

高氮无镍不锈钢的发展及其医学应用前景

Development of high-free stainless steel and its prospects for medical applications

邢育玮 梁锐英 毕伟杰 汪慧敏

Xing Yuwei, Liang Ruiying, Bi Weijie, Wang Huimin

(华北理工大学)

(North China University of Science and Technology)

摘要：医用不锈钢的发展是一个不断创新和改进的过程。其中高氮钢作为一种新型医用不锈钢材料，具有良好的生物相容性，机械性能和耐腐蚀性能受到大家的广泛关注。本文综述了近年来国内外高氮无镍不锈钢材料在医学中的应用研究情况，并展望了高氮无镍不锈钢材料的发展。

关键词：医用不锈钢；高氮无镍不锈钢；金属植入物

Abstract: The development of medical stainless steel is a process of continuous innovation and improvement. High nitrogen steel, as a new type of medical stainless steel material, has good biocompatibility, mechanical properties, and corrosion resistance, which has attracted widespread attention. This article reviews the application research of high nitrogen nickel free stainless steel materials in medicine both domestically and internationally in recent years, and looks forward to the development of high nitrogen nickel free stainless steel materials.

Keywords: Medical stainless steel; High nitrogen nickel free stainless steel; Metal implants

0 引言

医用不锈钢作为一种被开发的金属材料，具有良好的机械性能，生物相容性，耐腐蚀性能以及较低的使用成本。在骨科方面，医用不锈钢已经广泛作为人工骨植入物、骨外固定器等。在心血管内科方面，医用不锈钢作为支架材料、介入器械等，为心血管疾病的介入治疗的成功实施提供有力材料支持。在齿科方面，医用不锈钢作为正畸材料被广泛应用。除此之外，不锈钢材料还被用于制作各种医疗器械。

1 医用不锈钢的发展及存在的问题

金属材料应用于医学领域已有一百多年的历史，因其具有良好的机械性能，已经成为临床上不可或缺的材料。随着工业用不锈钢的出现，铁基不锈钢作为金属材料很快被应用于医疗器械制造中。不锈钢材料按其组织结构可以分为以下四种：①马氏体系：耐蚀性稍差，硬度及韧性优良，常被用于制作刀具。②铁素体系：因其性能的限制很少用于医疗领域。③：奥氏体系：以 316L、317L 为代表的，具有良好的耐蚀性及机械性能，在医疗领域应用最为广泛。④：沉淀硬化系：具有良好的力学性能，常被用于替代钴基合金作为关节植入物^[1]。

302、304 不锈钢强度较高，耐腐蚀性能较强。随着对不锈钢材料的研究，发现有研究人员将钼元素加入不锈钢中制作 316 不锈钢，有效地改善了医用不锈钢的耐点蚀能力。316 不锈钢逐渐取代 304 不锈钢^[2]。随着技术的发展，含碳量更低的 316L 不锈钢出现，相比 316 不锈钢，延伸率更好，抗腐蚀性能得到进一步的提高。

316L 不锈钢被开发以来，其在骨科、齿科及心血管内科等临床科室广泛应用。但是随着对此不锈钢临床研究的进一步深入，发现 316L 不锈钢作为医用不锈钢存在以下问题：①耐蚀性：医用不锈钢含有铬，这有助于材料在恶劣环境中免受腐蚀。同时镍的存在提高了不锈钢的耐蚀性，这有助于形成稳定的奥氏体结构。另一方面，由于人体生理环境较为复杂，它在长期应用中在人体生理条件下会受到腐蚀，限制了其作为植入材料的使用^[3]。②过敏反应：医用不锈钢中通常含有 10%~14% 的镍^[4]，镍作为一种潜在的致敏因子，长期在人体中聚集可能发生毒性反应。镍离子的长期释放会引

起接触性皮炎，且发病率较高，还可能损害免疫系统，致畸，致癌。医用不锈钢作为金属植入物后，与机体直接接触，由于植入物的腐蚀，释放了许多离子，释放的离子以腐蚀产物的形式聚集在组织周围^[5]。如，316L 支架植入后与血管直接接触，由于镍离子的毒性可能会形成血栓^[6]。

2 医用无镍不锈钢的开发和应用

随着医疗技术的发展，对医用材料的要求也越来越高。为消除不锈钢中镍元素的影响，研究人员开始寻求一种替代方案，以降低或消除镍元素的使用。在这个背景下，研究人员开始研究在不锈钢中添加氮元素的效果。他们发现，添加适量的氮元素可以显著改善不锈钢的耐腐蚀性能和力学性能^[7]。由于医用镍铬不锈钢中镍的危害及氮在不锈钢中的积极作用，早在 20 世纪 90 年代，国内外学者就对不含镍的高氮不锈钢进行了研究^[8]。随着研究的深入，研究人员发现氮在钢中溶解度问题成为高氮无镍不锈钢发展的关键。在过去，采用氮加压熔炼法和冶金法提高无镍不锈钢中氮元素的含量，但由于这两种方法存在成本过高，操作复杂等问题，大规模生产有一定的难度。研究发现，金属注射成型和增材制造与冶金法相结合可以巧妙地解决高氮钢发展中所遇到的问题^[9]。

3 高氮无镍不锈钢在医学领域的应用

随着全球人口老龄化进程的加快，老年人口骨质疏松症患病率攀升，骨质疏松性骨折发生率高，危害性大，且严重影响患者的生活质量。骨科植入物作为治疗骨折的主要方法之一，通常用于骨折固定或关节置换^[10]。再过去 25 年中，骨科植入物改善了数百万人的生活^[11]。高氮无镍不锈钢可以用于制造人工关节植入物，如人工髋关节、人工膝关节等。根据研究发现，高氮无镍不锈钢中的氮元素和锰元素联合作用在增强骨诱导和长期骨整合方面发挥着重要的作用^[12]。研究发现，与 316L 不锈钢相比，轻量化设计的高氮无镍不锈钢作骨科板，其高强度和耐腐蚀性能可以提供稳定的内固定，促进骨折愈合^[13]。

根据中国心血管健康与疾病报告，中国心血管疾病死亡占城乡居民居民总死亡原因的首位，农村为 48%，城市为 45.86%，心血管系统疾病给居民和社会带来的经济负担日渐加重^[14]。对于心血管疾病

系统来说,冠心病是损害健康甚至导致死亡的主要原因。冠心病的治疗方法包括药物治疗,冠脉介入治疗,心脏搭桥手术治疗等。冠脉介入治疗是一种非手术的治疗方式,通过导管经皮插入冠状动脉进行治疗,相对于开放性手术而言,创伤小、恢复快,术后并发症发生率低。是冠心病的重要治疗方法^[15]。支架植入术成为介入治疗的主要手段。316L 不锈钢作为支架的主要材料,由于含有镍元素,释放镍离子可导致血管细胞粘附分子快速表达,导致血栓的形成^[16]。经皮冠状动脉介入治疗使用药物洗脱支架是最广为人知的治疗心绞痛和心肌梗死的方法之一。还有学者通过对不含镍的高氮不锈钢进行研究,发现其良好的生物相容性和血液相容性,可替代 316L 不锈钢作为支架植入材料。通过进一步的研究发现,高氮无镍不锈钢表面固定化肝素,聚赖氨酸微球提高生物相容性,抑制血栓形成,是优异的支架植入材料。

总的来说,高氮无镍不锈钢在心血管领域的应用具有重要意义。其优异的材料性能可以提供稳定的支撑力和良好的耐腐蚀性,为心血管疾病的治疗和介入手术的成功实施提供有力支持。

4 结语与展望

近年来,医用材料的研发和创新成为了一个热门领域。在这个领域中,医用高氮无镍不锈钢作为一种具有潜力的材料,正受到越来越多的关注和研究。

医用高氮无镍不锈钢具有优异的耐腐蚀性能,能够有效抵抗酸、碱、盐等强腐蚀介质的侵蚀,从而延长器械和设备的使用寿命。

医用高氮无镍不锈钢具有良好的生物相容性,医用高氮无镍不锈钢具有低过敏性和低毒性的特点,减少对人体的不良反应和副作用,保证医疗器械和设备的安全使用。

医用高氮无镍不锈钢还具有优异的机械性能。医疗器械和设备通常需要承受一定的力学负荷,因此对材料的强度和韧性要求较高。医用高氮无镍不锈钢具有较高的强度和良好的韧性,能够满足医疗器械和设备的使用需求。

展望未来,随着科学技术的进一步发展,医用高氮无镍不锈钢的研究和应用将会得到进一步推进。一方面,可以通过调整合金配方和工艺参数,进一步提高医用高氮无镍不锈钢的性能,以满足不断提高的医疗需求。另一方面,可以进一步探索医用高氮无镍不锈钢在更广泛的医疗领域中的应用,如人工关节、植入器械、骨修复材料等,为医疗技术的发展和人类健康的提升做出更大的贡献。

参考文献:

- [1]陈付时. 不锈钢的历史、分类和规格 [J]. 上海钢研, 2003, (04): 41-5.
- [2]P A K, D V K, S J D H, et al. Investigation of stainless steel 316 coated with nickel [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 62: 2376-9.
- [3]ASRI R I M, HARUN W S W, SAMYKANO M, et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review [J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 77: 1261-74.
- [4]MARGULIES S, SAMIA A M, MONTAÑEZ-WISCOVICH M, et al. Microneedling in the nickel-allergic patient [J]. JAAD International, 2022, 9: 48-9.
- [5]ALI S, IRFAN M, NIAZI U M, et al. Microstructure and

Mechanical Properties of Modified 316L Stainless Steel Alloy for Biomedical Applications Using Powder Metallurgy [J]. Materials (Basel, Switzerland), 2022, 15(8).

[6]ZHAO J, ZHAI Z, SUN D, et al. Antibacterial durability and biocompatibility of antibacterial-passivated 316L stainless steel in simulated physiological environment [J]. Materials science & engineering C, Materials for biological applications, 2019, 100: 396-410.

[7]KUMAR C S, SINGH G, PODDAR S, et al. High-manganese and nitrogen stabilized austenitic stainless steel (Fe-18Cr-22Mn-0.65N): a material with a bright future for orthopedic implant devices [J]. Biomedical materials (Bristol, England), 2021, 16(6).

[8]任伊宾. 医用高氮无镍不锈钢的研究及应用现状 [J]. 新材料产业, 2015, (07): 44-9.

[9]SHEN H, ZOU J, LI Y, et al. Effects of nitrogen on predominant sintering mechanism during the initial stage of high nitrogen nickel-free stainless steel powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 945: 169230.

[10]YATES P J, QURAISHI N A, KOP A, et al. Fractures of modern high nitrogen stainless steel cemented stems: cause, mechanism, and avoidance in 14 cases [J]. The Journal of arthroplasty, 2008, 23(2): 188-96.

[11]KAMACHIMUDALI U, SRIDHAR T M, RAJ B. Corrosion of bio implants [J]. Sadhana, 2003, 28(3): 601-37.

[12]YU Y, DING T, XUE Y, et al. Osteoinduction and long-term osseointegration promoted by combined effects of nitrogen and manganese elements in high nitrogen nickel-free stainless steel [J]. Journal of materials chemistry B, 2016, 4(4): 801-12.

[13]REN Y, ZHAO H, YANG K, et al. Biomechanical compatibility of high strength nickel free stainless steel bone plate under lightweight design [J]. Materials science & engineering C, Materials for biological applications, 2019, 101: 415-22.

[14]中国心血管健康与疾病报告 2022 概要 [J]. 中国循环杂志, 2023, 38(06): 583-612.

[15]MENG S, LIU Z, SHEN L, et al. The effect of a layer-by-layer chitosan-heparin coating on the endothelialization and coagulation properties of a coronary stent system [J]. Biomaterials, 2009, 30(12): 2276-83.

[16]LI M, YIN T, WANG Y, et al. Study of biocompatibility of medical grade high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel in vitro [J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 43: 641-8.

作者简介: 姓名: 邢育玮 性别: 女 民族: 汉族 出生年月: 1998.09 籍贯: 河北唐山 学历: 硕士研究生 专业: 口腔临床医学

通讯作者 姓名: 梁锐英 性别: 女 民族: 汉族 出生年月: 1974.12 籍贯: 河北唐山 学历: 硕士研究生 专业: 口腔修复学