

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2021.01.006

激光熔凝对生物可降解 Zn-1Mg-0.2Fe 合金组织和性能的影响

冯士活¹, 童 先², 梅潇伟¹, 林继兴^{1,2}

(1. 浙江工贸职业技术学院, 浙江 温州 325003;

2. 湘潭大学 材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411105)

摘 要:通过激光熔凝技术,在可降解 Zn-1Mg-0.2Fe 合金表面制备了一层熔凝层,并采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、高速往复摩擦实验机、显微硬度计、电化学工作站和浸泡实验系统评估了熔凝层的微观组织、摩擦磨损性能、硬度和腐蚀行为。结果表明:铸态和激光熔凝试样均主要由 α -Zn 基体相、 Mg_2Zn_{11} 和 $FeZn_{13}$ 相组成。激光熔凝层组织较锌合金基体致密且 $FeZn_{13}$ 第二相趋于圆整和细化。在 Hank's 溶液中的摩擦磨损实验表明,激光熔凝试样的摩擦系数为 0.821、磨损损失为 1.7 mg,相对于铸态试样具有更低的摩擦系数和磨损损失重量。腐蚀磨损机理主要为犁削和轻微的磨粒磨损;激光熔凝试样在 Hank's 溶液中的腐蚀电位为 -1.030 V vs. SCE、腐蚀电流密度为 $37.4 \mu A/cm^2$ 、腐蚀速率为 $498.0 \mu m/a$,相对于铸态试样具有更正的腐蚀电位、更低的腐蚀电流密度和腐蚀速率。激光熔凝试样在 Hank's 溶液中浸泡 30 和 90 d 后的降解速率分别为 39.2 和 $28.7 \mu m/a$,较铸态试样分别降低了 9.4% 和 3.7%,表现出更优异的耐腐蚀性能。

关键词:可降解金属材料;激光熔凝;锌合金;腐蚀行为;耐磨损性能

中图分类号: TG142.1; TG178

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2021)01-0038-07

Effect of Laser Remelting on Microstructure and Properties of Biodegradable Zn-1Mg-0.2Fe Alloy

FENG Shihuo¹, TONG Xian², MEI Xiaowei¹, LIN Jixing^{1,2}

(1. Zhejiang Industry & Trade Vocational College, Wenzhou 325003, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: A remelted layer on the surface of a degradable Zn-1Mg-0.2Fe alloy is prepared via laser remelted technology, and their microstructure, friction and wear performance, hardness, and corrosion behavior of the remelted layer are evaluated systematically by OM, SEM, XRD, high-speed reciprocating friction tester, micro-hardness tester, electrochemical workstation and immersion test. The results show that both the as-cast and laser remelted samples are mainly composed of α -Zn matrix phase, Mg_2Zn_{11} , and $FeZn_{13}$. The laser remelted layer is denser than the substrate of Zn alloy, and the second phase of $FeZn_{13}$ also tends to be round and thin. The friction and wear tests in Hank's solution revealed that the laser remelted sample shows a lower friction coefficient and wear loss than those of the as-cast sample, with coefficient of friction of 0.821 and wear loss of 1.7 mg. The corrosion-wear

收稿日期: 2020-05-21

基金项目: 浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划); 温州市重大科技创新攻关项目(ZG2019022)

Fund: Supported by Science and Technology Innovation Activity Plan of Zhejiang University Student (Xinmiao Talent Plan); Major Program of Science and Technology of Wenzhou (ZG2019022)

作者简介: 冯士活(1975—), 男, 硕士, 讲师, 主要从事精密高效制造技术及激光表面改性研究。

通信作者: 林继兴(1982—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光表面改性及金属生物材料研究。

引用格式: 冯士活, 童 先, 梅潇伟, 等. 激光熔凝对生物可降解 Zn-1Mg-0.2Fe 合金组织和性能的影响[J]. 有色金属工程, 2021, 11(1): 38-44.

FENG Shihuo, TONG Xian, MEI Xiaowei, et al. Effect of Laser Remelting on Microstructure and Properties of Biodegradable Zn-1Mg-0.2Fe Alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(1): 38-44.

mechanism consists mainly of plowing and slight abrasive wear. The average micro-hardness value of the laser remelted sample is 104.3 kg/mm^2 , which is increase of 15.2% as compared to that of the as-cast sample. Laser remelted sample exhibits more positive corrosion potential, lower values of corrosion current density and corrosion rate than their as-cast alloy counterparts in Hank's solution, with corrosion potential of -1.030 V vs. SCE, corrosion current density of $37.4 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, and corrosion rate of $498.0 \text{ }\mu\text{m/a}$. The degradation rates of the laser remelted sample after immersing into Hank's solution are $39.2 \text{ }\mu\text{m/a}$ for 30 days and $28.7 \text{ }\mu\text{m/a}$ for 90 days, which are 9.4% and 3.7% lower than those of the as-cast sample, respectively, exhibiting better corrosion resistance.

Key words: degradable metal material; laser remelting; Zn alloys; corrosion behavior; friction and wear

可降解医用金属材料在植入体内后不需要通过二次手术取出,减轻了患者的不必要痛苦和经济压力^[1-2]。因此,在近30年间发展具有生物可降解特性的生物医用金属材料(包括镁基合金、铁基合金、锌基合金等)成为可降解金属材料领域的研究热点^[3-5]。然而,大部分镁基合金存在降解速度过快及铁基合金存在降解速度过慢的缺点^[6]。锌合金的腐蚀速率介于两者之间,被认为是更有可能用于人体植入件的可降解金属材料。锌是人体中必需的微量元素,在人体中的含量仅次于铁元素,是人体内多种酶的组成成分,具有参与人体免疫功能、维持生长发育、促进胰岛素分泌、增强记忆力等作用^[7-9]。锌是一种能够促进骨组织发育,对骨组织具有骨诱导作用的必须微量元素^[10]。此外,锌元素还具有一定的抗菌性能,这对于植入件而言具有重要的生理作用,能够很大程度上避免术后感染^[11]。因此,可降解生物医用锌合金在骨植入物、血管支架等医疗器械领域的发展具有广阔的前景和深远的意义。可降解医用金属材料通常作为植入件植入体内,其表面与组织间经常发生磨损。因此,对于植入件材料而言,其表层的耐磨损性能要求将较为严格。然而,由于纯锌及其合金具有 hcp 的晶格类型,铸态时其力学性能、耐磨损性能和硬度值都不理想,难以满足植入材料的性能要求^[10]。

激光熔凝处理作为一种新兴的表面改性技术,是利用激光束直接照射至金属表面形成局部高温,使金属表层瞬间熔化,并依靠基体自身的急冷作用,细化晶粒和减少组织偏析,从而起到表面强化的效果^[11-13]。因此,激光熔凝技术能够改善锌合金表面力学和耐磨损性能较差的缺点。基于以上背景,本文利用激光熔凝技术在 Zn-1Mg-0.2Fe 合金表面成功制备出熔凝层,并对熔凝层的微观组织、摩擦磨损性能、硬度和腐蚀行为等进行研究,以期改善锌合金表面耐磨蚀性提供借鉴。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用材料为 Zn-1Mg-0.2Fe 合金,原材料分别为纯度 99.99% 的纯锌锭、99.95% 的纯镁锭和 Fe 含量为 5.01% 的 Zn-5Fe 中间合金。按理论成分值并根据元素烧损情况进行配料称重,炉料总重量为 1 kg。将原材料投入石墨坩埚中,并在井式炉中加热至 $560 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。待金属完全熔化并保温 20 min 后,将熔融金属液浇铸到已预热至 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的铸钢模具中,最终得到铸锭。整个熔炼过程均在氩气气氛保护下完成。采用 S4 Pioneer 型 X 射线荧光光谱仪对 Zn-1Mg-0.2Fe 合金的成分进行测试,其化学成分如表 1 所示。

表 1 Zn-1Mg-0.2Fe 合金化学成分

Table 1 Chemical compositions of Zn-1Mg-0.2Fe alloy

/%

Alloy	Mg	Fe	Impurity	Zn
Zn-1Mg-0.2Fe	1.08 ± 0.16	0.23 ± 0.07	0.14 ± 0.05	Bal.

用线切割加工成尺寸为 $30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的矩形块作为实验材料。激光熔凝前用砂纸将试样表面磨光,用乙醇擦拭干净并吹干。激光熔凝实验在 FL-Dlight 半导体激光器上进行,激光熔覆工艺参数为激光功率 400 W、扫描速度 15 mm/s 、搭接率 50%、光斑直径 3 mm、多道搭

接和氩气保护。

1.2 实验方法

将熔凝件沿垂直于熔凝层表面方向切割成尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的方块。通过金相砂纸打磨和金刚石抛光剂抛光后,采用体积分数为 0.5% (体积百分比) 的硝酸乙醇对试样进行腐蚀处理,并在

Leica DM2500M 型光学显微镜下进行金相组织分析。采用 D8 ADVANCE 的 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行物相鉴定。测试步长为 $0.02(^{\circ})/\text{s}$, 测试角度 2θ 为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。使用 Phenom Pro X FEI 型扫描电子显微(SEM)和 Oxford X-Max 型能谱仪(EDS)对试样的组织形貌和化学成分进行分析。

采用 HSR-2M 型高速往复摩擦磨损实验机对试样的摩擦磨损行为进行研究。在磨损载荷为 1.96 N , 往复滑动行程 5 mm , 摩擦频率为 1 Hz 及直径 3 mm 的 ZrO_2 摩擦副下测试 10 min 。在磨损实验前, 使用金刚石抛光膏将试样表面抛光至粗糙度 $(\text{Ra})1\text{ }\mu\text{m}$, 并使用酒精清洁样品表面和摩擦副。为模拟植入人体后的工作环境, 将样品浸入到装有 50 mL Hank's 模拟体液^[14] 的水槽中, 并于 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温下进行磨损实验。Hank's 模拟体液的成分配方为 $137.0\text{ }\mu\text{mol/L NaCl}+5.4\text{ }\mu\text{mol/L KCl}+1.3\text{ }\mu\text{mol/L CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}+0.3\text{ }\mu\text{mol/L Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}+0.4\text{ }\mu\text{mol/L KH}_2\text{PO}_4+1.0\text{ }\mu\text{mol/L MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}+4.2\text{ }\mu\text{mol/L NaHCO}_3$ 。使用电子天平测量磨损实验前后的样品重量, 并通过 SEM 对磨损实验后的表面形貌进行观察。采用 MicroMet 6000 型显微维氏硬度计进行硬度测试。实验载荷为 0.98 N , 保载时间为 15 s 。硬度试样经打磨抛光后测试 5 个点, 从硬度计上读取硬度值并舍去极值后求平均值作为试样的硬度值。

用 ParStat 2273 型电化学工作站测试试样的耐腐蚀性能。用铂板电极为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 暴露面积为 0.5 cm^2 的金属样品作为工作电极。采用相对于开路电位 $-300\sim 500\text{ mV}$ 的扫描电位范围作为电位测试区间, 以 1 mV/s 的扫描速率在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 Hank's 模拟体液中极化实验测试。最后, 根据 ASTM G102-89^[15] 计算出金属样品的腐蚀速率。

将表面已打磨至 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 的样品(直径 8 mm , 厚度 2 mm)浸没在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温的 Hank's 溶液中 30 和 90 d 进行浸泡实验。浸泡实验后, 使用 CrO_3 (200 g/L) 和 AgNO_3 (10 g/L) 混合溶液对试样表面进行超声波清洗以去除腐蚀产物, 然后用蒸馏水冲洗试样并用冷风吹干。最后通过 Sartorius BSA124S-CW 型电子天平测量浸泡实验前后样品的重量, 并根据 ASTM G31-72 标准计算降解速率^[16]。

2 结果与分析

2.1 激光熔凝处理对 Zn-1Mg-0.2Fe 合金金相组织影响

图 1 为激光熔凝前后 Zn-1Mg-0.2Fe 合金的 X 射线衍射(XRD)图谱。从 XRD 图谱中可以看出, 两种加工试样都由 $\alpha\text{-Zn}$ 基体相、 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 和 FeZn_{13} 第二相组成。由于在 Zn-1Mg-0.2Fe 合金中只添加了少量的 Fe 元素, 因此在铸态和激光熔凝试样的 XRD 图谱中的 FeZn_{13} 相衍射峰强度较弱。此外, 经过激光熔凝处理后, Zn-1Mg-0.2Fe 试样中的 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 和 FeZn_{13} 第二相的衍射峰强度相对于铸态试样有减弱的趋势。

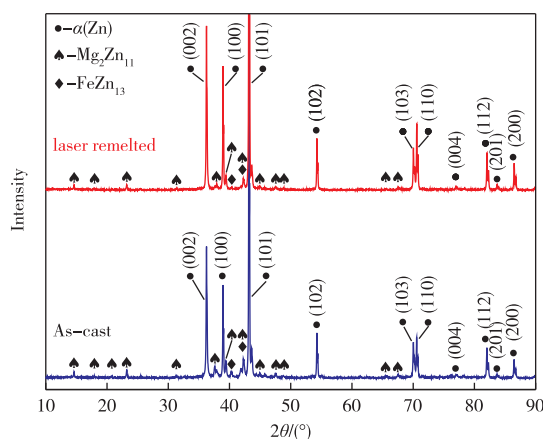


图 1 Zn-1Mg-0.2Fe 合金激光熔凝处理前后试样 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of Zn-1Mg-0.2Fe samples before and after laser remelting

图 2(a)为铸态 Zn-1Mg-0.2Fe 试样的 SEM 图像。对图 2(a)中标志点进行元素成分分析, 不同微区所对应的 EDS 分析结果见图 2(b)所示。由 SEM 图和 EDS 数据可知, 1 号位置对应的基体相主要由 Zn 元素和少量 Fe 元素组成。2 号位置对应的层片状相中只存在 Zn 和 Mg 元素, 且 Mg 元素的相对原子含量为 13.3% , 稍小于 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 中 Mg 含量为 15.4% , 这可能是由于 2 号点对应相的颗粒尺寸较小, EDS 分析时电子束有一部分照射在基体上, 导致该相中 Zn 元素含量偏高。3 号位置对应的颗粒状相为富 Fe 中间相, 其中 Fe 元素的相对原子含量为 13.3% 。根据图 1 的 XRD 图谱并结合 Zn-Mg 和 Zn-Fe 相图^[17] 可推断出, 1、2、3 号位置对应的物相分别为 $\alpha\text{-Zn}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 和 FeZn_{13} 相。

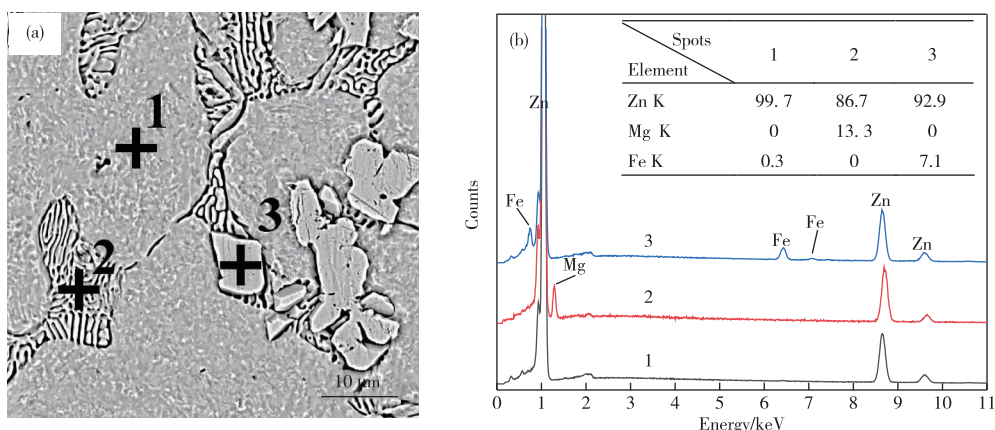


图 2 铸态 Zn-1Mg-0.2Fe 试样的 SEM 图和 EDS 分析结果:(a)SEM 图像;(b)EDS 分析

Fig. 2 SEM image and EDS analysis results of as-cast Zn-1Mg-0.2Fe sample; (a)SEM image; (b)EDS analysis results

图 3 为激光熔凝前后 Zn-1Mg-0.2Fe 合金的光学显微组织图像。从图 3(a)中可以看出,铸态 Zn-1Mg-0.2Fe 合金的显微组织主要由白色枝晶状或块状 α -Zn 基体相,黑色层片状 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相和平均相尺寸为 $(43.6 \pm 6.2) \mu\text{m}$ 的棕色颗粒状 FeZn_{13} 相组成。所有的 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相和大部分 FeZn_{13} 相主要分布在 α -Zn 晶界处,少量 FeZn_{13} 相以颗粒状形式分布在 α -Zn 相晶内。经过激光熔

凝处理后,在 Zn-1Mg-0.2Fe 试样表层形成一层平均厚度为 $(476.5 \pm 10.9) \mu\text{m}$ 的熔凝层。熔凝层与基体合金间具有良好的冶金结合,结合界面处平滑过渡,且熔凝层较基体致密,未见有明显的裂纹和气孔产生。熔凝层中 FeZn_{13} 相相对于铸态试样有所细化且相边缘变得圆整。 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相相对含量减少,而这与图 1 中的 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相衍射峰强度较铸态试样弱的结果一致。

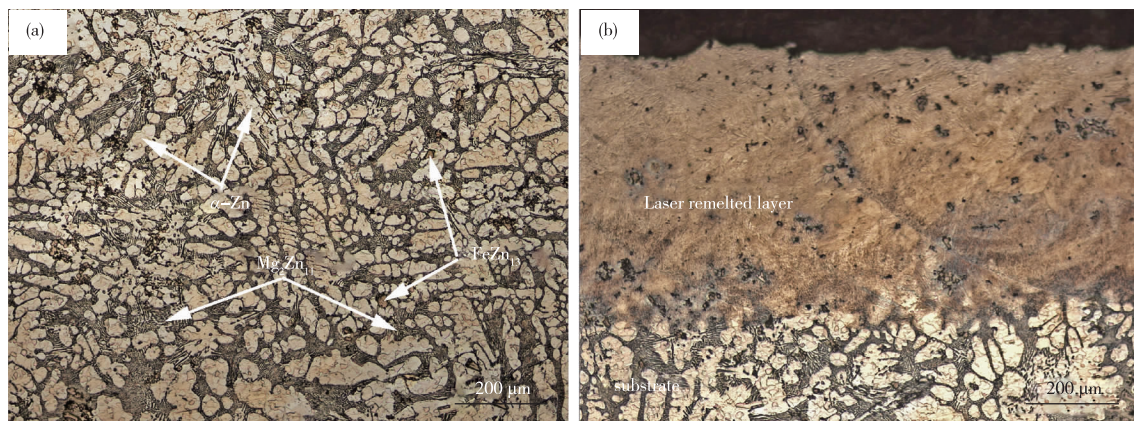


图 3 激光熔凝处理前后 Zn-1Mg-0.2Fe 试样的金相组织:(a)铸态试样;(b)激光熔凝试样

Fig. 3 Microstructures of Zn-1Mg-0.2Fe samples before and after laser remelting: (a)as-cast sample; (b)laser remelted sample

2.2 激光熔凝处理对 Zn-1Mg-0.2Fe 合金摩擦磨损性能影响

图 4(a)为激光熔凝前后 Zn-1Mg-0.2Fe 合金在 Hank's 模拟体液中的摩擦系数曲线。从图 4(a)中可以发现,两组加工状态的 Zn-1Mg-0.2Fe 合金试样在磨损初期的摩擦系数波动较大。随着时间的延长,试样的摩擦系数的波动趋势有所减弱,至磨损 500 s 后试样的摩擦系数基本趋向稳定。此外,激光熔凝试样相对于铸态试样具有更稳定和更低的摩

擦系数。图 4(b)为试样在 Hank's 溶液中摩擦磨损实验得到的摩擦系数、磨损失重量和显微硬度值。铸态 Zn-1Mg-0.2Fe 试样的摩擦系数和磨损失重量分别为 (1.288 ± 0.149) 和 $(2.3 \pm 0.1) \text{ mg}$ 。经过激光熔凝处理后,激光熔凝试样相对于铸态试样具有更低的摩擦系数和磨损失重量,分别达到了 (0.821 ± 0.186) 和 $(1.7 \pm 0.1) \text{ mg}$ 。因此,激光熔凝试样相对于铸态试样具有更好的耐磨损性能。此外,铸态和激光熔凝试样的平均显微硬度值

分别为 (90.5 ± 2.4) 和 (104.3 ± 2.0) kg/mm^2 。图 4(c)和 4(d)分别为铸态和激光熔凝 Zn-1Mg-0.2Fe 试样的磨损表面 SEM 形貌图。从图 4(c)和 4(d)中可以看出,在 Hank's 溶液中进行摩擦磨损后试样均呈现出较为光滑的表面,存在少量的犁沟,以磨粒磨损机制为主,几乎不存在粘着磨损,同时磨痕外边缘存在黑色的腐蚀和磨屑混合产物。因此,试样的

磨损机理主要为犁削和轻微的磨粒磨损。激光熔凝试样相对于铸态试样具有更浅和窄的犁沟,磨痕外边缘的混合产物也较少。此外,激光熔凝试样的磨面宽度达到 $(695.7 \pm 8.9) \mu\text{m}$,远低于铸态试样的 $(845.7 \pm 10.2) \mu\text{m}$ 。因此,试样的磨损形貌与磨损率的变化趋势大致相同,即激光熔凝试样具有更好的耐磨损性能。

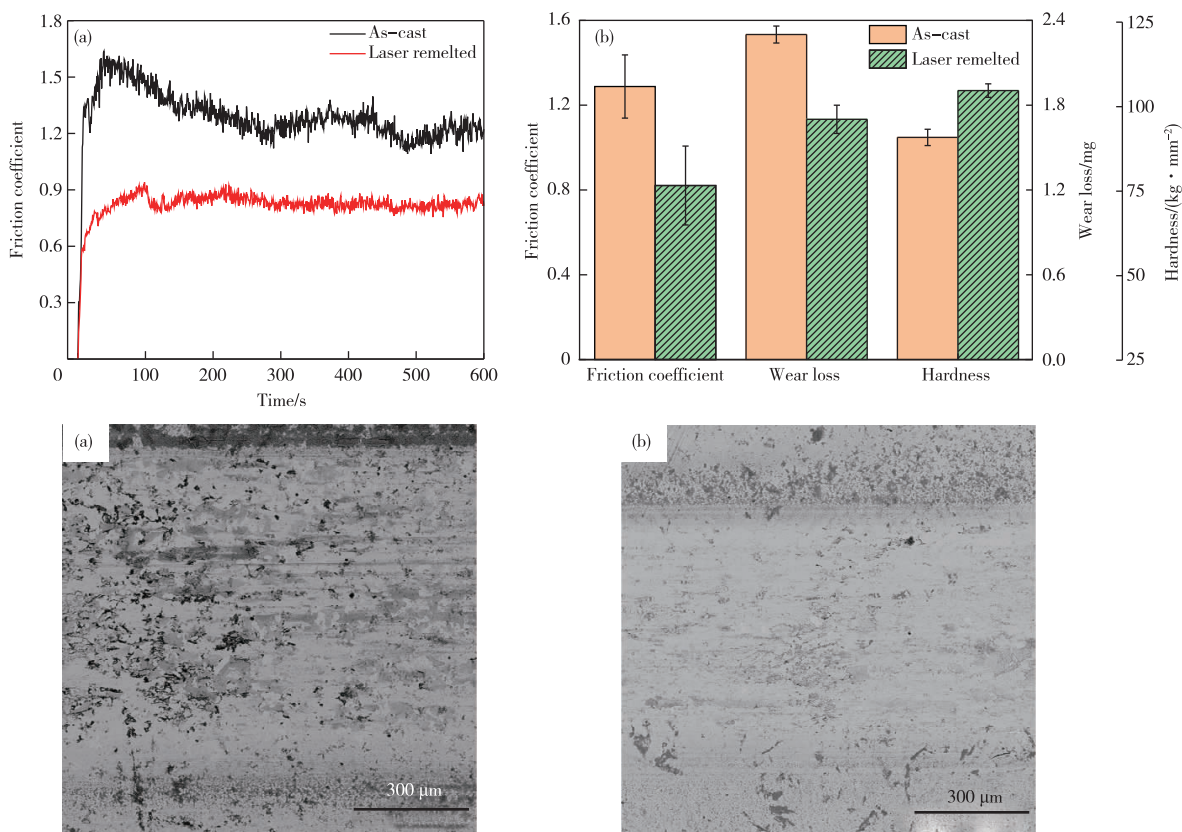


图 4 激光熔凝前后 Zn-1Mg-0.2Fe 合金摩擦磨损行为和显微硬度:(a)摩擦系数曲线;

(b)摩擦系数、磨损量和硬度值;(c)磨损实验后铸态试样 SEM 图像;(d)磨损实验后激光熔凝试样 SEM 图

Fig. 4 Friction behaviors and micro-hardness of Zn-1Mg-0.2Fe samples before and after laser remelting: (a) friction coefficient curves; (b) friction coefficient, wear loss and hardness; (c) SEM image of as-cast sample after wear testing;

(d) SEM image of laser remelted sample after wear testing

试样表面在经历激光快速熔凝过程,于熔凝层处形成细小的显微组织,消除了铸造时形成的气孔缺陷,增加了组织致密度,从而使得该试样的表层硬度相对于铸态试样有较为明显的提升。根据 Holm-Archard 公式^[18]可知,在磨损载荷相同时,磨损率与硬度成反比,即磨损率随着表面硬度的增加而减小。因此,根据 Holm-Archard 公式并结合图 4(b)中合金的显微硬度值可以看出,磨损率的变化趋势与图 4(b)中的磨损失重量一致。同时,由于致密细小的显微组织存在,激光熔凝试样表面在磨损过程中减小了与摩擦副间的阻力,从而使试样的摩擦系

数有明显的减小且磨损面更为光滑。

2.3 激光熔凝处理对 Zn-1Mg-0.2Fe 合金腐蚀行为影响

图 5(a)为激光熔凝前后 Zn-1Mg-0.2Fe 合金在 Hank's 模拟体液中的极化曲线。在极化曲线中,两种状态的 Zn-1Mg-0.2Fe 合金的曲线形状相似,表明具有类似的电化学反应过程。通过对图 5(a)中 Tafel 区进行拟合所得的腐蚀性能参数见表 2 所示。铸态 Zn-1Mg-0.2Fe 合金的腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(I_{corr})、极化电阻(R_p)和腐蚀速率(V_{corr})分别为 $(-1.052 \pm 0.049) \text{ V vs. SCE}$ 、 $(49.7 \pm 0.7) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、

(524.9 ± 8.4) $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 (638.6 ± 10.3) $\mu\text{m}/\text{a}$ 。经过激光熔凝处理后, Zn-1Mg-0.2Fe 合金的腐蚀电位、腐蚀电流密度、极化电阻和腐蚀速率分别为 (-1.030 ± 0.037) V vs. SCE、(37.4 ± 0.5) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(691.2 ± 9.2) $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 (498.0 ± 6.2) $\mu\text{m}/\text{a}$ 。激光熔凝试样相对于铸态试样具有更正的腐蚀电位、更高的极化电阻、更低的腐蚀电流密度和腐蚀速率,表现出更优异的耐腐蚀性能。

图 5(b) 为激光熔凝前后 Zn-1Mg-0.2Fe 合金在 Hank's 模拟体液中浸泡 30 和 90 d 后的平均降解速率。由图 5(b) 可知, 在浸泡 30 d 后铸态试样的降解速率为 (48.6 ± 3.9) $\mu\text{m}/\text{a}$ 。经过激

光熔凝处理后, 试样的降解速率相对于铸态试样有所减小, 达到 (39.2 ± 3.6) $\mu\text{m}/\text{a}$ 。随着浸泡时间延长到 90 d, 两种加工状态的 Zn-1Mg-0.2Fe 试样的降解速率相对于浸泡 30 d 后有明显地减小。此时, 铸态试样和激光熔凝试样的降解速率分别为 (32.4 ± 3.7) $\mu\text{m}/\text{a}$ 和 (28.7 ± 3.3) $\mu\text{m}/\text{a}$ 。浸泡 90 d 后合金的降解速率较 30 d 低, 可见随着时间的延长, 合金的降解速率逐渐降低。此外, 激光熔凝试样在浸泡 30 和 90 d 后的降解速率均低于铸态试样, 说明激光熔凝试样相对于铸态试样具有更优异的耐腐蚀性能, 这与极化实验测得的结果一致。

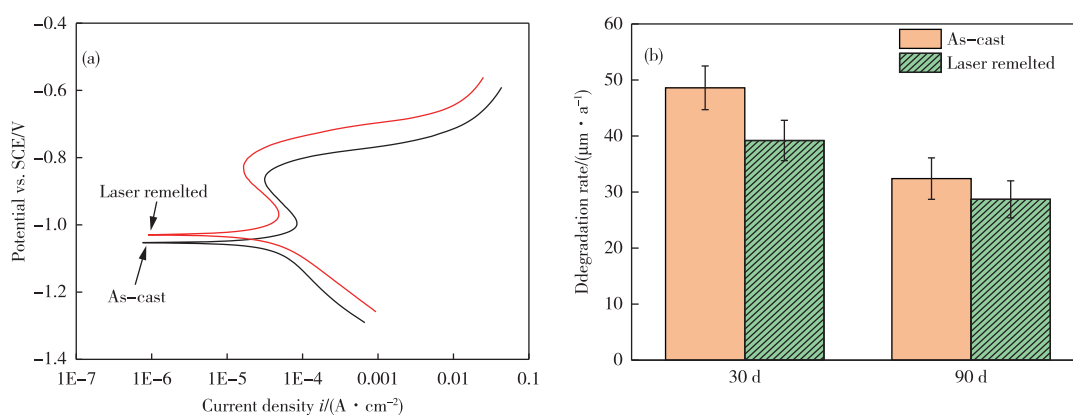


图 5 激光熔凝前后 Zn-1Mg-0.2Fe 合金在 Hank's 溶液中的腐蚀行为: (a) 极化曲线; (b) 浸泡 30 天和 90 天后的降解速率

Fig. 5 Corrosion behaviors of Zn-1Mg-0.2Fe samples before and after laser remelting in Hank's solution:

(a) potentiodynamic polarization curves; (b) degradation rate after immersion for 30 d and 90 d

表 2 激光熔凝前后 Zn-1Mg-0.2Fe 合金在 Hank's 溶液中的电化学性能参数

Table 2 Electrochemical performance parameters of Zn-1Mg-0.2Fe alloys before and after laser remelting in Hank's solution

Samples	E_{corr} (V vs. SCE)	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{\text{corr}} / (\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1})$
As-cast	-1.052 ± 0.049	49.7 ± 0.8	524.9 ± 8.4	638.6 ± 10.3
Laser remelted	-1.030 ± 0.037	37.4 ± 0.5	691.2 ± 9.2	498.0 ± 6.2

Zn、Mg 和 Fe 元素的标准电极电位分别为 -0.762 、 -2.772 和 -0.447 V^[6], 因此 Fe 元素相对于 Zn 具有更正的电极电位。根据混合电位理论, Fe 元素的加入应该使 Zn 合金的腐蚀电位升高, 但是由于 Fe 元素添加量过低且室温下在 α -Zn 基体中的固溶度低, 对基体相的腐蚀电位提升有限。由图 1 中 XRD 图谱可知, Mg 和 Fe 元素与 Zn 元素主要 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 和 FeZn_{13} 析出相, 而第二相对合金腐蚀行为的影响主要是微电池作用^[19]。合金中第二相与基体相由于腐蚀电位不同会形成微电池反应。在锌合金中析出相一般作为阴极, 与 α -Zn 基体相存在电位差而形成微电池反应, 加速锌合金腐蚀。根据图 3 中金相组织图可知, 铸态试样的合金组织中第二相大部分分布在 α -Zn 晶界处, 少部分存在晶内,

易于 α -Zn 基体相形成微电池反应, 减弱了合金的耐腐蚀性能。而经过激光熔凝处理后, 合金中 FeZn_{13} 第二相得到细化, $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相则有所减少, 这导致了阴极活性区的减少, 从而使两相间的微电池反应相对于铸态时有所减弱^[20]。因此, 激光熔凝试样表现出更优异的耐腐蚀性能。

3 结论

1) 通过高能激光对 Zn-1Mg-0.2Fe 合金进行表面熔凝处理。铸态和激光熔凝试样均由 α -Zn 基体相、 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 和 FeZn_{13} 第二相组成。激光熔凝层的微观结构较基体致密, 第二相出现圆整变细的趋势。

2) 摩擦磨损实验结果表明, 激光熔凝试样在 Hank's 溶液中相对于铸态试样具有更低的摩擦系

数和磨损失重量,分别达到了 0.821 和 1.7 mg。腐蚀磨损的磨损机理主要为犁削和轻微的磨粒磨损。显微硬度测试结果表明,激光熔凝试样的平均显微硬度值相对于铸态试样提升了 15.2%。

3) 电化学极化测试结果表明,激光熔凝处理提升了 Zn-1Mg-0.2Fe 合金在 Hank's 溶液中的耐腐蚀性能。激光熔凝试样的腐蚀电位、腐蚀电流密度和腐蚀速率分别为 -1.030 V vs. SCE、 $37.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $498.0 \mu\text{m}/\text{a}$ 。

4) 浸泡测试结果表明,激光熔凝处理有助于降低 Zn-1Mg-0.2Fe 合金在 Hank's 溶液中的浸泡速率。激光熔凝试样在 Hank's 溶液中的浸泡 30 和 90 d 的降解速率分别为 39.2 和 $28.7 \mu\text{m}/\text{a}$,较铸态试样分别降低了 9.4% 和 3.7%。

参考文献:

- [1] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(9): 1728-1734.
- [2] GRAY-MUNRO J E, SEGUIN C, STRONG M. Influence of surface modification on the in vitro corrosion rate of magnesium alloy AZ31[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2009, 91(1): 221-230.
- [3] WAKSMAN R O N, PAKALA R, BAFFOUR R, et al. Short-term effects of biocorrosible iron stents in porcine coronary arteries[J]. *Journal of Interventional Cardiology*, 2008, 21(1): 15-20.
- [4] MUELLER P P, MAY T, PERZ A, et al. Control of smooth muscle cell proliferation by ferrous iron[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(10): 2193-2200.
- [5] TONG X, ZHANG D C, ZHANG X T, et al. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials[J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 82(5): 197-204.
- [6] GUO H, CAO R H, ZHENG Y F, et al. Diameter-dependent in vitro performance of biodegradable pure zinc wires for suture application [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35 (8): 1662-1670.
- [7] TAPIERO H, TEW K D. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2003, 57(9): 399-411.
- [8] CASHMAN K D. Milk minerals (including trace elements) and bone health [J]. *International Dairy Journal*, 2006, 16(11): 1389-1398.
- [9] 童先. 新型可降解 Zn-Ge 合金制备及生物相容性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2019.
TONG Xian. Preparation and biocompatibility of novel degradable Zn-Ge alloy [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2019.
- [10] KAUR K, GUPTA R, SARAF S A, et al. Zinc: the metal of life [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2014, 13(4): 358-376.
- [11] ZHAO L, WANG H, HUO K, et al. Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles [J]. *Biomaterials*, 2011, 32 (24): 5706-5716.
- [12] 宋强, 仇性启. 高能束技术在镁合金表面改性中的应用[J]. *材料导报*, 2012(5): 113-116.
SONG Qiang, QIU Xingqi. Application of high energy beam in surface modification of magnesium alloys[J]. *Materials Review*, 2012(5): 113-116.
- [13] 高亚丽, 接劼, 王存山, 等. 镁合金激光熔凝层显微组织分析[J]. *应用激光*, 2013, 33(1): 34-39.
GAO Yali, JIE Meng, WANG Cunshan, et al. Analysis of the microstructure of laser melting layer on Mg alloy[J]. *Applied Laser*, 2013, 33(1): 34-39.
- [15] ASTM G102-89: Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements[S]. ASTM, 2004.
- [16] ASTM G31-72: Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals [S]. ASTM, 2004.
- [17] OKAMOTO H. Phase diagrams for binary alloys[C]. New York: Workshops on Abstract State Machines, 2000.
- [18] KUMAR S, CHAKRABORTY M, SARMA V S, et al. Tensile and wear behaviour of in situ Al-7Si/TiB₂ particulate composites [J]. *Wear*, 2008, 265 (1/2): 134-142.
- [19] 张新, 张奎. 镁合金腐蚀行为及机理研究进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 27(1): 78-84.
ZHANG Xin, ZHANG Kui. Research progress on the corrosion behavior and mechanism of magnesium alloys[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2015, 27(1): 78-84.
- [20] 马旭, 李全安, 井晓天. 热处理对 Mg-10Gd-2.5Nd-0.5Zr 合金组织和耐蚀性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(2): 143-149.
MA Xu, LI Quan'an, JING Xiaotian. Influence of heat treatment on microstructure and corrosion resistance of Mg-10Gd-2.5Nd-0.5Zr alloy [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2016, 36 (2): 143-149.