文章编号:1674-2974(2024)12-0186-09 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024300

多道次搅拌摩擦加工制备生物可降解β-TCP/WE43复合材料

滕杰†,王昕,苏金龙,蒋福林,傅定发
(湖南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410082)

摘 要:通过多道次搅拌摩擦加工(MP-FSP)制备了医用可降解β-TCP/WE43复合材料,通过金相、扫描电子显微镜和能谱分析对β-TCP/WE43复合材料的显微组织进行了表征,并对该复合材料的力学性能、耐蚀性能和腐蚀摩擦磨损性能进行了测试分析.研究结果表明,在三道次搅拌摩擦加工后,β-TCP颗粒在镁基体中分散性较好,且搅拌区晶粒细小.多道次搅拌摩擦加工可以有效改善β-TCP颗粒在镁基体内的分布和细化晶粒,从而同时提高复合材料的机械性能、耐蚀性能和耐腐蚀磨损性能.该研究结果可为生物降解的镁基植入物的开发提供重要指导.

关键词:搅拌摩擦加工;镁基复合材料;β-TCP;生物可降解;腐蚀;摩擦磨损
中图分类号:TB333 **文献标志码**:A

Development of Biodegradable β-TCP/WE43 Composites through Multi-pass Friction Stir Processing

TENG Jie†, WANG Xin, SU Jinlong, JIANG Fulin, FU Dingfa
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Medical degradable β-TCP/WE43 composite was fabricated via multi-pass friction stir processing (MP-FSP). The microstructure of the β-TCP/WE43 composite was characterized by metallography, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectrometer, and the mechanical properties, corrosion resistance, and corrosion-wear performance of the composite were tested and analyzed. The results showed that, after three passes of friction stir processing (FSP), β-TCP particles were well dispersed in the magnesium matrix, and the grains in the stirring zone were refined. MP-FSP can effectively improve the distribution of β-TCP particles in the magnesium matrix and refine the grains, thereby simultaneously enhancing the mechanical properties, corrosion resistance, and corrosion-wear resistance of the composite. These research findings can provide significant guidance for the development of biodegradable magnesium-based implants.

Key words: friction stir processing; magnesium-based composite; β-TCP; biodegradation; corrosion; friction and wear

* **收稿日期**:2024-02-29
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52374385),National Natural Science Foundation of China(52374385)
作者简介:滕杰(1978—),男,河南鹿邑人,湖南大学教授,博士
† 通信联系人,E-mail: tengjie@hun.edu.cn

生物医用材料是用于诊断、治疗、修复或替换人体组织、器官或增进其功能的新型高技术材料,是医疗器械创新发展的“源头活水”[1-3].其中医用金属材料是生物医用材料中的一个重要家族,应用于骨科种植体的制造,是临床应用最广泛的承力植入材料[4-6].目前,传统的移植材料如钛合金、不锈钢、钴铬合金等具有高机械强度和抗疲劳性能,但仍然存在不可降解、有害金属离子溶出、无生物活性等痛点问题,植入后需要二次取出或是永久留存于体内[7-9].与传统的金属生物医用材料相比,镁及其合金具有比强度和比刚度高、质量轻等特点,其弹性模量和密度与天然骨相似,可以有效地避免应力屏蔽效应.此外,镁植入物具有良好的生物活性和可降解性,降解产物无毒且可以排出体外,因此,镁合金作为可生物降解的金属植入物具有很大的应用潜力[10-11].然而,在生理系统的 pH 值(7.4~7.6)和高氯环境中[12-14],Mg 种植体较差的耐腐蚀性和耐磨损性能,往往会破坏结构的完整性,在骨充分愈合之前降低力学性能,是在人体内承载应用的主要限制[5].

控制镁植入物在体内的力学性能和降解速率是发展镁基生物可降解植入物的关键问题.目前,可以通过添加合金元素、表面涂层、使用热机械工艺使微观结构改性、添加生物陶瓷粉末形成镁基复合材料等方法解决这些问题.其中,通过添加生物陶瓷颗粒[如羟基磷灰石(HA)、β-磷酸三钙(β-TCP)]制备金属基复合材料是一种很有前景的方法[15],可以满足临床对耐腐蚀性和优异生物相容性的要求.Jaiswal等[16]采用粉末冶金工艺制备了 Mg-3Zn- HA 纳米复合材料.发现添加质量分数5% 的 HA 有效地将腐蚀速率降低了42%,并将可生物降解的镁合金的压缩屈服强度提高了23%.由此可见,β-TCP作为增强颗粒加入镁合金中,可以起到强化作用,提高材料的力学性能.β-TCP颗粒还可以诱导模拟体液中的钙磷离子沉积在镁表面,形成钙磷沉积层,延缓腐蚀速率,提高植入物的耐蚀性能.此外,β-TCP普遍存在于人体骨骼中,具有良好的生物相容性和生物可降解性能,特别是β-TCP具有与天然骨相似的无机成分,促进骨细胞的黏附和增殖[17-18],已被广泛应用于牙科和骨科.相对于在体液中溶解度极低的HA,β-TCP具有较高的溶解速率,有助于实现植入材料的完全降解[19-20].因此,在镁合金中添加β-TCP颗粒可以同时提高材料的力学性能、耐蚀性能、耐磨损性能和生物相容性.

镁基复合材料的制备工艺对其力学性能和耐腐蚀性也有重要影响.生物活性陶瓷加入镁基体中,采用剧烈塑性变形工艺,可以提高材料的力学性能、生物降解性能和生物活性.目前,人们常用的制备生物镁基复合材料方法有粉末冶金(PM)、火花等离子烧结(SPS)、搅拌铸造(SC)、熔体崩解沉积(DMD)、增材制造(AM)、搅拌摩擦加工(FSP)、等通道角挤压(ECAP)、高剪切凝固(HSS)等.Huang等[21]采用高剪切凝固(HSS)和等通道角挤压(ECAP)相结合的新方法,制备了生物可降解的Mg-2Zn-0.5Ca/1β-TCP(质量百分数)复合材料.HSS和ECAE技术细化了微观组织,改善了β-TCP的颗粒分布,制备的复合材料具有较高的硬度和抗体外腐蚀性能.β-TCP颗粒的加入和晶粒的细化促使硬度提高,而在腐蚀过程中β-TCP形成富Ca-P的表层是耐蚀性能提高的原因.Narita等[22]采用火花等离子烧结法制备了Mg/10(20)(体积百分数)β-TCP复合材料作为生物可降解的承载植入物,并获得了较高的致密性,试验表明Mg/β-TCP复合材料的力学性能相比相同路径烧结的Mg有大幅提高.Zhang等[23]采用搅拌摩擦加工(FSP)法制备Mg基功能梯度材料(Mg/β-TCP FGM).在Mg/β-TCP FGM表面采用电沉积法制备羟基磷灰石(HA)涂层.经过4道次FSP处理后,Mg/β-TCP形成了均匀的细晶组织,显微硬度由47.9 HV提高到76.3 HV,结合强度从(23.100±0.462 MPa)提高到(26.300±0.526 MPa),将可降解β-TCP加入材料中有助于HA涂层的原位生长,耐蚀性提高.其中,搅拌摩擦加工(FSP)技术是一种独特的剧烈塑性变形(SPD)加工技术,可使生物活性陶瓷颗粒在镁基体中均匀分布,剧烈塑性变形可以促进晶粒细化,从而获得优异的机械性能和耐腐蚀性能.

WE43合金由4%的钇和3%的稀土元素组成,是一种典型的高强度稀土镁合金,引起了生物医学工程领域的极大兴趣.WE43的高强度和生物相容性使其适用于骨科植入物,如骨板、螺钉和销钉.β-TCP可以生物降解,是天然骨的成分,且具有良好的生物相容性,可以促进骨细胞的黏附和增殖,广泛应用于骨移植(如骨填充和骨置换)和仿生涂层材料.将β-TCP加入WE43合金中可以显著提升植入物的生物相容性.综上所述,搅拌摩擦加工技术制备的β-TCP/WE43复合材料是一种很有前景的生物植入物.本研究旨在通过多道次FSP方法制备高性能可降解的β-TCP/WE43稀土镁合金基复合材料,并研究FSP道

次对β-TCP/WE43复合材料显微组织演变、力学性能、腐蚀性能和耐磨损性能的影响及潜在机理.

1 试验材料与方法

1.1 合金制备

本研究中采用成分为Mg-3.3Y-2.0Nd-1.3Gd-0.4Zr(质量百分数)的铸态WE43稀土镁合金,合金板厚度为10 mm.试验中采用球状的β-磷酸三钙(β-TCP)活性陶瓷颗粒作为增强颗粒.采用搅拌摩擦加工技术在WE43合金板材表面加工一个宽为1 mm、深为3 mm的凹槽用来填充β-TCP颗粒,加入β-TCP颗粒的体积百分数为12.5%.颗粒填充完毕后,使用无销的直圆柱形搅拌工具进行两道次封口处理,以防止增强颗粒在FSP过程中扩散.最后,使用带销的搅拌工具沿着凹槽进行搅拌摩擦加工,形成β-TCP/WE43复合材料.FSP中搅拌工具的旋转速度为1 500 r/min,行进速度为60 mm/min,进行单道次、双道次和三道次加工,以改善β-TCP颗粒在WE43基体内的分散状态.

1.2 微观组织表征

采用光学显微镜(4XCE, Shanghai Caikang Optical Instruments Co., Ltd., China)、扫描电镜(SEM, FEI Quanta-200)和能谱仪(EDS)对其微观结构进行表征.金相样品用腐蚀性溶液(4.2 g苦味酸,10 mL乙酸,10 mL水和100 mL无水乙醇)蚀刻10 s,取样位置是FSP后复合材料截面内的焊合区.

1.3 力学性能测试

在FSP加工试样截面施加1.96 N载荷15 s,保压时间为10 s,相邻测试点间隔0.5 mm,进行维氏显微硬度测量.拉伸试验的取样位置为搅拌区的中心区域,沿加工方向切割拉伸样,拉伸试样的形状和尺寸如图1所示.拉伸试验在计算机控制的INSTRON 3382万能试验机上进行,恒定应变速率为1×10^{-3} s^{-1},每个样本重复3次,取其平均值作为结果.

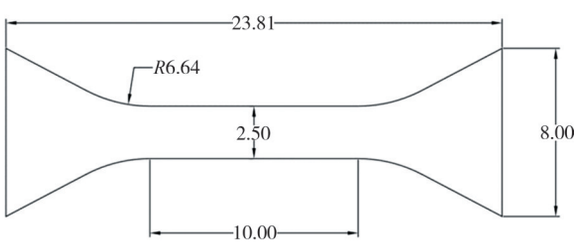


图1 拉伸试样尺寸示意图(单位:mm)

Fig.1 Tensile specimen size schematic diagram (unit: mm)

1.4 腐蚀行为测试

在室温的模拟体液(SBF溶液)中,通过电化学工作站(CHI-660C, CH Instruments Inc., China)进行了电化学测试.SBF溶液的组成为142 mmol/L Na^+、5 mmol/L K^+、2.5 mmol/L Ca^{2+}、1.5 mmol/L Mg^{2+}、147.8 mmol/L Cl^-、4.2 mmol/L HCO_3^-、1 mmol/L HPO_4^-、0.5 SO_4^{2-} mmol/L.电化学测试样品为复合材料截面的焊合区,尺寸为4 mm×3 mm,其他非工作面用硅胶封好,防止与模拟体液接触.工作电极为WE43合金和β-TCP/WE43复合材料,铂电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极.工作电极暴露在SBF溶液中30 min,以建立开路电位.扫描速率为1 mV/s,扫描范围是OCP-500 mV~OCP+1 500 mV.

通过测量样品在37 ℃的SBF中浸泡48 h后的失重来研究样品的降解行为.腐蚀试样为复合材料截面焊合区的长方体,尺寸为4 mm×3 mm×7 mm,浸入试样表面积(cm^2)与溶液体积(mL)之比是1∶30.浸泡后取出试样,在铬酸溶液(200 g/L CrO_3+10 g/L $AgNO_3$)中超声清洗5 min,去除表面腐蚀产物,再用蒸馏水和乙醇超声清洗5 min.然后对样品进行称重,计算质量损失,并对腐蚀后样品的表面形貌进行表征.腐蚀速率计算公式为:

$$\text{Corrosion rate} = (KW)/(ATD) \tag{1}$$

式中:K为常数,值为8.76×10^4;W是质量损失的值(g);A是腐蚀试样的表面积(cm^2);T是浸泡时长(h);D是试样的实际密度(g/cm^3).

1.5 磨损行为测试

使用SFT-2M型球盘式摩擦磨损试验仪进行磨损试验.磨损试验分别在空气(AIR)和SBF条件下进行,对磨材料为GCr15钢球(硬度为60 HRC).在磨损试验过程中,使用力传感器实时记录摩擦系数(COF).磨损试验在2 N、2.5 N、3 N、3.5 N载荷下进行40 min,转速为200 r/min,旋转半径为1 mm.通过接触式触针轮廓仪测量磨损轨迹的横截面,并根据磨损轨迹的横截面积计算磨损体积,磨损率ω由式(2)进行计算:

$$\omega = V/(F\cdot S) \tag{2}$$

式中:V为磨损体积(mm^3);F为施加的正常载荷(N);S为滑动距离(m).每个试验条件下至少重复3次.腐蚀磨损试验结束后,取出样品,在铬酸溶液(200 g/L CrO_3+10 g /L $AgNO_3$)中超声波清洗5 min,去除腐蚀产物,然后用蒸馏水和乙醇进行超声波清

洗.磨损试验结束后,对试样磨痕和磨屑进行了SEM和EDS表征,分析磨损机理.

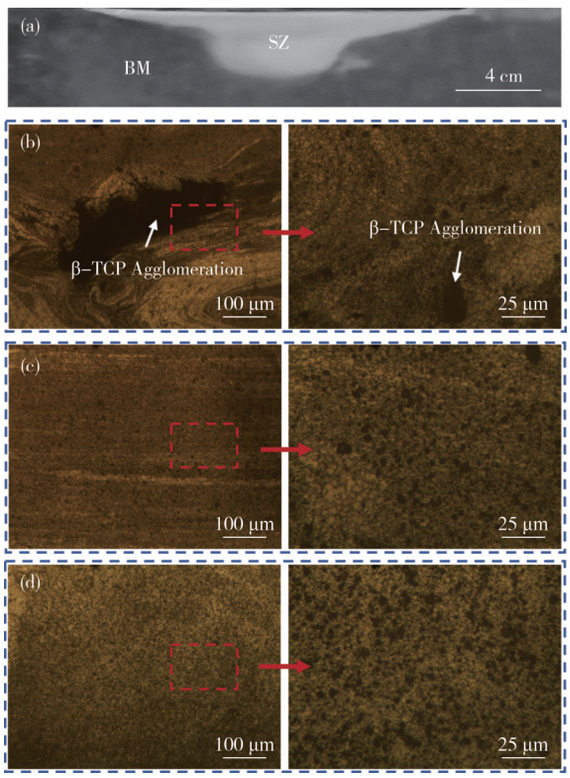
2　结果分析

2.1　微观分析

图2是经多道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料的宏观形貌及微观组织.如图2(a)所示,FSP后试样搅拌区域呈“盆状”特征,复合区域底部未出现裂纹和孔洞等缺陷,说明FSP后试样质量较好.通过测量发现,含有β-TCP颗粒的搅拌区中间区域宽度为4 mm,深度为3 mm.如图2(b)所示,单道次FSP后复合材料内部β-TCP颗粒团聚严重,其潜在原因是单道次搅拌摩擦加工无法提供足够的摩擦热和变形量,材料的流动性较差,故β-TCP颗粒团聚现象严重.随着FSP道次的增加,复合材料内部的变形量逐渐增大,双道次FSP后β-TCP团聚颗粒的数量和尺寸减小,三道次FSP后β-TCP颗粒在镁基体内的分散性进一步提高,β-TCP颗粒大体分散较均匀,但仍有少部分颗粒团聚[图2(d)].由此可见,多道次搅拌摩擦加工有利于β-TCP颗粒在镁基体内更均匀地分布.这是由于多道次搅拌摩擦加工使得材料积累了足够的热量,发生了剧烈的塑性变形,β-TCP颗粒不断被充分剪碎,更加均匀地分散在基体中.图2(b)(c)可以发现单道次和双道次后搅拌区晶粒粗大且不均匀,搅拌头旋转路径经过的区域晶粒细小,周围搅拌针带动材料流动的区域晶粒尺寸较大,而三道次FSP加工提供的足够的热量使材料发生充分的动态回复和再结晶[24],晶粒显著细化,晶粒尺寸由49.44 μm减小为3.01 μm[图2(d)].

MP-FSP通过诱导剧烈的塑性变形破坏原有组织,形成大量的低角度晶界和取向错误的亚晶以及有利于成核再结晶的部位.低角度晶界通过持续动态再结晶(CDRX)转变为高角度晶界,之后细核发育为完美晶粒,形成细晶组织.β-TCP颗粒在复合材料晶粒细化机制中的作用归因于:1)β-TCP颗粒的钉扎作用,阻碍动态再结晶后晶粒的生长,从而使晶粒尺寸减小;2)β-TCP颗粒在再结晶过程中促进形核.金属基体中夹杂物使再结晶晶粒成核和抑制晶粒长大的基本原理已经确立[25-26].

图3显示了WE43合金和不同加工道次的β-TCP/WE43复合材料的EDS元素能谱图.元素能谱图的明暗程度代表该区域元素的含量,从而反映出添加颗粒的分散情况.WE43合金的EDS元素能谱图证实了



(a) 截面宏观形貌;(b) 单道次;(c) 双道次;(d) 三道次

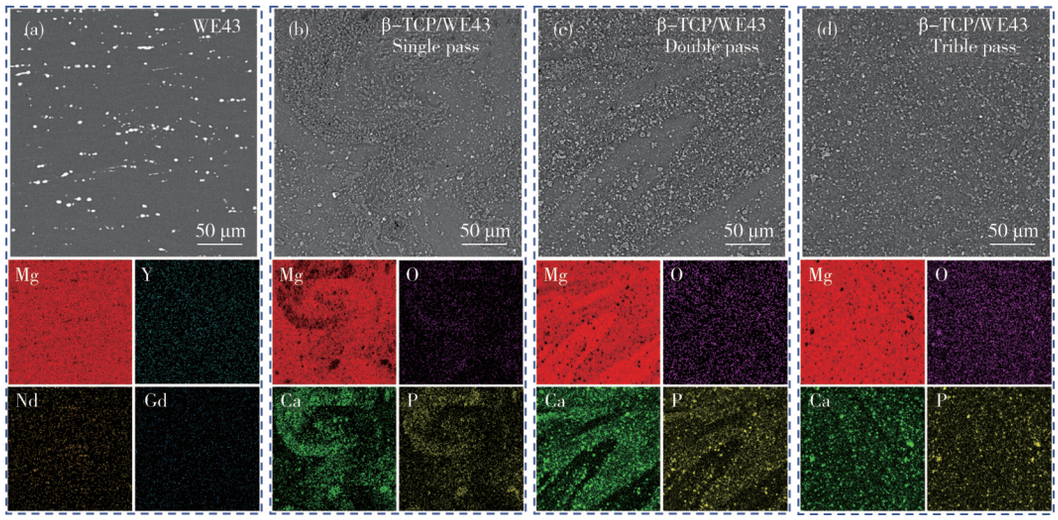
图2　多道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料的宏观形貌和微观组织

Fig.2　Macroscopic morphology and microstructure of the β-TCP/WE43 composites through multi-pass friction stir processing

Mg、Y、Nd和Gd元素的存在,从而证实了基体元素的存在.β-TCP颗粒的主要元素是Ca、P、O元素,很明显,单道次和双道次FSP的样品中Ca和P元素高度团聚[图3(b)(c)],与金相分析结果一致.由图3(d)可知,三道次FSP后,β-TCP/WE43复合材料中Ca和P元素能谱图出现了弥散的亮点,代表β-TCP颗粒大体分散均匀,但仍有少部分出现微团聚现象.由此可见,随着FSP加工道次的增加,Ca和P元素的分散程度明显增强,证实了多道次FSP可以促进β-TCP粉末在镁基体中的均匀分布.因此,增加道次是分散β-TCP颗粒的最佳选择[25].

2.2　力学性能分析

对多道次FSP制备的β-TCP/WE43复合材料的硬度和拉伸性能进行了分析,结果分别见表1和图4.图4(a)为不同加工道次FSP后β-TCP/WE43复合材料搅拌区的显微硬度分布曲线.从图中可以看到,所有样品的搅拌区的硬度均显著高于基体区,表明加入β-TCP颗粒可以显著提高WE43合金的硬度.单道次搅拌摩擦加工后样品搅拌区硬度值较高,波动



(a) WE43 (b) 单道次β-TCP/WE43 (c) 双道次β-TCP/WE43 (d) 三道次β-TCP/WE43

图3 WE43合金和多道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料的EDS元素能谱图

Fig.3 EDS elemental mappings of the WE43 alloy and the β-TCP/WE43 composites through multi-pass friction stir processing

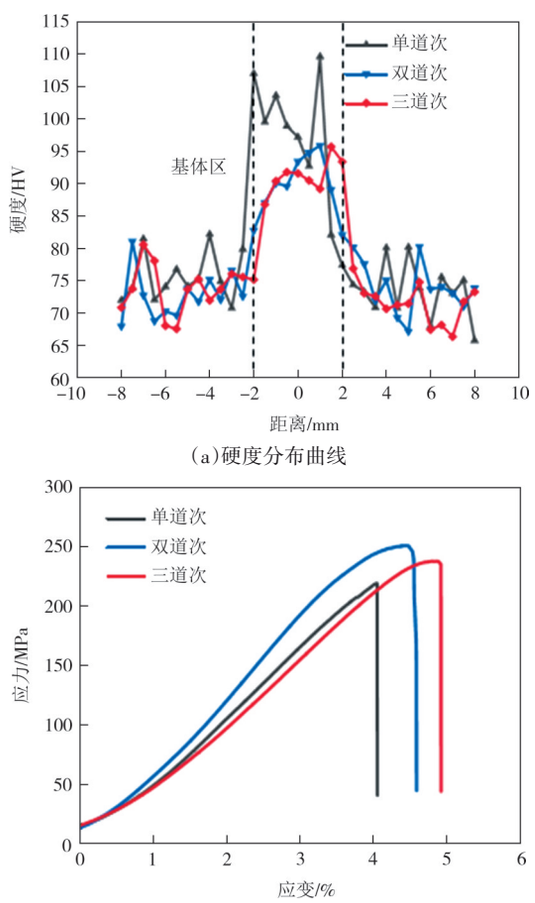
较大,呈锯齿形,这是因为β-TCP颗粒硬度高且发生团聚现象,所以在β-TCP团聚区硬度测量值较大.经过双道次和三道次搅拌摩擦加工后搅拌区的硬度值趋于稳定,最大硬度值达95.7 HV,这主要归功于β-TCP增强颗粒在镁基体中逐步分散.进一步取搅拌区中心区域并沿加工方向切割的拉伸样进行拉伸试验来评价β-TCP/WE43复合材料的力学性能.如表1所示,随着FSP加工道次的增加,复合材料的强度和伸长率逐渐增加.三道次搅拌摩擦加工后,复合材料的屈服强度和极限抗拉强度分别达到233.5 MPa和237.9 MPa,伸长率达到4.90%.

表1 多道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料的拉伸性能

Tab.1 Tensile properties of the β-TCP/WE43 composites through multi-pass friction stir processing

样品	屈服强度/MPa	极限抗拉强度/MPa	伸长率/%
单道次	217.1	218.9	4.05
双道次	233.3	250.9	4.58
三道次	233.5	237.9	4.90

搅拌摩擦加工后复合材料力学性能的提升取决于晶粒细化和增强颗粒在镁基体中的分散程度,其潜在机理是:1)搅拌摩擦加工后发生动态再结晶,产生细小的晶粒,引起细晶强化,可以通过Hall-Petch关系来确定[27-28];2)β-TCP颗粒在镁基体弥散分布,位错运动受到阻碍而产生绕过行为,当位错绕过颗粒的过程中位错线会增长,导致促使位错移动的应力升高,从而产生了Orowan强化[29].



(a)硬度分布曲线

(b)工程拉应力-应变曲线

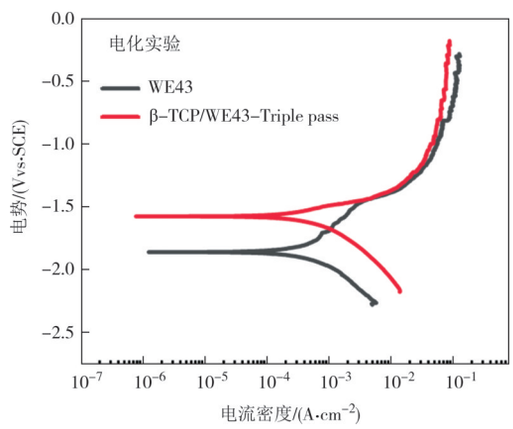
图4 多道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料的力学性能

Fig.4 Mechanical properties of the β-TCP/WE43 composites through multi-pass friction stir processing

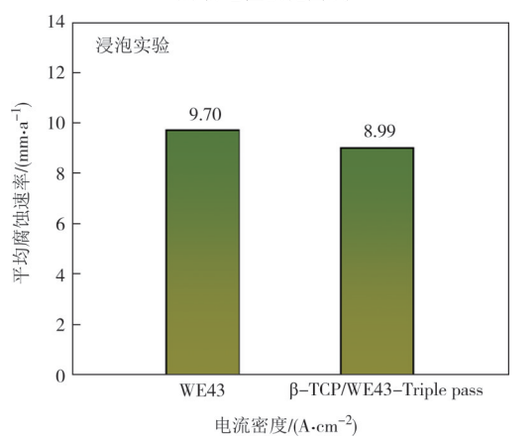
2.3 腐蚀行为分析

WE43合金和三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/

WE43复合材料的动电位极化曲线如图5(a)所示.表2列出了通过Tafel外推计算得到的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr}).与WE43合金相比,经过三道次FSP后的β-TCP/WE43复合材料的腐蚀电位向阳极方向产生了一定的偏移,β-TCP/WE43复合材料的腐蚀电位(-1.58 V)高于WE43合金的腐蚀电位(-1.86 V),腐蚀电流密度从4.998×10^{-5} A/cm^{2}下降到2.837×10^{-5}A/cm^2.较低的腐蚀电流密度意味着材料具有较高的耐腐蚀性能,因此β-TCP/WE43复合材料的耐蚀性更好.



(a)动电位极化曲线



(b)平均腐蚀速率

图5　WE43合金和三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料在SBF溶液中的腐蚀行为

Fig.5　The corrosion behavior of the WE43 alloy and fabricated β-TCP/WE43 composites through triple passes FSP in the SBF solution

为了验证复合材料的长期腐蚀行为,进一步通过浸泡试验来对β-TCP/WE43复合材料的耐腐蚀性进行测试,通过试验产生的质量损失,来计算复合材料的腐蚀速率,如图5(b)所示.结果表明,三道次搅拌摩擦加工后的复合材料的腐蚀速率由初始的9.70 mm/a降低为8.99 mm/a.

表2　WE43合金和三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料在SBF溶液中的E_{corr}和I_{corr}

Tab.2　E_{corr} and I_{corr} of WE43 alloy and β-TCP/WE43 composites through triple passes FSP in SBF solution

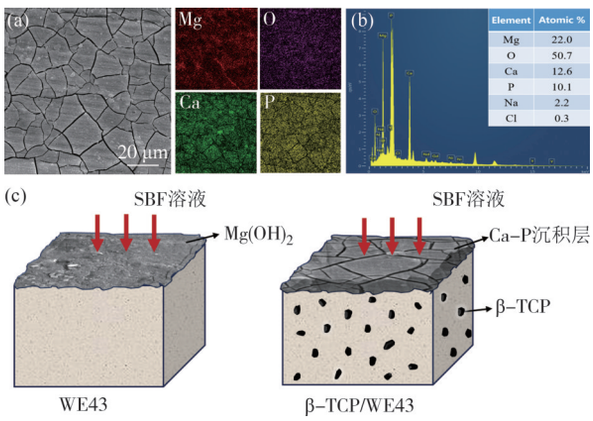
样品	E_{corr}/V	I_{corr}/(A·cm^{-2})
WE43	-1.86	4.998×10^{-5}
β-TCP/WE43	-1.58	2.837×10^{-5}

通过SEM进一步对三道次FSP制备的β-TCP/WE43复合材料的腐蚀机理进行了分析.WE43合金在模拟体液中浸泡时表面生成疏松$Mg(OH)_2$沉积层,但该膜层不稳定,易与溶液中的Cl^-发生反应,生成$MgCl_2$溶解在溶液中[30],造成严重的局部腐蚀状态.在SBF溶液中浸泡48 h后,β-TCP/WE43复合材料表面有一层较均匀的腐蚀产物[图6(a)],可以防止SBF溶液腐蚀到镁基体,显著提高了耐蚀性.腐蚀产物表面出现龟裂纹,这些裂纹是干燥过程中$Mg(OH)_2$转化为MgO而形成的.由于FSP后更小的晶粒尺寸有助于快速形成钝化层[31]以及随着晶界增多,晶粒内部和晶界之间的电偶强度降低[32],耐蚀性提高.与此同时,图6(b)中EDS结果显示,腐蚀产物中Ca、P、O元素含量升高,这是由于β-TCP颗粒中的Ca^{2+}迅速游离到模拟体液中,造成了β-TCP中Ca^{2+}的缺少,使其诱导模拟体液中的钙磷离子沉积在复合材料表面,形成致密的磷灰石层,阻挡模拟体液中的Cl^-侵蚀,有效地对镁基体形成保护并减缓腐蚀速率.β-TCP颗粒作为成核位点提高了磷灰石晶体的形成和生长速度,三道次搅拌摩擦加工后,β-TCP颗粒在镁基体中分散性较好,所以形成的致密磷灰石层也较均匀地分布在镁基体表面,提高了耐蚀性.

2.4　摩擦磨损性能

对β-TCP/WE43复合材料进行腐蚀磨损试验,评估其在SBF溶液中的耐磨损性能.如图7(a)所示,由于模拟体液的润滑作用,试样的COF值和振幅都明显低于在干燥条件下的COF值.三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料的COF(数值为0.13)高于WE43合金的COF(数值约为0.08),这是因为β-TCP颗粒不受模拟体液的腐蚀作用,加之模拟体液的润滑作用使增强颗粒不会很快地磨去[33],β-TCP颗粒的存在使摩擦力升高,所以复合材料在腐蚀摩擦磨损过程中COF值较高.如图7(b)所示,在不同的法向载荷下,加入β-TCP颗粒后腐蚀磨损率均显著降低,这表明β-TCP/WE43复合材料的耐腐蚀磨损性能优于WE43合金.

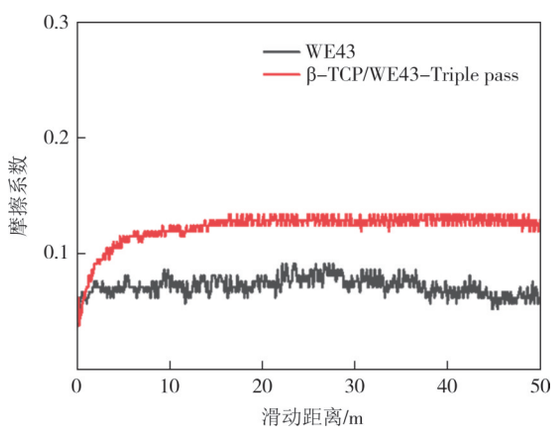
图8为三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/



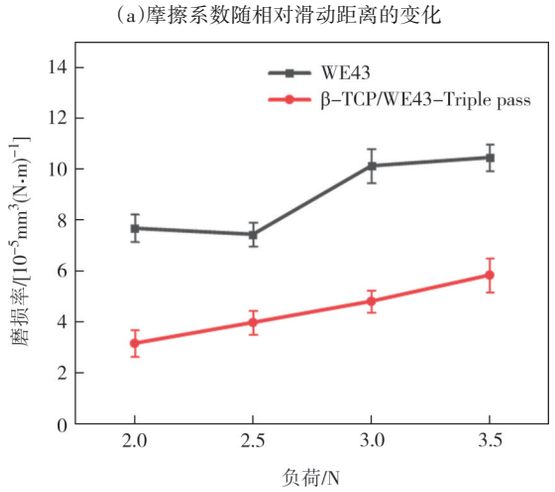
(a) 腐蚀形貌;(b) EDS分析;(c)腐蚀机理分析

图6 三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料在SBF溶液中浸泡48 h后的机理分析

Fig.6 Mechanism analysis of β-TCP/WE43 composites through triple passes FSP after 48 h immersion in the SBF solution



(a)摩擦系数随相对滑动距离的变化

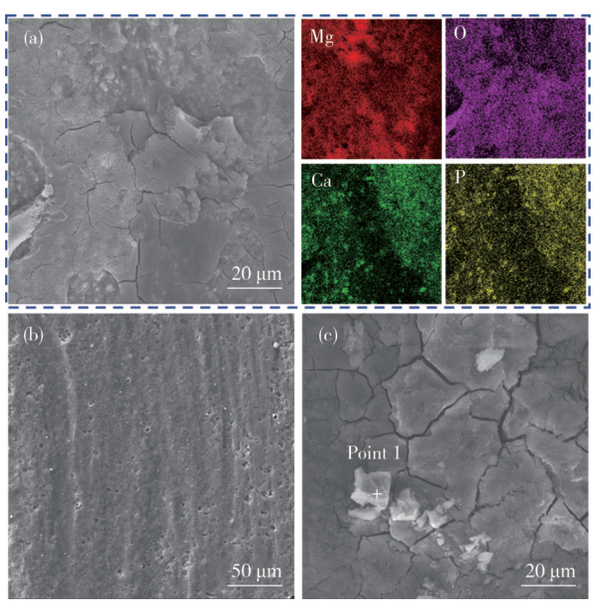


(b)磨损率与负荷的关系

图7 WE43合金和三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料在SBF溶液中的腐蚀摩擦行为

Fig.7 Corrosion-wear behavior of the WE43 alloy and β-TCP/WE43 composites through triple passes FSP in the SBF solution

WE43复合材料在SBF溶液中腐蚀磨损后的形貌,可以看出,复合材料没有明显的磨损痕迹,显示出其优越的耐腐蚀磨损性能,去除腐蚀产物后可以看到有较浅的犁沟[图8(b)],因此磨损机制以腐蚀磨损为主,伴有轻微磨粒磨损.与浸泡试验相似,腐蚀磨损试样表面有许多裂纹,这些裂纹是由于在样品干燥过程中,$Mg(OH)_2$转化为MgO而形成的.根据元素图谱得出磨损的轨迹被一层MgO覆盖.此外,表面还发现了少量的Ca和P,这可能是由于在SBF溶液中,磨球在复合材料表面滑动过程中沉积了Ca^{2+}和PO_4^{3-},从而保护材料表面免受模拟液体的腐蚀和磨球的磨损.对图8(c)中磨屑EDS的分析(见表3),显示磨屑中除了富含Mg和O外,还富含Ca,可以归因于β-TCP的存在,可以诱导形成Ca-P沉积层.



(a)腐蚀磨损后的磨痕形貌;(b)去除腐蚀产物后的磨痕形貌;(c)磨屑形貌

图8 三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料在SBF溶液中腐蚀磨损后磨痕和磨屑的形貌以及EDS元素图谱

Fig.8 SEM images and EDS spectrum of the worn surface and wear debris of β-TCP/WE43 composites through triple passes FSP in the SBF solution

表3 图8中磨屑的ESD结果(质量百分数)

Tab.3 EDS results from wear debris in the Fig.8 %

位置	Mg	O	Ca	P	Na	Cl
Point 1	51.8	34.4	1.19	0	0.1	1.2

3 结论

本文采用多道次搅拌摩擦加工制备了β-TCP/

WE43复合材料,并对该复合材料的微观组织、力学性能进行了研究,分析了复合材料在模拟体液中的腐蚀行为和摩擦磨损行为,得出以下结论:

1)多道次搅拌摩擦加工有利于β-TCP颗粒在镁基体内的分散和细化晶粒.三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料组织细小,搅拌区最大硬度值可达95.7 HV,屈服强度和极限抗拉强度分别达到233.5 MPa和237.9 MPa.

2)在模拟体液中的电化学腐蚀试验表明,三道次搅拌摩擦加工制备的β-TCP/WE43复合材料的腐蚀速率显著降低,腐蚀电流密度减小到2.837×10^{-5} A/cm^2.耐蚀性的提高可归因于β-TCP颗粒的引入,诱导了模拟体液中钙磷离子在样品表面沉积,从而延缓了腐蚀过程.此外,FSP诱导的晶粒细化也有助于提高其耐蚀性.

3)摩擦磨损试验结果表明,β-TCP/WE43复合材料的耐蚀磨损性能显著优于WE43合金.在腐蚀磨损情况下,材料本身较好的耐蚀性能协同提高了复合材料在模拟体液环境下的耐磨性,此时磨损机制为轻微的磨粒磨损和腐蚀磨损.

参考文献

[1] ZHAO D W, WITTE F, LU F Q, et al. Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: a review from clinical translational perspective [J]. Biomaterials, 2017, 112: 287-302.

[2] HORNBERGER H, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Biomedical coatings on magnesium alloys - A review [J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(7): 2442-2455.

[3] BARTMAŃSKI M, PAWŁOWSKI Ł, STRUGAŁA G, et al. Properties of nanohydroxyapatite coatings doped with nanocopper, obtained by electrophoretic deposition on $Ti_{13}Zr_{13}Nb$ alloy [J]. Materials, 2019, 12(22): 3741.

[4] MEHDIZADE M, EIVANI A R, ESMAIELZADEH O, et al. Fabrication of osteogenesis induced WE43 Mg-Hydroxyapatite composites with low biodegradability and increased biocompatibility for orthopedic implant applications [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 4277-4298.

[5] RADHA R, SREEKANTH D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications-a review [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2017, 5(3): 286-312.

[6] SEZER N, EVIS Z, KAYHAN S M, et al. Review of magnesium-based biomaterials and their applications [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(1): 23-43.

[7] HANAS T, SAMPATH KUMAR T S, PERUMAL G, et al. Electrospun PCL/HA coated friction stir processed AZ31/HA composites for degradable implant applications [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 252: 398-406.

[8] KIM J, PAN H B. Effects of magnesium alloy corrosion on biological response-Perspectives of metal-cell interaction [J]. Progress in Materials Science, 2023, 133: 101039.

[9] GONZALEZ J, HOU R Q, NIDADAVOLU E P S, et al. Magnesium degradation under physiological conditions-best practice [J]. Bioactive Materials, 2018, 3(2): 174-185.

[10] SONG G L. Control of biodegradation of biocompatable magnesium alloys [J]. Corrosion Science, 2007, 49(4): 1696-1701.

[11] LIN Z J, WU S L, LIU X Y, et al. A surface-engineered multifunctional TiO_2 based nano-layer simultaneously elevates the corrosion resistance, osteoconductivity and antimicrobial property of a magnesium alloy [J]. Acta Biomaterialia, 2019, 99: 495-513.

[12] SU J L, TENG J, XU Z L, et al. Corrosion-wear behavior of a biocompatible magnesium matrix composite in simulated body fluid [J]. Friction, 2022, 10(1): 31-43.

[13] GUSIEVA K, DAVIES C H J, SCULLY J R, et al. Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying [J]. International Materials Reviews, 2015, 60(3): 169-194.

[14] WU Y L, WU L, YAO W H, et al. Improved corrosion resistance of AZ31 Mg alloy coated with MXenes/MgAl-LDHs composite layer modified with yttrium [J]. Electrochimica Acta, 2021, 374: 137913.

[15] SU J L, TENG J, XU Z L, et al. Biodegradable magnesium-matrix composites: a review [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(6): 724-744.

[16] JAISWAL S, KUMAR R M, GUPTA P, et al. Mechanical, corrosion and biocompatibility behaviour of Mg-3Zn-HA biodegradable composites for orthopaedic fixture accessories [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 78: 442-454.

[17] DETSCH R, MAYR H, ZIEGLER G. Formation of osteoclast-like cells on HA and TCP ceramics [J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(1): 139-148.

[18] DOROZHKIN S V. Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates [J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(3): 963-977.

[19] LIU D B, ZUO Y B, MENG W Y, et al. Fabrication of biodegradable nano-sized β-TCP/Mg composite by a novel melt shearing technology [J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(5): 1253-1258.

[20] SERRA I R, FRADIQUE R, VALLEJO M C S, et al. Production and characterization of chitosan/gelatin/β-TCP scaffolds for improved bone tissue regeneration [J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 55: 592-604.

[21] HUANG Y, LIU D B, ANGUILANO L, et al. Fabrication and characterization of a biodegradable Mg-2Zn-0.5Ca/1 β-TCP

composite[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 54: 120-132.

[22] NARITA K, KOBAYASHI E, SATO T. Sintering behavior and mechanical properties of magnesium/β-tricalcium phosphate composites sintered by spark plasma sintering[J]. Materials Transactions, 2016, 57(9): 1620-1627.

[23] ZHANG Y B, YANG H L, LEI S Q, et al. Preparation of biodegradable Mg/β-TCP biofunctional gradient materials by friction stir processing and pulse reverse current electrodeposition[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33(1): 103-114.

[24] THANGARASU A, MURUGAN N, DINAHARAN I, et al. Synthesis and characterization of titanium carbide particulate reinforced AA6082 aluminium alloy composites *via* friction stir processing[J]. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2015, 15(2): 324-334.

[25] FARAJI G, DASTANI O, ALI ASGHAR AKBARI MOUSAVI S. Effect of process parameters on microstructure and micro-hardness of AZ91/Al_2O_3 surface composite produced by FSP[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2011, 20(9): 1583-1590.

[26] ASADI P, FARAJI G, MASOUMI A, et al. Experimental investigation of magnesium-base nanocomposite produced by friction stir processing: effects of particle types and number of friction stir processing passes[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(9): 2820-2832.

[27] MD F K, KARTHIK G M, PANIGRAHI S K, et al. Friction stir processing of QE22 magnesium alloy to achieve ultrafine-grained microstructure with enhanced room temperature ductility and texture weakening[J]. Materials Characterization, 2019, 147: 365-378.

[28] NGUYEN Q B, GUPTA M. Enhancing compressive response of AZ31B magnesium alloy using alumina nanoparticulates[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(10/11): 2185-2192.

[29] ZHANG Z, CHEN D L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 483: 148-152.

[30] WANG Y, WEI M, GAO J C, et al. Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid[J]. Materials Letters, 2008, 62(14): 2181-2184.

[31] BEN HAMU G, ELIEZER D, WAGNER L. The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468(1/2): 222-229.

[32] ARGADE G R, PANIGRAHI S K, MISHRA R S. Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium[J]. Corrosion Science, 2012, 58: 145-151.

[33] 徐世伟,胡楠,滕杰,等. SBF下镁锌钙合金耐蚀性能和耐磨性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2023, 50(12): 138-146.
XU S W, HU N, TENG J, et al. Study on corrosion resistance and friction and wear properties of Mg-Zn-Ca alloy under SBF[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2023, 50(12): 138-146. (in Chinese)