

# 医用金属材料腐蚀疲劳性能研究进展

王强<sup>1</sup>, 季洋<sup>2</sup>, 徐大可<sup>3</sup>

(1.中国医科大学 口腔医学院, 沈阳 110002; 2.沈阳军区总医院 口腔科, 沈阳 110840;  
3.东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

**摘要:** 结合文献和课题组的研究, 对医用金属材料腐蚀疲劳性能的研究进展进行了总结, 分别从腐蚀疲劳的危害性、分类、设计、控制等几个方面进行了阐述。腐蚀疲劳失效首先发生于材料表面, 医用材料-生理环境的界面对植入器械手术成功与否有着至关重要的作用, 可以根据裂纹扩展速度曲线特征, 将腐蚀疲劳分为三类。医用金属材料的腐蚀疲劳性能研究应考量其服役环境进行设计, 可以通过表面处理、合金化等方法改善医用金属材料的腐蚀疲劳性能。医用金属材料腐蚀疲劳性能研究的一些基础问题仍待解决: 医用金属材料在微生物参与下的腐蚀疲劳行为及其相关机制亟待阐述; 医用金属材料的微生物腐蚀疲劳研究是一个系统、长期、复杂的过程, 需要合理地建立实验模型, 将三维有限元与传统实验方法有机结合, 进一步指导医用金属材料相关器械的设计; 新的合金成分设计、新的加工制造方式所获得的新型合金生理环境下的腐蚀疲劳性能, 其相关数据亟待完善, 这关系到新型医用金属材料长期使用的生物安全性问题, 亟需开展大量的基础研究工作。在综合评述医用金属材料腐蚀疲劳性能研究现状的基础上, 对医用金属腐蚀疲劳在学科交叉研究和新材料基础研究方面的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 腐蚀疲劳; 医用金属材料; 表面改性; 不锈钢; 钛合金; 微生物

**中图分类号:** TG111.8; Q66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0193-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.021

## Research Progress on the Corrosion Fatigue of Biomedical Metallic Alloys

WANG Qiang<sup>1</sup>, JI Yang<sup>2</sup>, XU Da-ke<sup>3</sup>

(1.School of Stomatology, China Medical University, Shenyang 110002, China; 2. Department of Stomatology, General Hospital of Shenyang Military Area Command, Shenyang 110840, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**ABSTRACT:** The corrosion fatigue of biomedical metallic alloys were summarized. This paper summarized the harmfulness, classification, design and control of the corrosion fatigue of biomedical metals for medical application. The current research status of the corrosion fatigue of biomedical metals were reviewed, and the future research and development in interdisciplinary research and new materials of the corrosion fatigue were proposed. Corrosion fatigue usually initiated from the surface which

收稿日期: 2018-03-21; 修订日期: 2018-04-15

**Received:** 2018-03-21; **Revised:** 2018-04-15

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (51871050); 沈阳市科技基金项目 (18-014-4-36)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51871050), Shenyang Science and Technology Funded Project (18-014-4-36)

**作者简介:** 王强 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为医用金属材料生理环境腐蚀。

**Biography:** WANG Qiang (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion of biomedical metals in physiological environment.

**通讯作者:** 徐大可 (1982—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为微生物腐蚀。邮箱: xudake@mail.neu.edu.cn

**Corresponding author:** XU Da-ke (1982—), Male, Doctor, Professor, Research focus: microbiologically influenced corrosion. E-mail: xudake@mail.neu.edu.cn

was relative with the lifespan of the implants. The corrosion fatigue was distributed into three types. Environment should be considered for the design of the research of corrosion fatigue study. Surface modification and alloying can be used to improve the corrosion fatigue properties of the metals. Many problems need to be solved. The corrosion fatigue behavior and the mechanism of microbiologically influenced corrosion should be elucidated. Microbiologically influenced corrosion fatigue is a long and complex process. The reasonable three-dimensional finite element dynamical analysis models should be combined with the experiments to guide the design of implants. The fundamental data especially the corrosion fatigue related data of many new alloys is still unknown. Much work should be done to ensure the safety of the new metals in service.

**KEY WORDS:** corrosion fatigue; biomedical metallic alloys; surface modification; stainless steel; titanium alloy; microorganism

医用金属材料的应用非常广泛,涉及硬组织、软组织和外科辅助器材等各个方面。人体环境中,金属表面通常会形成一层稳定致密的钝化膜,阻碍侵袭性离子对内层金属进一步腐蚀。但是,在金属器械的局部区域,由于氯离子的破坏作用,钝化膜会发生溶解,形成点蚀区,而疲劳裂纹源的产生与金属材料表面点蚀区有关。在疲劳因素作用下,水介质会加速表面缺陷的形成、发展直至达到临界尺寸,进而导致表面断裂。上述过程的明显特征是交变载荷和腐蚀性介质交互作用下形成裂纹及扩展并最终导致材料的失效,这一过程被称之为腐蚀疲劳。生理环境和力学的交互作用产生的腐蚀疲劳决定着植入医疗器械的长期使用寿命。医用金属材料服役过程中承受的载荷变化,包括拉力、压力、剪切力和扭力等。植入医疗器械除了承受动态力的作用,还处于一个非常复杂的电解质生理环境,介质中含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等离子以及种类繁多的微生物。以医用口腔金属材料为例,其服役环境是一个复杂的酸性电解质开放性环境,其中所含的微生物种类繁多、数目庞大,细菌多达 600 种,常见的有血链球菌、白色念珠菌、牙龈卟啉菌、变形链球菌等。在口腔电解质环境中微生物和力学的交互作用下,口腔金属材料会发生腐蚀,产生金属离子的析出和不良的生物学效应,从而影响金属材料的功能性、美观性<sup>[1-3]</sup>。

腐蚀疲劳失效首先发生于材料的表面,因此,医用材料-生理环境的界面对于植入器械手术成功与否有着至关重要的作用。医用材料植入人体后,首先到达表面的是水分子,水分子与材料的反应及表面结合受材料表面特征的影响,进而影响后续到达的蛋白及其他分子<sup>[4]</sup>。研究医用材料表面的亚结构非常重要,有助于进一步理解材料腐蚀的疲劳失效机制。材料表面的亚结构包括分子吸收层、钝化氧化膜、变形层。动态应力的循环加载会在医用器械-组织界面产生磨损碎屑。分子吸收层包括与生理环境接触的新生组织(如细胞等)和金属植入物表面的钝化膜。变形层是由于循环加载导致材料局部区域的塑性变形,是金属植入体显微结构中的损伤区。表面三种结构的存在会相应地引申出几个基本问题<sup>[5]</sup>:(1)材料的固有微结构如何影响其耐疲劳性能;(2)材料表面的钝化膜

如何影响材料的腐蚀疲劳;(3)磨损如何参与材料的腐蚀疲劳过程;(4)如何改善材料的性能,最大限度地提升材料抗腐蚀疲劳的能力。上述问题的解答,决定着最终结果是器械植入长期成功应用,还是过早的灾难性失败。同时,四个问题又是内在关联、交互作用,阐明其相关机制极其困难。针对以上四个问题,本文选择广泛应用于临床,尤其是口腔医学领域的典型金属材料,从腐蚀疲劳的危害性、腐蚀疲劳的分类、腐蚀疲劳的设计、腐蚀疲劳的控制四个方面进行综述。

## 1 医用金属材料腐蚀疲劳的危害性

腐蚀疲劳或者应力腐蚀的根本特征和最大危险处在于:医用金属材料由于其良好的塑性,在常规空气环境下的疲劳过程中会产生一定的形变。但是,当服役环境为腐蚀性人体生理环境时,材料会过早地发生断裂。植入体的突然失效断裂会产生严重后果,例如对植入器械周围组织产生疼痛刺激或炎症,取出失败的植入器械对患者产生二次伤害。研究证实,金属替代物往往伴随着植入器械局部乃至全身组织或者器官中金属离子浓度的增加,从而诱发一系列宿主不良事件,需要早期干预<sup>[6]</sup>。奥氏体不锈钢在口腔科中主要用于正畸治疗器械,包括正畸弓丝、颊面管、弯制卡环或矫治器。正畸治疗器械在人体应用过程中,引发的症状主要包括器械服役过程中金属腐蚀导致的过敏。金属腐蚀后,析出的金属离子作为半抗原,与宿主蛋白质“核酸”碳水化合物等生物大分子结合,从而形成致敏化合物,引起机体的迟发型过敏反应。过敏反应的局部症状表现为接触的局部可出现黏膜充血水肿、水疱、溃疡、口干口臭等,可伴有烧灼感、痒痛、流涎等症状<sup>[7]</sup>。Yilmaz 等<sup>[8]</sup>的研究发现,不锈钢器械中,金属镍的析出会引起口腔皮肤疹。官玉芹等<sup>[9]</sup>通过对 1486 例口腔正畸病例进行分析,发现颊面管或带环引起的口腔溃疡最多,系统性疾病者的溃疡发生率(96.47%)明显高于无系统性疾病者(82.73%),差异有显著性( $P < 0.05$ )。疲劳加载作用下,临床上弓丝折断的发生率高达 20%左右<sup>[9]</sup>。弓丝折断影响咀嚼、刺痛唇和颊部黏膜,甚至导致断裂器械的吞咽等严重后果<sup>[10]</sup>。

由纯钛加工而成的两段式口腔种植体已经在口腔临床应用了近 40 年。纯钛类器械植入人体后承受的是动态力,在服役过程中,钛基类器械会受到力学和生物学因素的影响,不可避免地发生腐蚀,进而影响种植体的成活或修复效果,乃至远期手术成功率。Min Gun Kim<sup>[11]</sup>的研究发现,空气环境中,应力比  $R=0.1$  的条件下,加载循环次数高于  $5\times 10^6$ ,纯钛种植体的断裂载荷为 270 N,当测试环境为模拟生理环境时,其断裂载荷下降为 220 N。Rodrigues 等<sup>[12]</sup>的研究表明,植入失败取出的种植体,其表面表现为明显的点蚀特征。Barao 等<sup>[13]</sup>研究了 pH 值(3、6.5、9)对纯钛及 Ti6Al4V 合金在人工唾液中耐腐蚀性能的影响,酸性环境极大地降低了材料的耐腐蚀性能,在较低的 pH 值介质中,有更多的金属离子溶出,腐蚀产物导致巨噬细胞炎性介质的产生,影响了骨吸收。有关种植体周围炎的研究发现,在种植体周围有钛颗粒存在,在非种植体区域的其他代谢器官(如肝脏、肾脏、淋巴、脾的血液系统)中检测到了钛离子沉积<sup>[14]</sup>。由 Ti6Al4V 合金制造的关节修复体表面断裂高达 90%,这是由疲劳所致<sup>[15]</sup>。应用于口腔颌面外科的骨钉、骨板治疗颅颌面骨折,疲劳、腐蚀因素会导致相关的各种并发症,如接骨板断裂、螺钉松动和错位愈合等<sup>[16]</sup>。应用于口腔正畸矫治的 NiTi 合金,在超弹变形区,当拉伸形变量达到 4%时,其表面氧化膜依然可以抵抗拉应力的破坏,马氏体相变并没有影响 NiTi 合金的抗腐蚀能力。NiTi 合金表面裂纹敏感性较高,在口腔环境中低 pH 值、高氯离子浓度、牙齿移动和咀嚼过程的动态力、复杂的微生物等共同因素作用下,都会导致 NiTi 合金弓丝在应用过程中断裂,对患者造成一定的伤害。

## 2 医用金属材料腐蚀疲劳的分类

金属材料在腐蚀介质的作用下,其表面形成一层氧化膜,在交变应力作用下,氧化膜保护层破裂,局部发生化学侵蚀形成腐蚀坑,又在交变应力作用下产生应力集中,进而形成裂纹。生理环境的腐蚀介质会引起材料抗疲劳性能下降,在交变载荷下,首先在表

面发生疲劳损伤,在连续腐蚀环境作用下,最终发生断裂。对应力腐蚀敏感或不敏感的材料都可发生腐蚀疲劳。与应力腐蚀有一个不同点是,即使小于应力腐蚀的临界应力强度因子值( $K_{ISCC}$ ),裂纹也会随着时间而扩展,腐蚀疲劳的最后断裂阶段是纯机械性的。McEvily<sup>[17]</sup>于 1972 年最早提出了腐蚀疲劳的分类,指出影响疲劳裂纹生长的环境因素取决于持续加载过程中应力腐蚀开裂(SCC)门槛值和应力强度因子( $K_{max}$ )。根据裂纹扩展速度  $da/dN-K_{max}$  曲线,将腐蚀疲劳分为三种类型:第一种类型的腐蚀疲劳特征具有时间(频率)依赖性,环境因素贡献随疲劳裂纹生长速度的增加而下降;第二种类型的腐蚀疲劳,其环境因素的影响低于第一种类型的腐蚀疲劳,当  $K_{max}>K_{ISCC}$  时,  $da/dN-K_{max}$  曲线会形成一个平台区,是应力腐蚀裂纹扩展机制的典型特征,此时的裂纹扩展速度主要受加载力的影响;第三种类型的腐蚀疲劳具有时间-加载力双重因素影响的特征。

## 3 医用金属材料腐蚀疲劳的设计要素

根据 ASTM F-4 标准,常用医用金属材料及皮质骨和羟基磷灰石的基本力学性能指标汇总于表 1<sup>[6,18]</sup>。植入器械不可避免地在人体生理环境服役过程中承受力的作用。例如,脊柱修复体的最大承载力会超过 3500 N,心血管支架由于心脏的跳动会受到持续循环力的作用。动态力和腐蚀性人体生理介质双重因素导致腐蚀疲劳或应力腐蚀的产生,这种类型的腐蚀疲劳失效应力远低于非腐蚀环境的设计应力。腐蚀疲劳断裂失效涉及循环载荷的多次作用、材料缺陷的形成与扩展以及环境因素的影响等许多方面,问题的复杂性、长期性显而易见。因此,医用金属材料的高周疲劳行为倍受关注,研究方法的设计包括加载频率(循环次数相关)、介质环境、材料形状及表面状态、加载力等方面。高周疲劳是指疲劳寿命所包含的载荷循环周次比较高,一般高于  $10^5$  次,作用于材料上的最大循环应力通常小于材料的屈服应力,即  $\sigma_{max}<\sigma_s$ 。图 1 是典型的医用金属材料及骨组织在腐蚀性人体生理环境中循环  $10^7$  次的疲劳强度<sup>[19-21]</sup>。

表 1 常用医用金属材料及皮质骨和羟基磷灰石的力学性能  
Tab.1 Mechanical properties of bone tissues and materials for orthopaedic implants

| Material                           | Yield strength/MPa | Tensile strength/MPa | Elongation/% | Hardness (HRC) |
|------------------------------------|--------------------|----------------------|--------------|----------------|
| Pure Ti                            | ~483               | ~550                 | ~12          | ~11            |
| Ti-6Al-4V                          | 825~869            | 895~924              | 8~10         | 30~35          |
| Co-Cr-Mo (wrought)                 | 517~827            | 897~1172             | 12~20        | 25~35          |
| 316L stainless steel               | 190~690            | 490~1350             | 12~14        | 25~39          |
| Nitrogen contained stainless steel | 430~1000           | 740~1100             | 10~35        | ~60            |
| Mg alloy (WE43)                    | 170                | 220                  | 2            |                |
| Cortical bone                      |                    | 164~240              |              |                |
| Hydroxyapatite ( HA )              |                    | 100~900              |              |                |

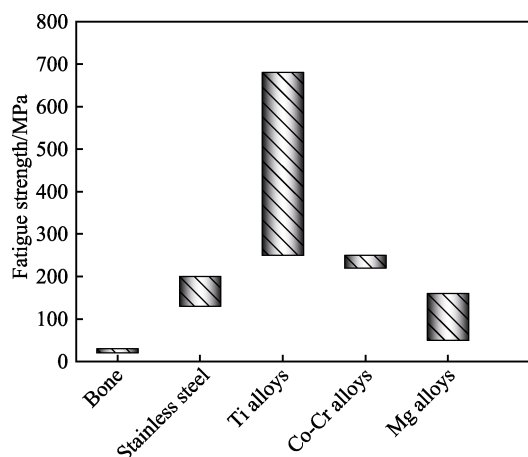


图1 典型的医用金属材料及骨组织在人体生理环境中  
循环 $10^7$ 次的疲劳强度对比图

Fig.1 Comparison of the fatigue limit (at  $10^7$  cycles) of the natural bone, traditional implants materials and Mg alloys in physiological environment

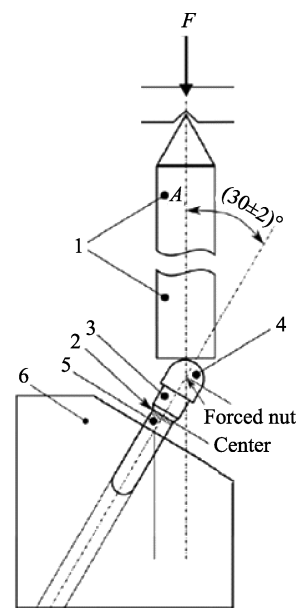
针对不同应用背景的医用金属材料,医用金属器械的疲劳测试频率汇总于表 2<sup>[22-24]</sup>。加载频率对腐蚀介质中金属材料的裂纹扩展有不可忽视的作用,频率越低,腐蚀介质越有充分的时间发挥作用,腐蚀疲劳裂纹扩展越快。不同植入部位的医疗器械所采用的方法、介质、加载波形等有较大差异。以口腔种植体的腐蚀疲劳测试为例,在模拟临床条件分析其疲劳寿命时,种植体系统需要整体组合为临床使用状态(种植体+基台)后进行相关的分析评价。按照 ISO14801:2016 标准的要求,种植体腐蚀疲劳所采用的介质为  $(37\pm 2)^\circ\text{C}$ ,若测试频率不高于 2 Hz,测试停止循环次数为  $2\times 10^6$ ;若测试频率高于 2 Hz,则测试停止循环次数为  $5\times 10^6$ 。这种频率设计是基于以下假设:口腔每天发生 2700 次咀嚼循环,或每年约  $10^6$  次循环。图 2 为典型的种植体疲劳测试系统示意图(ISO14801:2016 标准),需要注意整体种植体系统与加载力方向之间的角度为  $(30\pm 2)^\circ$ 。医用金属材料腐蚀疲劳研究常用的介质包括生理盐水、Hanks 溶液、DMEM 溶液、PBS 溶液、SBF 溶液等,表 3 为各种模拟体液的具体组成成分<sup>[25]</sup>。在腐蚀性介质环境中,疲劳裂纹扩展速率比在惰性介质环境(如空气、真空或其他惰性环境)中高,有时甚至高几个数量级,腐蚀介质的差异性会产生不同的疲劳行为。生物材料疲劳研究中另一个关键因素是加载应力的设计,有学者提出了有效加载应力  $\sigma_{\text{eff}}$  的概念<sup>[26-28]</sup>, $\sigma_{\text{eff}}$  的定义见式(1), $\sigma_{\text{eff}}$  可以规范实验设计方案,其数值由最大加载应力和应力比  $R$  来决定,加载应力  $\sigma_{\text{eff}}$  影响材料的疲劳寿命。

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{max}} \left( \frac{1-R}{2} \right)^{0.28} \quad (1)$$

表 2 医用金属材料的疲劳测试频率<sup>[22-24]</sup>

Tab.2 Frequency used for medical metals<sup>[22-24]</sup>

| Implants          | Frequency/Hz | Activity                            |
|-------------------|--------------|-------------------------------------|
| Orthopedic        | 1~3          | Normal walking (vertical direction) |
|                   | 0.5~1.5      | Normal walking (lateral direction)  |
| Cardiovascular    | 0.8~2        | Normal heartbeat                    |
| Dental prosthesis | <15          | Normal bite                         |



1.Loading device; 2.Nominal bone level; 3.Abutment;  
4.Hemispherical loading member; 5. Implant; 6.Specimen holder

图 2 种植体系统腐蚀疲劳测试示意图

Fig.2 The schematic of corrosion fatigue test for implant

表 3 医用金属材料腐蚀疲劳研究常用介质组成成分  
Tab.3 Composition and organic compounds of body fluids  
used for corrosion fatigue test of medical metals

| Composition                      | Normal saline | Hanks | Blood Plasma | Ringers | Tyrode |
|----------------------------------|---------------|-------|--------------|---------|--------|
| NaCl                             | 9.000         | 8.000 | 6.800        | 8.600   | 8.00   |
| CaCl <sub>2</sub>                |               | 0.140 | 0.200        | 0.330   | 0.200  |
| KCl                              |               | 0.400 | 0.400        | 0.300   | 0.200  |
| NaHCO <sub>3</sub>               |               | 0.350 | 2.200        | 0.200   | 1.000  |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> |               | 0.060 | 0.126        |         | 0.050  |
| MgCl <sub>2</sub>                |               | 0.100 |              |         | 0.010  |
| MgSO <sub>4</sub>                |               | 0.060 | 0.100        |         |        |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> |               | 0.100 | 0.026        |         |        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |               |       |              |         |        |
| Glucose                          |               | 1.000 |              |         |        |

微生物因素是腐蚀疲劳研究中应该考虑的另一个重要因素。自然界中越来越多的微生物被证实可以参与,甚至加速金属材料的腐蚀,所以医用金属材料

行使功能时,面临着微生物腐蚀的风险。以口腔环境为例,口腔金属材料由于发生腐蚀和磨损,会导致金属离子溶出,并向周围组织扩散,可能造成植入体周围的组织水肿、感染及组织坏死等现象,影响人体的正常新陈代谢<sup>[29-31]</sup>。在众多微生物的作用下,其代谢产物(如无机酸、有机酸、硫化物、氨等)可以改变金属周围环境的氧浓度、含盐度、pH 值等,并形成局部的氧浓度差电池,从而加速金属腐蚀。而且具有细胞外电子传递能力的微生物可以从金属获得电子,从而加速金属材料的腐蚀,导致离子溶出<sup>[32]</sup>。目前,对于人体生理环境下微生物参与的医用金属材料腐蚀疲劳特点、机制和由此产生的离子对人体的影响等都知之甚少。腐蚀疲劳影响因素复杂,研究过程中需根据不同的应用背景,充分考虑加载频率(循环次数相关)、介质环境、材料形状及表面状态、加载力等因素,使实验设计模型更接近临床应用条件。

## 4 医用金属材料腐蚀疲劳的控制

腐蚀介质引起的腐蚀破坏过程和循环加载应力引起的疲劳破坏过程交织在一起,其效果比其中任何一种单独因素作用时更严重。这主要是因为材料在循环加载应力作用下,由裂纹扩展产生的新鲜裂纹面不断地暴露于腐蚀介质中,加速了腐蚀过程;反过来,不断发生的腐蚀过程也使疲劳裂纹得以更快的形成和扩展。金属材料的抗腐蚀疲劳性能取决于材料的显微组织和加工过程。而通常情况下,腐蚀疲劳裂纹起源于材料表面,在循环载荷作用下扩展。因此,表面性能与金属材料的腐蚀疲劳性能密切相关。

疲劳破坏起源于高应力或高应变的局部缺陷区域。在多数情况下,高应力区域总是处于构件材料表面(或近表面)。Zerbst 等学者提出了“Surface integrity”(“表面完整性”)的概念,用来综合反映材料表面的缺口效应,包括材料表面的局部缺陷,如材料表面的划痕、凹凸面、粗糙度等因素<sup>[33]</sup>。研究证明,表面处理可以改变金属材料的表面状态(例如粗糙度等),对其疲劳性能会有显著提升<sup>[34-35]</sup>。316 L 不锈钢表面处理前后的疲劳极限分别为 108 MPa 和 267 MPa<sup>[36]</sup>。Eric Wycisk 等人<sup>[37]</sup>的研究结果表明,不进行表面处理的 TC4 合金的疲劳极限为 210 MPa,远远低于经过表面抛光处理的 500 MPa。不锈钢表面形成的钝化膜的内层为富铬原子层,可以有效改善其抗腐蚀能力<sup>[38-39]</sup>。表面纳米化是研究者近期关注的热点。钛种植体表面的含银/铜纳米涂层可以减少口腔环境中硫、氯等侵蚀性元素在植体表面的存在,抑制腐蚀的发生,从而延缓种植体表面微裂纹扩展<sup>[40]</sup>。研究证明,具有生物活性的纳米羟基磷灰石(HAP)/TiO<sub>2</sub> 涂层可以延缓钛及其合金在生理环境中的抗腐蚀能力<sup>[41-42]</sup>。通过机械滚压、机械研磨(SMAT)等

塑性加工方式,可以实现金属材料表面纳米结构、微结构的改变。SMAT 加工可以在 316 L 不锈钢表面获得纳米级结构,S-N 曲线证实,其抗疲劳能力在高频区和低频区均得到了有效提升,本质原因是由于其表面纳米结构的存在以及次表层中孪晶和高密度位错的存在<sup>[43]</sup>。表面制备硬质防腐生物活性涂层/膜层是已经成功应用的医用金属材料表面改性方法,用以改善相关器械的抗腐蚀疲劳性能。通过对纯钛及钛合金进行氮离子注入、类金刚石涂层、氧化钛涂层等表面处理后,有效地提升了材料的疲劳强度,抗腐蚀性能得到极大改善,延长了其腐蚀疲劳寿命<sup>[44-45]</sup>。

调控金属材料组成成分是控制腐蚀疲劳另一种有效的方法。在不锈钢或者钛合金中添加锆、铌、氮元素,可以改善合金结构,或者细化晶粒,或者形成增强相,有效提升其抗点蚀能力和耐疲劳性能,进而延长腐蚀疲劳寿命<sup>[46-50]</sup>。许多研究者对不同氮含量的 316 L 不锈钢进行腐蚀疲劳研究,结果表明,氮元素具有固溶强化的作用,在合金塑性变形过程中,对位错滑移有更强的阻碍作用<sup>[51]</sup>。在中性或者酸性环境中,含氮不锈钢的抗点蚀性能明显提高<sup>[52-55]</sup>。A. Poonguzhali 等人<sup>[56]</sup>的腐蚀疲劳测试结果表明,含氮不锈钢的疲劳寿命随着含氮量的增加而增加。随着加载应力的增大,位错开动,更有利于裂纹源的形成<sup>[57]</sup>。不锈钢中氮元素的引入有利于堆垛层错能(SFE)的降低和合金钝化性能的改善。SFE 降低有利于更多平面滑移的开动,引起均匀变形,抗局部严重变形的能力获得提升<sup>[57-60]</sup>。同时,氮元素的添加使平面滑移的可逆性得以实现,这也是含氮不锈钢腐蚀疲劳寿命延长的关键原因之一<sup>[56]</sup>。

## 5 结语

人体生理环境中,腐蚀疲劳与植入材料的服役寿命密切相关,这一现象的发生往往会导致植入器械的力学性能失效。医用金属材料腐蚀疲劳性能研究涉及材料学、医学、生物学等学科,尽管医用金属材料的腐蚀疲劳研究取得了长足发展和众多成果,但一些基础科学问题仍待解决:(1)医用金属材料在微生物参与下的腐蚀疲劳行为及其相关机制亟待阐述,目前的研究多数聚焦于空气环境中或者模拟人体生理环境中的腐蚀疲劳行为研究,细胞、微生物(如细菌)参与的腐蚀疲劳研究仍处于空白;(2)医用金属材料的微生物腐蚀疲劳研究是一个系统、长期、复杂的过程,合理地建立实验模型,将三维有限元与传统实验方法有机结合,才能最终有效预测金属材料植入物的使用寿命,进一步指导医用金属材料相关器械的设计;(3)新型医用金属材料,如高熵合金、3D 打印合金等,近年来得到了迅猛发展,新的合金成分设计、新的加工制造方式所获得的新型合金力学性能,尤其

是生理环境下的腐蚀疲劳性能, 其相关数据亟待完善, 这关系到新型医用金属材料长期使用的生物安全性问题, 是临床应用必须回答的问题。

#### 参考文献:

- [1] 何玥, 屈庆, 李蕾. 口腔微生物对钛及其合金的腐蚀影响研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2015, 26(4): 342-346.  
HE Yue, QU Qing, LI Lei. A review on oral microbial corrosion of titanium and its alloys[J]. Corrosion and protection, 2015, 26(4): 342-346.
- [2] AAS J A, PASTER B J, STOKES L N, et al. Defining the normal bacterial flora of the oral cavity[J]. Clinical microbiology, 2005, 43(11): 5721-5732.
- [3] 王晟, 胡孝渊, 储爱东. 镍铬合金烤瓷冠过敏症: 4 例报道[J]. 上海口腔医学, 2004, 13(4): 350-352.  
WANG Sheng, HU Xiao-yuan, CHU Ai-dong. Allergic actions caused by Ni-Cr alloy-porcelain crown: Four cases[J]. Shanghai journal of stomatology, 2004, 13(4): 350-352.
- [4] KASEMO B, LAUSMAA J. Surface properties and processes of the biomaterial-tissue interface[J]. Materials science and engineering C, 1994, 1: 115-119.
- [5] RENATO A A, MARA C L D O. Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation[J]. Acta biomaterialia, 2012, 8: 937-962.
- [6] BRYANT M, NEVILLE A. Corrosion and mechanical properties[J]. Orthopaedics and trauma, 2016, 30(3): 176-191.
- [7] 王志洁, 魏虹, 王玲, 等. 口腔修复用金属的腐蚀性及对牙周健康的影响[J]. 河北医药, 2009, 31(14): 1813-1814.  
WANG Zhi-jie, WEI Hong, WANG Ling. Corrosion and the influence on periodontal health[J]. Hebei medical journal, 31(14): 1813-1814.
- [8] YILMAZ Z, OZDEMIR C E, YILMAZ Y, et al. A delayed hypersensitivity reaction to a stainless steel crown: A case report[J]. The journal of clinical pediatric dentistry, 2012, 36(3): 235-238.
- [9] 官玉芹, 陈作良. 正畸治疗并发口腔黏膜溃疡的原因分析及防治[J]. 临床口腔医学杂志, 2008, 24(11): 689-690.  
GUAN Yu-qin, CHEN Zuo-liang. Cause analysis and prevention of oral mucosal ulcers after orthodontic treatment[J]. Journal of clinical dentistry, 2008, 24(11): 689-690.
- [10] 王野平, 孙晓晔, 张隆祺. 口腔正畸丝断裂的力学分析[J]. 生物医学工程学杂志, 2003, 20(1): 35-37.  
WANG Ye-ping, SUN Xiao-ye, ZHANG Long-qi. Mechanics analysis of fracture of orthodontic wires[J]. Journal of biomedical engineering, 2003, 20(1): 35-37.
- [11] MIN Gun-kim. Fatigue properties on the failure mode of a dental implant in a simulated body environment[J]. Metals and materials international, 2011, 17(5): 705-711.
- [12] RODRIGUES D, VALDERRAMA P, WILSON T, et al. Titanium corrosion mechanisms in the oral environment: A retrieval study[J]. Materials, 2013, 6: 5258-5274.
- [13] BARAO V A, MATHEW M T, ASSUNCAO W G, et al. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH—An electrochemical study[J]. Clinical oral implants research, 2012, 23: 1055-1062.
- [14] OLMEDO D G, PAPARELLA M L, SPIELBERG M, et al. Oral mucosa tissue response to titanium cover screws[J]. Journal of periodontology, 2012, 83: 973-980.
- [15] CHAO J, LÓPEZ V. Failure analysis of a Ti6Al4V cementless HIP prosthesis[J]. Engineering failure analysis, 2007, 14: 822-830.
- [16] 张益. 髁突骨折手术治疗的相关并发症处理[J]. 中华口腔医学杂志, 2015, 50(4): 193-196.  
ZHANG Yi. Management of complications associated with operative treatment of condylar fractures[J]. Chinese journal of stomatology, 2015, 50(4): 193-196.
- [17] MCEVILY A J, WEI R P. Corrosion fatigue: Chemistry, mechanics and microstructure[J]. Nace, 1972, 18: 381-395.
- [18] CHEN Jun-xiu, TIAN Li-li, YU Xiao-ming, et al. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2018, 87: 68-79.
- [19] SINGH R R K, JAFARI S, HARANDI S E. Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review[J]. Engineering fracture mechanics, 2015, 137: 97-108.
- [20] MARUYAMA N, MORI D, HIROMOTO S, et al. Fatigue strength of 316L-type stainless steel in simulated body fluids[J]. Corrosion science, 2011, 53: 2222-2227.
- [21] GU X N, ZHOU W R, ZHENG Y F, et al. Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys-AZ91D and WE43-In simulated body fluid[J]. Acta biomaterialia, 2010, 6: 4605-4613.
- [22] ZHOU Q. Detection of heartbeats in wireless signal[D]. Hawaii: University of Hawaii, 2006.
- [23] JANSSON H, SVENSSON I. Vibrations in timber bridges due to pedestrian induced forces[D]. Sweden: Chalmers University of Technology, 2012.
- [24] OĞUZ K I, EMIR Y, FEHMI E. Static, dynamic and fatigue behaviors of dental implant using finite element method[J]. Advances in engineering software, 2006, 37: 649-658.
- [25] NIINOMI M. Fatigue characteristics of metallic biomaterials[J]. International journal of fatigue, 2007, 29: 992-1000.
- [26] SRIDHAR T M, VINODHINI S P, KAMACHI M U, et al. Load-bearing metallic implants: Electrochemical characterisation of corrosion phenomena[J]. Materials technology, 2016, 31(12): 705-718.
- [27] CHERN A H, NANDWANA P, YUAN T, et al. A Review on the fatigue behavior of Ti-6Al-4V fabricated by elec-

- tron beam melting additive manufacturing[J]. International journal of fatigue, 2019, 119: 173-184.
- [28] LI P, WARNER D H, FATEMI A, et al. Critical assessment of the fatigue performance of additively manufactured Ti-6Al-4V and perspective for future research[J]. International journal of fatigue, 2016, 85: 130-143.
- [29] MESSER R L W, LUCAS L C. Cytotoxicity of nickel-chromium alloys: Bulk alloys compared to multiple ion salt solutions[J]. Dental materials, 2000, 16: 207-212.
- [30] 张勇, 韦纪英. 烤瓷合金对机体细胞毒性的实验研究[J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2010, 26(9): 929-930.  
ZHANG Yong, WEI Ji-ying. Study on the cytotoxicity induced by ceramic alloys[J]. Chinese journal of cellular and molecular immunology, 2010, 26(9): 929-930.
- [31] ELSHAHAWY W, WATANABE I. Biocompatibility of dental alloys used in dental fixed prosthodontics[J]. Tanta dental journal, 2014, 11: 150-159.
- [32] 许萍, 翟羽佳, 高飞, 等. 电化学微生物腐蚀的胞外电子转移机制研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(3): 307-312.  
XU Ping, ZAI Yu-jia, GAO Fei, et al. Advances in extracellular electron transfer mechanism of electrical microbial influenced corrosion[J]. Corrosion science and protection technology, 2017, 29(3): 307-312.
- [33] ZERBST U, MADIA M, KLINGER C, et al. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. III: Cavities, dents, corrosion pits, scratches[J]. Engineering failure analysis, 2019, 97: 759-776.
- [34] FOX J C, MOYLAN S P, LANE B M. Effect of process parameters on the surface roughness of overhanging structures in laser powder bed fusion additive manufacturing[J]. Procedia CIRP, 2016, 45: 131-134.
- [35] PEGUES J, ROACH M, SCOTT W R, et al. Surface roughness effects on the fatigue strength of additively manufactured Ti-6Al-4V[J]. International journal of fatigue, 2018, 116: 543-552.
- [36] RIEMER A, LEUDERS S, THÖNE M. et al. On the fatigue crack growth behavior in 316L stainless steel manufactured by selective laser melting[J]. Engineering fracture mechanics, 2014, 120: 15-25.
- [37] WYCISK E, SOLBACH A, SIDDIQUE S, et al. Effects of defects in laser additive manufactured Ti-6Al-4V on fatigue properties[J]. Physics procedia, 2014, 56: 371-378.
- [38] FATTAH-ALHOSSEINI A, GOLOZAR M A, SAATCHI A, et al. Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels[J]. Corrosion science, 2010, 52: 205-209.
- [39] CARMEZIM M J, SIMÕES A M, FIGUEIREDO M O, et al. Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel[J]. Corrosion science, 2002, 44: 451.
- [40] MARTINEZ O M, IGLESIAS G F J, FERNÁNDEZ L P, et al. Corrosion and fracture analysis in screws of dental implants prostheses[J]. Engineering failure analysis, 2017, 82: 657-665.
- [41] ALBAYRAK O, EL-ATWANI O, ALTINTAS S. Hydroxy apatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method: Effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyl apatite decomposition[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202: 2482-2487.
- [42] MOHAN L, DURGALAKSHMI D, GEETHA M, et al. Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp+TiO<sub>2</sub>) on titanium alloy for biomedical applications[J]. Ceramics international, 2012, 38: 3435-3443.
- [43] ROLAND T, RETRAINT D, LU K, et al. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment[J]. Scripta materialia, 2006, 54: 1949-1954.
- [44] WANG L, SU J F, NIE X. Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN- and DLC-coated stainless steels in a simulated body fluid environment[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205: 1599-1605.
- [45] NURDIN A, MOHAMAD A F, MUHAMMAD S M, et al. Assessment of fatigue and corrosion fatigue behaviors of the nitrogen ion implanted CpTi[J]. International journal of fatigue, 2014, 61: 184-190.
- [46] ZHANG J, SHAH S A A, HAO Y L, et al. Weak fatigue notch sensitivity in a biomedical titanium alloy exhibiting nonlinear elasticity[J]. Science China materials, 2018, 61: 537-544.
- [47] BAYOUMI F M, GHANEM W A. Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions[J]. Materials letters, 2005, 59: 3311-3314.
- [48] MEDVEDEV A E, MOLOTNIKOV A, LAPOVOK R, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-15Zr alloy used as dental implant material[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2016, 62: 384-398.
- [49] JARGELIUS-PETTERSSON R F A. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels[J]. Corrosion science, 1999, 41: 1639-1664.
- [50] LI H B, ZHOU E Z, REN Y B, et al. Investigation of microbiologically influenced corrosion of high nitrogen nickel-free stainless steel by *pseudomonas aeruginosa*[J]. Corrosion science, 2016, 111: 811-821.
- [51] GANESAN V, MATHEW M D, SANKARA R K B. Influence of nitrogen on tensile properties of 316LN SS [J]. Materials science and technology, 2009, 25: 614-618.
- [52] SUMITA M, HANAWA T, TEOH S H. Development of nitrogen-containing nickel free austenitic stainless steels for metallic biomaterials-review[J]. Materials science and engineering C, 2004, 24: 753-760.



- biological antimicrobial nanostructured surfaces[J]. Journal of the royal society interface, 2015, 12(102): 20140999.
- [62] KELLEHER S M, HABIMANA O, LAWLER J, et al. Cicada wing surface topography: an investigation into the bactericidal properties of nanostructural features[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(24): 14966-14974.
- [63] EPSTEIN A K, HOCHBAUM A I, KIM P, et al. Control of bacterial biofilm growth on surfaces by nanostructural mechanics and geometry[J]. Nanotechnology, 2011, 22(49): 494007.
- [64] 薛福东, 刘俊杰, 郭龙芳, 等. 蝉翼表面结构对细菌细胞作用的理论研究[J]. 生物物理学报, 2014, 30(6): 454-462.
- XUE Fu-dong, LIU Jun-jie, GUO Long-fang, et al. A theoretical study for effect of cicada wing surfaces on bacterial cells[J]. Acta biophysica sinica, 2014, 30(6): 454-462.
- [65] LINDSAY D, HOLY A V. Bacterial biofilms within the clinical setting: what healthcare professionals should know[J]. Journal of hospital infection, 2006, 64(4): 313-325.
- [66] ARCIOLA C R, CAMPOCCIA D, SPEZIALE P, et al. Biofilm formation in *Staphylococcus* implant infections. A review of molecular mechanisms and implications for biofilm-resistant materials[J]. Biomaterials, 2012, 33(26): 5967.
- [67] AN Y H, FRIEDMAN R J. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterial surfaces[J]. Journal of biomedical materials research part A, 2015, 43(3): 338-348.
- [68] FRÖJD V, CHÁVEZ D P L, ANDERSSON M, et al. In situ analysis of multispecies biofilm formation on customized titanium surfaces[J]. Molecular oral microbiology, 2011, 26(4): 241-252.
- [69] LI B, LOGAN B E. Bacterial adhesion to glass and metal-oxide surfaces[J]. Colloids & surfaces B: Biointerfaces, 2004, 36(2): 81-90.
- [70] TRUONG V K, LAPOVOK R, ESTRIN Y S, et al. The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium[J]. Biomaterials, 2010, 31(13): 3674-3683.
- [71] ELBOURNE A, CRAWFORD R J, IVANOVA E P. Nano-structured antimicrobial surfaces: from nature to synthetic analogues[J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 508: 603-616.
- [72] WU S, ZUBER F, MANIURAWEBER K, et al. Nanostructured surface topographies have an effect on bactericidal activity[J]. Journal of nanobiotechnology, 2018, 16(1): 20-28.
- [73] WU S, ZUBER F, BRUGGER J, et al. Antibacterial Au nanostructured surfaces[J]. Nanoscale, 2016, 8(5): 2620-2625.
- [74] MAINWARING D E, NGUYEN S H, WEBB H, et al. The nature of inherent bactericidal activity: Insights from the nanotopology of three species of dragonfly[J]. Nanoscale, 2016, 8(12): 6527-6534.
- [75] JAFAR H, KAUSHIK C. Recent advances in engineering topography mediated antibacterial surfaces[J]. Nanoscale, 2015, 7(38): 15568-15575.
- [76] POGODIN S, HASAN J, BAULIN V, et al. Biophysical model of bacterial cell interactions with nanopatterned cicada wing surfaces[J]. Biophysical journal, 2013, 104(4): 835-840.
- [77] XUE F, LIU J, GUO L, et al. Theoretical study on the bactericidal nature of nanopatterned surfaces[J]. Journal of theoretical biology, 2015, 385(3): 1-7.
- [78] LINKLATER D P, HKD N, BHADRA C M, et al. Influence of nanoscale topology on bactericidal efficiency of black silicon surfaces[J]. Nanotechnology, 2017, 28(24): 245-301.

(上接第 199 页)

- [53] RONDELLI G, TORRICELLI P, FINI M, et al. In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications[J]. Biomaterials, 2005, 26: 739-744.
- [54] RECLARU L, ZIEGENHAGEN R, ESCHLER P Y, et al. Comparative corrosion study of "Ni-free" austenitic stainless steels in view of medical applications[J]. Acta biomaterialia, 2006, 2: 433-444.
- [55] BAYRAKTAR E, MORA R, GARCIA I M, et al. Heat treatment, surface roughness and corrosion effects on the damage mechanism of mechanical components in the very high cycle fatigue regime[J]. International journal of fatigue, 2009, 31: 1532-1540.
- [56] POONGUZHALI A, PUJAR M G, MALLIKA C, et al. Characterisation of microstructural damage due to corrosion fatigue in AISI type 316 LN stainless steels with different nitrogen contents[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2016, 51(6): 408-415.
- [57] SHAIKH H, POONGUZHALI A, SIVAI B N, et al. Corrosion fatigue of AISI type 316LN stainless steel and its weld metal[J]. Corrosion science, 2009, 65: 37-48.
- [58] SIMMONS J W. Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels[J]. Materials science and engineering A, 1996, 207: 159-169.
- [59] BEGUM Z, POONGUZHALI A, BASU R, et al. Studies of the tensile and corrosion fatigue behaviour of austenitic stainless steels[J]. Corrosion science, 2011, 53: 1424-1432.
- [60] SONNLEITNER R, MORI G, PANZENBÖCK M, et al. Corrosion fatigue of a manganese-nitrogen stabilized austenitic stainless steel[J]. Materials and corrosion, 2010, 61: 97-104.