

Nd 合金化对生物医用 Mg-Zn-Sn 合金腐蚀性能的影响

高云^{1,2} 赵平¹ 王玮¹ 陈克正¹

(1.青岛科技大学材料科学与工程学院;2.潍坊科技学院山东省高校设施园艺实验室,建筑工程学院)

摘要 将稀土元素 Nd 添加到 Mg-2Zn-3Sn 合金中,采用金属型铸造制备了 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd(*x*=0, 0.5, 1, 2, 质量分数,%)合金,采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)及 X 射线衍射(XRD)等分析了铸态 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的微观组织,应用电化学测试和 Hank's 溶液静态浸泡测试研究了其耐腐蚀性能。结果表明,铸态 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金由 α-Mg 相、MgSnNd 相、Mg₂Sn 相和少量的 MgZn 相组成。与 Mg-2Zn-3Sn 合金相比,Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的晶粒得到明显细化。少量 Nd(0.5%、1%)可提高 Mg-2Zn-3Sn 合金的耐腐蚀性,但当 Nd 的添加量较高时(2%),电偶腐蚀加剧,合金的耐腐蚀性能降低。Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 合金的耐腐蚀性能最佳,说明适量 Nd 可改善 Mg-2Zn-3Sn 合金的耐腐蚀性。

关键词 Mg-Zn-Sn-Nd 合金;腐蚀性能;微观组织

中图分类号 TG146.22;TG172.7

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.05.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Nd Alloying on Corrosion Resistance of Biomedical Mg-Zn-Sn Alloys

Gao Yun^{1,2}, Zhao Ping¹, Wang Wei¹, Chen Kezheng¹

(1.College of Material Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology;

2.Shandong Provincial University Laboratory for Protected Horticulture, College of Civil Engineering, Weifang University of Science and Technology)

Abstract: Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd(*x*=0, 0.5, 1, 2, %) alloys were prepared by metal mold casting. The microstructure of as-cast Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys was observed by optical electron microscopy(OM), scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD). The corrosion resistance of alloys was investigated by electrochemical test and solution immersion test in Hank's solution. The results reveal that Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys consists of α-Mg matrix, MgSnNd phase, Mg₂Sn phase and a small amount of MgZn phase. Compared with Mg-2Zn-3Sn alloy, the grain size of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys are obviously refined. The corrosion resistance of Mg-2Zn-3Sn alloy is improved by adding a small amount of Nd (0.5%, 1%). However, when the addition amount of Nd is 2%, the corrosion resistance of the alloy is greatly reduced due to galvanic corrosion, and Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd alloy possesses optional corrosion performance, which reveal that appropriate Nd can improve the corrosion resistance of Mg-2Zn-3Sn alloy.

Key Words: Mg-Zn-Sn-Nd Alloy, Corrosion Performance, Microstructure

镁合金具有良好的生物相容性、与骨组织匹配的力学相容性、可降解性能,以及价格低廉等特点,成为极具开发潜力的新型生物可降解(吸收)骨植入材料^[1]。当前,限制镁合金临床应用的主要原因是镁合金在体内的降解速率过快,植入物在规定时间内很难保持力学性能完整性,易导致植入失败。合金化可以有效地提高镁合金的耐腐蚀性能^[2],而对于生物医用镁合金,选取的合金化元素需同时满足冶金学和生物学的要求。稀土元

素能有效地改善镁合金的力学性能和耐腐蚀性能^[3-4],其中,Nd 具有无毒性,其晶格常数与 Mg 接近,在 Mg 中的固溶度较高,在 552 ℃时,Nd 在 Mg(HCP)中的最大溶解度约为 3.6%,当温度低于 200 ℃时,溶解度迅速下降,因此,在镁合金中添加少量的 Nd,可以产生明显的固溶强化和时效强化作用^[5]。另外,Nd 可以改善镁合金的组织,减小合金晶粒尺寸,提高合金的力学性能^[6]。还可以去除合金中的杂质元素(Fe、Ni 等)^[7-8],

收稿日期:2022-08-25;修改稿收到日期:2022-09-16
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51472133);山东省自然科学基金资助项目(ZR2020ME009)
第一作者简介:高云,女,1986 年出生,博士研究生,山东青岛(266042),E-mail:gaoyun798@126.com
通信作者:陈克正,男,1965 年出生,教授,山东青岛(266042),E-mail:kchen@qust.edu.cn
引用格式: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):641-646.
GAO Y, ZHAO P, WANG W, et al. Effects of Nd element on corrosion resistance of biomedical Mg-Zn-Sn alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(5):641-646.

641

净化合金熔体,提高合金的耐腐蚀性能,并且在低浓度下具有良好的生物相容性,满足生物性能的基本要求^[9]。

前期研究表明,Mg-2Zn-3Sn 合金具有良好的综合性能^[10],考虑到目前关于 Nd 对生物医用 Mg-Zn-Sn 合金腐蚀性能影响的报道较少,本研究将微量稀土元素 Nd 添加到 Mg-2Zn-3Sn 合金中,制备了新型的 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd(*x*=0, 0.5, 1.0, 2.0, 质量分数,%)合金,探讨 Nd 含量对 Mg-2Zn-3Sn 合金微观组织和腐蚀性能的影响,尝试开发一种耐腐蚀性能和力学性能好且满足生物安全性要求的可降解稀土镁合金材料,为其作为生物医用植入物应用于医学领域提供参考。

1 试验材料和方法

以纯镁(>99.9%,质量分数,下同)、纯锌(>99.9%)、纯锡(>99.9%)、Mg-30Nd 中间合金为原料,在 ZG-001 型中频电磁感应熔炼炉中熔炼。待合金在 750 ℃完全熔化后搅拌 5 min,然后静置 15 min,浇注到预热温度为 200 ℃的模具中,冷却至室温,制得所需铸锭。应用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)检测 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd(*x*=0, 0.5, 1, 2,%)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理论配方。

表 1 铸态 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of as-cast Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys

编号	合金	<i>w_B</i>			
		Zn	Sn	Nd	Mg
1	Mg-2Zn-3Sn	2.01	3.02	—	余量
2	Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd	2.02	3.03	0.48	余量
3	Mg-2Zn-3Sn-1Nd	1.99	3.01	0.95	余量
4	Mg-2Zn-3Sn-2Nd	2.01	3.03	1.92	余量

从铸锭上截取 10 mm×10 mm×10 mm 的试样用于显微组织观察,采用体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液作为腐蚀液。利用 JXP-200 型金相显微镜观察合金的晶粒大小及第二相的分布,然后利用扫描电镜(SEM, JSM-6700F)分析合金中第二相的形貌及分布,同时利用能谱仪(EDS, INCA Energy)分析其元素组成,利用 X-ray(XRD, D/MAX-2500/PC)分析合金的相组成。

在电化学工作站(CHI760 E)进行电化学试验,采用传统的三电极体系,将饱和甘汞电极、铂电极和试验试样分别作为参比电极、辅助电极和工作电极。测试介质为(37±0.5) ℃的 Hank's 溶液,化学成分见表 2,测试面积为 1 cm²。首先进行 1 800 s 的开路电位测试(OPC),测量体系稳定后再进行电化学阻抗测试(频率范围为 10⁵~10⁻² Hz);然后测试动电位极化曲线,扫

描区间为(OPC±500) mV,扫描速率为 0.5 mV/s。腐蚀速率 *R_I*(mm·a⁻¹可计算为^[11]:

$$R_I = 22.85 \times I_{\text{corr}} \tag{1}$$

式中,*I_{corr}*为腐蚀电流密度,μA/cm²。

表 2 Hank's 溶液的成分组成

Tab.2 Constituent of Hank's solution (g·L ⁻¹)							
NaCl	CaCl ₂	KCl	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄	NaHCO ₃	C ₆ H ₁₂ O ₆
8.0	0.14	0.40	0.12	0.06	0.20	0.35	1.00

将 10 mm×10 mm×3 mm 的试样用 SiC 砂纸打磨,清洗干净,吹干后进行静态浸泡试验。浸泡之前调节 Hank's 溶液的 pH 值为 7.4,试样的表面积与 Hank's 溶液体积之比为 1.25 cm²/mL。每 24 h 更换一次 Hank's 溶液,并记录浸泡过程中溶液 pH 值的变化。浸泡 336 h 后,利用 200 g/L 的铬酸和 10 g/L 的 AgNO₃混合溶液清洗掉试样表面的腐蚀产物。

将试样浸泡在 Hank's 溶液中进行析氢试验,每天定时测量滴定管中液面的变化,管内 Hank's 溶液减少的量就是气体的生成量。计算合金的腐蚀速率^[12]:

$$v_{\text{WL}} = 87\ 600 \cdot \frac{\Delta M_m}{S_m t_m \rho_m} \tag{2}$$

式中,*v_{WL}*为失重浸泡换算的腐蚀速率,mm/a;Δ*M_m*为质量损失,g;*S_m*为镁合金的表面积,cm²; *t_m*为浸泡时间,h;ρ_{*m*}为镁合金的密度,g/cm³。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织分析

图 1 为铸态 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的 XRD 图谱。可以看出,Mg-2Zn-3Sn 合金的第二相主要为 Mg₂Sn 相,Nd 加入后,合金中形成了 MgSnNd 三元相。因此,铸态 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金主要由 α-Mg 基体、Mg₂Sn 相、MgSnNd 相组成。MgSnNd 相的特征衍射峰强度随着 Nd 含量的增加而增强,而 Mg₂Sn 相降低,表明合金中 MgSnNd 相含量增加,Mg₂Sn 相含量有所降低。这是由于在凝固过程中,MgSnNd 相(−50.7 kJ/mol)的形成焓远低于 Mg₂Sn 相(−9.7 kJ/mol)。此外,

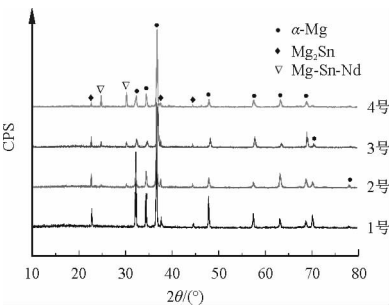


图 1 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys

MgSnNd 相的形成温度 (582 ℃) 高于 Mg₂Sn 相 (463 ℃), 在凝固过程中 MgSnNd 相先于 Mg₂Sn 相形成, 消耗了 Sn 元素^[13]。

图 2 和图 3 分别为铸态 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的金相组织和 SEM 图。可以看出, 合金由 α-Mg 基体和第二相组成的网状枝晶结构。随着 Nd 含量增加, 第二相的含量明显增多, 合金的枝晶结构得到细化, 这是由

于 Nd 的生长抑制因子 *GRF* (2.75) 大于 Sn 的 *GRF* (1.47)^[14]。在合金凝固过程中, Nd 在固液界面前沿富集, 产生成分过冷, 有利于枝晶的形核。此外, 优先形成的 MgSnNd 相能够阻碍枝晶长大, 细化晶粒。结合图 2 和图 3 可以发现, 随着 Nd 含量增加, 第二相逐渐呈网状分布, 当 Nd 含量为 2% 时, 合金中的第二相呈不均匀的网状分布, 并且有较大颗粒相存在。

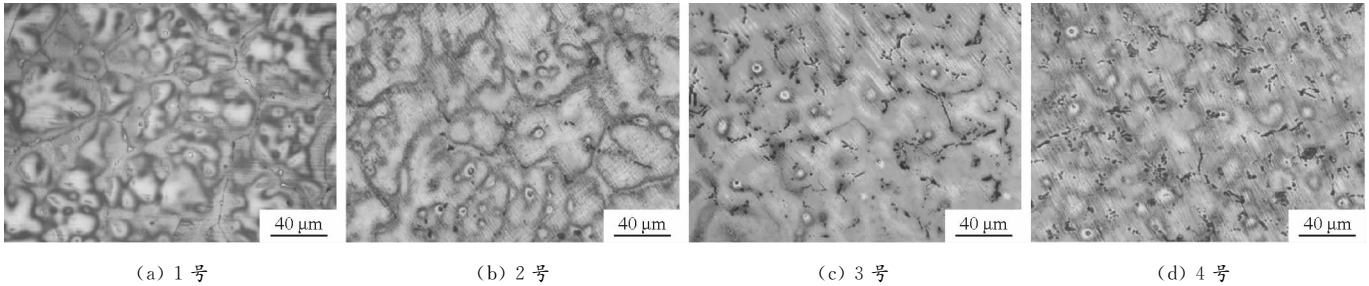


图 2 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的金相组织图
Fig.2 Microstructure of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys

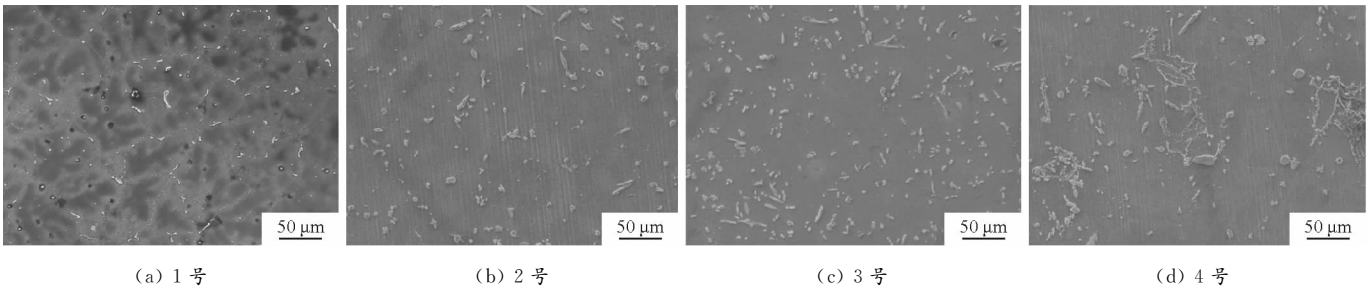


图 3 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的 SEM 图
Fig.3 SEM images of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys

对 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金中第二相的组成进行 EDS 分析 (见图 4 和表 3)。图 4 中 A 点由 Mg、Zn 元素组成, 其中 Mg 与 Zn 摩尔比为 70.93 : 29.07, 接近于 7 : 3 (表 3), 初步判定该颗粒状组织为 Mg₇Zn₃ 相, 结合 Mg-Zn 二元合金相图^[15], 在 325 ℃ 处, Mg₇Zn₃ 相可进行共晶反应, 在降温过程中分解为 α-Mg 和 MgZn 金属间化合物, 因此, 图 4 中 A 点的第二相为 MgZn 相。通过图 4 和表 3 可以看出, Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金中第二相主要由 MgSnNd、Mg₂Sn 及少量的 MgZn 组成。通过图 3 和图 4 还可以看出, MgSnNd 相主要呈长棒状和大块状形态, Mg₂Sn 相主要呈颗粒状形态, 并且随着

表 3 图 4 中不同点的 EDS 分析结果

Tab.3 EDS results of the dots in Fig.4

取点位置	<i>x_B</i> / %				推断物相
	Mg	Zn	Sn	Nd	
A	70.93	29.07	—	—	MgZn
B	79.02	—	11.03	9.96	MgSnNd
C	62.97	—	36.01	1.02	Mg ₂ Sn + MgSnNd (少量)
D	86.62	—	13.38	—	Mg ₂ Sn
E	62.14	—	25.07	12.79	Mg ₂ Sn + MgSnNd
F	66.07	—	18.19	15.74	Mg ₂ Sn + MgSnNd
G	83.18	—	8.21	8.60	MgSnNd
H	84.37	2.26	7.14	—	Mg ₂ Sn + MgZn
I	82.78	—	8.54	8.68	MgSnNd

Nd 含量增多, 长棒状和大块状 MgSnNd 相增多, 颗粒状的 Mg₂Sn 相减少, 与图 1 中的 XRD 结果一致。

2.2 腐蚀性能分析

图 5 为 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd (*x* = 0, 0.5, 1, 2) 合金的动电位极化曲线。应用 Tafel 外推法获得的电化学参数见表 4。可以看出, Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 合金的腐蚀电流密度最小, 为 (23.68 ± 1.08) μA/cm², 与 Mg-2Zn-3Sn 合金相比, 腐蚀电流密度下降了 11.02 μA/cm², 下降幅度达 31.76%。而当 Nd 的添加量为 2% 时,

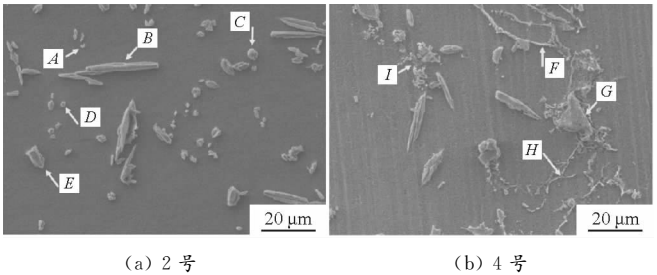


图 4 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的 EDS 取点图
Fig.4 EDS dots of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys

腐蚀电流密度高达 $(104.72 \pm 2.04) \mu\text{A}/\text{cm}^2$,合金的耐腐蚀性能大幅下降。

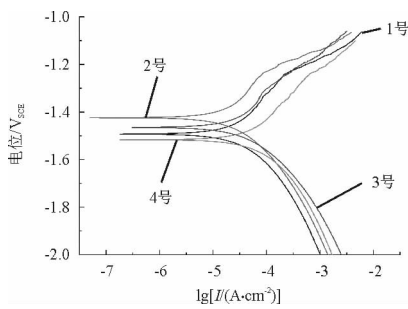


图 5 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金在 Hank's 溶液中的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic curves of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys in Hank's solution

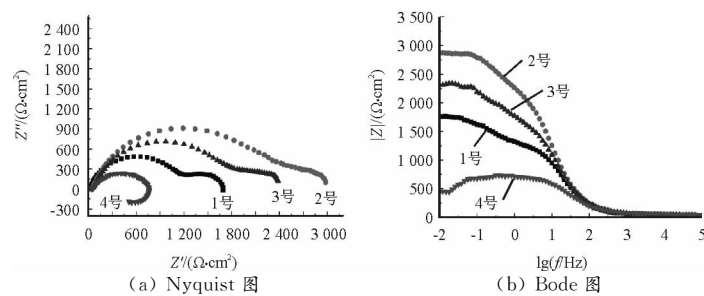


图 6 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd(*x*=0, 0.5, 1, 2)合金在 Hank's 溶液(37 °C)中的电化学阻抗图

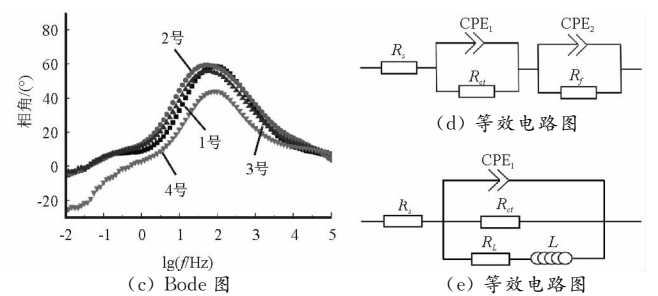
Fig.6 Electrochemical Impedance Spectroscopy spectra of the Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd (*x*=0, 0.5, 1, 2) alloys in Hank's solution (37 °C)

图。高频容抗弧主要是由电荷传递作用及合金表面的腐蚀膜层引起,对应于双层电荷转移电阻和膜效应^[16]。高频容抗弧的半径越大,电荷迁移的阻抗越大,电化学腐蚀的阻力越大,合金的耐蚀性越好。Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd合金高频容抗弧半径最大,具有最佳的耐腐蚀性。图 6a 的 Nyquist 图可以用图 6d 和图 6e 的等效电路进行解释。 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 和 CPE_1 描述高频电容环,分别表示电荷转移电阻和电容。 R_f 和 CPE_2 描述低频电容环,分别表示薄膜电阻和电容。 R_L 和 L 描述低

表 4 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金极化曲线应用 Tafel 外推法拟合出的电化学参数

Tab.4 Tafel fitting electrochemical parameters of polarization curves of Mg-2Zn-3Sn- <i>x</i> Nd alloys			
合金	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_1/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
1 号	$-1.492\ 8 \pm 0.01$	34.70 ± 1.13	0.79 ± 0.03
2 号	$-1.425\ 2 \pm 0.01$	23.68 ± 1.08	0.54 ± 0.03
3 号	-1.4658 ± 0.01	31.25 ± 1.03	0.71 ± 0.02
4 号	-1.5246 ± 0.01	104.72 ± 2.04	2.39 ± 0.05

图 6 为 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金在 Hank's 溶液中的交流阻抗谱。从图 6a 可以看出,Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd (*x*=0,0.5,1)合金的 Nyquist 图均由高频容抗弧和低频容抗弧组成,而 Mg-2Zn-3Sn-2Nd 合金则由高频容抗弧和低频感抗弧组成。图 6b 和图 6c 为相应的 Bode



频感抗弧,分别表示电感电阻和感抗。 R_{ct} 的值与合金的抗降解性密切相关,可用于评价合金的腐蚀性能, R_{ct} 越大,合金的腐蚀速率越低,耐腐蚀性能越好。

应用 ZSimpWin 3.20 软件拟合数据,见表 5,合金的 R_{ct} 的排序:Mg-2Zn-3Sn-2.0Nd<Mg-2Zn-3Sn<Mg-2Zn-3Sn-1Nd<Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd。对于 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd(*x*=0, 0.5, 1.0)3 种合金, R_f 的排序为:Mg-2Zn-3Sn<Mg-2Zn-3Sn-1Nd<Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd,进一步证明了Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd合金的耐腐蚀性能最

表 5 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金电化学阻抗谱的拟合数据

Tab.5 Electrochemical impedance spectroscopy fitting parameter values of Mg-2Zn-3Sn- <i>x</i> Nd alloys									
合金	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^{-2})$
1 号	28.65	1.328×10^{-5}	0.910 3	1 033	1.019×10^{-3}	0.626 1	752	—	—
2 号	23.58	1.666×10^{-5}	0.904 7	1 859	1.048×10^{-3}	0.800	1 931	—	—
3 号	29.58	1.722×10^{-5}	0.915 4	1 416	1.062×10^{-3}	0.669 8	1 708	—	—
4 号	57.29	4.449×10^{-5}	0.741 4	722	—	—	—	555	5 572

好,与动电位极化曲线结果一致。

图 7 为 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金在 Hank's 溶液浸泡过程中 pH 值和析氢变化曲线。可以看出,合金的 pH 值先上升后下降,最终趋于稳定。在浸泡初期析氢速率都较大,而随着时间的延长,析氢速率有所下降。在合金浸泡初期,合金表面与溶液直接接触,接触面积大,反应迅速,释放出大量 H_2 ,在合金表面及溶液中生成大

量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,溶液中 OH^- 的增多使其 pH 值迅速上升。随着浸泡时间延长,合金表面由于腐蚀产物增多,减少了与溶液的接触面积,使得合金的腐蚀受到了一定程度的抑制,导致了 pH 值下降、析氢速率降低。在整个浸泡过程中,Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 合金溶液的 pH 值最低,析氢量最少,而 Mg-2Zn-3Sn-2Nd 合金溶液的 pH 值最高,析氢量最多。

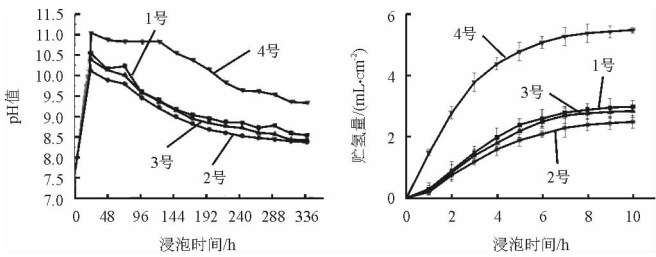


图 7 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金浸泡在 Hank's 溶液中 pH 和析氢变化曲线

Fig.7 Curves of pH and hydrogen evolution of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys immersed in Hank's solution

利用质量损失法(式 2)计算所得 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金在 Hank's 溶液中浸泡的平均腐蚀速率见图 8。Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 合金的腐蚀速率最低 $[(0.451\ 8\pm 0.02)\text{ mm/a}]$,并且 Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 和 Mg-2Zn-3Sn-1Nd 的腐蚀速率均低于 Mg-2Zn-3Sn 合金,而 Mg-2Zn-3Sn-2Nd 合金的腐蚀速率最高 $[(1.341\ 2\pm 0.05)\text{ mm/a}]$,耐蚀性能最差。综合浸泡试验结果可知,Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 的耐蚀性最好,与电化学法测试结果一致。

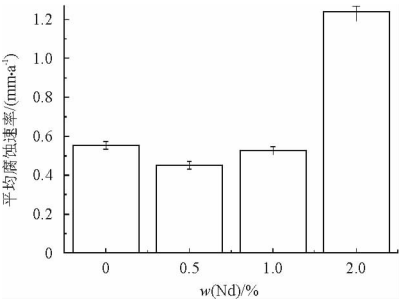


图 8 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的腐蚀速率

Fig.8 Corrosion rates of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys

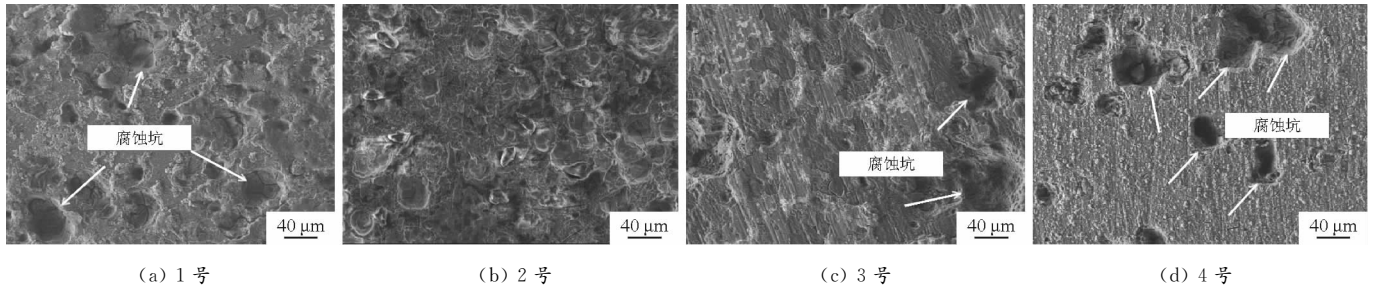


图 10 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金在 Hank's 溶液中浸泡 336 h 去除腐蚀产物后的形貌

Fig.10 SEM images of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys after immersion in Hank's solution for 336 h with removal of corrosion products

通常情况下,腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不够致密,起不到很好的保护作用,溶液容易浸入腐蚀产物内部,尤其是 Cl^- ,促进镁合金的持续降解。加入 Nd 元素可改变腐蚀层的结构,稀土原子与氧的亲合力比镁大,加入的稀土元素在腐蚀层中可形成致密的稀土氧化膜^[18],对镁合金基体起到保护作用,使耐腐蚀性能提高。Mg-

2.3 腐蚀形貌观察与分析

图 9 为 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金在 Hank's 溶液中浸泡 336 h 所得腐蚀产物的 XRD 图谱。可以发现,Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金的腐蚀产物主要为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 HA,其中 Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 和 Mg-2Zn-3Sn-1Nd 合金的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 HA 峰相对较弱,说明这两种合金表面的降解产物较少,具有良好的耐腐蚀性。图 10 为 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金浸泡 336 h 后去除腐蚀产物的表面形貌,Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 合金表现出均匀腐蚀的特征,而其他合金均有明显的点蚀发生,且 Nd 含量越多,点蚀坑深度越大,合金的耐蚀性能降低。

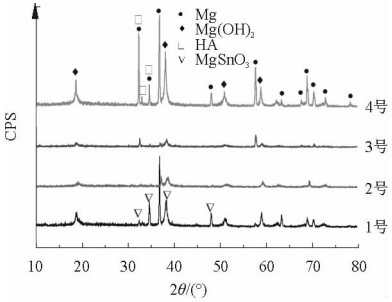
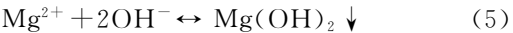
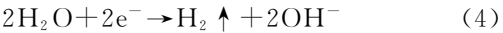


图 9 Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd 合金在 Hank's 溶液中浸泡 336 h 后腐蚀产物的 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of Mg-2Zn-3Sn-*x*Nd alloys after immersion in Hank's solution for 336 h

Mg 的标准电极电位很低(-2.37 V),电负性强,镁合金在 Hank's 溶液发生如下的降解反应^[17]:



2Zn-3Sn 合金中, α -Mg 作为阳极, Mg_2Sn 相和 MgZn 相作为阴极,促进镁的腐蚀。加入 Nd 元素可对阴极相进行调控,当加入 Nd 后, MgSnNd 相的含量增加, Mg_2Sn 相减少(图 1)。由于 Nd 的电位(-2.43 V)与 Mg 的电位(-2.37 V)比较接近且远低于 Sn 的电位(-0.136 V),所以 MgSnNd 相的电位低于 Mg_2Sn 相,

减小了合金中第二相与 α -Mg 基体的电位差,弱化了合金的电偶腐蚀作用,改善了其耐腐蚀性。而当 Nd 含量较高时(2%),合金中形成了较多网状第二相(图 3),导致镁基体与第二相之间的电偶腐蚀加剧,耐蚀性能降低。添加 Nd 后合金的组织得到细化(图 2),增加的晶界会通过栅栏作用抑制腐蚀的传播,使腐蚀在镁基体中的传播受到抑制,很难形成大范围的腐蚀塌陷,有利于改善合金的腐蚀性能。另外,晶粒越细,晶界越多,越容易形成保护性氧化膜,也有利于镁合金的耐腐蚀性的提高。

3 结 论

(1)稀土元素 Nd 能细化 Mg-2Zn-3Sn 镁合金的显微组织,在 Mg-2Zn-3Sn- x Nd 合金中形成了新的 Mg-SnNd 相。第二相主要分布在晶界及周围区域,且随着 Nd 添加量的增加,MgSnNd 相增加,Mg₂Sn 相减少。

(2)少量 Nd(0.5%,1%)可以抑制第二相与镁基体之间的微电偶腐蚀;晶粒细化增加的晶界会通过栅栏作用抑制腐蚀的传播,提高 Mg-2Zn-3Sn 合金的耐腐蚀性。此外,致密的腐蚀产物也增强了合金的耐腐蚀性。

(3)Mg-2Zn-3Sn-0.5Nd 合金的耐腐蚀性能最佳,具有最低的腐蚀速率[(0.451 8±0.02) mm/a]、最低的腐蚀电流密度[(23.68±1.08) μ A/cm²]。

参 考 文 献

- [1] AGARWAL S, JAMES C, BRENDAN D, et al. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications[J]. Materials Science and Engineering, 2016, C68: 948-963.
- [2] LIU T T, PAN F S, ZHANG X Y. Effect of Sc addition on the work-hardening behavior of ZK60 magnesium alloy[J]. Materials Design, 2013, 43: 572-577.
- [3] DING Y F, WEN C, 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: 1 912-1 933.
- [4] LI K, INJETI V S Y, TRIVEDI P, et al. Nanoscale deformation of multiaxially forged ultrafine-grained Mg-2Zn-2Gd alloy with high strength-high ductility combination and comparison with the coarse-grained counterpart[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34: 311-316.
- [5] ZHANG Y, LI J Y, LIAW P K Y, et al. Effects of heat treatment on the mechanical properties and corrosion behaviour of the Mg-2Zn-0.2Mn- x Nd alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 552-565.
- [6] 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.
- [7] ZHANG Y, LI J X, LI J Y. Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and film formation mechanism of Mg-Zn-

Mn- x Nd in Kokubo's solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 730: 458-470.

- [8] QIN H, ZHAO Y C, AN Z Q, et al. Enhanced antibacterial properties, biocompatibility, and corrosion resistance of degradable Mg-Nd-Zn-Zr alloy[J]. Biomaterials, 2015, 53: 211-220.
- [9] GAO M, NA D, NI X Q, et al. The mechanical property and corrosion resistance of Mg-Zn-Nd alloy fine wires in vitro and in vivo [J]. Bioactive Materials, 2021, 6: 55-63.
- [10] GAO Y, ZHAO P, CAO X Q, et al. Tin-induced microstructural changes and associated corrosion resistance of biodegradable Mg-Zn alloy[J]. Rare Metals, 2022, 41(3): 883-888.
- [11] 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 and Engineering, 2012, C32: 2 570-2 577.
- [12] ASTM-G31-72. Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals[S]. ASTM: Philadelphia, PA, USA, 2004.
- [13] HU G S, ZHANG D F, TANG T, et al. Effects of Nd addition on microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-1Mn-4Sn alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2015, A634: 5-13.
- [14] HU G S, ZHANG D F, GUO F, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Mn-Sn-Nd wrought alloys[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(1): 52-56.
- [15] ROSS N G, BARNETT M R, BEER A G. Effect of alloying and extrusion temperature on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn and Mg-Zn-RE alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2014, A619: 238-246.
- [16] WANG J F, LI Y, HUANG S, et al. Study of the corrosion behavior and the corrosion films formed on the surfaces of Mg- x Sn alloys in 3.5% NaCl solution[J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 1 143-1 150.
- [17] CHEN J X, TAN L L, YU X M, et al. Effect of minor content of Gd on the mechanical and degradable properties of as-cast Mg-2Zn- x Gd-0.5Zr alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35: 503-511.
- [18] 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.

(编辑:张正贺)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- | | | |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网 | ● 行业动态 | ● 联系我们 |
| ● 微商城 | ● 铸造前沿 | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例 | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂 | ● 产品库 |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库 |