

引用格式: 徐皓璟, 尹滨兆, 彭勃, 等. 增材制造可降解镁合金定制式骨植入物[J]. 中国材料进展, 2024, 43(11): 972-980.

XU H J, YIN B Z, PENG B, *et al.* Additive Manufacturing of Biodegradable Magnesium Alloy Customized Bone Implants[J]. Materials China, 2024, 43(11): 972-980.

特约专栏

增材制造可降解镁合金定制式骨植入物

徐皓璟^{1,2}, 尹滨兆^{1,2}, 彭 勃^{1,2}, 刘金戈³,
田 耘⁴, 郑玉峰⁵, 温 鹏^{1,2}

- (1. 清华大学 清洁高效透平动力装备全国重点实验室, 北京 100084)
(2. 清华大学机械工程系, 北京 100084)
(3. 清华大学航天航空学院, 北京 100084)
(4. 北京大学第三医院 骨科, 北京 100191)
(5. 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871)

摘 要: 随着老年人口数量的增加, 骨科疾病的发生率持续上升, 社会对骨植入物的需求显著提高。传统骨植入物不可降解的特性限制了骨缺损的治疗效果。镁作为一种生物相容性优异、力学性能良好的可降解金属, 被公认为一种极具前途的新型骨植入物材料。通过增材制造技术成形定制化镁合金骨植入物, 一方面, 外形精确匹配患者的骨缺损外形, 另一方面, 内部的多孔结构利于新骨长入。然而现阶段增材制造镁合金骨植入物存在降解周期与骨愈合周期不匹配的问题, 限制了其在骨植入物领域的推广应用。介绍了镁合金骨植入物的增材制造工艺以及面临的挑战, 并从成分调控、结构设计、后处理 3 个方面介绍了调控镁合金植入物降解行为、力学性能和生物性能的策略。最后提出了镁合金骨植入物的潜在研究方向和未来展望。

关键词: 镁合金骨植入物; 增材制造; 成分调控; 结构设计; 后处理

中图分类号: R318.08; TG146.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)11-0972-09

Additive Manufacturing of Biodegradable Magnesium Alloy Customized Bone Implants

XU Haojing^{1,2}, YIN Bangzhao^{1,2}, PENG Bo^{1,2}, LIU Jing³,
TIAN Yun⁴, ZHENG Yufeng⁵, WEN Peng^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Turbomachinery Power Equipment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)
(2. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)
(3. School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)
(4. Department of Orthopedics, Peking University Third Hospital, Beijing 100191, China)
(5. Department of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: With the increase in the elderly population, the incidence of orthopedic diseases continues to rise, and there is a significantly increasing demand for bone implants. Traditional undegradable bone implants pose great limitations in bone defects treatment. Magnesium, as a degradable metal with excellent biocompatibility and mechanical properties, is recognized as a promising bone implant material. Customized magnesium alloy bone implants fabricated by additive manufacturing can accurately match the patient's bone defect shape, and the internal porous structure facilitates new bone growth. However, the current additive manufacturing of magnesium alloy bone implants

收稿日期: 2024-04-29 修回日期: 2024-09-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52471262, 52175274);
清华大学-丰田联合研究基金专项; 清华大学精准
医学科研计划资助项目

第一作者: 徐皓璟, 男, 2001 年生, 博士研究生

通讯作者: 温 鹏, 男, 1981 年生, 副教授, 博士生导师,
Email: wenpeng@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202404037

suffers from the mismatch between the degradation cycle and the bone healing cycle, constraining its application in the field of bone implants. This paper elucidates the additive manufacturing processes for magnesium alloy bone implants and the challenges faced, and outlines strategies for modulating their degradation behavior, mechanical characteristics and biological properties through three primary avenues: composition, structural design, and postprocessing. Finally, the potential research directions and future prospects of magnesium alloy bone implants are proposed.

Key words: magnesium alloy bone implant; additive manufacturing; component control; structural design; postprocessing

1 前 言

随着社会人口老龄化, 骨缺损疾病的发生频率不断增加。全世界每年进行约 220 万例骨移植手术^[1]。人造骨植入物作为骨缺损治疗中的关键医疗器械, 因其材料来源相较于自体骨不受数量限制且不易引发感染和排斥反应, 已经在近几十年得到了普遍应用^[2]。

传统骨植入物通常由陶瓷、聚合物、金属等材料制成, 其中不锈钢或钛合金等惰性金属具有较强的力学性能, 在有力学承载需求的骨缺损治疗中展现出优势^[3]。然而, 此类生物惰性金属存在较大缺陷。首先, 在不加干预的情况下, 植入物将永久滞留于体内, 增加潜在并发症风险; 其次, 上述金属材料的杨氏模量普遍偏高, 在骨修复过程中易引起应力屏蔽, 导致新生骨质量低下^[4]。近年来, 以镁、锌和铁为代表的可降解金属材料在骨缺损治疗领域异军突起。镁作为人体中的生命元素, 在人体内含量较高(约 25 g)。镁具有优异的生物相容性和成骨能力, 杨氏模量与天然骨近似, 比强度高, 在骨修复领域展现出极强的应用潜力和商业价值^[5]。2013 年, 德国 Syntellix AG 公司推出了 WE43 镁合金接骨螺钉, 获得欧盟认证; 2023 年, 苏州奥芮济推出的纯镁闭合夹通过了创新医疗器械审评, 成为国内首个上市的可降解金属植入物; 2020 年, 中国东莞宜安公司开发的高纯镁骨钉在国内通过了多中心临床试验验证, 获得欧盟认证。

目前较为成熟的骨植入物设计方案多为具有定制化外形和内部空间周期性的多孔结构^[6, 7]。对于镁合金, 传统锻造技术难以实现多孔结构的成形; 铸造、粉末冶金等工艺无法生成稳定而规则的多孔结构, 限制了骨植入物的功能^[8]。基于离散-堆积原理, 增材制造技术可以高效、精密且稳定地制备出外形复杂的多孔骨植入物, 促进骨生长与物质运输, 缩短骨缺损修复的治疗周期^[9, 10]。

增材制造镁合金骨植入物在设计自由度、力学性能及生物降解特性等方面具有独特的优势, 成为当下骨植入物领域的研究热点^[11-13]。理想的镁合金骨植入物应能在前期提供力学支撑, 释放镁离子促进成骨; 在后期完全降解, 实现骨缺损修复。然而, 现有的增材制造镁合金骨植入物存在降解行为与骨愈合周期不匹配的问题。若能对增材制造镁骨植入物的降解行为进行调控, 将有望提高骨

缺损修复效果, 推进镁骨植入物的大规模临床应用。

2 镁合金增材制造工艺

增材制造技术最早起源于 20 世纪 80 年代, 随着可降解医疗植入物概念的提出, 镁合金增材制造的相关研究在近 10 年内迅速发展, 如图 1 所示^[14]。全球各地的研究者成功开发了纯镁以及 Mg-Al、Mg-Zn 和 Mg-RE 等多个系列镁合金的增材制造工艺^[15-18], 实现了多种复杂结构的制造^[19], 一些增材制造的镁合金多孔植入物已经完成了动物体内实验^[20]。目前可用于镁合金的增材制造的方法包括激光粉末床熔融(laser powder bed fusion, LPBF)、基于挤压的增材制造(extrude-based additive manufacturing, EB-AM)、直接能量沉积(directed energy deposition, DED)、粘合剂喷射成形技术(binder jetting, BJ)、搅拌摩擦增材制造(friction stir additive manufacturing, FSAM)、电弧增材制造(wire and arc additive manufacturing, WAAM)等。其中, LPBF、EB-AM 和 BJ 更适合于可降解镁骨植入物的制造, 它们具有较高的成形精度, 可以实现亚毫米尺度多孔结构的成形。

LPBF 技术使用高能激光束作为加工能量源, 通过 φ - θ 振镜组对加工平台进行快速扫描, 烧结设定区域内的粉体材料, 并通过加工平台和铺粉机构的机械运动配合实现逐层熔化堆叠, 直至结构成形。在加工镁的过程中, LPBF 设备的加工舱室通常由惰性气体填充, 以避免材料的氧化与燃烧。由于镁合金的低沸点和高蒸发倾向, 在受到激光束照射时极易蒸发形成金属等离子体云, 对激光形成强烈的散射和屏蔽作用。Jauer 等在 LPBF 设备中引入了气流吹除系统, 通过及时吹除金属蒸汽和烟尘以稳定激光能量输入, 保证镁合金的成形质量^[21]。LPBF 所用的镁合金粉体材料通常由雾化(gas atomization, GA)或等离子电极旋转法(plasma rotating electrode-comminuting process, PREP)制造, 粒径一般在 20~70 μm 之间, 需要良好的流动性以确保铺粉过程的顺利进行^[22]。

LPBF 工艺具有数十个可变参数, 其中激光功率、扫描速度、扫描线距和层厚对加工过程中材料的熔化、蒸发和沉积行为的影响较显著, 直接决定了产品的成形质量。为综合评价上述参数对打印件质量的影响, 引入激光能量密度 E_v 来衡量 LPBF 过程中的整体能量输入水平, 如式(1):

$$E_v = \frac{P}{S \times V \times L} \quad (1)$$

其中 P , S , V , L 分别代表激光功率、扫描线距、扫描速度与层厚。通过优化工艺参数以调整能量密度,已在多种镁合金实现较高的相对致密度和接近锻件的力学性能,如 WE43、AZ91D^[23, 24]等。LPBF 过程中粉末粘连导致的不规则粗糙表面对成形件的尺寸精度、耐磨性和后续表面涂层工艺产生负面影响。通过适当调节层间扫描时间间隔,可以减少打印过程中的氧化物生成并提高润湿性,减少表面的粉末附着^[25]。

LPBF 加工过程中,激光形成的熔池体积小,冷却速度快,因此可以形成细小的等轴晶,但由于 LPBF 工艺逐层堆叠的特性,材料在加工过程中被反复加热,在温度梯度和应力的作用下晶粒可能会异常生长,产生形状不规则且具有强烈织构的粗大晶粒,对 LPBF 镁合金的

力学性能产生不利影响,进一步加快降解^[26]。Bär 等^[27]认为 LPBF WE43 镁合金中的晶粒异常生长与材料成分有关,他们和 Zumdick 等^[28]使用不同的 WE43 粉体材料和相同的 LPBF 工艺参数打印了块状样品,Bär 等发现了晶粒异常长大现象,而 Zumdick 等则得到了完全由细晶组成的样品。Yin 等发现层厚是 LPBF WE43 晶粒异常生长的关键影响因素,适当增大层厚可以避免晶粒异常生长并获得高力学性能的细晶样品^[29]。

以上研究表明,LPBF 镁合金的力学和生物降解性能对材料成分和工艺条件极为敏感。但截至目前,尚未报道专门针对 LPBF 工艺开发的镁合金牌号。用于 LPBF 的镁合金粉体材料通常使用已有牌号的铸造或变形镁合金铸锭制造,其元素含量在标准范围内的波动可能会对 LPBF 镁合金产品的降解性能产生较大影响。此外,不同 LPBF 设备实现高致密度成形的优选工艺参数和对应 E_v

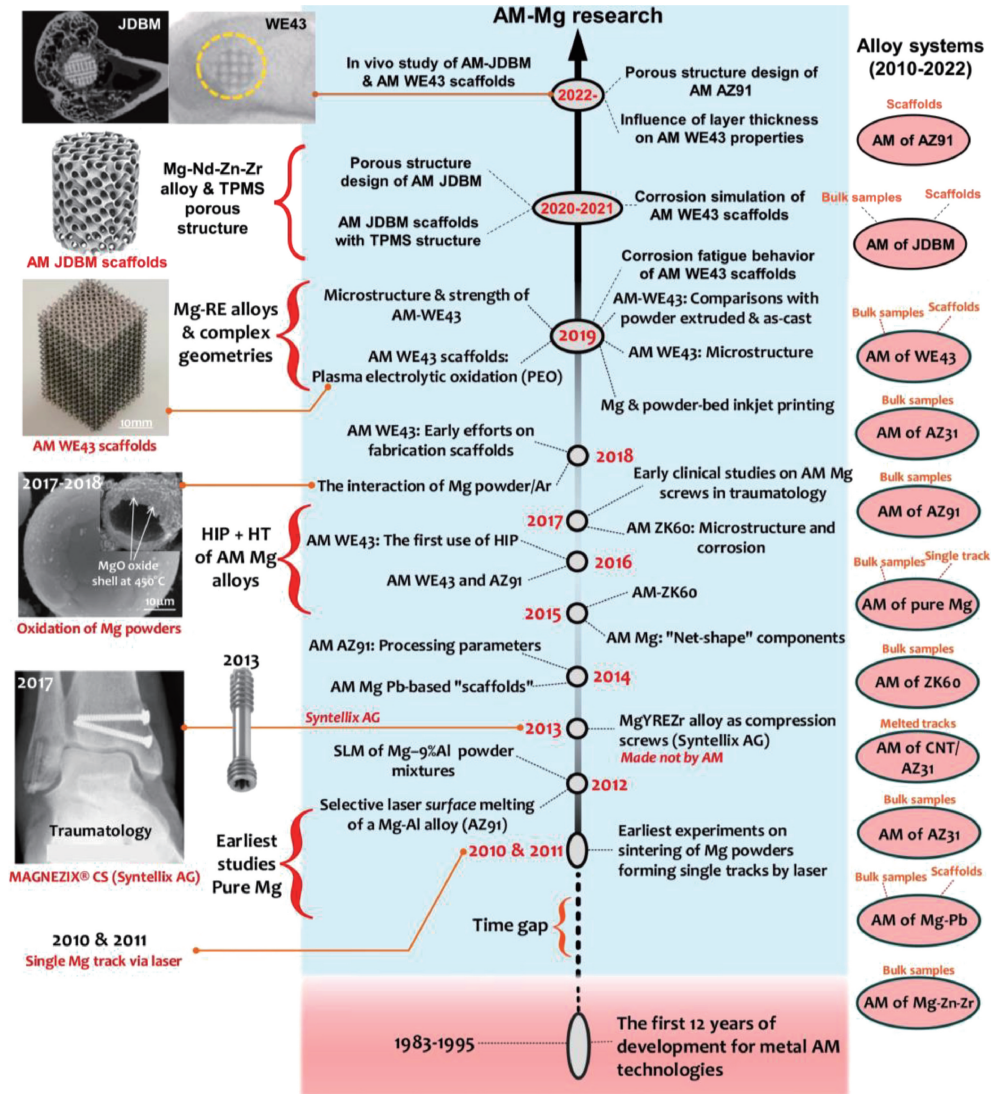


图1 增材制造镁合金在骨植入物领域的研究进展^[14]

Fig. 1 Research progress on additive manufacturing Mg alloys in the field of bone implants^[14]

的区间可能存在较大差异。以 WE43 为例, Bär 等^[27]和 Zumdieck 等^[28]使用 E_v 高达 208 J/mm^3 的参数组合获得了高致密度样品, 而 Yin 等^[29]获得高致密度样品所用的 E_v 只有 53.6 J/mm^3 。这意味着使用不同的 LPBF 设备可能需要对工艺窗口进行单独标定。

为避免上述问题, 一些研究者开发了基于粘接剂的室温镁合金增材制造技术, 包括 EB-AM 和 BJ。EB-AM 将镁粉与粘合剂混合组成具有一定粘性的墨水, 通过喷嘴挤出并在基板上直接逐层沉积出三维结构。BJ 是在打印过程中喷嘴仅喷出粘合剂, 对粉末床上铺展的粉末进行选择性的粘接, 通过粉末床逐层铺粉粘接堆积成形。与 EB-AM 相比, BJ 能够在无支撑结构的条件下打印悬空结构, 可实现更高的设计自由度。在结构打印成形后, EB-AM 和 BJ 均需通过脱脂和烧结工艺去除粘合剂并使镁粉熔合。由于烧结的温度不足以使镁粉完全熔化, 镁粉颗粒表面氧化物会对熔合质量和致密度产生较为严重负面影响。通过在镁粉中添加某些复合材料或优化烧结工艺能够提高上述打印结构的熔合质量。Dong 等^[30]在 Mg-Zn 合金中加入了 5% β -磷酸三钙(质量分数), 通过 EB-AM 技术制造了镁基复合材料多孔支架, 其相对致密度可达 99.9%, 高于纯金属样品; Wang 等^[31]针对 BJ 技术打印的 AZ91D 镁合金开发了两步烧结工艺, 包括在空气中的低温烧结和氩气中的高温烧结, 使样品相对致密度达到 99.5%, 抗压强度达到 394 MPa。与 LPBF 相比, EB-AM 和 BJ 工艺的主要弱点在于成形精度与力学性能不佳^[32], 难以实现精细结构的制造并满足较高的承载需求。

3 增材制造镁骨植入物面临的挑战

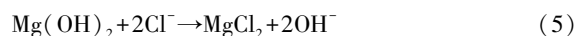
镁的标准电极电位很低 (-2.37 V), 且 MgO 的 P-B 比 (Pilling-Bedworth ratio) 小于 1, 无法形成致密的保护层, 在体液环境中极易发生腐蚀。目前报道的多种增材制造镁合金的降解速率普遍过快, 使得植入物力学性能过早丧失, 同时出现局部的氢气积累和 pH 提升, 恶化治疗效果甚至导致治疗失败。为规避上述风险, 需要对增材制造镁骨植入物的降解行为进行调控。

镁及其合金的降解主要涉及以下反应:



具体的腐蚀过程如图 2 所示^[33], Mg 在体液中发生阳极反应(式(2))并氧化为 Mg^{2+} , 所产生的电子在阴极反应(式(3))中被水中的 H 吸收, 生成 H_2 并伴随产生 OH^- , Mg^{2+} 与 OH^- 结合产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉积于金属表面。上述腐

蚀过程生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结构疏松, 并含有较多裂纹, 容易发生剥落。此外, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在富含 Cl^- 的体液环境中很容易发生溶解, 如式(5)所示^[34]:



因此, 镁合金的腐蚀产物难以对内部金属起到保护作用, 镁在体液环境中会持续发生腐蚀直至完全降解。

镁合金疏松的腐蚀产物层往往会诱发丝状腐蚀, 这类腐蚀通常萌生于表面氧化膜的破损处, 并沿着材料中电极电位更低的部分发展。与其它发生在具有保护性涂层的金属的丝状腐蚀相比, 镁合金的丝状腐蚀具有非常快的扩展速度, 可达每秒数微米^[35]。丝状腐蚀产生的腐蚀沟槽会增大金属与腐蚀介质的接触面积, 从而加快整体的腐蚀速率^[36]。相较于块状镁, 增材制造的多孔结构镁合金植入物具有更大的比表面积, 植入人体后, 镁合金植入物的降解速率在应力作用下还会进一步加快^[37]。综上所述, 增材制造镁合金植入物面临着严峻的降解问题, 是其投入临床使用前所面临的最主要挑战。

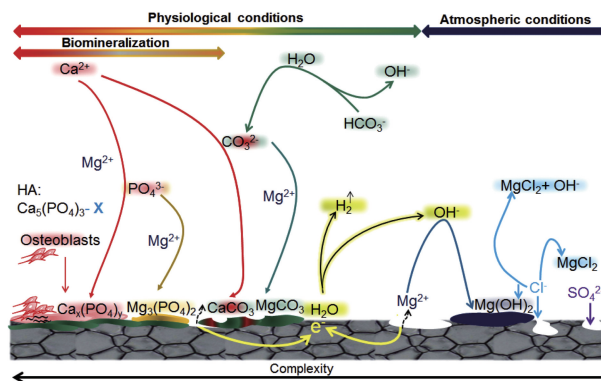


图 2 在体液环境下镁的降解产物^[33]

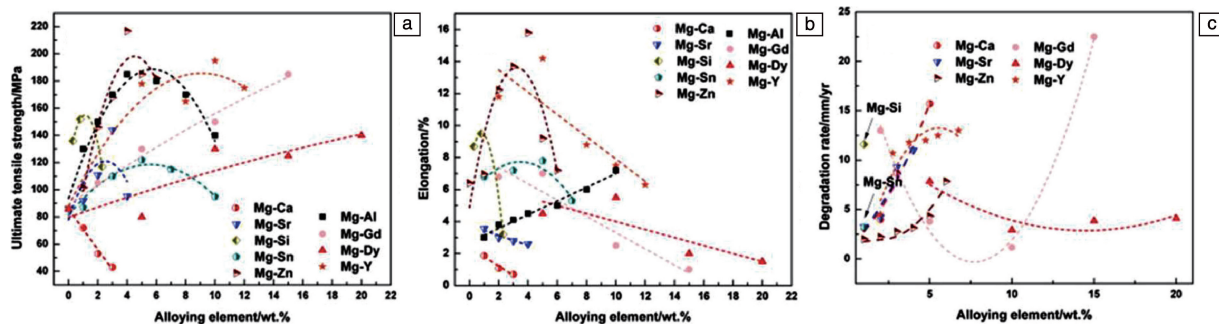
Fig. 2 Mg degradation products under physiological conditions^[33]

4 镁骨植入物降解行为的调控

增材制造镁合金植入物存在降解过快的问题, 需要对降解速率进行调控使其匹配骨愈合速率。本节将从成分调控、结构设计以及后处理 3 个方面介绍调控方法。

4.1 成分调控

各类无毒/低毒性的合金元素已经被引入镁合金中以改善其力学和降解性能, 一些合金元素对镁力学和降解性能的影响在图 3^[34]中给出。Ca, Sr 与 Mg 同属第 II 主族, 三者具有相似的化学和生物特性, 是存在于人体内的天然成骨元素。添加适量的 Ca 或 Sr 可以细化镁合金的晶粒尺寸, 提高其力学性能并延缓降解^[34]。然而, 二者在镁合金中固溶度有限, 过量添加的 Ca 和 Sr 将导致第二相 Mg_2Ca 和 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 析出, 加剧镁合金中的微电偶腐蚀。Gu 等研究了 Sr 含量对 Mg-Sr 合金的影响, 当 Sr 含

图 3 铸态 Mg-X 镁合金中合金元素含量与性能的关系^[34]Fig. 3 Relation between alloying element contents and properties of as-cast Mg-X alloys^[34]

量(质量分数,下同)为 2% 时合金的强度和耐蚀性最高^[38]。对于 Mg-Ca 二元合金,当 Ca 含量低于其在镁中固溶极限(约 1.34%)时,Ca 元素含量增加有助于延缓镁合金的降解。在 Mg-Ca-Sr 三元体系中,Mg-1Ca-0.5Sr 具有相对较低的降解速率(Hanks 溶液中 1.5 mm/year)和较高的抗压强度(约 270 MPa)^[39]。

Zn 是一种重要的生物可降解金属,并在镁中表现出较高的溶解度,可以通过固溶强化改善镁合金的力学性能。在 Zn 含量较低时(<4%),Mg-Zn 合金的延展性和强度均随 Zn 的增加而提升。然而,过高的 Zn 含量会加速镁合金的降解。为进一步改善 Mg-Zn 合金的性能,研究者在该体系中引入第 3 种金属,如 Ca, Sr, Y 等,这些元素的添加可以通过晶粒细化延缓 Mg-Zn 合金的降解速率并提高力学性能^[40, 41]。

稀土元素(RE)是镁合金化中的一类常见元素,它们通常能够提高镁合金的强度和耐蚀性。大多数 RE 的标准电极电位与 Mg 非常接近,对电偶腐蚀速率的影响相对较小。当受到腐蚀时,其能够在镁合金表面生成致密的 RE 氧化物层,有效延缓腐蚀介质对内部金属的腐蚀^[42]。稀土元素与许多生物因子之间都具有良好的相容性,在抗炎和抗菌方面也存在独特优势^[43]。Zhang 等研究了第二相 Mg-xNd-0.3Zr 合金降解性能的影响^[44],发现引入适量的 Nd(5%)而生成的 Mg₁₂Nd 相作为屏障阻隔了腐蚀扩散。Chen 等研究了铸态 Mg-2Zn-0.5Zr-xGd 的体外降解行为。当 Gd 含量较低(<1%)时,基体中的相均匀分布,形成阻隔点蚀的屏障;含量超过 2% 时,基体内产生更多的电偶腐蚀点位,使得降解速度加快^[45]。Liu 等对 WE43 合金(含 Y 约 4%)进行热处理和热挤压,使其降解均匀化,降解速率从 0.9 mm/year 降低至 0.4 mm/year。抗拉强度、屈服强度和伸长率也分别从 224 MPa、158 MPa 和 10% 提升至 282 MPa、190 MPa 和 37%^[46]。

综上所述,通过镁合金的成分优化设计可以有效调控其降解行为并提高力学性能。对于增材制造的镁合金骨植入物,其成分设计还需要考虑 LPBF 工艺对镁合金

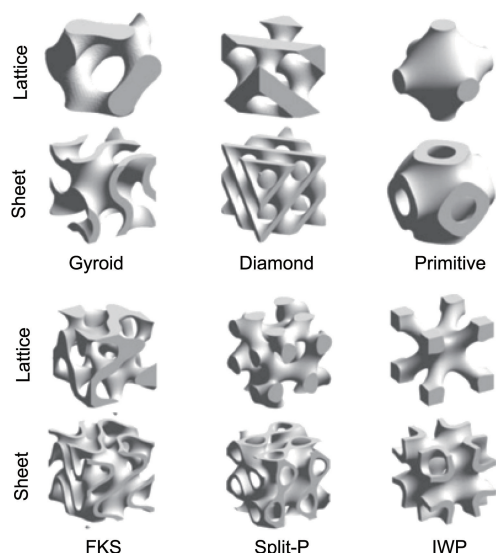
微观组织的影响,例如前文提到的 LPBF 过程中的晶粒异常长大现象。

4.2 结构设计

多孔结构的形态对镁骨植入物的力学性能和降解行为有着显著影响,因此有必要对多孔结构对骨植入物性能的影响机制进行系统研究。对于多孔结构,孔隙率、孔径、孔型、曲率、渗透性以及扩散率等,都是在设计骨植入物时需要慎重考虑的参数。较高的孔隙率对于骨再生有积极影响,但会降低机械强度;渗透率影响物质传输和血管生长;适合的孔型与曲率对细胞和组织的反应与再生具有引导作用。随着镁骨植入物在体内的降解,上述参数将产生动态变化,影响更为复杂。因此,实现各项性能的均衡与稳定是当下结构设计的一大挑战。

增材制造技术的发展赋予更多复杂结构以制造可行性,由此研究者开发了多种设计方法以生成复杂的多孔结构。非参数化的设计方法是基于模型的三维结构和几何特征进行设计。常见结构为体心立方(BCC)、面心立方(FCC)、金刚石构型等。BCC 和 FCC 的基本单元结构简单,但强度欠佳,应力集中较严重,在植入物中的应用相对有限^[47];金刚石构型是一种具有强稳定性的结构,兼具良好的促骨生长效果,是目前最广泛应用于增材制造骨植入物的多孔结构之一。基于几何特征的设计虽然可以满足一定的力学性能和孔径要求,但结构平滑性不足、随机化等问题难以解决。因此,研究者基于公式和算法控制开发了综合性能优异的其他构型多孔结构。三周期极小曲面(triply periodic minimal surface, TPMS)是一类具有周期性且平均曲率为 0 的光滑表面。它在 3 个维度上均具有平滑性和高比表面积,是一类理想的骨植入物结构。该结构具有优异的强度,无明显应力集中并有利于细胞黏附和骨组织长入,在骨植入物领域中得到广泛应用。图 4 给出了一些常见的 TPMS 结构^[14]。

支架的结构显著影响着其力学强度。Wang 等对比了 LPBF 制备的孔隙率相同(75%)的仿生、Diamond 与 Sheet Gyroid 这 3 种结构的交大生物镁(Jiao Da Bio-Magnesium,

图 4 不同种类的三周期极小曲面 (TPMS) 结构^[14]Fig. 4 Different types of triply periodic minimal surface (TPMS) structure^[14]

JDBM) 支架的力学性能^[48]。Sheet Gyroid 支架的弹性模量和屈服强度为 760 MPa 和 16 MPa, 分别为仿生结构支架的 4 和 3.5 倍, 相较于 Diamond 支架分别提高了 70% 和 60%。原因为仿生支架的杆径粗细不均匀, 导致细支柱优先崩裂; Diamond 为弯曲主导结构, 在屈服强度上不如拉伸主导的 Sheet Gyroid 结构。Kopp 等设计了孔径不同的两组 BCC 结构的支架并进行支架部分降解后的力学性能测试^[47]。在模拟体液 (simulated body fluid, SBF) 溶液中浸泡 3 周后, 小孔径组的抗压强度维持在降解前的 70%, 而大孔径组仅为 10%。原因可能在于小孔径样品的腐蚀产物填入孔内可提供支撑, 对阻碍进一步的腐蚀有积极作用。多孔支架的结构类型对腐蚀速率的影响并不明显。Wang 等在保持多孔结构孔径一致 (800 μm) 的条件下研究 LPBF 制备的仿生结构、Diamond 构型与 Sheet Gyroid 构型 3 种 JDBM 合金支架的降解行为^[48]。在杜氏改良 Eagle 培养基 (Dulbecco's modified Eagle medium, DMEM) 溶液中浸泡 28 d 后, 三者的失重率分别为 43%, 52% 与 45%, 差异较小。支架的孔径对降解存在较大的影响。Kopp 等使用 LPBF 技术制造了不同孔径的 BCC 结构的 WE43 镁合金支架并进行表面等离子体电解氧化处理^[47]。在 DMEM 中浸泡 21 d 后, 小孔径支架的失重率仅为大孔径支架的 1/3。

天然骨为多层次结构, 层间的生物与功能特性存在差异, 使用统一结构的骨植入物进行骨再生治疗可能导致修复效果受限, 进行支架功能化设计是解决这一问题的有效对策。利用人工智能辅助是进行功能化设计的有效方法。Peng 等通过机器学习与有限元模拟对现有 Lat-

tice-Gyroid 多孔结构进行迭代, 通过调整单元间孔隙率对整体的弹性模量和屈服强度进行优化^[49]。经过 6 轮机器学习, 在模量贴近目标值的基础上, 将多孔支架的屈服强度提高了约 20%, 由此证明了机器学习在多孔支架综合性能优化问题中的强大潜力。

在多种结构设计策略的支持下, 镁合金多孔支架的力学性能得到了有效提高, 一定程度上增强了促骨愈合的能力。考虑到部分参数间存在的矛盾作用机制以及镁合金的复杂降解过程, 增材制造镁合金骨植入物的结构设计仍然需要更深入的研究。

4.3 后处理

增材制造尤其是 LPBF 工艺生产的样品往往具有较高的表面粗糙度、残余应力和降解速率, 必须经过适当的后处理工序, 包括化学蚀刻、热处理和表面涂层, 对产品的内部组织和表面结构进行调整修饰后才能满足骨植入物的相关要求。对于增材制造的可降解骨植入物, 其孔径通常小于 1 mm, 机械抛光或喷砂难以去除其内表面上粘连的粉末^[50, 51], 需要采用化学蚀刻配合超声清洗加以清除。Liu 等^[52]使用硝酸-盐酸乙醇溶液对 LPBF 增材制造 WE43 多孔支架进行了化学蚀刻, 使结构的平均表面粗糙度从 14.5 降至 4.4 μm 。固溶和时效是镁合金常用的热处理方法。Ling 等发现固溶处理 (T4) 能够有效降低 LPBF WE43 的腐蚀速率并提高延伸率, 而在固溶处理的基础上进行时效处理 (T6) 能够提高抗拉强度, 但延伸率和耐蚀性有所下降^[53]。LPBF 制备的 ZK60 和 GWZ1221M 镁合金也表现出类似的响应机制, 即固溶处理提高延伸率、降低强度, 而时效处理降低延伸率提高强度^[54, 55]。对于不同的镁合金, 需要选择适当的热处理工艺对其力学性能和降解行为进行优化。

通过表面涂层工艺在镁合金植入物表面制备屏障性涂层, 可以实现镁基体与体液环境的暂时隔离, 延缓降解速率。镁骨植入物的表面涂层应具有良好的生物相容性, 同时具有长于基体的降解周期。Xiong 等使用微弧氧化技术在 ZK60 镁合金表面制备 ZrO_2 和 CeO_2 涂层, 再使用电泳沉积技术在涂层表面沉积纳米羟基磷灰石^[56]。微弧氧化层为镁基体提供了基础防护, 纳米羟基磷灰石填充了微弧氧化层表面的不平整凹陷, 使样品均匀降解。Zhang 等使用共沉淀法在 AZ31 镁合金表面制备了 Mg-Al 水滑石涂层, 在 3.5% NaCl 溶液 (质量分数) 浸泡初期表现出显著的耐腐蚀性, 涂层厚度在微米级, 因此引入 Al 所产生的神经毒性可以忽略不计^[57]。Lou 等研究了室温下 HF 处理时长对高纯镁片上 MgF_2 涂层生长和保护作用的影响^[58]。结果显示, 在 96 h 内, 处理时长与降解速率的改善程度正相关。在体外 PBS 溶液浸泡 14 d 后, 经

96 h HF 处理的镁片材的失重率约减少至对照组的 1/3。同时 MgF_2 层能够提供有利于细胞伪足铺展和延伸的表面,改善镁的生物相容性。

高温氧化处理(high temperature oxidation, HTO)是一种结合热处理与表面处理的方法,可在 Mg-Y 系列镁合金表面形成致密的 Y_2O_3 层,起到延缓降解的作用。Liu 等将 LPBF 制备的 WE43 块体分别在空气和氩气环境中于 525 °C 下进行了 HTO 处理^[59]。在 Hank's 溶液中浸泡 28 d 后,在空气中 HTO 处理的样品展现出更低的降解速率。LPBF WE43 中大量弥散的 Mg-RE 析出相促进了电偶腐蚀,

使得腐蚀速率偏高;当 WE43 在空气中进行 HTO 处理时,稀土元素优先于 Mg 氧化,扩散到表面形成致密的氧化层。同时,由于稀土元素向外扩散,在最内层基体和外层氧化层之间形成过渡层,层中 Mg-RE 二次相含量较少,形成了抑制电偶反应的第二道防线。HTO 镁支架的腐蚀机理如图 5 所示:在降解初期,外部致密的氧化层保护基体免受腐蚀;随着时间的推移,氧化层破裂并剥落,溶液与第二相含量较少的过渡层接触,降解速率维持在低水平;最终,腐蚀穿透过渡层并接触基体,导致支架后期快速降解。

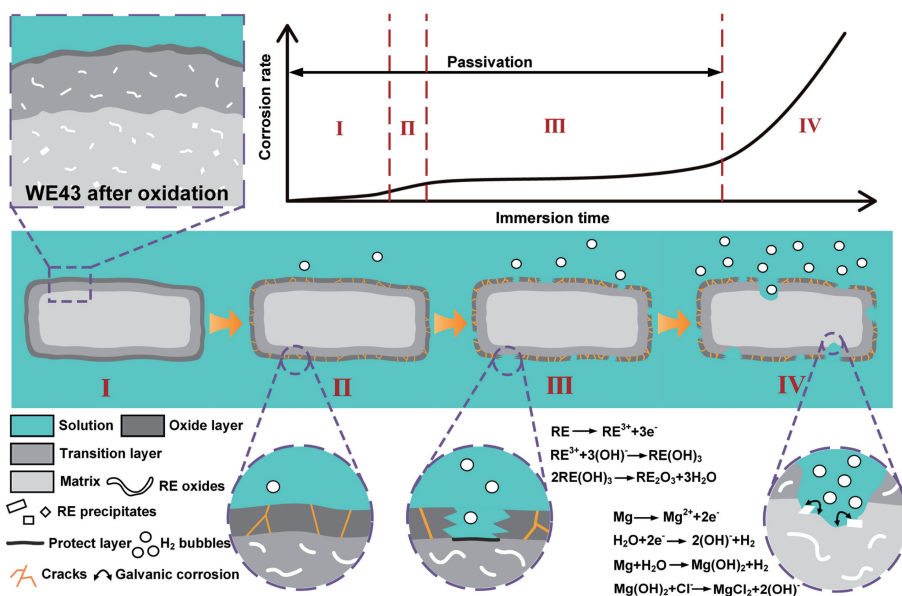


图 5 高温氧化 (HTO) 处理的 LPBF WE43 镁合金的腐蚀过程示意图^[59]

Fig. 5 Schematic diagram of corrosion process of LPBF WE43 magnesium alloy after high temperature oxidation (HTO) treatment^[59]

5 结 语

镁合金因具有良好的生物可降解性、促成骨能力以及适合的力学性能,在骨缺损治疗领域体现出难以替代的优势。增材制造技术是制造具有复杂结构的定制化镁合金骨植入物的优选方法。然而目前增材制造镁合金骨植入物尚存在降解速率过快且不稳定问题,阻碍了其临床应用。由此,研究者从材料成分、结构设计以及后处理工艺等方面对其降解、力学和生物行为进行调控。本文介绍了增材制造镁骨植入物设计与性能调控的进展,然而要实现其安全稳定的临床应用还需要在以下方面开展更深入的研究。

(1) 针对镁合金骨植入物的专用设备与工艺开发。现阶段镁合金骨植入物的 3D 打印过程多数涉及加热过程,局部热输入使镁在成形过程中极易产生气孔、蒸发飞溅与裂纹等缺陷,恶化样品成形质量与力学性能。此外,粉末粘连与堵塞、成形件晶粒粗化等现象进一步缩小了成

形工艺窗口。通过参数调控与后处理能够部分缓解上述问题,但仍亟需开发新型的成形设备与工艺以满足增材制造镁合金在安全性与成形件质量及性能方面的要求。

(2) 针对增材制造工艺的合金成分设计。现有的镁合金成分设计大多针对铸造和挤压工艺。在增材制造过程中,合金元素蒸发和独特的热力学过程使合金微观组织与成分有异于传统方式制备的合金。此外,在成分设计时,不仅应考虑成形支架的相关性能,材料的可打印性也需要纳入考虑范围。

(3) 人工智能助力结构设计。多孔支架的结构形态直接影响镁骨植入物的力学性能,在一定程度上影响着支架的降解和生物性能。当下已经有多种结构设计方案应用于镁骨植入物。为追求更高的性能并适配骨修复中的复杂环境,现有的支架结构设计仍需进行优化。机器学习为骨植入物结构的拓扑优化提供了高效路径,在多目标与约束下的优化设计问题中展现出难以替代的优势,成为未来镁骨植入物新型结构设计的有力手段。

(4) 功能化后处理方法的开发。镁合金多孔支架面临的核心问题是过快的降解速率与骨生长周期不匹配。通过热处理和表面涂层等方式, 目前已经实现对镁合金降解速率的初步控制。然而现有后处理工艺的保护形式和效用有限, 还存在诸多缺陷, 例如常见的陶瓷涂层往往在与基体的结合强度方面存在问题。为实现更稳定的保护效果并附加更多有利于骨修复的生物功能, 需要开发新型的后处理策略以实现增材制造镁骨植入物性能的深入调控。

参考文献 References

- [1] SHI Y, SHI J, SUN Y, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2023, 33(40): 2301099.
- [2] SHUAI C, LI S, PENG S, *et al.* *Materials Chemistry Frontiers* [J], 2019, 3(4): 544–562.
- [3] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, *et al.* *Progress in Materials Science* [J], 2009, 54(3): 397–425.
- [4] SAVIO D, BAGNO A. *Processes* [J], 2022, 10(3): 612.
- [5] LI C, GUO C, FITZPATRICK V, *et al.* *Nature Reviews Materials* [J], 2020, 5(1): 61–81.
- [6] ZHANG T, WEI Q, ZHOU H, *et al.* *Bioactive Materials* [J], 2021, 6(11): 3659–3670.
- [7] SONG C, LIU L, DENG Z, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2023, 23: 2626–2641.
- [8] WANG X, XU S, ZHOU S, *et al.* *Biomaterials* [J], 2016, 83: 127–141.
- [9] ZHENG Y, HAN Q, WANG J, *et al.* *ACS Biomaterials Science & Engineering* [J], 2020, 6(9): 5181–5190.
- [10] XIE K, WANG N, GUO Y, *et al.* *Bioactive Materials* [J], 2022, 8: 140–152.
- [11] FU Q, LIANG W, HUANG J, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2023, 11(5): 1485–1504.
- [12] LONG J, ZHANG W, CHEN Y, *et al.* *Biomaterials* [J], 2021, 275: 120950.
- [13] QIN Y, WEN P, GUO H, *et al.* *Acta Biomaterialia* [J], 2019, 98: 3–22.
- [14] PENG B, XU H, SONG F, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2024, 182: 79–110.
- [15] NG C C, SAVALANI M M, LAU M L, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2011, 257(17): 7447–7454.
- [16] ZHANG B, LIAO H, CODDET C. *Materials & Design* [J], 2012, 34: 753–758.
- [17] SHUAI C, YANG Y, WU P, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 691: 961–969.
- [18] LI Y, ZHOU J, PAVANRAM P, *et al.* *Acta Biomaterialia* [J], 2018, 67: 378–392.
- [19] YUE X, SHANG J, ZHANG M, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2022, 859: 144167.
- [20] LIU J, LIU B, MIN S, *et al.* *Bioactive Materials* [J], 2022, 16: 301–319.
- [21] JAUER L, GEBHARDT A. *Laser Powder Bed Fusion von Magnesiumlegierungen* [M]. Aachen: Fraunhofer-Institut für Lasertechnik-ILT, 2019.
- [22] GANGIREDDY S, GWALANI B, LIU K, *et al.* *Additive Manufacturing* [J], 2019, 26: 53–64.
- [23] HARTMANN C, VENKATESAN K, de LOOZE G, *et al.* *Materials Today Communications* [J], 2024, 39: 108774.
- [24] SORKHI L, HAMMELL J J, CRAWFORD G A. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2020, 51: 4390–4405.
- [25] KURZYNOWSKI T, PAWLAK A, SMOLINA I. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* [J], 2020, 20(1): 23.
- [26] WANG S, PAN H, XIE D, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2023, 11(11): 4128–4145.
- [27] BÄR F, BERGER L, JAUER L, *et al.* *Acta Biomaterialia* [J], 2019, 98: 36–49.
- [28] ZUMDICK N A, JAUER L, KERSTING L C, *et al.* *Materials Characterization* [J], 2019, 147: 384–397.
- [29] YIN B, LIU J, PENG B, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2024, 12(4): 1367–1385.
- [30] DONG J, LIN P, PUTRA N E, *et al.* *Acta Biomaterialia* [J], 2022, 151: 628–646.
- [31] SU C, WANG J F, LI H Y, *et al.* *Journal of Manufacturing Processes* [J], 2021, 72: 71–79.
- [32] HYER H, ZHOU L, LIU Q, *et al.* *Materialia* [J], 2021, 16: 101067.
- [33] GONZALEZ J, HOU R Q, NIDADAVOLU E P S, *et al.* *Bioactive Materials* [J], 2018, 3(2): 174–185.
- [34] ZHENG Y F, GU X N, WITTE F. *Materials Science and Engineering: R* [J], 2014, 77: 1–34.
- [35] SONG Y, SHAN D, CHEN R, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2009, 51(5): 1087–1094.
- [36] CHEN Z, LI H, LIANG X, *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2023, 11(11): 4282–4300.
- [37] LI Y, JAHR H, ZHANG X Y, *et al.* *Additive Manufacturing* [J], 2019, 28: 299–311.
- [38] GU X N, XIE X H, LI N, *et al.* *Acta Biomaterialia* [J], 2012, 8(6): 2360–2374.
- [39] BERGLUND I S, BRAR H S, DOLGOVA N, *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [J], 2012, 100(6): 1524–1534.
- [40] ZHANG B, HOU Y, WANG X, *et al.* *Materials Science and Engineering: C* [J], 2011, 31(8): 1667–1673.
- [41] ZHANG E, YIN D, XU L, *et al.* *Materials Science and Engineering: C* [J], 2009, 29(3): 987–993.
- [42] TAKENAKA T, ONO T, NARAZAKI Y, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2007, 53(1): 117–121.
- [43] ZHANG Y, LIU Y, ZHENG R, *et al.* *Journal of Rare Earths* [J], 2023, 41(12): 1827–1842.

- [44] ZHANG J, JIANG B, YANG Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 849: 156619.
- [45] CHEN J, TAN L, YU X, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(4): 503–511.
- [46] LIU D, DING Y, GUO T, *et al.* Biomedical Materials[J], 2014, 9(1): 015014.
- [47] KOPP A, DERRA T, MÜTHER M, *et al.* Acta Biomaterialia[J], 2019, 98: 23–35.
- [48] WANG Y, FU P, WANG N, *et al.* Engineering[J], 2020, 6(11): 1267–1275.
- [49] PENG B, WEI Y, QIN Y, *et al.* Nature Communications[J], 2023, 14(1): 6630.
- [50] MALEKI E, BAGHERIFARD S, BANDINI M, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2021, 37: 101619.
- [51] MINGEAR J, ZHANG B, HARTL D, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2019, 27: 565–575.
- [52] LIU J, MIN S, MAO Z, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2024, 179: 26–39.
- [53] LING C, LI Q, ZHANG Z, *et al.* International Journal of Extreme Manufacturing[J], 2023, 6(1): 015001.
- [54] LIANG J, LEI Z, CHEN Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 898: 163046.
- [55] DENG Q, CHANG Z, SU N, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J/OL], 2023. (2023–11–06) [2024–04–29] <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.09.027>.
- [56] XIONG Y, LU C, WANG C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 625: 258–265.
- [57] ZHANG F, LIU Z G, ZENG R C, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2014, 258: 1152–1158.
- [58] LOU J, SUN Y, CHEN Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2021, 422: 127552.
- [59] LIU J, YIN B, SONG F, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2024, 12(3): 940–953.

(编辑 惠 琼)



专栏特约编辑单智伟

单智伟:男,1974年生,教授、博士生导师,教育部“长江学者奖励计划”特聘教授、国家杰出青年基金获得者。现任西安交通大学党委常委、副校长、米兰理工联合设计与创新学院院长,陕西省镁基新材料工程研究中心主任,兼任《中国材料进展》期刊副主编、教育部高等学校材料类专业教学指导委员会委员、陕西省电镀学会理事长等。主要研究方向为材料塑性载体的萌生及其演化规律和高品质镁基新材料的设计、制备与应用。已在 *Nature*,



特约撰稿人袁 媛

Science, *Nature Materials* 等国际重要学术期刊上发表论文 130 余篇,SCI 引用超 10076 篇次,单篇 SCI 引用最高达 913 篇次。相关研究成果荣获国家自然科学二等奖、陕西省自然科学一等奖、陕西省科学技术一等奖、美国 TMS 学会轻金属分会基础研究最佳论文奖、国际镁协工艺创新奖、中国材料研究学会技术发明一等奖等。

袁 媛:女,1981 年生,重庆大学材料学院教授,国家镁合金材料工程技术研究中心研究员。2011 年获博士学位,



特约撰稿人温 鹏

2012~2016 年在比利时鲁汶大学做玛丽居里学者访问研究,2016~2017 年在德国卡尔斯鲁厄理工学院做访问学者。主要研究方向是镁合金材料热力学和动力学、材料计算与设计。主持和承担了国家自然科学基金项目、国家重点研发计划项目子课题等多项,在 *Nano Letters*, *Scripta Materialia*, *Journal of Magnesium and Alloys*, *Corrosion Science* 等国内外重要学术期刊发表 SCI 论文 100 余篇。获中国有色金属工业科学技术奖一等奖、国际镁科学



特约撰稿人刘博宇

与技术青年学者奖。担任中国材料研究学会镁合金分会理事, *Journal of Magnesium and Alloys* 期刊学术编辑。

温 鹏:男,1981 年生,清华大学长聘副教授、博士生导师,机械工程系副主任。2009 年博士毕业于日本广岛大学。研究方向为激光加工,目前主要关注激光增材制造及生物可降解金属。承担国家、省部级和企事业单位项目 30 余项,作为通讯作者在 *Nature Communications*, *Advanced Materials*, *Advanced Science*, *Bioactive*

Materials 等高水平学术期刊发表 SCI 收录论文 60 余篇,申请与授权专利 10 余项。担任中国生物材料学会医用金属材料分会委员、*Bioactive Materials* 期刊编委。

刘博宇:男,1987 年生,西安交通大学材料学院教授、博士生导师,陕西省镁基新材料工程研究中心副主任。2015 年获西安交通大学博士学位。主要研究方向是镁及镁合金的塑性变形机制和高纯镁制备技术及装备研发。获国家优秀青年自然科学基金等项目资助,研究成果在 *Science*, *Nature Communications*, *Acta Materialia* 等高水平学术期刊发表,参与授权发明专利 11 项(转化 8 项)。获国家自然科学基金二等奖(2/5)、陕西省自然科学一等奖(2/6)、陕西省科学技术一等奖(4/5)、国际镁科学与技术“创新工艺奖”(5/5)等奖项。