

固溶温度对 Mg-Zn-Gd-Y-Zr 生物可降解合金组织及性能影响

刘 亚¹, 文九巴^{1,2,3}, 李 欢¹, 姚 怀^{1,2,3}, 贺俊光^{1,2,3}

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 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)

(3. 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 利用 OM、SEM、TEM 等手段研究了固溶处理对 Mg-Zn-Gd-Y-Zr 合金组织的影响, 并对合金的耐腐蚀性能及力学性能进行了测试。结果表明: 固溶处理有效改善铸态合金的组织不均匀性, 在 460~510 °C 温度范围固溶处理后, 合金的晶粒尺寸随温度升高而逐渐增大, 第二相尺寸减小并趋于球形。当固溶温度高于 490 °C 时, 有少量 Zn₂Zr₃ 相析出, 且随温度的升高, 析出相有增多及粗化趋势。在 490 °C 固溶 8 h 后, 合金的组织均匀, 耐蚀性相对较好, 腐蚀较为均匀, 失重腐蚀速率为 0.472±0.048 mm/a, 抗拉强度、屈服强度及延伸率分别为 196.2±3.5 MPa、111.1±6.4 MPa 和 (18.9±1.3)%。试验研究了合金腐蚀后的力学性能, 结果表明: 490 °C 固溶 8 h 试样在模拟体液中浸泡后, 力学性能在 1~7 d 内急剧下降, 7~14 d 下降较为缓慢, 随浸泡时间的延长断裂形式从准解理断裂转变为脆性断裂。

关键词: 生物镁合金; 微观组织; 腐蚀; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2850-09

在生物医用材料领域, 镁合金相较于不锈钢、钛合金及钴铬合金等传统医用植入材料, 具有优异的生物相容性、力学性能 (镁合金的密度及弹性模量与人体骨骼相近)、可降解性能等, 受到人们广泛关注, 并具有良好的应用前景^[1,2]。镁元素是人体所必需元素, 参与人体的新陈代谢活动, 如 Mg²⁺ 离子能够为组织修复提供一定的保障。此外, 镁元素可以通过汗液、尿液等途径排出体外^[3]。由于镁的化学活性强, 且标准电极电位较低 (-2.37 V), 在水溶液特别是含氯离子的溶液中 (如人体体液或血浆), 表现出明显的腐蚀趋势。由于镁的易腐蚀性, 使镁合金植入体在体内易被机体降解吸收, 待受损组织康复后, 可避免二次手术取出植入体。但镁合金易腐蚀特性同时也有不足, 镁合金在体内环境下腐蚀速率过快, 使其在组织愈合前就过早地失去了机械完整性, 导致材料过早失效, 同时, 镁合金在腐蚀过程中会产生过量氢气, 因气体在植入体附近聚集会引起皮下气囊及引发炎症^[4,5]。为了解决镁合金植入材料在服役期间强度不足和腐蚀速率过快的问题, 学者们进行了大量的研究, 如采取微合金化、表面改性和热处理等手段来提高镁合金的性能。

合金化是镁合金改性最有效的方法之一, 作为生物植入材料, 在选择合金元素时首先应考虑的是生物相容性。大量研究表明, Mg-Zn-Zr 合金具有良好的生物相容性^[6]。Zn 元素为人体必需元素, 同样参与人体各种代谢过程, 且适量 Zn 的添加能够提高合金的耐腐蚀性及力学性能^[7]。Zr 元素具有净化作用, 在镁合金熔炼过程中, Zr 元素优先与合金中的杂质 (Fe、Ni 等) 反应, 通过形成沉淀而去除, 以此提高合金耐蚀性^[8]。此外, 添加适量的稀土元素不仅可以细化晶粒, 还能提高合金的耐腐蚀性能和力学性能。但稀土元素生物安全性是利用稀土元素改性生物镁合金最需要关注的方面。在该方面, 学者们已经进行了一系列研究, Feyerabend 等^[9]通过研究不同稀土元素的细胞毒性得出, 在稀土元素中 Gd 和 Dy 的毒性较低。Amerstorfer 等^[10]通过研究发现, Y 元素具有轻微毒性, 但在 WZ21 镁合金完全降解后, Y 元素在体内几乎完全消失, 并不会对机体产生过多危害。

然而, 仅通过合金化方法制备的合金中通常存在元素偏析, 而偏析问题会导致镁合金发生微电偶腐蚀, 对提高镁合金耐腐蚀性能不利。此外, 铸态合金中存

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 河南省高校科技创新人才支持计划 (17HASTIT026); 国家自然科学基金 (U1804146); 河南省高等学校重点科研项目 (20A430010)

作者简介: 刘 亚, 女, 1990 年生, 博士生, 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: liuya_021@163.com

在的网状或大块第二相, 不仅降低合金的耐腐蚀性能, 也会降低其力学性能。因此, 需要通过合理的工艺来消除上述问题。通过合适的固溶处理工艺, 可使合金组织中第二相固溶到基体中, 不仅可降低微电偶腐蚀, 同时也可减少第二相过多产生的应力集中, 提高力学性能^[11]。此外, 固溶处理后合金中的组织均匀, 能够有效提高耐腐蚀性能。Janbozorgi 等^[12]研究表明, 固溶处理能有效降低生物镁合金 Mg-2Zn-1Gd-1Ca 的腐蚀速率。聂豫晋等^[13]研究了固溶处理工艺对生物镁合金 Mg-3Gd-1Zn 合金耐蚀性的影响, 结果表明, 固溶温度对该生物镁合金有重要影响, 且 T6-520 合金的耐腐蚀性较好。

在前期铸态镁合金 Mg-1.8Zn-1.74Gd-0.5Y-0.4Zr 基础上, 研究了不同固溶温度对合金的组织、耐腐蚀性能及力学性能影响。并研究其在不同浸泡时间下的力学性能衰减规律, 为生物镁合金的设计及优化提供参考数据及科学依据。

1 实 验

实验所用材料为 Mg-1.8Zn-1.74Gd-0.5Y-0.4Zr (质量分数, %)合金, 在 ZGJL0.01-40-4 型中频感应炉中进行熔炼, 熔炼全程利用 CO₂ 与 SF₆ (体积比为 99:1) 混合保护气体进行熔体保护。合金在 730 °C 下电磁搅拌保温 10 min, 确保必要的合金元素完全溶解, 待温度降为 720 °C 后静置 5 min 后浇注在已预热 (200 °C) 模具中。铸锭分别在 460、470、480、490、500 和 510 °C 条件下固溶处理 8 h, 然后 65 °C 水淬 (分别命名为 T4-460、T4-470、T4-480、T4-490、T4-500 和 T4-510)。

试样经过硝酸乙醇侵蚀后在 OLYMPUS 金相显微镜下观察, 并用 Nano-Measurer 软件测量晶粒尺寸。采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜及 JEM-2010 型透射电子显微镜对微观组织结构进行分析。腐蚀实验在 37 °C 模拟体液 (SBF) 中进行, 模拟体液成分为: 8.0 g/L NaCl, 1.0 g/L 葡萄糖, 0.4 g/L KCl, 0.35 g/L NaHCO₃, 0.14 g/L CaCl₂, 0.1 g/L MgCl₂ · 6H₂O, 0.06 g/L Na₂HPO₄ · 12H₂O, 0.06 g/L KH₂PO₄ 和 0.06 g/L MgSO₄ · 7H₂O。SBF 与试样表面积之比为 30 mL:1 cm², 为保持腐蚀环境酸碱度的稳定, SBF 每 24 h 更换一次, 析氢数据每 24 h 记录一次。浸泡实验结束后, 采用沸腾的铬酸溶液对试样表面进行清洗, 再次称量后计算腐蚀速率, 失重腐蚀速率 (C_w) 及析氢腐蚀速率 (C_H) 公式如下^[14]:

$$C_w = 87.6\Delta m/\rho St \quad (1)$$

$$C_H = 95.36V/\rho St \quad (2)$$

其中, Δm 为合金在浸泡过程中的质量损失(mg), ρ 为试样密度(g/cm³), S 为试样表面积(cm²), t 为浸泡时间

(h), V 为记录氢气体积(mL)。

力学性能测试通过 AG-1250KN (SHIMADZU) 试验机在室温下进行, 拉伸速率为 1 mm/min, 拉伸试样尺寸如图 1 所示。为研究该合金腐蚀后的力学性能, 将合金在 37 °C 的 SBF 中分别浸泡 1、3、5、7、10、14 d 后, 用沸腾的铬酸溶液对试样进行清洗, 然后进行室温拉伸, 所测试试样均取 3 组数据并求平均值。

2 结果与讨论

2.1 微观组织分析

图 2 为铸态 Mg-Zn-Gd-Y-Zr 合金显微组织及 EDS 面扫描, 从图 2a 可以看出, 铸态合金中存在较大偏析, 共晶第二相主要以网状形式分布于晶界, 在晶界主要

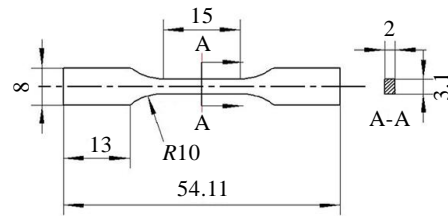


图 1 拉伸试样示意图

Fig.1 Schematic of tensile specimen

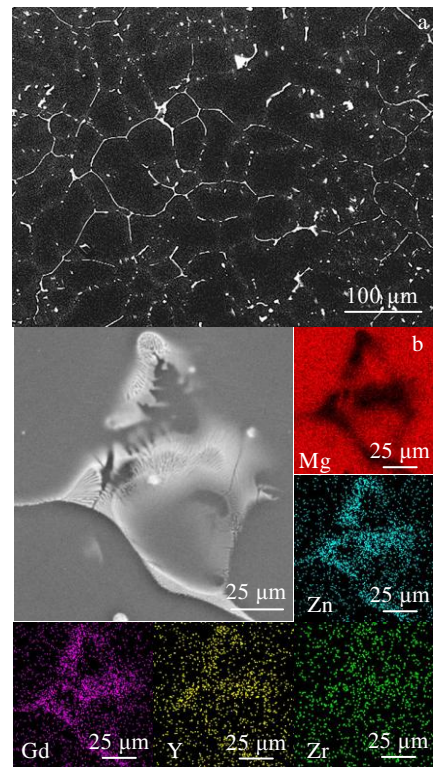


图 2 铸态试样 SEM 像及对应区域 EDS 面扫描

Fig.2 SEM image (a) and corresponding region EDS element mapping (b) of the as-cast alloy

为 Zn、Gd 及 Y 元素的成分偏析 (图 2b), 主要相组成为 $\alpha\text{-Mg}+(\text{Mg,Zn})_3(\text{Gd,Y})+\text{Mg}_3(\text{Gd,Y})_2\text{Zn}_3$ 。凝固过程属于非平衡凝固, 由于 RE 元素扩散较慢, 所添加元素 Gd、Y 和 Zn 作为溶质原子的平衡分配系数均小于 1, 随温度降低, $\alpha\text{-Mg}$ 初晶相形核长大, 越来越多的溶质元素 (Gd、Y 和 Zn) 富集于固液界面前沿, 随凝固过程推进, 各元素的溶解度降低, Zn 与 RE 元素的原子比不同而生成不同成分的共晶第二相, 主要在基体周围晶界处聚集^[15-17]。

图 3 为不同温度固溶处理后的金相组织及粒径统计, 随着固溶温度的上升, 晶粒尺寸逐渐增大。固溶温度为 460 °C 时, 试样的晶粒尺寸的峰值位置约在 70 μm 处。当温度升高, 在 470~490 °C 范围内, 晶粒尺寸峰值基本集中在 80~90 μm , 说明在该范围内, 升高温度对合金的平均晶粒尺寸的影响较小。但当温度大于 500 °C 时, 试样的平均晶粒尺寸明显增大, 且晶粒大小不均, 从直方图看出粒径分布的范围相对较宽, 尤其在 510 °C 时, 晶粒异常长大, 存在明显的大晶粒吞噬小晶粒的现象, 从粒径直方图可知 40~200 μm 分布的晶粒尺寸所占的比例相当。固溶温度是影响合金晶粒尺寸的重要原因, 温度越高晶界迁移速度越快, 试样的平均晶粒尺寸越大。

图 4 为不同温度固溶处理后的显微组织照片。固溶处理后, T4-460 试样与铸态试样相比, 仍有颗粒状及少量部分连续分布呈网状的第二相粒子残留, 主要

是由于非平衡凝固组织中偏聚的稀土元素扩散速度较慢^[15]。由扩散第一定律知, 温度与原子扩散速度成正比, 温度越高时的扩散速率越大。随着固溶温度的上升, 粗大的网状第二相逐渐溶解至消失, 当温度大于 480 °C 时第二相呈细小颗粒状均匀分布于基体上, 第二相尺寸随温度升高逐渐减小, 棱角消失。对比 T4-510 (图 4f) 和 T4-470 (图 4b) 试样可知, 残余第二相由几微米减小至几百纳米, 说明该固溶工艺下大部分第二相能够较好地溶入基体, 但第二相溶解的同时伴随晶粒尺寸的增大。

图 5 为 T4-460 试样第二相的 TEM 像及相对应的 SAED 花样, 从图中可以看出, 在 460 °C 固溶后的试样中存在块状及不规则形状的第二相。图 5b 和 5c 分别为图 5a 中 A、B 两处的 SAED 花样。对图 5b 的衍射斑点进行标定, 具有面心立方结构, 晶带轴为 $[01\bar{2}]$, $(\bar{2}00)$ 、 $(04\bar{2})$ 、 $(\bar{2}4\bar{2})$ 晶面的晶面间距分别为 0.359、0.154、0.142 nm, 与 Mg_3Gd 相 ($a=0.732$ nm) 有较好的对应, 标定为 $(\text{Mg,Zn})_3(\text{Gd,Y})$ 相^[18]。Mg、Zn、Gd 和 Y 的原子半径分别为 0.16、0.13、0.18 和 0.18 nm, Gd 和 Y 原子能相互替代, Zn 原子置换 Mg 原子从而使晶格常数 a 小于标准值。图 5c 是与面心立方相 $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ ($a=0.683$ nm) 晶面间距为 0.241、0.131、0.106 nm 的 (220) 、 (115) 、 (335) 晶面有较好对应, 标定为 $\text{Mg}_3(\text{Gd,Y})_2\text{Zn}_3$ 相。

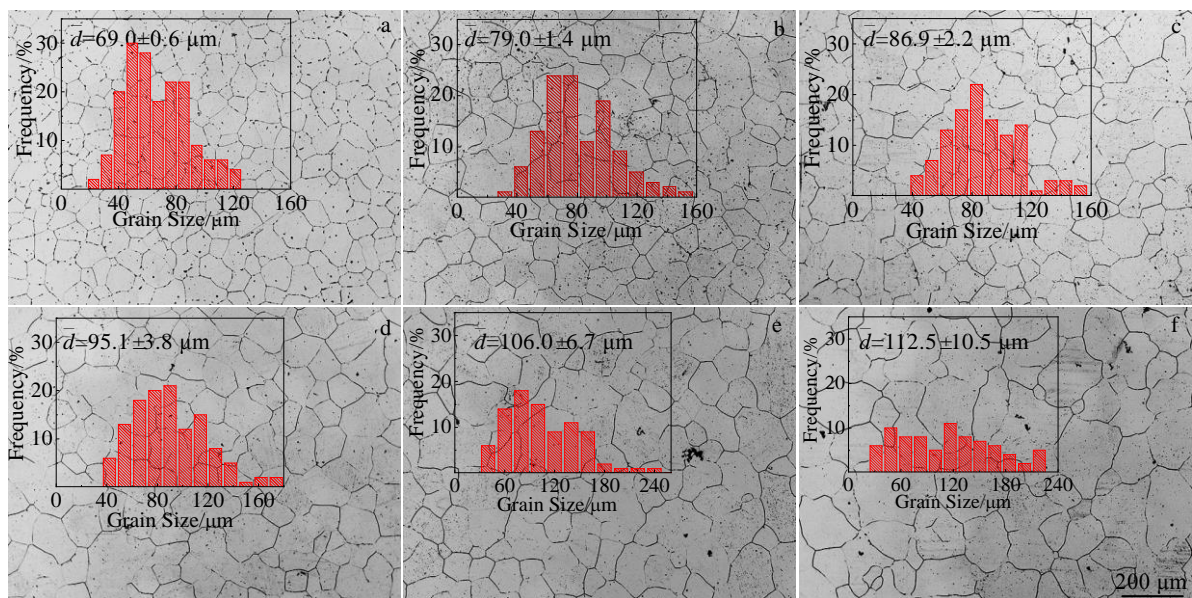


图 3 不同固溶温度下 Mg-Zn-Gd-Y-Zr 合金的光学显微组织及粒径统计

Fig.3 OM microstructures and grain size histogram of Mg-Zn-Gd-Y-Zr alloy solution treated at different temperatures: (a) 460 °C, (b) 470 °C, (c) 480 °C, (d) 490 °C, (e) 500 °C, and (f) 510 °C

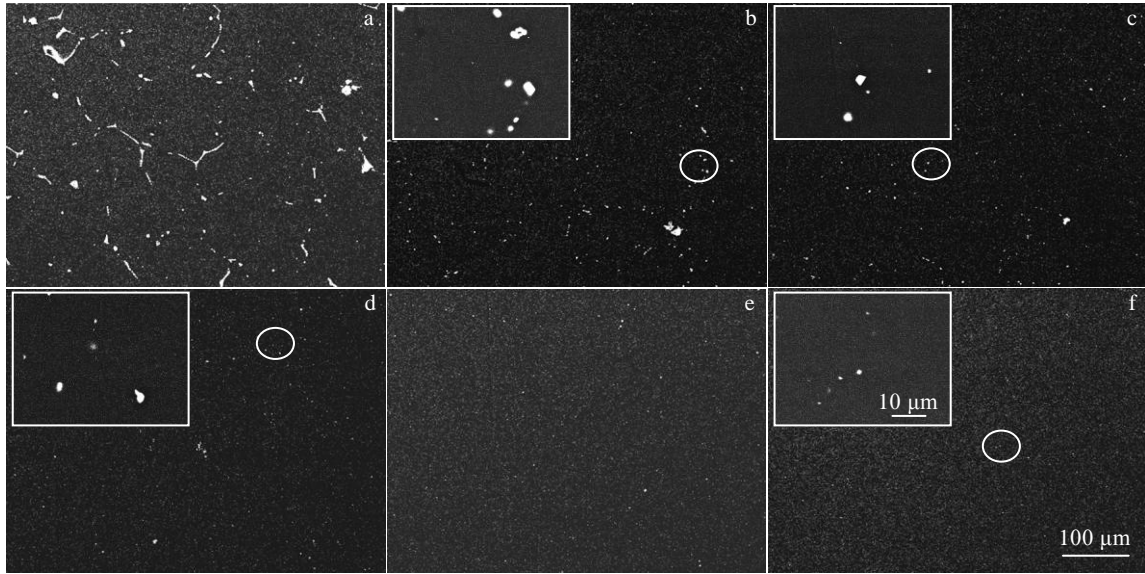


图 4 不同固溶温度的 Mg-Zn-Gd-Y-Zr 合金组织 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Mg-Zn-Gd-Y-Zr alloy solution treated at different temperatures: (a) 460 °C, (b) 470 °C, (c) 480 °C, (d) 490 °C, (e) 500 °C, and (f) 510 °C

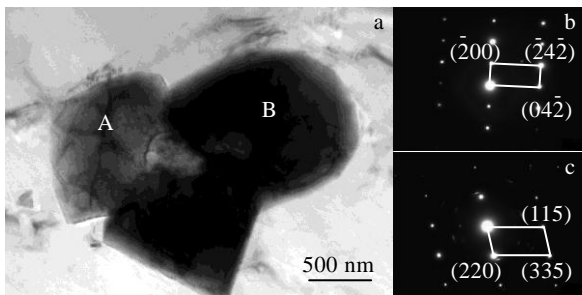


图 5 T4-460 试样中第二相的 TEM 像及 SAED 花样

Fig.5 TEM image of the second phase (a) and the SAED patterns of area A (b) and area B (c) in Fig.5a for T4-460 sample

图 6 为 T4-490 试样中第二相的 TEM、HRTEM 像、SAED 花样以及对应的 EDS 分析。图 6a 为 490 °C 时未溶解第二相 TEM 像，图 6b 为图 6a 方块区域的 HRTEM 像，对图中圆形区域进行放大得到图 6c 后进行傅里叶转换 FFT (图 6d)，得到的衍射斑点标定为面心立方相，晶带轴为 $[\bar{1}12]$ ，结合能谱 EDS 结果 (图 6g)，该相的成分为 Mg-6.15at%Zn-2.90at%Gd-2.11at%Zr，其中 Zn/RE 的原子比为 1.23，因此认定为 $Mg_3(Gd,Y)_2Zn_3+(Mg,Zn)_3(Gd,Y)$ 相。从图 6e 及 6f 中可以看出，除了颗粒状第二相外，该合金还存在有针状第二相，对针状第二相的衍射斑点进行标定后，该相具有四方相结构，(110)、 $(2\bar{1}0)$ 和 (300)

晶面的晶面间距分别为 0.540、0.341 和 0.254 nm，晶带轴为 $[001]$ 。结合图 6h 杆状相的 EDS 结果，相的成分为 Mg-0.63at%Zn-0.76at%Zr-0.20at%Gd，该相为四方 Zn_2Zr_3 相 (Zn_2Zr_3 , $P4_2nm$, $a=0.768$ nm, $c=0.699$ nm) ^[19]。 Zn_2Zr_3 相的形成可能是由于固溶过程未溶解的 Zr 颗粒和溶解的 Zn 反应生成，在过饱和区域脱溶沉淀析出 ^[20,21]。

图 7 为 T4-510 试样的 TEM 图像，图 7a 为在 510 °C 固溶后合金中未溶解的第二相，该相长约 260 nm，宽约 160 nm，经过 SAED 花样标定后，为面心立方 $(Mg,Zn)_3(Gd,Y)$ 相，相较于图 5 和图 6 中 460 和 490 °C 固溶温度下的第二相，在经过 510 °C 固溶后的第二相尺寸明显减小，且尖锐的棱角消失。从图 7b 和 7c 纳米级第二相的 TEM 图片中可以看出，在 510 °C 不均匀分布着颗粒状及针状第二相，析出相较 T4-460 和 T4-490 增多，且针状 Zn_2Zr_3 相尺寸变大，长 130~200 nm，宽 31~38 nm，这归因于该温度下合金固溶后达到饱和的区域增多，导致在热处理冷却过程中析出相增多。Dai 等 ^[22] 同样在固溶温度 480~520 °C 的合金中发现有富 Zr 相的析出，并且随固溶温度的上升富 Zr 相增多。

2.2 耐腐蚀性能

图 8a 为固溶态试样在 SBF 中浸泡 120 h 后的失重及析氢腐蚀速率，随着固溶温度的上升，合金的失重及析氢腐蚀速率均呈先下降后上升的趋势，T4-490 试样的失重及析氢腐蚀速率最小，分别为 0.472 ± 0.048

和 0.378 ± 0.106 mm/a, 相较于 T4-460 试样分别降低了 42% 及 45%。当固溶温度大于 500 °C 时, 试样的失重及析氢速率逐渐增大, 但仍低于 T4-460 试样, 这归因于固溶处理后的均匀组织, 减少微电偶腐蚀倾向, 当合金的晶粒尺寸异常长大, 会降低其耐蚀性^[23]。析氢速率低于失重速率的原因主要为: (1) 在析氢实验过程中, 氢气的收集率不能达到百分之百, 有部分气体附着于容器壁或者试样上, 不能准确测得气体量而导致析氢速率偏低^[24]; (2) 失重测试在清洗试样时第二相脱落导致质量损失会偏大^[22]。从图 8b 的 T4-490 试样的宏观腐蚀形貌可以看出腐蚀较为均匀, 主要以丝状腐蚀为主, 丝状腐蚀的纵向发展趋势小于点状腐蚀, 且经过腐蚀时间的延长后可能发展为全面腐蚀。

2.3 力学性能

图 9 为不同固溶温度下合金的力学性能, T4-460

合金的抗拉强度、屈服强度及延伸率分别为 169.7 ± 13.5 MPa、 99.2 ± 6.4 MPa 及 $16.0\% \pm 1.1\%$ 。随着固溶温度的上升, 合金的力学性能呈先上升后下降的趋势, 强度在 490 °C 时达最大值, 其抗拉强度、屈服强度及延伸率分别为 196.2 ± 3.5 MPa、 111.1 ± 6.4 MPa 及 $18.9 \pm 1.3\%$, 相较于 460 °C 时分别提高了 15.6%、12.0% 及 18.1%。500 °C 时延伸率为 $19.4\% \pm 2.1\%$, 仅比 490 °C 高出 2.6%。随固溶温度上升, 合金组织均匀, 第二相由网状转变为趋于球形的颗粒状, 第二相溶解和球化能够释放材料内部应变从而降低了裂纹倾向, 因此粗大第二相的溶解及尖角的减少降低了应力集中所产生的裂纹源, 有效提高了合金的塑性能力^[25,26]。此外, 所添加的稀土元素 (Gd、Y) 固溶到基体中, 能够促进多个滑移系开动, 降低合金的非基面滑移的临界分切应力, 亦能提高合金的塑性变形能力^[27]。在

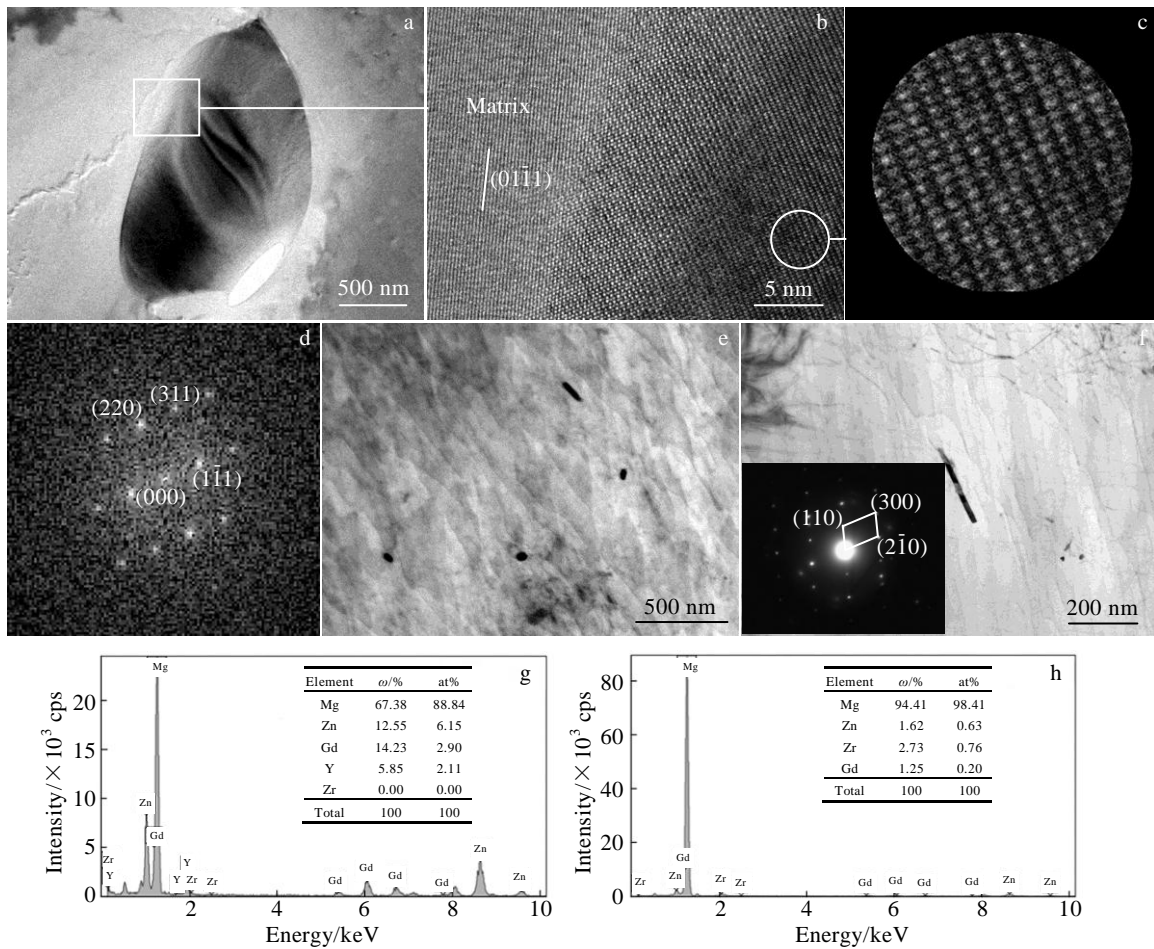


图 6 T4-490 试样中第二相的 TEM、SAED、HRTEM 及 EDS 分析

Fig.6 TEM image of the particle-like second phase (a); HRTEM image of the square area in Fig.6a (b); the corresponding high-magnification (c) and FFT (d) of the circle area in Fig.6b; TEM images of the nanoscale second phase (e) and SAED pattern of second phase (f); EDS spectra of the particle-like second phase in Fig.6a (g) and rod-like second phase in Fig.6f (h) for the T4-490 sample

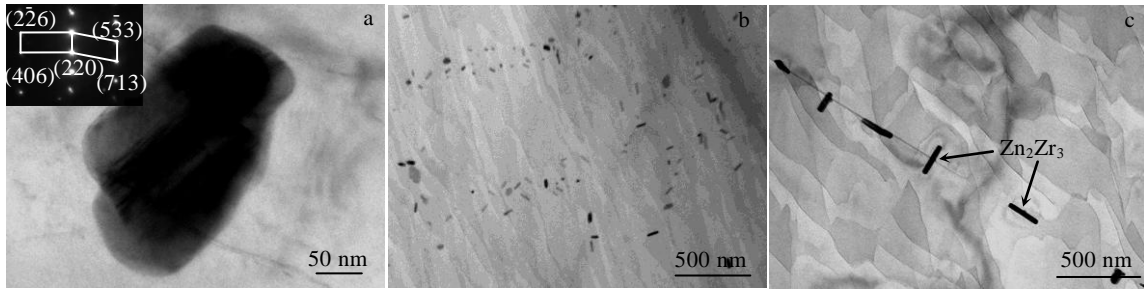


图 7 T4-510 试样中第二相的 TEM 像及 SAED 花样

Fig.7 TEM image and SAED pattern of (Mg, Zn)₃(Gd, Y) (a); TEM images of the nanoscale second phase (b, c) for T4-510 sample

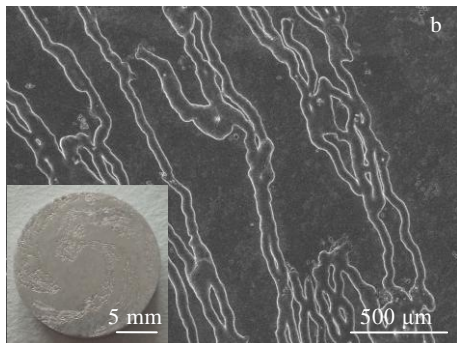
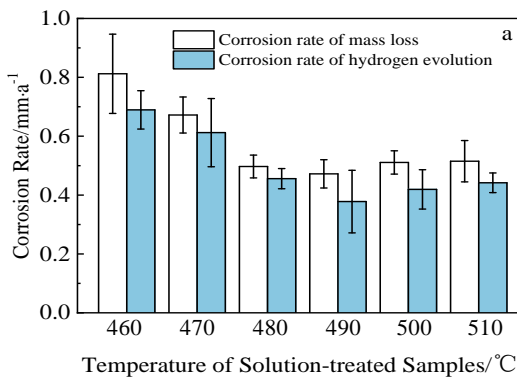


图 8 不同固溶温度试样在 SBF 中浸泡 120 h 后的失重和析氢腐蚀速率及 T4-490 腐蚀形貌

Fig.8 Corrosion rates of the different temperatures samples after immersed in SBF for 120 h (a) and the corrosion morphology (b) of the T4-490 alloy sample

460~490 °C 温度范围内，合金的溶质原子尺寸的差异导致 α-Mg 基体的晶格畸变，晶格畸变产生的应力场与位错应力场相互作用，对位错产生阻碍作用，且固溶强化效果占主导地位，合金强度不断增大。但当温度进一步上升（500~510 °C），较高的固溶温度虽然使得大量的第二相溶解，但是伴随着从过饱和区域不均匀地析出更多的纳米级颗粒第二相及针状的 Zn₂Zr₃ 相，降低了合金的塑性；同时由于晶粒异常长大，粗大的晶粒尺寸降低了晶界总面积，减少位错塞积群及

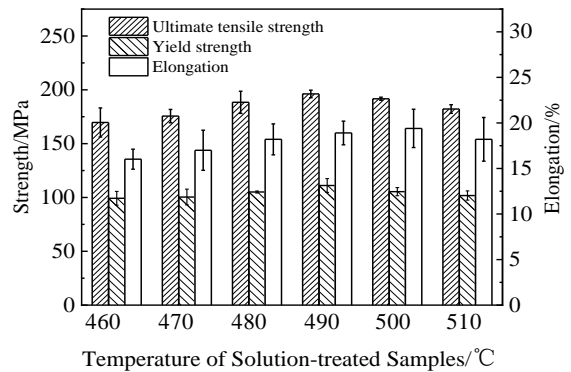


图 9 不同固溶温度试样在室温下的力学性能

Fig.9 Mechanical properties of the solution-treated alloy samples at different temperatures

裂纹扩展的阻力，会降低对位错运动的阻碍，使得合金的强度逐渐下降^[12]。因此，当固溶温度小于 490 °C 时，合金的固溶强化效果占主导地位，强度及延伸率均呈上升趋势；当温度大于 490 °C 时，晶粒尺寸明显增大，析出的细小纳米级第二相不均匀导致合金强度和延伸率下降。

作为生物材料，在术后的 1~2 w 为恢复期，因此在手术拆线后即经过一段时间降解后的合金力学性能同样值得关注。在前面的实验结果中，通过腐蚀及力学性能测试可知，T4-490 试样的综合性能较优异。因此选取该状态下的合金，利用拉伸试验测试其在 SBF 中浸泡不同时间（1、3、5、7、10、14 d）后的力学性能，如图 10 和表 1 所示。经不同时间浸泡后拉伸的曲线变化规律明显，浸泡 1 d 后合金的抗拉强度及延伸率分别下降约 3.5% 和 12.7%，在浸泡 1~7 d 内合金的抗拉强度及延伸率呈快速下降趋势，当合金浸泡时间在 7~14 d 范围内，下降趋势变缓，浸泡 14 d 后合金的抗拉强度及延伸率分别下降约 39.2% 和 67.0%，延伸率的下降幅度明显大于抗拉强度。随着腐蚀时间延长，合金拉伸曲线上的弹性变形区域逐渐变短，但斜率没有变化，说明腐蚀没有改变该合金的弹性模量。

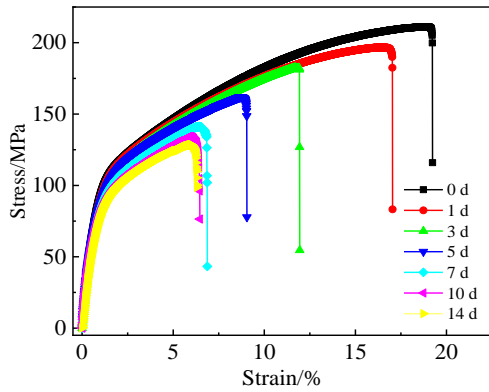


图 10 T4-490 试样在 SBF 中浸泡不同时间后的拉伸曲线

Fig.10 Engineering stress-strain curves of the T4-490 samples after immersed in SBF for different time

该合金在腐蚀环境下的这种特点能够保障镁合金植入体在实际应用中具有一定的力学支撑作用，有一定参考价值。

图 11 为浸泡不同时间后的试样在室温下的拉伸断口的横/纵截面的形貌。当浸泡时间为 1~3 d 时，仍有少量韧窝存在，随浸泡时间延长，断口逐渐呈明显大片的撕裂棱及解理台阶，如图 11e，浸泡 14 d 后试样拉伸断口是典型的脆性断裂特征。图 11c 和 11f 分别为浸泡 3 和 14 d 拉伸断口附近纵截面 SEM 形貌，从图中可以看出，在腐蚀 3 d 时，腐蚀形貌较为平整，

表 1 T4-490 试样在 SBF 中浸泡不同时间的力学性能
Table 1 Mechanical properties of T4-490 samples after immersion in SBF for different time

Time/d	Yield strength/MPa	Ultimate tensile Strength/MPa	Elongation/%
1	113.2±3.2	191.9±5.0	16.8±0.3
3	106.4±4.5	181.1±3.3	12.1±1.4
5	97.4±5.4	158.7±3.1	9.1±0.6
7	95.8±5.0	145.5±4.2	6.5±0.5
10	92.5±7.5	128.5±7.2	6.2±0.3
14	87.5±8.4	119.3±9.0	6.2±0.7

有少量浅而小的腐蚀点存在，并且在腐蚀点区域会产生微裂纹，14 d 后腐蚀区域明显增多且裂纹数量增多。

随浸泡时间延长，合金的力学性能逐渐下降，由准解理断裂转变为脆性断裂的主要原因有以下几点：首先，随着腐蚀时间的延长，腐蚀坑的发展使试样的实际截面积减小，从而降低试样的实际载荷能力。其次，与未腐蚀的试样相比，在轴向载荷作用下，浸泡后的试样中腐蚀坑的存在会导致其附近的应力状态发生变化，由单向应力转变为多向应力，并伴随腐蚀坑而产生微裂纹，在拉伸实验过程中容易引起应力集中，加速裂纹形核和扩展，并且腐蚀时间越长裂纹源越多，裂纹扩展越明显。

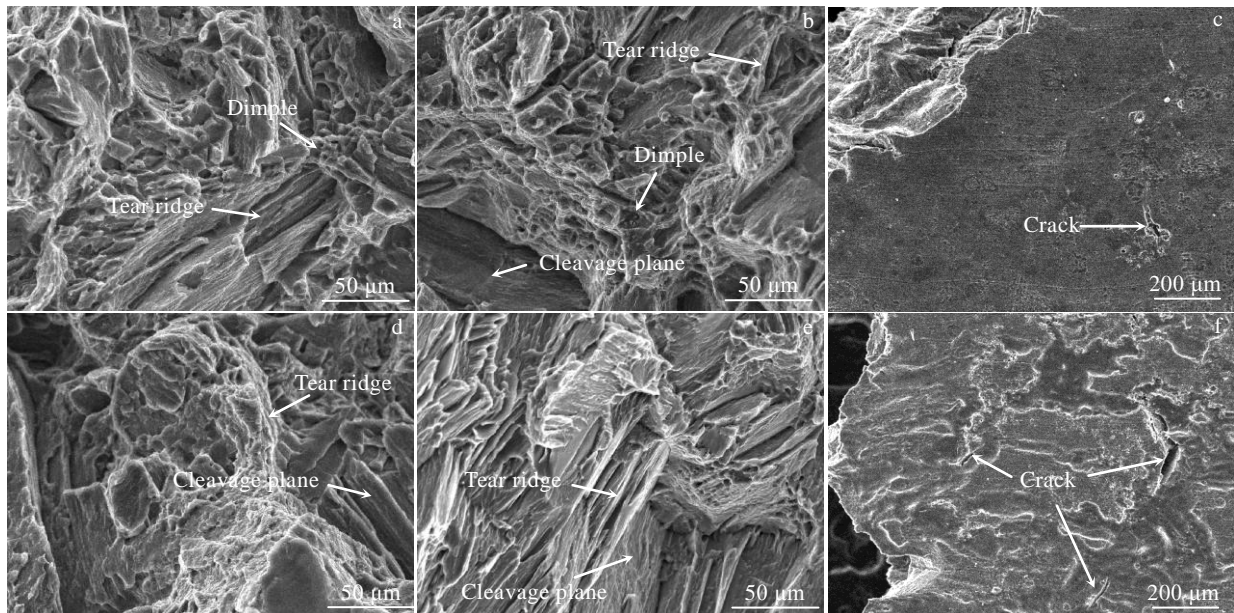


图 11 T4-490 试样在不同时间浸泡后的拉伸断口横截面及纵截面形貌

Fig.11 SEM morphologies of tensile fracture surface of the T4-490 sample at room temperature: (a) transverse of 1 d; (b) transverse of 3 d; (c) longitudinal of 3 d; (d) transverse of 7 d; (e) transverse of 14 d; (f) longitudinal of 14 d

3 结论

1) 固溶处理有效改善铸态合金的组织不均匀性, 在 460~510 °C 固溶温度范围内, 合金中存在少量 $(\text{Mg,Zn})_3(\text{Gd,Y})$ 和 $\text{Mg}_3(\text{Gd,Y})_2\text{Zn}_3$ 第二相, 并且随固溶温度的上升, 第二相尺寸减小并趋于球形, 同时伴随着晶粒尺寸的增大。当固溶温度大于 490 °C 时, 有少量 Zn_2Zr_3 相析出, 且随温度的升高, 析出相增多并粗化。

2) 在 490 °C 固溶 8 h 后, 合金的组织均匀, 耐腐蚀性相对较好, 腐蚀较为均匀, 失重腐蚀速率为 $0.472 \pm 0.048 \text{ mm/a}$, 抗拉强度、屈服强度及延伸率分别为 $196.2 \pm 3.5 \text{ MPa}$ 、 $111.1 \pm 6.4 \text{ MPa}$ 和 $18.9\% \pm 1.3\%$ 。

3) 490 °C 固溶 8 h 试样在 SBF 浸泡后的力学性能在 1~7 d 内快速下降, 在 7~14 d 趋于平缓, 并且随浸泡时间的延长, 腐蚀后合金的弹性模量没有发生明显变化, 断裂形式从准解理断裂转变为脆性断裂。

参考文献 References

- [1] Yu Weiming(余伟铭), Li Jingyuan(李静媛), Li Jianxing(李建兴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 4016
- [2] Wang J, Zhou H, Wang L *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2019, 35(7): 1211
- [3] Zhang Y, Li J, Liaw P K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769(15): 552
- [4] Yin Lin(尹林), Huang Hua(黄华), Yuan Guangyin(袁广银) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2019, 38(2): 126
- [5] Brooks E K, Der S, Ehrensberger M T. *Materials Science & Engineering C*[J], 2016, 60(1): 427
- [6] James M I, Wu G S, Zhao Y *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 82: 7
- [7] Chen J, Tan L, Yu X *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2018, 87: 68
- [8] Chen Y, Xu Z, Smith C *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10(11): 4561
- [9] Feyerabend F, Fischer J, Holtz J *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(5): 1834
- [10] Amerstorfer F, Fischerauer S F, Fischer L *et al. Acta Biomaterialia* [J], 2016, 42(15): 440
- [11] Liu M, Wang W, Zhang M *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(7): 2056
- [12] Janbozorgi M, Taheri K K, Taheri A K. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7(1): 80
- [13] Nie Yujin(聂豫晋), Dai Jianwei(戴建伟), Zhang Xiaobo(章晓波) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(3): 76
- [14] Sanchez A H M, Luthringer B J C, Feyerabend F *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2015, 13: 16
- [15] Zhang Yu(张玉), Huang Xiaofeng(黄晓锋), Ma Zhenduo(马振铎) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(10): 1961
- [16] Peng Jian(彭建), Lv Binjiang(吕滨江), Hu Yaobo(胡耀波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 672
- [17] Li Z, Wang D, Huang Y *et al. Journal of Magnesium Alloys*[J], 2017, 5(2): 217
- [18] Wu Y J, Xu C, Zheng F Y *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 79: 93
- [19] Sha G, Zhu H M, Liu J W *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(15): 5615
- [20] Liu S J, Yang G Y, Luo S F *et al. Materials Characterization* [J], 2015, 107: 334
- [21] Fu P, Peng L, Jiang H *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 546-547: 97
- [22] Dai J W, Zhang X B, Fei Y *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2018, 31: 865
- [23] Zhang X B, Yuan G Y, Fang X X *et al. Materials Technology* [J], 2013, 28(3): 155
- [24] Kirkland N T, Birbilis N, Staiger M P. *Acta Biomaterialia*[J], 2012, 8(3): 925
- [25] Yang K, Zhang J S, Zong X M *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2017, 30(5): 464
- [26] Xiao L, Yang G, Liu Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(12): 2246
- [27] Zhang Jing(张静), Yuan Fuqing(袁付庆), Huang Hao(黄浩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 593

Effect of Solution Treatment on Microstructure and Properties of Biodegradable Mg-Zn-Gd-Y-Zr Alloy

Liu Ya¹, Wen Jiuba^{1,2,3}, Li Huan¹, Yao Huai^{1,2,3}, He Junguang^{1,2,3}

(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)

(3. Henan Key Laboratory of Nonferrous Materials Science and Processing Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The effect of solution treatment on the microstructure of Mg-Zn-Gd-Y-Zr alloy was studied by OM, SEM and TEM, and the corrosion resistance and mechanical properties of the alloy were tested. The results show that the solution treatment can effectively improve the inhomogeneity structure of the as-cast alloy. The grain size of the alloy increases with the increase of solution treatment temperature in the range of 460-510 °C, and the second phase dissolves and tends to be spherical. When the solution temperature is higher than 490 °C, a small amount of Zn₂Zr₃ phase is precipitated and the precipitation phase tends to increase and coarsen with the increase of temperature. The T4-490 sample exhibits uniform microstructure, good corrosion resistance and mechanical properties. The corrosion rate of the mass loss test is 0.472 ± 0.048 mm/a, and the tensile strength, yield strength and elongation are 196.2 ± 3.5 MPa, 111.1 ± 6.4 MPa and $(18.9 \pm 1.3)\%$, respectively. The tensile properties of T4-490 sample after immersed in SBF decrease sharply within 1~7 d, and decrease more slowly within 7~14 d. With the extension of soaking time, the fracture form changes from quasi cleavage fracture to brittle fracture.

Key words: biological magnesium alloy; microstructure; corrosion; mechanical properties

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