

等通道转角挤压对生物 Mg-Zn-Ca 合金 显微组织与腐蚀行为的影响

张润芳¹, 刘德宝¹, 李 华², 陈民芳¹

(1. 天津理工大学, 天津 300384)

(2. 天津市镁胜生物技术有限公司, 天津 300384)

摘 要: 旨在探讨等通道转角挤压(equal-channel-angular-pressed, ECAP) 对生物医用 Mg-3Zn-0.2Ca 合金的显微组织以及腐蚀行为的影响。对铸态 Mg-3Zn-0.2Ca 合金进行了 1, 2, 4 道次的剪切挤压变形。采用光学显微组织观察、X 射线反射法、电化学等手段研究了挤压道次对镁合金显微组织、织构以及腐蚀行为的影响, 也特别关注了 ECAP 对试样的不同截面方向的显微组织演变以及模拟体液(simulated body fluid, SBF) 电化学腐蚀行为的影响。结果表明: ECAP 变形后铸态 Mg-3Zn-0.2Ca 镁合金晶粒逐渐细化, 变形后镁合金呈现出与挤压方向呈一定角度的<002>面剪切织构; 随着挤压道次增加, 合金的耐蚀性先增加后降低。等通道转角挤压对合金耐蚀性的影响是晶粒尺寸、晶体缺陷和织构变化的综合效果; ECAP 变形后合金不同截面方向呈现不同的耐蚀性, 垂直于挤压方向截面的耐蚀性优于另 2 个方向截面的耐蚀性。

关键词: ECAP; 医用 Mg-3Zn-0.2Ca 合金; 显微组织; 腐蚀行为

中图分类号: TG166.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2833-07

近年来, 生物可降解镁合金由于具有独特的体内可降解特性以及良好的力学相容性、生物相容性等特征受到了广泛关注, 被誉为“革命性的生物医用金属材料”, 成为国内外专家在医用金属领域竞相发展的研究方向^[1,2]。但由于镁及其合金在体内降解速率过快, 且室温下强度、塑性较低, 延展性较差, 限制了其应用范围^[3]。等通道转角挤压技术是镁合金细化晶粒的加工方法之一, 其通过多次反复挤压使得均匀剪切变形积累成较大的变形量, 从而获得细小微观组织, 改善组织结构, 提高力学性能^[4,5]。经等通道转角挤压后, 镁合金的耐蚀性也会发生变化, 相关研究表明, 纯镁、AZ91 及 AE21 在 NaCl 溶液中的耐蚀性有所降低^[6-8], 而 AE42 在 NaCl 溶液以及 AZ31B 在 SBF 模拟体液中的耐蚀性能得到提高^[8,9]。近年来, Mg-Zn-Ca 合金作为生物医用镁合金方面的研究受到重视。从生物安全性角度而言, Zn 具有多种生理功能, Ca 元素是人体骨骼的主要组成元素, Mg-Zn-Ca 合金中 3 种元素都是人体必需营养元素, 相关研究表明其细胞毒性小、生物相容性高^[10,11]。此外, 添加 Zn 元素能够提高镁合金的力学及耐蚀性能^[12,13]。Ca 元素添加至镁合金后能够

起到细化晶粒、弱化织构的作用^[14]。但由于 Ca 添加至镁合金后会形成 Mg₂Ca 和 Ca₂Mg₆Zn₃ 等脆性相的金属间化合物, 降低镁合金的塑韧性, 因此, 适量的 0.2% (质量分数) 配比的 Ca 元素在本实验中添加至镁合金中。采用气氛保护的方法冶炼铸态 Mg-3Zn-0.2Ca 合金作为 ECAP 的原料, 进行等通道转角挤压, 研究等通道转角挤压对生物医用 Mg-3Zn-0.2Ca 合金的显微组织以及腐蚀行为的影响, 也特别关注了 ECAP 对试样的不同截面方向的显微组织演变以及模拟体液电化学腐蚀行为的影响。

1 实 验

等通道转角挤压模具结构示意图及试样的方向定义如图 1 所示, 其中内交角 2Φ 为 120° , 外接弧角 ψ 为 0° 。将铸态 Mg-3Zn-0.2Ca 镁合金线切割为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ 的长方体试样, 选用无水乙醇与石墨的混合絮状物为润滑剂并涂抹于试样表面, 将试样放入模具中预热 15 min 后开始进行 ECAP 挤压。挤压温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 挤杆速度为 20 mm/min 。按照每道次挤压后样品不旋转, 直接进入下一道次挤压的 A

收稿日期: 2017-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(51271131); 天津市科技支撑重点项目(15ZCZDSY00920); 天津市科技特派员项目(16JCTPJC51300)

作者简介: 张润芳, 女, 1991 年生, 硕士生, 天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300384, 电话: 022-60214008, E-mail: 18722119750@163.com

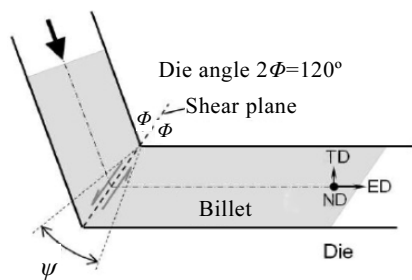


图 1 等通道转角挤压模具结构示意图

Fig.1 Schematic illustrations of the ECAP process

路径分别挤压 1、2、4 道次获得不同形变量的镁挤压态镁合金，每道次后等效变形量约为 0.67，挤压 4 道次后总等效变形量约为 2.7。

分别选取 ND、ED、TD 方向的横截面为取样面制作金相试样，化学抛光液成分为 10%硝酸+90%甲醇，侵蚀液成分为 2.75 g 苦味酸+45 mL 乙醇+2.5 mL 乙酸+5 mL 蒸馏水。在 OLYMPUS 光学显微镜下观察不同截面不同道次的微观组织。用 X-射线反射法测定镁合金的宏观取向极图，根据极图分析材料的织构取向。

采用 Zennium 电化学工作站，在模拟体液（SBF）中对不同道次、不同截面的试样进行动态极化曲线测试（ I/E ）和交流阻抗谱测试（EIS）。其中工作电极为镁合金试样，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为石墨电极。对比分析 ECAP 对 Mg-3Zn-0.2Ca 合金电化学腐蚀行为的影响。

将不同道次、不同截面的试样在 SBF 中分别浸泡 0, 12, 24, 36 h 后，测量其动态极化曲线及交流阻抗谱。对比分析 ECAP 对 Mg-3Zn-0.2Ca 合金模拟体液浸泡腐蚀行为的影响。

2 结果与讨论

2.1 ECAP 变形 Mg-Zn-Ca 生物医用镁合金的显微组织

图 2~图 5 分别为 Mg-3Zn-0.2Ca 合金铸态以及按照 A 路径进行等通道转角挤压 1, 2, 4 道次后的显微组织。从图 2 可以看出，试样的铸态原始组织基本为等轴晶，晶粒尺寸平均为 $119.1\ \mu\text{m}$ ，由图 3 可知经过 1 道次转角挤压后，不同截面的组织变化趋势基本相同：粗大晶粒和的细小晶粒同时存在，晶粒尺寸大小不均匀，细小的晶粒分布于原有的大尺寸晶粒晶界附近，且其形貌基本为等轴晶，晶粒尺寸平均在 $8\ \mu\text{m}$ 左右。ECAP 过程中晶粒发生了再结晶，随着挤压道次的增加，再结晶进行的更加充分，晶粒逐渐细化，粗晶数量减少，晶粒尺寸趋于均匀化。由图 5 可知，镁合金试样经 4 道次等通道挤压以后，动态再结晶完全，粗晶消失且分布十分均匀，但同时观察到晶粒出现了长大的现象，平均晶粒尺寸增加到 $20\ \mu\text{m}$ 左右，说明出现了再结晶晶粒过分长大的现象。

ECAP 变形初期，强剪切作用下合金中存在大量的位错缠结和剪切带，剪切带的形成把原始晶粒分割成多个细小的亚晶粒，为镁合金的动态再结晶提供了良好的驱动力和形核场所^[15]。随样品内部变形量的积

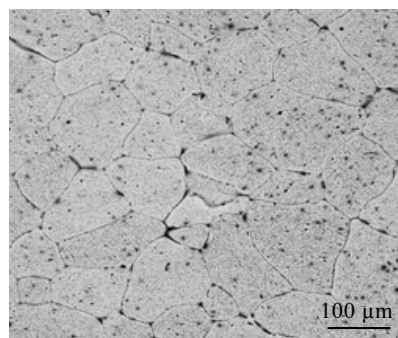


图 2 原始 Mg-3Zn-0.2Ca 合金的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructures of original Mg-3Zn-0.2Ca alloy

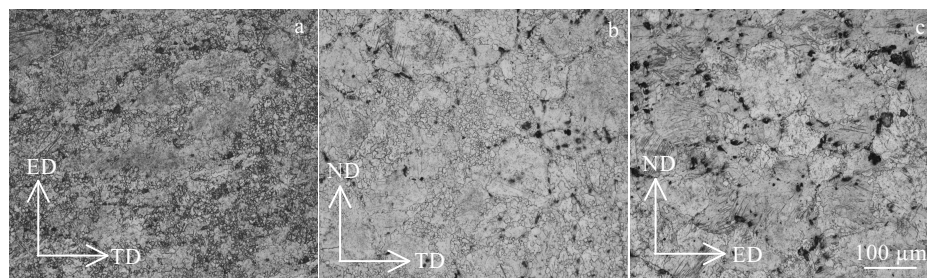


图 3 ECAP 变形 1 道次后 Mg-3Zn-0.2Ca 合金的光学显微组织

Fig.3 Optical microstructures of Mg-3Zn-0.2Ca alloy after ECAP for 1 pass (route A): (a) normal section, (b) extrusion section, and (c) transverse section

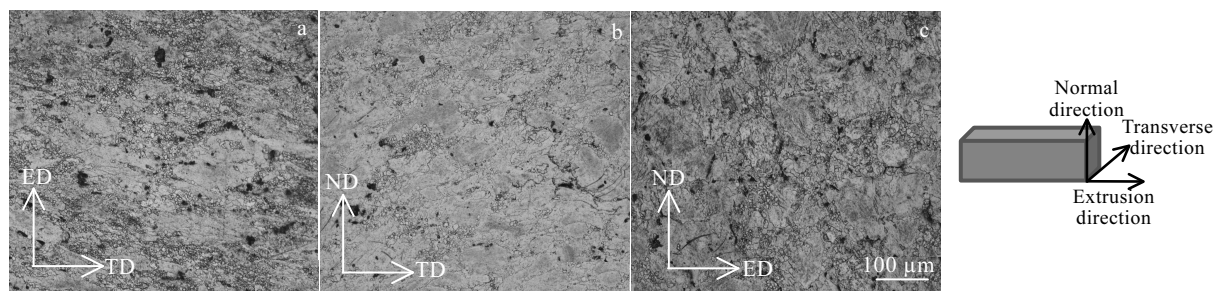


图4 ECAP 变形2道次后 Mg-3Zn-0.2Ca 合金的光学显微组织

Fig.4 Optical microstructures of Mg-3Zn-0.2Ca alloy after ECAP for 2 pass(route A): (a) normal section, (b) extrusion section, and (c) transverse section

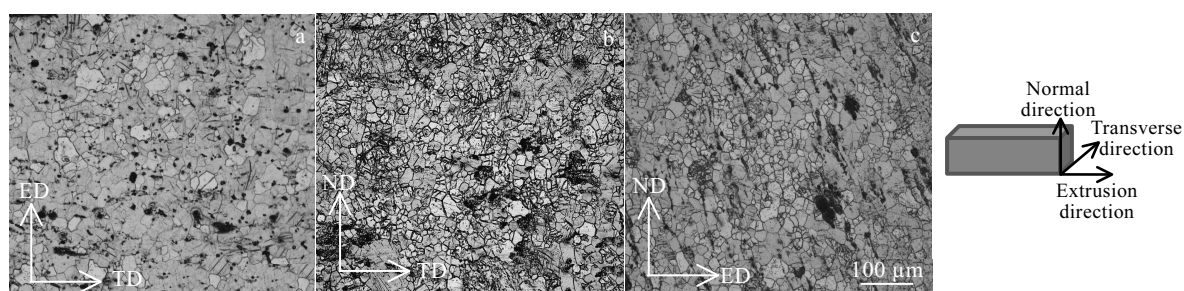


图5 ECAP 变形4道次后 Mg-3Zn-0.2Ca 合金的光学显微组织

Fig.5 Optical microstructures of Mg-3Zn-0.2Ca alloy after ECAP for 4 pass (route A): (a) normal section, (b) extrusion section, and (c) transverse section

累, 动态再结晶在晶界和孪晶界上形核。再结晶晶粒长大过程把原始组织中的大晶粒分割成较小的晶粒^[16]。随着 ECAP 变形道次增加, 晶体内部的形变能随之增加, 再结晶进行逐渐充分。当形变能积累到一定程度时, 位错的增殖和湮灭达到平衡, 即便继续进行挤压, 再结晶效果也将大大减弱。4 道次挤压之后, 平均晶粒尺寸有所增加, 可能由于挤压温度较高、挤压速度较慢, 造成再结晶晶粒过分长大。

2.2 ECAP 变形 Mg-3Zn-0.2Ca 生物医用镁合金的组织

图 6 为利用 X 射线反射法测定 ECAP 变形 4 道次后 Mg-3Zn-0.2Ca 样品的宏观取向极图。由图可知, 样品经过 4 道次的 ECAP 变形后表现出明显的基面织构 (图 4a), 而 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 102 \rangle$ 的织构强度相对不明显, 这种织构特征是由于挤压变形过程中基面滑移及锥面孪生所致。此外, 可以发现一部分较弱的 $\langle 002 \rangle$ 基面织构分布在接近平行于 ED 方向; 而大部分较强的基面 $\langle 002 \rangle$ 织构与 ED 方向大约呈 39° 角, 形成了较为密集的剪切织构。这与在 ECAP 过程中晶体的滑移面和方向转向宏观的切变面和方向有关^[17], 即剪切平面逐渐平行于模具出口通道轴线, 因此有部分 $\langle 002 \rangle$

平面转向剪切平面, 导致 $\langle 002 \rangle$ 基面织构平行于 ED 方向或与 ED 方向呈一定角度。

2.3 ECAP 变形道次对 Mg-3Zn-0.2Ca 生物医用镁合金腐蚀行为的影响

Mg-3Zn-0.2Ca 合金等转角挤压不同道次后的极化曲线如图 7 所示, 相比于铸态合金, 挤压 2 道次后腐蚀电位正移, 表明其腐蚀敏感性降低。但 4 道次后腐蚀电位相比于 2 道次后出现降低。图 8 为 Mg-3Zn-0.2Ca 合金不同道次等转角挤压后在 SBF 中的 EIS 交流阻抗谱。Nyquist 图中 2 道次的电容弧半径最大, 说明其电荷转移电阻和表面膜电阻较高, 耐蚀性较好, 4 道次电容弧变小, 耐蚀性出现下降, 与极化曲线的变化趋势相同。

镁合金耐蚀性的变化是晶粒大小、组织均匀性、缺陷密度等多方面因素综合作用的结果。2 道次 ECAP 变形之后, 与铸态合金相比: 晶粒尺寸减小, 非平衡凝固组织减少, 共晶组织也得到细化。合金在挤压前的预热以及挤压过程的剪切变形过程中, 静态与动态的回复和再结晶过程有助于化学成分的均匀化, 减少腐蚀的敏感性, 此外, 组织均匀会使镁合金表面保护

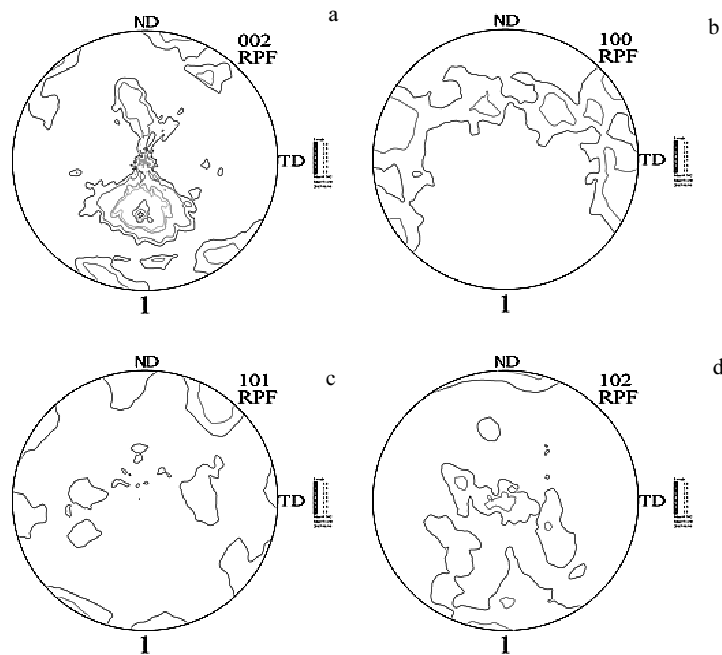


图 6 ECAP 变形 4 道次后 Mg-3Zn-0.2Ca 合金不同取向的极图(路径 A)

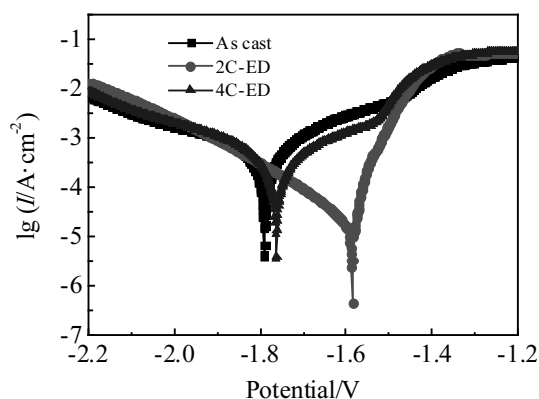
Fig.6 Pole figures of Mg-3Zn-0.2Ca alloy after ECAP by route A for 4 passes: (a) $\langle 002 \rangle$, (b) $\langle 100 \rangle$, (c) $\langle 101 \rangle$, and (d) $\langle 102 \rangle$ 

图 7 Mg-3Zn-0.2Ca 铸态合金与 ECAP 变形后的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of Mg-3Zn-0.2Ca alloys before and after ECAP with different passes

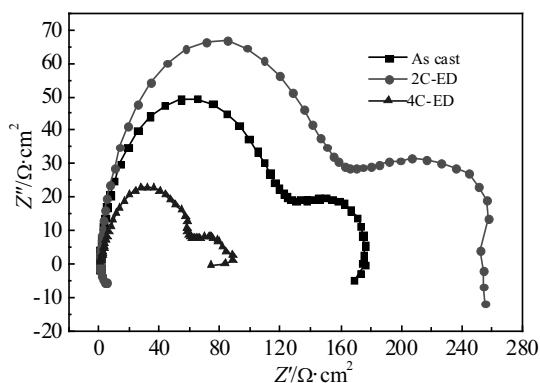


图 8 Mg-3Zn-0.2Ca 铸态合金与 ECAP 变形后的 EIS 交流阻抗谱

Fig.8 EISs for ED direction of Mg-3Zn-0.2Ca alloys section before and after ECAP with different passes

膜更致密完整, 加快镁合金的钝化速度^[18]。而经 4 道次 ECAP 变形后, 材料的内部由于剧烈的塑性变形产生了大量的缺陷, 减弱了其耐蚀性, 而且相比于 2 道次, 晶粒的尺寸也有所增加。虽然等通道转角挤压过程可以循环多次的对样品进行剪切变形, 为晶粒细化累积大的应变量, 但晶粒细化的效果很大程度上依赖于热回复过程, 由于本实验挤压过程的挤压速率较慢 (20 mm/min), 挤压过程中出现了再结晶晶粒长大的现象, 因此 4 道次合金样品的耐蚀性有所降低。

2.4 ECAP 变形后不同截面 Mg-3Zn-0.2Ca 合金电化学腐蚀性能

Mg-3Zn-0.2Ca 合金等转角挤压 4 道次后各个方向截面在 SBF 溶液中的极化曲线如图 9 所示: 挤压后 3 个方向截面呈现出不同的腐蚀特性, 其中 ND 方向截面的腐蚀电位较正, 表明其腐蚀敏感性较低, ED 方向腐蚀电位最低, 腐蚀敏感性较强。Mg-3Zn-0.2Ca 合金经 4 道次等转角挤压后其各个方向截面在 SBF 中的 EIS 交流阻抗谱如图 10 所示。其中 TD 方向截

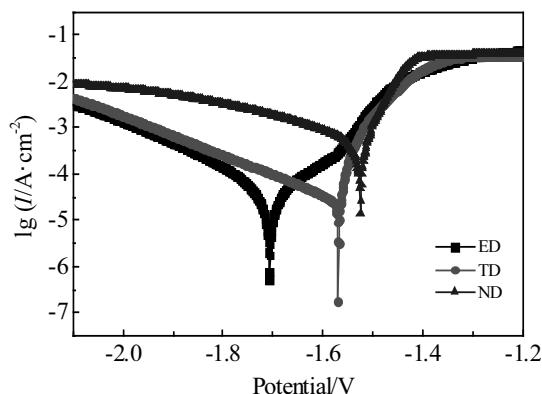


图9 ECAP变形4道次后Mg-3Zn-0.2Ca合金不同方向截面在SBF中的极化曲线

Fig.9 Polarization curves for different directions of Mg-3Zn-0.2Ca alloy sections after ECAE for 4 passes in SBF

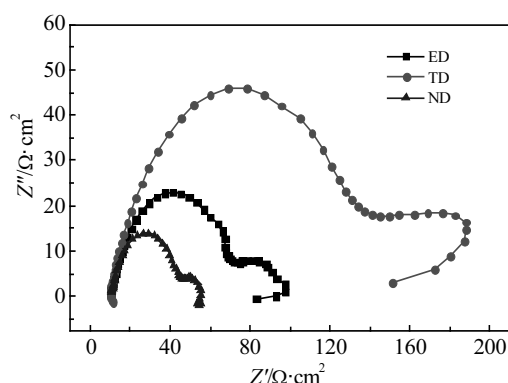


图10 ECAP变形4道次后Mg-3Zn-0.2Ca合金不同方向截面在SBF中的EIS交流阻抗谱

Fig.10 EISs for different directions of Mg-3Zn-0.2Ca alloy sections after ECAE for 4 passes in SBF

面的样品 Nyquist 图中电容弧半径最大, 对应表明其表面的电荷转移电阻和表面膜的电阻最高。同理, ND 方向具有最低的电荷转移电阻和表面膜电阻。ECAP 变形后产生平行于 ED 方向或与 ED 方向呈 39° 的 $\langle 002 \rangle$ 基面织构, 即 ED 方向截面与 ND 方向截面表面都同时存在基面与柱面, 不同取向晶粒之间会产生电偶腐蚀, 造成耐蚀性较低^[19]。TD 方向截面表面主要为柱面, 腐蚀比较均匀, 相比其他 2 个方向截面 TD 方向截面呈现出较好的耐蚀性。由于极化曲线反映的是腐蚀热力学倾向, 阻抗图谱反映的是腐蚀动力学倾向, 通常以阻抗图谱来反映材料实际的耐腐蚀性能, 极化曲线作为补充, 也可能会出现不一致的情况。虽然极化曲线表明 ND 截面的腐蚀电位最高, 但耐蚀性主要以流阻抗谱为参考指标, 因此 TD 截面耐蚀性相对最佳。

2.5 SBF 中浸泡不同时间对 ECAP 变形医用 Mg-3Zn-0.2Ca 合金电化学性能的影响

通常动态极化测试只能反映样品在 SBF 中的瞬时电化学行为, 随医用 Mg-3Zn-0.2Ca 与 SBF 溶液接触时间增加, 样品表面与 SBF 溶液反应, 生成钝化膜, pH 值不断变化, 难溶性腐蚀产物在表层沉积, 使得其腐蚀特性有所改变。因此, 本实验将经 4 道次 ECAP 变形的试样在 SBF 中分别浸泡 0, 12, 24 和 36 h, 研究挤压后合金在 SBF 溶液中的腐蚀特性随时间变化规律。

图 11 为等转角 4 道次 Mg-3Zn-0.2Ca 合金不同方向截面在 SBF 中浸泡 0, 12, 24 和 36 h 的极化曲线, 可以看出各截面的腐蚀电位主流趋势是随着浸泡时间的延长正移, 这是由于材料表面腐蚀产物保护层的不累积, 但随着腐蚀反应的进行, 耐蚀性较差的 ED 表面的钝化层很可能被攻破, 导致极化电位向相反方向移动。

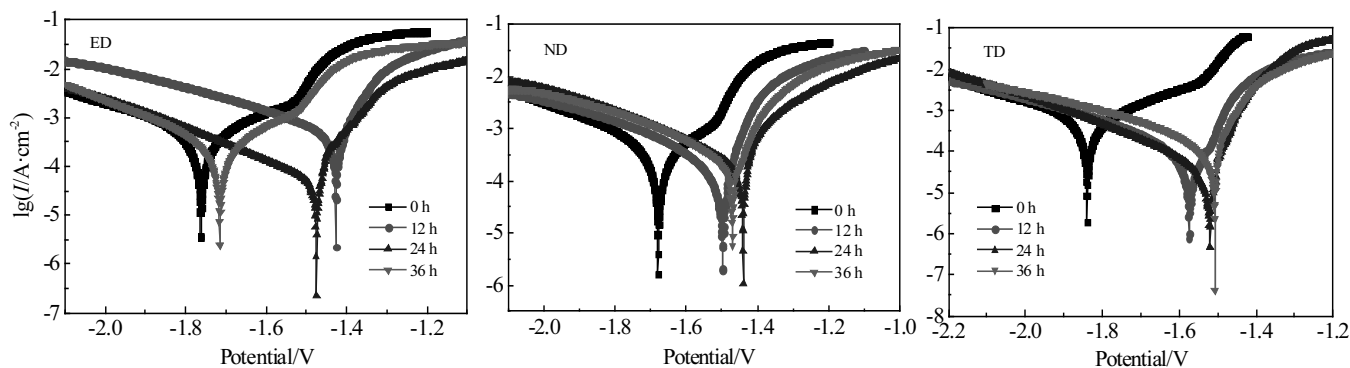


图 11 ECAP 变形 4 道次后 Mg-3Zn-0.2Ca 合金不同方向截面在 SBF 中浸泡不同时间的极化曲线

Fig.11 Polarization curves for different directions of Mg-3Zn-0.2Ca alloy sections after ECAE for 4 passes in SBF with different time

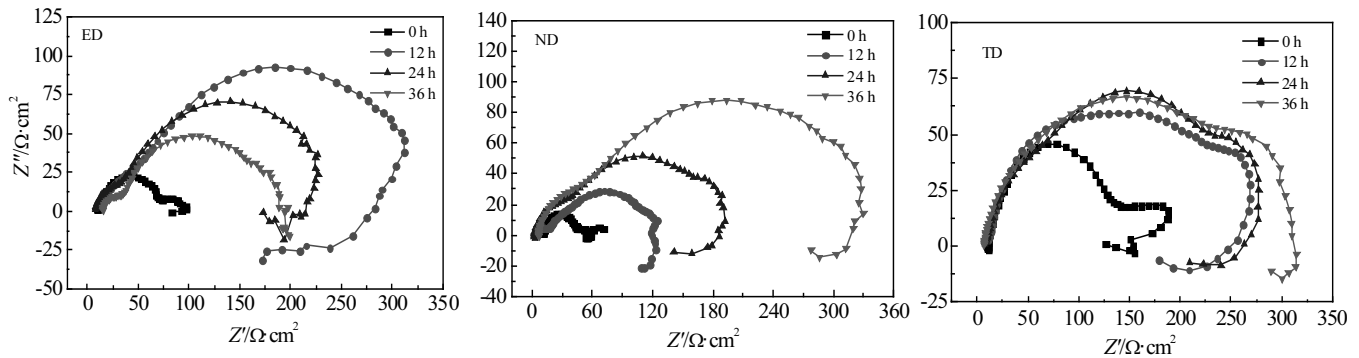


图 12 ECAP 变形 4 道次后 Mg-3Zn-0.2Ca 合金不同方向截面在 SBF 中浸泡不同时间的 EIS 交流阻抗谱

Fig. 12 EISs for different directions of Mg-3Zn-0.2Ca alloy sections after ECAP for 4 passes in SBF with different time

图 12 为等转角 4 道次 Mg-3Zn-0.2Ca 合金不同方向截面在 SBF 中浸泡 0, 12, 24 和 36 h 的 Nyquist 交流阻抗谱。总体来说, 它们在高频率和中频率有两个电容弧, 在低频率有一个电感弧。但随着浸泡时间的延长, 电极表面的活性区域逐渐减少, 阻抗谱上的电感特征也逐渐消失。不同方向截面的交流阻抗谱半径不同, 这说明浸泡不同时间后材料的腐蚀速率不同。对于镁合金, 认为在高频率和中频率的电容弧直径分别直接与金属表面的电荷转移电阻和表面膜的电阻成正比。随着时间的延长, 所有方向截面样品的电容弧直径都发生了明显的变化。可以看到, 随着浸泡时间的延长, ND 和 TD 方向截面的电容弧直径逐渐增大, 但是 ED 方向截面的电容弧直径在 12 h 增到最大, 随后随时间延长反而减少。这说明短期内, ND 和 TD 方向截面的阻抗值是逐渐增大的, 而 ED 方向截面的阻抗值先增大后减小, 与极化曲线的趋势相同。

3 结 论

1) 铸态 Mg-3Zn-0.2Ca 生物医用镁合金经等通道转角挤压后晶粒逐渐细化, 组织逐渐均匀化。当挤压达到 4 道次后, 虽然变形量增加, 但合金再结晶晶粒尺寸略有增大。因此, 等通道转角挤压细化晶粒是变形道次, 变形速率和温度的综合影响过程。

2) 医用 Mg-3Zn-0.2Ca 合金经 4 道次 ECAP 变形后, 形成大多数 (002) 面与 ED 方向呈一定角度的基面织构。随 ECAP 挤压道次的增加, 在晶粒大小、组织均匀性和缺陷密度对耐蚀性的综合影响作用下, 合金耐腐蚀性先增加后降低; 且不同方向截面的耐腐蚀性有所差别, TD 方向阻抗值最高, 耐蚀性最好; 经不同时间模拟体液浸泡, ND 和 TD 方向截面的阻抗值是逐渐增大的, 而 ED 方向截面的阻抗值先增大后减小。

参考文献 References

- [1] Agarwal Sankalp, Curtin James, Duffy B *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 68: 949
- [2] Chen Y J, Xu Z G, Smith C *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10: 4561
- [3] Wan Peng, Tan Lili, Yang Ke. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2016, 32: 827
- [4] Kang Zhixin(康志新), Peng Yonghui(彭勇辉), Kong Jing(孔晶) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 42(2): 215
- [5] Yuan Yuchun, Ma Aibin, Gou Xiaofan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 677: 125
- [6] Song Dan, Ma Aibin, Jiang Jinghua *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52: 487
- [7] Song Dan, Ma Aibin, Jiang Jinghua *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21(4): 307
- [8] Minarik P, Kral R, Janeček M. *Applied Surface Science*[J], 2013, 281: 45
- [9] Sunil B Ratna, T S Sampath Kumar *et al. Materials Science and Engineering C* [J], 2016, 59: 356
- [10] Zhang C Z, Zhu S J. *Materials and Design*[J], 2016, 96: 54
- [11] Abbas Fazel Anvari-Yazdi, Kobra Tahermanesh. *Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 69: 584
- [12] Li Qingfeng, Weng Huiru, Suo Zhongyuan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 487: 301
- [13] Yin Dongsong, Zhang Erlin, Zeng Songyan. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2008, 18: 763
- [14] Feng Chong, Li Mingzhaom, Hou Yang *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(1): 41
- [15] Akbaripanah F, Fereshteh-Saniee F, Mahmudi R *et al. Materials and Design*[J], 2013, 43: 41
- [16] Hu Guangshan, Zhang Dingfei, Tang Tian *et al. Rare Metal*

- Materials and Engineering*[J], 2016, 45(5): 1111
- [17] Tonga L B, Zheng M Y, Xu S W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 528: 676
- [18] Yang Qingshan, Jiang Bin, Xiang Qing *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(7): 1675
- [19] Wang Baojie, Xu Daokui, Dong Junhua *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2016, 32: 652

Effects of ECAP on Microstructure and Corrosion Behavior of Biomedical Mg-Zn-Ca Alloy

Zhang Runfang¹, Liu Debao¹, Li Hua², Chen Minfang¹

(1. Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(2. Tianjin Meisheng Biological Technology CO., LTD, Tianjin 300384, China)

Abstract: The paper explored the effects of equal-channel angular pressing (ECAP) process on the microstructure and corrosion behavior of biomedical Mg-3Zn-0.2Ca alloy. As-cast Mg-3Zn-0.2Ca alloy was extruded for 1, 2 and 4 passes by ECAP. The influences of ECAP process on the microstructure, texture and corrosion behavior of Mg-3Zn-0.2Ca alloy were investigated by optical microstructure observation, X-ray reflection and electrochemical methods. Particularly, the effects of ECAP process on the microstructure evolution and electrochemical corrosion behavior was investigated in simulated body fluid on the different cross-section of ECAPed alloy. The results indicate that with increasing ECAP passes, grain size of Mg-3Zn-0.2Ca alloy are gradually refined, and (0002) basal texture emerges after ECAP 4 passes. With increasing ECAP passes, the corrosion resistance of Mg-3Zn-0.2Ca alloy increases firstly and then decreases. The influence of ECAP process on corrosion resistance of Mg-3Zn-0.2Ca is a combined action of grain size, crystal defect and texture. The corrosion resistance of ED, TD and ND cross-section of ECAPed alloy is different, which of TD section is superior to that of the other two directions.

Key words: ECAP process; Mg-3Zn-0.2Ca alloy; microstructure; corrosion behavior

Corresponding author: Liu Debao, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, P. R. China, Tel: 0086-22-60214008, E-mail: debaoliu@126.com