DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2025.4260

第二相对 Mg–4Zn–*x*Ca 可控降解速率影响的研究

马　莹[1]，吕振林[2]，张忠明[2]，曲绍扬[1]

(1. 西安航空学院 材料工程学院，陕西 西安 710077；2. 西安理工大学 材料科学与工程学院，陕西 西安 710048)

摘　要：Mg-Zn-Ca 作为骨植入生物合金近年来受到广泛关注。通过差热分析(DTA)、X 射线衍射(XRD)和配备能量色散谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)对铸态 Mg-4Zn-*x*Ca (*x*=1、2、3，质量分数，%)合金的微观组织、成分和相组成进行了精确表征。通过析氢实验测试了合金的宏观腐蚀速率，并利用动态腐蚀观察技术确定了合金中各相的腐蚀顺序；探讨了不同 Ca 含量对合金相变化、相存在形式以及腐蚀机理的影响，确定了相组成、相腐蚀顺序与合金腐蚀速率之间的内在联系。研究结果显示合金微观腐蚀顺序为 Mg_2Ca 相>α-Mg 基体>$Ca_2Mg_6Zn_3$ 相。当晶界仅存在 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相时，α-Mg 基体的腐蚀在到达晶界后会被 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相阻挡。然而，当 Mg_2Ca 相与 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相在晶界交替分布时，Mg_2Ca 相的优先腐蚀破坏了晶界第二相的网状结构，从而无法有效阻止 α-Mg 基体的腐蚀扩展，在宏观上表现为腐蚀速率更高。因此，Mg-4Zn-*x*Ca 合金的微观第二相构成及其在晶界的分布形式是决定 Mg-Zn-Ca 合金宏观腐蚀速率差异的关键因素。

关键词：生物镁合金；动态腐蚀；相腐蚀顺序；腐蚀速率

中图分类号：TG146.22　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2025)03-0264-07

Probing the Impact of the Second Phase on the Rate of Controlled Degradation of Mg–4Zn–*x*Ca

MA Ying[1], LYU Zhenlin[2], ZHANG Zhongming[2], QU Shaoyang[1]

(1. School of Materials Engineering, Xihang University, Xi'an 710077, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: In recent years, considerable attention has focused on the use of Mg-Zn-Ca as a bioalloy for bone implantation. The microstructures, compositions and phases of the as-cast Mg-4Zn-*x*Ca (*x*=1, 2, 3, wt.%) alloys were characterized with high precision via differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with an energy dispersive spectrometer (EDS). The macroscopic corrosion rates of the three alloys were measured via hydrogen precipitation experiments, and the corrosion order of the phases in the alloys was determined via dynamic corrosion observation techniques. The intrinsic connections among the phase composition, phase corrosion order and corrosion rate of the alloys were further analysed, and the effects of different Ca contents on the phase changes, phase forms and corrosion mechanisms of the alloys were explored via energy spectrum analysis. The results demonstrate that the microscopic corrosion order of the alloy is Mg_2Ca phase > α-Mg matrix > $Ca_2Mg_6Zn_3$ phase. In the presence of the $Ca_2Mg_6Zn_3$ phase at the grain boundaries, corrosion of the α-Mg matrix is effectively blocked by the $Ca_2Mg_6Zn_3$ phase. However, when the Mg_2Ca phase and the $Ca_2Mg_6Zn_3$ phase are distributed alternately at the grain boundaries, the preferential corrosion of the Mg_2Ca phase destroys the reticulation structure of the second phase at the grain boundaries, thereby preventing the corrosion extension of the α-Mg matrix. Consequently, from a macroscopic perspective, the corrosion rate of the alloy containing the Mg_2Ca phase is higher. The microscopic composition of the second phase and its distribution at the grain boundaries are therefore identified as the key factors determining the differences in the macroscopic corrosion rates of the Mg-Zn-Ca alloys.

Key words: biomagnesium alloys; dynamic corrosion; phase corrosion sequence; corrosion rate

收稿日期：2024-12-22

作者简介：马　莹，1974 年生，博士，副教授. 研究方向为凝固理论. Email: rainmy905@163.com

通信作者：吕振林，1963 年生，博士，教授. 研究方向为粉末冶金和材料摩擦学. Email: lvzl2002@xaut.edu.cn

引用格式：马莹，吕振林，张忠明，曲绍扬. 第二相对 Mg-4Zn-*x*Ca 可控降解速率影响的研究[J]. 铸造技术，2025，46(3)：264-270.

MA Y, LYU Z L, ZHANG Z M, QU S Y. Probing the impact of the second phase on the rate of controlled degradation of Mg-4Zn-*x*Ca[J]. Foundry Technology, 2025, 46(3): 264-270.

中国知网　https://www.cnki.net

20 世纪初,科学家们开始研究金属作为生物植入材料的潜力,主要集中在不锈钢、钛合金等传统材料上。20 世纪末到 21 世纪初,随着对生物相容性和生物可降解性需求的增加,研究者开始探索新型生物可降解材料,包括聚乳酸、聚己内酯等聚合物,以及新型可降解金属生物材料(biodegradable metal, BM)[1]。镁合金的密度力学性能和接近人体骨骼,可以更好地匹配骨组织的力学性能,减少应力遮挡效应。能够自发降解使镁合金具备生物相容性,成为理想的生物可降解植入材料,近些年受到国内外学者关注并开展大量研究,取得了一定的成效。

目前研究较多的生物镁合金有 Mg-Li、Mg-Sr、Mg-RE、Mg-Zn-Mn 和 Mg-Zn-Ca 合金等。其中 Mn 的加入会影响降解速率,但同时也可能增加合金的脆性;RE、Li 和 Sr 虽然对骨生长有积极作用,但它们在人体内的生物相容性和长期影响还需要进一步研究[1-2]。相比于其他镁合金,由于 Zn、Ca 的价格通常低于 RE 和 Li 元素,Mg-Zn-Ca 合金的生产成本相对较低;不同于 Li 元素提高 Mg 合金塑性,牺牲一定的强度[3],Mg-Zn-Ca 合金可以通过调整 Zn 和 Ca 的比例,在提高强度的同时保持良好的延展性,这对于骨科植入物来说非常重要;Mg-Zn-Ca 合金中的 Mg 和 Zn 离子对骨细胞的增殖和分化具有促进作用,有助于加速骨愈合过程。Zn是核酸合成酶的成分,Ca 是人体骨骼的主要成分,可促进骨细胞的增殖和分化[4],还可以细化晶粒提高合金的硬度,且高熔点的金属间化合物 Mg_2Ca 相可改善合金的抗氧化性能[5]。很多学者在研究过程中对Mg-Zn-Ca 合金的性能给予了高度的肯定[6-10]。Hagihara 等[11]系统评价了 Mg-Zn-Ca 合金作为硬组织植入物的优势。王柏文[12]研究了不同成分的 Mg-Zn-Ca 医用合金的力学性能、降解性能和细胞毒性测试,结果表明 Zn、Ca 的添加提高了镁合金的腐蚀电位和体外降解速率。朱冠红[13]则通过热轧和热挤压等方式解决了因 Mg_2Ca 相含量的增加而导致的腐蚀速率提升问题。此外,Guan 等[14]还探索了 Mg-Zn-Ca 合金作为可降解心血管支架的潜力。在确定生物医用镁合金支架材料具备抑菌性能的基础上,Wang 等[15]还讨论了镁合金缝合钉及其降解产物的抑菌机制。结果表明镁合金已经可以用于开发抗菌医疗设备和可降解缝合线,随着伤口的愈合,缝合线逐渐降解,减少了拆线的痛苦和风险。

Mg-Zn-Ca 合金优势显而易见,但面对降解速率小于 0.5 mm/year 以满足生物医学应用的要求,仍然是一个挑战[16]。骨折愈合过程通常分为 3 个阶段:炎症期、修复期和重建期。炎症期通常发生在骨折后的首周,随后的 3~6 个月为修复期,而重建期则标志着愈合过程的最终阶段[17-18]。因此,作为骨植入生物合金,镁合金在修复期必须展现出较低的腐蚀速率,以维持足够的力学强度,从而固定骨折部位并提供必要的支撑功能。随着修复期的结束,植入物的降解速率应逐渐增加,力学性能相应下降这一变化促使骨组织逐步承担载荷,有效避免了应力遮挡现象的发生。在重建期完成后,植入物应实现完全降解,以促进骨组织的完全愈合和功能的恢复。因此生物镁合金设计中应有精确可控的降解速度与骨愈合时间相匹配。精确调控其合理的降解速率,以确保其与骨骼愈合过程相匹配,是实现 Mg-Zn-Ca 合金临床应用的前提。

研究者通过表面改性控制镁合金降解速率已有成效,如通过微弧氧化、阳极氧化、溶胶–凝胶法、电化学沉积等技术在镁合金表面形成保护层,在保证生物相容性的前提下,降低合金的降解速率,完成骨折修复期的要求[19-20]。上海交通大学通过化学转化法在医用镁合金 Mg-Nd-Zn-Zr(JDBM)表面成功制备了一层钙磷涂层(DCPD),以提高其耐腐蚀性和生物相容性。这种涂层不仅增强了 JDBM 合金的结合力和超亲水性,还显著降低其在 Hank's 溶液中的腐蚀速率,腐蚀速率由 0.54 mm/year 降低到 0.39 mm/year,耐腐蚀性提高了约 30%,特别是浸泡初期的腐蚀速率大大降低。这种涂层的厚度为15~20 μm,并且可以通过改变处理时间来进一步调控涂层厚度,该研究可以很好地解决植入体 3~6 个月的服役期问题[21-22]。

此外,Mg-Zn-Ca 合金的降解速率可以通过成分变化和合金化来调节。Bazhenov 等[23]研究发现热挤压温度为 300 ℃的 Mg-Zn-Ca-Mn 合金具有 278 MPa 的极限抗拉强度、229 MPa 的屈服强度、10%的断裂延伸率和 0.3 mm/year 的腐蚀速率,适合作为骨科植入物。Chen 等[24]添加 Ag 元素后发现Mg-0.8Ca-5Zn-1.5Ag 体外降解速率最低,镁合金的抗菌能力也有所增加。Pulido-Gonzalez 等[25]研究发现固溶和时效处理后的腐蚀速率 Mg-1Zn-1Ca 均低于Mg-3Zn-0.4Ca。通过成分合金成分进行腐蚀速率的调节方式,目前的研究还相对比较欠缺,特别是对于不同 Ca 含量引发 Mg-Zn-Ca 合金的组织与腐蚀性能之间变化机理研究较少。因此,本文拟通过系统研究不同 Ca 含量的 Mg-4Zn-xCa(x=1、2、3,质量分数,%,下同)合金的凝固行为、显微组织和相组成,以及合金的动态腐蚀机制,建立合金成分–微观组织–腐蚀性能之间的关系,从而为生物 Mg-Zn-Ca 系合金的成分设计和

中国知网　https://www.cnki.net

腐蚀性能优化提供理论基础和参考。

1 材料材料与方法

实验原材料为高纯 Mg(99.99%)、Zn(99.99%)及中间合金 Mg-30Ca，采用真空电阻炉熔炼，升温至 750 ℃后保温 20 min，随后冷却至 710 ℃时浇铸到金属模具中凝固获得棒状铸锭。采用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜进行显微组织表征及能谱分析；使用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪分析合金的相组成；利用差热分析仪(DTA)考查合金熔体在降温过程中的相变行为。动态腐蚀试验在 37 ℃恒温水浴锅内进行，腐蚀介质为 SBF 模拟体液，配比如表 1 所示，在试样上标记特定区域，分别在腐蚀时间为 0、10和 20 s 后快速取出，清洗后进行扫描电镜观察。电化学腐蚀试验在 CS350 型电化学测试系统上进行，采用动电位扫描法测试试样的极化曲线，扫描速度为 0.5 mV/s，交流阻抗测试所加正弦波幅值为 10 mV。

表1 SBF人体模拟体液试剂配比(1 L)
Tab.1 Reagent composition of the SBF solution (1 L)

Order	Reagent	Purity specifications	Amount
1	NaCl	99.5 wt.%	8.035 g
2	$NaHCO_3$	99.0 wt.%	0.355 g
3	KCl	99.5 wt.%	0.225 g
4	$K_2HPO_4·3H_2O$	99.0 wt.%	0.231 g
5	$MgCl_2·6H_2O$	98.0 wt.%	0.311 g
6	HCl	1 mol/L	39 mL
7	$CaCl_2$	96.0 wt.%	0.292 g
8	Na_2SO_4	99.5 wt.%	0.072 g
9	Tris	99.0 wt.%	6.118 g

2 实验结果及讨论

2.1 显微组织与相组成

图 1a~c 为铸态 Mg-4Zn-*x*Ca 合金低倍 SEM 照片。从图中可以看出，3 种不同 Ca 含量的合金具有相似的显微组织，即均由灰(黑)色基体和亮白色网状晶界相组成。随着 Ca 含量从 1%提高到 3%，网状晶界相越来越连续，晶粒尺寸明显细化的同时晶界宽度明显增加。其原因是由于 Ca 元素在 Mg 基体中扩散系数低，主要在晶界处富集，同时限制了晶粒的生长[12]；图 1d 所示 XRD 分析结果表明当 Ca 含量为 1%时，合金中仅存在 α-Mg 相和 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相，其中 α-Mg 相对应的衍射峰远高于 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相；Ca 含量为 2%和 3%时，XRD 谱图中除了 α-Mg 和$Ca_2Mg_6Zn_3$ 相对应的衍射峰外，在 28.8°、31.2°和 34.5°等处出现了逐渐变强的衍射峰，对应于Mg_2Ca 相，但在图 1b 和 c 所示 SEM 照片中并未观察到 3 种相形貌与 XRD 结果对应。

2.2 晶界相的确定

图 2 为 Mg-4Zn-*x*Ca 合金晶界的高倍组织形貌观察和成分分析结果。晶界多处宽度较大的区域可见典型的层片状共晶结构，如图 2a 和 b 所示。当 Ca 含量为 1%时，显微组织中的灰(黑)色基体相主要为α-Mg 相，亮白色网状区域 Ca 与 Zn 的原子比均接近 2:3，结合 XRD 可认定晶界网状亮白色相为 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相；当 Ca 含量为 2%时，晶界相不再是层

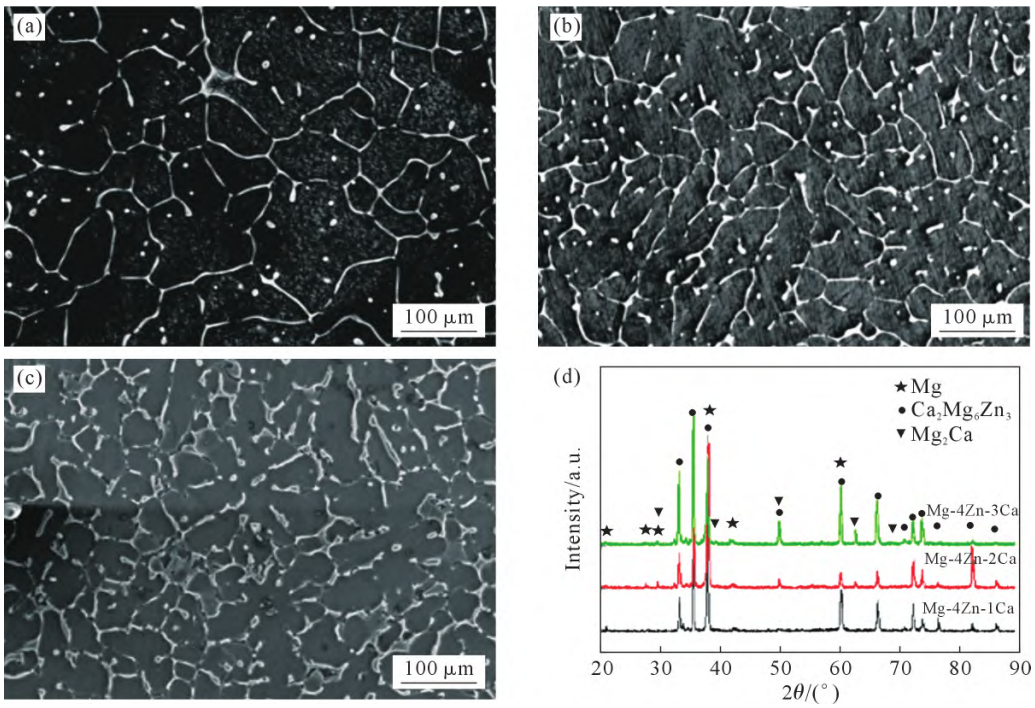
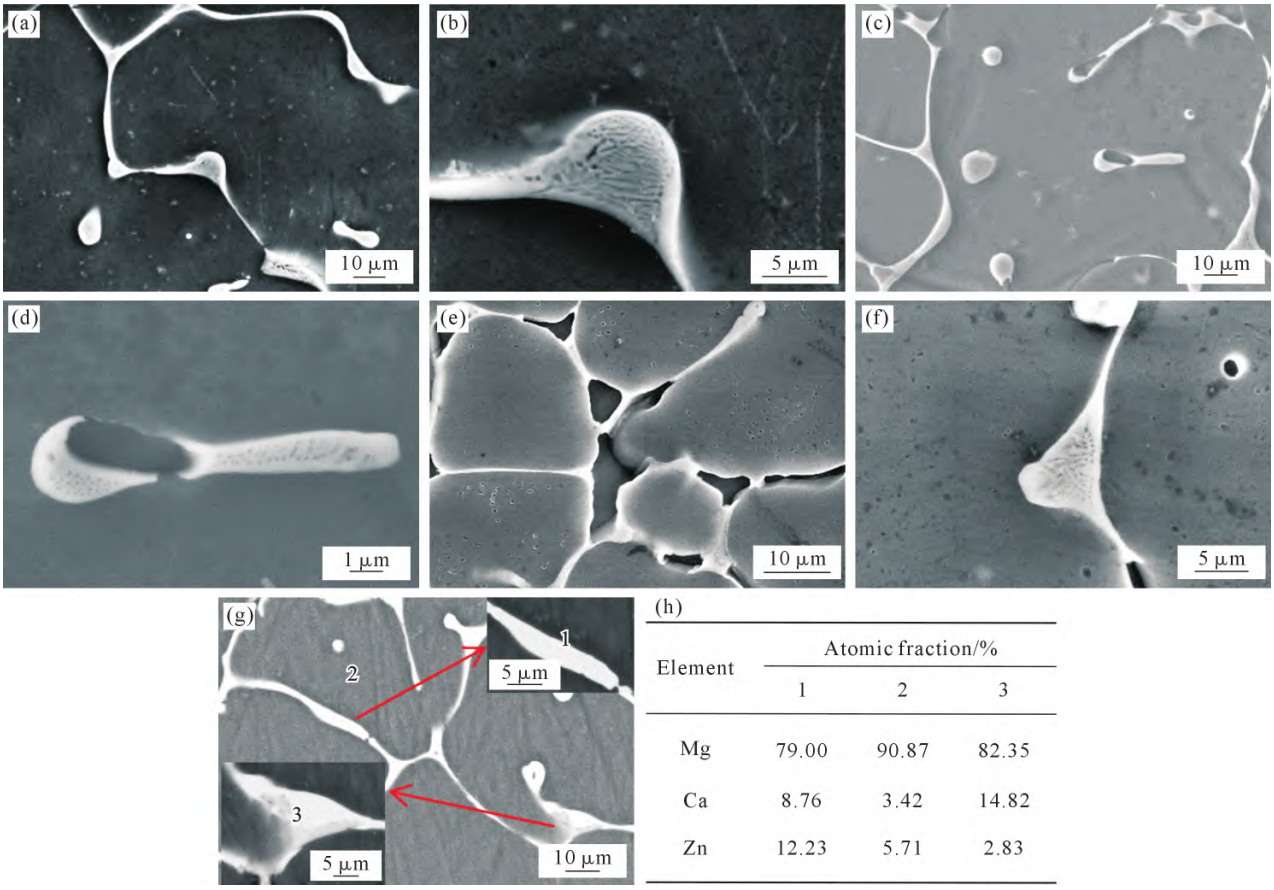


图 1 Mg-4Zn-*x*Ca 合金微观组织和物相分析：(a) *x*=1；(b) *x*=2；(c) *x*=3；(d) XRD 谱
Fig.1 Microstructures and phase analysis of Mg-4Zn-*x*Ca alloys: (a) *x*=1; (b) *x*=2; (c) *x*=3; (d) XRD patterns

中国知网 https://www.cnki.net



(h)

Element	Atomic fraction/%		
	1	2	3
Mg	79.00	90.87	82.35
Ca	8.76	3.42	14.82
Zn	12.23	5.71	2.83

图 2　Mg-4Zn-*x*Ca 合金显微组织和能谱测试结果：(a, b) *x*=1；(c, d) *x*=2；(e, f) *x*=3；(g) 能谱测试区域及具体位置；(h) 能谱分析

Fig.2　Microstructures and EDS results of the Mg-4Zn-*x*Ca alloys: (a, b) *x*=1; (c, d) *x*=2; (e, f) *x*=3; (g) marked area and points of EDS analysis; (h) EDS results of the alloys

片状，而呈网状结构，同时明显观察到网状晶界相出现少量缺损；Ca 含量为 3%的合金晶界上黑色缺损更为明显，从黑色区域边缘仍有少量亮白色相可知，缺失仍位于晶界。

由于腐蚀后的金相试样照片观察不到 XRD 结果中 3 种相的存在，因此对抛光后的 Mg-4Zn-3Ca 合金样品直接进行成分的定性和定量分析。图 2g 为 Mg-4Zn-3Ca 合金背散射电子照片和能谱分析区域，图 2h 为能谱分析结果。

由图 2g 可以看出，晶界相由灰色和亮白色的两相交替组成，晶界保持连续，亮白色相(点 1)的能谱结果中 Ca 与 Zn 的原子比约为 2:3，即 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相；晶界处灰色相(点 3)的能谱结果显示 Ca 元素含量剧增，Ca 与 Zn 的原子比远远大于 2:3，而 Zn 含量很低，结合 XRD 分析可以确定晶界上灰色相为 Mg_2Ca 相。表明 Mg_2Ca 相的呈现与金相制样过程是否使用金相腐蚀剂有关。

由以上分析可知，Mg-4Zn-1Ca 合金由 α-Mg 基体和晶界的层片状 α-Mg+$Ca_2Mg_6Zn_3$ 共晶结构组成；Mg-4Zn-2Ca 和 Mg-4Zn-3Ca 也由 α-Mg 基体和网状晶界相 Mg_2Ca+$Ca_2Mg_6Zn_3$ 组成。当晶界相宽度较小时，共晶结构呈现离异共晶的层片状特征，而当晶界宽度较大时，则呈现典型的网状共晶相特征。

2.3　合金凝固行为

图 3 为 3 种合金的 DSC 降温曲线，合金的冷却行为显示 α-Mg 的冷却峰为 620 ℃左右，之后 Mg-4Zn-1Ca 曲线中相变峰不明显，Mg-4Zn-2Ca 及 Mg-4Zn-3Ca 合金的 DSC 曲线则可以明显看到在 470 和 400 ℃附近有明显的相变峰，说明发生了不同的相变反应。

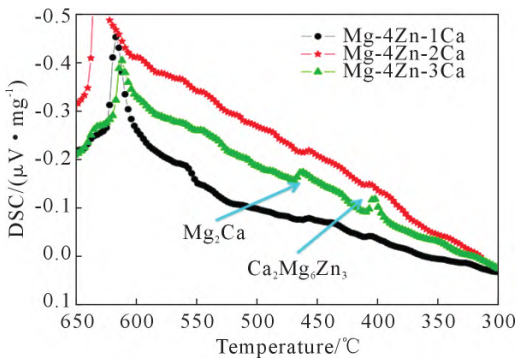


图 3　Mg-4Zn-*x*Ca 合金 DSC 曲线

Fig.3　The DSC curves of the Mg-4Zn-*x*Ca alloys

Farahany 等[26]的研究中测定 Mg_2Ca 相变温度为520 ℃、$Ca_2Mg_6Zn_3$ 相变温度为 398 ℃。结合本次 DSC 可以判断在 Mg-4Zn-2Ca 和 Mg-4Zn-3Ca 冷却

中国知网　https://www.cnki.net

行为中高温相变峰为 Mg_2Ca 相生成，低温相变峰为 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相生成。

Mg-4Zn-2Ca 及 Mg-4Zn-3Ca 合金 Ca 含量相对较高，其Zn/Ca 原子比值大于 1.2，初生 α-Mg 在熔融金属凝固过程初期形成，α-Mg 从液/固界面处析出，枝晶间残余液相 Ca 浓度升高，随着温度进一步降低到共晶温度，发生共晶反应，Mg_2Ca 相形成并在晶界处析出。在凝固过程的最后阶段，温度达到约 400 ℃时，残余液相再次发生共晶反应生成 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 金属间相。其相变反应式为：

$$L \rightarrow \alpha Mg + L' \quad (1)$$

$$L' \rightarrow \alpha Mg + Mg_2Ca + L'' \quad (2)$$

$$L'' \rightarrow \alpha Mg + Ca_2Mg_6Zn_3 \quad (3)$$

Mg-4Zn-1Ca 合金冷却行为过程中峰虽然不明显，但根据其形貌为明显的层片状共晶组织，可以认为 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相是通过式(4~5)的方式形成：

$$L \rightarrow \alpha Mg + L' \quad (4)$$

$$L' \rightarrow \alpha Mg + Ca_2Mg_6Zn \quad (5)$$

2.4 合金中相存在形式对合金腐蚀机理影响

图 4 为 3 种合金在 SBF 溶液中的析氢曲线。析氢速度可以直观反映出镁合金宏观的腐蚀速率，析氢速度越高表明合金腐蚀速度越高，即耐蚀性越差，同时相组成与合金腐蚀速度有关。结果表明Mg-4Zn-1Ca 合金耐蚀性要高于另外 2 种合金，而其相组成与其他两种合金相比缺少 Mg_2Ca 相，说明不含 Mg_2Ca 相是决定合金耐蚀性的关键因素。

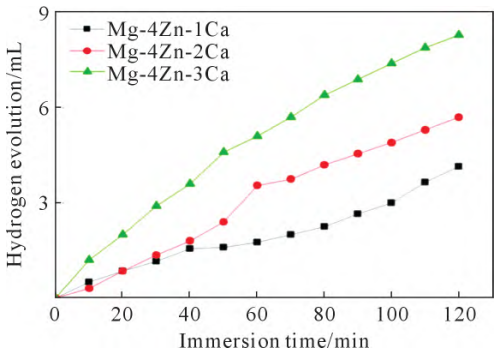


图 4 Mg-4Zn-*x*Ca 合金析氢曲线

Fig.4 The Hydrogenation curves of the Mg-4Zn-*x*Ca alloys

图 5 为采用动态腐蚀观测的方法对Mg-4Zn-3Ca 合金进行了 0、10 和 20 s 不同时间的腐蚀照片。对比图 5a 和 b，腐蚀 10 s 后可以明显观察到部分晶界相被腐蚀，亮白色共晶 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相大部分依旧保留，α-Mg 基体未见任何腐蚀坑，表明在腐蚀初期，晶界的 Mg_2Ca 相首先被腐蚀。图 5c 为腐蚀 20 s 后的合金表面，晶界灰色相明显减少，同时α-Mg 基体上呈现明显的点状腐蚀，即点蚀，但晶界亮白色共晶 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相仍然可见，表明合金Mg-4Zn-3Ca 中 3 种相的腐蚀顺序为 Mg_2Ca>α-Mg>$Ca_2Mg_6Zn_3$。

相的电位能够反应其活性，电位越低，说明相活性越高，越先腐蚀。Kulyasova 等[27]研究表明 3 种相按照电位高低排序依次为$Ca_2Mg_6Zn_3$>α-Mg> Mg_2Ca，这与实验中相的腐蚀顺序相符。同时也解释了之前金相试样在腐蚀后不容易观察到 Mg_2Ca 相的原因。

结合合金宏观腐蚀速度和相的腐蚀顺序分析，当合金中仅有 α-Mg 和 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 两相存在时(如本文中的 Mg-4Zn-1Ca 合金)，$Ca_2Mg_6Zn_3$ 相分布在晶界并呈网状结构，α-Mg 基体首先被腐蚀，基体继续扩大腐蚀范围后，晶界处不易被腐蚀的 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相会阻止基体的进一步腐蚀扩张；而当合金中除 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 之外还有 Mg_2Ca 相时(如本文中的Mg-4Zn-2Ca 及 Mg-4Zn-3Ca 合金)，Mg_2Ca 相腐蚀优先于 α-Mg 基体，在腐蚀初期起到了保护 α-Mg 基体的作用。但随着腐蚀的进一步发生，当 Mg_2Ca 相被腐蚀后，残留的 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相不能在晶界处形成连续的网状结构，无法阻挡基体腐蚀的扩张，从而在后期合金的腐蚀速率加快。故可认为第二相的组成及存在方式是 Mg-4Zn-2Ca 及 Mg-4Zn-3Ca 合金耐蚀性低于 Mg-4Zn-1Ca 合金的主要原因。

作为生物医用 Mg-Zn-Ca 系合金，在服役期间和服役完成后其腐蚀速率的需求是不一样的，本研究从合金基体相组成和存在方式角度进行分析，为合金腐蚀速率可控提供了一种方法。

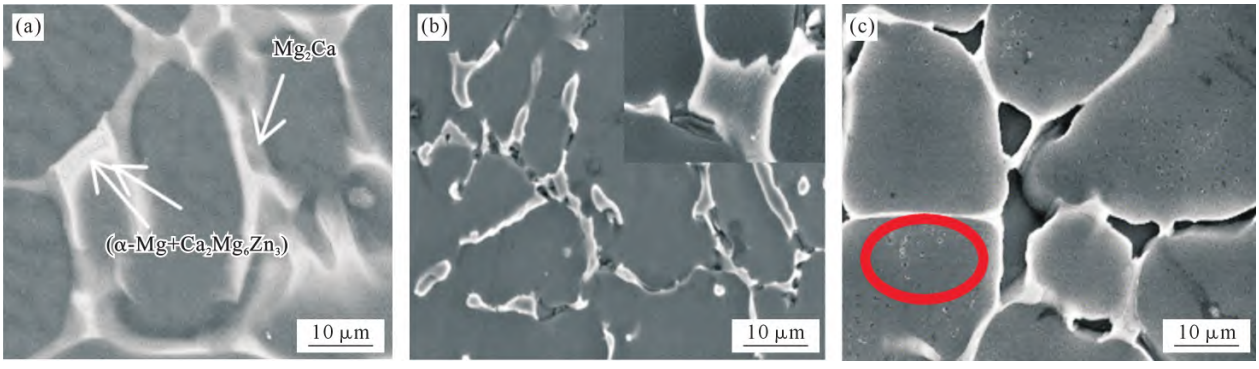


图 5 Mg-4Zn-3Ca 合金不同腐蚀时间的微观形貌：(a) 0 s; (b) 10 s; (c) 20 s

Fig.5 Microstructures of Mg-4Zn-3Ca alloys with different corrosion time: (a) 0 s; (b) 10 s; (c) 20 s

中国知网 https://www.cnki.net

3　结论

(1)作为生物合金基体，Ca 的添加量对Mg-4Zn-*x*Ca (*x*=1、2、3) 合金的微观组织和相结构有显著影响。当 Ca 含量从 1%增加到 3%时，晶粒尺寸从平均 50~200 μm 减小至 30~100 μm。Ca 含量为 1%的合金中仅包含 α-Mg 和 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 相，$Ca_2Mg_6Zn_3$ 相主要分布在晶界，形成网状结构。Ca 含量为 2%和 3%时，$Ca_2Mg_6Zn_3$ 和 Mg_2Ca 相交替分布在合金晶界上呈网状结构。

(2)动态微观腐蚀行为研究表明，Mg-4Zn-1Ca合金中首先发生腐蚀的是 α-Mg 相，腐蚀方式为点蚀。$Ca_2Mg_6Zn_3$ 共晶相在晶界呈网状结构，一定程度阻碍了 α-Mg 相的腐蚀扩展。Mg-4Zn-2Ca 和Mg-4Zn-3Ca 合金中首先发生腐蚀的是 Mg_2Ca 相，同时其腐蚀后的缺失破坏了晶界的网状结构，无法有效阻挡 α-Mg 相的腐蚀扩展。

(3)由于 Mg-4Zn-*x*Ca 合金的第二相主要分布在晶界，且不同合金的第二相组成及分布形式不同，导致了合金宏观腐蚀速率的差异。从合金微观结构角度对 Mg-Zn-Ca 合金的降解速率调控及优化和在生物医学领域的应用具有参考意义。

参考文献：

[1] XING F, LI S, YIN D D, XIE J C, ROMMENS P M, XIANG Z, LIU M, RITZ U. Recent progress in Mg-based alloys as a novel bioabsorbable biomaterials for orthopedic applications [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(6): 1428-1456.

[2] ZHANG L L, XIONG C D, DENG X M. Biogradable polyester blends for biomedical application [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 56(1): 103-112.

[3] PENG X, LIU W C, WU G H, JI H, DING W J. Plastic deformation and heat treatment of Mg-Li alloys: A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 99(10): 193-206.

[4] ZHANG H F, DING Y T, LI R M, GAO Y B. Enhanced strength-ductility synergy and activation of non-basal slip in as-extruded Mg-Zn-Ca alloy via heterostructure [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 1841-1851.

[5] ZUO D Q, DING H L, ZHI M Y, XU Y, ZHANG Z B, ZHANG M H. Research progress on the oxidation behavior of ignition-proof magnesium alloy and its effect on flame retardancy with multi-element rare earth additions: A review [J]. Materials, 2024, 17(13): 3183.

[6] ROH H J, PARK J, LEE S H, KIM D H, LEE G C, JEON H, CHAE M, LEE K S, SUN J Y, LEE D H, HAN H S, KIM Y C. Optimization of the clinically approved Mg-Zn alloy system through the addition of Ca [J]. Biomaterials Research, 2022, 26 (1): 41.

[7] 兰伟伟，于亚东，黄棣，陈维毅. Mg-Zn-Ca 合金体外降解行为的研究[J]. 中国组织工程研究，2024, 28(5): 717-723.
LAN W W, YU Y D, HUANG D, CHEN W Y. In vitro degradation behavior of Mg-Zn-Ca alloys [J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2024, 28(5): 717-723.

[8] ISTRATE B, MUNTEANU C, ANTONIAC I V, LUPESCU Ş C. Current research studies of Mg-Ca-Zn biodegradable alloys used as orthopedic implants-review[J]. Crystals, 2022, 12(10): 1468.

[9] ASADOLLAHI M, GERASHI E, ALIZADEH R, MAHMUDI R. Effect of Zn content and processing route on the microstructure, mechanical properties, and bio-degradation of Mg-Zn alloys [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 4473-4489.

[10] INCESU A, GUNGOR A. Mechanical properties and biodegradability of Mg-Zn-Ca alloys: Homogenization heat treatment and hot rolling [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2020, 31: 123.

[11] HAGIHARA K, SHAKUDO S, TOKUNAGA T, NAKANO T. Development of Zn-Mg-Ca biodegradable dual-phase alloys [J]. Metals, 2023, 13(6): 1095.

[12] 王柏文. 高耐蚀性可降解医用 Mg-Zn-Ca 合金的研究[D]. 天津：天津理工大学，2023.
WANG B W. Study on biodegradable medical Mg-Zn-Ca alloy with high corrosion resistance [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2023.

[13] 朱冠红. 第二相及热挤压对生物医用 Mg-Zn-Ca 合金组织及腐蚀行为的影响[D]. 天津：天津理工大学，2023.
ZHU G H. The effect of second phase and hot extrusion on the microstructure and corrosion behavior of biomedical Mg-Zn-Ca alloys[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2023.

[14] GUAN S K, MEI D, WANG J F, ZHANG Z Q, DU P H, BAI L C, YAN C, LI J A, WANG J, ZHU S J. Mg alloy cardio-/cerebrovascular scaffolds: Developments and prospects [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023, 11(11): 4011-4042.

[15] WANG Q H, LIANG S S, YUAN F S, LIU B Y, YU J Z, WANG W, FAKHAR N, LI H X. A high-performance degradable Mg alloy suturing staple for single-arm oral stapling robot [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2024, 12(10): 4096-4118.

[16] PERON M, TORGERSEN J, BERTO F. Mg and its alloys for biomedical applications: Exploring corrosion and its interplay with mechanical failure[J]. Metals, 2017, 7(7): 252.

[17] ZHANG C X, LIN J J, NGUYEN N T, GUO Y X, XU C L, SEO C, VILLAFANA E, JIMENEZ H, CHAI Y, GUAN R G, LIU H N. Antimicrobial bioresorbable Mg-Zn-Ca alloy for bone repair in a comparison study with Mg-Zn-Sr alloy and pure Mg [J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2019, 6(1): 517-538.

[18] 袁广银，牛佳林. 可降解医用镁合金在骨修复应用中的研究进展[J]. 金属学报，2017, 53(10): 1168-1180.
YUAN G Y, NIU J L. Research progress of biodegradable magnesium alloys for orthopedic applications[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(10): 1168-1180.

[19] ZHANG Z Q, YANG Y X, LI J A, ZENG R C, GUAN S K. Advances in coatings on magnesium alloys for cardiovascular stents - A review[J]. Bioactive Materials, 2021, 6(12): 4729-4757.

中国知网　https://www.cnki.net

[20] WANG C, ZHANG B, YU S, ZHANG H, ZHOU W H, LUO R F, WANG Y B, BIAN W G, MAO G W. Incorporation of Mg-phenolic networks as a protective coating for magnesium alloy to enhance corrosion resistance and osteogenesis in vivo[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023, 11(11): 4247-4262.

[21] 袁广银,章晓波,牛佳林,陶海荣,陈道运,何耀华,蒋垚,丁文江. 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): 2476-2488.
YUAN G Y, ZHANG X B, NIU J L, TAO H R, CHEN D Y, HE Y H, JIANG Y, DING W J. Research progress of new type of degradable biomedical magnesium alloys JDBM[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2476-2488.

[22] DING W J. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials[J]. Regenerative Biomaterials, 2016, 3(2): 79-86.

[23] BAZHENOV V E, LI A V, KOMISSAROV A A, KOLTYGIN A V, TAVOZHANSKII S A, BAUTIN V A, VOROPAEVA O O, MUKHAMETSHINA A M, TOKAR A A. Microstructure and mechanical and corrosion properties of hot-extruded Mg-Zn-Ca-(Mn) biodegradable alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(4): 1428-1442.

[24] CHEN H W, YUAN B, ZHAO R, YANG X, XIAO Z W, AURORA A, ANA IULIA B, ZHU X D, IULIAN A V, ZHANG X D. Evaluation on the corrosion resistance, antibacterial property and osteogenic activity of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn-Ag alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(12): 3380-3396.

[25] PULIDO-GONZÁLEZ N, HIDALGO-MANRIQUE P, GARCÍA-RODRÍGUEZ S, TORRES B, RAMS J. Effect of heat treatment on the mechanical and biocorrosion behaviour of two Mg-Zn-Ca alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(2): 540-554.

[26] FARAHANY S, BAKHSHESHI-RAD H R, IDRIS M H, KADIR M R A, LOTFABADI A F, OURDJINI A. In-situ thermal analysis and macroscopical characterization of Mg-*x*Ca and Mg-0.5Ca-*x*Zn alloy systems[J]. Thermochimica Acta, 2012, 527: 180-189.

[27] KULYASOVA O B, KHUDODODOVA G D, DYKONOV G S, ZHENG Y F, VALIEV R Z. Effect of microstructure refinement on the corrosion behavior of the bioresorbable Mg-1Zn-0.2Ca and Mg-1Ca alloys[J]. Materials, 2022, 15(19): 6749.

中国知网 https://www.cnki.net