

轧制形变量对 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金组织特征及降解性能的影响

张源^{1,2}, 郑瑞宁¹, 刘芸¹, 田亚强¹, 赵冠璋¹, 王艳丽², 陈连生¹

(1. 华北理工大学 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用 OM、XRD、SEM、静态浸泡及动电位电化学测试等手段, 深入探究轧制形变量的改变所诱导的显微组织以及膜层结构变化对热轧镁合金在生理环境中降解性能的影响机制。结果表明: 不同轧制形变量镁合金的降解产物层均主要由 Mg(OH)₂、MgCO₃、CaHPO₄ 以及 HA 所组成。随着轧制形变量的增大, Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金的组织结构逐渐变得均匀, 降解速率由 1.03 mm a⁻¹ 降至 0.24 mm a⁻¹。这是由于随轧制形变量的增大, 基体晶粒显著细化, 导致更多的晶界产生, 阻碍腐蚀裂纹的扩展, 并在腐蚀介质侵蚀过程中起到屏障作用。此外, 轧制形变量的增大使合金中的第二相破碎以及弥散分布, 降低了合金内部电偶腐蚀密度和强度, 促进腐蚀的均匀发生, 减少点蚀坑的产生。最后, 热轧能改善腐蚀膜层的缺陷, 在为合金表面提供更多的氧化膜形核点位的同时, 还可以减少氧化膜的开裂, 其致密性及稳定性随轧制形变量的增大而大幅度提升, 进一步减缓了腐蚀离子的渗透。

关键词: 可降解镁合金; 轧制; 微观组织; 膜层特征; 降解性能

中图分类号: TG146.22; TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4646-12

相比与传统的钛合金、不锈钢、钴合金等金属植入材料, 医用镁合金具有优异的与骨适配性、可生物降解性以及良好的生物相容性, 因此得到了越来越多研究人员的关注^[1-3]。但是, 在本课题组先前的研究成果中发现^[4-12], 镁合金在人体内过快的降解速率会导致植入体周围局部 pH 值变化, 释放的氢气产生聚集现象, 进而使植入体提前失效, 严重影响组织愈合时效, 进而限制了镁合金的临床应用前景。因此, 如何避免镁合金的快速降解是目前亟需解决的关键问题。

当前, 比较常用的镁合金降解性能的改善手段包括合金化、热处理、表面改性及塑性变形工艺^[13-15]。合金化是一种有效的改善镁合金耐蚀性能的措施, 在众多合金化元素中, Zn 是人体必须的一种微量元素, 具有提高合金疲劳寿命的作用。Mn 元素能对多种酶系统起激活作用, 且其溶入合金内部不仅可以减少杂质元素, 而且还能促进致密氧化膜层的形成, 从而提高合金耐蚀性能。Sr 和 Zr 是人体中的一种微量元素, 具有促进骨成型、减少骨吸收及有效的降低镁合金腐蚀速率的作用。因此, 本研究选择 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 镁合金作为试验材

料。此外, 热轧作为金属热加工的一种常见工艺, 可起到使镁合金显微组织改性、细化晶粒、调控合金降解速率的作用。Incesu 等^[16]研究了热轧 Mg-Zn-Ca 合金的耐蚀性能。研究表明: 热轧 Mg-0.94Zn-0.16Ca 合金的腐蚀速率为 0.062 mm/a。这是由于热轧使合金晶粒以及第二相细化, 第二相作为腐蚀屏障防止腐蚀溶液的继续渗透, 进而提高了合金耐蚀性能。Hanna 等^[17]研究了热轧 AZ31 镁合金的耐蚀性能。研究表明: 热轧提高了镁合金的耐蚀性能。这是由于热轧使基体晶粒尺寸显著降低, 同时使组织的均匀性得到提高, 在合金表面形成了丝状结构的 Mg(OH)₂ 膜, 进而降低了合金腐蚀速率。Gungor 等^[18]采用均匀化热处理和热轧工艺制备了 4 种 Mn 含量恒定、Zn 和 Ca 比例不同的镁合金, 并对其耐蚀性能进行研究。研究表明: 镁合金的耐蚀性随 Zn/Ca 原子比的降低而增加。这是由于 Zn 促进了 Ca₂Mg₆Zn₃ 相的形成, 随着 Zn 和 Ca 比例的增加, Ca₂Mg₆Zn₃ 相的数量增加, 进而加重了合金内部电偶腐蚀效应。Kwon 等^[19]研究了 Mg-8Sn-1Al-1Zn 热轧合金的耐蚀性能。研究表明: 合金的腐蚀速率为

收稿日期: 2021-12-20

基金项目: 河北省自然科学基金 (E2020209153); 河北省省属高校基本科研业务费 (JYG2019001); 新金属材料国家重点实验室开放基金 (2020-Z12)

作者简介: 张源, 男, 1988 年生, 博士, 副教授, 华北理工大学现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210, E-mail: zhangy130481@ncst.edu.cn

2.7 mm/a, 耐蚀性能得到显著提高。产生上述现象的原因主要归功于热轧处理的细化晶粒作用以及 Sn 元素带来的显微组织改性作用。目前, 尽管研究人员对热轧镁合金的性能进行了深入的研究, 并取得了大量的研究成果。但是, 轧制合金在不同浸泡周期下的物相/膜层特征及电偶腐蚀效应还未得到全面的阐述。此外, 从膜层角度对轧制态镁合金腐蚀规律及机制进行系统性的研究较少。

因此, 本研究从微观组织及膜层特征 2 个角度出发, 利用 OM、XRD、SEM 等表征手段以及浸泡、电化学等相关实验手段, 深入探究轧制形变量的改变所诱导的显微组织以及膜层结构的变化对镁合金在生理环境中降解性能的影响机制, 建立了热轧过程中微观组织, 膜层结构以及腐蚀速率三者之间的本质联系, 以为医用镁合金的临床应用提供理论依据。

1 实 验

根据相图及软件的计算^[20-25], 镁合金的固溶温度大致在 320~500 °C 之间。Sr 元素在镁合金中固溶度较低, 为保证其能固溶在合金中, 固溶温度应较高。同时为确保溶质原子在镁基体中充分的扩散, 需较长时间的保温。因此, 本试验的固溶处理参数选择 460 °C/24 h。如图 1 所示, 将纯 Mg(99.99%), 纯 Zn(99.99%), Mg-30%Zr 合金, Mg-10%Mn 及 Mg-25%Sr(质量分数)中间合金置于 MRL-8 熔炼炉中

熔炼得到镁合金原材料, 其主要成分如表 1 所示。在铸锭的心部位置取若干个 20 mm×15 mm×100 mm 的长方体试样备用, 经固溶处理后, 将试样进行热轧处理。在热轧之前, 为防止合金在热轧过程中的开裂, 需先将样品放置到加热炉中在 400 °C 下保温 30 min, 以消除内应力。随后在二辊热轧机上进行热轧试验, 轧制温度选取为 400 °C, 轧制速度为 0.5 m s⁻¹, 每道次压下选取 10%的压下量, 且每道次之间需将样品送进加热炉中保温 15 min。待轧制完成后, 空冷至室温。

将经 400#~5000#砂纸打磨后的试样采用 15%~20%硝酸甲醇溶液化学抛光(体积分数), 随后对试样进行金相侵蚀, 其腐蚀剂为混合苦味酸溶液(其中, 醋酸 10 mL、苦味酸 5 g、蒸馏水 10 mL 和乙醇 100 mL)。待表面风干后, 进行光学显微组织观察, 并采用 Nano Measure 软件进行晶粒尺寸测量。SEM 试样制备过程与金相制备完全一致, 将所需试样进行研磨、抛光、腐蚀处理后, 利用 FIB 聚焦离子束场发射扫描电镜对合金析出相形貌进行观察。将需要进行 XRD 的试样进行打磨, 打磨至 5000#砂纸, 随

表 1 试样的成分

Table 1 Chemical composition of sample (ω/%)

Zn	Sr	Zr	Mn	Mg
3.12	0.18	0.57	0.31	Bal.

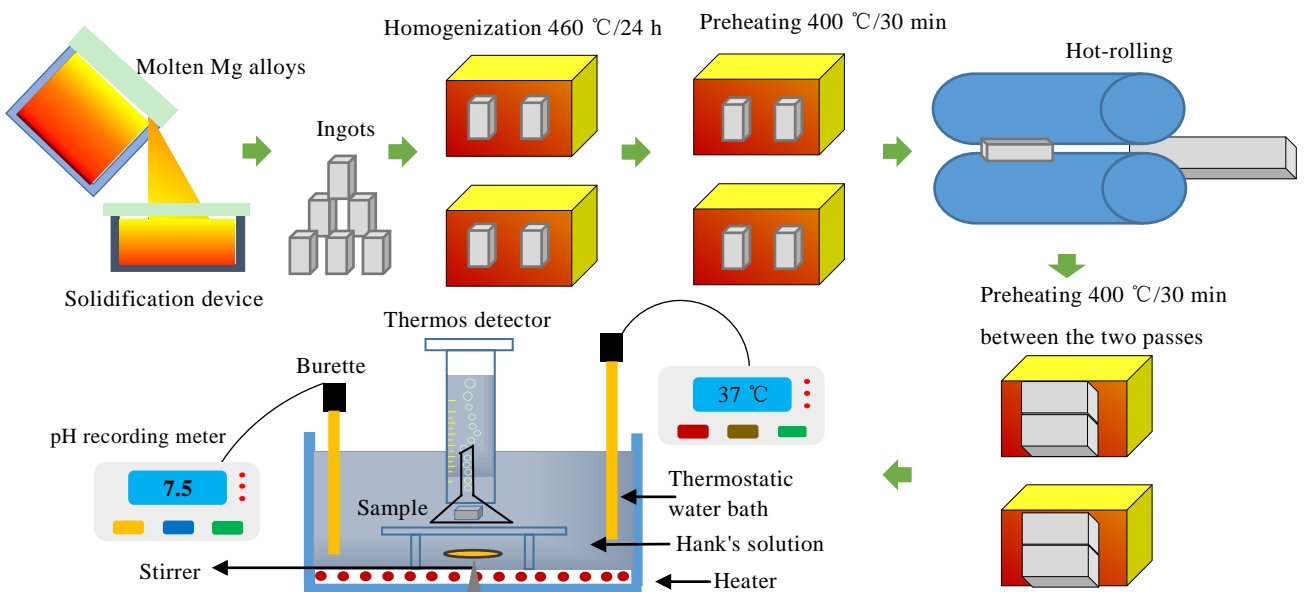


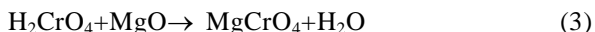
图 1 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金热轧及浸泡实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of hot-rolled preparation and static immersion of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy

后进行 20% 的硝酸甲醇溶液化学抛光。待表面光洁无划痕后用乙醇将样品表面冲洗干净，干燥后，送至 XRD 分析仪进行合金物相分析。

为了模拟与人体更为接近的腐蚀环境，本试验采取的腐蚀介质为 Hank's 模拟体液，其化学成分如表 2 所示。将所有药品置于含 1 L 去离子水烧杯中不断搅拌稀释，并根据 NaOH 及 HCl 调整其 pH 值维持在 7.5 左右（图 1），为了保证试验精准度，所有试验溶液均需要现用现配。

浸泡试验包括 pH 变化试验及失重试验，浸泡之前，所有试样均需用 SiC 砂纸研磨至 4000#，随后利用超声波以及乙醇冲洗。干燥完成后，随 Hank's 溶液放置入广口瓶中，溶液体积与样品表面积设定为 30 mL cm⁻²。为了使所处环境更接近人体，利用水浴锅加热溶液，直至温度计显示广口瓶内溶液温度至 37 °C。在进行 pH 试验时，每隔 12 h 需使用 pH 计测量一次溶液 pH，试验周期为 7 d，整个周期内不需更换溶液。失重试验包括腐蚀形貌的观察及降解速率的测定，浸泡前利用电子天平记录试样初始质量 m_1 。此后，将试样分别浸泡在 Hank's 溶液中 3、5、10 d，每隔 24 h 需更换一次模拟体液。待取出后将试样表面用乙醇冲洗，干燥后，采用 SEM 观察合金浸泡形貌，并对浸泡 10 d 后的试样表面腐蚀产物层进行 X 射线衍射分析。整个试验后，利用煮沸的 CrO₃ 和 AgNO₃ 溶液去除试样表面的腐蚀产物层，反应如下：



随后再次对去除腐蚀产物后的腐蚀形貌进行观察，并利用电子天平测量此时质量 m_2 ，计算出溶液浸泡前后的质量变化，利用公式（5）衡量其在 Hank's 溶液中的浸泡降解速率。

$$\text{CR} = K\Delta W/ATD \quad (5)$$

式中，CR 为试样在 Hank's 溶液中的降解速率，mm a⁻¹；K 为常数 8.76×10⁴；ΔW 为浸泡前后的质量变化，g；A 为试样与溶液接触面积，cm²；T 为浸泡时间，h；D 为材料密度，g cm⁻²。

采用电化学阻抗谱（EIS）和电位动态极化（PDP）分析了合金的腐蚀行为，为保证实验精度，采用 CORRTTEST CS2350 三电极电化学工作站对所有样品

进行电化学试验，其中对电极为金属铂，参比电极为饱和甘汞，工作电极为暴露 1 cm² 的 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金样品。为了保证试验的准确性，所有样品均在 SiC 砂纸上研磨至 2500#，腐蚀介质选择为 Hank's 溶液。为维持试验结果稳定性，需将样品在电解液中浸泡 15 min，随后以 1 mV/s 速率进行扫描测试，扫描范围为 -0.6~0.6 V（相对于 EOCP）。随后进行了电化学阻抗谱（EIS）测量，其中，频率范围为 100 kHz~100 mHz，扰动信号为 10 mV，测试结果使用 ZsimpWin 软件拟合。根据公式(6)计算电化学降解速率。

$$P_i = 22.85i_{\text{corr}} \quad (6)$$

式中， P_i 为电化学腐蚀速率，mm a⁻¹； i_{corr} 为腐蚀电流密度，mA cm⁻²。

2 结果与分析

2.1 轧制形变量对合金微观组织的影响

图 2 为热轧 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金经轧制形变后 TD 面与 ND 面的光学组织形貌。由图可知，热轧处理后的合金均有变形孪晶的产生，但随着合金形变量的增大，变形孪晶逐渐减少。此外，随着变形程度的增加，合金的微观组织也发生了明显改变，当热轧形变量为 25% 时，合金中 α-Mg 晶粒沿轧制方向被拉长，部分晶粒碎化，同时产生了部分再结晶晶粒。这主要是由于轧制过程中位错密度的增加及堆积导致的^[26]。随着轧制形变量的增加，可以明显发现合金晶粒尺寸明显减小，合金的组织均匀性大幅提高。图 3 为经不同轧制形变量处理后合金的 SEM 组织。从中可以看出，热轧工艺的进行使得合金析出相形态发生了明显的改变。合金经轧制形变后，由于轧制力的引入，导致原本的块状析出相结构被压长、压碎，25% 轧制形变合金晶内多为长条状及微小的点状结构。随形变量进一步增加，合金内部长条状结构消失，析出相朝着弥散分布的小颗粒结构发生转变。图 4 为 3 种轧制合金的 XRD 图谱。由图 4 可知，3 种不同形变量的轧制合金均只检测出 α-Mg 衍射峰，无其他衍射峰的存在。从 SEM 组织（图 3）也可看出合金中第二相得到了破碎，分布更加弥散、均匀。产生上述现象的原因是：热轧过程中合金基体内部引入了较大的轧制力，导致合金析出相的破碎及大量溶质原子溶入基体，从而促使合金析出相峰值的减弱。

表 2 Hank's 溶液的化学组成

Table 2 Chemical composition of Hank's solution (g L⁻¹)

NaCl	KCl	CaCl ₂ ·2H ₂ O	Na ₂ HPO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	NaHCO ₃	KH ₂ PO ₄	C ₆ H ₁₂ O ₆
8	0.4	0.185	0.048	0.2	0.35	0.06	1.1

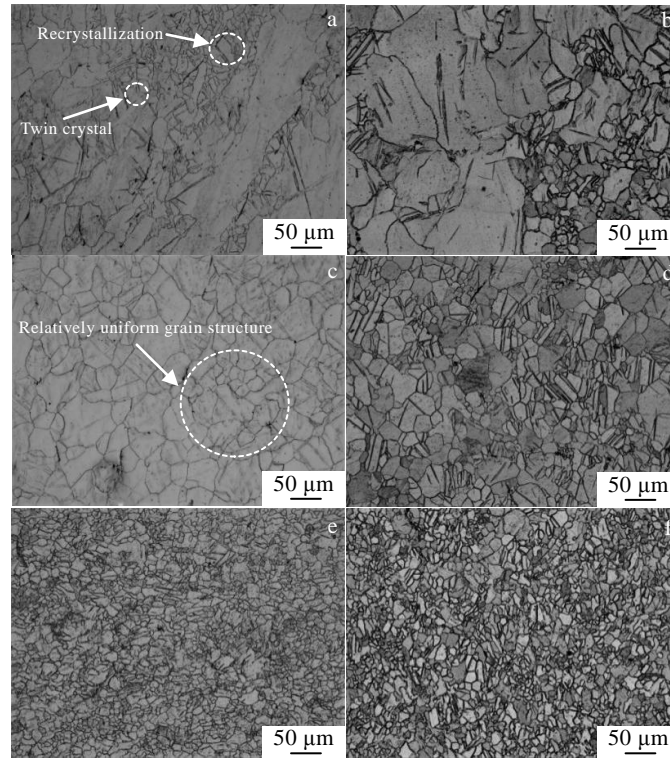


图 2 不同轧制形变量 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金 TD 面与 ND 面 OM 组织

Fig.2 OM microstructures of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under the rolling shape variation of 25% (a, b), 50% (c, d), 75% (e, f) on TD (a, c, e) and ND (b, d, f) surfaces

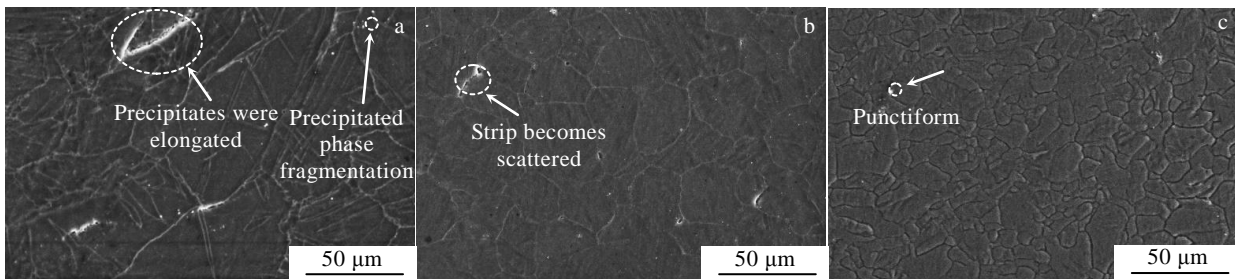


图 3 不同轧制形变量下 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金 SEM 组织

Fig.3 SEM microstructures of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under rolling shape variations of 25% (a), 50% (b), and 75% (c)

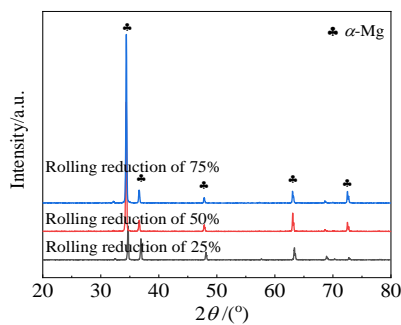


图 4 不同轧制形变量 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under different rolling shape variations

2.2 轧制形变量对合金降解性能的影响

图 5 为不同形变量处理后的轧制态 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金在 Hank's 溶液中的极化曲线, 表 3 为其极化曲线相对应的拟合结果。由极化曲线阳极分支可发现, 3 种形变合金的阳极电流密度初期均先缓慢上升。但当到达某一临界点 E_b 后, 腐蚀电流密度却呈现急剧上升现象, 该现象的产生与表面钝化膜的出现有关。这些合金表面产生的钝化膜可以有效地在模拟体液中保护镁合金基体, 但到达击穿电位 E_b 后, 合金表面钝化膜发生破裂, 金属基体会直接暴露在腐蚀介质中并快速发生降解, 从而导致腐蚀电流密度的急剧升高^[27]。

由表 3 可知, 3 种形变量合金的膜层击穿电位 E_b 分别为 -1.54 、 -1.38 、 -1.34 V, 其中, 形变量为 75% 的合金具有最高的击穿电位。这表明该状态下镁合金表面生成了更加稳定的膜层结构, 极大的增强了该合金在腐蚀介质中的耐蚀性能。此外, 利用极化曲线的阴极分支测量了 3 种形变量合金的腐蚀电流密度, 它们分别为 44.91 、 15.28 和 $10.59 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。根据公式 (6) 计算出了 3 种不同轧制形变量合金的降解速率分别为 1.03 、 0.35 和 0.24 mm a^{-1} 。此结果与击穿电位相对应, 表明随轧制形变量的增大, 合金的降解性能逐渐得到改善。

不同形变量的 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金 EIS 曲线如图 6 所示。从图 6a 可以看出, 3 种形变量的合金均由 2 个弧构成, 分别为高频电容弧和中频电容弧。其中高频电容弧代表电极和试样表面界面的电荷传递电阻, 而中低频电容弧代表表面氧化产物膜的形成, 且 2 个电容弧半径的大小与阻抗正相关^[4]。由 EIS 阻抗谱图可知 3 种形变合金的容抗弧半径大小对比如下: $75\% > 50\% > 25\%$, 表明 3 种形变合金的腐蚀抗性对比为: $75\% > 50\% > 25\%$ 。此现象说明随着轧制形变量的增大, 可在一定程度上提高合金在生理环境中的腐蚀抗性。

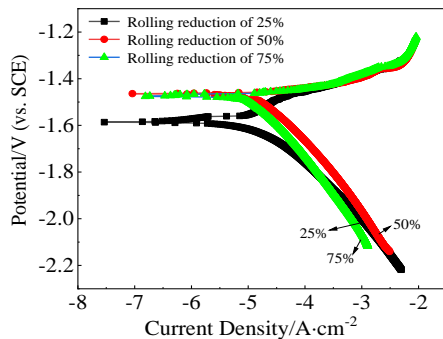


图 5 不同轧制形变量 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金在 Hank's 溶液中的动电位极化测试

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under different rolling shape variations in Hank's solution

表 3 极化曲线拟合结果

Table 3 Polarization curve fitting results

Rolling shape variation/%	E_{corr}/V	β_c	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Corrosion rate/ mm a^{-1}
25	-1.58	-3.3	44.91	1.03
50	-1.46	-3.9	15.28	0.35
75	-1.46	-4.0	10.59	0.24

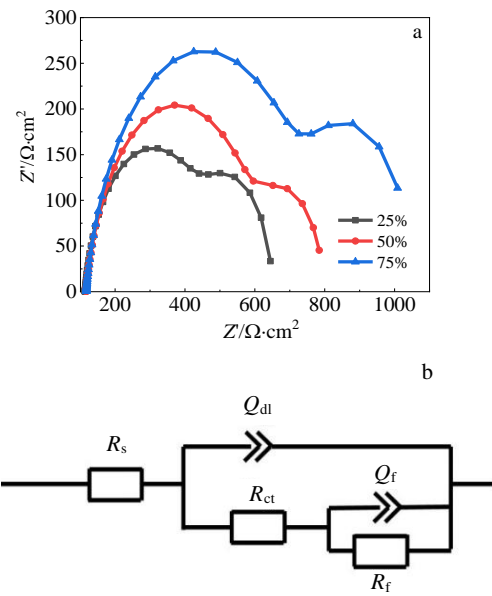


图 6 不同轧制形变量 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金电化学阻抗谱测试及对应的拟合电路

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy measurement (a) and corresponding fitting circuit (b) of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under different rolling shape variables

根据图 6b 所示的等效电路, 用于拟合 EIS 曲线, 以进一步阐明不同试验样品在腐蚀介质中的腐蚀特性。其中, 电路中 R_s 代表溶液电阻, R_{ct} 代表电荷转移阻值, Q_{dl} 代表基体与电解质界面处的双电层电容, R_f 为合金的氧化产物膜层电阻以及 Q_f 为中频电容回路中的容量, n_{dl} 为分散系数。当 n_{dl} 值为 1 时, Q_{dl} 可被视为电容器; 而当 n_{dl} 值为 0 时, Q_{dl} 可以作为一个电阻^[28,29]。拟合数据如表 4 所示。 R_{ct} 是评价金属表面与溶液之间电荷迁移能力强弱的参数, R_{ct} 的高低可以作为评价腐蚀过程的参数^[30], 其值越高, 代表合金与外界具有更低的电荷转移量, 从而降低了微电流效应。 R_f 代表合金表面膜层的稳定性, R_f 值越高, 代表合金的膜层更加致密、稳定。3 种形变量合金的 R_{ct} 分别为 376.6 、 514 、 $666 \Omega\cdot\text{cm}^2$, R_f 分别为 160.8 、 187 以及 $269.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。由此可见, 随轧制形变量的增大, 合金的阻值逐渐增大。其中形变量为 75% 的合金具有最高的 R_{ct} 和 R_f , 它们分别为 666 和 $269.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 此时合金具有最高的腐蚀抗性。此现象表明较高的轧制形变量可大幅度提高合金表面膜层致密度与稳定性, 从而直接影响合金在生理环境中的腐蚀降解性能。

表 4 电化学阻抗谱参数拟合结果

Table 4 Fitting results of parameters of electrochemical impedance spectrum

Rolling reduction/%	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{1d}/\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-2} S_n$	n_1	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{2d}/\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-2} S_n$	n_2	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$
25	114.1	26.53	0.88	376.6	411	1	160.8
50	117.1	26.55	0.85	514	1225	0.92	187.0
75	117.3	22.28	0.85	666	668	1	269.4

图 7 为不同轧制形变量合金在模拟体液中浸泡 7 d 后的 pH 变化趋势。3 种形变量合金在 7 d 的浸泡过程中都呈现出相同的上升趋势，在第 1 d 的浸泡阶段，3 种形变溶液所对应的 pH 由最初的 7.4 快速上升至 9.8、9.7 及 9.1 附近。随后 pH 值上升缓慢，出现明显的钝化区，表明存在腐蚀产物的生成，此后 pH 不断发生波动，最终趋于稳定。此现象可从腐蚀动力学方面解释，由于降解层不断进行产物沉积以及成分交换，导致现有表面膜层破裂。随后由于膜层致密度持续增加，溶液 pH 逐渐趋于稳定。3 种形变量合金经 7 d 的浸泡试验后，最终 pH 分别稳定在 10.2、10.1 以及 9.8 附近。

图 8、图 9 分别为不同轧制形变量合金在模拟体液 (Hank's 溶液) 中浸泡不同时间后降解产物层的 SEM 形貌。从图中可发现腐蚀产物表面存在明显的裂纹，随浸泡时间的增加，合金的降解产物均逐渐增多。但 3 种轧制形变合金表面腐蚀产物覆盖度及致密性却存在着显著性差异。浸泡初期(3 d)，随形变量的增大，可明显发现腐蚀产物由局部点状絮状结构逐渐向均匀的块状结构发生转变，且 75% 形变的合金存在少量且均匀的腐蚀产物。随着浸泡时间增加(5 d)，25% 形变的 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金表面腐蚀产物相对较多，但仍多为点状及局部絮状沉淀。随轧制形变量的增大，降解产物于基体表面的分布特征差异更为显著。可以明显的发现随形变程度的增大，合金表面膜层的完整性及覆盖度都逐渐增大。25% 及 50% 形变合金部分区域出现块状腐蚀产物，但其在基体上覆盖度不足，难以保护合金基体免遭腐蚀。而 75% 形变合金的表面降解产物分布更加均匀、致密，此现象有益于合金降解性能的改善。当浸泡时间增至 10 d 后，可明显的发现 25% 形变合金表面存在较深裂纹，腐蚀产物并未将基体全部覆盖，存在部分未覆盖区，不利于合金降解性能的改善。当轧制形变量增大至 50% 时，腐蚀产物覆盖度虽略有增强，但整体疏松多孔，同样存在覆盖不完整区域，不能有效在腐蚀介质中防护基体。当形变量达 75% 时，腐蚀产物层已基本覆盖整个基体，致密度与完整性大幅度提升，产生的膜层结构更有利于保护合金基体结构，提高合金的腐蚀抗性。图 9b 中絮状结构 (标记处) 的 EDS 成分分析结果如图 9d 所示，除 O 和 Mg 元素外，还检测出大

量 P 和 Ca 元素的存在。

图 10 为不同轧制形变量合金在模拟体液 (Hank's 溶液) 中浸泡不同时间后去除腐蚀产物后的 SEM 显微形貌。从图 10 中可以看出，浸泡初期(3 d)，25% 压下合金表面出现点蚀及局部腐蚀行为，且发生腐蚀部位明显为粗大晶粒位置，表明合金腐蚀优先发生在大晶粒区域。随着压下量的增大，其它 2 种合金表面却呈现更加均匀的腐蚀降解形貌。当浸泡周期增加至 5 d 后，3 种合金的腐蚀特征变得愈加明显。25% 合金大部分区域已经遭受腐蚀，而 50% 及 75% 预形变合金表面却发生轻微且均匀的腐蚀降解行为，且 75% 合金表面更加平整。

当浸泡周期增至 10 d 后，合金腐蚀特征变得尤为显著。25% 压下合金整个表面已发生严重腐蚀，并伴随有孔洞的出现。50% 压下合金表面虽同样已全部腐蚀，出现了部分或深或浅的腐蚀沟壑于基体表面，整体腐蚀却相对均匀。这主要由于其组织更具均匀性所导致，相对均匀的组织，会使腐蚀由点蚀向均匀腐蚀发生转变。但对于 75% 合金，并未发现大尺度腐蚀坑及大面积的腐蚀区域，整个表面相对平滑，此现象也证实了膜层致密度随组织均匀性的提高而增大这一结果。

为了更加方便的评估不同形变量合金在 Hank's 溶液中的降解性能，利用公式 (5) 计算出其在 Hank's 溶液中浸泡失重速率分别为 6.64、2.84 和 1.42 mm a⁻¹。

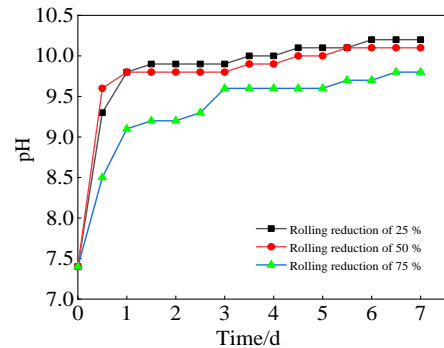


图 7 不同轧制形变量下 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金浸泡在 Hank's 溶液中的 pH 变化

Fig.7 Variations of pH of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under different rolling shape variations soaked in Hank's solution with time

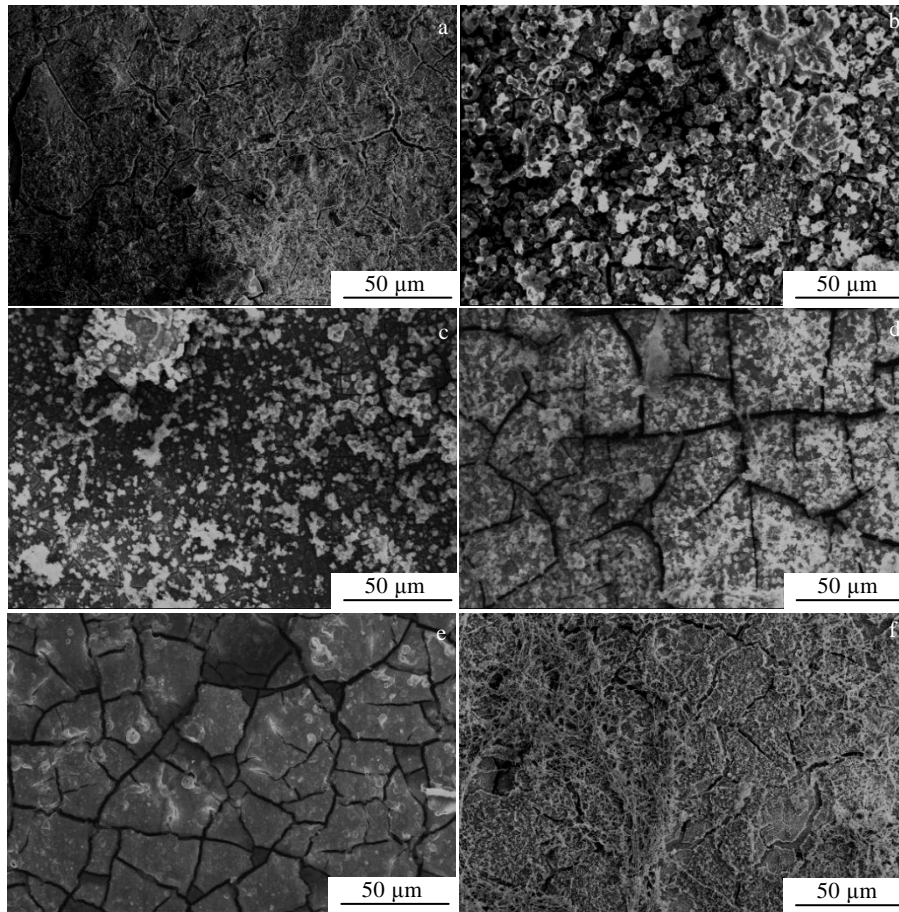


图 8 不同轧制形变量 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金在 Hank's 溶液中浸泡 3 和 5 d 后的腐蚀形貌

Fig.8 Corrosion morphologies of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under the rolling shape variation of 25% (a, b), 50% (c, d), 75% (e, f) soaked in Hank's solution for 3 d (a, c, e) and 5 d (b, d, f)

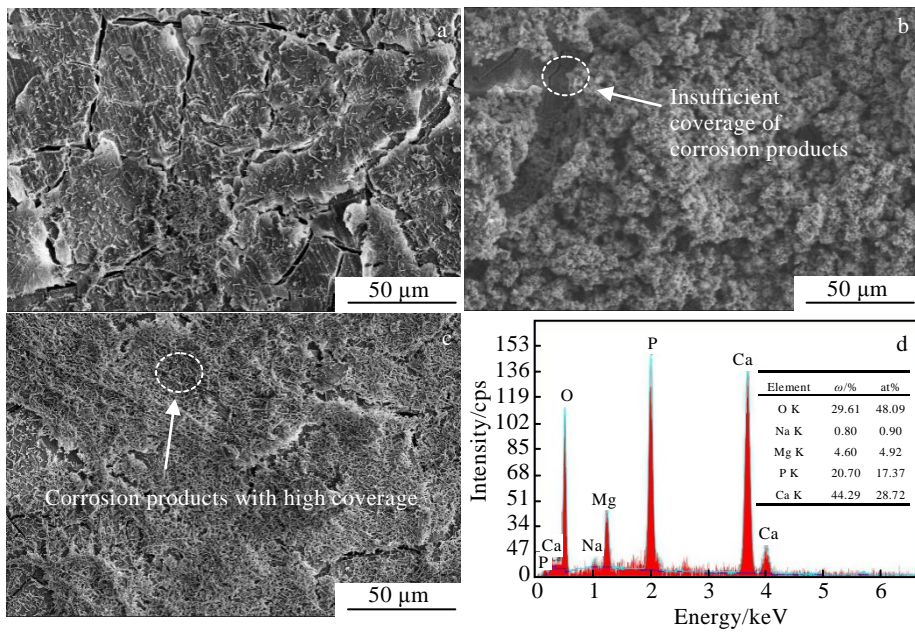


图 9 不同轧制形变量 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金在 Hank's 溶液中浸泡 10 d 后的腐蚀形貌以及 EDS 能谱分析结果

Fig.9 Corrosion morphologies (a~c) and EDS analysis results (d) of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under the rolling shape variation of 25% (a), 50% (b), and 75% (c) soaked in Hank's solution for 10 d

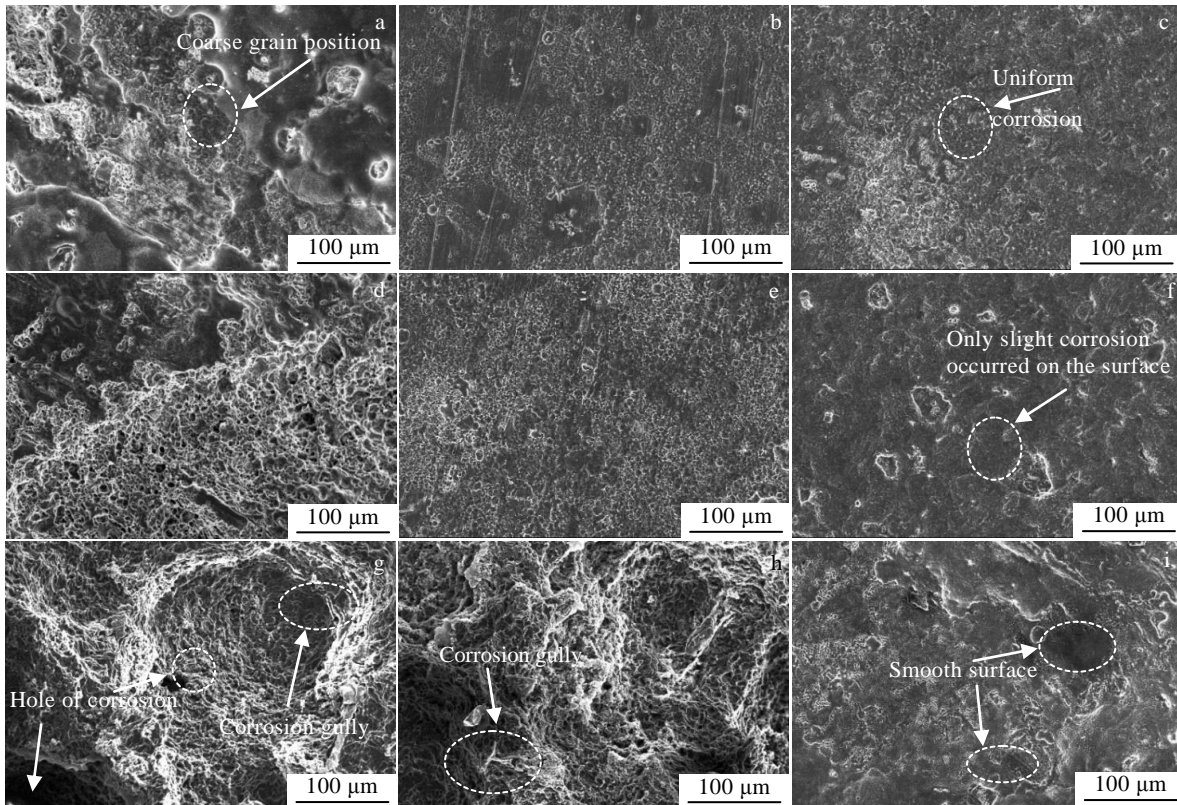


图 10 不同轧制形变量 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金在 Hank's 溶液中浸泡 3、5、10 d 后去除腐蚀产物的形貌

Fig.10 Morphologies of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy under the rolling reduction of 25% (a, d, g), 50% (b, e, h), 75% (c, f, i) soaked in Hank's solution for 3 d (a~c), 5 d (d~f) and 10 d (g~i) after removing the corrosion products

失重速率与极化曲线测量的失重速率具有相同的变化趋势。进一步证实了轧制形变量的增大,可以促进膜层的附带度及连续性的增加,从而使得合金表面产生致密性强、防护性能更加优异的腐蚀产物膜。

图 11 为 3 种不同形变量的镁合金浸泡在模拟体液 (Hank's 溶液) 中 10 d 后腐蚀产物的 XRD 图谱。由图可知,除 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的产生外,还有部分 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 盐产物产生。研究发现^[31],这些产物能更好的帮助 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 保护合金基体,在改善镁合金降解性能的同时,还可一定程度上提高合金的生物相容性。

3 讨论

通过对不同轧制形变量镁合金晶粒尺寸、析出相形态、腐蚀形貌的观察及失重试验及电化学试验所得 3 种轧制形变合金降解速率的对比,指出了随着轧制形变量的增加,材料的降解性能逐渐增强。其具体原因可以用以下几点因素进行阐述。

3.1 晶粒结构对降解性能的影响

许多研究表明^[32-34],晶粒尺寸的降低有助于改善材料的耐腐蚀性能。其作用机制主要有以下两点:一

是晶粒的细化会导致更多晶界的产生,晶粒的腐蚀优先于晶体的取向(平行于基面)。这表明,一旦晶粒上的腐蚀点在晶内产生,它就需要找到另一个优先取向来在新晶粒上进行腐蚀的传播,但腐蚀坑越过晶界时,传播方向会发生改变。因此,更多的晶界会阻碍腐蚀的扩展,并在腐蚀介质侵蚀过程中能够起到屏障作用,使表层的腐蚀更加均匀。二是由于其对产物膜有积极影响。研究发现^[25],晶粒尺寸的降低会在合金表面提供更多的氧化膜形核点位,提高腐蚀抗性。除此之外,对于晶粒细化组织的合金,由于氧化膜的晶体结构与镁合金的结构不同,会在氧化膜上引入较高的压应力。从而减少氧化膜的开裂,防止侵略性离子的入侵。而晶粒尺寸较大的合金,氧化膜更容易破裂,侵略性离子更容易侵入。这表明晶粒尺寸越细小,其表面膜层与基体附着性越好,薄膜越致密,而组织的均匀性会使合金由点蚀向均匀腐蚀发生转变。但并非晶粒尺寸对腐蚀都具有积极意义,Ralston 等^[35]通过对各类材料降解速率的总结,为更方便的归纳晶粒尺寸对降解性能的影响,提出了类似于屈服强度与晶粒尺寸之间的 Hall-Petch 关系:

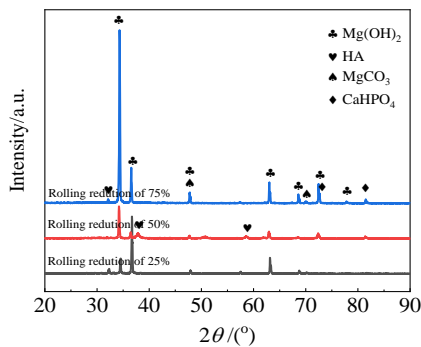


图 11 不同轧制形变量 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金浸泡在 Hank's 溶液中 10 d 后腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of the corrosion products of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy after different rolling shape variations soaked in Hank's solution for 10 d

$$I_{\text{corr}}=A+Bd^{-0.5} \quad (7)$$

式中, I_{corr} 为腐蚀电流密度, mA cm^{-2} ; A 为常数; B 为常数 (B 值的大小与是否发生钝化有关, 一般情况下, 当存在钝化行为时, B 为负值, 否则 B 为正值); d 为晶粒尺寸, mm 。

因此, 对于镁合金而言, 合金腐蚀速率与晶粒尺寸正相关。正如本工作研究的一样, 随着形变量的增加, 合金腐蚀速率不断的降低。除晶粒尺寸外, 孪晶及再结晶也会对镁合金的降解性能起到一定影响^[36,37], 正如前文所提到, 孪晶区会与正常晶粒之间产生电偶腐蚀, 从而加速合金的降解进程。而在未再结晶区腐蚀电位较高于再结晶区域, 其也会存在一定的微电偶效应。因此, 由于形变量为 25% 的合金存在较多孪晶的同时, 晶粒不均匀, 且存在 DRXed 及未 DRXed, 导致其具有较差的耐蚀性。而 75% 形变量的合金晶粒度较小, 组织均匀性得到大幅度提高, 因此具有最佳的耐蚀性能。

3.2 第二相对降解性能的影响

Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金经热轧后导致组织中的第二相分解、破碎、重新分布, 进而对镁合金腐蚀行为产生一定的影响。其中, 第二相的尺寸、形态特征及电势差异对镁合金降解速率都存在较大影响^[38]。金属化合物一般与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体之间都存在微电偶效应, 第二相为合金的电偶腐蚀提供了形核位点以及扩展驱动力, 促进了电荷在合金表面与腐蚀溶液间的交换, 从而减弱了合金的腐蚀抗性。此外, 研究发现^[39], 较大的块状析出相周围易发生腐蚀, 且在后续的浸泡过程

中, 会产生较大点蚀坑。热轧能有效消除合金在凝固过程中所产生的缺陷, 使第二相更加细小、弥散。热轧后的第二相可减缓合金的电偶腐蚀效应, 且第二相并入腐蚀产物层中可增强膜层的致密性, 进而起到保护基体的作用。而轧制形变量的增加可使合金中第二相进一步细化, 分布更加弥散, 从而进一步提高合金耐蚀性能。

研究学者经过对比^[40], 引入公式(8)来衡量第二相对镁合金降解性能的作用机制。

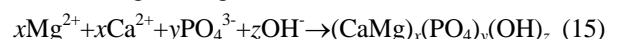
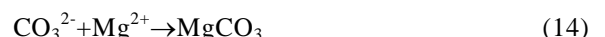
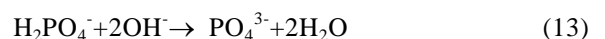
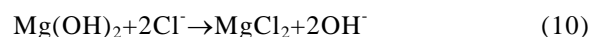
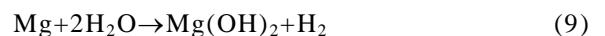
$$CR_i=c\sum(f_{A,i}|\Delta E|) \quad (8)$$

式中, CR_i 为降解速率, mm/a ; c 为平衡常数; $f_{A,i}$ 为金属间化合物的面积分数, %; ΔE 为基体与第二相之间的电位差, mV 。

由公式 (8) 可以看出, 腐蚀速率与金属化合物面积及电位差成正比。因此, 相较于其它形变量的合金, 75% 形变量的合金的析出相得到破碎及均匀分布, 致使第二相进一步细化, 减缓了合金内部电偶腐蚀强度及密度, 从而具有最佳的降解速率。

3.3 特征膜层对降解性能的影响

由 XRD 及 EDS 结果可知, 在合金表面除 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 外, 还有 HA 和 CO_3^{2-} 的产生。其产生原因主要是由于浸泡初期 Mg 基体易与 H_2O 发生反应, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 H_2 , 使溶液呈现弱碱性。但由于 Cl^- 的侵蚀作用, 易导致不溶性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转变为 MgCl_2 , 同时在溶液中产生游离的 OH^- , 会和溶液中的 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 以及 H_2PO_4^- 发生反应, 产生 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} , 随后这些 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 与溶液中 Ca^{2+} 作用, 产生羟基磷灰石^[5]。如公式(9)~(15):



在生理环境中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粘附性较差, 易开裂, 从而导致基体不能得到有效的膜层保护。因此, 其它腐蚀产物的产生可以帮助 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更好的保护镁合金基体。相比于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的多孔结构, 这些新产生的膜层更加致密, 且不会被 Cl^- 破坏, 其在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面的沉积可以起到阻隔作用, 有效保护 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 保护膜和基体结构, 更好的提高镁合金的腐蚀抗性^[41]。由于组织均匀性随形变量的增加而逐渐增强, 从而增加了大量的氧化产物形核点位。正如图 8、图 9 所示的降解产物形貌, 75% 形变量的合金表面的氧化产物在镁合金表面分布得更

加均匀、致密, 从而能有效地阻碍溶液中有害离子的侵入, 提高合金的耐蚀性能。Zeng 等^[42]引入 PBR (金属氧化膜及其体积比) 来衡量膜层完整性与致密度。当 $PBR < 1$ 时, 氧化膜覆盖不足, 保护性较弱。当 $PBR > 2$ 时, 内应力过大, 氧化膜易开裂, 而只有当 PBR 在 1~2 之间, 才可形成完整的膜层结构。因此, 腐蚀产物过多及过少都不利于合金的降解性能。正如本研究结果, 75% 形变量的合金表面腐蚀产物膜层更加均匀致密, 可有效地阻碍腐蚀离子的进一步渗透, 对基体起到良好的保护作用。同时去腐蚀产物后的合金表面不存在较大的腐蚀坑, 表面相较平滑, 腐蚀更为均匀, 因此 75% 形变量的镁合金具有最佳的耐蚀性能。

3.4 合金的降解进程

根据对轧制 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金微观组织, 腐蚀形貌及膜层结构的分析, 将整个腐蚀阶段分为 4 个部分, 如图 12 所示, 它们分别为:

(1) 表面膜层的组建: 镁合金在空气中表面自然

形成薄而多孔的 MgO 膜, 当其浸泡在腐蚀环境中, 会吸附大量水分子, 并与其发生反应, 部分 MgO 迅速转变为 $Mg(OH)_2$ 薄膜。

(2) 表面膜层的转变: 由于 $Mg(OH)_2$ 膜层疏松多孔, 导致其极不稳定, 易开裂。伴随着浸泡周期延长, 表面产生了 PO_4^{3-} 盐、 CO_3^{2-} 盐等不溶性产物, 加强了膜层的防护性, 使溶液离子交换维持动态平衡, 即产物生成和原子溶解保持平衡状态。此时, 由于产生比较稳定的膜层结构, 导致溶液 pH 趋于平稳。

(3) 电偶腐蚀的发生: 由于析出相与基体之间存在微电流效应, 恶化合金的降解性能, 使其在后期的浸泡过程中与基体分离、脱落, 严重时会造成点蚀坑的出现。

(4) 膜层结构的破坏: 随着侵蚀性离子的进一步渗透, 不断产生新的膜层, 由于不同膜层之间存在着应力差, 导致膜层的开裂, 从而使 α -Mg 暴露在溶液中, 破坏基体结构, 进而加速合金的溶解。

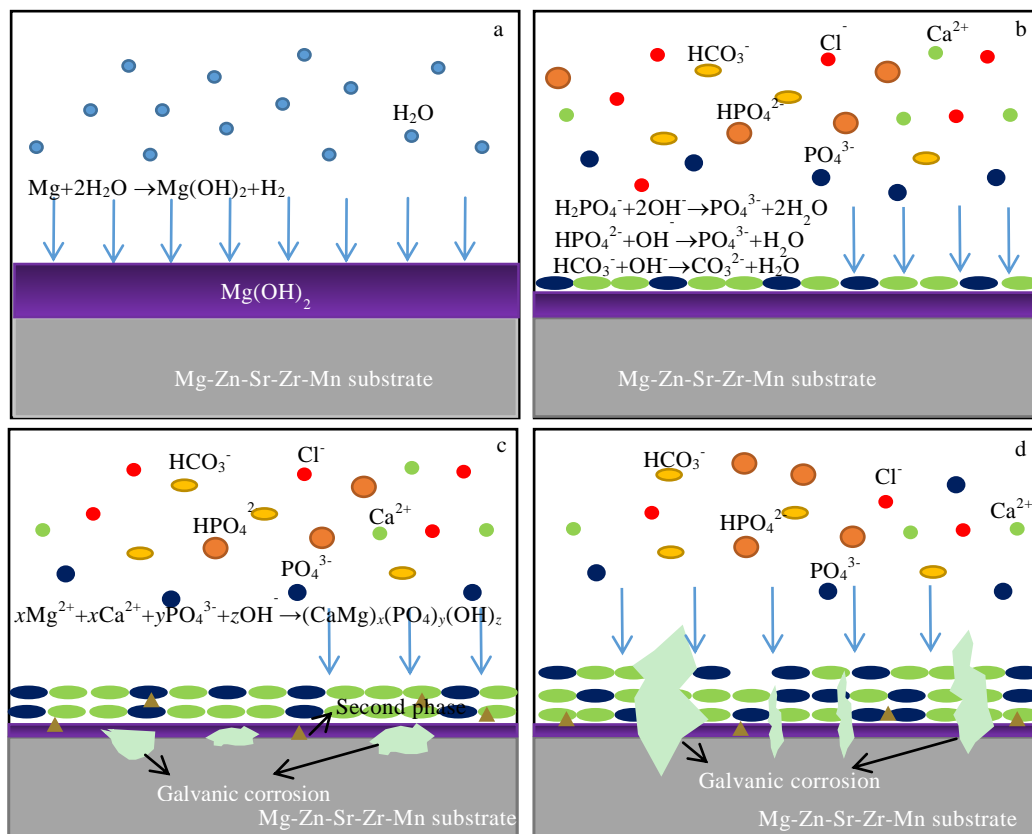


图 12 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金浸泡在 Hank's 溶液中的腐蚀示意图

Fig.12 Corrosion diagrams of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy immersed in Hank's solution

4 结 论

1) 随轧制形变量增大, 合金组织结构逐渐均匀,

晶粒尺寸显著细化, 合金电化学降解速率分别为 1.03、0.35 和 0.24 $mm a^{-1}$ 。这是由于晶粒尺寸、第二相和特征腐蚀产物层共同作用导致的结果。

2) 晶粒尺寸的降低会导致更多晶界的产生, 而晶粒的腐蚀优先于晶体的取向。因此, 更多的晶界会阻碍腐蚀的扩展, 并在腐蚀介质侵蚀过程中起到屏障作用。在此基础上, 晶粒细化会使合金表面产生更多的氧化膜形核点位, 促进氧化膜的快速生成。同时由于氧化膜的晶体结构与镁合金的结构不同, 会在氧化膜上引入较高的压应力, 从而减少氧化膜的开裂。

3) 合金中的第二相为电偶腐蚀提供了形核位点和扩展驱动力, 促进了电荷在腐蚀溶液与合金表面之间的交换, 从而减弱了合金的腐蚀抗性。热轧使析出相沿轧制方向拉长、破碎、重新分布, 且大量溶质原子溶入基体结构中, 减缓了合金内部电偶腐蚀密度和强度, 从而促进腐蚀的均匀发生, 减少点蚀现象产生。

4) 不同形变量的热轧态合金降解产物层均主要由 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $CaHPO_4$ 以及 HA 所组成, 其膜层致密程度及稳定性随形变量的增大而大幅度提升, 对基体起到明显的保护作用。因此, 去除腐蚀产物后, 低轧制形变量合金表面腐蚀严重, 而高轧制形变量合金并未在表面发现大尺度腐蚀坑及大面积的腐蚀区域, 整个表面相对平滑。

参考文献 References

- [1] Shi Huina(师慧娜), He Junguiang(贺俊光), Wen Jiuba(文九巴) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 3871
- [2] Chen Liansheng(陈连生), Zheng Yaqi(郑亚琪), Zhang Yuan(张源) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3375
- [3] Yang Y W, He C X, E D Y et al. *Materials and Design*[J], 2020, 188(5): 108 259
- [4] Zhang Y, Li J X, Li J Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 37
- [5] Zhang Y, Li J X, Li J Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 730: 458
- [6] Zhang Y, Li J X, Liaw P K et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769: 552
- [7] Cai C H, Song R B, Wen E D et al. *Materials & Design*[J], 2019, 182: 108 038
- [8] Li J X, Zhang Y, Li J Y et al. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2017, 34(2): 299
- [9] Xu Y Z, Li J Y, Qi M F et al. *Journal of Materials Science*[J], 2020, 55(3): 1231
- [10] Zhang Y, Li J Y, Liu Y et al. *Materials Characterization*[J], 2020, 165: 110 368
- [11] Liu Y, Zhang Y, Zheng R N et al. *Materials Characterization*[J], 2021, 174: 111 034
- [12] Cai C, Alves M M, Song R et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 66: 128
- [13] Yao Huai(姚怀), Xiong Yi(熊毅), Zha Xiaoqin(查小琴) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 1919
- [14] Anawati A, Hidayati E, Labibah H. *Materials Science and Engineering B*[J], 2021, 272: 115 354
- [15] He Y Q, Peng C Q, Feng Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 834: 154 344
- [16] Incesu A, Gungor A. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2020, 31(12): 123
- [17] Hanna A, Dakhouche A, Tirsatine K et al. *Metallurgical Research & Technology*[J], 2019, 116(1): 109
- [18] Gungor A, Incesu A. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(1): 241
- [19] Kwon J, Baek S, Jung H et al. *Corrosion Science*[J], 2021, 185: 109 425
- [20] Cui Hongwei(崔红卫), Min Guanghui(闵光辉), Liu Juncheng(刘俊成) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 273
- [21] Rong Li(荣莉), Nie Zuoren(聂祥仁), Liang Xiaopeng(梁霄鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3479
- [22] Liu Chongliang(刘崇亮), Quan Gaofeng(权高峰), Zhou Mingyang(周明扬) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2591
- [23] Cao F Y, Shi Z M, Song G L et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 98: 6
- [24] Zhou M R, Huang X S, Morisada Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 769: 138 474
- [25] Wang S D, Xu D K, Chen X B et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 92: 228
- [26] He Jin(何进), He Jianli(何建丽), Chen Fei(陈飞). *Forging & Stamping Technology*(锻压技术)[J], 2020, 45(6): 182
- [27] Liu Y, Cheng W L, Gu X J et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 18: 32
- [28] Wang B J, Xu D K, Cai X et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(2): 560
- [29] Xu R Z, Shen Y, Zheng J S et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 309: 490
- [30] Gui Z Z, Kang Z X, Li Y Y. *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 96: 831
- [31] Gao G J, Zeng M Q, Zhang E L et al. *Journal of Materials*

- Science and Technology*[J], 2021, 83: 161
- [32] Xin Y, Hu T, Chu P K. *Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7(4): 1452
- [33] Han G, Lee J Y, Kim Y C *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 63: 316
- [34] Ralston K D, Birbilis N. *Corrosion*[J], 2010, 66: 1
- [35] Ralson K, Birbilis N, Davies C. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(12): 1201
- [36] Liu J H, Han E H, Song Y W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 757: 356
- [37] Cubides Y, Zhao D X, Nash L *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(4): 1016
- [38] Feng B J, Liu G N, Yang P X *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 5: 43
- [39] Zhong L P, Wang Y J, Luo H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 780: 783
- [40] Bahmani A, Arthanari S, Shin K. *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2020, 813: 152
- [41] Chen L X, Blawert C, Yang J J *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108
- [42] Zeng R C, Sun L, Zheng Y F *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 79: 69

Effect of Rolling Shape Variation on Microstructure Characteristics and Degradation Performance for Mg-Zn-Sr-Zr-Mn Alloys

Zhang Yuan^{1,2}, Zheng Ruining¹, Liu Yun¹, Tian Yaqiang¹, Zhao Guanzhang¹, Wang Yanli², Chen Liansheng¹

(1. Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

(2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The influence mechanism of microstructure and film structure changes induced by the change of rolling shape variable on the degradation performance of hot-rolled magnesium alloy in physiological environment was studied by OM, XRD, SEM, static immersion and potentiodynamic electrochemical test. The results show that the degradation product layers of magnesium alloys with different rolling shape variables are mainly composed of Mg(OH)₂, MgCO₃, CaHPO₄ and HA. With the increase of rolling shape variable, the microstructure of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloy becomes uniform gradually, and the degradation rate decreases from 1.03 mm a⁻¹ to 0.24 mm a⁻¹. This is because with the increase of rolling shape variable, the matrix grain is significantly refined, resulting in more grain boundaries, hindering the expansion of corrosion cracks, and acting as a barrier in the corrosion process of corrosive medium. In addition, with the increase of rolling shape variable, the second phase in the alloy is broken and dispersed, which reduces the density and intensity of galvanic corrosion in the alloy, promotes the uniform occurrence of corrosion and reduces the pitting pit. Finally, hot rolling can improve the defects of the corrosion film, provide more nucleation points for the oxide film on the surface of the alloy, and reduce the cracking of the oxide film. The compactness and stability of the oxide film are greatly improved with the increase of rolling shape variable, and further slow down the infiltration of corrosion ions.

Key words: degradable biomedical magnesium alloys; rolling; microstructure; characteristics of membrane layer; degradation performance

Corresponding author: Tian Yaqiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, E-mail: tyqwylfive@163.com