



时效处理对 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}, 刘 亚¹, 杜三明^{1,2}, 熊 毅^{1,2}, 文九巴^{1,2}

(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: 通过金相显微分析(OM)、扫描电镜观察(SEM)、透射电镜观察(TEM)和拉伸性能测试研究不同时效时间对 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 生物镁合金显微组织及力学性能的影响, 通过质量损失和电化学方法研究合金在模拟体液(SBF)中的耐腐蚀性能。结果表明: 时效时间为 4~20 h 时, 合金中析出相的尺寸及数量随时效时间的延长而增加, 析出相主要以纳米级棒状和颗粒状的(Mg, Zn)₃Gd 相形式存在, 部分棒状析出相与 α -Mg 基体具有共格界面关系。合金的强度及伸长率随时效时间的延长先升高后降低。在 120 h 的浸泡实验中, 合金的平均腐蚀速率、点蚀孔洞的数量及孔洞尺寸随时效时间的延长而逐渐增大, 腐蚀速率随浸泡时间延长呈现出先减小、后增大、再缓慢减小以及最后趋于稳定的过程。

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(2020)-03-0518-12

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

作为生物移植材料, 镁合金具有与人体骨相近的力学性能及生物降解性能而受到科研工作者的广泛关注^[1-4]。相对于传统的不锈钢、钴合金及钛合金等生物移植材料, 镁合金的弹性模量与人体骨最为接近, 能够有效的避免应力遮挡效应, 对于骨骼愈合及植入体的稳定性具有重要作用^[5]。镁合金作为生物体受损组织的固定材料, 在组织愈合后, 能够自然降解, 其降解过程中所生成的镁离子能够参与人体的新陈代谢并自然排出^[6]。镁是细胞间重要的阳离子, 参与人体 300 多种细胞间的生物反应, 并能够调节神经肌肉和中枢神经系统的活动, 保障心肌正常收缩, 也被认为是非致癌的元素^[7], 这些优点使镁合金成为非常有前景的生物降解移植材料。然而, 镁合金在生物体环境中较快的降解速率严重制约其作为生物降解移植材料的应用, 合金化处理是增强其力学性能及耐腐蚀性能的有效途径之一^[8-9]。Mg-Zn-Zr 基合金由于具有较高的强度、较好的塑形及低的生产成本而被广泛应用^[10], Zn 是人体必须的微量元素之一, 广泛分布于人体器官及血液中, 并对蛋白质的合成及胶原蛋白的形成具有非常重要的作用, Zn 能够参与人体的新陈代谢, 具有抗

菌消炎作用, 适量的 Zn 对人体无毒害作用^[11]。Zr 能够有效地细化晶粒, 改善镁合金的耐腐蚀性能^[12]。研究表明, 在镁合金中加入一定量的稀土元素, 能够显著改善合金的力学性能及耐腐蚀性能^[13]。稀土元素 Gd 在镁合金中能够起到晶粒细化作用, 添加适量的 Gd, 还能够减少熔炼过程中金属表面氧化物缺陷的聚集, 改善合金的耐腐蚀性^[14]。FRANK 等^[15]利用人脐带血管细胞、人骨肉瘤细胞以及小鼠巨噬细胞研究了镁合金中的稀土元素对人体细胞的影响, 发现 Gd 和 Dy 对人体细胞的毒性较轻, 适量的 Gd 在人体中具有抗癌作用。因此, 展开对 Mg-Zn-Zr-Gd 系生物镁合金的研究具有十分重要的意义。

医用镁合金成分设计必须同时考虑其“生物安全性、强韧性及可降解性”^[16], 本文作者在前期研究的基础上, 并从“生物安全性”考虑, 设计了 Gd 含量较低, 并且耐腐蚀性能较好的 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 生物镁合金, 但是, 铸态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金中, 以网状分布的第二相容易造成合金的局部腐蚀^[17]。通过热处理能够细化和均匀化镁合金中的第二相并改善合金的力学性能及耐腐蚀性能^[18-19]。以往对

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51375146, U1804146); 河南省高校科技创新人才支持计划项目(17HASTIT026); 河南省教育厅科技计划项目(16A430005)

收稿日期: 2019-03-28; **修订日期:** 2019-06-24

通信作者: 姚 怀, 讲师, 博士; 电话: 0379-64231846; E-mail: yaohuaitougao@126.com

镁合金进行热处理的研究主要集中于改善镁合金结构材料的力学性能,而镁合金生物移植材料的研究较少。关于镁合金生物移植材料进行热处理研究的文献报道主要集中于 Mg-Zn-Ca 基合金, LU 等^[20]对 Mg-3.0Zn-0.3Ca(质量分数,%)生物镁合金进行了固溶处理研究,发现固溶处理能够改善该合金的耐腐蚀性能,但是固溶处理后对合金力学性能的影响没有报道。IBRAHIM 等^[21]对 Mg-1.2Zn-0.5Ca(质量分数,%)生物镁合金首先在 510 °C 的温度下进行了 3 h 的固溶处理,然后在 200 °C 的温度下对合金进行了 5 h 的时效处理,合金的力学性能及耐腐蚀性能均得到不同程度的提高,但是没有对合金相应的腐蚀机理做进一步的研究。因此,为了改善铸态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金中成分偏析及组织不均匀等缺陷,并进一步改善合金的综合性能,本文作者对该合金进行了不同时间的时效处理,研究了不同时效时间对合金的微观组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响规律,并探讨了合金在不同浸泡时间区间腐蚀的变化规律及腐蚀机理。

1 实验

实验所用合金均以纯度大于 99.9% 的 Mg 锭、Zn 锭、Mg-20%Gd 和 Mg-25%Zr 中间合金为原材料,利用 ZGJL0.01-40-4 型真空感应炉,在 CO₂ 和 SF₆ 混合气体的保护下,控制合金熔体温度在(730±5) °C 保持 10 min 后,使熔体降温至 710 °C 后进行浇铸所得。铸态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金首先利用 SK2-6-12 意丰管式电阻炉,在 480 °C 进行固溶处理,保温 10 h 后,在 65 °C 的水中进行冷却。固溶后的合金在 250 °C 进行不同时间(4 h、8 h、12 h、16 h、20 h)的时效处理,冷却方式采用空冷。

利用金相显微镜(OLYMPUS)观测合金的金相组织;采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察合金拉伸断口及腐蚀形貌;采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观察分析合金的微观组织及物相结构。采取线切割的方法截取拉伸试样,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。

静态腐蚀实验在 37 °C 的人体模拟液(SBF)中进行,SBF 的化学成分可参考文献[22]。腐蚀试样尺寸为 d18 mm×5 mm,SBF 体积(mL)与浸泡试样表面积(cm²)比约为 30:1,为确保浸泡溶液 pH 值的稳定性,每 8 h 更换一次 SBF。根据 ASTM G1-90 标准,实验

后将试样放置在铬酸洗液(200 g/L CrO₃+10 g/L AgNO₃)中,利用超声波振荡器对试样进行清洗 10 min,去除腐蚀产物后,用去离子水清洗试样,烘干后称量。静态腐蚀速率 v_w (mm/a)的计算方法如式(1)所示^[23]:

$$v_w = 87.6 \Delta W / (\rho A t) \quad (1)$$

式中: ΔW 为样品损失质量, mg; ρ 为样品密度, g/cm³; A 为样品表面积, cm²; t 为浸泡时间, h。所有实验中平行试样取 3 个,实验结果取平均值。

极化曲线的测试在电化学工作站(Autolab PGSTAT128N)进行,待测试样尺寸为 d11.3 mm×5 mm,采用三电极体系,待测试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,石墨片为对电极,SBF 为测试液,试样浸泡 1 h 后进行极化曲线测试。极化曲线扫描范围从开路电位-0.25 V 扫描至 0.45 V,测试速率为 1 mV/s。

2 结果与分析

2.1 不同状态下合金的金相组织

图 1 所示为不同状态下合金的金相照片。从图 1(a)中能够看出,固溶态合金呈现等轴晶结构,平均晶粒尺寸约为 100 μm,合金主要由 α -Mg 基体组成,在三叉晶界处,存在少量未完全固溶的颗粒状细小第二相。时效时间在 4 h 和 8 h 时,如图 1(b)和(c)所示,在晶界处,析出相主要以颗粒状及细棒状的形式出现。时效时间在 12 h 和 16 h 时,晶界处析出相的量有不同程度的增加(见图 1(d)和(e)),同时,晶内出现了少量的颗粒状细小析出相。当时效时间为 20 h 时,如图 1(f)所示,晶界处析出相以细线条状的形式出现。

不同时效时间合金的 TEM 像及其对应的衍射斑点图谱(SAED)如图 2 所示。图 2(a)和(c)所示为时效时间 12 h 合金不同位置的明场像,从图 2(a)和(c)中能够看出,在灰色的 α -Mg 基体上,主要分布着颗粒状及长条状的第二相,颗粒状第二相的尺寸大约为 25 nm,长条状第二相的尺寸长约为 200~300 nm,宽约为 30~50 nm。图 2(b)和(d)所示分别为颗粒状及长条状析出相所对应的 SAED。通过 SAED 标定,如图 2(b)所示,颗粒状析出相具有面心立方结构,与 Mg₃Gd 相(PDF65-0040, $a=0.7324$ nm)的(220)、(004)及(224)晶面间距具有较好的对应关系,属于 [1 $\bar{1}$ 0] 晶带轴,对应的晶格常数 $a=0.7236$ nm,小于标准 Mg₃Gd 的晶格常数,晶格常数的变化是由于在析出相中,Zn 原子取代了 Mg₃Gd 相中的部分 Mg 原子所致,该颗粒状析出相

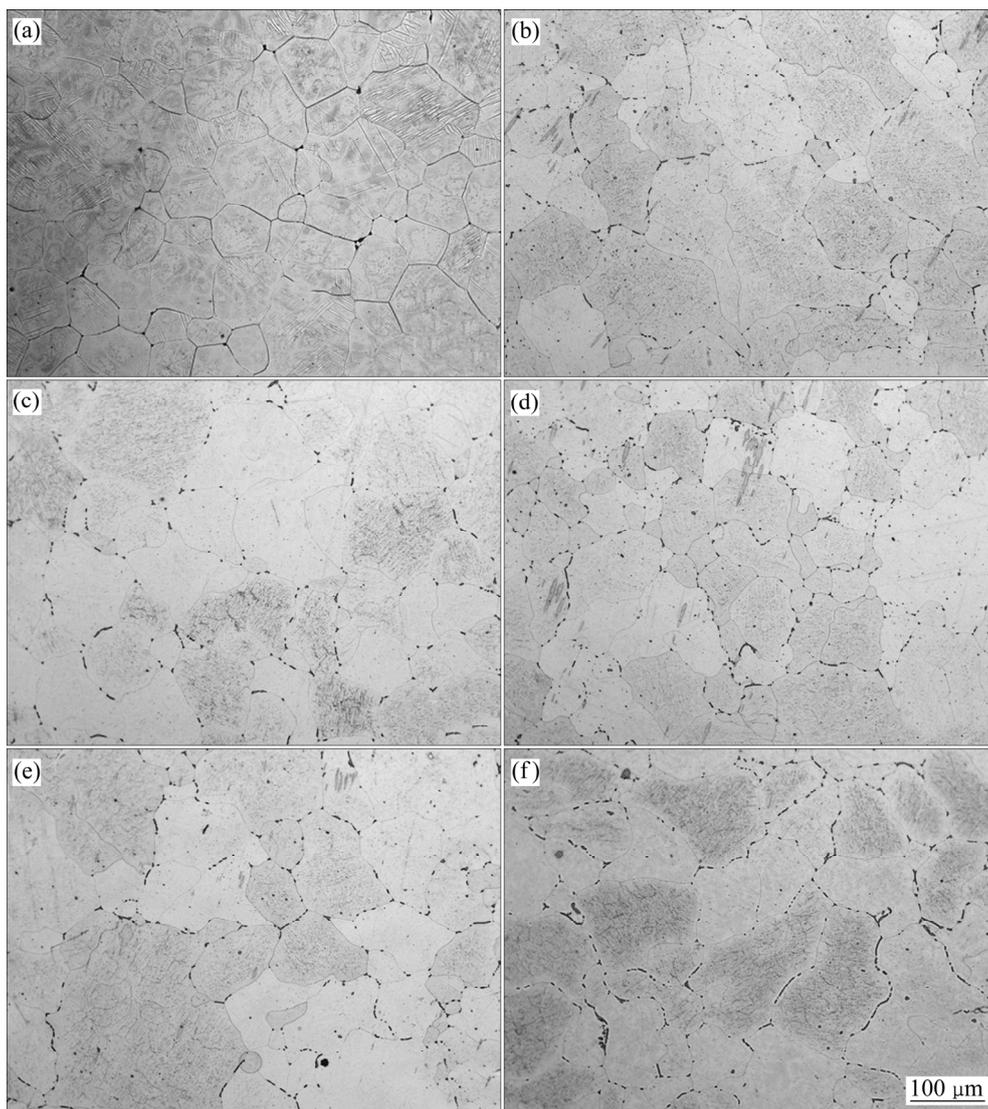


图1 不同时效状态下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloy under different aging conditions: (a) Solid solution; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h; (f) 20 h

被标定为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相^[24]。棒状析出相的 SAED 如图 2(d)所示, 通过 SAED 标定, 有两种晶格结构被观察到, 一种是具有密排六方结构 $\alpha\text{-Mg}$ 基体, 与 Mg 的 (103)、(0 $\bar{1}$ 1) 及 (1 $\bar{1}$ 4) 晶面具有对应关系, 属于 $[\bar{3}11]$ 晶带轴。另一种具有面心立方结构, 与 Mg_3Gd 的 (220)、(022) 及 (242) 晶面具有较好的对应关系, 属于 $[1\bar{1}1]$ 晶带轴, 晶格常数 $a=0.7245\text{ nm}$, 被标定为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相。

时效时间为 16 h 时, 合金部分区域的明场像如图 2(e)所示, 析出相颗粒尺寸明显增大, 颗粒间排列较为紧密, 该颗粒状析出相所对应的 SAED 如图 2(f)所示, 该析出相也具有面心立方结构, 与 Mg_3Gd 的 (220)、(111) 及 (3 $\bar{1}$ 1) 晶面间距具有较好的对应关系, 属于

$[11\bar{2}]$ 晶带轴, 晶格常数约为 0.7237 nm , 被确认为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相。不同形状及位置的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 析出相晶格常数都有微小的变化, 变化的主要原因是 Zn 原子取代 Mg_3Gd 相中 Mg 原子多少不同所致^[25]。

图 3 所示为时效 12 h 后合金中纳米级棒状析出相区域的 TEM 像及高分辨 (HRTEM) 像。通过图 3(a)能够发现, 在 $\alpha\text{-Mg}$ 基体上分布着棒状的析出相, 棒状析出相的直径约为 10 nm , 长度约为 100 nm 。图 3(b)和 (c)所示为图 3(a)中棒状析出相不同程度的放大像, 图 3(d)所示为图 3(c)中 A 区域的 HRTEM 像, 对图 3(d)中的 B 区域进行傅立叶变换 (FFT), 选取区域及 FFT 像如图 3(e)和 (f)所示。通过对 FFT 像进行标定, 确认棒状的析出相具有面心立方结构, 与图 2(c)中的棒状

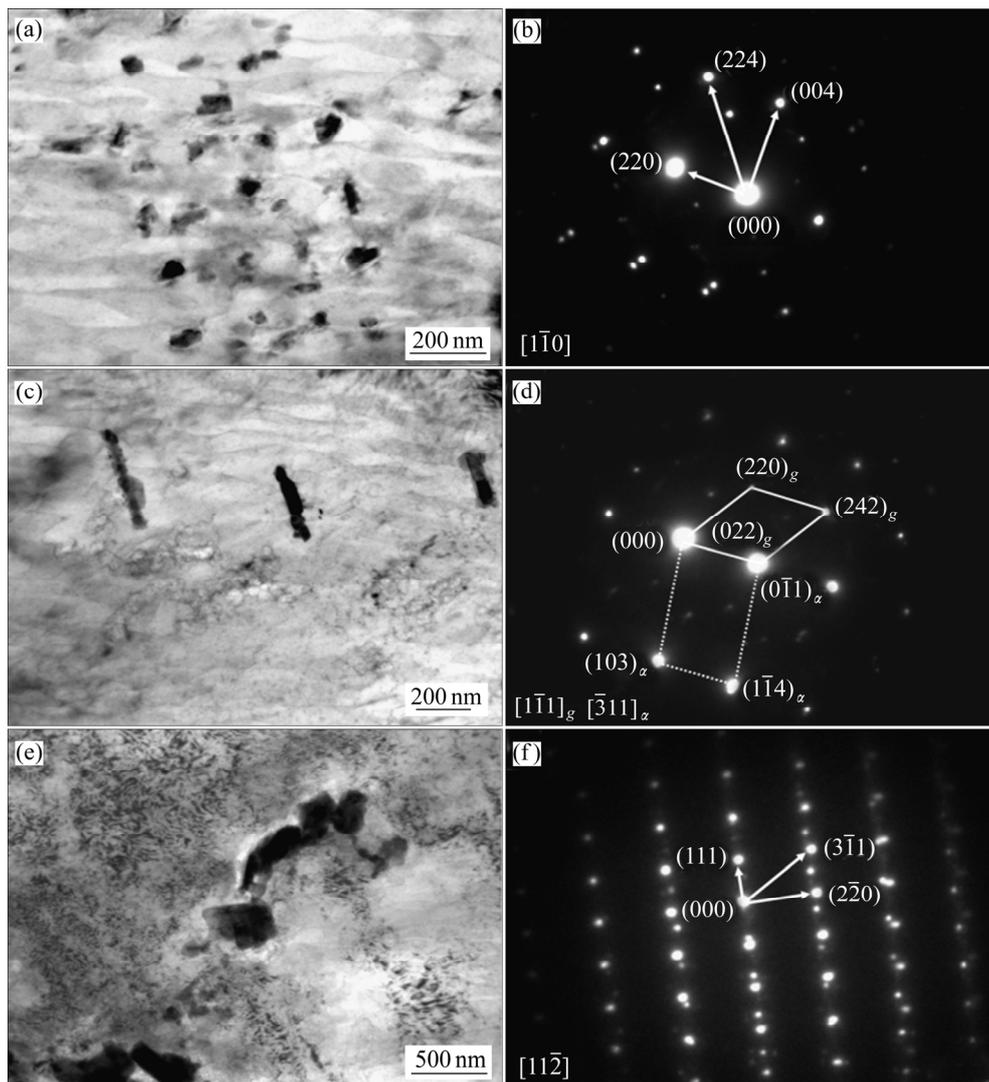


图2 不同时效状态下合金的TEM像及SAED像

Fig. 2 TEM images and corresponding SAED patterns of alloys under different aging conditions: (a) TEM bright-field image, 12 h; (b) Corresponding SAED pattern of Fig. (a); (c) TEM bright-field image, 12 h; (d) Corresponding SAED pattern of Fig. (c); (e) TEM bright-field image, 16 h; (f) Corresponding SAED pattern of Fig. (e)

析出相具有相似性, 被确认为 $(\text{Mg, Zn})_3\text{Gd}$ 相, SAED所对应的晶面分别为 $(111)_g$ 、 $(11\bar{1})_g$ 和 $(220)_g$, 属于 $[1\bar{1}0]_g$ 晶带轴。从HRTEM像和FFT像可以看出, 基体 $\alpha\text{-Mg}$ 与棒状 $(\text{Mg, Zn})_3\text{Gd}$ 两相之间存在有 $(002)_\alpha // (220)_g$ 的位向关系。两相界面晶格点阵错配度(δ)的计算方法如公式(2)所示^[26]:

$$\delta = 2(X_A - X_B)/(X_A + X_B) \quad (2)$$

式中: X_A 和 X_B 分别为两平行晶面的面间距。

根据公式(2)可知, 两平行晶面 $(002)_\alpha$ 与 $(220)_g$ 所对应的晶面间距分别约为0.2605 nm和0.2589 nm, 该两晶面间的点阵错配度 $\delta=0.006$ 。当 δ 小于0.05时, 可以认为界面上的原子为两相所共有, 形成共格界面,

因此, 可以认为该棒状 $(\text{Mg, Zn})_3\text{Gd}$ 相与基体 $\alpha\text{-Mg}$ 具有共格界面关系^[27]。

2.2 不同状态下合金的力学性能

固溶态及时效态合金的抗拉强度(σ_b)、屈服强度($\sigma_{0.2}$)及伸长率(η)如表1所示。经时效处理后, 时效时间小于12 h时, 合金的 σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 及 η 随着时效时间的延长而增大; 时效时间为12~20 h时, 合金的 σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 及 η 随着时效时间的延长而减小。在本论文的实验条件下, 时效时间为12 h的合金拥有较高的力学性能, 其 σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 及 η 分别为 (225 ± 3) MPa、 (184 ± 3) MPa及 $20.1\%\pm 1.1\%$ 。

对于时效态合金, 纳米级的析出相会阻碍位错的

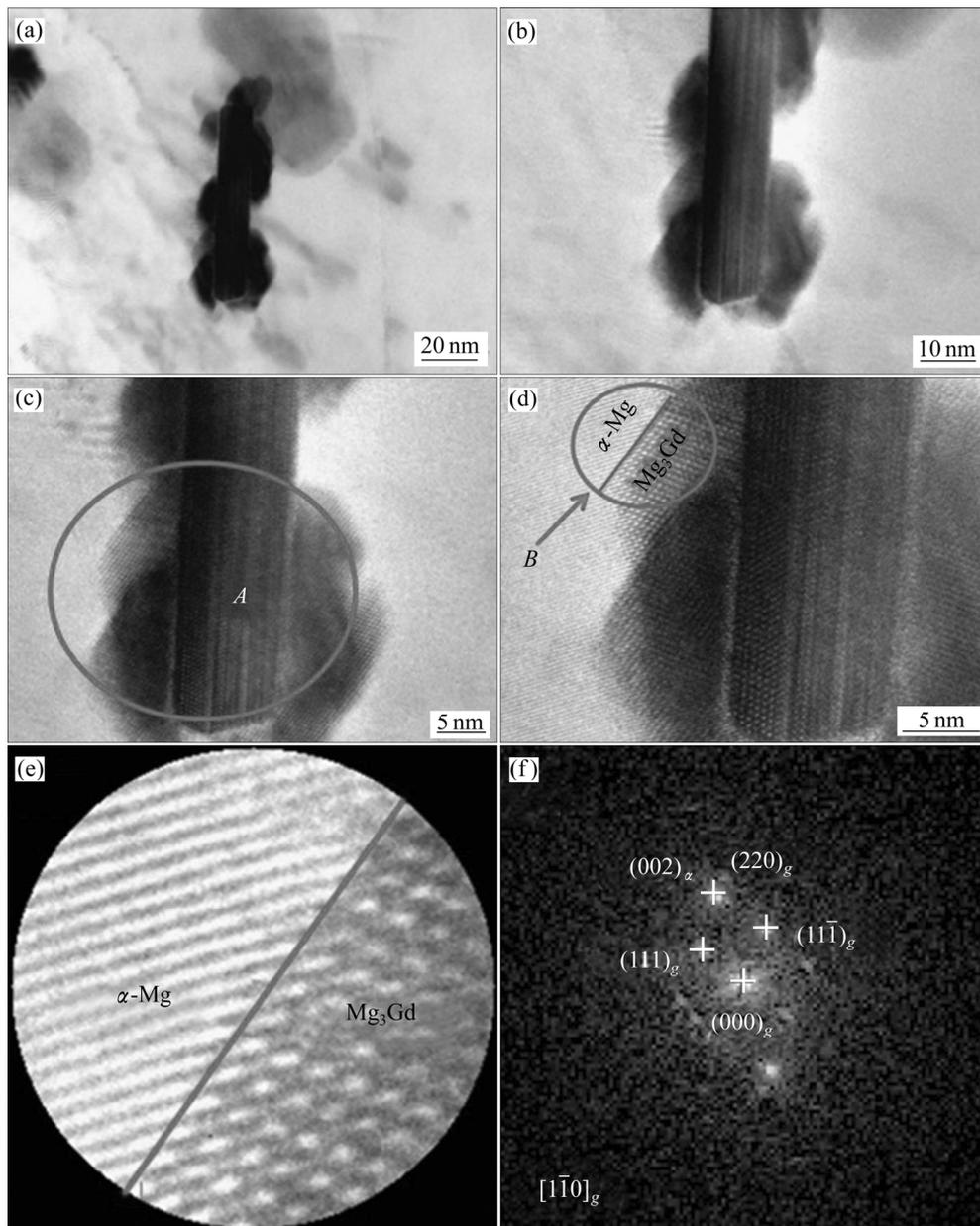


图3 时效12 h时合金的TEM像及SAED像

Fig. 3 TEM images and SAED images after aging for 12 h: (a), (b) BF TEM image; (c) HRTEM image; (d) HRTEM image of *A* zone; (e) FFT image of *B* zone; (f) FFT image of Fig. (e)

移动,起到弥散强化作用。弥散强化的效果与析出相的尺寸大小成反比,与单位体积析出相的数量成正比,析出相尺寸越小,数量越多,强化效果越明显^[28]。当时效时间小于12 h时,由于从 α -Mg基体中析出的纳米级颗粒状及棒状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相随时效时间的增加而增多,所以随着时效时间的延长,合金的强度及塑性逐渐增大。通过图2(a)和(c)能够看出,当时效时间为12 h时,析出相主要以纳米级的颗粒状及棒状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相的形式存在,且纳米级棒状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相与 α -Mg基体具有界面共格关系,该界面共格关系能

够显著提高合金的强度及塑性^[29]。同时,该状态下合金中存在较多分散分布的纳米级析出相,较多分散分布的纳米级析出相也能够提高合金的强度及塑性,因此,时效时间为12 h时,合金具有较好的力学性能。时效时间大于12 h时,如图1(d)~(f)及2(e)所示,晶界处析出相的尺寸随时效时间的增加不断增大,增大的尺寸将严重弱化析出强化效果,降低合金的强度^[10]。同时,在晶界处不断聚集长大的析出相容易使晶界附近产生的应力得不到有效释放,产生应力集中,在析出相位置容易形成裂纹源,降低合金的塑性。因

此, 在 12~20 h 时, 随着时效时间的增加, 合金的强度及塑性逐渐降低。

表 1 不同时效状态下合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of alloys under different aging conditions

Aging time	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	η /%
4 h	217±3	178±2	13.5±0.5
8 h	221±4	181±4	14.1±0.4
12 h	225±3	184±3	15.3±0.4
16 h	215±3	176±3	13.8±0.5
20 h	204±4	161±4	11.2±0.4
Solid solution	215±3	175±3	12.1±0.5

图 4 所示为固溶态及时效态合金的拉伸断口形貌, 均呈现出典型的准解理断裂特征。图 4(a)为固溶态合金断口形貌, 主要由撕裂棱和解理面组成, 局部区域出现了少量的微裂纹, 微裂纹的出现可能是原铸态合金中粗大第二相未完全溶入基体所致。当时效时间为 4~12 h 时, 断口形貌如图 4(b)~(d)所示, 随时效时间的增加, 微裂纹数量明显减少, 撕裂棱逐渐增多, 解理面变得更加细小, 并有一定数量的韧窝出现, 呈现出局部韧性断裂的特征, 表现出较好的韧性。时效时间为 16~20 h 时, 如图 4(e)~(f)所示, 解理面所占的面积及尺寸逐渐增大, 撕裂棱变得较为平行, 解理面内台阶开始变浅, 伸长率降低, 韧性较差。图 4 的断口形貌特征与其力学性能规律基本一致。

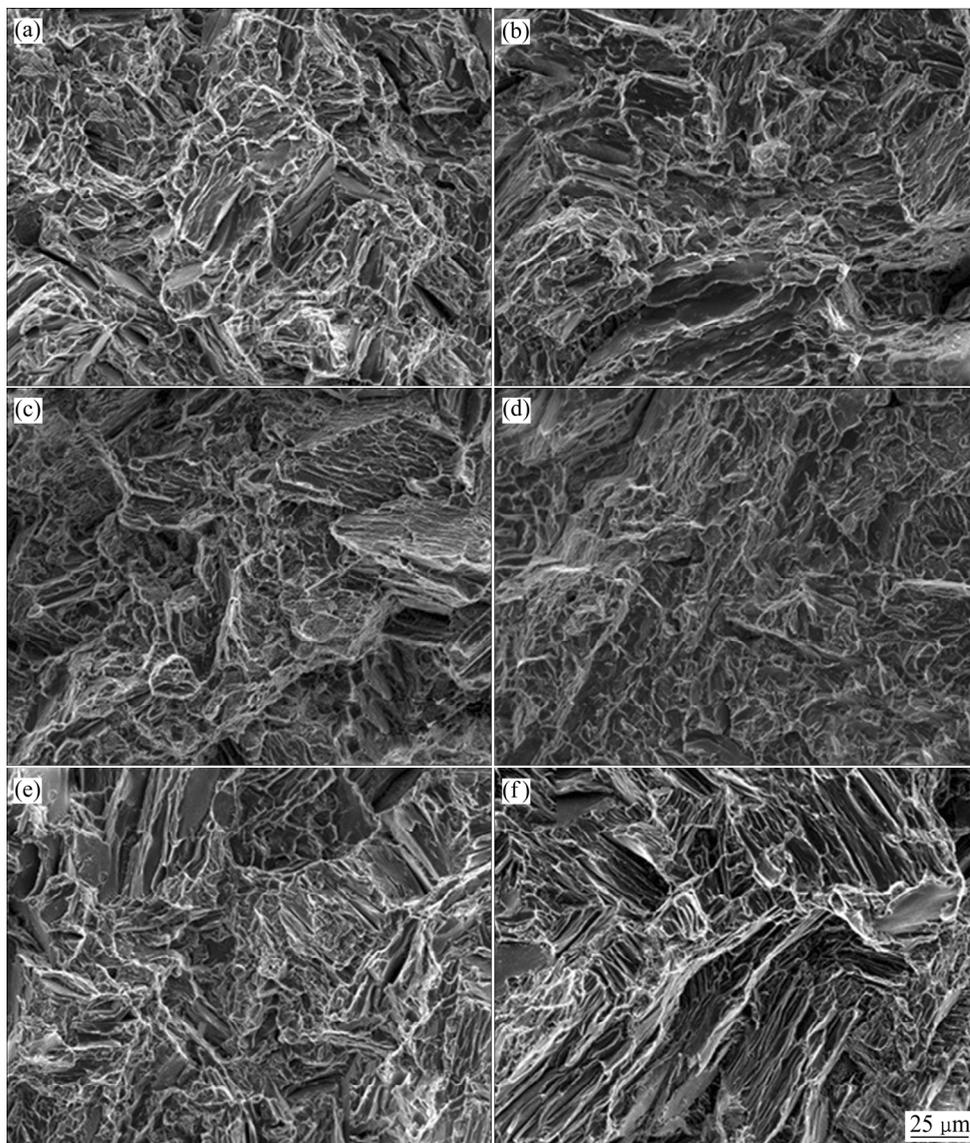


图 4 不同时效状态下合金的断口形貌

Fig. 4 SEM images of fracture surface of alloys under different aging conditions: (a) Solid solution; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h; (f) 20 h

2.3 不同状态下合金的耐腐蚀性能

图5所示为固溶态及不同时效态合金在SBF中浸泡1 h后的极化曲线,表2所示为通过极化曲线拟合的自腐蚀电位(ϕ_{corr}),自腐蚀电流密度(J_{corr})及腐蚀速率(v_i)。通过图5及表2能够看出,固溶态合金具有较正的 ϕ_{corr} ,较低的 J_{corr} 及 v_i ,表明固溶态合金具有较好的耐腐蚀性能。较好的耐腐蚀性能是因为原铸态合金中的第二相固溶到合金基体中,即第二相中的合金元素溶入到合金基体后导致基体 ϕ_{corr} 升高,提高了合金基体的 ϕ_{corr} ,降低了合金发生腐蚀的驱动力。从图1(a)中也能够看出,合金基体以 $\alpha\text{-Mg}$ 的形式呈现均匀分布的状态,固溶处理后消失的第二相消除了发生电偶腐蚀的条件,降低了合金的腐蚀速率。固溶处理后合金的 ϕ_{corr} 、 J_{corr} 及 v_i 分别为 -1.48 V 、 $4.0428\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 及 $0.1828\ \text{mm}/\text{a}$,且耐腐蚀性能较好。

从图5及表2中还能够看出,合金经过时效处理后,随着时效时间的延长, ϕ_{corr} 向负方向移动, J_{corr} 及 v_i 呈增大趋势,合金的耐腐蚀性能逐渐降低。从图1(b)~(f)也能够看出,随着时效时间的延长,析出的第

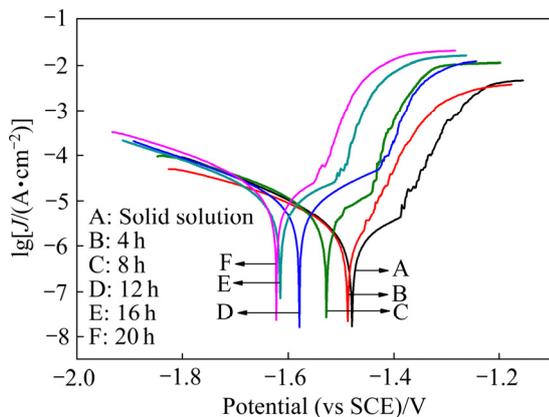


图5 不同时效状态下合金在SBF中浸泡1 h后的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of alloys under different aging conditions immersed in SBF for 1 h

表2 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 v_i of alloys derived from polarization curves under different aging conditions

Aging time	ϕ_{corr} (vs SCE)/ V	J_{corr} / ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	v_i / ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
4 h	-1.488	4.181	0.189
8 h	-1.534	7.748	0.345
12 h	-1.575	8.495	0.383
16 h	-1.616	9.038	0.402
20 h	-1.618	9.217	0.411
Solid solution	-1.480	4.042	0.183

二相逐渐增加,在第二相析出的同时,紧邻析出相的基体中,合金元素的含量逐渐降低,从而导致合金 ϕ_{corr} 值随析出相含量的增加而降低。同时,随着时效时间的延长,作为阴极的析出相含量逐渐增加,增大了合金发生电化学腐蚀的动力,进而导致 J_{corr} 及 v_i 值增大,降低了合金的耐腐蚀性能^[30]。

图6所示为合金在SBF中浸泡120 h的腐蚀速率(v_w)。从图6中能够看出,固溶态合金具有较低的腐蚀速率,同时,固溶态合金的 v_w 低于原铸态Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd合金的 v_w ^[17],说明固溶处理后,合金的耐腐蚀性能得到了一定程度的提高。时效时间在4~20 h时,合金的腐蚀速率随着时效时间的增加, v_w 逐渐增大,其耐腐蚀性能逐渐降低,通过静态腐蚀实验及电化学实验所测试合金的耐腐蚀性能的变化规律具有相似性。

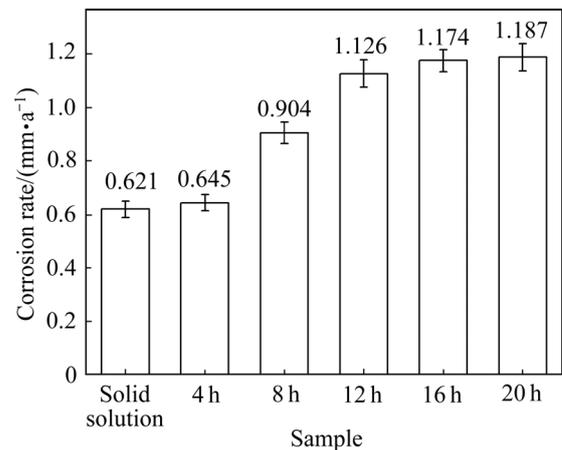


图6 不同时效状态下的合金在SBF中浸泡120 h的质量损失腐蚀速率

Fig. 6 Corrosion rates of alloys under different aging conditions measured by mass loss after being immersed for 120 h

图7所示为合金在SBF中浸泡120 h后去除腐蚀产物后的SEM像。从图7(a)中能够看出,固溶态合金腐蚀表面呈现出浅的蜂窝状结构,该腐蚀形貌的出现主要与固溶后合金元素的含量沿着晶界向晶内呈逐渐递减分布,对应的 ϕ_{corr} 值沿着晶界向晶内逐渐减小,导致腐蚀速率沿着晶界向晶内逐渐增大,从而使合金腐蚀表面呈现出蜂窝状结构。

从图7(b)~(f)中能够看出,点蚀孔洞的数量、尺寸、深度及局部韧窝尺寸随时效时间的增加而逐渐增大。由于随着时效时间的增加,逐渐增加的析出相颗粒导致发生电偶腐蚀数量的增加,进而导致腐蚀孔洞数量的增加,同时,析出相颗粒尺寸的逐渐增大会逐渐增强其与周围 $\alpha\text{-Mg}$ 基体发生电化学腐蚀的动力,即在

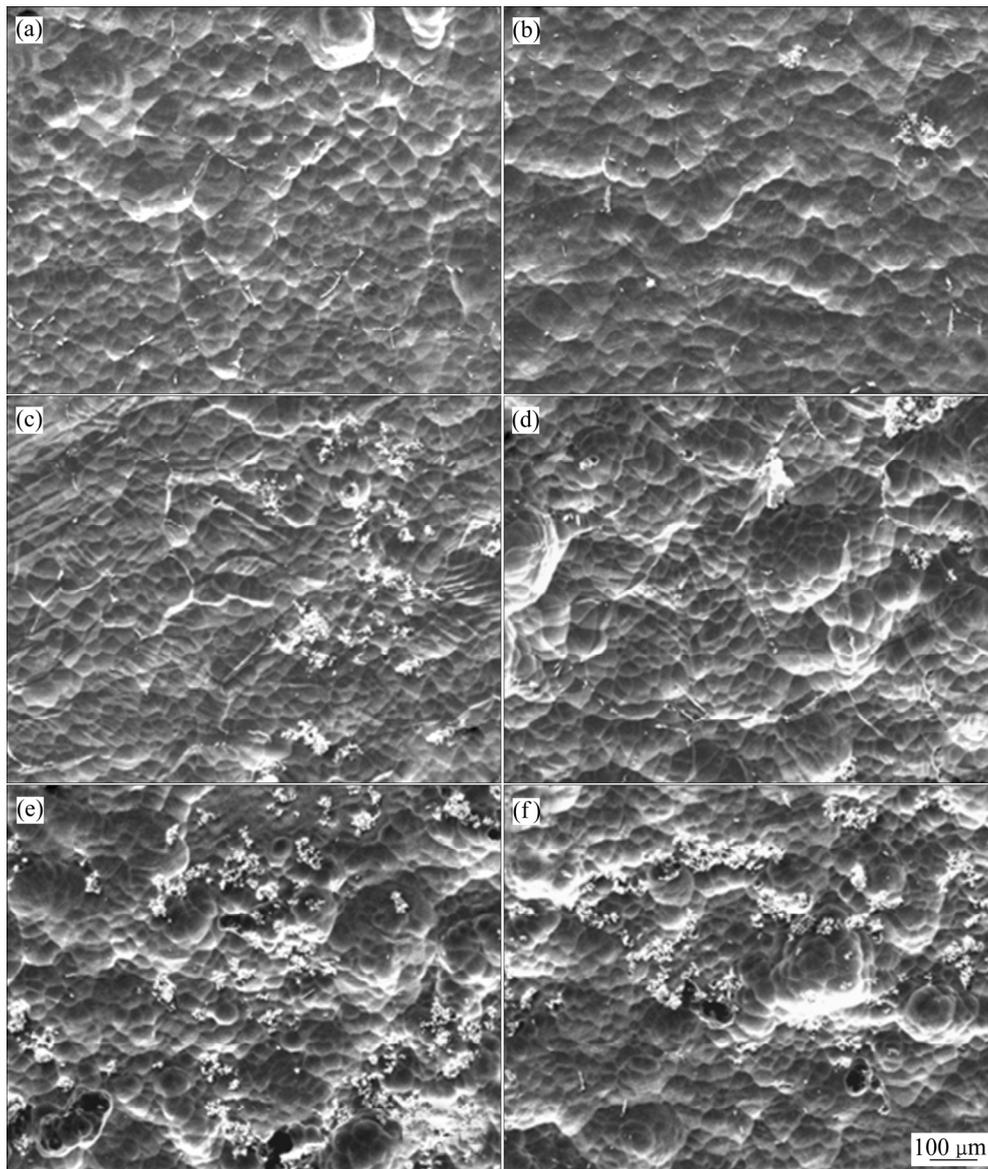


图7 不同时效状态的合金在 SBF 中浸泡 120 h 后去腐蚀层后的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of alloys under different aging conditions immersed in SBF for 120 h after removing surface corrosion products: (a) Solid solution; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 12 h; (e) 16 h; (f) 20 h

单位时间内其周围 α -Mg 基体被腐蚀的量会逐渐增加, 在腐蚀期间及去除腐蚀产物的过程中, 析出相颗粒的脱落导致了腐蚀孔洞逐渐变大变深。局部韧窝尺寸的逐渐增大主要与时效过程中, 合金元素向晶界聚集, 部分合金元素以 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 的形式再析出, 晶界及析出相附近与晶粒内部的 φ_{corr} 差值变大, 导致局部电化学腐蚀的加快, 因此局部韧窝尺寸变大。

2.4 腐蚀机理

图 8 所示为固溶态及时效态合金在 SBF 中浸泡 120 h 内每隔 8 h 的腐蚀速率。从图 8 中能够看出, v_w

值呈现出随浸泡时间的增加先减小, 再增大, 然后缓慢减小, 最后趋于稳定的过程。时效态合金 v_w 值的变化规律具有相似性, 但是, 其 v_w 值的变化在前 48 h 内相对于固溶态合金具有一定的滞后性, 该情况的出现主要与合金微观组织发生较大的变化有关^[31]。

结合时效态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的微观组织、腐蚀后的形貌及不同时间段腐蚀速率的变化, 建立了该时效态合金的腐蚀模型, 其腐蚀模型如图 9 所示。根据不同时间段合金腐蚀速率的变化, 把腐蚀过程的变化分为 4 个阶段。

第一阶段(0~24 h), 合金在 SBF 中发生的反应及

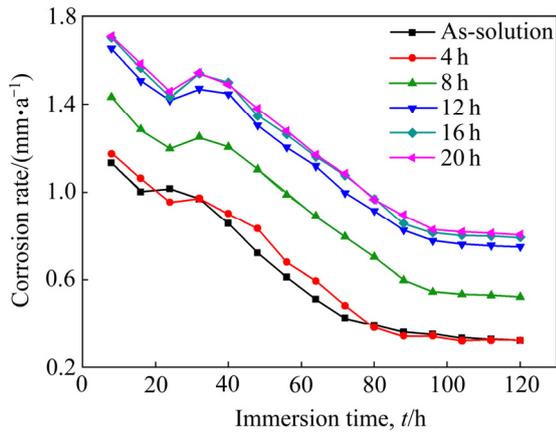
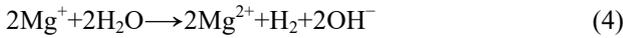


图8 不同状态的合金在 SBF 中浸泡 120 h 内每隔 8 h 的腐蚀速率

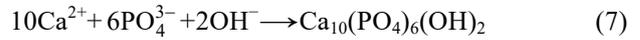
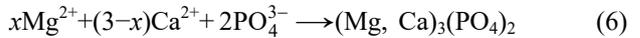
Fig. 8 Corrosion rates of different conditions alloys immersed in SBF for 120 h measured every 8 h

腐蚀层形貌示意图如图 9(a)所示, 该阶段合金的 v_w 随浸泡时间的增加逐渐降低, 合金在该阶段主要发生了如下的反应^[4]:



合金表面生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物随着浸泡时间的增加逐渐增厚, 逐渐增厚的腐蚀层使合金基体与 SBF 的有效接触面积逐渐减少, 因此导致合金在第一阶段随着浸泡时间的增加腐蚀速率逐渐降低。沿晶界到晶粒中心合金元素呈一定梯度逐渐降低, 相应从晶界到晶粒中心合金的自腐蚀电位也逐渐降低导致晶粒中心区域腐蚀速率大于晶界区域, 同时, 由于析出相与邻近的 $\alpha\text{-Mg}$ 基体发生了电偶腐蚀, 也导致了析出相临近区域腐蚀速率偏高。

第二阶段(24~32 h), 随着浸泡时间的增加, 平均腐蚀速率开始逐渐增大, 合金表面腐蚀形貌示意图如图 9(b)所示, 该阶段, 随着 SBF 中 Mg^{2+} 及 OH^- 浓度的增加, 合金表面又发生了如下反应^[4]:



生成的 $(\text{Mg}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物在合金表面形成了致密的腐蚀层, 该致密腐蚀层的形成会阻碍 H_2 从合金基体表面有效溢出, 在局部腐蚀速率较大的区域(晶粒中心区域, 析出相临近区域), 以较快速率生成的 H_2 会导致合金表面腐蚀层的破裂, 增大该区域合金基体与 SBF 的接触面积, 增大该区域的腐蚀速率, 导致合金的平均腐蚀速率增大^[20]。

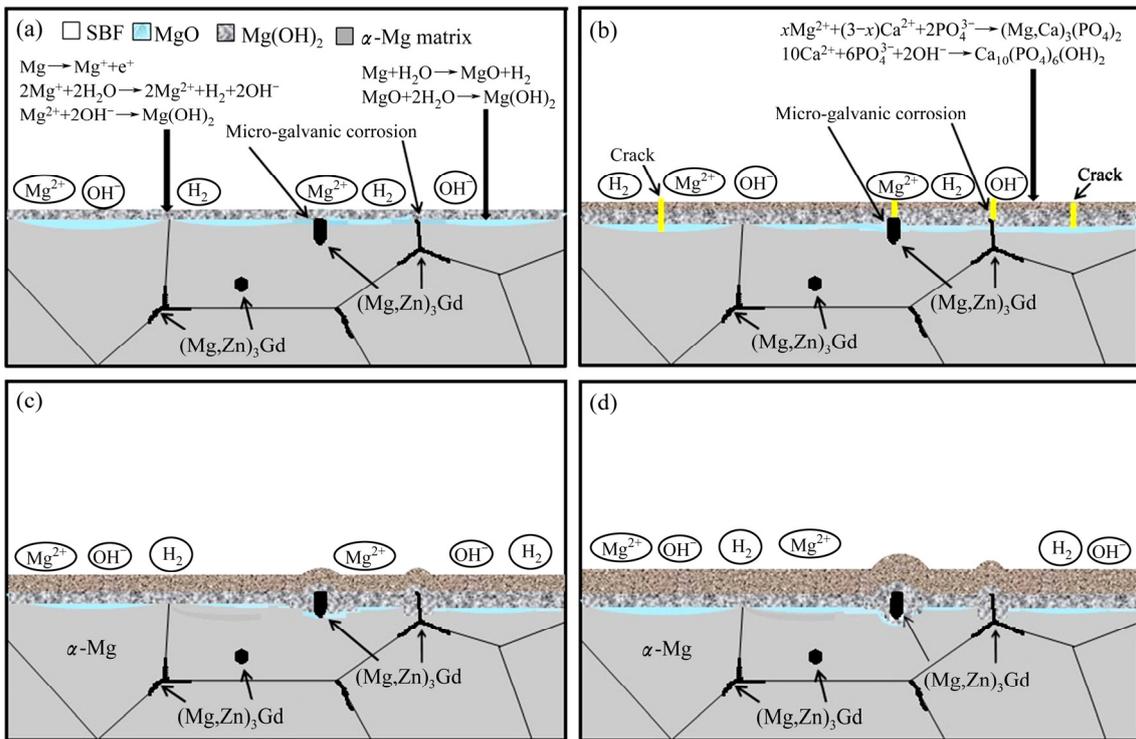


图9 时效态合金在 SBF 中的腐蚀行为模型

Fig. 9 Corrosion behavior model of ageing alloys in SBF: (a) First stage; (b) Second stage; (c) Third stage; (d) Fourth stage

第三阶段(32~96 h), 合金表面腐蚀形貌示意图如图 9(c)所示, 随着浸泡时间的继续增加, 合金的平均腐蚀速率逐渐降低。在该阶段, 由于第二相邻区域在第二阶段的快速腐蚀使其周围作为阳极的 α -Mg 基体快速消耗而导致部分较小的第二相发生脱落, 第二相邻区域 α -Mg 基体的消耗以及部分第二相的脱落导致该阶段合金的腐蚀速率随浸泡时间的增加逐渐降低。且随着浸泡时间的增加, 逐渐增厚的致密腐蚀层以及原腐蚀破裂处的愈合会阻碍合金基体与 SBF 的接触面积, 接触面积的减少也导致了合金腐蚀速率的逐渐降低^[32]。因此, 该阶段合金腐蚀速率随浸泡时间的增加逐渐降低, 合金表面发生的腐蚀反应与第二阶段相同。

第四阶段(96~120 h), 合金表面腐蚀形貌示意图如图 9(d)所示, 随着浸泡时间的增加, 腐蚀速率的大小趋于稳定。在腐蚀过程中, 腐蚀产物的生成与溶解速率是一个动态过程, 可认为当浸泡时间大于 96 h 后, 合金表面腐蚀产物的生成与溶解达到了动态平衡, 即合金表面腐蚀产物的生成与溶解速率相等, 导致腐蚀速率随浸泡时间的增加而处于一个稳定的过程^[33], 因此, 该阶段腐蚀速率随浸泡时间的增加逐渐趋于稳定, 合金表面发生的腐蚀反应与第二阶段相同。

3 结论

1) 时效时间在 4~20 h 内, 随着时效时间的增加, 析出相的尺寸及数量逐渐增大, 析出相主要以纳米级颗粒状和棒状(Mg, Zn)₃Gd 相的形式存在, 部分纳米级棒状(Mg, Zn)₃Gd 析出相与 α -Mg 基体具有共格界面关系。

2) 合金的强度及伸长率均随时效时间的增加先增大后减小, 时效时间为 12 h 时, 合金具有较高的力学性能, 抗拉强度、屈服强度及伸长率分别为(225±3) MPa、(184±3) MPa 及 20.1%±1.1%。

3) 在 37 °C 的 SBF 中浸泡 120 h 后, 合金的平均腐蚀速率、点蚀孔洞的尺寸及数量均随时效时间的增加而增大。不同状态下合金腐蚀速率随浸泡时间的延长均呈现出先减小, 后增大, 最后缓慢减小并逐渐趋于稳定的过程。

REFERENCES

[1] 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.

[2] 张春艳, 张世雨, 柳歆鹏, 刘 学. 镁合金表面 MgF₂/HA 复合涂层的体外降解性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 28(4): 766-773.

ZHANG Chun-yan, ZHANG Shi-yu, LIU Xin-peng, LIU Xue. Degradation behavior of MgF₂/HA composite coating on magnesium alloy in vitro[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 28(4): 766-773.

[3] ATRENS A, LIU Ming, ABIDIN N I Z. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants[J]. Materials Science and Engineering B, 2011, 176: 1609-1636.

[4] ASCENCIO M, PEKGULERYUZ M, OMANOVIC S. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 489-503.

[5] 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.

[6] MA Wen-hui, LIU Yue-ju, WANG Wei, ZHANG Ying-ze. Effects of electrolyte component in simulated body fluid on the corrosion behavior and mechanical integrity of magnesium[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 201-210.

[7] WITTE F, KAESE V, HAFERKAMP H, SWITZER E, MEYER-LINDENBERG A, WIRTH C J, WINDHAGEN H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response[J]. Biomaterials, 2005, 26: 3557-3567.

[8] ZHANG Zhi-qiang, LIU Xuan, HU Wen-yi, LI Jia-hao, LE Qi-chi, BAO Lei, ZHU Zhen-jia, CUI Jian-zhong. Microstructures, mechanical properties and corrosion behaviors of Mg-Y-Zn-Zr alloys with specific Y/Zn mole ratios[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624: 116-125.

[9] ZHENG Yang, LI Yan, CHEN Ji-hua, ZOU Zheng-yang. Effects of tensile and compressive deformation on corrosion behavior of a Mg-Zn alloy[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 445-450.

[10] LIU S J, YANG G Y, LUO S F, JIE W Q. Microstructure and mechanical properties of sand mold cast Mg-4.58Zn-2.6Gd-

- 0.18Zr magnesium alloy after different heat treatments[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 644(5): 846–853.
- [11] DING Yun-fei, WEN Cuie, HODGSON P, LI Yun-cang. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2: 1912–1933.
- [12] LIU Ke, ZHANG Jing-huai, ROKHLIN L L, ELKIN F M, TANG Ding-xiang, MENG Jian. Microstructures and mechanical properties of extruded Mg-8Gd-0.4Zr alloys containing Zn[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 505: 13–19.
- [13] ZHANG Xiao-bo, YUAN Guang-yin, MAO Lin, NIU Jia-lin, DING Wen-jiang. Biocorrosion properties of as-extruded Mg-Nd-Zn-Zr alloy compared with commercial AZ31 and WE43 alloys[J]. *Materials Letters*, 2012, 66: 209–211.
- [14] SRINIVASAN A, HUANG Y, MENDIS C L, BLAWERT C, KAINER K U, HORT N. Investigations on microstructures, mechanical and corrosion properties of Mg-Gd-Zn alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 595: 224–234.
- [15] FEYERABEND F, FISCHER J, HOLTZ J, WITTE F, WILLUMEIT R, DRUCHER 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.
- [16] 袁广银, 牛佳林. 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.
- [17] YAO Huai, WEN Jiu-ba, XIONG Yi, LIU Ya, LU Yan, CAO Wei. Microstructures, mechanical properties and corrosion behavior of as-cast Mg-2.0Zn-0.5Zr-xGd (wt%) biodegradable alloys[J]. *Materials*, 2018, 11: 1564.
- [18] IBRAHIM H, ESFAHANI S N, POORGANJI B, DEAN D, ELAHINIA M. Resorbable bone fixation alloys, forming, and post-fabrication treatments[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2017, 70: 870–888.
- [19] 章晓波, 殷 俏, 马青龙, 巴治新, 王章忠, 王 强. 时效处理对挤压态 Mg-Gd-Nd-Sr-Zn-Zr 合金力学与腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(3): 526–534.
ZHANG Xiao-bo, YIN Qiao, MA Qing-long, BA Zhi-xin, WANG Zhang-zhong, WANG Qiang. Effect of aging treatment on mechanical and corrosion properties of as-extruded Mg-Gd-Nd-Sr-Zn-Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(3): 526–534.
- [20] LU Y, BRADSHAW A R, CHIU Y L, JONES I P. Effects of secondary phase and grain size on the corrosion of biodegradable Mg-Zn-Ca alloys[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 48: 480–486.
- [21] IBRAHIM H, KLARNER A D, POORGANJI B, DEAN D, LUO A A, ELAHINIA M. Microstructural, mechanical and corrosion characteristics of heat-treated Mg-1.2Zn-0.5Ca (wt%) alloy for use as resorbable bone fixation material[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 69: 203–212.
- [22] XIA Xiang-sheng, CHEN Qiang, LI Jian-ping, SHU Da-yu, HUAI Chuan-kai. Characterization of hot deformation behavior of as-extruded Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy[J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2014, 610: 203–211.
- [23] 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.
- [24] ZHANG S, YUAN G Y, LU C, DING W J. The relationship between (Mg, Zn)(3)RE phase and 14H-LPSO phase in Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys solidified at different cooling rates[J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2011, 509: 3515–3521.
- [25] XU C, ZHENG M Y, WU K, WANG E D, FAN G H, XU S W, KAMADO S, LIU X D, WANG G J, LV X Y, LI M J, LIU Y T. Effect of final rolling reduction on the microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy sheets[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 559: 232–240.
- [26] 黄孝瑛. 材料微观结构的电子显微学分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 484–486.
HUANG Xiao-ying. The microstructure of materials and its electron microscopy analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 484–486.
- [27] 徐 洲, 赵连城. 金属固态相变原理[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 7–9.
XU Zhou, ZHAO Lian-cheng. Principle of solid-state phase transformation of metals[M]. Beijing: Science Press, 2003: 7–9.
- [28] YANG Ming-bo, GUO Ting-zhang, QIN Cai-yuan, PAN Fu-sheng. Microstructure, tensile and creep properties of as-cast Mg-3.8Zn-2.2Ca-xCe (x=0, 0.5, 1 and 2 wt%) magnesium alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(12): 1189–1195.
- [29] 马颖, 董海荣, 张玉福, 王永欣. 部分固溶处理对 AZ91D 镁合金微观组织及力学性能的影响[J]. *兰州理工大学学报*, 2015, 41(6): 1–5.
MA Ying, DONG Hai-rong, ZHANG Yu-fu, WANG Yong-xin. Effect of partial solid-solution treatment on

- microstructure and mechanical properties of AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2015, 41(6): 1–5.
- [30] 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.
- [31] WANG Yong-sheng, TAN Ming-jen, PANG Jian-jun, WANG Zhao-meng, JARFORS A W E. In vitro corrosion behaviors of Mg67Zn28Ca5 alloy: From amorphous to crystalline[J]. Materials Chemistry and physics, 2012, 134: 1079–1087.
- [32] BADAWY W A, HILAL N H, EL-RABIEE M, NADY H. Electrochemical behavior of Mg and some Mg alloys in aqueous solutions of different pH[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(6): 1880–1887.
- [33] NORDLIEN J H, ONO S, MASUKO N, NISANCIOGLU K. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium[J]. Corrosion Science, 1997, 39(8): 1397–1414.

Effects of aging treatment on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd magnesium alloy

YAO Huai^{1,2}, LIU Ya¹, DU San-ming^{1,2}, XIONG Yi^{1,2}, WEN Jiu-ba^{1,2}

(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: The effects of aging time on the microstructure and mechanical properties of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd biomedical magnesium alloy were investigated by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and tensile properties tests. The results show that the size and quantity of precipitated phases in the alloy increase with the increase of aging time at range of 4–20 h. The precipitated phases are mainly in the form of nano-sized rod-like and granular (Mg, Zn)₃Gd phase. While partially rod-like precipitated phase has coherent interface relationship with α -Mg matrix. The strength and elongation of the alloy gradually increase with the increasing of the aging time, and then decrease. In the 120 h immersion experiment, the average corrosion rates, number and size of corrosion holes in the alloy increased with increase of the aging time. The corrosion rate decreases at first, then increase, and then decrease slowly. At last, it tends to be stable with the increase of immersion time.

Key words: magnesium alloys; microstructure; biocorrosion properties; mechanical properties

Foundation item: Projects(51375146, U1804146) supported by National Natural Science Foundation of China; Project (17HASTIT026) supported by Technology Innovation Talents in Universities of the Henan Province, China; Project (16A430005) supported by Education Department of the Henan Province, China

Received date: 2019-03-28; **Accepted date:** 2019-06-24

Corresponding author: YAO Huai; Tel: +86-379-64231846; E-mail: yaohuaitougao@126.com

(编辑 李艳红)