

热处理对 HA/Mg-Zn-Ca 生物复合材料 显微组织及性能的影响

姜娅玲¹, 刘德宝¹, 杨敏¹, 赵越¹, 金凤²

(1. 天津理工大学, 天津 300384)

(2. 天津赛宁生物工程技术有限公司, 天津 300384)

摘要: 采用剪切搅拌铸造结合热挤压工艺制备了 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca(质量分数, %)复合材料, 研究了固溶及时效处理对挤压态 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料显微组织、力学性能及电化学腐蚀行为的影响。结果表明: 挤压态复合材料经固溶处理(T4)后, 第二相数量减少, 晶粒尺寸增大, 屈服强度降低, 但延伸率和耐蚀性能有所提高。固溶超过 3 h 后, 由于晶粒尺寸过长耐蚀能力又出现下降; 固溶后时效处理(T6), 复合材料屈服强度提高, 耐蚀性变化不大。因此, 对挤压态 HA/Mg-Zn-Ca 复合材料进行适当的固溶及时效处理可以提高复合材料的耐蚀性及延伸率。

关键词: 复合材料; 热处理; 显微组织; 力学性能; 腐蚀行为

中图分类号: TG166.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3111-06

以不锈钢及钛合金为代表的金属材料因其良好的力学性能在临床上被广泛应用于内骨固定材料。然而, 其与宿主骨弹性模量不匹配导致骨溶解, 而且材料不能降解, 骨愈合后必需通过二次手术取出, 增加了病人经济及心理上的负担^[1]。近年来, 镁及镁合金由于具有良好的生物安全性基础; 密度、弹性模量接近于人骨可避免应力遮挡效应; 利用镁与体液的腐蚀反应, 可实现其在体内的降解吸收, 且降解产物可能是生理有益的^[2,3]; 其资源丰富, 价格相对低廉。基于以上特点, 镁及镁合金作为可吸收的人体植入材料临床应用意义重大。目前, 限制镁及镁合金临床应用的重大问题是其耐蚀性能差。镁合金表面形成的氧化物膜(MgO)的 PB 比为 0.84<1, 不能形成有效稳定的保护膜^[4]。此外, 镁合金在生理电解质环境腐蚀产生的 Mg(OH)₂ 产物层比较疏松, 难以达到有效的保护作用, 而且环境含有的大量对镁合金具有侵蚀性的离子, 特别是 Cl⁻, 可将表面生成的 Mg(OH)₂/MgO 腐蚀产物转化为易溶于水的 MgCl₂, 也削弱了腐蚀产物的保护作用, 使基体腐蚀加快^[5]。腐蚀过快会使镁合金过早失去承载功能, 而且降解产物的快速释放也会使植入部位的微环境产生显著变化, 破坏临近区域的生理平衡, 带来病变隐患^[6]。限制镁合金临床应用的另一大障碍就是其力学强度相对较差, 作为承重骨固定材料的绝对力学强度需要进一步提高。针对以

上问题, 选择生物相容性好的合金元素或者增强颗粒, 通过成分设计和组织结构调控提高综合力学性能和实现降解行为的可控, 是医用镁合金研发过程中克服以上问题的有效途径之一^[7-10]。本研究以生命微量元素 Zn 和 Ca 作为镁合金基体合金元素, 其中, Zn 具有固溶强化和时效强化的双重作用, 也能够通过在镁合金表面生成的 ZnO 膜提高耐腐蚀性能^[11]。Ca 具有细化晶粒和熔炼过程中的阻燃作用^[12]。Mg-Zn-Ca 合金作为医用镁合金的研究受到关注^[13-15]。羟基磷灰石(HA)具有优良的生物相容性和生物活性, 并可作为一种骨骼的诱导因子, 常在生物复合材料中作为添加相使用^[16,17]。HA 颗粒的莫氏硬度大于 5, HA 与镁合金基体同样是六方晶体结构, 其晶格参数 a (0.94 nm) 大约是纯 Mg (0.32088 nm) 的 3 倍, 晶格之间存在较小的错配度, 在镁合金凝固过程中可成为非均质形核基底, 起到细化晶粒的作用。颗粒强化以及晶粒细化的综合作用有利于提高镁合金的综合力学性能。因此在 Mg-Zn-Ca 成分的基础上, 添加一定含量的生物活性纳米 HA 颗粒, 可进一步提高镁合金的强度和生物活性, 改善在体液中的耐蚀性^[18]。本研究通过剪切搅拌铸造结合热挤压制备了 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料, 探讨了热处理对挤压态复合材料组织演变及腐蚀行为的影响, 为进一步提高挤压态复合材料的性能提供理论和实验依据。

收稿日期: 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(51271131); 天津市科技支撑重点项目(15ZCZDSY00920); 天津市科技特派员项目(16JCTPJC51300)

作者简介: 姜娅玲, 女, 1990 年生, 硕士生, 天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300384, 电话: 022-60214008, E-mail: 374973948@qq.com

1 实验

以高纯镁(99.99%)、高纯锌(99.99%)和 Mg-Ca 中间合金 (30%Ca) 为原料, 纳米 HA 颗粒为增强体, 采用剪切熔体搅拌方式进行复合材料的制备^[19]。熔炼过程中采用 N₂+SF₆ 为保护气, 熔炼温度为 720 °C, 搅拌后 680 °C 浇注得到直径 60 mm 的铸态 Mg-3Zn-0.2Ca-1HA 复合材料。400 °C 均匀化退火 12 h, 然后在 350 °C 挤压成 Φ10 mm 的棒材。

将 Mg-3Zn-0.2Ca-1HA 复合材料放入坩锅中, 用石墨将坩锅中的复合材料覆盖以免其在热处理过程中发生氧化, 然后将坩锅放入加热炉 (KBF1100, Japan) 中, 进行 T4 固溶处理, 以 5 °C/min 的速度将温度从室温升至 400 °C 分别保温 30 min、1、3、6 和 24 h, 然后将样品取出放入冷水中进行淬火。将固溶处理好的样品放入同样的加热炉中进行 T6 时效处理, 时效温度 170 °C, 保温 24 h 后随炉冷却。

将实验所制备的复合材料进行不同热处理的试样经 180#~3000# 砂纸打磨后进行化学抛光 (抛光液成分为 10% 硝酸甲醇溶液), 并进行金相腐蚀 (腐蚀液成分为 2.75 g 苦味酸+45 mL 无水乙醇+2.5 mL 乙酸+5.0 mL 蒸馏水), 然后分别用蒸馏水和无水乙醇冲洗并用热风吹干。通过光学显微镜 (OLYMPUS U-TV0.5XC-3, Japan) 进行显微组织观察。晶粒尺寸用隔点法检测。

用 X 射线衍射仪(XRD) (Rigaku D/max/2500PC, Japan)对试样表面进行物相分析。采用 Cu Kα 射线, 加载电压为 40 kV, 加载电流 40 mA, 扫描速度为 5 °/min。

拉伸试样如图 1 所示, 拉伸速度为 20 mm/min, 每个试样测试 3 次取平均值。

将材料制备成直径为 8 mm 厚度为 3 mm 的圆形试样, 环氧树脂密封, 进行电化学腐蚀行为测试。电化学测试包括动态极化曲线 (扫描速度 1 mV/s) 和交流阻抗 (EIS, 10 MHz~100 kHz)。该测试在 Zennium 电化学工作站 (Zennium, Germany) 上进行, 工作电

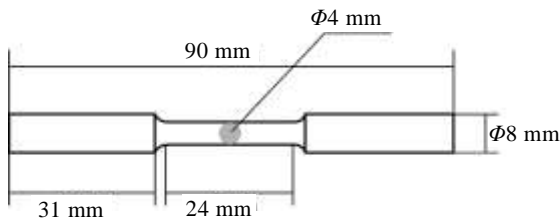


图 1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Schematic of tensile specimen

极是镁合金及其复合材料, 参比电极和辅助电极分别为饱和甘汞电极和石墨电极, 测试的电解液为模拟体液 (SBF)。

2 结果与讨论

2.1 热处理对复合材料物相组成的影响

图 2a 是复合材料固溶不同时间的 XRD 图谱。挤压态复合材料的第二相主要为 α-Mg 和 MgZn 相。当固溶超过 30 min 后, 复合材料中第二相衍射峰基本消失。图 2b 是时效处理的复合材料的 XRD 图谱。可以看出, 时效前后 XRD 结果差别不明显。由于时效过程中第二相析出尺寸细小且数量不多, 所以 XRD 的检测中没有明显的第二相衍射峰。

根据 Scherrer 公式^[20], 通过 XRD 图谱, 可计算出微晶的大小:

$$\beta_s(2\theta)_{hkl} = \frac{k\lambda}{T \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

式中, β_s 为晶粒尺寸(nm), k 为由晶体形状和宽化度决定的形状因子, 一般为 0.9, λ 为 X 射线波长(0.154 056 nm), θ 为衍射角(°), T 为衍射峰的半高宽(弧度 rad)。根据 Scherrer 公式可计算出微晶尺寸如图 3

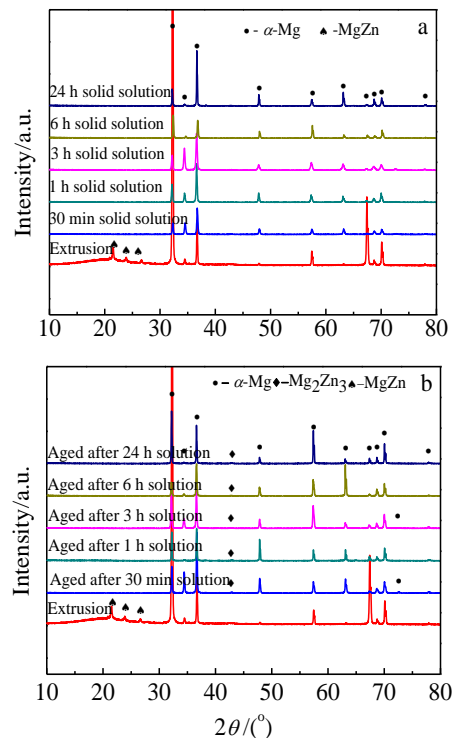


图 2 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料的不同热处理状态下的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composite after different heat treatments: (a) T4 solution treatment and (b) T6 aging treatment

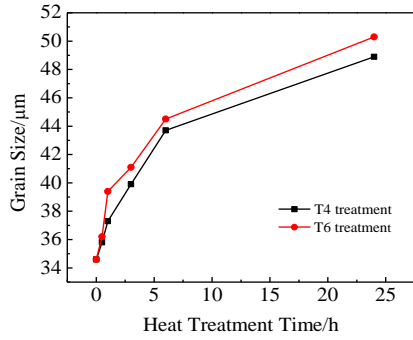


图 3 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料不同热处理状态的晶粒尺寸
Fig.3 Grain size curves of 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composite with different heat treatments states

所示。从图 3 可以看出，随固溶热处理时间的延长，晶粒尺寸逐渐增大。再经过时效处理的晶粒尺寸比仅经过固溶处理的稍大。

2.2 热处理对复合材料的显微组织的影响

图 4 是挤压态复合材料在 400 °C 分别固溶 30 min, 1, 3, 6 和 24 h 后垂直于挤压方向 (a~e) 和沿挤压方向 (f~j) 的光学显微组织。从图中可以看出，随着固溶时间的延长，复合材料的晶粒尺寸逐渐增大，第二相数量减少。沿挤压方向形成了纤维取向组织，晶粒尺寸在挤压方向也是随着固溶时间延长而增加。在颗粒附近，特别是沿挤压方向形成带状的颗粒中间位置的晶粒，其晶粒尺寸明显小于远离颗粒位置处的晶粒，例如图 4f 圆圈处所示。在挤压成形过程中，HA 颗粒的存在会增加形核点数，激发再结晶，在随后的固溶处理过程中，HA 颗粒会对晶界的迁移起阻碍作用，限制基体合金的晶粒长大，从而造成上述固溶处理后的显微组织特征。

图 5 是经不同时间固溶然后再时效处理 (T6) 的复合材料沿垂直于挤压方向 (a~e) 和平行于挤压方向 (e~j) 的光学显微组织。可以看出，与仅固溶处理的显

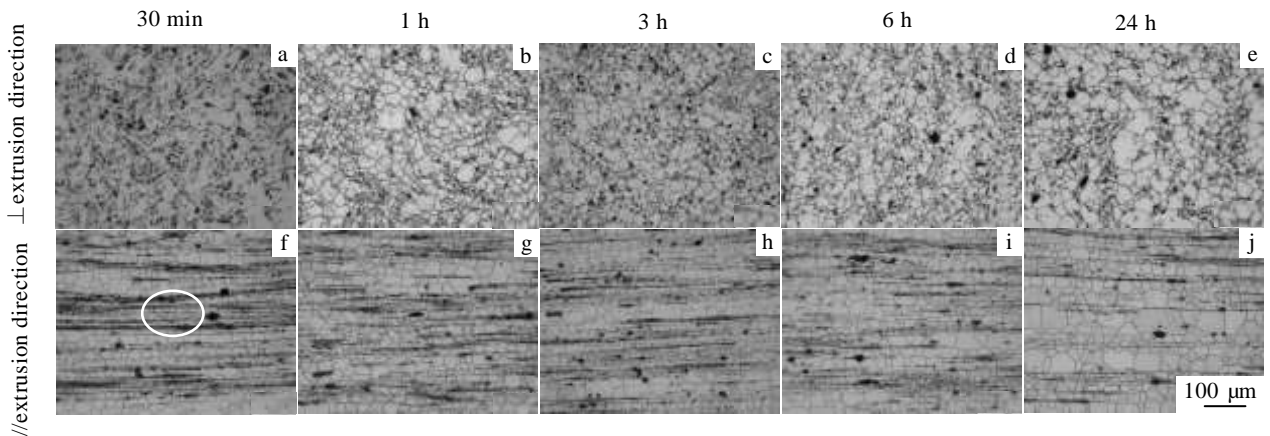


图 4 挤压态 1HA /Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料在 400 °C 分别固溶 30 min, 1, 3, 6 和 24 h 后的显微组织

Fig.4 Optical microstructures of as-extruded Mg-3Zn-0.2Ca-1HA composite after solid solution at 400 °C for 30 min, 1, 3, 6 and 24 h

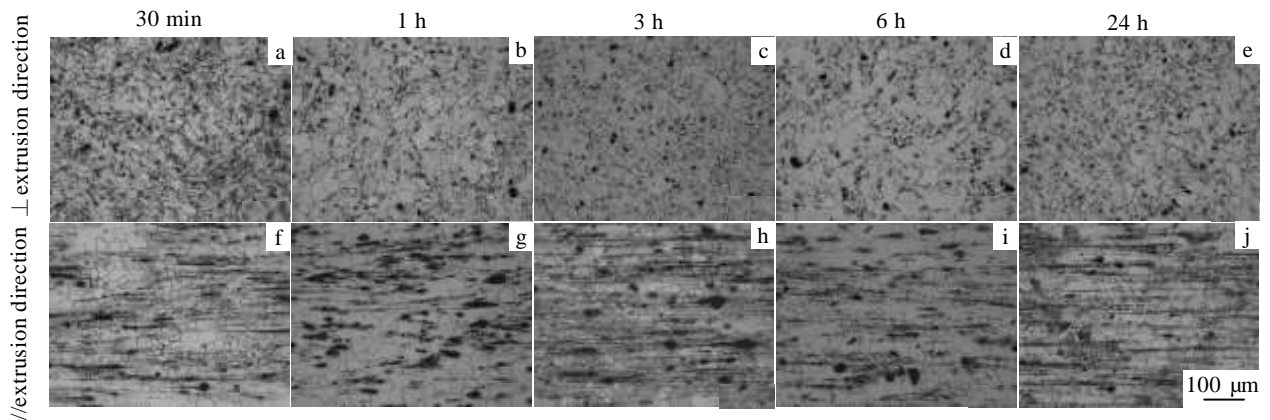


图 5 挤压态 1HA /Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料分别固溶 30 min, 1, 3, 6 和 24 h 后再时效处理的显微组织

Fig.5 Optical microstructures of as-extruded Mg-3Zn-0.2Ca-1HA composite after solid solution for 30 min, 1 h, 3 h, 6 h, and 24 h followed by aging treatment

微组织相比, 时效处理后复合材料中的 HA 颗粒的分布状态和基体合金的晶粒尺寸没有明显变化。由于具有较低的扩散激活能, 镁合金不能进行自然时效, 经过人工时效后, 基体中会析出一些 MgZn 沉淀相。随着固溶时间的延长, α -Mg 相中的过饱和固溶度将会增加, 在随后的时效处理过程中, 析出相的数量将会增加。由于 HA 颗粒的加入细化了晶粒, 晶界总面积增加, 为析出相提供了更多的优先形核点, 增强了溶解扩散过程。此外, HA 颗粒在固溶过程中由于热膨胀系数与基体不同, 导致颗粒周围有残余应力产生, 而位错的产生可消除部分残余应力, 固溶原子通过位错线扩散, 加速扩散速率, 有助于析出相的形核和长大。因此, HA 颗粒的存在会使析出相的数量增加。

2.3 热处理对复合材料力学性能的影响

图 6 是 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料经不同热处理工艺后的应力-应变曲线。可以看出, T4 处理后复合材料的屈服强度降低, 断后伸长率增加, 而 T6 处理后复合材料强度提高, 延伸率稍有下降。T4 处理后复合材料的晶粒尺寸不同程度地长大, 第二相的数量减少, 因此复合材料在塑性变形时晶界和第二相对位错移动的阻碍作用减小, 强度降低。另一方面, 固溶处理后复合材料的残留内应力得到释放, 复合材料中的位错密度减小, 也会导致屈服强度减小。位错密度以及阻碍位错运动的第二相数量的减少也会降低变形过程中的加工硬化现象, 增加复合材料均匀变形的能力, 提高其延伸率。而且适当的固溶处理会增加复合材料的组织均匀性, 改善塑性变形时晶粒之间的协调性, 也有益于提高延伸率。但由图中也可以看出, 固溶 6 h 相比于固溶 3 h 复合材料的延伸率出现了一定程度的降低。固溶达到 6 h 后, 相比于固溶 3 h, 复合材料的晶粒尺寸有所增大, 增加了塑性变形的不均匀性

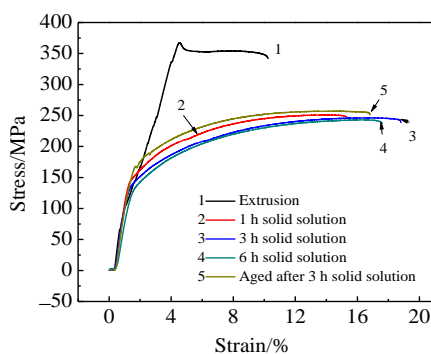


图 6 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料不同热处理状态的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composite with different heat treatments states

及应力集中, 因此复合材料断裂前承受的塑性变形量减少。通过图中曲线 3 和曲线 5 对比可知: 固溶 3 h 以及时效后复合材料在时效后析出相数量增加, 析出相的数量增加使得复合材料的屈服强度比固溶处理态提高, 弥散强化效应会使复合材料的强度提高。

2.4 热处理对复合材料的电化学腐蚀行为的影响

图 7 是 1HA /Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料经不同 T4 处理后在 SBF 中测得的极化曲线。通常, 阴极极化曲线表示水还原产生的氢气阴极析出, 阳极极化曲线表示金属镁的溶解。从图中可以看出, 各样品的阴极 Tafel 斜率的变化不大, 说明固溶时间对复合材料的阴极析氢反应影响较小。从腐蚀电位变化趋势分析: 固溶处理都明显提高了复合材料的腐蚀电位, 3 h 固溶处理的复合材料的腐蚀电位达到最高。但固溶处理时间超过 3 h 后, 复合材料的抗腐蚀能力开始随着时间的延长下降。固溶处理过程中挤压态复合材料内部的储存能得到释放, 第二相的数量减少, 基体合金倾向形成单相固溶体组织, 减少了微电池的数量, 从而提高了抗腐蚀能力。但当固溶处理时间超过 3 h 后, 随着固溶时间的延长, 复合材料中的静态再结晶基本完成, 且晶粒发生了二次长大现象, 导致材料在腐蚀过程中形成的表面膜的致密性和均匀性变差, 对复合材料的保护作用下降。因此, 可以看出固溶处理有助于提高挤压态合金在模拟体液中的抗腐蚀能力, 且固溶处理时间为 3 h 时为最佳, 当固溶处理时间超过 3 h 时合金的抗腐蚀能力下降。

图 8 是 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料经不同 T6 处理后在 SBF 中测得的极化曲线。可以看出, 固溶 1 h 后时效处理的复合材料腐蚀电位低于固溶 3 h 后时效处理的复合材料, 而固溶 6 h 后时效处理的腐蚀电位

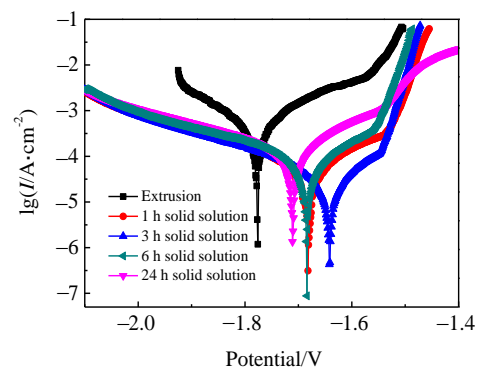


图 7 不同 T4 处理状态下 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料在 SBF 中测得的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composite with different T4 treatments states in SBF

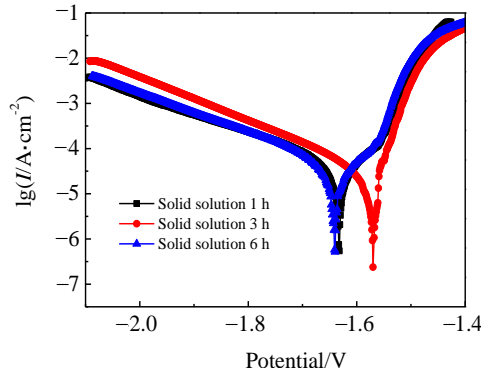


图 8 不同 T6 处理后 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料在 SBF 中测得的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composite after different T6 treatments in SBF

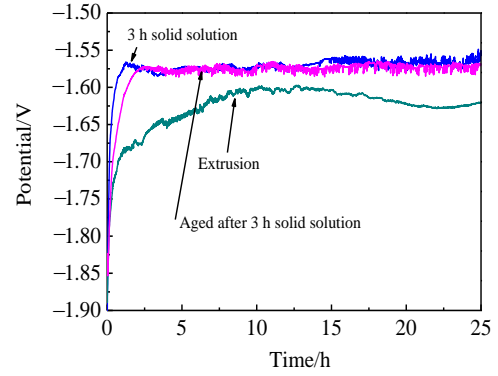


图 9 不同热处理状态下的 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料在 SBF 中测得的开路电位曲线

Fig.9 Open circuit potential of 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composite in SBF

低于固溶 3 h 后时效处理的复合材料。说明 T6 处理后复合材料腐蚀电位的变化趋势与 T4 处理后的趋势总体一致。固溶时效处理相比于仅固溶处理的复合材料,析出相数量增多,但由于析出相尺寸细小和弥散分布,不会对复合材料的耐腐蚀性能产生显著的影响。表 1 为计算得到的不同热处理状态的复合材料的极化曲线的表征参数。腐蚀电流密度,与极化电位结果趋势相同。相比报道的镁合金材料的腐蚀电流密度数值略低^[21],说明本研究制备的复合材料具有良好的耐蚀性。

图 9 是不同热处理状态的 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料在 SBF 中的开路电位随时间的变化曲线。可以看出,固溶与时效后复合材料的开路电位在测试时间内始终高于挤压态复合材料,且开路电位始终比较稳定,说明热处理后复合材料电化学腐蚀的稳定性增加。而 T4 处理和 T6 处理后的复合材料在测试时间范围内的大小和变化趋势没有明显差别。

表 1 不同热处理状态下 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料极化曲线表征参数表

Table 1 Parameters of polarization curves of 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composites with different heat treatments states

Sample	E_{corr}/V	$I_{corr}/\times 10^{-5}A\ cm^{-2}$
Extrusion	-1.779	8.015
1 h solid solution	-1.684	4.001
3 h solid solution	-1.645	1.542
6 h solid solution	-1.687	2.517
24 h solid solution	-1.723	8.983
Aged after 1 h solid solution	-1.633	2.905
Aged after 3 h solid solution	-1.572	0.1945
Aged after 6 h solid solution	-1.645	3.513

3 结 论

1) 随着固溶时间的延长,挤压态 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca 复合材料的晶粒尺寸逐渐增大,第二相数量减少。在 HA 颗粒附近,固溶处理后晶粒尺寸明显小于远离颗粒位置处的晶粒尺寸。时效处理后复合材料中的 HA 颗粒的分布状态和基体合金的晶粒尺寸没有明显变化。

2) T4 固溶处理后的复合材料的屈服强度降低,但其断后延伸率增大。固溶后 T6 时效处理的复合材料的屈服强度增大,断后延伸率略有降低。

3) T4 固溶处理后复合材料的耐蚀性提高,但固溶处理时间超过 3 h,复合材料晶粒过分长大,耐蚀性反而降低。对挤压态复合材料采用适当的 T4 和 T6 处理可以提高复合材料的耐蚀性和延伸率。

参考文献 References

[1] Zheng Y F, Gu X N, Witte F. *Mater Sci Eng R*[J], 2014, 77(2): 1
 [2] Chen Y J, Xu Z G, Smith C *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10: 4561
 [3] Lim P N, Lam R N, Zheng Y F *et al. Materials Letter*[J], 2016, 172: 193
 [4] Atrens A, Song G L, Cao F Y *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2013, 1(3): 177
 [5] Song G L, Xu Z. *Corros Sci*[J], 2012, 54(1): 97
 [6] Li N, Zheng Y F. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2013, 29(6): 489
 [7] Hu G S, Zhang D F, Tang T *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(5): 1111

- [8] Gu X N, Zheng Y F, Cheng Y *et al. Biomaterials*[J], 2009, 30(4): 484
- [9] Li Z J, Gu X N, Lou S Q *et al. Biomaterials*[J], 2008, 29(10): 1329
- [10] Huang Y, Liu D B, Anguilano L *et al. Mater Sci Eng C*[J], 2015, 54: 120
- [11] Zhang S X, Zhang X N, Zhao C L *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(2): 626
- [12] Zhang B, Hou Y, Wang X *et al. Mater Sci Eng C*[J], 2011, 31(8): 1667
- [13] Du H, Wei Z J, Liu X W *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 125(3): 568
- [14] Sun Y, Zhang B, Wang Y *et al. Materials & Design*[J], 2012, 34: 58
- [15] Yang M B, Guo T Z, Li H L *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(8): 1541
- [16] Cao Genghua(曹耿华), Bi Yanze(毕衍泽), Chen Minfang(陈民芳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(8): 1632
- [17] Khalajabadi S Z, Kadir M R A. *Materials & Design*[J], 2015, 88: 1223
- [18] Liu Debao(刘德宝), Chen Minfang(陈民芳), Wang Xiaowei(王晓伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(12): 2201
- [19] Liu Debao, Zuo Yubo, Meng Wanyu *et al. Mater Sci Eng C*[J], 2012, 32: 1253
- [20] Burton A W, Ong K, Rea T *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2009, 117(1): 75
- [21] Gao J H, Guan S K, Ren Z W. *Material Letter*[J], 2011, 65: 691

Effects of Heat Treatment on Microstructures and Properties of HA/Mg-Zn-Ca Biocomposite

Jiang Yaling¹, Liu Debao¹, Yang Min¹, Zhao Yue¹, Jin Feng²

(1. Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(2. Tianjin Sainie Bioengineering Technology Co. LTD, Tianjin 300384, China)

Abstract: 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composites (wt%) were fabricated by melt high shearing technology followed by hot extrusion. Effects of heat treatment on microstructures, mechanical properties and corrosion resistance were investigated. The results indicate that after solid solution treatment (T4 treatment), the amount of secondary phases in 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composite decreases, grain size becomes larger, yield strength decreases, while the elongation and the corrosion resistance increases. However, the corrosion resistance shows a decreasing trend as the solid solution treatment time exceeds 3 h, which is attributed to overlarge grain size. After solid solution and aging treatment, the yield strength increases while the corrosion resistance does not change obviously. Hence, the corrosion resistance and elongation of the as-extruded 1HA/Mg-3Zn-0.2Ca composite can be improved by proper solid solution and aging heat treatment.

Key words: composite; heat treatment; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance

Corresponding author: Liu Debao, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, P. R. China, Tel: 0086-22-60214008, E-mail: debaoliu@126.com