

Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 生物镁合金的组织与性能

姚 怀^{1,2}, 熊 毅^{1,2}, 刘 亚¹, 李 欢¹, 师慧娜¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

(2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 在较高的熔炼温度 ($780\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下, 研究了 Gd 含量对铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 生物镁合金组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响。结果表明: Gd 含量在 0%~2.5% (质量分数) 时, 合金的晶粒尺寸随 Gd 含量的增加逐渐减小, 未含 Gd 合金主要由 α -Mg 和少量分散的微米级 Zr 颗粒组成, 而含 Gd 合金则主要由 α -Mg 和不同形貌的 (Mg, Zn)₃Gd 相组成。合金的力学性能随 Gd 含量的增加先升高后降低, Gd 含量为 1.5% 时, 合金具有较好的力学性能。与此同时, 合金的耐腐蚀性能也随 Gd 含量的增加先增强后减弱, Gd 含量为 1.5% 时, 分布均匀且尺寸细小的网状第二相使其具有较好的耐腐蚀性能, 在 120 h 的浸泡实验中, 静态腐蚀速率为 $0.801\pm 0.04\text{ mm/a}$, 腐蚀形貌较为均匀。

关键词: 镁合金; 微观组织; 生物腐蚀性能; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4271-09

镁合金因具有较好的力学性能及生物降解行为而被科研工作者视为非常有前景的生物移植材料^[1-3]。镁合金作为骨修复移植材料, 希望移植初期能够缓慢降解并维持其良好的力学性能, 待修复组织愈合后而完全降解, 其降解产物能够被人体吸收并无害排出, 从而避免移植材料的二次手术取出, 既减轻了患者的经济负担, 又避免了二次手术带来的痛苦^[4]。

然而, 较低的耐腐蚀性阻碍了镁合金作为生物移植材料的临床应用^[5]。镁合金移植材料在人体环境中较高的腐蚀速率容易导致移植物周围 pH 值的升高 (7.4~7.6), 同时, 快速生成的氢气来不及被移植物周围的组织充分吸收而聚集, 进而恶化植入物周围的环境而影响待修复组织的愈合^[6]。对镁进行合金化处理能够有效细化组织, 改善合金的力学性能及耐腐蚀性能^[7]。Zn 是人体必须的微量元素之一, 同时, Zn^{2+} 能够促进柠檬酸盐在骨磷灰石中的积聚而促进骨骼的愈合^[8]。Zn 在 Mg 中具有较高的固溶度, 能够通过固溶强化及第二相强化改善合金的力学性能^[9]。Zr 能够有效细化镁合金的晶粒, 改善其力学性能和耐腐蚀性能^[10]。镁合金中添加一定量的稀土元素 Gd 能够有效地细化合金晶粒、提高合金的力学性能及耐腐蚀性能, 同时, 在熔炼过程中也能够起到净化合金的作用^[11,12]。通过人脐带血管细胞及人骨肉瘤细胞研究了镁合金中的稀

土元素对人体细胞的影响, 发现少量的 Gd 对人体无毒害作用, 并且还具有一定的抗癌作用^[13]。Zhang 等^[14]对铸态 Mg-6Gd-0.5Zn-0.4Zr (质量分数, 下同) 合金的微观组织及生物腐蚀性能进行了研究, 发现该合金主要由 α -Mg、(Mg, Zn)₃Gd 相及长周期堆垛结构 (LPSO) 相组成, LPSO 相的存在, 使该合金具有较好的耐腐蚀性能, 该合金在 37 $^{\circ}\text{C}$ 的人体模拟体液 (SBF) 中浸泡 120 h 后的平均腐蚀速率约为 0.45 mm/a。通过对挤压态 Mg-11.3Gd-2.5Zn-0.7Zr 生物镁合金的研究, 发现挤压细化后合金的力学性能完全满足了生物镁合金移植材料的要求, 在 Hank's 溶液中浸泡 120 h 后的平均失重腐蚀速率为 0.17 mm/a^[15]。

关注生物镁合金力学性能及耐腐蚀性能的同时, 也应考虑合金的“生物安全性”。虽然 Gd 元素在短期细胞毒性研究中表现出较低的毒性^[13], 根据“生物安全性”原则, 上述 Mg-Zr-Zn-Gd 系生物镁合金中 Gd 元素含量偏高^[16]。从“生物安全性”考虑, 作者利用微合金化原则, 设计了 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$, 质量分数, %) 生物镁合金, 通过提高熔炼温度、延长保温及搅拌时间, 促使合金元素在合金中更加均匀分布, 充分发挥合金元素的合金化作用, 提高合金的力学性能及耐腐蚀性能。研究了在较高熔炼温度下, Gd 含量的变化对合金组织、力学性能

收稿日期: 2019-12-23

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目 (20A430010); 国家自然科学基金 (U1804146); 河南省高校科技创新人才支持计划项目 (17HASTIT026)

作者简介: 姚 怀, 男, 1978 年生, 博士, 讲师, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023, 电话: 0379-64231846, E-mail: yaohuai@163.com

及耐腐蚀性能的影响, 确定较佳的合金成分, 为 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金后续处理提供一定的依据。

1 实 验

熔炼合金所需原料: Mg 锭 (纯度 $\geq 99.93\%$)、Zn 锭 (纯度 $\geq 99.99\%$) 及纯度大于 99.9% 的 Mg-20%Gd 和 Mg-25%Zr 中间合金。配料前对原料进行切割打磨去除氧化皮, 利用丙酮对打磨后的原料进行清洗。熔炼前, 在 150 °C 的温度下对原料进行 2 h 的烘干处理。利用 ZGJL0.01-40-4 型中频感应炉, 在 780 $\pm$ 5 °C 的熔炼温度下对合金进行保温并电磁搅拌 20 min, 待合金熔体降温到 720 $\pm$ 5 °C 时, 在预热温度为 300 °C, 尺寸为 160 mm $\times$ 45 mm $\times$ 100 mm 的 45#钢模具中进行浇铸成型, 熔炼过程在气体 (CO₂+2%SF₆) 的保护下进行。利用电感耦合等离子体原子发射光谱 (Optima 8000) 测试所熔炼合金的实际成分, 合金的实际成分如表 1 所示。

利用金相显微镜 (OM) 观察合金的微观组织; 采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金的微观组织、断口形貌及腐蚀后的表面形貌; 利用 SEM 附带的 EDS 能谱仪对合金中的微区进行成分分析; 利用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 对合金中的微观组织进行观察和分析。拉伸试样标距部分尺寸为 16 mm (*L*) $\times$ 3.1 mm (*W*) $\times$ 2 mm (*H*), 利用 AG-1250KN (SHIMADZU) 材料试验机进行室温拉伸实验, 拉伸速率为 1 mm/min。

静态腐蚀实验在 SBF 中进行, SBF 的成分^[17]: 8.0 g/L NaCl、1.0 g/L 葡萄糖 (glucose)、0.4 g/L KCl、0.35 g/L NaHCO₃、0.14 g/L CaCl₂、0.06 g/L KH₂PO₄、0.1 g/L MgCl₂·6H₂O、0.06 g/L Na₂HPO₄·12H₂O 和 0.06 g/L MgSO₄·7H₂O。静态腐蚀试样尺寸为 Φ 18 mm $\times$ 5 mm, 试样表面积 (cm²) 与 SBF 体积 (mL) 比约为 1:30, 所有浸泡试样均在细磨抛光后进行, 浸泡过程中, SBF 温度保持为 37 °C, 每隔 8 h 更换一次 SBF。利用铬酸洗液 (20%CrO₃+1%AgNO₃) 去除试样表面腐蚀产物,

求出合金的失重量, 取 3 个平行试样。静态腐蚀速率 v_w (mm/a) 的计算如公式(1)所示^[18]:

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

式中: Δm 为试样失重量 (mg); ρ 为试样密度 (g/cm³); A 为试样表面积 (cm²); t 为浸泡时间 (h)。

利用电化学工作站 (PGSTAT128N) 进行极化曲线测试, 待测试样尺寸为 Φ 11.3 mm $\times$ 5 mm, 采用三电极体系, 测试试样为工作电极, 石墨片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 待测试样在 37 °C 的 SBF 中浸泡 1 h 后开始进行测试, 扫描范围从开路电位-0.25 V 至+0.45 V, 扫描速率为 1 mV/s。

2 结果与分析

2.1 微观组织

图 1 为 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的金相组织。从图 1a 中能够看出, Gd 含量为 0% 时, 第二相以极小颗粒状的形式分布在合金基体中。从图 1 中能够看出, Gd 含量为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 时, 合金的平均晶粒尺寸分别约为 226、150、123、113、104、91 μ m, 即随着 Gd 含量的增加, 合金晶粒尺寸逐渐减小, 说明 Gd 能够有效地细化合金晶粒。Gd 能够有效降低镁合金凝固时的临界形核半径, 增加形核几率, 促进合金晶粒细化, 同时, 该元素也易于在固液界面区聚集, 促进固液界面区成分过冷, 增大合金凝固时的形核速率, 进一步促进合金晶粒的细化^[19], 因此, 随着 Gd 含量的增加, 合金晶粒尺寸逐渐减小。

从图 1b~1f 中能够看出, 合金中第二相的含量及尺寸随着 Gd 含量的增加而逐渐增大, Gd 含量为 0.5% 和 1.0% 时, 在晶粒内部第二相主要以小颗粒状的形式存在, 在晶界处主要以不连续的细长条状形式存在。Gd 含量大于 1.5% 时, 在晶界处, 网状第二相趋于完整, 并随着 Gd 含量的增加, 网状第二相尺寸逐渐增大并趋于致密化。合金中 Gd 含量的逐渐增加会增大成分过冷趋势, 即所产生的“比重偏析”导致了第二相尺寸的增大。同时, 合金中 Gd 的逐渐增加也会改变合金凝固时的扩散条件, 加剧成分过冷, 导致合金元素在晶界及树枝晶边界富集, 促进树枝晶的生长并减小树枝晶间的距离, 进而导致网状第二相趋于致密化。

图 2 是 Gd 含量为 0% 和 1.5% 时合金的背散射电子图像。从图 2a 中能够看出, Gd 含量为 0% 时, 合金中存在少量的尺寸约为 3 μ m 的八面体颗粒, 对图 2a 中 A 点颗粒进行能谱分析, 如表 2 所示, 推断该八面体颗粒为单质 Zr 颗粒, 同时, 也能够说明, 在 780 $\pm$ 5 °C 的熔炼温度下, Zr 能够均匀分布于合金基体中。合金

表 1 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd ($\omega/\%$)

Nominal composition	Actual composition			
	Zn	Zr	Gd	Mg
Mg-0.5Zr-1.8Zn	1.88	0.56	-	Bal.
Mg-0.5Zr-1.8Zn-0.5Gd	1.86	0.54	0.51	Bal.
Mg-0.5Zr-1.8Zn-1.0Gd	1.85	0.54	1.02	Bal.
Mg-0.5Zr-1.8Zn-1.5Gd	1.84	0.53	1.51	Bal.
Mg-0.5Zr-1.8Zn-2.0Gd	1.83	0.52	2.02	Bal.
Mg-0.5Zr-1.8Zn-2.5Gd	1.83	0.52	2.53	Bal.

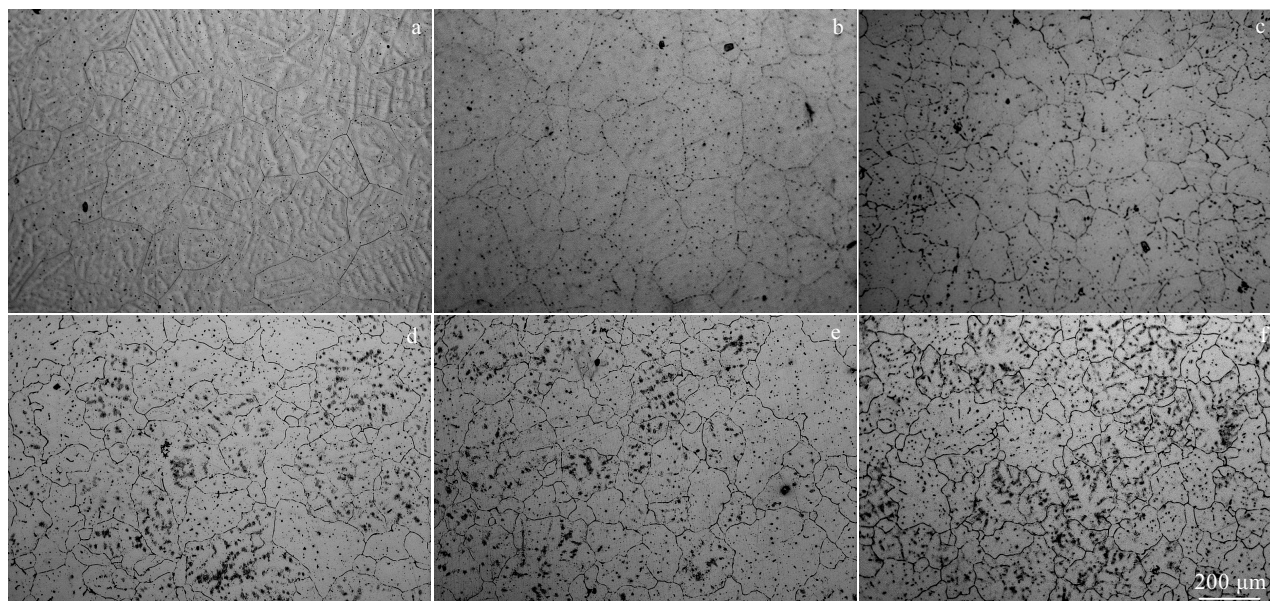


图 1 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的显微组织金相照片

Fig.1 OM images of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2.0$, and (f) $x=2.5$

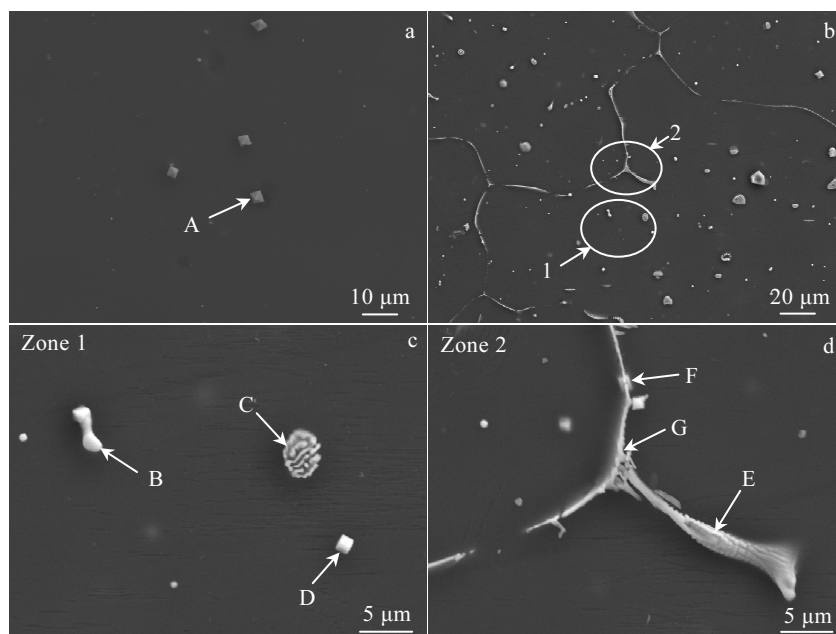


图 2 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys: (a) $x=0$ and (b-d) $x=1.5$

中富 Zr 颗粒通常作为非均匀形核的核心, 促进 α -Mg 晶粒的成核, 细化合金的晶粒, 因此, 在该熔炼条件下, Zr 能够起到充分的晶粒细化作用, 改善合金的力学性能及耐腐蚀性能^[20]。Gd 含量为 1.5% 时的背散射电子图像如图 2b 所示, 从图中能够看出, 合金中的第

二相在晶界处主要以条带状形式分布, 在晶粒内部主要以不同形态的颗粒状形式分布。图 2c 和 2d 分别为图 2b 中 1 区域和 2 区域的放大像, 从图 2c 和 2d 中能够更加清晰地看出, 合金中第二相主要由分布于晶内的椭圆形、哑铃形或长方体形及连续分布于晶界处的

表 2 图 2 中不同形貌第二相能谱分析

Table 2 EDS analyses of the second phases with different morphologies marked in Fig.2 ($\omega/\%$)

Position	Mg	Zn	Zr	Gd
A	11.1	0.0	88.9	0.0
B	40.1	5.9	0.0	54.0
C	69.2	11.6	0.6	18.6
D	55.6	1.9	2.1	40.4
E	61.0	15.0	0.5	23.5
F	71.2	12.0	0.6	16.2
G	62.0	3.4	0.0	34.6

鱼骨状第二相组成。对不同形貌的第二相进行能谱分析, 如表 2 所示, 第二相主要以 Mg、Zn 和 Gd 3 种元素组成, 少量第二相中还含有微量的 Zr 元素, 说明在 Mg-Zn-Zr 合金中添加 Gd 能够同时降低 Zn、Zr 及 Gd 元素在 Mg 中的溶解度, 使未溶的合金元素以第二相的形式分布于合金基体中^[21]。

图 3 是 Mg-0.5Zr-1.8Zn-1.5Gd 合金的 TEM 像及其对应的选区电子衍射 (SAED) 花样。图 3a 为三叉晶界处具有三角形形状的 TEM 像, 通过对图 3a 中 A 区域进行 SAED 斑点标定, 如图 3b 所示, 该三角形形状第二相具有面心立方结构, SAED 斑点中的面间距 0.3652、0.2579 和 0.3652 nm 与 Mg_3Gd 相 (PDF65-0040, $a=0.7324$ nm) 中的 (020)、(022) 及 (002) 面间距具有较好的对应关系, 属于 [100] 晶带轴, 晶格常数 $a=0.7301$ nm, 小于 Mg_3Gd 相的标准晶格常数, 通过表 2 可知, 该合金中不同形貌的第二相主要由 Mg、Zn 和 Gd 3 种元素组成, 因此, 可以推断该第二相是 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相, Zn 取代了 Mg_3Gd 相中的 Mg 导致了该第二相晶

格常数小于 Mg_3Gd 相的标准晶格常数^[22]。

图 3c 是合金中具有网状结构第二相的 TEM 像, 对图 3c 中的 B 区域进行 SAED 标定, 该第二相也具有面心立方结构, 其 SAED 斑点中的面间距 0.1668、0.1483 和 0.4215 nm 与标准 Mg_3Gd 相中的 (133)、(224) 及 $(1\bar{1}1)$ 晶面间距具有较好的对应关系, 属于 $[31\bar{2}]$ 晶带轴, 晶格常数 $a=0.7279$ nm, 同图 3a 中 A 区域的标定相似, 可标定为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相。图 3e 是合金中以棒状及颗粒状分布的第二相, 对图 3e 中 C 区域进行 SAED 斑点标定, 该第二相同样具有面心立方结构, SAED 斑点中的面间距 0.4219、0.2201 和 0.2578 nm 与标准 Mg_3Gd 相中的 $(1\bar{1}1)$ 、(311) 及 (220) 晶面间距具有较好的对应关系, 属于 $[\bar{1}12]$ 晶带轴, 晶格常数 $a=0.7299$ nm, 同样标定为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相。不同形貌 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相中 Mg、Zn 及 Gd 元素含量的不同导致了其晶格常数的大小发生了变化^[23]。

2.2 力学性能

图 4 为 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的室温拉伸工程应力-应变曲线, 该曲线对应的抗拉强度 (UTS)、屈服强度 (YS) 及伸长率 (EL) 值如表 3 所示。通过图 4 和表 3 能够看出, 向 Mg-0.5Zr-1.8Zn 基础合金中加入 0.5%~2.5%Gd 能够不同程度地提高合金的力学性能, 并且, 随着 Gd 含量的增加, UTS、YS 及 EL 值均呈现出先升高后降低的趋势。Gd 含量为 1.5% 时, 合金具有较好的力学性能, UTS、YS 及 EL 值分别为 222 ± 3 MPa、 168 ± 3 MPa 及 $10.2\%\pm 0.3\%$ 。

合金力学性能的变化主要与合金晶粒大小、第二

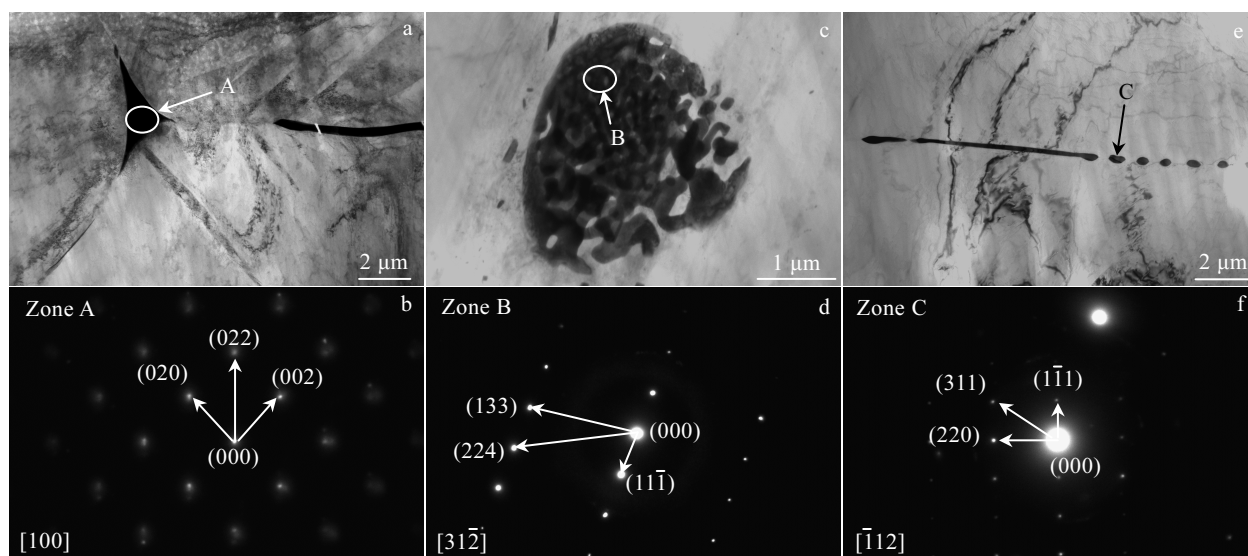


图 3 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-1.5Gd 合金的 TEM 像及对应区域 A、B 和 C 的 SAED 花样

Fig.3 TEM bright-field images (a, c, e) and corresponding SAED patterns (b, d, f) of zone A, B, C of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-1.5Gd alloy

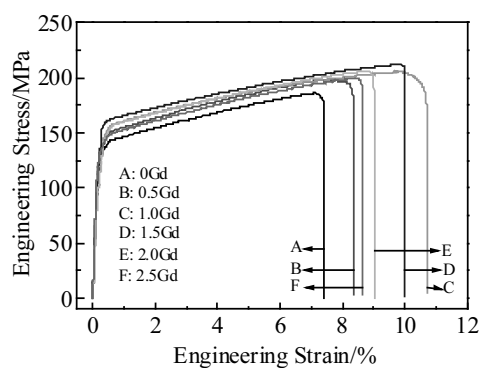


图 4 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的室温工程应力-应变曲线

Fig.4 Engineering stress-strain curves of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys at room temperature

表 3 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的力学性能

Table 3 Mechanical properties of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys

x	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
UTS/MPa	191±3	209±3	215±2	222±3	216±3	211±3
YS/MPa	143±3	156±3	162±2	168±3	162±3	155±3
EL/%	7.5±0.3	8.4±0.3	10.7±0.2	10.2±0.3	9.1±0.3	8.7±0.3

相的大小、多少及其分布有关。由图 1 可知, Gd 含量小于 1.5% 时, 随着 Gd 含量的增加, 合金晶粒尺寸逐渐减小, 根据 Hall-Petch 方程^[24]可知, 晶粒的细化能够提高合金的力学性能。Gd 溶入到合金基体中会形成

α -Mg 固溶体, Gd 与 Mg 在原子半径以及化合价上的差异会使溶入到合金基体中的 Gd 起到一定的固溶强化效果^[25]。溶入到合金基体中的 Gd 会随合金中 Gd 含量的增加而增大, 所起到的固溶强化效果逐渐增强, 因此, 合金的力学性能随着 Gd 含量的增加而提高。Gd 含量较低时, 在合金中所形成的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相颗粒的尺寸较小, 较小尺寸的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相与合金基体一般都具有共格或半共格界面关系, 与基体具有共格界面关系的细小第二相颗粒会更好的钉扎位错, 增加位错运动的阻力, 起到更好的第二相强化效果^[26], $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相颗粒的数量会随 Gd 含量的增加而增加, 即 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相颗粒所起到的强化效果会随 Gd 含量的增加而增强, 从第二相强化来说, 合金的力学性能也会随合金中 Gd 含量的增加而提高。

Gd 含量在 1.5%~2.5% 时, 随着 Gd 含量的增加, 晶界处条状或三角形的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相逐渐变大, 尺寸较大的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相与基体通常具有非共格界面关系, 该界面关系及粗大第二相会严重削弱 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相与基体的原子结合力^[26], 拉伸过程中, 粗大 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Gd}$ 相区域容易成为裂纹萌生源及裂纹扩展通道, 因此, 随着 Gd 含量的增加, 合金的力学性能逐渐降低。

合金的室温拉伸断口形貌如图 5 所示。Gd 含量为 0% 时, 如图 5a 所示, 断口中出现了与拉伸方向垂直的、尺寸较大的解理面, 断口具有明显的脆性断裂特

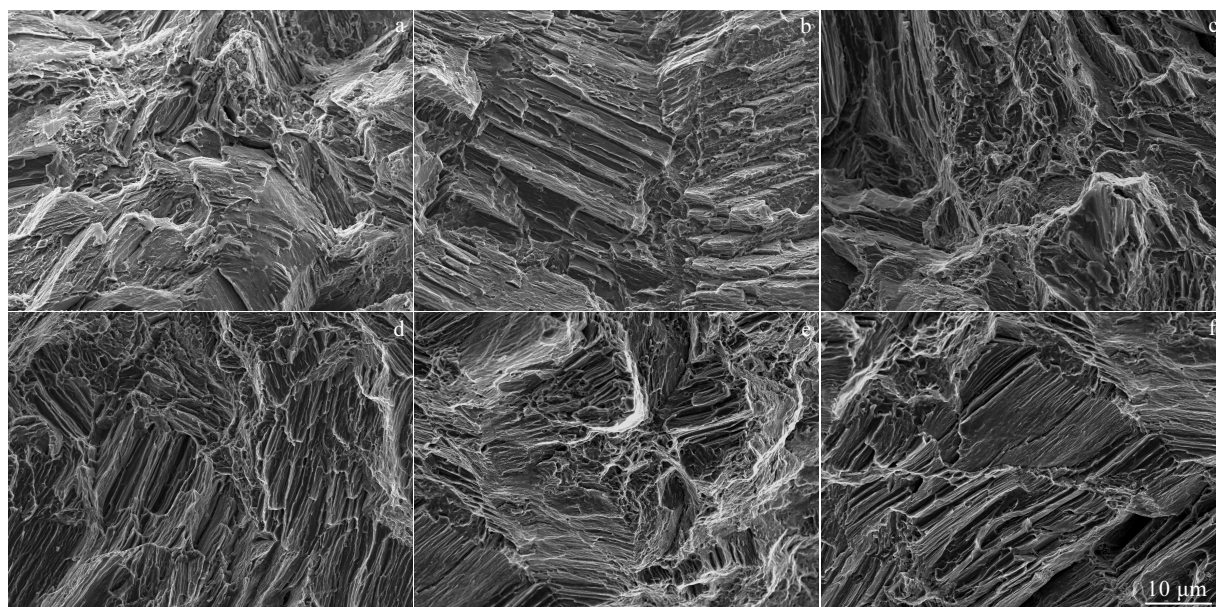


图 5 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的室温拉伸断口 SEM 形貌

Fig.5 SEM fracture morphologies of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys at room temperature: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2.0$, and (f) $x=2.5$

征,因此,该合金强度及延伸率较低。Gd 含量为 0.5%、1.0%及 1.5%时,如图 5b~5d 所示,断口中出现了大量方向不同的解理面,部分断口区域出现了少量的小而浅的韧窝,韧窝数量随着 Gd 的增加而逐渐增多,并且解理面尺寸随 Gd 含量增加逐渐减小,断口表现为混合型断裂特征,因此,合金的力学性能随着 Gd 含量的增加逐渐升高。Gd 含量为 2.0%和 2.5%时,对应的拉伸断口形貌如图 5e、5f 所示,断口中的解理面较为平整,面积逐渐增大,方向逐渐趋于一致性,出现该现象的原因主要是晶界处第二相尺寸的增大弱化了晶界处结合力所致,因此,随着 Gd 含量的增加合金力学性能逐渐降低。

2.3 耐腐蚀性能

图 6 为 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金在 SBF 中浸泡 1 h 后的极化曲线,表 4 是对图 6 经过塔菲尔外推法得到的自腐蚀电位 (E_{corr}),自腐蚀电流密度 (I_{corr})及自腐蚀速率 (P_i)。从图 6 及表 4 能够看出, Gd 含量在 0%~2.5%时,随着 Gd 含量的增加, E_{corr} 先正移后负移, I_{corr} 和 P_i 先减小后增大, Gd 含量为 1.5%时,合金具有较正的 E_{corr} , 较小的 I_{corr} 和 P_i , E_{corr} 、 I_{corr} 及 P_i 分别为 1.505 ± 0.003 V vs. SCE、 5.803 ± 0.003 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 及 0.260 ± 0.003 mm/a。同种类的合金,从热力学的观点,较正的 E_{corr} 代表合金发生自腐蚀倾向较低,从动

力学的观点,较低的 I_{corr} 和 P_i 说明合金发生自腐蚀倾向的动力较弱,意味着合金发生的腐蚀速率较低,因此, Gd 含量为 1.5%时,合金具有较好的耐腐蚀性能^[27]。

图 7 为不同 Gd 含量的合金在 SBF 中浸泡 120 h 后的平均静态腐蚀率 (v_w),从图中能够看出, Gd 含量在 0~2.5%时,合金的 v_w 先降低后升高,不同 Gd 含量的合金耐腐蚀性能的变化与极化曲线测试的结果具有一致性。当 Gd 含量为 1.5%时,合金具有较低腐蚀

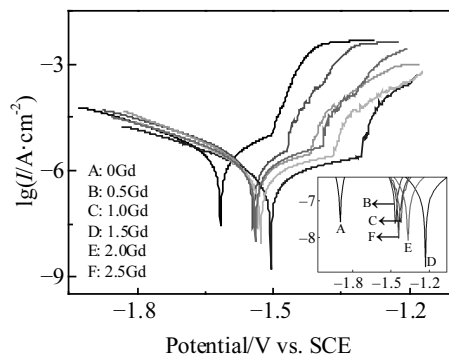


图 6 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金在 SBF 中浸泡 1 h 后的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys immersed in SBF for 1 h

表 4 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的 E_{corr} 、 I_{corr} 及 P_i

x	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$E_{\text{corr}}/\text{V vs. SCE}$	1.616 ± 0.003	1.544 ± 0.003	1.536 ± 0.003	1.505 ± 0.003	1.528 ± 0.003	1.532 ± 0.004
$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	9.124 ± 0.004	8.217 ± 0.003	8.130 ± 0.004	5.803 ± 0.003	7.176 ± 0.003	7.998 ± 0.004
$P_i/\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	0.408 ± 0.004	0.368 ± 0.003	0.356 ± 0.004	0.260 ± 0.003	0.323 ± 0.003	0.345 ± 0.005

速率, $v_w=0.801\pm0.04$ mm/a,说明该 Gd 含量的合金具有较好的耐腐蚀性能。图 8 为不同 Gd 含量的合金在 SBF 中浸泡 120 h 后,去除腐蚀产物后的表面形貌。Gd 含量为 0%时,合金腐蚀后的表面形貌如图 8a 所示,合金表面出现了尺寸较大的腐蚀坑,合金发生了点蚀,从图 8a 中的局部放大图能够更加明显地看出,个别腐蚀坑边缘,存在未脱落的白色颗粒,根据熔炼合金的成分、图 2a 及表 2 可以推断,该白色颗粒是富 Zr 颗粒, Mg 和 Zr 的标准电极电位分别为-2.37 和-1.529 V,即在腐蚀过程中, Zr 作为阴极,会加速其周围 α -Mg 基体的溶解,促进局部腐蚀的发生^[28],同时,该合金具有较大的晶粒尺寸,大尺寸的晶粒容易导致合金表层 Mg 与 MgO 界面的不连续性,在腐蚀过程中增大 Mg 表面 MgO 层的破裂,同时也会增大 MgO 外层 Mg(OH)₂ 层的破裂,降低 MgO 及 Mg(OH)₂ 层对合金

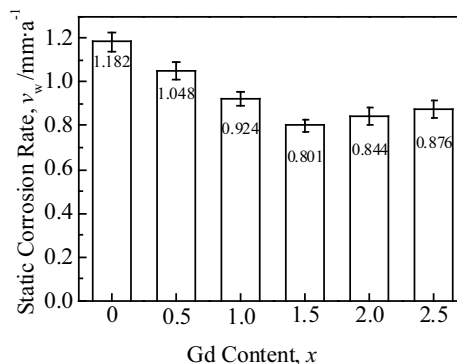


图 7 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金在 SBF 中浸泡 120 h 的静态腐蚀速率

Fig.7 Static corrosion rate (v_w) of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys immersed in SBF for 120 h

基体的保护, 导致合金具有较低的耐腐蚀性能^[29]。

Gd 含量为 0.5% 和 1.0% 时, 如图 8b 和 8c 所示, 腐蚀后的合金表面存在少量的腐蚀坑、腐蚀小孔及第二相完全封闭且腐蚀较轻的区域。腐蚀坑的存在应当是合金中尺寸较大的第二相在腐蚀过程的脱落所致。通过图 8b 中的局部放大像还能够清晰看出, 合金表面有微孔及纳米级白色第二相颗粒存在, 微孔的存在说明该微孔中心区域原有的第二相与其周围的 α -Mg 基体发生了电偶腐蚀, 作为阳极的 α -Mg 基体溶解导致其脱落所致。作为阴极的纳米级第二相与其周围作为阳极的 α -Mg 基体体积比较小, 由电化学腐蚀动力学可知, 电偶腐蚀速率会随阴极与阳极体积比的减小而急剧减小^[30], 纳米级第二相不会加速其周围 α -Mg 基体的溶解, 因此, 腐蚀后的合金表面存在一定量的纳米级第二相。镁合金中添加一定量的 Gd, 能够在合金表面形成一层特殊的氧化膜, 提高合金的耐腐蚀性能^[31]。随着 Gd 含量的增加, 溶入到合金基体中合金元素量的增加也会提高合金基体的 E_{corr} , 缩小合金基体与第二相的电位差, 降低合金发生电偶腐蚀的动力。同时, 合金晶粒尺寸也随 Gd 含量的增加逐渐减小, 较小的晶粒会降低界面的不连续性, 降低压应力, 进而降低 α -Mg 基体表面 MgO 层及 Mg(OH)₂ 层的破裂倾向, 提高合金的耐腐蚀性能。合金晶粒尺寸的减小也会促进合金表面的钝化效应, 在合金表面的不同区域形成一个低的电化学电位梯度, 减弱晶粒内部与晶界的电偶

强度, 提高合金的耐腐蚀性能^[32]。较小的晶粒能够缩短阳极区和阴极区的距离, 减小合金表面不同区域间的腐蚀速率差异, 使合金呈现出较均匀腐蚀的特征^[33]。因此, 合金的耐腐蚀性能随着 Gd 含量的增加逐渐增强。

Gd 含量为 1.5% 时, 合金腐蚀后的形貌如图 8d 所示, 腐蚀后的合金表面主要由网状的第二相及部分微小的腐蚀孔组成。通过图 2 和图 3 可知, 合金中的第二相主要以较为完整的网状和颗粒状形式存在, 作为阴极的网状第二相能够阻止腐蚀的扩展, 降低合金腐蚀速率^[34], 因此, 该成分合金具有较好的耐腐蚀性能。作为阴极的 (Mg, Zn)₃Gd 相颗粒在腐蚀过程中脱落, 导致了该合金表面出现了部分的微小腐蚀孔。

Gd 含量为 2.0% 和 2.5% 时, 合金腐蚀后的形貌如图 8e 和 8f 所示, 合金表面出现了较大尺寸的腐蚀孔及腐蚀坑, 其尺寸随 Gd 含量的增加而增大。随着 Gd 含量的增加, 第二相颗粒尺寸增大, 晶界处网状第二相变粗, 相当于增大了电偶腐蚀过程中的阴极体积, 增加了合金发生电偶腐蚀的动力, 加速了作为阳极 α -Mg 基体的溶解, 因此, 合金的腐蚀速率随 Gd 含量的增加而逐渐增大。作为阳极 α -Mg 基体的快速溶解会导致尺寸较大的颗粒状第二相脱落, 因此, 腐蚀后合金表面出现了较大尺寸的腐蚀孔洞, 同时, 部分较粗的网状第二相的脱落会使腐蚀后合金表面出现尺寸较大的腐蚀坑。

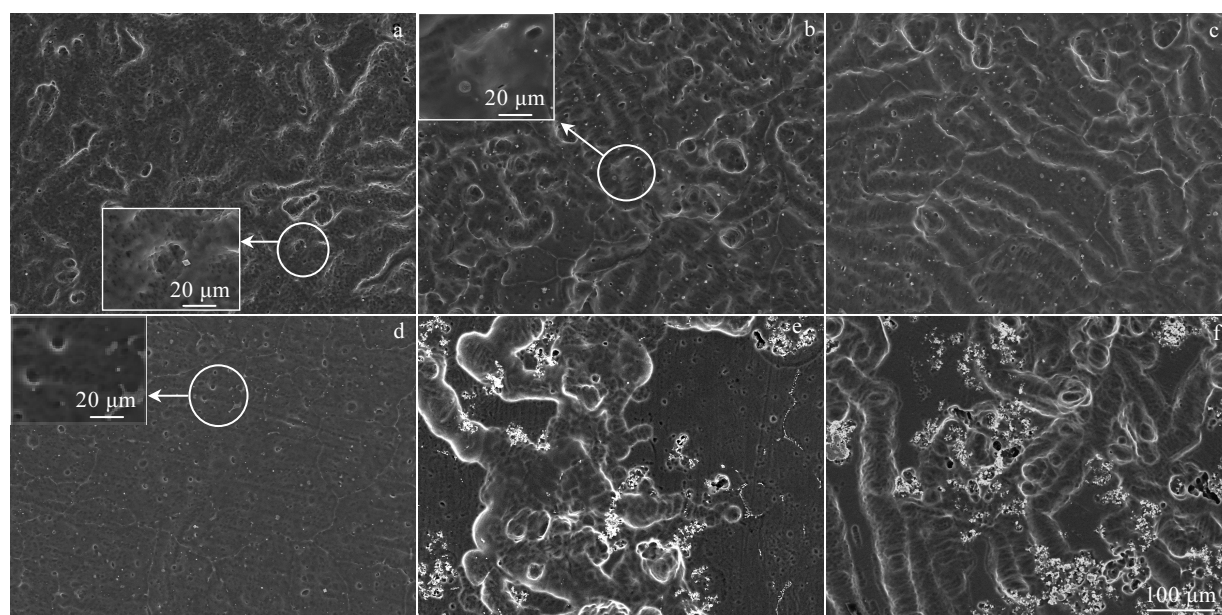


图 8 铸态 Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金在 SBF 中浸泡 120 h 后去除腐蚀产物的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd alloys immersed in SBF for 120 h after removing surface corrosion products: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2.0$, and (f) $x=2.5$

3 结 论

1) Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd 合金的晶粒尺寸随 Gd 含量的增加逐渐减小, 未含 Gd 合金主要由 α -Mg 和少量分散的微米级 Zr 颗粒组成, 而含 Gd 合金则主要由 α -Mg 和不同形貌的(Mg, Zn)₃Gd 相组成。

2) Gd 含量在 0%~1.5% 时, 在细晶强化和第二相强化的共同作用下, 合金的力学性能随 Gd 含量的增加逐渐增强, Gd 含量在 1.5%~2.5% 时, 晶界处第二相尺寸增大弱化了晶界处结合力, 力学性能随 Gd 含量增加逐渐减弱, Gd 含量为 1.5% 时, 合金具有较好力学性能。

3) Gd 含量在 0%~1.5% 时, 晶粒的细化使合金的耐腐蚀性能随 Gd 含量的增加而逐渐增强, Gd 含量在 1.5%~2.5% 时, 作为电偶腐蚀阴极的第二相体积逐渐增大, 加速了合金基体的溶解速率, 合金耐腐蚀性逐渐减弱。Gd 含量为 1.5% 时, 合金基体中分布均匀的网状第二相使其具有较好耐腐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Liu Y X, Curioni M, Liu Z. *Electrochimica Acta*[J], 2018, 264: 101
- [2] Zhang Chunyan(张春艳), Zhang Shiyu(张世雨), Liu Xinpeng(柳歆鹏) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(4): 766
- [3] Dong Jiahui(东家慧), Tan Lili(谭丽丽), Yang Ke(杨柯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(10): 1197
- [4] Mao L, Zhou H, Chen L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 720: 245
- [5] Chen Y J, Xu Z G, Smith C et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10(11): 4561
- [6] Kannan M B, Raman R K S. *Biomaterials*[J], 2008, 29(15): 2306
- [7] Niu H Y, Deng K K, Nie K B et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 787: 1290
- [8] Gu X N, Zheng Y F, Zhong S P et al. *Biomaterials*[J], 2010, 31(6): 1093
- [9] Brar H S, Wong J, Manuel M V. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 7(3): 87
- [10] Li Shubo(李淑波), Du Wenbo(杜文博), Wang Xudong(王旭东) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(6): 911
- [11] Huang S, Wang J F, Hou F et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 612: 363
- [12] Zhang J Y, Kang Z X, Zhou L L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 647: 184
- [13] Feyerabend F, Fischer J, Holtz J et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(5): 1834
- [14] Zhang X B, Ba Z X, Wang Z Z et al. *Corrosion Science*[J], 2016, 105: 68
- [15] Zhang X B, Wu Y J, Xue Y J et al. *Materials Letters*[J], 2012, 86: 42
- [16] Yuan Guangyin(袁广银), Niu Jialin(牛佳林). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(10): 1168
- [17] Yao H, Wen J B, Xiong Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 739: 468
- [18] Yao Huai(姚怀), Wen Jiuba(文九巴), Xiong Yi(熊毅) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1982
- [19] Han Baojun(韩宝军), He Qiong(何琼), Yang Miao(杨妙). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2014, 35(12): 2786
- [20] Zhang J S, Zhang W B, Bian L P et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 585: 268
- [21] Zhou E L, Yin D S, Xu L P et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2009, 29(3): 987
- [22] He Z L, Fu P H, Wu Y J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 587: 72
- [23] Srinivasan A, Huang Y, Mendis C L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 595: 224
- [24] Xu D K, Liu L, Xu Y B et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 426(1-2): 155
- [25] Akhtar A, Teghtsoonian E. *Philosophical Magazine*[J], 1972, 25(4): 897
- [26] Bae D H, Kim S H, Kim D H et al. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(9): 2343
- [27] Cao F Y, Song G L, Atrens A. *Corrosion Science*[J], 2016, 111: 835
- [28] Chu P W, Marquis E A. *Corrosion Science*[J], 2015, 101: 94
- [29] Liao J S, Hotta M, Yamanoto N. *Corrosion Science*[J], 2012, 61: 208
- [30] Ding Wenjiang(丁文江), Xiang Yazhen(向亚贞), Chang Jianwei(常建卫) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(10): 1713
- [31] Takenaka T, Ono T, Narazaki Y et al. *Electrochimica Acta*[J], 2007, 53(1): 117
- [32] Zhang Xiaobo(章晓波), Yuan Guangyin(袁广银), Wang Zhangzhong(王章忠). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(4): 68
- [33] Li J L, Tan L L, Wan P et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2015, 49: 422
- [34] Shi Z M, Liu M, Atrens A. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 579

Microstructures and Properties of Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd Bio-magnesium Alloys

Yao Huai^{1,2}, Xiong Yi^{1,2}, Liu Ya¹, Li Huan¹, Shi Huina¹

(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, Luoyang 471023, China)

Abstract: The effects of Gd content on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of as-cast Mg-0.5Zr-1.8Zn-xGd bio-magnesium alloy were studied at high melting temperature (780 ± 5 °C). The results show that the grain size of the alloy decreases with the increase of Gd content within the range of 0%~2.5% (mass fraction). The alloy without Gd is mainly composed of α -Mg and a small amount of dispersed micron Zr particles, while the alloy containing Gd is mainly composed of α -Mg and (Mg, Zn)₃Gd phase of different morphologies. The mechanical properties of the alloy are improved at first and then reduced with the increase of Gd content. When the Gd content is 1.5%, the alloy has better mechanical properties than others. Besides, the corrosion resistance is also improved at first and then reduced with the increase of Gd content. The alloy with 1.5% Gd content possesses a better corrosion resistance than others because of the uniformly distributed and fine reticulated second phase. In the immersion test of 120 h, the static corrosion rate of the alloy with 1.5% Gd content is 0.801 ± 0.04 mm/a, and the corrosion morphology is relatively uniform.

Key words: magnesium alloys; microstructure; biocorrosion property; mechanical property

Corresponding author: Yao Huai, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, Tel: 0086-379-64231846, E-mail: yaohuai@163.com