

热处理对生物用稀土 Mg-Zn 合金性能的影响

周嘉欣, 张倩倩, 胡传绪

(大连大学机械工程学院, 辽宁大连 116622)

摘要: 通过合金化, 制备了一种新型的 $Mg_{95}Zn_2Nd_{0.5}Y_1Zr_{0.5}Ca_1$ 合金, 并对合金进行热处理。采用OM、SEM和EDS分析合金的微观组织, 使用电子拉伸试验机、维氏硬度计分析合金微观组织对力学性能的影响。通过浸泡试验, 分析热处理对合金耐蚀性能的影响。结果表明: 合金元素的存在, 细化了合金的晶粒尺寸, 热处理使铸态合金的晶粒尺寸发生一定的长大, 组织均匀, 合金元素的溶入能够改善含Ca镁合金的塑性, 有利于其综合性能的提高。由于晶内第二相的溶入, 热处理能显著提高合金的耐蚀性能, 腐蚀速率降为铸态合金的一半左右, 利于促进合金的实际应用。

关键词: 镁合金; 稀土; 热处理; 耐蚀性

作者简介:

周嘉欣(2002-), 女, 本科, 主要研究方向为镁合金材料的合金化理论及新材料开发。E-mail: 1319545616@qq.com

通讯作者:

张倩倩, 女, 讲师, 博士。电话: 15566803316, E-mail: zqq2118@163.com

中图分类号: TG146.2;
TG151.1

文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2023)10-1311-06

基金项目:

辽宁省大学生创新创业计划项目(S202211258073); 大连大学“学科建设专项——学科交叉项目”(DLUXK-2023-QN-011)。

收稿日期:

2023-02-02 收到初稿,
2023-07-20 收到修订稿。

近年来, 生物医用镁合金的研究开发在生物医用金属材料中迅猛发展, 与镁合金优良的生物医用性能密不可分。镁合金具有比强度高、比刚度高, 生物相容性和可降解性好等特点^[1]。然而镁合金的耐腐蚀性较差, 导致力学性能提前失效等问题^[2], 限制了其在生物医学临床领域的应用。

镁合金中加入稀土元素, 可以起到细化晶粒、改善组织形态, 在热处理过程中起到固溶强化和沉淀强化的作用, 是提高镁合金力学性能和耐蚀性能的有效方法之一。Mg-YREZr合金是一种典型的Mg-RE类合金, 具有良好的综合力学性能和较高的耐蚀性, 进一步控制降解速率、研究生物学行为依然是拓展其临床应用范围所面临的主要问题^[3]。Zn的添加能够降低镁合金的层错能, 使Mg-Zn合金的强度以及塑性随着Zn含量的增加而增加^[4]。YuncangLi等^[5]同时对含Ca的镁合金微观组织、耐腐蚀性、力学性能和生物相容性作了研究, 证明Ca含量在1%以下的Mg-xCa合金表现出较高的强度、较好的生物相容性、较低的腐蚀速率。张保平等研究了不同成分Mg-Zn-Ca合金的力学性能、可降解性和生物相容性, 研究表明, 随Zn含量的增加, 合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率先升高后降低, 当Zn含量为4wt.%时, 合金的力学性能达到最佳; 同时, 随Zn含量的增加合金的耐腐蚀性逐渐降低, Zn含量小于3wt.%时合金的耐腐蚀性较好^[6]。Zn和Ca元素在晶界的偏聚作用、在溶质拖拽效应的作用下, 显著降低了晶界的迁移速率, 同时减小晶界能^[7]。因此, 本试验以Mg-YREZr合金为基础, 添加Zn和Ca元素, 制备了 $Mg_{95}Zn_2Nd_{0.5}Y_1Zr_{0.5}Ca_1$ 合金, 研究了其力学性能和耐蚀性、热处理对合金的微观组织和耐蚀性的影响, 为镁合金的生物医用提供更好的成分和工艺选择。

1 试验材料及方法

采用工业纯Mg(99.9%, 质量分数, 下同)、纯Zn(99.9%)及Mg-30%Y、Mg-30%Zr、Mg-20%Ca、Mg-20%Nd等中间合金为原料, 在容量30 kg的坩埚炉中进行熔炼。坩埚预热至300℃, 放入镁锭升温熔化, 待全部熔化后升温至780℃, 依次加入

Mg-Zn、Mg-Nd、Mg-Y、Mg-Zr和Mg-Ca中间合金。采用0.8%SF₆+CO₂混合气体保护，待其全部熔化后搅拌均匀，保温10 min，在700 ℃浇注到圆柱形金属模具成型，获得直径10 cm的棒状试样，然后将表面的氧化皮去除，将试样切割成的15 mm × 20 mm × 130 mm的试棒备用，如图1所示。



图1 铸造及切割后试样

Fig. 1 Specimens after casting and cutting

铸态试样依次用400#到2 000#的砂纸打磨后，用4%硝酸酒精溶液进行腐蚀，使用双目倒置光学显微镜、蔡司EVO-18扫描电镜和能谱仪对合金的微观组织进行观察。用电子万能试验机、HVS-1000B数显显微硬度计进行力学性能测试。拉伸试验样品为单肩圆柱体，直径为6 mm，标距为36 mm，预紧力为70 N，拉伸速度为1.55 mm/min。使用SX2-10-12型箱式电阻炉进行热处理试验，热处理温度为330 ℃、430 ℃和480 ℃，保温时间分别为2 h、4 h和6 h。腐蚀性能测试采用3.5%NaCl溶液进行浸泡试验，用电子天平测量失重，计算腐蚀速率，用pH试纸测量浸泡过程中溶液pH值变化。

2 结果及分析

2.1 铸态合金的微观组织和力学性能

图2为铸态Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁合金的金相显微照片，由图可见，含Ca镁合金呈现细小的等轴晶组织。Ca在Mg中的固溶度非常微小，没有固溶强化和时效强化的作用，但是Ca是有效的晶粒细化剂^[8]，当加入的Ca含量达到1.0%时，合金的平均晶粒直径为21.5 μm，晶粒尺寸大小不均匀。

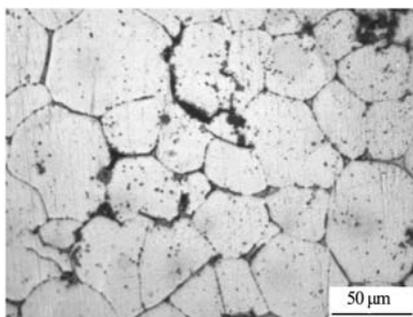


图2 铸态Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁合金的金相组织

Fig. 2 Microstructure of as-cast Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁ alloy

Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁合金的SEM图片及EDS能谱分析取点如图3所示，各点的元素成分如表1。根据能谱分析可知，1点处为富Zr相，Zr在Mg中的固溶度极小，二者发生包晶反应时，镁基体中仅能溶解0.6%的Zr，并且Zr和Mg不形成化合物，多余的Zr富集于晶界处^[9]。2点处为杆状相，根据金属凝固原理以及Mg-Y和Mg-Nd相图可知，溶质元素Y和Nd的平衡分配系数K均小于1，因此稀土Y和Nd原子均被挤出到临近固液界面周围^[10]，达到一定程度时，与Mg形成新相，当Y含量较少时，形成I相(Mg₃Zn₆Y)^[11]。3点处也为MgZnY的化合物，并且Nd、Ca、Zr元素在晶界富集。4点处为Zn在Mg中的固溶体，少量Ca固溶于其中。晶界上多组元相的形成会限制晶粒的进一步长大。

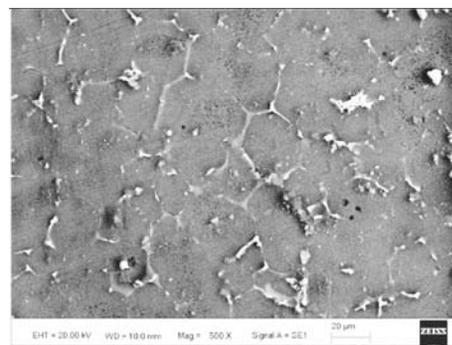


图3 Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁合金的能谱取点图

Fig. 3 Energy spectrum of Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁ alloy

表1 Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁合金各点成分分布
Table 1 Distribution of composition at each point of Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁ alloy at%

成分	1点	2点	3点	4点
Mg	61.44	87.49	71.81	99.35
Zn	8.81	8.08	14.92	0.47
Nd	1.91	1.74	3.41	
Y		2.69	4.89	
Ca	3.55		1.41	0.18
Zr	23.73		8.05	

图4为铸态Mg₉₅Zn₂Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca₁合金的拉伸曲线，由图可知，铸态合金的抗拉强度为171 MPa，伸长率为3.7%，显微硬度为HV 139.9，由此可知，含钙镁合金的强度较好，但是塑性较差，不利于合金的直接使用。

2.2 热处理后的微观组织和力学性能

图5、图6和图7所示为不同温度和时间热处理后的显微组织，其组织为典型的等轴晶，随着温度的升高，晶粒明显发生了长大现象。与铸态合金相比，在

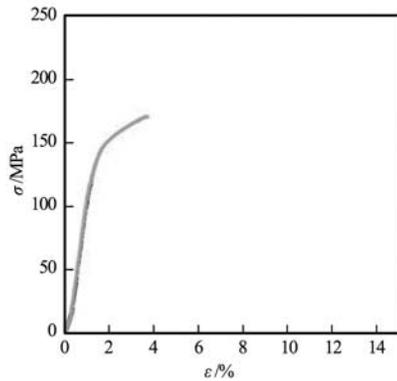
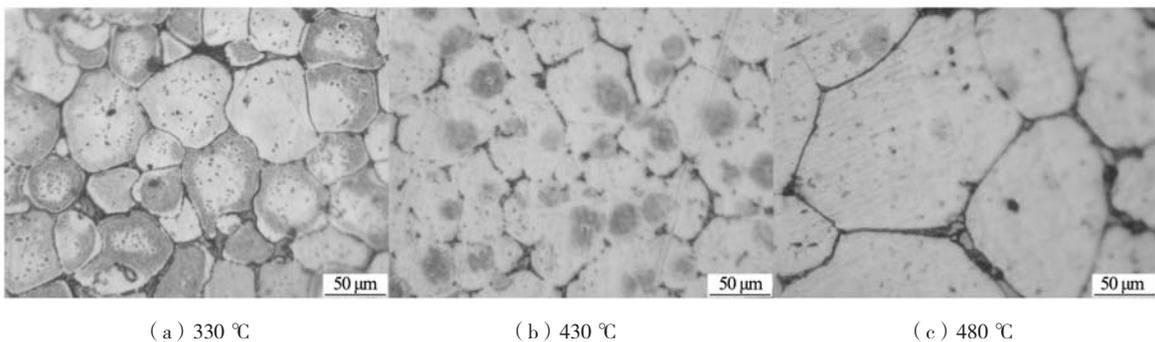


图4 铸态 $Mg_{95}Zn_2Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca_1$ 合金的拉伸曲线
Fig. 4 Tensile curve of as-cast $Mg_{95}Zn_2Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca_1$ alloy

330 °C等温2 h后，晶粒尺寸更加均匀，晶粒内部出现少量的点状析出，随着等温时间的延长，点状析出逐渐增多，布满整个合金。当温度增加到430 °C，等温2 h时，可以明显看到出现了晶粒合并的现象，晶界逐渐消失。在430 °C等温4 h，晶粒合并基本完成，形成了晶界形状不规则的大尺寸晶粒，并且晶粒内部出现大量的粒状析出物。等温时间延长到6 h，晶粒内部的粒状析出物减少，形成了不是很清晰的新晶界。当温度升高到480 °C，晶粒尺寸明显长大，较短时间时有少量的析出，随着时间的延长，析出物逐渐消失，形成了清晰的晶界。

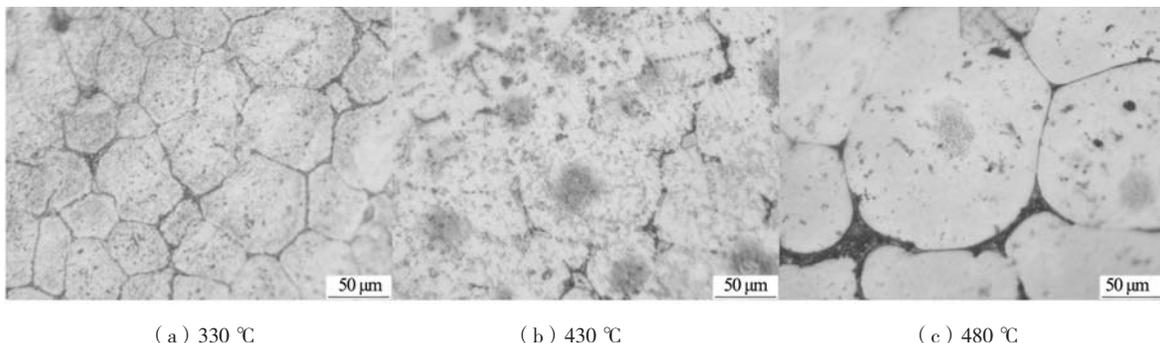
热处理后合金的显微硬度如图8所示。当等温时



(a) 330 °C (b) 430 °C (c) 480 °C

图5 不同温度下热处理2 h后的金相组织形貌

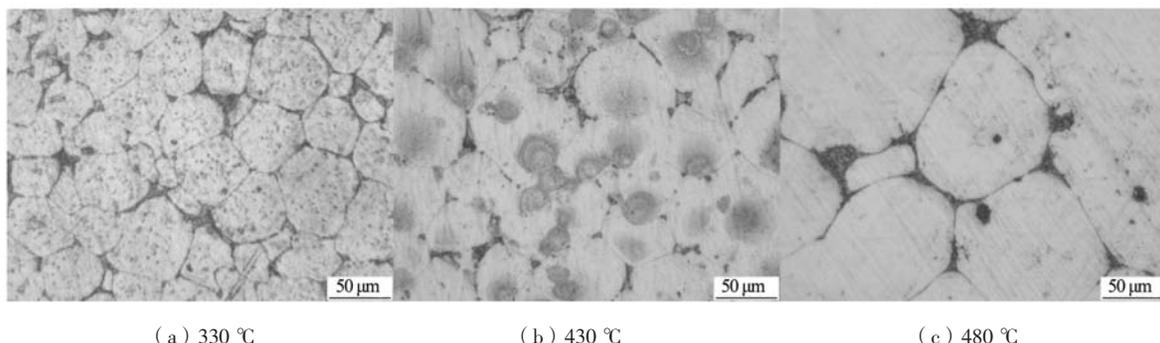
Fig. 5 The microstructure after heat treatment at different temperatures for 2 h



(a) 330 °C (b) 430 °C (c) 480 °C

图6 不同温度下热处理4 h后的金相组织形貌

Fig. 6 The microstructure after heat treatment at different temperatures for 4 h



(a) 330 °C (b) 430 °C (c) 480 °C

图7 不同温度下热处理6 h后的金相组织形貌

Fig. 7 The microstructure after heat treatment at different temperatures for 6 h

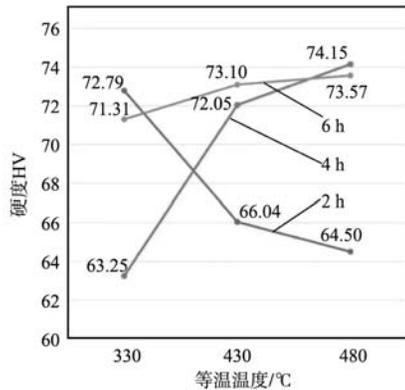


图8 热处理 $Mg_{95}Zn_2Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca_1$ 合金的显微硬度曲线
Fig. 8 Thermo-microhardness curves of heat-treated $Mg_{95}Zn_2Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca_1$ alloy

间为2 h时, 随着温度的升高, 合金的显微硬度逐渐降低, 表明高硬度的稀土化合物相逐渐减少; 当等温时间为4 h和6 h时, 随着温度的升高, 合金的显微硬度逐渐增高, 此时溶解的化合物相原子扩散进入基体, 并出现了均匀细密的粒状析出物, 从而硬度得到提高。在480 °C、6 h时, 粒状析出物重新溶入基体, 显微硬度略有下降。最高显微硬度出现在480 °C、4 h。

使用截面法计算合金的晶粒尺寸, 如图9所示。由图可见, 随着热处理温度的升高, 晶粒尺寸逐渐增

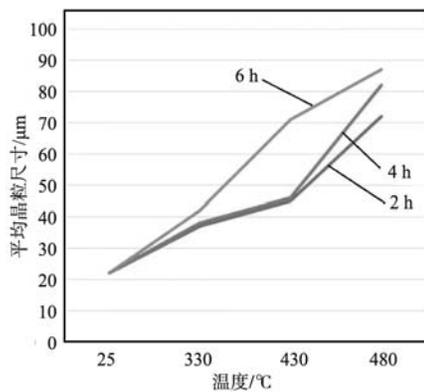
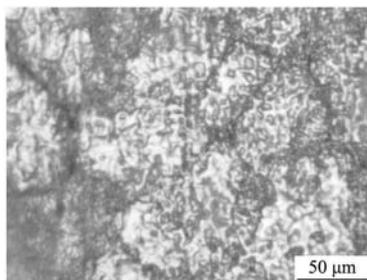
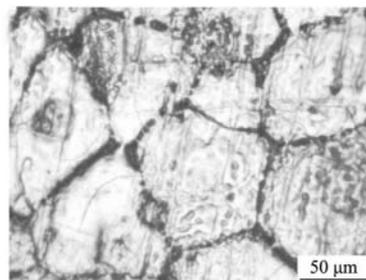


图9 平均晶粒尺寸
Fig. 9 Average grain size



(a) 铸态试样表面腐蚀形貌



(b) 热处理后试样表面腐蚀形貌

图10 腐蚀表面形貌

Fig. 10 Surface morphology after corrosion

大, 当热处理温度从330 °C增加到430 °C时, 由于温度较低、等温时间短, 晶粒尺寸增加较少; 当温度增加到480 °C后, 晶粒尺寸迅速增大。镁合金的屈服强度与晶粒的大小遵循霍尔-佩奇 (Hall-Petch) 关系^[12]。

$$\sigma_s = \sigma_i + K_y d^{1/2} \quad (1)$$

式中: d 为晶粒直径; σ_s 为屈服强度; σ_i 为抵抗位错运动摩擦阻力; K_y 为常数。根据霍尔-佩奇公式可知, 屈服强度与晶粒的大小成反比, 即晶粒尺寸越大, 而材料的屈服强度越小。同时晶粒变得细小, 晶界就会增多, 晶界处的畸变和缺陷也会增加, 位错密度变大, 再运动的可能性就会减小, 抵抗位错运动的摩擦阻力就会增加, 因而材料的屈服强度也会变大。与铸态合金相比, 热处理后的晶粒尺寸发生了长大, 会降低其屈服强度, 但由于硬脆的第二相溶入基体, 会降低合金的脆性, 提高其塑性, 这对提高合金的综合性能是有利的。而且材料的强度除与晶粒尺寸 (细晶强化) 有关外, 还与晶体内第二相含量和分布 (固溶强化), 位错密度 (位错强化), 变形程度 (形变强化) 等因素也有直接的关系。因此, 衡量材料力学性能需要从多方面考察。

2.3 腐蚀性能

综合考虑显微硬度和晶粒尺寸因素, 本试验选取了铸态 (未经热处理) 和经过480 °C、6 h热处理的两种试样进行浸泡试验。图10为浸泡2 h后试样表面腐蚀形貌图, 由图可知, 合金试样浸泡2 h后, 合金的表面上出现了蚀坑和明显的裂纹。这是由于在腐蚀过程中形成的腐蚀产物比较复杂, 腐蚀过程中析出新相与腐蚀产物之间应力集中, 造成表面组织出现裂纹, 而且溶液又通过这些裂纹与合金表面接触并发生反应, 又增加了腐蚀反应的速度。图10a为铸态试样表面的腐蚀形貌, 可以看到表面组织的明显变化, 点蚀坑的数量很多, 表面腐蚀均匀。图10b为热处理后试样表面的腐蚀形貌, 与铸态试样相比, 合金的点蚀明显较少, 只有少量的腐蚀裂纹出现。

图11分别为两种试样在3.5%的NaCl溶液中的腐蚀速率变化, 腐蚀速率计算公式:

$$\mu = (m_0 - m) / At \quad (2)$$

式中: μ 为腐蚀速率 $\times 10^{-2}$, $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$; m_0 为浸泡前样品的质量, mg ; m 为浸泡后样品的质量, mg ; A 为浸泡样品的表面积, cm^2 ; t 为浸泡时间, h 。

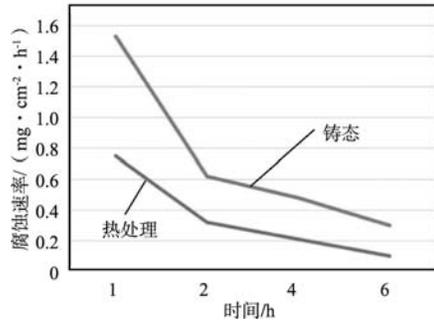


图11 腐蚀速率变化图
Fig. 11 Corrosion rate diagram

可以看出, 两种试样的初始腐蚀速率均较高, 随着腐蚀时间的延长, 两种试样的腐蚀速率逐渐减慢, 热处理后试样的腐蚀速率大约为铸态试样的1/2。当镁合金放入NaCl溶液中时, 合金表面与溶液充分接触, 表面迅速产生气泡, 腐蚀进行较快。浸泡2 h后, 腐蚀产物在合金表面形成的保护膜不断变厚, 阻止溶液与合金的接触, 使得合金的腐蚀速率开始变缓。浸泡6 h之后, 腐蚀产物在其表面形成保护层越来越厚, 溶液只能通过缝隙与合金反应, 使得镁合金的腐蚀速率越来越慢。

腐蚀溶液的pH值变化曲线如图12所示, 随着腐蚀时间的增加, 溶液逐渐变为碱性, 6 h后稳定在pH=8左右保持平稳, 铸态试样的溶液pH值增加较快。这说明两种试样在腐蚀溶液中都产生了碱性的腐蚀产物, 腐蚀层也随着pH值的不断增加而逐渐形成。铸态试样

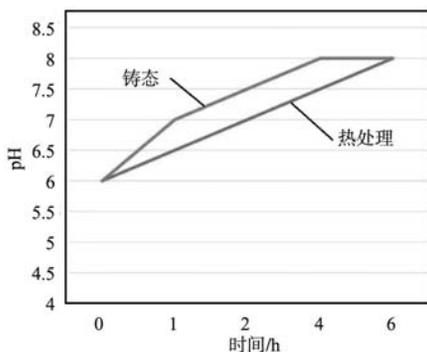
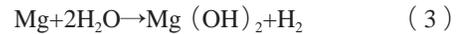


图12 浸泡腐蚀液pH值变化图

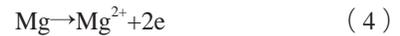
Fig. 12 The pH value change chart of immersion corrosion solution

的腐蚀速率高于热处理后的试样, 溶液的pH值变化更快。

由于镁合金表面形成的氧化膜不致密, 难以起到保护的作用。镁合金具有极低的标准电极为-2.37 V, 低于一般的常用金属, 所以镁合金在NaCl溶液中, 与水发生析氢反应, 其化学反应式为:



阴极反应式为:



阳极反应式为:



因此, 在腐蚀开始的时候即出现了大量的气泡。而pH的增加证明了腐蚀产物为碱性, 根据反应式可知其腐蚀产物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 构成镁合金表面的氢氧化膜, 而这种保护膜微溶于水^[13], 可以对于镁合金试样起到了保护作用, 从而使腐蚀速率逐渐降低。

铸态试样中晶粒内部存在着第二相颗粒, 由于与基体存在电位差, 这些位置成为点蚀的发源处, Cl⁻通过这些点蚀的缝隙与基体相接触, 对点蚀的进一步腐蚀起到了加速作用, 从而加快了腐蚀的进行。热处理可使镁合金的微观组织更加均匀。经过480 °C、6 h热处理后, 第二相颗粒充分溶入基体, 从而有效地降低第二相与基体之间的电偶腐蚀, 减少Cl⁻进入的机率, 有利于腐蚀性能的提高。而适量的Ca元素溶入基体, 能降低基体与第二相的电位差, 同时在腐蚀过程中生成氧化钙/氧化镁复合膜层, 使原本单一的氧化镁膜更加致密, 可以抑制镁合金的腐蚀, 进一步提高镁合金的耐蚀性能^[14]。

3 结论

(1) 铸态 $\text{Mg}_{95}\text{Zn}_2\text{Nd}_{0.5}\text{Y1Zr}_{0.5}\text{Ca}_1$ 合金的抗拉强度为171 MPa, 伸长率为3.7%, 显微硬度为HV139.9, 含钙镁合金的强度较好, 但是塑性较差。

(2) 热处理降低了合金的显微硬度, 最高显微硬度为HV74.15, 出现在480 °C、等温4 h。当热处理温度较低时, 合金中出现了大量弥散分布的析出相, 升高温度, 第二相全部固溶进入基体中。热处理使铸态合金的晶粒尺寸发生一定的长大, 组织均匀, 合金元素的溶入能够改善含Ca镁合金的塑性, 有利于其综合性能。

(3) 热处理能显著提高合金的耐蚀性能, 腐蚀速率降为铸态合金的一半左右, 有利于促进合金的实际应用。

参考文献:

- [1] 张大华, 陈体军, 郝远. 微量Ca对Mg-Zn-RE-Zr合金组织及性能的影响 [J]. 中国铸造装备与技术, 2009 (5): 24-26.
- [2] ZHOU P, GONG H R. Phase stability, mechanical property, and electronic structure of an Mg-Ca system [J]. J Mech Behav Biomed Mater., 2012, 8: 154-164.
- [3] 谭丽丽, 陈军修, 于晓明, 等. 生物可降解Mg-YREZr合金的研究进展 [J]. 金属学报, 2017, 53 (10): 1207-1214.
- [4] 吴存, 梁敏洁, 廖海洪, 等. 稀土元素在医用镁合金中应用的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2018, 47 (18): 15-17, 24.
- [5] 高秋然. Nd、Ca对Mg-Zn-Y-Zr合金组织和性能的影响 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2012.
- [6] 张保平. 医用Mg-Zn-Ca合金的制备及其性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [7] 王鹏越. 高Zn含量Mg-Zn-Ca系变形镁合金组织调控及力学性能 [D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [8] 高秋然. Nd、Ca对Mg-Zn-Y-Zr合金组织和性能的影响 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2012.
- [9] 张大华, 陈体军, 郝远. 微量Ca对Mg-Zn-RE-Zr合金组织及性能的影响 [J]. 中国铸造装备与技术, 2009 (5): 24-26.
- [10] 张大华. Mg-Zn-RE-Zr合金的组织与性能研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010.
- [11] 杨淑启, 郭华明, 刘子利. 稀土钇对镁锌合金组织和性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2007, 31 (8): 60-63.
- [12] HANSEN N. Hall-Petch relation and boundary strengthening [J]. Scripta Materialia, 2004, 51 (8): 801-806.
- [13] 张新, 张奎. 镁合金腐蚀行为及机理研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27 (1): 78-84.
- [14] KANNAN M B, RAMAN K S. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid [J]. Biomaterials, 2008, 29: 2306-2314.

Effect of Heat Treatment on Properties of Rare Earth Mg-Zn Alloy for Biology

ZHOU Jia-xin, ZHANG Qian-qian, HU Chuan-xu

(School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, Liaoning, China)

Abstract:

A new $Mg_{95}Zn_2Nd_{0.5}Y1Zr_{0.5}Ca1$ alloy was prepared by alloying, and the alloy was heat treated. OM, SEM and EDS were used to analyze the microstructure of the alloy, and electronic tensile testing machine and Vickers hardness tester were used to analyze the influence of microstructure on mechanical properties. The influence of heat treatment on corrosion resistance of the alloy was analyzed by soaking experiment. The results showed that the presence of alloying elements refines the grain size of the alloy, the heat treatment made the grain size of the as-cast alloy grow to a certain extent, and the microstructure was uniform. The melting of alloying elements could improve the plasticity of the Ca-containing magnesium alloy and was beneficial to its comprehensive properties. Due to the dissolution of the second phase in the crystal, the corrosion resistance of the alloy could be significantly improved by heat treatment, and the corrosion rate was reduced to about half of that of the as-cast alloy, which was conducive to promoting the practical application of the alloy.

Key words:

magnesium alloy; rare earth; heat treatment; corrosion resistance