

β -磷酸钙增强锌合金激光选区 熔化成型与界面调控

张轩铭, 孙琨, 张靓, 傅玉龙, 杨龙龙, 刘骁, 张玉宝

(西安交通大学金属材料强度全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对传统金属骨植入物降解性能和成骨性能较差的问题,提出了一种兼具优良力学性能和成骨性能的锌合金骨植入物方法。首先,采用机械方法制备均匀混合的锌镁和 β -磷酸钙粉末;然后,采用激光选区熔化技术成型 β -磷酸钙增强锌合金,得到最佳工艺参数;最后,通过在 β -磷酸钙表面包覆纳米 ZnO,对成型后的复合材料进行界面调控,以增强其力学性能。实验结果表明:最佳激光扫描速度为 $800\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$;成型后的复合材料微观组织精细,致密度达到 99.7%,维氏显微硬度达到 168.66,抗压强度达到 517.34 MPa;经界面调控后,复合材料的维氏显微硬度、抗压强度约为 183.96 和 602.65 MPa,相较于原始复合材料分别提高了 9% 和 16%,界面结合强度和整体力学性能得到显著提升。研究表明激光选区熔化技术成型的锌镁和 β -磷酸钙复合材料是一种很有前途的骨植入材料,可为制备锌合金骨骼植入体提供参考。

关键词: 激光选区熔化;骨植入物;锌合金; β -磷酸钙;界面调控

中图分类号: TG146 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202506008 **文章编号:** 0253-987X(2025)06-0073-09

Selective Laser Melting Molding and Interface Control of β -Tricalcium Phosphate-Enhanced Zinc Alloys

ZHANG Xuanming, SUN Kun, ZHANG Liang, FU Yulong,

YANG Longlong, LIU Xiao, ZHANG Yubao

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Aiming to address the issue of poor degradation and osteogenic properties of traditional metal bone implants, a method for preparing zinc alloy bone implants with both excellent mechanical properties and osteogenic performance is proposed. Firstly, a mechanical mixing method was used to prepare a uniform mixture of zinc, magnesium, and β -tricalcium phosphate powders. Then, selective laser melting technology was employed to fabricate β -tricalcium phosphate-reinforced zinc alloy, and the optimal process parameters were obtained. Finally, by coating the surface of β -tricalcium phosphate with nano-ZnO, the interface control of the composite material was carried out to enhance its mechanical properties. The results showed that the optimal scanning speed was $800\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. The fabricated composite material had a fine microstructure, with a density reaching 99.7%, a microhardness of 168.66, and a compressive strength of 517.34 MPa. After interface control, the microhardness and compressive strength of the composite material were approximately 183.96 and 602.65 MPa, respectively, which are 9%

收稿日期: 2024-12-20。 作者简介: 张轩铭(2001—),男,硕士生;孙琨(通信作者),男,教授,博士生导师。

基金

项目: 国家自然科学基金资助项目(52075417)。

网络出版时间: 2025-02-17

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250214.1553.002>

and 16% higher than those of the original composite material. Therefore, the interfacial bonding strength and the overall mechanical properties of the composite material have been enhanced. The study proves that the zinc, magnesium, and β -tricalcium phosphate composite material fabricated by selective laser melting technology is a promising bone implant material, laying the foundation for the preparation of zinc alloy skeletal implants.

Keywords: selective laser melting; bone implants; zinc alloy; β -tricalcium phosphate; interface control

激光选区熔化技术(SLM)是基于离散-堆积原理,根据计算机辅助设计(CAD)数据,利用高强度激光作为能量来源,按规划路径逐层熔融金属粉末的过程,特别适合人体骨骼修复体的个性化制造^[1]。医用金属材料和增材制造的结合,使得金属植入物在材料、设计、制造和临床应用等众多方面发生了革命性的变化^[2]。钛合金、不锈钢等不可降解金属的增材制造技术已在临床应用中取得了巨大成功,但可降解金属铁、镁、锌等仍处于起步阶段。

锌具有良好的生物相容性和生物降解性^[3],是人体的必需元素,可参与调节多种生命活动。同时,锌在人体环境中有着适当的降解速率,既能保证服役期间的机械完整性,也能在完成组织修复后全部降解无残留^[4]。然而,纯锌的力学性能较差,脆性高,对于骨科应用,特别是对于承重骨植入物来说仍有不足。已有研究表明^[5-7]:微量元素强化锌基合金医学植入物的力学性能已达到人体承重骨要求,在SLM成型的纯锌中加入适量镁^[8],可得到兼具优秀力学性能和生物相容性的锌合金。因此,锌基合金材料作为医用可降解金属植入材料,有着巨大的应用潜力^[9-10]。

医用金属材料常用作人体骨修复材料,生物相容性和生物活性是一个重要指标。大多数金属为生物惰性材料,与人骨接触界面无法快速愈合,长期受载容易失效。磷酸钙是一类理想的生物陶瓷,在组成和结构上与人骨无机成分相似,因而具有良好的生物相容性、成骨性能和降解性^[11],可用来构建人工骨植入物^[12-13]。因此,制备医用金属和磷酸钙的复合材料,能够较好地满足人体骨植入物对力学性能、生物相容性和成骨性能的要求。现有研究主要通过金属表面镀上陶瓷涂层来改善成骨性能^[14-15],但涂层厚度一般仅有数微米,结合力有限,在人体环境中容易从植入体表面剥落而导致失效。为此,可向金属中添加陶瓷颗粒进行复合,增加两者的接触界面从而提高结合力。学者们^[16-17]采用SLM技术,制备出钛合金、不锈钢和羟基磷灰石

(HA)复合材料,其成骨性能较为优异,本质是成型过程中部分HA分解为 β -磷酸钙(β -TCP)。然而,采用SLM技术成型锌和HA复合材料时,由于受限于锌的低沸点,HA难以分解并原位形成 β -TCP生物活性增强相。因此,本文将镁和 β -TCP与锌合金化,生成ZnMg/ β -TCP复合材料,以提高锌的力学性能和骨传导性。

锌和 β -TCP的润湿性较差,增强界面强度是提升其成型质量和性能的关键。刘文英等^[18]采用溶胶-凝胶法制备HA-ZnO纳米复合材料,实现了两者之间的纳米级复合和化学键合。张文云等^[19]采用直接沉淀法,制备出具有良好抗菌活性的HA-ZnO纳米复合材料。ZnO作为锌的氧化物,除了能提高锌合金的生物性能外,与锌合金还具有良好的润湿性。通过在 β -TCP表面包覆ZnO形成过渡层,可以提高复合材料的界面强度和抗菌活性。颗粒包覆的方法有多种,其中非均相沉淀法通过对反应条件的调控,使得覆层粒子在包覆颗粒表面均相成核、生长、形成包覆层,覆层粒子分布均匀,厚度和组分可调,工艺简单。

SLM制备的骨植入物具有优秀的机械性能,可通过CAD精确匹配病灶结构,快捷地实现骨组织的梯度结构^[20],但目前关于SLM成型ZnMg/ β -TCP复合材料的研究却鲜有报道。本文采用SLM成型Zn3Mg和 β -TCP复合材料,通过冶金过程形成锌镁合金与 β -TCP颗粒微接触界面,提高了锌的力学性能和成骨性能,并采用非均相沉淀ZnO对 β -TCP进行表面包覆,提升了界面强度,为SLM制备ZnMg/ β -TCP复合材料骨植入物提供参考。

1 实验方法

1.1 材料与成型工艺

实验中采用雾化锌与镁粉末,将锌、镁粉末按质量比为97:3(即镁的质量分数为3%)机械混合,得到Zn3Mg粉末。如图1(a)所示,粉末呈球形,平均粒径为15.22 μm 。采用的 β -TCP粉末形貌如图1(b)所示,粉末呈类球形,平均粒径为4.49 μm 。

将 Zn₃Mg 粉末和 β-TCP 粉末按质量比为 99 : 1(即 β-TCP 的质量分数为 1%)机械混合,得到 Zn₃Mg/β-TCP 混合粉末。混合后的粉末形貌和成分如图 1 (c)~1(f)所示。采用国家增材制造中心生产的 RC100-N1 型 SLM 设备成型 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料样品。打印前,先将基板预热至 100 ℃,为防

止打印过程中材料发生高温氧化,将成型室中充满氩气,使氧气的体积分数低于 0.01%。打印过程中采用 Z 形扫描策略,使得每层扫描方向相对上一层旋转 67°。根据前期对 Zn₃Mg SLM 成型工艺的研究,确定采用重熔工艺成型,工艺参数如表 1 所示。

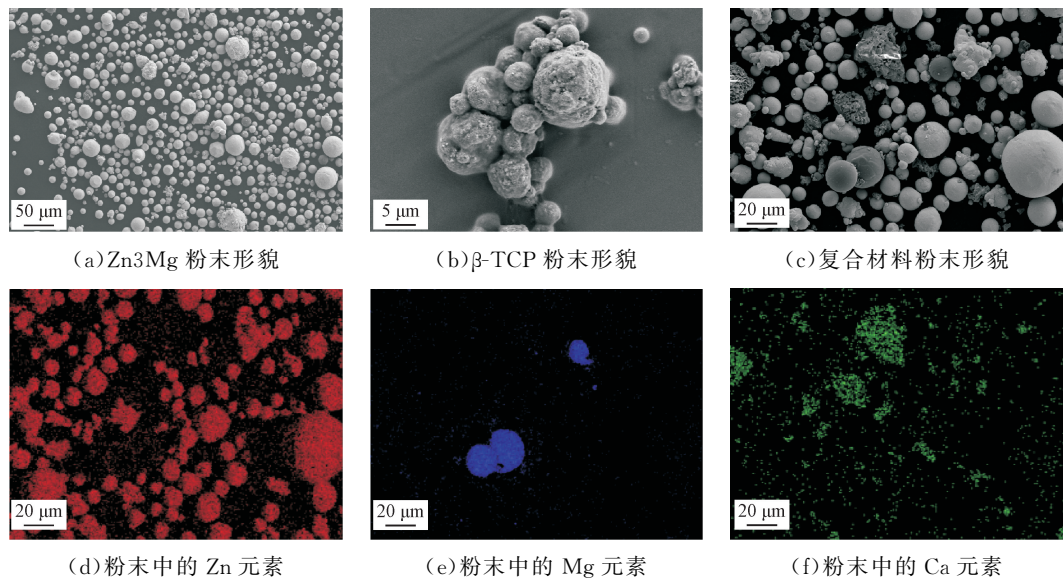


图 1 粉末的微观形貌

Fig. 1 Microstructure of composite powder

表 1 SLM 工艺参数
Table 1 Process parameters of SLM

组别	激光功率 <i>P</i> /W	扫描速度 <i>V</i> /(mm · s ⁻¹)	扫描间距 <i>H</i> /mm	分层厚度 <i>h</i> /mm
1	100	700	0.02	0.03
2	100	750	0.02	0.03
3	100	800	0.02	0.03
4	100	850	0.02	0.03
5	100	900	0.02	0.03
6	100	950	0.02	0.03

1.2 微观组织与性能测试

对 SLM 成形的 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料试样进行抛光,采用光学显微镜观察试样截面,并用图像处理软件 Image J 分析其致密度。采用 X 射线衍射 (XRD) 分析相组成,扫描范围为 10°~90°,扫描速度为 5 (°)/min。为了更好地表征其微观结构,采用体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液对抛光后的样品进行腐蚀,采用扫描电子显微镜 (SEM) 结合能量色散光谱学 (EDS) 对其显微结构进行观测。

通过显微硬度测定法和压缩试验,分析 Zn₃Mg/

β-TCP 复合材料的力学性能。采用维氏硬度计测试 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料的显微硬度,每个试样测量 10 个位置,测量载荷为 0.05 kg,保载时间为 15 s。采用万能试验机测试 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料的压缩性能。根据压缩试验国标,选取边长为 10 mm 的正方体试样,试验机压头速度为 0.5 mm · min⁻¹。

2 组织形貌分析

对于 SLM 成型件,相对致密度是非常重要的性能指标,高的致密度有利于提高 SLM 成型件的整体性能。影响 SLM 成型件致密度的主要因素是体积能量密度,其表达式为

$$E = P/VHh \tag{1}$$

本研究中,能量密度主要受激光扫描速度的影响。当扫描速度过低时,系统的能量输入过大,会产生剧烈的气化和飞溅形成孔洞等缺陷;当扫描速度过高时,系统的能量输入过低,导致粉末熔合不完全,熔道之间搭接不紧密,从而产生裂纹。SLM 成型的 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料在光学显微镜下的微观结构如图 2 所示。由图可见,当扫描速度为 800~850 mm · s⁻¹ 时,成型的样品没有大孔洞或裂纹

等明显缺陷,有着更为致密的微观结构。测量不同扫描速度下 SLM 成型 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料的致密

度,得到的结果如图 3 所示,可以看出,当扫描速度为 $800\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,致密度最高,可达 99.7%。

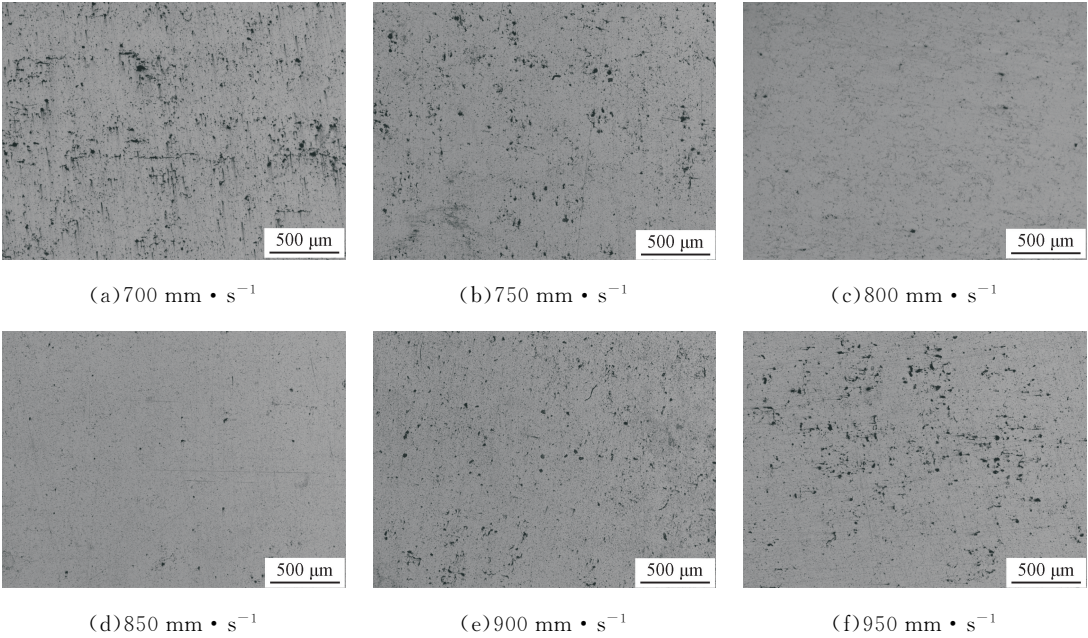


图 2 不同扫描速度下 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料的显微形貌

Fig. 2 Microstructure of Zn3Mg/ β -TCP composite material at different scanning speeds

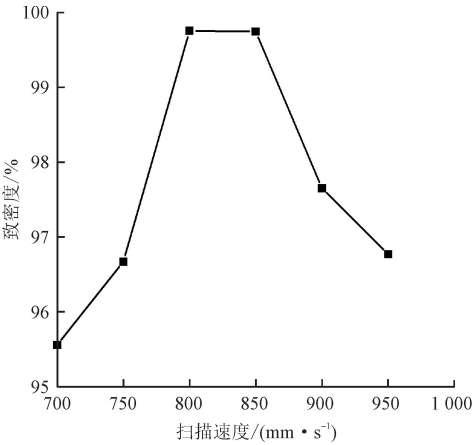
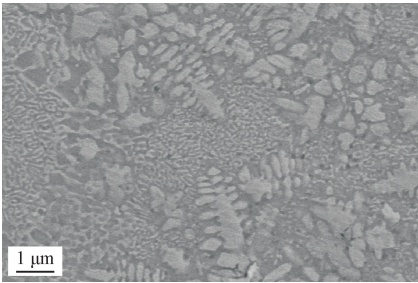


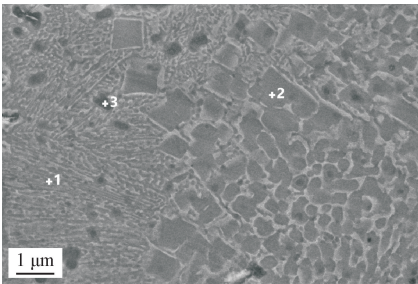
图 3 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料的致密度随扫描速度的变化
Fig. 3 Variation of density of Zn3Mg/ β -TCP composite material with scanning speed

纯锌表现出相对较粗的 α -Zn 颗粒,其形状相当不规则,晶粒尺寸约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ ^[3]。高倍 SEM 下,SLM 成型的 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料的相组成如图 4 所示。由图 4(a)可见,材料表面呈现出相对精细和均匀的晶体结构,同时,锌镁合金形成了明暗交错的组织。SLM 成型的锌与镁合金化后,极大细化了锌的晶粒度,而细小的晶粒则可进一步提高锌合金的力学性能。除明暗交错的组织外,在 Zn3Mg 基

体中还观察到如图 4(b)所示的椭球形和具有不规则多面体结构的相。表 2 给出了图 4(b)中 1、2、3 位置处的 EDS 点扫描结果,表明该相中 Mg 的原子数占比远高于其他区域,可能是不同于基体的相。



(a) 锌镁共晶



(b) 金属间化合物

图 4 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料的相组成

Fig. 4 Phase of Zn3Mg/ β -TCP composite material

表 2 Zn3Mg/β-TCP 复合材料的 EDS 点扫描结果
Table 2 EDS point scan of Zn3Mg/β-TCP composite material

位置	原子数占比/%	
	Mg	Zn
1	7.60	9.40
2	39.46	60.05
3	14.29	85.71

SLM 成型 Zn3Mg/β-TCP 复合材料的 XRD 谱如图 5 所示,可以看出,在样品中能够检测到与 α-Zn 对应的强衍射峰,还检测到显著的 Mg_2Zn_{11} 衍射峰, Zn-Mg 相图也证实了在 364 °C 处会生成 Mg_2Zn_{11} 金属间化合物沉淀^[21]。结合 SEM 和 XRD 的观测结果,可以推断出图 4(a)中明暗交错的组织为 Zn 和 Mg_2Zn_{11} 组成的共晶。此外,在样品中还检测到 $MgZn_2$ 衍射峰。Li 等曾报道过 $MgZn_2$ 具有多面体结构^[22]。结合图 4(b) Zn3Mg/β-TCP 复合材料中观测到的不规则多面体结构相,可以得出: Zn3Mg/β-TCP 复合材料中沉淀的多面体晶粒为 $MgZn_2$, 椭球形晶粒为 Mg_2Zn_{11} 。通常, Zn3Mg 中镁的原子数占比较低,从而不足以生成 $MgZn_2$, 但由于材料为混合粉末,在 Zn3Mg/β-TCP 复合材料中存在 Mg 元素富集区,再加上 SLM 工艺快速熔化凝固的特点,因此在非平衡结晶中形成了 $MgZn_2$ 。由于周晶反应,又会很容易在其周围形成 Mg_2Zn_{11} ^[23]。 $MgZn_2$ 和 Mg_2Zn_{11} 均属于硬质金属间化合物,能够起到弥散强化作用,提高锌合金的强度。然而, $MgZn_2$ 延展性良好,有助于提高锌合金的塑性; Mg_2Zn_{11} 较脆,会对锌合金的塑性产生不利影响。

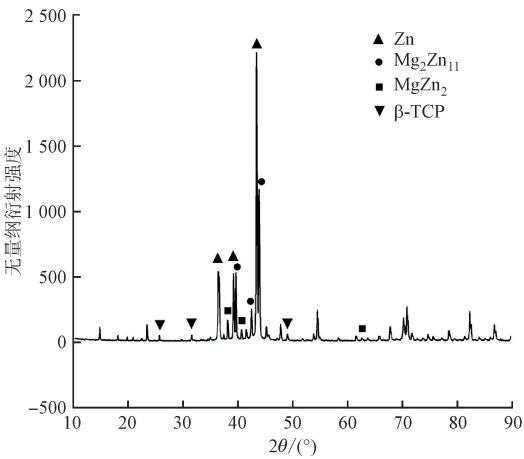


图 5 Zn3Mg/β-TCP 复合材料的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of Zn3Mg/β-TCP composite material

扫描速度为 $800\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, Zn3Mg/β-TCP 复合材料在扫描电镜下的显微组织形貌如图 6(a)所示, 可以看到,在 β-TCP 陶瓷颗粒和锌镁合金基体结合处,出现了一些连续扩展的微裂纹,裂纹长度可达数十微米。图 6(b)展示了 Zn3Mg/β-TCP 界面,可见两种材料间产生了微弱结合,这是由于 β-TCP 的晶体结构不完善, PO_4^{3-} 易被少量的 CO_3^{2-} 、 F^- 、 Si^{4-} 等离子替换, Ca^{2+} 容易被 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等金属离子替换^[24]。图 6(c)~6(f)给出了复合材料的 EDS 扫描结果。可见,在 SLM 作用下,界面处发生元素扩散,形成了扩散结合界面。由于 Mg 的离子半径 (0.65 nm) 比 Zn 的离子半径 (0.74 nm) 更小,因此化学性质更活泼,也更容易进入到 β-TCP 中,在 EDS 中显示扩散的面积也更大。然而,β-TCP 和锌的浸润性较差,结合强度低,无法承受较大应力。

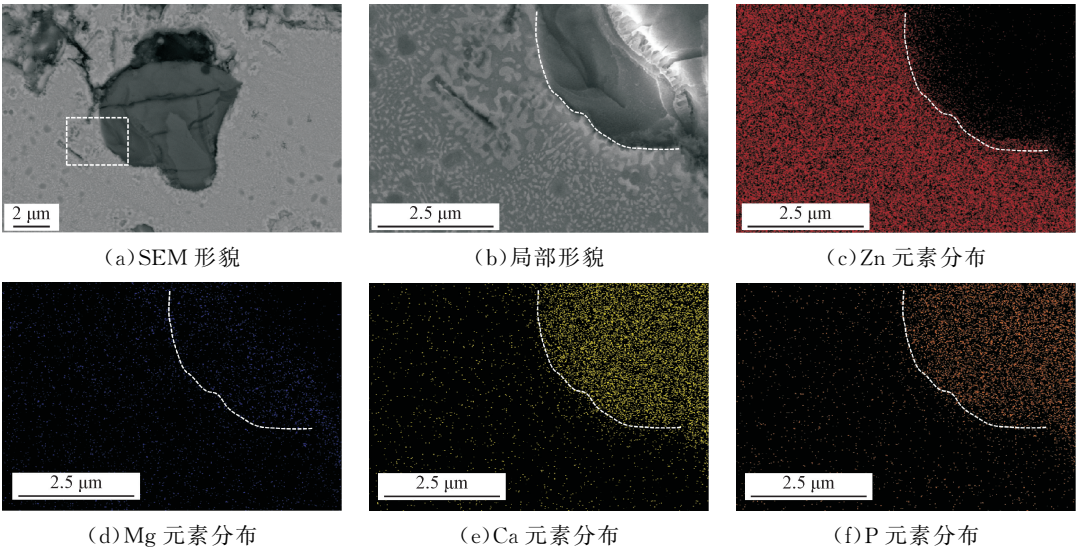
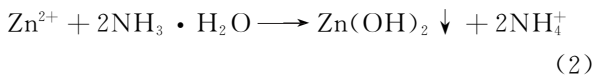


图 6 复合材料中的 β-TCP 颗粒
Fig. 6 β-TCP in composite material

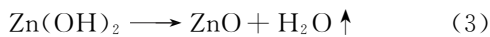
由于 SLM 工艺是急熔急冷过程,激光与粉末的作用时间一般只有几毫秒,熔体具有较高的温度梯度和冷却速度,因此试样内易产生热应力,且随着时间推移不断积累在试样内部。当残余应力超过界面结合强度或材料屈服强度时,基体就会产生裂纹释放应力。本研究中,复合材料的热膨胀系数(β -TCP 为 $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Zn 为 $36 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)差异较大,从而进一步加大了试样内部的热失配应力。因此,SLM 成型的 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料中极易产生裂纹。

3 界面调控

首先,将硝酸锌配成浓度为 0.05 mol/L 的溶液,对溶液进行磁力搅拌并加热到 50°C ,在其升温过程中,加入 β -TCP 陶瓷颗粒制成悬浊液,然后滴加适量氨水使其产生 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,反应式如下



反应 40 min 后,将反应所得悬浊液离心,用去离子水和无水乙醇分别洗涤沉淀物,再置于 100°C 的烘箱内干燥并在 300°C 下煅烧 2 h,此时 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 分解为 ZnO,可得到纳米 ZnO 包覆的 β -TCP 陶瓷颗粒,反应式如下



改性后 β -TCP 陶瓷颗粒的微观形貌如图 7 所示,可以看到,有浅色纳米颗粒附着在其表面。图 8 的 XRD 图谱表明,上述纳米颗粒为 ZnO。

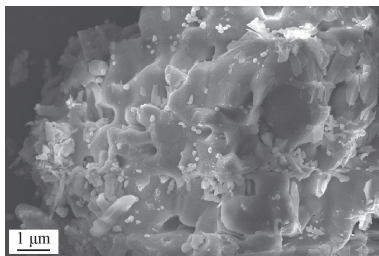


图 7 表面沉积 ZnO 后 β -TCP 的微观形貌

Fig. 7 Microstructure of β -TCP coated with ZnO

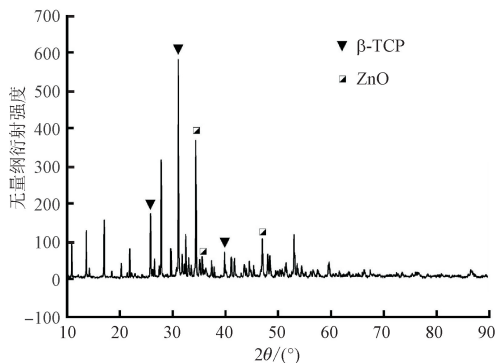


图 8 表面沉积 ZnO 后 β -TCP 的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of β -TCP coated with ZnO

将 Zn3Mg 粉末和改性后的 β -TCP 粉末按质量比为 99 : 1 混合,得到改性混合粉末。采用最佳 SLM 工艺成型,即激光功率 P 为 100 W ,铺粉层厚度 h 为 0.03 mm ,扫描间距 H 为 0.02 mm ,激光扫描速度 V 为 $800 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,得到界面调控后的复合材料,简称为 Zn3Mg/ β -TCP(ZnO)。其 XRD 谱如图 9 所示,可以看到,成分与界面调控前基本相同。由于复合材料中 ZnO 的原子数占比较低,因此在 XRD 谱中并未观察到明显的衍射峰。

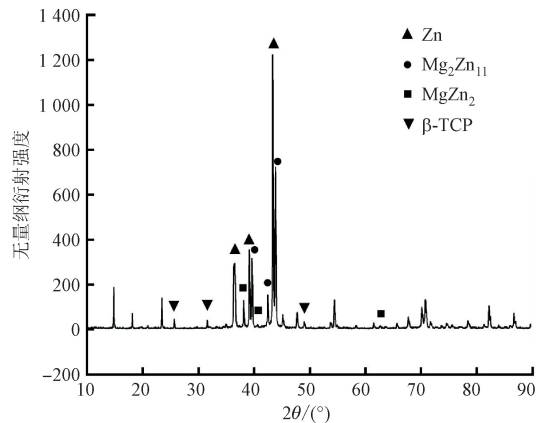
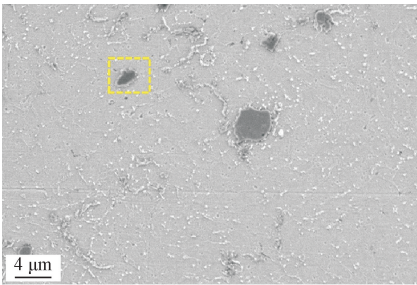


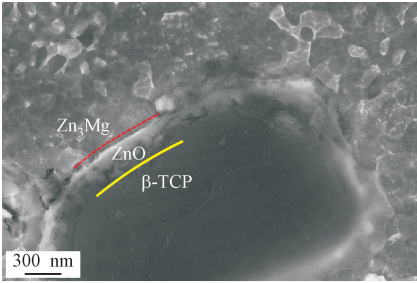
图 9 Zn3Mg/ β -TCP(ZnO) 复合材料的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of Zn3Mg/ β -TCP(ZnO) composite material

界面调控后复合材料的 SEM 微观形貌如图 10 所示,从图中未观察到明显的裂纹和孔洞等缺陷,而是在 β -TCP 陶瓷颗粒表面形成了过渡层。对调控后复合材料的 EDS 点扫描结果显示:Zn、Mg、Ca、P、O 的原子数占比分别为 66.82%、0.3.23%、3.30%和 26.65%。根据 β -TCP 的化学式 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,其中 O 原子数占比为 23%,Ca、P 原子数之比为 1.50。然而,调控后界面处的 O 原子数占比增加到 26.65%,是因为界面处形成了 ZnO 过渡层;调控后界面处 Ca、P 的原子数之比仅为 0.98,是由于 ZnO 过渡层中 Zn^{2+} 浓度较高,大量 Zn^{2+} 离子扩散到 β -TCP 中取代了 Ca^{2+} ,形成了扩散结合界面。有研究表明:富氧界面之间更容易形成高强度的化学键^[25],ZnO 和 β -TCP 之间也更容易形成 Zn—O 键和 Ca—O 键,由于 ZnO 具有极性表面^[26-27],存在大量未完全配位的 O^{2-} ,锌合金会代替缺失的 Zn^{2+} 在表面上与其形成 Zn—O 键,有助于提高复合材料的界面结合强度。因此,在 β -TCP 表面沉积 ZnO 作为过渡层,能有效改善 β -TCP 陶瓷颗粒与 Zn3Mg 合金基体的界面结合强度,提高 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料的 SLM 成型质量。



(a)整体形貌

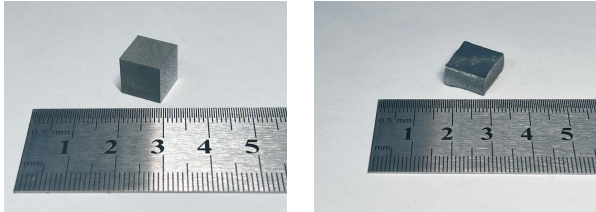


(b)界面处的微观形貌

图 10 Zn₃Mg/β-TCP(ZnO)复合材料的微观形貌
Fig. 10 Microstructure of Zn₃Mg/β-TCP (ZnO) composite material

4 力学性能测试

图 11 展示了试样压缩试验前、后的宏观形貌。试验中,随着载荷不断增加,试样的形变量一直增大,所有试样均无断裂现象发生。

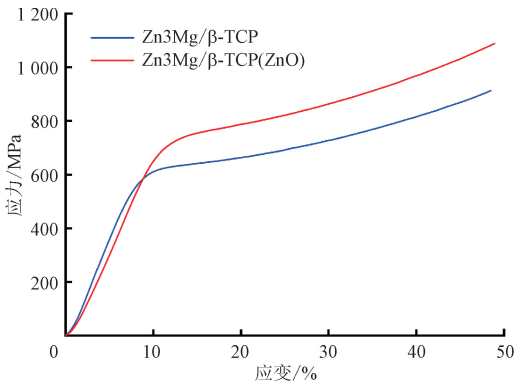


(a)压缩前 (b)压缩后

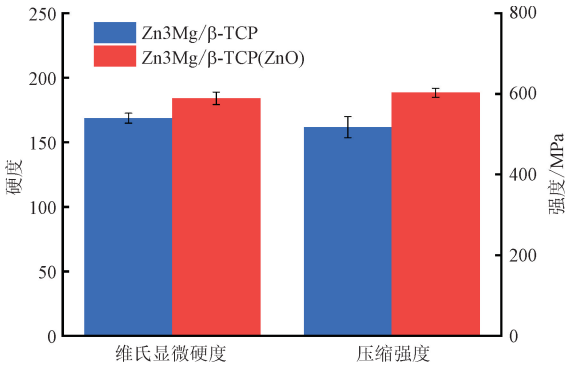
图 11 试样压缩试验前、后的宏观照片
Fig. 11 Macroscopic photos of the sample before and after compression test

图 12(a)所示为 SLM 成型的 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料的单轴压缩试验应力应变曲线。由图可见,试验过程中无明显的屈服平台出现,故将发生 0.2%塑性变形时的应力作为材料的屈服强度。图 12(b)给出了 SLM 成型 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料的抗压强度和维氏显微硬度。可以看到,普通 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料的屈服强度为(517.34 ± 26) MPa,界面调控后 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料的屈服强度达到(602.65 ± 11) MPa,相对提高了 16%;普通

Zn₃Mg/β-TCP 复合材料的维氏显微硬度为 168.66 ± 3.8,界面调控后 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料的硬度为 183.96 ± 4.8,相对提高了 9%。



(a)压缩曲线

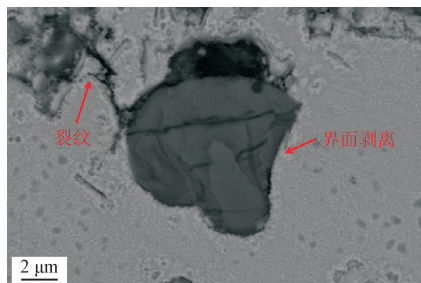


(b)维氏显微硬度和压缩强度

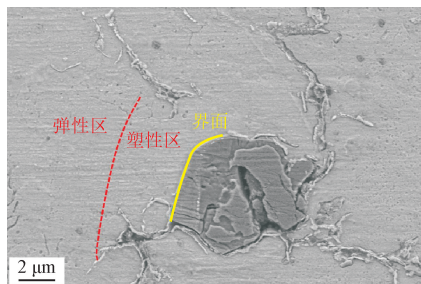
图 12 SLM 成型 Zn₃Mg/β-TCP 与 Zn₃Mg/β-TCP(ZnO) 复合材料的力学性能对比
Fig. 12 Comparison of mechanical properties of SLM formed Zn₃Mg/β-TCP and Zn₃Mg/β-TCP (ZnO) composite materials

在颗粒增强复合材料中,由于增强相和金属基体之间的热膨胀系数差异较大,成型过程中会产生热失配应力。当应力超过金属的屈服强度时,增强相附近的区域发生塑性变形,通过各种缺陷来释放应力。作为连接增强相和金属基体的纽带,界面结构和性能对金属基复合材料的综合性能起着决定性作用。如图 13(a)所示,当热失配应力大于界面结合强度时,增强相会与金属基体剥离,在塑性区形成裂纹。此时若承受载荷,塑性区就会成为应力集中的区域和裂纹源,大量裂纹的聚集将导致试样的力学性能显著下降。如图 13(b)所示,通过沉积的 ZnO 对 Zn₃Mg/β-TCP 复合材料进行界面调控后,形成的过渡层一方面提高了界面结合强度,另一方面减少了试样制备过程中产生的热裂纹,同时也大

大减少了应力集中,提升了 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料的力学性能。



(a)改性前



(b)改性后

图 13 改性前、后复合材料压缩试样的微观形貌

Fig. 13 Microstructure of the composite compression specimens before and after interface control

5 结 论

本文通过 SLM 成型 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料,以改善锌合金的力学性能和成骨性能,并通过在 β -TCP 颗粒表面沉积 ZnO 纳米颗粒,对复合材料界面进行调控,得到如下结论。

(1)成型的 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料致密度达到 99.7%,锌合金与镁合金化后,晶粒细化到微米级;基体主要由 α -Zn 和锌镁共晶组成,其余锌镁以 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 、 MgZn_2 金属间化合物的形式存在;在 SLM 作用下, β -TCP 颗粒与基体形成了微结合界面。

(2)通过沉积 ZnO 对 Zn3Mg/ β -TCP 复合材料进行界面调控,在 β -TCP 颗粒与锌合金基体之间形成 ZnO 过渡层,减少了裂纹孔洞等缺陷的形成,有效提升了复合材料的界面强度和力学性能,其中显微硬度提升 9%,压缩强度提升 16%,有利于植入物在人体环境中保持机械性能。

(3)力学性能测试结果表明:Zn3Mg/ β -TCP (ZnO)复合材料的显微硬度达到 183.96 ± 4.8 ,抗压强度达到 (602.65 ± 11) MPa,进一步表明 SLM 成型

Zn3Mg/ β -TCP 复合材料具有良好的力学性能,是一种很有前途的骨植入物生物材料。

参考文献:

- [1] MURR L E. Metallurgy principles applied to powder bed fusion 3D printing/additive manufacturing of personalized and optimized metal and alloy biomedical implants: an overview [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(1): 1087-1103.
- [2] QIN Yu, WEN Peng, GUO Hui, et al. Additive manufacturing of biodegradable metals: current research status and future perspectives [J]. Acta Biomaterialia, 2019, 98: 3-22.
- [3] VENEZUELA J, DARGUSCH M S. The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: a comprehensive review [J]. Acta Biomaterialia, 2019, 87: 1-40.
- [4] BOWEN P K, SHEARER E R, ZHAO Shan, et al. Biodegradable metals for cardiovascular stents: from clinical concerns to recent Zn-alloys [J]. Advanced Healthcare Materials, 2016, 5(10): 1121-1140.
- [5] HERNÁNDEZ-ESCOBAR D, CHAMPAGNE S, YILMAZER H, et al. Current status and perspectives of zinc-based absorbable alloys for biomedical applications [J]. Acta Biomaterialia, 2019, 97: 1-22.
- [6] ZHANG Zechuan, JIA Bo, YANG Hongtao, et al. Biodegradable ZnLiCa ternary alloys for critical-sized bone defect regeneration at load-bearing sites: in vitro and in vivo studies [J]. Bioactive Materials, 2021, 6(11): 3999-4013.
- [7] DUAN Jingzhu, LI Lei, LIU Congfu, et al. Novel Zn-2Cu-0.2Mn-xLi ($x=0, 0.1$ and 0.38) alloys developed for potential biodegradable implant applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 916: 165478.
- [8] YANG Youwen, YUAN Fulai, GAO Chengde, et al. A combined strategy to enhance the properties of Zn by laser rapid solidification and laser alloying [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 82: 51-60.
- [9] O'CONNOR J P, KANJILAL D, TEITELBAUM M, et al. Zinc as a therapeutic agent in bone regeneration [J]. Materials, 2020, 13(10): 2211.
- [10] CUI Jie, LIANG Huixin, CHEN Shuxin, et al. Recent progress and perspectives in laser additive manufacturing of biodegradable zinc alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 6958-6979.

- [11] DOROZHKIN S V. Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates [J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(3): 963-977.
- [12] GUO Qirui, GAO Shan, NI Renhua, et al. Bioderived amorphous calcium phytate as artificial bone substitute [J]. *Materialia*, 2022, 26: 101610.
- [13] SHIKARKHANE V, DODWAD V, BHOSALE N, et al. Comparative evaluation of the differentiation and proliferation potential of dental pulp stem cells on hydroxyapatite/beta-tricalcium bone graft and bovine bone graft: an in vitro study [J]. *Cureus*, 2024, 16(6): e62351.
- [14] 吕晓卫, 林鑫, 陈静, 等. 激光熔覆制备钛基羟基磷酸灰石涂层 [J]. *应用激光*, 2011, 31(3): 224-227.
- LÜ Xiaowei, LIN Xin, CHEN Jing, et al. Fabrication of hydroxyapatite coating on Ti substrate by laser cladding [J]. *Applied Laser*, 2011, 31(3): 224-227.
- [15] YI Jialong, LI Ming, ZHU Jixiang, et al. Recent development and applications of electrodeposition bio-coatings on medical titanium for bone repair [J]. *Journal of Materials Chemistry: B*, 2024, 12(39): 9863-9893.
- [16] HAN Changjun, LI Yan, WANG Qian, et al. Titanium/hydroxyapatite (Ti/HA) gradient materials with quasi-continuous ratios fabricated by SLM: material interface and fracture toughness [J]. *Materials & Design*, 2018, 141: 256-266.
- [17] WEI Qingsong, LI Shuai, HAN Changjun, et al. Selective laser melting of stainless-steel/nano-hydroxyapatite composites for medical applications: microstructure, element distribution, crack and mechanical properties [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 222: 444-453.
- [18] 刘文英, 杨立斗, 金建烽, 等. 纳米 ZnO 改性 HAP 晶须的工艺研究 [J]. *临床口腔医学杂志*, 2013, 29(5): 274-277.
- LIU Wenying, YANG Lidou, JIN Jianfeng, et al. Technology research of nano-ZnO modified HAP whiskers [J]. *Journal of Clinical Stomatology*, 2013, 29(5): 274-277.
- [19] 张文云, 喻健. 羟基磷灰石晶须/纳米氧化锌新型复合骨修复材料抗菌机理的微观研究 [C]//第九次全国口腔材料学术交流会论文集. 大连: 中华口腔医学会口腔材料专业委员会, 2014: 116-118.
- [20] 张武昆, 谭永华, 高玉闪, 等. 多层尺寸梯度面心立方点阵结构力学性能研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2023, 57(11): 21-30.
- ZHANG Wukun, TAN Yonghua, GAO Yushan, et al. Study on the mechanical behavior of multilayer size-graded face center cubic lattice structures [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2023, 57(11): 21-30.
- [21] PROSEK T, NAZAROV A, BEXELL U, et al. Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(8): 2216-2231.
- [22] LI Baoping, DONG Anping, ZHU Guoliang, et al. Investigation of the corrosion behaviors of continuously hot-dip galvanizing Zn-Mg coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19/20): 3989-3999.
- [23] YAO Caizhen, WANG Zichao, TAY S L, et al. Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 602: 101-107.
- [24] GAO Peng, ZHANG Haoqiang, LIU Yun, et al. Beta-tricalcium phosphate granules improve osteogenesis in vitro and establish innovative osteo-regenerators for bone tissue engineering in vivo [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 23367.
- [25] WU Zixuan, JIANG Xiaosong, SUN Hongliang, et al. Nano/micro-scale numerical simulation and microscopic analysis on metal/oxide interfaces: a review [J]. *Composites: Part A Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163: 107184.
- [26] MEYER B, MARX D. Density-functional study of Cu atoms, monolayers, films, and coadsorbates on polar ZnO surfaces [J]. *Physical Review: B*, 2004, 69(23): 235420.
- [27] LIN Zheshuai, BRISTOWE P D. Microscopic characteristics of the Ag(111)/ZnO(0001) interface present in optical coatings [J]. *Physical Review: B*, 2007, 75(20): 205423.

(编辑 李慧敏)