文章编号:1004-7220(2015)05-0440-06

血管支架不定形碳膜脱层现象实验及有限元分析

从曙光^{1a}, 付昆昆^{2,3}, 冯 敏^{1b}, 郑百林^{1a}

(1. 同济大学 a. 航空航天与力学学院, b. 体育部, 上海 200092; 2. 哈尔滨船舶锅炉涡轮机研究所, 哈尔滨 150036;
 3. School of Aerospace, Mechanical and Mechatronic Engineering, University of Sydney, Sydney, Australia)

摘要:目的 研究不定形碳涂层的血管支架在握压-扩张过程中发生涂层脱层的现象,从材料选择和尺寸设计方面 避免脱层的发生。方法 通过化学气相沉积法在金属血管支架上沉积生成不定形碳膜,实验模拟该涂层血管支架 的握压-扩张过程,并通过电子扫描显微镜观察涂层发生脱层的情况。采用有限元方法分析不定形碳膜在血管支 架握压-扩张过程中发生脱层的受力机制及影响因素。结果 有限元结果能够较好吻合实验现象。不定形碳膜厚 度决定了支架各处脱层的难易程度,以及脱层的发生形式。不定形碳膜弹性模量越大,支架越容易发生脱层。此 外,支架的弹性模量也会对支架脱层产生影响,且在不同位置处影响规律不同。结论 在血管支架涂层时,需要仔 细设计不定形碳膜厚度以及合理匹配不定形碳膜和支架的弹性模量以避免脱层的发生。

关键词:血管支架;不定形碳膜;脱层;有限元分析 中图分类号:R 318.01 _____文献标志码:A

DOI: 10.3871/j.1004-7220.2015.05.0440

Experiment and finite element analysis on amorphous carbon coatings delaminating from vascular stents

CONG Shu-guang^{1a}, FU Kun-kun^{2,3}, FENG Min^{1b}, ZHENG Bai-lin^{1a} (1. a. School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, b. Physical Department, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Harbin Marine Boiler & Turbine Research Institute, Harbin 150036, China; 3. School of Aerospace, Mechanical and Mechatronic Engineering, University of Sydney, Sydney, Australia)

Abstract: Objective To investigate the phenomenon of amorphous carbon coating delamination during crimping and expansion of the vascular stent, and study how to avoid such phenomenon from both material selection and dimension design of the stent. Methods Amorphous carbon coatings were deposited onto a bare metal stent by chemical vapor deposition method, and then to simulate the crimping and expansion process of the stent. Coating delamination at different regions of the stent was observed by scanning with electron microscope, and the force mechanism and influencing factors related with amorphous carbon coating delamination during stent crimping and expansion were analyzed by finite element method. Results The finite element results could perfectly agree with the experimental results. The thickness of amorphous carbon coatings determined the complexity, as well as the formation pattern of coating delamination at different regions of the stent. Larger elastic modulus of amorphous carbon coatings could cause the formation of coating delamination much easier to occur. Besides, the stent modulus would also have some impact with different influencing patterns at different regions on coating should be carefully designed, and the elastic modulus of both amorphous carbon coatings and stents should be rationally selected.

Key words: Vascular stent; Amorphous carbon coating; Delamination; Finite element analysis

血管内支架介入手术是治疗血管阻塞疾病的最 有效方法之一。裸露的金属支架往往存在生物相容 性和过敏反应等问题,使得血管再狭窄仍然存 在^[1]。为解决此类问题,通常在金属支架表面进行 涂层,可以提高支架的血液相容性,并能有效抑制有 害重金属离子的释放。不定形碳膜具有高硬度、耐 磨损及良好的生物相容性等特点,被广泛地用作血 管支架等医疗器械的涂层材料^[2]。

血管支架的植入包括握压、扩张过程,并随着血 管弯曲承受脉动循环荷载。涂层在支架变形过程中 会发生脱层甚至断裂剥落^[34],从而引发一系列临床 并发症。例如:剥落涂层可能会导致微栓塞 (micro-embolisms)^[5]:涂层剥落处的金属支架可能 释放刺激性或有害的离子,使机体产生过敏反应。 有关血管支架的力学性能已有大量研究[6-8],关于涂 层脱层与剥落也有较多实验报导。Otsuka 等^[9] 通 过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观测聚合物涂层血管支架的脱层现象。Kim 等^[10]通过实验观察不定形碳膜血管支架发生脱层 和剥落现象。Hasebe 等^[11]研究发现,通过提高黏结 性能抑制不定碳膜的脱层和剥落。借助数值仿真可 以进一步认识支架涂层的脱层及剥落现象,例如 Hopkins 等^[12]应用有限元方法探讨聚合物涂层血管 支架脱层的影响因素。然而,利用有限元法通过力 学手段分析不定形碳膜脱层和断裂还比较少见。

本课题组通过等离子气相沉淀方法将不定形碳 沉淀到某型血管支架表面,实验模拟支架植入过程, 并借助 SEM 观察不定形碳膜的脱层及剥落情况。 此外,在有限元软件 ABAQUS 中建立二维计算模 型,使用"内聚力"单元对脱层现象进行仿真,以此 研究不定形碳膜脱层的发生位置,分析引起脱层的 力学机制,并进一步考察不定形碳膜厚度、弹性模量 及支架弹性模量对不定形碳膜脱层的影响。

1 实验设置

采用等离子体化学气相沉积法在 316L 不锈钢 血管支架上沉积不定形碳涂层^[13]。沉积系统中的 射频电极在 13.56 MHz 频率下产生背景等离子体, 射频功率为 150 W;沉积系统中的脉冲电极产生偏 压,频率为 10 kHz。沉积过程首先将反应室抽真 空,去除多余气体,以减少等离子体在沉积过程中能 量的损耗。将乙炔气体以 10 mL/min(标准状态)的 速度通入真空室作为材料源,同时将保护气氩气以 8 mL/min 的速度通入真空室,并混入少量氮气,在 血管支架上生成不定形碳涂层。

实验模拟血管支架的握压-扩张过程。首先,采 用支架紧缩仪将该血管支架紧缩到球囊导管上(直 径约为1.2 mm),模拟血管支架的握压过程。然后, 向球囊导管注水,模拟血管支架的扩张过程。注入 一定体积的水后,测量球囊直径约为3 mm。完成实 验后,利用 SEM 观察涂层血管支架的剥离情况。

2 有限元分析模型

所用支架由不锈钢管材经激光切割而成,为管 网式(tubular)结构,由连接筋(link)交替连接支撑 筋(strut)构成。支撑筋对血管壁起到支撑作用,呈 曲线状,曲线拐点处为弯臂(bow)[见图1(a)]。支 架可由图1(b)虚线框中单元结构重复排列而成,单 元结构曲率较小。使用单元结构建立二维计算模 型,具体尺寸为:*H*~2 mm,*B*=0.785 mm,支撑筋宽 约0.1 mm,取1/2 连接筋为0.05 mm。在模型两侧 分别设定位移边界及固支边界条件,并以此模拟支 架在握压和扩张过程中管壁周向变形。支架直径变 化与球囊变化一致,即握压时从 3 mm 压缩到 1.2 mm;扩张时反之,将其换算成单元结构周向位 移施加在上述边界上。在单元结构轴向位置处设置 绑定约束(tie)。

为模拟实验中出现的脱层现象,各材料参数如下:支架材料为316 L 不锈钢,弹性模量为193 GPa, 泊松比为0.3,屈服极限为450 MPa^[14]。主要考察 涂层脱层现象,并忽略其断裂行为,故假定不定形碳 膜为线弹性材料,弹性模量为30 GPa,泊松比为 0.3。

采用双线性位移法则定义的内聚力模型来描述 支架与涂层间的力学行为,双线性内聚力模型张力 位移关系的控制方程为:

$$T = \begin{cases} \frac{\sigma_{\max}}{\delta^{0}} \delta, & \delta \leq \delta^{0} \\ \sigma_{\max} \frac{\delta^{f} - \delta}{\delta^{f} - \delta^{0}}, & \delta > \delta^{0} \\ \varphi^{f} = \sigma_{\max} \cdot \delta^{f}/2 \end{cases}$$
(1)

式中:T为界面中的应力值; σ_{max} 为对应最大应力值,



(a) SEM 下支架结构(100 μm)

图1 支架管网式结构及计算模型示意图



(b) 支架二维展开图和计算模型及边界条件

Fig. 1 Schematic of tubular structure and computational model of the stent (a) Tubular structure of the stent under SEM, (b) 2D graph of the stent and boundary condition for the computational model

其对应的裂纹界面张开位移为 δ^0 ,为开裂特征位移 值。在达到最大值后,应力开始减小至零时裂纹开 裂完成,此时对应的位移值为开裂位移值 δ^{f} 。 φ^{e} 为 断裂能临界值,由于不锈钢与不定碳层结合能大于 150 J/m^{2[15]},故设定 φ^{e} =200 J/m²。

3 结果

3.1 血管支架发生脱层区域

通过 SEM 观察发现,实验中不定形碳膜脱层主要发生在垂直于管壁的支架表面交接处,与文献 [9]的结果一致,同时有限元仿真结果表明脱层发 在二维支架的倒角处(见图 2)。因此,建立的二维 有限元模型能够准确得到脱层发生的位置。在支架 握压过程中,"②"标记的两个倒角处变形形式相 同,其脱层情况也相同。"①"标记两处倒角变形形 式相同,但脱层未同时发生——I 已经发生脱层, I₁ 脱层还在发展中,这可能与两处边界条件不同有 关。在扩张过程中,"③"标记的两处脱层几乎同时



图 2 支架在握压、扩张完成后不定形碳膜脱层区域

Fig. 2 Locations of the coating delamination after completion of stent crimping and expansion

发生并最终达到相同状态。为了方便讨论,下文将 以图 2 中 I、II、III 倒角处的脱层作为考察对象研究 整个涂层支架脱层行为。

如图 3 所示,实验观察到不定形碳膜血管支架 I、II、III 处脱层及剥落详细情况,以及有限元仿真得 到相应位置脱层情况,并给出各处开始发生脱层时 的支架间相对位移。





(c) III 处不定形碳膜脱层

- 图 3 支架 3 处典型脱层位置与实验仿真结果
- Fig. 3 Experiment and simulation results of the coating delamination at 3 typical loactions of the stent

(a) Coating delamination at loaction I, (b) Coating delamination at loaction II, (c) Coating delamination at loaction III

3.2 不定形碳膜厚度对脱层影响

为了考察不定形碳膜厚度 h 对支架脱层的影 响,分别计算 h = 1.1~5.5 μm 时不定碳膜脱层行 为,其他计算条件不变。为描述方便,作如下处理: 在握压过程中支架直径从 3 mm 被压缩到 1.2 mm, 即压缩量从 0 mm 变为 1.8 mm,无量纲化后用 0~1 线性表示握压过程;同理,用 0~1 表示扩张过程。 即 0 表示握压/扩张开始,1 表示压缩/扩张完成;各 点坐标值表示在对应握压/扩张进程中脱层开始发 生,值为 1 的点表示直至握压/扩张完成时脱层尚未 发生。

图 4 给出 I、II、III 处不定形碳膜开始发生脱层 时刻随 h 的变化。从计算结果可知,h 对不同位置 的脱层影响是不相同的。

(1) I 处不定形碳膜在握压过程中开始发生脱 层,且薄膜越厚越不容易发生脱层,即越厚薄膜需要 更大压缩量才能发生脱层。

(2) Ⅱ处不定形碳膜也是在握压时开始发生脱层。h≤3.50 μm,在握压完成时,Ⅱ处不定形碳膜仍未发生脱层现象;h≥3.75 μm,Ⅱ处不定形碳膜发生脱层,且薄膜越厚越容易发生脱层。

(3) III 处不定形碳膜因厚度不同导致其在不同进程中开始出现脱层现象。1.55 $\mu m \leq h \leq$ 3.50 μm ,III 处不定形碳膜在握压过程中开始发生脱层; $h \geq 3.75 \mu m$,III 处不定形碳膜在扩张过程中开始发生脱层; $m h \leq 1.125 \mu m$,III 处未出现不定形碳膜脱层现象。



图 4 不定形碳膜厚度对脱层影响

Fig. 4 Effects of coating thickness on coating delamination

3.3 不定形碳膜及不锈钢支架弹性模量对脱层影响 为了考察不定形碳膜弹性模量 *E*_{coating}对其脱层 的影响,分别计算 *E*_{coating} = 10~50 GPa 时不定形碳 膜的脱层情况,其他计算条件不变。此时,选用较厚 不定形碳膜计算以保证 III 处涂层在支架扩张过程 中才开始发生脱层。

如图 5 所示, $E_{coating} \ge 18$ GPa,I 处不定形碳膜在 握压过程中开始发生脱层; $E_{coating} \ge 25$ GPa,II 处不 定形碳膜在握压过程中开始发生脱层; $E_{coating} \ge$ 15 GPa,III 处不定形碳膜在扩张过程中开始发生脱 层。3 处不定形碳膜开始发生脱层受到弹性模量影 响规律相同,即不定形碳膜的弹性模量越大越容易 脱层。



Fig. 5 Effects of coating modulus on coating delamination

进一步保持不定形碳膜的弹性模量不变 ($E_{coating}$ =45 GPa),改变不锈钢支架的弹性模量,计 算得到不定形碳膜脱层情况。如图 6 所示,支架弹 性模量也会影响各处不定形碳膜脱层行为。不锈钢 的弹性模量越大,I 处不定形碳膜脱层起容易发生, 而 II 处越不容易发生。 $E_{stent} \leq 250$ GPa,III 处不定 形碳膜在扩张过程中开始发生脱层;而 $E_{stent} \geq$ 300 GPa,III 处不定形碳膜在握压过程中开始发生 脱层。同时,在对应进程中 III 处不定形碳膜脱层随 E_{stent} 变化规律分别与 I、II 处相同。



图 6 血管支架弹性模量对脱层影响 Fig. 6 Effects of stent modulus on coating delamination

4 讨论

4.1 典型位置处不定形碳膜脱层机制分析

实验及有限元仿真结果表明,血管支架典型位 置处不定形碳膜发生脱层,各处脱层受力机制是不 相同的。

I 处支架在握压过程中发生弯曲变形,而 I 处脱 层的不定形碳膜在受压一侧。当 I 处不定形薄膜/ 基体接触界面存在结合缺陷或者结合强度较低时, 在压应力作用下不定形碳膜将发生屈曲变形(文献 [16]中不定形碳膜在玻璃基体上发生屈曲)。不定 形碳膜发生屈曲脱层后,界面裂纹迅速发展,从而导 致更大面积的脱层。屈曲后的不定形碳膜在最大挠 度处和未脱层过渡区承受较大弯矩而易发生断裂, 从而导致薄膜的剥落失效^[10]。I 处不定形碳膜在握 压时破裂剥落,与理论分析一致。同时,有限元结果 也表明 I 处不定碳膜屈曲时产生局部鼓起和褶皱变 形,仿真结果能够很好地反映实际受力情况。

在握压过程中, II 处支架受力情况和曲梁弯曲 时相同(见图7); II 处不定形碳膜在握压时不仅受 到平行薄膜表面的拉应力σ_s, 而且在薄膜法向还有 正应力σ_y作用。当σ_y达到临界值, 不定碳层被 "撕开", 从而导致脱层; 如果σ_s足够大, 不定形碳 膜将会发生受拉断裂。SEM 扫描照片显示, 在握压 时 II 处不定形碳膜发生脱层, 有限元计算也准确给 出 II 处不定型碳膜发生脱层的结果。同时, II 处不 定形碳膜在脱层时还会发生断裂, 脱层与断裂发生 顺序复杂, 与不定形碳膜与基体材料及其粘结强度 等相关^[17]。



图 7 受拉区不定形碳膜受力图示 Fig. 7 Force diagram of coating in tensile region

Ⅲ 处不定形碳膜受力较复杂。在握压过程中, 不定形碳膜受力和握压时与 I 处相同,此时容易产 生屈曲脱层;在扩张过程中,不定形碳膜受力和握压 时与Ⅱ处相同,易被"撕开"脱层。

需要说明的是,实验不仅得到了不定形碳膜脱 层行为,还观察到脱层后的断裂剥落现象。而有限 元仿真只给出脱层结果,并未进一步考察脱层后的 剥落情况。一方面,不定形碳膜断裂剥落是一个复 杂的过程,进行有限元仿真比较困难;另一方面,通 常不定形碳膜与金属结合较差,往往会导致不定形 碳膜先脱层而后发生断裂剥落。

4.2 不定形碳膜厚度对脱层影响分析

上述分析表明,I处不定形碳膜受压屈曲导致 脱层扩展。根据薄膜屈曲理论,发生屈曲临界应力 正比于薄膜弹性模量及厚度,即 $\sigma_c \propto Eh^2$ 。因此, h 越大,临界应力越大;此时,I处不定形碳膜只有在 更大的支架压缩量下才能提供足够压应力,从而导 致薄膜屈曲。

II 处在握压时薄膜受法向力 σ_y 发生脱层,根据 曲梁弯曲理论——不定形碳膜越厚,界面离中性层 相对距离越小, σ_y 越大,不定形碳膜越容易脱层。

III 处在握压、扩张过程中受到不同的脱层机制。当不定形碳膜较薄时(1.55 μ m $\leq h \leq 3.5 \mu$ m),发生屈曲临界应力 σ_{e} 较小,故在握压过程中发生屈曲变形从而发生脱层。而当不定形碳膜较厚时($h \geq 3.75 \mu$ m),在握压过程中不定形碳膜中压应力小于临界压应力,即 $\sigma \leq \sigma_{e}$,从而未能发生由屈曲导致的脱层;随后支架扩张到一定值时,III 处不定形碳膜发生如 II 处的脱层行为。

4.3 不定形碳膜及不锈钢支架弹性模量对脱层影 响分析

I 处是由不定形碳膜受压屈曲从而导致脱层扩展。根据 $\sigma_e \propto Eh^2$,弹性模量 E 越大,薄膜发生屈曲的临界荷载 σ_e 越大。但同时在相同压缩量下,弹性 模量越大,薄膜受到的压应力也越大。弹性模量增加的综合效果是导致薄膜屈曲更容易发生,在图 5 中表现为随着 $E_{coating}$ 增大各点对应的值越小。II、III 处不定形碳膜开始发生脱层随薄膜弹性模量变化规 律与 I 处相同。

当不定形碳膜的弹性模量增加到一定值后(I、 II 处为 45 GPa, III 处为 30 GPa, 见图 5), 各处脱层 不再受不定形碳膜弹性模量影响。进一步改变不锈 钢支架弹性模量,结果表明各处不定形碳膜脱层还 和基体弹性模量相关(见图 6)。

coatings delaminating from vascular stents

5 结论

本文研究结果得出的结论如下:

(1)不定形碳膜主要在于垂直于管壁的支架表面交接处发生脱层和剥落。建立的二维有限元模型能够准确模拟支架各处的脱层行为。

(2)通过 SEM 观察各处的脱层和剥落形态结 合有限元仿真结果,分析得到支架各处脱层剥落的 力学机制。以Ⅰ处为代表,由于受压屈曲从而导致 不定形碳膜的脱层甚至断裂剥落;以Ⅱ处为代表, 在受到法向力作用力下不定形碳膜"撕开"脱层;以 Ⅲ处为代表,在支架握压-扩张过程中经历上述两 种受力情况,不定形碳膜会发生上述其中一种形式 脱层。

(3)不定形碳膜脱层行为不仅受到不定形碳膜本身厚度、弹性模量影响,而且受到支架弹性模量影响。而各因素对各处脱层的影响规律也不相同,甚至会决定不定形碳膜发生脱层的形式,如 III 处不定形碳膜会因为薄膜厚度、支架弹性模量的不同,使其可能在支架握压过程中发生由屈曲导致脱层扩展或者在扩张过程中"撕开"脱层。因此,在血管支架涂层时可以通过仔细设计各脱层处不定形碳膜厚度及弹性模量以避免脱层发生。

参考文献:

- [1] 谭丽丽,梁勇,杨柯.血管内支架表面生物涂层的发展 [J].
 材料导报,2002,16(9):65-68.
- [2] Mclaughlin JA, Maguire PD. Advances on the use of carbon based materials at the biological and surface interface for applications in medical implants [J]. Diam Relat Mater, 2008, 17(4-5): 873-877.
- [3] Regar E, Sianos G, Serruys PW. Stent development and local drug delivery [J]. Brit Med Bull, 2001, 59(1): 227-248.
- [4] Wiemer M, Butz T, Schmidt W, et al. Scanning electron microscopic analysis of different drug eluting stents after failed implantation: From nearly undamaged to major damaged polymers [J]. Catheter Cardio Interv, 2010, 75(6): 905-911.
- [5] Kollum M, Farb A, Schreiber R, et al. Particle debris from a nonporous stent coating obscures potential antiproliferative effects of tacrolimus-eluting stents in a porcine model of restenosis [J], Catheter Cardio Interv, 2005, 64(1): 85-90.

[6] 李红霞,张艺浩,王希诚.基于有限元模拟的支架扩张、血流 动力学及支架疲劳分析 [J]. 医用生物力学,2012,27(2): 178-185.

Li HX, Zhang YH, Wang XC. Analysis of stent expansion, blood flow and fatigue life based on finite element method [J]. J Med Biomech, 2012, 27(2): 178-185.

- [7] 智友海,史向平. NiTi心血管支架的疲劳断裂性能分析[J]. 医用生物力学,2011,26(1):1-6.
 Zhi YH, Shi XP. Fatigue and fracture behavior of Nitinol cardiovascular stents [J]. J Med Biomch, 2011, 26(1):1-6.
- [8] Schiavone A, Zhao LG, Abdel-Wahab AA. Effects of material, coating, design and plaque composition on stent deployment inside a stenotic artery—Finite element simulation [J]. Mat Sci Eng C, 2014, 42: 479-488.
- [9] Otsuka Y, Chronos NA, Apkarian RP, et al. Scanning electron microscopic analysis of defects in polymer coatings of three commercially available stents: Comparison of Biodiv Ysio, Taxus and Cypher stents [J]. J Invasive Cardiol, 2007, 19(2): 71-76.
- [10] Kim HJ, Moon MW, Lee KR, et al. Mechanical stability of the diamond-like carbon film on nitinol vascular stents under cyclic loading [J]. Thin Solid Film, 2008, 517(3): 1146-1150.
- [11] Hasebe T, Murakami K, Nagashima S, et al. Design for improved adhesion of fluorine-incorporated hydrogenated amorphous carbon on metallic stent: Three-layered structure with controlled surface free energy [J]. Diam Relat Mater, 2011, 20(7): 902-906.
- [12] Hopkins CG, McHugh PE, McGarry JP. Computational investigation of the delamination of polymer coatings during stent deployment [J]. Ann Biomed Eng, 2010, 38(7): 2263-2273.
- [13] Yin YB, Fisher K, Nosworthy NJ, et al. Covalently bound biomimetic layers on plasma polymers with graded metallic interfaces for in vivo implants [J]. Plasma Process Polym, 2009, 6(10): 658-666.
- [14] Harewood F, Grogan J, McHugh P. A multiscale approach to failure assessment in deployment for cardiovascular stents [J]. J Multiscale Model, 2010, 2(1-2): 1-22.
- [15] Wang JS, Sugimura Y, Evans AG, et al. The mechanical performance of DLC films on steel substrates [J]. Thin Solid Films, 1998, 325(1-2): 163-174.
- [16] Moon MW, Chung JW, Lee KR, et al. An experimental study of the influence of imperfections on the bulking of compressed thin film [J]. Acta Materialia, 2002, 50(5): 1219-1227.
- [17] Klokholm E 著,杨国庆翻译.薄膜的破裂与脱层 [J].压电 与声光,1988,31(5):82-87.