

Characterization of microstructure and properties of biodegradable alloys from the Mg-Zn-Ca

Katarzyna Kubok

Streszczenie

W ciągu ostatniej dekady w literaturze światowej uwidocznił się wzrost zainteresowania biodegradowalnymi stopami magnezu z układu Mg-Zn-Ca. W medycynie mogą one znaleźć zastosowanie np. jako czasowe implanty ortopedyczne lub stenty wieńcowe. Badania prowadzone w ramach mojej pracy doktorskiej dotyczą rozwiązania szeregu podstawowych problemów związanych z optymalizacją stopu bazującego na tym układzie, w odniesieniu do pierwszego wymienionego przeze mnie zastosowania. Stop taki powinien zmieniać swoje właściwości mechaniczne podczas zachodzącego procesu przebudowy kości. Jednym z kluczowych zagadnień jest kontrola przebiegającego procesu korozji, któremu towarzyszy wydzielanie się wodoru. Zbyt szybko przebiegająca korozja w organizmie żywym prowadzi do nagromadzenia się dużej ilości wodoru w jednym miejscu co powoduje stan zapalny. Możliwym rozwiązaniem tego problemu jest wytworzenie w stopie (podczas obróbki cieplnej) korzystnie wpływających na korozję nanowydzieleń.

Celem pracy było zbadanie związku pomiędzy składem chemicznym, właściwościami mechanicznymi, mikrostrukturą a odpornością korozyjną wybranych stopów z układu Mg-Zn-Ca. W związku z powyższym postawiono następującą hipotezę badawczą: optymalizacja składu chemicznego oraz obróbki cieplnej stopów z układu Mg-Zn-Ca pozwoli na kontrolę stopnia korozji tych stopów.

Stopy o składach Mg-3Zn-xCa ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3, 3.0$) wag.% zostały odlane z wykorzystaniem pieca oporowego. Użyto czystych pierwiastków: Mg (99.9%), Zn (99.999%) oraz zaprawy: Mg-33.3Ca wag.%. Zastosowano grafitowy tygiel i formę, a sam proces przebiegał w ochronnej atmosferze argonu. Próbkę zostały przeanalizowane za pomocą:

mikroskopii optycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz mikroskopii transmisyjnej (TEM). Wszystkie badane stopy charakteryzują się dendrytyczną mikrostrukturą α -Mg, z obecnością faz podwójnych i fazy potrójnej znajdującymi się w przestrzeniach międzidendrytycznych oraz w środku dendrytów. Faza Mg_4Zn_7 została zidentyfikowana jako główna faza międzymetaliczna w stopie Mg-3Zn wag.% (referencyjnym). Dodatek wapnia powoduje formowanie się heksagonalnej fazy $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, opisywanej również jako $\text{Ca}_3\text{Mg}_x\text{Zn}_{15-x}$. Dla próbki Mg-3Zn-0.2Ca wag.%, oprócz fazy potrójnej, zidentyfikowano także fazę podwójną opisywaną w literaturze jako MgZn. Stop Mg-3Zn-3Ca zawiera także fazę Mg_2Ca . Mikrotwardość stopów zawierających Ca wzrosła do 67 HV w porównaniu do stopu Mg-3Zn wag.%, którego mikrotwardość wynosi 50 HV.

Specjalnie opracowanej obróbce cieplnej poddano stopy o składzie nominalnym Mg 3Zn-xCa ($x = 0; 0.2; 0.5; 1.0; 3.0$) % wag. Twardość wszystkich próbek była mierzona podczas starzenia w temperaturze 175 °C. Stwierdzono, że dodatek wapnia powoduje wzrost twardości w wyniku starzenia, w porównaniu do stopu Mg-3Zn. Wśród wszystkich badanych stopów najwyższą twardość (63 HV) zarejestrowano dla próbki Mg-3Zn-3.0Ca. Wykazano, że wysoka ilość Ca przyspiesza utwardzanie wydzieleniowe stopów Mg-Zn-Ca. Wzrost twardości wydaje się być związany z nanowydzieleniami o kształcie dysków o płaszczyźnie habitus równoległej do płaszczyzny podstawy α (Mg). W przypadku stopów zawierających 0.5, 1.0 oraz 3.0 % wag. Ca stwierdzono pozytywny wpływ zastosowanej obróbki cieplnej na szybkość korozji stopów. Dla stopu Mg-3Zn-3Ca szybkość korozji została zmniejszona o ponad 80% w porównaniu do stopu w stanie odlewanym.

Wyniki przedstawione w doktoracie zapełniają dwie nisze wiedzy. Jedną - dotyczącą opracowania właściwej obróbki cieplnej i analizy sekwencji wydzieleni w stopach Mg-Zn-Ca oraz drugą - określenie wpływu powstałych wydzieleni na zachowanie korozyjne stopów. Hipoteza postawiona na początku cyklu badawczego została udowodniona - opracowano obróbkę cieplną zmniejszającą szybkość korozji stopów potrójnych z układu Mg-Zn-Ca.

Abstract

Over the last decade the interest in biodegradable magnesium alloys from the Mg-Zn-Ca system has grown rapidly. In medicine, they can be used, for ex. as a temporary orthopedic implants or stents. Research carried out in the framework of my dissertation concern on a

number of fundamental problems associated with the optimization of alloy from this system for bone implants. Optimized alloy should change its mechanical properties during the ongoing process of bone remodeling. One of the key issues is the control of corrosion process, accompanied by evolution of hydrogen. Too fast corrosion in a living organism leads to the accumulation of a large amount of hydrogen, which causes inflammation. A possible solution to this problem is to induce precipitation of nanoprecipitates as a result of heat treatment process.

The aim of this study was to investigate the relationship between the chemical composition, mechanical properties, microstructure and corrosion resistance of the selected alloys from the Mg-Zn-Ca system. Following hypothesis was proposed: optimization of chemical composition and heat treatment of the alloys from the Mg-Zn-Ca system enables to control the degree of corrosion of these alloys.

Alloys with compositions Mg-3Zn-xCa ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3, 3.0$) wt.% were cast using a resistance furnace. All of the alloys were prepared from Zn (99.999%), Ca (99.9%) and Mg (99.9%) under the protective argon atmosphere. Calcium was added in a form of master alloy (Mg-33 Ca wt.%). The graphite crucible and form were used and the process was carried out in a protective argon atmosphere. Samples were analyzed using different methods: determination of phase composition using X-ray diffraction (XRD); characterization of microstructure with chemical analysis using scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) equipped with energy dispersive X-ray spectrometers (EDS); determination of characteristic temperatures for particular phases by differential scanning calorimetry (DSC) and analysis of mechanical properties (hardness and compression tests). All tested alloys have a dendritic microstructure of α -Mg phase with the presence of secondary and ternary phases located in the interdendritic spaces, and in the middle of dendrites. Mg₄Zn₇ phase was identified as the main intermetallic phase in the alloy Mg-3Zn wt.% (reference alloy). The addition of calcium results in the formation of a hexagonal phase Ca₂Mg₆Zn₃, also described as Ca₃Mg_xZn_{15-x}. In the alloy Mg-3Zn-0.2Ca wt.%, in addition to the ternary phase, secondary MgZn phase was identified. Whereas alloy Mg-3Zn-3Ca wt.% except the ternary phases contains also Mg₂Ca phase. The hardness of alloys containing Ca increased up to 67 HV compared to the Mg-3Zn wt.% alloy (50 HV).

Chosen alloys of nominal composition Mg-xCa-3Zn ($x = 0; 0.2; 0.5; 1.0; 3.0$) wt.% were heat-treated. The hardness of all samples was measured during ageing process in the temperature of 175 °C. It was found that the addition of calcium results in increased hardness if compared to the alloy Mg-3Zn reference alloy. Among all the tested alloys highest hardness (HV 63) were recorded for the Mg-3Zn-3Ca alloy. It was shown that the high amount of Ca accelerates the precipitation hardening of Mg-Zn-Ca alloys. The increase in hardness appears to be related to disk-shaped nanoprecipitates with habitus plane parallel to the α (Mg). base plane. In the case of alloys containing 0.5, 1.0 and 3.0 wt.% of Ca a positive effect of applied

heat treatment on the corrosion rate of alloys was observed. For the Mg-3Zn-3Ca alloy corrosion rate was reduced over 80% compared to the as-cast alloy.

The results presented in the PhD thesis fill two niches of knowledge. First - connected with the development of a proper heat treatment and analysis of sequence of precipitates in Mg-Zn-Ca alloys and the second - determination of the effect of precipitates formed during heat-treatment on the corrosion behavior of alloys. The hypothesis adopted in the beginning of the study was proven - developed heat treatment procedure reduces the corrosion rate of the ternary alloys of chosen

Mg-Zn-Ca alloys.

[Recenzja prof. K. Braszczyńskiej-Malik](#)

[Recenzja prof. A. Kopii](#)