

激光表面熔凝处理对 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金 显微组织和生物腐蚀行为的影响

丁浩¹, 王国庆¹, 仇安¹, 宋婕¹, 厉虹¹, 丁红燕^{1,2}, 周广宏¹

(1. 淮阴工学院, 江苏 淮安 223003)

(2. 宿迁学院, 江苏 宿迁 223800)

摘要: 通过激光熔凝处理对共晶成分的 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金进行了表面改性, 研究了 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金激光熔凝处理前后的显微组织、相结构和元素分布以及在人工模拟体液中的耐生物腐蚀性能。研究表明, $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金经激光熔凝处理后, 在合金的表层形成了平均厚度约 508 μm 的熔凝层, 熔凝层晶粒平均尺寸约 10 μm 。与铸态和固溶态的合金相比, 熔凝层在人工模拟体液中的腐蚀电位分别正移了 76 和 60 mV; 熔凝层的腐蚀速率分别降低了 82% 和 78%。经激光熔凝处理后, 合金表面的氧化膜也更为致密, 提高了合金初期的耐腐蚀性能; $MgZn_2$ 相含量减少和第二相尺寸的减小, 降低了电偶腐蚀, 减缓了 α -Mg 基体相的腐蚀。

关键词: Mg-Zn-Ca 合金; 激光表面熔凝; 显微组织; 生物腐蚀

中图分类号: TG146.22; TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)07-2486-09

镁合金在生理环境下可降解, 可避免人工植入物在组织愈合后的二次手术^[1], 且降解过程中释放的 Mg^{2+} 还可以促进成骨细胞的生长和增殖^[2]。与传统的人体植入材料相比, 镁合金弹性模量更加接近人体骨骼, 能有效避免“应力遮挡效应”^[3], 因此, 镁合金作为人体内固定材料在临床上具有广阔的应用前景。但是, 镁合金过快的降解速度限制了其临床医学应用。纯镁的标准电极电位为 -2.37 eV, 在体内环境下具有极高的化学活性。

合金化和表面改性处理是当前解决镁合金体内降解速度过快常用的方法。合金化主要添加的金属元素有 Zn、Al、Ca 和 RE 等^[4-6], 其中部分元素被证实是有害的, 如: Al 可诱发阿尔茨海默氏病, 降低破骨细胞的活性^[7]。RE 对肺组织有不利影响^[8]。而 Zn^{2+} 是人体 200 多种酶的组成成分, 在蛋白质、脂肪、核酸的代谢中发挥重要作用, 并且还还具有抗菌和抗炎作用^[9,10]。 Ca^{2+} 可以维持人体正常的肌肉扩张和松弛功能, 保持细胞膜的完整性和通透性^[11,12]。针对镁合金开展的表面改性技术有: 阳极氧化、微弧氧化、等离子喷涂、电化学沉积等^[13-17], 但是这些方法仍难以完全满足临床要求。

激光表面熔凝 (laser surface melting, LSM) 处理采用激光束将工件表面快速加热并熔化, 然后快速凝固, 以获得细化均质的表面层组织。它具有绿色无污染、成本低、非接触加工等优点。激光熔凝处理不仅可以改善镁合金表面的组织成分, 还能改变镁合金表面的晶粒尺寸^[18]。Liu 等人^[19]采用脉冲激光对 Mg-Al-Zn-Mn-Ce 合金进行了激光表面熔凝处理, 研究表明: 熔凝层具有更细的枝晶和更好的耐腐蚀性能, 并且熔凝层的相主要由 α -Mg 和 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 组成。Ma 等人^[20]对 Mg-Gd-Ca 合金进行了激光表面改性处理, 研究发现: 激光改性后的镁合金表现出更好的耐腐蚀性和生物相容性, 原因在于改性区域的电偶腐蚀减少。Li 等人^[21]对 MB26 和 AZ80 镁合金进行了激光表面熔凝处理。激光熔凝处理后, MB26 镁合金的晶粒尺寸减小了约 14.5 倍, AZ80 镁合金的晶粒尺寸更细小, 并且合金的第二相分布更均匀。电化学测试表明, 经过激光熔凝处理后, MB26 和 AZ80 镁合金的腐蚀电位分别上升了 122 和 60 mV, 腐蚀电流密度分别下降了 1.8 和 2.5 倍。由此可见, 激光表面熔凝处理得到的熔凝层具有与基体不同的组织或结构, 组织转变和相结构变化是影响合金性能的重要因素。

收稿日期: 2020-08-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51775221, 51875231)

作者简介: 丁浩, 男, 1994 年生, 硕士生, 淮阴工学院机械与材料工程学院, 江苏 淮安 223003, 电话: 0517-83559043, E-mail: 1935019846@qq.com

有关 $MgZnCa$ 合金的激光表面熔凝处理的报道较少。本实验对 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金进行激光表面熔凝处理,并对镁合金在人工模拟体液中的生物腐蚀行为进行研究,探讨激光熔凝处理对 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金组织、结构和耐腐蚀性能的影响,以期能对镁合金在医疗器械和人体组织替代应用起到推动作用。

1 实验

实验采用的材料为 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金(下文中统一用 $MgZnCa$ 来表示),由工业纯 Mg (纯度 99.9%), Zn (纯度 99.9%)和 $Mg-4Ca$ 中间合金(4% Ca)经真空熔炼获得。铸态组织经 $310\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ 的固溶处理后,用 800#的金相砂纸均匀打磨材料表面,以去除表面氧化层。为了降低镁合金表面对激光的反射率,再用 400#金相砂纸对镁合金表面进行粗化处理,最后用丙酮和乙醇清洗干净,在室温下自然晾干。

采用 MP101 型半导体端面泵浦紫外激光器进行表面熔凝处理,图 1 为激光表面熔凝处理工艺示意图。激光最大输出功率为 7 W,波长为 355 nm。优选后的主要加工参数为:光斑直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、扫描速度 5 mm/s 、脉冲持续时间 25 ns、重复频率 50 kHz、间隔距离 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。为防止表面氧化,整个加工过程均在高纯氩气的保护下进行。

采用光学显微镜(OM, Axio Scope A1)和扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta FEG 250)观察金相组织和腐蚀形貌;采用能量色散谱仪(EDS, Oxford X-max20)分析微区的化学成分;使用 Image-pro plus 软件进行金相定

量计算分析。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Discover)分析合金的相组成。靶材为 Cu 靶($\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$),工作电压为 20 kV,工作电流为 30 mA,扫描速度为 0.02 $^{\circ}$ /s,扫描范围为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

用环氧树脂对样品进行密封,仅工作表面暴露并浸泡于 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温的人工模拟体液(SBF)中。SBF 溶液^[22]在实验室合成,按照每升溶液 8 g NaCl、0.35 g $NaHCO_3$ 、0.224 g KCl、0.228 g $K_2HPO_4\cdot 3H_2O$ 、0.278 g $CaCl_2$ 、0.305 g $MgCl_2\cdot 6H_2O$ 和 0.071 g Na_2SO_4 进行配制。在浸泡 1、3、7、12、24、48、72、96、120、144 和 168 h 后,分别测试样品的相对质量损失率和溶液的 pH 值。每次称重前,用去离子水超声清洗试样以除去其表面的沉积物。每种样品准备 3 个平行样,结果取平均值。

采用 CHI660D 电化学工作站在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 SBF 溶液中进行电化学测量。实验使用三电极体系,其中样品为工作电极、铂电极为辅助电极、 $Ag/AgCl$ 电极为参比电极。每个样品的暴露面积为 1 cm^2 ,动电位极化扫描从 -2.0 V 至 -0.9 V ,扫描速率为 1 mV/s 。在极化测试前需要对样品进行开路电位(OCP)测试,测试时间为 1800 s。电化学阻抗谱(EIS)的测试频率范围为 $30000\sim 0.01\text{ Hz}$,交流幅值为 10 mV。每种样品准备 3 个平行样,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 显微组织

图 2 是 $MgZnCa$ 合金激光熔凝处理前后的金相组织照片。由图可见, $MgZnCa$ 合金激光熔凝层的晶粒更为细小且分布均匀。激光熔凝处理冷却速度较快,能够有效提高形核率,抑制晶粒的长大,熔凝层的晶粒尺寸由 $50\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。图 2 中的插图分别为高倍下基体和激光熔凝层的显微组织。可以发现,熔凝层内点状析出相($MgZn_2$ 相)明显减少(图 2b)。此外,经激光熔凝处理后,合金中几乎没有出现共晶组织。理论上,合金的共晶组织一般在近乎平衡冷却条件下形成,由于瞬时加热和快速冷却,液相内部存在较大的温度梯度,各元素的扩散能力较差,难以满足共晶形成条件。

图 3 为激光处理前后 $MgZnCa$ 合金表面 SEM 照片。表 1 和表 2 分别列出了图 3a 和 3b 中所指区域的 EDS 成分分析结果。表 3 给出了激光熔凝处理前后合金相组织的定量分析结果。表 1 和表 3 结果表明,图 3a 中 A 区 Mg 的含量为 96.3%,为 α - Mg 相;B 区的 Mg 、 Zn 和 Ca 元素含量分别为 26.3%、64.6%和 9.1%,

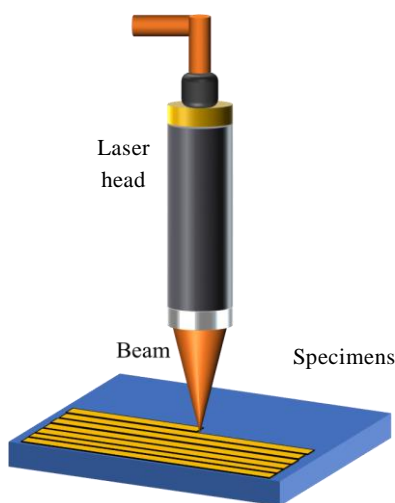


图 1 激光熔凝工艺示意图

Fig.1 Schematic of laser melting process

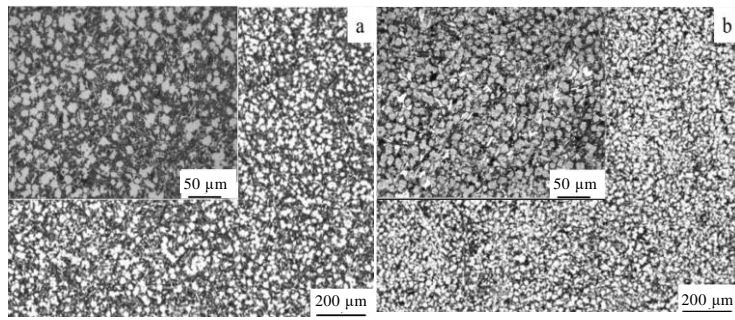


图 2 MgZnCa 合金基体和激光熔凝层的金相组织

Fig.2 Metallographic microstructures of MgZnCa alloys: (a) substrate and (b) LSM layer

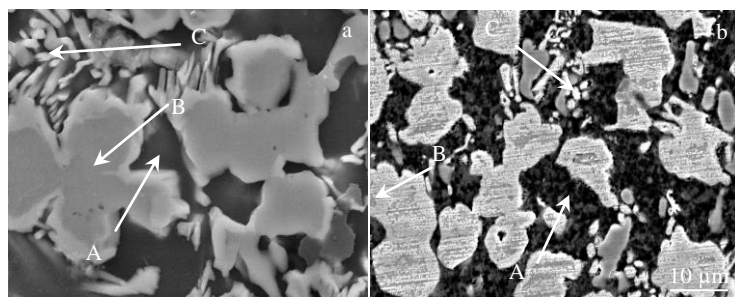


图 3 MgZnCa 合金基体和激光熔凝层的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of MgZnCa alloys: (a) substrate and (b) LSM layer

表 1 图 3a 中各点的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of each point in Fig.3a (at%)

Point	Mg	Zn	Ca
A	96.3	3.10	0.60
B	26.3	64.6	9.10
C	32.7	64.2	3.10

表 2 图 3b 中各点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of each point in Fig.3b (at%)

Point	Mg	Zn	Ca
A	92.3	6.50	1.20
B	25.2	62.6	12.2
C	34.7	64.4	0.90

表 3 激光熔凝层和基体的相组成

Table 3 Volume fraction of phase composition of substrate and LSM layer (%)

Sample	α -Mg	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$	MgZn_2
Substrate	55.97	33.26	10.77
LSM layer	63.02	31.85	5.13

与 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$ 相的原子比相当, B 处为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$ 相; C 区的 Mg、Zn 元素的含量比值接近 1:2, 为 MgZn_2 相, 形状为短杆状, 长度约 $5 \mu\text{m}$ 。同样由表 2 可知, 对应图 3b 的 A 区为 α -Mg 相; B 区为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$ 相; C 区为 MgZn_2 相。由图 3 可见, 激光熔凝层中的 MgZn_2 相的尺寸相较于固溶态明显减小, 形状呈球状, 直径约 $1.7 \mu\text{m}$ 。由表 3 可以看出, 与基体相比, 熔凝层中的 MgZn_2 相的含量从 10.77% 降为 5.13%。表 2 中熔凝层的 α -Mg 相中 Zn 元素的含量明显增加, 这是因为在激光熔凝的过程中, 由于瞬时加热和快速冷却, 抑制了 Zn 元素的扩散, 而固溶于 α -Mg 相内。

图 4 为激光熔凝处理后 MgZnCa 合金的横断面显微组织。如图所示, MgZnCa 合金经过激光熔凝处理后, 形成了熔凝区、过渡区和热影响区 3 个部分。熔凝区的厚度平均值为 $508 \mu\text{m}$, 没有发现明显的孔洞和裂纹等缺陷。熔凝区的晶粒细小、分布均匀。这是因为熔凝区的合金发生熔化和凝固都是在极短的时间内完成的, 熔池内部的温度梯度很大, 熔池周围未熔区域基材能迅速传导热量, 发生非平衡凝固, 一方面, 晶粒形核的临界形核半径较小, 形核率增大; 另一方面, 由于过冷度较大, 晶粒的长大受到了限制。过渡

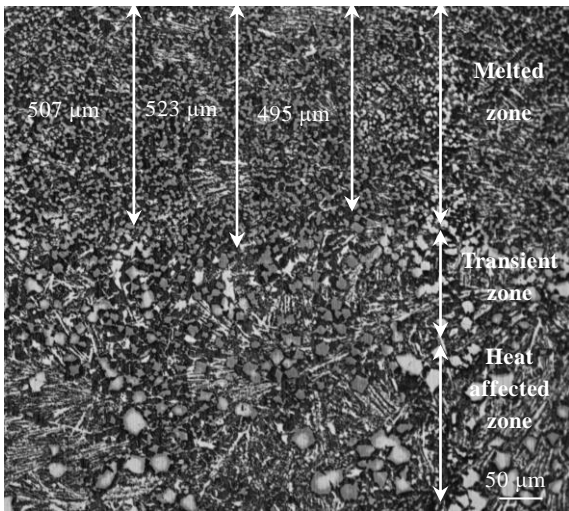


图 4 激光熔凝处理后 MgZnCa 合金横断面金相组织

Fig.4 Cross-section microstructure of MgZnCa alloy treated by laser melting

区主要位于熔池的底部，根据激光能量密度函数服从高斯分布的特点，此处也是熔池中温度最高区域，相较于熔凝区，冷却时间相对较长，过渡区的晶粒有所增大。此外，过渡区中出现了少量的共晶组织。这是因为，该区域化学元素几乎没有损失，仍保持为共晶点成分，为发生共晶转变提供了成分条件。由于缓慢的冷却速度，为发生共晶转变提供了扩散条件。热影响区主要位于基体与熔池的接触区域，由于受到熔池的瞬时高温加热，熔池底层的材料充当了热扩散体，基体中的组织发生局部粗化。

图 5 为 MgZnCa 合金激光熔凝层表面和横断面的比对图。从图 5a 中可以看出，MgZnCa 合金激光熔凝

层的表面组织呈现胞状。而图 5b 中合金的多数晶粒呈现明显的胞状组织，但也有少量沿着平行于表面的方向生长的枝晶。理论上，在 高能流密度激光辐照时，合金表面将形成垂直截面、形状为高斯分布的回转体的熔池。熔池的中心温度很高，越靠近中心温度越高，而熔池的周围温度较低。由于基体的导热率远大于空气的导热率，所以熔体的凝固顺序是从熔池的四周向中心逐渐发展，并最后到表面。枝晶的生长方向与液-固界面保持垂直，导致了熔体开始结晶生长方向与最后结晶生长方向的不同。所以，MgZnCa 合金激光熔凝层剖面的组织生长方向有少部分沿横向方向生长，表现出一定的择优取向。

图 6 为 MgZnCa 合金激光熔凝处理前后表面的 X 射线衍射图谱。由图可见，MgZnCa 合金激光熔凝层 (LSM layer) 的物相种类没有发生改变，仍由 α -Mg、 $MgZn_2$ 和 $Ca_2Mg_5Zn_{13}$ 等相组成，但是各相的含量有所不同。由于 α -Mg 相(101)晶面和 $MgZn_2$ 相的(112)晶面的衍射峰位置靠近，为清晰起见，插图 为局部放大的 XRD 图谱。根据 XRD 物相的半定量分析理论，结合插图中各相的衍射峰强度，可以认为：熔凝层中 $MgZn_2$ 相的含量明显降低， α -Mg 相略有增加。主要原因在于：

- (1) 激光的高密度能量主要作用于合金的表面，并快速使合金表面发生熔化，考虑到合金中 Zn 元素的蒸发温度最低 (约 220 °C)，Zn 元素成分损失量最多；
- (2) 熔凝过程为快速加热、快速冷却，在熔化和凝固过程中 Zn 元素的扩散被抑制，不利于 $MgZn_2$ 相的形成。此外，从图中可以发现，熔凝层中 α -Mg 相(112)晶面的衍射峰强度明显低于基体，这与前文分析在熔凝层出现了部分沿平行于表面方向生长择优取向的枝晶的结论是一致的。

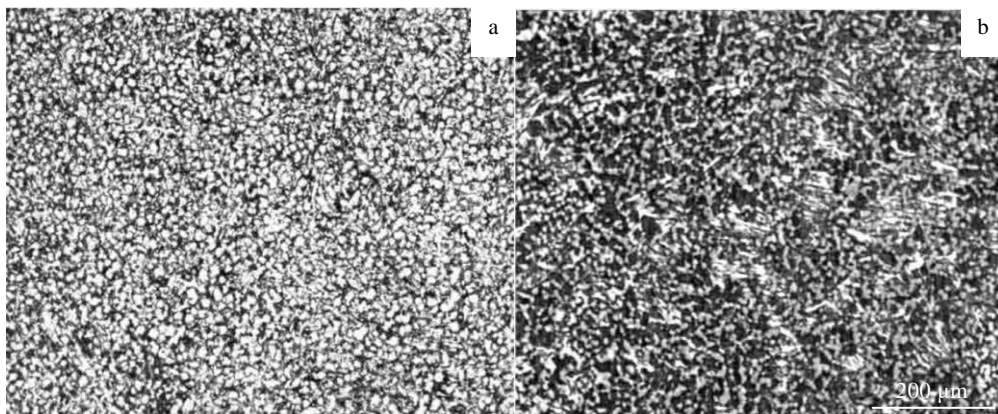


图 5 MgZnCa 合金激光熔凝层表面和横断面金相组织

Fig.5 Surface (a) and cross-section (b) microstructures of MgZnCa alloy treated by laser melting

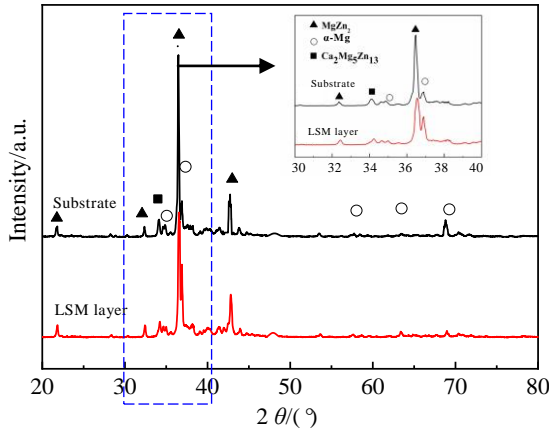


图 6 MgZnCa 合金激光熔凝层和基体的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of LSM layer and substrate for MgZnCa alloys

2.2 耐腐蚀性能分析

图 7 为 MgZnCa 合金的激光熔凝态、铸态和固溶态试样浸泡于 SBF 溶液中的质量损失率与时间的关系曲线。在相同的浸泡时间内，经激光熔凝处理的镁合金试样的质量损失率最小；在 48 h 浸泡后，试样的质量几乎没有损失；当浸泡 168 h 后，试样的质量损失率仅为 0.45%，约为铸态镁合金的 1/3。分析认为，经激光熔凝处理后，镁合金表面的晶粒得到细化，组织分布更加均匀，MgZn₂ 相的数量相应较少，从而减少了镁合金发生电偶腐蚀的概率。

图 8 为 MgZnCa 合金的激光熔凝态、铸态和固溶态 3 种试样浸泡于 SBF 溶液中后，测得的溶液 pH 值随时间变化的曲线。从图中可以看出：随着浸泡时间

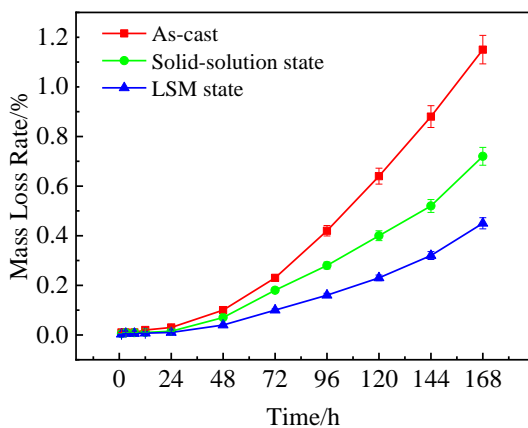


图 7 不同的 MgZnCa 合金样品在 SBF 溶液中的质量损失率与时间的关系曲线

Fig.7 Mass loss rate of different MgZnCa specimens as function of immersion time in SBF solution

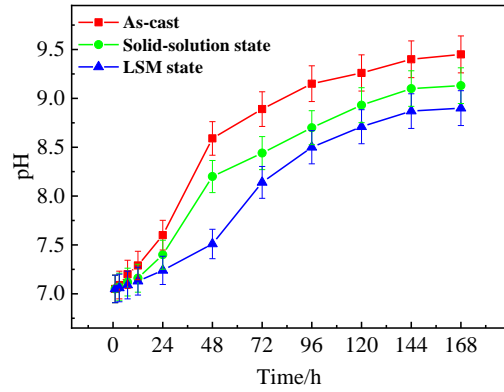


图 8 不同的 MgZnCa 合金样品在 SBF 溶液中的 pH 值随浸泡时间的变化曲线

Fig.8 pH value variation of MgZnCa specimens as function of immersion time in SBF solution

的延长，3 种样品周围溶液的 pH 值均出现不同程度的增长。溶液 pH 值增加是因为形成了腐蚀产物 Mg(OH)₂，也就是说镁合金表面发生了腐蚀。与铸态和固溶态的镁合金相比，激光熔凝处理后的镁合金样品周围溶液的 pH 值增长最为缓慢，表明激光熔凝镁合金样品的腐蚀程度最低。该结果与图 7 中的质量损失曲线有着较好的对应关系。

图 9 显示了在 SBF 溶液中浸泡不同时间后 3 种样品的表面腐蚀情况。如图所示，对于铸态 MgZnCa 合金，浸泡 7 h 后表面出现了少量的腐蚀坑；浸泡 24 h 后，合金表面多处出现明显的腐蚀坑；浸泡 48 h 后，合金表面腐蚀严重，肉眼可观察到明显的表面破损。固溶态镁合金的腐蚀情况略好于铸态合金。而激光熔凝处理后 MgZnCa 合金样品在浸泡 24 h 后发生轻微的均匀腐蚀特征；在浸泡 48 h 后才在表面上形成局部腐蚀坑。

图 10 为 MgZnCa 合金的铸态、固溶态和激光熔凝态样品在 SBF 溶液中的开路电压 (OCP) 与时间的关系曲线。从图中可看出，镁合金经过激光熔凝处理后，开路电压发生了明显的正移，化学稳定性最好。在初始阶段，激光熔凝 MgZnCa 合金的电位最正，说明其表面的氧化膜更为致密。这是因为相较于固溶态和铸态样品，熔凝层的组织更加细小、均匀，表面形成的氧化膜也更加致密^[23]，但氧化膜的厚度相对较小，平均厚度为 20~50 nm^[24]。

图 11 是 MgZnCa 合金的铸态、固溶态和激光熔凝态样品在 SBF 溶液中测得的动电位极化曲线。由图中可见，3 种镁合金样品均处于活性溶解状态，阳极的溶解速度随电位变正而逐渐增大，镁合金作为阳极时

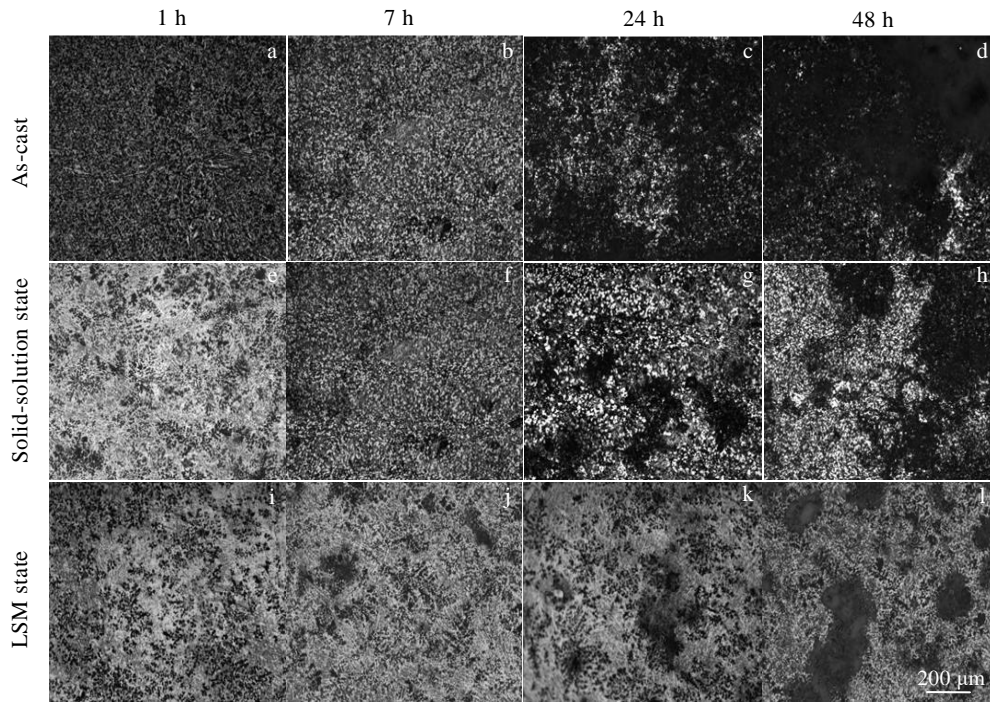


图 9 不同的 MgZnCa 合金样品在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的腐蚀形貌

Fig.9 Surface morphologies of different MgZnCa specimens after immersion in SBF solution for different time

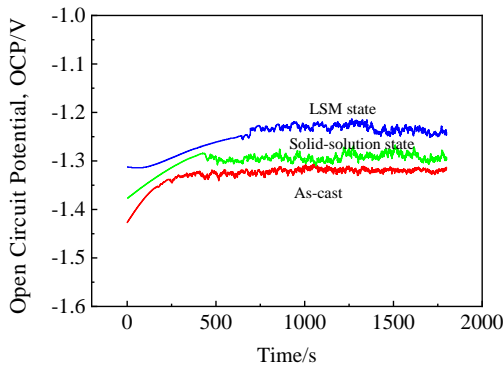


图 10 不同的 MgZnCa 样品在 SBF 溶液中开路电压(OCP)与时间的关系曲线

Fig.10 Time-dependence of the open circuit potential (OCP) curves of different MgZnCa specimens in SBF solution

发生的阳极溶解过程为 $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ 。表 4 是图 11 中各样品拟合得到的腐蚀电位和腐蚀电流密度，以及根据法拉第定律求得的腐蚀速率。MgZnCa 合金经过激光熔凝处理后，对比固溶态镁合金，腐蚀电位正移 60 mV，腐蚀电流密度约下降 4 倍，腐蚀速率约降低 78%；对比铸态镁合金，腐蚀电位正移 76 mV，腐蚀电流密度下降了 1 个数量级，腐蚀速率约降低 82%。在 SBF 溶液中， α -Mg 基体和第二相之间可发生电偶腐蚀， α -Mg 基体为腐蚀的阳极，第二相为腐蚀的阴极。

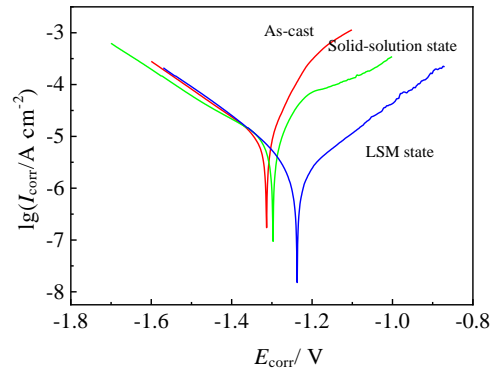


图 11 不同的 MgZnCa 合金样品在 SBF 溶液中的动电位极化曲线

Fig.11 Potentiodynamic polarization curves of different MgZnCa specimens in SBF solution

表 4 不同的 MgZnCa 合金样品在 SBF 溶液中的电化学腐蚀结果和腐蚀速率

Table 4 Results of potentiodynamic corrosion tests and corrosion rate of different MgZnCa specimens in SBF solution

Specimen	E_{corr}/mV vs. Ag/AgCl	$I_{corr}/\times 10^{-6} A cm^{-2}$	$CR/mm a^{-1}$
As-cast	-1313	1.20	0.2618
Solid-solution state	-1297	9.58	0.2088
LSM state	-1237	2.15	0.0468

激光熔凝处理后表现出优异的耐腐蚀性能，是因为：熔凝处理后合金表层组织中作为阴极的 $MgZn_2$ 相尺寸和数量明显减小，降低了电偶腐蚀，减缓了 α -Mg 基体相的腐蚀。此外，如前分析，经激光熔凝处理后，合金表面的氧化膜也更为致密，提高了镁合金的耐腐蚀性能。

MgZnCa 合金的铸态、固溶态和激光熔凝态样品在 SBF 溶液中的交流阻抗谱如图 12 所示。由图可见，3 种样品的交流阻抗曲线都存在明显的容抗弧。激光熔凝处理后的 MgZnCa 合金样品的容抗弧半径显著增大。交流阻抗的测试结果与动电位极化曲线的结论相一致。

为了进一步定量描述涂层的 EIS 响应，建立了相应的等效电路以更好地理解腐蚀机理。图 13 为 MgZnCa 合金不同样品在 SBF 溶液中交流阻抗谱拟合所用等效电路。其中， R_s 为 SBF 溶液的电阻， R_t 为合金表面腐蚀产生的电荷转移形成的电阻， Q_{dl} 为固液界面双电层电容， Q_f 和 R_f 为腐蚀产物所形成的电容和电阻。表 5 列出了相应的拟合数据。在样品浸泡过程中，虽然腐蚀产物在金属表面不断累积，然而基体界面的电化学反应面积仍然很大，导致与腐蚀产物物理阻抗相关的时间常数与界面电化学反应相关的时间常数相近，相互叠加而难以区分，因此，拟合结果是理想的。激光熔凝后样品的 R_t 值为 $2194 \Omega \cdot cm^2$ ，而铸态样品和固溶态样品的 R_t 值分别为 1036 和 $1262 \Omega \cdot cm^2$ 。 R_t 值的增高表明腐蚀电流密度的降低，样品的耐腐蚀性能的提高^[25,26]。3 种样品中，激光熔凝样品的电容最低，说明样品的激光熔凝层在抑制腐蚀方面起到了良好的作用。

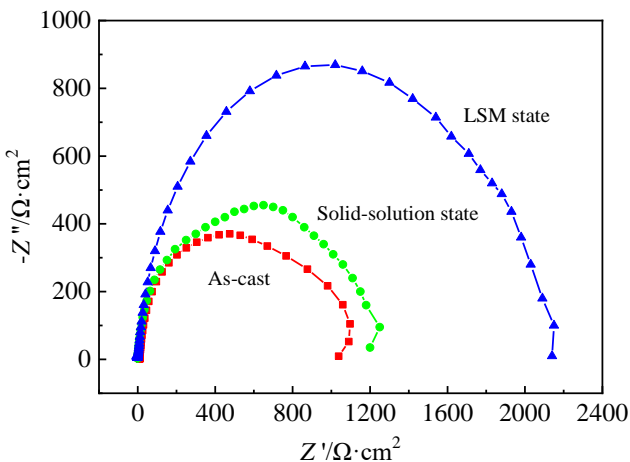


图 12 不同的 MgZnCa 合金样品在 SBF 溶液中的阻抗谱
Fig.12 EIS of different MgZnCa specimens in SBF solution

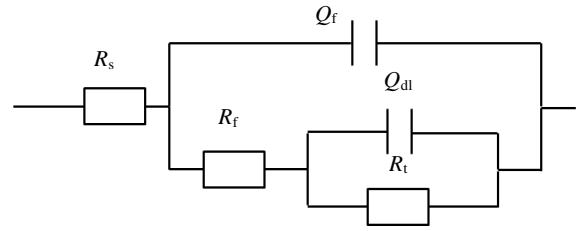


图 13 MgZnCa 合金不同样品在 SBF 溶液中交流阻抗谱拟合所用的等效电路
Fig.13 Equivalent circuit for EIS spectra of specimens of MgZnCa alloys in SBF solution

表 5 不同 MgZnCa 合金样品的 EIS 拟合数值

Table 5 EIS fitting parameters of the different samples of MgZnCa alloys

Samples	$R_s / \Omega \cdot cm^2$	$Q_{dl} / \mu F \cdot cm^{-2}$	$R_t / \Omega \cdot cm^2$	$Q_f / \mu F \cdot cm^{-2}$	$R_f / \Omega \cdot cm^2$
As-cast	32.31	18.44	1036	14.81	210.8
Solid-solution state	33.42	16.25	1262	13.53	103.2
LSM state	31.64	10.37	2194	11.26	56.16

图 14 给出了 MgZnCa 合金激光熔凝处理前后在 SBF 溶液中腐蚀示意图。合金与 SBF 溶液接触初期，主要表现为合金表面 Mg 在水中的活性溶解，但由于熔凝层表面存在着相对致密的氧化膜层，阻止了腐蚀的发生，初期表现出较好的耐腐蚀性能。具体的反应式为：

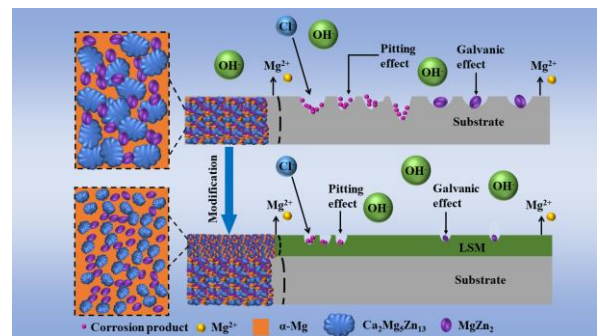
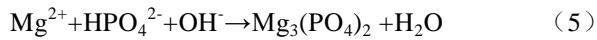
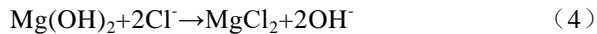


图 14 MgZnCa 合金激光熔凝处理前后在 SBF 溶液中腐蚀示意图
Fig.14 Schematic of corrosion mechanism of substrate and LSM layer of MgZnCa alloy in SBF solution

但由于 SBF 溶液中含有较多的 Cl⁻, 熔凝层的表面随后发生了点腐蚀。随着腐蚀进程的进行, 部分腐蚀产物沉积在表面, 又反过来抑制点腐蚀的进一步发展:



此外, 合金表面 MgZn₂、Ca₂Mg₅Zn₁₃ 和 α-Mg 三相共存, 由于 MgZn₂ 相腐蚀电位较高, 与其它相间存在着电偶腐蚀。但在熔凝层中, 由于作为腐蚀阴极的 MgZn₂ 尺寸和数量明显减小, 降低了电偶腐蚀程度, 减缓了 α-Mg 基体相的腐蚀, 从而提高了镁合金的耐腐蚀性能。

3 结论

1) MgZnCa 合金经过激光熔凝处理后, 物相种类没有发生变化, 仍为 α-Mg 相、MgZn₂ 相和 Ca₂Mg₅Zn₁₃ 相。与基体相比, 熔凝层中的 MgZn₂ 相的含量从 10.77% 降为 5.13%, 平均尺寸从 5 μm 减小为 1.7 μm。

2) MgZnCa 合金经激光熔凝处理后, 形成了熔凝区、过渡区和热影响区 3 个部分。熔凝区的厚度平均值为 508 μm, 没有发现明显的孔洞和裂纹等缺陷。熔凝区的晶粒细小、分布均匀。

3) 经过激光熔凝处理后, MgZnCa 合金熔凝层在 SBF 溶液中的腐蚀电位比固溶态合金正移 60 mV, 腐蚀流密度约下降 4 倍, 腐蚀速率降低约 78%, 并且激光熔凝处理后的合金的容抗弧半径显著增大。

4) 经激光熔凝处理后, 合金表面的氧化膜也更为致密, 阻止了镁合金早期局部腐蚀的发生。MgZn₂ 相含量减少和第二相尺寸的减小, 降低了电偶腐蚀面积, 减缓了 α-Mg 基体相的腐蚀。

参考文献 References

- [1] Zhang Xiaobo(章晓波), Mao Lin(毛琳), Yuan Guangyin(袁广银) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1300
- [2] Ramya M, Sarwat S G, Udhayabanu V *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46(12): 5962
- [3] Paul S, Ramasamy P, Das M *et al. Materialia*[J], 2020, 12: 100 799
- [4] Ali M, Hussein M A, Al-Aqeeli N. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 792: 1162
- [5] Chen X H, Geng Y X, Pan F S. *Rare Metal Materials and*

Engineering[J], 2016, 45(9): 2269

- [6] Lin Zhengjie(林正捷), Zhao Ying(赵颖), Zhang Zhixiong(张志雄) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 403
- [7] Witte F, Hort N, Vogt C *et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2008, 12(5-6): 63
- [8] Ding Y F, Wen C E, Hodgson P *et al. Journal of Materials Chemistry B*[J], 2014, 2(14): 1912
- [9] Zhang S X, Zhang X N, Zhao C L *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(2): 626
- [10] Jin S, Zhang D, Lu X P *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 47: 190
- [11] Wang C X, Fang H, Qi X Y *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2019, 91: 99
- [12] Wang J F, Huang S, Li Y *et al. Materials Science and Engineering C* [J], 2013, 33(7): 3832
- [13] Yu H J, Dong Q, Dou J H *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 388: 114
- [14] Dorozhkin S V. *Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10(7): 2919
- [15] Gao F, Xu C Y, Hu H T *et al. Materials Letters*[J], 2015, 138: 25
- [16] Zhou M, Yan L C, Ling H *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 404: 246
- [17] Liu H X, Xu Q, Jiang Y H *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 228: 538
- [18] Ng C C, Savalani M M, Lau M L *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(17): 7447
- [19] Liu S Y, Hu J D, Yang Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2005, 252(5): 1723
- [20] Ma C P, Peng G, Nie L *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 445: 211
- [21] Li Y H, Arthanari S, Guan Y C. *Surface and Coatings Technology* [J], 2019, 378: 124 964
- [22] Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*[J], 2006, 27(15): 2907
- [23] Zhang Chunyan(张春燕), Yang Wu(杨武), Ma Chao(马超). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2017, 50(2): 5
- [24] Santamaria M, Di Quarto F, Zanna S *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 53(3): 1314
- [25] Zeng L Y, Yang S W, Zhang W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(9): 3376
- [26] Pinto R, Ferreira M G S, Carmezim M J *et al. Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(3): 1535

Influence of Laser Melting Treatment on Microstructure and Bio-corrosion Behavior of $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ Alloy

Ding Hao¹, Wang Guoqing¹, Qiu An¹, Song Jie¹, Li Hong¹, Ding Hongyan^{1,2}, Zhou Guanghong¹

(1. Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)

(2. Suqian University, Suqian 223800, China)

Abstract: The microstructure, phase structure and element distribution of the $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ alloy modified by laser melting treatment were studied. The bio-corrosion performance of that in simulated body fluid was also investigated. The results show that a melted layer with an average thickness of about 508 μm forms on the surface of the $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ alloy after laser surface melting treatment; the average grain size of the melted layer is about 10 μm . Compared with the as-cast and solid-solution treated alloys, the corrosion potential of the melted layer in the simulated body fluid positively shifts 76 and 60 mV, respectively; the corrosion rate of the melted layer reduces by 82% and 78%, respectively. The oxide film on the surface of the alloy is denser, which improves the corrosion resistance of magnesium alloy at the early stage. With the decrease of $MgZn_2$ content and the size of the second phase, the degree of galvanic corrosion reduces and the corrosion of α -Mg matrix phase is inhibited.

Key words: Mg-Zn-Ca alloy; laser surface melting; microstructure; bio-corrosion

Corresponding author: Zhou Guanghong, Ph. D., Professor, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, P. R. China, Tel: 0086-517-83559043, E-mail: hyzgh@163.com