

医用可降解镁合金腐蚀疲劳行为研究进展

陈连生¹, 郑亚琪¹, 张源¹, 刘芸¹, 李静媛², 田亚强¹, 郑小平¹

(1. 华北理工大学 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

(2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 镁合金由于良好的生物安全性和力学承载性, 同时兼具可控的体内外降解速率, 被誉为新一代的“革命性医用金属材料”。然而, 在湿润气氛条件下镁合金的耐蚀性能较差, 尤其是在复杂载荷和腐蚀疲劳作用下(经历动态交变载荷及腐蚀介质协同作用)镁合金的力学固定/支撑功能急剧骤减, 导致植入物过早/提前失效。因此, 本文从医用镁合金疲劳失效的施加载荷、频率与腐蚀因素的耦合机理出发, 针对医用镁合金体内外腐蚀疲劳寿命、断口微区特征和腐蚀速率间定量关系, 阐述交变载荷下腐蚀疲劳失效微观机制。同时, 深入解析了疲劳微裂纹萌生/扩展机理, 全面总结了提升镁合金腐蚀疲劳性能的举措, 以及展望了生物医用可降解镁合金的应用前景和发展方向。

关键词: 可降解镁合金; 腐蚀疲劳; 腐蚀疲劳裂纹; 疲劳寿命; 断裂机制

中图分类号: TG146.22; TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3375-13

相比于传统植入材料(Ti-based、Co-Cr-based、stainless-steel、polymer、ceramics等)而言, 生物可降解镁合金表现出更优异的力学载荷传递效应和生物相容性; 同时, 其弹性模量与人体骨有适宜的匹配关系^[1], 能最大限度地降低应力遮蔽效应并增强骨载荷传递, 加速骨细胞生长速率和骨重建效应, 见表 1^[2]。另外, 基于镁合金降解产物及离子释放的功能性机理, 能够进一步促进体内蛋白质/酶等物质合成, 过量的 Mg^{2+} 则随新陈代谢排出体外^[2]。大量动物试验^[3]和临床试验^[4]证明镁合金作为生物可降解内植物的可行性和安全性。

但是, 镁合金降解过快的缺点, 导致植入体周围空腔中的 H_2 含量骤升, 局部碱性度过高, 从而使红细胞高度溶血, 体液渗透压剧增, 阻止骨细胞分裂和生长, 极大程度限制了其在临床的广泛应用。本课题组在前期研究结果中发现^[5-11], 镁合金在富含侵蚀性离子(Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-})的体液环境中, 则以远高于骨重建速率(3~6个月)降解^[12], 仅能保持 1~2个月

的有效力学传递功能, 不能满足临床需求。

相比于静态腐蚀或应力腐蚀而言, 医用可降解镁合金在体液环境中同时承受复杂周期性载荷和腐蚀环境的耦合协同作用, 发生更具破坏性的腐蚀疲劳现象。现阶段, 通过调控合金元素的相对含量, 结合相应的加工手段和表面处理工艺, 可提高医用可降解镁合金的腐蚀疲劳强度。

研究表明^[13-15], 镁合金植入物的耐腐蚀性主要来源于镁合金被氧化生成的氢氧化镁膜层, 可减缓镁基体与侵略性离子(H^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-})接触反应。但是, 由于被动膜结构稀疏, 在复杂周期性载荷及血液中的复杂离子和细胞的侵蚀作用下, 尤其是 Cl^- 离子, 会加速破坏生成的被动膜并形成凹坑, 进而向基体内部迅速扩展渗透, 导致点状腐蚀发生。腐蚀过程中形成的点蚀坑加速腐蚀疲劳裂纹的产生, 尤其是在富含 Cl^- 离子的体液环境中, 裂纹易扩展到临界状态, 发生断裂、失效。因此, 进一步阐述体内外腐蚀疲劳

表 1 常见植入材料与人骨机械性能

Table 1 Mechanical properties of various implant materials in comparison to natural bone^[2]

Properties	Natural bone	Mg alloy	Ti alloy	Co-Cu alloy	Stainless steel
Density/g cm ⁻³	1.8~2.1	1.74~2.0	4.4~4.5	8.3~9.2	7.9~8.1
Elastic modulus/GPa	3~20	41~45	110~117	230	189~205
Compressive yield strength/MPa	130~180	65~100	758~1 117	450~1 000	170~310
Fracture toughness/MPa m ^{1/2}	3~6	15~40	55~115	N/A	50~200

收稿日期: 2020-09-17

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0700303); 河北省自然科学基金(E2020209153); 河北省省属高校基本科研业务费(JYG2019001, JQN2019010); 新金属材料国家重点实验室开放基金(2020-Z12); 唐山市科技计划项目(20130205b)

作者简介: 陈连生, 男, 1968年生, 教授, 华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山063210, 电话: 0315-8805223, E-mail: kyckfk@ncst.edu.cn

寿命、断口微区特征和腐蚀速率间的定量关系,全面揭示合金微观结构、施加载荷、频率与腐蚀因素协同关系对深入探究疲劳失效的微观机制具有重要意义。

1 基于复杂载荷条件下医用镁合金腐蚀疲劳萌生机理

镁合金植入体,在腐蚀性人体体液和体循环的周期性拉伸/压缩载荷的耦合/协同作用下,需具备足够的抗腐蚀疲劳性能。因此,研究在腐蚀环境中 and 复杂应力加载下,镁合金腐蚀疲劳萌生机理,具有重要意义。而相比应力腐蚀,腐蚀疲劳作为更危险的脆断破坏形式,使植入件服役寿命和失效断裂部位难以预测。腐蚀疲劳的产生同时还叠加其他腐蚀现象(如小孔腐蚀、晶界腐蚀等)。现阶段对腐蚀疲劳裂纹萌生机理主要有以下 5 种理论:

(1) 点蚀加速裂纹形成理论^[16]

Bian 等^[17]通过分析高纯镁、Mg-1Ca 和 Mg-2Zn-0.2Ca 生物可降解镁合金在 SBF (37 °C) 中的腐蚀疲劳行为,发现腐蚀疲劳裂纹起源于表面缺陷(铸造孔隙、微裂纹和夹杂物等)或机械脆弱部位(不同相之间的界面)。3 种材料的表面均形成不同尺寸和深度的腐蚀坑,而腐蚀裂纹萌生部位可观察到较大尺寸的凹坑,证明点蚀坑诱导裂纹加速形成。Harandi 等^[18]发现,在加入牛血清白蛋白的 Hank's 溶液中, AZ91D 的腐蚀疲劳裂纹是由腐蚀坑引起的。腐蚀坑尖端产生应力集中现象,在较低应力幅值(101 MPa)下,促进腐蚀疲劳裂纹萌生。另外, AZ31^[19]和 AZ31B^[20]在 3.5% NaCl 中形成的局部腐蚀坑产生应力集中,促进微裂纹产生,降低疲劳寿命。同样, Li 等^[21]研究了多孔镁合金(WE43)支架在纠正模拟体液(r-SBF)中的腐蚀疲劳行为,发现腐蚀疲劳裂纹萌生于生物降解产生的腐蚀坑,并穿晶扩展。但这种理论具有一定的局限性,通常用于解释镁合金材料发生局部腐蚀的现象,不能解释合金表面没有腐蚀坑却仍发生腐蚀疲劳现象的原因。

(2) 表面钝化膜(保护膜)破坏理论

该理论认为,镁合金材料在交变载荷作用下,材料表面发生晶面滑移,而腐蚀环境中试件表面形成的腐蚀产物阻止了晶体的可逆滑移,造成金属表面发生位错滑移,产生滑移台阶,导致金属表面保护膜破裂,并在滑移台阶处形成无钝化膜的微小阳极区,保护膜充当阴极,在钝化膜被重新修复之前,无保护膜的阳极区域快速溶解。而腐蚀疲劳裂纹的逐步形成正是由这种“滑移-膜破裂-溶解-成膜”的疲劳损伤过程导致的。Pan 等^[22]对 Mg-8Gd-3Y-Zr 合金进行高周疲劳试验

($f=20$ Hz, 应力幅值为 90~140 MPa),发现底面/基面滑移是造成腐蚀疲劳的主要机制。He 等^[23]在研究 Mg-10Gd-3Y-0.5Zr 的高周疲劳现象时,也得到相同结果。在高周疲劳过程中,试样表面出现大量与晶格取向(G1-7)所指示的基面重合的滑移痕迹,表示底面/基面滑移在剪切形变过程中被激活,而非底面/基面滑移和孪晶受到抑制。因此,底面/基面滑移是造成镁合金高周疲劳早期损伤不可逆的主要原因。Diab 等^[24]通过分析挤压态 AZ31B 合金在 NaCl (3.5%) 中的腐蚀疲劳断口,发现裂纹尖端的塑性区和应力集中部位的钝化膜易破裂,使裸露的合金表面与溶液反应,形成局部腐蚀坑。在腐蚀环境与外加载荷的协同作用下,裂纹萌生于凹坑底部。Liu 等^[25]研究了挤压态 Mg-Zn-Y-Nd 合金在 SBF 中的腐蚀疲劳行为,发现合金与 SBF 接触时,迅速形成稳定的钝化膜。随循环次数的增加,合金表面形成滑移带,在拉应力的作用下,滑移带逐渐变宽,无膜层保护的合金与溶液反应,形成新的台阶与平面,导致应力集中发生,形成初始腐蚀疲劳裂纹。但是由于该理论未考虑析氢作用等对腐蚀疲劳萌生的影响,其广泛适用性也值得怀疑。

(3) 吸附理论

Wang 等^[26]探究了 Mg-6.7%Zn-1.3%Y-0.6%Zr 在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀疲劳行为。发现锻造态 Mg-Zn-Y-Zr 镁合金在低应力幅值(30 MPa)下的局部腐蚀相当严重,其腐蚀区域直径可达约 1300 μm ,并且在疲劳裂纹萌生区域可观察到具有细小台阶的脆性解理面,这是氢脆现象的典型特征(图 1)。析出的氢吸附在合金表面,削弱金属表面的键能强度,弱化金属力学性能,使金属受到循环载荷的作用时,更容易产生表面滑移带和微裂纹,加速腐蚀疲劳裂纹的萌生。同样, Meng 等^[27]也发现氢脆现象加速了 AM60 的裂纹萌生。

(4) 侵入/挤压度与氧化膜阻滞作用

Xu 等^[28]发现影响 Mg-6.26Zn-0.66Y-0.78Zr 镁合金在超长疲劳周期下($10^6\sim 10^9$ 循环)的腐蚀疲劳裂纹萌生位置由 2 个主要因素决定(竞争作用):侵入/挤压程度和氧化膜对循环滑移的阻滞作用。当氧化膜的侵入/挤压程度越高,氧化膜对循环滑移的阻滞作用越低,裂纹萌生于试件表面或亚表面,并在裂纹萌生部位生成氧化膜层。而当氧化膜缓凝作用起主导地位时,裂纹萌生于镁合金亚表面。图 2 介绍了亚表面裂纹萌生过程和氧化膜形成的 3 个阶段:第 1 阶段,由于吹入的冷空气和化学吸附作用,氧原子易吸附于试件表面和半轴拉伸载荷引起的底面/基面滑移台阶;第 2 阶段,当载荷反向压缩时,氧原子

沿滑移带扩散到基体内部；第 3 阶段，当载荷再次拉伸试样，由于氧化膜的阻滞作用，滑移面上产生额外变形，导致基体亚表面的滑移面出现裂纹。而裂纹萌生促进新的自由表面产生，表面能增加，氧

原子继续附着在新表面，进一步氧化裂纹萌生点。例如，对于 Mg-6.26Zn-0.66Y-0.78Zr，当循环载荷高于 90 MPa 时，裂纹萌生部位取决于侵入/挤压力与氧化膜阻滞效应。

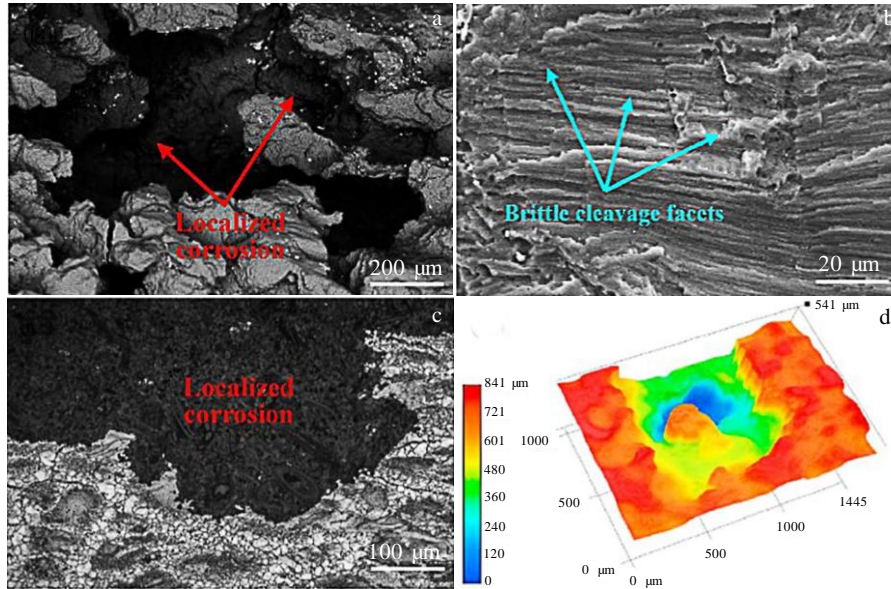


图 1 在低应力幅值加载下疲劳失效试样的腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphologies of fatigue failed as-forged samples loaded at low stress amplitudes: (a) back scattered electron images of corroded surfaces; (b) SEM image of fracture surfaces; (c) cross section OM image; (d) typical 3D optical images of surface morphologies^[26]

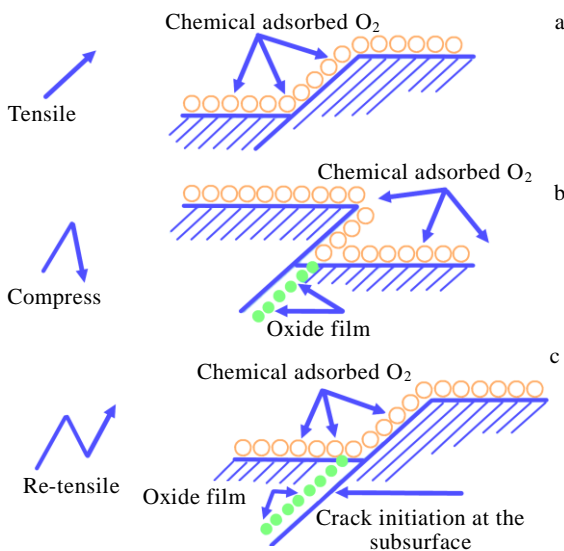


图 2 单滑移和环境耦合作用引起的次表面裂纹萌生过程

Fig.2 Secondary surface crack initiation caused by single slip and environmental coupling^[28]

(5) 损伤演化

损伤演化是由显微组织及腐蚀形态耦合驱动。Nicolas 等^[29]将合金微观结构特征和腐蚀形态转化为晶体塑性模型^[30]，并引入由微观力学计算得出的疲劳指标参数 (FIPs)，量化腐蚀疲劳失效以及预测疲劳裂纹萌生位置。Nicolas 等^[29]运用模拟的 8 个不同 FIPs 来确定可能成核位置：

$$SS = \max_{\alpha} |\Gamma^{\alpha}| \tag{1}$$

$$SP = \max_p \sum_{\alpha=1}^D |\Gamma_p^{\alpha}| \tag{2}$$

$$AS = \sum_{\alpha=1}^D |\Gamma^{\alpha}| \tag{3}$$

$$OP = \max_p \sum_{\alpha=1}^{D_p} |\Gamma_p^{\alpha}| \left(1 + k \frac{\langle \sigma_{not}^p \rangle}{\sigma_Y} \right) \tag{4}$$

$$SSED = \max_{\alpha} |\tau^{\alpha} \Gamma^{\alpha}| \tag{5}$$

$$ASED = \sum_{\alpha=1}^D |\tau^{\alpha} \Gamma^{\alpha}| \tag{6}$$

$$SPED = \max_p \sum_{\alpha=1}^D |\tau_p^\alpha \Gamma_p^\alpha| \quad (7)$$

$$OPED = \max_p \sum_{\alpha=1}^{D_p} |\tau_p^\alpha \Gamma_p^\alpha| \left(1 + k \frac{\langle \sigma_{\text{nor}}^p \rangle}{\sigma_Y} \right) \quad (8)$$

其中： Y 为杨氏模量， α 为滑移系， Γ 为累积塑形剪切应变， σ 为应力张量， σ_Y 为屈服应力， τ^α 为剪切应力， k 为正常应力下的 Fatemi-Socie 因子。前 4 个参数，滑移系统(SS)、滑移面(SP)、累积滑移面(AS)和开口平面(OP)，用于评估每个滑移系统、滑移面或材料^[28]的最大累积剪切应变。后 4 个参数分别为对应前 4 个参数的能量密度：滑移系统能量密度(slip system energy density, SSED)、滑移面能量密度(slip plane energy density, SPED)、累积滑移面能量密度(accumulative slip energy density, ASED)、和开口平面能量密度(opening plane energy density, OPED)。而实验观察到的裂纹萌生点位于八组 FIPs 平均值 (± 6 标准差) 的位置，表征通过计算 FIPs 中的极值可较好捕捉裂纹萌生位置，证明能量密度参数可合理反应裂纹萌生机理，即沿滑移面的剪切和相应张应力有利于裂纹的萌生和扩展。

由于腐蚀疲劳裂纹萌生与金属材料自身及腐蚀环境均密切相关，不同成分的镁合金在不同腐蚀环境中可能有不同的裂纹萌生机理。因此，目前还没有一种通用的、完美的理论可准确地解释任何金属材料的腐蚀疲劳裂纹萌生过程。

2 镁合金腐蚀疲劳裂纹扩展机制

腐蚀疲劳裂纹萌生后，在交变载荷与腐蚀介质的协同作用下，腐蚀疲劳裂纹继续扩展。现阶段较好地诠释了裂纹尖端的反应机理，并提出与交变载荷和腐蚀介质耦合作用相关的叠加和竞争模型，以及连续损伤模型。

2.1 裂纹尖端的化学反应机制

当金属材料浸泡在腐蚀介质中，腐蚀溶液中的离子首先汇集到裂纹尖端，与裂纹尖端新暴露出来的金属表面发生局部化学反应。一般最简单的反应是阳极金属被氧化，快速溶解，阴极释放氢气。其生成的有害物质（氢气）会作为活化物质吸附在金属表面。裂纹的扩散速度由尖端基体和介质反应速率、氢离子还原量和氢还原后成为吸附氢的量三者决定。裂纹尖端的化学反应生成的腐蚀产物，一方面容易堆积在裂纹尖端，改变应力状态，引起裂纹的闭合效应；另一方面会向外析出，产生 Wedge 效应。Wang 等^[26]发现在高应力幅值（90 MPa）下，锻造 Mg-Zn-Y-Zr 合金与 3.5% NaCl（质量分数）溶液反应析出的氢偏聚在高应力区域（孪晶界），随浸泡时间延长，氢原子削弱孪晶界处的原子键，引起材料局部损伤，导致材料脆化甚至开裂。同样，AZ91D 镁合金^[31]在 m-SBF 中的主要裂纹扩

展机制是氢脆。Meng 等^[27]探究了 AM60 合金在磷酸盐缓冲液（PBS）中的腐蚀疲劳行为，发现在循环加载过程中，氢进一步聚集在裂纹尖端，脆化合金表面，是影响裂纹扩展速度的主要因素，而阳极溶解为次要因素。

2.2 裂纹扩展的叠加/竞争机制

目前，腐蚀疲劳裂纹扩展因素主要有交变载荷和腐蚀介质。用来描述其过程的模型主要有叠加模型和竞争模型。其中叠加模型描述腐蚀疲劳裂纹扩展过程是由交变载荷和环境的协同作用。叠加模型为：

$$\left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{cf}} = \left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{c}} + \left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{f}} + \left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{scc}} \quad (9)$$

式中， $\left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{c}}$ ， $\left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{f}}$ 和 $\left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{scc}}$ 分别表示循环载荷

与腐蚀环境的耦合/交互作用环境腐蚀及交变载荷对镁合金腐蚀疲劳裂纹扩展的影响。

腐蚀疲劳中交变载荷和环境腐蚀对裂纹的扩展的作用，并非简单的叠加关系，而是竞争关系，即两者中较大的决定腐蚀疲劳裂纹的扩展过程。即发展较快的过程可以完全表征腐蚀疲劳裂纹的扩展过程，竞争模型为^[16]：

$$\left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{cf}} = \max \left[\left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{f}}, \left(\frac{da}{dN} \right)_{\text{scc}} \right] \quad (10)$$

而 Raman 等^[32]提出镁合金腐蚀疲劳裂纹扩展速率是由腐蚀疲劳和应力腐蚀开裂的协同作用决定的。图 3 为应力强度因子 (K_{max}) 相对应应力腐蚀阈值 ($K_{\text{max,th}}$) 的 3 种形式：从图 3a 中可看出腐蚀介质降低了疲劳裂纹扩展阈值，在较高裂纹扩展速率下，腐蚀性环境曲线与多形曲线融合，意味着裂纹扩展是依赖时间的过程，腐蚀环境在长时间作用下起破坏作用，是真实的腐蚀疲劳行为；从图 3b 中可看出在低裂纹扩展速率下，腐蚀环境对试件断裂无贡献，而当 K_{max} 大于 K_{Iscc} 时，腐蚀疲劳和应力腐蚀作用发生叠加反应，意味着断裂依赖外加载荷与腐蚀环境的共同作用；第 3 种是时间和外加载荷的协同作用(图 3c)。但是这种分类没有考虑负载比对裂纹扩展速率的影响。

2.3 连续损伤机制

Culbertson 等^[33]讨论 AZ31B 镁合金在空气中，加载频率和施加载荷（垂直于轧制方向 $R-T$ 和垂直于厚度 $N-T$ ）分别为 20 Hz 和 ± 25 kN 时的裂纹扩展行为，发现裂纹扩展与载荷比 (r)、应力强度因子、外加载荷范围和试样尺寸有关。其中载荷比对腐蚀疲劳裂纹扩展行为影响显著，尤其是对试件施加 $N-T$ 方向的载荷。

$$\Delta k = \frac{\Delta P}{B\sqrt{W}} \frac{2+a}{(1-a)^{3/2}} (0.886 + 4.64a - 13.32a^2 + 14.72a^3 - 5.6a^4) \quad (11)$$

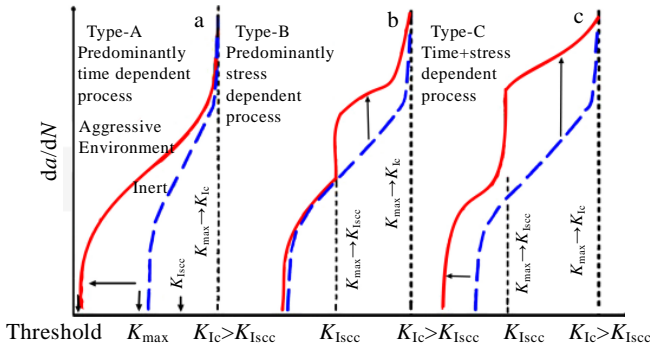


图 3 惰性和腐蚀环境下循环和拉伸加载下裂纹扩展示意图
Fig.3 Crack propagation under cyclic and tensile loading in inert and corrosive environments^[32]

$$\frac{da}{dn} = C(\Delta K)^m \tag{12}$$

其中： Δk 为应力强度因子范围； ΔP 为外加载荷范围($\Delta P = \Delta P_{max} - \Delta P_{min}$)； W 为试样的宽度； B 为试样的厚度； a 为裂纹长度； da/dN 为裂纹扩展速率； n 为循环序数； N 表示循环数。结果表明，裂纹扩展行为与应力强度因子大小有关， Δk 值越大，断口越粗糙，韧窝越多；相反， Δk 越小，解理面越多，断口更平滑。而裂纹扩展过程存在塑性诱发的裂纹闭合效应导致 Δk 变化。由此引入 ΔK_{eff} (有效应力强度因子)和 ΔK_{eff} (裂纹闭合循环过程中，裂纹开始张开时的应力强度因子)，修正应力强度因子： $\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{op}$ ，并修正裂纹扩展速率： $\frac{da}{dn} = C(\Delta K_{eff})^m$ 。裂纹闭合效应导致镁合金裂纹扩展时 K_{op} 增加， ΔK_{eff} 降低，裂纹扩展速率减慢。

Shen 等^[34]通过使用有限元方法，建立了连续损伤力学模型，预测医用镁合金的结构退化率以及损伤对径向刚度的影响。在该模型中，损伤场由腐蚀损伤 (D_c) 和疲劳损伤 (D_f) 两部分构成：

$$D_c = D_{c-1} + \frac{\delta_U}{L_c} \lambda_e K_U \alpha \Delta t \tag{13}$$

$$D_f = D_{f-1} + \frac{\sigma_c^{2q}}{B(1-D_{f-1})^{2q}} f \alpha \Delta t \tag{14}$$

$$D = 1 - (1 - D_c)(1 - D_f) \tag{15}$$

式中， δ_U 为均匀腐蚀过程中腐蚀膜的临界厚度， K_U 为均匀腐蚀过程动力学相关参数， λ_e 为元素特有的点蚀参数， σ_c 为最大等效应力， q 和 B 为校准参数。将

公式(13)、(14)代入公式(15)，得到总体损伤 D 。当 D 达到 1 时，腐蚀表面产生变化。

3 腐蚀疲劳寿命影响因素及疲劳裂纹扩展

近些年来，专家学者通过分析合金元素、加工工艺机械载荷及腐蚀环境对第二相（分布、成分构成和形态）、晶粒尺寸、腐蚀速率、腐蚀产物、腐蚀形貌、热力学和动力学的影响规律，总结了组织演变与腐蚀疲劳裂纹和寿命之间的关系，提出影响腐蚀疲劳裂纹扩展和寿命的因素主要分为 2 大类：(1) 材料自身属性，包括合金成分和加工工艺（改善晶粒尺寸和第二相）；(2) 外界因素，包括力学因素（疲劳载荷的最大应力、应力比、载荷加载频率）和腐蚀环境因素（腐蚀介质、温度等）。并提出改善腐蚀疲劳寿命的主要途径有：(1)高纯化镁合金；(2)合金化；(3)加工工艺；(4)表面改性。

3.1 材料自身属性

镁合金的力学性能和腐蚀疲劳性能与其显微组织密切相关。材料的成分比例、热处理工艺和挤压工艺等通过改变镁合金显微组织包括晶粒和第二相的组成、尺寸、结构、形态及分布，影响腐蚀性能和机械性能，对腐蚀疲劳裂纹的扩展和延长腐蚀疲劳寿命有至关重要的作用。

3.1.1 高纯镁合金

高纯镁合金制备目的是降低杂质元素含量，提高镁合金耐蚀性。Fe、Ni 和 Cu 等是镁合金中常见的杂质元素，应严格限制其含量(Fe 和 Cu 含量<0.005%，质量分数)^[35,36]。由于杂质元素在镁合金中固溶度较低，过量的杂质元素在晶体内部析出，富集在晶界或缺陷区域，与腐蚀电位较低的镁合金基体形成微电偶加速腐蚀，引起点蚀。而且杂质元素通过与其他有益元素结合形成第二相，降低其他有益金属元素的有效含量，削弱镁合金的力学性能。通过合金元素的添加能在制备过程中降低杂质元素对合金腐蚀性能的破坏，如：Zn 元素的添加可以降低 Fe、Ni 对腐蚀性能的影响；Mn 元素能与杂质 Fe 形成高熔点化合物并沉淀析出，降低 Fe 在合金中的含量；Zr 元素与 Fe、Si 和 Ni 等杂质元素结合生成金属间化合物，沉淀析出，降低杂质元素的含量。结果表明，选取高纯度原料和改善、净化熔炼工艺可提高镁合金的纯度，进而提高镁合金的抗腐蚀性能和力学性能。

3.1.2 合金化

合金化作为提升镁合金力学承载能力和耐蚀性最常见的手段，其强化机制为固溶强化、时效强化和细晶强化^[37]。一方面，合金元素的添加，可形成稳定弥散的第二相离子，阻碍晶界滑移，减缓腐蚀疲劳裂

纹扩展。另一方面, Zn、Nd 和 Gd 等元素的添加, 降低有害杂质 (Fe、Ni、Cu、Co) 的含量, 避免杂质元素在 Mg 基体中形成网状晶界相, 作为阴极, 加速腐蚀速率, 并造成局部应力集中, 并加速裂纹扩展。基于不同合金元素的作用特点和极限溶解度, 镁合金可分为共晶反应系和包晶反应系。其中共晶反应系元素包含: Ag、Al、Zn^[38,39]、Li、Th; 稀土元素(RE)^[26]和混合 RE (以 Ce 或 La 为主)。包晶反应类元素包括: Zr 和 Mn^[40-42]。其主要作用是通过细化晶粒, 净化镁合金 (消除杂质元素 Fe 等), 达到减缓腐蚀疲劳裂纹扩展速率, 提高腐蚀疲劳寿命的目的。

Zn 是人体必需的微量元素之一, 参与骨骼生长代谢、营养物质代谢过程, 参与核酸和蛋白质的合成。Zn 作为合金元素加入镁合金中, 促进室温下镁合金产生非基面滑移, 提高镁合金的腐蚀疲劳寿命。而且 Mg-Zn 降解产物的锌离子会取代磷灰石中钙离子的位置, 促进涂层与基体的结合, 加强涂层的稳定性。Wei 等^[43]使用激光共聚焦显微镜和扫描电镜研究不同含量 Mg-xZn-0.1Mn-0.2Ca (x=0.2, 0.5, 1.0)合金的微观组织特征, 发现随 Zn 含量增加 (0.2%~1.0%, 质量分数), 腐蚀电位低于镁基体的 Mg₂Ca 相含量增加, 合金屈服强度、极限抗拉强度和伸长率达到最大值 (67.64±6.75) MPa、(181.90±9.87) MPa 和 (9.20±1.2)%; 而 Zn 含量继续增加 (1%~2%), Ca₂Mg₆Zn₃ 相含量增加, 合金屈服强度、极限抗拉强度和伸长率分别下降 0.71%、1.66%和 22.56%, 其降解速度在 1%Zn 时最好, 达到 6.09 mm/y。

RE 可细化镁合金晶粒、提升强度、韧性、耐蚀性和蠕变强度^[44]。Jin 等^[45]研究 2 种新型 Mg-Zn-Zr-Nd 和 Mg-Zn-Zr-Y 在 10%胎牛血清中的腐蚀行为, 发现 RE 元素的加入, 改善了镁合金的强度和塑性, 增强后的杨氏模量接近人骨。但是合金早期腐蚀速率高于纯镁, 但经过长时间的浸泡后, 腐蚀速度减慢, 与纯镁相近。而 Wu 等^[46]向 AZ91D 合金中加入 La (1%, 质量分数)元素, 发现 La 的加入促进晶界上生成更完整的阴极耐蚀的 β 相 (Mg₁₇Al₁₂), 从而提高镁合金的耐蚀性。而 Luo 等^[47]表示 Y 加入 Mg-Zn 合金, 可细化晶粒尺寸, 促进第二相生成, 表面生成具有更高抗拉强度和延伸率的钝化膜 (Y₂O₃)。而 Sc 可以通过抑制晶界金属间相来改变合金的微观结构, 并通过在镁合金表面形成化学稳定的 Sc 氧化层来提高合金的耐蚀性^[48]。Zhang 等^[39]比较 Mg-Nd-Zn-Zr 和 AZ31 镁合金在 SBF 中的生物腐蚀性能和室温力学性能, 发现挤压态 Mg-Nd-Zn-Zr 具有良好的室温力学性能和较好的生物耐蚀性能。

Ca 是人体必需元素之一, 作为合金元素, 提高镁合金的生物相容性。而且 Ca 能显著提升镁合金在高温时的抗氧化性, 在平均分配系数小于 1 时, 通过细化组织提高镁合金的耐腐蚀性能。但过 Ca 添加过量时, 生成的 Mg₂Ca 相易导致微电偶腐蚀, 从而加速镁基体降解。多数研究表明, Ca 含量小于 1.0% 时, Mg-Ca 表现出优异的力学承载能力和良好的抗腐蚀能力。Rad 等^[49]发现, 随 Ca 含量增加, Mg-xCa (x=0.5, 1.25, 2.5, 5, 10, 质量分数%) 降解速率变快, 其中 Mg-0.5Ca 表现出最优腐蚀性能。李建兴等^[50]采用搅拌熔炼的方法, 向 Mg-2Zn-0.5Sr 医用镁合金中加入不同含量 CaO (0.1%, 0.3%, 质量分数), 发现 Mg-2Zn-0.5Sr 晶粒尺寸分别由原始 320.84 μm 减小至 98.62 和 46.60 μm。这是由于添加的 CaO 富集在晶界和晶粒内部的第二相附近所导致。镁合金在 37 °C 的 Kokubo's 溶液中的持续浸泡实验表明, 添加 0.1%CaO 时, 能够形成比较致密均匀的保护膜, 抑制点蚀深入扩展; 而添加 0.3%CaO 时, 大量局部腐蚀破坏保护膜。

Mn 可细化镁合金晶粒, 提高镁合金耐蚀性。Khan 等^[42]对比不同 Mn 含量的 AZ10 和 AZ31 镁合金的腐蚀疲劳行为 (f=20 Hz, r=0.1, 20 °C 相对湿度 55 空气环境)。在应力幅值为 90 MPa 的疲劳试验中, 发现随 Mn 含量的增加, 晶粒尺寸变小, 疲劳寿命变长, 在含量为 0.4% (质量分数)时, 达到最大值。

3.1.3 加工工艺

合理的加工工艺^[51]是进一步提高镁合金力学承载能力和减缓降解速度的有效手段。Cheng 等^[52]对比铸态和轧制态 Mg-6Bi-2Sn 性能, 发现轧制后第二相尺寸由 (9.89 ± 0.76) μm 减小到 (1.84 ± 0.08) μm。相同腐蚀效果下腐蚀电流由 3.39×10⁻² mA/cm² 降低为 4.5×10⁻³ mA/cm²。同样, Ibrahim 等^[53]对铸态 Mg-1.2Zn-0.5Ca 进行不同时间的时效处理 (200 °C 保温 1、2、3、5 和 10 h), 发现其腐蚀速率由铸态 15.8 mm/a 分别降低为 11.9、8.9、9.6、10.3 和 11.5 mm/a。这是由于热处理过程中第二相更加弥散分布于基体中, 使合金腐蚀更加均匀, 耐蚀性得到提高。而最佳时效硬化时间为 2~4 h。而刘金辉等^[54]对铸态 Mg-5Y-7Gd-1Nd-0.5Zr(EW75)合金进行锻造处理, 发现锻造后 EW75 合金第二相体积分数变少, 第二相尺寸由 150 μm 减小为 30 μm, 且沿晶界分布更为均匀, 腐蚀电流由 87.9 μA cm⁻² 减少到 46.4 μA cm⁻², 合金的耐蚀性明显提高。同样, Ye 等^[55]对 AZ31B 镁合金进行超声表面轧制处理 (USR), 发现材料表层因产生严重塑性变形而得到力学性能和耐腐蚀性能的提升。

经 USRP 处理后,合金表面粗糙度降低 91.8%,表层晶粒尺寸比内部晶粒小 50 倍,进而使腐蚀速率降低 64.15%。而 Liu 等^[56]发现经过 T4 处理后, Mg-Gd-Zn-Zr 合金通过共晶相转变为 14H LPSO(长周期有序堆垛)结构,由于 LPSO 相为非连续分布,不存在势垒效应,具有较低的电势和较小的体积分数,减缓电偶腐蚀的速度。Chen 等^[57]发现表面机械磨损处理(SMATed)可促使 AZ31B 镁合金生成纳米晶表面,形成加工硬化区域,并保留残余压应力,使其在空气和 NaCl 溶液(3%)中的腐蚀疲劳寿命提高(应力幅值高时较为明显)。当应力幅值为 160 MPa 时,3 mm-SMAT 镁合金疲劳寿命比 2 mm-SMAT 试样高约 1 个数量级,较未经处理的试样高约 2 个数量级。同样,使用超声冲击可将 MB8 镁合金表面晶粒细化,生成一层由纳米晶粒构成的变形层,提升其腐蚀疲劳强度,在 1×10^8 次疲劳寿命下,腐蚀疲劳强度约提升 1/4,由 31.62 MPa 提升至 39.81 MPa^[58]。由此可见,加工工艺通过细化镁合金晶粒尺寸(尤其是表面晶粒尺寸)、结构及第二相分布等,改善合金的力学机械性能和腐蚀疲劳性能。

3.1.4 表面镀层

镁合金表面改性在不影响合金整体性能的基础上,强化镁合金的耐腐蚀性。在表面构建结构紧凑、与基体结合度高和耐腐蚀的生物活性涂层、化学转化膜、阳极氧化膜和有机高分子涂层等是用于降低镁合金降解速率过快的有效手段^[59]。涂层的存在不是永久性的,会在腐蚀初步阶段提供保护屏障,完全覆盖合金表面,避免镁合金基体充当阳极反应,抑制植入体快速析氢,随后涂层逐渐溶解,被人体吸收。例如, Ca-P 涂层含有 Ca 和 P 等人体必需元素,在促进骨细胞生长和骨整合等方面具有独特优势。因此,磷酸氢钙脱水和羟基磷酸石涂层被广泛研究。Lin 等^[60]通过一步水热法,在 AZ31 镁合金表面制备三钙磷酸盐(β -TCMP)和氢氧化镁复合涂层,发现复合涂层有效抑制点蚀发生,提升 AZ31 合金的耐蚀性。当水热温度达到 140 °C 时,复合涂层具有超过(20.88 \pm 1.60) MPa 的粘结强度的同时,还具有极高阻抗(1197.003 \pm 152.817) k Ω ·cm²。

Prabhu 等^[61]采用化学转化法(饱和 NaHCO₃ 浸渍法)在 Mg-4Zn 表面制备薄膜,并研究合金在室温下的成核、生长和在 SBF 中的腐蚀行为。未处理的裸露合金表面发生相对均匀、快速的腐蚀,pH 值上升缓慢,而完整连续的涂层能阻止 SBF 与基体接触,同时,渗透到基体表面的 SBF 会导致局部腐蚀的发生,pH 快速上升,腐蚀产物阻塞腐蚀通道,防止进一步

腐蚀。但是不连续的涂层会导致微电偶数量的增加,加速有效腐蚀速度。Ding 等^[62]研究第二相 Mg₂Ca 对 Mg-1Li-1Ca 合金的微弧氧化膜性能的影响,发现多孔 MAO(等离子体电解氧化)涂层不仅具有良好的生物复合性,还可生物降解。镁合金表面微弧氧化层的主要优点是改善了涂层的耐腐蚀性和耐磨性。多孔表面形貌一方面促进细胞粘附生长,另一方面抑制疲劳裂纹的萌生以及腐蚀介质接触基体。这是由于腐蚀产物(Mg(OH)₂等)的形成导致小孔隙封闭,中、大孔隙的尺寸和密度减小。Khan 等^[42]对比分析压铸态和喷丸处理后 AM60 镁合金在不同湿度(55%RH 和 80%RH)和 5% NaCl 溶液中的腐蚀疲劳行为($f=20$ Hz, $r=0.1$)。实验发现试样经喷丸处理后 NaCl 环境中的腐蚀疲劳极限分别由铸态试样的 20 MPa 提升到 50 MPa。这是由于喷丸处理产生的硬化效应和残余应力效应提高镁合金的腐蚀疲劳强度。Uematsu 等^[63]讨论单/多层 DLC(diamond-like carbon)对镁合金腐蚀疲劳行为(空气和蒸馏水, $f=19$ Hz)的影响。研究表明多涂层保护作用较等效厚度的单涂层强,3 和 12 μ m 的多层 DLC 膜层缺陷尺寸分别在 10 和 5 μ m 左右,为单层 DLC 保护膜的 1/3 和 1/4。而当涂层达到 12 μ m,多层 DLC 膜可阻止腐蚀液接触基体,提高试样腐蚀疲劳强度。膜层厚度增加或制作多层薄膜可减少薄膜缺陷。Peron 等^[64]发现通过原子层沉积法(ALD)制备的 100 nm 氧化锆涂层降低了试样 SCC 的敏感性,伸长率较无涂层试样高 2 倍以上,有效地提高了 AZ31 合金的腐蚀性能(应变速率 2.6×10^{-6} s⁻¹, 37 °C SBF)。

3.2 外界因素

外加载荷和腐蚀介质是镁合金在力-化交互作用下失效的主要外界影响因素。在相同加载幅值下,低频加载会降低镁合金的腐蚀疲劳寿命。施加相同外加载荷,腐蚀介质的 pH 和离子种类、浓度会促进或抑制钝化膜的降解,加速或阻止腐蚀疲劳进程。

3.2.1 外加载荷作用

加载频率和加载幅值是对金属材料腐蚀疲劳性能影响最为显著的力学指标。植入体在人体内会经历复杂的多轴载荷,包括拉伸、压缩、弯曲和扭转等,而常见的镁合金腐蚀疲劳试验是在简单地单轴或多轴的恒幅载荷下进行的,常使用单一正弦波(张力或张力-压缩)模拟镁合金体内承受载荷的频率。

由于腐蚀疲劳是一种随时间变化的现象,所以加载频率直接影响镁合金的腐蚀疲劳速率。低频提供足够的腐蚀时间,促进腐蚀介质和机械载荷对植入物的协同/耦合作用加速腐蚀疲劳裂纹的扩展。例如 Rozali

等^[65]研究 AZ61 在 NaCl (3.5%, 质量分数) 中的腐蚀疲劳行为, 发现低频加载时, 裂纹扩展速率加快。曾荣昌等^[66]发现了相似结果, 如 AM60 镁合金在室温空气条件下, 随加载频率的降低 (加载频率为 1~10 Hz), 疲劳寿命缩短, 这是由于频率较低时, 空气中的氧有足够的时间与基体反应, 生成氧化产物, 导致腐蚀疲劳过程中产生不可逆的塑性变形; 而选取中频加载时, 腐蚀介质主要影响镁合金的腐蚀疲劳行为。

当加载频率一定时, 加载的循环应力幅值也会影响腐蚀疲劳速率。He 等^[23]探究了在不同应力幅值加载下, 挤压态 Mg-Gd-Y-Zr 镁合金的腐蚀疲劳裂纹早期扩展行为 ($f = 50$ Hz)。发现在低循环应力加载时, 基面滑移被激活, 疲劳裂纹沿基面滑移带萌生和扩展。在高周疲劳状态下, 底面/基面滑移在孤立晶粒处被激活, 周围无滑移晶粒阻碍微裂纹的扩展, 需要更长时间的循环加载才可观察到裂纹, 因此腐蚀疲劳裂纹的萌生和初期扩展占据了大部分疲劳寿命。几乎所有的滑移标记都与晶格取向 (G1-7) 所指示的基面重合, 这表明在底面/基面滑移过程中已被激活, 产生不可逆损伤, 进而影响疲劳裂纹的萌生与扩展。

3.2.2 介质环境因素

腐蚀介质的种类和浓度、溶液酸碱度和温度、电位、空气湿度、干/湿交替频率等环境变量均对材料的腐蚀疲劳存在较大影响。Maltseva 等^[67]通过原位拉曼光谱法研究 Mg 水相腐蚀初期 $Mg(OH)_2$ 膜的变化, 氢氧化镁生长的局部动力学与表面形貌和局部 pH 值相关, 氢氧化镁生长动力学在 pH=13 时呈抛物线, 主要为扩散受限, 而在 pH=7~10.5 时为表面反应受限, 其生长动力学表现出线性, 并在特定部位出现跳跃性的增加。而腐蚀介质中离子种类、含量的差异^[68,69]影响腐蚀介质对镁合金的侵蚀作用。Jamesh 等^[70]对比了 Mg-Y-RE 和 Mg-Zn-Zr 合金在 SBF 和 Ringer's 溶液中的腐蚀速率。发现在腐蚀初始阶段, 2 种合金在 Ringer's 溶液中的耐蚀性比在 SBF 中高 6 倍以上。这是由于 WE43 和 ZK60 在 Ringer's 溶液和模拟体液中不同腐蚀产物 (分别为霏石碳酸钙和 $Mg(OH)_2$ 以及 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Mg(OH)_2$) 所致。此外, Bian 等^[17]探究了 Mg-1Ca 和 Mg-2Zn-0.2Ca 镁合金在空气和 SBF 中的腐蚀疲劳行为。发现 Mg-Ca 和 Mg-Zn-Ca 镁合金在空气中的腐蚀疲劳极限为 90 MPa (4×10^6 循环), 而在 SBF 中的疲劳极限分别为 70 和 68 MPa。这是由于在空气中, 微观组织缺陷和力学薄弱部位诱发疲劳裂纹, 而在 SBF 中, 表面腐蚀坑加速腐蚀疲劳裂纹的形成。此外, Chamos 等^[71]研究轧制 AZ31 镁合金在盐雾环境下腐蚀一定时间的腐蚀疲

劳性能, 其疲劳极限下降 50%。除了盐雾环境, Harandi 等^[18]研究发现挤压态 AZ61 镁合金在不同湿度环境中的腐蚀疲劳性能, 并与 NaCl 环境对比, 发现试样的疲劳极限在低湿度、高湿度、NaCl 环境中依次降低。同样, Liu 等^[25]研究对比了用于心血管支架的挤压态 Mg-Zn-Y-Nd 镁合金在 SBF 和空气中的疲劳行为(图 4)。由图 4 可观察到 Mg-Zn-Y-Nd 在空气中的疲劳极限约为 65 MPa, 在 SBF 中无明显的疲劳极限, 腐蚀疲劳寿命与应力幅值呈线性关系。其中在空气环境中的疲劳裂纹是由于杂质和缺陷引起的, 而应力腐蚀和氢脆是 SBF 腐蚀疲劳裂纹形成的根本原因。

4 腐蚀疲劳断口特征及断裂机制

通过分析腐蚀疲劳断口的腐蚀产物和断裂特征, 不仅可以进一步探究镁合金腐蚀疲劳裂纹萌生和扩展的规律, 而且对未来模拟镁合金在体内环境中的腐蚀疲劳断裂行为具有重要意义。腐蚀疲劳断口较应力腐蚀断口平滑, 无明显延性断裂特征。在不同腐蚀环境中, 加载不同循环应力, 镁合金的腐蚀疲劳断裂模式主要分为穿晶的理解断裂和准理解断裂, 以及穿晶和沿晶的混合断裂模式。

4.1 解理断裂

由于镁合金为具有密排六方的晶格结构, 导致镁合金在室温下具有有限的滑移系数目, 易在受到冲击载荷加载的腐蚀疲劳过程中, 发生解理性穿晶脆性断裂, 其特征是可在观察到明显的解理台阶和撕裂棱。

Wang 等^[26]分析 Mg-6.7%Zn-1.3%Y-0.6%Zr (T4 固溶处理) 在 3.5% (质量分数) NaCl 中的断口形貌 (图 5), 发现在高应力幅值加载 (图 5a) 和低应力幅值加载 (图 5b) 的断口均有相似的精细解理台阶,

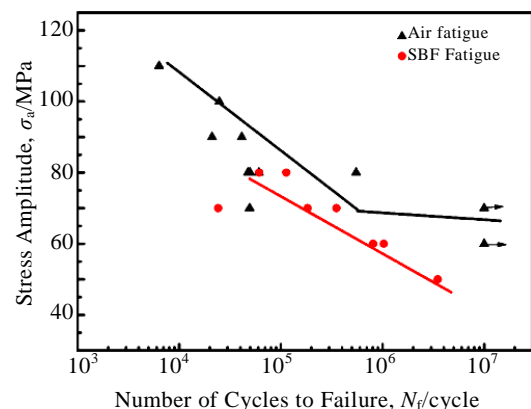


图 4 挤压态 Mg-Zn-Y-Nd 镁合金在 SBF 和空气中的 S-N 曲线
Fig.4 Stress-life (S-N) curves of extruded Mg-Zn-Y-Nd alloy in SBF and air ^[25]

可推断出镁合金在 NaCl 溶液中的断裂模式为脆性解理断裂。同样, Bian 等^[17]分析 HP-Mg 高周疲劳断口, 在其裂纹萌生区发现清晰的解理台阶, 断裂模式为解理断裂。而 Sajuri 等^[72]实验发现挤压态 AZ61 第一阶段裂纹沿特定晶面扩展 30~50 μm, 形成穿晶解理断裂。

4.2 准解理断裂

Harandi 等^[18]研究铸态 AZ91D 合金在 Hank 溶液中的腐蚀疲劳断裂行为, 断口具有明显的撕裂棱、韧窝和不明显的解理台阶(图 6a、6b), Harandi 推测合金在撕裂脊线、韧窝断裂和气孔共同作用发生准解理断裂。同样, Tokaji 等^[73]观察到 AZ31 镁合金在空气(相对湿度 80% 及以上)中发生相似的准解理断裂现象。此外 Tokaji 还进一步观察到, 在施加 85 MPa 的循环应力时, AZ31 镁合金产生平行于可见强滑移带的裂纹, 并产生循环滑移变形, 其断裂模式为穿晶断裂。Jiang 等^[74]研究了 Mg0.5- Zn0.2Ge 镁合金在 0.5% NaCl(质量分数)的去离子水溶液和人工自来水溶液中的腐蚀疲劳断裂现象, 可清晰观察到裂纹萌生区、裂纹扩展区和过载撕裂区。在裂纹扩展区中可观察到具有细小台阶的脆性解理面, 其过载区域具有撕裂脊和韧窝等特征, 呈现为准解理断裂模式。

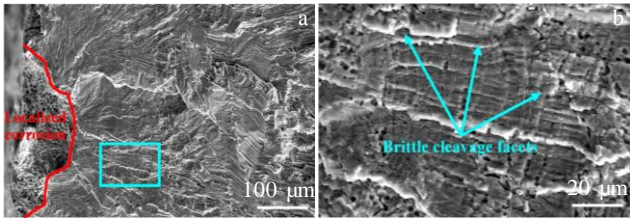


图 5 低应力幅值高应力幅值及加载 T4 试样断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of T4 specimen under high stress amplitude loading (a) and low stress amplitude (b)^[26]

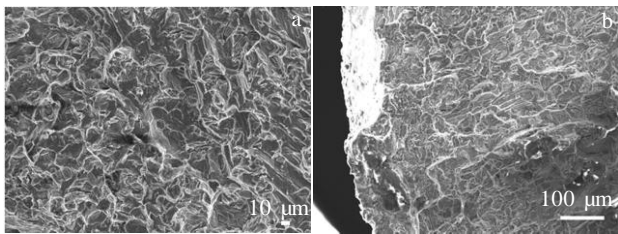


图 6 AZ91D 镁合金在 Hank's (无 BSA) 溶液中及 Hank's (有 BSA) 溶液中的断口形貌

Fig.6 Fracture morphologies AZ91D alloy in Hank (BSA-free) solution (a) and in Hank (with BSA) solution (b)^[18]

4.3 混合断裂

热处理和加工工艺可以在一定程度上优化镁合金第二相分布和晶粒尺寸, 经过热处理和加工工艺后, 镁合金的腐蚀疲劳断裂方式多呈现穿晶和沿晶的混合断裂模式。Ghorbanpour 等^[75]研究室温下 WE43 (T6) 镁合金低周疲劳行为, 发现在应变幅值在 0.6%~1.4% 之间, 其受拉断裂面由晶间断裂、微孔洞和穿晶面组成。同样, Jafari 等^[76]发现经 400 °C 时效处理的 MgZn1Ca0.3(ZX10)合金在 m-SBF 中的腐蚀疲劳断口成冰糖状, 是典型的沿晶断裂, 并伴随部分穿晶断裂。这是由于较大尺寸的晶粒与析出氢相结合, 降低晶界表面能, 随后导致沿晶断裂。挤压态 Mg-Zn-Y-Nd^[25]在 SBF 中的腐蚀疲劳断口呈冰糖状且具有细小解理台阶和撕裂棱, 为混合断裂模式。

5 镁合金腐蚀疲劳寿命预测

近年来, 研究学者采取不同模型预测镁合金的腐蚀疲劳寿命。对于单轴疲劳, 多采用 Manson-coffin 和 Basquin 公式预测镁合金单轴疲劳; 而对于多轴疲劳, 由于其复杂性, 目前未找到普遍适用的模型, 来预测疲劳寿命。

5.1 单轴疲劳预测

目前, Manson-Coffin 和 Basquin 是镁合金低周单轴腐蚀疲劳寿命预测的经典模型。Basquin 模型和 Manson-Coffin 模型分别应用于预测应力和应变控制的低周疲劳寿命预测。Basquin 公式^[77]:

$$FP = \Delta\sigma_{eq} / 2 = \sigma'_f (2N_f)^b \tag{16}$$

式中, FP 表示疲劳参量, σ'_f 和 b 分别表示由单轴拉/压应力疲劳试验得出的镁合金拉压疲劳强度系数和拉/压疲劳强度指数, σ_{eq} 为等效应力, N_f 为疲劳寿命, 临界面判定以八面体最大剪应力或等效应力, Von Mises 所在平面为准。图 7 为 Peng 等^[78]基于 Basquin 公式, 模拟 Mg-3Nd-0.2Zn-2Zr 的 S-N 曲线与实际疲劳寿命的对比。由于疲劳数据固有的离散性, Basquin 拟合线基本与实际疲劳寿命吻合。

Manson-Coffin 公式:

$$\frac{\Delta\epsilon_i}{2} = \frac{\sigma'_f}{E} (2N_f)^b + \epsilon'_f (2N_f)^c \tag{17}$$

式中, $\Delta\epsilon_i$ 为总应变范围, σ'_f 为疲劳强度系数, N_f 为疲劳寿命, E 为微弹性模量, b 为疲劳强度指数, ϵ'_f 为疲劳延性系数, c 为疲劳延性指数。

Li 等^[79]拟合得出的 AZ91D 镁合金的 Manson-Coffin 曲线基本与实际疲劳曲线吻合。图 8 展示了 Manson-Coffin 拟合曲线和实际寿命的对比, 在低周期(小于 10^3) 拟合曲线略低于实际疲劳寿命。

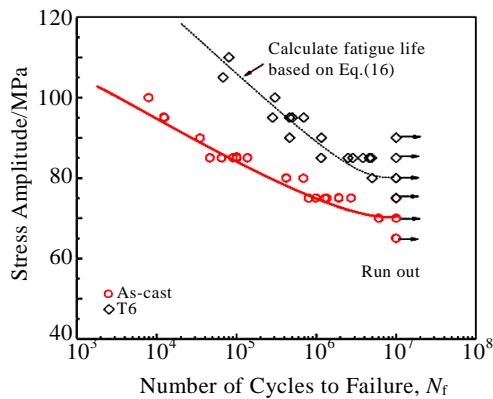


图 7 Mg-3Nd-0.2Zn-2Zr 实际疲劳寿命(N_f)与基于 Eq.(16)的计算寿命的比较

Fig.7 Comparison of actual fatigue life (N_f) of Mg-3Nd-0.2Zn-2Zr with calculated life based on Eq.(16) [78]

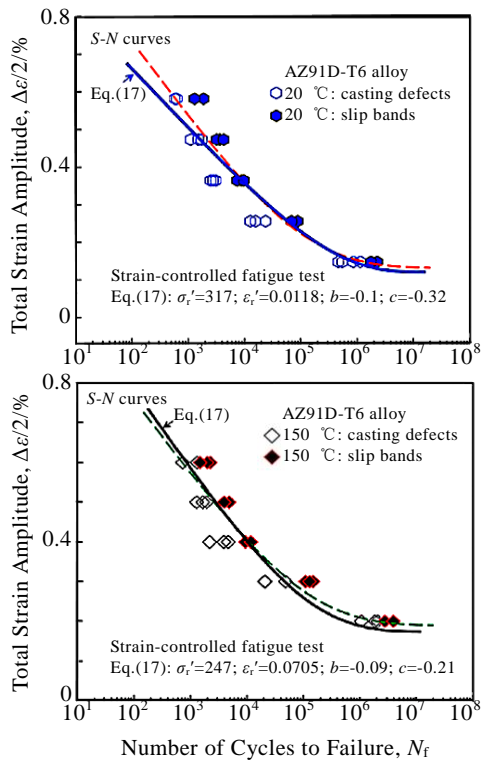


图 8 AZ91D 实际疲劳寿命和 Manson-Coffin 预测寿命曲线比较

Fig.8 Comparison of actual fatigue life of AZ91D and predicted life curves of Manson-Coffin [79]

5.2 多轴疲劳预测

多轴疲劳预测主要分为应力法、应变法和能量法 3 种。应力法基于 Basquin 公式，将多轴状态下的等效应力幅值代替单轴应力幅值：

$$\frac{\Delta\sigma_{eq}}{2} = K(2N_f)^b \tag{18}$$

式中， K 代表材料疲劳强度， b 为疲劳强度指数， σ_{eq} 为等效应力（一般选取最大剪应力或者 Von Mises 等效最大剪应力）。应变法基于 Manson-Coffin 公式，与应力法相似，同样使用多轴状态下的等效应力幅值代替单轴应力幅值：

$$\frac{\Delta\sigma_{eq}}{2} = \varepsilon'_f (2N_f)^c \tag{19}$$

式中， ε'_f 和 c 分别表示由单轴应变疲劳试验得到的材料疲劳延性系数和疲劳延性指数。 σ_{eq} 为等效应变，可取最大剪应变或 Von Mises 等效应变。

Jahedi 等 [80] 认为材料的疲劳破坏分为拉伸破坏和剪切破坏，FS 法则的提出考虑到临界面的最大法向应力和最大剪应变幅值；而 Smith、Waston 和 Topper 认为材料的主要失效断裂是由裂纹沿最大主应变面扩展导致，因此临界面应选取材料的最大主应变面，同时还需引入最大应变范围以及该面所受最大主应力。

Yu 等 [81] 基于 Fatemi-Socie (FS) 准则，通过拟合挤压 AZ61A 镁合金的拉伸压缩和循环扭转实验数据，得到三参数基线曲线（图 9），其拟合公式：

$$(FP - FP_0)^v N_f = C \tag{20}$$

式中， FP 表示疲劳参数； N_f 为疲劳寿命； FP_0 ， v 和 C 为通过实验数据得到的常数。在给定加载路径下，通过改变应力应变值，得到最大疲劳参数 FP ，进而使用 Eq.(20) 预测疲劳寿命。拉伸-压缩实验中的拟合常数： $FP_0=0.00184$ ， $v=2.34$ ， $C=0.0215$ ；而循环扭转实验中的拟合常数分别为 0.00 285，2.18 和 0.0326。

Karparvarfard 等 [82] 采用 Coffin-Manson 疲劳模型和基于能量疲劳模型的 Jahed-Varvani 模型模拟了 ZK60 镁合金在不同应力幅值下的腐蚀疲劳行为。其中，能量疲劳模型为：

$$\Delta E = E'_c (2N_f)^B + E'_f (2N_f)^C \tag{21}$$

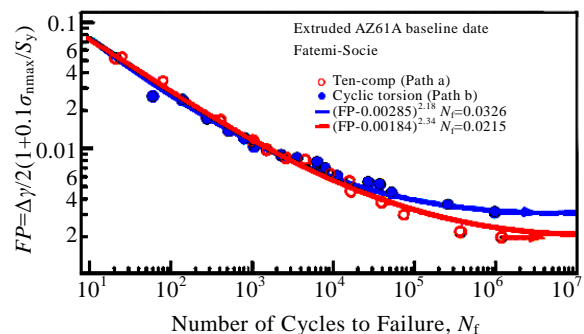


图 9 修正后 SWT 标准和实际疲劳寿命

Fig.9 Revised SWT standard and actual fatigue life [81]

其中, E'_e 、 B 、 E'_f 、 C 分别代表疲劳强度系数、疲劳强度指数、疲劳韧性系数和疲劳韧性指数。发现, JV 模型更接近实验值, 其预测值被限制在 ± 1.5 界限内, 而 Coffin-Manson 部分预测寿命超过 ± 2 界限。

6 展 望

本文综述了近几年来生物医用可降解镁合金腐蚀疲劳行为的研究进展, 包括镁合金疲劳的裂纹萌生机制、裂纹扩展机理、寿命预测、断口形貌和优化手段等。总而言之, 影响镁合金腐蚀疲劳失效的主要原因是外界腐蚀环境和机械载荷的施加, 以及内在晶粒尺寸和第二相组成与分布等 2 大因素。近年来研究学者对镁合金腐蚀疲劳的研究颇多。但是还有很多问题亟待解决。

1) 为预测镁合金腐蚀疲劳寿命, 需依靠广泛试验数据, 建立腐蚀疲劳裂纹模型: 合金微观晶粒和第二相尺寸、组成及形态等; 腐蚀介质中不同离子对镁合金的侵蚀效果。

2) 目前对镁合金腐蚀疲劳裂纹萌生和扩展的研究较少, 迫切需要研究生物医用镁合金材料在腐蚀性生理环境中(包括蛋白质和酶)的裂纹生长情况。深入研究生物医用镁合金的裂纹扩展机制和微观结构特性。

3) 现阶段缺少对镁合金在更接近模拟人体环境中腐蚀疲劳行为的研究。需加入建立内植物在人体处于站立、行走、奔跑和跳跃等不同状态承受变化的载荷频率和机械载荷, 而现阶段多施加单轴或多轴的恒幅载荷模拟镁合金在体内受到的外加载荷的作用; 并且使用 Hank's、SBF、NaCl 等腐蚀介质模拟富含细胞、蛋白质和酶等复杂的人体体液环境, 无法准确反应镁合金内植物在体内的腐蚀降解行为。因此, 需要施加变化的机械载荷和频率, 使用更接近体液成分的模拟体液, 才能更准确地反应镁合金在体内的腐蚀降解情况。

4) 需研究不同系列镁合金的腐蚀疲劳机制与腐蚀类型、腐蚀深度、腐蚀寿命以及裂纹萌生/扩展机制之间的关系, 并分别建立适合不同系列镁合金腐蚀疲劳模型。

5) 现阶段, 研究学者对镁合金应力腐蚀开裂研究较多, 而对腐蚀疲劳性能的研究较少, 而镁合金作为不同部位的植入体需满足不同的机械、电化学、耐腐蚀性和生物相容性标准。对于种植体来说, 研究应力腐蚀、腐蚀环境和腐蚀疲劳耦合作用对其断裂行为的影响是改善和解决镁合金耐蚀性差的关键。

参考文献 References

[1] Yu Weiming(余伟铭), Li Jingyuan(李静媛), Li Jianxing(李

建兴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 4016

[2] Zheng Yufeng(郑玉峰), Wu Yuanhao(吴远浩). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(3): 257

[3] He Y, Tao H, Zhang Y *et al. Science Bulletin*[J], 2009, 54(3): 484

[4] Zheng Yufeng(郑玉峰), Liu Jianing(刘嘉宁). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2020, 39(2): 92

[5] Zhang Y, Li J X, Li J Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 730: 458

[6] Zhang Y, Li J Y, Liaw P K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769: 552

[7] Zhang Y, Li J X, Li J Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 37

[8] Li J X, Zhang Y, Li J Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(2): 299

[9] Cai C H, Song R B, Wen E D *et al. Materials & Design*[J], 2019, 182: 108 038

[10] Zhang Y, Li J Y, Liu Y *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 165: 110 368

[11] Xu Y Z, Li J Y, Qi M F *et al. Journal of Materials Science*[J], 2020, 55(3): 1231

[12] Zheng Yufeng(郑玉峰), Yang Hongtao(杨宏韬). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(10): 1227

[13] Toorani M, Aliofkhaezaei M. *Surfaces and Interfaces*[J], 2019, 14: 262

[14] Kirkland N T, Birbilis N, Staiger M P. *Acta Biomaterialia*[J], 2012, 8(3): 925

[15] Teoh S H. *International Journal of Fatigue*[J], 2000, 22(10): 825

[16] Fu Zhaoxu(符朝旭), Li Xiaofeng(黎小锋), Luo Laizheng(罗来正). *Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J]. 2019, 16(7): 71

[17] Bian D, Zhou W R, Liu Y *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2016, 41: 351

[18] Harandi S E, Raman R K S. *Engineering Fracture Mechanics*[J], 2017, 186: 134

[19] Klein M, Wittke P, Hoppe R *et al. Materials Testing*[J], 2018, 60(1): 15

[20] Shaha S K, Dayani S B, Xue Y *et al. Coatings*[J], 2018, 8(12): 443

[21] Li Y, Jahr H, Zhang X Y *et al. Additive Manufacturing*[J], 2019, 28: 299

[22] Pan J P, Fu P H, Peng L M *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2019, 118: 104

- [23] He C, Shao X H, Yuan S C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 744: 716
- [24] Diab M, Pang X, Jahed H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 309: 423
- [25] Liu M Y, Wang J F, Zhu S J *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(1): 231
- [26] Wang B J, Xu D K, Wang S D *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2019, 120: 46
- [27] Meng Y X, Gao H, Hu J Q *et al. Journal of Materials Research*[J], 2019, 34(6): 1054
- [28] Xu D K, Liu L, Xu Y B *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 57(3): 285
- [29] Nicolas A, Co N E C. *Engineering Fracture Mechanics*[J], 2019, 220: 106 661
- [30] Hochhalter J D, Littlewood D J, Christ R J *et al. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2010, 18(4): 045 004
- [31] Jafari S, Raman R K S, Davies C H J. *Engineering Fracture Mechanics*[J], 2015, 137: 2
- [32] Raman R K S, Jafari S, Harandi S E. *Engineering Fracture Mechanics*[J], 2015, 137: 97
- [33] Culbertson D, Jiang Y Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 676: 10
- [34] Shen Z, Zhao M, Zhou X Z *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2019, 97: 671
- [35] Simanjuntak S, Cavanaugh M K, Gandel D S *et al. Corrosion*[J], 2014, 71(2): 199
- [36] Gandel D S, Easton M A, Gibson M A *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 143(3): 1082
- [37] Chen Rong(陈蓉), Xu Junyao(胥钧耀), Zhang Dingfei(张丁非) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(7): 2084
- [38] Ibrahim H, Luo A, Dean D *et al. Materials Science and Engineer C*[J], 2019, 103 : 109 700
- [39] Zhang X B, Yuan G Y, Mao L *et al. Materials Letters*[J], 2012, 66(1): 209
- [40] Celikin M, Kaya A A, Pekguleryuz M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 534: 129
- [41] Somekawa H, Basha D A, Singh A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 730: 355
- [42] Khan S A, Miyashita Y, Mutoh Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 420(1-2): 315
- [43] Wei L Y, Li J Y, Zhang Y *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 241: 122 441
- [44] Liu D X, Yang D L, Li X L *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2019, 8(1): 1538
- [45] Jin S, Zhang D, Lu X P *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 47: 190
- [46] Wu G H, Fan Y, Zhai C Q *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2008, 44(10): 1247
- [47] Luo Y F, Deng Y L, Guan L Q *et al. Materials & Design*[J], 2020, 186: 108 289
- [48] Munir K, Lin J X, Wen C E *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2020, 102: 493
- [49] Rad H R B, Idris M H, Kadir M R A *et al. Materials & Design*[J], 2012, 33: 88
- [50] Li Jianxing(李建兴), Zhang Yuan(张源), Li Jingyuan(李静媛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 463
- [51] Yang Y W, He C X, E D Y *et al. Materials & Design*[J], 2019, 185: 108 259
- [52] Cheng W L, Ma S C, Bai Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 945
- [53] Ibrahim H, Klarner A D, Poorganji B *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2017, 69: 203
- [54] Liu Jinhui(刘金辉), Song Yingwei(宋影伟), Shan Dayong(单大勇) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(8): 114
- [55] Ye H, Sun X, Liu Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 372: 288
- [56] Liu J, Yang L X, Zhang C Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 782: 648
- [57] Chen G, Fu Y J, Cui Y *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2019, 127: 461
- [58] He Bolin(何柏林), Xie Xuetao(谢学涛), Ding Jianghao(丁江灏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 650
- [59] Xi Tingfei(奚廷斐), Wei Lina(魏利娜), Liu Jing(刘婧) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(10): 1153
- [60] Lin Y S, Cai S, Jiang S *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2019, 90: 547
- [61] Prabhu D B, Gopalakrishnan P, Ravi K R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 812: 152146
- [62] Ding Z Y, Cui L Y, Chen X B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 250
- [63] Uematsu Y, Kakiuchi T, Teratani T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(8-9): 2778
- [64] Peron M, Torgersen J, Berto F. *Procedia Structural*

- Integrity*[J], 2019, 18: 538
- [65] Rozali S, Mutoh Y, Nagata K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(6): 2509
- [66] Zeng Rongchang(曾荣昌), Cui Lanyue(崔蓝月), Ke Wei(柯伟) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(9): 1215
- [67] Maltseva A, Shkirskiy V, Lefèvre G et al. *Corrosion Science*[J], 2019, 153: 272
- [68] Bhuiyan M S, Mutoh Y, Murai T et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2008, 30(10-11): 1756
- [69] Khan S A, Bhuiyan M S, Miyashita Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 1961
- [70] James M I, Wu G, Zhao Y et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 91: 160
- [71] Chamos A N, Pantelakis S G, Spiliadis V. *Materials & Design*[J], 2010, 31(9): 4130
- [72] Sajuri Z B, Miyashita Y, Hosokai Y et al. *International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2006, 48(2): 198
- [73] Tokaji K, Kamakura M, Ishiizumi Y et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2004, 26(11): 1217
- [74] Jiang P L, Blawert C, Hou R Q et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 59: 107
- [75] Ghorbanpour S, McWilliams B A, Knezevic M. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*[J], 2019, 42(6): 1357
- [76] Jafari S, Raman R K S, Davies C H J et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2017, 65: 634
- [77] Long Fei(龙飞), Cheng Weishu(程维姝), Chen Gang(陈刚) et al. *Journal of Harbin Engineering University*(哈尔滨工程大学学报)[J], 2017, 30(10): 1635
- [78] Peng L M, Fu P H, Li Z M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 611: 170
- [79] Li Z M, Luo A A, Wang Q G et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2017, 5(1): 1
- [80] Jahedi M, McWilliams B A, Knezevic M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 726: 194
- [81] Yu Q, Zhang J X, Jiang Y Y et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2011, 33(3): 437
- [82] Karparvarfar S M H, Shaha S K, Behraves S B et al. *International Journal of Fatigue*[J], 2019, 118: 282

Research Progress on Corrosion Fatigue Behavior of Biomedical Degradable Magnesium-Based Alloys

Chen Liansheng¹, Zheng Yaqi¹, Zhang Yuan¹, Liu Yun¹, Li Jingyuan², Tian Yaqiang¹, Zheng Xiaoping¹

(1. Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Magnesium-based alloys are known as the new generation “revolutionary medical metal materials” due to their better biological safety, excellent mechanical bearing effect and controllable degradation rate in vivo and in vitro. However, the corrosion resistance of magnesium alloy is very poor under the humid atmosphere. Especially in a complicated human physiological environment, implant materials need to undergo the synergistic effects of dynamic alternating load and corrosive medium. Thus, it can cause the mechanical fixation and mechanical support roles of the Mg-based alloys to decrease dramatically, resulting in the premature implantation failure. As a result, the coupling mechanism of applied load, frequency and corrosion factors affecting fatigue failure of medical magnesium alloys was investigated. In view of the quantitative relationships between corrosion fatigue life, fracture micro-zone characteristics and corrosion rate of biomedical Mg alloys in vivo and in vitro, the microscopic mechanism of corrosion fatigue failure under cyclic loading was described. Meanwhile, the initiation and propagation mechanism of fatigue micro-cracks were thoroughly analyzed. The improvement methods of corrosion fatigue properties of Mg alloys were comprehensively summarized, and the application prospect and development direction of biodegradable magnesium alloys for biomedical use are forecasted.

Key words: biodegradable Mg alloys; corrosion fatigue; fatigue cracks; fatigue life; fracture mechanism

Corresponding author: Zhang Yuan, Associate Professor, School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, Tel: 0086-315-8805223, E-mail: zhangy130481@ncst.edu.cn