

· 基础医学 ·

新型三维打印镁合金支架的显微结构及降解性能研究

汤海燕¹, 张璐², 陆韬², 邱憬^{1*}

¹南京医科大学附属口腔医院种植科, 江苏省口腔疾病研究重点实验室, 江苏省口腔转化医学工程研究中心, 江苏 南京 210029; ²东南大学江苏省先进金属材料高技术研究重点实验室, 江苏 南京 211189

[摘要] 目的: 制备一种新型三维打印镁合金支架, 探究其显微结构并检测体外降解性能。方法: 应用Magics软件设计圆柱体三维模型, 再使用增材制造技术将AZ91镁合金粉制备成3D打印镁合金(3D-AZ91)试件。观察3D-AZ91与铸造镁合金(AZ31)试件的金相结构, X射线能量色散光谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)分析表面元素, X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析晶相结构, 并测试维氏硬度值。采用提拉浸渍法将聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)包裹于3D-AZ91表面, 制成复合材料试件(PLA-3D-AZ91)。进行降解实验, 通过析氢观察和计算失重率检测3组试件的体外降解速率。扫描电镜观察3D-AZ91和AZ31降解后的表面形貌, EDX分析表面降解产物的元素组成。结果: 金相显微镜观察显示3D-AZ91晶粒较AZ31更细化, 两者表面元素均以Mg为主, 晶相以 α -Mg基体为主。3D-AZ91的维氏硬度显著高于AZ31。降解速率3D-AZ91 > AZ31 > PLA-3D-AZ91, 3D-AZ91和AZ31表面覆盖不规则团状降解产物, 含镁、钙、磷等元素。结论: 相比于传统铸造法, 3D打印镁合金的力学性能更佳, 而表面包裹PLA能有效控制其降解速率。

[关键词] 镁合金; 三维打印; 显微结构; 降解性能

[中图分类号] R783.1

[文献标志码] A

[文章编号] 1007-4368(2021)07-1021-07

doi: 10.7655/NYDXBNS20210713

The study of microstructure and *in vitro* degradation performance of a novel 3D-printed magnesium alloy stent

TANG Haiyan¹, ZHANG Lu², LU Tao², QIU Jing^{1*}

¹Department of Oral Implantology, the Affiliated Stomatological Hospital of Nanjing Medical University, Jiangsu Key Laboratory of Oral Diseases, Jiangsu Province Engineering Research Center of Stomatological Translational Medicine, Nanjing 210029; ²Jiangsu Key Laboratory for Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China

[Abstract] **Objective:** To prepare a novel magnesium alloy stent using 3D printing and investigate its microstructure and *in vitro* degradation performance. **Methods:** Magics software was applied to design a cylinder 3D model, on the basis of which, 3D-printed magnesium alloy (3D-AZ91) specimens were prepared with AZ91 magnesium alloy powder via an additive manufacturing technology. Then, metallographic structures of 3D-AZ91 and casting magnesium alloy (AZ31) specimens were observed. Surface elements and crystal phase structure were analyzed by EDX and XRD, respectively. Vickers hardness values were tested. After that, the polylactic acid (PLA) was coated on the surface of 3D-AZ91 to make the composite material specimen (PLA-3D-AZ91). The degradation experiment was performed, and the *in vitro* degradation properties of three different specimens were measured by observing hydrogen evolution and calculating weight loss rate. The surface morphology of 3D-AZ91 and AZ31 specimens after degradation was evaluated by the scanning electron microscopy. The elemental compositions of the surface degradation products were examined by EDX. **Results:** Metallographic observation showed more obvious grain refinement in 3D-AZ91 than in AZ31. Mg was main surface element and α -Mg matrix was main crystal phase for both of them. The Vickers hardness of 3D-AZ91 was significantly higher than that of AZ31. The

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81870799); 江苏省重点研发计划(社会发展)项目(BE2019728); 东南大学-南京医科大学合作基金面上项目(2242017K3DN14); 镇江市重点研发计划(社会发展)项目(SH2019040); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(2018-87)

*通信作者(Corresponding author), E-mail: qiuqing@njmu.edu.cn

degradation rates were as follows: 3D-AZ91 > AZ31 > PLA-3D-AZ91. The surfaces of 3D-AZ91 and AZ31 were covered with irregular agglomerate degradation products, which contained magnesium, calcium, phosphorus and other elements. **Conclusion:** Compare with the traditional casting method, 3D-printed magnesium alloy possesses better mechanical property. What's more, its degradation rate can be effectively improved by the PLA surface coating.

[Key words] magnesium alloy; 3D printing; microstructure; degradation performance

[J Nanjing Med Univ, 2021, 41(07): 1021-1027]

在口腔种植学中,充足的骨量对种植成功率以及预后至关重要^[1]。缺牙后的牙槽嵴往往存在不同程度的骨吸收。根据 Seibert 分类,将牙槽骨缺损分为水平(I型)、垂直(II型)、水平-垂直联合(III型)3类^[2]。在前牙美学区,种植治疗除了需要恢复咀嚼功能,还要恢复软硬组织的自然外形和色泽,获得理想的美学效果。而功能和美学的恢复首先要对各类牙槽骨缺损进行骨增量。引导骨再生(guided bone regeneration, GBR)是一种利用屏障膜和骨移植重建种植体周围局部骨缺损的外科手术,是种植术中处理骨量不足的常用技术^[3-4]。GBR能有效修复局部骨缺损,增强种植体的骨结合,有利于种植体的长期稳定^[5]。然而,当牙槽骨缺损范围较大时,如水平-垂直联合(III型)缺损,屏障膜容易出现移位、空间支撑力不足、塑形难等情况,使GBR无法满足大范围骨缺损修复的临床需求^[6]。针对这一点,1969年 Boyne 等^[7]开始将钛网应用于大范围不连续骨缺损的重建,预成钛网或个性化钛网可单独应用于水平或垂直骨缺损的骨增量手术。但钛网存在不可降解、需要二次手术取出等弊端。其次,钛的弹性模量(105~109 GPa)远高于人体松质骨(10~30 GPa),产生的应力遮挡效应可引发钛网松动^[8]。这些问题均会对钛网在骨增量手术中应用的临床效果造成不良影响。

相比于传统钛网,镁及镁合金具有可降解性,且密度小、比强度高、生物相容性较好,在心脏支架等医用金属材料领域发挥重要作用^[9]。镁(1.738 g/cm³)和镁合金(1.75~1.85 g/cm³)的密度近似人体皮质骨(1.75 g/cm³),而医用钛合金 Ti-6Al-4V 的密度高达 4.47 g/cm³^[10]。在生物相容性方面,镁离子在人体中大量存在,参与多种代谢活动和生理机制。人体的每 70 kg 体重含有约 35 g 镁,每天对镁的需求量约 375 mg^[11]。同时,镁及镁合金均有良好的骨诱导性,镁离子可以促进骨髓内干细胞的成骨分化^[12]。

三维打印技术是一种基于离散、堆积成形理念的先进增材制造技术。将零件的 3D 模型沿一定方

向离散成一系列的有序薄层,利用激光束逐层扫描液态树脂或金属粉末,从而固化或熔融堆积制成任意形状的实体零件^[13]。三维打印技术可以根据骨缺损部位制备个性化支架,从而满足复杂多变的临床需求。三维打印镁合金支架是将镁合金粉铺在基板上,通过激光束扫描使其融化,不断重复该过程,最终按预先设计打印出镁合金支架。由此可见,作为植入体内的生物医用材料,镁合金具有良好的生物相容性以及足够的机械性能,而三维打印技术能赋予镁合金支架适配大范围复杂骨缺损形态的能力。因此,本研究拟在三维打印制备镁合金支架的基础上,研究其显微组织结构,测试体外降解性能,并对表面包裹聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)膜层控制其降解速率进行初探。

1 材料和方法

1.1 材料

AZ91 镁合金粉、AZ31 镁合金(河北金鑫),PLA (NatureWorks, 美国),砂纸(香港鹰牌),金刚石抛光喷剂(浙江恒宇),无水乙醇(上海沪试),三氯甲烷(北京国药),Hank's 模拟体液(Sigma, 美国),打磨抛光机(济南方圆),三维打印机(M2150T, 江苏三维智能制造研究院),金相显微镜(MeF3, 奥地利),X 射线能量色散光谱仪(OXFORD ULTIM MAX, 英国),X 射线衍射仪(Smartlab9, 日本理学),显微维氏硬度计(FUTURE-TFCH, 日本),场发射扫描电子显微镜(TESCAN MAIA3 RISE, 捷克)。

1.2 方法

1.2.1 试件制备

应用 Magics 软件设计直径 3 cm 的圆柱三维模型,经数据导入、基板打磨和调平等步骤,将 AZ91 镁合金粉均匀铺开,激光扫描后再次铺粉并不断重复该过程,进行三维打印。打印获得圆柱体后,均匀切割为厚 2 mm 的三维打印镁合金圆片试件(3D-AZ91),以直径 3 cm、厚 2 mm 的铸造镁合金圆片试件(AZ31)为对照组。将 20 g PLA 溶解于 180 mL 三

氯甲烷中,采用浸渍提拉法将3D-AZ91试件表面均匀包裹1层聚乳酸膜(PLA-3D-AZ91)。制备完成的3组镁合金试件见图1。



图1 3组镁合金试件

Figure 1 Magnesium alloy specimens of three groups

打磨过程中使用水或酒精降温防止试件氧化。再采用W1.0级金刚石抛光喷剂抛光,依次置于双蒸水、无水乙醇、双蒸水中超声清洗后,烘干备用。使用配制的侵蚀剂(1 g草酸、1 mL硝酸、1 mL醋酸、150 mL去离子水)侵蚀8~10 s,无水乙醇超声清洗后烘干,在金相显微镜下观察各组试件的金相结构。

1.2.3 表面元素分析

采用X射线能量色散光谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)分析3D-AZ91和AZ31两组试件的表面元素组成。

1.2.4 晶相分析

采用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对3D-AZ91和AZ31两组试件的表层相结构进行衍射分析,选用铜靶,扫描角度范围 20° ~ 80° ,扫描步长0.02 s。

1.2.5 维氏硬度测试

3D-AZ91和AZ31两组各选3枚试件,采用显微维氏硬度计测试试件的维氏硬度值。

1.2.6 体外降解实验

3D-AZ91、AZ31、PLA-3D-AZ91每组各选3枚试件,置于6孔培养板中,每孔加入3 mL Hank's模拟体液,观察3组试件表面产生的气泡大小和数量,评价析氢反应程度。将6孔板置于细胞培养箱(37°C 、 $5\%\text{CO}_2$)中,24 h后取出浸泡试件,去离子水冲洗后,放入烘箱,干燥后天平称重。通过浸泡前后试件的质量损失计算失重率(wt%)。计算公式: $\text{wt}\%=(m_1-m_2)/m_1\times 100\%$, m_1 :初始质量; m_2 :浸泡后的质量。

1.2.7 降解后表面微形貌观察和元素分析

按上述方法将3D-AZ91和AZ31两组试件在Hank's模拟体液中浸泡24 h,取出后无水乙醇超声清洗、烘干,采用场发射扫描电镜观察降解后试件

1.2.2 金相结构观察

环氧树脂包埋3D-AZ91和AZ31两组试件,先后采用400#、600#、800#、1000#、1500#砂纸逐级打磨,

的表面微形貌,采用EDX分析试件表面降解产物的元素组成。

1.3 统计学方法

采用SPSS 22.0统计软件对各组试件的维氏硬度值和失重率进行Levene方差齐性检验,显示数据方差齐,对维氏硬度值进行独立样本 t 检验,对失重率进行单因素方差分析和SNK多重比较, $P < 0.05$ 为差异具有统计学意义。

2 结果

2.1 金相结构

3D-AZ91和AZ31两组试件的金相结构如图2所示。3D-AZ91的金相结构表现为均匀分布的熔池,熔池呈短棒状,长 $250\sim 300\ \mu\text{m}$,宽 $50\sim 100\ \mu\text{m}$,相邻熔池之间可发生堆叠。AZ31的金相结构表现为固溶态合金的等轴晶结构,在晶界处存在少量未完全固溶的颗粒状细小第二相。1 000倍金相显微图显示,3D-AZ91镁合金中可见细小且均匀分布的晶粒组织,晶粒尺寸远小于AZ31镁合金。

2.2 表面元素组成

EDX分析3D-AZ91和AZ31两组试件的表面元素组成见表1。降解前,3D-AZ91和AZ31表面存在Mg、O、C、Al等元素,均以Mg元素为主,但占比略有差异,3D-AZ91的Mg元素含量为65.4%,略低于AZ31的75.3%。此外,AZ31还含有微量的Zn、Mn等元素。

2.3 晶相分析

3D-AZ91和AZ31两组试件的XRD分析结果如图3所示。3D-AZ91和AZ31的晶相结构均以 α -Mg基体为主,3D-AZ91中存在少量 $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$,而AZ31中存在较多的 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和少量 $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$ 。

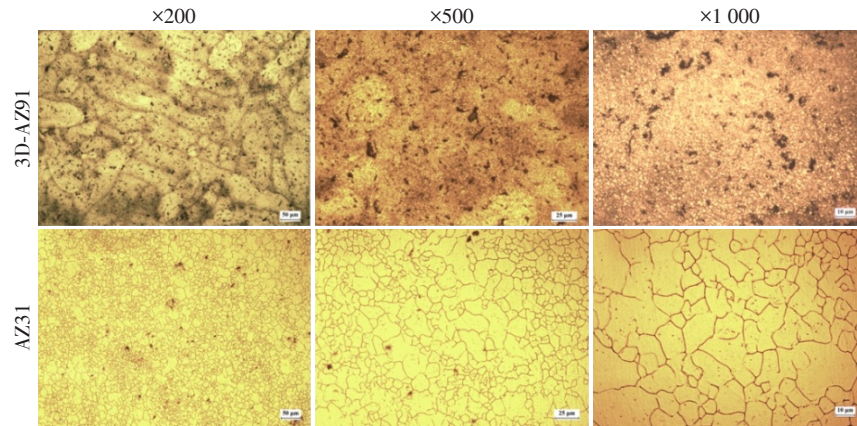


图2 3D-AZ91和AZ31试件的金相结构

Figure 2 Metallographic structures of 3D-AZ91 and AZ31 specimens

表1 3D-AZ91和AZ31试件的表面元素组成

Table 1 Surface elemental composition of 3D-AZ91 and AZ31 specimens (%)

合金	状态	主要元素				其他元素				
		Mg	O	C	Al	P	S	Zn	Ca	Mn
3D-AZ91	降解前	65.4	2.9	24.7	6.1	0.6	0.3	—	—	—
AZ31	降解前	75.3	5.6	15.4	1.7	—	0.2	0.3	—	0.2
3D-AZ91	降解后	30.4	52.8	14.8	1.1	0.6	0.2	—	—	—
AZ31	降解后	24.0	51.8	21.5	2.2	0.6	0.3	0.1	0.1	—

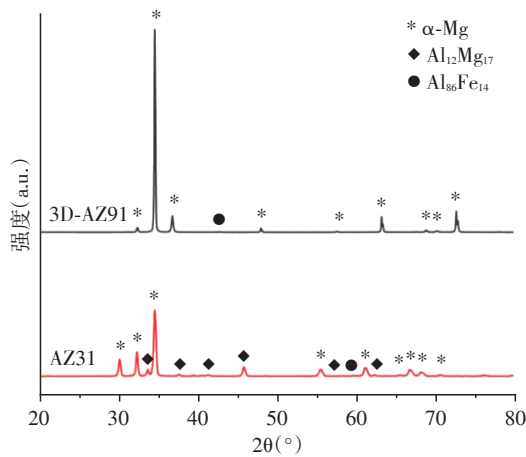


图3 3D-AZ91和AZ31试件的晶相分析(XRD)

Figure 3 Crystal phase analysis of 3D-AZ91 and AZ31 specimens(XRD)

2.4 维氏硬度

3D-AZ91和AZ31两组试件的维氏硬度测试结果如图4所示,3D-AZ91的硬度值显著高于AZ31 ($P < 0.05$),这与本研究中金相显微镜的观察结果相符,即3D-AZ91具有更细小的晶粒组织。根据Hall-Petch公式,材料的硬度值与其晶粒尺寸的平方根呈反比,晶粒尺寸越小,硬度值越大,晶粒细化能够显著提高材料的硬度^[14]。

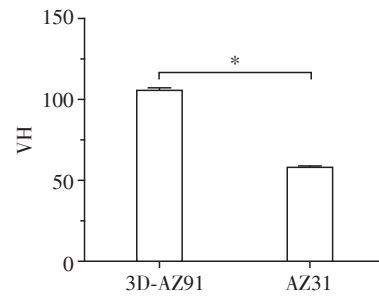


图4 3D-AZ91和AZ31试件的维氏硬度值

Figure 4 Vicker's hardness values of 3D-AZ91 and AZ31 specimens

2.5 体外降解性能

3D-AZ91和AZ31两组试件分别浸泡于模拟体液后,均出现析氢现象,产生大量细密的气泡(图5)。3D-AZ91表面由银白色变为灰黑色,而AZ31表面未见明显颜色变化。两者的模拟体液中均出现灰黑色降解产物,并附着于试件表面。PLA-3D-AZ91试件浸泡于模拟体液后,因其表面覆盖的PLA膜层,未见明显析氢反应(图5)。3组试件浸泡后的失重率大小依次为:3D-AZ91>AZ31>PLA-3D-AZ91 ($P < 0.05$,图5)。由析氢反应程度和失重率可知,3D-AZ91的降解速率最快,其次为AZ31,PLA-3D-

AZ91的降解速率最慢。

2.6 降解后表面微形貌和产物元素分析

采用扫描电镜观察体外降解实验后的试件表面可见,3D-AZ91和AZ31表面覆盖了一层降解产物,为不规则团状结构(图6)。采用EDX进行元素

组成分析可知,两组试件表面的降解产物均以Mg元素为主,并含有O、C、Al、P、S等元素(表1)。与降解前试件的表面元素组成进行比较发现,两组试件表面降解产物中O元素含量均上升至50%左右,故推测降解产物可能为碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁等。

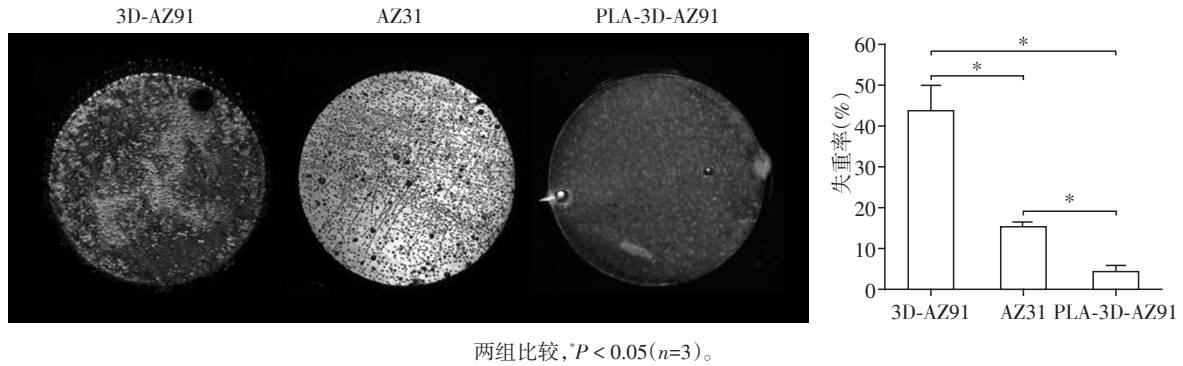


图5 3D-AZ91、AZ31、PLA-3D-AZ91试件的析氢现象和失重率

Figure 5 Hydrogen evolution and weight loss ratio of 3D-AZ91, AZ31, PLA-3D-AZ91 specimens

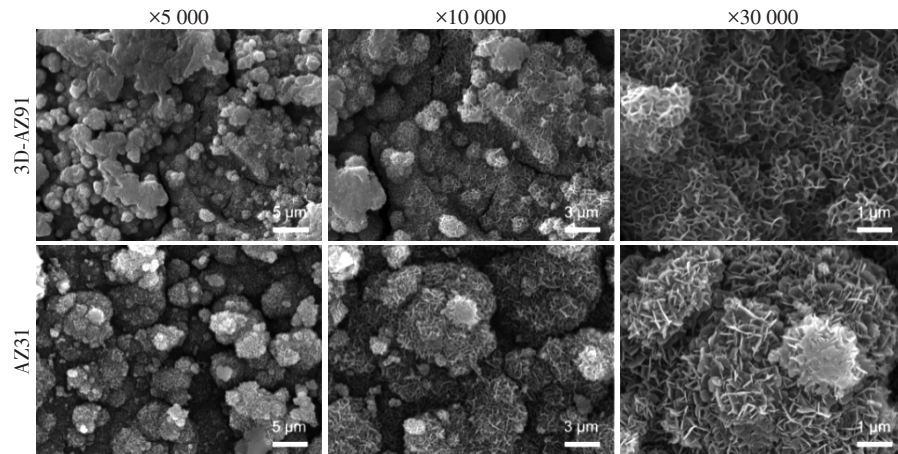


图6 3D-AZ91和AZ31试件降解后的表面微形貌

Figure 6 Surface micromorphology of AZ91 and AZ31 specimens after degradation

3 讨论

对于临床上较为棘手的种植位点大范围骨缺损,可应用软件预先设计出匹配骨缺损腔的个性化支架模型,再通过三维打印技术制备所需的可降解镁合金支架,实现数字化技术与先进金属材料的结合。从外观上看,3D打印镁合金支架与传统铸造镁合金的颜色和重量并无明显差别,但是二者的制作工艺、显微结构和性能却有所不同。

由于3D-AZ91在加工过程中快速冷却,其在金相结构上表现出较AZ31更为细小的晶粒组织,称为晶粒细化现象。而晶粒越细,材料的硬度越高^[14]。本研究中的维氏硬度测量结果也印证了这一点,晶粒

细化大大提高了镁合金的硬度,3D-AZ91的维氏硬度值几乎是AZ31的2倍。由凝固理论可知,越高的温度梯度与越快的冷却速率可以使材料具有更高的形核率,从而产生更细小的显微组织结构,且随着三维打印激光密度的增加,镁合金的晶粒会转变为等轴晶。在增材制造过程中,晶体的生长方向受传热控制,熔池向散热的相反方向择优生长形成局部有序的棒状晶粒。上述特性使三维打印镁合金支架在力学性能上比传统铸造镁合金更具优势,表现为三维打印镁合金的硬度更高,而硬度越高,材料抵抗局部变形,尤其是抵抗压痕、划痕和塑性形变的能力越强。激光增材制造镁合金支架在工艺参数、孔隙结构上仍有广阔的研究空间。

3D-AZ91和AZ31的表面元素组成略有差别。尽管二者均以镁元素为主,但AZ31的Mg元素含量更高一些,并含有微量的Zn、Mn等元素。有研究证实,在镁合金中添加微量元素可有效改善镁合金的性能。例如,添加Zr元素的镁合金抗拉强度得以提升,添加Nd元素的镁合金能提高其耐蚀性^[15]。这提示在对三维打印镁合金支架性能的进一步探索中可对其元素组成加以调整,改进其在体内的抗腐蚀能力。XRD分析显示,3D-AZ91和AZ31的晶相均以 α -Mg基体为主,AZ31中还存在较多 $Al_{12}Mg_{17}$ 和少量 $Al_{36}Fe_{14}$,表明Al和Mg、Al和Fe在铸造过程中发生反应,形成了化合物。

作为一种医用金属材料,镁合金降解后会影响到局部微环境,包括pH值变化和镁离子浓度改变,发挥促进成骨的作用^[16]。镁合金的降解溶液呈碱性,而pH值维持在8.0~8.5范围有利于成骨细胞的增殖和分化^[17]。Witte等^[18]研究了4种镁合金的体内腐蚀行为,发现所有镁合金的腐蚀层均有生物磷酸钙的累积,这些产物有助于新骨生成。本研究通过体外降解实验发现,3D-AZ91浸泡于模拟体液后迅速变色并产生细密的气泡,AZ31产生气泡的速度则慢一些,这些气体是镁与水发生置换反应析出的氢气。而在3D-AZ91表面包裹PLA膜之后,膜层隔绝了镁合金与水的接触,故未出现明显的析氢反应。降解后镁合金的表面微形貌观察显示,无论是三维打印镁合金还是传统铸造镁合金,产生的降解产物中一部分会黏附在材料表面,另一部分会进入周围环境中。本研究中,镁合金降解产物不仅含有Mg、O、C等主要元素,还有少量P、Zn、Ca等元素。锌离子能促进成骨细胞的黏附、增殖以及成骨功能基因表达^[19],钙离子则有助于促进钙盐沉积和成骨^[20-21]。将来,在三维打印镁合金支架中进一步添加Zn、Ca等元素,会有利于骨量不足部位的骨再生。目前,对于医用镁合金,常见合金体系包括Mg-Zn系、Mg-Ca系、Mg-Si系、Mg-Re系,不同合金体系镁合金的性能特点不一。由此可见,适当改变镁合金的元素组成,可以在诸多方面提升其性能,更好地满足作为人体植入物的需求^[21]。

医用镁合金材料植入人体后,不仅面临复杂的体液环境,而且作为支撑固定材料,会受到不同程度生理应力的影响。Gu等^[22]通过AZ91和WE43两种医用镁合金的降解实验发现,镁合金受应力时的腐蚀速率明显高于不受力情况。而为了控制镁合金的降解速率,通常有两种处理方法:合金化和表

面改性^[23]。合金化是指改变合金的化学成分、相组成和微观结构,从而提高其耐蚀性能;表面改性是指对镁合金进行表面处理或者在其表面涂覆涂层,保护镁合金基体,延缓降解液对材料的侵蚀。在该方面研究中,表面改性较为多见,其中,羟基磷灰石涂层和微弧氧化是两种能有效延缓镁合金降解速率的表面处理技术。羟基磷灰石的化学成分与人体骨骼中的无机盐相似,具有良好的生物活性和生物相容性^[24]。微弧氧化能制备具有较高的耐蚀性和耐磨性的涂层,而且可以调控涂层的物相组成^[25]。与以往报道不同,本研究选择PLA来调控三维打印镁合金的降解速率。PLA作为一种高分子材料,具有良好的生物相容性,在人体内经过酶的分解后转变为二氧化碳和水排出体外^[26],无需二次手术取出,但力学性能较差,故将PLA包裹在三维打印镁合金表面能更好地发挥优势。近年来,生物可降解聚合物PLA在医学,尤其是骨科、心内科等领域,有着越来越广泛的应用。有研究表明,PLA与镁合金的复合材料不仅能缓解镁合金降解过快的问题,并且酸性的PLA降解产物能中和碱性的镁合金降解产物^[27]。本研究结果也证实,PLA膜层显著降低了三维打印镁合金支架的降解速率。与之相比,其余两组无PLA膜层的镁合金试件与Hank's模拟体液接触后很快发生析氢反应和降解,该现象不利于成骨细胞在镁合金体内植入物上的黏附,影响骨愈合过程。因此,PLA膜层包裹对医学镁合金的临床应用至关重要。PLA-镁合金复合材料的性能与二者之间的结合处理工艺密切相关^[27]。本研究采用了提拉浸渍法在三维打印镁合金表面制备PLA膜层。此外,有研究报道了一种热压结合热拉拔技术,该工艺可显著提高复合材料中PLA的结晶度,改善热压制备复合材料的力学性能^[28]。

综上所述,本研究以AZ91镁合金粉为材料,通过激光增材制造技术,制备了新型三维打印镁合金支架。与传统铸造镁合金相比,三维打印镁合金在力学性能方面更有优势,并且三维打印技术赋予了镁合金多变的形态,能适应复杂的临床需求。虽然该新型支架在降解速度方面仍然存在不足,但本研究初步探索了PLA膜层有效缓解其降解速率的作用,为后续的进一步研究提供了方向。

[参考文献]

- [1] JUNG R E, HERZOG M, WOLLEB K, et al. A randomized controlled clinical trial comparing small buccal dehiscence defects around dental implants treated with guid-

- ed bone regeneration or left for spontaneous healing [J]. Clin Oral Implants Res, 2017, 28(3):348-354
- [2] SEIBERT J S. Reconstruction of deformed, partially edentulous ridges, using full thickness onlay grafts. Part II. Prosthetic/periodontal interrelationships [J]. Compend Contin Educ Dent, 1983, 4(6):549-562
- [3] ELGALI I, OMAR O, DAHLIN C, et al. Guided bone regeneration: materials and biological mechanisms revisited [J]. Eur J Oral Sci, 2017, 125(5):315-337
- [4] WESSING B, LETTNER S, ZECHNER W. Guided bone regeneration with collagen membranes and particulate graft materials: a systematic review and meta-analysis [J]. Int J Oral Maxillofac Implants, 2018, 33(1):87-100
- [5] KHOJASTEH A, KHEIRI L, MOTAMEDIAN S R, et al. Guided bone regeneration for the reconstruction of alveolar bone defects [J]. Ann Maxillofac Surg, 2017, 7(2):263-277
- [6] RAKHMATIA Y D, AYUKAWA Y, FURUHASHI A, et al. Current barrier membranes: titanium mesh and other membranes for guided bone regeneration in dental applications [J]. J Prosthodont Res, 2013, 57(1):3-14
- [7] BOYNE P J. Restoration of osseous defects in maxillofacial casualties [J]. J Am Dent Assoc, 1969, 78(4):767-776
- [8] 温湘源,郑秋宝,詹潇锐,等.拓扑优化设计结合3D打印技术在骨科金属内植物的应用进展[J].中国临床解剖学杂志,2020,38(6):745-748
- [9] SCHILLING T, BAUER M, BISKUP C, et al. Engineering of biodegradable magnesium alloy scaffolds to stabilize biological myocardial grafts [J]. Biomed Tech (Berl), 2017, 62(5):493-504
- [10] 牛京喆,孙中刚,常辉,等.3D打印医用钛合金研究进展[J].稀有金属材料与工程,2019,48(5):1697-1706
- [11] 王淑琴,殷淑娟,许建霞,等.纯镁在不同腐蚀体系中的降解行为研究[J].药物分析杂志,2013,27(4):701-705
- [12] 邬波,柳椰,马旭,等.3D打印胶原/羟基磷灰石支架对骨髓间充质干细胞成骨分化的作用研究[J].中华老年骨科与康复电子杂志,2020,6(3):123-127
- [13] LEE H, LIM C H, LOW M J, et al. Lasers in additive manufacturing: a review [J]. Int J Precis Eng Manuf - Green Tech, 2017, 4(3):307-322
- [14] FURUKAWA M, IWAHASHI Y, HORITA Z, et al. Structural evolution and the hall-petch relationship in an Al-Mg-Li-Zr alloy with ultra-fine grain size [J]. Acta Mater, 1997, 45(11):4751-4757
- [15] 张智诚,田君. Nd、Zr元素对铸造医用镁合金组织及耐蚀性能的影响研究[J].东莞理工学院学报,2020,27(5):78-83
- [16] YANG C, YUAN G, ZHANG J, et al. Effects of magnesium alloys extracts on adult human bone marrow-derived stromal cell viability and osteogenic differentiation [J]. Biomed Mater, 2010, 5(4):045005
- [17] SHEN Y, LIU W, LIN K, et al. Interfacial pH: a critical factor for osteoporotic bone regeneration [J]. Langmuir, 2011, 27(6):2701-2708
- [18] WITTE F, KAESE V, HAFERKAMP H, et al. *In vivo* corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response [J]. Biomaterials, 2005, 26(17):3557-3563
- [19] SHAO S Y, CHEN J X, TANG H Y, et al. A titanium surface modified with zinc-containing nanowires: enhancing biocompatibility and antibacterial property *in vitro* [J]. Appl Surf Sci, 2020, 515:146107
- [20] SHAO S Y, MING P P, QIU J, et al. Modification of a SLA titanium surface with calcium-containing nanosheets and its effects on osteoblast behavior [J]. RSC Adv, 2017, 7(11):6753-6761
- [21] MING P P, SHAO S Y, QIU J, et al. Superiority of calcium-containing nanowires modified titanium surface compared with SLA titanium surface in biological behavior of osteoblasts: a pilot study [J]. Appl Surf Sci, 2017, 416:790-797
- [22] GU X N, ZHOU W R, YF Z, et al. Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys - AZ91D and WE43 - in simulated body fluid [J]. Acta Biomater, 2010, 6(12):4605-4613
- [23] 李欢,文九巴,贺俊光,等. Mg-Zn-Zr系生物镁合金研究现状及展望[J].材料热处理学报,2019,40(7):1-9
- [24] 王欣宇,韩颖超,李世普,等.羟基磷灰石仿骨结构材料制备及影响因素研究[J].硅酸盐通报,2003,22(2):93-95
- [25] 王亚明,邹永纯,王树棋,等.金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与使役性能研究进展[J].中国表面工程,2018,31(4):20-45
- [26] 韦宝伟,刘布鸣.聚乳酸乙醇酸的生物降解和安全性研究进展[J].现代药物与临床,2012,27(4):422-428
- [27] LI X, CHU C, WEI Y, et al. *In vitro* degradation kinetics of pure PLA and Mg/PLA composite: effects of immersion temperature and compression stress [J]. Acta Biomater, 2017, 48:468-478
- [28] 韦雅玲.镁合金/PLA复合材料的制备与降解性能[D].南京:东南大学,2016