

# Sr 对 Mg-6Zn-0.5Mn 可降解镁合金 微观组织和抗腐蚀性能的影响

尹冬松<sup>1</sup>, 刘志远<sup>2</sup>, 翟凤龙<sup>2</sup>, 毛 勇<sup>2</sup>

(1. 广东海洋大学 材料科学与工程学院, 广东阳江 529500;  
2. 黑龙江科技大学 材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150022)

**摘要:** 为研究Sr含量对Mg-6Zn-0.5Mn-xSr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ ) 医用镁合金微观组织和腐蚀性能的影响, 采用坩埚电阻炉熔炼制备新型医用镁合金, 利用金相显微镜、X射线衍射仪和扫描电子显微镜分析合金微观组织, 通过对不同Sr含量的试样进行48 h浸泡, 分析合金的腐蚀性能, 并用X射线衍射仪分析表面产物成分。结果表明: 随着Sr含量的增加, 合金中产生的Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>共晶相逐渐增加, 合金的枝晶间距减小。在  $(37 \pm 1)$  °C的Hanks'溶液中进行浸泡试验, 发现Sr含量0.9%的合金平均腐蚀速率最小, 局部耐腐蚀倾向最小, 表面腐蚀产物主要由Mg(OH)<sub>2</sub>、羟基磷灰石(HA)等组成。

**关键词:** 可降解镁合金; Sr; 微观组织; 抗腐蚀性能

镁合金作为最轻的结构合金, 具有良好的比强度和比刚度<sup>[1]</sup>。同时, 镁具有良好的生物相容性, 可作为生物降解的植入材料<sup>[2]</sup>。但是, 由于镁合金的降解速度过快, 导致合金作为植入材料时力学性能严重下降<sup>[3]</sup>。因此提高镁合金的耐蚀性能, 使其具有良好的力学性能, 对镁合金医用具有重要的意义。

目前, 通过添加生物相容性较好的合金元素, 采用合金化的方式来改善镁合金的腐蚀性能是最有可能实现镁合金的医用。Zn是人体必需的营养元素, 在镁合金中最大固溶度6.2%, 可以增强合金的力学性能和耐蚀性<sup>[4]</sup>。Mn是人体中的另一种微量元素, Mn的加入可以有效的提高镁合金的耐蚀性, 同时保持镁合金的力学性能<sup>[5]</sup>。冯宇飞等人制备并研究了Mg-1.5Zn-xMn ( $x=0.5, 1.0, 2.0$ ) 合金的铸态组织和抗腐蚀性能, 发现Mn含量为0.5%的合金耐蚀性最好<sup>[6]</sup>。Sr也是人体必需的微量元素之一, 在镁合金中添加Sr能够提高镁合金的耐蚀性能, 李江波等人研究发现微量的Sr可以提高合金的耐蚀性能<sup>[7]</sup>。因此, 笔者在此基础上对Mg-6Zn-0.5Mn合金中添加Sr元素, 研究其对合金微观组织和抗腐蚀行为的影响。

## 1 试验材料和方法

以纯度为99.99%镁锭、99.99%锌粒、含Mn量为10%的Mg-Mn中间合金、含Sr量为20%的Mg-Sr中间合金为原料。使用井式电阻炉进行熔炼, 放入坩埚将炉温升到750 °C, 加入原料升温到800 °C, 同时加入适量的镁合金覆盖剂; 待原料全部熔化后进行扒渣、搅拌使原料均匀。将合金浇铸到直径70 mm的金属铸型中, 获得 $\Phi 70$  mm  $\times$  90 mm的圆柱体。表1为合金样品名义成分。

在铸件的中上部取1 cm  $\times$  1 cm  $\times$  1 cm块状金相试样, 1 cm  $\times$  1 cm  $\times$  0.3 cm浸泡试样。试样经400#~3 000#砂纸打磨, 使用1  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>抛光剂进行抛光, 采用草酸水溶液(4 mL H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+96 mL去离子水)进行金相腐蚀, 无水乙醇清洗, 冷风吹干, 进行观察。采用蔡司光学显微镜观察试样的微观组织, 使用扫描电子显微镜观察合金铸态的高倍微观组织, 并结合X射线衍射仪对合金物相进行分析。

### 作者简介:

尹冬松(1974-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为轻质合金材料。E-mail: dongsongyin@126.com

中图分类号: TG146.22;  
TG113

文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2024)  
10-1407-05

### 基金项目:

广东海洋大学科研启动项目(060302062310)。

### 收稿日期:

2023-10-09 收到初稿,  
2024-01-12 收到修订稿。

表1 镁合金试样名义成分  
Table 1 Actual chemical composition of the alloys

试样	$w_B / \%$			
	Zn	Mn	Sr	Mg
1	6.0	0.5	—	余量
2	6.0	0.5	0.3	余量
3	6.0	0.5	0.9	余量
4	6.0	0.5	1.5	余量

镁合金腐蚀性能通过浸泡试验测定, 测试环境为Hanks'溶液, 具体成分为(g/L): 8.0NaCl, 0.4KCl, 0.06Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, 0.06K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0.35NaHCO<sub>3</sub>, 0.2MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和0.14CaCl<sub>2</sub>。浸泡时间为48 h, 试样使用砂纸打磨到2 000#, 使用去离子水, 酒精超声清洗试样表面后, 分别采用游标卡尺和电子天平, 测量试样的表面积与重量, 随后将试样浸入(37±1)℃的Hanks'溶液中, 每24 h更换一次新鲜的Hanks'溶液, 试样表面积与溶液体积比为1 cm<sup>2</sup>: 30 mL。浸泡后的样品在沸腾的200 g/LCrO<sub>3</sub>+10 g/LAgNO<sub>3</sub>的混合溶液超声清洗试样10 min, 清除试样表面的腐蚀产物, 然后将试样分别置于去离子水和酒精内超声清洗5 min, 吹干后记录试样浸泡后的重量, 每种成分合金浸泡三个平行试样。

采用公式(1)计算合金的腐蚀速率:

$$CR = \frac{8.76 \times 10^4 \times \Delta W}{A \cdot T \cdot D} \quad (1)$$

式中:  $CR$ 为平均失重腐蚀速率, mm/y;  $\Delta W$ 为浸泡试验前后试样的质量差, g;  $A$ 为试样暴露在溶液中的表面积, cm<sup>2</sup>;  $T$ 为浸泡时间, h;  $D$ 为合金密度, 取1.74 g/cm<sup>3</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成

图1是铸态Mg-6Zn-0.5Mn- $x$ Sr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ )合金XRD衍射图谱。通过对合金XRD衍射图谱分析, 发现衍射图谱中主要衍射峰 $\alpha$ -Mg, 以及Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>的衍射峰。在Mg-6Zn-0.5Mn合金中加入合金元素Sr, 发现有Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>的衍射峰出现。因此, 在铸态Mg-6Zn-0.5Mn- $x$ Sr合金的相组成为Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>和Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>。

在笔者前期研究中<sup>[8]</sup>, 发现Mg-Zn-Mn合金产生Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>相, Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>相与 $\alpha$ -Mg之间发生电化学腐蚀, 导致合金耐蚀性能降低。

### 2.2 微观组织与成分分布

图2为铸态Mg-6Zn-0.5Mn- $x$ Sr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ )合金的微观组织。由图2可见, 试验合金铸态组织为典型的树枝晶形态, 在枝晶间有颗粒状第二相生

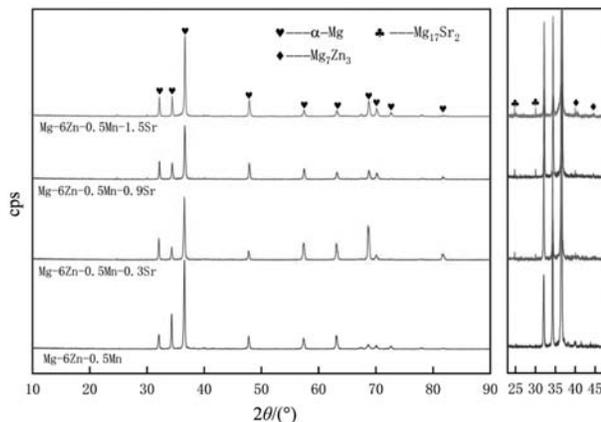


图1 铸态Mg-6Zn-0.5Mn- $x$ Sr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ )合金XRD衍射图

Fig. 1 XRD patterns of as-cast Mg-6Zn-0.5Mn- $x$ Sr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ ) alloy

成, 且随着Sr含量的增加, 可以明显发现合金中第二相增多, 枝晶臂间距逐步减小。根据Gerashi Ehsan的研究, Sr在镁合金中产生Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>共晶相, 富集在固液界面前沿的Sr的数量逐渐增多导致Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>含量的增加, 致使通过增大液相的过冷度提高树枝晶的细化程度<sup>[9]</sup>。因此, 初生相在液相获得较大过冷度后会突破表面高浓度的Sr障碍向液相深处生长, 最后导致较小枝晶臂间距的晶粒形成。

结合图3所示的合金铸态SEM照片和EDS分析, 发现随着Sr含量的增加, 附着在晶界处第二相的形态由点状逐渐变为半连续状。通过对晶界处半连续物质进行EDS分析, 发现主要由Mg、Zn、Sr三种元素构成, 其中Zn和Sr的含量较多, 推测是由Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>和Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>相构成, 富集在晶界处形成半连续相。结合对图3d的EDS分析, 发现Zn和Mn两种添加元素分布相对均匀, Sr元素大多形成Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>相分布在晶界处。

### 2.3 合金浸泡试验

#### 2.3.1 合金腐蚀速率

图4为铸态Mg-6Zn-0.5Mn- $x$ Sr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ )合金在Hanks'溶液中浸泡48 h的平均腐蚀速率图, 合金浸泡试验可以较为直观的反映出测试合金的耐蚀性能。从图4中可以发现铸态合金经过48 h浸泡腐蚀速率均有所降低, 平均腐蚀速率由大到小为: Mg-6Zn-0.5Mn>Mg-6Zn-0.5Mn-0.3Sr>Mg-6Zn-0.5Mn-1.5Sr>Mg-6Zn-0.5Mn-0.9Sr, 表明在此系列试验合金中, Mg-6Zn-0.5Mn-0.9Sr合金的降解速率相对最慢。

#### 2.3.2 腐蚀形貌及腐蚀产物分析

图5显示了Mg-6Zn-0.5Mn- $x$ Sr合金在(37±1)℃的Hanks'溶液中浸泡48 h后去除腐蚀产物的微观腐蚀形

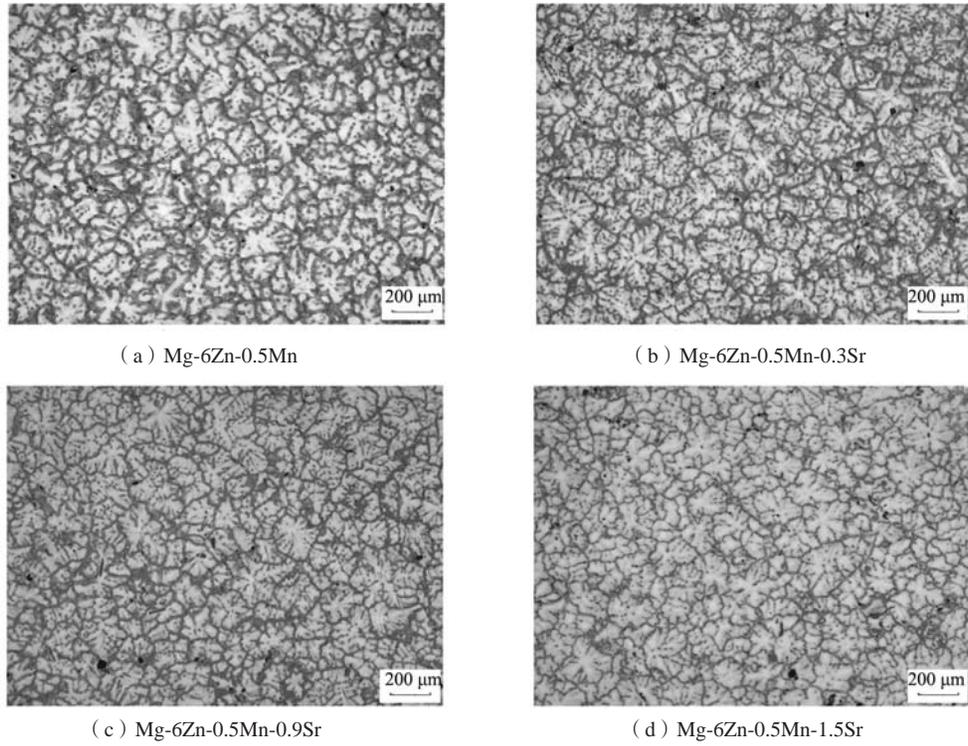
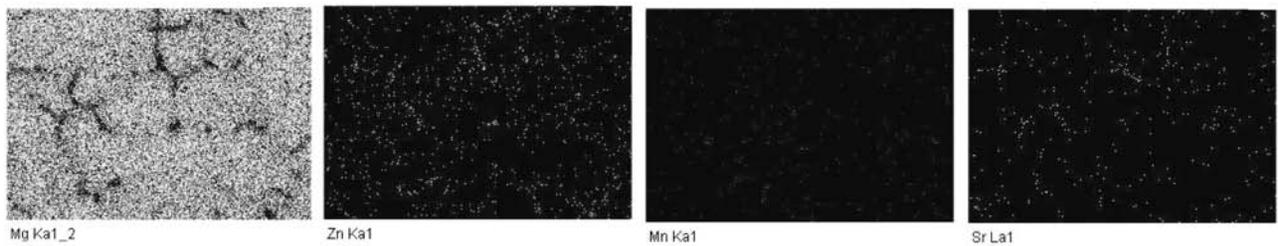
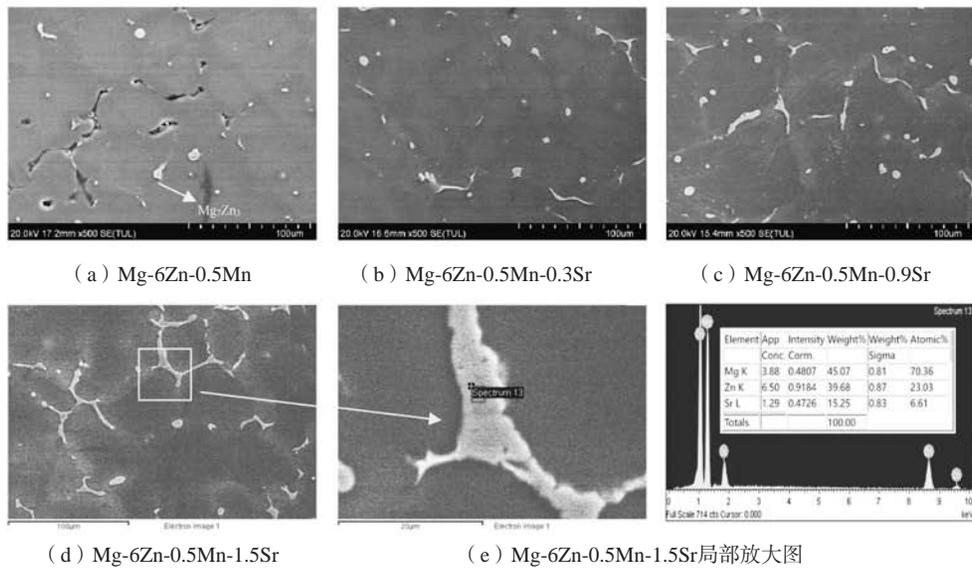


图2 铸态Mg-6Zn-0.5Mn-xSr合金显微组织  
Fig. 2 Microstructure of as cast Mg-6Zn-0.5Mn-xSr



(f1-f4) d的元素面分布扫描图

图3 铸态Mg-6Zn-0.5Mn-xSr合金的SEM图像及EDS分析结果  
Fig. 3 The SEM images and EDS analysis results of Mg-6Zn-0.5Mn-xSr alloy as cast

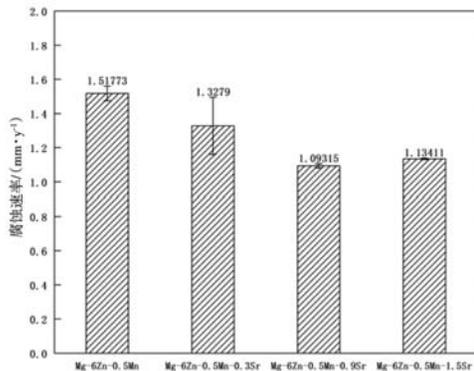


图4 铸态Mg-6Zn-0.5Mn-xSr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ )合金在Hanks' 溶液中浸泡48 h的平均腐蚀速率

Fig. 4 The average corrosion rate of the as-cast Mg-6Zn-0.5Mn-xSr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ ) alloy soaked in Hanks' solution for 48 h

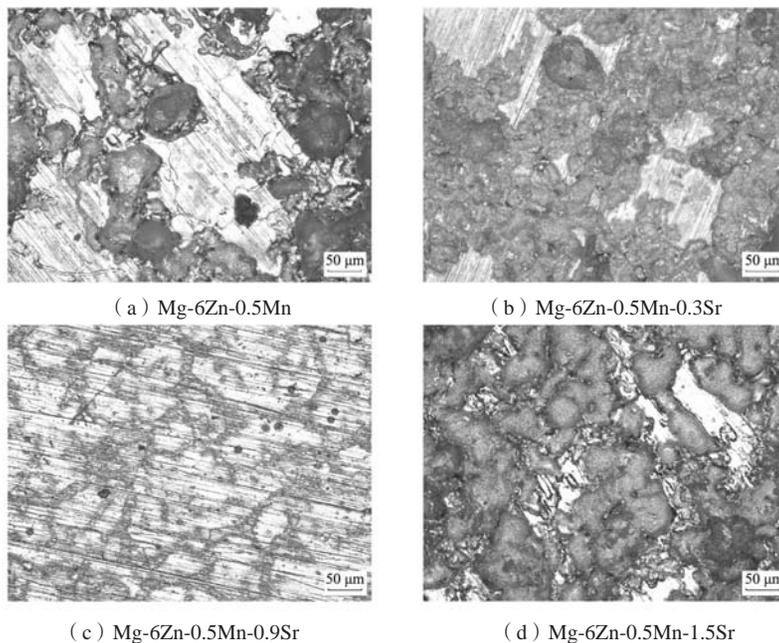


图5 铸态Mg-6Zn-0.5Mn-xSr合金经过48 h浸泡后的微观腐蚀形貌

Fig. 5 Microscopic corrosion of cast Mg-6Zn-0.5Mn-xSr alloy after 48 h of immersion

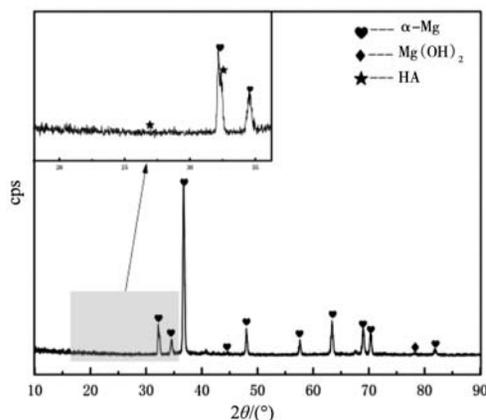


图6 Mg-6Zn-0.5Mn-0.3Sr合金未清除腐蚀产物XRD图谱  
Fig. 6 XRD pattern of unremoved corrosion products of Mg-6Zn-0.5Mn-0.3Sr

貌图, 在图5a中可以看到腐蚀孔洞随机分布在合金表面, 合金中加入0.3% Sr元素之后腐蚀深度有所变浅, 但腐蚀面积增大; 合金中加入0.9% Sr元素后, 腐蚀面积及腐蚀深度都明显变小, 局部腐蚀倾向显著降低, 这是因为随着Sr含量的增多, 合金中枝晶间距显著降低, 树枝晶尺寸缩小, 降低微观偏析区域之间的距离和各自的面积, 相当于减小了阴极区的尺寸, 从而合金耐蚀性能得到提高。Hui Pan在ZM-xSr合金中测量 $Mg_{17}Sr_2$ 相的微电位, 发现 $Mg_{17}Sr_2$ 比 $\alpha$ -Mg基体电势更高<sup>[10]</sup>, 因此 $Mg_{17}Sr_2$ 在腐蚀过程中充当微阴极。当Sr的含量继续增多时, 此时由 $Mg_{17}Sr_2$ 相在晶界处富集形成的半连续相, 与 $\alpha$ -Mg发生微电偶腐蚀, 致使合金的腐蚀面积和腐蚀深度又增加, 耐蚀性能降低。通过对合

金的腐蚀形貌进行分析, 发现在Mg-6Zn-0.5Mn合金中加入0.9%的Sr, 合金的耐蚀性能最好。

通过图6对Mg-6Zn-0.5Mn-0.3Sr合金腐蚀产物分析, 在Hanks' 溶液中随着腐蚀的进行, 合金表面有可能生成 $Mg(OH)_2$ 和羟基磷灰石(HA)等腐蚀产物。根据Zijian Li等人的研究, 腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 使合金表面发生钝化, 防止腐蚀向内部延伸<sup>[11]</sup>。图5c合金的微观腐蚀形貌可以证实, 合金的腐蚀行为是在晶界处开始发生的, 逐步向晶内扩展延伸。

### 3 结论

通过对Mg-6Zn-0.5Mn-xSr ( $x=0.3\%, 0.9\%, 1.5\%$ )合金的微观组织和腐蚀行为进行研究, 得到以

下结论。

(1) Sr在合金中生成 $Mg_{17}Sr_2$ 相, 均匀分布在晶界中和枝晶臂上, 随着Sr含量的增多, 合金的第二相增多以及枝晶臂间距减小, 当Sr含量为0.9%时, 合金中枝晶臂间距相对较小。

(2) 在铸态Mg-6Zn-0.5Mn合金中添加微量元素

Sr, 经48 h浸泡后, 发现合金元素Sr可以改善合金的耐腐蚀性能。当添加0.3% Sr后, 局部腐蚀倾向变小; 当Sr添加量为0.9%时, 局部腐蚀倾向显著降低, 合金的腐蚀速率达到最低; Sr添加量达到1.5%后, 腐蚀倾向反而加剧。

#### 参考文献:

- [1] ZHANG J, LIU S, WU R, et al. Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2018, 6 (3): 277-291.
- [2] 贺龙朝, 荆磊, 余森, 等. 医用可降解镁基复合材料的研究现状及趋势 [J]. *材料导报*, 2020, 34 (S2): 1323-1326.
- [3] 张永涛, 刘汉源, 王昌, 等. 生物医用金属材料的研究应用现状及发展趋势 [J]. *热加工工艺*, 2017, 46 (4): 21-26.
- [4] 张文毓. 生物医用金属材料研究现状与应用进展 [J]. *金属世界*, 2020 (1): 21-27.
- [5] SONG S, SONG GL, SHEN W, et al. Corrosion and electrochemical evaluation of coated magnesium alloys [J]. *Corrosion*, 2012, 68 (1): D1-D12.
- [6] 冯宇飞, 宋义全, 安明. Mg-Zn-Mn合金的铸态组织及耐腐蚀性 [J]. *金属热处理*, 2016, 41 (10): 29-33.
- [7] 李江波, 王陆, 李利, 等. Mg-Zn-Sr生物医用材料在模拟体液中的腐蚀性能研究 [J]. *中国铸造装备与技术*, 2016, 302 (2): 5-8.
- [8] 尹冬松. 医用镁合金力学性能与腐蚀行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [9] GERASHI E, ASADOLLAHI M, ALIZADEH R, et al. Effects of Sr additions on the microstructural stability and mechanical properties of a cast Mg-4Zn alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2022, 843: 143127.
- [10] PAN Hui, PANG Kun, CUI Fengzhen, et al. Effect of alloyed Sr on the microstructure and corrosion behavior of biodegradable Mg-Zn-Mn alloy in Hanks' solution [J]. *Corrosion Science*, 2019, 157 (C): 420-437.
- [11] LI Zijian, GU Xunan, LOU Siquan, et al. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone [J]. *Biomaterials*, 2007, 29 (10): 1329-1344.

## Effect of Sr on the Microstructure and Corrosion Resistance of Mg-6Zn-0.5Mn Degradable Magnesium Alloy

YIN Dong-song<sup>1</sup>, LIU Zhi-yuan<sup>2</sup>, ZHAI Feng-long<sup>2</sup>, MAO Yong<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Guangdong Ocean University(YangJiang Campus), YangJiang 529500, Guangdong, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, Heilongjiang, China)

#### Abstract:

To investigate the influence of Sr content on the microstructure and corrosion resistance of Mg-6Zn-0.5Mn-xSr ( $x=0, 0.3, 0.9, 1.5$ ) medical magnesium alloy, a new type of medical magnesium alloy is prepared by crucible resistance furnace melting. The alloy microstructure is analyzed using a metallographic microscope and scanning electron microscope. Samples with different Sr contents are immersed for 48 hours to analyze the corrosion resistance of the alloy, and the surface product composition is analyzed using an X-ray diffractometer. The results indicate that with the increase of Sr content, the eutectic phase  $Mg_{17}Sr_2$  in the alloy gradually increases, and the dendrite spacing of the alloy decreases. Immersion experiments in Hanks' solution at  $(37\pm 1)^\circ\text{C}$  reveal that the alloy with 0.9% Sr content exhibits the lowest average corrosion rate and the least localized corrosion tendency. The surface corrosion products mainly consist of  $Mg(OH)_2$ , hydroxyapatite(HA), etc.

#### Key words:

new biodegradable magnesium alloy; Sr; microstructure; corrosion resistance