



Ag微合金化对Mg-Zn-Ca合金微观组织及腐蚀行为的影响

尹洁¹ 高永浩¹ 易芳²

1 中南大学材料科学与工程学院 长沙 410083

2 中南大学湘雅口腔医学院 长沙 410000

摘要 采用OM、SEM、电化学测试和析氢失重等方法研究了Ag微合金化对铸态Mg-2Zn-0.2Ca合金微观组织和腐蚀行为的影响。研究表明,ZX20合金(1.63 ± 0.17 mm/a)耐蚀性强于含Ag的ZXQ200合金(4.06 ± 0.68 mm/a),这主要源于第二相和基体间的电位差差异。ZX20合金的枝晶臂间距(69.8 ± 24.9 μ m)小于ZXQ200合金的枝晶臂间距(85.9 ± 23.9 μ m),这可能是ZXQ200合金局部腐蚀深度更大的原因之一。两种合金均由 α -Mg和Ca₂Mg₆Zn₃相组成且第二相体积分数相近,未发现富Ag相。Ag在第二相中的偏聚使得第二相与基体的电位差从约60 mV(ZX20合金)增加到约200 mV(ZXQ200合金),提高了合金的微电偶腐蚀驱动力,导致合金点蚀孕育期缩短和局部腐蚀位点增加。

关键词 镁合金,Ag,第二相,微电偶腐蚀

中图分类号 T146.2

文章编号 1005-4537(2024)05-1274-11

Effect of Ag Micro-alloying on Microstructure and Corrosion Behavior of Mg-Zn-Ca Alloy

YIN Jie¹, GAO Yonghao¹, YI Fang²

1 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

2 Hunan Xiangya Stomatological Hospital, Central South University, Changsha 410000, China

Correspondent: GAO Yonghao, E-mail: yonghao.gao@outlook.com

Supported by Natural Science Foundation of Hunan Province (2023JJ30673)

Manuscript received 2023-11-28, in revised form 2024-01-18

ABSTRACT The effect of Ag micro-alloying on the microstructure and corrosion behavior of the as-casted Mg-2Zn-0.2Ca (ZX20) alloy were investigated by means of OM, SEM, electrochemical tests, and hydrogen evolution mass loss method. The results reveal that the addition of 0.5% (mass fraction) Ag affects adversely the corrosion resistance of ZX20 alloy. The corrosion rate increases from 1.63 ± 0.17 mm/a for the ZX20 alloy to 4.06 ± 0.68 mm/a for the Ag-containing alloy (ZXQ200), primarily due to the potential difference between the second phase and the matrix. The dendrite arm spacing of the ZX20 alloy (69.8 ± 24.9 μ m) is smaller than that of the ZXQ200 alloy (85.9 ± 23.9 μ m), potentially contributing to the greater local corrosion depth observed in the ZXQ200 alloy. The two alloys all consist of α -Mg and Ca₂Mg₆Zn₃ phases with a similar volume fraction of the second phase, and no Ag-rich compounds have been detected for the Ag-alloyed ones. However, the Ag segregation in the second phase results in a heightened potential difference between the second phase and the substrate, elevating it from approximately 60 mV

资助项目 湖南省自然科学基金(2023JJ30673)

收稿日期 2023-11-28 定稿日期 2024-01-18

作者简介 尹洁,女,1999年生,硕士生

通讯作者 高永浩, E-mail: yonghao.gao@outlook.com, 研究方向为镁合金加工成形及表面防护

DOI 10.11902/1005.4537.2023.379

(ZX20) to about 200 mV (ZXQ200). This segregation enhances the micro-galvanic corrosion driving force in the ZXQ200 alloy, resulting in a shorter pitting gestation period and an increase in local corrosion sites.

KEYWORDS Mg-alloy, Ag, second phase, micro-galvanic corrosion

镁合金因其独特的生物降解性、优良的生物相容性和优异的力学性能使其成为一种最适合的短期植入材料^[1-3]。然而,由于镁合金降解速度过快,很有可能在组织恢复治愈前失去力学完整性,限制了其在医用领域的应用^[4,5]。此外,目前的商用镁合金中绝大部分含有一些有毒性且降低生物相容性的合金化元素或杂质^[2,6,7]。因此,研发耐蚀且对人体安全的生物医用镁合金具有重要意义。

事实上,适合在生物医用镁合金中添加的合金元素种类是极其有限的。人体微量元素 Ca、Zn、Sr 等被推荐用于生物医用合金植入物,这些元素存在于体内有助于组织修复和愈合,减少植入物的细胞毒性或有害组织反应^[2]。Mg-Zn-Ca 合金由于良好的生物相容性和生物可降解性被广泛关注,是潜在的生物植入材料^[1,3]。

Mg-Zn-Ca 合金中, Mg_2Ca 和 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相已被广泛报道研究^[8-13]。 Mg_2Ca 相沿晶界分布,这是一种电位比镁基体更低的第二相,在镁合金中充当阳极相, $Mg-Ca$ 二元合金腐蚀速度快是由于位于晶界处的 Mg_2Ca 相优先溶解,导致其无法对镁基体腐蚀扩展发挥阻挡作用^[11,14,15]。Mg-Zn-Ca 三元系合金中, $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相电位较 $\alpha-Mg$ 相更正,基体优先腐蚀, $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相几乎不受影响,腐蚀沿着基体进行,到三元相处时转向,故三元相可短暂地阻碍腐蚀扩展(非连续分布时)^[8,11]。Zn 和 Ca 合金含量越高,三元相的体积分数越多,阴阳极面积比增大进而加剧微电偶腐蚀^[8,16]。许多学者对 Mg-Zn-Ca 合金不同 Zn 含量和 Ca 含量添加开展了研究,其中 Mg-2Zn-0.2Ca 具有较好的力学性能和腐蚀性能, $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相是挤压态 Mg-2Zn-0.2Ca 合金中唯一存在的第二相^[9,13,15]。

Ag 具有良好的抑菌效果,在人体中生物安全性较好,广泛应用于医疗器械和药物中^[17,18]。然而,将 Ag 作为合金元素添加到镁合金中的作用在腐蚀方面存在争议。添加 Ag 可以提高镁合金的耐蚀性,这

归因于组织的细化以及与 Ag 相关的第二相促使形成含 Ag 的钝化膜^[19,20]。但另一方面,添加 Ag 也可能恶化镁合金的耐蚀性,因为具有与基体电位差较大的 Mg-Ag 相充当阴极相,成为局部腐蚀起源的位置^[21]。关于在 Mg-Zn-Ca 合金中添加 Ag 的研究报道相对较少,而且过量添加 Ag 可能导致形成与基体电位差较大的 Mg_4Ag 相,这种第二相会恶化腐蚀性能。因此,为了避免形成该相,本研究以 Mg-2Zn-0.2Ca 合金和微量添加 Ag 的 Mg-2Zn-0.2Ca-0.5Ag 合金为研究对象,研究 Ag 微合金化对 Mg-Zn-Ca 合金的微观组织和腐蚀性能的影响,旨在为新型可生物降解的生物医用镁合金的成分设计提供参考。

1 实验方法

实验材料为半连续铸造的 Mg-2Zn-0.2Ca (ZX20) 和 Mg-2Zn-0.2Ca-0.5Ag (ZXQ200) 合金。在 Ar 气氛保护下,将纯度为 99.95%(质量分数,下同)的镁锭加热至完全熔化并保温一段时间,然后升温至 720~740℃ 后,依次加入纯锌粒(99.995%)、Mg-25Ca 中间合金和纯银块(99.99%),完全溶解并搅拌。精炼后在 $CO_2 + SF_6$ 保护气氛下进行浇注,浇注温度为 680℃,稳定时结晶器下拉速率为 100 mm/min,稳定时分流盘内熔体温度为 640℃,得到铸态 ZX20 和 ZXQ200 合金。合金的实际化学成分采用 Spectro Blue Sop 全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP)测得,结果如表 1 所示。

本文采用 Olympus BX51M 光学显微镜(OM)、JSM-7900F 扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL JXA-8530F 电子探针 X 射线(EPMA)表征合金的微观组织,并采用 D/max-2500 X 射线衍射仪(XRD)表征合金的相组成。采用 Bruker Dimension Icon 扫描 Kelvin 探针原子力显微镜(SKPFM)表征合金的微区表面电势分布。试样测试面经砂纸打磨至 3500# 和 0.05 μm 粒径的 SiO_2 抛光液抛光,所用的金相腐蚀液配方为 1 g

表 1 实验合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of experimental alloys

Alloy	(mass fraction / %)							
	Alloying element				Impurity element			
	Mg	Zn	Ca	Ag	Fe	Cu	Ni	Si
ZX20	Bal.	2.00	0.20	—	0.0110	0.0013	0.0008	0.0110
ZXQ200	Bal.	2.04	0.17	0.50	0.0091	0.0006	0.0027	0.0092

草酸 + 1 mL 硝酸 + 1 mL 乙酸 + 150 mL 去离子水。

采用析氢失重法和电化学测试表征合金的腐蚀速率,并采用扫描电镜和体视镜表征合金的腐蚀行为。浸泡前将干燥后的样品称重,记为 $W_0(\text{g})$ 。再将样品分别置于 150 mL 恒温 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的生理盐水中浸泡。每隔 12 h 记录滴定管内液面最低处刻度值,由析氢速率 $V_{\text{H}}(\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$ 估算的腐蚀速率 $P_{\text{H}}(\text{mm/a})$ 公式如下:

$$P_{\text{H}} = 2.279V_{\text{H}} \quad (1)$$

用铬酸(20 g CrO_3 + 100 mL 去离子水)去除腐蚀产物,去除腐蚀产物后的样品质量记为 $W_1(\text{g})$ 。由失重估算的腐蚀速率 $P_{\text{w}}(\text{mm/a})$ 公式如下:

$$P_{\text{w}} = \frac{8.76 \times 10^4 \times \Delta W}{A \times D \times T} \quad (2)$$

其中, $\Delta W(\text{g})$ 是样品浸泡前后的质量差, $\Delta W = W_0 - W_1$; $A(\text{cm}^2)$ 是暴露在溶液中的样品表面积; $D(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ 是样品的密度; $T(\text{h})$ 是样品浸泡的时间。

电化学实验使用 CS310 in COM4 电化学工作站,在三电极体系中进行,样品暴露面积为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,3 组平行试样。浸泡 1 h 后进行电化学阻抗频率扫描,其中,所测的频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$,交流幅值为 5 mV。动电位扫描速率为 1 mV/s,扫描范围为 $\pm 300 \text{ mV vs. OCP}$ 。本文仅拟合阴极支的 Tafel 区得到腐蚀电流密度 (I_{corr}),由 $I_{\text{corr}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 估算的腐蚀速率 $P_i(\text{mm/a})$ 公式如下:

$$P_i = 22.85I_{\text{corr}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 微量添加 Ag 对 Mg-2Zn-0.2Ca 合金微观组织的影响

热力学计算的 Mg-2Zn-0.2Ca-xAg 合金的四元

相图的垂直截面如图 1a 所示。图中红色虚线为本文中 Mg-2Zn-0.2Ca-0.5Ag 的成分,合金凝固过程为:随着温度降低至 640°C 及以下,液相中会首先析出 $\alpha\text{-Mg}$,而后 $\alpha\text{-Mg}$ 相逐渐长大,同时 Zn、Ca、Ag 元素在固液界面前沿富集,枝晶臂间溶质原子浓度不断增加;当温度降低至 400°C 及以下,发生共晶反应形成 $\alpha\text{-Mg} + \text{IM1}$ 共晶相,组织随着温度降低继续长大;当温度降低至 310°C 及以下, Mg_4Ag 相逐渐析出;当温度降低至 100°C 及以下, IM4 相逐渐析出。以上为平衡凝固过程中可能出现的相,而实际半连续铸造过程中为非平衡凝固过程,因而最终室温相组成可能不会是 $\alpha\text{-Mg} + \text{IM1} + \text{IM4} + \text{Mg}_4\text{Ag}$,需要进一步表征确定。Zhang 等^[14]的研究中提出了 4 种 Zn-Ca-Mg 三元相,分别为 IM1- $\text{Ca}_3\text{Mg}_x\text{Zn}_{15-x}$ ($4.6 \leq x \leq 12$, 335°C)、IM2- $\text{Ca}_{14.5}\text{Mg}_{15.8}\text{Zn}_{69.7}$ 、IM3- $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$ 和 IM4- $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{55.3}\text{Zn}_{43.2}$,其中 IM1 的成分范围包含了 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_5$ 相。采用 XRD 对两合金的相组成进行初步表征,如图 1b 所示。ZX20 和 ZXQ200 合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 相和少量 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相组成,其中 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相对应的衍射峰 2θ 分别为 21.4° 和 41.5° ,ZXQ200 合金的 XRD 图谱中没有出现其他相关物相衍射峰。

铸态 Mg-2Zn-0.2Ca(ZX20) 和 Mg-2Zn-0.2Ca-0.5Ag(ZXQ200)合金的光学显微镜观察结果如图 2a 和 b 所示。这两种铸态合金含有大量沿晶界半连续分布的带状第二相和少量晶内球状第二相。由截线法统计得,ZX20 和 ZXQ200 合金的平均二次枝晶臂间距分别为 $69.8 \pm 24.9 \mu\text{m}$ 和 $85.9 \pm 23.9 \mu\text{m}$ 。这也表明铸态 Mg-2Zn-0.2Ca 合金中微量添加 Ag 对其枝

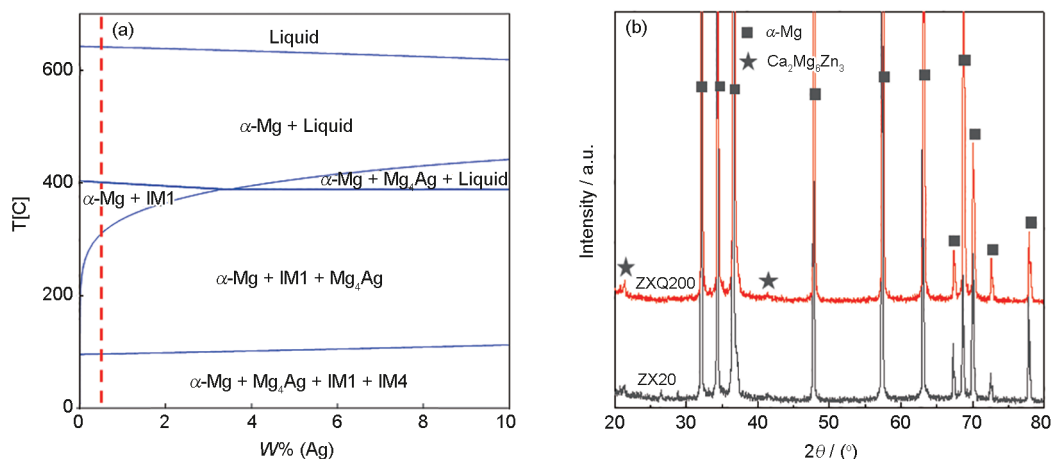


图 1 Mg-2Zn-0.2Ca-xAg 合金四元相图的垂直截面和两种合金的 XRD 图谱

Fig.1 Vertical section of quaternary phase diagram of Mg-2Zn-0.2Ca-xAg alloys (a) and XRD patterns of the as-cast samples (b)

晶臂间距细化没有明显作用。ZX20 和 ZXQ200 合金的扫描电镜观察结果如图 2c 和 d 所示。ZX20 和 ZXQ200 主要包含 α -Mg 和沿晶界和晶内分布的第

二相, 且第二相体积分数分别为 $2.49 \pm 0.16\%$ 和 $2.64 \pm 0.16\%$ 。添加 0.5%(质量分数)Ag 对该合金的第二相体积分数影响较小。

第二相的 EDS 结果如表 2 所示, 不同形貌的第二相的 Zn/Ca 原子比均位于 2.7~3.6 之间, 综合图 1 和其他学者^[9,10,13,22]的结果, 可推测两种铸态合金的第二相为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 。两合金的 EPMA 元素分布面扫结果如图 3 所示。在 ZX20 合金中, Zn 与 Ca 主要以共偏聚的形式存在于第二相中。在 ZXQ200 合金中, Zn、Ca 与 Ag 主要以共偏聚的形式存在于第二相中, 因此 ZXQ200 合金的第二相为含 Ag 的

表 2 图 2 中标记点的 EDS 结果

Table 2 EDS results of the marked points in Fig.2

Alloy	Point	Mg	Zn	Ca	Ag
ZX20	1	84.5	11.3	4.2	-
	2	84.9	11.8	3.3	-
ZXQ200	3	73.6	18.1	5.6	2.7
	4	77.1	15.7	5.3	1.9

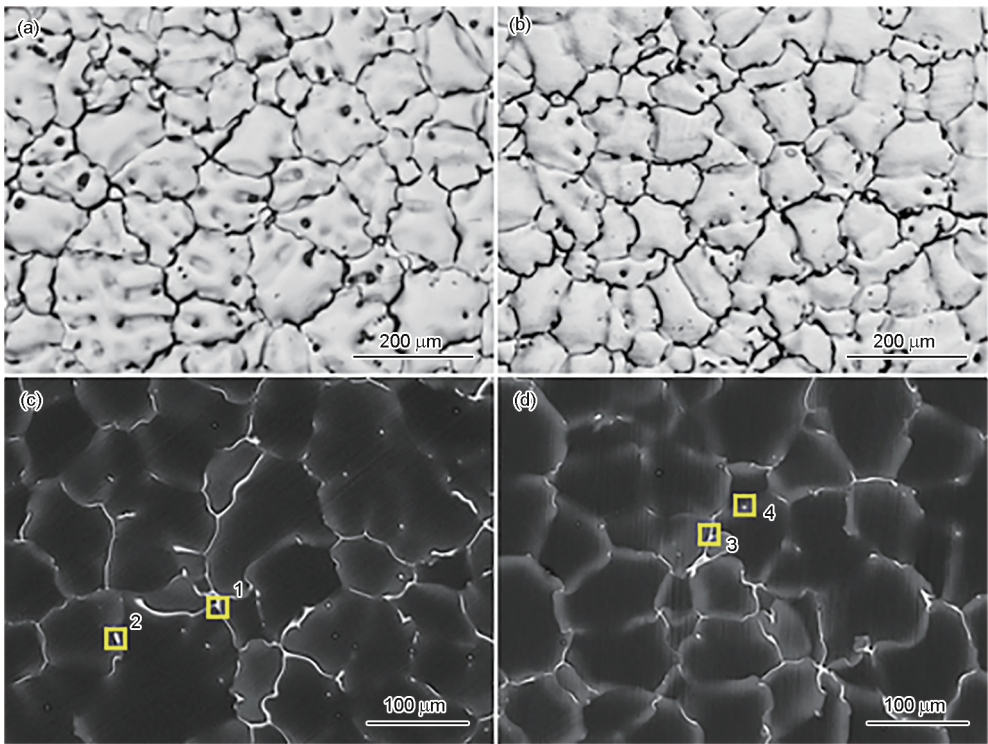


图 2 ZX20 和 ZXQ200 合金的金相和 SEM 图
Fig.2 OM (a, b) and SEM (c, d) images of ZX20 (a, c) and ZXQ200 (b, d) alloys

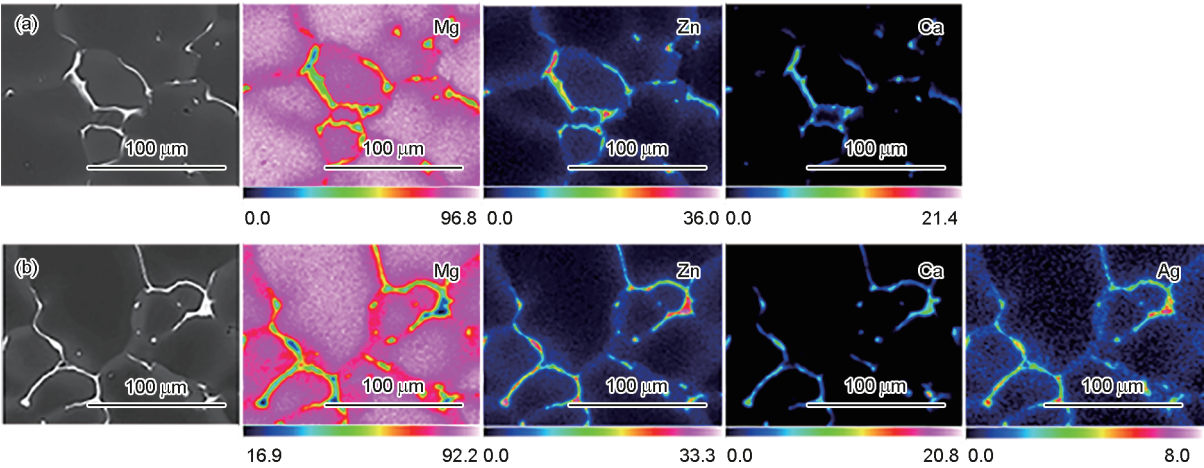


图 3 ZX20 和 ZXQ200 铸态合金的 EPMA 图
Fig.3 EPMA images of ZX20 (a) and ZXQ200 (b) alloys

$\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 共晶相。

2.2 微量添加 Ag 对 Mg-2Zn-0.2Ca 合金腐蚀行为的影响

两合金浸泡在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温的生理盐水中的氢气析出速率如图 4 所示。在整个浸泡期间, ZXQ200 合金的氢气析出速率显著高于 ZX20 合金。在前 72 h 浸泡期间, ZX20 合金浸泡的析氢速率稳定在 $0.32 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 左右, 84 h 开始 ZX20 合金浸泡的析氢速率每 12 h 增加 $0.02 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。ZXQ200 在整个浸泡期间, 氢气析出速率越来越快, 在浸泡 36 h 后氢气析出速率明显加快, 浸泡 120 h 后析氢速率增至 $1.35 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。由析氢法估算的合金腐蚀速率为: ZX20 ($0.85 \pm 0.21 \text{ mm/a}$) < ZXQ200 ($2.66 \pm 0.35 \text{ mm/a}$), 由失重法估算的合金腐蚀速率为: ZX20 ($1.63 \pm 0.17 \text{ mm/a}$) < ZXQ200 ($4.06 \pm 0.68 \text{ mm/a}$)。析氢法和失重法的结果具有一致性, 析氢法估算的结果略小于失重法, 这可能是由于酸洗过程中一些未腐蚀的区域物理脱落, 以及氢气收集过程中氢气泡粘附在管壁上而导致的。

ZX20 和 ZXQ200 合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温的生理盐水中浸泡 6 h 测得的开路电位如图 5a 所示。两种合金在浸泡初期发生腐蚀的表面形成电位更正的产物膜, 所以合金的表面混合电位越来越正, 达到峰值后, 腐蚀产物膜的破裂和形成交替导致电位较小的起伏。然而, 两种合金在达到电位稳定的时间和稳定电位值明显不同, 浸泡约 20 min 后 ZXQ200 合金表面混合电位达到峰值, 而后稳定在 -1.57 V vs SCE 。相对于 ZXQ200 合金, ZX20 合金在浸泡约 90 min 后表面混合电位达到峰值, 而后稳定在 -1.59 V vs SCE 。ZXQ200 合金浸泡时表面混合电位达到峰值的时间更短且稳定电位值更正, 说明 ZXQ200 合金腐蚀速率更快且形成的腐蚀产物越厚。ZX20 和 ZXQ200 合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温的生理盐水中浸泡 2 h 后测得的阳极支和阴极支极化曲线如图 5b 和 c 所示。阳极极化过程中 (图 5c), ZX20 合金在 -1.48 V vs SCE 处发生表面膜击穿, 而后随过电位增加电流密度迅速增加最后趋于稳定。ZXQ200 合金在阳极极化过程中随过电位增加电流密度迅速增加, 未出现明显的

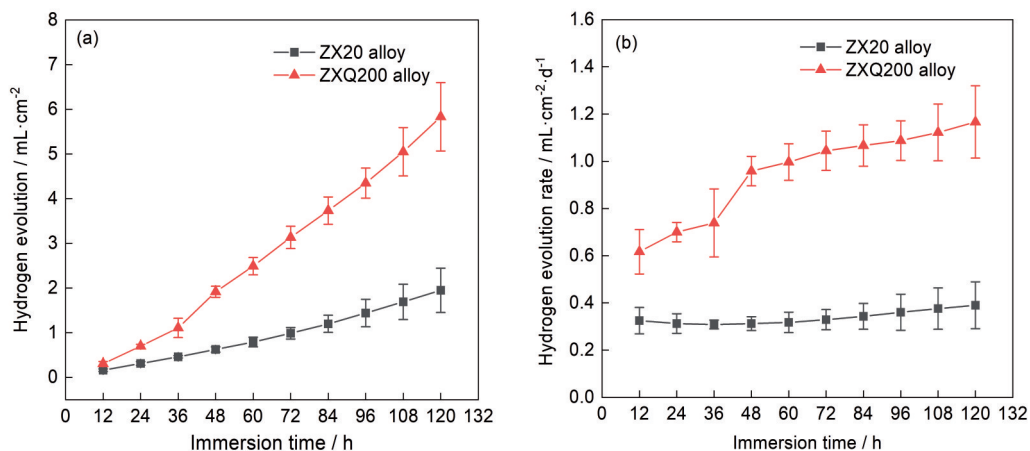


图 4 ZX20 和 ZXQ200 合金浸泡在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温生理盐水中的析氢体积和析氢速率随时间的变化曲线
Fig.4 Variations of hydrogen evolution (a) and hydrogen evolution rate (b) vs time of ZX20 and ZXQ200 alloys immersed in saline solution at $37 \pm 1^\circ\text{C}$

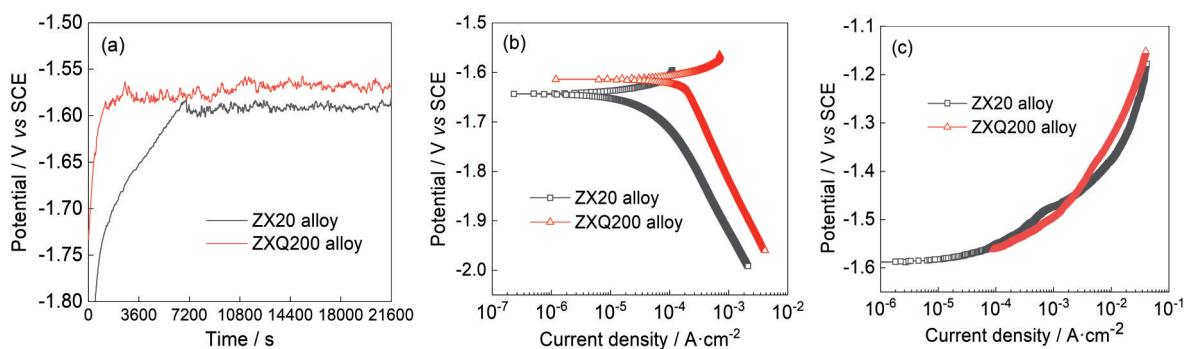


图 5 ZX20 和 ZXQ200 合金的开路电位曲线、阴极极化曲线和阳极极化曲线
Fig.5 Open circuit potential (a), cathodic (b) and anodic (c) potentiodynamic polarization curves of ZX20 and ZXQ200 alloys

钝化。这表明ZX20合金在浸泡2 h内其表面膜在一定程度上更具稳定性,而Ag的加入使得合金在阳极极化过程中没有出现明显的表面膜的存在和击穿。由于阳极极化过程复杂,所以采用Tafel外推法对阴极极化曲线进行拟合,拟合结果及其腐蚀速率估算结果如表3所示。腐蚀电流密度越大,合金耐蚀性越差,因此ZXQ200合金的耐蚀性较ZX20更差。

为进一步阐明两种合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的生理盐水中的腐蚀机理,测量了ZX20和ZXQ200合金在该环境中浸泡1 h后的电化学阻抗谱,如图6所示。Nyquist图中(图6a和b),ZX20合金呈现两个容抗弧和一个感抗弧,添加Ag后ZXQ200合金呈现出一个容抗弧和两个感抗弧。高频区的容抗弧与电荷传递过程相关,中低频区的容抗弧与穿过表面腐蚀产物膜的物质传递过程相关,低频的感抗弧对应于物质的吸附和脱附过程^[23]。容抗弧的半径大小与耐蚀性呈正相关,容抗弧半径越大,表明样品在该测试条件下的耐蚀性越好^[24]。Bode图中(图6c),ZX20合金呈现

出3个时间常数,对应两个“峰”和一个“谷”;ZXQ200合金呈现出3个时间常数,对应一个“峰”和两个“谷”。在高频段,ZX20合金的负相位角-频率峰更宽更高,说明其具有更大的极化电阻,耐蚀性更好^[24]。Ag的微量添加使得合金的负相位角-频率峰宽逐渐减小,表明合金的耐蚀性随之降低。频率-模量Bode图中(图6c),高频段 $10^4\sim 10^5\text{ Hz}$ 区间内曲线近乎水平,对应于溶液电阻模值; $10^2\sim 10^3\text{ Hz}$ 区间内曲线为斜率 $-1 < k < 0$ 的直线,ZX20合金在此区间的直线斜率越接近于-1,则说明电极/溶液界面的双电层更接近于电容元器件; $10^{-1}\sim 10^1\text{ Hz}$ 区间,ZX20合金阻值模量呈缓慢上升,对应于传质过程的容抗弧,ZXQ200合金的阻值模量缓慢降低,对应于感抗弧。一般情况下,低频处,特别是 0.01 Hz 处的阻抗值近似对应于样品的阻抗,其大小能够反映其耐腐蚀能力^[25]。显然,铸态ZXQ200合金的阻抗值低于铸态ZX20合金的,ZX20合金的耐蚀性比ZXQ200合金更好。

图6a和b中也展示了本实验镁合金对应腐蚀机制的等效电路图,拟合结果如表4所示。其中, R_s 表示溶液电阻,主要取决于参比电极的鲁金毛细管口与工作电极表面之间的距离,距离越近溶液电阻越小。 R_{ct} 和 CPE_{ct} 并联分别表示电极/溶液界面双电层的电阻行为和电容行为。ZX20合金的 $CPE_{ct}\text{-T}$ 更小, n_1 值最接近于1,这表明在ZX20合金样品表面形成的腐蚀产物膜更均匀,孔隙越小,从而限制了裸基体的局部降解倾向。腐蚀扩展会破坏产物膜完整

表3 阴极极化曲线拟合结果
Table 3 Fitting results of cathodic potentiodynamic polarization curves

Alloy	E_{corr} V vs SCE	I_{corr} $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	β_c mV	P_i $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
ZX20	-1.64	59.40	-226.78	1.36
ZXQ200	-1.61	172.00	-261.17	3.93

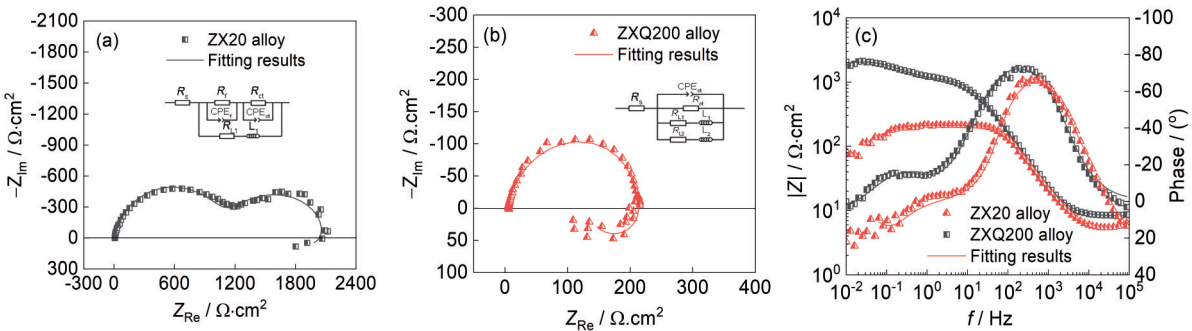


图6 ZX20和ZXQ200合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的生理盐水中浸泡1 h后的电化学阻抗谱
Fig.6 Nyquist (a, b) and Bode (c) plots of ZX20 (a, c) and ZXQ200 (b, c) alloys after immersion in saline solution at $37 \pm 1^\circ\text{C}$ for 1 h

表4 ZX20和ZXQ200合金的阻抗谱拟合结果
Table 4 Fitting results of EIS data for ZX20 and ZXQ200 alloys

Alloy	R_s $\Omega\cdot\text{cm}^2$	R_{ct} $\Omega\cdot\text{cm}^2$	$CPE_{ct}\text{-T}$ $\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$	n_1	R_f $\Omega\cdot\text{cm}^2$	$CPE_f\text{-T}$ $\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$	n_2	R_{L1} $\Omega\cdot\text{cm}^2$	L_1 $\text{H}\cdot\text{cm}^2$	R_{L2} $\Omega\cdot\text{cm}^2$	L_2 $\text{H}\cdot\text{cm}^2$	χ^2
ZX20	8.2	1053.0	17.1	0.91	1194.0	911.1	0.78	12672.0	157640.0	-	-	0.0052
ZXQ200	5.1	262.7	21.4	0.89	-	-	-	336.7	586.4	1039	6.645	0.088

性,扩大电化学反应的面积,这使 CPE_{ct} -T值更大,ZXQ200合金浸泡30 min后的 CPE_{ct} -T值比ZX20合金的更大,说明ZXQ200合金在该条件下的局部腐蚀面积比ZX20合金的更大^[26,27]。 R_f 和 CPE_f 并联分别表示表面腐蚀产物层/溶液界面双电层的电阻行为和电容行为。ZXQ200合金的阻抗谱中没有明显的双容抗弧,可能是在该测试条件下ZXQ200合金腐蚀速率快从而氢气泡的更快析出破坏了产物膜的完整性,这可能造成ZXQ200合金表面的腐蚀产物膜更为疏松,阻碍Cl⁻侵蚀作用变弱^[28,29]。 R_L 和 L 串联表示电感行为,产物膜局部击穿后暴露出裸金属,从而导致作为中间物质Mg⁺的吸附。这种被吸附的离子覆盖在裸露的电极表面,并作为活性位点留在表面, L 与这些在电极表面的活性位点有关, R_L 表示与之相关的电阻^[30]。 R_L 值越大,表明镁合金表面暴露面积越小,从而表面吸附的Mg⁺数量越少。腐蚀产物膜越致密,则局部腐蚀产物膜击穿破裂面积越小。因此,Ag的微量添加减弱了铸态Mg-2Zn-0.2Ca合金浸泡后的腐蚀产物膜的保护效果。ZXQ200合金浸泡1 h后所测的阻抗谱呈现出双感抗弧,对应不同的腐蚀形貌区域的离子吸附过程, R_{L1} 与 L_1 串联对应腐蚀较浅区域,而 R_{L2} 和 L_2 串联对应腐蚀严重区域^[31]。

两种合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温的生理盐水中浸泡不同时间段的体视镜观察图像及其相应的腐蚀面积比例统计结果如图7所示。两种铸态合金的宏观腐蚀形貌均随时间的增加从图片的边缘区域逐渐向中心区域过渡。由统计结果可知,在5 d的浸泡过程中,ZX20合金的腐蚀面积变化趋势有3个明显的阶段:第一阶段,在6~24 h内,腐蚀面积比约为3%;第二阶段,在24~72 h内,ZX20合金的腐蚀面积比约为8%~10%;当浸泡时间大于72 h后,腐蚀面积比快速增加。不同于ZX20合金缓慢的腐蚀面积比,ZXQ200合金的腐蚀速率较快。当浸泡时间小于84 h,

ZXQ200合金表面的腐蚀面积每12 h增量约为1.08%;当浸泡时间大于84 h时,ZXQ200合金表面腐蚀面积变化曲线的斜率明显降低,其表面腐蚀面积增量约为0.25%。点蚀的孕育期腐蚀较慢,点蚀的发展期腐蚀速率更快^[29],ZX20合金具有较长的点蚀孕育期,而ZXQ200合金的点蚀孕育期较短,可能源于Ag聚集在第二相中使得第二相电位差增大,为微电偶腐蚀提供了更高的驱动力。为了更为直观地观察两种合金腐蚀行为的区别,选择两个时刻的两种合金的宏观形貌进行对比。浸泡12和24 h后的宏观形貌有明显的不同,其中,ZX20合金表面出现的黑色腐蚀区域(12 h)逐渐钝化形成钝化膜(24 h);ZXQ200合金表面出现的黑色腐蚀区域(12 h)随时间增加并未钝化,而是继续腐蚀样品表面,故ZXQ200合金腐蚀区域钝化所需的时长较ZX20合金更长。ZXQ200合金的腐蚀速率快,析氢速率的不断增长使氢气泡从基材和腐蚀产物层之间不断冒出至产物膜外,这使得产物膜更为疏松多孔,这进一步说明了ZXQ200合金的产物膜不具备有效的保护性^[29]。

图8为两种合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温的生理盐水中浸泡30 min后的腐蚀产物形貌SEM图。ZXQ200合金试样有许多局部腐蚀产物堆积区域,且这些局部腐蚀位点主要分布在第二相附近,这可能源于ZXQ200合金中第二相与基体的电位差比ZX20合金中的更大。当去除腐蚀产物后,浸泡30 min的ZX20合金试样表面只有少量晶粒内存在非常浅的腐蚀坑;然而,在ZXQ200合金试样中,腐蚀坑几乎覆盖整个表面,晶粒内部由于发生腐蚀而凹陷。

两种合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温的生理盐水中浸泡5 d后的截面形貌如图9所示。由低倍的全貌图可明显观察到,ZX20合金腐蚀表面局部腐蚀区域较少,约占30%,而ZXQ200合金表面局部腐蚀区域较多,高达70%(一维界线比例)。根据局部腐蚀区域的高倍

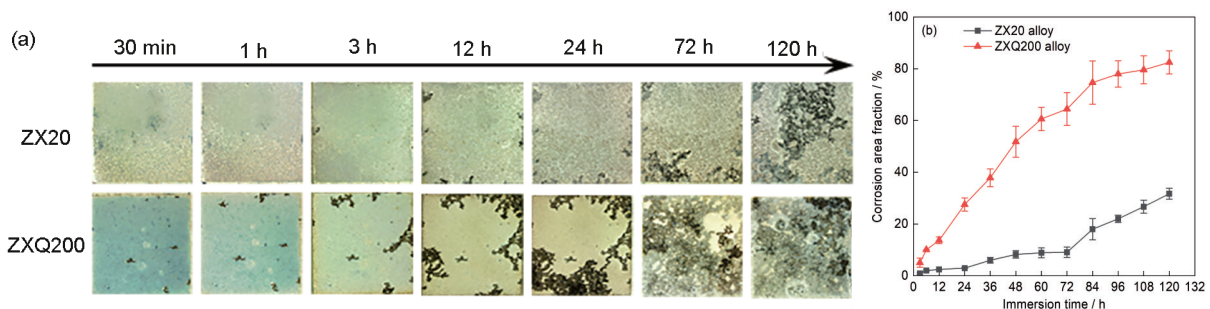


图7 ZX20和ZXQ200合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的生理盐水中浸泡不同时间的宏观形貌及其腐蚀面积变化曲线图

Fig.7 Optical micrographs showing the macroscopic surfaces of ZX20 and ZXQ200 alloys after immersion in saline solution at $37 \pm 1^\circ\text{C}$ for various time (a) and responding curves of corroded area evolution (b)

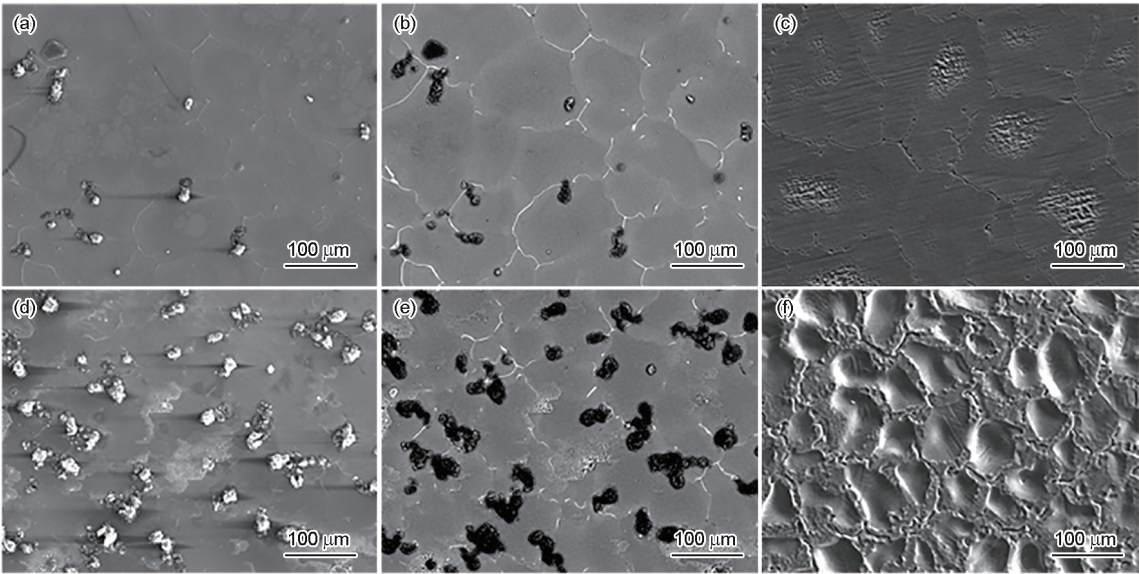


图 8 ZX20 和 ZXQ200 合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的生理盐水中浸泡 30 min 后的腐蚀形貌 SEM 图
Fig.8 SEM images of ZX20 (a-c) and ZXQ200 (d-f) alloys with (a, b, d, e) and without (c, f) corrosion products after immersion in saline solution at $37 \pm 1^\circ\text{C}$ for 30 min

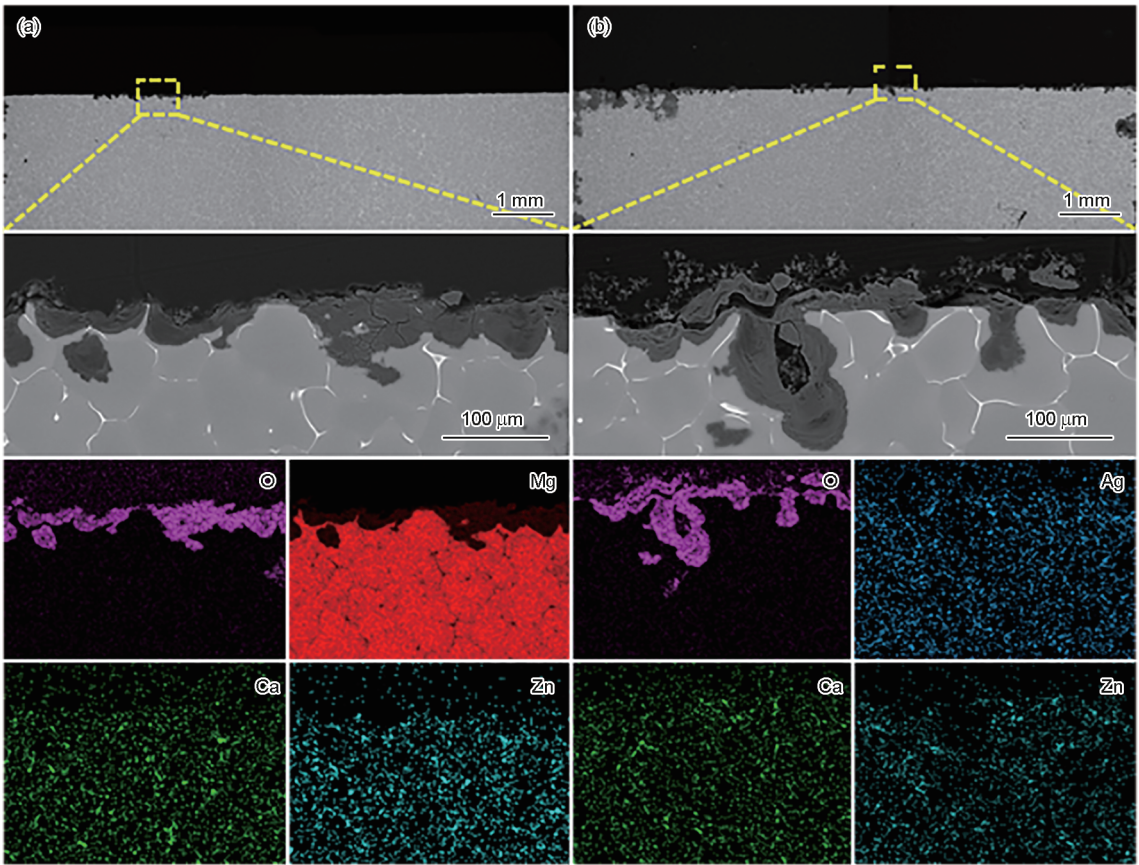


图 9 ZX20 和 ZXQ200 合金在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的生理盐水中浸泡 5 d 后的腐蚀截面形貌
Fig.9 Cross-section images of ZX20 (a) and ZXQ200 (b) alloys after immersion in saline solution at $37 \pm 1^\circ\text{C}$ for 5 d

图结果,两种合金的第二相均能够暂时阻碍腐蚀扩展,但随着浸泡时间的延长,腐蚀会在第二相不连续处继续进行扩展。ZXQ200 合金浸泡过程中腐蚀纵向扩展更深,严重地破坏了材料的完整性^[32]。两合金的腐蚀产物层元素组成相似,几乎不存在 Zn、Ca

和 Ag。
为了进一步明确两种合金的腐蚀性能差异的原因,采用 Kelvin 原子力显微镜表征两种合金的表面电势,如图 10 所示。两种合金的第二相均较基体电位更正,其中,ZX20 合金中第二相与基体的电位差

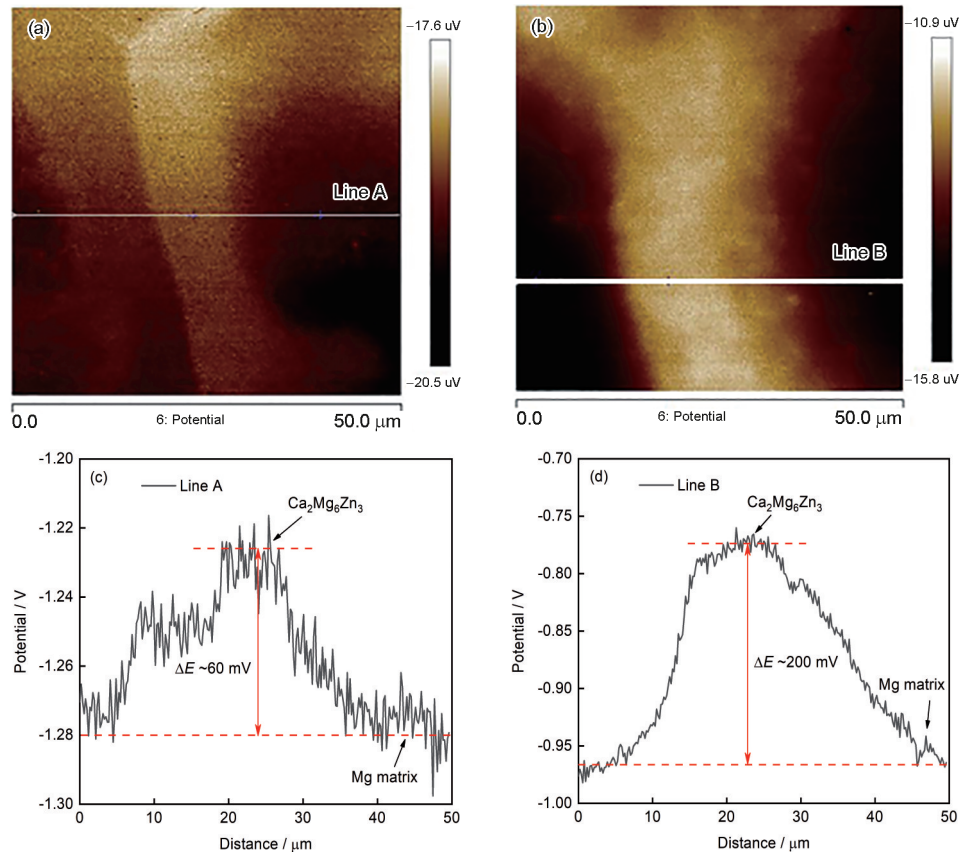


图10 ZX20和ZXQ200合金的SKPFM表面相对电势图及相应的电势变化曲线
Fig.10 SKPFM images (a, b) and responding potential curves (c, d) of ZX20 (a, c) and ZXQ200 (b, d) alloys

约为60 mV,而ZX200合金中第二相与基体的电位差约为200 mV,Ag的微量添加明显提高了基体电位。由于Ag主要分布在第二相中,这直接增大了第二相和基体间的电位差,进而增大了微电偶腐蚀驱动力,导致电偶腐蚀的电流密度增大^[33,34],使得ZXQ200合金在浸泡初期具有更多的腐蚀位点,耐蚀性变差。尽管枝晶臂间距增大可能是ZXQ200合金腐蚀速率更快的原因之一,但许多研究中表明晶粒细化对腐蚀速率的影响程度远小于第二相对腐蚀速率的影响^[35-38]。此外,考虑到两种合金的第二相体积分数相似,所以第二相与基体间的电位差增大是造成ZX200合金比ZX20合金腐蚀速率更快的主要原因。

3 结论

(1) 铸态Mg-2Zn-0.2Ca合金添加0.5%Ag使合金的枝晶臂间距从 $69.8 \pm 24.9 \mu\text{m}$ 增加到 $85.9 \pm 23.9 \mu\text{m}$,两种合金具有相似的第二相体积分数。ZX20和ZXQ200合金均由 $\alpha\text{-Mg}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相组成,Ag微合金化并未形成新的第二相,Ag主要分布在 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相中。

(2) Ag微合金化恶化了合金的耐蚀性,ZXQ200

合金的腐蚀速率($4.06 \pm 0.68 \text{ mm/a}$)约为ZX20合金的3倍($1.63 \pm 0.17 \text{ mm/a}$)。Ag在第二相中的偏聚使得第二相与基体的电位差从约60 mV增加到约200 mV,微电偶腐蚀驱动力增大,进而缩短了合金的点蚀孕育期以及产生了更多的局部腐蚀位点。此外,枝晶臂间距可能是ZXQ200合金局部腐蚀纵向扩展更深的原因之一。这导致已发生腐蚀的区域不断发生腐蚀,氢气泡不断冒出,使得腐蚀产物膜更为疏松,保护效果较差。

参考文献

- [1] Bairagi D, Mandal S. A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopaedic implants: current status, challenges, and future prospects [J]. J. Magnes. Alloys, 2022, 10: 627
- [2] Kumar R, Katyal P. Effects of alloying elements on performance of biodegradable magnesium alloy [J]. Mater. Today: Proc., 2022, 56: 2443
- [3] Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review [J]. Biomaterials, 2006, 27: 1728
- [4] Yuan G Y, Zhang J, Ding W J. Research progress of Mg-based alloys as degradable biomedical materials [J]. Mater. China, 2011, 30 (2): 44

- (袁广银, 张 佳, 丁文江. 可降解医用镁基生物材料的研究进展 [J]. 中国材料进展, 2011, 30(2): 44)
- [5] Tan Z G, Zhou Q, Jiang Y G. Biodegradable magnesium alloy stents: disadvantages and research trends [J]. Chin. J. Tissue Eng. Res., 2015, 19: 1284
(谭志刚, 周 倩, 蒋宇钢. 生物可降解镁合金血管支架: 缺点及未来研究趋势 [J]. 中国组织工程研究, 2015, 19: 1284)
- [6] Duygulu O, Kaya R A, Oktay G, et al. Investigation on the potential of magnesium alloy AZ31 as a bone implant [J]. Mater. Sci. Forum, 2007, 546-549: 421
- [7] Feyerabend F, Fischer J, Holtz J, et al. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines [J]. Acta Biomater., 2010, 6: 1834
- [8] Lu Y, Bradshaw A R, Chiu Y L, et al. Effects of secondary phase and grain size on the corrosion of biodegradable Mg-Zn-Ca alloys [J]. Mater. Sci. Eng., 2015, 48C: 480
- [9] Ma Y Z, Yang C L, Liu Y J, et al. Microstructure, mechanical, and corrosion properties of extruded low-alloyed Mg-xZn-0.2Ca alloys [J]. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2019, 26: 1274
- [10] Schäublin R E, Becker M, Cihova M, et al. Precipitation in lean Mg-Zn - Ca alloys [J]. Acta Mater., 2022, 239: 118223
- [11] Zander D, Zumdick N A. Influence of Ca and Zn on the microstructure and corrosion of biodegradable Mg-Ca-Zn alloys [J]. Corros. Sci., 2015, 93: 222
- [12] Zareian Z, Emamy M, Malekan M, et al. Tailoring the mechanical properties of Mg-Zn magnesium alloy by calcium addition and hot extrusion process [J]. Mater. Sci. Eng., 2022, 774A: 138929
- [13] Zhao L Q, Wang C, Chen J C, et al. Development of weak-textured and high-performance Mg-Zn-Ca alloy sheets based on Zn content optimization [J]. J. Alloy. Compd., 2020, 849: 156640
- [14] Zhang Y N, Kevorkov D, Li J, et al. Determination of the solubility range and crystal structure of the Mg-rich ternary compound in the Ca-Mg-Zn system [J]. Intermetallics, 2010, 18: 2404
- [15] Xing R, Yang X Y, Li A Y. Research on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Ca magnesium alloy for medical application [J]. New Technol. New Process, 2020, (2): 6
(邢 蕊, 杨晓宇, 李安阳. 医用 Mg-Zn-Ca 镁合金的腐蚀与力学性能研究 [J]. 新技术新工艺, 2020, (2): 6)
- [16] Qian J Q. Study on the corrosion behavior of Mg-Al-Ca-Zn magnesium alloy in NaCl solution [D]. Changsha: Hunan University, 2020
(钱嘉琦. Mg-Al-Ca-Zn 镁合金在 NaCl 溶液中腐蚀行为研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2020)
- [17] Davidović S, Lazić V, Miljković M, et al. Antibacterial ability of immobilized silver nanoparticles in agar-agar films co-doped with magnesium ions [J]. Carbohydr. Polym., 2019, 224: 115187
- [18] Lagashetty A, Pattar A, Ganiger S K. Synthesis, characterization and antibacterial study of Ag doped magnesium ferrite nanocomposite [J]. Heliyon, 2019, 5: e01760
- [19] Ramya M, Ravi K R. Biodegradable nanocrystalline Mg-Zn-Ca-Ag alloys as suitable materials for orthopedic implants [J]. Mater. Today: Proc., 2022, 58: 721
- [20] Yu L T, Zhao Z H, Tang C K, et al. The mechanical and corrosion resistance of Mg-Zn-Ca-Ag alloys: The influence of Ag content [J]. J. Mater. Res. Technol., 2020, 9: 10863
- [21] Ben-Hamu G, Eliezer D, Shin K S. Influence of Si, Ca and Ag addition on corrosion behaviour of new wrought Mg-Zn alloys [J]. Mater. Sci. Technol., 2006, 22: 1213
- [22] Yang L Z, Feng Y, He Y Q, et al. Effect of Sc/Sm microalloying on microstructural and properties of Mg-2Zn-0.3Ca biodegradable alloy [J]. J. Alloy. Compd., 2022, 907: 164533
- [23] Wang L, Feng Y C, Guo E J, et al. The corrosion characteristic of Mg-3Nd alloy without and with Al addition [J]. Mater. Res. Express, 2018, 5: 066513
- [24] Li Y J, Li M X, Hua Z M, et al. Role of alloyed Al on the microstructure and corrosion behavior of as-cast dilute Mg-2Zn-xAl-0.5Ca alloys [J]. Corros. Sci., 2023, 211: 110861
- [25] Wang B Y, Li M X, Li Y J, et al. Effect of Al/Mn ratio on corrosion behavior of lean Mg-Zn-Ca-Al-Mn alloy processed by twin-roll casting [J]. Corros. Sci., 2023, 212: 110938
- [26] Li Z. Study on the corrosion behavior of ZK60 magnesium alloys and methods to improve its anti-corrosion performance [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2023
(李 振. ZK60 镁合金腐蚀行为及其耐蚀性改善方法研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2023)
- [27] Yin S Q, Duan W C, Liu W H, et al. Improving the corrosion resistance of $\text{MgZn}_{1.2}\text{Gd}_x\text{Zr}_{0.18}$ ($x = 0, 0.8, 1.4, 2.0$) alloys via Gd additions [J]. Corros. Sci., 2020, 177: 108962
- [28] Ma K, Wang J F, Zheng W X, et al. The effect of solute segregated stacking faults on the corrosion behavior of Mg-Gd-Cu alloys [J]. Corros. Sci., 2022, 208: 110689
- [29] Song G L. Corrosion and Protection of Magnesium Alloy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
(宋光铃. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006)
- [30] Duan G Q, Yang L X, Liao S J, et al. Designing for the chemical conversion coating with high corrosion resistance and low electrical contact resistance on AZ91D magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2018, 135: 197
- [31] Xu S Y, Jiang S N, Chen Z Y, et al. Influence of corrosion morphology on inductive impedance of Mg-Gd-Y-Zn-Zr-Ag alloy [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2021, 30: 4126
- [32] Yang M. Study on the corrosion and mechanical properties of AM50 magnesium alloy [D]. Changchun: Jilin University, 2014
(杨 淼. AM50 镁合金腐蚀力学性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014)
- [33] Fan Z M, Yu J, Song Y W, et al. Research progress of pitting corrosion of magnesium alloys [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2018, 38: 317
(樊志民, 于 锦, 宋影伟等. 镁合金点蚀的研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38: 317)
- [34] Feng X W, Qi W J, Li X H, et al. Microstructure and electrochemical corrosion properties of biomedical extruded Mg-Zn-Gd alloys [J].

- J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2016, 36: 267
(冯晓伟, 戚文军, 黎小辉等. 生物医用挤压态 Mg-Zn-Gd 镁合金的组织与耐电化学腐蚀性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36: 267)
- [35] Feng Y F, Song Y Q, An Y. Microstructure and corrosion resistance of Mg-Zn-Mn alloy as-cast [J]. Heat Treat. Met., 2016, 41(10): 29
(冯宇飞, 宋义全, 安 玥. Mg-Zn-Mn 合金的铸态组织及耐腐蚀性 [J]. 金属热处理, 2016, 41(10): 29)
- [36] Wang X G, Liu T, Li W L, et al. Effects of Cu and Ni elements on the microstructure and degradation properties of Mg-4Zn alloy [J]. Spec. Cast. Nonferrous Alloys, 2023, 43: 536
(王小刚, 刘 涛, 李伟莉等. Cu、Ni 元素对 Mg-4Zn 合金显微组织及降解性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43: 536)
- [37] Deng Z C, Sun J L, Hou L F, et al. Research on the influence of In content on corrosion behavior of Mg-In binary alloys [J]. J. Funct. Mater., 2022, 53: 12121
(邓志超, 孙俊丽, 侯利锋等. In 含量对 Mg-In 二元合金腐蚀行为的影响研究 [J]. 功能材料, 2022, 53: 12121)
- [38] Wang Z Y, Xu Y Z, Li J Y. Effects of trace Nd on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd biomaterials [J]. Spec. Cast. Nonferrous Alloys, 2021, 41: 1238
(王祯寅, 徐玉召, 李静媛. 微量 Nd 对 Mg-2Zn-0.2Sr-0.6Zr-xNd 医用镁合金组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41: 1238)