

银含量对多孔镁银合金组织和耐腐蚀性能的影响

朱家乐¹, 于景媛^{1*}, 李 强¹, 孙旭东²

(1. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001; 2. 东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110004)

摘 要: 研究了银含量对粉末冶金技术制备的多孔镁银合金显微组织、物相组成和耐腐蚀性能的影响。SEM 分析表明在多孔镁基体中加入银元素后, 多孔合金孔壁的晶粒细化, 致密度增加。XRD 和 EDS 分析表明多孔 Mg-3%Ag 合金由单相 α -Mg 固溶体组成, 而 Mg-4%Ag 合金由 α -Mg 和 Mg₄Ag 两相组成, 具有阴极强化性质的 Mg₄Ag 相呈网状分布在晶界上。耐腐蚀性测试表明, 多孔镁银合金比纯多孔镁的耐腐蚀性好。多孔 Mg-3%Ag 合金具有最佳的耐腐蚀性能, 其自腐蚀电位(-1.4073 V)最大、维钝电流密度($3.4169 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)最低, 在人体模拟体液中浸泡 48 h 后腐蚀速率(0.162 mm/a)最低, 腐蚀后其表面仅有少量的腐蚀产物。

关键词: 金属材料; 多孔镁银合金; 粉末冶金; 显微组织; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)01-0041-06

Effect of Ag Contents on Microstructure and Corrosion Resistance of Porous Mg-Ag Alloys

ZHU Jiale¹, YU Jingyuan^{1*}, LI Qiang¹, SUN Xudong²

(1. College of Materials Science & Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, Liaoning, China;

2. School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The effect of Ag contents on microstructure, phase compositions and corrosion resistance for porous Mg-Ag alloys was studied. SEM images show that the compact degree of the material matrix of porous Mg-Ag alloys increases with Ag contents. XRD and EDS results show that porous Mg-3%Ag alloy is composed of α -Mg phase, and that the Mg-4%Ag alloys are composed of α -Mg and Mg₄Ag phase which has cathodic strengthening merit and is reticulate in the grain boundary. The porous Mg-Ag alloys have better corrosion resistance than the pure porous Mg, while the porous Mg-3%Ag alloy is the best one. Its maximum self-corrosion potential is -1.4073 V, and its lowest passivation current density is $3.4169 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. After immersed it in simulated body fluid for 48 h, the porous Mg-3%Ag alloys have the lowest corrosion rate and little corrosion products on its surface.

Key words: metal materials; porous Mg-Ag alloy; powder metallurgy; microstructure; corrosion resistance

多孔镁及合金具有密度低、比强度高、可降解以及诱导生物细胞生长等特性, 是理想的生物医用材料, 常被用作替代骨组织、骨固定等材料, 在医学领域有很大的发展空间和应用前景^[1-3]。目前常用的多孔镁植入材料存在的主要问题是: 它们在人体生理环境中降解速率过快, 从而导致受伤的骨组织

尚未完全愈合时, 植入的多孔镁已发生严重降解, 丧失了其应有的强度和机械完整性^[4-6]。因此提高多孔镁合金的耐腐蚀性, 降低其降解速率是研究的热点问题。

银元素具有较高的自腐蚀电位, 可降低降解速率, 同时还有较好的抑菌作用, 可以提高多孔镁合

收稿日期: 2017-07-30

基金项目: 辽宁省自然科学基金-辽宁工业大学联合基金(201602378)、国家自然科学基金(51405215)。

第一作者: 朱家乐, 男, 硕士研究生, 研究方向: 生物材料。E-mail: 1171560798@qq.com

*通讯作者: 于景媛, 女, 副教授, 研究方向: 生物材料。E-mail: yujingyuan79@163.com

金的生物相容性^[7]。加入一定量的银可以提高多孔镁合金的耐蚀性和生物相容性,减缓在人体体液环境中的降解速率,延长多孔镁合金在人体内的存在时间,有利于新骨组织的生长。基于此,本文采用粉末冶金技术,添加不同含量的银元素,以碳酸氢铵为造孔剂,制备多孔镁银合金。研究银含量对多孔镁合金显微组织、物相组成及耐腐蚀性的影响。

1 实验

1.1 原料

镁粉(唐山威豪镁业有限公司,粒度为 200 目);银粉(河北清河县兴业金属材料有限公司,粒度为 800 目);造孔剂 NH_4HCO_3 (天津市凯通化学试剂有限公司)。

1.2 样品制备

采用粉末冶金法制备多孔镁银合金。将一定量的镁粉和银粉(银质量分数为 0%、1%、2%、3%和 4%)与造孔剂 NH_4HCO_3 (质量分数 15%)均匀混合。将混合好的粉末在 60 MPa 压力下压制成型得到生坯。生坯干燥后,在氩气保护下于 620℃ 烧结 2 h 成型,得到多孔镁银合金。样品尺寸为 45×10×10 mm³。

1.3 表征和分析

将烧结后多孔镁银合金样品经打磨抛光超声清洗后干燥备用。采用 S-3000N 扫描电子显微镜(日本日立公司)对各个多孔镁银合金样品显微组织进行观察,采用能谱和面扫描等手段分析多孔基体的元素组成。采用 D/Max-2500/PC 型 X 射线衍射仪(日本理学)对多孔镁银合金的物相组成进行分析。

采用 Ivium stat XRI 型电化学工作站(荷兰 Ivium Technologies)测试多孔镁银试样在人体模拟体液(simulated body fluid, SBF)中的极化曲线。将多孔镁银合金切割成 10×10×3 mm 的试样。打磨抛光清洗之后称量其原始质量。将预处理后试样浸泡在 SBF 中,共计浸泡时间为 48 h,每间隔 12 h 取出浸泡试样吹干后称重,腐蚀速率的计算公式为:

$$V_{\text{CORR}} = 8.76 \times 10^{-4} \times (W_1 - W_2) / (A \cdot t \cdot D) \quad (1)$$

式中, V_{CORR} 为腐蚀速率, mm/a; W_1 为初始质量,

g; W_2 为浸泡后质量, g; A 为初始面积, cm²; t 为浸泡时间, h; D 为镁合金密度, kg/m³。

2 结果与讨论

2.1 银含量对多孔镁银合金显微组织的影响

图 1 为多孔镁银合金(Mg-3%Ag)孔隙的微观形貌照片。从图 1 中能够看到试样呈现多孔结构,其孔洞尺寸大多数在 100 μm 以上,少部分于 20~50 μm 之间。孔隙主要来源于造孔剂分解。

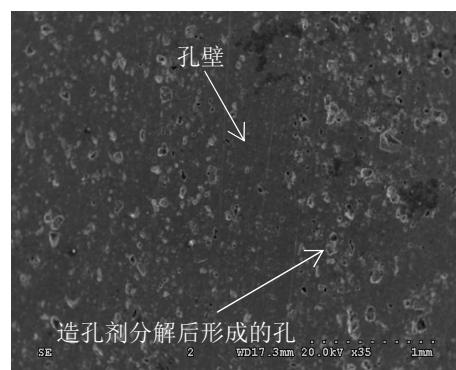
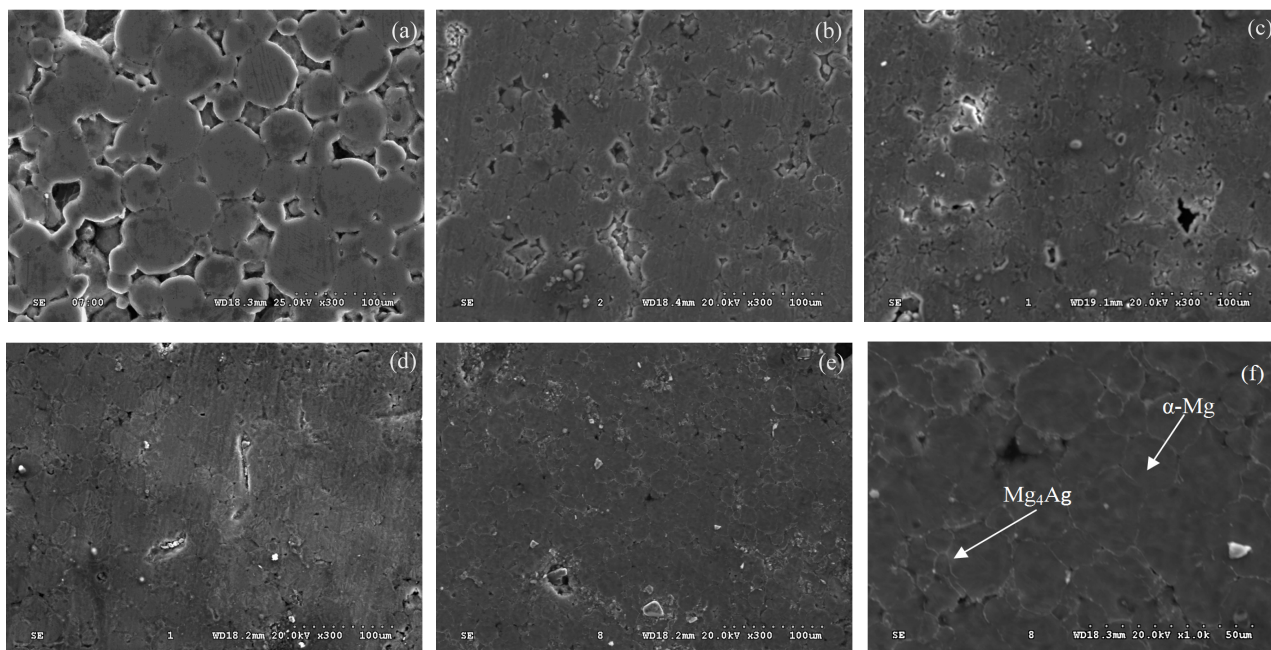


图 1 多孔镁银合金(Mg-3%Ag)试样的扫描电镜图像

Fig.1 SEM image of porous Mg-3%Ag alloy sample

图 2 为纯多孔镁和不同银含量的多孔镁银合金孔壁附近区域的显微组织照片。

由图 2 可见,银的加入使多孔镁的孔隙减少、变小。单一球形纯镁颗粒(图 2(a))在堆积过程中存在许多球型颗粒堆积形成的细小孔隙,导致纯镁颗粒在烧结过程中致密度较低,形成孔洞缺陷。在纯镁基体中添加合金元素银后(如图 2(b)~(f)),镁和银颗粒由于颗粒尺寸的差异形成良好的颗粒级配,细小的银颗粒添加到镁颗粒堆积的孔隙中,形成密堆排列。烧结过程中银固溶在镁基体中发生晶格畸变,银与空位结合能较大,因此烧结后多孔镁银合金的孔壁处致密度明显提升(如图 2(b)和(c))。随着银含量的增加,镁银二元共晶相的熔点降低。在烧结过程中,试样内会出现局部微融现象,烧结后的多孔镁银合金致密度更高(如图 2(d)和(e))。



(a). Mg; (b). Mg-1%Ag; (c). Mg-2%Ag; (d). Mg-3%Ag; (e). Mg-4%Ag (100 μm); (f). Mg-4%Ag (50 μm)

图 2 多孔镁银试样孔壁处的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images for pore walls of porous Mg-Ag alloys

银元素的添加还起到了细化晶粒的作用。这是因为银颗粒加入后，进入到镁颗粒之间的孔隙，割裂了镁颗粒间的聚集，减少了聚集镁颗粒的长大；同时银固溶使镁基体产生了较大的晶格畸变，固溶后的银原子多数停留在烧结颈附近，抑制了固溶银的镁颗粒之间的相互扩散，阻碍了镁晶粒的生长，降低其晶粒尺寸。

多孔 Mg-4%Ag 合金孔壁晶粒内和晶界处的能谱分析如图 3 所示。

由图 3 可知，晶粒和晶界处均由镁和银两种元素组成，但是晶界处银元素的含量明显比晶粒内部高，这说明银元素从镁基体中析出，形成了一种新相，这与图 2(f)中观察的晶界处有白色呈网状析出物出现相一致。

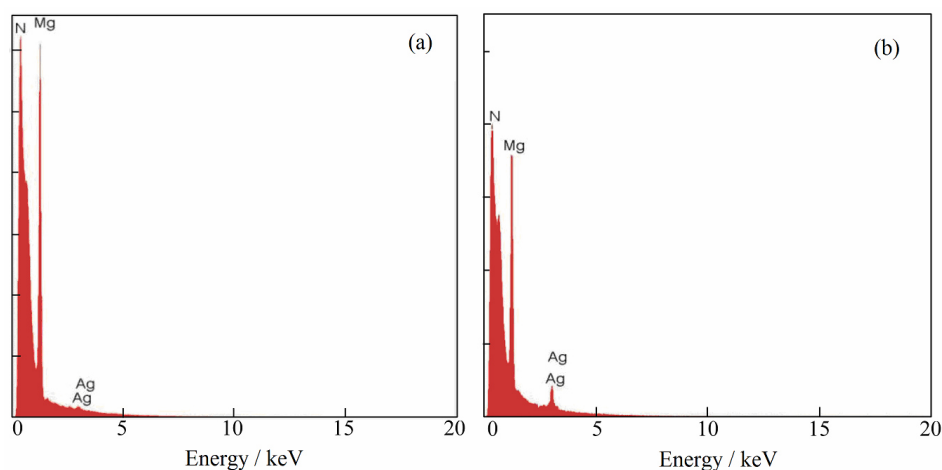


图 3 多孔 Mg-4%Ag 合金孔壁晶粒内(a)和晶界处(b)能谱分析

Fig.3 EDS analysis of grain matrix(a) and boundary(b) of porous Mg-4%Ag alloys

2.2 银含量对多孔镁银合金物相组成的影响

图 4 是银含量分别为 3% 和 4% 的多孔镁银合金

的 XRD 图谱。

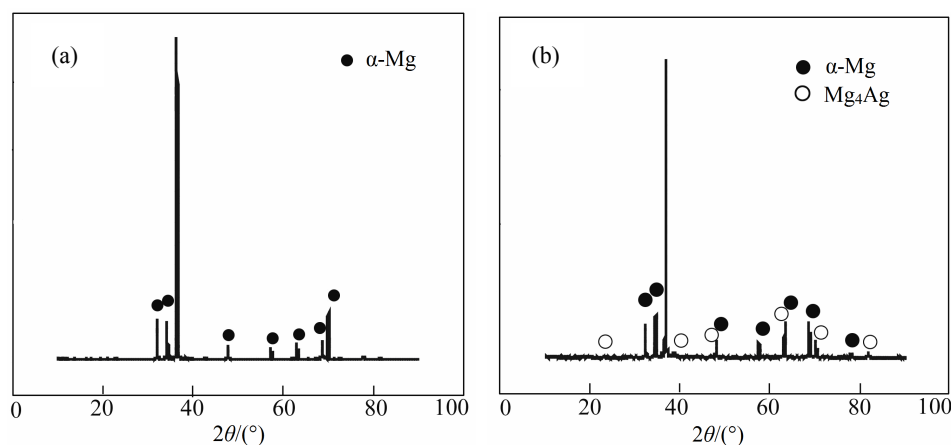


图 4 烧结后多孔 Mg-3%Ag (a) 和 Mg-4%Ag (b) 合金试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of sintered porous Mg-3%Ag (a) and Mg-4%Ag (b) alloys

由图 4 可见, 当银含量为 3% 时, 烧结产物内仅具有单相 α -Mg; 而银含量为 4% 时, 烧结产物中出现 α -Mg 和 Mg_4Ag 相。由镁银合金二元相图^[8]可知, 在共晶温度 472℃ 时, 银元素在镁基体中的极限固溶度为 15.5%, 且随温度的降低固溶度逐步降低; 当温度降为 200℃ 时, 银原子在镁基体内的固溶度几乎为零。因此当银含量较高时, 在随炉冷却过程中, 过量的银析出与镁原子形成 Mg_4Ag 析出相, 这一结果与图 2(e) 和图 3 的结果一致。

2.3 银含量对多孔镁银合金耐腐蚀性能的影响

不同银含量的多孔镁银合金试样在人体模拟液内浸泡时的塔菲尔极化曲线如图 5 所示, 拟合得出的自腐蚀电位和电流密度值列于表 1; 浸泡不同时间的腐蚀速率如图 6 所示; 浸泡 72 h 后的扫描电镜图像如图 7 所示。

由图 5 和表 1 可知, 多孔镁银试样的自腐蚀电位(E_{corr})和维顿电流密度(I_{corr})随着银含量的增多分别呈出先升高后变小和先变小后升高的变化。当银含量为 3% 时, 试样的自腐蚀电位和维顿电流密度分别为 -1.4073 V 和 $3.4169 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。较大的自腐蚀电位和较小的电流密度为试样具有较好抗蚀性的表征, 表明适量银元素的加入能够增强镁基体的抗蚀性, Mg-3%Ag 合金具有较好的耐腐蚀性。

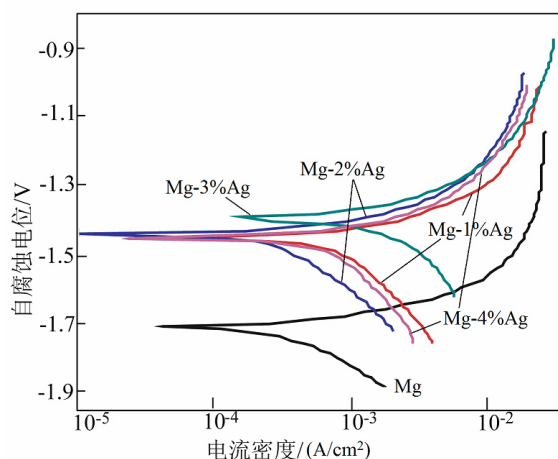


图 5 多孔镁银合金在人体模拟液中浸泡的塔菲尔极化曲线

Fig.5 Tafel polarization curves of porous Mg-Ag alloys in SBF

表 1 塔菲尔极化曲线拟合参数

Tab.1 The fitting parameters of Tafel polarization curves

样品	E_{corr} / V	$I_{corr} / (\text{A/cm}^2)$
Mg	-1.7024	5.5183×10^{-4}
Mg-1%Ag	-1.4549	4.4999×10^{-4}
Mg-2%Ag	-1.4464	4.0048×10^{-4}
Mg-3%Ag	-1.4073	3.4169×10^{-4}
Mg-4%Ag	-1.4498	3.9239×10^{-4}

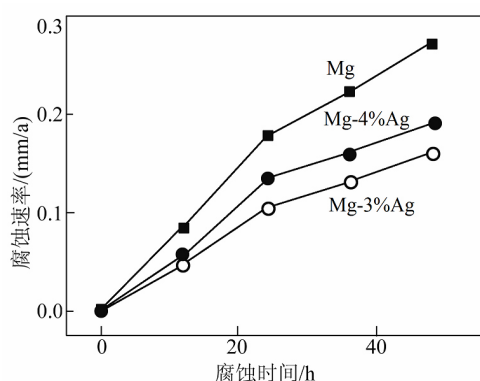


图 6 多孔镁银合金在不同腐蚀时间的腐蚀速率曲线

Fig.6 The corrosion rate of porous Mg-Ag alloys as a function of time

从图 6 中明显可见,试样在人体模拟液内的腐

蚀速率随着腐蚀时间的增长逐渐变快。纵向对比曲线可知,在同一腐蚀时间,纯镁的腐蚀速率最快,伴随银含量的加大腐蚀速率减小。但是当银含量为 4%时,腐蚀速率比 Mg-3%Ag 稍高;浸泡 48 h 后, Mg-3%Ag 的平均腐蚀速率最低,为 0.162 mm/a。银提高耐腐蚀性的原因如下:银原子具有相对高的标准电势(0.78 V),而镁基体的标准电势相对较低(-1.67 V)^[7],当银元素添加到镁基体中,可以提高镁基体的电势。此外,银元素的添加使多孔镁合金孔壁处的致密度加大,孔隙度减少。这些因素都使得多孔镁银合金的抗蚀性显著增强。然而当银含量达到 4%时,生成的 Mg_4Ag 相在晶界处以网状分布。 Mg_4Ag 是一种阴极强化相^[7],与镁在合金内部形成微型原电池,加速了镁基体的腐蚀,使镁合金的耐腐蚀性降低。

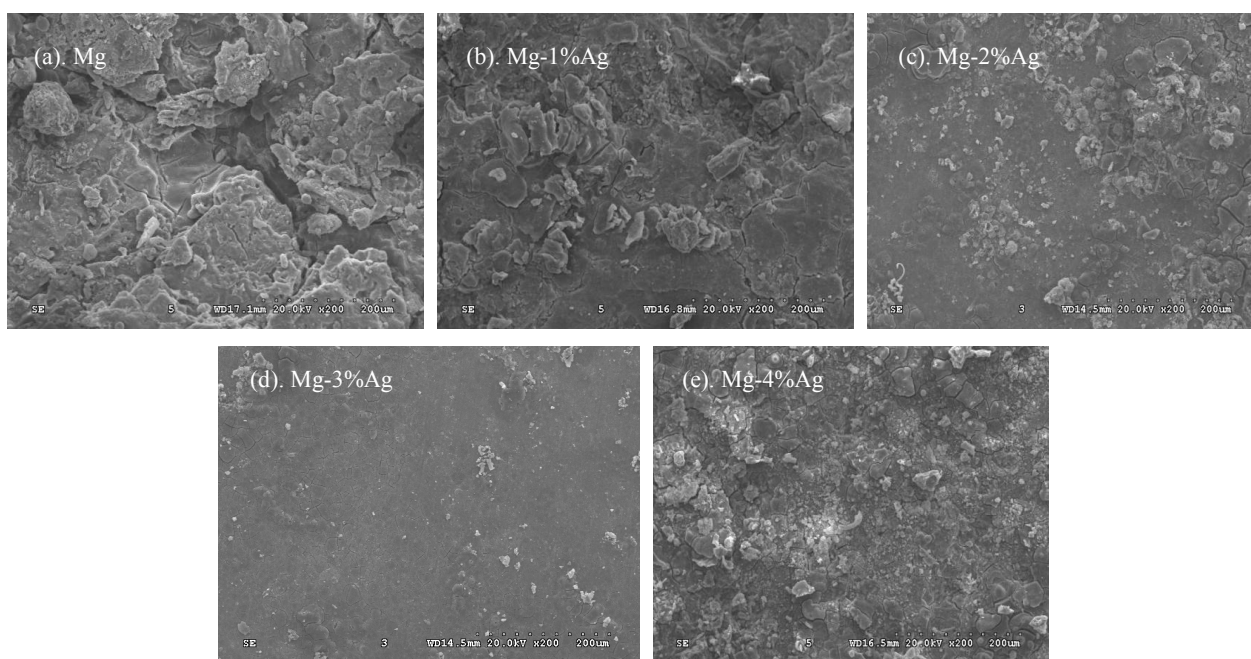


图 7 多孔镁银合金在人体模拟液中浸泡后显微组织照片

Fig.7 SEM images of microstructure of porous Mg-Ag alloys after immersed in SBF

从图 7 中可以看到,在人体模拟液中浸泡 48 h 后,纯多孔镁的腐蚀现象最严重,试样表面被腐蚀产物覆盖;多孔 Mg-1%Ag、Mg-2%Ag 试样表面的腐蚀产物也比较明显;当银含量为 3%时,样品表面没有出现明显的腐蚀产物;与 Mg-3%Ag 合金相比,多孔 Mg-4%Ag 合金表面的腐蚀产物略有增加。这是因为分布在晶界上的阴极强化相 Mg_4Ag 降低了多孔镁合金的耐腐蚀性。因此多孔 Mg-3%Ag 样品的抗蚀性最佳,进一步验证了前文的分析结果。

3 结论

1) SEM 分析表明,与纯多孔镁相比,银含量的增加使多孔镁银合金孔壁的晶粒尺寸减小,孔隙度降低,孔壁处烧结更加致密。XRD 和 EDS 分析表明多孔 Mg-3%Ag 合金晶界由单相 α -Mg 固溶体组成;随着银含量的进一步增加,多孔 Mg-4%Ag 合金晶界出现 Mg_4Ag 相。

2) 在人体模拟液中的极化曲线测试表明,随着银含量的增加,多孔镁银合金呈现出自腐蚀电位(E_{corr})先升后降、维顿电流密度(I_{corr})先小后大的变化规律。当银含量为 3%时,试样的自腐蚀电位达到最大($E_{corr}=-1.4073$ V),维顿电流密度达到最小($I_{corr}=3.4169\times 10^{-4}$ A·cm⁻²),表明多孔 Mg-3%Ag 合金具有较好的耐腐蚀性。

3) 耐腐蚀性实验表明,添加银元素后,多孔镁银合金的腐蚀速率明显降低,其中多孔 Mg-3%Ag 合金的耐腐蚀性最优。当腐蚀时间为 48 h,多孔镁的腐蚀速率为 0.273 mm/a,多孔 Mg-3%Ag 合金试样的腐蚀速率为 0.162 mm/a,在模拟体液中浸泡 48 h 后,多孔镁样品表面几乎被腐蚀产物覆盖,而多孔 Mg-3%Ag 合金表面仅有少量的腐蚀产物。

4) 机理分析认为,标准电势较高的银加入镁基体中可以提高镁基体的电势,银的添加还使得多孔镁合金致密度加大,增强了多孔镁银合金的抗蚀性。而当银含量达到 4%时,生成的阴极强化相 Mg₄Ag 在晶界处以网状分布,使耐腐蚀性降低。

参考文献:

- [1] 李涛,张海龙,何勇,等. 生物医用镁合金研究进展[J]. 功能材料, 2013, 44(20): 2913-2918.
LI T, ZHANG H L, HE Y, et al. Research progress in biomedical magnesium alloys[J]. Journal of functional materials, 2013, 44(20): 2913-2918.
- [2] 于晓明,谭丽丽,万鹏,等. 医用镁及镁合金研究进展[J]. 中国医疗设备, 2015, 30(9): 1-5.
YU X M, TAN L Li, WAN P, et al. Progress in research of Mg and Mg alloys for medical applications[J]. Information of medical equipment, 2015, 30(9): 1-5.
- [3] 张峰峰. 梯度多孔 Mg-Mn 合金的制备及表面改性研究[D]. 锦州: 辽宁工业大学, 2015.
ZHANG F F. The preparation of gradient porous Mg-Mn alloys and its surface modification research[D]. Jinzhou: Liaoning University of Technology, 2015.
- [4] 赵立臣. 生物医用纯镁和 Mg-Zn 合金微弧氧化陶瓷涂层的制备及性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2010.
ZHAO L C. Preparation and properties research on mic-arc oxidation ceramic coating on pure magnesium and Mg-Zn alloy for biomedical application[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2010.
- [5] 郑玉峰,刘彬,顾雪楠. 可生物降解性医用金属材料的 研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(1): 1-6.
ZHENG Y F, LIU B, GU X N. Research progress in biodegradable metallic materials for medical application[J]. Materials review, 2009, 23(1): 1-6.
- [6] 郑玉峰,顾雪楠,李楠,等. 生物可降解镁合金的发展 现状与展望[J]. 中国材料进展, 2011, 23(4): 30-43.
ZHENG Y F, GU X N, LI N, et al. Development and prospects of biodegradable magnesium alloys[J]. Materials China, 2011, 23(4): 30-43.
- [7] TIE D, FEYERABEND F, MÜLLER W D, et al. Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys[J]. European cells & materials, 2013, 25: 284-298.
- [8] 刘楚明,朱秀荣,周海涛. 镁合金相图集[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006.
LIU C M, ZHU X R, ZHOU H T. Phase atlas of magnesium alloy[M]. Changsha: Central South University Press, 2006.