

镁在人体模拟液中的腐蚀行为

宋光铃^{1,2} 宋诗哲^{1,*}

(¹ 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072; ² School of Engineering, the University of Queensland, StLucia, Brisbane, Qld 4072, Australia)

摘要 探索了镁在人工人体模拟 Hank 溶液中的腐蚀行为, 发现镁在模拟液中的极化行为与在一般 NaCl 水溶液中相似. 电化学阻抗谱测试结果表明, 镁在模拟液中的一些具体反应对腐蚀的贡献可能比在 NaCl 溶液中的小. 在模拟液中, 镁腐蚀速度随时间不断变快. 这可能与模拟液中可抑制腐蚀的离子的消耗有关. 镁腐蚀产生了大量的氢气, 并使模拟液碱化. 这些结果表明, 镁虽然极有希望用作可溶解吸收的人体植入材料, 但仍有一些困难需要克服, 解决这些困难的关键在于适当地控制其腐蚀速度.

关键词: 镁, 生物材料, 腐蚀

中图分类号: O646

Corrosion Behaviour of Pure Magnesium in a Simulated Body Fluid

SONG, Guang-Ling^{1,2} SONG, Shi-Zhe^{1,*}

(¹ School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China;

² School of Engineering, the University of Queensland, StLucia, Brisbane, Qld 4072, Australia)

Abstract The corrosion behaviour of pure magnesium in Hank's simulated body fluid (SBF) was investigated. It was found that the polarization of Mg in the SBF solution was similar to that in a NaCl aqueous solution. However, AC impedance analysis suggested that the detailed dissolution steps involved in the corrosion of Mg in the SBF could be different in terms of their rates or contributions to corrosion damage of Mg. Moreover, the corrosion rate of Mg in the SBF solution was found to be increasing with time and significant hydrogen evolution and alkalization of the SBF solution resulting from corrosion of Mg were measured in the study. The results suggested that after some proper measures are taken to retard corrosion reaction, Mg can be successfully employed as a degradable and absorbable implant material.

Keywords: Magnesium, Biomaterials, Corrosion

可自溶解吸收的人体植入材料是生物材料的一个重要门类. 这类材料一般制成骨头固定构件或血管扩张器用在人体中^[1]. 它们在人体中能逐渐地被溶解吸收, 植入的部位在伤口愈合后, 不需要再次手术将这些固定件取出, 这样可以减少病人因手术引起的痛苦或因植入材料长期遗留在体内造成的不良后果. 目前这样的人体植入材料主要有高分子聚合物, 如 μ -HA/PLLA 等^[2]. 不过这类高分子材料一

般强度低, 应用效果不太理想.

镁合金是一种潜在人体植入材料. 镁的密度、弹性模量等综合力学性能与人体骨骼相近(比聚合物有更高的强度). 更重要的是, 镁与人体的相容性极好, 溶解的镁离子正是人体必需的元素(更是神经系统不可缺少的元素). 因此镁在上世纪上半叶曾被用于整形与外伤的手术中, 但是临床发现镁合金腐蚀过快, 放出大量气体导致手术处皮下鼓泡^[3]. 故镁合

Received: March 13, 2006; Revised: May 24, 2006. *Correspondent, E-mail: szsong@tju.edu.cn; Tel: 022-27407338.

国家自然科学基金重大项目(50499335)资助

金作为人体植入材料的应用与研究被放弃了。

近年来,镁合金的研究与应用出现了飞速发展的局面,对镁合金腐蚀的认识已经大大地深入了^[4,9],控制镁合金在人体中的腐蚀速度已经完全变得可能.适当地控制镁的腐蚀速度,就有可能解决因腐蚀过程中产生的气体而引发的问题.目前有关镁合金在人体液中的腐蚀行为的报道极少^[10],对镁在人体模拟液中腐蚀过程的了解更为肤浅.本文将报道纯镁在人体模拟液中的一些腐蚀行为,为进一步探索镁合金在人体植入方面的应用提供一定的基础.

1 实验

本项研究中所用的是 99.96%纯度的镁锭,切成大约 1~2 cm³ 的立方块作为腐蚀试样.

人体模拟液为 Hank 溶液,其成份如下:NaCl 8.0 g·L⁻¹, KCl 0.4 g·L⁻¹, CaCl₂ 0.14 g·L⁻¹, NaHCO₃ 0.35 g·L⁻¹, C₆H₆O₆(葡萄糖) 1.0 g·L⁻¹, MgCl₂·6H₂O 0.1 g·L⁻¹, MgSO₄·7H₂O 0.06 g·L⁻¹, KH₂PO₄ 0.06 g·L⁻¹, Na₂HPO₄·12H₂O 0.06 g·L⁻¹. 溶液的 pH 值(6 左右)由 HCl 与 NaOH 调节至中性略偏酸以防沉淀.事实上当人体在手术后,由于新陈代谢与体内组织的吸回作用而产生二次酸毒症,有可能使体内局部的 pH 值有所下降.实验过程中温度控制在 37 °C,与人体的基础体温相当.

将试样经水砂纸打磨到 1000#,蒸馏水清洗后,放入 250 mL 的 Hank 模拟体液中.实验中试样产生的气体通过一倒扣于试样上的漏斗,导入充满溶液的倒置的滴定管中.观测滴定管中液面的下降刻度,读出收集的气体量.有关镁合金腐蚀过程气体收集的理论与详细实验步骤,可参见文献[4, 8, 11].

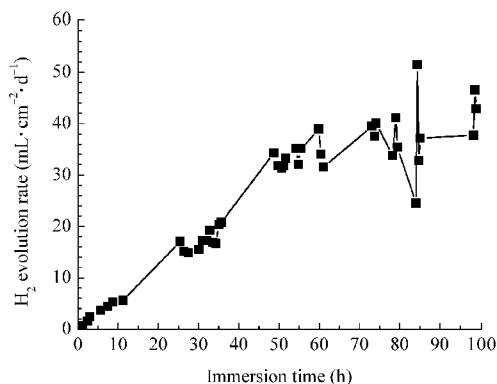


图1 镁试样在 Hank 模拟液中 37 °C 浸泡时析氢速度的变化

Fig.1 Hydrogen evolution rate for Mg immersed in Hank's simulated body fluid at 37 °C

同时,用 pH 试纸测量 Hank 人体模拟液在镁腐蚀过程中 pH 的变化情况.4 天后,停止实验,取出试样称重,测量腐蚀失重情况.溶液中遗留的白色腐蚀产物沉淀,则经滤纸过滤后收集,在 100 °C 烘箱中烘干后进行 XRD 分析.

另一部分试样焊上导线,经环氧树脂封涂后,制成电极.电极的工作面为 1 cm×1 cm.镁电极经水砂纸打磨到 1000#,用蒸馏水清洗后进行电化学测量.

镁电极试样浸泡在 Hank 模拟液中用 Ag/AgCl 参比电极监测其腐蚀电位的变化,同时测量其电化学阻抗谱,施加的电位扰动为 5 mV.镁电极在 Hank 模拟液中的极化曲线由动电化扫描的方式进行测量,电位扫描速度为 10 mV·min⁻¹.电化学测量所用仪器为 PE&G 公司的 2263 电化学系统.本文中所标的电位都是相对 Ag/AgCl 电极电位.

2 实验结果

2.1 腐蚀中的析氢及 pH 的变化

镁在 Hank 模拟液中腐蚀过程中不断地有氢气放出.图 1 给出了镁试样在 Hank 模拟液浸泡时析氢速度变化的情况.虽然数据点较为零散,但仍可以看出镁的析氢速度随着浸泡时间加长不断加快,最后大约恒定于 40 mL·cm⁻²·d⁻¹ 的水平.

镁在模拟体液中腐蚀时,随氢气的析出,溶液不断被碱化,图 2 示出了 pH 值的变化趋势.由图可看出,碱化效应最终使溶液 pH 值稳定于 10.5 左右.

2.2 EIS 跟踪及极化行为

镁在 Hank 模拟液中不同浸泡时间典型的电化学阻抗谱如图 3 所示,除 0.8 h 低频呈现感抗特征外,其他主要是一容抗特征,低频的另一容抗或感抗

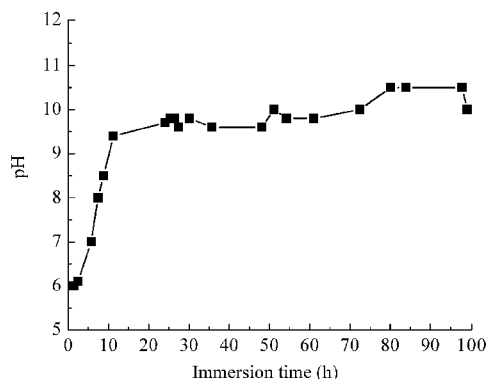


图2 镁在模拟体液中腐蚀时溶液 pH 值的变化

Fig.2 Change in pH value of Hank's simulated body fluid caused by a corroding Mg specimen in the solution

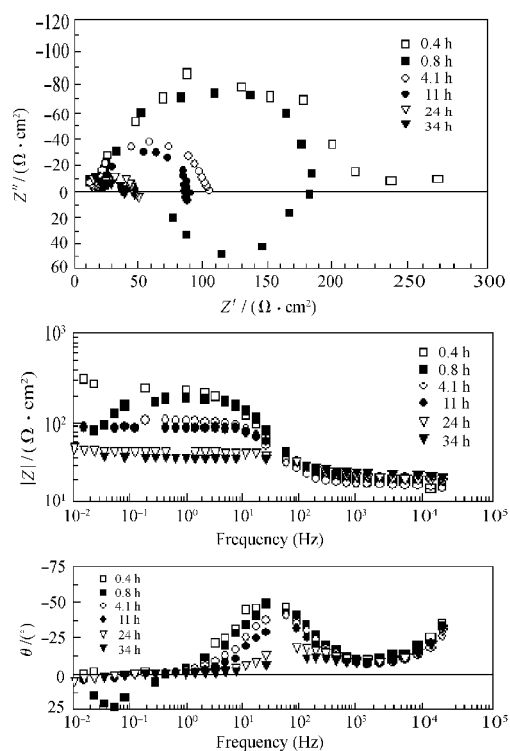


图3 镁在 Hank 模拟液中不同浸泡时间典型的电化学阻抗谱图

Fig.3 Typical electrochemical impedance spectra for Mg immersed in Hank's simulated body fluid

特征并不明显. 相对应地由阻抗谱中估测出的 Mg 电极表面电荷转移电阻的变化示于图 4 中, 它随浸泡时间呈明显的下降趋势.

镁在人体模拟液中的极化行为可由其极化曲线(图 5)表征, 图中的两条极化曲线分别为镁电极在新配制的 Hank 溶液(new solution)中和被用于镁试样浸泡 4 天后的 Hank 溶液(used solution). 可看出两条极化曲线的阴极区有较明显的塔菲尔区, 而阳极区则没有塔菲尔区, 阳极极化电流随电位急剧上升. 用过的溶液中镁的阳极极化电流比新鲜溶液中要高.

2.3 腐蚀产物分析及腐蚀结果

镁在 Hank 模拟液体中腐蚀时, 除了产生氢气并导致溶液碱化外, 还产生了大量的白色腐蚀产物沉淀物. 图 6 显示了 Mg 在 Hank 溶液中浸泡 2 天后, 生成了大量的白色沉淀物. 该沉淀物在完成腐蚀试验后经 XRD 分析, 证明主要为 $Mg(OH)_2$. 图 7 为 XRD 的谱图, 它显示 $Mg(OH)_2$ 峰十分强, 此外还有少量 NaCl 峰以及一个十分微弱的 $Mg_2P_2O_7$ 信号.

镁试样在 Hank 模拟液中经 4 天浸泡后, 已经被严重地腐蚀. 图 8 显示了腐蚀形貌. 可以看出试样已被腐蚀相当一部分, 且腐蚀不均匀. 尽管已用刷子

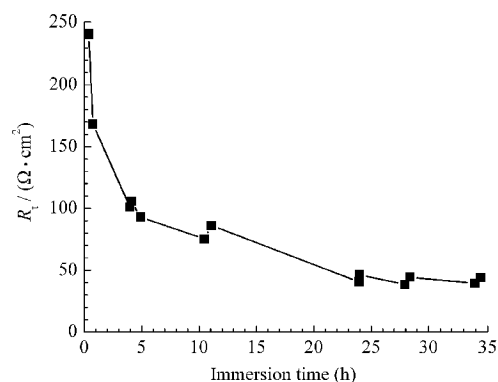


图4 镁在 Hank 模拟液中浸泡时电荷转移电阻的变化
Fig.4 The variation of the charge transfer resistance of Mg in Hank's simulated body fluid

去除试样表面的腐蚀产物, 还是有少许的白色产物在腐蚀的凹坑处未能被去除干净. 失重测量的结果表明, 镁在此条件下的平均腐蚀失重率为 $19\sim 44 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.

3 讨论

3.1 镁在 Hank 人体模拟溶液中可能的腐蚀机理

图 5 极化曲线表明, 镁在 Hank 溶液中的极化行为与其在一般 NaCl 水溶液中的十分相似^[8, 12]. 说明镁在人体模拟液中的极化过程与 NaCl 水溶液中相似. 镁在 NaCl 水溶液中的极化行为已经基本清楚^[4, 8, 9], 以水溶液中已知的极化行为为参照, 可推测在 Hank 溶液中阴极极化时, 镁表面出现正常的析氢行为, 于是有塔菲尔区; 而在阳极区, 镁表面已经发生了局部腐蚀, 于是阳极电流随着电位急剧上升.

但毕竟人体模拟液与纯 NaCl 水溶液并不完全相同, 虽然模拟液中含有少量 NaCl、KCl、CaCl₂ 与 MgCl₂ 等, 但 Cl⁻ 总量不超过 1%(w). 另外, 溶液中的

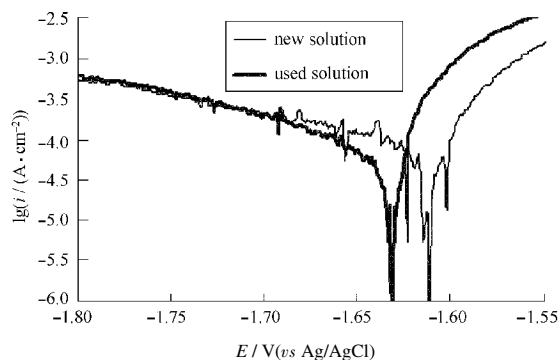


图5 镁在 Hank 模拟液中的极化曲线

Fig.5 Polarisation curves of Mg in Hank's simulated body fluid

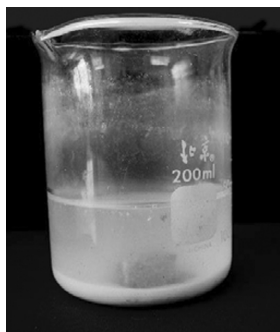


图6 Mg 电极浸泡两天的 Hank 模拟体液和白色沉淀物
Fig.6 The Hank's simulated body fluid with white deposition after Mg immersed in it for 2 d

一些离子,如 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 等都还可能对 Cl⁻ 的腐蚀性有一定程度的抑制作用^[7, 13]. 因此镁在模拟液中腐蚀步骤的快慢,有可能受到了影响. 表现在电化学阻抗谱测量中,所得谱图就可能与 NaCl 溶液中不大相同. 图 3 的结果大致说明了这点.

镁在 Hank 模拟体液中的阻抗谱比在 NaCl 溶液中似乎少了些低频的容抗与感抗特征(或至少变得不明显了). 在 NaCl 溶液中,低频的感抗与容抗的产生,是因为镁表面膜的破坏与 Mg^+ 参与反应而形成的^[13]. 但在 Hank 模拟液中,这些相关的低频阻抗特征被大大地弱化了,因此,在这样的溶液中,表面膜的破坏与 Mg^+ 的生成可能变得很慢,或它们对镁腐蚀的贡献变小而难以被电化学阻抗检测出来. 若考虑到模拟液中对 Cl⁻ 腐蚀有一定抑制作用的离子存在,则上述推测应该是可以理解的. 具体来说,电化学阻抗谱低频的感抗成分是与镁腐蚀过程中表面自发生成的表面膜的局部破坏有关^[13]. 在实验中时而能测到感抗弧,时而感抗弧又消失了,正说明腐蚀过程中镁表面膜时而腐蚀溶解,时而被修复的过程.

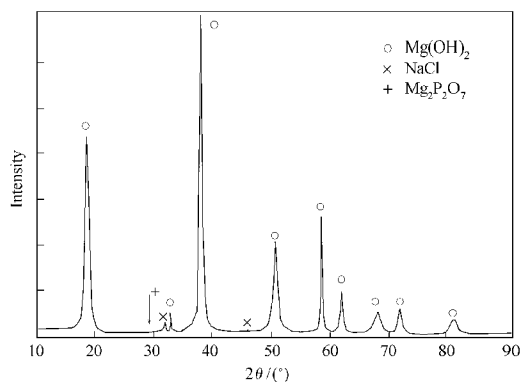


图7 镁在 Hank 模拟体液中白色腐蚀产物沉淀物的 XRD 谱
Fig.7 XRD spectrum of the white deposition resulting from corrosion of Mg in Hank's simulated body fluid

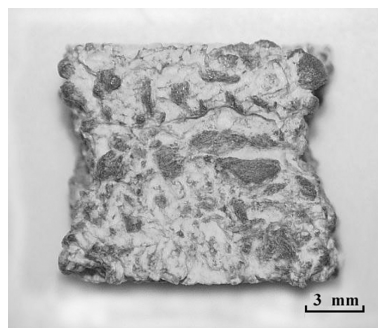


图8 镁试样在 Hank 模拟液中浸泡 4 天后的腐蚀形貌照片
Fig.8 Corrosion morphology of Mg specimen after immersion in Hank solution for 4 d

3.2 腐蚀过程

图 4 中电荷转移电阻 R_t 的变化,大致跟踪了镁在模拟液中的腐蚀变化过程. 从图中 R_t 随时间变小的趋势来看,镁的腐蚀速度应是随时间不断增加的. 这可由镁在该模拟液中腐蚀时的析氢速度加以验证(见图 1). 由于镁腐蚀时 $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, 即每溶解一个镁原子,对应地就会产生一个氢分子,因此析氢的速度基本上衡量了镁的腐蚀速度^[4, 11]. 图 1 进一步证明了镁在人体模拟液中的腐蚀是逐渐变快,最后趋于稳定.

从腐蚀电化学的观点看,腐蚀速度的变化,归因于两个基本过程的变化:阴极过程与阳极过程. 镁腐蚀的阴极去极化过程主要是析氢反应. 溶液的 pH 值在腐蚀过程中不断地升高(图 2),如果不考虑别的影响,阴极去极化过程不应随时间或 pH 的上升而变快. 所以,图 1 中测得的析氢速度增加,并不代表阴极去极化程度的加强. 镁在模拟液中腐蚀速度随时间变大,很可能是镁的阳极过程随时间而变得容易所引起.

当然,也应注意到 R_t 在开始 5 h 内变化大,25 h 后基本稳定. 而 H_2 析出是初始变化较快,到 50 h 后才基本达到稳定,即达到稳定的时间比较慢些. 这两者达到稳定的时间不同的原因可能是多方面的:首先, R_t 虽与腐蚀速度紧密相关,但并非与腐蚀速度完全对应;其次,在 R_t 测量中使用的是电极,只有一个工作面暴露;而析氢测量用的是同体积的立方块试样,六个面都直接暴露于溶液中. 所以, R_t 测量时工作面不会随时间变化,而在析氢测量时,试样会变小而使理论上的表面变小,这从一定程度上减缓了析氢速度的增大与到达最大值的时间.

在模拟液中,镁的阳极反应变快可能与模拟液中的成份随时间变化有关. 随着越来越多的 Mg^{2+} 溶

解到溶液中,那些能抑制 Cl⁻腐蚀性的阴离子可能与 Mg²⁺反应,产生沉淀而被消耗.而 Cl⁻不易被沉淀.所以溶液的腐蚀性随时间的推移而变强,镁的阳极过程被加速.这一推测可从图 5 两条极化曲线的对照中得到证明.在使用过的溶液中,由于上述成分的变化,阳极过程变得容易了.

3.3 镁腐蚀对人体环境可能的影响

镁是人体必须的元素,人每天应摄入一定量的镁(420 mg·d⁻¹)才能保证健康的新陈代谢^[10].本研究测定的镁在模拟体液中的腐蚀速度为 19~44 mg·cm⁻²·d⁻¹.这一腐蚀速度是从 1~2 cm³ 立方块的镁试样(表面积为 6~10 cm²)浸于 250 mL 的模拟液中得到的,实验中未对溶液的 pH 值进行控制,因此它反映的主要是 pH 9.5~10.0 的腐蚀情况,与人体中的正常体液 pH 7.4 有较大的差别.但是考虑到镁腐蚀时试样表面的碱化作用,虽然溶液本体中的 pH 值可能较低,但镁表面附近的 pH 总是接近于 10.所以从这一意义上说,本研究中所得的腐蚀速度对人体植入镁的腐蚀仍有一定的参考价值.实际镁在人体中的环境当然远比在模拟体液中要复杂得多,如各种活体细胞对腐蚀速度可能的影响作用等.

如果植入人体镁的总表面积不超过 10 cm²,以 19~44 mg·cm⁻²·d⁻¹ 的腐蚀速度计算,则所溶解下的 Mg²⁺应少于 420 mg·d⁻¹,可被人体所吸收利用,这对镁作为将来人体材料的应用是个很大的优点.最新的研究结果^[11]还表明,高浓度的 Mg²⁺还能促进骨质细胞的活化.这应有利于手术后骨骼的愈合.因此,即使将来植入的镁的总面积超过了 10 cm²,如果 Mg 的腐蚀产物主要集中于手术处,则仍然是可行的.实验中已经观察到镁的腐蚀产物主要以 Mg(OH)₂ 的形式沉淀(图 6, 7, 8).因此如果有过量的镁植入体内,多余的镁腐蚀产物可能主要集中于手术处附近,促进伤口的愈合,最后才逐渐被吸收.

但是,图 1 的结果表明,镁腐蚀时放出的气体量较大,这对伤口是不利的.因为气泡能阻隔体液或血液与一些组织的接触或流通.以往有关镁在水溶液中的腐蚀研究^[4, 8]已经证明了镁腐蚀时产生的氢气主要来源 Mg⁺+H₂O=Mg²⁺+1/2H₂+OH⁻反应,称为“阳极析氢”.而 Mg⁺来源于 Mg=Mg⁺+e 反应.因此要控制“阳极析氢”,首先应控制 Mg=Mg⁺+e 这一步骤.这将是镁作为人体植入材料研究的重点之一.另外,一个可能减少镁在腐蚀中析氢的途径是在镁表面加上涂层,如化学转化层或阳极化层等.有关这方面的

研究将另文报道.

此外,镁腐蚀造成体液的碱化也有可能对人体造成不利的影 响.不过由于人体的新陈代谢,这种 pH 的变化将可能是局部集中于植入镁的周围.如果能控制住析氢速度,则局部的碱化程度也将被控制.

4 结束语

不论从机械性能还是生物相容性来看,镁合金都是极好的人体植入材料.由于镁合金极不耐蚀,它作为永久性的人体植入材料的前景并不好.但若利用镁合金的腐蚀性能,则它极有可能被用作可溶吸收的植入材料.

本项研究表明,镁合金尽管在人体模拟液中的稳态极化行为与普通 NaCl 溶液中的相似,但它们具体电化学步骤的快慢有可能不同.镁合金在人体模拟液中腐蚀速度随时间逐渐变快,最后趋于稳定.腐蚀过程导致了大量氢气的产生,且使模拟液碱化,这些变化不利于镁合金在人体中的应用.但是,如果能利用已经发展起来的镁合金防护技术对镁的析氢过程进行控制,则有可能解决应用上的困难.

致谢 本项研究受到天津大学材料科学与工程学院的大力支持,特别是腐蚀电化学研究组的许多老师与学生对本项工作给予了许多帮助,特此感谢!

References

- 1 Levesque, J.; Dube, D.; Fiset, M.; Mantowani, D. *Advanced Materials and Processes*, **2004**, *162*(9): 45
- 2 Witte, F.; Kaese, V.; Haferkamp, H. *Biomaterials*, **2005**, *26*: 3557
- 3 McBride, E. D. *J. Am. Med. Assoc.*, **1938**, *111*(27): 2464
- 4 Song, G. *Advanced Engineering Materials*, **2005**, *7*(7): 563
- 5 Song, G.; StJohn D.; Bettles, C.; Dunlop, G. *JOM*, **2004**, *56*(11): 43
- 6 Song, G.; StJohn, D.; Johhannesson, B.; Hapugoda, S. *Corrosion Science*, **2004**, *46*(6): 955
- 7 Song, G.; StJohn, D. *Corrosion Science*, **2004**, *46*(6): 1381
- 8 Song, G.; StJohn, D. *Journal of Light Metals*, **2002**, *2*(1): 1
- 9 Song, G.; Amanda, A.; StJohn, D. *Materials Science and Engineering A*, **2004**, *366*(1): 74
- 10 Gao, J. C.; Li, L. C.; Wang, Y.; Qiao, L. Y. *Heat Treatment of Metals*, **2005**, *3*(4): 38 [高家诚, 李龙川, 王 勇, 乔丽英. 金属热处理 (*Jinshu Rechuli*), **2005**, *3*(4): 38]
- 11 Song, G.; Atrens, A.; StJohn, D. *TMS Annclal Meeting*, **2001**: 255
- 12 Song, G.; Atrens, A.; StJohn, D.; Nairn, J.; Li, Y. *Corrosion Science*, **1997**, *39*(5): 855
- 13 Song, G.; Atrens, A.; StJohn, D.; Wu, X.; Nairn, J. *Corrosion Science*, **1997**, *39*(10-11): 1981