

医用镁合金耐腐蚀性能研究进展

郭传平¹, 高冬芳², 李美³, 乔阳¹

(1. 济南大学 机械工程学院, 山东 济南 250022)

(2. 山东大学第二医院 基础医学研究所, 山东 济南 250033)

(3. 山东大学第二医院 手足外科, 山东 济南 250031)

摘要:近年来, 医用镁合金作为“第三代生物医用材料”, 因其具有优异的生物相容性和可降解性吸引了众多学者的关注, 在传统医用植入物难以降解的背景下, 展现了独有的潜力。然而, 由于其较差的耐蚀性, 难以满足医用植入物的临床应用需求, 因此, 研究医用镁合金的耐腐蚀性能有着举足轻重的作用。本文从3种典型医用镁合金的耐蚀性研究出发, 综述了不同元素含量医用镁合金在临床应用中耐腐蚀性能以及表面涂层、合金化等腐蚀防护技术的最新研究进展, 并介绍了计算机仿真模拟技术在医用镁合金腐蚀研究方面的应用成果, 据此对医用镁合金材料未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 生物医用材料; 医用镁合金; 生物相容性; 耐腐蚀性能; 仿真模拟

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2390-15

在社会发展的过程中, 医疗技术的发展一直是人们重点关注的问题, 而医用材料的发展直接影响着医疗技术的发展。医用材料, 是对生物体进行治疗、修复或替换病变坏死器官以提高其性能的材料, 在骨骼损坏、治疗心血管病等重大疾病领域发挥着重要作用^[1]。

随着社会的发展, 人民的生活水平在迅速提高的过程中对医疗方面的要求也越来越高。日常生活中, 一些危险的作业活动导致的骨折等医疗事故时有发生, 此时医用可植入生物材料具有的骨骼修复和替换等功能就发挥了重要的作用。随着材料制备技术的发展, 医用镁合金材料逐渐进入人们的视野, 一经出现就受到了广泛关注。作为新一代医疗植入器械, 其具有以下优势: (1) 生理上具有生物相容性、生物活性、无毒、无害性、抗菌性等性能, 并且人体对镁具有很好的可吸收性; (2) 医用镁合金可以更好地满足医用植入材料的要求, 具有良好的生物降解性, 这种特性使得医用镁合金在植入后不需要二次手术取出植入物, 减少了患者的痛苦和二次手术风险; (3) 作为金属材料其塑性、刚性、加工性能等要远优于现已用于临床的聚乳酸等可降解高分子材料; (4) 弹性模量为45 GPa, 密度为1.74 g/cm³, 相比于其他医用金属材料具有与人骨接近的密度(成年人骨密度范围在0.8~1.2 g/cm³之间)和弹性模量。基于以上优点, 医用镁合金有望显著提升金属植入材料的医疗性能, 为

人类医疗事业带来新的福音。因此, 医用镁合金也被誉为“第三代生物医用材料”。

近年来, 广大学者对医用镁合金的研究力度不断增加, 取得了巨大的成果。2013年, 德国SYNTELLIX AG公司研发的MAGNEZIX骨钉已通过欧盟CW认证, 正式用于骨修复等临床应用^[2]。2017年, 中国科学院金属研究所研发的医用镁合金成功应用于骨折修复领域。2018年, 美国斯坦福大学医学院的研究团队利用医用镁合金成功制造出一种可植入式心脏支架, 这种支架可以在植入后提供支撑和修复受损的心脏血管。2019年, 我国宜安科技公司的纯镁骨钉成功获批^[3]。然而, 医用镁合金的研究仍然存在许多挑战和难题。研究表明, 医用镁合金虽然具有不同于其他金属材料的独特性能, 但较差的耐蚀性却极大地限制了在临床中的部分应用, 研究人员也据此进行大量的实验研究, 例如Romzi^[4]和Liu等^[5]将Zn、Mn、Ca等对人体无害的元素加入到了医用镁合金中, 研究不同成分医用镁合金在生物体内的耐腐蚀性能和独特属性; Li^[6]和Wang等^[7]通过阳极氧化、合金化、离子注入等金属改性技术优化医用镁合金结构, 研究了其耐腐蚀性能、机械性能以及生物医学方面的应用等。表1为医用镁合金与人骨性能对比及临床中的实际应用。由此可知, 医用镁合金耐腐蚀性能的提高仍是当前研究的重点, 是开拓其在临床医疗领域应用的关键。





收稿日期: 2023-08-21

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2023ME077, ZR2023MC140); 山东省高等学校青创科技支持计划(2019KJB021)

作者简介: 郭传平, 男, 2000年生, 硕士生, 济南大学机械工程学院, 山东 济南 250022, E-mail: 202221201050@stu.ujn.edu.cn

表 1 医用镁合金与人骨性能对比及临床中的实际应用

Table 1 Comparison of the properties between medical magnesium alloy and human bone and its practical application in clinic

Name of material	Material photo	Corrosion protection	Density/ g·cm ⁻³	Abrasion resistance	Modulus of elasticity/GPa	Biocompatibility	Application
Human bone ^[8]		-	1.197-1.228	Most	10-30	-	-
Vascular stents ^[9-11]		High	1.74-1.85	High	45-55	High	Coronary blood vessel
Splint ^[12-13]		Common	7.8-8.2	Common	100-200	Commonly	Bone repair for fractures or breaks
Bone screw ^[13-15]		Low	8.2-8.6	Low	150-200	Low	Treatment of fractures

针对医用镁合金临床应用中耐蚀性较差的问题, 学者们进行了多方面的研究。本文首先介绍了研究人员在合金元素的添加对医用镁合金耐蚀性的影响方面的研究成果, 阐述了 Mg-Zn、Mg-Mn 以及 Mg 基多元合金的耐腐蚀性能; 其次, 论述分析了医用镁合金在生理环境下的腐蚀机制, 并总结了表面涂层技术、合金化处理和新型医用镁合金的制备 3 种腐蚀防护技术的研究进展, 以期对未来医用镁合金的制备和防护处理研究提供新的思路; 最后, 介绍了计算机模拟仿真技术在研究医用镁合金植入物 (血管支架、接骨板和骨钉) 的耐腐蚀性能和力学性能方面的应用及最新的研究进展, 并对医用镁合金的未来发展趋势提出建议。

1 医用镁合金的耐蚀性研究

医用镁合金因其较差的耐腐蚀性能极大地阻碍了其在临床中的应用, 因此, 增强镁合金的耐腐蚀性能尤为重要。在合金材料制备中添加其他元素是材料学上常用的提高金属性能的途径之一, 也是改善医用镁合金耐蚀性有效的手段。加入适量的其它金属元素可以通过细化晶粒^[16]来优化镁合金的微观组织结构^[17]、改善第二相的组织分布类型^[18]、调整基体与析出相表面的电势差等方法提高镁合金的耐腐蚀性能^[19-20], 使其能达到植入要求。

目前, 镁合金主要在工业零件、汽车零部件、电子产品构件等领域应用广泛, 虽然仅有少部分作为医疗器材使用, 但因镁合金受腐蚀所导致的零件失效破坏问题仍不容小视。而作为工业应用合金加入的元素 (如铝、钛、铜等) 虽然具有良好的机械性能, 但是难以满足安全性和生物相容性的要求, 用于临床应用将会引起生物体的免疫抵抗和毒副作用。因此添加新元素制备合金时, 除了要考虑到其对合金机械性能的影响, 更重要的是对人体无毒害性和具备优异的生物相容性。目前添加于医用镁合金的合金元素主要有锌 (Zn)、锰 (Mn)、钙 (Ca)、铋 (Bi)、锶 (Sr)、硅

(Si)、铝 (Al)、锡 (Sn) 和稀土元素等。以下着重介绍添加对人体友好的锌、锰元素以及多元素配合的医用镁基合金的研究进展和临床应用。

1.1 Mg-Zn 合金

锌 (Zn) 是人体所必需的微量元素之一, 对人体具有无毒无害性和提高植入物生物相容性等性能。Mg-Zn 合金作为新型医用材料的主要研究方向, 锌元素的添加促进了合金晶粒细化, 增强了合金表面完整性, 使得 Mg-Zn 合金的力学性能和耐腐蚀性能得到显著提高^[21]。Romzi 等^[4]的研究已经表明, Zn 的添加形成的 MgZn₂ 相和晶粒尺寸变化对 Mg-Zn 合金的耐腐蚀性能有很大影响, 并且当锌含量达到 5.6% (质量分数) 时, 耐腐蚀性能得到大大改善, 同时不显示细胞毒性。于景媛等^[22]也声称, Zn 元素可以增加腐蚀电位, 从而提高耐腐蚀性。然而, 当添加的锌元素含量过高时, 会产生大量的 Mg-Zn 相致使腐蚀加剧, 从而减弱合金的耐腐蚀性能, Mg-5Zn 合金是最合适的锌元素含量, 耐腐蚀性能最佳^[23]。此外, Zn 对镁合金还有着时效硬化效果^[24], 并能够增强合金的机械性能, 如韧性、延展性和加工性能等。

代晓军等^[25]研究了不同 Zn 元素的添加对 Mg-2Sr 合金的耐腐蚀性能和机械性能的改善。如图 1 所示, 随着 Zn 含量的增加, Mg-2Sr-xZn 合金的晶粒明显细化, 说明其对合金的强度、塑性、耐蚀性等一系列性能有明显的强化效果; 并且后续进行的 Hank 溶液 (浸泡 240 h) 腐蚀试验发现, Zn 合金的加入明显引起质量损失率下降, 有助于提高 Mg-2Sr-xZn 的耐腐蚀性能, 但是当 Zn 的添加量达到一定水平时, 过量的 Zn 会导致耐蚀性的降低。对合金进行的拉伸试验也表明, 随着 Zn 含量的增加, Mg-2Sr-xZn 合金的强度不断提高, 伸长率也呈现类似的趋势, 但当 Zn 含量增加到 4% 时出现明显劣化, 这表明少量 Zn 的加入可以显著影响合金的力学性能, 这与腐蚀实验现象相似; 据此表明了 Zn 对 Mg-2Sr 合金的耐腐蚀性能和机械性能的显著影响。

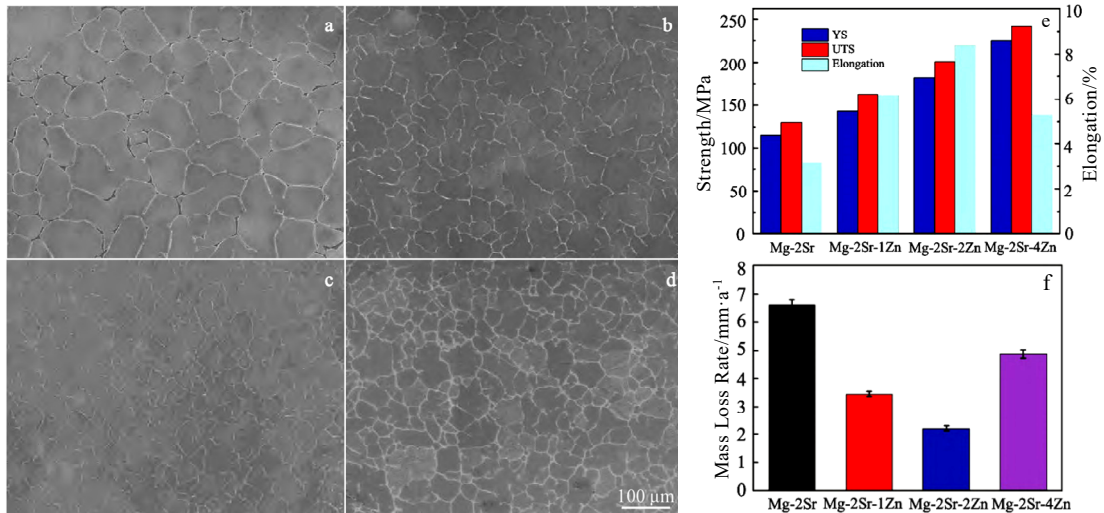


图 1 不同 Zn 含量的铸态 Mg-2Sr-xZn 镁合金 SEM 照片和力学性能以及质量损失率

Fig.1 SEM images (a-d), mechanical properties (e) and mass loss rate (f) of as-cast Mg-2Sr-xZn magnesium alloys with different Zn contents: (a) Mg-2Sr, (b) Mg-2Sr-1Zn, (c) Mg-2Sr-2Zn, and (d) Mg-2Sr-4Zn^[25]

与此相关，Hu 等^[21]研究了使用真空热压烧结法制备的 3 种镁锌合金（锌含量分别为 10%，20%，30%，质量分数）的性能。研究表明，合金的耐蚀性和显微硬度值与加入锌的含量成正比关系，压应力和弯曲强度随着锌含量的添加呈现出先提高后减弱的趋势。此外，Hoseini-Athar 等^[26]研究了挤压态 Mg-2Gd-xZn 合金中不同锌含量对晶粒大小的影响。显微组织观察显示，加入锌后晶粒的生长明显变慢，抑制了晶粒的生长；而加入锌的含量大于 1% 在一定范围内则会加快晶粒的生长。有研究表明，晶粒细化引起的高晶界密度也有利于降解行为的改善。Li 等^[27]研究了通过增材制造技术（wire arc manufacturing, WAAM）制备的镁合金 AZ31 的腐蚀行为，图 2 为 WAAM 工艺图。结果表明，与铸造的 AZ31 相比，WAAM AZ31 镁合金具有显著的晶粒细化现象和稳定的耐腐蚀性能。并验证了腐蚀行为的改善主要归因于晶粒的大小。值得注意的是，基于材料性能和生物安全性方面的考虑，建议 Mg-Zn 合金中应加入少于质量分数 6% 的 Zn^[28]。

此外，锌（Zn）元素在维持人体各项功能中同样发挥着重要作用，具有优异的组织修复功能和杀菌消炎作用^[24,29]。Deng 等^[30]自主研发制备了镁锌锶（Mg-Zn-Sr）合金，研究了合金在促进肠道组织的修复和缓解炎症反应中的应用。对大鼠损伤部位植入 Mg-Zn-Sr 合金，通过观察大鼠体内胶原蛋白、血管和紧密连接蛋白的反应以及对巨噬细胞表型和相关炎症因子的评估，证明了镁合金植入物可以发挥促进肠道组织修复和缓解炎症的作用。

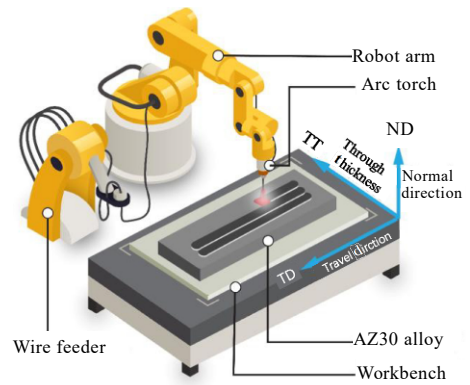


图 2 线弧制造工艺示意图

Fig.2 Schematic diagram of the wire arc manufacturing process^[27]

随着对不同锌含量的 Mg-Zn 合金耐蚀性的持续研究，合金的优异性能将会被不断地开发出来，未来将有望作为生物医用镁合金广泛应用于医疗领域。

1.2 Mg-Mn 合金

锰（Mn）与锌元素一样，是保证人体健康所必需的微量元素，维持着人体内多种生理功能的正常运转^[31]，同时在增强金属耐腐蚀性能和力学性能等方面发挥着重要作用。由于 Mn 所具备的优势，对 Mg-Mn 合金的耐蚀性研究十分广泛。Xie 等^[20]基于 ZK30 合金的成分加入了不同质量分数（0、0.4%、0.8%、1.2% 和 1.6%）的 Mn 元素，研究 Mn 含量对合金耐腐蚀性能的影响。实验结果表明，适量的 Mn 添加可以细化晶粒的同时，能够在金属表面形成一层具有耐蚀性的氧化锰膜，降低合金腐蚀速率；并且随着加入的锰含

量不断增多,合金降解速率呈现先下降后升高的趋势,当 Mn 的质量分数为 0.8% 时降解速率达到最低。此外,当 Mn 的质量分数小于 0.8% 时, Mn 元素能够完全溶于镁合金基体;当 Mn 的质量大于 0.8% 时,则不完全溶解,产生少量 Mn 相,此时由于 Mn 与 Mg 分别充当原电池的阳极和阴极会形成电偶腐蚀,进而导致合金的降解速率加快。

Liu 等^[5]研究了 Mn 含量对挤压态 Mg-0.5Bi-0.5Sn 合金腐蚀行为和显微组织的影响,并建立了合金在模型体液 (simulated body fluid, SBF) 溶液中的腐蚀机制模型 (图 3)。研究表明, Mn 的添加能够导致晶粒尺寸减小,同时将合金在模拟体液中进行腐蚀试验后发现,

当仅加入 0.5% Mn 时,合金腐蚀速率降低 0.37 mm/a,而且相比原来的合金,表现出了更均匀的腐蚀形貌,表明此时 Mn 的加入量实现了腐蚀产物中钝化膜的形成和分解之间的动态平衡,抑制了镁合金的进一步腐蚀,后续腐蚀速率表现出明显下降趋势。从图 3 的腐蚀机制模型和 XPS 分析图中也可以看出腐蚀产物膜 (主要有氢氧化钙和氧化锡组成) 的形成过程以及对基体腐蚀的抑制作用。

此外, Mn 本身含有细胞毒性,此前已有学者提出。Martins 等^[32]研究结果表明, Mg-Mn 合金作为医用植入物使用时,合金中过量的 Mn 降解在血液中可通过诱导形成自由基,进而通过干扰抗氧化酶活性等

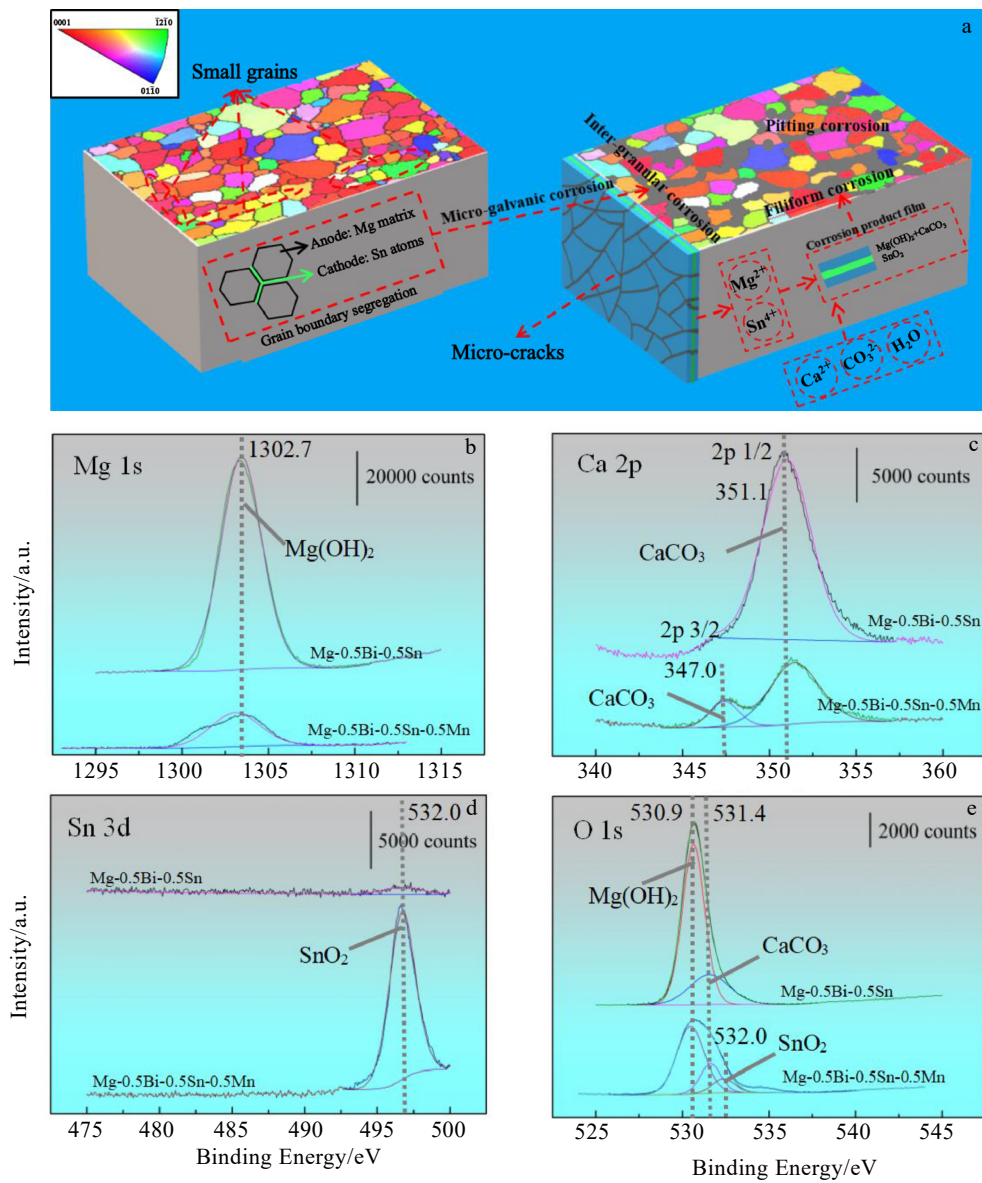


图 3 合金在 SBF 溶液中腐蚀机制示意图和腐蚀产物 XPS 分析结果

Fig.3 Schematic of corrosion mechanism (a) and XPS analysis results of corrosion products (b-e) of alloys in SBF solution^[5]

方式引起线粒体能量代谢失衡和氧化应激，最终可能诱发帕金森综合征和阿尔茨海默症等疾病。但是也不必过度担心，人体血清中正常锰 (Mn) 的质量浓度为 0.4~2.0 μg/L，正常饮食摄入不会造成严重后果。

1.3 Mg 基多元合金

除了对二元合金的研究外，探究 Mg 基多元合金的耐腐蚀性能也是一个重要的研究方向。在医用镁合金中同时添加 Zn、Mn、Ca、Si 等多种无毒元素，可以有效提高其耐蚀性和生物相容性^[33]。Huang 等^[34]首次使用 Mg 基多元金属 (含 Zn、Ca 等元素) 制备了用于固定山羊股骨颈骨折的大尺寸承重螺钉，通过体内转化实验进行了一项为期 48 w 的耐腐蚀性能和生物相容性研究。在本研究中，发现可生物降解的高纯度镁螺钉在第 48 w 时降解了约 45.3%。螺钉均匀降解，没有表现出过度的局部腐蚀，展现出优异的降解性能和耐腐蚀性能。同时，镁螺钉在骨组织和血液供应的退化和重建过程中，实现了良好的骨形成，促进了骨骼的生长，具有优异的生物相容性，图 4 展示了镁螺钉植入后股骨颈在不同时间段的生长情况。

钙 (Ca) 的添加对 Mg 基多元合金的耐蚀性提高也具有显著影响，并且 Ca 是组成人体骨骼的主要元素，可以加速骨骼生长。邢蕊等^[35]研究了不同 Ca 含量下的医用 Mg-4Zn-xCa 合金的耐腐蚀性能和力学性能。结果显示，在镁合金中添加一定量的钙元素能够使晶粒细化，增强合金的耐腐蚀性能；而当合金中钙的质量分数大于 0.5% 时，将会产生一些 Mg₂Ca 相，破坏金相结构，导致合金力学性能下降。

此外，锶 (Sr) 的加入可以有效改善 Mg-Ca 多元合金的性能。Sr 可以与 Ca 结合形成锶钙矿物，能够改善耐蚀性的同时提高力学性能，并且增加骨密度和骨强度。在镁合金中加入锶元素组成 Mg-Sr 多元合金可以显著增强镁合金的耐腐蚀性能。Lai 等^[36]研究了 Mg-2Zn 合金中添加 Sr 对微观结构、耐腐蚀性能及力学性能的影响。图 5 为 Mg-Zn-Sr 合金在 SBF 中的腐蚀过程示意图，在 SBF 中的浸泡试验表明，Mg-2Zn-xSr 合金中 Sr 添加量的增加首先导致腐蚀速率的降低，而当 x 大于 0.2% 时，腐蚀速率则迅速增加。研究结果表明，Mg-2Zn-0.2Sr 合金的平均腐蚀速率最小，具有最佳的耐腐蚀性能。

除 Zn、Ca、Sr 元素之外，Si、Ni、Al、Ag 等元素也能够显著增强镁合金基体的耐腐蚀性能，发挥出意想不到的效果。但是作为未来医用材料，在添加元素时必须重点关注元素与生物体的生物相容性和对人体有无毒害性，具有高生物相容性和无毒无害性的医用镁合金才是未来医用材料的首选。

2 医用镁合金的腐蚀机制与防护

2.1 腐蚀机制

纯镁在常温下较为活泼，它的标准电动势是 -2.37 V，容易与 O₂、H₂O 等发生反应，常以氧化镁 (MgO) 的形式存在。为了提高其稳定性和机械性能，常将 Mg 与其他元素合金化，如 Zn、Mn 等，形成不同类型的镁合金，同时提高其耐蚀性。而这些镁合金作为医用植入物植入人体时，往往会同时发生物理与化学腐蚀反应，腐蚀机理如图 6^[37-38]所示，总腐蚀反应如下^[39]：

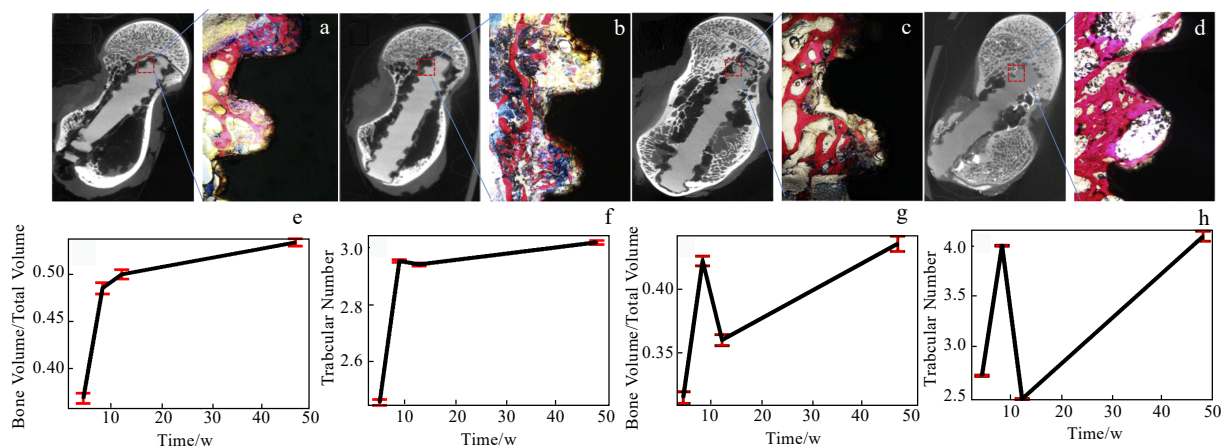


图 4 术后 4 w、8 w、12 w 和 48 w 的 Micro-CT 图像 (红色显示植入镁螺钉的组织切片); 螺钉及骨折线周围的 BN/TV 和骨小梁数量 TN 水平

Fig.4 Micro-CT images at 4 w (a), 8 w (b), 12 w (c) and 48 w (d) postoperatively (showing tissue slices of implanted magnesium screws in red); levels of BN/TV and trabecular number TN around the screws (e-f) and levels of BV/TV and trabecular number TN around the fracture line (g-h) ^[34]

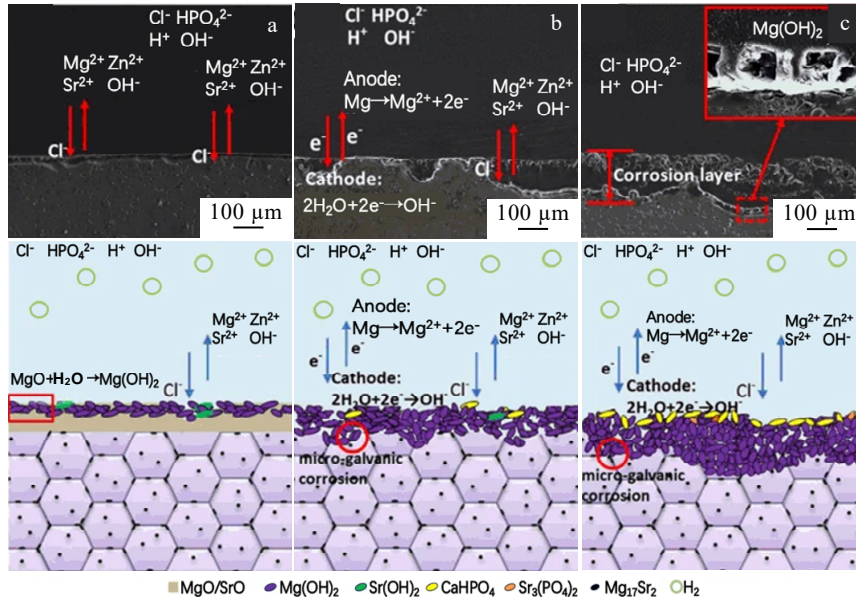


图 5 Mg-Zn-Sr 合金在 SBF 中的腐蚀过程示意图

Fig.5 Schematic representation of the corrosion process of Mg-Zn-Sr alloy in SBF solution: (a) SBF reacts with the surface oxide layer; (b) the external oxide layer is completely dissolved; (c) corrosion reaction products accumulate on the surface to form a protective layer^[36]

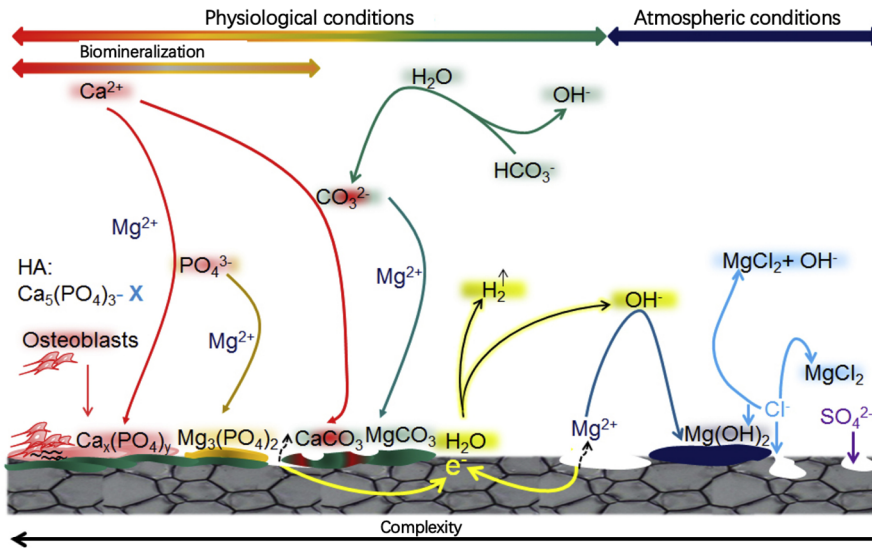
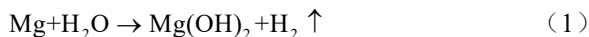


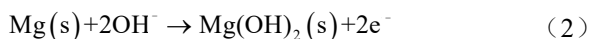
图 6 生理条件下的腐蚀产物形成和相应的化学反应

Fig.6 Formation of corrosion products under physiological conditions and corresponding chemical reactions^[37-38]



合金表面与水发生氧化还原反应，生成了氢氧化镁和氢气，表面的物质缺失在宏观上表现出腐蚀形貌。这是因为镁具有较高的反应性，容易与水中的氧气和水分子发生化学反应。

腐蚀的阳极反应如下：

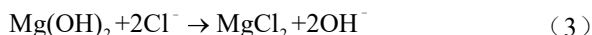


Mg 及其合金在腐蚀过程中会生成一层附着在表

面的疏松膜层，该膜层主要由反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和少量 MgO 构成，对合金具有良好的腐蚀防护作用。医用镁合金植入物在人体作用期间长期持续接触人体液（生理电解质环境），其中含有大量会与镁合金发生腐蚀反应的离子，如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 HPO_4^{2-} 等酸性离子。这些离子会对镁合金的腐蚀方式和降解速率产生极大地影响。在这些酸性离子中， Cl^- 的浓度相对较高，且对医用镁合金植入物的腐蚀破坏最强^[40-41]，它可

以将合金表面的 $Mg(OH)_2$ 和 MgO 保护膜转化为易溶于水的 $MgCl_2$ 。

反应如下：



$Mg(OH)_2$ 或 MgO 膜层的溶解暴露了合金表面更多的活性区域，从而导致基体腐蚀加快。此外，宋光铃等^[42]还认为，氯离子 (Cl^-) 参与了镁原子 (Mg) 向镁离子 (Mg^{2+}) 转化的过程， Cl^- 吸附在合金表面可以减弱镁原子间的离子键力，促使 Mg 原子加快向 Mg 离子的转化进程，进而使合金的降解速度加快。且有研究表明，当介质中 Cl^- 浓度超过 30 mol/L 时，会诱导镁合金发生点蚀^[43]。

腐蚀的阴极反应如下：



腐蚀的阴极反应中产生了氢气，这是不好的现象。过多的氢气可能导致人体部分组织肿胀和坏死^[44]，因此需要降低腐蚀速率。

上述反应导致了医用镁合金植入物在人体内的腐蚀，进而导致植入物表面出现各式各样的腐蚀形貌，破坏材料的优异性能，极大地限制了其临床应用，采取提高耐腐蚀性能的措施（如表面涂层、合金化等）对合金的医疗应用具有重要意义。

2.2 腐蚀防护

医用镁合金植入物在人体内服役时会受到多种离子腐蚀的影响，极大地限制了其应用，因此需要采取相应的腐蚀防护措施提高其耐蚀性的同时保证在人体内的可靠性和稳定性。本节从外部表面处理与内部组织改性两方面考虑，来阐述改善医用镁合金耐蚀性和生物相容性的措施，主要介绍了表面涂层技术、合金化处理和新型镁合金制备 3 种工艺技术。

2.2.1 表面涂层技术

(1) 阳极氧化和微弧氧化涂层

阳极氧化是将材料浸没于电解液中，在设定的工艺条件下利用电解反应在材料表面形成双层多孔的致密的耐腐蚀氧化膜层。阳极氧化应用非常广泛，是一种重要的表面处理工艺。微弧氧化的过程是在电解液中使用直流或脉冲电流，在金属表面形成微弧放电，使金属与电解液发生化学反应，生成以基体材料为主要成分的陶瓷膜层，属于一种特殊的阳极氧化方法。阳极氧化和微弧氧化都能够大大提高镁合金材料耐腐蚀性能。Kumar 等^[45]研究了混合溶胶-凝胶二氧化硅基涂料作为密封剂在阳极氧化镁合金 AZ31 基材上的应用。使用硅酸钠溶液作为电解质通过阳极氧化沉积了厚约 $20 \mu\text{m}$ 的多孔氧化层，并采用电化学阻抗谱和动电位极化研究方法评估了阳极氧化层在 0.61 mol/L NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。研究结果

表明，多孔阳极氧化镁层提高了相邻溶胶-凝胶层结合强度的同时，溶胶-凝胶层又反作用于氧化层，物理密封了多孔阳极氧化涂层，进而显著提高了其耐腐蚀性能。随着研究的进行，发现氧化形成的多孔结构涂层在提高镁合金的耐蚀性方面具有重要地位。Milan 等^[46]研究了合金表面经过等离子电解氧化 (plasma electrolytic oxidation, PEO) 改性后镁合金 AZ91 在含有氯化物的腐蚀环境中的耐腐蚀性能，实验装置如图 7 所示。分别采用了两种不同的电化学方法评估 PEO 涂层在 0.1 mol/L NaCl (室温下) 中的耐腐蚀性能：电化学阻抗谱 (EIS) 和动电位极化 (potentiodynamic polarization, PDP)。实验结果表明，在 AZ91 合金上形成 PEO 涂层对耐腐蚀性能的改善具有积极的影响，并且后续研究也证明了镁合金 AZ91 上形成的 PEO 涂层为典型多孔不均匀结构。

阳极氧化和微弧氧化涂层对合金耐腐蚀性能的提高是非常显著的，但是其成分通常是无机材料，生物相容性相对较差。在某些情况下，甚至会引起组织炎症反应。

(2) 有机高分子涂层

与阳极氧化涂层相比，有机高分子涂层则具有更优异的生物相容性和耐蚀性，通常由生物可降解的有机材料制成，如聚己内酯 (polycaprolactone, PCL)、壳聚糖 (chitosan, CS) 等。

PCL 是一种可降解的合成高分子材料，具有低降解率、高耐蚀性和生物相容性等优点，并且它可以改善医用镁合金植入物与微观组织结构的接触，提高可生物降解镁的初始耐腐蚀性，因此也被广泛应用于医疗器械的制备领域和可降解材料的合成领域。Kim 等^[47]采用 PCL 作为镁螺钉的涂层，用于提高可生物降解镁的耐腐蚀性能。实验结果显示，与对照组相比，4 次涂覆 6% 浓度 PCL 的镁合金螺钉具有更高的耐腐蚀性能 (图 8)，且在大鼠股骨内，PCL 涂层螺钉周围形成的骨质更致密、更厚。研究表明，这种差异是由于高耐腐蚀性为骨愈合和促进新骨生长提供了充足的时间。

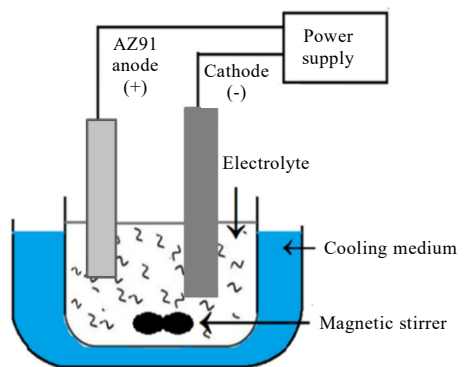


图 7 PEO 流程的设备设置图

Fig.7 Equipment setup diagram for PEO process^[46]

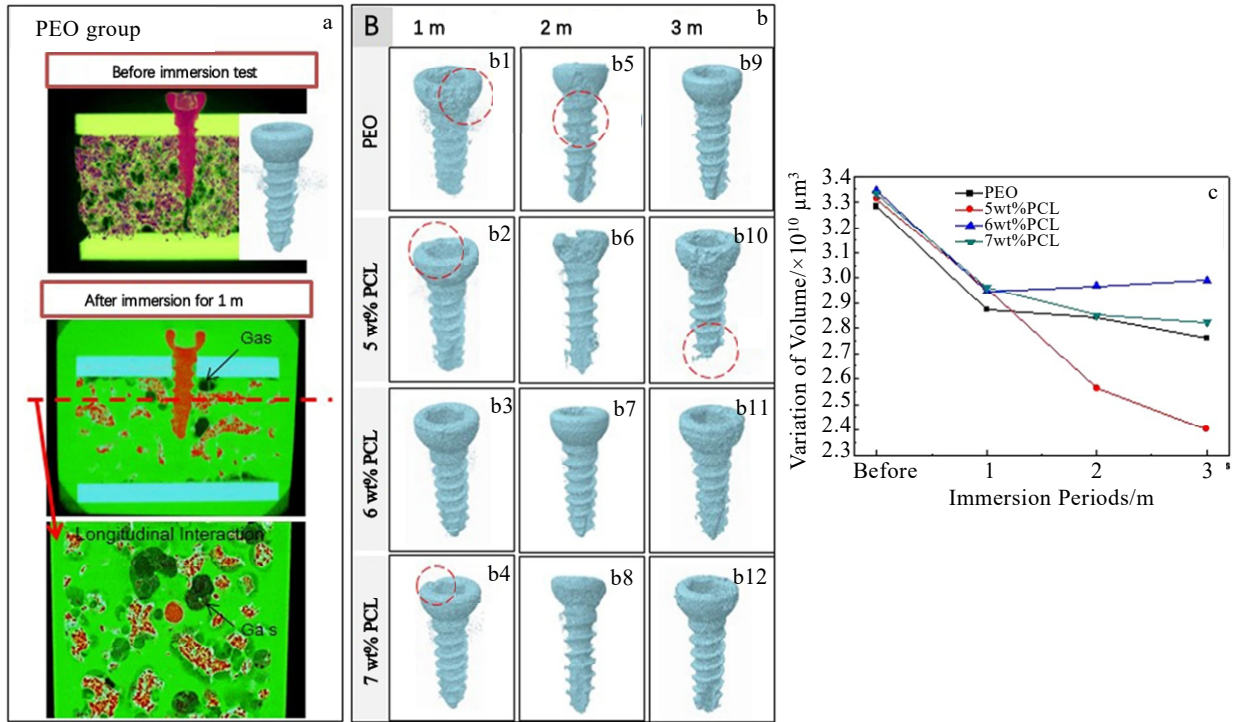


图 8 模拟人造骨块中的螺钉和 PEO 组的气体形成，浸泡试验后通过显微 CT 获得的 3D 图像和浸泡实验后螺杆的体积变化
 Fig.8 Simulation of gas formation in the screw and PEO groups in the artificial bone block (a); 3D images obtained by micro-CT after the immersion test (b): (b1, b2, b4) head defects, (b5) neck defects, (b10) bottom defects, and (b3, b6-b9, b11-b12) no defects; volumetric changes of the screw after the immersion experiment (c)

CS 是一种天然高分子材料，它可以通过化学方法或酶法将甲壳素部分脱乙酰化而得到，这种材料具有完全降解的特性，可以在自然环境中被完全分解，并且它们可以为生物医学应用提供耐腐蚀性能和附加功能^[48]。Qi 等^[49]以镁合金为基体材料使用电泳沉积法制备了 CS 和明胶纳米球 (gelatin nanospheres, GNs) 涂层，有效提升了镁合金的耐腐蚀性能，并促进了成骨活性。Khalili 等^[50]采用静电纺丝技术 (electrospinning) 和溶剂热法在 AZ91 镁合金材料上制备了壳聚糖膜/咪唑基沸石酸骨架 (ZIF-1789) 涂层。体外实验结果表明，涂层的加入有效地增强了细胞的依附能力和存活能力，进一步改善了 AZ91 镁合金的生物相容性。

有机高分子涂层是一种制备工艺较简单且较适合改善医用镁合金耐蚀性的涂层技术，在生物医学领域备受关注，被认为是调控和诱导细胞反应的主要手段。因此，对于医用镁合金材料的性能改善，研发制备生物有机涂层是一种重要手段。

(3) 其他表面涂层

此外，无机非金属涂层、电化学沉积涂层、机械涂层等也是医用镁合金材料常用的表面改性技术。

Jiang 等^[51]通过将聚多巴胺介导的羟基磷灰石纳米颗粒和生长因子骨形态发生蛋白 (BMP-2) 组装到 AZ31 镁合金表面上，开发了一种新颖的功能性和生物相容性涂层策略。这种功能涂层与基材有很强的结合力，可以增加镁合金的表面亲水性。体外电化学腐蚀和析氢测试也表明，该涂层可以显著增强 AZ31 Mg 合金的耐腐蚀性能，从而减缓降解。Wu 等^[52]对 Mg-4Y-3.3RE(Nd, Gd)-0.5Zr 镁合金接骨板进行了高强度喷丸处理，通过原位方法，在合金表面成功制备了纳米晶微结构，改善了表面 Mg(OH)₂ 膜层的致密性，提高了合金的耐蚀性。Mhaede 等^[53]则对 AZ31 进行了低强度喷丸处理后，又利用电沉积法制备的磷酸盐涂层提高了其耐腐蚀性能，并改善了合金表面粗糙度。此外，Gnedenkov 等^[54]提出了在生物可吸收锻造的制备的镁合金和通过添加剂技术获得的镁表面形成混合涂层的新方法，如图 9 所示。采用等离子电解氧化 (PEO)，随后使用有机生物兼容缓蚀剂和生物可吸收聚合物材料对材料进行处理，以获得保护层，并在质量分数 0.9%NaCl 和 HBSS 中，通过电位极化和电化学阻抗光谱技术研究了所形成涂层的腐蚀防护性能。研究结果表明，使用聚合物材料密封 PEO 涂层的孔隙可显著减

少抑制剂在腐蚀性介质中的释放，可以延长所形成的混合涂层的活性防腐保护效果。这种有效的混合涂层形可以提供所需的腐蚀保护水平和持续时间，并控制镁及其合金生物医学产品的降解。

目前应用较广泛的涂层技术还有很多，如表 2^[55-61]所示。

2.2.2 合金化处理

与其他方法相比，合金化是改善镁合金性能最有效、最经济的方法^[62]。通过添加毒性小、生物相容性好、对人体危害小的元素不仅可以提高合金耐腐蚀性能，也可以更进一步的研究医用镁合金在医疗方面的应用。如第 1 章所述，锌 (Zn)、钙 (Ca)、锰 (Mn)、锶 (Sr) 等都是对人体具有高安全性的元素，它们的添加能够有效改善医用镁合金的耐腐蚀性能，特别是 Mn 元素，它还是改善镁中杂质 Fe 的耐腐蚀性能的重要元素。

除此之外，还有很多元素对提高医用镁合金的耐腐蚀性能具有积极的作用，如稀土 (RE) 元素。RE

可以与 Mg 形成稳定的氧化物和氢氧化物膜，阻止氧、水和腐蚀介质的进一步侵蚀，从而提高镁合金的耐腐蚀性能。而且大多数 RE 元素毒性很小，对人体较为安全。Azzeddine 等^[63]采用电化学试验研究了 Mg-0.3Ce、Mg-0.41Dy、Mg-0.63Gd、Mg-1.44Nd 和 Mg-1.43La (质量分数) 合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为。研究表明，RE 合金元素的不同，会导致其腐蚀机理由均匀腐蚀机理转变为局部腐蚀机理；并且 Mg-RE 合金的耐蚀性按以下顺序递增：Mg-1.43La、Mg-1.44Nd、Mg-0.3Ce、Mg-0.63Gd 和 Mg-0.41Dy。后续又通过电化学和失重试验研究了在 DMEM (Dulbecco's modified eagle medium) +10%FBS (fetal bovine serum) 溶液中铸态二元 Mg-0.3Ce、Mg-1.44Nd、Mg-0.63Gd 和 Mg-0.41Dy (质量分数) 合金的腐蚀行为^[64]。结果表明，与含有轻稀土元素 (Ce 和 Nd) 的合金相比，含有重稀土元素 (Gd 和 Dy) 的合金的耐腐蚀性更好。此外，Hanna 等^[65]研究了铸造和热处理

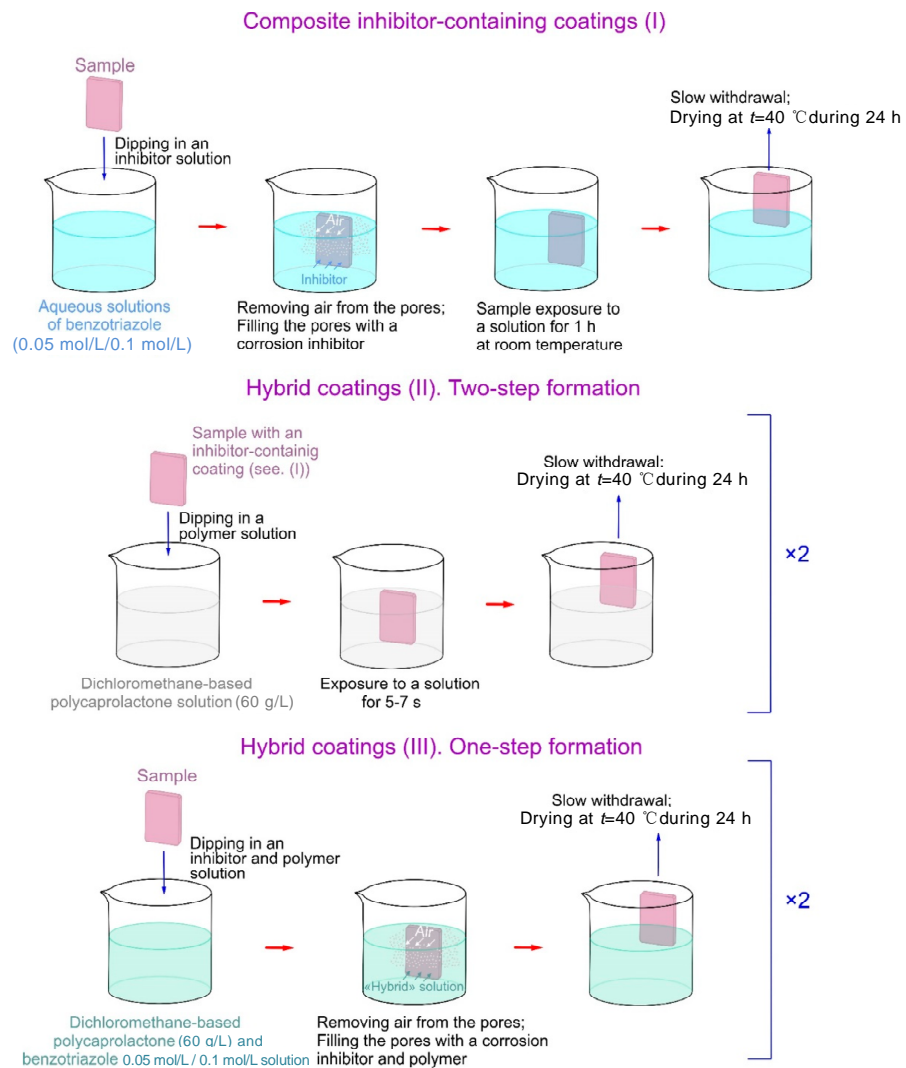


图 9 涂层的形成过程示意图

Fig.9 Schematic diagram of the coating formation process^[54]

表 2 不同医用镁合金表面涂层的工艺、成分及耐腐蚀性能对比

Table 2 Comparison of process, composition and corrosion resistance of different surface coatings on medical magnesium alloys

Corrosion resistance from high to low	Coating type	Preparation process	Ingredient	Areas of application	Refs.
Phosphate coating	Inorganic non-metallic coatings	Chemical deposition method, ion plating method	Phosphate compounds such as ammonium dihydrogen phosphate	Orthopaedic medical equipment, etc.	[55]
Biomolecule coating	Biofunctional coatings	Physical adsorption method, biomimetic method	Proteins, polysaccharides, etc.	Cardiovascular stent materials, etc.	[56-58]
Fluoride coating	Inorganic non-metallic coatings	Fluoride solution method, fluoride vapour deposition method	Fluoride salts such as silicon fluoride and potassium fluoride	Orthopaedic implants, etc.	[59]
Calcium-phosphorus based coatings	Bioceramic coating	Biom mineralization, ion beam deposition	Phosphate compounds such as potassium dihydrogen phosphate	Artificial joints, dental implants, etc.	[60]
Mineral coating	Inorganic non-metallic coatings	Thermal spraying method, sputtering method	Zinc oxide, titanium dioxide, etc.	Orthopaedic medical equipment, etc.	[61]

Mg-1.44Nd 和 Mg-1.43Ce(质量分数)合金在 0.9%NaCl 溶液中的组织和腐蚀行为。结果显示, 经过热处理后不同合金的耐腐蚀性能都得到了提高, 并且热处理合金的耐腐蚀性能值要远高于铸态合金。研究还表明, 与 Mg-1.44Nd 合金 ($6156 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 相比, 热处理的 Mg-1.43Ce ($26890 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 合金具有更好的耐腐蚀性能, 并可以有效防止沿晶界的点蚀, 且热处理合金腐蚀过后的腐蚀形态更加均匀。

可见, RE 对镁合金耐蚀性也具有积极的影响。但是需要注意的是, 不管是金属元素还是稀土元素, 它们的加入都可以提高医用镁合金的耐蚀性, 然而作为医用材料, 必须要考虑对生物相容性的影响。如铝 (Al) 元素, 对镁合金的性能而言是一种理想的合金化元素, 但是 Al 在体内蓄积会引起毒害性和细胞功能障碍, 导致骨软化、神经紊乱等病症^[66]。另外, 过量重稀土元素的添加也会对人体造成极大地毒副作用。因此, 医用镁合金的合金化处理必须要选用具有高安全性和生物相容性的元素。

2.2.3 制备新型医用镁合金

相较于对医用镁合金的表面改性和合金化处理, 制备新型合金具有更为明显的性能提高效果, 可以从根本上提高医用镁合金的本征性能。粉末冶金法制备镁合金就是一种制作新型医用金属植入体的优异工艺^[67], 此外, 还有熔融铸造、挤压成型、电解沉积方法等可用于医用镁合金材料的制备。

Kubásek 等^[68]通过粉末冶金技术制备了 Mg-4Y-3RE-Zr (WE43) 合金 (WE43-PM), 并将其最终性能与铸锭挤压产品 (WE43-IM) 的耐腐蚀性能和机械性能进行了比较研究。研究结果显示, 与挤压成型的 WE43-IM 相比, WE43-PM 的晶粒尺寸稍细, 次生相分散均匀, 机械性能得到部分提高; 而在耐腐蚀性能方面, 提升效果显著, 与 WE43-IM 相比, WE43-PM 的腐蚀

速度约为后者的一半, 耐蚀性大大提高。

Wang 等^[69]采用真空感应熔炼 (vacuum induction melting, VIM) 和六氟化硫屏蔽熔炼 (sulfur hexafluoride shielded melting, USM) 两种不同方法制备了 $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ 合金, 并研究了熔炼方法对 Mg-Zn-Ca 铸造镁合金耐腐蚀性能的影响, 图 10 反映了两种熔化方法的试样质量损失率。通过电化学和浸泡试验测量了 $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ 合金的耐腐蚀性能, 结果表明, 浸入模拟体液中, 真空感应熔炼 $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ 的腐蚀速率 (0.2618 mm/a) 低于六氟化硫屏蔽熔炼 (0.9686 mm/a), 并表现出均匀的腐蚀行为, 具有良好的耐蚀性; 而六氟化硫屏蔽熔炼的 $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ 合金则由于成分不均匀导致析出相增多并且发生电化学腐蚀, 使 $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ 合金在 SBF 溶液中出现点蚀。

新型医用镁合金的制备具有重要意义, 是医用镁合金改性方面重要的方向, 可以推动未来医疗器械的轻量化、生物相容性和生物降解性的发展。

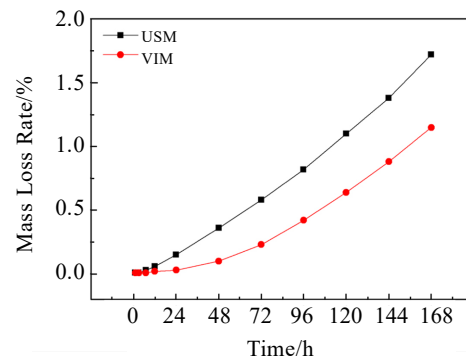


图 10 在 SBF 溶液中采用两种熔化方法测量的 $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ 试样的质量损失率

Fig.10 Mass loss rate of $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ specimens measured by two melting methods in SBF solution^[69]

3 仿真与数值模拟

随着应用数学和计算机技术的迅速发展，模拟仿真技术在医疗、航空、汽车等研究领域广泛应用，使用有限元分析的方法对医用镁合金植入物的耐腐蚀性能和力学性能进行分析逐渐成为一种重要的研究方式^[70]。本节介绍了利用有限元分析的方法，在血管支架腐蚀性性能以及骨板和骨钉力学性能仿真模拟方面的实际应用。

3.1 血管支架的腐蚀性性能模拟

在冠脉医疗方面，由可降解医用镁合金制备血管支架是一项新兴技术，有望解决当前永久性支架的局限性^[71]。在血管支架的腐蚀研究中，模拟仿真技术已经展现了它的潜力。研究人员利用模拟仿真技术有效改善了人们对镁合金支架体内降解实验抽象而有限的理解，为医用镁合金血管支架的进一步研究提供了有力帮助。

镁合金支架 (magnesium ally stent, MAS) 在实际应用中，由于快速腐蚀导致的支架支撑时间不足是主要问题。Gao 等^[9]利用实验定量研究了多维腐蚀的影响，并据此建立了腐蚀机制模型。通过对 AZ31B 镁合金立方体的浸泡试验显示，立方体的腐蚀速率几乎与其暴露的表面数量成正比，特别是当点腐蚀不明显时。并且，在降解模拟过程中还证明了元素结构的腐蚀表面数对元素腐蚀速率起重要作用，相同尺寸元素间的均匀腐蚀速率比与腐蚀面数比也成正比。在此基础上，建立了考虑多维效应的腐蚀模型，并将其应用于 MAS 降解模拟 (图 11)。在使用所提出的模型进行模拟时发现，25.7% 的 MAS 元素在多维腐蚀下完全损坏。

井帅涛^[10]为研究 Mg-Zn-Y-Nd 合金的腐蚀机理，创建了符合 Mg-Zn-Y-Nd 合金血管支架均匀腐蚀与局部腐蚀共同作用下的降解模型。如图 12 所示，不同时刻医用镁合金血管支架 (MAS) 的腐蚀速率趋势为先慢后加快而后又有所提高；并且腐蚀速度最高的位置处在血管支架的弧形区域；局部腐蚀主要发生在弧形环之间的连接处与血管支架支撑部位，而在直形连接件处腐蚀速率近似相同。

此外，Shen 等^[11]通过建立一个基于有限元方法的连续损伤模型来模拟 MAS 的腐蚀疲劳行为。应用腐蚀疲劳模型模拟了用 HP-Mg 或 WE43 合金制造的冠状动脉支架的体内变形。研究发现，模拟结果与实验结果和其他研究工作相符，疲劳载荷或循环应力对加速降解速率和机械完整性丧失具有重要影响。

3.2 骨板和骨钉的力学性能模拟

骨板和骨钉是常用的内部固定器材，多用于骨损伤的治疗和修复，医学上常将骨板和骨钉配合使用。相较于传统金属固定器材，医用镁合金材料具有轻质、高强度、生物相容性好等优点，能够更好地满足修复的需求。但是由于医用镁合金力学强度低，且对骨板和骨钉力学性能的研究较少，难以把控其临床使用需求。通过有限元分析体外模拟的方法还原骨板和骨钉在生物体内的受力状况，提供高度精确的数据和结果，可以更好地对材料进行优化。

张其美^[15]对镁合金骨螺钉模型进行了力学性能有限元分析，模拟了三点弯曲等实验，观察应力、应变分布及变形结果，如图 13 所示。图 13a 显示螺钉的中间位置应力最大，向两端逐渐减小，图 13c 剖面图显示

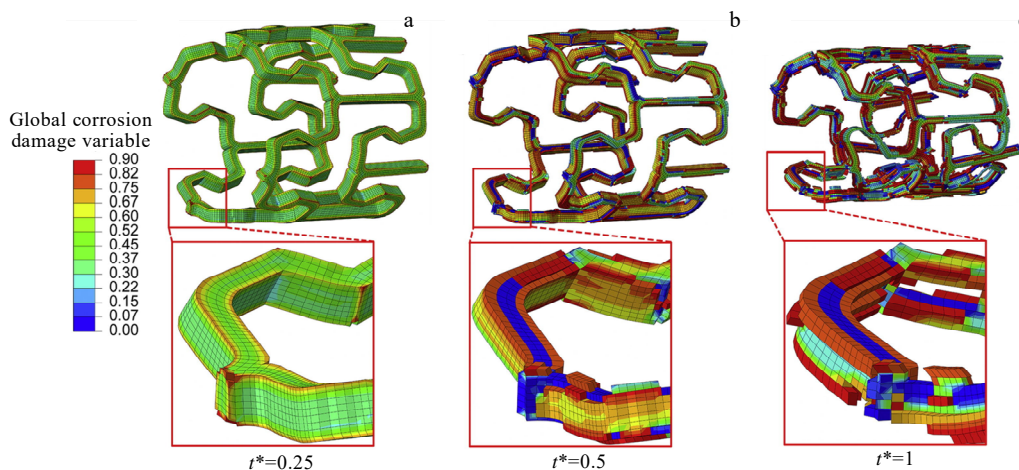


图 11 模拟 MAS 的退化过程

Fig.11 Simulation of the degradation process of MAS: (a) in the first quarter of degradation ($t^*=0.25$), the damage is concentrated in the corners and edges; (b) when $t^*=0.5$, the degradation proceeds showing structural weakening; (c) when $t^*=1$, the scaffold loses its scaffolding effect on the vessel completely^[9]

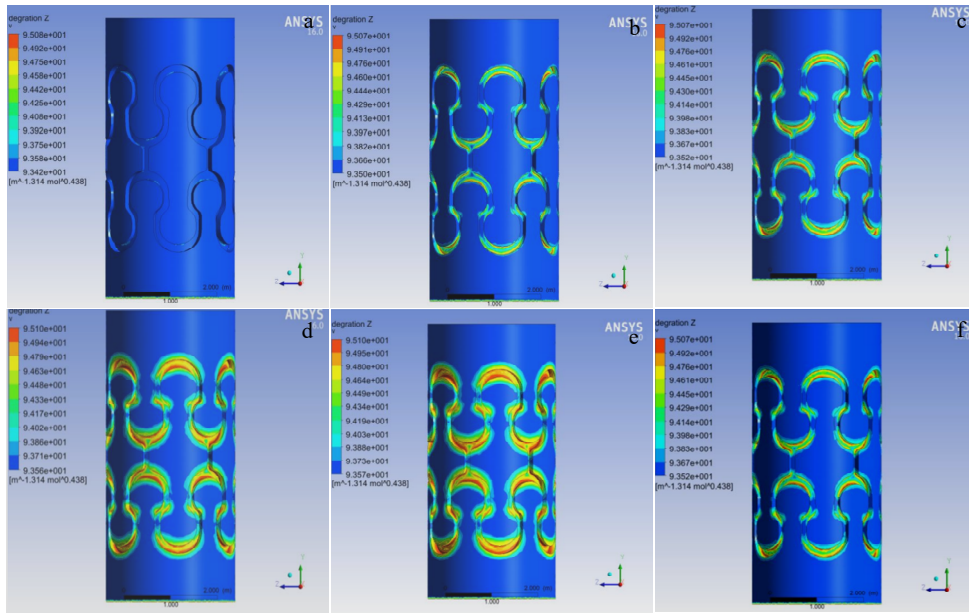


图 12 6L 型血管支架腐蚀速率分布云图

Fig.12 Cloud plot of corrosion rate distribution of 6L vascular stent^[10]: (a) 0.2 s, (b) 0.4 s, (c) 0.5 s, (d) 0.6 s, (e) 0.8 s, and (f) 1.0 s

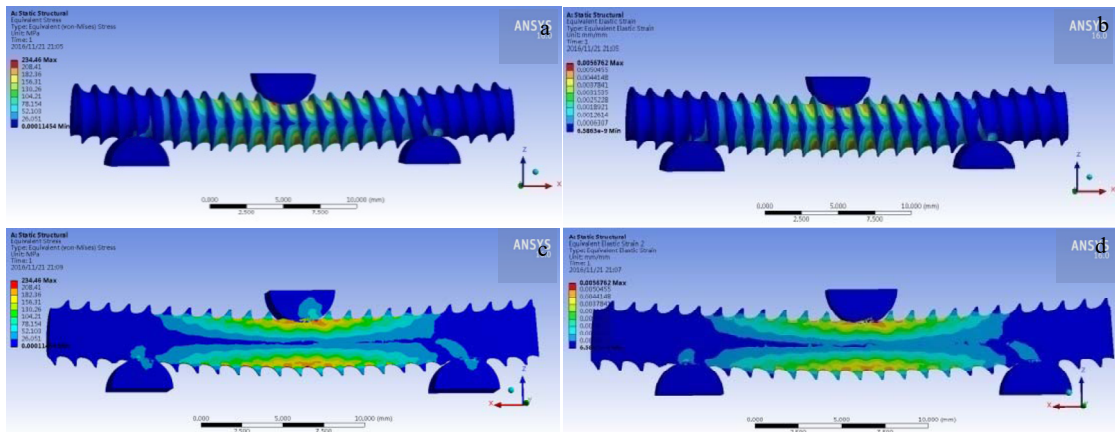


图 13 镁合金骨螺钉的等效应力、应变及剖面等效应力、应变分布图

Fig.13 Distribution of equivalent stress (a) and strain (b), and profile equivalent stress (c) and strain (d) for Magnesium alloy bone screw^[15]

螺钉中心部分应力较小，向上下两侧逐渐增大，而螺纹上均有应力分布，且螺纹的根部受力较大。可以看出螺钉的应力分布受结构的影响较大，可以通过改进螺纹的结构来改善螺钉的应力分布情况。

Shirurkar 等^[12]利用有限元分析工具对 6 孔和 10 孔 ZM21 镁合金骨板的弯曲性能进行了分析（图 14 所示）。在模拟研究中发现，随着孔数从 6 个增加到 10 个，弯曲强度和刚度显著降低；但是在应力屏蔽研究中发现性能良好，可以帮助骨骼生长，促进骨骼愈合过程。此外，李炫^[13]通过数值模拟的方法对骨骼愈合过程中镁合金骨板和骨钉力学性能的变化进行了研

究，分别模拟了骨板和骨钉在骨断裂时期、骨愈合前期、骨愈合后期 3 个阶段的力学性能变化。发现骨断裂时期和骨愈合前期骨板等效应力主要分布在中间处，最大等效应力位于第 2 孔位置处，骨钉最大等效应力在第 2 颗钉子处；骨愈合后期骨板等效应力主要分布在第 1 孔和第 4 孔中间位置，最大等效应力位于第 4 孔处，骨钉最大等效应力在骨板第 4 颗钉子处。通过实验结果与数值模拟结果对比分析发现，骨两侧的变形有明显区别，内侧一般为压缩，外侧一般为拉伸。随着骨骼的逐渐愈合，骨内侧所受应力有增大的趋势，而骨板外侧有减小的趋势。

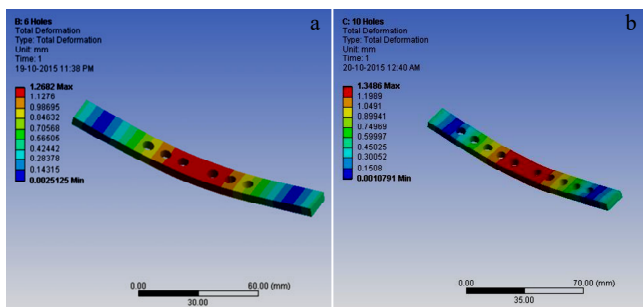


图 14 6 孔板和 10 孔板变形结果图

Fig.14 Deformation result graphs of 6-well plate (a) and 10-well plate (b) [12]

仿真模拟具有明显的优点，能够大大缩短实验耗时，并通过与体外实验的对比分析，更加精确地分析医用镁合金器材的各项性能和失效行为，但是其更适合作为研究医用镁合金材料综合性能的辅助工具来使用，不能过于依赖仿真模拟，准确的研究结论往往是通过实验获取的。

4 未来的发展趋势

随着对创新疗法需求的增加，生物可降解医用镁合金引起了越来越多的关注。医用镁合金具备优异的自降解性、载荷传递性和生物相容性等性能，特别是在骨组织重建和血管径向支撑方面。近年来，随着计算机仿真技术应用到镁合金植入物的研究，对可降解医用镁合金性能的研究也越发深入。但遗憾的是，医用镁合金仍存在许多的问题。首先是作为医用植入物具有优异的生物相容性是关键，一些炎症和组织损伤等临床反应证明生物相容性仍需进一步提高；其次在体内复杂的使用条件下，镁合金耐腐蚀性能较低、降解速率过快、强度和韧性相对较低等问题亟待解决；并且在运用仿真模拟对合金进行腐蚀实验时，往往没有合适的腐蚀模拟程序对材料进行具体的仿真研究，导致模拟仿真技术的应用较少；同时目前对于医用镁合金的性能标准和规范较少，缺乏统一的测试方法和评价指标，难以保证其质量和安全性。针对这些问题，提出医用镁合金未来的主要发展趋势是：

1) 提高生物相容性和耐腐蚀性能：医用镁合金的生物相容性是在其生物医学领域应用的关键。表面涂层技术是改变生物相容性和耐腐蚀性能的有效途径，可以通过涂层建立物理屏障，有效抑制电偶腐蚀的核位。在此基础上，复合涂层可以在表面上沉积多层具有不同功能的涂层，以满足各种功能目标。并且，应积极开发功能性涂料并将其应用于医用镁合金，以提高材料与生物组织的相容性。

2) 针对目前仿真应用中遇到的问题，后续应该尝

试建立准确的腐蚀预测模型，编写专用于医用镁合金植入物的体内腐蚀仿真程序，以期能够满足医用镁合金植入物经长期腐蚀过后的性能预测，为材料的体外实验研究提供精确的数据。

3) 制定医用镁合金研究的统一标准，包括制备工艺、生物相容性、力学性能等材料性能方面的标准，比如为不同的植入部位制定适用的腐蚀介质标准，可以考虑在无机盐腐蚀介质（如 SBF 和 Hank's）中添加蛋白质和氨基酸等有机成分。通过标准来确保研究的准确性和可比性。

4) 拓展应用领域：目前医用镁合金主要应用于骨科领域，如骨修复、骨固定等。未来的发展趋势需要拓展应用领域，如血管支架领域、神经领域等，因此后续应该加快研究成果到临床应用的转化进程，以提供医用镁合金在临床医学上的理论支持，为拓展医用镁合金更广阔的应用领域做好准备。

参考文献 References

- [1] Chen Xuesi(陈学思). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2021, 66(18): 2215
- [2] Chen X H, Geng Y X, Pan F S. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(9): 2269
- [3] Zheng Yang(郑洋), Zhang Xuan(张璇), He Donglei(何东磊) et al. *Materials Reports(材料导报)*[J], 2023, 37(19): 22020134
- [4] Romzi M A F, Alias J, Ramli M I M. *Materials Today: Proceedings*[J], 2022, 48: 1873
- [5] Liu Y, Cheng W L, Gu X J et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(5): 1656
- [6] Li Hao(李浩), Zhang Hao(张皓), Shen Xiaolong(申孝龙) et al. *Surface Technology(表面技术)*[J], 2023, 52(1): 196
- [7] Wang Zhenyin(王祯寅), Xu Yuzhao(徐玉召), Li Jingyuan(李静媛). *Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)*[J], 2021, 41(10): 1238
- [8] Davis R, Singh A, Jackson M J et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2022, 120(3-4): 1473
- [9] Gao Y M, Wang L Z, Gu X N et al. *Journal of Biomechanics*[J], 2018, 74: 98
- [10] Jing Shuaitao(井帅涛). *Simulation for the Degradation Process of Mg-Zn-Y-Nd Alloy Coronary Stent(Mg-Zn-Y-Nd 合金冠脉支架降解过程的模拟)*[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017
- [11] Shen Z Q, Zhao M, Zhou X C et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2019, 97: 671

- [12] Shirurkar A, Tamboli A, Jagtap P N *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2017, 4(6): 6728
- [13] Li Xuan(李炫). *Experimental Study and Numerical Simulation of Biodegradable AZ31 Magnesium Alloy Plate Fixing Femoral Fracture*(可降解 AZ31 镁合金接骨板固定股骨骨折的实验研究和数值模拟)[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2015
- [14] Wolff M, Schaper J G, Suckert M R *et al. Journal of Materials*[J], 2016, 68: 1191
- [15] Zhang Qimei(张其美). *Structural Optimization of Mg-Zn-Y-Nd Alloy Bone Screws Based on Finite Element Analysis*(基于有限元分析的 Mg-Zn-Y-Nd 合金骨螺钉的结构优化)[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017
- [16] Zhou H Y, Hou R Q, Yang J J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 840: 155792
- [17] Duan Y N, Gao Q F, Zhang Z J *et al. Nanomaterials*[J], 2022, 12(19): 3488
- [18] Sun J P, Xu B Q, Yang Z Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 857: 158277
- [19] Wen Y F, Liu Q S, Wang J F *et al. Bioactive Materials*[J], 2021, 6(12): 4654
- [20] Xie B, Zhao M C, Xu R *et al. International Journal of Bioprinting*[J], 2021, 7(1): 300
- [21] Hu Y P, Guo X, Qiao Y *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2022, 33(1): 9
- [22] Yu Jingyuan(于景媛), Wang Jianzhong(王建中), Li Qiang(李强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2757
- [23] Zeng Rongchang(曾荣昌), Cui Lanyue(崔蓝月), Ke Wei(柯伟). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(9): 1215
- [24] Alateyah A I, Alawad M O, Aljohani T A *et al. Materials*[J], 2022, 15(16): 5515
- [25] Dai Xiaojun(代晓军), Yang Xirong(杨西荣), Wang Chan(王昌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4421
- [26] Hoseini-Athar M M, Mahmudi R, Babu R P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 831: 154766
- [27] Li Jianwei, Qiu Youmin, Yang Junjie *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 11(1): 229
- [28] Prabhu D B, Gopalakrishnan P, Ravi K R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 812: 152146
- [29] Zhang Y X, Wu H F, Yuan B *et al. Journal of Materials Chemistry B*[J], 2021, 9(36): 7506
- [30] Deng Y M, Liu L, Wu H *et al. Materials Today Communications*[J], 2022, 33: 104675
- [31] Miah M R, Ijomone O M, Okoh C O A *et al. Neurochemistry International*[J], 2020, 135: 104688
- [32] Martins Jr A C, Morcillo P, Ijomone O M *et al. International Journal of Environmental Research and Public Health*[J], 2019, 16(19): 3546
- [33] Yin Ming(阴明), Sun Junli(孙俊丽), Bao Tongyao(鲍同尧) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2021, 49(12): 28
- [34] Huang S B, Wang B J, Zhang X Z *et al. Biomaterials*[J], 2020, 238: 119829
- [35] Xing Rui(邢蕊), Yang Xiaoyu(杨晓宇), Li Anyang(李安阳). *New Technology & New Process*(新技术新工艺)[J], 2020, 386(2): 6
- [36] Lai H Y, Li J Y, Li J X *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2018, 29: 1
- [37] Agha N A, Feyerabend F, Mihailova B *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 58: 817
- [38] Ahmad Agha N, Willumeit-Römer R, Laipple D *et al. PloS One*[J], 2016, 11(6): 0157874
- [39] Xu Dongguang(许东光), Ma Chunhua(马春华), Zhao Yazhong(赵亚忠) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2021, 54(2): 131
- [40] Delavar H, Mostahsan A J, Ibrahim H. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 11(4): 1125
- [41] Kim J, Pan H B. *Progress in Materials Science*[J], 2022, 3(133): 101039
- [42] Song Guangling(宋光铃). *Corrosion and Protection of Magnesium Alloys*(镁合金腐蚀与防护)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- [43] Song Yuwei(宋玉玮), Qiao Yang(乔阳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1482
- [44] Chen Liansheng(陈连生), Zheng Yaqi(郑亚琪), Zhang Yuan(张源) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3375
- [45] Kumar K P P, Subasri R. *Materials Performance and Characterization*[J], 2022, 11(2): 186
- [46] Štrbák M, Kajánek D, Knap V *et al. Coatings*[J], 2022, 12(5): 566
- [47] Kim Y K, Lee K B, Kim S Y *et al. Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 13264
- [48] Fakhri E, Eslami H, Maroufi P *et al. International Journal of Biological Macromolecules*[J], 2020, 162: 956
- [49] Qi H F, Heise S, Zhou J C *et al. ACS Applied Materials &*

- Interfaces*[J], 2019, 11(8): 8625
- [50] Khalili M A, Tamjid E. *Scientific Reports*[J], 2021, 11(1): 8645
- [51] Jiang Y N, Wang B, Jia Z R *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part A*[J], 2017, 105(10): 2750
- [52] Wu S X, Wang S R, Wang G Q *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(8): 1641
- [53] Mhaede M, Pastorek F, Hadzima B. *Materials Science and Engineering C*[J], 2014, 39: 330
- [54] Gnedenkov A S, Sinebryukhov S L, Filonina V S *et al.* *Polymers*[J], 2022, 15(1): 202
- [55] Li Chunmei(李春梅), Wei Zhongling(卫中领), Zhou Bangxin(周邦新). *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2015, 36(5): 461
- [56] Wang C X, Fang H, Qi X Y *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2019, 91: 99
- [57] Wang J, Cui L Y, Ren Y D *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 47: 52
- [58] Fang H, Wang C X, Zhou S C *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(5): 1578
- [59] Fintová S, Drábiková J, Hadzima B *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 380: 125012
- [60] Wang Qing(王青), Wang Wei(王伟), Jiang Dajun(姜达君) *et al.* *Journal of Shanghai Jiaotong University, Medical Science*(上海交通大学学报, 医学版)[J], 2021, 41(6): 732
- [61] Zou Y H, Wang J, Cui L Y *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2019, 98: 196
- [62] Yang M, Liu D B, Zhang R F *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(1): 93
- [63] Azzeddine H, Hanna A, Dakhouche A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 829: 154569
- [64] Azzeddine H, Hanna A, Dakhouche A *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(2): 581
- [65] Hanna A, Rabahi L, Soualili M A *et al.* *Journal of Metals, Materials and Minerals*[J], 2020, 30(1): 29
- [66] Zeng R C, Cui L Y, K W. *Acta Metall Sin*[J], 2018, 54(9): 1215
- [67] Abouzadeh N, Dehghanian C, Shokrgozar M A. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(9): 1745
- [68] Kubásek J, Dvorský D, Čavojský M *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(7): 652
- [69] Wang G Q, Ding H, Ding H Y *et al.* *Materials Research Express*[J], 2020, 7(1): 015409
- [70] Li L J, Fang Y C, Cai Z B *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(2): 431
- [71] Xi Tingfei(奚廷斐), Wei Lina(魏利娜), Liu Jing(刘婧) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(10): 115

Research Progress on Corrosion Resistance of Medical Magnesium Alloy

Guo Chuanping¹, Gao Dongfang², Li Xian³, Qiao Yang¹

(1. School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

(2. Institute of Medical Sciences, The Second Hospital of Shandong University, Jinan 250033, China)

(3. Department of Hand and Foot Surgery, The Second Hospital of Shandong University, Jinan 250031, China)

Abstract: In recent years, medical magnesium alloy, as “the third-generation biomedical material”, has attracted the attention of many scholars due to its excellent biocompatibility and degradability, and has demonstrated its unique potential in the context of the difficulty of degradation of traditional medical implants. However, due to its poor corrosion resistance, it is difficult to meet the needs of clinical applications of medical implants, so the study of the corrosion resistance of medical magnesium alloys has a pivotal role. In this paper, based on the corrosion resistance of three typical medical magnesium alloys, the latest research progress of the corrosion resistance of medical magnesium alloys with different elemental contents in clinical applications and the corrosion protection technologies such as surface coating and alloying was reviewed, and the results of the application of computer simulation technology in the corrosion study of medical magnesium alloys were introduced. Accordingly, the future development trend of the medical magnesium alloys materials was prospected.

Key words: biomedical material; medical magnesium alloy; biocompatibility; corrosion resistance; simulation

Corresponding author: Qiao Yang, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China, E-mail: me_qiaoy@ujn.edu.cn