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca 合金的动态析出, 实现了合金强度与耐蚀性的协同提升。主要结论如下:

1) 挤压态 Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca 合金的(亚)微米级第二相主要由条带状  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  相和块状  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2$  相组成, 纳米级第二相主要为  $\alpha$ -Mn 粒子。提高挤压温度 ( $360^\circ\text{C} \rightarrow 380^\circ\text{C}$ ) 促进 Mn 纳米粒子的动态析出, 使 ZMKX380 合金相较于 ZMKX360 合金动态析出的  $\alpha$ -Mn 粒子直径由 40 nm 减小到 20 nm, 有效第二相粒子间距由 307 nm 减小至 118 nm。

2) 挤压温度由  $360^\circ\text{C}$  升至  $380^\circ\text{C}$  (挤压比为 28:1), 合金的强度与耐腐蚀性能得到协同提升。合金的屈服强度从 ZMKX360 的 202 MPa 提升至 ZMKX380 的 244 MPa, 同时在 3.5 wt% NaCl 溶液中腐蚀速率由  $1.325 \text{ mm} \cdot \text{y}^{-1}$  降低至  $0.839 \text{ mm} \cdot \text{y}^{-1}$ 。

3) 强度提升主要源于高温诱导促进纳米  $\alpha$ -Mn 动态析出所产生的第二相强化效应, 以及该相抑制晶粒长大所贡献的细晶强化。耐腐蚀性能的改善主要归因于腐蚀膜层保护性能的显著提高 (在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡稳定后的膜层电阻由  $2238 \text{ ohm cm}^2$  提升至  $4811 \text{ ohm cm}^2$ ), 这与 ZMKX380 合金腐蚀膜中引入的含 Mn 氧化物 (MnO 和  $\text{MnO}_2$ ) 有关。

## 参考文献 References

[1] Pan H C, Kang R, Li J R *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 186: 278-290.  
 [2] Guo Shuguo(郭树国), Liu Quan(刘全), Jia Zheng(贾征) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],

2025, 54(8): 2136-2141.

- [3] Wang J, Yuan Y, Chen T *et al.* *Corrosion Science*[J], 2025, 255: 113078.  
 [4] Xu Z H, Zhang J H, He Y Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2025, 251: 112931.  
 [5] Wang X J, Chen Z N, Guo E Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 863: 158762.  
 [6] Zhang Yuan(张源), Liu Wei(刘薇), Liu Yun(刘芸) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(9): 3065-3075.  
 [7] Dong X R, Wang D W, Jia H L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 236: 112230.  
 [8] Wang M L, Liu C, Xu Y D *et al.* *Heliyon*[J], 2024, 10(13): e33125.  
 [9] Li C Q, Xu D K, Zeng Z R *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 121: 430-441.  
 [10] Srinivasan A, Huang Y D, Mendis C L *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2014, 595: 224-234.  
 [11] Xu Y Z, Li J Y, Qi M F *et al.* *Materials Characterization*[J], 2022, 188: 111867.  
 [12] Zhao T F, Zhang J H, Yang Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1021: 179633.  
 [13] Zhang H F, Ding Y T, Li R M *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2022, 853: 143733.  
 [14] Atrens A, Shi Z M, Mehreen S U *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(4): 989-998.  
 [15] Li Y J, Li M X, Wang B Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 235: 112180.  
 [16] Zhao Y, Li H, Jing C J *et al.* *Intermetallics*[J], 2023, 162: 108000.  
 [17] Nam N D, Mathesh M, Forsyth M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 542: 199-206.  
 [18] Cho D H, Lee B W, Park J Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 1166-1174.  
 [19] Wang H Y, Yang Y, Wang J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2025, 258: 113407.  
 [20] Li H, Liu D B, Zhao Y *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(9): 3890-3895.  
 [21] Miao H W, Huang H, Shi Y J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2017, 122: 90-99.  
 [22] Zhou R X, Zhang C, Liu Z Y *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2025, 42: 111429.  
 [23] Zhou B C, Shang S L, Wang Y *et al.* *Data in Brief*[J], 2015, 5: 900-912.  
 [24] Xu F N, Tian L N, Li N *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2024, 39: 108845.  
 [25] Bao R R, Zhang J H, He Y Y *et al.* *Journal of Magnesium and*

- Alloys*[J], 2025, 13(9): 4610-4627.
- [26] He Y Y, Zhang J H, Li Z H *et al. Acta Materialia*[J], 2025, 290: 120952.
- [27] Liu X Q, Qiao X G, Pei R S *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 11(2): 553-561.
- [28] Zhang Z, Xie J S, Zhang J H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 150: 49-64.
- [29] Guan B, Xin Y C, Huang X X *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 173: 142-152.
- [30] Zhang Z, Xie J S, Zhang J H *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2024, 12(5): 1774-1791.
- [31] Zareian Z, Emamy M, Malekan M *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2020, 774: 138929.
- [32] Luo P, McDonald D T, Xu W *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 66(10): 785-788.
- [33] Yang Y, Wang J, Ferdowsi M R *et al. Acta Materialia*[J], 2024, 281: 120392.
- [34] Zhang J Y, Peng P, Yang Q S *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 11(12): 4407-4419.
- [35] Ju W J, Zhang M, Zhong L P *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2025, 13(6): 2900-2912.
- [36] Cubides Y, Zhao D X, Nash L *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(4): 1016-1037.
- [37] Dong Q S, Jiang J H, Zhang J H *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2024, 13(7): 3450-3465.
- [38] Pawar S, Slater T J, Burnett T L *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 133: 90-99.
- [39] Chen T, Gao Q, Yuan Y *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 10(10): 2817-2832.
- [40] Li Q, Lu Y F, Luo Q *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(6): 1922-1941.
- [41] Li Q, Lin X, Luo Q *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2022, 29(1): 32-48.
- [42] Zhang Z, Wu G H, Atrens A *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(1): 301-317.
- [43] Dong J H, Zhang Y X, Liang J *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2025, 35: 1854-1864.
- [44] Sohail Y, Zhang C L, Xue D Z *et al. Nature*[J], 2025, 643: 119-124.
- [45] Ren L, Xiao W L, Kent D *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 184: 6-11.
- [46] Li Z H, Zhang J H, Sun B *et al. Materials Research Letters*[J], 2025, 13(6): 657-665.
- [47] Subasi Y, Turen Y, Zengin H *et al. Materials Research Express*[J], 2019, 6(11): 1165f9.
- [48] Li C Q, Xu D K, Zeng Z R *et al. Materials & Design*[J], 2017, 121: 430-441.
- [49] Li J S, Li M X, Hua Z M *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 163: 223-236.
- [50] Bobby A, Srinivasan A, Pillai U T *et al. Materials & Design*[J], 2015, 88: 871-879.
- [51] Wang C M, Zeng L M, Zhang W L *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 179: 111325.
- [52] Yu H, Dong X R, Kang S M *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 178: 111307.
- [53] Němec M, Jäger A, Tesař K *et al. Materials Characterization*[J], 2017, 134: 69-75.
- [54] Tong L B, Zhang Q X, Jiang Z H *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 62: 57-70.
- [55] Ci W J, Chen X H, Sun Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 158: 31-42.
- [56] Ci W J, Chen X H, Dai X *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 181: 138-151.
- [57] Wang D, Zhang Y, Zhou P *et al. Corrosion Science*[J], 2025, 254: 113058.
- [58] Zhu Q C, Li Y X, Cao F Y *et al. Nature Communications*[J], 2022, 13: 5838.

## High-Temperature Extrusion Simultaneously Enhances the Strength and Corrosion Resistance of Mg-Zn-Mn-Gd-Ca Alloy

Zhi Gejie<sup>1</sup>, Zhang Jinghui<sup>1,\*</sup>, Bao Rirong<sup>1</sup>, He Yuying<sup>1</sup>, Qiu Xin<sup>2</sup>, Yang Qiang<sup>2</sup>, Xie Jinshu<sup>3,\*</sup>, Liu Shujuan<sup>4,\*</sup>, Zhang Xiaobo<sup>5</sup>

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(2. State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, Jilin, China)

(3. Department of Industrial and Systems Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(5. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

**Abstract:** To address the challenge of synergistically improving the strength and corrosion resistance of magnesium alloys, the effects of extrusion temperatures (360 °C and 380 °C) on the microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of the Mg-2Zn-0.8Mn-0.7Gd-0.3Ca alloy were systematically investigated using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), electron backscattered diffraction (EBSD), scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM), tensile tests, immersion tests, and electrochemical measurements. The results show that the most significant microstructural effect of increasing the extrusion temperature to 380 °C is the remarkable promotion of dynamic precipitation of  $\alpha$ -Mn nanoparticles. These precipitated phases pin the grain boundaries and inhibit grain growth. Through the combined effects of second-phase strengthening and grain refinement strengthening, the yield strength of the alloy is increased from 202 MPa to 244 MPa. Meanwhile, after stable immersion in 3.5 wt% NaCl solution, the surface film resistance of the alloy is enhanced from 2238 ohm cm<sup>2</sup> to 4811 ohm cm<sup>2</sup>, and the corrosion rate is reduced from 1.325 mm·y<sup>-1</sup> to 0.839 mm·y<sup>-1</sup>. The improved protective performance of the film may be associated with the precipitation of dispersed nano-sized  $\alpha$ -Mn particles. By simply adjusting the hot extrusion process, this study achieves the simultaneous enhancement of strength and corrosion resistance, providing a new perspective for the design of high-strength and corrosion-resistant magnesium alloys.

**Key words:** Magnesium alloy; Dynamic precipitation;  $\alpha$ -Mn; Strength; Corrosion resistance

Corresponding authors: Zhang Jinghui, Ph. D., School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: zhangjinghui@hrbeu.edu.cn; Xie Jinshu, Ph. D., Department of Industrial and Systems Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, P. R. China, E-mail: jinshu.xie@polyu.edu.hk; Liu Shujuan, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: liusj0817@hit.edu.cn