

搅拌摩擦加工调控镁合金组织与耐腐蚀性能的发展现状与趋势

龙 飞¹, 陈高强¹, 刘 瞿¹, 张 弓¹, 张 华², 史清宇¹

(1. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084; 2. 北京石油化工学院 机械工程学院, 北京 102617)

摘 要: 近年来, 航空航天领域轻量化进程发展迅速, 镁合金在其中扮演着越来越重要的角色。然而, 镁合金耐腐蚀性不佳的特点制约了镁合金的应用范围。本文综述了搅拌摩擦加工技术调控含第二相镁合金耐腐蚀性能的研究现状, 从动态再结晶和加速第二相破碎、固溶两个角度, 论述了搅拌摩擦加工调控镁合金组织的基本原理, 并分析了搅拌摩擦加工改善含粗大第二相镁合金耐腐蚀性的原因, 为改善含粗大第二相镁合金的耐蚀性提供了技术途径和研究方向。

关键词: 搅拌摩擦加工; 动态再结晶; 加速溶解; 粗大第二相颗粒; 点蚀

中图分类号: TG 146.22; TG 306

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.2096-8655.2021.02.020

Recent Developments of Regulating the Microstructure and Corrosion Resistance of Magnesium Alloys by Friction Stir Processing

LONG Fei¹, CHEN Gaoqiang¹, LIU Qu¹, ZHANG Gong¹, ZHANG Hua², SHI Qingyu¹

(1. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: In recent years, the lightweight materials and their processes in the aerospace field have developed rapidly, where magnesium alloys have played an increasingly important role. However, the poor corrosion resistance of magnesium alloys restricts their further applications. This article reviews the recent developments of friction stir processing (FSP) technology in regulating the corrosion resistance of magnesium alloys containing coarse second-phase particles. The basic principles of FSP in regulating the microstructure of magnesium alloys are discussed from two perspectives, i.e., dynamic recrystallization (DRX) and accelerating the fragmentation and solid solution of the second-phase, and the reasons for improving the corrosion resistance of magnesium alloys containing coarse second-phase particles by FSP are analyzed. The results provide technical approach and research direction for improving the corrosion resistance of magnesium alloys with coarse second-phase particles.

Key words: friction stir processing; dynamic recrystallization; accelerated dissolution; coarse second-phase particles; pitting corrosion

0 引言

镁合金密度低, 比强度和比刚度高, 在要求轻量化的工程应用中有广泛需求, 如航天电子产品机箱、相机支架、飞机发动机部件以及变速装置等^[1-3]。随着镁合金应用的逐步推广, 镁合金耐腐蚀性不佳

的特点也逐渐暴露, 已经成为阻碍镁合金进一步应用的技术瓶颈, 迫切需要研发新技术来改善镁合金的耐腐蚀性。

镁合金中往往含有第二相颗粒, 但粗大的第二相经常导致耐腐蚀性显著降低^[4-5]。含粗大第二相

收稿日期: 2020-02-28; 修回日期: 2020-03-19

作者简介: 龙 飞(1993—), 男, 博士, 主要研究方向为镁合金的搅拌摩擦焊接与加工。

通信作者: 史清宇(1971—), 男, 教授, 主要研究方向为搅拌摩擦焊接与加工、焊接力学及模拟仿真。

的镁合金特别不耐腐蚀的重要原因是镁的电极电位低,第二相粒子在合金中往往作为阴极出现,而周边的镁基体自然成为阳极,与第二相颗粒接触的区域附近就容易形成原电池对,从而发生点蚀。伴随着阴极颗粒紧邻的镁基体的腐蚀,这些颗粒也容易从镁合金上脱落。镁合金的点蚀主要是在暴露于非氧化介质中的 Cl^- 时产生的,此时镁在未外加电流的情况下,也很容易超过临界电位而发生点蚀。

镁合金的性能由成分、组织和结构确定,调控组织是改善其性能的常用手段,细化晶粒是镁合金常用的调控组织方式之一。国内外研究者针对镁合金的晶粒细化提出了多种技术途径和工艺方法,主要有等径角挤压、高压扭转、搅拌摩擦加工等^[6-13]。需要特别注意的是,晶粒细化主要用于改善镁合金的力学性能^[9-10,12,14],而其对合金耐腐蚀性的影响比较复杂^[8,14-17],尚难以获得普遍规律。LI 等^[8]研究了等径角挤压处理后的 ZK60 合金的耐腐蚀性能,研究表明,等径角挤压后的 ZK60 合金极化阻抗降低,腐蚀电流密度升高,耐腐蚀性能大幅降低。宋丹等^[15]使用等径角挤压处理 AZ91D 块状合金,研究表明,晶粒发生了细化,耐腐蚀性能也大大降低。KIM 等^[16]采用高比例差速轧制得到了超细晶粒 AZ61 合金,研究表明,通过减小晶粒尺寸可以提高表面膜的钝化度,从而提高合金的耐腐蚀性。SUNIL 等^[17]采用模压变形工艺将 AZ31 的晶粒由初始的 $55\text{ }\mu\text{m}$ 细化到 $7\text{ }\mu\text{m}$,研究表明,细晶的 AZ31 镁合金在模拟体液的腐蚀介质中的降解速率更低。

在改善镁合金耐腐蚀性的研究方面,国内外学者开展了大量的工作,重点是开发针对镁合金的涂层以提高耐腐蚀性,并取得了良好的效果^[18-21],但是,大面积点蚀以及随之导致的工件失效问题并未从根本上得到解决。国内外学者通过各种方式来尝试调控含粗大第二相颗粒镁合金的耐腐蚀性,COY 等^[22]采用准分子激光熔覆技术对压铸 AZ91D 镁合金进行了表面处理,得到了高度均匀且精细的微结构,大量第二相固溶进了基体,处理后的镁合金在 NaCl 水溶液中的电化学阻抗明显提升。但是,加工区的一些孔洞缺陷和重叠层间的微裂纹也非常明显,这从另一个角度增加了腐蚀的敏感性。LALEH 等^[23]采用表面机械研磨工艺(SMAT)对

AM91 镁合金的表面进行细晶处理,在用适当大小的球进行表面处理后镁合金的耐腐蚀性得到了提升,据作者推测这与 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的回溶有关,但是,这种表面机械研磨试验得到的表面层厚度最大只有 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。

近年来,逐渐有学者探索搅拌摩擦加工改善镁合金耐腐蚀性的可行性。部分研究表明,经搅拌摩擦加工的镁合金,点蚀位点和蚀孔的尺寸均明显减少,具有广阔的应用前景^[24-27]。本文综述了搅拌摩擦加工改善镁合金耐腐蚀性的研究现状,探讨了搅拌摩擦加工调控镁合金组织及提高其耐腐蚀性能的机理,为改善镁合金的耐蚀性提供了思路和研究方向。

1 搅拌摩擦加工调控镁合金耐腐蚀性的国内外研究现状

为了拓宽镁合金的应用范围,国内外众多学者针对搅拌摩擦加工调控镁合金性能开展了大量的研究,取得了一些阶段性成果,而耐腐蚀性的调控是其中重要的一项。

刘瞿等^[24]研究了搅拌摩擦加工前后 AZ91 合金在 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的腐蚀形貌,如图 1 所示。由图可知,铸态的 AZ91 合金的表面,局部腐蚀非常严重,而搅拌摩擦加工后的 AZ91 合金表面仅仅发生了很微弱的局部腐蚀,且主要发生在未固溶的残余 β 相附近。

研究表明,ARGADE 等^[28]通过搅拌摩擦加工处理得到的 Mg-4Y-3Nd 合金,与母材相比,加工样品相对于参比电极的腐蚀电位提高了约 250 mV。作者将腐蚀电位的提高归因于搅拌摩擦加工产生的细晶粒微观结构。ARORA 等^[29]等使用不同搅拌摩擦加工工艺处理 AE42 合金,结果表明,几种工艺得到的镁合金的耐腐蚀性都比母材有所改善。组织分析表明,搅拌摩擦加工后的合金第二相颗粒得到了不同程度的破碎、溶解。综上研究可以发现,含粗大第二相的镁合金在经过搅拌摩擦加工后,耐腐蚀性得到了改善。

有学者研究了镁合金第二相的含量与耐腐蚀性的关联,CHENG 等^[30]对比了 AZ31 与 AZ91 的耐腐蚀性,就发现几乎不含 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的 AZ31 合金的耐蚀性相比 AZ91 要好很多。结合搅拌摩擦加工的特点,我们可以知道,搅拌摩擦加工后材料组织

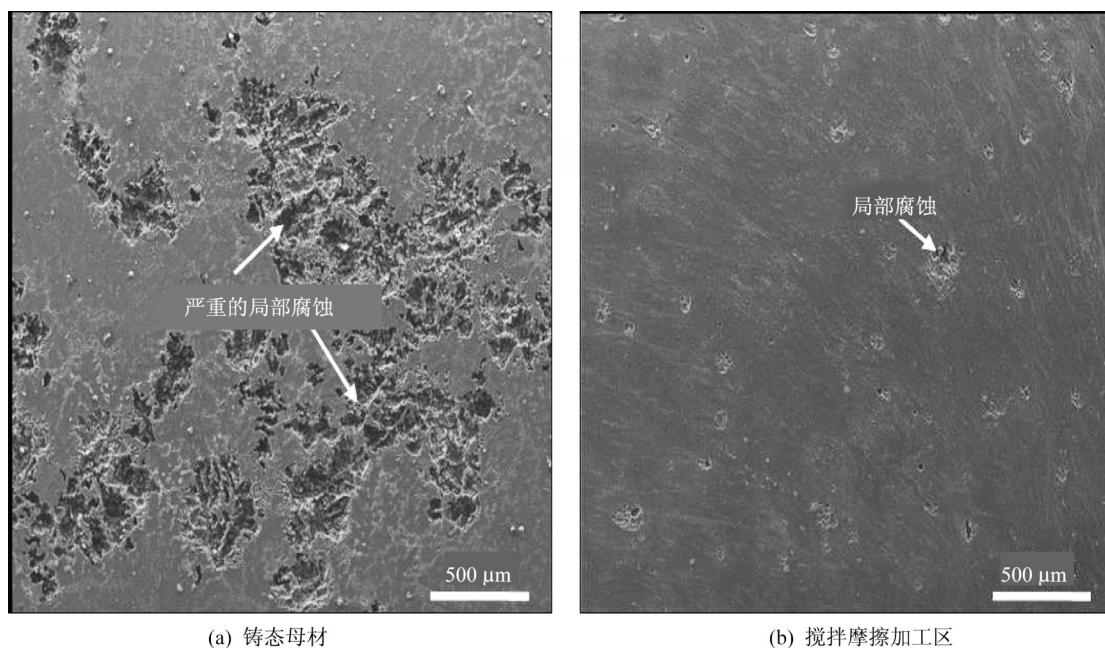


图 1 AZ91 合金在 NaCl 溶液中浸泡 24 h 的表面侵蚀形貌图^[24]

Fig.1 Surface erosion morphology of AZ91 alloy in NaCl solution for 24 h^[24]

变得更加均匀细化,特别是伴随着 β 相的破碎和溶解,使得暴露在表面的第二相变少且变小,导致腐蚀过程中内部发生点蚀的区域微细化,这是局部腐蚀急剧减少的根本原因。

关于不含粗大第二相颗粒的镁合金,国内外学者也研究了一些搅拌摩擦加工前后的耐腐蚀性变化,学术界研究耐蚀性最多的镁合金是 AZ 系镁合金,也就是 Mg-Al 系合金,这种合金当 Al 质量分数大于 3% 时,Al 元素会以第二相 β -Mg₁₇Al₁₂的形式逐渐从 α -Mg 基体上析出^[31-35]。在试验中,镁合金耐腐蚀性主要的衡量指标有电极电位和腐蚀电流密度。SAIKRISHNA 等^[36]研究表明,搅拌摩擦加工处理降低了 AZ31 镁合金的电极电位,提升了 AZ31 合金的腐蚀电流密度,即恶化了 AZ31 合金的耐腐蚀性能。X 射线衍射(XRD)结果表明,搅拌摩擦加工后的镁基体出现了双峰分布,SAIKRISHNA 等^[36]认为这种晶粒取向的不均匀导致了搅拌摩擦加工后 AZ31 合金耐腐蚀性能恶化。

此外,LIU 等^[12]对 Mg-9Li-1Zn 合金进行了搅拌摩擦加工处理,这种合金的第二相是呈流线型分布的,如图 2 所示。在经过了搅拌摩擦加工处理后,作者发现这种合金的腐蚀电流密度虽然变小了,但电极电位出现了反常降低,这种矛盾的现象作者也没有给出很好的解释。

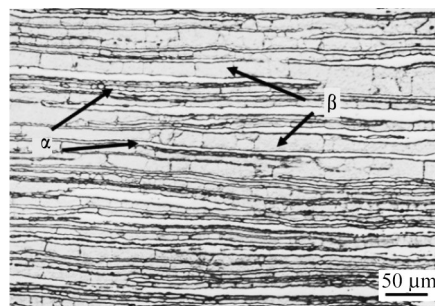


图 2 Mg-9Li-1Zn 合金组织的光镜照片^[12]

Fig.2 Optical picture of structures in Mg-9Li-1Zn alloy^[12]

SEIFIYAN 等^[37]也对 AZ31 合金进行了搅拌摩擦加工处理,与 SAIKRISHNA 等^[36]的研究不同的是,SEIFIYAN 等^[37]得到比铸态合金的耐腐蚀性有所改善的搅拌摩擦加工态合金。据作者分析,这是由于细晶材料中的高角度晶界可增加表面活性并快速形成了一层钝化保护膜,关于这层钝化膜的形成与搅拌摩擦加工的关系,作者并未提及。

由此可见,针对基本不含粗大第二相的镁合金,搅拌摩擦加工后材料耐腐蚀性能的变化尚缺乏规律性,部分结果表现出耐腐蚀性能的恶化。

除此之外,有些第二相对镁合金耐腐蚀性能的影响存在两面性^[38-44]。以 AZ91 为例,其中的 β -Mg₁₇Al₁₂相如果数量较少并且晶粒较粗大时,就会与镁基体形成原电池对,作为阴极加速阳极镁基体

的点蚀。需要注意的是,当第二相较多并且连成“网状”后,近似“网状”的第二相可作为腐蚀阻挡层阻碍腐蚀在基体 α 相中的传播。ZHAO等^[45]的研究表明,当热处理工艺适当时,AZ91合金中可能会形成近似网状的第二相,这些近似网状的第二相可作为腐蚀阻挡层阻碍腐蚀在基体 α 相中的传播。SONG等^[46]的研究表明,压铸AZ80D的材料表面显示出比其内部更好的耐蚀性,这主要是由于表面含有较多的连续的第二相网状结构围绕在较细的 α 相周围。ZHOU等^[47]的研究表明,当对AZ91D铸态合金进行固溶处理后,由于第二相的减少,网状第二相被破坏,合金的耐腐蚀性降低,而当对合金再次进行时效处理后,由于析出了细薄片状的第二相,合金的耐腐蚀性能又相比于母材得到了较大幅度的提升。刘军等^[48]通过在AZ31中添加一定质量分数的Gd研究合金的耐腐蚀性,研究表明,当添加质量分数小于4.12%时,随着Gd质量分数的增加,第二相颗粒形成的网状结构层间距逐渐变得致密,合金的耐腐蚀性也逐渐增强。

由此,我们可以得出结论,当粗大第二相数量过高,导致作为腐蚀阻挡层的“网状结构”形成时,耐腐蚀性就又有了一定程度的提升,当搅拌摩擦加工调控这类镁合金组织时,未必能引起耐腐蚀性的提升,这在实际应用过程中需要具体分析。

2 搅拌摩擦加工调控镁合金组织的机理

搅拌摩擦加工是基于搅拌摩擦焊接工艺发展出的一种加工工艺,主要是通过搅拌头高速旋转时摩擦产生的热量与应变使晶粒发生动态再结晶,从而对晶粒进行细化。在搅拌摩擦加工过程中,温度范围大致处在 $(0.6\sim 0.9)T_m$ (T_m 为材料的固相线),应变率为 $1\sim 10^3\text{ s}^{-1}$,应变最大约为 $40^{\text{[49-50]}}$ 。在这样的物理条件下,对含有第二相的镁合金而言,搅拌摩擦加工在细化晶粒的同时能使合金第二相发生破碎、溶解。

2.1 搅拌摩擦加工细化晶粒的机理

关于细化晶粒,搅拌摩擦加工一般是将晶粒尺寸为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上的镁合金细化到 $0.8\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的量级,光镜下AZ91合金的搅拌区(Stir zone)与母材区(Base)的晶粒尺寸对比如图3所示^[51]。图中可见,细化晶粒的效果十分明显。

关于细化晶粒的基本原理,主要是引发了剧烈

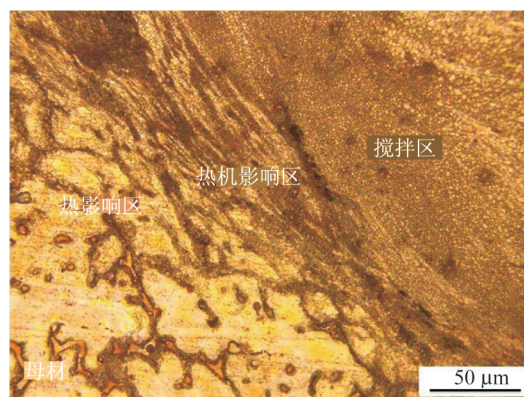


图3 AZ91经搅拌摩擦加工处理后的不同区域^[51]

Fig.3 Different zones of AZ91 processed by friction stir processing^[51]

的应变使晶粒发生了动态再结晶,黄永宪等^[52]绘制了一个动态再结晶过程的模型图,如图4所示。

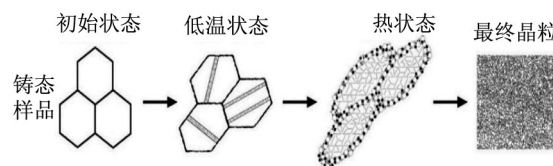


图4 铸态镁合金搅拌摩擦加工时的动态再结晶模型^[52]

Fig.4 Dynamic recrystallization model of as-cast magnesium alloy during friction stir processing^[52]

由图可知,铸态镁合金在搅拌摩擦加工过程中的微观结构演化主要包括3个过程。随着搅拌头接近镁合金,材料首先处于“低温状态”,这种状态下温度和应变都较低。由于滑移系统有限,铸态结构中出现了明显的孪晶,这导致了孪晶诱发再结晶^[53-55] (Twin induced DRX, TDRX)。孪晶诱发再结晶的核主要是一些小角度晶界和大孪晶中的次级孪晶。随着搅拌头进一步“搅拌挤压”镁合金,温度和应变进一步增加,材料进入“热状态”,由于孪晶诱发再结晶的范围很大,孪晶几乎不复存在。在初始晶界附近,不连续动态再结晶与粒子激发形核 (Particle-Stimulated Nucleation, PSN),以及可能出现的连续动态再结晶会导致“项链结构”的产生。除此之外,镁合金的第二相颗粒基本都大于 $1\text{ }\mu\text{m}$,足以用作形核位点,通过粒子激发形核促进动态再结晶^[56-58]。如此一来,晶界附近与内部都发生了大量的动态再结晶,分散的晶粒通过Zener钉扎作用^[59-60]对晶粒的生长起到了强烈的抑制作用,最终获得较细的镁合金晶粒。

关于搅拌摩擦加工对镁合金晶粒的细化,国内外学者开展了大量研究。KHAN等^[61]使用搅拌摩擦加工处理QE22合金(Mg-2Nd-2Ag-0.6Zr),研究表明,铸态镁合金经过搅拌摩擦加工处理, α -Mg基体的平均晶粒尺寸从 $(38\pm 12)\mu\text{m}$ 减小到了 $(0.88\pm 0.5)\mu\text{m}$ 。SILVA等^[62]使用搅拌摩擦加工工艺处理了ZK60(Mg-6Zn-0.6Zr)合金,研究表明,平均晶粒尺寸从 $150\mu\text{m}$ 减小到了 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。曹耿华等^[63]对铸造WE43镁合金(Mg-4.27Y-2.94Nd-0.51Zr)使用水下搅拌摩擦加工后,平均晶粒尺寸从 $53\mu\text{m}$ 细化至 $1.3\mu\text{m}$ 。

2.2 搅拌摩擦加工促使第二相加速溶解的机理

关于搅拌摩擦加工促使第二相加速溶解的机理,主要基于管道扩散理论。在搅拌摩擦加工期间,由于塑性变形非常严重,研究者普遍认为会产生高密度的位错^[64-69],这就会引起溶质元素以位错为管道的扩散。其中,以FROST等^[64]的研究比较有代表性,他们对管道扩散速率的研究表明,位错导致的管道扩散速率至少比普通的扩散要快1000倍,这也缩短了扩散的时间,促进了破碎第二相的固溶。

关于搅拌摩擦加工对镁合金第二相的破碎,国内外学者开展了大量研究。KHAN等^[61]使用搅拌摩擦加工处理QE22合金(Mg-2Nd-2Ag-0.6Zr),研究表明,铸态镁合金经过搅拌摩擦加工处理,沿晶界第二相颗粒 Mg_{12}Nd 的平均尺寸从 $(8.3\pm 3.6)\mu\text{m}$ 减小到了 $(0.3\pm 0.05)\mu\text{m}$ 。SILVA等^[62]使用搅拌摩擦加工工艺处理了ZK60(Mg-6Zn-0.6Zr)合金,研究表明,金属间化合物发生了断裂和破碎。曹耿华等^[63]对铸造WE43镁合金(Mg-4.27Y-2.94Nd-0.51Zr)使用水下搅拌摩擦加工后,粗大的网状第二相得到了破碎,呈细小弥散的不规则状颗粒分布于 α -Mg基体中。

由此可见,搅拌摩擦加工对镁合金组织的影响一方面是实现镁合金的晶粒细化,另一方面是第二相的破碎、溶解,而后者对耐腐蚀性的提高尤其重要。

3 搅拌摩擦加工改善镁合金耐腐蚀性的展望

由上文可知,对镁合金进行搅拌摩擦加工主要可以起到两个作用:一是细化、均匀化晶粒;二是破碎、溶解第二相。因此,含有一定数量的粗大第二

相的镁合金比较适合使用搅拌摩擦加工进行处理以改善其耐腐蚀性。目前,成熟的镁合金合金系主要有Mg-Al、Mg-Zn、Mg-RE、Mg-Sn^[31]这4种:Mg-Al系合金以AZ91为主;Mg-Zn合金以ZK60为主;Mg-RE合金以Mg-Gd型、Mg-Y型和Mg-Nd型为主;Mg-Sn合金以Mg-6%Sn(含有热稳定颗粒 β - Mg_2Sn 相)为主。这些合金大多能在一定条件下生成粗大的第二相颗粒,国内外学者针对这4大合金系的搅拌摩擦加工均开展了研究^[24,37,51,70-73],但对搅拌摩擦加工调控耐腐蚀性的研究比较有限。此外,目前对含热稳定颗粒的三元镁合金开展的搅拌摩擦加工调控耐腐蚀性研究较少,诸如含 Al_2Ca 、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Y}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$ 或 $\text{Mg}_{14}\text{Nd}_2\text{Y}$ 等热稳定颗粒的镁合金。结合上文对搅拌摩擦加工对组织的影响及改善镁合金耐腐蚀性两个方面的讨论,可以推测,通过搅拌摩擦加工处理,也可以将这些颗粒分解、分散乃至溶解,并且对晶粒起到细化和均匀化作用,从而从根本上减少点蚀来改善这些合金的耐腐蚀性,使其有着良好的应用前景。

4 结束语

本文系统评述了搅拌摩擦加工改善镁合金耐腐蚀性的研究现状,论证了搅拌摩擦加工改善镁合金耐腐蚀性的冶金机理与并探讨了适用范围,提出了适用于采用搅拌摩擦加工方法提升耐腐蚀性的镁合金所具备的共同特点——包含一定数量的粗大第二相(未连成“网状”)。而目前主流应用的结构镁合金大多含有粗大的第二相,采用搅拌摩擦加工方法,调控第二相的形态与分布,进而提升这些镁合金的耐腐蚀性,因此,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 蒋斌,刘文君,肖旅,等.航空航天用镁合金的研究进展[J].上海航天,2019,36(2):22-30.
- [2] 李中权,肖旅,李宝辉,等.航天先进轻合金材料及成形技术研究综述[J].上海航天,2019,36(2):9-21.
- [3] 丁文江,吴国华,李中权,等.轻质高性能镁合金开发及其在航天航空领域的应用[J].上海航天,2019,36(2):1-8.
- [4] 曾荣昌,周婉秋,韩恩厚,等.pH值对挤压Mg合金AM60腐蚀的影响[J].金属学报,2005,41(3):307-311.
- [5] NORDLIEN J H, ONO S, MASUKO N, et al. A TEM investigation of naturally formed oxide films on

- pure magnesium[J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(8): 1397-1414.
- [6] JAHADI R, SEDIGHI M, JAHED H. ECAP effect on the micro-structure and mechanical properties of AM30 magnesium alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 593: 178-184.
- [7] MOSTAED E, FABRIZI A, DELLASEGA D, et al. Microstructure, mechanical behavior and low temperature superplasticity of ECAP processed ZM21 Mg alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 638: 267-276.
- [8] LI X, JIANG J H, ZHAO Y H, 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.
- [9] ZHANG J, KANG Z, WANG F. Mechanical properties and biocorrosion resistance of the Mg-Gd-Nd-Zn-Zr alloy processed by equal channel angular pressing [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 68: 194-197.
- [10] TORBATI-SARRAF S A, LANGDON T G. Properties of a ZK60 magnesium alloy processed by high-pressure torsion [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 613: 357-363.
- [11] ZHANG C Z, ZHU S J, WANG L G, et al. Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg-Zn-Ca alloy processed by high pressure torsion [J]. *Materials & Design*, 2016, 96: 54-62.
- [12] LIU G, MA Z D, WEI G, et al. Microstructure, tensile properties and corrosion behavior of friction stir processed Mg-9Li-1Zn alloy [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 267: 393-402.
- [13] CAO G H, ZHANG D T, ZHANG W, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Nd-Y alloy in different friction stir processing conditions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 636: 12-19.
- [14] AHMADKHANIHA D, JÄRVENPÄÄ A, JASKARI M, et al. Microstructural modification of pure Mg for improving mechanical and biocorrosion properties [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 61: 360-370.
- [15] 宋丹, 马爱斌, 江静华, 等. 等径角挤压制备的超细晶 AZ91D 镁合金块材的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(3): 397-406.
- [16] KIM H S, KIM W J. Enhanced corrosion resistance of ultrafine-grained AZ61 alloy containing very fine particles of $Mg_{17}Al_{12}$ phase [J]. *Corrosion Science*, 2013, 75: 228-238.
- [17] SUNIL B R, KUMAR A A, KUMAR T S S, et al. Role of biomineralization on the degradation of fine grained AZ31 magnesium alloy processed by groove pressing [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(3): 1607-1615.
- [18] WANG H X, GUAN S K, WANG X, et al. In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1743-1748.
- [19] KIM S M, JO J H, LEE S M, et al. Hydroxyapatite-coated magnesium implants with improved in vitro and in vivo biocorrosion, biocompatibility, and bone response [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2014, 102(2): 429-441.
- [20] MA X, ZHU S, WANG L, et al. Synthesis and properties of a bio-composite coating formed on magnesium alloy by one-step method of micro-arc oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 590: 247-253.
- [21] ZHANG X P, ZHAO Z P, WU F M, et al. Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(20): 8523-8528.
- [22] COY A E, VIEJO F, GARCIA-GARCIA F J, et al. Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(2): 387-397.
- [23] LALEH M, KARGAR F. Effect of surface nanocrystallization on the microstructural and corrosion characteristics of AZ91D magnesium alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(37): 9150-9156.
- [24] LIU Q, MA Q X, CHEN G Q, et al. Enhanced corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy through refinement and homogenization of surface microstructure by friction stir processing [J]. *Corrosion Science*, 2018, 138: 284-296.
- [25] ZHANG W, TAN L, NI D, et al. Effect of grain refinement and crystallographic texture produced by friction stir processing on the biodegradation behavior of a Mg-Nd-Zn alloy [J]. *Journal of Materials Science &*

- Technology, 2019, 35(5): 777-783.
- [26] HUANG L, WANG K, WANG W, et al. Effects of grain size and texture on stress corrosion cracking of friction stir processed AZ80 magnesium alloy [J]. Engineering Failure Analysis, 2018, 92: 392-404.
- [27] ARGAGE G R, PANIGRAHI S K, MISHRA R S. Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium [J]. Corrosion Science, 2012, 58: 145-151.
- [28] ARGAGE G R, KANDASAMY K, PANIGRAHI S K, et al. Corrosion behavior of a friction stir processed rare-earth added magnesium alloy [J]. Corrosion Science, 2012, 58: 321-326.
- [29] ARORA H S, SINGH H, DHINDAW B K. Corrosion behavior of a Mg alloy AE42 subjected to friction stir processing [J]. Corrosion, 2013, 69(2): 122-135.
- [30] CHENG Y, QIN T W, WANG H M, et al. Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(3): 517-524.
- [31] 曾小勤,朱庆春,李扬欣,等.镁合金中的第二相颗粒强化[J].中国材料进展,2019,38(3):193-204.
- [32] 丁文江,袁广银.镁合金科学与技术[M].北京:科学出版社,2007.
- [33] 尹晓明,冯凯旋,刘瑞,等.镁合金时效析出行为的研究进展[J].特种铸造及有色合金,2018,38(2):155-160.
- [34] DULY D, SIMON J P, BRECHET Y. On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg-Al alloys [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(1): 101-106.
- [35] CELOTTO S. TEM study of continuous precipitation in Mg-9wt% Al-1wt% Zn alloy [J]. Acta Materialia, 2000, 48(8): 1775-1787.
- [36] SAIKRISHNA N, REDDY G P K, MUNIRATHINAM B, et al. Influence of bimodal grain size distribution on the corrosion behavior of friction stir processed biodegradable AZ31 magnesium alloy [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2016, 4(1): 68-76.
- [37] SEIFIYAN H, SOHI M H, ANSARI M, et al. Influence of friction stir processing conditions on corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(4): 605-616.
- [38] SONG G, ATRENS A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions [J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 9(3): 177-183.
- [39] SONG G L, ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys [J]. Advanced Engineering Materials, 1999, 1(1): 11-33.
- [40] SONG G, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion: a framework for improved alloy performance [J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(12): 837-858.
- [41] ZHANG T, SHAO Y, MENG G, et al. Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy: I-relation between the microstructure and corrosion behavior [J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1960-1968.
- [42] GALICIA G, PÉBÈRE N, TRIBOLLET B, et al. Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy [J]. Corrosion Science, 2009, 51(8): 1789-1794.
- [43] TAHERI M, PHILLIPS R C, KISH J R, et al. Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS [J]. Corrosion Science, 2012, 59: 222-228.
- [44] SONG G, ATRENS A, WU X, et al. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride [J]. Corrosion Science, 1998, 40(10): 1769-1791.
- [45] ZHAO M C, LIU M, SONG G, et al. Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91 [J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1939-1953.
- [46] SONG G, ATRENS A, DARGUSCH M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D [J]. Corrosion Science, 1998, 41(2): 249-273.
- [47] ZHOU W, SHEN T, AUNG N N. Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid [J]. Corrosion Science, 2010, 52(3): 1035-1041.
- [48] 刘军,张金玲,渠治波,等.稀土Gd对AZ31镁合金耐腐蚀性能的影响[J].材料工程,2018,46(6):73-79.
- [49] MA Z Y. Friction stir processing technology: a review [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(3): 642-658.
- [50] SHARMA V, PRAKASH U, KUMAR B V M. Surface composites by friction stir processing: a review [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 224: 117-134.
- [51] PATLE H, DUMPALA R, SUNIL B R. Machining

- characteristics and corrosion behavior of grain refined AZ91 Mg alloy produced by friction stir processing: role of tool pin profile [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018, 71(4): 951-959.
- [52] HUANG Y X, WANG Y B, MENG X C, et al. Dynamic recrystallization and mechanical properties of friction stir processed Mg-Zn-Y-Zr alloys [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 249: 331-338.
- [53] SITDIKOV O, KAIBYSHEV R. Dynamic recrystallization in pure magnesium [J]. Materials Transactions, 2001, 42(9): 1928-1937.
- [54] LIU C M, LIU Z J, ZHU X R, et al. Research and development progress of dynamic recrystallization in pure magnesium and its alloys [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(1): 1-12.
- [55] LU S H, WU D, CHEN R S. The effect of twinning on dynamic recrystallization behavior of Mg-Gd-Y alloy during hot compression [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 803: 277-290.
- [56] AL-SAMMAN T. Comparative study of the deformation behavior of hexagonal magnesium - lithium alloys and a conventional magnesium AZ31 alloy [J]. Acta Materialia, 2009, 57(7): 2229-2242.
- [57] HUMPHREYS F J, HATHERLY M. Recovery after deformation [C]// Recrystallization and related annealing phenomena. Oxford: Pergamon Press, 1996: 127.
- [58] AL-SAMMAN T, GOTTSTEIN G. Dynamic recrystallization during high temperature deformation of magnesium [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 490(1-2): 411-420.
- [59] ZENER C. Private communication to CS Smith [J]. Trans AIME, 1949, 175(15): 11.
- [60] NAVAZANI M, DEHGHANI K. Fabrication of Mg-ZrO₂ surface layer composites by friction stir processing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 229: 439-449.
- [61] KHAN F, KARTHIK G M, PANIGRAHI S K, et al. Friction stir processing of QE22 magnesium alloy to achieve ultrafine-grained microstructure with enhanced room temperature ductility and texture weakening [J]. Materials Characterization, 2019, 147: 365-378.
- [62] SILVA E P, LEIVA D R, PINTO H C, et al. Effects of friction stir processing on hydrogen storage of ZK60 alloy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(24): 11085-11091.
- [63] 曹耿华, 刘一雄, 张大童, 等. 时效热处理对水下搅拌摩擦加工 WE43 镁合金的微观组织及力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(10): 3179-3184.
- [64] FROST H J, ASHBY M F. Deformation mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics [M]. Oxford: Pergamon Press, 1982.
- [65] MA Z Y, PILCHAK A L, JUHAS M C, et al. Microstructural refinement and property enhancement of cast light alloys via friction stir processing [J]. Scripta Materialia, 2008, 58(5): 361-366.
- [66] KHINA B B, SOLPAN I, LOVSHENKO G F. Modelling accelerated solid-state diffusion under the action of intensive plastic deformation [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(16/17): 5135-5138.
- [67] OH-ISHI K, EDALATI K, KIM H S, ET AL. High-pressure torsion for enhanced atomic diffusion and promoting solid-state reactions in the aluminum-copper system [J]. Acta Materialia, 2013, 61(9): 3482-3489.
- [68] RUOFF A L, BALLUFFI R W. Strain-enhanced diffusion in metals. II. dislocation and grain-boundary short-circuiting models [J]. Journal of Applied Physics, 1963, 34(7): 1848-1853.
- [69] WOLVERTON C. Solute - vacancy binding in aluminum [J]. Acta Materialia, 2007, 55(17): 5867-5872.
- [70] LIU D, SHEN M, TANG Y, et al. Effect of multipass friction stir processing on surface corrosion resistance and wear resistance of ZK60 alloy [J]. Metals and Materials International, 2019, 25(5): 1182-1190.
- [71] HAN J, CHEN J, PENG L, et al. Microstructure, texture and mechanical properties of friction stir processed Mg-14Gd alloys [J]. Materials & Design, 2017, 130: 90-102.
- [72] HAN J, CHEN J, PENG L, et al. Influence of processing parameters on thermal field in Mg-Nd-Zn-Zr alloy during friction stir processing [J]. Materials & Design, 2016, 94: 186-194.
- [73] ZHANG Y, CHEN X, QIN X, et al. The effect of processing pass on the microstructure and mechanical properties of a friction stir processed as-cast Mg-6wt% Sn alloy [J]. Metals, 2018, 8(11): 906.