

热处理时间对电沉积 Fe-4.8Zn 合金组织演变及电化学降解行为的影响

王佳文, 王伟强*

(大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要:以脉冲电沉积制备的 Fe-4.8Zn 合金为研究对象, 在 450 °C 下进行不同保温时间热处理, 系统研究了热处理时间对其显微组织、物相组成、元素分布、显微硬度及电化学降解行为的影响。结果表明, 热处理促进了合金表面及截面组织的回复、重排与均匀化; XRD 结果显示, 各样品均以 α -Fe 固溶体为主, 热处理后衍射峰向高角度方向轻微偏移。合金中 Fe 与 Zn 分布均匀, 未发生明显的元素再分布。随着保温时间延长, 合金显微硬度逐渐升高, 腐蚀电位逐步正移, 腐蚀电流密度和腐蚀速率持续降低, 电荷转移电阻逐渐增大。表明热处理时间对 Fe-4.8Zn 合金的组织结构、力学性能及电化学降解行为具有显著影响, 可为 Fe-Zn 可降解血管支架材料的热处理调控提供试验依据。

关键词: Fe-Zn 合金; 脉冲电沉积; 热处理; 组织演化; 显微硬度; 电化学降解

中图分类号: TG146, TQ153

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)04-0077-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.04.009

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of heat treatment duration on microstructure evolution and electrochemical degradation behavior of electrodeposited Fe-4.8Zn alloy

WANG Jiawen, WANG Weiqiang*

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Fe-4.8Zn alloy prepared by pulse electrodeposition was heat-treated at 450 °C for different holding times. The effects of heat treatment duration on the microstructure, phase composition, elemental distribution, microhardness, and electrochemical degradation behavior of the alloy were systematically studied. The results showed that heat treatment improved the recovery, rearrangement and homogenization of the microstructure on the surface and cross-section of the alloy. XRD analysis indicated that all samples were mainly composed of the α -Fe solid solution, and the diffraction peaks shifted slightly toward higher angles after heat treatment. The distributions of Fe and Zn were uniform, and no obvious elemental redistribution was observed. With increasing holding time, the microhardness of the alloy gradually increased, the corrosion potential shifted positively, the corrosion current density and corrosion rate decreased continuously, and the charge transfer resistance increased progressively. These results indicate that heat treatment duration has a significant effect on the microstructure, mechanical properties, and electrochemical degradation behavior of Fe-4.8Zn alloy, which provides an experimental support for the heat-treatment optimization of Fe-Zn alloys for biodegradable vascular stent applications.

收稿日期: 2026-03-16; 修回日期: 2026-04-14; 接受日期: 2026-04-16

基金项目: 中央高校基础研究资金 (DUT25YG260; DUT24YG144)。

作者简介: 王佳文, 1998 年出生, 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 主要研究方向为医用金属材料, E-mail: 22305082@mail.dlut.edu.cn; *通信作者: 王伟强, 1974 年出生, 男, 辽宁大连人, 博士, 主要研究方向为医用金属材料, E-mail: wangwq@dlut.edu.cn。

Key words: Fe-Zn alloy; pulse electrodeposition; heat treatment; microstructure evolution; microhardness; electrochemical degradation

0 引言

经皮冠状动脉介入治疗(Percutaneous Coronary Intervention, PCI)因具有创伤小、安全性高及术后恢复快等优点,已成为临床治疗冠状动脉疾病(Coronary Artery Disease, CAD)的重要手段之一^[1-2]。支架植入是 PCI 的核心环节。自 1977 年首例经皮冠状动脉球囊扩张术成功实施以来,裸金属支架和药物洗脱支架相继被开发并广泛应用^[3-5]。然而,这两类支架本质上均属于永久性植入器械,长期留置于体内可能诱发慢性炎症、支架内再狭窄以及晚期血栓形成等并发症。因此,开发能够在完成血管支撑功能后逐步降解并最终被机体吸收的可降解血管支架,已成为心血管植入器械领域的重要研究方向。

目前,可降解血管支架材料主要包括聚合物类和金属类两大体系。聚合物材料虽然具有可降解特性,但普遍存在力学性能不足、难以提供持续有效的血管支撑、X 射线下显影性差、降解不均匀以及降解产物可能刺激血管组织并引发炎症等问题,这些缺陷在一定程度上限制了其临床应用^[6-8]。相比之下,可降解金属血管支架在植入初期能够提供必要的径向支撑,并在血管修复完成后逐渐降解,从而有望避免永久性植入物带来的长期不良反应^[9-10]。目前,可降解金属血管支架的研究主要集中于镁基、锌基和铁基三类材料。镁合金在生理环境中的降解速率通常较快,且降解过程中伴随氢气析出,其降解行为与血管重塑周期之间的匹配仍是亟待解决的关键问题^[11-12];锌基材料则存在强度偏低、应变软化明显等问题^[13-14];铁基材料具有优异的力学性能和良好的生物相容性,但其降解速率相对较慢^[15-16]。因此,如何在保持铁基材料力学优势的同时提高其降解速率,是当前铁基可降解支架研究的重点。

合金化是改善铁基支架综合性能的常用途径。现有研究主要集中于 Fe-Mn 和 Fe-N 等合金体系^[17-19]。对于 Fe-Mn 合金而言,Mn 的标准电极电位低于 Fe,加入 Mn 后有助于降低合金的腐蚀电位,并在一定程度上改善材料的力学性能^[15,18]。然而,Mn 元素的长期生物安全性仍存在一定争议^[15,20]。在 Fe-N 合金方面,Feng 等^[19,21]采用真空等离子渗氮技术制备了含氮铁基支架,结果表明其体外降解速率较纯铁有所提高,但提升幅度仍较有限。由此可见,开发兼具良好生物相容性、较高力学性能和适宜降解

速率的新型铁基合金体系仍具有重要意义。

基于上述考虑,研究选择 Zn 作为 Fe 的合金化元素。与 Mn 等元素相比,Zn 具有较好的生物相容性,且是人体必需微量元素之一,在适宜含量范围内具有较高的生物学安全性^[22]。从电化学角度看,Zn 的标准电极电位(-0.76 V vs. SHE)低于 Fe(-0.44 V vs. SHE),其引入有望通过改变合金的电化学活性和界面反应特征来促进铁基材料的降解^[23]。此外,Fe 与 Zn 在熔点和沸点等物理性质上差异较大^[24],采用传统熔炼方法制备成分精确可控的 Fe-Zn 合金存在一定困难。针对这一问题,课题组采用脉冲电沉积方法成功制备了 Zn 含量可控的 Fe-Zn 合金^[25-26],为后续开展 Fe-Zn 可降解支架材料研究奠定了基础。

需要指出的是,电沉积制备的 Fe-Zn 合金通常处于非平衡沉积态,其显微组织往往具有明显的择优生长特征,并可能伴随较高残余应力、组织不均匀及局部缺陷等问题^[27]。这些沉积态特征不仅会影响材料的力学性能,还会进一步影响其电化学降解行为。因此,在获得成分可控的 Fe-Zn 合金后,仍有必要通过后续热处理对其显微组织和界面状态进行调控,以改善其综合性能。

热处理是调控电沉积合金组织结构与性能的重要手段^[28-29]。适当的热处理可诱导沉积态组织发生回复、重排及织构演变,从而对材料的力学性能和电化学降解行为产生显著影响^[26]。对于 Fe-Zn 可降解血管支架材料而言,合理的热处理制度有望在初期力学支撑能力与后期可控降解之间实现更好的平衡。考虑到热处理温度过低可能不足以引起明显的组织演化,而温度过高又可能导致组织粗化或界面缺陷加剧,试验选取脉冲电沉积制备的 Fe-4.8Zn 合金(Zn 质量分数为 4.8%)为研究对象,在 450 °C 条件下进行不同保温时间热处理,系统研究了热处理时间对其表面与截面形貌、物相组成、显微硬度及电化学降解行为的影响,以期 Fe-Zn 可降解血管支架材料的组织调控与性能优化提供试验依据。

1 试验方法

1.1 材料制备

Fe-Zn 合金电沉积液的组成如表 1 所示。首先,在三颈烧瓶中配制 10 L 电沉积液,并将溶液温度控制在 58 °C。随后,利用蠕动泵将沉积液循环输送至 500 mL 电解槽中进行电沉积。电沉积过程中,

选用可溶性纯铁板(纯度 3N5, 尺寸为 60 mm × 100 mm × 5 mm)作为阳极, 316L 不锈钢片(尺寸为 60 mm × 70 mm × 0.2 mm)作为阴极, 阴、阳极工作面积比为 1:1。电沉积前, 首先采用 180[#] SiC 砂纸对阳极表面进行打磨, 以去除表面氧化物; 阴极 316L 不锈钢片则先用洗洁精清洗除油, 再依次采用质量分数为 10% 和 50% 的硫酸溶液进行酸洗和轻微蚀刻处理, 以提高表面洁净度和活性。沉积过程中, 采用可调双脉冲电源(1501DM, SOMI, China)供电, 并使用 NaOH 和 HCl 溶液将沉积液 pH 调节至约 2.35。沉积峰值电流密度为 10 A/dm², 脉冲频率为 500 Hz, 其它电沉积参数见表 2。其中 *ton* 与 *toff* 分别代表导通与截止时间; *I_p* 代表峰值电流密度; *N* 为电流个数; *F* 则为脉冲频率, +、- 表示电流方向。沉积完成后, 将样品取出, 用去离子水充分冲洗后浸泡于 0.1 mol/L NaHCO₃ 溶液中 30 min, 随后再

次用去离子水冲洗并吹干, 最后密封保存。将所得 Fe-Zn 合金置于真空管式炉中, 在 Ar 气保护气氛下进行热处理。据课题组前期研究结果^[27], 热处理温度设定为 450 ℃, 升温速率为 8 ℃/min, 保温结束后随炉冷却至室温。具体工艺流程如图 1 所示。

表 1 电沉积 Fe-Zn 合金溶液组成
Table 1 Bath compositions of electrodeposition for Fe-Zn alloys

Chemicals	Concentration/(g·L ⁻¹)	Purity/%
FeCl ₂ ·4H ₂ O	253.00	99.0
ZnCl ₂	30.50	98.0
NaCl	45.00	AR
MnCl ₂ ·4H ₂ O	19.50	99.0
C ₆ H ₈ O ₆	5.00	AR
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	0.88	99.0
C ₆ H ₅ SO ₂ NNaCO·2H ₂ O	1.90	AR
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	0.10	AR
H ₃ BO ₃	30.00	99.5
C ₃ H ₄ O ₄	5.00	98.0

表 2 电沉积 Fe-4.8Zn 合金的工艺参数
Table 2 Process parameters for the electrodeposition of Fe-4.8Zn alloy

Parameters	<i>ton</i> ⁺ /ms	<i>toff</i> ⁺ /ms	<i>ton</i> ⁻ /ms	<i>toff</i> ⁻ /ms	<i>I_p</i> ⁺ /(A·dm ⁻²)	<i>I_p</i> ⁻ /(A·dm ⁻²)	<i>N</i> ⁺	<i>N</i> ⁻	<i>F</i> /Hz
setpoint	0.2	1.8	0.2	1.8	10	8	20	5	500

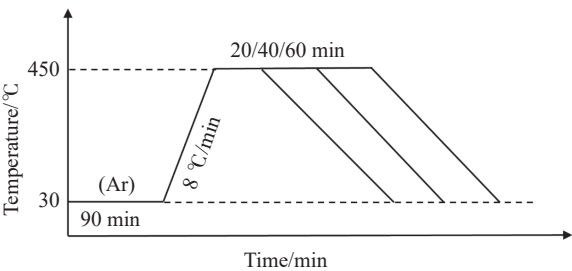


图 1 热处理工艺示意
Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment process

1.2 材料表征

1.2.1 微观形貌分析

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-IT800, Japan)观察样品在不同热处理条件下的表面形貌, 测试加速电压为 10 ~ 15 kV。采用激光扫描共聚焦显微镜(LCM, OLS4000, Olympus, Japan)对合金截面形貌进行观察。在截面形貌观察前, 样品首先进行冷镶嵌处理, 随后依次采用 280[#]、600[#]、1 000[#]、1 500[#]和 2 000[#] SiC 砂纸进行逐级机械研磨。研磨完成后, 采用体积分数 15% 的硝酸乙醇溶液对样品进行腐蚀, 腐蚀时间为 3 s。腐蚀后立即用无水乙醇清洗, 并吹干后进行显微形貌观察。

1.2.2 物相分析

利用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)分析合金的物相结构。测试采用 Cu K α 辐射(λ =

0.154 06 nm), 电压为 40 kV, 在 $\theta \sim 2\theta$ 连续扫描模式下进行。为全面获取不同热处理状态样品的物相信息, 常规扫描范围设定为 20° ~ 100°, 扫描步长为 0.02°。

1.2.3 元素分布分析

采用场发射电子探针(EPMA, JXA-8530F PLUS, Jeol, Japan)分析不同热处理条件下合金的元素分布。仪器使用时, 设置加速电压为 15 kV。

1.2.4 硬度测试

使用维氏硬度计(HV-1000A, HUAYIN, China)对合金的显微硬度进行测试。测试时设置载荷为 0.98 N, 载荷时间为 15 s。在样品的横截面上随机选取 6 个位置进行测试, 最后计算测量值的平均值与误差。

1.2.5 电化学性能测试

采用电化学工作站(CHI604F, CHENHUA, China)对合金的动电位极化曲线(Potentiodynamic Polarization Curve, PDP)和电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)进行测试, 以评价其电化学降解行为。测试介质为模拟体液(Simulated Body Fluid, SBF), 其具体组成见表 3。测试采用标准三电极体系, 其中铂电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 待测合金样品为工作电极。测试前, 将样品切割为 1 cm × 1 cm 的方形试

样,并采用 1 000[#] SiC 砂纸对其外表面(即沉积面)进行均匀打磨,以去除表面可能存在的污染层。随后,采用铜粉导电胶将铜导线连接于样品内表面(即原与不锈钢基体接触的一侧),以保证良好的电接触。之后,使用改性丙烯酸酯胶黏剂对除 1 cm² 工作面积外的其余区域进行密封绝缘。将封装后的工作电极浸入 SBF 溶液中,静置 30 min 以使开路电位(Open Circuit Potential, OCP)趋于稳定。首先进行 EIS 测试,频率范围为 10⁵ ~ 10⁻² Hz,交流扰动信号幅值为 10 mV。随后进行 PDP 测试,扫描电位范围为稳定开路电位±0.5 V,扫描速率为 0.3 mV/s。测试所得 EIS 数据采用 Zview 软件进行拟合,并结合等效电路模型获得溶液电阻、电荷转移电阻等参数。极化曲线采用 Tafel 外推法进行分析,得到腐蚀电位 E_{corr} 与腐蚀电流密度 I_{corr} ,腐蚀速率(Corrosion Rate, CR, mm/y)由公式(1)计算近似得到。

$$\text{CR} = 3.27 \times 10^{-3} \frac{I_{\text{corr}} \text{EW}}{\rho} \quad (1)$$

式中 EW(Equivalent Weight)为材料的等效重量(g/eq), ρ 为材料密度(g/cm³)。所有电化学测试均重复三次以确保结果可靠性。

表3 配制 1 000 mL SBF 所需的试剂及用量

Table 3 Reagents and dosages for preparing 1000 mL SBF

Reagents	Amount/g	Purity/%
NaCl	8.036	AR
NaHCO ₃	0.352	AR
KCl	0.225	AR
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.230	AR
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311	AR
HCl*	40*	
CaCl ₂	0.293	AR
Na ₂ SO ₄	0.072	AR
TRIS	6.063	99.8

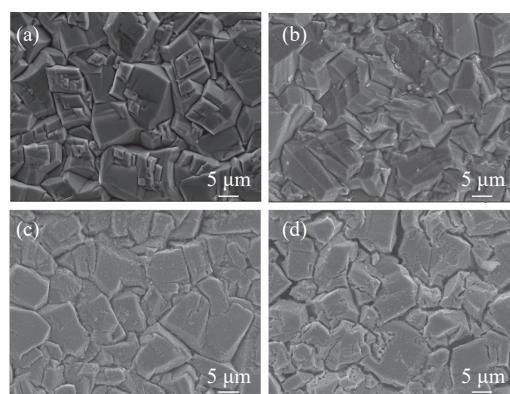
注: *指浓度为1.0 mol/mL的HCl溶液,用量为40 mL。

2 结果与分析

2.1 表面与截面显微组织分析

图2、3分别给出了 Fe-4.8Zn 合金在 450 °C 不同保温时间下的表面与截面形貌。未热处理样品表面主要由尺寸较大的块状和多边形晶粒组成,晶粒表面台阶特征明显,边界清晰,呈现出典型的电沉积态形貌,如图2(a)所示;截面则表现出较明显的分层组织特征,外层以沿沉积方向生长的柱状晶为主,靠近基体区域分布有细小的等轴晶(白色虚线内),反映出由界面形核并向外择优生长的组织特征,如图3(a)所示。经 450 °C 热处理后,Fe-4.8Zn 合金的

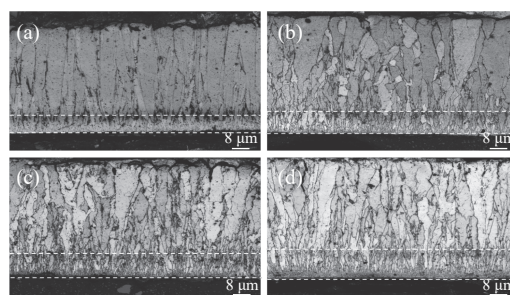
组织发生了明显调整。保温 20 min 时,表面晶粒棱角趋于钝化,晶粒间界面相对平缓,如图2(b)所示;截面柱状晶轮廓更加清晰,局部晶粒尺寸有所增大,靠近基体处的等轴晶区域较未处理状态略有扩展,说明短时间热处理已促使沉积态组织发生一定程度的回复与重排,如图3(b)所示。随着保温时间延长至 40 min,表面起伏进一步减小,组织均匀性提高,截面柱状晶区域更加连续,如图2(c)与3(c)所示。继续延长至 60 min 后,表面整体形貌与 40 min 相比变化已不显著,但局部区域出现晶界不连续和细小间隙,如图2(d)所示;截面仍以柱状晶为主,晶粒尺寸和组织形貌变化幅度减小,说明在该条件下组织演化已逐渐趋于缓和,如图3(d)所示。



(a) Untreated; (b) 20 min; (c) 40 min; (d) 60 min;

图2 不同保温时间下 Fe-4.8Zn 的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of Fe-4.8Zn under various holding times



(a) Untreated; (b) 20 min; (c) 40 min; (d) 60 min;

图3 不同保温时间下 Fe-4.8Zn 的截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional morphology of Fe-4.8Zn alloy under various holding times

2.2 物相分析

图4为 Fe-4.8Zn 合金在不同热处理条件下的 XRD 图谱。由图可见,未经热处理样品仅检测到与 α -Fe 相对应的衍射峰,未出现明显的新相衍射峰,说明该条件下样品以 α -Fe 固溶体为主,Zn 主要以固溶体的形式存在于 Fe 基体中,未检测到可分辨的 Fe-Zn 金属间化合物。与未热处理状态相比,热

处理后 α -Fe 相衍射峰表现出向高角度方向的轻微偏移, 表明沉积态中由 Zn 过饱和固溶所引起的晶格畸变在热处理过程中得到一定程度的缓解。同时, 衍射峰相对强度的变化表明样品的晶体取向分布可能发生了调整。结合 Yang 等^[26] 的研究结果推测, 这一变化可能与热处理过程中组织回复、晶界迁移及晶粒取向再分配等过程密切相关。

需要指出的是, 在试验热处理制度下, XRD 图谱中未观察到明显的新相衍射峰, 说明若有新结构形成, 其数量或尺度可能均较为有限。结合 Xu 等^[27] 的研究可推测, Fe-Zn 合金在 450 °C 热处理过程中形成了尺寸较小的富 Zn 有序结构。由于此类结构通常尺寸较小、体积分数较低, 其衍射信号较弱, 因此在常规 XRD 条件下可能难以清晰分辨。

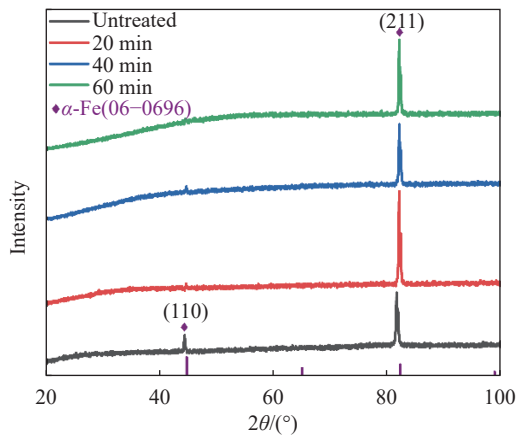


图4 不同保温时间下 Fe-4.8Zn 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Fe-4.8Zn under various holding times

2.3 元素分布分析

图5为 Fe-4.8Zn 合金在 450 °C 不同热处理条件下的截面元素分布。由图可见, 在未热处理条件下, 合金中 Fe 和 Zn 元素在截面上均呈较均匀分布, 未观察到明显的大尺度偏析、分层或沿厚度方向的显著成分梯度, 说明 Fe-4.8Zn 合金在当前制备条件下整体成分分布较为均匀。与未热处理样品相比, 经 20、40 min 和 60 min 热处理后, Fe 和 Zn 的面分布特征未发生明显改变, 表明 450 °C 热处理并未引起合金元素的再分配。与此同时, O 元素整体信号较弱, 仅在个别局部区域出现少量点状增强, 且不同热处理状态下其分布差异不明显, 未见连续氧富集层形成。这说明在试验热处理条件下, 合金截面整体氧化程度较低。

2.4 硬度分析

图6表明, Fe-4.8Zn 合金的显微硬度($HV_{0.1}$)随热处理保温时间延长而逐渐升高, 由未热处理状态下的 168 提高至 20 min 时的 176、40 min 时的 211

和 60 min 时的 219。其中, 20 min 热处理后硬度增幅较小, 而 40、60 min 时硬度提升更为显著。该结果说明, 在 450 °C 热处理条件下, Fe-4.8Zn 合金并未表现出单纯的回复软化特征, 而是存在明显的强化效应。这种硬度提升可能与热处理引起的微观结构调整有关。根据 Xu 等^[27] 的研究, Fe-Zn 合金在 450 °C 热处理过程中可能形成富 Zn 的 B2 有序共格结构, 该类结构可通过提高位错运动阻力产生强化作用^[30-31]。因而, 20 min 时硬度仅小幅升高, 可能对应于组织早期有序化阶段; 而 40 min 和 60 min 时硬度明显增加, 则表明有序化相关强化作用进一步增强。60 min 时硬度继续提高, 但增幅减小, 说明强化效应虽仍存在, 但增长趋势已逐渐平缓。

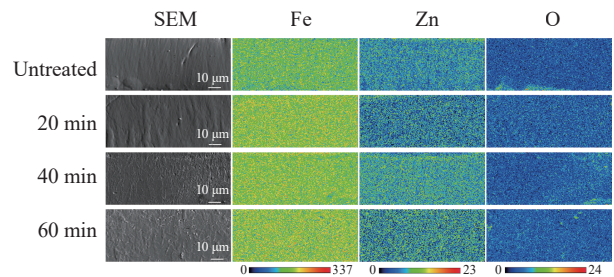


图5 不同保温时间下 Fe-4.8Zn 的截面元素分布

Fig. 5 Cross-sectional elemental distribution of Fe-4.8Zn under different holding times

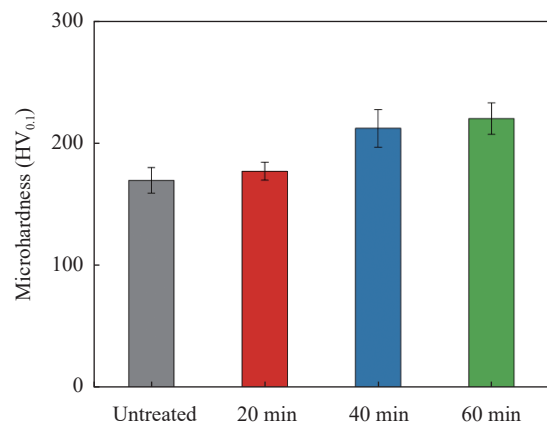


图6 不同保温时间下 Fe-4.8Zn 的硬度

Fig. 6 Hardness of Fe-4.8Zn under various holding times

2.5 电化学性能分析

图7为 Fe-4.8Zn 合金在 450 °C 不同保温时间下的动电位极化曲线, 表4列出了相应的电化学参数。由图7和表4可知, 随着保温时间的延长, Fe-4.8Zn 的腐蚀电位 E_{corr} 由未热处理时的 -0.769 V 逐步正移至 20、40 min 和 60 min 时的 -0.757、-0.737 V 和 -0.706 V; 与此同时, 腐蚀电流密度 I_{corr} 由 17.431 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 依次降低至 14.699、13.310 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 11.804 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 对应的腐蚀速率 CR 也由 0.205 mm/a

分别下降至 0.173、0.157 mm/a 和 0.139 mm/a。与未热处理条件下相比, 60 min 热处理后 Fe-4.8Zn 的 I_{corr} 和 CR 分别降低约 32.3% 和 32.2%。这表明, 在热处理条件下, Fe-4.8Zn 合金的电化学腐蚀倾向和腐蚀动力学均得到抑制, 且随着保温时间延长, 其腐蚀速率进一步降低, 其中 60 min 热处理后合金表现出最低的腐蚀速率。结合图 2 和图 3 的表面与截面形貌可知, 未热处理状态下合金保留了较明显的电沉积态特征, 表面起伏较大, 组织不均匀性较强, 局部缺陷和高能活性位点相对较多, 因此更易在腐蚀介质中形成优先反应区域。经热处理后, 合金表面与截面组织逐渐趋于平整、均匀和稳定, 沉积态中的缺陷及残余应力得到一定程度释放, 局部组织不均匀性有所减弱, 从而降低了活性反应位点密度, 削弱了局部腐蚀的优先发生倾向。由此, 腐蚀电位逐渐正移, 而腐蚀电流密度和腐蚀速率持续下降。尤其当保温时间延长至 60 min 时, 组织稳定化作用更加明显, 因此样品表现出最低的 I_{corr} 和 CR。

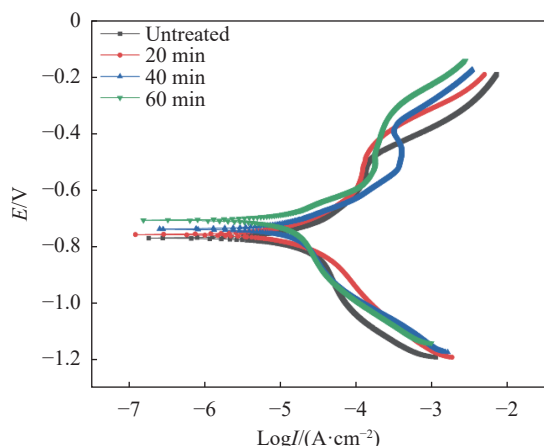


图 7 不同保温时间下 Fe-4.8Zn 在 SBF 溶液中的极化曲线
Fig. 7 Polarization curves of Fe-4.8Zn in SBF solution under various holding times

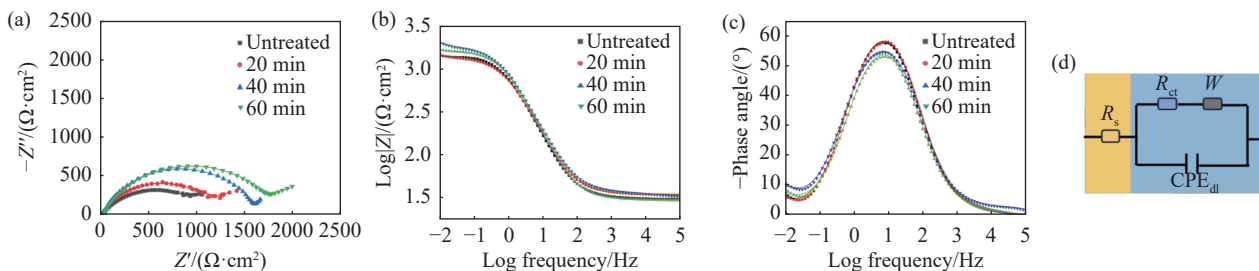
图 8 为 Fe-4.8Zn 合金在 450 °C 不同保温时间下的电化学阻抗谱。由图 8(a)可见, 各样品在高频区均表现出一个压扁的容抗弧, 在低频区出现明显

的扩散尾, 说明该体系电化学反应过程同时受到界面电荷转移和物质扩散的共同控制。未热处理样品的容抗弧半径最小, 经 20 min 热处理后容抗弧半径略有增大, 而在 40 min 和 60 min 条件下容抗弧半径明显扩大, 其中 60 min 样品最大, 表明随着保温时间延长, 界面反应阻抗逐渐增大, 电化学降解过程受到更强抑制。基于阻抗谱特征, 采用图 8(d)所示的等效电路对试验数据进行拟合, 其中 R_s 为溶液电阻; CPE_{dl} (Constant-Phase Element) 为双电层常相位元件, R_{ct} 代表电荷转移电阻; W_R 表示扩散阻抗, 拟合数据如表 5 所示。等效电路拟合结果表明, 随保温时间延长, 电荷转移电阻 R_{ct} 由未热处理状态下的 $922 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高至 $1\,128$ 、 $1\,578 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $1\,749 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。通常认为, 更大的容抗弧半径和更高的 R_{ct} 对应于更强的界面电荷传递阻碍作用, 说明热处理后 Fe-4.8Zn 合金的界面电化学反应活性逐渐降低。图 8(b)的 Bode 模值图进一步支持这一趋势。低频区的 $|Z|$ 值通常反映界面整体阻挡能力, 热处理状态下合金在低频区的 $|Z|$ 值高于未热处理状态下的合金, 并且在保温 60 min 时最高, 说明该状态下的 Fe-4.8Zn 对电荷传递和介质渗透的抑制作用最强。由图 8(c)的 Bode 相位角图可知, 各样品均表现出较明显的电容响应, 说明其腐蚀行为主要与界面双电层过程及电荷转移过程有关; 热处理后合金中频区相位角更高且更平缓, 也说明界面状态更趋稳定。

表 4 从动电位极化曲线获得的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters obtained from potentiodynamic polarization curves

Times/min	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	CR/(mm·a ⁻¹)
Untreated	-0.769	17.431	0.205
20	-0.757	14.699	0.173
40	-0.737	13.310	0.157
60	-0.706	11.804	0.139



(a)Nyquist 图谱; (b)(c)Bode 图; (d)等效电路模型

图 8 不同保温时间下 Fe-4.8Zn 在 SBF 溶液中的 EIS 结果

Fig. 8 EIS results of Fe-4.8Zn alloy in SBF solution under different holding times

表 5 电化学阻抗谱拟合结果
Table 5 Fitting results of EIS

Times/min	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$W_R/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_{dl} \times 10^4/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1-n})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Untreated	24.31	1 257	6.99	0.72	922
20	29.14	1 246	3.66	0.77	1 128
40	30.51	1 295	2.04	0.81	1 578
60	35.40	1 326	2.18	0.77	1 749

结合前述表面形貌、截面组织及极化曲线结果可知, 450 °C 热处理促进了 Fe-4.8Zn 合金组织的回复、重排与稳定化, 减少了沉积态高能缺陷、局部组织不均匀区以及优先腐蚀活性位点, 从而提高了界面对电荷传递和介质扩散的阻碍作用。因此, 随着保温时间延长, 合金的阻抗响应持续增强, 电化学降解速率逐渐降低, 其中 60 min 热处理后样品表现出最强烈的阻抗响应。

3 结论

以脉冲电沉积制备的 Fe-4.8Zn 合金为研究对象, 系统研究了 450 °C 下不同保温时间热处理对其显微组织、元素分布、物相组成、显微硬度及电化学降解行为的影响, 主要结论如下:

1) 未热处理 Fe-4.8Zn 合金呈典型电沉积态特征, 表面晶粒棱角明显, 截面存在一定分层现象; 经

450 °C 热处理后, 表面起伏减小, 截面柱状晶区域连续性增强, 组织均匀性提高。当保温时间由 40 min 延长至 60 min 时, 组织变化趋于平缓。

2) XRD 结果表明, 各热处理条件下 Fe-4.8Zn 合金均以 α -Fe 固溶体为主, 未检测到明显新相; 热处理后 α -Fe 相衍射峰位置及相对强度发生变化, 说明晶格状态及晶体取向分布受到影响。同时, Fe 和 Zn 元素在截面范围内整体分布较为均匀, 热处理后未见明显元素再分配。随着保温时间延长, 合金显微硬度 ($\text{HV}_{0.1}$) 由 168 提高至 219, 其强化作用可能与热处理引起的微观结构调整有关。

3) 随着保温时间延长, 合金腐蚀电位逐渐正移, 腐蚀电流密度和腐蚀速率持续降低, 电荷转移, 电阻逐渐增大, 说明热处理时间对其电化学降解行为具有显著影响。

参考文献

- [1] Zheng Jianfeng, Zheng Jilin, Lou Xiaoying. TCTAP A-017 long-term outcomes of percutaneous coronary intervention versus coronary artery bypass surgery in elderly patients with multivessel and/or left main coronary artery disease and diabetes mellitus: a systematic review and meta-analysis[J]. Journal of the American College of Cardiology, 2021, 77(14): S12-S13.
- [2] Byrne R A, Serruys P W, Baumbach A, et al. Report of a European Society of Cardiology-European Association of Percutaneous Cardiovascular Interventions task force on the evaluation of coronary stents in Europe: executive summary[R]. European Heart Journal, 2015, 36(38): 2608-2620.
- [3] Gruntzig A. Transluminal dilatation of coronary-artery stenosis[J]. Lancet, 1978, 1(8058): 263.
- [4] Fischman D L, Leon M B, Baim D S, et al. A randomized comparison of coronary-stent placement and balloon angioplasty in the treatment of coronary artery disease. Stent restenosis study investigators[J]. The New England Journal of Medicine, 1994, 331(8): 496-501.
- [5] Stone G W, Ellis S G, Cox D A, et al. A polymer-based, paclitaxel-eluting stent in patients with coronary artery disease[J]. The New England Journal of Medicine, 2004, 350(3): 221-231.
- [6] Shen Y H, Yu X, Cui J, et al. Development of biodegradable polymeric stents for the treatment of cardiovascular diseases[J]. Biomolecules, 2022, 12(9): 1245.
- [7] Lee H I, Heo Y, Baek S W, et al. Multifunctional biodegradable vascular PLLA scaffold with improved X-ray opacity, anti-inflammation, and re-endothelization[J]. Polymers, 2021, 13(12): 1979.
- [8] Wang Peijiang, Ferralis N, Conway C, et al. Strain-induced accelerated asymmetric spatial degradation of polymeric vascular scaffolds[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(11): 2640-2645.
- [9] Bowen P K, Shearier 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.
- [10] Haude M, Ince H, Abizaid A, et al. Safety and performance of the second-generation drug-eluting absorbable metal scaffold

- in patients with de-novo coronary artery lesions (BIOSOLVE-II): 6 month results of a prospective, multicentre, non-randomised, first-in-man trial[J]. *Lancet*, 2016, 387(10013): 31-39.
- [11] Heublein B, Rohde R, Kaese V, et al. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology?[J]. *Heart*, 2003, 89(6): 651-656.
- [12] Liu Dexiao, Yang Ke, Chen Shanshan. Development and future trends of protective strategies for magnesium alloy vascular stents[J]. *Materials*, 2023, 17(1): 68.
- [13] 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.
- [14] Mostaed E, Sikora-Jasinska M, Ardakani M S, et al. Towards revealing key factors in mechanical instability of bioabsorbable Zn-based alloys for intended vascular stenting[J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 105: 319-335.
- [15] Gasior G, Szczepański J, Radtke A. Biodegradable iron-based materials—What was done and what more can be done?[J]. *Materials*, 2021, 14(12): 3381.
- [16] Obayi C S, Tolouei R, Mostavan A, et al. Effect of grain sizes on mechanical properties and biodegradation behavior of pure iron for cardiovascular stent application[J]. *Biomatter*, 2016, 6(1): e959874.
- [17] Zhang Yang, Roux C, Rouchaud A, et al. Recent advances in Fe-based bioresorbable stents: Materials design and biosafety[J]. *Bioactive Materials*, 2024, 31: 333-354.
- [18] Hermawan H, Dubé D, Mantovani D. Degradable metallic biomaterials: design and development of Fe-Mn alloys for stents[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2010, 93(1): 1-11.
- [19] Feng Qimao, Zhang Deyuan, Xin Chaohua, et al. Characterization and in vivo evaluation of a bio-corrodible nitrided iron stent[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2013, 24(3): 713-724.
- [20] O'neal S L, Zheng Wei. Manganese toxicity upon overexposure: a decade in review[J]. *Current Environmental Health Reports*, 2015, 2(3): 315-328.
- [21] Hermawan H. Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications[J]. *Progress in Biomaterials*, 2018, 7(2): 93-110.
- [22] Yang Hongtao, Jia Bo, Zhang Zechuan, et al. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 401.
- [23] Huang Tao, Zheng Yufeng, Han Yong. Accelerating degradation rate of pure iron by zinc ion implantation[J]. *Regenerative Biomaterials*, 2016, 3(4): 205-215.
- [24] Okamoto H. Fe-Zn (Iron-Zinc)[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2007, 28(3): 317-318.
- [25] Xu Yanan, Wang Weiqiang, Yu Fengyun, et al. Effects of pulse frequency and current density on microstructure and properties of biodegradable Fe-Zn alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 44-58.
- [26] Yang S K, Yu F Y, Wang W Q, et al. Biodegradable Fe-Zn alloy microtubes with good mechanical properties, degradability, and cytocompatibility prepared by electrodeposition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(28): e04797.
- [27] Xu Yanan, Wang Weiqiang, Yu Fengyun, et al. The enhancement of mechanical properties and uniform degradation of electrodeposited Fe-Zn alloys by multilayered design for biodegradable stent applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2023, 161: 309-323.
- [28] Wang Y C, Zhao D P, Li S K, et al. The heat treatment effect on microstructure and dynamic mechanical properties of electroformed nanocrystalline Ni-W alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 547: 104-109.
- [29] Moravej M, Prima F, Fiset M, et al. Electroformed iron as new biomaterial for degradable stents: Development process and structure-properties relationship[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(4): 1726-1735.
- [30] Wang Qing, Li Zhen, Pang Shujie, et al. Coherent precipitation and strengthening in compositionally complex alloys: A review[J]. *Entropy*, 2018, 20(11): 878.
- [31] Hillel G, Meshi L, Kalabukhov S, et al. Shock wave characterization of precipitate strengthening of pH 13-8 Mo stainless steel[J]. *Acta Materialia*, 2020, 187: 176-185.