

Cu、Ni 元素对 Mg-4Zn 合金显微组织及降解性能的影响

王小刚 刘 涛 李伟莉 于晨凯 崔 凯
(山西银光华盛镁业股份有限公司技术中心)

摘 要 通过 OM、SEM、浸泡、电化学试验等手段,探究了 Cu、Ni 含量对 Mg-4Zn 合金的显微组织及降解性能的影响。结果表明,Cu 单独添加对合金的晶粒尺寸没有影响,但随着 Cu 含量增多,第二相数量增多,主要以不连续网状及骨状分布在晶界。复合添加 Cu、Ni 后合金的晶粒尺寸显著减小,第二相主要沿晶界呈连续网状及晶内细小质点分布,降解速率明显增加。除晶粒尺寸外,第二相的分布及种类是影响合金降解速率的主要因素,这归因于作为阴极相的第二相与镁基体形成的微电偶腐蚀加速了合金的降解。其中 Cu 和 Ni 质量分数分别为 1% 的合金具有最高的降解速率,在 25 ℃,质量分数为 1% 的 KCl 溶液中降解速度高达 896 mm/a,有望成为石油勘探压裂材料的候选材料。

关键词 合金元素;显微组织;电化学;降解速率

中图分类号 TG146.22;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.04.020 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):** 

Effects of Cu and Ni Elements on the Microstructure and Degradation Properties of Mg-4Zn Alloy

Wang Xiaogang, Liu Tao, Li Weili, Yu Chenkai, Cui Kai
(Technology Center of Shanxi Wenxi Yinguang Huasheng Magnesium Co., Ltd.)

Abstract: The effects of Cu and Ni elements on the microstructure and degradation properties of Mg-4Zn alloys were investigated by OM, SEM, immersion, electrochemical and other experiments. The results reveal that with the increase of Cu content, the grain size change in the alloy can be neglected, while the number of second phases is increased which is mainly distributed along the grain boundaries in form of a discontinuous network and bone-like distribution. The grain size in the alloys with Cu and Ni compound addition is significantly refined, and the second phase is mainly distributed along the continuous network and small particles in the grain, so the degradation rate is significantly increased. The distribution and type of the second phase are the main factors affecting the degradation rate of Mg-4Zn-*x* alloy, which is attributed to the microgalvanic corrosion formed by the second phase as the cathode phase and the magnesium matrix to accelerate the degradation of the alloy. Moreover, the alloy with 1% Cu and 1% Ni has the highest degradation rate, and the degradation rate is as high as 896 mm/a in 1% KCl solution at 25 ℃, which is expected to be a candidate for oil extraction fracturing materials.

Key Words: Alloying Elements, Microstructure, Electrochemistry, Degradation Rate

镁合金由于低密度、高比强度、高比刚度和高的降解性能,在汽车、空天工程、机械制造、石油开采和电源材料等领域受到广泛的关注^[1-3]。近年来,石油压裂用可降解全金属可溶堵剂受到广泛关注。采用镁合金制备的压裂暂堵工具,可以有效突破气井油田中压裂球阻塞等难题,提高生产效率并降低石油开采过程中的成本^[4-5]。目前,AZ 系列、Mg-RE 系列镁合金已在石油可降解材料中得到应用。WANG J 等^[6]研究了 LPSO 相对 Mg-Gd-Y-Zn-Zr 镁合金力学性能和降解性能的影响,

发现 LPSO 相可以提高合金的力学性能及降解性能,Mg_{97.5}Ni₁Y_{1.5} 合金在 93 ℃下降解速率高达 6 675 mm/a,抗压强度达到 410 MPa,是一种很有潜力的石油压裂可降解材料的候选者,这主要是由镁基体和 LP-SO 相之间电位差较大,因此形成电偶腐蚀加速了镁基体的溶解。LIU X 等^[7]研究表明,Y 含量及其分布影响稀土镁合金的氧化速率,稀土镁合金中 Y 富集区域形成电偶腐蚀,促进合金基体的溶解。LI J 等^[8]发现,在 GW103K 合金中加入 Ni 时,第二相从 Mg₅RE 转变

收稿日期:2022-06-13;修改稿收到日期:2022-08-12
第一作者简介:王小刚,男,1994 年出生,博士研究生,山西闻喜(043800),E-mail:wangxgl045@163.com
引用格式:王小刚,刘涛,李伟莉,等. Cu、Ni 元素对 Mg-4Zn 合金显微组织及降解性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(4):536-542.
WANG X G, LIU T, LI W L, et al. Effects of Cu and Ni elements on the microstructure and degradation properties of Mg-4Zn alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(4):536-542.

为 18R-LPSO,提高了合金的力学和溶解性能,其中 Mg-10Gd-3Y-0.3Zr-0.8Ni 合金在 93 ℃下的降解速率为 24.4 mg/(cm·h),抗拉强度为 597 MPa。杨滨等^[9]通过 Ni 元素对可降解 AZ91D 镁合金材料影响研究,发现加入少量的 Ni 后,合金的抗压强度、压缩率可以得到大幅度提高。刘楚明等^[10]研究了 Cu 对 AZ31-*x*Cu 合金的腐蚀性能的影响,发现 AZ31-3Cu 合金具有最快的降解速率,在体积分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中降解速率为 3.583 mm/h,这主要是由于第二相与基体之间的微电偶腐蚀加速了合金的溶解。

由此可知,AZ 系镁合金虽然可以获得优良的力学性能,但室温腐蚀速率仍较低,无法满足石油压裂中对低温快速降解材料的需求。此外,Mg-RE 系镁合金虽综合性能较好,但是稀土价格昂贵,制备工艺复杂,限制了其广泛应用^[11]。因此,寻找一种价格低廉、同时具有一定强度和降解性能的镁合金可溶球座是扩展这类应用的关键。Zn 在镁合金中具有固溶强化和时效强化双重作用^[12],是一种很有成效的合金化元素。DENG H 等^[13]研究发现,经变形后的 Mg-4Zn-2Ni 合金具有优异的力学性能和降解性能,在 200 ℃下,Mg-4Zn-2Ni 合金的压缩强度和降解速率分别为 513 MPa 和 619 mm/a,第二相和位错密度是影响降解速率的主要因素。胡耀波等^[14]、ZHU H M 等^[15]、LOTFPOUR M 等^[16]研究了 Mg-Zn-Cu 合金,发现加入 Cu 能够有效细化合金的晶粒尺寸,主要是由于 Cu 在结晶前沿的偏析对晶粒长大的限制作用。另外,随着 Cu 含量增加,Mg-Zn-Cu 合金的硬度逐渐增加^[14-15]。当 Cu 含量低于 0.5% 时可以提高 Mg-Zn-Cu 合金的力学性能,而 Cu 含量高于 0.5% 时,力学性能逐渐下降,这主要归因于合金中大量含 Cu 的第二相使得合金的综合力学性能变差。此外,LOTFPOUR M 等^[16]发现 Cu 含量为 0.1% 的合金具有最优的腐蚀性能,随着 Cu 含量增加,腐蚀速率加快,主要是由于网状分布的含 Cu 第二相充当阴极与基体形成电偶腐蚀加速了合金的溶解,但是当 Cu 含量低时,CuMgZn 相作为 α -Mg 的形核核心而不参与电化学反应。然而,目前的研究主要集中在 Cu、Ni 元素单独添加对 Mg-Zn 合金腐蚀性能的影响,而复合添加 Cu、Ni 对 Mg-Zn 合金影响研究报道较少。因此,本研究以 Mg-4Zn 合金为基体,通过单独添加 Cu 元素及复合添加 Cu、Ni 元素,探究其对 Mg-4Zn 合金电化学及降解性能的影响,为石油开采压裂用可溶镁合金提供参考。

1 试验材料与方法

选用纯 Mg 锭(>99.7%,质量分数,下同)、纯 Zn 锭(>99.9%)、Mg-25Cu、Mg-25Ni 中间合金,首先去除

原材料表面的油污及氧化皮并打磨干净,将坩埚预热至 400~500 ℃时在底部撒入适量的 2 号熔剂并加入镁锭、Zn 锭,开始升温熔化。待熔体温度升至 740~780 ℃时依次加入预热好的 Mg-25Cu、Mg-25Ni 中间合金并搅拌 5~10 min。待全部熔化后,加入 5 号精炼剂搅拌精炼 10~30 min,边搅拌边加入精炼剂,使合金充分均匀化并净化熔体。捞渣后再撒一层覆盖剂,整个熔炼过程采用(CO₂+SF₆)配比为 99:1 的气体保护和覆盖剂保护。静置 5~10 min 后取炉前小样进行 ICP-OES 化学成分分析,具体化学成分见表 1。待成分合格后浇注到已预热的模具中。随后将铸棒进行 420 ℃×24 h 均匀化处理。

表 1 Mg-4Zn 镁合金的化学成分
Tab.1 The chemical composition of the Mg-4Zn alloys %

合金代号	w_B			
	Zn	Cu	Ni	Mg
ZC41	4.15	0.95	—	余量
ZC42	4.13	1.95	—	余量
ZCN411	4.15	0.94	0.95	余量

采用蔡司 Vert-A1 金相显微镜进行 OM 观察,组织观察前试样需经砂纸依次打磨抛光,并采用体积分数为 3% 的硝酸酒精侵蚀试样。采用 JEM-IT500 扫描电镜观察 SEM 组织,金相试样加工成 $\phi 15\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的圆柱体。浸泡试样尺寸为 $\phi 15\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,将试样用 600~2000 号砂纸依次打磨、清洗、干燥并称重。将试样用细线悬挂浸泡在盛有质量分数 1.0% 的 KCl 溶液的烧杯中,并将烧杯放入 25 ℃的恒温水浴锅中。浸泡完成后,将试样在铬酸盐溶液(200 g/L CrO₃+10 g/L AgNO₃)中超声清洗、去除腐蚀产物,干燥并再次称重。每种合金进行 3 组试验,最后通过失重法来表征材料的降解性能。电化学试验采用饱和甘汞电极、铂电极、工作电极三电极系统在 CS610 电化学工作部上进行。首先将试样浸泡在质量分数 1.0% 的 KCl 溶液中 30 min,进行开路电位测试。随后进行动电位极化曲线测试,极化曲线以 0.5 mV/s 的扫描速率在 1.9 V_{SCE}~1.1 V_{SCE} 的电位范围内获得的。最后在振幅为 5 mV 的开路电位下进行阻抗测试,频率为 10⁵~10⁻² Hz,采用 CS Studio5 软件分析阻抗数据,并获得等效电路参数。由塔菲尔外推法及拟合数据确定合金的腐蚀电流密度、腐蚀电位、阴极塔菲尔斜率和腐蚀速率。

2 试验结果与分析

图 1 为不同 Cu 和 Ni 含量的 Mg-4Zn 镁合金的 OM 组织。可以发现经过均匀化处理后,仍有部分第二相未固溶于基体中,沿晶界呈网络状分布。在 ZC41 合金中,第二相主要在晶界分布,而在 ZC42 和 ZCN411

合金中,除沿晶界网状分布及晶内花骨状分布的第二相外,在晶内还分布有大量的细小点状第二相。为了进一步观察第二相的分布情况,对其进行了 SEM 组织观察,见图 2。从图 2a、图 2d、图 2g 可以看出,复合添加 Cu、Ni 元素较单独添加 Cu 元素具有更小的晶粒尺寸,其中 ZC41 合金晶粒尺寸为 $114.69\ \mu\text{m}$,ZCN411 镁合金晶粒尺寸为 $57.24\ \mu\text{m}$,这主要是二次枝晶增多,二次枝晶间距减小,导致相应的晶粒尺寸减小。另外从图 2b、图 2e 和图 2h 可知,单独添加 Cu 后第二相主要为不连续的鱼骨状及长条状分布,而在 ZCN411 合金中则

主要以半连续网络状分布。为进一步确认第二相的种类,对其进行 EDS 分析,见表 2 及图 2c、图 2f 和图 2i。可以发现单独添加 Cu 时,主要为 MgZn 相及 CuMgZn 相,而复合添加 Cu、Ni 后主要形成 Mg_2Ni 及晶内细小的 MgZn 质点相,可见 Ni 的添加对 Mg-Zn-Cu 合金第二相形貌及晶粒尺寸有明显的改变。袁光宇^[17]在 Mg-5Cu-3Zn 合金中报道了此类相的分布。

图 3 为不同 Cu 和 Ni 含量 Mg-4Zn 镁合金中各元素分布的面扫描。可以看出,各元素主要在晶界处富集,Mg 大多均匀分布在基体中,在颗粒状中的第二相

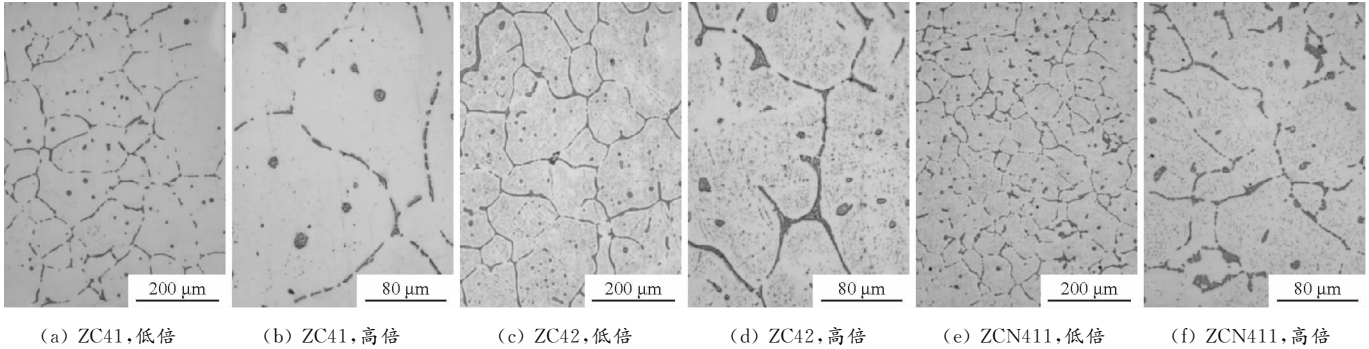


图 1 不同 Cu 和 Ni 含量 Mg-4Zn 镁合金 OM 形貌

Fig.2 OM of Mg-4Zn alloys with different Cu and Ni content

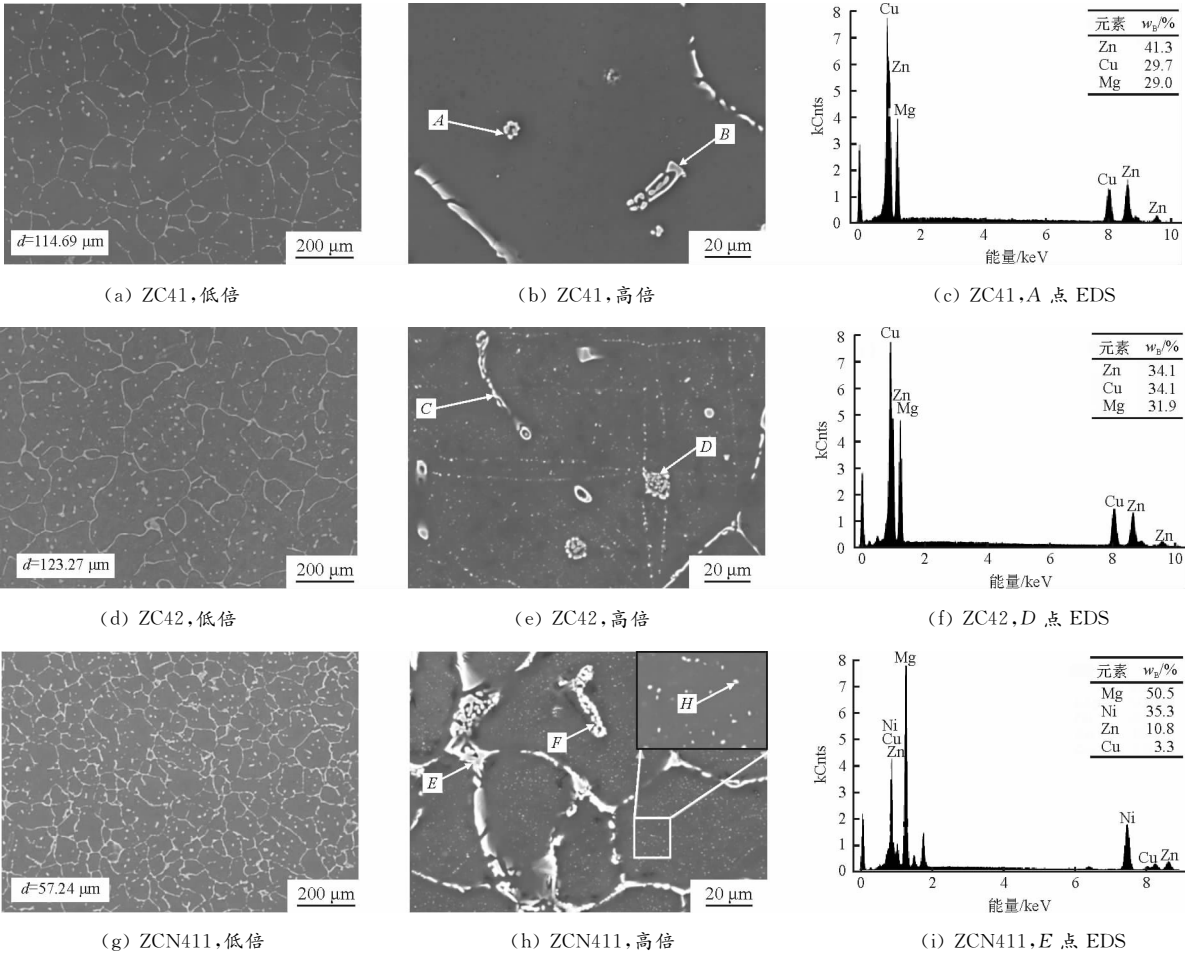


图 2 不同 Cu 和 Ni 含量 Mg-4Zn 镁合金 SEM 显微组织和 EDS 分析

Fig.2 SEM micrographs and EDS analysis of the Mg-4Zn alloys with different Cu and Ni content

表 2 EDS 分析结果
Tab.2 EDS analysis results

点	$x_B/\%$				可能相
	Mg	Zn	Ni	Cu	
A	29.70	41.30	—	29.70	CuMgZn
B	19.68	45.82	—	34.50	CuMgZn
C	34.07	34.07	—	31.86	CuMgZn
D	34.10	34.10	—	31.90	CuMgZn
E	50.50	10.80	35.30	3.30	Mg ₂ Ni, CuMgZn
F	47.12	13.49	19.60	19.79	Mg ₂ Ni, CuMgZn
H	92.76	5.01	0.86	1.30	MgZn

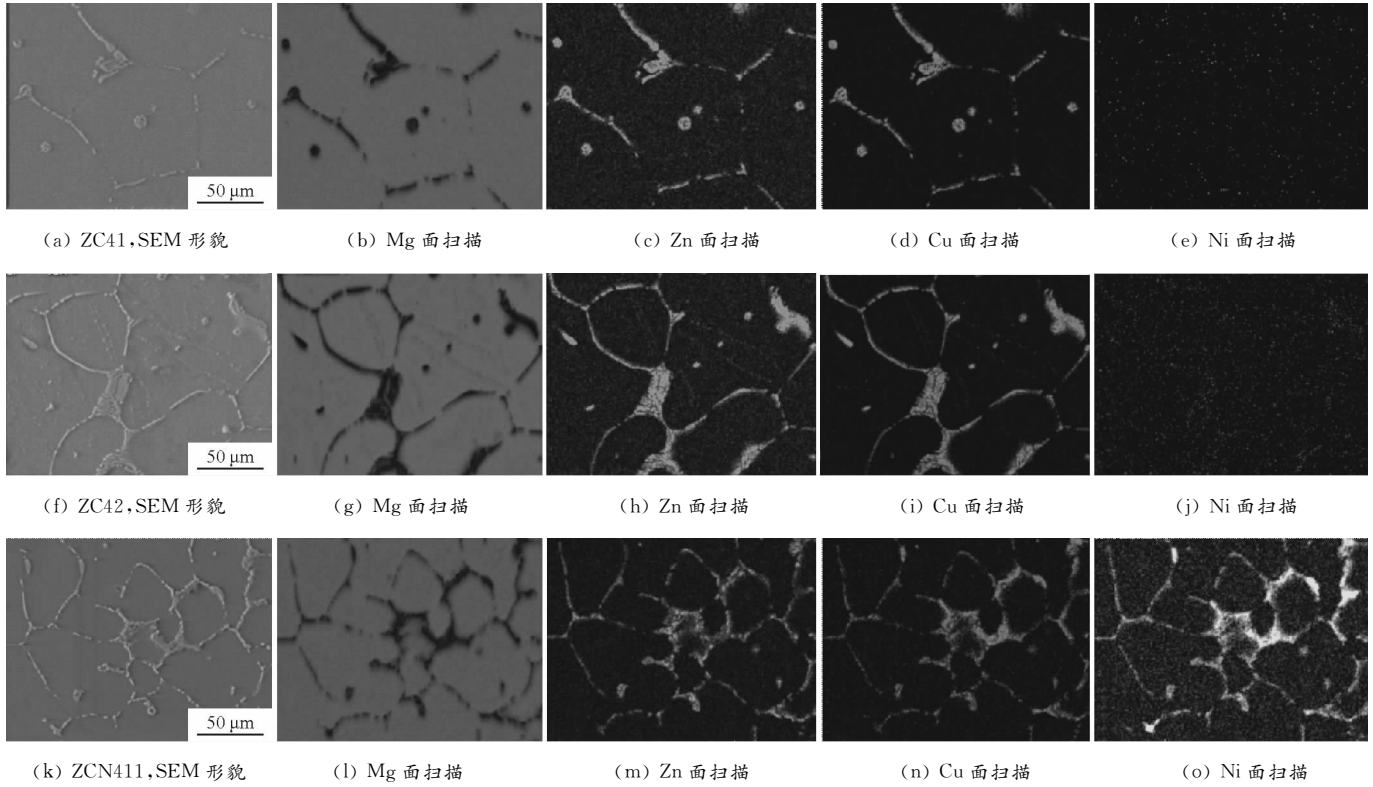


图 3 不同 Cu 和 Ni 含量 Mg-4Zn 镁合金面扫描形貌

Fig.3 SEM and face scanning of Mg-4Zn alloy with different Cu and Ni content

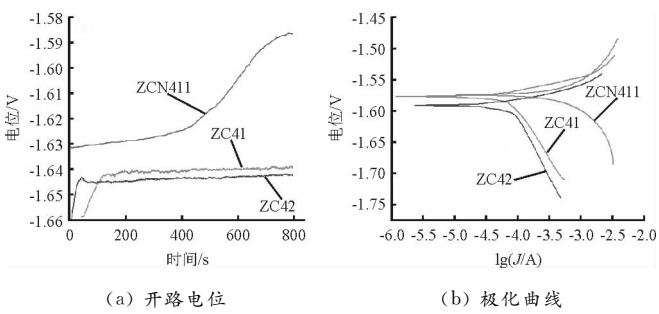


图 4 不同 Cu 和 Ni 含量 Mg-4Zn 镁合金的开路电位和极化曲线
Fig.4 Open circuit potential and polarization curves of the Mg-4Zn alloys with different Cu and Ni content

极分支代表阴极相的析氢反应^[18-20]。从图 4b 可以看出, ZC42 镁合金电流密度最小, 表明极化反应缓慢。随着 Cu 含量降低, 电流密度增大, 极化反应增加, 阴极析氢反应动力学明显。此外, ZCN411 镁合金腐蚀电流密

中分布较少, 而 Zn 在基体中分布也并不均匀, Zn 在颗粒状第二相较为集中的晶界附近区域富集, 因此 Zn 也存在一定的晶界偏析。
对 Mg-4Zn 镁合金进行开路电位(OCP)及动电位极化曲线分析, 见图 4。从图 4a 可以看出, 单独加 Cu 的 ZC41、ZC42 镁合金的 OCP 较低, 且更为稳定, 而复合添加 Cu、Ni 的 ZCN411 镁合金 OCP 升高且随着时间的延长变得极不稳定, 表明阳极过程更加剧烈。一般来说, 极化曲线阳极分支表示 Mg 基体的溶解过程, 阴

度最大, 腐蚀速率最快, 表明 Cu 的含量对其极化行为影响较大且由于 Ni 的加入, Mg-4Zn 镁合金的阴极析氢动力学更加明显。另外, 腐蚀电位(E_{corr})属于热力学数据, 只表示腐蚀的倾向性, 不能作为腐蚀速率的判据^[21]。ZC42 镁合金自腐蚀电位 E_{corr} 最低, ZCN411 镁合金并没有检测到明显的平衡电位, 这表明合金的腐蚀电流密度最大且腐蚀过程中产生的腐蚀产物无法为基体提供进一步的防护。由此可知, Cu、Ni 元素的改变使得 Mg-4Zn 镁合金表现出不同的极化行为, 由此可见, 镁合金中第二相的种类、分布对其电化学行为同样有着重要的影响。
为进一步分析不同合金的电化学极化行为, 将极化曲线进行拟合, 对瞬时腐蚀速率 P_i 及极化电阻 R_p 的计算如下:

$$P_i = 22.85 J_{\text{corr}} \tag{1}$$

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} J_{corr} \tag{2}$$

计算结果见表 3。从表 3 得知,ZCN411 镁合金具有最大的腐蚀电流密度及最小极化电阻,表明其溶解速率最快,耐蚀性最差。

表 3 Mg-4Zn 镁合金的极化曲线拟合结果

Tab.3 Fitting results of the polarization curves for the Mg-4Zn alloys						
合金	E_{corr}/V	$\beta_a/[\text{mV} \cdot (\text{°})^{-1}]$	$\beta_c/[\text{mV} \cdot (\text{°})^{-1}]$	$J_{corr}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$P_i/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
ZC41	-1.60	34.32	241.5	52.9	56.41	0.62
ZC42	-1.59	33.86	234.7	102.5	78.72	1.20
ZCN411	-1.57	65.16	59.76	398.1	25.77	90.59

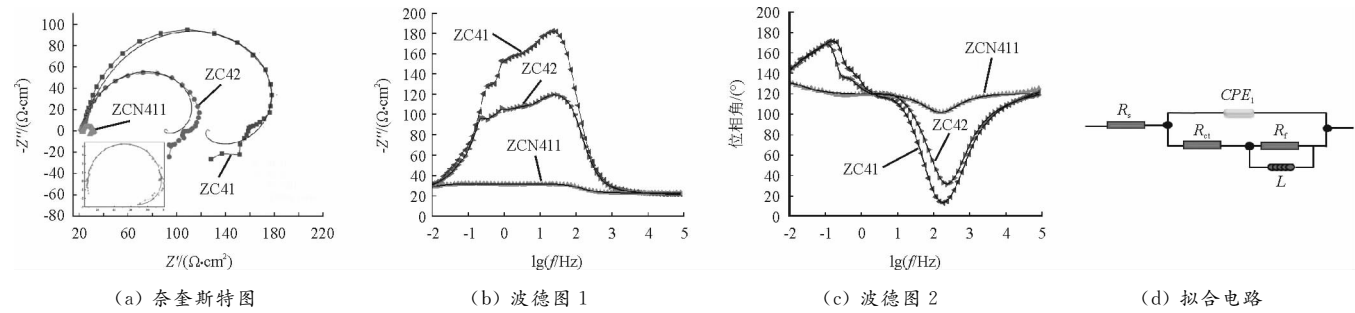


图 5 Mg-4Zn 镁合金在 1.0% 的 KCl 溶液中浸泡 1 800 s 后的阻抗曲线及其等效电路

Fig.5 Impedance curve and equivalent circuit of the Mg-4Zn alloys immersed in 1.0% KCl solution for 1 800 s

表 4 Mg-4Zn 镁合金电化学阻抗拟合结果

Tab.4 Fitting results of the electrochemical impedance for the Mg-4Zn alloy					
材料	R_s/Ω	$CPE_1/(10^{-6} \cdot \text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	L/H
ZC41	22.5	10.9	18.9	123.7	77.5
ZC42	22.6	12.0	12.9	75.0	82.3
ZCN411	22.9	142.0	3.3	5.4	80.1

耐蚀性较差。

为进一步探究 Mg-4Zn 合金的腐蚀行为,将其在 25 ℃,1.0% 的 KCl 溶液中浸泡 24 h,进行质量损失速率计算及腐蚀形貌观察。图 6 为 3 种镁合金浸泡 24 h 之后的质量损失速率。可以看出,经过长时间的浸泡后,ZCN411 镁合金腐蚀速率高达 896.6 mm/a,表明溶

图 5 为 Mg-4Zn 镁合金电化学阻抗图谱及其拟合电路图。从图 5a 可以看出,Mg-4Zn 镁合金都具有一个大的高频容抗环及一个小的低频感抗环,且随着合金元素含量及种类增多,容抗环直径减小。一般来说,高频容抗环的产生与 Mg 表面和电解液界面上双电层的电荷转移电阻有关,表明合金样品表面开始溶解^[22-23]。低频区出现的感抗行为一般认为是与吸附离子的弛豫过程有关,代表离子进一步渗透于基体中^[24]。此外,从图 5b 和图 5c 得知,复合添加 Cu、Ni 元素后表现出不同的波峰和波谷,具有低的阻抗模值,同样表明其耐蚀性较差,溶解速率快。拟合结果见表 4。可以看出,ZCN411 合金具有小的电荷转移电阻及膜电阻,表明其

解速率最快,这也说明与电化学行为具有一致的结果。不同 Cu 和 Ni 含量的镁合金浸泡腐蚀形貌见图 7 和图

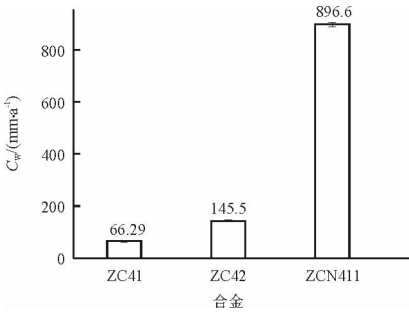


图 6 Mg-4Zn 镁合金在质量分数为 1% 的 KCl 溶液中浸泡 24 h 后的质量损失速率

Fig.6 The weight loss rate of Mg-4Zn alloys after immersing in 1% KCl solution for 24 h

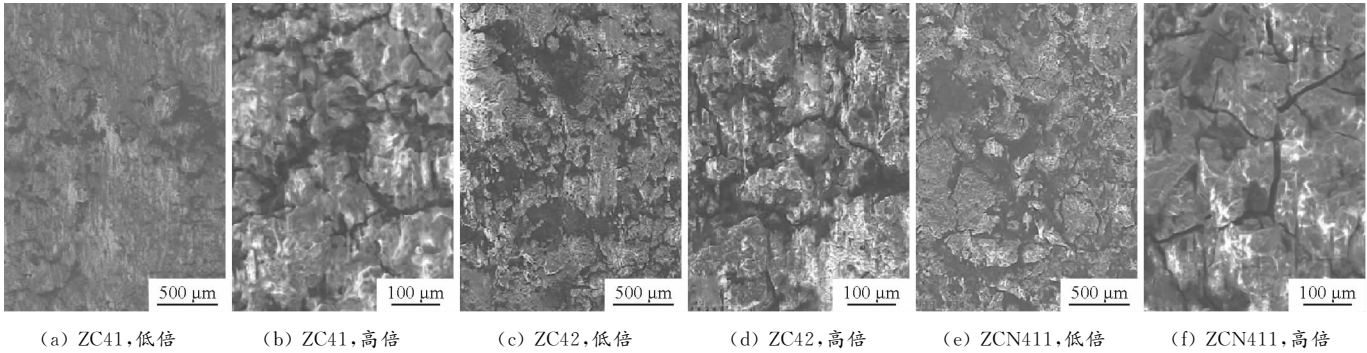


图 7 不同 Cu 和 Ni 含量 Mg-4Zn 镁合金在 1.0% 的 KCl 溶液中浸泡 24 h 后去除腐蚀产物前的 SEM 形貌

Fig.7 The SEM morphology of the Mg-4Zn immersing in 1.0% KCl solution for 24 h before removing the corrosion products with different Cu and Ni content

8。从图 7 可以看出,经过长时间的浸泡后,ZC41 合金表面覆盖了一层较为致密的腐蚀产物膜,ZC42 及 ZCN411 镁合金腐蚀产物膜相对较少且通过高倍图可以看出 ZCN411 镁合金腐蚀产物膜之间形成大量的腐蚀裂纹,这为腐蚀过程中电解质的传递及内外环境的离子交换提供了快速通道。经过去除腐蚀产物后,见图 8,ZC41、ZC42 镁合金腐蚀主要产生于晶界附近,而在 ZCN411 镁合金中,除晶界附近发生严重腐蚀外,晶内出现大量的细小的腐蚀孔洞,这与其显微组织有很大的关系。一方面,ZCN411 镁合金晶粒内部大量分布的第

二相与基体形成的电偶腐蚀加速了合金的溶解速率,另一方面,晶粒尺寸也是影响降解速率的重要因素,晶粒尺寸越小,晶界越多,腐蚀速率加快^[25-26],因此 ZCN411 镁合金腐蚀速率最高。

为进一步揭示 Mg-4Zn 合金在 KCl 溶液中的降解行为,图 9 为室温下在 1.0% 的 KCl 溶液中经过不同时间浸泡后 Mg-4Zn 合金的腐蚀形貌。可见当合金处于 KCl 溶液中时,腐蚀发生于镁基体与第二相之间。在浸泡初期,由于晶界大量第二相的分布,很快与镁基体形成电偶对,其中 ZC41 镁合金未存在明显腐蚀,而 ZC42

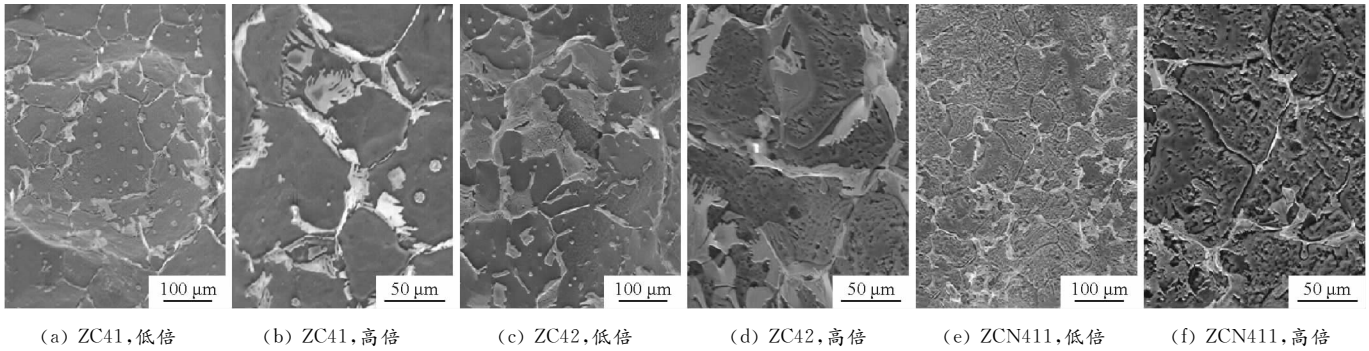


图 8 不同 Cu 和 Ni 含量 Mg-4Zn 合金在 1.0% KCl 溶液中浸泡 24 h 后去除腐蚀产物后的 SEM 形貌

Fig.8 The SEM morphology of the Mg-4Zn immersing in 1.0% KCl solution for 24 h after removing the corrosion products with different Cu and Ni content

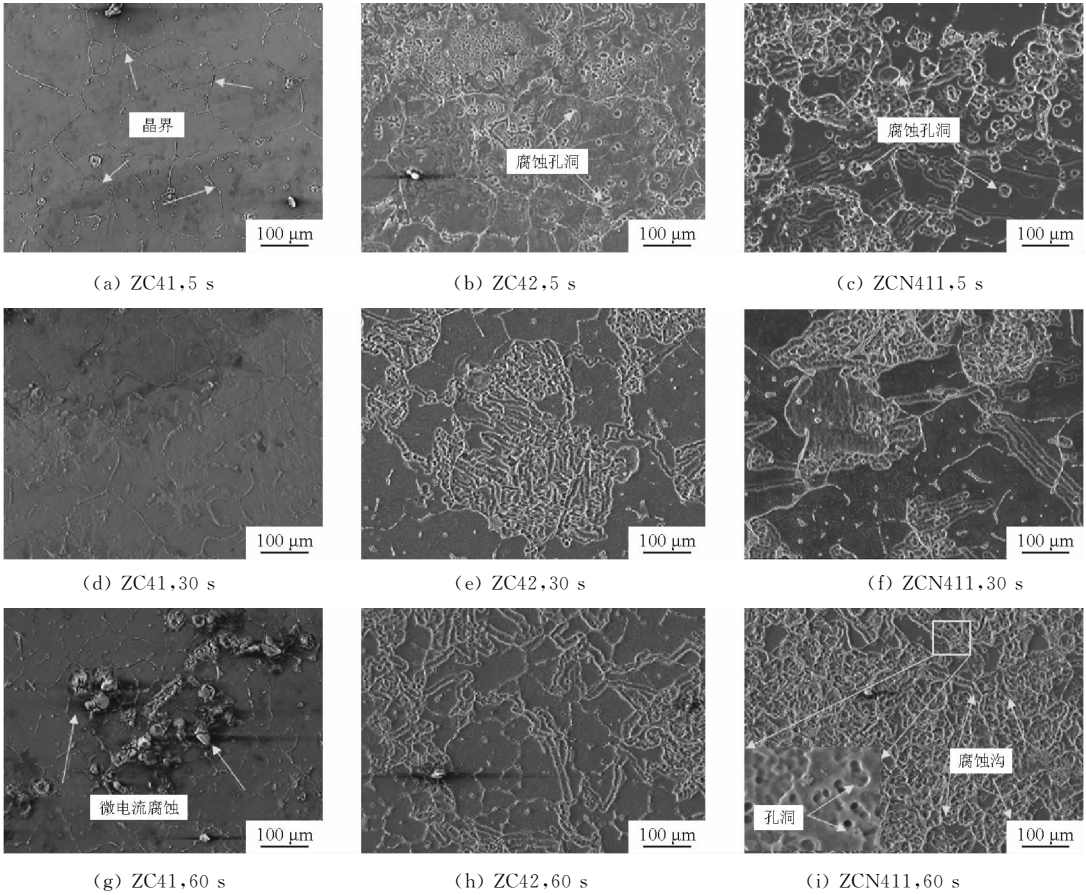


图 9 不同 Cu 和 Ni 含量 Mg-4Zn 镁合金在 1.0% 的 KCl 溶液中浸泡不同时间的腐蚀形貌

Fig.9 The SEM morphology of the Mg-4Zn immersing in 1.0% KCl solution for different time after removing the corrosion products with different Cu and Ni content

及 ZCN411 镁合金已经发生明显的腐蚀,形成大量的腐蚀点。随着浸泡时间延长,ZC42 及 ZCN411 镁合金腐蚀进一步扩展,腐蚀裂纹相互连接形成片状腐蚀相貌,而 ZC41 镁合金仍未发生明显腐蚀现象。这主要是由于 ZC42 及 ZCN411 镁合金中分布大量的强阴极相,因电偶腐蚀而加速 α 基体的腐蚀。CAO F F 等^[26]在 Mg-Zn-Gd 合金研究中发现,沿晶界分布的第二相与 α -Mg 形成的微电偶是使合金腐蚀的主要因素。当进一步浸泡至 60 s,在腐蚀的后期,ZC41 镁合金发生局部腐蚀,主要分布在晶界相聚集区域,ZC42 镁合金腐蚀之间相互连接,形成全面腐蚀,而在 ZCN411 镁合金中,已经发生全面腐蚀,且在晶粒内部形成大量的腐蚀孔洞,这进一步加速了电解质溶液离子交换速率,提高了合金的降解速率。

3 结 论

(1)单独添加 Cu 的 Mg-4Zn 镁合金中主要为 Mg-Zn 相及 CuMgZn 相,而复合添加 Cu、Ni 元素后主要形成 Mg_2Ni 及晶内细小的 MgZn 质点相。

(2)随着 Cu、Ni 元素的复合添加,Mg-4Zn 镁合金的晶粒尺寸减小,降解速率增加。

(3)除晶粒尺寸外,第二相与 Mg 基体形成的微电偶腐蚀是 ZCN411 镁合金降解速率增加的主要原因,且 ZCN411 合金有望成为石油压裂用材料候选者。

参 考 文 献

- [1] 陈振华. 变形镁合金[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [2] 陈振宁, 雍兴跃, 陈晓春. 镁合金微弧氧化膜中微缺陷问题研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(1): 1-8.
- [3] WANG X G, DENG K K. Excellent ductility and stretch formability of Mg-2Zn-1Mn-0.5Ca-0.1Gd sheet at room temperature[J]. Materials Letters, 2020, 276: 1-4.
- [4] ALI Y, QIU D, JIANG B, et al. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 639-651.
- [5] 邵银华, 王金龙, 张伟, 等. 耐热镁合金 Mg-14Gd-2.3Zn-Zr 的高温氧化行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(1): 73-78.
- [6] WANG J, GAO S, LIU X, et al. Enhanced mechanical properties and degradation rate of Mg-Ni-Y alloy by introducing LPSO phase for degradable fracturing ball applications[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 127-133.
- [7] LIU X, SHAN D, SONG Y, et al. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg-Y binary magnesium alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2017, 5(1): 26-34.
- [8] WANG J, LI T, LI H X, et al. Effect of trace Ni addition on microstructure, mechanical and corrosion properties of the extruded Mg-Gd-Y-Zr-Ni alloys for dissolvable fracturing tools[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 9(5): 1 632-1 643.
- [9] 李涛, Mg-Zn-Zr 系生物医用镁合金组织与性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- [10] ZHOU M, LIU C M, XU S Y, et al. Accelerated degradation rate of AZ31 magnesium alloy by copper additions[J]. Materials and Corrosion, 2017(9): 827-832.
- [11] ITOI T. A high-strength Mg-Ni-Y alloy sheet with a long-period ordered phase prepared by hot-rolling[J]. Scripta Materialia, 2008, 59: 1 155-1 158.
- [12] 刘宝胜, 董舸航, 宋光铃, 等. 压裂暂堵工具用可溶镁合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 1-29.
- [13] NIU H, DENG K, NIE K, et al. Degradation behavior of Mg-4Zn-2Ni alloy with high strength and high degradation rate[J]. Mater. Chemphys, 2020, 249: 123 131.
- [14] 胡耀波, 赵冲, 吴福洲, 等. Mg-Zn-xCu-Ce 镁合金铸态组织与力学性能[J]. 材料工程, 2012(5): 1-5.
- [15] ZHU H M, LUO C P, LIU J W, et al. Effects of Cu addition on microstructure and mechanical properties of as-cast magnesium alloy ZK60[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2014, 634(1): 5-13.
- [16] LOTFPOUR M, EMAMY M, DEHGHANIAN C, et al. Influence of Cu addition on the structure, mechanical and corrosion properties of cast Mg-2Zn alloy[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2017, 26(5): 1-15.
- [17] 袁光宇. Cu、Zn 对 Mg 微观组织和性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [18] 宋光铃. 镁合金腐蚀及防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [19] WU L, LI H. Effect of selective oxidation on corrosion behavior of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy[J]. Corrosion Science, 2018, 142: 238-248.
- [20] LEBOUILL S, DUBOIN A, MONTI F. A novel approach to on-line measurement of gas evolution kinetics: Application to the negative difference effect of Mg in chloride solution[J]. Electrochimica Acta, 2014, 124: 176-182.
- [21] ZHANG C L, ZHANG F, SONG G L. Corrosion resistance of a superhydrophobic surface on micro-arc oxidation coated Mg-Li-Ca alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728: 815-826.
- [22] SZKLARZ Z, BISZTYGA M, KRAWIEC H. Global and local investigations of the electrochemical behavior the T6 heat treated Mg-Zn-RE magnesium alloy thixo-cast[J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 529-539.
- [23] MAO L, SHEN L, CHEN J, et al. Enhanced bioactivity of Mg-Nd-Zn-Zr alloy achieved with nanoscale MgF_2 surface for vascular stent application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(9): 5 320-5 330.
- [24] BRETT C M A, DIAS L, TRINDABE B, et al. Characterisation by EIS of ternary Mg alloys synthesised by mechanical alloying[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(8-9): 1 752-1 760.
- [25] 李爱文, 刘江文, 伍翠兰, 等. Cu 含量对铸造 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金时效析出行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1 487-1 494.
- [26] CAO F F, DENG K K, NIE K B, et al. Microstructure and corrosion properties of Mg-4Zn-2Gd-0.5Ca alloy influenced by multidirectional forging[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 1 208-1 220.

(编辑: 张正贺)