

微量 Sr、Sn 对 Mg-Zn-Ca-Mn 合金力学和 腐蚀性能的影响

王敬丰¹, 刘青山¹, 马尧¹, 蒋伟燕¹, 郭胜锋², 潘复生¹

(1.重庆大学, 重庆 400044; 2.西南大学, 重庆 400715)

摘要: **目的** 研究 Sr、Sn 元素对快速凝固制备的 MgZnCaMn 合金室温力学性能和生物腐蚀性能的影响规律。**方法** 采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、差热分析仪、万能力学实验机、静态浸泡、电化学测试等实验手段, 分别研究添加 Sr/Sn 元素对 MgZnCaMn 合金结构、微观组织变化、热学性能、室温强度、塑性变形及体外降解行为的影响。**结果** 添加 Sr 元素后, MgZnCaMn 合金中的非晶相数量增加, 尤其是 $\text{Mg}_{64.7}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Mn}_{0.8}\text{Sr}_{0.5}$ 合金浸泡析氢量显著降低, 自腐蚀电流密度为 $1.61 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, 平均腐蚀速率为 0.35 mm/a , 抗压强度为 621 MPa , 塑性压缩应变为 0.8% 。添加 Sn 元素后, MgZnCaMn 合金中的非晶相近乎完全消失, 合金组织中主要为雪花状的 Mg_2Sn 相及 MnZn_{13} 相, 合金的析氢量无显著变化, 其与 $\text{Mg}_{65.2}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Mn}_{0.8}$ 合金的自腐蚀电流密度皆在 10^{-4} 数量级, 其抗压强度为 412 MPa , 压缩塑性应变为 1.6% 。**结论** 添加 Sr 元素可以提高 MgZnCaMn 合金的非晶形成能力, 增加非晶相体积分数, 同时提升了合金的强度和腐蚀性能。添加 Sn 元素则降低了 MgZnCaMn 合金的非晶形成能力, 合金主要由延性相构成, 其室温塑性得到明显改善, 与初始合金相比, 耐蚀性略有降低, 但仍然优于常规的生物医用镁合金 (如高纯镁、Mg-Zn-Ca 等), 具有较好的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 微合金化; 力学性能; 腐蚀性能; 快速凝固; 非晶形成能力

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0083-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.012

Effect of Trace Sr and Sn on Mechanical and Corrosion Properties of Mg-Zn-Ca-Mn Alloy

WANG Jing-feng¹, LIU Qing-shan¹, MA Yao¹, JIANG Wei-yan¹, GUO Sheng-feng², PAN Fu-sheng¹

(1.Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2.Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of Sr/Sn on the mechanical and bio-corrosion properties of rapidly solidified MgZnCaMn alloys. The effects of Sr/Sn on the structure, microstructure, thermal properties, room temperature strength, plastic deformation and in vitro degradation of MgZnCaMn alloys were investigated by X-ray diffraction, scanning electron micros-

收稿日期: 2018-12-07; 修订日期: 2019-02-21

Received: 2018-12-07; **Revised:** 2019-02-21

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0301100); 重庆市基础前沿研究计划 (cstc2015jcyjBX0081); 国家自然科学基金 (51571044, 51874062); 中央高校基本科研业务费 (NO. 2018CDGFCL0005)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFB0301100) and Chongqing foundation and advanced research project (Grant No. cstc2015jcyjBX0081) and the National Natural Science Foundation of China (51571044; 51874062) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2018CDGFCL0005)

作者简介: 王敬丰 (1971—), 男, 博士, 主要研究方向为镁合金腐蚀、高强镁合金。邮箱: jfwang@cqu.edu.cn

Biography: WANG Jing-feng(1971—), Male, Doctor, Research focus: corrosion of magnesium alloys and high strength magnesium alloys. E-mail: jfwang@cqu.edu.cn

copy, differential thermal analysis, universal capacity test machine, static immersion and electrochemical testing, respectively. After the addition of Sr element, the amount of amorphous phase in MgZnCaMn alloy increased, and the amount of hydrogen evolution in $\text{Mg}_{64.7}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Mn}_{0.8}\text{Sr}_{0.5}$ alloy decreased significantly. The self-corrosion current density was $1.61 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, the average corrosion rate was 0.35 mm/a, the compressive strength was 621 MPa and the plastic compressive strain was 0.8%. After the addition of Sn element, the amorphous phase in the MgZnCaMn alloy disappeared almost completely. The snow-like Mg_2Sn phase and MnZn_{13} phase were the main phases in the alloy. The hydrogen evolution of the alloy had no significant change. The self-corrosion current density were at magnitude of 10^{-4} , the compressive strength was 412 MPa, and the compressive plastic strain was 1.6%. The addition of Sr can improve the amorphous forming ability of MgZnCaMn alloy, increase the volume fraction of amorphous phase, and improve the strength and corrosion performance of the alloy. The addition of Sn element reduces the amorphous forming ability of MgZnCaMn alloy. The alloy is mainly composed of ductile phase, and its room temperature plasticity is obviously improved. Compared with the initial alloy, the corrosion resistance reduces slightly, but it is still superior to conventional biomedical magnesium. Alloys (such as high-purity magnesium Mg, Mg-Zn-Ca, etc.) have good corrosion resistance.

KEY WORDS: magnesium alloy; micro-alloying; mechanical property; corrosion resistance; rapid solidification; glass forming ability

由于镁合金具有良好的力学性能、生物相容性和可降解特性,一直是骨科和心血管可降解植入材料领域的研究热点^[1],尤其是与自然骨接近的弹性模量和促进骨骼生长等特点,决定了其在骨植入材料领域存在巨大优势和广阔的临床应用前景。然而,传统晶态镁合金降解过快,植入体的力学完整性急剧降低致使材料失效,并且伴随大量氢气的产生,容易汇聚成气泡,引发组织炎症,不利于组织愈合,限制了其临床应用^[2]。

与传统的晶态合金不同,块体非晶合金独特的原子结构使其具备非常优异的耐腐蚀性^[3]。然而,完全非晶结构的合金室温脆性较大,在压缩应力下甚至无明显塑性变形能力,这极大地限制了其在生物医用领域的应用。为了改善非晶合金的室温脆性难题,研究者们借鉴晶态材料中引入第二相强韧化的理念,通过不同方法改变非晶形成能力(GFA)而引入晶态相^[4],进而得到性能优异的晶态/非晶复合材料。其中微合金化是改变非晶 GFA 非常重要的手段,王建利等^[5-6]研究发现,微量 Sn 能降低 Mg-Zn-Ca 合金非晶形成能力。Pang 等^[7]在 Mg-Zn-Ca 非晶合金中加入 Sr 元素后, GFA 提高,非晶耐腐蚀性能和压缩性能都得到明显改善,还进一步研究评价了 Mg-Zn-Ca-Sr 作为生物植入材料的可行性^[8]。结果表明,该非晶合金与 AZ31B 合金相比,具有更好的细胞粘附性,合金浸泡提取液具有完全无毒性。Bruno 等^[9]发现, Mg-Zn-Ca 非晶的抗压强度可达 675~895 MPa,而且在植入试验中没有发现析氢,无炎症等不良反应,生物相容性良好,证明了该系列合金作为生物植入材料的可行性。笔者课题组^[10]前期通过探索和研究发现, MgZnCaMn 合金具有优良的耐腐蚀性和生物相容性,然而离临床应用依然有着一定的距离。为了进一步提升该合金体系的综合性能,本研究欲通过在合金中添加微量 Sr 和 Sn

元素来调控 MgZnCaMn 合金的 GFA,发展非晶/晶态合金复合材料。同时,通过快速凝固的手段制备成分均匀、晶粒细小的合金,在保持晶态材料塑性的条件下,达到生物耐蚀性与力学性能的平衡调控,得到一种新型的结构/功能一体化的生物医用镁合金。

1 试验

1.1 试样的制备

实验将 99.99% Mg、99.9% Zn、Mg-4% Ca、Mg-4% Mn、99.99% Sn、Mg-10% Sr 的中间合金的表面氧化物打磨干净,再按照合金的名义成分,在氩气的保护下采用感应熔炼制得母体合金锭,然后将母体合金切割成边长为 10 mm 的小块,在氩气保护下的石英管中通过电磁感应加热熔炼三次后,喷注到直径为 2 mm 的铜模中快速凝固。铜模喷注的冷却速度超过 200 K/s。制备得到的样品及编号见表 1。

表 1 合金棒编号及名义成分
Tab.1 No. of alloy bar and nominal compositions

No.	Nominal composition	Diameter/mm
MgZnCaMn	$\text{Mg}_{65.2}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Mn}_{0.8}$	2
Sr0.5	$\text{Mg}_{64.7}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Mn}_{0.8}\text{Sr}_{0.5}$	2
Sn0.5	$\text{Mg}_{64.7}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Mn}_{0.8}\text{Sn}_{0.5}$	2

1.2 组织结构表征及性能测试

1) 将不同合金研磨成细粉状,用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, D/MAX-2500PC)进行测试,进而分析合金的物相构成。X 射线衍射的实验条件:扫描角度为 $20^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $2 (^\circ)/\text{min}$,靶材为 Cu 靶。

2) 将不同成分的合金在水磨砂纸上抛光至 2000[#], 再用扫描电镜 (SEM, Vega III LMH) 观察合金的组织形貌, 并用其自带的能谱仪 (EDS) 对合金第二相进行成分分析。

3) 取不同成分合金约 10 mg, 通过差示扫描量热法 (DSC METTLER TOLEDO) 测试合金的升温曲线, 计算合金的特征温度参数, 分析其热学性能。升温速率为 10 °C/min, 升温区间为 30~700 °C。

4) 按照高径比 2:1 截取高度为 4 mm 的棒材, 用自制夹具将合金棒的上下表面在水磨砂纸上抛光到 2000[#]。压缩试验在电子万能试验机 (CMT-5105 型) 上完成, 压缩速率为 0.024 mm/min, 每个成分的试样至少测量 5 根, 取其平均值。

5) 电化学试样用环氧树脂固定, 一面用铜线连接, 另一暴露表面用 SiC 砂纸从 320[#]—1400[#] 进行打磨抛光, 然后分别用丙酮、乙醇和去离子水清洗^[11]。电化学测试由电化学工作站 (CS350, 中国) 在模拟体液 (PBS: NaCl 137 mmol/L, KCl 2.7 mmol/L, Na₂HPO₄ 10 mmol/L, KH₂PO₄ 2 mmol/L) 中进行, 采用三电极体系: 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 测量样品为工作电极。为了保证实验的重现性, 对每种合金进行 3 个平行试样的测试。在动电位极化试验之前, 合金在 PBS 中浸渍 1800 s, 以获得稳定的开路电位 (OCP), 动电位极化扫描范围为 ±150 mV (vs. OCP), 扫描速率为 1 mV/s^[10]。在频率范围为 100 kHz~100 mHz、正弦微扰信号为 10 mV rms 的开路电位条件下, 在同一电化学电池中还进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测量, 使用 ZVIEW 软件拟合 EIS 结果。

6) 静态浸泡试验中, 将合金棒切割成 20 mm 的长度, 然后用 320[#]—1400[#] 的 SiC 砂纸对样品进行打磨抛光, 然后分别用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗。在析氢试验中, 表面积与溶液体积之比为 1 cm²: 150 mL^[10], 合金在 310 K 的模拟体液 PBS 中浸泡 124 h。每隔一段时间记录液面刻度, 计算析氢量。

2 结果及分析

2.1 显微组织结构

MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金的 XRD 衍射图谱如图 1 所示, 可见 MgZnCaMn 合金存在非晶馒头峰和尖锐的晶态峰, 表明合金中同时存在非晶相和晶态相。XRD 结果表明, 晶态相为 α Mg、Mn、Mg₂Zn₃、MnZn₁₃ 相。添加 Sr 使得合金中出现高温相 Mg₂Ca^[12]、Sr 相, 且 Mg₂Zn₃ 晶态峰的强度明显增强, 而 MnZn₁₃ 相的峰基本消失, 表明 Sr 元素可能会抑制 MnZn₁₃ 相析出。同时, 加 Sr 后, 原合金在 40°~44°之间的非晶馒头峰基本消失, 尖锐的晶体峰也基本消失, 说明实际上晶体相的含量在减少, 整体而言, 非晶含量略有上升。添加 Sn 元素使得合金 XRD 衍射图谱中原有

的非晶馒头峰消失, 出现新相 Mg₂Sn^[13] 的峰, 说明添加 Sn 元素降低了原始合金的非晶形成能力。

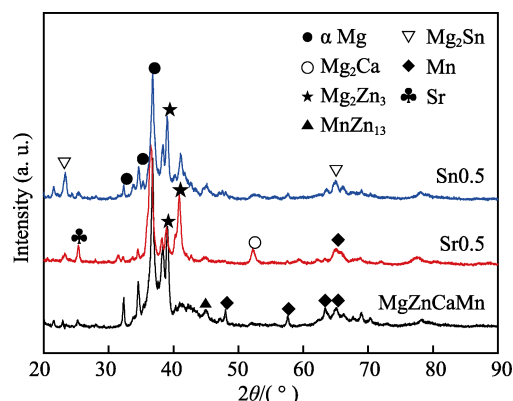


图 1 MgZnCaMn、Sr0.5 和 Sn0.5 合金的 XRD 衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of the MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys

MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金样品在升温速率为 10 °C/min 时的 DSC 曲线如图 2 所示。可以看出, 三种合金在低温区 (300~580 K) 皆不存在玻璃转变温度点 (T_g), 表明三种合金的非晶形成能力很弱, 但 MgZnCaMn 和 Sr0.5 合金在低温区, 出现较为明显的晶化放热峰, 表明合金中存在一定体积分数的非晶相。晶化峰的面积反应了非晶晶化放出的热量, 与 MgZnCaMn 合金相比, Sr0.5 合金的晶化峰面积有所增加, 说明 Sr0.5 合金中非晶相体积分数显著增加, 且转变为晶态相时放出的热量更多, 表明 Sr 元素可以提高该合金的非晶形成能力^[5,14]。此外, 研究发现, Sr0.5 合金的化学成分更加接近共晶点, 因为 Sr0.5 合金的熔化区间 (T_l ~ T_m) 为三种合金中最小, 化学成分接近共晶点的合金非晶形成能力更高^[15]。万银^[6]研究发现, 在 Mg-Zn-Ca 合金中掺杂 Sr 后, 合金的吉布斯自由能相对于未添加时减小了, 表明 Sr 元素不利于合金在凝固过程中的形核与长大, 有利于形成非晶合金, 即添加微量 Sr 元素能提高合金的非晶形成能力。MgZnCaMn 和 Sr0.5 合金在高温区 (600~750 K) 都存在两个吸热峰, 且添加 Sr 后, 较小吸热峰出现明显增加。结合 XRD 结果, 表明了添加 Sr 后, 某些低温第二相的数量也有所增加。添加 Sn 元素后, 合金在低温区的放热峰几乎消失, 说明合金组织中基本不存在非晶相, 这与先前 XRD 分析的结论是一致的。此外, 熔化峰结果表明, 添加 Sn 后, 使原始合金成分偏离共晶点, 导致合金的非晶形成能力显著降低。有研究^[6]发现, 添加 Sn 元素, 使得 Mg-Zn-Ca 合金熔化焓和吉布斯自由能增大, 所以添加 Sn 元素使合金在凝固过程中易于形核和长大, 也得出 Sn 元素能降低合金非晶形成能力的结论。添加 Sn 后, 合金的熔化区间推向更高温, 意味着合金中的高温相增多。王建利等^[5]也发现, Sn 降低了 MgZnCa 合金的非晶形成能力, 促进高温相 Mg₂Sn 的析出。其热力学参数见表 2。

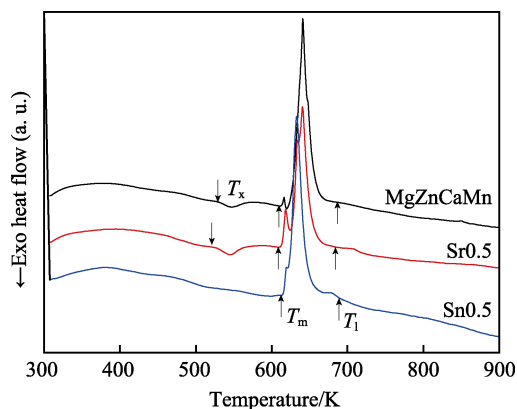


图2 MgZnCaMn 和 Sr0.5、Sn0.5 合金的 DSC 图谱
Fig.2 DSC curves of the MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys

表2 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金的热力学具体参数
Tab.2 Thermodynamic parameters of MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys

Sample composition	T_x/K	$\Delta H_x/(J \cdot g^{-1})$	T_m/K	T_l/K
MgZnCaMn	532	14.37	611	679
Sr0.5	520	57.4	613	673
Sn0.5			617	690

MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金棒的 SEM 背散射电子图谱和 EDS 图谱如图 3 所示。可以看出，MgZnCaMn 合金由灰色基体、雪花状和枝晶相组成。添加 Sr 后，合金组织中的枝晶态 Mg 以及雪花状相消失，剩余的白色第二相分布在灰色非晶基体上。添

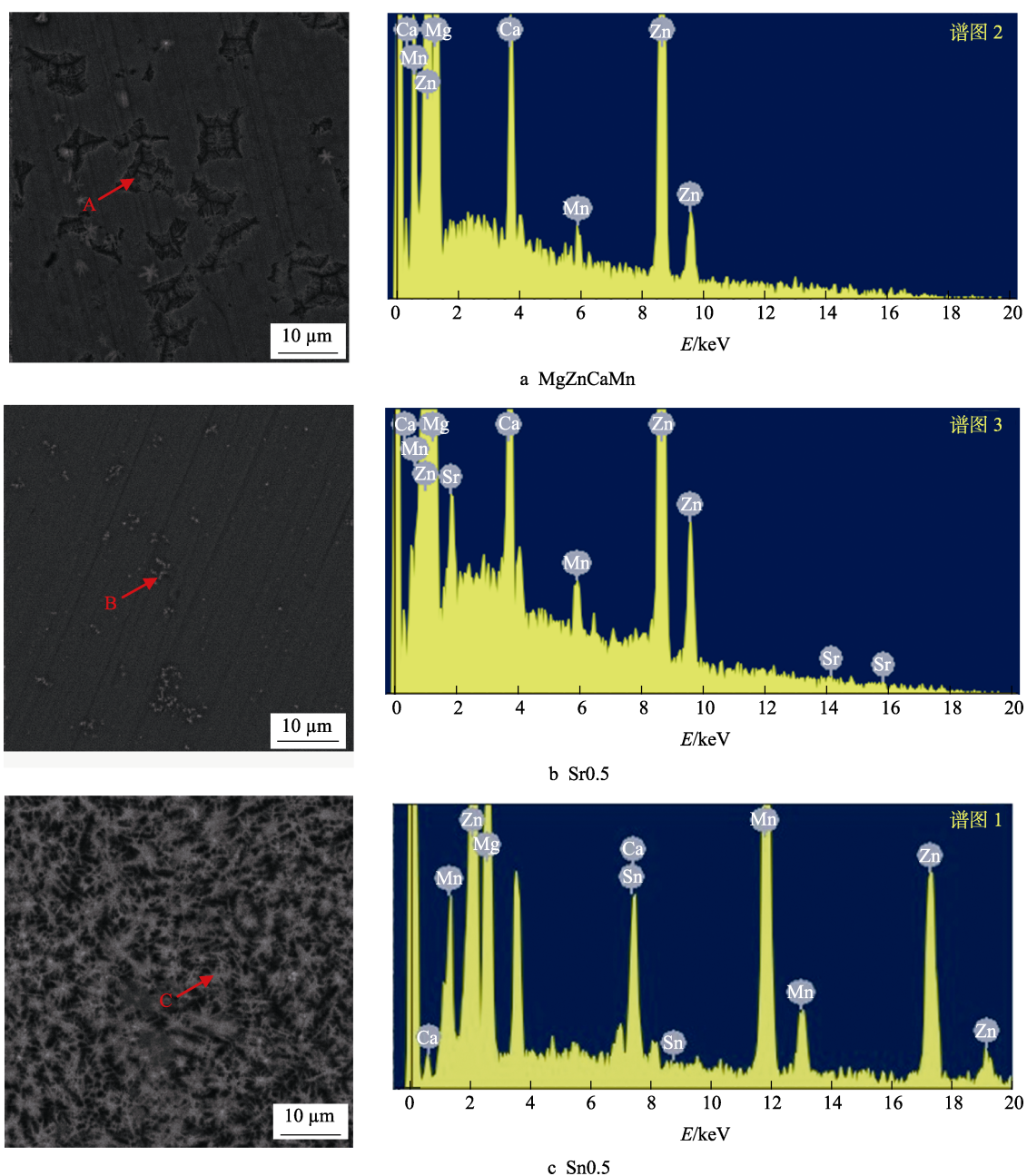


图3 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金的 SEM 图谱和三点(A、B、C)的化学成分
Fig.3 SEM images of MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys and the compositions of three points (A, B, C)

加 Sn 后,合金组织主要为雪花状的第二相及一些细小的白亮色第二相颗粒。结合 EDS 图谱表明, Sr0.5 合金中,白色点状相应该含有 Sr 元素, Sn0.5 合金中雪花状第二相的成分应该含有 Sn 元素。结合 XRD 结果可知,这种雪花状第二相主要由 Mg_2Sn 相组成,白亮色的第二相应是 MnZn_{13} 相。由于当前采用快速凝固的手段,镁合金中析出的第二相晶粒尺寸非常细小,晶粒直径大概为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

2.2 添加 Sr 和 Sn 对合金力学性能的影响

合金的静态压缩应力-应变曲线如图 4 所示。可以看出,添加 Sr 后,合金的强度显著增加,抗压强度达到 621 MPa,存在明显的塑性变形;而添加 Sn 后,合金的强度有所降低,但塑性却得到明显的改善,合金在断裂前存在较大的塑性应变。三种合金的力学性能与大多数 Mg-Zn-Ca 非晶合金^[10,16]相比,强度不仅得到明显提升,合金塑性也得到改善。结合 XRD、DSC 和 SEM 可知,添加微量 Sr 元素,提高合金体系的 GFA,使得合金组织中的非晶相增加,并且原合金中的枝晶状相消失,新析出较细小的 Sr 相和 Mg_2Ca 相起到弥散强化,从而提高了合金的强度。相反,添加微量 Sn,降低了合金 GFA,非晶相近乎完全消失,使得合金组织析出大量细小弥散的晶态相,从而试样的塑性得到改善,但强度略有降低。合金的压缩实验数据见表 3。

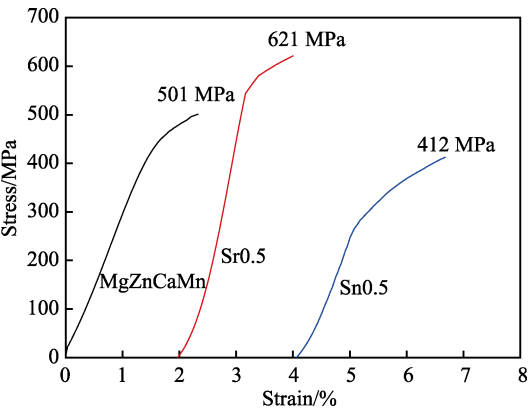


图 4 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金的应力-应变曲线
Fig.4 Stress-strain curves of the MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys

表 3 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金的压缩性能结果
Tab.3 Results of compressive properties of MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys

Alloy	σ/MPa	$\varepsilon/\%$
MgZnCaMn	501±4	0.9
Sr0.5	621±6	0.8
Sn0.5	412±6	1.6

2.3 添加 Sr 和 Sn 对合金腐蚀性能的影响

合金的动电位极化曲线如图 5 所示,可见添加

Sr 后, MgZnCaMn 合金的自腐蚀电位发生正移,且添加 Sr 合金的动电位极化曲线在 $-1.16\sim-1.15\text{ V}$ 之间出现明显的锯齿状。这是由于合金浸泡后,形成的腐蚀产物覆盖在合金表面,隔断了镁合金基体与溶液的接触,降低了合金阳极的溶解速率,阻碍了腐蚀的进行。在 $-1.15\sim-1.1\text{ V}$ 阳极极化过程中, Sr0.5 合金的阳极腐蚀电流密度较 MgZnCaMn 合金变化明显。这是由于 MgZnCaMn 合金在该阶段发生了更快的腐蚀降解,腐蚀产物的溶解速度与生成速度基本相当,产物膜对合金的保护作用有限,腐蚀继续,而 Sr0.5 合金在该阶段的腐蚀降解较慢,直至形成较稳定的腐蚀产物膜,阻碍了腐蚀的进行。阴极极化过程主要为溶液析氢,在阴极极化过程中,合金的阴极腐蚀电流密度变化较小。在阴极极化区间, Sr0.5 合金的析氢速率低于 MgZnCaMn 合金。这是因为加 Sr 合金中的第二相数量减少,电偶腐蚀发生的位点减少,所以析氢速率减小。添加 Sn 后,合金阳极腐蚀电流密度高于 MgZnCaMn 合金。这是由于加 Sn 合金中的第二相数量增多,电偶腐蚀发生位点增加,加速了合金的阳极溶解,所以合金阳极反应被加速。由于 Sn 元素具有较高的析氢过电位,在阴极析氢过程中,氢气很难在含 Sn 的位点析出,于是阴极反应得到一定的抑制。Jiang 等^[17-18]在 Mg-Zn-Sn 合金研究中也得到了相同的结论。且合金自腐蚀电位发生了负移,该合金的极化曲线和 MgZnCaMn 合金类似,二者的自腐蚀电流密度较为接近,都在 10^{-4} 数量级,可见 Sn0.5 合金的腐蚀速率与 MgZnCaMn 合金相当。

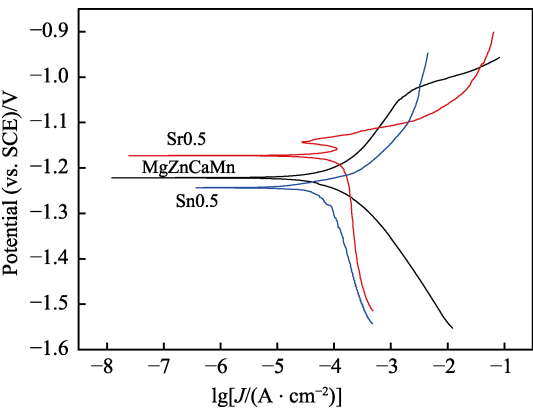


图 5 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys

极化曲线采用传统 Tafel 拟合方法 (R_p 拟合法) 进行拟合,并根据公式 $d = 3.28 \times 10^{-3} \frac{M}{n\rho} J_{\text{corr}}$ 计算合金年腐蚀速率,得到的结果见表 4。通常金属材料的极化电阻 (R_p) 越大,电极表面的离子云对电荷交换阻碍作用越强,材料的腐蚀速率越慢,耐蚀性越好。合金在溶液中的腐蚀速率与自腐蚀电流密度成正比,因此也可以采用自腐蚀电流密度来评价材料的耐蚀性。

从表 4 中可以看出, Sr0.5 合金的自腐蚀电流密度明显低于 MgZnCaMn 合金, 耐腐蚀性得到显著提升, 而 Sn0.5 合金的自腐蚀电流密度有所增大, 耐腐蚀性有一定程度的恶化, 但其耐腐蚀性仍优于高纯镁^[19]和部分 Mg-Zn-Ca 系合金^[20]。

表 4 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金的极化曲线拟合参数和腐蚀速率

Tab.4 Polarization parameters and corrosion rates of MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys

Sample	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$d/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
MgZnCaMn	298	-1.22	8.04E-4	1.75
Sr0.5	1586	-1.17	1.61E-4	0.35
Sn0.5	257	-1.24	9.35E-4	2.04

图 6 为合金的阻抗图谱, 由图 6a 可见, MgZnCaMn 和 Sr0.5 合金的阻抗图谱皆存在高频、中频的容抗弧, 和一个低频的感抗弧。一般来说, 高频容抗弧通常与电荷转移电阻相关, 而中频容抗弧则与腐蚀产物和合金表面的接触电阻有关^[21], 低频的感抗弧揭示了亚稳态 Mg^{2+} 的存在^[22]。动态极化曲线与交流阻抗谱的测试结果具有良好的一致性, 而 Sn0.5 合金存在高频下的容抗弧和低频下可能存在的一个感抗弧。其中高频下容抗弧的孔径越大, 说明合金的阻抗越大。中频容抗弧越大, 则意味着生成的产物膜保护性能更好, 合金的耐腐蚀性也越好^[23]。高频容抗弧与横坐标轴的交点为电荷转移电阻 R_t , 可见三种合金的耐腐蚀性顺序为 $\text{Sr0.5} > \text{MgZnCaMn} > \text{Sn0.5}$ 。

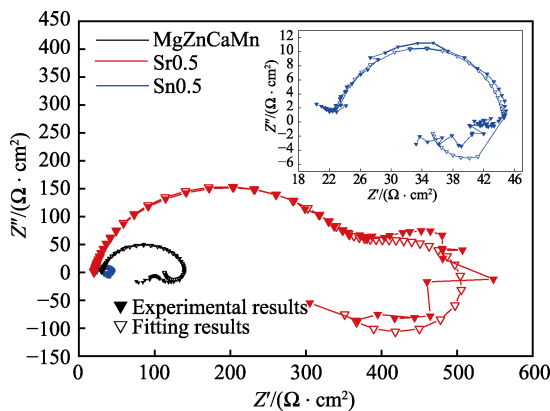


图 6 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金在 PBS 中的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plots of MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys

用 ZVIEW 软件拟合的等效电路图如图 7a、b 所示。拟合模型中 R_s 为参比电极和工作电极之间的溶液电阻; R_f 为样品表面的腐蚀产物膜电阻; CPE1 为常相位角元件, 代表表面腐蚀产物层的电容; R_t 为电荷转移电阻, 其大小与金属表面和溶液界面处的反应有关, R_t 值越大表明电荷的转移阻碍越大, 腐蚀过程越难以发生; CPE2 为表面双电层电容的常相位角元

件; L 为电感元件。根据测得的阻抗谱的特征及金属电极的表面结构, 对试样的交流阻抗谱数据进行了拟合, 拟合的结果见表 5。从图 7a、b 可知, 原合金与 Sr0.5 合金拟合的等效电路图相同, 而与 Sn0.5 合金存在差异, 表明其腐蚀机理的不同。高频容抗弧与横坐标的交点为电荷转移电阻 R_t , 从图 6a 和表 5 中可得, R_t 值的大小排列顺序为: $\text{Sr0.5} (113.6 \Omega \cdot \text{cm}^2) > \text{MgZnCaMn} (49.54 \Omega \cdot \text{cm}^2) > \text{Sn0.5} (30.15 \Omega \cdot \text{cm}^2)$ 。 R_t 值越大, 表明电荷的转移阻碍越大, 腐蚀过程越难以发生。结合 SEM 可以推断, 添加微量的 Sr 使原合金中高电位第二相的数量减少, 合金浸泡过程中, 产生电偶腐蚀的位点数目减少, 腐蚀程度变轻, 使得合金趋于发生均匀腐蚀。添加微量的 Sn 使得合金中第二相的数量增加, 相应地, 电偶腐蚀的发生位点数目增加, 腐蚀加剧合金趋向于发生局部腐蚀。合金腐蚀产物膜阻抗 R_f 值大小顺序为: $\text{Sr0.5} (234.3 \Omega \cdot \text{cm}^2) > \text{MgZnCaMn} (101.29 \Omega \cdot \text{cm}^2) > \text{Sn0.5} (92.48 \Omega \cdot \text{cm}^2)$, 表明 Sr 的添加可以提高表面膜的稳定性, 增强对合金的保护能力, 提高合金耐蚀性能, 添加 Sn 元素则恰好与之相反。Nyquist 及极化曲线结果一致表明, Sr0.5 合金具有最好的耐蚀性。

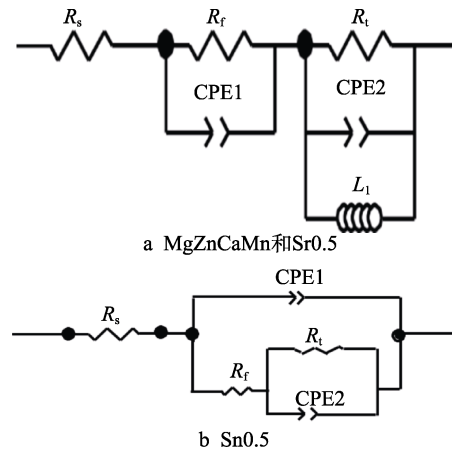


图 7 等效电路

Fig.7 Equivalent circuit: a) MgZnCaMn and Sr0.5 alloy; b) Sn0.5 alloy

表 5 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金等效电路拟合热力学参数

Tab.5 Fitting thermodynamic parameters of equivalent circuit in MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloy

Sample	MgZnCaMn	Sr0.5	Sn0.5
$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	13.87	20.66	11.53
$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	101.29	234.3	92.48
$\text{CPE1-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.882×10^{-5}	3.717×10^{-5}	2.74×10^{-5}
$\text{CPE1-P}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.935	0.899	0.9166
$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	49.54	113.6	30.15
$\text{CPE2-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	2.142×10^{-5}	0.0061	5.10×10^{-5}
$\text{CPE2-P}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.588	0.79	0.4683
$L_1/(\text{H} \cdot \text{cm}^{-2})$	24.47	925.7	

镁合金在模拟体液 PBS 的降解过程中, 伴随着溶液 pH 值的上升和氢气的析出, 可采用浸泡析氢表征合金的耐腐蚀性能。图 8 为 MgZnCaMn、Sr0.5、Sn0.5 合金棒在 PBS 溶液中浸泡 124 h 的析氢量随着时间变化的曲线, 镁合金在模拟体液 PBS 中发生的反应为 $M+2H_2O \rightarrow M(OH)_2+H_2 \uparrow$ ($M=Sr, Mg, Ca, Sn$)。在浸泡初期, 会快速产生氢气, 并逐渐在合金的表面生成一层腐蚀产物 ($M(OH)_2$)。这些腐蚀产物微溶或不溶于水, 附着在合金表面, 阻碍腐蚀的进一步进行。浸泡 20 h 以后, 合金的腐蚀速率明显降低, 浸泡 124 h 的 Sr0.5 合金的析氢速率最小, 为 $0.7 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$, 析氢速率明显低于部分 Mg-Ca 系合金^[24-25], Sr0.5 合金的耐腐蚀性最好。Sn0.5 和 MgZnCaMn 的析氢量接近, 耐蚀性较次。因此添加 Sr 元素有利于提高合金耐蚀性, 与电化学测试结果保持一致。总体来说, 体外降解行为表明, 当前所研究的三种镁合金, 其生物腐蚀性能良好, 析氢量较低, 可用作骨科植入不同部位所需材料。其体内降解行为及生物相容性, 有待进一步研究。

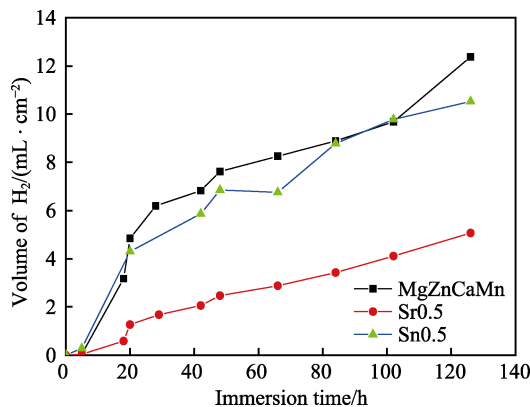


图 8 MgZnCaMn、Sr0.5 和 Sn0.5 合金 PBS 中的析氢曲线
Fig.8 Hydrogen evolution of MgZnCaMn, Sr0.5 and Sn0.5 alloys in PBS

3 结论

文中采用铜模喷铸法, 成功制备得到三种非晶复合材料 $Mg_{65.2}Zn_{30}Ca_4Mn_{0.8}$ 、 $Mg_{64.7}Zn_{30}Ca_4Mn_{0.8}Sr_{0.5}$ 、 $Mg_{64.7}Zn_{30}Ca_4Mn_{0.8}Sn_{0.5}$, 在 MgZnCa 非晶基体中引入了不同种类和含量的晶态第二相, 使得合金的性能发生了不同的变化。实验结果表明, 添加微量 Sr 元素可以使得 MgZnCaMn 合金成分偏向共晶点, 提高合金的非晶形成能力。同时电化学和析氢实验表明, 微量 Sr 可以提高合金的生物腐蚀性能。静态压缩实验表明, 微量 Sr 的添加, 提升了合金的室温抗压强度。添加微量 Sn 元素, 合金的室温压缩塑性得到了明显的改善, 虽然其非晶形成能力降低, 耐蚀性也有所降低, 但仍然优于常规的生物医用镁合金 (如高纯镁 Mg、Mg-Zn-Ca 等)。通过对三种合金的对比分析,

不难看出, $Mg_{64.7}Zn_{30}Ca_4Mn_{0.8}Sr_{0.5}$ 综合性能最佳, 有望在生物医用骨科植入材料领域中展现巨大的潜力。

参考文献:

- [1] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review[J]. *Biomaterials*, 2006, 27: 1728-1734.
- [2] WAN Y Z, XIONG G Y, LUO H L, et al. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy[J]. *Materials & design*, 2008(29): 2034-2037.
- [3] LI H F, ZHAO K, WANG Y B, et al. Study on bio-corrosion and cytotoxicity of a Sr-based bulk metallic glass as potential biodegradable metal[J]. *Journal of biomedical materials research part B—applied biomaterials*, 2012, 100(2): 368-377.
- [4] 胡壮麒, 张海峰. 块状非晶合金及其复合材料研究进展[J]. *金属学报*, 2010, 46(11): 1391-1421.
HU Zhuang-qi, ZHANG Hai-feng. Recent progress in the area of bulk amorphous alloys and composites[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2010, 46(11): 1391-1421.
- [5] 王建利, 万银, 朱美玲, 等. Sn 元素对 Mg-Zn-Ca 合金非晶形成能力和耐蚀性的影响[J]. *材料热处理学报*, 2017, 38(5): 42-48.
WANG Jian-li, WAN Yin, ZHU Mei-ling, et al. Effect of Sn element on glass forming ability and corrosion resistance of Mg-Zn-Ca alloys[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2017, 38(5): 42-48.
- [6] 万银. Mn、Sr、Sn 对 Mg-Zn-Ca 合金非晶形成能力、腐蚀和压缩性能的影响[D]. 西安: 西安工业大学, 2017.
WAN Yin. The effect of Mn, Sr and Sn on glass forming ability, corrosion and compressive properties of Mg-Zn-Ca alloy[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2017.
- [7] LI Hai-fei, PANG Shu-jie, LIU Ying, et al. Biodegradable Mg-Zn-Ca-Sr bulk metallic glasses with enhanced corrosion performance for biomedical applications[J]. *Materials & design*, 2015, 67: 9-19.
- [8] LI Hai-fei, HE Wei, PANG Shu-jie, et al. In vitro responses of bone-forming MC3T3-E1 pre-osteoblasts to biodegradable Mg-based bulk metallic glasses[J]. *Materials science and engineering C*, 2016, 68: 632-641.
- [9] MATIAS T B, ROCHE V, NOGUEIRA R P, et al. Mg-Zn-Ca amorphous alloys for application as temporary implant: Effect of Zn content on the mechanical and corrosion properties[J]. *Materials & design*, 2016, 110: 188-195.
- [10] WANG J F, HUANG S, LI Y, et al. Microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of Mn-doped Mg-Zn-Ca bulk metallic glass composites[J]. *Materials science and engineering C*, 2013, 33: 3832-3838.
- [11] BERGLUND I S, DIRR E W, RAMASWAMY V, et al. The effect of Mg-Ca-Sr alloy degradation products on human mesenchymal stem cells[J]. *Journal of biomedical*

- materials research part B applied biomaterials, 2017, 106(2): 697-704.
- [12] 冯中学, 潘复生, 史庆南, 等. Sr、Ca 复合添加对 AZ31 镁合金组织和性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(7): 7061-7065.
FENG Zhong-xue, PAN Fu-sheng, SHI Qing-nan, et al. Effect of Sr and Ca compound alloying on the microstructure and property of the AZ31magnesium alloy[J]. Functional materials, 2014, 45(7): 7061-7065.
- [13] 李鹏博, 潘荣凯, 丁文江, 等. Mg_2Sn 的弹性性能和电子结构的第一性原理计算[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2014(3): 479-483.
LI Peng-bo, PAN Rong-kai, DING Wen-jiang, et al. Elastic and electronic properties of Mg_2Sn from first-principles calculations[J]. Journal of Guangxi University(nat sci ed), 2014(3): 479-483.
- [14] WANG J F, MA Y, GUO S F, et al. Effect of Sr on the microstructure and biodegradable behavior of Mg-Zn-Ca-Mn alloys for implant application[J]. Materials & design, 2018, 153: 308-316.
- [15] TURNBULL D. Under what conditions can a glass be formed[J]. Contemporary physics, 1969, 10(5): 473-488.
- [16] LI Q F, WENG H R, SUO Z Y, et al. Microstructure and mechanical properties of bulk Mg-Zn-Ca amorphous alloys and amorphous matrix composites[J]. Materials science & engineering A, 2008, 487(1): 301-308.
- [17] JIANG Wei-yan, WANG Jing-feng, LIU Qing-shan, et al. Low hydrogen release behavior and antibacterial property of Mg-4Zn-xSn alloys[J]. Materials letters, 2019, 241: 88-91.
- [18] LIU X, SHAN D, SONG Y, et al. Influences of the quantity of Mg_2Sn phase on the corrosion behavior of Mg-7Sn magnesium alloy[J]. Electrochim acta, 2011, 56: 2582- 590.
- [19] GU X, ZHENG Y, CHENG Y, et al. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys[J]. Biomaterials, 2009, 30(4): 484-498.
- [20] IBRAHIM H, KLARNER A D, POORGANJI B, et al. Microstructural, mechanical and corrosion characteristics of heat-treated Mg-1.2Zn-0.5Ca (wt%) alloy for use as resorbable bone fixation material[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2017, 69: 203-212.
- [21] HA H Y, KANG J Y, KIM S G, et al. Influences of metallurgical factors on the corrosion behaviour of extruded binary Mg-Sn alloys[J]. Corrosion science, 2014, 82: 369-379.
- [22] WANG Wei-dan, HAN Jun-jie, YANG Xuan, et al. Novel biocompatible magnesium alloys design with nutrient alloying elements Si, Ca and Sr: Structure and properties characterization[J]. Materials science and engineering B, 2016, 214: 26-36.
- [23] SHI Z, SONG G, ATRENS A. Corrosion resistance of anodised single-phase Mg alloys[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(1): 492-503.
- [24] LIU Y, CURIONI M, LIU Z. Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rates of Mg-1Ca alloy in simulated body fluid[J]. Electrochimica acta, 2018, 264: 101-108.
- [25] ZHAO D, WITTE F, LU F, et al. Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective[J]. Biomaterials, 2017, 112: 287-302.