

# 生物医用 Zn-5Al 合金的微观组织与性能

祖国胤<sup>1</sup>, 刘莹<sup>1</sup>, 史建超<sup>2</sup>, 穆永亮<sup>2</sup>

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘 要:** 研究了生物医用 Zn-5Al 合金的微观组织结构演化, 探讨了其组织对力学性能的影响. 对铸态、均匀化处理和轧制态 Zn-5Al 合金的微观组织进行了表征, 分析了合金的相组成, 测试了轧制态 Zn-5Al 合金的力学性能. 结果表明: 铸态与均匀化处理后的 Zn-5Al 合金的相组成均主要为  $\eta$ -Zn 相和  $\alpha$ -Al 相, 铸态合金组织片层间距约为 300 nm. 均匀化处理过程中发生了共析反应, 合金中的  $\alpha$ -Al 相由铸态的长条形演变为球形共晶组织. 经过总变形率 85% 的热轧变形后, Zn-5Al 合金的屈服强度和抗拉强度分别为 98 MPa 和 130 MPa, 断裂延伸率达到 74%.

**关 键 词:** Zn-5Al 合金; 生物医用; 显微组织; 轧制; 力学性能

**中图分类号:** TG 146.13

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1005-3026(2018)01-0045-05

## Microstructure and Properties of Biomedical Zn-5Al Alloy

ZU Guo-yin<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, SHI Jian-chao<sup>2</sup>, MU Yong-liang<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZU Guo-yin, E-mail: zuyg@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** The phase selection and microstructural evolution of biodegradable biomedical Zn-5Al alloy were studied. The microstructure of as casting, after homogenization treatment and the rolled Zn-5Al alloy was characterized, respectively and the phase compositions of the Zn-5Al alloy was analyzed. Then the mechanical properties of the rolled Zn-5Al alloy were tested. The results showed that the phase compositions of the as casting Zn-5Al alloy and after homogenization treatment were mainly composed by the  $\eta$ -Zn phase and  $\alpha$ -Al phase. The interlamellar spacing of the eutectic structure in the as casting Zn-5Al alloy was about 300 nm. The eutectoid reaction occurred during the homogenization treatment and the  $\alpha$ -Al phase of the Zn-5Al alloy was changed from the original strip shape to spherical eutectic structure after homogenization treatment. After rolling of 85% for a total deformation rate, the yield and tensile strength of the Zn-5Al alloy were 98 MPa and 130 MPa, respectively, and its fracture elongation reached 74%.

**Key words:** Zn-5Al alloy; biomedical; microstructure; rolling; mechanical property

Zn 元素是人体不可或缺的微量元素之一, 参与人体绝大多数新陈代谢过程, 且容易被人体排出<sup>[1]</sup>. Zn 合金具有阻尼性能优良、耐腐蚀性良好以及易成形等优点, 是生物医用材料的主要发展方向之一<sup>[2-3]</sup>. 但纯金属 Zn 的强度、延伸率较低, 变形处理后合金在室温下发生回复和再结晶, 不能作为骨钉等受力材料使用<sup>[4-5]</sup>. 通过添加合金元素和变形处理来细化晶粒是提高 Zn 合金力学

性能的主要强化方式. 目前, 生物医用 Zn 合金主要是 Zn-Mg 合金的研究开发, 但是 Zn-Mg 合金耐腐蚀性能较差, 与体液反应析出氢气, 产生碱性物质, 对伤口愈合不利<sup>[6]</sup>. 因此, 研究另外一种体系的医用 Zn 合金具有重要意义. 前人的实验结果证实 Al 元素可以提高 Zn 合金液态下的流动性, 提高合金铸造过程的填充模具能力, 改善合金的铸造性能<sup>[7]</sup>. 由 Zn-Al 相图可知 Zn-Al 共

收稿日期: 2016-07-09

基金项目: 国家自然科学基金-中国科学院大科学装置科学研究联合基金资助项目(U1332110); 辽宁省“百千万人才工程”资助项目(2013921071).

作者简介: 祖国胤(1977-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 东北大学教授, 博士生导师.

晶成分点为 5% Al(质量分数),添加 5% 的 Al 元素可以形成 Zn-Al 共晶组织,提高 Zn-Al 合金的屈服强度、硬度和延伸率<sup>[8]</sup>,且人体摄入少量 Al 元素对生理机能并无太大影响,即适量 Al 元素可以作为生物 Zn 合金的合金化元素. Zn-5Al 合金因具有以上优点,有望成为一种新型生物医用合金材料.

本文主要研究添加质量分数为 5% Al 元素的 Zn 合金铸造态、均匀化处理后及轧制变形后的微观组织结构演化,并测试轧制变形后合金的力学性能,旨在为开发新型生物医用合金进行初步探索.

1 实验材料和实验方法

采用质量分数为 99.99% 的 Zn 锭和质量分数为 99.996% 的 Al 锭为原料,制备名义合金成分为 Zn-5Al 合金. 首先,将 Zn 锭放入高纯石墨坩埚内,采用中频感应电炉熔炼,加热至 450 ℃,待 Zn 锭完全熔化后将炉温升高至 500 ℃,保温 10 min,然后加入 500 ℃ 预热过的 Al 锭,待金属 Al 全部熔化后降低炉温至 450 ℃,加入质量分数 0.5% 的 Cl<sub>6</sub>C<sub>2</sub> 搅拌 1 min,静置保温 10 min 后用钛合金板扒去表面氧化渣,最后浇铸至水冷铜模内铸锭,获得光亮的合金锭.

铸造合金的实际成分由全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, Per-kin Elmer, Plasma 400)进行测试,测得合金成分(质量分数)

为 Zn 94.31%,Al 5.69%. 铸造态合金试样经过 330 ℃ × 14 h 均匀化处理,用电火花线切割机切割成 100 mm × 30 mm × 5 mm 的试样,将试样放入盛有酒精的烧杯内,超声波清洗 60 min,除去表面油脂. 轧制温度为 200 ℃,每道次压下量为 10% ~ 15%,总压下量为 85%.

通过金相显微镜和扫描电镜观察合金的微观组织特征. 通过 XRD 分析合金的相组成. 根据国标(GB/T 228—2002),对合金轧制板材用电火花线切割制备拉伸试样,拉伸试样表面涂抹粒度 1.5 的金刚石抛光膏抛光,然后采用 CMT5105-SANS 电子万能试验机拉伸,拉伸速率为 0.5 mm/s,拉伸实验进行 3 次,数据取 3 次拉伸的平均值.

2 结果与讨论

2.1 铸态组织

图 1 为铸造态 Zn-5Al 合金的显微组织,由图 1a 可知,合金金相组织为灰白色相间的片层状共晶组织,其中白色为 η-Zn 相,灰色为 α-Al 相. 由图 1b 可以看出,共晶片层之间的距离相对较小. 合金凝固过程中,先析出 η-Zn 相,随着温度降低至共晶点,开始析出 α-Al 相和 η-Zn 相共晶组织,温度继续下降,共晶组织发生脱溶过程,在先共晶的 η-Zn 相和 α-Al 相中析出次生的 α-Al 相和 η-Zn 相.

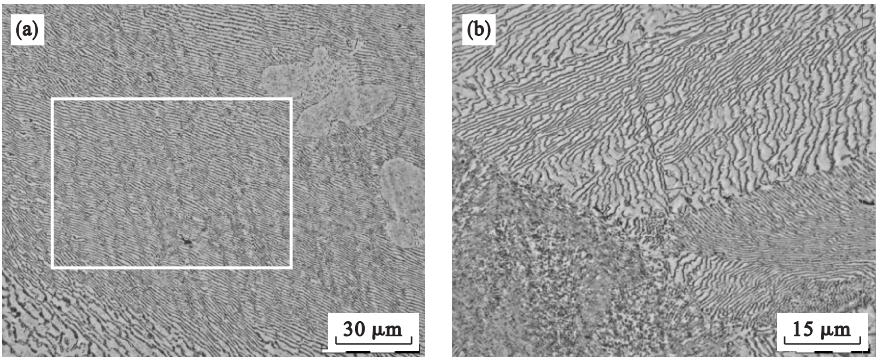


图 1 铸态 Zn-5Al 合金的金相显微组织  
Fig. 1 Microstructures of as casting Zn-5Al alloy  
(a)—显微组织; (b)—图 1a 方框处放大图.

图 2 为铸造态 Zn-5Al 合金的扫描电镜图,由图 2a 可知,铸造合金共晶组织片层间距较小,经过快速冷却后的铸造合金呈细小的片层状共晶结构. 图 2b 为共晶组织的放大图,由图 2b 可以看出,合金组织片层之间的间距约为 300 nm,铸造 Zn-5Al 合金快速冷却凝固完结后得到均匀细小的共晶组织.

图 3 和图 4 分别为 Zn-5Al 合金均匀化处理后的金相显微图和 SEM 图. 由图 3 可以看出,经过均匀化处理后,大部分铸态的片层状共晶组织转变成棒状共晶组织,局部还存在长条形灰色的共晶相. 均匀化处理后合金的相组成主要为 η-Zn 和 α-Al,其中白色部分为 η-Zn 相,灰色棒状为 α-Al 相. 由图 4 可以看出,在白色 η-Zn

相中没有  $\alpha$ -Al 相存在,黑色棒状主要由  $\alpha$ -Al 相和  $\eta$ -Zn 相组成,树枝状的细长线条为共晶组织与共析组织间的晶界. 由于 330 ℃ 的条件下 Al 相在 Zn 元素中的溶解度较大,随着温度降低,合金的共晶相发生共析转变,固溶到  $\alpha$ -Al 中的 Zn

元素析出次生  $\eta$ -Zn 相<sup>[9]</sup>. 与铸造态相比较,均匀化处理后的合金金相组织由原来片层状共晶组织转变为棒状共晶组织,合金的微观组织结构更加均匀.

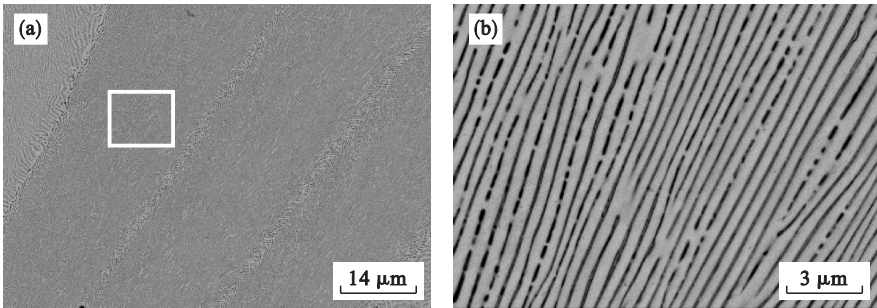


图 2 铸态 Zn-5Al 合金的 SEM 形貌  
Fig. 2 SEM images of as casting Zn-5Al alloy  
(a)—SEM 照片; (b)—图 2a 方框处放大图.

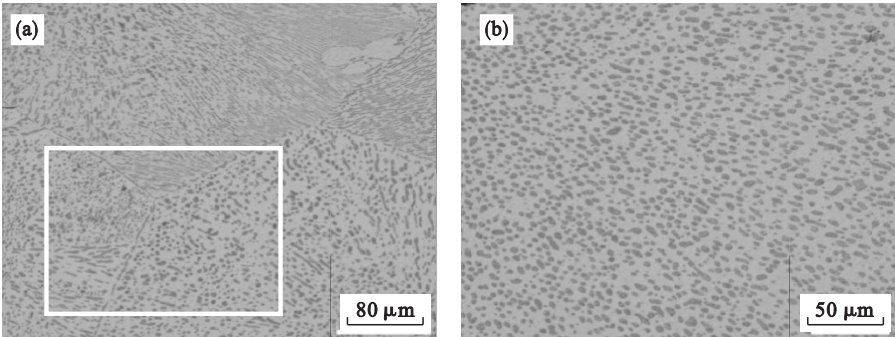


图 3 均匀化处理后 Zn-5Al 合金的金相显微组织  
Fig. 3 Microstructures of Zn-5Al alloy after homogenization treatment  
(a)—显微组织; (b)—图 3a 方框处放大图.

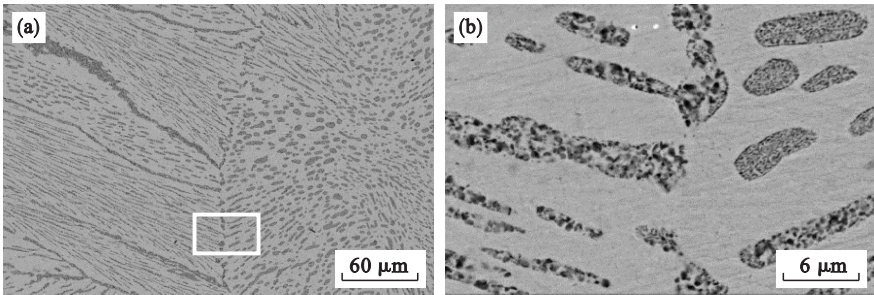


图 4 均匀化处理后 Zn-5Al 合金的 SEM 形貌  
Fig. 4 SEM images of Zn-5Al alloy after homogenization treatment  
(a)—SEM 照片; (b)—图 4a 方框处放大图.

图 5 为 Zn-5Al 合金的铸造态和均匀化处理的 XRD 分析结果. 由图可知,铸态及均匀化后 Zn-5Al 合金 XRD 谱图的峰位未见明显变化,个别峰出现宽化,主要原因是均匀化后合金内晶粒尺寸变小,且分布更为均匀. 铸态与均匀化处理后 Zn-5Al 合金均主要由  $\eta$ -Zn 相和  $\alpha$ -Al 相组成,合金的相组成没有发生明显变化.

图 6a 及图 6b 分别为 Zn-5Al 合金轧制后的

金相照片和 SEM 形貌. 由图可以看出,经过轧制变形后 Zn-5Al 合金内的  $\alpha$ -Al 相由棒状转变为球状共晶组织, $\alpha$ -Al 相变得更加均匀细小. 这是由于在轧制过程中,Zn-5Al 合金同时发生较稳定的动态回复和动态再结晶,形成等轴晶粒. 但是在晶粒内部包含着被位错缠结所分割的亚晶,动态再结晶过程中,晶界迁移速率较慢,因此得到的组织晶粒尺寸更加细小,使合金具有良好的机



械性能<sup>[10]</sup>. 由图 6b 的 SEM 图片可以发现, 经过轧制后的 Zn-5Al 合金内部  $\alpha$ -Al 相破碎, 组织变得更加均匀.

2.2 轧制试样的力学性能

图 7 为 Zn-5Al 合金经过轧制后的真应力-真应变曲线和加工硬化率-真应变曲线. 由图可以看出, 经过轧制变形的 Zn-5Al 合金的屈服强度和抗拉强度分别为 98 MPa 和 130 MPa, 断裂延伸为 74%. 作为生物医用材料, 该合金强度在数值上接近人体骨骼强度<sup>[11-12]</sup>, 超高的延伸率表明经过轧制的 Zn-5Al 合金具有一定的超塑性. 由图 7 还可以看出, 真应力达到 130 MPa 后略有下降, 这是因为在拉伸过程中 Zn-5Al 合金发生动态回复和动态再结晶, 使得材料加工硬化能力较低. 轧制后 Zn-5Al 合金在均匀延伸之后发生

非均匀塑性变形, 直至发生断裂.

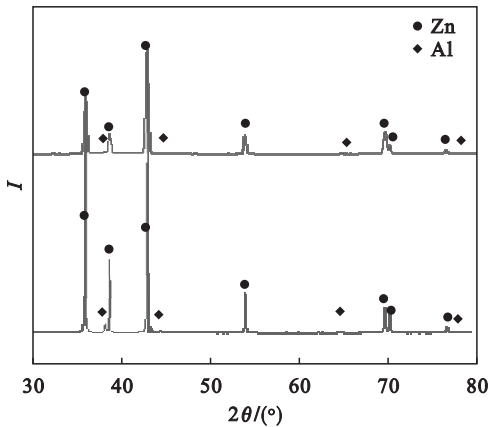


图 5 Zn-5Al 合金铸态和均匀化后的 XRD 分析结果  
Fig. 5 XRD analysis results of Zn-5Al alloy as casting and after homogenization treatment

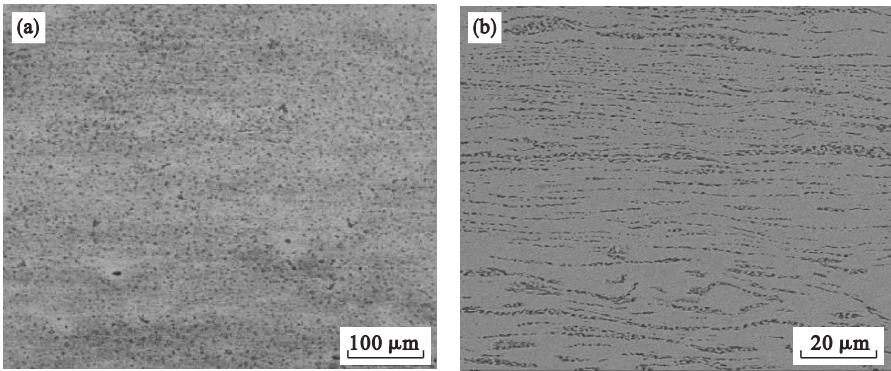


图 6 轧制后 Zn-5Al 合金金相照片和 SEM 组织形貌  
Fig. 6 Microstructure and SEM morphology of rolled Zn-5Al alloy  
(a)—金相照片; (b)—SEM 形貌.

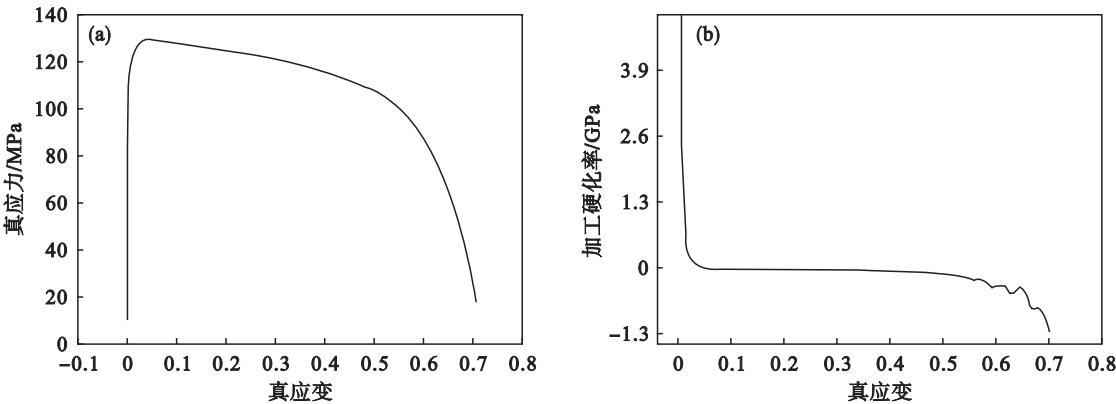


图 7 轧制后 Zn-5Al 真应力-真应变曲线和加工硬化率-真应变曲线  
Fig. 7 True stress-strain curve and the curve between strain hardening rate and true strain of rolled Zn-5Al alloy  
(a)—真应力-真应变; (b)—加工硬化率-真应变.

3 结 论

- 1) 铸态及均匀化处理后的 Zn-5Al 合金的相组成均为  $\eta$ -Zn 相和  $\alpha$ -Al 相共晶组织.
- 2) 采用快速凝固铸造方法制得的 Zn-5Al

合金的共晶片层间距约为 300 nm. 铸造合金显微结构主要为片层状组织, 经过均匀化处理转变为棒状共晶组织.

- 3) Zn-5Al 合金轧制后发生动态回复和动态再结晶,  $\alpha$ -Al 相的晶粒尺寸细小, 且呈近球形均匀分布. 合金的抗拉强度为 130 MPa, 延伸率为

74% . 本研究中的 Zn - 5Al 合金具有良好的力学性能,满足生物医用材料的机械性能要求.

参考文献：

[ 1 ] Koh J Y. Zinc and disease of the brain [ J ]. *Molecular Neurobiology*,2001 ,24(1/2/3) :99 - 106.

[ 2 ] 田荣璋. 锌合金 [ M ]. 长沙:中南大学出版社,2010:67 - 101.  
( Tian Rong-zhang. Zinc alloy [ M ]. Changsha:Central South University Press ,2010:67 - 101. )

[ 3 ] 顾春雷,张伟强,金花子,等. 锌及锌铝合金研究及应用现状 [ J ]. 有色金属,2004 ,55(4) :44 - 47.  
( Gu Chun-lei, Zhang Wei-qiang, Jin Hua-zi, et al. Current situation of research and application of zinc and zinc aluminum alloy [ J ]. *Nonferrous Metal*,2004 ,55(4) :44 - 47. )

[ 4 ] Vida T A, Freitas E S, Brito C, et al. Thermal parameters and microstructural development in directionally solidified Zn-rich Zn-Mg alloys [ J ]. *Metallurgical and Materials Transactions A*,2016 ,47A(6) :3052 - 3064.

[ 5 ] Chen Q, Thouas G A. Metallic implant biomaterials [ J ]. *Materials Science & Engineering :R*,2015 ,87:1 - 57.

[ 6 ] Yao C Z, Wang Z C, See L T, et al. Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy [ J ].



( 上接第 30 页 )

参考文献：

[ 1 ] Silverman H F, Adcock J E. Optimal filtering and speech recognition with microphone arrays [ D ]. Rhode Island : Brown University,2001.

[ 2 ] 蒋婷,刘建平. 基于麦克风阵列声源定位的发展历程及关键技术 [ J ]. 科技资讯,2011(35) :93 - 94.  
( Jiang Ting, Liu Jian-ping. The development course and key technology of sound source location based on microphone array [ J ]. *Science & Technology Information*,2011(35) :93 - 94. )

[ 3 ] 王莹,孙秀珍,刘迎曦,等. OSAHS 患者与正常人上呼吸道流场特性比较 [ J ]. 大连理工大学学报,2009 ,49(4) :476 - 481.  
( Wang Ying, Sun Xiu-zhen, Liu Ying-xi, et al. Comparisons of flow characteristics of upper airway between patients with OSAHS and normal adults [ J ]. *Journal of Dalian University of Technology*,2009 ,49(4) :476 - 481. )

[ 4 ] Zhang Z, Klenstreuer C. Transient airflow structures and particle transport in a sequentially branching lung airway model [ J ]. *Physics of Fluids*,2002 ,14(2) :862 - 880.

[ 5 ] 许辉杰,余力生,黄魏宁,等. OSAHS 患者与单纯打鼾者鼾声声学特性初步研究 [ J ]. 听力学及言语疾病杂志,2009 ,17(3) :235 - 238.  
( Xu Hui-jie, Yu Li-sheng, Huang Wei-ning, et al. A preliminary study of acoustic characteristics of snoring sound in patients with obstructive sleep apnea/hypopnea syndrome ( OSAHS ) and with simple snoring [ J ]. *Journal of Audiology and Speech Pathology*,2009 ,17(3) :235 - 238. )

[ 6 ] Allen J B, Berkley D A. Image method for efficiently

*Journal of Alloys and Compounds*,2014 ,602(3) :101 - 107.

[ 7 ] Abou E M T, Daoud A, Ismail A. Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloy [ J ]. *Materials Letters*,2004 ,58(11) :1754 - 1760.

[ 8 ] Demirtas M, Purcekb G, Yanarb H, et al. Achieving room temperature superplasticity in Zn-5Al alloy at high strain rates by equal-channel angular extrusion [ J ]. *Journal of Alloys and Compounds*,2015 ,623(2) :213 - 218.

[ 9 ] Zhu Y H. General rule of phase decomposition in Zn-Al based alloys ( II ): on effects of external stresses on phase transformation [ J ]. *Materials Transactions*,2004 ,45(11) :3083 - 3097.

[ 10 ] Purcek G, Saray O, Karaman I, et al. Effect of severe plastic deformation on tensile properties and impact toughness of two-phase Zn-40Al alloy [ J ]. *Materials Science & Engineering :A*,2008 ,490(1/2) :403 - 410.

[ 11 ] Agapie M, Peter I, Varga B. Structure of cooled Zn-Al eutectoid based alloys in biphasic domain [ J ]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*,2015 ,17(11/12) :1842 - 1848.

[ 12 ] Vojtěch D, Kubásek J, Šerák J, et al. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation [ J ]. *Acta Biomaterialia*,2011 ,7(5) :3515 - 3522.

simulating small-room acoustics [ J ]. *Journal of the Acoustical Society of America*,1976 ,60( sup1 ) :943 - 950.

[ 7 ] Potamitis I, Chen H, Tremoulis G. Tracking of multiple moving speakers with multiple microphone arrays [ J ]. *IEEE Transactions on Speech & Audio Processing*,2004 ,12(5) :520 - 529.

[ 8 ] 崔玮玮,曹志刚,魏建强. 声源定位中的时延估计技术 [ J ]. 数据采集与处理,2007 ,22(1) :90 - 99.  
( Cui Wei-wei, Cao Zhi-gang, Wei Jian-qiang. Time delay estimation techniques in source location [ J ]. *Journal of Data Acquisition Processing*,2007 ,22(1) :90 - 99. )

[ 9 ] 王勇,刘颖,刘建平. 一种基于麦克风阵列的声源定位算法研究 [ J ]. 现代电子技术,2011 ,34(19) :61 - 64.  
( Wang Yong, Liu Ying, Liu Jian-ping. Research on acoustic source localization algorithm using microphone array [ J ]. *Modern Electronics Technique*,2011 ,34(19) :61 - 64. )

[ 10 ] Kim H D, Komatani K, Ogata T, et al. Auditory and visual integration based localization and tracking of humans in daily-life environments [ C ] // IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems. San Diego,2007 :2021 - 2027.

[ 11 ] Swartling M, Grbić N. Calibration errors of uniform linear sensor arrays for DOA estimation; an analysis with SRP-PHAT [ J ]. *Signal Processing*,2011 ,91(4) :1071 - 1075.

[ 12 ] Valin J M, Michaud F, Rouat J, et al. Robust sound source localization using a microphone array on a mobile robot [ C ] // IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems. Daejeon,2016 :1228 - 1233.

[ 13 ] Kwak K C, Kim S S. Sound source localization with the aid of excitation source information in home robot environments [ J ]. *IEEE Transactions on Consumer Electronics*,2008 ,54(2) :852 - 856.