

Ca、Mn 元素对 Mg-Zn 系合金在磷酸盐缓冲液中 腐蚀行为的影响

丁雨田^{1,2}, 沈悦^{1,2}, 张鸿飞^{1,2}, 雷健^{1,2}, 李瑞民^{1,2}, 高钰璧^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用 XRD、SEM、EDS、三维轮廓仪和失重法等手段研究了 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 合金在磷酸盐缓冲盐溶液(PBS)中的腐蚀行为, 并探讨了 3 种合金的腐蚀机理。结果表明, 添加相同含量的 Ca 和 Mn 均能使合金的失重率(W_t)降低, 但添加 Mn 元素后(浸泡 10 d 时 $W_t=3.91%$)比添加 Ca 元素后($W_t=6.78%$)合金的失重率更低, 说明 Mn 元素更有抗 PBS 腐蚀能力, 这与 Mn 的加入在合金表面形成致密的氧化膜有关; 同时, Mg-6Zn-1Mn 合金在浸泡过程中表面存在点蚀现象, 经分析是由第二相与基体构成原电池导致。在 420 °C 不同保温时间(2~20 h)固溶处理后, 合金表面的点蚀现象随着保温时间的增加而减弱, 表明长时间的固溶处理可以减少第二相与镁基体之间的微电偶腐蚀, 增加了合金均匀腐蚀的倾向。

关键词: Mg-Zn 合金; 腐蚀行为; 点蚀; 第二相; 固溶处理

中图分类号: TG171; TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-3031-10

在医用金属材料中, 不锈钢、钛及钛合金因其优良的力学性能和一定的生物相容性而被作为生物植入材料广泛使用。然而, 这些惰性金属在临床植入后会长期存在于人体内, 不断刺激周边肌体组织, 产生不同程度的组织反应, 同时也会对患者后期进行 X 射线检测, 核磁共振成像等结果造成影响^[1,2]。而生物可降解植入物在组织愈合后可以逐渐降解、吸收或排泄来避免这些问题^[3]。近年来, 镁及镁合金因其一定的生物相容性及可降解性在医用金属材料中备受关注。镁是人体中所必需的营养元素, 参与蛋白质的合成, 神经肌肉和中枢神经系统的活动, 并且镁合金具有与天然骨相容的密度和机械性能^[4-8]。

Mg-Zn 系合金由于具有良好的生物相容性而受到了广泛研究。Zhang 等人^[9]将 Mg-6Zn 合金用于动物体植入研究, 结果表明该合金植入后动物体无明显副作用, 表现出了良好的生物相容性。但 Mg-Zn 系合金的结晶温度区间较大, 易产生显微缩松、缩孔等缺陷, 对合金的耐腐蚀性能有害。研究表明^[10]通过合金化可以细化镁合金的晶粒组织, 从而改善其力学性能和耐腐蚀性能。在选择合金元素时需考虑其与生物体之间的相容性。Ca、Mn 是人体必需的营养元素, 参与人体的新陈代谢, 造血过

程。在镁合金中添加 Ca、Mn 元素后可以有效细化合金晶粒, 提高镁合金的耐蚀性及铸造性能^[11,12]。

镁的标准电极电位为-2.37 V, 化学性质十分活泼^[13]; 在空气中镁合金表面自然生成的氧化膜疏松多孔, 无法起到良好的保护作用, 容易导致其进一步腐蚀, 尤其易发生局部腐蚀, 极大影响了镁合金服役时的安全性。点蚀是镁合金最常见的局部腐蚀之一, 腐蚀点一旦从表面萌生, 就会朝纵深方向发展, 因为其孔径小, 很容易被表面腐蚀产物覆盖, 故在检测中很难发现, 从而导致镁合金突然失效。目前国内外针对镁合金点蚀展开了大量研究, 宋影伟^[14]等人认为, 镁合金的点蚀难以通过其他材料的经典机制来解释。研究表明, 镁合金的点蚀坑位于析出相周围, 这表明其微观结构是影响点蚀形成和发展的重要因素^[15-20]。对于有大量强阴极相的 Mg-Zn-Y-Zr 合金, 在第二相的周围表现出了强烈的点蚀现象^[14]。对 GW93 镁合金点蚀过程进行原位监测, 发现点蚀坑外是微阴极, 发生析氢反应, 点蚀坑内是微阳极, 发生镁金属的溶解反应, 并且点蚀在第二相的周围萌生^[10]。而 Yan^[21]等人通过优化固溶处理制度, 将 Mg-6Zn 中的第二相进行溶解, 使得点蚀转变为均匀腐蚀, 提高了合金的耐蚀性能。

收稿日期: 2021-08-31

基金项目: 兰州理工大学红柳一流学科建设项目计划

作者简介: 丁雨田, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: dingyt@lut.edu.cn

基于此,在 Mg-6Zn 中添加了相同含量的 Ca, Mn 元素进行合金化处理,以 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 及 Mg-6Zn-1Mn 作为研究对象,通过浸泡实验研究 3 种合金在磷酸盐缓冲溶液(PBS)中的腐蚀行为、腐蚀机理以及腐蚀过程中合金局部出现的点蚀行为,为新型可降解医用植入镁合金的开发提供一定的理论支撑。

1 实验

实验所用原材料为纯 Mg(99.99%)、纯 Zn(99.99%)、纯 Ca(99.5%)及纯 Mn(99.8%),通过真空感应炉在氩气保护下按比例熔炼,合金的成分分别为 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca、Mg-6Zn-1Mn。将 3 种合金机加工为 $\Phi 39$ mm \times 20 mm 的圆棒坯料,经挤压比为 25 的热挤压后得到 $\Phi 8$ mm 的棒材,线切割后得到尺寸为 $\Phi 8$ mm \times 5 mm 的圆柱体。

腐蚀实验样品为 $\Phi 8$ mm \times 5 mm 圆柱体,实验前经砂纸打磨,并用乙醇超声清洗去除表面油污,干燥后用电子天平(DH-200M)称量试样初始重量(M_b)。平行试样的试样数量 3 个,取平均值作为实验结果。参照实验浸泡标准 ASTM G31-72(2004),选用 PBS 溶液作为浸泡腐蚀介质,其成分见表 1。用 HCl 调节溶液 pH 为 7.4 左右,实验在恒温水浴锅(YLJYE-100)中进行,温度设定为 37 ± 0.5 °C,每隔 24 h 取出,进行溶液更换,并将取出的试样用铬酸(200 g/L CrO₃+10 g/L AgNO₃)清理表面腐蚀产物,干燥后测量质量(M_a)。镁合金在浸泡中失重变化通过公式:

$$W_r = (M_b - M_a) / M_b \quad (1)$$

式中: W_r 是失重率, M_b 和 M_a 分别是在 PBS 浸泡前及 PBS 浸泡后经铬酸清洗干燥试样的质量。

对 3 种合金通过浸泡后将耐蚀性较好的合金进行固溶处理,将固溶温度设置为 420 °C,随炉加热,分别保温 2, 6, 10, 20 h,取出空冷。再放入 PBS 溶液中 24 h 后观察其表面点蚀情况。

采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪对 3 种合金的成分进行分析,并用场发射扫描电子显微镜(Quanta FEG 450)观察在 PBS 模拟体液中浸泡后的试样表面的腐蚀形貌,用三维轮廓仪(MicroXAM-800)对其固溶浸泡后试样的三维形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 3 种 Mg-Zn 合金的相组成

表 1 PBS 溶液成分

NaCl	KCl	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
8	0.2	0.24	1.44

图 1 所示为热挤压后 Mg-6Zn, Mg-6Zn-1Ca 及 Mg-6Zn-1Mn 的 XRD 图谱。可以看出, Mg-6Zn 合金主要由 α -Mg 基体相,少量的 MgZn₂ 及 Mg₄Zn₇ 相组成。Mg-6Zn-1Ca 合金主要包含 Mg₂Ca 相, MgZn₂ 相及 Ca₂Mg₆Zn₃ 相等。由 Mg-Ca 二元合金相图可知^[22], Ca 在 Mg 中的最大固溶度为 1.34%, 随着温度的降低固溶度会减小, 在室温下固溶度极小。而 Ca 含量在 1.34%~45% 范围内会与 Mg 发生共晶反应生成 Mg₂Ca 相。Mg-6Zn-1Mn 合金中有 α -Mg 基体相,析出的 α -Mn 单质及 MgZn₂ 相。研究表明^[23], Mg-6Zn-1Mn 中 Mn 原子不与其他元素发生反应,以纯 Mn 的形式从 α -Mg 基体中析出。由 Mg-Mn 二元合金相图可知^[24], 在 $W(\text{Mn}) < 2.0\%$ 时, Mg 与 Mn 不发生任何反应,除固溶到基体中外,只是以含 Mn 量高的方式从 α -Mg 基体组织中析出,由表 2 可知^[25], 650 °C 时 Mn 在 Mg 中固溶度最大为 2.2%, 而在低于 200 °C 时, Mn 原子在 Mg 中固溶度几乎为零,即镁在室温下,组织中含 Mn 的量是非常微小的,这也能解释在 XRD 相图中 Mn 以单质的形式出现。

2.2 3 种 Mg-Zn 合金的腐蚀行为

图 2 为 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 合金在浸泡试验过程中的失重率变化。可以看出, 3 种合金的失重率均随着浸泡天数的增加而呈上升趋势,表明在浸泡过程中 3 种合金基体均受到 PBS 溶液的腐蚀。在浸泡 10 d 内, Mg-6Zn 合金的失重率变化较大呈“J”字型增加, Mg-6Zn-1Ca 合金失重率呈直线型增加, 而 Mg-6Zn-1Mn 合金的失重率变化缓慢, 在 5 d

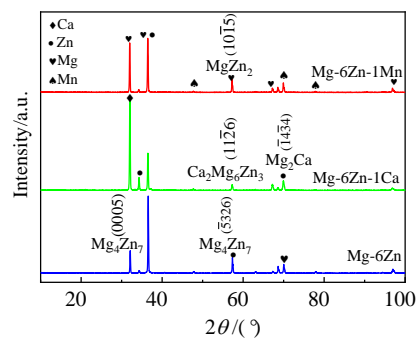


图 1 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Mg-6Zn, Mg-6Zn-1Ca and Mg-6Zn-1Mn

表 2 不同温度下 Mn 在 α -Mg 中的固溶度

Table 2 Solid solubility of Mn in α -Mg at different temperatures^[25]

$T/^\circ\text{C}$	650	500	300	<200
Solubility/%	2.2	0.75	0.10	Almost insoluble

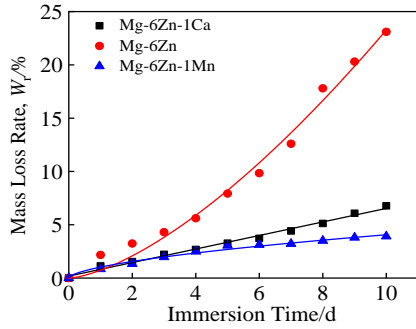


图 2 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 在 PBS 中浸泡 10 d 时的失重率变化

Fig.2 Mass loss rate (W_t) of change of Mg-6Zn, Mg-6Zn-1Ca and Mg-6Zn-1Mn alloys after immersion in PBS solution for 10 d

左右达到饱和, 不再发生变化。添加 Ca、Mn 元素后合金的失重率(W_t)比 Mg-6Zn 合金的失重率降低, 这是因为合金化提高了 Mg-6Zn 合金的耐腐蚀性能; 随着浸泡时间的增加, 在浸泡第 10 d 时, Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 的失重率分别达到 23.1%、6.78%和 3.91%, Mg-6Zn-1Mn 比 Mg-6Zn-1Ca

失重率低, 表明 Mg-6Zn-1Mn 合金耐蚀性相对较好。

图 3 为 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 在 PBS 中浸泡前, 浸泡 5 和 10 d 的宏观腐蚀形貌, 可以看出, 3 种试样表面浸泡过程中都生成了大量腐蚀产物, 在浸泡 10 d 时, 3 种合金生成的腐蚀产物包裹着基体, 从肉眼上无法判断 3 种合金的腐蚀程度。图 4 为 Mg-6Zn, Mg-6Zn-1Ca 及 Mg-6Zn-1Mn 扫描电镜下腐蚀产物的形貌, Mg-6Zn 生成的腐蚀产物疏松多孔(图 4a), Mg-6Zn-1Ca 合金表面腐蚀产物表面有小孔存在, 而 Mg-6Zn-1Mn 合金生成的腐蚀产物可以看出均匀而又致密的覆盖在合金表面(图 4c)。结合图 2 可知, Mg-6Zn-1Mn 合金在浸泡 5 d 以后的失重率没有明显的变化, 且在浸泡过程中, Mg-6Zn 和 Mg-6Zn-1Ca 的溶液逐渐变得浑浊, 说明 Mg-6Zn 和 Mg-6Zn-1Ca 浸泡过程中生成的白色腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 比较疏松, 脱落在溶液中, 造成了 PBS 溶液的浑浊。图 5 为 Mg-6Zn, Mg-6Zn-1Ca 及 Mg-6Zn-1Mn 腐蚀产物的 XRD 图谱, 可以看出, Mg-6Zn-1Ca 合金腐蚀产物中含有 Mg_2Ca 相。研究表明^[26]加入少量 Ca 可细化晶粒, 但随 Ca 含量的增加, 合金中 Mg_2Ca 相的含量也相应增加, 会加速 Mg-6Zn-1Ca 合金的在 PBS 溶液中的腐蚀速率。Mg-6Zn-1Mn 合金腐蚀产物中除了 $Mg(OH)_2$

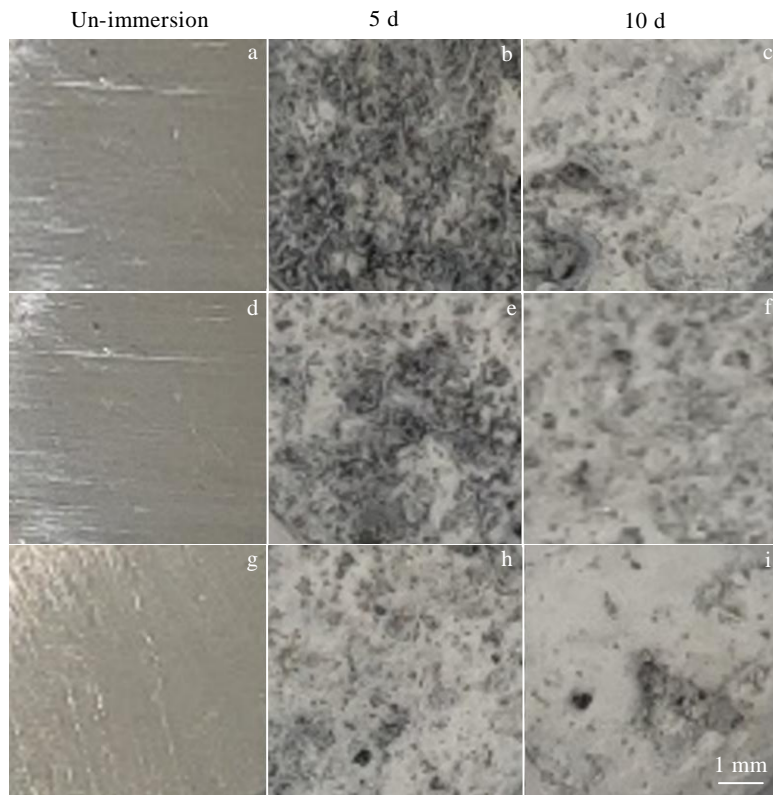


图 3 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 腐蚀前, 腐蚀 5 d, 10 d 的表面宏观形貌

Fig.3 Optical micrographs of Mg-6Zn (a, b, c), Mg-6Zn-1Ca (d, e, f) and Mg-6Zn-1Mn (g, h, i) before immersion, after immersion in PBS solution for 5 d and 10 d

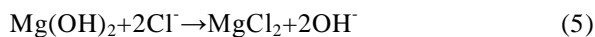
外还含有少量 MnO, Bazhenov 等人^[27]研究发现, 在镁合金中加入 Mn 后会形成 MnO, MnO₂ 等, 它们能够提高表面腐蚀产物膜的稳定性, 阻碍 Cl⁻对基体的腐蚀。故 Mg-6Zn-1Mn 合金在 PBS 溶液中形成的这层腐蚀产物可以给基体提供良好的保护, 阻止了基体进一步腐蚀。因此, Mg-6Zn-1Mn 合金表现出了更好的耐腐蚀性能。范晓明^[28]等研究了 Mn 量对 AZ91 镁合金铸态组织与性能的影响, 发现当 Mn 质量分数由 0.1% 增加到 0.9% 时, 合金的腐蚀速率降低了 98%。Mn 在镁合金的固溶度很低, 以 β-Mn 相或与金属间化合物 (Mn-Fe) 等形式存在于镁合金中, 同时 β-Mn 相能在晶界聚集, 抑制晶粒的长大从而细化枝晶组织^[29]。且 Mn 能够有效降低镁合金中杂质 Fe 的含量, 提高镁合金的耐腐蚀性能, 固溶在 α-Mg 基体中的少量 Mn 能提高镁基体电极电位从而降低合金腐蚀速率^[30], 这也就解释了 Mn 的加入可以显著改善腐蚀产物膜的完整性和致密性。

对于较活泼的镁合金来说, 其表面在自然状态下会形成一层氧化膜, 从而阻碍外界氧气对其内部继续氧化^[31]。当镁及镁合金在含有离子活性大, 半径小的阴离子(如 Cl⁻)溶液中, 氯离子会从晶界区, 位错区等位置的膜的缺陷处渗进去, 优先吸附在钝化膜上, 使产生膜的氧化物变成可溶性镁盐^[32]。由于在 PBS 模拟体液中含有大量 Cl⁻, 会严重破坏镁合金表面氧化膜的稳定性从而导致腐蚀速率大大提高, 并且有不同程度

的 Mg(OH)₂ 附着于基体表面, 由于腐蚀的继续进行, 这些白色沉淀并不能覆盖整个基体, 如图 4 所示, 形成了不致密的氧化膜包裹在基体表面, 导致腐蚀速率会慢慢下降, 但不会停止腐蚀^[33]。

总反应方程式如下: $Mg+2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2+H_2$

分步反应表示为:



由反应(5)可知, Cl⁻将与 Mg(OH)₂ 反应成更易溶的 MgCl₂, 它的产生将削弱 Mg(OH)₂ 膜对基体的保护, 进一步深入对镁基体的腐蚀。

2.3 Mg-6Zn-1Mn 合金点蚀形成机制

将浸泡 10 d 后的样品取出, 用铬酸将表面的腐蚀产物进行清洗, 其腐蚀形貌如图 6 所示。Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 表面腐蚀较为严重, 显示出了更高的腐蚀速率, 其结果与图 2 中所示的失重率相对应, 而 Mg-6Zn-1Mn 呈现出较为完整的表面形貌。作为体内植入材料, 在最初 14 d 镁合金应提供机械稳定性, 以供人体伤口的恢复和愈合。然后再逐渐降解以允许细胞和血管的浸入, 从而给组织提供更多的营养^[34], 所以要求镁合金在人体中表现为均匀腐蚀, 以此提供稳定的力学性能, 不会使材料在生物体中提前或突然失效, 导致植入失败。对 Mg-6Zn-1Mn 的腐蚀形貌进行

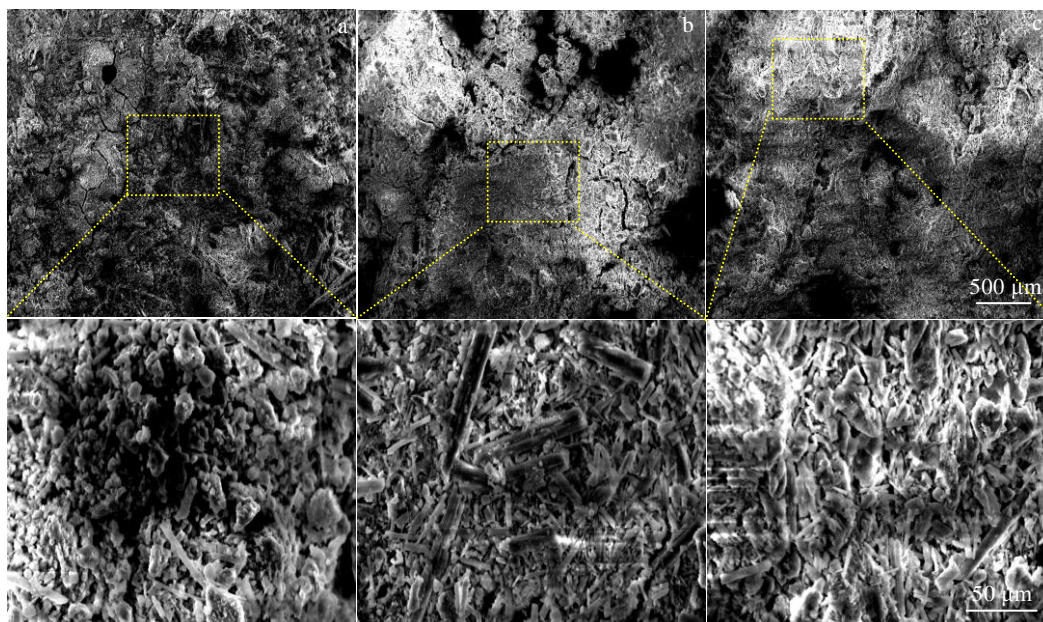


图 4 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 在 PBS 中浸泡 10 d 后表面腐蚀产物 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of corrosion products for Mg-6Zn (a), Mg-6Zn-1Ca (b) and Mg-6Zn-1Mn (c) after immersion in PBS solution for 10 d

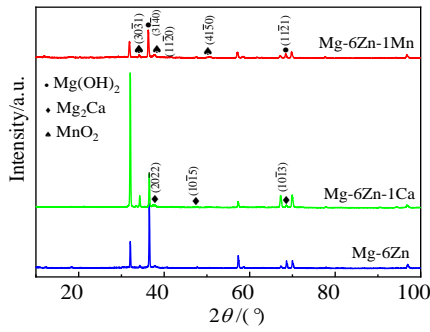


图 5 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 在 PBS 溶液中浸泡 10 d 后腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of corrosion products for Mg-6Zn, Mg-6Zn-1Ca and Mg-6Zn-1Mn immersed in PBS solution for 10 d

局部分析, 如图 7 所示。发现该合金表面存在点蚀现象。如果腐蚀点从基体某处萌生后, 会迅速朝纵深方向发展, 从而影响其在人体中的安全服役性能。

研究表明^[25], Mg-6Zn-1Mn 中主要存在 α -Mg 基体, 不溶于基体的 α -Mn 单质以及 $MgZn_2$ 相。图 7b 为浸泡 24 h 的 Mg-6Zn-1Mn 合金局部放大的腐蚀形态。基于二次电子图像很难从镁基体中区分第二相, 图 8 对 Mg-6Zn-1Mn 合金进行背散射电子像 (BEI) 分析, 发现点蚀坑主要出现在第二相附近, 其在基体上突出且几乎不被腐蚀。并从图 8a, 8b 可以看到表面有丝状腐蚀的特征, 腐蚀丝的宽度约为 20 μm , 表明 Mg-6Zn-1Mn 的腐蚀是从邻近第二相的镁基体开始, 其周围腐蚀严重, 呈现蜂窝状结构。浸泡时间达到 48 h 后, 丝状腐蚀进一步加剧, 同时出现点蚀现象, 如图 8c, 8d 所示。图 8c 中箭头标出的为点蚀坑的位置,

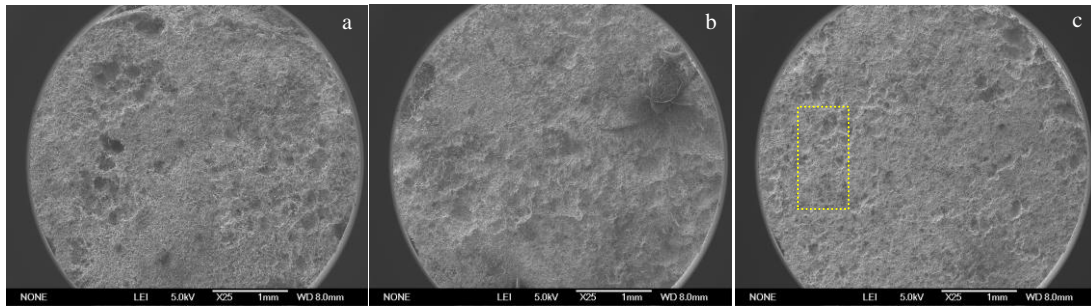


图 6 Mg-6Zn、Mg-6Zn-1Ca 和 Mg-6Zn-1Mn 浸泡 10 d 去除表面腐蚀产物后的 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of Mg-6Zn (a), Mg-6Zn-1Ca (b) and Mg-6Zn-1Mn (c) after immersion in PBS solution for 10 d and then removing degradation products

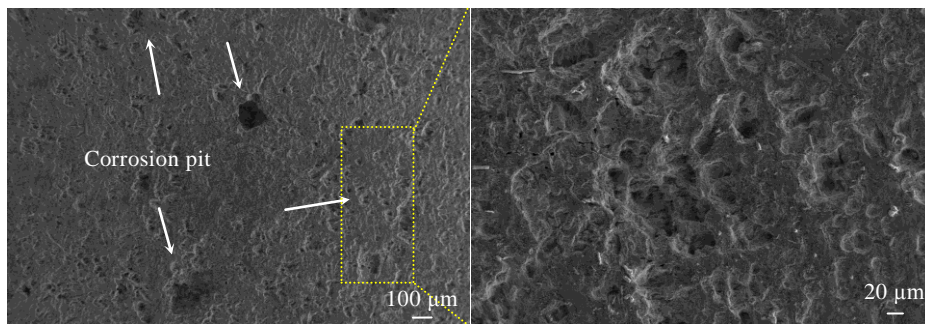


图 7 Mg-6Zn-1Mn 合金在 PBS 溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 腐蚀形貌

Fig.7 SEM corrosion morphologies of Mg-6Zn-1Mn alloy immersed in PBS solution for 24 h

图 8d 为点蚀坑被放大的形貌, 可以发现腐蚀坑的周围存在第二相, 即第二相与周围的镁基体由于电势差形成微电偶, 镁基体腐蚀严重, 但第二相仍保持完整并从基体表面突出, 腐蚀坑继续沿深度方向生长, 有一些第二相深嵌在腐蚀坑壁内, 如图 8d 中箭头所示, 随着暴露时间的增加, 加速镁基体的腐蚀。结果证明 Mg-6Zn-

1Mn 镁合金中的第二相比镁基体电位正, 在浸泡过程中作为阴极相加速 Mg-6Zn-1Mn 合金的腐蚀。图 9 为第二相的能谱分析, 结合图 1 XRD 分析, 可以确定为 $MgZn_2$ 相, $MgZn_2$ 相^[35]的自腐蚀电位(ϕ_{corr})为-1.094 V (vs SCE)比 α -Mg 基体的自腐蚀电位-2.37 V(ϕ_{corr})正。因此, Mg-6Zn-1Mn 的点蚀是一种电化学腐蚀, 当 $MgZn_2$

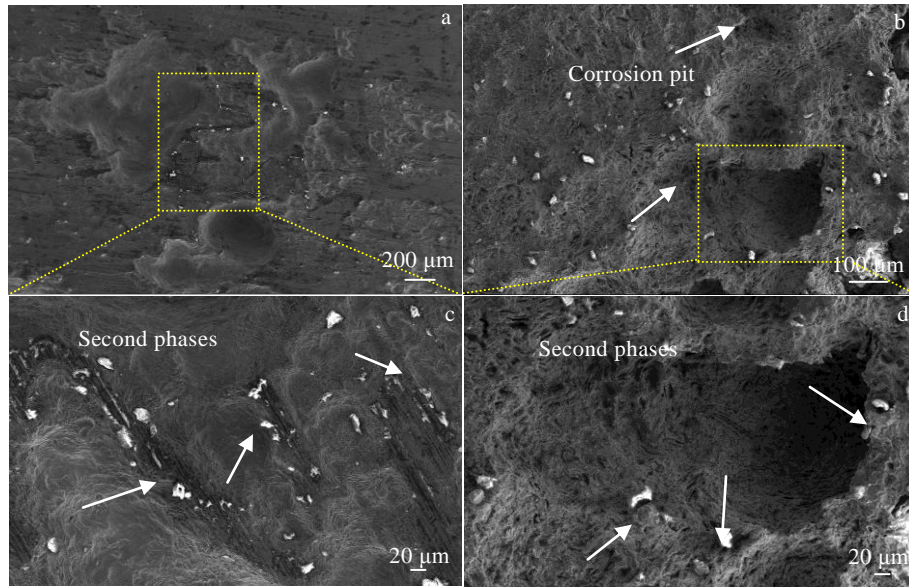


图 8 Mg-6Zn-1Mn 合金浸泡在 PBS 溶液中 24 和 48 h 腐蚀形貌

Fig.8 Corrosion morphologies (BEI) of Mg-6Zn-1Mn alloy immersed in PBS solution for 24 h (a, c) and 48 h (b, d)

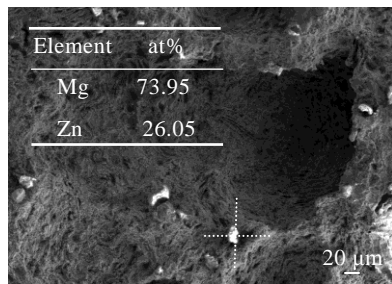


图 9 Mg-6Zn-1Mn 合金在 PBS 溶液中浸泡 48 h 的第二相能谱分析

Fig.9 EDS analysis result of the second phase particle for Mg-6Zn-1Mn alloy immersed in PBS solution for 48 h

相存在于镁合金基体中时，在溶液与合金的界面处，合金中的 $MgZn_2$ 相作为阴极与作为阳极的金属镁基体构成了原电池，导致镁基体的腐蚀发生，生成镁离子进入溶液。随着合金中 Zn 含量的增加， $MgZn_2$ 相的含量也相应增加，将有利于形成 $Mg-MgZn_2$ 原电池。与此同时，腐蚀产物膜被 PBS 溶液中的 Cl^- 破坏后，大量 Cl^- 与第二相周围的 $\alpha-Mg$ 基体反应，从而加速镁基体的腐蚀，引起合金的全面溶解。

图 10 为 Mg-6Zn-1Mn 合金浸泡 24 和 48 h 后的截面的腐蚀形貌，与表面的腐蚀形貌相似，腐蚀坑出现在第二相周围，腐蚀特征没有明显的差异，腐蚀坑大而深。

由此分析可知，Mg-6Zn-1Mn 合金的点蚀的萌生和发展过程分析如下：Mg-6Zn-1Mn 合金点蚀生长可分为形核和生长 2 个阶段，24 h 前点蚀的形核阶段和 24 h 后点蚀的生长阶段。且如图 11 中 Mg-6Zn-1Mn 合金点蚀机理模型示意图所示，PBS 溶液中含有大量 Cl^- ，这些 Cl^- 可穿透并破坏表面膜与基体直接接触；Mg-6Zn-1Mn 合金中存在大量第二相，导致微观结构不均匀，在腐蚀介质与 $\alpha-Mg$ 基体间会形成腐蚀微电池，由于 Mg-6Zn-1Mn 合金中第二相电位比基体电位正，基体作为阳极，第二相作为微阴极，导致腐蚀会在基体处萌生，并形成腐蚀产物膜。随着腐蚀时间的增加， Cl^- 会吸附在产物膜中，逐渐破坏腐蚀产物膜层，如方程式所表达。腐蚀产物膜层一旦失效后会在该处生成很疏松的腐蚀产物， Cl^- 更容易对该处进行腐蚀破坏，并且沿着疏松产物传输到点蚀坑底部，同时第二相的不均匀以及尺寸大，会延伸到基体内部一定深度，第二相所导致的原电池腐蚀会继续加速点蚀的生长。所以 Cl^- 与 Mg-6Zn-1Mn 合金中的第二相，两者的协同作用导致了点蚀源源不断的向基体内部扩展。

2.4 固溶处理制度对 Mg-6Zn-1Mn 合金点蚀的影响

为了消除第二相对镁合金腐蚀的影响，对 Mg-6Zn-1Mn 合金进行固溶处理，随后将试样在 PBS 中浸泡 24 h，表面腐蚀形貌如 12 图所示。经过固溶处理后，合金表面的点蚀坑明显减少。Yuan 等人^[30]通过“相位调控机制”成功地实现了 JDBM(Mg-Nd-Zn-Zr)镁合金

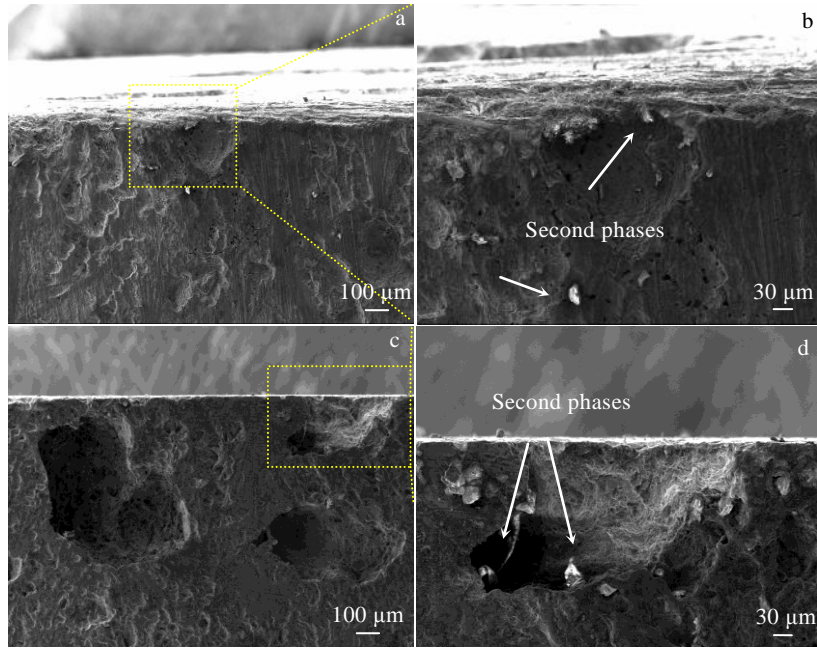


图 10 Mg-6Zn-1Mn 合金在 PBS 溶液中浸泡 24 和 48 h 截面的腐蚀形貌

Fig.10 Cross section corrosion morphologies of Mg-6Zn-1Mn alloy immersed in PBS solution for 24 h (a, b) and 48 h (c, d)

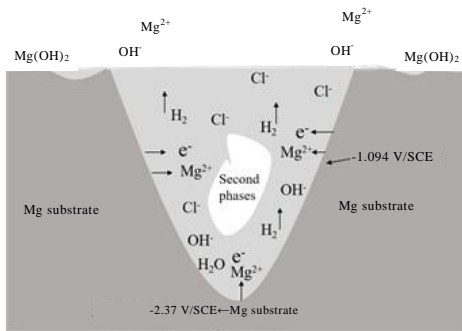


图 11 Mg-6Zn-1Mn 合金点蚀机理模型示意图

Fig.11 Schematic diagram of pitting corrosion model for Mg-6Zn-1Mn alloy

材料的均匀降解, 即将 Mg-Nd-Zn-Zr 中的 Mg-12Nd 相经固溶处理全部溶入到基体 α-Mg 中, 避免了其与基体之间产生微电池效应, 从而得到完整的腐蚀表面。郑义征^[36]等人证明固溶处理后 Mg-Zn-Y-Nd 镁合金抗蚀性能提升。与实验结果相符, 固溶处理可以通过消除第二相来减少点蚀坑的数量。随后, 对 Mg-6Zn-1Mn 合金设置固溶处理的温度为 420 °C, 选择保温时间分别为 2, 6, 10, 20 h, 再通过 PBS 溶液中浸泡 24 h, 观察其腐蚀表面。如图 13, 随着固溶处理时间的增加, 第二相数量明显减少。伴随第二相数量的减少, 合金表面点蚀坑也逐渐变少, 宏观观察合金腐蚀表面, 发现点蚀坑深度变浅。因为利用失重率表示腐蚀机理不够全面, 不足以定量表

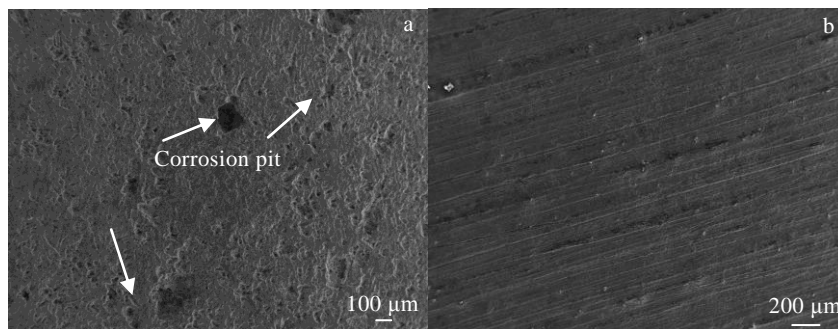


图 12 固溶处理前后 Mg-6Zn-1Mn 合金在 PBS 溶液中浸泡 24 h 的 SEM 腐蚀形貌

Fig.12 SEM corrosion morphology of Mg-6Zn-1Mn alloy immersed in PBS solution for 24 h before (a) and after (b) solid solution treatment

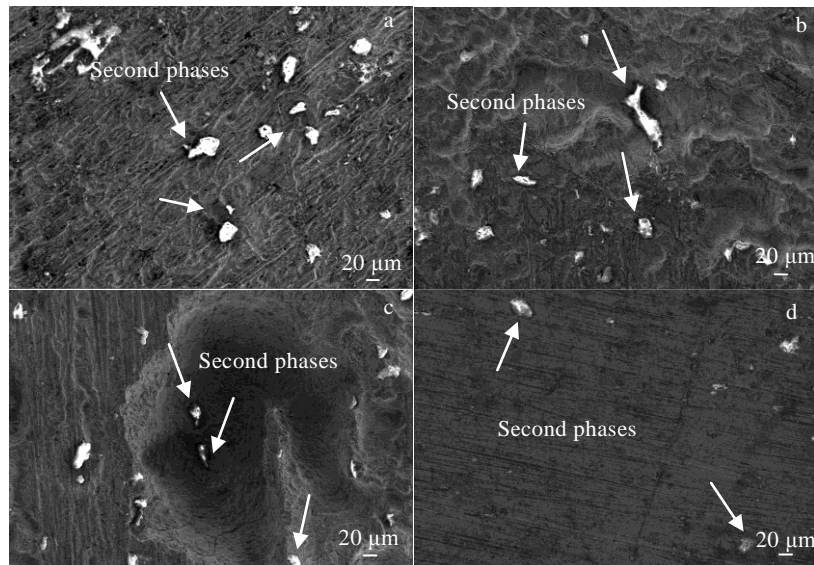


图 13 经不同固溶时间处理 Mg-6Zn-1Mn 合金在 PBS 溶液中浸泡 24 h 的 SEM 腐蚀形貌

Fig.13 SEM corrosion morphologies of Mg-6Zn-1Mn alloy immersed in PBS solution for 24 h after solid solution treatment for different time: (a) 2 h, (b) 6 h, (c) 10 h, and (d) 20 h

征其点蚀特征，故通过三维轮廓仪全方面观察其腐蚀坑形貌，如图 14 所示。蓝色代表点蚀坑的最深深度，可以看出固溶处理 20 h 的试样腐蚀坑直径开始变宽，孔洞的深度逐渐变浅，经测量，在固溶的初始阶段，从 2 h 到 10 h，发现点蚀坑的深度没有发生明显改变，最深深度从 97.1 μm 到 81.2 μm。而当固溶时间增加到

20 h 时，Mg-6Zn-1Mn 合金表面点蚀坑的最深深度从 2 h 的 97.1 μm 减小为 36.1 μm，点蚀坑的深度变浅。因此表明较短的固溶时间对合金耐蚀性能的提高不很明显，随着固溶时间的增加，Mg-6Zn-1Mn 合金点蚀的程度明显减弱，点蚀坑数量变少且深度变浅，逐渐有变为均匀腐蚀的倾向。

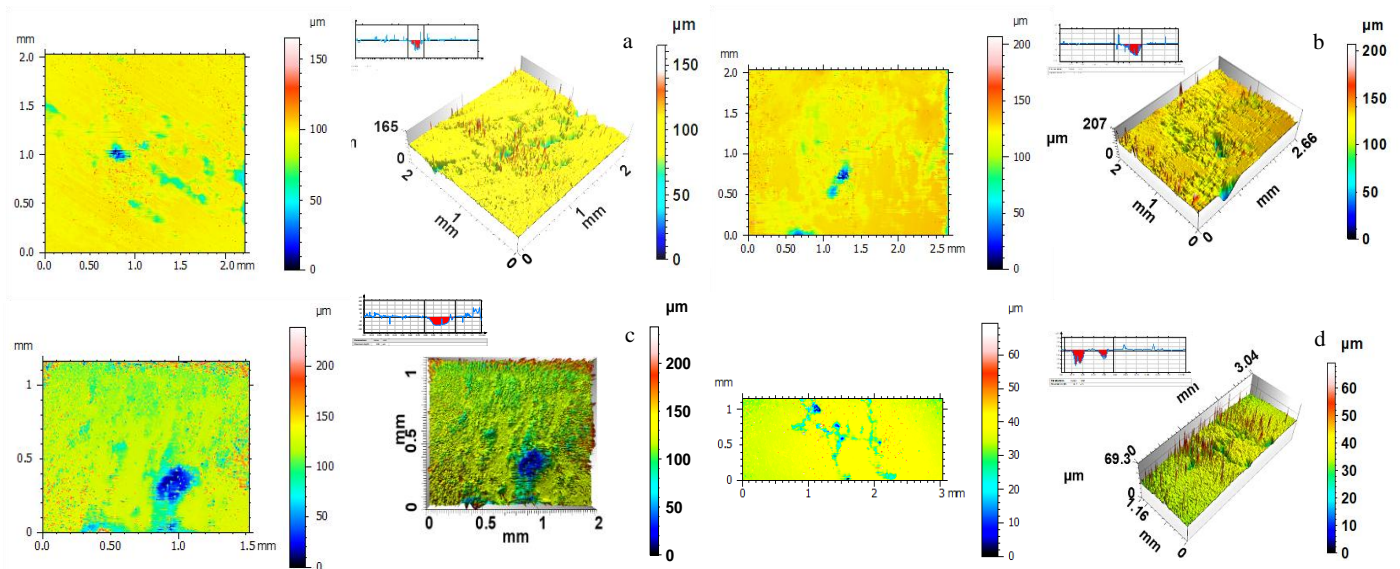


图 14 经不同时间固溶处理 Mg-6Zn-1Mn 合金样品在 PBS 溶液中浸泡的三维高低差图

Fig.14 3D images of Mg-6Zn-1Mn alloy immersed in PBS solution after solid solution treatment for different time: (a) 2 h, (b) 6 h, (c) 10 h, and (d) 20 h

3 结论

1) 添加相同含量的 Ca 和 Mn 均能使合金的失重率降低, 但添加 Mn 元素后合金在 PBS 溶液中的失重率比添加 Ca 元素更低。表现为浸泡 10 d 时失重率为 3.91%。说明 Mn 元素更有抗腐蚀能力, 其加入合金可以在基体表面形成致密氧化膜, 有效阻止了合金的进一步腐蚀。

2) Mg-6Zn-1Mn 合金的点蚀主要是由第二相与镁基体之间形成原电池引起的, 第二相存在所导致的微电偶效应以及氯离子对腐蚀产物膜的破坏加速了点蚀的发生。

3) Mg-6Zn-1Mn 合金在 420 °C 不同保温时间(2~20 h)后, 表面的点蚀现象随着保温时间的增加而减弱, 点蚀坑深度从最大为 97.1 μm 减小至 36.1 μm。表明长时间的固溶处理可以减少第二相与镁基体之间的微电偶腐蚀, 腐蚀坑数量变少且深度变浅, 增加了合金均匀腐蚀的倾向。

参考文献 References

- [1] Yu Yaoting(俞耀庭). *Biomedical Materials-New Materials Series for the Twenty-first Century*(生物医用材料—二十一世纪新材料丛书)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000
- [2] Min Xuegang, Du Wenwen, Xue Feng *et al.* *Chinese Science Bulletin*[J], 2002, 47(13): 1082
- [3] Huang Wenzhan, Luo Hongjie, Xu Jianrong *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(10): 3081
- [4] Bae Yun-Jung, Choi Mi-Kyeong. *Biological Trace Element Research*[J], 2011, 143(1): 213
- [5] Zhang Erlin, He Weiwei, Du Hui *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2008, 488(1-2): 102
- [6] Heakal F E T, Shehata O S, Tantawy N S. *Corrosion Science*[J], 2014, 86: 285
- [7] Huang Jinjin(黄晶晶), Ren Yibin(任伊宾), Zhang Bingchun(张炳春) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(6): 1102
- [8] Yuan Guangyin, Zhang Xiaobo, Niu Jialin *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(10): 2476
- [9] Zhang Shaoxiang, Zhang Xiaonong, Zhao Changli *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(2): 626
- [10] Guan Renguo(管仁国), Wang Fuxing(王付兴), Li Jiangwei(李江委) *et al.* *Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2008 (12): 1750
- [11] Ma Ying(马莹). *Effects of Zn, Mn and Ca on the Microstructure and Degradation Properties of Biomagnesium Alloys*(Zn, Mn 和 Ca 元素对生物镁合金显微组织与降解性能的影响)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018
- [12] Zhang Yu(张玉), Li Ming(李明), Yang Wenlong(杨文龙) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2020, 41(4): 40
- [13] Fan Zhimin(樊志民), Yu Jin(于锦), Song Yingwei(宋影伟) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报)[J], 2018, 38(4): 11
- [14] Song Yingwei(宋影伟), Fan Zhimin(樊志民), Dong Kaihui(董凯辉) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2020, 39(2): 85
- [15] Geraint Williams. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(4): 1894
- [16] Alvarez Roxanna B, Martin Holly J, Horstemeyer M F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(5): 1635
- [17] Neil W C, Forsyth M, Howlett P C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2009, 51(2): 387
- [18] Song Yingwei, Shan Dayong, Chen Rongshi *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(5): 1830
- [19] Liu Baosheng, Wang Yaning, Zhang Zhongyue *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(1): 49
- [20] Jia Hongmin, Feng Xiaohui, Yang Yuansheng. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2015, 3(3): 247
- [21] Yan Kai, Liu Huan, Feng Na *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7(2): 305
- [22] Guo Qingwei(郭青蔚), Wang Guisheng(王桂生), Guo Gengchen(郭庚辰). *Commonly Used Non-ferrous Metal Binary Alloy Phase Atlas*(常用有色金属二元合金相图集)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010
- [23] Zhang Dingfei(张丁非), Zhu Zengtao(朱曾涛), Wu Ying(吴颖) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013(2): 92
- [24] Dai Yongnian(戴永年). *Binary Alloy Phase Diagram*(二元合金相图集)[M]. Beijing: Science Press, 2009
- [25] Yu Zhengwen(喻正文). *Study on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Mn Alloys*(Mg-Mn 系合金显微组织及力学性能的研究)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [26] Ou Yangchun, Lei Ting, Wang Li *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(5): 91
- [27] Bazhenov V E, Li A V, Komissarov A A *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(4): 1428
- [28] Fan Xiaoming(范晓明), Wan Peng(万朋), Wen Hongyan(文红艳). *China Foundry Machinery & Technology*(中国铸造装备与技术)[J], 2008(6): 16
- [29] Chen Xianyi(陈先毅), Wang Jincheng(王锦程), Yang

- Gengcang(杨根仓) *et al.* *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2008, 4(5): 593
- [30] Zhang Jia, Zong Yang, Yuan Guangyin *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(10): 1989
- [31] Liang Jun, Guo Baogang, Tian Jun *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2005, 252(2): 345
- [32] Song G, Atrens A. *Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 5(12): 837
- [33] Kim J G, Kim Y W. *Materials and Corrosion*[J], 2001, 52(2): 137
- [34] Witte F, Ulrich H, Rudert M *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part A*[J], 2007, 81(3): 748
- [35] He Janguang, Jiu Ba, Zhou Xudong. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(3): 628
- [36] Jia Yizheng(郑义征), Wang Baojie(王保杰), Zhao Mingjun(赵明君) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报)[J], 2020, 40(4): 351

Effect of Ca and Mn on Corrosion Behavior of Mg-Zn Alloys in Phosphate Buffer Solution

Ding Yutian^{1,2}, Shen Yue^{1,2}, Zhang Hongfei^{1,2}, Lei Jian^{1,2}, Li Ruimin^{1,2}, Gao Yubi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The corrosion behavior of Mg-6Zn, Mg-6Zn-1Ca and Mg-6Zn-1Mn alloys in phosphate buffer saline (PBS) solution were studied by XRD, SEM, EDS, 3D profilometer and mass loss method, and the corrosion mechanism of the three alloys were discussed. The results show that the addition of Ca and Mn can reduce the mass loss rate of the alloy, but the mass loss rate of the alloy with Mn addition ($W_t=3.91\%$ after immersion for 10 d) is lower than that of the alloy with Ca addition ($W_t=6.78\%$), indicating that Mn element has better corrosion resistance to PBS, which is related to the formation of dense oxide film on the surface of the alloy with Mn addition. At the same time, the pitting corrosion exits on the surface of Mg-6Zn-1Mn alloy during the immersion process, which is caused by the primary battery composed of the second phase and the matrix. After solution treatment at 420 °C for different holding time (2~20 h), the corrosion pit of the alloy surface decreases with the increase of holding time, indicating that long time solution treatment can reduce the galvanic corrosion between the second phase and the magnesium matrix, and increase the tendency of uniform corrosion of the alloy.

Key words: Mg-Zn alloy; corrosion behavior; corrosion pit; second phases; solution treatment

Corresponding author: Ding Yutian, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: dingyt@lut.edu.cn