

# 基于提高生物镁合金耐腐蚀性能的研究进展

柏兴盛, 李岚清, 王统毅, 张涵羽, 马思楠, 刘东屹, 孙金娥\*

北京科技大学天津学院, 天津

收稿日期: 2022年4月18日; 录用日期: 2022年5月13日; 发布日期: 2022年5月20日

## 摘要

生物镁合金具有优良的综合力学性能, 生物可降解吸收性和良好的生物相容性, 在骨修复、心血管支架等方面具有光明的应用前景。然而, 目前, 生物镁合金在生理体液中仍存在耐腐蚀性差, 降解速度过快的不足。本文综述了国内外关于提高镁合金耐腐蚀性常见的改良方法与制备工艺以及具体研究进展情况, 概括了各研究方向存在的问题, 且展望了镁合金在生物医疗领域的发展方向。

## 关键词

镁合金, 生物可降解, 生物相容性, 耐腐蚀性能, 制备工艺

# Research on Improving Corrosion Resistance of Biological Magnesium Alloys

Xingsheng Bai, Lanqing Li, Tongyi Wang, Hanyu Zhang, Sinan Ma, Dongyi Liu, Jin'e Sun\*

Beijing University of Science and Technology Tianjin College, Tianjin

Received: Apr. 18<sup>th</sup>, 2022; accepted: May 13<sup>th</sup>, 2022; published: May 20<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

Biological magnesium alloys have bright application prospects in bone repair and cardiovascular scaffolds due to their excellent comprehensive mechanical properties, biodegradable absorbability and good biocompatibility. However, at present, biological magnesium alloys still have the shortcomings of poor corrosion resistance and too fast degradation rate in physiological body fluids. In this paper, the common methods and preparation processes for improving the corrosion resistance of magnesium alloys at home and abroad as well as the specific research progress were reviewed, the existing problems in each research direction were summarized, and the development direction of magnesium alloys in the biomedical field was further prospected.

\*通讯作者。

文章引用: 柏兴盛, 李岚清, 王统毅, 张涵羽, 马思楠, 刘东屹, 孙金娥. 基于提高生物镁合金耐腐蚀性能的研究进展[J]. 材料科学, 2022, 12(5): 437-442. DOI: 10.12677/ms.2022.125046

## Keywords

Magnesium Alloy, Biodegradable, Biocompatibility, Corrosion Resistance, Preparation Technology

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着医疗技术不断发展,生物医用材料的研究备受关注。生物医用材料是指以医疗为目的,用于诊断、治疗、修复和替换人体组织器官或增进其功能的材料[1]。在临床医学上应用较早是以金、银、铂为主导的化学性质稳定的牙科贵金属材料,应用于针灸针、牙科、外科植入物和医用生物传感器等方面但其价格昂贵、材料强度低;再发展到机械性能好、价格便宜的不锈钢材料,但材料本身耐腐蚀性能差仅限于临时植入材料,人造器官的针、钉、板等;以及应用于牙科义齿替换和医用种植体的机械性能和耐腐蚀性能较好的钴基合金、钛及钛合金系列材料,但在人体生理环境中,金属材料因腐蚀而具有生物毒性以及高弹性模量造成的力学性能不相容等原因阻碍其在生物医疗领域的长期应用[2],加重了患者的痛苦。

镁及镁合金因其具有优良的力学性能以及良好的生物相容性和生物可降解性能在生物医学材料中得到广泛地应用。与其他生物医用材料相比,镁的密度与人体的骨密度更为相近,具有更好的比强度,较低的弹性模量和屈服强度,还可以为骨缺损和骨损伤提供支撑,有效缓解应力阻挡效应,有利于伤口组织愈合[3]。此外,镁元素也是人体必需的化学元素,参与多种代谢和酶活性,有利于人体机能的长期稳定。镁及其合金因其活跃的化学性质,受人体体液腐蚀而具备一定的可降解性能;且镁及镁合金的腐蚀产物是无毒性,可通过新陈代谢排出体外[4]。然而,有研究表明[5][6],镁合金活性过高,在生理环境中腐蚀速率过快,往往在人体组织修复之前就已丧失其结构和功能的完整性,无法提供稳定的力学支撑作用,同时也会产生局部高镁离子浓度等问题影响组织的修复和愈合。因此,镁合金在生理环境中过早失效的问题成为临床应用中急需解决的难点,提高镁合金耐腐蚀性能,延长其在人体内的受用期限至关重要。

本文旨在以提高生物镁合金在人体生理环境中的耐腐蚀性能角度出发,综述国内外常见地改善镁合金耐腐蚀性能的改良方法与制备工艺,包括表面改性处理技术、合金化、复合材料等,全面深入阐述镁合金腐蚀、降解行为的研究开展情况。

## 2. 表面改性处理

表面改性处理主要指通过采用一种物理或者化学手段在金属的基体表面制造出一种具有良好耐腐蚀性质的薄膜,形成对基体的良好保护,从而大大提高和改进其耐腐蚀性。如化学转换法、溶胶-凝胶法、电化学沉积法等。

### 2.1. 化学转换法

化学转化法主要是指通过一定量的化学或电化学反应使得金属的基体在溶液中产生金属离子,金属离子再与溶液中的负离子相互作用,在基体表面结合产生化学薄膜。王彬[7]等人采用化学转化法制备了AZ80镁合金单宁酸转化膜,电化学测试表明其腐蚀电位比合金基体的腐蚀电位提高了219 mV,腐蚀电

流密度降低了 95.7%。齐琳[8]采用不同的碱液和热处理工艺对 ZK60 镁合金材料进行静态的浸渍处理和热处理,得到了一层以磷酸盐为主要原料的化学转化薄膜;实验结果显示,在 Ca-P 溶液中浸泡 48 h,热处理 3 h 后的镁合金样品的腐蚀电位较未处理的样品由-1.6 V 提高到近-1.3 V,有效改善了镁合金的耐蚀性能。李丽华[9]等人对 AZ91D 镁合金进行化学转化处理制备了钛锆转化膜;析氢实验结果表明在第 48 h 时,钛锆转化膜的析氢速率比 AZ91D 的析氢速率降低了一倍,达到了 1.0 ml/cm<sup>2</sup>,提供了良好的耐腐蚀性能。Amy L Rudd [10]将 WE43 镁合金经 Ce 硝酸盐化学浸泡处理得到稀土转化膜,在 pH 为 8.5 的硼酸缓冲溶液中进行了多种电化学特性检验测试;结果显示,处理试样腐蚀电位由-1.82 V 正移到了-1.38 V,而未经处理的试样则具有很高的氧化反应速率。化学转化膜能使基体材料具有较好的抗腐蚀性,但其本身也存在着膜层薄易损伤等缺陷,缺乏长期耐腐蚀性能,导致其应用受限。

## 2.2. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是将按照一定比例将涂层配料混合后制得溶胶,并均匀地覆盖在基体表面,随着溶剂迅速挥发和配料产生缩聚反应而胶化后,经干燥和热处理在表面形成涂层。王伟[11]等人在低温下制备了致密、光滑和无物理缺陷的溶胶 - 凝胶涂层,其电化学测试结果证明改性后的溶胶涂层具有更强的耐蚀性,将纯镁的腐蚀速率从 5.55 mg/cm<sup>2</sup>/day 降低到 0.52 mg/cm<sup>2</sup>/day,明显低于商用铬酸盐转化膜的 3.81 mg/cm<sup>2</sup>/day。刘晓寒[12]等人采用溶胶 - 凝胶法制备了 AZ91 镁合金 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜,对其耐腐蚀性能进行了相应测试和分析研究;数据显示 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜自腐蚀电流密度为 2.203 × 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>,自腐蚀电位则为 -0.773 V,与基材相比,自腐蚀电流密度降低了 1 个单位数量级,而自腐蚀电位正移了 690 mV,其耐蚀性能得到了明显提高。溶胶 - 凝胶法与其他方法相比,溶胶 - 凝胶法制备温度较低,避免了高温分解和过度热应力。该材料制备工艺易于控制,产品纯度高。在复杂的植入体表面可以形成一种薄而可控的涂层。但是原料成本高,残留孔小,反应过程中时间较长,有机溶剂会对人体造成伤害。

## 2.3. 电化学沉积法

电化学沉积法主要指的是材料在外加电场的作用下,将生物陶瓷涂层沉积到基体表面的方法。伊跃军[13]等人采用电化学沉积法在 AZ31B 镁合金表面制备了 HA 涂层,电化学性能的测试结果显示,处理后的试样得到了较好的耐腐蚀性能数据,其腐蚀电位由-2.36 V 正移到了-1.60 V,腐蚀电流密度也由原来的 5.64 × 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>降低到了 4.92 × 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>。基体的腐蚀性能明显提高。张春燕[14]等人采用电化学沉积法在 AZ31 镁合金基体表面沉积制备了一种以 Ca-P 为基体的生物涂层,电化学分析测试结果表明表面沉积涂层后的试样自腐蚀电位较 AZ31 镁合金基体明显提高。沉积 0.5 h 后的试样腐蚀电流密度为 1.40 × 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>,较镁合金基体的 8.89 × 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>降低了约 6 倍。沉积 1、2 和 4 h 试样的电流密度分别为 1.21 × 10<sup>-6</sup>、3.01 × 10<sup>-6</sup> 和 1.76 × 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>,也比镁合金基体降低 1 个数量级以上,显著改善了 AZ31 镁合金的耐蚀性。通过电化学沉积制备的生物陶瓷涂层可以拥有均匀的晶粒尺寸和完整的晶体结构,增强了植入材料的稳定性。但电化学沉积制成的生物陶瓷膜也同样存在着与其他基体相互作用力不足,强度较低,涂层厚度不能满足种植体要求等问题。

## 3. 合金化

目前,镁合金材料表面处理工艺均存在着一些缺陷,比如制备成高、技术繁琐、对环境产生污染等,且因防护层与基体的作用较小,结合能力弱而产生剥落,最终导致其应用受限。研究表明,用合金化的方法适当加入稀土 Zn, Nd, Gd, Mn 可提升镁合金的耐腐蚀性,因此可设计适宜的镁合金成分以提升其耐腐蚀性。合金化是通过改变镁合金微观组织包括晶粒尺寸、第二相或金属间化合物的组成、结构、尺寸及形态,从而改变镁合金的物理及化学性能的方法。贾长建[15]等人在 AZ31 镁合金中添加 Zn 元素后,

其耐腐蚀反应速率显著减慢,且在 Zn 含量 2%时达到了最小腐蚀值,说明 Zn 合金的加入有利于提高镁合金的耐蚀性;赵兵[16]也通过 Gd 的加入使 Mg-Zn-Zr 合金耐蚀性得到改善,且当 Gd 含量为 1%时,腐蚀性能电位为-1.42 V,合金耐蚀性最高;李梦君[17]等人将 Nd 元素加入到 AZ31 镁合金中,通过改变氧化膜结构,降低镁合金的电偶腐蚀,大大提升了其耐蚀性能。周世杰[18]等人研究发现通过在 Mg-Zn 合金中加入含量为 0.2%的 Mn 元素时,能抑制 Fe 等不良杂质元素的不良影响,也极大地提高镁合金的耐蚀性。通过合金化的方法提高镁合金的耐蚀性能,有利于其在生物医疗领域的长远发展,但合金化引入的元素在人体中可能存在毒性,合金元素本身无法降解而对人体产生危害。

#### 4. 复合材料

复合材料是指根据需求进行设计,把多种或多种以上的不同材料结合在一起,使其性能达到互补效果,从而制备得到一类新型材料。李慕勤等人[19]通过超声微弧氧化技术在镁合金表面制备了载氟生物材料涂层;电化学性能结果显示在超声微弧氧化镀液中加入一定量 Na-F 后所形成的复合材料,可以提高涂层耐蚀性能,其中自腐蚀电位可以提高 95 mV 到 170 mV 左右。当 NaF 含量为 0 时腐蚀电流密度为  $2.670 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^{-2}$ ,而 NaF 含量为 3.40 g/L 腐蚀电流密度为最低值  $5.314 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^{-2}$ 。李建兴等人[20]采用搅拌熔炼的方法制备含微量 CaO 颗粒的 Mg-2Zn-0.5Sr/0.1CaO 复合材料,其中添加 CaO 的含量为 0.1%时腐蚀速率明显降低,腐蚀电位为-1699 mV,相比于纯 Mg 的腐蚀电位-1719 mV 得到了明显提高,所以这种镁基复合材料可表现出较佳的耐蚀性能。张楚琦等人[21]采用阳极氧化法和浸渍提拉法研究出了一种新型复合膜层 MgO/PCL/ZnO,电化学测试结果显示裸基 Mg 的腐蚀速率为 0.206 mm/a, MgO/PCL/ZnO 的腐蚀速率为 0.0000936 mm/a,且在同一实验条件下,当裸基 Mg 电位为-1.6 V 时 MgO/PCL/ZnO 电位可以达到-0.8 V。证明了该复合膜层可以在一定条件下增强 Mg 的耐蚀性。

#### 5. 镁合金表面涂层形成机理

镁合金表面制备羟基磷灰石(HA)涂层是一种常见的提高基体耐蚀性能的方法,通过 HA 涂层的保护,有效解决了镁合金降解速率过快的问题。该方式属于表面改性处理技术,其表面 HA 涂层生长机理见图 1。

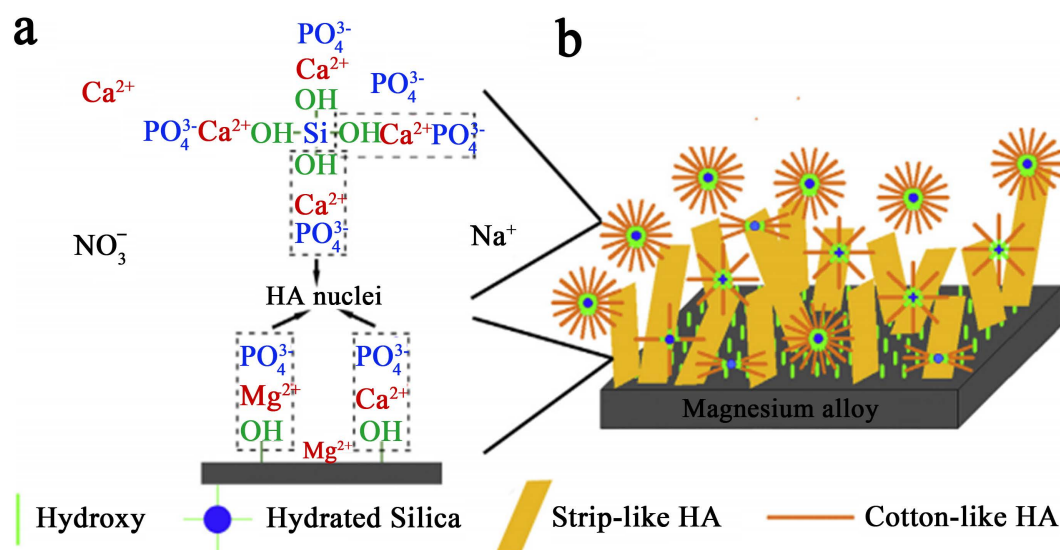


Figure 1. Mechanism of hydroxyapatite coating on magnesium alloy by microwave liquid phase synthesis  
图 1. 镁合金表面微波液相合成羟基磷灰石涂层机理图[22]



通过各种改良方法和制备工艺,生物镁合金已成为生物医疗领域常见医用材料,如用作骨折内固定用骨钉骨板,见图2。



**Figure 2.** Biomagnesium alloy screws and bone plates  
**图2.** 生物镁合金骨钉骨板

## 6. 结论与展望

镁合金表面处理方法成本较高、工艺复杂、易造成环境污染。此外,防护层与基体多为物理结合,界面结合强度低,易剥落;合金化的方法以适当加入稀土元素 Zn、Nd、Gd、Sr、Y 来提升合金的耐腐蚀性,因此,可设计适宜的镁合金成分以提升其耐腐蚀性和力学性能。过多元素的添加会使合金自身发生原电池反应,导致耐腐蚀性降低。目前,表面改性处理、合金化和复合材料对改善镁合金耐腐蚀性能效果较为显著,而多种工艺复合处理更利于开发出耐腐蚀性与力学性能兼具的生物镁合金材料,因此,未来可以考虑将多种优化技术相结合,制备高性能的抗蚀生物镁合金材料。

目前,提高生物镁合金的耐腐蚀性能研究已取得了一些进展,但通过改善镁合金的耐腐蚀性能,使其达到生物体内腐蚀对材料性能的要求,还有待深入的研究,相信在医用金属植入材料领域,镁合金拥有广阔应用前景的同时,也有更长远的研究道路需要探索。

## 致 谢

作者感谢天津市大学生创新创业训练计划项目资助(202013898017)。

## 参考文献

- [1] 孙雪, 奚廷斐. 第三代生物医学材料与再生医学国内外市场需求的变化与发展[J]. 中国临床康复, 2005(26): 105-110.
- [2] 于杰, 朱明康, 阐明, 张俊敏. 新型医用钛合金材料的研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(3): 16-22. <https://doi.org/10.16112/j.cnki.53-1223/n.2017.03.003>
- [3] 郭洁, 唐舟, 朱伟. 表面改性在医用镁及镁合金材料研究中的应用[J]. 生物骨科材料与临床研究, 2009, 6(4): 38-41.
- [4] 张晓旭. 医用 AZ91D 镁合金表面改性研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [5] Lensing, R., Behrens, P., Müller, P.P., Lenarz, T. and Stieve, M. (2014) *In Vivo* Testing of a Bioabsorbable Magnesium Alloy Serving as Total Ossicular Replacement Prostheses. *Journal of Biomaterials Applications*, **28**, 688-696.

- <https://doi.org/10.1177/0885328212472246>
- [6] Schaller, B., Saulacic, N., Beck, S., *et al.* (2016) *In Vivo* Degradation of a New Concept of Magnesium-Based Rivet Screws in the Minipig Mandibular Bone. *Materials Science & Engineering C*, **69**, 247-254. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.085>
- [7] 王彬. 化学转化膜对 AZ80 镁合金可降解性的影响[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2020.
- [8] 齐琳. 镁合金的表面处理及耐腐蚀性能研究[J]. 上海化工, 2015, 40(9): 14-20.
- [9] 李丽华. AZ91D 镁合金钛锆转化膜成膜机制及耐蚀性能研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2016.
- [10] Rudd, A.L., Carmel B.B. and Florina, M. (2000) The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium. *Corrosion Science*, **42**, 275-288. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00076-1)
- [11] 王伟. 用于提升镁合金防腐蚀及抗细菌黏附性能的表面处理方法的研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [12] 刘晓寒, 冯静, 屈文娟. AZ91 镁合金表面  $MgFe_2O_4$  薄膜的溶胶-凝胶法制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2012, 45(2): 58-60+86.
- [13] 伊跃军. 医用镁合金表面羟基磷灰石涂层制备的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [14] 张春艳, 高家诚, 曾荣昌, 杨惠, 吴霞. 电化学沉积法制备镁基 Ca-P 生物陶瓷涂层的研究[J]. 功能材料, 2010, 41(6): 952-956+960.
- [15] 贾长建, 韩少兵, 赵兵, 许春香, 张金山. Zn 对生物镁合金 Mg-Zr-Mn 合金力学性能以及腐蚀性能的影响[J]. 中国铸造装备与技术, 2017(3): 1-5.
- [16] 赵兵, 韩少兵, 贾长健, 许春香, 张金山. Gd 对心血管支架用 Mg-Zn-Gd-Zr 合金的腐蚀性能的影响[J]. 中国铸造装备与技术, 2017(4): 7-10.
- [17] 李梦君, 万天, 谢旭东, 朱雨辰, 吴守钢, 张娇, 宋述鹏. 含微量 Nd 镁基生物材料的研究现状[J]. 科技创新导报, 2016, 13(25): 59-60. <https://doi.org/10.16660/j.cnki.1674-098X.2016.25.059>
- [18] 周世杰, 黄楠, 龚旭, 景凤娟, 游天雪. Mg-Zn-Mn、Mg-Zn-Sr 三元生物镁合金的制备与研究[J]. 轻金属, 2013(11): 49-52.
- [19] 李慕勤, 张爱琴, 彭书浩, 王晶彦. 镁合金表面超声微弧氧化载氟生物涂层耐磨性和耐蚀性[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 40-46.
- [20] 李建兴, 张源, 李静媛. 微量 CaO 对 Mg-2Zn-0.5Sr 医用镁合金显微组织、力学性能及抗腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(2): 463-472.
- [21] 张楚琦, 席中仙, 李艳梅, 李青. 一种新型复合膜层的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(24): 24138-24141.
- [22] Shen, S.B., Cai, S., Li, Y., Ling, R., Zhang, F.Y., Xu, G.H. and Wang, F.W. (2017) Microwave Aqueous Synthesis of Hydroxyapatite Bilayer Coating on Magnesium Alloy for Orthopedic Application. *Chemical Engineering Journal*, **309**, 278-287. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.043>