

# Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd 医用可降解镁合金显微组织、力学性能及耐蚀性能的研究

刘春亭, 徐玉召, 李静媛, 魏亮喻

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

**摘要:** 研究和比较了铸态、均匀化态和挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd合金的微观组织、力学性能及耐蚀性能。微观组织观察结果表明, 与铸态合金相比, 均匀化态的镁合金晶粒尺寸略有降低, 且相比于铸态和均匀化态合金, 挤压态镁合金晶粒尺寸最为细小。室温拉伸试验结果表明, 与铸态合金相比, 均匀化态镁合金屈服强度和抗拉强度略有增加, 伸长率大幅提高; 同时, 挤压态镁合金伸长率略有增加, 屈服强度和抗拉强度大幅提高。另外, 通过Kokubo模拟体液浸泡试验获得Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd合金铸态、均匀化态和挤压态的腐蚀速率分别为1.67 mm/a、1.23 mm/a和0.39 mm/a, 这表明挤压态镁合金耐蚀性能最为优异, 这主要归因于晶粒细化和Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>相的消失。

**关键词:** 镁合金; 微观组织; 力学性能; 耐蚀性能; 热处理

镁合金具有较低的密度、与骨相近的力学性能、良好的生物可降解性和生物相容性等优点, 成为极具应用前景的可降解外科植入材料<sup>[1-5]</sup>。但是, 由于镁基材料耐蚀性较差, 植入体的力学完整性会快速丧失, 还会释放大量的氢气, 对生物组织造成损害。镁合金耐蚀性能的好坏由两方面决定: ①镁合金腐蚀表面产生的腐蚀产物膜能否阻止侵蚀性离子的进入<sup>[6]</sup>; ②镁合金基体中的第二相是否会与镁基体形成原电池, 发生电偶腐蚀<sup>[7]</sup>。

Gao等研究表明<sup>[8]</sup>, 合金化可提高镁合金的耐蚀性能, 目前合金化的研究方向主要为添加具有较好生物相容性的合金元素, 如Zn、Zr、Sr、Nd等。Mg和Nd会在镁基体中形成Mg<sub>51</sub>Nd<sub>5</sub>第二相, Mg<sub>51</sub>Nd<sub>5</sub>的电位比镁合金低, 该相会与镁基体形成原电池, Mg<sub>51</sub>Nd<sub>5</sub>作为阳极优先被腐蚀, 保护镁基体。丁续等<sup>[9]</sup>研究表明, 加入适当的Zr元素溶于Mg基体, 不但可以提升基体电位, 还能阻止合金发生腐蚀; 马春华等<sup>[10]</sup>的研究表明Zr元素能够有效细化镁合金晶粒, 起到固溶强化的作用, 提高韧性。李江波等<sup>[11]</sup>的研究发现添加微量的Sr能够提高镁合金在模拟体液中的耐蚀性能。均匀化热处理可以控制镁合金中第二相的体积分数、分布及形态, 消除铸态镁合金的微观偏析、促使镁合金成分分布趋于均匀, 从而降低镁合金的局部腐蚀, 在一定程度上改善镁合金的耐蚀性能<sup>[12-13]</sup>。

基于此, 本试验以Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd合金为材料, 通过微观组织观察、室温拉伸试验、在模拟体液中的体外浸泡试验、电化学测试等方法研究和比较了铸态、均匀化态和挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金的微观组织、力学性能及耐蚀性能。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 材料制备

以纯度为99.94%的镁锭、纯度为99.99%的锌锭、Mg-30Zr、Mg-20Sr和Mg-10Nd中间合金为原料。将按设计成分称重好的合金原料放入真空熔炼炉内的氧化铝坩埚

作者简介:

刘春亭(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为生物医用镁合金。电话: 13121020730, E-mail: 1639219010@qq.com

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

11-1277-09

收稿日期:

2021-04-10 收到初稿,

2021-05-25 收到修订稿。

中,抽真空,在Ar气保护下,加热至750 ℃静置10 min。待合金原料全部熔化后,继续保温5 min,在熔化过程中使用电磁搅拌,使成分均匀。在保护气氛下浇注成直径100 mm、高度100 mm的合金锭。

对制备的铸锭进行均匀化处理,具体均匀化热处理工艺为:420 ℃保温24 h。铸锭均匀化处理后进行挤压,采用100 t吨位的挤压设备将其挤压成直径为10 mm的棒材。具体挤压工艺为:挤压温度为420 ℃,挤压速度为1.5 mm/s,挤压比为10:1。

## 1.2 微观组织观察及相组成分析

将尺寸为10 mm×10 mm×4 mm的试样经1000<sup>#</sup>~3000<sup>#</sup>水磨砂纸打磨后,用金刚石抛光膏抛光,采用苦味酸溶液(100 mLCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+5g(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OH+10 mLH<sub>2</sub>O+10 mLCH<sub>3</sub>COOH)侵蚀17 s,放入超声波中用无水酒精洗净,吹干后进行微观组织观察。采用Leica DM 2500光学显微镜观察试样微观组织。采用扫描电子显微镜(Zeiss ULTRA 55)观察合金的微观组织和第二相形貌,采用扫描电子显微镜配备的能谱仪(EDS)分析样品第二相成分。采用激光共聚焦显微镜(LEXT OLS4000)观察样品三维腐蚀形貌。

## 1.3 体外浸泡试验

浸泡试验采用的模拟体液为Hank's溶液,该溶液的成分如表1所示,pH值为7.4,温度为(37±1) ℃。根据ASTMG31-72标准,溶液体积与试样表面积之比为30 mL/cm<sup>2</sup>,模拟体液每24 h更换一次,周期为14 d。初始样品的尺寸为10 mm×10 mm×4 mm,试样经1000<sup>#</sup>~3000<sup>#</sup>砂纸打磨后洗净吹干,称取质量 $m_0$ 。浸泡结束后采用沸腾的铬酸洗去表面腐蚀产物,称取质量 $m_1$ 。平均腐蚀速率( $P_i$ , mm/a)取3组平行试验的平均值,按照下面的公式计算得出:

$$P_i = \frac{3650\Delta m}{AT\rho_{Mg}} \quad (1)$$

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (2)$$

其中: $\rho_{Mg}$ 为材料密度, g/cm<sup>3</sup>; A为表面积, cm<sup>2</sup>; T为浸泡时间, d。

pH值测试的样品尺寸及试验标准同上述体外浸泡试验,样品浸泡在盛有模拟体液的广口瓶中,瓶口密封防止水分蒸发,周期为5 d。pH值取3组平行试样测

表1 Hank's模拟体液与人体体液离子浓度对比  
Table 1 Comparison of Hank's simulated body fluid and human body fluid in ion concentration mmol·L<sup>-1</sup>

溶液	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
人体体液	142.0	5.0	2.5	1.5	27.0	103.0	1.0	0.5
Hank's模拟体液	142.0	5.0	2.5	1.5	4.2	147.8	1.0	0.5

试的平均值。

## 1.4 电化学试验

电化学试验采用Versa STAT 3电化学工作站,该电化学工作站采用3电极体系,其中铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,合金样品为工作电极。初始样品的尺寸为10 mm×10 mm×4 mm,经1000<sup>#</sup>~3000<sup>#</sup>砂纸打磨后洗净吹干,露出一个0.5 mm的工作面,其余用橡胶密封。电化学测试在Hank's溶液中进行,温度为(37±1) ℃。开路电位的测量时间为1 800 s,以确保后面测试的电位达到稳定值,交流阻抗的检测频率范围为0.01~100 kHz,动电位极化曲线的测试电位从相对于开路电位-250 mV开始,扫描至大约-1 V/SCE,扫描速率为1 mV/s。所有的电化学参数均取3个平行试样的平均值。

## 1.5 力学拉伸试验

拉伸试样制备为非标准样,拉伸试样总长度为60 mm,平行段长度为18 mm,标距为15 mm,夹持端宽度为8 mm,过渡处圆弧半径为10 mm,试样的横截面尺寸为4 mm×2.1 mm。室温拉伸试验在万能材料试验机CMT5105上进行,拉伸速率是1 mm/min,拉伸结果取3根拉伸试样测试所得的平均值。

# 2 结果与分析

## 2.1 微观组织观察及物相分析

图1是铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金的微观组织。采用Image pro软件对铸态、均匀化态及挤压态合金的晶粒尺寸进行统计,得出其平均晶粒尺寸分别为152.9 μm、118.8 μm、6.4 μm。可以看出,与铸态和均匀化态合金相比,挤压态合金晶粒尺寸显著细化。这主要是由于挤压时镁合金发生了形变和再结晶,从而细化晶粒。同时可以看出,挤压态镁合金的第二相会沿着挤压方向分布。

图2为铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金的SEM组织,具体能谱分析结果见表2。可以看出,铸态合金中的第二相主要由Mg、Sr、Nd和Zn元素组成,未检测到Zr元素的存在,推测Zr元素主要固溶在镁基体中。

图3为铸态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金的TEM组织,具体能谱分析结果见表3。图3为两种不同的第二相,根据文献[9, 13]以及原子百分比,推断第二相为Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>和Mg<sub>60</sub>Zn<sub>32</sub>Nd<sub>8</sub>。均匀化处理后,镁合金中富Nd第二相部分固溶于镁合金中。挤压态镁合金第二相元素含量主要为Mg、Zn、Nd,未检测到Sr元素存在。这表明经过挤压,Sr元素固溶于镁合金基体,可能

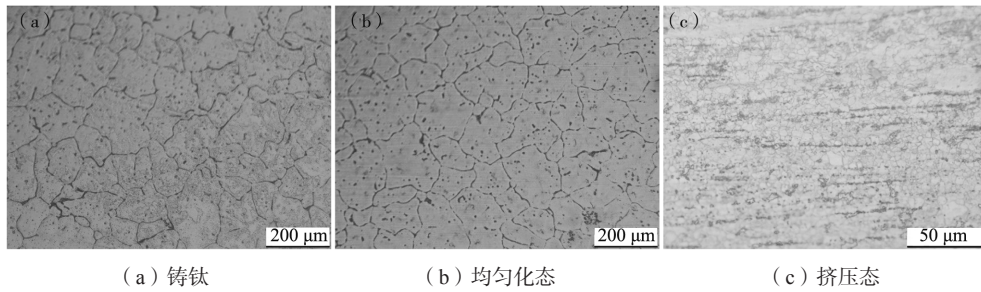


图1 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金腐蚀后显示晶粒大小的光镜照片

Fig. 1 Optical microscope photos showing grain size of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys after corrosion

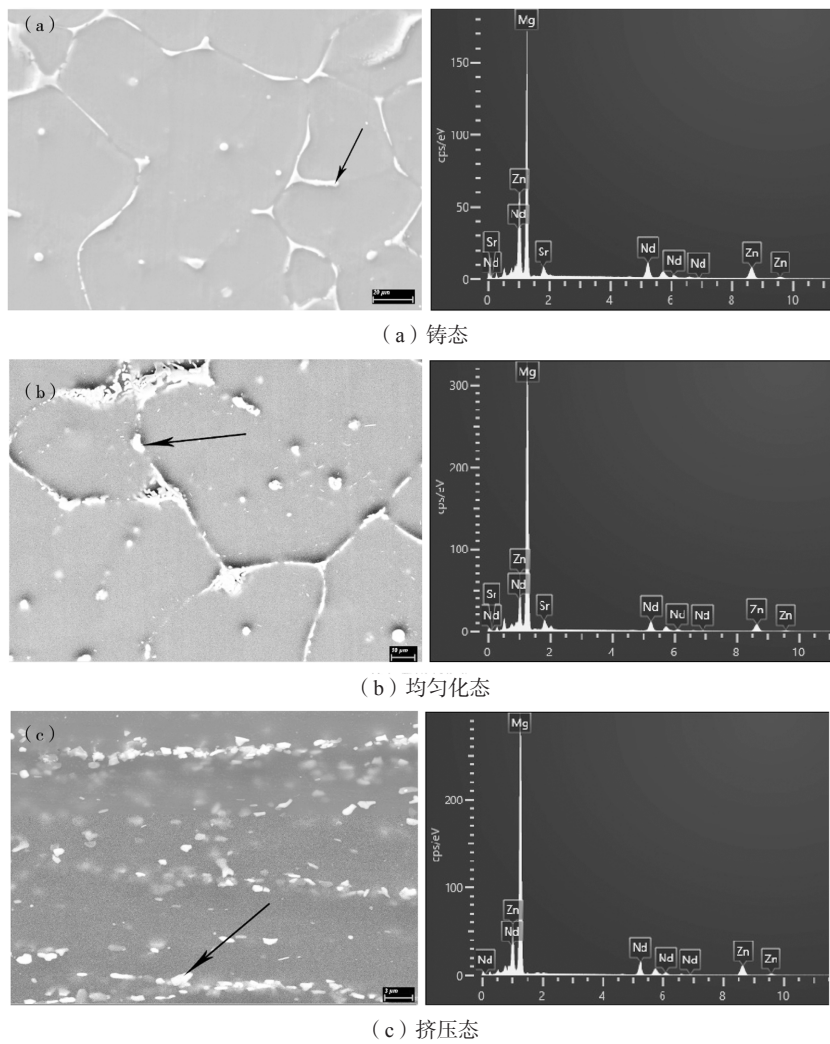


图2 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金的SEM组织及能谱

Fig. 2 SEM microstructures and energy spectrum of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys

表2 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd 镁合金的EDS能谱结果

Table 2 EDS spectrum results of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys at%

项目	Mg	Zn	Sr	Nd
铸态	80.65	12.68	1.45	5.21
均匀化态	80.62	12.47	1.37	5.54
挤压态	80.19	13.54	0	6.27

表3 铸态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金的 TEM能谱结果

Table 3 TEM energy spectrum results of as-cast Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloy at%

第二相	Mg	Zn	Sr	Nd
A	74.97	15.29	9.23	0.54
B	56.52	32.93	0.33	10.22

是均匀化处理时,  $Mg_{17}Sr_2$ 相颗粒较大, 不能够全部溶解, 有一些 $Mg_{17}Sr_2$ 第二相残留, 在热挤压的过程中,  $Mg_{17}Sr_2$ 第二相破碎, 热挤压的温度较高, 破碎后的小颗粒 $Mg_{17}Sr_2$ 第二相固溶于镁合金基体。

## 2.2 拉伸性能

图4为铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金室温拉伸试验结果。可以看出, 其抗拉强度分别为138 MPa、154 MPa、246 MPa, 屈服强度分别为80 MPa、88 MPa、182 MPa, 伸长率分别为11%、20.5%和13.5%。与铸态合金相比, 均匀化态镁合金的抗拉强度提高了11.6%, 屈服强度提高了10%, 伸长率提高了86.4%。这主要是由于均匀化处理后, 晶粒尺寸有所细化, 从而提高镁合金的屈服强度和抗拉强度; 另外, 均匀化处理能够在一定程度上减少成分偏析, 使得第二相固溶于镁合金基体中, 消除位错等缺陷, 提高镁合金塑性。合金经过挤压处理后, 镁合金的屈服强度相比铸态合金提高了127.5%, 抗拉强度提高了78.3%, 伸长率提高了22.7%, 这表明挤压处理能够显著提高镁合金力学性能, 这主要归因于晶粒细化, 挤压态的伸长率低于均匀化态, 主要的原因是挤压处理使得部分第二相重新析出, 阻碍位错运动, 使得位错塞积, 导致裂纹源的产生, 最终镁合金断裂, 塑性降低。

## 2.3 模拟体液中的降解行为

### 2.3.1 pH变化试验

铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金在37 °C的Hank's模拟体液中持续浸泡120 h, 溶液的pH变化如图5所示。可以看出, 浸泡开始的12 h内各溶液的pH值均快速上升, 说明在此阶段内并没有致密的腐蚀产物膜产生来抑制镁合金基体腐蚀。浸泡12 h后, 模拟体液的pH值上升速度明显变缓, 说明在镁合金表面形成腐蚀产物膜保护基体, 从而降低腐蚀速率。模拟体液中pH增长可以通过镁合金在模拟体液中发生的相关腐蚀反应来进行解释<sup>[14]</sup>。



可以看出, 镁合金腐蚀过程中生成的 $OH^{-}$ 使溶液pH值上升, 镁溶解的越多, 溶液的pH值越高<sup>[15]</sup>, 从曲线看出pH值一直增加, 说明没有致密的腐蚀产物膜产生, 腐蚀产物膜对腐蚀的阻碍作用有限。pH值越高, 说明腐蚀越严重, 耐蚀性能越差, 均匀化态镁合金的pH值比铸态镁合金略低, 挤压态镁合金的pH值比铸态和均匀化态镁合金低很多, 所以这三种合金的耐蚀性

能为挤压态>均匀化态>铸态。

### 2.3.2 电化学结果分析

图6是铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金在37 °C Hank's溶液下动电位极化曲线。表4为镁合金试样在模拟体液中腐蚀电位 ( $E_{corr}$ )

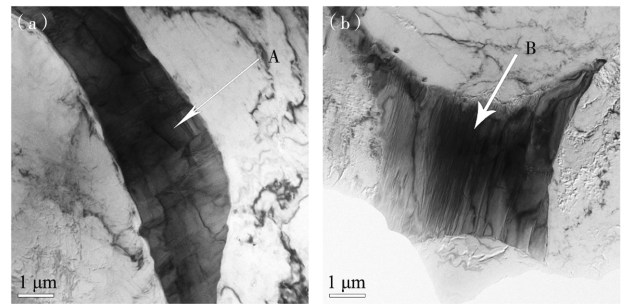


图3 铸态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金的TEM组织  
Fig. 3 TEM microstructure of as-cast Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloy

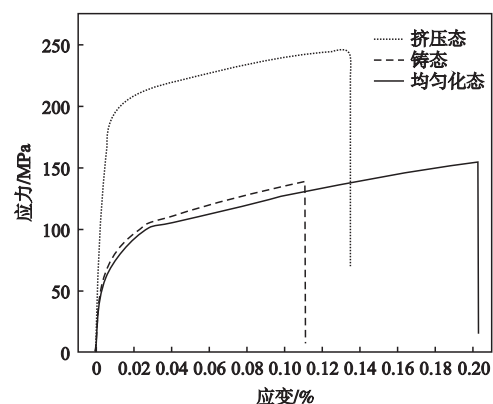


图4 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金室温拉伸的应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys at room temperature tensile

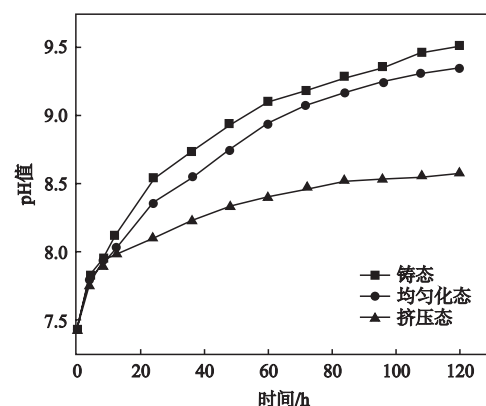


图5 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金pH值变化曲线

Fig. 5 PH values of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys changes with time

和腐蚀电流密度 ( $I_{corr}$ )。镁合金是一种活性溶解材料, 衡量其耐蚀性能好坏的关键指标是 $I_{corr}$ 。由表4看出铸态合金的 $I_{corr}$ 值最大, 挤压态合金的 $I_{corr}$ 值最小, 均匀化态合金的 $I_{corr}$ 值介于二者之间,  $I_{corr}$ 值的减小对于合金而言, 意味其耐蚀性能的提高。另外, 由表4看出铸态合金的 $E_{corr}$ 值最小, 挤压态合金的 $E_{corr}$ 值最大, 均匀化态合金的 $E_{corr}$ 值介于二者之间,  $E_{corr}$ 正移也意味合金耐蚀性能提高。综上, 这三种合金的耐蚀性能由高到低依次为挤压态、均匀化态和铸态, 这与pH值的结果一致。

铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金在Hank's溶液中测得的交流阻抗图谱 (Nyquist图) 如图7所示。可以看出, 这三种合金的阻抗谱均存在一个大的高频容抗弧。研究表明, 高频容抗弧对应于双层电荷转移电阻和膜效应, 其半径越大, 电荷迁移的阻抗越大, 活性腐蚀电极的电荷转移电阻越大, 发生电化学腐蚀的阻力越大, 合金耐蚀性能越好<sup>[15]</sup>; 图7中容抗弧半径最大的是挤压态镁合金, 其次是均匀化态镁合金, 最小的是铸态镁合金, 对应的耐蚀性能由高到低依次为挤压态、均匀化态、铸态, 这与pH值和极化曲线的结果一致。

2.3.3 体外浸泡试验

图8为铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金腐蚀速率。可以看出, 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-(0, 1)Nd-0.2Sr-0.6Zr的失重腐蚀速率分别为1.67 mm/a、1.23 mm/a和0.39 mm/a, 挤压态镁合金失重腐蚀速率最低, 耐蚀性能最好, 铸态镁合金失重腐蚀速率最高, 耐蚀性能最差; 均匀化态镁合金重腐蚀速率和耐蚀性能介于二者之间, 所以这三种合金的耐蚀性能为: 挤压态>均匀化态>铸态。这与pH变化试验和电化学试验得出的耐蚀性能规律是一致的。

图9为铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金在Hank's模拟体液中浸泡10天后镁合金的表面形貌, 具体的腐蚀产物EDS分析结果见表5, 在腐蚀后的合金表面, 可观察到颗粒状腐蚀产物及龟

表4 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金在37℃ Hank's溶液下动电位极化曲线电化学参数  
Table 4 As-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys electrochemical parameters of potentiodynamic polarization curve at 37℃ in Hank's solution

项目	$E_{corr}/V$	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^2)$
铸态	-1.63	7.95
均匀化	-1.53	7.50
挤压	-1.43	6.70

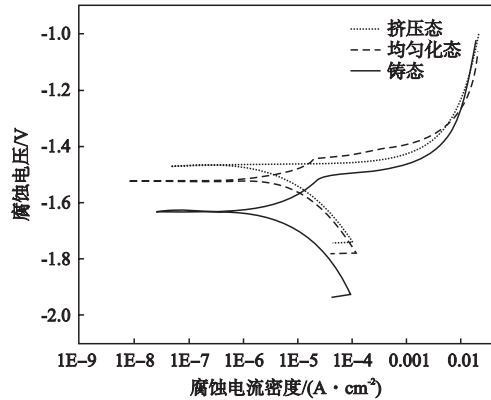


图6 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金在37℃ Hank's溶液下动电位极化曲线

Fig. 6 Potential polarization curves of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys in Hank's solution at 37℃

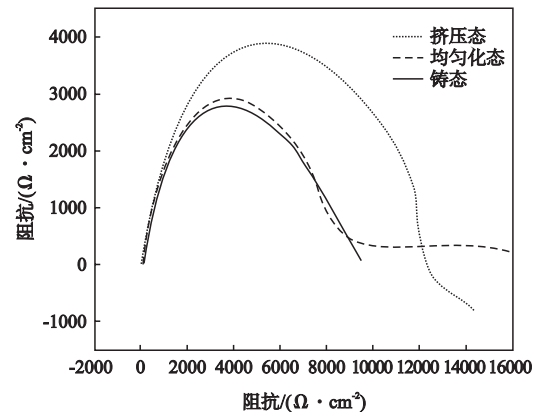


图7 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金在Hank's溶液中的交流阻抗谱图

Fig. 7 AC impedance spectra of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys in Hank's solution

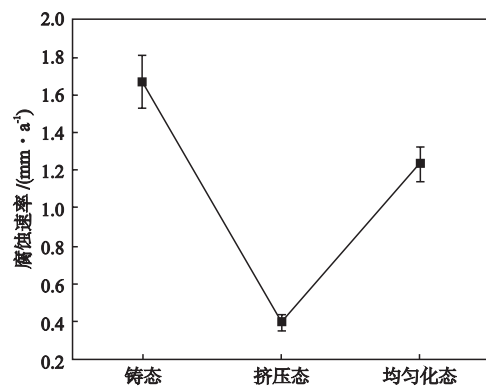


图8 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金腐蚀速率

Fig. 8 Corrosion rates of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys

裂状裂纹的存在。其中，铸态颗粒状腐蚀产物较多，看到相对平坦的腐蚀产物膜，产物膜较薄，均匀化态和挤压态的颗粒状腐蚀产物较多，同样具有腐蚀产物膜，产物膜较厚。EDS结果测出腐蚀产物元素组成为Mg、O、Ca和P元素，腐蚀产物表面可能有 $Mg(OH)_2$ 和磷酸盐等。并且挤压态和铸态腐蚀产物的形貌和组成元素及元素含量相似，推测这三种试样的腐蚀产物种类相同。

图10为铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金三维腐蚀形貌图。可以看出，铸态试样发生严重的局部腐蚀，腐蚀面积大，深度深；经过均匀化处理后，试样仍然发生局部腐蚀，但局部腐蚀面积与铸态试样相比显著减小。挤压态试样表面相对平整，没有出现严重的局部腐蚀，腐蚀程度小。

## 2.4 腐蚀机理

镁合金的耐蚀性能由两方面决定：①镁合金腐蚀表面产生的腐蚀产物膜能否阻止侵蚀性离子的进入；②镁合金基体中的第二相是否会与镁基体形成原电

表5 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金的腐蚀产物EDS能谱结果

Table 5 EDS energy spectrum results of corrosion products of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys at%

项目	Mg	Ca	P	O
铸态	5.44	23.97	16.06	54.53
均匀化态	4.42	32.43	19.57	43.57
挤压态	6.00	22.94	17.18	53.88

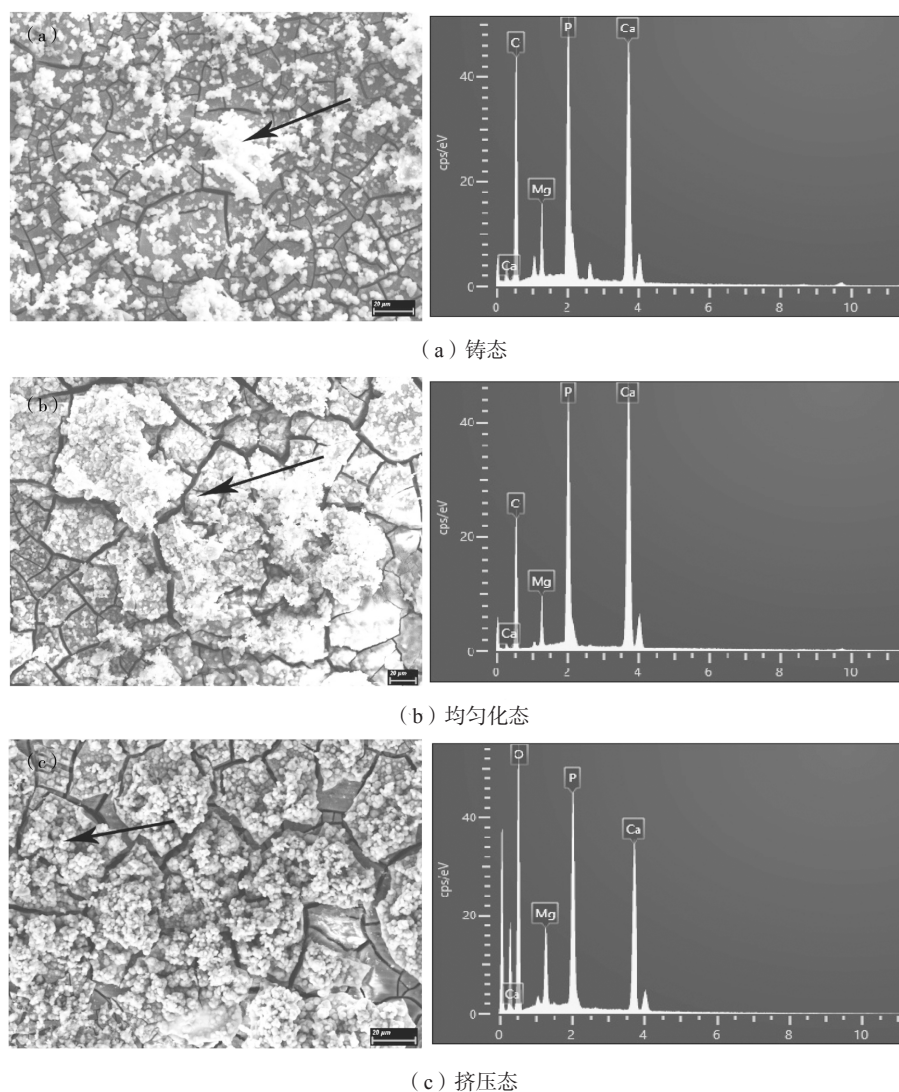


图9 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金腐蚀产物SEM形貌及对应区域EDS能谱

Fig. 9 SEM morphologies of corrosion products of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys and EDS energy spectrum of corresponding area

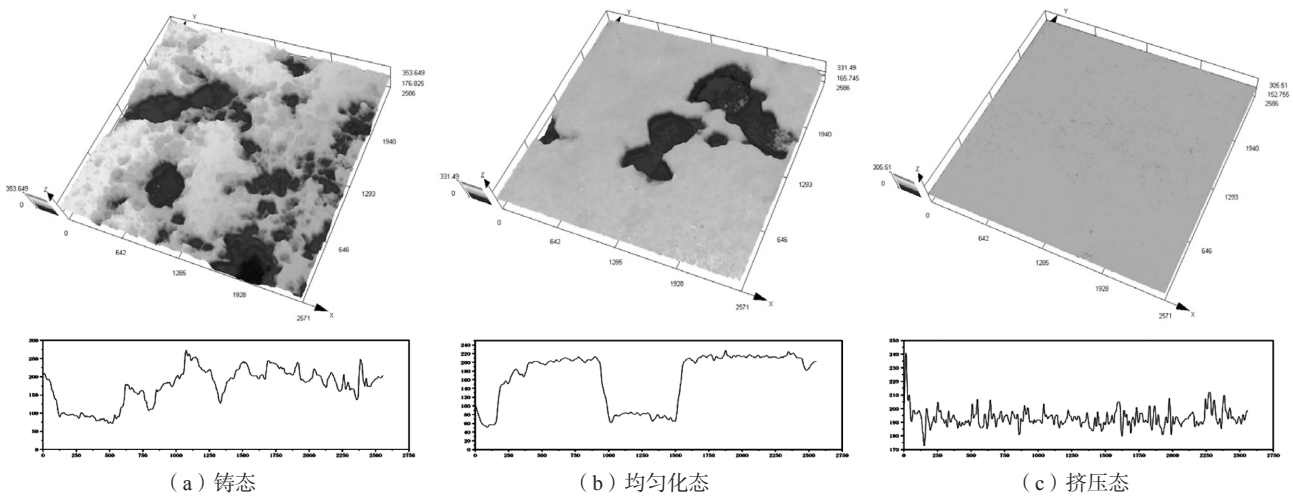
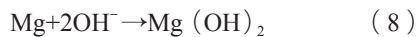
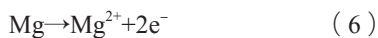


图10 铸态、均匀化态及挤压态Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd镁合金三维腐蚀形貌

Fig. 10 Three-dimensional corrosion morphologies of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd magnesium alloys in as-cast, homogenized and extruded states

池, 发生电偶腐蚀。

镁合金在37 °C Hank's模拟体液浸泡发生的腐蚀主要是一种电化学反应过程。Mg-2Zn-1Nd-0.2Sr-0.6Zr试样在抛光后, 在空气中很快会发生氧化生成一层薄的氧化膜(MgO)。在浸泡过程中, 镁合金发生下述反应:



除了这些反应外,  $\text{OH}^-$  还会与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 等离子反应<sup>[17]</sup>, 会生成羟基磷灰石和碳酸盐, 附着在表面上沉积析出形成腐蚀产物膜, 腐蚀产物膜能够降低腐蚀敏感性, 弱化侵蚀性离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 等)的吸收, 新生成的氢氧化镁能够为生成羟基磷灰石提供形核点, 可有效抑制合金腐蚀。但是这层产物膜薄且不致密, 容易出现空隙、微裂纹等, 而且在Hank's中含有大量的 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 是一种体积小、渗透性较高的阴离子, 能够破坏生成的腐蚀产物膜, 使得生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不断转化成溶解度更大的 $\text{MgCl}_2$ , 反应如下:



随着反应的进行, 腐蚀产物膜对基体的保护作用减弱, 导致镁合金的进一步溶解, 在腐蚀进行过程中pH值不断增大, 不断有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ 产生, 并附着在表面使得腐蚀膜对基体的保护不断增强。

第二相成分不同, 对镁合金耐蚀性能的影响也不同, 已有的研究表明<sup>[16]</sup>, 基体表面的缺陷, 包括晶界、位错集中处和工艺缺陷, 会优先被腐蚀。此外, 第二相是否与镁基体构成原电池, 构成原电池后第二相作为阴极还是作为阳极同样会影响镁合金的耐蚀性能。第二相作为阴极相, 会加速镁合金的腐蚀; 第二相作为阳极相, 会提高镁合金的耐蚀性能。

### 3 分析讨论

与铸态相比, 均匀化处理能够使没有固溶的元素固溶到镁合金基体中, 使镁合金的成分均匀, 第二相数量减少。第二相与镁合金基体形成的晶界处是腐蚀优先发生的区域, 第二相数量减少, 均匀化态镁合金的耐蚀性能提高。均匀化处理也能够消除缺陷, 缺陷也是腐蚀优先发生的区域, 也能够提高镁合金的耐蚀性能。挤压态镁合金的晶粒细化使得镁合金的耐蚀性能提高。侯军才<sup>[18]</sup>的研究表明, 镁合金中 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相是弱阴极相, 会与镁基体组成微型原电池。铸态和均匀化态镁合金中存在 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 第二相, 与镁合金基体组成原电池, 使镁合金发生点蚀, 会导致局部电流过大, 产生严重的局部腐蚀, 使得腐蚀产物因为存在局部的凹坑难以在镁合金表面形成完整的保护膜, 镁合金耐蚀性能变差; 挤压态镁合金不存在 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 第二相, 镁基体不易和 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相形成原电池, 不易发生局部腐蚀, 能够形成完整的腐蚀产物膜, 会使镁合金的耐蚀性大大提高。

### 4 结论

(1) 与铸态和均匀化态镁合金相比, 挤压态合金晶粒尺寸显著细化。这主要是由于挤压时镁合金发生了形变和再结晶, 从而细化晶粒。

(2) 均匀化处理后, 镁合金的抗拉强度和屈服强度增加, 原因在于均匀化处理能够在一定程度上减少成分偏析, 使得第二相固溶于镁合金基体中, 消除位错等缺陷。挤压处理能够显著提高镁合金力学性能, 性能优于均匀化态镁合金, 这主要归因于晶粒细化。

(3) 均匀化态镁合金的耐蚀性能优于铸态镁合金的耐蚀性能, 原因在于均匀化处理能够消除位错等缺陷, 也能够减少成分偏析, 使第二相固溶于镁合金基体

中。挤压态镁合金耐蚀性能最好，这主要归因于两方面，一是晶粒细化提高基体的耐蚀性能；二是挤压处理后，镁合金中的第二相 $Mg_{17}Sr_2$ 消失，因为 $Mg_{17}Sr_2$ 可

以和镁基体形成原电池， $Mg_{17}Sr_2$ 作为阴极会加速镁合金的腐蚀。

#### 参考文献:

- [1] XU, L, YU G N, ZHANG E L, et al. In vivo corrosion behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007, 83 (3): 703-711.
- [2] WINDHAGEN H N, RADTKE K, WEIZBAUER A, et al. Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study [J]. Biomedical Engineering Online, 2013, 12: 1-10.
- [3] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review [J]. Biomaterials, 2006, 27 (9): 1728-1734.
- [4] TAN L L, WANG Q, LIN X, et al. Loss of mechanical properties in vivo and bone-implant interface strength of AZ31B magnesium alloy screws with Si-containing coating [J]. Acta biomaterialia, 2014, 10 (5): 2333-2340.
- [5] 郑玉峰, 顾雪楠, 李楠, 等. 生物可降解镁合金的发展现状与展望 [J]. 中国材料进展, 2011, 30 (4): 29, 30-43.
- [6] ZHUANG Y, LI J Y, LIAW P K, et al. Effects of heat treatment on the mechanical properties and corrosion behaviour of the Mg-2Zn-0.2Mn-xNd alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 552-565.
- [7] ZENG R C, ZHANG J, HUANG W J, et al. Review of studies on corrosion of magnesium alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006 (S2): 763-771.
- [8] 李锴锴, 王冰, 严彪. 镁合金作为生物医用材料的腐蚀与防护研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012 (3): 181-186.
- [9] GAO G J, ZENG M Q, ZHANG E L, et al. Dealloying corrosion of anodic and nanometric Mg41Nd5in solid solution-treated Mg-3Nd-1Li-0.2Zn alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 83: 161-178.
- [10] 丁续, 杨晓宇, 杜学澳, 等. 医用Mg-Zn-Y-Ca-Zr镁合金组织及腐蚀性能研究 [J]. 新技术新工艺, 2020 (3): 21-24.
- [11] 马春华, 许东光, 冷玉敏. 生物医用镁合金Mg-Zn-Zr的组织性能和腐蚀降解行为研究 [J]. 南阳师范学院学报, 2020, 19 (1): 36-43.
- [12] 李江波, 王陆, 李利, 等. Mg-Zn-Sr生物医用材料在模拟体液中的腐蚀性能研究 [J]. 中国铸造装备与技术, 2016 (2): 5-8.
- [13] 蔡长宏. 可降解Mg-Zn-Zr-Nd系镁合金的制备及组织与性能研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
- [14] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [15] 余伟铭, 李静媛, 李建兴, 等. 微量Sr对Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr医用可降解镁合金显微组织、力学性能及腐蚀性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48 (12): 4016-4025.
- [16] SEZER N, EVIS Z, KAYHAN S M, et al. Review of magnesium-based biomaterials and their applications [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6 (1): 23.
- [17] ZHANG S X, ZHANG X N, ZHAO C L, et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial [J]. Acta biomaterialia, 2010, 6 (2): 626-640.
- [18] 侯军才, 张秋美, 冯小明, 等. Mg-Sr牺牲阳极显微组织和电化学性能的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2007 (7): 491, 560-562.



---

## Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd Medical Degradable Magnesium Alloy

LIU Chun-ting, XU Yu-zhao, LI Jing-yuan, WEI Liang-yu

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing 100083, China)

### Abstract:

The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of as-cast, homogenized and extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd alloys were studied and compared. The microstructure observation results show that the grain size of the homogenized magnesium alloy was slightly reduced compared with the as-cast alloy, and the grain size of the extruded magnesium alloy was the smallest compared with the as-cast and homogenized alloys. The tensile test results at room temperature show that, compared with the as-cast alloy, the homogenized magnesium alloy had a slight increase in yield strength and tensile strength, and the elongation rate was greatly improved; at the same time, compared with the as-cast alloy, the extruded magnesium alloy had a slight increase in elongation, and the yield strength and tensile strength were greatly improved. In addition, the corrosion rates of the Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd alloys were obtained through the Kokubo simulated body fluid immersion experiment. The corrosion rates of the as-cast, homogenized state and extruded state alloys were 1.67 mm/a, 1.23 mm/a and 0.39 mm/a, respectively, indicating the extruded state magnesium alloys have the most excellent corrosion resistance, which is mainly due to the grain refinement and the disappearance of  $Mg_{17}Sr_2$  phase.

### Key words:

magnesium alloy; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance; heat treatment

---