

热挤压对 ZM30-1Gd-1Nd 镁合金组织性能演变行为影响

杨小涵¹ 杨 森² 郭恩宇^{1,3} 曹志强^{1,3}

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024; 2. 北华大学工程训练中心, 吉林 132013; 3. 大连理工大学宁波研究院, 宁波 315016)

摘 要 为了开发高性能生物镁合金, 采用模铸+半固态等温热处理+半固态挤压加工的工艺制备了 4 种 ZM30-1Gd-1Nd 镁合金, 利用光学显微镜、扫描电镜、X 射线衍射及电子探针等分析了合金微观组织, 并使用万能拉伸机及电化学工作站测试了合金的力学性能及腐蚀速率。结果表明, 4 种合金组织主要由 α -Mg、 Mg_7Zn_3 和 W 相 ($Mg_3RE_2Zn_3$) 组成。等温热处理后 ZM30-1Gd-1Nd 层片状共晶结构逐渐溶解、棱角消失, 转变成为细小颗粒。经过半固态热挤压加工后, 组织发生了动态再结晶, 层片状、网状分布的第二相破碎成为微米级细小颗粒。挤压比为 64:1 的试样综合性能较优, 平均抗拉强度和屈服强度分别达到 272 MPa 和 191 MPa, 在 Hank's 溶液中腐蚀速率最低, 为 1.21 mm/a, 说明热挤压加工可改善 ZM30-1Gd-1Nd 镁合金的综合性能。

关键词 稀土; 医用镁合金; 合金化; 热挤压; 组织性能演变

中图分类号 TG146.22; TG249.2

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20240010

Effects of Hot Extrusion on Evolution Behavior of Microstructure and Properties of ZM30-1Gd-1Nd Magnesium Alloy

YANG Xiaohan¹, YANG Miao², GUO Enyu^{1,3}, CAO Zhiqiang^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024; 2. Engineering Training Center, Beihua University, Jilin 132013; 3. Ningbo Research Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315016)

Abstract: In order to obtain biological magnesium alloys with high performance, different kinds of ZM30-1Gd-1Nd magnesium alloys were prepared by mold casting+semi-solid isothermal treatment+semi-solid hot extrusion process. The microstructure of alloys was analyzed by optical microscope, scanning electron microscope, X-ray diffraction and electron probe, and mechanical properties and corrosion rate of alloys were tested by universal tensile testing machine and electrochemical workstation. The results reveal that the structures are composed of α -Mg, Mg_7Zn_3 and W phase ($Mg_3RE_2Zn_3$). After isothermal heat treatment, the lamellar eutectic structure in ZM30-1Gd-1Nd is gradually dissolved, and the edges and corners disappear, which is transformed into fine particles. After semi-solid hot extrusion, recrystallization occurs in the microstructure, and the second phase with lamellar and reticular distribution is broken into micron-sized fine particles. The specimen with extrusion ratio of 64:1 exhibits desirable comprehensive properties. The average tensile strength and yield strength reach 272 MPa and 191 MPa, respectively, and the corrosion rate in Hank's solution is the lowest, which is 1.21 mm/a, indicating that hot extrusion can improve the comprehensive properties of ZM30-1Gd-1Nd magnesium alloy.

Key Words: Rare Earth, Medical Mg Alloy, Alloying, Hot Extrusion, Evolution of Microstructure and Properties

镁合金密度小、比强度高, 同时具有良好的生物相容性、力学相容性和可降解性, 又可促进成骨细胞形成, 参与人体的大部分新陈代谢过程, 因此在生物医学领域受到广泛关注^[1-4]。在传统医学中, Mg 被视为常量

元素, 主要存在于骨骼和肌肉中并参与人体中一系列新陈代谢^[5], Zn、Mn 也是人体中不可或缺的微量元素^[6]。Zn 和 Mg 晶体结构相同、原子尺寸差 < 15%, 且具有相同的电子价。研究表明, Zn 对镁合金具有一定

收稿日期: 2024-01-12; 修订日期: 2024-02-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52271024, 52101036); 吉林省自然科学基金资助项目 (YDZJ202101ZYTS172)

第一作者简介: 杨小涵, 女, 1999 年出生, 硕士研究生, E-mail: yangxiaohan1999@163.com

通信作者: 曹志强, 男, 1965 年出生, 教授, E-mail: caozq@dlut.edu.cn;

杨森, 女, 1979 年出生, 副教授, E-mail: yangmiao1021@163.com

引用格式: 杨小涵, 杨森, 郭恩宇, 等. 热挤压对 ZM30-1Gd-1Nd 镁合金组织性能演变行为影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(5): 766-775.

YANG X H, YANG M, GUO E Y, et al. Effects of hot extrusion on evolution behavior of microstructure and properties of ZM30-1Gd-1Nd magnesium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(5): 766-775.

的强化作用,而 Mn 在 Mg 中固溶度较小,在镁合金中加入微量的 Mn 元素可以细化晶粒并去除铸造过程中产生的杂质^[7]。因此 Mg-Zn-Mn 系列合金在医用材料方向受到广泛重视。然而,普通铸态镁合金的强度和塑性不足以提供作为骨科植入材料的力学支撑^[8-10],同时,该类合金的腐蚀速率过快,容易使其提前失效,阻碍了其在临床上的应用^[11-13]。

为了提高镁合金材料的综合性能,研究者进行了广泛的研究,主要包括以下 7 种方法:热处理、合金化、纯化、表面处理、阴极保护及改善化学介质、消除有害离子等^[14]。其中,稀土合金化是获得高性能镁合金的重要手段^[15-17]。Nd 元素无毒性且在 Mg 合金中固溶度较高,最大可达到 3.6% (质量分数,下同) (552 °C),经研究表明,在 Mg 合金中添加少量的 Nd 可产生明显的固溶强化作用并减小晶粒尺寸^[18]。少量 Nd 可以适当抑制第二相与 Mg 基体之间的微电偶腐蚀,晶粒细化使增加的晶界通过栅栏作用抑制腐蚀的传播^[19]。经研究表明,1% 的 Nd 可在一定程度上提高 Mg-2Zn-3Sn 合金的耐腐蚀性^[20]; Gd 可以通过稳定腐蚀产物和抑制有害的 Cl⁻ 渗透到基体中从而提高镁合金的耐蚀性^[21]。在挤压态 AZ91 镁合金中添加 1% 的稀土 Gd,有效提高了 AZ91 镁合金的抗氢脆能力,使合金综合性能得到改善^[22]。综上所述,少量的稀土元素 Gd、Nd 可以细化镁合金晶粒尺寸^[23],改变镁合金共晶化合物或第二相的组成、结构以及形态的分布,形成分布合理、可以阻挡腐蚀扩展的第二相,从而降低镁合金腐蚀速率,进而改善其综合性能。

针对金属型铸造镁合金组织粗大和易产生偏析等缺陷,往往需要改善加工工艺或经历后处理才能显著提升合金的综合性能^[24]。其中热处理可以均匀成分,改善微观组织,有利于提高其力学性能和耐蚀性能。热挤压加工可以使铸件内部组织致密,气孔、偏析等缺陷减少,晶粒细小,显著提高合金的综合性能^[25-27]。挤压前热处理可以使合金成分更加均匀,消除内应力,有助于挤压加工的进行,还可以进一步提高组织致密度和力学性能^[28]。在关于 Mg-Zn-Gd 系列合金的研究

中,挤压前的均匀化温度通常低于 440 °C,保温时间为 12~16 h,使合金二次相分布更加均匀、尺寸减小^[29]。有研究者采用高挤压比的加工工艺制备出无任何表面缺陷的 Mg-Zn-Gd 合金,合金细化明显,呈现出完全再结晶组织,延展性显著提高,伸长率可达到 30% 以上^[30]。也有研究表明,镁合金经过挤压后的屈服强度有所提升,挤压 Mg-Y-Zn、Mg-Y-Zn-Ni 和 Mg-Y-Ni 合金的屈服强度分别为 325、340 和 385 MPa^[31]。

基于此,本研究以稀土 Nd、Gd 添加的 Mg-Zn-Mn 生物镁合金为研究对象,采用模铸+半固态等温热处理+半固态挤压工艺,制备出系列新型镁合金材料,并研究其组织演变对力学性能和腐蚀速率的影响,为开发更加优异性能的生物镁合金提供参考。

1 试验方法和设备

1.1 试样制备

采用商用纯镁(质量分数为 99.8%)、纯锌(质量分数为 99.5%)、无水氯化锰、Mg-30Gd 和 Mg-30Nd 中间合金为原料,放入熔炼炉中,待合金完全熔化后在 675 °C 保温,并在浇注前采用机械混合氩气搅拌,使合金成分均匀,在保护气氛(99% 的 Ar + 1% 的 SF₆,体积分数)下以水冷铝合金作为模具,放入感应熔炼炉中熔炼,通过保温温度为 646 °C 的漏斗进行浇注,最后得到直径为 100 mm 的铸锭,将其命名为 MC (Mold Casting)。铸锭采用半固态等温热处理工艺,在 440 °C 保温 12 h 后一部分进行热挤压加工,另一部分炉冷,随炉冷却试样命名为 IHT (Isothermal Heat Treatment)。热挤压加工前将热处理铸锭外层氧化部分车除,剩下直径为 80 mm 的铸锭分别挤压成直径为 16 mm 和 10 mm 的棒状试样,挤压模具温度为 380 °C,挤压温度为 370 °C,挤压速率为 2 mm/s。根据挤压比不同分别将试样命名为 IHTE (Isothermal Heat Treatment+Extrusion) 25 (25:1) 和 IHTE64 (64:1)。具体工艺流程见图 1。

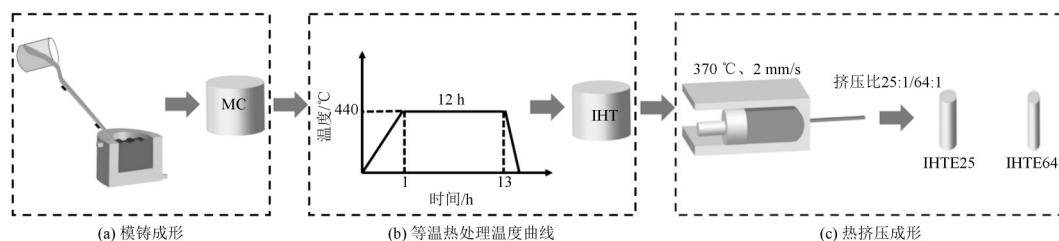


图 1 工艺流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of process procedure

1.2 组织及成分测试

从铸锭和挤压棒上切取高度为 10 mm 小块镁合金

制作金相试样,经 600、1 000、2 000 和 4 000 号水磨砂纸打磨,1.0 μm 氧化铝悬浮抛光液抛光,金相腐蚀液为苦味酸乙酸溶液(配比为苦味酸 1.5 g,乙醇 25 mL,乙酸

5 mL,水 10 mL),腐蚀时间为 4 s。使用 SU5000 扫描电镜观察合金的微观组织,成分测试采用附带的能谱分析(EDS),使用 JXA-8530F PLUS 电子探针(EPMA)对试样进行点、面成分分析,用 D8FORCUS X 射线衍射仪(XRD)对试样进行相结构的分析,用 Image Pro Plus 软件选择截线法统计晶粒及第二相平均尺寸,测量 30 个视场下的晶粒尺寸并取平均值,用 ICP 6 300 电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)检测合金铸锭的化学成分,见表 1。可以看出,制备的铸锭基本符合名义成分。

表 1 试验合金实际成分

Tab.1 Actual composition of experimental alloys %				
w_B				
Zn	Mn	Gd	Nd	Mg
2.96	0.31	0.94	1.05	余量

表 2 Hank's 溶液化学成分

Tab.2 Chemical composition of Hank's solution (g·L ⁻¹)								
浓度								
NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	C ₆ H ₁₂ O ₆
8.00	0.40	0.14	0.35	0.06	0.06	0.10	0.06	1.00

2 试验结果分析

2.1 组织及元素分布

图 2 为 4 种 ZM30-1Gd-1Nd 合金的 XRD 标定结果。通过对比标准 PDF 卡片可知,4 组合金均由 α -Mg 相、Mg₇Zn₃ 相和 W-Mg₃RE₂Zn₃ 相(RE=Gd、Nd)组成。但衍射峰强有所变化,尤其是经过等温热处理的试样,Mg₇Zn₃ 峰强有所降低,说明热处理后部分 Mg₇Zn₃ 相数量变少。可以看出,4 组合金的特征峰的位置高度重合,表明等温热处理和热挤压加工并未改变 ZM30-1Gd-1Nd 合金的物相组成,并且不同的挤压比也不会使合金相发生改变。

1.3 力学性能测试

利用 DNS-100 型万能试验机对试样进行拉伸性能测试,室温下拉伸速率为 1 mm/min,标距为 30 mm,每种试样重复测量 5 次取平均值。利用 HBE-3000A 硬度计测量布氏硬度(HB),压头直径为 10 mm,载荷为 98.07 N,加载时间为 30 s,每种试样测量 5 个不同位置结果。

1.4 腐蚀速率测试

电化学测试介质为(37±0.5)℃的 Hank's 溶液,具体化学成分见表 2。使用 Corr Test Instrument CS310H 电化学工作站。首先进行 600 s 的开路电位测试(OCP),测量体系稳定后再进行电化学阻抗测试,EIS 测试的振幅为 5 mV,测试的频率区间为 0.01 Hz~100 kHz;随后测试动电位极化曲线,扫描区间为 OCP±300 mV,扫描速度为 1 mV/s。

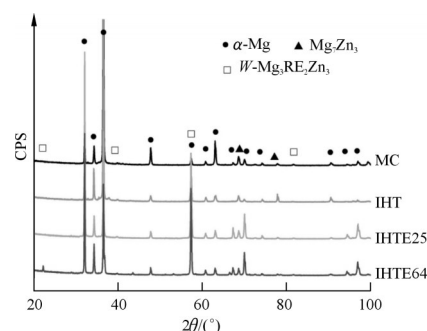


图 2 ZM30-1Gd-1Nd 合金 X 射线衍射花样

Fig.2 X-ray diffraction pattern of ZM30-1Gd-1Nd alloys

图 3 为 4 种 ZM30-1Gd-1Nd 合金 OM 组织。对图 3 进行了晶粒尺寸及第二相体积分数统计,结果见图 4。由图 3 可以看出,MC 试样的晶粒尺寸相对较粗大,晶

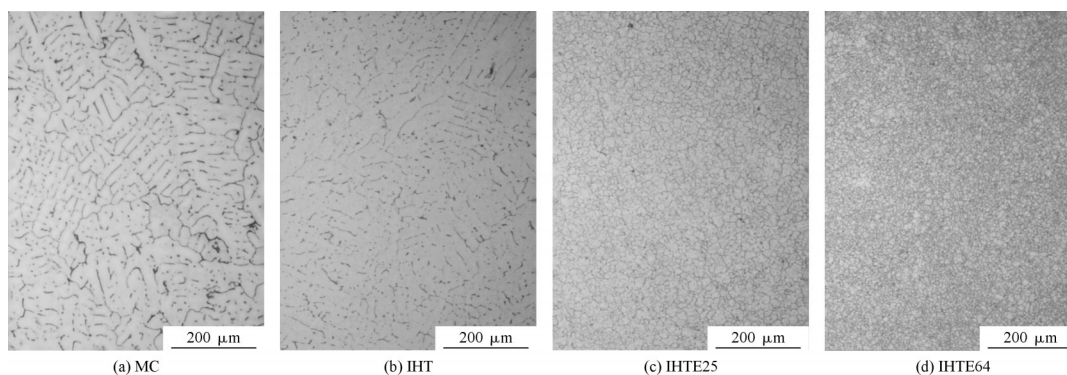


图 3 ZM30-1Gd-1Nd 合金 OM 组织

Fig.3 OM images of ZM30-1Gd-1Nd alloys

粒直径为 $(86.20\pm6.22)\mu\text{m}$,第二相呈网状分布并且棱角分明,初生相呈树枝状,而第二相呈网状分布于枝晶之间,体积分数为 $8.53\%\pm0.71\%$ 。等温热处理后,部分树枝状初生相和共晶相消失,而 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒有所长

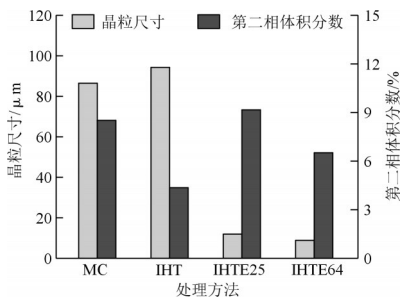


图4 ZM30-1Gd-1Nd 合金平均晶粒尺寸及第二相体积分数统计图

Fig.4 Statistics of average grain size and volume fraction of second phase of ZM30-1Gd-1Nd alloys

大,尺寸为 $(93.90\pm9.15)\mu\text{m}$,第二相有一定程度的回溶,体积分数降低至 4.36% ,但是因为保温温度较低和第二体积分数较低的原因,没有出现球形晶等次生晶组织。热挤压变形后,组织中晶粒大小较均匀,在晶界处分布着较多细小颗粒。经过热挤压,组织中发生了再结晶,晶粒明显细化,其中IHTE25试样晶粒尺寸为 $(11.29\pm2.78)\mu\text{m}$,减小了 88.0% ,第二相体积分数为 $6.45\%\pm0.40\%$,IHTE64试样晶粒尺寸为 $(8.13\pm1.94)\mu\text{m}$,减小了 91.3% ,第二相体积分数为 $8.15\%\pm1.23\%$ 。

图5~图8为4种ZM30-1Gd-1Nd合金SEM组织形貌及元素分布图,EDS分析见表3。可以看出,基体中的第二相皆由Zn、Gd、Nd元素组成,Mn元素几乎弥散分布在基体上,没有富Mn元素的第二相形成。MC合金显微组织主要由网状的白亮层片状组

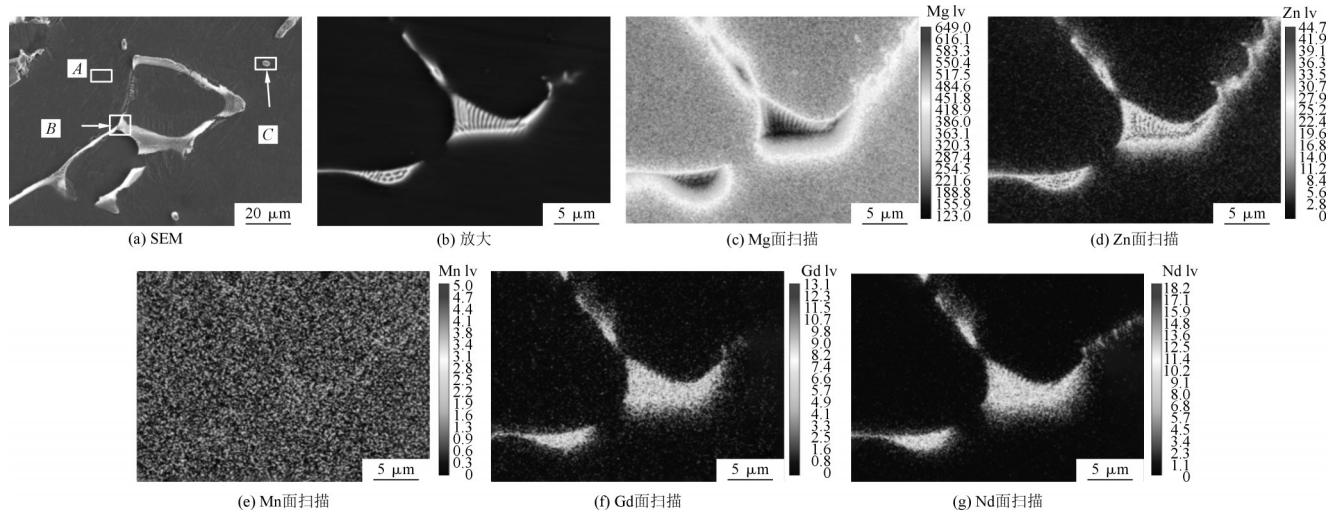


图5 ZM30-1Gd-1Nd合金MC组织SEM图片及元素分布图

Fig.5 SEM images and element distribution of MC structure in ZM30-1Gd-1Nd alloys

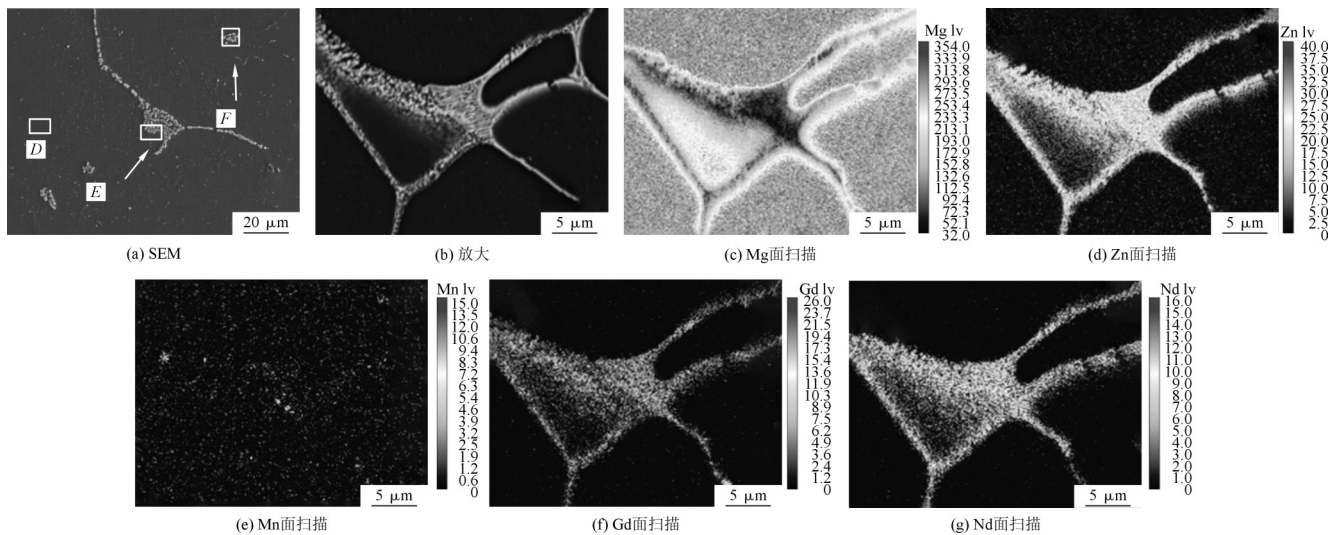


图6 ZM30-1Gd-1Nd合金IHT组织SEM图片及元素分布图

Fig.6 SEM images and element distribution of IHT structure in ZM30-1Gd-1Nd alloys

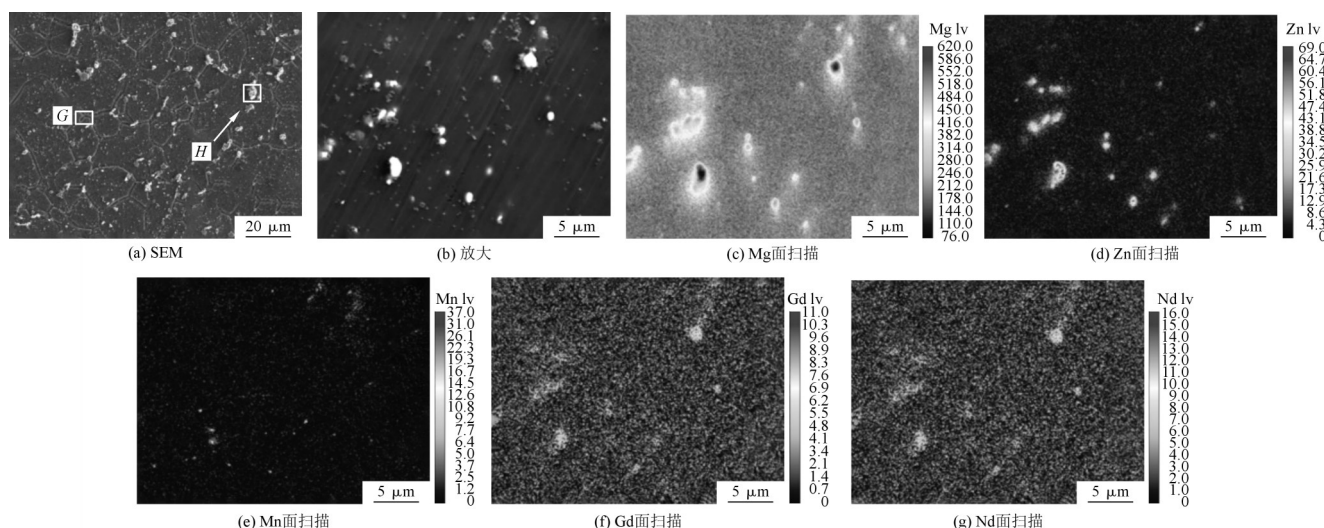


图7 ZM30-1Gd-1Nd合金IHTe25组织SEM图片及元素分布图

Fig.7 SEM images and element distribution of IHTe25 structure in ZM30-1Gd-1Nd alloys

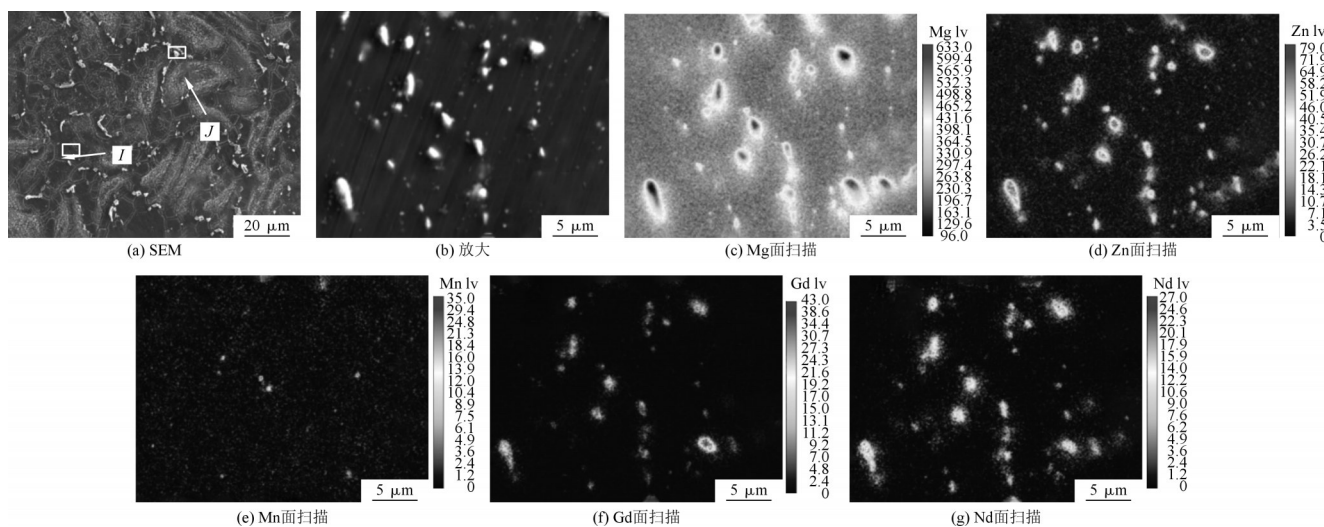


图8 ZM30-1Gd-1Nd合金IHTe64组织SEM图片及元素分布图

Fig.8 SEM images and element distribution of IHTe64 structure in ZM30-1Gd-1Nd alloys

织和 α -Mg灰色基体两部分组成。其中基体中的稀土元素含量几乎为0,亮白色第二相为富Zn、Gd、Nd元素的层片状共晶结构和类球状颗粒,主要分布在三角晶界和晶间晶界。经统计,层片状共晶第二相片层间距为 $(31.67 \pm 2.38) \mu\text{m}$ (体积分数约8%),类球状颗粒为 $(0.83 \pm 0.15) \mu\text{m}$ (体积分数约为0.5%)。结合表3中的EDS结果进一步分析可知,B点、C点中Mg摩尔分数较大, $x(\text{Zn})/x(\text{RE})$ 大于W相中 $x(\text{Zn})/x(\text{RE})$,因此推测试样中的第二相并非由单一相组成,而是 $(\text{Mg}_7\text{Zn}_3 + \text{W相})$ 共晶组织。根据以上分析可认为,MC试样组织主要为3部分,分别是 α -Mg、 Mg_7Zn_3 、W相^[32],这与XRD结果相符。经过等温热处理的ZM30-1Gd-1Nd合金,一部分Zn、Gd、Nd元素溶解进基体中(第二相体积分数由热处理前的

表3 ZM30-1Gd-1Nd合金点成分分析

Tab.3 Point composition analysis of ZM30-1Gd-1Nd specimens

点	$x_B/\%$					相
	Mg	Zn	Mn	Gd	Nd	
A	99.14	0.63	0.20	0.02	0.02	α -Mg
B	74.96	16.97	0.11	3.16	4.80	Mg_7Zn_3 、W-相
C	73.34	18.49	0.22	4.18	3.77	Mg_7Zn_3 、W-相
D	99.05	0.71	0.13	0.06	0.05	α -Mg
E	91.11	4.85	0.31	1.65	2.08	Mg_7Zn_3 、W-相
F	91.81	4.03	0.19	1.63	2.34	Mg_7Zn_3 、W-相
G	97.72	1.75	0.24	0.15	0.14	α -Mg
H	81.89	12.44	0.57	2.08	3.01	Mg_7Zn_3 、W-相
I	98.25	1.32	0.23	0.08	0.12	α -Mg
J	86.41	9.79	0.17	1.78	1.85	Mg_7Zn_3 、W-相

$8.53\% \pm 0.71\%$ 减小至 $4.36\% \pm 0.49\%$),层片状的共晶结构逐渐溶解、棱角消失,转变成成为细小颗粒,平均直径为 $(0.71 \pm 0.11) \mu\text{m}$,沿晶界分布于基体上。

图 6 中晶粒直径为 $(93.90 \pm 9.15) \mu\text{m}$, 较铸态增长了约 10%。图 7 和图 8 为经过不同挤压比热挤压加工后的试样组织形貌图, 微观组织几乎都是尺寸约为 $10 \mu\text{m}$ 的再结晶晶粒。热挤压使得第二相破碎并成为微米级的细小颗粒, 其中 IHT E25 和 IHT E64 试样第二相直径分别为 $(1.30 \pm 0.18) \mu\text{m}$ 和 $(1.03 \pm 0.22) \mu\text{m}$ 。破碎相促进了动态再结晶并抑制晶粒的长大, 颗粒状第二相都出现在晶界附近, 起到细化晶粒的作用。

2.2 力学性能

图 9 为 4 种试样的室温拉伸曲线, 其力学性能见表 4。可以看出, IHT E64 的 ZM30-1Gd-1Nd 合金平均布氏硬度 (HB) 值最高, 为 (64 ± 1) , IHT 试样最低, 为 (50 ± 1) 。硬度是抵抗材料局部塑性变形的量度, 合金经过等温热处理后, W 相、 Mg_7Zn_3 相部分回溶, 对位错的钉扎作用减弱, 具体表现为硬度减小。而试样经过热挤压后晶粒尺寸减小、晶界密度增大, 晶界越多, 对位错运动的阻碍作用越大, 因此随着挤压比的增加, 试样的硬度增大。热挤压加工后, 第二相弥散分布在基体中, 阻碍了晶界迁移, 屈服强度提高, 同时热挤压使合金晶粒变得更加细小, 裂纹在晶界处扩展受限, 因此, 提高合金强度的同时, 塑性也得到改善, 伸长率增加。其中 IHT E64 试样具有最高的抗拉强度和屈服强度, 分别达到 $(272 \pm 7) \text{MPa}$ 和 $(191 \pm 4) \text{MPa}$ 。

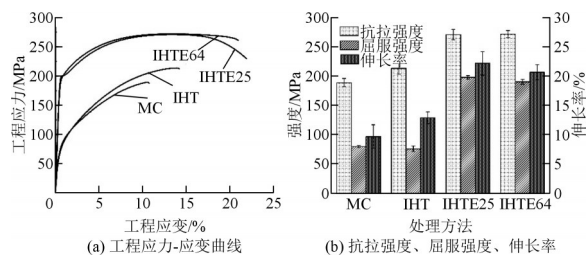


图 9 ZM30-1Gd-1Nd 合金的力学性能
Fig.9 Mechanical properties of ZM30-1Gd-1Nd specimens

表 4 ZM30-1Gd-1Nd 合金平均布氏硬度及室温力学性能
Tab.4 Average Brinell hardness and room temperature mechanical properties of ZM30-1Gd-1Nd specimens

试样	布氏硬度(HB)	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
MC	52 ± 1	189 ± 7	81 ± 3	10 ± 2
IHT	50 ± 1	214 ± 10	77 ± 5	13 ± 2
IHT E25	60 ± 3	270 ± 5	185 ± 2	24 ± 3
IHT E64	64 ± 1	272 ± 7	191 ± 4	21 ± 1

在微观层面, 力学性能主要受晶粒尺寸、滑移方式和析出相大小及分布的影响。当载荷一定时, 晶粒越细小, 内部晶粒与晶界附近晶粒的应变差异越小, 变形越均匀。由 Hall-Petch 关系式可知, 晶粒尺寸越小, 合金强度越高。对于金属材料来说, 细晶强化不仅可以提高金属屈服强度, 还可以提高塑性。等温热处理后试样的晶粒尺寸变大, 因此其强度有所下降, 然而部分第二相由层片状转变为颗粒状, 避免了应力集中, 对位错运动的阻碍作用减小, 因此伸长率反而提高。而由于部分第二相溶质原子固溶进 $\alpha\text{-Mg}$ 基体, 产生了晶格畸变, 基体处会出现应力集中, 而 $\alpha\text{-Mg}$ 基体应力之间的相互作用, 使合金元素的原子聚集到位错线附近, 形成柯氏气团, 阻碍位错的运动, 使合金的力学性能有一定程度的改善。经过挤压加工的 2 种合金均具有较好的力学性能, 相较于铸态和等温热处理的试样, 镁合金经过挤压变形后, 晶粒显著细化, 强度及塑性都有明显提升, 伸长率均达到 20% 以上, 挤压比越大, 试样的屈服强度和抗拉强度越高。挤压比 R 与真应变 ϵ 的关系可描述为: $\epsilon = \ln R^{[33]}$ 。真应变随着挤压比的提高而增大, 但当挤压比超过一定值后, 真应变增幅明显减小。热挤压镁合金的挤压比超过一定限度后, 对性能提升无明显作用。从试验结果来看, 在挤压比为 64:1 时, 屈服强度的增幅较小。

图 10 为 4 种试样的拉伸断口 SEM 图。可见, 铸态试样的拉伸断口由大量解理面组成 (见图 10a 和图 10e), 断裂时沿解理面分离, 断裂方式为穿晶断裂; 等

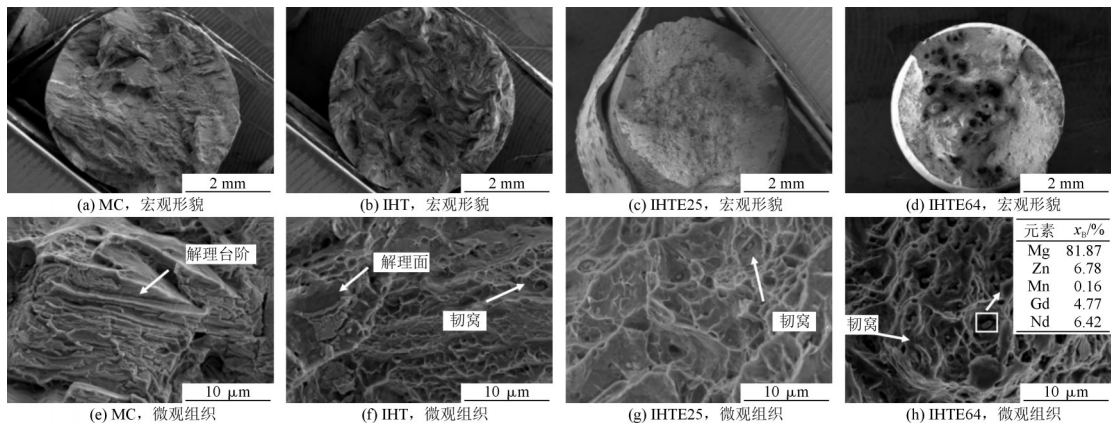


图 10 ZM30-1Gd-1Nd 试样拉伸断口 SEM 图
Fig.10 SEM images of tensile fracture of ZM30-1Gd-1Nd specimens

温热处理后的合金拉伸断口中出现少量韧窝(见图 10b 和图 10f)。挤压态合金拉伸断口表面有大量韧窝(见图 10c 和图 10g,图 10d 和图 10h),表现出韧性断裂的特征,部分韧窝底部有破碎的第二相存在,说明经过热挤压后合金塑性变形能力增强。

2.3 腐蚀速率测试

图 11 为 4 种工艺下 ZM30-1Gd-1Nd 合金在 Hank's 溶液中的电化学测试结果。在极化曲线中(见图 11a),阴极分支对应于镁合金的阴极析氢反应,遵从 Tafel 规律,而阳极分支对应于镁基体的溶解反应。每个试样动电位极化曲线均在 $-1.45\sim-1.40$ V 之间出现膜破电位 U_b ,即曲线上的转折点。膜破电位的产生是由于合金在降解过程中暴露在腐蚀液中,而 Hank's 溶液中的 Cl^- 在合金表面不断累积至临界状态时,合金表面遭到破坏形成点蚀,导致电位击穿。电化学测试的两个重要参数分别是腐蚀电位和电流密度,其中腐蚀电位表征了金属和电解液界面的结构与特性,电流密度表明金属表面单位面积电化学反应速率。一般情况下,腐蚀电位越高、腐蚀电流密度越小时,材料的腐蚀速率越低,即耐蚀性越强。表 5 为应用 Tafel 外推法得到的极化曲线参数,MC 试样的腐蚀电位最低,为 -1.65 V。等温热处理及热挤压后,合金的电位均正向移动到 -1.62 V 附近。同时从阴极支曲线看到腐蚀电流具有同样的趋势,MC 试样最高,IHT 次之,IHTE64 试样的腐蚀电流最小,腐蚀速率最低,为 1.21 mm/a,说明 IHTE64 耐蚀性最强。图 11b 为 4 种试样的 Nyquist 图,上部为拟合电路图。其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为金属表面到溶液的电荷转移电阻, R_f 为表面氧化膜电阻。由于电极表面粗糙度不均匀,采用常相位元件 CPE 来表

示电容。常相位元件 CPE_{ct} 用于描述电子转移的容抗行为 C_{ct} ,与腐蚀反应的面积相关,数值越大,合金试样表面腐蚀面积越大; CPE_f 表示氧化膜的容抗行为 C_f ,与试样表面生成的氧化膜有关,数值越小,氧化膜越致密。Nyquist 图由高频容抗弧和低频容抗弧组成。高频区由电极反应动力学(电荷传递过程)控制,低频区由电极反应的反应物或产物的扩散控制。高频容抗弧的半径越大,电荷迁移的阻抗越大,试样学腐蚀的阻力越大,试样的耐蚀性越好。应用 ZSimpWin 软件电路拟合结果见表 6。由拟合结果可知,IHTE64 试样具有最大的 R_{ct} 和 R_f 值、最低的 CPE 值,表明此试样具有最强的耐蚀能力,与极化曲线拟合结果一致。4 种试样耐蚀速率排序为 $MC>IHT>IHTE25>IHTE64$,表明高的热挤压比不仅提高了力学性能,同时提高了材料的耐蚀性。

表 5 Tafel 外推法得到的极化曲线参数

Tab.5 Polarization curve parameters obtained by Tafel extrapolation method

试样	腐蚀电位/ V_{AgCl}	腐蚀电流/ ($mA\cdot cm^{-2}$)	腐蚀速率/ ($mm\cdot a^{-1}$)
MC	-1.65	1.47×10^{-4}	4.82
IHT	-1.62	8.59×10^{-5}	2.89
IHTE25	-1.63	4.60×10^{-5}	1.37
IHTE64	-1.62	3.71×10^{-5}	1.21

表 6 4 种工艺下 ZM30-1Gd-1Nd 合金电化学阻抗谱拟合数据

Tab.6 EIS spectra fitting datas for ZM30-1Gd-1Nd specimens under different processes

试样	$R_s/(\Omega\cdot cm^2)$	$CPE_{ct}/(F\cdot cm^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega\cdot cm^2)$	$CPE_f/(F\cdot cm^{-2})$	$R_f/(\Omega\cdot cm^2)$
MC	89.37	1.08×10^{-5}	320.00	1.57×10^{-3}	139.90
IHT	83.88	9.36×10^{-6}	367.80	1.69×10^{-3}	113.10
IHTE25	87.82	1.16×10^{-5}	267.40	2.56×10^{-3}	174.80
IHTE64	96.84	9.50×10^{-6}	913.50	3.13×10^{-4}	469.00

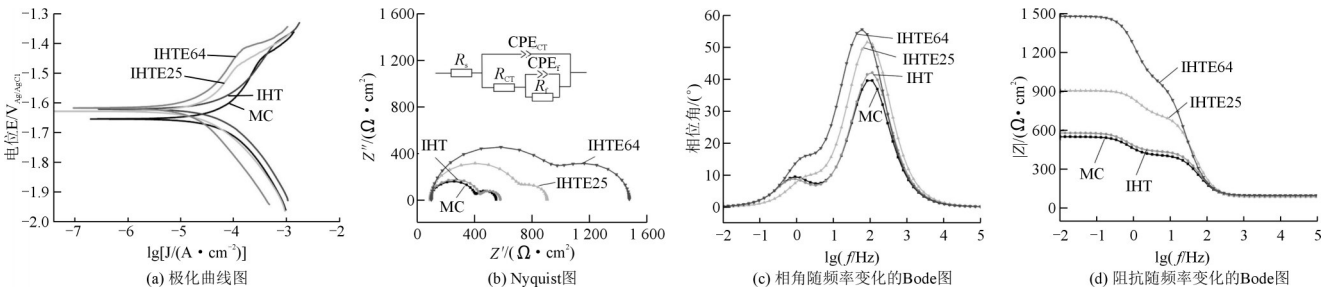


图 11 ZM30-1Gd-1Nd 合金在 Hank's 溶液中电化学性能测试

Fig.11 Electrochemical performance test results of ZM30-1Gd-1Nd specimens in Hank's solution

3 结果分析与讨论

3.1 组织演变分析

ZM30-1Gd-1Nd 合金的组织性能与材料的晶粒尺

寸以及析出相种类、数量、尺寸及分布密切相关,而不同的制备工艺会对材料的组织与性能产生影响。等温热处理和热挤压对 MC 试样的组织形貌及析出相有较大影响。MC 试样经过 12 h 等温热处理后,树枝晶数量减少,但晶粒出现少许长大。另外,由于保温温度

(440 °C) 高于合金的固相线温度 (340 °C), 部分共晶相和晶粒会变成液相并发生部分球化。共晶相的体积分数比铸态略低, 这是因为部分回溶到初生相中 Mg_7Zn_3 相没来得及析出所致。保温过程中, 各种元素扩散速率加快, 层片状共晶组织逐渐分解成球状颗粒。而 W 相溶解温度为 500 °C^[34], 比保温温度 440 °C 高, 则很难完全回溶。元素的回溶会促进 α -Mg 基体发生更大的晶格畸变, 经过长时间的等温热处理, 保温状态下原子的排列会趋于点阵平衡状态, 驱使亚晶界和晶界迁移来释放点阵中的晶格畸变能, 这种转变在显微组织中表现为第二相的局部球形化和晶粒长大。因此, MC 试样经过等温热处理后组织更加均匀, 树枝晶部分消失, 第二相尺寸及体积分数减少, 这有利于改善其力学性能。合金在热挤压过程中, 晶粒在挤压力的作用下会发生破碎与变形从而发生晶粒细化, 而受挤压热的影响, 合金晶粒同时也会发生动态再结晶与回复。随着挤压比增大, 再结晶晶粒的尺寸减小, 说明塑性变形量的增加促进了合金的动态再结晶过程, 再结晶晶粒的体积分数增大, 而动态析出相在整个基体中的体积分数也随之增加^[35]。

3.2 力学性能分析

导致金属材料强化的机制主要包括位错强化、细晶强化、固溶强化和第二相析出引起的 Orowan-Ashby 强化。对于 ZM30 镁合金而言, 合金在等温热处理+热挤压处理后能够获得较高的强度, 主要强化机制可以用下式来描述:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{Orowan}} + \Delta\sigma_{\text{Grain}} + \Delta\sigma_{\text{Dislocation}} + \Delta\sigma_{\text{Solution}} \quad (1)$$

式中, σ_0 为金属材料本征流变应力, 对于镁合金 $\sigma_0 = 21 \text{ MPa}$ ^[36]; $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$ 为析出强化, 主要是第二相粒子阻碍位错运动产生的强化; $\Delta\sigma_{\text{Grain}}$ 为晶界阻碍位错运动而导致的强化, 也称作细晶强化; $\Delta\sigma_{\text{Dislocation}}$ 为挤压变形引入的大量位错导致的强化; $\Delta\sigma_{\text{Solution}}$ 为固溶于基体的原子引起的强化。

(1) Orowan-Ashby 强化 Orowan-Ashby 强化, 也称为析出强化。ZM30 镁合金优异的力学性能归因于在挤压和铸造过程中第二相析出, 而这些细小的析出相能够对位错起到钉扎作用, 这一强化效果由下式给出^[37-38]:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.13Gb\ln\left(\frac{d_p}{2b}\right)}{\lambda} \quad (2)$$

$$\lambda \approx d_p \left[\left(\frac{1}{2\varphi_p} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (3)$$

式中, λ 为粒子间距; G 为镁合金基体剪切模量, 取值为 16.6 GPa ^[39]; b 为镁基体的伯氏矢量, 为 $a/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 约等于 0.3202 nm ^[39]; d_p 为 ZM30 镁合金析出相的平均尺寸; φ_p 为析出相的体积分数。

(2) 细晶强化 位错的运动需要穿过晶界, 因此晶粒越细小, 则晶界数目越多, 对位错的阻碍效果也会越好, 因此合金强度也会越高, 即细晶强化。细晶强化可以用 Hall-Petch 公式来表述^[40]:

$$\Delta\sigma_{\text{Grain}} = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (4)$$

式中, k 为霍尔佩奇系数, 对于 Mg-3Zn 合金取值为 $0.313 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[41]; d 为采用截距法测出的平均晶粒尺寸。

(3) 位错强化 合金在经受诸如热挤压一类的压缩载荷加工时, 为了适应基体和第二相之间的模量差异, 在塑性变形过程中会形成位错, 由于位错与自身相互作用并阻碍其自身运动, 因此材料中的位错密度增加会带来屈服强度的提升称为位错强化。模量失配带来的强度提高可以用下式来描述^[42-43]:

$$\Delta\sigma_{\text{Dislocation}} = \sqrt{3} \beta G_m b \sqrt{\rho_{\text{Modulus}}} \quad (5)$$

$$\rho_{\text{Modulus}} = \frac{6\varphi_p\epsilon}{bd_p} \quad (6)$$

式中, β 为材料特有系数, 0.33 ^[39]; ϵ 为微应变, 0.001 ^[42]; ρ_{Modulus} 为由模量不匹配引起的位错密度。

(4) 固溶强化 由于不同原子半径存在差异, 合金原子固溶在镁基体内造成一定的晶格畸变, 从而使合金强度提高的强化方式成为固溶强化, 可以用下式来描述^[39]:

$$\Delta\sigma_{\text{Solution}} = \sum MG \frac{\epsilon_{ss}^{\frac{3}{2}} c^{\frac{1}{2}}}{550} \quad (7)$$

$$\epsilon_{ss} = 8\pi Gr_1^2 \left(\frac{r_2 - r_1}{r_2} \right)^2 \quad (8)$$

式中, M 为 Taylor 因子, 对于镁合金为 3.06; c 为固溶原子的浓度; ϵ_{ss} 为晶格畸变因子, 与原子种类有关; r_1 、 r_2 分别为基体和固溶原子半径。

屈服强度参数和计算结果见表 7。MC 试样的屈服强度计算值和试验结果分别为 79.96 MPa 和 80.80 MPa, IHT 试样的屈服强度计算值和试验结果分别为 78.96 MPa 和 76.50 MPa, IHTE25 试样的屈服强度计算值和试验结果分别为 171.52 MPa 和 185.40 MPa, IHTE64 试样的屈服强度计算值和试验结果分别为 191.58 MPa 和 190.70 MPa。4 种合金的计算结果与试验结果基本一致, 误差均小于 8%。对于这 4 种试样占主导的强化机制均为细晶强化, 位错强化、固溶强化和

Orowan-Ashby 材料整体强度的贡献较小。因此,挤压成形导致的晶粒细化是 ZM30 镁合金力学性能提升的主要因素。

表 7 屈服强度参数和计算结果

Tab.7 Yield strength parameters and calculation results

参数	$\Delta\sigma_{\text{Orowan}}/\text{MPa}$	$\Delta\sigma_{\text{Grain}}/\text{MPa}$	$\Delta\sigma_{\text{Dislocation}}/\text{MPa}$	$\Delta\sigma_{\text{Solution}}/\text{MPa}$	$\Delta\sigma_{\text{Total}}/\text{MPa}$	$\Delta\sigma_{\text{Experiment}}/\text{MPa}$
MC	3.40	33.71	15.92	5.93	79.96	80.80
IHT	8.05	32.30	11.53	6.08	78.96	76.50
IHTE25	38.51	93.13	9.30	9.58	171.52	185.40
IHTE64	38.23	109.78	14.88	7.69	191.58	190.70
来源	计算	计算	计算	计算	计算	试验

3.3 腐蚀速率分析

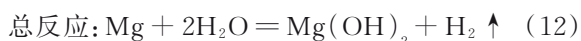
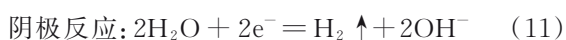
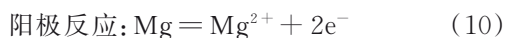
由图 8 和表 5、表 6 的腐蚀速率测试及拟合结果可知,经过等温热处理和热挤压后试样耐蚀性增强。这是因为镁合金耐蚀性能与各种第二相化学性质有关,一般认为,镁合金中第二相会作为阴极,形成腐蚀微电偶,使阳极 α -Mg 基体加快腐蚀。根据一维电偶理论,阴阳极界面处阳极腐蚀的法拉第电流密度(I_F^k)可表示为:

$$I_F^k = \frac{(E_{\text{corr}}^c - E_{\text{corr}}^a)}{\frac{a}{c}\rho_p^c + \rho_p^a + \rho_s} \quad (9)$$

式中 a 、 c 为阳极和阴极的面积; E_{corr}^a 、 E_{corr}^c 为阳极和阴极的开路电位; ρ_p^a 、 ρ_p^c 为阳极和阴极的极化电阻; ρ_s 为溶液腐蚀的电阻。

4 种工艺对电极电位影响可以忽略不计。因此导致腐蚀性能差异主要是因为第二相的尺寸改变导致的阴极相的面积发生变化,使阳极腐蚀电流密度随之改变,进而引起其腐蚀速率随晶粒尺寸减小而降低。这是因为,细小弥散分布的第二相颗粒有利于形成连续腐蚀产物膜,这在一定程度上能够减弱微电偶腐蚀作用并避免局部腐蚀,进而提高镁合金的耐腐蚀性能。

另外,镁合金在水溶液中发生的腐蚀反应形成的腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也会影响腐蚀速率。镁合金在水溶液中发生的主要腐蚀反应如下:



可见,试样和腐蚀液接触后表面形成的腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并非均匀分布,由于晶界处最不稳定且能量高,因此腐蚀产物在晶界处优先形成,而形成的腐蚀产物对其腐蚀性能具有一定保护作用。晶界密度越大,腐蚀膜层越容易形成,晶界对镁合金基体起腐蚀屏障作用越大,最终导致小晶粒组织腐蚀速率减慢,揭示了

晶粒尺寸最小的试样(IHTE64)耐蚀性最强的原因。

4 结 论

(1) 4 种 ZM30-1Gd-1Nd 合金的组织均由 α -Mg、 Mg_7Zn_3 和 $\text{W-Mg}_3\text{RE}_2\text{Zn}_3$ 相组成。等温热处理后, α -Mg 晶粒长大,第二相发生球化,热挤压加工后组织中层片状、网状分布的第二相破碎成为微米级细小颗粒,分布于再结晶晶粒的晶界处。

(2) 热挤压加工可以细化晶粒组织,显著提升合金强度及塑性,相对于位错强化、固溶强化和 Orowan-Ashby,细晶强化是材料强化的主要原因。挤压比为 64:1 的合金平均抗拉强度和屈服强度分别达到 (272 ± 7) MPa 和 (191 ± 4) MPa,平均硬度(HB)达到 64 ± 1 ,具有最优的力学性能。

(3) 4 种 ZM30-1Gd-1Nd 合金在 Hank's 溶液中腐蚀速率大小顺序为 $\text{MC} > \text{IHT} > \text{IHTE25} > \text{IHTE64}$ 。其中,挤压比 64:1 的腐蚀速率最低,为 1.21 mm/a,表明晶粒细化对材料耐蚀性有益。

参 考 文 献

- [1] DING Y F, WEN C E, HODGSON P, et al. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review[J]. Journal of Materials Chemistry, 2014, B2(14): 1 912-1 933.
- [2] 康明阳. 骨科用生物可降解镁合金材料研制及骨科相关生物学功能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [3] 姜海英, 艾红军. 生物可降解镁合金植入材料的医用特征[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2011, 15(34): 6 411-6 415.
- [4] 郑洋, 张璇, 何东磊, 等. 医用镁合金体内降解行为与表面改性研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(19): 1-16.
- [5] LIU X, YUE Z L, ROMEO T, et al. Biofunctionalized anti-corrosive silane coatings for magnesium alloys[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(10): 8 671-8 677.
- [6] ZHANG C Z, ZHU S J, WANG L G, et al. Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg-Zn-Ca alloy processed by high pressure torsion[J]. Materials and Design, 2016, 96: 54-62.
- [7] LIU Y, CHENG W L, GU X J, et al. Tailoring the microstructural characteristic and improving the corrosion resistance of extruded dilute Mg-0.5Bi-0.5Sn alloy by microalloying with Mn[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(5): 1 656-1 668.
- [8] LI Z J, GU X N, LOU S Q, et al. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone[J]. Biomaterials, 2008, 29(10): 1 329-1 344.
- [9] WITECKA A, BOGUCKA A, YAMAMOTO A, et al. In vitro degradation of ZM21 magnesium alloy in simulated body fluids[J]. Materials Science and Engineering, 2016, C65: 59-69.
- [10] 刘印, 王昌, 于振涛, 等. 医用镁合金的力学性能研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(Z1): 288-292.
- [11] GAO H, ZHANG M, ZHAO J, et al. In vitro and in vivo degrada-

- tion and mechanical properties of ZEK100 magnesium alloy coated with alginate, chitosan and mechano-growth factor [J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, C63: 450-461.
- [12] JIANG Y N, WANG B, JIA Z R, et al. Polydopamine mediated assembly of hydroxyapatite nanoparticles and bone morphogenetic protein-2 on magnesium alloys for enhanced corrosion resistance and bone regeneration [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2017, A105(10): 2 750-2 716.
- [13] SONG G L, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion—A framework for improved alloy performance [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5(12): 837-858.
- [14] 张津. 镁合金选用与设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [15] 李德江, 姚繁锦, 曾小勤, 等. 含高丰度稀土元素的镁合金研究进展 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2023, 43(8): 1 009-1 020.
- [16] 郑泽宇, 李全安, 陈晓亚, 等. 含 Nd 稀土镁合金的应用与展望 [J]. *中国稀土学报*, 2024, 42(5): 853-868.
- [17] 曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 医用镁合金: 成分、组织及腐蚀 [J]. *金属学报*, 2018, 54(9): 1 215-1 235.
- [18] 李军舰, 冯俊强, 周鹏文, 等. Nd 对铸态 Mg-9Gd-0.5Zr 合金组织与力学性能的影响 [J]. *热加工工艺*, 2021, 50(24): 43-46.
- [19] 刘金辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 铸态和锻造态 Mg-5Y-7Gd-1Nd-0.5Zr 合金腐蚀行为对比研究 [J]. *金属学报*, 2018, 54(8): 1 141-1 149.
- [20] 高云, 赵平, 王玮, 等. Nd 合金化对生物医用 Mg-Zn-Sn 合金腐蚀性能的影响 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2023, 43(5): 641-645.
- [21] KUBÁSEK J, VOJTĚCH D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(5): 1 215-1 225.
- [22] 宋雨来, 李伟光, 张林阳, 等. Gd 对挤压镁合金 AZ91 组织和氢脆的影响 [J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2024, 54(10): 2 792-2 798.
- [23] 刘权, 肖祁陵, 罗群, 等. Nd 和 Gd 对 Mg-3Al 合金的细晶行为及影响机理 [J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(3): 653-664.
- [24] LI Y F, ZHANG A, LI C M, et al. Recent advances of high strength Mg-RE alloys: Alloy development, forming and application [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26: 2 919-2 940.
- [25] 贾海龙, 张梦娜, 杨铭, 等. 挤压铸造镁合金研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2021, 40(10): 772-784.
- [26] 宋雨来, 刘庆, 王海洋. 挤压镁合金腐蚀与防护研究进展 [J]. *表面技术*, 2020, 49(5): 112-119.
- [27] ZENG Z, STANFORD N, DAVIES C H J, et al. Magnesium extrusion alloys: A review of developments and prospects [J]. *International Materials Reviews*, 2018, 64(1): 27-62.
- [28] MOHAMMADI Z M, ALIZADEH R, GERASHI E, et al. Effects of heat treatment on the corrosion behavior and mechanical properties of biodegradable Mg alloys [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(7): 1 737-1 785.
- [29] MIAO H W, HUANG H, SHI Y J, et al. Effects of solution treatment before extrusion on the microstructure, mechanical properties and corrosion of Mg-Zn-Gd alloy in vitro [J]. *Corrosion Science*, 2017, 122: 90-99.
- [30] JIANG M G, XU C, NAKATA T, et al. Rare earth texture and improved ductility in a Mg-Zn-Gd alloy after high-speed extrusion [J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, A667: 233-239.
- [31] LYU J, KIM J, LIAO H, et al. Effect of substitution of Zn with Ni on microstructure evolution and mechanical properties of LPSO dominant Mg-Y-Zn alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, A773: 1-10.
- [32] QI F G, ZHANG D F, ZHANG X H, et al. Effect of Y addition on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Mn alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(5): 1 352-1 364.
- [33] 鲍键, 李全安, 陈晓亚, 等. 挤压镁合金的研究进展 [J]. *材料导报*, 2022, 36(10): 112-123.
- [34] HUANG H, YUAN G Y, TONG J, et al. Microstructure and mechanical properties of as-cast and solution-treated Mg-Zn-Gd-based alloys reinforced with quasicrystals [J]. *International Journal of Materials Research*, 2013, 104(4): 380-385.
- [35] 宋胜男. Mg-Gd-Y-(Zn)-Zr 合金的多模组织调控与变形行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [36] HE S M, ZENG X Q, PENG L M, et al. Microstructure and strengthening mechanism of high strength Mg-10Gd-2Y-0.5Zr alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 427(1-2): 316-323.
- [37] ZHANG Z, CHEN D L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, A483: 148-152.
- [38] ZHANG Z, CHEN D L. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(7): 1 321-1 326.
- [39] NAGHDI F, MAHMUDI R, KANG J Y, et al. Contributions of different strengthening mechanisms to the shear strength of an extruded Mg-4Zn-0.5Ca alloy [J]. *Philosophical Magazine*, 2015, 95(31): 3 452-3 466.
- [40] YU H H, XIN Y C, WANG M Y. Hall-Petch relationship in Mg alloys: A review [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(2): 248-256.
- [41] LI C J, SUN H F, LI X W. Microstructure, texture and mechanical properties of Mg-3.0Zn-0.2Ca alloys fabricated by extrusion at various temperatures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 652: 122-131.
- [42] CHANG-SOO K, IL S, MARIAN N, et al. Prediction models for the yield strength of particle-reinforced unimodal pure magnesium (Mg) metal matrix nanocomposites (MMNCs) [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48: 4 191-4 202.
- [43] TUN K S, GUPTA M. Improving mechanical properties of magnesium using nano-yttria reinforcement and microwave assisted powder metallurgy method [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(13): 2 657-2 664.

(编辑: 张正贺)