

## Ag含量对Zn-Mg-Ag合金组织和性能的影响

于景媛<sup>1</sup>, 赵特<sup>1</sup>, 吴琼<sup>2</sup>, 李强<sup>1</sup>, 孙旭东<sup>3</sup>

(1. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001; 2. 瓦轴集团技术中心, 辽宁 大连 116300;  
3. 东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110004)

**摘要:** 采用粉末冶金法制备 Zn-Mg-Ag 合金, 研究 Ag 含量对合金显微组织、抗压强度、耐腐蚀性能和抗菌性能的影响。结果表明, 当 Ag 质量分数从 0.5% 增加 2.0% 时, Zn-Mg-Ag 三元合金中 MgZn<sub>2</sub> 相含量增加, 烧结密度降低, 抗压强度先提高而后降低。随 Ag 含量增加, 合金自腐蚀电位略有降低, 但是维钝电流密度明显增高, 表现出较大的降解速率和失重; 在人工模拟体液中腐蚀浸泡 14 天后, 合金表面有明显的腐蚀坑存在。当 Ag 质量分数从 0.5% 增加 2.0% 时, 合金对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径分别增加 15.0 和 5.8 mm, 抗菌效果提高。

**关键词:** Zn-Mg-Ag 合金; 抗压强度; 耐腐蚀性; 抗菌性; 医用植入材料

**中图分类号:** TG146.3+2; TF125.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)04-0001-08

### Effect of Ag contents on microstructure and properties of Zn-Mg-Ag alloys

YU Jing-yuan<sup>1</sup>, ZHAO Te<sup>1</sup>, WU Qiong<sup>2</sup>, LI Qiang<sup>1</sup>, SUN Xu-dong<sup>3</sup>

(1. College of Materials Science & Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, Liaoning, China;  
2. Wafangdian Bearing Group Corporation, Dalian 116300, Liaoning, China;  
3. School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** In this study, Zn-Mg-Ag alloys were prepared by powder metallurgy method. The effect of Ag contents on microstructure, compressive strength, corrosion resistance and antibacterial properties of Zn-Mg-Ag alloys were studied. The results show the contents of MgZn<sub>2</sub> phase increase, sintering density decreases and compressive strength first increases and then decreases after the addition of Ag element from 0.5% to 2.0%. By increasing the Ag contents, the self-corrosion potentials of the Zn-Mg-Ag alloys decrease slightly, but the passivation current density, corrosion rate and weight loss significantly increase. After immersed in the artificial simulated body fluid for 14 days, obvious corrosion pits appear on the surface of the Zn-Mg-Ag alloys. The diameter of inhibition ring of Zn-Mg-Ag alloy for *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* has increase of 15.0 and 5.8 mm when changing Ag contents from 0.5% to 2.0%. The antibacterial effect of Zn-Mg-Ag alloys are improved.

**Key words:** Zn-Mg-Ag alloy; compress strength; corrosion resistance; antibacterial property; medical implant materials

生物医用锌合金是近年来在生物医学工程领域不断发展的一类新型可降解生物医用金属材料<sup>[1-3]</sup>, 有望在临床应用中发展成为人体硬组织替代或者修复材料<sup>[4-6]</sup>。Zn 的标准电位在 Mg 和 Fe 之间, 因此

生物医用 Zn 合金可有效避免生物 Mg 合金降解速度过快或生物医用 Fe 合金降解速率过慢而引发的一系列问题<sup>[7-8]</sup>。目前对 Zn 合金研究主要集中在 Zn-Mg 合金。Wang 等<sup>[9]</sup>研究了不同冷却速度下的铸造

收稿日期: 2021-02-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51805236); 辽宁省教育厅基础研究项目(JJL201915407)

第一作者: 于景媛, 女, 博士, 教授, 研究方向: 生物医用材料, E-mail: yujingyuan79@163.com

Zn-Mg 合金(含 Mg 量 35%~45%)的力学性能和体外降解性能。Patrick 等人<sup>[10]</sup>将纯锌丝植入血管中进行研究,证明了锌可作为生物降解支架,同时具有理想的降解行为。Vojtech 等<sup>[4]</sup>首先提出了用于骨固定的 Zn 合金,指出铸态 Zn-3Mg 合金腐蚀性能良好,但力学性能较差。

针对目前 Zn 合金力学性能较差的问题,本文拟采用粉末冶金技术将 Mg、Ag 元素添加到 Zn 基体中,制备 Zn-Mg-Ag 三元合金。旨在改善 Zn 合金的力学性能,同时调控 Zn 合金的降解速率,使骨组织的生长与 Zn 基合金的降解相一致。此外,如果作为医用植入材料中添加 Ag 后,通过 Ag<sup>+</sup>的释放,可对植入材料和周围环境起到消炎和避免感染的作用。

## 1 实验

### 1.1 粉末冶金法制备系列 Zn-Mg-Ag 合金

实验所用原料 Zn 粉纯度(质量分数)>99%、粒径 15 μm, Mg 粉纯度>99.9%、粒径 44 μm, Ag 粉纯度>99.9%、粒径 1.3 μm。称取 4 组金属粉末(合计总量约 120 g),其中 Mg 质量分数为 2.0%, Ag 质量分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%,余量为 Zn。将不同配比的 4 组金属粉末充分研磨、混合均匀后,放置于自制的模具中压制生成坯(压制压力 100 MPa),生坯在管式炉中 380℃烧结 2 h,烧结过程中采用氩气保护。烧结产物为 Zn-2Mg-xAg(x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0)合金,烧结后样品尺寸为 47 mm×10 mm×10 mm,样品经 240-1000#砂纸打磨抛光后备用。

### 1.2 样品的表征和测试

采用扫描电镜(SEM,德国 Carl Zeiss AG 股份公司 Sigma500)和配套能谱仪分析(EDS,美国 Thermo Fisher Scientific 集团 NORAN-QUES II 型)观察系列 Zn-Mg-Ag 合金的微观组织和成分。通过 X 射线衍射仪(XRD,日本理学公司 D/Max-2500/PC 型)测试系列 Zn-Mg-Ag 合金的物相组成。用万能电子试验机(美国 MTS 系统公司 CMT-5305 型)测试系列 Zn-Mg-Ag 合金块(尺寸:10 mm×10 mm×10 mm)的抗压强度,加载速率为 0.5 mm/min。采用阿基米德排水法测合金块(尺寸:30 mm×10 mm×10 mm)的烧结密度和孔隙度。

### 1.3 腐蚀性能测试

采用电化学工作站(荷兰 Ivium Technologies 公司 Ivium stat XRI 型)在模拟人工体液(Simulated body fluid, SBF)中对系列 Zn-Mg-Ag 合金进行极化

曲线测量。将切割好的系列合金片(尺寸:10 mm×10 mm×2 mm)打磨抛光丙酮和酒精超声清洗后,放置在 80℃干燥箱内干燥。取出 4 片合金片做好标记后,浸泡在相同模拟人工体液中,采用失重法测量试样的失重并计算腐蚀速率,浸泡时间为 40 d,腐蚀速率的计算公式为:

$$V_{\text{cor}}=8.76 \times 10^{-4} \times (m_1 - m_2) / (AtD) \quad (1)$$

其中, $V_{\text{cor}}$ 为腐蚀速率,mm/a; $A$ 为初始面积,cm<sup>2</sup>; $t$ 为浸泡时间,h; $D$ 为锌合金密度,kg/m<sup>3</sup>, $m_1$ 为初始质量,g; $m_2$ 为浸泡后质量,g。

## 1.4 抑菌性能测试

### 1.4.1 抑菌圈测试

依次在丙酮、无水乙醇、清水中超声清洗系列 Zn-Mg-Ag 合金圆片(尺寸:φ15 mm×4.5 mm) 15 min。样品烘干后放入无菌操作台紫外灭菌 4 h。取 50 μL 细菌(分别为金葡菌和大肠杆菌)原液均匀分散滴在培养皿上,将 LB 固体培养基(溶菌肉汤)<sup>[11]</sup>加热至凝块全部融化,降温至 50℃~55℃,倒入培养皿内约 20 mL,摇晃使菌液与培养基混匀。将清洗过的系列合金圆片分别放置于平板培养皿中心位置,放置在 37℃恒温培养箱中培养 24 h。用游标卡尺测量不同样品的抑菌圈直径。

### 1.4.2 细菌与材料共培养

将超声清洗后的纯 Zn 和系列 Zn-Mg-Ag 合金圆片放入 25 mL PE 离心管内,按照 ISO10993-12 标准,材料表面积与单位毫升浸泡提取液的比例为 1.25 cm<sup>2</sup>/mL,选取 4.5 mL 的 LB 培养基作为浸提液,加入 PE 离心管,再加入 300 μL 细菌(分别为金葡菌和大肠杆菌)原液。将 PE 离心管置于 37℃恒温振荡培养箱内培养。在转速为 140 r/min 的实验条件下,培养 4、8、12、24、48、72、96 h 后取出菌液。以 LB 液体培养基为空白对照组,在 600 nm 波长下用紫外分光光度计测量吸光度,比较纯 Zn 和系列 Zn-Mg-Ag 合金的抗菌性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag 含量对 Zn-Mg-Ag 合金组织结构的影响

#### 2.1.1 显微组织

图 1 为系列 Zn-Mg-Ag 合金的扫描电镜及元素分布面扫描图像。从图 1 可以看出,随着 Ag 含量增高,聚集分布的 Mg 元素越来越多,Ag 元素没有聚集,均匀分布在 Zn 基体中。对图 1(a)中的 1#和 2#位置进行能谱分析,结果如列于表 1。

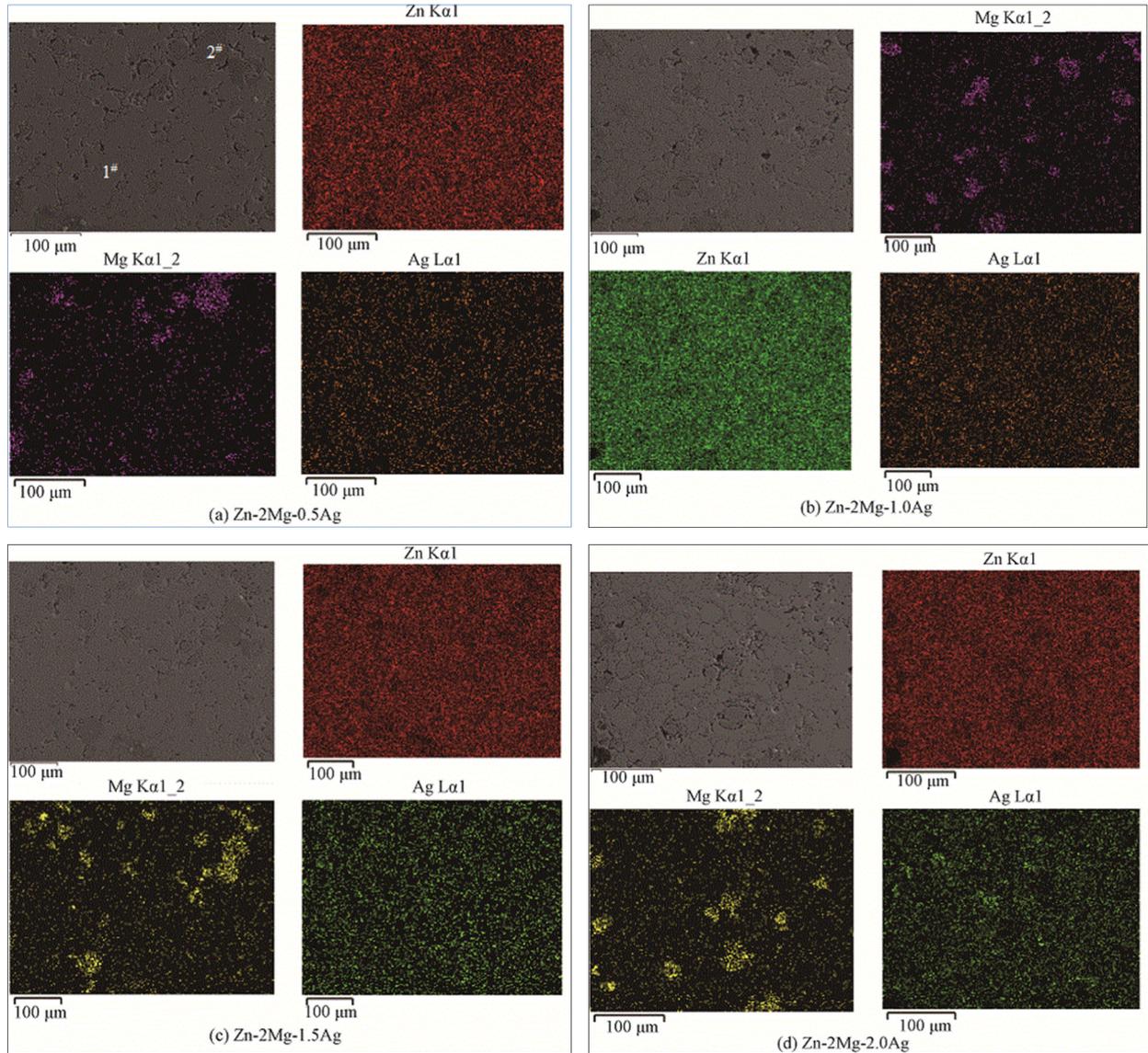


图 1 Zn-Mg-Ag 合金面扫描照片

Fig.1 The surface scanning photos of Zn-Mg-Ag alloys

表 1 图 1(a)中 1#和 2#位置的元素含量

Tab.1 Element contents of 1# and 2# position in Fig.1(a) /%

位置	质量分数( $\omega$ )			摩尔分数( $x$ )		
	Zn	Mg	Ag	Zn	Mg	Ag
1#	99.22	0	0.78	99.53	0	0.47
2#	84.49	15.51	0	66.83	33.17	0

由表 1 可知, Zn-2Mg-0.5Ag 合金中 1#位置主要由 Zn 和 Ag 两种元素组成, 含 Ag 量为 0.78%, 这说明 1#点为 Zn(Ag)固溶体。在 1#点未见明显 Mg 元素峰值, 这可能是因为 Zn 基体中固溶 Mg 原子较少。2#点能谱中主要由 Zn 和 Mg 两种元素组成, Mg:Zn 原子比约为 1:2, 结合 Zn-Mg 二元合金相图

初步判断新生成了  $MgZn_2$  相。

从图 1 可看出, 系列 Zn-Mg-Ag 合金的孔隙度较高, 且在新相边缘出现比较明显的孔隙。这可以从元素原子半径进行分析: 相较于 Mg (原子半径 0.16 nm), Ag 原子半径(0.145 nm)和 Zn 原子半径(0.1379 nm)更接近, 所以 Ag 原子比 Mg 原子更容易在 Zn 基体中固溶。当 Ag 原子占据大量 Zn 基体中的空位后, 一部分 Mg 原子无法固溶在 Zn 基体中, 而是与 Zn 发生反应生成新相。新相金属间化合物与基体 Zn 的烧结致密化温度不一致, 烧结过程中两相热膨胀系数的不同造成两相区积累的应力不对称, 导致烧结产物中空隙缺陷增加, 致密化程度有所降低。

### 2.1.2 物相组成

图 2 为系列 Zn-Mg-Ag 合金的 XRD 图谱。图 2 中系列 Zn-Mg-Ag 合金的 XRD 图谱中都出现了明显的  $\eta$ -Zn 衍射峰和  $MgZn_2$  相衍射峰, 未见含 Ag 相的衍射峰。这主要是因为 Ag 在 Zn 中的固溶性好, Ag 主要固溶在 Zn 基体中。Ag 未与 Zn、Mg 发生反应生成新相。

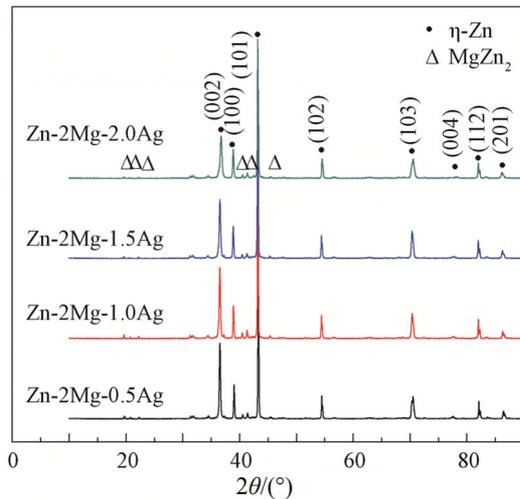


图 2 Zn-Mg-Ag 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of Zn-Mg-Ag alloys

### 2.1.3 孔隙度和烧结密度

表 2 列出了系列 Zn-Mg-Ag 合金块的孔隙度和烧结密度。表 2 数据显示, 随着银含量升高, Zn-Mg-Ag 合金试样的孔隙度增加, 烧结密度降低。如 2.1.1 显微组织分析所述, 由于 Ag 元素比 Mg 元素更易于在 Zn 基体中固溶, 这导致未固溶的 Mg 与 Zn 生成  $MgZn_2$  相,  $MgZn_2$  相与 Zn 基体的烧结致密度化行为不一致, 因此在烧结过程中两相界面容易出现孔洞和微裂纹。

表 2 Zn-Mg-Ag 合金的孔隙度和烧结密度

Tab.2 Porosity and sintering density of Zn-Mg-Ag alloys

样品	孔隙度/%	烧结密度/(g/cm <sup>3</sup> )
Zn-2.0Mg-0.5Ag	9.5	6.38
Zn-2.0Mg-1.0Ag	10.1	6.35
Zn-2.0Mg-1.5Ag	10.8	6.32
Zn-2.0Mg-2.0Ag	12.1	6.24

## 2.2 Ag 含量对 Zn-Mg-Ag 合金抗压性能的影响

图 3 是系列 Zn-Mg-Ag 合金试样的抗压强度。

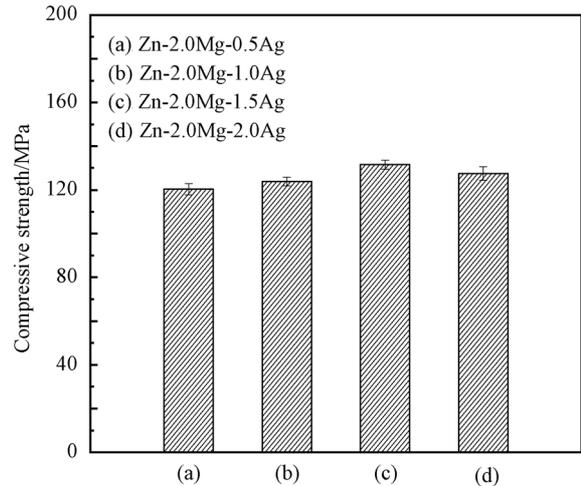


图 3 Zn-Mg-Ag 合金试样的抗压强度

Fig.3 Compressive strength of Zn-Mg-Ag alloy samples

由图 3 可知, 随着 Ag 含量的提高, Zn-Mg-Ag 合金的抗压强度先增大而后降低, 当 Ag 含量为 1.5% 时, 合金的抗压强度最大(130.6 MPa)。抗压强度提高一方面归于 Ag 在 Zn 基体中固溶带来的固溶强化, 另一方面来源于硬质强化相  $MgZn_2$  的生成, 两者共同提升了 Zn-Mg-Ag 合金试样在外加压力下抵御变形的能力。Ag 含量进一步增加到 2% 时, 由于烧结产物中孔洞、裂纹等缺陷的增多, Zn-2Mg-2Ag 合金的抗压强度降低。

## 2.3 Ag 含量对 Zn-Mg-Ag 合金的耐腐蚀性能分析

### 2.3.1 极化曲线

图 4 是系列 Zn-Mg-Ag 合金在模拟人工体液中的极化曲线, 表 3 为图 4 经塔菲尔拟合得到的参数。

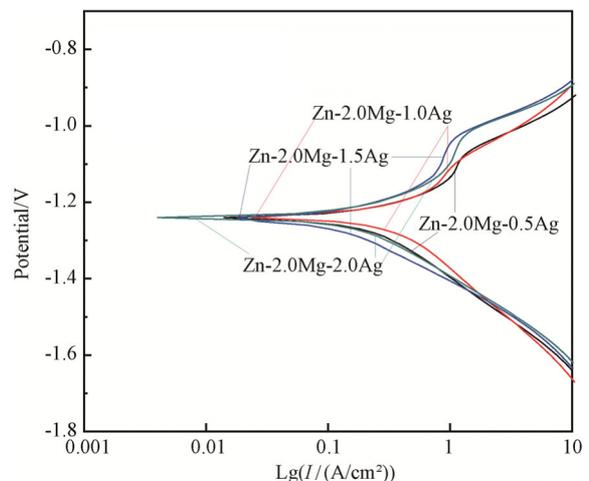


图 4 Zn-Mg-Ag 合金在模拟人工体液中浸泡的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of Zn-Mg-Ag alloys in SBF solution

表3 合金极化曲线的塔菲尔拟合结果

Tab.3 Tafel overfitting parameters of polarization curves of alloys

样品	$E_{\text{corr}}/V$	$I_{\text{corr}}/(A/cm^2)$
Zn-2.0Mg-0.5Ag	-1.2421	$2.1483 \times 10^{-4}$
Zn-2.0Mg-1.0Ag	-1.2474	$4.0567 \times 10^{-4}$
Zn-2.0Mg-1.5Ag	-1.2554	$4.9794 \times 10^{-4}$
Zn-2.0Mg-2.0Ag	-1.2593	$5.3248 \times 10^{-4}$

由图4和表3可知,随着Ag含量的增加,Zn-Mg-Ag合金的自腐蚀电位略有降低,维钝电流密度明显增加。这是因为Ag(电位+0.78V)与Zn(电位-0.763V)电势差很大,Ag原子固溶在Zn基体后,形成Ag-Zn原电池,导致Zn作为负极发生氧化反应的倾向更明显;此外,大量阴极强化相 $MgZn_2$ 相的生成,导致Zn-2Mg-2Ag合金耐腐蚀性能的降低,也促进Zn基体的降解。

### 2.3.2 腐蚀失重分析

采用失重法测定得到的系列Zn-Mg-Ag合金在模拟人工体液中浸泡40d得到的腐蚀速率和失重,如表4所列。由表4可知,随着Ag含量的增加,Zn-Mg-Ag合金的腐蚀速率增加,失重增大。在模拟人工体液中浸泡40天后,Zn-2Mg-2Ag合金的腐蚀速率达到最大值0.313 mm/a,失重达到最大值19.6 mg/cm<sup>2</sup>,这表明Zn-2Mg-2Ag合金的耐腐蚀性能最差,这与2.3.1所得电化学测试结果相一致。产生上述现象的原因是,随着Ag含量的增加,Zn-Mg-Ag合金中的孔隙度增加,同时固溶在Zn基体中的Mg

表4 Zn-Mg-Ag合金的腐蚀速率和失重(SBF 40 d)

Tab.4 Corrosion rate and weight loss of Zn-Mg-Ag alloys (in SBF for 40 d)

样品	腐蚀速率/(mm/a)	失重/(mg/cm <sup>2</sup> )
Zn	0.142	8.9
Zn-2Mg	0.161	10.1
Zn-2Mg-0.5Ag	0.197	12.3
Zn-2Mg-1.0Ag	0.273	17.1
Zn-2Mg-1.5Ag	0.289	18.7
Zn-2Mg-2.0Ag	0.313	19.6

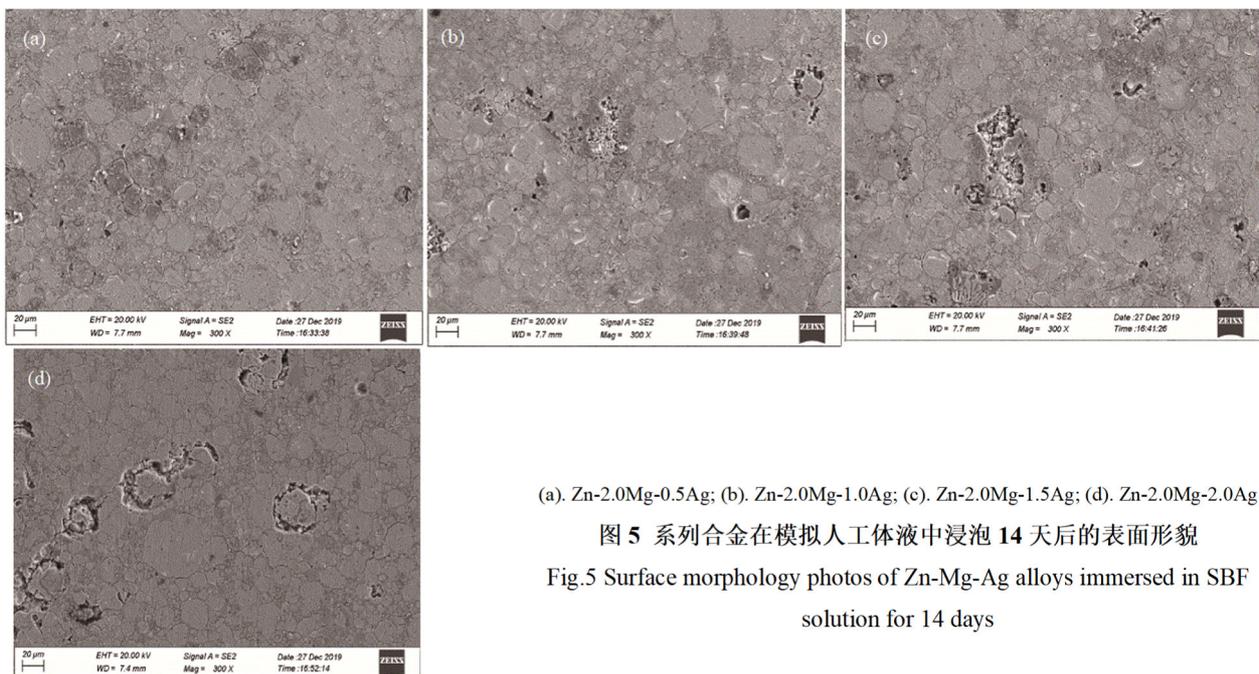
原子减少,更多的Mg与Zn反应生成新相 $MgZn_2$ , $MgZn_2$ 是一种阴极强度相,因此随着 $MgZn_2$ 相含量增加,Zn-Mg-Ag合金的腐蚀速率增加,失重增大。

由表4还可看出,Zn-Mg-Ag合金的腐蚀速率和失重均比纯Zn和Zn-2Mg合金高。在实际应用中,可通过调整Ag含量调控合金的降解速度,进而使Zn-Mg-Ag合金的降解行为与人体自身骨组织的生长相匹配。在保证作为支撑体所具有的力学能力同时兼具适宜的降解能力。

### 2.3.3 腐蚀形貌分析

图5为系列Zn-Mg-Ag合金在模拟人工体液中浸泡14天后的形貌图像。

由图5可以看出,系列Zn-Mg-Ag合金试样表面均有银白色的腐蚀产物出现。随着Ag含量的增加,腐蚀坑数量增多,其中Zn-2Mg-2Ag合金的腐蚀坑最多,腐蚀程度最严重。结合电化学测试结果



(a). Zn-2.0Mg-0.5Ag; (b). Zn-2.0Mg-1.0Ag; (c). Zn-2.0Mg-1.5Ag; (d). Zn-2.0Mg-2.0Ag

图5 系列合金在模拟人工体液中浸泡14天后的表面形貌

Fig.5 Surface morphology photos of Zn-Mg-Ag alloys immersed in SBF solution for 14 days

可知, Ag 原子含量增多, 形成的原电池含量增多, 提高了 Zn 合金的腐蚀速率; 此外, 随着 Ag 含量的提高, MgZn<sub>2</sub> 相大量存在, 在腐蚀过程作为腐蚀源促进了 Zn 合金的降解行为, 形成了较多的腐蚀坑。对 Zn-2.0Mg-2.0Ag 合金进行能谱面扫描分析, 如图 6 所示。

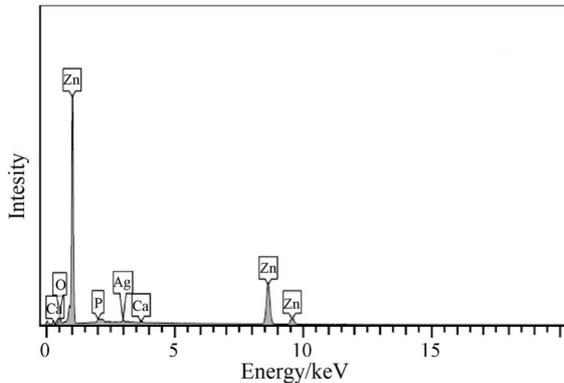


图 6 在 SBF 中浸泡 14 天后的 Zn-2.0Mg-2.0Ag 合金能谱面扫描分析

Fig.6 Surface scanning analysis of Zn-2.0Mg-2.0Ag alloy immersed in SBF solution for 14 days

由图 6 可知, 除了基体元素外, 腐蚀表面主要有 P、Ca 元素, 这说明 Zn-Mg-Ag 合金可以促进磷酸钙的沉积。因此, Zn-Mg-Ag 合金作为骨置换器件有望促进损伤部位骨组织的生长和痊愈。

## 2.4 Zn-Mg-Ag 合金的抗菌性能分析

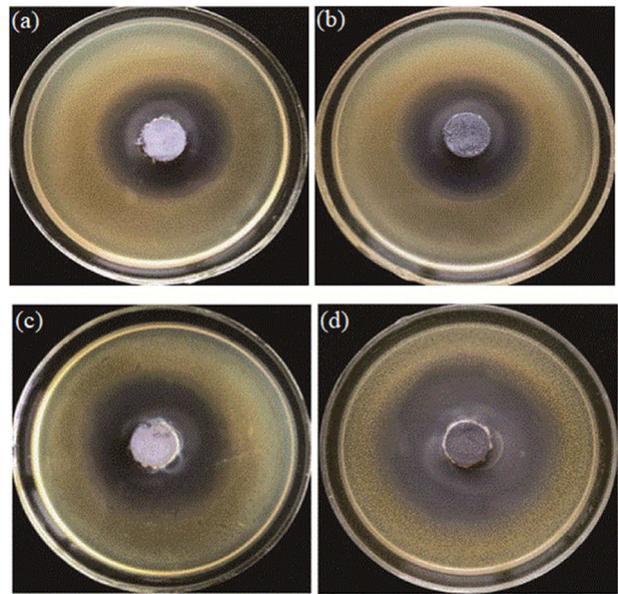
### 2.4.1 Ag 含量对 Zn-Mg-Ag 合金抑菌圈的影响

图 7 为系列 Zn-Mg-Ag 合金在金葡萄菌中培养 24 h 后接触法得到的抑菌圈, 由图 7 可以看出, Zn-Mg-Ag 合金周围出现明显抑菌圈, 抑菌圈外细菌生长良好无杂菌出现。

表 5 列出了系列 Zn-Mg-Ag 合金在金葡萄菌和大肠杆菌中培养 24 h 相应的抑菌圈直径。根据表 5 结果, 随着 Ag 含量的增加, Zn-Mg-Ag 合金对金葡萄菌和大肠杆菌的抑菌圈直径增大, 当 Ag 含量达到最大为 2.0% 时, Zn-Mg-Ag 合金对两种细菌的抑菌圈达到最大, 分别为 63.2 和 28.3 mm, 这表明 Zn-Mg-Ag 合金对金葡萄菌和大肠杆菌均有显著的增殖抑制作用, 具有良好的抗菌效果。

### 2.4.2 细菌与合金共培养分析

Zn-Mg-Ag 合金与金葡萄菌及大肠杆菌分别共培养 96 h 后得到的吸光度值如图 8 和图 9 所示, 图内的对照组为单纯细菌在培养基中生长的吸光度测试结果。



(a). Zn-2.0Mg-0.5Ag; (b). Zn-2.0Mg-1.0Ag;  
(c). Zn-2.0Mg-1.5Ag; (d). Zn-2.0Mg-2.0Ag

图 7 Zn-Mg-Ag 合金的金葡萄菌抑菌圈

Fig.7 Saureus inhibition ring of Zn-Mg-Ag alloys

表 5 Zn-Mg-Ag 合金的抑菌圈直径

Tab.5 Diameter of inhibition ring of Zn-Mg-Ag alloys /mm

合金	金葡萄菌 抑菌圈直径	大肠杆菌 抑菌圈直径
Zn-2.0Mg-0.5Ag	47.2±1.5	22.5±0.8
Zn-2.0Mg-1.0Ag	48.4±2.0	24.3±0.7
Zn-2.0Mg-1.5Ag	58.1±3.0	25.7±0.6
Zn-2.0Mg-2.0Ag	63.2±2.5	28.3±1.0

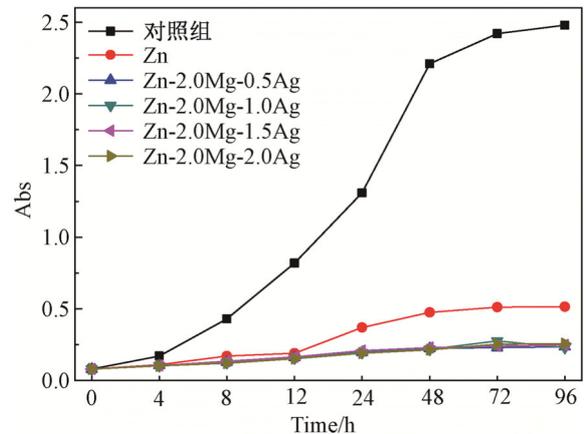


图 8 Zn-Mg-Ag 合金金葡萄菌共培养结果

Fig.8 Results of co-culture of Zn-Mg-Ag alloys and *S. aureus*

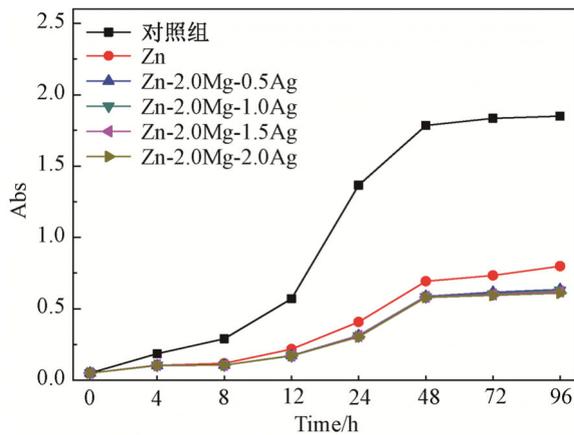


图9 Zn-Mg-Ag 合金大肠杆菌共培养结果

Fig.9 Results of co-culture of Zn-Mg-Ag alloys and *E.coli*

由图 8 和图 9 可知, 与纯 Zn (实验中发现 Zn-2Mg 合金与纯 Zn 的吸光度测试结果近似) 相比, 培养 96 h, 系列 Zn-Mg-Ag 合金与细菌共培养组吸光度值均更低, 即细菌浓度更低, 表明 Zn-Mg-Ag 合金有更好的抗菌效果。从图 8 和图 9 中还可以看到, 培养 48 h 后, Zn-Mg-Ag 合金的吸光度值趋于稳定, 这表明添加 Ag 元素后的 Zn-Mg-Ag 合金对金葡菌和大肠杆菌起到了更好的杀灭和抑制增殖的作用。若将 Zn-Mg-Ag 合金作为生物医用植入材料, 有望降低由细菌引发的感染。

#### 2.4.3 Zn-Mg-Ag 合金的抗菌机理分析

1) 带正电  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子与带负电的细胞膜相互作用。 $\text{Ag}^+$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子与羧基、磷酸基、氨基和巯基等结合, 置换出参与细菌生理代谢反应的一些酶分子中的离子, 改变了细菌细胞膜内外的极化状态, 破坏了其电子传递系统, 使其膜蛋白结构破坏失活, 导致细菌的死亡<sup>[12-13]</sup>, 其抗菌模型如图 10 所示。虽然  $\text{Zn}^{2+}$  离子具有一定的抗菌性, 但其抗菌能力明显低于  $\text{Ag}^+$  离子, 因此本研究中, 随着  $\text{Ag}^+$  浓度增加, 更多的细菌细胞膜遭到破坏失活, 因此 Zn-Mg-Ag 合金的抑菌圈增加, 抗菌性能提高。

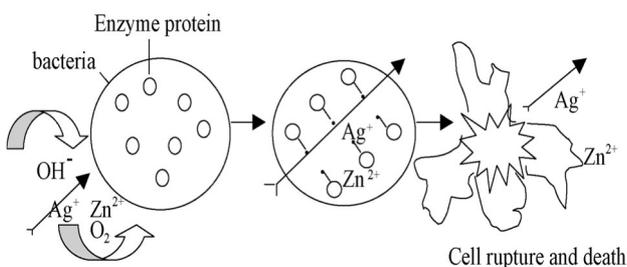


图 10 Zn-Mg-Ag 合金抗菌模型

Fig.10 Antibacterial model of Zn-Mg-Ag alloys

2)  $\text{Ag}^+$  离子破坏细菌内部的酶和细胞质, 影响细菌的 DNA 和 RNA 转录, 导致细菌生理功能障碍, 进而导致死亡<sup>[14]</sup>。也有研究表明,  $\text{Ag}^+$  离子易导致呼吸链去氢酶失活, 最终产生过量的活性氧而无法被消除, 进而抑制细菌的呼吸和生长<sup>[15-16]</sup>。

3) 改变细菌外部的生存环境, 如提升 pH 值或减少细菌在材料上的附着等, 影响细菌的生存状态进而达到杀菌效果<sup>[17-18]</sup>。

### 3 结论

1) SEM 和 XRD 分析表明, 粉末冶金法制备的 Zn-Mg-Ag 合金中, 随着 Ag 含量增高, 聚集分布的 Mg 元素增多, 但 Ag 元素均匀分布在 Zn 基体中, 合金中  $\text{MgZn}_2$  相含量增多, 同时显微组织中孔隙数量增加, 烧结密度降低。烧结后试样的抗压强度先提高而后降低, 其中 Zn-2Mg-1.5Ag 合金烧结密度和抗压强度最大, 分别为  $6.32 \text{ g/cm}^3$  和  $130.6 \text{ MPa}$ 。

2) 随着 Ag 含量的增加, Zn-Mg-Ag 合金自腐蚀电位略有下降, 但是维钝电流密度明显增高, 同时表现出较大的降解速率和失重。人工模拟体液腐蚀浸泡 14 d 后腐, 蚀坑数量随着 Ag 含量的增加增多, 其中 Zn-2Mg-2Ag 合金的腐蚀坑最多, 腐蚀程度最严重。

3) 随着 Ag 含量的增加, Zn-Mg-Ag 合金对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径增加, 与金黄色葡萄球菌和大肠杆菌共培养 48h 后, Zn-Mg-Ag 合金的吸光度值趋于稳定, 这表明 Zn-Mg-Ag 对两种细菌表现出良好的杀灭和抑制增殖效果。

4) Ag 的加入, 可以增加合金强度、调整腐蚀速率、促进 Ca 和 P 等元素沉积、提高抑菌性能, Zn-Mg-Ag 合金具有作为生物医用植入材料的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] LIU X, SUN J, YANG Y, et al. Microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and hemocompatibility of novel Zn-Mg-Sr alloys as biodegradable metals [J]. Materials Letters, 2016, 162: 242-245.
- [2] DEVIRGILIIS C, ZALEWSKI P D, PEROZZI G, et al. Zinc fluxes and zinc transporter genes in chronic diseases [J]. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 2007, 622: 84-93.
- [3] WANG X, LU X M, LI X L, et al. Effect of cooling rate and composition on microstructures and properties of Zn-Mg

- alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(S1): 122-125.
- [4] VOJTECH D, KUBASEK J, SERAK J, et al. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation [J]. Acta Biomaterialia, 2011, 7(9): 3515-3522.
- [5] POSPISILOVA I, VOJTECH D. Zn alloys for biodegradable medical implants [J]. Materials Science Forum, 2014, 17(2): 457-460.
- [6] 沈超. 医用可降解锌合金(Zn-1.2Mg-0.1Ca)的机械性能、降解性能和生物相容性研究[D]. 西安: 第四军医大学, 2017.
- [7] 朱家乐, 于景媛, 李强, 等. 银含量对多孔镁银合金组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 41-46.  
ZHU J L, YU J Y, LI Q, et al. Effect of Ag contents on microstructure and corrosion resistance of porous Mg-Ag alloys [J]. Precious Metals, 2018, 39(1): 41-46.
- [8] YU J Y, WANG J Z, LI Q, et al. Effect of Zn on microstructures and properties of Mg-Zn alloys prepared by powder metallurgy method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(11): 2757-2762.  
于景媛, 王建中, 李强, 等. Zn 对粉末冶金法制备 Mg-Zn 合金组织与性能的影响(英文)[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(11): 2757-2762.
- [9] WANG X, LU H M, LI X L, et al. Effect of cooling rate and composition on microstructures and properties of Zn-Mg alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(S1): 122-125.
- [10] PATRICK K. BOWEN, JAROSLAW D, et al. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bio-absorbable stents [J]. Advanced Materials, 2013, 25(18): 2577-2582.
- [11] 张波, 周潘宇, 邱超, 等. 医用可降解锌合金材料抗菌性能及细胞相容性的体外实验研究[J]. 中华损伤与修复杂志, 2016, 11(3): 191-197.  
ZHANG B, ZHOU P Y, QIU C, et al. Experimental study on the antibacterial property and cytocompatibility of medical biodegradable zinc alloy materials in vitro [J]. Chinese Journal of Injury Repair and Wound Healing, 2016, 11(3): 191-197.
- [12] WAL A V D, NORDE W, ZEHNDER A J B, et al. Determination of the total charge in the cell walls of Grampositive bacteria [J]. Colloids and Surfaces B (Biointerfaces), 1997, 9(1/2): 81-100.
- [13] ABBAS A, YASAMIN G, AHMAD G, et al. The effect of charge at the surface of silver nanoparticles on antimicrobial activity against gram-positive and gram-negative bacteria: A preliminary study [J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 16(1): 1-8.
- [14] YUN A Q, LIN C, LI R Y, et al. Potential antibacterial mechanism of silver nanoparticles and the optimization of orthopedic implants by advanced modification technologies [J]. International Journal of Nanomedicine, 2018, 13: 3311-3327.
- [15] QUINTEROS M A, CANO ARISTIZÁBAL, V DALMASSO P R, et al. Oxidative stress generation of silver nanoparticles in three bacterial genera and its relationship with the antimicrobial activity [J]. Toxicology in Vitro, 2016, 36: 216-223.
- [16] SU H L, CHOU C C, HUNG D J, et al. The disruption of bacterial membrane integrity through ROS generation induced by nanohybrids of silver and clay [J]. Biomaterials, 2009, 30(30): 5979-5987.
- [17] ROBINSON D, GRIFFITH R, SHECHTMAN D, et al. In vitro antibacterial properties of magnesium metal against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* [J]. Acta Biomater, 2010, 6(5): 1869-1877.
- [18] REN L, LIN X, TAN L, et al. Effect of surface coating on antibacterial behavior of magnesium based metals [J]. Materials Letters, 2011, 65: 3509-3511.