

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2021.07.002

合金成分对 Mg-Sr-Ag-La 合金组织与性能影响研究

徐春杰^{1,3}, 叶柯柯^{1,3}, 赵瑞芳^{2,4,5}, 张凯军^{1,3}, 黄安卓¹, 李杰¹, 林舜生¹郭昱雍¹, 梁欣航¹, 张忠明^{1,3}

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710048; 2. 广东省科学院健康医学研究所, 广东广州 510500; 3. 西安谢赫特曼诺奖新材料研究院, 陕西西安 710048; 4. 国家医疗保健器具工程技术研究中心, 广东广州 510500; 5. 广东省医用电子仪器及高分子材料制品重点实验室, 广东广州 510500)

摘要: 对比研究了合金成分对 Mg-Sr-Ag-La 合金组织和性能的影响及演化规律。结果表明, Mg-Sr-Ag-La 合金铸态组织为典型的灰白色 α -Mg 基体枝晶及分布在晶界和枝晶间隙中的条状、颗粒状和小块状等形状不规则的第二相组成, 包括 $Mg_{17}Sr_2$ 和 $Mg_{17}La_2$ 以及 $AgMg_4$ 。铸态和挤压态 Mg-4Sr-2Ag-6La 合金的硬度均最高, 分别为 83.9 HV₅ 和 106.7 HV₅。Mg-Sr-Ag-La 合金挤压棒材的强度指标均能达到人骨的性能指标。La 元素含量的提高, 有利于拉伸性能的提高, Mg-4Sr-2Ag-6La 合金的抗拉强度最大, 达到 344.5 MPa。对于 Mg-Sr-Ag-La 合金而言, 适量合金元素的加入能够增强镁基体的抗蚀性。Mg-4Sr-2Ag-6La 合金自腐蚀电位最高, Mg-4Sr-4Ag-2La 合金拥有较大的自腐蚀电位、较小的电流密度以及较低的腐蚀速率。

关键词: 镁合金; 挤压变形; 组织与性能

中图分类号: TG146.2; TG113

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2021)07-0560-05

Study on Microstructure and Properties of Mg-Sr-Ag-La Alloys with Different Compositions

XU Chunjie^{1,3}, YE Keke^{1,3}, ZHAO Ruifang^{2,4,5}, ZHANG Kaijun^{1,3}, HUANG Anzhuo¹, LI Jie¹, LIN Shunsheng¹, GUO Yuyong¹, LIANG Xinhang¹, ZHANG Zhongming^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Institute of Medicine and Health, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510500, China; 3. Xi'an Shechtman Nobel Prize New Materials Institute, Xi'an 710048, China; 4. National Engineering Researching Center for Healthcare Devices, Guangzhou 510500, China; 5. Guangdong Key Lab Medical Electronic Instruments and Polymer Material Products, Guangzhou 510500, China)

Abstract: The effects of alloy composition on the microstructure and properties of Mg-Sr-Ag-La alloys and evolution rule were investigated. The results show that the microstructure of as-cast Mg-Sr-Ag-La alloy is characterized by typical grey-white α -Mg matrix dendrite and the irregular shape of the second phase, including $Mg_{17}Sr_2$, $Mg_{17}La_2$ and $AgMg_4$, which are distributed in the grain boundary and dendrite interstice. The as-cast and as-extruded Mg-4Sr-2Ag-6La alloys have the highest hardness of 83.9 HV₅ and 106.7 HV₅, respectively. The strength index of Mg-Sr-Ag-La alloy extruded bar can reach the property index of human bone. With the increase of La content, the tensile strength of Mg-4Sr-2Ag-6La alloy is the highest, up to 344.5 MPa. For Mg-Sr-Ag-La alloys, the corrosion resistance of Mg matrix can be enhanced by adding appropriate alloying elements. The self-corrosion potential of Mg-4Sr-2Ag-6La alloy is the highest, the self-corrosion potential of Mg-4Sr-4Ag-2La alloy is higher, the current density is lower and the corrosion rate is lower.

Key words: magnesium alloy; extrusion deformation; microstructure and mechanical properties

生物医用材料因其在现代医学领域的许多重要应用, 备受众多学者关注^[1]。随着医用金属材料的不断发展, 材料属性从生物惰性向生物活性和生物功能化(抗菌、抗增生、抗肿瘤)方向发展^[2]。镁及镁

收稿日期: 2021-05-23

基金项目: 陕西省高等学校学科创新引智基地项目(S2021-ZC-GXYZ-0011); 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目(2019GDASYL-0103017); 广东省医用电子仪器及高分子材料制品重点实验室(广东省医疗器械研究所)开放课题(GDNERC-KF2020001); 西安市高校重大科技创新平台及科技成果就地转化项目(20GXSF0003); 2020 国家级大学生创新创业训练计划(G202010700029)

作者简介: 徐春杰(1971—), 河南淅川人, 博士, 教授。研究方向: 镁合金强韧化设计及增材制造。电话: 13119153059, Email: xuchunjie@gmail.com

合金与传统金属材料或陶瓷材料相比,具有与人体骨骼更接近的密度,更相似的强度和断裂韧性,且具有可降解性和良好的生物相容性,因此被认为是最有前途的可生物降解植入材料^[3-4]。同时,其弹性模量和强度与人体骨骼非常接近,可有效降低应力遮挡效应^[5]。对于 Mg-Sr-RE 合金而言,RE 的加入显著改善了合金的耐蚀性能,并显著改善合金表面内皮细胞的附着、扩散和增殖,同时可以阻止平滑肌细胞增殖^[6]。另外,在生物医学镁合金降解产物的代谢过程中,巨噬细胞可以吞噬尺寸小于细胞体的镁合金体内降解产物,这有助于生物医学镁合金的长期细胞相容性和生物相容性评估^[7]。尽管目前研究还不充分,但这些都是生物功能化镁合金的成功案例。

本文作者设计了多种成分合金的 Mg-Sr-Ag-La 合金,通过组织与性能表征,以期建立 Mg-Sr-Ag-La 合金显微组织和性能与成分之间的内在联系,开发兼顾抗菌、骨细胞增殖及抑肿瘤增殖的功能化生物医用镁合金,并兼具优异力学性能的镁合金材料,为生物医用镁合金的功能化应用奠定基础。

1 实验材料与方法

将质量分数不小于 99.99% 的商用纯镁铸锭、纯银铸锭、Mg-20%Sr 和 Mg-30%La 的中间合金铸锭在 750 °C 熔化,熔炼过程采用氩气保护并搅拌 10 min,再静置 10 min,然后在 710 °C 浇入水冷金属型获得 $\phi 35$ mm 常规凝固 Mg-Sr-Ag-La 铸锭,其名义成分分别为 Sr (4%),Ag (2, 3, 4%),La (2, 4, 6%),镁余量。将铸锭在 500 °C \times 4 h 进行固溶处理,然后通过正挤压工艺制成 $\phi 8$ mm 的镁合金棒材。

采用 4XC 型光学显微镜进行显微组织分析,XRD-7000 型 X 射线衍射仪进行相组成分析,扫描范围为 20~80°,扫描速度为 8 °/min;利用 CRY-2P 型差热分析仪分析相变温度,温度测试区间为 200~700 °C,升温速度为 15 °C/min;采用 HV-120 型维氏硬度计进行硬度测试,施加载荷 5 N,加载时间 15 s,每个样品检测五点取其均值;采用 HT2402 型计算机伺服控制材料试验机进行拉伸试验,拉伸速度为 1.0 mm/min;使用 CorrTest 电化学测试系统进行电化学测试。

2 实验结果与分析

2.1 显微组织

图 1 为铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金的金相组织,由典型的枝晶组成,灰白色的 α -Mg 基体以及分布在

晶界和枝晶间的条状、颗粒状和小块状等形状不规则的第二相。一方面,随 La 元素含量增加,晶粒尺寸不断减小,合金组织不断细化,同时第二相含量也随之增加。在凝固过程中,溶质 La 原子具有很强的偏析能力,在扩散层中形成组织过冷。成分过冷可以降低溶质原子的扩散速率,限制晶粒生长,促进初生镁基体形核。另外,含 La 金属间化合物可以在晶界形成,可进一步阻止晶粒生长。另一方面,随 Ag 元素含量增加,合金组织晶粒大小无明显变化,表明 Ag 元素的添加可能对合金晶粒大小影响较小。此外,合金中含有表面活性元素 Sr,在生长界面上易形成含 Sr 的薄膜,晶体生长主要是液相中原子不断向晶核表面迁移的过程,晶体生长形态与合金液-固界面定性、液-固界面前沿过冷度有关。Sr 的加入,在一定程度上增大了液-固界面前沿的实际过冷度,阻碍了镁晶粒继续长大,降低了晶粒生长速度,熔体的形核率明显增加。同时,溶质限制因子 GRF 值不断增大,Sr 对溶剂镁的细化能力不断增强,阻止了 α -Mg 枝晶的长大,从而细化了 α -Mg 枝晶^[8-9]。

图 2 为不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金 DTA 曲线,可见在 500、530 和 570 °C 左右均存在吸热峰。结合 Mg-Sr、Mg-Ag、Mg-La 二元相图,可以推断 3 个峰分别为 AgMg_4 相、 $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$ 相和 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相的相变温度。

对不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金进行 XRD 分析,结果如图 3,3 种成分铸态合金的相组成均为 α -Mg、 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 和 $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$ 以及 AgMg_4 。

2.2 力学性能

不同成分和状态的 Mg-Sr-Ag-La 合金硬度测试结果如图 4,随着 La 元素含量的增加硬度升高,而随着 Ag 元素含量的增加,硬度值略有降低。其中,铸态硬度最高的为 Mg-4Sr-2Ag-6La 合金,为 83.9 HV₅,而挤压态硬度最高达到 106.7 HV₅,仍为 Mg-4Sr-2Ag-6La 合金。结合图 1,随着合金中 La 元素含量的增加,合金的组织不断细化,第二相含量也随之增加,其强化效果亦增强,因此合金硬度随 La 元素含量增加而升高。Ag 元素含量变化对晶粒大小无明显影响,因而 Ag 含量增加对合金硬度无显著影响。在挤压后,合金的硬度明显增高,主要原因是挤压过程中晶粒得到细化,并促进第二相的析出,有利于细晶强化、沉淀强化和弥散强化效果的实现,因此合金的硬度得到一定程度的显著提高。

Mg-Sr-Ag-La 合金挤压棒材的拉伸力学性能如表 1,可见所有合金的强度指标均能达到人骨的性能指标,可以满足骨夹板、骨钉材料对拉伸性能的要

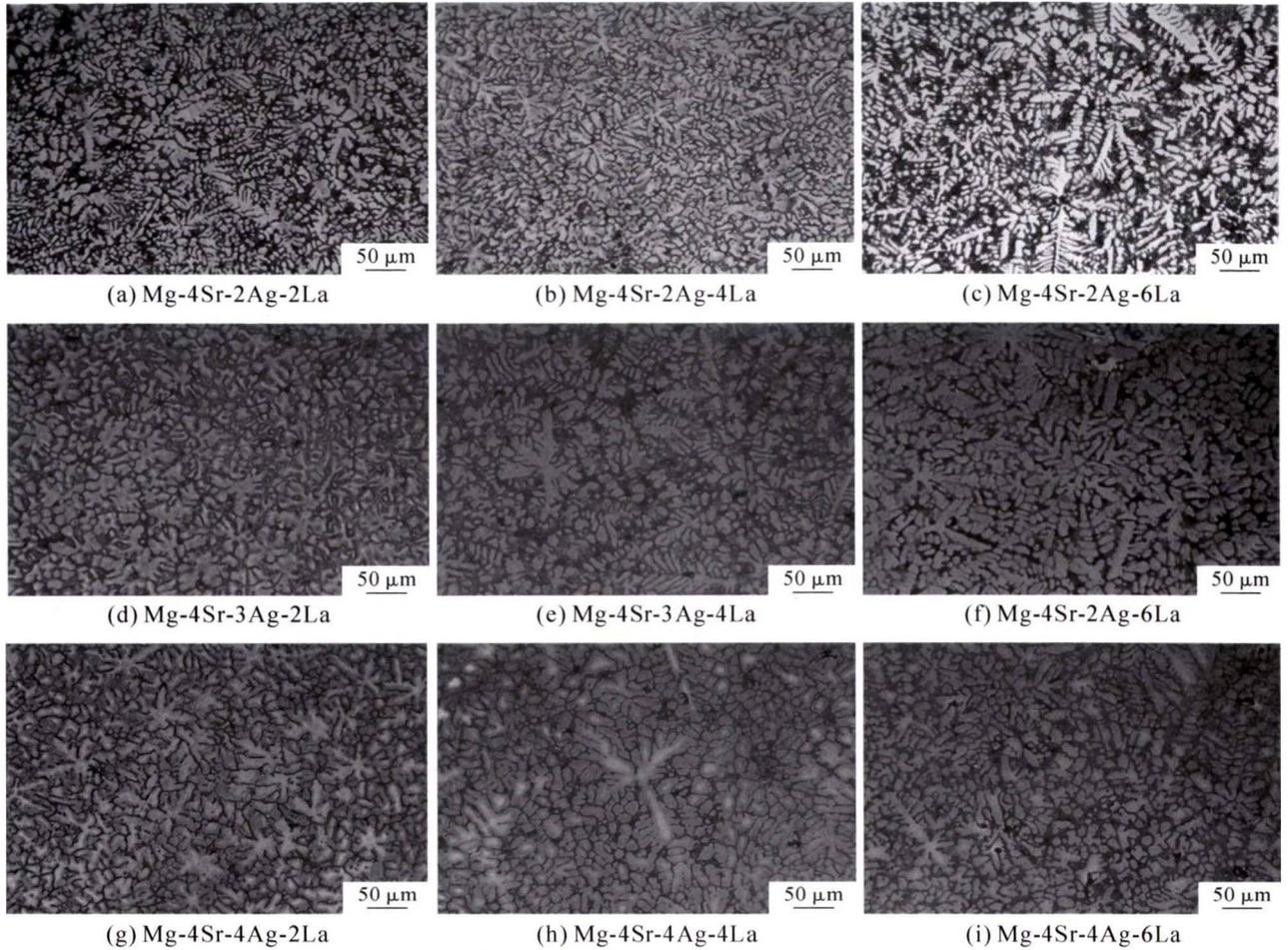


图 1 铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金组织

Fig.1 Microstructure of as-cast Mg-Sr-Ag-La alloy

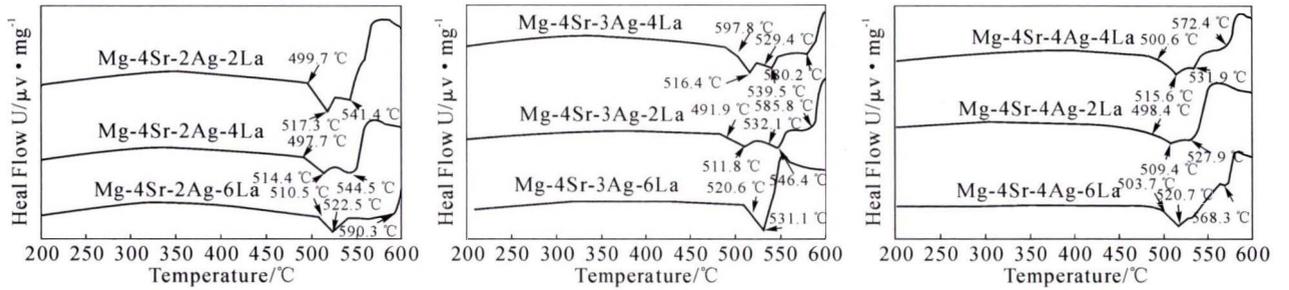


图 2 铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金 DTA 曲线

Fig.2 DTA curve of as-cast Mg-Sr-Ag-La alloy

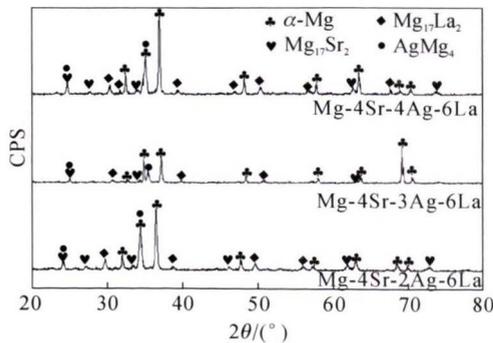


图 3 铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金 XRD 分析结果

Fig.3 XRD spectrum analysis results of as-cast Mg-Sr-Ag-La alloy

表 1 Mg-Sr-Ag-La 合金挤压棒材的拉伸性能
Tab.1 Tensile properties of as-extrusion Mg-Sr-Ag-La alloy

	<i>R_m</i> /MPa	<i>R_p</i> /MPa	δ (%)
Mg-4Sr-2Ag-2La	317.8	310.6	3.7
Mg-4Sr-2Ag-4La	300.2	286.4	3.5
Mg-4Sr-2Ag-6La	344.5	340.5	4.3
Mg-4Sr-3Ag-2La	297.1	252.4	6.3
Mg-4Sr-3Ag-4La	317.4	267.5	5.6
Mg-4Sr-3Ag-6La	299.9	260.2	6.1
Mg-4Sr-4Ag-2La	284.4	226.0	4.8
Mg-4Sr-4Ag-4La	317.7	278.8	3.1
Mg-4Sr-4Ag-6La	301.6	271.8	4.2

求。其中,La 元素含量的提高,有利于拉伸性能的提

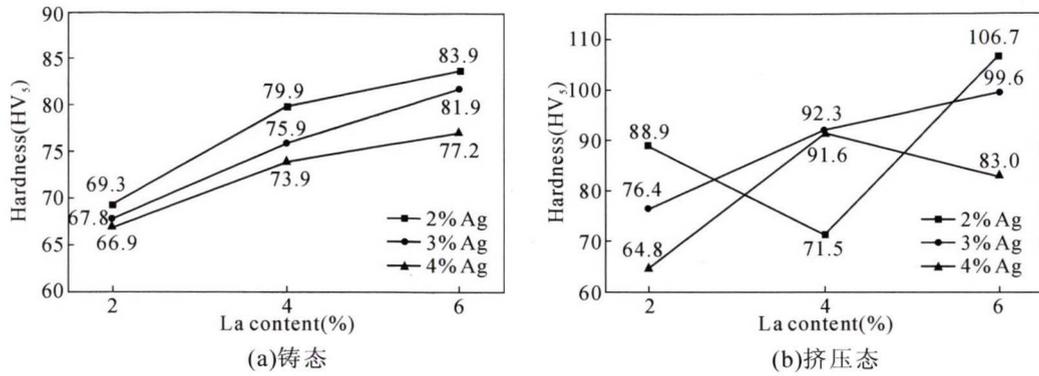


图4 Mg-Sr-Ag-La 合金的硬度
Fig.4 Hardness of Mg-Sr-Ag-La alloy

高, Mg-4Sr-2Ag-6La 合金的抗拉强度最大, 达到 344.5 MPa。

2.3 电化学性能

图 5 为不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金在室温条件下, 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线, 表 2 为极化曲线模拟数据。可见 Mg-4Sr-2Ag-6La 合金自腐蚀电位最高, Mg-4Sr-4Ag-2La 合金拥有较大的自腐蚀电位、较小的电流密度以及较低的腐蚀速率, 表明对于 Mg-Sr-Ag-La 合金而言, 适量合金元素的加入能够增强镁基体的抗蚀性。

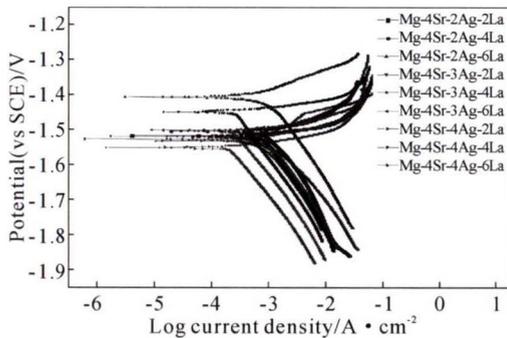


图5 不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.5 Potential polarization curves of as-cast Mg-Sr-Ag-La alloys with different compositions in 3.5% NaCl solution

表2 不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线模拟数据

Tab.2 Simulation data of the polarization curve of different composition as-cast Mg-Sr-Ag-La alloys in 3.5% NaCl solution

种类	腐蚀速率 / mm · a ⁻¹	I _{corr} × 10 ⁻⁵ / A · cm ⁻²	E _{corr} / V · cm ⁻²
Mg-4Sr-2Ag-2La	24.836	114.82	-1.517 3
Mg-4Sr-2Ag-4La	67.840	318.35	-1.502 7
Mg-4Sr-2Ag-6La	21.255	101.29	-1.406 8
Mg-4Sr-3Ag-2La	21.801	101.65	-1.518 8
Mg-4Sr-3Ag-4La	51.884	245.65	-1.527 2
Mg-4Sr-3Ag-6La	9.1019E-11	4.3767E-10	-2.046 5
Mg-4Sr-4Ag-2La	16.204E-4	7.6229E-3	-1.115 3
Mg-4Sr-4Ag-4La	4.8878E-6	2.3351E-5	-1.711 0
Mg-4Sr-4Ag-6La	22.940	111.32	-1.531 9

图 6 为不同成分的电化学阻抗图谱及等效模拟电路图, 该等效电路主要由电解池溶液电阻 R_s、电极电荷转移的极化电阻 R_p 和溶液与研究电极的双电层电容 C 组成。不同成分合金试样表现出相似的电化学阻抗行为, 都拥有一个与电极电荷转移的极化电阻 R_p 和双层电容 C 相关的容抗半环。根据等效模拟电路图对电化学阻抗谱进行拟合, 所得阻抗谱数据如表 3 所示。其中 Mg-4Sr-4Ag-2La 合金的容抗弧半径最大, Mg-4Sr-4Ag-2La 合金的 R_p 值最大, 为 59.77 Ω · cm², 这表明该成分合金的耐腐蚀性能

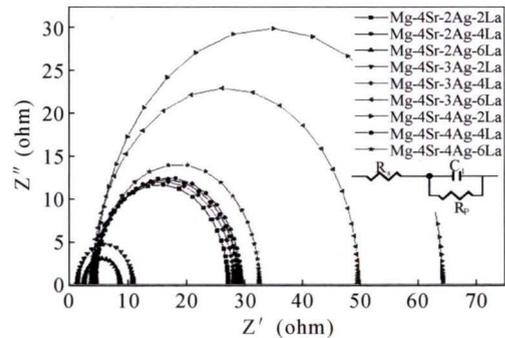


图6 不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱及等效模拟电路

Fig.6 Electrochemical impedance spectra and equivalent simulation circuit of as-cast Mg-Sr-Ag-La alloys with different compositions in 3.5% NaCl solution

表3 不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱模拟数据

Tab.3 AC impedance spectroscopy simulation data of different composition as-cast Mg-Sr-Ag-La alloys in 3.5% NaCl solution

种类	R _s / Ω · cm ²	R _p / Ω · cm ²	C × 10 ⁻⁵ / F · cm ²
Mg-4Sr-2Ag-2La	3.840	23.42	7.053 2
Mg-4Sr-2Ag-4La	4.469	25.03	7.955 0
Mg-4Sr-2Ag-6La	2.595	6.187	36.109 0
Mg-4Sr-3Ag-2La	1.460	9.517	19.449 0
Mg-4Sr-3Ag-4La	4.137	24.11	6.758 2
Mg-4Sr-3Ag-6La	3.950	45.83	6.274 3
Mg-4Sr-4Ag-2La	4.547	59.77	4.5747
Mg-4Sr-4Ag-4La	4.324	24.65	8.743 4
Mg-4Sr-4Ag-6La	4.546	28.12	8.822 5

最佳,与极化曲线分析结果一致。

3 结论

(1)铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金组织为典型的枝晶结构,灰白色的 α -Mg 基体以及分布在晶界和枝晶间隙中的条状、颗粒状和小块状等一系列形状不规则的第二相。其相组成为 α -Mg、 $Mg_{17}Sr_2$ 和 $Mg_{17}La_2$ 以及 $AgMg_4$ 。

(2)铸态和挤压态 Mg-4Sr-2Ag-6La 合金的硬度均最高,分别为 83.9 HV₅ 和 106.7 HV₅。Mg-Sr-Ag-La 合金挤压棒材的强度指标均能达到人骨的性能指标,可以满足骨夹板、骨钉材料拉伸性能的要求。La 元素含量的提高,有利于拉伸性能的提高,Mg-4Sr-2Ag-6La 合金的抗拉强度最大,达到 344.5 MPa。

(3)Mg-4Sr-2Ag-6La 合金自腐蚀电位最高,Mg-4Sr-4Ag-2La 合金拥有较大的自腐蚀电位、较小的电流密度以及较低的腐蚀速率,表明对于 Mg-Sr-Ag-La 合金而言,适量合金元素的加入能够增强镁基体的抗蚀性。

参考文献:

[1] 王一川,彭巍,单显峰,等. 镁基金属作为医用植入材料的研究概况[J]. 全科口腔医学电子杂志, 2018, 5(32): 39-40, 42.

- [2] 郑玉峰, 吴远浩. 处在变革中的医用金属材料 [J]. 金属学报, 2017, 53(3): 257-297.
- [3] Khurram Munir, LIN J X, WEN C, et al. Mechanical, corrosion, and biocompatibility properties of Mg-Zr-Sr-Sc alloys for biodegradable implant applications [J]. Acta Biomaterialia, 2020, 102: 493-507.
- [4] Mark P Staiger, Alexis M Pictak, Jerawala Huadmai, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review[J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1728-1734.
- [5] 雷宇. 可降解生物医用镁合金材料的研究进展 [J]. 有色冶金设计与研究, 2019, 40(04): 5-8.
- [6] TANG H Y, WANG F, LI D, et al. Mechanical properties, degradation behaviors and biocompatibility of micro-alloyed Mg-Sr-RE alloys for stent applications[J]. Materials Letters, 2020, 264: 127285.
- [7] ZHANG J, HIROMOTO S, YAMAZAKI T, et al. Macrophage phagocytosis of biomedical Mg alloy degradation products prepared by electrochemical method [J]. Materials Science and Engineering C. 2017, 75: 1178-1183.
- [8] BRAR H S, WONG J, MANUEL M V. Investigation of the mechanical and degradation properties of Mg-Sr and Mg-Zn-Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2012, 7 (3): 87-95.
- [9] LU W U, PAN F S, YANG M B, et al. As-cast microstructure and Sr-containing phases of AZ31 magnesium alloys with high Sr contents [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 784-789.

(上接第 559 页)

to the different thicknesses of top ceramic layer[J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 2840-2846.

- [12] BAI Y, FAN W, LIU K, et al. Gradient $La_2Ce_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings tailored by synchronous dual powder feeding system [J]. Materials Letters, 2018, 219: 55-58.
- [13] 应保胜,高全杰,但斌斌,等. 离子喷涂涂层中残余应力分析[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 15-17.
- [14] 张显程,徐滨士,王海斗,等. 功能梯度涂层热残余应力[J]. 机械工程学报, 2006, 42(1): 18-22.
- [15] 郑波,冯是全. 在 ANSYS 中模拟功能梯度材料的方法研究[J]. 中国重型装备, 2014(1): 37-38.
- [16] SCHMITT M P, RAI A K, BHATTACHARYA R, et al. Multilayer thermal barrier coating (TBC) architectures utilizing rare earth doped YSZ and rare earth pyrochlores [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 56-63.
- [17] STOKES J, LOONET L. Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178: 18-23.

- [18] WANG J, SUN J, ZHANG H, et al. Effect of spraying power on microstructure and property of nanostructured YSZ thermal barrier coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 730: 471-482.
- [19] SCHLICHING K W, VAIDYANATHAN K, SOHN Y H, et al. Application of Cr³⁺ photoluminescence piezo-spectroscopy to plasma-sprayed thermal barrier coatings for residual stress measurement[J]. 2000, 291(1-2): 68-77.
- [20] DOKUR M M, GOLLER G. Processing and characterization of CYSZ/Al₂O₃ and CYSZ/Al₂O₃+YSZ multilayered thermal barrier coatings[J]. Surface Coating Technology, 2014, 258: 804-813.
- [21] KHOR K A, GU Y W, DONG Z L. Plasma spraying of functionally graded yttria stabilized zirconia/NiCoCrAlY coating system using composite powders [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2000, 9: 245-249.
- [22] GHASEMI R, VAKILIFARD H. Plasma-sprayed nanostructured YSZ thermal barrier coatings: Thermal insulation capability and adhesion strength[J]. Ceramics International, 2017, 43: 8556-8563.