

# 预拉伸形变对 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金降解行为的影响

张源, 郑瑞宁, 刘芸, 赵冠璋, 田亚强, 郑小平, 陈连生

(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)

**摘要:** 镁合金具有优异的生物相容性和独特降解性, 但在生理环境中的耐蚀性能较差, 严重制约了其在临床应用中的发展。使用预拉伸工艺制备 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 新型镁合金, 通过 XRD、OM 和 SEM 探究预拉伸形变量与显微组织、腐蚀速率和膜层形貌间的关系。结果表明: 随预拉伸形变量的增大 (2%、4%、6%), 合金晶粒尺寸被逐渐拉长, 孪晶数目逐渐增多, 析出相离散程度逐渐增大。4% 预拉伸合金由于适量孪晶的出现及析出相离散程度的增大, 增加了电偶腐蚀形核点位, 加速了合金表面均匀氧化产物的快速产生, 增大了合金极化电阻阻值; 3 种预拉伸合金电化学 ( $0.38$ 、 $0.25$ 、 $0.74 \text{ mm a}^{-1}$ ) 及失重速率 ( $2.85$ 、 $1.83$ 、 $5.88 \text{ mm a}^{-1}$ ) 均呈现先降低后升高的趋势。4% 预拉伸合金具有较高的耐蚀性证明适当的预拉伸变形能提高界面析出相的连续性, 阻碍腐蚀进程, 对合金耐蚀性能起到积极作用。而当预拉伸形变量继续增加, 产生大量位错, 创造氢扩散路径, 有利于氢富集, 导致合金耐蚀性下降。此外, 适当的预拉伸形变通过改变残余应力的重新分布, 提高腐蚀均匀性, 同时提高膜层致密性与连续性, 延缓腐蚀进程。

**关键词:** 医用镁合金; 预拉伸形变; 膜层降解; 膜层致密性; 腐蚀速率

**中图分类号:** TG146.22; TG178.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)03-1045-10

近年来, 镁合金因其优异的生物相容性、良好的生物可吸收性和适宜的弹性模量被视为最具有前景的生物医用材料之一<sup>[1-5]</sup>。镁合金的生物可吸收性消除了术后摘除植入物的需要, 也极大减轻了患者的经济负担、身体痛苦与精神压力<sup>[6-10]</sup>。但降解速率过快是当前制约镁合金广泛临床应用的缺点之一<sup>[11-15]</sup>。而且, 镁合金在人体内的快速降解会严重影响植入物周围微生物稳态平衡, 进而使人体产生炎症现象, 延缓组织愈合周期, 严重时威胁人体身体健康。因此, 如何有效调控镁合金降解速率是当前的瓶颈性问题。

为实现这一目标, 研究学者们通常采用微合金化来提高镁合金耐蚀性能。在先前的研究成果中发现<sup>[16-25]</sup>, Zn 是人体重要的微量元素之一, 是骨和软骨可选酶的辅助因子, 参与骨骼生长、新陈代谢过程, 其作为合金元素加入镁合金中, 可提高其腐蚀疲劳寿命。Sr 是人体中的一种微量元素, 具有改善合金显微组织和促进骨形成的作用, 但过多会导致晶间形成金属相, 进而恶化合金耐蚀性能。Zr 元素和 Mn 元素均可细化合金的晶粒, 提高合金的耐蚀性能, 但含量过

高会导致形成第二相, 促进腐蚀进程。因此, 本研究选择 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金作为实验原材料。此外, 预形变工艺和微合金化相结合可以更有效地调控镁合金晶粒度及微观组织结构, 从而起到调控降解速率的作用<sup>[26-32]</sup>。Zhong<sup>[33]</sup>等发现时效前进行挤压 (APE 处理) 可以有效地改变晶粒尺寸及析出相尺寸、形态, 在细化晶粒的同时, 消除了较大的块状析出相, 降低了合金电偶腐蚀倾向, 使其电化学腐蚀速率由  $6.33 \text{ mm a}^{-1}$  降低至  $4.58 \text{ mm a}^{-1}$ 。Ma 等<sup>[34]</sup>研究了等通道转角挤压预处理 (equal-channel angular pressing, ECAP) 对 AZ91D 镁合金耐蚀性能的影响。研究表明: 随着等通道转角挤压道次的增加, 合金的耐蚀性能逐渐提高。这是由于等通道转角挤压可使合金微观结构更均匀, 显著降低了  $\alpha$ -Mg 相的尺寸, 进而获得超细组织, 提高了镁合金的耐蚀性能。Zhang<sup>[35]</sup>等研究了预形变对镁合金耐蚀性能的影响。研究表明, 预形变可有效地溶解较粗的偏析相, 为溶质原子的扩散提供了更大的驱动力, 进一步提高了原子扩散能力, 从而提高了合金的性能。由此可见, 经预形变处理后的镁合

收稿日期: 2022-03-09

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); 唐山市科学技术研究与发展计划 (20130205b); 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

金，不仅可实现对合金内部晶粒度的控制，还可有效降低合金内部偏析程度，消除析出相块状结构，使表面析出更为均匀，进而降低合金内部电偶腐蚀倾向，使镁合金耐蚀性能得到有效改善<sup>[36-40]</sup>。尽管研究人员们深入探究了预形变镁合金的耐蚀性能<sup>[33-40]</sup>。但到目前为止，关于合金化元素对镁合金内部电偶腐蚀强度及密度影响的研究还较少，预拉伸形变量的变化对镁合金腐蚀产物膜层形成/破裂机制及合金动态降解行为的影响还未得到系统性的研究。

因此，本研究主要从经预拉伸形变后试样合金的组织形态（晶粒尺寸、孪晶数量及第二相形态）、膜层特征等角度出发，深入探究了预拉伸形变量与镁合金微观组织结构及耐蚀性能之间的内在关联，全面阐述了浸泡周期对预拉伸镁合金降解行为的影响规律，以期为医用镁合金的广泛应用提供理论基础。

### 1 实验

实验原材料为纯 Mg (99.99%)、纯 Zn (99.99%)、Mg-10%Mn 中间合金、Mg-25%Sr 中间合金以及 Mg-30%Zr(质量分数)中间合金。根据课题组前期合金熔化收得率经验可知，Mg 为 95%~97%，Zn 为 98%~99%，Zr 为 94%~96%，Mn 为 90%~92%，Sr 为 91%~93%。采用锯床将纯金属铸锭及中间合金切割为 200 g 左右的长条状并采用粗砂纸打磨除去表面氧化膜，随后将原材料按需配比及称重（每炉 1.5 kg），使用镁

合金熔炼炉（MRL-8）熔炼出 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金。由于镁化学性质活泼，整个熔炼过程在 SF<sub>6</sub> 和 N<sub>2</sub>（体积比为 1:6）的保护气氛中进行。首先将原材料加热至 720 °C，待纯镁铸锭完全融化后，除去表面浮渣，随后加热至 760 °C，并保温 30 min 使其他金属元素得到充分的扩散，最后将其浇铸在石墨模具中，浇铸过程在 680 °C 下进行。将材料表面用砂纸打磨后，采用直读光谱仪（ARL 4460）对其进行成分分析，检测 5 个点并取平均值作为合金的实际成分，其主要成分如表 1 所示。

在铸态试样心部位置进行取样，试样尺寸选取为 50 mm×200 mm×3 mm，随后将试样放置在加热炉中 460 °C 下固溶处理 24 h，经水冷淬火后，使用 SUNS-UTM5305 万能试验机在室温以 0.01 mm/min 的位移速率，将试样分别进行 2%、4% 以及 6% 的拉伸试验。随后将拉伸后的试样进行时效处理，处理温度为 200 °C，时间为 24 h（如图 1）。最后在预拉伸合金表面取样，利用 OM、SEM、浸泡实验及电化学实验等手段分析微观组织与膜层结构对医用镁合金降解性能的作用机制。

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.

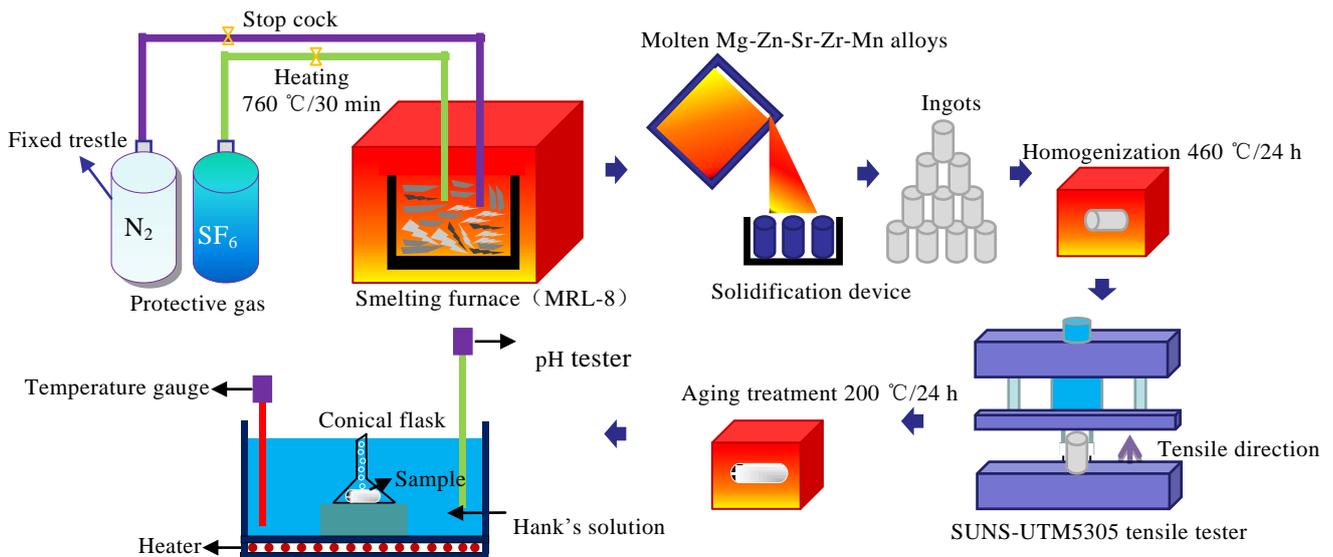


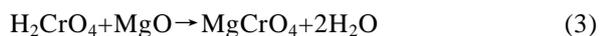
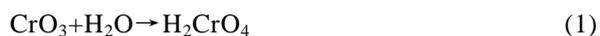
图 1 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金预拉伸及浸泡实验示意图

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

将试样在 400#、800#、1200#、1500#、2000#、3000# 和 5000# SiC 砂纸上依次打磨, 随后采用硝酸钾醇溶液 (体积分数为 20%) 将表面化学抛光至光亮无划痕后用乙醇冲洗并吹干。随后对合金进行刻蚀并用乙醇溶液冲洗表面, 冷风吹干, 腐蚀溶液为混合苦味酸溶液 (醋酸 10 mL、苦味酸 5 g、蒸馏水 10 mL 和乙醇 100 mL)。最后在光学显微镜 (Leica DM6M) 和聚焦离子束场发射扫描电镜 (Scios) 下进行显微组织观察。

将试样依次在 SiC 砂纸 (160#、400#、800#、1500#、2500#、3000#) 上机械研磨至光滑无划痕, 随后使用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX2500PC) 分析合金相组成, 使用 Cu K $\alpha$  辐射, 设置扫描速度 10 %/min。

为了模拟真实的人体内环境, 所有试样浸泡之前均需用 SiC 砂纸研磨至 4000 目, 随后利用超声波以及乙醇冲洗, 待干燥后随 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<sup>-2</sup>)。将溶液利用水浴锅加热至广口瓶内温度计显示 37 °C。整个浸泡周期内维持溶液温度恒定不变, 待浸泡试验结束后用冷风吹干并对其表面产物进行组分鉴定。失重试验包括观察降解形貌及测定降解速率。浸泡前利用电子天平记录试样初始质量  $m_1$ 。然后将试样分别在 Hank's 溶液中浸泡不同时间 (3、5、10 d), 每隔 24 h 更换 1 次模拟体液。试样取出后将表面用乙醇冲洗, 待干燥后采用 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 XRD 分析。整个试验过后, 利用煮沸的 CrO<sub>3</sub> 和 AgNO<sub>3</sub> 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, 并最后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)<sup>[41]</sup>衡量其在 Hank's 溶液中的浸泡降解速率( $R$ )为:

$$R = K\Delta W / (ATD) \quad (5)$$

式中,  $K$  为常数,  $8.76 \times 10^4$ ;  $\Delta W$  为浸泡前后的质量变化, g;  $A$  为试样与溶液的接触面积, cm<sup>2</sup>;  $T$  为浸泡时间, h;  $D$  为材料密度, g cm<sup>-3</sup>。

为了保证实验的准确性, 所有试样的电化学试验均在 CORRTTEST CS2350 三电极电化学工作站上进行。反电极为金属铂片, 参比电极为饱和甘汞, 工作电极为暴露面积 1 cm<sup>2</sup> 的样品。试验前所有样品均在 SiC 砂纸上研磨至 2500 目, 腐蚀介质选择为 Hank's 溶液。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。将样品放置在电解液中 15 min 获得一个相对稳定的开路电位, 以 1 mV/s 的扫描速率进行测试, 扫描范围为 -0.6 ~ 0.6 V (相对于  $E_{\text{OCP}}$ )。随后在 100 kHz~100 mHz 的频率范围内, 以 10 mV 的扰动信号进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测量。使用 ZsimpWin 软件拟合测试结果, 并根据公式(6)<sup>[42]</sup>计算电化学降解速率。

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

式中,  $P_i$  为电化学腐蚀速率 (mm a<sup>-1</sup>);  $I_{\text{corr}}$  为腐蚀电流密度 (mA cm<sup>-2</sup>)。

## 2 实验结果

### 2.1 预拉伸形变量对合金微观结构的影响

图 2a~2c 为 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 镁合金经不同预拉伸形变量后合金的光学组织。由图 2a~2c 可以看出, 经预拉伸形变后合金的呈现多晶  $\alpha$ -Mg 固溶体组织, 并伴有分布在晶界处共晶相。晶粒沿拉伸方向明显发生了伸长, 在合金表面存在大量孪晶的产生, 且随着形变量的增加, 合金内孪晶数量逐渐增多且晶粒变形程度更为显著。图 2d~2f 为预拉伸形变合金的 SEM 组织。3 种预拉伸合金都由粗大晶粒组成, 并伴有共晶相。这些共晶相生长为粗大链状结构, 主要沿晶界分布, 并随着预拉伸形变量的增加, 共晶相被拉长, 尺寸变大, 由点状分布转变为连续链状和条状分布。

随预拉伸形变量增加,  $\alpha$ -Mg 晶粒尺寸变小, 共晶相尺寸变大。这是由于预拉伸可储存更多的应变能, 增强了结晶形核的驱动力, 使晶粒细化均匀, 但同时会导致晶粒长大及再结晶驱动力也会越来越大<sup>[43]</sup>, 因此, 晶粒尺寸细化程度较低。对于共晶相, 由于预拉伸形变量的增加, 会使晶粒内部的位错密度增加, 位错在位错核心区域的扩散活化能较低, 可作为溶质原子快速扩散的途径<sup>[44]</sup>, 促进其向共晶相偏聚扩散。由图 2d~2f 可观察到晶界处第二相由点状转变为连续条状分布。这是由于随着预拉伸形变量增加, 析出相在位错处的形核功不断降低, 提高了析出相形核率。此外, 由图 2 可明显观察到孪晶数量随预拉伸形变量的提高明显增加, 尺寸显著减小。这是由于在塑性形变过程中, 除位错之外, 孪晶对协调塑性变形也起到至关重要的作用。孪晶长大是通过基面滑移实现的, 条状第二相相较于点状第二相对滑移具有更强的阻碍作用, 可以有效的阻止孪晶长大。

### 2.2 预拉伸形变量对合金降解性能的影响

图 3 为 2%、4%、6% 预拉伸合金在 Hank's 溶液中的极化曲线。在极化曲线中, 由阴极分支拟合出的数据结果如表 2 所示, 3 种预拉伸合金的腐蚀电流密

度分别为 14.79、10.96 和 32.31  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。从表中可以看出，随着预拉伸形变量的增加，合金的腐蚀电流密度呈现出先降低后升高的趋势。经公式(6)可计算出不同的预拉伸形变量合金在 Hank's 腐蚀溶液中的降解速率分别为 0.38、0.25 以及 0.74  $\text{mm a}^{-1}$ 。可以发现 4%

预拉伸试样具有最低的降解速率，这与其表面生成了较为致密的钝化产物膜有关。钝化膜可以起到更好的保护镁合金基体的作用，从而抑制腐蚀过程中的阴极动力学，防止腐蚀离子的渗入，从而提高了镁合金的耐蚀性能。

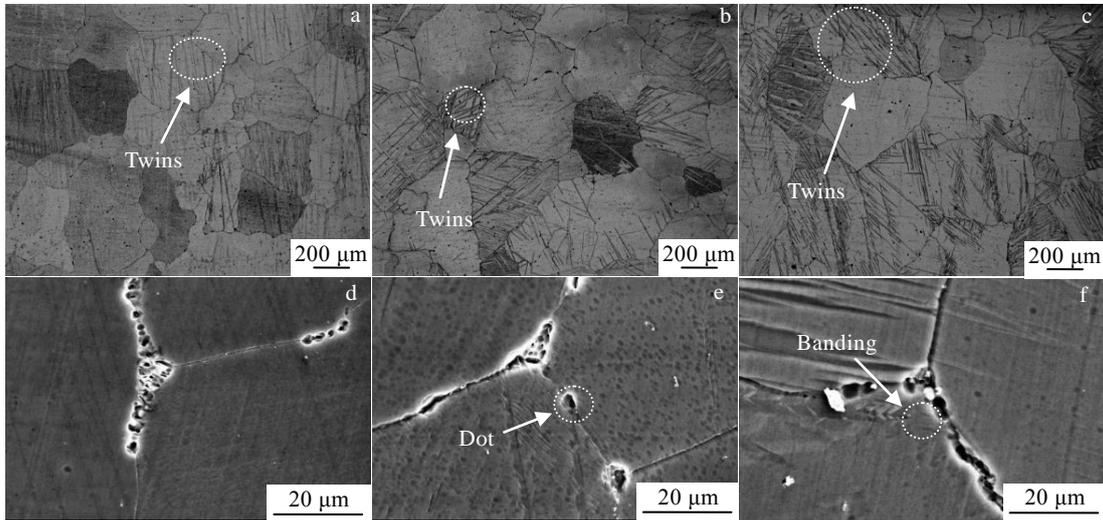


图 2 不同预拉伸形变合金 OM 和 SEM 组织

Fig.2 OM (a-c) and SEM microstructures (d-f) of alloys with different pre-stretching deformations: (a, d) 2%, (b, e) 4%, and (c, f) 6%

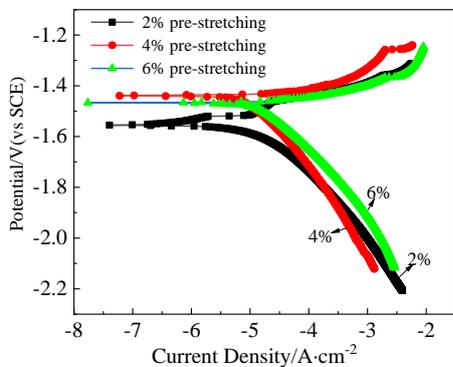


图 3 2%、4%及 6%预拉伸形变合金在 Hank's 溶液中的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of 2%, 4% and 6% pre-stretched alloys in Hank's solution

表 2 极化曲线相对应的拟合结果

Table 2 Fitting results of polarization curves

Pre-stretching deformation/%	$\beta_c/\text{-mV decade}^{-1}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Corrosion rate/ $\text{mm a}^{-1}$
2	-4.22	14.79	0.38
4	-3.90	10.96	0.25
6	-3.31	32.31	0.74

图 4 为不同预拉伸形变态 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 镁合金在模拟体液环境下的电化学阻抗谱测试结果。在电化学测试过程中镁基体作为工作电极，当基体镁与电解液接触时，界面迅速发生腐蚀反应，并产生游离的  $\text{Mg}^{2+}$ ，这与电荷转移电阻相对应。根据阻抗谱高频阶段结果，3 种合金的  $R_{\text{ct}}$  数值依次表现为 4% 预拉伸 > 2% 预拉伸 > 6% 预拉伸，其中 4% 的预拉伸形变镁合金表现出最高的阻抗模值，同时结合电化学极化测试的结果，进一步表明 4% 预拉伸形变合金具有最佳的耐蚀性能。

另外一方面，随着镁合金基体的溶解和 Cl 在合金表面的扩散，导致腐蚀产物在镁合金表面动态析出与破裂，进而形成疏松多孔腐蚀产物层结构。腐蚀产物膜层在保护基体结构的同时，阻碍了侵蚀性离子在合金表面的扩散，这与电化学阻抗图谱中的低频阶段相对应。通过阻抗谱对应纵坐标数值对比，同样验证了 4% 预拉伸形变镁合金具有更高耐蚀性能，与其表面生成了更为致密的氧化物/氢氧化物产物层有关<sup>[45]</sup>。通常我们在实验过程也可通过极化电阻  $R_p$  衡量合金在腐蚀介质中的降解性能，极化电阻可以根据公式(7)来进行计算<sup>[46]</sup>：

$$R_p = R_{\text{ct}} + R_L + R_f \quad (7)$$

由于本试验中并无感抗弧的产生，因此并无感应电阻， $R_p$  主要受  $R_{\text{ct}}$  和  $R_f$  2 个共同作用的影响。经计算 3 种预拉伸形

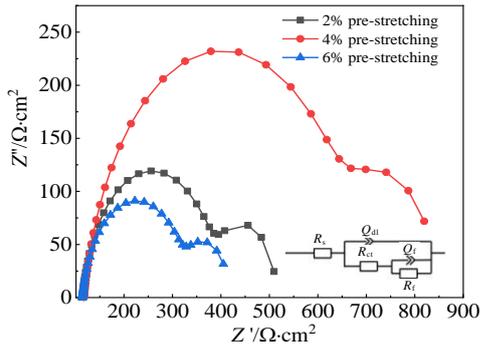


图 4 2%、4% 及 6% 预拉伸形变合金电化学阻抗谱测试及对应的拟合电路

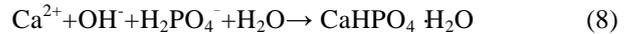
Fig.4 EIS and the corresponding fitting circuit of 2%, 4% and 6% pre-tensile deformation alloys

变量镁合金的  $R_p$  数值同样表现为: 4% 预拉伸 > 2% 预拉伸 > 6% 预拉伸合金。综合表明 4% 预拉伸合金在腐蚀溶液 (Hank's) 中具有最高的腐蚀抗性。

图 5 分别代表了不同预拉伸形变量处理后的合金浸泡在 Hank's 溶液中 3、5、10 d 后的腐蚀形貌。由于晶界处偏析的存在, 合金发生的腐蚀类型主要为晶间腐蚀。由图 5 可知, 3 种预拉伸形变量镁合金的降解产物随浸泡周期的延长而逐渐增多, 但其在合金表面的分布程度及致密程度却存在着显著的差异。所有试样在 3 d 的浸泡过程中均显示出数量较少的簇状降解产物。但相比之下, 不同预拉伸形变后的合金腐蚀特征却存在着较大差异。6% 预拉伸形变量合金表面腐蚀较为严重, 腐蚀产物较多, 且局部出现块状结构的降解产物。而其它 2 种预拉伸形变量合金的腐蚀程度较轻, 腐蚀产物分布较为均匀。当浸泡时间增至 5 d 时, 4% 预拉伸合金仍展现出均匀致密的腐蚀产物层结构, 而其它 2 种合金均出现了覆盖不完整区域。随预拉伸量的增加, 可明显发现 6% 预拉伸合金腐蚀产物出现局部块状结构, 合金表面膜层致密程度显著降低, 表面出现疏松的氧化产物层结构, 不能有效地保护合金基体。

当浸泡周期到达 10 d 后, 3 种预拉伸合金试样表面降解产物层差异更加明显, 2% 以及 4% 预拉伸合金仍展现出较均匀致密的膜层结构 (4% 预拉伸合金降解产物更多且致密)。而 6% 预拉伸合金表面虽产生大量的腐蚀产物, 但腐蚀产物相比之前更加疏松, 且存在孔洞等缺陷, 这些孔洞可作为腐蚀介质进入基体的特殊通道, 使合金更易发生点蚀行为。随着腐蚀的扩散, 极易造成合金发生局部腐蚀。图 6 为 3 种预拉伸合金在腐蚀溶液中浸泡 10 d 后腐蚀产物的 XRD 图谱。XRD 图谱显示, 除  $Mg(OH)_2$  外,

还有少量  $CaHPO_4$  的产生, 这主要是由于 Hank's 溶液中  $H_2PO_4^-$  和溶液中游离的  $Ca^{2+}$  及  $OH^-$  离子发生结合, 生成磷酸盐沉淀沉积到镁合金表面, 其具体反应如公式(8)所描述:



此产物的产生可更加有效的修复合金表面不稳定的膜层结构, 提高合金在腐蚀介质中的腐蚀抗性。

不同预拉伸形变合金浸泡在 Hank's 溶液中 3、5、10 d 后去除降解产物层的形貌如图 7 所示。浸泡初期 (3 d), 2% 预拉伸试样表面出现大量点蚀坑, 但整体分布较均匀。随着预拉伸形变量的升高, 4% 预拉伸试样腐蚀程度加深, 但整体仍以均匀腐蚀为主。当合金预拉伸量增至 6% 时, 可明显发现镁合金表面腐蚀程度相对严重, 合金表面除产生点蚀坑外, 还出现了局部腐蚀特征。随着浸泡时间的进一步延长, 5 d 后仅 4% 预拉伸合金呈现出均匀腐蚀特征, 其表面相对平坦。2% 以及 6% 预拉伸形变量合金表面腐蚀程度却逐渐严重, 均出现局部腐蚀特征, 其中 6% 预拉伸合金最为严重。当浸泡周期增至 10 d 后, 2% 及 6% 预拉伸合金表面局部腐蚀特征更加显著, 且均存在部分点蚀坑。6% 预拉伸合金表面显现出更为严重的腐蚀行为, 合金表面出现少量微观孔洞, 而 4% 预拉伸合金表面腐蚀形貌相对均匀, 此现象进一步证实了膜层分析结果。4% 预拉伸形变合金形成了更加致密、完整的腐蚀产物层, 可有效地阻碍腐蚀介质的入侵, 保护了合金基体免受外界有害离子的侵蚀, 从而促使合金表面显现出更加均匀的腐蚀特征。利用公式(5)计算出 3 种预拉伸状态下合金在 Hank's 溶液中浸泡 10 d 后的失重速率, 它们分别为 2.85、1.83、5.88  $mm a^{-1}$ , 整体变化趋势与电化学结果相同。这表明 4% 预拉伸形变量合金由于表面膜层致密层度更高, 完整性更强, 从而导致其膜层结构具有更高的保护性, 防止了有害离子于表面膜层处的形核, 降低了表面膜层开裂几率, 大幅提高了合金的腐蚀抗性。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 预拉伸形变量对镁合金降解性能的影响机制

通过对不同预拉伸形变量镁合金晶粒尺寸、析出相形态、腐蚀形貌的观察以及失重试验、电化学试验所得的 3 种预拉伸形变量镁合金降解速率进行对比及分析, 指出了随着预拉伸形变量的增加, 合金材料的耐蚀性能呈现出先增强后降低的趋势。产生此现象的具体原因如下所示:

孪晶数量是影响预拉伸形变镁合金耐蚀性能的主要因素之一。随着预拉伸形变量增加, 第二相由连续

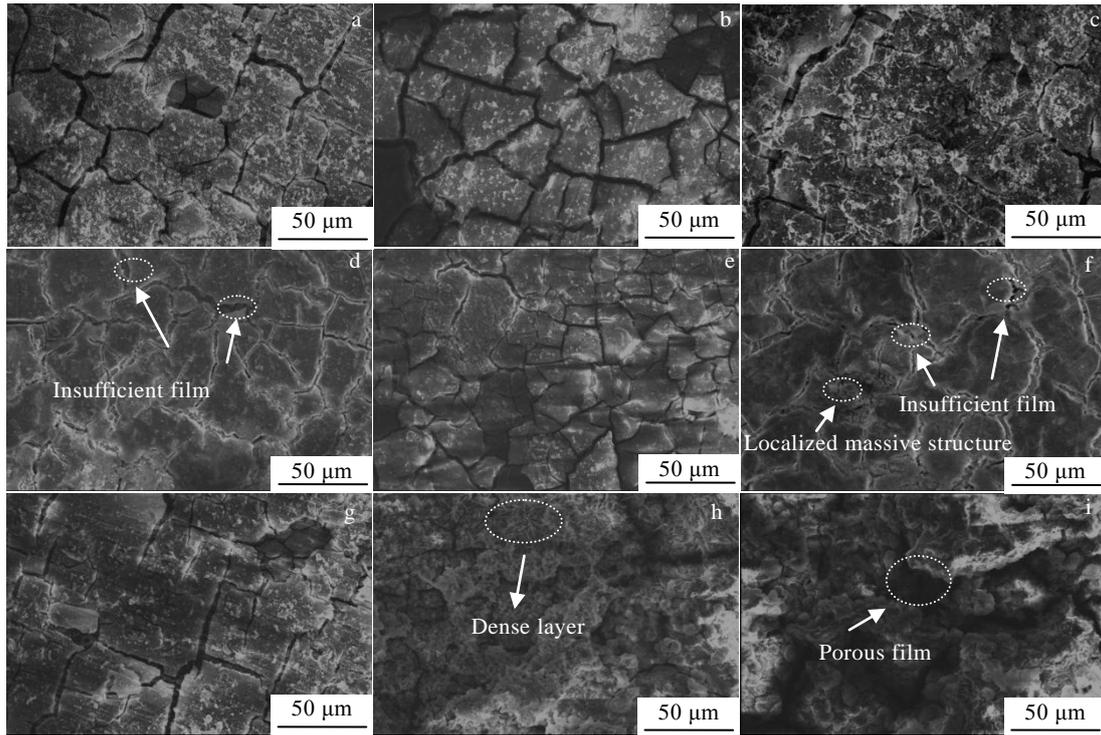


图 5 不同预拉伸合金浸泡在 Hank's 溶液中 3、5、10 天后的腐蚀形貌

Fig.5 Corrosion morphologies of different pre-stretched alloys soaked in Hank's solution for 3, 5 and 10 d: (a, d, g) 2%, (b, e, h) 4%, and (c, f, i) 6%

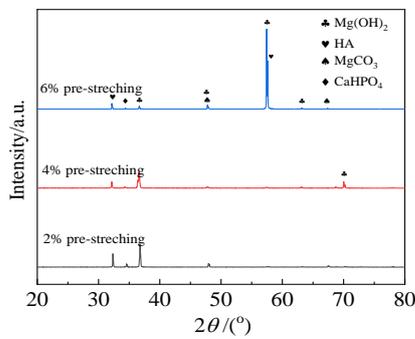


图 6 2%、4%、6% 预拉伸合金在 Hank's 溶液中浸泡 10 d 后腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of corrosion products of 2%, 4% and 6% pre-stretched alloys immersed in Hank's solution for 10 d

分布在晶界向半连续（断续）分布在晶界处转变，孪晶数量也随之增加。由于孪晶数目的增多以及析出相离散程度的增加，导致合金腐蚀进程中主导地位出现了改变，腐蚀速率呈现出先减小后增大的趋势。正如图 7 所示，2% 预拉伸试样表面出现大量点蚀坑，当合金预拉伸量增至 6% 时，可明显发现合金的腐蚀程度

相对严重，合金表面除产生点蚀坑外，还出现了局部腐蚀特征。在不同预拉伸形变量镁合金中，只有 4% 预拉伸形变量的试样呈现出均匀腐蚀特性，降解性能更为优异。产生上述现象的原因为：当预拉伸形变量达到 4% 以上时，孪晶在整个腐蚀进程中占据主导地位，孪晶与基体之间存在着明显的微电偶现象，而孪晶数目的增多可以有效地加速镁合金表面氧化膜的产生，进而增强了电荷之间的传递阻力，改善镁合金耐蚀性能。因此，相较于 2% 预拉伸形变量镁合金，4% 预拉伸形变量镁合金表面可以更快的形成氧化产物膜，阻碍侵蚀性离子与镁合金基体相互接触，从而极大地降低了合金的点蚀倾向，促进其均匀腐蚀，有效地减缓了腐蚀进程，从而提高了预拉伸形变镁合金的耐蚀性能。

但是，6% 预拉伸镁合金的降解速率要高于 2% 预拉伸镁合金的降解速率。这是由于对于 6% 预拉伸合金而言，过多的腐蚀产物层在合金表面的产生易导致合金表面膜层得到破坏，局部降解和分层剥落现象逐渐明显。由于 6% 预拉伸镁合金表面的腐蚀膜层较多，膜层之间存在着应力差，易导致膜层的破裂。此现象的产生打破了膜层与腐蚀介质之间的离子交换平衡以

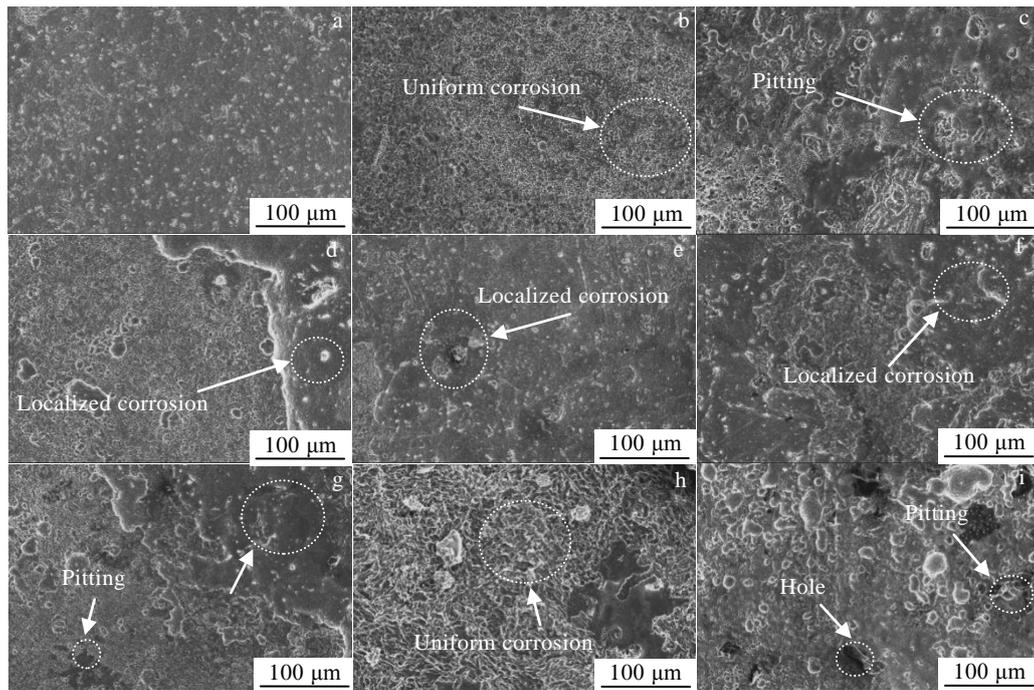


图7 不同预拉伸合金浸泡在 Hank's 溶液中 3、5、10 d 去除腐蚀产物后的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphologies after removing corrosion products of different pre-stretched alloys immersed in Hank's solution for 3, 5 and 10 d: (a, d, g) 2%, (b, e, h) 4%, and (c, f, i) 6%

及膜层与基体之间的电荷传递平衡,从而在一定程度上破坏了膜层的自我修复性,导致合金的耐蚀性能被进一步的破坏。正如图 5 所示,4%预拉伸镁合金相比 6%预拉伸镁合金表面膜层展现出更高的致密性和更加良好的完整性。因此,相比之下 4%预拉伸镁合金在 Hank's 溶液中展现出了更良好的降解性能。

此外,预拉伸形变处理增加了位错密度,从而引入孪晶,维持晶粒尺寸不变,因此晶粒尺寸对腐蚀的影响作用几乎不变。但位错作为腐蚀反应产生氢气的快速扩散路径,会促进氢富集现象的出现,进而削弱合金耐蚀性能<sup>[36, 39]</sup>。预拉伸形变的残余应力促进了钝化膜破裂,使侵蚀性离子与基体接触,产生阳极溶解现象。但预拉伸形变可改变残余应力在试样上的分布,为点蚀的萌生提供更加均匀的形核点位,促进均匀腐蚀形貌的生成,与均匀的降解形貌一致(如图 7b、7e、7h 所示),可以提高合金的腐蚀均匀性。由此可见,在预拉伸形变量大于 4%时,合金的位错密度增加,易发生点蚀现象,当点蚀出现后便快速的扩展长大,进而降低了合金的耐蚀性能,此现象与电化学阻抗试验结果一致。此外,6%预拉伸形变量镁合金的腐蚀产物相比之前更加疏松,且会有孔洞的产生,这些孔洞可作为腐蚀介质进入基体的特殊通道,使合金更易发

生点蚀行为。随着腐蚀的扩散,极易造成合金发生局部腐蚀,进而降低合金的耐蚀性能。

### 3.2 合金的降解进程

根据对预拉伸形变 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金微观组织、表面腐蚀形貌、腐蚀膜层结构以及氧化产物膜形成/破裂机制的分析,并对其腐蚀进程进行了分析(见图 8)。

首先,在腐蚀开始阶段, Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金与腐蚀介质之间会形成一个相接触的界面( $R_{ct}$ )。随着浸泡时间的延长,合金在该界面处形成了具有保护性的降解产物膜。对于预拉伸形变镁合金而言,由于此时的孪晶数目较少,基体与析出相之间的微电偶腐蚀在整个腐蚀进程中占据主导地位,会在合金表面局部形成点蚀坑,推进腐蚀进程。

在腐蚀初期,首先试样表面会形成腐蚀膜层,随后由于第二相和基体电位不同,会发生电偶腐蚀,产生腐蚀萌生现象(如图 8a 所示),形成微小腐蚀坑。随腐蚀时间的增加,腐蚀萌生点位扩展,逐渐形成了均匀的腐蚀形貌(如图 8b 所示)。紧接着由于析出相的尺寸较大,其周围的  $\alpha$ -Mg 基体优先发生溶解,且由于腐蚀产物与基体之间的结合力较弱,会造成析出相的脱落,进而破坏氧化膜层的结构,在合金表面会形成腐蚀通道,使  $Cl^-$  离子穿过腐蚀通道接

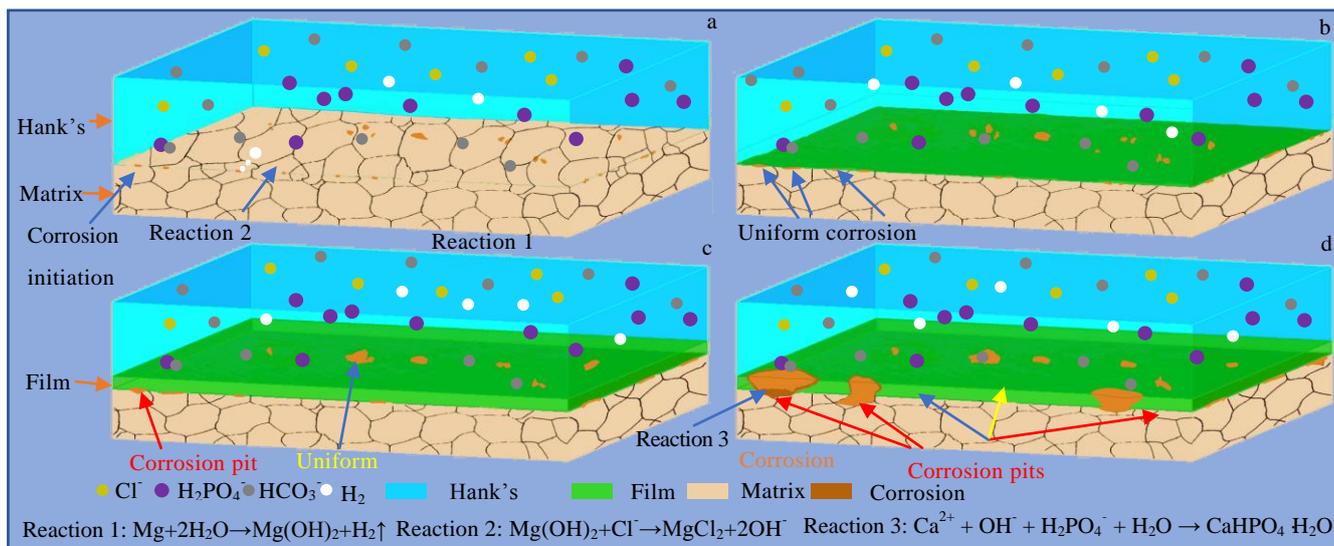


图 8 Mg-Zn-Sr-Zr-Mn 合金在 Hank's 溶液中的腐蚀机制示意图

Fig.8 Schematic diagrams of corrosion mechanism of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloys in Hank's solution

触基体，并持续腐蚀基体，导致腐蚀坑持续向基体扩展。

随着合金腐蚀进程的进一步推进，由于 Cl<sup>-</sup>在表面缺陷处的形核，这些点蚀坑会在镁合金表面持续的扩大、扩散，逐渐促使合金发生局部腐蚀行为，破坏合金的耐蚀性能（如图 8c、8d 所示）。因此，相比于 2% 及 6% 预拉伸镁合金，4% 预拉伸镁合金腐蚀较为均匀，点蚀坑较少，腐蚀产物膜的致密性及完整性更好，从而具备更优异的耐蚀性能。

### 4 结 论

1) 随预拉伸形变量的增加（2%、4%、6%），合金晶粒尺寸沿拉伸方向被略微拉长，孪晶数目逐渐增多，析出相离散程度增大。但析出相类型与时效态合金相同，均为 α-Mg、Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 及 Mg-Zn 相。

2) 随预拉伸形变量的增加，3 种预拉伸量合金的腐蚀电流密度（14.79、10.96、32.31 μA·cm<sup>-2</sup>）先降低后升高，3 种预形变合金的电化学降解速率分别为 0.38、0.25、0.74 mm a<sup>-1</sup>。其中，4% 预拉伸合金具有最佳的降解性能。

3) 与 2% 与 6% 预拉伸合金疏松的表面腐蚀产物相比，更为均匀致密的膜层结构是 4% 预拉伸合金腐蚀性能优异的原因之一。合金的降解产物主要包含 Mg(OH)<sub>2</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaHPO<sub>4</sub> 以及 HA。去除腐蚀产物后，4% 预拉伸合金表面呈现均匀腐蚀特征。而 2% 与 6% 预拉伸合金表面均呈现局部腐蚀特

征，后者更为严重。3 种合金失重速率分别为 2.85、1.83、5.88 mm a<sup>-1</sup>。

4) 在适当的预拉伸形变过程，应力的重新分布和均匀的点蚀萌生位置促进均匀致密腐蚀膜层的生成，提高合金耐蚀性能。当预拉伸形变量继续增加，大量纠缠的位错极大提升点蚀发生概率，使合金耐蚀性降低。

### 参考文献 References

[1] 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

[2] Yao Huai(姚怀), Xiong Yi(熊毅), Zha Xiaojin(查小琴) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 1919

[3] Li J L, Qin L, Yang K et al. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020, 36: 190

[4] Yang Y W, He C X, E D Y et al. *Materials and Design*[J], 2020, 188(5): 108 259

[5] Bairagi D, Mandal S. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 10(3): 627

[6] Liu D X, Yang D L, Li X L et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2019, 8(1): 1538

[7] Zheng Z R, Zhao M C, Tan L L et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 386: 125 456

[8] Lin J Z, Chen W D, Tang Q Q et al. *Surfaces and*

- Interfaces*[J], 2021, 22: 100 805
- [9] Peng F, Zhang D D, Liu X Y *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(5): 1471
- [10] Wei X, Li Z C, Liu P D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 824: 153 832
- [11] Wang Z, Wang X Y, Pei J *et al. Biomaterials*[J], 2020, 247: 119 962
- [12] Wu Y F, Wang Y M, Tian S W *et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2020, 190: 110 901
- [13] Xia Q X, Li X, Yao Z P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 409: 126 874
- [14] Wang Z X, Xu L, Zhang J W *et al. Frontiers in Materials*[J], 2020, 10: 190
- [15] Ghafarzadeh M, Kharaziha M, Atapour M. *Progress in Organic Coatings*[J], 2021, 161: 106 495
- [16] Khan S A, Miyashita Y, Mutoh Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 420(1-2): 315
- [17] Li Yanan(李亚楠), Nie Kaibo(聂凯波), Deng Kunkun(邓坤坤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1425
- [18] Zhou X J, Yao Y, Zhang J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 794: 139 934
- [19] Xia X, Zhang K, Ma M L *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2020, 38(10): 1119
- [20] Zhang J Y, Jiang B, Yang Q S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 849: 156 619
- [21] Tang H Y, Wang F, Li D *et al. Materials Letters*[J], 2020, 264: 127 285
- [22] Mao L, Zhu H W, Chen L *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 6409
- [23] Zengin H, Turen Y. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(3): 640
- [24] Luo Y F, Deng Y L, Guan L Q *et al. Materials & Design*[J], 2020, 186: 108 289
- [25] Cui L Y, Liu H P, Zhang W L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(11): 1263
- [26] Wang Q F, Du W B, Liu K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 581: 31
- [27] Sun J P, Xu B Q, Yang Z Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 817(15): 1 452 688
- [28] Zhang X B, Yuan G Y, Mao L *et al. Materials Letters*[J], 2012, 66(1): 209
- [29] Yang Z Q, Ma A B, Xu B Q *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 187(15): 109 517
- [30] Xu Y Z, Li J Y, Qi M F *et al. Journal of Materials Science*[J], 2019, 55(3): 1231
- [31] Liu K, Liu J X, Li S B *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(5): 890
- [32] Wang Huamin(王华敏), Qin Guohua(秦国华), Lin Feng(林锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1239
- [33] Zhong L P, Wang Y J, Luo H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 780: 783
- [34] Ma A B, Lu F M, Zhou Q *et al. Corrosion of Magnesium Alloys*[J], 2016, 6(12): 308
- [35] Zhang C C, Wang C, Zha M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 719: 132
- [36] Luo Y F, Deng Y L, Guan L Q *et al. Materials & Design*[J], 2020, 186(15): 108 289
- [37] Bazhenov V E, Li A V, Komissarov A A *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(4): 1428
- [38] Qiao Xueyan(乔雪岩), Yu Kun(余琨), Chen Liangjian(陈良建) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 773
- [39] Liu Y, Cheng W L, Gu X J *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(5): 1656
- [40] Guo F, Zhang D F, Yang X S *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(1): 14
- [41] Gao G J, Zeng M Q, Zhang E L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 83: 161
- [42] Cao F Y, Shi Z M, Song G L *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 76: 60
- [43] Tian Yu(田宇), Jiang Bo(姜波), Yi Danqing(易丹青) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2019, 31(2): 225
- [44] Lin L H, Liu Z Y, Zhuang W W *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 160: 110 129
- [45] Li L, Wang T, Wang Y *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(2): 499
- [46] Cheng W L, Ma S C, Bai Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 945

## Effect of Pre-stretching Deformation on Degradation of Mg-Zn-Sr-Zr-Mn Alloy

Zhang Yuan, Zheng Ruining, Liu Yun, Zhao Guanzhang, Tian Yaqiang, Zheng Xiaoping, Chen Liansheng

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

**Abstract:** Magnesium alloys own excellent biocompatibilities and unique degradation characteristics. However, the poor corrosion resistance in physiological environment seriously restricts its development in clinical applications. Mg-Zn-Sr-Zr-Mn alloys were prepared by pre-tensile process. The relationship between the microstructure, corrosion rate and film layer morphology and the pre-tensile type variables was investigated by XRD, OM and SEM. The results show that with the increase deformation of pre-stretching, the grain sizes are gradually elongated, the numbers of twins are increased, and the dispersion degrees of precipitated phases gradually increase. The corrosion rate of the three pre-stretching alloys in electrochemical ( $0.38, 0.25, 0.74 \text{ mm a}^{-1}$ ) and mass loss ( $2.85, 1.83, 5.88 \text{ mm a}^{-1}$ ) both decreases firstly and then increases. Therein, the 4% pre-stretching alloy has high corrosion resistance, which indicates that appropriate pre-tensile deformation can improve the continuity of the precipitated phase at the interface, hinder the corrosion process, and play a positive role in the corrosion properties of the alloys. However, when the pre-tensile deformation continues to increase, a large number of dislocations will be generated and hydrogen diffusion path will be created, which is conducive to hydrogen enrichment and leads to the decrease of corrosion resistance. Moreover, appropriate pre-tensile deformation can improve the corrosion uniformity, densification and continuity of the film-layer, and delay the corrosion process by changing the redistribution of residual-stress.

**Key words:** medical magnesium alloy; pre-stretching deformation; film degradation; film density; corrosion rate

---

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, Tel: 0086-315-8805420, E-mail: tyqwylfive@163.com