DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3276

超声时间对生物医用可降解 Zn–0.5Sr 合金微观组织和性能影响

张　蛟,乔红凯,赵志鑫,朱培艺,李庆林
(兰州理工大学 材料科学与工程学院,甘肃 兰州 730000)

摘　要:为了提高生物医用可降解锌合金的力学性能,同时符合植入人体后的腐蚀速率需求,本文研究了在超声功率为 600 W 时,不同超声处理时间(0、2、5、8 min)对 Zn-0.5Sr 合金微观组织及性能的影响。研究结果表明,当超声时间为 5 min 时,初生 α-Zn 和 $SrZn_{13}$ 第二相尺寸减小到 87.24 和 35.01 μm,合金的抗拉强度和延伸率提高到 118.93 MPa 和 1.32%。15 天浸泡腐蚀实验结果表明,未经超声处理的合金腐蚀速率最低,为 0.046 mm/a,当超声时间达到 5 min 时,合金的腐蚀速率提高到 (0.085±0.003 1) mm/a。电化学实验结果表明,超声时间为 5 min 的 Zn-0.5Sr 合金腐蚀速度由 (2.340±0.159) mm/a 增加到(5.207±0.354) mm/a。

关键词:Zn-0.5Sr 合金;超声处理;微观组织;降解速率
中图分类号:TG113.25; TU512.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)12-1116-08

Study of the Properties and Microstructures of Biodegradable Zn–0.5Sr Alloy for Biomedical Use by Different Ultrasonic Time Treatments

ZHANG Jiao, QIAO Hongkai, ZHAO Zhixin, ZHU Peiyi, LI Qinglin
(School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730000, China)

Abstract: To enhance the mechanical properties of biodegradable Zn alloys used in biological medical applications and simultaneously ensure that the corrosion rate meets the requirements for implantation in the human body, the impact of varying ultrasonic treatment time (0, 2, 5 and 8 min) on the microstructure and properties of Zn-0.5Sr alloys was investigated at a constant ultrasonic power of 600 W. The results reveal that reducing the ultrasonic time to 5 min results in a decrease in the size of the primary α-Zn and $SrZn_{13}$ second phase to 87.24 and 35.01 μm, respectively. Additionally, the tensile strength of the alloy increases to 118.93 MPa, and the elongation increases to 1.32%. The results of 15-day immersion corrosion experiments show that the corrosion rate of the alloy without ultrasonic treatment has the lowest value of 0.046 mm/a, and when the ultrasonic time reaches 5 min, the corrosion rate of the alloy increases to (0.085±0.003 1) mm/a. The electrochemical experimental results show that the corrosion rate of the Zn-0.5Sr alloy after an ultrasonic treatment time of 5 min increases from (2.340±0.159) mm/a to (5.207±0.354) mm/a.

Key words: Zn-0.5Sr alloy; ultrasonic treatment; microstructure; degradation rate

锌是人体中必需的微量元素之一。它不仅存在于所有器官、组织、体液和分泌物中,而且还参与并影响体内 300 多种酶的活性。锌元素不仅能加速生长发育,修复受损伤的组织,还能参与机体的免疫机制[1-2]。人体缺乏锌会导致身体生长不良,食欲下降,免疫功能下降,并阻碍体内对维生素 A 的吸收。严重的锌缺乏也会导致青少年性腺发育不良,导致不明显的次要体征,甚至影响成年期的正常生殖[3]。锌释放的阳离子及其腐蚀产物在可接受的细胞毒性范围内,因此锌元素具有良好的生物相容性。与其他可生物降解合金相比,锌基可生物降解合金的腐蚀速率介于镁基合金和铁基合金之间,这在于其标准锌电

收稿日期:2023-11-21
基金项目:甘肃省自然科学基金重点项目(23JRRA752);甘肃省研究生“创新之星”项目(2023CXZX-403)
作者简介:张　蛟,1998 年生,硕士生.研究方向为生物医用可降解锌合金.Email: 1119465912@qq.com
通讯作者:李庆林,1978 年生,博士,教授.研究方向为铝合金变质、生物医用可降解锌合金及共晶高熵合金.Email: liql301@mail.nwpu.edu.cn
引用格式:张蛟,乔红凯,赵志鑫,等.超声时间对生物医用可降解 Zn-0.5Sr 合金微观组织和性能影响[J].铸造技术,2023,44(12):1116-1123.
ZHANG J, ZHAO Z X, QIAO H K, et al. Study of the properties and microstructures of biodegradable Zn-0.5Sr alloy for biomedical Use by different ultrasonic time treatments[J]. Foundry Technology, 2023, 44(12): 1116-1123.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

极电势(-0.763 V)在镁(-2.372 V)和铁(-0.447 V)[4]之间,这对解决当前可降解合金的腐蚀速率不匹配问题带来了新的突破口。纯锌在 SBF 溶液(模拟体液溶液)中浸泡 1 个月后的实验结果表明,纯锌的腐蚀速率约为 0.02~0.07 mm/a。2017 年,Zhao 等[5]发现锌线不促进大鼠腹主动脉再狭窄反应,抑制炎症反应和平滑肌细胞活性。该合金对新一代可降解内生菌具有较大的应用潜力,为可生物降解材料提供了新的途径。纯 Zn 的密度为 7.14 g/cm^3,杨氏模量为 108 GPa。由于锌晶体结构具有密集的六角形结构(六方最密堆积),铸造纯锌的力学性能不能满足人体植入物的临床要求(屈服强度>200 MPa,极限抗拉强度>300 MPa,断裂伸长率>15%~18%)[5-6]。目前实验表明,纯铸锌在塑性变形后断裂伸长率为 60%~80%,但抗拉强度仅为 120 MPa,未达到心血管支架设计所需的 300 MPa 抗拉强度。因此,纯锌很难用于生物药物[7]的生物可降解支架制造。

近年来,研究者不断对生物可降解锌合金性能进行改进。与铸态纯锌相比,合金化提高了材料的抗拉强度,但断裂后伸长率不超过 3%,仍没有明显提高,远远不能满足人体医用可降解合金的要求。此外研究发现,通过塑性变形不仅可以提高合金的强度,还能提高其伸长率。锌基合金的塑性变形主要是基于热变形。在变形前,将合金放在再结晶温度以上进行预热,并通过动态再结晶对晶粒进行细化。变形模式为挤压变形和滚动变形。铸态合金的微观结构一般较粗糙,晶体的树枝状结构发达,组分或金属夹杂物偏析严重,较大的铸锭表面中心也有孔隙和空隙。经过热变形后,金属结构趋于均质化,晶粒被细化,从而提高了合金的性能[8]。

此外,一些研究人员发现,通过对合金熔体的超声波处理,也可以细化合金的微观结构。与采用传统冶金及化学工艺相比,超声振动可以有效细化合金组织,还能保护环境,减少材料浪费[9]。除了细化作用之外,超声处理还可以使合金成分均匀化,并具有显著的除渣除气效果。超声波细化凝固组织的机理主要是通过超声波在熔体中产生的空化效应、声流效应及热效应来影响可降解锌合金凝固过程,有效细化合金晶粒尺寸,从而提高合金的腐蚀性能[10]。研究表明,熔体超声处理能够有效细化合金的微观组织,提高合金的力学性能。东北大学李英龙等[11]的研究结果表明,超声场能够细化初生 Si 和共晶 Si,使 Si 破碎成颗粒状,显著提高合金的力学性能。魏敏[12]研究发现随着超声功率的增加,初生 α-Zn 由树枝晶转变为蔷薇状;Mg_2Zn_{11} 相由粗大层片状向细小的棒状转变;$CaZn_{13}$ 相平均尺寸从 34 μm 减小到 5 μm。

基于课题组之前研究,为了提高和改善 Zn-0.5Sr 合金的综合性能,本文以 Zn-0.5Sr 合金为研究对象,当超声功率为 600 W 时,对其进行不同超声时间(0、2、5 和 8 min)的超声处理,进一步分析同一功率不同超声时间对 Zn-0.5Sr 合金组织和性能的影响,探索最佳工艺参数,这对促进可降解锌合金在医学领域中的应用具有重要的意义。

1　实验材料与方法

1.1　合金制备

熔炼 Zn-0.5Sr 合金的原料为纯 Zn(>99.99%,质量分数,下同)、纯 Sr(>99.99%),制备铸态 Zn-0.5Sr 合金,用电子秤按比例称取适量的 Zn 块、Sr 块。熔炼前,将硅碳棒加热炉的温度设定为 650 ℃,待锌块在石墨坩埚中完全熔化后,加入用锌箔纸包裹的锶块。待完全熔化且加热至 580 ℃时,保温 30 min 使合金完全均匀,随后使用 C_2Cl_6 精炼 10 min。当合金的熔炼温度降至预设温度 450 ℃时,将超声波探头预热至 200 ℃,插入熔体液面下 1.5 cm 左右,在 600 W 的功率下对熔体进行 0、2、5 和 8 min 的超声处理;随后将金属液浇到永久性钢模中。待合金凝固冷却后,将其取出后进行显微组织和腐蚀性能分析。表 1 为通过 ICP 分析获得的 Zn-0.5Sr 合金的化学成分。

表1 Zn–0.5Sr合金化学成分

Tab.1 Nominal chemical composition of the Zn–0.5Sr alloy (mass fraction/%)

合金	Sr	Zn
Zn-0.5Sr	0.47	Bal.

1.2　微观组织表征

试样分别用 800#、1200#、1500#、2000#、3000#砂纸打磨后,再使用抛光机抛光,并用浓度为 5%的硝酸酒精溶液腐蚀试样 4~7 s。采用光学显微镜(Axio Scope A1)和扫描电子显微镜(FEG-450)观察金相试样和腐蚀产物的微观形貌;使用 X 射线衍射仪(D/max-2400, XRD)对经过不同超声功率处理的合金试样进行物相分析。

1.3　腐蚀性能测试

浸泡腐蚀在 Hank's 溶液中进行,该溶液的成分如表 2 所示。将样品打磨抛光后放入装有 Hank's 溶液(pH 为 7.4)的试管并置于 37 ℃恒温箱中浸泡 15 天,并每 48 h 更换一次溶液。样品表面积与溶液体积之比为 1 cm^2:25 mL。浸泡完成,取出样品清洗吹干,用扫描电镜和 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行分

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 Hank′s 溶液成分表
Tab.2 Composition of Hank′s solution

Components	Weight/g
NaCL	8.00
KCL	0.40
$CaCL_2$	0.14
$MgSO_4·7H_2O$	0.20
Na_2HPO_4	0.06
KH_2PO_4	0.06
$NaHCO_3$	0.35
$C_6H_{12}O_6$	1.00
$C_{19}H_{14}O_5S$	0.02

析。然后使用 200 g/L 的 CrO_3 和 10 g/L 的 $AgNO_3$ 组成的溶液对试样超声清洗 5 min 后烘干。称量腐蚀前后质量,并根据 ASTM-G31-72 标准计算合金的腐蚀速率(corrosion rate, CR):

$$CR=(K\times W)/(A\times T\times D) \quad (1)$$

式中，常数 K=8.76×10^3 mm/a,W 为质量损失,g;A 为暴露于 Hank's 溶液的样品面积,cm^2;T 为浸泡时间,h;D 为测试材料的标准密度,g/cm^3。最后用扫描电镜观察腐蚀后的微观形貌。

测试试样为 10 mm×10 mm 的正方形，采用焊锡将试样和铜丝焊接在一起,再用牙托粉和牙托水密封样品,然后使用 800#、1200#、1500#、2000#、3000# 砂纸对试样进行磨制并抛光。使用 Parstat2273 电化学工作站对合金进行电化学实验,极化曲线使用标准三电极系统测量,工作电极为锌合金,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。极化曲线测量在 37 ℃下的 Hank′s 溶液中进行，实验前先进行 10 min 的开路电位测试，开路电位稳定后进行阻抗谱测试,测量范围为 100 kHz 至 10 mHz,扰动振幅为 5 mV,静置时间为 5 s。最后以 -2~0 V 为极化曲线的扫描范围，扫描速度为 1 mV/s 进行极化曲线测试。合金的电化学腐蚀速率根据 Tafel 外推法和标准 ASTMG102-89 计算。每组准备 3 个平行样,测试结果取平均值。

2 实验结果及讨论

2.1 不同超声时间对 Zn–0.5Sr 合金微观组织的影响

图 1 和图 2a 分别为在 600 W 功率下，经过不同时间超声处理的 Zn-0.5Sr 合金微观组织及平均晶粒尺寸。结合图 1~2 可以发现，随着超声时间的增加,Zn-0.5Sr 合金中初生 α-Zn 的晶粒尺寸发生明显改变。由图 1a 可见,无超声处理的合金存在着一些尺寸较大且不均匀的等轴晶组织,初生α-Zn 和二次相$SrZn_{13}$ 的晶粒尺寸为 127.33 和 80.37 μm。经过 2 min 超声处理后，其平均晶粒尺寸减小到 107.23 和 52.07 μm,如图 1b 所示。随着超声时间继续增加到 5 min,Zn-0.5Sr 合金的平均晶粒尺寸进一步细化,初生 α-Zn 和二次相 $SrZn_{13}$ 分别减小到 87.24 和 35.01 μm，在图 1c 中可以明显看到 α-Zn 从较大尺寸的等轴晶变为更加细小的枝晶组织。然而当超声时间达到 8 min 时,与图 1c 相比,初生 α-Zn 和二次相 $SrZn_{13}$ 的晶粒尺寸开始增加，达到了 98.01 和 51.22 μm,如图 1d 所示。由此可以看出,超声时间为 5 min 的 Zn-0.5Sr 中的初生 α-Zn 和二次相 $SrZn_{13}$ 有更好的细化效果。

图 2b 为不同超声时间 Zn-0.5Sr 的 XRD 图谱。为了探究经过不同超声时间的 Zn-0.5Sr 合金中金属

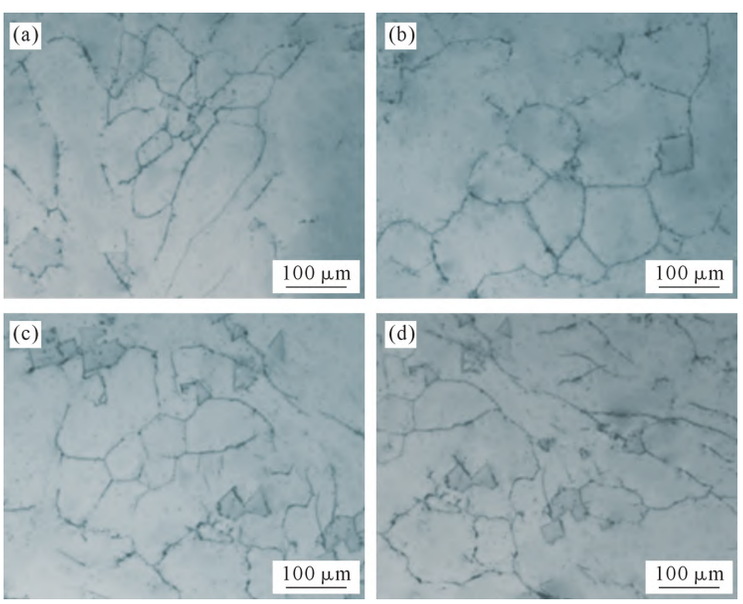


图 1 不同超声时间的 Zn-0.5Sr 合金 OM 图像:(a) 0 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 8min
Fig.1 OM images of Zn-0.5Sr alloy treated with different ultrasonic time: (a) 0 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 8min

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

间化合物的存在形式和分布状态，采用 EDS 能谱对合金中元素进行了面分析和点分析，如图 3 所示。通过观察元素的分布状态可知，粗块状相由 Zn 和 Sr 元素组成。因此，通过元素的 EDS 和 XRD 图谱分析可知，这种相应为 $SrZn_{13}$ 化合物。

初生 α-Zn 和 $SrZn_{13}$ 相的细化是由于超声处理带来的空化和声流效应共同作用的结果[13]。这是由于超声波在合金熔体中产生的交变声压作用，破坏了液态分子，产生空化气泡。空化气泡在形成和膨胀过程中，带走周围熔体中的热量，造成局部过冷，提高了形核率。在空气泡湮灭时，其附近区域会产生瞬时高温、高压作用，即空化效应，形成的冲击波将已经形成的晶核破碎，并形成新的异质形核核心，有利于微观组织的细化[14]。同时，声流效应增加了熔体的对流，促进了熔体的均匀分布，增加了熔体中有效形核点的数量，有利于微观组织细化[15]。

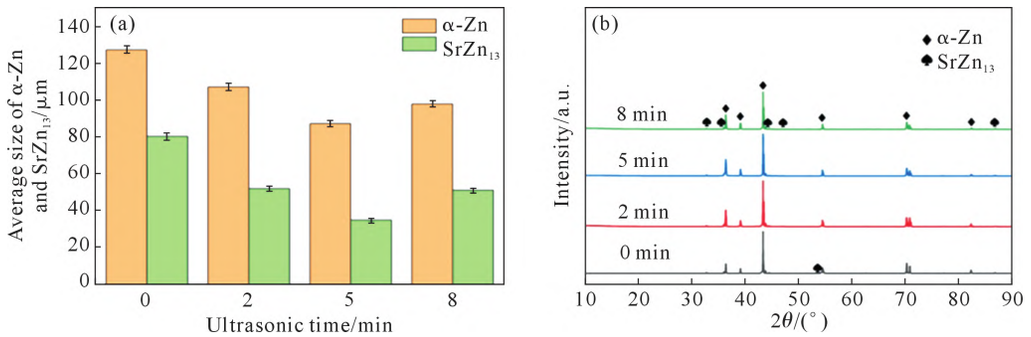
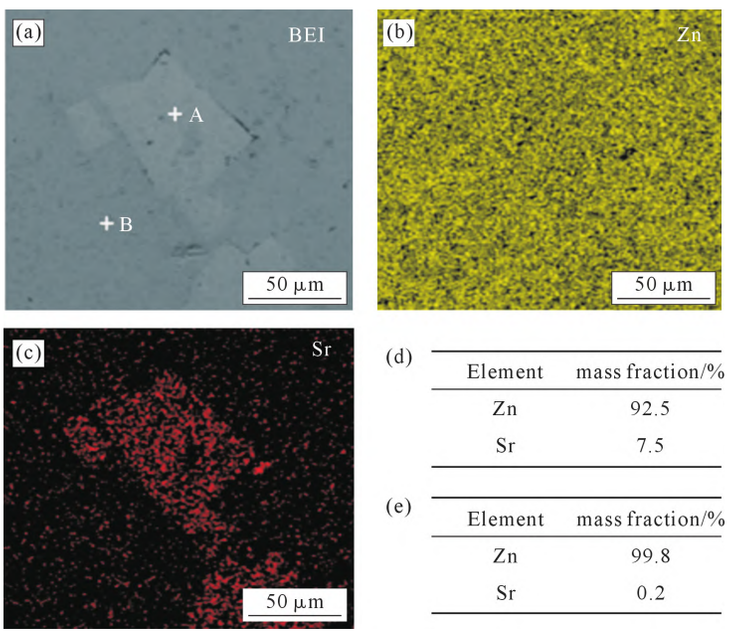


图 2　不同超声时间的 Zn-0.5Sr 合金中初生 α-Zn 和二次相 $SrZn_{13}$ 的平均尺寸及 XRD 图谱：(a) 平均晶粒尺寸，(b) XRD 图谱

Fig.2　The average sizes of primary α-Zn and $SrZn_{13}$ and XRD patterns of Zn-0.5Sr alloys treated with different ultrasonication durations: (a) average grain size, (b) XRD patterns



(d)

Element	mass fraction/%
Zn	92.5
Sr	7.5

(e)

Element	mass fraction/%
Zn	99.8
Sr	0.2

图 3　超声时间为 5 min 的 Zn-0.5Sr 合金的 EDS 分析：(a) 二次电子图像，(b) Zn 元素，(c) Sr 元素，(d) A 的点分析，(e) B 的点分析

Fig.3　EDS analysis of the Zn-0.5Sr alloy sample after ultrasonication for 5 min: (a) SEM image, (b) Zn, (c) Sr, (d) point analysis of A, (e) point analysis of B

图 4 是进行了不同时间超声处理的 Zn-0.5Sr 合金的抗拉强度和伸长率。由图可知，未经超声处理的 Zn-0.5Sr 合金的抗拉强度和伸长率分别为 77.83 MPa 和 0.26%，这是由于 $SrZn_{13}$ 相的边缘非常尖锐，在合金被拉伸过程中，边缘尖锐的 $SrZn_{13}$ 相会引起应力集中，降低 Zn-0.5Sr 合金的力学性能。当超声时间为 2 min 时，Zn-0.5Sr 合金的抗拉强度和伸长率分别为 92.57 MPa 和 0.85%，与未超声处理的

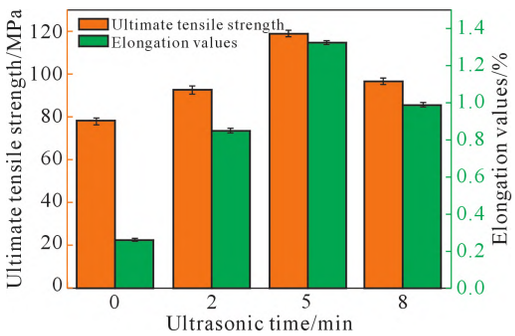


图 4　不同超声时间 Zn-0.5Sr 合金的抗拉强度和伸长率

Fig.4　Ultimate tensile strength and elongation of Zn-0.5Sr alloy treated for different ultrasonication durations

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

合金相比抗拉强度和伸长率分别提高了 18.93%和226.92%。经过 5 min 超声处理后合金抗拉强度和伸长率显著提高，分别为 118.93 MPa 和 1.32%，与未超声处理的合金相比抗拉强度和伸长率分别提高了52.8%和 407.69%。当超声时间增加到 8 min时，抗拉强度和伸长率分别为 96.63 MPa 和 0.99%，与未超声的合金相比抗拉强度和伸长率分别提高了24.16%和 280.77%。综上所述，当超声时间为 5 min时，Zn-0.5Sr 合金的抗拉强度和伸长率提升效果最好。力学性能的结果说明，随着初生 α-Zn 和二次相 $SrZn_{13}$ 尺寸的减小和分布的均匀化，合金在拉伸过程中的变形被分散在更多的晶粒内进行，减小了内应力，从而提升了 Zn-0.5Sr 合金的力学性能。

2.2 不同超声时间对 Zn–0.5Sr 合金腐蚀性能的影响

2.2.1 电化学腐蚀

图 5 为经过不同超声时间处理的 Zn-0.5Sr 合金的动电位极化曲线。图 5a 为经过不同超声时间(0、2、5、8 min) 的 Zn-0.5Sr 合金的 Tafel 极化曲线。表 3 为合金的腐蚀电位、腐蚀电流密度和电化学腐蚀速率。结合图 5 和表 3 可知，Zn-0.5Sr 合金的腐蚀电位随着超声功率的增加先减小后增加。未进行超声处理时，Zn-0.5Sr 合金的 E_{corr} 为 -1.017 83 V；当超声时间增加到 2、5 和 8 min 时，合金的腐蚀电位值分别达到 -1.026 97、-1.475 90、-1.026 38 V。由表 3 可知，合金的腐蚀电流密度由高到低依次为：5 min (3.075×10^{-4} A/cm²)>2 min (2.714×10^{-4} A/cm²)>8 min (1.785×10^{-4} A/cm²)>0 min(1.382×10^{-4} A/cm²)。可见，经过 5 min 超声处理的 Zn-0.5Sr 合金的腐蚀电流密度最大。其中，经过 5 min 超声处理的 Zn-0.5Sr 合金的腐蚀速率(5.207±0.354) mm/a 约为未经过超声处理的 Zn-0.5Sr 合金(2.340±0.159) mm/a 的 2.2 倍，这表明超声处理能够提高可降解 Zn-0.5Sr 合金的腐蚀速率，更好地满足医用可降解合金的腐蚀速率要求。

表3 Zn–0.5Sr合金电化学极化参数
Tab.3 Electrochemical polarization parameters of the Zn–0.5Sr alloy

Ultrasonic time /min	E_{corr}(V vs. SCE)	I_{corr}/(A·cm^{-2})	Degradation rate /(mm·a^{-1})
0	-1.017 83	1.382×10^{-4}	2.340
2	-1.026 97	2.714×10^{-4}	4.596
5	-1.047 59	3.075×10^{-4}	5.207
8	-1.026 38	1.785×10^{-4}	3.023

Zn-0.5Sr 合金的腐蚀速率变化主要是由于以下两方面：一方面，随着超声时间的增加，Zn-0.5Sr 合金的初生 α-Zn 显著细化，合金中晶界的数量增加，锌合金的表面活性提高，从而使合金的腐蚀速度增加。另一方面，随着超声时间的增加，合金中的 $SrZn_{13}$ 相显著细化，$SrZn_{13}$ 相作为阴极与 α-Zn 一起形成电偶腐蚀，导致合金的腐蚀速率增加[16]。

合金的电化学阻抗谱图如图 5b 所示。从图中可以看出合金的 Nyquist 图显示了高低频下的容抗弧，随着超声时间的增加，Zn-0.5Sr 合金所在曲线容抗弧的半径先减小后增加，说明超声处理使合金在 Hank's 溶液中的电荷转移电阻减小，腐蚀速率增加。且当超声时间为 5 min 时，合金的腐蚀速度最快。从 Bode 阻抗图可以看出，超声时间为 5 min 时，合金

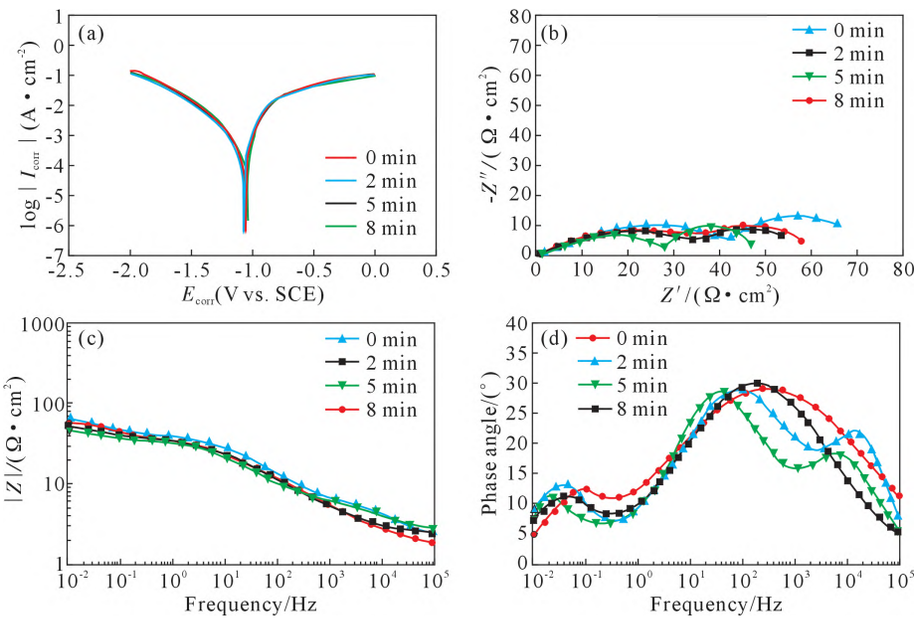


图 5 不同超声时间 Zn-0.5Sr 合金的电化学曲线：(a) 动电位极化曲线，(b) Nyquist 图，(c) 波特阻抗图，(d) 波特相角图

Fig.5 Electrochemical curves of the Zn-0.5Sr alloy under different ultrasonication durations: (a) potentiodynamic polarization curves, (b) Nyquist plot, (c) Bode impedance plot, (d) Bode phase plot

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的阻抗明显降低，如图 5c 所示。图 5d 为合金的 Bode 相角图,从图中可以发现,相比于其他合金,在中低频时经过 5 min 超声处理的 Zn-0.5Sr 合金相角最低,说明合金的腐蚀速率较高。

图 6 是不同超声时间的 Zn-0.5Sr 合金电化学实验后的表面形貌。图 6a 为未超声处理的 Zn-0.5Sr 合金的腐蚀形貌,合金表面腐蚀面积小,合金腐蚀程度较低。而从图 6b~d 中可看出随着超声时间的增加,Zn-0.5Sr 合金表面被破坏严重,出现了大的腐蚀坑,且腐蚀区域变得比较均匀。这是由于随着超声时间的增加 $SrZn_{13}$ 相的数量增多,$SrZn_{13}$ 相与 α-Zn 发生电偶腐蚀的几率增加,从而增加了合金的腐蚀速率。

2.2.2　浸泡腐蚀

图 7 为经过不同超声时间的 Zn-0.5Sr 合金在 Hank's 溶液中浸泡 15 天后的腐蚀速率,超声时间为 0、2、5、8 min 的 Zn-0.5Sr 合金的腐蚀速率分别为 (0.046±0.001 7)、(0.067±0.002 5)、(0.085±0.003 1)和 (0.053±0.001 9) mm/a。从图中可以看出,当超声时间增加到 5 min 时,Zn-0.5Sr 合金的腐蚀速率最大。这是由于在腐蚀过程中,随着超声时间的增加,Zn- 0.5Sr 合金中析出的 $SrZn_{13}$ 相被细化,其数量也随之增加,从而使合金引发电偶腐蚀的几率增加，最终导致合金的腐蚀速率增加。

图 8a~d 依次为未超声处理和经过 2、5、8 min 超声处理的 Zn-0.5Sr 合金在恒温为 37 ℃的 Hank's 溶液中浸泡 30 天后的合金表面腐蚀形貌。从图 8 中可以看出，合金的腐蚀程度随着超声功率的增加而逐渐增加。未超声处理的 Zn-0.5Sr 合金表面的腐蚀产物为白色圆形颗粒,且腐蚀不均匀,如图 8a 所示。经过 2 min 超声处理后合金表面的腐蚀产物增多,如图 8b 所示。当超声时间增加到 5 min 时,样品表面的腐蚀产物数量不断增多,腐蚀区域不断扩展,最终连成一片,腐蚀区域变得均匀,如图 8c 所示。当超声时间为 8 min 时,样品表面的腐蚀产物开始减少,腐蚀面积减小,如图 8d 所示。

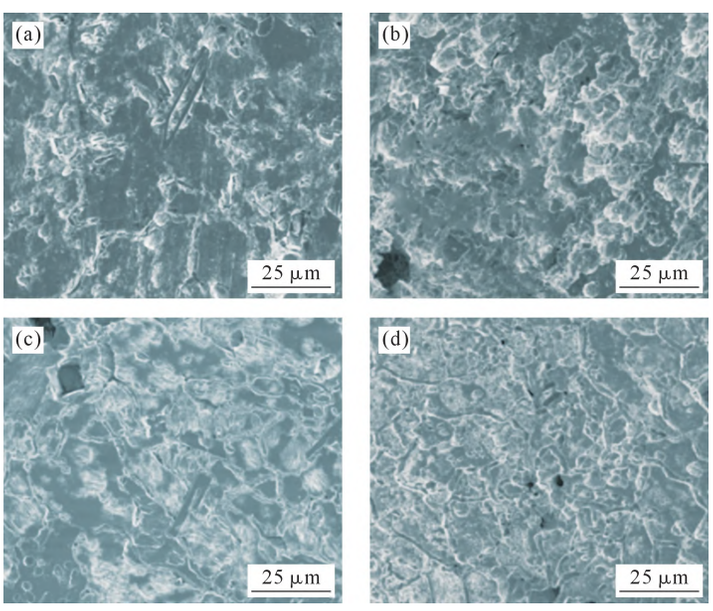


图 6 去除腐蚀产物后,不同超声时间 Zn-0.5Sr 合金的表面形貌:(a) 0 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 8 min

Fig.6 Surface morphologies of Zn-0.5Sr alloy treated for different ultrasonication durations after removing corrosion products: (a) 0 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 8 min

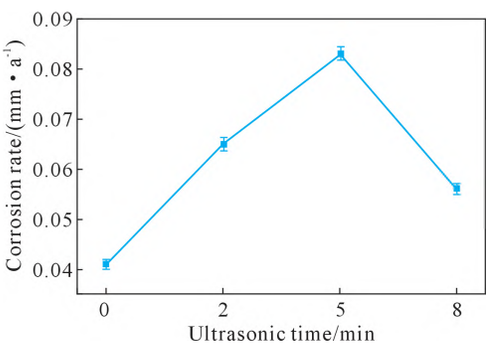


图 7 不同超声时间(0、2、5、8 min)的 Zn-0.5Sr 合金在温度为 37 ℃的 Hank's 溶液中浸泡 15 天后的腐蚀速率

Fig.7 Corrosion rates of the Zn-0.5Sr alloy after ultrasonication for different durations (0, 2, 5 and 8 min) in Hank's solution at 37 ℃ for 15 days

经过 5 min 超声处理的 Zn-0.5Sr 合金表面腐蚀产物的点分析见表 4。可以看出，样品表面主要由Zn 元素、Mg 元素、Ca 元素、O 元素、S 元素、P 元素和 C 元素等组成。为了确定 Zn-0.5Sr 合金经过 15 天浸泡实验后腐蚀产物的成分,对腐蚀产物进行了 XRD 分析,如图 9 所示。结合元素分析结果可知,Zn-0.5Sr 合金表面的腐蚀产物为氧化锌、氢氧化锌、磷酸锌、磷酸钙、碳酸钙、硫酸锌和硫酸钙。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

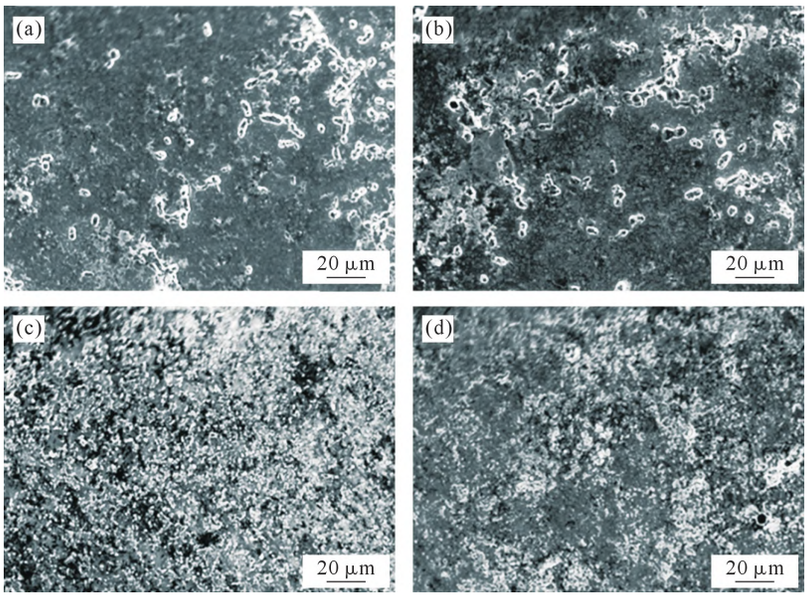


图 8 不同超声时间下的 Zn-0.5Sr 合金在 Hank's 溶液浸泡 15 天的表面形貌：(a) 0 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 8 min

Fig.8 Surface morphology of Zn-0.5Sr alloy immersed in Hank's solution for 15 days under different ultrasonic powers: (a) 0 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 8 min

表4 经过超声时间为5 min的Zn–0.5Sr合金在Hank′s溶液中浸泡15天后表面腐蚀产物的元素分析

Tab.4 Elemental analysis of the surface corrosion products of the Zn–0.5Sr alloy after immersion in Hank′s solution for 15 days with an ultrasonication time of 5 min

(mass fraction/%)

元素	C	N	O	Zn	Ca	Na	P	Cl	K	Mg	S
含量	61.7	16.5	11.9	7.8	0.7	0.4	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1

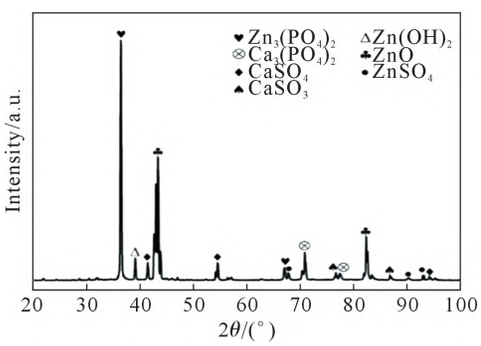


图 9 不同超声时间(0、2、5、8 min)的 Zn-0.5Sr 合金在 Hank's 溶液中浸泡 15 天后表面腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of the surface corrosion products of Zn-0.5Sr alloys after ultrasonication for different durations (0, 2, 5 and 8 min) and immersion in Hank's solution for 15 days

3 结论

(1)超声处理细化了 Zn-0.5Sr 合金中初生α-Zn 和 $SrZn_{13}$ 相的晶粒尺寸。当超声时间为 5 min 时 Zn-0.5Sr 合金中初生 α-Zn 和 $SrZn_{13}$ 相的晶粒尺寸最小，达到 87.24 和 35.01 μm。

(2)超声处理提高了 Zn-0.5Sr 合金的力学性能，其中超声时间为 5 min 的 Zn-0.5Sr 合金提升效果最好，抗拉强度和伸长率分别为 118.93 MPa 和 1.32%，与未超声处理的合金相比分别提高了 52.8% 和 407.69%。

(3)电化学测试结果表明，随着超声时间的增加，Zn-0.5Sr 合金的腐蚀速度先增大后减小。在超声时间为 5 min 时，合金的腐蚀速率最大，从未进行超声处理时的(2.340±0.159) mm/a 提高到(5.207±0.354) mm/a。

(4)对不同超声时间下的 Zn-0.5Sr 合金进行 15天的浸泡腐蚀实验发现，随着超声时间的增加，合金的腐蚀速率逐渐增加。当超声时间达到 5 min 时合金的腐蚀速率为(0.085±0.003 1) mm/a，是未超声处理 Zn-0.5Sr 合金的 1.7 倍。

参考文献：

[1] 李君涛，陈周煜. 可降解生物医用材料研究现状与展望[J]. 新材料产业，2016(1): 32-35.
LI J T, CHEN Z Y. Research status and prospect of biodegradable biomedical materials[J]. Advanced Materials Industry, 2016(1): 32-35.

[2] 张永涛，刘汉源，王昌，等. 生物医用金属材料的研究应用现状及发展趋势[J]. 热加工工艺，2017, 46(4): 21-26.
ZHANG Y T, LIU H Y, WANG C, et al. Development trend and research application situation of biomedical metal materials[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(4): 21-26.

[3] 郑玉峰，李莉. 生物医用材料学[M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2005.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ZHENG Y F, LI L. Biological medical materials [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.

[4] WEISS J H, SENSI S L, KOH J Y. Zn^{2+}: A novel ionic mediator of neural injury in brain disease[J]. Trends in Pharmacological Sciences, 2000, 21(10): 395-401.

[5] ZHAO S, SEITZ J M, EIFLER R, et al. Zn-Li alloy after extrusion and drawing: Structural, mechanical characterization, and biodegradation in abdominal aorta of rat[J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 76: 301-312.

[6] BOWEN P K, SHEARIER E R, ZHAO S, et al. Biodegradable metals for cardiovascular stents: From clinical concerns to recent Zn-alloys[J]. Advanced Healthcare Materials, 2016, 5(10): 1121-1140.

[7] MOSTAED E, SIKORA-JASINSKA M, DRELICH J W, et al. Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications[J]. Acta Biomaterialia, 2018, 71: 1-23.

[8] VOJTĚCH D, KUBÁSEK J, ŠERÁK J, et al. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation[J]. Acta Biomaterialia, 2011, 7(9): 3515-3522.

[9] 张志强,乐启炽,邵志文,等. 超声处理对 Mg-Al 二元镁合金凝固组织的影响[A]. 自主创新与持续增长第十一届中国科协年会论文集(2)[C]. 重庆:中国科学技术协会,2009. 1351-1355.
ZHANG Z Q, LE Q C, SHAO Z W, et al. Effect of ultrasonic treatment on solidification structure refinement of Mg-Al binary alloy [A]. Proceedings of the 24th Annual Meeting of the China Association for Science and Technology (2)[C]. Chongqing: China Association for Science and Technology, 2009. 1351-1355.

[10] YAO L, HAO H, JI S H, et al. Effects of ultrasonic vibration on solidification structure and properties of Mg-8Li-3Al alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6): 1241-1246.

[11] 李英龙,李宝绵,刘永涛,等. 功率超声对 Al-Si 合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报,1999, 9(4): 719-722.
LI Y L, LI B M, LIU Y T, et al. Effect of high-intensity ultrasounic on structures and properties of Al-Si alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 719-722.

[12] 魏敏. Ca 和超声处理对可降解 Zn-1Mg 合金的组织及性能的影响研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2023.
WEI M. Effects of Ca and ultrasonic treatment on microstructure and properties of degradable Zn-1Mg alloy[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Technology, 2023.

[13] ESKIN G I. Ultrasonic treatment of light alloy melts[M]. London: CRC Press, 1998.

[14] KOMAROV S V, KUWABARA M, ABRAMOV O V. High power ultrasonics in pyrometallurgy: Current status and recent development[J]. ISIJ International, 2005, 45(12): 1765-1782.

[15] JIAN X, XU H, MEEK T T, et al. Effect of power ultrasound on solidification of aluminum A356 alloy[J]. Materials Letters, 2005, 59(2-3): 190-193.

[16] 罗检,张勇,钟庆东,等. 晶粒度对一些常用金属耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护,2012, 33(4): 349-352, 356.
LUO J, ZHANG Y, ZHONG Q D, et al. Influence of grain size on corrosion resistant of commonly used metals[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(4): 349-352, 356.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net