

MgO/Mg 生物复合材料的制备及其腐蚀行为

唐 炜¹, 雷 霆¹, 李年丰^{1,2}

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南大学 湘雅医院, 长沙 410008)

摘 要: 采用粉末冶金和热压烧结的方法制备以 MgO 陶瓷粉末(质量分数分别为 5%、10%和 20%)为增强相的 MgO/Mg 镁基生物复合材料, 并用 XRD 和 SEM 表征其显微组织结构。以纯镁金属作为对照样, 分别采用失重腐蚀、动电位极化扫描和电化学阻抗谱研究不同 MgO 含量的镁基复合材料在模拟体液(简称 SBF)中的腐蚀降解速率和腐蚀行为。结果表明: MgO/Mg 镁基复合材料与纯镁金属具有相同的腐蚀机制, MgO 在镁基体中的均匀、连续分布, 可以提高镁基复合材料整体的耐腐蚀性能, 其耐蚀性随着 MgO 含量的增加而改善, 20%MgO/Mg 复合材料表现出最好的耐腐蚀性能。

关键词: 镁基金属复合材料; 粉末冶金; 耐蚀性; 极化曲线; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG146.23

文献标志码: A

Fabrication and corrosion properties of MgO/Mg biocomposite materials

TANG Wei¹, LEI Ting¹, LI Nian-feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410008, China)

Abstract: The MgO/Mg biocomposite materials containing 5%, 10% and 20% (mass fraction) MgO as reinforcement phase were fabricated by powder metallurgy and hot press sintering process. Pure Mg specimen was made following the same procedure and used as control experiment. Their microstructures were characterized by XRD and SEM. The corrosion biodegradable properties of MgO/Mg biocomposite materials with different MgO contents were studied in the simulated body fluid (SBF) by weight loss test and electrochemical measurements including potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectra (EIS). The results show that the MgO/Mg composite materials share the same corrosion mechanism with pure Mg metal. The uniform and consecutive dispersion of MgO in Mg matrix plays an important role in the improvement of corrosion resistance of composite materials. The corrosion resistance increases with the increase of MgO addition. The MgO/Mg composite material with 20% MgO exhibits the best enhanced corrosion resistance.

Key words: Mg-based metal matrix composites; powder metallurgy; corrosion resistance; polarization curve; electrochemical impedance spectra

镁及镁合金具有密度低、比强度高、可加工性强和综合力学性能与动物骨骼相近等特点^[1]。同时, 镁是人体必需的宏量元素(每天摄入量为 420 mg), 是人体内 350 多种酶和人体骨骼的重要组成成分^[2]。因

此, 镁及其相关材料很有希望成为未来的骨骼组织的替代材料和胆管支架材料, 有极大的商业前景。

然而, 镁金属非常活泼(-2.37 V , vs SHE)^[3], 在人体内过快的腐蚀速率会导致其作为生物支架材料在

服役期间的力学性能过早地失效;同时,临床发现镁合金因腐蚀过快而产生的大量氢气引起手术皮下鼓泡^[4],贮存在皮下的气泡能阻隔体液与一些组织的接触^[5],不利于伤口的恢复。因此,腐蚀速度过快成为镁合金生物材料商业应用的发展瓶颈,改善和调控镁合金材料的腐蚀速度,使其在有效服役期仍能保持力学性能的完整性,是镁及镁合金作为骨修复材料,特别是承重骨替代材料能否应用于临床的关键。

提高镁合金耐蚀性能的常用方法很多,如降低合金中杂质元素含量^[6]、添加合金元素^[7-9]、热处理^[10]、热挤压^[11-12]以及表面处理^[13-14]等。近年来,镁基金属复合材料(Magnesium-based metal matrix composites, Mg-based MMC)作为生物材料的应用,表现出极大的潜力。WITTE 等^[15]等率先开展了将羟基磷灰石(HA)作为增强相加入 AZ91D 镁合金制备 HA/Mg 镁基复合材料的研究,结果显示该 HA-MMC 镁基复合物是一种满足细胞相容性的生物材料,同时具有可以调控的力学和耐蚀性能。王海波等^[16]和刘德宝等^[17]也分别研究了 HA/Mg 生物复合材料的制备及其腐蚀特性,结果显示通过调整 HA 的体积分数可以调控复合材料的力学性能和腐蚀速率。

本文作者选用纯镁为基体,以氧化镁(MgO)为增强相加入到镁基体中,采用粉末冶金和热压烧结的方法,精确控制 MgO 第二相的含量与分布,从材料的组织结构上进行有效调控,制备不同 MgO 含量的镁基复合材料。以模拟体液为腐蚀介质,采用失重法和电化学手段研究 MgO 的加入对镁基体在模拟体液中腐蚀行为的影响,为开发高强度、低模量、良好生物相容性的镁基金属复合材料(MMC),拓展其在生物材料领域的应用提供初步的科学依据和理论与实践基础。

1 实验

1.1 镁基金属复合材料(Mg-based MMC)的制备

用行星式球磨机将纯镁粉(纯度 99.5%)按一定的球磨工艺球磨,筛选出粒径小于 50 μm 的镁粉。往筛选出的纯镁粉中分别添加质量分数为 5%、10%和 20%的氧化镁粉后充分混料,制得的复合粉的成分如表 1 所列。将球磨好的混合粉末装入自制石墨模具中,用真空热压烧结方法在 25 MPa, 550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h 后随炉冷却制成圆柱锭,再线切割成 $d13.5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 试样。用相同的工艺制备纯镁试样作为参照(见表 1)。以上实验过程的装料、球磨、筛粉、混料和装模等过程都是在充满高纯氩气保护的手套箱中进行的。

表 1 试样编号与成分对照表

Table 1 Materials and their compositions

Sample No.	Material	w(Mg)%	w(MgO)%
①	Pure Mg	100	0
②	MMC	95	5
③	MMC	90	10
④	MMC	80	20

1.2 失重腐蚀

将每个试样依次用 800#至 2000#金相砂纸打磨后,用 0.3 μm 的刚玉抛光粉抛光后,分别在去离子水、丙酮、去离子水中超声清洁 10 min 后干燥称量,按照样品表面积与模拟体液的体积比为 1:20,浸入盛有模拟体液的磨口瓶中(模拟体液的组成为^[18]: NaCl 8.0 g/L, KCl 0.4 g/L, CaCl₂ 0.14 g/L, NaHCO₃ 0.35 g/L, D-C₆H₆O₆ 0.35 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.2 g/L, KH₂PO₄ 0.1 g/L 和 Na₂HPO₄·12H₂O 0.06 g/L。用 0.05 mol/L 稀 HCl 和(CH₂OH)₃CNH₂ 调节 pH 值为 7.2~7.4 之间),保持 (37 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 恒温,浸泡 5 d。每 24 h 更换新鲜 SBF 液。每 12 h 取出样品称量一次(取出样品后在 20%铬酸和 1%硝酸银溶液中室温浸泡 5 min,去除表面沉积的腐蚀产物,然后分别在丙酮和酒精中超声清洗 10 min,室温干燥后在 1/10000 的电子天平上称量)。重复以上步骤将每种样品进行 3 组平行试验。

样品的腐蚀速率 R_c 可用样品失去的质量来表征^[10],即:

$$R_c = \frac{\Delta m}{At} \quad (1)$$

式中: Δm 为腐蚀失去的质量; A 为样品的初始表面积; t 为浸泡时间。

1.3 电化学腐蚀测试

本研究使用 CHI660C 电化学工作站进行动电位极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)的测量,采用传统的三电极体系,铂电极为对极,饱和甘汞电极 SCE 为参比电极,样品为工作电极。进行电化学测试时,样品放入自制夹具中(见图 1),它是一圆柱形聚四氟乙烯密封套,其一面留有 1 cm^2 的圆形开口,保证样品面可以与腐蚀液直接接触;另一底面引出一铜导线,导线与样品可形成无电阻接触。全部电化学测试均在(37 $\pm$ 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 的模拟体液中进行,待开路电位值 E_{ocp} 达到相对稳定后,在开路电位的正负 200 mV 区间,以扫描速度 2 mV/s 做线性扫描获得塔菲尔曲线。电化学阻抗测试的频率范围为 100 kHz 到 0.001 Hz,激励信号为幅值 10 mV 的正弦波。

电子信号对各试样的腐蚀面进行形貌观察。

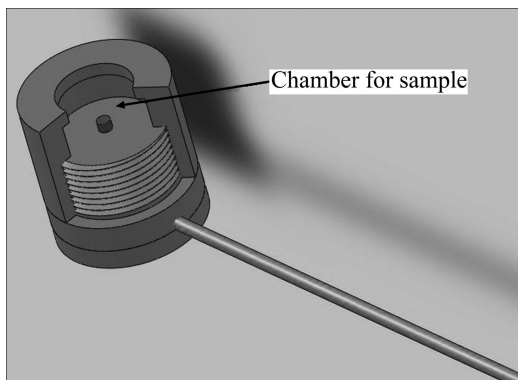


图1 电化学辅具

Fig.1 Electrochemical aiding tool

1.4 成份及形貌表征

采用 D/max 2550 型 X 射线衍射仪对各抛光试样进行定性定量分析, 其射线源为 Cu K_α 射线($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 管电压和管电流分别为 40 kW 和 250 mA, 扫描速率为 $8(^{\circ})/\text{min}$, 测定范围 2θ 为 $20^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 。

采用型号为 Nova nano SEM 230 的 SEM 背散射信号对各试样的抛光面进行形貌观察, 用 SEM 的二次

2 实验结果

2.1 MgO/Mg 复合材料的显微组织

图 2 所示为纯镁金属和 MgO 含量(质量分数)分别为 5%、10%和 20%的 MgO/Mg 复合材料的 SEM 背散射射像。从图 2 可以看出, 纯镁金属主要由连续完整的镁基相组成, MgO/Mg 复合材料主要由镁基相和氧化镁相组成, 并且组织致密, 没有明显的孔隙存在。图 3 所示为 10%MgO/Mg 复合材料的 SEM 像及对应区域的 EDS 能谱。图 3 可以看出, 浅色区域是纯镁颗粒, 均匀分布在镁颗粒间的黑色部分是 MgO 相, MgO 粉末主要分布包覆在镁基颗粒的周围, 并将镁基相分割成弥散的小单元。此外, 由图 2 可知, 随着 MgO 粉末体积分数的增加, MgO 粉末成较为均匀、连续的分佈, 对镁基颗粒的包覆越完整。

图 4 所示为样品的 XRD 谱。从图 4 可以看出, 各样品的衍射谱中只有 Mg 基相和 MgO 相, 没有杂相存在, 表明与 MgO 与 Mg 没有发生明显的反应, 仍保

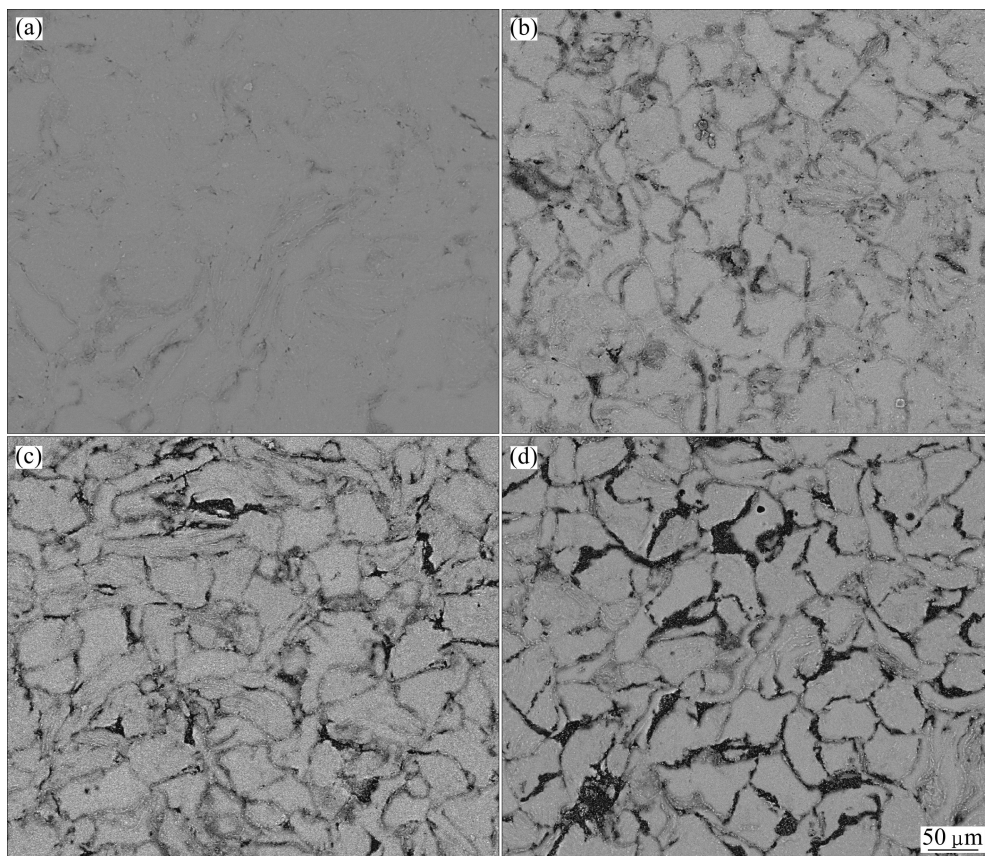


图2 各样品的 SEM 像背散射

Fig.2 EBSD morphologies of specimens: (a) Pure Mg; (b) 5%MgO/Mg; (c) 10%MgO/Mg; (d) 20%MgO/Mg

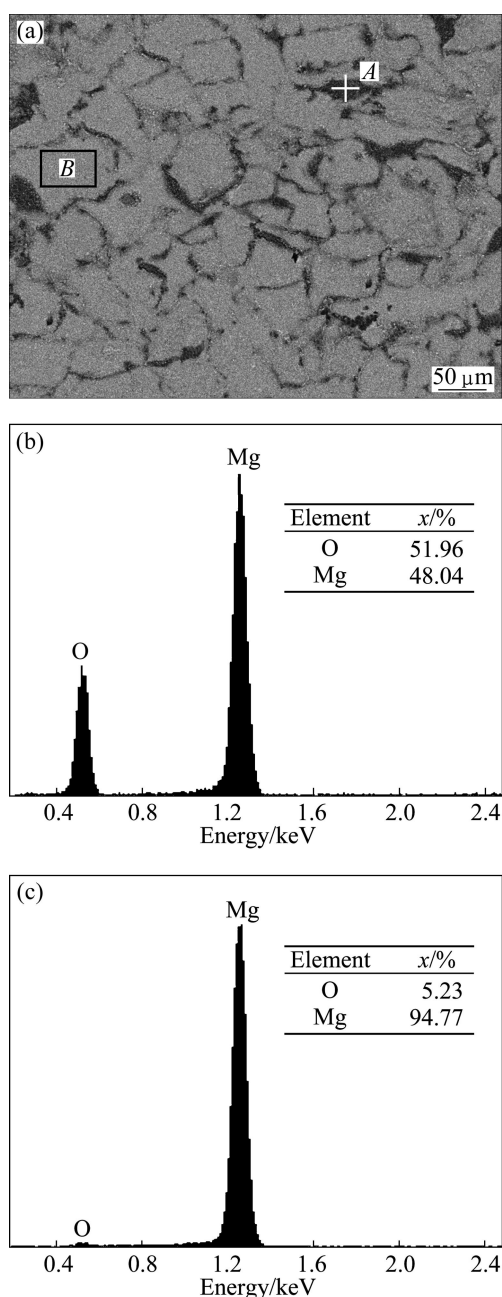


图 3 10%MgO/Mg 的 SEM 像及 EDS 能谱

Fig.3 SEM image of 10%MgO/Mg and EDS spectra: (a) SEM image; (b) EDS of area A; (c) EDS of area B

持各自的相态。此外,各样品中 Mg 基相的 4 条衍射谱峰的强度接近,而 MgO 的峰高则随着其含量增加而增大。X 射线衍射定量分析结果与表 1 中所列各成分含量一致,表明以 MgO 为增强相加入到镁基体中,用粉末冶金的方法能够制备第二相含量精确的镁基复合材料。

2.2 MgO/Mg 复合材料在模拟体液中的失重腐蚀

图 5 所示为纯镁金属和 MgO/Mg 复合材料样品在

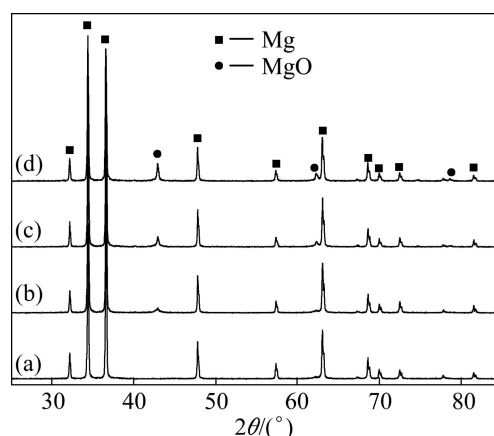


图 4 各样品的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of samples: (a) Pure Mg; (b) 5%MgO/Mg; (c) 10%MgO/Mg; (d) 20%MgO/Mg

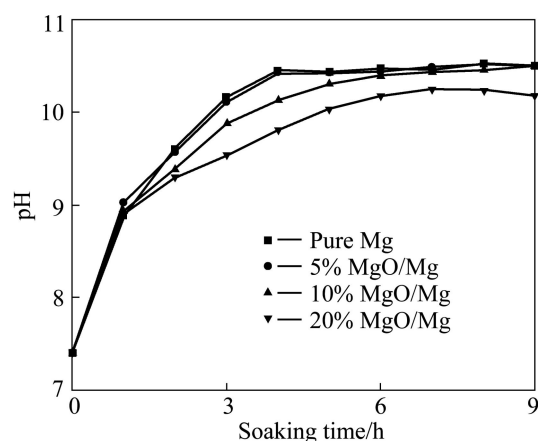


图 5 模拟体液的 pH 值随浸泡时间的变化

Fig.5 Changes of pH value of SBF with soaking time

模拟体液中浸泡时,溶液的 pH 值变化曲线。从图 5 可以看出,纯镁和 5%MgO/Mg 复合材料浸泡溶液的 pH 值增加最快,4 h 时 pH 值达到 10.5,继续浸泡,溶液的 pH 值趋向稳定。10%MgO/Mg 复合材料浸泡溶液的 pH 值在 4 h 时为 10.1,6 h 后 pH 值趋向稳定;相比之下,20%MgO/Mg 复合材料浸泡溶液的 pH 值上升缓慢,在 4h 时为 9.8,远小于纯镁浸泡溶液的 pH 值,说明复合材料中 MgO 含量的增加可以抑制腐蚀溶液的 pH 值增加。当 MgO 含量为 20%时,复合材料表现出最小的腐蚀速率。

实验观察发现,将纯镁金属和 MgO/Mg 复合材料样品放入模拟体液中后,各样品的表面很快就产生气泡并溢出,经 5 d 浸泡之后,纯镁金属样品完全碎化,说明纯镁样品的腐蚀速率最快,而不同 MgO 含量的镁基复合材料表现出不同的腐蚀速率。图 6 所示为纯

镁和 MgO 含量分别为 5%、10%和 20%的 MgO/Mg 复合材料样品在模拟体液中浸泡 5 d 的平均腐蚀速率。由图 6 可以看出,随着 MgO 颗粒含量的增加,复合材料的腐蚀速率明显降低,纯镁的腐蚀速率几乎是 20%MgO/Mg 复合材料的 1.5 倍,说明 MgO 的加入能够提高镁基复合材料整体的耐腐蚀能力。

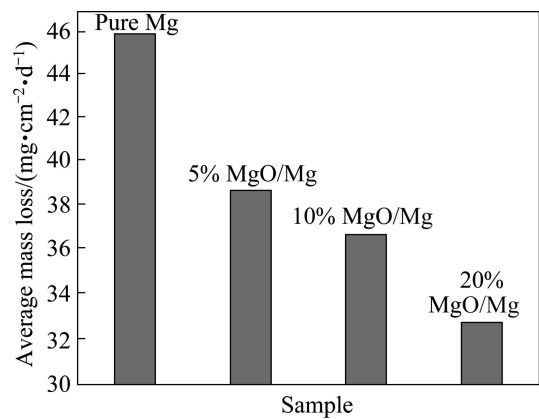


图 6 平均腐蚀速率
Fig.6 Average mass loss of samples

2.3 MgO/Mg 复合材料的电化学腐蚀

图 7 所示为 MgO/Mg 复合材料在模拟体液中的 Tafel 电化学极化曲线。通常,阴极极化曲线表示水还原产生的阴极氢气析出,阳极极化曲线表示金属镁的溶解^[19]。由图 7 可见, MgO/Mg 复合材料具有与纯镁金属相似的阳极极化行为,均发生活化溶解,表明复合材料在模拟体液中发生了腐蚀行为。但是各样品的阴极 Tafel 斜率的变化不大,说明 MgO 增强相对 Mg 基复合材料的阴极析氢反应影响较小。

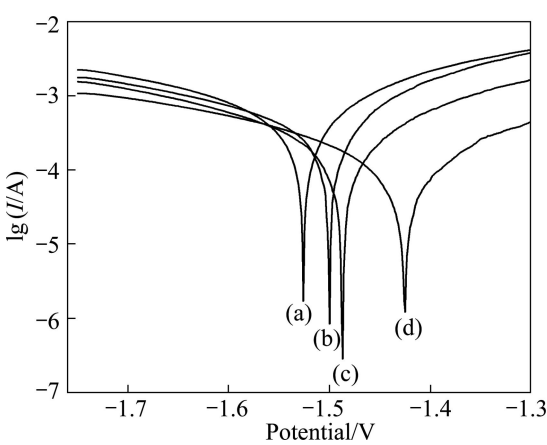


图 7 样品的动电位扫描曲线
Fig.7 TAFEL curve of samples: (a) Pure Mg; (b) 5%MgO/Mg; (c) 10%MgO/Mg; (d) 20%MgO/Mg

一般对于 Tafel 极化曲线而言,腐蚀电位越正,腐蚀电流密度越小,则材料的腐蚀速率越小,即材料的耐腐蚀能力越强。从图 7 可以看出, MgO/Mg 复合材料极化曲线的自腐蚀电位随着 MgO 含量的增加由纯镁金属的-1.526 V 减小至 20%MgO/Mg 复合材料的-1.425 V,存在约 100 mV 的正移,同时阳极极化曲线向低电流密度方向移动,腐蚀电流密度减小,说明增强相 MgO 的加入显著改善和提高了镁金属的耐腐蚀性能。由 Tafel 曲线斜率交点所对应的电流密度即可以计算出被测试样的电化学腐蚀速率。

表 2 所列为根据 Tafel 曲线计算的自腐蚀电位、自腐蚀电流和腐蚀速率。由表 2 可见,随着复合材料中 MgO 增强相含量的增加, MgO/Mg 复合材料表现良好的抗腐蚀性能,含 20%MgO 的复合材料的耐腐蚀性能最好,与失重腐蚀法测定的结果完全一致。

表 2 MgO/Mg 复合材料在模拟体液中的电化学腐蚀数据
Table 2 Chemical data of MgO/Mg biocomposite materials soaked in SBF

Sample	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	MPY/(mm·a ⁻¹)
Pure Mg	-1.526	549.2	12.35
5%MgO/Mg	-1.500	471.7	10.61
10%MgO/Mg	-1.487	231.9	5.21
20%MgO/Mg	-1.425	86.25	1.94

2.4 电化学阻抗的测量

图 8 所示为纯镁和 MgO/Mg 复合材料在自腐蚀电位下模拟体液中的电化学阻抗谱。由图 8 可知,纯镁和 MgO/Mg 复合材料的 EIS 阻抗谱具有相同的基本特征,与文献报道的镁金属在模拟体液中^[5]以及镁合金

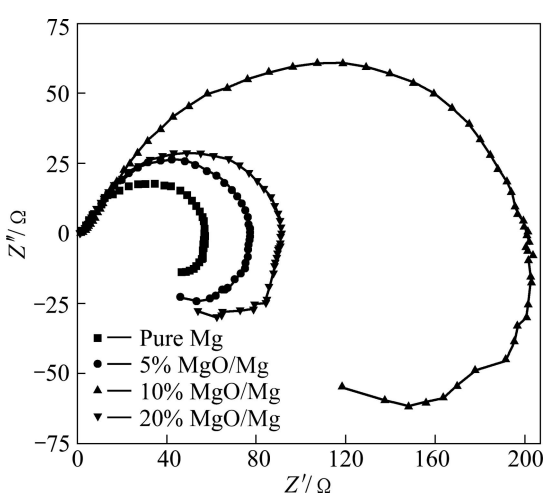


图 8 电化学阻抗谱 Nyquist 图
Fig.8 Nyquist plots for MMCs in SBF

在 NaCl 溶液中的阻抗谱相似^[20-21], 均由高频容抗弧和低频感抗弧组成, 说明电极系统存在两个时间常数, 纯镁金属和 MgO/Mg 复合材料具有相同的腐蚀机制。高频区的容抗弧来自双电层电容及镁金属腐蚀反应的电荷传递电阻的贡献, 因此, 高频容抗弧所代表的电极过程即电极/电解质溶液的界面处可以采用并联的一个电荷传递电阻 R_t 和一个双电层电容 C_{dl} (双层电容) 来建立模型^[22], 感抗弧的出现则与镁金属阳极溶解过程形成的表面膜和沉积物有关^[23]。MgO/Mg 复合材料具有较大的容抗弧直径, 由阻抗谱计算得知: 纯镁的电荷转移电阻 R_t 为 $56.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, MgO/Mg 复合材料的电荷转移电阻 R_t 随着 MgO 含量由 5% 和 10% 增加到 20% 时, 分别由 77.4 和 $91.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $201.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

在电极/溶液界面上, 交换电流密度 j_0 可按下述公式计算^[24]:

$$j_0 = [RT/(nF)]/R_t \quad (2)$$

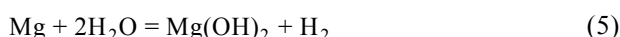
式中: n 为电极过程中的转移电荷数; F 为法拉第常数; R_t 为电荷转移电阻。式(2)表明电荷转移电阻 R_t 越大, 电极腐蚀速率越小^[24]。因此, R_t 可表示复合材料的耐腐蚀能力, 随着 MgO 增强相含量的增加, MgO/Mg 复合材料的电荷转移电阻 R_t 变大, 电极的腐蚀速率变小, 含 20% MgO 的 MgO/Mg 复合材料表现出最好的耐腐蚀性能。电化学阻抗研究的结果与失重法和极化曲线的结果完全一致。

3 讨论

镁的化学性质极为活泼, 其标准电极电位为 -2.37 V (vs SHE) ^[3], 从理论上讲, 镁及镁合金发生腐蚀的原因在于杂质及合金元素的引入, 与高活性的镁基体形成电偶, 产生电化学腐蚀反应。一般认为, 镁及镁合金的耐蚀性能与其微观组织结构有密切关系^[25]。MgO/Mg 镁基复合材料主要由作为金属主体的 Mg 基相以及第二相 MgO 组成, 镁基复合材料的腐蚀同镁金属和镁合金一样, 首先从主要成分为镁的基相开始^[25], 镁腐蚀的电化学阴、阳极反应式分别为式(3)和(4):



总的腐蚀反应方程式可以表述为



此外, 还可能伴随 MgO 相的溶解反应



因此, 在浸泡的初期, 镁基体腐蚀会产生 OH^- 而导致介质的 pH 值迅速上升, 腐蚀介质 pH 值的变化间接反映出镁金属的腐蚀行为。随着 Mg^{2+} 在介质中的积累, Mg^{2+} 与 OH^- 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 达到其过饱和度时, 便以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉积物析出; 随着腐蚀的不断进行, 腐蚀新产生的 Mg^{2+} 、 OH^- 与生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉积物所消耗的 Mg^{2+} 、 OH^- 将达成动态平衡, 从而使 pH 值的变化趋向稳定, 但并不意味镁金属的腐蚀速度减慢。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等腐蚀产物在样品表面的沉积析出和堆积, 对腐蚀介质的扩散通道造成堵塞, 可以在一定程度上物理遮挡样品表面与介质的接触, 使腐蚀阻力增大, 但由于腐蚀产物多为疏松状态, 存在较多缝隙和孔洞等缺陷, 且分布不均匀, 因而不能有效阻止介质离子和水分子穿透表面覆盖层到达基体, 腐蚀会随着浸泡时间的延长进一步发展, 因此试验发现, 块体纯镁金属经 5 d 浸泡之后, 完全碎化。

作为增强相加入到镁基复合材料中的 MgO 颗粒与基体元素相同, 因此与基体相有良好的亲合力。由 MgO/Mg 复合材料的 SEM 背散射像可知, MgO 相分布包覆在镁基相的周围, 将整体连续的镁基体分割成微米级弥散的小单元。由于 MgO 的高介电常数导致的不导电性, 难以与每个小单元的镁基相构成微电偶, 因此, MgO 在镁基相中均匀、连续的分布, 将有助于阻挡镁基相之间发生腐蚀反应的电荷转移, 对电子的传输构成屏障, 从而发挥对镁基相腐蚀的阻挡作用, 有效降低 MgO/Mg 复合材料的腐蚀速率。总之, MgO/Mg 复合材料表现出比纯镁金属改善的耐腐蚀性能。相对于其它 MgO 含量镁基复合物而言, 添加 20% MgO 的镁基复合材料的 MgO 呈较为均匀、连续的分布, 其阻抗谱也表明其电荷转移电阻 R_t 最大, 因此, 20% MgO/Mg 复合材料表现出最好的耐蚀性能。

4 结论

- 1) 采用粉末冶金和热压烧结的方法制备了第二相含量精确, 分布均匀的 MgO/Mg 镁基金属复合材料。
- 2) 模拟体液中的失重腐蚀、电化学极化曲线和交流阻抗分析结果表明, 相对于纯镁金属, MgO 在镁基体中的均匀、连续分布, 可以提高镁基金属复合材料整体的耐腐蚀性能。
- 3) MgO 含量影响镁基金属复合材料的腐蚀降解速率, 20% MgO/Mg 复合材料表现出最好的耐蚀性能。

REFERENCES

- [1] 黄晶晶, 杨柯. 镁合金的生物医用研究[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 67-69.
HUANG Jing-jing, YANG Ke. Research on magnesium alloys for bio-medical applications[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 67-69.
- [2] 窦光宇. 人体健康需要镁[J]. 金属世界, 2005(4): 43-44.
DOU Guang-yu. Human body health needs magnesium[J]. Metal World, 2005(4): 43-44.
- [3] JONES D A, JONES MACMILLA. Principles and prevention of corrosion[J]. Materials and Design, 1993, 14(3): 207-209.
- [4] MCBRIDE E D. Absorbable metal in bone surgery[J]. J Am Med Assoc, 1938, 111(27): 2464-2467.
- [5] 宋光铃, 宋诗哲. 镁在人体模拟液中的腐蚀行为[J]. 物理化学学报, 2006, 22(10): 1222-1226.
SONG Guang-ling, SONG Shi-zhe. Corrosion behaviour of pure magnesium in a simulated body fluid[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2006, 22(10): 1222-1226.
- [6] 陈先华, 王敬丰, 汤爱涛, 潘复生. 杂质元素对镁合金组织与性能的影响及其应对措施[J]. 材料导报, 2010, 24(2): 37-41.
CHEN Xian-hua, WANG Jing-fen, TANG Ai-tao, PAN Fu-sheng. Impurity effect on microstructure and properties of magnesium alloys and neutralizing methods[J]. Materials Review, 2010, 24(2): 37-41.
- [7] WITTE F, KAESE V, HAFERKAMP H, SWITZER E, MEYER-LINDENBERG A, WIRTH C J, WINDHAGEN H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response[J]. Biomaterials, 2005, 26: 3557-3563.
- [8] BOBBY K M, SINGH R K. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-contain magnesium alloys in modified-simulated body fluid [J]. Biomaterials, 2008, 29: 2306-2314.
- [9] ZHOU Xue-hua, HUANG Yuan-wei, WEI Zhong-ling, CHEN Qiu-rong, GAN Fu-xing. Improvement of corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by holmium addition[J]. Corrosion Science, 2006, 48: 4223-4233.
- [10] LIU Cheng-long, XIN Yun-chang, TANG Guo-yi, CHU P K. Influence of heat treatment on degradation behavior of bio-degradable die-cast AZ63 magnesium alloy in simulated body fluid[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 456: 350-357.
- [11] WANG H, ESTRIN Y, ZUBEROVA Z. Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories[J]. Materials Letters, 2008, 62: 2476-2479.
- [12] DENKENA B, LUCAS A. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials—Adjusted surface and subsurface properties by machining processes[J]. Annals of the CIRP, 2007, 56(1): 113-116.
- [13] SONG H W, SHAN D Y, HAN E H. High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 2135-2143.
- [14] LIU Cheng-long, XIN Yun-chang, TIAN Xiu-bo, CHU P K. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy treated by plasma immersion ion implantation and deposition in artificial physiological fluids[J]. Thin Solid Films, 2007, 516: 422-427.
- [15] WITTE F, FEYERABEND F, MAIER P, FISCHER J, STORMER M, BLAWERT C, DIETZEL W, HORT N. Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites[J]. Biomaterials, 2007, 28: 2163-2174.
- [16] 王海波, 孙青竹, 李星逸. Mg/HA 复合材料的制备及其性能[J]. 机械工程材料, 2008, 32(7): 31-33.
WANG Hai-bo, SUN Qing-zhu, LI Xing-yi. Preparation and properties of Mg/HA composites[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008, 32(7): 31-33.
- [17] 刘德宝, 陈民芳, 王晓伟. HA/Mg 生物复合材料的制备及其腐蚀特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(12): 2201-2205.
LIU De-bao, CHEN Min-fang, WANG Xiao-wei. Fabrication and corrosion biodegradable properties of the HA/Mg biocomposite[J]. Rare Materials and Engineering, 2008, 37(12): 2201-2205.
- [18] LI Zi-jian, GU Xu-nan, ZHENG Yu-feng. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone [J]. Biomaterials, 2008, 9: 1329-1344.
- [19] CHANG Jian-wei, GUO Xing-wu, FU Peng-huai, PENG Li-ming, DING Wen-jiang. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behavior of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt%) alloy[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 3160-3167.
- [20] 郝献超, 周婉秋, 郑志国. AZ31 镁合金在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为研究[J]. 沈阳师范大学学报: 自然科学版, 2004, 22(2): 117-121.
HAO Xian-chao, ZHOU Wan-qiu, ZHENG Zhi-guo. Study on electrochemical corrosion behaviors of AZ31 magnesium alloys in NaCl solution[J]. Journal of Shenyang Normal University: Natural Science, 2004, 22(2): 117-121.
- [21] CHRISTOPHER M A, BRETT, DIAS L, TRINDADE B, FISCHER R, MIES S. Characterisation by EIS of ternary Mg alloys synthesized by mechanical alloying[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 1752-1760.
- [22] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 46.
CHAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction of electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 46.
- [23] SONG G, ATRENS A, ST JOHN D, WU X, NAIRN J. the Anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions[J]. Corrosion Science, 1997, 39(10/11): 1981-2004.
- [24] UDHAYAN R, BHATT D P. On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques[J]. Journal of Power Sources, 1996, 63: 103-107.
- [25] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 88.
SONG Guang-ling. Mg-alloy corrosion and protection[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 88.

(编辑 何学锋)