DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.1430

# Cu 含量对 Zn–1.2Mg 合金组织与力学性能的影响

韩程澄[1,2],王红星[1,2],白允强[1,2],张宇轩[1,2],程军权[1,2],鲁千怡[1,2],吴灿辉[1,2]

(1. 南京工程学院 材料科学与工程学院,江苏 南京 211167; 2. 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室,江苏 南京 211167)

**摘　要**:为改善 Zn-Mg 可降解生物合金的力学性能,本文采用金属型铸造的方法,制备了 Zn-1.2Mg-*x*Cu(*x*=0, 1.2, 2.2)锌合金,研究了 Cu 含量对锌合金的微观组织和力学性能的影响。结果表明,锌合金的微观组织主要由 η-Zn (Zn 固溶体)和 $Mg_2Zn_{11}$ 金属间化合物组成;当 Cu 浓度为 2.2%时,合金中出现 ε-$CuZn_5$ 金属间化合物。锌合金的显微硬度、抗拉强度随 Cu 含量的增加而增加,在 2.2%Cu 时达到最大值,分别为 227 MPa 和 148 HV。断口分析表明,锌合金的断裂方式主要为解理断裂。

**关键词**:Zn-1.2Mg 合金;Cu 含量;抗拉强度;$CuZn_5$

**中图分类号**:TG113.25　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)12-1079-05

## Effects of Cu Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Zn–1.2Mg Alloy

HAN Chengcheng[1,2], WANG Hongxing[1,2], BAI Yunqiang[1,2], ZHANG Yuxuan[1,2], CHENG Junquan[1,2], LU Qianyi[1,2], WU Canhui[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2. Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology of Jiangsu Province, Nanjing 211167, China)

**Abstract**: In order to improve the mechanical properties of Zn-Mg biodegradable alloys, Zn-1.2Mg-*x*Cu (*x*=0, 1.2, 2.2) zinc alloys were prepared by metal mold casting. The effects of Cu content on the microstructure and mechanical properties of zinc alloy were studied. The results show that the microstructure of the zinc alloy is mainly composed of η-Zn (Zn solid solution) and $Mg_2Zn_{11}$ intermetallic compound. When the content of Cu is 2.2%, the intermetallic compound ε-$CuZn_5$ appears. The microhardness and tensile strength of the zinc alloy increase with increasing Cu content and reach the maximum value at 2.2%Cu, which are 227 MPa and 148 HV, respectively. Fracture analysis shows that the fracture mode of Zn alloy is mainly cleavage fracture.

**Key words**: Zn-1.2Mg alloy; Cu content; tensile strength; $CuZn_5$

锌合金具有良好的生物相容性,在模拟体液中的降解速率比镁基合金慢、比铁基合金快,具有更适宜的降解速率[1],且作为人体内最丰富的营养元素之一,几乎参与机体内所有的生理代谢过程[2],有望作为新一代可降解生物植入材料。但纯锌的力学性能较差[3],无法满足植入体力学性能的要求。为此,常用合金化技术,在纯锌中添加诸如 Mg、Cu、Ca、Sr 等元素,通过固溶强化、细晶强化等作用提高纯锌的力学性能[4-7]。

在生物可降解锌基合金中,Mg 作为锌合金的一种有效的合金化元素,Zn-Mg 体系成为研究最为广泛的合金体系之一,受到较多关注。由 Zn-Mg 二元相图可知,镁在锌中的固溶度不大,室温下其固溶度约为 0.005%。当镁的质量分数超过 50%时,镁与锌形成化合物 MgZn,起到固溶强化的作用,能提高合金基体的强度与硬度。镁的质量分数小于 10%时,镁与锌形成化合物 $Mg_2Zn_{11}$,与 η-Zn 以共晶体的形式存在[8]。锌中添加镁后,锌合金的强度提高主要归因于镁的加入细化了枝晶状初生相锌晶粒,同时形成了硬度较高的共晶体结构,但塑性随镁添加量增加而降低[7,9]。前期工作[3]表明,在纯 Zn 中加入 1%或 1.5%(质量分数)的 Mg 后具有较高的抗拉强度和硬度,是一种具有潜力的生物降解材料[10-11]。Zn-Mg 二元合金虽具有良好的生物相容性,但力学性能较差[12]。在 Zn-Mg 二元合金的研究中,提高其力学性能是目前的研究热点。已有研究[13-14]表明,Zn-Cu 二元合金

收稿日期:2021-11-06

基金项目:江苏省实践创新训练计划项目(202111276102H);南京工程学院大学生科技创新基金(TB202102001)

作者简介:韩程澄(2000—),本科生.研究方向:金属材料性能研究.电话:15365722580, Email: strengthofhcc@163.com

通讯作者:王红星(1971—),博士,副教授.研究方向:复合材料制备及性能研究.电话:13770781047, Email: wanghx@njit.edu.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在室温下,Cu 在 Zn 中的固溶度仅为 0.3%，而在 425 ℃时,Cu 在 Zn 中的固溶度上升为 2.7%;当 Cu 的浓度超过 1%时,合金中形成亚稳相 ε-$CuZn_5$,且 ε 相一般以细小的颗粒弥散分布在基体中。唐馨[15]在 Zn-*x*Cu 合金研究中发现,Zn-2.5Cu 合金铸态组织中出现的树枝状 $CuZn_5$ 分布均匀，其数量介于文献[16]研究的铸态 Zn-2Cu 合金和 Zn-3Cu 合金之间,且合金硬度较纯锌提高了一倍多,强度和塑性也有明显改善。此外,文献[16]研究表明,Zn-Cu 二元合金与人内皮细胞有良好的细胞相容性，当 Cu 浓度大于 2%时,其抗菌性能良好,但 Zn-Cu 二元合金降解速率慢,不适合医学应用[2]。综合以上分析,Zn-Mg 二元合金有良好的生物相容性和降解速率，但因 Zn 和 Mg 都为密排六方结构,力学性能较差,而 Cu 对 Zn 基合金的力学性能强化效果明显。故在 Zn-Mg 二元合金的基础上添加合金元素 Cu,研究其是否能改善 Zn-Mg 二元合金的力学性能具有重要意义。

为探究 Cu 元素对 Zn-Mg 合金的作用，本文以合金化的方式在 Zn-1.2Mg 二元合金的基础上添加合金元素 Cu,制备 Zn-1.2Mg-*x*Cu (*x*=0, 1.2, 2.2)合金。为了获得较快的凝固速率，采用金属型铸造工艺,并辅以相应检测手段研究了合金元素 Cu 的添加对 Zn-1.2Mg 二元合金的显微组织和力学性能的影响,从而为后续可降解 Zn 合金的研究提供基础数据。

## 1 实验材料与方法

本文以纯 Zn(99.9%)、纯 Cu(99.9%)和纯 Mg(99.9%)为原料。合金的配入成分(质量分数,下同)为:1.2%Mg,Cu 分别为 0、1.2%和 2.2%,余量为 Zn。采用型号为 SG2-5-10 的坩埚电阻炉进行熔炼,熔化后液态金属浇注入 Y 型金属铸型。锌合金的金相腐蚀剂配方为:$CrO_3$:$Na_2SO_4$:$H_2O$=20.0:1.5:100.0。

采用 OLYMPUS GX51 显微镜进行金相观察,Image-Pro Plus 软件分析合金金相组织面积;采用配有能谱分析仪(EDS)的 JSM-6380LV 扫描电子显微镜 (SEM) 分析合金微观组织；采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance)分析合金结构,Cu 靶,管电流 40 mA,管电压 40 kV,扫描速度为 10 (°)/min。

采用 FM700 型显微硬度测试设备测量合金试样的显微硬度。测试条件为压头载荷 10 N,加载时间 15 s。在合金试样不同部位测试 5 个值，取平均值。采用 Zwick/Roell 微机控制电子万能实验机进行拉伸实验,拉伸速率为 1 mm/min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Cu 含量对锌合金组织形貌的影响

图 1 为 Zn-1.2Mg-*x*Cu(*x*=0, 1.2, 2.2)铸态锌合金的组织形貌。图 1(a~b)是未添加 Cu 元素的组织形貌,图 1(c~d)为添加 1.2%Cu 锌合金的组织形貌,图 1(e~f)为添加 2.2%Cu 锌合金的组织形貌,并对图 1 中标记数字“1~3”进行元素能谱分析,结果见表 1。

由图 1(a)、(c)和(e)的金相照片可看出,锌合金的组织由浅色呈枝晶状或游离圆形、棒状和枝晶间深色的组织组成;当 Cu 添加量为 2.2%时,还出现了断续的串状组织。由图 1(b)、(d)和(f)的 SEM 照片可看出,枝晶间的深色组织基本上呈层状结构。结合表 1

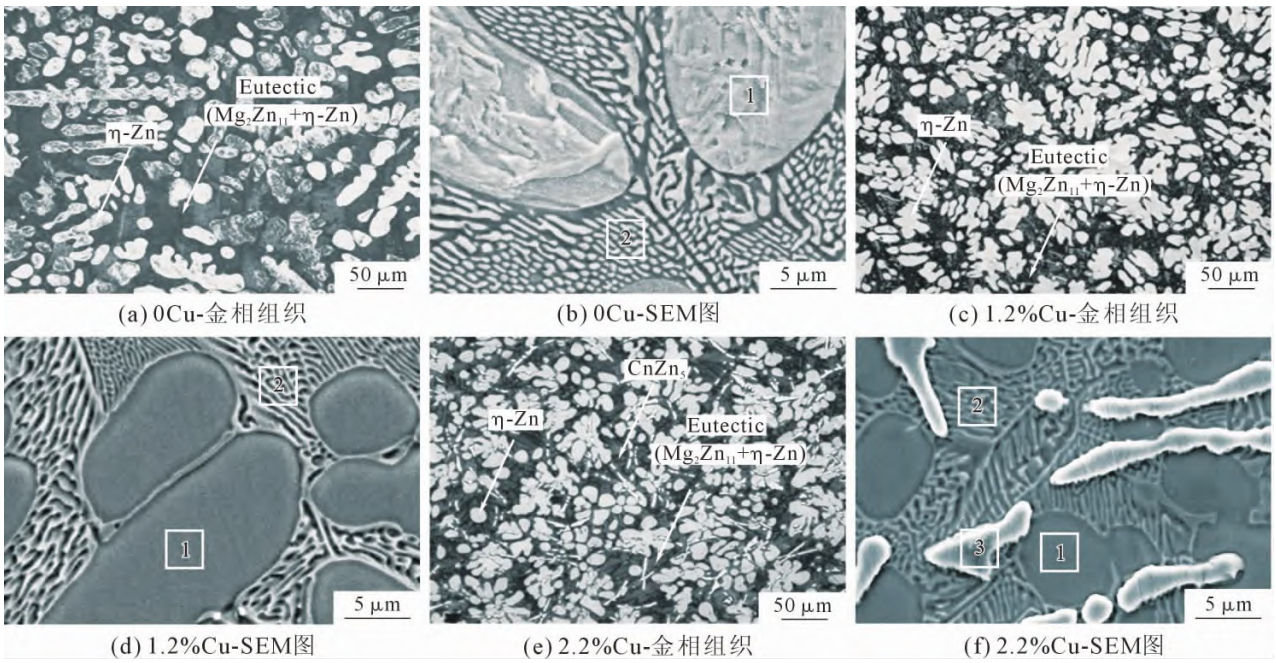



图 1 不同 Cu 含量锌合金的组织形貌

Fig.1 Microstructure of Zn alloys with different Cu contents

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 图 1 中锌合金中组织不同位置的能谱分析

Tab.1 Elemental compositions of different locations in Fig.1

| Location | Phase | Cu/% | Mg/% | Zn/% |
|---|---|---|---|---|
| b1 | η-Zn | - | - | 100.00 |
| b2 | Eutectic ($Mg_2Zn_{11}$+η-Zn) | - | 6.21 | 93.79 |
| d1 | η-Zn | 2.09 | - | 97.91 |
| d2 | Eutectic ($Mg_2Zn_{11}$+η-Zn) | 1.64 | 6.60 | 91.76 |
| f1 | η–Zn | 3.22 | - | 96.78 |
| f2 | Eutectic ($Mg_2Zn_{11}$+η-Zn) | 2.16 | 6.26 | 91.59 |
| f3 | $CuZn_5$ | 13.19 | - | 86.81 |

注：元素含量为原子百分比(atomic percent), %

中元素能谱分析和图 2 的 XRD 图谱可知，未添加 Cu 时，合金由 η-Zn 和层片状组织共晶体$Mg_2Zn_{11}$+η-Zn 组成；添加 1.2%Cu 时，η-Zn(含铜锌固溶体)和共晶体 $Mg_2Zn_{11}$+η-Zn 组成；当 Cu 添加量增加到 2.2%时，出现了 $CuZn_5$ 化合物。

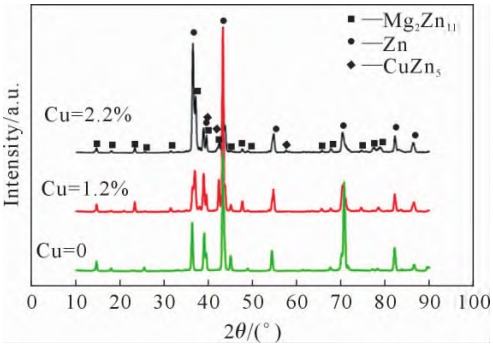



图 2 不同 Cu 含量锌合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Zn alloys with different Cu contents

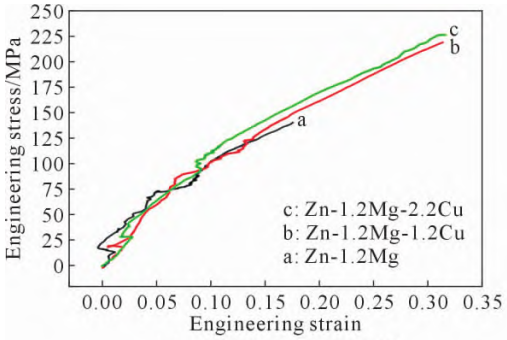
对比图 1(a)、(c)、(e)所示合金金相组织，随着 Cu 添加量的增加，合金中粗大树枝晶细化，离散的 η-Zn 数量增加。由软件 Image-Pro Plus 分析可知，未添加 Cu 的合金中 η-Zn 相面积分数为 48.6%，平均等效直径为 53.7 μm，添加 1.2%Cu 和 2.2%Cu 时，η-Zn 相面积分数分别为 41.6%和 40.0%，平均等效直径分别为 37.2 μm 和 28.8 μm。在 Zn-Mg 二元合金的凝固初期，初生晶 η-Zn 在铸型壁形核长大，部分初生晶在对流作用下脱离型壁成为游离晶，随着熔体温度进一步降低，型壁结壳，受传热和传质影响，沿着一定的晶体学方向形成一次枝晶臂，在长大过程中表面变得不稳定而生出二次枝晶臂。二次枝晶臂之间相互排出溶质，溶质在二次枝晶臂的凹陷处富集。溶质的富集降低了结晶温度，部分二次枝晶臂根部产生缩颈而脱落，形成游离晶。随着 Cu 元素加入，一方面在二次枝晶臂凹陷处溶质原子富集程度加剧，增加了二次枝晶脱离一次枝晶的几率；另一方面，在一次枝晶尖端排出的溶质浓度增加，二次枝晶的尖端形成阻挡层，减缓了一次枝晶的快速生长趋势，减少了晶粒尺寸。

Zn-Mg 二元合金体系中，初生 η-Zn 相具有更大的过冷度，比共晶组织生长更快。实验锌合金中加入 1.2%Mg，偏离共晶成分点，液相线高于共晶温度，在初生相 η-Zn 枝晶生长过程中，枝晶的前端和侧壁不断向剩余液相中排出溶质，枝晶间的剩余液相达到共晶成分。由 Zn-Mg 二元合金相图可知，当温度降低到 364 ℃时，发生共晶反应 L→Zn+$Mg_2Zn_{11}$，此时共晶生长快于枝晶生长。

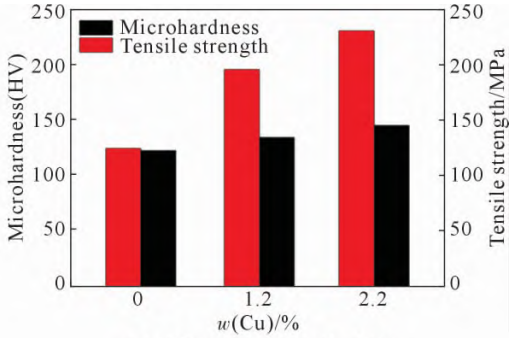
由 Zn-Cu 二元合金相图可知，液相温度降到 425 ℃时，发生包晶反应 Zn+L→ε($CuZn_5$)。当 Cu 的浓度超过 1.53%时，在凝固过程中，初生枝晶状 ε-$CuZn_5$ 相在 Zn 基体中析出。在本次实验中，当 Cu 的浓度为 1.2%时，锌合金金相组织中并没有观察到初生的 $CuZn_5$ 相，Cu 元素主要于 Zn 基体中形成固溶体，还存在于共晶体 η-Zn 中。当 Cu 的浓度为 2.2%时，在锌合金的金相中观察到了 $CuZn_5$ 相，且 $CuZn_5$ 相以细小的颗粒状或细短的串状弥散分布在基体中，如图 1(e)所示。这是因为液相中 Cu 含量的增加，液相中初生 ε 相形核数目包晶相包裹于初生相之上发生了包晶反应，将初生相与液相彻底隔开，液相先于初生相被耗尽，故组织中残留了一定量的初生相于包晶相中间。

## 2.2 Cu 含量对锌合金力学性能的影响

图 3 为 Cu 添加量与 Zn-1.2Mg-$x$Cu($x$=0, 1.2, 2.2)锌合金力学性能的关系。由图 3 可以看出，随着 Cu




(a) 工程应力-应变曲线




(b) 显微硬度和抗拉强度

图 3 Cu 含量与锌合金力学性能的关系

Fig.3 Relationship between Cu content and mechanical properties of Zn alloy

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

元素的加入，锌合金的抗拉强度和伸长率显著提高，由未添加 Cu 时的 127 MPa、0.17%增加到 1.2%Cu 时的 199 MPa、0.31%。Cu 含量增加到 2.2%时，锌合金的抗拉强度达到最大值，为 227 MPa，而伸长率增加不明显，为 0.32%。锌合金的显微硬度由未添加 Cu 时的 125 HV 增加到 2.2%Cu 时的 148 HV。Zn-1.2Mg 合金中加入 Cu 元素后，拉伸强度和显微硬度都得到了提高，尤其是抗拉强度和伸长率，分别提高了 78%和 88%。添加 Cu 后使得锌合金强度提高的原因有 3 个方面：①溶质原子 Cu 的添加引起 Zn 晶格畸变，形成固溶强化效果。Zn/Cu 原子半径差为 7.9%(Zn 的原子半径为 139 nm，Cu 的原子半径为 128 nm)，低于 15.5%，因此可对锌合金实现固溶强化；另外，Cu 与 Zn 形成了 $CuZn_5$ 化合物，$CuZn_5$ 相形态分布与 Cu 的加入量相关，添加 2.2%Cu，形成了细小 $CuZn_5$ 相并弥散分布在 η-Zn 基体中，也起到了固溶强化作用。②在凝固过程中，液相在 425 ℃时，发生包晶反应形成了初生第二相 $CuZn_5$。发生塑性变形时，可引起位错缠结从而有效阻止位错移动/滑动，并且析出相和基体之间强大的键能结合力，钉扎位错起到强化效果。③由于 Cu 的合金化使得基体 η-Zn 组织更加细化，形成更多的晶界数目，能有效地抑制基面位错滑移。根据霍尔－佩奇关系得到式(1)：

$$\sigma_s=\sigma_0+Kd^{1/2} \quad (1)$$

式中，$\sigma_s$ 为屈服强度；$K$ 为常数；$d$ 为晶粒尺寸。由此可知晶粒尺寸越小合金的抗拉强度越高。

图 4 为 Zn-1.2Mg-$x$Cu($x$=0, 1.2, 2.2)锌合金拉伸断口形貌的 SEM 图。由图 4 观察到，断口形貌主要呈舌苔、河流状，断裂模式为穿晶断裂和解理断裂，为典型的脆性断裂特征。随着 Cu 的加入，断口表面由平直变成起伏，沿晶特征趋于明显，还观察到 η-Zn 相断口面积减小，数量增加。从图 4(d)中可看出，局部出现韧窝结构，这有利于提高锌合金的塑性，与图 3(a)的实验结果相吻合。

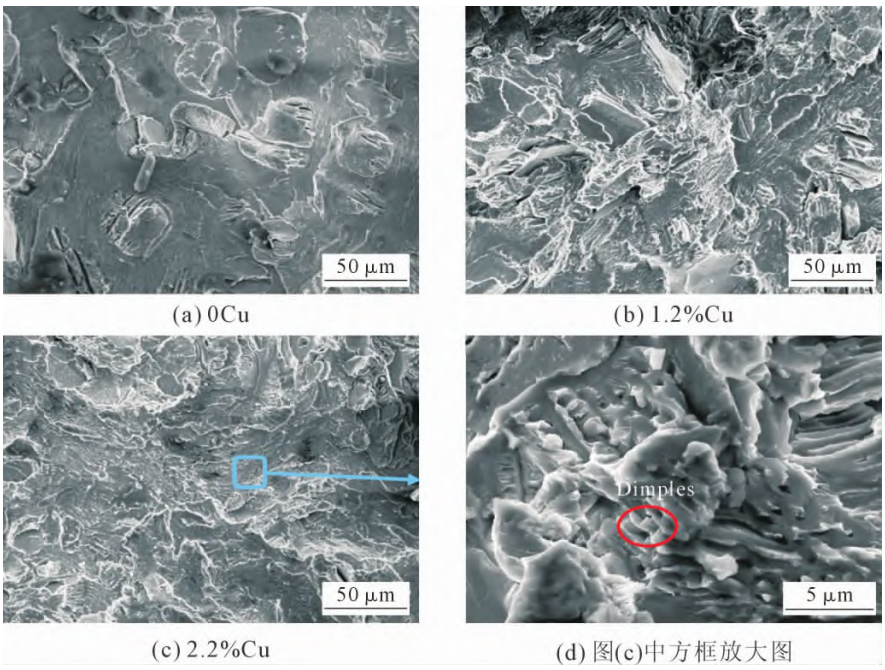



图 4 不同 Cu 含量锌合金的断口形貌

Fig.4 Fracture surface of Zn alloys with different Cu contents

## 3 结论

(1)Zn-1.2Mg 合金锌合金的微观组织主要由 η-Zn(Zn 固溶体)和 $Mg_2Zn_{11}$ 金属间化合物组成，当 Cu 浓度为 2.2%时，出现了断续串状 ε-$CuZn_5$ 金属间化合物。随 Cu 含量增加，锌合金中 η-Zn 相数量减少。

(2)锌合金的显微硬度、抗拉强度和伸长率随 Cu 含量的增加而增加，Cu 添加量为 2.2%时达到最大值，分别为 148 HV、227 MPa 和 0.32%。

(3)锌合金断裂机制主要为解理断裂，Cu 元素添加，断口局部出现韧窝结构。

**参考文献：**

[1] SEITZ J M, DURISIN M, GOLDMAN J, et al. Recent advances in biodegradable metals for medical sutures: a critical review[J]. Advanced Healthcare Materials, 2015, 4(13): 1915-1936.

[2] TANG Z B, HUANG H, NIU J L, et al. Design and characterization of novel biodegradable Zn-Cu-Mg alloys for potential biodegradable implants[J]. Materials & Design, 2017, 117: 84-94.

[3] VOJTČCH D, KUBÁSEK J, ŠERÁK J, et al. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based al-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

loys for bone fixation[J]. Acta Biomaterialia, 2011, 7(9): 3515-3522.

[4] MURNI N S, DAMBATTA M S, YEAP S K, et al. Cytotoxicity evaluation of biodegradable Zn-3Mg alloy toward normal human osteoblast cells[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 49: 560-566.

[5] 张婷. 合金元素 Mn 和 Ca 对生物可降解 Zn-Mg 基合金组织及性能的影响[D]. 沈阳：东北大学，2015.

[6] KE G Z, YUE R, HUANG H, et al. Effects of Sr addition on microstructure, mechanical properties and in vitro degradation behavior of as-extruded Zn-Sr binary alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(7): 1873-1883.

[7] DAMBATTA M S, IZMAN S, KURNIAWAN D, et al. Influence of thermal treatment on microstructure, mechanical and degradation properties of Zn-3Mg alloy as potential biodegradable implant material[J]. Materials & Design, 2015, 85: 431-437.

[8] MOSTAED E, SIKORA-JASINSKA M, MOSTAED A, et al. Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Material, 2016, 60: 581-602.

[9] LIN S, WANG Q L, YAN X H, et al. Mechanical properties, degradation behaviors and biocompatibility evaluation of a biodegradable Zn-Mg-Cu alloy for cardiovascular implants[J]. Material Letters, 2019, 234: 294-297.

[10] WANG L Q, HE Y F, ZHAO H, et al. Effect of cumulative strain on the microstructural and mechanical properties of Zn-0.02wt% Mg alloy wires during room-temperature drawing process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 740: 949-957.

[11] BOWEN P K, DRELICH J, GOLDMAN J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents[J]. Advanced Materials, 2013, 25(18): 2577-2582.

[12] 谷宁杰. 反挤压生物可降解 Zn-Mg 基锌合金的力学性能及耐蚀性研究[D]. 沈阳：东北大学，2014.

[13] SHARIFIFAR M, AKBARI MOUSAVI S A A. Tensile deformation and fracture behavior of CuZn5 brass alloy at high temperature[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 594: 118-124.

[14] DA ELEANI M C, DA COSTA C E, VECCHIA F D, et al. Study of the influence of copper and magnesium additions on the microstructure formation of Zn-Al hypoeutectic alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(1): 89-99.

[15] 唐馨. 生物医用可降解 Zn-Cu 合金力学性能和腐蚀性能的研究[D]. 成都：西南交通大学，2017.

[16] TANG Z B, NIU J L, HUANG H, et al. Potential biodegradable Zn-Cu binary alloys developed for cardiovascular implant applications [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 72: 182-191.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net