

Magnesium Alloy Enhanced by Nano Hydroxyapatite Particles Used for Bone Fixation Materials

Min-fang Chen, Zi-biao Li, Jing-wei Zhang, Sheng-ying He, Geng-hua Cao

School of Minerals Science & Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin, 300384, China

Email: mfchentj@126.com

Abstract: In this work, the Mg-3Zn-Ca alloy and Mg-3Zn-Ca /xwt%HA (x =0,1,3,5) composites were melted under stirring. The phases, microstructure and grain size, distribution and component of HA particles, hardness and electrochemical properties of alloy and composites were investigated by XRD, The optical microscopy, SEM, EDX and electrochemical Analytical System. The effect of nano particles HA on the mechanical properties and corrosion behavior of Mg-3Zn-Ca alloys and Mg-3Zn-Ca /xHA composites were analysed. The results show: the addition of nano particles HA could significantly refine the grains of Mg-Zn-Ca alloy and improve its mechanical properties and corrosion resistance markedly, but the enhancement of the hardness is not sensitive to the content of the HA. Taking mechanical, electrochemical and other factors into account, (1~3) %HA nano particles were suggested to be the best composition.

Keywords: Mg-Zn-Ca alloy; nano particles Hydroxyapatite; Composites; Fine grain size; Electrochemistry

纳米羟基磷灰石 (HA) 增强镁合金骨折内固定材料研究

陈民芳, 李子彪, 张景伟, 何胜英, 曹耿华

¹ 天津理工大学材料科学与工程学院, 天津, 中国, 300384

Email: mfchentj@126.com

摘要: 采用熔炼搅拌法制备 Mg-3Zn-Ca 合金及 Mg-3Zn-Ca/ xHA (x=1,3,5wt%) 复合材料, 利用 XRD、金相显微镜、SEM、EDX、微氏硬度计及电化学工作站对合金及其复合材料的相组成, 微观组织与晶粒度, 相分布及成分, 材料的硬度及电化学性能进行研究, 分析了 HA 含量对 Mg-3Zn-Ca 合金组织及性能的影响, 结果表明: 添加纳米 HA 可显著细化 Mg-3Zn-Ca 合金晶粒, 提高复合材料的硬度, 降低腐蚀降解速率。但复合材料晶粒度和硬度值的提高对 HA 的含量并不敏感;。综合力学、电化学等方面的因素, 复合材料中最佳的 n-HA 添加量应为 (1~3) wt%。

关键词: Mg-Zn-Ca 合金, 纳米 HA, 复合材料, 晶粒细化, 电化学

1 引言

不锈钢及钛合金是临床上广泛使用的骨折内固定材料, 力学性能有意, 但生物惰性并不可降解, 只能在伤愈后二次手术取出。可降解聚合物制作的骨钉、骨板在临床上取得了较好的内固定效果。但聚合物亲水性差, 细胞吸附力弱, 机械强度明显不足, 特别是在降解过程中产生的酸性不利于骨折的愈合。金属镁质量轻, 断裂强度远高于羟基磷灰石类生物陶瓷, 压缩屈服强度和弹性模量更接近天然皮质骨, 可最大程度地避免应力遮挡效应。同时, 镁在生理环境中的降解成 Mg^{2+} , 是人体必须的微量元素, 对新生骨形成有

显著的刺激作用^[1-3]。因此, 镁及其合金作为一类新型骨折内固定材料具有巨大的临床优势和潜在的应用前景。然而, 镁的降解速率, 难与新骨生长速度相匹配, 限制了其作为骨科固定材料的应用。铝及稀土合金化是提高镁合金机械性能, 增强耐腐蚀性的一种有效手段^[1], 但当这些材料用于体内时, 其生物安全性具有不确定性。保护性涂层和表面处理也可以增强镁合金内植物的抗蚀性, 并可能增进其生物相容性和生物活性^[4], 主要的处理方法包括: 碱热处理^[5]、微弧氧化^[6-7]和钙磷涂层^[8]等。将镁合金与生物陶瓷颗粒复合是提高材料力学性能及生物相容性, 调控其降解速率的有效方法。Witte^[9]等采用粉末冶金工艺制备的 20wt%HA/AZ91D 复合材料, 在人造海水和细胞培养液中的抗蚀性显著高于基体合金, 并显示了良好的体

资助信息: 天津市自然科学基金重点项目 (09JCZDJC18500)
国家自然科学基金项目 (51071108)

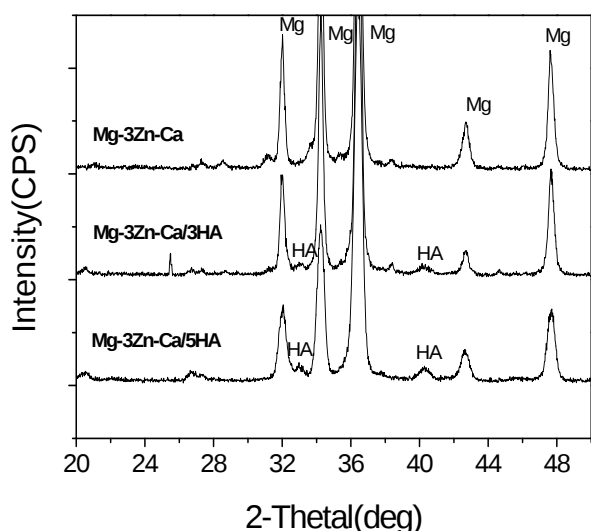


Figure 1. X-ray diffraction patterns of Mg alloy and its composites
图 1. 几种实验材料的 X 射线衍射图谱

外生物相容性。本课题组的前期工作[10-11]表明, 纳米 HA 对细化镁合金晶粒, 提高力学性能、腐蚀性能和改善细胞相容性的显著作用。在此基础上, 本研究以更加生物安全的 Ca 元素取代基体合金的 Zr, 并进一步探索纳米 HA 加入量对复合材料组织和性能的影响。

2 试验

2.1 复合材料的制备

以高纯度镁锭(99.99%)、锌粒(99.99%)和高纯钙(99.99%)为原料, 添加不同含量的商业 HA 纳米颗粒, 用真空感应炉(ZG-10)熔炼 Mg-3wt%Zn-Ca-xwt%HA 合金及其复合材料 ($x=0,1,3,5$) (熔炼温度 780℃, 氩气保护, 电磁与机械搅拌), 降至 680℃后浇铸成 $\phi 30\text{mm}$ 的棒材。

2.2 组织及性能测试

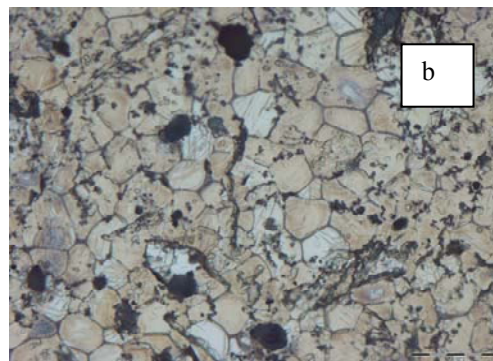
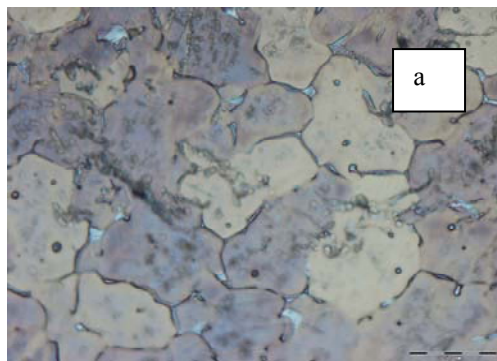


Figure 2. Optical microstructures of as cast Mg-3Zn-Ca alloy (a), and Mg-3Zn-Ca/3HA (b)

图 2. 铸态试样的显微组织 (a) Mg-3Zn-Ca 合金, (b) Mg-3Zn-Ca/3HA 复合材料

将几种试棒线切割为 $\Phi 30\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的试样。金相试样经砂纸打磨、机械抛光后, 用 10% 的硝酸-甲醇溶液进行化学抛光, 并用去离子水清洗后浸蚀, 光学显微镜(OLYMPUS U-TV0.5XC-3)进行金相组织观察, 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JOEL 6700F)进行高倍组织观察, EDX 分析第二相成分; X-射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max/2500PC)分析材料物相; SHIMADZU(岛津)HVM-2T 显微硬度计(HV0.05)测试试样的硬度。材料的电化学测试实验采用 CHI660C 电化学工作站, 在三电极体系中进行, 石墨电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 实验材料为工作电极, 测试介质为 37℃ 的模拟体液 (SBF)。用环氧树脂对试样进行封装 (试样与 SBF 的接触面积为 $(0.3 \times 0.3\text{cm}^2)$)。采用动电位扫描方式测量工作电极在 SBF 中的极化曲线, 电位扫描速度为 0.001V/s。

3 结果与讨论

图 1 为 Mg-3Zn-Ca 合金及添加 HA 质量分数为 3% 和 5% 的两种复合材料铸态的 X 射线衍射图谱。与合金相比, HA 的含量越高图谱中 $\alpha\text{-Mg}$ 峰的衍射强度越低, 在 5%HA 的含量复合材料中明显出现了 HA 衍射峰 (31.9° , 32.1° , 33° 和 40.6° 处), 这说明在冶炼温度下 HA 与 Mg-Zn-Ca 合金基体没有发生化学反应, 可以分布在合金基体中。

从图 2 所示金相照片可见, HA 颗粒的添加显著影响了基体合金的组织, Mg-3Zn-Ca 合金的晶粒尺寸约为 $60\text{-}70\mu\text{m}$ (图 2(a)), 三种复合材料的晶粒尺寸均明显减小, 特别是 3% 含量复合材料的晶粒尺寸仅为 $15\text{-}20\mu\text{m}$ (图 2(b)), 晶粒显著细化。但其细化晶粒的作用对 HA 的加入量并非显著敏感。注意到 HA 含量

增加至 5% 时(未给出照片),不但未见晶粒进一步细化的效果,反而在局部出现了粗大晶粒。图 3 的 SEM 图片对 Mg-3Zn-Ca 合金及 3%HA 复合材料的显微组织进行了进一步的对比。从低倍 SEM 形貌(图 3(a),(b))看, 3%HA 复合材料的相分布比 Mg-3Zn-Ca 合金复杂, 第二相的数量明显增多。高倍下(图 3(c)) 清楚可辨, 合金中有两种形态的第二相, 一种为晶界分布的长骨状相, 另一种是分布于晶内的圆点状相。结合 Mg-Zn 相图和能谱分析, 前者应为离异共晶相 Mg_7Zn_3 ; 后者应为 α -Mg 中析出的 MgZn 相。从能谱分析数据(未给出图片)可知, 合金元素 Ca 并未溶入 α -Mg 基体, 而是分别取代了 Mg_7Zn_3 相和 MgZn 相中的部分 Zn, 形成了三元相。在复合材料的组织中, 除了这两种相外, 可见大量分布于晶内的团絮样块状相, 将其再放大(图 3(c)) 可见团絮内包裹的棒状相, 能谱(图 3(d)) 显示此为 Ca-P 相, 既复合材料中添加的纳米 HA 颗粒主要分布于晶内。由此不难推测, 由于 Mg 与 HA 同属六方晶系, 复合材料凝固时 HA 可作为 Mg 非均匀形核的核心, 降低形核功, 增加形核率, 从而显著细化晶粒。但如果 HA 含量过高, 熔炼时难于将其搅拌均匀, 造成颗粒局部团聚, 使 HA 的有效体积分数相对减少, 促进形核的作用也就降低了。

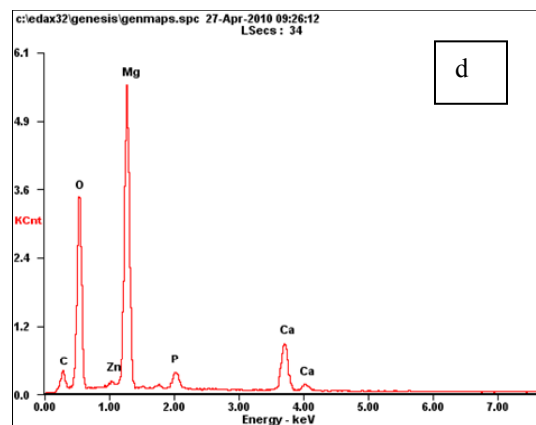
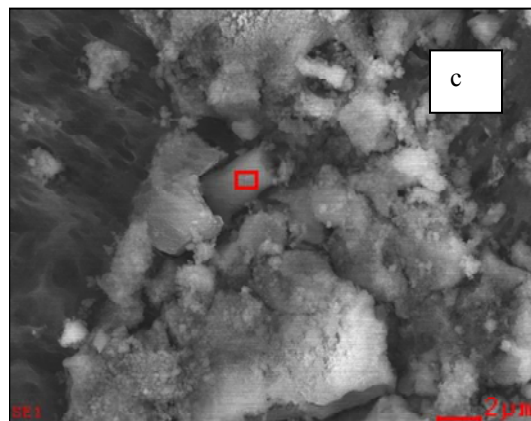
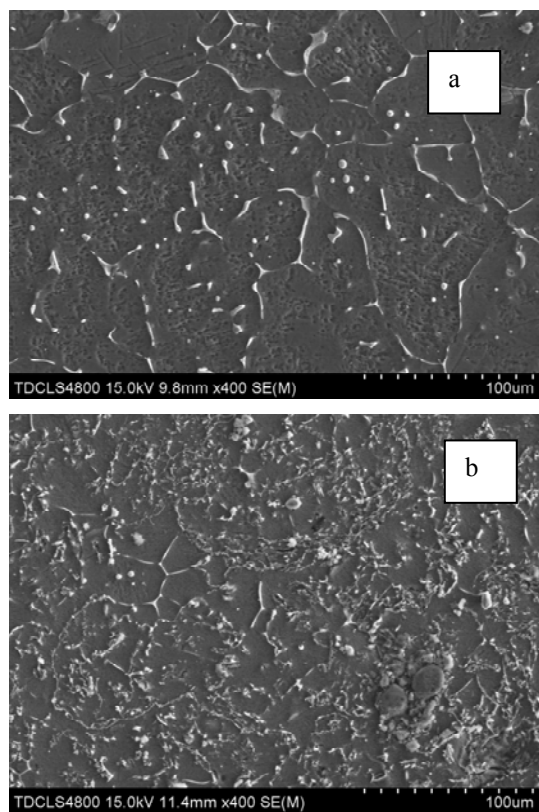


Figure 3. SEM images of Mg-3Zn-Ca alloy(a), Mg-3Zn-Ca/3HA composite(b), HA particles in the composite.(c), and component analysis of the HA particle(d)

图 3。Mg-3Zn-Ca 合金(a), Mg-3Zn-Ca/3HA 复合材料(b), 复合材料中 HA 分布(c)及 HA 颗粒能谱分析图

表 1 给出了铸态 Mg-3Zn-Ca 合金及其 Mg-3Zn-Ca-xHA 复合材料的硬度值。显然, 加入纳米 HA 颗粒均能提高材料的硬度。其原因有两点: 其一, 由 Hall-Petch 公式 $\sigma = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}$ 可知, 材料的强度与其晶粒度成反比, 晶粒越细小强度就越高。而镁合金的 Hall-Petch 因子 K 为 $200-300 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$, 远远大于铝合金。因此, 通过细化晶粒提高复合材料强度的潜力是非常巨大的。其二, 陶瓷颗粒与金属基体间热膨胀系数不匹配而产生的高密度位错。而硬度与强度是呈正比关系的, 复合材料的硬度高于基体合金是必然的。但从实验结果看复合材料对 HA 的加入量并不很敏感, 甚至随其含量的增加而略呈下降趋势。这可能是因为 HA 含量偏多时, 熔炼过程中的机械搅拌已经不足以使其完全分散均匀, 而产生团聚现象, 使颗粒的有效含量降低, 复合材料中的孔洞和缺陷因此增加, 进而使材料的性能有所下降。

Table1. The hardness of as cast alloy and its composites
表 1. 铸态合金及复合材料硬度值 (HV0.05)

HA 含量 (wt%)	0	1	3	5
Mg-3Zn-Ca-xHA	61.3	70.6	72.1	70.3

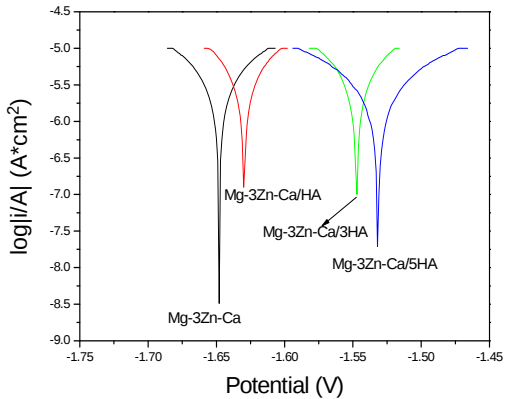


Figure 4. The polarization curves of Mg-3Zn-Ca alloy and Mg-3Zn-Ca-xHA cposites

图 4. Mg-3Zn-Ca 合金及其 Mg-3Zn-Ca-xHA 复合材料的电化学极化曲线

图 4 给出了铸态 Mg-3Zn-Ca 合金及其 Mg-3Zn-Ca-xHA 复合材料在 SBF 中的电化学极化曲线。可见，添加纳米 HA 颗粒，使镁合金基体抗蚀性显著改善，且复合材料的耐蚀性与 HA 添加量之间呈正比关系。仅以 Mg-3Zn-Ca/3HA 复合材料为例，其自腐蚀电位为 -1.55V，经计算的腐蚀电流密度为 $15.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。与 Mg-3Zn-Ca 合金相比 ($i_{\text{cor}}=45.4$

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$)，耐蚀性提高了近 3 倍。显然,通过添加 HA 纳米颗粒，有效地降低了基体的腐蚀速率，使镁合金基体的耐蚀性能得到显著提高。

4 结论

采用熔炼搅拌法制备了 Mg-3Zn-Ca 合金及 Mg-3Zn-Ca/ xHA (x=1,3,5wt%) 复合材料，添加纳米 HA 颗粒可显著细化合金基体，提高复合材料硬度，降低腐蚀降解速率.但复合材料晶粒度和硬度值的提升对 HA 的含量不敏感；综合力学、电化学等方面因素，最佳的 n-HA 增强的镁合金成分应该为 Mg-3Zn-Ca/(1-3)HA。

References (参考文献)

- [1] Witte F, Kaese V, Haferkamp H, et al. [J]. Biomaterials 2005, 26: 3557-63.
- [2] Revell PA, Damien E, Zhang XS, et al. [J]. Key Eng Mater 2004, 254: 447-450.
- [3] Zreiqat H, Howlett CR, et al. [J]. J Biomed Mater Res 2002, 62: 175-184.
- [4] Grey JE, Luan B. [J]. J Alloys Compounds, 2002, 336(1): 88-113.
- [5] Li LC, Gao JC, Wang Y. [J].Surface and Coatings Technology,2004,185(1):92~98.
- [6] Zhang X P, Zhao Z P, Wu FM, et al. [J].J Mater Sci.2007,42(20):8523-8528.
- [7] Shi P, Ng W F, Wong M H, et. al. [J].J Allo & Comp.2009, 469(1-2):286-292.
- [8] Wang Y M,Wang FH,Lei TQ,et. Al,. [J].Heat Treatment Technology and Equipment,2007,12(6):7-9.
- [9] Witte F, et. al. Biomaterials, 2007, 28:2163-2174
- [10] Liu DB, Chen MF, Wang XW.. [J].Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(12):2201-2205.
- [11] Ye XY, Chen, MF, et. al. J. Mater. Sci.: Materi. in Medi.. 2010, 21(4): 1321-1328.