



脉冲磁场对镁铜合金组织、力学性能及生物腐蚀行为的影响

张 磊, 刘栩瑞, 黄 浩, 周 全

(南昌航空大学 航空制造工程学院, 南昌 330063)

摘 要: 在生物医用 Mg-0.6Cu 合金的凝固过程中施加脉冲磁场处理, 研究脉冲电压对合金凝固组织、力学性能及生物腐蚀行为的影响。结果表明: 随着放电电压的增加, 在合金凝固组织逐渐细化的同时, 第二相的数量也逐渐降低; 当脉冲电压为 300 V 时, 合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率均逐渐提高, 其较未处理合金分别提高了 49.4%、45.7% 和 114.3%; 试样在 37 °C 的 SBF 溶液中的析氢速率、腐蚀速率和自腐蚀电流密度均逐渐降低, 同时, 其自腐蚀电位也逐渐向正向移动, 这表明合金的耐腐蚀性能逐渐提高。

关键词: 脉冲磁场; Mg-0.6Cu 合金; 组织; 力学性能; 生物腐蚀行为

文章编号: 1004-0609(2019)-11-2540-09

中图分类号: TG146.22

文献标志码: A

作为一类可降解医用金属材料, 镁合金由于具有生物安全性高、生物力学相容性好以及来源丰富、价格低廉等优点, 备受人们关注, 极富应用前景^[1-3]。然而, 镁合金的标准电极电位较负, 表面极易腐蚀形成疏松多孔的氧化镁, 耐腐蚀性能较差, 这严重地限制了其在临床上的实际应用^[4]。作为人体必须的微量元素之一, 铜对于血液、中枢神经和免疫系统, 头发、皮肤和骨骼组织以及脑、肝和心等内脏的发育和功能都有重要影响。铜还具有长效抑制细菌生长的作用^[5-6]。大量研究结果表明, 铜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌等多种细菌均具有较好的杀灭作用^[7]。LIU 等^[8]设计并制备了 3 种成分可降解的 Mg-Cu 合金, 并对其力学性能、耐腐蚀性能、生物相容性及抗菌性能进行了研究。结果发现: 铸态 Mg-Cu 合金的力学性能在植入初期能够基本满足内植入材料的使用要求。Mg-Cu 合金除具有良好的细胞相容性和血液相容性外, 还表现出优异的抗细菌感染功能。然而, 铜在镁中的固溶度很小, 容易在 α -Mg 晶界处生成与基体有较大电位差的 Mg₂Cu 第二相^[9], 其可以作为电偶腐蚀阴极加速基体的腐蚀, 显著降低镁的耐蚀性。

近年来研究表明, 在合金的凝固过程施加脉冲磁场, 能够控制凝固过程, 有效细化合金凝固组织, 提高合金力学性能^[10-14]。脉冲磁场处理技术除了能够避

免对环境和合金本身的污染外, 还具有瞬时高能、多参数可调、设备简单及细化效果显著等优点, 具有极大的工业应用前景。杨院生等^[10]研究发现脉冲磁场对 AZ31、AZ80、AM60、AS31 和 Mg-Gd-Y-Zr 等镁合金均有显著的细化效果。施加脉冲磁场后, 初生相由粗大、发达的枝晶变为细小的蔷薇状, 溶质偏析显著降低。汪彬等^[11]在 Mg-Gd-Y-Zr 镁合金凝固过程中施加脉冲磁场, 发现脉冲磁场除了能够细化合金晶粒外, 还能够提高 Gd 元素和 Y 元素在晶粒内部的溶质含量, 使得晶界处第二相数量相应降低。本文作者课题组^[12]在 Mg-Zn-Y 合金的凝固过程施加脉冲磁场, 发现初生 α -Mg 相的显著细化, 其形貌由树枝晶状转变为蔷薇状和多边形形状共存, 第二相的形貌由粗大骨骼状转变为不连续网状和孤岛状共存, 其数量也显著降低, 合金的力学性能得到显著提高。研究还发现, 经脉冲磁场处理后, 合金元素在合金晶内的固溶度显著增加, Zn 元素和 Y 元素在晶内的溶质含量分别由 2.6% 和 0.5% 提高到 6.0% 和 1.0%。

虽然脉冲磁场对于合金凝固组织和力学性能的影响已经得到广泛研究, 但是对合金耐腐蚀性能的研究还鲜有文献报道。已有研究结果也表明, 在镁合金的凝固过程中施加脉冲磁场, 能够细化合金晶粒、降低第二相的数量以及增加晶内溶质元素含量, 这些均有

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51401102); 江西省自然科学基金资助项目(20181BAB206005)

收稿日期: 2018-10-22; **修订日期:** 2019-05-20

通信作者: 张 磊, 副教授, 博士; 电话: 13576062172; E-mail: LZhang@nchu.edu.cn

利于提高镁合金的耐腐蚀性能^[15]。因此, 本文作者在生物医用 Mg-0.6Cu(质量分数, %)合金的凝固过程施加脉冲磁场, 主要研究了脉冲电压对合金组织演变、力学性能以及生物腐蚀行为的影响。

1 实验

Mg-0.6Cu(质量分数, %)合金采用高纯镁锭(99.99%, 质量分数)和高纯铜丝(99.99%, 质量分数), 按照名义成分分配好后在坩埚电阻炉中熔炼, 采用混合气体(99%CO₂+1%SF₆(体积分数))进行气体保护。

脉冲磁场处理试验采用自制的脉冲磁场发生装置, 其具体设备参数见参考文献[12]。待合金熔清后, 在 760 ℃保温 15 min, 然后将金属液浇注到已预热至 400 ℃的不锈钢坩埚后, 立即施加脉冲磁场处理, 直至合金凝固后取出。制备的铸锭尺寸均为 d 48 mm×80 mm。实验时脉冲频率固定为 10 Hz, 脉冲电压分别为 0、100、200 和 300 V。

在铸锭 1/2 高度的横截面的中心部位取样, 经研磨、抛光后, 采用 3%(体积分数)硝酸乙醇溶液进行化学腐蚀。采用 D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪测定合金的相组成。利用光学金相显微镜和 QUANTA 200 型环境扫描电镜(SEM)观察试样的显微组织, 用扫描电镜自带的 Inca-300 型能谱仪(EDS)对合金的成分进行分析。采用 Image-Pro Plus 6.0 软件统计第二相平均面积比。采用 Metalscan2500 光谱分析仪进行合金成分分析, 其结果如表 1 所列。室温拉伸试验在 E200D 型电子万能试验机上进行, 拉伸速率为 0.5 mm/min。每组 3 个平行试样取平均值。采用 SEM 观察拉伸断口形貌。

腐蚀浸泡试验试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm。试样经研磨、抛光后, 置于无水乙醇中超声清洗并吹干。腐蚀介质采用(37±0.5) ℃的 SBF 溶液^[16], 预先将溶液的 pH 值调控到 7.4±0.1。SBF 溶液每 24 h 更换 1 次。SBF 体积与试样的表面积之比为 60 mL/cm²。定时采用 pH 测试仪检测 SBF 溶液的 pH 值变化并记录。

表 1 Mg-Cu 合金的化学成分分析

Table 1 Chemical composition of Mg-Cu alloys used in this work (mass fraction, %).

Cu	Mg
0.61	Bal.

采用失重法测试合金的腐蚀速率, 每组 4 个平行试样取平均值。浸泡 5 d 后, 使用铬酸(200 g/L CrO₃+10 g/L AgNO₃)清洗试样表面腐蚀产物, 利用分析天平称量试样腐蚀浸泡前后质量。根据下式计算试样的质量损失腐蚀速率 P_w ^[17]:

$$P_w = 2.1\Delta m / (At) \quad (1)$$

式中: Δm 为损失质量, mg; A 为试样表面积, cm²; t 为浸泡时间, d。

采用 SEM 观察合金的腐蚀表面形貌。在 CHE660B 工作站上进行电化学腐蚀测试, 测试采用三电极系统, 即试样作为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂网为辅助电极, 工作介质为(37±0.5) ℃的 SBF 溶液, 扫描速率为 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 所示为经不同脉冲电压的脉冲磁场处理后 Mg-0.6Cu 合金的 XRD 谱。由图 1 可见, 施加脉冲磁场前后, Mg-0.6Cu 合金的相组成并未发生变化, 其均主要由初生 α -Mg 相和 Mg₂Cu 两相组成。

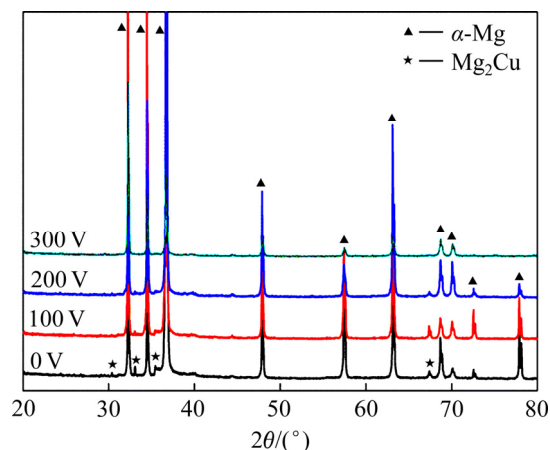


图 1 经不同脉冲电压的脉冲磁场处理后 Mg-0.6Cu 合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of pure Mg-0.6Cu alloys under different discharging voltages

图 2 所示为经 200 V 脉冲磁场处理后 Mg-0.6Cu 合金第二相的 SEM 像。由图 2 可见, 合金中的第二相主要呈现网络状和颗粒状两种形貌, 分别对其进行 EDS 分析, 其结果如表 2 所列。根据 EDS 分析结果可知, 两种形貌的第二相均主要由 Mg 和 Cu 两种元素组成, 结合 X 射线衍射图谱(见图 1)可知, 合金中的

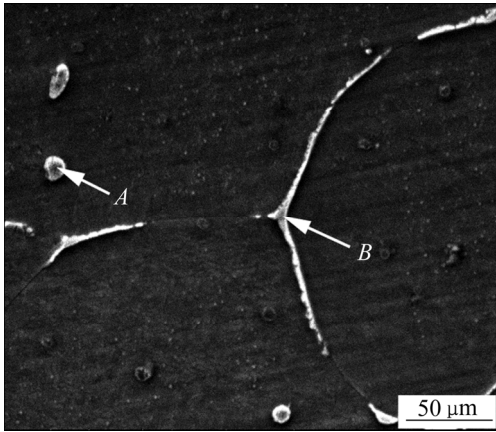


图2 经 200 V 脉冲磁场处理后 Mg-0.6Cu 合金的 SEM 像
Fig. 2 SEM image of Mg-0.6Cu alloy treated by 200 V PMF

表2 图2中各点的EDS分析结果

Table 2 EDS analysis of points marked in Fig. 2

Position	Chemical compositions, x/%	
	Mg	Cu
A	78.67	21.33
B	81.66	18.34

第二相为 Mg_2Cu 相。

图3所示为脉冲电压对 Mg-0.6Cu 合金凝固组织中初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相的影响。由图3(a)可见, 未处理时, 合金凝固组织中初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相较粗大, 其平均晶粒尺寸为 $520\text{ }\mu\text{m}$ 。随着脉冲电压的增加, 初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相逐渐细化。当脉冲电压增加到 300 V 时, 初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相的平均晶粒尺寸减小到 $190\text{ }\mu\text{m}$, 相比未处理合金降低了 63.5%。

图4所示为脉冲电压对 Mg-0.6Cu 合金凝固组织中第二相形貌的影响。由图4(a)可见, 无磁场处理时, 第二相主要呈连续网状沿初生 $\alpha\text{-Mg}$ 晶界分布。当脉冲电压为 100 V 时, 连续网状分布的第二相有断开的趋势。当脉冲电压增加到 200 V 时, 第二相演变为不连续网状、孤岛状和颗粒状共存。当脉冲电压继续增加到 300 V 时, 第二相退化为孤岛状和颗粒状共存, 其分布也变得更为均匀弥散。另外, 由图4还可以看出, 随着脉冲电压的增加, 第二相的数量逐渐减低。经统计分析, 无磁场处理时, 第二相的平均面积比为 12.4%。随着脉冲电压的增加, 第二相的平均面积比逐渐降低。当放电电压为 300 V 时, 第二相的平均面积比减小到 6.3%, 较无处理合金下降了 49.2%。

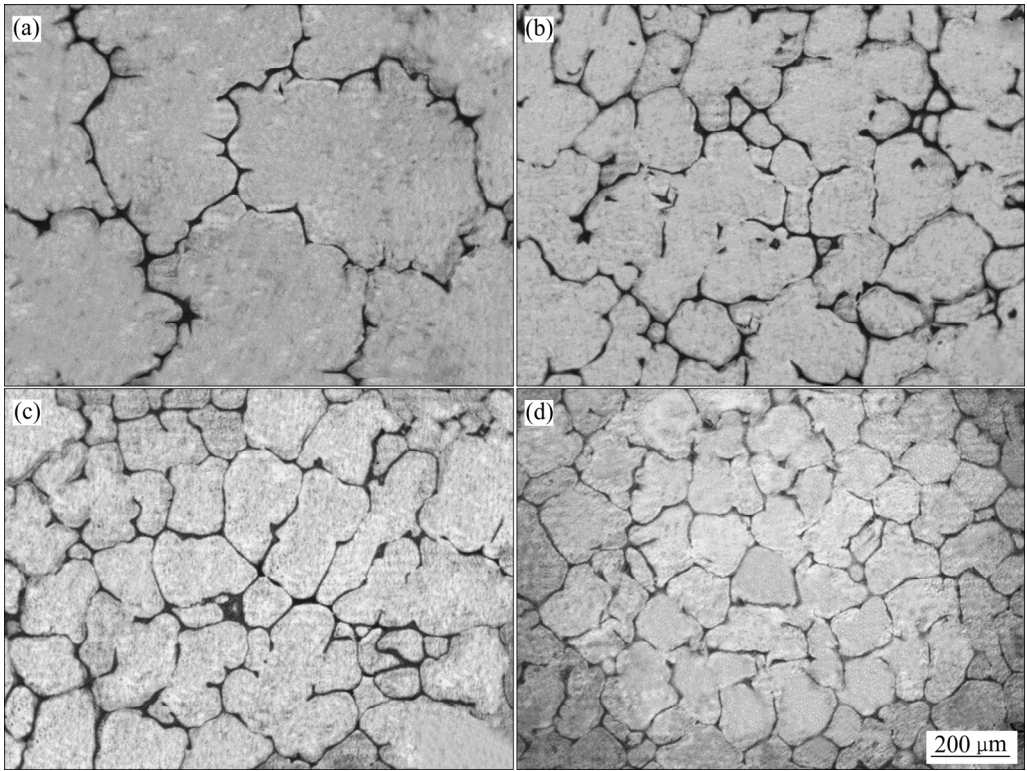


图3 不同脉冲电压时 Mg-0.6Cu 合金凝固组织中初生 $\alpha\text{-Mg}$ 相的形貌
Fig. 3 Morphologies of primary $\alpha\text{-Mg}$ phase in Mg-0.6Cu alloy under different discharging voltages: (a) 0 V; (b) 100 V; (c) 200 V; (d) 300 V

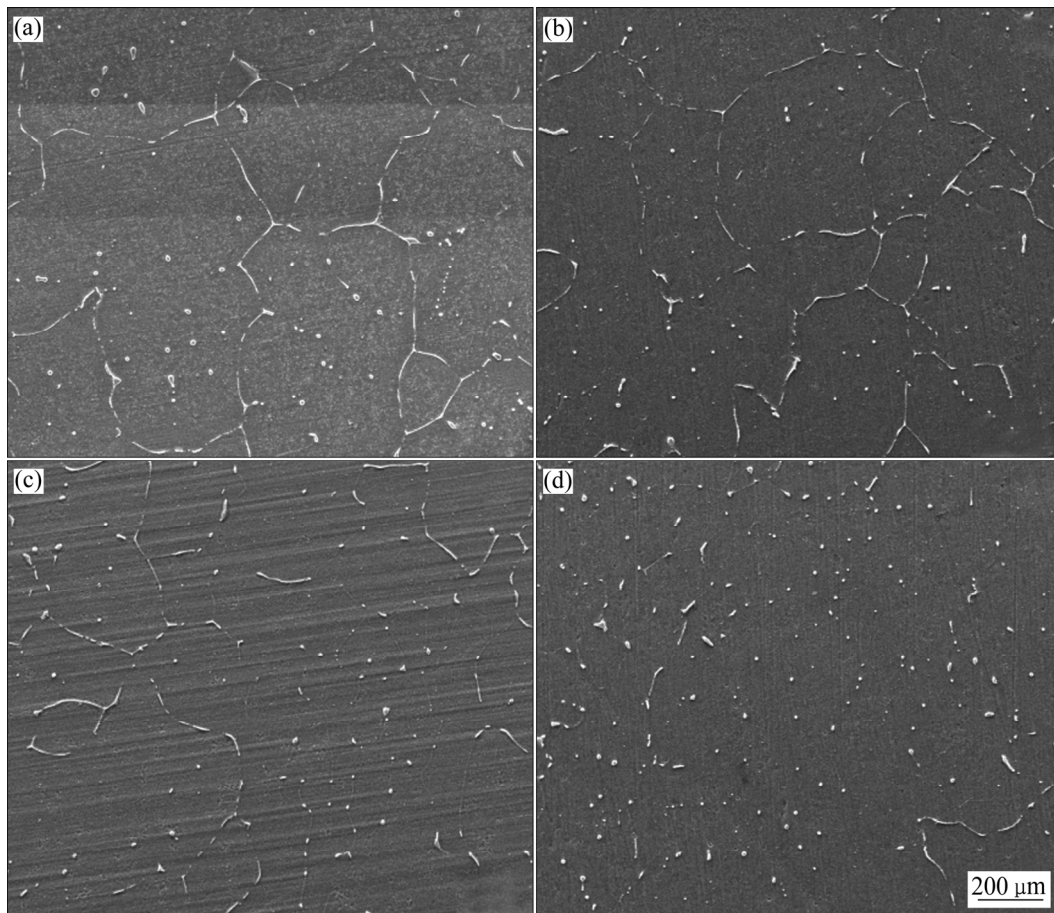


图 4 不同脉冲电压时 Mg-0.6Cu 合金凝固组织中 Mg₂Cu 相的形貌

Fig. 4 Morphologies of Mg₂Cu phase in Mg-0.6Cu alloy under different discharging voltages: (a) 0 V; (b) 100V; (c) 200 V; (d) 300 V

当脉冲磁场装置工作时, 脉冲电流通过螺线管线圈就会在合金熔体中产生一个快速变化的脉冲磁场 B , 该快速变化的磁场又会在熔体中感应出感生电流 J 。脉冲磁场 B 和感生电流 J 之间发生作用将会产生洛伦兹力 f 。因为是 f 一个体积力, 所以根据麦克斯韦方程可得

$$f = \frac{1}{\mu_0} \left[(B \nabla) B - \frac{1}{2} \nabla B^2 \right] \quad (2)$$

式中: μ_0 为真空磁导率; 矢性微分算子 ∇ 为哈密顿算子。

对式(2)进行体积分并结合高斯定理可得

$$\int f dv = \int \frac{B^2}{2\mu_0} (-n ds) + \int \frac{B^2}{\mu_0} b \cos \theta ds \quad (3)$$

式中: b 为磁场的单位矢量; n 为积分面积元的外法向单位矢量; θ 为矢量 b 和 n 的夹角。

由式(2)可见, f 包含两项: 第一项为垂直于试样侧表面的分力, 第二项为沿磁场方向的作用力。因为本研究所采用的试样为圆柱体, 并且 θ 角为 90° , 所以第二项分力可以忽略不计。由此可知, 脉冲磁场对合金熔体的作用力为第一项分力, 其方向沿圆柱体径向从试样表面指向试样中心。

电磁体力 f 在合金熔体中会产生磁压强 P , 其可表示为

$$P = \frac{B^2}{2\mu_0} \quad (4)$$

磁压强 P 会使得熔体沿径向收缩, 即产生箍缩效应^[16]。由于脉冲磁场 B 是快速变化的, 因此, 磁压强 P 也是剧烈变化的, 在其作用下, 合金熔体内将会产生强烈的电磁振荡。这种电磁振荡不仅影响了晶体的形核, 还会影响晶体的长大。首先, 由于型壁的激冷

作用,合金溶液浇入铸型后首先在型壁处形成大量的晶核。电磁振荡效应将促使型壁处形成的晶核快速脱落,并将其带入熔体的中心部位,增加熔体中心的晶核数量,提高形核率。其次,电磁振荡效应能够使得二次枝晶臂的颈缩部分发生折断,即产生枝晶破碎。这些枝晶碎片成为合金凝固新的晶核,显著提高形核率^[16-17]。再者,电磁振荡效应还使得铸型边缘的低温熔体和中心的高温熔体发生快速的热量交换,降低熔体内温度梯度,大大增加晶核的存活率。另外,在合金熔体中施加脉冲磁场还会产生焦耳热效应。在凝固过程中,由于焦耳热主要集中在枝晶尖端,而这些枝晶尖端非常细小,因此焦耳热很容易使其熔化,从而增加枝晶尖端曲率半径,降低枝晶的生长速度,最终使得枝晶发生球化^[10]。

在合金熔体中,溶质原子将会失去价电子成为带电离子了^[11]。未施加脉冲磁场时,这些带电离子热运动是随机和任意的。但在磁场的作用下,运动的带电离子会受到洛伦兹力的作用而沿磁力线方向做螺旋运动^[12],这使得溶质粒子对基体镁产生相对运动,增强了溶质元素在镁中的扩散,导致溶质元素在 α -Mg晶粒内固溶度的增加,从而显著降低第二相的数量。

2.2 力学性能

表3所列为不同脉冲电压下Mg-0.6Cu合金的室温拉伸性能。由表3可见,随着脉冲电压的增加,合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率均逐渐提高。当脉冲电压为300 V时,合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为121 MPa、169 MPa和4.5%,相比未处理合金提高了49.4%、45.7%和114.3%。

表3 Mg-0.6Cu合金室温拉伸性能

Table 3 Tensile properties of Mg-0.6Cu alloys tested at room temperature

Discharging voltage/V	Yield strength/MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation/%
0	81±1	116±5	2.1±0.2
100	99±2	138±3	3.2±0.2
200	116±2	156±3	3.9±0.1
300	121±1	169±2	4.5±0.2

施加脉冲磁场后,合金力学性能的提高可以主要归因于凝固组织的细化。合金材料的强度和晶粒尺寸的关系可以用的Hall-Petch公式表示:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (5)$$

式中: σ 为金属材料的强度; σ_0 与 k 为材料有关常数; d 为晶粒平均直径。

由式(5)可见,合金材料的强度将随晶粒的细化而提高。细化晶粒不仅能提高合金强度,还能提高其塑性。因为晶粒越细,则在同样的塑性变形量下,变形分散在更多的晶粒内而更趋于均匀,晶内和晶间的应力集中及引起的开裂倾向较小,因此,断裂前能够承受较大的塑性变形。

图5所示为施加脉冲磁场前后Mg-0.6Cu合金拉伸试样断口的SEM像。由图5(a)可见,未施加脉冲磁场时,合金的断口处可以观察到明显的解理台阶和解理面,呈典型的解理断裂特征。而在施加300 V脉冲磁场条件下,合金断口处的解理台阶和解理面基本消失,取而代之的是大量的撕裂棱,表现为典型的准解理断裂特征,如图5(b)所示。合金拉伸断口的断裂特征和拉伸实验数据相一致,在施加300 V脉冲磁场条件下,合金由解理断裂特征转变为准解理断裂特征,其塑性得到显著提高。

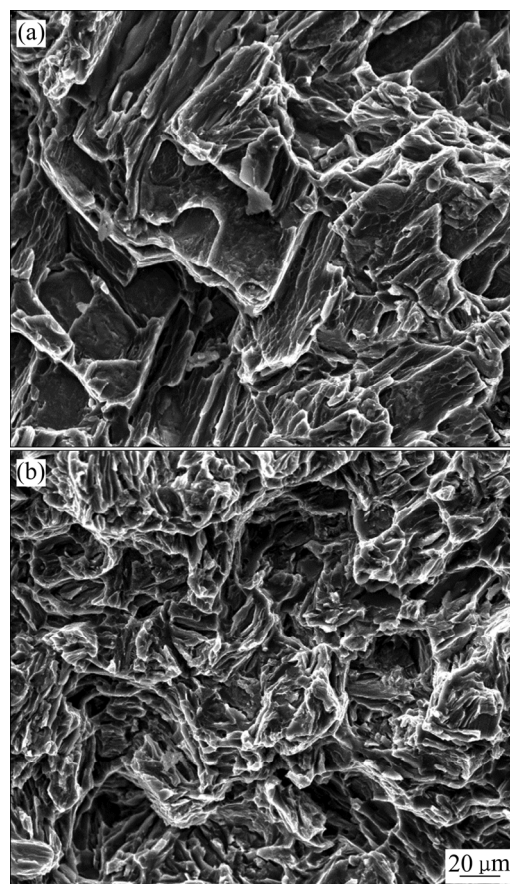


图5 Mg-0.6Cu合金室温拉伸试样的断口形貌

Fig. 5 Typical tensile fracture surface morphologies of Mg-0.6Cu alloy treated by PMF at 0 V(a) and 300 V(b)

2.3 耐腐蚀性能

图 6 所示为经不同脉冲电压的脉冲磁场处理后 Mg-0.6Cu 合金在 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 溶液中浸泡 120 h 内溶液 pH 值的变化。由图 6 可见, 所有浸泡试样的 SBF 溶液的 pH 值均呈现了相同的变化趋势。开始阶段, pH 值迅速增加, 当浸泡时间为 24 h 时, pH 值达到峰值, 然后缓慢下降; 当浸泡时间超过 72 h 后, pH 值逐渐趋于平稳。这是因为在浸泡实验的开始阶段, 试样表面与 SBF 溶液直接接触, 溶液中的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 等离子会与镁基体发生反应, 从而在试样表面生成大量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 造成溶液中 OH^- 的增多, 从而使得溶液的 pH 值迅速增加。随着浸泡时间的延长, 试样表面会生成羟基磷灰石等腐蚀产物, 这些腐蚀产物阻碍了试样表面与 SBF 溶液的直接接触, 从而使得 pH 值逐渐下降, 并趋于平稳。对比 4 条 pH 变化曲线可知, 在相同时间内, 浸泡脉冲磁场处理后试样的溶液的 pH 值均低于未处理试样, 且随着脉冲电压的增加, pH 值逐渐降低。由此可知, 施加脉冲磁场后, Mg-0.6Cu 合金的耐腐蚀性能显著提高, 且随着脉冲电压的增加, 合金的耐腐蚀性能逐渐提高。

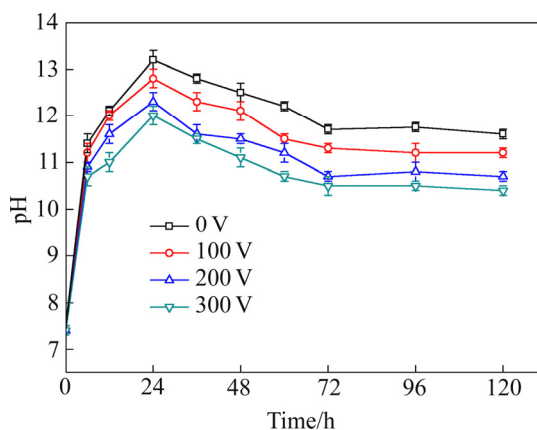


图 6 Mg-0.6Cu 合金在 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 溶液中浸泡 120 h 内溶液的 pH 值变化

Fig. 6 Change of pH value when Mg-0.6Cu alloy immersed in SBF solution at $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ for 120 h

图 7 所示为经不同脉冲电压的脉冲磁场处理后 Mg-0.6Cu 合金在 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 溶液中浸泡 120 h 后由质量损失结果计算的腐蚀速率。由图 7 可见, 无磁场处理时, 合金的腐蚀速率为 62.57 mm/a 。随着脉冲电压的增加, 合金的腐蚀速率逐渐降低。当放电电压为 300 V 时, 合金的腐蚀速率降低到 28.19 mm/a ,

较未处理合金下降了 54.9%, 表现出较好的耐腐蚀性能。

图 8 所示为经不同脉冲电压的脉冲磁场处理后 Mg-0.6Cu 合金在 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 溶液中浸泡 24 h 后去除腐蚀产物的表面形貌。由图 8(a)可见, 无磁场处理时, 合金腐蚀表面出现了大且深的腐蚀坑。随着脉冲电压的增加, 腐蚀坑的面积逐渐变小, 其深度也逐渐变浅, 表明合金的耐腐蚀性能得到逐步提高。

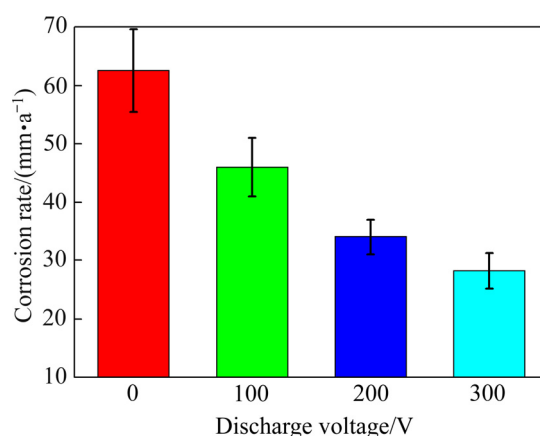


图 7 Mg-0.6Cu 合金在 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 溶液中浸泡 120 h 后由质量损失结果计算的腐蚀速率

Fig. 7 Corrosion rate evaluated from mass loss change rate of Mg-0.6Cu alloys immersed in SBF solution at $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ for 120 h

图 9 所示为经不同脉冲电压的脉冲磁场处理后 Mg-0.6Cu 合金在 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 溶液中测得的电化学极化曲线。根据极化曲线拟合得到的腐蚀电位(ϕ_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})在图 9 中也一并给出。由图 9 可见, 无磁场处理时, 合金的腐蚀电位最低(-1.571 V), 同时具有最大的腐蚀电流密度($263.4\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 表明其耐腐蚀性能最差。随着脉冲电压的增加, 合金的腐蚀电流密度逐渐降低, 腐蚀电位也逐渐向正向移动。当脉冲电压为 300 V 时, 合金具有最低的腐蚀电流密度($97.5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$)和最高的腐蚀电位(-1.523 V), 表现出最佳的耐腐蚀性能。上述电化学测试结果与腐蚀浸泡实验结果相一致。

在纯镁中添加 Cu 元素, 会在基体中析出 Mg_2Cu 相。由于 Mg_2Cu 相对于镁基体具有较高的腐蚀电位, 因此其会与镁基体形成原电池, 发生电偶腐蚀。而 Mg_2Cu 将作为腐蚀电偶的阴极加速镁基体的腐蚀。前边的凝固组织分析表明, 施加脉冲磁场后, 能够细化

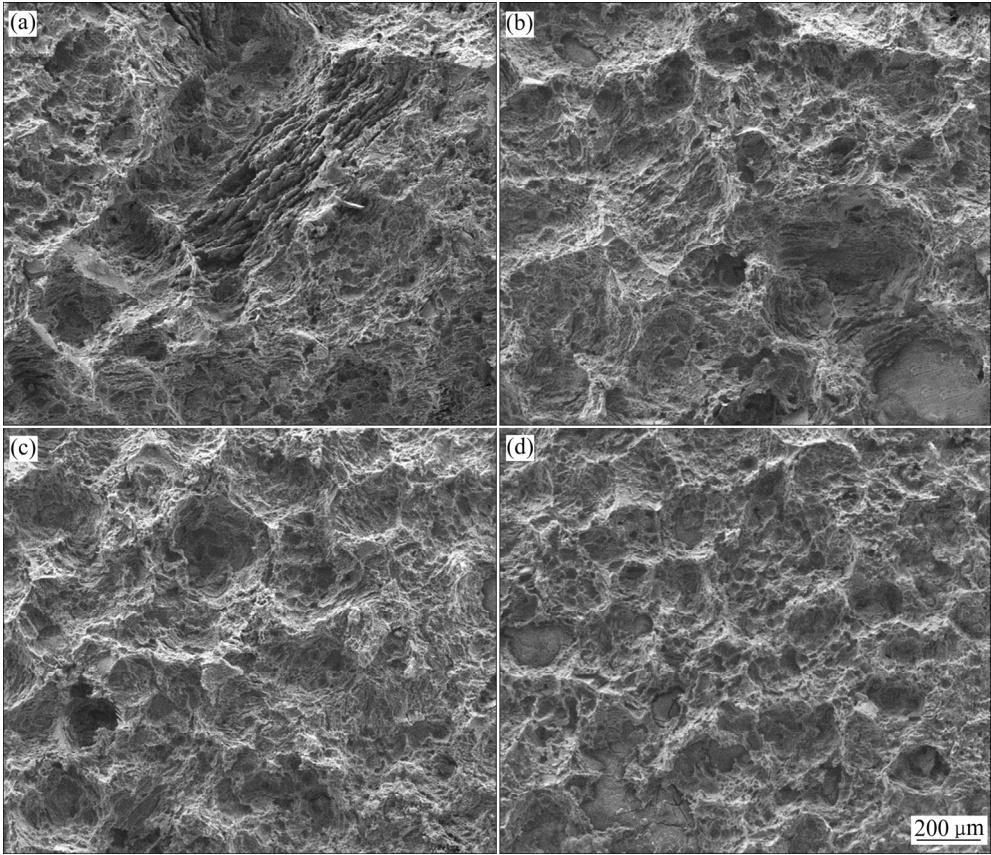


图 8 Mg-0.6Cu 合金在(37±0.5) °C 的 SBF 溶液中浸泡 24 h 后去除表面腐蚀产物的表面形貌

Fig. 8 Surface morphologies of Mg-0.6Cu alloys after removing corrosion products immersed in SBF at (37±0.5) °C for 24 h: (a) 0 V; (b) 100 V; (c) 200 V; (d) 300 V

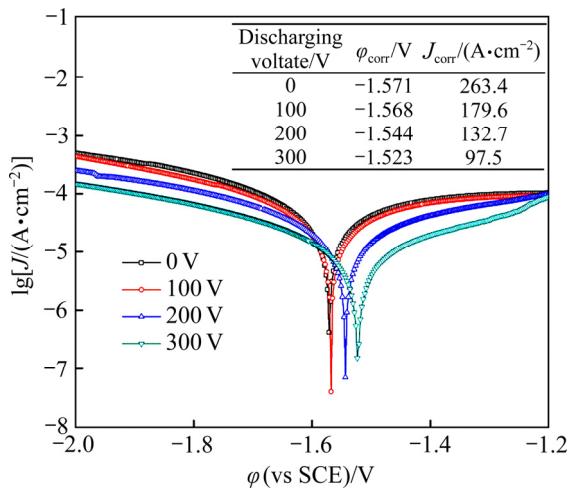


图 9 Mg-0.6Cu 合金在(37±0.5) °C 的 SBF 溶液中的电化学极化曲线

Fig. 9 Electrochemical polarization curves of Mg-0.6Cu alloys in SBF at (37±0.5) °C

Mg-0.6Cu 合金的晶粒和降低 Mg_2Cu 相的数量。一方面, 晶粒细化能够提高晶界的数量, 从而提高抗腐蚀

壁垒的数量^[15, 18]; 另一方面, Mg_2Cu 相数量的降低, 使得与镁基体形成腐蚀原电池的数量减少, 腐蚀电流密度降低, 因此, 在 Mg-0.6Cu 合金的凝固过程施加脉冲磁场处理能够提高合金的耐腐蚀性能。随着脉冲电压的增加, 合金晶粒尺寸逐渐减小的同时, 第二相的数量逐渐降低, 因此, 当脉冲电压为 300 V 时, 合金表现出最佳的耐腐蚀性能。

3 结论

- 1) 脉冲磁场处理能够显著细化 Mg-0.6Cu 合金的凝固组织。随放电电压的增加, 合金的晶粒尺寸逐渐减小, Mg_2Cu 相的形貌由连续网状逐渐退化为孤岛状和颗粒状共存, 其数量也逐渐降低。
- 2) 脉冲磁场处理可以显著提高 Mg-0.6Cu 合金的力学性能。随着放电电压的增加, 合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率均逐渐提高, 当脉冲电压为 300 V 时, 其分别为 121 MPa、169 MPa 和 4.5%, 相比未处

理合金提高了49.4%、45.7%和114.3%。

3) 腐蚀浸泡实验和电化学实验结果均表明,脉冲磁场处理能够提高Mg-0.6Cu合金在37℃的SBF溶液中的耐腐蚀性能。随着放电电压的增加,合金的析氢速率、腐蚀速率和自腐蚀电流密度均逐渐降低,同时,其自腐蚀电位也逐渐向正向移动,表明合金的耐腐蚀性能得到逐渐提高。

REFERENCES

- [1] WITTE F. The history of biodegradable magnesium implants: A review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1680–1692.
- [2] WITTE F, KAESE V, HAFERKAMP H, SWITER E, MERYER-LINDENBERG A, WIRTH C J, WINDHAGEN H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(17): 3557–3563.
- [3] ZHENG Y F, GU X N, WITTE F. Biodegradable metals[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2014, 77: 1–34.
- [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] WANG S, YANG C, REN L, SHEN M, YANG K. Study on antibacterial performance of Cu-bearing cobalt-based alloy[J]. *Materials Letters*, 2014, 129: 88–90.
- [6] HONG I T, KOO C H. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 393(1/2): 213–222.
- [7] REN L, YANG K, GUO L, CHAI H W. Preliminary study of anti-infective function of a copper-bearing stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2012, 32(5): 1204–1209.
- [8] LIU C, FU X K, PAN H B, WAN P, WANG L, TAN L L, WANG K H, ZHAO Y, YANG K, CHU P K. Biodegradable Mg-Cu alloys with enhanced osteogenesis, angiogenesis, and long-lasting antibacterial effects[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 27374.
- [9] 李爱文, 刘江文, 伍翠兰, 罗承萍, 焦东玲, 朱红梅. Cu 含量对铸造 Mg-3Zn-xCu-0.6Zr 镁合金时效析出行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(8): 1477–1494.
LI Ai-wen, LIU Jiang-wen, WU Cui-lan, LUO Cheng-ping, JIAO Dong-ling, ZHU Hong-mei. Effects of Cu addition on aging precipitation behavior of cast Mg-3Zn-xCu-0.6Zr magnesium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(8): 1477–1494.
- [10] 杨院生, 付俊伟, 罗天骄, 汪彬, 冯小辉, 童文辉, 李应举. 镁合金低压脉冲磁场晶粒细化[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2639–2649.
YANG Yuan-sheng, FU Jun-wei, LUO Tian-jiao, WANG Bin, FENG Xiao-hui, TONG Wen-hui, LI Ying-ju. Grain refinement of magnesium alloys under low-voltage pulsed magnetic field[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2639–2649.
- [11] 汪彬, 沈燕青, 朱天宇. 脉冲磁场对 Mg-Gd-Y-Zr 合金组织中溶质含量的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2012, 32(5): 407–409.
WANG Bin, SHEN Yan-qing, ZHU Tian-yu. Effect of the pulsed magnetic field on the solute content in Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy[J]. *Special-cast and Non-ferrous Alloys*, 2012, 32(5): 407–409.
- [12] ZHANG L, ZHOU W, HU P H, ZHOU Q. Microstructural characteristics and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloy containing icosahedral quasicrystals phase treated by pulsed magnetic field[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 868–874.
- [13] 腾跃飞, 李应举, 冯小辉, 杨院生. 脉冲磁场作用下矩形截面宽厚比对 K4169 高温合金晶粒细化的影响[J]. *金属学报*, 2015, 51(7): 844–852.
TENG Yue-fei, LI Ying-ju, FENG Xiao-hui, YANG Yuan-sheng. Effect of rectangle aspect ratio on grain refinement of superalloy K4169 under pulsed magnetic field[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(7): 844–852.
- [14] ZHANG L, LI W, YAO, QIU H. Effects of pulsed magnetic field on microstructures and morphology of the primary phase in semisolid A356 Al slurry[J]. *Materials Letters*, 2012, 66: 190–192.
- [15] CAO F F, DENG K K, NIE K B, KANG J W, NIU H Y. Microstructure and corrosion properties of Mg-4Zn-2Gd-0.5Ca alloy influenced by multidirectional forging[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770: 1208–1220.
- [16] GU X N, ZHENG W, CHENG Y, ZHENG Y F. A study on alkaline heat treated Mg-Ca alloy for the control of the biocorrosion rate[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(7): 2790–2799.

- [17] SHI Z M, ATRENS A. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 226–246.
- [18] ANTENS A, SONG G L, GAO F Y, SHI Z M, BOWEN P K. Advances in Mg corrosion and research suggestions[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2013, 1(3): 177–200.

Effects of pulsed magnetic field on microstructure, mechanical properties and bio-corrosion behavior of Mg-0.6Cu alloy

ZHANG Lei, LIU Xu-rui, HUANG Hao, ZHOU Quan

(School of Aeronautical Manufacture Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The pulsed magnetic field (PMF) has been imposed during solidification of biodegradable Mg-0.6Cu alloy. The effects of discharging voltage on the solidification microstructure, mechanical properties and bio-corrosion behavior of Mg-0.6Cu alloy were studied. The results show that the solidification microstructure of Mg-0.6Cu alloy is further refined with the increase of the discharging voltage. Moreover, the volume fraction of second phase in the alloy is reduced by PMF. The mechanical properties of Mg-0.6Cu alloy are enhanced. The yield strength, ultimate tensile strength and elongation of the alloy treated by PMF at discharging voltage of 300 V are increased by 49.4%, 45.7% and 114.3%, respectively, compared to those of the alloy untreated by PMF. The PMF treatment is beneficial to the bio-corrosion resistance improvement of Mg-0.6Cu alloy. With the increase of the discharging voltage, the hydrogen evolution rate, corrosion rate and corrosion current density of the alloys gradually decrease, and the corrosion potential of the alloys, meanwhile, gradually move towards positive direction.

Key words: pulsed magnetic field; Mg-0.6Cu alloy; microstructure; mechanical property; bio-corrosion behavior

Foundation item: Project(51401102) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (20181BAB206005) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China

Received date: 2018-10-22; **Accepted date:** 2019-05-20

Corresponding author: ZHANG Lei; Tel: +86-13576062172; E-mail: LZhang@nchu.edu.cn

(编辑 李艳红)