

新型 Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr 镁合金可降解性能

祝理君^{1,4} 洪梦丽² 张 将³ 沈忠良^{1,4} 高云霄^{1,4}

(1.浙江工商职业技术学院; 2.杭州制氧机集团股份有限公司; 3.中国兵器科学研究院宁波分院;
4.浙江省模塑制品表面装饰与智能成型技术协同创新中心)

摘 要 基于多元少量的合金化原则,在 Mg 中添加了 Y、Nd、La、Ce 等稀土元素及 Zr 元素,制备生物可降解镁合金。测试了镁合金的力学性能和腐蚀性能。结果表明,Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr 合金在 Nd 含量为 2.7%,Y 含量为 4.2%,La+Ce 含量为 0.1%,Zr 含量为 0.5%时,抗拉强度达到 223 MPa,力学性能较好,且在 Hank's 溶液中腐蚀 96 h 后的平均腐蚀速率为 0.209 mg/(cm²·h)。

关键词 镁合金;多元;可降解;稀土

中图分类号 TG146.22;TG133^{+.4} **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.08.019

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Degradability of Novel Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr Magnesium Alloy

Zhu Lijun^{1,4}, Hong Mengli², Zhang Jiang³, Shen Zhongliang^{1,4}, Gao Yunxiao^{1,4}

(1.Zhejiang Business Technology Institute; 2.Hangzhou Oxygen Plant Group Co., Ltd.;

3.Ningbo Branch of Chinese Academy of Ordnance Science; 4.Zhejiang Collaborative Innovation Center
of Molded Products Surface Decoration and Intelligent Forming Technology)

Abstract: Based on the principle of multi-element and small amount of alloying, rare earth elements such as Y, Nd, La, Ce, and Zr were added to Mg to prepare a novel magnesium alloy, and the mechanical properties and corrosion properties were measured. The results show that the tensile strength of Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr magnesium alloy with 4.2% Y, 2.7% Nd, 0.1% (La+Ce), and 0.5% Zr reaches 223 MPa, presenting desirable mechanical properties. In addition, the average corrosion rate of the alloy is 0.209 mg/(cm²·h) in Hank's solution for 96 hours.

Key Words: Magnesium Alloy, Multi-element, Degradable, Rare Earth

镁及其合金具有良好的力学性能和生物相容性,已成为当前生物材料领域研究和应用的热点^[1~3]。研究表明,生物可降解镁合金血管支架具有较好的组织相容性、血栓源性和示踪性,更易携带药物局部缓慢释放,能够显著降低血栓栓塞发生率和炎症反应,同时具有优良的力学性能,在完成对病变血管壁一定时间机械支撑作用后可自行降解。同时,生物可降解镁合金血管支架具有抗凝血性和组织相容性,降解时释放的镁离子浓度远小于血液生理浓度(0.70~1.05 mol/L),降解过程血液中的镁离子浓度在正常值范围内波动,体内降解生成的钙镁磷灰石可经肾脏代谢,副作用较小^[4,5]。因此,从心血管支架材料技术研发趋势可知,生物可降解镁合金材料具有良好的应用前景^[6]。

目前,生物可降解镁合金主要以 AE、AZ 系及稀土

镁合金为主,但其所含 Al 元素被认为是导致老年痴呆的有害元素而限制了其在医疗中的应用^[7]。对于稀土镁合金,添加适量稀土不但可净化熔体、细化晶粒,而且少量稀土有利于提高机体免疫功能,促进肝细胞内有益 DNA 合成^[8]。因此,研究者尝试通过添加稀土来改善可降解镁合金的性能,提高其生物可降解性。张俊逸等^[9]、ZHANG J Y 等^[10~12]利用重力铸造法制备 Mg-xGd-1.5Nd-0.5Zn-0.5Zr 合金($x=1、3、5$,质量分数,%),发现该合金抗拉强度最高可达 217.5 MPa,当 Gd 含量为 3%时,合金具有优良的耐蚀性能。JIN S 等^[13]通过研究新型医用可降解镁合金 Mg-2Zn-0.5Zr-0.5Nd/Y 的力学性能、生物相容性及抗菌性,发现该合金在体外有良好的抗金黄色葡萄球菌和大肠杆菌作用,且在植入新西兰大白兔下颚骨 12 周后显示出良好的生

收稿日期:2021-12-10;修改稿收到日期:2022-01-24
基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(LQ14F040004);浙江省公益技术研究计划/工业资助项目(LGG20E050001);浙江省教育厅科研资助项目(Y201942832)
第一作者简介:祝理君,男,1978 年出生,研究员,浙江宁波(315000),E-mail: lacus98@hotmail.com
引用格式:祝理君,洪梦丽,张将,等. 新型 Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr 镁合金可降解性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(8): 1 016-1 020.
ZHU L J, HONG M L, ZHANG J, et al. Degradability of novel Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr magnesium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(8): 1 016-1 020.

物安全性和成骨性。以上研究证实可降解稀土镁合金具有良好的应用前景。

由于稀土成本原因,可降解稀土镁合金中添加的稀土种类一般为1~2种,而对于多种稀土同时对可降解镁合金的力学性能、腐蚀性能等的影响研究报道较少。本课题基于多元少量原则,在镁中同时添加Y、Nd、La、Ce等多种稀土,获得Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr合金,并进行热处理,研究其力学性能、降解速度、电化学腐蚀程度等,并综合比较分析,优选出最佳的可降解稀土镁合金成分,为其临床应用提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 生物可降解镁合金成分设计

研究表明,Y在Mg合金中的最大固溶度为12.4%,Nd在镁合金中的最大固溶度为3.6%,当Y含量在3.0%~4.5%,Nd含量在2.2%~3.0%时,凝固过程中Y和Nd会从过饱和固溶体中同时析出,形成Mg₂₄Y₅、Mg₁₂Nd二元相和Mg-Y-Nd三元相,此时合金具有较好的力学性能和耐蚀性能^[14,15]。La和Ce的加入,可与Mg形成弥散的二元相,耐蚀二元相的含量明显增加,第二相在晶界由弥散态形成网状分布,增加材料的力学性能和耐蚀性能,通常(La+Ce)含量应低于0.1%。Zr一般与稀土元素或Zn、Ca一起添加,可以有效地细化镁合金的组织。Mg-Zr合金的抗拉强度和伸长率比纯Mg明显提高,但当Zr含量高于0.4%时,过量的Zr会降低镁合金的耐腐蚀性能^[16]。在医用镁合金领域,考虑良好的骨反应和生物安全性,通常Zr含量应低于0.5%。

基于以上设计思路结合多元少量的合金化原则,优选了4种方案,Nd、Y、La、Ce以Mg-20Nd、Mg-20Y和Mg-12La-8Ce中间合金的形式加入,同样具有细化晶粒作用的Zr以Mg-30Zr合金形式加入稀土元素。

表1 新型Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr镁合金的成分

Tab.1 Chemical composition of novel Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr magnesium alloy %

编号	w _B				
	Y	Nd	La+ Ce	Zr	Mg
1	3.5	2.4	0	0.3	余量
2	3.5	2.7	0.1	0.3	余量
3	4.2	2.4	0.1	0.3	余量
4	4.2	2.7	0.1	0.5	余量

1.2 生物可降解镁合金制备

采用真空中频感应电炉(真空度小于10⁻³ Pa)进行熔炼。先用电阻炉将铸型和坩埚预热至150~160℃,空冷至70~80℃,在铸型和坩埚表面涂上ZnO涂料。

在感应电炉中将坩埚加热到700℃,放入称量好的镁锭,撒入适量覆盖剂;继续升温至850℃,待镁锭完全熔化后加入Mg-20Nd、Mg-20Y和Mg-12La-8Ce中间合金,搅拌均匀除渣后,再撒入适量覆盖剂;升温至900~950℃后保温20~25 min,加入Mg-30Zr合金,搅拌、除渣,再次撒入适量覆盖剂;保温30 min后降温至850~860℃,加入精炼剂精炼,静置保温30 min,将温度降至835~845℃,随后将熔体浇注到预热温度为200℃的铸型中,在室温下冷却获得铸锭。

为进一步提高可降解镁合金的力学性能及控制其降解速率,对试样进行挤压变形及热处理。铸锭在470℃保温12 h,进行成分均匀化处理,然后空冷,将铸锭加工成φ58 mm试样,在400℃挤压成φ10 mm镁合金棒(挤压比为33.6),在550℃进行5 h固溶处理,待保温完成后常温水淬。

2 试验结果与分析

2.1 稀土添加量对合金力学性能的影响

每组试样取3根试棒进行测试(尺寸参照GBT228-2002,其中d=6 mm),并取平均值,测试结果见表2。每组试样经磨平、抛光后腐蚀,使用Leica DM4000型金相显微镜观测金相组织,见图1。

表2 不同成分镁合金的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of magnesium alloys with different compositions

编号	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	硬度(HV)
1	192	106	37	55.6
2	193	107	31	54.8
3	204	127	30	57.4
4	223	120	28.5	68.2

从表2和图1可以看出,4号镁合金抗拉强度达到223 MPa且具有较好的伸长率(28.5%),力学性能最佳。稀土Nd和Y的加入对镁合金的金相组织有很大影响。两种稀土元素都能与镁结合形成二元相,成为镁合金基体中非均质形核的核心。另外,在合金冷却凝固过程中,Nd和Y在固液界面前沿形成成分过冷,促进形核,细化镁合金的铸态组织,从而提高其力学性能。La和Ce的加入可与Mg形成弥散的二元相,提高合金的强度,降低其耐腐蚀性能。Zr的加入对稀土镁合金组织有较大影响,可以有效地细化镁合金的组织。Mg-Zr合金的抗拉强度和伸长率比纯Mg明显提高,而腐蚀速率只有纯Mg的1/2,这是由于Zr对镁合金中的杂质Fe有显著的纯化效果,可使Fe含量低于临界值,但当Zr含量高于0.4%,随着Zr含量继续增加,镁合金的腐蚀速率逐渐增大。

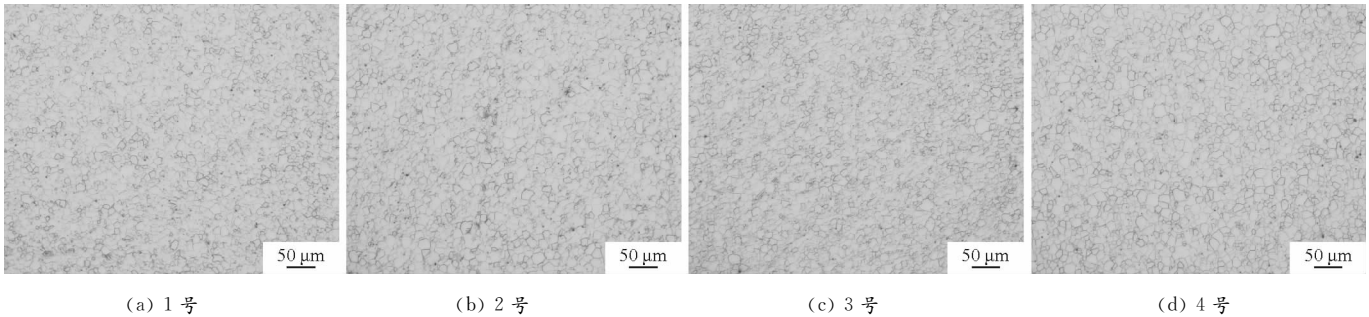


图 1 不同稀土含量镁合金的金相组织

Fig.1 Microstructure of magnesium alloy with different RE additiions

2.2 可降解性能分析

所制备镁合金的可降解性能采用电化学测试法和浸泡试验法^[17,18]进行研究。

2.2.1 电化学测试法

每种试样取3个平行试样进行测量,取平均值。电

化学测试在 Gamry Reference 600 电化学工作站上进行,测试介质为(37±0.5)℃的 Hank's 溶液,其主要成分见表 3。图 2 为试样的动电位极化曲线和开路电位曲线,表 4 为试样极化曲线经 Tafel 拟合后的电化学测试结果。结果表明,4 种试样的腐蚀电位基本相同,但腐蚀电流密度有较大的差别,同时还可发现,4号试样

表 3 Hank's 溶液配比表

Tab.3 Hank's solution ratio table									(g · L ⁻¹)
NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	C ₆ H ₆ O ₆	MgCl ₂ · 6H ₂ O	MgSO ₄ · 7H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	KH ₂ PO ₄	
8.0	0.4	0.14	0.35	1.0	0.1	0.06	0.06	0.06	

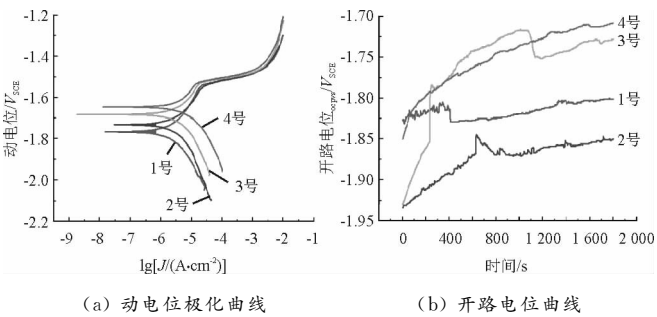


图 2 动电位极化曲线和开路点位曲线

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves and open point curves

表 4 电化学测试结果

Tab.4 Electrochemical test results		
编号	腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{VS}_{\text{CE}}$	腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	-1.70	4.21
2	-1.73	6.49
3	-1.68	8.54
4	-1.65	9.68

的腐蚀电流密度最大,说明其耐均匀腐蚀能力较差。

图 3 为试样的 EIS(Nyquist)曲线和拟合电路图,阻抗谱图中圆弧半径越大,则试样耐蚀性越好。所采用的拟合电路图见图 3b,其中 R_1 为电荷转移电阻,该值越小则材料腐蚀速率越快, R_2 为腐蚀产物层电阻,其值越大则材料腐蚀产物层越厚,各试样的具体值见表 5。由图 3 和表 5 可知,1~4 号试样耐蚀性强弱顺序为:1 号>2 号>3 号>4 号。

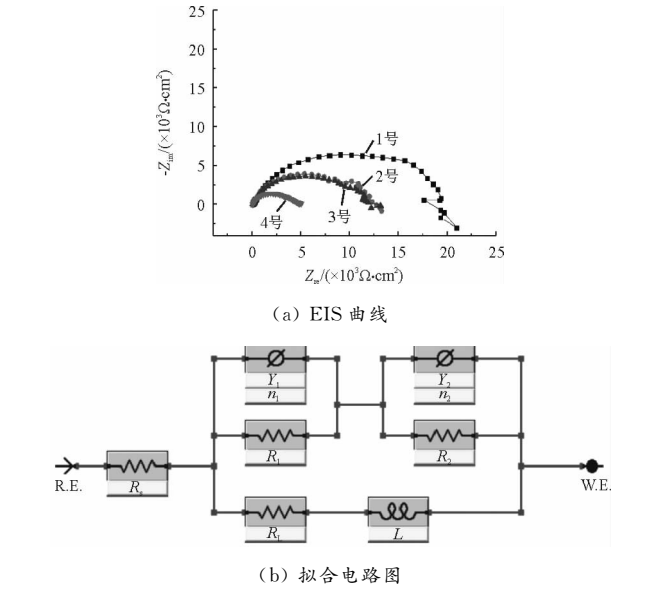


图 3 EIS 曲线及其拟合电路图

Fig.3 EIS curves and fitting circuit diagram

表 5 EIS 拟合结果

Tab.5 EIS fitting results		
编号	R_1/Ohm	R_2/Ohm
1	230	19 180
2	119.5	470 700
3	152	13 410
4	52.24	202 900

2.2.2 浸泡试验法

将 $\phi 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的试样经用 240、600、1000、2000 号砂纸依次打磨,用酒精清洗后烘干,每组取 3 个

平行试样。试验前使用分析电子天平称量试样质量并记录,将每个试样放置在洁净的 15 mL 离心管内,按试样表面积(cm^2)与Hank's溶液体积(mL)比为 1.25 的比例,将新配置的 Hank's 溶液加入离心管中,利用 HCl 或 NaOH 将溶液 pH 值调至 7.4,随后放置于恒温箱内,温度设置为 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 。每隔一个时间点测试一次管内溶液 pH 值并记录,同时更换一次浸泡溶液,共测试 30 个时间点,每个时间点为 3.2 h,共 96 h。完成浸泡测试后取出试样,吹干表面后拍摄试样宏观腐蚀照片;再用铬酸溶液(200 g/L)-蒸馏水-酒精依次超声清洗 10 min,吹干后称重,利用平均腐蚀速率计算公式计算每个试样的平均腐蚀速率 v :

$$v = (k \Delta w) / (a t \rho)$$

式中, k 为常数, 8.76×10^4 ; Δw 为浸泡前后试样的质量

差,g; a 为试样浸泡在 Hank's 溶液中的表面积, cm^2 ; t 为试样浸泡时间,h; ρ 为试样密度, g/cm^3 。

根据测量得到浸泡前后试样的质量差,进行腐蚀速率计算,结果见表 6。图 4 为试样浸泡后及酸洗后的宏观形貌。可以看出,试样 1~4 经 96 h 腐蚀的平均腐蚀速率分别为 0.098、0.113、0.157 和 0.209 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,其中试样 4 的腐蚀速率最大,说明其耐蚀性能较差。

表 6 腐蚀速率测试结果

Tab.6 Corrosion rate test results			
编号	浸泡前质量/ g	浸泡后质量/ g	96 h 腐蚀速率/ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
1	0.381 9	0.362 8	0.098
2	0.395 7	0.376 3	0.113
3	0.405 6	0.373 0	0.157
4	0.391 2	0.347 9	0.209

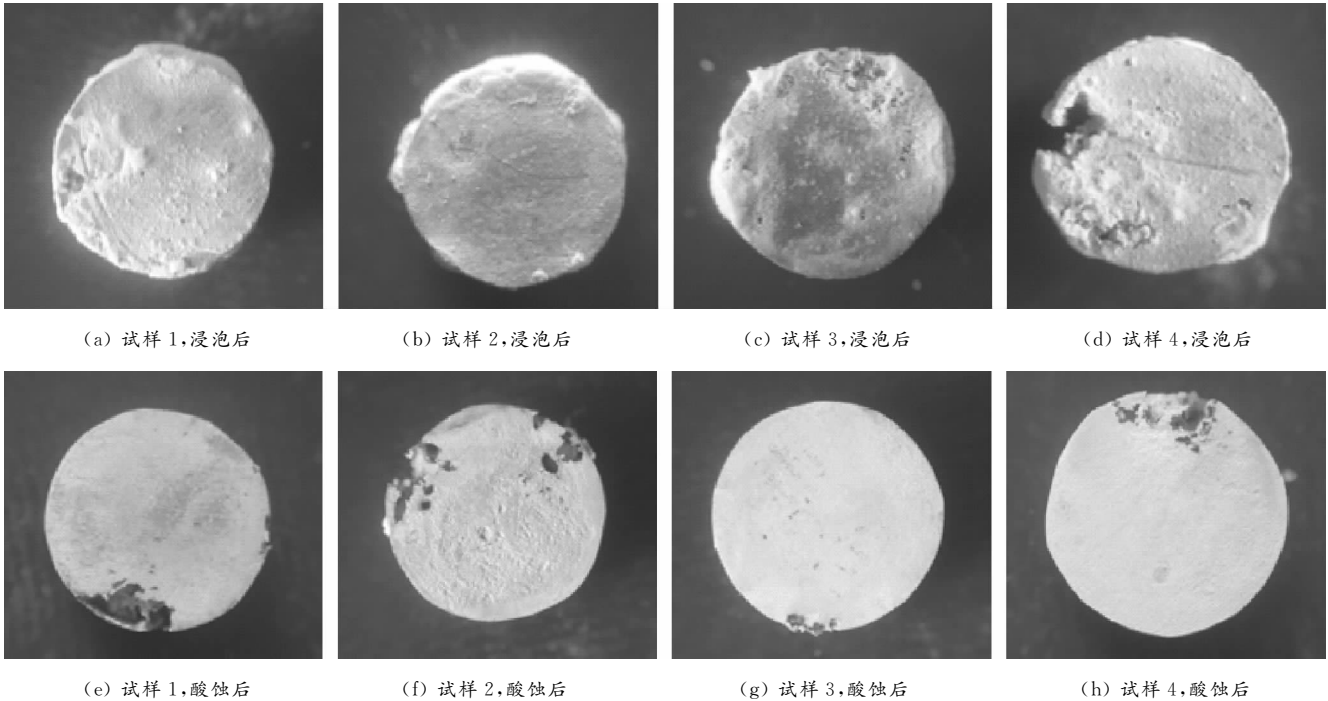


图 4 经浸泡和酸蚀后的试样 1~4 宏观形貌

Fig.4 Macro morphologies after soaking or acid etching of specimen 1~4

试验结果表明,可控制 Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr 合金平均腐蚀速率在 0.098~0.209 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。其中试样 4 的腐蚀电流较大,电荷转移电阻较小,其耐蚀性能较差,能更好满足可降解性能要求。

3 结 论

(1)新型 Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr 合金在 Nd 含量为 2.7%,Y 含量为 4.2%,La+Ce 含量为 0.1%,Zr 含量为 0.5%时,抗拉强度达到 223 MPa,力学性能最佳。

(2)新型 Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr 合金在 Hank's 溶液中的 96 h 平均腐蚀速率可控制在 0.098~0.209 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

参 考 文 献

[1] 彭泽惠,喻正文,刘建国.可降解生物镁合金材料的研究现状[J]. 遵义医科大学学报, 2020, 43(1): 125-130.

[2] 雷宇. 可降解生物医用镁合金材料的研究进展[J]. 有色冶金设计与研究,2019, 40(4): 5-8.

[3] 尹林,黄华,袁广银,等. 可降解镁合金临床应用的最新研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(2): 126-137.

[4] 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): 30-44.

[5] 王倩,陈凤斌,章小波. 生物可降解镁合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(S2): 267-271.

[6] 王建利,马斌,张楠,等.生物可降解医用镁合金研究进展[J]. 热加工工艺, 2015, 44 (10): 5-11.

[7] BONDY STEPHEN C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue[J]. Neurotoxicology, 2010, 31(5): 575-581.

Ti 对 Mg-Er-Ni 合金组织和力学性能的影响

邱志文¹ 刘长灵¹ 周益环²

(1.河源职业技术学院机电工程学院; 2.南昌航空大学航空制造工程学院)

摘 要 在 LPSO 结构增强 Mg_{97.75}Er_{1.5}Ni_{0.75} 合金中添加 Ti, 研究 Ti 含量对合金凝固组织和力学性能的影响。结果表明, 添加 Ti 能够显著细化合金的晶粒尺寸。随着 Ti 含量增加, 合金的晶粒尺寸呈先降低后增加的趋势, 当添加(质量分数, 下同)0.6% 的 Ti 时, 合金平均晶粒尺寸仅为 235 μm, 与未添加 Ti 的合金相比降低了 67.6%。随着 Ti 含量增加, 合金的抗拉强度和伸长率均呈先提高后降低的趋势, 当添加 0.6% 的 Ti 时, 合金的抗拉强度和伸长率均达到最大值, 分别为 213 MPa 和 7.9%, 相比未添加 Ti 的合金提高了 20.3% 和 54.9%。

关键词 Ti; Mg_{97.75}Er_{1.5}Ni_{0.75} 合金; 组织; 力学性能

中图分类号 TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.08.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Ti on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Er-Ni Alloy

Qiu Zhiwen¹, Liu Changling¹, Zhou Yihuan²

(1.College of Mechanical and Electrical Engineering, Heyuan Polytechnic;

2.School of Aeronautical Manufacture Engineering, Nanchang Hangkong University)

Abstract: The effects of Ti on the microstructure and mechanical properties of Mg_{97.75}Er_{1.5}Ni_{0.75} alloy reinforced by long period stacking ordered(LPSO) phase were investigated. The results show that the grains in the alloys are refined by Ti addition. The average grain size of the alloys is decreased at first and then increased with increasing in Ti contents. With 0.6% Ti addition, the average grain size of the alloy reaches 235 μm, which is decreased by 67.6% compared with that of the Mg_{97.75}Er_{1.5}Ni_{0.75} alloy. With the increase of Ti contents, the tensile strength and elongation of the alloys are decreased at first and then increased. With 0.6% Ti addition, the tensile strength and elongation of the alloy reach 213 MPa and 7.9%, which is increased by 20.3% and 54.9%, respectively, compared with those of the Mg_{97.75}Er_{1.5}Ni_{0.75} alloy.

Key Words: Ti, Mg_{97.75}Er_{1.5}Ni_{0.75} Alloy, Microstructure, Mechanical Properties

收稿日期:2021-11-20;修改稿收到日期:2022-01-12

基金项目:广东省教育厅智能制造和新材料重点领域专项资助项目(2020ZDZX2073);广东省教育厅 2020 年度普通高校重点科研平台资助项目(2020CJPT028)

第一作者简介:邱志文,男,1981 年出生,讲师,广东河源(517000),E-mail:qiuzhiwen126@126.com

引用格式:邱志文,刘长灵,周益环. Ti 对 Mg-Er-Ni 合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(8): 1 020-1 023.

QIU Z W, LIU C L, ZHOU Y H. Effects of Ti on microstructure and mechanical properties of Mg-Er-Ni alloy[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2022, 42(8): 1 020-1 023.

[8] 刘颖,陈东.稀土元素对动物肝脏的影响[J].解剖科学进展, 2001, 7(2): 160-162.

[9] 张俊逸. 生物医用可降解稀土镁合金的制备、成形及超疏水改性研究[D]. 广州:华南理工大学, 2017.

[10] ZHANG J Y, KANG Z X. Effect of different liquid-solid contact models on the corrosion resistance of superhydrophobic magnesium surfaces[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 452-459.

[11] ZHANG J Y, KANG Z X, ZHOU L L. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Nd-Zn-Zr alloy processed by equal channel angular pressing[J]. Materials Science & Engineering, 2015, A647: 184-190.

[12] ZHANG J Y, KANG Z X, WANG F. Mechanical properties and biocorrosion resistance of the Mg-Gd-Nd-Zn-Zr alloy processed by equal channel angular pressing[J]. Materials Science & Engineering, 2016, C68: 194-197.

[13] JIN S, ZHANG D, LU X P, et.al. Mechanical properties, biodegradability and cytocompatibility of biodegradable Mg-Zn-Zr-Nd/Y alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 47: 190-201.

[14] SUN X J, SUN A T, JIA X Y, et. al. In vitro bioactivity of AH plus with the addition of nano-magnesium hydroxide[J]. Annals of Translational Medicine, 2020, 8(6): 313-318.

[15] ZHANG J, DAI Y L. Study on properties of new Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr Degradable magnesium alloy[J]. Earth and Environmental Science, 2019(1): 358-359.

[16] 杨初斌,张祺,蒋馨怡,等. Zr 对 Mg 及 Mg-Zn 合金中杂质 Fe 含量及腐蚀性能的影响[J]. 铸造, 2019, 68 (7): 684-689.

[17] ZHEN Z, XI T F, ZHENG Y F. A review in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 2 283-2 293.

[18] 黄晓梅,王艳艳,刘飒. 镁锂合金在模拟人体体液中的腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(10): 785-787.

(编辑:张正贺)