

doi: 10.3969/j.issn.1674-1242.2025.04.001

真空热处理对钴铬合金瓣膜支架性能影响的研究

孙福俊

(上海翰凌医疗器械有限公司, 上海 201803)

【摘要】2010年以来,随着中国首例经导管主动脉瓣膜置换手术(TAVR)在复旦大学附属中山医院心内科进行,心脏瓣膜介入领域迅速发展起来,目前已有多款介入瓣膜获得国家药品监督管理局批准上市。钴铬合金是球囊扩张式心脏瓣膜支架的主要原材料。该文从临床应用的角度出发,为提高钴铬合金瓣膜支架植入人体后在心脏收缩和舒张时的疲劳耐久性,探索钴铬合金瓣膜支架在不同真空热处理工艺条件下,抗拉强度、断裂延伸率、径向支撑力、回缩性能、硬度及微观组织等性能的变化趋势。实验结果表明,在真空热处理温度为1000℃、保温时间为20min时,可以得到性能优异的钴铬合金瓣膜支架。该文旨在通过对支架真空热处理的评价和分析,为球囊扩张式钴铬合金瓣膜支架的发展与应用提供理论依据,并对未来介入瓣膜的研究提供参考。

【关键词】人工心脏瓣膜;球囊扩张式支架;钴铬合金;真空热处理

【中图分类号】R318.08

【文献标志码】A

文章编号: 1674-1242(2025)04-0423-06

Research on the Influence of Vacuum Heat Treatment on the Performance of Cobalt-Chromium Alloy Valve Stents

SUN Fujun

(Shanghai Healing Medical Devices Co., Ltd., Shanghai 201803, China)

【Abstract】Since 2010, with the first transcatheter aortic valve replacement (TAVR) in China performed in the Department of Cardiology, Zhongshan Hospital Affiliated to Fudan University, the field of heart valve intervention has developed rapidly, and a number of interventional valves have been approved by NMPA. Cobalt-chromium alloy is the main raw material of balloon-expandable valves stents. From the perspective of clinical application, in order to improve the fatigue durability of cobalt-chromium alloy valve stents after implantation in the human body during the contraction and relaxation of the heart, this study explores the changing trend of tensile strength, fracture elongation, radial support, retraction, hardness and microtissue under different vacuum heat treatment conditions. The experimental results show that the excellent performance of cobalt-chromium alloy valve stents can be obtained when the vacuum heat treatment temperature is 1000℃ and the holding time is 20minutes. This study aims to evaluate and analyze the vacuum heat treatment of stents, providing a theoretical basis for the development and application of balloon-expandable cobalt-chromium alloy valves stents, and offering references for future research on interventional valves.

【Key words】Prosthetic Heart Valve; Balloon-Expandable Stents; Cobalt-Chromium Alloy; Vacuum Heat Treatment

收稿日期: 2024-11-08。

基金项目: “十四五”国家重点研发计划(2022YFC2409200)。

作者简介: 孙福俊(1987—),男,硕士研究生,从事心血管介入创新医疗器械研究。电话: 13681981802; 邮箱(E-mail): sunfujun@163.com。

0 引言

经导管心脏瓣膜置换^[1-5]是指通过外周血管(通常是经股动脉)将折叠的人工瓣膜输送到主动脉根部并逐步释放以替代原有病变的主动脉瓣膜。这种手术无须外科开胸，创伤小，术后恢复快，逐渐成为主动脉瓣狭窄^[6]和主动脉瓣反流^[7-8]的主要治疗手段之一。

人工心脏瓣膜支架以两种形式为主^[9-11]，一种是自膨胀式瓣膜支架，另一种是球囊扩张式瓣膜支架。其中，自膨胀式瓣膜支架依靠镍钛合金的形状记忆性能^[12-14]，在进入人体病变血管后，马氏体向奥氏体转变，支架自动扩张，从而撑开血管，达到血液流通的目的，但自膨胀式瓣膜支架径向支撑力小，锚定不够稳固。而球囊扩张式瓣膜支架利用球囊扩张将支架撑开，并锚定在病变部位。相较于自膨胀式瓣膜支架，球囊扩张式瓣膜支架具有更强的径向支撑力和抗移位性能，但如果热处理效果不好，材料韧性和支架疲劳耐久性差。

近年来，球囊扩张式血管支架已在经皮冠状动脉介入治疗(Percutaneous Coronary Intervention, PCI)手术^[15]中得到广泛应用，并逐渐成为心脏瓣膜领域支架材料的主流选择之一。球囊扩张式血管支架和瓣膜支架的主要原材料为钴铬合金，其最初被用作航空材料^[16]，因具有较好的耐磨损性、耐腐蚀性、显影性和生物相容性等优点，在医疗行业获得了广泛的研究和应用。一项关于钴铬合金支架力学性能的研究^[17]通过有限元分析和实验测试，评估了钴铬合金支架的径向支撑强度、后坐力、短缩和“狗骨头”现象。仿真结果与实验结果相吻合，验证了有限元模型的可靠性，为未来支架设计的优化提供了依据。

钴铬合金支架的性能主要受支架结构和热处理制度^[18-19]等因素的影响，国内瓣膜企业的研发更侧重瓣膜支架的结构设计和血流动力学性能评估，忽略了钴铬合金支架本身的性能研究。本文借助常规支架性能表征方法，研究不同真空热处理参数对钴铬合金瓣膜支架的径向支撑力、回缩性和微观组织等的影响，进而得到优选的真空热处理工艺参数，为未来钴铬合金瓣膜支架的研究提供参考。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本研究所用钴铬合金瓣膜支架的原材料为MP35N钴铬合金管，合金的主要化学成分为Ni(35)-Co(35)-Cr(20)-Mo(10)，管材外径29mm，壁厚0.5mm。本研究所用实验设备为真空热处理炉。

1.2 钴铬合金管真空热处理方法

对于MP35N钴铬合金管，通过精密激光切割的方式加工成心脏瓣膜支架的形状，再采用正交实验方法对钴铬合金支架真空热处理的温度和时间进行排列组合，热处理实验在真空热处理炉中进行，真空中度保持在10⁻³Pa。通过文献^[18-19]资料和热处理预实验，基本确定真空热处理的温度和时间范围。因此本实验采用900℃、1000℃和1100℃三个温度，10min、20min和30min三个时间进行热处理，按正交实验原则进行9组不同参数的真空热处理实验，每组实验重复3次，并分别进行各项性能测试，取平均值进行分析。此外，为方便对后续力学性能的测试，每组实验同时准备相同批次钴铬合金管样品进行真空热处理，未进行真空热处理的样品作为对照组。正交实验设计参数如表1所示。

表1 正交实验设计参数
Tab.1 Orthogonal experimental design parameters

| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| 温度 / | 900 | 900 | 900 | 1000 | 1000 | 1000 | 1100 | 1100 | 1100 |
| 时间 /min | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 |

1.3 钴铬合金支架力学性能测试方法

将钴铬管材裁剪成测试试样，参考标准《金属材料 拉伸试验 第1部分：室温试验方法》(GB/T 228.1—2021)规定的方法进行拉伸性能测试，试样拉伸速度为1mm/min。

1.4 钴铬合金支架电化学抛光方法

激光切割后的钴铬合金支架表面粗糙，通过电化学抛光方法去除表面熔渣和缺陷，并抛光到合适的支架尺寸。电化学抛光后方可进行支架硬度、径向支撑力和微观组织等检测。

1.5 钴铬合金支架微观组织表征方法

通过扫描电子显微镜(PHENOM G6)观察不同真空热处理参数下支架的微观组织形貌(最大放

大倍数为1000倍），从而确定优选的热处理工艺参数，评估支架疲劳耐久性。

1.6 钴铬合金支架硬度测试方法

采用显微维氏硬度计对真空热处理后的支架进行显微维氏硬度测试，分析不同真空热处理参数对材料硬度的影响及变化趋势。硬度计测试压力为1.96N。

1.7 钴铬合金支架径向支撑力测试方法

测试钴铬合金瓣膜支架从自然状态压握至使用条件下状态的径向支撑力，模拟瓣膜支架在临床使用过程中的锚定情况。将径向力测试仪（TTR2型，见图1）测试孔调整至所需的直径，并将自然状态下的支架放入测试孔中，设定最终直径为支架名义外径的50%，压缩速度为0.1~0.3mm/s。测试后保存结果，记录径向支撑力曲线，根据数据确定尺寸为25mm时对应的支架径向支撑力作为测试结果。



图1 钴铬合金支架径向支撑力测试

Fig.1 Radial force testing of cobalt-chromium alloy stents

1.8 钴铬合金支架回缩率测试方法

将输送系统的球囊打压至标称压力下，对瓣膜

支架进行扩张，卸压后瓣膜支架会回缩，回缩率按《球囊扩张支架弹性回缩的标准》（YY/T 0694—2020）中规定的方法进行测试和计算。为使钴铬合金瓣膜支架充分扩张，测量其扩张直径前应使压力保持15~30s，球囊卸压至少10s后测量卸压后直径。

2 实验结果

2.1 真空热处理效果评价

由于合金材料表面氧化会影响其电化学抛光效果，故将支架在9组不同工艺参数下进行真空热处理实验，真空中度 10^{-3} Pa，试样处理后均为金属本色，说明真空热处理效果符合预期。

2.2 钴铬合金支架力学性能测试

将对照组（未进行热处理）和在9种工艺参数下通过热处理得到的试样进行拉伸性能测试。由图2a、图2b可知，在相同的保温时间下，真空热处理温度从900℃上升到1100℃，材料抗拉强度与未进行热处理（抗拉强度均值1161.6MPa，断裂延伸率均值62.7%）时相比逐渐降低，断裂延伸率呈上升趋势，且温度在1000℃以上时，断裂延伸率超过100%。然而，在温度为1000℃和1100℃时，保温时间从10min延长到30min，抗拉强度和断裂延伸率则呈现轻微下降的趋势，但以1000℃保温20min时材料的断裂延伸率达到最大值。图2c为不同热处理温度下试样拉伸测试的应力—应变曲线。可见，随着温度的升高，试样抗拉强度逐渐下降，断裂延伸率在以1000℃保温20min时最大。相对于对照组，在1000℃下进行热处理后，试样抗拉强度下降，断裂延伸率提升，材料韧性明显改善。

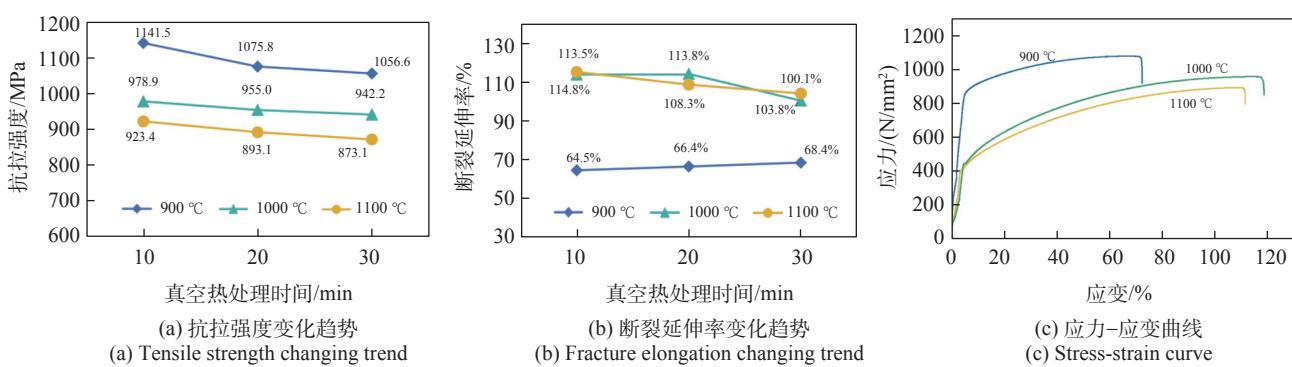


图2 钴铬合金支架在不同热处理参数下的力学性能

Fig.2 Mechanical performance of cobalt-chromium alloy stents under different heat treatment parameters

2.3 支架微观组织表征

将不同热处理参数下的钴铬合金支架样品进行制样，在扫描电子显微镜（SEM）下进行1000倍微观组织观察，发现支架在进行不同温度的热处理后，呈现不同的金相组织。900℃热处理后未达到再结晶退火温度，金相组织不易观察到（见图3a）；

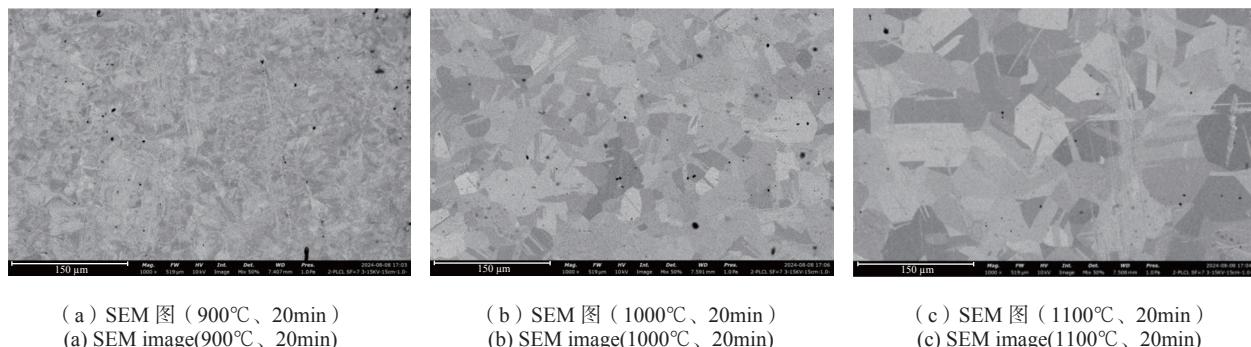


图3 不同热处理工艺下支架的微观组织
Fig.3 SEM microstructure under different heat treatment processes

2.4 支架显微维氏硬度测试

显微维氏硬度测试是一种常规的硬度测试方法，反映材料的耐磨性、耐压性及性能变化等，用于金相及金属物理学研究。对不同工艺参数下的支架进行显微维氏硬度测试，发现未进行热处理的管材平均硬度约为342.5HV，随着真空热处理温度由900℃升高至1100℃，硬度逐渐下降。而在1000℃下保温10min、20min和30min的维氏硬度无显著差异，如图4所示。因此，根据前述测试结果，对钴铬合金支架力学性能影响最大的因素是真空热处理温度。

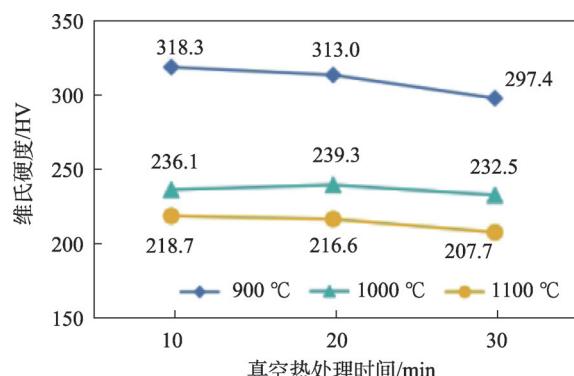


图4 不同热处理参数下维氏硬度变化趋势
Fig.4 Vickers hardness under different heat treatment parameters

2.5 支架径向支撑力和回缩性能测试

众所周知，径向支撑力和回缩性能除了与瓣膜

1000℃热处理后发生再结晶退火，形成新的无畸变的等轴晶粒（见图3b），性能上表现为抗拉强度降低，断裂延伸率显著提升，韧性增强，内应力得到消除；随着温度升高至1100℃，在晶界表面能的驱动下，新晶粒相互吞食，晶粒继续长大（见图3c），与此同时，材料的抗拉强度继续降低。

支架结构设计相关外，还与热处理工艺相关。将不同真空热处理参数下的瓣膜支架进行径向支撑力和回缩性能测试，如图5a、b所示。根据数据分析，对照组的径向支撑力最大，平均值为416.6N，平均回缩率为3.9%；随着真空热处理温度的升高，径向支撑力呈下降趋势。在回缩性能方面，真空热处理后支架回缩率低于对照组数据，其余参数下热处理支架的数据与温度和时间非正相关。

从材料学的角度分析，结合扫描电子显微镜观察，900℃时未达到再结晶退火温度，1100℃时晶粒粗大，1000℃时晶粒尺寸最均匀。900℃时支架材料的断裂延伸率最低，仅稍高于对照组；在1000℃时，保温20min测试材料的断裂延伸率最高，表明在该工艺参数下进行真空热处理后，钴铬合金具有优异的力学性能，可以满足其植入人体后在心脏规律收缩和舒张情况下的疲劳耐久性。综上，排除900℃和1100℃，优选真空热处理温度1000℃，同时从断裂延伸率的角度出发，优选保温时间20min。图5c为优选工艺参数下瓣膜支架的径向支撑力测试曲线，可以看到，径向支撑力随着支架尺寸的缩小而逐渐增大，在25mm（29mm瓣膜支架适用的最小心脏主动脉瓣环尺寸）时平均径向

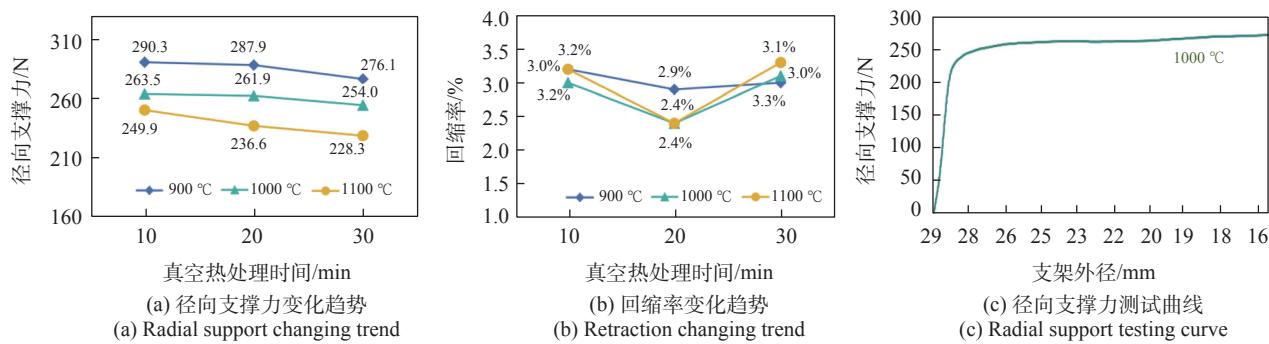


Fig.5 Effect of vacuum heat treatment process on the performance of valve stents

支撑力为 261.9N。参考公司前代产品临床试验数据及对市面上同类产品的分析，该工艺参数下制备的瓣膜支架可以满足临幊上对其植人人体后疲劳耐久性的需求，确保患者的生命安全。

3 讨论

随着我国人口老龄化问题的加剧，老年心脏瓣膜病患者逐年增多，相较于外科开胸瓣膜手术，介入瓣膜具有创伤小、并发症发生率低和围术期短等优势，TAVR 手术逐渐得到医生和患者的认可。根据中国医师协会数据，2023 年全年手术量达 1.5 万例。在国际市场上，球囊扩张式钴铬合金瓣膜置换约占全球 TAVR 手术的 60%，但国内应用的钴铬合金管材仍依赖进口，尤其是外径大于 20mm 的薄壁管材。若想实现进口替代，需要国内机构进行从冶炼到管材加工等方面的创新性研究，进而得到更大管径、更优纯度和更耐疲劳的钴铬合金管材。此外，本研究虽然讨论了钴铬合金用作心脏瓣膜支架的关键性能，包括对瓣膜疲劳耐久性的创新性研究，但根据《心血管植入物 人工心脏瓣膜 第 3 部分：经导管植入式人工心脏瓣膜》(YY/T 1449.3—2016)的要求，支架被加工为成品后仍需要进一步进行 2 亿次以上瓣叶疲劳和 4 亿次以上支架疲劳的测试。因此，在得到真空热处理实验参数的基础上，应结合临幊应用进行更加缜密的研究和实验摸索，以评估与确定最终瓣膜支架结构的设计。

4 结论

由实验数据可知，不同的真空热处理参数对钴铬合金瓣膜支架的力学性能影响较大。随着工艺温度的升高（从 900°C 到 1100°C），钴铬合金材料发

生再结晶退火，通过扫描电子显微镜观察到晶粒逐渐长大，瓣膜支架的抗拉强度逐渐降低，维氏硬度、径向支撑力也随之降低，而支架的断裂延伸率则逐渐增大，材料韧性增强。瓣膜支架植人人体后，随着心脏的收缩和舒张，临幊表现为在人体心脏瓣环处的疲劳耐久性更好。另外，回缩性能决定了支架在植人心血管后抵抗变形的能力，回缩率越小，钴铬合金支架抵抗变形的能力越强，尺寸保持性越好，从而降低人工瓣膜移位造成栓塞的风险。综上所述，从金属材料学的角度分析，MP35N 钴铬合金瓣膜支架真空热处理优选工艺参数为温度 1000°C，保温时间 20min。

参考文献

- [1] 潘文志，周达新，葛均波. 经导管主动脉瓣置换术在我国的发展现状及中西方差异[J]. 心电与循环, 2016, 35 (6): 390-392, 400.
PAN Wenzhi, ZHOU Daxin, GE Junbo. Development status of transcatheter aortic valve replacement in China and differences between China and western countries[J]. Journal of Electrocardiology and Circulation, 2016, 35(6): 390-392, 400.
- [2] XU H, LIU Q, CAO K, et al. Distribution, characteristics, and management of older patients with valvular heart disease in China: China-DVD study[J]. JACC Asia, 2022, 2(3): 354-365.
- [3] FRANZONE A, PILGRIM T, STORTECKU S, et al. Evolving indications for transcatheter aortic valve interventions[J]. Curr Cardiol Rep, 2017, 19: 107.
- [4] 郭帅，张斌，吴永健. 经导管主动脉瓣置换术的最新进展 [J]. 中国医刊, 2020 (1): 4-7.
GUO Shuai, ZHANG Bin, WU Yongjian. Recent progress in transcatheter aortic valve replacement[J]. China Journal of Medicine, 2020(1):

4-7.

- [5] 王墨扬, 周政, 牛冠男, 等. 经导管主动脉瓣置换术 2023 年度进展 [J]. 中国介入心脏病学杂志, 2024 (1) : 32.
WANG Moyang, ZHOU Zheng, NIU Guannan, et al. Transcatheter aortic valve replacement annual progress in 2023[J]. **Chinese Journal of Interventional Cardiology**, 2024(1): 32.
- [6] 中国医师协会心血管内科医师分会结构性心脏病专业委员会. 中国经导管主动脉瓣置换术临床路径专家共识 (2021 版) [J]. 中国循环杂志, 2022, 37 (1) : 12-23.
Structural Cardiology Professional Committee of Cardiovascular Physicians Branch, Chinese Medical Doctor Association, Chinese expert consensus on clinical path of transcatheter aortic valve replacement (2021 edition)[J]. **Chinese Circulation Journal**, 2022, 37(1): 12-23.
- [7] COSTANZO P, BAMBOROUGH P, PETERSON M, et al. Transcatheter aortic valve implantation for severe pure aortic regurgitation with dedicated devices[J]. **Interv Cardiol**, 2022, 17: e11.
- [8] 中国医师协会心血管内科医师分会结构性心脏病学组. 单纯主动脉瓣反流经股动脉主动脉瓣置换中国专家共识 2023[J]. 中国介入心脏病学杂志, 2023, 31 (11) : 801-810.
Structural Cardiology Group, Cardiovascular Physicians Branch, Chinese Medical Doctor Association. Simple aortic valve regurgitation via femoral aortic valve replacement Chinese expert consensus 2023[J]. **Chinese Journal of Interventional Cardiology**, 2023, 31(11): 801-810.
- [9] 黎健明, 颜文涛, 王盛章, 等. 基于病人特异性模型的经导管主动脉瓣置换术仿真研究——球扩式介入瓣膜与自膨式介入瓣膜的对比 [J]. 医用生物力学, 2021, 36 (S1) : 449.
LI Jianming, YAN Wentao, WANG Shengzhang, et al. Simulation of transcatheter aortic valve replacement based on a patient-specific model to compare the—sphere-expanded interventional valve with the self-expanding interventional valve[J]. **Journal of Medical Biomechanics**, 2021, 36(S1): 449.
- [10] MOHAMED A W, MARTIN L, FRANZ J N, et al. 5-Year outcomes after TAVR with balloon-expandable versus self-expanding valves[J]. **JACC: Cardiovascular Interventions**, 2020, 13(9): 1071-1082.
- [11] PHILIPPE P. The choice between self-expanding and balloon-expandable valves for transcatheter aortic valve replacement[J]. **JACC: Cardiovascular Interventions**, 2018, 11(24): 2519-2522.
- [12] POPMA J J, ADAMS D H, REARDON M J, et al. Transcatheter aortic valve replacement using a self-expanding bioprosthetic in patients with severe aortic stenosis at extreme risk for surgery[J]. **J Am Coll Cardiol**, 2014, 63(19): 1972-1981.
- [13] 赵振心, 刘道志, 刘建民, 等. 镍钛合金材料在脑血管介入器械中的应用 [J]. 中国医疗器械杂志, 2007, 31 (6) : 433-438.
ZHAO Zhenxin, LIU Daozhi, LIU Jianmin, et al. Application of nitinol material in cerebrovascular interventional devices[J]. **Chinese Journal of Medical Instrumentation**, 2007, 31(6): 433-438.
- [14] PAN C, HAN Y F, LU J P. Structural design of vascular stents: a review[J]. **Micromachines**, 2021, 12(7): 770.
- [15] 叶锐, 张弢. 冠脉支架设计的材料适应性研究 [J]. 医用生物力学, 2023, 38 (6) : 1211-1218.
YE Kun, ZHANG Tao. Material adaptation study for coronary stent design[J]. **Journal of Medical Biomechanics**, 2023, 38(6): 1211-1218.
- [16] 李伟雄, 许頔, 李琼, 等. 高性能医用钴基合金强化机理的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26 (5) : 1045-1053.
LI Weixiong, XU Cheng, LI Qiong, et al. Progress on strengthening mechanisms of high performance medical cobalt based alloy[J]. **The Chinese Journal of Nonferrous Metals**, 2016, 26(5): 1045-1053.
- [17] AVINASH K, NARESH B. Finite element simulation and testing of cobaltchromium stent: A parametric study on radial strength, recoil, foreshortening, and dogboning[J]. **Comput Method Biomed**, 2021, 24: 245-259.
- [18] 刘畅畅, 顾及, 甘斌, 等. 扭转变形及退火处理对 MP35N 高温合金力学性能及微观结构的影响 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2023, 54 (11) : 4306-4314.
LIU Changchang, GU Ji, GAN Bin, et al . Effect of torsional deformation and subsequent annealing treatment on mechanical property and microstructure of MP35N superalloy[J]. **Journal of Central South University (Science and Technology)**, 2023, 54(11): 4306-4314.
- [19] 龚媛媛. 热处理对牙用钴铬合金磨耗性能的影响 [D]. 重庆: 重庆医科大学, 2008.
GONG Yuanyuan. Effect of heat treatment on abrasion properties of cobalt-chromium alloy for teeth[D]. Chongqing: Chongqing Medical University, 2008.