

电解抛光提高镍钛合金心血管支架表面性能*

孙晓宇¹ 魏修亭¹ 李志永¹ 王永琪¹ 刘汉卿¹ 娄德大²

(1. 山东理工大学机械工程学院 淄博 255049;

2. 威海维心医疗股份有限公司 威海 264200)

摘要: 植入高性能的心血管支架是治疗心血管疾病的主要手段,而支架的制造工艺决定了其表面性能。采用乙二醇-氯化钠无毒电解液电解抛光工艺来提高镍钛合金心血管支架的表面完整性和生物相容性。试验结果表明,该工艺制造镍钛合金心血管支架的表面完整性和生物相容性明显改善;镍钛合金心血管支架表面光亮平整,没有熔渣和热影响区,表面粗糙度达到 Ra 85.5 nm;镍钛合金心血管支架表面化学成分发生改变,表面形成二氧化钛保护膜,阻止了 Ni 离子析出,且电化学腐蚀性能明显提高,有效改善了支架生物相容性;该工艺采用醇-盐无毒电解液进行抛光,提高了工艺对环境的友好性。此外,该工艺解决了镍钛合金心血管支架制造领域的关键技术难题,制造出了性能优良的镍钛合金心血管支架,为高质量心血管支架制造提供了科学依据。

关键词: 镍钛心血管支架; 电解抛光; 无毒电解液; 表面完整性; 生物相容性

中图分类号: TG156; TB114

Improving Surface Properties of Nitinol Cardiovascular Stent by Electropolishing

SUN Xiaoyu¹ WEI Xiuting¹ LI Zhiyong¹ WANG Yongqi¹ LIU Hanqing¹ LOU Dedda²

(1. School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

2. Weihai Visee Medical Device Co., Ltd., Weihai 264200, China)

Abstract: Implantation of high-performance cardiovascular stents is the main method for the treatment of cardiovascular diseases, and the manufacturing process of stents determines their surface performance. For improving the surface integrity and biocompatibility of cardiovascular stents, glycol - sodium non-toxic electrolyte electrolytic polishing process was used. The results showed that the surface integrity and biocompatibility of the cardiovascular stent manufactured by this process was significantly improved. The surface of the cardiovascular stent is smooth and bright, without dross and heat affected zone and the surface roughness reached Ra 85.5 nm. The surface chemical composition of nitinol cardiovascular stent was changed, titanium dioxide protective film was formed on the surface which prevents the precipitation of Ni ions, and the electrochemical corrosion performance is significantly improved, which effectively improved the biocompatibility of the stent. The process used alcohol-salt non-toxic electrolyte for polishing, which improved the environmental friendliness of the process. In addition, this process solved the key technical problems in the manufacturing of nitinol cardiovascular stent, and produced nitinol cardiovascular stent with excellent performance, which provided scientific basis for the manufacturing of high-quality cardiovascular stent.

Keywords: nitinol cardiovascular stent; electrolytic polishing; non-toxic electrolyte; surface integrity; biocompatibility

* 国家自然科学基金(51775321)和山东省教育厅的重点研发计划(公益类)(2017GGX30116)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51775321) and the Key Research and Development Plan (Public Welfare) of the Shandong Provincial Department of Education (2017GGX30116).

20201222 收到初稿, 20210126 收到修改稿

0 前言

全球范围内心血管疾病愈演愈烈,并呈现逐年上升趋势^[1-2]。大部分的心血管病患者需要并选择植入心血管支架。因此,心血管支架具有巨大的社会需求。镍钛记忆合金(例如 Nitinol)因具有超弹性与良好的生物相容性成为支架材料的首选^[3]。但是,其制造工艺仍需要进一步探讨。

镍钛合金心血管支架普遍采用激光切割制造^[4-5]。但是,LI 等^[6-7]的研究表明激光加工本质上是一种热加工,仍会在加工表面产生热损伤。MANLEY 等^[8-11]分别研究了干式激光切割和水导式激光切割,结果表明水导式激光切割无熔渣、且无明显热影响区;但是,水导式激光切割的用时和设备价格远高于干式激光切割。蒙红云等^[12]利用毫秒光纤激光研究了不锈钢心血管支架切割工艺,切割出了高质量的心血管支架,但仍需要对其进行后处理。ANKUR 等^[13-15]采用电解抛光工艺来处理心血管支架,获得了高质量的心血管支架,但他们采用的电解液是酸酸体系,过程难以控制,且对环境有害。因此,迫切需要探索基于激光切割的心血管支架表面性能改善机制,提高心血管支架表面性能。

本研究采用醇-盐无毒电解液电解抛光工艺来提高心血管支架的表面完整性和生物相容性。通过该工艺来探究支架表面形貌、热影响区(HAZ)、重铸层、熔渣、表面粗糙度、表面化学成分和电化学腐蚀性能的变化,达到改善镍钛合金心血管支架的表面完整性和生物相容性的目的,为心血管支架的广泛应用奠定基础。

1 试验材料、设备和方法

1.1 试验材料

本试验心血管支架原材料采用典型的镍钛形状记忆合金 Nitinol (56.14 at. % Ni-43.86 at. % Ti) 薄壁管材,直径 2.6 mm,壁厚 0.2 mm,公差 ± 0.02 mm,其成分及含量如图 1 所示。光纤激光切割后的镍钛合金心血管支架(后文简称支架)如图 2 所示,并作为电解抛光试验的研究对象。

1.2 试验设备及方法

电解抛光实质是阳极在电场和电解液的作用下溶解,以获得平滑表面的过程。本试验电解抛光系统如图 3 所示,主要由直流电源、电磁搅拌器、电解抛光池、温度传感器、夹具等组成。电解抛光试验在室温下($28\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$)采用无毒的醇-盐体系进行(基

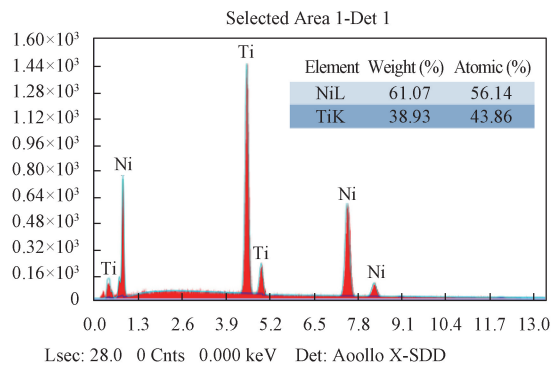


图1 心血管支架成分及含量

Fig. 1 Composition and content of cardiovascular stents

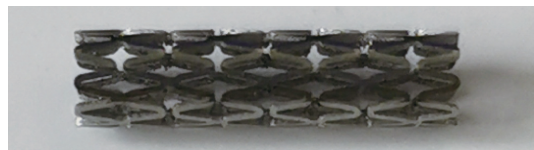


图2 光纤激光切割后心血管支架

Fig. 2 Cardiovascular stent after fiber laser cutting

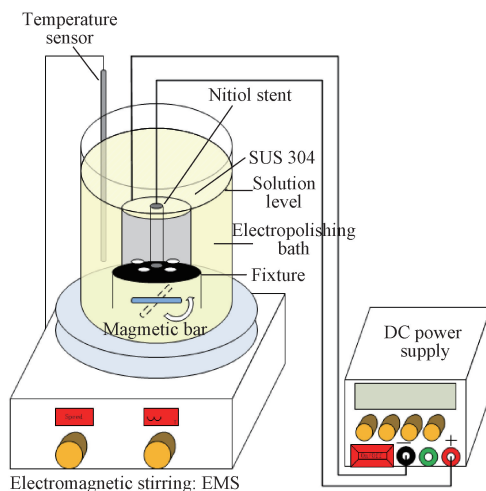


图3 电解抛光系统

Fig. 3 Electropolishing system

液采用 1 mol/L 的乙二醇-氯化钠,试验时加入蒸馏水构成其体积分数为 1% 的醇-盐电解液体系),其电解液成分及含量、抛光参数如表 1 所示。

表1 电解抛光试验参数

Table 1 Parameters of electropolishing

Parameter	Value
Distilled water(vol. %)	1
Sodium chloride/mol	1
Glycol/L	1
Polar distance/mm	20
Voltage/V	17.5
Time/min	15

2 试验结果与分析

2.1 表面形貌

激光切割后的支架如图 2 所示,支架切缝表面烧伤变成褐色,并且在切割路线的拐角处烧伤更严重,这是因为在拐点处的激光能量密度大,也说明了微秒激光加工仍是热加工,热对支架的破坏起到了主要作用。本试验采用美国 FEI Quanta 250FEG 场发射扫描电子显微镜观测电解抛光前后的支架表面热影响区、重铸层厚度、熔渣、表面形貌和能谱分析(图 4、5)。从图 5a 激光切割后的支架表面 SEM 照片也能看出,支架表面不平整有沟壑,颜色也不统一。电解抛光后的支架如图 4 所示,支架表面光亮、平整,没有烧伤的痕迹;从图 5b 电解抛光后的支架表面 SEM 照片也能看出,支架表面更平整,颜色也更统一。

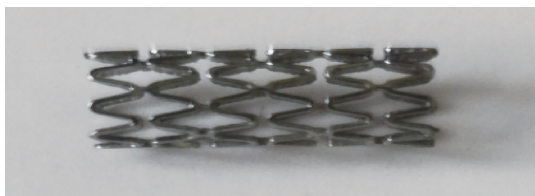
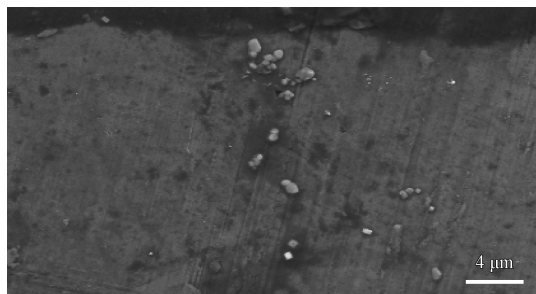
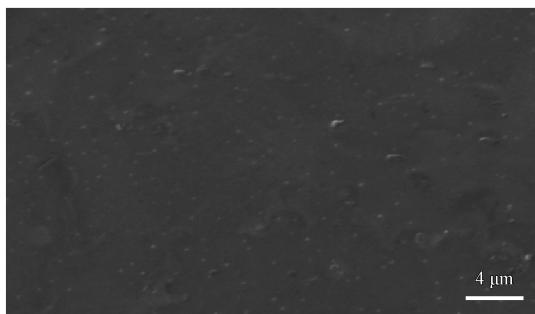


图 4 电解抛光后的支架

Fig. 4 Cardiovascular stent after electropolishing



(a) Before electropolishing



(b) After electropolishing

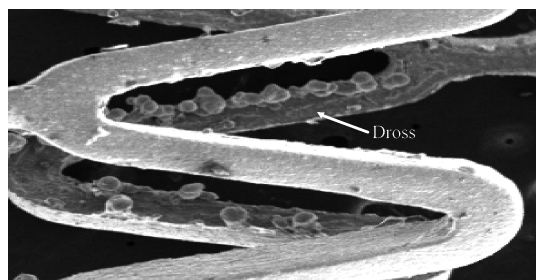
图 5 电解抛光前和后的支架表面的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of the stent surface before and after electropolishing

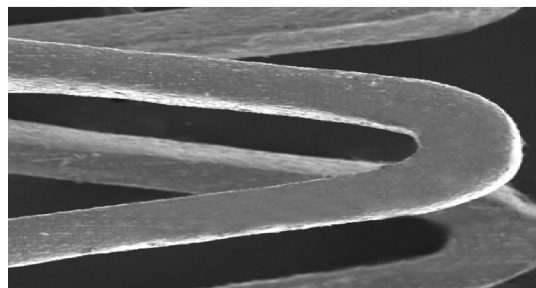
2.2 熔渣

如图 6a 所示,激光切割后支架的切缝和内表面

出现大量的熔渣,这是因为激光加工区域材料受热融化,熔融的材料在重力和气压的作用下,堆积于支架的切缝和内表面形成的。位于内表面的熔渣大部分并不牢固,这些熔渣严重影响了支架的使用性能。电解抛光后的支架如图 6b 所示,支架切缝和内表面没有熔渣,表面质量得到了明显的改善。这是因为不牢固的熔渣在电解抛光前通过线挫去除了;牢固的熔渣在电解抛光的作用下也被完全去除。



(a) Stent by fiber laser



(b) Stent after electropolishing

图 6 激光加工后支架和电解抛光后支架

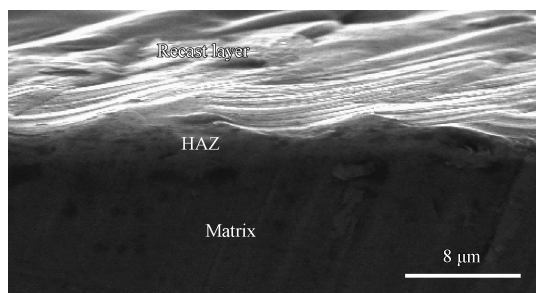
Fig. 6 Stent by fiber laser and stent by electropolishing

2.3 重铸层和热影响区

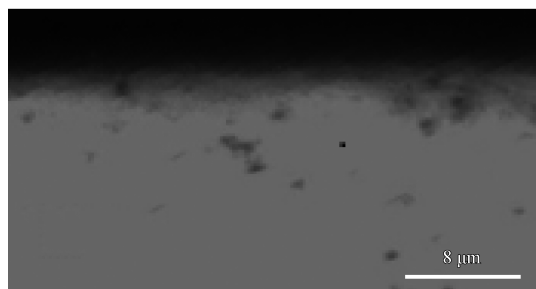
支架经光纤激光切割后,其结构主要分为三层:重铸层、热影响区、基体,如图 7a 所示。切割时熔融材料会在已切割表面再次冷却,从而在切割面上形成重铸层;激光切割时的余热一部分转移到基体,改变了激光加工区的组织结构,形成热影响区;再内层组织结构没有发生变化的是基体。图 7b 为电解抛光后的支架表面 SEM 图,从图 7 中可以看出电解抛光后的支架表面及切割面无重铸层和热影响区,表面质量得到了很大的改善。

2.4 表面粗糙度

表面粗糙度对支架的性能有至关重要的作用,也是衡量其表面质量好坏的一个重要指标。本试验采用美国 MicroXAM-100 白光干涉仪观测支架表面粗糙度。激光切割后,测得支架表面粗糙度的均值为 $Ra\ 5.254\ 3\ \mu\text{m}$;从图 5a、6a 中也能看出,激光切割后支架的表面较粗糙。电解抛光后的支架各表面粗糙度得到了很大的提升,如图 8 测量的表面粗糙



(a) SEM image of the laser cutting



(b) SEM images of electrolytically polished

图 7 激光加工后支架表面和电解抛光后的支架表面的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of the laser cutting and electrolytically polished of the stent

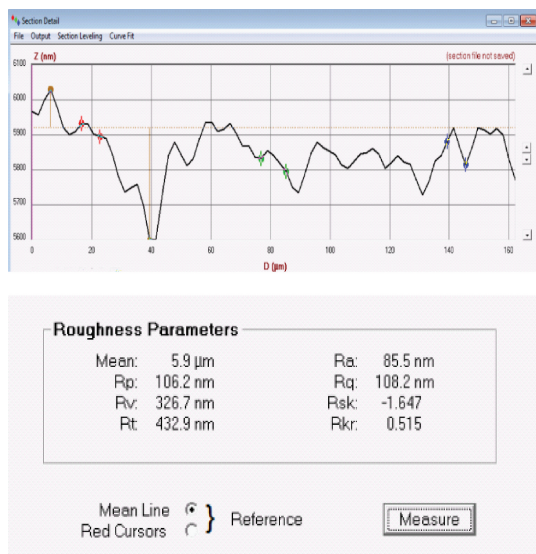


图 8 电解抛光后粗糙度测量值

Fig. 8 Roughness measurement after electrolytically polishing

度值所示,达到了 Ra 85.5 nm;这也说明了电解抛光能很好地改善了支架的表面粗糙度。

2.5 表面化学成分

本试验采用赛默飞 250xi X 射线光电子能谱仪分析光纤激光切割后的支架表面化学成分和含量。激光切割后支架的表面化学成分基本没有变化,但电解抛光后的支架表面化学成分发生了很大变化,支架的表面产生了二氧化钛 (TiO_2),如图 9 所示。

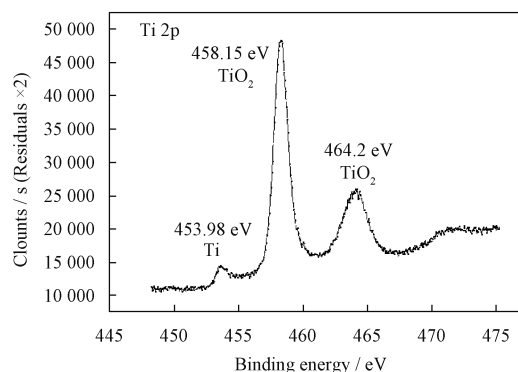
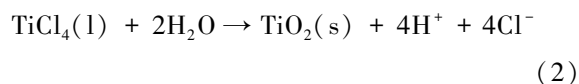


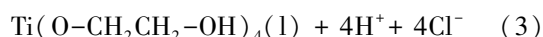
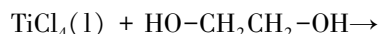
图 9 电解抛光后支架表面 XPS 图

Fig. 9 XPS diagram of stent surface after electrolytically polishing

电解抛光过程中阳极溶解产生的钛离子一部分与电解液中的氯离子结合形成四氯化钛;同时,电解液中有少量的水分子,四氯化钛又与水分子反应生成更稳定的二氧化钛,反应式如式(1)、(2)所示。



由于电解液的主要成分是乙二醇,在电解过程中四氯化钛能够乙二醇反应形成钛的化合物;随着电解抛光的进行,钛的化合物又与水分子作用形成稳定的二氧化钛。其反应式如式(3)、(4)所示。二氧化钛层对支架的生物相容性有至关重要的作用,因此,电解抛光后的支架生物相容性得到了很大的提高。



2.6 电化学腐蚀

光纤激光切割支架和电解抛光支架的塔菲尔极化曲线如图 10 所示,电解抛光支架的塔菲尔极化曲线更平缓,析氢反应更不容易发生,耐腐蚀性更强;同时,电解抛光支架自腐蚀电位(曲线最低点横坐标)相对于光纤激光切割支架自腐蚀电位更正,腐蚀电流密度更小,说明电解抛光支架表面生成了氧化膜,耐腐蚀性更强,提高了支架生物相容性。

2.7 镍离子释放

光纤激光切割支架和电解抛光支架的 Ni 离子的释放速率曲线如图 11 所示。随浸泡时间的增加, Ni 离子的释放速率都减小,但电解抛光后支架 Ni 离子的释放速率明显低于光纤激光切割支架。浸泡

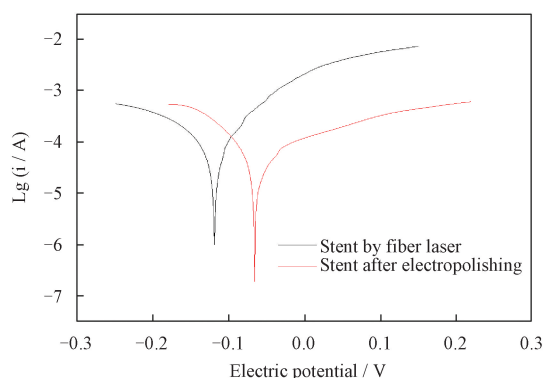


图 10 支架塔菲尔极化曲线

Fig. 10 Tafel polarization curve of the stent

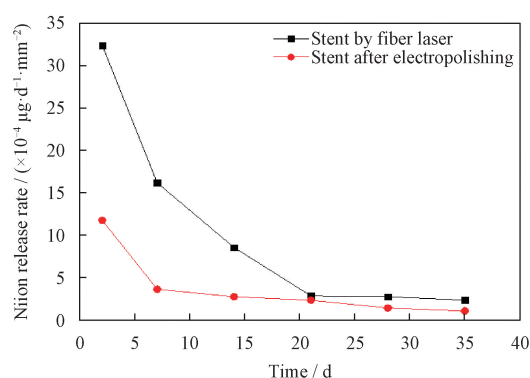


图 11 Ni 离子释放速率随时间的变化曲线

Fig. 11 The curves of Ni ion release rate with time

期间 Ni 离子的最大释放量($7.3 \times 10^{-2} \mu\text{g/d}$)远低于正常人每天的摄入量($25 \sim 35 \mu\text{g/d}$),大大减小了对人体的毒害,有效改善了支架的生物相容性。

3 结论

本研究提出了电解抛光镍钛合金心血管支架新工艺,且研究了该工艺对心血管支架表面完整性(主要包括表面形貌、熔渣、热影响区、重铸层、表面粗糙度和表面化学成分)和生物相容性(电化学腐蚀和镍离子释放)的影响。主要结论如下。

(1) 电解抛光新工艺采用乙二醇-氯化钠无毒电解液体系,改善了电解液的环境友好性。

(2) 该工艺很好地改善了镍钛合金心血管支架的表面完整性:支架表面没有热影响区、重铸层、熔渣;表面形貌和表面粗糙度得到了很好的改善,表面粗糙度值达到了 $Ra 85.5 \text{ nm}$ 。

(3) 该工艺制造的镍钛合金心血管支架电化学腐蚀能力更强,表面产生了 TiO_2 薄膜,有效阻止了 Ni 离子的析出,大大改善了支架的生物相容性。

参 考 文 献

- [1] SCOT G, CHB M B. Coronary stents current status[J]. Journal of the American College of Cardiology, 2010, 56(10): 1-42.
- [2] 中华人民共和国国家卫生健康委员会编. 中国卫生健康统计年鉴(2019 年)[M]. 北京:中国协和医科大学出版社,2019.
National Health Commission, PRC. China health statistics yearbook (2019)[M]. Beijing: Peking Union Medical College Press, 2019.
- [3] DUERIG T, PELTON A, STOCKEL D. An overview of nitinol medical applications[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 273(1-2): 149-160.
- [4] 张艳秋, 江树勇, 赵亚楠, 等. 冷却速度对 $\text{Ti} - 50.9\% \text{Ni}$ 形状记忆合金相变行为和组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 2685-2690.
ZHANG Yanqiu, JIANG Shuyong, ZHANO Yanan, et al. Effect of cooling rate on phase transition behavior and microstructure of shape memory alloys[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 2685-2690.
- [5] 王军. 血管支架材料表面改性及其与血液的界面作用机制[D]. 南昌:南昌大学, 2018: 12-21.
WANG Jun. Surface modification of vascular stent and its interfacial mechanism with blood[D]. Nanchang: Nanchang University, 2018: 12-21.
- [6] LI C, NIKUMB S, WONG F. An optimal process of femtosecond laser cutting of NiTi shape memory alloy for fabrication of miniature devices[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2006, 44(10): 1078-1087.
- [7] HUANG H, ZHENG H Y, LIM G C. Femtosecond laser machining characteristics of Nitinol[J]. Applied Surface Science, 2004, 228(1): 201-206.
- [8] MANLEY J, HOUSH R, WAGNER F, et al. Water-guided lasers create clean cuts[J]. Laser Focus World, 2004, 40(5): 15-18.
- [9] RICHERZHAGEN B, HOUSH R, WAGNER F, et al. Water jet guided laser cutting: A powerful hybrid technology for fine cutting and grooving[J]. Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 2004.
- [10] RICHERZHAGEN B, KUTSUNA M, OKADA H, et al. Waterjet-guided laser processing[J]. LAMP 2002: International Congress on Laser Advanced Materials Processing, 2004: 91-94.
- [11] HOCK K, ADELMANN B, HELLMANN R. Comparative study of remote fiber laser and water-jet guided laser cutting of thin metal sheets[J]. Physics Procedia,

- 2012, 39: 225-231.
- [12] 蒙红云, 廖健宏, 官邦贵, 等. 心血管支架的光纤激光切割工艺[J]. 中国激光, 2007, 34(5): 733-736.
MENG Hongyun, LIAO Jianhong, GUAN Banggui, et al. Fiber laser cutting technology of cardiovascular stent [J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34 (5): 733-736.
- [13] ANKUR R, ANIMESH C, CHHAV A E, et al. Development and assessment of 316LVM cardiovascular stents [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 386: 331-343.
- [14] POHL M, HEING C, FRENZAL J. Electrolytic processing of NiTi shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378(1): 191-199.
- [15] CHU C L, WANG R M, et al. Surface structure and biomedical properties of chemically polished and electropolished NiTi shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering C, 2008, 28(8): 1430-1434.
-
- 作者简介: 孙晓宇,男,1987年出生,博士研究生,讲师。主要研究方向为先进制造技术、机电一体化技术。
E-mail: sxy_water@163.com
- 李志永(通信作者),男,1976年出生,博士,教授。主要研究方向为特种加工、非传统加工。
E-mail: lzy761012@sdu.edu.cn