



挤压温度对 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 生物降解镁合金组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响

姚 怀^{1,2}, 文九巴^{1,2}, 熊 毅^{1,2}, 贺俊光^{1,2}, 刘 亚¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471023;

2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 洛阳 471023)

摘 要: 研究挤压温度对铸态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 生物镁合金组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响。结果表明: 挤压温度在 330~350 °C 时, 动态再结晶的体积分数随挤压温度的升高而增加; 在 350~370 °C 时, 动态再结晶的体积分数随温度的升高而降低。挤压态合金的析出相主要由纳米级的棒状(Mg, Zn)₃Gd 相和新析出的颗粒状 Mg₂Zn₁₁ 相组成。合金的力学性能与动态再结晶晶粒的体积分数成正比关系。挤压温度为 350 °C 时, 合金的抗拉强度、屈服强度及伸长率分别为(247±3) MPa、(214±3) MPa 和(26.7±1.1)%。随着挤压温度的升高, 合金的腐蚀速率先减小后增大, 挤压温度为 350 °C 时, 合金的静态腐蚀速率及析氢腐蚀速率分别为 0.614 mm/a 和 0.598 mm/a。

关键词: 镁合金; 微观组织; 生物腐蚀性能; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2018)-12-2422-11

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

近年来, 以镁合金为代表的新一代生物降解医用金属移植材料受到人们的广泛关注^[1-4]。镁合金作为生物移植材料, 特别是在骨科中的应用表现出优异的综合性能。如: 镁合金与人体骨相近的弹性模量(37.5~65.0 GPa), 能够减轻应力遮挡效应, 并具有明显的成骨效应^[5]; 镁是维持人体生命的必需元素, 具有较好的生物安全性及生物相容性^[6]; 镁在人体环境中具有易腐蚀降解的特性, 能够实现植入体在人体中逐渐降解并最终消失的医学目的^[7]。因此, 镁合金有望成为新一代骨科移植材料。

然而, 镁合金在人体中较高的腐蚀速率容易使其过早的失去力学性能的完整性, 从而导致手术失败, 较高的腐蚀速率严重阻碍镁合金作为生物移植材料的应用^[8]。选择合适的合金化元素, 能够增强镁合金的力学性能及耐腐蚀性能。如人体必需的微量元素 Zn, 添加量(质量分数)低于 4% 时, 能够提高合金的强度、塑性及耐腐蚀性^[9-10]。Zr 能够有效细化镁合金组织, 添加量低于 1% 时, 能够显著提高合金的强度及耐腐蚀性能^[11]。医用镁合金中 Zr 的添加要求控制在 1% 以下^[12]。在 Mg-Zn-Zr 系镁合金的基础上添加一定量的稀土元素, 能够细化晶粒及改善耐腐蚀性。稀土 Gd

元素对人体毒性较低, 并且少量的 Gd 在人体中具有抗癌作用^[13-14], 关于 Mg-Zn-Zr-Gd 系生物镁合金已有报道^[15]。对镁合金进行热挤压变形, 能够细化晶粒, 进一步提高合金的力学性能和耐腐蚀性能。ZHANG 等^[16]对 Mg-5Gd-1Zn-0.6Zr 生物镁合金进行了挤压变形处理, 挤压后合金的抗拉强度(UTS)、屈服强度(YS)及伸长率(EL)分别达到 260 MPa、214 MPa 及 30.7%; 在 37 °C 的人体模拟体液(SBF)中进行 120 h 的浸泡实验中, 平均腐蚀速率约 1.0 mm/a。同时, ZHANG 等^[17]也对 Mg-11.3Gd-2.5Zn-0.7Zr (质量分数, %)生物镁合金进行了挤压变形处理, 合金晶粒得到进一步细化, UTS、YS 及 EL 分别为 341 MPa、281 MPa 及 13.5%, 在 Hank's 溶液中进行 120 h 的浸泡实验中, 平均腐蚀速率约为 0.17 mm/a, 合金的耐腐蚀性得到了较大的提高。从上述的研究中能够看出, 挤压变形后的 Mg-Zn-Zr-Gd 系生物镁合金具有较高的力学性能和较好的耐腐蚀性能, 综合性能的改善主要归功于变形后合金的晶粒得到了一定的细化^[18-19]。

医用镁合金成分的设计, 应同时考虑“生物安全性、强韧性及降解可控性”^[12], 从“生物安全性”考虑, 上述 Mg-Zn-Zr-Gd 系生物镁合金中 Gd 含量偏高,

基金项目: 河南省高校科技创新团队支持计划资助项目(2012IRTSTHN008); 河南省高校科技创新人才支持计划项目(17HASTIT026); 河南省科技攻关计划项目(152102210077); 河南省教育厅科技计划项目(16A430005); 河南科技大学科技创新团队资助项目(2015XTD006)

收稿日期: 2017-08-24; 修订日期: 2017-11-17

通信作者: 文九巴, 教授, 博士; 电话: 0379-64231846; E-mail: wenjiuba12@163.com

较多的 Gd 元素在降解过程中可能对人体产生一定的损害。基于“生物安全性”考虑, 本文作者设计了耐腐蚀性能较好的低 Gd 含量的 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 生物镁合金。为了通过晶粒细化而进一步提高合金的力学性能及耐腐蚀性能, 从而确定较好的热挤压工艺, 论文研究了挤压温度的变化对合金的组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响。

1 实验

实验所用合金均以纯度大于 99.9% 的 Mg 锭、Zn 锭、Mg-25%Zr 及 Mg-20%Gd 中间合金为原材料, 利用 ZGJL0.01-40-4 型真空感应炉, 在 CO₂ 和 2%SF₆ 混合气体的保护下进行熔炼。熔炼后的合金被加工成尺寸为 d 50 mm×35 mm 的圆柱锭, 待挤压的圆柱锭分别在 460、470、480、490 及 500 °C 下预热 2 h, 然后放入预热的模具中进行挤压, 上述所对应的实际挤压温度分别为 330、340、350、360 及 370 °C。圆柱锭被挤压成 d 18 mm 的圆棒, 挤压比为 8, 挤压速率约为 5 mm/s。挤压后的圆柱棒室温冷却, 然后在 200 °C 进行 4 h 的去应力退火处理。

垂直于挤压方向切割试样, 用于微观结构的观察及耐腐蚀性能的测试。利用金相显微镜(OLYMPUS)观测合金的金相组织; 采用日本的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察合金拉伸断口及腐蚀后的表面形貌; 采用 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜(TEM)对合金的显微组织及物相结构进行观测和分析。平行于挤压方向采取线切割的方法截取拉伸试样, 标距部分的尺寸为 16 mm(L)×3.1 mm(W)×2 mm(H), 利用 AG-1250KN(SHIMADZU)材料试验机进行拉伸实验, 拉伸速率为 1 mm/min。

浸泡腐蚀实验在 37 °C 的 SBF 中进行, SBF 的化学成分可参考文献[20]。浸泡试样表面积(cm²)与浸泡液体积(mL)比约为 1:30, 试样尺寸为 d 18 mm×5 mm, 实验在所有试样打磨抛光后进行, 为确保 SBF 的稳定性, 每隔 8 h 更换一次 SBF。浸泡实验结束后, 取出样品, 首先用去离子水进行清洗, 然后放入铬酸洗液(20% CrO₃+1% AgNO₃)中利用超声波振荡器对试样进行清洗 10 min, 去除表面腐蚀产物, 去除腐蚀产物后的试样被干燥后在分析天平上称量, 求出不同试样在腐蚀过程中的质量损失, 所有实验中, 平行试样取三个, 实验结果取平均值。失重腐蚀速率 P_w (mm/a)的计算方法如公式(1)^[21]所示:

$$P_w = 87.6\Delta m / (\rho A t) \quad (1)$$

式中: Δm 为合金的质量损失量, mg; ρ 为样品的密度, g/cm³; A 为样品的表面积, cm²; t 为浸泡时间, h。

镁合金的腐蚀速率与析氢量紧密相关, 通过析氢量的测量计算可以得出相应的腐蚀速率, 氢气的测量通过罩在 SBF 中测试样品上的漏斗进行收集, 然后通过漏斗上的滴定管进行测量, 每 8 h 进行一次测量。析氢腐蚀速率 P_H (mm/a)的计算方法如公式(2)^[22]所示:

$$P_H = 95.36V_H / (\rho A t) \quad (2)$$

式中: V_H 为收集的氢气体积, mL; ρ 为样品的密度, g/cm³; A 为样品的表面积, cm²; t 为浸泡时间, h。

在电化学工作站(Autolab PGSTAT128N)进行电化学测试, 研究合金的腐蚀行为, 试样尺寸为 d 11.3 mm×5 mm, 采用三电极体系。合金试样为工作电极, 石墨片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, SBF 为测试溶液。为确保测试电位的稳定性, 试样浸泡 1 h 后进行交流阻抗及极化曲线测试。交流阻抗谱测试的频率范围为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{-1}$ Hz, 振幅为 5 mV, 极化曲线测试速率为 1 mV/s, 测试范围从开路电位-0.25 V 至开路电位+0.45 V。

2 结果与分析

2.1 不同状态下合金的微观结构

图 1 所示为不同状态下合金的金相照片。由图 1(a) 可看出, 铸态合金由灰色的 α -Mg 基体、黑色的网状共晶相及内部黑色的颗粒状共晶相组成, 合金呈现出等轴晶结构, 晶粒尺寸约为 25 μ m。挤压温度为 330 °C 时, 如图 1(b)所示, 合金主要由大的变形晶粒组成, 细条状的第二相沿着晶界分布, 少量的颗粒状第二相在晶内无规律的分布, 动态再结晶没有发生, 说明发生动态再结晶形核有一个临界温度点, 当温度达到临界温度点时, 动态再结晶才能够发生^[23]。挤压温度升高到 340 °C 时, 如图 1(c)所示, 晶粒尺寸明显变小, 有少量的动态再结晶晶粒出现, 说明该温度点已经达到或超出再结晶形核的临界温度点, 合金主要由大量的变形晶粒和少量的动态再结晶晶粒组成, 黑色的第二相明显变少, 线状的第二相呈不连续分布。挤压温度升高到 350 °C 时, 如图 1(d)所示, 合金得到明显细化, 发生了充分的动态再结晶, 合金由微量的变形晶粒和大量的再结晶晶粒组成, 再结晶晶粒尺寸约为 5 μ m, 黑色的第二相呈颗粒状分布。挤压温度为 360~370 °C 时, 如图 1(e)和(f)所示, 随着温度的升高,

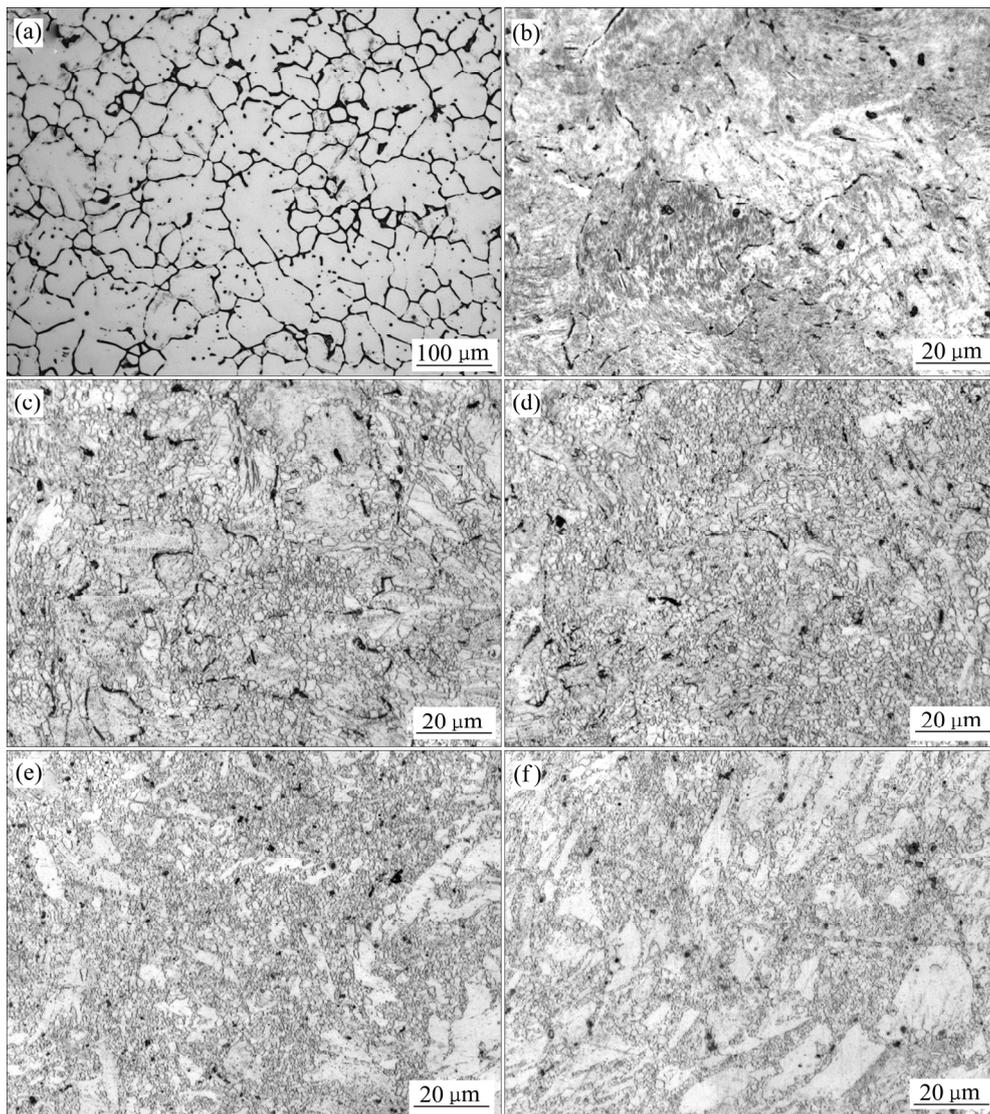


图1 不同状态下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloy under different conditions: (a) As-cast; (b) 330 °C; (c) 340 °C; (d) 350 °C; (e) 360 °C; (f) 370 °C

动态再结晶晶粒的体积分数逐渐降低, 变形晶粒的尺寸逐渐增大, 小的颗粒状第二相逐渐减少。说明当挤压温度高于 360 °C 时, 第二相的热稳定性开始下降, 作为限制晶粒长大的钉扎效果逐渐减弱, 导致晶粒开始增大。通过图 1 还能够看出, 随着挤压温度的升高, 合金中第二相的尺寸及数量明显变小, 说明在挤压过程中, 随着温度的升高, 有更多的第二相溶解到合金基体中。

铸态与挤压态合金的 TEM 明场像及其对应的衍射斑点(SAED)如图 2 所示。图 2(a)所示为铸态合金中典型的 TEM 明场像, 可以看出, 该共晶相类似鱼骨状, 经过 SAED 标定, 见图 2(b), 该共晶相为面心立方结构, 与 Mg_3Gd 相的(220)、 $(2\bar{2}2)$ 及(402)晶面间距

具有较好的对应关系, 属于 $[1\bar{1}\bar{2}]$ 晶带轴, 对应的晶格常数 $a=0.7241$ nm, 小于标准 Mg_3Gd 相的晶格常数 $a=0.7324$ nm, 该共晶相被标定为 $(Mg, Zn)_3Gd$ 相, 晶格常数的减小是由于 Mg_3Gd 相中的部分 Mg 原子被 Zn 原子取代所致, 晶格常数的变化与 HE 等^[24]的研究具有相似性。图 2(c)和(e)所示为挤压温度为 350 °C 时合金不同区域的 TEM 明场像, 图 2(d)和(f)所示为对应的 SAED。从图 2(c)中能够看出, α -Mg 基体中分布着纳米尺寸的棒状析出相, 该析出相长度小于 200 nm, 宽度小于 50 nm, 通过对应的 SAED 标定, 如图 2(d)所示, 该析出相同样具有面心立方结构, 与 Mg_3Gd 相的(220)、 $(1\bar{1}1)$ 及(311)晶面间距具有较好的对应关系, 属于 $[1\bar{1}\bar{2}]$ 晶带轴, 晶格常数 $a=0.7224$ nm, 与图

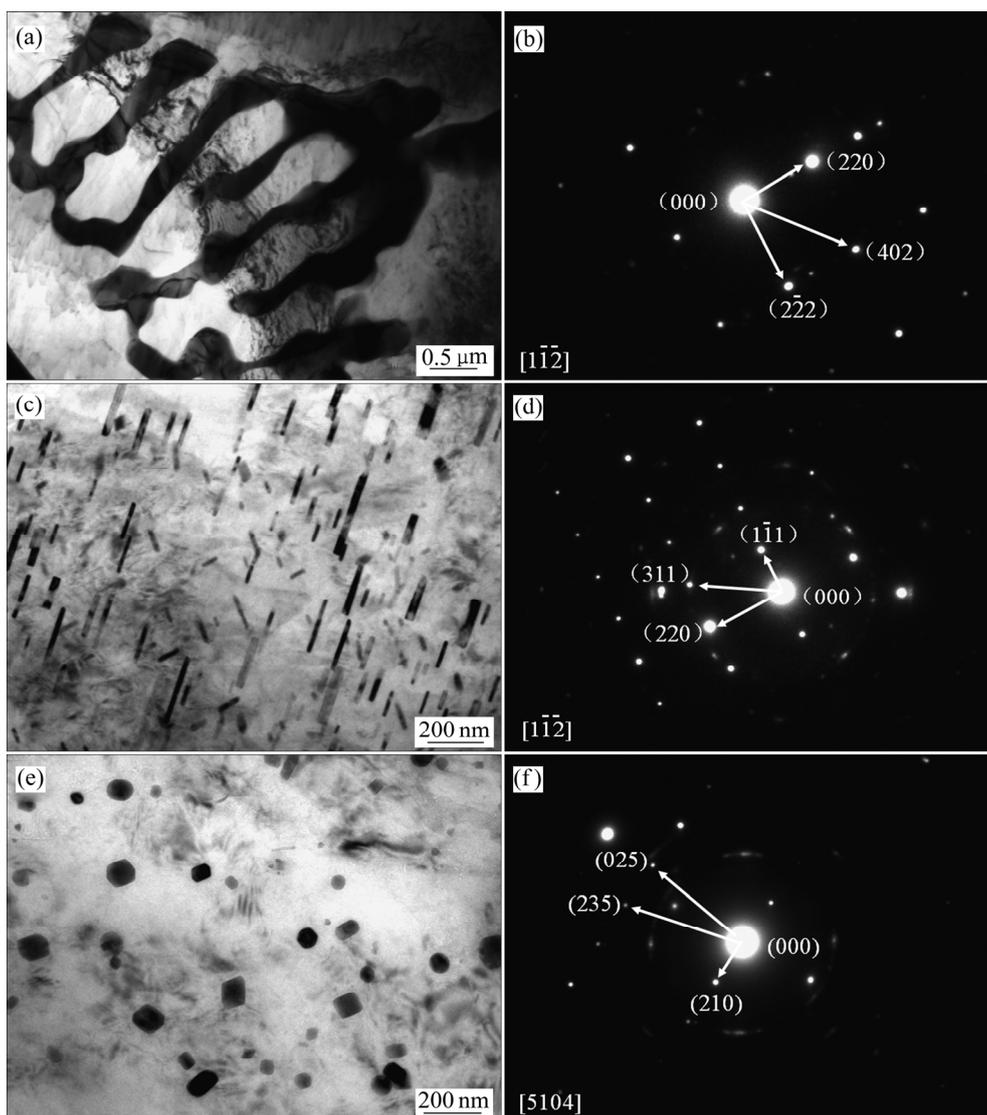


图 2 不同状态下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的 TEM 像及 SAED 像

Fig. 2 TEM bright-field images and corresponding SAED patterns of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloy under different conditions: (a) TEM, as-cast; (b) SAED, as-cast; (c) TEM, 350 °C; (d) SAED, 350 °C; (e) TEM, 350 °C; (f) SAED, 350 °C

2(b)所示标定具有相似性, 该棒状析出相也被确定为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相。如图 2(e)所示, 在 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中的部分区域, 分布着大量的纳米级颗粒状析出相; 该析出相的晶粒尺寸小于 50 nm, 通过对应的 SAED 标定, 如图 2(f)所示, 该相具有立方晶体结构, 晶格常数 $a=0.8569$ nm, 被标定为 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相 ($\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, PDF65-1853, $Pm\bar{3}$, $a=0.8552$ nm)。

不同挤压温度下的典型 TEM 明场像如图 3 所示。图 3(a)和(b)所示为挤压温度为 330 °C 时的 TEM 明场像。从图 3(a)中能够看出, 基体中分布着大量亚微米级的破碎颗粒, 并存在大量的位错; 图 3(b)显示出部分的原始共晶相破碎并以大尺寸的长条状形式存在, 该区域同样存在大量的位错。说明由于挤压温度较低,

大部分原始共晶相没有溶解而是以破碎颗粒的形式存在, 虽然挤压过程中产生一定量的挤压热, 但过高的挤压速率使原始破碎的共晶相来不及溶解再析出。图 3(c)和(d)所示为挤压温度为 340 °C 时的 TEM 明场像, 与图 2(c)和(e)相类似, 合金主要以长条状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 析出相为主的区域和以颗粒状 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 析出相为主的区域组成; 由于挤压温度较低, 合金体系能量较低, 发生动态再结晶的同时, 基体中也产生了大量的位错。如图 3(e)和(f)所示, 随着挤压温度的升高, 位错开始增多, 导致位错密度降低。伴随着动态再结晶的发生, 同时也发生了一定的动态回复, 从而降低了合金体系的自由能, 使合金趋向稳定态存在^[23]。当挤压温度为 350 °C 时, 如图 3(e)所示, 动态再结晶晶粒尺寸

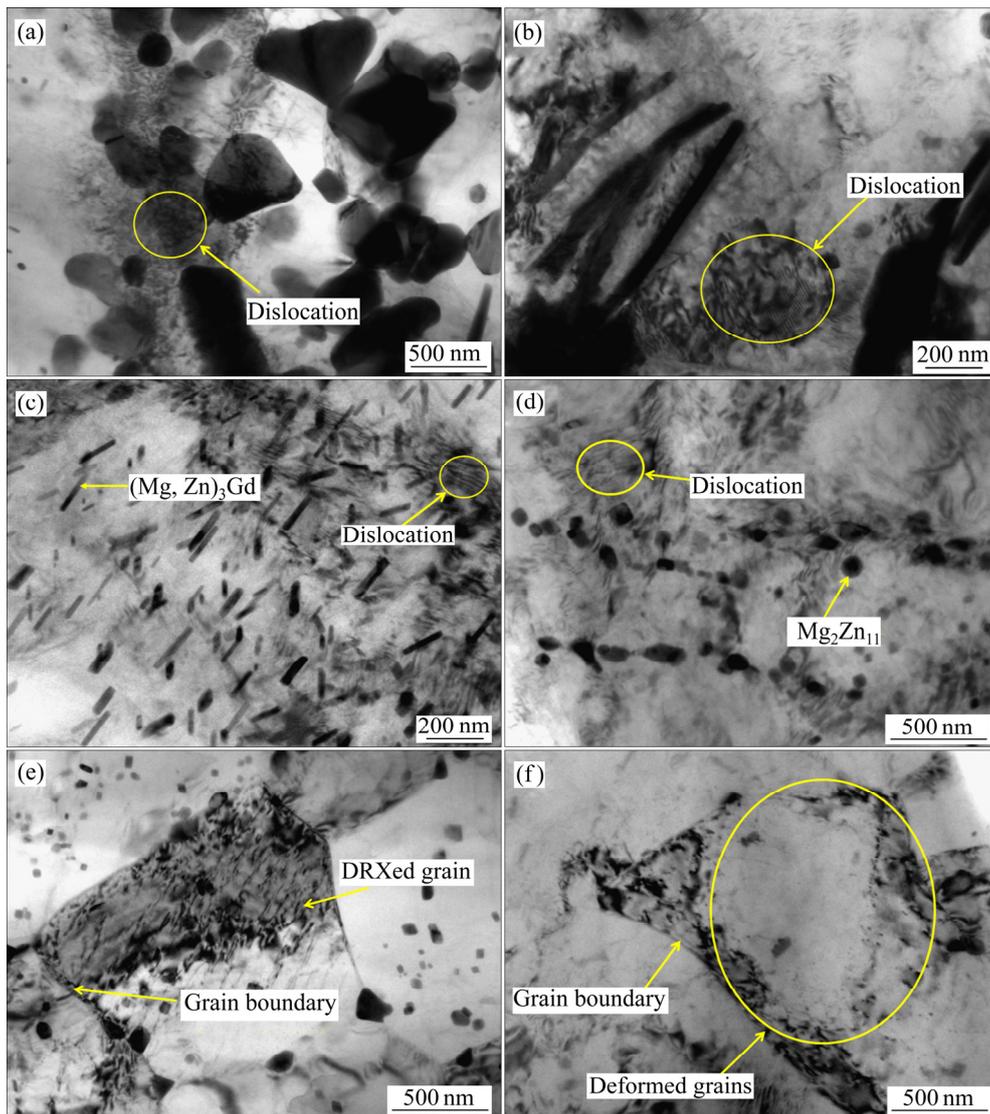


图3 不同挤压温度下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的典型 TEM 明场像

Fig. 3 Typical TEM bright-field images of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloys at different extrusion temperatures: (a), (b) 330 °C; (c), (d) 340 °C; (e) 350 °C; (f) 370 °C

约为 5 μm , 有部分的第二相颗粒分布在晶界, 起到一定的钉扎作用, 阻碍动态再结晶晶粒的进一步长大。挤压温度为 370 °C 时, 典型的 TEM 明场像如图 3(f) 所示, 基体中存在大尺寸的晶粒, 第二相明显减少, 主要由于挤压温度过高, 合金中的第二相主要溶解于合金基体中, 起不到限制晶粒长大的钉扎作用, 部分的再结晶晶粒在高的温度作用下趋于异常长大。

2.2 不同挤压温度下合金的力学性能

铸态合金及挤压合金所对应的 UTS、YS 及 EL 如表 1 所列。铸态合金具有较低的力学性能。对于挤压变形后的合金, 挤压温度在 330~350 °C 时, 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率随着挤压温度的升高而逐

渐增大, 350~370 °C 时, 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率随着挤压温度的升高而逐渐降低, 合金力学性能的变化规律与合金发生动态再结晶的体积分数成正比关系, 相比其他四种挤压态合金, 挤压温度为 350 °C 时, 合金拥有较高的力学性能, 其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 (247 \pm 3) MPa、(214 \pm 3) MPa 及 26.7% \pm 1.1%, 其力学性能已经满足生物镁合金所要求的标准^[1]。

挤压后合金的力学性能的差异主要归因于不同挤压温度下发生的动态再结晶体积分数比例不同。合金的力学性能主要受晶粒尺寸以及第二相颗粒的大小与分布的影响, 通过 Hall-Petch 方程^[25]可知, 晶粒的细化对于提高合金的强度起主要的作用。细化的晶粒能

够阻止形成孪晶和产生应力集中, 因此也能够提高合金的延展性。均匀分布的第二相颗粒能够有效的钉扎位错, 阻碍位错的滑移而提高合金的强度。合金经过不同温度($>330\text{ }^{\circ}\text{C}$)的热挤压变形后, 镁基体发生了明显的动态再结晶现象, 如图 1 所示, 且随着挤压温度的升高, 动态再结晶程度先增加后降低, 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时动态再结晶的体积分数达到最大值, 并且在挤压过程中, 产生了大量的纳米级棒状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 析出相和纳米级颗粒状 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 析出相。根据细晶强化及第二相强化原理, 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时挤压的合金应具有较高的力学性能。

图 4 所示为镁合金热挤压处理前后的拉伸断口形貌。热挤压处理前(铸态)的拉伸断口如图 4(a)所示, 可以看出该断口呈现出典型的解理断裂特征, 解理面四周存在着较多的撕裂棱, 由于晶粒取向的差异导致不

表 1 不同挤压温度下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的力学性能
Table 1 Mechanical properties of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloys at different extrusion temperatures

Extrusion temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Ultimate strength/MPa	Yielding strength/MPa	Elongation/%
As-cast	204 \pm 3	155 \pm 3	16.6 \pm 1.1
330	234 \pm 3	201 \pm 3	23.4 \pm 1.2
340	236 \pm 4	202 \pm 4	25.3 \pm 1.2
350	247 \pm 3	214 \pm 3	26.7 \pm 1.1
360	241 \pm 3	220 \pm 3	25.4 \pm 1.1
370	235 \pm 4	204 \pm 4	22.2 \pm 1.2

同解理面断裂方向也明显不同, 因此合金在热挤压变形前具有较低的力学性能和塑性。不同温度热挤压处理后的合金断口形貌具有相似性, 主要由大量小的韧

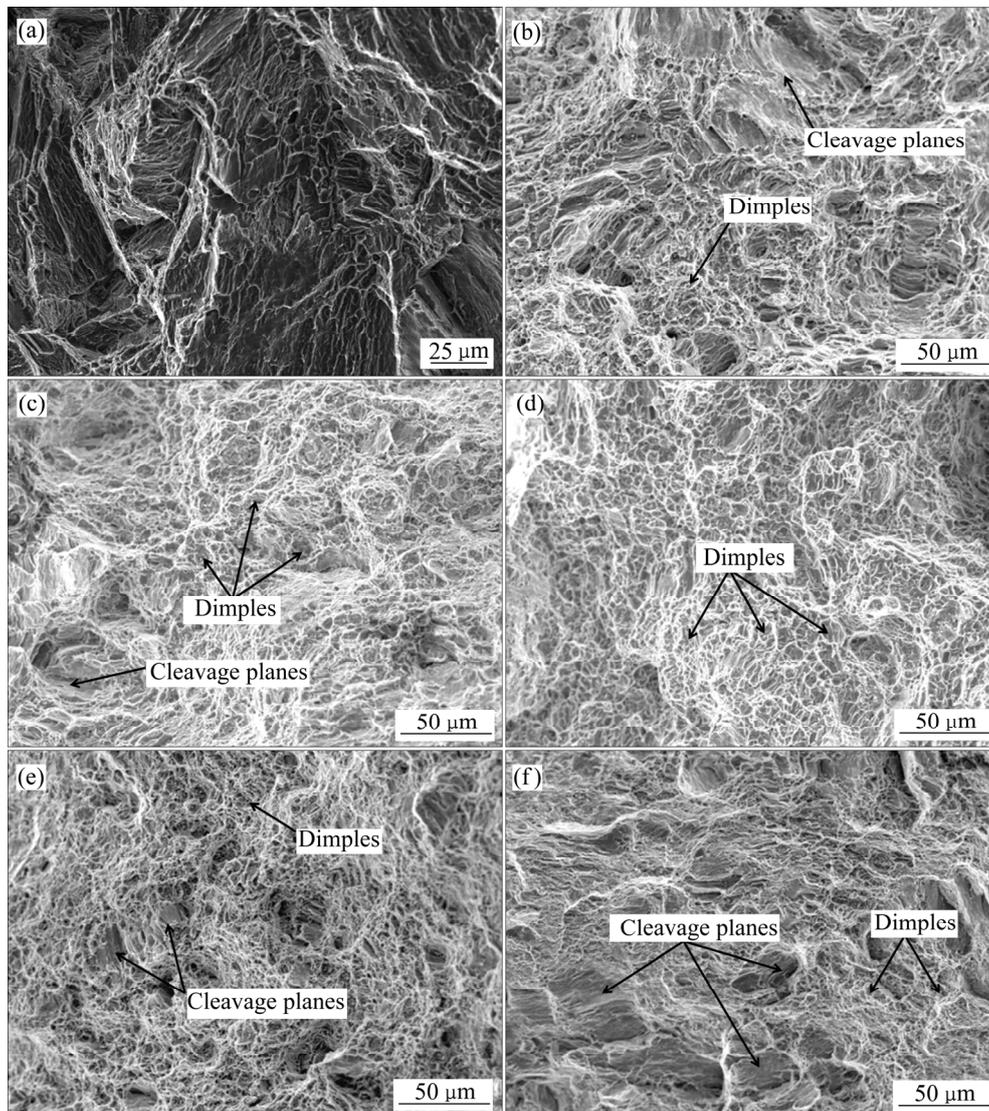


图 4 不同状态下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的断口形貌

Fig. 4 SEM images of fracture surface of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloys at different temperatures: (a) As-cast; (b) $330\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $340\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $360\text{ }^{\circ}\text{C}$; (f) $370\text{ }^{\circ}\text{C}$

窝、解理面以及撕裂棱组成,只不过三者所占比例不同而已。从图4(b)~(f)可以看出,在330~350℃时,随着变形温度的升高,韧窝所占比例越来越大,相应的韧窝尺寸也明显增大,解理面所占比例越来越小;在350℃时的断口上已很难观察到解理面的存在,断面上密布着尺寸均匀且等轴的韧窝,呈现出典型的韧性断裂特征,此时对应的力学性能指标也达到最大值。随着变形温度的进一步升高,在350~370℃时,断口表面又开始出现解理面,且解理面所占比例随着变形温度的升高而增加,相应的韧窝均匀性和所占比例也明显减小,相应的力学性能指标相对于350℃时有所降低。

2.3 不同状态下合金的生物腐蚀性能

图5所示为铸态合金及挤压态合金在SBF中浸泡1h后的极化曲线及交流阻抗。图5(a)所示为极化曲线,从图中能够看出,合金的极化曲线具有一定的相似性,阳极区均存在一个长短不一的平台,说明合金在该平台对应的电位处发生了钝化现象,平台长短的

差异说明钝化区域范围有所差异^[26]。表2所列通过塔菲尔外推法得到的自腐蚀电位(ϕ_{corr}),自腐蚀电流密度(J_{corr})及腐蚀速率(P_i)。铸态合金中存在大量网状的(Mg, Zn)₃Gd共晶相,较多的共晶相作为阴极加速了 α -Mg基体的溶解,具有降低耐腐蚀性的作用,然而,均匀分布的网状共晶相以及共晶相附近合金元素的溶解能够提高合金基体的电位,网状结构又能够阻止腐蚀的扩散,充当腐蚀的障碍,具有提高合金耐腐蚀性的作用^[27]。拥有网状共晶相结构的铸态合金具有一定的耐腐蚀性。

表2 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd合金的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和腐蚀速率

Table 2 ϕ_{corr} , J_{corr} and P_i of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloys derived from polarization curves

Extrusion temperature/°C	ϕ_{corr} (vs SCE)/V	J_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	P_i ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
As-cast	-1.53	7.686	0.3434
330	-1.606	8.795	0.395
340	-1.524	6.546	0.295
350	-1.475	3.959	0.179
360	-1.489	4.241	0.191
370	-1.552	8.256	0.372

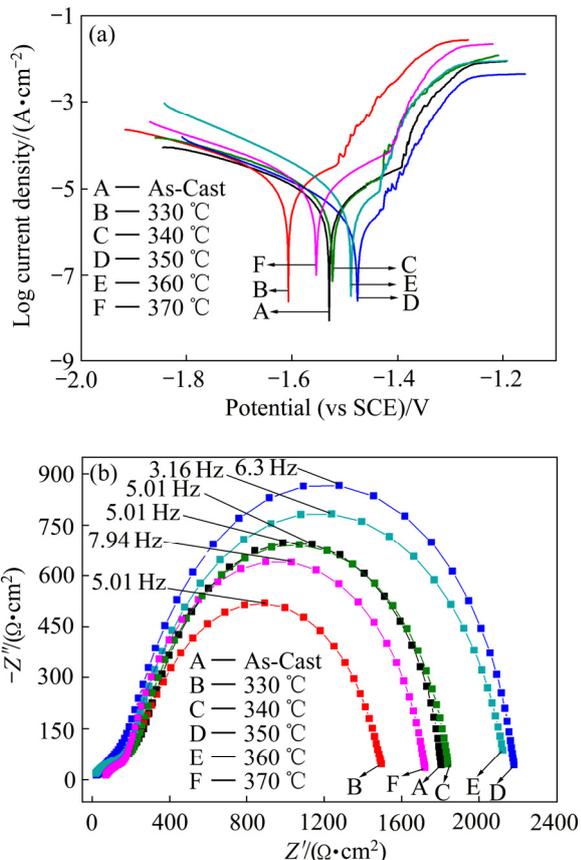


图5 铸态及挤压合金在SBF中浸泡1h后的极化曲线及交流阻抗谱

Fig. 5 Polarization curves and Nyquist plot of as-cast(a) and as-extruded(b) alloys immersed in SBF for 1 h

挤压处理后的合金,通过图5(a)和表2能够看出,随着挤压温度的升高,在330~370℃时,合金的 ϕ_{corr} 先正移后负移, J_{corr} 和 P_i 先增大后减小。挤压温度为350℃时,合金的 ϕ_{corr} 、 J_{corr} 及 P_i 分别为-1.475 V、3.959 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 及0.179 mm/a,在研究的合金中具有较好的耐腐蚀性能。挤压温度低于350℃时,合金晶粒尺寸相对较大,动态再结晶的比例较小,第二相在基体中呈不连续的细线状及点状分布,大尺寸晶粒的存在以及发生的电化学腐蚀导致合金的耐腐蚀性能较低。挤压温度在350~360℃时,合金具有较好的耐腐蚀性,主要由以下原因所致:1) 挤压温度相对较高,大量的合金元素溶解到基体中,导致合金的腐蚀电位增高,提高了合金的耐腐蚀性能;2) 合金基体电位的升高降低了第二相与基体的电位差,降低了电化学腐蚀的动力;3) 发生了大量的动态再结晶而导致合金的晶粒较为细小,细化的晶粒提高了合金的耐腐蚀性能^[28]。挤压温度升高到370℃时,由于动态再结晶比例的降低以及存在大尺寸晶粒,降低了合金的耐腐蚀性能。图5(b)所示为合金在SBF中浸泡1h后的交流阻抗谱。高频端容抗弧直径大小与腐蚀过程中电荷转移电阻大小有关,大的容抗弧对应着强的耐腐蚀性,

低的腐蚀速率^[29]。从图 5 能够看出, 测试的极化曲线与交流阻抗谱所显示的耐腐蚀性能具有对应关系。

图 6 所示为合金在 SBF 中浸泡 120 h 的 P_w 和 P_H , 不同状态下的合金, 腐蚀速率的变化趋势与电化学测试结果具有相同的规律, 相同条件下 P_H 均小于 P_w , 可能是由于生成气体的少量溢出, 导致 P_H 计算变小, 或者在腐蚀过程中由于第二相颗粒附近基体合金的溶解而导致第二相颗粒脱落, 造成 P_w 计算偏大所致。挤压温度为 350 °C 时, 合金的静态腐蚀及析氢腐蚀速率较低, 表现出较好的耐腐蚀性能, 其 P_w 和 P_H 分别为 0.614 mm/a 和 0.598 mm/a。相比文献[16], 合金的耐腐蚀性能得到较大的提高。

图 7 为合金在 SBF 中浸泡 120 h, 去除腐蚀产物后的 SEM 图片。从图 7(a)能够看出, 铸态合金表面由网状的(Mg, Zn)₃Gd 相相连接, 每个网状内部腐蚀较深, 说明随着基体与(Mg, Zn)₃Gd 相距离的增大, 基体

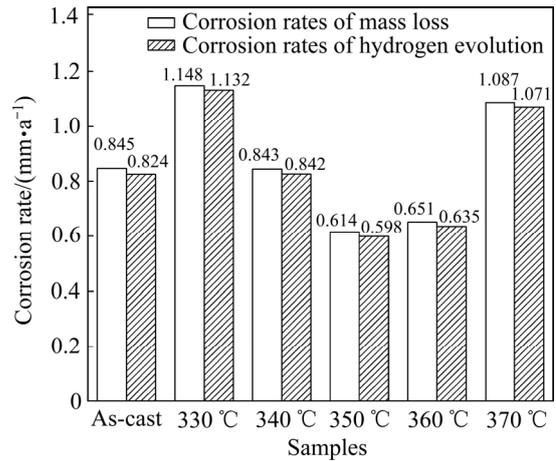


图 6 铸态及挤压态合金在 SBF 中浸泡 120 h 的质量损失及析氢腐蚀速率

Fig. 6 Corrosion rates for as-cast and as-extruded alloys measured by mass loss and hydrogen evolution after immersed for 120 h

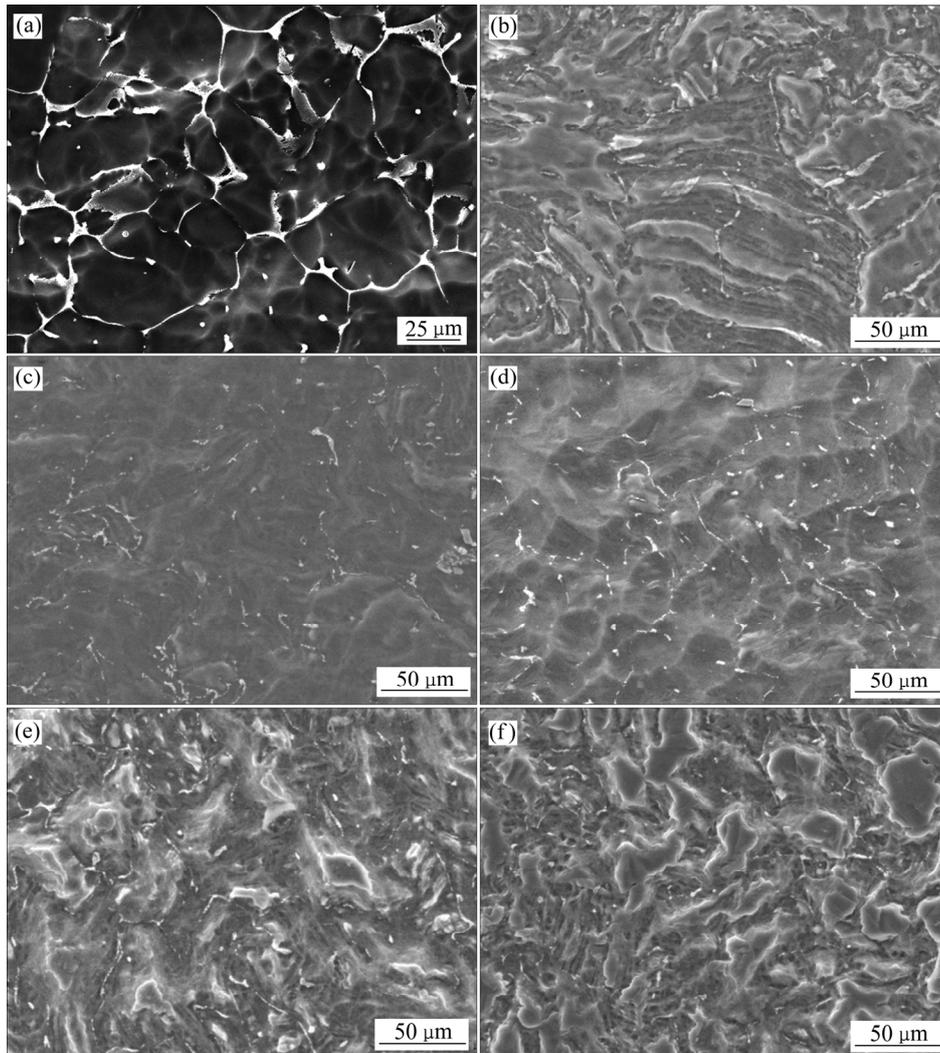


图 7 铸态及挤压态合金浸泡 120 h 后去腐蚀层的 SEM 像

Fig. 7 SEM micrographs of as-cast and as-extruded alloys immersed in SBF for 120 h after removing surface corrosion products: (a) As-cast; (b) 330 °C; (c) 340 °C; (d) 350 °C; (e) 360 °C; (f) 370 °C

的 φ_{corr} 逐渐降低, 腐蚀过程中基体充当阳极, 较低 φ_{corr} 的区域趋于优先腐蚀, 部分小孔的出现是由于微小的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相周围基体较快腐蚀溶解而导致其脱落所致。图 7(b)~(f) 为不同挤压温度下合金的腐蚀形貌, 挤压温度为 330 °C 时, 腐蚀形貌如图 7(b) 所示, 腐蚀形貌以条带状为主, 可能与变形过程中共晶相中的合金元素在较低的温度下溶解扩散较慢, 在原共晶相附近呈条带状分布有关, 含有合金元素较多的条带部分充当阴极区, 在条带之间含合金元素较少的区域充当阳极, 腐蚀过程中充当阳极区的部分优先腐蚀, 导致腐蚀后的形貌成条带状结构。挤压温度升高到 340 °C 时, 条带状的腐蚀形貌逐渐减弱, 没有溶解的第二相清晰的裸露于合金表面, 腐蚀形貌向均匀腐蚀方向转变。当温度升高到 350 °C 时, 腐蚀形貌完全转变为均匀的蜂窝状结构, 少量没有溶解的第二相镶嵌在基体表面, 由于挤压温度的升高, 合金元素得到充分的溶解与扩散, 导致第二相与基体的电位差缩小, 使腐蚀趋于均匀化, 合金表面呈现出类均匀腐蚀现象。随着挤压的温度的进一步升高, 腐蚀模式向非均匀腐蚀方向转变。当挤压温度升高到 370 °C 时, 腐蚀形貌呈片状分布, 该形貌可能与挤压后合金表面出现片状的变形长大晶粒有关, 较大的变形晶粒优先腐蚀, 并向合金纵深方向发展, 部分再结晶的小晶粒区由于腐蚀速率较低, 该区域便以片状形式存在^[30]。

3 结论

1) 挤压温度为 330 °C 时, 没有动态再结晶发生, 340~350 °C 时, 动态再结晶的体积分数随着温度的升高而增加, 350~370 °C 时, 动态再结晶的体积分数随温度的升高而降低。合金的力学性能与动态再结晶的体积分数呈正比关系, 当挤压温度为 350 °C 时, 合金具有较高的力学性能, UTS、YS 及 EL 分别为(247±3) MPa、(214±3) MPa 及(26.7±1.1)%。

2) 铸态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金中, $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 第二相主要以鱼骨状的形式存在。挤压合金的析出相主要由棒状的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相和颗粒状的 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相组成。其中, $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相是在挤压过程中产生的一种新析出相。

3) 挤压温度为 350 °C 的合金, 在 37 °C 的 SBF 中浸泡 120 h 后, P_w 和 P_H 分别为 0.614 mm/a 和 0.598 mm/a, 腐蚀形式为类均匀腐蚀模式, 较低的腐蚀速率及均匀的腐蚀模式与该合金拥有均匀细小的动态再结晶晶粒有关。

REFERENCES

- [1] 袁广银, 章晓波, 牛佳林, 陶海荣, 陈道运, 何耀华, 蒋 焱, 丁文江. 新型可降解生物医用镁合金 JDBM 的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2476-2488.
YUAN Guang-yin, ZHANG Xiao-bo, NIU Jia-lin, TAO Hai-rong, CHEN Dao-yun, HE Yao-hua, JIANG Yao, DING Wen-jiang. Research progress of new type of degradable biomedical magnesium alloys JDBM [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2476-2488.
- [2] 东家慧, 谭丽丽, 杨 柯. 可降解镁基金属骨缺损骨缺损修复材料的研究探索[J]. 金属学报, 2017, 53(10): 1197-1206.
DONG Jia-hui, TAN Li-li, YANG Ke. Research of biodegradable Mg-based metals as bone graft substitutes[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(10): 1197-1206.
- [3] 张 佳, 宗 阳, 袁广银, 常建卫, 付鹏怀, 丁文江. 新型医用 Mg-Nd-Zn-Zr 镁合金在模拟体液中的降解行为[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 1989-1997.
ZHANG Jia, ZONG Yang, YUAN Guang-yin, CHANG Jian-wei, FU Peng-huai, DING Wen-jiang. Degradable behavior of new-type medical Mg-Nd-Zn-Zr magnesium alloy in simulated body fluid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 1989-1997.
- [4] LIU Yi-chi, LIU De-bao, ZHAO Yue, CHEN Min-fang. Corrosion degradation behavior of Mg-Ca alloy with high Ca content in SBF[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3339-3347.
- [5] ZHANG Shao-xiang, ZHANG Xiao-nong, ZHAO Chang-li, LI Jian-nan, SONG Yang, XIE Chao-ying, TAO Hai-rong, ZHANG Yan, HE Yao-hua, JIANG Yao, BIAN Yu-jun. Research on Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(2): 626-640.
- [6] MARECI D, BOLAT G, IZQUIERDO J, CRIMU C, MUNTEANU C, ANTONIAC I, SOUTO R M. Electrochemical characteristics of bioresorbable binary MgCa alloys in Ringer's solution: Revealing the impact of local pH distributions during in-vitro dissolution[J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 60: 402-410.
- [7] CHEN Yong-jun, XU Zhi-gang, SMITH C, SANKAR J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10: 4561-4573.
- [8] ZHANG Xiao-bo, WU Yu-juan, XUE Ya-jun, WANG Zhang-zhong, YANG Lei. Biocorrosion behavior and cytotoxicity of a Mg-Gd-Zn-Zr alloy with long period stacking ordered structure[J]. Materials Letters, 2012, 86: 42-45.
- [9] HE Sheng-ying, SUN Yue, CHEN Min-fang, LIU De-bao, YE Xin-yu. Microstructure and properties of biodegradable β -TCP reinforced Mg-Zn-Zr composites[J]. Transactions of Nonferrous

- Metals Society of China, 2011, 21(4): 814–819.
- [10] 王鲁宁, 孟 瑶, 刘丽君, 董超芳, 岩 雨. 可降解锌基生物材料的研究进展[J]. 金属学报, 2017, 53(10): 1317–1322.
- WANG Lu-ning, MENG Yao, LIU Li-jun, DONG Chao-fang, YAN Yu. Research progress on biodegradable zinc-based biomaterials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(10): 1317–1322.
- [11] GU Xue-nan, ZHENG Yu-feng, CHENG Yan, ZHONG Sheng-ping, XI Ting-fei. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys[J]. Biomaterials, 2009, 30: 484–498.
- [12] 袁广银, 朱佳林. 可降解医用镁合金在骨修复应用中的研究进展[J]. 金属学报, 2017, 53(10): 1169–1180.
- YUAN Guang-yin, NIU Jia-lin. Research Progress of Biodegradable Magnesium Alloys for Orthopedic Applications[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(10): 1169–1180.
- [13] FEYERABEND F, FISCHER J, HOLTZ J, WITTE F, WILLUMEIT R, DRÜCKER H, VOGT C, HORT N. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6: 1834–1842.
- [14] KUBÁSEK D, VOJTĚCH D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1215–1225.
- [15] ZHANG Xiao-bo, BA Zhi-xin, WANG Zhang-zhong, XUE Ya-jun. Microstructures and corrosion behavior of biodegradable Mg-6Gd-xZn-0.4Zr alloys with and without long period stacking ordered structure[J]. Corrosion Science, 2016, 105: 68–77.
- [16] ZHANG Xiao-bo, BA Zhi-xin, WANG Zhang-zhong, WU Yu-juan, XUE Ya-jun. Effect of LPSO structure on mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded GZ51K magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2016, 163: 250–253.
- [17] ZHANG Xiao-bo, WU Yu-juan, XUE Ya-jun, WANG Zhang-zhong, YANG Lei. Biocorrosion behavior and cytotoxicity of a Mg-Gd-Zn-Zr alloy with long period stacking ordered structure[J]. Materials Letters, 2012, 86: 42–45.
- [18] LI Cheng-jie, SUN Hong-fei, LI Xue-wen, ZHANG Jun-ling, FANG Wen-bin. Microstructure, texture and mechanical properties of Mg-3.0Zn-0.2Ca alloys fabricated by extrusion at various temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 652: 122–131.
- [19] CAO Fu-yong, SHI Zhi-ming, SONG Guang-Ling, LIU Ming, DARGUSCH M S, ATRENS A. Influence of hot rolling on the corrosion behavior of several Mg-X alloys[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 176–191.
- [20] JEONG Y S, KIM W J. Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion[J]. Corrosion Science, 2014, 82: 392–403.
- [21] SHI Zhi-ming, LIU Ming, ATRENS A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using tafel extrapolation[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 579–588.
- [22] ABIDIN N I Z, ATRENS A D, MARTIN D, ATRENS A. Corrosion of high purity Mg, Mg2Zn0.2Mn, ZE41 and AZ91 in Hank's solution at 37°C[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3542–3556.
- [23] HUANG K, LOGÉ R E. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials[J]. Materials and Design, 2016, 11: 548–574.
- [24] HE Zong-ling, FUI Peng-huai, WU Yu-juan, PENG Li-ming, ZHANG Yu, LI Zhen-ming. High cycle fatigue behavior of as-cast Mg96.34Gd2.5Zn1Zr0.16 alloy fabricated by semi-continuous casting[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 587: 72–78.
- [25] XU D K, LIU L, XU Y B, HAN E H. The influence of element Y on the mechanical properties of the as-extruded Mg-Zn-Y-Zr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 426: 155–161.
- [26] GUI Zhen-zhen, KANG Zhi-xin, LI Yuan-yuan. Mechanical and corrosion properties of Mg-Gd-Zn-Zr-Mn biodegradable alloy by hot extrusion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 222–230.
- [27] SUN Yu, ZHANG Bao-ping, WANG Yin, GENG Lin, JIAO Xiao-hui. Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy[J]. Materials & Design, 2012, 32: 58–64.
- [28] ARGADE 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.
- [29] SONG Guang-ling, XU Zhen-qing. The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 4148–4161.
- [30] GOLLAPUDI S. Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials[J]. Corrosion Science, 2012, 62: 90–94.

Effect of extrusion temperature on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd magnesium alloy

YAO Huai^{1,2}, WEN Jiu-ba^{1,2}, XIONG Yi^{1,2}, HE Jun-guang^{1,2}, LIU Ya¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;
2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals, Luoyang 471023, China)

Abstract: Effects of the extrusion temperature on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of as-cast Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd biomedical magnesium alloy were investigated. The experimental results show that the volume fraction of dynamic recrystallized (DRXed) microstructure increases with increasing the extrusion temperature from 330 °C to 350 °C, but decreases as the temperature increased further to 370 °C. The precipitated phases of extruded alloys are composed of nanoscale rod-like (Mg, Zn)₃Gd and granular Mg₂Zn₁₁ phase. The Mg₂Zn₁₁ precipitated phase is a new precipitated phase in the extrusion process. The mechanical properties of extruded alloys are proportional to the volume area fraction of the DRXed grains. When the extrusion temperature is 350 °C, the ultimate tensile strength, yield strength and ultimate tensile strength of extruded alloys are (248±3) MPa, (228±3) MPa and (29.4±0.9) %, respectively. The corrosion rates of the extruded alloys decrease initially and then increase with increasing the extrusion temperature from 330 °C to 370 °C. The corrosion rates of the alloy were determined to be 0.614 mm/a and 598 mm/a, respectively, in mass loss and hydrogen evolution methods when the extrusion temperature is 350 °C.

Key words: magnesium alloy; microstructure; biocorrosion property; mechanical property

Foundation item: Project(2012IRTSTHN008) supported by the Henan New Nonferrous Metal Materials University Science and Technology Innovation Team Support Program of China; Project(17HASTIT026) supported by Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province, China; Project (152102210077) supported by the Science and Technology Project of Henan Province, China; Project (16A430005) supported by Education Department of Henan Province, China; Project(2015XTD006) supported by the Science and Technology Innovation Team of Henan University of Science and Technology, China

Received date: 2017-08-24; **Accepted date:** 2017-11-17

Corresponding author: WEN Jiu-ba; Tel: +86-379-64231846; E-mail: wenjiuba12@163.com

(编辑 何学锋)