

EDTA-CuNa₂ 对医用镁合金 微弧氧化膜性能的影响

张淑芳^{1,2}, 赵龙志¹, 张荣发², 赵融芳², 李国强², 师晓亭²

(1. 华东交通大学 材料科学与工程学院, 南昌 330013;

2. 江西科技师范大学 材料与机电学院, 南昌 330013)

摘要: **目的** 在镁合金表面生成一层含铜氧化膜, 以提高镁合金的耐蚀性和抗菌性。**方法** 利用微弧氧化技术在镁合金表面生成含铜氧化膜, 用 SEM、EDS 和电化学工作站研究含铜电解质浓度对镁合金氧化膜的表面形貌、成分和耐蚀性的影响, 及含铜氧化膜的腐蚀机理。**结果** 随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 一方面, 更多的 Cu/Mg 构成微电偶腐蚀电池, 加速镁合金的腐蚀; 另一方面, 析出的 Cu 覆盖在镁合金基体表面对镁合金起着保护作用, 同时由于 Cu 的电位更正, 促使镁合金的腐蚀电位正移, 降低镁合金腐蚀倾向。EDTA 离子是一种腐蚀性介质, 0.01 mol/L EDTA⁻ 的腐蚀性比 3.5%NaCl 略强。随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 溶液中含有更多的 EDTA 离子和 Cu 离子, 导致镁合金基体的腐蚀电流增大, 耐蚀性降低。镁合金在含 EDTA-CuNa₂ 的电解质中氧化时, 由于 EDTA 离子和 Cu 离子共同对镁合金腐蚀导致 Cu 离子难以参与成膜。EDTA 离子和铜离子对镁合金均具有腐蚀作用, 所以限制了铜离子进入氧化膜中。**结论** 随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 氧化膜中的铜元素含量缓慢增加, 氧化膜的腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度变化不大。

关键词: 镁合金; 含铜氧化膜; 耐蚀性; 阻抗; 极化曲线

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0048-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.006

Effect of EDTA-CuNa₂ on the Performance of Micro-arc Oxidation Film Formed on Medical Magnesium Alloys

ZHANG Shu-fang^{1,2}, ZHAO Long-zhi¹, ZHANG Rong-fa²,
ZHAO Rong-fang², LI Guo-qiang², SHI Xiao-ting²

(1. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;

2. School of Materials and Electromechanics, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

收稿日期: 2020-04-07; 修订日期: 2020-06-15

Received: 2020-04-07; Revised: 2020-06-15

基金项目: 江西省教育厅基金项目 (GJJ180617); 国家自然科学基金项目 (51361011, 51861007)

Fund: Supported by Foundation of Jiangxi Provincial Department of Education (GJJ180617) and National Natural Science Foundation of China (51361011, 51861007)

作者简介: 张淑芳 (1978—) 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为金属表面改性剂防护。

Biography: ZHANG Shu-fang (1978—), Female, Doctor graduate student, Associate professor, Research focus: surface modification and protection of metals.

通讯作者: 赵龙志 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属基复合材料研究。邮箱: zhaolongzhi@163.com

Corresponding author: ZHAO Long-zhi (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal matrix composites. E-mail: zhaolongzhi@163.com

引文格式: 张淑芳, 赵龙志, 张荣发, 等. EDTA-CuNa₂ 对医用镁合金微弧氧化膜性能影响[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 48-57.

ZHANG Shu-fang, ZHAO Long-zhi, ZHANG Rong-fa, et al. Effect of EDTA-CuNa₂ on the performance of micro-arc oxidation film formed on medical magnesium alloys[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 48-57.

ABSTRACT: Due to its excellent properties such as the degradability, magnesium alloys have become a hotspot in biomedical materials research, but the poor corrosion resistance seriously restricts their development. The paper aims to improve the corrosion resistance and antibacterial property of the magnesium alloys by preparing copper-containing anodic coatings using micro-arc oxidation (MAO) treatment. The effects of the copper-containing electrolyte concentration on the surface morphology, composition and corrosion resistance of the oxidation film on magnesium alloy as well as the corrosion mechanism of copper-containing oxidation film were investigated by SEM, EDS and electrochemical workstation. In addition, the corrosion mechanism of MAO coatings was further clarified. The result shows that magnesium alloy is corroded by both EDTA ions and Cu ions, which restricts the Cu ions into the oxidation film. With increased EDTA-CuNa₂ concentration, the content of copper element slowly increases, the corrosion potential of the oxidation film moves towards positive direction, but the corrosion current density changes little. On the one hand, more Cu/Mg constitutes a microcouple corrosion battery with the increase of EDTA-CuNa₂ concentration, accelerating the corrosion of magnesium alloys. On the other hand, the precipitated Cu covers the surface of magnesium alloys and plays a protective role on the magnesium alloys. At the same time, due to the corrosion potential of Cu is more positive than Mg, which results in the corrosion potential of magnesium alloy moving toward positive direction and the corrosion tendency of magnesium alloys is decreased. EDTA ion is a corrosive medium, the corrosivity of 0.01 mol/L EDTA⁻ is a little stronger than that of 3.5%NaCl. With the increase of EDTA-CuNa₂ concentration, the solution contains more EDTA ions and Cu ions, which eventually leads to the increase of corrosion current and the decrease of corrosion resistance of magnesium alloys. When magnesium alloys are oxidized in the electrolyte containing EDTA-CuNa₂, it's difficult for Cu ions to participate in film formation, on account of the corrosion of EDTA ions and Cu ions.

KEY WORDS: magnesium alloys; copper-containing oxidation film; corrosion resistance; impedance; Tafel

随着交通事故的增多和医疗技术的发展,人们对生物医用材料的需求量越来越大,要求越来越高。目前修复骨丢失的治疗方法,如自体骨移植和异体骨移植,存在局限性。自体移植是治疗的黄金标准,但它们的组织可用性有限,手术时间增加,供体部位的发病率增加。同种异体骨移植是目前应用最广泛的一种骨移植,但其成本高,骨愈合不稳定,疾病转移风险高,宿主免疫反应不良^[1]。

传统异体骨修复材料和骨替换材料主要有不锈钢、钛合金、钴铬合金、生物陶瓷以及聚合物等^[2-5],但其需要二次手术,不仅给患者带来了身体上的痛苦,还增加了经济负担。可降解生物镁合金具有良好的生物相容性、优异的机械性能、与人体骨骼接近的弹性模量等优异的性能,可逐渐被人体吸收降解排出体外,成为生物医用材料的研究热点^[5-13]。此外,镁元素是人体所需的第四大基本元素,参与人体所有的代谢过程,镁离子可促进骨骼生长^[11,14-15],镁元素缺乏将引起糖尿病、高血压、心律不整、急性心肌梗塞和动脉粥样硬化等^[8]。然而镁合金的耐蚀性差,使移植周围的 pH 值和氢含量升高,严重地制约了其临床应用^[4-6,14-16]。提高镁合金耐蚀性的表面处理方法有微弧氧化、化学转化、化学沉积、聚合膜、硅烷改性、激光沉积和溶胶-凝胶等^[4-6,8,10,12,13-16]。微弧氧化技术可有效地提高镁合金的耐蚀性和耐磨性,其形成的氧化膜为典型的微观多孔结构,这些微孔有助于微生物和元素的进入并粘附在孔洞周围,促进骨骼生长。

尽管在临床使用的过程中有严格的灭菌和无菌程序,但严重的细菌感染时有发生。这些感染是由惰

性生物材料和/或相邻的受损组织细胞表面的多菌定植引起的。在骨骼和植入物之间的界面具有高浓度的抗菌剂是防止这些细菌感染的关键物质^[3]。随着医学技术的发展,人们对于骨移植材料不再满足于固定和替换作用,开始追求更完善的辅助作用,如生物活性及抗菌性,以减轻感染风险,提高愈合机会^[17]。目前常用的抗菌材料有银^[2,17]、铜^[17-22]等。铜在地球上储量丰富,价格便宜且具有抗菌性,是替代银等具有抗菌性贵金属的理想材料^[2,21]。铜除了具有抗菌活性外,还是哺乳动物生命所必需的微量元素,有助于促进血管的形成和骨骼的生长^[1],在骨胶原、骨弹性的交联中,以及血管生成和细胞外基质皮肤蛋白的合成和稳定中起着重要的作用^[18,20,22]。充分的血管化对于大骨缺损的修复是必要的,因为它不仅能提供氧气和营养物质,还能运输骨组织细胞,促进骨再生,所以铜被认为是许多创伤愈合相关过程中必不可少的元素。此外,铜元素是人体必需的营养元素,对铜酶的结构和催化性能起着重要的作用。

理想的生物材料是既具有可降解性,又有生物相容性和抗菌性。因此,研发出具有抗菌性的可降解生物医用材料是众多研究者追求的目标。在镁合金表面生成具有抗菌性氧化膜完美地迎合了生物材料的需要,含铜镁合金可有效地抑制微生物的粘附和防止细菌感染。Xudong Yan 等^[23]研究者研究了固溶热处理和微弧氧化后 Mg-Cu 合金的抗菌性和耐蚀性,结果表明, Mg-Cu 合金由于含有少量的铜,其抗菌性比纯镁的抗菌性更好,但耐蚀性更差。EDTA 有 6 个配位电子,极易与金属离子螯合。Chang-Yang Li 等^[12]研

究发现,微弧氧化时,EDTA有助于促进形核,氧化初始阶段与 Mg^{2+} 螯合在镁合金表面生成 MgY^{2-} 。EDTA- CuNa_2 在水溶液中的溶解性好,螯合能力强^[24],因此本文选择EDTA- CuNa_2 为含铜电解质。李国强^[24]采用EDTA- CuNa_2 作为含铜微弧氧化电解质,在钛合金表面制备了含铜涂层,但目前未见EDTA- CuNa_2 对镁合金微弧氧化膜性能影响的研究报道。笔者课题组前期研究表明,EDTA- ZnNa_2 和EDTA- CaNa_2 对成膜不利,是镁合金的腐蚀剂^[25-26],但未研究其内部的机制。本文通过微弧氧化方法,成功地在镁合金表面制备含铜氧化膜,并研究了其腐蚀机理。

1 实验

本文选用中国科学院金属研究所熔炼的WE43镁合金作为基体,其组成(质量分数)为:Y 3.34%,Nd 2.04%,Gd 1.27%,Zr 0.39%,Ni 0.02%,Ca 0.02%,Mn 0.02%,Si 0.01%,Zn 0.01%,其余为Mg。分别采用水砂纸由粗到细逐级打磨,砂纸的规格从180[#]—2000[#],打磨后的试样先用蒸馏水清洗,再用丙酮擦洗后用电热风吹干,最后放入干燥器中备用。

采用的微弧氧化电源为国产MAO5D,实验过程采用单(正)脉冲恒流进行控制。电解液的温度通过冷却装置始终保持在40℃以下。基本电解液为6 g/L NH_4HF +360 g/L 六次甲基四胺+25 g/L 磷酸+12 g/L 植酸,在基本溶液中加入不同浓度的EDTA- CuNa_2 进行氧化。使用的电参数为:电流密度60 mA/cm²,占空比35%,频率2000 Hz。

采用德国Zeiss公司的SIGMA FE扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜的表面形貌,使用EDS能谱分析氧化膜的成分,氧化膜的耐蚀性及腐蚀机理的研究采用美国Gamry 600电化学工作站进行研究,三电极采用的标准体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,裸露1 cm²的镁合金试样为工作电极。电化学采用的腐蚀电解液为模拟体液、不同浓度的EDTA- CuNa_2 、3.5%NaCl溶液和不同浓度的EDTA- MgNa_2 ,模拟体液保持37℃恒温,阻抗测试前,试样先在溶液中浸渍5 min,待开路电位稳定后开始测试,测试频率为10⁵ Hz~10⁻² Hz,扫描方向由高频至低频,扰动信号的幅值为10 mV的正弦交流电位。采用ZsimpWin软件分析阻抗谱结果,根据EIS数据拟合得到的等效电路分析镁合金在含铜电解质中的腐蚀机理。

2 结果与讨论

2.1 不同EDTA- CuNa_2 质量浓度对镁合金氧化膜微观形貌和EDS的影响

将镁合金放入含不同质量浓度EDTA- CuNa_2 的

电解质中进行氧化,制备的氧化膜表面形貌见图1。由图1可以看出,氧化膜为典型的微观多孔结构且具有少量的微裂纹,这些孔是微弧氧化时的放电通道,气体逸出表面时,使熔融液体如火山般喷射并在小孔周围沉积,使表面结构粗糙,这是微弧氧化特有的特征。这些孔洞使得腐蚀介质能够渗入基体而加速腐蚀。从图1中发现,随着EDTA- CuNa_2 质量浓度的增大,制备的氧化膜孔径逐渐变小,图1e和图1f中孔的直径明显小于图1a—d。

不同质量浓度的EDTA- CuNa_2 电解质中制备的氧化膜表面扫描元素含量见图1,可知氧化膜表面主要含C、O、F、Mg、P、Cu共6种元素,这是由于基体表面被氧化膜覆盖,在进行元素面扫描过程中,仅探测到镁合金基体氧化膜表面的元素,未发现镁合金内部的微量元素。从图1中可以看出,Cu元素的原子数分数从0.14%增加到0.65%,虽然Cu元素的原子数分数有所增加,但增加的量不多。说明随着EDTA- CuNa_2 质量浓度的增加,有更多的Cu离子参与成膜,但参与成膜的Cu离子数量有限,这是因为Cu元素来源于EDTA- CuNa_2 中,当电解质中EDTA- CuNa_2 质量浓度增加,更多的Cu离子游离在溶液中参与成膜。

2.2 EDTA- CuNa_2 对镁合金氧化膜厚度的影响

镁合金在基本溶液和含50 g/L EDTA- CuNa_2 溶液中制备的氧化样品的截面形貌见图2。从图2中可以看出,氧化膜的截面均为疏松多孔结构,且外层为疏松层,内层为致密层。图2a为镁合金在基本溶液中形成氧化膜的截面形貌,其厚度约为20.77 μm。图2b为镁合金在含50 g/L EDTA- CuNa_2 溶液中制备的氧化膜的截面形貌,其厚度为7.48 μm,明显比镁合金在基本溶液中的厚度小很多。因此,EDTA- CuNa_2 的加入将导致氧化膜厚度减小,而氧化膜厚度是影响耐蚀性的重要因素。

2.3 EDTA- CuNa_2 对镁合金氧化膜耐蚀性的影响

镁合金基体以及在含基本溶液和含50 g/L EDTA- CuNa_2 溶液中制备的氧化样品,在模拟体液中检测得到的Tafel极化曲线和电化学阻抗见图3,其拟合结果见表1。由于基本溶液中生成氧化膜的阻抗模值与基体和加铜氧化膜的模值相差较大,在同一坐标值中无法显示,所以将基体和加铜氧化膜的Nyquist图放大,见图3b,将基本溶液中生成氧化膜的Bode图与基体和加铜氧化膜的Bode图分开表达成图3c和图3d。

从图3a中可以看出,镁合金在基本溶液中生成的氧化膜的腐蚀电位比基体和含铜氧化膜的腐蚀电位要负得多,但其腐蚀电流密度要小得多。从表1可

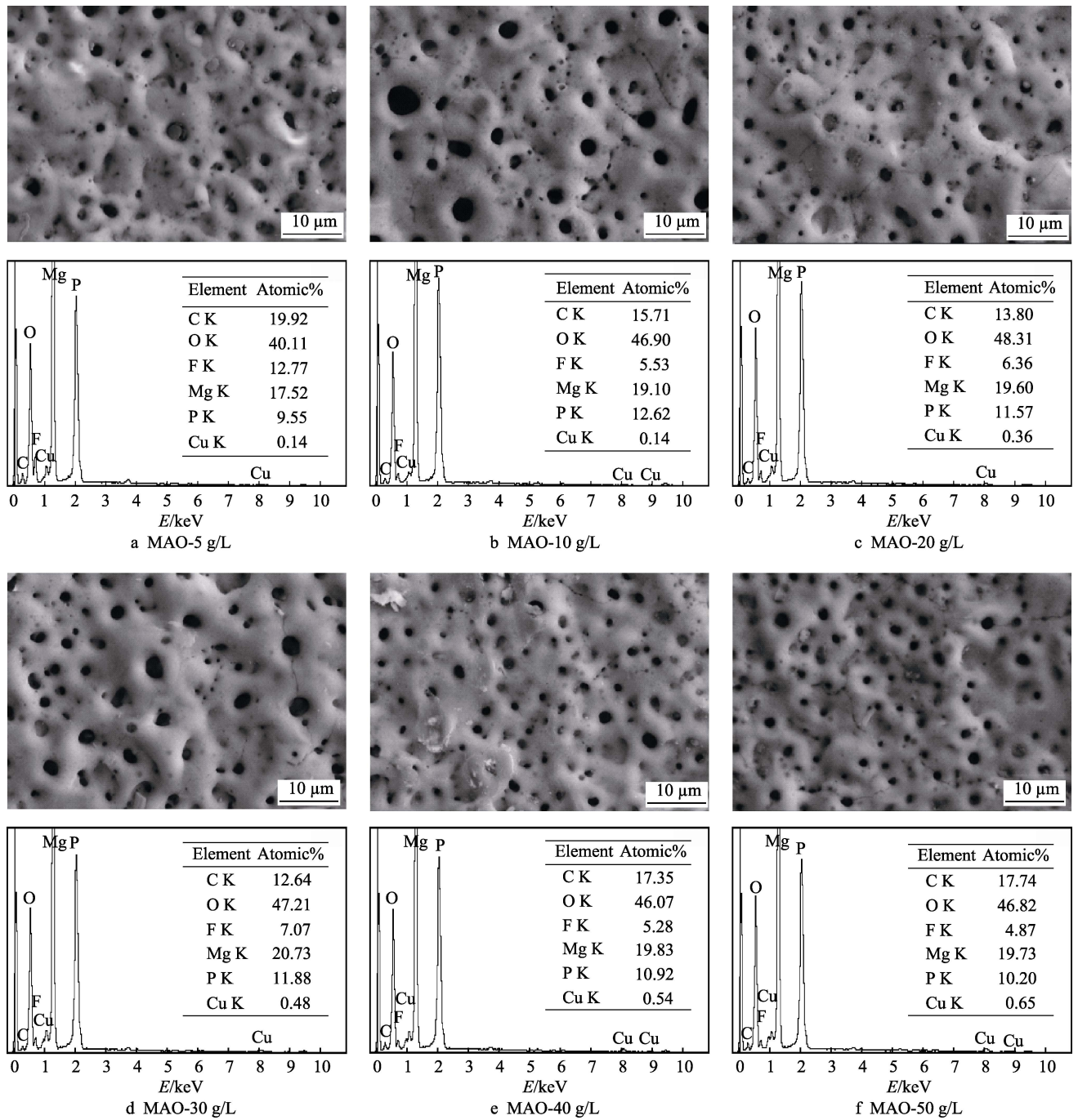


图 1 不同质量浓度的 EDTA-CuNa₂ 制备氧化膜的微观形貌和 EDS 能谱
Fig.1 Microtopography and EDS spectra of oxidation film prepared in solutions containing different EDTA-CuNa₂ concentrations

知，与基体相比，在基本溶液中生成氧化膜后，镁合金的腐蚀电流密度提高了 2 个数量级，表明氧化膜可有效地提高镁合金的耐蚀性，加入 EDTA-CuNa₂ 后，镁合金氧化膜的腐蚀电位明显正移，从热力学角度分析，腐蚀电位越正，腐蚀倾向降低。但腐蚀电流密度显著增加，表明耐蚀性明显下降。结合图 2 可知，EDTA-CuNa₂ 的加入使氧化膜的厚度减小，厚度越小，腐蚀介质更容易穿过氧化膜而渗入基体，使耐蚀性下降。

图 3b、c、d 为镁合金基体和氧化膜在模拟体液

中的 Nyquist 图和 Bode 图，从图 3b 中可以看出，这 3 种条件得到的 Nyquist 图都只有 1 个容抗弧和 1 个感抗弧。阻抗模值和阻抗半径越大，表明膜层的耐蚀性越好。

从图 3b 中可以看出，镁合金在基本溶液中生成氧化膜的阻抗半径和模值明显比在含铜氧化膜和基体的半径和模值要大得多，镁合金基体的阻抗半径和模值最小，表明镁合金在基本溶液中得到的氧化膜耐蚀性最好，含铜氧化膜的耐蚀性次之，镁合金基体的耐蚀性最差，与图 3a 的 Tafel 极化曲线结论一致。

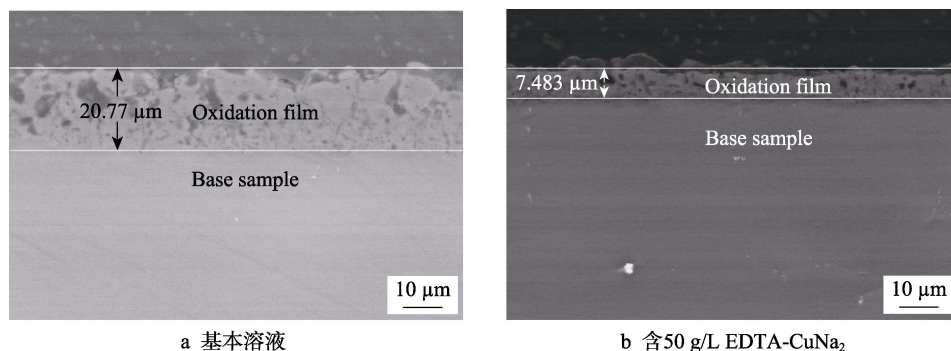


图2 镁合金在基本溶液和含 50 g/L EDTA-CuNa₂ 溶液中制备的氧化样品的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphology of anodic coatings of magnesium alloys formed in base solution and solution containing 50g/L EDTA-CuNa₂: (a) base solution; (b) solution containing 50 g/L EDTA-CuNa₂

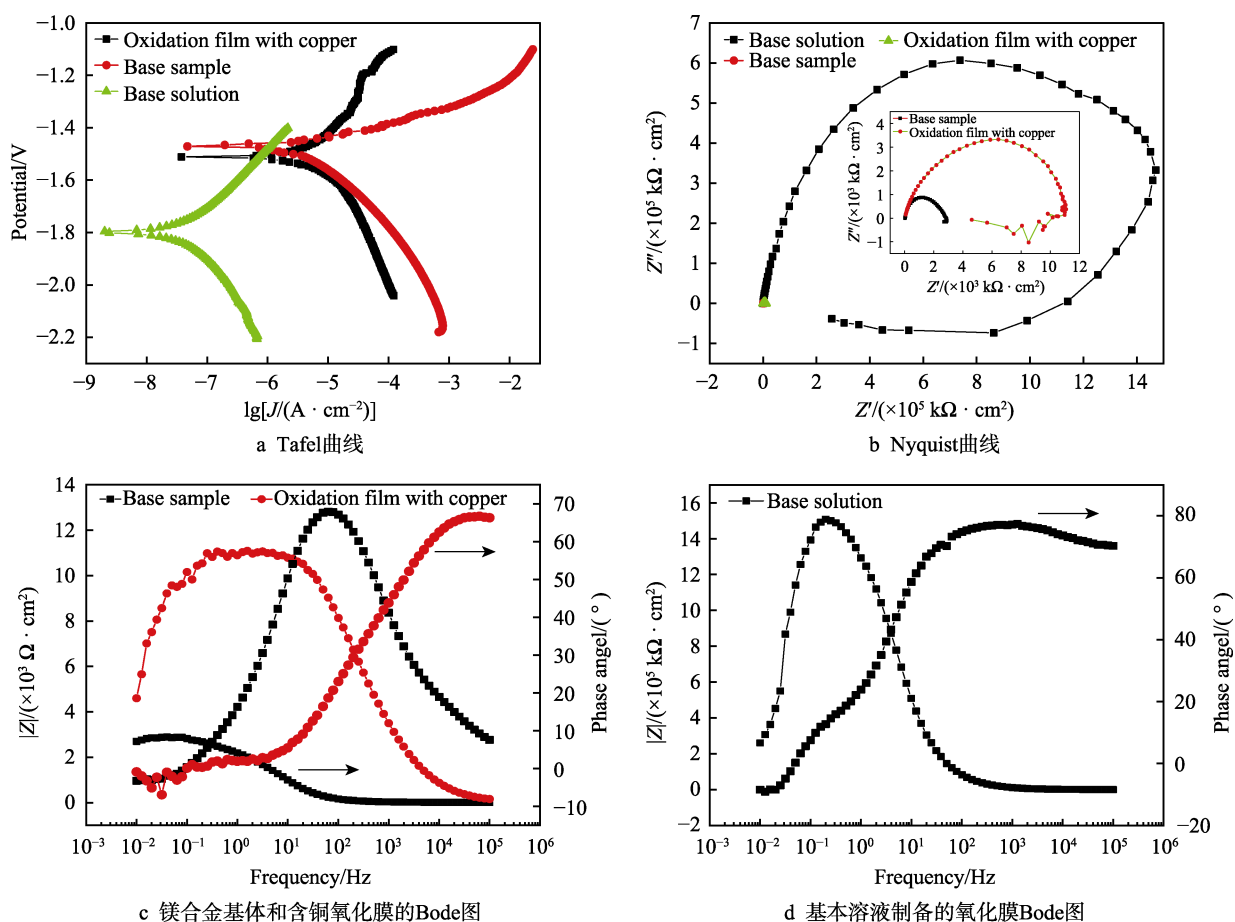


图3 镁合金基体和镁合金在基本溶液以及含 50 g/L EDTA-CuNa₂ 溶液中制备氧化样品的动电位极化曲线和阻抗谱

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves and EIS curves of substrate and anodic coatings prepared in base solution and solution containing 50 g/L EDTA-CuNa₂: (a) Tafel; (b) Nyquist; (c) Bode of substrate and copper-containing oxidation film; (d) Bode of oxidation film in base solution

表1 镁合金基体和镁合金在基本溶液以及含 50 g/L EDTA-CuNa₂ 溶液中制备的氧化样品的极化曲线结果

Tab.1 Results of polarization curves of substrate and anodic coatings prepared in base solution and solution containing 50 g/L EDTA-CuNa₂

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2)$	β_a/V	β_c/V	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Substrate	-1.47	2.89	0.07	0.22	7.72×10^3
0 g/L	-1.80	0.0575	0.25	0.36	1.11×10^6
50 g/L	-1.38	1.76	25.98	5.68	7.81×10^3

镁合金基体和镁合金在基本溶液以及含 50 g/L EDTA-CuNa₂ 溶液中生成氧化膜的 Nyquist 图用 ZsimDemo 3.30d 软件拟合, 拟合电路见图 4, 拟合数据见表 2, 其拟合结果的误差在许可范围之内。图 3b 的 Nyquist 图均包含 1 个容抗弧和 1 个感抗弧。从图 3b 的 Nyquist 图和图 3c、d 的 Bode 图可知, 这 3 种条件均为 2 个时间常数。从图 4 的拟合电路中可以看出, 感抗弧都有电阻 R_{ct} 与其串联, 镁合金基体中的容抗弧只有电容而没有电阻。镁合金在基本溶液中及含 50 g/L EDTA-CuNa₂F 的溶液中生成氧化膜的拟合电路相同, 见图 4b。氧化膜的容抗弧都有电阻 R_1 与电容串联, R_1 为膜层电阻, R_s 为溶液电阻, CPE_1 为膜层的电容, 电感 L 和 R_{ct} 的出现表明有中间产物产生并吸附在镁合金基体表面。一般情况下, 吸附过程的弛豫时间常数要比双电层电容与电阻组成的充放电过程的弛豫时间常数大得多, 因此, 阻抗图的部分会出现感抗弧。

从表 2 可以看出, 基体表面没有氧化膜, 所以膜层电阻为零, 其电容 CPE_1 最大, 基本溶液中生成氧化膜的膜层电阻 R_1 最大, 膜层的电容也比含铜氧化膜的电容更大。所以, 镁合金在基本溶液中生成的氧

化膜的耐蚀性最好, 在 EDTA-CuNa₂ 溶液中生成的氧化膜的耐蚀性次之, 镁合金基体的耐蚀性最差。

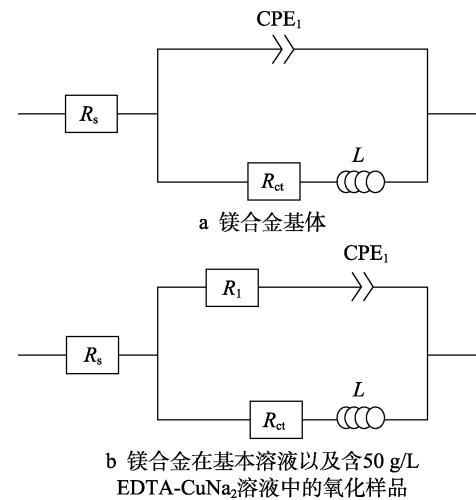


图 4 镁合金基体和镁合金在基本溶液以及含 50 g/L EDTA-CuNa₂ 溶液中制备的氧化样品的模拟电路
Fig.4 Analog circuit for substrate and anodic coatings prepared in base solution and solution containing 50 g/L EDTA-CuNa₂: (a) base sample, (b) anodic coatings prepared in base solution and solution containing 50 g/L EDTA-CuNa₂

表 2 镁合金基体和镁合金在基本溶液以及含 50 g/L EDTA-CuNa₂ 溶液中制备的氧化样品的 EIS 拟合结果
Tab.2 Fitting results of EIS spectra for substrate and anodic coatings prepared in base solution and solution containing 50 g/L EDTA-CuNa₂

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^{-2})$
Substrate	14.98	4.45×10^{-5}	0.76		2788	34.39
0 g/L	258	1.18×10^{-8}		1.32×10^6	1.74×10^6	1.60×10^7
50 g/L	120.5	1.73×10^{-8}		9789	2.50×10^4	1.71×10^5

2.4 镁合金基体在 3 种介质中的腐蚀过程

为了解 EDTA-CuNa₂ 对镁合金微弧氧化膜成膜性能的影响, 本文将镁合金基体分别放入不同浓度的 EDTA-CuNa₂ 溶液、3.5%NaCl 溶液和不同浓度的 EDTA-MgNa₂ 溶液中进行电化学实验, 研究镁合金基

体在不同溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流。镁合金基体在不同浓度 EDTA-CuNa₂ 溶液中的 Tafel 极化曲线见图 5a, 其拟合结果见表 3。从图 5a 和表 3 可以看出, 随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 自腐蚀电位从-1.01 V 向-0.845 V 正移, 说明镁合金随着 EDTA-CuNa₂ 浓度

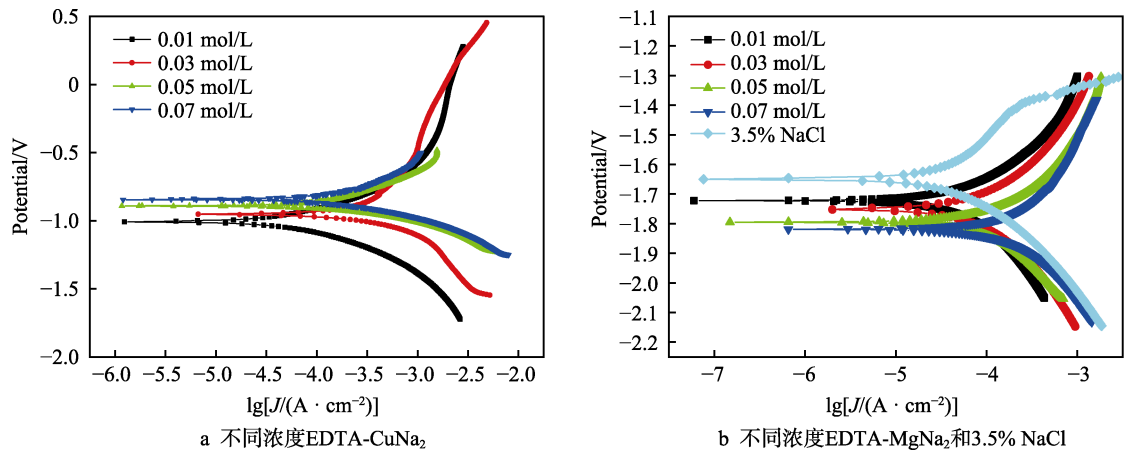


图 5 镁合金基体在 3 种介质中的动电位极化曲线
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of substrate in different solutions: (a) different EDTA-CuNa₂ concentrations; (b) different EDTA-MgNa₂ concentrations and 3.5%NaCl

表 3 镁合金基体在不同浓度的 EDTA-CuNa₂ 溶液中的极化曲线结果Tab.3 Results of polarization curves of magnesium alloy substrate in different EDTA-CuNa₂ concentrations

EDTA-CuNa ₂ concentration/ (mol·L ⁻¹)	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-4}$ $\text{A}/\text{cm}^2)$	β_a/V	β_c/V	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0.01	-1.01	0.983	0.42	0.37	867.8
0.03	-0.95	7.14	2.91	0.47	247.97
0.05	-0.89	1.62	0.33	0.15	272.11
0.07	-0.85	1.33	0.29	0.15	326.38

的增加, 腐蚀倾向降低。腐蚀电流密度增大了 1 个数量级, 表明耐蚀性随 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加而降低。

镁合金基体在 3.5%NaCl 溶液和不同浓度的 EDTA-MgNa₂ 溶液的极化曲线见图 5b, 其拟合结果见表 4。从图 5b 和表 4 可以看出, 随着 EDTA-MgNa₂ 浓度的变化, 腐蚀电流密度增大了 2 个数量级, 耐蚀性大大降低。由于 EDTA-MgNa₂ 中影响镁合金耐蚀性的只有 EDTA 离子, 可以推断 EDTA 离子具有腐蚀性, 浓度越高, 耐蚀性越差。与本课题组前期发现的 EDTA-ZnNa₂ 和 EDTA-CaNa₂ 对成膜不利, 是镁合金的腐蚀剂结论一致^[25-26]。

表 4 镁合金基体在不同浓度 EDTA-MgNa₂ 和 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线结果Tab.4 Results of polarization curves of magnesium alloy substrate in different EDTA-MgNa₂ concentrations and 3.5%NaCl solutions

Samples	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-4}$ $\text{A}/\text{cm}^2)$	β_a/V	β_c/V	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0.01 mol/L	-1.72	0.834	0.29	0.43	894.11
0.03 mol/L	-1.75	1.69	0.44	0.53	618.05
0.05 mol/L	-1.79	4.20	0.59	1.30	419.48
0.07 mol/L	-1.82	44.5	8.32	4.20	272.29
3.5% NaCl	-1.65	0.377	0.29	0.26	1573.40

从图 5、表 3 和表 4 可以看出, 0.01 mol/L EDTA-CuNa₂ 溶液中的腐蚀电流密度为 $9.83 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, 0.01 mol/L EDTA-MgNa₂ 溶液的中腐蚀电流密度为 $8.34 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, 而常用的 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电流密度为 $3.77 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, 它们为同一数量级。说明 0.01 mol/L EDTA 离子对镁合金的腐蚀性能与 3.5% NaCl 溶液中的 Cl 离子相当, 表明 EDTA 离子对镁合金具有较强的腐蚀性。而 0.01 mol/L EDTA-CuNa₂ 的腐蚀电流密度比 0.01 mol/L EDTA-MgNa₂ 的腐蚀电流密度稍大, 是由于在较低的浓度下, 铜离子参与还原反应, 使腐蚀加剧, 虽然析出的铜覆盖在镁合金表面, 使腐蚀电位从 -1.72 V 向正方向移动到了 -1.01 V, 但由于浓度低, 析出的铜有限, 只有少量的镁合金基体被覆盖, 此时铜离子对镁合金的腐蚀作用大于保护作用, 所以此时镁合金在 EDTA-CuNa₂ 溶液中的腐蚀电流密度大于镁合金在 EDTA-MgNa₂ 溶液中的腐蚀电

流密度。随着浓度的增加, 溶液中的 EDTA 离子浓度也在增加, 大量镁合金与 EDTA 离子结合, 导致镁合金的耐蚀性大幅度下降。所以, 镁合金在 EDTA-MgNa₂ 中的腐蚀电流密度增大了 2 个数量级。而镁合金在 EDTA-CuNa₂ 溶液中的腐蚀电流密度增大了将近 1 个数量级, 这是因为 EDTA-CuNa₂ 溶液中不仅有 EDTA 离子和 Cu 离子的腐蚀作用, 同时镁合金表面覆盖的铜还对其起到一定的保护作用。

为进一步分析镁合金基体在 EDTA-CuNa₂ 溶液中的腐蚀过程, 本文用扫描电镜观察镁合金基体在 0.07 mol/L EDTA-CuNa₂ 溶液和 0.07 mol/L EDTA-MgNa₂ 溶液中电化学后试样的表面形貌, 用 EDS 分析电化学后试样的表面成分。其结果见图 6。

从图 6 可以看出, 镁合金基体在 EDTA-CuNa₂ 和 EDTA-MgNa₂ 溶液中电化学过程中表面均生成一层薄薄的氧化膜, 但结合力不是很好。镁合金基体在 EDTA-CuNa₂ 溶液中生成的红褐色氧化膜覆盖整个基体表面, Cu 和 Cu₂O 都是红色, 表明 Cu²⁺ 被还原成 Cu 单质或 Cu⁺。从图 6a 的 EDS 能谱分析也可以看出, 表面所有元素中 Cu 元素含量最高, 这是由于基体表面被含铜的物质覆盖, 所以 Mg 元素含量不高。而图 6b 中 Mg 元素含量最高, Cu 元素含量为零。这是由于溶液中不含 Cu 离子, 镁合金基体上覆盖的氧化膜是 EDTA 离子对镁的腐蚀, 所以基体表面含有 C、O 元素, 又因为生成的氧化膜很薄, 所以测得 Mg 含量很高。

结合图 5a、图 6 和表 3 可知, 随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 自腐蚀电位向正方向移动是由于镁合金中的 Mg 与溶液中的 Cu 离子发生了氧化还原反应, 在镁合金表面析出铜, 铜的腐蚀电位比镁高很多, 导致腐蚀电位正移。随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 腐蚀电流密度逐渐增大, 说明镁合金的耐蚀性越来越差。

在 EDTA-CuNa₂ 溶液中影响镁合金耐蚀性的有 EDTA 离子和铜离子, EDTA 离子与镁离子络合, 使镁合金发生腐蚀, 随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 溶液中的 EDTA 离子和铜离子浓度也增加, 大量镁合金与 EDTA 离子结合, 导致镁合金的耐蚀性大幅度下降。铜离子一方面与镁发生氧化还原反应, 腐蚀镁合金; 另一方面镁合金表面析出的铜覆盖在镁合金表面, 并对镁合金起到一定的保护作用。随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 在镁合金表面析出更多的铜, 不仅保护了镁合金, 而且使镁合金表面的腐蚀电位正移更大, 降低了腐蚀倾向。但更多的铜离子参与微电池反应, 导致更多的镁原子失去电子, 耐蚀性下降。具体反应如下:



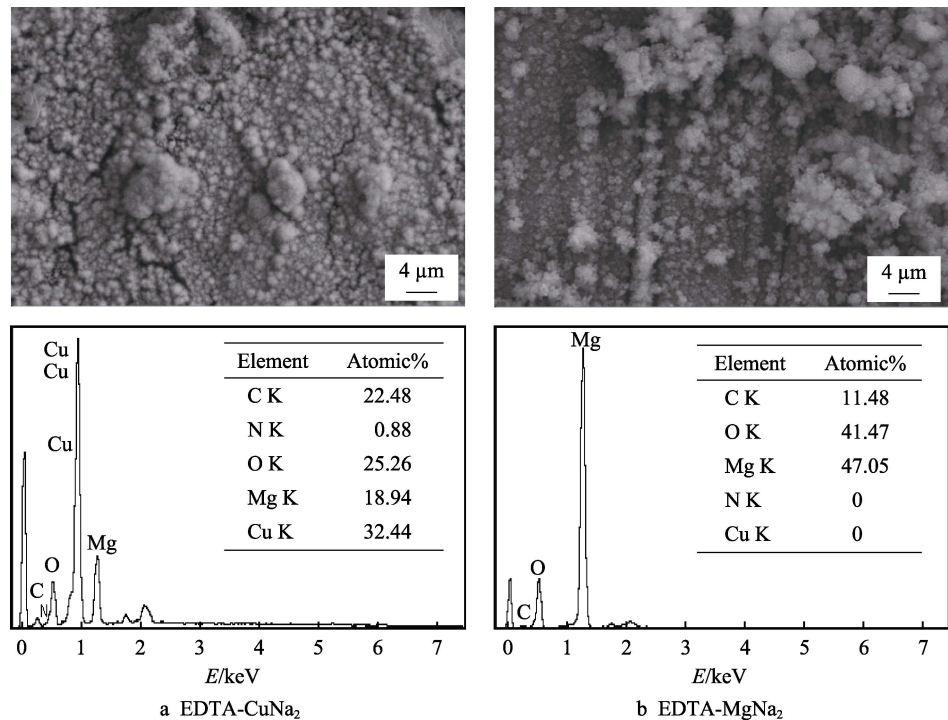


图 6 镁合金基体在 EDTA-CuNa₂ 和 EDTA-MgNa₂ 溶液中的电化学后的微观形貌和 EDS 能谱
Fig.6 Microtopography and EDS spectra of substrate after electrochemistry experiment in EDTA-CuNa₂ and EDTA-MgNa₂

随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增大, 溶液中 EDTA 离子的浓度增大, 使镁合金的腐蚀加剧, 同时溶液中的铜离子浓度也更高。这些铜离子一方面不断地被还原, 使镁合金被氧化, 导致镁合金基体不断被腐蚀, 而还原析出的铜覆盖在镁合金基体表面, 有效地阻止了 EDTA 离子与镁合金基体接触, 对镁合金起到一定的保护作用; 另一方面, 由于铜的腐蚀电位比镁的腐蚀电位正很多, 降低了镁合金的腐蚀倾向。而镁合金在 EDTA-MgNa₂ 溶液中只有 EDTA 离子对它进行腐蚀。镁合金在 EDTA-CuNa₂ 溶液中的腐蚀性能受上述诸多因素的影响, 所以当 EDTA-CuNa₂ 浓度增加到 0.07 mol/L 时, 腐蚀电流密度虽然增大到 1.33×10^{-4} A/cm², 但与 0.07 mol/L EDTA-MgNa₂ 溶液中的腐蚀电流密度 4.45×10^{-3} A/cm² 相比, 还是小了 1 个数量级, 说明铜离子虽然会导致镁合金腐蚀, 但析出的铜还是对镁合金起到一定程度的保护作用, 使镁合金在 EDTA-CuNa₂ 溶液中的耐蚀性比同浓度的 EDTA-MgNa₂ 溶液中的耐蚀性提高了 1 个数量级。

2.5 镁合金基体在含 3 种介质中的 EIS

图 7a 和 7b 分别为镁合金在含 3 种介质中电化学阻抗谱中的 Nyquist 图和 Bode 图。由图 7a 的 Nyquist 图可以看出, 随着 EDTA-CuNa₂ 浓度从 0.01 mol/L 增加到 0.05 mol/L, 化学阻抗谱高频容抗弧半径明显减小, 表明耐蚀性下降, 与图 5a 的 Tafel 极化曲线得到的结论一致。随着 EDTA-MgNa₂ 浓度从 0.01 mol/L 增加到 0.05 mol/L, 化学阻抗谱高频容抗弧半径减小, 表明耐蚀性下降, 与图 5b 的 Tafel 极化曲线得到的结

论一致。从图 7b 中可以看出, EDTA-CuNa₂ 浓度为 0.01 mol/L 和 0.05 mol/L 时, 它们的相位角分别为 14°

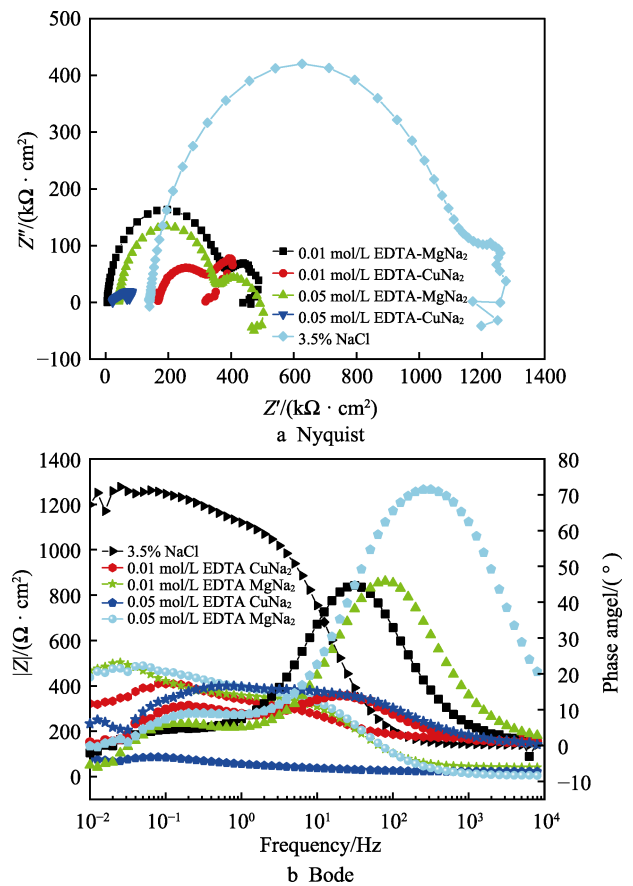


图 7 镁合金基体在 3 种介质中的 EIS
Fig.7 EIS curves of substrate in different solutions

和 16.7° ，最大模值分别为 $393 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $79.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ； 0.01 mol/L 和 0.05 mol/L EDTA-MgNa₂ 的相位角分别为 44.7° 和 45.9° ，最大模值分别为 $626 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $194 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ； $3.5\% \text{ NaCl}$ 的相位角为 72° ，最大模值为 $478 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。EDTA-CuNa₂ 无论是相位角还是最大模值都比同浓度的 EDTA-MgNa₂ 小。说明该浓度范围内镁合金基体在 EDTA-CuNa₂ 溶液中的耐蚀性比在 EDTA-MgNa₂ 和 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中的耐蚀性要差，而且随 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加，耐蚀性越来越差。

应用 ZsimpWin3.30d 软件，对镁合金放入不同腐蚀介质中的 EIS 图谱进行拟合，拟合的等效电路图见图 8。图中的 R_s 为溶液电阻， R_{ct} 为电荷转移电阻， C_{dl} 为双电层电容， C_{PE1} 是腐蚀产物/电解液界面电容， R_1 为腐蚀产物电阻， L 为镁合金被腐蚀破坏产生的感抗， T 是固体电解质阻挡层的扩散阻抗， C_{sf} 和 R_{sf} 是在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 中，镁合金基体被腐蚀形成一层含氯盐的膜层的电容和电阻。拟合结果见表 5。

从图 8a 和 8c 可以看出，镁合金在低浓度的 EDTA-CuNa₂ 溶液中的等效电路与镁合金在 EDTA-MgNa₂

溶液中的等效电路差不多，说明在低浓度时的腐蚀主要为 EDTA 离子对镁合金的腐蚀。由于低浓度时被还原的铜有限，与铜发生氧化还原反应的镁也有限，此时，铜对镁合金基体的腐蚀和保护作用均不明显，所以低浓度时 EDTA 离子对镁合金的腐蚀占主导地位。图 8a 和 8b 分别为镁合金在不同浓度 EDTA-CuNa₂ 溶液中的等效电路，可以看出，随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加，腐蚀情况发生变化，EDTA 离子浓度的增加加剧对镁合金的腐蚀，且铜离子浓度增加，更多的铜离子被镁还原，使镁合金的耐蚀性下降；反过来更多的还原铜覆盖在镁合金表面，对镁合金进行保护，使镁合金基体表面的腐蚀电位正移，降低镁合金的腐蚀倾向。因此，等效电路中出现了固体电解质等效元件 T ，这是因为在工作电极表面（即镁合金表面）有铜单质覆盖，阻挡了溶液中的 EDTA 离子扩散流入，扩散过程只能在该层进行，即该扩散过程为阻挡层扩散，固体电解质等效元件 T 的表达式为^[27]：

$$T = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-\frac{1}{2}} \cot \left[B(j\omega)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5)$$

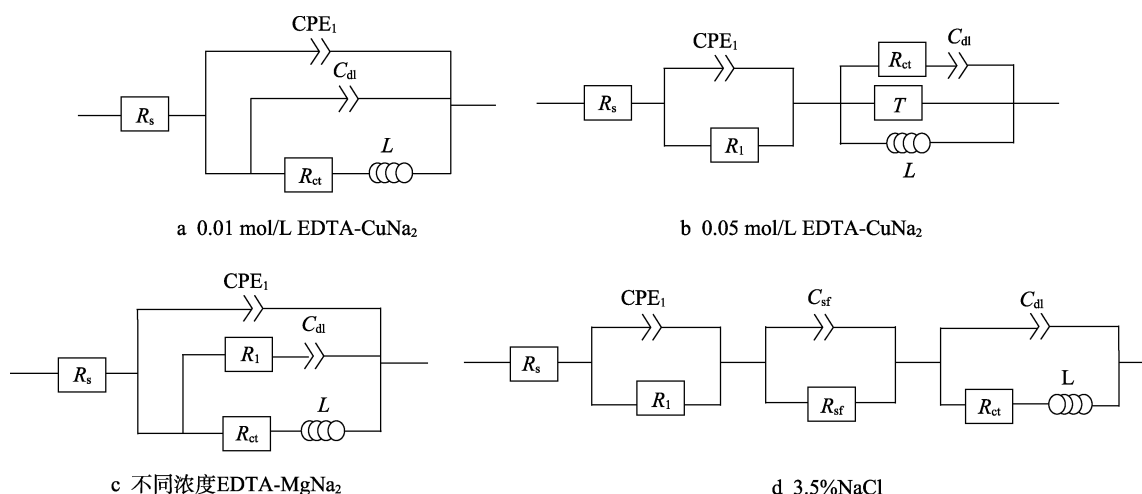


图 8 镁合金基体在 3 种介质中的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuits for the substrate in different solutions: (a) 0.01 mol/L EDTA-CuNa₂; (b) 0.05 mol/L EDTA-CuNa₂; (c) different EDTA-MgNa₂ concentrations; (d) $3.5\% \text{ NaCl}$

表 5 镁合金在 3 种介质中的 EIS 拟合结果

Tab.5 Fitting results of EIS spectra for the substrate in different solutions

Different solutions	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE1/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{dl}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$T/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-2})$	$B/(\text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{sf}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{sf}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	n	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^{-2})$
0.01 mol/L EDTA-CuNa ₂	172.90	7.67×10^{-5}	0.15			189.10						6930
0.01 mol/L EDTA-MgNa ₂	141.30	1.18×10^{-5}	7.36×10^{-5}	0.57	1133	212.20						10.61
0.05 mol/L EDTA-CuNa ₂	21.54	9.83×10^{-2}	0.14		75.30	65.56	6.22×10^{-3}	4043				226.20
0.05 mol/L EDTA-MgNa ₂	42.04	1.77×10^{-5}	4.73×10^{-3}	0.33	451.20	236.10						5785
$3.5\% \text{ NaCl}$	4.63	2.72×10^{-5}	1.14×10^{-2}	0.50	139.60	134.90			6.26×10^{-5}	0.90	223.10	450

3 结论

1) 镁合金在不同浓度的 EDTA-CuNa₂ 溶液中形成的氧化膜为典型的微观多孔结构, 随着 EDTA-CuNa₂ 浓度的增加, 氧化膜中铜元素含量缓慢增加。加入 EDTA-CuNa₂ 后, 氧化膜的厚度减小。

2) 镁合金在 EDTA-CuNa₂ 中的耐蚀性随着浓度的增加而降低。EDTA 离子是一种腐蚀性介质, Cu 与 Mg 发生电偶腐蚀, 一方面腐蚀镁合金基体, 另一方面, 析出的 Cu 覆盖在镁合金基体表面并对镁合金起着保护作用, 同时由于析出的铜促使镁合金的腐蚀电位正移, 降低了镁合金的腐蚀倾向。0.01 mol/L EDTA⁻的腐蚀性比 3.5% NaCl 略强。

参考文献:

- [1] ZHAO S, WANG H, ZHANG Y, et al. Copper-doped borosilicate bioactive glass scaffolds with improved angiogenic and osteogenic capacity for repairing osseous defects[J]. *Acta biomaterialia*, 2014, 12: 102.
- [2] ROSENBAUM J, VERSACE D L, ABBAD-ANDALLO-USI S, et al. Antibacterial properties of nanostructured Cu-TiO₂ surfaces for dental implants[J]. *Biomater*, 2017, 45: 324.
- [3] SANPO N, ANG S M, CHEANG P, et al. Antibacterial property of cold sprayed chitosan-Cu/Al coating[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2009, 18(4): 600-608.
- [4] ZENG Rong-chang, CUI Lan-yue, JIANG Ke, et al. In vitro corrosion and cytocompatibility of a microarc oxidation coating and poly(L-lactic acid) composite coating on Mg-1Li-1Ca alloy for orthopedic implants[J]. *ASC appl mater interfaces*, 2016, 8: 10014-10028.
- [5] CHANG Li-min, TIAN Li-feng, LIU Wei, et al. Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment[J]. *Corrosion science*, 2013, 72: 118-124.
- [6] YU Chi, CUI Lan-yue, ZHOU Yong-feng, et al. Self-degradation of micro-arc oxidation/chitosan composite coating on Mg-4Li-1Ca alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2018, 344: 1-11.
- [7] 张淑芳, 乔丽萍, 常文慧, 等. 工艺因素对磷酸氧化膜耐蚀性及钙磷含量的影响[J]. *表面技术*, 2016, 45(12): 50-55.
ZHANG Shu-fang, QIAO Li-ping, CHANG Wen-hui, et al. Effects of process factors on the corrosion resistance, calcium and phosphorus content in phosphate film formed on AZ91 magnesium alloy[J]. *Surface technology*, 2016, 45(12): 50-55.
- [8] 丁自友, 崔蓝月, 曾荣昌. 镁合金表面自愈合涂层进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(3): 1-9.
DING Zi-you, CUI Lan-yue, ZENG Rong-chang. Recent development of self-healing coating on magnesium alloys: A review[J]. *Surface technology*, 2019, 48(3): 1-9.
- [9] 崔蓝月, 吴思思, 徐丽粉, 等. 镁合金表面层层组装 PSS/PAH 膜诱导钙磷涂层[J]. *表面技术*, 2017, 46(3): 34-39.
CUI Lan-yue, WU Si-si, XU Li-fen, et al. Induction effect of layer-by-layer assembled PAH/PSS multilayers to construct Ca-P coating on magnesium alloy[J]. *Surface technology*, 2017, 46(3): 34-39.
- [10] 刘汉鹏, 崔蓝月, 韩壮壮, 等. Mg-Li-Ca 表面气相扩散法制备氢氧化镁/硬脂酸复合涂层的耐蚀性能[J]. *航空材料学报*, 2019, 39(1): 26-37.
LIU Han-peng, CUI Lan-yue, HAN Zhuang-zhuang, et al. Corrosion resistance of a magnesium hydroxide/stearic acid composite coating fabricated by vapor diffusion method on Mg-Li-Ca alloy[J]. *Journal of aeronautical materials*, 2019, 39(1): 26-37.
- [11] 曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 医用镁合金: 成分、组织及腐蚀[J]. *金属学报*, 2018, 54(9): 1215-1235.
ZENG Rong-chang, CUI Lan-yue, KE Wei. Biomedical magnesium alloys: Composition, microstructure and corrosion[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2018, 54(9): 1215-1235.
- [12] LI Chang-yang, FAN Xiao-li, ZENG Rong-chang, et al. Corrosion resistance of in-situ growth of nano-sized Mg(OH)₂ on micro-arc oxidized magnesium alloy AZ31 influence of EDTA[J]. *Journal of materials science & technology*, 2019, 35: 1088-1098.
- [13] LIU Ping, WANG Jia-min, YU Xiao-tong, et al. Corrosion resistance of bioinspired DNA-induced Ca-P coating on biodegradable magnesium alloy[J]. *Journal of magnesium and alloys*, 2019, 7: 144-154.
- [14] SHI Ping, NIU Bo, E Shan-shan, et al. Preparation and characterization of PLA coating and PLA/MAO composite coatings on AZ31 magnesium alloy for improvement of corrosion resistance[J]. *Surface & coatings technology*, 2015, 262: 26-32.
- [15] CUI Lan-yue, ZENG Rong-chang, GUAN Shao-kang, et al. Degradation mechanism of micro-arc oxidation coatings on biodegradable Mg-Ca alloys: The influence of porosity[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 695: 2464-2476.
- [16] WANG Wei, JIA Gao-zhi, WANG Qing, et al. The in vitro and in vivo biological effects and osteogenic activity of novel biodegradable porous Mg alloy scaffolds[J]. *Materials and design*, 2020, 189: 1-10.
- [17] SUN Shao-heng, YIN Fei, LIU Yi-fei, et al. Deformation-induced dissolution of copper precipitation in 1.5wt%Cu-bearing antibacterial Fe-17wt%Cr alloy during plastic deformation process[J]. *Materials and design*, 2018, 157: 469-477.
- [18] RADOVANOVIC Z, JOKI B, VELJOVI D, et al. Antimicrobial activity and biocompatibility of Ag⁺ and Cu²⁺ doped biphasic hydroxyapatite/ α -tricalcium phosphate obtained from hydrothermally synthesized Ag⁺ and Cu²⁺ doped hydroxyapatite[J]. *Applied surface science*, 2014, 124: 1-7.

(下转第 73 页)