Acta Biomaterialia 164（2023年）641–658

目录 列表 可 在 ScienceDirect Acta Biomaterialia 期刊 主页：
www.elsevier.com/locate/actbio

全文 长度 文章

相场 建模 的 点蚀 和 机械辅助的 腐蚀 的镁 合金 用于 生物医学 应用

萨萨 科瓦切维奇 [a,*], 瓦哈吉 阿里 [b,c], 埃米利奥 马丁内斯-帕涅达 [a,*], 哈维尔 略尔卡 [b,d,*]。

[a] 土木与环境工程系，伦敦帝国理工学院，伦敦 *SW7 2AZ*，英国 *b IMDEA*材料研究所，*C/Eric Kandel 2*，赫塔费 *28906*，马德里，西班牙 *c* 材料科学与工程系，马德里卡洛斯三世大学，莱加内斯 *28911*，马德里，西班牙 *d* 材料科学系，马德里理工大学，*E. T. S. de Ingenieros de Caminos*，*28040* 马德里，西班牙

文 章 信 息

文章文章历史：收稿日期 2022年12月24日 修订日期 2023年3月21日接收日期 2023年4月7日 在线发布日期 2023年4月15日

关键词：弥散界面 局部腐蚀 应力辅助腐蚀 可生物吸收镁支架 镁生物降解

摘 要

建立了一种相场模型，用于模拟镁合金在体液中的腐蚀。该模型同时纳入了镁溶解以及镁离子在溶液中的传输，自然预测了从活化控制到扩散控制的生物腐蚀转变。除均匀腐蚀外，所提出的框架还能够捕捉点蚀，并考虑侵蚀性环境与机械载荷协同加速腐蚀动力学的效应。该模型适用于任意二维和三维几何形状，无需对腐蚀前沿的演化进行特殊处理，后者采用弥散界面方法进行描述。通过开展实验对模型进行验证，结果与镁丝体外测量结果吻合良好。通过案例研究展示了该模型捕捉腐蚀过程中力化学效应的潜力，研究对象包括受拉伸的镁丝以及承受机械载荷的生物可吸收冠状动脉镁支架。所提出的方法可用于评估基于镁的生物医学器械在体外和体内的使用寿命，并在考虑机械变形对腐蚀速率影响的基础上优化设计。该模型有望推动镁合金作为生物医学应用中可生物降解植入材料的进一步发展。

重要性 说明

建立了一个基于物理机制的模型，用于模拟在类似于生物流体的环境中可生物吸收金属的腐蚀。该模型能够捕捉点蚀腐蚀，并纳入力学场在增强可生物吸收金属腐蚀方面的作用。通过针对镁丝开展的专门体外腐蚀实验，对模型预测结果进行了验证。在具有代表性的示例中，展示了该模型捕捉力化学效应的潜力。模拟结果表明，力学场的存在会导致裂纹形成，加速镁丝的失效；而点蚀则会严重损害冠状动脉镁支架的结构完整性。本研究将相场建模拓展至生物工程领域，并为评估可生物吸收金属生物医学器械的使用寿命提供了一种基于机理的工具。

©2023年 作者。 由 爱思唯尔 有限公司 代表 Acta Materialia 公司 出版 Acta Materialia 公司。
这 是 一篇 开放 获取 文章 ， 遵循 CC BY 许可协议 （ http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ ）

1. 引言

镁 (Mg) 及 其 合金 因 其 优异 的 性能， 非常 适用于 临时生物医学植入物 [1,2] . 良好的 生物相容性， 可生物降解性-其承载能力和力学性能使镁在承重应用方面优于传统可生物降解聚合物 [3] 。临时镁植入物旨在以与骨骼/组织生长同步的速率逐渐溶解，并在愈合后安全地被人体吸收，不留任何植入物残留，从而避免再次手术取出植入物。这些植入物在多种应用中展现出良好前景，包括骨科手术 [4], 心血管

* 通讯 作者。电子邮件 地址： s.kovacevic@imperial.ac.uk （S. Kovacevic）， e.martinez-paneda@imperial.ac.uk （E. Martínez-Pañeda）， javier.llorca@upm.es ， javier.llorca@imdea.org （J. LLorca） 。

https://doi.org/10.1016/j.actbio.2023.04.0111742-7061/© 2023年 作者。由爱思唯尔有限公司代表 Acta Materialia 公司出版。本文是根据 CC BY许可协议开放获取的文章（ http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ ）

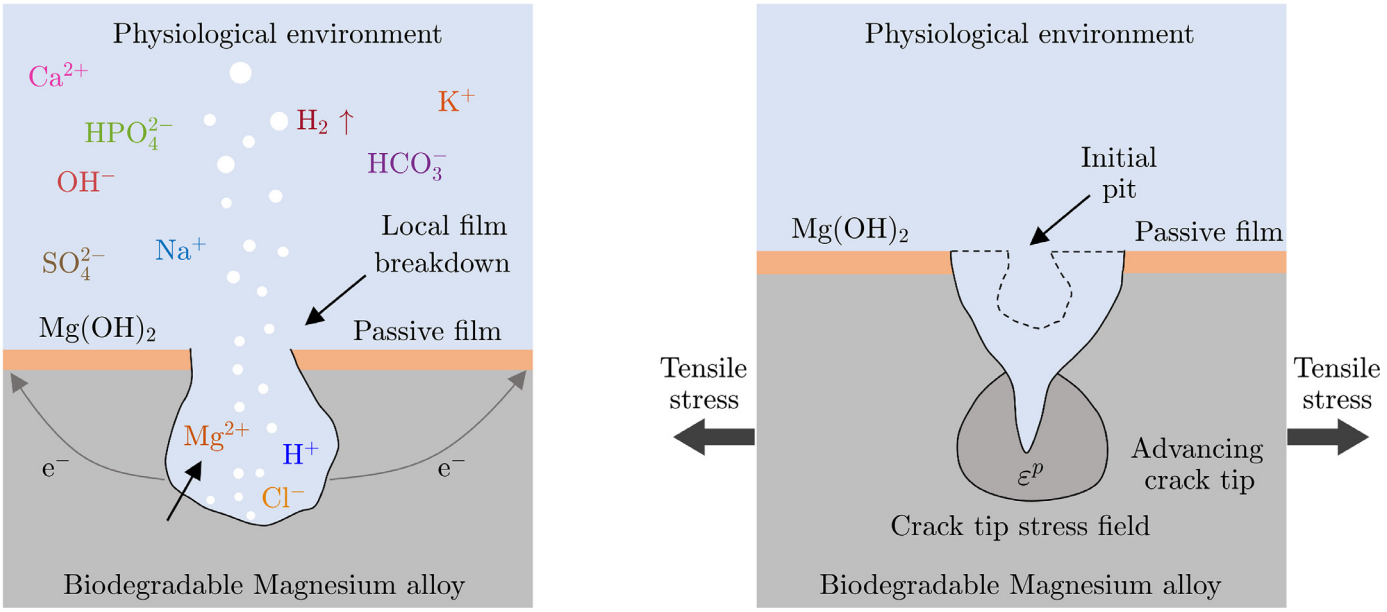

图 1. 点蚀腐 镁合金在生理环境中浸泡期间的腐蚀（左）和应力腐蚀开裂（右）机制 nt
（简化表示）。点蚀由以下因素引起b 钝化膜发生破裂，使镁合金暴露于腐蚀环境中。

支架 [5]，和 植入物 用于 口腔 和 颌面 骨、 三维 支架、 软 组织 以及 神经 再生 [6] 。

尽管临床研究取得了成功，但镁基植入物仅获批用于有限数量的应用。像人体体液这样具有侵蚀性的氯化物介质会导致快速腐蚀，这是限制镁合金作为可生物降解材料广泛应用的主要原因 [7] 。体内 [8–10] 以及体外研究 [11–13] 表明，可降解镁合金（以及工业上使用的镁合金）通常会发生局部腐蚀（例如形成腐蚀坑），见图 1。以一项体内研究为例 [14] ，研究显示，猪长骨骨干区域内的镁合金板和螺钉在植入 12 个月后几乎完全降解。由于更充分地暴露于组织间液，螺钉在髓腔内表现出更快且不均匀的降解过程。另一项研究 [15] 发现，耐腐蚀性是使用镁干涉螺钉进行前交叉韧带重建所面临的主要挑战。此外，干涉螺钉暴露于膝关节腔内滑液的区域会发生加速降解。

人们已制定了不同的策略，主要基于表面改性，以减轻这些风险并提高镁合金的腐蚀抗性和生物相容性 [16,17] 。然而，点蚀只能在一定程度上得到减轻 [18,19] 。此外，承载生物医学器械在服役期间会持续承受各种载荷条件。在这种环境下，可生物降解镁合金对应力腐蚀开裂（SCC）表现出敏感性 [19–22] 。机械载荷与腐蚀环境的协同作用会显著降低镁合金的腐蚀抗性和力学完整性。这两个因素的同时存在会大幅加快腐蚀速率并促进裂纹扩展（图 1），从而导致植入物突然失效 [23] 。一项近期研究 [24] 报告称，弹性应变会降低 WE43 镁丝的腐蚀电位、提高腐蚀电流并加速其降解，而塑性应变则会加剧局部腐蚀。因此，对于支架、膜和金属丝等薄型植入物应用而言，应力腐蚀开裂是一个严重问题。

在 临床 试验 之前， Mg 合金 的 腐蚀 性能 通常 在 体外 试验 中 测定， 测试 环境 具有 与 生物 体液 相似 的 各种 腐蚀性环境。理想情况下，这些信息-

可用于校准数值模型，以预测植入物在体内的表现，并在设计时考虑其逐步降解。人们已开发出种类繁多的计算工具，用于预测可生物降解镁合金的腐蚀行为。基于连续损伤理论的唯象模型 [25] 用于描述均匀腐蚀和局部腐蚀 [26,27] ，其基础是一个标量损伤参数，该参数会降低材料腐蚀区域的力学性能。应力腐蚀的损伤演化定律取决于阈值应力，超过该应力后腐蚀便会发展 [26] ；而点蚀则通过一个由概率密度函数控制的无量纲点蚀参数引入 [27] 。连续损伤方法还通过纳入多种不同特征得到了进一步改进 [28–32] 。然而，作为腐蚀过程潜在物理机制的扩散过程并未纳入其中。在更先进的唯象模型中 [33,34]，，则通过物理化学相互作用和扩散方程纳入了镁离子的扩散以及其他物种的演变。

尽管通常采用唯象模型来模拟镁腐蚀，但人们对开发基于物理的模型日益感兴趣，此类模型能够解析腐蚀所涉及的物理过程，从而提供机理性预测和深入认识 [35–41] 。虽然相关基础物理已相对明确，但这一问题的耦合特性，以及在任意域内追踪复杂腐蚀界面演化的困难，带来了重大的理论和计算挑战。就前者而言，镁腐蚀的机理模型必须考虑腐蚀前沿处的镁溶解（短程相互作用）、溶液中镁离子的扩散（长程相互作用），以及与其他物理现象的耦合，例如捕捉力学在加快腐蚀速率中的作用，以及电化学-腐蚀相互作用。对于计算追踪不断演变的腐蚀前沿所面临的挑战，近期已有多种数值技术被提出，包括任意拉格朗日-欧拉方法 [35–37]，水平集方法[38–40]，和近场动力学 [41] 。然而，这些方法主要用于均匀腐蚀的研究，因为它们在捕捉局部腐蚀、与其他物理力学现象耦合，以及处理任意维度中的几何相互作用方面仍有局限。

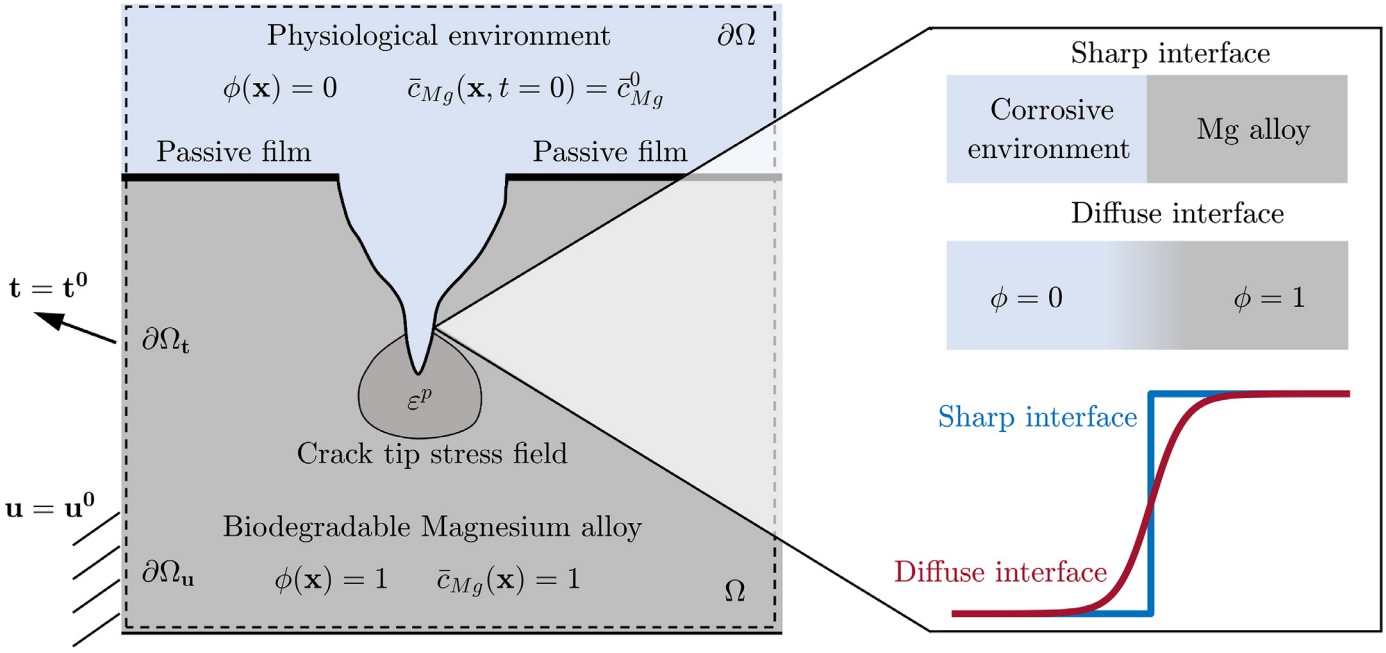

图 2. 液体（生理环境$\phi = 0$）相和固体（可生物降解镁合金$\phi = 1$ ）相的问题表述及弥散界面描述。

维度（二维/三维），例如腐蚀坑的合并。相场公式已成为一种用于模拟移动界面以及处理不同长度尺度下拓扑变化的有前景方法 [42] 。在相场模型中，两个相之间的界面通过连续辅助场变量（例如，ϕ）在薄的弥散区域内进行平滑处理，见图 2。相场变量 ϕ 在每个相中具有不同的值（例如，0 和 1），而在两者之间平滑变化。界面的移动无需预先假定或规定界面速度即可隐式追踪。任意复杂程度的拓扑变化（例如界面的分裂或合并）都可以在二维和三维中自然捕捉，无需任何特殊处理或临时判据。近年来，相场法已扩展至多个与不可生物降解金属材料腐蚀相关的挑战性界面现象 [43–50] ，以及镁合金中由不溶性第二相诱导的内部电偶腐蚀和损伤局部化 [51] 。本研究旨在将这一成功拓展至生物材料降解，提出首个用于可生物降解镁合金表面局部化（点蚀）腐蚀的相场模型，并纳入材料溶解、镁离子传输以及力化学相互作用。

本文的结构如下。下一节将介绍控制可生物降解镁合金机械辅助腐蚀的降解机制，随后建立相场模型。通过定义包含化学、界面和力学项的广义热力学自由能泛函，捕捉镁溶解、溶液中的离子传输与机械应变之间的相互作用。通过引入取决于局部应力和应变分布的力化学-电化学迁移率项，将力学场对加速腐蚀动力学的影响纳入模型。在第3节中，针对浸泡于模拟体液中的WE43 镁合金金属丝，利用体外腐蚀数据对所建立的模型进行标定和验证。开展了专门实验对模型进行验证，包括定性验证（点蚀形貌）和定量验证（释放的氢气），同时证明了该模型捕捉局部腐蚀现象的能力。验证之后，在第 4 节中，通过两个具有代表性的案例研究：与生物可吸收冠状动脉支架保护层局部失效及非均匀应力状态相关的点蚀。第 5 节讨论了该模型的潜力，并提出了未来研究的建议。第 6 节总结了本研究的结论。

2. 镁 的 腐蚀 的 相场 模型

2.1. 降解 机制

镁 在 水性 环境 中 的 溶解 ，如 生物 体液 ，由 电化学 反应 控制 ，而 腐蚀 过程 可 总结 为 如下 [3]

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Mg}_{(s)} \rightarrow \mathrm{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \ \text{(anodic reaction)}\\
&2\mathrm{H_2O}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \mathrm{H}_{2(g)} \uparrow + 2\mathrm{OH}^-_{(aq)} \ \text{(cathodic reaction)}\\
&\mathrm{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2\mathrm{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \mathrm{Mg(OH)}_{2(s)} \downarrow \ \text{(product formation).}
\end{aligned} \tag{1}$$

式（1）中的最后一个反应是沉淀反应，它会在镁表面形成一层氢氧化镁（Mg(OH) 2）钝化层，见图 1。生理环境中存在的氯离子（Cl^-）会与 Mg(OH) 2 发生反应，将保护膜转化为高溶解性的氯化镁（MgCl 2）

$$\mathrm{Mg(OH)}_{2(s)} + 2\mathrm{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \mathrm{MgCl}_{2(aq)} + 2\mathrm{OH}^-_{(aq)} \ \text{(layer dissolution).} \tag{2}$$

从而损害钝化膜的完整性。快速的腐蚀速率和点蚀通常与侵蚀性氯离子相关[52] 。体液中无机离子和有机化合物的存在进一步增加了降解过程的复杂性[53] 。尽管某些有机化合物[54] 和无机离子[55,56] 对腐蚀速率的影响已得到确认，但镁合金在体液中的降解机制尚未得到充分理解[57,58] 。因此，假设主要降解机制是由镁离子在生理环境中的体相扩散所驱动的。多孔保护层的复杂组成及其可忽略不计的厚度

与周围体液的体积相比，镁的尺寸以及氯化镁在水环境中的高溶解度，使得可以忽略产物形成和层溶解反应，这是一种文献中经常采用的方法 [26,27,32,34,35,41] 。

机械应力的存在会增加镁合金的腐蚀敏感性。体外研究 [24,59] 表明，力学场会降低镁合金的腐蚀电位，从而增加腐蚀电流密度和溶解速率。根据 Gutman 的机械-电化学相互作用理论 [60], ，阳极溶解动力学表示为

$$\frac{i}{i_0} = \left(\frac{\varepsilon^p}{\varepsilon_y} + 1\right) \exp\left(\frac{\sigma_h V_m}{RT}\right), \tag{3}$$

其中，i 为存在机械应力时的阳极溶解电流，i 0 为不存在机械应力时的阳极溶解电流，ε p 为有效塑性应变，ε y 为初始屈服应变，σ_h 为静水应力，V m 为金属的摩尔体积，R 为通用气体常数，T 为绝对温度。钝化膜破裂并发生点蚀坑形核后，局部应力和塑性应变分布会加剧腐蚀坑附近材料的局部溶解，促进腐蚀坑向裂纹转变以及裂纹扩展，如图 1 所示意。如以下内容所示（第 2.4 节），式（3）中的放大因子被嵌入模型动力学参数中，该参数表征固液界面的移动，以纳入力学场在加速腐蚀中的作用。

2.2. 热力学

问题的构建如图 2 所示，可概述如下：该系统由一种可生物降解镁合金与生理环境组成，该环境的成分模拟体液。系统区域 Ω 同时包含镁合金和腐蚀环境。引入连续相场参数 ϕ 以区分不同相：$\phi = 1$表示固相（镁合金），$\phi = 0$ 表示液相（生理液体），而 $0 < \phi < 1$ 表示两相之间的薄界面区域（固液界面）。在区域边界 ∂Ω上法向通量（n· J = 0）为零的条件下，模型描述所需的独立运动学变量包括：描述腐蚀界面演化的非守恒相场参数 ϕ(x , t) 、用于表征固相变形的位移矢量 u(x , t) ，以及相对于固相中浓度归一化的镁离子浓度 ¯c Mg(x , t) （c Mg = c Mg/ c s Mg）。关于无量纲化的更多细节见第 2.5 节。

异 质 系统 （如 图 2 所示）的 自由 能 泛函可写为

$$\mathscr{F} = \int_\Omega \left[f^{chem}(\bar{c}_{Mg}, \phi) + f^{grad}(\nabla\phi) + f^{mech}(\nabla\mathbf{u}, \phi) \right] d\Omega, \tag{4}$$

其中 f_{chem} ，f_{grad} ，和 f_{mech} 分别是 下文 定义的 化学、 梯度 和 机械 能量 密度 。

2.2.1. 化学 自由 能 密度

根据 相场 模型 对 二元合金 中 相变 的 研究 [61], 的 化学 自由 能 密度 被 分解为 由 固体 和 液体 相 组成 的 均匀体系 中 与 材料 成分 相关的 化学 能 密度 和 双稳势 能 。

$$f^{chem}(\bar{c}_{Mg}, \phi) = (1 - h(\phi)) f_l^{chem}(\bar{c}_{Mg}^l) + h(\phi) f_s^{chem}(\bar{c}_{Mg}^s) + \omega g(\phi), \tag{5}$$

其中，$f cheml(¯c lMg)$ 和$fchems(¯cs Mg)$ 分别表示液体和固相内作为归一化相浓度 $¯c lMg$和$¯c s Mg$ 的函数的化学自由能密度。在上述方程中，$g(\phi)$ 和 $h(\phi)$ 是 该 双势阱 势能 以及 插值函数 通常 表示 为

$$g(\phi) = 16\phi^2(1-\phi)^2$$
$$h(\phi) = \phi^3\left(6\phi^2 - 15\phi + 10\right). \tag{6}$$

ω 在 式 (5) 中， 是 一个 常数 ，用于 确定 位于 $\phi = 1/2$ 处 的 两个 极小值 和 $\phi = 0$ 之间 的 能垒高度。

式 (5) 中的 各相化学 自由 能 密度 采用 简单 抛物线 函数 近似 ，其 曲率 参数 均 为 A 。

$$f_l^{chem}\left(\bar{c}_{Mg}^l\right) = \frac{1}{2}A\left(\bar{c}_{Mg}^l - \bar{c}_{Mg}^{l,eq}\right)^2$$
$$f_s^{chem}\left(\bar{c}_{Mg}^s\right) = \frac{1}{2}A\left(\bar{c}_{Mg}^s - \bar{c}_{Mg}^{s,eq}\right)^2, \tag{7}$$

其中 ¯c leq 镁= c leq 镁/c s 镁 和 ¯c seq 镁= c seq 镁/c s 镁 是液体和固相中的归一化平衡镁浓度（有关量纲分析，请参阅第 2.5 节）。或者，假设稀溶液 [46–48] ，可以近似化学自由能密度。从物理上看，固相中的平衡浓度 c seq 镁 表示材料内部镁离子的平均浓度。由于当前工作忽略了产物形成和保护层溶解（第 2.1 节），c leq 镁 根据暴露镁表面上形成的氯化镁的质量密度和摩尔质量确定。

The 界面 区域 被 定义 为 由 两 个 具有 不同 浓度 但 具有 相同 扩散 化学势 的 两相混合物 [61]。

$$\bar{c}_{Mg} = (1 - h(\phi))\bar{c}_{Mg}^l + h(\phi)\bar{c}_{Mg}^s$$
$$\frac{\partial f_l^{chem}\left(\bar{c}_{Mg}^l\right)}{\partial \bar{c}_{Mg}^l} = \frac{\partial f_s^{chem}\left(\bar{c}_{Mg}^s\right)}{\partial \bar{c}_{Mg}^s}. \tag{8}$$

使用 方程式 (7) 和 (8) 得到 系统 化学 自由 能 密度 的 如下 定义

$$f^{chem}(\bar{c}_{Mg}, \phi) = \frac{1}{2}A\left[\bar{c}_{Mg} - h(\phi)(\bar{c}_{Mg}^{s,eq} - \bar{c}_{Mg}^{l,eq}) - \bar{c}_{Mg}^{l,eq}\right]^2 + \omega g(\phi). \tag{9}$$

2.2.2. 梯度 能量 密度

界面能密度被定义为

$$f^{grad}(\nabla\phi) = \frac{1}{2}\kappa|\nabla\phi|^2, \tag{10}$$

其中，κ 为各向同性梯度能系数。相场参数ω 和κ与物理量（界面能 Γ）和计算参数（界面厚度 ℓ ）相关。对于式 (6) 中采用的双阱势 g(ϕ) ，可得到以下关系 [62]

$$\omega = \frac{3\Gamma}{4\ell} \qquad \kappa = \frac{3}{2}\Gamma\ell. \tag{11}$$

2.2.3. 应变 能 密度

假设固相的力学行为遵循冯·米塞斯塑性理论[63] 。对于可变形弹塑性固体，式 (4) 中的机械自由能密度 $f mech$ 可加性地分解为弹性 $f mech\ e$ 和塑性 $f mech\ p$ 分量

$$f^{mech}(\nabla\mathbf{u}, \phi) = h(\phi)(f_e^{mech} + f_p^{mech}), \tag{12}$$

其中 $h(\phi)$ 确保 从 完整 固态 （未腐- 蚀的 镁 合金） 到 完全 腐蚀 的 （液体） 相的 。The

弹性 应变 能 密度 f 力学 e 是 一 二次 形式 的 弹性 应变

$$f_e^{mech}(\nabla \mathbf{u}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon}^e : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^e \qquad \boldsymbol{\varepsilon}^e = \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^p, \tag{13}$$

其中，C 为四阶弹性刚度张量，$\boldsymbol{\varepsilon}$ e 为弹性应变张量，由总应变 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 减去塑性应变张量 $\boldsymbol{\varepsilon}$ p 得到。对于线性化运动学，总应变张量为位移梯度的对称部分

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T). \tag{14}$$

固体的弹性变形由各向同性线弹性理论描述，因此四阶弹性刚度张量为

$$C_{ijkl} = \lambda \delta_{ij}\delta_{kl} + \mu(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}), \tag{15}$$

其中 λ 和 μ 是 拉梅弹性 常数。

塑性 应变 能量 密度 f mech p 是 根据 塑性 应变 张量 $\boldsymbol{\varepsilon}$ p 和 完整 构型 中的 柯西 应力- $\boldsymbol{\sigma_0}$ 逐步 计算 得到 ， 其 为

$$f_p^{mech} = \int_0^t \boldsymbol{\sigma_0} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^p \, dt. \tag{16}$$

2.3. 控制 方程

利用功率平衡原理和虚功原理[64], , 推导出以下关于独立运动学场 ϕ(x , t) 、 ¯c 镁x , t) 和 u(x , t) 的时变控制方程（详见补充材料）

$$\left\{\begin{array}{l} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -L\left(\frac{\partial f^{chem}}{\partial \phi} - \kappa \nabla^2 \phi\right) \\ \frac{\partial \bar{c}_{Mg}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} \\ \mathbf{J} = -D_{c_{Mg}} \nabla \bar{c}_{Mg} - D_{c_{Mg}} h'(\phi)\left(\bar{c}_{Mg}^{l,eq} - \bar{c}_{Mg}^{s,eq}\right)\nabla \phi \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0} \end{array}\right\} \quad \text{in } \Omega, \tag{17}$$

并辅以 边界 条件

$$\left\{\begin{array}{l} \kappa \mathbf{n} \cdot \nabla \phi = 0 \text{ and } \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}{=}0 \text{ on } \partial\Omega \\ \mathbf{t} = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{t}^0 \text{ on } \partial\Omega \text{ and } \mathbf{u} = \mathbf{u}^0 \text{ on } \partial\Omega_{\mathbf{u}} \end{array}\right\}. \tag{18}$$

所得控制方程组包括非守恒相场参数的Allen-Cahn方程[65] 、液体和固相中镁浓度的扩散方程，以及准静态机械变形的线性动量平衡方程。在上述方程中，L是表征界面迁移率的动力学系数，而 D c Mg 是利用相场参数在两相之间插值得到的有效扩散系数

$$D_{c_{Mg}} = D^s_{c_{Mg}} h(\phi) + (1 - h(\phi)) D^l_{c_{Mg}}, \tag{19}$$

其中，DlcMg和Ds cMg 分别表示液体（腐蚀环境）和固相中镁离子的扩散系数。通过施加 Dsc Mg≪ D l c Mg，抑制镁离子在固相内部的扩散。通过修改界面迁移率参数L，将力学场对界面动力学的作用纳入模型，其中包括一种能够放大溶解过程的力-电化学贡献，如第2.4 节所示。因此，在相场方程（方程（17））中，力学项∂ fmech /∂ϕ = h′(ϕ) f mech 被忽略。关于纳入力学效应的另一种方式，见.....

机械 贡献 对 界面 动力学 的 感兴趣的 读者 请参阅 至 参考文献 [46–48] 。

2.4. 力学-电化学 耦合

通过遵循 Gutman 理论 [60] ，引入力学场对增强腐蚀动力学所起的作用。如式（3）所示，阳极溶解可通过取决于局部应力和应变分布的放大因子得到增强。由于阳极溶解动力学决定界面运动，因此界面迁移率系数 L 同样与力学场相关联。利用式（3），并考虑 L 与 i a（腐蚀电流密度）[45] 之间的线性关系，可得到式（17）中动力学系数的以下表达式

$$\frac{L}{L_0} = \left(\frac{\varepsilon^p}{\varepsilon_y} + 1\right)\exp\left(\frac{\sigma_h V_m}{RT}\right), \tag{20}$$

其中，L 0 是界面迁移率，在不存在机械应力和塑性应变时，其物理意义对应于阳极溶解电流 i 0，见式（3）。第 3 节通过对无应力条件下镁丝的腐蚀实验进行分析，确定界面迁移率 L 0。

2.5. 量纲 分析

为便于数值模拟并提高收敛性，使用界面厚度 ℓ 作为特征长度、固相中的镁浓度 c s Mg、液相中镁离子的扩散系数 D l c Mg，以及能垒高度 ω 作为能量归一化因子，对控制方程（式（17））进行无量纲化。因此，无量纲时间 ¯t、无量纲空间坐标 ¯x 以及无量纲梯度 ∇ 定义如下：

$$\bar{t} = \frac{t D^l_{c_{Mg}}}{\ell^2} \qquad \bar{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}}{\ell} \qquad \bar{\nabla} = \ell \nabla. \tag{21}$$

其他 无量纲 场 和 参数 为

$$\begin{array}{lll} \bar{c}_{Mg} = c_{Mg}/c^s_{Mg} & \bar{c}^{l,eq}_{Mg} = c^{l,eq}_{Mg}/c^s_{Mg} & \\ \bar{c}^{s,eq}_{Mg} = c^{s,eq}_{Mg}/c^s_{Mg} & \bar{D}_{c_{Mg}} = D_{c_{Mg}}/D^l_{c_{Mg}} & \\ \bar{f}^{chem} = f^{chem}/\omega & \bar{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\sigma}/\omega & \bar{\kappa} = \kappa/(\omega \ell^2). \end{array} \tag{22}$$

上述 无量纲 变量 可得 以下 控制 方程

$$\left\{\begin{array}{c} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{t}} = -\tau\left(\frac{\partial \bar{f}^{chem}}{\partial \phi} - \bar{\kappa}\bar{\nabla}^2 \phi\right) \\ \frac{\partial \bar{c}_{Mg}}{\partial \bar{t}} = \bar{\nabla} \cdot \left[\bar{D}_{c_{Mg}} \bar{\nabla} \bar{c}_{Mg} + \bar{D}_{c_{Mg}} h'(\phi)\left(\bar{c}^{l,eq}_{Mg} - \bar{c}^{s,eq}_{Mg}\right)\bar{\nabla}\phi\right] \\ \bar{\nabla} \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{0} \end{array}\right\} \quad \text{in } \Omega, \tag{23}$$

以及 对应 的 无量纲 边界 条件。 式（ 23 ） 数值 实现 的 详细信息 见 补充 材料。

扩散 特征 时间 和 扩散 t d 以及 界面 反应t ϕ 的 表达式 如下

$$t_d = \frac{\ell^2}{D^l_{c_{Mg}}} \qquad t_\phi = \frac{1}{L\omega}, \tag{24}$$

及其 比值

$$\tau = \frac{t_d}{t_\phi} = \frac{L}{D^l_{c_{Mg}}}\ell^2 \omega, \tag{25}$$

决定 速率控制 过程。 对于 $\tau \gg 1$ （即t d $\gg$ t ϕ）的 情形， 扩散 比 界面 反应 慢， 该 过 程 由 体相 扩散 驱动。 这种 情况 称为

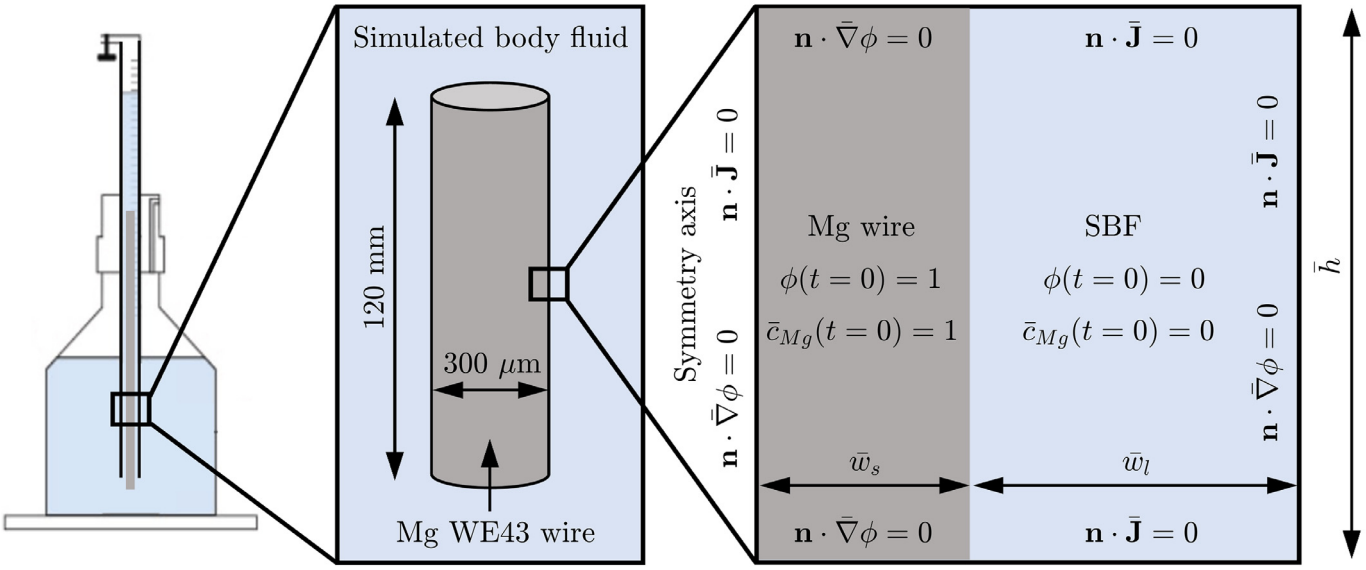

图 3. WE43 镁合金丝浸泡于模拟体液中的实验装置示意图（左）及其对应的无量纲计算域（右）。无量纲计算域的尺寸（$\bar{w}_s=37.5$，$\bar{w}_l=362.50$，以及 $\bar{h}=250$）以界面厚度 $\ell=4$ μm 作为特征长度进行归一化。

扩散控制腐蚀。相反，当 $\tau \ll 1$ （即 t d ≪ t ϕ）时，扩散更快，因此金属-流体界面处不会积聚镁离子。在这种条件下，材料传输速率由界面反应控制（通常称为活化控制腐蚀）。针对这两种速率限制过程，界面迁移率系数的判据为

$$L \gg \frac{D^l_{c_{Mg}}}{\ell^2\omega}\ \text{(diffusion-controlled)}$$
$$L \ll \frac{D^l_{c_{Mg}}}{\ell^2\omega}\ \text{(activation-controlled)}. \qquad (26)$$

这些 作用 于 扩散控制 和 活化控制 过程 对 腐蚀 行为 的 影响 在 第 5 节中讨论。

3. 实验 和 模型 验证

3.1. 实验 部分

3.1.1. 材料 与 实验 方法

对直径为 0.3 mm 的 WE43MEO 镁合金丝进行了体外降解研究，以验证所提出的相场模型。该镁丝由 Meotec GmbH（德国亚琛）采用冷拉工艺，以 WE43MEO 镁合金制成，其标称成分为 1.4–4.2% Y、2.5–3.5% Nd、＜1%（Al、Fe、Cu、Ni、Mn、Zn、Zr），余量为 Mg（质量分数）。冷拉后，将金属丝在 450 °C 下退火 5 s，以降低拉拔过程中产生的位错密度并提高延展性 [66,67] 。

将长度为 120 mm 的金属丝浸入 37 °C 的模拟体液（c-SBF）中进行腐蚀试验。实验装置示意图见图 3。c-SBF 的组成（每升）为 8.035 g NaCl、0.355 g NaHCO 3、0.225 g KCl、0.176 g K 2 HPO 4、0.145 g 氯化镁、0.292 g CaCl 2、0.072 g Na 2 SO 4，以及 50 mL、pH 为 7.5 的 Tris 缓冲液。根据 ASTM G31-72 标准，c-SBF 体积与金属丝表面积之比为 > 0.5 mL/mm 2。

通过测量释放的氢气量来评估降解速率；根据 ， 该气体量 依据 式 (1) ， 等同于 腐蚀 镁 的 质量 损失 。为 测量 产生的 氢气，镁丝被放置在玻璃滴定管内，如图3所示。滴定管插入一个装满模拟体液并密封的塑料瓶中。释放的氢气被收集在滴定管中，并通过气体量管进行追踪。浸泡试验共使用12个样品。浸泡24小时后，从模拟体液中取出4个样品，以评估点蚀程度。为此，将腐蚀镁丝的20个随机横截面包埋在环氧树脂中，经磨削和抛光后，使用光学显微镜拍摄图像。随后使用 PitScan Framework [68] 分析这些图像，以量化点蚀程度。

3.1.2. 统计 分析

实验 测量 和 数值 获得 的结果 在 第 3.2 节 均 以 平均 值 ± 标准 差表示。 统计 计算 使用 Microsoft Excel 软件 进行 。
</final

3.2. 模型 验证

进行了两类模拟来验证该相场模型。首先，利用氢气释放量随浸泡时间的实验测量数据，在考虑均匀腐蚀的情况下校准模型的动力学参数 L 0。其次，将金属丝在模拟体液中浸泡 24小时后的横截面与点蚀预测结果进行比较。在这些模拟中，不考虑机械效应。模拟所用镁合金的性能列于表 1。由于缺乏生物液体中镁离子扩散系数的实验数据，D l c Mg 的数值取自多项数值研究所采用数值的平均值 [33–40] 。虽然可以根据纯镁的材料数据以及合金元素和杂质的质量分数评估固相中镁离子的浓度（c s Mg），但为简便起见，本研究采用纯镁的数值 [69] 。生理环境和氯离子的存在决定了液相中镁离子的平衡浓度 c leq Mg（饱和浓度）。由于忽略了部分保护层的形成（第 2.1 节），腐蚀中的镁离子饱和浓度…

表 1所有相场模拟的通用参数。

数量	数值	Unit
液相中镁离子的扩散系数D_{l}^{Mg}	10^{-10}	m^2/s
扩散系数的镁离子在固相 D_{s}^{Mg}	10^{-13}	m^2/s
平衡浓度在液体相 $c_{l,eq}^{Mg}$	0.57	mol/L
平衡浓度在固相 $c_{s,eq}^{Mg}$	71.44	mol/L [69]
镁的摩尔体积 V_m	13.998	cm^3 /mol [69]
界面能 Γ	0.5	J/m^2
界面厚度 ℓ	4	μm
化学自由能密度曲率参数 A	6.10^7	J/m^3
绝对温度 T	310.15	K

根据暴露的镁表面上形成的氯化镁的质量密度和摩尔质量计算腐蚀环境。假设氯化镁的质量密度为 54.20 g/L，摩尔质量为 95.21 g/mol，则镁离子的平衡浓度为 $c_{l,eq}^{Mg}$=0.57 mol/L。第 5 节将进一步讨论饱和浓度在降解过程中的作用。

相场参数、能量梯度系数 κ 和能垒高度 ω与界面能 Γ和界面厚度 ℓ 相关，见式（11）。虽然界面厚度是一个纯粹的计算参数，其选择基于问题的尺度，但界面能是取决于晶体学取向的物理量。本研究采用文献 [70,71] 中报道的纯镁平均值。最后，假设式（7）中的化学自由能密度曲率参数 A 对于金属材料中的腐蚀具有与文献 [43,45] 中相近的数值。

3.2.1. 均匀腐蚀的相场模拟

如图 3 所示，采用轴对称区域进行均匀腐蚀的相场模拟。求解控制方程 (23) 的无量纲形式，并施加相应的初始条件和边界条件。将平滑的平衡相场分布设为初始固液界面。界面厚度 ℓ 选取为远小于镁丝的直径（$\ell = 4$ μm）。在区域所有外边缘施加扩散和相场的无通量边界条件，以模拟无限环境。这些边界条件保证质量守恒，并意味着扩散不会跨越区域边界。所施加的边界条件以及水平方向上较大的模拟体液区域尺寸，旨在模拟实验设置，并确保溶液不会因镁离子而达到饱和。固体材料及其周围环境均为各向同性。因此，区域的垂直尺寸不会影响结果，分析可简化为一维轴对称问题。

每单位暴露面积释放的氢气体积根据理想气体定律从模拟中计算得到。

$$H_{gas} = \frac{\Delta n_{Mg} RT}{PA}, \tag{27}$$

其中 P 是压力（1 atm），A 为暴露面积，以及 $\Delta n_{Mg}^{溶解}$ 的总量，溶解镁在（摩尔）中测定为

$$\Delta n_{Mg} = \int_{\Omega(t)} c_{Mg}\, d\Omega - \int_{\Omega(t=0)} c_{Mg}\, d\Omega. \tag{28}$$

图4绘出了镁丝单位面积的预测氢气析出量随浸泡时间的变化，并同时展示了在 c-模拟体液中进行腐蚀试验所得的实验数据。实验结果表明，腐蚀速率初期较快，在 24小时内近似呈线性增长。此后腐蚀速率减缓，并在 120 h 时达到平台期。相场模拟呈现出相同的趋势，并准确再现了

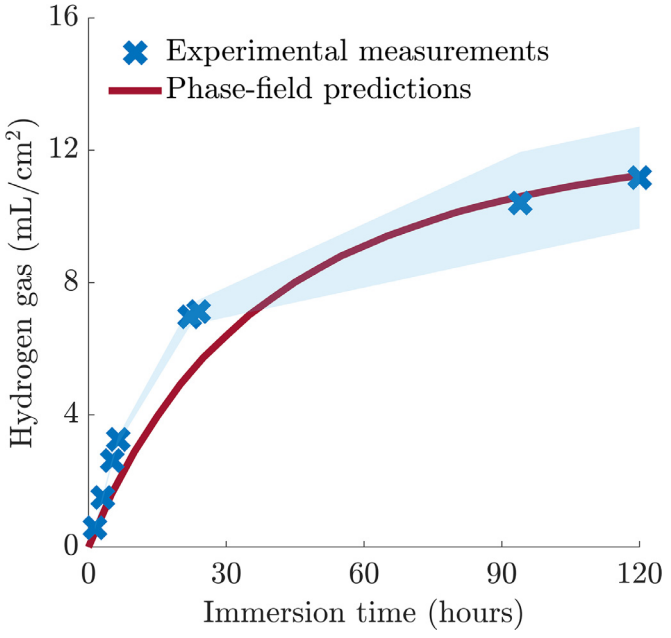

图4.镁丝的氢气析出随浸泡时间的变化。假设均匀腐蚀的数值结果和实验测量结果。浅蓝色区域表示实验结果的标准差。

使用界面迁移率参数 $L_0 = 2.3 \cdot 10^{-10}$ m ^{3} /(J·s)获得的氢气释放实验数据，该参数对应于τ 值$3.45 \cdot 10^{-6}$，表明这是一个活化控制过程。实验上，腐蚀速率的降低归因于随着腐蚀进程推进，由于金属丝的圆形形状以及保护层的形成，表面积有所减小；该保护层主要由氢氧化镁及沉淀物形成 o

f

碳酸盐和磷酸盐，阻碍了模拟体液溶液向未腐蚀镁丝核心的扩散 [15,67,72,73]。实验与模拟结果之间的良好一致性表明，第一个因素占主导地位，而保护层的作用（在相场模拟中未予考虑）在 Cl^- 离子存在时可以忽略。

3.2.2. 相场模拟的点蚀腐蚀

系统中需要引入一定程度的随机性，以模拟点蚀。即使假设合金成分和表面性质均匀，侵蚀性 Cl^- 离子的分布不均也可能导致点蚀，因为这些离子会破坏保护层（式 (2)）。按照这一类比，模型通过空间依赖的动力学系数 L_0' 引入点蚀，并将其与 Cl^- 离子的随机非均匀分布相关联。L_0' 值较高的区域反映了侵蚀性 Cl^- 离子浓度较高，从而促进腐蚀坑的形成。

点蚀 腐蚀。 随机 分布 函数 用于 定义 氯⁻ 离子 的 非均匀 分布 ，并 捕捉 点蚀 的 随机 特性。

以 Cl^- 离子的非均匀分布形式引入随机性会打破轴对称条件，因此需要进行三维模拟。针对所考虑的几何形状（非常长且细的金属丝）进行此类模拟的计算成本很高。因此，在不失一般性的情况下，将三维模拟替换为多个二维模拟，以提供有关点蚀腐蚀指标的统计信息，并将其与通过光学显微镜检查大量横截面所获得的实验数据进行比较。空间相关的二维数据通过三角函数之和构建，并结合两个均匀随机分布函数，以在系统中引入随机性。三角函数之和可以视为空间波的集合，其振幅和相位角通过这两个随机分布函数定义。因此，空间相关的界面迁移率参数 I_0' 可以写成

$$L_0' = L_0 f(\bar{x},\bar{y}) = L_0\left[a_0 \sum_{m=-N}^{N}\sum_{n=-N}^{N} \frac{\gamma(m,n)}{(m^2+n^2)^{\beta/2}} \cos\left(2\pi(m\bar{x}+n\bar{y})+\varphi(m,n)\right)+a_1\right], \tag{29}$$

其中，L 0 是针对均匀腐蚀确定的界面迁移率参数，f（¯x ¯y）充当无量纲点蚀函数。该函数由双重求和项表示（即 x 和 y 方向空间波的总和），并作为随机函数为系统引入随机性。在前述表达式中，¯x 和 ¯y 是归一化空间坐标，m 和 n 分别表示 x 和 y 方向上的空间波。两个方向上的空间波数量均为 N。第一个均匀随机分布函数 γ(m, n) 定义在零到一之间，用于确定随机振幅。通过指数 β 衰减高频振幅，以生成平滑的振幅系数。β 值越大，得到的点蚀函数越平滑（越均匀）。第二个均匀随机分布函数用于控制每个波的相位角 φ(m, n) ，其定义在 $-\alpha\pi/2$ 和 $\alpha\pi/2$ 之间，并决定数据的空间分布。因此，通过空间频率数量 N、指数 β 以及分布函数 φ(m, n) 的范围（改变 α 值），可以控制随机数据的不同空间分布、周期性、幅值和平滑度。对于点蚀，加入系数 a 0 和 a 1，以保持界面迁移率参数（$I_0' > 0$）的非负性，并控制最大振幅与最小振幅之间所需的差异，从而调节点蚀强度。

选取了三组 N 和 β 配对，第一组为 $N = 2$ 和 $\beta = 0.1$ ，第二组为 $N = 2.5$ 和 $\beta = 1.5$ ，第三组为 $N = 1.25$ 和 $\beta = 0.75$ 。对于每组 N – β 配对，考虑α 参数的三个不同取值，即$\alpha = 1$ 、 $\alpha = 3$ 和$\alpha = 5$ 。对于这九种组合中的每一种，通过调整系数 a 0 和 a 1，采用三个不同的振幅，使空间依赖的界面迁移率参数分别介于 0 . 5 $I_0 \le I_0' \le 2$ I 0、0 . 2 $I_0 \le I_0' \le 5$ I 0 和 0 . 1 $I_0 \le I_0' \le 10$ I 0 之间。其余所有模型参数均与均匀腐蚀情形所用的参数相同。因此，共进行了二十七次二维点蚀模拟，以分析点蚀。

迁移率参数 I_0' 对于 N $= 2$ 、以及 $\beta = 0.1$ α 1, 3, 5 三个不同的值（和）在图5(a)–(c) 中进行了描绘。镁在模拟体液中浸泡 24小时后剩余横截面的相应二维等值线图见图5(d)–(f)。点蚀在 I_0' 值较高的区域（即氯离子较多的区域）处起始并沿这些区域发展。为便于比较，图 5 (g)–(i)中绘出了镁丝在模拟体液中浸泡 24小时后的三个代表性实验横截面。它们是与相场模拟非常相似，但可以通过三个不同的指标参数 [68] 对实验和模拟进行定量比较。它们分别是：(i) 图 6 (a) 中的均匀腐蚀半径（与腐蚀截面积相同的圆形截面的半径），(ii) 图 6 (b) 中的平均点蚀深度（从劣化截面到均匀腐蚀圆的平均距离），以及 (iii) 图 6 (c) 中的最大点蚀深度（从腐蚀截面到均匀腐蚀圆的最大距离）。在模拟体液中浸泡 24小时后的实验均匀腐蚀半径为 108 ±21 μm，对应约 48% 的质量损失，这与氢气析出测试结果一致。较大的标准差表明不同金属丝截面之间的质量损失存在差异。实验测得的平均和最大点蚀深度分别为 26 ± 12 μm 和 56.62 ± 19.3 μm，显示了特定截面处点蚀的严重程度。对十个不同腐蚀截面进行分析后得到的这三个参数的实验平均值及其标准差如图 6 (a)–(c) 所示，并与相应的 re-

从二十七次相场模拟中获得的结果。就均匀腐蚀半径和平均点蚀深度而言，实验与模拟结果吻合良好，但模拟略微低估了最大点蚀深度。总体而言，实验测量结果与相场预测在氢气析出和点蚀指标方面吻合，表明所提出的模型可用于模拟浸泡在生理环境中的可降解镁合金的均匀腐蚀和点蚀。该模型能够较好地预测氢气析出，并捕捉点蚀腐蚀的实验趋势。在下一节中，将使用该模型确定力学场在加速腐蚀过程中的作用。

4. 应用

本节将所提出的用于预测镁合金在生理环境中降解情况的框架应用于两种不同情形，以评估存在机械应力时腐蚀的发展。第一种情形研究受拉伸载荷的金属丝，其保护层受损并形成腐蚀坑。第二种情形分析可生物吸收镁合金冠状动脉支架的腐蚀。

4.1. 应力辅助 腐蚀 ： 镁 金属丝

在此模拟中，镁丝同时浸泡于模拟体液中，并沿丝轴受到拉伸变形。进一步假设，金属丝表面由一层薄表面层保护其免受腐蚀，该表面层在一小块区域内局部受损。保护层最初发生破裂，使侵蚀性 Cl^- 离子得以侵入，进而形成一个作为应力集中源的腐蚀坑。为保持轴对称边界条件，初始腐蚀坑呈半圆形，半径为 10 μm，沿金属丝整个直径分布（图 7）。

由于对称性，模拟中仅考虑轴对称区域的一半，如图 7 所示。与前一种情况类似，为表示无界区域，在计算域的所有外边界上，对相场和 .....均施加无通量（诺伊曼）边界条件。

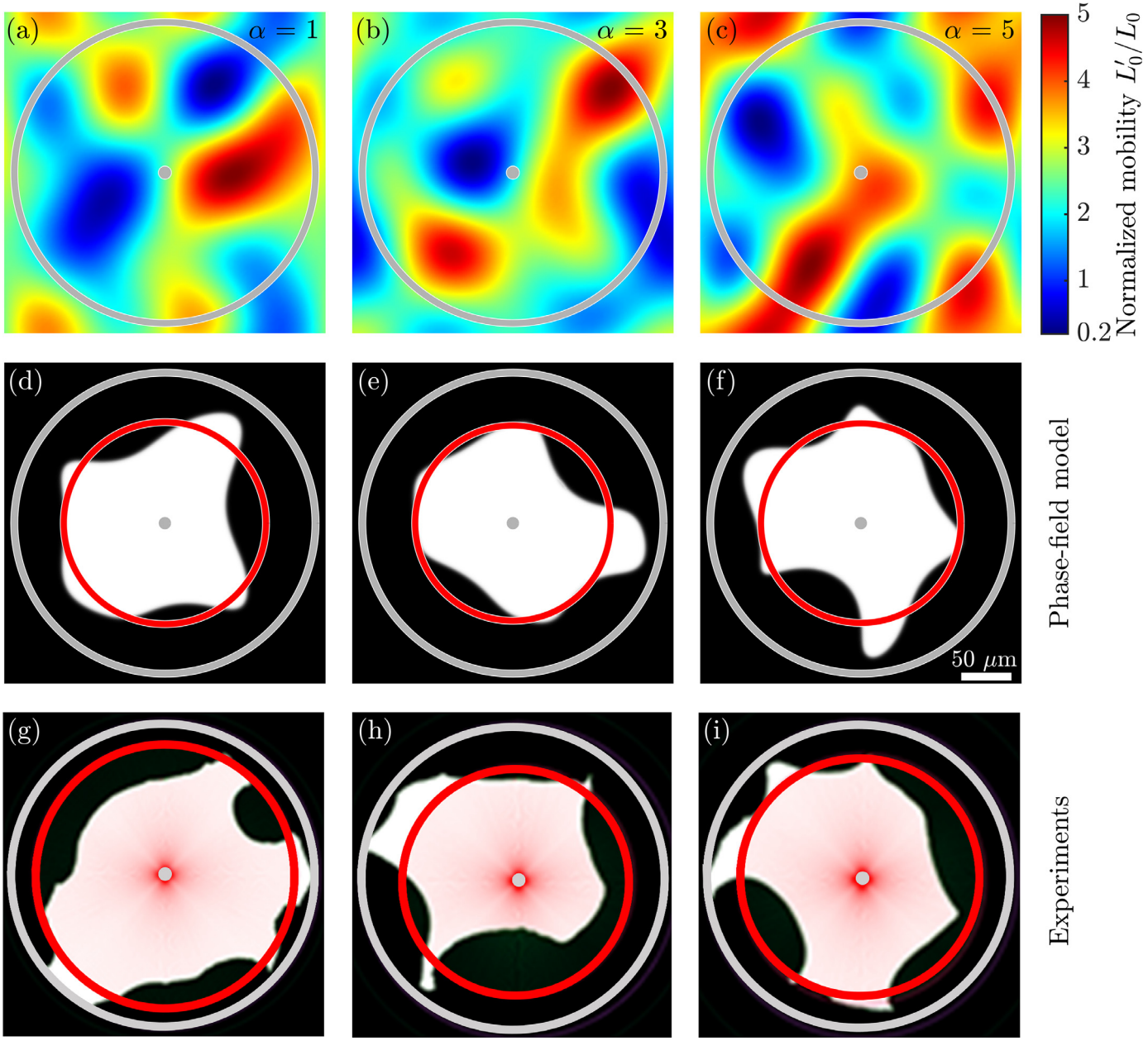

图 5. (a–c) 采用$N=2$ 和 $\beta = 0.1$ 生成的不同 α 值下的迁移率参数L_0' 的空间分布。(d–f) 使用(a–c)中的L_0' 得到的模拟体液中浸泡24小时后镁丝横截面的相场预测。(g–i) 镁丝在模拟体液中浸泡24小时后的代表性实验横截面。灰色点和灰色线分别表示实验和模拟中降解前镁丝的中心和初始横截面。红色圆圈表示均匀腐蚀半径。所有图的比例尺均为50 μm。

镁浓度。保护膜被建模为金属丝表面周围厚度为 0.5 μm 的不透层，并对镁浓度和相场施加相应的无通量边界条件。为了研究力学场对腐蚀动力学的影响，对力学平衡方程施加了额外约束。位移向量沿竖直和水平方向对称轴的法向分量受到约束（$\mathbf{n}\cdot\bar{\mathbf{u}}=0$），同时在顶面施加非零的远场拉伸变形 ε^{∞}，见图 7。远场变形在模拟开始时施加，并在整个模拟时间内保持固定。通过改变其大小，研究力学场在促进腐蚀动力学和应力腐蚀开裂行为方面的作用。

材料属性和所用的相场参数与此前对均匀腐蚀案例研究中使用的参数相同。

界面迁移率系数 L 通过式 (20) 纳入了力学场的作用，而 L 0 则是在与无载荷实验对比时预先确定的。模拟中采用文献报道的 AZ31镁合金力学性能 [27] 。假设该镁合金表现为各向同性弹塑性固体。拉梅弹性常数为 λ =38 GPa 和 μ = 16.3 GPa。塑性变形采用具有非线性各向同性硬化的 J2流动理论描述；工程应变为 17% 时，屈服应力为 138 MPa，极限抗拉强度为 245 MPa。

图 8展示了在模拟体液中浸泡24小时后，不同远程变形 ε^{∞} 条件下的相场等值线、镁浓度分布和力学场所得结果。在无机械载荷（$\varepsilon^{\infty}=0$）的情况下，腐蚀坑均匀生长，保持初始的圆形形状，并具有较低且均-

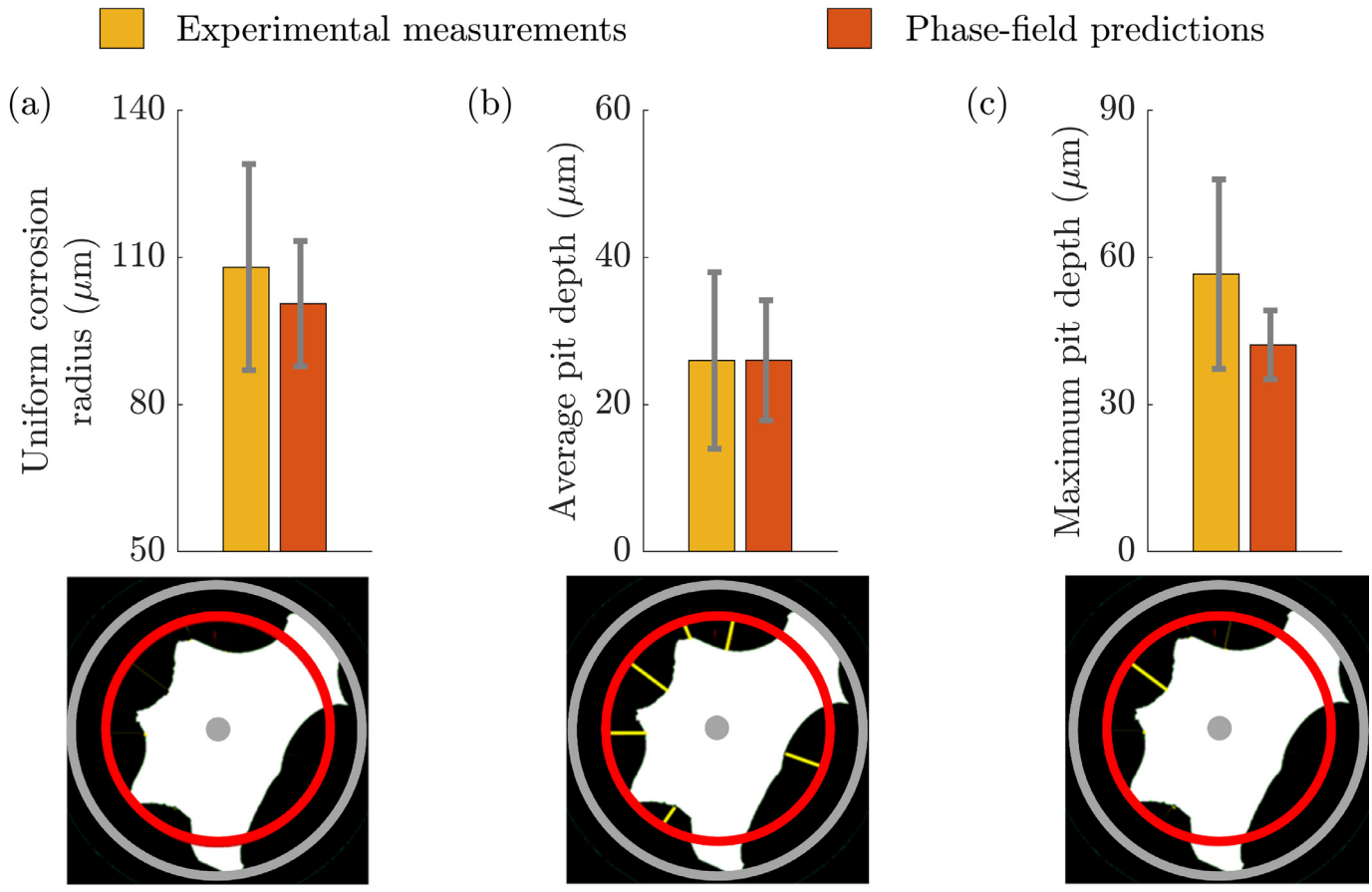

图 6. 三种点蚀指标参数的实验值与模拟值对比。(a) 均匀腐蚀半径（与腐蚀截面面积相同的圆形截面的半径）。(b) 平均点蚀深度（劣化截面到均匀腐蚀圆的平均距离）。(c) 最大点蚀深度（腐蚀截面到均匀腐蚀圆的最大距离）。

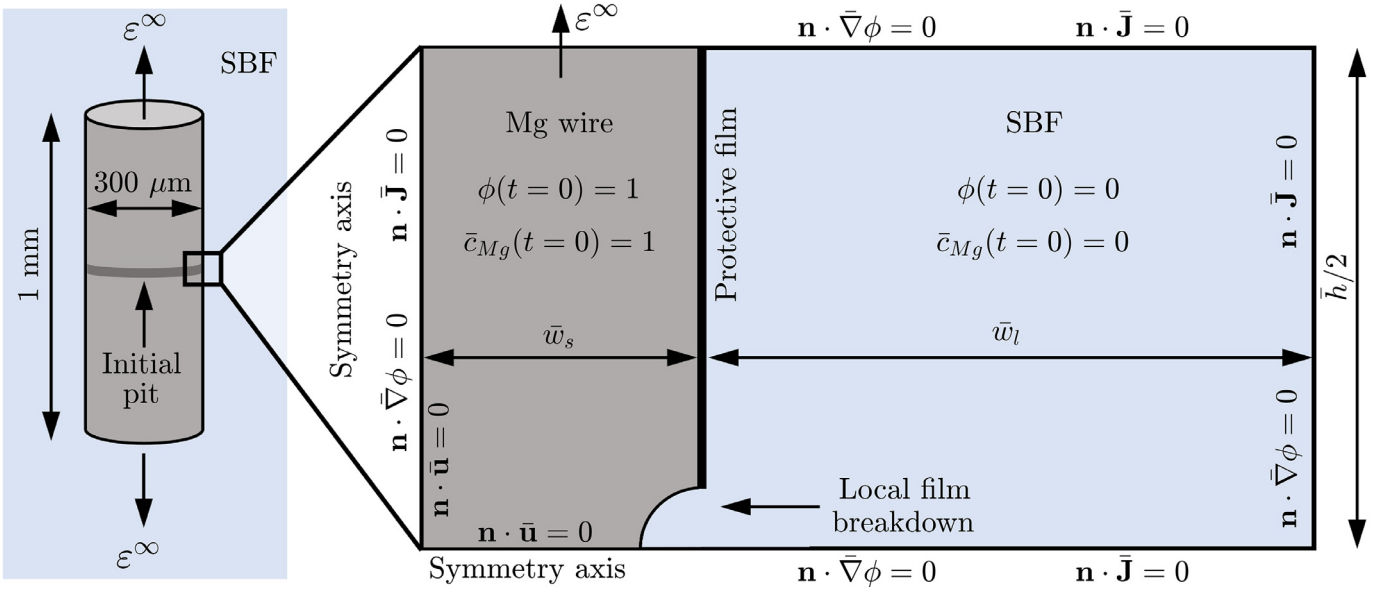

图 7. 浸入模拟体液并沿丝轴方向承受拉伸变形的镁合金丝模拟域，其长度为1 mm，直径为300 μm。保护层破裂形成的半圆形蚀坑半径为10 μm。无量纲计算域的尺寸（$\bar{w}_s = 37.5$、$\bar{w}_l = 362.50$以及$\bar{h} = 250$）以界面厚度$\ell = 4$ μm为特征长度进行归一化。

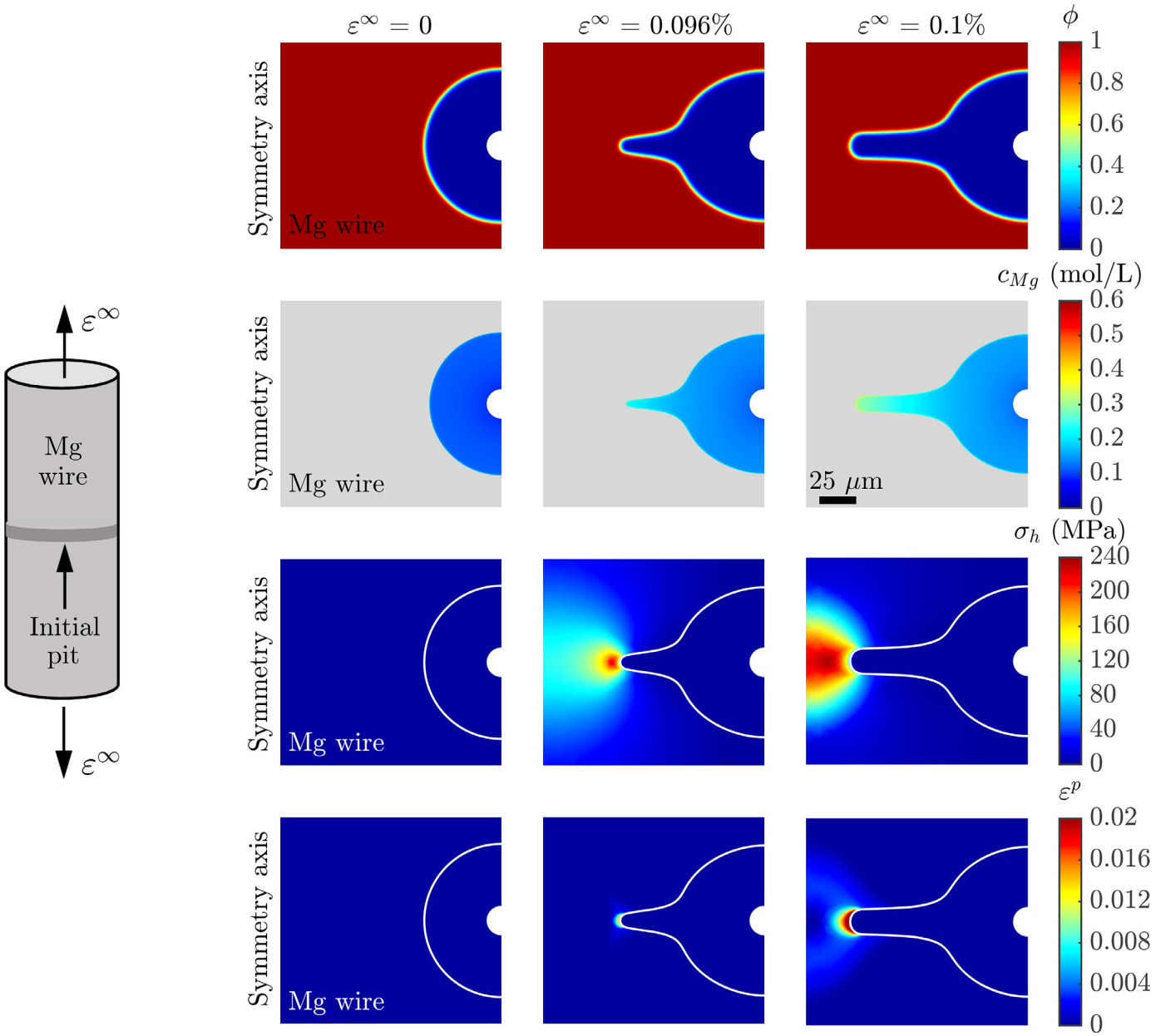

图 8。在模拟体液中浸泡24小时后，针对不同设定的远场变形ε^∞ ，相场变量、模拟体液中的镁浓度分布、静水应力σ_h 以及有效塑性应变ε_p的等值线图。图中未显示初始周围腐蚀环境。

形成腐蚀坑内的镁离子浓度。施加相对较小的轴向变形（例如，$\varepsilon^\infty = 0.096\%$）会使$\sigma_h$ 的幅值在一个小范围局部区域内增大，并产生可忽略不计的塑性变形。静水应力分布改变了腐蚀坑形貌，并引发点蚀坑向裂纹转变。腐蚀坑尖端附近的镁浓度升高，表明由于尖端处的应力集中，镁在此区域发生局部腐蚀。进一步增大施加的应变（$\varepsilon^\infty = 0.1\%$）会使应力升高到足以引发明显塑性变形的程度。缺陷的演变形状同时受静水应力和塑性应变分布支配。与前一种情况（$\varepsilon^\infty = 0.096\%$）相比，可观察到更长、更平滑的裂纹，因为静水应力和塑性应变分布影响的范围更广。裂纹尖端处的镁浓度显著升高，但仍远低于液相中的平衡值（c leq Mg = 0.57 mol/L），表明该过程受活化控制。模型预测方面所研究各情形下的点蚀深度和氢气析出量见图 9。随着施加应变的增加，腐蚀坑动力学和氢气生成量均有所增加。然而，在机械载荷作用下，腐蚀坑动力学发生了显著变化，导致金属丝在模拟体液中浸泡较短时间后便迅速发生裂纹扩展并断裂。

4.2. 可吸收 冠状动脉 镁 支架

通过预测浸泡在生物流体中的可生物吸收冠状动脉镁支架的降解，展示了该模型的潜力。镁合金支架作为病变血管的临时支架颇具吸引力，并表现出良好的临床性能 [5] 。然而，快速腐蚀导致的过早失效限制了其在心血管领域的应用。基于物理的均匀腐蚀模型 [35] 和现象学方法 [74–76] 已用于模拟镁

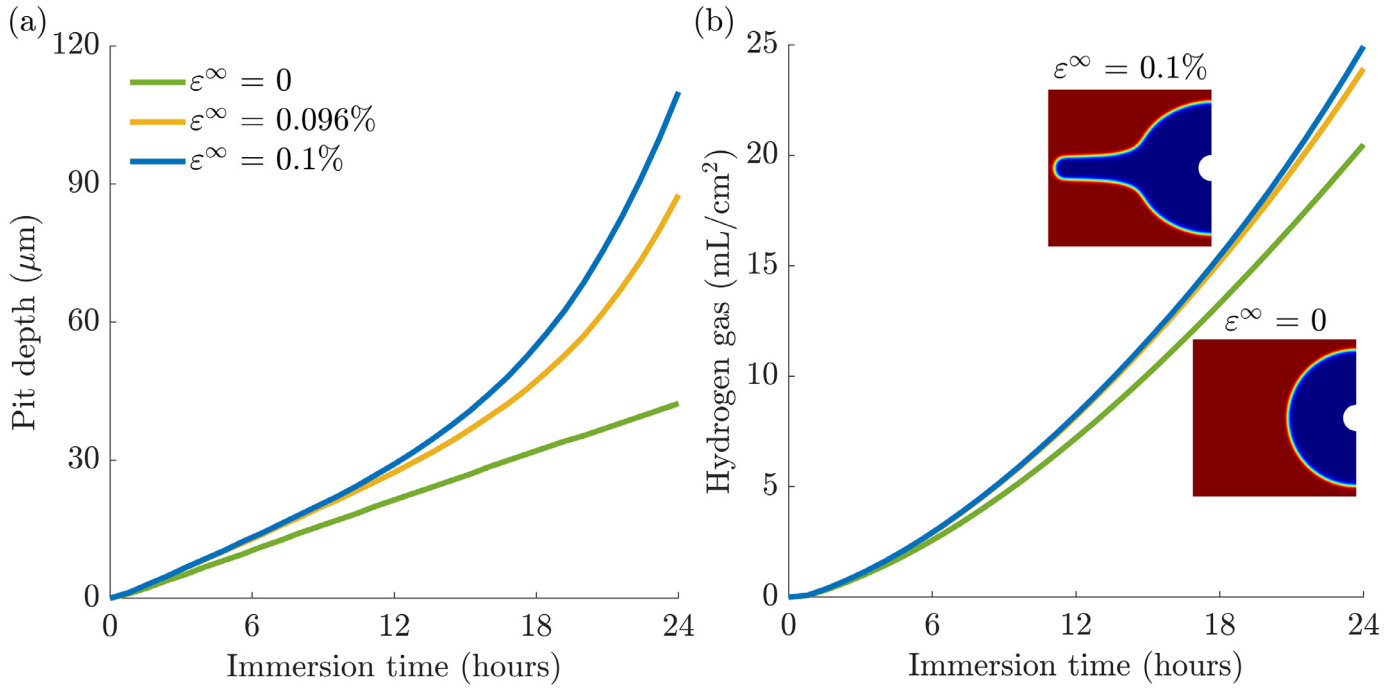

图 9. 不同施加轴向应变下，模型对（a）点蚀深度和（b）氢气释放随浸泡时间变化的预测 ins.

支架，考虑不同支架几何形状和镁合金。本相场腐蚀模型在本节中应用于模拟支架降解，同时考虑均匀腐蚀和点蚀。

本研究考虑了一种理想化的支架几何结构，其类似于文献中经常使用的不同支架设计 [74–76]。该支架的外径为2 mm，总长度为7.5 mm。整个几何结构由六个环组成，这些环通过一条长度为0.30mm、直径为 0.125 mm的连接杆相互连接。每个环具有六个峰谷式支杆，总高度为 1 mm，直径为 0.15 mm，见图 10 (a)。

计算域由支架及其周围的腐蚀环境组成。假设支架浸没在具有生理代表性的血管环境中，使初始镁浓度与人血相对应（0.875mmol/L）。与前面的示例一样，在计算域的所有外部表面上对相场和镁浓度施加无通量边界条件。腐蚀环境的尺寸显著大于支架几何结构，以避免饱和效应。材料属性、相场参数以及界面迁移率参数 L 0 均沿用前面示例中使用的参数。

考虑了两项不同的案例研究。在第一项研究中，支架在浸泡于腐蚀性环境之前先进行机械加载。支架径向扩张至外径 2.25 mm，以模拟植入过程中的球囊扩张阶段。球囊建模为刚性圆柱体。随后支架回缩，对应于球囊收缩和抽出过程。回缩后支架的最终外径为 2.168 mm。图 10 (b) 总结了支架的植入过程。图 10 (c) 显示了支架回缩后代表性环形单元的应力状态，包括 von Mises应力和等效塑性应变。随后将塑性应变纳入后续腐蚀模拟中。在第二项研究中，未经改动的支架在没有机械应力的情况下浸泡于生物流体中。该情形对应于均匀腐蚀，并作为对照研究。

机械辅助腐蚀和均匀腐蚀的相场模拟结果如图 11 所示。在前一种情况下，塑性应变集中在环与连接件的交界处（如图 10 (c) 所示），为点蚀成核提供了热点。图 11 (a) 中的质量损失率（根据方程 (28) 以 $\Delta n_{Mg}/n_{t=0}$ Mg 计算）显示，由于初始塑性应变，浸泡于模拟体液后立即发生点蚀，而均匀腐蚀进展较慢。在模拟体液中浸泡 24小时后，点蚀的质量损失率略高于均匀腐蚀。尽管图 11 (a) 表明，在力学场作用下支架溶解得更快，但点蚀会显著损害支架的结构完整性，详见下文。图 11 (b) 展示了第一个案例研究中，试样在溶液中浸泡 24小时后的相场等值面图。在环与连接件的交界处附近可观察到点蚀区域。点蚀区域内的溶解速率远高于支架其余部分。局部增强的溶解会显著减小支杆厚度，如图 11 (c) 中交界点附近的两个典型横截面所示，这表明此处是支架早期失效的热点。支架在这些位置的结构完整性受到严重损害。对于均匀腐蚀，图 11 (c) 中的等值线图显示，支架逐渐溶解，整个试样以恒定的溶解速率发生腐蚀。该示例表明，在分析冠状动脉镁支架的降解时，纳入力学场至关重要。这些结构在部署和使用过程中不可避免地会承受复杂的应力状态，因此，均匀腐蚀模型会高估使用寿命预测值。

5. 讨论

目前用于评估可生物降解镁基合金体外腐蚀的弥散界面模型能够捕捉不同的腐蚀机制。模型通过采用经体外腐蚀数据（以氢气析出量或质量损失表示）校准的恒定界面迁移率参数来模拟均匀腐蚀。为模拟点蚀，引入了一个随空间变化的界面迁移率参数（式（29））。

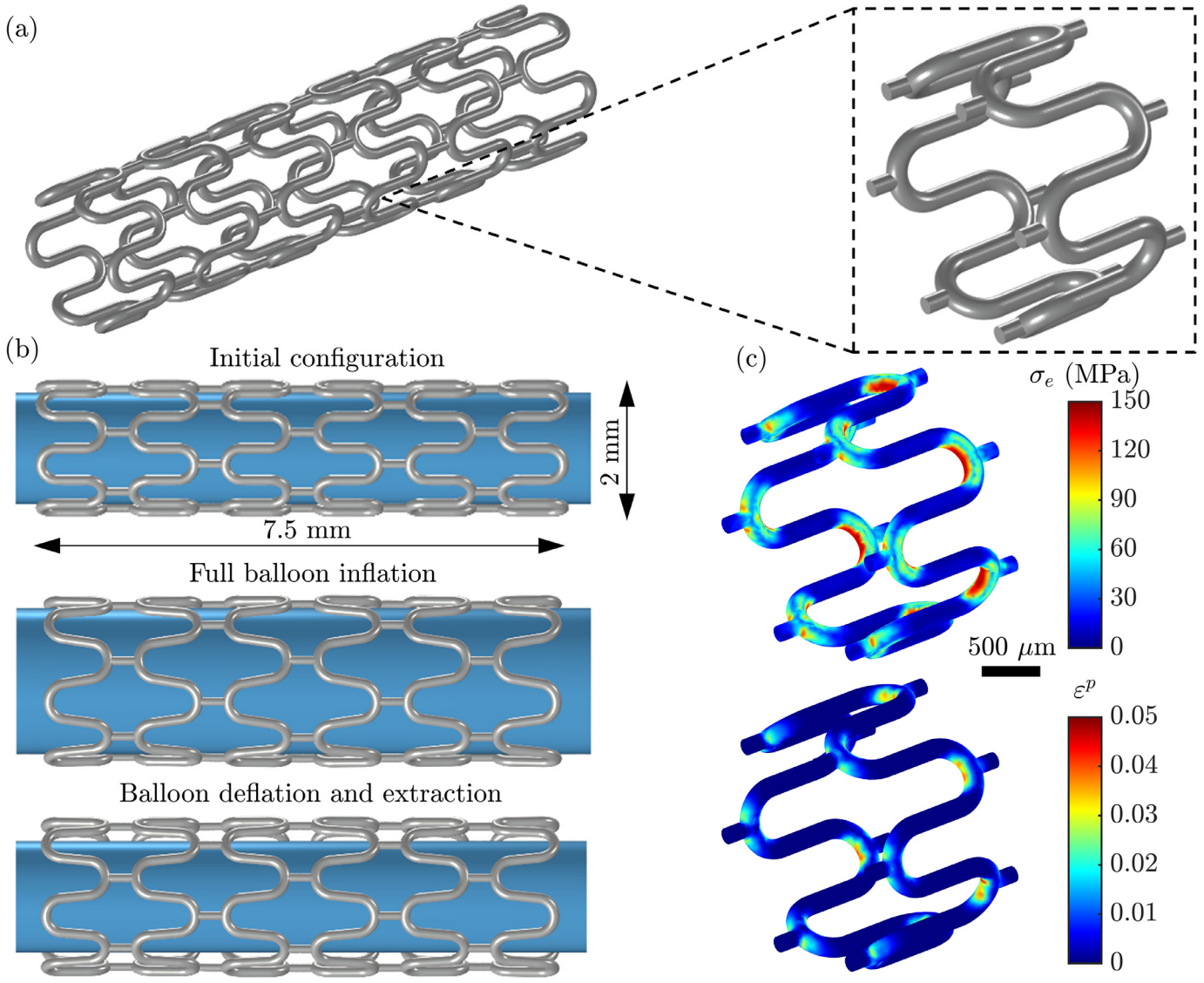

图 10. 可生物吸收冠状动脉镁支架。(a) 理想化支架几何结构及代表性环形单元。(b) 支架部署步骤。(c) von Mises应力σ_e 和等效塑性应变ε_p（支架回缩后）。

该参数的空间依赖性与腐蚀环境中点蚀（氯化物）离子的非均匀分布相关。模型能够较好地再现镁丝中实验观察到的点蚀指标（图5和图6）。如图5所示，该模型能够轻松捕捉复杂几何形状及其相互作用，例如多个腐蚀坑、腐蚀坑合并和蚀坑生长。需要强调的是，本研究提出了首个基于物理机制的模型，用于模拟可降解镁合金的点蚀（表面局部腐蚀）。

通过对含有缺口并进行拉伸测试的环形样品的行为进行建模（第4.1节），展示了该模型捕捉机械场在加剧镁合金腐蚀中的作用的能力。机械效应通过一种取决于局部应力和应变分布的机电化学效应纳入模型（第2.4节）。正如若干体外研究中观察到的那样，机械应力会对镁合金的耐腐蚀性产生不利影响 [19–22]，，导致损伤局部化并形成尖锐裂纹，从而加速失效。腐蚀坑形貌的变化、氢气产量的增加、点蚀坑向裂纹转变

在图 8 和图 9 中可以看到，外部载荷会导致裂纹更早萌生，并加速裂纹扩展。更重要的是，该模型表明，一旦发生点蚀坑向裂纹转变，裂纹便会迅速且不可控地扩展。实际应用中，该模型可用于设计镁合金承载型生物医学器械，并估算其使用寿命。此外，该模型还能作为有效工具，根据几何形状预测植入物（即骨组织工程支架以及骨折固定器械）在降解一段时间后的机械强度，从而预防植入物灾难性失效。

所提出的框架还用于评估在支架植入和服役过程中产生的复杂应力条件对可生物吸收镁支架腐蚀的影响。由于支架植入过程中形成的局部塑性应变而引发的点蚀（图10（c）），已证实其对支架降解的危害大于均匀腐蚀，见图11。该模型可作为一种经济高效的方法，用于预测镁支架的降解，并评估其在降解过程中的残余强度。能够预先确定样品中早期断裂点的位置，并确定其在降解过程中的支架支撑能力，对于实际应用具有吸引力。

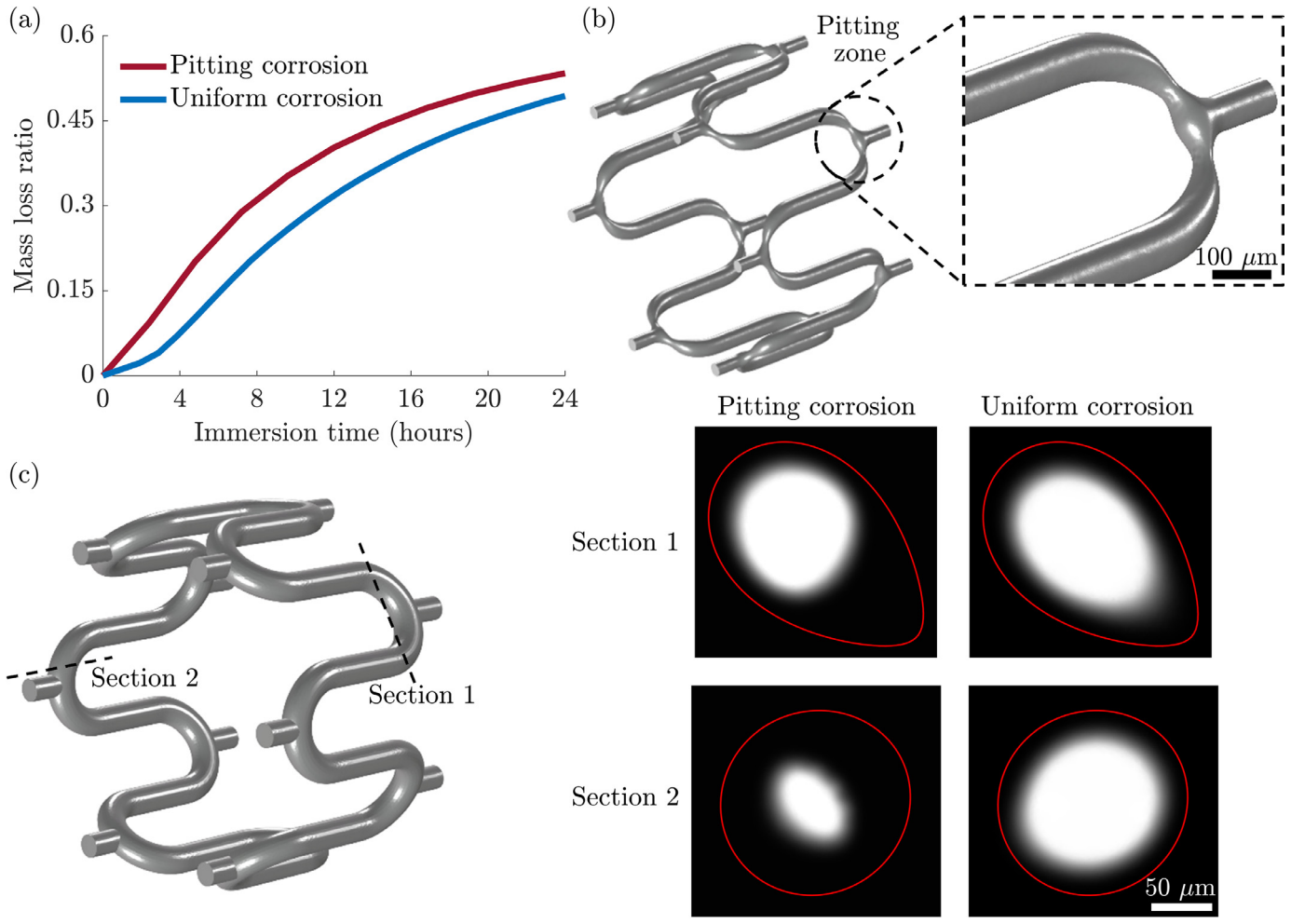

图 11。生物可吸收冠状动脉镁支架的点蚀与均匀腐蚀。(a) 质量损失率随浸泡时间的变化。(b) 浸泡24小时后点蚀的相场等值面图。高塑性应变区域可观察到点蚀区域。(c) 浸泡24小时后两个典型横截面的相场等值线图。红线表示降解前镁支架的初始横截面。

在生物可吸收支架等生物医学器械的设计中。获得优化后的支架设计超出了本文的研究范围。然而，将所提出的模型与优化分析相结合，可得到更精巧、耐腐蚀性能更佳的支架设计，并有助于开发新型生物可吸收金属支架。

在讨论该模型的潜力时，有必要探讨液相中的平衡浓度和速率控制过程对腐蚀行为的影响，从而展示模型的其他能力。本研究的模型表述未考虑部分保护层的形成。腐蚀环境中镁离子的饱和浓度，根据暴露的镁表面上形成的氯化镁的质量密度和摩尔质量确定（第 2.1 节）。由此得到液相中镁离子的平衡浓度 $c^{eq}_{Mg} = 0.57$ mol/L。提高饱和浓度会导致保护层难以形成，从而促进腐蚀。相反，降低 c^{eq}_{Mg} 在物理上意味着保护层更容易在金属表面析出，从而提高耐腐蚀性，进而减缓降解过程。为展示 c^{eq}_{Mg} 对腐蚀过程的影响，在保持其他所有参数与第 4.1 节相同的情况下，另行考察两个案例：液相中平衡浓度较低的 $c' = 0.5\ c^{eq}_{Mg}$ 和较高的 $c'' = 2\ c^{eq}_{Mg}$。相场等值线和最终蚀坑形状对应的镁浓度分布如图 12 所示。正如预期，点蚀深度随液相中的平衡浓度升高而增加。因此，通过改变 c^{eq}_{Mg}，可调整所提出的框架，以捕捉保护膜的形成或与镁表面改性相关的其他现象。

扩散控制腐蚀与活化控制腐蚀之间的速率控制过程由式（25）定义。采用第4.1节中的几何形状和材料属性，进行了两项腐蚀试验，以说明速率控制过程对腐蚀行为的影响。图13展示了无机械载荷时两种速率控制过程下最终蚀坑形状和镁浓度分布的相场等值线。与扩散控制过程（$\mathfrak{C} \gg 1$）的预期一致，蚀坑生长显著，界面附近的镁浓度接近液相中的平衡值 c^{eq}_{Mg}。相反，活化控制过程（$\mathfrak{C} \ll 1$）下蚀坑生长较慢，镁浓度明显低于 c^{eq}_{Mg}，见图 13。

本文提出的相场公式克服了在复杂物理条件下追踪任意区域中腐蚀界面演化的局限，并能够处理复杂的拓扑变化，而无需采用临时判据。本文聚焦于可降解镁合金，因为它们作为生物材料具有很高的吸引力。不过，所开发的框架具有普适性，并

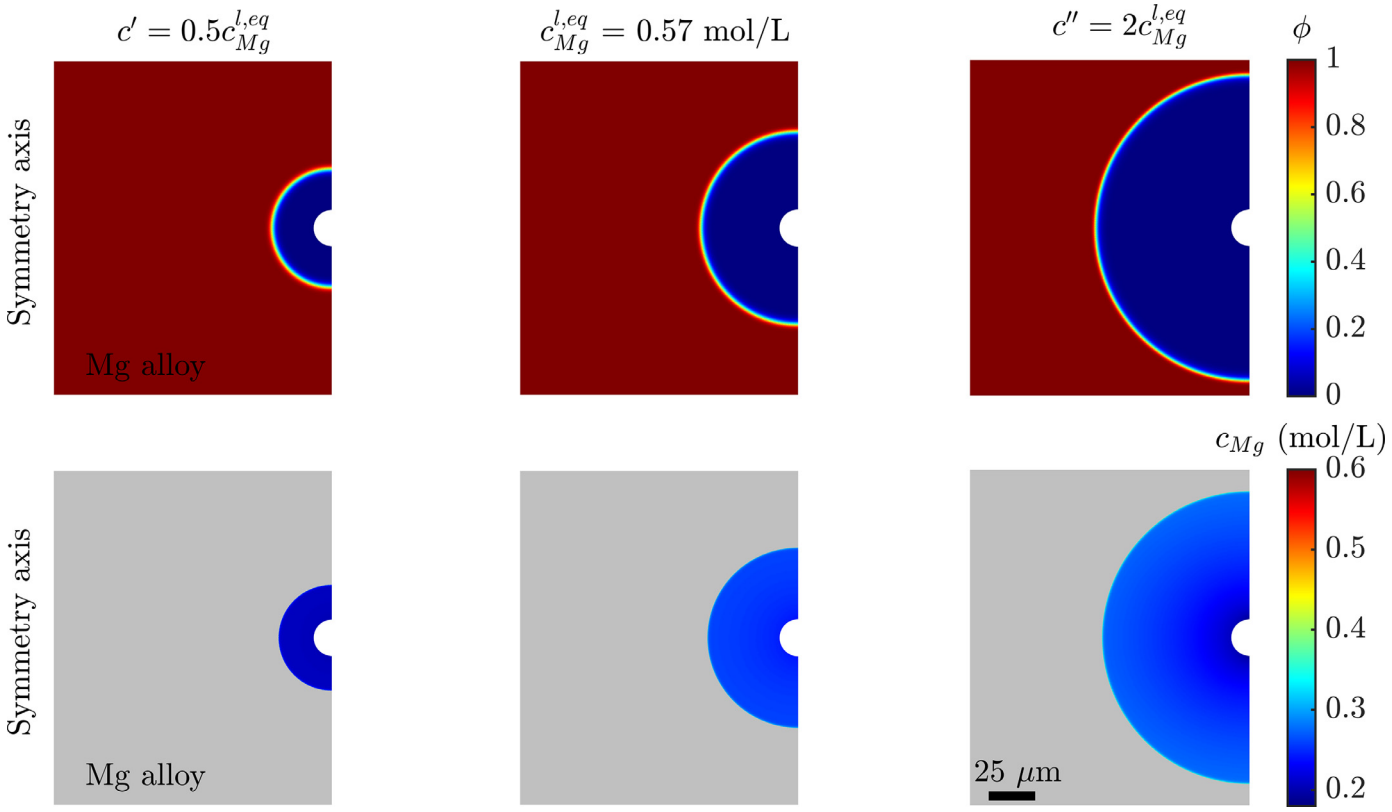

图12。不同液相中镁离子平衡浓度（ c l,eqMg）下，在无机械载荷条件下于模拟体液中浸泡24小时后，相场变量和液体中镁浓度分布的等值线图。模拟域对应于图 7。图中未显示周围的腐蚀环境。

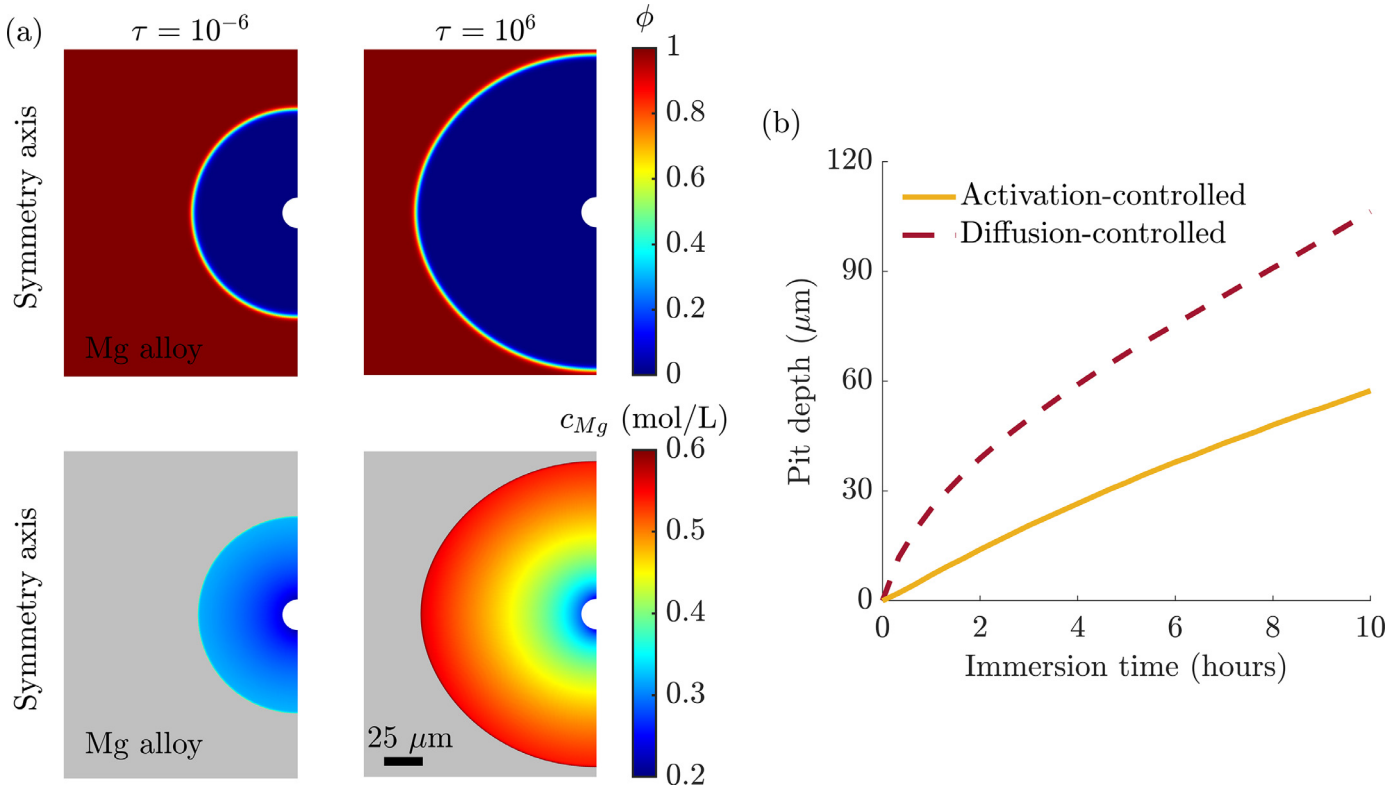

图13。（a）浸泡于模拟体液10小时后，扩散控制（$\tau = 10^{6}$）和活化控制腐蚀（$\tau = 10^{-6}$）情况下液体中的相场变量和镁浓度分布等值线图。模拟域对应于图7。图中未显示周围的腐蚀环境。（b）两种速率限制过程下点蚀深度随浸泡时间的变化。

通过使用相应的材料属性和腐蚀层的组成，该方法可以轻松扩展到其他可生物降解金属，例如铁基和锌基合金。通过扩展当前的表述并加入其他物理现象，例如电化学-腐蚀相互作用，相场方法的优势可以得到进一步发挥。正如第2.1节所强调的，当前模型忽略了产物形成和层溶解的反应（方程（1）和（2））。因此，降解机制基于生理环境中的阳极反应以及镁离子的扩散。当前模型同样忽略了电场对材料溶解和物种扩散的贡献，因为镁离子未被视为带电物种。通过将产物形成和层溶解的反应，以及带电离子的传输、离子间相互作用和电场分布纳入模型，可以克服这些局限性。这将使模型更具优势，并提高其通用性。此类模型将有助于理解潜在的电化学过程，并揭示环境组成对腐蚀过程的影响。将电化学-腐蚀相互作用纳入模型的扩展工作将在未来开展。纳入上述成分有望解决体内和体外测试之间腐蚀速率不匹配这一长期悬而未决的问题。此外，未来的工作还应考虑微观结构特征对镁腐蚀的影响，例如合金化元素、晶粒尺寸/形状、晶界，以及取决于晶粒取向的界面能。这些特征将为与镁腐蚀相关的其他现象（例如晶内腐蚀和穿晶腐蚀）提供新的科学认识。

6. 结论

本文提出了一种基于相场法的计算框架，用于评估类似生物介质的生理环境中可降解镁合金的腐蚀。该模型建立在热力学原理之上，利用Allen-Cahn方程描述镁溶解，利用扩散方程估算镁离子在溶液中的扩散，并通过力化学增强相场迁移率系数，捕捉腐蚀动力学与力学场之间的相互作用。除均匀腐蚀外，模型还假设溶液中的氯离子分布不均匀，以此引入点蚀。所提出的框架适用于任意二维和三维几何结构，无需对腐蚀前沿的演化进行特殊处理。

利用体外腐蚀数据对均匀腐蚀模型参数进行校准，并将点蚀预测结果与镁丝实验进行比较。模拟结果与实验结果吻合良好。通过具有代表性的案例研究，展示了纳入点蚀机制和机械载荷对加速降解影响的重要性：与保护层局部失效相关的点蚀，以及可生物吸收冠状动脉支架中的非均匀应力状态。由此得出以下结论：

(i) 机械载荷会显著改变腐蚀动力学，并对镁合金的耐腐蚀性产生有害影响。施加拉伸变形会改变腐蚀坑形貌，并引发点蚀坑向裂纹转变。进一步增加机械载荷可能会引发裂纹快速扩展，并导致试样在模拟体液中浸泡短时间后发生过早断裂，正如先前的体外研究所观察到的那样。

(ii) 支架部署过程中产生的局部塑性应变可作为点蚀的起始因素，表明这些区域是支架早期失效的热点。结果表明，支架中的点蚀在模拟体液中浸泡后，初始机械应变会立即引发点蚀，而均匀腐蚀发展较慢，以恒定的溶解速率覆盖整个样品。此外，与均匀腐蚀相比，点蚀对支架降解的影响更为有害，并会严重损害支架的结构完整性。本研究表明，忽视机械作用对支架降解的影响并将其视为均匀腐蚀，会导致不安全的设计方案，并高估冠状动脉镁支架的使用寿命预测。

所提出的框架有助于设计生物医学器械，并预测其在浸泡一段时间后的使用寿命。该模型可作为规划体外测试的补充工具，并可经济有效地评估临时体内植入物（如可生物吸收支架、骨植入物或用于组织再生的多孔支架）的残余强度和支架能力。

声明 关于 利益 冲突

作者声明，他们不存在可能影响本文所报告工作的竞争性经济利益或个人关系。

致谢

W.A.和 J.LL.感谢BIOMET4D项目（用于动态组织修复的智能 4D 可生物降解金属变形植入物）在欧洲创新委员会“地平线欧洲”研究与创新计划 Pathfinder Open 项目征集下提供的资金支持，资助协议编号为 101047008；同时感谢西班牙研究机构通过资助项目 PID2021-124389OB-C21 提供的资金支持。S.K. 和 E.M.-P.感谢英国研究与创新机构未来领袖奖学金计划提供的资金支持 [资助编号 MR/V024124/1]。

补充 材料

补充材料与本文相关的内容可在在线版本中找到，网址为10.1016/j.actbio.2023.04.011 。所开发的代码可在 www.imperial.ac.uk/mechanics-materials/codes 获取。图 4 和图 6 中的实验数据可在 https://doi.org/10.5281/zenodo.7750715 获取。

参考文献

[1] F. Witte，《可生物降解镁植入物的历史：综述》，Acta Bio- mater. 6 (2010) 1680–1692。[2] D. Bairagi，S. Mandal，《作为临时骨科植入物的生物相容性镁基合金综合综述：现状、挑战与未来展望》，JMA 10 (2022) 627–669。[3] Y. Zheng，X. Gu，F. Witte，《可生物降解金属》，Mater. Sci. Eng. R Rep. 77 (2014) 1–34。[4] H. Windhagen，K. Radtke，A. Weizbauer，J. Diekmann，Y. Noll，U. Kreimeyer，R. Schavan，C. Stukenborg-Colsman，H. Waizy，《用于拇外翻手术的可生物降解镁基螺钉在临床上与钛螺钉等效：首项前瞻性、随机、对照临床试点研究的短期结果》，Biomed. Eng. Online 12 (1) (2013) 62。[5] H.M. Garcia-Garcia，M. Haude，K. Kuku，A. Hideo-Kajita，H. Ince，A. Abizaid，R. Tölg，P.A. Lemos，C. von Birgelen，E.H. Christiansen，W. Wijns，J. Escaned，J. Dijkstra，R. Waksman，《第二代药物洗脱可吸收金属支架（Magmaris - DREAMS 2G）在新发冠状动脉病变中的体内连续侵入性成像：BIOSOLVE-II 首次人体试验的见解》，Int. J. Cardiol. 255 (2018) 22–28。[6] D. Xia，F. Yang，Y. Zheng，Y. Liu，Y. Zhou，《用于口腔颌面部应用的可生物降解金属研究现状：综述》，Bioact. Mater. 6 (2021) 4186–4208。[7] N. Kirkland，N. Birbilis，M. Staiger，《评估可生物降解镁植入物的腐蚀：对当前方法及其局限性的批判性综述》，Acta Biomater. 8 (2012) 925–936。[8] F. Witte，J. Fischer，J. Nellesen，H.-A. Crostack，V. Kaese，A. Pisch，F. Beckmann，H. Windhagen，《镁合金的体外和体内腐蚀测量》，Biomaterials 27 (2006) 1013–1018。

[9] A. Krause、N. von der Höh、D. Bormann、C. Krause、F.-W. Bach、H.Windha-gen、A.Meyer-Lindenberg，兔胫骨中镁植入物的降解行为和力学性能，《材料科学杂志》45（2010）624–632。[10] S. Fischerauer、T. Kraus、X. Wu、S. Tangl、E. Sorantin、A.Hänzi、J. Löffler、P.Uggowitzer、A. Weinberg，微弧氧化镁植入物的体内降解性能：大鼠中的微型CT研究，《生物材料学报》9（2013）5411–5420。[11] J.-M. Seitz、K. Collier、E. Wulf、D.Bormann、F.W. Bach，体外腐蚀环境中涂层与未涂层镁合金腐蚀行为的比较，《先进工程材料》13（2011）B313–B323。[12] Y. Xin、T.Hu、P. Chu，生物医学镁合金在模拟生理环境中的体外研究：综述，《生物材料学报》7（2011）1452–1459。[13] W.Ali、M. Echeverry-Rendón、A.Kopp、C.González、J.LLorca，可生物吸收聚乳酸/镁纤维复合材料中界面的强度、耐腐蚀性和细胞响应：面向骨科应用，《力学行为与生物医学材料杂志》123（2021）104781。[14] C.Rendenbach、H. Fischer、A. Kopp、K. Schmidt-Bleek、H. Kreiker、S. Stumpp、M. Thiele、G. Duda、H. Hanken、B. Beck-Broichsitter、O. Jung、N.Kröger、R.Smeets、M. Heiland，PEO表面改性WE43镁板和螺钉在术后6个月和12个月时改善的体内骨整合与降解行为，《材料科学与工程：C》129（2021）112380。[15] Y.Luo、C.Zhang、J. Wang、F.Liu、K.W.Chau、L.Qin、J. Wang，前交叉韧带重建中可生物降解镁基干涉螺钉的临床转化与挑战，《生物活性材料》6（2021）3231–3243。[16] H. Hornberger、S. Virtanen、A. Boccaccini，镁合金上的生物医学涂层——综述，《生物材料学报》8（2012）2442–2455。[17] S. Agarwal、J. Curtin、B.Duffy、S.Jaiswal，骨科应用中的可生物降解镁合金：关于腐蚀、生物相容性和表面改性的综述，《材料科学与工程：C》68（2016）948–963。[18] H.Li、J. Wen、Y.Liu、J.He、H. Shi、P.Tian，可生物降解镁合金研究进展：综述，《先进工程材料》22（2020）2000213。[19] L.Chen、C.Blawert、J. Yang、R.Hou、X. Wang、M.L.Zheludkevich、W.Li，生物医学Mg-1Zn合金在合成或天然生物介质中的应力腐蚀开裂行为，《腐蚀科学》175（2020）108876。[20] L.Choudhary、R.SinghRaman，作为体内植入物的镁合金：生理环境中动、静态载荷下的断裂机制，《生物材料学报》8（2012）916–923。[21] P.Han、P. Cheng、S. Zhang、C. Zhao、J. Ni、Y.Zhang、W.Zhong、P. Hou、X.Zhang、Y. Zheng、Y. Chai，采用股骨髁间骨折兔模型对高纯Mg（99.99wt.%）螺钉降解的体外和体内研究，《生物材料》64（2015）57–69。[22] Y. Gao、L. Wang、L. Li、X.Gu、K.Zhang、J. Xia、Y.Fan，应力对高纯镁体外和体内腐蚀的影响，《生物材料学报》83（2019）477–486。[23] N. Eliaz，金属生物材料的腐蚀：综述，《材料》12（3）（2019）407。[24] K. Chen、Y.Lu、H. Tang、Y. Gao、F.Zhao、X. Gu、Y.Fan，应变对WE43、铁和锌金属丝降解行为的影响，《生物材料学报》113（2020）627–645。[25] J.Lemaitre、R.Desmorat，工程损伤力学：延性、蠕变、疲劳和脆性失效，施普林格，2005年。[26] D. Gastaldi、V. Sassi、L.Petrini、M. Vedani、S.Trasatti、F. Migliavacca，可生物吸收镁合金器械的连续体损伤模型——应用于冠状动脉支架，《力学行为与生物医学材料杂志》4（2011）352–365。[27] J.Grogan、B.O'Brien、S.Leen、P.McHugh，可生物吸收金属支架的腐蚀模型，《生物材料学报》7（2011）3523–3533。[28] N. Debusschere、P.Segers、P.Dubruel、B. Verhegghe、M.D.Beule，使用隐式有限元求解器建立生物可腐蚀金属支架降解模型的计算框架，《生物医学工程年鉴》44（2016）382–390。[29] E. Galvin、D. O'Brien、C. Cummins、B.MacDonald、C.Lally，可生物吸收金属支架的应变介导腐蚀模型，《生物材料学报》55（2017）505–517。[30] Y.Gao、L.Wang、X.Gu、Z. Chu、M.Guo、Y. Fan，镁合金支架生物降解的定量研究，《生物力学杂志》74（2018）98–105。[31] S.Ma、B.Zhou、B. Markert，骨折愈合过程中可生物降解镁植入物组织分化和腐蚀过程的数值模拟，《ZAMM——应用数学与力学杂志》98（2018）2223–2238。[32] K.vanGaalen、C. Quinn、F. Benn、P.E.McHugh、A. Kopp、T.J.Vaughan，将局部点蚀对稀土镁合金力学完整性的影响与其植入物用途联系起来，《生物活性材料》21（2023）32–43。[33] J. Sanz-Herrera、E. Reina-Romo、A.Boccaccini，镁植入物的计算机模拟设计：宏观建模，《力学行为与生物医学材料杂志》79（2018）181–188。[34] M. Marvi-Mashhadi、W.Ali、M.Li、C.González、J.LLorca，模拟体液中增材制造镁支架腐蚀和力学降解的模拟，《力学行为与生物医学材料杂志》126（2022）104881。[35] J.Grogan、S. Leen、P.McHugh，可生物吸收金属支架的物理腐蚀模型，《生物材料学报》10（2014）2313–2322。[36] Z. Shen、M. Zhao、D. Bian、D. Shen、X. Zhou、J.Liu、Y.Liu、H. Guo、Y.Zheng，利用基于扩散的理论模型和体外腐蚀测试预测镁合金的降解行为，《材料科学技术杂志》35（2019）1393–1402。[37] B.Zeller-Plumhoff、T. AlBaraghtheh、D. Höche、R. Willumeit-Römer，在生理条件下模拟体液中镁降解的计算建模，《镁合金杂志》（2021）。[38] P. Bajger、J. Ashbourn、V. Manhas、Y. Guyot、K. Lietaert、L. Geris，数学-

可生物降解金属降解行为的计算建模，《生物力学模型与机制生物学》16（2017）227–238。[39] A.-K. Gartzke、S. Julmi、C. Klose、A.-C. Waselau、A. Meyer-Lindenberg、H.J. Maier、S. Besdo、P. Wriggers，骨植入物降解的仿真模型，《力学行为与生物医学材料》101（2020）103411。[40] M. Barzegari、D. Mei、S.V. Lamaka、L. Geris，可生物降解镁生物材料降解过程的计算建模，《腐蚀科学》190（2021）109674。[41] A. Hermann、A. Shojaei、D. Steglich、D. Höche、B. Zeller-Plumhoff、C.J. Cyron，结合近场动力学与有限元模拟，捕捉可降解骨植入物的腐蚀并预测其残余强度，《国际机械科学杂志》220（2022）107143。[42] L.Q. Chen，微观结构演化的相场模型，《材料研究年度评论》32（2002）113–140。[43] W. Mai、S. Soghrati、R.G. Buchheit，用于模拟点蚀的相场模型，《腐蚀科学》110（2016）157–166。[44] W. Mai、S. Soghrati，用于模拟由腐蚀坑引发的应力腐蚀开裂的相场模型，《腐蚀科学》125（2017）87–98。[45] C. Cui、R. Ma、E. Martínez-Pañeda，溶解驱动应力腐蚀开裂的相场表述，《固体力学与物理学杂志》147（2021）104254。[46] C. Lin、H. Ruan、S.Q. Shi，机电化学腐蚀的相场研究，《电化学学报》310（2019）240–255。[47] C. Lin、H. Ruan，涉及电偶点蚀和机电化学耦合的局部腐蚀多相场建模，《腐蚀科学》177（2020）108900。[48] C. Lin、H. Ruan，机化学耦合应力腐蚀开裂的相场建模，《电化学学报》395（2021）139196。[49] T. Ansari、Z. Xiao、S. Hu、Y. Li、J. Luo、S. Shi，金属材料点蚀动力学的相场模型，《npj计算材料学》38（2018）382–390。[50] T.-T. Nguyen、J. Bolivar、Y. Shi、J. Réthoré、A. King、M. Fregonese、J. Adrien、J.-Y. Buffiere、M.C. Baietto，一种模拟阳极溶解诱发应力腐蚀裂纹扩展的相场法，《腐蚀科学》132（2018）146–160。[51] C. Xie、S. Bai、X. Liu、M. Zhang、J. Du，生物可降解镁合金中第二相诱发的应力腐蚀耦合损伤局部化：相场建模，《镁合金杂志》（2022）。[52] Y. Xin、K. Huo、H. Tao、G. Tang、P.K. Chu，侵蚀性离子对生理环境中医用镁合金降解行为的影响，《生物材料学报》4（2008）2008–2015。[53] D. Mei、S.V. Lamaka、X. Lu、M.L. Zheludkevich，为生物可吸收镁及其他金属选择腐蚀测试介质——批判性综述，《腐蚀科学》171（2020）108722。[54] L. Li、B. Liu、R. Zeng、S. Li、F. Zhang、Y. Zou、H.J.X. Chen、S. Guan、Q. Liu，AZ31镁合金的体外腐蚀——葡萄糖与Tris的协同影响，《材料科学前沿》12（2018）184–197。[55] Y. Xin、T. Hu、P.K. Chu，不同HCO浓度模拟体液中纯镁的降解行为3^{-}，《腐蚀科学》53（2011）1522–1528。[56] C. Ning、L. Zhou、Y.Z.Y. Li、P. Yu、S. Wang、T. He、W. Li、G. Tan、Y. Wang、C. Mao，压缩压力下周围阳离子对镁合金植入物表面降解的影响，《朗缪尔》31（2015）13561–13570。[57] J. Gonzalez、S. Lamaka、D. Mei、N. Scharnagl、F. Feyerabend、M. Zheludkevich、R. Willumeit-Römer，根据模拟生理条件下的局部表面环境推导镁生物降解机制，《先进医疗保健材料》10（2021）e2100 053。[58] G. Liu、J. Han、Y. Li、Y. Guo、X. Yu、S. Yuan、Z. Nie、C. Tan、C. Guo，无机离子、有机颗粒、血细胞及循环载荷对MgAl合金体外腐蚀的影响，《镁合金杂志》（2021），doi: 10.1016/j.jma.2021.08.034。[59] Y. Zheng、Y. Li、J. Chen、Z. Zou，拉伸和压缩变形对Mg-Zn合金腐蚀行为的影响，《腐蚀科学》90（2015）445–450。[60] E. Gutman，《材料力化学》，剑桥国际科学出版社，剑桥，英国，1988。[61] S.G. Kim、W.T. Kim、T. Suzuki，二元合金的相场模型，《物理评论E》60（1999）7186–7197。[62] S. Kovacevic、R. Pan、D.P. Sekulic、S.Dj. Mesarovic，界面能作为陶瓷扩散连接的驱动力，《材料学报》186（2020）405–414。[63] J.C. Simo、T.J.R. Hughes，《计算非弹性力学》，施普林格，1998。[64] S.Dj. Mesarovic，介观连续体的物理基础，载于：S.Dj. Mesarovic、S. Forest、H.M. Zbib（编），《介观模型：从微观物理到宏观诠释》，CISM国际机械科学中心丛书，施普林格，2019。[65] S.M. Allen、J.W. Cahn，反相畴界运动的微观理论及其在反相畴粗化中的应用，《金属学报》27（1979）1085–1095。[66] W. Ali、M. Li、L. Tillmann、T. Mayer、C. González、J. LLorca、A. Kopp，经连续等离子体电解氧化改性的生物可吸收WE43镁合金丝，用于植入物应用。第一部分：加工、微观结构和力学性能，《生物材料进展》146（2023）213314。[67] W. Ali、M. Echeverry-Rendón、G. Domínguez、K.v. Gaalen、A. Kopp、C. González、J. LLorca，经连续等离子体电解氧化改性的生物可吸收WE43镁合金丝，用于植入物应用。第二部分：降解和生物学性能，《生物材料进展》147（2023）213325。[68] K. van Gaalen、F. Gremse、F. Benn、P.E. McHugh、A. Kopp、T.J. Vaughan，自动化离体点蚀检测及其对稀土镁合金WE43机械完整性的影响，《生物活性材料》8（2022）545–558。

[69] B. Hallstedt，铝、锂、镁和硅的摩尔体积，《Calphad》31（2007）292–302。[70] B.-Q. Fu, W. Liu, Z.L. Li，采用经验电子理论计算密排六方金属的表面能，《应用表面科学》255（2009）9348–9357。[71] H.L. Skriver, N.M. Rosengaard，单质金属的表面能和功函数，《物理评论B》46（1992）7157–7168。[72] J. Gonzalez, R.Q. Hou, E.P. Nidadavolu, R. Willumeit-Römer, F. Feyerabend，生理条件下的镁降解——最佳实践，《生物活性材料》3（2018）174–185。[73] B. Zeller-Plumhoff, M. Gile, M. Priebe, H. Slominska, B. Boll, B. Wiese, T. Würger, R. Willumeit-Römer, R.H. Meißner，探究关键离子相互作用

用于模拟体液中镁降解的数据驱动方法，《腐蚀科学》182（2021）109272。[74] W. Wu、L. Petrini、D. Gastaldi、T. Villa、M. Vedani、E. Lesma、B. Previtali、F. Migliavacca，用于可生物降解镁合金支架的有限元形状优化，《生物医学工程年鉴》38（2010）2829–2840。[75] W. Wu、D. Gastaldi、K. Yang、L. Tan、L. Petrini、F. Migliavacca，用于评价可生物降解镁合金支架在动脉血管中设计的有限元分析，《材料科学与工程B》176（2011）1733–1740。[76] J.A. Grogan、S.B. Leen、P.E. McHugh，使用计算机模拟方法优化可生物吸收金属支架的设计，《生物材料》34（2013）8049–8060。