

微量 Nd 对 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 医用镁合金组织
和性能的影响

王祯寅 徐玉召 李静媛
(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京材料基因工程高精尖创新中心)

摘 要 采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、万能材料试验机和电化学试验等方法,研究了 Nd 含量对 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd(质量分数/% , $x=0,1,2$)合金微观组织、力学性能及耐蚀性能的影响。结果表明,添加 Nd 可以细化晶粒,形成颗粒状均匀分布的 Mg-Zn-Nd 第二相(T 相),且第二相体积分数随着 Nd 含量的增加而增加。室温拉伸试验结果表明,微量的 Nd 可以提升镁合金的抗拉强度和屈服强度,但伸长率略有下降。利用 Hank's 溶液研究合金的降解行为,结果发现,当 $x=0,1,2$ 时,Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 合金的腐蚀速率分别为 0.49、0.39、1.12 mm/a。添加 1% 的 Nd 的合金耐蚀性能有所提升,而添加 2% 的 Nd 的合金耐蚀性能大幅下降。总体来看,Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd 合金具有最佳的力学和耐蚀性能。

关键词 镁合金;Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd;微观组织;力学性能;耐蚀性能

中图分类号 TG146.22;TG146.4⁺5

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.10.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Trace Nd on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion
Resistance of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd Biomaterials

Wang Zhenyin, Xu Yuzhao, Li Jingyuan
(Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering,
School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd($x=0,1,2$, weight fraction) alloy were investigated by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), universal material testing machine and electrochemical experiments. Microstructure experiments show that the addition of Nd can refine the grain size and the granular Mg-Zn-Nd second phase(T phase) which grows up with the increase of Nd content is uniformly distributed. Tensile tests at room temperature show that trace amount of Nd can improve the yield strength and tensile strength, however the elongation is decreased slightly with the increase of Nd content. The degradation behavior of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd alloy was analyzed by using Hank's solution. The results show that the corrosion rate of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd($x=0,1,2$) is 0.49 mm/a, 0.39 mm/a and 1.12 mm/a, respectively. With 1% Nd addition, corrosion resistance of the alloy can be improved. However, the corrosion resistance of the alloy with 2% Nd is decreased significantly. In general, Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd has the satisfied combination of mechanical properties and corrosion resistance.

Key Words: Magnesium Alloy, Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd Alloy, Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Resistance

生物医用材料要求具有良好的生物相容性和力学
相容性,生物镁合金在满足这些条件的同时,还具有可
降解性和低成本的优势。但在体液中,镁合金表面容易
产生疏松多孔的腐蚀层,使得基体失去保护,降解过快,
在植入体周围形成大量聚集性的气泡,对生物组织造成
损害。因此,如何降低其腐蚀速率,使得降解速率和机

收稿日期:2021-05-03;修改稿收到日期:2021-06-12
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52027805)
第一作者简介:王祯寅,男,1999 年出生,硕士研究生,北京(100083),E-mail:wangzy010694@126.com
通信作者:李静媛,女,1970 年出生,教授,北京(100083),E-mail:lijy@ustb.edu.cn
引用格式:王祯寅,徐玉召,李静媛. 微量 Nd 对 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 医用镁合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(10):
1 238-1 244.
WANG Z Y, XU Y Z, LI J Y. Effects of trace Nd on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-
 x Nd biomaterials[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(10):1 238-1 244.

体组织新生、愈合的速率相匹配,是目前国内外生物镁基材料的重要研究方向^[1]。目前,改善镁合金耐腐蚀性能的主要方法有高纯化、微量多元合金化、保护膜和涂层、改善制备工艺等^[2~4]。

在这些方法中,微量多元合金化通过成分设计、配比优化和后续加工,可以获得综合性能良好的镁合金,为生物镁合金的研究与开发提供多样化选择。微量多元合金化,主要加入的合金化元素有 Zn、Mn、Ca、Sr 等^[5]。稀土元素具有较好的生物相容性,并且能够改善镁合金的微观组织、力学性能和耐蚀性能^[6],这主要归因于稀土在 Mg 中的固溶度更高,以及形成致密的氧化物层^[7,8]。ZHANG T 等^[9]认为,轻稀土 Nd 取代重稀土元素 Gd,是目前的一大趋势。廖治东^[10]研究发现,适量 Nd 的添加,可以细化 ZM61Ca0.5-xNd 镁合金的微观组织。肖芝萍^[11]对 Mg-Zn-Y-Nd-Zr 合金的研究,以及李军雷等^[12]对 Mg-Zn-Nd 医用镁合金的研究表明,在经过挤压和热处理后,合金的耐腐蚀性能有所改善。综上所述,合金化元素种类多且含量适中,配合后续加工处理,可以显著提升镁合金的微观组织、力学性能以及耐蚀性能。

因此,本课题以挤压态 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd ($x=0,1,2$,质量分数/%)合金为试验材料,通过微观组织观察、室温拉伸试验、模拟体液(Hank's)中的体外浸泡试验、电化学测试等方法,研究 Nd 在镁合金中的存在状态和形式,及其对 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 合金微观组织、力学性能及耐蚀性能的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验设备与手段

1.1 材料制备

以纯度为 99.94% 的镁锭、99.99% 的锌锭、Mg-30Zr、Mg-20Sr 和 Mg-30Nd 中间合金为原料。将按设计成分称量好的合金原料放入真空熔炼炉内的氧化铝坩埚中,抽真空,在 Ar 气保护下,加热至 750 ℃静置 10 min。待合金原料全部熔化后,继续保温 5 min,在熔化过程中施加电磁搅拌使合金成分均匀。在保护气氛下浇注成 $\phi 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的合金锭。镁合金成分检测结果见表 1。

表 1 镁合金试样的化学成分

合金	w_B				
	Zn	Zr	Sr	Nd	Mg
Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr	2.04	0.63	0.19	0	余量
Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd	2.01	0.59	0.20	1.05	余量
Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-2Nd	1.97	0.61	0.18	1.96	余量

铸锭在进行 420 ℃ $\times$ 24 h 均匀化处理后,用线切割取样,随后挤压成直径为 10 mm 的镁合金棒材。挤压温度为 420 ℃,挤压比为 10 : 1,挤压速度为 1.5 mm/s。

1.2 微观组织和物相组成分析仪器

采用 Leica DM 2500 型光学显微镜(OM)观察试样的显微组织。试样经 1 000~3 000 号水磨砂纸打磨后用金刚石抛光膏抛光,再用化学抛光法抛光 37 s(抛光试剂采用体积分数为 20% 的硝酸甲醇溶液),取出后迅速放入去离子水中洗净,接着用饱和苦味酸溶液腐蚀 14~20 s,最后用无水乙醇超声清洗 10 min,冷风吹干后进行微观组织观察。

采用扫描电镜(SEM, Zeiss Gemini 500)和透射电镜(HRTEM, Tecnai G2)对试样的微观组织和第二相形貌进行分析观察,并借助扫描电镜自带的能谱仪(EDS)对合金第二相进行成分分析,采用激光共聚焦显微镜(LEXTOLS 4000)观察样品的三维腐蚀形貌。

1.3 拉伸试验

根据 ASTM E8-04 标准,制备矩形拉伸试样,尺寸为 15 mm $\times$ 4 mm $\times$ 2 mm。在 CMT5105 万能试验机上进行拉伸试验,拉伸速率为 1 mm/min,拉伸结果取 3 根试样的平均值。

1.4 体外浸泡腐蚀试验

体外浸泡腐蚀试验包括 pH 值变化测试、电化学测试和模拟生物环境浸泡失重试验,采用的模拟体液均为 Hank's 溶液。Hank's 溶液成分见表 2。

表 2 Hank's 溶液与人体体液离子浓度对比

	and human body fluid (mmol · L ⁻¹)					
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻ SO ₄ ²⁻
体液	142.0	5.0	2.5	27.0	103.0	1.0 0.5
Hank's 溶液	142.0	5.0	2.5	4.2	147.8	1.0 0.5

pH 值变化测试和浸泡失重试验的试样尺寸均为 9 mm $\times$ 9 mm $\times$ 3 mm,经 1 000~3 000 号水磨砂纸打磨,经乙醇超声清洗 10 min 后,室温浸泡在盛有 Hank's 溶液的密封广口瓶中。根据 ASTM G31 的浸泡试验标准,溶液体积与试样表面积的比值为 30 mL/cm²。pH 值变化测试周期为 5 d,试验中 Hank's 溶液不更换。对于浸泡失重试验,周期为 10 d,每 48 h 更换一次 Hank's 溶液,浸泡试样取出后,用沸腾的铬酸洗去表面腐蚀产物,然后用乙醇超声清洗 10 min,取出吹干,用电子天平称量浸泡前后试样的质量。

体外腐蚀速率计算如下:

$$C_R = \frac{KW}{At\rho}$$

(1)

式中, K 为系数, 8.76×10^4 ; W 为质量损失, g; A 为试样与溶液的接触面积, cm^2 ; t 为暴露时间, h; ρ 为材料密度, g/cm^3 。

电化学测试采用 Versa STAT 3 电化学工作站, 该工作站为传统的 3 电极体系, 其中镁合金试样为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。将挤压试样用 1 000~3 000 号砂纸打磨, 露出一个面积为 0.5 cm^2 的工作面, 其余各面用橡胶密封。测试在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的 Hank's 溶液中进行, 开路电位的测量在动电位极化曲线测试前进行, 时间为 1 800 s; 所有的测试都在开路电位测试完成后立刻进行, 交流阻抗检测频率范围为 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$, 叠加交流电压幅值为 10 mV , 动电位极化曲线测试 3 次。

腐蚀速率 P_i 计算如下^[13]:

$$P_i = 22.85 J_{\text{corr}} \quad (2)$$

式中, J_{corr} 为腐蚀电流密度。

2 试验结果与分析

2.1 微观组织和物相组成

挤压态 $\text{Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-}x\text{Nd}$ ($x=0, 1, 2$) 合金平行于挤压方向面的 OM 组织以及晶粒尺寸频数分布图见图 1。可以发现, 3 种合金试样的第二相均沿平行于挤压方向分布, 不含 Nd 的合金的晶粒平均尺寸为 $5.4 \mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布差异较大, 少量破碎第二相分布在镁合金基体上; Nd 含量为 1% 的合金中晶粒平均尺寸为 $4.1 \mu\text{m}$, 晶粒尺寸较为均匀, 破碎第二相含量较多, 尺寸细小且分布均匀; Nd 含量为 2% 的合金中晶粒平均尺寸为 $3.5 \mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布均匀, 破碎第二相含量更多, 局部聚集且尺寸粗化。结果表明, 1% 的 Nd 可以细化镁合金的晶粒, 使得尺寸大于 $10 \mu\text{m}$ 的晶粒的含量大幅减少; Nd 含量为 2% 时, 晶粒尺寸进一步细化, 但细化作用变缓。虽然添加 Nd 会破碎第二相, 但第二相具有钉扎作用, 可以阻碍再结晶晶粒的长大。也有研究指出, 添加 Nd 可以增大镁合金的固液相线间隔, 使得合金凝固时成分过冷倾向增大, 因此在后续的结晶过程中, 导致二次枝晶数量增多、间距减小, 从而细化合金组织^[14]。

图 2 为挤压态 $\text{Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-}x\text{Nd}$ 合金的 SEM 和 EDS 结果。区域 a 、 c 是合金基体, 区域 b 、 d 是第二相组织。由 SEM 形貌看出, 第二相含量和尺寸随着 Nd 含量增加而显著提高, 这和图 1 的 OM 结果一致。由 EDS 结果可知, 合金基体为 $\alpha\text{-Mg}$, 第二相主要成分为 Mg、Zn 和 Nd。由于第二相尺寸较为细小, 故采用 TEM 进一步确定其成分。图 3 为挤压态 Mg-2Zn-

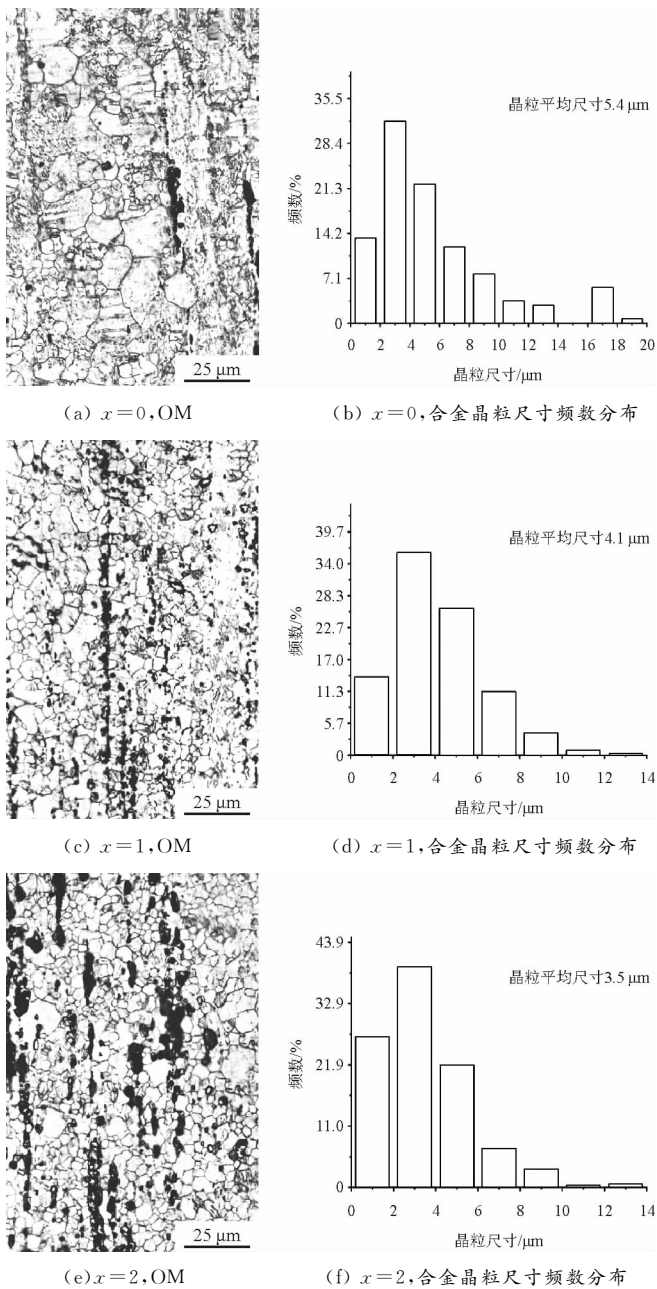


图 1 挤压态 $\text{Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-}x\text{Nd}$ 合金的显微组织及晶粒尺寸频数分布图

Fig.1 Optical microscopic images of the as-extruded $\text{Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-}x\text{Nd}$ alloy and frequency distribution histogram of the grain size

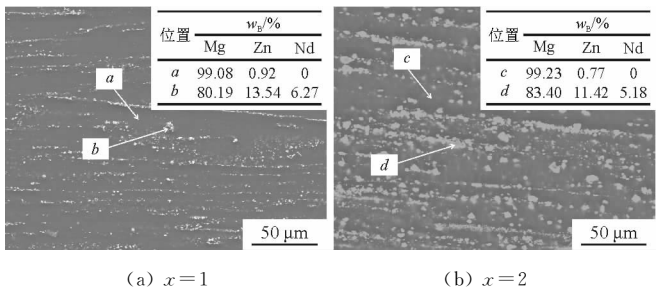
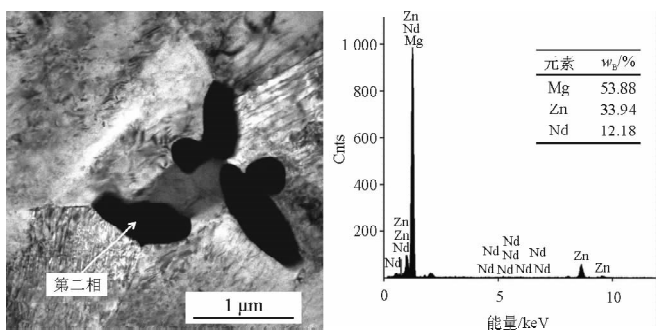


图 2 挤压态 $\text{Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-}x\text{Nd}$ 合金的 SEM 和 EDS
Fig.2 SEM images of the as-extruded $\text{Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-}x\text{Nd}$ alloys and EDS results of the marked positions

0.2Sr-0.6Zr-1Nd 合金的 TEM 和第二相区域的 EDS 结果,可以发现第二相尺寸是微米级,在晶界处析出。添加 Nd 可以使合金中生成三元第二相 Mg-Zn-Nd(T) 相,TEM-EDS 结果揭示其为 $Mg_{54}Zn_{34}Nd_{12}$ [15,16]。



(a) SEM (b) 第二相 EDS 结果

图 3 挤压态 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd 合金的 TEM 照片及第二相 EDS 结果
Fig.3 TEM image of the as-extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-1Nd alloy and EDS results of the second phase

2.2 拉伸试验

图 4 为挤压态 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 镁合金室温拉伸曲线。可以看出,添加 Nd 后,合金的抗拉强度

小幅提升,而屈服强度和伸长率小幅下降。合金抗拉强度的提升主要是由于添加 Nd 的细晶强化作用,晶界数目越多,越能阻止位错滑移。

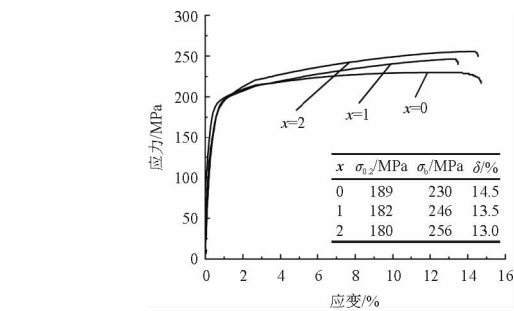
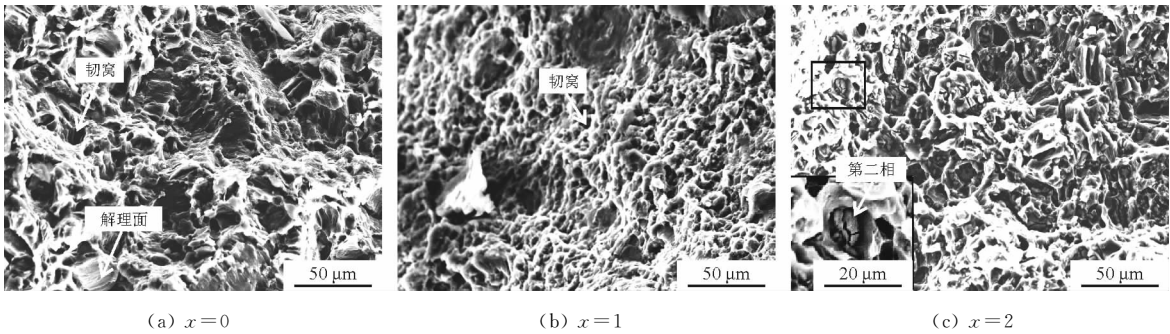


图 4 挤压 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 镁合金的室温拉伸应力-应变曲线

Fig.4 Tensile stress-strain curves of the as-extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd alloy at room temperature

Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 合金的拉伸断口见图 5。可以发现,Nd 含量为 0 的合金含有韧窝和解理面,属于准解理断裂;Nd 含量为 1% 的合金含有韧窝,但是尺寸更小;Nd 含量为 2% 的合金不仅韧窝较小,还夹杂很多破碎第二相颗粒。在晶界处聚集的第二相倾向于成为裂纹源,导致塑性降低[17]。



(a) x=0 (b) x=1 (c) x=2

图 5 挤压态 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 合金拉伸断口 SEM 形貌
Fig.5 SEM images of the as-extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd alloy

2.3 体外浸泡腐蚀试验

2.3.1 pH 测试试验

图 6 为试样在 25 ℃ 的 Hank's 溶液中持续浸泡 120 h,溶液 pH 值随浸泡时间变化的曲线。可以看出,在前 24 h 内,3 种浸泡溶液的 pH 值均快速上升,随后 pH 值上升速度开始放缓。浸泡 24 h 后,Nd 含量为 1% 时合金的 pH 值始终低于 Nd 含量为 0 和 2% 的,低的 pH 值,意味着低的腐蚀速率[17],因此,Nd 含量为 1% 的镁合金在浸泡 120 h 的 pH 值表现出更好的耐腐蚀性能。

镁合金在 Hank's 溶液中腐蚀发生的电化学反应主要为 [18, 19]:

阳极反应:



阴极反应:

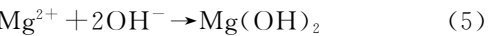
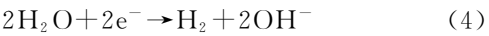
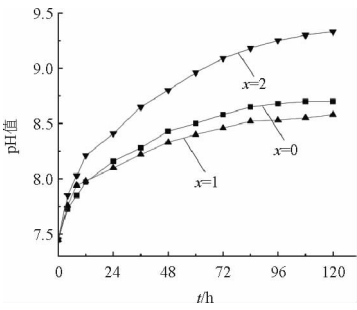


图 6 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 合金在 37 ℃ Hank's 溶液中持续浸泡 120 h 溶液 pH 变化曲线
Fig.6 Variation of pH value in Hank's solution at 37 ℃ during 120 h immersion for Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd alloys



可以看出,镁合金腐蚀过程中生成的 OH^- 使溶液的 pH 值升高,镁基体腐蚀的越严重,溶液的 pH 值越高,这意味着 3 种合金的耐蚀性能排序为含 1% Nd 的合金 > 不含 Nd 的合金 > 含 2% Nd 的合金。

2.3.2 电化学性能分析

图 7 为挤压 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd 镁合金在 37 °C 的 Hank's 溶液中的电化学极化曲线。可以看出,3 种合金的动电位极化曲线都存在一个转折点,即击穿电位 E_{bd} 。这说明 3 种合金在浸泡过程中,表面层都生成了一层钝化膜,Nd 的添加不影响 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr 合金钝化膜的形成机理,但会影响钝化膜的击穿电位。利用 Tafel 曲线拟合出来的腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})、腐蚀速率(P_i)和击穿电位(E_{bd})见表 3。

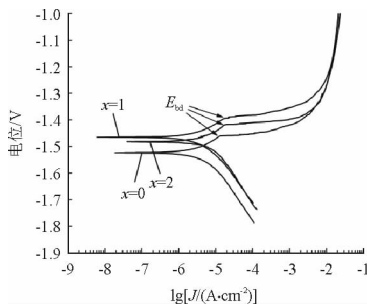


图 7 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd 合金在 37 °C 时 Hank's 溶液中的极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd in Hank's solution at 37 °C

表 3 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd 在 37 °C 时 Hank's 溶液下的电化学参数

Tab.3 Electrochemical parameters of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd alloys in Hank's solution at 37 °C				
x	$E_{\text{corr}}/$ V	$J_{\text{corr}}/$ ($\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$P_i/$ ($\times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	$E_{\text{bd}}/$ V
0	-1.52	5.85	133.67	-1.39
1	-1.46	5.68	129.79	-1.46
2	-1.48	8.96	204.74	-1.49

根据电化学理论, J_{corr} 代表材料腐蚀的动力学倾向, J_{corr} 越大,表明材料的耐蚀性能越差。镁合金衡量其耐蚀性能好坏的关键指标是 J_{corr} 。由表 3 可知,添加 Nd 使得镁合金的腐蚀电位先增大后减小,而腐蚀电流先减小后增大,说明少量 Nd 的加入使得合金的耐蚀性能提升,但 Nd 含量为 2%, J_{corr} 上升,这表明过多添加 Nd 会降低镁合金的耐蚀性能。

Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd 镁合金的交流阻抗谱见图 8。高频容抗弧的半径越大,电荷迁移的阻抗就越大,发生电化学腐蚀的阻力就越大,合金耐蚀性能越好^[20]。容抗弧最大的是 Nd 含量为 1% 的合金,最小的是 Nd 含量为 2% 的合金,对应耐蚀性能由高到低为含

1%的 Nd 的合金 > 不含 Nd 的合金 > 含 2% 的 Nd 的合金,这和极化曲线一致。

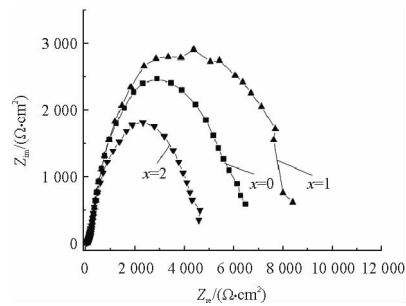


图 8 挤压态 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd 镁合金交流阻抗谱

Fig.8 Electrochemical impedance spectra of the as-extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd alloys

2.3.3 浸泡失重腐蚀试验

Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd($x=0,1,2$)合金的腐蚀速率结果见图 9。可以发现,不含 Nd 的合金腐蚀速率为 0.49 mm/a,Nd 含量为 1% 的合金腐蚀速率最低,为 0.39 mm/a,而 Nd 含量为 2% 的合金腐蚀速率最高,达到 1.12 mm/a。这表明添加适量的 Nd 会提高合金的耐蚀性能,但过量添加会降低合金的耐蚀性能。这和 pH 试验和电化学测试的结果一致。

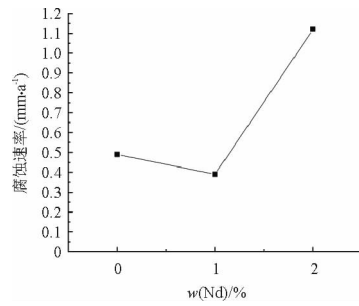


图 9 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd 在 25 °C Hank's 溶液中的失重腐蚀速率

Fig.9 Corrosion rates of as-extruded Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr- x Nd alloys in Hank's solution at 25 °C

在 Hank's 溶液中浸泡 10 d 后合金的表面形貌及 EDS 分析结果见图 10。可以看出,腐蚀后的合金表面有颗粒状腐蚀产物及龟裂状裂纹的存在。其中 Nd 含量为 0 和 1% 的合金表面腐蚀产物较少,基底相对平坦,而 Nd 含量为 2% 的合金表面基本都被腐蚀产物覆盖。呈亮白色的腐蚀产物主要组成元素是 O、Mg、P、Ca 和 Zn,见图 10a 中箭头 I 处,II、III 处的颗粒状腐蚀产物,主要组成元素是 O、Ca、P 和 Mg。

图 11 为去除腐蚀产物后的镁合金表面的激光共聚焦照片。可以看出,不含 Nd 的镁合金表面有零星分布的深度约 200 μm 的小点蚀坑;Nd 含量为 1% 的镁合金表面三维腐蚀形貌较为平整,几乎观察不到明显的点蚀

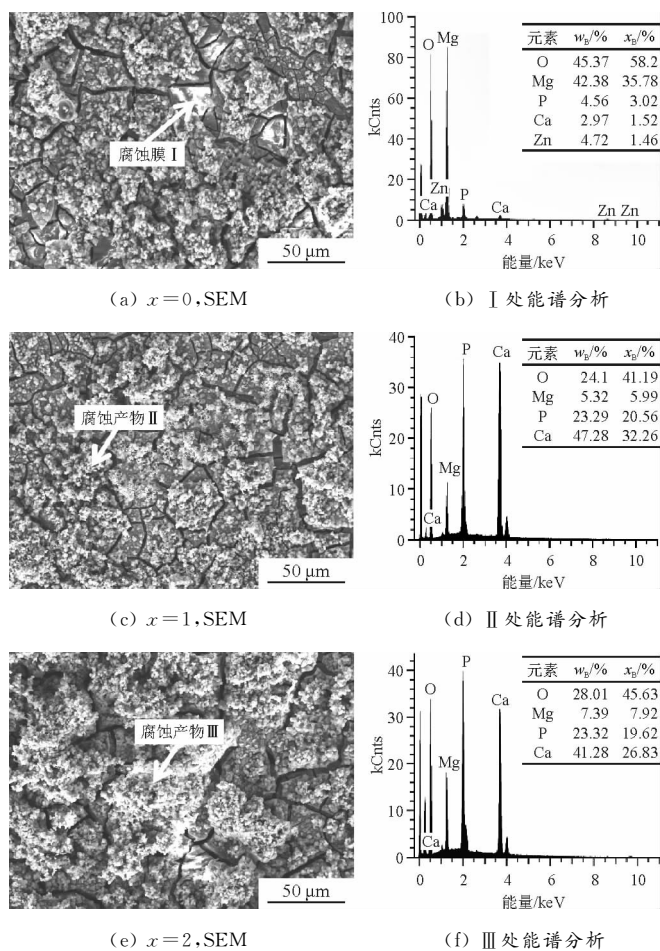


图 10 25 °C 时 Hank's 溶液中浸泡 10 d 后 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 合金表面 SEM 形貌及 EDS 能谱分析结果
Fig.10 SEM morphology and EDS spectra of the surface of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd alloys after 10 d of immersion in the Hank's solution at (25±1) °C

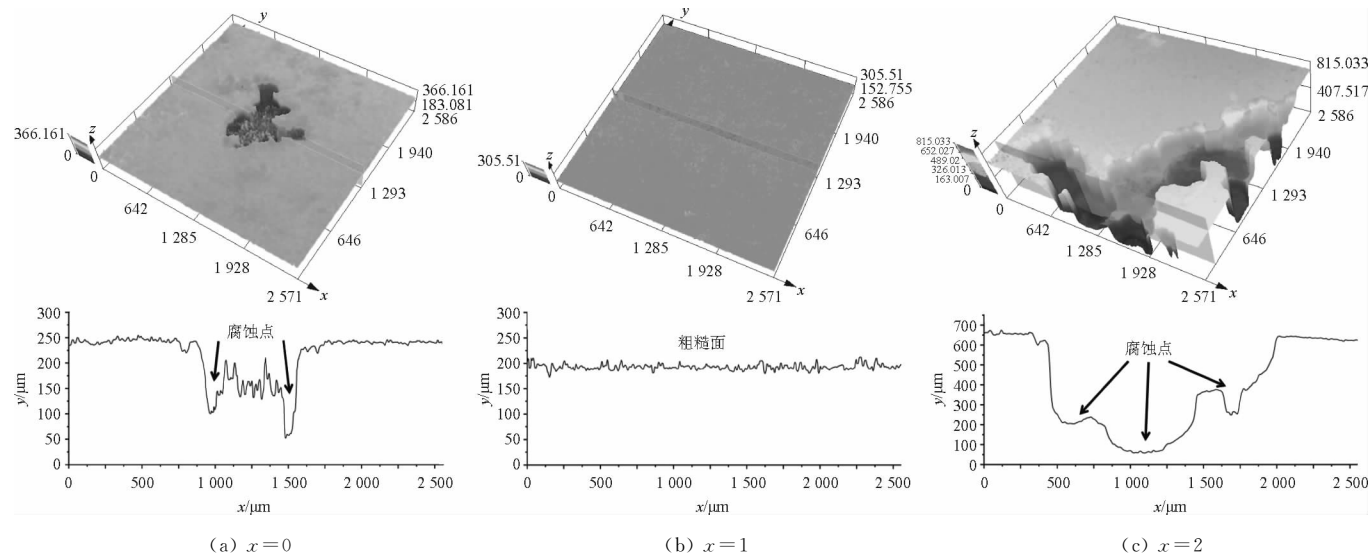


图 11 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 去除腐蚀产物后的三维腐蚀形貌图

Fig.11 3D corrosion appearances of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd alloys after removal of corrosion products

对基体的保护,这也是 pH 试验中(见图 6)pH 值的升高随着时间推移而开始放缓的原因。

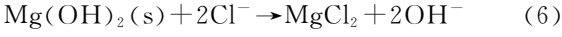
坑,这说明该材料的腐蚀过程相对均匀,有利于形成有效的腐蚀产物保护层;而Nd含量为2%的镁合金表面出现非常深的腐蚀坑,深度达 600 μm,局部腐蚀严重。

2.4 腐蚀机理

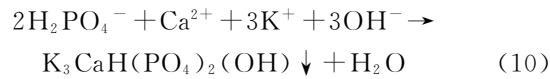
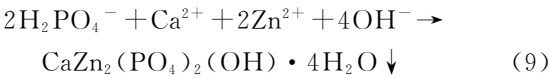
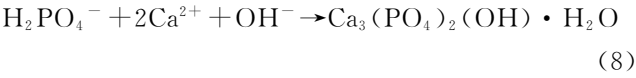
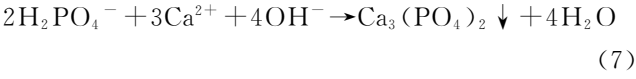
镁合金的耐蚀性能主要取决于两个方面,一是表面腐蚀产物膜的结构及其稳定性,另一个是镁基体的活性。基体表面的缺陷,包括晶界、位错集中处和工艺缺陷,会优先被腐蚀^[21]。

浸泡试验中,镁合金表面首先生成一层 Mg(OH)₂ 膜,这是因为在溶液中 Mg(OH)₂ 比 MgO 更稳定^[22]。

但是这层产物膜厚度薄且不致密,而且在 SBF 中含有大量的 Cl⁻,会渗入到产物膜中,使得生成的 Mg(OH)₂ 不断转化成溶解度更大的 MgCl₂,反应如下:



随着反应式(9)的发生,Hank's 溶液中的 OH⁻ 的浓度进一步增加,碱性进一步增大,使得溶液中含有的 Ca²⁺、H₂PO₄⁻ 和合金表面释放出来的离子发生反应,形成腐蚀产物,主要反应如下^[23]:



Ca-P化合物沉积在合金表面(见图10),可以增强

第二相颗粒对于镁合金耐蚀性能的影响不是单一维度的。α-Mg 基体和 Mg-Zn-Nd(T) 相存在电位

差^[15,24]。这就造成添加了 Nd 的合金在 Hank's 溶液中,第二相颗粒和镁基体会发生电偶腐蚀。对于含 1% 的镁合金,晶粒细化会提升耐蚀性能,同时第二相颗粒细小且分布弥散,不容易使镁合金发生严重的局部腐蚀,因此整体体现出耐蚀性能的提升。对于添加 2% 的 Nd 的镁合金,由于第二相含量过多、尺寸粗大,导致电偶腐蚀电流密度增大,使镁合金发生严重局部腐蚀,晶界和晶内的化合物不断脱落,形成不断扩大的沟壑和点状腐蚀坑(见图 11),因此整体耐蚀性能降低。

3 结 论

(1)添加 Nd 可细化 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr 合金,并使得晶粒尺寸分布更加均匀;Nd 在合金中主要以细小颗粒状的 Mg-Zn-Nd 第二相形式弥散分布;随着 Nd 含量增加,颗粒体积和体积分数增大。

(2)添加 Nd 可提升 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 镁合金的抗拉强度和屈服强度;但由于第二相是脆性相,位错也易在该处聚集,从而使其成为裂纹源,降低伸长率。

(3)Nd 含量为 1% 的 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr 合金的耐蚀性能最好,但 Nd 含量为 2% 的镁合金耐蚀性能大幅下降,这是由于过多的 Nd 会导致 Mg-Zn-Nd 第二相尺寸粗大,使得第二相和镁基体的电偶腐蚀加剧,导致合金的腐蚀速率显著提高。

参 考 文 献

- [1] 张文毓.生物医用金属材料研究现状与应用进展[J].金属世界, 2020(1): 21-27.
- [2] 李锴锴,王冰,严彪.镁合金作为生物医用材料的腐蚀与防护研究进展[J].腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(3): 181-186.
- [3] 余刚,刘跃龙,李瑛,等.Mg 合金的腐蚀与防护[J].中国有色金属学报, 2002(6): 1 087-1 098.
- [4] GAN R, WANG D M, XIE Z H, et al. Improving surface characteristic and corrosion inhibition of coating on Mg alloy by trace stannous (II) chloride[J]. Corrosion Science, 2017, 123: 1-3.
- [5] ZHANG S X, ZHANG X N, ZHAO C L, et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(2): 626-627.
- [6] HORT N, HUANG Y, FECHNER D, et al. Magnesium alloys as implant materials-principles of property design for Mg-RE alloys[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5): 1 714-1 725.
- [7] ZHANG Y, LI J Y, PETER K, et al. Effects of heat treatment on the mechanical properties and corrosion behaviour of the Mg-2Zn-0.2Mn-xNd alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 552-565.
- [8] ARRABAL R, PARDO A, MERINO M C, et al. Effect of Nd on the corrosion behaviour of AM50 and AZ91D magnesium alloys in 3.5% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2012, 55: 301-312.

- [9] ZHANG T, MENG G Z, SHAO Y W, et al. Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2 934-2 942.
- [10] 廖治东. Nd 对 Mg-Zn-Mn-Ca 合金组织和性能的影响研究[D].重庆:重庆大学, 2012.
- [11] 肖芝萍.加工工艺对医用 Mg-Zn-Y-Nd-Zr 合金力学性能和腐蚀行为影响的研究[D].江苏镇江:江苏科技大学, 2019.
- [12] 李军雷,谭丽丽,杨柯.挤压态 Mg-Zn-Nd 医用镁合金的组织与性能研究[J].中国医疗设备, 2015, 30(9): 6-11.
- [13] SHI Z M, LIU M A TRENS A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation[J]. Corrosion Science, 2009, 52(2): 579-588.
- [14] 李伟.生物可降解稀土镁合金血管支架无缝管材的制备技术及性能研究[D].重庆:重庆大学, 2011.
- [15] 蔡长宏.可降解 Mg-Zn-Zr-Nd 系镁合金的制备及组织与性能研究[D].北京:北京科技大学, 2021.
- [16] 杨金艳. Mg-Zn-Nd 系低铍三元化合物及相平衡的研究[D].沈阳:东北大学, 2008.
- [17] MEN H, JIANG B, FAN Z. Mechanisms of grain refinement by intensive shearing of AZ91 alloy melt[J]. Acta Materialia, 2010, 58(19): 6 526-6 534.
- [18] CAI S H, LEI T, LI N F, et al. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys[J]. Materials Science & Engineering, 2012, C32(8): 2 570-2 577.
- [19] SONG G L, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion[J]. Adv. Eng. Mater, 2003, 5(12): 837-858.
- [20] BORNAPOUR M, CELIKIN M, PEKGULERYUZ M. Thermal exposure effects on the in vitro degradation and mechanical properties of Mg-Sr and Mg-Ca-Sr biodegradable implant alloys and the role of the microstructure[J]. Materials Science & Engineering, 2015, C46: 16-24.
- [21] MA C H, XU D G, YANG H, et al. Corrosion degradation behavior of forged Mg-Zn-Zr/-Y alloy in simulated body fluid[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1 676(1): 1-7.
- [22] SEZER N, EVIS Z, MURAT S, et al. Review of magnesium-based biomaterials and their applications[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(1): 1-21.
- [23] 宋光铃.镁合金腐蚀与防护[M].北京:化学工业出版社, 2006.
- [24] 张源.含 Ca、Nd 可降解镁合金显微组织、力学性能、膜层形成机制和降解机理研究[D].北京:北京科技大学, 2019.

(编辑:张正贺)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com