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 $HV_5$ 和 106.7 $HV_5$。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 Anzhuo[1], LI Jie[1], LIN Shunsheng[1], GUO Yuyong[1], LIANG Xinhang[1], 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 $HV_5$ and 106.7 $HV_5$, 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 ℃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 ℃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 ℃×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 ℃,升温速度为 15 ℃/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 $\alpha$-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 $\alpha$-Mg 枝晶的长大,从而细化了 $\alpha$-Mg 枝晶[8-9]。

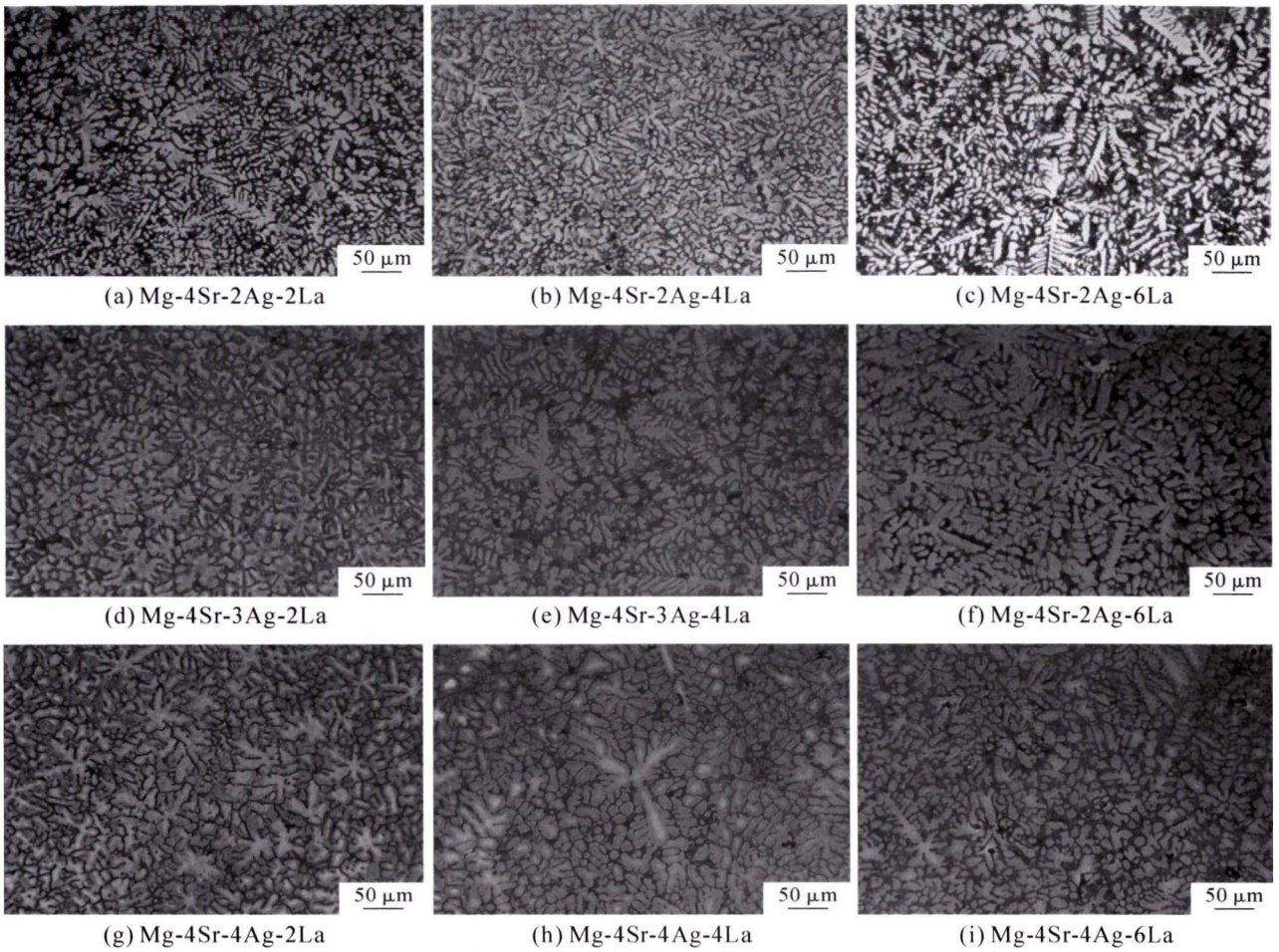
图 2 为不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金 DTA 曲线,可见在 500、530 和 570 ℃左右均存在吸热峰。结合 Mg-Sr、Mg-Ag、Mg-La 二元相图,可以推断 3 个峰分别为 $AgMg_4$ 相、$Mg_{17}La_2$ 相和 $Mg_{17}Sr_2$ 相的相变温度。

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 $\alpha$-Mg、$Mg_{17}Sr_2$ 和 $Mg_{17}La_2$ 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 $HV_5$,而挤压态硬度最高达到 106.7 $HV_5$,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




(a) Mg-4Sr-2Ag-2La (b) Mg-4Sr-2Ag-4La (c) Mg-4Sr-2Ag-6La

(d) Mg-4Sr-3Ag-2La (e) Mg-4Sr-3Ag-4La (f) Mg-4Sr-2Ag-6La

(g) Mg-4Sr-4Ag-2La (h) Mg-4Sr-4Ag-4La (i) Mg-4Sr-4Ag-6La

图 1 铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金组织

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

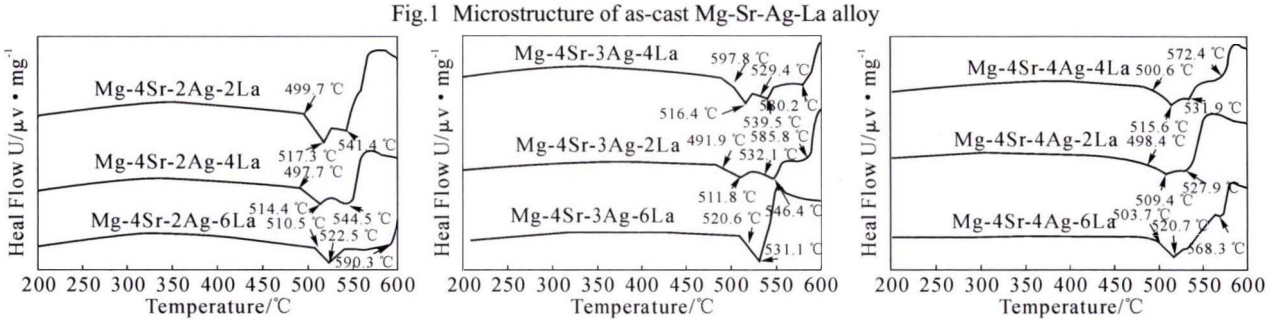



图 2 铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金 DTA 曲线

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

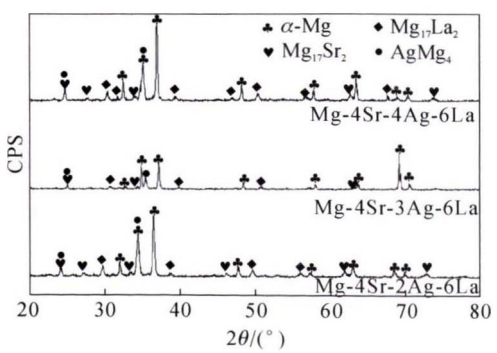



图 3 铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金 XRD 分析结果

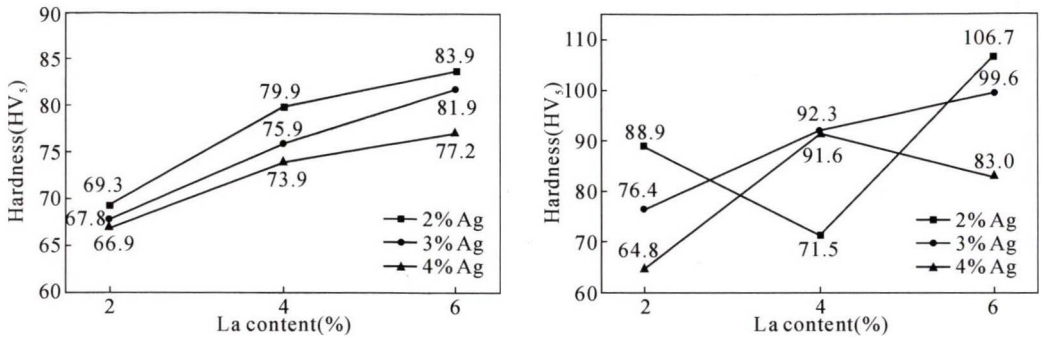
Fig.3 XRD spectrum analysis results of as-cast Mg-Sr-Ag-La alloy

求。其中,La 元素含量的提高,有利于拉伸性能的提

**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**

| | *Rm*/MPa | *Rp*/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 |




(a)铸态　　(b)挤压态

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。

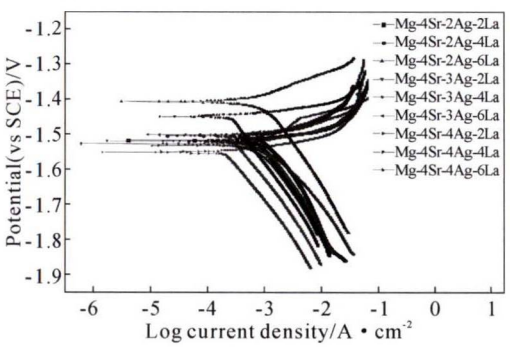



图 5 不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

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$^{-1}$ | Icorr×10$^{-5}$ /A·cm$^{-2}$ | Ecorr / 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 Rs、电极电荷转移的极化电阻 *Rp* 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 *Rp* 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 *Rp* 值最大，为 59.77 Ω·cm$^{-2}$，这表明该成分合金的耐腐蚀性能

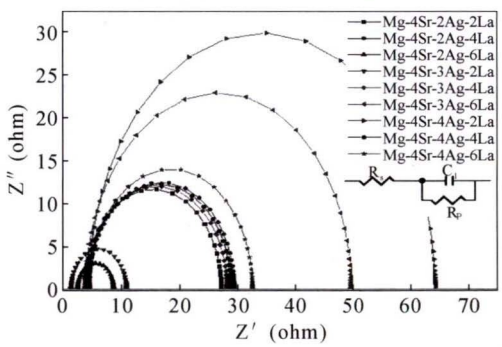



图 6 不同成分铸态 Mg-Sr-Ag-La 合金在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱及等效模拟电路

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 | *Rs*/Ω·cm$^{-2}$ | *Rp*/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 $HV_5$ 和 106.7 $HV_5$。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 char acterization of CYSZ/$Al_2O_3$ and CYSZ/$Al_2O_3$+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.