



固溶处理对 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 生物降解镁合金组织及耐腐蚀性能的影响

姚 怀^{1,2}, 文九巴^{1,2}, 熊 毅^{1,2}, 贺俊光^{1,2}, 刘 亚¹, 李肖艳¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471023;

2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 洛阳 471023)

摘 要: 采用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)研究固溶处理温度对 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd(质量分数, %)生物镁合金显微组织的影响, 通过失重、析氢和电化学方法研究合金在模拟体液(SBF)中的耐腐蚀性能。结果表明: 铸态合金中, 第二相(Mg, Zn)₃Gd 在合金基体中呈网状分布。固溶处理温度在 460~500 °C 时, 合金的晶粒尺寸随温度的升高而逐渐增大, 温度为 480 °C 时, 没有溶入基体的(Mg, Zn)₃Gd 相以颗粒状或长条状的形式存在于基体中, 部分颗粒与 α -Mg 基体具有共格关系。随着固溶处理温度的升高, 合金的腐蚀速率先减小后增大, 固溶处理温度在 480 °C 时, 合金的耐腐蚀性能比铸态合金的有了较大的提高。在 120 h 的浸泡实验中, 合金的腐蚀速率在最后 24 h 时逐渐趋于稳定。

关键词: 镁合金; 微观组织; 生物腐蚀性能; 电化学性能

文章编号: 1004-0609(2019)-03-0498-10

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

镁合金作为新一代的生物移植材料越来越受到科研工作者的重视, 并得到广泛的研究^[1-3]。镁合金材料既具有金属材料良好的力学性能和加工性能, 同时还具有良好的生物相容性及可降解性, 并可诱导新骨形成, 促进骨折部位愈合^[4]。然而, 限制镁合金作为生物移植材料应用的主要因素是其较高的降解速率, 较高的降解速率容易导致合金提前失去力学性能的完整性, 同时, 也容易在植入体周围产生大量氢气, 导致移植体周围的碱性化, 引发炎症, 影响骨骼愈合^[5-6]。镁合金生物材料较高的降解速率已经成为制约其临床应用的瓶颈。选择添加和调控合适的合金化元素, 能够增强镁合金的力学性能及提高其耐腐蚀性能。Zn 在镁中的固溶度是 6.2%(质量分数), 适量的 Zn(<4%)能够提高镁合金的强度、塑性及耐腐蚀性^[7-8], 同时, Zn 也是人体必须的微量元素, 它几乎参与人体内所有的生理代谢过程^[9]。Zr 在镁中的溶解度为 3.6%, 能够有效的细化晶粒, 通常与 Zn 及稀土元素一起添加进镁合金。当 Zr 的添加量小于 1% 时, 能够显著提高合金的强度及伸长率, 同时也能够提高合金的耐腐蚀性能^[10]。医用镁合金中, Zr 元素的含量应低于 1%^[11]。

稀土元素能够提高镁合金的强度及耐腐蚀性能^[12-13], FEYERABEND 等^[14]在生物体中对稀土元素进行了毒性测试, 发现 La 和 Ce 具有较强的毒性, Gd 和 Dy 的毒性较低, 并发现少量的 Gd 在人体具有抗癌作用。目前, 关于 Mg-Zn-Zr-Gd 系生物镁合金已有相关报道, 如: ZHANG 等^[15]对 Mg-5Gd-1Zn-0.6Zr 生物镁合金在模拟体液(SBF)中进行了浸泡腐蚀研究, 发现该合金在 120 h 内的平均腐蚀速率约为 0.8 mm/a。同时, ZHANG 等^[16]也对挤压变形后的 Mg-11.3Gd-2.5Zn-0.7Zr 生物镁合金进行了研究, 发现变形处理后, 合金的耐腐蚀性能较铸态有了一定的提高。YANG 等^[17]对 Mg-10(Dy+Gd)-0.2Zr 生物镁合金在细胞培养液中进行 14 d 的浸泡腐蚀研究, 发现改变 Dy 与 Gd 的相对含量后, 合金的腐蚀速率变化较小, 平均腐蚀速率约为 0.5 mm/a。PARK 等^[18]对 Mg-8Gd-2Nd-0.3Zr-2.0Zn 生物镁合金在 SBF 中进行了腐蚀性研究, 发现该合金在浸泡 120 h 内的平均腐蚀速率大约 1.5 mg/(cm²·d)。医用镁合金成分设计时应同时考虑“生物安全性、强韧性及降解可控性”的要求^[11]。从生物安全性考虑, 上述研究的合金中, 稀土元素的含量较高, 有违生物

基金项目: 河南省高校科技创新人才支持计划项目(17HASTIT026); 河南省教育厅科技计划项目(16A430005); 河南科技大学科技创新团队资助项目(2015XTD006); 河南科技大学大学生训练计划(2017027)

收稿日期: 2017-11-03; **修订日期:** 2018-02-08

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

安全性的要求。本文作者从生物安全性考虑, 设计了低 Gd 含量的 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 生物镁合金。为了消除铸态合金中粗大的第二相、成分偏析及组织不均匀等缺陷, 并进一步改善合金的耐腐蚀性能, 研究了不同固溶温度对合金组织及耐腐蚀性能的影响规律, 以开发出具有优异耐腐蚀性能的生物镁合金。

1 实验

实验所用合金以 Mg 锭(纯度大于 99.93%)、Zn(大于 99.9%)、Mg-20%Gd 和 Mg-25%Zr(质量分数)中间合金为原材料, 在 CO₂ 和 SF₆ 混合气体的保护下, 利用 ZGJL0.01-40-4 型真空感应炉中进行熔炼, 合金加热到 720 °C 时保温 5 min, 然后冷却到 710 °C 时, 在预热的钢模中进行浇注。

采用北京恒久 HCT-4 综合热分析仪进行 DTA 分析, 氩气保护, 升温速度为 10 °C/min, 结果如图 1 所示, 合金中共晶相所对应的熔点大约为 524.1 °C, 通常固溶温度的设定应当低于共晶温度 20 °C 左右^[19], 为了充分固溶, 拟定了较高的固溶温度, 固溶温度分别为 460 °C、470 °C、480 °C、490 °C、500 °C, 保温时间为 10 h, 然后在 65 °C 水中进行冷却。

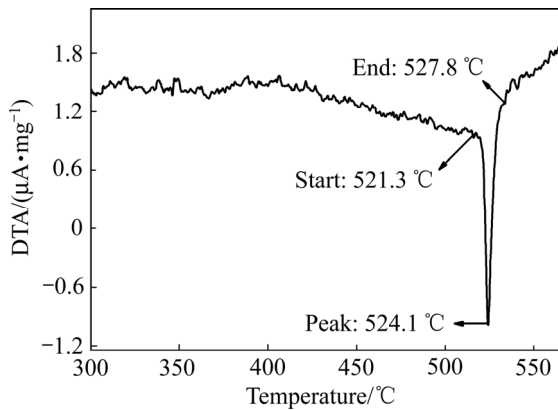


图 1 铸态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of as-cast Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloy

利用金相显微镜(OLYMPUS)观测合金的金相组织; 采用日本的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(加速电压 2~30 kV, 分辨率 60A)观察腐蚀层表面的微观组织形貌; 采用 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜(TEM)对合金的显微组织及第二相进行观测和分析。

腐蚀实验在 37 °C 的 SBF^[20] 中进行, SBF 的主要成分: NaCl (8.0 g/L), CaCl (0.14 g/L), KCl (0.4 g/L), NaHCO₃ (0.35 g/L), MgCl₂·6H₂O (0.1 g/L), Glucose

(1.0 g/L), Na₂HPO₄·12H₂O (0.06 g/L), KH₂PO₄ (0.06 g/L), MgSO₄·7H₂O (0.06 g/L)。浸泡试样表面积与模拟液体积比约为 1 cm²:30 mL, 浸泡试样尺寸为 *d* 18 mm×5 mm, 所有实验在试样打磨成镜面后进行, 为确保 SBF 中 pH 值的稳定性, SBF 每隔 8 h 更换一次。腐蚀实验结束后, 测试样品从 SBF 中取出, 用去离子水进行清洗后, 再在铬酸洗液(20%CrO₃+1%AgNO₃(质量分数))中对试样进行清洗 10 min, 以去除表面腐蚀产物。最后利用超声波振荡器对试样进行震荡清洗, 试样干燥后在分析天平上称量试样腐蚀后的质量, 求出不同试样在腐蚀过程中的质量损失, 所有实验中, 每组试样取 3 个样品, 实验结果取平均值。质量损失腐蚀速率 v_w (mm/a) 的计算方法如式(1)所示^[21]:

$$v_w = 87.6\Delta m / (\rho A t) \quad (1)$$

式中: Δm 是合金的质量损失, mg; ρ 是测试样品的密度, g/cm³; A 是测试样品的表面积, cm²; t 是浸泡时间, h。

镁合金的腐蚀速率与析氢速率紧密相关, 通过析氢量的测量可以得出相应的腐蚀速率, 氢气的测量可以通过罩在测试样品上的漏斗进行收集, 然后通过漏斗上的滴定管进行测量, 每隔 8 h 进行一次记录。析氢腐蚀速率 v_H (mm/a) 的计算方法如式(2)所示^[22]:

$$v_H = 95.36v_H / (\rho A t) \quad (2)$$

式中: v_H 是收集的氢气体积, mL; ρ 是测试样品的密度, g/cm³; A 是测试样品的表面积, cm²; t 是浸泡时间, h。

利用电化学工作站(Autolab PGSTAT128N)进行电化学测试, 研究不同状态合金的耐腐蚀行为, 电化学试样尺寸为 *d* 11.3 mm×5 mm, 采用三电极体系, 待测试样与铜线连接后镶嵌于环氧树脂中, 打磨抛光后裸露出 1 cm² 的工作表面。合金样品作为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 石墨片为对电极。为确保测试电位的稳定性, 试样在 37 °C 的 SBF 中浸泡 1 h 后进行极化曲线及交流阻抗测试。极化曲线测试速率为 1 mV/s, 扫描范围从开路电位负 0.25 V 至开路电位正 0.45 V, 交流阻抗谱测试的频率范围为 1×10⁵~1×10⁻¹ Hz, 振幅为 5 mV。

2 结果与分析

2.1 显微组织

图 2 所示为不同固溶温度下合金的组织照片。由图 2(a)可以看出, 铸态合金呈现出等轴晶结构, 晶粒

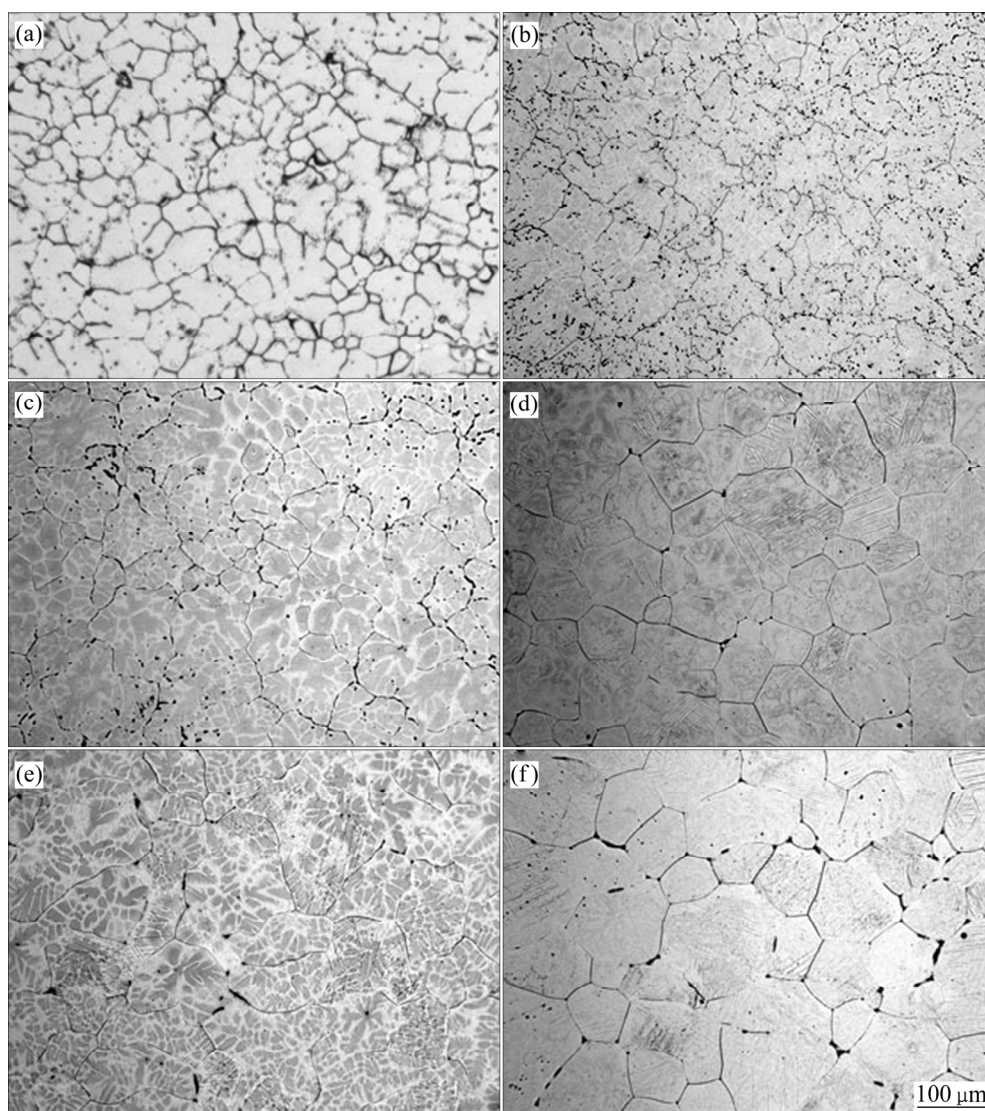


图2 不同固溶温度下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的显微组织

Fig. 2 Microstructures of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloy at different solution temperatures: (a) As-cast; (b) 460 °C; (c) 470 °C; (d) 480 °C; (e) 490 °C; (f) 500 °C

尺寸大约为 25 μm , 合金由灰色的 $\alpha\text{-Mg}$ 基体、黑色的网状第二相及晶粒内部黑色的点状第二相组成。固溶温度为 460 °C 时, 如图 2(b) 所示, 合金晶粒尺寸变大, 网状线变细并呈现出非连续状态, 黑色颗粒状第二相变小并增多。固溶过程中, 部分第二相的溶解导致网状线变细, 同时, 远离三叉晶界处, 原始细条状的第二相溶解消失而导致网状结构呈现出非连续的状态。铸态合金中较大的颗粒状第二相以及小晶粒晶界处的第二相没有完全溶解而导致了合金基体中黑色颗粒状的第二相增多。固溶温度升高到 480 °C 时, 晶粒尺寸随着温度的升高而逐渐变大, 大部分原始第二相消失, 三叉晶界处部分没有溶解的第二相以颗粒状的形式存在于晶界处。固溶温度升高到 500 °C 时, 晶粒

尺寸变化趋于缓慢, 晶界处出现了少量较大尺寸的过烧氧化物, 该现象与固溶温度过高而引起的过热有关。

铸态与固溶处理后合金的 TEM 像及其对应的选区电子衍射(SAED)如图 3 所示。图 3(a)所示为铸态合金的 TEM 像, 可以看出, 在灰色的 $\alpha\text{-Mg}$ 基体上分布着鱼骨状的共晶相, 经 SAED 标定(见图 3(b)), 鱼骨状第二相为面心立方结构, 与 Mg_3Gd 的(331)、(422)及(1 $\bar{1}$ 1)晶面间距具有较好的对应关系, 属于 $[\bar{2}13]$ 晶带轴, 其晶格常数 $a=0.728\text{ nm}$, 小于标准 Mg_3Gd 的晶格常数 $a=0.7324\text{ nm}$, 晶格常数的差别与 HE 等^[23]的研究具有相似性, 被认为是 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相, 晶格常数的变化被认为是一定量的 Zn 原子取代了 Mg_3Gd 相中的 Mg 原子所致。图 3(c)所示为固溶温度为 460 °C 时

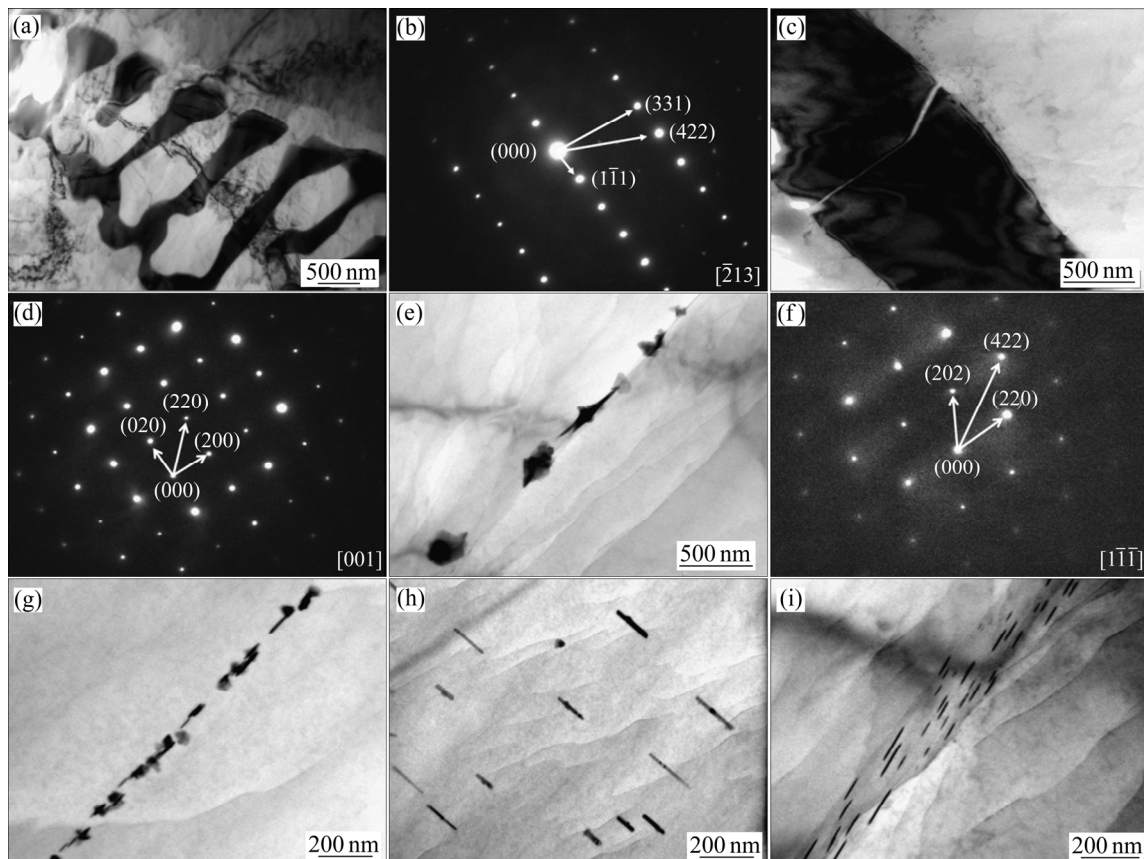


图 3 不同状态下 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的 TEM 像及 SAED 像

Fig. 3 TEM bright-field images((a), (c), (e), (g), (h), (i)) and corresponding SAED patterns((b), (d), (f)) of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloys at different conditions: (a), (b) As-cast; (c), (d) 460 °C; (e), (f), (g), (h) 480 °C; (i) 490 °C

Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的 TEM 像, 从图中能够看出, 合金中第二相的尺寸较大, 主要由于固溶温度较低, 导致合金元素固溶到基体中较少所致, 图 3(c)中第二相对应的 SAED 如图 3(d)所示, 该第二相的晶体结构与图 3(a)中第二相相同, 为面心立方结构, 与 Mg_3Gd 的 (020)、(200)及(220)晶面间距具有较好的对应关系, 属于[001]晶带轴, 其晶格常数 $a=0.724$ nm, 也被确定为 $(Mg, Zn)_3Gd$ 相。固溶温度升高到 480 °C 时, 从图 3(e)中能够看出, 第二相为颗粒状分布, TEM 像所对应的 SAED 如图 3(f)所示, 同样与 Mg_3Gd 相具有相似性, 衍射斑点与(202)、(220)及(422)晶面具有较好的对应关系, 属于 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 晶带轴, 晶面常数为 0.721 nm, 被确定为 $(Mg, Zn)_3Gd$ 相。固溶处理后合金中 $(Mg, Zn)_3Gd$ 相的晶格常数小于铸态合金中 $(Mg, Zn)_3Gd$ 相的晶格常数, 是固溶过程中有更多的 Zn 取代了 Mg_3Gd 相中的 Mg 所致^[24]。图 3(g)~(h)所示为固溶温度为 480 °C 时 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金不同位置的 TEM 明场像, 可以看出, 第二相主要以细小的颗粒状及长

条状的形式存在。图 3(i)所示为固溶处理温度为 490 °C 时的 TEM 明场像, 从图中能够看出, 没有溶解的第二相同样以细小的长条状形式存在, 尺寸明显变小。

图 4 所示为固溶温度为 480 °C 时合金中颗粒状第二相区域的 TEM 像, 通过图 4(a)能够发现, 在 α -Mg 基体上弥散分布着颗粒状的第二相, 这些不同形状的第二相尺寸都小于 50 nm。图 4(b)所示为图 4(a)中 A 区域的放大像, 图 4(c)所示为图 4(b)中 B 区域的高分辨(HRTEM)像, 对图 4(c)中基体 C 区域和第二相 D 区域进行傅里叶变换(FFT), 选取区域及 FFT 像如图 4(d)~(g)所示, 图 4(e)所示为图 4(d)的 FFT 像, 对图 4(e)的标定表明, C 区域为 α -Mg, 衍射斑点所对应的晶面分别为 $(1\bar{1}1)_\alpha$ 、 $(\bar{1}00)_\alpha$ 和 $(0\bar{1}1)_\alpha$, 属于 $[011]_\alpha$ 晶带轴。图 4(g)是图 4(f)的 FFT 像, 对图 4(g)的标定表明, D 区域的颗粒状第二相是具有六方结构的 $(Mg, Zn)_3Gd$ 相^[25], 单胞参数 $a=0.64$ nm, $c=0.52$ nm, 计算的 d 值分别为 0.379 nm、0.272 nm 和 0.235 nm, 各 d 值对应的晶面分别为 $(01\bar{1})_g$ 、 $(111)_g$ 和 $(102)_g$, 属于

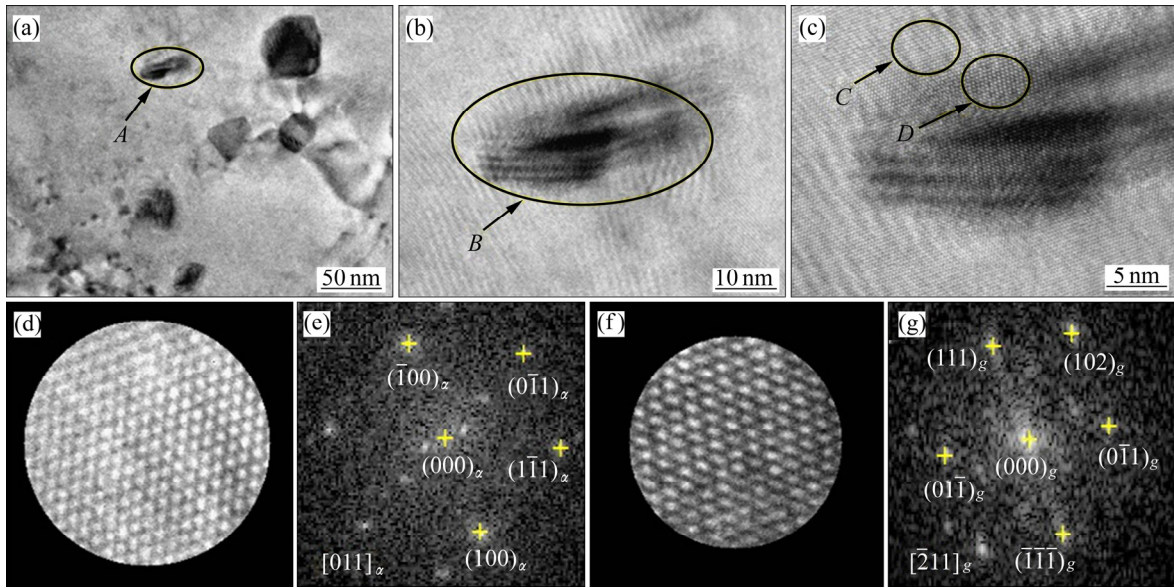


图4 固溶温度为480 °C时 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金的TEM像及SAED像

Fig. 4 TEM images and SAED images of solution-treated Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd alloy at 480 °C: (a), (b) BF TEM image; (c) HRTEM image; (d) HRTEM image of zone C; (e) FFT image of (d); (f) HRTEM image of zone D; (g) FFT image of (f)

$[\bar{2}11]_g$ 晶带轴。从HRTEM像和FFT像可以看出，基体 α -Mg 与 $(Mg, Zn)_3Gd$ 两相之间存在有 $(\bar{1}00)_\alpha // (111)_g$ 和 $[011]_\alpha // [\bar{2}11]_g$ 的位向关系。另外，根据两相界面晶格点阵错配度计算公式： $\delta=2(X_A-X_B)/(X_A+X_B)$ ， X_A 和 X_B 分别为 $(\bar{1}00)_\alpha$ 与 $(111)_g$ 所对应的晶面间距， $d(\bar{1}00)_\alpha=0.277$ nm， $d(111)_g=0.272$ nm，两相界面晶格的错配度 $\delta_1=1.82\%$ 。当两相界面晶格错配度 δ 小于5%时，两相共格界面畸变较小，能够形成共格或半共格界面关系^[26]。由于 $d(\bar{1}00)_\alpha$ 与 $d(111)_g$ 之间的错配度 δ 小于5%，所以这两相界面具有共格界面关系。

2.2 不同状态下合金的体外腐蚀性能

图5所示为不同状态的合金在 SBF 中浸泡 1 h 后的极化曲线与交流阻抗谱。图 5(a)所示为极化曲线，从图中能够看出，不同状态下合金的极化曲线具有相似性，在阳极区均存在一个水平台阶，说明在腐蚀过程中发生了钝化现象^[27]。表2是通过极化曲线拟合的自腐蚀电位(ϕ_{Corr})、自腐蚀电流密度(J_{Corr})及腐蚀速率(v_i)，通过图 5(a)和表 1 能够看出，固溶处理温度为460~500 °C时，合金的 ϕ_{Corr} 先向正方向移动，然后再向负方向移动， J_{Corr} 和 v_i 先减少后增大。当固溶处理温度为480 °C时，合金的 ϕ_{Corr} 、 J_{Corr} 及 v_i 分别为-1.48 V、4.0428 $\mu A/cm^2$ 及 0.1828 mm/a，耐腐蚀性能最好。

铸态条件下，由于合金中存在较多的 $(Mg, Zn)_3Gd$ 相，该相在合金腐蚀过程中充当阴极，较多的阴极容易加速周围 α -Mg 基体的溶解，导致 J_{Corr} 及 v_i 较大。

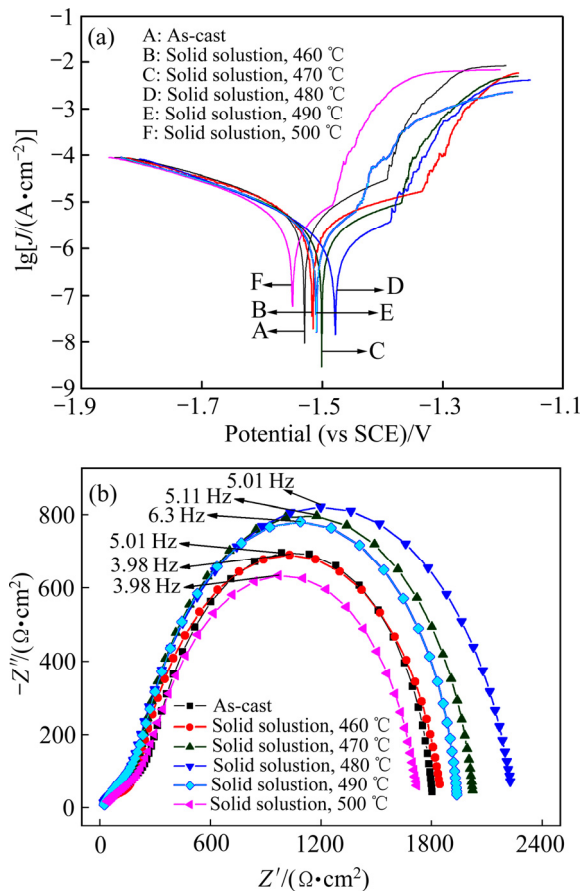


图5 铸态及固溶处理后的合金在 SBF 中浸泡 1 h 后的极化曲线和交流阻抗

Fig. 5 Polarization curves (a) and Nyquist plots (b) of as-cast and solution-treated alloys immersed in SBF for 1 h

表 1 铸态及固溶处理后合金的自腐蚀电位, 自腐蚀电流密度和腐蚀速率

Table 1 φ_{Corr} , J_{Corr} and v_i of as-cast and solution-treated alloys derived from the polarization curves

Condition	φ_{Corr} (vs SCE)/V	$J_{\text{Corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$v_i/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
As-cast	-1.5300	7.6861	0.3434
460 °C	-1.5190	5.8735	0.2649
470 °C	-1.5010	4.9194	0.2219
480 °C	-1.4800	4.0428	0.1828
490 °C	-1.5047	5.6618	0.2554
500 °C	-1.5490	8.2674	0.3695

固溶处理后, 合金中第二相减少, 合金元素逐渐固溶到合金基体中, 溶入的合金元素导致合金基体电位的升高, 减少了第二相与基体的电位差, 降低发生电化学腐蚀的动力。同时, 也减少了作为阴极相的量, 降低了合金的 J_{Corr} , 提高了合金的耐腐蚀性^[28]。固溶处理温度高于 480 °C 时, 合金晶粒尺寸变大, 相应的晶界变大, 作为能量较高的晶界处容易受到 SBF 的侵蚀, 腐蚀更加容易从晶界处开始, 晶粒越大, 晶界处与内部的能量差越大, 越容易导致腐蚀的进行^[29], 因此, 当固溶处理温度过高时, 会导致合金耐腐蚀性能降低。从图 5(a)和表 2 能够看出, 固溶处理温度适当的条件下, 合金的耐腐蚀性能具有明显的提高。

图 5(b)所示为合金在 SBF 中浸泡 1 h 后的交流阻抗谱。从图中能够看出, 随固溶处理温度的增加, 容抗弧的半径呈现出先增加后减小的趋势, 容抗弧直径的大小与腐蚀过程中电荷的转移电阻有关, 容抗弧半径越大, 对应的电荷转移电阻越大, 即大的容抗弧对应着低的腐蚀速率, 较强的耐腐蚀性能^[30]。从图 5(b)能够看出, 合金耐腐蚀性能的强弱与电化学极化曲线测试结果具有对应的关系。

图 6 所示为合金在 SBF 中浸泡 120 h 的 v_w 和 v_H 。由图 6 能够看出, 铸态合金的 v_w 和 v_H 分别为 0.845 mm/a 和 0.824 mm/a, 与文献[15]中合金的腐蚀速率相近, 表现出较好的耐腐蚀性。固溶处理后, 合金的腐蚀速率随固溶温度的升高先减小后增大, 固溶温度在 480 °C 时, 合金的腐蚀速率最小, 腐蚀速率的变化规律与电化学极化曲线及交流阻抗的测试结果具有相似性。相同条件下, $v_w > v_H$ 主要由下面原因导致: 1) 析出的一定量氢气溶于合金样品中, 导致 v_H 计算变小; 2) 部分第二相颗粒在腐蚀过程中脱落, 或者部分第二相颗粒在清除腐蚀产物的过程中随表面腐蚀产物而清除, 导致在计算的 v_w 变大^[21]。

图 7 所示为合金在 SBF 中浸泡 120 h 后清洗表面

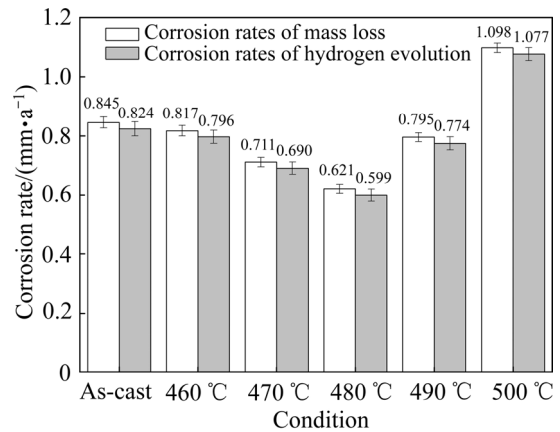


图 6 铸态及固溶处理后合金在 SBF 中浸泡 120 h 的腐蚀速率

Fig. 6 Corrosion rates for as-cast and solution-treated alloys measured by mass loss and hydrogen evolution after immersed for 120 h

腐蚀产物后的 SEM 像。由图 7(a)可以看出, 铸态合金腐蚀后的表面由网状的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相连接, 网状内部有一定数量的微小腐蚀孔洞, 整体的腐蚀形貌较为均匀。该合金中, 作为阴极的网状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相有阻止腐蚀扩展作用, 腐蚀主要发生在各个网状内。由于网状内部存在一定量微小的点状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相, 点状 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相在腐蚀过程中一般作为阴极而使其附近作为阳极的 $\alpha\text{-Mg}$ 优先腐蚀, 腐蚀到一定程度后, 点状的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相会脱离基体, 从而在合金基体中会形成小的腐蚀孔。

图 7(b)~(f)所示为固溶处理后的腐蚀形貌, 从图中可以看出, 合金腐蚀后表面主要由浅的蜂窝状结构组成, 呈现出类均匀腐蚀现象。合金经过固溶处理后, $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相中的合金元素溶入基体中, 溶入的合金元素会增大基体的腐蚀电位, 降低合金的腐蚀速率。同时, 在原 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相位置附近, 固溶处理后, 合金元素的含量随原 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相距离的增加而呈现出逐渐递减, 对应的腐蚀电位也会呈现逐渐降低, 由于铸态合金的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相呈现出网状分布, 所以在固溶处理后原网状内部合金元素含量最低, 自腐蚀电位相对较低, 从网状中心到网状边缘会出现微电偶腐蚀, 从内部到边缘腐蚀逐渐减轻, 呈现出浅的蜂窝结构。对于图 7(e)~(f), 腐蚀表面出现了一定量的点蚀, 该现象能够与图 1(e)~(f)相对应, 主要是在 490~500 °C 时, 出现了过热现象, 合金基体中出现了较大尺寸的过烧氧化物, 该过烧氧化物作为阴极, 与周围 $\alpha\text{-Mg}$ 基体呈现出较强的电偶腐蚀, 腐蚀后导致过烧氧化物的脱落, 进而呈现出少量的微小孔洞。

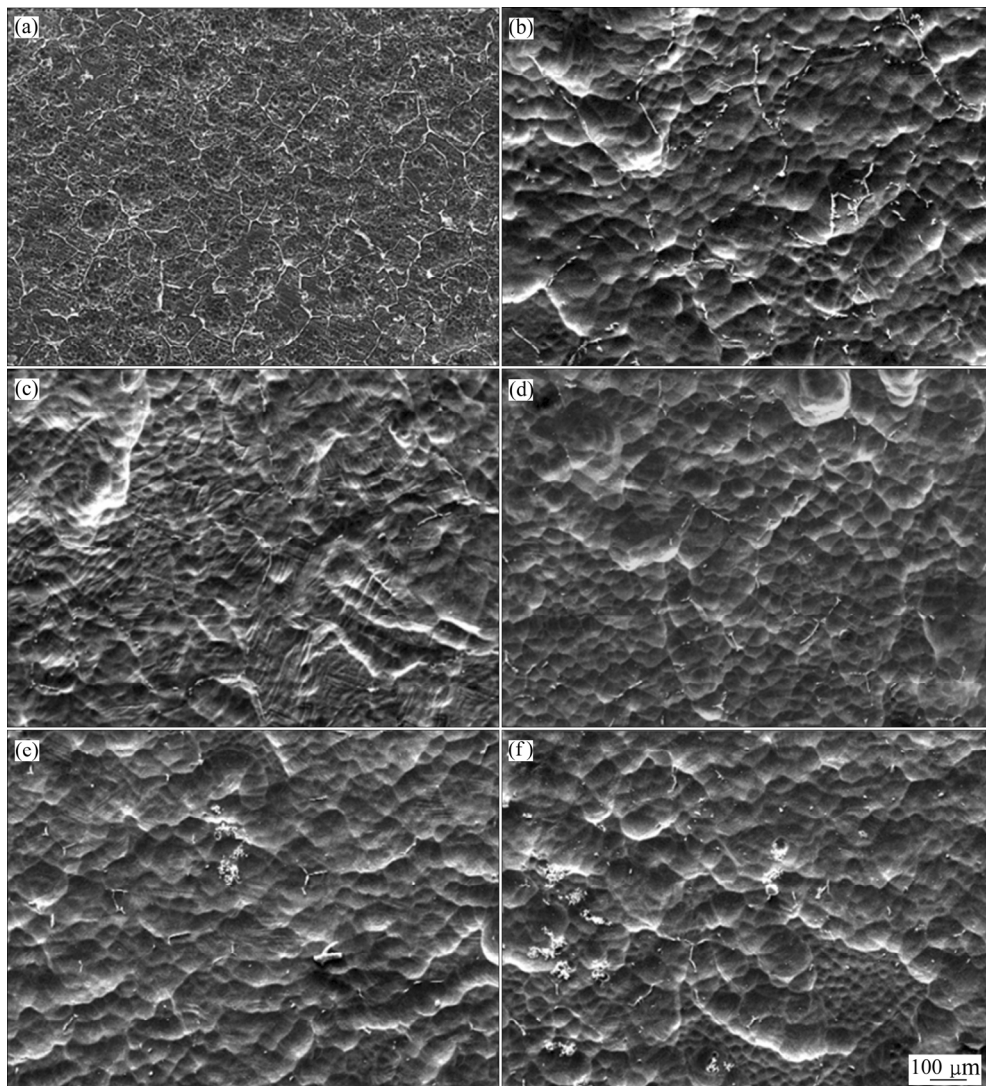


图7 铸态及固溶处理后合金浸泡120 h后腐蚀层的SEM像

Fig. 7 SEM images showing corroded samples after immersion for 120 h and corrosion product removal: (a) As-cast; (b) 460 °C; (c) 470 °C; (d) 480 °C; (e) 490 °C; (f) 500 °C

图8(a)和(b)分别为合金在120 h内,每隔8 h的 v_w 和 v_H ,从图中能够看出,腐蚀速率呈现出随浸泡时间的增加,先减小后增大,再减小。固溶处理后,不同时间段合金腐蚀速率的变化规律具有相似性。浸泡的前8 h内,整个合金表面暴露于SBF中,合金表面快速的生成了疏松的 $Mg(OH)_2$ 腐蚀层,合金腐蚀速率较高,随着浸泡时间的增加,在8~16 h的浸泡过程中,随合金表面 $Mg(OH)_2$ 腐蚀层的逐渐增厚,合金与SBF的反应变得困难,合金的腐蚀速率开始下降。在16~24 h的浸泡过程中,随着浸泡时间的继续增加,生成的气体导致增厚的 $Mg(OH)_2$ 腐蚀层开裂,增大合金表面与SBF的接触面积,腐蚀速率开始增大。当浸泡时间增加到24 h后,随着反应的进行,增加的腐蚀产物

使合金表面再次被完全覆盖,腐蚀速率开始随浸泡时间的增加而降低,浸泡时间大于88 h后,腐蚀产物在SBF中的溶解与生成达到了动态的平衡,腐蚀层的厚度开始稳定,腐蚀速率趋于稳定^[31]。

对于铸态合金,第二相呈现出网状结构,开始阶段,作为阳极的 α -Mg基体优先腐蚀,形成 $Mg(OH)_2$ 腐蚀产物,作为网状线的第二相位置,能够作为气体产物的逸出处,随着时间增加,增厚的腐蚀产物阻止合金表面与SBF接触的能力不断增强,腐蚀速率不断下降。当浸泡时间增加到32 h后,气体的逸出导致腐蚀层破裂,腐蚀速率开始增大,当浸泡时间增加到48 h后,由于腐蚀产物再次覆盖,腐蚀速率开始下降,当浸泡时间达到96 h后,腐蚀产物的生成与溶解达到动态平衡,腐蚀速率趋于稳定。

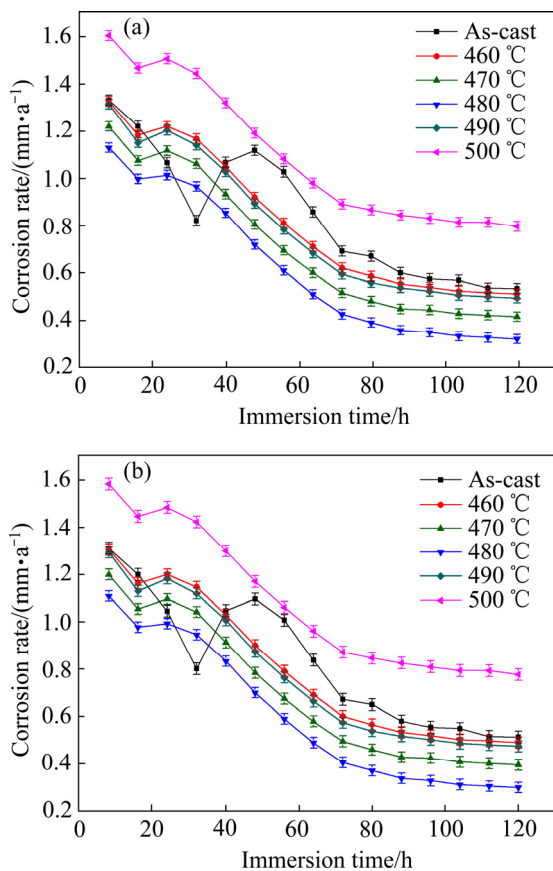


图8 铸态及固溶处理后的合金在 SBF 中每隔 8 h 的质量损失腐蚀速率及析氢腐蚀速率

Fig. 8 Corrosion rates for alloy measured by mass loss and hydrogen evolution every 8 h: (a) Corrosion rates of mass loss; (b) Corrosion rates of hydrogen evolution

3 结论

1) 铸态 Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd 合金中, 析出相 (Mg, Zn)₃Gd 在合金基体中呈网状分布。固溶处理温度在 460~500 °C 时, 合金晶粒尺寸随着温度的升高而逐渐变大。固溶处理温度为 480 °C 时, 没有完全固溶的 (Mg, Zn)₃Gd 相主要以颗粒状和长条状的形式存在, 部分第二相颗粒与 α -Mg 基体具有共格关系。

2) 固溶处理温度在 460~500 °C 时, 随着温度的升高, φ_{Corr} 先正移再负移, J_{Corr} 、 v_i 及交流阻抗弧半径先增大后减小, 合金的耐腐蚀性能先增强后减弱。 v_w 和 v_H 的变化规律与电化学测试结果具有相似性。固溶处理温度为 480 °C 时, 相对于铸态合金, 其耐腐蚀性能有较大的提高, 腐蚀形式为类均匀腐蚀模式, 较低的腐蚀速率及均匀的腐蚀模式与合金元素溶入 α -Mg 基体有关。

3) 在 120 h 的浸泡实验中, 随浸泡时间的增加, 合金的腐蚀速率呈现出先减小, 后增大, 最后逐渐减小并趋于稳定的过程。

REFERENCES

- [1] 陶学伟, 王章忠, 章晓波, 巴志新, 董强胜. Gd 离子注入对固溶态 Mg-Nd-Sr-Zr 合金生物腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(11): 2319-2325.
TAO Xue-wei, WANG Zhang-zhong, ZHANG Xiao-bo, BA Zhi-xin, DONG Qiang-sheng. Effect of Gd ion implantation on biocorrosion behavior of solution treated Mg-Nd-Sr-Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(11): 2319-2325.
- [2] 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.
- [3] LI J, TAN L, WAN P, YU X, YANG K. Study on microstructure and properties of extruded Mg-2Nd-0.2Zn alloy as potential biodegradable implant material[J]. Materials Science and Engineering C, 2015, 49: 422-429.
- [4] 袁广银, 章晓波, 牛佳林, 陶海荣, 陈道运, 何耀华, 蒋 垚, 丁文江. 新型可降解生物医用镁合金 JDBM 的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2476-2488.
YUAN Guang-yin, ZHANG Xiao-bo, NIU Jia-lin, TAO Hai-rong, CHEN Dao-yun, HE Yao-hua, JIANG Yao, DING Wen-jiang. Research progress of new type of degradable biomedical magnesium alloys JDBM[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2476-2488.
- [5] YANG L, HUANG Y, FEYERABEND F, WILLUMEIT R, MENDIS C, KAINER K U, HORT N. Microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg-Dy-Gd-Zr alloys for medical applications[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(10): 8499-8508.
- [6] BROOKS E K, DER S, EHRENSBERGER M T. Corrosion and mechanical performance of AZ91 exposed to simulated inflammatory conditions[J]. Materials Science & Engineering C, 2016, 60: 427-436.
- [7] ZHANG B, HOU Y, WANG X, WANG Y, GENG L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions[J]. Materials Science and Engineering C, 2011,

- 31: 1667-1673.
- [8] ZHANG E, YANG L. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Zn-Mn-Ca alloy for biomedical application[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, 497: 111-118.
- [9] 王鲁宁, 孟瑶, 刘丽君, 董超芳, 岩雨. 可降解锌基生物材料的研究进展[J]. *金属学报*, 2017, 53(10): 1317-1322.
- WANG Lu-ning, MENG Yao, LIU Li-jun, DONG Chao-fang, YAN Yu. Research progress on biodegradable zinc-based biomaterials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(10): 1317-1322.
- [10] GU X, ZHENG Y, CHENG Y, ZHONG S, XI T. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys[J]. *Biomaterials*, 2009, 30: 484-498.
- [11] 袁广银, 牛佳林. 可降解医用镁合金在骨修复应用中的研究进展[J]. *金属学报*, 2017, 53(10): 1169-1180.
- YUAN Guang-yin, NIU Jia-lin. Research progress of biodegradable magnesium alloys for orthopedic applications[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(10): 1169-1180.
- [12] HOU X, CAO Z, ZHAO L, WANG L, WU Y, WANG L. Microstructure, texture and mechanical properties of a hot rolled Mg-6.5Gd-1.3Nd-0.7Y-0.3Zn alloy[J]. *Materials and Design*, 2012, 37: 776-781.
- [13] HUANG S, WANG J, HOU F, HUANG X, PAN F. Effect of Gd and Y contents on the microstructural evolution of long period stacking ordered phase and the corresponding mechanical properties in Mg-Gd-Y-Zn-Mn alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 612: 363-370.
- [14] FEYERABEND F, FISCHER J, HOLTZ J, WITTE F, WILLUMEIT R, DRÜCKER H, VOGT C, HORT N. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6: 1834-1842.
- [15] ZHANG X, BA Z, WANG Q, WU Y, WANG Z, WANG Q. Uniform corrosion behavior of GZ51K alloy with long period stacking ordered structure for biomedical application[J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 1-5.
- [16] ZHANG X, WU Y, XUE Y, WANG Z, YANG L. Biocorrosion behavior and cytotoxicity of a Mg-Gd-Zn-Zr alloy with long period stacking ordered structure[J]. *Materials Letters*, 2012, 86: 42-45.
- [17] YANG L, HUANG Y, FEYERABEND F, WILLUMEIT R, MENDIS C, KAINER K U, HORT N. Microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg-Dy-Gd-Zr alloys for medical application[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(10): 8499-8508.
- [18] PARK B K, JUN J H, KIM M. Influence of Zn addition on aging response and corrosion resistance of Mg-Gd-Nd-Zr alloy[J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(5): 931-935.
- [19] LIU S J, YANG G Y, LUO S F, JIE W Q. Microstructure and mechanical properties of sand mold cast Mg-4.58Zn-2.6Gd-0.18Zr magnesium alloy after different heat treatments[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 644: 846-853.
- [20] 章晓波, 殷俏, 马青龙, 巴志新, 王章忠, 王强. 时效处理对挤压态 Mg-Gd-Nd-Sr-Zn-Zr 合金力学与腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(3): 526-534.
- ZHANG Xiao-bo, YIN Qiao, MA Qing-long, BA Zhi-xin, WANG Zhang-zhong, WANG Qiang. Effect of aging treatment on mechanical and corrosion properties of as-extruded Mg-Gd-Nd-Sr-Zn-Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(3): 526-534.
- [21] SHI Z M, LIU M, ATRENS A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 579-588.
- [22] ABIDIN N I Z, ATRENS A D, MARTIN D, ATRENS A. Corrosion of high purity Mg, Mg₂Zn_{0.2}Mn, ZE41 and AZ91 in Hank's solution at 37 °C[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 3542-3556.
- [23] HE Z, FU P, WU Y, PENG L, ZHANG Y, LI Z. High cycle fatigue behavior of as-cast Mg_{96.34}Gd_{2.5}Zn₁Zr_{0.16} alloy fabricated by semi-continuous casting[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 587: 72-78.
- [24] ZHANG J, ZHANG W, BIAN L, CHENG W, NIU X, XU C, WU S. Study of Mg-Gd-Zn-Zr alloys with long period stacking ordered structures[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2013, 585: 268-276.
- [25] 汤伊金, 章桢彦, 靳丽, 董杰, 丁文江. Mg-Gd系合金时效析出研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(1): 8-24.
- TANG Yi-jin, ZHANG Zhen-yuan, JIN Li, DONG Jie, DING Wen-jiang. Research progress on ageing precipitation of Mg-Gd alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(1): 8-24.
- [26] 黄孝瑛. 材料微观结构的电子显微学分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 484-486.
- HUANG Xiao-ying. The microstructure of materials and its electron microscopy analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 484-486.
- [27] XU C, ZHENG M Y, WU K, WANG E D, FAN G H, XU S W, KAMADO S, LIU X D, WANG G J, LÜ X Y, LI M J, LIU Y T. Effect of final rolling reduction on the microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr

- alloy sheets[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2013, 559: 232–240.
- [28] 章晓波, 袁光银, 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.
- [29] ZHANG X, BA Z, WANG Z, XUE Y. Microstructures and corrosion behavior of biodegradable Mg-6Gd-xZn-0.4Zr alloys with and without long period stacking ordered structure[J]. *Corrosion Science*, 2016, 105: 68–77.
- [30] GUI Z, KAN Z, LI Y. Mechanical and corrosion properties of Mg-Gd-Zn-Zr-Mn biodegradable alloy by hot extrusion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 222–230.
- [31] CAO F, SHI Z, SONG G, LIU M, MATTHEW S D, ATRENS A. Influence of hot rolling on the corrosion behavior of several Mg-X alloys[J]. *Corrosion Science*, 2015, 90: 176–191.

Effect of solution treatment on microstructure and corrosion resistance of biodegradable Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd magnesium alloy

YAO Huai^{1,2}, WEN Jiu-ba^{1,2}, XIONG Yi^{1,2}, HE Jun-guang^{1,2}, LIU Ya¹, LI Xiao-yan¹

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

2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals, Luoyang 471023, China)

Abstract: The effects of temperatures on microstructure of Mg-2.0Zn-0.5Zr-3.0Gd magnesium alloy were investigated by metallographic microscope (OM), scanning electronic microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM). The corrosion properties of magnesium alloy were studied by mass loss, hydrogen evolution and electrochemical tests in the simulated body fluid (SBF). The results show that the second phase (Mg, Zn)₃Gd is network distributed in the alloy matrix for the as-cast alloy. The grain size of alloy gradually increases with the increase of solid solution temperature at a temperature range of 460–500 °C. There is no dissolved (Mg, Zn)₃Gd phase present as a strip and particle form in alloy matrix when the temperature is 480 °C. While partially granular phase has coherent interface relationship with α -Mg matrix. The corrosion rate for the solid solution alloy decreases with the increase of the solid solution temperature, and then increases. The corrosion resistance of the alloy is better than that of the as-cast alloy when the solid solution temperature is 480 °C. In the immersion test of 120 h, the corrosion rate of alloys gradually reaches a steady state value in the last 24 h.

Key words: magnesium alloy; microstructure; biocorrosion property; electrochemical property

Foundation item: Project(17HASTIT026) supported by Technology Innovation Talents in Universities of the Henan Province, China; Project(16A430005) supported by Education Department of the Henan Province, China; Project(2015XTD006) supported by the Science and Technology Innovation Team of the Henan University of Science and Technology, China; Project(2017027) supported by the Henan University of Science and Technology College Students Training Plan, China

Received date: 2017-11-03; **Accepted date:** 2018-02-08

Corresponding author: WEN Jiu-ba; Tel: +86-379-64231846; E-mail: wenjiuba12@163.com

(编辑 王 超)