

Mn 合金化对镁合金性能提升的研究进展

徐 晨, 巫瑞智, 于 哲

(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)

摘要: 镁合金拥有良好加工性能、高比强度和优异的减震性能, 具有广泛的应用前景。然而, 镁合金在强度和耐蚀性等方面存在不足, 限制了其在实际工程中的应用。合金化强化被认为是一种改善镁合金性能的有效途径, 其中锰 (Mn) 元素作为重要的合金元素, 具有细化晶粒、提高耐蚀性、除杂等显著作用。本文综述了Mn元素对镁合金微观结构、力学性能及耐蚀性的影响, 总结了其在不同镁合金体系中的作用机制。

关键词: 镁合金; 锰合金化; 晶粒细化; 力学性能; 耐蚀性

镁合金是一种轻质金属结构材料, 具有低密度 ($1.74\sim 2.0\text{ g/cm}^3$)^[1]、高比强度、良好的减震性能、优异的电磁屏蔽性能和出色的加工成形性等优势。凭借这些特点, 镁合金在航空航天、汽车、3C电子产品和军事装备等领域展现出广泛的应用潜力^[2-5]。然而, 镁合金的应用仍受到一些固有缺陷的限制, 如较差的耐腐蚀性和较低的强度^[6-7]。为了克服镁合金的这些问题, 研究人员探索了多种改善手段, 包括热处理、变形加工和复合技术以及合金化等^[8-10]。其中, 合金化是通过在镁基体中引入其他合金元素, 可以从根本上优化合金的微观结构^[11]。合金化强化不仅可以灵活调节材料的强度、硬度和耐腐蚀性能, 还能够在保持轻量化的前提下大幅提升镁合金的整体性能。因此, 合金化也是改进镁合金性能最为有效的途径之一。目前, 在镁合金中常用的合金化元素有Al、Zn、Mn、Ca、Sn、Si、Sr和RE等^[12-14]。这些元素通过不同的方式改善镁合金的强度、耐腐蚀性、热稳定性、铸造性能和可加工性。

锰 (Mn) 价格低廉, 是镁合金中最为重要的合金化元素之一。Mn 元素在镁合金中的添加有多方面的积极作用。首先, 在镁合金中析出成分与结构不同的第二相 (如 α -Mn相、Al-Mn相等) 可以优化合金的微观组织结构, 改善其力学性能和抗腐蚀能力^[15-16]。其次, Mn元素有助于细化合金晶粒尺寸, 通过提升合金过冷度^[17]和粒子激发形核 (PSN)^[18]等方式显著细化了镁合金的晶粒尺寸并改善了其力学性能^[19]。此外, 添加Mn元素对于合金的耐蚀性能也有着一定影响。合金中的Mn元素能捕捉和中和有害杂质 (如Fe、Ni、Si等), 减少这些杂质对材料的负面影响, 提高合金的耐蚀能力^[20-21], 并且对于提升腐蚀产物耐蚀性也有着积极的影响。这些优势使得Mn元素成为镁合金常用合金化元素中一种备受青睐的选择。本文综述了在镁合金中添加Mn元素合金化对合金显微组织、力学性能以及耐蚀性的影响, 并展望了未来研究的发展方向。

1 Mn元素在镁合金中的第二相演变及作用机制

Mn元素在镁合金中形成多种不同的第二相, 对合金的微观结构、力学性能和耐蚀性能产生了不同程度的影响。

作者简介:

徐 晨 (1998-), 男, 博士生, 研究方向为镁铝合金成分设计。E-mail: xuchen2021@hrbeu.edu.cn

通信作者:

巫瑞智, 男, 教授。E-mail: rzwu@hrbeu.edu.cn

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2025)

04-0397-12

收稿日期:

2024-11-15 收到初稿,

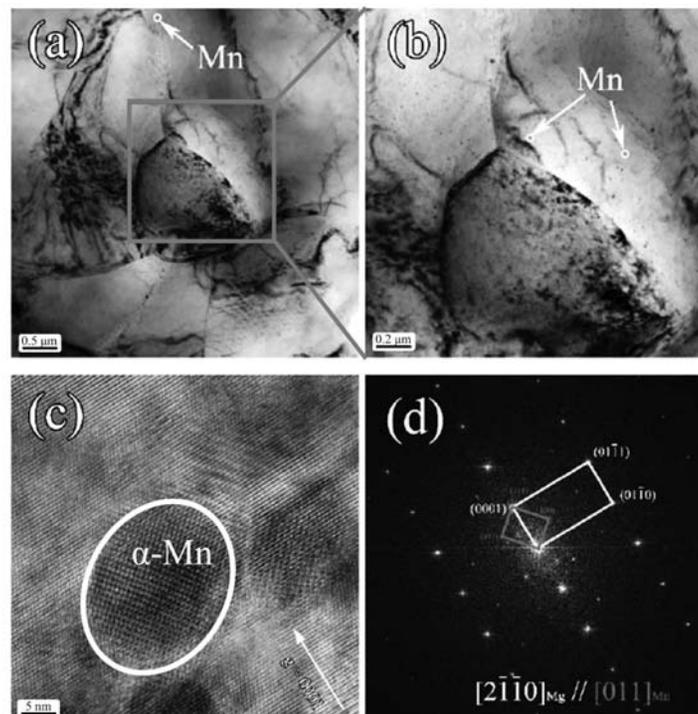
2025-02-27 收到修订稿。

1.1 α -Mn 相

由于Mn元素在镁合金中的固溶度较低，并且不与镁形成化合物，因此在镁合金中通常以 α -Mn的形式存在^[15, 22]。 α -Mn的相结构为体心立方结构(BCC)^[16]，在镁合金中主要沿基面或垂直于基面的方向析出^[23-26]。这些析出的 α -Mn相可以通过钉扎位错和阻碍滑移等机制显著提升合金强度^[27-28]。研究表明，通过变形加工可调控 α -Mn相的分布，从而协同利用变形织构演变与位错交互作用机制，进一步提升合金的力学性能^[29]。

合金中形成的这些纳米尺度的 α -Mn颗粒可以作为位错运动的障碍。Yu等研究发现在Mg-Mn合金中大量第二相Mn颗粒以细小且弥散分布的纳米级球状颗粒形式析出^[30]。这些弥散分布的Mn颗粒与基体Mg之间

存在共格关系，当位错沿晶粒基面运动时，第二相颗粒能够有效阻碍位错的运动，从而在一定程度上改善了合金的室温屈服强度。如图1所示，可以看到晶界处细小颗粒状的 α -Mn相存在对晶界的钉扎作用，同时这些 α -Mn存在与镁基体共格的位相关系。纳米尺度的 α -Mn颗粒不仅可以钉扎位错运动，同时也可以很好地钉扎晶界，限制合金的晶粒长大^[31]。在挤压态的Mg-1Gd合金中，Peng等人发现由于添加Mn元素，弥散分布的细小 α -Mn颗粒，有效地将Mg-1Gd-1.5Mn合金的晶粒尺寸细化为1.2 μm 。通过EBSD测试发现，由于Mn元素的添加，合金在挤压变形后形成了双峰晶粒结构，使得合金的抗拉强度得到明显提升，如图2所示^[32]。



(a) 明场像；(b) 图(a)中方框区域放大；(c) 高分辨图像；(d) 对应图(c)中 α -Mn相的傅里叶变换(FFT)

图1 α -Mn相在Mg-1Mn合金中的对晶界的阻碍作用及与镁基体间的位向关系

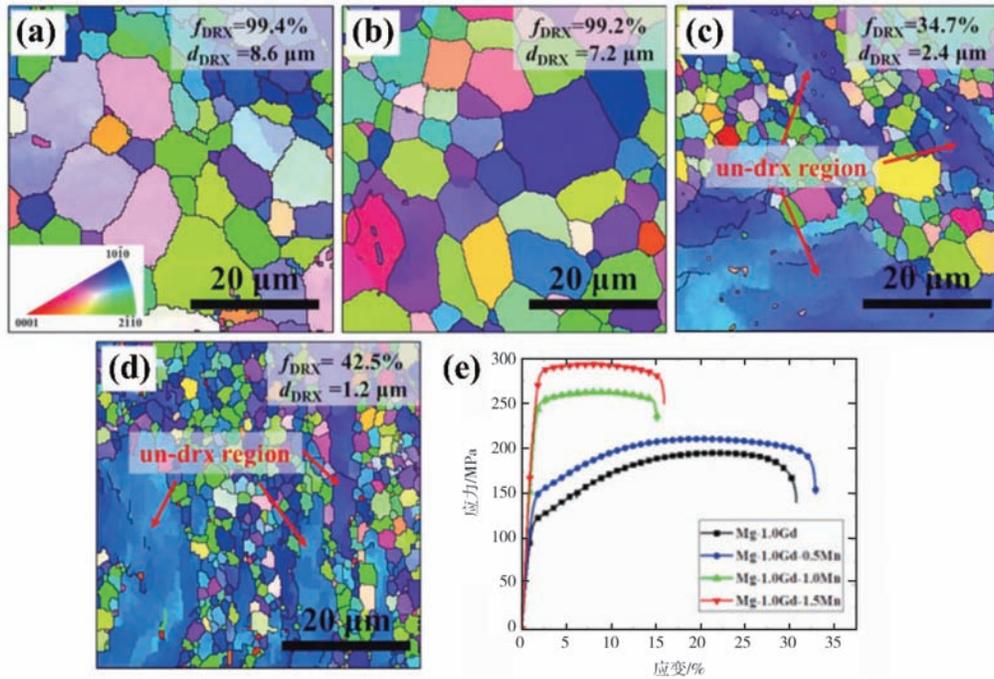
Fig. 1 Grain boundary pinning effect of α -Mn phase and crystallographic orientation relationship with Mg matrix in Mg-1Mn alloy

细小的 α -Mn不仅可以起到阻碍位错运动，细化晶粒的作用，还可以作为其他相的异质形核中心。根据Zhong等人的研究发现，由于 α -Mn和 β_1' 相存在共格关系，可以作为 β_1' 相的形核位点，加速了析出相的形成，从而提高了合金的力学性能，如图3所示^[33]。Mn元素的加入还降低了镁基体的层错能，增加了层错的发生概率^[34-36]，从而促进了LPSO相的形成。

1.2 Al-Mn 相

Al-Mn相是镁合金中一种重要的第二相，其通过

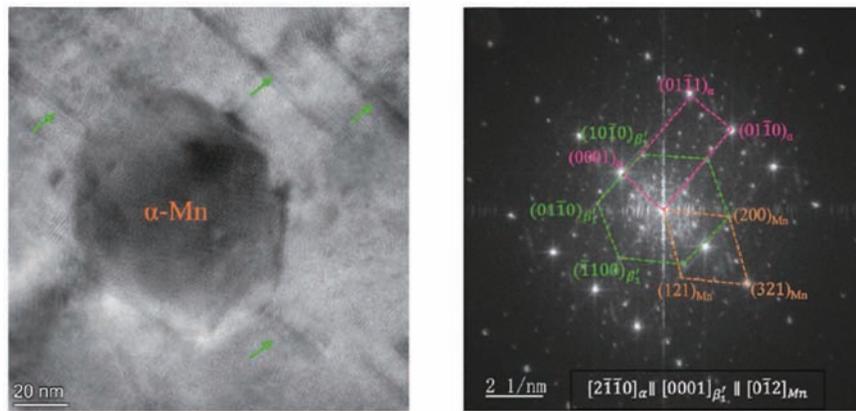
在镁基体中添加锰(Mn)元素，与铝(Al)共同反应生成，形成的第二相通常为 Al_3Mn_5 或 Al_2Mn_3 ^[37-38]。合金中Al和Mn元素的比例会影响形成的Al-Mn相的组织、尺寸和体积分数。随着合金中Al/Mn质量比的降低，Al-Mn相的成分也随之变化，如图4所示^[39-40]。Yao等人的研究发现，随着Al/Mn比的降低， Al_3Mn_5 相的含量逐渐增多^[41]。Al-Mn相的分布与形貌对合金的显微组织和力学性能有着直接影响。细小且均匀分布的Al-Mn颗粒能够抑制晶界迁移，显著提升材料的综合性能^[42]。Khan等人研究发现，纳米尺寸的Al-Mn相可以通过阻



(a) Mg-1.0Gd; (b) Mg-1.0Gd-0.5Mn; (c) Mg-1.0Gd-1Mn; (d) Mg-1.0Gd-1.5Mn; (e) Mg-1.0Gd-xMn工程应力-应变曲线

图2 Mg-1.0Gd-xMn (x=0, 0.5, 1.0, 1.5 wt%) EBSD图及工程应力-应变曲线

Fig. 2 EBSD and engineering stress-strain curves of Mg-1.0Gd-xMn (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) alloys



(a) α-Mn高分辨图像

(b) 对应图(a)中的傅里叶变换(FFT)

图3 ZM60合金的TEM图像

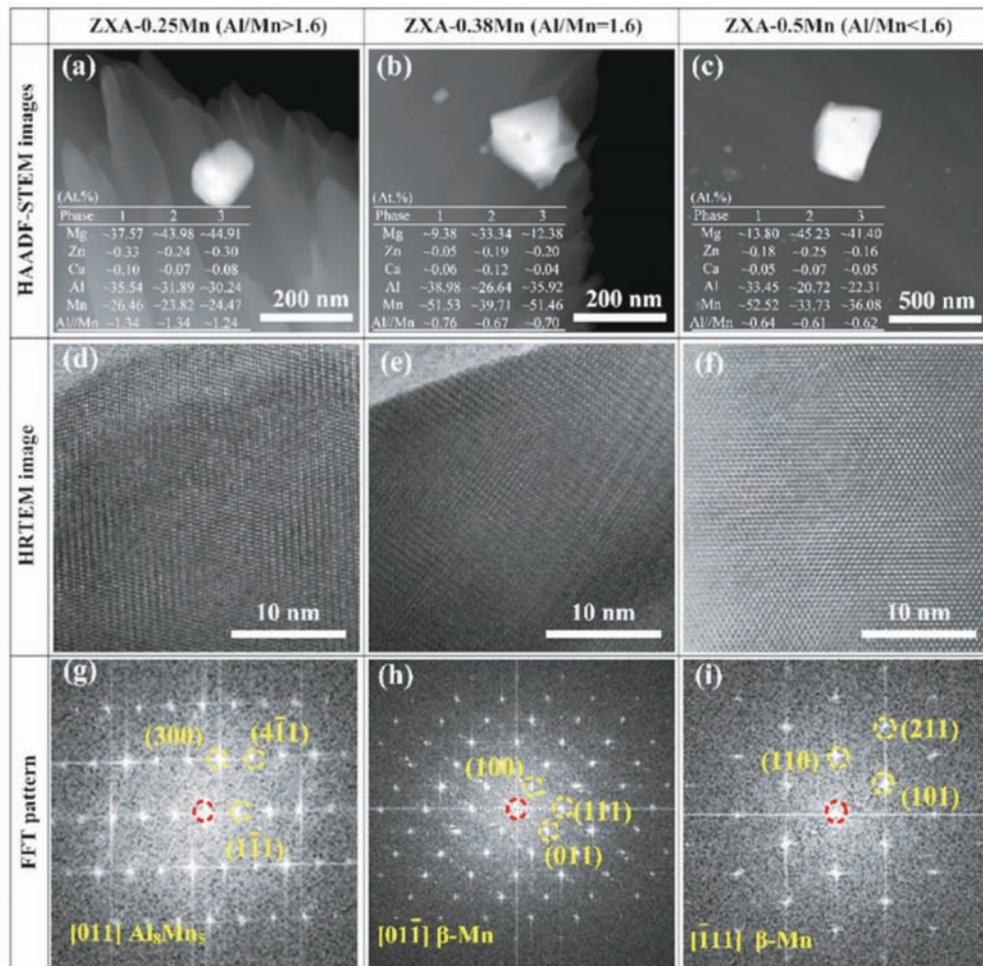
Fig. 3 TEM analyses of ZM60 alloy

碍晶界的移动抑制动态再结晶晶粒的长大, 这些Al-Mn相还通过Orowan机制显著提高了合金的屈服强度^[43]。Nakata等人的研究表明, 在Mg-0.3Al-0.3Ca合金中添加Mn元素能够生成Al-Mn相, 可以钉扎晶界有效抑制晶粒长大, 使合金在高温热处理后依然保持细晶组织^[44]。合金的晶粒尺寸约为10 μm。在塑性变形过程中, Al-Mn相也可以通过粒子激发形核(PSN)效应进一步强化显微组织的调控能力, 其机制为: 尺寸较大的Al-Mn颗粒(通常直径大于1 μm)能够通过基体的应变不匹配, 形成局部高储能区域, 为再结晶形核提供

驱动力^[45]。

2 锰元素对镁合金晶粒细化的效果

细晶强化是通过细化晶粒来提升材料强度的有效方法, 不仅能够显著增强合金的强度, 还能改善其延展性和耐蚀性。晶粒的细化增加了合金中的晶界面积, 从而有效阻碍了位错运动, 实现合金强化。Mn元素的添加可以通过多种机制实现晶粒细化, 包括提升合金过冷度、粒子激发形核(PSN)和位错钉扎效应



(a, d, g) 0.25 wt.% Mn; (b, e, h) 0.38 wt.% Mn; (c, f, i) 0.5 wt.% Mn

图4 Mg-1.2Zn-0.3Ca-0.3Al-xMn ($x=0.25, 0.38, 0.5$) 合金中不同Mn含量下Al-Mn相的HRTEM图像及对应的的傅里叶变换 (FFT)

Fig. 4 HRTEM images and corresponding FFT patterns of Al-Mn phases in Mg-1.2Zn-0.3Ca-0.3Al-xMn ($x=0.25, 0.38, 0.5$) alloys

等。Mn在镁合金中的引入不仅能够细化铸态合金的晶粒，还在变形加工与退火过程中进一步促进再结晶，实现细化作用，显著提升合金的力学性能。

2.1 合金过冷度的提升

在镁合金中，添加Mn进行合金化可以改善铸态合金微观组织和性能。凝固过程中的成分过冷对晶粒尺寸有显著影响。在液态金属的形核过程中，临界形核半径与过冷度密切相关。随着过冷度的增加，临界核半径减小^[46-47]，这意味着较高的过冷度，导致较小的临界核半径，使其在凝固过程中更容易成核。当在镁合金中添加Mn元素后，合金的过冷度升高，晶粒尺寸随Mn元素的增加而呈现逐渐细化的趋势^[17]。

Gu等在镁合金中添加Mn元素提高了Zn和Ca在界面处的成分梯度，导致了成分过冷的增强，最终导致了合金过冷度的升高，促进形核率的提高，从而有效细化了合金的晶粒尺寸^[48]。此外，Mn含量对过冷度的

影响具有一定的非线性关系，适量的Mn可以显著增加过冷度，而过量的Mn可能因粗大颗粒的形成和分布不均匀性，降低形核效率并导致晶粒长大^[49]。因此，优化合金中Mn元素的添加量是实现过冷度控制和晶粒细化的重要条件。

2.2 粒子激发形核机制

通过粒子激发形核 (PSN) 促进再结晶是实现晶粒细化的重要机制之一，通常需要通过塑性变形工艺 (如挤压、轧制和扭转) 来实现^[50-53]。当合金中存在尺寸较大的第二相颗粒 (平均尺寸大于1 μm) 时，在变形过程中，这些颗粒通过与基体之间的应变不匹配，产生位错堆积，导致颗粒周围形成局部高密度位错区和高储能区域^[54-56]，如图5所示。这些高储能区域为再结晶形核提供了强大的驱动力，使新晶粒能够优先在颗粒附近形成，显著加速了新晶粒的形成从而实现了晶粒的细化^[57]。由于Al-Mn相颗粒通常呈现较高的热稳

定性, 在变形和热处理过程中不会发生显著的溶解或粗化, 能够长期有效地维持对晶界的钉扎作用, 进一步抑制晶粒长大^[58]。通过调控Al-Mn相颗粒的尺寸和分布, 可以促进PSN的发生, 从而优化镁合金的显微组织。

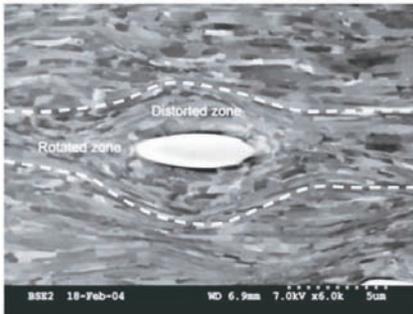


图5 Al-Mn相周围变形区的背散射(BSE)显微图像
Fig. 5 Deformation zone around Al-Mn phase revealed by backscattered electron (BSE) micrograph

3 锰元素对镁合金力学性能的影响

由于Mn在镁合金中的固溶度较低, 低于其他固溶强化元素(如Al或Zn), 因此通过固溶强化机制提升合金强度的效果并不显著^[22]。此外, 平行于基面析出的 α -Mn相由于无法有效阻碍位错在晶体内部的滑移对镁合金的强度贡献有限^[29]。因此, 在含Mn镁合金的研究中, 固溶强化及热处理强化通常不作为强化性能的主要手段。在含Mn元素的镁合金中, 通过挤压, 含Mn第二相颗粒不仅能够通过钉扎晶界有效抑制晶粒长

大, 还可作为动态再结晶的形核点, 进一步细化晶粒并改善组织稳定性, 从而显著增强合金的力学性能和加工性能^[59]。

一方面, 这些Mn基第二相颗粒通过晶界钉扎阻碍晶界迁移^[60], 有效延缓晶粒长大, 使得晶粒在变形过程中保持细小均匀的组织结构, 显著提高了合金的屈服强度和抗拉强度^[61]。其中Hou等人在Mg-6Zn-0.5Ce合金中添加1wt.% Mn元素发现, 形成的 α -Mn相在热挤压过程中可以阻碍晶界迁移, 使得含Mn合金的平均晶粒尺寸明显小于无Mn合金, 获得了很好的细晶强化效果, 含Mn合金的挤压态和时效态合金力学性能均优于无Mn合金, 特别是合金在热挤压后屈服强度提升了40 MPa^[22]。

另一方面, 含Mn第二相可以在变形加工中由于粒子激发形核(PSN)机制, 作为再结晶的形核点, 促进动态再结晶的发生, 在第二相周围会形成大量细晶粒, 而远离第二相的区域则保持原有粗大晶粒而呈现较大的晶粒尺寸。这就促进了异构组织的形成。细晶区域通过细晶强化机制显著提高了材料的屈服强度和抗拉强度, 而粗晶区域则由于具备较好的塑性变形能力而延缓了材料的过早断裂, 此外异构组织中的晶粒尺寸梯度会在变形过程中引入显著地应变梯度, 激发大量的几何必需位错(GNDs), 从而进一步提升了材料的强化效果。Zhou等人研究发现, 由于粗颗粒状的 α -Mn在挤压变形过程中通过PSN细化了附近的晶粒, 同时细颗粒状的 α -Mn在后续晶粒长大过程中阻碍了晶粒长大, 使得合金形成了混晶结构, 主要通过细晶强化改善了合金的力学性能, 如图6所示^[62]。

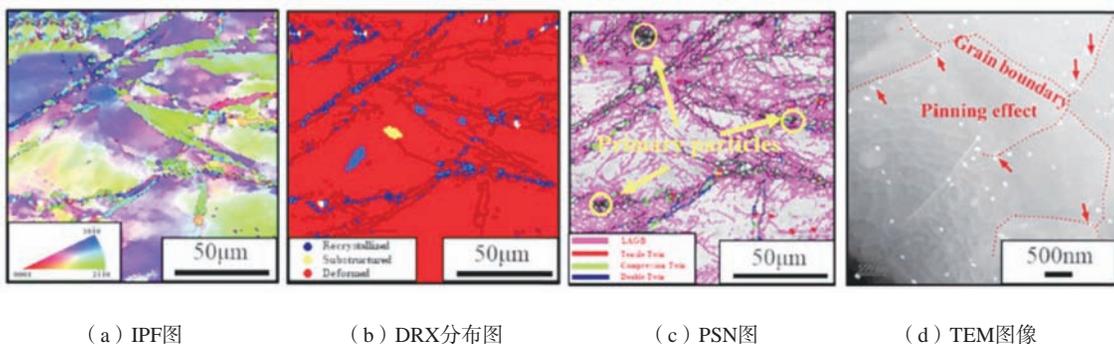


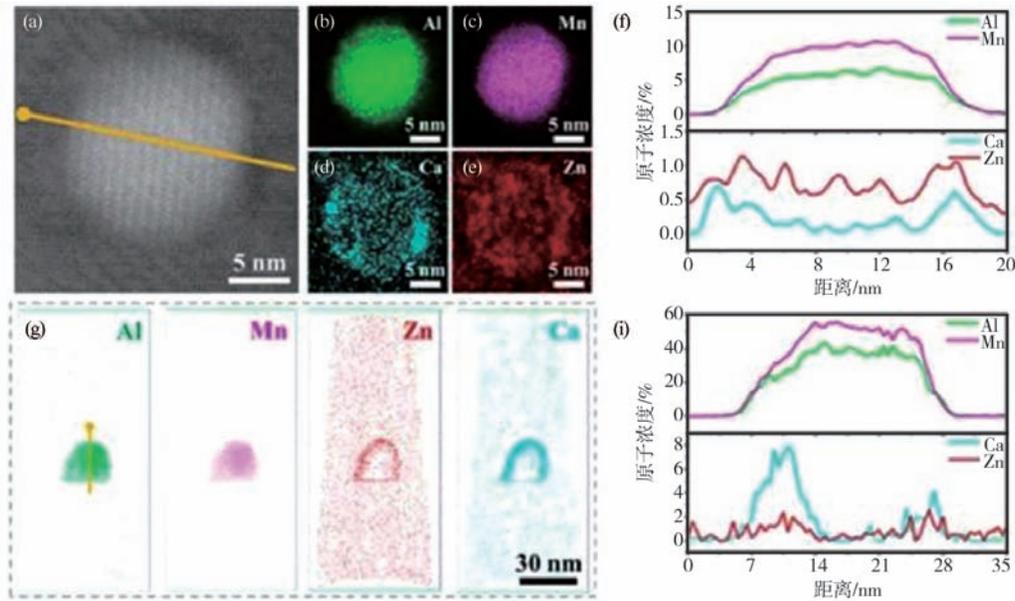
图6 Mg-0.9Mn-0.5Ce的EBSD和TEM图
Fig. 6 EBSD and TEM images of Mg-0.9Mn-0.5Ce alloy

此外, Mn元素对镁合金的热稳定性也起到了积极作用。在合金中添加Mn元素会促进其他元素在晶界处的偏聚, 从而显著提高合金的高温强度和抗蠕变性能。Pan和Meng等人依据固溶原子偏聚理念, 通过在镁合金中进行多元素的微合金化设计出了具有高热稳

定性的镁合金, 由于Mn元素的添加形成了Al, Zn和Ca等元素在晶界处的偏聚^[63-64]。这些溶质原子在晶界处的偏聚显著降低了晶界迁移的速率, 使得合金的高温力学性能得到了提高。这种现象在Trang等人的研究中也发现, Mn元素的添加促进了Zn和Ca在晶界上的偏

聚^[65]。此外Meng等人通过原子探针层析技术 (APT) 发现, Al-Mn相的相界面存在Zn和Ca元素的偏聚, 提升了Al-Mn相的热稳定性, 在高温热处理下不会发生粗

化, 不会因长时间热处理而减弱对晶界的钉扎作用, 如图7所示^[64]。



(a) 第二相HRTEM图像; (b-e) 对应(a)中第二相面扫描; (f) 对应(a)中线扫描的EDS能谱图;

(g) 第二相APT图像; (i) 对应(g)图中黄线方向的1D成分剖面

图7 Mg-1.61Zn-0.57Mn-0.54Ca-0.46Al合金经过热处理后的TEM图像和APT图像

Fig. 7 TEM and APT (Atom Probe Tomography) analyses of the Mg-1.61Zn-0.57Mn-0.54Ca-0.46Al (wt.%) alloy after heat treatment

4 锰元素对镁合金耐蚀性能的改善

镁合金的耐蚀性较差, 主要与其活泼的化学性质及合金中的杂质含量密切相关。镁的标准电极电位较负 (约为 -2.37 V), 因此在腐蚀介质中容易失去电子, 导致镁基体的快速溶解。镁合金的整体反应方程式如下:



可以发现, 镁合金腐蚀的主要产物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 其疏松多孔结构导致无法有效提供长周期的保护^[66-67]。此外, 镁合金中通常存在少量的杂质元素, 如Fe和Ni。这些杂质元素由于与镁基体之间存在较大的电位差^[68], 极易引发微电偶腐蚀。这些杂质会形成局部腐蚀点, 进一步导致腐蚀速率的加剧和耐蚀性能的显著下降。因此, 如何降低杂质元素对耐蚀性能的影响以及形成致密的腐蚀产物是提升镁合金耐蚀性的两个重要途径。研究表明, 通过添加适量的Mn元素, 不仅可以减少杂质元素的含量达到抑制杂质元素的微电偶腐蚀的目的, 还能通过生成致密的腐蚀产物减缓腐蚀进程, 从而有效提高镁合金的耐蚀性能^[69]。

4.1 Mn元素除杂机制

在镁合金的熔炼过程中, Fe和Ni等杂质的存在几乎不可避免, 这些杂质元素的存在是导致镁合金耐蚀性较差的主要原因之一^[70], 其中Fe元素对耐蚀性的影响更为显著, 这主要归因于Fe与镁基体之间显著的电位差 (Mg、Mn、Fe的标准电位分别为 -2.37 V 、 -1.029 V 和 -0.037 V), 其中Fe的电位明显高于Mg和Mn, 容易形成微电偶腐蚀, 从而加速镁合金的腐蚀^[71-72]。这些杂质元素在Mg合金中均存在容许极限值, 当杂质含量低于极限值时, 对合金的耐蚀性能影响较小。一旦杂质含量到某一特定值时, 腐蚀速率会随着杂质含量的增加而急剧增大。相关研究发现Mg合金中Fe元素的容许极限为 170×10^{-6} ^[73]。在镁合金中添加Mn元素可以提升对上述杂质元素的容许极限值^[74-75]。相关研究发现^[76], 当Fe/Mn质量比超过0.032, 此时镁合金的耐蚀性较差。Mn元素可以通过形成Mn-Fe-Si或Al-Mn-Fe等颗粒第二相的方式减少杂质元素直接和镁基体的接触, 以此达到改善合金耐蚀性能的目的, 如图8所示^[77-78]。Han和Mingo等人发现, 在Mg-Al合金中添加Mn元素可以使得合金中的Al-Fe相转变为Al-Mn-Fe相, 如 $\text{Al}_8(\text{Mn}, \text{Fe})_5$

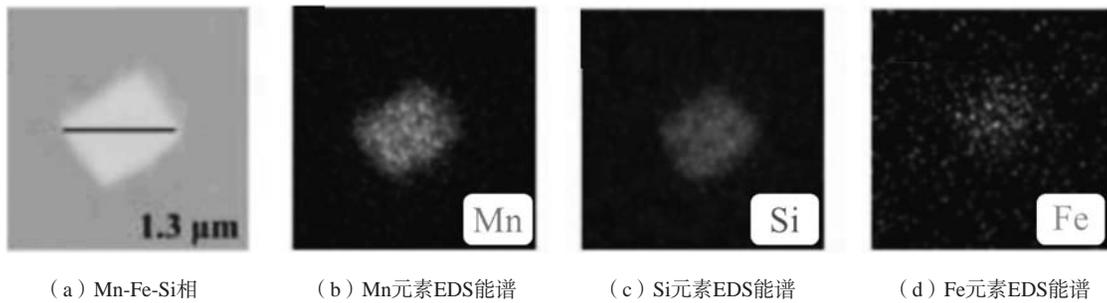


图8 铸态和挤压后ZM合金中Mn-Fe-Si相的SEM图像及EDS能谱

Fig. 8 SEM image and EDS spectra of Mn-Fe-Si phase in as-cast and extruded ZM alloys

相，降低了由于Al-Fe相电势差较高引起的微电偶腐蚀现象，有效地改善了合金的耐蚀性^[79-80]。

此外，在熔炼过程中，Mn元素还表现出良好的纯净化作用。当合金中同时存在Al、Mn和Fe元素时，Mn元素能够与Fe和Al共同形成稳定的金属间化合物（如Al-Mn-Fe相），显著降低了Fe元素产生的阴极效应^[81]。而在不含Al元素的镁合金中，添加Mn元素后可以与Fe元素形成尺寸较大的Mn-Fe复合颗粒。这两种相均可以通过静置沉降的方式从镁合金中去除，如图9所示^[82]。通过在熔炼过程中降低熔体温度可以降低Fe元素的固溶度，并且促进Fe-Mn颗粒的形成，有助于提高除杂效率^[83-84]。相关研究表明，Mn元素对Mg-3Al合金有着显著的除铁效果，通过添加0.3% Mn可以使Fe元素的含量从0.029 1%降低至0.009 4%^[85]。

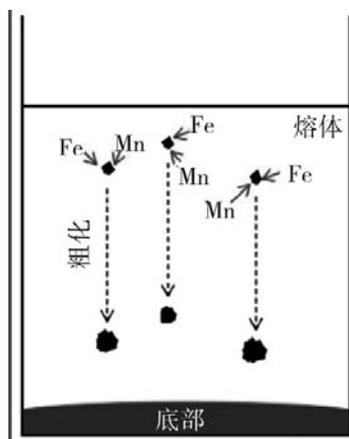


图9 合金熔体中Mn-Fe颗粒粗化过程

Fig. 9 Coarsening process of the Mn-Fe particles in the alloy melt

4.2 Mn元素对腐蚀产物的影响

镁合金耐蚀性较差，主要归因于其腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 的疏松多孔结构，难以形成有效的防护膜，导致腐蚀介质易于渗透并加剧基体腐蚀^[86]。Mn的加入能够通过形成稳定的 MnO 、 MnO_2 及 Mn_2O_3 薄膜，可以显著抑制氯离子等腐蚀介质的渗透，从而提升镁

合金耐蚀能力^[87-88]。Lei等人研究发现当镁合金中添加Mn元素后，Mn会与Fe结合形成Mn-Fe颗粒。虽然颗粒尺寸较大且阴极活性较高，但随着暴露时间增长Mn元素会在颗粒表面形成富Mn膜层。富Mn膜层可以有效隔离电解质对Mn-Fe颗粒的渗透，从而抑制析氢反应的发生，如图10所示。

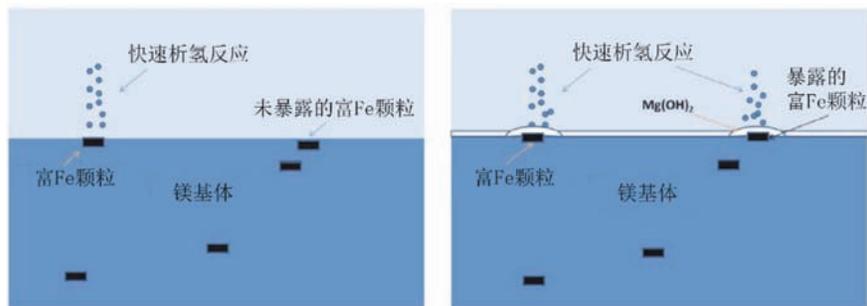
Mn的加入还使得合金腐蚀产物膜更加致密，增强腐蚀膜的稳定性，进而提升镁合金的耐蚀性^[89-90]。Shi等人通过对Mg-Ag-xMn合金进行析氢测试发现，添加了Mn元素的铸态和热处理态合金在0.9% NaCl溶液中的析氢速率大幅度下降，这是由于Mn溶质原子与溶液接触时，会立即失去电子并变成 Mn^{2+} 离子。当 Mn^{2+} 离子浓度达到饱和后，会在合金表面析出Mn的氢氧化物或氧化物，这些沉淀物可以作为腐蚀产物层的核心形成附着力好，耐蚀性高的膜层，从而提高合金的耐蚀性，如图11所示^[91]。Mn元素通过形成稳定的腐蚀产物层，减少杂质引发的电偶腐蚀和优先腐蚀行为，显著提高了合金的耐腐蚀性能。

5 结束语

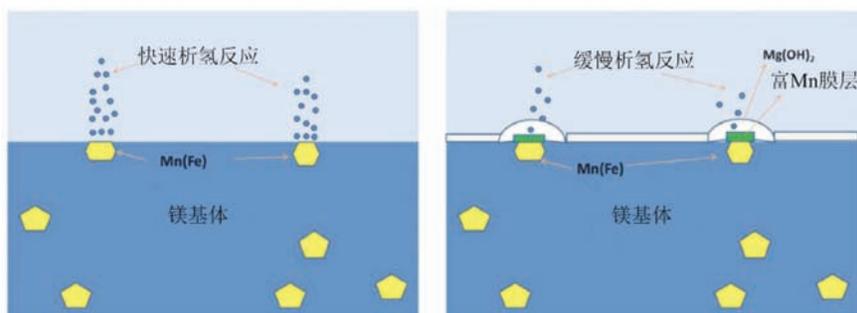
锰元素在镁合金中的合金化研究已经证明了其在晶粒细化、提高耐蚀性和增强力学性能等方面的显著优势。锰元素通过在镁合金中生成多种不同第二相，包括 α -Mn相和Al-Mn相，以及Al-Mn-RE相等这些第二相对合金的微观结构，力学性能和腐蚀性能产生不同程度的影响。一方面，第二相的均匀分布有助于细化晶粒，并且可以通过位错钉扎和析出强化等机制提高材料的力学性能；另一方面，过量添加锰元素可能导致第二相粗化或分布不均，这些不均匀分布的第二相不仅会降低合金的延展性和加工性能，同时还可能作为腐蚀的阴极相，加速局部腐蚀，进而降低合金的耐蚀性。

因此，针对镁合金的锰合金化，下面几方面将有待于进一步深入的研究。

(1) 优化锰元素的添加量及其在镁合金组织中的



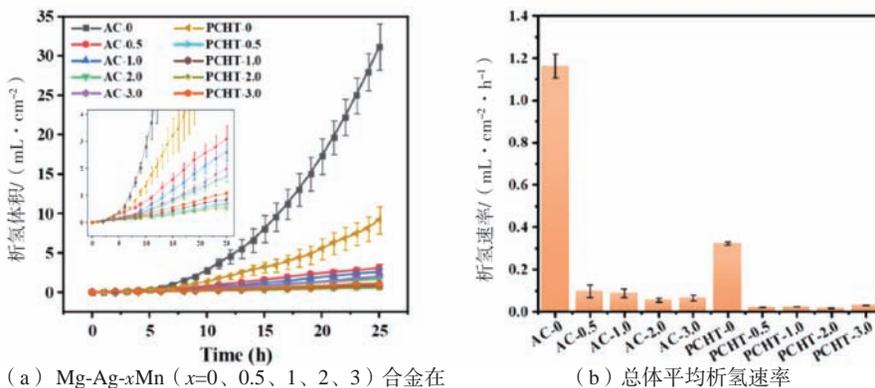
(a-b) 纯Mg的阴极活化



(c-d) Mg-6Mn合金的阴极缓蚀

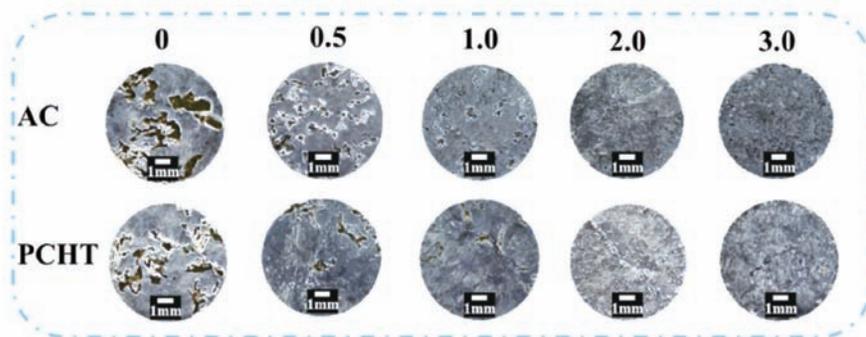
图10 纯Mg和Mg-6Mn合金的腐蚀示意图

Fig. 10 Corrosion schematic diagrams of pure Mg and Mg-6Mn alloy



(a) Mg-Ag-xMn (x=0, 0.5, 1, 2, 3) 合金在 0.9 wt% NaCl 溶液中浸泡过程中的析氢体积对比 (铸态 (AC) 和热处理态 (PCHT))

(b) 总体平均析氢速率



(c) Mg-Ag-xMn (x=0, 0.5, 1, 2, 3) 合金在浸泡24 h后的表面形貌

图11 Mg-Ag-xMn (x=0, 0.5, 1, 2, 3) 合金耐蚀性分析

Fig. 11 Corrosion resistance analysis of Mg-Ag-xMn (x=0, 0.5, 1, 2, 3) alloys

分布机制, 以实现性能的最优化。

(2) 深入探讨锰与其他合金元素之间的协同效应, 尤其是在多元合金体系中的相稳定性与微观结构演化规律。

(3) 探索适用于锰含量调控的新型熔炼与凝固工

艺, 通过精确控制合金成分与工艺参数, 提升材料的综合性能。

(4) 系统研究镁合金在高温和湿热等复杂服役环境下的长期稳定性, 将进一步发挥锰元素在镁合金合金化过程中的关键作用。

参考文献:

- [1] CHEN X W, ZHANG M, ZHANG D F, et al. The effect of addition of K_2ZrF_6 on the structures and properties of AZ31 magnesium alloy MAO coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 966: 171–474.
- [2] ZHU T, SUN J, CUI C, et al. Influence of Y and Nd on microstructure, texture and anisotropy of Mg-5Li-1Al alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 600: 1–7.
- [3] ZHANG J, ZHANG L, LENG Z, et al. Experimental study on strengthening of Mg-Li alloy by introducing long-period stacking ordered structure [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68 (9): 675–678.
- [4] WANG D, WU H, WU R, et al. The transformation of LPSO type in Mg-4Y-2Er-2Zn-0.6Zr and its response to the mechanical properties and damping capacities [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8 (3): 793–798.
- [5] ZHANG L, ZHANG J, LENG Z, et al. Microstructure and mechanical properties of high-performance Mg-Y-Er-Zn extruded alloy [J]. *Materials & Design (1980–2015)*, 2014, 54: 256–263.
- [6] MEI D, LI Y, TIAN Y, et al. The effect of selected corrosion inhibitors on localized corrosion of magnesium alloy: The expanded understanding of “inhibition efficiency” [J]. *Corrosion Science*, 2024, 226: 111650.
- [7] WANG H, ZHANG D T, QIU C, et al. Achieving superior mechanical properties in a low-alloyed magnesium alloy via low-temperature extrusion [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 851: 143611.
- [8] JI Q, WANG Y, WU R, et al. High specific strength Mg-Li-Zn-Er alloy processed by multi deformation processes [J]. *Materials Characterization*, 2020, 160: 110135.
- [9] FENG X, DENG H, MA X, et al. Balancing strength and ductility of LA141 alloy with a micro-nano laminated structure [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2024.
- [10] ZHANG S, SUN B, WU R, et al. Nanocrystalline strengthened Mg-Li alloy with a bcc structure prepared via heat treatment and rolling [J]. *Materials Letters*, 2022, 312: 131680.
- [11] LEE J, JANG H, ZARGARAN A, et al. A thermodynamic approach to the precipitation hardening of magnesium alloy with high formability [J]. *Scripta Materialia*, 2023, 226: 115231.
- [12] HOSOVÁ K, KUBÁSEK J, DVORSKÝ D, et al. Mg-based alloys with Y, Ca and Al reaching exceptional ignition resistance and suppressed flammability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1004: 175836.
- [13] ZHANG S, MA X, WU R, et al. Effect of Sn alloying and cold rolling on microstructure and mechanical properties of Mg14Li alloy [J]. *Materials Characterization*, 2021, 182: 111491.
- [14] 高占奎. 合金元素对超轻单相Mg-14Li-xZn/Al合金微观组织及力学性能的影响 [D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- [15] TONG L, ZHENG M, XU S, et al. Effect of Mn addition on microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528 (10–11): 3741–3747.
- [16] WANG Y, RONG W, WU Y J, et al. Effects of Mn addition on the microstructures and mechanical properties of the Mg-15Gd-1Zn alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 1066–1076.
- [17] CHO D, NAM J, LEE B, et al. Effect of Mn addition on grain refinement of biodegradable $Mg_4Zn_{0.5}Ca$ alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 676: 461–468.
- [18] YU Z, TANG A, HE J, et al. Effect of high content of manganese on microstructure, texture and mechanical properties of magnesium alloy [J]. *Materials Characterization*, 2018, 136: 310–317.
- [19] PENG P, SHE J, TANG A, et al. A strategy to regulate the microstructure and properties of Mg-2.0Zn-1.5Mn magnesium alloy by tracing the existence of Mn element [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 890: 161789.
- [20] CAIN T, LABUKAS J. The development of β phase Mg-Li alloys for ultralight corrosion resistant applications [J]. *npj Materials Degradation*, 2020, 4 (1).
- [21] MINGO B, ARRABAL R, MOHEDANO M, et al. Corrosion of Mg-9Al alloy with minor alloying elements (Mn, Nd, Ca, Y and Sn) [J]. *Materials & Design*, 2017, 130: 48–58.
- [22] HOU C, CAO H, QI F, et al. Investigation on microstructures and mechanical properties of Mg-6Zn-0.5Ce-xMn (x=0 and 1) wrought magnesium alloys [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10 (4): 993–1003.

- [23] NIE J. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48 (8) : 1009–1015.
- [24] BYRNE J. Plastic deformation of Mg-Mn alloy single crystals [J]. *Acta Metallurgica*, 1963, 11 (9) : 1023–1027.
- [25] STRATFORD D, BECKLEY L. Precipitation processes in Mg-Th, Mg-Th-Mn, Mg-Mn, and Mg-Zr alloys [J]. *Metal Science Journal*, 1972, 6 (1) : 83–89.
- [26] SKJERPE P, SIMENSEN C. Precipitation in Mg-Mn alloys [J]. *Metal Science*, 1983, 17 (8) : 403–407.
- [27] CELIKIN M, KAYA A, PEKGULERYUZ M. Effect of manganese on the creep behavior of magnesium and the role of α -Mn precipitation during creep [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 534: 129–141.
- [28] NIE J. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43 (11) : 3891–3939.
- [29] ZHONG L, PENG J, SUN Y, et al. Microstructure and thermal conductivity of as-cast and as-extruded binary Mg-Mn alloys [J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 33 (1) : 92–97.
- [30] YU Z, TANG A, WANG Q, et al. High strength and superior ductility of an ultra-fine grained magnesium-manganese alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 648: 202–207.
- [31] SHE J, PAN F, GUO W, et al. Effect of high Mn content on development of ultra-fine grain extruded magnesium alloy [J]. *Materials & Design*, 2016, 90: 7–12.
- [32] PENG P, TANG A, SHE J, et al. Significant improvement in yield stress of Mg-Gd-Mn alloy by forming bimodal grain structure [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 803: 140569.
- [33] ZHONG L, WANG L, DOU Y, et al. Critical role of dynamic precipitation on enhanced creep resistance in Mg-Zn alloy by Mn substitution for Zr [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 9082–9095.
- [34] SHUAI C, LIU L, GAO C, et al. Mn-promoting formation of a long-period stacking-ordered phase in laser-melted Mg alloys to enhance degradation resistance [J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 71 (4) : 553–563.
- [35] ZHANG J, ZHANG J, HAN F, et al. Modification of Mn on corrosion and mechanical behavior of biodegradable Mg88Y4Zn2Li5 alloy with long-period stacking ordered structure [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 42: 130–142.
- [36] LUO X, YANG H, ZHOU J, et al. Achieving outstanding heat-resistant Mg-Gd-Y-Zn-Mn alloy via introducing RE/Zn segregation on α -Mn nanoparticles [J]. *Scripta Materialia*, 2023, 236: 115672.
- [37] WANG Y, XIA M, FAN Z, et al. The effect of Al8Mn5 intermetallic particles on grain size of as-cast Mg-Al-Zn AZ91D alloy [J]. *Intermetallics*, 2010, 18 (8) : 1683–1689.
- [38] HAN G, MA G, LIU X. Effect of manganese on the microstructure of Mg-3Al alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486 (1–2) : 136–141
- [39] METALNIKOV P, BEN-HAMU G, TEMPLEMAN Y, et al. The relation between Mn additions, microstructure and corrosion behavior of new wrought Mg-5Al alloys [J]. *Materials Characterization*, 2018, 145: 101–115.
- [40] WANG B, LI M, LI Y, et al. Effect of Al/Mn ratio on corrosion behavior of lean Mg-Zn-Ca-Al-Mn alloy processed by twin-roll casting [J]. *Corrosion Science*, 2023, 212: 110938.
- [41] YAO S, LIU S, ZENG G, et al. Effect of manganese on microstructure and corrosion behavior of the Mg-3Al alloys [J]. *Metals*, 2019, 9 (4) : 460.
- [42] PENG P, HE X, SHE J, et al. Novel low-cost magnesium alloys with high yield strength and plasticity [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 766: 138332.
- [43] TONG L, CHU J, JIANG Z, et al. Ultra-fine grained Mg-Zn-Ca-Mn alloy with simultaneously improved strength and ductility processed by equal channel angular pressing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 410–421.
- [44] NAKATA T, XU C, MATSUMOTO Y, et al. Optimization of Mn content for high strengths in high-speed extruded Mg-0.3Al-0.3Ca (wt%) dilute alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 673: 443–449.
- [45] ROBSON J D, HENRY D T, DAVIS B. Particle effects on recrystallization in magnesium-manganese alloys: Particle-stimulated nucleation [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57 (9) : 2739–2747.
- [46] EASTON M, STJOHN D. A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles [J]. *Acta Materialia*, 2001: 1867–1878.
- [47] YAO S, SHEN S, YANG X, et al. Effect of Bi alloying and cold rolling on microstructure and mechanical properties of LA141 Mg Li alloy [J]. *Materials Characterization*, 2024, 210: 113855.
- [48] GU J, HUANG Y, ZHANG M, et al. Effects of Mn and Zn solutes on grain refinement of commercial pure magnesium [J]. *Magnesium Technology*, 2017, 191–198
- [49] HUANG X, BIAN M, NAKATSUGAWA I, et al. Simultaneously achieving excellent mechanical properties and high thermal conductivity in a high Mn-containing Mg-Zn-Ca-Al-Mn sheet alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 887: 161394.

- [50] BIAN L, LIU X, WANG T, et al. Influence of various initial microstructures on microstructure and mechanical property of ECAP processed Mg-8.4Li-3.58Al-0.36Si-0.05Ti-0.01B alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 872: 144022.
- [51] ZHAO S, ZHANG H, CUI Z, et al. Particle dispersion and grain refinement of in-situ TiB₂ particle reinforced 7075 Al composite processed by elliptical cross-section torsion extrusion [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155136.
- [52] WU M, XIAO D, YUAN S, et al. Synergy of strength-ductility in a novel Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sc-Hf alloy through optimizing hierarchical microstructures [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 212: 105–122.
- [53] ZHANG Y, WU D, HU Y, et al. Strength-ductility synergy of Mg-7.5 wt% Sn binary alloys promoted by semisolid isothermal treatment coupled with hot extrusion [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177236.
- [54] WANG L, HUA P, CHAI Y, et al. Synergistic effect of Gd and Ce on enhancement of mechanical properties of as-extruded Mg-Sn-Zn alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177586.
- [55] ZHOU G, YANG Y, SUN L, et al. Tailoring the microstructure, mechanical properties and damping capacities of Mg-4Li-3Al-0.3Mn alloy via hot extrusion [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 4197–4208.
- [56] TANGEN S, SJØLSTAD K, FURU T, et al. Effect of concurrent precipitation on recrystallization and evolution of the P-Texture component in a commercial Al-Mn alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 41 (11) : 2970–2983.
- [57] PENG P, ZHANG K, SHE J, et al. Role of second phases and grain boundaries on dynamic recrystallization behavior in ZK60 magnesium alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 157958.
- [58] PENG J, ZHOU C, ZHU D, et al. Effects of grain size and Al-Mn phase on the corrosion performance of hot-rolled AZ31 magnesium alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59 (44) : 20765–20779.
- [59] ZHAO T, HU Y, HE B, et al. Effect of manganese on microstructure and properties of Mg-2Gd magnesium alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 765: 138292.
- [60] JIANG M, XU C, NAKATA T, et al. High-speed extrusion of dilute Mg-Zn-Ca-Mn alloys and its effect on microstructure, texture and mechanical properties [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 678: 329–338.
- [61] BAO Y, CHEN L, TANG J, et al. Investigation on corrosion behavior and mechanical properties of an extruded Mg-Zn-Al-Sn-Mn alloy [J]. *Materials Characterization*, 2021, 180: 111439.
- [62] ZHOU S, PENG P, ZHANG J, et al. Study on the effects of manganese on the grain structure and mechanical properties of Mg-0.5Ce alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 821: 141567.
- [63] XIE D, PAN H, PAN Z, et al. Achieving outstanding heat-resistant properties in Mg alloy via constructing stable solute-network [J]. *Materials Research Letters*, 2022, 11 (5) : 374–382.
- [64] MENG Z, WANG C, HUA Z, et al. Achieving extraordinary thermal stability of fine-grained structure in a dilute magnesium alloy [J]. *Materials Research Letters*, 2022, 10 (12) : 797–804.
- [65] TRANG T, ZHANG J, KIM J, et al. Designing a magnesium alloy with high strength and high formability [J]. *Nat Commun*, 2018, 9 (1) : 2522.
- [66] XU W, BIRBILIS N, SHA G, et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy [J]. *Nat Mater*, 2015, 14 (12) : 1229–1235.
- [67] 李晓静. Mg-Al-Zn-Mn合金热力学与腐蚀行为研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [68] LIU M, SONG G. Impurity control and corrosion resistance of magnesium-aluminum alloy [J]. *Corrosion Science*, 2013, 77: 143–150.
- [69] GU D, PENG J, WANG J, et al. Effect of Mn modification on the corrosion susceptibility of Mg-Mn alloys by magnesium scrap [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 34 (1) : 1–11.
- [70] DING Y, WEN C, HODGSON P, et al. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review [J]. *J Mater Chem B*, 2014, 2 (14) : 1912–1933.
- [71] SONG G, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 5 (12) : 837–858.
- [72] BAHMANI A, ARTHANARI S, SHIN K. Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8 (1) : 134–149.
- [73] HANAWALT J D. Corrosion studies of magnesium and its alloys [M]. 1942.
- [74] AKAVIPAT S, HALE E B. Effects of iron implantation on the aqueous corrosion of magnesium [J]. *Materials Science and Engineering*, 1985, 69: 311–316.
- [75] SIMANJUNTAK S, CAVANAUGH M, GANDEL D, et al. The Influence of iron, manganese, and zirconium on the corrosion of magnesium: an artificial neural network approach [J]. *Corrosion*, 2015, 71 (2) : 199–208
- [76] RIECHEK K, CLARK K, HILLIS J. Controlling the salt water corrosion performance of magnesium AZ91 alloy [J]. *SAE Technical*, 1985: 850417.

- [77] LEI L, CUI Z, PAN H, et al. Effect of extrusion on the microstructure and corrosion behavior of Mg-Zn-Mn- (0, 1.5) Sr alloys in Hank's solution [J]. *Corrosion Science*, 2022, 195: 109975
- [78] ZENG G, XIAN J, GOURLAY C. Nucleation and growth crystallography of Al₈Mn₅ on B₂-Al (Mn, Fe) in AZ91 magnesium alloys [J]. *Acta Materialia*, 2018, 153: 364–376.
- [79] HAN G, LIU X. Phase control and formation mechanism of Al-Mn (-Fe) intermetallic particles in Mg-Al-based alloys with FeCl₃ addition or melt superheating [J]. *Acta Materialia*, 2016, 114: 54–66.
- [80] MINGO B, MOHEDANO M, BLAWERT C, et al. Role of Ca on the corrosion resistance of Mg-9Al and Mg-9Al-0.5Mn alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 811: 151992.
- [81] BAHMANI A, ARTHANARI S, SHIN K. Improvement of corrosion resistance and mechanical properties of a magnesium alloy using screw rolling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 813: 152155.
- [82] 古东懂. Mn和Gd对镁合金性能的影响 [D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- [83] NAYEB-HASHEMI A, CLARK J, SWARTZENDRUBER L. The Fe-Mg (Iron-Magnesium) system [J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1985 (6): 235–238.
- [84] GANDEL D S, EASTON M A, GIBSON M A, et al. Calphad simulation of the Mg- (Mn, Zr) -Fe system and experimental comparison with as-cast alloy microstructures as relevant to impurity driven corrosion of Mg-alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143 (3): 1082–1091.
- [85] KIM J, NGUYEN H, YOU B, et al. Effect of Y addition on removal of Fe impurity from magnesium alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 355–360.
- [86] DONG Q, JIA Y, BA Z, et al. Exploring the corrosion behavior of Mn-implanted biomedical Mg [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 873: 159739
- [87] YANG L, HE S, YANG C, et al. Mechanism of Mn on inhibiting Fe-caused magnesium corrosion [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9 (2): 676–685.
- [88] HAN Y, YOU C, ZHAO Y, et al. Effect of Mn element addition on the microstructure, mechanical properties, and corrosion properties of Mg-3Zn-0.2Ca alloy [J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 6: 24
- [89] BAZHENOV V, LI A, KOMISSAROV A, et al. Microstructure and mechanical and corrosion properties of hot-extruded Mg-Zn-Ca (Mn) biodegradable alloys [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9 (4): 1428–1442.
- [90] LI X, LIU S, DU Y. Investigation on the corrosion resistance of the Mg-10Al-xMn alloys based on thermodynamic calculations [J]. *Corrosion Science*, 2021, 189: 109631
- [91] SHI X, LV Y, ZHANG Y, et al. Role of Mn in improving the corrosion resistance and cytocompatibility of antibacterial Mg-Ag-Mn alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024: 1008.

Research Progress of Mn Alloying on Improving Properties of Magnesium Alloys

XU Chen, WU Rui-zhi, YU Zhe

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract:

Magnesium alloys exhibit promising application prospects owing to their excellent process ability, high specific strength, and superior damping capacity. However, their practical engineering applications are constrained by inherent limitations, such as insufficient strength and poor corrosion resistance. Alloying strengthening has been recognized as an effective strategy to enhance magnesium alloy performance, among which manganese (Mn) serves as a critical alloying element that exhibits significant capabilities in grain refinement, corrosion resistance improvement, and impurity removal. This review systematically examines the effects of Mn element on the microstructure evolution, mechanical properties, and corrosion behavior of magnesium alloys, focusing particularly on summarizing its underlying mechanisms across diverse magnesium alloy systems.

Key words:

magnesium alloy; Mn alloying; grain refinement; mechanical properties; corrosion resistance