

Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金激光表面非晶化处理 及其生物腐蚀性能研究

宋 婕¹, 丁 浩¹, 丁红燕^{1,2}, 周广宏¹

(1. 淮阴工学院 机械与材料工程学院, 江苏 淮安 223003)

(2. 宿迁学院 机电工程学院, 江苏 宿迁 223800)

摘 要: Mg-Zn-Ca 合金因其较好的力学性能、良好的生物相容性和优异的可降解性, 有望在人体骨组织植入材料得到推广应用, 但由于耐生物腐蚀性能较差, 限制了其临床的进一步应用。通过激光表面非晶化处理对共晶成分的 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金进行了表面改性, 研究了激光扫描速度对 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金表面非晶复合涂层的显微组织和相组成的影响; 测试了合金表面改性前后在人工模拟体液 (SBF) 中的生物腐蚀行为。研究表明, 经激光表面非晶化处理后样品表面主要由大量的非晶和少量的晶态物质组成。随着激光扫描速度的增大, 合金表面形成的非晶相越多。晶相的形成主要是受到后续激光加工的热影响而产生热激活, 部分非晶相发生了形核长大。与铸态镁合金相比, 更大激光扫描速度下制备的非晶复合涂层在 SBF 中的腐蚀电位正向偏移了 0.16 V, 腐蚀电流密度是铸态镁合金的 7.6%。合金表面少量晶相的存在, 使之成为表面腐蚀的活性通道, 对合金表面的腐蚀性能产生轻微的影响。通过激光表面非晶化处理, 可有效改善 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金的耐生物腐蚀性能, 在生物医用植入物方面展现出良好的应用前景。

关键词: Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金; 激光非晶化; 表面改性; 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(2023)10-3539-08

镁合金作为“革命性的金属生物材料”^[1], 日渐成为生物医学临床应用材料关注的热点。镁合金的弹性模量与人体骨骼相当, 可有效避免人骨与镁合金植入物之间的“应力遮挡效应”^[2]; 同时, 镁合金还具有优异的生物可降解性能, 植入物无需通过二次手术取出, 避免了二次感染风险及额外的手术费用^[3]。但镁合金在生理环境下的降解速率过快^[4], 因此镁合金的耐腐蚀性能一直是其临床大规模应用的主要痛点。

提高镁合金耐蚀性的主要方法有合金化和表面改性两类^[5-6]。合金化可添加的元素有 Al、Ce、Pr、Zn、Ca 等^[7-9]。其中, Zn 和 Ca 元素都是人体所必需的微量元素, Zn 能促进人体血管细胞的生长, 具有成骨活性和抗菌抗炎的能力^[10-11]; Ca 能细化晶粒, 提高材料的耐腐蚀和骨诱导性能^[12-13]。镁合金表面改性的方法主要包括: 微弧氧化法、阳极氧化法、电化学沉积、离子注入等^[14-18], 然而这些表面改性技术都有各自的不足之处, 如涂层结合力不够、厚度不均匀或力学性能不理想等, 尚不能完全满足临床提出来的综合性能要求。

镁基非晶合金具有强度高、耐腐蚀性好的优点^[19-20],

近年来引起了学者们的广泛关注。但块状镁基非晶合金的尺寸通常不大, 难以加工成器件, 且后续的加工成型有可能对合金表面的非晶组织产生破坏。激光非晶化是将激光束快速地作用于材料的表面, 利用激光的超高能量使表面部分产生熔化, 而后又以极快的速度冷却, 致使熔池无法形核长大, 形成表面非晶涂层。与其他工艺相比, 激光非晶化更加高效且绿色无污染, 兼顾了基体和表面的双重材料特性, 同步提高了镁合金的力学性能和耐腐蚀性能, 还有望实现非晶加工、成型制造一体化。当前针对镁基合金激光表面改性的研究多集中在激光熔凝、表面异体非晶涂层、表面元素掺杂等, 对于激光表面非晶化方面的相关文献报道较少^[21]。

本工作拟对 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金以 2 种不同的激光扫描速度进行激光表面非晶化处理, 研究激光扫描速度对镁合金显微组织和非晶复合涂层形成能力的影响规律, 测试镁合金表面非晶化前后在人工模拟体液中的耐生物腐蚀性能, 为镁合金尽早实现大规模临床应用提供新路径。

收稿日期: 2022-10-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51875231, 51775221)

作者简介: 宋 婕, 女, 1998 年生, 硕士生, 淮阴工学院机械与材料工程学院, 江苏 淮安 223003, E-mail: 1678457057@qq.com

1 实验方法

1.1 样品制备

本实验选用材料为 Mg-Zn-Ca 三元合金，材料名义成分记为 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ ，3 种元素间原子分数比为 67:28:5。将纯度 99.9% 的工业纯 Mg、Zn 和含质量分数 4% Ca 的 Mg-4Ca 中间合金按上述成分分配比称重后，通过真空感应熔炼炉进行熔炼得到母合金锭。利用线切割机将母合金锭加工成尺寸为 30 mm×30 mm×10 mm 的样品，依次用 200#、400#、1000#、2000# 的金相砂纸均匀打磨样品表面以去除氧化层。打磨后的样品用无水乙醇清洗后，用吹风机吹干后待用。

本实验选用 YLR-200-AC 型光纤激光器进行激光表面非晶化处理，图 1 为激光表面非晶化示意图。激光最大输出功率为 200 W，波长为 1064 nm；光斑直径 1.4 mm、搭接率 40%、离焦量 30 mm；激光加工的扫描速度分别为 2000 和 4000 mm/min。为方便叙述，下文中将激光扫描速度为 2000 mm/min 得到的样品标记为 S1；将扫描速度为 4000 mm/min 得到的样品标记为 S2。

1.2 表征技术

采用金相显微镜 (OM, Axio Scope A1) 观察样品激光表面非晶化前后的显微组织；采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert3 Powder) 分析样品激光表面非晶化前后

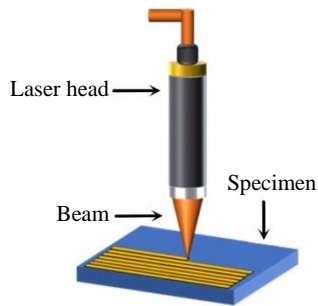


图 1 激光表面非晶化加工示意图

Fig.1 Schematic diagram of surface laser amorphization process

的相组成；采用扫描电镜 (SEM, Quanta 250FEG) 分析合金激光表面非晶化前后的微观组织形貌；采用能谱仪 (EDS, Oxford X-max20) 分析样品表面元素组成和分布。

1.3 耐腐蚀性能测试

采用硅橡胶对样品的底面和侧面进行封装，仅暴露出表面的复合涂层，分别在人工模拟体液 (SBF) 中浸泡 1、3、6、12、24、48、72、96、120、144 和 168 h。SBF 溶液为实验室配置，每 1000 mL 所需药品为：0.01 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、0.06 g KH_2PO_4 、0.06 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、0.35 g $NaHCO_3$ 、1 g $C_6H_{12}O_6$ 、0.14 g $CaCl_2$ 、0.40 g KCl 和 8 g NaCl。浸泡取出后利用超景深显微镜 (DSX-CB) 观察表面腐蚀形貌变化，测量计算样品的相对质量损失率和残余溶液的 pH 值。每次观察及称重前，需立即用去离子水超声清洗。每种样品准备 3 个平行样品进行测试。

将样品用环氧树脂进行密封，仅留 1 cm^2 底面积作为工作表面，腐蚀介质为 SBF 溶液。采用电化学工作站 (CHI 660D) 进行电化学测试，测试选用三电极体系，其中：Pt 电极为辅助电极；Ag/AgCl 电极为参比电极；镁合金样品为工作电极。实验均在 37 $^{\circ}C$ 恒温下进行。动电位极化曲线扫描范围为 -1.8 V ~ -0.8 V，扫描速率为 1 mV/s。电化学阻抗谱测试频率范围为 105~0.1 Hz。每种样品准备 3 个平行样进行测试。

2 结果与分析

2.1 激光扫描速度对 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金物相及其显微组织的影响

图 2 为 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金铸态和经不同激光扫描速度处理后的 XRD 图谱。从图中可以发现，经激光非晶化处理后的样品的 XRD 峰形发生明显变化，即从尖锐的衍射峰变成了位于衍射角 30 $^{\circ}$ ~45 $^{\circ}$ 的“馒头状”的散射峰，此外散射峰上还叠加了少量的晶体衍射峰。可以推断，经激光加工后样品表面主要由大量的非晶和极少量的晶态物质组成。

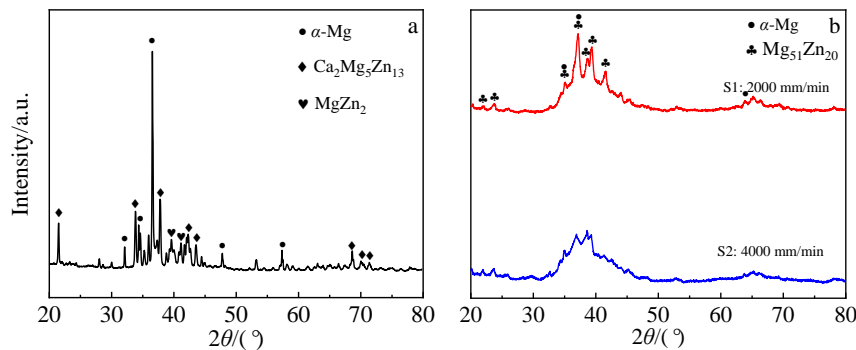


图 2 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金铸态和不同激光扫描速度加工样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of casted $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ alloy (a) and surface amorphized samples at different laser scanning speeds (b)

图 3 是铸态 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金的 SEM 背散射组织和 EDS 元素面扫描, 表 1 为图 3a 中所标点的 EDS 分析结果。结合图 2 和表 1 的结果可知, 图 3 中 A 点 Mg 元素的含量为 96.3%, 判定为 α -Mg 相; B 点各元素含量比例与 Ca₂Mg₅Zn₁₃ 相的原子比相当, 为 Ca₂Mg₅Zn₁₃ 相; C 点 Mg 和 Zn 元素的含量比值接近 1:2, 为 MgZn₂ 相。

图 4 为 S1 样品表面非晶复合涂层的 SEM 组织。从

图 4a 中可以看出, 图中大部分为无衬度图像, 其间还分布着 2 条有一定衬度的暗纹。根据 XRD 结果, 可以认为无明显衬度区域为非晶相。图 4b 为图 4a 中暗纹区域的高倍组织, 可以看到明显的黑色树枝晶状组织, 在暗纹区域的左侧边缘处还有少量的白色点状物。图 4c 为图 4a 中 A 区的 EDS 能谱, 结果显示, 各原子含量比例与原始铸态合金相当。

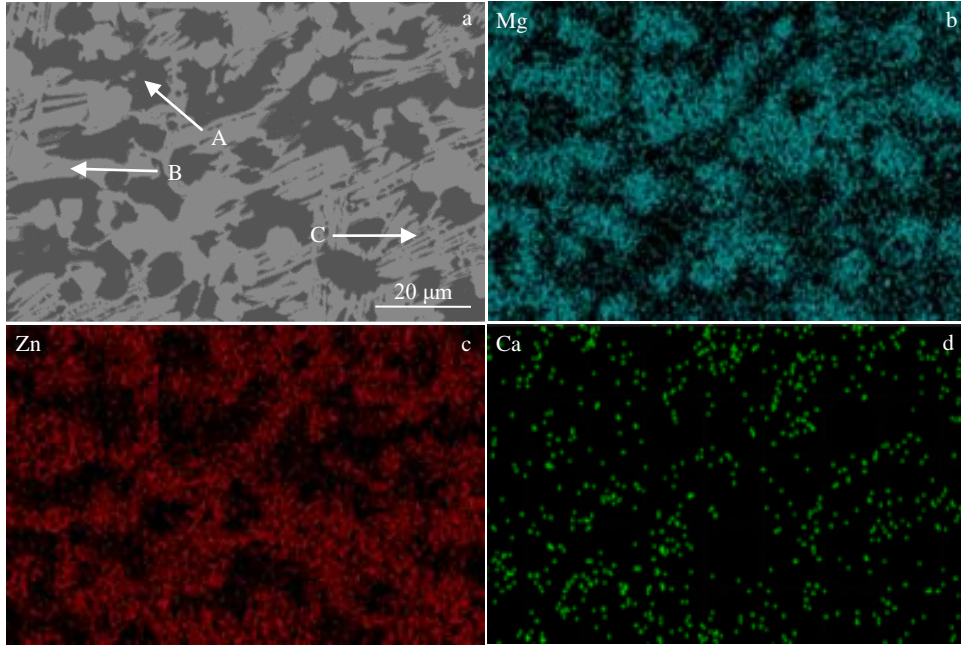


图 3 铸态 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金表面 SEM 组织及 EDS 元素面扫描

Fig.3 Surface SEM microstructure (a) and EDS element mappings of Mg (b), Zn (c) and Ca (d) for casted Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ alloy

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	97.57	2.43	0.00
B	20.68	68.07	11.25
C	32.70	64.2	3.10

图 5 为对图 4a 中暗纹区域的放大组织和沿标注线的 EDS 元素线扫描, 发现暗纹处的 Mg 元素含量明显增加, 结合 XRD 图谱和文献, 判定树枝晶相为 α -Mg 相, 白色点状物为 Mg₅₁Zn₂₀ 相。

图 6 为 S1 样品非晶复合涂层横截面的 SEM 组织。可以发现, 上述暗纹区实际上存在于 2 条熔道的搭接区域, 这是因为前次激光加工过程中形成的非晶相受到后

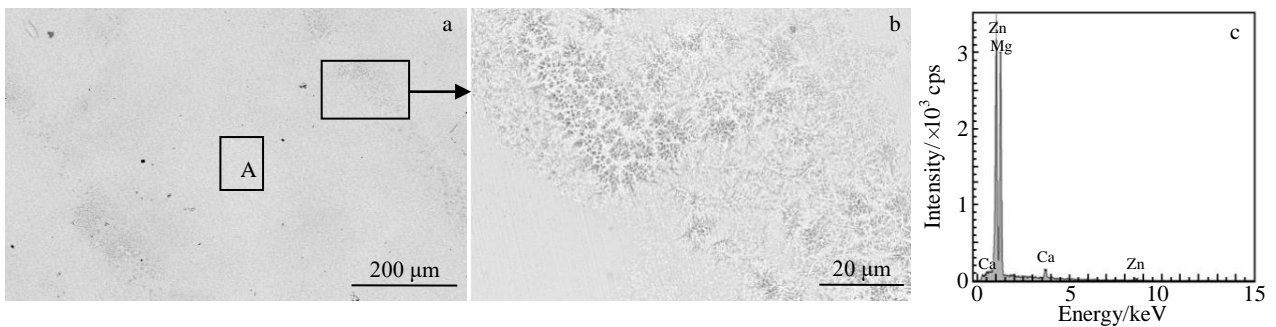


图 4 S1 样品表面非晶复合涂层的 SEM 组织和 EDS 能谱

Fig.4 Surface SEM microstructures of amorphous layer of sample S1(a, b); EDS spectrum of area A in Fig.4a (c)

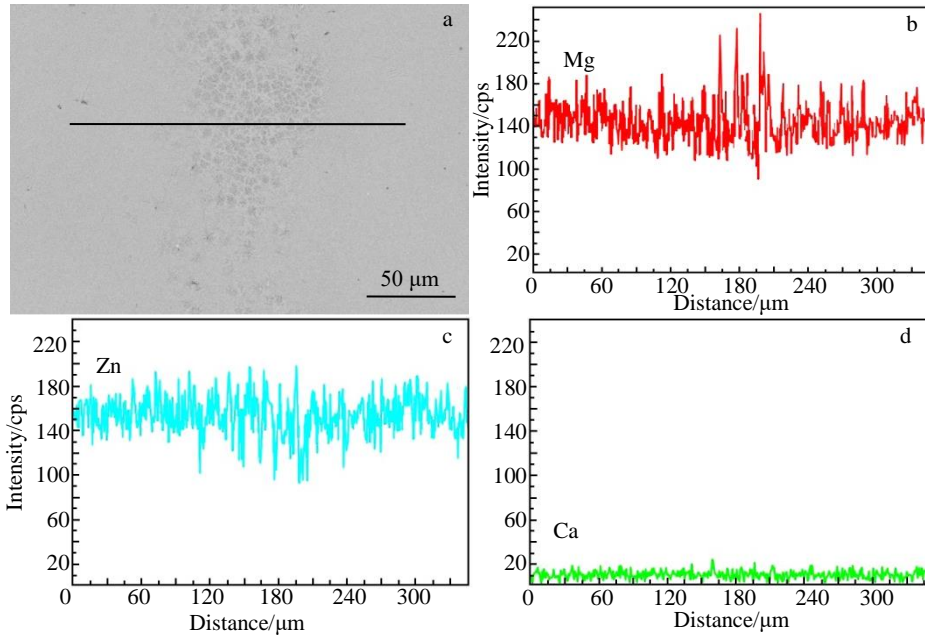


图 5 图 4a 暗纹区域放大组织和 EDS 元素线扫描

Fig.5 Magnified SEM microstructure of the dark fringe in Fig.4a (a) and EDS element line scanings of Mg (b), Zn (c) and Ca (d) along marked line

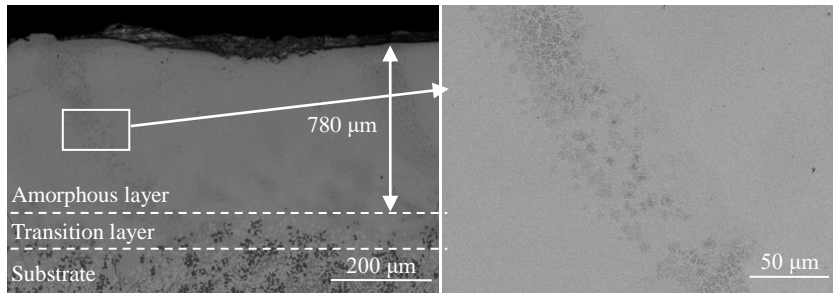


图 6 S1 样品非晶复合涂层的横截面 SEM 组织

Fig.6 Cross-sectional SEM microstructures of amorphous layer of sample S1

续激光加工的热影响，即部分非晶相在热激活作用下重新形成了晶相组织。

图 7 为不同激光扫描速度下得到的 S1 和 S2 样品表面非晶复合涂层的 SEM 组织。随着激光扫描速度的增加，样品表面的非晶相增多，即 S2 样品表层中的非晶

含量相对 S1 样品更多。因为较快的激光扫描速度下，作用在样品表面的热影响区也在减小，在一定程度上避免了非晶组织的热激活。其次，非晶组织的热激活程度取决于 2 个热活化过程，即形核和长大。作用时间短，晶核的长大也受到了抑制。

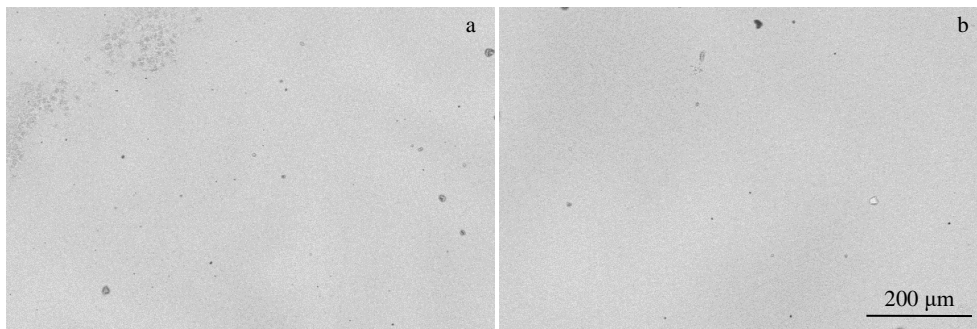


图 7 2 种不同激光扫描速度下得到的非晶复合涂层 SEM 组织

Fig.7 SEM microstructures of the amorphous layers of sample S1 (a) and S2 (b)

图 8 为搭接区晶相形成示意图。当激光束作用在样品表面时, 样品表面温度迅速升高, 当温度超过熔点 (T_m) 时发生区域熔化并形成熔池; 随着激光束的离开, 熔池又以极快的冷却速率 (远大于非晶形成的临界冷却速率) 凝固并形成了非晶层。在随后的激光加工过程中, 由于相邻熔道处存在重叠区, 重叠部分原来的非晶层熔化后在冷却过程中又形成非晶 (A 区), 而 B 区由于受到激光加工热影响的作用, 由原来的非晶转变为晶态。

2.2 激光非晶化对 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金生物耐腐蚀性能的影响

2.2.1 浸泡实验结果

图 9 为铸态 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 和 2 种表面激光非晶化后的样品在 SBF 溶液浸泡后的质量损失与时间的关系曲线。从图中可以看出, 相同时间内经激光表面非晶化处理的样品质量损失明显比铸态样品小。S1 和 S2 样品浸泡 72 h 后, 样品几乎没有质量损失。当浸泡 168 h 后, S1 样品的非晶复合涂层的质量损失率仅为 0.192%, 约为铸态镁合金的 1/6。而 S2 样品非晶复合涂层的损失率为 0.125%, 仅占铸态镁合金的 1/9。分析认为, 激光非晶化后的镁合金表面形成了大量的非晶相, 这些非晶相具有单一的、均匀的结构, 有效地减少了原电池效应, 显著提高了 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金的耐腐蚀性能。S1 样品非晶复合涂层中有少量的晶相组织存在 (α -Mg 和 Mg₅₁Zn₂₀),

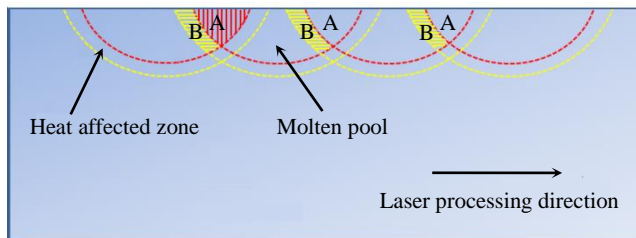


图 8 激光非晶化过程中晶相形成过程示意图

Fig.8 Schematic diagram of crystal phase formation during laser amorphization

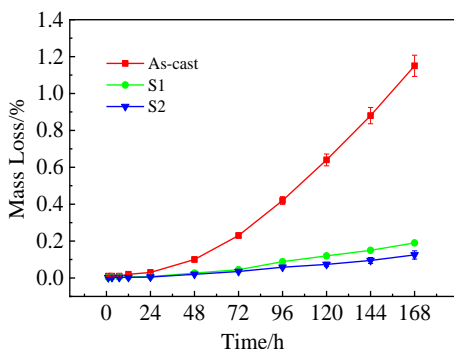


图 9 3 种样品在 SBF 溶液中的质量损失-时间曲线

Fig.9 Mass loss curves of casted Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ alloy and two surface amorphized samples as function of immersion time in SBF solution

不同相间的电位差构成了微区原电池, 从而加剧了腐蚀。考虑到 S2 样品非晶复合涂层中的晶相含量更少, 所以耐腐蚀性能优于 S1 样品。

图 10 为 3 种样品在 SBF 溶液浸泡后测得的溶液 pH 值随时间变化曲线。从图中可以看出, 随着浸泡时间的延长, 3 种样品浸泡液的 pH 值均增加, 这是因为形成了碱性的腐蚀产物 Mg(OH)₂。S1 样品和 S2 样品浸泡液的 pH 值增大程度远比铸态镁合金缓慢, 浸泡 168 h 后, S1 样品和 S2 样品的浸泡液 pH 值分别为 7.69 和 7.52, 均低于铸态镁合金浸泡液 pH 值 (9.45)。这说明经激光非晶化后镁合金样品的腐蚀程度得到有效减缓。该结果与图 9 中的质量损失曲线结论是相符的。

图 11 为 3 种样品在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的超景深显微镜下表面形貌。从图中可知, 铸态镁合金样品在浸泡 1 h 后, 表面即发生了明显的腐蚀; 浸泡 6 h 后, 合金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, 合金表面已经严重腐蚀, 肉眼可观察到明显的表面破损。而经激光表面非晶化处理后的 S1 样品和 S2 样品在浸泡 1~6 h 期间, 样品表面无明显变化。浸泡 12 h 之后, 出现了 2 道平行的腐蚀带, 仅发生轻微的均匀腐蚀; 在 12~72 h 之间, 腐蚀也没有明显的加重。图 11b 和 11c 中的裂纹是由于激光加工过程中热应力所导致的。与铸态合金相比, S1 样品和 S2 的耐腐蚀性均有了大幅度的提升。

图 12 是 S1 样品在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的金相照片。可以明显看出, 非晶复合涂层的腐蚀首先从晶化区域开始。这是因为晶化区域的相 (α -Mg 和 Mg₅₁Zn₂₀) 具有更高的电化学活性。不同相之间因电势差会形成微电池, 从而发生电偶腐蚀。

2.2.2 电化学测试结果

图 13 为铸态 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 不同激光扫描速度下表面非晶

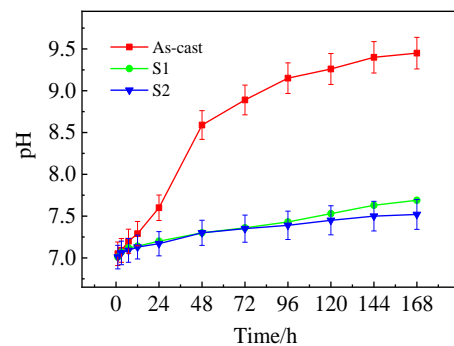


图 10 3 种样品在 SBF 溶液中浸泡后溶液 pH 值随浸泡时间的变化曲线

Fig.10 pH value variation curves with time for casted Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ and two surface amorphized samples immersed in SBF solution

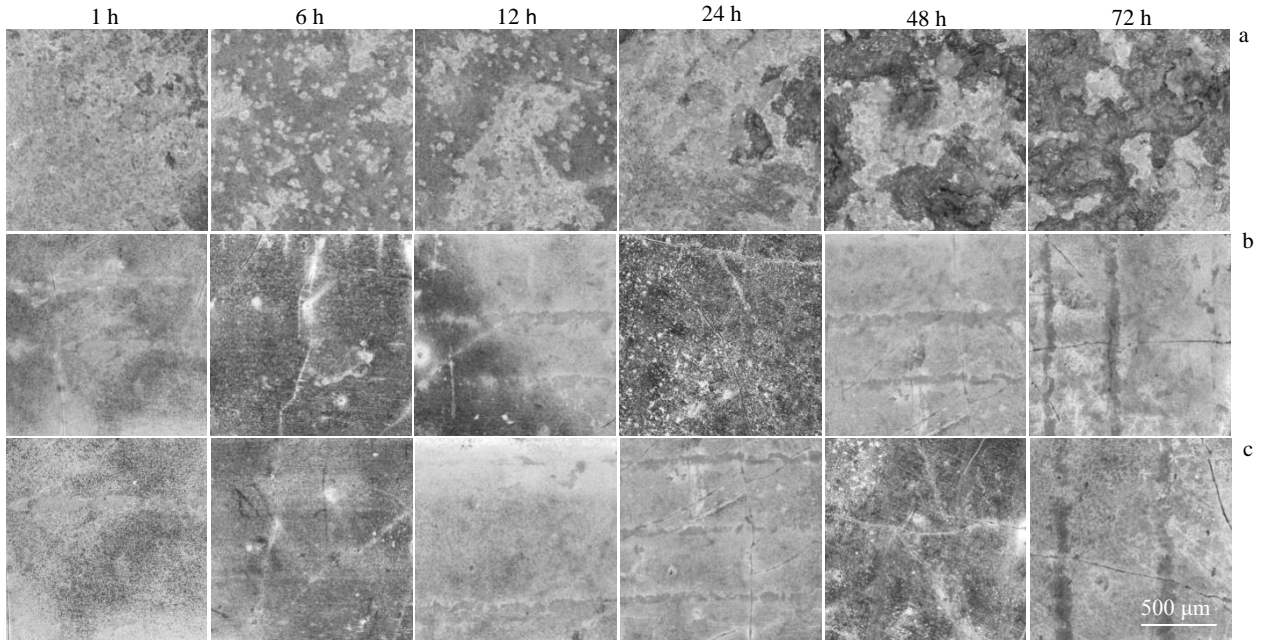


图 11 3 种样品在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的腐蚀形貌

Fig.11 Surface corrosion morphologies of casted $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ (a) and laser amorphized sample S1 (b) and S2 (c) after immersion in SBF solution for different time

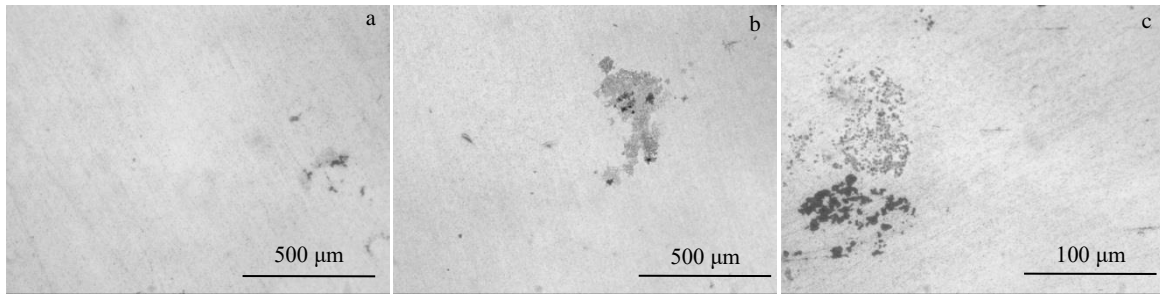


图 12 S1 样品在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的局部腐蚀形貌

Fig.12 Surface morphologies of sample S1 after immersion in SBF solution for different time: (a) 1 h, (b) 6 h, and (c) 12 h

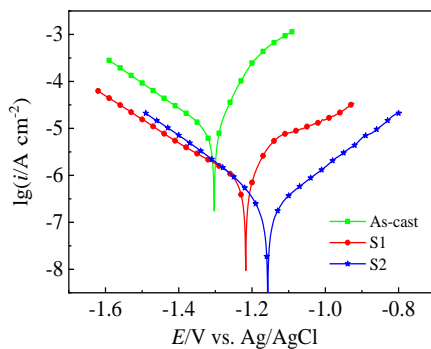


图 13 3 种样品在 SBF 溶液中的动电位极化曲线

Fig.13 Potentiodynamic polarization curves of casted $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ and two surface amorphized samples in SBF solution

相比, 分别正移了 0.07 和 0.16 V。由表 2 可见, S1 和 S2 样品的自腐蚀电流密度为 1.91×10^{-6} 和 9.20×10^{-7} A/cm^2 , 是铸态合金自腐蚀电流密度的 15.9% 和 7.6%。由此可见, 非晶相的形成可以明显改善 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ 合金的耐腐蚀性能。与 S1 样品相比, S2 样品的平均腐蚀电位发生正移, 这可以归因于 S2 样品非晶复合涂层中的晶相 (α -Mg 和 $Mg_{51}Zn_{20}$) 更少。

表 2 3 种样品在 SBF 溶液中的极化曲线拟合参数

Table 2 Polarization curves parameters of casted $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ and two samples after laser amorphization in SBF solution

Sample	E_{corr}/V vs. Ag/AgCl	$I_{corr}/A\ cm^{-2}$	Corrosion rate/ $mm\ a^{-1}$
As-cast	-1.31	1.20×10^{-5}	0.2618
S1	-1.22	1.91×10^{-6}	0.0416
S2	-1.15	9.20×10^{-7}	0.0210

化后的极化曲线。从图中可以发现, S2 样品在 SBF 溶液中的平均腐蚀电位为 -1.15 V, 与 S1 样品和铸态镁合金

图 14 为 3 种样品在 SBF 溶液中的电化学阻抗谱 (Nyquist 图), 由图可知, Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金在经过激光非晶化后, 电化学阻抗谱发生了明显的变化。S2 样品的阻抗谱半径最大, 即耐腐蚀性能最好。电化学阻抗谱的测试结果与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 15 为对 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金非晶复合涂层在 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_i 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 3 为铸态 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金和激光表面非晶化处理后的阻抗谱拟合参数。由表可知, S1 样品的电荷转移电阻是 3218 Ω·cm², 是铸态合金 (1036 Ω·cm²) 的近 3 倍; S2 样品的电荷转移电阻是 4359 Ω·cm², 是铸态合金数值的 4 倍。这表明 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金经过激光非晶化处理后其耐腐蚀性能有了较大的提升。

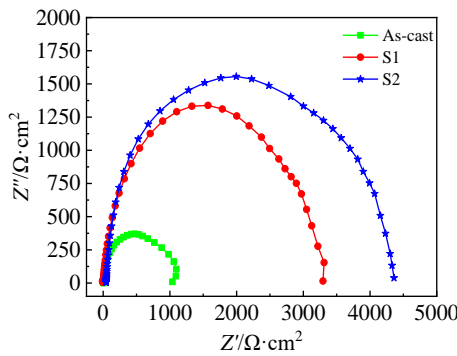


图 14 3 种样品在 SBF 溶液中的 Nyquist 图

Fig.14 Nyquist plots of casted Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ and two surface amorphized samples immersed in SBF solution

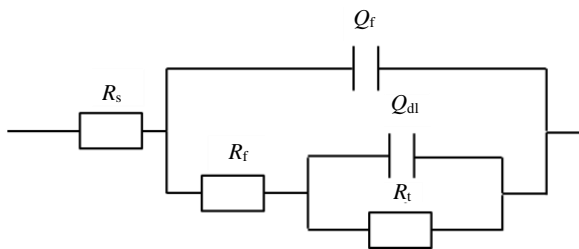


图 15 等效电路示意图

Fig.15 Schematic diagram of equivalent circuit

表 3 电化学阻抗谱拟合结果

Table 3 EIS plots fitting results

Sample	R _s /Ω·cm ²	Q _{dl} /μF cm ⁻²	R _i /Ω·cm ²	Q _f /μF cm ⁻²	R _f /Ω·cm ²
As-cast	32.31	18.44	1036	14.81	210.8
S1	34.23	10.12	3218	9.02	55.02
S2	31.69	6.37	4359	4.89	40.16

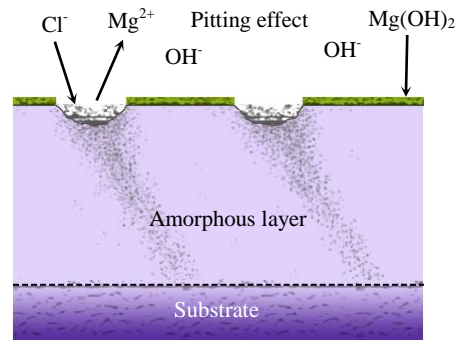


图 16 激光非晶化处理后的 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金在 SBF 溶液中腐蚀机理示意图

Fig.16 Schematic diagram of corrosion mechanism of the casted Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ alloy after laser amorphization in SBF solution

当非晶复合层浸泡到 SBF 溶液后, 由于溶液中存在 Cl⁻ 且镁的化学性质比较活泼而优先发生以下反应:



图 16 给出了激光非晶化处理后样品在 SBF 溶液中的腐蚀机理示意图。在合金的表面会富集大量的 Mg²⁺, 而后 Mg²⁺ 进一步与溶液中的 OH⁻ 反应生成 Mg(OH)₂, Mg(OH)₂ 在合金表面不断地富集以至于超出了 Mg(OH)₂ 的溶解度, 最后在镁基非晶合金的表面形成 Mg(OH)₂ 沉淀。

由于在 SBF 溶液中存在 Cl⁻, Cl⁻ 会首先在 Mg(OH)₂ 薄膜的薄弱处开始腐蚀 (点蚀), 即发生式 (4) 的化学反应。当 Mg(OH)₂ 的薄膜被腐蚀后, 腐蚀液就会与非晶复合涂层接触, 考虑到 Cl⁻ 优先在晶态组织附近产生点蚀作用, 以及各相间的电位差产生的电偶腐蚀, 腐蚀不断加剧, 此时不仅 Mg 元素会被腐蚀而且非晶复合涂层中的 Zn 元素和 Ca 元素也会被腐蚀, 从而在腐蚀处形成 Mg²⁺、Zn²⁺ 和 Ca²⁺ 离子的富集。同时在此过程中产生少量的 H₂, 腐蚀部位的 OH⁻ 大量富集, 溶液的 pH 值进一步增大。

3 结 论

1) Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ 合金经激光表面非晶化处理后, 可在表面形成非晶复合涂层, 该复合涂层主要由非晶相和少量的晶相组成, 激光扫描速度较大时, 晶相含量较少。晶相形成是因为搭接区的非晶层在后续的激光加工过程中受到了热激活而形核长大, 晶相由 α-Mg 和 Mg₅₁Zn₂₀ 相组成。激光扫描速度越快, 非晶层受到的热影响作用越小。

2) 非晶复合涂层在 SBF 溶液中浸泡 168 h 后, S1 和 S2 的质量损失率分别为 0.192% 和 0.125%, 与铸态镁合金的 1/6 和 1/9。

3) 铸态合金的自腐蚀电位为 -1.31 V , 经激光表面非晶化处理后样品 S1 和 S2 的自腐蚀电位分别正移了 0.07 和 0.16 V。铸态合金的自腐蚀电流密度为 $1.20 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$, 经激光表面非晶化处理后样品 S1 和 S2 的腐蚀电流密度分别为 1.91×10^{-6} 和 $9.20 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$, 是铸态合金的 15.9% 和 7.6%。

参考文献 References

- [1] Haghshenas M. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2017, 5(2): 189
- [2] Gao Y M, Wang L Z, Li L H *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2019, 83: 477
- [3] Dong J H, Lin T, Shao H P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 908: 164 600
- [4] Esmaily M, Svensson J E, Fajardo S *et al. Progress in Materials Science*[J], 2017, 89: 92
- [5] Hassan S F, Islam M T, Saheb N *et al. Materials*[J], 2022, 15(16): 5669
- [6] Yin Z Z, Qi W C, Zeng R C *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(1): 42
- [7] Kubasek J, Vojtěch D. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2013, 24(7): 1615
- [8] Ali M, Hussein M A, Al-Aqeeli N. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 792: 1162
- [9] Li Jiehua(李杰华), Jie Wanqi(介万奇), Yang Guangyu(杨光昱). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(9): 1587
- [10] Istrate B, Munteanu C, Bălțatu M-S *et al. Materials*[J], 2023, 16(6): 2487
- [11] Gong C W, He X Z, Yan X. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2021, 152: 109 952
- [12] Wang C X, Fang H, Qi X Y *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2019, 91: 99
- [13] Wang Y J, Zhang Y, Jiang H T *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(8): 2777
- [14] Yu H J, Dong Q, Dou J H *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 388: 114
- [15] Dorozhkin S V. *Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10(7): 2919
- [16] Gao F, Xu C Y, Hu H T *et al. Materials Letters*[J], 2015, 138: 25
- [17] Zhou M, Yan L C, Ling H *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 404: 246
- [18] Ding Hao(丁浩), Wang Guoqing(王国庆), Qiu An(仇安) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2486
- [19] Li Y L, Feng H K, Cao F R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 487(1-2): 301
- [20] Zhang D, Feng W, Wang X Y *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2018, 500: 205
- [21] Yang Y Q, Song Y L, Wu W T *et al. Thin Solid Films*[J], 1998, 323(1-2): 199

Investigation on the Laser Amorphization of $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ Alloy and Its Bio-corrosion Resistance

Song Jie¹, Ding Hao¹, Ding Hongyan^{1,2}, Zhou Guanghong¹

(1. Faculty of Mechanical & Material Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)

(2. School of Mechano-Electronic Engineering, Suqian University, Suqian 223800, China)

Abstract: Mg-Zn-Ca alloys are expected to be widely used in human bone tissue implant materials due to their excellent mechanical properties, good biocompatibility and excellent degradability. However, the poor bio-corrosion resistance of magnesium alloys limits their further clinical application. The surface of $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ alloy with eutectic composition was modified by laser amorphization. The effect of laser scanning speed on the microstructure and phase composition of $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ alloys amorphous coating were studied. The bio-corrosion behavior of the alloy surface before and after laser amorphization in artificial body fluid (SBF) was tested. The results show that a large amount of amorphous materials and a small amount of crystal materials were formed on the surface of the specimens after laser amorphization. With the increase in laser scanning speed, more amorphous phase were formed on the alloy surface. The formation of crystal phases was mainly caused by thermal activation due to the thermal influence of subsequent laser processing, and some crystal phase nucleated and grew up. Compared with the as-cast magnesium alloy, the corrosion potential of the amorphous layer prepared under the higher laser scanning speed in SBF solution was positively shifted by 0.16 V, and the corrosion current density is 7.6% of the value of as-cast samples. The existence of a small amount of crystal phase on the alloy surface became an active channel to form surface corrosion, which had a slightly negative impact on the corrosion performance of the alloy surface. The biological corrosion resistance of $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ alloy can be effectively improved by laser amorphization treatment, which shows a good application prospect in biomedical implants.

Key words: $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$; laser amorphization; surface treatment; bio-corrosion