

Zn 对 Mg-Si 合金组织与生物腐蚀行为的影响

欧阳康昕 任佳俊 巢国强 金 帆 张 磊
(南昌航空大学航空制造工程学院)

摘 要 研究了 Zn 对 Mg-1.38Si 合金凝固组织和生物腐蚀行为的影响。结果表明,Zn 对合金中的 Mg₂Si 相具有较好的变质作用。添加 Zn 后,多边形状的初生 Mg₂Si 相转变为尺寸更为细小的颗粒状,同时,共晶 Mg₂Si 相也得到细化。随着 Zn 含量增加,合金中 Mg₂Si 相的数量逐渐降低,试样在 SBF 溶液中的腐蚀速率和自腐蚀电流密度均逐渐降低,自腐蚀电位也逐渐向正向移动,表明合金的耐腐蚀性能逐渐提高。Zn 添加量为 1.5% 时,合金的耐腐蚀性能最佳。

关键词 Zn,Mg-Si 合金;组织;生物腐蚀行为

中图分类号 TG146.22;TG172.7 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.10.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Zn on Microstructure and Bio-corrosion of Biodegradable Mg-Si Alloy

Ouyang Kangxin, Ren Jiajun, Chao Guoqiang, Jin Fan, Zhang Lei

(School of Aeronautical Manufacture Engineering, Nanchang Hangkong University)

Abstract: The effects of Zn on microstructure and bio-corrosion of biodegradable Mg-1.38Si alloy were investigated. The results show that Zn has preferable modification effect on Mg₂Si phase in as-cast Mg-1.38Si alloy. The morphology of primary Mg₂Si phase is converted from polyhedral to finely particle-like and the eutectic Mg₂Si phase is refined after Zn addition. With the increase of Zn contents, the amount of Mg₂Si phase is further decreased, and the corrosion rate and corrosion current density of the alloy are gradually decreased, while the corrosion potential of the alloy is gradually moved towards positive direction, indicating the enhancement of corrosion resistance. When the Zn content is 1.5%, the corrosion resistance of the alloy presents desirable.

Key Words: Zn, Mg-Si Alloy, Microstructure, Bio-corrosion Behavior

镁及其合金因具有与人体良好的生物和力学相容性,以及易于加工成形和价格低廉等特点,在生物医用金属材料领域具有广阔的应用前景^[1,2]。在 Mg 中添加 Si 能原位生成 Mg₂Si 相,其能够作为第二相强化基体,提高合金的力学性能^[3]。同时,作为人体必需的微量元素之一,Si 能够维护心血管正常运行,促进骨骼的正常发育,具有良好的生物安全性^[4,5]。因此,Mg-Si 合金受到国内外研究者的关注。然而,在自然凝固条件下,Mg-Si 二元合金中的初生和共晶 Mg₂Si 相分别生长为粗大的树枝状及汉字状,严重割裂基体,不利于合金力学性能的改善。在 Mg 中添加 Zn,既能提高合金的强度,又能提高合金的耐腐蚀性能。同时,作为人体必需的主要营养元素之一,Zn 能够参与多种酶的合成,增强人体组织的再生能力,具有良好的生物相容性^[6]。课题组前期研究发现,相比亚共晶和过共晶合金,共晶 Mg-

Si 合金作为生物医用材料具有更加优异的综合性能^[7]。因此,本课题研究了 Zn 含量对 Mg-1.38Si 共晶合金凝固组织和生物腐蚀行为的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验方法

以 99.996% (质量分数,下同) 的高纯镁锭、99.995% 高纯锌和 Mg-10Si 中间合金为原料,利用铸锭冶金法制备 Mg-1.38Si-xZn 合金(x=0,0.5,1,1.5),待合金完全熔化后,在 720 ℃ 时浇入预热至 250 ℃ 的不锈钢模具中,铸造成尺寸为 φ30 mm×90 mm 的圆棒。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金的相组成,利用 Neophot-2 光学显微镜、SU1510 型扫描电镜(SEM)及附带的 X 射线能谱分析仪(EDS)观察试样的显微组织,并进行微区成分分析。

收稿日期:2022-03-12;修改稿收到日期:2022-04-23
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51401102);江西省研究生创新专项资金资助项目(YC2021-S677)
第一作者简介:欧阳康昕,男,1995 年出生,硕士研究生,南昌(30063),E-mail:1986645831@qq.com
通信作者:张磊,男,1979 年出生,副教授,南昌(30063),E-mail:niatzhanglei01@126.com
引用格式:欧阳康昕,任佳俊,巢国强,等. Zn 对 Mg-Si 合金组织与生物腐蚀行为的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(10):1 283-1 286.
OUYANG K X, REN J J, CHAO G Q, et al. Effects of Zn on microstructure and bio-corrosion of biodegradable Mg-Si alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(10):1 283-1 286.

在 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 的模拟体液(SBF)^[8]中进行腐蚀浸泡试验,每 24 h 更换一次 SBF 溶液,每组 3 个平行试样取平均值。浸泡 120 h 后取出,采用铬酸(200 g/L $\text{CrO}_3+10\text{ g/L AgNO}_3$)去除试样表面的腐蚀产物后,用去离子水反复冲洗并吹干。利用电子分析天平对浸泡前后的试样进行质量检测。采用 SEM 和 EDS 对试样的腐蚀表面形貌和腐蚀产物成分进行观察分析。利用 CHI600E 电化学工作站进行电化学测试,腐蚀介质为 $(37\pm0.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 溶液,采用标准三电极系统测量动电位极化曲线,扫描速率为 0.5 mV/s。

2 试验结果及讨论

图 1 为铸态 $\text{Mg-1.38Si-}x\text{Zn}$ 合金的 XRD 图谱。可见,4 种合金均主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体和 Mg_2Si 相组成。

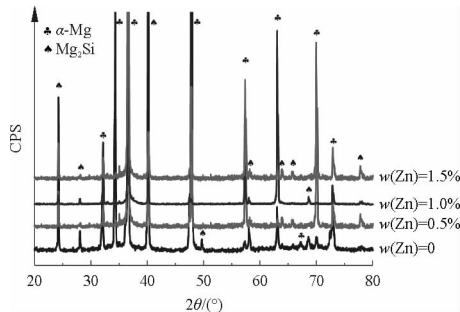


图 1 铸态 $\text{Mg-1.38Si-}x\text{Zn}$ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of as-cast $\text{Mg-1.38Si-}x\text{Zn}$ alloys

图 2 为铸态 Mg-1.38Si-1Zn 合金的 SEM 形貌。可以看出,合金中的第二相呈汉字状和多边形状,分别对其进行 EDS 分析,结果见表 1。可见两种形貌的第二

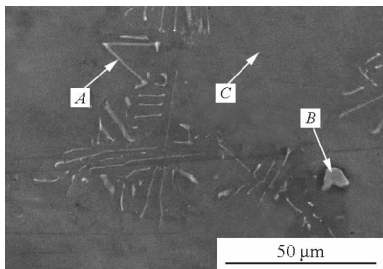


图 2 铸态 Mg-1.38Si-1Zn 合金的 SEM 形貌
Fig.2 SEM image of as-cast Mg-1.38Si-1Zn alloy

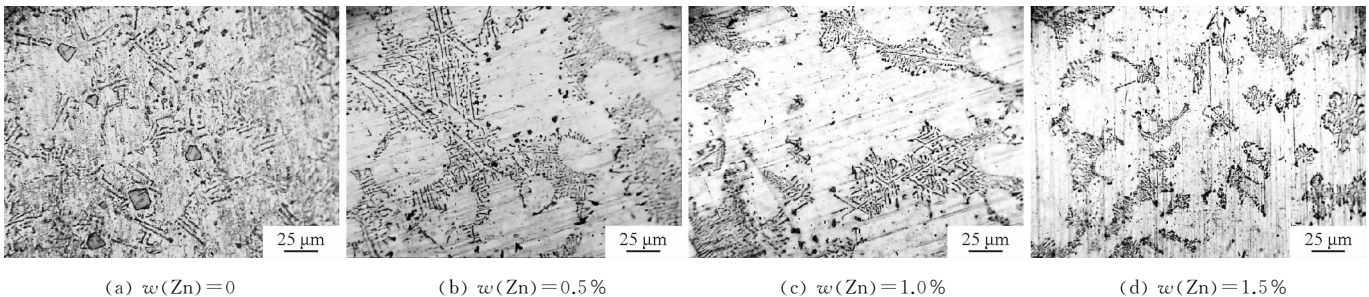


图 3 铸态 $\text{Mg-1.38Si-}x\text{Zn}$ 合金的光学金相显微组织
Fig.3 OM microstructures of as-cast $\text{Mg-1.38Si-}x\text{Zn}$ alloys

相均主要由 Mg 和 Si 元素组成,结合 XRD 的分析结果可知,其均为 Mg_2Si 相,汉字状相为共晶 Mg_2Si 相,颗粒状相为初生 Mg_2Si 相^[3]。由表 1 还可以发现,共晶和初生 Mg_2Si 相中均含有微量的 Zn,表明 Zn 除大部分固溶在 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中外,还有少部分固溶到了 Mg_2Si 相中。Zn 在 Mg 中的固溶度较大,在室温时约为 2%。在试验中,Zn 的添加量没有超过 2%,因此 Zn 除固溶在 Mg 基体和 Mg_2Si 相外,并没有生成新的第二相。

表 1 合金中第二相的能谱分析
Tab.1 EDS analysis of second phase in alloy %

位置	x_B		
	Mg	Si	Zn
A	85.91	13.52	0.47
B	85.47	13.74	0.72
C	99.63	—	0.36

图 3 为铸态 $\text{Mg-1.38Si-}x\text{Zn}$ 合金的光学金相组织形貌。由图 3a 可见,未添加 Zn 时,合金中除了汉字状共晶 Mg_2Si 相外,还存在多边形状的初生 Mg_2Si 相。添加 Zn 后,初生 Mg_2Si 相变为尺寸更为细小的颗粒状。随着 Zn 含量增加,共晶 Mg_2Si 相逐渐细化。由图 3 可见,Zn 对 Mg-1.38Si 合金中的初生和共晶 Mg_2Si 相均具有较好的变质作用,Zn 添加量为 1.5% 时,变质效果最佳。由图 3 还可以发现,随着 Zn 含量增加,合金中 Mg_2Si 相的数量逐渐减少,Zn 有少部分固溶到了 Mg_2Si 相中。 Mg-Si-Zn 三元合金凝固过程中,在 610°C 发生共晶反应形成 Mg_2Si 相^[8]: $L\rightarrow\alpha\text{-Mg}+\text{Mg}_2\text{Si}$,随后在 340°C 发生另外一个共晶反应生成 MgZn 相: $L\rightarrow\alpha\text{-Mg}+\text{MgZn}$ 。因此,在 Mg_2Si 相的生长过程中,Zn 原子会富集在 Mg_2Si 相的凝固前沿,增加固/液界面前沿处的成分过冷,促进 Mg_2Si 相的形核,细化 Mg_2Si 相。同时,富集的 Zn 原子层包围了正在生长的 Mg_2Si 相并改变了其表面能,使得 Zn 原子富集层之外的 Mg、Si 原子很难扩散到 Mg_2Si 相中^[9],从而抑制了 Mg_2Si 相的生长,使得其数量降低。

图 4 为铸态 $\text{Mg-1.38Si-}x\text{Zn}$ 合金在 37°C 的 SBF 溶液中浸泡 120 h 的腐蚀速率。可见,未添加 Zn 时,合金的平均腐蚀速率最高,为 1.25 mm/a,耐腐蚀性能较

差。随着 Zn 含量增加,合金的平均腐蚀速率逐渐降低。当 Zn 含量为 1.5% 时,合金的平均腐蚀速率最低,为 0.19 mm/a,理想耐腐蚀性能较好。

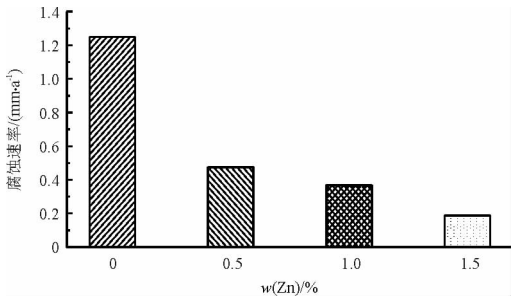
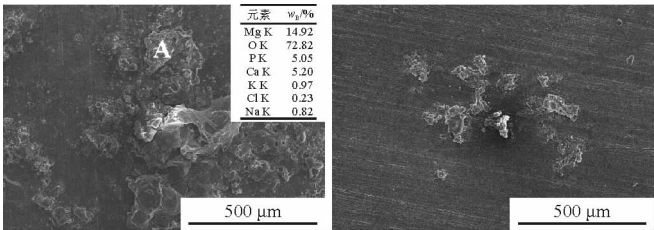


图 4 铸态合金的腐蚀速率

Fig.4 Corrosion rate of as-cast alloys after 120 h of immersion in SBF solution

图 5 为铸态 Mg-1.38Si 和 Mg-1.38Si-1.5Zn 合金在 37 ℃ 的 SBF 溶液中浸泡 120 h 后的腐蚀表面形貌。由图 5a 可见,Mg-1.38Si 合金表面大部分被凸起的腐蚀产物所覆盖,表明其腐蚀较为严重。由图 5b 可见,Mg-1.38Si-1.5Zn 合金表面仅观察到局部区域被腐蚀产物所覆盖,而其他区域腐蚀程度较轻。图 5a 中还给出了 Mg-1.38Si 合金表面腐蚀产物的 EDS 分析结果,可见其主要含有 Mg、O、P、Ca、K、Cl、Na 等元素,这表明合金在浸泡过程中生成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ 和羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 等腐蚀产物^[4],而 K、Cl 和 Na 元素则是来源于 SBF 溶液中的 NaCl 和 KCl。



(a) $w(\text{Zn})=0$ (b) $w(\text{Zn})=1.5\%$

图 5 铸态 Mg-1.38Si- x Zn 合金的腐蚀表面形貌

Fig.5 Corrosion morphologies of Mg-1.38Si- x Zn alloys

图 6 为 Mg-1.38Si- x Zn 合金在 37 ℃ 的 SBF 溶液中测得的动电位极化曲线,采用 Tafel 外推法拟合得到

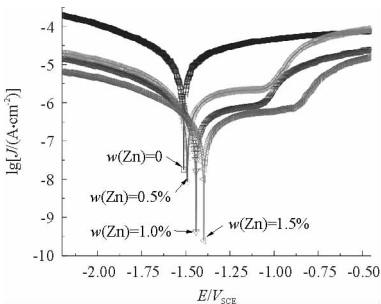


图 6 铸态 Mg-1.38Si- x Zn 合金在 SBF 溶液中的动电位极化曲线
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of as-cast Mg-1.38Si- x Zn alloys in SBF solution

的自腐蚀电位(E_{corr})和自腐蚀电流密度(J_{corr})见表 2。可以看出,Mg-1.38Si 合金的自腐蚀电流密度最高,为 $14.715 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,同时具有最低的自腐蚀电位(-1.522 V),表现出较差的耐腐蚀性能。随着 Zn 含量增加,合金的自腐蚀电流密度逐渐降低,自腐蚀电位也逐渐向正向移动。当 Zn 含量为 1.5% 时,合金的自腐蚀电流密度最低,为 $9.031 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,且具有最高的自腐蚀电位(-1.413 V),和 SBF 溶液中腐蚀结果一致。

表 2 极化曲线的拟合结果

合金	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Mg-1.38Si	-1.522	14.715
Mg-1.38Si-0.5Zn	-1.496	11.125
Mg-1.38Si-1.0Zn	-1.458	10.311
Mg-1.38Si-1.5Zn	-1.413	9.031

浸泡试验和电化学试验结果均表明,添加 Zn 能够改善 Mg-1.38Si 合金的耐腐蚀性能。这是因为 Mg-Si 合金中 Mg_2Si 相的腐蚀电位比 $\alpha\text{-Mg}$ 基体高,其能作为阴极相与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体形成微电偶,加速基体腐蚀。添加 Zn 后,合金中 Mg_2Si 相的数量有所降低,这使得其与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体形成的原电池数量降低,有利于合金耐腐蚀性能的提高。同时,Zn 的标准电极电位为 -0.763 V ,比 $\text{Mg}(-2.374 \text{ V})$ 要高,因此 Zn 固溶到 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中能够提高其电极电位,使其不易被腐蚀。因此,添加 Zn 后,Mg-1.38Si 合金的耐腐蚀性能得到提高。

3 结 论

(1)Zn 对 Mg-Si 合金中的 Mg_2Si 相具有较好的变质作用。添加 Zn 后,多边形状的初生 Mg_2Si 相转变为尺寸更为细小的颗粒状,同时,共晶 Mg_2Si 相也得到细化。Zn 添加量为 1.5% 时,变质效果最佳。随着 Zn 含量增加,合金中 Mg_2Si 相的数量逐渐降低。

(2)浸泡试验和电化学试验结果均表明,随着 Zn 含量增加,Mg-Si 合金的腐蚀速率、自腐蚀电流密度均逐渐降低,表明合金的耐腐蚀性能得到提高。

参 考 文 献

[1] 孙有平,周学浩,何江美,等. Mg-4Sn-1Zn 生物镁合金均匀化处理制度研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(11): 1 126-1 128.
[2] 李庆芬,吴远志,邓彬,等. 固溶处理对 ZK60 镁合金生物腐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(7): 701-704.
[3] 周维,张磊,龙超. Zr 对亚共晶 Mg-Si 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(10): 1 094-1 096.
[4] GIL-SANTOS A, MARCO I, MOELANS N, et al. Microstructure and degradation performance of biodegradable Mg-Si-Sr implant alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2017, C71: 25-34.
[5] WANG W, HAN J, YANG X, et al. Novel biocompatible magnesium alloys design with nutrient alloying elements Si, Ca and Sr: Structure and properties characterization[J]. Materials Science and Engineering, 2016, B214: 26-36.

Zn 对 ZCuSn10Pb10 合金组织与摩擦磨损性能的影响

刘毅军 张国伟 王赵杰 康圆圆
(中北大学材料科学与工程学院)

摘 要 研究了重力铸造下 Zn 含量对 ZCuSn10Pb10 合金组织与磨损性能的影响。结果发现,Zn 含量在 0.1%~1% 时 Pb 颗粒较大且偏聚在枝晶间,在 1.0%~1.9% 时 Pb 颗粒细小且分布均匀。Zn 含量在 0.1%~1.3% 时合金的硬度变化不大,Zn 含量超过 1.3% 后,硬度开始下降,Zn 含量为 1.3%,合金的抗拉强度和伸长率最高。干摩擦条件下,合金的磨损率随着 Zn 含量的增加呈先增加后减小然后增加趋势,Zn 含量为 1.3% 的合金磨损率最低,磨损测试后铅膜均匀分布在接触面上,起到了良好的润滑作用。低油润滑条件下,合金的摩擦因数和磨损率在 Zn 含量为 0.1%~1.6% 时波动不大,Zn 含量增加至 1.6% 以后上升幅度明显。

关键词 铅锡青铜;Zn 含量;摩擦磨损;力学性能

中图分类号 TG292.12;TG146.1⁺1 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.10.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Zinc on Structure and Friction Wear Properties of ZCuSn10Pb10 Alloy

Liu Yijun, Zhang Guowei, Wang Zhaojie, Kang Yuanyuan

(School of Materials Science and Engineering, North University of China)

Abstract: The influence of different zinc contents on the structure and wear properties of ZCuSn10Pb10 alloy under gravity casting was investigated. The results indicate that Pb particles are large and segregated between the dendrites when the Zn content is in the range of 0.1% to 1%, which are fine and uniformly distributed when the Zn content is in the range of 1% to 1.9%. The hardness of alloy has little change when Zn addition is in the range of 0.1% to 1.3%, which begins to be decreased after the Zn content is over 1.3%. The alloy with the zinc content of 1.3% exhibits desirable tensile strength and elongation. Under dry friction conditions, the wear rate of the alloy presents an increase-decrease-increase trend with the increase of the zinc content, which reaches the minimum with zinc content of 1.3%. After the wear test, the Pb film is evenly distributed on the contact surface, playing a role of lubricant. Under the condition of low oil lubrication, the friction coefficient and wear rate of the alloy are slightly fluctuated when the Zn content is in the range of 0.1%~1.6%, which are increased apparently when the zinc content is over 1.6%.

Key Words: Pb-Sn Bronze, Zn Content, Friction Wear, Mechanical Properties

铅锡青铜因其良好的减摩和耐磨特性以及抗咬合性能而被广泛用于滑动轴承、重型轴承如岩石破碎机中的推力轴承和其他摩擦学应用中^[1,2]。铅锡青铜中 Pb 不固溶于 Cu 基体中,而是以游离的相分布在枝晶间或填充于合金的疏松处,少数 Pb 颗粒还在 Cu-Sn 金属间

化合物处及其周围形核^[3]。Pb 颗粒作为分布在 Cu 基体上的软质点具有良好的润滑作用,在摩擦过程中可以避免摩擦副界面直接接触造成的磨损失效^[4,5]。同时 Pb 颗粒的分布及其形态大小对合金的摩擦性能影响很大。Pb 颗粒细小且分布均匀,可更好的在接触面形成

收稿日期:2021-11-30;**修改稿收到日期:**2022-01-11
第一作者简介:刘毅军,男,1996 年出生,硕士研究生,太原(030051),E-mail:15536626409@163.com
通信作者:张国伟,男,1976 年出生,教授,太原(030051),E-mail:1125593238@qq.com
引用格式:刘毅军,张国伟,王赵杰,等. Zn 对 ZCuSn10Pb10 合金组织与摩擦磨损性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(10):1 286-1 290.
LIU Y J, ZHANG G W, WANG Z J, et al. Effects of zinc on structure and friction wear properties of ZCuSn10Pb10 alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(10):1 286-1 290.

[6] 袁广银,章晓波,牛佳林,等. 新型可降解生物医用镁合金 JDBM 的研究进展[J]. 中国有色金属学报,2011,21(10):2 476-2 488.

[7] 刘栩瑞,黄浩,张磊,等. Mg-Si 二元合金凝固组织和生物腐蚀行为的研究[J]. 特种铸造及有色合金,2019,39(4):450-452.

[8] ZHANG E, YANG L, XU J, et al. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Si(-Ca, Zn) alloy for biomedical application[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5):1 756-1 762.

[9] SHI N H, SON J, MIN B, et al. The effect of Ce on the modification of Mg₂Si phases of as-cast eutectic Mg-Si alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 59-68.

(编辑:张正贺)