

挤压温度对固溶态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金 微观组织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, 河南 洛阳 471023)

(2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 利用金相显微镜、扫描电镜及透射电镜等测试手段研究了挤压温度对固溶态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 镁合金显微组织的影响。同时, 采用浸泡实验和电化学测试等方法研究了合金在模拟体液中的腐蚀行为。结果表明: 挤压态合金主要由大的变形晶粒和动态再结晶晶粒组成, 析出相由纳米级的棒状(Mg, Zn)₃Gd 相和颗粒状的 Mg₂Zn₁₁ 相组成。挤压温度在 340~360 °C 时, 合金中动态再结晶晶粒的体积分数随着挤压温度的升高而增加, 腐蚀速率随着挤压温度的升高而降低。当挤压温度为 360 °C 时, 合金发生了完全动态再结晶, 具有较好的耐腐蚀性, 静态腐蚀速率为 0.527 mm/a, 腐蚀形式为均匀腐蚀。当温度升高至 380 °C 时, 部分动态再结晶晶粒发生异常长大现象, 导致腐蚀速率随着挤压温度的升高而升高。

关键词: 镁合金; 微观组织; 生物腐蚀性; 挤压

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1982-08

作为生物移植材料, 镁合金与人体具有较好的生物相容性、无毒性、可降解性以及与人骨相近的力学性能等特点而受到科研工作者的广泛关注^[1-4]。由于传统镁合金在人体中降解速率过快、气泡累积及力学性能的提前失效等问题^[5], 导致在临床中应用较少。如何提高镁合金的耐腐蚀性能及力学性能, 一直是研究的热点和难点。其中, 添加和控制合适的合金化元素能够提高镁合金的力学性能及耐腐蚀性能。Zn 是人体必需的微量元素, 几乎参与人体内所有的生理代谢过程, 具有较好的生物安全性^[6]。Zn 的添加量低于 4% (质量分数) 时, 能够显著提高镁合金的强度及耐腐蚀性能^[7]。Zr 能够有效细化镁合金组织, 少量 Zr 的添加, 能够显著提高合金的强度及耐腐蚀性能^[8]。其中, Zr 的氧化物是医用牙齿和关节的置换材料, 对人体无毒性和刺激^[9]。稀土元素能够细化镁合金的晶粒, 提高合金的强度及耐腐蚀性能。Feyerabend 等^[10]研究了各种稀土元素在生物体中的短期细胞毒性, 发现 Gd 元素细胞毒性较低, 并且少量的 Gd 元素在人体中还具有抗癌作用。作为可降解医用的 Mg-Zn-Zr-Gd 系金属材料已有报道^[11]。

通过挤压变形能够细化镁合金晶粒, 进一步提高合金的力学性能及耐腐蚀性能^[12,13]。Zhang 等^[14]对 Mg-11.3Gd-2.5Zn-0.7Zr 生物镁合金在 500 °C 固溶 10 h 后, 再在 300 °C 下进行了挤压变形处理, 合金的晶粒得到了细化, 挤压后合金的抗拉强度 (UTS)、屈服强度 (YS) 及延伸率 (EL) 分别达到 341、281 MPa 及 13.5%。在 Hank's 溶液中进行 120 h 的浸泡实验, 平均腐蚀速率约为 0.17 mm/a。挤压变形后, 合金的力学性能及耐腐蚀性能得到了较大的提高。同时, Zhang 等^[15]也对 Mg-5Gd-1Zn-0.6Zr 生物镁合金进行了热挤压变形处理, 挤压后合金的 UTS、YS 及 EL 分别为 260、214 MPa 及 30.7%, 在 37 °C 的人体模拟体液 (SBF) 中, 浸泡 120 h 后的平均腐蚀速率约 1.0 mm/a。Liu 等^[16]对 Mg-8Gd-1.0Zn-0.4Zr 合金进行了挤压变形处理, 变形后合金的 UTS、YS 及 EL 分别达到 285、200 MPa 和 23%, 合金的力学性能得到了较大的提高。上述合金挤压变形后, 力学性能及耐腐蚀性能得到了较大的提高, 性能的提高主要归功于变形后合金的组织更加均匀细化^[17,18]。

基于医用镁合金的设计应同时考虑“生物安全性、

收稿日期: 2018-06-23

基金项目: 河南省高校科技创新人才支持计划 (17HASTIT026); 河南省科技攻关计划 (152102210077); 河南省教育厅科技计划 (16A430005)

作者简介: 姚 怀, 男, 1978 年生, 博士, 讲师, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023, 电话: 0379-64231846, E-mail: yaohuai@163.com

强韧性及降解可控性”的要求^[19], 上述生物镁合金中稀土 Gd 元素偏高, 降解过程中释放过多的 Gd 元素可能会对人体产生一定的危害。从“生物安全性”考虑, 作者设计了 Gd 含量较低的 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 生物镁合金。借鉴参考文献[14]和[16]的研究思路, 拟对固溶处理后的合金进行不同温度下的热挤压变形, 以期得到晶粒更为均匀细小的合金组织, 并系统表征不同温度挤压变形后的合金组织特性及耐腐蚀性能。

1 实 验

以纯度为 99.9% 的纯 Mg、纯 Zn、Mg-Gd 及 Mg-Zr 中间合金为原料, 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 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金。为了确定固溶处理温度, 采用北京恒久 HCT-4 综合热分析仪对熔炼的合金进行 DTA 分析, 氩气气氛保护, 升温速度为 10 °C/min, DTA 曲线如图 1 所示。共晶相熔点大约为 524.1 °C。通常, 固溶温度的设定应低于共晶温度 20 °C 左右^[20]。为了使组织更加均匀, 在氮气的保护下, 在 480 °C 的温度下对熔炼后的合金进行了 10 h 的固溶处理。

固溶后的合金被加工成 $\Phi 50$ mm×35 mm 的待挤压柱锭, 分别在 340, 350, 360, 370 和 380 °C 的温度下对合金进行挤压变形处理, 柱锭被挤压成 $\Phi 18$ mm 的圆棒, 挤压比为 8, 挤压速率约为 5 mm/s。将挤压后的试样进行室温冷却, 然后对冷却后的试样在 200 °C 进行 4 h 的退火处理。

垂直于挤压方向切割试样, 对试样进行组织观察及耐腐蚀性能测试。利用金相显微镜 (OM) 观察金相组织; 采用 JSM-5610LV 型电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀形貌; 利用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 观察分析微观组织及物相结构。

腐蚀实验在 37 °C 的 SBF 中进行, SBF 的化学成

分可参考文献[21]。腐蚀试样尺寸为 $\Phi 18$ mm×5 mm, SBF 体积 (mL) 与腐蚀试样表面积 (cm²) 比约为 30:1。为了确保 SBF 中 pH 值的稳定性, 每 8 h 更换一次 SBF。实验前, 所有试样均要打磨抛光后进行称量。腐蚀样品表面腐蚀产物的清洗是在铬酸洗液 (20%CrO₃+1%AgNO₃) 中进行, 利用超声波振荡器对腐蚀试样进行清洗 10 min。去除腐蚀产物后的试样在干燥后进行称量, 求出不同试样在腐蚀过程中的质量损失。取 3 个平行试样, 实验结果取平均值。失重腐蚀速率 P_w (mm/a) 的计算方法如式 (1) 所示:

$$P_w = \frac{87.6\Delta W}{\rho A t} \quad (1)$$

式中, ΔW 是样品失重量 (mg), ρ 是样品密度 (g/cm³), A 是样品表面积 (cm²), t 是浸泡时间 (h) ^[22]。

极化曲线的测试用电化学工作站 (Autolab PGSTAT128N) 进行, 试样尺寸为 $\Phi 11.3$ mm×5 mm。待测试样与铜线连接后镶嵌于环氧树脂中, 实验前对待测试样表面进行打磨抛光。采用三电极体系, 工作电极为待测试样, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为石墨片。为了确保实验的稳定性, 试样在 37 °C 的 SBF 中浸泡 1 h 后进行极化曲线测试。测试范围从开路电位-0.25 V 至+0.45 V, 扫描速率为 1 mV·s⁻¹。

2 结果与分析

2.1 微观结构

图 2 为不同状态下合金的金相组织照片。从图 2a 中能够看出, 固溶态合金晶粒为等轴晶, 晶粒尺寸为 50~100 μ m, 合金主要由灰色的 α -Mg 基体和极少量的微小第二相颗粒组成。挤压温度为 340 °C 时, 如图 2b 所示, 合金主要由粗大的变形晶粒和少量细小的颗粒状析出相组成, 析出相在合金中呈现无规律的分布。挤压温度升高到 350 °C 时, 如图 2c 所示, 变形晶粒尺寸明显减小, 合金基体中出现了少量带状分布的动态再结晶晶粒, 说明动态再结晶的发生有一个临界温度点。当挤压温度高于临界温度时, 动态再结晶才有可能发生^[23]。挤压温度升高到 360 °C 时, 如图 2d 所示, 合金完全由动态再结晶晶粒及细小颗粒状的析出相组成, 晶粒尺寸大约为 5 μ m。该挤压温度下, 合金发生了完全动态再结晶。随着挤压温度的进一步升高, 在 370~380 °C 时, 动态再结晶晶粒在合金中所占的体积分数随着挤压温度的增加逐渐减小, 非动态再结晶晶粒的数量及尺寸却逐渐增大。挤压变形后的合金中, 动态再结晶晶粒的尺寸没有发生大的变化, 约为 5 μ m, 再结晶晶粒尺寸之所以保持不变可能是因为挤压时间过短, 动态再结晶晶粒来不及长大所致。从图 2

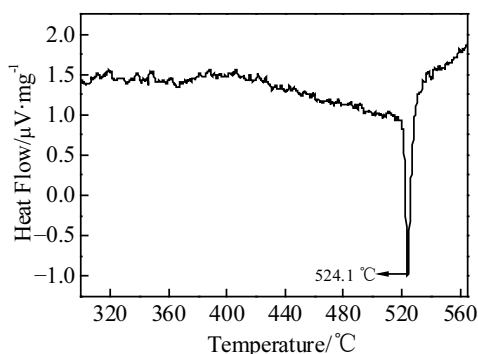


图 1 铸态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curve of the as-cast Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloy

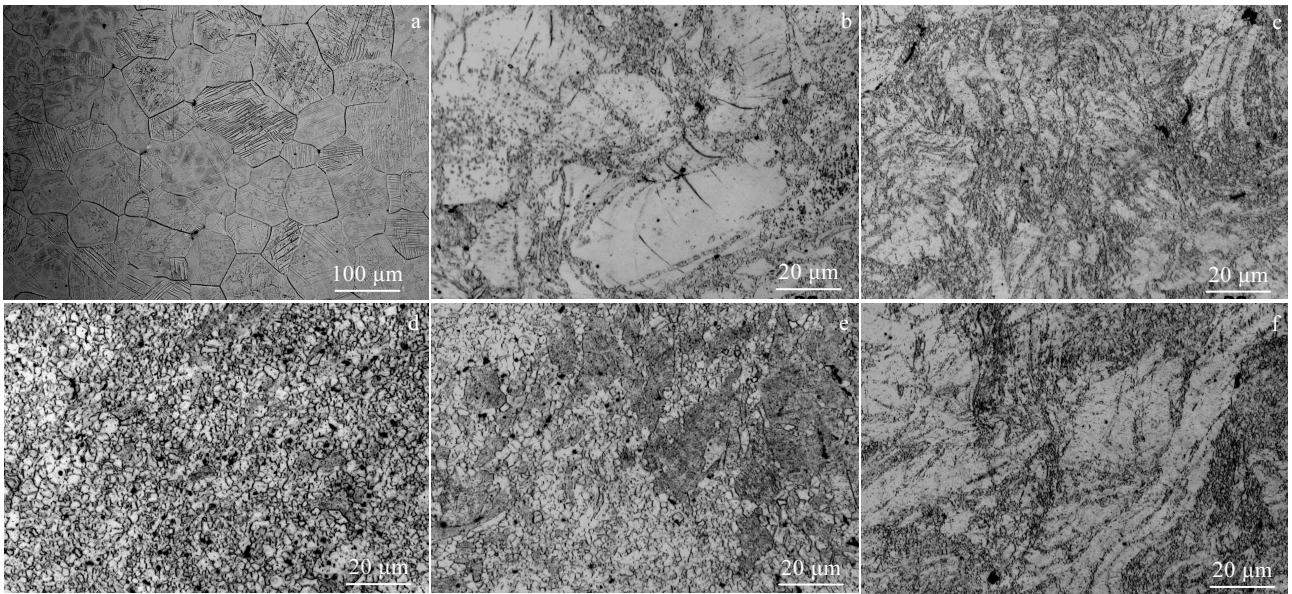


图 2 固溶处理及挤压处理后 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的 OM 显微组织

Fig.2 OM microstructures of the alloy after solution-treatment (a) and extrusion at different temperatures: (b) 340 °C, (c) 350 °C, (d) 360 °C, (e) 370 °C, and (f) 380 °C

中也能够看出, 挤压温度低于 360 °C 时, 合金发生部分动态再结晶。说明当挤压比及挤压速率确定后, 挤压温度对动态再结晶发生的比例起着决定性的作用。挤压温度高于 360 °C 时, 有少量的异常长大晶粒出现。

图 3 为固溶处理后合金的 TEM 像及对应的选区电子衍射 (SAED) 花样。图 3a 是合金基体中颗粒状

第二相的 TEM 像, 经过 SAED 标定 (图 3b 所示), 确认颗粒状第二相为面心立方结构, 与 Mg_3Gd 的 (220)、(022) 及 (242) 晶面间距具有较好的对应关系, 属于 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 晶带轴, 晶格常数 $a=0.7242\text{ nm}$, 小于 Mg_3Gd 的晶格常数 $a=0.7324\text{ nm}$, 晶格常数的减小现象与 He 等^[24]的研究具有相似性, 颗粒状第二相被确

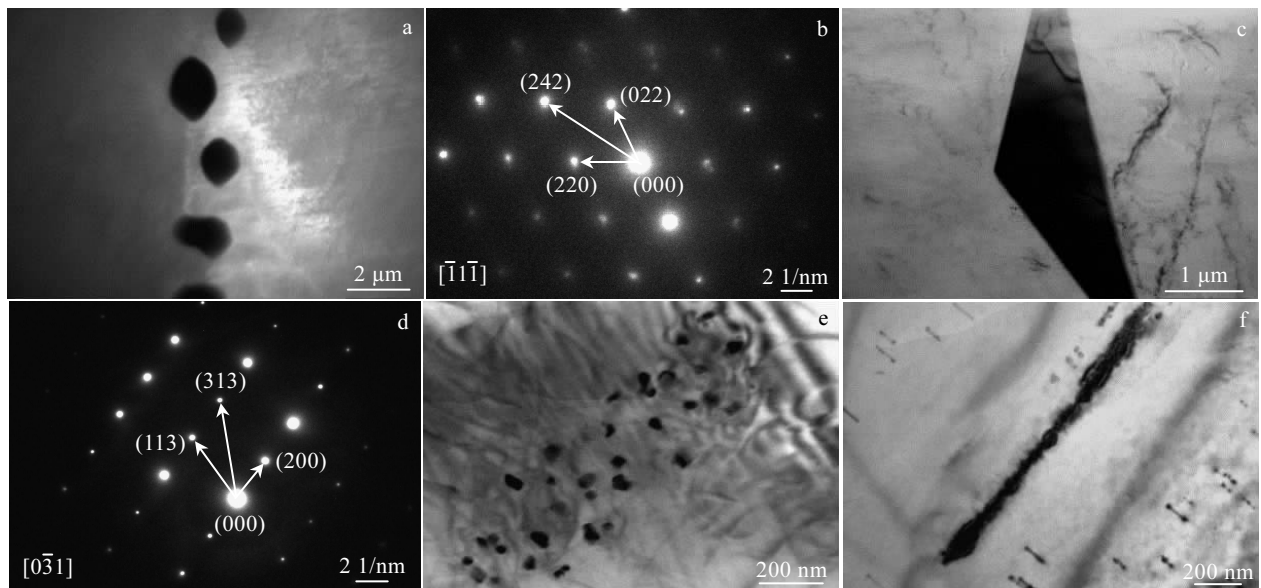


图 3 固溶处理后 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的 TEM 像及对应的 SAED 花样

Fig.3 TEM images of the solution-treated alloy (a, c, e, f); corresponding SAED pattern of the granular in Fig.3a (b); corresponding SAED pattern of triangle-like in Fig.3c (d)

认为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相。 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 与标准 Mg_3Gd 晶格常数差异的大小与Zn原子取代 Mg_3Gd 相中Mg原子的多少有关^[25]。图3c是合金基体中三角形第二相的TEM像, 经过SAED标定(图3d所示), 该第二相也为面心立方结构, 与 Mg_3Gd 的(113)、(200)及(313)晶面间距具有较好的对应关系, 属于 $[0\bar{3}1]$ 晶带轴, 晶格常数 $a=0.7282\text{ nm}$, 该第二相同样被确认为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相。图3e是纳米级颗粒状第二相的TEM像, 图3f是微米级条状第二相及纳米级针状第二相的TEM像。通过图3可知, 合金在 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下进行10 h的固溶处理后, 依然有微米级及纳米级的第二相存在。

图4为不同挤压温度下合金的TEM像及对应的SAED花样。图4a是挤压温度为 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时部分区域的TEM像。从图中能够看出, 在灰色的 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中分布着大量的棒状颗粒, 颗粒长度小于 200 nm , 宽度小于 50 nm , 通过SAED标定, 如图4b所示, 棒状颗粒具有面心立方结构, 与 Mg_3Gd 相的 $(1\bar{1}1)$ 、(220)

及(311)晶面间距具有较好的对应关系, 属于 $[1\bar{1}2]$ 晶带轴, 晶格常数 $a=0.7238\text{ nm}$, 与图3b及3d的标定类似, 该棒状颗粒被确定为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相。通过TEM观察发现, 挤压变形处理前合金中存在的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相在挤压变形后完全消失, 说明原有的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相在挤压过程已经溶解到合金基体中。从图4a中还能够看出, 棒状颗粒具有相近的形状及尺寸, 该棒状颗粒在挤压前的合金中不存在, 表明棒状颗粒不是原有 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相在挤压过程中的破碎产物, 而是在挤压后的冷却过程中所产生的析出相。图4c也是挤压温度为 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时部分区域的TEM像。能够看出, 在合金基体中分布着大量的椭圆形纳米级颗粒, 通过对椭圆形颗粒进行SAED标定, 如图4d所示, 椭圆形颗粒具有立方晶体结构, 晶格常数 $a=0.8562\text{ nm}$, 被标定为 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相(PDF65-1853, Pm-3, $a=0.8552\text{ nm}$)。在挤压前的合金中, 没有发现 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相存在, 说明 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相是在挤压后的冷却过程中, 所产生的一种新析出相。

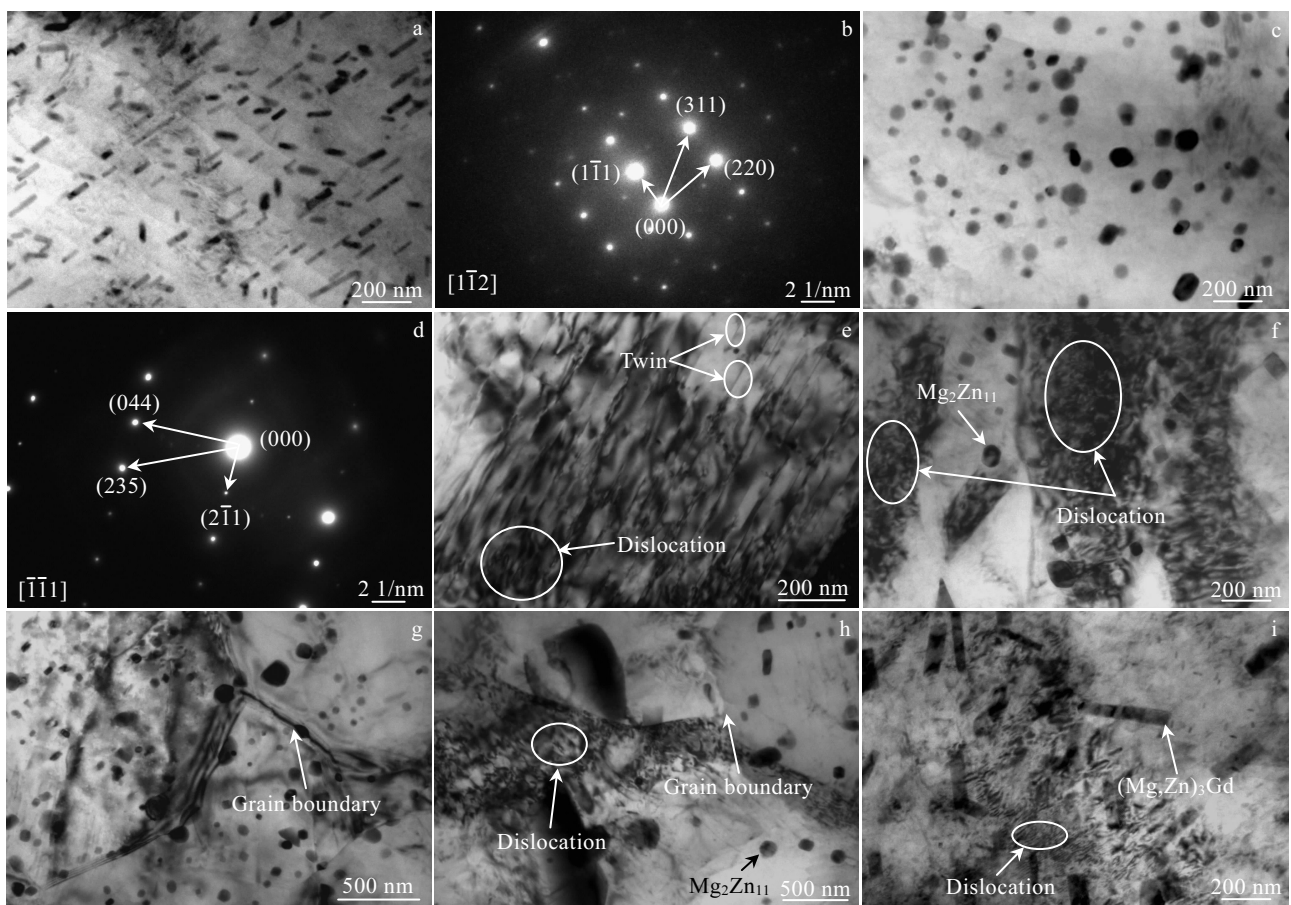


图4 不同挤压温度下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的 TEM 像及对应的 SAED 花样

Fig.4 TEM images of the alloy extruded at $360\text{ }^\circ\text{C}$ (a, c, g); corresponding SAED patterns of rod-like in Fig.4a (b) and ellipse-like in Fig.4c (d); TEM image of the alloy extruded at $340\text{ }^\circ\text{C}$ (e), $350\text{ }^\circ\text{C}$ (f), and $370\text{ }^\circ\text{C}$ (h, i)

对于含 Gd 元素的镁合金, Gd 元素能够有效地减少合金中的层错能, 低的层错能会促进形成大面积的层错, 限制了位错的形成, 使交滑移变得困难, 变形过程中很难形成亚晶结构^[26], 相反, 当形变储能和位错密度增加到一定程度, 会形成新的动态再结晶晶粒。所以, 对于 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金, 变形过程中容易发生动态再结晶。在较低的挤压温度条件下 (340 °C), 大量的孪晶和位错被观察到, 位错在孪晶界堆积, 有助于晶粒的形成, 能够促进再结晶的发生^[27], 如图 4e 所示。随着挤压温度升高到 350 °C 时, 动态再结晶开始发生, 并且, 孪晶数量明显减少, 高的挤压温度能以位错滑移的方式使得变形更容易发生, 导致位错密度进一步升高, 椭圆形的 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 析出相及存在高密度位错的长条形变形晶粒开始出现, 如图 2c 及图 4f 所示。

挤压过程中, 第二相颗粒能够作为形核质点促进动态再结晶的发生, 也能够晶界起到钉扎作用, 限制晶粒的长大, 细化晶粒, 其促进或限制再结晶发生的主要因素取决于第二相颗粒的尺寸, 形状及数量^[27]。尺寸小于 1 μm 的第二相颗粒趋向于阻止晶界的移动, 减缓再结晶的发生, 抑制晶粒的增长, 相反, 在变形区域由于大量储存能的存在, 大尺寸第二相颗粒能够促进形核并加速再结晶的发生^[28]。从图 3 中能够看出, 合金基体中既存在促进动态再结晶发生的大尺寸第二相颗粒, 又存在抑制动态再结晶发生及长大的纳米级的第二相颗粒。通过升高挤压温度, 能够增加动态再结晶发生的动力^[23]。当挤压温度升高到 360 °C 时, 如图 2d 所示, 合金发生了完全动态再结晶。再如图 4g 所示, 通过 TEM 像能够清晰地看出动态再结晶晶粒, 并且有一定数量的纳米级析出相颗粒分布在晶粒内部或者晶界处。

图 4h 和 4i 是挤压温度为 370 °C 时的 TEM 像。从图 4h 及 2e 中能够看出, 晶粒尺寸有长大趋势, 虽然在晶界及晶内存在一定量的纳米级析出相颗粒, 但由于挤压温度的升高, 第二相颗粒所起的钉扎作用减弱, 部分动态再结晶晶粒具有异常长大的倾向。图 4i 中主要分布着棒状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 析出相, 与图 4a 相比, 棒状析出相的尺寸明显增大, 表明在较高的挤压温度下, 冷却过程中析出相颗粒更加容易长大, 合金中依然存在少量的位错。

2.2 耐腐蚀性能

图 5 为固溶处理及挤压处理后 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金在 SBF 中的极化曲线。表 1 是由图 5 通过塔菲尔外推法得到的自腐蚀电位 (E_{corr}), 自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 及腐蚀速率 (P_i)。与挤压温度为 340, 350

和 380 °C 的合金相比, 固溶态合金具有较正的 E_{corr} , 较低的 I_{corr} 及 P_i 。从热力学观点来说, 较正的 E_{corr} , 合金发生腐蚀的倾向较弱, 从动力学的观点来看, 较低的腐蚀电流意味着发生腐蚀的速率较低。合金固溶处理后, 微观结构较为均匀, 大量的合金元素固溶到合金基体中, 提高了合金的自腐蚀电位, 少量的细小第二相颗粒降低电偶腐蚀动力, 导致合金具有较好的耐腐蚀性能。

挤压温度在 340~360 °C 时, E_{corr} 随着挤压温度的升高逐渐向正方向移动, I_{corr} 及 P_i 逐渐降低, 耐腐蚀性能逐渐增强。挤压温度在 360~370 °C 时, E_{corr} 随着挤压温度的升高逐渐向负方向移动, I_{corr} 及 P_i 逐渐升高, 耐腐蚀性能逐渐减弱。挤压温度为 360 °C 时, 合金的 E_{corr} 、 I_{corr} 及 P_i 分别为 -1.451 V vs. SCE、3.557 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 及 0.161 mm/a, 具有较好的耐腐蚀性能。从图 2d 中能够看出, 挤压温度为 360 °C 时, 合金完全由细小均匀的动态再结晶晶粒组成。该挤压温度下, 合金具有最好的耐腐蚀性能的原因归纳如下: (1) Mg 与 MgO 具有不同的晶体结构, 大的晶粒尺寸容易导致 Mg 与 MgO 界面的不连续性, 产生一定的压应力。晶粒的细化能够降低界面的不连续性, 降低压应力, 从而降低 Mg 表面 MgO 层的破裂倾向。腐蚀过程中, 最外层首先生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 致密的 MgO 中间层能够对最底层的 Mg 起到更好的保护作用, 致密的 MgO 层也具有降低 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 层破裂的趋势, 从而提高了合金的耐腐蚀性能^[29]; (2) 动态再结晶发生的比例越高, 合金中产生的位错越少, 低的位错密度也能够降低合金的腐蚀速率; (3) 晶界也能对腐蚀起到阻碍作用, 晶粒越小, 晶界越多, 合金的耐腐蚀性越强^[30]; (4) 挤压过程中, 大量的合金元素溶解到基体中, 提高了合金基体的自腐蚀电位, 缩小了析出相与合金基体的电

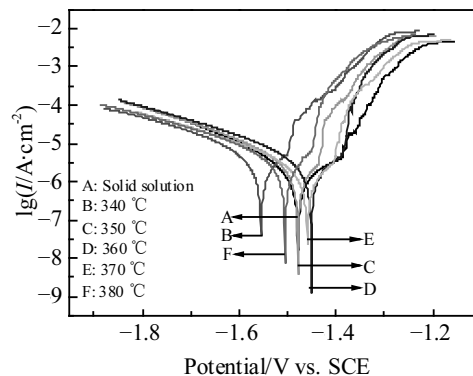


图 5 固溶及挤压处理后合金在 SBF 中浸泡 1 h 时的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of solution-treated and as-extruded alloys immersed in SBF for 1 h

表 1 固溶态及挤压态合金的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和腐蚀速率

Table 1 E_{corr} , I_{corr} and P_i of solution-treated and as-extruded alloys derived from the polarization curves						
Extrusion temperature/°C	Solid solution	340	350	360	370	380
$E_{\text{corr}}/\text{V vs. SCE}$	-1.48	-1.554	-1.488	-1.451	-1.469	-1.504
$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	4.042	8.387	4.189	3.557	3.597	5.573
$P_i/\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	0.183	0.374	0.189	0.161	0.163	0.251

位差,降低了发生电偶腐蚀的动力;(5)均匀细化的微观结构,增加了钝化效应,降低了 I_{corr} ,改善了合金的耐腐蚀性。其它 4 种温度下挤压的合金,由于动态再结晶发生的比例较低,合金中晶粒尺寸不均匀,并存在不同含量的位错密度,导致了合金的耐腐蚀性能相对较低。

图 6 为合金在 SBF 中浸泡 120 h 后的静态腐蚀速率 (P_w)。不同状态下合金的 P_w 变化趋势与电化学极化曲线测试的结果具有相似性,当挤压温度为 360 °C 时,合金的表现出较好的耐腐蚀性能,其 P_w 为 0.527 mm/a。

图 7 是合金在 SBF 中浸泡 120 h,去除腐蚀产物后的 SEM 图片。从图 7a 中能够看出,固溶态合金表面呈蜂窝状结构。合金在固溶处理的过程中,原晶界处共晶相中的合金元素会固溶到合金基体中。根据扩散原理,合金元素的含量从晶界向晶粒内部呈现出一定梯度的降低,从而导致 E_{corr} 从晶界向晶粒内部也呈一定梯度的降低。根据热力学观点,从晶界向晶粒内部腐蚀速率呈现出一定梯度的增加,所以导致腐蚀后的形貌呈蜂窝状结构。

图 7b~7f 是不同挤压温度下合金的腐蚀形貌。挤压温度在 340~350 °C 时,如图 7b~7c 所示,腐蚀形貌呈现出弯曲的条带状。从图 7b~7c 能够看出,灰色的条带状区域由变形晶粒组成,深色条带状区域主要以细小的动态再结晶晶粒组成。在腐蚀过程中,细小的

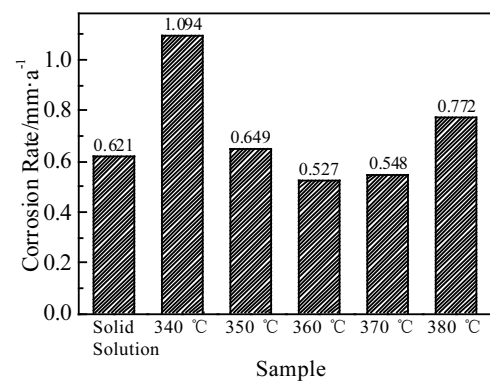


图 6 固溶处理及挤压处理后合金在 SBF 中浸泡 120 h 的失重腐蚀速率

Fig.6 Corrosion rates for solution-treated and as-extruded alloys measured by mass loss after immersion in SBF for 120 h

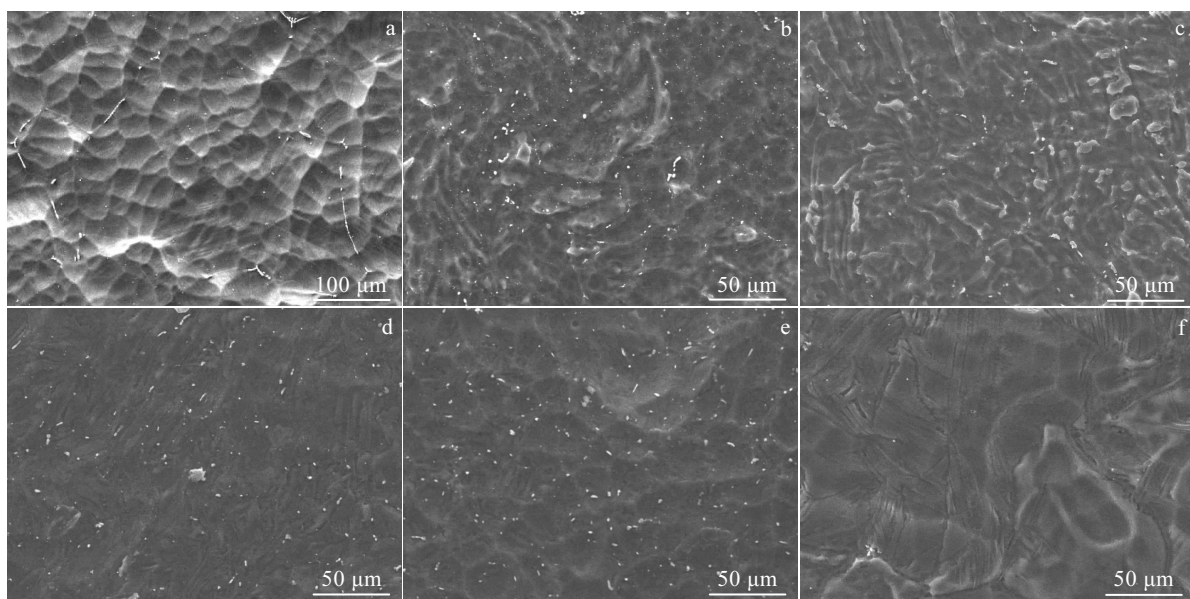


图 7 固溶处理及挤压处理后合金在 SBF 中浸泡 120 h,去腐蚀层后的 SEM 照片

Fig.7 SEM micrographs of solution-treated and as-extruded alloys immersed in SBF for 120 h after removing surface corrosion products: (a) solid solution, (b) 340 °C, (c) 350 °C, (d) 360 °C, (e) 370 °C, and (f) 380 °C

动态再结晶晶粒区域比变形晶粒区域具有较好耐腐蚀性, 变形晶粒区域优先腐蚀, 导致腐蚀形貌呈现出条带状分布。挤压温度为 360 °C 时, 如图 7d 所示, 腐蚀形貌较为均匀。该挤压温度下, 合金发生了完全动态再结晶, 析出相以纳米级棒状和颗粒状的形式存在于合金基体中。腐蚀过程中, 纳米级析出相的脱落不会产生孔洞, 导致腐蚀表面较为均匀。挤压温度为 370 °C 时, 如图 7e 所示, 腐蚀形貌呈现出浅的蜂窝状结构。该形貌的出现与合金表面动态再结晶区域中出现了大尺寸的晶粒有关。腐蚀过程中, 大晶粒的优先腐蚀导致了合金表面呈现出浅的蜂窝状结构。挤压温度为 380 °C 时, 如图 7f 所示, 腐蚀后的合金表面由深浅不一的片状结构组成。该温度下, 挤压变形后的合金表面出现了大晶粒区域和动态再结晶区域, 晶粒尺寸的差异导致了不同区域间腐蚀速率的不同, 所以腐蚀形貌呈现出深浅不一的片状结构。

3 结 论

1) 挤压态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金主要由大的变形晶粒和动态再结晶晶粒组成, 挤压温度在 340~380 °C 时, 动态再结晶晶粒的体积分数随着挤压温度的升高先增加后减小, 挤压温度在 360 °C 时, 合金发生了完全动态再结晶。

2) 固溶态合金中, 有微米级及纳米级的 (Mg, Zn)₃Gd 相存在, 挤压态合金的析出相主要由纳米级的棒状 (Mg, Zn)₃Gd 相和颗粒状的 Mg₂Zn₁₁ 相组成, Mg₂Zn₁₁ 相是在挤压过程中产生的一种新相。

3) 挤压温度在 340~380 °C 时, 合金的耐腐蚀性先增强后减弱, 挤压温度在 360 °C 时, 合金具有较好的耐腐蚀性, 在 37 °C 的 SBF 中浸泡 120 h 后, 静态腐蚀速率为 0.527 mm/a, 腐蚀形式为均匀腐蚀。

参考文献 References

- [1] Chen Y J, Xu Z G, Smith C *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10(11): 4561
- [2] Zhang Jia(张 佳), Zong Yang(宗 阳), Yuan Guangyin(袁广银) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(10): 1989
- [3] Dong Jiahui(东家慧), Tan Lili(谭丽丽), Yang Ke(杨 柯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(10): 1197
- [4] Zhang Xiaobo(章晓波), Ma Qinglong(马青龙), Ba Zhixin(巴志新) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1156
- [5] Zhou P, Gong H R. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 8: 154
- [6] Wang Luning(王鲁宁), Meng Yao(孟 瑶), Liu Lijun(刘丽君) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(10): 1317
- [7] Gu X N, Zheng Y F, Cheng Y *et al.* *Biomaterials*[J], 2009, 30(4): 484
- [8] Zhang Xiaobo(章晓波), Mao Lin(毛 琳), Yuan Guangyin(袁广银) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1300
- [9] Yuan Guangyin(袁广银), Niu Jialin(牛佳林). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(10): 1169
- [10] Feyerabend F, Fischer J, Holtz J *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(5): 1834
- [11] Zhang X B, Ba Z X, Wang Z Z *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 105: 68
- [12] Gui Z Z, Kang Z X, Li Y Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 222
- [13] Ge Q, Mostaed E, Zanella C *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(11): 2561
- [14] Zhang X B, Wu Y J, Xue Y J *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 86(1): 42
- [15] Zhang X B, Ba Z X, Wang Z Z *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 163: 250
- [16] Liu K, Zhang J H, Rokhlin L L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 505(1-2): 13
- [17] Li C J, Sun H F, Li X W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 652: 122
- [18] Cao F Y, Shi Z M, Song G L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 90: 176
- [19] Yuan Guangyin(袁广银), Zhang Xiaobo(章晓波), Niu Jialin(牛佳林) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2476
- [20] Liu S J, Yang G Y, Luo S F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 644: 846
- [21] Jeong Y S, Kim W J. *Corrosion Science*[J], 2014, 82: 392
- [22] Shi Z M, Liu M, Atrons A. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 579
- [23] Huang K, Logé R E. *Materials and Design*[J], 2016, 111: 548
- [24] He Z L, Fu P H, Wu Y J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 587: 72
- [25] Zhang J S, Zhang W B, Bian L P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 585: 268
- [26] Robson J D, Henry D T, Davis B. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(9): 2739
- [27] Sun H F, Li C J, Fang W B. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 229: 633

- [28] Hou X L, Cao Z Y, Wang L D *et al. Material Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 7805
- [29] Liao J S, Hotta M, Yamamoto N. *Corrosion Science*[J], 2012, 61: 208
- [30] Aung N N, Zhou W. *Corrosion Science*[J], 2010, 52: 589

Effect of the Extrusion Temperature on Microstructure and Corrosion Resistance of Solution-Treated Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd Alloy

Yao Huai^{1,2}, Wen Jiuba^{1,2}, Xiong Yi^{1,2}, He Junguang^{1,2}, Liu Ya¹

(1. 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 of solution-treated Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloys were investigated by a metallographic microscope, a scanning electron microscope and a transmission electron microscope. Moreover, the mass-loss measurement and electrochemical corrosion technique were used to investigate the corrosion behaviors of the alloys in the simulated body fluid. The results show that the extruded alloys are composed of large deformation grains and dynamic recrystallization grains, while the precipitated phases consist of nanoscale rod-like (Mg, Zn)₃Gd and granular Mg₂Zn₁₁ phase. With an increase of the extrusion temperature in the range of 340 °C to 360 °C, the volume fraction of dynamically recrystallized microstructure of the extruded alloys gradually rises, but the corrosion rate progressively decreases. When the extrusion temperature is 360 °C, the alloy has a fully dynamic recrystallization, and a better corrosion resistance with a static corrosion rate of 0.527 mm/a, and its corrosion mode is uniform corrosion. When the temperature increases to 380 °C, a portion of the dynamically recrystallized grains grow abnormally, which results in an increase of the corrosion rate with increasing the extrusion temperature.

Key words: magnesium alloys; microstructure; biocorrosion property; extrusion

Corresponding author: Wen Jiuba, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, Tel: 0086-379-64231846, E-mail: wenjiuba12@163.com