

Sr 元素对 Mg-Zn-Ca 合金非晶形成能力和耐蚀性的影响

王建利^{1,2,3}, 万 银^{1,2,3}, 朱美玲^{1,2,3}, 马志军^{1,2,3}, 郭永春^{1,2,3},
杨 忠^{1,2,3}, 李建平^{1,2,3}

(1. 西安工业大学, 陕西 西安 710021)

(2. 陕西省镁铝轻合金复合材料工程研究中心, 陕西 西安 710021)

(3. 陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要: 为改善 Mg-Zn-Ca 合金的非晶形成能力, 采用铜模喷铸法制备了不同 Sr 含量的 Mg-Zn-Ca-Sr 合金, 其直径为 2 和 4 mm 棒材试样。利用 XRD、SEM、DSC 和电化学测试方法研究了 Sr 元素对 Mg-Zn-Ca 合金非晶形成能力和在模拟体液中耐蚀性的影响。结果表明, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$, 原子分数%, 下同)合金直径为 2 mm 棒材试样组织均为非晶态, 而直径为 4 mm 棒材试样均是由非晶和晶体相 (Mg 和 MgZn 相) 组成, 但晶体相的体积分数和尺寸随着 Sr 元素添加量的增加而减少, 即合金的非晶形成能力提高, 其中, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Sr}_1$ 合金非晶形成能力最强。电化学腐蚀测试结果表明, 随着 Sr 含量增多, 合金的腐蚀电位向正向移动, 腐蚀电流密度减小, 合金的耐蚀性逐渐增强, 2 mm 棒材试样中 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.5}\text{Sr}_{0.5}$ 合金的耐蚀性最好, 直径为 4 mm 棒材试样中 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Sr}_1$ 合金的耐蚀性最强。

关键词: Mg-Zn-Ca-Sr 非晶合金; 非晶形成能力; 腐蚀性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2151-08

传统的医用材料 (如不锈钢、钛合金、钴铬合金) 在生理条件下会释放有害的 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 等金属离子, 存在一定的健康风险^[1,2]。而且这些材料属于惰性材料, 在损伤组织康复后, 需要通过二次手术取出, 增加了患者的痛苦和经济负担。近年来, 镁及其合金以其优异的特性受到了医用生物材料研究人员的密切关注。首先, 镁及其合金具有较低的密度 ($1.74\sim 2.0\text{ g/cm}^3$), 且弹性模量 ($41\sim 45\text{ GPa}$) 和人体骨骼 ($\rho=1.8\sim 2.0\text{ g/cm}^3$, $E=5\sim 23\text{ GPa}$)^[3] 比较接近, 能有效缓解骨科植入件的应力遮挡效应, 避免局部骨质疏松和再骨折造成的植入失败^[4]。第二, 镁与人体具有良好的生物相容性, 是人体内仅次于钾的细胞内正离子, 且约有一半左右的镁离子储存在骨组织中。镁离子是人体正常新陈代谢过程中不可或缺的离子, 参与到人体的一系列新陈代谢反应^[5], 能够减少血液中胆固醇的含量, 防止动脉硬化。高血压和心肌梗塞, 促进骨组织的再生和加速骨愈合能力等^[6]。已有研究结果表

明镁合金心血管支架在植入基体后表现出较好的生物相容性^[7]。第三, 镁及镁合金具有很低的标准电极电位 (-2.37 V), 在含有氯离子的人体生理环境中, 通过腐蚀逐步被机体吸收代谢, 可以避免二次手术。因此, 将具有良好生物相容性和可降解性的镁合金发展为医用生物材料, 具有巨大的优势和广阔的应用前景。

然而现有研究表明, 在人体生理环境下, 镁及其合金的耐蚀性能较差, 导致其力学性能下降较快, 并且在降解过程中出现析氢反应, 不能满足临床要求^[8]。镁基非晶合金与多晶镁合金相比具有更优异的抗腐蚀性, 这是因为镁基非晶合金的组织成分更加均匀, 且不存在多晶材料中易引起腐蚀的微观缺陷 (位错、晶界、成分偏析等)^[9]。Mg-Zn-Ca 非晶合金及其复合材料被认为是理想的生物医用金属材料, B. Zberg^[10]等人的研究表明 $\text{Mg}_{60+x}\text{Zn}_{35-x}\text{Ca}_5$ ($0\leq x\leq 7$) 金属非晶表现出优异的耐蚀性能和生物相容性。碱性金属元素 Sr 和 Ca 同属 II A 族元素, 它们具有相似的化

收稿日期: 2017-07-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51201120); 陕西省科技统筹创新工程计划项目 (2016KTZDGY-04-01); 陕西省教育厅重点实验室项目 (17JS053)

作者简介: 王建利, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, 电话: 029-83208080, E-mail: jlwang@xatu.edu.cn

学和生物学性质^[11], 都是人体骨组织中所必须的元素。已有研究结果表明 Sr 有助于骨细胞增殖和蛋白质的合成, 抑制骨吸收、提高骨量和骨强度^[11,12]。临床上也常常让老年患者通过服用含 Sr 药物来治疗骨质疏松症^[13,14]。Y. F. Zheng^[15]等人设计了新型可降解锌基合金(Zn-1Mg-Ca、Zn-1Mg-Sr、Zn-1Sr-Ca), 并开展了系统的研究, 结果表明该系列合金相比于纯锌而言, 生物相容性、力学、耐蚀性均得到了明显提升。最近的研究表明 Mg-Ca-Sr-Zn 合金具有较好的抗癌和抗菌效果^[16,17]。此外, 已有的研究结果表明元素周期表中同族相邻元素的替代可以增强合金的非晶形成能力, 例如 Y 替代 Sc^[18], Zr 替代 Ti^[19], Au 替代 Ag 和 Cu^[20]。因此, 本研究拟用 Sr 来替代 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金中部分 Ca 元素, 以期改善合金的非晶形成能力, 并研究 Sr 元素对 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金非晶形成能力和腐蚀性能的影响规律及作用机制。

1 实 验

以工业纯镁(99.85%), 纯锌(99.5%), 镁钙合金(Mg-30%Ca), 镁锶中间合金(Mg-20%Sr)为原料, 采用中频感应熔炼制备 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$, 原子分数%, 下同)母合金。然后在高真空条件下, 将母合金感应加热重熔, 采用水冷铜模喷铸法制备直径 2 和 4 mm 的棒材试样。采用 XRD 对棒材试样进行物相表征。利用扫描电子显微镜 (SEM) 对棒材试样进行组织结构表征。利用差示扫描量热仪 (DSC) 测试直径 $\Phi=2$ mm 棒材的热力学性质。采用电化学工作站 (Princeton 4000) 测试直径 2 和 4 mm 棒材在人体模拟体液 (SBF)^[16] 中的腐蚀行为, 开路电位 (open circuit potential, OCP) 测试时间为 5400 s。极化曲线扫描区间为 $\text{OCP} \pm 250$ mV, 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。将不同 Sr 含量的棒材试样抛光至无划痕后浸入 SBF 溶液中 12 h 后取出, 用去离子水清洗、吹干, 而后利用扫描电子显微镜观察其表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 非晶形成能力

图 1a 是用铜模喷铸法制备得到的 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径 2 mm 棒材试样的 XRD 谱图。从图中可以看出, 不同 Sr 含量的直径 2 mm 棒材试样的 XRD 谱图在 $30^\circ \sim 50^\circ$ 出现典型的馒头状漫散射峰, 说明制备的直径 2 mm 棒材试样为完全非晶结构。图 1b 是铜模喷铸法制备的 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径为 4 mm 棒材的 XRD 谱图。当不添加 Sr 元素时, XRD 谱图中出现了非常尖锐的晶体

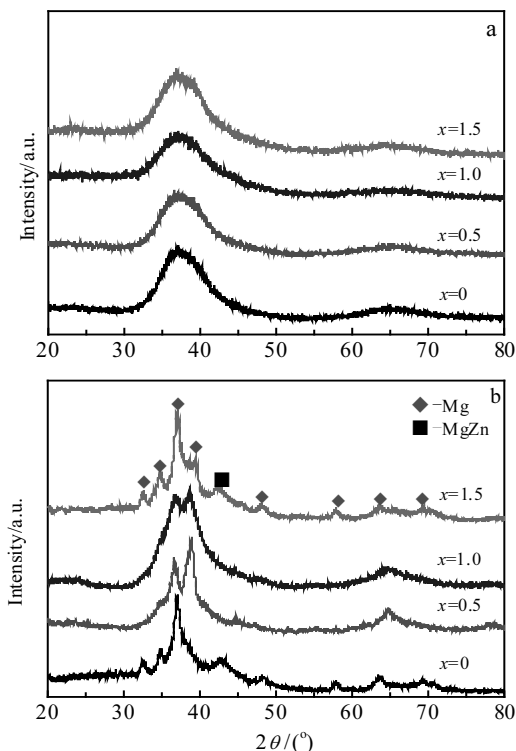


图 1 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金棒材的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of the $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) alloys rods: (a) $\Phi=2$ mm and (b) $\Phi=4$ mm

衍射峰, 与 PDF 标准卡片图谱对照, 这些晶体衍射峰对应于 Mg 相 (PDF#35-0821) 和 MgZn 相 (PDF#40-1334)。当添加 0.5% 和 1.0% 的 Sr 元素后, XRD 图谱中依然出现 Mg 和 MgZn 晶体相的衍射峰, 但衍射峰的强度明显减弱, 说明合金中晶体相的体积分数减少, 非晶所占体积分数增大, 即与不含 Sr 元素的 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金相比, 添加 0.5% 和 1.0% 的 Sr 元素提高了合金的非晶形成能力。当 Sr 掺杂量为 1.5% 时, 合金的 XRD 图谱晶体相的衍射峰强度再次增强, 说明合金中晶体相的体积分数增大, 即当 Sr 添加量为 1.5% 时合金的非晶形成能力又随之减弱。

图 2 是 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径 4 mm 棒材的背散射电子照片。从图 2 可以看出, 当不添加 Sr 元素时, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金组织中存在大量粗大的枝晶相。当添加 0.5% Sr 元素时, 合金组织中同样析出了大量的枝晶相, 但与 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金相比, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.5}\text{Sr}_{0.5}$ 合金中枝晶相的体积分数和尺寸均明显减小。增加 Sr 掺杂量至 1.0% 时, 合金组织中的枝晶状晶体相的数量和尺寸减小的更加显著, 如图 2c 所示。继续增大 Sr 添加量至 1.5% 时, 合金组织中的枝晶相体积分数和尺寸又增大, 与未掺杂 Sr 元素的 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金相当。图 3 是 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金直径 4

mm 棒材组织(图 2a)中析出相的 EDS 成分分析, 图 2a 中黑色枝晶相(标记为 A)由 Mg、Zn、Ca 3 种元素组成, 且 Mg 原子分数高达 77.25%, 结合图 1b 中的 XRD 测试结果, 推断该相为 Mg 相。而沿枝晶相边界分布的浅灰色相(图 2a 中标记为 B)由 Mg、Zn、Ca 3 种元素组成, 相应的原子分数分别为 54.89%、40.69%和 4.42%。由于该相中 Mg、Zn 元素含量均较高, Mg:Zn 原子比为 1.35:1, 稍大于 MgZn 相中 Mg:Zn 原子比 1:1。结合 XRD 结果, 推断该相为 Mg 相和 MgZn 相的共晶组织。从图 1 可以看出, 直径 4 mm 棒材在凝固过程中未形成任何含 Ca 相, 该共晶组织中少量的 Ca 元素应是在凝固过程中由于水冷铜模冷却速率较快 Ca 元素来不及扩散而以元素的形式固溶在了共晶组织中。图 2 中不同 Sr 含量的直径 4 mm 棒材试样的组织结构变化说明, 在 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金中添加适量的 Sr 元素能够改善合金的非晶形成能力, 其中 Sr 添加量为 1.0%时效果最佳, 继续增加 Sr 元素含量反而减弱了合金的非晶形成能力。

图 4 是 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 非晶合金直径 2 mm 棒材试样的 DSC(升温速率为 20 K/min) 曲线, 图 4a 中的插图为 T_g 放大部分。从 DSC 谱图可以看出, 不同 Sr 含量的完全非晶合金沿升温方向首先会出现 1 个吸热峰, 这个温度点为玻璃转化温度(T_g), 随后出现由于晶化转变而产生 3 个较宽且不对称的放

热峰, 放热峰的出现是因为非晶合金相对于较为稳定的多晶态合金, 处于热力学亚稳态, 在升温过程中有额外的能量释放所致。继续升温没有发现放热峰出现, 说明非晶合金在经过连续放热后, 亚稳态合金中储存的能量释放完毕, 合金组织从完全非晶转变为多晶态结构。当升温到 618 K 左右时, 谱图上开始出现了 1 个很明显的吸热峰, 这说明合金在 618 K 左右开始熔化(T_m), 直至完全熔化(T_l)。

合金的非晶形成能力可以通过 (1) 过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_{x1} - T_g$)^[21], (2) 约化玻璃转变温度 T_{rg} ($T_{rg} = T_g / T_l$)^[22]和 (3) γ ($\gamma = T_{x1} / (T_g + T_l)$)^[23]等参数进行预测。表 1 是根据 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 非晶合金的 DSC 曲线(图 4)获得的特征温度参数。一般来说, ΔT_x 、 T_{rg} 、 γ 值越大, 合金的非晶形成能力越强。从表 1 中数据可知, 未掺杂 Sr 元素的 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金的 ΔT_x 值为 27.10 K。掺杂 Sr 元素后, 其 ΔT_x 值分别增大至 38.79、37.15、44.88 K, 另外, T_{rg} 值随掺杂 Sr 元素含量的增加而增大, 在 $x=1.0$ 时最大 ($T_{rg}=0.5491$); 而 γ 值在 $x=1.5$ 时达到最大值 ($\gamma=0.3950$)。从 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 直径 2 和为 4 mm 棒材合金的 XRD 图谱(图 1)和 SEM 照片(图 2)的变化趋势, 可知适量掺杂 Sr 元素可以抑制晶体相的析出及长大, 增强了 Mg-Zn-Ca 合金的非晶形成能力, 其中 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Sr}_{1.0}$

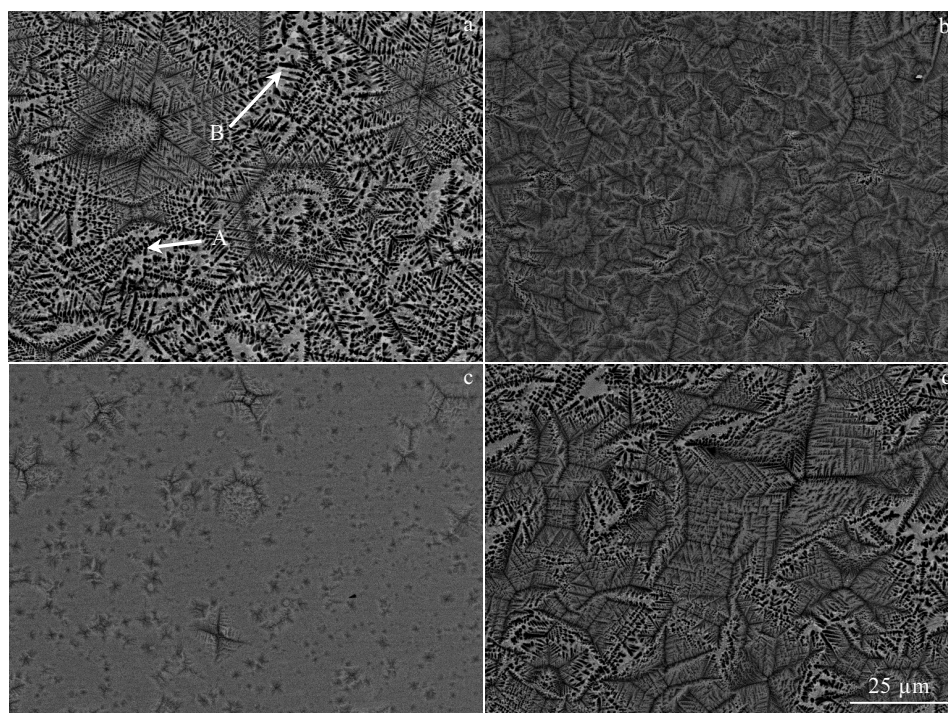


图 2 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径 4 mm 棒材的 SEM 背散射电子照片

Fig.2 SEM-BSE images of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) rod samples ($\Phi=4$ mm): (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, and (d) $x=1.5$

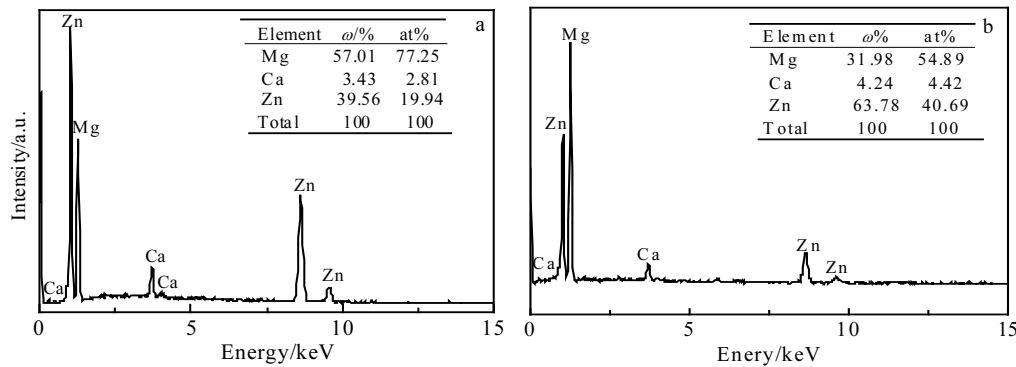


图 3 图 2a 中 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金直径 4 mm 棒材析出相 EDS 成分分析

Fig.3 EDS composition analysis of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ rod sample ($\Phi=4$ mm): (a) dendrite phase (corresponding to zone A of Fig.2a) and (b) gray phase (corresponding to zone B of Fig.2a)

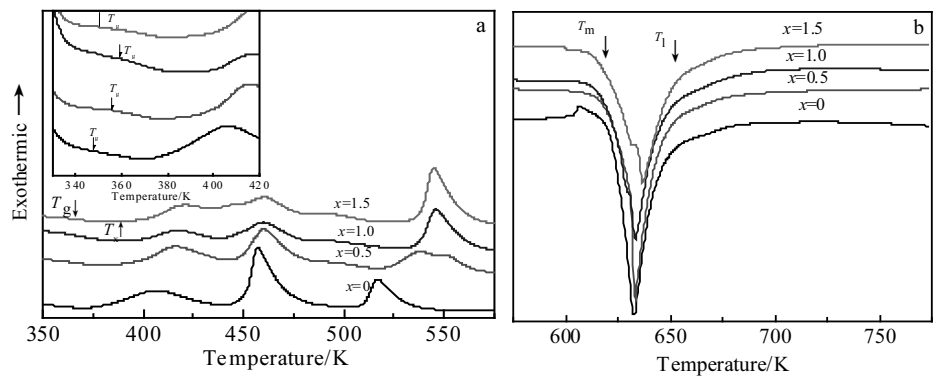


图 4 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 非晶合金直径 2 mm 棒材试样连续加热 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) amorphous rods ($\Phi=2$ mm) with heating rate of 20 K/min: (a) 325~575 K and (b) 575~775 K

表 1 图 4 中 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 非晶棒材 ($\Phi=2$ mm) DSC 特征温度参数

Table 1 Thermodynamic parameters of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) amorphous rods ($\Phi=2$ mm) in Fig.4									
x	T_g/K	T_{x1}/K	T_m/K	T_l/K	$\Delta T_x/\text{K}$	T_{rg}	γ	$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{l-s}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0	348.58	375.68	618.40	646.92	27.10	0.5388	0.3815	6.350	1.162
0.5	354.08	392.87	618.60	648.26	38.79	0.5462	0.3920	6.051	1.107
1.0	355.49	392.64	619.43	647.38	37.15	0.5491	0.3915	6.195	1.133
1.5	352.03	396.91	618.57	652.73	44.88	0.5393	0.3950	6.306	1.154

合金的非晶形成能力最强。对比 ΔT_x 、 T_{rg} 、 γ 3 个参数随 Sr 元素添加量的变化趋势，并结合图 1 和图 2 的分析可以看出，本研究中， T_{rg} 能够更加准确的反映合金非晶形成能力随 Sr 元素含量的变化趋势。

材料的非晶形成能力受热力学和动力学因素控制。从热力学^[24]的角度来看，熔体在凝固过程中，过冷液相与晶体相之间的吉布斯自由能差(ΔG_{l-s})越小，凝固过程中的临界形核半径越大，形核越困难，即越有利于形成非晶。 ΔG_{l-s} 可以通过公式(1)进行计算^[25]：

$$\Delta G_{l-s} = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_m} - \lambda \cdot \Delta S_f [\Delta T - T \cdot \ln(\frac{T_m}{T})]$$

(1)

式中， T_m 为熔点， ΔH_f 是熔化焓（对 DSC 曲线的熔化峰面积进行拟合求得）， $\Delta S_f = \Delta H_f / T_m$ ；过冷液相温度 $\Delta T = T_m - T$ ， λ 为比例系数，对于液态金属玻璃而言，取 $\lambda = 0.8$ ^[26]，按照 $T = 0.8T_m$ 计算得到的 ΔG_{l-s} 也列于表 1。可以看出，在掺杂 Sr 元素后， Mg-Zn-Ca-Sr 合金直径 2 mm 棒材的 ΔG_{l-s} 随着 Sr 元素的加入而减小，说明掺杂 Sr 元素后合金在凝固过程中结晶形核更加

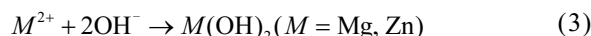
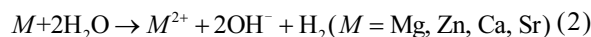
困难,不利于晶体相的生成,换言之添加适量 Sr 元素能够改善 Mg-Zn-Ca 合金的非晶形成能力。

从动力学角度来看,熔体黏度越高,元素扩散就越慢,晶体相的生成速率就越低,因而有利于形成非晶。本研究加入适量 Sr 元素改善了 Mg-Zn-Ca 合金的非晶形成能力,其中 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Sr}_{1.0}$ 的非晶形成能力最强。这是因为,第一, Sr 元素与 Mg、Zn 元素具有较强的相互作用。表 2 列出了 Mg、Zn、Ca、Sr 4 种元素间的混合焓。从表 2 中可以看出 Sr 与 Mg 和 Zn 元素均具有负的混合焓。Zn-Sr、Mg-Sr 之间的强相互作用可以促使在液相中形成 Zn-Sr 和 Mg-Sr 键,从而增加液相的黏度,降低元素间的扩散^[27,28]。第二, Sr 元素的加入提升了材料的堆积密度^[29]。表 2 中列出了合金组成元素的原子半径及相互间的半径差。从表 2 可以看出, Sr 元素的原子半径最大 (0.245 nm), 与 Mg、Zn、Ca 元素具有较大的半径差 (均大于 19%)。组成原子间半径差别越大,越有利于提高原子堆积密度,凝固过程中具有较大的固液界面能,不利于原子在长程范围内重新排列,抑制了晶相的形核及长大。另外,根据“混乱规则”^[30], Sr 元素的加入使得合金的组成变为四元,形成更高混乱度的多元合金体系。原子堆积密度越大,过冷液相抵抗结晶的能力也就越高^[31]。因此, Sr 元素的加入提高了合金的非晶形成能力。

2.2 Mg-Zn-Ca-Sr 合金在模拟体液中的腐蚀行为

图 5 是 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径为 2 和 4 mm 棒材在 SBF 溶液中的极化曲线。利用 Tafel 外延切线法对图 5 中极化曲线求值而得出的腐蚀电位和腐蚀电流密度列于表 3。从图 5 和表 3 可以看出,未掺杂 Sr 元素时,合金的腐蚀电位最负,腐蚀电流密度最大,而在掺杂了不同含量的 Sr 元素后,相应成分合金的腐蚀电位均正向移动,腐蚀电流密度也不同程度的减小。这说明加入 Sr 元素使得合金的耐蚀能力得到了提高。材料的耐蚀能力和组织结构是密切相关的。结合图 1b 和图 2 可知,直径为 2 mm 的 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 棒材试样其组织为完全非晶结构。 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金直径 4 mm 棒材的

组织中析出了大量粗大的 Mg 相和 MgZn 相,由于晶体相与非晶基体腐蚀电位的差异,形成大量的电偶对,加速了材料的腐蚀。而加入 Sr 元素提高了合金的非晶形成能力,减小了直径 4 mm 棒材试样中晶体相的体积分数和尺寸,即加入 Sr 元素可以减少引起腐蚀的活性位点数目,降低因电偶腐蚀带来的破坏,使得合金的耐蚀能力增强。另外,当试样与模拟体液腐蚀介质接触时,会发生如下反应:



由元素的电极电位可知, Mg、Zn、Ca、Sr 4 种元素在水溶液中的活泼性顺序为 $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn}$ 。Mg-Zn-Ca 合金中加入 Sr 元素后,由于 Sr 元素的活泼性大于其它金属元素,与不含 Sr 的 Mg-Zn-Ca 合金相比, Sr 元素会优先其它元素溶解,造成 Mg-Zn-Ca-Sr 合金浸泡溶液 pH 值的快速升高,进而生成不溶性 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 如反应式(3)所示。由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 (3×10^{-17})^[32] 远远低于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 (5.61×10^{-12})^[32], 因此,在 Mg-Zn-Ca-Sr 合金中会形成更多比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的保护性更好的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 膜层,阻碍了腐蚀的进行^[15]。因而,在添加 Sr 元素后,合金的腐蚀电位正向移动,电流密度逐渐减小,合金耐蚀性提高。

图 6 是 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径 2 mm 棒材在 SBF 溶液中浸泡 12 h 后表面形貌的 SEM 照片。从图 6 可以看到,未添加 Sr 元素时,棒材的合金表面整体性保存较好,只存在一些点蚀坑。当添加 0.5%、1.0%、1.5% 的 Sr 元素后,合金表面的点蚀坑数量均不同程度的减少,且尺寸也变小,说明加入 Sr 元素提高了合金的耐点蚀抗性,即合金的耐蚀能力提高。图 7 是 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径 4 mm 棒材在 SBF 溶液中浸泡 12 h 后的表面形貌的 SEM 照片。从图 7 可以发现,对于不掺杂 Sr 元素的直径 4 mm 棒材,合金表面发生大面积腐蚀,几乎观察不到未被腐蚀的基体,而且出现了明显的腐蚀脱落,形成了腐蚀坑洞和裂纹,说明合金在 SBF 腐蚀介质中被严重腐蚀;添加 0.5% Sr 后,合金表面呈现出多孔状,

表 2 合金组元之间的原子半径及混合焓

Table 2 Atomic radius and mixing heats of alloy elements

Element	$\Delta H^{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				Radius/nm	Atom radius difference/%			
	Mg	Zn	Ca	Sr		Mg	Zn	Ca	Sr
Mg	-	-4	-6	-4	0.160	-	13.13	18.78	34.70
Zn	-4	-	-22	-21	0.139	13.13	-	29.44	43.26
Ca	-6	-22	-	1	0.197	18.78	29.44	-	19.59
Sr	-4	-21	1	-	0.245	34.70	43.26	19.59	-

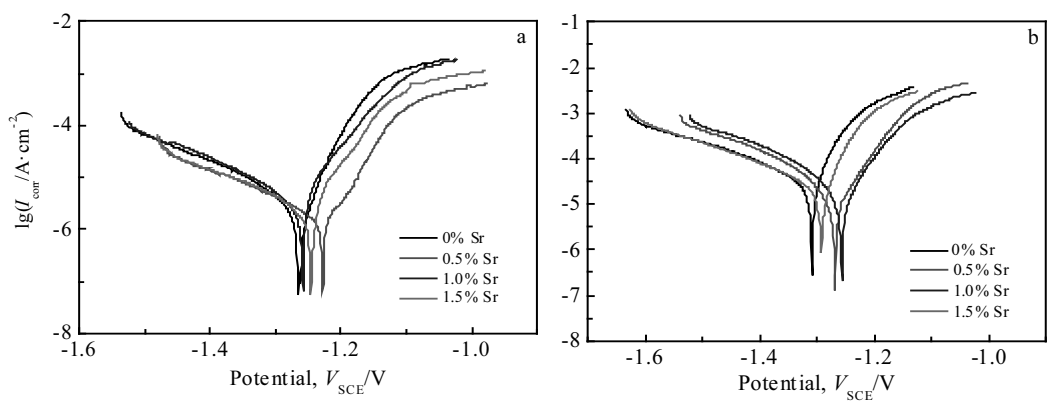


图 5 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0,0.5,1.0,1.5$)合金棒材试样在 SBF 溶液中的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0,0.5,1.0,1.5$) alloy rods in SBF solution: (a) $\Phi=2$ mm and (b) $\Phi=4$ mm

表 3 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)合金棒材的电化学腐蚀参数

Table 3 Electrochemical parameters of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) rods

Alloy	$\Phi=2$ mm		$\Phi=4$ mm	
	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$	-1.261	49.325	-1.310	209.898
$\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.5}\text{Sr}_{0.5}$	-1.230	40.093	-1.267	120.505
$\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.0}\text{Sr}_{1.0}$	-1.249	43.105	-1.259	107.401
$\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{3.5}\text{Sr}_{1.5}$	-1.254	46.331	-1.292	155.242

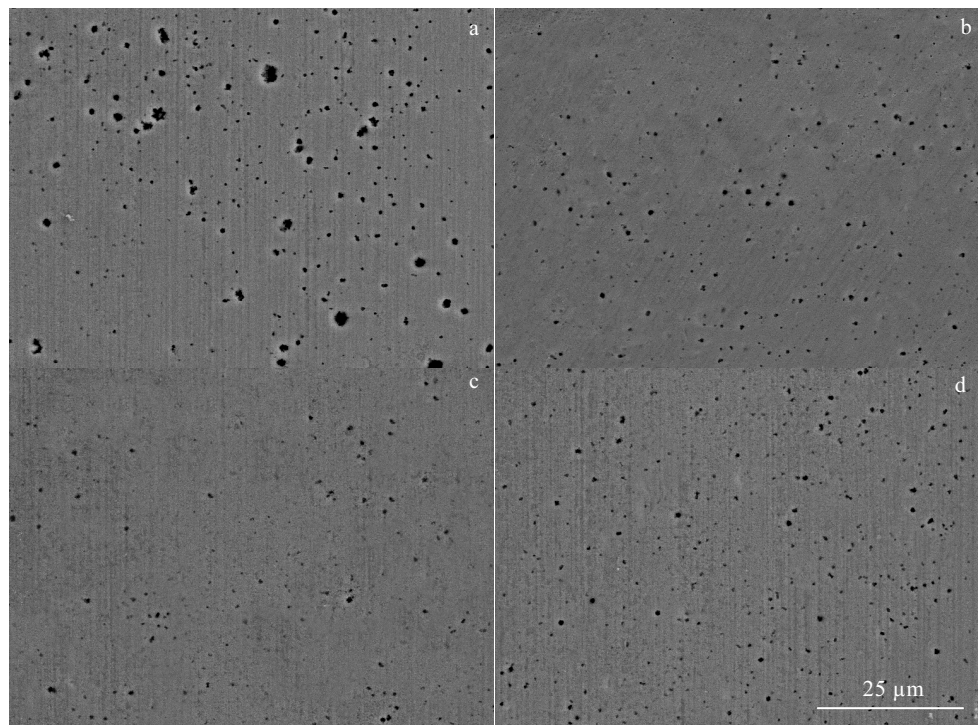


图 6 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0,0.5,1.0,1.5$)合金棒材($\Phi=2$ mm)在 SBF 溶液中浸泡 12 h 后的表面形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0,0.5,1.0,1.5$) rod samples ($\Phi=2$ mm) in SBF solution for 12 h: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, and (d) $x=1.5$

透过多孔状表层可以看到细小的腐蚀裂纹。添加 1.0% Sr 元素时,合金浸泡 12 h 后表面较为完整,只存在一些大小不均匀的点蚀坑。进一步添加 Sr 元素含量至 1.5% 时,合金表面能够观察到非常明显的腐蚀裂纹以及腐蚀坑洞,但合金基体仍没有塌陷,说明添加 1.5% Sr 的合金仍比未掺杂 Sr 元素的 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金

拥有更优异的耐蚀性。对比图 6 和图 7 中不同 Sr 含量的直径 2 和 4 mm 棒材合金腐蚀形貌的变化趋势,可以发现加入 Sr 元素后,合金的耐蚀性得到了提高。对于直径 2 mm 棒材, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.5}\text{Sr}_{0.5}$ 合金的耐蚀性最强;对于直径 4 mm 棒材, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.0}\text{Sr}_{1.0}$ 合金的耐蚀性最强。

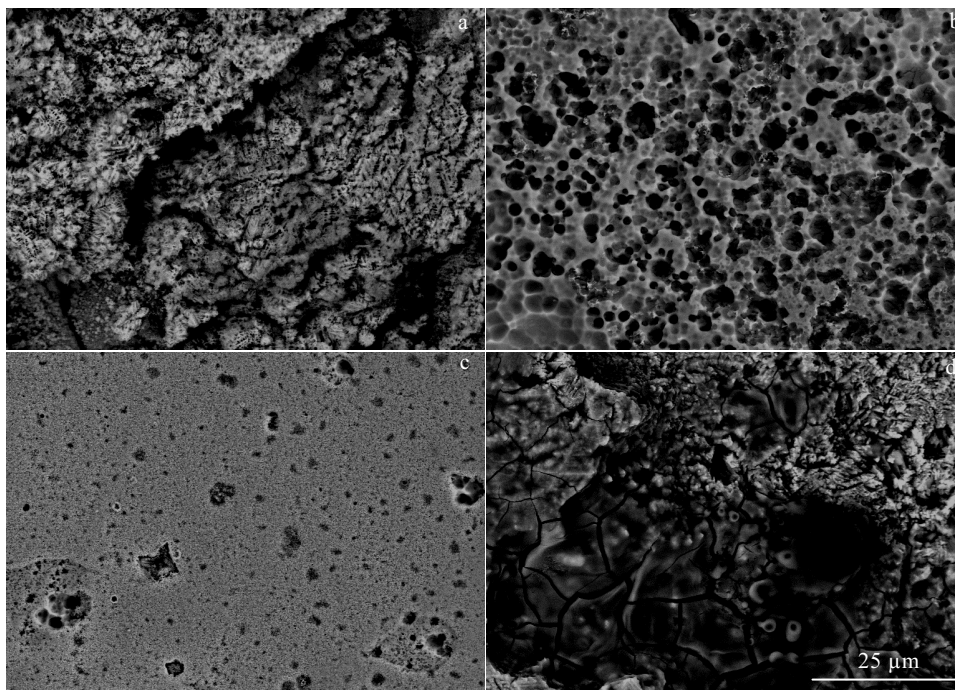


图 7 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径 4 mm 棒材在 SBF 溶液中浸泡 12 h 后的表面形貌

Fig.7 Corrosion morphologies of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) rod samples ($\Phi=4$ mm) in SBF solution for 12 h: (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, and (d) $x=1.5$

3 结 论

1) 不同 Sr 含量的直径 2 mm 棒材试样的组织结构为完全非晶态。而直径 4 mm 棒材试样中, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金组织中析出了大量粗大的枝晶相, 加入 Sr 元素后, 组织中的析出相的体积分数和尺寸与未添加 Sr 元素合金相比均明显减小, 添加 Sr 元素增强了 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金的非晶形成能力, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.0}\text{Sr}_{1.0}$ 合金的非晶形成能力最强。

2) 添加 Sr 元素使得 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金直径 2 和 4 mm 棒材的腐蚀电位正向移动, 腐蚀电流密度减小, 提高了 $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_5$ 合金的耐蚀能力。对于直径 2 mm 棒材, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.5}\text{Sr}_{0.5}$ 合金的耐蚀性最强; 对于直径 4 mm 棒材, $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.0}\text{Sr}_{1.0}$ 合金的耐蚀性最强。

参考文献 References

- [1] Upadhyay D, Panchal M A, Dubey R S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 432(1-2): 1
- [2] Dearnley P A. *Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 198(1-3): 483
- [3] Hong D, Saha P, Chou D T *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(10): 8534
- [4] Zheng Yufeng(郑玉峰), Gu Xuenan(顾雪楠), Li Nan(李楠) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J], 2011, 30(4): 30
- [5] Zhang Y, Xu J, Ruan Y *et al. Nature Medicine*[J], 2016, 22(10): 1160
- [6] Vormann J. *Molecular Aspects of Medicine*[J], 2003, 24(1): 27
- [7] Raimund E, Carlo D M, Jozef B *et al. Lancet*[J], 2007, 369(9576): 1869
- [8] Shan Yulang(单玉郎), Wen Jiuba(文九巴), Yao Huai(姚怀) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理)*

- 理学报[J], 2016, 37(10): 90
- [9] Gu X N, Zheng Y F. *Biomaterials*[J], 2010, 31(6): 1093
- [10] Zberg B, Uggowitzer P J, Löffler J F. *Nature Materials*[J], 2009, 8(11): 887
- [11] Pors N S. *Bone*[J], 2004, 35(3): 583
- [12] Buehler J, Chappuis P, Saffar J L *et al.* *Bone*[J], 2001, 29(2): 176
- [13] Christoffersen J, Christoffersen M R, Kolthoff N *et al.* *Bone*[J], 1997, 20(1): 47
- [14] Liu Biao(刘彪), Li Yunfeng(李运峰), Hu Jing(胡静). *Chinese Journal of Osteoporosis* (中国骨质疏松杂志)[J], 2015, 21(5): 524
- [15] Li H F, Yang H T, Zheng Y F *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 83(15): 95
- [16] Wu Y H, He G P, Zhang Y F *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 21736
- [17] He G P, Wu Y H, Zhang Y *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2015, 3(32): 6676
- [18] Zhuo L C, Pang S J, Wang H *et al.* *Chinese Physics Letters*[J], 2009, 26 (6): 232
- [19] Schroers J, Lohwongwatana B, Johnson W L *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(6): 615
- [20] Akihisa I, Zhang W, Zhang T *et al.* *Materials Transactions*[J], 2001, 42(42): 2042
- [21] Akihisa I. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279.
- [22] David T. *Contemporary Physics*[J], 1969, 10(5): 473
- [23] Lu Z P, Liu C T. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(13): 3501
- [24] Wang Wei(王巍), Wang Nan(王楠), Zhang Wanyou(张万友) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(12): 196
- [25] Guo F Q, Poon S J, Shiflet G J. *Applied Physics Letters*[J], 2003, 83(83): 2575
- [26] Busch R, Schneider S, Peker A *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1995, 67(11): 1544
- [27] Huang Y J, Shen J, Sun J F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 427 (1-2): 171
- [28] Kim Y C, Yi S, Kim W T *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2001, 360-362: 67
- [29] Kim Y C, Bae D H, Kim W T *et al.* *Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2003, 325(1-3): 242
- [30] Lindsay G A. *Nature*[J], 1993, 366: 303
- [31] Zhang T, Inoue A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 304-306: 771
- [32] Haynes W M. *Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition[M]. Boca Raton: CRC Press, 2017

Effect of Sr Element on the Glass Forming Ability and Corrosion Properties of Bulk Mg-Zn-Ca Alloys

Wang Jianli^{1,2,3}, Wan Yin^{1,2,3}, Zhu Meiling^{1,2,3}, Ma Zhijun^{1,2,3}, Guo Yongchun^{1,2,3}, Yang Zhong^{1,2,3}, Li Jianping^{1,2,3}

(1. Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

(2. Shaanxi Engineering Research Center of Mg/Al Light Metallic Alloys and Composites, Xi'an 710021, China)

(3. Shaanxi Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials and Devices, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to improve the glass forming ability of Mg-Zn-Ca alloy, Mg-Zn-Ca-Sr alloy rod samples of $\Phi=2$ mm and $\Phi=4$ mm with different Sr contents were prepared by a copper mould injection method. Effects of Sr addition on glass forming ability and corrosion properties in simulated body fluids of Mg-Zn-Ca alloys were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential scanning calorimeter and electrochemical test. The results show that with the increase of Sr content, the rod samples of $\Phi=2$ mm are all in completely amorphous state. While the microstructure of rod samples of $\Phi=4$ mm are composed of amorphous phase and crystalline (Mg and MgZn) phases. However, the volume fraction and particle size decrease with the increase of Sr content, which indicate that the glass forming ability of Mg-Zn-Ca alloy is enhanced by Sr element addition. $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Sr}_1$ alloy exhibits the highest glass forming ability. The results of electrochemical test demonstrate that Sr-doped samples show more positive corrosion potential and smaller corrosion current density, which suggest that the corrosion resistance is improved with the increase of Sr content. The corrosion resistance of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_{4.5}\text{Sr}_{0.5}$ alloy is the highest among the rod samples of $\Phi=2$ mm, while the corrosion resistance of $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4\text{Sr}_1$ alloy is the best among the rod samples of $\Phi=4$ mm.

Key words: Mg-Zn-Ca-Sr amorphous alloys; glass forming ability; corrosion properties

Corresponding author: Wang Jianli, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, Tel: 0086-29-83208080, E-mail: jlwang@xatu.edu.cn