

等通道转角挤压对 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金显微组织与腐蚀性能的影响

虞佳雯, 曹晓卿, 王利飞, 王永祥, 李永峭

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 探讨了等通道转角挤压对生物医用合金材料 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金显微组织和腐蚀性能的影响。通过对挤压态 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金进行共 8 道次的等通道转角挤压变形, 获得了不同状态的合金, 并对 3 种不同状态的试样进行了显微组织观察。8 道次变形后合金的晶粒尺寸最小为 $10.52\ \mu\text{m}$, 且组织更均匀。采用浸泡实验测得了合金在模拟体液中的腐蚀速率, 其中 8 道次变形的合金的腐蚀速率最低, 为 $1.897\ \text{mm} \cdot \text{y}^{-1}$, 并通过电化学实验进一步分析了等通道扭转挤压变形后合金腐蚀行为的变化。结果表明: 等通道转角挤压变形后挤压态 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 镁合金的晶粒逐渐细化且组织更加均匀, 随着挤压道次的增加, 合金在模拟体液中的局部阻抗逐渐提高, 耐蚀性得到了改善。

关键词: Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金; 等通道转角挤压; 组织均匀化; 显微组织; 耐蚀性

DOI: 10.13330/j.issn.1000-3940.2023.01.014

中图分类号: TG379

文献标志码: A

文章编号: 1000-3940 (2023) 01-0103-05

Effect of equal channel angular pressing on microstructure and corrosion property of Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy

Yu Jiawen, Cao Xiaoqing, Wang Lifei, Wang Yongxiang, Li Yongqiao

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The influences of equal channel angular pressing (ECAP) on the microstructure and corrosion property of biomedical Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy were investigated. Then, Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy was subjected to eight passes of equal channel angular pressing deformation to obtain the alloys in different states, and the microstructures of the samples in three states were observed. Furthermore, the minimum grain size of the alloy after eight-pass deformation was $10.52\ \mu\text{m}$, and the microstructure was more uniform. The corrosion rate of the alloy in the simulated body fluid (SBF) was measured by immersion experiment, and the corrosion rate of the alloy by eight-pass deformation was the lowest at $1.897\ \text{mm} \cdot \text{y}^{-1}$. Moreover, the change of the corrosion behavior for the alloy after the ECAP deformation was analyzed by electrochemical experiment. The results show that after ECAP deformation, the grains of extruded Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca magnesium alloy are gradually refined and the microstructure is more uniform. With the increasing of extrusion pass, the local impedance of the alloy in SBF is gradually increased, and the corrosion resistance is improved.

Key words: Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy; equal channel angular pressing; microstructure homogenization; microstructure; corrosion resistance

生物镁合金材料具有与人体骨骼相似的密度, 比强度、比刚度高, 而且镁是人体必需的微量元素, 可以参与人体新陈代谢, 不会对人体产生伤害, 具有良好的生物相容性。因此, 镁合金在生物医学领域被广泛关注, 成为国内外学者争相研

究的对象^[1-2]。然而, 镁合金在人体内的降解速率过快, 短时间内会释放大量氢气造成皮下气肿等问题, 也使得材料在未完成服役前就丧失了效果^[3-4]。这些问题限制了其在生物医用材料领域的进一步发展。

等通道转角挤压 (Equal Channel Angular Pressing, ECAP) 是非常有效的剧烈塑性变形方法, 在获得高累积应变方面, 其明显优于挤压和轧制等传统的塑性变形方法, 因此, 能够有效细化镁合金的晶粒尺寸^[5]。镁合金的显微组织对其耐蚀性也有较大的影响。合金的腐蚀性能受到晶界、晶粒取向、第二相等多种因素的影响, 因此, ECAP 处理后对

收稿日期: 2022-04-12; 修订日期: 2022-07-19

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目 (201901D111104);

山西省国际合作项目 (201903D421076)

作者简介: 虞佳雯 (1996-), 女, 硕士

E-mail: 752442518@qq.com

通信作者: 曹晓卿 (1966-), 女, 博士, 教授

E-mail: caoxiaoqing@tyut.edu.cn

合金的耐蚀性可能会产生不同的结果^[6-7]。在 ECAP 过程中,不仅能够细化 α -Mg 基体,同时会细化合金中的第二相^[8]。有研究表明,经过 12 道次 ECAP 加工后的 AZ91D 镁合金在浸泡后的质量损失率约为铸态合金的 32 倍^[9]。这主要是因为经过 ECAP 处理后,合金具有较多的晶界和位错,使得基体的腐蚀敏感性增加,同时 β 相重排后势垒效应丧失。也有研究表明,ECAP 对提高镁合金的耐蚀性具有积极作用。Bakhsheshi-Rad H R 等^[10]发现经过 3 道次 ECAP 变形后,AM90 镁合金的组织得到了细化,第二相颗粒分布均匀,形成了更加致密的表面钝化层,使合金的耐蚀性得到了提高。Deng H 等^[11]对 ECAP 处理后的 AZ80 镁合金的腐蚀行为进行了研究,发现 ECAP 处理后 AZ80 镁合金的腐蚀性能得到了提高,主要是因为合金的晶粒细化和 β 相的再分布。

Zn、Mn、Ca 元素均为人体必需的营养元素,可参加人体的各类反应,具有良好的生物相容性^[12]。因此,本文以挤压态 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金为研究对象,通过 ECAP 剧烈塑性变形工艺对材料进行了 8 道次挤压变形,并对比了原始挤压态、4 道次和 8 道次 ECAP 变形的合金的显微组织特征。采用析氢失重法测得了合金的腐蚀速率,采用电化学测试法研究 ECAP 变形 4 道次和 8 道次后合金在模拟体液 (Simulated Body Fluid, SBF) 中的开路电位、动电位极化曲线和交流阻抗谱,分析了不同状态的合金试样在 SBF 中的耐蚀性的差异。

1 实验材料及方法

将熔炼制得的 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca (%, 质量分数) 合金铸锭切割为 $\Phi 40$ mm \times 50 mm 的试样后进行固溶处理,温度为 380 $^{\circ}\text{C}$,保温 12 h。将固溶处理后的铸态合金在 260 $^{\circ}\text{C}$ 下进行挤压得到 $\Phi 10$ mm \times 20 mm 的棒材。挤压比为 16:1,挤压速度为 6 mm \cdot min⁻¹。随后对 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 挤压态试样进行 4 道次和 8 道次的等通道转角挤压变形。ECAP 模具采用两道直径为 $\Phi 10$ mm 的通道。通道角和曲率角分别为 110 $^{\circ}$ 和 20 $^{\circ}$,模具温度由温度控制器连续监测。样品在 200 $^{\circ}\text{C}$ 温度下、以 10 mm \cdot min⁻¹ 的速率被挤压至 8 道次。使用二硫化钼作为润滑剂,将试样放入模具中并预热 5 min 使材料的各部位均达到挤压温度,预热结束后开始挤压。

采用线切割机沿横截面对原始挤压试样 (Mg-

4Zn-1Mn-0.2Ca-as) 和 4 道次 (Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-4P)、8 道次 (Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-8P) 变形后的 ECAP 挤压件切割取样,使用水砂纸打磨至 1200#后机械抛光至镜面。采用腐蚀液 (7 mL 乙醇+3 mL 冰乙酸+3 g 苦味酸) 进行腐蚀。通过金相显微镜 (Leica DM2500) 对挤压态和 ECAP 变形后试样的显微组织进行观察和分析。

将挤压态和 ECAP 变形后的合金试样在 500 mL、(37 \pm 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 的 SBF 中浸泡 7 天并测试其腐蚀速率。使用电化学工作站 (CHI 660E) 测试原始挤压态和 ECAP 变形后 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金在 pH=7.4、温度为 (37 \pm 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 的 SBF 中的开路电位 (Open Circuit Curves, OCP)、动电位极化曲线 (Potentiodynamic Polarization Curves, POL) 以及交流阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)。电化学测试采用三电极系统,选用 Ag/AgCl 参比电极,样品为工作电极,铂片为对电极。将样品切割为 $\Phi 10$ mm \times 2 mm 的小圆柱并用砂纸将其打磨至镜面,工作面积为 0.785 cm²。腐蚀电流 I_{corr} 与平均腐蚀速率 P_i 的对应关系为^[13]:

$$P_i = 22.85I_{\text{corr}} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 等通道转角挤压对显微组织的影响

图 1 为原始挤压态合金和经过不同道次 ECAP 挤压后合金的金相组织及合金的平均晶粒尺寸。原始挤压态合金、4 道次和 8 道次变形合金的平均晶粒尺寸分别为 22.82、12.89 和 10.52 μm 。通过对比不同状态合金的晶粒尺寸,发现:经过 4 道次 ECAP 变形后合金的晶粒尺寸有明显的减小;经过 8 道次 ECAP 变形后合金的晶粒大小与 4 道次变形后合金的晶粒尺寸相比无明显差异,表明晶粒细化效果减弱。但是,与原始挤压态合金和 4 道次 ECAP 变形合金相比,8 道次变形后合金的组织更加均匀。从图 1 可以看出,原始挤压态合金的组织中仍然存在很多在挤压过程中被拉长但未完全破碎的大晶粒,经 4 道次变形后,大晶粒的数量减少且更加分散,经 8 道次变形后,大晶粒的数量继续减少,基本消失。以上结果表明,挤压态 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金经过 ECAP 变形后组织发生了动态再结晶细化。由于合金在挤压变形过程中发生了剧烈的塑性变形,产生大量位错,形成了再结晶晶粒形核点,从而达到了细化晶粒的目的^[14]。

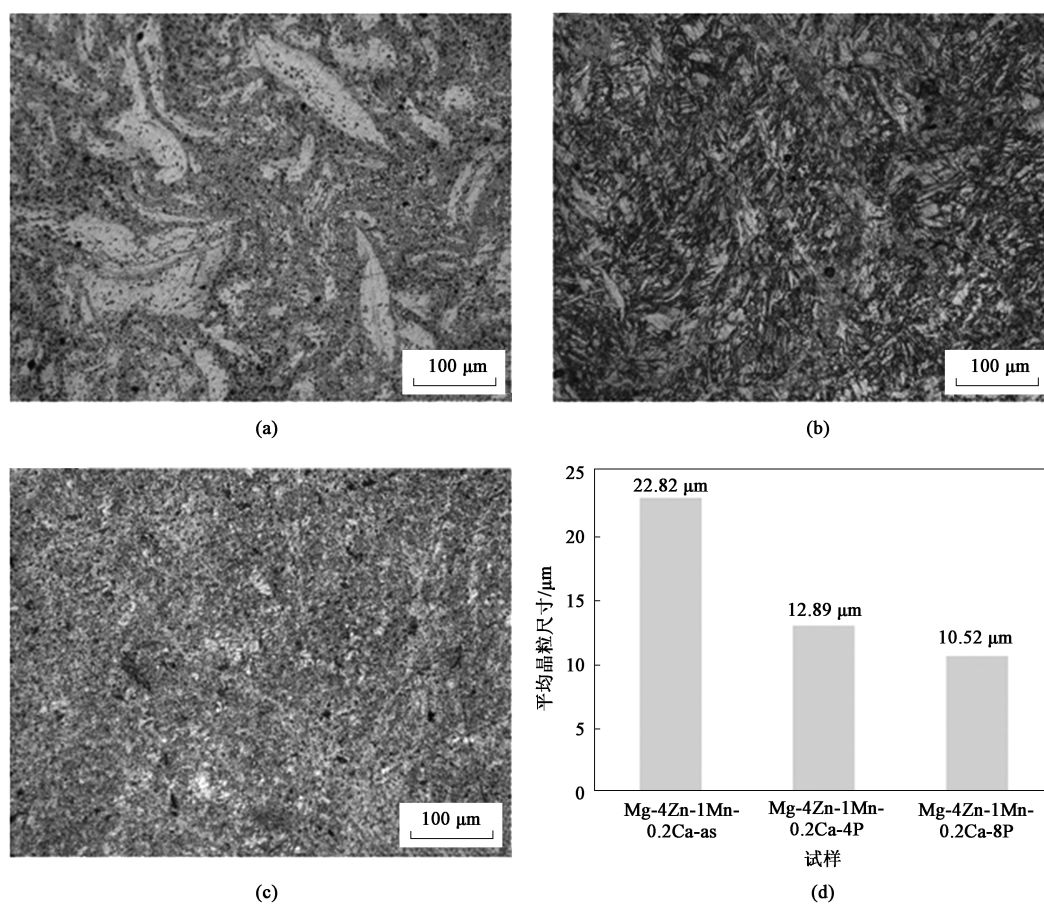


图1 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金的光学显微组织

(a) 原始挤压态合金 (b) 4道次变形后的合金 (c) 8道次变形后的合金 (d) 平均晶粒尺寸

Fig. 1 Optical microstructures of Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy

(a) Original extruded alloy (b) Alloy formed by four passes (c) Alloy formed by eight passes (d) Average grain size

2.2 等通道转角挤压对腐蚀性能的影响

图2为不同状态的 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金在 SBF 中浸泡7天后得到的析氢速率 PH 和失重速率 PW 。随着挤压道次的增加,合金的腐蚀速率逐渐减小。失重速率 PW 分别为 4.586、2.677 和 1.897 $\text{mm} \cdot \text{y}^{-1}$ 。

图3为挤压态和不同道次 ECAP 变形后 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金在 SBF 中静置 1800 s 测得的开路电位。由图3可以看出,3种不同试样的开路电位随着浸泡时间的增加逐渐正向移动,并逐渐趋于稳定。这是由于在浸泡初期,合金与溶液中的离子发生反应生成腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 腐蚀产物附着在合金表面能够阻碍溶液中 Cl^- 对基体的侵蚀,减缓合金的腐蚀,因此使得开路电位正移。随着浸泡时间的增加, Cl^- 的侵蚀和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的保护作用达到平衡,因此开路电位曲线逐渐趋于稳定。8道次变形后合金的开路电位要高于其他两种合金,说明8道次变形后合金在 SBF 中发生腐蚀的倾向性减小。

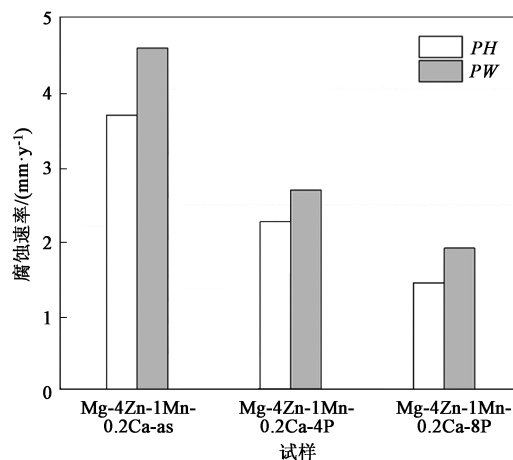


图2 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金在 SBF 中浸泡7天后的析氢速率和失重速率

Fig. 2 Hydrogen evolution rates and weight loss rates of Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy immersed in SBF for seven days

图4为3种不同状态的 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金在 SBF 中的动电位极化曲线。各合金的腐蚀电位

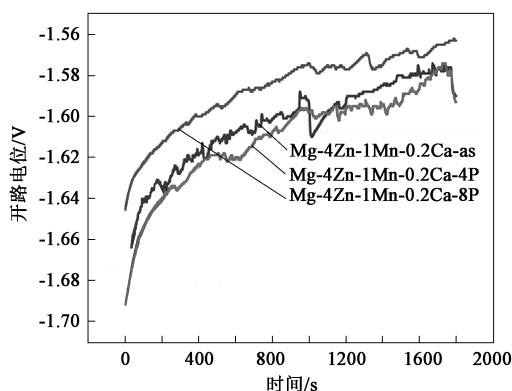


图 3 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金的开路电位

Fig. 3 Open circuit potential for Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy

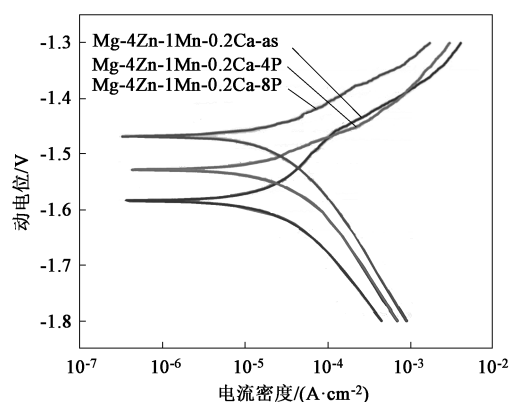


图 4 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金的动电位极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves for Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy

E_{corr} 、腐蚀电流 I_{corr} 列于表 1。研究表明,材料的腐蚀速率与腐蚀电位呈负相关,而与腐蚀电流呈正相关,腐蚀电位越低,腐蚀电流密度越大,材料的耐蚀性就越差^[12-13]。从表 1 可以看出,合金的自腐蚀电位的大小规律为: Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-8P > Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-4P > Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-as, 腐蚀电流的大小规律为: Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-8P < Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-4P < Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-as。这一结果表明,ECAP 变形后,合金的晶粒细化且组织更加均匀,使得合金的耐蚀性得到了改善。

表 1 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金的动电位极化
曲线拟合参数

Table 1 Fitting parameters of potentiodynamic polarization
curves for Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloys

试样	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$P_i/(\text{mm} \cdot \text{y}^{-1})$
Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-as	-1.584	239.1	5.46
Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-4P	-1.526	211.7	4.84
Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca-8P	-1.469	190.1	4.34

挤压态和不同道次变形后 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金在 SBF 中的 EIS 交流阻抗谱如图 5 所示。3 种试样均存在容抗弧和感抗弧电容回路,这是因为有氧化膜的生成,电感回路的产生是由于腐蚀产物的吸附。阻抗弧的半径越大,代表合金的阻抗越大,耐蚀性越好。8 道次变形后的合金的阻抗弧半径最大,表明其表面的电荷转移电阻和表面膜的电阻最高。阻抗弧的差异主要体现在中低频区域,这主要是由于合金表面腐蚀产物的吸附作用。8 道次变形后的合金在 SBF 中能够在表面生成更加稳定的腐蚀产物膜。如图 5 所示,随着挤压道次的增加,合金的耐蚀性提高。其中,横坐标表示阻抗实部,纵坐标表示阻抗虚部。

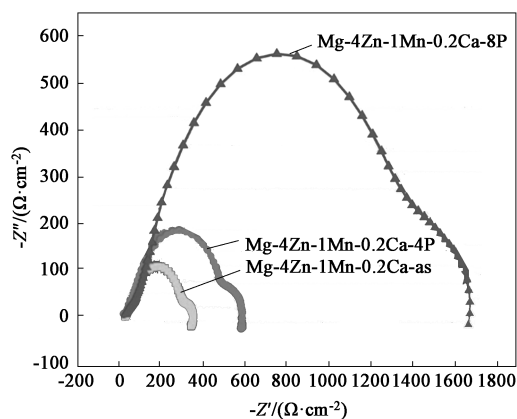


图 5 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金在 SBF 中的 EIS 交流阻抗谱

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy for
Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca alloy in SBF

3 结论

(1) 等通道转角挤压引入了剪切变形,使得挤压态 Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金的晶粒细化,随着挤压道次的增加,合金的组织更加均匀。

(2) 随着 ECAP 挤压道次的增加, Mg-4Zn-1Mn-0.2Ca 合金的晶粒细化,组织更加均匀,合金的耐蚀性得到提高,8 道次 ECAP 变形后得到的材料的耐蚀性最好。

参考文献:

- [1] 张润芳,刘德宝,李华,等. 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 [J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47 (9): 2833-2839.
Zhang R F, Liu D B, Li H, et al. Effect of ECAP deformation on microstructure and corrosion behavior of biomedical Mg-Zn-Ca alloy [J]. Rare Metal Material Engineer, 2018, 47 (9): 2833 -

- 2839.
- [2] Hara N, Kobayashi Y, Kagaya D, et al. Formation and breakdown of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 166-175.
- [3] 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: 30-43.
Zheng Y F, Gu X N, Li N, et al. Development status and prospect of biodegradable magnesium alloys [J]. Materials China, 2011, 30: 30-43.
- [4] Ali Y, Qiu D, Jiang B, et al. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article [J]. J. Alloys Compd., 2015, 619: 639-651.
- [5] Arab S M, Akbarzadeh A. The effect of equal channel angular pressing process on the microstructure of AZ31 Mg alloy strip shaped specimens [J]. J. Magnes. Alloy, 2013, 1: 145-149.
- [6] Atrens A, Winzer N. Stress corrosion cracking and hydrogen diffusion in magnesium [J]. Adv. Eng. Mater., 2006, 8: 749-751.
- [7] 高植, 孟模, 张治民, 等. 固溶参数对 Mg-13Gd-4Y-2Zn-0.6Zr 合金组织及性能的影响 [J]. 稀有金属, 2021, 45 (6): 657-663.
Gao Z, Meng M, Zhang Z M, et al. Microstructure and properties of Mg-13Gd-4Y-2Zn-0.6Zr alloy with different solid solution parameters [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45 (6): 657-663.
- [8] Dziuba D, Meyer-Lindenberg A. Long-term in vivo degradation behaviour and biocompatibility of the magnesium alloy ZEK100 for use as a biodegradable bone implant [J]. Acta Biomater, 2013, 9: 8548-8560.
- [9] Göken J, Letzig D, Kainer K U, et al. Measurement of crack induced damping of cast magnesium alloy AZ91 [J]. J. Alloys Compd., 2004, 378: 220-225.
- [10] Bakhsheshi-Rad H R, Abdul-Kadir M R. Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg-0.5Ca-xZn alloys [J]. Corros. Sci., 2012, 64: 184-197.
- [11] Deng H, Yang Y. Effect of Mn content on the microstructure and mechanical properties of Mg-6Li-4Zn-xMn alloys [J]. Prog. Nat. Sci. Mater. Int., 2021, 31: 583-590.
- [12] 裴娟, 王健力, 杨忠, 等. ECAP 变形对 Mg-4.5Zn-1Ca 合金显微组织及腐蚀行为的影响 [J]. 热加工工艺, 2019, 48 (15): 51-55.
Pei J, Wang J L, Yang Z, et al. Effect of ECAP deformation on microstructure and corrosion behavior of Mg-4.5Zn-1Ca alloys [J]. Hot Working Technology, 2019, 48 (15): 51-55.
- [13] 邓彬, 李庆芬, 吴远志, 等. 高应变速率多向锻造 AZ31 镁合金组织及耐腐蚀性能的影响 [J]. 锻压技术, 2021, 48 (8): 7-11.
Deng B, Li Q F, Wu Y Z, et al. Effect of high strain rate multidirectional forging on microstructure and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy [J]. Forging & Stamping Technology, 2021, 48 (8): 7-11.
- [14] Lin J, Tong X, Shi Z, et al. A biodegradable Zn-1Cu-0.1Ti Alloy with antibacterial properties for orthopedic applications [J]. Acta Biomater, 2020, 106: 410-427.

《锻压技术》杂志敬告新老广告客户

2023 年广告征集工作已经开始。本刊主要承接锻造、冲压、旋压、辊锻、摆辗、斜轧、横轧和楔横轧设备及锻压辅助设备, 仪器、仪表、模具工业、工业加热设备、热处理设备、加热技术、摩擦与润滑、工艺材料和锻件、冲压件、管件及其特种成形件 (旋压、辊锻、摆辗、斜轧、横轧和楔横轧) 等广告; 各科研院所科技成果转让、企业介绍等与本行业相关的广告。您选择《锻压技术》进行广告宣传的理由:

(1) 平台大, 宣传效果好:

- 全国中文核心期刊, 全国锻压行业会刊, 是锻压领域知名、精品期刊;
- 与中国机械总院集团北京机电研究所有限公司、中国机械工程学会塑性工程分会、全国锻压标准化技术委员会密切合作;
- 报道内容全, 发行量大。

(2) 服务全, 广告费用低:

立体式全方位宣传, 杂志、网站和微信等纸媒和数字媒体宣传渠道。

请登录本刊网站, 点击“广告合作”查询具体广告价目。

为了使您的产品能够保持畅销的势头, 不断占领国内外市场, 请您抓紧时间安排贵公司在本刊刊登的广告计划。欢迎广大新老客户踊跃咨询、积极预定。需刊登广告者, 敬请与本刊联系。愿我们真诚的服务能为您创造良好的效益。

地址: 北京市海淀区学清路 18 号《锻压技术》编辑部 广告部 邮编: 100083

联系人: 林玉彤 手机: 18811346037 E-mail: fst_linyutong@163.com

电话: 010-62920652 Http: //www.fstjournal.net

