

Ca 对医用 Mg-4Zn 合金轧制板材组织与性能的影响^{*}

陈吉华^{1,2†}, 邹正阳^{1,2}, 严红革^{1,2}, 苏斌^{1,2}, 邵辉辉¹, 巩晓乐¹, 黄姜凌¹

(1.湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;

2.湖南省喷射沉积技术及应用重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘 要:采用金相分析、扫描电镜分析和拉伸测试等手段研究了 Ca 含量(质量分数 0.3%, 0.6% 和 0.9%) 对高应变速率轧制 Mg-4Zn 基合金板材显微组织、力学性能和耐生体腐蚀性能的影响。结果表明:加入 Ca 可以细化 Mg-4Zn 合金的动态再结晶晶粒, 导致合金中残余第 2 相的含量增加和尺寸增大, 并提高其抗拉强度和屈服强度。其中, Mg-4Zn-0.9Ca 合金的抗拉强度和屈服强度分别为 300 MPa 和 278 MPa, 比基体合金分别提高了 12.4% 和 68.5%。然而, 合金的耐腐蚀性能和剩余抗拉强度随着 Ca 含量的增加而下降, 可归因于合金中残余第 2 相含量的增加以及尺寸增大。Mg-4Zn 合金板材中第 2 相比较细小、分布均匀, 倾向于均匀腐蚀, 在 0.9% NaCl 溶液中浸泡 7 d 的平均腐蚀速率为 0.80 mg/(cm² · d), 浸泡 7 d, 15 d 后的剩余抗拉强度分别为 217 MPa 和 205 MPa。

关键词: Mg-Zn-Ca 合金; 高应变速率轧制; 耐生体腐蚀性能; 剩余抗拉强度

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effects of Ca Addition on Microstructure and Properties of the As-rolled Mg-4Zn Alloy Plate for Biomedical Application

CHEN Jihua^{1,2†}, ZOU Zhengyang^{1,2}, YAN Hongge^{1,2}, SU Bin^{1,2}, TAI Huihui¹,
GONG Xiaole¹, HUANG Jiangling¹

(1.College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2.Hunan Provincial Key Laboratory of Spray Deposition Technology & Application, Changsha 410082, China)

Abstract: Effects of Ca addition (0.3%, 0.6% and 0.9mass%) on microstructure, mechanical properties and bio-corrosion resistance of the Mg-4Zn based alloys prepared by high strain-rate rolling were investigated by OM, SEM, tensile testing and etc. Ca can refine the dynamic recrystallization grains of the as-rolled alloys, increase the content and the size of the residual second phases, and thus improve the ultimate tensile strength and yield strength. The ultimate tensile strength and the yield strength of Mg-4Zn-0.9Ca are 300MPa and 278MPa respectively, about 12.4% and 68.5% higher than Mg-4Zn. However, corrosion resistance and residual tensile strength decrease with the increasing Ca content, resulting from the higher content and the bigger size of the residual second phases. The bio-corrosion of the Mg-4Zn alloy is uniform since the second phase particles are fine and homogenously distributed. The average corrosion rate immersed in 0.9% NaCl for 7 days is 0.80 mg/(cm² · d) and the residual tensile strength immersed in 0.9% NaCl for 7

^{*} 收稿日期: 2016-05-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51571089), National Natural Science Foundation of China(51571089); 国家级 SIT 项目, National SIT Program

作者简介: 陈吉华(1976—), 女, 湖南益阳人, 湖南大学副教授, 博士

† 通讯联系人, E-mail: jihuachen2005@163.com

and 15 days are 217 MPa and 205 MPa, respectively.

Key words: Mg-Zn-Ca alloy; high strain-rate rolling; corrosion resistance; residual tensile strength

镁合金具有力学相容性、生物相容性及可降解性等特点,可用作生物医用材料^[1-3].然而,镁合金植入人体后存在降解速率过快和力学性能偏低等问题,其临床应用受到限制^[4-6].因此,开发新型高强耐蚀镁合金已成为当前的主要研究方向.

目前,提高镁合金耐蚀性的方法主要有高纯镁的开发^[7]、调整合金成分^[8]、改变合金的加工状态^[9]和表面处理^[10]等.Mg-Zn-Ca 合金由人体必需元素组成,因此用作生物医用材料的研究较多.文献^[11-13]表明,Mg-Zn 合金中添加 Ca 后组织主要由 α -Mg+Ca₂Mg₆Zn₃/Mg₂Ca 组成,其中 Mg₂Ca 相的含量随着 Ca 含量的增加而增加,导致合金的耐蚀性下降.微弧氧化和表面涂层等可以在 Mg-Zn-Ca 合金表面形成保护层,提高其耐蚀性^[14-15].Li 等^[16]研究表明,Mg-Ca 铸态合金的耐蚀性随着 Mg₂Ca 相含量的增加而下降,但热挤压和热轧可以细化合金晶粒和 Mg₂Ca 相、降低 Mg₂Ca 相的含量,从而提高其耐蚀性.Wang 等^[17-18]采用快速凝固/粉末冶金方法制备了晶粒细小、组织均匀的 Mg-Zn-Ca 合金,该合金倾向于均匀腐蚀,耐蚀性大大提高.目前,有关 Mg-Zn-Ca 合金的研究主要集中在调控 Ca 含量、合金化和表面处理等改善合金耐蚀性的方面,同时提高其力学性能和耐蚀性的研究报道非常少.

本文研究 Ca 含量对高应变速率轧制 Mg-4Zn 合金板材微观组织、力学性能和耐生体腐蚀性能的影响,考察合金在 0.9%NaCl 溶液中的腐蚀行为,并分析其在长期浸泡过程中的力学性能退化规律,为该材料的临床应用提供实验依据.

1 实验材料与方法

1.1 合金制备

选用纯镁、纯锌(纯度 99.9%以上)和 Mg-20.2%Ca 中间合金为原料制备 Ca 含量(质量分数,下同)为 0%,0.3%,0.6%,0.9%的 Mg-4Zn-xCa 合金.添加 0.2%Mn 以去除杂质 Fe,提高合金的耐蚀性.采用井式电阻炉熔炼,45 钢坩埚,以 RJ-2 熔剂保护,铸型为钢模(100 mm×150 mm×20 mm).接着,铸锭进行固溶处理.Mg-4Zn 合金的固溶工艺为 300 °C/2 h+330 °C/30 h;Mg-4Zn-0.3Ca 合金为

300 °C/2 h+330 °C/30 h+430 °C/2 h;Mg-4Zn-0.6Ca 合金为 300 °C/2 h+330 °C/30 h+430 °C/4 h;Mg-4Zn-0.9Ca 合金为 300 °C/2 h+330 °C/30 h+430 °C/6 h.轧前将固溶态试样预热至 400 °C保温 10 min,然后在 $\Phi 350$ mm×450 mm 二辊轧机上一道次将 10 mm 厚板材轧制成 2 mm,轧辊速率为 436 mm/s,由公式计算出计算平均应变速率为 9.3/s,为高应变速率轧制^[19].

1.2 实验方法

金相观察和显微硬度测试分别在 Leitz MM-6 卧式金相显微镜和 MHV-2000 型显微维氏硬度计上进行.拉伸测试在 WDW-E200 型万能试验机上进行,拉伸速率为 1.1×10^{-3} /s,性能数据取 3 个试样的平均值.微观分析和 XRD 分析分别在 Quanta200 环境扫描电镜和 D5000 型 X 射线衍射仪上进行.

腐蚀试样尺寸为 20 mm×15 mm×2 mm(试样表面积 7.4 cm²),置于装有 150 mL Hank's 溶液中,温度为 37±0.5 °C,腐蚀产物用 200 g/L 铬酸和 10 g/L 硝酸银溶液清洗,酒精漂洗后冷风烘干,在电子天平(精度 0.1 mg)上称取浸泡前后的质量,取 3 个试样的平均值,计算平均腐蚀速率.腐蚀后的试样在 Quanta200 扫描电镜上进行腐蚀表面形貌观察.

拉伸试样在 37±0.5 °C 的 0.9%NaCl 溶液中分别浸泡 7 d,15 d 后去除腐蚀产物进行拉伸测试,拉伸试样参数采用浸泡之前的测量值,拉伸试样表面积约为 4.34 cm²,溶液体积与试样表面积之比与浸泡腐蚀试样保持一致,剩余拉伸强度取 3 个试样的平均值.

2 结果与分析

2.1 微观分析

图 1 是不同状态 Mg-4Zn-xCa 合金的金相组织.可见,所有合金经过高应变速率轧制后均发生了动态再结晶且晶粒明显细化;平均晶粒尺寸随着 Ca 含量的增加而减小,其中 Mg-4Zn 合金约为 4 μ m, Mg-4Zn-0.9Ca 合金约为 1 μ m.高应变速率轧制过程中,镁合金通过孪生协调变形,变形后期在孪晶晶界处及粗大第二相颗粒(>1 μ m)的周围出现位

错塞积而发生动态再结晶以细化晶粒^[19].Ca 含量低于 0.6% 时,合金轧制后动态再结晶较为完全,接近 100%;Ca 含量为 0.9% 时,合金动态再结晶区域的晶粒尺寸相对 Mg-4Zn-0.6Ca 而言更为细小,但动态再结晶不完全,组织中还存在大量未变形的“岛区”和没有发生再结晶的孪晶,组织极不均匀.文献表明^[20-21],镁合金组织中的粗大第 2 相颗粒($>1\ \mu\text{m}$)一方面可以促进动态再结晶,另一方面也会导致动态再结晶进行得不完全.

图 2 为轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金的 SEM 形貌照片.由图 2(a)(b)可见,轧制态 Mg-4Zn 和 Mg-4Zn-0.3Ca 合金中第 2 相含量很少且颗粒较为细小,

其中 Mg-4Zn-0.3Ca 合金中第 2 相含量相对较多和尺寸较大.由图 3(c)可见,Mg-4Zn-0.6Ca 合金中存在许多点状的第 2 相和少量长条状第 2 相,其第 2 相含量及尺寸相对 Mg-4Zn-0.3Ca 合金显著增加.由图 3(d)可见,Mg-4Zn-0.9Ca 合金中第 2 相呈块状和点状,其含量更高且尺寸更大.研究表明,当锌钙原子比大于 1.2 时,Mg-Zn-Ca 合金中 Ca 全部与 Mg 和 Zn 形成 $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ 相,该相难以固溶进入 α -Mg 基体中^[13,22].鉴于铸态合金中 $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ 相的体积分数随着 Ca 含量的增加而增加,从而固溶后残余第 2 相的含量相应增加,进而导致轧制板材中第 2 相含量和尺寸增加.

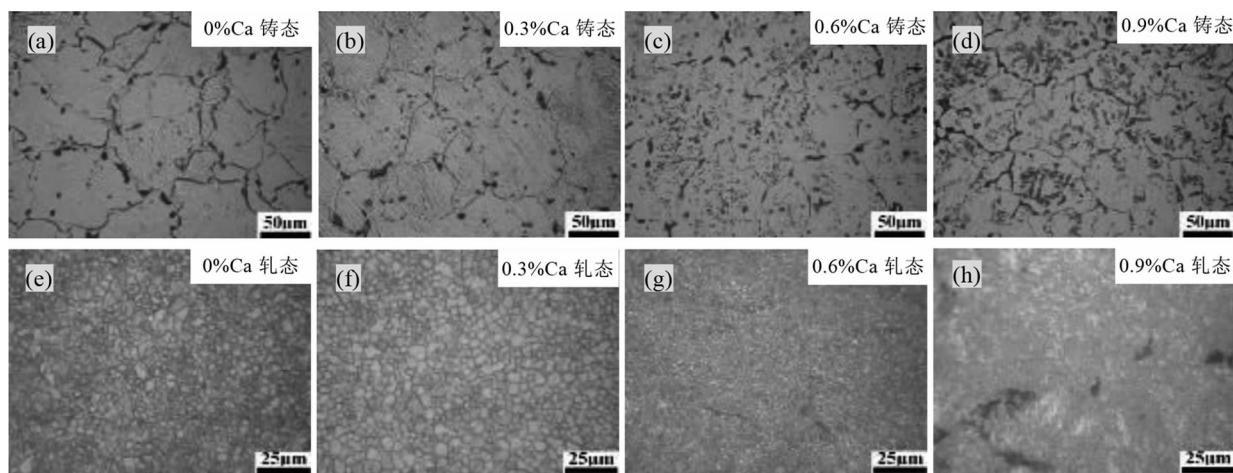


图 1 不同状态 Mg-4Zn- x Ca 合金的金相组织($x=0,0.3,0.6,0.9$)

Fig.1 Optical images of the Mg-4Zn- x Ca alloys in different states

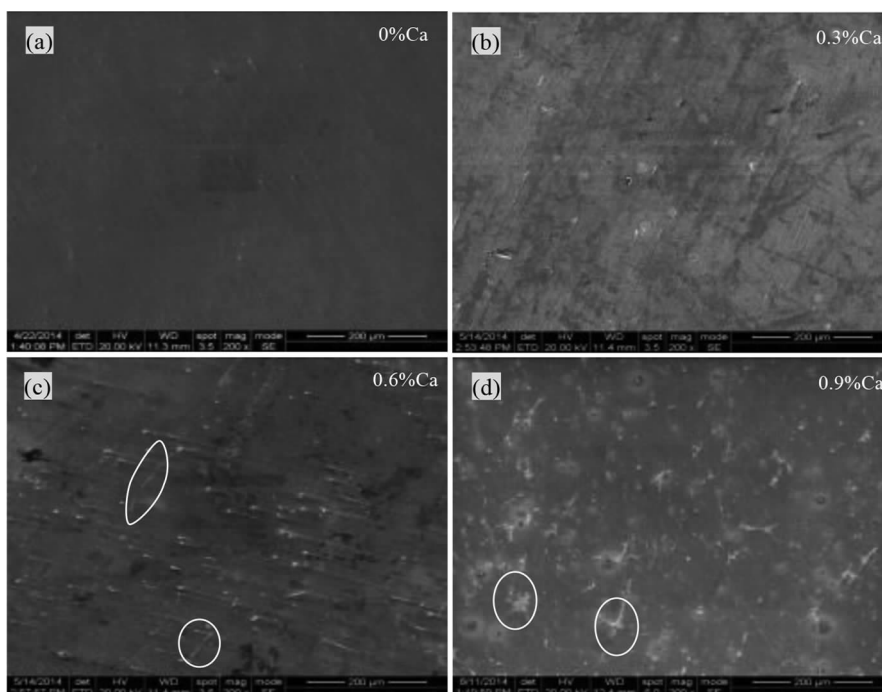


图 2 轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金的 SEM 形貌照片($x=0,0.3,0.6,0.9$)

Fig.2 SEM images of the as-rolled Mg-4Zn- x Ca alloys

图 3 为轧制态 Mg-4Zn-0.9Ca 合金的元素分布特征.可见,Mg 基本上分布在 α -Mg 基体中;Zn 和 Ca 在 α -Mg 基体中分布较少且均匀,主要富集在 2 相上,且 Ca 元素的富集程度高于 Zn 元素;Zn,Ca 在大块状颗粒相上的富集程度明显高于其他区域,可以推测颗粒状相为固溶处理后残留的 $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ 相.

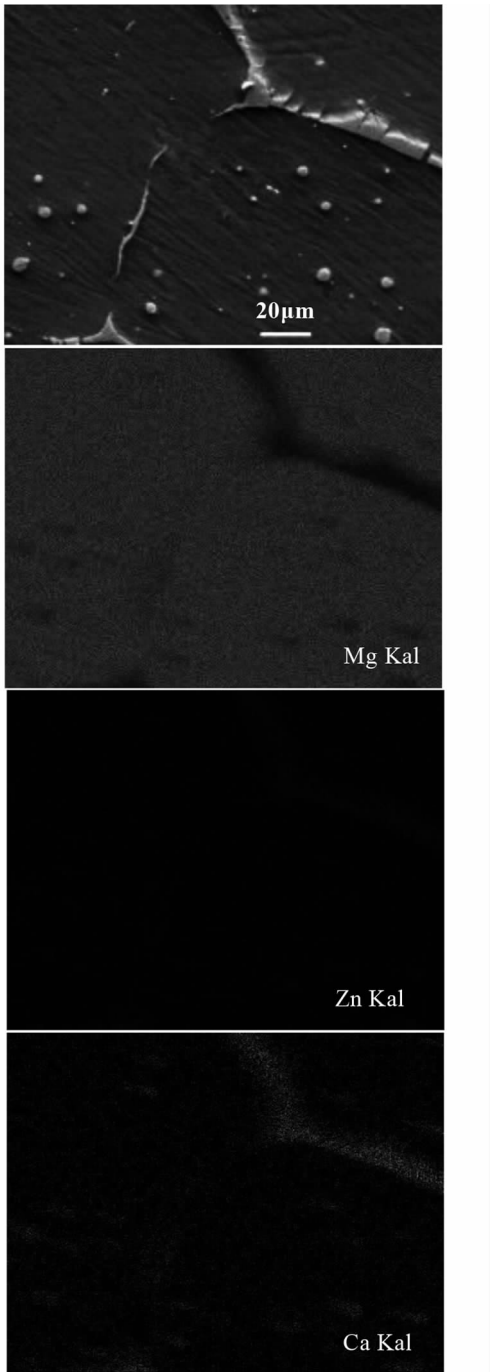


图 3 轧制态 Mg-4Zn-0.9Ca 合金中的元素分布特征
Fig.3 Elemental mapping of the as-rolled
Mg-4Zn-0.9Ca alloy

2.2 力学性能

图 4 为轧制态合金的应力—应变曲线.表 1 是相应的力学性能数据.可见,轧制态合金的抗拉强度和屈服强度随着 Ca 含量的增加而增加,与再结晶晶粒细化和第 2 相体积分数增加带来明显的细晶强化效应和弥散强化效应有关.

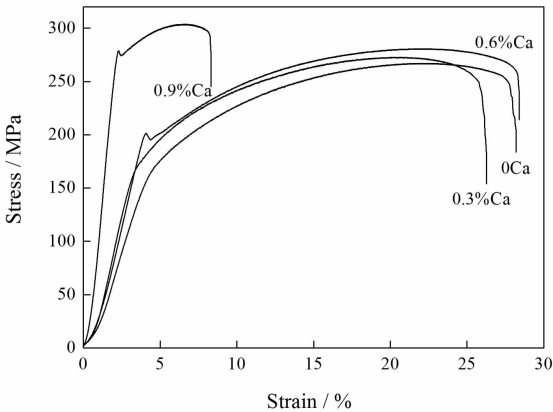


图 4 轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金的拉伸
应力-应变曲线
Fig.4 The stress-strain curves of as-rolled
Mg-4Zn- x Ca alloys

表 1 轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金的力学性能($x=0,0.3,0.6,0.9$)

Ca 含量 / %	HV _{0.1}	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ / %
0	72.0	267	165	28.2
0.3	74.2	273	172	26.0
0.6	83.6	282	200	29.1
0.9	83.9	300	278	7.4

添加 0.3%Ca 时,合金抗拉强度和屈服强度分别提高 6 MPa 和 7 MPa,对轧制态 Mg-4Zn 合金强度的影响并不显著.添加 0.9%Ca 时,合金的抗拉强度和屈服强度分别高达 300 MPa 和 278 MPa,比基体合金分别提高 12.4%和 68.5%.可见,添加 0.9%Ca 可以大幅度地提高 Mg-4Zn 合金的屈服强度,但对抗拉强度的影响不显著.Mg-4Zn,Mg-4Zn-0.3Ca 和 Mg-4Zn-0.6Ca 合金由于动态再结晶进行得较为充分,第 2 相颗粒较为细小,表现出较高的伸长率 ($>25\%$).Mg-4Zn-0.9Ca 合金的伸长率很低,仅为 7.4%,与合金动态再结晶不完全且存在大量块状 $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ 相有关.拉伸变形时,裂纹优先在孪生区域或者粗大的块状第 2 相周围形核并扩展,导致合金的伸长率明显下降.

2.3 耐腐蚀性能

表 2 是轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金在 0.9%NaCl 溶液中浸泡 7 d 的质量损失和电化学腐蚀数据.可

见,质量损失随着 Ca 含量的增加而增加,与合金中第 2 相含量增加和尺寸增大有关.由于第 2 相与 α -Mg 之间形成的微电池数目增多,导致合金耐蚀性下降^[11].

Mg-4Zn 合金的耐蚀性最佳,平均腐蚀速率为 $0.80\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$;含 0.3% Ca 合金与 Mg-4Zn 接近,为 $0.85\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,与两种合金中残余第 2 相含量及尺寸相差不大有关.然而,Mg-4Zn- 0.6Ca 合金中残余第 2 相含量和尺寸均急剧增加,导致其耐蚀性急剧下降,其平均腐蚀速率高达 $2.22\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$;Mg-4Zn- 0.9Ca 合金中第 2 相含量及尺寸进一步增加,其耐蚀性严重下降,平均腐蚀速率高达 $3.06\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$.可见,Ca 加入量超过 0.6% 时显著恶化轧制态 Mg-4Zn 合金的耐蚀体腐蚀性能.

轧制态合金的腐蚀电流密度随着 Ca 含量的增加而增加,意味着耐蚀性下降,与浸泡腐蚀结果一致.其中,Mg-4Zn 的腐蚀电流密度最低($39.8\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$),Mg-4Zn- 0.9Ca 的最高($43.9\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

表 2 轧制态合金浸泡 7 d 后的质量损失和电化学腐蚀数据
Tab.2 Mass loss after immersion for 7 days and electrochemical data of as-rolled alloys

Ca 含量/ $\%$	平均腐蚀速率/ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	平衡电位/ V	腐蚀电流密度/ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	0.80	-1.56	39.8
0.3	0.85	-1.58	42.5
0.6	2.22	-1.57	41.6
0.9	3.06	-1.56	43.9

图 5 为轧制态合金在 0.9% NaCl 溶液中浸泡 1 h 后的表面形貌照片.可见,所有合金均具有丝状腐蚀特征,大量细小的第 2 相在腐蚀过程中充当阴极, α -Mg 充当阳极.研究表明,细小颗粒状第 2 相附近优先发生腐蚀并延伸到 α -Mg 基体中形成丝状腐蚀特征,腐蚀相对比较均匀^[23].腐蚀初期,轧制态合金除了丝状特征以外,还存在许多腐蚀小黑点,部分小黑点与丝状相连.这可能是丝状腐蚀前期细小的第 2 相质点周围发生腐蚀,与丝状腐蚀区域连接在一起形成更多的丝状,迅速覆盖整个试样的表面.其中,含 0.6% Ca 和 0.9% Ca 合金中黑点较多、尺寸较大,与合金中第 2 相含量较多和尺寸较大有关.然而,增加 Ca 含量并不改变轧制态合金的腐蚀方式.

图 6 为轧制态 Mg-4Zn- $x\text{Ca}$ 合金在 0.9% NaCl 溶液中浸泡 7 d 后的表面形貌照片.可见,Mg-4Zn 合金表面腐蚀孔洞较少、较浅,不存在疏松的腐蚀产物,腐蚀比较均匀.据报道,细小弥散的第 2 相质点导致镁合金腐蚀较为均匀并提高其耐蚀性^[18].这正是 Mg-4Zn 合金耐蚀性最佳的根本原因.与 Mg-4Zn 相比,Mg-4Zn- 0.3Ca 合金表面腐蚀孔洞多,孔洞周围存在疏松的腐蚀产物;Mg-4Zn- 0.6Ca 合金表面腐蚀孔洞急剧增加甚至出现腐蚀坑,孔洞周围聚集了大量疏松的腐蚀产物,其他区域也有疏松腐蚀产物的聚集;Mg-4Zn- 0.9Ca 合金整个表面被疏松的白色腐蚀产物覆盖,并形成了大而深的腐蚀坑.

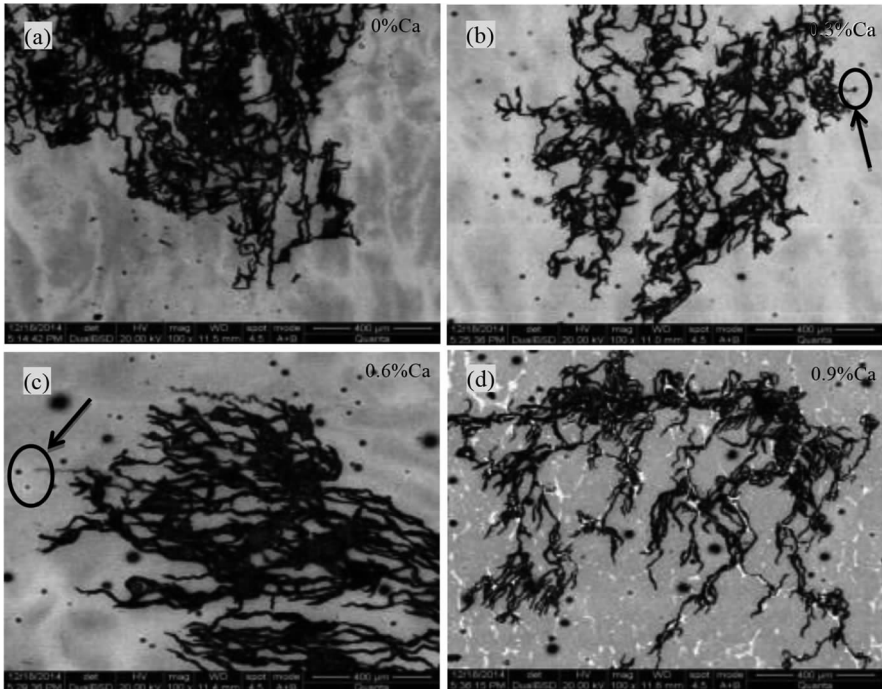


图 5 轧制态 Mg-4Zn- $x\text{Ca}$ 合金浸泡 1 h 后的表面形貌照片($x=0,0.3,0.6,0.9$)
Fig.5 Surface morphologies of as-rolled Mg-4Zn- $x\text{Ca}$ alloys after immersion for 1 hour

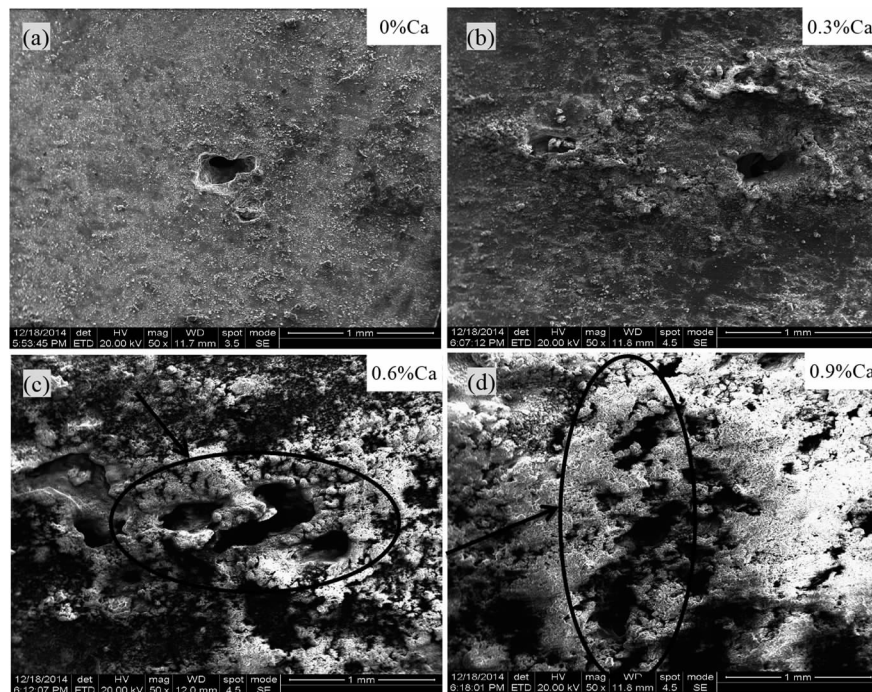


图 6 轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金浸泡 7 d 的表面形貌照片

Fig.6 Surface morphologies of as-rolled Mg-4Zn- x Ca alloys after immersion for 7 days

Zhou 等^[24]研究表明,腐蚀孔洞是腐蚀后期镁合金中 α -Mg 腐蚀后第 2 相失去支撑脱落的结果.轧制态合金中腐蚀孔洞的数量随着 Ca 含量的增加而增多且孔洞深度变大,表面腐蚀产物变得较为疏松.上述腐蚀行为与合金组织中第 2 相含量增加和尺寸增大有关.由于疏松的腐蚀产物在腐蚀后期对腐蚀没有阻挡作用,从而腐蚀孔洞的形成导致腐蚀往镁合金内部深度扩展.因此,轧制态合金的耐蚀性随着 Ca 含量的增加而逐渐下降.

2.4 剩余抗拉强度

表 3 为轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金在 0.9%NaCl 溶液中浸泡 7 d, 15 d 后的剩余抗拉强度.可见,轧制态合金的剩余抗拉强度随着 Ca 含量的增加而逐渐下降.腐蚀孔洞和腐蚀坑的深度是导致合金抗拉强度下降的关键因素^[25].由图 6 可知, Mg-4Zn- x Ca 合金表面腐蚀孔洞的数目随着 Ca 含量的增加而增多且孔洞变深,导致抗拉强度的下降.

Mg-4Zn-0.9Ca 合金的初始抗拉强度最高,但耐蚀性最差,浸泡 7 d 后剩余抗拉强度最低(117 MPa, 下降 61%); Mg-4Zn 合金的初始抗拉强度最低,但耐蚀性最佳,剩余抗拉强度最高(217 MPa, 下降 18.7%).此外,浸泡 7 d 后,含 Ca 合金的剩余抗拉强度均低于 200 MPa.浸泡 15 d 后, Mg-4Zn 合金的剩余抗拉强度最高,高达 205 MPa, 仅下降 23.2%; Mg-4Zn-0.9Ca 合金的剩余抗拉强度最低,

仅为 12 MPa, 下降 96%, 基本上丧失力学性能.

值得指出的是,在 7~15 d 内,含 0.6%Ca 和含 0.9%Ca 合金的抗拉强度下降很快(下降幅度分别为 95 MPa 和 105 MPa),而 Mg-4Zn 和含 0.3%Ca 合金的抗拉强度下降较慢(下降幅度分别为 12 MPa 和 20 MPa),与腐蚀后期腐蚀进程有关. Mg-4Zn 和 Mg-4Zn-0.3Ca 合金在后期腐蚀速率变慢,而 Mg-4Zn-0.6Ca 和 Mg-4Zn-0.9Ca 合金则加速.

表 3 轧制态合金浸泡 7 d, 15 d 后的剩余抗拉强度

Tab.3 Residual tensile strength of as-rolled alloys after immersion for 7 and 15 days

Ca 含量/%	平均腐蚀速率/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)		剩余抗拉强度/MPa	
	7 d	15 d	7 d	15 d
0	0.53	0.52	217	205
0.3	0.82	0.64	159	139
0.6	1.45	2.53	149	54
0.9	2.56	4.14	117	12

3 结 论

1) 轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金的动态再结晶晶粒尺寸随着 Ca 含量的增加而减小,第 2 相含量增加及尺寸增大,从而其抗拉强度和屈服强度逐渐提高;与 Mg-4Zn 相比, Mg-4Zn-0.9Ca 合金的抗拉强度和屈服强度分别提高 12.4% 和 68.5%.

2)轧制态 Mg-4Zn- x Ca 合金的耐生体腐蚀性能和剩余抗拉强度随着 Ca 含量的增加而逐渐下降,腐蚀孔洞数目增多且深度加大,腐蚀产物变得较为疏松.Mg-4Zn 合金具有最佳的耐生体腐蚀性能和最高的剩余抗拉强度,在 0.9%NaCl 溶液中浸泡 7 d, 15 d 后的剩余抗拉强度分别为 217 MPa 和 205 MPa.

参考文献

- [1] ZENG R C, DIETZEL W, WITTE F, *et al.* Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(8): B3—B14.
- [2] HE Y H, TAO H R, ZHANG Y, *et al.* Biocompatibility of bio-Mg-Zn alloy within bone with heart, liver, kidney and spleen [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(3): 484—491.
- [3] ZHANG S X, ZHANG X N, ZHAO C L, *et al.* Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial[J]. *Acta Biomater*, 2010, 6(2): 626—640.
- [4] CHEN Y G, YAN J, WANG Z G, *et al.* In vitro and in vivo corrosion measurements of Mg-6Zn alloys in the bile[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2014, 42: 116—123.
- [5] XU L P, 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, 83A(3): 703—711.
- [6] SRINIVASAN A, HUANG Y, MENDIS C L, *et al.* Investigations on microstructures, mechanical and corrosion properties of Mg-Gd-Zn alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 595(3): 224—234.
- [7] 王益志. 杂质对高纯镁合金耐蚀性的影响[J]. *铸造*, 2001, 50(2): 61—66.
WANG Yizhi. Influence of impurities on the anticorrosion of high purity magnesium alloys[J]. *Foundry*, 2001, 50(2): 61—65. (In Chinese)
- [8] ZHANG E L, YIN D S, XU L P, *et al.* Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Mn alloys for biomedical application[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2009, 29(3): 987—993.
- [9] WANG H, ESTRIN Y, ZUBEROVA Z. Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(16): 2476—2479.
- [10] XU L, ZHANG E, YANG K. Phosphating treatment and corrosion properties of Mg-Mn-Zn alloy for biomedical application [J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2009, 20(4): 859—867.
- [11] YIN P, LI N F, LEI T, *et al.* Effects of Ca on microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Ca alloys[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2013, 24(6): 1365—1373.
- [12] 欧阳春, 雷霆, 王丽, 等. Mg-Zn-Ca 三元镁合金生物材料的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5): 891—897.
- OUYANG Chun, LEI Ting, WANG Li, *et al.* Corrosion behaviours of ternary Mg-Zn-Ca alloy biomaterials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 891—897. (In Chinese)
- [13] ZHANG E, YANG L. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Zn-Mn-Ca alloy for biomedical application[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 497(1): 111—118.
- [14] LI W, GUAN S K, CHEN J, *et al.* Preparation and in vitro degradation of the composite coating with high adhesion strength on biodegradable Mg-Zn-Ca alloy[J]. *Materials Characterization*, 2011, 62(12): 1158—1165.
- [15] WANG H X, ZHU S J, WANG L G, *et al.* Formation mechanism of Ca-deficient hydroxyapatite coating on Mg-Zn-Ca alloy for orthopaedic implant[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307(8): 92—100.
- [16] 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): 1329—1344.
- [17] WANG J F, HUANG S, GUO S F, *et al.* Effects of cooling rate on microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg-Zn-Ca alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(7): 1930—1935.
- [18] GAO J H, GUAN S K, REN Z W, *et al.* Homogeneous corrosion of high pressure torsion treated Mg-Zn-Ca alloy in simulated body fluid[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(4): 691—693.
- [19] ZHU S Q, YAN H G, CHEN J H, *et al.* Effect of twinning and dynamic recrystallization on the high strain rate as-rolled process[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(10): 985—988.
- [20] LI X, JIAO F, AI-SAMMAN T, *et al.* Influence of second-phase precipitates on the texture evolution of Mg-Al-Zn alloys during hot deformation[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(3): 159—162.
- [21] YU H Y, YAN H G, CHEN J H, *et al.* Effects of minor Gd addition on microstructures and mechanical properties of the high strain-rate rolled Mg-Zn-Zr alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: 757—765.
- [22] 杜玉洲. 半连铸 Mg-Zn-Ca 合金及其热挤压变形行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 2011: 17—23.
DU Yuzhou. Study on semi-continuous casting Mg-Zn-Ca alloy and its deformation behavior of hot extrusion[D]. Harbin: School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, 2011: 17—23. (In Chinese)
- [23] LIU C L, XIN Y C, TANG G Y, *et al.* Influence of heat treatment on degradation behavior of bio-degradable die-cast AZ63 magnesium alloy in simulated body fluid[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 456(1): 350—357.
- [24] ZHOU W, SHEN T, AUNG N N. Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 1035—1041.
- [25] WANG Q, LIU Y H, ZHU X Y, *et al.* Study on the effect of corrosion on the tensile properties of the 1.0wt.% Yttrium modified AZ91 magnesium alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 517(1): 239—245.