

文章编号:1673-9981(2017)04-0240-06

表面氮化纯铁生物学性能的研究

伍青芳, 毕瑜, 余林, 刘恒全

成都理工大学, 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059

摘要:采用气体软氮法对工业纯铁进行表面氮化. 用X射线衍射、金相显微镜、扫描电镜分别对样品表面的结构及形貌进行分析, 用相变温度分析仪测定纯铁表面氮化层相变温度, 用显微硬度仪分析样品表面硬度, 通过溶血率、血小板粘附实验表征纯铁表面血液相容性. 结果表明: 渗氮后铁表面有5 μm 左右的白亮层, 该白亮层为氮铁化合物层, 由 ϵ 相和 γ' 相组成, 具有较高硬度及脆性, 从而使渗氮铁的硬度有显著提高; 纯铁溶血率为3.81%, 大于氮化处理铁的2.9%; 血小板实验证明, 表面氮化铁的血小板粘附率较低, 表明经氮化处理的纯铁表面生物学性能有所改善.

关键词:气体软氮法; 血液相容性; 硬度; 耐腐蚀.

中图分类号: R318.08

文献标识码: A

心血管疾病已严重威胁着人们的生命健康, 支架植入术为治疗心血管疾病带来突破性进展. 但是, 血管支架^[1-3]作为异物长期存在血管内容易引起血栓及再狭窄等并发症, 因此寻找一种短期起到血管支撑作用、后期能逐渐消失的血管支架材料成为近年来的研究热点^[4-7]. 铁作为人体所需的微量元素之一, 与人体有很好的生物相容性^[8]. 铁的腐蚀是一个缓慢的过程, 在它完全降解前可对血管起到支撑作用^[9]. Peuster等人^[10]制作了一种可降解的纯铁支架, 证明了铁基可作为血管支架. Waksman等人^[11]将纯铁支架和钴铬合金支架进行比较发现, 纯铁支架性能优于钴铬支架性能. Nie等人^[12]发现, 纳米晶的纯铁材料抗腐蚀能力优于微米晶的纯铁材料. 由于纯铁在体内的降解速率是不可控的, 因此纯铁表面处理对改变材料的物理化学及生物学性能来说十分关键.

气体氮化是一种低温热处理工艺, 经氮化处理后的材料表面形变很小、氮化层硬度高、抗疲劳性能良好. 因此, 氮化处理工艺得到广泛的应用^[13]. 本研

究采用气体软氮化法对纯铁表面进行氮化处理, 并对氮化处理后纯铁的性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 氮化处理

实验材料为10 mm×10 mm×0.3 mm的工业纯铁片, 经机械打磨抛光后, 在可控气氛炉(BTF-1200C真空管式炉)中进行渗氮. 首先通入氮气, 设定气流量为200 mL/min, 在70 min内将炉温度升至600 $^{\circ}\text{C}$, 然后关闭氮气阀门, 打开氨气阀门, 氨气进气量为200 mL/min, 保温2.5 h后关闭氨气阀门, 打开阀门至炉冷却后取出样品.

1.2 分析测试

X射线衍射分析:将工业纯铁样品及表面氮化纯铁样品放入检测仪器(上海精密仪器, DX-2700型)中, 然后开始扫描并记录数据. 其中设置扫描步宽为0.05 $^{\circ}$, 扫描范围为5~80 $^{\circ}$, 管电压为40 kV, 管电流为30 mA.

收稿日期: 2017-11-09

作者简介: 伍青芳(1995-), 女, 四川眉山人, 本科.

金相显微观察:将打磨抛光后的工业纯铁试样浸入 100 mL 的腐蚀液(乙醇($\varphi=90\%$)+硝酸($\varphi=10\%$))的混合溶液)中浸泡 7~10 s,然后吹干,在金相显微镜下观察试样的组织形貌。

扫描电镜分析:将工业纯铁样品及经过氮化处理后的样品清洁并表面喷金,用扫描电镜(日本日立,S-530 型)对试样的表面结构进行观察。

相变温度分析:将氮化处理的试样放入相变温度分析仪(彼奥德电子技术有限公司,PCA-1200 型)中,拧紧阀门并打开真空泵。首先升温至 50 °C,1 min 后开始拟合,然后升温至 600 °C,3 min 后开始拟合。检测完成后自然降温冷却,待温度下降到 100 °C 以内时先关闭真空泵,然后通入空气,最后打开阀门,取出样品。

显微硬度测试:将试样置于砧座和压针之间,当压针与检测面垂直时轻轻压下手柄,使压针压住试样,然后快速压下手柄,施加足够的力,使压针套筒的端面紧压在试样上,从表头读出硬度值(精确到 0.5 HV)。超出限度的下压力,会被弹簧平衡掉,而不会损坏硬度计。再次测量时,两相邻压痕中心间距应不小于 6 mm。

1.3 血液相容性

取新鲜抗凝兔血 4 mL,加入 5 mL 浓度为 0.9% 的氯化钠溶液,将血稀释备用。将两组 10 mm×10 mm 的纯铁、不锈钢和氮化后的纯铁的薄膜样品分别放于不同试管中。一组加入 10 mL 的 0.9% 氯化钠溶液,作为阴性对照组。另一组加入 10 mL 的蒸馏水,作为阳性对照组。然后将所有样本同置于 37 °C 水浴中保温 30 min,再往各试管中加入稀释血 0.2 mL,于 37 °C 水浴继续保温 60 min,经 5 min 离心后,取上清液在波长 540 nm 下测吸光度。材料的溶血率按下式计算:

$$R = \frac{A - C_1}{C_2 - C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 R 为溶血率, A 为试样吸光度, C_1 为阴性对照吸光度, C_2 为阳性对照吸光度。

将新鲜抗凝兔血在离心机上以 800 r/min 的离心速率离心 15 min,取上清液得到富血小板血浆 (PRP)。不同样品经丙酮、无水乙醇和蒸馏水超声洗净,用 PRP 浸泡样品,在 37 °C 的恒温水浴中培养 15 min,然后用磷酸盐缓冲液 (PBS) 漂洗样品,用 2%

的戊二醛固定试样,再用乙醇梯度脱水,在光学显微镜下观察血小板粘附状况。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为工业纯铁和氮化处理后工业纯铁的 XRD 图谱。从图 1 可以看到,氮化样品表面的化合物层为呈六方晶系 $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ 和立方 $\gamma\text{-Fe}_3\text{N}$ 相的混合物,氮化处理后样品表面层为铁氮化合物白亮层,主要成分是 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 相,厚度大约 3~5 μm 。

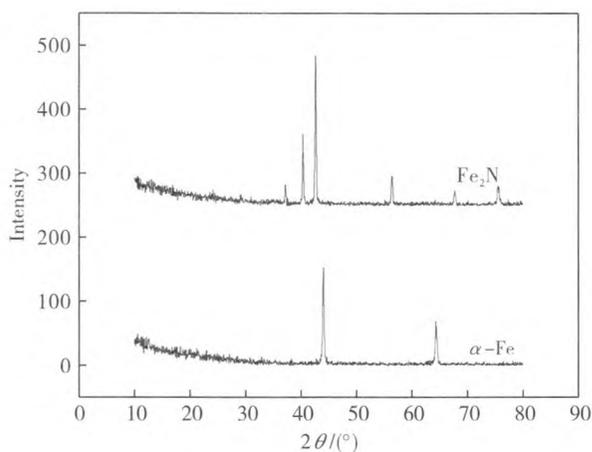


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD spectrum of various samples

2.2 形貌分析

图 2 为纯铁的金相图。从图 2(a)可见,未经氮化处理的工业纯铁的组织为块状奥氏体。从图 2(b)可见:经过氮化处理后的样品表面颜色变深(暗沉),纯铁表面形成致密化合物层,白亮层分布其中。气体氮化过程中形成的化合物层比较厚。在氮气供应及氮化时间相同的处理条件下,含有氮化物形成元素的工业纯铁复合层也较厚,这是因为由合金元素形成的氮化物或碳氮化物的氮含量比铁形成的高。

图 3 为氮化处理前后工业纯铁样品的 SEM 照片。从图 3 可以看到,工业纯铁经氮化处理后表面出现多孔的较为疏松的物质层。进一步观察照片图 3(a)发现,疏松物质分布不均匀,呈不连续的网状。从图 3(b)可以看到,工业纯铁表面平整均匀,可以清晰看到亚微米尺寸的氮化物晶粒。

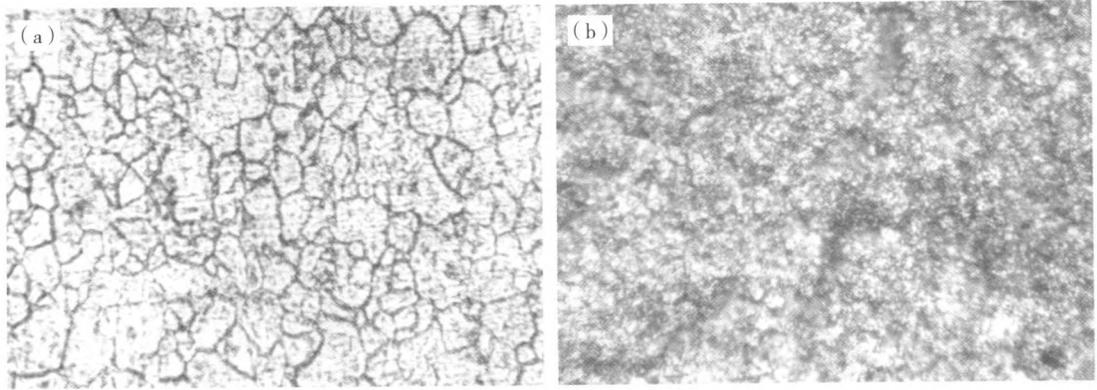


图2 纯铁样品的金相照片,600×
(a)氮化处理前;(b)氮化处理后

Fig. 2 The metallographic photograph of pure iron sample,600×
(a)un-treated sample;(b) treated samples

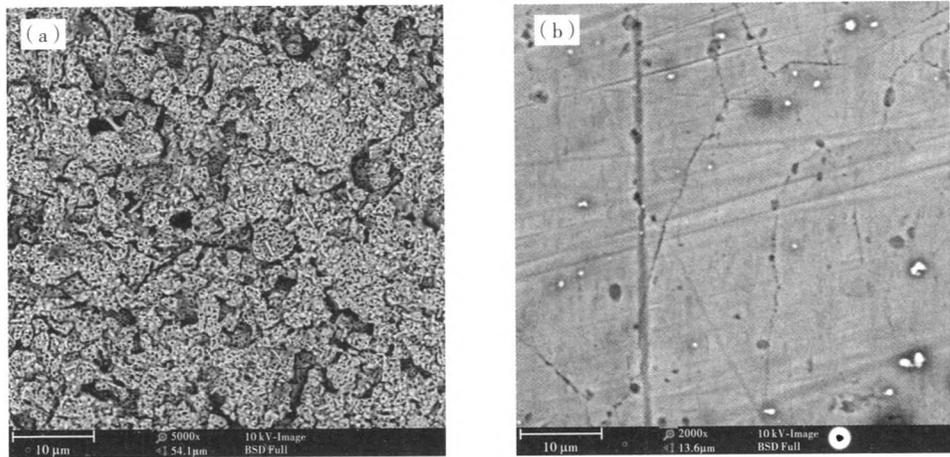


图3 不同样品的表面形貌
(a)氮化处理;(b)未处理

Fig. 3 The surface morphology of different samples
(a)nitrogen treatment;(b) untreated

2.3 薄膜相变

图4为纯铁样品表面氮化层薄膜相变曲线.由图4可见,经过氮化处理的工业纯铁表面在470℃左右发生了相变.据文献报道^[14],纯铁在740℃(共析点)以下时,当 γ' 相质量分数增加时, ϵ 相质量分数将按比例降低.在纯铁表面渗氮过程中,随着时间的增加, γ' 相可转变为六方结构,并在400~600℃下逐渐转变成立方 γ' 相.当氮化处理温度较低时,易发生氮化而生成 Fe_3N 相;当氮化温度较高时,可生成较纯的 γ' 相即 Fe_4N 相.由于氮化铁薄膜层的生成,在470℃附近出现了台阶,表明在纯铁表面有新相生成.

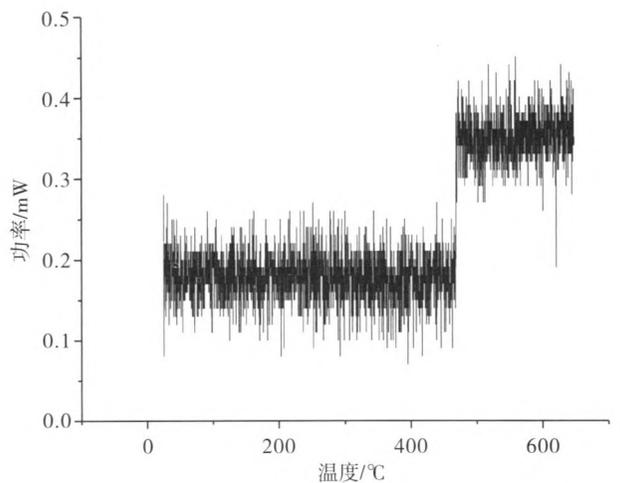


图4 氮化工业纯铁表面薄膜相变曲线

Fig. 4 The membrane phase transition curve of industrial pure iron

2.4 表面硬度

图 5 为氮化处理前后样品的硬度.从图 5 可见,氮化后样品表面的硬度值均比未氮化纯铁表面的高,但经过氮化处理后的样品不同地方的硬度差值超过 300 HV.这是由于氮化铁的表面硬度由化合物层的厚度及化合物层中的 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 相和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相氮化物的质量分数决定,表明此次实验所用的氮化处理并不完善,样品表面处理不均匀.

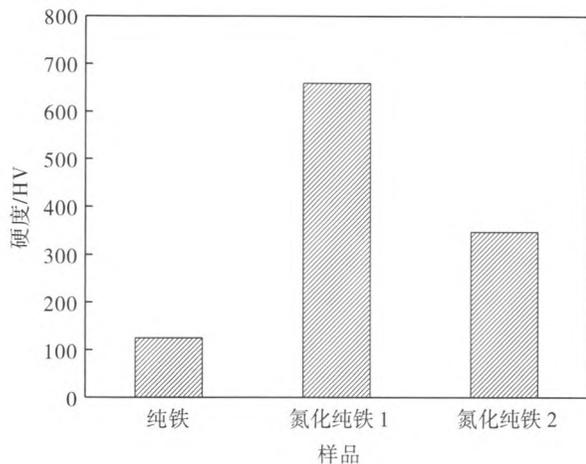


图 5 不同样品的硬度

Fig. 5 Hardness of different samples

2.5 血液相容性

纯铁、氮化铁和不锈钢均符合溶血率小于 5% 这个标准^[15],它们作为血液接触材料时不会破坏红细胞.图 6 为不同样品的溶血率.从图 6 可见,纯铁的溶血率为 3.81%、氮化铁次之为 2.9%.可降解的

纯铁与渗氮铁相比,进行渗氮处理后的铁材料溶血率更低,更适合作为支架材料.这是因为渗氮处理后铁的耐腐蚀性能提高,与血液中离子交换的速率比纯铁的慢,所以溶血率也就更小.

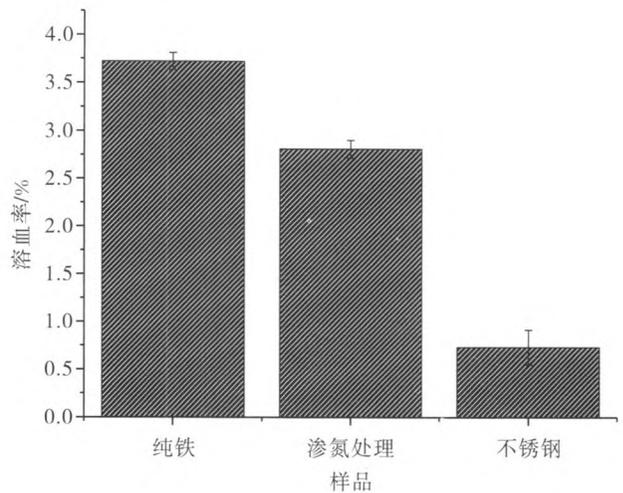


图 6 不同样品的溶血率

Fig. 6 The hemolysis rate of different samples

图 7 为不同样品表面血小板黏附的光学显微镜观察结果.从图 7 可见:纯铁的血小板黏附率较高,其作为血管支架存在因血小板粘附而引起并发症的可能性;经渗氮处理后的铁基本不存在血小板黏附现象,表明样品表面的氮化层起到减少血小板吸附的作用.对铁进行渗氮处理在一定程度上可以提高支架血液相容性能,考虑血小板粘附因素时,渗氮处理铁比纯铁更适合作为血管支架的材料.

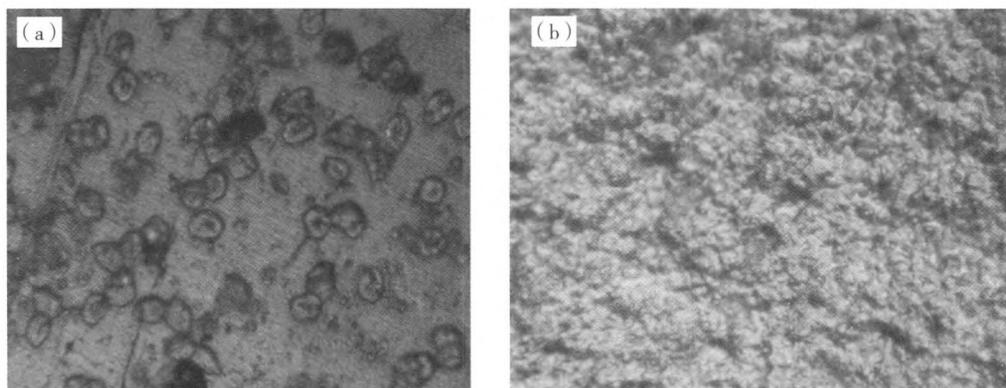


图 7 不同样品表面血小板黏附显微图,600×

(a)纯铁;(b)氮化纯铁

Fig. 7 Platelet adhesion on the surface of different samples,600×

(a)pure iron;(b) pure iron nitride

3 结论

纯铁通过渗氮处理后,其表面硬度显著提高.与未经氮化处理的纯铁相比,表面氮化纯铁的溶血率和血小板粘附率降低,血液相容性能提高.

参考文献:

- [1] JOSEPH T P, NATHANIEL W T, JONATHAN N J, et al. Intravascular and hybrid intraoperative stent placement for baffle obstruction in transposition of the great arteries after atrial switch[J]. *Cathet Cardiovasc Intervent*, 2017, 89(2):306-314.
- [2] WANG Q, REN Y B, BABAR M S, et al. Design and characterization of a novel nickel-free cobalt-base alloy for intravascular stents [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2017, 77:565-571.
- [3] KADOHIRA T, KOBAYASHI Y. Intravascular ultrasound-guided drug-eluting stent implantation [J]. *Cardiovascular Intervention and Therapeutics*, 2017, 32 (1):1-11.
- [4] MORAVEJ M, PURNAMA A, FISET M, et al. Electroformed pure iron as a new biomaterial for degradable stents: In vitro degradation and preliminary cell viability studies [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 5(6): 1843-1851.
- [5] MARIOT P, M A LEEFLANG, L SCHAEFFER, et al. An investigation on the properties of injection-molded pure iron potentially for biodegradable stent application [J]. *Powder Technology*, 2016, 294:226-235.
- [6] ANDREA L, B OLIVER, TILMAN G, et al. Evaluation of High-yield purification methods on monodisperse PEG-grafted iron oxide nanoparticles[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2016, 17(32)4259-4269.
- [7] HUANG T, CHENG Y, ZHENG Y F. In vitro studies on silver implanted pure iron by metal vapor vacuum arc technique [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 142:20-29.
- [8] RANNA T, JEROME H, CARLO P, et al. The use of multiple pseudo-physiological solutions to simulate the degradation behavior of pure iron as a metallic resorbable implant: a surface-characterization study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2016, 29 (18): 19637-19646.
- [9] ZHANG E, CHEN H Y, SHEN F. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2010, 7(21):2151-2163.
- [10] PEUSTER M, WOHLSEIN P, BRÜGMANN M, et al. A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal-results 6 ~ 18 months after implantation into new zealand white rabbits[J]. *Heart*, 2001, 86:563-569.
- [11] WAKSMAN R, PAKALA R, BAFFOUR R, et al. Short-term effects of biocorrosible iron stents in porcine coronary arteries [J]. *Journal of Interventional Cardiology*, 2008, 21:15-20.
- [12] NIE F, ZHENG Y, WEI S, et al. In vitro corrosion, cytotoxicity and hemocompatibility of bulk nanocrystalline pure iron[J]. *Biomedical Material*, 2010, 6(5):065015.
- [13] 廖裕力, 陈汉鸣. 国外渗碳、氮化发展近况[J]. *机电工程技术*, 1978(1):5-10.
- [14] 俞德刚. 纯铁 γ -Fe 到 α -Fe 和共析钢的珠光体转变与过渡相界铁原子个体有序位移机制[J]. *材料热处理学报*, 2012, 6(33):116-126.
- [15] 查磊. 表面修饰对镁合金 AZ811 生物相容性的影响 [D]. 天津:天津医科大学, 2010.

Study on the biological properties of pure iron via surface nitride modification

WU Qingfang, BI Yu, YU Lin, LIU Hengquan

Chengdu University of Technology, College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu 610059, China

Abstract: The gas soft nitrogen method is used to nitride industrial pure iron. The surface structure and morphology of the samples were characterized by X ray diffraction, optical microscopy and scanning electron microscopy, respectively. The phase transformation temperature of nitrified samples was determined by phase change temperature analyzer, and the surface hardness of all samples was obtained by

(下转第 250 页)

Characterization of modified fly ash and its catalytic performance of Fenton reaction

HU Zhen¹, WANG Chenliang², LI Peilun¹, WANG Chenghang¹, WANG Tai¹

1. *Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China*; 2. *School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China*

Abstract: In order to study the modification effect of acid modified fly ash, the original fly ash and modified fly ash were characterized by XRD, SEM, BET and other tests, respectively. Meanwhile, the acid-modified fly ash was used as the catalyst of heterogeneous Fenton oxidation process to treat the beneficiation wastewater. The results show that there is a certain amount of lepidocrocite in the acid modified fly ash. The surface of the vitreous body is uneven with many grooves and holes. The specific surface area is about 3.5 times of the original fly ash, which is beneficial to the enhancement of the adsorption and catalytic performance. The acid modified fly ash is used for the degradation of the beneficiation wastewater, and the removal rate of COD can reach more than 92%, after 4 times of recycling, the removal rate of COD was still 68.54%.

Key words: beneficiation wastewater; COD; heterogeneous Fenton; fly ash



(上接第 244 页)

microhardness tester. The hemolysis rate and platelet adhesion test were used to evaluate the blood compatibility. The results show that the nitrided iron surface is about 5 μm of the white layer, the white layer is composed of iron, ϵ phase, γ' phase, which has high hardness and brittleness. The hemolysis rate of iron was 3.81% Vs. 2.9% of nitrided iron, the result of platelet adhesion shows that the amount of nitrided iron surface is lower than the pure iron surface, so gas soft nitrogen method is suitable to apply surface modification of pure iron as potential biodegradable biomaterials.

Key words: gas soft nitrogen method; blood compatibility; hardness; corrosion resistance.