

مروری بر روش های بهبود مقاومت به خوردگی کاشتنی های زیست تخریب پذیر منیزیم: آلیاژسازی، عملیات حرارتی و کامپوزیت

حسین علیزاده^۱، احسان محمدی زهرانی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ استادیار و نویسنده مسئول، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

*E-mail: ehsanmohamadi@um.ac.ir

چکیده

منیزیم و آلیاژهای آن به عنوان موادی امیدبخش در حوزه ایمپلنت های زیست پزشکی مورد توجه قرار گرفته اند. این مواد با دارا بودن مزایای متعددی از جمله استحکام ویژه بالا، چگالی کم، مدول الاستیک نزدیک به استخوان، قابلیت تخریب پذیری زیستی، زیست سازگاری و سازگاری بیومکانیکی مطلوب، پتانسیل بالایی برای جایگزینی ایمپلنت های دائمی از خود نشان می دهند. از جمله مزایای کلیدی این مواد، کاهش خطر برهمکنش های ناسازگار بلندمدت با بافت های بدن و حذف نیاز به عمل جراحی دوم برای خارج سازی ایمپلنت است که به کاهش قابل توجه عوارض جانبی منجر می شود. با این وجود، چالش اصلی در به کارگیری گسترده این مواد، سرعت بالای خوردگی در محیط های بیولوژیکی است که موجب از دست رفتن زودهنگام یکپارچگی مکانیکی و ناتوانی در پشتیبانی از فرآیند التیام بافت می شود. برای غلبه بر این محدودیت، راهکارهای متعددی شامل طراحی ترکیبات شیمیایی بهینه، اعمال روش های اصلاح ریزساختار مانند ریزدانه سازی و عملیات حرارتی، و توسعه کامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده در دست بررسی است. این فناوری ها با هدف کنترل دقیق نرخ تخریب و بهبود همزمان خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی توسعه یافته اند و تحقیقات گسترده ای در این زمینه در حال انجام می باشد. این مقاله مروری به تفصیل به بررسی تحقیقات انجام شده و پیشرفت های حاصل در سال های اخیر بر بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم از طریق روش های آلیاژسازی، عملیات حرارتی و ساخت کامپوزیت های زمینه فلزی مبتنی بر منیزیم خواهد پرداخت.

واژه های کلیدی: منیزیم، مقاومت به خوردگی، آلیاژسازی، عملیات حرارتی، کامپوزیت زمینه فلزی

مطالعات فعلی بر روی مواد زیست تخریب پذیر جدید برای جایگزینی مواد فلزی دائمی معمولی، در کاربردهای با بارگذاری مکانیکی، متمرکز شده است. فلزات زیست تخریب پذیر به عنوان مواد زیستی جایگزین طراحی شده اند تا از عوارض طولانی مدت ایمپلنت های دائمی مانند احتمال انتشار عناصر سمی و مشکل سپر تنشی در ایمپلنت هایی با مدول الاستیک بالا جلوگیری کنند [۱]. مهم تر از آن، بر خلاف فلزات دائمی، فلزات زیست تخریب پذیر نیازی به حذف با جراحی ثانویه پس از مرحله التیام ندارند؛ زیرا در طول زمان تجزیه می شوند. در مقایسه با مواد زیست تخریب پذیر مانند پلیمرهای زیستی [۱] و بیوسرامیک ها [۲]، مواد زیست تخریب پذیر فلزی [۳] استحکام مکانیکی بالاتری از خود نشان می دهند که در میان آن ها منیزیم و آلیاژهای آن کاندیدهای خوبی هستند. منیزیم یک عنصر ضروری برای موجود زنده است که عمدتاً در استخوان ها ذخیره می شود و استحکام و رشد استخوان را افزایش می دهد [۴]. علاوه بر این، آلیاژهای منیزیم دارای خواص مکانیکی مناسبی هستند. چگالی و مقدار مدول الاستیک منیزیم و آلیاژهای آن به ترتیب در محدوده ۱.۷۴-۲ گرم بر سانتی متر مکعب و ۴۱-۴۵ گیگاپاسکال هستند که نزدیک به ویژگی های استخوان انسان است [۵]. یک ماده زیست تخریب پذیر باید با سرعت نسبتاً آهسته تجزیه شود تا پشتیبانی مکانیکی کافی داشته باشد و یکپارچگی مکانیکی خود را تا پایان مرحله بهبود حفظ کند. با این حال، هنوز نگرانی در مورد نرخ خوردگی آلیاژهای منیزیم وجود دارد. سرعت تخریب بیشتر آلیاژهای منیزیم معمولاً سریع تر از ترمیم استخوان است که منجر به انحراف سریع یکپارچگی مکانیکی و تجمع مقدار بیش از حد گاز هیدروژن در اطراف بافت ها می شود [۶]. در حالی که مقدار کمی گاز هیدروژن توسط بدن انسان قابل تحمل است و مقدار هیدروژن انباشته شده در زیر پوست با بیرون کشیدن آن توسط سرنگ کاهش می یابد، هیچ درمانی برای از دست دادن یکپارچگی مکانیکی در مرحله بهبودی وجود ندارد. بنابراین، نرخ خوردگی آلیاژهای منیزیم در صورت استفاده به عنوان ماده زیست تخریب پذیر باید تا حد قابل قبولی کاهش یابد [۷]. در سالیان اخیر تلاش های متعددی به منظور بهبود عملکرد و رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیم صورت گرفته است، که عمدتاً به دو دسته اصلاح سطح و اصلاح متالورژیکی تقسیم می شوند. با وجود بهبود مقاومت به خوردگی و کنترل سرعت تخریب آلیاژهای منیزیم توسط فرآیندهای اصلاح سطح به ویژه پوشش های سطحی، در کاربردهای حساس مانند کاربردهای ایمپلنت های پزشکی، نرخ خوردگی همچنان یک چالش اساسی است که باید به آن توجه شود؛ چرا که ایمپلنت های منیزیم باید در طول دوره درمان استحکام و یکپارچگی خود را حفظ کنند تا روند بهبود استخوان طی شود و پس از بهبودی استخوان دیگر مسئله خوردگی چالش برانگیز نخواهد بود و با خوردگی ایمپلنت، دفع آن از بدن براحته صورت می گیرد و عملاً نیاز به جراحی ثانویه را از بین خواهد برد. به همین منظور اخیراً فرآیندهای اصلاح متالورژیکی که به عنوان روشی مؤثر در بهینه سازی ترکیب و ریزساختار آلیاژها شناخته می شوند، با هدف بهبود عملکرد خوردگی و ویژگی های مکانیکی آلیاژهای منیزیم مورد توجه قرار گرفته اند [۸]. مطالعات پیشین تأثیر مطلوب اصلاح متالورژیکی در افزایش عملکرد مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی از طریق توسعه فرآیندهای آلیاژسازی، عملیات حرارتی و ساخت کامپوزیت با آلیاژهای منیزیم به عنوان زمینه فلزی را نشان دادند [۹، ۱۰]. در این مقاله مروری به بررسی اجمالی فرآیندهای آلیاژسازی، عملیات حرارتی و توسعه مواد کامپوزیتی زمینه فلزی در بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای زیست پزشکی منیزیم پرداخته خواهد شد.

۲- رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیم

منیزیم به دلیل پتانسیل احیای پایین خود، یکی از فعال ترین فلزات از نظر شیمیایی محسوب می شود. به همین دلیل منیزیم و آلیاژهای آن عموماً با تخریب در محیط های آبی شناخته می شوند که عمدتاً از طریق واکنش های الکتروشیمیایی انجام می شود و منجر به تولید

هیدروکسید منیزیم و گاز هیدروژن می‌گردد. خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن در محیط‌های آبی مطابق واکنش‌های زیر صورت می‌گیرد:



با قرار گرفتن منیزیم در یک محلول آبی، کاتیون‌های Mg^{2+} مطابق واکنش آندی (رابطه ۱) بر روی سطح ایجاد می‌شوند. به طور همزمان واکنش کاتدی که در آن با کاهش پروتون در کاتد، گاز H_2 و یون‌های OH^- تولید می‌شود، مطابق رابطه ۲ به وقوع می‌پیوندد. مجموع این دو واکنش، منجر به واکنش کلی خوردگی (رابطه ۳) و ایجاد یک لایه $\text{Mg}(\text{OH})_2$ بر سطح منیزیم خواهد شد [۸]. با این حال، رفتار خوردگی منیزیم در محیط فیزیولوژیکی بدن انسان پیچیده‌تر است. در طول فرآیند خوردگی ایمپلنت‌های فلزی کاشته شده در بدن انسان، عوامل مختلفی بر رفتار خوردگی ماده تأثیر می‌گذارند. در رابطه با آلیاژهای منیزیم، بحرانی‌ترین عامل، سطح pH موضعی است؛ که ماهیت و ویژگی‌های محصولات خوردگی حاصل را تعیین می‌کند. هیدروکسید منیزیم در یک محیط با pH بالا (بیشتر از ۱۱/۵) سطح ایمپلنت منیزیم را با تشکیل یک لایه پایدار بر روی آن محافظت می‌کند، در حالی که در pH‌های پایین‌تر (کمتر از ۱۱/۵) حل شدن لایه هیدروکسید منیزیم منجر به افزایش خوردگی آلیاژهای منیزیم می‌شود. بنابراین به دلیل مقادیر pH موضعی برابر یا کمتر از ۷/۴ در محل تماس ایمپلنت به بافت استخوان ناشی از اسیدوز ثانویه پس از عمل جراحی، عملاً لایه هیدروکسید قادر به محافظت از ایمپلنت نخواهد بود [۱۱]. علاوه بر این اثر محافظتی هیدروکسید منیزیم تحت تأثیر یون‌های کلرید موجود در محیط بدن نیز قرار می‌گیرد؛ به طوری که در محلول‌های با غلظت یون کلر فراتر از ۳۰ میلی‌مول بر لیتر، هیدروکسید سدیم با یون کلر واکنش داده و کلرید منیزیم بسیار محلول در آب را ایجاد خواهد کرد [۱۲]. در محیط بدن انسان با غلظت‌های یون کلر بسیار بالاتر از ۳۰ میلی‌مول بر لیتر و در حدود ۱۵۰ میلی‌مول بر لیتر، تشکیل کلرید منیزیم بر طبق رابطه ۴، مؤثر در توسعه خوردگی بیشتر منیزیم و آلیاژهای آن خواهد بود. به طوری که تشکیل این ترکیب و انحلال آن در محلول، مقاومت به خوردگی ایجاد شده توسط هیدروکسید منیزیم را به طور قابل توجهی کاهش خواهد داد [۱۳].



با انحلال لایه هیدروکسید، اکسید منیزیم تحت تأثیر هیدراسیون به هیدروکسید لایه‌ای با حجم دو برابر تبدیل می‌شود. علی‌رغم اینکه انتظار می‌رود که این لایه‌ها با پوشاندن نواحی آندی، سرعت خوردگی را کاهش دهند، اما گسیختگی فشاری لایه‌ها منجر به قرارگیری زیر لایه منیزیم در معرض محیط و قلیابیت بیشتر می‌گردد. همچنین لایه اکسید ناپوسته با نسبت PBR^۱ (نسبت حجم اکسید به حجم فلز) کمتر از ۱، از طریق تخلخل‌های موجود به عنوان مسیر نفوذ کاتیون‌های منیزیم انحلال آندی را تشدید می‌کند [۱۴]. همچنین با تخریب لایه هیدروکسید منیزیم، باقی‌مانده این لایه به عنوان مکان‌های جوانه‌زنی آپاتیت منجر به جذب یون‌های کلسیم و فسفر، کربنات‌ها و

^۱Pilling Bedworth ratio

Figure 1 consists of several parts. Part (a) shows SEM images of the alloy surface at 3, 7, and 15 days for two conditions: 'بدون پوشش' (uncoated) and 'پوشش دهی' (coated). Part (b) is a schematic diagram of the corrosion mechanism showing the formation of $Mg(OH)_2$ and the role of water molecules. Part (c) is a schematic diagram of the corrosion mechanism showing the formation of $Mg(OH)_2$ and the role of water molecules. Part (d) is a schematic diagram of the corrosion mechanism showing the formation of $Mg(OH)_2$ and the role of water molecules.

Legend:

- Alloy matrix (Al-Mg-Zn)
- Intermetallic phase
- Hydroxide layer
- Electrolyte
- Water molecule
- Hydroxide ion
- Calcium ion
- Phosphate ion
- Chloride ion
- Magnesium ion

۳- بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم زیست پزشکی

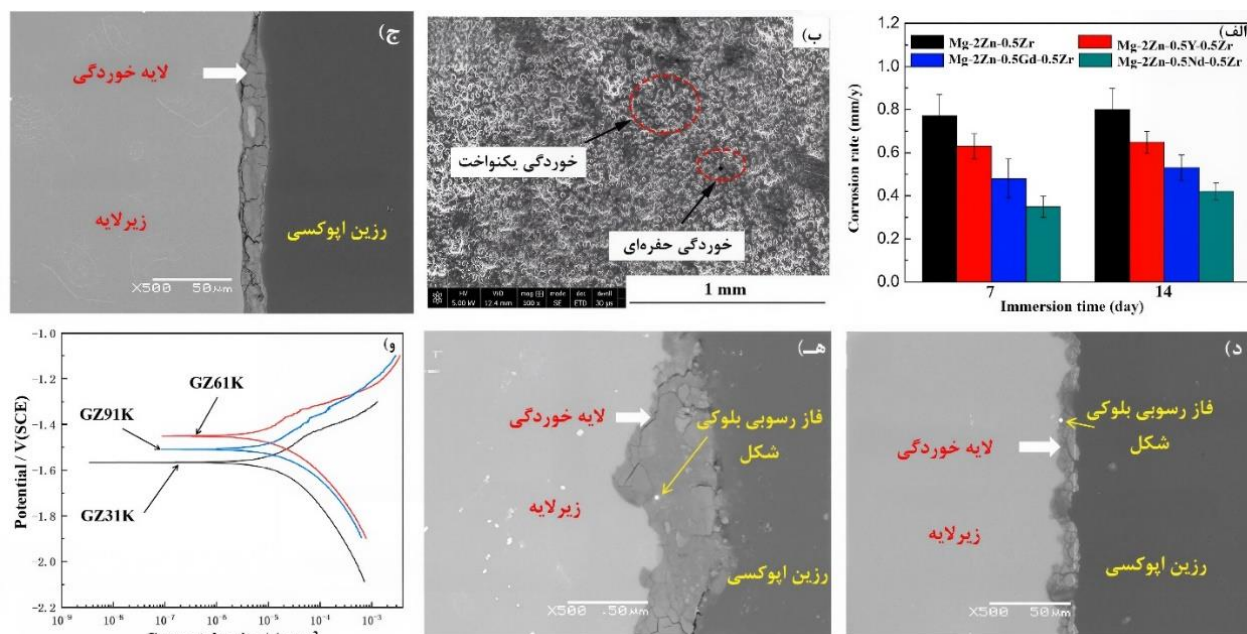
منیزیم در حالت ریخته‌گری دارای نرخ تخریب بالا و استحکام کم است. خواص ماده را می‌توان با استفاده از عناصر آلایژی و روش‌های فرآوری مناسب بهبود بخشید. منیزیم که از نظر شیمیایی فعال است، با عناصر آلایژی واکنش داده و ترکیبات بین‌فلزی تشکیل می‌دهد. این فازهای بین‌فلزی که در آلایژهای منیزیم مشاهده شده‌اند، ریزساختار را تحت تأثیر قرار می‌دهند و متعاقباً خواص ماده را متأثر می‌سازند [۱۷]. ترکیب آلایژی می‌تواند ریزساختار آلایژهای منیزیم و همچنین اختلاف پتانسیل و پتانسیل سطحی بین فازها را تغییر دهد و در نتیجه بر عملکرد مکانیکی و مقاومت به خوردگی تأثیر بگذارد. آلایژسازی یک تکنیک رایج برای بهبود خواص عناصر مختلف است. افزودن عناصر آلایژی مناسب می‌تواند دانه‌ها را ریز کرده، نوع، اندازه و توزیع فاز ثانویه را بهینه کند و در نتیجه مقاومت به خوردگی آلایژهای منیزیم را افزایش دهد. علاوه بر این، عناصر می‌توانند فیلم‌های پسیو یا لایه‌های محصولات خوردگی تشکیل دهند تا از گسترش بیشتر خوردگی جلوگیری کنند. با این حال، پیش‌شرط اساسی در شناسایی عنصر آلایژی مناسب برای بهبود خواص مکانیکی و دستیابی به مقاومت خوردگی بالا در آلایژهای منیزیم آن است که سازگاری زیستی ایمپلنت از طریق خواص غیرسمی تأمین شود. در حال حاضر، عناصر آلومینیوم (Al)، روی (Zn)، منگنز (Mn)، کلسیم (Ca)، استرانسیوم (Sr)، زیرکونیوم (Zr) و عناصر خاکی نادر (Rare Elements) به‌طور گسترده به عنوان عناصر آلایژی منیزیم استفاده می‌شوند [۸، ۹].

جدول ۱. تأثیر مهم‌ترین عناصر آلیاژی بر خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم.

عناصر	اثرات بر مقاومت به خوردگی	مراجع
ایتریم (Y)	بسته به ترکیب آلیاژهای منیزیم؛ کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژهای دوتایی Mg-Y با غلظت بیش از ۲ درصد وزنی	[۱۴]، [۱۸]
نئودیم (Nd)	کاهش نرخ خوردگی آلیاژهای Mg-Al با به حداقل رساندن اثر جفت شدن گالوانیکی با ایجاد فازهای Al-Nd	[۱۹]
گادولینیوم (Gd)	تأثیر بر خوردگی بسته به ترکیب و محتوای Gd در آلیاژهای منیزیم می‌باشد	[۱۸]
زیرکونیوم (Zr)	افزایش نرخ خوردگی بلند مدت در نتیجه محتوای بالای Zr در محلول‌های جامد (۰٫۵ درصد وزنی) ناشی از فعال شدن واکنش‌های آندی و در نتیجه خوردگی عمومی ماتریس آلیاژ	[۱۴]
کلسیم (Ca)	حد حلالیت کلسیم تنها ۱ درصد وزنی است و پس از آن مقاومت به خوردگی به دلیل تشکیل فاز Mg_2Ca کاهش می‌یابد	[۱۳]
روی (Zn)	کاهش قابل توجه سرعت خوردگی آلیاژهای Mg-Zn با افزایش محتوای Zn تا ۵ درصد وزنی به دلیل تشکیل لایه اکسید داخلی متراکم و فشرده حاوی Zn	[۱۸]، [۲۰]
استرانسیم (Sr)	کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم در غلظت‌های Sr بیش از ۲ درصد وزنی ناشی از رسوب فاز بین‌فلزی $Mg_{17}Sr_2$ در مرز دانه‌ها	[۱۷]
منگنز (Mn)	افزایش مقاومت به خوردگی با کاهش ناخالصی‌ها در غلظت‌های کم‌تر از ۱ درصد وزنی	[۱۲]
آلومینیوم (Al)	افزایش نرخ خوردگی در غلظت‌های آلومینیوم بالاتر از ۳ درصد وزنی به دلیل تقویت واکنش کاندی	[۱۳]

در جدول ۱ تأثیر مهم‌ترین عناصر آلیاژی بر خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم به طور خلاصه بیان شده است. از جمله این عناصر می‌توان به آلومینیوم به عنوان پرکاربردترین عنصر آلیاژی در آلیاژهای تجاری منیزیم اشاره کرد که نه تنها دانه‌ها را ریز می‌کند، بلکه مقاومت به خوردگی را نیز بهبود می‌بخشد. پس از افزودن Al، لایه غنی از Al و شبکه فاز $(Mg_{17}Al_{12})$ β تشکیل شده بر روی سطح خورده شده می‌تواند به طور مؤثری از خوردگی بیشتر آلیاژهای منیزیم جلوگیری کند. بسیاری از آلیاژهای منیزیم حاوی عنصر Al، مانند AE21، AZ31 و AZ91، به دلیل عملکرد مکانیکی و مقاومت به خوردگی خوب، در زمینه‌های زیست‌پزشکی استفاده شده‌اند [۲۱]. در ارزیابی رفتار خوردگی آلیاژ زیست‌پزشکی AZ91، ژائو و همکاران [۲۲] رفتار خوردگی هر دو فاز α و β در آلیاژ AZ91 را بررسی کردند. آن‌ها پیشنهاد کردند که اگر فاز β دارای کسر حجمی بیشتری باشد و به صورت یک شبکه پیوسته در امتداد مرز دانه‌ها توزیع شده باشد، ممکن است به عنوان یک سد محافظتی اطراف ماتریس α منیزیم عمل کرده و بنابراین خوردگی آلیاژ منیزیم را کاهش دهد. عنصر روی (Zn) یکی دیگر از عناصر آلیاژی مهم در آلیاژهای منیزیم است که به عنوان یک عنصر کمیاب ضروری برای بدن انسان در زیر یک حد غلظتی معین، افزایش محتوای آن منجر به کاهش اندازه دانه می‌شود [۲۳]. افزودن روی تأثیر زیادی بر خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم دارد. به عنوان مثال دو و همکاران [۲۴] نشان دادند که وقتی محتوای روی ۲ درصد وزنی است، مقاومت به خوردگی آلیاژ Mg-3Ca-2Zn به دلیل وجود فاز $Ca_2Mg_6Zn_3$ بهبود می‌یابد که نقش کاتد را ایفا کرده و از خوردگی پیوسته فازهای Mg_2Ca جلوگیری می‌کند.

همچنین یان و همکاران [۲۵] ریزساختار و رفتار خوردگی آلیاژهای $Mg-6Zn$ ، $Mg-14.5Zn$ ، $Mg-25.3Zn$ و $Mg-40.3Zn$ (درصد وزنی) را بررسی کردند. آنها دریافتند که وقتی روی به ترتیب با درصد وزنی ۶ و ۱۴/۵ افزوده شد، فاز بین فلزی $MgZn$ فاز غالب بود. هنگامی که افزودن روی به ۲۵/۳ و ۴۰/۳ درصد وزنی رسید، تعداد زیادی فاز $MgZn_2$ و ذرات روی تشکیل شد. هرچه غلظت روی بیشتر باشد، فاز بین فلزی بزرگ تر و هرچه ذرات روی بیشتر باشد، خوردگی میکروگالوانیکی شدیدتر است. ژانگ و همکاران [۲۶] نیز گزارش کردند که نرخ خوردگی آلیاژ $Mg-6Zn$ ، پس از ۳ و ۳۰ روز غوطه‌وری در محلول شیشه‌ساز مایع بدن کمتر از منیزیم خالص است. عنصر زیر کونیم (Zr) عنصر آلیاژی مهم دیگری است که به عنوان ریزدانه ساز قوی، خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم را بهبود می‌دهد. ویژگی منحصر به فرد دیگر Zr که آن را جذاب می‌کند، اثر محافظتی فیلم اکسیدی آن است. فیلم‌های تشکیل شده بر روی آلیاژهای دوتایی $Mg-Zr$ پس از غوطه‌وری در یک محلول بافر بورات، از جنس اکسی‌هیدروکسید دوگانه $Zr-Mg$ غنی شده با کاتیون‌های Zr هستند. این اکسی‌هیدروکسید دوگانه $Zr-Mg$ به عنوان یک سد مانع خوردگی آلیاژهای $Mg-Zr$ می‌شود [۲۷]. همچنین ارزیابی رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیم حاوی عناصر کلسیم (Ca) و استرانسیوم (Sr) به عنوان اجزای مهم استخوان نشان داد که افزودن استرانسیوم با مقادیر کمتر از ۲ درصد منجر به کاهش قابل توجه نرخ خوردگی در در آلیاژهای $Mg-Zr-Sr$ و $Mg-Sr$ شد [۲۸]. افزودن ۰/۶ تا ۰/۸ درصد وزنی کلسیم نیز برای آلیاژهای دوتایی $Mg-Ca$ مناسب‌ترین است زیرا کمترین نرخ خوردگی و زیست‌سازگاری خوبی را نشان داد [۲۹، ۳۰]. علاوه بر این عناصر خاکی نادر از جمله ایتیریم (Y)، نئودیمیم (Nd)، گادولینیوم (Gd) در آلیاژهای Mg عملکردهای امیدوارکننده‌ای از خود نشان داده‌اند، مانند افزایش مقاومت به خوردگی و بهبود خواص مکانیکی که این اثرات ناشی از ریزدانه‌گی و تشکیل فازهای ثانویه است [۱۸]. افزایش مقادیر عنصر آلیاژی ایتیریم در مقادیر کمتر از ۱ درصد منجر به افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ $Mg-2Zn-0.5Ca$ به Y به دلیل ریزدانه شدن آلیاژ می‌شود؛ در حالی که افزودن بیش از حد Y به آلیاژ منجر به تشکیل فاز MgY شده که زوج‌های میکروگالوانیکی زیادی تشکیل داده و خوردگی آلیاژ را تسریع می‌کند [۳۱]. حضور نئودیمیم در آلیاژهای $Mg-Zn-Nd-Zr$ با تضعیف اثر میکروگالوانیکی میان فازهای ثانویه و زمینه منجر به بهبود مقاومت به خوردگی خواهد شد (شکل ۲ الف و ب) [۳۲]. ژانگ و همکاران در بررسی تأثیر میزان عنصر Gd بر نرخ خوردگی آلیاژ $Mg-xGd-1Zn-0.4Zr$ ($x = 3, 6, 9 \text{ wt\%}$) نشان دادند که آلیاژ حاوی ۶ درصد گادولینیوم، مورفولوژی خوردگی یکنواخت و بالاترین مقاومت به خوردگی را نشان می‌دهد (شکل ۲ ج-و) [۳۳].

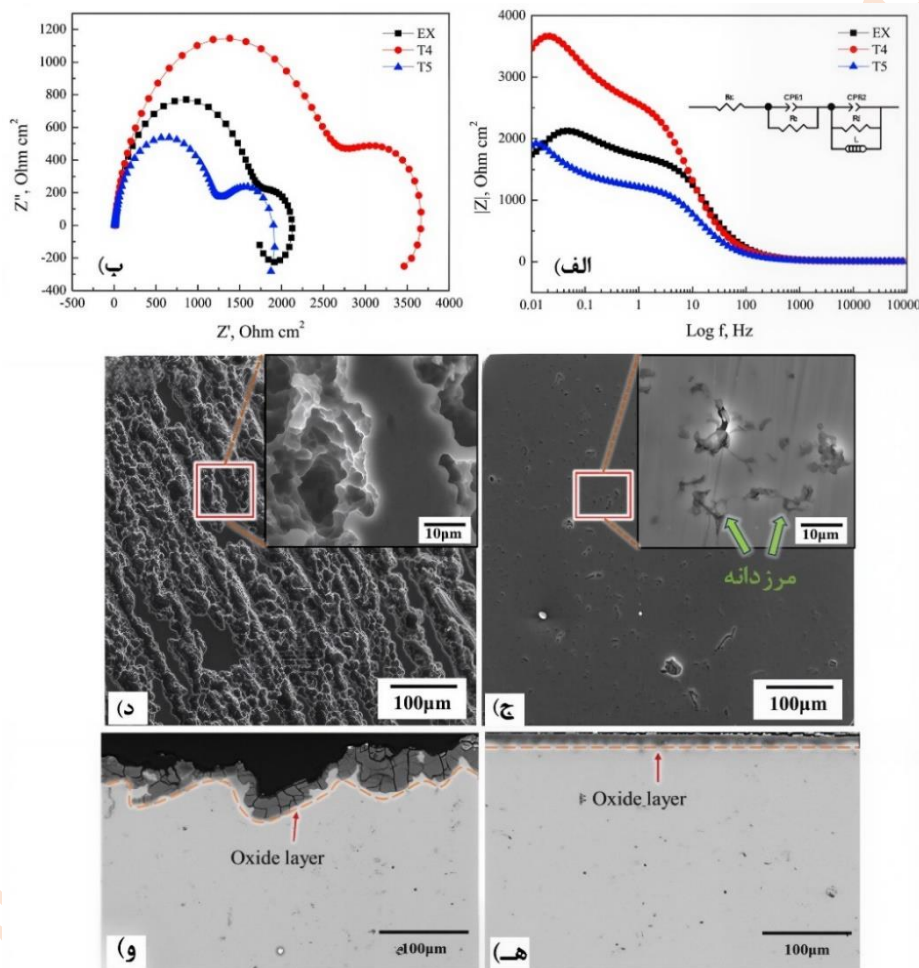


شکل ۲. الف) بررسی نرخ خوردگی آلیاژ Mg-2Zn-0.5Zr تحت تأثیر عناصر Nd و Y به میزان ۰/۵ درصد وزنی در زمان‌های غوطه‌وری ۷ و ۱۴ روز. ب) مورفولوژی خوردگی آلیاژ Mg-2Zn-0.5Nd-0.5Zr [۳۲]. مورفولوژی سطح مقطع نمونه‌های ج) GZ31K (د) GZ61K (ه) GZ91K به ترتیب حاوی ۳، ۶ و ۹ درصد وزنی Gd پس از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF. د) نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلیاژهای GZ31K، GZ61K و GZ91K [۳۳].

۳-۲- عملیات حرارتی

عملیات حرارتی یکی دیگر از فرآیندهای اصلاح متالورژیکی مؤثر در بهبود مقاومت به خوردگی و حالت خوردگی آلیاژهای منیزیم است. مطالعات پیشین بر تأثیر عملیات حرارتی از جمله عملیات محلول‌سازی و عملیات پیرسازی بر خواص خوردگی آلیاژهای منیزیم متمرکز بوده است. پنگ و همکاران [۳۴] در بررسی تأثیر عملیات محلول‌سازی و پیرسازی بر خواص خوردگی آلیاژ Mg-10Gd-3Y-0.4Zr نرخ خوردگی کمتر و حالت خوردگی یکنواخت‌تری را در مقایسه با آلیاژ ریختگی گزارش کردند. بخششی راد و همکاران [۳۵] در بررسی آلیاژهای Mg-xZn (x = 3, 6) تحت عملیات محلول‌سازی T4 گزارش کردند که آلیاژ Mg-6Zn تحت عملیات T4، کمترین نرخ خوردگی را در محیط شبیه‌ساز مایعات بدن نشان داد. دلیل این بهبود، تجزیه فاز Mg₅₁Zn₂₀ در طی عملیات حرارتی بود. در مقابل آلیاژ Mg-3Zn تحت عملیات T4 که حاوی تعداد زیادی رسوب Mg₁₂Zn₁₃ بود، به دلیل تشکیل جفت گالوانیکی بین ماتریس منیزیم و این فازهای ثانویه، بالاترین نرخ خوردگی را داشت. ژیانگ و همکاران [۳۶] نیز در بررسی تأثیر عملیات حرارتی محلول‌سازی (T4) و عملیات پیرسازی (T5) بر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم ZM21 در محلول رینگر نشان دادند که تحت عملیات محلول‌سازی، آلیاژ ZM21 به دلیل کسر حجمی کمتر فازهای ثانویه، بیشترین مقاومت به خوردگی را در مقایسه با آلیاژ اکستروود شده و آلیاژ تحت عملیات پیرسازی نشان می‌دهد (شکل ۳ الف و ب). همچنین گزارش شده است که با اعمال عملیات حرارتی در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت بر آلیاژ Mg-Gd-Nd-Zr-Zn پتانسیل خوردگی آلیاژ منیزیم از ۱/۵۱- ولت به ۱/۴۹- ولت تغییر یافت و چگالی جریان خوردگی

از ۶۶/۹ به ۳۱/۶ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع پس از عملیات حرارتی کاهش پیدا کرد [۳۷]. هو و همکاران [۳۸] در بررسی اثر عملیات حرارتی T4 بر خواص آلیاژ AZ91D نشان دادند که نمونه‌های عملیات حرارتی مقاومت به خوردگی بالاتری را نسبت به نمونه بدون عملیات دارند. آن‌ها همچنین گزارش کردند که بر طبق نتایج حاصل از مورفولوژی خوردگی، آزمون غوطه‌وری و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، مقاومت به خوردگی به طور نزدیکی با توزیع اندازه دانه و وجود فازهای ثانویه مرتبط است. این فازها به عنوان ریز-کاتد عمل کرده و خوردگی ماتریس منیزیم را تسریع می‌کنند (شکل ۳ ج-د).



شکل ۳: الف) نمودارهای بد-مدول و ب) نمودارهای نایکوئیست نمونه‌های آلیاژ ZM21 تحت شرایط اکستروود (EX) و عملیات حرارتی T4 و T5 [۳۶]. مورفولوژی خوردگی پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول هنک: ج) نمونه تحت عملیات حرارتی T4 د) نمونه بدون عملیات. سطح مقطع فیلم خوردگی: ه) نمونه تحت عملیات حرارتی T4 و و) نمونه بدون عملیات [۳۸].

۳-۳- کامپوزیت‌های زمینه فلزی

توسعه‌ی فلزات زیست‌تخریب‌پذیر با فلز خالص آغاز می‌شود و سپس به توسعه‌ی آلیاژها می‌رسد. پژوهش‌های مربوط به آلیاژسازی همچنان ادامه دارد تا آلیاژهایی برای فلزات زیست‌تخریب‌پذیر تولید شوند که نیازهای مواد در کاربردهای زیست‌پزشکی را برآورده سازند. با این حال، آلیاژها پس از تولید، دارای خواص ثابتی مانند نرخ تخریب هستند و ممکن است؛ سازگاری زیستی مناسبی نداشته باشند. بنابراین، نیازهای اضافی برای تکنیک‌های پردازش مانند طراحی ساختار یا اصلاح سطح وجود دارد که می‌توانند خواص فلزات زیست‌تخریب‌پذیر را برای کاربردهای زیست‌پزشکی بهبود دهند [۳۹]. در طی دو دهه گذشته، تحقیقات گسترده‌ای بر روی توسعه مواد زیستی مبتنی بر منیزیم متمرکز شده است. در سال‌های اخیر، توسعه آلیاژهای منیزیم، با مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی بهبودیافته، توجه قابل ملاحظه‌ای را از جامعه مواد زیستی برای کاربردهای زیست‌پزشکی به خود جلب کرده است. با این حال، عناصر آلیاژی ممکن است زیست‌سازگاری خوبی ارائه ندهند و با ایجاد اثرات سمی نگرانی‌های جدی برای سلامت انسان در طول فرآیند تخریب ایجاد کنند [۴۰]. سمیت چندین عنصر آلیاژی، پژوهشگران را بر آن داشت تا مفهوم کامپوزیت‌های زمینه فلزی مبتنی بر منیزیم تقویت‌شده با ذرات زیست‌فعال را به عنوان مواد فلزی زیست‌تخریب‌پذیر برای کاربردهای ارتوپدی مطرح کنند [۴۱]. کامپوزیت‌های زمینه فلزی به عنوان مواد زیست‌تخریب‌پذیر، با انتخاب کامپوزیت مناسب، دارای خواص مکانیکی خوب (از جمله استحکام نهایی کششی، مدول یانگ و استحکام تسلیم) و همچنین مقاومت به خوردگی مطلوبی هستند [۱۵]. یک کامپوزیت حداقل شامل دو جزء می‌باشد که شامل زمینه (ماتریس) و ماده تقویت‌کننده است. در کامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر، تمامی عناصر باید در محیط بدن انسان، زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی باشند [۴۲]. انتخاب تقویت‌کننده مناسب در کامپوزیت‌های مبتنی بر منیزیم تعیین‌کننده خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی است. معیارهای اصلی در انتخاب مواد تقویت‌کننده شامل، ۱- زیست‌تخریب‌پذیری در محیط فیزیولوژیک، ۲- محصولات تخریب سازگار با بدن و ترجیحاً کمک‌کننده به تشکیل استخوان، ۳- افزایش مقاومت خوردگی کامپوزیت منیزیم برای حفظ پایداری ایمپلنت در محل شکستگی، ۴- بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت به منظور فراهمی استحکام کافی در محل شکستگی، می‌باشد [۴۱]. ادغام ذرات سرامیکی زیست‌فعال در مواد منیزیمی، تعامل با بافت، مقاومت در برابر خوردگی و زیست‌فعالی را افزایش می‌دهد. موادی که ویژگی‌هایی مشابه اجزای معدنی استخوان دارند، به ویژه برای کاربردهای بافت سخت بسیار مفید هستند. چندین تقویت‌کننده سرامیکی برای توسعه کامپوزیت‌های منیزیم برای اهداف پزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این موارد شامل فلوئورآپاتیت (FAp)، شیشه زیست‌فعال (BG)، هیدروکسی‌آپاتیت (HAp)، بتا-تری‌کلسیم فسفات (β -TCP)، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید منیزیم (MgO)، اکسید زیرکونیوم (ZrO_2)، بردیگیت (Bre)، اکسید روی (ZnO) و پلی‌فسفات کلسیم (CPP) می‌شوند. این مواد نقش مهمی در بهبود خواص کامپوزیت‌های مبتنی بر منیزیم ایفا می‌کنند [۴۳]. مقاومت به خوردگی کامپوزیت‌های زمینه فلزی مبتنی بر منیزیم یکی از جنبه‌های اساسی این مواد در کاربردهای زیست‌پزشکی است. به همین منظور بررسی تأثیر مواد تقویت‌کننده بر خواص خوردگی کامپوزیت‌های منیزیم توجه بسیاری را به خود اختصاص داده است. به عنوان مثال در بررسی تأثیر هیدروکسی‌آپاتیت به عنوان ماده تقویت‌کننده، جیسوال و همکاران [۴۴] خواص خوردگی کامپوزیت‌های Mg-3Zn/HAp را ارزیابی کردند. آن‌ها گزارش کردند که کامپوزیت‌های با ۵ درصد وزنی HAp، نرخ تخریب کندتری را در مقایسه با منیزیم خالص در محلول SBF نشان دادند که احتمالاً به دلیل تشکیل یک لایه محافظ آپاتیت است. با این حال، پس از ۲۸ و ۵۶ روز غوطه‌وری، کامپوزیت با ۱۰ درصد وزنی HAp نشانه‌هایی از جداسازی لایه آپاتیت را به دلیل افزایش نرخ خوردگی نشان داد. کامپو و همکاران [۴۵] کامپوزیت‌های Mg-HA حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی هیدروکسی‌آپاتیت (HA) را تولید کردند. در میان سه کامپوزیت زمینه فلزی با مقادیر مختلف HA، کامپوزیت Mg-5HA به دلیل ویژگی‌های بافت و تخلخل ساختاری، بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان می‌دهد. وانگ و همکاران [۴۶] در بررسی

تقویت کننده بتا-تری کلسیم فسفات بر خواص خوردگی کامپوزیت Mg-Zn-Mn/ β -TCP، نشان دادند که این کامپوزیت در مقایسه با آلیاژهای Mg-Zn-Mn مقاومت به خوردگی برتری از خود نشان می‌دهد، به طوری که محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح کامپوزیت، از رشد استخوان پشتیبانی کردند. وان و همکاران [۴۷] به روشی نوآورانه، کامپوزیت‌های منیزیم تقویت شده با شیشه زیستی را از طریق فرآیند زینتر کردن با میکروویو تولید کردند. زینتر میکروویو در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای تهیه این کامپوزیت‌های BG/Mg شناسایی شد. این کامپوزیت‌ها در مقایسه با منیزیم خالص، زیست سازگاری برتر، مقاومت به خوردگی بهبود یافته و خواص مکانیکی مطلوب تری نشان می‌دهند که نویدبخش کاربرد آن‌ها در حوزه ارتوپدی است. لی و همکارانش [۴۸] نیز از مخلوط پودر منیزیم خالص و ۲۰ درصد وزنی اکسید روی (ZnO) به عنوان مواد اولیه، برای ساخت یک کامپوزیت زمینه فلزی منیزیم قابل تجزیه از طریق یک واکنش درجا استفاده کردند. نتایج ریزساختاری نشان می‌دهد که این کامپوزیت زمینه فلزی توسط زمینه α -Mg و ذرات سرامیکی اکسید منیزیم (MgO) که به طور یکنواخت توزیع شده‌اند (استحکام ناشی از ریزدانه سازی) و همچنین ترکیبات بین فلزی Mg-Zn (استحکام ناشی از فاز ثانویه) در داخل زمینه، تقویت شده است. ساختار کامپوزیت زمینه فلزی حاصل، بهبود قابل توجهی را در هر دو ویژگی مکانیکی و مقاومت به خوردگی در مقایسه با منیزیم خالص، به دلیل مکانیزم‌های استحکام بخشی ریزدانه سازی و استحکام فاز ثانویه نشان می‌دهد. فنگ و هان [۴۹] کامپوزیت‌های زمینه آلیاژ منیزیم (ZK60A) تقویت شده با کلسیم پلی فسفات (CPP) را با استفاده از پرس گرم و سپس اکستروژن گرم توسعه دادند. مطالعه خوردگی *in vitro* (شرایط آزمایشگاهی) در محلول نرمال سالین نشان داد که افزودن CPP در زمینه ZK60A مقاومت به خوردگی کامپوزیت را افزایش داد. دلیل افزایش مقاومت به خوردگی در کامپوزیت‌های ZK60A/CPP به حضور یون‌های Ca^{2+} در محیط تخریب نسبت داده می‌شود که موجب تشکیل $Mg(OH)_2$ پایدار و متراکم بر سطح نمونه گردید. در جدول ۲ خلاصه‌ای از مواد تقویت کننده مختلف به همراه اثرات آن‌ها بر خواص خوردگی کامپوزیت‌های زمینه فلزی مبتنی بر منیزیم بیان شده است. از دیگر عوامل تأثیرگذار بر خواص کامپوزیت‌های زمینه فلزی می‌توان به روش ساخت کامپوزیت اشاره کرد که به طور کلی به دو دسته فرآوری به روش متالورژی پودر و فرآوری به روش ریخته گری تقسیم می‌شوند [۴۱]. از جمله روش‌های تولید کامپوزیت‌های منیزیم می‌توان به ریخته گری با اختلاط مکانیکی، ریخته گری تحت گرانش، نفوذدهی مایع و متالورژی پودر و نیمه متالورژی پودر اشاره کرد [۵۰]. در میان این روش‌ها، متالورژی پودر بهترین روش برای ساخت کامپوزیت‌های پایه منیزیم جهت کاربردهای زیست پزشکی محسوب می‌شود، چرا که این روش تضمین می‌کند که ترکیب پودر در سرتاسر ماده یکنواخت باشد. متالورژی پودر یک فرآیند ساده، مقرون به صرفه و مزیت‌دار برای تولید کامپوزیت‌های پایه منیزیم زیست سازگار است. این فرآیند تولید از دماهای پایین و توزیع گسترده فازهای تقویت کننده استفاده می‌کند. ثابت شده است که متالورژی پودر یک روش عملی و کارآمد برای تولید کامپوزیت‌های مبتنی بر منیزیم با استحکام بالا، چقرمگی ضربه‌ای عالی و مقاومت فوق العاده در برابر خوردگی است [۵۰-۵۲].

جدول ۲: مواد تقویت کننده مختلف همراه با اثرات خوردگی آن‌ها.

ماده تقویت کننده	اثرات بر مقاومت به خوردگی	مراجع
بتا-تری کلسیم فسفات (β -tricalcium phosphate)	کاهش تدریجی نرخ خوردگی کامپوزیت زمینه فلزی مبتنی بر آلایژ ZK61 با افزایش محتوای β -TCP به دلیل تشکیل لایه‌های محافظ $Mg(OH)_2$ و HA	[۵۳, ۵۴]
هیدروکسی آپاتیت (Hydroxyapatite)	افزایش مقاومت به خوردگی کامپوزیت منیزیم با افزودن ۱۰ درصد وزنی HA به دلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی حفره‌ای و بین لایه‌ای	[۵۵, ۵۶]
کلسیم پلی فسفات (Calcium polyphosphate)	بهبود مقاومت به خوردگی کامپوزیت‌های زمینه منیزیم ZK60A با افزودن ذرات CPP و تسریع رسوب هیدروکسی آپاتیت از محیط شبیه‌سازی شده بدن	[۵۷]
فلوئور آپاتیت (Fluorapatite)	افزایش مقاومت به خوردگی کامپوزیت AZ91/FA با افزایش میزان نانوذرات FA و تسریع تشکیل لایه محافظ آپاتیت بر روی سطح	[۵۸]
شیشه زیست فعال (Bioactive glass)	بهبود مقاومت به خوردگی کامپوزیت‌های ZK30-BG در مقایسه با آلایژ ZK30، و نرخ پایین تر تولید هیدروژن ناشی رسوب تسریع شده فسفر-کلسیم	[۵۹]
بردیگیت (Bredigite)	کاهش قابل توجه نرخ تخریب زیستی و خوردگی منیزیم در اثر ایجاد کامپوزیت زمینه منیزیم حاوی بردیگیت به عنوان یک سرمیک حاوی سیلیسیم و منیزیم	[۶۰]
دی اکسید تیتانیوم (Titanium dioxide)	کاهش نرخ خوردگی نانو کامپوزیت‌های $Mg/HA/TiO_2$ با افزودن ۱۵ درصد وزنی TiO_2 ناشی از تشکیل یک پوشش محافظ بسیار مؤثر از نانوذرات $MgTiO_3$	[۶۱]
اکسید روی (Zinc oxide)	اثر محافظتی سطح کامپوزیت منیزیم در برابر خوردگی در محیط SBF با نمایش پتانسیل خوردگی نجیب تر و کمترین چگالی جریان خوردگی، همراه با مقادیر بالاتر امپدانس در اثر افزودن نانوذرات تقویت کننده ZnO	[۶۲]
اکسید زیرکونیوم (Zirconium oxide)	رفتار خوردگی وابسته به غلظت کامپوزیت AZ31 تقویت شده با نانوذرات ZrO_2 : بهبود مقاومت به خوردگی در غلظت‌های پایین (۱ درصد وزنی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl و ۰/۵ درصد وزنی در محلول ۰/۵ مولار NaOH) با تشکیل لایه محافظ و ریزدانه شدن و کاهش آن در غلظت‌های بالاتر (۱/۵-۲٪) به دلیل افزایش فعالیت مرز دانه‌ها و کوپل گالوانیک	[۶۳]
اکسید منیزیم (Magnesium oxide)	افزایش چگالی مرز دانه‌ها و تشکیل لایه خوردگی $Mg(OH)_2$ فشرده تر و یکنواخت تر و در نتیجه مقاومت به خوردگی بالاتر در اثر افزودن ۰/۳ درصد وزنی از نانوذرات اکسید منیزیم به آلایژ Mg-Zn-Ca	[۶۴]

۴- نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

آلیاژهای منیزیم به دلیل برخورداری از مزایایی همچون زیست‌سازگاری مطلوب، قابلیت تخریب زیستی و خواص مکانیکی مناسب، گزینه امیدبخشی در حوزه زیست‌مواد محسوب می‌شوند. با این وجود، دو چالش اصلی یعنی سرعت بالای خوردگی و رخداد انواع خوردگی موضعی همچنان مانع از استفاده گسترده از این آلیاژها در محیط‌های بالینی شده است. راه‌حل‌های متداول مبتنی بر اصلاح سطح، به تنهایی قادر به حل این مشکلات نیستند و بنابراین تمرکز بر بهبود رفتار ذاتی خوردگی این مواد ضروری است. عوامل متعددی از جمله ترکیب شیمیایی، اندازه دانه و پراکندگی فازهای ثانویه بر رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیم تأثیرگذارند. این مقاله مروری با بررسی این عوامل، راهکارهای کلیدی بهبود خواص خوردگی را در سه محور اصلی ارائه می‌دهد که شامل الف) آلیاژسازی با انتخاب عناصر آلیاژی مناسب و با غلظت بهینه ب) استفاده از روش‌های فرآوری مانند عملیات حرارتی با هدف ایجاد ریزساختارهای یکنواخت و ریزدانه و ج) تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی مقاوم به خوردگی، می‌باشد. در میان روش‌های مذکور، اگرچه همچنان مطالعات گسترده‌ای بر طراحی آلیاژهای منیزیم با خواص بهبود یافته در حال انجام است؛ با این حال به دلیل مشکلاتی نظیر زیست‌سازگاری ناکافی و سمیت عناصر آلیاژی، توسعه کامپوزیت‌های زمینه فلزی مبتنی بر منیزیم به عنوان روشی کارآمد به منظور بهبود خواص آلیاژهای منیزیم در کاربردهای زیست‌پزشکی معرفی شده است. این کامپوزیت‌ها با دارا بودن نسبت استحکام به وزن عالی در کنار زیست‌سازگاری و قابلیت تخریب زیستی، گزینه‌ای ایده‌آل برای استفاده به عنوان ایمپلنت‌های ارتوپدی ارائه می‌دهند؛ به طوری که کامپوزیت‌های منیزیم تقویت‌شده با سرامیک، پتانسیل فوق‌العاده‌ای برای دامنه وسیعی از کاربردهای زیست‌پزشکی دارند. ورود سرامیک‌های زیست‌فعال مانند هیدروکسی‌آپاتیت و کلسیم پلی‌فسفات به این کامپوزیت‌ها، نه تنها استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی را بهبود می‌بخشد، بلکه زیست‌سازگاری را نیز افزایش داده و این مواد را به ویژگی‌های استخوان طبیعی بسیار نزدیک می‌کند. بنابراین کامپوزیت‌های زمینه فلزی منیزیم به دلیل انعطاف‌پذیری خواص زیست‌سازگاری و خوردگی، پتانسیل استفاده به عنوان ایمپلنت‌های زیست‌تخریب‌پذیر آینده را خواهند داشت.

نقاط قوت

۱. آلیاژسازی، عملیات حرارتی و کامپوزیت‌ها قابلیت بهبود خوردگی ذاتی منیزیم را دارند.
۲. آلیاژسازی با غلظت بهینه عناصر می‌تواند ترکیب شیمیایی را کنترل کند.
۳. عملیات حرارتی با ایجاد ریزساختار یکنواخت و ریزدانه منجر به کاهش خوردگی موضعی می‌شود.
۴. کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با سرامیک‌های زیست‌فعال علاوه بر بهبود خوردگی، زیست‌سازگاری را نیز افزایش می‌دهند.

نقاط ضعف

۱. هیچ کدام از روش‌ها به تنهایی قادر به حل کامل دو چالش اصلی ایمپلنت‌های منیزیم یعنی سرعت بالای خوردگی و خوردگی موضعی نیستند.
۲. آلیاژسازی با خطر سمیت و زیست‌سازگاری ناکافی برخی عناصر همراه است.
۳. عملیات حرارتی نیازمند کنترل دقیق است و ممکن است منجر به رشد دانه یا اکسیداسیون سطحی شود.
۴. کامپوزیت‌های زمینه فلزی با چالش‌هایی مانند توزیع ناهمگن ذرات، تخلخل، هزینه بالاتر و پیچیدگی فرآیند تولید مواجه هستند.

روش‌های بهبود مقاومت به خوردگی ایمپلنت منیزیم

فرصت‌ها

۱. کامپوزیت‌های زمینه فلزی به عنوان روشی کارآمد و مورد توجه در سالیان اخیر، پتانسیل فوق‌العاده‌ای برای ایمپلنت‌های ارتوپدی آینده دارد.
۲. ترکیب روش‌ها به عنوان مثال آلیاژسازی همراه با عملیات حرارتی، یا تولید کامپوزیت‌هایی با ریزساختار کنترل شده می‌تواند به خواص بهینه منجر شود.
۳. استفاده از سرامیک‌های زیست‌فعال در کامپوزیت‌ها علاوه بر بهبود رفتار خوردگی، زیست‌سازگاری و قابلیت تخریب زیستی را نیز افزایش می‌دهد.
۴. طراحی آلیاژهایی جدید با عناصر زیست‌سازگار و عاری از عناصر سمی.

تهدیدها

۱. موانع اصلی استفاده بالینی همچنان وجود دارند از قبیل سرعت بالای تخریب و خوردگی موضعی
۲. خطرات پزشکی ناشی از سمیت عناصر آلیاژی و آزادسازی احتمالی ذرات تقویت‌کننده از کامپوزیت‌ها در بدن
۳. پیچیدگی و هزینه بالای تولید کامپوزیت‌ها و نیاز به مطالعات گسترده به منظور استانداردسازی بالینی
۴. رقابت با سایر زیست مواد تخریب‌پذیر از قبیل پلیمرها

شکل ۴: نقاط ضعف و قوت، فرصت‌ها و تهدیدهای روش‌های بهبود مقاومت به خوردگی ایمپلنت‌های زیست‌تخریب‌پذیر منیزیم از قبیل: آلیاژسازی، عملیات حرارتی و کامپوزیت‌های زمینه فلزی.

۵- مراجع

- [1] M. Prakasam, J. Locs, K. Salma-Ancane, D. Loca, A. Largeteau, and L. Berzina-Cimdina, "Biodegradable materials and metallic implants—a review," Journal of functional biomaterials, vol. 8, no. 4, 2017, p. 44.
- [2] Z. Sheikh, S. Najeeb, Z. Khurshid, V. Verma, H. Rashid, and M. Glogauer, "Biodegradable materials for bone repair and tissue engineering applications," Materials, vol. 8, no. 9, 2015, pp. 5744-5794.
- [3] M. Gouda, S. Salaman, A. B. ElDeeb, S. Kobayashi, W. Borek, and S. Ebeid, "Effect of Alloying Elements on the Characteristics of Metallic Biodegradable Materials: A Review," Chinese Journal of Mechanical Engineering, vol. 39, 2025, p. 100024, <https://doi.org/10.1016/j.cjme.2025.100024>.

- [4] H. S. Brar, M. O. Platt, M. Sarntinoranont, P. I. Martin, and M. V. Manuel, "Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants," *Jom*, vol. 61, no. 9, 2009, pp. 31-34, <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0129-0>.
- [5] Z. Li, G.-L. Song, and S. Song, "Effect of bicarbonate on biodegradation behaviour of pure magnesium in a simulated body fluid," *Electrochimica Acta*, vol. 115, 2014, pp. 56-65, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.131>.
- [6] C. F. Dunne, G. K. Levy, O. Hakimi, E. Aghion, B. Twomey, and K. T. Stanton, "Corrosion behaviour of biodegradable magnesium alloys with hydroxyapatite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 289, 2016, pp. 37-44, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.045>.
- [7]
- [8] T. Zhang, W. Wang, J. Liu, L. Wang, Y. Tang, and K. Wang, "A review on magnesium alloys for biomedical applications," *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, vol. 10, 2022, p. 953344.
- [9] K. Chen, J. Dai, and X. Zhang, "Improvement of corrosion resistance of magnesium alloys for biomedical applications," *Corrosion Reviews*, vol. 33, no. 3-4, 2015, pp. 101-117.
- [10] B. Jayasathyakawin, M. Ravichandran, N. Baskar, C. A. Chairman, and R. Balasundaram, "Magnesium matrix composite for biomedical applications through powder metallurgy-Review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 27, 2020, pp. 736-741, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.003>.
- [11] R. Kumar and P. Katyal, "Effects of alloying elements on performance of biodegradable magnesium alloy," *Materials Today: Proceedings*, vol. 56, 2022, pp. 2443-2450, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.233>.
- [12] L. D. C. Gutiérrez Púa, J. C. Rincón Montenegro, A. M. Fonseca Reyes, H. Zambrano Rodríguez, and V. N. Paredes Méndez, "Biomaterials for orthopedic applications and techniques to improve corrosion resistance and mechanical properties for magnesium alloys: a comparison of the alloy of Materials Science and Engineering: C, vol. 68, 2016, pp. 948-963, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.020>.
- [13] M. C. Zhao, M. Liu, G. Song, and A. Atrous, "Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 7, 2008, pp. 1939-1953, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.010>.
- [14] T. J. Chen, D. H. Zhang, W. Wang, Y. Ma, and Y. Hao, "Effects of Zn content on microstructures and mechanical properties of Mg-Zn-RE-Sn-Zr-Ca alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 607, 2014, pp. 17-27, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.111>.
- [15] H. Du, Z. Wei, X. Liu, and E. Zhang, "Effects of Zn on the microstructure, mechanical property and bio-corrosion property of Mg-3Ca alloys for biomedical application," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, no. 3, 2011, pp. 568-575, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.015>.
- [16] J. Yang, F. Cui, and I. S. Lee, "Surface modifications of magnesium alloys for biomedical applications," *Annals of biomedical engineering*, vol. 39, no. 7, 2011, pp. 1857-1871, <https://doi.org/10.1007/s10439-011-0300-y>.
- [17] S. K. Sharma et al., "Significance of alloying elements on the mechanical characteristics of Mg-based materials for biomedical applications," *Crystals*, vol. 12, no. 8, 2022, p. 1138.
- [18] Y. Ding, C. Wen, P. Hodgson, and Y. Li, "Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review," *Journal of materials chemistry B*, vol. 2, no. 14, 2014, pp. 1912-1933, <https://doi.org/10.1039/C3TB21746A>.
- [19] K. Gusieva, C. Davies, J. Scully, and N. Birbilis, "Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying," *International Materials Reviews*, vol. 60, no. 3, 2015, pp. 169-194.
- [20] H. Bakhsheshi-Rad et al., "Microstructure and bio-corrosion behavior of Mg-Zn and Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications," *Materials and Corrosion*, vol. 65, no. 12, 2014, pp. 1178-1187.
- [21] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, and S. Jaiswal, "Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 68, 2016, pp. 948-963, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.020>.
- [22] M.-C. Zhao, M. Liu, G. Song, and A. Atrous, "Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 7, 2008, pp. 1939-1953, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.010>.
- [23] T. J. Chen, D. H. Zhang, W. Wang, Y. Ma, and Y. Hao, "Effects of Zn content on microstructures and mechanical properties of Mg-Zn-RE-Sn-Zr-Ca alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 607, 2014, pp. 17-27, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.111>.
- [24] H. Du, Z. Wei, X. Liu, and E. Zhang, "Effects of Zn on the microstructure, mechanical property and bio-corrosion property of Mg-3Ca alloys for biomedical application," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, no. 3, 2011, pp. 568-575, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.015>.

- [25] Y. Yan et al., "Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg-Zn alloys produced by powder metallurgy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 693, 2017, pp. 1277-1289, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.017>.
- [26] S. Zhang et al., "Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial," *Acta biomaterialia*, vol. 6, no. 2, 2010, pp. 626-640, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>.
- [27] A. A. El-Moneim, E. Akiyama, K. M. Ismail, and K. Hashimoto, "Corrosion behaviour of sputter-deposited Mg-Zr alloys in a borate buffer solution," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 9, 2011, pp. 2988-2993, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.043>.
- [28] N. Sezer, Z. Evis, S. M. Kayhan, A. Tahmasebifar, and M. Koç, "Review of magnesium-based biomaterials and their applications," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 6, no. 1, 2018, pp. 23-43, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.02.003>.
- [29] M. Salahshoor and Y. B. Guo, "Biodegradation Control of Magnesium-calcium Biomaterial Via Adjusting Surface Integrity by Synergistic Cutting-burnishing," *Procedia CIRP*, vol. 13, 2014, pp. 143-149, <https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.04.025>.
- [30] Y. Wan, G. Xiong, H. Luo, F. He, Y. Huang, and X. Zhou, "Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy," *Materials & Design*, vol. 29, no. 10, 2008, pp. 2034-2037, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.04.017>.
- [31] R. Xiaodong, L. Xuesong, Y. Yue, Y. You, and W. Hua, "Corrosion Behavior and Electrochemical Properties of As-cast Mg-2Zn-0.5 Ca-Y Series Magnesium Alloys in Hank's Solution and NaCl Solution," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 46, no. 1, 2017, pp. 45-5, [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(17\)30075-9](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30075-9).
- [32] J. Chen et al., "Effects of different rare earth elements on the degradation and mechanical properties of the ECAP extruded Mg alloys," *Materials*, vol. 15, no. 2, 2022, p. 627.
- [33] X. Geng, J. Jiang, and X. Zhang, "Corrosion Behavior of Mg-x Gd-1Zn-0.4 Zr Alloys with Different Gd Additions for Biomedical Application," *Metals*, vol. 12, no. 10, 2022, p. 1763.
- [34] L.-M. Peng, J.-W. Chang, X.-W. Guo, A. Atrens, W.-J. Ding, and Y.-H. Peng, "Influence of heat treatment and microstructure on the corrosion of magnesium alloy Mg-10Gd-3Y-0.4 Zr," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, no. 6, 2009, pp. 913-920, <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9739-4>.
- [35] H. Bakhsheshi-Rad et al., "Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion behaviour of Mg-Zn alloys," *Materials and Corrosion*, vol. 65, no. 10, 2014, pp. 999-1006.
- [36] D. Jiang et al., "Effects of heat treatment on microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and cytotoxicity of ZM21 magnesium alloy as biomaterials," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 28, no. 1, 2019, pp. 33-43, <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3781-0>.
- [37] A. Jana, M. Das, and V. K. Balla, "Effect of heat treatment on microstructure, mechanical, corrosion and biocompatibility of Mg-Zn-Zr-Gd-Nd alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 821, 2020, p. 153462, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153462>.
- [38] Q. Hu, C. Chen, M. Liu, C. Chang, X. Yan, and Y. Dai, "Improved corrosion resistance of magnesium alloy prepared by selective laser melting through T4 heat treatment for biomedical applications," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, 2023, pp. 813-825, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.306>.
- [39] J. Yang, J. L. Guo, A. G. Mikos, C. He, and G. Cheng, "Material processing and design of biodegradable metal matrix composites for biomedical applications," *Annals of biomedical engineering*, vol. 46, no. 9, 2018, pp. 1229-1240, <https://doi.org/10.1007/s10439-018-2058-y>.
- [40] C. K. Yuen and W. Y. Ip, "Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no. 5, 2010, pp. 1808-1812, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.036>.
- [41] S. Dutta, S. Gupta, and M. Roy, "Recent developments in magnesium metal-matrix composites for biomedical applications: A Review," *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 6, no. 9, 2020, pp. 4748-4773.
- [42] V. K. Bommala, M. G. Krishna, and C. T. Rao, "Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 7, no. 1, 2019, pp. 72-79, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.11.001>.
- [43] S. Nikam, S. P. Shisode, and P. Pesode, "A Review on Magnesium Matrix Composites for Biomedical Applications: Materials, Fabrication Techniques, Coatings, and Applications," *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 2025, pp. 1-33, <https://doi.org/10.1007/s40883-025-00386-0>.
- [44] S. Jaiswal, R. M. Kumar, P. Gupta, M. Kumaraswamy, P. Roy, and D. Lahiri, "Mechanical, corrosion and biocompatibility behaviour of Mg-3Zn-HA biodegradable composites for orthopaedic fixture accessories,"

- Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, vol. 78, 2018, pp. 442-454, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.11.030>.
- [45] R. d. Campo, B. Savoini, A. Muñoz, M. A. Monge, and G. Garcés, "Mechanical properties and corrosion behavior of Mg–HAP composites," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 39, 2014, pp. 238-246, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.07.014>.
- [46] X. Wang, P. Zhang, L. H. Dong, X. L. Ma, J. T. Li, and Y. F. Zheng, "Microstructure and characteristics of interpenetrating β -TCP/Mg–Zn–Mn composite fabricated by suction casting," *Materials & Design* (1980-2015), vol. 54, 2014, pp. 995-1001, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.037>.
- [47] Y. Wan et al., "Mechanical and biological properties of bioglass/magnesium composites prepared via microwave sintering route," *Materials & Design*, vol. 99, 2016, pp. 521-527, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.096>.
- [48] T. Lei, W. Tang, S.-H. Cai, F.-F. Feng, and N.-F. Li, "On the corrosion behaviour of newly developed biodegradable Mg-based metal matrix composites produced by in situ reaction," *Corrosion Science*, vol. 54, 2012, pp. 270-277, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.027>.
- [49] A. Feng and Y. Han, "Mechanical and in vitro degradation behavior of ultrafine calcium polyphosphate reinforced magnesium-alloy composites," *Materials & Design*, vol. 32, no. 5, 2011, pp. 2813-2820, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.12.054>.
- [50] S. Mohanasundaram et al., "Mg-based metal matrix composite in biomedical applications: a review," *Materials Today: Proceedings*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.043>.
- [51] M. Hussein, M. Azeem, A. M. Kumar, and N. M. Emara, "Processing and in vitro corrosion analysis of sustainable and economical eggshell reinforced Mg and Mg-Zr matrix composite for biomedical applications," *Materials Today Communications*, vol. 32, 2022, p. 103944, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103944>.
- [52] M. Azeem, A. M. Kumar, A. F. Abdelaal, and M. Hussein, "Processing, mechanical, corrosion, and wear behavior of ZnO-reinforced Mg and Mg–Zr matrix composites for bioimplant applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 314, 2024, p. 128884, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.128884>.
- [53] Z. Cui, Y. Zhang, Y. Cheng, D. Gong, and W. Wang, "Microstructure, mechanical, corrosion properties and cytotoxicity of beta-calcium polyphosphate reinforced ZK61 magnesium alloy composite by spark plasma sintering," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 99, 2019, pp. 1035-1047, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.050>.
- [54] P. P. Ikubanni, O. C. Anetor, and D. C. Okolo, "Corrosion behavior of magnesium metal matrix in different corrosive media – A review," *Next Research*, vol. 8, 2026, p. 101624, <https://doi.org/10.1016/j.nexres.2026.101624>.
- [55] B. R. Sunil, C. Ganapathy, T. S. Kumar, and U. Chakkingal, "Processing and mechanical behavior of lamellar structured degradable magnesium–hydroxyapatite implants," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 40, 2014, pp. 178-189, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.08.016>.
- [56] M. Tajari, A. Noorbakhsh Nezhad, E. Mohammadi Zahrani, "Biocompatible Conversion Coatings Developed to Improve the Corrosion Resistance of Biodegradable Magnesium Implants in Tissue Engineering," *Corrosion Science and Engineering Journal*, Research vol. 13, no. 49, 2023, <http://journal.ica.ir/article-1-202-fa.html>.
- [57] A. Feng and Y. Han, "The microstructure, mechanical and corrosion properties of calcium polyphosphate reinforced ZK60A magnesium alloy composites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, no. 2, 2010, pp. 585-593, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.013>.
- [58] M. Razavi, M. Fathi, and M. Meratian, "Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion evaluation of biodegradable AZ91-FA nanocomposites for biomedical applications," *Materials science and engineering: A*, vol. 527, no. 26, 2010, pp. 6938-6944, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.063>.
- [59] Z. Huan, S. Leeftang, J. Zhou, W. Zhai, J. Chang, and J. Duszczek, "In vitro degradation behavior and bioactivity of magnesium-Bioglass® composites for orthopedic applications," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 100, no. 2, 2012, pp. 437-446.
- [60] S. N. Dezfali, Z. Huan, A. Mol, S. Leeftang, J. Chang, and J. Zhou, "Advanced bredigite-containing magnesium-matrix composites for biodegradable bone implant applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 79, 2017, pp. 647-660, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.021>.
- [61] S. Z. Khalajabadi, N. Ahmad, S. Izman, A. B. H. Abu, W. Haider, and M. R. A. Kadir, "In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations and mechanical properties of an Mg/HA/TiO₂ nanocomposite for biomedical applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 696, 2017, pp. 768-781, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.106>.

- [62] M. A. Azeem, A. M. Kumar, A. F. Abdelaal, and M. A. Hussein, "Processing, mechanical, corrosion, and wear behavior of ZnO-reinforced Mg and Mg-Zr matrix composites for bioimplant applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 314, 2024, p. 128884, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.128884>.
- [63] A. Roy Goswami, S. Poria, and P. Sahoo, "Corrosion and Scratch Resistance Characteristics of AZ31-ZrO₂ Nano-Composites," *Tribology Transactions*, vol. 68, no. 6, 2025, pp. 1393-1412, [10.1080/10402004.2025.2557426](https://doi.org/10.1080/10402004.2025.2557426).
- [64] C. Tang, S. Lyu, Z. Zhao, and M. Chen, "Effects of MgO nano particles on the mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn-Ca alloy," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 297, 2023, p. 127380, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127380>.

A review of methods for improving the corrosion resistance of biodegradable magnesium implants: Alloying, heat treatment, and composites

Hossein Alizadeh ¹, Ehsan Mohammadi Zahrani ^{1*}

¹ Department of Materials Science Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

* Corresponding Author E-Mail: ehsanmohamadi@um.ac.ir

Abstract:

Magnesium and its alloys are considered promising materials for biomedical implants. These materials offer many advantages, including high specific strength, low density, an elastic modulus close to that of bone, biodegradability, biocompatibility, and favorable biomechanical compatibility, and show great potential to replace permanent implants. Key advantages of these materials include reducing the risk of long-term incompatible interactions with body tissues and eliminating the need for a second surgery to remove the implant, which reduces associated side effects. However, the main challenge to the widespread use of these materials is their high corrosion rate in biological environments, which leads to early loss of mechanical integrity and inability to support the tissue healing process. To overcome this limitation, several strategies are being investigated, including designing optimal chemical compositions, applying microstructure modification methods such as grain refinement and heat treatment, and developing reinforced metal matrix composites. These technologies aim to precisely control the degradation rate and simultaneously improve mechanical properties and corrosion resistance, and extensive research is being conducted in this field. This review article will provide a detailed overview of the research conducted and the progress made in recent years on improving the corrosion resistance of magnesium alloys through alloying methods, heat treatment, and the fabrication of magnesium-based metal matrix composites.

Keywords: Magnesium, Corrosion resistance, Alloying, Heat treatment, Metal matrix composite