

FeMnSiCr 合金的耐腐蚀及生物相容性研究

刘航¹, 刘兴江²

1. 辽宁大学 生命科学与技术学院, 沈阳 110036; 2. 辽宁工业大学 材料与化学工程学院, 锦州 121001

摘要:采用浸泡实验和血液相容性实验,研究了 FeMnSiCr、NiTi 合金及 316 L 不锈钢在 NaCl、NaOH 和 HCl 溶液中的耐蚀性及在血液中的生物相容性. 结果表明,在 3 种溶液中,FeMnSiCr 合金耐蚀性比 NiTi 合金稍好,但不如 316 L 不锈钢;FeMnSiCr 合金与 316 L 不锈钢相比,凝血时间延长,溶血率下降,与 NiTi 合金相近,具有较好的血液生物相容性.

关键词: FeMnSiCr 合金;耐蚀性;生物相容性

中图分类号: TG174.2, R318.08 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)04-0293-03

CORROSION RESISTANCE AND BIOCOMPATIBILITY OF FeMnSiCr SHAPE MEMORY ALLOY

LIU Hang¹, LIU Xing-jiang²

1. *Biological Science Department of Liaoning University, Shenyang 110036;*

2. *Department of Materials and Chemistry Engineering; Liaoning Technical University; Jinzhou 121001*

Abstract: The corrosion resistance of FeMnSiCr, NiTi and 316 L steel in NaCl, NaOH and HCl solutions and their biocompatibility with human blood were investigated by immersion and biocompatibility tests respectively. The following results were obtained: FeMnSiCr showed better corrosion resistance in the three solutions than NiTi, but poorer than 316 L steel. Comparing with 316 L steel, FeMnSiCr exhibits better biocompatibility, such as lower hemolysis rate and longer clotting time. It follows that FeMnSiCr has good biocompatibility as NiTi.

Keywords: FeMnSi shape memory alloy; corrosion resistance; biocompatibility

NiTi 基形状记忆合金(SMA)作为金属生物材料在医学领域获得了广泛的应用^[1,2],美中不足的是价格昂贵(为铁基的 20 倍),熔炼加工比较困难,另外, NiTi 基 SMA 植入人体后,具有毒性的 Ni 离子会从合金表面进入周围的机体组织影响细胞内的生物化学反应. Ni 离子具有致癌性,而 NiTi 合金在人体内点蚀后又不可避免的会释放出 Ni 离子. 这将限制 NiTi 合金在人体的应用. 为此,一些研究工作者将目光投向了铁基形状记忆合金. 铁基形状记忆合金是继镍钛形状记忆合金、铜基形状记忆合金之后开发的第 3 代形状记忆合金材料. 铁基形状记忆合金以强度高、塑性好、易于成形加工、记忆性能适中、价格便宜(仅为镍钛的 1/20,铜基的 1/2)、便于常温贮运,同时抗拉强度和极化电位与钢铁材料的相匹配,可利用传统的炼钢方法和加工设备批量生产等优点,除了在石油、机械、化工等行业得到广泛的应用外,还适合作为人体植入物的生物材料^[3]进行深入的研究开发. 铁基

形状记忆合金目前还不能直接用于人体,主要是由于其耐蚀性和生物相容性方面还需要改进. 本文对 FeMnSiCr、NiTi 合金、316 L 不锈钢在 NaCl(3.5 mass%)、NaOH(3 mol/L)、HCl(1 mol/L)溶液中的耐蚀性及血液相容性进行了研究. 以期发展铁基形状记忆合金作为金属生物材料提供理论基础.

1 实验方法

实验材料为 FeMnSiCr 合金及对比材料为 NiTi 合金、316 L 不锈钢. 将 3 种材料线切割成尺寸为 10 mm × 10 mm × 2 mm.

将试样经金相砂纸打磨,去离子水冲洗,丙酮去脂,吹干后称重. 在室温下,分别放入 NaCl(4 mass%), NaOH(3 mol/L), HCl(1 mol/L)溶液中浸泡 150 h. 浸泡试验后,清除腐蚀产物,再次称重,并计算腐蚀速度,将试样表面用扫描电镜(SEM)进行观察.

凝血时间的测定:在每个试样表面滴 0.1 ml 新鲜血液,分别静置 10、20、30、40、50 min 后,试样转移至盛有 15 ml 蒸馏水烧杯中培养 5 min,没有凝固在样品上的红细胞起溶血反应,均匀地分散在水中,红细胞的浓度用溶液的吸光度表征,

收稿日期:2007-01-09 初稿;2007-03-19 修改稿

作者简介:刘航(1985-),女,本科在校生,所学专业为生物技术.

Tel:131904078340 E-mail:ch4199490@163.com

吸光度值用 752 型分光光度计测定,所用光的波长为 545 nm.

溶血率的测定:取 8 ml 新鲜血液,加生理盐水 10 ml,进行稀释.将样品置于 10 ml 生理盐水中,37℃ 恒温 30 min 后加入 0.2 ml 稀释血,轻轻混匀,在水浴中继续保温 60 min,液体倒入试管中以 10.5 m/s 速度离心分离,取上层溶液于 545 nm 的波长处测吸光度值,阳性对照用 10 ml 蒸馏水 + 0.2 ml 稀释血,阴性对照用 10 ml 生理盐水 + 0.2 ml 稀释血.根据公式

$$\alpha\% = \frac{D_t - D_{nc}}{D_{pc} - D_{nc}}$$

计算溶血率,其中 α 为溶血率, D_t 为样品吸光度, D_{nc} 为阴性对照吸度, D_{pc} 为阳性对照吸光度^[4].

2 结果与讨论

由图 1a 可见,在 NaCl 溶液中 FeMnSiCr 的腐蚀速度在 3 种合金中处于中间位置.由资料可知^[6,7],在 NaCl 溶液中 FeMnSiCr、NiTi、316 L3 种合金的自腐蚀电位由低到高的排序为 NiTi < FeMnSiCr < 316 L 不锈钢.由于 FeMnSiCr 比 NiTi 有更高的自腐蚀电位和更低的阳极极化电流,因此,FeMnSiCr 合金在 NaCl 中抗蚀能力稍优于 NiTi 合金.与 316 L 不锈钢相比 FeMnSiCr 合金的自腐蚀电位较低,而阳极极化电流较高.因此,FeMnSiCr 合金在 NaCl 中抗蚀能力不如 316 L 不锈钢.在 NaOH 中的浸蚀试验结果显示,FeMnSiCr 合金的耐蚀性能最好,原因是 3 种合金的自腐蚀电位与在 NaCl 溶液

中的排序相同,但 316 L 不锈钢的极化电流要明显大于 FeMnSiCr 合金.此外,尽管 Cr 是极不耐碱腐蚀的金属并随着 Cr 含量的增加合金在 NaOH 溶液中的抗蚀能力下降,但本文中的 Cr 含量控制在 6% 以下可防止腐蚀倾向增大. Burke 等^[5]研究了纯 Fe 在 NaOH 水溶液中的阳极极化行为,认为由于 Fe 被氧化为 FeOOH 而产生保护性膜,导致 Fe 的低钝化电位,使其有可能很快进入钝化状态加上 Si 良好的抗氧化作用^[8]使 FeMnSiCr 合金在 NaOH 中的耐蚀性能最好.由图 1b 可见,在 HCl 水溶液中,FeMnSiCr 的腐蚀速度在 3 种合金中同样是处于中间位置.原因与在 NaCl 溶液中腐蚀原因相同.

FeMnSiCr 和 NiTi 在 HCl 中浸泡 15 h 后试样的扫描电镜照片示于图 2.

FeMnSiCr 合金腐蚀后的表面有少量分散的局部腐蚀,而 NiTi 合金有较大较深、按交叉成 600(或 1200)角分布排列的蚀坑.这说明 NiTi 合金更易发生孔蚀.分析其原因,Ti 属于易钝化元素,Ti 的氧化物为 TiO₂^[9],TiO₂ 膜层使合金具有良好的耐全面腐蚀性.但是,NiTi 合金表面存在 Ti₂Ni 相的夹杂^[10,11],活性阴离子如 Cl⁻ 等优先吸附在 Ti₂Ni 相周围,破坏了表面的钝性 TiO₂ 膜,导致 Ni 溶解并强烈水解,使得局部介质酸性增强,阻滞了钝化膜的修复.而对于 FeMnSiCr 合金,一方面基体本身具有较强的耐蚀性,另一方面合金中所含 Cr 元素易在表面形成致密稳定的氧化膜,可以有效地减少孔蚀的发生.

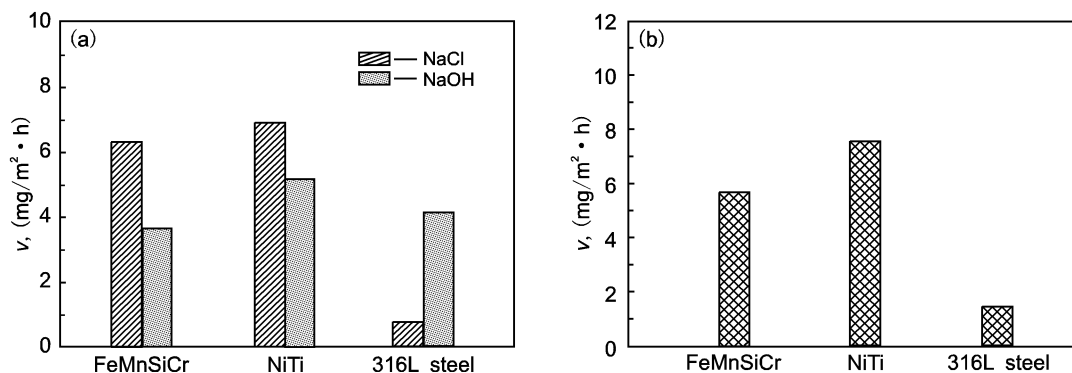


Fig. 1 Immersion test of alloys in aqueous solutions((a) NaCl and NaOH, (b) HCl)

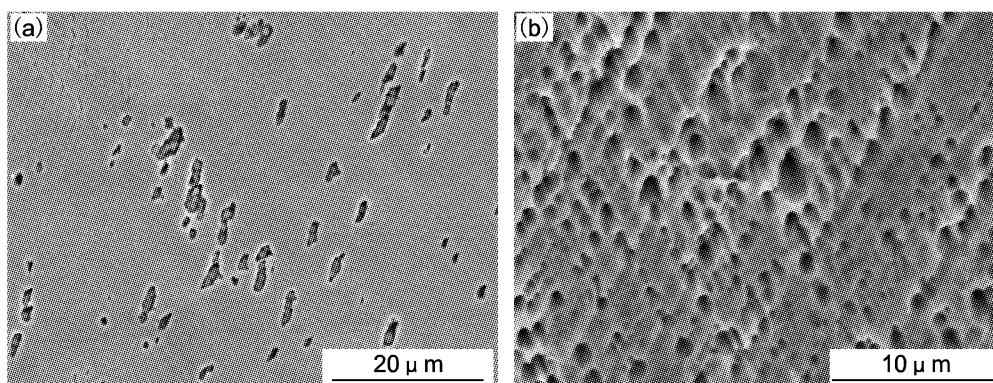


Fig. 2 Typical SEM micrographs showing surface morphology of FeMnSiCr and NiTi sample (a) FeMnSiCr, (b) NiTi

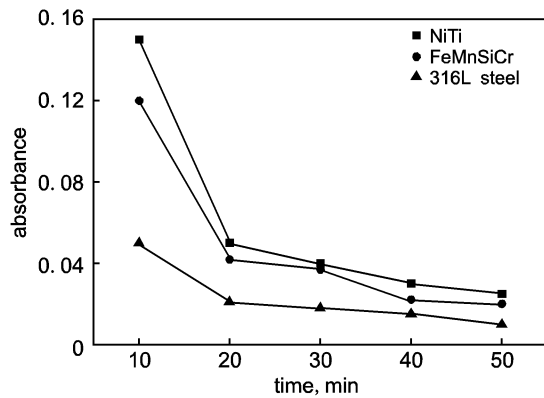


Fig. 3 Absorbance of different materials

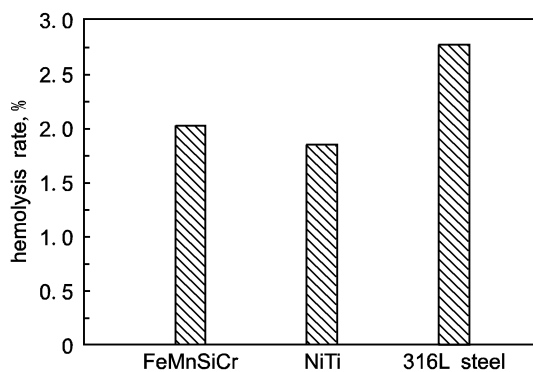


Fig. 4 Hemolysis rate of different materials ersus time

图3为动态凝血时间测试结果,由图可以看出,与血液的接触时间相同时,FeMnSiCr合金的吸光度值高于316L不锈钢,低于NiTi合金.当材料与血液接触时发生溶血反应,未凝血的红细胞溶解在水中,溶解在水中的自由的红细胞越多,吸光度值越高,从而凝结在样品上的红细胞数量就少,说明材料的抗凝血作用越强.凝血过程大体上分为三个阶段:因子X(Stuart factor)的激活和凝血酶原激活物的形成;凝血酶原激活成为凝血酶;纤维蛋白原转变成成为纤维蛋白.血液凝固过程起主要作用的是第三阶段,即凝血酶催化纤维蛋白原分解,使每一分子纤维蛋白原脱去4个小分子肽,转变成纤维蛋白单体.这些单体互相交织,形成疏松的网状(可溶、不稳定),在激活因子作用下,单体间以共价键形成纤维蛋白多聚体,即不溶于水的血纤维.凝血曲线整体呈下降趋势说明血液逐渐凝固的过程,凝血过程的前两个阶段及血小板栓子形成时都需有 Ca^{2+} 的参与,FeMnSiCr合金在血液中呈负电性^[12],负电性表面将不会吸附带有负电荷的血小板等组分.血液与FeMnSiCr合金表面接触触发内源性血液凝固反应,呈负电性的FeMnSiCr表面具有诱导血液中 Ca^{2+} 的作用,经一定时间接触后,血液中 Ca^{2+} 逐渐吸附到FeMnSiCr合金表面,血液中 Ca^{2+} 的减少,凝固速度减慢,血液中的抗凝因子发挥作用,血纤维蛋白溶酶是血浆中活性最强的蛋白溶解酶,能将蛋白质溶解分割成许多可溶性小分子肽,血凝块中的纤维蛋白在血纤维蛋白溶酶的作用下变成纤维蛋白原降解产物(FDP),从而使血凝块逐渐溶解消失.

图4为FeMnSiCr合金和NiTi合金、316L不锈钢的溶血

率测试结果,由图可知,FeMnSiCr合金的溶血率与NiTi合金相近,均满足医学标准所规定的植入物溶血率 $<5\%$ 的要求.溶血率越小表明材料对血红细胞的破坏程度越轻,血液相容性越好.有学者认为^[13]血液相容性是材料表面能和功函数共同作用的结果.表面能决定对蛋白质的吸附,而功函数决定蛋白质分解,材料对纤维蛋白吸附越少,抗凝性越好.纤维蛋白吸附后,延长其分解是提高抗凝性的有效手段.

3 结论

1. 在NaCl中FeMnSiCr合金耐蚀性优于NiTi合金,低于316L不锈钢.在NaOH中FeMnSiCr合金的耐蚀性能最好.
2. FeMnSiCr合金的抗凝血作用优于316L不锈钢,略低于NiTi合金.
3. FeMnSiCr合金与316L不锈钢相比,凝血时间延长,溶血率下降,与NiTi合金相近,具有较好的血液生物相容性.

参考文献:

- [1] Shabalovskaya SA. Physicochemical and biological aspects of Nitinol, as a biomaterial [J]. International Materials Reviews, 2001, 46(5):233.
- [2] Shabalovskaya SA. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol, as an implant material [J]. Bio - Medical materials and Engineering, 2002, 12:69.
- [3] 雷竹芳. 铁基形状记忆合金及其应用 [J]. 材料开发与应用, 200, 15(2):40.
- [4] Xianghui Wang, Feng Zhang, Changrong Li, et al. Improvement of blood compatibility of artificial heart valves via titanium oxide film coated on low temperature isotropic carbon [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 36:128.
- [5] Burke L D, Murphy O J. Growth of an elec - trochromic film on iron in base under potential cycling conditions [J]. Electroanal Chem, 1980, 109:379.
- [6] 黄幸, 万见峰, 陈世朴, 等. FeMnSi 基形状记忆合金在水溶液中的电化学腐蚀 [J]. 上海交通大学学报, 2002, 36(1):21.
- [7] 姜晓霞, 王景韞. 合金电化学 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1984. 87.
- [8] LI Jian-chen, SUN Guang-ping, JIANG Qing, et al. Corrosion resistanc of FeMnSiCrNi shape memory alloy [J]. Journal of Functional Materials, 1998, 29(4):381.
- [9] Masayuki Itagaki, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru. Cathodic reduction of passive films on cobalt in a neutral solution [J]. Corrosion Engineering, 1991, 40(4):254.
- [10] Dutta R S, Madangopal K, Gadiyar H S, et al. Biocompatibility of Ni-Ti shape memory alloy [J]. British Corrosion Journal, 1993, 28(3):217.
- [11] 郭海霞, 梁成浩. 生理环境中 TiNi 形状记忆合金耐腐蚀性研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 3(13):151.
- [12] Shirkanzadeh M. Nanoporous alkoxy - derived titanium oxide coating, a reactive overlayer for functionalizing titanium surface [J]. Mater Sci Mater Med, 1998, 9(6):355.
- [13] 张峰, 李昌荣, 王向晖, 等. 氧化钛薄膜的血液相容性机理探讨 [J]. 生物医学工程学杂志, 2000, 17(2):146.