

316L 不锈钢表面电镀 Rh 膜的腐蚀行为 及血液相容性研究*

刘敬肖^{1,4} 杨大智¹ 梁成浩² 郭亮² 孔力³ 蔡英骥⁴

1 (大连理工大学 材料系 三束材料改性实验室, 大连 116024)

2 (大连理工大学 化工学院, 大连 116024)

3 (大连医科大学 组培教研室, 大连 116027)

4 (大连轻工业学院 材料系, 大连 116034)

摘要 通过电镀 Rh 对 316L 不锈钢进行表面改性, 以提高不锈钢的抗腐蚀性和血液相容性。用 XPS 对镀层的成分进行了表征, 运用电化学方法研究了镀有 Rh 和未进行表面处理的 316L 不锈钢在 Tyrode's 生理溶液中的腐蚀行为; 并通过溶血率测试对表面镀有 Rh 的 316L 不锈钢初步进行了血液相容性评价。结果表明: 表面镀 Rh 的不锈钢的抗体液腐蚀性提高, 且溶血率下降, 说明镀 Rh 可以提高 316L 不锈钢的血液相容性。

关键词 血管内支架 316L 不锈钢 表面改性 电镀 血液相容性

Corrosion and Haemocompatibility of 316L Stainless Steel with Electroplated Rh Film

Liu Jingxiao^{1,4} Yang Dazhi¹ Liang Chenghao² Guo Liang² Kong Li³ Cai Yingji⁴

1 (Dalian University of Technology, Dalian 116024)

2 (Dalian University of Technology, Dalian 116024)

3 (Dalian Medical University, Dalian 116027)

4 (Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034)

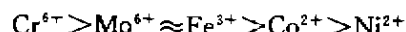
Abstract In this study, surface modification by electroplating Rh on 316L stainless steel was carried out in order to improve the corrosion resistance and blood compatibility of implants. XPS was used to characterize the Rh film. The corrosion behavior of 316L stainless steel with electroplated Rh and non-treated was studied in Tyrode's biological solution. Additionally, the haemocompatibility of 316L stainless steel with electroplated Rh was evaluated by preliminary hemolysis test. The results showed that the corrosion resistance of 316L stainless steel with electroplated Rh was improved, and hemolysis decreased, which indicated that electroplating Rh can improve the blood compatibility of 316L stainless steel.

Key words Intravascular stent 316L stainless steel Surface modification Electroplate Blood compatibility

1 前言

不锈钢是广泛用于整形外科修补的材料, 近几年来, 随着介入治疗技术的发展, 由 316L 不锈钢制成的血管内支架已经大量用于临床中。不锈钢具有

很好的机械性能, 但是在多数普通的金属生物材料中具有最低的耐腐蚀性^[1], 不锈钢在生理液中的腐蚀表明, 毒性离子如 Cr、Ni 和 Mo 等存在于溶液和腐蚀产物中, 实验发现, 不锈钢中金属离子的毒性影响顺序为:



这些离子在体内存在会导致局部炎症反应。将含有不锈钢腐蚀物的溶液注入到小鼠中, 14 d 后发现小鼠的肝中有 Cr 聚集, 肝重量增加, 并且组织发生了

* 国家科技部科技攻关项目(96-907-04-05); 国家高技术(863)新材料领域资助项目(715-002-0240); 国家自然科学基金项目(50081001); 大连理工大学三束材料改性国家联合重点实验室资助项目(9807)

变化^[2]。

在对 316L 不锈钢的表面改性研究方面,离子注入 N⁻ 研究报道较多,离子注入 N⁺ 可以提高 316L 不锈钢的抗腐蚀性^[1],但是对于血管内支架来说,需采用全方位离子注入技术,所需设备复杂,投资费用高。而电镀是使金属离子在阴极表面上还原,析出而获得金属薄膜的一种镀膜技术,可以提高金属的抗腐蚀性,并且工艺简便。Rh 是铂族金属中化学稳定性最好的金属之一,在血管内支架的研制中,为了提高支架在 X 光下的可视性和耐腐蚀性,可在金属支架表面镀 Au 以作为标志,说明 Au 的生物相容性是可以的。但是对镀 Rh 以提高金属材料抗腐蚀性和血液相容性的研究几乎未见报道。表 1 列出了一些金属在医学上应用可能会产生的有害影响(如致畸、致敏和致癌等)^[3],可以看出,Rh 和 Ti 有相同的影响,即该元素的某种化合物有致癌的怀疑但无其它副面影响。而纯钛及钛合金已在医学上得到了广泛的应用,并被公认为是生物相容性良好的金属材料。鉴于此,我们对在 316L 不锈钢表面电镀 Rh 以提高其抗腐蚀性和血液相容性方面进行了尝试研究,研究结果表明,镀 Rh 的确提高了不锈钢的抗腐蚀性,并且溶血率降低。

表 1 不同金属植入体内产生的影响^[3]

Table 1 Impacts of various implanted metals on human body^[3]

| Period | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIII | IB | IIB | IIIA | IVA | | |
|--------|-----|------|-----|----|-----|------|-----|-----|-----------------|-----|----|----|
| 2 | Be* | | | | | | | | | | | |
| 3 | Mg | | | | | | | | Al [†] | Si | | |
| 4 | Ca | Sc | Ti | V | Cr* | Fe | Co* | Ni* | Cu | Zn | Ga | Ge |
| 5 | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Rh | Pd | Ag | Cd | Sn | Pb |
| 6 | Ba | | | Ta | | | Pt* | Au | Hg* | | | |

* 致畸性;† 有致畸性的怀疑;□ 致癌性;— 有致癌的怀疑

* Teratogen; † Doubtful teratogen; □ Carcinogen; — Doubtful carcinogen

2 实验方法

2.1 电镀 Rh

将待镀 316L 不锈钢片和支架(由丝编成的螺旋网状物)经超声波清洗后浸入镀 Rh 电解液中,用 Pt 片作为阳极,电流 0.5 A/dm²,40 °C 下电镀 1 min,即可得到洁白而有光泽的 Rh 镀层。

2.2 Rh 镀层的分析

用 XPS 分析镀层成分,实验在 SIA100 表面与界面分析系统上完成。

2.3 电化学腐蚀测试

试验装置为 PARC Model 175 信号发生器,Princeton Model 103 型恒电位仪和 586 计算机。数

据由计算机采集处理,参比电极为 Ag/AgCl,辅助电极为 Pt。将试样浸入溶液中,稳定 30 min,测定自腐蚀电位,从该电位开始扫描,扫描速度为 0.5 mV/s。

2.4 溶血率测试^[4]

取新鲜兔血 20 ml,用 1 ml 2% 草酸钾抗凝,然后用 0.9% NaCl 溶液(生理盐水)以 4:5 比例(血液:稀释液)进行稀释,将待测试样经清洗干燥后,放入硅化玻璃容器中,加生理盐水 10 ml,在 37±0.5 °C 的水浴中恒温 30 min;加入新鲜稀释抗凝血 0.2 ml,轻轻混匀,在水浴中继续保温 60 min,在高速离心机中离心分离 5 min;试验中,在相同温度条件下,分别用生理盐水 10 ml 加稀释抗凝血 0.2 ml 作阴性和阳性对照;吸取离心后的上清液,移入比色皿中,用 721 分光光度计在 545 nm 的波长处测试各自的吸光度;根据下式计算溶血率:

$$a(\%) = \frac{(Dt - Dnc)}{Dpc - Dnc}$$

式中:a 为溶血率;Dt 为试验样品的吸光度;Dnc 为阴性对照的吸光度;Dpc 为阳性对照的吸光度。

2.5 表面亲水性的测量

采用 JJC-1 润湿角测量仪,温度为室温,用微型注射器,将测试液滴滴在表面镀铑和未镀铑 316L 不锈钢薄片上,注意针尖离玻璃板表面上方约 1 mm 处,使液滴直径约 2~3 mm,静止 3 min 快速测取接触角 θ,重复测量取平均值。测试介质为:去离子水、0.9% NaCl 溶液、Tyrode's 溶液(Tyrode's 溶液的组分为(g/L)^[5]:NaCl 8.00、CaCl₂ 0.20、KCl 0.20、NaHCO₃ 1.00、MgCl₂ 0.10、NaH₂PO₄ 0.05)。

3 结果与讨论

图 1 为 316L 不锈钢表面电镀 Rh 膜的 XPS 谱,可以看出,表面主要由 Rh 构成,只有极微量基体元素 Fe、Cr,说明铑镀层在基体表面覆盖良好。(注:图 1 中,Rh(A)、O(A)、Fe(A)表示俄歇线,Fe2s、Fe2p、Rh3s、O1s、Rh3p、Rh3d、Ar2p 表示光电电子线。)图 2 为 37 °C 的 Tyrode's 溶液中 316L 不锈钢与其表面镀 Rh 后阳极极化曲线的比较。由图可看出,表面镀 Rh 的 316L 不锈钢由 Ec 开始极化就进入钝化区,维钝电流小,约 0.5 μA/cm²,说明铑镀层的耐蚀性较强;但也可看出,铑镀层的钝化区较窄,到阳极电流为 1 μA/cm² 时,钝化电位为 +645 mV,在此电位 316L 不锈钢表面镀铑层被击穿,发生孔蚀,试样取出后看到表面有明显的蚀点。由于表面的镀层被击穿后,露出 316L 不锈钢母材,所以电

位回扫时,滞后环很大。

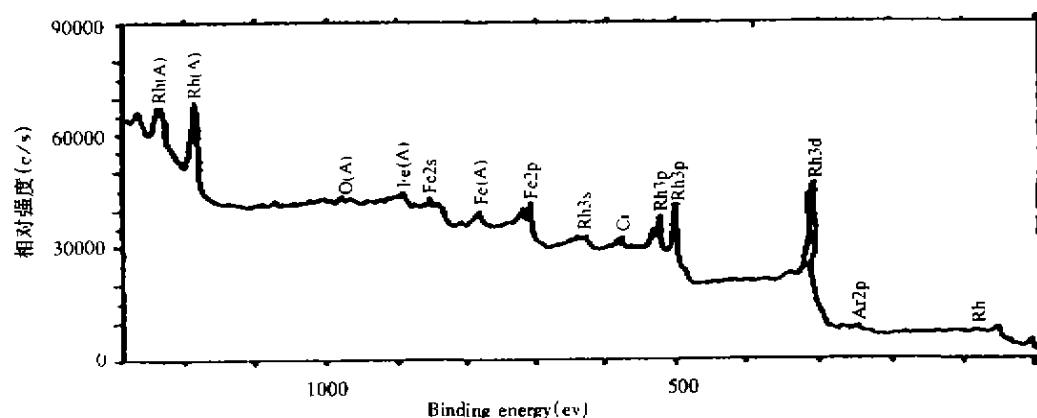


图 1 316L 不锈钢表面电镀 Rh 膜的 XPS 谱图

Fig 1 XPS spectrum of 316L stainless steel electroplated with Rh film on the surface

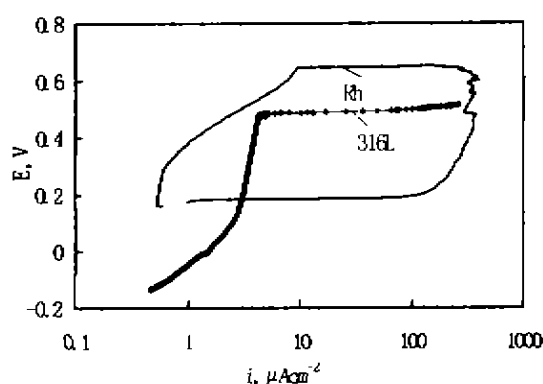


图 2 37℃的 Tyrode's 溶液中 316L 不锈钢与其表面镀铑后试样的阳极极化曲线比较

Fig 2 Anodic polarization curves for 316L stainless steel and an Rh electroplated sample (in Tyrode's solution at 37℃)

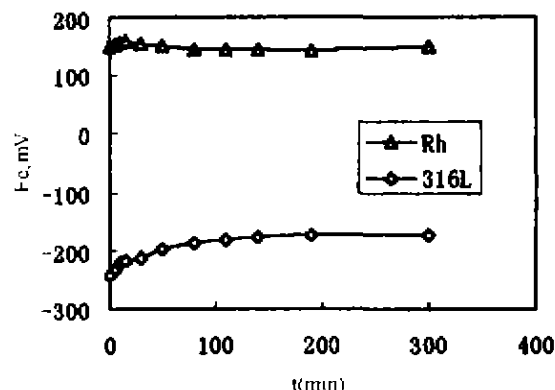


图 3 316L 不锈钢与其表面镀 Rh 后自腐蚀电位随时间的变化曲线 (37℃的 Tyrode's 溶液中)

Fig 3 Corrosion potential vs. time curves for 316L stainless steel and an Rh electroplated sample (in Tyrode's solution at 37℃)

图 3 为 Tyrode's 溶液中 316L 不锈钢和表面镀铑试样的自腐蚀电位随时间的变化曲线。由图可以看出,镀铑的 316L 不锈钢的自腐蚀电位约为 +145mV,比 316L 不锈钢高 300mV,说明镀铑可使不锈钢的热力学稳定性提高。

表 2 为溶血率测试结果,可以看出,镀有 Rh 的 316L 不锈钢薄片及 316L 不锈钢支架的溶血率显著下降,说明镀 Rh 能够使 316L 不锈钢的血液相容性有显著提高。

表 2 316L 不锈钢与其表面镀 Rh 后溶血率的比较

Table 2 Comparison of hemolysis of 316L stainless steel with an Rh electroplated sample

| 材料 Materials | 316L 不锈钢薄片 316L stainless steel plate | | 316L 不锈钢螺旋状支架 316L stainless steel spiral stent | |
|-------------------------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| | 未镀 Rh non Rh electroplated | 表面镀有 Rh Rh electroplated | 未镀 Rh non Rh electroplated | 表面镀有 Rh Rh electroplated |
| 溶血率(%) Hemolysis (%) | 1.045 | 0.17 | 1.568 | 0.296 |

对表面镀 Rh 与未镀 Rh 的 316L 不锈钢试样在不同溶液(去离子水、0.9%NaCl、Tyrode's 溶液)中的接触角进行比较(如表 3),可以看出,表面镀 Rh

后 316L 不锈钢在三种溶液中的接触角均减小,说明镀铑后的 316L 不锈钢亲水性提高。在对高分子材料的血液相容性研究方面,许多文献^[6-8]报道了

材料表面亲水/疏水性对抗血栓的影响。文献^[3]指出,增加表面亲水性有利于提高植入物的血液相容性。通过测试接触角对许多高分子的表面自由能进行计算,发现临界表面张力约 20~30 dynes/cm 的高分子具有较好的血液相容性,但低温各向同性热解碳 LTIC 是特例($\gamma_c=50$ dynes/cm)^[8]。对这一问题的解释可能是高分子和无机材料在血液相容性机理上有差异,即在对表面亲水性、表面自由能影响血液相容性方面,高分子与无机材料需分别进行分析。对无机材料而言,本研究表明,亲水性较好的 Rh 表面具有较低的溶血率,也说明了亲水性越高,血液相容性越好的关系;但要准确说明无机材料表面亲水性与血液相容性的相互联系,还需做大量实验及理论上的论证。

表3 316L 不锈钢与其表面镀 Rh 试样在不同溶液中的接触角

Table 3 Contact angle of 316L stainless steel with and without Rh electroplated on the surface in different solutions

| 材料 Materials | 溶液 Solutions | | |
|---|-------------------------------|----------|--------------------------------|
| | 去离子水 Distilled water | 0.9%NaCl | Tyrod's 溶液 Tyrod's solution |
| | 接触角(度) Contact angle (degree) | | |
| 316L 不锈钢 316L stainless steel | 64.6 | 68.25 | 72.4 |
| 表面镀有 Rh 的 316L 不锈钢 Rh electroplated 316L stainless steel | 51.8 | 54.6 | 55 |

4 结 论

通过电镀 Rh 方法对 316L 不锈钢的表面改性

进行了研究。电化学实验表明,镀 Rh 后 316L 不锈钢的抗腐蚀性有显著提高;并且镀铑后 316L 不锈钢表面亲水性提高,溶血率显著下降。说明通过电镀 Rh 提高医用不锈钢的血液相容性是可行的,但 Rh 的其它血液相容性评价及是否有致癌、致敏等副面影响还需进一步的研究。

参 考 文 献

- 1 Leitao E, Silva RA, Barbosa MA. Electrochemical and surface modifications on N⁺-ion-implanted 316L stainless steel. *J Mater Sci Mater Med*, 1997; 8; 365
- 2 Tracana RB, Sousa JP, Carvalho GS. Mouse inflammatory response to stainless steel corrosion products. *J Mater Sci Mater Med*, 1994; 5; 596
- 3 浜中人士,米山隆之. 生体用金属材料の腐食. *Boshoku Gijutsu*, 1989; 38; 333
- 4 尹光福、王昌祥、郑昌琼等. 新型人工关节替换材料血液相容性评价. *功能材料增刊*, 1998;10;925
- 5 浦素云、吴云书. 植入金属材料在人体环境中腐蚀行为的研究. *中国生物医学工程学报*, 1988;7(3);125
- 6 顾汉卿、徐国风主编. 生物医学材料学. 天津:天津科技翻译出版公司, 1993;152-153
- 7 Enbers G H. 王金胜译. 改进生物材料表面血液相容性的现代技术. 国外生物医学工程分册, 1992;15(1);39
- 8 Chandra P. Sharma, Michael Szycher. Blood compatible materials and devices. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1991;25-26

(收稿:1999-12-07)