

医用 Mg-Ca 和 Mg-Li-Ca 合金腐蚀研究 *

曾荣昌^{1,2,3)} 郭小龙²⁾ 刘成龙²⁾ 崔洪芝¹⁾
陶武²⁾ 刘云逸²⁾ 李博文²⁾

1) 山东科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266590

2) 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400050

3) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要 通过失重法、析氢实验、pH 值测定和动电位电化学测试等方法, 研究了挤压态 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在模拟体液中的腐蚀降解行为, 并利用 OM 和 SEM 对合金显微组织及腐蚀形貌进行了观察, 采用 XRD 对基体及腐蚀产物的相结构进行分析. 结果表明, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的组织由 α -Mg 基体和 Mg₂Ca 及 CaLi₂ 第二相组成, 而 Mg-0.54Ca 合金的组织由 α -Mg 基体和第二相 Mg₂Ca 组成; Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在 Hank's 溶液中浸泡初期的耐蚀性能略低于 Mg-0.54Ca 合金, 随着浸泡时间的延长, 其耐蚀性能明显优于 Mg-0.54Ca 合金, 主要原因是 Li 提高了 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金腐蚀产物的致密性; Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的腐蚀产物为 LiH, Mg(OH)₂, MgCO₃, CaCO₃, CaMgCO₃ 和 CaMgPO₄, 而 Mg-0.54Ca 合金腐蚀产物为 MgCO₃, CaCO₃ 和 CaMgPO₄. Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在模拟体液中的腐蚀类型都为点蚀和丝状腐蚀.

关键词 Mg-Li-Ca 合金, 生物材料, 腐蚀, 模拟人体体液, 极化

中图分类号 TG174.46

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2011)11-1477-06

STUDY ON CORROSION OF MEDICAL Mg-Ca AND Mg-Li-Ca ALLOYS

ZENG Rongchang^{1,2,3)}, GUO Xiaolong²⁾, LIU Chenglong²⁾, CUI Hongzhi¹⁾, TAO Wu²⁾,
LIU Yunyi²⁾, LI Bowen²⁾

1) College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590

2) School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050

3) State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZENG Rongchang, professor, Tel: (0532)80681226, E-mail: rczeng@gmail.com

Supported by Natural Science Foundation of Shandong Province (No.ZR2011EMM004), Taishan

Scholarship Project of Shandong Province and Undergraduate Innovation

Experimentation Program of Chongqing University of Technology

Manuscript received 2011-05-23, in revised form 2011-07-12

ABSTRACT The corrosion behaviors of the extruded Mg-0.54Ca and Mg-1.33Li-0.6Ca alloys in simulated body fluids (SBFs) were investigated using weight loss, hydrogen evolution and pH value measurement as well as dynamic electrochemical technique. The microstructure and corrosion morphology of these alloys were discerned by means of OM and SEM, and their corrosion products were analyzed by XRD. The results show that the microstructure is composed of α -Mg matrix and secondary phases: Mg₂Ca and CaLi₂ for the Mg-1.33Li-0.6Ca alloy, while α -Mg and Mg₂Ca for the Mg-0.54Ca alloy. At the initial immersion stage, the corrosion rate of the Mg-1.33Li-0.6Ca alloy is slightly faster than that of the Mg-0.54Ca alloy, whereas at the subsequent period the Mg-1.33Li-0.6Ca

* 山东省自然科学基金项目 ZR2011EMM004, 山东省“泰山学者”建设工程专项经费项目和重庆理工大学大学生创新性实验计划项目资助

收到初稿日期: 2011-05-23, 收到修改稿日期: 2011-07-12

作者简介: 曾荣昌, 男, 1964 年生, 博士, 教授

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00325

alloy has a corrosion resistance higher than the Mg-0.54Ca alloy. Lithium led to the formation of a dense corrosion product layer, which consists LiH, Mg(OH)₂, MgCO₃, CaCO₃, CaMgCO₃ and CaMgPO₄ for the Mg-1.33Li-0.6Ca alloy, however, it consists of MgCO₃, CaCO₃ and CaMgPO₄ for Mg-0.54Ca. Pitting and filiform corrosions are the main corrosion types of these alloys in SBFs.

KEY WORDS magnesium-lithium-calcium alloy, biomaterial, corrosion, simulated body fluid, polarization

镁合金具有良好的生物和力学相容性, 金属 Mg 的弹性模量 E 为 45 GPa, 是与人体弹性模量 (17—20 GPa) 最接近的金属材料, 能有效降低“应力遮挡效应”, 是一类具有骨诱导作用的金属基可降解生物材料^[1-3]. Mg²⁺ 是人体器官内含量居第 4 位的阳离子, 几乎参与人体内所有的新陈代谢过程. 研究^[4,5]表明, 镁合金植入动物体内后一般 60—120 d 内就因腐蚀降解而消失, 且 Mg 在腐蚀过程中不会产生有毒或有害的腐蚀产物. 可降解生物材料要求材料的降解速率应与骨组织新生或者愈合速率之间相匹配, Mg 及其合金的耐蚀性能目前还不能完全满足对植入材料使用寿命的要求^[6], 因此, 调控镁合金的腐蚀速率对医用镁合金非常重要.

通过合金化、变形加工、非晶化和表面改性等可提高镁合金耐蚀性^[6-10]. 可应用于人体的合金元素有 Ca, Mn, Zn, Si, Zr, Al, Bi, Sr, Sb, Y, RE, Sn 和 Li 等^[1-3,11]. 目前, Mg-Zn^[12-14] (如 Mg-Zn-Mn-Ca 和 Mg-Zn-Zr-Y), Mg-RE^[15], Mg-Ca^[16-18] 和 Mg-Li^[19] 等镁合金的医学应用研究正受到研究者的高度关注. Ca 是人体骨骼中的主要成分, 在神经、肌肉应激、神经冲动传递、心动节律维持、血液凝固、细胞黏着等生理过程中有重要作用. Ca 有细化晶粒的作用, 对 Mg 的耐蚀性似乎有不利影响^[20], 但 Ca 加入 Mg-Li 合金中可促进生成 CaCO₃ 表面膜, 提高 Mg-Li 合金的耐蚀性^[21]. Li 对人体也具有必需功能或有益作用, 尤其是在动物体内实验中表现出优异的耐蚀性能^[4,19]. 关于 Li 对镁合金的腐蚀产生的影响还存在许多不同的观点, 目前, 关于 Mg-Li 合金的腐蚀研究还局限于人工海水环境. 研究^[22]认为, Li 有强烈降低 Mg 腐蚀速率的作用. 而 Sivashanmugam 等^[23]则指出, 当 Mg-13% Li(质量分数)合金浸入 2 mol/L MgCl₂ 溶液中时, Li⁺ 与 MgCl₂ 形成 LiCl 沉淀在表面 Mg(OH)₂ 孔隙中而成为阻挡层使 Mg-Li 合金耐蚀性提高. 尽管 LiCl 在水溶液中具有很高的溶解度 (在 0 °C 100 mL 水中可溶解 63.7 g LiCl), 但研究^[24]表明, 在含不同浓度 LiCl 的 MgCl₂ 溶液中, AZ31 镁合金的腐蚀速率随 Li⁺ 浓度的增加而降低, 说明 Li⁺ 具有提高镁合金耐蚀性的作用, 但 Mg-Li-Al-Zn 合金耐蚀性的提高不是由于 LiCl 的原因, 而是由于 AlLi 粒子引起镁合金表面形成连续而致密表面膜层所致. 还有研究^[25]报道, Mg-Li-Al 合金 (Mg-15% Li-5%Al-0.5%RE) 的耐蚀性优于纯 Mg 是由于 Mg(OH)₂, MgAl₂O₄ 和 Al₂O₃

的共同作用所引起的. 然而, 有关 Mg-Li 合金在模拟人体体液中的腐蚀还未见报道, 因此, 有必要探讨 Mg-Li 合金在模拟人体体液中的腐蚀机制, 特别是 Li 的作用.

前期工作^[26]进行了 Mg-Li-Ca 合金的医学应用研究. 本文将 Mg-Ca 合金为比较对象, 研究 Mg-Li-Ca 合金在模拟人体体液中的腐蚀行为, 并分析 Li 在模拟人体体液中合金腐蚀性能的影响.

1 实验方法

实验用 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca(质量分数, %) 合金为挤压成形的 5 和 8 mm 厚板材. 挤压变形工艺过程为: 先将坯料在 320 °C 预热 5 h 后挤压; 模具温度为 300 °C, 挤压速率为 1—3 m/min, 挤压比为 (16—20): 1. 将挤压板材线切割成 10 mm×15 mm×5 mm 的试样, 依次用 600, 800 和 1200 号砂纸打磨后抛光, 用 5%(体积分数) 硝酸酒精溶液腐蚀后在 ZEISS-MCO2390 光学显微镜 (OM) 上进行组织观察, 晶粒尺寸采用截线法测量.

腐蚀实验在 Hank's 溶液中进行, 溶液组成为: 8.0 g/L NaCl, 0.4 g/L KCl, 0.14 g/L CaCl₂, 0.35 g/L NaHCO₃, 1.0 g/L 葡萄糖 (C₆H₆O₆), 0.1 g/L MgCl₂·6H₂O, 0.06 g/L MgSO₄·7H₂O, 0.06 g/L Na₂HPO₄ 和 0.06 g/L KH₂PO₄. 浸泡和析氢实验在室温下进行, 其余腐蚀实验在 (37±1) °C 下进行. 将尺寸为 45 mm×26 mm×2 mm 的试样在 Hank's 溶液中浸泡 8 h 后取出, 用腐蚀产物清洗剂 (200 g/L CrO₃+10 g/L AgNO₃) 在沸腾下清洗 15 min, 然后用水冲洗后吹干, 在丙酮溶液超声清洗 5 min 后称重. 试样的腐蚀速率通过质量损失计算

$$v_w = \frac{m_0 - m_1}{st} \quad (1)$$

式中, v_w 为镁合金试样的腐蚀速率, mg/(cm²·d); m_0 为试样腐蚀前的质量, mg; m_1 为去除腐蚀产物后的试样质量, mg; s 为试样暴露在腐蚀环境中的表面积, cm²; t 为试样腐蚀的时间, d.

通过排水集气法测量试样在腐蚀过程中的析氢量, 计算腐蚀析氢速率 v_{H_2} .

通过测量溶液 pH 值的变化, 也可获得腐蚀速率的变化^[28]. 将试样放入烧杯中, 根据试样表面积, 按 20 mL/cm² 的向烧杯中放入相应量的 Hank's 溶液, 将

烧杯放入 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中, 用 PHS-25 型 pH 计测定溶液的 pH 值。

试样在 Hank's 溶液中的极化曲线测量采用 M273 恒电位仪在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中进行, 采用三电极体系, 工作电极为试样, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 Pt 电极, 电位扫描区间为自腐蚀电位 ± 300 mV, 扫描速率为 0.5 mV/s, 试样在溶液中浸泡 5 min 后开始极化曲线测量。

由实验获得失重速率、析氢速率和自腐蚀电流可换算成统一的试样腐蚀深度进行比较^[27]。

采用 JSM-6460LV 型扫描电镜 (SEM) 对经 Hank's 溶液浸泡后的 Mg-1.33Li-0.6Ca 和 Mg-0.54Ca 合金的表面形貌进行观察。采用 DX-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 对合金表面的腐蚀产物及基体的物相结构进行分析, 扫描速率为 $0.04^\circ/\text{s}$, 扫描范围为 $25^\circ\text{--}80^\circ$ 。

2 实验结果

2.1 合金组织观察

Mg-0.54Ca 合金和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的金相显微组织如图 1 所示。可见, 2 种挤压态合金的组织比较均匀, 晶粒细小; Mg-0.54Ca 合金的平均晶粒尺寸约为 $10\ \mu\text{m}$, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的平均晶粒尺寸约为 $8\ \mu\text{m}$; 2 种合金中都存在尺寸极其细小 ($3\ \mu\text{m}$ 左右) 的晶粒聚集区, 说明在挤压过程中发生了动态再结晶; 与 Mg-0.54Ca 相比较, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金组织中因添加有

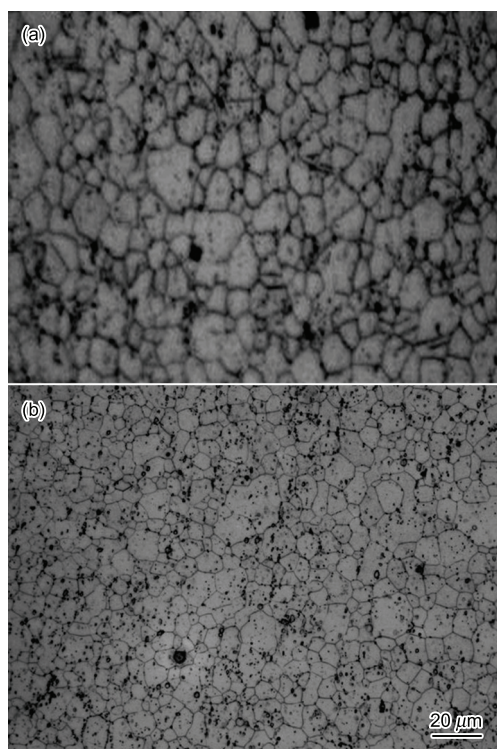


图 1 挤压 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金金相组织
Fig.1 Microstructures of the extruded Mg-0.54Ca (a) and Mg-1.33Li-0.6Ca (b) alloys

合金元素 Li 而含有更多弥散分布的第二相, 这是由于 Li 与 Mg, Ca 形成了金属间化合物 CaMg_2 和 CaLi_2 , 这可以从随后的 XRD 结果得到证实。

2.2 合金基体的 XRD 分析

图 2 示出了 Mg-Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的 XRD 谱。可以看出, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体, 金属间化合物 CaMg_2 和 CaLi_2 组成, Mg-Li-Ca 三元相图在 150°C 的等温截面图证实 Ca 含量达到一定值时, Mg-Li-Ca 合金中存在 CaLi_2 和 CaMg_2 相^[28]; Mg-0.54Ca 合金的组织则由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体和第二相 CaMg_2 组成, 这与文献 [29] 给出的结果一致。

2.3 腐蚀速率

2.3.1 浸泡失重和析氢速率 实验测得, Mg-0.54Ca 合金在 Hank's 溶液中浸泡 8 h 的平均腐蚀速率为 $0.134\ \text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金基体的平均腐蚀速率为 $0.064\ \text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$, 仅约为 Mg-0.54Ca 合金的 1/2。图 3 示出了 2 种合金在浸泡过程中析氢量随

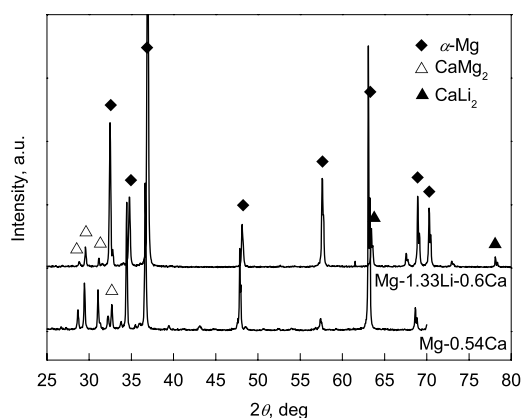


图 2 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of the Mg-0.54Ca and Mg-1.33Li-0.6Ca alloys

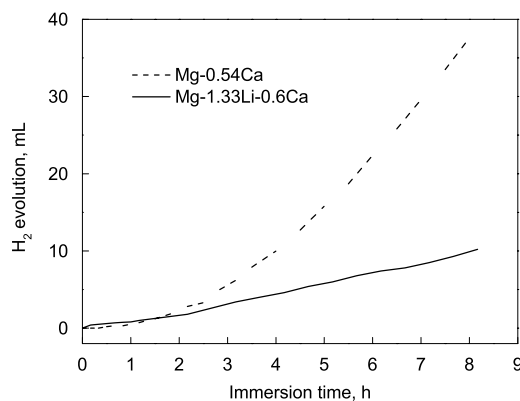


图 3 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在 Hank's 溶液中析氢量与时间的关系
Fig.3 H_2 evolution volume vs time of the Mg-0.54Ca and Mg-1.33Li-0.6Ca alloys immersed in Hank's solution (Sample size is $45\ \text{mm} \times 26\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$)

时间的变化. 可见, Mg-0.54Ca 合金在 Hank's 溶液中经历了一个先慢后快的析氢过程, 曲线呈开口向上的抛物线形状, 在第 2 h 时, Mg-0.54Ca 合金的析氢速率明显加快; Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的析氢过程比较平稳, 析氢量与时间的关系曲线近似线性; 浸泡 8 h, Mg-0.54Ca 合金的析氢量为 37.2 mL, 析氢速率为 0.096 mL/(cm²·d), 而 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的析氢量为 10.2 mL, 析氢速率为 0.026 mL/(cm²·d), 前者约是后者的 3.7 倍, 表明在 Hank's 溶液中, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的耐蚀性明显优于 Mg-0.54Ca 合金. 值得注意的是, 由图 3 可知, 在浸泡时间小于 1.8 h 时, Mg-0.54Ca 的析氢量较 Mg-1.33Li-0.6Ca 小.

2.3.2 pH 值的变化 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金使 Hank's 溶液中的 pH 值随浸泡时间的变化曲线如图 4 所示. 可见, 随着浸泡时间的延长, 2 种合金的 pH 值均呈上升趋势, 经历 pH 值较快上升, pH 值以较慢速率上升和 pH 值稳定基本不变 3 个阶段; 在 pH 值快速上升阶段 (0—8 h), Mg-1.33Li-0.6Ca 合金比 Mg-0.54Ca 合金使溶液 pH 值增长较慢; 在 8—10 h 后, pH 值增长速率放缓, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在浸泡 36 h 后, 溶液 pH 值基本稳定在 8.9, 而 Mg-0.54Ca 则在浸泡 40 h 后使溶液 pH 值达到 9.68. 在 Hank's 溶液中, Mg-Li-Ca 合金中的 α -Mg 作为阳极产生 Mg²⁺, 而 CaMg₂ 和 CaLi₂ 则作为阴极则发生析氢反应, 随腐蚀过程的进行, 溶液中 OH⁻ 增加使 pH 值升高, 当 [Mg²⁺][OH⁻] 达到 Mg(OH)₂ 的溶度积时, 便生成具有较好的保护性的 Mg(OH)₂ 沉淀^[30], Li 的加入会导致 Mg(OH)₂ 膜的致密性提高^[23], 所以, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的 pH 值增加速率明显慢于 Mg-0.54Ca 合金, 与析氢量结果 (图 3) 相吻合.

2.4 电化学行为

图 5 示出了 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金

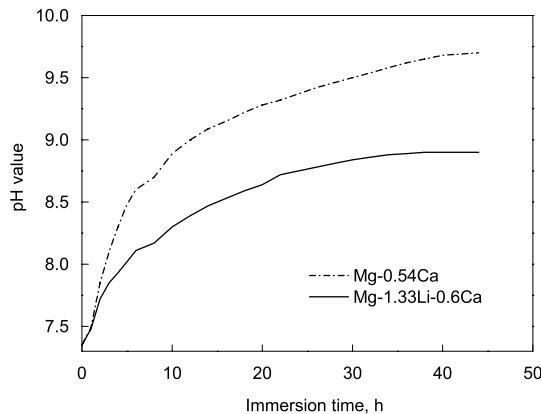


图 4 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 使 Hank's 溶液 pH 值随浸泡时间的变化

Fig.4 pH value vs time as Mg-0.54Ca and Mg-1.33Li-0.6Ca alloys immersed in Hank's solution

在 Hank's 溶液中的极化曲线. 可见, Mg-1.33Li-0.6Ca 的自腐蚀电流密度 i_{corr} (4.36×10^{-5} A/cm²) 与 Mg-0.54Ca 的自腐蚀电流密度 (4.8×10^{-5} A/cm²) 相差不多, 这是由于在极化曲线测量实验中, 试样浸泡时间较短, 此时腐蚀产物膜层对腐蚀速率的影响较小; Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的自腐蚀电位 E_{corr} (-1.598 V) 比 Mg-0.54Ca 合金的自腐蚀电位 (-1.541 V) 低 57 mV, 这是由于 Li 具有较低的电极电位 (-2.69V) 所致. 但从图 5 示出的结果来看, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的耐蚀性能比 Mg-0.54Ca 合金要略差, 与析氢初期实验结果 (图 3) 一致. Mg-1.33Li-0.6Ca 合金长时间的耐蚀性之所以优于 Mg-0.54Ca 合金的根本原因是由于 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在浸泡腐蚀过程中形成致密的具有保护性的腐蚀产物.

2.5 腐蚀产物

图 6 示出了 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的在 Hank's 溶液中分别浸泡 8 和 36 h 后的表面 SEM 像. 可见, 2 种合金的腐蚀均以点蚀和丝状腐蚀为主, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金表面上的腐蚀产物膜比 Mg-0.54Ca 合金表面要致密和完整; Mg-0.54Ca 合金浸泡 8 h 后, 表面也存在数量较多并有一定深度的点蚀坑 (图 6a); Mg-1.33Li-0.6Ca 合金浸泡 36 h 后, 表面的点蚀坑 (图 6b) 较 Mg-0.54Ca 少而浅. 合金中弥散分布的具有较高电极电位的第二相作为阴极与作为阳极的基体构成微电偶腐蚀电池是导致点蚀产生的原因. Song 等^[31] 在 3.5%NaCl 溶液中也观察到两相镁合金 Mg-8Li 中存在丝状腐蚀.

图 7 示出了 2 种合金在 Hank's 溶液中浸泡 8 h 后的 XRD 谱. 可见, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在 Hank's 溶液中浸泡 8 h 后的腐蚀产物有 LiH, Mg(OH)₂, MgCO₃, CaCO₃, CaMgCO₃ 和 CaMgPO₄, 其中 MgCO₃ 和 LiH 的衍射峰强度最高; Mg-Ca 合金的腐蚀产物有 MgCO₃, CaCO₃ 和 CaMgPO₄, 与文献 [29] 报道的 Mg-1Ca 合金在动物体内腐蚀产物中包括 Mg(OH)₂ 和羟基磷灰石

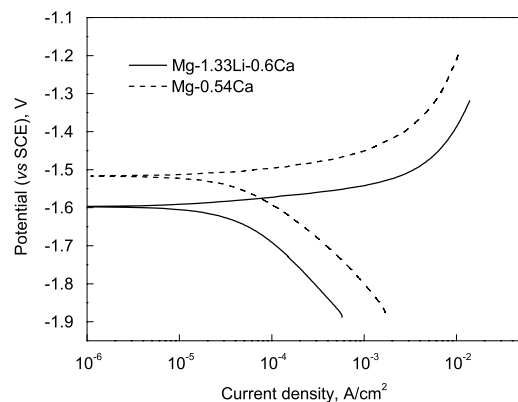


图 5 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在 Hank's 溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of Mg-0.54Ca and Mg-1.33Li-0.6Ca alloys in Hank's solution

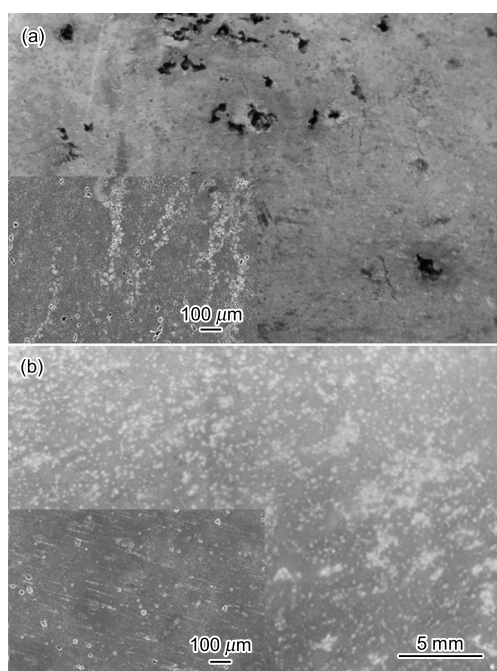


图 6 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在 Hank's 溶液中浸泡 8 和 36 h 后的表面 SEM 像

Fig.6 SEM images of Mg-0.54Ca alloy after 8 h immersion (a) and Mg-1.33Li-0.6Ca alloy after 36 h immersion (b) in Hank's solution

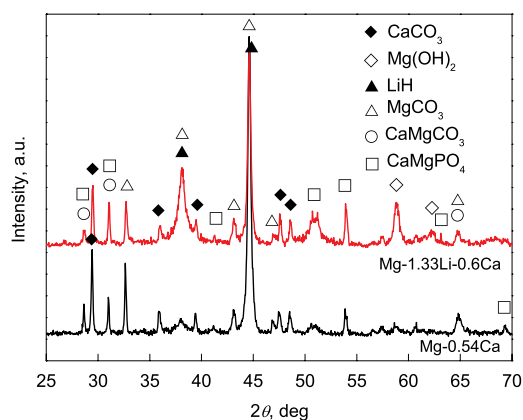


图 7 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在 Hank's 溶液中浸泡 8 h 后的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of the Mg-0.54Ca and Mg-1.33Li-0.6Ca alloys after 8 h immersion in Hank's solution

(HA) 不同. Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的腐蚀产物比 Mg-Ca 合金复杂, 并且不同于 Mg-Li-Al 合金在人工海水中的腐蚀产物 (Mg(OH)₂, LiOH 和 Al₂O₃)^[25].

3 讨论

由试样失重速率、析氢量和自腐蚀电流换算得出 Mg-0.54Ca 和 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金以腐蚀深度计算的腐蚀速率分别为 0.28, 0.22 和 1.10 mm/a 及 0.13, 0.06 和 1.00 mm/a. 以失重速率和析氢量计算得到的数值比较接近, 而从电流密度获得的数值大得多, 这主要是

因为失重和析氢实验过程进行了 8 h, 而极化曲线测试过程在较短的时间内完成, 腐蚀产物还不能对腐蚀过程产生明显的影响.

Li-H₂O 体系中形成 LiOH 的标准 Gibbs 自由能小于 0^[32], Mg-1.33Li-0.6Ca 合金浸泡时, Li 可发生反应 $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$ 和 $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2$, 而 LiOH 在 H₂O 中的溶解度很大, 37 °C 时为 12.8 g. 因而, 在浸泡初期, Li 的腐蚀导致了试样表面溶液 pH 值快速升高, 促使 Mg(OH)₂ 在合金表面上的沉淀析出. 根据 Li-H₂O 系电位-pH 图^[32], LiOH 只在 pH 值大于 15 的碱性环境中存在, 所以, 在图 7 中不存在 LiOH. Urquidi-Macdonald 等^[32] 指出, 在碱性溶液中 Li 表面的钝化膜中含有薄而致密的 LiH 层. 另外, 与挤压态 AZ31 镁合金在仿生溶液中的腐蚀产物 Mg(OH)₂ 和 Mg₃(PO₄)₂^[33] 相比, Mg-Ca 和 Mg-Li-Ca 合金表面上的腐蚀产物中还含有 CaCO₃ 等碳酸盐. 因而, 在 Hank's 溶液中, Mg-1.33Li-0.6Ca 表面形成的 LiH, Mg(OH)₂, MgCO₃, CaCO₃, CaMgCO₃ 和 CaMgPO₄ 组成了致密的保护膜, 导致阴极析氢反应受阻, 因而腐蚀初期 Mg-1.33Li-0.6Ca 比 Mg-0.54Ca 合金的腐蚀速率大, 随后腐蚀速率随着时间的延长越来越小, 最终 Mg-1.33Li-0.6Ca 溶液的 pH 值反而远低于 Mg-0.54Ca.

4 结论

(1) Mg-1.33Li-0.6Ca 合金由 α-Mg, Mg₂Ca 和 CaLi₂ 组成, Mg-0.54Ca 合金由 α-Mg 和 Mg₂Ca 组成.

(2) 由于 Mg-1.33Li-0.6Ca 合金在 Hank's 溶液浸泡过程中可形成由 LiH, Mg(OH)₂, MgCO₃, CaCO₃, CaMgCO₃ 和 CaMgPO₄ 组成的致密的保护膜, 浸泡时间较长时, Mg-1.33Li-0.6Ca 合金的耐蚀性比 Mg-0.54Ca 合金好. Mg-1.33Li-0.6Ca 和 Mg-0.54Ca 合金在 Hank's 溶液中的腐蚀类型是点蚀和丝状腐蚀.

感谢中国科学院金属所陈荣石研究员在合金制备方面的支持和重庆理工大学李苏东的参与.

参考文献

- [1] Zeng R C, Dietzel W, Witte F, Hort N. *Adv Eng Mater*, 2008; 10B: 3
- [2] Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J, Dias G. *Biomaterials*, 2006; 27: 1728
- [3] Song G L. *Corros Sci*, 2007; 49: 1696
- [4] Witte F, Kaese V, Haferkamp H, Switzer E, Meyer-Lindenberg A, Wirth C J, Windhagen H. *Biomaterials*, 2005; 26: 3557
- [5] Hong Y S, Yang K, Zhang G D, Huang J J, Hao Y Q, Ai H J. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1035
(洪岩松, 杨柯, 张广道, 黄晶晶, 郝玉全, 艾红军. 金属学报,

- 2008; 44: 1035)
- [6] Zeng R C, Kong L H, Chen J, Cuo H Z, Liu C L. *Chin J Nonferrous Met*, 2011; 21: 35
(曾荣昌, 孔令鸿, 陈君, 崔洪芝, 刘成龙. 中国有色金属学报, 2011; 21: 35)
- [7] Zhang J, Zong Y, Fu P H, Yuan G Y, Ding W J. *J Clin Rehabil Tissue Eng Res*, 2009; 13: 574
(张佳, 宗阳, 付彭怀, 袁广银, 丁文江. 中国组织工程研究与临床康复, 2009; 13: 5747)
- [8] Zhang C Y, Gao J C, Zeng R C, Liu C L, Wu X, Wu D. *J Chin Ceram Soc*, 2010; 38: 885
(张春艳, 高家诚, 曾荣昌, 刘成龙, 吴霞, 吴迪. 硅酸盐学报, 2010; 38: 885)
- [9] Zhang C Y, Zeng R C, Liu C L, Gao J C. *Surf Coat Technol*, 2010; 204: 3636
- [10] Zhang C Y, Zeng R C, Chen J, Yang H, Tian Z Q. *Rare Met Mater Eng*, 2009; 38: 1363
(张春艳, 曾荣昌, 陈君, 杨惠, 田中青. 稀有金属材料与工程, 2009; 38: 1363)
- [11] Li Z, Gu X, Lou S, Zheng Y. *Biomaterials*, 2008; 29: 1329
- [12] Zberg B, Uggowitzer P J, Loeffler J F. *Nature Mater*, 2009; 8: 887
- [13] Ma E, Xu J. *Nature Mater*, 2009; 8: 855
- [14] Li J, Song Y, Zhang S, Zhao C, Zhang F, Zhang X, Cao L, Fan Q, Tang T. *Biomaterials*, 2010; 31: 5782
- [15] Zheng Y F, Liu B, Gu X N. *Mater Rev*, 2009; 7: 187
(郑玉峰, 刘彬, 顾雪楠. 材料导报, 2009; 7: 187)
- [16] Liu C L, Wang Y J, Zeng R C, Zhang X M, Huang W J, Chu P K. *Corros Sci*, 2010; 52: 3341
- [17] Bobby K M, Singh R R K. *Biomaterials*, 2008; 29: 2306
- [18] Zhang C Y, Zeng R C, Liu C I, Chen R S, Gao J C. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2010; 20(suppl): s655
- [19] Witte F, Fischer J, Nellesen J, Vogt C, Vogt J, Donath T, Beckmann F. *Acta Biomater*, 2010; 6: 1792
- [20] Leeftang M A, Zhou J, Duszczky J. In: Kainer K U ed., *Proceeding of 8th Int Conf Magnesium Alloys and Their Applications*, Weinheim: Wiley, 2009: 1182
- [21] Zhang M L, Elkin F M. *Magnesium-Lithium Superlight Alloys*. Beijing: Science Press, 2010: 304
(张密林, Elkin F M. 镁锂超轻合金. 北京: 科学出版社, 2010: 304)
- [22] Matucha K H, translated by Ding D Y. *Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. Beijing: Science Press, 1999: 120
(马图哈 K H, 丁道云译. 非铁合金的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1999: 120)
- [23] Sivashanmugam A, Kumar T P, Renganathan N G, Gopukumar S. *J Appl Electrochem*, 2004; 34: 1135
- [24] Lin M C, Tsai C Y, Uan J Y. *Corros Sci*, 2009; 51: 2463
- [25] Huang X M, Zhang C H, Zhang M L. *J Aeronaut Mater*, 2008; 28: 71
(黄晓梅, 张春红, 张密林. 航空材料学报, 2008; 28: 71)
- [26] Zeng R C, Kong L H, Xu S, Zhang C Y, Wang M. *J Chongqing Univ Technol*, 2010; 24: 34
(曾荣昌, 孔令鸿, 许苏, 张春艳, 王猛. 重庆理工大学学报, 2010; 24: 34)
- [27] Shi Z M, Liu M, Atrens A. *Corros Sci*, 2010; 52: 579
- [28] Gröbner J, Schmid-Fetzer R, Pisch A, Colinet C, Pavlyuk V V, Dmytriv G S, Kevorkov D G, Bodak O I. *Thermochim Acta*, 2002; 389: 85
- [29] Li Z J, Gu X N, Lou S Q, Zheng Y F. *Biomaterials*, 2008; 29: 1329
- [30] Zeng R C, Chen J. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007; 17(suppl): s193
- [31] Song Y W, Shan D Y, Chen R S, Han E H. *Corros Sci*, 2009; 51: 1087
- [32] Urquidi-Macdonald M, Macdonald D D, Pensado O, Flores J R. *Electrochim Acta*, 2001; 47: 833
- [33] Song Y W, Shan D Y, Chen R S, Zhang F, Han E H. *Mater Sci Eng*, 2009; C29: 1039