

医用纯镁的热处理试验研究

Heat Treatment Research on Pure Magnesium for Biomaterial Application

谭小伟/TAN Xiao-wei, 高家诚/GAO Jia-cheng, 王 勇/WANG Yong, 乔丽英/QIAO Li-ying,
伍 沙/WU Sha

重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044

School of Material Science & Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

[摘要] 镁及镁合金作为硬组织植入材料已引起了越来越多学者的关注。报道了用热处理改善纯镁在人体环境中的耐腐蚀性能的试验研究结果。通过微机电化学分析系统,测试了纯镁热处理前后在模拟体液中的电化学腐蚀速率,并结合正交试验对热处理工艺参数进行了优化。结果表明,在本试验条件下,773 K×14 h 热处理能明显地改善纯镁在体液中的耐腐蚀性能,腐蚀电流密度由 $3.511\ 6\times 10^{-3}\text{ mA/cm}^2$ 降到 $9.859\ 3\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$ 。

[关键词] 热处理,耐腐蚀性,电化学,正交试验法

[中图分类号] R318.08

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)02-0067-03

Abstract: Magnesium and its alloy as hard tissue implants have attracted more and more attention. This paper reports that heat treatment can improve the corrosion resistance of pure magnesium in simulated body fluid environment. Micro-electrochemical analysis system is used to test the corrosion rate of pure magnesium and orthogonal experiment is also used to optimize the parameters of heat treatment process. The results indicate that under condition of this experiment, the heat treatment with 773 K×14 h can effectively improve the corrosion behavior of pure magnesium in simulated body fluid, and the corrosion current density can reduce from $3.5\ 116\times 10^{-3}\text{ mA/cm}^2$ to $9.8\ 593\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$.

Key Words: heat treatment, corrosion resistance, electrochemical, orthogonal experiment

CLC Number: R318.08

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)02-0067-03

1 引言

金属基生物材料包括医用不锈钢、医用钴铬合金、钛合金、形状记忆合金、钽铌钴合金及医用磁性合金等^[1]。但是这些材料均无法完全满足人们对其性能的需要,开发新型的金属基生物材料是十分必要的。近年来,镁及镁合金金属基生物材料的研究引起了越来越多学者的关注。因为镁是一种对人体无害的元素,并且是人体所必需的元素之一,在人体内的含量仅次于钾的细胞内正离子,参与体内的一系列新陈代谢过程,能减少血液中胆固醇的含量,防止动脉硬化、高血压和心肌梗塞,提高心血管的抗病毒能力。国外医学专家还发现镁有降低癌症发病率的功用^[2]。同时,镁是地球上储量最丰富的元素之一,用其作为新材料开发,来源丰富且成本较低。但镁的化学性质十分活泼(-2.36VSCE)^[3],镁及镁合金的耐腐蚀性能较差,而人体的生理环境又对硬组织植入材料的耐腐蚀性能要求较为苛刻^[4]。因此,研究镁及镁合金的腐蚀本质,采用特定的技术改善其耐腐蚀性能和生物相容性是研究的关键。目前主要采用的表面改性技术有稀土转化膜工艺^[5]和碱液处理^[6]。近来有文献^[7]报道了热处理的方法对纯镁耐腐蚀性能的影响,即将纯镁(99.9%)在 803 K 热处理 9~25 h,再将试样放在 HBSS 溶液中浸泡,风干后用失重法测量发现,部分试样重量不但没有减少,反而有所增加。但其对热处理方法提高纯镁耐腐蚀性能的分析只是定性的。本文将在在此基础上,用微机电化学分析系统测量其在模拟体液中的腐蚀速率,结合正交试验方法分析找出热处理工艺的优化参数,并分析热处理对改善纯镁耐腐蚀性能

的机理。

2 实验材料及方法

实验原材料为 99.9% 的铸态纯镁,试样尺寸为 10 mm×10 mm×20 mm,实验试剂用分析纯 NaCl、NaHCO₃、KCl、K₂HPO₄·3H₂O、MgCl₂·6H₂O、CaCl₂、Na₂SO₄ 配制成模拟体液。

试样分为 9 组,每组 3 个平行样,一组作为对比样,其余的用于热处理,热处理实验按表 1 进行。热处理完成后,把热处理后的试样和对比样放入丙酮溶液中进行超声波清洗 15 min,风干后分别放入配制好的模拟体液 SBF 溶液中测量其腐蚀速率。微机电化学分析系统采用三电极体系进行测试,参比电极为 Ag 电极,辅助电极为 Pt 电极,测试前试样要先放在 SBF 介质溶液中稳定 1 h。对分析系统输出的塔菲尔曲线进行处理,得出相应的腐蚀速率,用正交试验法进行数学分析,以此找出热处理工艺的优化参数。最后将热处理后的试样和对比样放入模拟体液 SBF 溶液中进行浸泡实验,浸泡时间为 7 d,每天测量试样的质量变化和 pH 值的变化。

表 1 热处理试验工艺参数(L4₂)

Fig 1 Process parameters of heat treatment

水平	1	2	3	4
因子				
温度(K)	723	773	823	873
时间(h)	8	10	12	14

来稿日期: 2005-10-18

基金项目: 重庆市科技攻关重大专项(CSPC, 2004AA4003)

作者简介: 谭小伟,女,重庆市沙坪坝沙正街 174 号重庆大学材料科学与工程学院,硕士生,主要研究方向为生物材料与粉末冶金;

E-mail: sugartxw@163.com

高家诚(通讯作者),男,重庆大学材料科学与工程学院,教授,主要研究方向为生物材料与粉末冶金;E-mail: gaojch@cqu.edu.cn

3 实验结果及讨论

3.1 热处理前后试样表面的变化

把经过热处理的纯镁试样用超声波清洗 15 min, 去掉表面的白色氧化物粉末后, 可看到表面覆盖了一层与基体结合较为紧密的氧化膜层。由于热处理工艺参数的不同, 氧化膜层的形貌和颜色有些细微差异。用 XRD 分析热处理后表面膜的物相组成发现, 试样表面的物相主要为 Mg 和 MgO, 根据衍射峰的相对强弱可判断表面物相中 MgO 的含量较高。图 1 为 XRD 衍射图谱。热处理后试样的 SEM 断面形貌和表面形貌见图 2 和图 3, 从图中可以发现热处理后试样表面形成了一层与基体结合紧密的氧化层。

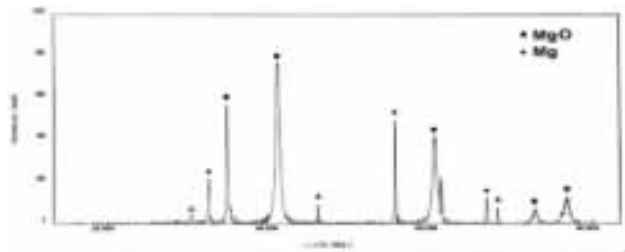


图 1 热处理试样的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray patterns of the heat-treated sample



图 2 热处理试样的 SEM 断面形貌

Fig. 2 SEM morphology of the transect of the heat-treated sample

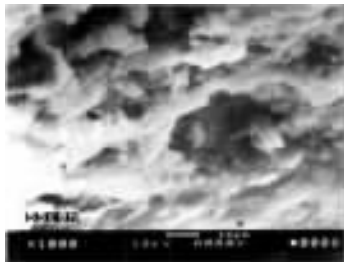


图 3 热处理试样的 SEM 表面形貌

Fig. 3 SEM morphology of the surface of heat-treated sample

3.2 热处理前后试样的电化学腐蚀速率变化

用微机电化学分析系统测量热处理前后试样的电化学腐蚀速率, 得到相应的塔菲尔曲线。对该曲线的斜率进行拟合, 找出斜率交点所对应的电流密度, 该值即可表示被测试样的电化学腐蚀速率, 表 2 为拟合结果。873 K 保温时纯镁试样发生自燃, 故取消了 873 K 时的两组试样。

由表 2 中数据可以看出, 未经热处理的试样的腐蚀电流密度比热处理后试样的值大了一个数量级, 可见热处理工艺在改善纯镁耐腐蚀性能上是有效的。在 773 K×14 h 条件下, 热处理的试样所测出的腐蚀电流密度值是最小的, 其耐腐蚀能力最好。

表 2 不同试样的电化学腐蚀速率 (mA/cm²)

Tbl. 2 Electrochemical corrosion rate of different samples (mA/cm²)

序号	热处理工艺	电化学腐蚀速率 I/(mA/cm ²)
1	未经热处理	3.511 6×10 ⁻³
2	723 K×8 h	7.299 6×10 ⁻⁴
3	723 K×10 h	5.455 1×10 ⁻⁴
4	773 K×12 h	1.992 6×10 ⁻⁴
5	773 K×14 h	9.859 3×10 ⁻⁵
6	823 K×8 h	1.525 8×10 ⁻⁴
7	823 K×10 h	5.925 2×10 ⁻⁴

3.3 热处理工艺参数的优化结果

本试验条件下用正交试验法对热处理工艺参数进行优化。其评分标准是根据以上测得的电化学腐蚀速率值, 由于本试验是以提高试样耐腐蚀性能的程度为考核指标, 而试样的耐腐蚀性能越好, 其腐蚀电流密度值越小, 故应选取使各因素算术平均值最小的水平组合为最优的水平组合。将正交试验的数据处理列在表 3 中。由表 3 可知, 773 K×14 h 为最优的工艺参数组合, 并且根据极差值可知温度对热处理效果的影响略大于时间的影响。

表 3 正交试验数据处理表

Tbl. 3 Data processing table of orthogonal experiments

水平	温度	时间
1(723K 或 8h 时的评分算术平均值)	6.377 35×10 ⁻⁴	4.412 7×10 ⁻⁴
2(773K 或 10h 时的评分算术平均值)	1.489 3×10 ⁻⁴	5.690 2×10 ⁻⁴
3(823K 或 12h 时的评分算术平均值)	3.725 5×10 ⁻⁴	1.992 6×10 ⁻⁴
4(873K 或 14h 时的评分算术平均值)	×	9.859 3×10 ⁻⁵
R(极差)	4.888 05×10 ⁻⁴	4.704 3×10 ⁻⁴

3.4 浸泡实验结果

将二组试样浸泡 7d 后发现, 对比试样表面产生了大量的腐蚀产物, 而经过热处理的试样表面较为平整, 只出现了少量的白色絮状结晶物质。由分析天平测量二组试样在 SBF 溶液中的质量变化情况可知, 热处理后的试样在 7 d 内没有出现质量损失, 而对比试样在溶液中产生了严重的腐蚀现象, 质量损失严重。同时, 热处理后的试样所在溶液的 pH 值与对比试样的 pH 相比, 变化情况较慢。对比试样在 SBF 溶液中浸泡 1 d, 溶液的 pH 值便由最初的 7.4 升到 10.1, 而热处理后的试样所在溶液的 pH 值到浸泡的第 5 d 才达到 10。说明在早期阶段, 表面的氧化层能很好地起到保护作用。试样质量和 pH 值随浸泡时间的变化见图 4。

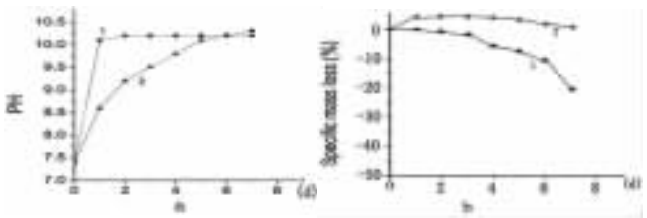


图 4 试样 pH 值和重量变化百分比在 SBF 溶液中随浸泡时间的变化

(a 对比试样; b 热处理后的试样)

Fig. 4 Change of the pH and the weight with immersing in SBF

3.5 热处理对纯镁表面改性的机理

目前, 利用表面改性技术来提高镁及镁合金的耐腐蚀性能已经得到较为广泛的应用。但是要将这些传统的方法, 如阳极氧化和化学转化膜处理应用在生物医用材料领域, 必须考虑表面改性后的镁及镁合金在人体生理环境中的生物相容性问题。基于上述

考虑,本文采用热处理的方法对纯镁表面进行改性。

一般情况下,镁暴露在空气和水中时表面很容易吸附空气中的氧,形成一层疏松的氧化膜,其致密度系数为 0.79。该氧化膜的厚度大约为 2~3 μm ,无法对基体产生良好的保护作用。镁的氧化和温度的关系较为密切,当温度较低时,镁的氧化速率不大,形成的氧化膜较薄,基体上各向异性分布,而且温度在小范围内的变化不会影响氧化膜的厚度。当对镁进行高温热处理时,由于温度的升高,镁的氧化反应速率加快,首先在基体上形成细小的瘤状氧化物并逐渐结合在一起形成膜状,不断增厚。这种类型的氧化对厚度尺寸的大小不敏感^[9],氧原子能很容易地渗入到基体表面。此时的固态扩散依附于形成的氧化物区域^[9],Mg 在 MgO 晶格中的扩散行为可以用下式表示:

$$D=1.0\times10^{-6}\exp(-150\,000/RT)\text{ m}^2/\text{s}^{[10]}$$

由该式可知,随着温度的升高,Mg 在 MgO 晶格中的扩散系数将增大。在氧气气氛下,其与表面的氧原子在高温下不断反应,并依附在原有的 MgO 晶格继续形成氧化镁氧化层,使其在高温下形成了致密的氧化层。采用 EDS 能谱分析基体的纵截面,从图 5 中可以看出氧的浓度在基体的纵截面上由表及里形成了一定的梯度,厚约 20 μm 。氧原子不仅在基体表面形成了氧化层,更重要的是逐步渗入到基体里形成了致密的氧化保护膜层,改善了纯

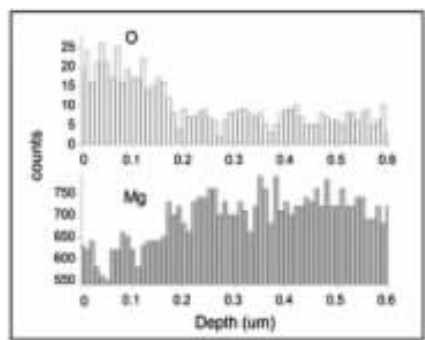


图 5 EDS 能谱图

Fig. 5 EDS analysis result

镁在模拟体液中的耐腐蚀性能。

4 结论

1) 采用热处理工艺方法,可以在纯镁试样表面生成结合良好的致密 MgO 层,该层物质可以改善纯镁在模拟体液 SBF 溶液中的耐腐蚀性能。

2) 在本实验条件下,纯镁试样在 773 K×14 h 热处理后耐腐蚀性能最好。

参考文献(References)

- [1] 张阳德,欧阳洋. 临床常用生物材料及其应用前景[J]. 中国医学工程杂志, 2004, 12(5): 34-37.
- [2] 许涛, 贺春宝. 元素镁概论 [J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(3): 60-61.
- [3] 焦树强, 旷亚非. 镁及镁合金的腐蚀与阳极化处理 [J]. 电镀与环保, 2002, 22(3): 1-4.
- [4] LINDSTROM RAKEL. Corrosion of magnesium in humid air [J]. Corrosion Science, 2004, 56(5): 1 141-1 158.
- [5] YU XINGWEN, CAO CHUAN, YAO ZHIMING, et al., Study of double layer rare earth metal conversation coating on aluminum alloy LY12[J]. Corros Sci, 2001, 43(7): 1 283.
- [6] AL-ABDULLAT YOUSEF, SADAMI TSUTSUMIL, NAOKI NAKAJI-MA, et al. Surface modification of magnesium by NaHCO₃ and corrosion behavior in Hank's solution for new biomaterial applications[J]. Mater Trans, 2001, 42 (8): 1 777.
- [7] HIDEYUKI KUWAHARA, AL -ABDULLAT YOUSEL, NAOKO MAZAKI, et al. Precipitation of magnesium apatite on pure magnesium surface during immersing in Hank's solution [J]. Mater Trans, 2001, 42(7): 1 317.
- [8] Czerwinski F. The oxidation behavior of an AZ91D magnesium alloy at high temperatures[J]. Acta Materialia . 2002, 50:2 639-2 654.
- [9] EI-SHOBAKY GA, RADWAN NRE, RADWAN F.M. Investigation of solid-solid interactions between pure and Li₂O-doped magnesium and ferric oxides[J]. Thermochemica Acta, 2001, 380(1): 27-35.
- [10] LEA C, MOLINARI C.J Mater Sci, 1984, 19: 2 336.

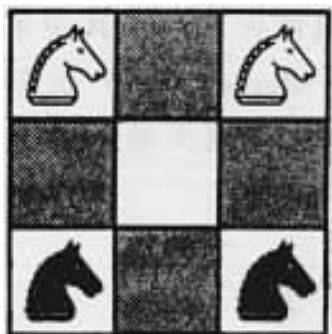
(责任编辑 李慧政)

·科技智力游戏·

好玩的数学——黑白马易位问题

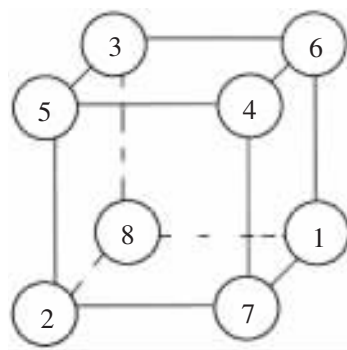
在有棋盘的游戏,除了 2 人对弈、要分出胜负的各种棋类比赛外,还有可以 1 个人玩,既可用以消遣、也可以锻炼智力的许多游戏。历史上著名的瓜里尼问题(Guarinis problem)就是这样一种游戏。

这个游戏是在 3×3 的棋盘上,上方 2 角布 2 只白马,下方 2 角布 2 只黑马(如左下图所示),要使白马与黑马互相交换位置。注意,马的走法仍然是“一步一斜角”。解决这个问题是人人都能做到的,但要使步数最少却要动些脑筋了。请你试试看,能用几步解决这个问题。答案见下期。



上期“神奇的幻方”问题答案

在立方体的 8 个顶点布 1~8,使其每面 4 数之和都相等,只有一种布法(如下图所示),每面 4 数之和都是 18。



(供稿 吴鹤龄 责任编辑 黄永明)