

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2018.01.008

Mg, Ca 元素对可降解 Zn 合金组织性能影响

王利卿^{1,2}, 孙世能^{1,2}, 任玉平^{1,2}, 秦高梧^{1,2}

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、光学显微镜、室温拉伸和浸泡失重法研究了挤压态纯 Zn 和 Zn-0.2Mg-xCa($x=0, 0.06, 0.15, 0.3$) (质量分数) 合金微观组织、力学性能和体外降解速率。结果表明: 200 °C 挤压后, 纯 Zn 晶粒尺寸达到 100 μm ; Zn-0.2Mg-xCa 合金中晶粒尺寸均维持在 15~20 μm 之间, 并存在第二相 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 和 CaZn_{13} 。随着 Ca 含量增加, CaZn_{13} 含量逐渐增加, 且当 Ca 质量分数达到 0.15% 以上时 CaZn_{13} 尺寸达到 15~50 μm 。纯 Zn 的屈服强度和延伸率分别为 64 MPa 和 14%, Zn-0.2Mg-xCa 合金随着 Ca 含量增加屈服强度由 180 MPa 提高到约 200 MPa, 延伸率则逐渐由 18% 降低到 6%。纯 Zn 和 Zn-0.2Mg-xCa 合金在 SBF 溶液中降解速率维持在 0.05~0.15 $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$, 而且随 Ca 的添加降解速率略有降低。

关键词: Zn-Mg-Ca 合金; 反向热挤压; 显微组织; 力学性能; 降解速率

中图分类号: TG 146.1 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)01-0035-05

Effect of Mg, Ca Addition on Microstructure and Properties of Biodegradable Zn Alloy

WANG Li-qing^{1,2}, SUN Shi-neng^{1,2}, REN Yu-ping^{1,2}, QIN Gao-wu^{1,2}

(1. School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: QIN Gao-wu, E-mail: qingw@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Pure Zn and Zn-0.2Mg-xCa ($x=0, 0.06, 0.15$ and 0.3 , mass fraction) alloys were prepared by indirect hot extrusion. The microstructure, mechanical properties and in vitro degradation rate of extruded Zn-based alloys were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, optical microscope, tensile test and immersion test. The results showed that pure Zn consisted of equiaxed grains with the size of 100 μm and Zn-0.2Mg-xCa alloys were composed of refined grains with the size of 15~20 μm and the second phases of $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ and CaZn_{13} . With increasing Ca addition, the amount of CaZn_{13} increased and the size of CaZn_{13} reached 15~50 μm when the Ca mass fraction was over 0.15%. The yield strength and elongation of pure Zn was 64 MPa and 14%, respectively. With increasing Ca addition, the yield strength of Zn-0.2Mg-xCa increased from 180 MPa to 200 MPa, while the elongation decreased from 18% to 6%. The degradation rate of Zn and Zn-0.2Mg-xCa kept between 0.05~0.15 $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ and decreased with Ca addition.

Key words: Zn-Mg-Ca alloys; indirect hot extrusion; microstructure; mechanical property; degradation rate

生物可降解金属材料要具有适宜的降解速率、良好的生物相容性、良好的加工性和适宜的力学性能。目前可降解金属材料的研究主要集中于镁合金^[1-2]和铁合金^[3-4]。而锌及锌合金作为新

型可降解植入材料逐渐受到越来越多的关注,文献[5-6]指出 Zn 及 Zn 合金具有良好的生物相容性和适宜的降解速率,作为可降解金属材料具有潜在的应用优势。

收稿日期: 2016-08-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51371046, 51525101); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N141008001)。

作者简介: 王利卿(1988-), 男, 山西朔州人, 东北大学博士研究生; 秦高梧(1975-), 男, 江苏盐城人, 东北大学教授, 博士生导师。

作为可降解植入材料必须要具有足够的力学性能以实现足够的支撑或固定作用,例如 Erinc 等^[7]曾提出镁合金作为可降解骨固定材料需满足室温屈服强度大于 200 MPa,延伸率大于 15%;在模拟人体体液时的降解速率应小于 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$. 而纯锌力学性能差,无法满足这样的力学性能要求^[8-9]. 目前为了开发新型可降解锌基植入材料,通常选择人体自身含有的金属元素作为合金化元素进行合金化处理,例如 Mg, Ca, Sr, 并结合变形处理以提高其力学性能^[6,8-9]. 其中 Li 等^[8]所制备的挤压态 Zn-1Mg-1Ca 合金屈服强度和抗拉强度分别达到 200 MPa 和 250 MPa,延伸率为 5% 左右,力学性能较同条件下纯 Zn 显著提高;浸泡失重测得降解速率为 $0.09 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$. Zn 合金中添加质量分数各 1% 的 Mg, Ca 元素后形成第二相 MgZn_2 和 CaZn_{13} , 大量第二相在一定程度上提高合金强度,但是也会对合金塑性产生负面影响. 针对 Zn-Mg-Ca 合金,本实验为降低合金中第二相含量选择添加质量分数为 0.2% 的 Mg 以及不同含量 Ca, 并对合金进行反向热挤压,研究不同 Ca 含量对挤压态 Zn-Mg-Ca 合金微观组织和性能的影响,从而为可降解 Zn 基合金设计及制备提供参考依据.

1 实验材料和实验方法

首先,利用纯 Zn(质量分数 99.95%)、纯 Mg(质量分数 99.95%)、纯 Ca(质量分数 99.9%) 作为原料,通过熔炼、浇铸获得 $\phi 60 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$ 的纯 Zn 和 Zn-0.2Mg-xCa($x=0, 0.06, 0.15, 0.3$)(质量分数)铸锭. 先于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h, 然后 $340 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 对铸锭进行均匀化处理. 将去皮之后的锭坯和模具在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 30 min 后进行反向挤压,其挤压比为 16, 获得直径为 12 mm 的合金棒材. 在挤压态合金棒材的头尾两端分别取样,利用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES, Optima 4300D, PE)测定合金元素含量,如表 1 所示.

对挤压棒材纵截面上的显微组织进行表征. 利用 OLYMPUS 公司生产的 GX71 倒置式金相显微镜对金相组织进行观察;利用荷兰生产的 PW3040/60 型 X 射线分析仪进行物相分析,扫描速度为 $3(^\circ)/\text{min}$;利用日本电子生产的 JSM-6510A 扫描电镜观察合金中第二相形貌.

对挤压棒材进行室温拉伸实验,仪器为岛津株式会社生产的 AG-X100 kN 万能材料试验机.

拉伸实验按照 GB/T228.1-2010《金属材料常温拉伸试验方法》进行,试样标距为 25 mm,标距段直径为 5 mm. 拉伸过程中横梁移动速度均为 $1.5 \text{ mm}/\text{min}$.

表 1 Zn-0.2Mg-xCa 合金中 Mg, Ca 元素的组成
Table 1 Mg and Ca composition in Zn-0.2Mg-xCa alloys

合金	w(Mg)/%		w(Ca)/%	
	顶部	底部	顶部	底部
Zn-0.2Mg	0.218	0.213	—	—
Zn-0.2Mg-0.06Ca	0.187	0.170	0.061	0.066
Zn-0.2Mg-0.15Ca	0.159	0.136	0.155	0.152
Zn-0.2Mg-0.3Ca	0.175	0.145	0.333	0.327

体外降解速率根据 SBF 溶液中浸泡失重法计算. SBF 溶液配制时依次加入 8.035 g/L NaCl, 0.355 g/L NaHCO_3 , 0.225 g/L KCl, 0.231 g/L $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.311 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 39 mL/L HCl (1 mol/L), 0.292 g/L CaCl_2 , 0.072 g/L Na_2SO_4 , 6.118 g/L TRIS, 0 ~ 5 mL/L HCl (1 mol/L). 实验方法为:将试样表面用砂纸打磨并清洗干净,然后在 $37 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7.4 的 SBF 溶液中浸泡,SBF 溶液每 48 h 更换一次,样品表面积与溶液体积之比为 $1 \text{ cm}^2:20 \text{ mL}$. 浸泡不同时间之后将样品取出,并在 200 g/L CrO_3 溶液中清洗去除试样表面腐蚀产物. 降解速率通过式(1)计算:

$$v = \frac{m_0 - m_t}{A \times t} \quad (1)$$

其中, m_0 为试样腐蚀前的质量, g; m_t 为试样浸泡一定时间去除降解产物后的质量, g; A 为试样的表面积, m^2 ; t 为浸泡时间, d; 腐蚀速率 v 的单位是 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. 最终根据 3 个试样降解速率求平均值.

2 结果与讨论

2.1 挤压态 Zn-0.2Mg-xCa 合金显微组织

图 1 所示为在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 反向挤压后得到纯 Zn 及 Zn-0.2Mg-xCa($x=0, 0.06, 0.15, 0.3$) 纵截面上的金相组织,从图中可以获得合金晶粒变化情况. 首先,所有合金纵截面上晶粒均为等轴状,说明纯 Zn 及 Zn 合金在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下挤压过程中经历了动态再结晶,并在变形结束后的冷却过程中经历亚动态再结晶,导致晶粒一定程度的长大. 其次,对比挤压态纯 Zn 可见,添加 Mg 元素之后晶粒尺寸显著细化,由纯 Zn 的 $100 \text{ } \mu\text{m}$ 左右减小到 Zn-0.2Mg 的 $20 \text{ } \mu\text{m}$ 左右,随着 Ca 元素的进一

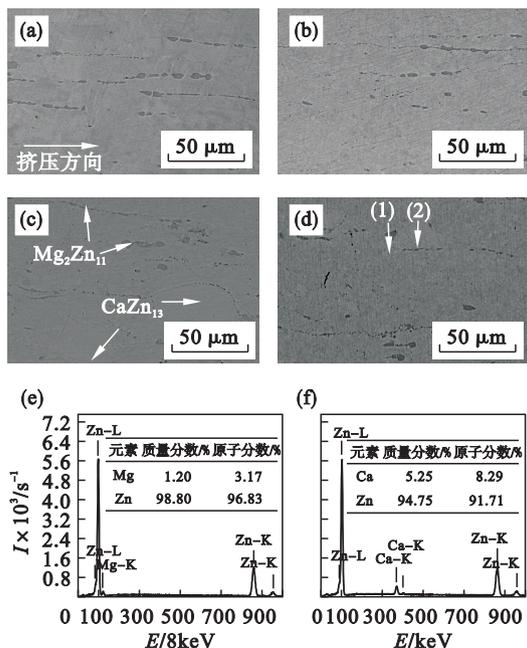


图3 挤压态 Zn-0.2Mg-xCa 合金 SEM-BSE 照片
Fig. 3 SEM-BSE images of extruded Zn-0.2Mg-xCa alloys

- (a)—Zn-0.2Mg; (b)—Zn-0.2Mg-0.06Ca;
(c)—Zn-0.2Mg-0.15Ca; (d)—Zn-0.2Mg-0.3Ca;
(e)—图3d中(1)处 EDS 结果;
(f)—图3d中(2)处 EDS 结果.

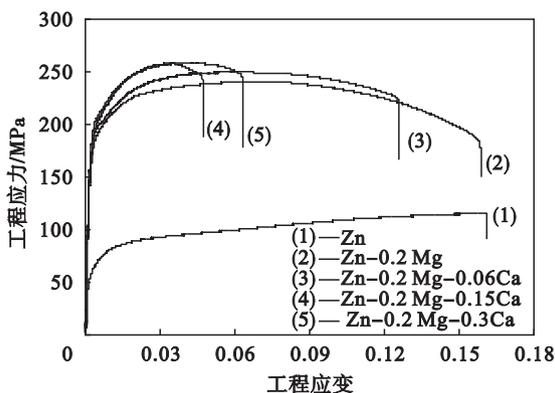


图4 挤压态 Zn-0.2Mg-xCa 合金室温拉伸曲线
Fig. 4 Tensile stress-strain curves of extruded Zn-0.2Mg-xCa alloys at room temperature

结合合金微观组织演变可见,添加 Mg, Ca 后合金强度提高源于细晶强化、第二相强化. 其中,细晶强化可以用 Hall-Petch 关系表示,对 Zn 而言^[10]:

$$\sigma_{0.2} = 32.3 + 220 \times d^{-1/2}. \quad (2)$$

其中, d 为平均晶粒尺寸, μm . 所以,细晶强化对纯 Zn 屈服强度贡献为 54.3 MPa,与实验测定相近,而对 Zn-0.2Mg-xCa 合金的贡献则为 80~90 MPa. 实验测定 Zn-0.2Mg-xCa 合金屈服强度为 180~200 MPa,那么在 Zn-0.2Mg 合金中

Mg₂Zn₁₁ 对屈服强度贡献约为 90~100 MPa,而添加 Ca 之后形成的 CaZn₁₃ 的贡献则仅有 10~20 MPa. 据此可知晶粒细化与 Mg₂Zn₁₁ 对 Zn 合金强化效果接近,而且显著高于 CaZn₁₃.

挤压态 Zn-0.2Mg-xCa 合金拉伸断口形貌如图 5 所示. 断口均由解理面与撕裂棱组成,呈现典型的脆性解理断裂特征. 随着 Mg, Ca 元素添加,合金晶粒尺寸减小,晶界以及晶界上细小第二相阻碍解理裂纹扩展,使得解理面尺寸逐渐减小,同时宏观上仍保持较高的延伸率. 而当 CaZn₁₃ 尺寸显著增大后,裂纹在第二相与基体之间扩展,断口中出现不规则形状断面,宏观上导致合金延伸率迅速降低.

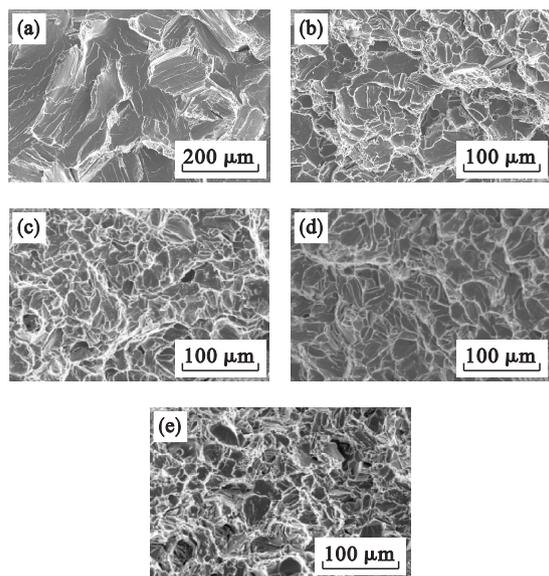


图5 挤压态 Zn-0.2Mg-xCa 合金拉伸断口形貌
Fig. 5 Fracture morphology of extruded Zn-0.2Mg-xCa alloys

- (a)—纯 Zn; (b)—Zn-0.2Mg; (c)—Zn-0.2Mg-0.06Ca;
(d)—Zn-0.2Mg-0.15Ca; (e)—Zn-0.2Mg-0.3Ca.

根据上述结果,为获得力学性能良好的可降解 Zn-Mg-Ca 合金,其 Ca 元素的添加量应控制在比较小的范围,同时还应调整制备工艺,以获得更加细小、弥散分布的 CaZn₁₃ 相颗粒,从而进一步调控其力学性能.

2.3 挤压态 Zn-0.2Mg-xCa 合金的降解速率

在 37 °C, pH 7.4 的 SBF 溶液中浸泡失重测定 Zn-0.2Mg-xCa 合金体外降解速率,其结果如图 6 所示. 五种合金的腐蚀速率随浸泡时间的变化规律相同,在浸泡初期腐蚀速率较大,但随浸泡时间延长,合金表面腐蚀产物逐渐增加,阻碍腐蚀进程,对合金起到一定的保护作用,使得腐蚀速率逐渐降低.

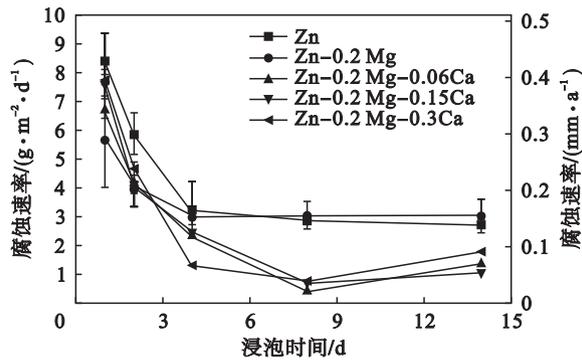
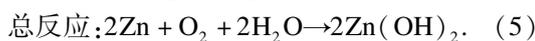
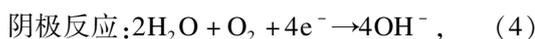
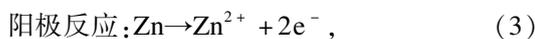


图 6 Zn-0.2Mg-xCa 合金腐蚀速率随浸泡时间的变化

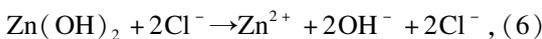
Fig. 6 Corrosion rates of the extruded pure Zn and Zn-0.2Mg-xCa alloys changed with the immersion time

对比不同合金腐蚀速率可见,在浸泡初期(1~4 d)纯 Zn 的腐蚀速率最大,而 Zn-0.2Mg 合金的腐蚀速率变化幅度最小;当浸泡时间超过 4 d 之后,纯 Zn 和 Zn-0.2Mg 合金的腐蚀速率接近,大约为 $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (或 $0.15 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$);而 Zn-0.2Mg-xCa ($x=0.06, 0.15, 0.3$) 三种合金稳定速率接近且小于纯 Zn 和 Zn-0.2Mg 合金,大约为 $0.5 \sim 2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (或 $0.05 \sim 0.1 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$),这与 Zn-1Mg-1Ca 合金^[8] $0.09 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 的体外降解速率接近.可见少量 Ca 元素的添加能够降低 Zn 合金在 SBF 溶液中的降解速率.

Zn 合金体外降解过程可以表示为^[11]



腐蚀过程中会消耗 O_2 , 最终 Zn 表面形成不溶于水的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 并阻碍腐蚀的进行.但是由于 SBF 溶液中 Cl^{-} 存在会使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 逐渐发生溶解,即



使得腐蚀速率达到稳定.而合金元素 Ca 在降解后形成的 Ca^{2+} 则会使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 膜层更加致密,从而抑制反应(6)的进行,使合金降解速率降低.

本研究中 Zn-0.2Mg 和 Zn-0.2Mg-0.06Ca 合金的力学性能均优于铸态和部分变形态的镁合金,而且降解速率显著低于目前文献中报道的大部分镁合金^[12-13].此外,根据前述 Erinc 等^[7]所提出性能指标可见,Zn-0.2Mg 和 Zn-0.2Mg-0.06Ca 合金均可以满足上述要求,有望成为一种新型的可降解植入材料.而针对可降解锌基合金体内、体外系统的生物相容性评价仍需深入进行.

3 结 论

1) Zn 中添加质量分数 0.2% 的 Mg 形成 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相,而在 Zn-0.2Mg 基础上随着 Ca 含量的增加形成了 CaZn_{13} 相. Zn-Mg 及 Zn-0.2Mg-xCa 合金晶粒尺寸均在 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间,显著小于纯 Zn 晶粒尺寸.

2) Zn 中添加质量分数 0.2% 的 Mg 之后,合金强度较纯 Zn 提高了 2~3 倍,而延伸率与纯 Zn 相当;随着 Ca 含量增加,合金屈服强度和抗拉强度较 Zn-0.2Mg 合金逐渐增加,而延伸率逐渐降低到 6%,并且合金均呈现典型的解理断裂.

3) 纯 Zn 和 Zn-0.2Mg-xCa 在 SBF 溶液中降解速率约为 $0.05 \sim 0.15 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$. 纯 Zn 与 Zn-0.2Mg 降解速率接近,而添加 Ca 元素后合金降解速率不同程度降低.

参考文献:

- [1] Witte F. The history of magnesium implants [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1680-1692.
- [2] Staiger M P, Pietal A M, Huadmai J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(9): 1728-1734.
- [3] Schinhammer M, Hanzi A C, Löffler J F, et al. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical application [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1705-1713.
- [4] Zhang E L, Chen H Y, Shen F. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as biodegradable biomaterial [J]. *Journal of Materials Science—Materials in Medicine*, 2010, 21(7): 2151-2163.
- [5] 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.
- [6] Bowen P K, Drelich J, Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(18): 2577-2582.
- [7] Erinc M, Sillekens W H, Mannens R G T M, et al. Magnesium technology 2009 [M]. Warredale: The Minerals, Metals and Materials Society, 2009: 209-214.
- [8] Li H F, Yang H T, Zheng Y F, et al. Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr [J]. *Materials and Design*, 2015, 83(15): 95-102.
- [9] Kubasek J, Vojtech D, Jablonska E, et al. Structure, mechanical characteristic and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg alloys [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 58(1): 24-35.
- [10] Armstrong R, Codd I, Douthwaite R M, et al. The plastic deformation of polycrystalline aggregates [J]. *Philosophical Magazine*, 1962, 7(73): 45-58.
- [11] Liu X W, Sun J K, Yang Y H, et al. Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn-1.5Mg alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 664: 444-452.
- [12] Chen Y J, Xu Z G, Smith C, et al. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants [J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(11): 4561-4573.
- [13] Zheng Y F, Gu X N, Witte F. Biodegradable metals [J]. *Materials Science and Engineering: R*, 2014, 77(2): 1-34.