

文章编号: 1004 - 0609(2004)09 - 1508 - 06

镁表面改性及其在仿生体液中的耐蚀行为^①

高家诚, 李龙川, 王 勇

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 对纯度为 99.9% 的纯镁表面改性, 以提高纯镁在仿生模拟体液(SBF)中的耐腐蚀性能。其过程为: 室温下将纯镁在初始 pH 值为 9.3 的过饱和 $\text{NaHCO}_3\text{-MgCO}_3$ 混合溶液中浸泡 24 h, 然后在 773 K 保温 10 h; 再将试样放入 $(37 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 溶液中浸泡 14 d。X 射线衍射分析表明: 纯镁在 $\text{NaHCO}_3\text{-MgCO}_3$ 混合溶液中浸泡后, 表层主要为 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体; 热处理后, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体转变成 MgCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的混合物。EDS 分析表明, 距表面厚约 20 μm 的基体被氧化, 形成了耐蚀氧化层。经碱热处理的试样在 SBF 溶液中浸泡 14 d 后, 经 X 荧光能谱(XPF)分析可知表层沉积出 Ca/P 摩尔比为 1.858 的钙磷基沉淀。本阶段实验表明, 碱热处理可以显著提高纯镁在仿生环境下的耐腐蚀性能。

关键词: 镁; 生物材料; 表面改性; 碱热处理; SBF 溶液

中图分类号: TG 146.23

文献标识码: A

Surface modification on magnesium by alkali-heat treatment and its corrosion behaviors in SBF

GAO Jia-cheng, LI Long-chuan, WANG Yong

(College of Materials Science and Engineering,
Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The surface modification on magnesium(99.9%) was carried out to improve its corrosion resistance in simulated body fluid(SBF) solution. Pure magnesium specimens were first treated in supersaturated $\text{NaHCO}_3\text{-MgCO}_3$ mixed solutions(SNSM) at room temperature, and then heat-treated at 773 K for 10 h; finally, the corrosion resistance of the samples was tested in SBF solution. The X-ray diffraction(XRD) analysis shows that the coatings obtained on the samples after being treated in SNSM solution is mainly composed of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. More important, EDS analysis shows that a magnesium oxide layer with thickness of 20 μm is formed after heat treatment. Ca/P based depositions with molar ratio of 1.858 are detected on the modified specimens after they are immersed in SBF for 14 days. It can be concluded that the coating obtained through alkali and heat treatment could effectively protect magnesium from corrosion in the simulated biological environment.

Key words: magnesium; biomaterials; surface modification; alkali-heat treatment; SBF solution

近几十年来, 已有许多种类的金属基硬组织植入材料被成功地开发, 但均存在着各种各样的问题。比如, 镍钛合金在植入人体后会因释放 Ni^+ 离子而可能对人体造成潜在的危害^[1]; 即使是现已广泛应用于临床的钛合金, 也被发现在植入人体后, 会引起金属过敏^[2]和应力遮挡效应^[3]。

镁及其合金具有低的密度、高的比强度^[4]、优良的加工性能、无毒^[5]以及与人体骨相近的弹性模量等诸多优良的性能, 不仅在航空航天、电子通讯中得到了广泛的应用, 还有可能因为其优良的综合力学性能和与人体良好的生物相容性能等特点, 成为新一代的金属硬组织植入材料。然而, 由于镁及镁合

① 收稿日期: 2003-09-30; 修订日期: 2004-05-20

作者简介: 高家诚(1947-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 高家诚, 教授; 电话: 023-65103122; E-mail: gaojch@cqu.edu.cn

金的耐腐蚀性能普遍较差, 在人体体液这样的恶劣环境中尤甚^[6]。这在很大程度上限制了镁及其合金在生物材料领域的应用。本文作者通过碱热处理工艺对纯镁表面改性, 再对镁在仿生体液中的耐蚀行为进行研究, 最后对在碱处理工艺中试样表层 MgCO₃ 晶体沉积的机理进行了探讨。

1 实验

1.1 材料与碱热处理

将纯度为 99.9% 的铸态纯镁(成分见表 1)切割成尺寸为 20 mm × 10 mm × 2 mm 的长方体。然后用 200# 水砂纸打磨。再将打磨过的试样分别在丙酮与蒸馏水中超声清洗 10 min。在本实验中, 用 2 组离子成分和初始 pH 值不同的碱溶液处理试样: 第 1 组为 100 mL 初始 pH 值为 8.6 的饱和 NaHCO₃ 溶液 (SN1); 第 2 组溶液为 100 mL 过饱和 NaHCO₃-MgCO₃ 混合溶液, 用 Mg(OH)₂ 将溶液的初始 pH 值调至 9.3 (SNSM)。将已经打磨和超声清洗过的纯镁试样在以上 2 种碱处理溶液中浸泡 24 h 后, 再在 773 K 下保温 10 h。处理完毕后空冷, 用蒸馏水超声清洗 10 min 后风干备用。

1.2 SBF 溶液浸泡实验

将未做任何处理的纯镁对照组试样、仅碱处理试样和碱热处理试样 3 种试样分别浸泡在 SBF 溶液中浸泡 14 d, 保持溶液恒温在 (37 ± 0.5) °C。用 pH 计监控溶液的 pH 值变化。SBF 溶液中的离子成分见表 2。所用化学试剂全部为分析纯。浸泡实验结束后, 取出试样风干备用。

2 实验结果

2.1 碱热处理

图 1 所示为试样质量损失率随着浸泡时间的变化。图 2 示出了碱处理溶液 SN1 中的 pH 值随着浸泡时间的变化情况。

当把试样分别放入 2 种碱处理溶液中后, 立即

表 1 纯镁试样的成分

Table 1 Compositions of pure magnesium (mass fraction, %)

Mg	Cl	Mn	Fe	Ni	Cu
99.920	0.050	0.005	0.020	0.002	0.003

表 2 仿生体液种各离子的浓度

Table 2 Ion concentrations of simulated body fluid (mmol·L⁻¹)

Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5

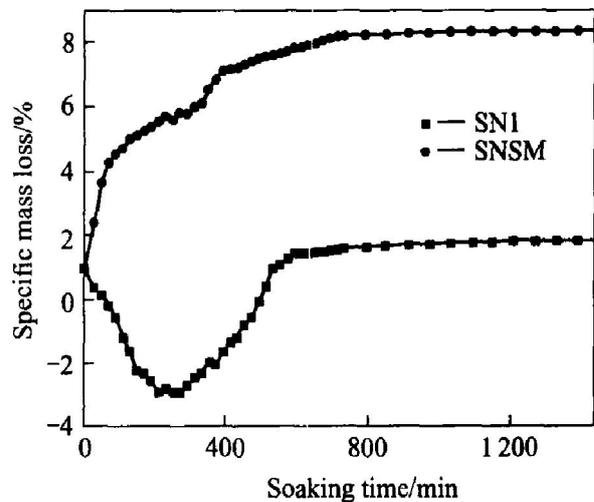


图 1 试样质量随浸泡时间的变化

Fig. 1 Variation of mass with soaking time in alkaline solution

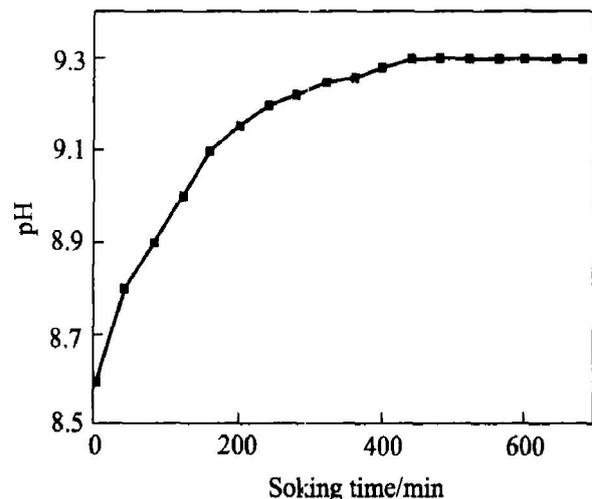


图 2 溶液 SN1 中的 pH 值随浸泡时间的变化

Fig. 2 Variation of pH of SN1 with soaking time

能够看到试样表面有许多气泡逸出, 在 SNSM 中的气泡逸出程度不如 SN1 溶液中那样剧烈。试样在 SNSM 浸泡约 120 min 后, 可以观察到试样表面有白色沉淀析出, 气泡停止逸出; 浸泡 24 h 后, 肉眼可见试样表面生成了一层白色晶体。

图 3(a) 与图 4(a) 分别示出了碱处理后试样的表面与断面形貌。图 3(b) 与图 4(b) 分别示出了试

样在被碱热处理后的表面与断面形貌; 图5所示为



图3 试样在SNSM液中浸泡24 h后再在773 K保温10 h的SEM表面形貌

Fig. 3 SEM morphologies of surface of specimens after being treated by SNSM for 24 h (a) and treated by SNSM for 24 h and then heat-treated at 773 K for 10 h (b)

试样热处理后基体表层被氧化的SEM显微形貌。图6所示为断面EDS能谱线扫描分析结果。图7所示为碱处理和碱热处理后试样表面的X射线衍射分析结果。从图3和4中可以看出, 碱处理后, 试样表面形成了垂直于基体, 厚度约为100 μm的柱状疏松晶体层; 碱热处理后, 该表面处理层呈现半熔化特征, 变得更为致密且厚度减至约为10 μm。由断面的放大形貌可以看到(见图5), 纯镁的表层除了有MgCO₃与Mg(OH)₂混合层外, 纯镁的基体也被氧化: 该氧化层厚度约为20 μm左右, 有一定的龟裂与孔洞。断面能谱线扫描分析发现, 在距表层约为20 μm的厚度层中, 氧元素含量约为基体氧元素含量的2倍(图6)。从图7可以看到, 碱热处理后, 表面生成物的主要相组成为MgCO₃和Mg(OH)₂的混合物。

2.2 SBF 浸泡

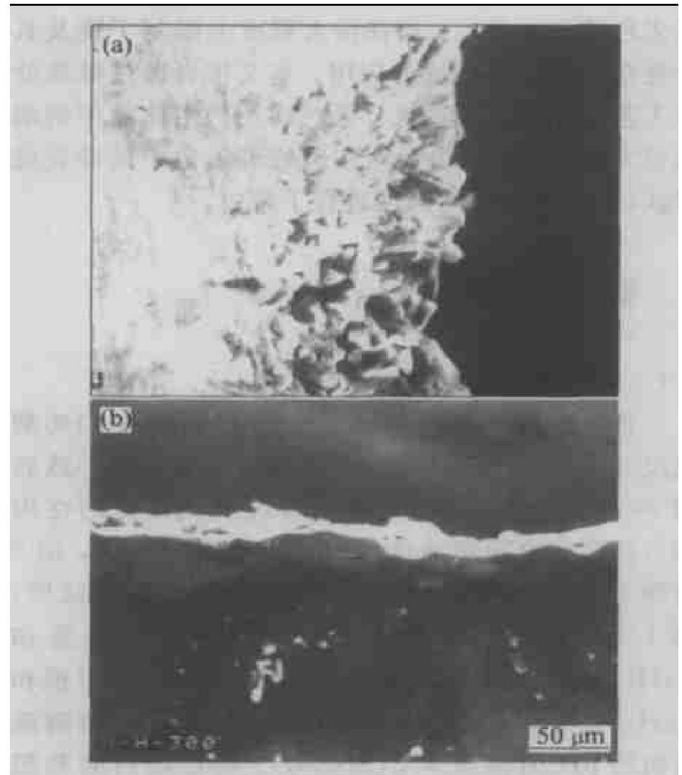


图4 试样在SNSM溶液中浸泡24 h后再在773 K下保温10 h后的SEM断面形貌

Fig. 4 SEM morphologies of features of specimens after being treated by SNSM for 24 h (a) and then treated by SNSM for 24 h followed by being heat-treated at 773 K for 10 h (b)



图5 试样在773 K下保温10 h后的SEM断面形貌

Fig. 5 SEM morphology of feature of specimens after being heat-treated at 773 K for 10 h

在SBF溶液浸泡实验进行的第3 d, 未做处理的对比组试样与仅碱处理的试样组所在的容器底部就出现了沉淀, 同时, 溶液开始变得粘稠; 而碱热处理试样组所在的容器中只出现了少许沉淀。该沉淀经过X射线衍射分析确定为Mg(OH)₂(图谱未示出)。

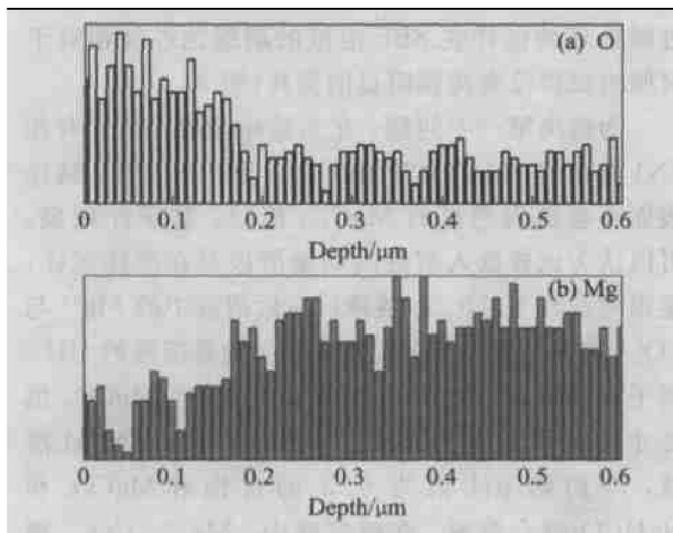


图 6 试样在 773 K 热处理后断面的 EDS 能谱分析结果

Fig. 6 EDS analysis of specimens after heat treatment at 773 K for 10 h

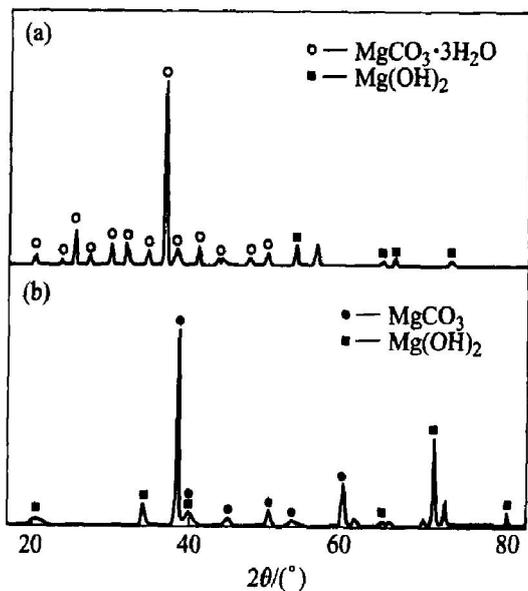


图 7 试样在 SNSM 溶液中浸泡 24 h 后 (a) 再在 773 K 下保温 10 h (b) 的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of specimens after being soaked in SNSM for 24 h (a) and then heat-treated at 773 K for 10 h (b)

图 8 所示为在 SBF 溶液中浸泡 7 d 后, 对照组试样与碱热处理试样组的表面形貌。图 9 所示为 3 组试样在 SBF 溶液中试样质量损失率和溶液中 pH 值随浸泡时间的变化情况。XPF 分析表明在 SBF 溶液的浸泡过程中, 钙磷沉淀在碱热处理过的试样表面, 钙磷摩尔比为 1.858 (见表 3)。

3 分析与讨论

3.1 轻质碳酸镁层在试样表面的沉积机理

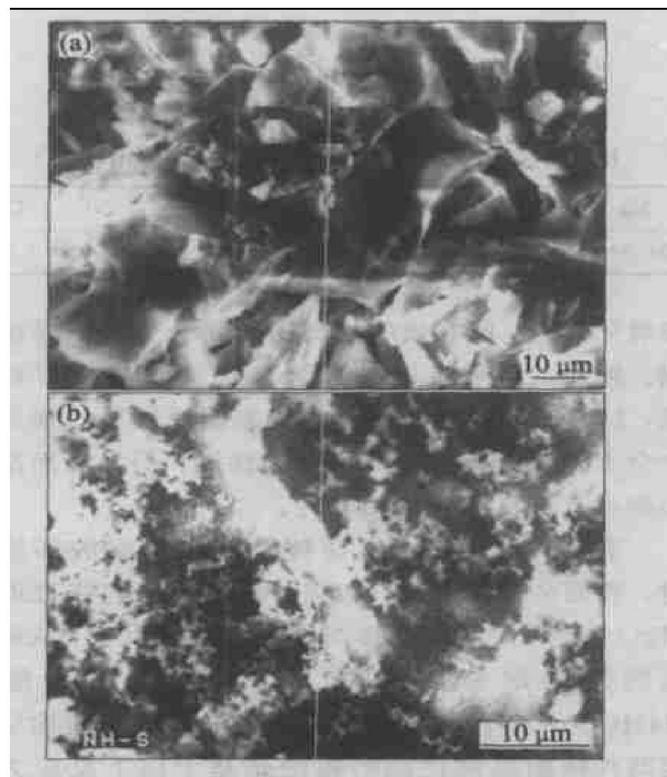


图 8 纯镁试样在 SBF 溶液中浸泡 7 d 后表面的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM morphologies of surface of specimens after being soaked in SBF for 7 d

(a) —Controls specimens;
(b) —Alkali and heat-treated specimens

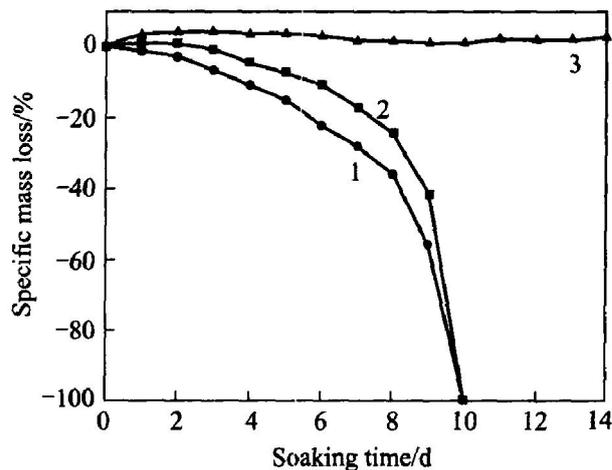


图 9 试样质量随浸泡时间的变化

Fig. 9 Variation of specimens mass on soaking time

1 —Untreated; 2 —Alkali treated only;
3 —Alkali and heat treated

镁及镁合金的表面改性作为提高其耐腐蚀性能的一种有效手段, 已经得到了较为广泛的应用^[7]。这些传统的表面改性方法, 如化学转化膜处理和阳

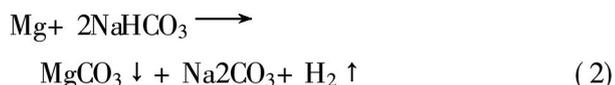
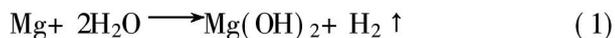
表 3 对碱热处理的试样在 SBF 溶液中浸泡 14 d 后的 XPS 分析结果

Table 3 XPS analysis of alkali and heat-treated samples in SBF after being soaked for 14 d (mass fraction, %)

Mg	Ca	P	Cl	Mn	Fe	Ni	Cu
94.934	3.358	1.355	0.181	0.026	0.034	0.003	0.009

极氧化处理, 能有效的提高镁及镁合金的耐腐蚀性能。然而, 如果将镁及其合金应用在生物材料领域, 材料工作者就必须考虑到表面改性后的镁及其合金不但要具有优异的耐腐蚀性能, 而且表面涂层还要具有优良的生物相容性。

有研究表明, 当纯镁被暴露在潮湿的环境中时, 表面会形成 $MgCO_3$ 层。该层会对纯镁表面的 MgO 膜封孔, 阻断基体与腐蚀环境的反应, 从而提高纯镁的耐腐蚀性能^[8]。常温下, 纯镁能与 $NaHCO_3$ 水溶液发生反应。利用轻质碳酸镁涂层来提高纯镁耐腐蚀性能的想法是基于以下反应方程式:



随着反应的进行, 纯镁会转化成可溶的 $Mg(OH)_2$ 而溶入溶液中。随着纯镁与 $NaHCO_3$ 、 H_2O 不断反应, 试样表面局部区域的 $MgCO_3$ 饱和度会逐渐的增大, 直至 $MgCO_3$ 异相形核, 在纯镁试样表面结晶析出。事实上, 在碱性环境中, 沉积产物为轻质碳酸镁 ($xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$)。该轻质碳酸镁层的厚度会随着反应的进行而增加, 直到能阻断基体与碳酸氢钠溶液的反应。

3.2 碱热处理工艺的优化

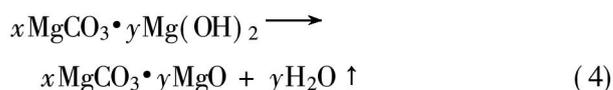
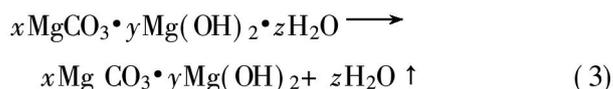
碱处理实验中, 作者发现由 Al-Abdullat^[2] 提出的碱处理镁合金的工艺有 2 个问题需要解决: 1) 如果将纯镁试样浸入初始 pH 为 8.6 的饱和 $NaHCO_3$ 溶液中, 即 SN1 时, 试样会与 $NaHCO_3$ 溶液持续反应从而被消耗, 直至溶液中的离子浓度达到一定值后, $MgCO_3$ 沉淀才会在试样表面形成(图 1); 2) 碱处理后, 在试样表面形成的轻质碳酸镁层呈垂直于基体的柱状晶体, 而且并不致密(图 4(a))。

从第一个问题可知, 试样较为明显的质量损失会影响试样的尺寸与形状; 至于第二个问题, 疏松的 $MgCO_3$ 层无法有效地将基体与腐蚀介质隔离开

来。这在后续的 SBF 浸泡实验中得到了证实: 仅经过碱处理的试样在 SBF 溶液的耐腐蚀性能相对于对照组试样没有得到明显的提高(图 9)。

为解决第一个问题, 在实验中观察到, 只有在 SN1 溶液的 pH 值由初始的 8.6 升到 9.3 时, 试样表面才会出现明显的 $MgCO_3$ 涂层。基于此现象, 可以认为试样放入溶液的初始阶段是在消耗试样, 使得纯镁与 $NaHCO_3$ 溶液反应后溶液中的 Mg^{2+} 与 CO_3^{2-} 离子达到一定的过饱和度。随着溶液的 OH^- 离子浓度增加, $MgCO_3$ 过饱和度增加, $MgCO_3$ 沉淀才会在镁基体上形成。因此, 设计了 SNSM 溶液, 即初始 pH 值为 9.3 的过饱和 $MgCO_3$ 和 $NaHCO_3$ 混合溶液。在该溶液中, Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 离子已经过饱和。当把纯镁试样放入该溶液时, 就会立即在试样表面沉积出 $MgCO_3$ 涂层而不会消耗试样。由图 1 曲线可知, 在 SNSM 溶液中, 纯镁的试样表面能迅速形成轻质碳酸镁层, 从而避免了明显的质量损失。

为了克服第二个问题, 使试样表面的涂层更为致密, 作者采取了热处理工艺。研究表明, 轻质碳酸镁在高温下(500 K)会逐渐地释放 CO_2 和 H_2O , 生成稳定耐蚀的 MgO 。该反应分 3 步进行, 在 823 K 完成^[9], 反应方程式如下:



在热处理实验中, 当把碱处理过后的试样加热到 773 K 并保持 10 h 后, 原本垂直于基体的轻质碳酸镁柱状晶体呈半融化状, 与基体结合在一起(图 3(b)); 涂层的物相转变为 $Mg(OH)_2$ 和 $MgCO_3$ 的混合物。涂层的厚度由碱处理后的 100 μm 减少至碱热处理后的 10 μm (图 4(b)), 其形貌也变得更为致密。不仅如此, 热处理后, 距试样表面厚度约为 20 μm 的表层也被氧化。由于氧化镁的耐腐蚀性能要远远高于纯镁。这很可能是在本实验中, 碱热处理后试样在仿生体液中显示出优良耐腐蚀性能的根本原因。

3.3 碱热处理与未处理试样在 SBF 溶液中的腐蚀行为

通常情况下, 镁及其合金在水溶液中的耐腐蚀性能较差, 在含氯离子的腐蚀环境中尤甚。然而,

在本文的 SBF 浸泡实验中, 碱热处理过的试样比未做处理的对照试样显示出了较为理想的耐腐蚀性能(见图 8, 9): 在 SBF 溶液中浸泡了 7 d 后, 对照组试样表面产生了大量的片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物。而碱热处理后的试样表面则较为平整光滑, 只有少量的絮状结晶富集在试样表面。由图 9 可以看出, 在 Cl^- 离子浓度为 150 mmol/L 的 SBF 浸泡实验中, 碱热处理后的试样几乎没有任何质量损失, 而仅碱处理试样与对比组试样在浸泡的前 7 d 质量损失就达到 30% 40%。事实上, 在本小组用纯度为 99.99% 的铸态纯镁在仿生体液(SBF) 中浸泡 180 d 的实验中, 纯镁表现出了良好的耐腐蚀性能(图 10): 该实验中 3 组碱热处理试样在 SBF 溶液中浸泡 180 d 后没有出现明显的质量损失, 并且平均质量增加 3.1%。关于对纯镁耐腐蚀性能和生物相容性的进一步研究, 本文作者正在进行当中。

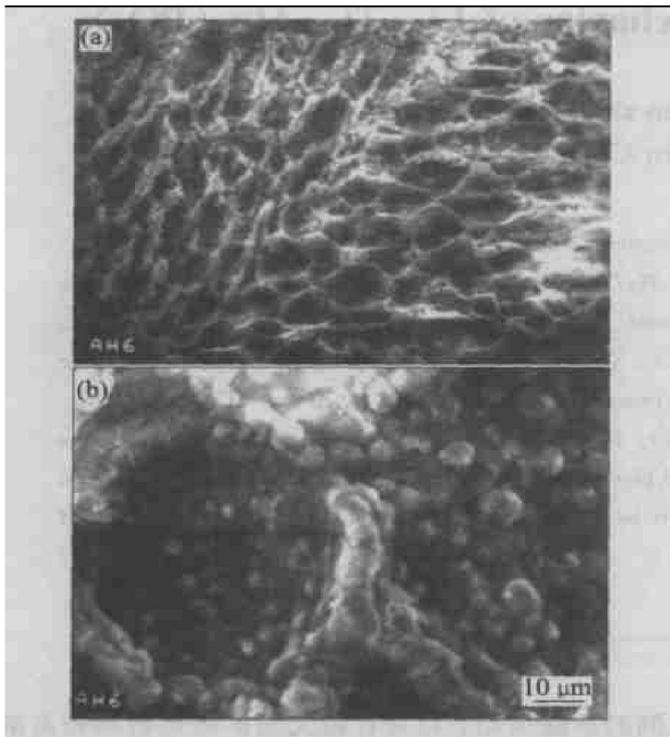


图 10 经碱热处理后纯镁
在 SBF 溶液中浸泡 180 d 后的表面形貌

Fig. 10 Surface morphologies of alkali and
heat-treated magnesium after
being soaked in SBF for 180 d

4 结论

1) 纯度为 99.9% 的铸态纯镁经本研究碱热处理过的试样在 SBF 溶液中浸泡 14 d 后没有出现质量损失, 显示出良好的耐腐蚀性能。

2) 在本实验条件下, 初始 pH 值为 9.3 的过饱和 $\text{NaHCO}_3\text{-MgCO}_3$ 混合溶液能使纯镁表面迅速沉积出轻质碳酸镁层。

3) 将碱处理过的试样在 773 K 恒温 10 h 后, 碱处理时形成的疏松 MgCO_3 层呈现半熔化状态与基体结合在一起。同时, 距表面约 20 μm 距离的基体被氧化。

4) 在本实验条件下, 经碱热处理的试样在 SBF 溶液中浸泡 14 d 后, 试样表层发现了钙磷基沉淀物, 钙磷摩尔比为 1.858。

REFERENCES

- [1] Gurrappa I. Corrosion and its importance in selection of materials for biomedical applications[J]. Corrosion Prevention and Control, 2001, 48(1): 23 - 27.
- [2] Al-Abdullat Y, Tsutsumi S, Nakajima N, et al. Surface modification of magnesium by NaHCO_3 and corrosion behavior in Hank's solution for new biomaterial applications[J]. Materials Transactions, 2001, 42(8): 1777 - 1780.
- [3] Rashmir-Raven A M, Richardson D C, Aberman H M, et al. Response of cancellous and cortical canine bone to hydroxylapatite coated and uncoated titanium rods[J]. J Applied Biomaterials, 1995, 6(4): 237 - 242.
- [4] Kim S G, Inoue A, Masumoto T. Increase of mechanical strength of a $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{12}\text{Ce}_3$ amorphous alloy by dispersion of ultrafine hcp-Mg particles[J]. Mater Trans, 1991, 32(9): 875 - 878.
- [5] Kim S R, Lee J H, Kim Y T, et al. Synthesis of Si, Mg substituted hydroxyapatites and their sintering behaviors[J]. Biomaterials, 2003, 24(8): 1389 - 1398.
- [6] Ambat R, Aung N N, Zhou W. Studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behavior of AZ91D magnesium alloy[J]. Applied Electrochemistry, 2000, 30(7): 865 - 874.
- [7] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys: A critical review[J]. Alloys and Compounds, 2002, 336(1-2): 88 - 113.
- [8] Makar G L. Kruger, Corrosion of magnesium[J]. International Materials Reviews, 1993, 38(3): 138 - 158.
- [9] 代厚全. 轻质碳酸镁分解反应及其分子组成研究[J]. 四川师范大学学报(自然版), 1998, 21(5): 545 - 548. DAI Hour quan. Studies on the decomposition reaction and molecule composition of light magnesium carbonate with thermal analyzer[J]. Sichuan Normal Univ(Natural Science), 1998, 21(5): 545 - 548. (编辑 陈爱华)