

金属阳离子对医用镁合金降解行为的影响规律

李英¹, 宁成云¹, 李红龙¹, 谭帼馨², 余遵雄¹, 王晓岚¹

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

(2. 广东工业大学, 广东 广州 510006)

摘要: 医用镁合金的降解特性直接影响其在心血管支架和骨替换材料等领域的应用。本研究在保持与生理体液氯离子浓度一致的基础上, 选用镁合金 AZ31B 分别浸入 NaCl 溶液, KCl 溶液, MgCl₂ 溶液和 CaCl₂ 溶液中, 对比研究金属阳离子对医用镁合金的降解行为影响。通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱测试分析, 发现镁合金浸泡在 4 种氯盐溶液时的腐蚀电位、阻抗与其在降解过程中溶液 pH 变化、样品失重变化趋势一致, 即金属阳离子直接影响医用镁合金的降解特性: NaCl > KCl > CaCl₂ > MgCl₂, 其中 Na⁺ 和 K⁺ 比 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 更能促进镁合金降解。

关键词: 降解; 金属阳离子; 镁合金; 电化学分析; 模拟体液

中图分类号: TG146.2²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2566-05

医用镁合金具有良好的力学性能和降解性能, 且降解产物镁离子是人体所必需元素^[1], 使其成为新型医用材料的研究热点^[2,3]。然而镁合金在生理环境中降解速率较快^[4], 造成高碱性的微环境和过快的力学性能丧失, 进而导致医用镁合金植入失效。有研究表明^[5-8], Cl⁻、HCO₃²⁻、SO₄²⁻等阴离子通过破坏镁合金表面钝化膜, 同时降低电化学腐蚀中的电极活化能, 加速镁合金的降解。然而在人体生理环境中, 同时存在 Na⁺、K⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺^[9] 等金属阳离子。关于阳离子对金属材料降解的影响方面, 已有研究表明溶液中金属阳离子可影响金属基材的腐蚀^[10], 如 T. Prosek 等人^[11]研究了湿润空气条件下钠、钙、镁的氯化物对锌和碳钢表面腐蚀影响, 发现金属阳离子影响其腐蚀速率; S. Sathiyarayanan 等人报道了 Zn²⁺、Mn²⁺和 Ce²⁺离子能在一定程度上抑制铁在硫酸溶液中的降解^[12]; A. Poursae 等人^[13]证实钢筋暴露在 NaCl、MgCl₂ 和 CaCl₂ 溶液中中腐蚀行为不同。然而金属阳离子对镁合金在生理环境中的降解影响还未见报道。

本实验在控制金属盐溶液中氯离子浓度与人体生理体液一致的情况下, 选取体内常见的金属阳离子的 4 种氯盐溶液 NaCl 溶液, KCl 溶液, MgCl₂ 溶液和 CaCl₂ 进行降解实验和电化学实验, 通过研究镁合金在 4 种氯盐溶液中降解过程中的 pH 值、降解速率及腐蚀性能的变化, 探讨金属阳离子对医用镁合金降解行为的影响规律, 为医用镁合金表面进行改性及调控其腐蚀

速率提供实验依据。

1 实验

选用 AZ31B 镁合金材料, 加工成直径为 1 cm, 厚度为 0.5 cm 的圆片状, 用砂纸(400#、800#及 1000#)逐级打磨抛光, 分别采用丙酮、乙醇和去离子水依次超声清洗 10 min, 真空干燥备用。

根据 Kokubo^[14]的 SBF 溶液配方, Cl⁻浓度为 0.1478 mol/L。据此, 在保证配制溶液中 Cl⁻浓度与 SBF 溶液中 Cl⁻浓度相同的条件下, 分别配制 NaCl 溶液, KCl 溶液, MgCl₂ 溶液和 CaCl₂ 溶液, 金属阳离子溶液浓度如表 1 所示。

将镁合金片分别浸泡在 30 mL 不同阳离子的溶液中(镁合金的面积:溶液的容量=1:20)^[15]。每组设置 5 个平行样, 在 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 12 h, 1 d, 2 d, 3 d, 4 d, 5 d, 6 d, 7 d 时间点测定镁合金降解过程中 pH 值的变化, 保持每天换液和恒温 37 °C。在第 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 d, 将样品取出, 采用铬酸化合物(200 g/L CrO₃)

表 1 不同阳离子溶液浓度

Table 1 Concentration of different chlorine salt solutions (mol·L⁻¹)

Solvent	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
c(cation)	0.1478	0.1478	0.0739	0.0739
c(Cl ⁻)	0.1478	0.1478	0.1478	0.1478

收稿日期: 2014-09-01

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(“973”计划)(2012CB619100); 国家自然科学基金(51372087, 51072057)

作者简介: 李英, 女, 1989年生, 硕士生, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641, E-mail: 993170924@qq.com

+ 10 g/L AgNO₃)^[16]清洗试样去掉腐蚀产物后用失重法计算镁合金样品降解速率, 公式见(1), 并采用 SPSS 软件对结果进行统计学分析:

$$v = \frac{m_0 - m_t}{s \cdot t} \quad (1)$$

式(1)中 v 是涂层降解速率($\text{g cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); m_0 是降解前质量(g); m_t 是降解后质量(g); s 是降解面积(cm^2); t 是降解时间(h)。

本研究采用电化学方法评价镁合金在不同溶液中的腐蚀性能。电化学实验采用电化学工作站(Zennium Zahner, 德国)的三电极体系, 测试样品为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极; 实验中采用开路电位状态测试方法, 测试条件为: 温度控制在(37 ± 0.5) °C, pH 值为 7.4, 以配置的不同氯盐溶液为腐蚀溶液, 将不需要腐蚀的部位用环氧树脂包覆, 计算腐蚀面积, 电位范围-2~0 V, 扫描速度为 10 mV/s, 并输入样品密度及摩尔质量。

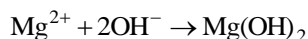
2 结果与讨论

2.1 降解实验

2.1.1 不同金属阳离子对镁合金降解溶液 pH 值的影响

图 1 是镁合金在恒温 37 °C 条件下浸泡在不同阳离子溶液和去离子水中, 溶液的 pH 值随时间变化的规律。图中可见在浸没初期, 镁合金在溶液中的 pH 值上升速率都较快; 反应过程中 pH 值出现先上升后下降的情况; 然而, 镁合金浸入不同溶液中的 pH 值有差异统计学意义 ($*P < 0.05$), 且方差平均值约为 0.07。当 pH 值达到平衡时, 溶液 pH 值从高到低依次为: NaCl > KCl > CaCl₂ > MgCl₂。

之前的研究工作^[17]已证明镁合金的腐蚀总是从基相开始, 以析氢反应为主, 镁合金与纯镁在中性和碱性介质中的腐蚀反应类似, 主要有以下 3 个反应:



()

由于镁的活泼性, 自然条件下容易在表面生成一些反应产物形成表面膜。镁的腐蚀电化学动力学很大程度上取决于这层表面膜的性质^[18]。从热力学讲, 镁在水溶液中的表面膜应是 Mg(OH)₂, 而后 Mg(OH)₂ 再溶解。这层膜并不完整, 在降解进程中腐蚀产物膜会与这层 Mg(OH)₂ 混合在一起。表面膜会对离子传递起阻碍作用, 一定程度上影响降解反应速度。在不同的氯盐溶液中, 由于镁合金表面腐蚀后存在镁离子, 在

电荷作用下, OH⁻ 等阴离子首先被吸附到表面, 阴离子又吸引金属阳离子, 并与之结合生成降解产物。由于不同的金属阳离子被吸引的速度不同, 腐蚀反应速度和腐蚀程度不同。

另外, 研究已证明当 pH 值介于 8.5 ~ 11.5 时, 镁表面可形成保护性的氧化镁或氢氧化镁层; 当 pH 值大于 11.5 时, Mg(OH)₂ 的保护性对镁抗腐蚀起决定作用并形成钝化区^[19]。由图 2 分析可知, Na⁺ 与 K⁺ 对镁合金在溶液中的反应作用相似; MgCl₂ 溶液中 Mg²⁺ 的存在抑制了反应的进行, 且腐蚀产物 Mg(OH)₂ 为难溶物 (20 °C 条件下, 氢氧化镁溶解度: 0.0009 g/100 g), 导致平衡后浸没镁合金的 MgCl₂ 溶液的 pH 值最低; Ca(OH)₂ 在 37 °C 条件下微溶, 溶解度大于 Mg(OH)₂, 导致平衡后 CaCl₂ 溶液 pH 值低于 NaCl 溶液和 KCl 溶液; 由于溶液中的 Cl⁻ 加快了镁合金的腐蚀速率和加重了镁合金腐蚀程度, 镁合金浸泡在 4 种溶液初期, pH 值上升速率都较快。

2.1.2 不同阳离子对镁合金降解速率的影响

图 2 和图 3 分别为镁合金在 37 °C 恒温条件下在不同溶液中的失重率曲线和腐蚀速率曲线。分析可知镁合金浸入不同氯盐溶液中的失重率和腐蚀速率均有差异统计学意义 ($*P < 0.05$), 且方差最小值小于 10^{-6} 。可知从 50 h 后镁合金在不同溶液中的腐蚀速率均有下降, 并随着时间的延长呈逐渐减小趋势; 在浸泡 7 d 后, 镁合金在不同溶液中的失重率依次为: NaCl > KCl > CaCl₂ > MgCl₂, 这与上述结果一致。

镁合金在溶液中的腐蚀速率减缓, 主要是因为刚放入溶液中的试样表面光洁, 镁合金与溶液接触面积最大, 从而有较高的腐蚀速率; 随着腐蚀时间延长, 腐蚀产物增多, 覆盖在试样表面, 减少了镁合金与溶液的接触面积, 导致腐蚀速率逐渐降低。

在工程金属材料中, 镁的标准电极电位最低, 为

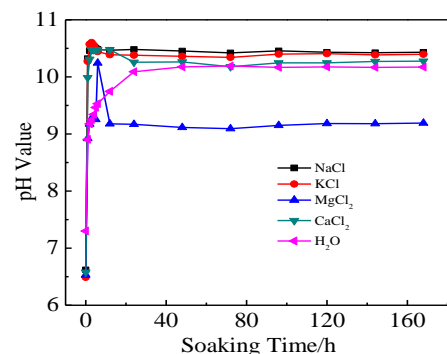


图 1 镁合金在 37 °C 时浸没在不同阳离子溶液中 pH 值随时间的变化曲线

Fig.1 Relationship between the soaking time and pH value in different cation solutions of magnesium alloy at 37 °C (n = 5, *P < 0.05)

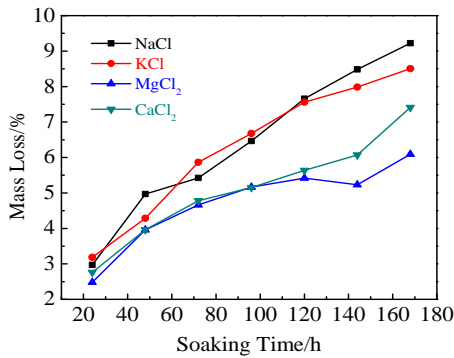


图 2 镁合金在 37 °C 时浸没在不同阳离子溶液中失重率随浸泡时间的变化曲线

Fig.2 Relationship between the soaking time and the mass loss ratio in different cation solution of magnesium alloy at 37 °C (n=3, *P < 0.05)

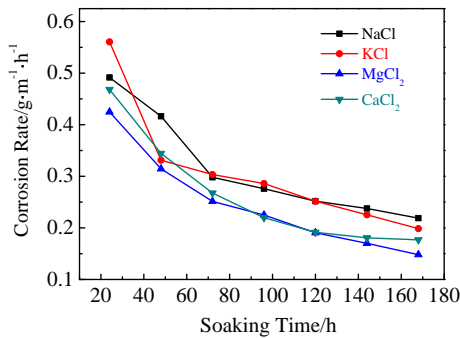


图 3 镁合金在 37 °C 时浸没在不同阳离子溶液中平均腐蚀速率与浸泡时间的关系曲线

Fig.3 Relationship between the soaking time and average corrosion rate in different cation solutions of magnesium alloy at 37 °C (n=3, *P < 0.05)

-2.34 V。从腐蚀热力学角度分析镁在水溶液中的腐蚀反应，可表示为^[20]：

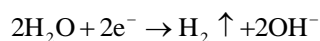
负极反应：



负极电势：

$$E(-) = \Phi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\theta} + \frac{RT}{ZF} \ln \alpha_{\text{Mg}^{2+}} \quad (5)$$

正极反应：



正极电势：

$$E(+) = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P^{\theta}} \cdot \alpha_{\text{OH}}^2 \quad (6)$$

电池电势：

$$E = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P^{\theta}} \cdot \alpha_{\text{OH}}^2 - \Phi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\theta} - \frac{RT}{ZF} \ln \alpha_{\text{Mg}^{2+}} \quad (7)$$

可认为氢气压力等于标准大气压，即 $P_{\text{H}_2} = P^{\theta}$ ，则有：

$$E = -\Phi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\theta} - \frac{RT}{ZF} (\ln \alpha_{\text{Mg}^{2+}} - 64.48) - 4.6 \frac{RT}{ZF} \cdot \text{pH} \quad (8)$$

生物体内， Mg^{2+} 浓度为 1.5 mmol/L，将 SBF 看作稀溶液，则有 $\alpha_{\text{Mg}^{2+}} \approx 2.7 \times 10^{-5}$ ，式中 $T=311 \text{ K}$ ， $R=N_A \cdot k = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $F=N_A \cdot g \cdot e = 9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Phi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\theta} = -2.363 \text{ V}$ 。可见，腐蚀反应的电池电势与溶液的 pH 值可视为呈线性关系，且随 pH 值的增大而减小。因此，随着反应的进行，溶液 pH 值增大，腐蚀反应发生的驱动力减小，虽然腐蚀仍在继续，但腐蚀速率下降。

2.2 电化学实验

图 4 为镁合金在不同阳离子溶液中浸泡所得的动电位极化曲线及其局部放大图；其中局部放大图主要用于更好地区分各曲线间的差异。表 2 中列出了镁合金在不同阳离子溶液中的腐蚀电位。一般来说，腐蚀电位越高，腐蚀电流密度越小，则材料的腐蚀速率越小。

由图 4 可知，镁合金在不同溶液中具有相似的阳极极化行为，均发生活化溶解，且没有钝化区。由数据拟合可知，镁合金在 NaCl、KCl、MgCl₂ 和 CaCl₂ 4 种溶液中的自腐蚀电位 (E_{cor}) 分别为：-1.512、-1.526、-1.560 和 -1.550 V，说明在 Cl⁻浓度相同的情况下，不同阳离子对自腐蚀电位和阴极析氢反应有一定的影响。由此分析，在 Cl⁻浓度相同的情况下，受 4 种阳离子影响，镁合金在 4 种溶液中的腐蚀活性依次为： $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

图 5 为镁合金在不同阳离子溶液中浸泡的电化学阻抗曲线。可知结果与上述一致；另外，从电化学阻

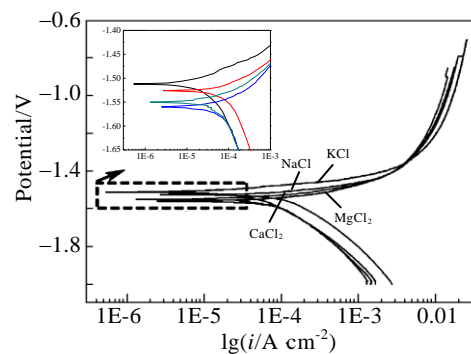


图4 镁合金在不同阳离子溶液中的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of magnesium alloy in different cation solutions

表2 镁合金在不同阳离子溶液中的腐蚀电位

Table 2 Corrosion potential of the magnesium alloy in different cation solutions

Immersion solutions	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
Corrosion potential/V	-1.512	-1.526	-1.560	-1.550

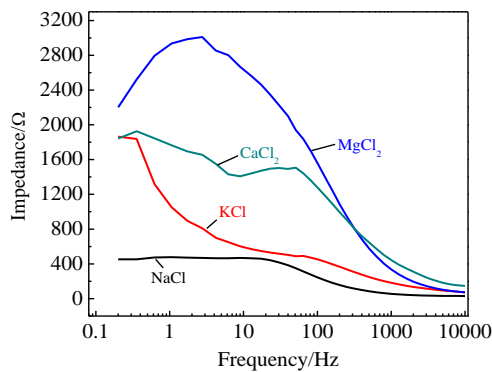


图5 镁合金在不同阳离子溶液中的电化学阻抗曲线

Fig.5 Bode plots of magnesium alloy in different cation solutions

抗谱图随时间的变化趋势可知, 前期阻抗较小, 后期阻抗值较大, 镁合金在不同溶液中的腐蚀过程都逐渐受到抑制, 即镁合金在不同溶液中的腐蚀速率随时间增加呈逐渐降低的趋势。

3 结 论

1) 金属阳离子对镁合金在氯盐溶液中的降解速率影响规律依次为: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

2) 金属阳离子对镁合金降解的影响机制可能是由于金属阳离子抑制了 Cl^- 对镁合金的腐蚀进程。

参考文献 References

- [1] Vormann J. *Molecular Aspects of Medicine*[J], 2003, 24(1): 27
 [2] Hornberger H, Virtanen S, Boccaccini A R. *Acta*

Biomaterialia[J], 2012, 8(7): 2442

- [3] Song G, Atrens A. *Advanced Engineering Materials*[J], 2007, 9(3): 177
 [4] Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27(9): 1728
 [5] Zhong C, Liu F, Wu Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 520: 11
 [6] Kannan M B, Raman R K. *Biomaterials*[J], 2008, 29(15): 2306
 [7] Wang L, Shinohara T, Zhang B P. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 496(1): 500
 [8] Wang Y, Wei M, Gao J *et al. Materials Letters*[J], 2008, 62(14): 2181
 [9] Lukaski H C. *The American Journal of Clinical Nutrition*[J], 1987, 46(4): 537
 [10] Ishikawa T, Matsumoto K, Yasukawa A *et al. Corrosion Science*[J], 2004, 46(2): 329
 [11] Prosek T, Thierry D, Tax n C *et al. Corrosion Science*[J], 2007, 49(6): 2676
 [12] Sathiyarayanan S, Jeyaprabha C, Muralidharan S *et al. Applied Surface Science*[J], 2006, 252(23): 8107
 [13] Poursaeed A, Laurent A, Hansson C M. *Cement and Concrete Research*[J], 2010, 40(3): 426
 [14] Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*[J], 2006, 27(15): 2907
 [15] Song Y, Shan D, Chen R *et al. Materials Science and Engineering: C*[J], 2009, 29(3): 1039
 [16] Wong H M, Yeung K W K, Lam K O *et al. Biomaterials*[J], 2010, 31(8): 2084
 [17] Szklarska-Smialowska Z. *Pitting Corrosion of Metals*[M]. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1986
 [18] Busk R S. *Magnesium Products Design*[M]. New York: Marcel Dekker, 1987
 [19] Al-Abdullat Y, Tsutsumi S, Nakajima N *et al. Materials Transactions-JIM*[J], 2001, 42(8): 1777
 [20] Liu L J, Schlesinger M. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(8): 1733

Effect of Different Metal Cations on the Degradation Behavior of Biomedical Magnesium Alloy

Li Ying¹, Ning Chengyun¹, Li Honglong¹, Tan Guoxin², Yu Zunxiong¹, Wang Xiaolan¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The degradation property of biomedical magnesium alloy is the key to determine its application on cardiovascular stents and bone replacement material, etc. In this paper, we discussed the effect of degradation on magnesium alloy with various cations. AZ31B magnesium alloy samples were immersed into NaCl aq., KCl aq., MgCl₂ aq. and CaCl₂ aq. with the same concentration of Cl⁻ used as body fluid. The potentiodynamic polarization curve (PPC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of these magnesium samples were analyzed. Results show that the corrosion potential and impedance have the similar tendency with the pH values and gravimetric curve. Namely, the metal cations affect the degradation property of magnesium alloy directly and the order is NaCl > KCl > CaCl₂ > MgCl₂. Na⁺ is superior to other cations in magnesium alloy degradation.

Key words: degradation; metal cation; magnesium alloy; electrochemical detection; simulated body fluid

Corresponding author: Ning Chengyun, Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, E-mail: imcyning@scut.edu.cn