

[DOI]10.12016/j.issn.2096-1456.2019.02.003

· 基础研究 ·

3种中分子量蛋白对镍钛和不锈钢弓丝抗腐蚀能力的影响

崔野, 黄梓濡, 王春林, 刘从华, 张超

南方医科大学口腔医院正畸科, 广东 广州(510280)

【摘要】 目的 探索不同类型的蛋白对合金抗腐蚀能力的影响及其机制, 以期镍钛和不锈钢弓丝在临床上的安全应用及表面改性提供参考。方法 采用动电位极化法测试纤维蛋白原、IgG或黏蛋白对镍钛和不锈钢弓丝抗电化学腐蚀能力的影响, 并用循环极化法检测三种蛋白处理后表面钝化膜的修复能力。电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)测定腐蚀产物的类型, 并对腐蚀后表面形貌进行扫描电镜和原子显微镜分析。结果 添加纤维蛋白原、IgG或黏蛋白对同一合金的抗腐蚀能力影响不同。添加蛋白能够降低不锈钢合金的抗腐蚀能力, 可减缓镍钛合金的腐蚀进程。添加黏蛋白能够提高镍钛合金抗腐蚀性和表面钝化膜的修复能力。与黏蛋白及IgG相比, 纤维蛋白原能够降低镍钛和不锈钢合金的抗点蚀能力。结论 不同类型的蛋白能与弓丝发生作用, 在表面形成不同的沉积形貌, 并参与合金的腐蚀过程。

【关键词】 腐蚀; 镍钛合金; 不锈钢合金; 蛋白吸附; 纤维蛋白原; 黏蛋白; 免疫球蛋白G

【中图分类号】 R783.5 **【文献标志码】** A **【文章编号】** 2096-1456(2019)02-0083-07

【引用著录格式】 崔野, 黄梓濡, 王春林, 等. 3种中分子量蛋白对镍钛和不锈钢弓丝抗腐蚀能力的影响[J]. 口腔疾病防治, 2019, 27(2): 83-89.

Effect of three kinds of medium molecular weight proteins on the corrosion resistance of Ni-Ti and stainless steel arch wires CUI Ye, HUANG Ziru, WANG Chunlin, LIU Conghua, ZHANG Chao. Department of Orthodontics, Stomatological Hospital, Southern Medical University, Guangzhou 510280, China

Corresponding author: Zhang Chao, Email: 2645491781@qq.com Tel: 0086-20-34304131

【Abstract】 Objective To explore the influence and mechanism of different types of proteins on the corrosion resistance of alloy to provide a reference for the safe application and surface modification of nickel-titanium (Ni-Ti) and stainless steel bow wires in the clinic. **Methods** The effects of fibrinogen, IgG and mucin on the electrochemical corrosion resistance of Ni-Ti and stainless steel arch wires were tested by the potentiodynamic polarization method, and the repair ability of passive films on surfaces treated with the three proteins were tested by the cyclic polarization method. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was used to determine the types of corrosion products, and the surface morphology after corrosion was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). **Results** The addition of fibrinogen, IgG or mucin to an alloy has different effects on its corrosion resistance. Adding protein can reduce the corrosion resistance of stainless steel alloys and slow the corrosion process of Ni-Ti alloys. The addition of mucin can improve the corrosion resistance of Ni-Ti alloy and the repair ability of passive film. Compared with mucin and IgG, fibrinogen can reduce the pitting resistance of Ni-Ti and stainless steel alloys. **Conclusion** Different types of proteins interact differently with the arch wire, form different deposition morphologies on the surface, and participate differently in the corrosion process of the alloy.

【Key words】 Corrosion; Ni-Ti alloy; Stainless steel alloy; Protein adsorption; Fibrinogen; Mucin; Immunoglobulin G

【收稿日期】 2018-10-15; **【修回日期】** 2018-11-03

【基金项目】 国家自然科学基金青年科学基金项目(81801007); 广东省自然科学基金-博士启动纵向协同项目(2018A030310442); 广东省医学科学技术研究基金项目(A2017270)

【作者简介】 崔野, 医师, 硕士, Email: 279914375@qq.com

【通信作者】 张超, 副主任医师, 博士, Email: 2645491781@qq.com, Tel: 0086-20-34304131

由于耐腐蚀性和优良的机械性能,不锈钢合金被广泛地用作矫形植入物、输尿管支架、正畸托槽和弓丝^[1]。镍钛合金因形状记忆效应和超弹性,则在正畸治疗和心血管支架方面得到广泛应用^[2]。金属材料体内应用的主要限制是有毒金属离子析出,及可能引起周围组织的不良反应。镍被认为是在镍钛和不锈钢合金腐蚀过程中释放出的主要有毒元素。镍及其化合物可引起过敏反应、皮炎和哮喘,因此正畸金属材料腐蚀产物中释放的镍离子也可能引起类似的副反应^[3]。

金属植入材料腐蚀现象实验研究的可靠性取决于对腐蚀环境的模拟程度。加入蛋白能够更好地模拟体内腐蚀环境,使实验结果更为准确^[4]。有学者研究了不同蛋白环境下一些合金的耐腐蚀性能,结果显示:不同类型合金对腐蚀的敏感性不同,但与环境中的蛋白质种类密切相关^[5-8]。有研究发现细胞培养基中的蛋白质可引起较高浓度的初始镍离子析出^[9];还有学者指出在人体血液中镍钛合金的 E_b 值高于生理盐溶液^[10]。然而这些研究都是在血清、全血或细胞培养液等腐蚀介质中进行的,由于所研究的介质含有丰富的有机成分,因此很难确定究竟是哪种的成分对腐蚀过程产生了影响^[11]。

纤维蛋白原(凝血因子I)是一种分子量340 kD的可溶性血浆糖蛋白,由凝血酶转化为纤维蛋白从而参与血凝块形成^[12]。近年来,随着一系列生物支架材料的开发,其主要成分纤维蛋白原已被广泛应用于医疗领域^[13-14]。因此,研究纤维蛋白原和牙科金属材料的相互作用关系十分必要。黏蛋白是一类由上皮细胞产生的高度糖基化的中分子蛋白^[15]。黏蛋白在口腔中的主要作用是形成凝胶、参与龋齿的发生,生理功能包括细胞信号转导和化学屏障形成。有研究发现黏蛋白与铬和不锈钢合金表面的亲和力较强,吸附量高于其他蛋白,并能够降低金属离子的释放量^[16]。免疫球蛋白G(IgG)是一种由四条多肽链组成的,分子量约为150 kD的抗体同种型,它是存在于血液和细胞外液中控制感染的主要抗体亚型。抗体可以通过共价键与金属离子结合形成复合体,广泛用于金属离子中毒的临床解毒过程^[17]。然而,IgG与口腔金属材料的相互作用尚无系统的研究报道。

纤维蛋白原、黏蛋白和IgG都是广泛存在于人体,特别是口腔环境中的中分子量蛋白。本研究以人工唾液为基础腐蚀环境,研究纤维蛋白原、黏

蛋白和IgG在不锈钢和镍钛合金腐蚀过程中的作用,目的是探讨不同类型蛋白对合金腐蚀行为的影响趋势及其作用机制。在模拟口腔环境中,评估两种临床常用的正畸不锈钢和镍钛合金作为弓丝的抗腐蚀能力,为不锈钢和镍钛合金在临床中的应用提供实验依据,并为两种材料的表面优化提供实验参考。

1 材料和方法

1.1 实验材料和样品准备

实验采用口腔正畸用镍钛形状记忆合金丝和奥氏体不锈钢丝作为母材,两种丝的截面尺寸均为 $0.48\text{ mm} \times 0.64\text{ mm}$ ($0.019\text{ inch} \times 0.025\text{ inch}$),长度为30 mm,镍钛合金弓丝(Smart Co., 北京)的化学成分为49.8 at% Ti (44.73 wt% Ti),相变温度分别为: $M_s = 33.1\text{ }^\circ\text{C}$, $M_f = 27.4\text{ }^\circ\text{C}$, $A_s = 63.8\text{ }^\circ\text{C}$, $A_f = 76.8\text{ }^\circ\text{C}$ 。奥氏体不锈钢弓丝主要成分为Fe-18Cr-8Ni(Grikin Advanced Materials Co., Ltd.)。将两种弓丝母材打磨至#2000,丙酮中超声浸泡30 min,蒸馏水清洗后干燥并用电子分析天平(Sartorius, 德国)称重记录。

1.2 腐蚀介质的制备和浸泡实验

单纯人工唾液的制备:人工唾液采用ISO/TR10271标准,成分NaCl(0.4 g/L), KCl(0.4 g/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.795 g/L), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.690 g/L), KSCN(0.3 g/L), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.005 g/L), 尿素(1 g/L), 乳酸调节溶液pH值为6.75。纤维蛋白原、IgG和黏蛋白(Sigma, 美国)加入至人工唾液中,根据各成分在天然唾液中的浓度,调节各腐蚀介质浓度为50 mg/L。

处理后的弓丝试样浸泡于腐蚀介质中,每组含有5个试样,浸泡14 d后,更换腐蚀介质,共浸泡测试28 d后取出复合弓丝试样,收集的浸泡溶液用全谱直读等离子发射光谱仪(ICP-OES, Optima 3300 DV, Perkin Elmer, Boston, 美国)进行离子析出检测,检测时使用标准内部参比溶液进行对照,检出最低限为0.01 ppm。腐蚀后复合弓丝试样用电子分析天平进行称重,与腐蚀前重量的差值作为腐蚀过程的失重值。

1.3 电化学实验

两种弓丝试样非测试面用环氧树脂密封,试样背面连接铜导线,样品暴露面积为(20×0.64) mm^2 ,以测试样品为工作电极,铂片(Pt)为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,与电化学工作站(CHI 920C, 上海)连接,样品浸入介质

60 min 使表面达到稳定状态后,选择动电位极化曲线测试项目,从-1000 mV 开始扫描,扫描速度为 5 mV/s,扫描范围-1000 mV 至+1000 mV。腐蚀液容器浸没在(37±0.5)℃的水浴中保持恒温。同种腐蚀条件下电化学实验重复6次及以上,每次更换新的腐蚀溶液和测试样品,直至极化曲线基本重合。循环极化测试的参数设置按照 ASTM 的 F129-06 标准^[18]。

1.4 表面形态检测

弓丝试样的表面形貌用扫描电镜(ZEISS EVO18, 德国)观察,中间层的三维形貌置于原子力显微镜(Seiko Instruments, Inc., 日本)下进行观察。扫描采用圆锥形尖端的硅质微悬臂(扭臂 2 N/m, 频率 70 kHz, Olympus Co., 日本)。

2 结果

2.1 电化学测试

镍钛合金和不锈钢合金在不同蛋白溶液中的极化曲线如图所示(图 1),电化学测试参数列于表

中(表 1)。曲线中阴极段斜率较大的近垂直段代表氧气的消耗;在阳极极化区,镍钛合金和不锈钢合金样品都呈现出典型的钝化区,并上升至点蚀电位。镍钛合金在 3 种蛋白溶液中的腐蚀电位(E_{corr})都高于单纯人工唾液组;而不锈钢合金在蛋白溶液中的腐蚀电位都低于单纯人工唾液组。2 种合金样品在黏蛋白组中的腐蚀电位 E_{corr} 是最高的,特别是镍钛合金;纤维蛋白原和 IgG 组的腐蚀电位 E_{corr} 值相似。每种蛋白溶液中击穿电位(E_b)和腐蚀电位间的差值 $E_b - E_{corr}$ 列于表 1 中,其中纤维蛋白原组 2 种合金的电位差值都是最高。2 种合金在 3 种蛋白实验组中电流密度值相似:在阴极区段过后,3 种溶液中 2 种合金的阳极电流密度稳步上升,2 种合金的恒电流密度均大于初始电流密度,说明表面钝化保护膜出现了损伤。镍钛合金在 3 种蛋白质组 i_{corr} 值均小于单纯人工唾液组,然而不锈钢合金在所有蛋白质组中的 i_{corr} 值明显大于单纯人工唾液组。

镍钛和不锈钢合金在 3 种不同的含蛋白溶液

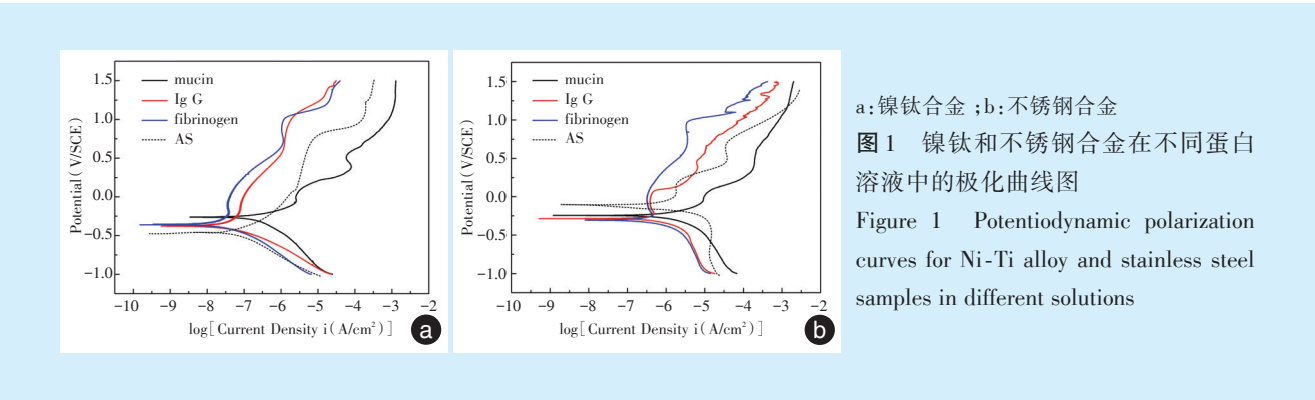


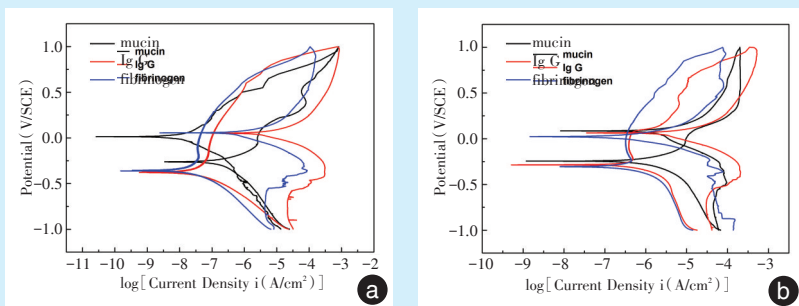
表 1 不同溶液中循环极化曲线的 $E_b - E_{corr}$, $E_b - E_{prot}$ 和 i_{corr} 值
Table 1 $E_b - E_{corr}$, $E_b - E_{prot}$, and i_{corr} values calculated from potentiodynamic polarization curves

组别	$E_b - E_{corr}$ (mV/SCE)	$E_b - E_{prot}$ (mV/SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
不锈钢合金 + 单纯唾液	82 ± 6	—	0.30 ± 0.03
不锈钢合金 + 纤维蛋白原	141 ± 5	28 ± 3	0.61 ± 0.03
不锈钢合金 + 黏蛋白	47 ± 4	18 ± 1	0.43 ± 0.04
不锈钢合金 + IgG	45 ± 2	20 ± 2	0.71 ± 0.06
镍钛合金 + 单纯唾液	132 ± 7	—	0.43 ± 0.05
镍钛合金 + 纤维蛋白原	151 ± 6	66 ± 4	0.25 ± 0.03
镍钛合金 + 黏蛋白	46 ± 4	18 ± 3	0.22 ± 0.02
镍钛合金 + IgG	142 ± 7	98 ± 5	0.37 ± 0.04

中典型的循环极化曲线如图 2 所示。两合金各组别均出现了环状滞后环,说明材料表面氧化膜发生破坏,但不同的蛋白种类对合金腐蚀行为的影响不同。各组样品中击穿电位和再钝化电位值之间的差异($E_b - E_{prot}$)列于表 1 中。镍钛合金在黏蛋白溶液中 $E_b - E_{prot}$ 值最小,IgG 和纤维蛋白原组数值类似。不锈钢合金在 3 种溶液中的 $E_b - E_{prot}$ 值几乎相同,黏蛋白组的差值略大。

2.2 浸泡实验后的表面形貌、失重及金属离子析出量

镍钛和不锈钢合金分别浸泡在不同的蛋白质溶液 28 d 后,试样的表面形貌用扫描电镜进行观察,代表性的形貌如图 3 所示。所有的样品在浸泡



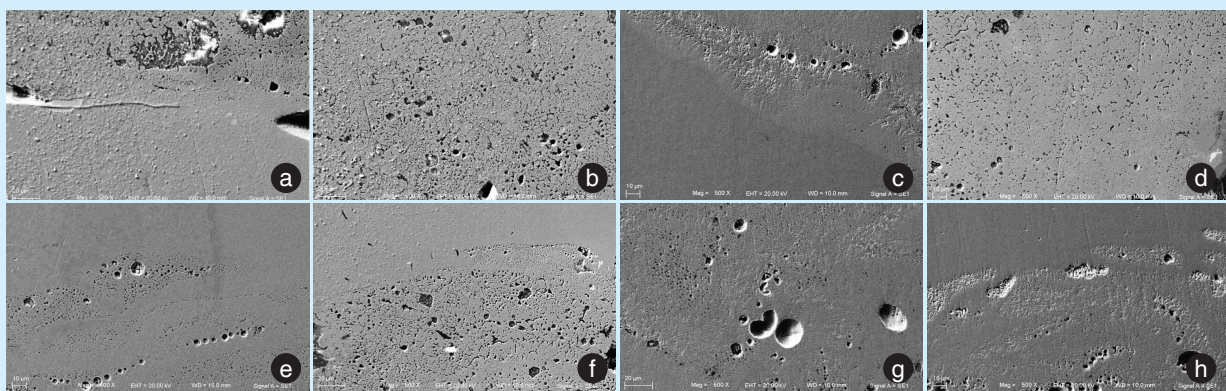
a: 镍钛合金 ; b: 不锈钢合金

图2 镍钛和不锈钢合金在不同蛋白溶液中的循环极化曲线图

Figure 2 Cyclic polarization curves for Ni-Ti alloy and stainless steel samples in different proteic ASs

28 d后均无明显降解, 无论是否添加蛋白成分, 样品表面都有腐蚀坑的产生。在含蛋白溶液的组别中, 镍钛合金试样呈现出较小而局限的腐蚀坑, 而不锈钢合金试样则呈现出更大更不规则的腐蚀轨迹。原子力显微镜的扫描结果如图4所示。3种蛋白质颗粒均可在样品表面形成沉积膜, 但具体的表面形貌彼此不同: 黏蛋白颗粒似乎更容易团聚, 并形成明显的起伏状轮廓, 因此样品表面呈小而致密的颗粒聚集模式, 沉积形态似起伏的丘陵。IgG组样品表现出高山般的较大的孤立突起形

态。纤维蛋白原组没有表现出明显的颗粒轮廓, 但只有分散的椭圆形沉积形貌发生。静态浸泡后样品的失重量和离子释放量与样品表面积经计算后列于表中(表2)。不锈钢合金在所有组别中镍的释放量几乎一样, 但镍钛合金在蛋白溶液中的镍离子释放量低于单纯人工唾液组。两种合金样品在蛋白溶液中的失重量均小于单纯人工唾液组, IgG组和纤维蛋白原组失重量相似, 最小的重量损耗出现在黏蛋白组。



a: 镍钛合金+单纯人工唾液; b: 镍钛合金+纤维蛋白原; c: 镍钛合金+IgG; d: 镍钛合金+黏蛋白 ; e: 不锈钢合金+单纯人工唾液; f: 不锈钢合金+纤维蛋白原; g: 不锈钢合金+ IgG ; h: 不锈钢合金+黏蛋白

图3 镍钛和不锈钢合金浸泡于不同含蛋白唾液后的表面形貌

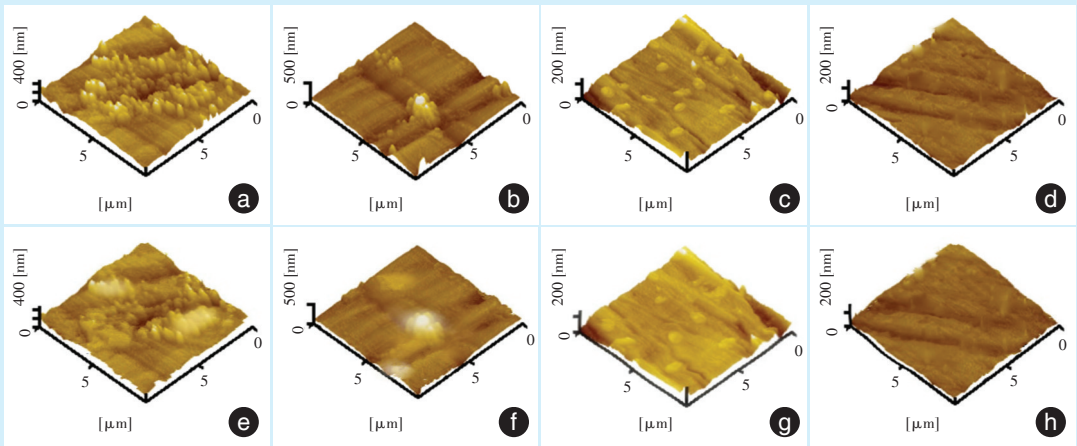
Figure 3 SEM interface surface morphologies of Ni-Ti alloy and stainless steel samples immersed in different solutions

3 讨论

口腔种植体、修复体和正畸器械的腐蚀过程极大地限制了口腔金属器材的使用寿命。镍钛合金和不锈钢合金在临床应用了数十年, 但其置入机体环境后的腐蚀过程及其导致的有害金属离子析出仍引起广泛的关注, 因为合金在应用于生理环境时, 表面钝化层将会发生电化学腐蚀。因此, 研究这些合金在模拟应用环境下的耐腐蚀性和再钝化

过程十分必要。本研究采用静态浸泡和电化学测试的方法, 探索镍钛和不锈钢合金在模拟口腔环境中的钝化过程及其与蛋白质的相互作用规律。

以往的研究显示, 蛋白质会影响某些金属的腐蚀行为, 它们的存在可以抑制或加速腐蚀现象的发生^[19]。蛋白质与不同的金属表面的作用结果受多种条件的影响, 例如合金表面金属元素的价态、蛋白吸附的粒径、蛋白分子与其他离子的结合



a: 镍钛合金+单纯人工唾液; b: 镍钛合金+纤维蛋白原; c: 镍钛合金+IgG; d: 镍钛合金+黏蛋白; e: 不锈钢合金+单纯人工唾液; f: 不锈钢合金+纤维蛋白原; g: 不锈钢合金+ IgG ; h: 不锈钢合金+黏蛋白

图4 镍钛和不锈钢合金浸泡于不同含蛋白唾液后的表面形貌

Figure 4 AFM interface surface morphologies of Ni-Ti alloy and stainless steel samples immersed in different solutions

表2 浸泡28 d后不同溶液组的镍离子析出量和失重值
Table 2 Nickel element release and weight loss after 28 days of immersion

组别	镍离子析出量 (μg)	失重值 (%)
不锈钢合金+单纯唾液	0.050 ± 0.003	0.055 ± 0.003
不锈钢合金+纤维蛋白原	0.070 ± 0.006	0.039 ± 0.007
不锈钢合金+黏蛋白	0.050 ± 0.004	0.022 ± 0.004
不锈钢合金+IgG	0.080 ± 0.003	0.044 ± 0.005
镍钛合金+单纯唾液	0.070 ± 0.005	0.049 ± 0.003
镍钛合金+纤维蛋白原	0.110 ± 0.009	0.036 ± 0.005
镍钛合金+黏蛋白	0.050 ± 0.004	0.019 ± 0.002
镍钛合金+IgG	0.120 ± 0.007	0.037 ± 0.004

比率以及表面电荷的数目等^[20]。电化学研究表明:溶液中白蛋白的存在可以抑制镁的腐蚀,而铁的腐蚀则略有增加;表面分析结果表明镁对白蛋白的吸附能力比铁强,说明白蛋白对金属镁的腐蚀行为影响更大。此外,不同的蛋白质种类对镁和铁的结合能力也不相同^[21]。由于蛋白质的吸附受金属表面化学性质的影响,如润湿角和氧化物、氢氧化物的类型等,因此,同一种蛋白对不锈钢合金和镍钛合金的抗腐蚀能力可能产生不同的影响。因此,每种蛋白质与不同金属材料的相互作用规律应分别进行研究。

当镍钛或不锈钢电极浸泡在电解质溶液中,合金表面开始钝化形成保护性的TiO₂或富含Cr/Fe的氧化物薄膜,这会显著抑制了合金的进一步

溶解,从而提高了合金的腐蚀稳定性。通过比较E_b-E_{corr}值评估合金在不同蛋白溶液中的点蚀敏感性变化,通过比较E_b-E_{prot}值来评估再钝化的过程。阳极极化区段出现的明显转折代表了金属的溶解和随后的钝化膜形成过程。相对于阴极极化曲线的单纯活化控制过程,阳极极化曲线的形状表明有扩散的过程参与了金属溶解的反应^[22]。镍钛和不锈钢合金样品都呈现出典型的钝化区直至点蚀电位的出现,说明氧化膜的破裂导致点蚀的发生。镍钛合金样品E_{corr}值在含蛋白组变化值均高于单纯唾液组,说明添加蛋白会增加表面稳定性,抗腐蚀能力增强。然而,不锈钢合金样品在蛋白组的E_{corr}值较单纯唾液组降低,表明蛋白的添加降低了耐腐蚀能力。黏蛋白组中两合金的腐蚀电位E_{corr}值最高,较高腐蚀电位说明合金表面钝化膜的稳定性,IgG和纤维蛋白原组数值相似。E_b-E_{corr}通常用来评价合金表面抗点蚀能力^[23],通过计算此数值来确定添加不同蛋白质对材料点蚀敏感性的影响。两种合金材料在纤维蛋白原组E_b-E_{corr}值是蛋白组别中最高的,表明纤维蛋白原中镍钛和不锈钢合金的抗点蚀稳定性高于黏蛋白和IgG组。这三种合金的恒电流密度均大于初始电流密度,对应于保护膜的快速破裂和耐腐蚀性能的下降。镍钛合金蛋白组较小腐蚀电流值以及不锈钢合金蛋白组较大的腐蚀电流进一步证明,添加蛋白能增强镍钛合金的抗腐蚀性能,但降低不锈钢合金

的抗腐蚀性能。

在循环极化腐蚀过程中,当钝化层被破坏后,合金能够向周围溶液持续的释放金属离子,直到钝化层被重建。循环极化滞后环的存在表明,在该实验条件下钝化层能够被分解并能够再钝化, E_b-E_{prot} 值与此过程表面发生的反应有关^[24]。 E_b 被认为是电位-电流密度图上电流密度突然增加时刻的电压值,而 E_{prot} 值是回扫过程电流值达到被动钝化电流密度时的电压值^[25]。一般来说, E_b-E_{prot} 的差异越小,说明合金在此种情况下具有更好的钝化膜修复能力和腐蚀稳定性。

镍钛合金在黏蛋白溶液中 E_b-E_{prot} 是最小的,IgG和纤维蛋白原两组数值相似。结果表明,不同种类的蛋白质对同一合金材料表面的抗腐蚀性和钝化膜修复能力有不同的影响。由于蛋白质颗粒具有两性特征,表面携带不同电荷的蛋白以不同的方式参与再钝化过程。电化学实验结果显示,镍钛合金在黏蛋白的作用下表面氧化膜的修复能力强于其他两种蛋白,黏蛋白的添加可以增强镍钛合金的抗腐蚀能力。但对于不锈钢合金,三种蛋白对腐蚀电位参数影响趋势均不明显,说明三种蛋白对不锈钢合金的抗腐蚀能力和钝化膜修复能力的影响不明显。

蛋白质在合金表面的沉积以及蛋白质-金属络合物的形成可能导致腐蚀速率的降低和金属离子的溶解。在不同溶液中的极化曲线中,镍钛合金在黏蛋白中具有较高的 E_{corr} ,说明添加黏蛋白可以增强镍钛合金的耐蚀稳定性。镍钛合金在三种蛋白组中较小的腐蚀电流进一步证明蛋白质可以沉积在试样表面阻碍点蚀的发展和进行。其他研究表明血液中氨基酸和蛋白质能与镍钛络结合并降低其点蚀敏感性。然而,有学者发现蛋白颗粒和不锈钢合金的腐蚀产物的主要形式是金属配位体络合物,这些金属与蛋白质直接络合成的羟化物会导致抗腐蚀能力的降低^[26]。有实验研究表明不锈钢合金在蛋白存在时更易发生点蚀^[7]。本实验中不锈钢合金在蛋白溶液中较大的腐蚀电流和较低的腐蚀电位也支持这一结论。

溶液中的蛋白成分可对腐蚀反应有多重影响:一方面,材料表面的蛋白质吸附层能够一定程度上封闭表面电化学活性位点,保护其下的金属层与周围腐蚀性环境进一步发生反应,从而提高抗腐蚀能力。另一方面,金属阳离子与蛋白颗粒的络合可以使游离阳离子浓度降低,从而加速腐

蚀的进程。在动电位极化的过程中,金属表面钝化膜的破坏使其下的金属层受到腐蚀环境的侵蚀,引起点蚀的发生^[27]。金属离子与蛋白质的络合可降低活化能或者增加化学自由能的变化使金属溶解增加。蛋白颗粒与金属离子结合后可以将它们从界面上转移,从而促进金属的进一步溶解加快腐蚀速率。与钝化膜上元素成分的螯合会打破此处的化学平衡。蛋白颗粒参与腐蚀反应,改变了原有化学平衡的位置;蛋白结合金属后的大分子效应可以部分抵消蛋白层的封闭效应,最终重新建立平衡。此外,蛋白吸附到金属表面后会限制氧的扩散,从而使表面钝化延缓^[28]。不同的蛋白质对合金表面有不同的亲和力,所以吸附到合金表面的蛋白颗粒量是不同的。蛋白质和表面之间的亲和力越弱,就会有较少的蛋白质吸附,对表面氧扩散的限制也会减弱,导致氧化膜钝化能力增强。此外,越少的蛋白吸附在表面就意味着较少的蛋白质与金属离子结合,这也是 E_{corr} 升高的原因。这种效应是镍钛合金在黏蛋白溶液中出现较高的 E_{corr} 和较小的 E_b-E_{prot} 的原因,表明材料抗腐蚀能力的升高和钝化膜修复能力的增强。

在浸泡试验后,3种蛋白组样品在扫描电镜下均呈现出明显的沉积形貌。单纯唾液组和蛋白组样品在28d的静态腐蚀后,表层均匀腐蚀但表面相对完整。蛋白组的镍钛样品呈现出小而局限的腐蚀坑,说明镍钛合金在蛋白的存在下腐蚀过程更轻微和局限。对于不锈钢合金样品,蛋白组样品腐蚀轨迹变大,在材料表面发现了更大更不规则的凹坑腐蚀形貌,说明添加蛋白使不锈钢表面钝化保护膜更易溶解,使不锈钢合金的抗腐蚀性降低。在原子力显微镜下,蛋白组样品表面氧化层是一层呈现出连续的山峰状沉积膜结构,氧化膜是由蛋白聚集形成的,但不同的蛋白颗粒的沉积形态不完全相同。黏蛋白颗粒更易团聚,波状形状更明显,表面颗粒表现为小而致密的聚集态。IgG组表现出较大的峰状孤立突起的形态。纤维蛋白原组仅表现出分散的椭圆形沉积形貌。这表明3种不同蛋白质在合金表面沉积物形成模式不同。这是否会导致腐蚀界面不同的耐蚀性及其具体的发生机理仍需进一步研究。蛋白膜的形态特征是否与底物相关,或与蛋白的修饰相关,尚不清楚。

4 小 结

纤维蛋白原、IgG和黏蛋白的添加不会引起镍

钛或不锈钢合金的破裂或镍离子释放过量。不同种类的蛋白对同种的合金材料抗腐蚀性能的影响不同:添加蛋白导致不锈钢合金耐腐蚀性降低,而蛋白可以减缓镍钛合金的腐蚀进程。添加黏蛋白能够提高镍钛合金表面钝化膜的抗腐蚀能力和修复能力。加入纤维蛋白原使镍钛和不锈钢合金的抗点蚀能力增高。不同类型的蛋白可在金属表面形成不同的沉积形态,并参与合金的腐蚀过程。本研究结果为医用合金材料离子注入和胶体沉积等表面改性技术提供了理论依据,并为减少金属材料毒性离子析出,提高生物相容性提供参考。

参考文献

- [1] Karimi S, Salahinejad E, Sharifi E, et al. Bioperformance of chitosan/fluoride-doped diopside nanocomposite coatings deposited on medical stainless steel[J]. Carbohydr Polym, 2018, 202: 600-610.
- [2] Bekmurzayeva A, Duncanson WJ, Azevedo HS. Surface modification of stainless steel for biomedical applications: revisiting a century-old material[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2018, 93: 1073-1089.
- [3] Zhang C, Sun X, Hou X, et al. The corrosion resistance of composite arch wire Laser-Welded by NiTi shape memory alloy and stainless steel wires with Cu interlayer in artificial saliva with protein[J]. Int J Med Sci, 2013, 10(8): 1068-1072.
- [4] Mocnik P, Kosec T, Kovac J, et al. The effect of pH, fluoride and tribocorrosion on the surface properties of dental archwires[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2017, 78: 682-689.
- [5] Van Der Valk J, Bieback K, Buta C, et al. Fetal bovine serum (FBS): past - present - future[J]. ALTEX, 2018, 35(1): 99-118.
- [6] Hedberg Y, Wang X, Hedberg J, et al. Surface-protein interactions on different stainless steel grades: effects of protein adsorption, surface changes and metal release[J]. J Mater Sci Mater Med, 2013, 24(4): 1015-1033.
- [7] Silva-Bermudez P, Rodil SE. An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants[J]. Surf Coat Technol, 2013, 233(16): 147-158.
- [8] Pulikkottil VJ, Chidambaram S, Bejoy PU, et al. Corrosion resistance of stainless steel, nickel-titanium, Titanium Molybdenum alloy, and ion-implanted Titanium Molybdenum alloy archwires in acidic fluoride-containing artificial saliva: An study[J]. J Pharm Bioallied Sci, 2016, 8(Suppl 1): S96-S99.
- [9] Rerhrhaye W, Bahije L, El MK, et al. Degradation of the mechanical properties of orthodontic NiTi alloys in the oral environment: an in vitro study[J]. Int Orthod, 2014, 12(3): 271-280.
- [10] Dong P, Yao RH, Yan Z, et al. Microstructure and corrosion resistance of Laser-Welded crossed nitinol wires[J]. Materials (Basel), 2018, 11(5): 842.
- [11] Bozzini B, Carlino P, D'urzo L, et al. An electrochemical impedance investigation of the behaviour of anodically oxidised Titanium in human plasma and cognate fluids, relevant to dental applications[J]. J Mater Sci Mater Med, 2008, 19(11): 3443-3453.
- [12] Horbett TA. Fibrinogen adsorption to biomaterials[J]. J Biomed Mater Res A, 2018, 106(10): 2777-2788.
- [13] Rady D, Mubarak R, Abdel Moneim RA. Healing capacity of bone marrow mesenchymal stem cells versus platelet-rich fibrin in tibial bone defects of albino rats: an study[J]. F1000Research, 2018, 7: 1573.
- [14] Sakata R, Reddi AH. Platelet-Rich plasma modulates actions on articular cartilage lubrication and regeneration[J]. Tissue Eng Part B Rev, 2016, 22(5): 408-419.
- [15] Kato K, Lillehoj EP, Lu W, et al. MUC1: the first respiratory mucin with an anti-inflammatory function[J]. J Clin Med, 2017, 6(12): 110.
- [16] Lundin M, Hedberg Y, Jiang T, et al. Adsorption and protein-induced metal release from chromium metal and stainless steel[J]. J Colloid Interface Sci, 2012, 366(1): 155-164.
- [17] Ledsgaard L, Jenkins TP, Davidsen KA, et al. Antibody cross-reactivity in antivenom research[J]. Toxins (Basel), 2018, 10(10): 393.
- [18] Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements to determine the corrosion susceptibility of small implant devices. ASTM standard F 2129-06[Z], 2006.
- [19] Geis-Gerstorfer J, Schille C, Schweizer E, et al. Blood triggered corrosion of Magnesium alloys[J]. Mater Sci Eng B, 2011, 176(20): 1761-1766.
- [20] Heravi F, Moayed MH, Mokhber N. Effect of fluoride on nickel-titanium and stainless steel orthodontic archwires: an in-vitro study[J]. J Dent (Tehran), 2015, 12(1): 49-59.
- [21] Wagener V, Faltz AS, Killian MS, et al. Protein interactions with corroding metal surfaces: comparison of Mg and Fe[J]. Faraday Discuss, 2015, 180: 347-360.
- [22] 刘嘉俊, 孟玉坤. 不同热处理对自研新型高钎牙科合金腐蚀行为的影响[J]. 口腔疾病防治, 2017, 25(2): 80-86.
- [23] Zhang C, Sun XH, Zhao S, et al. Susceptibility to corrosion and in vitro biocompatibility of a laser-welded composite orthodontic arch wire[J]. Ann Biomed Eng, 2014, 42(1): 222-230.
- [24] Siddiqui D, Sivan S, Weaver JD, et al. Effect of wire fretting on the corrosion resistance of common medical alloys[J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2017, 105(8): 2487-2494.
- [25] 张超, 肖绍穆, 刘楚峰, 等. 复合弓丝在含酶人工唾液中的抗腐蚀性能研究[J]. 口腔疾病防治, 2016, 24(11): 645-650.
- [26] Zhang C, Sun X. Susceptibility to stress corrosion of laser-welded composite arch wire in acid artificial saliva[J]. Adv Mater Sci Eng, 2013, 3: 171-177.
- [27] Zhang C, Zhao S, Sun XM, et al. Corrosion of laser-welded NiTi shape memory alloy and stainless steel composite wires with a copper interlayer upon exposure to fluoride and mechanical stress[J]. Corros Sci, 2014, 82(5): 404-409.
- [28] Zhang C, Liu JM, Yu WW, et al. Susceptibility to corrosion of laser welding composite arch wire in artificial saliva of salivary amylase and pancreatic amylase[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2015, 55: 267-271.

(编辑 罗燕鸿, 刘楚峰)