

人工时效对 ZK60 镁合金 腐蚀疲劳性能的影响

胡佳其, 高红*, 李启特
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:人工时效处理改变第二相在 ZK60 镁合金中的分布, 从而影响材料的腐蚀和力学性能。结果表明, 人工时效处理使材料的力学性能有所强化, 提高了材料在空气中的疲劳性能; 但人工时效并没有改善第二相分布的均匀度, 反而使材料的耐腐蚀性能降低。对比原始态和人工时效处理后材料的腐蚀疲劳性能发现, 人工时效处理的试样在高应力幅值下具有较高的寿命, 在低应力幅值下其腐蚀疲劳寿命反而被原始态试样超越。在低应力幅值下, 人工时效处理的试样表面的点蚀坑底部因为应力集中产生微裂纹, 降低了其低应力幅值下的腐蚀疲劳寿命。

关键词:人工时效; 镁合金; 第二相; 电化学; 腐蚀疲劳

中图分类号: O346.2+1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0173-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.037

Effects of artificial aging on corrosion fatigue property of ZK60 magnesium alloy

HU Jia-qi, GAO Hong*, LI Qi-te

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Artificial aging treatment is conducted to change the distribution of the second phase in ZK60 magnesium alloy, which can therefore influence the corrosion resistance and mechanical properties of the material. Artificial aging treatment is proved to have ability to enhance the mechanical properties of ZK60 and improve the fatigue life in the air. However, artificial aging treatment does not homogenize the distribution of the second phase in materials, which results in a reduction of corrosion resistance of ZK60. It is found that the specimens after artificial aging treatment possess a higher corrosion fatigue life than virgin specimens under high stress amplitudes, and the results are reversed under low stress amplitudes. Micro cracks induced by stress concentration appears at the bottom of pitting on the surface of specimens after artificial aging treatment, which can decrease their corrosion fatigue resistance under low stress amplitudes.

Key words: artificial aging; magnesium alloy; second phase; electrochemistry; corrosion fatigue

镁合金凭借其可降解性、良好的生物相容性和生物学特性等成为生物医疗领域备受关注的金属材料^[1-4]。作为可降解的生物植入物, 镁合金在人体内不仅会受到腐蚀的作用, 在实际服役过程中还会承受人体各种物理运动带来的动态载荷^[5]。腐蚀环境和动态载荷的共同作用会使镁合金在人体内发生腐蚀疲劳失效。一般可以通过合金化、热处理、表面处理等方法改善镁合金的耐腐蚀性和力学性能, 以达到更好的腐蚀疲劳特性^[6-9]。其中热处理作为一种基本的处理的方式, 能够改善镁合金的第二相分布, 对镁合金的综合性能有较大的影响^[10-11]。陈等^[2]对比了不同热处理状态下镁合金的腐蚀性能, 结果表明, 挤压的 ZK60 棒材在人工时效 (T5) 状态下拥有较好的耐腐蚀性。刘等^[12]通过 T5 处理提高

ZK60 挤压棒在空气中的疲劳性能。目前, 热处理对 ZK60 腐蚀疲劳性能的研究仍然比较欠缺, 因此研究热处理后材料的耐腐蚀疲劳的综合性能是很有必要的。因此, 笔者对比了原始挤压态和 T5 处理后的镁合金的力学、电化学和腐蚀疲劳性能差异, 系统地研究了 T5 处理对挤压态 ZK60 镁合金腐蚀疲劳性能的影响, 以期对镁合金腐蚀疲劳性能的提高寻求方向。

1 实验材料和方法

1.1 材料

商用挤压镁合金 ZK60 的化学成分如表 1 所示。原始棒材的直径为 16 mm, 将其加工成标距段长 15 mm、直径 6 mm 的原始试样, 并标记为 AR 试

收稿日期: 2018-02-28; 修回日期: 2018-09-10

作者简介: 胡佳其 (1993-), 男, 硕士, 研究方向为生物材料力学性能, jqhu@tju.edu.cn; 高红 (1966-), 女, 博士, 研究员, 研究方向为材料疲劳与断裂, 通讯联系人, hgao@tju.edu.cn。

样。随后,将 AR 试样在通达电阻炉(型号 XSL-5L-12)中进行 T5 热处理,加热温度为 170℃,保温时间为 10 h,并标记处理后的试样为 T5 试样。

表 1 挤压镁合金 ZK60 的化学成分

元素	Zn	Zr	Si	Cu	Fe	Ni	Mg
质量分数/%	5.5~6.5	0.2~0.8	0.08	0.01	0.003	0.001	余量

1.2 电化学及力学测试

电化学测试的腐蚀介质为 37℃ 的磷酸缓冲盐溶液(PBS),其化学成分如表 2 所示。分别测试 2 种试样浸泡 5 min 和 1、6、12 h 后的电化学性能,测试项目为交流阻抗实验。采用科思特 CS350H 三电极系统进行测试,工作电极为试样,参比电极为饱和甘汞电极,交流阻抗曲线在开路电位下进行测试,扫描频率范围为 $10^5 \sim 0.1$ Hz。

表 2 磷酸缓冲盐溶液的化学成分

化合物	NaCl	KCl	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄
质量浓度/(g·L ⁻¹)	0.08	0.01	0.003	0.001

利用 MTS-370 液压伺服系统对上述 2 种试样进行单轴拉伸实验、疲劳实验和腐蚀疲劳实验。其中,单轴拉伸试验在室温下进行,夹具位移速度为 0.03 mm/s。分别在空气和 PBS 中进行疲劳实验和在线腐蚀疲劳实验。循环加载方式为应力控制,频率为 10 Hz。空气和 PBS 腐蚀液中的疲劳实验应力幅值范围分别为 135~160 MPa 和 65~120 MPa。在线腐蚀疲劳实验中保持 PBS 溶液温度为 37℃,流速为 160 mL/min,每 24 h 更换 1 次。

1.3 微观表征

在金相观察之前,用 1 000# 的白砂纸进行打磨,再进行电解抛光,最后用苦味酸腐蚀液(溶液配比:1.5 mL 苦味酸,25 mL 酒精,5 mL 乙酸,10 mL 去离子水)进行金相刻蚀。利用奥林巴斯 GX51 金相显微镜观察材料金相形貌,利用日立 S4800 扫描电子显微镜观测第二相的分布和疲劳断口。腐蚀疲劳的断口观测之前,在铬酸溶液(溶液配比:200 g CrO₃, 10 g AgNO₃, 1 L 去离子水)中浸泡去除腐蚀产物。

2 实验结果

2.1 微观组织

2.1.1 金相形貌

AR 和 T5 试样的金相图如图 1 所示。由图 1 (a)可以看出,挤压态的 ZK60 镁合金存在明显的挤

压流线,表明在挤压过程中,再结晶过程并不充分,不充分的再结晶使晶粒分布不均匀,在大晶粒(直径约为 75 μm)之间存在着大量细小的晶粒(直径约为 3 μm)。对比图 1(a)和图 1(b)可以看出,由于 170℃ 并没有达到 ZK60 的再结晶温度,T5 处理后晶粒的尺寸无明显的变化。

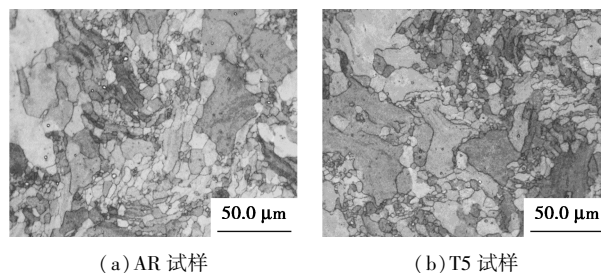


图 1 AR 和 T5 试样的金相图对比

2.1.2 第二相分布

AR 和 T5 试样第二相分布对比如图 2 所示。由图 2 可以看出,2 种材料中均分布着大小不一的不均匀第二相。其中粗大的第二相多分布在晶粒的内部,而细小的第二相则分布在晶界上,并且粗大的第二相的数量明显多于细小的第二相。经过 T5 处理之后,试样中的第二相的数量明显地增多,尤其是晶界处细小的第二相,而试样中粗大的第二相的数量和分布则没有明显的变化。

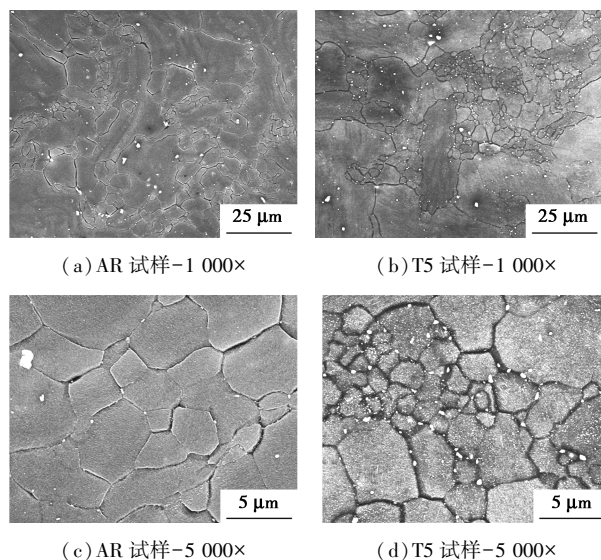


图 2 AR 和 T5 试样的第二相分布图对比

2.2 电化学实验结果

AR 和 T5 试样稳定不同时间后的交流阻抗曲线如图 3 所示。电荷转移电阻 R_{ct} 的拟合结果如表 3 所示。由图 3、表 3 可以看出,AR 试样的 R_{ct} 随着稳定时间的增加先下降后增大,稳定 12 h 后达到了 705.2 Ω。T5 试样的 R_{ct} 则随着稳定时间的增加先

降低后逐渐趋于稳定,在 12 h 后稳定在 467.4 Ω。电化学交流阻抗中的电荷转移电阻 R_{ct} 与材料的腐蚀抗性关系密切, R_{ct} 越大材料在溶液中的耐腐蚀性越好^[13]。因此,从交流阻抗测试结果来看,AR 试样的耐腐蚀性优于 T5 试样。

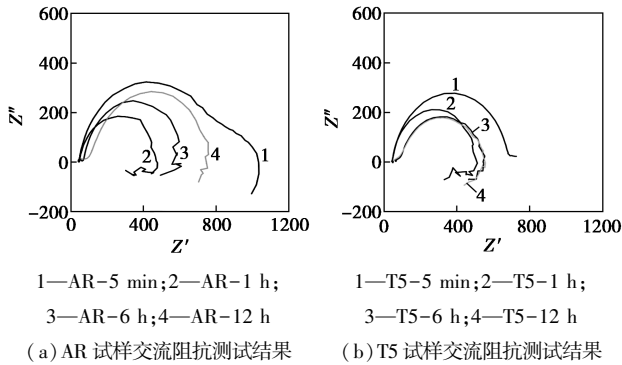


图 3 AR 和 T5 试样稳定不同时间后的交流阻抗曲线对比

表 3 2 种试样的交流阻抗曲线电荷转移电阻 R_{ct} 的拟合结果

稳定时间	5 min	1 h	6 h	12 h
AR 试样	798.3	445.3	559.3	705.2
T5 试样	649.6	450.8	467.6	467.4

2.3 力学和腐蚀疲劳性能

2.3.1 单轴拉伸性能

AR 和 T5 试样单轴拉伸的工程应力-应变曲线如图 4 所示。2 种材料的单轴拉伸性能参数如表 4 所示。由图 4、表 4 可以看出,与 AR 试样相比,T5 试样的拉伸屈服强度 (σ_y) 增加了 18.52%,极限强度 (σ_u) 增加了 3.77%,但是断裂延伸率 (δ) 降低了

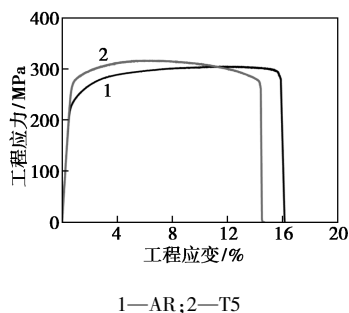


图 4 AR 和 T5 试样单轴拉伸曲线对比

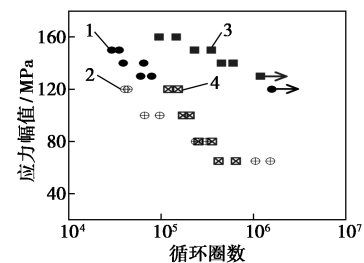
表 4 2 种试样的单轴拉伸性能参数

试样	σ_y /MPa	σ_u /MPa	δ /%
AR	228.82	305.59	15.87
T5	271.19	317.10	14.41

9.20%。从单轴拉伸结果来看,T5 处理强化了原始的 ZK60 镁合金,同时降低了材料的韧性。

2.3.2 疲劳和腐蚀疲劳寿命

AR 和 T5 试样在空气以及 PBS 介质中的疲劳寿命如图 5 所示。由图 5 可以看出,与 AR 试样对比,T5 试样在空气中的疲劳极限提高了 8.3% (AR 材料的疲劳极限约为 120 MPa,而 T5 试样约为 130 MPa)。腐蚀介质中,2 种材料的寿命明显降低,并且没有明显的疲劳极限。2 种材料在腐蚀疲劳寿命、高应力幅值 (100 MPa 和 120 MPa) 下 T5 试样高于 AR 试样。在 80 MPa 的应力幅值下,两者寿命接近一致。当应力幅值降低至 65 MPa 时,AR 试样的疲劳寿命反而超过了 T5 试样。



1—AR—Air;2—AR—PBS;3—T5—Air;4—T5—PBS

图 5 AR 和 T5 试样在空气以及 PBS 介质中的疲劳寿命对比

2.3.3 断口及表面分析

AR 试样在空气和 PBS 环境下的疲劳断口的形貌如图 6 所示。在空气中,疲劳裂纹常从一个位置

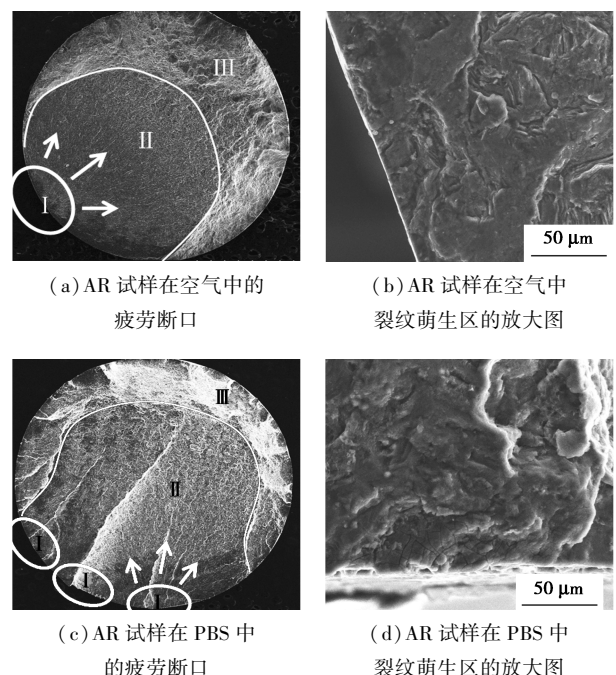


图 6 AR 试样在空气和 PBS 环境中的断口形貌

萌生,并沿垂直于载荷的平面以辐射状扩展,最后发生瞬间断裂。形成图 6(a)所示的 3 个区域:裂纹的 I-萌生区、II-扩展区和 III-瞬断区。而在腐蚀环境中,腐蚀会对试样表面造成损伤,形成大量缺陷,在循环载荷的作用下,使材料从多点起裂,产生多个裂纹扩展平台。此外,空气中裂纹的萌生位置往往是夹杂等缺陷位置,而腐蚀疲劳环境中裂纹则易在腐蚀坑处萌生。

AR 和 T5 试样在不同应力幅值下的腐蚀疲劳表面如图 7 所示。相同应力幅值下,T5 试样明显比 AR 试样的腐蚀状况恶劣。对比图 7(c)和 7(f),在 2 种材料的腐蚀疲劳寿命接近时,T5 试样的表面的腐蚀坑尺寸明显大于 AR 试样。由于应力集中的原因,在 T5 试样表面的大腐蚀坑底部出现微裂纹,这对其腐蚀疲劳寿命有较大影响。

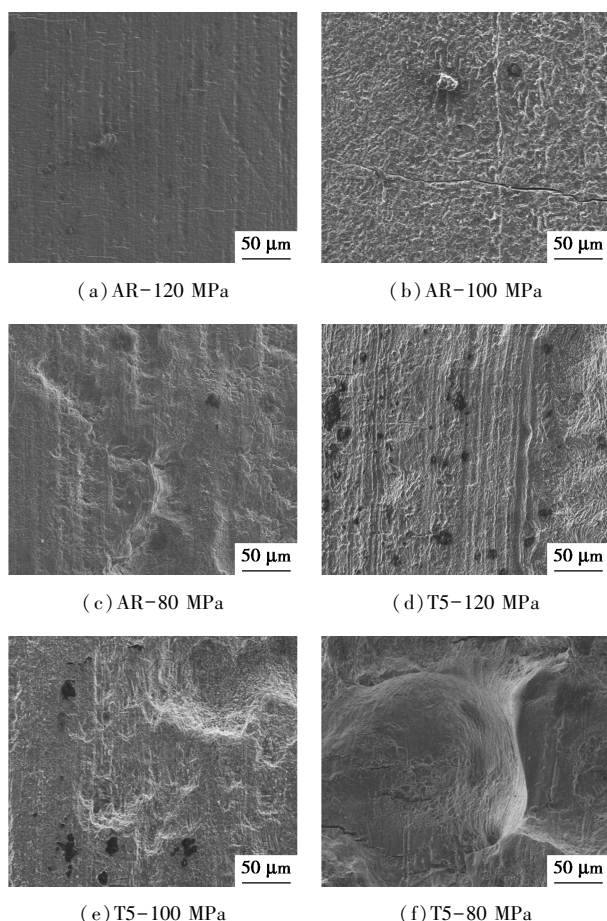


图 7 AR 和 T5 试样在不同应力幅值下腐蚀疲劳表面对比

3 讨论

3.1 腐蚀性能

在镁合金的腐蚀过程中,第二相常作为阴极,与

镁基体形成原电池,因此第二相的存在往往会加快镁合金的腐蚀速率,降低材料的耐腐蚀性^[2]。也有研究表明,第二相对镁合金的腐蚀有双重的效果:第二相在趋于连续分布时,能够使镁合金的腐蚀趋于均匀腐蚀,降低腐蚀速率;而第二相非连续分布时则会加快速度,从而加快腐蚀速率^[6]。在本研究中,T5 处理使得大量细小的第二相从晶界处析出。但由于原始试样的晶粒大小差异较大,使得晶界的分布不均匀,导致第二相分布的不均匀性加重,使得点蚀更易发生,从而降低材料的耐腐蚀性^[14]。

从交流阻抗测试结果随时间的演化过程可以看出,AR 试样在稳定 5 min 后,在低频段出现很大的容抗弧,表明材料此时处于钝化状态。随着浸泡时间增加到 1 h,阻抗曲线低频段出现感抗弧,表明材料进入了点蚀阶段。随着时间的进一步增加,材料的高频容抗弧逐渐增大,而低频感抗弧逐渐消失,表明材料腐蚀速率逐渐降低,点蚀过程逐渐削弱。而对 T5 试样而言,稳定 1 h 之后,高频容抗弧大小不再发生变化,低频感抗弧一直存在,表明其在随后的腐蚀中点蚀过程保持活跃的状态。

3.2 单轴拉伸性能

T5 处理后,试样单轴拉伸性能的变化与第二相的产生有着密切的联系,基体中析出连续或半连续的第二相,会使镁合金产生弹性畸变,这种弹性应变区会阻碍位错的移动,使材料发生强化,但会降低材料的塑性^[15]。

3.3 疲劳和腐蚀疲劳性能

从单轴性能可以看出,T5 处理使得 ZK60 得到了强化,在相同的应力幅值下,T5 试样会表现出较小的塑形应变响应,从而使得空气中 T5 试样比 AR 试样的疲劳寿命有所提高。在腐蚀疲劳条件下,2 种试样并没有明显的疲劳极限存在^[16]。

在高应力下 T5 试样的腐蚀疲劳寿命明显高于原始试样,而在低应力下结果相反,这种现象是腐蚀疲劳过程中腐蚀损伤和力学损伤竞争的结果。经过 T5 处理之后,材料的耐腐蚀性降低,而力学性能加强。高应力幅值越低,试样失效时间越短,此时决定 2 种材料腐蚀疲劳寿命差异的是材料的力学性能;而随着应力幅值的降低,腐蚀起到的作用越来越重要。由于较低的耐腐蚀性,T5 试样会产生较大的腐蚀坑,并在腐蚀坑的底部产生微裂纹,大大缩减 T5 试样的腐蚀疲劳寿命。

4 结论

(1)单轴拉伸曲线及交流阻抗曲线表明,人工

时效处理强化了 ZK60 镁合金的力学性能,降低了其腐蚀性能,整体上改变了材料的综合性能。

(2)材料的微观观测结果表明,材料性能的改变主要与人工时效处理后第二相的析出有关,第二相的沉淀硬化效果提高了材料的力学性能;由于第二相沿不均匀的晶界析出,加速了材料的点蚀过程,使得材料的耐腐蚀性有所降低。

(3)人工时效处理后,材料的腐蚀疲劳性能在高应力下有所提高,低应力下反而降低。在 80 MPa 的应力幅值下,2 种材料的腐蚀疲劳性能相近。这是腐蚀疲劳过程中腐蚀损伤和力学损伤相互竞争的结果,在高应力下材料的力学因素决定了其寿命,而在低应力下其耐腐蚀性能决定了其寿命。

(4)对于提高 ZK60 镁合金的腐蚀疲劳性能的主要方向是要在保证基本力学性能的前提下,尽可能地提高材料的耐腐蚀性。

(5)人工时效处理导致的腐蚀性能的降低与不均匀的晶界有很大关系,在提高晶界均匀度的基础上进行人工时效将有望改善 ZK60 的腐蚀疲劳性能。

参考文献

- [1] Gao H, Ye W, Zhang Z, *et al.* Ratcheting behavior of ZEK100 magnesium alloy with various loading conditions and different immersing time[J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(11): 2143-2152.
- [2] Chen J, Tan L, Yang K. Effect of heat treatment on mechanical and biodegradable properties of an extruded ZK60 alloy[J]. *Bioactive Materials*, 2017, 2(1): 19-26.
- [3] Gao H, Zhang M, Zhao J, *et al.* In vitro and in vivo degradation and mechanical properties of ZEK100 magnesium alloy coated with alginate, chitosan and mechano-growth factor[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 63: 450-461.
- [4] Raman R K S, Jafari S, Harandi S E. Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications; A review[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2015, 137: 97-108.
- [5] Gu X N, Zhou W R, Zheng Y F, *et al.* Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys-AZ91D and WE43-In simulated body fluid[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(12): 4605-4613.
- [6] Cai S, Lei T, Li N, *et al.* Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32(8): 2570-2577.
- [7] Chen X H, Huang X W, Pan F S, *et al.* Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ZK60 Mg alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(4): 754-760.
- [8] Chen G, Gao J, Cui Y, *et al.* Effects of strain rate on the low cycle fatigue behavior of AZ31B magnesium alloy processed by SMAT[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 536-546.
- [9] Yang F, Lv F, Yang X M, *et al.* Enhanced very high cycle fatigue performance of extruded Mg-12Gd-3Y-0.5Zr magnesium alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(6): 2231-2238.
- [10] Miao H, Huang H, Shi Y, *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.
- [11] Dong S, Jiang Y, Dong J, *et al.* Cyclic deformation and fatigue of extruded ZK60 magnesium alloy with aging effects[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 615: 262-272.
- [12] Liu W C, Dong J, Zhang P, *et al.* High cycle fatigue behavior of as-extruded ZK60 magnesium alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(11): 2916-2924.
- [13] Jafari S, Singh Raman R K. In vitro biodegradation and corrosion-assisted cracking of a coated magnesium alloy in modified-simulated body fluid[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 78: 278-287.
- [14] Song Y, Shan D, Han E H. Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2017, 33(9): 954-960.
- [15] Boehler C J, Knittel K. The microstructure, tensile properties, and creep behavior of Mg-Zn alloys containing 0-4.4 wt.% Zn[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 417(1-2): 315-321.
- [16] Jafari S, Raman R K S, Davies C H J. Corrosion fatigue of a magnesium alloy in modified simulated body fluid[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2015, 137: 2-11. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>