

# 微量 CaO 对 Mg-2Zn-0.5Sr 医用镁合金显微组织、力学性能及抗腐蚀性能的影响

李建兴, 张 源, 李静媛

(北京科技大学, 北京 100083)

**摘 要:** 以 Mg-2Zn-0.5Sr 合金为基体, 采用搅拌熔炼制备含微量 CaO 颗粒 (0.1%、0.3%, 质量分数, 下同) 的复合材料。均匀化热处理后, 观察显微组织, 测试力学性能, 研究材料在 Kokubo 模拟体液中的腐蚀性能。结果发现, CaO 颗粒机械地富集于晶界及晶粒内的第二相与基体之间, 使 Mg-2Zn-0.5Sr 合金晶粒细化, 强度提高, 但对塑性影响不一。CaO 颗粒的添加使 Mg-2Zn-0.5Sr 合金腐蚀电位正移。浸泡实验表明, Mg-2Zn-0.5Sr 的腐蚀速率为 11.74 mm/a, 0.1% CaO 使腐蚀速率降低约 18.2%, 而 0.3% CaO 使腐蚀速率增高约 52.0%。综合表明, Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO 表现出较高的强度和较佳的耐腐蚀性能。

**关键词:** 镁合金; CaO; 显微组织; 力学性能; 生物腐蚀行为

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0463-10

近年来, 镁及其合金由于其生物可降解性、密度低 ( $1.74 \text{ g/cm}^3$ )、与骨相近的力学性能及优异的生物相容性作为可降解外科植入材料受到了广泛的关注<sup>[1-5]</sup>。目前医用镁合金最大问题在于在含有氯离子生理系统中腐蚀速率过快, 导致植入过程中不能保证其机械完整性<sup>[6]</sup>。医用镁基复合材料表现出极大的潜力, 其可通过成分及复合相的类型和分布对组织及性能进行优化, 可获得较大范围的力学、耐腐蚀和生物学性能<sup>[7]</sup>。

Gu 等人<sup>[8]</sup>采用粉末冶金方法制造了 HA/Mg 复合材料, 发现随着 HA 的增加, 屈服强度、抗拉强度及延伸率都呈现降低趋势, 但腐蚀速率呈现增长趋势。Witte 等人<sup>[9]</sup>运用粉末冶金的方法制备了 HA/AZ91D (20%) 的复合材料, 发现 HA/AZ91D 复合材料具有较优秀的耐腐蚀性能和良好细胞相容性。但合金元素铝是一种与各种神经系统疾病如老年性痴呆及阿尔茨海默病都密切相关的神经毒剂<sup>[10]</sup>。Liu 等人<sup>[11]</sup>采用搅拌熔炼的方法制备了含 2%HA 和 2% $\beta$ -TCP 的复合材料, 发现在材料中出现颗粒团聚的现象。唐炜等人<sup>[12]</sup>采用粉末冶金和热压烧结的方法制备了 MgO/Mg (5%, 10%, 20%) 复合材料, 发现 MgO 在镁基体中的均匀、连续分布可以提高材料的耐腐蚀性能。

复合材料基体须要防止或减轻细胞毒性及不良组织反应。锌 (Zn) 和锶 (Sr) 均是人体中重要的微量

元素, 可以细化晶粒, 提高镁合金耐腐蚀性能和力学性能<sup>[13-15]</sup>。Zn 对人体许多生物学功能及超过 300 种酶都有重要作用<sup>[13]</sup>, Sr 可促进成骨细胞生长, 抑制骨的重吸收<sup>[16-19]</sup>。

本实验以 Mg-2Zn-0.5Sr 合金为基体材料, 采用搅拌熔炼的方法制备含微量 CaO 颗粒 (0.1%、0.3%) 的镁基复合材料。通过显微组织观察、室温拉伸试验、体外浸泡实验、电化学测试等方法研究 CaO 颗粒在材料中的存在状态及对 Mg-2Zn-0.5Sr 合金显微组织、力学性能及腐蚀性能的影响。本研究可避免粉末冶金制备材料致密度低及复合相含量太高时颗粒团聚对性能的不利影响。

## 1 实 验

### 1.1 合金冶炼及试样制备

以纯度为 99.94% 镁锭、99.99% 锌锭、Mg-Sr (20%) 中间合金及粒度  $\leq 38 \mu\text{m}$  纯度为 96% 的氧化钙 (CaO) 为原料。将设计量的原料放入陶瓷坩埚中, 抽至真空, 通入 Ar 气体作为保护气, 在 700~800 °C 加热 10~20 min, 待原料全部熔化后, 在 750 °C 保温 10~20 min, 并通过电磁搅拌, 使原料均匀。在保护气氛下浇铸成直径为 100 mm 的合金锭。实验材料均匀化热处理工艺为 360 °C 保温 18 h 后水冷, 成分如表 1 所示。

收稿日期: 2018-02-02

基金项目: 国家重点基础研究规划 (2016YFB0700303); 广东省教育部产学研结合项目 (2015B090901044)

作者简介: 李建兴, 男, 1991 年生, 硕士, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-82376939, E-mail: lijianxing804089@126.com

表 1 纯镁及合金成分分析结果  
Table 1 Actual chemical composition of pure Mg and alloys ( $\omega/\%$ )

Materials	Mg	Zn	Sr	Al	CaO
Pure Mg	Bal.	-	-	0.056	-
Mg-2Zn-0.5Sr	Bal.	2.03	0.54	0.074	-
Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO	Bal.	1.90	0.53	0.060	0.014
Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO	Bal.	2.12	0.58	0.060	0.238

## 1.2 微观组织及相组成测试

采用 Leica DM 2500 光学显微镜观察试样显微组织, 样品采用苦味酸溶液进行侵蚀 (100 mL  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+5 \text{ g} (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}+10 \text{ mL H}_2\text{O}+10 \text{ mL CH}_3\text{COOH}$ )。采用电子探针显微分析仪 (EPMA, JEOL JXA-8100) 分析鉴定了合金组织成分。采用 Rigaku Smart Lab X 射线衍射仪 (Cu  $K\alpha$  辐射) 分析了合金及腐蚀产物物相组成。采用扫描电子显微镜 (Zeiss ULTRA 55) 配备能谱仪 (EDS) 分析样品的显微组织和浸泡后腐蚀形貌及成分。采用激光共聚焦显微镜 (LEXT OLS4000) 观察样品三维腐蚀形貌。

## 1.3 体外浸泡实验

浸泡实验采用的模拟体液为 SBF Kokubo 溶液<sup>[20]</sup>, pH 值为 7.4, 温度为  $37\pm 1$  °C。根据 ASTM G31-72 标准, 溶液体积与试样表面积之比为  $30 \text{ mL/cm}^2$ , SBF 每 24 h 更换一次, 周期为 10 d。样品尺寸为  $\Phi 25 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$  的圆片, 悬挂于模拟体液中。初始样品经 1000#~4000# 砂纸打磨后称取质量  $m_0$ 。浸泡后用沸腾的铬酸洗去表面腐蚀产物, 称取质量  $m_1$ 。平均腐蚀速率 ( $P_i$ , mm/a) 取 3 组平行试验的平均值, 按照下面的公式计算得出:

$$P_i = \frac{3650\Delta m}{\rho_{\text{Mg}}AT} \quad (1)$$

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (2)$$

其中  $\rho_{\text{Mg}}$  为材料密度,  $\text{g/cm}^3$ ;  $A$  为表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $T$  为浸泡时间, d。

pH 值测试的样品尺寸及实验标准同浸泡实验, 样品浸泡在盛有模拟体液的广口瓶中, 瓶口密闭防止水分蒸发, 周期为 6 d。试样 pH 值取 3 组平行测试的平均值。

## 1.4 极化曲线测量

电化学试验采用 Versa STAT 3 电化学工作站, 运用 3 电极体系, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 合金样品为工作电极。测试在 SBF Kokubo 溶液中进行, 温度为  $37\pm 1$  °C。开路电位的测量在其他测试前进行, 以确保后者测试前的电位达到稳定值, 时间为 300 s。动电位极化曲线的测试电位从相对于开路电位  $-250 \text{ mV}$  开始, 扫描至大约  $-1.3 \text{ V/SCE}$ , 扫描速率为 1

mV/s。所有的电化学参数均取 3 个平行试样的平均值。

## 1.5 拉伸试验

拉伸试验采用 ASTM E8-04 标准试样。在万能材料试验机 CMT5105 上进行, 拉伸速率是  $1 \text{ mm/min}$ , 温度为室温, 结果取 3 个试样的平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 显微组织及相分析

图 1 是实验材料的光学显微组织。发现纯 Mg 晶粒尺寸超出统计范围, 而 Mg-2Zn-0.5Sr 晶粒尺寸大约为  $320.84 \mu\text{m}$ , 添加 0.1% CaO 使晶粒尺寸减小至  $98.62 \mu\text{m}$ , 添加 0.3% CaO 使晶粒尺寸减小至  $46.60 \mu\text{m}$ 。说明微量 CaO 颗粒可促进晶粒细化, 而且 CaO 颗粒含量越高, 晶粒细化越明显。Mg-2Zn-0.5Sr (图 1b) 显微组织包含  $\alpha\text{-Mg}$  基体和连续地分布在晶界处的  $\beta$  中间相<sup>[21,22]</sup>。添加 CaO 颗粒后 (图 1c、1d), 在晶界及晶粒内部第二相含量增多。根据热力学相图分析可知, Mg-2Zn-0.5Sr 在室温下存在 MgZn、 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  第二相<sup>[21,22]</sup>。分析 XRD 图谱 (图 2) 发现合金中均存在 MgZn、 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  衍射峰, 而添加 CaO 颗粒后 XRD 图谱中出现了 CaO 衍射峰。

对比分析 Mg-2Zn-0.5Sr 和 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO 的电子探针 (EPMA) 面扫描图 (图 3~4) 发现, Sr、Zn 元素分布无差别, Sr 元素富集在析出物处 (图 3c、4c), 而 Zn 元素除富集在析出物外, 也均匀地分布于镁合金基体中 (图 3d、4d)。但 Ca 和 O 元素分布差别较大, Mg-2Zn-0.5Sr 基本无 Ca 和 O 元素存在 (图 3e、3f), 而 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO 出现 Ca、O 元素在晶界及晶内第二相附近富集的现象 (图 4e、4f), 表明添加的 CaO 富集在晶界及晶粒内部的第二相附近。

添加 CaO 颗粒后第二相形成及 CaO 富集示意图如图 5 所示。CaO 为面心立方晶体结构, 其晶格常数为  $a_0=0.480 \text{ nm}$ , 而 Mg 为六方晶体, 晶格常数为  $a=0.321 \text{ nm}$ ,  $c=0.521 \text{ nm}$ , 相界面点阵的错配度按下式进行计算:

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{(a_\beta + a_\alpha)/2} \quad (3)$$

其中,  $a_\beta$  为 Mg 在  $\{0001\}$  面上原子间距,  $a_\alpha$  为 CaO 在  $\{111\}$  面上的原子间距。计算可得  $\delta$  为  $0.377 > 0.25$ , 界面为非共格界面, 所以 CaO 不能作为初生  $\alpha\text{-Mg}$  相的有效异质形核点。因此 CaO 颗粒随着初生  $\alpha\text{-Mg}$  的长大而被推移。而在溶质再分配作用下, Sr 及 Zn 在凝固前沿富集并发生共晶反应, 导致 CaO 颗粒最终富集在第二相  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  及 MgZn 共晶相与  $\alpha\text{-Mg}$  基体之间。而残留在  $\alpha\text{-Mg}$  基体中的 CaO 也最终富集在共晶相与基

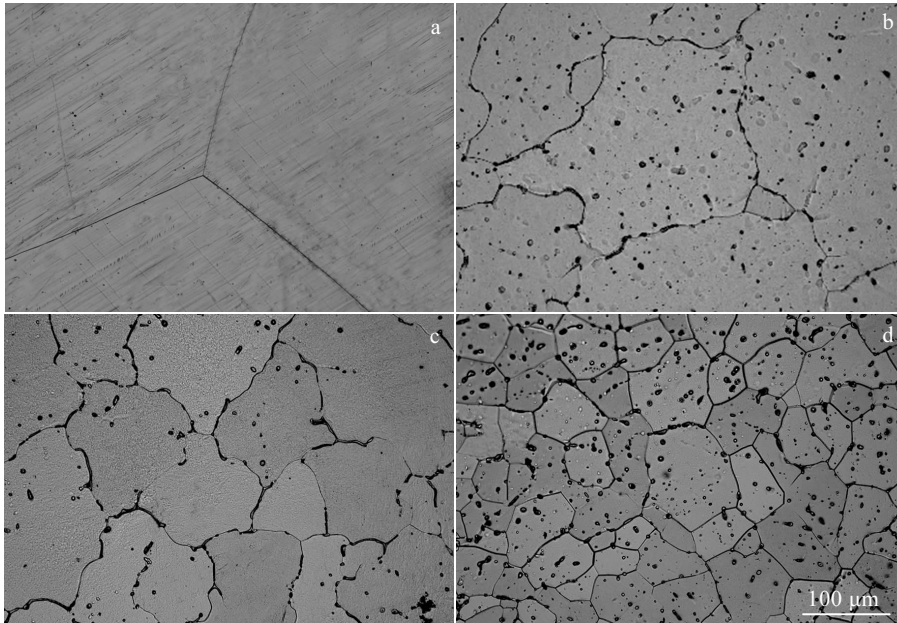


图 1 实验材料的光学显微组织

Fig.1 Optical microscopic images of the samples of pure Mg (a), Mg-2Zn-0.5Sr (b), Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO (c), and Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO (d)

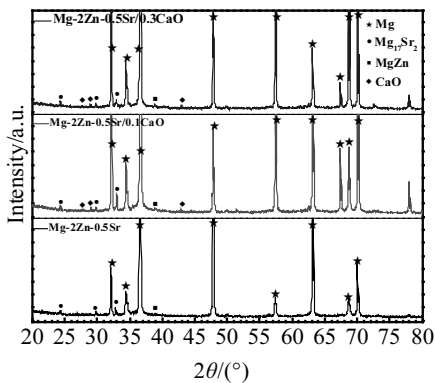


图 2 Mg-2Zn-0.5Sr, Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO 及 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO 合金的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Mg-2Zn-0.5Sr, Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO and Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO alloys

体之间，形成晶粒内第二相。Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>、MgZn 在 α-Mg 相界面形成及 CaO 颗粒在相界面处富集，降低了溶质原子的扩散速度，并抑制晶粒长大，从而使晶粒尺寸减小。

### 2.2 力学性能分析

力学性能对于植入材料的加工及植入过程都是非常重要的。室温拉伸试验结果如图 6 所示。纯 Mg 表现出最差的力学性能：延伸率 3.0±0.5%、屈服强度 47.86± 19.86 MPa 及抗拉强度 83.62±7.68 MPa，无法

满足应用对力学性能的要求。但 Mg-2Zn-0.5Sr 的屈服强度、抗拉强度及延伸率大幅提升，分别提高至 52.17± 4.52 MPa、153.44±9.76 MPa 和 7.2±1.2%。添加 0.1%CaO 时，屈服强度提高至 60.80±5.02 MPa，抗拉强度和延伸率略有下降，分别为 133.54±6.98 MPa 和 6.5±0.8%；但添加 0.3%CaO 时，材料表现出最佳的力学性能，屈服强度和抗拉强度增加至 63.62±3.04 MPa 和 164.13± 17.03 MPa，延伸率超过 10%，达到 10.9±1.1%。

在 Mg-2Zn-0.5Sr 中添加 CaO 颗粒时，由于晶粒细化及 CaO 对基体变形的阻碍作用，材料屈服强度有所提高。同时晶粒细化也会改善材料的塑性，提高材料的延伸率。但 CaO 颗粒机械地富集于 Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>、MgZn 第二相与 α-Mg 基体之间，力学性能及热膨胀系数均与镁基体差别较大，容易产生微裂纹、微孔等缺陷，导致材料延伸率明显降低。当晶粒细化对塑性的改善作用大于晶体缺陷对塑性的削弱作用时，塑性提高，反之则降低。添加 0.3%CaO 颗粒时晶粒细化对塑性的改善作用强于晶体缺陷对塑性削弱作用，材料的塑性有所提升，而添加 0.1%CaO 时则晶体缺陷对塑性的削弱作用略强于晶粒细化对塑性的改善作用，材料的塑性略有降低。

### 2.3 模拟体液 (SBF) 中的降解行为

#### 2.3.1 pH 变化分析

实验材料在 37 °C 的 Kokubo 模拟体液中持续浸泡

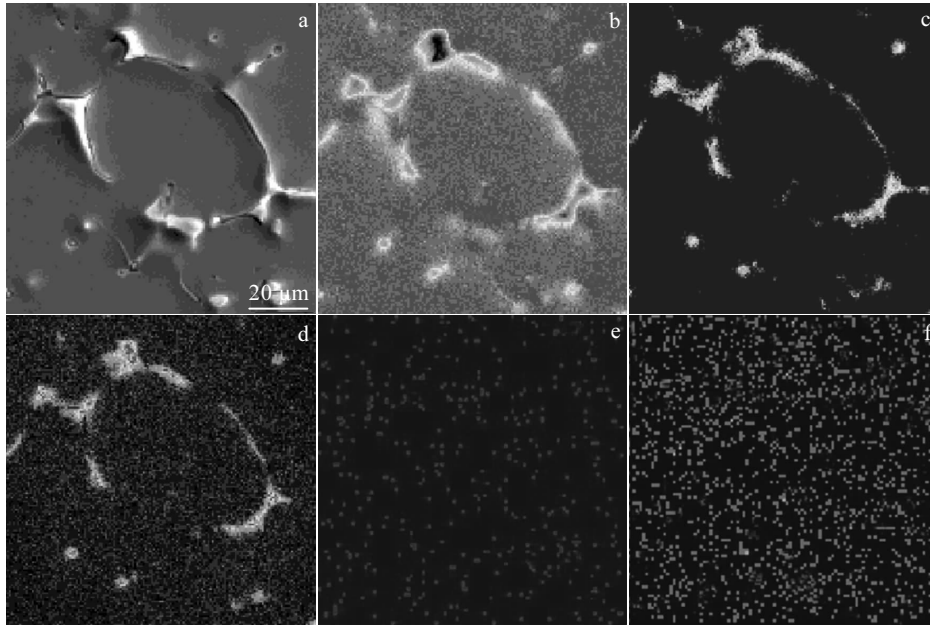


图 3 Mg-2Zn-0.5Sr 的 EPMA 面扫描显微图像及对应元素 Mg、Sr、Zn、Ca、O 的元素分布图

Fig.3 EPMA micrographs of Mg-2Zn-0.5Sr (a) and its corresponding Mg (b), Sr (c), Zn (d), Ca (e) and O (f) elemental maps

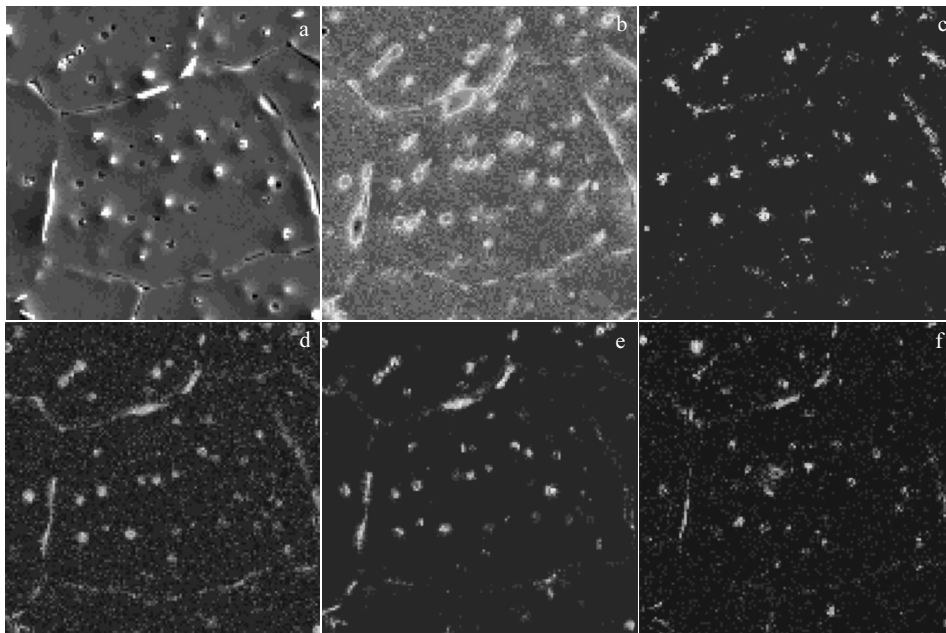


图 4 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO 的 EPMA 面扫描显微图像及对应元素 Mg、Sr、Zn、Ca、O 的元素分布图

Fig.4 EPMA micrographs of Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO (a) and its corresponding Mg (b), Sr (c), Zn(d), Ca (e) and O (f) elemental maps

144 h 的 pH 变化曲线如图 7 所示。在浸泡初始 24 h 内 pH 均快速上升至 8.5~8.9 之间, 然后上升速度减缓, 并逐渐趋于平缓。整个过程中, 纯镁的溶液 pH 上升速度最小, 却一直未达到平稳, 144 h 后达到 9.72, 仍有上升趋势。Mg-2Zn-0.5Sr 溶液 pH 上升较多, 144 h 后稳

定在 10.13。而 Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO 溶液 pH 增长速度明显低于 Mg-2Zn-0.5Sr, 144 h 后 pH 最终达到稳定值 9.98, Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO 溶液 pH 在浸泡初期的 48 h 内增长速度较低, 但之后增长速度却高于 Mg-2Zn-0.5Sr, 最终在 144 h 后其溶液 pH 增长最多, 达到 10.22。

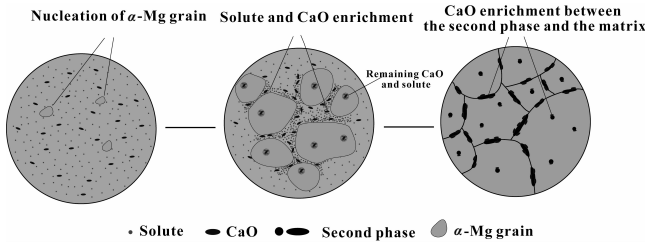


图 5 添加 CaO 颗粒后第二相形成及 CaO 富集示意图

Fig.5 Schematic diagram of the formation of the second phases and the CaO particle enrichment

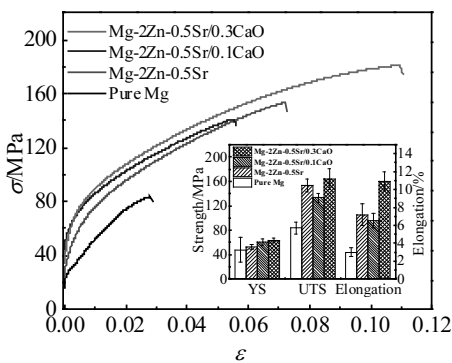
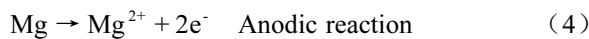


图 6 实验材料室温拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Tensile stress-strain curves of the experimental materials at room temperature

所有样品 pH 增长都可以通过下面镁合金在模拟体液中相关腐蚀反应来进行解释<sup>[23]</sup>:



镁合金腐蚀过程中生成的 OH<sup>-</sup>使溶液 pH 值上升, 镁溶解的越多, pH 值越高。不过, Mg(OH)<sub>2</sub> 生成后会附着在材料表面, 限制或减慢材料与溶液中离子的扩散, 进而减缓镁的进一步溶解或腐蚀。当离子扩散与表面腐蚀层的形成达到动态平衡时, 溶液 pH 基本保持稳定。

### 2.3.2 电化学性能分析

采用在 37 °C Kokubo 模拟体液中动电位极化曲线来评估分析材料的腐蚀行为, 结果如图 8 所示。纯 Mg 及 3 种镁合金试样的腐蚀电流密度 ( $I_{\text{corr}}$ )、腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、击穿电位 ( $E_{\text{bd}}$ )、阴极 Tafel 斜率 ( $\beta_c$ )、阳极 Tafel 斜率 ( $\beta_a$ ) 及对应的腐蚀速率 ( $P_i$ ) 如表 2 所示。

腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 与腐蚀速率  $P_i$  的关系可以用下式表示<sup>[24]</sup>:

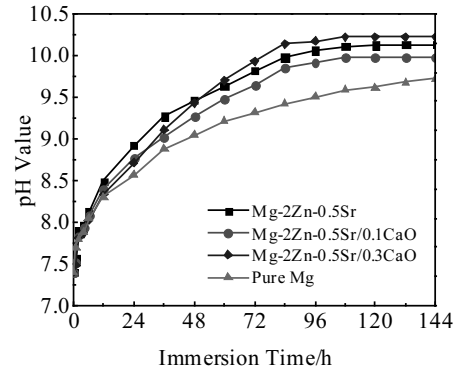


图 7 实验材料在 37 °C Kokubo 模拟体液持续浸泡 144 h 溶液 pH 值变化曲线

Fig.7 pH value of the SBF during the 144 h immersion for experimental materials at (37±1) °C

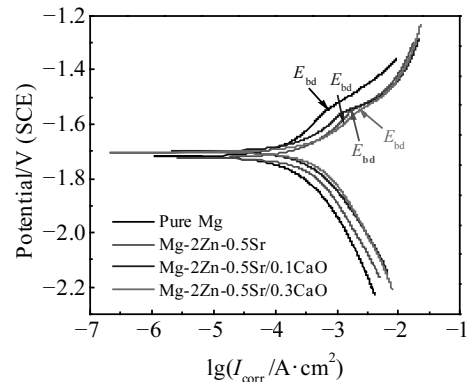


图 8 实验材料在 37 °C Kokubo 模拟体液中的动电位极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of the experimental materials in the SBF at 37 °C

$$P_i = 22.85I_{\text{corr}} \quad (7)$$

此外, 试样极化电阻  $R_p$  与电化学参数 ( $I_{\text{corr}}$ 、 $\beta_c$  及  $\beta_a$ ) 的数值关系可总结为下面公式<sup>[24]</sup>:

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)I_{\text{corr}}} \quad (8)$$

纯 Mg 的腐蚀电位为 -1719 mV<sub>SCE</sub>, 腐蚀电流密度为 288.43  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。而 Mg-2Zn-0.5Sr 的腐蚀电位为 -1724 mV<sub>SCE</sub>, 腐蚀电流密度为 479.76  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 耐腐蚀性能较差。添加 0.1%CaO 颗粒时, 材料腐蚀电位正移至 -1699 mV<sub>SCE</sub>, 腐蚀电流密度降低至 368.64  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。但添加 0.3%CaO 颗粒时, 腐蚀电位为 -1703 mV<sub>SCE</sub>, 虽然有所正移, 但腐蚀电流密度却增长至 698.65  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

观察发现, 除纯 Mg 外其他材料的电化学极化曲

表 2 实验材料在 37 °C Kokubo 模拟体液中动电位极化曲线电化学数据  
Table 2 Electrochemical parameters of the samples in SBF obtained from the polarization test

Material	$E_{corr}/$ mV (SCE)	$I_{corr}/$ $\mu A \cdot cm^{-2}$	$E_{bd}/$ mV	$P_i/$ $mm \cdot a^{-1}$	$\beta_c/$ $mV \cdot decade^{-1}$	$\beta_a/$ $mV \cdot decade^{-1}$	$R_p/$ $k\Omega \cdot cm^2$
Pure Mg	-1719	288.43	-1549	6.59	-369.47	431.33	0.301
Mg-2Zn-0.5Sr	-1724	479.76	-1549	10.96	-433.84	280.13	0.154
Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO	-1699	368.64	-1551	8.42	-360.14	289.16	0.192
Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO	-1703	698.65	-1548	15.96	-477.89	260.37	0.103

线都存在一个明显的平台，说明在浸泡中有稳定的钝化膜生成。而添加 0.1%CaO 时钝化现象最明显，添加 0.3%CaO 时钝化现象最弱，但击穿电位  $E_{bd}$  无太大差别（见表 2）。说明 CaO 颗粒的添加对钝化膜的生成影响不一。

Tafel 拟合得到纯 Mg 的腐蚀速率为 6.59 mm/a，而 Mg-2Zn-0.5Sr 的腐蚀速率较快，为 10.96 mm/a。添加 0.1%CaO 使腐蚀速率从 10.96 mm/a 降低至 8.42 mm/a，但添加 0.3%CaO 颗粒使腐蚀速率提高至 15.96 mm/a。极化电阻与腐蚀速率相对应，一般极化电阻越高，腐蚀速率越低。纯 Mg 的极化电阻为 0.301  $k\Omega \cdot cm^2$ ，Mg-2Zn-0.5Sr 为 0.154  $k\Omega \cdot cm^2$ ，添加 0.1% CaO 颗粒材料极化电阻增大为 0.192  $k\Omega \cdot cm^2$ ，明显高于 Mg-2Zn-0.5Sr 的极化电阻，但添加 0.3% CaO 颗粒材料极化电阻降低为 0.103  $k\Omega \cdot cm^2$ 。因此添加 0.1% CaO 颗粒使材料腐蚀反应在动力学上更加难以进行，但添加 0.3% CaO 颗粒则在动力学上更有利于腐蚀反应的进行。

2.3.3 体外浸泡实验分析

材料腐蚀性能由体外浸泡失重决定，浸泡失重及电化学测试 Tafel 拟合得到的腐蚀速率结果如图 9 所示。图 9 表明，通过 2 种方法均得到相似的规律。通过 Tafel 曲线拟合得到的纯 Mg、Mg-2Zn-0.5Sr、Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO 及 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO 平均腐蚀速率分别为 6.59、10.96、8.42 及 15.96 mm/a，而通过浸泡失重得到的平均腐蚀速率分别为 9.12、11.74、9.60、17.84 mm/a，通过浸泡失重得到的腐蚀速率普遍较快。

图 10 显示了试样在 37 °C Kokubo 模拟体液浸泡 10 d 后表面 SEM 图像及对应区域（红色虚线框内）的 EDS 化学成分组成。图 11 为试样表面腐蚀产物的 XRD 图谱。图 12 为试样去除腐蚀产物后三维腐蚀形貌。观察发现，纯 Mg（图 10a）腐蚀比较均匀，但表面腐蚀产物疏松无致密保护膜。而 Mg-2Zn-0.5Sr（图 10b）表面存在深度较深且尺寸较大的点蚀坑，但点蚀坑外表面平坦，有致密保护膜生成。Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO（图 10c）浸泡后试样表面的腐蚀坑尺寸相对较小，其表面整体比较平整，并存在大量的片状腐蚀产物。但 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO（图 10d）浸泡后试样表面腐蚀

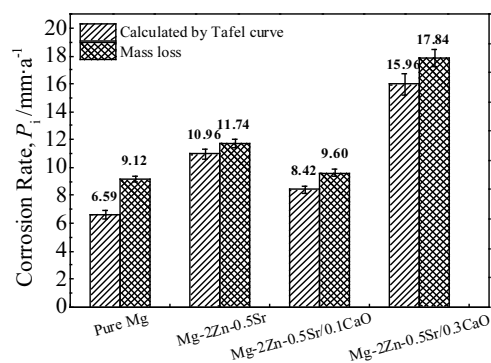


图 9 实验材料通过 Tafel 拟合及浸泡失重实验得到的腐蚀速率  
Fig.9 Corrosion rates of experimental materials calculated by the mass loss and the Tafel curve

坑较大，而且较深，说明其也发生了比较严重的局部腐蚀。根据图 10a 可知，纯 Mg 腐蚀产物主要包含 Mg、O 元素，并且其 XRD 图谱（图 11）中除 Mg 的衍射峰外，只检测到了  $Mg(OH)_2$  的衍射峰，说明其腐蚀产物主要为  $Mg(OH)_2$ 。之前便有文献报道在体外浸泡过程中镁合金表面有  $Mg(OH)_2$  形成<sup>[24-26]</sup>。而其他 3 种合金材料的腐蚀产物中除了 Mg 和 O 外，还含有大量的 P 和 Ca。之前便有文献报道在镁合金浸泡试样表面形成磷酸钙化合物<sup>[13,17,26]</sup>。而本实验中检测到的 Ca/P 比大约为 1.0，接近无定形  $CaHPO_4$  的 Ca/P 比，说明试样表面形成了无定形  $CaHPO_4$ 。根据腐蚀产物 XRD 图谱（图 11）也确认了 Mg-2Zn-0.5Sr/ CaO 复合材料及 Mg-2Zn-0.5Sr 腐蚀产物中  $CaHPO_4 \cdot (2H_2O)$  的存在。上述实验结果不同于 Brar 等人<sup>[13]</sup>生成 HA 的报道及 Bornapour 等人<sup>[17]</sup>只生成  $Mg(OH)_2$  的报道。

分析试样去除腐蚀产物后三维腐蚀形貌图（图 12），发现纯 Mg（图 12a）去除腐蚀产物后，三维腐蚀形貌基本呈锯齿状，说明腐蚀过程中整个表面均发生了腐蚀反应，体液可透过其腐蚀产物保护层与基体接触持续进行反应。Mg-2Zn-0.5Sr（图 12b）和 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO（图 12d）的三维腐蚀形貌均可以观察到非常深的腐蚀坑，但腐蚀坑之外 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO 相

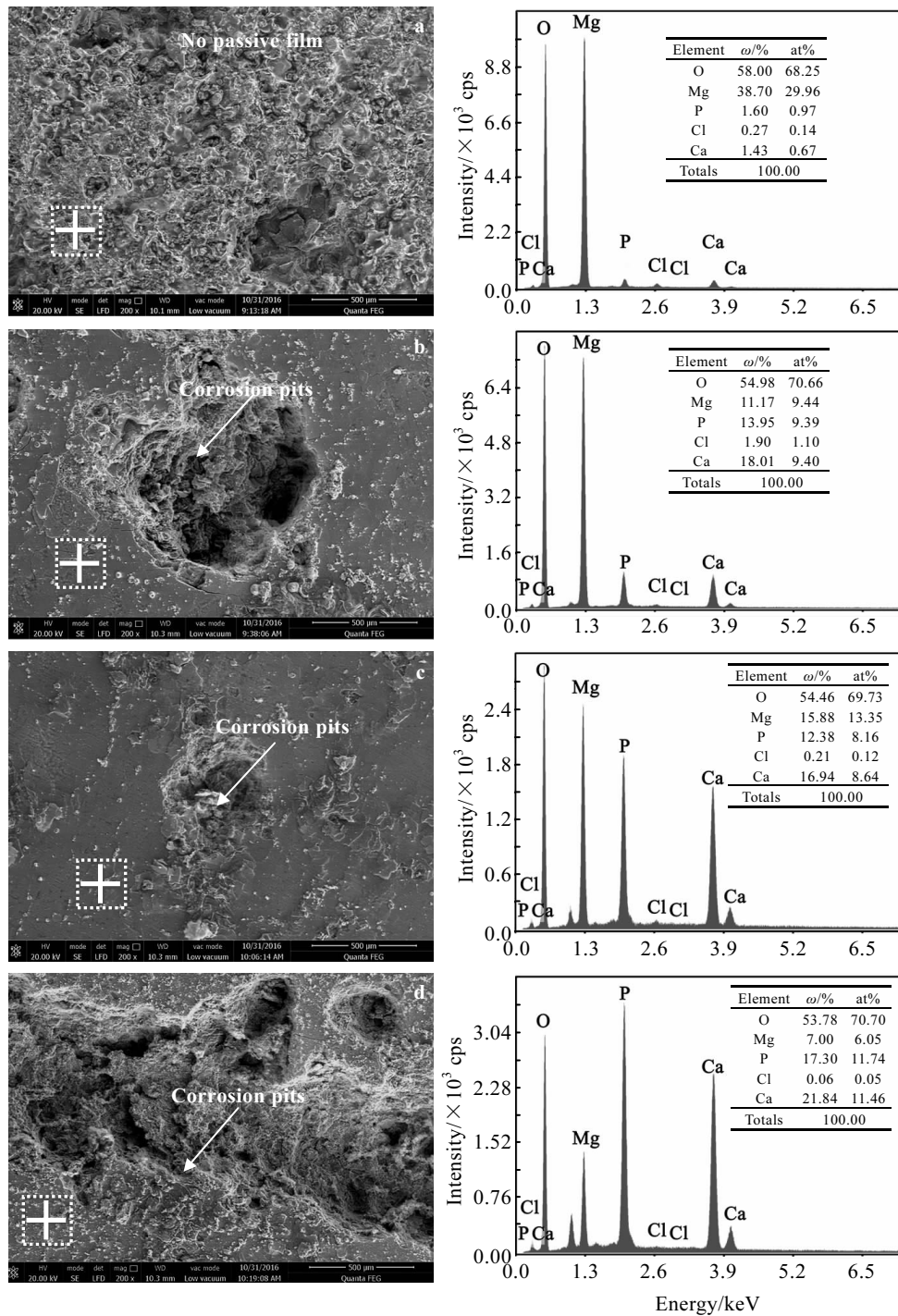


图 10 37 °C Kokubo 模拟体液浸泡 10 d 后试样表面 SEM 形貌及对应区域 EDS 能谱

Fig.10 SEM morphologies and EDS spectra of the surface of experimental materials after 10 d of immersion in the SBF at (37±1) °C:

(a) pure Mg, (b) Mg-2Zn-0.5Sr, (c) Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO, and (d) Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO

对 Mg-2Zn-0.5Sr 更加平整。Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO (图 12c) 三维腐蚀形貌非常平整, 仅存在一些非常浅的点蚀坑, 说明在腐蚀过程中局部腐蚀相对其他材料较弱, 表面腐蚀产物保护层可以有效地隔绝模拟体液与基体的接触, 对镁基体起到良好的保护作用。

### 2.3.4 腐蚀机理

对于镁合金而言, 两个主要因素决定其耐蚀性, 其一是表面腐蚀产物膜的结构和稳定性, 其二是镁基体的腐蚀活性。研究表明, 腐蚀优先发生在基体的表面缺陷处, 同时保护膜也在缺陷处形核长大。实验材

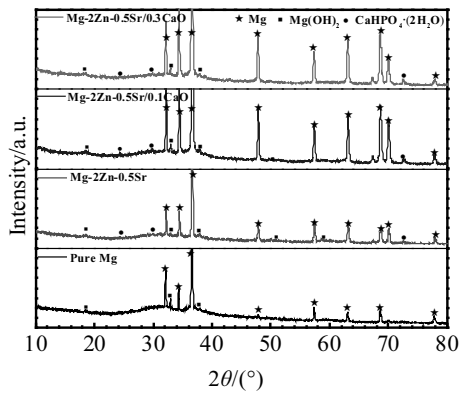


图 11 实验材料在(37±1)°C Kokubo 模拟体液浸泡 10 d 后腐蚀表面 XRD 图谱

Fig.11 X-ray diffraction patterns of the corrosion products on the sample surfaces after 10 d of immersion in the SBF at (37±1) °C

料在模拟体液中的腐蚀机理如图 13 所示:

1) 样品经抛光后在空气中暴露发生氧化, 纯 Mg 形成 MgO 氧化层, 而其他材料氧化层不仅包含 MgO, 还存在 ZnO 和 SrO。样品浸入到 Kokubo 模拟体液后, 氧化层转化成为氢氧化物层。由于 Sr(OH)<sub>2</sub> 的水溶性, 它会逐步溶解进溶液中, 只留下一定数量的微孔在表面。这些微孔作为金属外层的薄弱位置, 溶液容易渗透并将表层的金属氧化物转化为氢氧化物, 进而转化为金属离子和 OH<sup>-</sup> (图 13 的 b<sub>1</sub>、c<sub>1</sub>、d<sub>1</sub>)。

2) 从基体腐蚀活性来看, 纯 Mg 的基体腐蚀活性高, 持续发生均匀腐蚀 (图 13 的 a<sub>2</sub>)。其他材料的晶粒细化作用及 Zn 元素固溶作用有助于耐蚀性的提高。而在模拟体液中, 添加 CaO 颗粒产生的晶体缺陷提高镁基体的腐蚀活性, 降低基体耐蚀性。第二相与 α-Mg

(如公式 (4)、(5)) 构成电偶腐蚀, 提高基体腐蚀活性, 形成随机分布的点蚀坑 (图 13 的 b<sub>2</sub>、c<sub>2</sub>、d<sub>2</sub>)。这些点蚀坑使金属基体再次暴露在溶液中, 使腐蚀继续进行并会伴随 H<sub>2</sub> 的破坏性效应, 点蚀坑会不断扩大, 松散并分解外部氢氧化物层形成金属离子及 OH<sup>-</sup>。

3) 从表面腐蚀产物膜来看, 纯 Mg 组织缺陷少, 晶粒尺寸大, 不利于表面膜 (Mg(OH)<sub>2</sub> 水化膜等) 的形核, 腐蚀反应持续进行 (图 13 的 a<sub>3</sub>)。而其他材料中, 大量 Mg(OH)<sub>2</sub> 及 HPO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 反应生成的 CaHPO<sub>4</sub> 水化膜在其晶体缺陷及晶界处形核长大。复合材料中 CaO 暴露于体液时, 生成微溶于水的 Ca(OH)<sub>2</sub>, 迅速碱化模拟体液, 提高 Ca<sup>2+</sup> 浓度, 有利于 CaHPO<sub>4</sub> 保护膜的形成, 提高材料的耐腐蚀性能。但添加 0.3%CaO 时大量的局部腐蚀会持续破坏其表面腐蚀产物膜, 导致点蚀坑不断向深层和周围扩展 (图 13 的 d<sub>3</sub>)。

4) 随着腐蚀的持续进行, 纯 Mg 表面主要是疏松多孔的 Mg(OH)<sub>2</sub> 水化膜, 腐蚀反应仍在持续进行 (图 13 的 a<sub>4</sub>)。而在其他材料中, 氢氧化物为 CaHPO<sub>4</sub> 提供了良好的形核位置, 而 CaHPO<sub>4</sub> 通过消耗溶液中的 Ca<sup>2+</sup> 和 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 不断长大。Mg-2Zn-0.5Sr 由于 CaHPO<sub>4</sub> 保护膜较少, 无法阻止点蚀的继续深入, 点蚀坑变为非常深的腐蚀坑 (图 13 的 b<sub>4</sub>)。而 Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO 中持续进行的局部腐蚀不断破坏保护膜, 腐蚀坑扩展得更深更大 (图 13 的 d<sub>4</sub>)。Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO 在点蚀发生后, 能够相对形成比较均匀且致密的保护层, 使得点蚀无法继续进行或无法深入扩展 (图 13 的 c<sub>4</sub>)。

添加微量 CaO 对 Mg-2Zn-0.5Sr 耐腐蚀性能的影响主要决定于腐蚀活性及 CaHPO<sub>4</sub> 保护膜生成两方面的协调作用。可知添加 0.1%CaO 时, 能够形成相对稳定致密的保护膜, 耐腐蚀性能较好。而添加 0.3%CaO 时, 大量的局部腐蚀提高材料腐蚀活性, 破坏保护膜

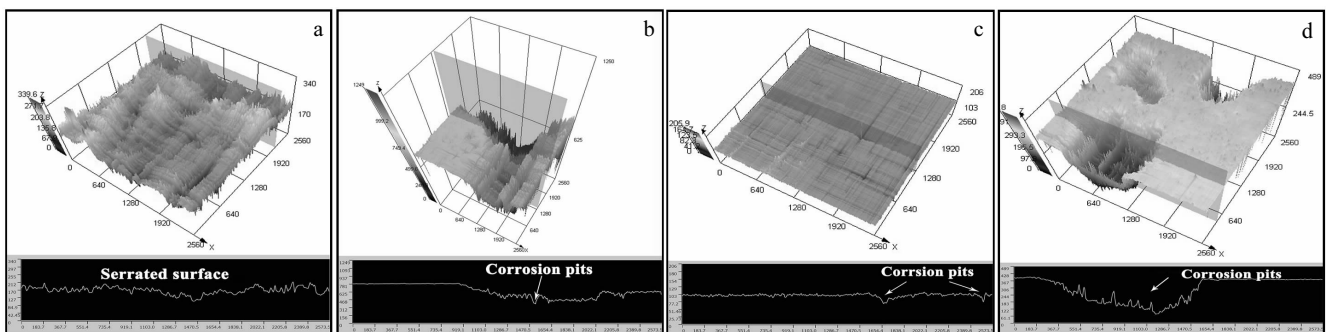


图 12 试样去除腐蚀产物后三维腐蚀形貌图

Fig.12 Three-dimensional corrosion morphologies of the samples after corrosion product removal for pure Mg (a), Mg-2Zn-0.5Sr (b), Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO (c), and Mg-2Zn-0.5Sr/0.3CaO (d)



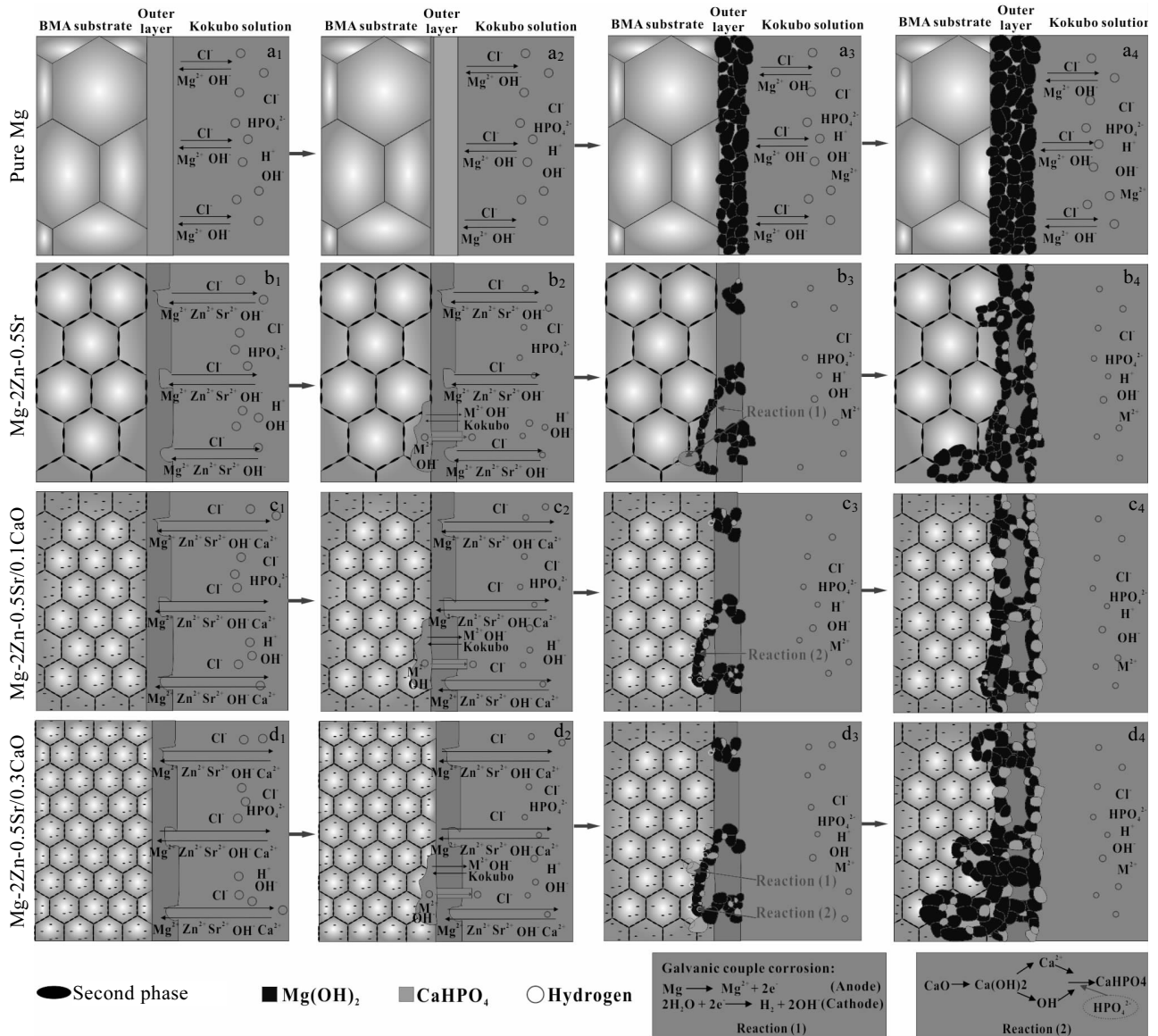


图 13 实验材料在 Kokubo 模拟体液中浸泡腐蚀机理示意图

Fig.13 Schematic corrosion process of the experimental materials (biodegradable magnesium alloys) immersed in SBF

的生成，导致耐腐蚀性能劣于 Mg-2Zn-0.5Sr。

### 3 结论

1) CaO 颗粒的加入使 Mg-2Zn-0.5Sr 的晶粒明显细化，而且添加 0.3%CaO 晶粒细化作用明显强于添加 0.1%CaO，同时 CaO 颗粒主要机械地富集于晶界及晶粒内的第二相与基体之间。

2) Mg-2Zn-0.5Sr 的力学性能无论在强度和延伸率方面均优于纯 Mg。CaO 颗粒的添加可以提高材料强度，但添加 0.1%CaO 时材料的塑性降低，而添加 0.3%CaO 时材料的塑性也有所提高。

3) 在 Mg-2Zn-0.5Sr 中添加 CaO 颗粒，使其腐蚀

电位正移。在 Mg-2Zn-0.5Sr 中添加 0.1%CaO 时腐蚀速率降低 18.2%，添加 0.3%CaO 时提高 52.0%。添加 0.1%CaO 由于晶粒细化作用及 Ca(OH)<sub>2</sub> 的生成促进表面腐蚀膜的生成，对基体形成有效的保护，使材料腐蚀速率降低。但添加 0.3%CaO 存在的大量的晶体缺陷使材料局部腐蚀严重，耐腐蚀性能降低。

### 参考文献 References

[1] Gu Xuenan, Zheng Yufeng. *Frontiers of Materials Science in China*[J], 2010, 4(2): 111  
 [2] Zhang Xiaobo(章晓波), Ma Qinglong(马青龙), Ba Zhixin(巴志新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金

- 属材料与工程[J], 2017, 46(4): 1156
- [3] Qi Wenjun(戚文军), Gong Xiaoyi(龚晓毅), Huang Zhenghua (黄正华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(10): 2609
- [4] Li Zijian, Gu Xuenan, Lou Siqian *et al. Biomaterials*[J], 2008, 29(10): 1329
- [5] Li Nan, Zheng Yufeng. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2013, 29(6): 489
- [6] Alvarez-Lopez M, Pereda M D, Del Valle J A *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(5): 1763
- [7] Migliaresi C, Nicolais L. *The International Journal of Artificial Organs*[J], 1980, 3(2): 114
- [8] Gu Xuenan, Zhou Weirui, Zheng Yufeng *et al. Materials Science and Engineering C* [J], 2010, 30(6): 827
- [9] Witte F, Feyerabend F, Maier P *et al. Biomaterials*[J], 2007, 28(13): 2163
- [10] El-Rahman S S A. *Pharmacological Research*[J], 2003, 47(3): 189
- [11] Liu Yichi, Liu Debao, Liu Linbo *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(S1): 205
- [12] Tang Wei (唐 炜), Lei Ting (雷 霆), Li Nianfeng (李年丰). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2011, 21(1): 12
- [13] Brar H S, Wong J, Manuel M V. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012(7): 87
- [14] Zhang Shaoxiang, Zhang Xiaonong, Zhao Changli *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(2): 626
- [15] Gu X N, Xie X H, Li N *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2012, 8(6): 2360
- [16] Dahl S G, Allain P, Marie P J *et al. Bone*[J], 2001, 28(4): 446
- [17] Bornapour M, Muja N, Shum-Tim D *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(2): 5319
- [18] Suganthi R V, Elayaraja K, Joshy M I A *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2011, 31(3): 593
- [19] Bigi A, Boanini E, Capuccini C *et al. Inorganica Chimica Acta*[J], 2007, 360(3): 1009
- [20] Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*[J], 2006, 27(15): 2907
- [21] Verissimo N C, Brito C, Santos W L R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 662: 1
- [22] Wang Jian, Zhang Yinan, Hudon P *et al. Materials & Design*[J], 2015, 86: 305
- [23] Bornapour M, Celikin M, Cerruti M *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2014, 35(2): 267
- [24] Bakhsheshi-Rad H R, Idris M H, Abdul-Kadir M R *et al. Materials & Design* [J], 2014, 53: 283
- [25] Li Hui, Peng Qiuming, Li Xuejun *et al. Materials & Design* [J], 2014, 58: 43
- [26] Song Yingwei, Shan Dayong, Chen Rongshi *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2009, 29(3): 1039

## Effect of Trace CaO on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Mg-2Zn-0.5Sr Biocompatible Alloy

Li Jianxing, Zhang Yuan, Li Jingyuan

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** We selected Mg-2Zn-0.5Sr as matrix materials and CaO particles as composite inclusions to produce Mg-2Zn-0.5Sr/CaO biocomposites containing trace CaO particles (0 wt%, 0.1 wt% and 0.3 wt%) through stirring and smelting. The microstructure, mechanical properties, and bio-corrosion behavior of experimental materials were investigated after homogenizing treatments. It is found that the CaO particles are mainly enriched at grain boundaries and between the second phases and the  $\alpha$ -Mg matrix. It leads to grain refinement and strength improvement, but has different effects on the plasticity of materials. The corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) of Mg-2Zn-0.5Sr/CaO composites significantly shifts in a more positive direction when CaO particles are added to Mg-2Zn-0.5Sr. Immersion tests show that the average corrosion rate of Mg-2Zn-0.5Sr is 11.74 mm/a. When adding 0.1 wt% CaO, the corrosion rate decreases by about 18.2%, and when adding 0.3 wt% CaO, the corrosion rate increases by about 52.0%. Our analysis shows that the Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO has good strength and corrosion resistance.

**Key words:** magnesium alloys; CaO; microstructure; mechanical property; bio-corrosion behavior

Corresponding author: Li Jingyuan, Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82376939, E-mail: lijy@ustb.edu.cn