

医用 316L 不锈钢支架表面沉积 $(\text{Fe}/\text{Pd})_n$ 薄膜的研究

胡 涛^{1,2,3}, 李争显², 麻西群², 周 廉², 介万奇³, 王海昌¹

(1. 第四军医大学, 陕西 西安 710032)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用真空电弧离子镀技术, 在医用 316L 不锈钢支架上沉积近等原子比的 $(\text{Fe}/\text{Pd})_n$ 多层膜。用 X 射线衍射、扫描电镜、电子能谱研究 $(\text{Fe}/\text{Pd})_n$ 多层膜的晶体结构、形貌和成分, 分析相的转变。用 CTCC-1 数字磁通磁场测量仪测量样品的磁性。结果表明: 医用 316L 不锈钢支架表面磁性膜的最佳结构为“Pd/Fe/Pd”, 经扩散热处理后, $(\text{Fe}/\text{Pd})_n$ 薄膜从 fcc 结构转变为 fct 结构, 薄膜均匀、致密、结合强度良好, 有效磁场强度可达 5×10^{-4} T 以上, 有效磁性可维持 6 个月。

关键词: 316L 不锈钢; 磁性薄膜; 电弧离子镀; $(\text{Fe}/\text{Pd})_n$ 薄膜

中图分类号: R318.08; O484; O482.52

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1437-04

冠状动脉粥样硬化性心脏病(简称冠心病), 是由于供给心脏血液的冠状动脉发生严重狭窄或闭塞, 心肌供血不足而引起一系列临床症状, 已成为影响人类健康的主要疾病之一^[1]。近年来, 以支架置入术为代表的经皮腔内冠状动脉介入治疗(PCI)将冠心病的治疗带入一个新时代^[2]。PCI 可从根本上去除冠心病的发病基础——冠脉狭窄, 明显减轻或解除症状, 提高患者的生活质量。血管内支架由医用 316L 不锈钢等材料制成, 可在闭合状态下经细小的管道送至病变部位, 再用气囊扩张等方法使之展开, 起到支撑血管壁的作用。血管内支架用于临床后取得了令人瞩目的效果, 但约 10%~30% 的患者在支架置入 3~6 个月后发生血管再狭窄(RS), 临床症状可再次出现甚至更加严重, 成为一个困难的临床问题。如何有效防止支架置入后的 RS 已成为全球冠心病介入治疗领域的研究热点和难点之一^[3]。

在作者前期的实验研究中发现, 磁场可抑制血管平滑肌细胞(VSMC)的增殖, 促进内皮细胞(EC)粘附、移行、修复、增殖, 改善内皮细胞功能^[4,5], 具有抑制支架血管内再狭窄的细胞生物学基础。理论上将生物相容性好的磁性材料应用于血管内支架的表面改性, 赋予其适当的磁性, 从而研究开发出“磁性血管内支架”可能是防止 PCI 术后 RS 的新方向。本研究是在医用 316L 不锈钢基片上沉积 PtFePt 多层膜的工

作基础上^[6,7], 探索在 316L 不锈钢支架表面沉积 Pd/Fe 磁性薄膜的制备工艺, 通过 XRD、SEM、EDS 分析薄膜的晶体结构、形貌和成分并测量样品的磁性。

1 实 验

用电工纯铁(Fe)制成尺寸为 $\phi 80 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的阴极靶; 将高纯钯(Pd)加工成尺寸为 $\phi 80 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的圆片, 并钎焊在规格为 $\phi 80 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的铜材靶座上, 制成钨靶。

316L 不锈钢支架和样品用丙酮超声波清洗 15 min 后放入真空室内(固定于工件架上), 预抽真空至 5×10^{-3} Pa。充入高纯氩气(99.995%), 对支架进行辉光放电氩离子表面清洗 10 min; 调整真空度至 5×10^{-2} Pa, 引燃电弧, 在 ASP-800 型多功能离子镀设备中采用电弧离子镀技术沉积膜层。主要参数如下:

本底真空: 5×10^{-3} Pa;

工作真空: $3.0 \times 10^{-1} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ Pa;

负偏压: 300~400 V;

占空比: 60%;

电弧电流: Pd 源电流(DC)为 45~50 A;

Fe 源电流(DC)为 40 A;

基体的温度: 150 °C。

分别采用薄膜 X 射线衍射仪(XRD-7000)测定 316L 不锈钢支架表面磁性薄膜膜层的相结构; 采用扫

收到初稿日期: 2008-07-30; 收到修改稿日期: 2009-05-12

基金资助: 国家自然科学基金(30470486); 中国博士后科学基金面上资助金(20070410383); 中国博士后科学基金特别资助金(200801439)

作者简介: 胡 涛, 男, 1974 年生, 博士后, 副教授, 第四军医大学西京医院心内科, 陕西 西安 710032, 电话: 029-84775183, E-mail: hutao74@fmmu.edu.cn; 通讯作者: 王海昌, 教授, 博士生导师, 电话: 029-84773469, E-mail: wanghc74@fmmu.edu.cn

描电镜 (JSM-6700F) 及激光扫描显微镜 (OLS3100-300) 分析薄膜的表面形貌、截面形貌及表面粗糙度; 采用电子能谱 (EDS) 分析薄膜的元素及分布; 采用拉伸法测量薄膜的结合强度。

通过 MC-4000 高压充磁机对镀膜支架进行充磁, 并通过 CTCC-1 数字磁通磁场测量仪测量所制备镀膜支架的磁性。

2 结果与讨论

2.1 316L 不锈钢支架表面沉积(Pd/Fe)*n* 薄膜的构成

薄膜的结构设计为: 抑制层 (Pd)/扩散层(FePd 相)/生物层 (Pd)。抑制层的作用是用来抑制 316L 不锈钢中的 Cr、Ni 等有毒离子的溶出; 扩散层即磁性层, 目的是保证多层膜能够形成丰富的具有磁性的 FePd 相。该层是将分别沉积的 Fe 和 Pd 的单层膜, 通过热扩散形成的。为了便于扩散, 采用多层交替沉积方法沉积 Fe/Pd 层, 用(Pd/Fe)*n* 表示沉积的多层膜, 其中 *n* 表示沉积 Fe/Pd 层的层数。生物层 (Pd) 具有良好的生物相容性, 用以提高支架的生物相容性。因此, 医用 316L 不锈钢支架表面的膜层结构为: 316L/Pd/(Fe/Pd)*n*/Pd。

Fe 和 Pd 单层膜的沉积速率是采用称重法和扫描电镜法测量膜层厚度, 然后利用公式 (1) $h = \Delta m / \rho S$ 计算出沉积膜层的厚度。式中, *h* 表示每种金属单层薄膜的沉积厚度, Δm 表示每种金属单层薄膜沉积的质量, *S* 表示沉积膜层的面积, ρ 表示膜层的密度。然后利用公式 (2) $v = h / \Delta t$ 计算薄膜的沉积速率。式中, *v* 表示薄膜的沉积速率, Δt 表示单个金属单层薄膜的沉积时间。得出下述的沉积速度: Fe 膜的沉积速率为 124 nm/min, Pd 膜的沉积速率为 7.5 nm/min。依据此结果, 通过控制沉积时间和电弧电流等重要参数, 控制沉积膜层厚度, 其膜层理论厚度和实际厚度, 如表 1 所示。

表 1 支架表面 Pd/Fe 薄膜的制备工艺

Table 1 Preparation technology of superficial Pd/Fe films on stents

Samples	$\Delta t(\text{Fe})/\text{min}$	$\Delta t(\text{Pd})/\text{min}$	Number of layers	Theoretical Total thickness/ μm	Actual Total thickness/ μm
L ₁	1	7	5	0.88	1.1
L ₂	1	7	10	1.76	1.8
L ₃	1	7	15	2.64	2.3
L ₄	1	7	20	3.52	2.8

Note: L denotes stainless steel stent. 1, 2, 3, 4 denote sample code, respectively

为获得 Fe 原子与 Pd 原子比近似于 1 比 1 的 Fe/Pd 磁性薄膜, 根据 Fe 元素和 Pd 元素的摩尔的量和密度的不同且膜层的表面积相同, 由 $\rho V = nM$ 和 $V = hS$, 经计算, 当 Fe 原子和 Pd 原子比近似 1 比 1 时, Fe 膜层和 Pd 膜层的厚度比约为 0.8 比 1。根据理论计算出薄膜的制备工艺如表 1 所示。

2.2 支架表面(Pd/Fe)*n* 薄膜的磁性的形成

2.2.1 (Pd/Fe)*n* 薄膜的相组成

316L 不锈钢支架表面沉积的磁性薄膜是采用电弧离子镀技术沉积的。电弧离子镀是一种金属离子率很高的薄膜沉积技术。离子了的金属离子在负偏压的作用下, 可获得较高的能量, 以此能量轰击试样的表面, 会使已沉积的膜层形成有利于扩散晶格缺陷, 因此, 沉积的 Fe/Pd 薄膜是 fcc 结构的无序相, 具有超顺磁性。经过后续高温热处理后, 膜层发生相变, 使 Fe/Pd 薄膜形成更厚的 Fe-Pd 扩散层, Fe/Pd 薄膜从 fcc 结构转变为 fct 结构。Fe/Pd 薄膜的 fct 结构具有铁磁性, 即 Fe/Pd 薄膜从超顺磁性变为铁磁性, 从而获得具有磁性均匀、致密的 Fe/Pd 生物磁性薄膜。为了得到平衡态组织, 本研究采用不同的热处理工艺对试样进行真空热处理, 观察膜层表面形貌、截面形貌和相转变, 确定最佳热处理工艺为 500 °C 保温 15 min。

制备的薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示。出现了(110)和(111)衍射峰, 它们都是 fct 结构的 FePd 相的特征峰, 具有铁磁性。因此, 通过电弧离子镀技术能够在 316L 不锈钢支架上制备出(Pd/Fe)*n* 磁性薄膜, 制成磁性支架。

2.2.2 表面 SEM 分析

图 2a、2b、2c 和 2d 分别为经过 500 °C, 15 min 真空热处理后的 316L 不锈钢支架表面沉积的 (Fe/Pd)₅、(Fe/Pd)₁₀、(Fe/Pd)₁₅、(Fe/Pd)₂₀ 薄膜的表面形貌。从图中可以看出, 它们均具有典型的电弧离子镀沉积薄膜的表面形貌, 具有明显的“熔滴颗粒”。随着

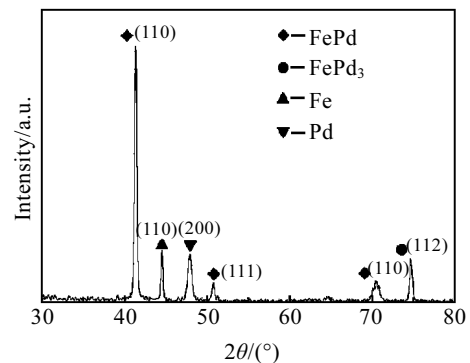


图 1 镀膜支架的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of superficial magnetic films on stents

薄膜层数的不同表面形貌也略有差异。从图 2a 中可见，在 316L 不锈钢表面弥散着大小不一的 Pd、Fe 和 Fe/Pd 合金的小岛状液滴。随着沉积时间的延长，Fe/Pd 多层膜的膜层数随之增加，稳定晶核数目不断增多，晶粒之间的原子只需短距离扩散就可合并到晶核上去而不易形成新的晶核。此时稳定晶核（有些已长大）已经达到极大值，继续沉积使晶核不断长大成小岛状，小岛相遇后发生合并，形成大岛；当沉积到一定时间后，小岛已经大体相连，只留下小量沟状的空白区。继续沉积，如图 2b、2c 和 2d 所示，原子便会填补空白区使薄膜连成一片，形成完整致密的 Fe/Pd 多层膜。

2.2.3 (Pd/Fe)_n 薄膜的扩散层形貌

图 3 为(Pd/Fe)₅和(Pd/Fe)₂₀两种薄膜经过热处理后的截面形貌及元素分布。从中可以看出，支架表面的磁性膜没有明显的界面，形成致密的膜层。并与基体没有明显的界面，形成连续的扩散层，界面结合强度良好，达到 47 MPa。

沿(Pd/Fe)_n多层膜的深度方向进行线扫描，分析结果如图 3b、3d 所示。可以看出，Pd 和 Fe 沿膜层深度方向上形成了连续的变化，并出现了 Fe-Pd 扩散层区域。(Pd/Fe)₅的 Fe-Pd 扩散磁性层厚度大致为 1 μm，(Pd/Fe)₂₀的 Fe-Pd 扩散磁性层厚度大致为 2.8 μm。因此，随着沉积的层数增加，Fe-Pd 扩散磁性层也在增厚。随着扩散层的增厚，fct 结构的 FePd 合金相的含量也随之增加，从而有利于提高 Fe/Pd 的剩磁值，以达到利用不同膜层数的 Fe/Pd 多层膜获得不同剩磁的 Fe/Pd 磁性薄膜的目的。

2.2.4 支架表面(Pd/Fe)_n薄膜的形貌及表面粗糙度

通过激光扫描显微镜（OLS3100-300）观察裸支

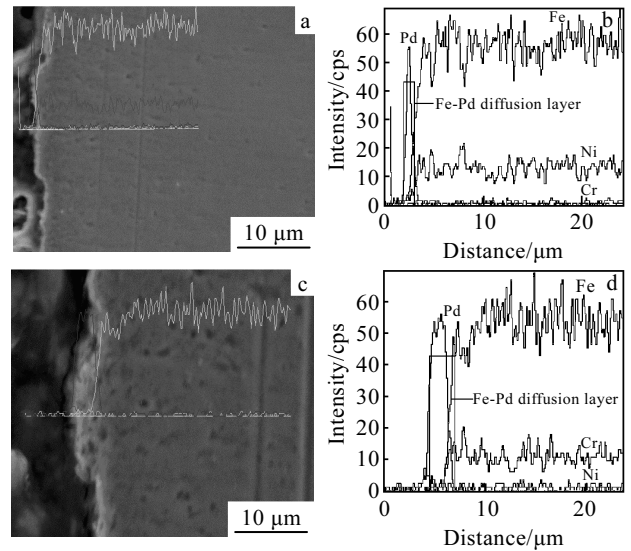


图 3 (Pd/Fe)_n 薄膜的截面形貌及元素分布
Fig.3 Sectional morphologies (a, c) and elements distribution (b, d) of (Fe/Pd)_n thin films: (a, b) (Fe/Pd)₅ and (c, d) (Fe/Pd)₂₀

架和磁性膜支架的表面粗糙度如图 4 所示。镀膜前支架的表面粗糙度 Ra=0.33±0.04 μm，镀膜后支架的表面粗糙度 Ra=0.36±0.03 μm，经统计学分析，镀膜前后支架的表面粗糙度没有显著的变化(P>0.05)。

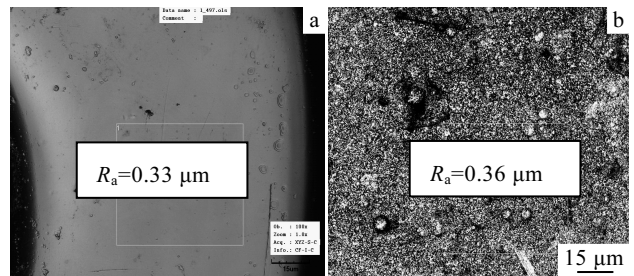


图 4 支架表面微观形貌
Fig.4 Morphologies of the stent surface: (a) before depositing and (b) after depositing

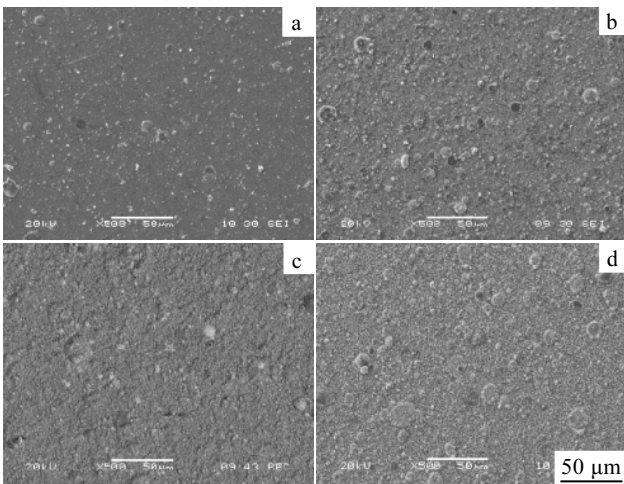


图 2 (Fe/Pd)_n 薄膜的表面形貌
Fig.2 Surface morphologies of (Fe/Pd)_n thin films: (a) (Fe/Pd)₅, (b) (Fe/Pd)₁₀, (c) (Fe/Pd)₁₅, and (d) (Fe/Pd)₂₀

2.3 支架表面薄膜的磁性

将沉积有磁性膜的支架进行充磁，分别分析即刻和放置 1 个月、3 个月和 6 个月后的磁性能，如表 2 所示。可以看出，在 316L 不锈钢支架沉积的薄膜充磁后的即刻磁性随(Fe/Pd)_n中 n 的增大，即薄膜的厚度增加而增大，最小为 0.84×10⁻⁴ T，最高可达到 5.11×10⁻⁴ T。这些数值与已有磁化支架的 0.1×10⁻⁴ T 相比得到大幅度提高。沉积 n≥10 的多层膜达到了抑制 VSMC 的增殖，促进 EC 增殖的最佳磁场强度(1~20×10⁻⁴ T)的要求。

表 2 支架表面磁性膜的磁性

Table 2 Magnetical performances of superficial magnetic films on stents ($\times 10^{-4}$ T)

Film layers	Beginning	1 mon	3 mon	6 mon
(Fe/Pd) ₅	0.84±0.07	0.81±0.03	0.79±0.04	0.76±0.06
(Fe/Pd) ₁₀	2.89±0.14	2.86±0.21	2.85±0.30	2.81±0.11
(Fe/Pd) ₁₅	4.51±0.89	4.49±0.66	4.41±0.71	4.36±0.53
(Fe/Pd) ₂₀	5.11±0.69	5.07±0.78	4.99±0.36	4.92±0.91

从表中还可以看出,随着放置时间的延长,磁性稍有降低,降低的幅度大体为每月降低 4%以下,且有效磁场强度可维持 6 个月之久,能够满足磁性支架对动物实验性再狭窄的研究要求。

3 结 论

- 1) 薄膜致密,与 316L 不锈钢基体形成了扩散,结合强度良好;
- 2) 薄膜沉积和之后的扩散热处理对支架的原始状态影响不大;
- 3) 沉积的 Fe、Pd 多层膜经过扩散热处理后,(Fe/Pd)_n 薄膜从 fcc 结构转变为 fct 结构,有效磁场强度可达 5×10^{-4} T 以上。磁性随放置时间的增加,仅以

每月 4%以下的速度减少,有效磁性可维持 6 个月。

参考文献 References

- [1] Jolicoeur E M, Granger C B, Henry T D *et al.* *Am Heart J*[J], 2008, 155(3): 418
- [2] Fares R R, Lansing L S, Gallati C A *et al.* *Expert Opin Pharmacother*[J], 2008, 9(3): 377
- [3] Luca De G, Suryapranata H, Marino P. *Prog Cardiovasc Dis*[J], 2008, 50(5): 352
- [4] Hu Tao, Zhou Lian, Jie Wanqi *et al.* *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*[J], 2007, 11(48): 9805
- [5] Hu Tao(胡 涛), Lü Anlin(吕安林), Jia Guoliang(贾国良) *et al.* *Chinese Journal of Physical Therapy*(中华理疗杂志)[J], 2001, 24(6): 328
- [6] Yang Zhijun(杨治军), Yu Zhentao(于振涛), Zhou Lian(周 廉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 1960
- [7] Li Zhengxian(李争显), Zhang Yuefei(张跃飞), Wang Boyun(王宝云) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(12): 2152

Deposition of (Fe/Pd)_n Film on Medical 316L Stainless Steel Stent Surface

Hu Tao^{1,2,3}, Li Zhengxian², Ma Xiquan², Zhou Lian², Jie Wanqi³, Wang Haichang¹

(1. Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Near-equiatom (Fe/Pd)_n multilayer films were deposited on the surface of medical 316L stainless steel stents by vacuum arc ion plating technology. The crystal structure, morphology and component of (Fe/Pd)_n multilayer films were studied by XRD, SEM, and electronic energy spectrum and the phase transformation was also analyzed. The magnetic performances of the samples were detected by CTCC-1 numeral magnetic flux and magnetic field measurement instrument. The results indicate that the optimum structure of superficial magnetic films on medical 316L steel stents is "Pd/Fe/Pd". After diffusion heat treatment, (Fe/Pd)_n films changed from face-center-cubic (fcc) structure to face-center-tetragonal (fct) structure. The film is uniform with high density and good bonding strength. At the same time, its effective magnetic strength is to up to 5×10^{-4} T for 6 months.

Key words: 316L stainless steel; magnetic films; arc ion plating; (Fe/Pd)_n films

Biography: Hu Tao, Postdoctor, Associate Professor, Department of Cardiology, Xijing Hospital, Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, P. R. China, Tel: 0086-29-84775183, E-mail: hutao74@fmmu.edu.cn; Corresponding Author: Wang Haichang, Professor, Tel: 0086-29-84773469, E-mail: wanghc74@fmmu.edu.cn