

生物可降解梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的制备与性能研究

庞雯露¹, 于景媛^{1*}, 耿芳²

(1. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001; 2. 美敦力(上海)有限公司, 上海 310000)

摘要: 采用粉末冶金技术制备梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料, 研究了造孔剂分布、烧结温度、HA 含量对梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙度和力学性能的影响。观察了梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的显微组织及腐蚀后的微观形貌, 测量了梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的物相组成和耐腐蚀性能。结果表明, 随着造孔剂和 HA 含量增加, 烧结产物的孔隙度增加, 抗压强度减少。提高造孔剂含量, 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的耐腐蚀性能明显降低; 提高 HA 含量, 该复合物的耐腐蚀性能比梯度多孔 Fe-3Ag 略有增加, 但是其腐蚀速率明显高于梯度多孔纯 Fe 试样。在模拟人工体液中浸泡 3 天后, 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料比梯度多孔 Fe-3Ag 合金表面沉积了更多的 HA, 这表明 HA 相有诱导模拟人工体液中 Ca 和 P 离子沉积的能力, 与 Fe 基合金相比该复合材料具有更好的生物相容性。

关键词: 生物医用; 铁基合金; 羟基磷灰石; 孔隙特性; 力学性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: R318.6; TG146.3+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)01-0014-07

Study on preparation and properties of biodegradable gradient porous Fe-3Ag/HA composites

PANG Wenlu¹, YU Jingyuan^{1*}, GENG Fang²

(1. College of Materials Science & Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, Liaoning, China;

2. Medtronic (Shanghai) Co. Ltd., Shanghai 310000, China)

Abstract: Gradient porous Fe-3Ag/HA composites were prepared by powder metallurgy technology. The effects of the distribution of pore-forming agent, sintered temperature and HA content on porosity and mechanical properties were investigated. For the composites, the microstructure and micro-morphology after corrosion, phase composition and corrosion resistance were measured. The results show that the porosity of sintered products increases and the compressive strength decreases, with the increase of pore-forming agent and HA content. The corrosion resistance of graded porous Fe-3Ag/HA composite obviously decreases with the increase of pore-forming agent content. With the increase of HA content, the corrosion resistance of the composite is slightly higher than that of gradient porous Fe-3Ag, but its corrosion rate is obviously higher than that of gradient porous pure Fe sample. Compared with the gradient porous Fe-3Ag alloy, more HA was deposited on the surface of the gradient porous Fe-3Ag/HA composite after soaked for 3 days in the simulated artificial body fluid, which indicates that the HA phase in the composite has the ability to induce Ca and P ion deposition in the biological system. The gradient porous Fe-3Ag/HA composites have better biocompatibility than Fe-based alloys.

Key words: biomedical degradable; Fe-base alloy; hydroxyapatite; porosity; mechanical properties; corrosion resistance

收稿日期: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51805236); 辽宁省教育厅基础科研项目(JJL201915407)

第一作者: 庞雯露, 女, 硕士研究生; 研究方向: 生物医用材料; E-mail: 2123836284@qq.com

*通信作者: 于景媛, 女, 博士, 教授; 研究方向: 生物医用材料; E-mail: yujingyuan1979@163.com

纯铁是人体必需的微量元素之一, 参与多种酶促反应和新陈代谢, 人体中含铁量为 4~5 g, 主要功能是参与血液中氧的转运^[1-3]。纯铁的植入不会造成局部或全身毒性, 未导致血栓的形成以及血管再狭窄, 同时也未观察到明显的炎症反应^[4-5]。纯铁具有优异的力学性能、耐腐蚀性能和加工性能^[6]。近年来, 铁基可降解金属材料已成为生物医学领域新的研究热点。然而, 铁合金支架降解速率较慢, 通常为 2 年左右, 腐蚀方式通常为点蚀, 腐蚀不均匀, 这阻碍其在生物医用领域的广泛应用^[7-8]。羟基磷灰石(HA)是脊椎动物的骨架和牙齿结构中的主要化学成分, 羟基磷灰石的加入有利于提高 Fe 基合金的生物活性及生物相容性。

本研究采用粉末冶金技术制备了生物可降解梯度多孔 Fe-Ag/HA 复合材料, 其中 Ag 元素加入可以有效提高 Fe 基体降解速率, 同时提高机体的抗菌性能^[9]。该梯度多孔结构材料两端孔隙度较高, 中间孔隙度较低, 在保证植入体力学性能的同时, 有利于水分和营养物质在植入体内的运输, 促进了组织的再生与恢复, 加快了痊愈的过程。同时粉末冶金产品成分均匀污染小, 无铸造气孔、偏析等缺陷, 制备工艺方法简便、成分易于调整和控制。

1 实验

1.1 实验材料及制备

实验中所用的主要材料有 Fe 粉(200 目, 广州金属冶金有限公司)、Ag 粉(5 μm , 盈泰金属材料有限公司)、羟基磷灰石粉(60 nm, 埃普瑞材料有限公司)和造孔剂碳酸氢铵。

用电子天平称量出一定质量的 Fe 粉、Ag 粉(其中 Ag 粉的量(质量分数, 下同)为 Fe 粉的 3.0%), 造孔剂碳酸氢铵含量为 4%(上层)-2%(中间层)-4%(下层), 6%-3%-6%, 0%-0%-0%, HA 也呈现梯度分布, HA 含量为 7%(上层)-0%(中间层)-7%(下层), 7%-3%-7%, 7%-5%-7%, 7%-7%-7%。将不同含量配比的 Fe-Ag-HA-NH₄HCO₃ 粉末倒入模具中, 将模具放入压力机内, 在 200 MPa 压力下压制成型, 生坯室温干燥 12 h 后, 在管式炉中烧结成型, 烧结温度分别为: 1050、1100、1150、1200 °C, 烧结过程中通氮气保护, 保温 2 h, 随炉炉冷。

1.2 测试分析

采用阿基米德排水法测量烧结后样品的孔隙度, 采用 X 射线衍射仪(型号: 日本 Rigaku D/Max-

2500/PC)对梯度多孔 Fe-3Ag/HA 样品进行物相分析。将烧结后梯度多孔 Fe-3Ag 合金样品表面打磨、抛光、清洗后用 4%硝酸酒精腐蚀, 采用 Sigma 500 型场发射扫描电子显微镜观察试样的显微组织。用 CMT-5035 型电子万能试验机对梯度多孔 Fe-3Ag/HA 材料进行压缩强度测试, 实验中加载速度为 0.5 mm/min, 试样尺寸为 8 mm×8 mm×8 mm。在模拟人工模拟体液(SBF)生理环境下对梯度多孔 Fe-Ag/HA 样品进行了电化学极化曲线测试和浸泡腐蚀实验。极化曲线测试在 IVIUMSTAT.XRI 电化学工作站上进行, 电压测试范围为: -2.0~0.3 V, 扫描速率为 1 mV/s, 待测表面面积 1 cm²。

2 结果与分析

2.1 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙特性

2.1.1 造孔剂含量对孔隙度的影响

表 1 是造孔剂含量不同的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙度(HA 含量为 7%-3%-7%)。由表 1 可知, 未添加造孔剂时, 烧结试样的孔隙度为 9.6%, 当造孔剂含量为 6%-3%-6%时, 烧结试样的孔隙度为 26.8%, 增加了 179.2%。分析其原因: 一方面, 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料中的孔隙主要来自碳酸氢铵的分解, 碳酸氢铵受热会产生二氧化碳。随着碳酸氢铵含量的增加, 烧结过程中分解的二氧化碳也增加, 导致孔隙度增加。另一方面, 碳酸氢铵分解形成的孔隙孔径在 200~500 μm 范围内, 这些大孔的出现会阻碍铁、银、羟基磷灰石之间的扩散, 使颗粒致密化困难, 因此孔隙度增加。在表 1 中可以看到, 样品上下外表层和中间层孔隙出现明显的梯度分布, 表层高孔隙在植入时有利于骨细胞的生长, 中间低孔隙度区域有利于承担受力, 这种过渡孔隙结构可以兼顾植入材料孔隙要求和力学性能要求。

表1 不同造孔剂分布的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙度

Tab.1 Porosity of gradient porous Fe-3Ag/HA composites with different pore-forming agent distribution

造孔剂 分布/%	孔隙度/%			
	上层	中间	下层	平均
0-0-0	9.2	9.5	10.1	9.6
4-2-4	24.1	16.3	24.8	21.7
6-3-6	30.7	18.5	31.2	26.8

2.1.2 HA 分布对孔隙度的影响

表 2 是造孔剂分布为 4%-2%-4% 的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙度。由表 2 可以看出, 当中间层的 HA 含量从 0% 逐渐增加到 7% 时, 试样的孔隙度从 20.3% 逐渐增加到了 24.9%, 呈现上升趋势。其原因如下: 1) 由于 HA 颗粒的尺寸在纳米尺度上非常细小, HA 颗粒容易聚集在一起形成聚集体。随着 HA 含量的增加, 细小的 HA 容易团聚, 团聚体内部的孔隙增多, 烧结后形成一定的孔洞缺陷; 2) HA 硬而脆, 其含量的增加降低了各原料的可压缩性, 导致压样过程中生坯密度降低, 最终使烧结制品孔隙度增加; 3) 铁粉、银粉和 HA 粉的表面性质差异很大, 烧结过程颗粒之间难以扩散和致密化, 随着 HA 增加, 烧结致密化程度降低, 因此烧结后梯度多孔复合材料的孔隙度增加。

2.1.3 烧结温度对孔隙度的影响

图 1 是烧结温度和梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料孔隙度的关系曲线(HA 的含量为 7%-3%-7%, 造孔剂含量为 4%-2%-4%)。从图 1 中可以看出, 当烧结温度从 1050 °C 升高到 1200 °C, 试样的孔隙度从 24.8% 降到 18.4%。这是因为在高温烧结时, Fe、Ag、HA 颗粒的内能增加, 颗粒的热运动加剧, 扩散更容易进行, 同时高温时 Ag 处于液相, 液相的毛细作用更加促进烧结致密化的进行, 所以烧结后梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙度降低。

2.2 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的物相组成和显微组织

图 2 是梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的 XRD 图谱, 由图 2 可知, 烧结后的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 材料主要由 Fe(a 相)、Ag 和 HA 三相组成。三者之间未反应生成新相。

图 3 是梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的面扫描照片(HA 含量 7%-3%-7%, 造孔剂含量 4%-2%-4%, 烧结温度 1100 °C, 压制压力 200 MPa)。在图 3 中可以看到灰色的基体和黑色的孔洞。其中黑色大孔主要来自造孔剂碳酸氢铵的分解, 小孔是颗粒之间堆积所形成的孔。由图 3 可知, 灰色区域为 Fe, 银白色颗粒为 Ag, 在灰色颗粒之间的黑色网状物质主要由 Ca、P、O 三种元素组成, 结合之前的 XRD 分析可知该物质为 HA。

2.3 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的压缩性能

2.3.1 造孔剂含量对抗压强度的影响

表 3 为不同造孔剂的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合

表 2 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙度

Tab.2 Porosity of gradient porous Fe-3Ag/HA composites

HA 含量/%	孔隙度/%
7-0-7	20.3
7-3-7	21.7
7-5-7	23.2
7-7-7	24.9

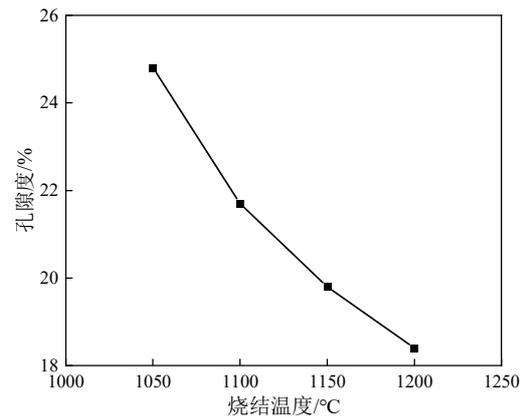


图 1 烧结温度与梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料孔隙度的曲线

Fig.1 XRD analysis of gradient porous Fe-3Ag/HA composites

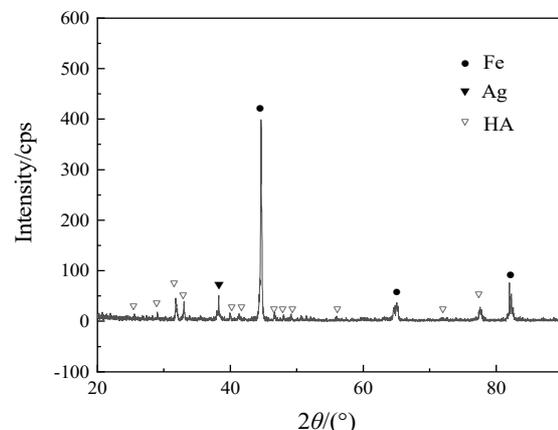


图 2 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料 XRD 图谱分析

Fig.2 XRD analysis of gradient porous Fe-3Ag/HA composites

材料的抗压强度(HA 含量 7%-3%-7%)。从表 3 中可以看出, 随着造孔剂碳酸氢铵含量增加, 烧结后复合材料的抗压强度从 125.6 MPa 下降到 59.5 MPa。分析原因如下: 生坯中较高含量的造孔剂会导致烧结试样残留大量的气孔, 气孔越多试样内部的缺陷越多, 当承担外加载荷时, 真实承受载荷的面积较少, 孔洞缺陷加速裂纹的生成以及扩散, 因此梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的抗压强度降低。

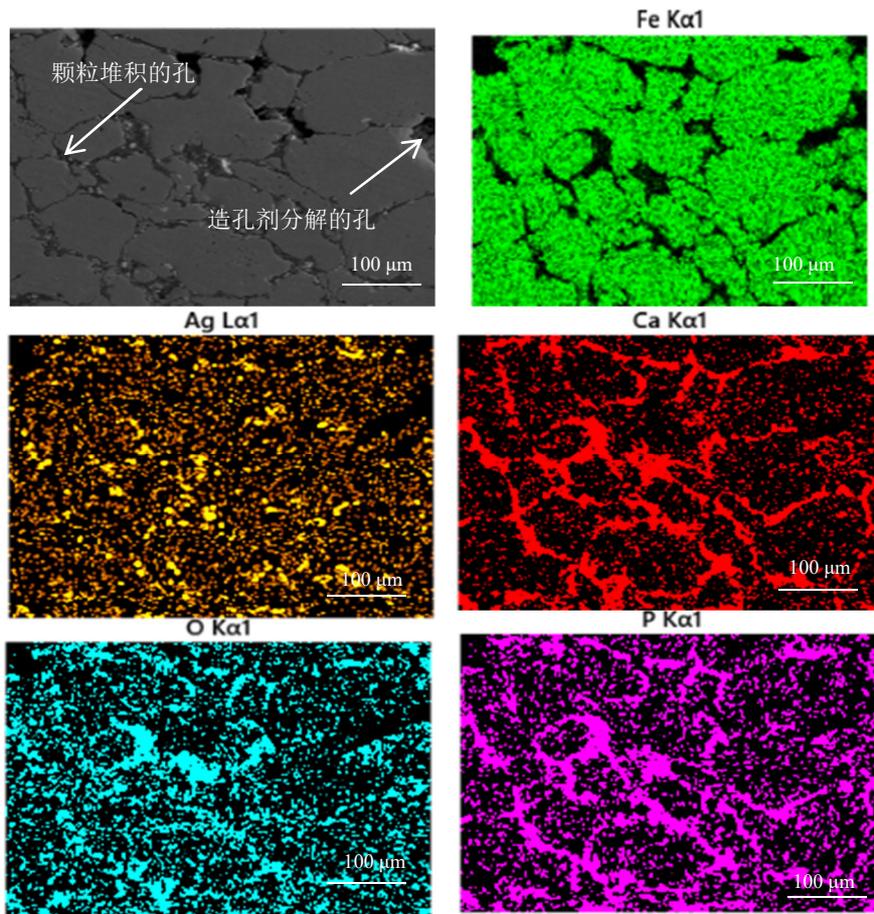


图 3 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的面扫描照片

Fig.3 Surface scanning photos of gradient porous Fe-3Ag/HA composites

2.3.2 HA 含量对抗压强度的影响

表 4 是造孔剂含量 4%-2%-4%的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的抗压强度。由表 4 可以看出，梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的抗压强度随着 HA 含量的增加而逐渐降低，当中间层 HA 含量从 0% 增加到 7%，抗压强度从 95.3 MPa 降低到 63.2 MPa。这主要是因为随着烧结样品中 HA 含量的增加，HA 相呈现连续网状分布在 Fe 颗粒的周围(在图 3 可以观察到)，使样品的脆性增大，因此当受到外力时，裂纹容易沿着 Fe 颗粒边界扩展，因此梯度多孔 Fe-3Ag/HA 样品更容易断裂。另外，HA 与 Fe、Ag 之间没有化学反应，属于弱界面结合。在外力作用下，弱界面难以形成更多的塞积位错，裂纹容易扩展，最终导致整个复合材料力学性能下降。

2.3.3 烧结温度对抗压强度的影响

图 4 是烧结温度与梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料抗压强度的关系曲线(HA 含量为 7%-3%-7%，造孔剂含量为 4%-2%-4%)。

表 3 不同造孔剂含量的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的抗压强度

Tab.3 Compressive strength of gradient porous Fe-3Ag/HA composites with different pore-forming agent contents

造孔剂含量/%	抗压强度/MPa
0-0-0	125.6
4-2-4	81.2
6-3-6	59.5

表 4 不同 HA 含量的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的抗压强度

Tab.4 Compressive strength of gradient porous Fe-3Ag/HA composites with different HA contents

HA 含量/%	抗压强度/MPa
7-0-7	95.3
7-3-7	81.2
7-5-7	71.5
7-7-7	63.2

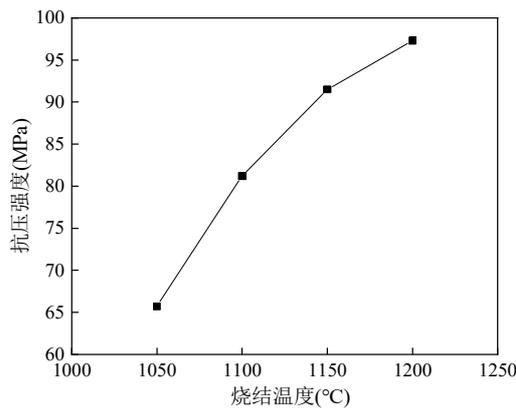


图 4 烧结温度与复合材料抗压强度的关系

Fig.4 Relationship between compressive strength of gradient porous Fe-3Ag/HA composites and sintering temperatures

由图 4 可以看出, 当烧结温度从 1050 °C 升高到 1200 °C 时, 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的抗压强度从 65.7 MPa 提高到 97.3 MPa, 增加了 48.1%。这是因为高温烧结时, Fe、Ag、HA 颗粒之间的扩散反应充分进行, 同时 Ag 出现液态, 液态烧结后增加了颗粒之间的连接强度和致密化程度, 因而在承担外加载荷时抗压强度增大。但是考虑到 HA 在较高温度时的分解, 综合显微组织、物相组成和抗压强度, 所以本实验最终烧结温度选择为 1100 °C。

2.4 梯度多孔 Fe-Ag/HA 复合材料的耐腐蚀性能

2.4.1 造孔剂含量对耐腐蚀性能的影响

图 5 是不同造孔剂含量的梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料在人体模拟溶液中浸泡时的极化曲线, 其塔菲尔拟合结果见表 5。从图 5 和表 5 可以看出, 随着造孔剂含量的增加, 三种梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的自腐蚀电位从 -0.44 V 降到 -0.53 V, 维钝电流密度从 $3.41 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增到 $2.03 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这是因为随着造孔剂含量的增加, 烧结产物中的孔隙增多, 在模拟人工体液中浸泡时与接触面积增大, 更多的 Fe、Ag 离子和 HA 与电解液发生反应容易被腐蚀。其中未加造孔剂的试样维钝电流密度最低, 耐腐蚀性能最强。这表明梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的耐腐蚀性可以通过调整造孔剂的含量来调整, 进而控制降解速率。这将有助于解决 Fe 基生物医用材料降解速率慢的问题。

2.4.2 HA 含量对耐腐蚀性能的影响

图 6 为梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料在人体模拟液中浸泡时的极化曲线。极化曲线的塔菲尔拟合结果如表 6 所列。从图 6 和表 6 可以看出, 当中间层的 HA 含量从 0% 增加 7% 时, 自腐蚀电位略有增

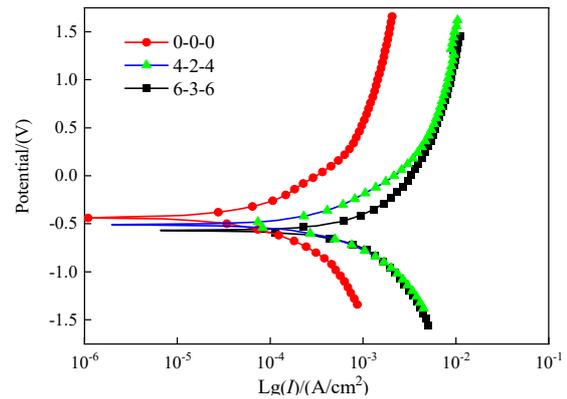


图 5 不同造孔剂含量的 Fe-3Ag/HA 复合材料在模拟人工体液中浸泡时的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of Fe-3Ag/HA composites with different poreforming agent contents soaked in SBF liquid

表 5 不同造孔剂含量复合材料极化曲线的塔菲尔拟合参数

Tab.5 Tafel fitting parameters of polarization curves with different poreforming agent composites

造孔剂含量/%	自腐蚀电位/V	维钝电流密度/($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0-0-0	-0.44	3.41×10^{-5}
4-2-4	-0.50	1.02×10^{-4}
6-3-6	-0.53	2.03×10^{-4}

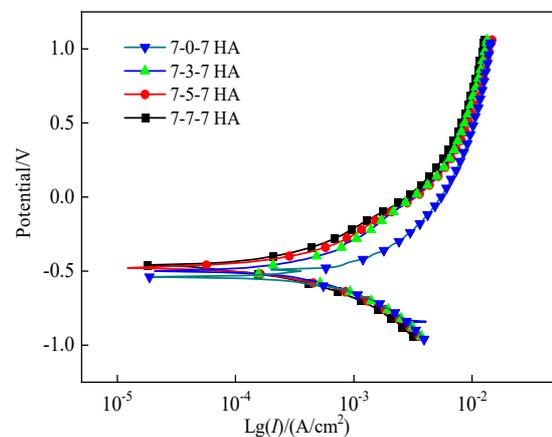


图 6 不同复合材料在人体模拟液中浸泡的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of different composites soaked in SBF liquid

加, 维钝电流密度略有降低。

分析原因: 一方面 HA 是陶瓷材料, 耐腐蚀性能较好, HA 的降解速率要低于 Fe 合金, 将 HA 加入在 Fe 基体后会引起耐腐蚀性的增加, 另一方面由于 HA 和 Fe、Ag 的烧结形成较差, 因此形成了一定的孔隙, 这些孔隙可以加速 Fe-3Ag/HA 复合材

表 6 不同 HA 含量复合材料极化曲线的塔费尔拟合参数

Tab.6 Tafel fitting parameters of polarization curves for different HA content composites

HA 含量/%	自腐蚀电位/V	维钝电流密度/(A·cm ⁻²)
7-0-7	-0.54	1.51×10 ⁻⁴
7-3-7	-0.50	1.02×10 ⁻⁴
7-5-7	-0.48	9.89×10 ⁻⁵
7-7-7	-0.46	7.93×10 ⁻⁵

料与电解液的接触,有利于促进 Fe-3Ag/HA 复合材料降解,因此梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料最终的耐腐蚀性能是两者综合作用的结果。在本研究范围内,HA 含量的增加使梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的耐腐蚀性能略有增加。但是比较相同条件下所制备的梯度多孔纯 Fe 试样的自腐蚀电位(-0.42V)和维钝电流密度(4.69×10⁻⁵A·cm⁻²),梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的自腐蚀电位低于纯 Fe 试样,维钝电流密度高于纯 Fe 试样,这表明梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的降解性要优于纯 Fe 试样,满足生物医用材料的要求。

2.4.3 腐蚀速率分析

图 7 是相同工艺条件下制备的梯度多孔 Fe 和梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料在模拟人工体液中浸泡 21 天后的腐蚀速率。从图 7 中可以看到,梯度多孔 Fe 和梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的腐蚀速率均随着浸泡时间的增加而降低。这是因为在腐蚀过程中,铁离子在浸泡液中扩散,铁离子与 OH⁻ 发生反应,形成不溶性氢氧化物(或金属含水氧化物)附着在样品表面。因此试样的腐蚀速率降低,但这层沉积物中也存在部分的缺陷,在缺陷处点蚀可能

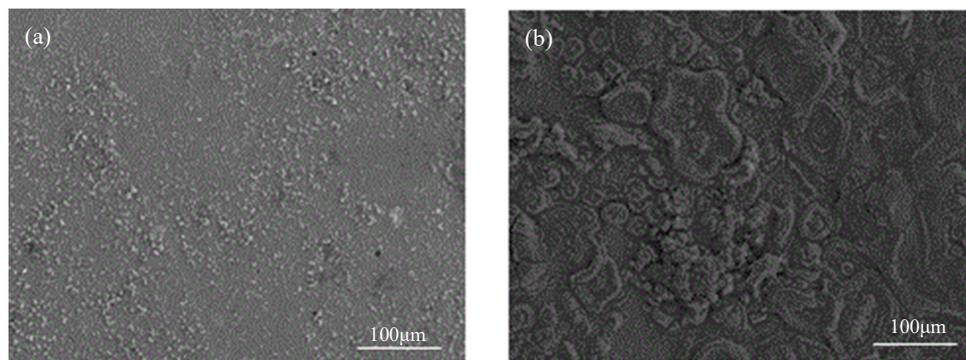
发生,导致试样内部进一步腐蚀。最后,随着沉积时间增加,试样表面形成了 Ca/P 层,试样的表面稳定,腐蚀速率达到最低值。

图 7 梯度多孔 Fe 及 Fe-3Ag/HA 材料在人工体液中腐蚀速率

Fig. 7 Corrosion rates of gradient porous Fe and Fe-3Ag/HA composites in SBF

2.4.4 腐蚀后显微组织分析

图 8 是梯度多孔 Fe-3Ag 和 Fe-3Ag/HA 复合材料在模拟人工体液中浸泡 3 天后的表面形貌照片。从图 8 中可以看到材料表面形成了较厚的堆积产物,而多孔 Fe-3Ag 表面的腐蚀产物明显比多孔 Fe-3Ag/HA 少。这是因为梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料中的 HA 的生物活性明显比纯金属 Fe-Ag 合金高,它在模拟人工体液中能诱导溶液中 Ca 离子和 P 离子在其表面沉积。因此在相同的浸泡时间内,试样表面的沉积物更多。因此 HA 的添加有助于提高梯度多孔 Fe-3Ag 合金的生物相容性。



(a). Fe-3Ag; (b). Fe-Ag/HA

图 8 梯度多孔 Fe-3Ag 和 Fe-3Ag/HA 在模拟人工体液中浸泡 3 天后的表面形貌照片

Fig. 8 Surface morphology photos of gradient porous Fe-3Ag and Fe-3Ag/HA after soaking in SBF fluid for 3 days

3 结论

1) 随着造孔剂含量增加,梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙度增加,抗压强度下降,维钝电流密度增加,耐腐蚀性能降低。因此调整造孔剂的含量可以调控 Fe 基合金的耐腐蚀性能,进而使其降解速度和骨组织生长相匹配。

2) 随着 HA 含量增加,梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的孔隙度增加,抗压强度下降,维钝电流密度和腐蚀速率降低。但是梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料的腐蚀速率仍高于梯度多孔纯 Fe 的腐蚀速率,这说明梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料具有较好的可降解性能。

3) 梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料主要由基体 Fe 相、Ag 相,以及 HA 相组成,说明三者烧结过程中未发生化学反应。

4) 在模拟人工体液中浸泡 3 天后,梯度多孔 Fe-3Ag/HA 复合材料表面沉积了较多的腐蚀产物,其数量明显超过了梯度多孔 Fe-3Ag 合金,这说明该复合材料中 HA 有诱导模拟人工体液中 Ca 和 P 离子沉积的能力,与 Fe 基合金相比该复合材料具有较好的生物相容性。

参考文献:

- [1] 李争显,李伟,LEI JIA JUN,等.常见金属元素对人体的作用及危害[J].中国材料进展,2020,39(12):934-944.
LI Z X, LI W, LEI J J, et al. Effect and hazard of common metal elements on human body[J]. Materials China, 2020, 39(12): 934-944.
- [2] PURNAMA A, HERMAWAN H, COUET J, et al. Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: State-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5): 1800-1807.
- [3] KRAUS T, MOSZNER F, FISCHERAUER S, et al. Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: Outcome of an in vivo study after 52weeks[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(7): 3346-3353.
- [4] 刘玉玲,张修庆. Fe-Mn 合金在生物医学方面的应用及前景[J].材料导报,2019,33(z2):331-335.
LIU Y L, ZHANG X Q. Application and prospect of biomedical Fe-Mn alloy[J]. Materials Reports, 2019, 33(z2): 331-335.
- [5] 徐文利,陆喜,谭丽丽,等.新型生物可降解 Fe-30Mn-1C 合金的性能研究[J].金属学报,2011,47(10):1342-1347.
XU W L, LU X, TAN L L, et al. Study on properties of a novel biodegradable Fe-30Mn-1C alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(10): 1342-1347.
- [6] HUANG T, CHENG J, BIAN D, et al. Fe-Au and Fe-Ag composites as candidates for biodegradable stent materials [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2016, 104(2): 225-240.
- [7] 刘佩峰.可降解医用多孔铁锰合金的制备及耐蚀与生物相容性研究[D].湘潭:湘潭大学,2020.
LIU P F. Preparation of the porous degradable Fe-Mn alloys for biomedical use and their corrosion behavior and biocompatibility[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020.
- [8] ZHANG E, CHEN H, SHEN F. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2010, 21(7): 2151-2163.
- [9] 于景媛,赵特,吴琼,等. Ag 含量对 Zn-Mg-Ag 合金组织和性能的影响[J].贵金属,2021,42(4):1-8.
YU J Y, ZHAO T, WU Q, et al. Effect of Ag contents on microstructure and properties of Zn-Mg-Ag alloys[J]. Precious Metals, 2021, 42(4): 1-8.