



稀土 Y 对 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr 镁合金 生物腐蚀性能的影响

程丹丹¹, 文九巴^{1,2}, 贺俊光^{1,2}, 姚 怀¹, 梁明岗¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471023;

2. 河南科技大学 河南省有色金属共性技术协同创新中心, 洛阳 471023)

摘 要: 采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)研究稀土 Y 对 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr 生物镁合金显微组织的影响, 通过析氢、质量损失测试及电化学方法研究 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr 镁合金在模拟体液(SBF)中的生物腐蚀性能。结果表明: 稀土 Y 的添加使得镁合金中析出相由连续分布变为断续状, 分布趋于均匀, 出现新的片状析出相 $Mg_{24}Y_5$ 。稀土 Y 能使镁合金的耐生物腐蚀性能得到提高。添加 1% 的 Y 时, 镁合金腐蚀速度最低为 1.051 mm/a, 仅为基础合金的 40.81%。

关键词: 稀土 Y; 生物镁合金; 生物腐蚀性能; 电化学性能

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effects of Y on biocorrosion properties of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr magnesium alloy

CHENG Dan-dan¹, WEN Jiu-ba^{1,2}, HE Jun-guang^{1,2}, YAO Huai¹, LIANG Ming-gang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals of Henan Province,
Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Effects of rare earth Y on microstructure of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr magnesium alloys were investigated by scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The biocorrosion properties of the Mg alloys in the simulated body fluid (SBF) were evaluated by hydrogen evolution, mass loss experiments and electrochemical methods. The results show that the morphology of the precipitated phase changes from continuous network to discontinuous disperse, and grain size is refined after the addition of Y, a new blocky $Mg_{24}Y_5$ phase forms. Y addition improves the biocorrosion properties of the alloys. When the Y addition is 1%, the corrosive speed of the alloy is the lowest, which is 1.051 mm/a, only 40.81% of that of the initial alloy.

Key words: rare earth Y; biomaterial magnesium alloy; biocorrosion property; electrochemical property

镁合金由于具有良好的力学性能和生物相容性^[1-3], 成为 21 世纪最有应用前景的生物材料。目前广泛研究的生物镁合金主要是商用镁合金, 例如 AZ91、AZ21 等^[4-5], 然而这些并不能作为可降解生物材料应用于人体。AZ 系列含有非人体必需元素 Al,

而 Al 被认为是神经毒素, 在人体内含量过多会引发老年痴呆^[6-7], 造成肌肉损伤^[8], 含 Al 镁合金在人体内耐受极限仅为 1 g/a^[9]。因此, 合金元素是决定镁合金能否作为医用材料的重要因素。已有研究表明^[10-11], 稀土元素在不影响生物兼容性的前提下, 可以提高镁

基金项目: 河南省高校科技创新团队支持计划资助项目(2012IRTSTHN008); 洛阳市科技攻关项目(1301001A)

收稿日期: 2015-01-29; **修订日期:** 2015-06-15

通信作者: 文九巴, 教授, 博士; 电话: 0379-64231846; E-mail: wenjiuba12@163.com

合金耐腐蚀性能与力学性能。NING 等^[12]关于 Nd 对高温 Mg-Zn-Zr 合金显微组织和力学性能影响的研究表明, Nd 的添加在合金基体和晶界上析出 $\text{Mg}_{12}(\text{Nd}, \text{Zn})$ 相, 有效阻碍晶界滑移, 提高合金强度。姜冬梅^[13]研究了稀土 Nd 和 Y 对 Mg-Zn-Ca 生物镁合金显微组织和性能的影响, 表明 Nd 和 Y 的添加均能改善镁合金的耐腐蚀性能与力学性能。可见开展微合金化生物镁合金的研究具有重要意义。本文作者以 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr 镁合金为基础, 以微合金化方式加入不同含量的稀土元素 Y, 通过实验研究稀土 Y 对生物镁合金性能的影响, 从而确定 Y 元素的添加量。

1 实验

制备实验用合金的原材料为 Mg 锭(纯度大于 99.93%, 质量分数)、Zn(纯度大于 99.99%)、Mg-25%Nd、Mg-25%Zr 和 Mg-25%Y 中间合金, 合金成分如表 1 所列。实验用合金在 ZGJL0.01-40-4 型真空感应熔炼炉中熔炼, 以 $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ 混合气体为保护气氛。加热到 720 °C 时, 静置 5 min 浮渣脱气, 在 710 °C 进行浇铸。

表 1 实验用合金化学成分

Table 1 Chemical composition of tested alloys

Sample No.	Mass fraction/%				
	Nd	Zn	Zr	Y	Mg
1	2	0.5	0.4	—	Bal.
2	2	0.5	0.4	0.5	Bal.
3	2	0.5	0.4	1	Bal.
4	2	0.5	0.4	3	Bal.
5	2	0.5	0.4	5	Bal.

实验所用试样均采用线切割加工, 通过 JSM-5610LV 型扫描电镜对合金显微组织进行观察和分析。采用 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜观察合金中的析出相。静态腐蚀实验(析氢、质量损失)在 37 °C 模拟体液(SBF)中进行, 试样尺寸为 $d 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, SBF 的成分为 8.0 g/L NaCl、0.14 g/L CaCl_2 、0.4 g/L KCl、0.35 g/L NaHCO_3 、0.1 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.0 g/L Glucose、0.06 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.06 g/L Na_2HPO_4 、0.06 g/L KH_2PO_4 ^[14]。

电化学测试均在 CHI660D 型电化学工作站上进行, 试样尺寸为 $d 11.3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 采用三电极体系,

辅助电极为石墨电极, 参比电极为饱和甘汞电极。测试前将试样在 SBF 中浸泡 1 h, 确保测试电位稳定。极化扫描区间为 -2.0 V ~ -1.0 V, 扫描速率为 5 mV/s。交流阻抗测试的频率范围为 $1 \times 10^5 \sim 0.1 \text{ Hz}$, 电压振幅为 5 mV。

2 结果与分析

2.1 镁合金的显微组织

图 1 所示为实验合金的 SEM 像。由图 1(a)可见, 基础合金的析出相大多在晶界上呈连续分布, 少数在晶内呈颗粒状分布。添加稀土 Y 后合金析出相呈现出先减少后增多的趋势, 当 Y 添加量为 0.5% 时(见图 1(b)), 合金的晶粒明显细化, 有少量的析出相呈断续状分布; 当 Y 含量为 1% 时(见图 1(c)), 析出相有所增加, 且分布趋于均匀, 考虑到稀土 Y 的平均分配系数小于 1, 合金凝固时被排挤到固液界面附近, 凝固过程中, 阻止晶粒进一步长大, 同时, 稀土 Y 的加入可能导致固液界面前沿成分过冷, 使形核率提高且大于长大速率, 从而细化晶粒^[15]。随着 Y 含量继续增加(见图 1(d)和(e)), 大多析出相在晶界处偏聚使晶界粗化, 减弱了凝固过程中的成分过冷程度, Y 的晶粒细化作用减弱, 导致晶粒粗化, 组织均匀程度降低, 这可能是由于 Y 添加量过多引起的。

图 2 所示为 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr 和 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-1Y 合金的 XRD 谱。由图 2(a)可见, 基础合金的显微组织由镁基体和 Mg_{12}Nd 组成。添加稀土 Y 后, 合金中出现新的析出相 Mg_{24}Y_5 (见图 2(b)), 可能由于该相含量偏少, 使得 XRD 谱中呈现的衍射峰偏弱。为进一步确定合金中的析出相, 对两种合金进行透射电镜(TEM)观察和选区电子衍射(SAED)分析, 如图 3 所示。图 3(a)所示为基础合金的 TEM 像。由图 3(a)可以看出, 灰白色的镁基体上分布着黑色的片状析出相, 经 SAED 标定(见图 3(b)), 析出相和 Mg_{12}Nd 的(002)、(330)、(332)晶面间距有很好的对应关系, 属于 $[\bar{1}10]$ 晶带轴。图 3(c)所示为添加 Y 后的 TEM 像。由图 3(c)可以看出, 灰白色的镁基体上除了黑色的片状析出相, 还有灰色的片状析出相, 经 SAED 标定(见图 3(d)), 析出相和 Mg_{12}Nd 的(200)、(002)、(202)晶面间距有很好的对应关系, 属于 $[0\bar{1}0]$ 晶带轴。图 3(e)所示的衍射斑点和 Mg_{24}Y_5 的(12 $\bar{1}$)、(202)、(321)晶面间距有很好的对应关系, 属于 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 晶带轴。因此, 可以判断黑色的析出相为 Mg_{12}Nd , 而灰色的析出相为 Mg_{24}Y_5 。

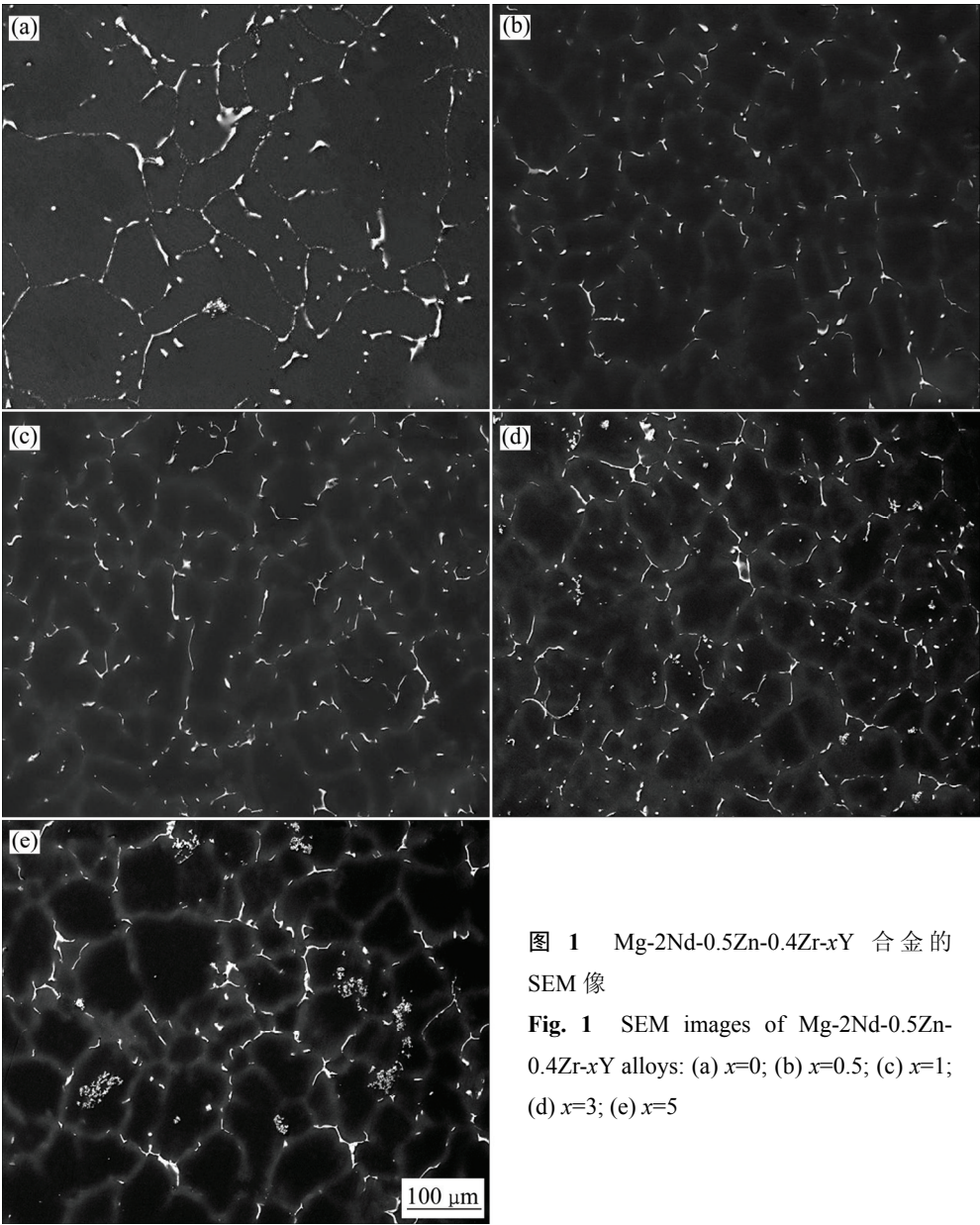


图 1 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY 合金的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY alloys: (a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1$; (d) $x=3$; (e) $x=5$

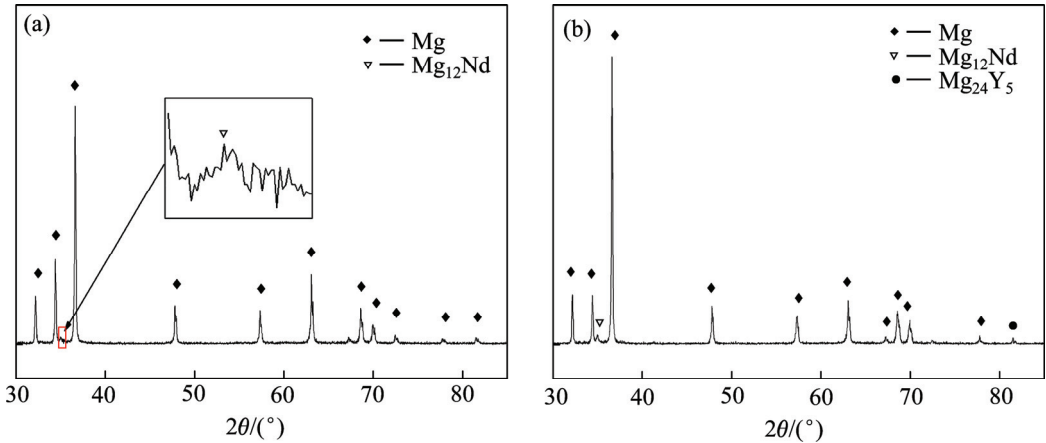


图 2 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY 合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY alloys: (a) $x=0$; (b) $x=1$

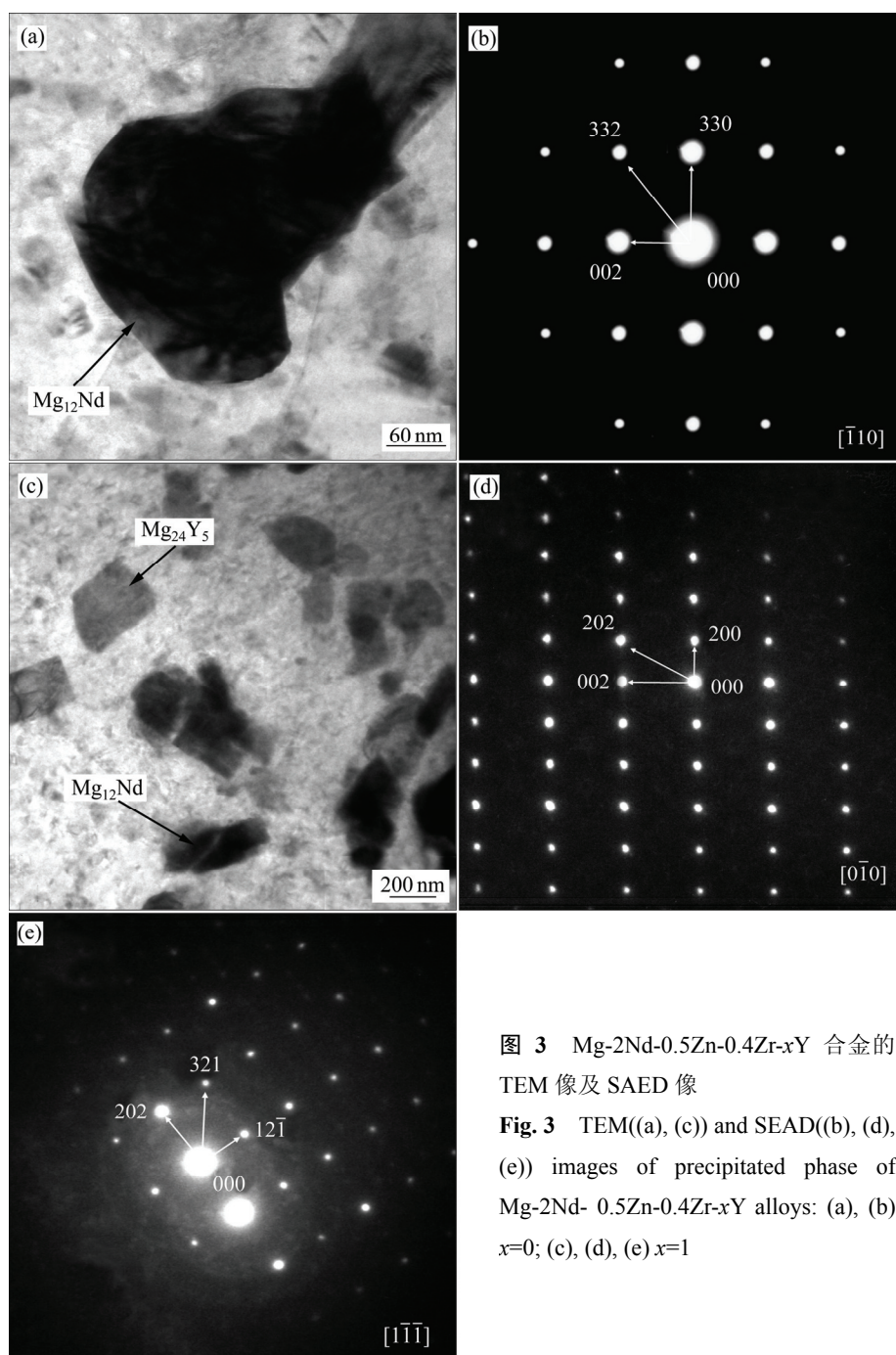


图 3 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY 合金的 TEM 像及 SAED 像

Fig. 3 TEM((a), (c)) and SAED((b), (d), (e)) images of precipitated phase of Mg-2Nd- 0.5Zn-0.4Zr-xY alloys: (a), (b) $x=0$; (c), (d), (e) $x=1$

2.2 镁合金的生物腐蚀性能

图 4 所示为实验用合金在 SBF 中浸泡 120 h 的析氢曲线。由图 4 可以看出, 不同合金的析氢趋势相同, 最初氢气析出量迅速增加, 随着时间推移, 氢气析出速度变缓, 这可能是由于随着合金腐蚀的进行, 腐蚀产物堆积在合金表面, 形成阻挡层, 对进一步腐蚀起到阻碍作用。添加稀土 Y 后, 原合金腐蚀速率明显降低, 当 Y 含量达到 1% 时腐蚀速率最慢, 随着含量继续增加, 腐蚀速率有所加快。因此, 适量稀土 Y 的添加可使合金在 SBF 中的耐蚀性得到提高。

图 5 所示为实验用合金在 SBF 中浸泡 120 h 的腐蚀速率。由图 5 可以看出, 在未添加稀土 Y 时, 合金的腐蚀速率为 2.574 mm/a; 随着 Y 含量的增加, 合金的腐蚀速率表现为先降低后升高的趋势, 其中 Y 含量为 1% 时腐蚀速率达到最低, 腐蚀速率为 1.051 mm/a, 仅为原合金的 40.81%, 这说明适量 Y 的添加可使合金的耐蚀性得到很大提高, 即 Y 的添加对合金在 SBF 中的生物腐蚀性能起到积极作用。

图 6 所示为实验用合金在 SBF 中浸泡 120 h, 洗去表面腐蚀产物后的 SEM 像。由图 6 可以看出, 不

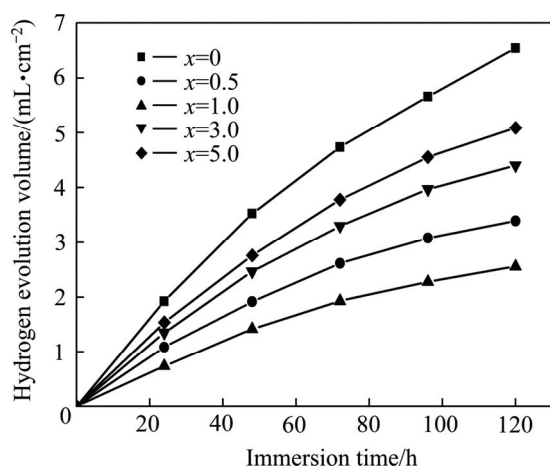


图 4 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY 在 SBF 中浸泡 120 h 的析氢曲线

Fig. 4 Hydrogen evolution curves of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY alloys immersed in SBF for 120 h

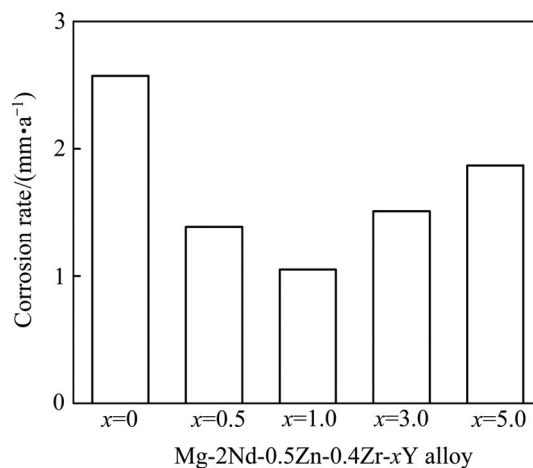


图 5 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY 在 SBF 中浸泡 120 h 的腐蚀速率

Fig. 5 Corrosion rates of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY alloys immersed in SBF for 120 h

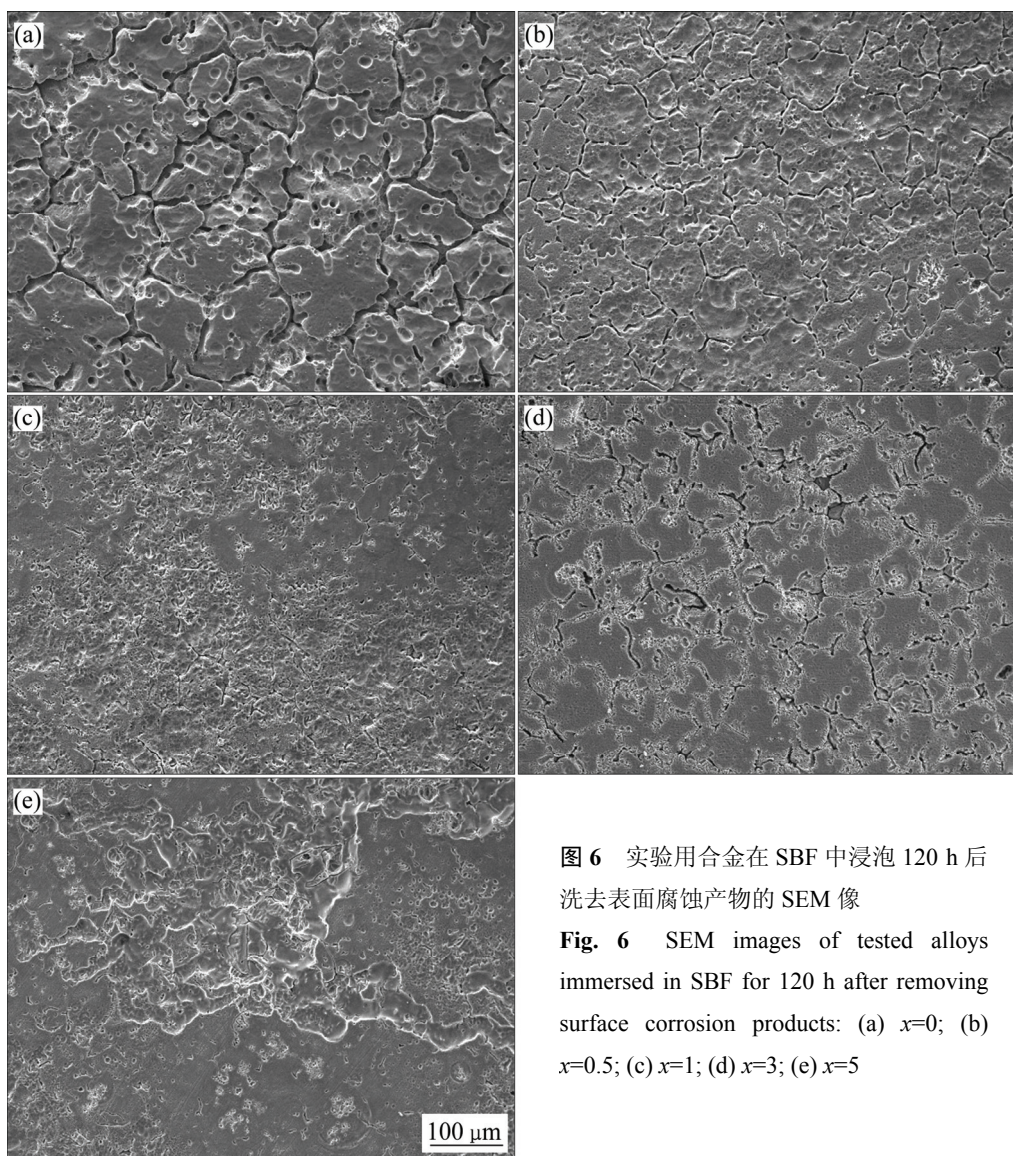


图 6 实验用合金在 SBF 中浸泡 120 h 后洗去表面腐蚀产物的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of tested alloys immersed in SBF for 120 h after removing surface corrosion products: (a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1$; (d) $x=3$; (e) $x=5$

同合金均表现为沿晶腐蚀, 且比较均匀。当未添加稀土 Y 时(见图 5(a)), 合金表面几乎完全被腐蚀, 且腐蚀基本沿晶界进行, 有腐蚀孔出现, 且相互连通。随着稀土 Y 的添加(见图 5(b)), 合金虽然沿着晶界腐蚀, 然而腐蚀较轻, 腐蚀孔并未相互连通; 当 Y 含量增加至 1% 时(见图 5(c)), 合金表面只有轻微的腐蚀痕迹, 表现出相对较好的耐腐蚀性能; 当 Y 含量继续增加时, 合金表面出现腐蚀孔(见图 5(d)), 并产生较大的腐蚀坑(见图 5(e)), 耐腐蚀能力有所降低。结合合金的组织分析, Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr 合金的析出相 Mg_{12}Nd 大多连续分布于晶界, 其腐蚀电位相对于镁基体的较正^[16], 因此, 析出相 Mg_{12}Nd 作为阴极相与镁基体形成大量的微电池, 合金电偶腐蚀严重。当 Y 添加量较少时, 合金的晶粒较细小, 且析出相较少, 电偶腐蚀较轻, 合金腐蚀程度较小; 当 Y 添加量大于 1% 时, 晶界上有较多析出相形成, 在 SBF 中由于电偶腐蚀效应反而降低了合金的耐蚀性, 这与腐蚀速率结果相吻合。

图 7 所示为实验用合金在 SBF 中浸泡 1 h 后的极化曲线。由图 7 可以看出, 不同合金的极化曲线类似, 在阳极极化区均存在一个台阶, 说明合金在腐蚀过程中发生了钝化^[17]。同时, 在添加稀土 Y 后, 合金的腐蚀电位(ϕ_{corr})随着 Y 添加量的增大呈现出先正移后负移的趋势, 腐蚀电流密度(J_{corr})则呈现先减小后增大的趋势。当 Y 含量为 1% 时, ϕ_{corr} 最正, 为 -1.408 V, 电流密度达到最小, 为 $1.490 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (见表 2)。理论上, 腐蚀电位越正, 腐蚀电流密度越小, 合金的耐蚀性能越好^[18]。因此, 添加稀土 Y 后, 合金的腐蚀速率降低, 在 SBF 中耐蚀性能提高, 且 1% 的 Y 含量为较佳添加量, 这与析氢和质量损失测试结果相符。

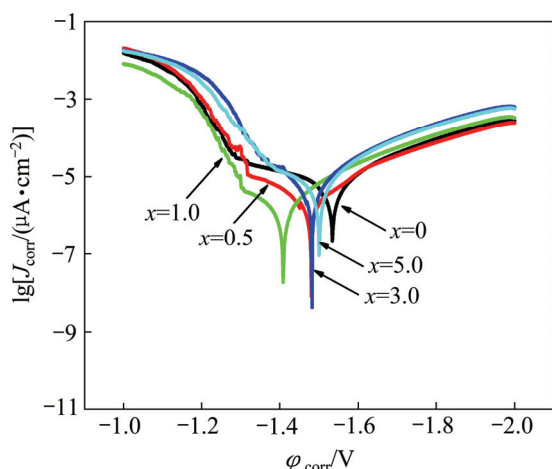


图 7 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY 合金在 SBF 中浸泡 1 h 后极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY alloys immersed in SBF for 1 h

表 2 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY 合金在 SBF 中的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 2 ϕ_{corr} and J_{corr} of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY immersed in SBF

Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY alloy	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
$x=0$	-1.534	9.055
$x=0.5$	-1.480	3.995
$x=1.0$	-1.408	1.490
$x=3.0$	-1.482	6.397
$x=5.0$	-1.500	7.465

图 8 所示为实验用合金在 SBF 中浸泡 1 h 后的交流阻抗谱。由图 8 可以看出, 随着稀土 Y 的添加, 容抗弧半径呈现先增大后减小的趋势, 当 Y 含量达到 1% 时阻抗达到最大。理论上, 高频容抗弧模值的大小能够反应合金在溶液中反应能力, 并且模值越大, 反应阻力越大, 阳极合金腐蚀越慢^[19], 表明添加 Y 后合金在 SBF 中腐蚀速率减小, 耐蚀性增大, 这与析氢和质量损失测试结果相对应。

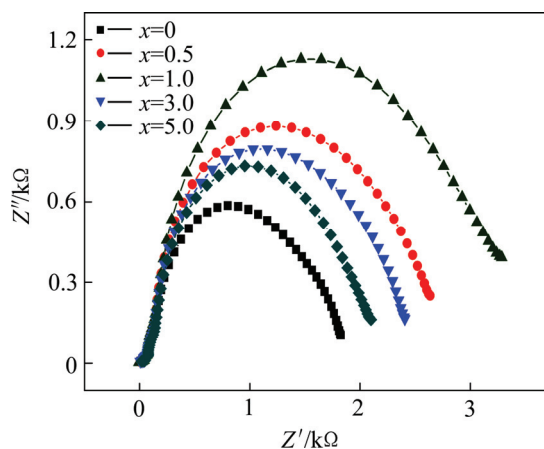


图 8 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY 合金在 SBF 中浸泡 1 h 后的交流阻抗

Fig. 8 Nyquist plots of Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr-xY alloys immersed in SBF for 1 h

3 结论

1) 在 Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr 合金中加入适量的稀土 Y 能有效细化晶粒, 使得合金中析出相由连续分布变为断续状, 分布趋于均匀, 且出现新相 Mg_{24}Y_5 。

2) 通过实验比较发现, 添加 1% 的稀土 Y 时, 合金腐蚀形貌没有出现明显的沿晶腐蚀坑, 腐蚀较为均

匀。在析氢与质量损失测试中,该添加量的镁合金腐蚀速率为1.051mm/a,仅为原合金的40.81%。

3) 电化学测试结果表明,适量稀土Y的添加使得Mg-2Nd-0.5Zn-0.4Zr生物镁合金腐蚀电位正移,腐蚀电流密度减小,交流阻抗弧半径增大,表现出良好的电化学腐蚀性能。

REFERENCES

- [1] 贺亚敏, 申龙树, 李 慧, 许红英, 黄培林. 几种生物材料的体内生物相容性评价的实验研究[J]. 吉林医学, 2010, 31(14): 83-85.
HE Ya-min, SHEN Long-shu, LI Hui, XU Hong-ying, HUANG Pei-lin. Study on in vivo biocompatibility of some materials[J]. Jilin Medical Journal, 2010, 31(14): 83-85.
- [2] 章晓波, 王章忠, 袁广银. 二次挤压对 Mg-Nd-Zn-Zr 生物镁合金组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(2): 103-107.
ZHANG Xiao-bo, WANG Zhang-zhong, YUAN Guang-yin. Effects of double extrusion on microstructure and properties of Mg-Nd-Zn-Zr bio-magnesium alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(2): 103-107.
- [3] 隋文渊. 镁铝合金及其涂层的生物相容性实验研究[D]. 广东: 南方医科大学, 2012: 1-4.
SUI Wen-yuan. Biocompatibility evaluation of magnalium with or without coating in vivo[D]. Guangdong: Southern Medical University, 2012: 1-4.
- [4] ALVAREZ-LOPEZ M, PEREDA M D, del VALLE J A, FERNANDEZ-LORENZO M, GARCIA-ALONSO M C, RUANO O A, ESCUDERO M L. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6: 1763-1771.
- [5] WITTE F, FISCHER J, NELLESEN J, CROSTACK H A, KAESE V, PISCH A, BECKMANN F, WINDHAGEN H. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys[J]. Biomaterials, 2006, 27(7): 1013-1018.
- [6] GU X N, ZHOU W R, ZHENG Y F, CHENG Y, WEI S C, ZHONG S P. Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys-AZ91D and WE43-in simulated body fluid[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(12): 4605-4613.
- [7] 张 佳, 宗 阳, 袁广银, 常建卫, 付鹏怀, 丁文江. 新型医用 Mg-Nd-Zn-Zr 镁合金在模拟体液中的降解行为[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 1989-1997.
ZHANG Jia, ZONG Yang, YUAN Guang-yin, CHANG Jian-wei, FU Peng-huai, DING Wen-jiang. Degradable behavior of new-type medical Mg-Nd-Zn-Zr magnesium alloy in simulated body fluid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 1989-1997.
- [8] CASES N. Macrophagic myofasciitis associated with vaccine-derived aluminium[J]. The Medical Journal of Australia, 2005, 183(3): 145-146.
- [9] YUEN C K, IP W Y. Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6: 1808-1812.
- [10] WAIZY H, SEITZ J M, REIFENRATH J, WEIZBAUER A, BACH F W, MEYER-LINDENBERG A, DENKENA B, WINGHAGEN H. Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(1): 39-50.
- [11] KUBÁSEK J, VOJTĚCH D. Structural characteristics and corrosion behavior of biodegradable Mg-Zn, Mg-Zn-Gd alloys[J]. Journal of Materials Science (Materials in Medicine), 2013, 24(7): 1615-1626.
- [12] NING Z L, WANG H, LIU H H, CAO F Y, WANG S T, SUN J F. Effects of Nd on microstructures and properties at the elevated temperature of a Mg-0.3Zn-0.32Zr alloy[J]. Materials & Design, 2010, 31(9): 4438-4444.
- [13] 姜东梅. Mg-Zn-Ca-Zr/Nd/Y 生物镁合金组织、力学性能和腐蚀行为研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2014: 103-105.
JIANG Dong-mei. Investigation on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn-Ca-Zr/Nd/Y biomedical magnesium alloys[D]. Jilin: Jilin University, 2014: 103-105.
- [14] NG W F, CHIU K Y, CHENG F T. Effect of pH on the vitro corrosion rate of magnesium degradable implant material[J]. Materials Science and Engineering C, 2010, 30(6): 898-903.
- [15] 王 伟. 新型 Mg-Zn-RE 系高强度高韧镁合金的开发[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008: 9-10.
WANG Wei. Research and development of a new Mg-Zn-RE alloy with high strength and high toughness[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008: 9-10.
- [16] CHANG J W, GUO X W, FU P H, PENG L M, DING W J. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt.%) alloy[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 3160-3167.
- [17] 章晓波, 袁广银, 王章忠. 铸造镁合金Mg-Nd-Zn-Zr的生物腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 905-911.
ZHANG Xiao-bo, YUAN Guang-yin, WANG Zhang-zhong. Biocorrosion properties of as-cast Mg-Nd-Zn-Zr magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 905-911.
- [18] ZHANG X B, YUAN G Y, MAO L, NIU J L, FU P H, DING W J. Effects of extrusion and heat treatment on the mechanical properties and biocorrosion behaviors of a Mg-Nd-Zn-Zr alloy[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 7: 77-86.
- [19] HUANG R, CHEN M A, LU X B. Chemical oxidative polymerization of polypyrrole and its corrosion resistance on the AZ31 magnesium alloy[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(1): 113-119.

(编辑 王 超)