

# 微量 Sr 对 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 医用可降解镁合金显微组织、力学性能及腐蚀性能的影响

余伟铭, 李静媛, 李建兴, 王 瑾, 赖慧颖, 张 源

(北京科技大学, 北京 100083)

**摘 要:** 主要研究了在 Mg-0.2Zn-0.1Mn 中添加微量的 Sr 后, Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金显微组织、力学性能及耐腐蚀性能的变化。显微组织观察结果表明, 随着 Sr 含量增加, 晶粒尺寸明显降低; Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 相在镁基体中呈颗粒状均匀弥散分布, 且 Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 相体积随着 Sr 含量增加而长大。室温拉伸试验结果表明, 微量的 Sr 能够提高镁合金的抗拉强度和屈服强度, 但延伸率却表现出下降的趋势。通过 Kokubo 模拟体液中的浸泡实验了解镁合金的降解行为。失重实验测得 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 腐蚀速率为: 6.85、6.01、6.80 和 7.52 mm/a。微量 Sr 的添加能够提高镁合金的耐腐蚀性能; 但随着 Sr 含量增加, 镁合金更容易产生点蚀和晶间腐蚀, 反而使镁合金耐腐蚀性能出现降低。这是因为添加微量 Sr 后镁合金晶粒细化, 细小而弥散分布的 Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 相有助于腐蚀产物膜沉积形成对基体的保护, 使得镁合金更耐蚀。而过大的 Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 相会加剧局部的微电偶腐蚀, 破坏腐蚀产物膜, 降低镁合金的耐腐蚀性能。结果表明 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 具有最佳的力学性能和耐腐蚀性能配比。

**关键词:** 镁合金; 锶; 显微组织; 机械性能; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TG146.22; TG178.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)12-4016-10

由于镁合金具有较低的密度 ( $1.75\sim 1.90\text{ g/cm}^3$ )、与骨相近的机械性能、优秀的生物可降解性和生物相容性等优点, 所以其作为可降解医用外科植入材料受到了广泛的关注<sup>[1-5]</sup>。但是, 由于镁基材料耐蚀性较差, 所以如何降低镁合金在体内的腐蚀速率, 使其降解速率与组织新生或者愈合速率之间有效的匹配, 是目前国内外生物镁基材料重要的研究方向<sup>[2]</sup>。目前提高镁基材料耐腐蚀性能的方法主要有高纯化、合金化、涂层、表面改性和化学处理 5 种方法。在这几种方法里面, 合金化被认为是最有可能实现镁合金在医学方面的应用: 在添加对人体无毒或低毒性的合金元素的基础上, 通过合金配比优化和后续加工处理, 可以获得较大范围的机械和耐腐蚀性能内的镁合金<sup>[6]</sup>, 为生物可降解材料提供更多选择。

目前合金化的研究方向主要为添加具有较好生物相容性的合金元素, 如 Zn、Mn、Sr、Ca 等。Zn 是镁合金常用的合金元素之一, 除了能够细化镁合金晶粒, 还能提高镁合金耐腐蚀性能和力学性能, 并且有助于镁合金表面形成钝化膜<sup>[7-9]</sup>。微量的 Mn 能够消除杂质元素对于镁合金耐腐蚀性能的不利影响<sup>[10]</sup>。Sr 作为人

体必须的微量元素之一, 能够促进骨组织恢复, 提高骨组织强度; 同时 Sr 在镁合金凝固时会富集在固-液前沿, 增大液-固界面前沿的实际过冷度, 阻碍镁晶粒长大, 研究也表明 Sr 能够提高镁合金的耐腐蚀性能<sup>[11-16]</sup>。李江波<sup>[17]</sup>等的研究发现添加微量的 Sr 能够提高 Mg-4Zn 合金在模拟体液中的耐腐蚀性能。Brar 等人<sup>[18]</sup>研究了热处理态的 Mg-xSr ( $x=0.5, 1.0, 1.5$ ) 和 Mg-xZn-0.5Sr ( $x=2.0, 4.0, 6.0$ ) 合金的机械性能及其在模拟体液中的腐蚀性能, 发现添加了质量分数 0.5%Sr、2.0%Zn 的镁合金的耐腐蚀性能最好。Bornapour<sup>[16]</sup>等研究发现 Mg-0.5Sr 具有良好的生物相容性和生物安全性。

过去的研究发现, 加入的合金元素种类越多、含量越高, 镁合金组织成分越复杂, 所形成的第二相种类越多, 体积分数也随之增加, 虽然机械强度得到提高, 但由于 Mg 是比较活泼的金属, 所以镁合金中的第二相一般会在与镁基体形成的微型原电池中充当阴极相, 提高了镁合金的局部腐蚀, 特别是点蚀敏感性<sup>[1,2]</sup>。而如果控制添加合金元素的种类和含量, 减少镁合金中第二相与基体形成的微电偶腐蚀; 再利用均匀化热处理等手段进一步控制镁合金中第二相的体积分数、

收稿日期: 2018-12-12

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB0704102)

作者简介: 余伟铭, 男, 1994 年生, 硕士, 北京科技大学材料科学与工程学院功能结构材料设计与应用研究室, 北京 100083, E-mail: yu199412@foxmail.com

分布及形态, 则可以达到消除铸态镁合金的微观偏析、促使镁合金成分分布趋于均匀, 从而降低镁合金的局部腐蚀倾向的效果, 在一定程度上改善镁合金的使用性能。因而通过降低合金元素含量的微合金化或许是镁合金发展的方向之一。基于此, 本实验以 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金为实验材料, 通过显微组织观察、室温拉伸实验、在模拟体液中的体外浸泡实验、电化学测试等方法研究 Sr 在材料中的存在状态及其对 Mg-0.2Zn-0.1Mn 镁合金显微组织、力学性能及腐蚀类型等的影响。本研究对提高 Sr 元素在生物镁合金中的应用, 提升微量合金元素对镁合金力学性能和耐腐蚀性能的认识具有重大意义, 为新型生物医用镁合金的开发提供理论基础和借鉴。

## 1 实验

以纯度为 99.94% 镁锭、99.99% 锌锭、含 Mn 量为 5% 的 Mg-Mn 中间合金, 含 Sr 量为 20% 的 Mg-Sr 中间合金为原料。将设计量的原料放入氧化铝坩埚中, 在 Ar 气氛下, 在 700~800 °C 加热 10 min 左右, 待合金原料全部熔化后, 继续保温 5 min 左右, 在熔化过程中会有电磁搅拌, 使原料均匀。在保护气氛下浇铸至石墨模具中, 浇铸成直径为 100 mm 的合金锭。镁合金样品成分检测结果如表 1 所示。本实验均匀化热处理工艺为: 360 °C 保温 18 h。

采用 Leica DM 2500 光学显微镜观察试样的显微组织。试样经 800#~4000# 水磨砂纸打磨, 化学抛光(抛光剂采用体积分数为 20% 的硝酸甲醇)或电解抛光(抛光剂采用体积分数 36.5% 的磷酸乙醇溶液), 再用苦味酸溶液进行侵蚀(100 mL CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+5 g C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>+10 mL H<sub>2</sub>O+10 mL CH<sub>3</sub>COOH), 乙醇清洗, 冷风吹干, 进行观察。应用 Rigaku Smart Lab X 射线衍射仪, 分析了合金及浸泡后腐蚀产物物相组成。结合扫描式

电子显微镜 (Zeiss ULTRA 55) 和透射电镜及能谱 (EDS) 观察样品的显微组织和浸泡后腐蚀形貌。

镁合金拉伸试验采用 ASTM E8-04 的标准试样尺寸。在室温下用金属材料万能试验机 CMT5105 进行拉伸实验, 拉伸速率是 1 mm/min, 结果取 3 个试样的平均值。

浸泡实验采用模拟体液 Kokubo (SBF)。实验温度为 37±1 °C, 模拟体液配制按 Kokubo<sup>[19]</sup>提供的方法配制, 模拟体液离子浓度如表 2 所示。

用于 pH 值变化测试实验和生物环境浸泡实验的样品尺寸均为  $\Phi 25$  mm×5 mm 的圆片, 试样经 1000#~4000# 水磨砂纸, 分别经丙酮和乙醇超声清洗 10 min 后, 浸泡在盛有模拟体液的密封广口瓶中。根据 ASTM G31 的浸泡实验标准, 溶液体积与试样表面积之比为 30 mL/cm<sup>2</sup>, 实验周期为 10 d。其中生物环境浸泡实验的样品靠近边缘处钻  $\Phi 2$  mm 的孔, 方便穿线以便将试样悬挂于模拟体液中, 且 SBF 每 24 h 更换一次。试样取出后用沸腾的铬酸洗去表面腐蚀产物, 然后用丙酮和乙醇超声清洗 10 min, 取出吹干, 用电子天平称量其质量。

本电化学试验采用 Versa STAT 3 电化学工作站, 采用了 3 电极体系, 铂电极为对极, 饱和甘汞电极为参比电极, 将均匀化态合金样品露出一个工作面(1 cm<sup>2</sup>) 其余各面用树脂密闭, 并用 1000#~4000# 砂纸打磨光亮。试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm, 测试在 37±1 °C 的 SBF Kokubo 溶液中进行。开路电位的测量在动电位极化曲线测试前进行, 时间为 1200 s; 交流阻抗检测频率范围为 100 kHz 到 100 mHz, 叠加交流电压幅值为 10 mV; 动电位极化曲线测试 3 次取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 显微组织及相分析

图 1 是 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 镁合金样品铸态及均匀化热处理后的光学显微组织。对比图 1 中镁合金的铸态金相照片可以看出 Sr 元素能够有效细化镁合金晶粒, 且随着 Sr 含量增加, 晶粒细化效果越好。这是因为 Sr 在凝固过程中会富集于固/液界面前端的扩散层, 形成密集的成分过冷区, 减缓晶粒生长速率, 促进  $\alpha$ -Mg 初相的形核, 从而导致晶粒细化<sup>[15]</sup>。360 °C

表 1 镁合金试样成分

Alloy	Mg	Zn	Sr	Mn
Mg-0.2Zn-0.1Mn	Bal.	0.22	0	0.070
Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr	Bal.	0.22	0.079	0.066
Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.2Sr	Bal.	0.26	0.20	0.064
Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.3Sr	Bal.	0.25	0.28	0.064

表 2 Kokubo 模拟体液 (SBF) 与人体体液离子浓度对比

Solution	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Human body fluid	142.0	5.0	2.5	1.5	27.0	103.0	1.0	0.5
Kokubo SBF	142.0	5.0	2.5	1.5	4.2	147.8	1.0	0.5

均匀化热处理 18 h 后, 镁合金中枝晶消除, 这会消除由枝晶带来的微观偏析, 使得组织成分分布趋于均匀。对晶粒大小进行统计分析, 由于 Mg-0.2Zn-0.1Mn 晶粒过大, 视野范围内难以看到完整的晶粒, 且无法获取足够的数组, 因此不做分析; 均匀化态 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 的平均晶粒尺寸分别为 577.53、362.48 和 308.39  $\mu\text{m}$ 。Mg-0.2Zn-0.1Mn (图 1e) 的金相照片可以观察到的第二相颗粒数量稀少; 添加了 0.1%Sr 后, Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr (图 1f) 中第二相颗粒数量略有增加, 而随着 Sr 含量增加, 单位面积内可以看到的第二相颗粒数量明显增加。已知微量的 Zn 会直接固溶在镁基体里, 而 Sr 在镁合金中固溶度较低, 在 585  $^{\circ}\text{C}$  的时候溶解度只有 0.11%, 所以大部分 Sr 会以第二相的形式存在于镁合金中, 因此增加的这部分第二相颗粒很可能是 Mg 和 Sr 形成的第二相。

对铸态的镁合金进行 XRD 检测分析 (图 2), 发现有  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相的峰, 但  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相的峰与 Mg 的峰重合, 且镁合金中 Sr 含量少, 结合 XRD 检测精度的情况, 此结果不能作为第二相成分判断的依据。图 3 为均匀化态 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 的透射电镜照片和第二相颗粒的 SAED 花样, 从图中可以观察到呈球状和条状的第二相颗粒 (图 3a), 其长宽在 1~2  $\mu\text{m}$  之间。通过对应区域电子衍射花样 (图 3b) 确定第二相为  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相, 其晶格参数为:  $a=1.0533 \text{ nm}, b=1.0533 \text{ nm}, c=1.0342 \text{ nm}, \alpha=90^{\circ}, \beta=90^{\circ}, \gamma=120^{\circ}$ 。从结果可以看出 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 中的第二相颗粒较小, 这是因为 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 中的 Sr 元素含量少, 大部

分溶解在镁基体里, 且均匀化热处理后第二相会进一步溶到镁基体里, 导致第二相颗粒体积减小。

图 4 为均匀化态 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 的 SEM 照片, 及其晶界处第二相 (区域 A) 和晶内析出相 (区域 B) 的 EDS 检测结果。结果显示 3 个试样在晶界和晶粒内部的第二相都含有 Sr 元素, 而其质量分数与  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相接近, 可以判断该第二相为  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相, 这说明热处理后  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相在晶粒和晶界处都有分布。从 SEM 照片可以看出  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相在镁合金中分布较为均匀, 当 Sr 含量为 0.1% 时, 第二相颗粒长宽在 1~3  $\mu\text{m}$  之间, 主要以小体积颗粒为主; 而当 Sr 含量增加到 0.3% 时, 第二相颗粒长宽在 1~5  $\mu\text{m}$  之间, 且大体积颗粒居多。结合 Mg-Sr 二元相图、Mg-Zn-Sr 三元相图和实验结果可知<sup>[20]</sup>, 由于 Sr 在镁合金中固溶度低, 因此其在镁合金中主要以  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相存在, 随着 Sr 含量增加, 第二相颗粒数量增多, 体积分数增加, 第二相仍为颗粒状, 但是颗粒体积随着 Sr 含量增加而增大。

### 2.2 拉伸性能

图 5 为均匀化态镁合金室温拉伸实验结果。Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的屈服强度分别为 21.76、30.53、30.62 和 32.14 MPa; 抗拉强度分别为 73.67、93.05、90.71 和 91.90 MPa, 添加了 0.3%Sr 的镁合金相比未添加 Sr 的镁合金屈服强度提高了 48%, 抗拉强度提高了 25%。可见微量 Sr 能够提高镁合金的屈服强度和抗拉强度, 这与先前结果规律一致<sup>[21]</sup>; 但是 Sr 的增加使镁合金延伸率略微下降 (9.44% $\rightarrow$ 6.68% $\rightarrow$

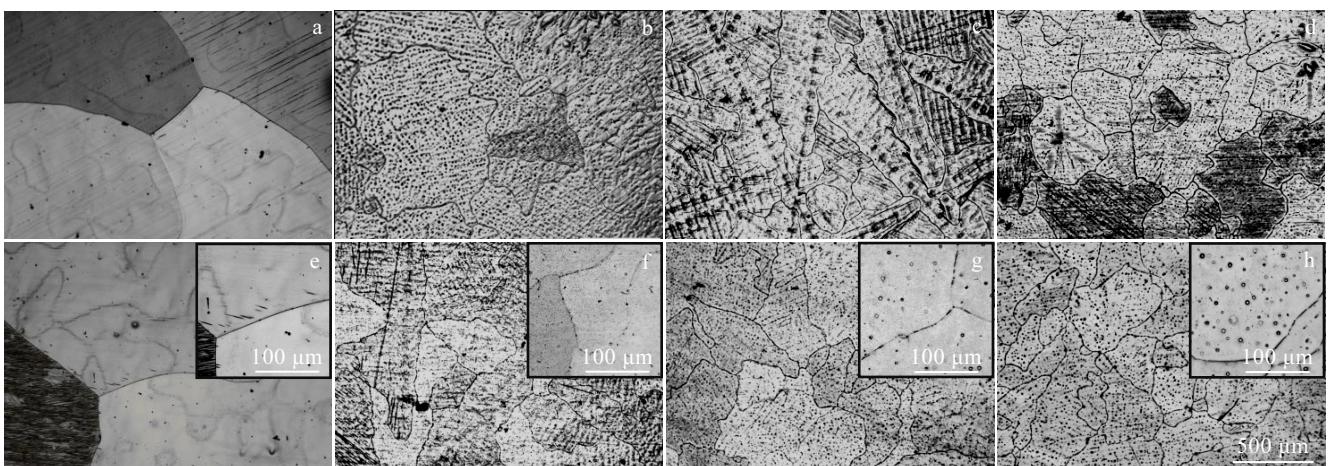


图 1 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 铸态及均匀化态光学显微组织

Fig.1 Optical microscopic images of the as-cast (a~d) and homogenized (e~h) Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr: (a, e)  $x=0$ , (b, f)  $x=0.1$ , (c, g)  $x=0.2$ , and (d, h)  $x=0.3$

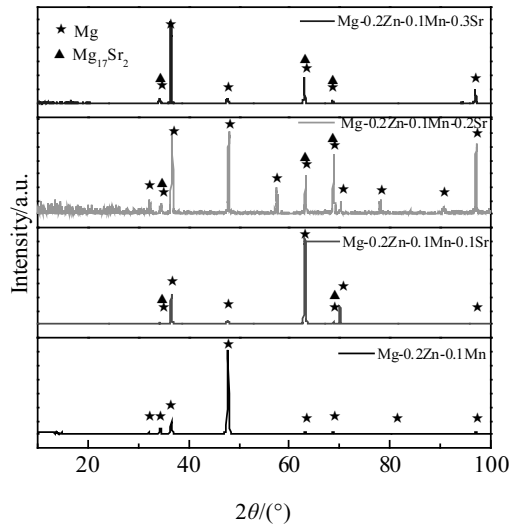


图 2 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys

6.60%→5.68%)。Zhou<sup>[22]</sup>的研究结果指出 Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 相为脆性相，而脆性相增多会降低材料的韧性；抗拉强度没有出现明显增大，说明微量 Sr 对于镁合金抗拉强度提高能力有限。而在拉伸过程中，位错会在第二相颗粒处聚集，导致第二相颗粒处位错密度增加，出现应力集中导致裂纹产生，致使镁合金更容易断裂，延伸率降低。因此，微量 Sr 对于合金的屈服强度和抗拉强度有一定的提升，但是本实验中不同 Sr 含量对于镁合金强化效果无显著差别，且 Sr 含量增加会降低镁合金延伸率。

### 2.3 模拟体液 (SBF) 中的降解行为

#### 2.3.1 pH 变化实验

试验材料在 37 °C 的 Kokubo 模拟体液中持续浸泡 240 h 后，溶液的 pH 变化曲线如图 6 所示。可以看出浸泡开始的 24 h 内各溶液的 pH 均快速上升，说明在最开始一段时间内并没有致密的腐蚀产物膜产生限制

或阻止镁合金基体的腐蚀进行。随后含 Sr 元素镁合金的模拟体液 pH 上升速度明显变缓，表现为相对恒定的慢速上升；但是 Mg-0.2Zn-0.1Mn 的 pH 还是在稳定上升，没有出现明显的速度变缓点，但是其整体的腐蚀速度也在减慢。说明 24 h 之后镁合金的腐蚀进行得仍相对稳定，而稳定的腐蚀速率对于生物医用镁合金的腐蚀速率调控和服役性能是有利的。240 h 后，Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 试样的 pH 值最低，且随着镁合金中 Sr 含量增加，模拟体液的 pH 值越高。模拟体液中 pH 增长可以通过下面镁合金在模拟体液中相关腐蚀反应来进行解释<sup>[23]</sup>：

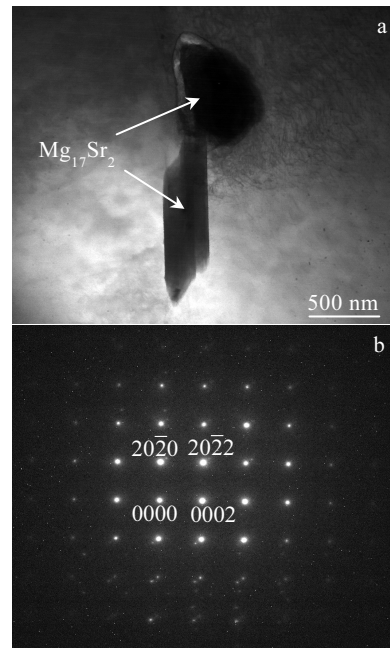


图 3 均匀化态 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 的 TEM 照片及第二相 SAED 花样

Fig.3 TEM image of the homogenized Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr alloy (a) and SAED pattern of second phase (b)

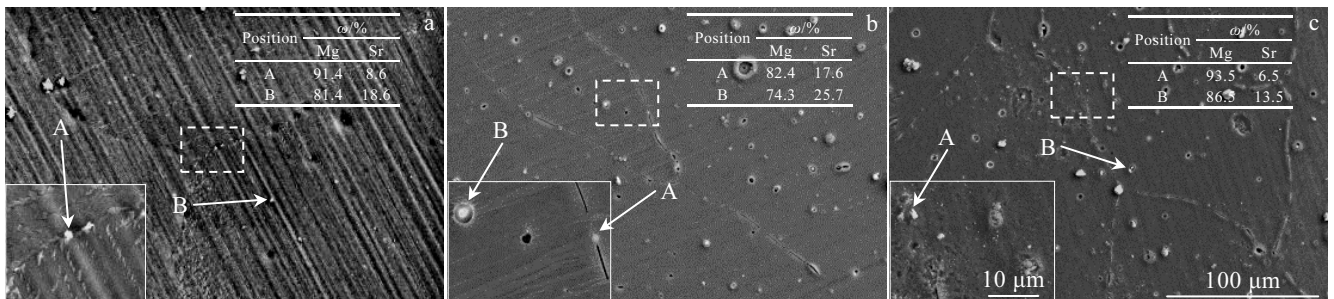


图 4 均匀化态 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 试样的 SEM 照片及对应区域 EDS 结果

Fig.4 SEM images of the homogenized Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys and EDS results of the marked positions: (a) x=0.1, (b) x=0.2, and (c) x=0.3

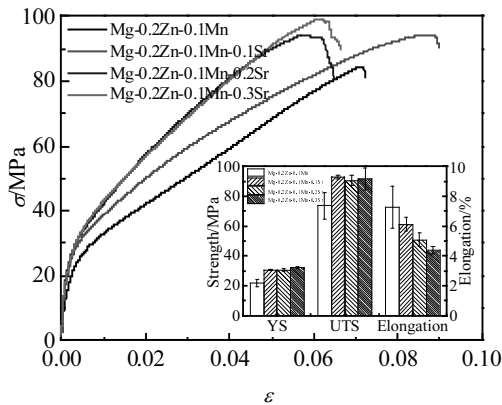


图 5 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 在室温下的应力-应变曲线和机械性能

Fig.5 Tensile stress-strain curves and mechanical properties of the Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys at ambient temperature

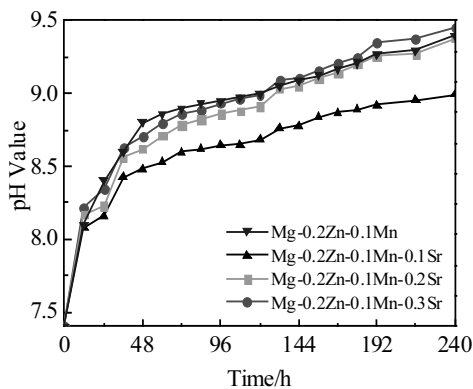
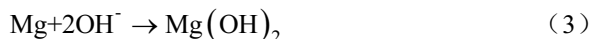


图 6 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 在 37 °C Kokubo 模拟体液持续浸泡 240 h 溶液 pH 变化曲线

Fig.6 Variation of pH in SBF at 37 °C during 240 h immersion for Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys



可以看出，镁合金腐蚀过程中生成的  $\text{OH}^-$  使溶液 pH 值上升，镁溶解的越多，溶液的 pH 值越高。相应的腐蚀产物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和其它不溶的化合物也会沉积在材料表面，限制或减慢镁合金与溶液中离子的扩散进而减缓了镁的进一步溶解或腐蚀<sup>[18,24]</sup>，从曲线看出几个试样的腐蚀速率都比沉积速率快，说明没有致密的腐蚀产物膜产生，腐蚀产物膜对腐蚀的阻碍作用有限。由图 6 得知，镁合金在模拟体液中的腐蚀表现为相对稳定的持续性腐蚀，其中添加了 Sr 元素的镁合金在浸

泡一段时间会有腐蚀产物膜形成阻碍腐蚀进行，但是该腐蚀产物膜并不致密。

### 2.3.2 电化学性能测试

均匀化态镁合金在 37 °C 模拟体液下的动电位极化曲线如图 7 所示。根据图 7 试样的动电位极化曲线可以发现，Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 的电化学极化曲线都存在 1 个较明显的平台（虚线框内），而 Mg-0.2Zn-0.1Mn 没有存在 1 个明显的平台，这说明添加 Sr 后的镁合金在浸泡过程中表面有相对稳定的腐蚀产物膜生成阻碍了腐蚀进行，这与 pH 实验前 24 h 现象相印证，即添加 Sr 后，镁合金在浸泡过程中产生了相对稳定的腐蚀产物膜阻碍了镁基体与模拟体液的接触。

表 3 为镁合金试样在模拟体液中腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $I_{\text{corr}}$ ) 和由曲线 Tafel 拟合得到试样腐蚀速率 ( $P_i$ ) 的结果。可以看出添加 Sr 使镁合金腐蚀电位先是降低，然后再提高。腐蚀电位正移对于合金而言是有利于其耐腐蚀性能提高的，但是腐蚀电位的变化并没有反应在腐蚀电流密度上的变化，反而是 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 腐蚀电流密度最低。结合 pH 变化实验结果及实验中观察到含 Sr 的镁合金有腐蚀产物膜生成，分析腐蚀电位变化与腐蚀产物膜生成有一定的联系，但其中关系有待进一步探究。

均匀化态 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 合金在 SBF 中测得的交流阻抗图谱 (Nyquist 图) 如图 8 所示。可以看出 4 种合金的阻抗谱图均是由一个大的高频容抗弧和一个小的中低频容抗弧组成，说明 4 种合金在 SBF 中进行的电化学腐蚀机理相同。从图中看出 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 的高频容抗弧半径最大，而 Mg-0.2Zn-0.1Mn 的

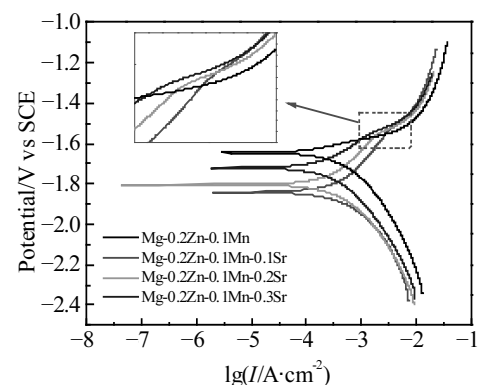


图 7 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 在 37 °C Kokubo 模拟体液下极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr in SBF at 37 °C



表 3 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 在 37 °C SBF 下动电位极化曲线电化学参数

Alloy	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$P_f/\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
Mg-0.2Zn-0.1Mn	$-1.67\pm 0.03$	$517\pm 92$	11.83
Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr	$-1.79\pm 0.04$	$395\pm 93$	9.03
Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.2Sr	$-1.73\pm 0.07$	$493\pm 22$	11.27
Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.3Sr	$-1.67\pm 0.04$	$530\pm 85$	12.11

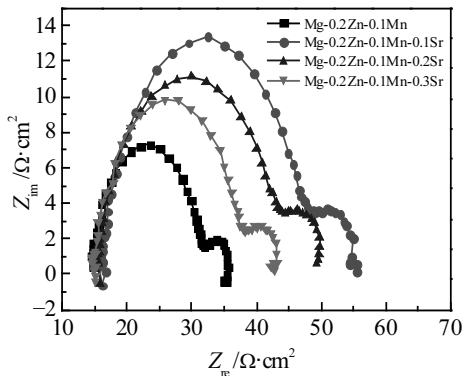


图 8 均匀化态 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 镁合金交流阻抗谱图  
Fig.8 Electrochemical impedance spectra of the homogenized Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys

高频容抗弧半径最小, 而随着 Sr 含量增加, 高频容抗弧半径减小; 中低频区规律和高频区规律一致。已知高频容抗弧对应于双层电荷转移电阻和膜效应, 其半径越大, 电荷迁移的阻抗越大, 活性腐蚀电极的电荷转移电阻越大, 发生电化学腐蚀的阻力越大, 合金耐腐蚀性能越好; 中低频区对应于镁离子穿过疏松多孔的腐蚀产物膜层的扩散过程, 其弧越大, 腐蚀产物膜的屏障保护作用越强, 意味着膜层的致密性越好、孔隙率越低<sup>[25]</sup>。因此从实验结果可以看出添加 Sr 能够同时提高镁合金的电荷转移电阻和腐蚀产物膜的扩散电阻 ( $\text{Mg}^{2+}$  通过腐蚀产物膜向本体溶液中扩散的阻力), 也能略微提高腐蚀产物膜的屏障保护作用, 抑制腐蚀的进行, 使得镁合金的耐腐蚀性能提高; 其中添加 0.1%Sr 的镁合金的电荷转移电阻和腐蚀产物膜的扩散电阻最大, 耐腐蚀性能最好。

### 2.3.3 体外浸泡实验

图 9 为均匀化态镁合金浸泡失重实验的结果。可以看出 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 失重腐蚀速率最低, 耐腐蚀性能最好。Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的失重腐蚀速率为:  $6.85 \rightarrow 6.01 \rightarrow 6.80 \rightarrow 7.52 \text{ mm/a}$ , 这与 pH 变化实验和电化学实验得出的耐腐蚀性能规律是一致的。

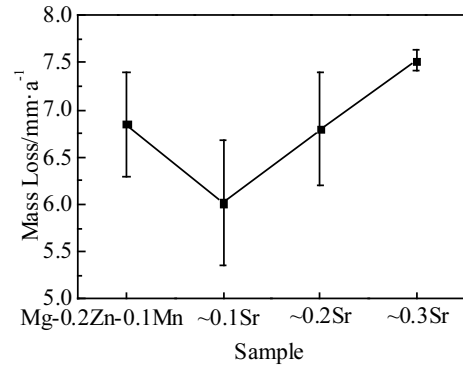


图 9 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 在 37 °C 模拟体液中的失重腐蚀速率  
Fig.9 Corrosion rates of Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys in 37 °C SBF calculated using mass loss

图 10 是 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 试样在 37 °C Kokubo 模拟体液浸泡 10 d 后表面 SEM 像及对应区域 (虚线框内) 的 EDS 结果。浸泡结果显示 Mg-0.2Zn-0.1Mn 表面腐蚀产物膜破坏严重, 仅有部分腐蚀产物附着在腐蚀表面 (图 10a), 不能形成有效的腐蚀产物膜对镁基体形成保护, 镁合金基体更多地暴露在模拟体液中, 使得镁合金基体的腐蚀加快。而添加了 Sr 的镁合金表面都有一层腐蚀产物膜, 从图 10b 可以看出 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 无明显的腐蚀坑出现, 但可以发现该腐蚀产物膜上有许多细小的沟壑, 因此该腐蚀产物膜致密性差, 致密性差会有利于腐蚀因子扩散渗透, 导致基体腐蚀仍会继续进行, 但是速度相比于没有腐蚀产物膜保护的 Mg-0.2Zn-0.1Mn 慢。Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.2Sr 和 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.3Sr 的腐蚀产物膜也存在较多的小沟壑, 且都出现了局部腐蚀。不同的是 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.2Sr 的腐蚀坑较浅且腐蚀坑内比较光滑; 而 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.3Sr 的腐蚀坑较深且有较多的颗粒状突起, 说明在腐蚀坑内出现较为显著的晶间腐蚀, 这会使得镁合金基体与模拟体液接触面积增大, 加快腐蚀; 而且这些突出的颗粒更容易在浸泡过程中脱落, 使得通过失重腐蚀测得的腐蚀速率变大。

根据 EDS 结果和图 11 的 XRD 图谱分析可得 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 镁合金的腐蚀产物里 Mg 和 O 含量较多, 还含有 C 和 P, 检测发现腐蚀产物里主要是  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 部分为  $\text{MgCO}_3$  和  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , 可以看出腐蚀产物微观形态上并没有太多的不同, 而且成分上也没有较大的差别, 因此腐蚀产物膜成分不是镁合金腐蚀速率不同的根本原因。侯军才<sup>[14]</sup>的研究里提到, 镁合金中  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  相是弱阴极相,

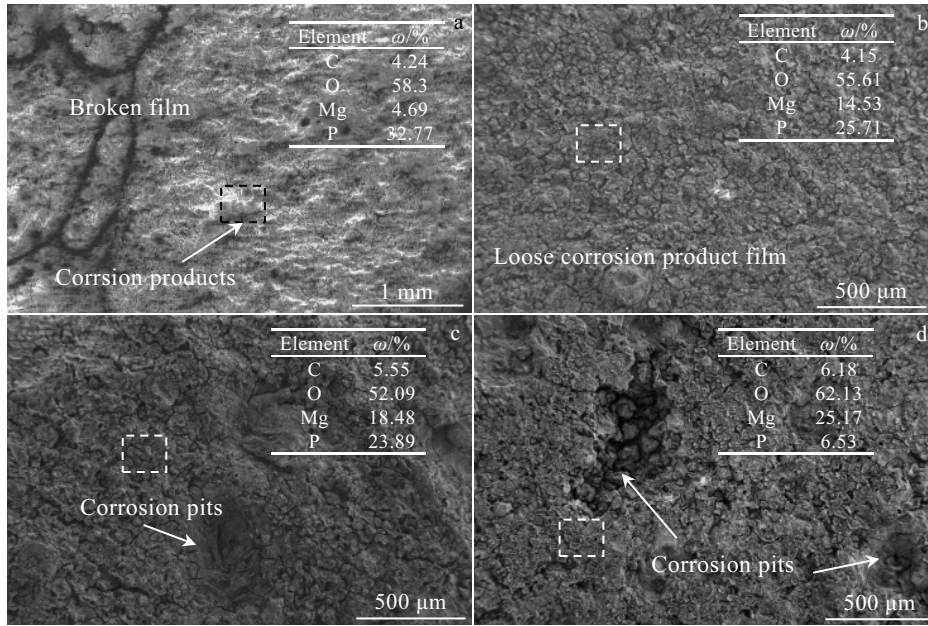


图 10 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 失重实验后表面 SEM 照片及对应区域 EDS 结果

Fig.10 SEM images of the Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys and EDS results for the marked positions after mass loss tests: (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.2, and (d) x=0.3

会与镁基体（阳极）组成微型原电池，阻碍阳极的晶界腐蚀。结合实验结果分析，Mg-0.2Zn-0.1Mn 中第二相含量少，部分第二相为杂质，因此不容易形成微电偶腐蚀导致点蚀产生，但是在浸泡过程中腐蚀产物难以在其表面沉积下来形成保护膜，使得其耐腐蚀性能差。当 Sr 含量为 0.1% 时，镁合金晶粒显著细化，促进了镁合金中 Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 相的均匀分布，而热处理后第二相颗粒体积减小，更不容易出现局部腐蚀电流过大的情况，因此没有严重的局部腐蚀出现。而当 Sr 含量增加到 0.3% 时，基体中 Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 相体积分数增加、体积变大，第二相体积分数增加会增大整体的腐蚀电流密度，而过大的第二相则会使得局部的电偶腐蚀电流密度增大，大的局部腐蚀电流密度会使得该处的腐蚀速度加快并阻碍腐蚀产物沉积成膜保护基体，特别的晶界第二相处的腐蚀会进行得更加快速，使得腐蚀坑处腐蚀加快，宏观观察上为较多的局部腐蚀坑和晶间腐蚀。因此 Sr 的添加有利于镁合金形成稳定的腐蚀产物膜保护镁合金基体；但 Sr 含量越多，大颗粒的 Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub> 相越多，这些大颗粒第二相会促使镁合金出现点蚀和晶间腐蚀，导致镁合金耐腐蚀性能降低。

图 12 为镁合金表面腐蚀产物去除后的激光共聚焦照片。从图中看出 Mg-0.2Zn-0.1Mn 表面虽然相对平整，但是还是有一些局部的小点蚀坑，这些可能是残留的杂质第二相颗粒导致的局部腐蚀，可以看出没有

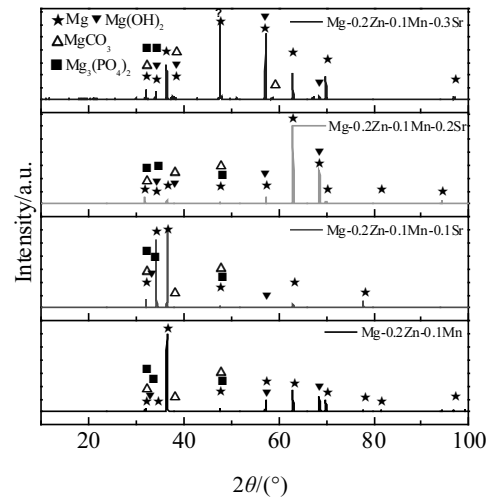


图 11 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 在模拟体液中浸泡 10 天后腐蚀产物 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of corrosion products of Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys after 10 d of immersion in SBF

腐蚀产物膜的保护及第二相的影响，镁合金基体的腐蚀总体来说相对均匀，不会出现严重的局部腐蚀。Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr 表面无明显点蚀坑，整体腐蚀较为均匀；但是其表面粗糙，粗糙的表面是因为腐蚀产物膜疏松多孔，致密性差，导致腐蚀因子，如 Cl<sup>-</sup>

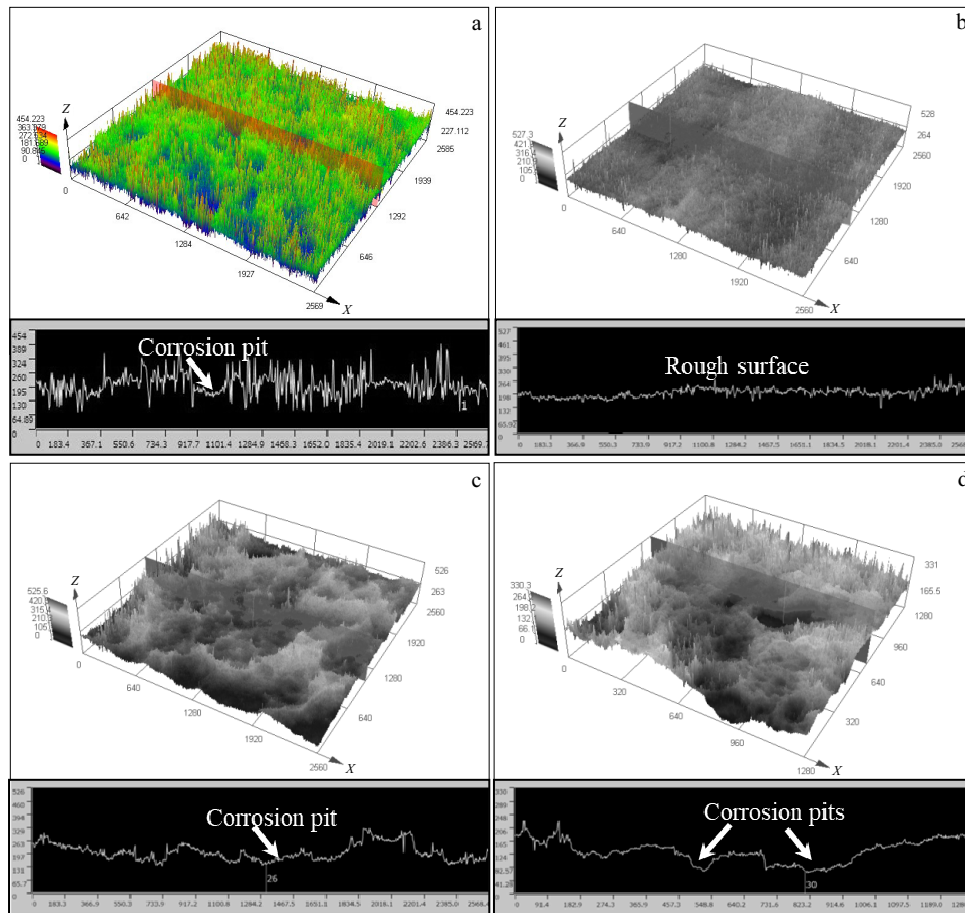


图 12 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr 去除腐蚀产物后的三维腐蚀形貌图

Fig.12 3D corrosion appearances of Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr alloys after removal of corrosion products: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.2$ , and (d)  $x=0.3$

侵入膜层与镁基体接触, 导致腐蚀继续进行。随着 Sr 含量增加, Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.2Sr 和 Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.3Sr 的表面局部高度差增大 (图 12c、12d), 说明镁合金的局部腐蚀加重, 有严重的点蚀坑形成。结合图 10 观察到的腐蚀产物膜形貌, 可以看出腐蚀产物膜的形貌与镁合金基体的状态密不可分, 既局部腐蚀加剧会导致腐蚀产物膜破坏, 而腐蚀产物膜的消失导致基体与溶液进一步接触, 促进了局部腐蚀, 进而影响镁合金的耐腐蚀性能。

#### 2.4 腐蚀机理

综合实验结果可以看出, 镁合金中第二相分布、大小和体积分数及腐蚀产物膜共同影响着镁合金的耐腐蚀性能。合金元素能通过细化晶粒、改变基体活性和局部腐蚀情况影响腐蚀产物膜的结构和稳定性, 进而对镁合金的耐腐蚀性能产生影响; 已有的研究发现基体的表面缺陷 (晶界或者位错集中的地方等) 会优

先发生腐蚀, 同时氧化膜或其它钝化膜也是在结晶缺陷表面形核的<sup>[26]</sup>。

镁合金在 37 °C Kokubo 模拟体液浸泡过程中的腐蚀主要是一种电化学反应过程。对于 Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 来讲, 试验样品经过抛光后, 暴露在空气中会很快形成一层薄的氧化膜 (MgO)。当试样浸入到 Kokubo 模拟体液之后, 首先表面的氧化层会转化为氢氧化物层并且附着在表面上沉积析出, 氧化层的产物主要为不溶性的 Mg(OH)<sub>2</sub>, 但是这层薄膜并不厚, 而且不致密, Kokubo 模拟体液中的 Cl<sup>-</sup> 很容易渗入, 与沉淀物发生反应形成水溶性的 MgCl<sub>2</sub>, 致使氧化层转化为的腐蚀产物膜失去对基体的保护作用, 同时会留下一定数量的微孔和裂纹在腐蚀产物膜上 (图 10)。Mg(OH)<sub>2</sub> 的溶解致使表面更加活跃, 并导致镁合金的进一步溶解, 在腐蚀进行的过程中随着 pH 的增大, 不断有 MgCO<sub>3</sub> 和 Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 产



生并沉积在表面(图 11),使得腐蚀产物膜对基体的保护作用增强,这也印证了在 pH 变化实验中表现出腐蚀速率逐渐减慢的趋势(图 6)。另外,添加 Sr 会显著细化镁合金晶粒(图 1、4),而生成的  $Mg_{17}Sr_2$  相会与镁合金基体组成微型原电池。对于  $Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr$  来讲,细小而弥散分布的  $Mg_{17}Sr_2$  相作为阴极相能够使得整体的腐蚀较为均匀,且能有效阻止镁合金的局部腐蚀,使得镁合金不容易出现严重的局部腐蚀,同时,晶粒细化和表面相对均匀的腐蚀情况也给腐蚀产物膜的形成提供了有利的条件,腐蚀产物膜的形成也在一定程度上阻碍了腐蚀进行,保护镁合金基体(图 10、12)。当 Sr 含量增加,晶粒更加细化,腐蚀产物更容易在表面沉积下来阻碍腐蚀进行;但是  $Mg_{17}Sr_2$  相(图 4、10)也会随着 Sr 含量增加而长大,这会使得浸泡过程中第二相与镁基体组成的微型原电池的腐蚀电流密度增大,局部腐蚀速度加快,特别的当 Sr 含量为 0.3% 时,容易出现晶界腐蚀,而在腐蚀进行的过程中会产生  $H_2$  等腐蚀产物,腐蚀情况复杂,因此过快的局部腐蚀会使该区域的腐蚀产物难以沉积发挥保护作用,导致这块区域腐蚀持续快速进行。

### 3 结 论

1) 随着 Sr 含量增加,  $Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金晶粒尺寸显著减小; Sr 在镁合金中主要以细小而弥散分布的  $Mg_{17}Sr_2$  相存在; 且  $Mg_{17}Sr_2$  相的体积分数和体积随着 Sr 含量增加而变大。

2) Sr 的添加提高了镁合金的屈服强度和抗拉强度,这主要是因为 Sr 的添加细化了镁合金晶粒; 但是其延伸率却表现出下降的趋势,这是因为  $Mg_{17}Sr_2$  相是脆性相,这会在一定程度上降低其延伸率。

3) 添加 Sr 会提高镁合金的电荷转移电阻,同时 Sr 对晶粒的细化效果还促进了腐蚀过程中腐蚀产物膜的形成,提高腐蚀产物膜层的屏障保护作用; 但是合金中过大的第二相会使得局部腐蚀倾向增大,破坏腐蚀产物膜对基体的保护作用。这是因为镁合金的腐蚀产物膜不致密,溶液中的 Cl 很容易渗入,加快体积较大的  $Mg_{17}Sr_2$  相处的腐蚀速度,该反应生成大量的  $H_2$ ,导致腐蚀产物难以沉积下来,同时过多的 Sr 会使镁合金更容易出现晶间腐蚀,导致镁合金耐腐蚀性能下降。

#### 参考文献 References

[1] Gu X N, Zheng Y F. *Frontiers of Materials Science in China*[J], 2010, 4(2): 111  
 [2] Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27(9): 1728

[3] You S H, Huang Y D, Kainer K U *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2017, 5(3): 239  
 [4] Radha R, Sreekanth D. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2017, 5(3): 286  
 [5] Li N, Zheng Y F. *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2013, 29(6): 489  
 [6] Migliaresi C, Nicolais L. *The International Journal of Artificial Organs*[J], 1980, 3(2): 114  
 [7] Zhang R Q, Wang J F, Huang S *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2017, 5(3): 355  
 [8] Zhang E L, Yin D S, Xu L P *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2009, 29(3): 987  
 [9] Lee Y C, Dahle A K, StJohn D H. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2000, 31(11): 2895  
 [10] He W W, Zhang E L, Yang K. *Materials Science & Engineering C*[J], 2010, 30(1): 167  
 [11] Cui Tong(崔彤), Guan Renguo(管仁国), Liu Chaojie(刘超杰) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2015, 36(S2): 150  
 [12] Liu Shengfa(刘生发), Wang Huiyuan(王慧源). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(6): 970  
 [13] Yan T T, Tan L L, Xiong D S *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2010, 30(5): 740  
 [14] Hou Juncai(侯军才), Zhang Qiumei(张秋美), Feng Xiaoming(冯小明) *et al. Special-cast and Non-ferrous Alloys(特种铸造及有色合金)*[J], 2007, 27(7): 560  
 [15] Gu X N, Xie X H, Li N *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2012, 8(6): 2360  
 [16] Bornapour M, Muja N, Shum-Tim D *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(2): 5319  
 [17] Li Jiangbo(李江波), Wang Lu(王陆), Li Li(李利) *et al. China Foundry Machinery & Technology(中国铸造装备与技术)*[J], 2016(2): 5  
 [18] Brar H S, Wong J, Manuel M V. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 7: 87  
 [19] Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*[J], 2006, 27(15): 2907  
 [20] Massalski T B, Murray J L, Bennett L H *et al. Binary Alloy Phase Diagrams*[M]. Ohio: American Society for Metals, 1990  
 [21] Li J X, Zhang Y, Li J Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(2): 299  
 [22] Zhou D W, Liu J S, Peng P. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(12): 2677  
 [23] Bornapour M, Celikin M, Cerruti M *et al. Materials Science*

- & *Engineering C*[J], 2014, 35(2): 267
- [24] Bakhsheshi-Rad H R, Idris M H, Abdul-Kadir M R. *Materials & Design*[J], 2014, 53: 283
- [25] Wang Jianli(王建利), Pei Juan(裴娟), Yuan Jiaona(袁姣娜) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2018, 39(6): 26
- [26] Sezer N, Evis Z, Kayhan S M *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2018, 6(1): 23

## Effects of Trace Sr on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr Biomaterials

Yu Weiming, Li Jingyuan, Li Jianxing, Wang Jin, Lai Huiying, Zhang Yuan  
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The effects of adding trace Sr element on microstructure, mechanical properties and corrosion properties of Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, \text{wt}\%$ ) alloys were investigated. The results of microstructure observation reveal that the grain size of the alloy decreases with the increase of Sr content. The granular  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$  phase is uniformly dispersed in the magnesium matrix, while the second phase grows up as the Sr increases. The results of mechanical properties investigated by tensile test at room temperature indicate that micro Sr can improve the yield strength and tensile strength. But the elongation decreases with the increase of Sr content. Degradation was studied using immersion tests in Kokubo solution. The corrosion rate is faster and the pitting is more likely to occur when the Sr content increases. The average corrosion rates of Mg-0.2Zn-0.1Mn-xSr ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, \text{wt}\%$ ) measured by mass loss are  $6.85 \rightarrow 6.01 \rightarrow 6.80 \rightarrow 7.52 \text{ mm/a}$ . Trace Sr can improve the corrosion resistance of magnesium alloys. However, with the increase of Sr content, the magnesium alloys are more prone to pitting and intergranular corrosion, which in turn reduces the corrosion resistance of magnesium alloys. The bio-corrosion behaviors can be attributed to the grain refinement and the diffused second phase, which can promote the formation of corrosion product film. However, the bigger second phase in the matrix will accelerate the local corrosion, and reduce the corrosion resistance of magnesium alloy. The results show that Mg-0.2Zn-0.1Mn-0.1Sr has the best mechanical properties and corrosion resistance.

**Key words:** magnesium alloy; Sr; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance

---

Corresponding author: Li Jingyuan, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: lijy@ustb.edu.cn