

血管支架用镁合金微细管的制备与性能

付军健, 杜文博, 杜 宪, 刘 轲, 李淑波, 付金龙, 王朝辉

(北京工业大学, 北京 100124)

摘 要: 镁合金作为新型可降解医用金属材料, 在血管支架领域具有广阔的应用前景。由于镁合金晶体结构为密排六方结构, 塑性变形能力差, 导致镁合金微细管制备困难。本研究针对作者开发的新型可降解 Mg-4Zn-0.2Mn-0.2Ca 镁合金, 采用热挤压-拉拔复合工艺成功制备出外径 3.1~3.6 mm、壁厚 0.25~0.4 mm 的微细管。针对外径 3.6 mm, 壁厚 0.4 mm 微细管组织演变及力学性能开展的研究结果表明: 微细管材的塑性变形经过了滑移、孪生及再结晶等过程, 并产生了显著的加工硬化现象; 管材的抗拉强度为 427.3 MPa, 屈服强度为 383.4 MPa, 伸长率为 5.2%; 经 300 °C, 30 min 的退火处理, 管材组织变得相对均匀, 强度有所降低, 但伸长率增加到 18.0%, 有利于后期支架的精密加工。

关键词: Mg-Zn-Mn-Ca 镁合金; 挤压; 拉拔; 组织演变; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3576-06

医学上常用的血管支架材料主要以不锈钢、钴铬合金、镍钛合金以及高分子聚合物为主。这些材料均不可降解, 植入人体后作为异物会永久存在, 长期刺激血管内皮细胞, 容易形成新的血栓和血管再狭窄。因此, 研制一种可降解的血管支架, 使其在体内自行降解, 不会因长期存在体内刺激血管再次发生病变就显得尤为重要。镁合金由于具有良好的生物相容性、可降解性以及优异的力学性能, 作为可降解血管支架用材料已受到越来越多的关注。镁也是一种人体必需的金属元素, 成年人每天需要摄入的镁量为 350 mg^[1], 因此, 镁合金降解产生的镁离子可以补充人体缺失的镁元素, 并且, 多余镁离子也可以通过新陈代谢完全排出体外, 不会对人体造成伤害^[2-4]。

血管支架直径通常在 2~6 mm、壁厚 0.1~0.2 mm, 长度根据病变位置有不同的规格, 从几毫米到几十毫米不等^[5,6]; 加工工序包括微细管坯制备、激光切割及化学抛光^[7]。由于镁合金的晶体结构为密排六方型, 室温下只有 3 个独立的滑移系, 塑性变形能力较差, 很难通过简单的工艺制备微细管^[7,8], 这就造成镁合金微细管在制备技术上要求非常高。常用的镁合金微细管制备工艺主要有挤压、轧制、拉拔 3 种。Ge 等^[9]通过多道次 ECAP 处理制得 ZM21 超细晶材料, 然后通过热挤压得到外径 4 mm, 壁厚 1 mm 的管坯; Hanada 等^[10]以 Mg-0.8Ca 和 AZ61 合金为基体, 通过热挤压与

固定芯杆冷拉拔复合工艺制得外径 1.5~1.8 mm, 壁厚 0.15 mm 的镁合金管材; 何森^[11]采用热拉拔工艺制得外径 4.00 mm, 壁厚 0.25 mm 的 WE43 镁合金管材; 李强等^[12]采用冷辊轧制工艺制得外径 4.00 mm, 壁厚 0.54 mm 的 AZ31 镁合金管材; Fang 等^[13]采用热挤压与冷拉拔复合工艺制得外径 2.9 mm, 壁厚 0.2 mm 的 ZM21 镁合金管材。值得注意的是, 目前大多数镁合金微细管都含有铝或稀土元素, 研究表明, Al 是神经毒素元素, 可阻碍人体的生长发育; 此外, 部分重稀土元素也容易在脑中富集, 对人体产生毒副作用^[14-16]。

因此, 本研究旨在探索不含 Al 或重稀土元素的新型镁合金微细管的制备技术, 针对作者近期研发的新型无稀土 Mg-4Zn-0.2Mn-0.2Ca (质量分数, %) 医用镁合金^[16] (简称 BGDM-1 型), 采用挤压-拉拔复合工艺制备不同尺寸规格的微细管, 并对其微观组织演变和力学性能进行研究, 为发展新型医用镁合金血管支架制备技术提供技术支撑。

1 实 验

以纯度为 99.95% 的镁锭, 99.99% 的锌锭, Mg-5.0%Mn 中间合金, Mg-9.4%Ca 中间合金为原料, 使用电阻炉在 1:100 的 SF₆ 和 N₂ 混合气体保护下熔炼。炉温调至 720 °C, 待镁锭熔化后, 依次加入锌锭、Mg-Ca 中间合金、Mg-Mn 中间合金, 每次中间合金加

收稿日期: 2019-11-06

基金项目: 北京市教委资助项目 (KZ201810005005, KM201710005005); 北京市自然科学基金 (2172013)

作者简介: 付军健, 男, 1991 年生, 博士, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392857, E-mail: fujunjian@emails.bjut.edu.cn

入的时间间隔为 10 min。所有合金加入之后, 机械搅拌 5 min 后静置 10 min, 再将熔融金属液浇注到金属模 (200 °C 预热) 中, 获得所定成分的 BGDM-1 合金铸坯。

采用挤压-拉拔复合工艺制备镁合金微细管(如图 1 所示)。将合金铸锭加工成 $\Phi 30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 中间带有 $\Phi 6.5 \text{ mm}$ 中心孔的圆柱型坯料, 采用挤压工艺加工出外径 8 mm, 壁厚 1 mm 的管坯, 再对该管进行拉拔加工。拉拔工艺分为空拉和长芯杆拉拔, 空拉的目的是减小管材外径, 增加平直度, 为后续的长芯杆拉拔做准备; 长芯杆拉拔的目的是同时减小管材外径与壁厚, 提高壁厚均匀性, 最终得到高尺寸精度、高表面质量的管材。考虑到镁合金的塑性变形能力较差, 空拉时每道次的截面收缩率控制在 10% 以内; 经过多道次空拉和长芯杆拉拔后, 最终获得外径 3.1~3.6 mm、壁厚 0.25~0.4 mm 的微细管。

本研究中, 镁合金微细管主要用于血管支架, 考虑到血管支架在经激光切割加工后需要对其进行电化学抛光, 减小支架的表面粗糙度, 在这个过程中会减小支架的壁厚, 因此, 选取外径 3.6 mm, 壁厚 0.4 mm 的管材为研究对象, 对其加工过程中的组织、力学性能变化进行研究分析, 并对管材进行 300 °C, 30 min 的退火处理, 研究退火对管材组织、性能的影响。对微细管进行退火处理, 其目的是消除微细管中存在的加工应力, 改善合金的耐蚀性。利用德国蔡司 Axio imager A2m 光学显微镜对微细管显微组织进行分析, 取样后分别用 200#、1500#、2000#、5000# 砂纸进行打磨至表面无划痕, 然后进行抛光、腐蚀; 微细管材的力学性能测试在通用电子拉伸试验机上进行, 拉伸

试样按照 GB/T 228-2002 《金属材料 室温拉伸试验方法》标准加工成纵向弧形; 采用 FEI QUANTA FEG 650 型热场发射扫描电镜进行 EBSD 测试, 使用丹麦司特尔 LectroPol-5 电解抛光机对试样进行电解抛光, 电解液为 10% 硝酸+30% 丙三醇+60% 无水乙醇混合溶液。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 2a 为 BGDM-1 镁合金的铸态显微组织。显示大部分第二相以不连续网格状分布于晶界处, 少量以球状分布于晶内, 合金平均晶粒尺寸为 119.0 μm 。图 2b 为热挤压后微细管的光学显微组织。可以看出, 挤压后晶粒呈等轴状。这是由于在热挤压过程中发生了完全动态再结晶, 形成了尺寸细小均匀的等轴晶, 平均晶粒尺寸为 26.6 μm , 且合金中第二相沿晶界分布。

图 3 为拉拔不同道次后 BGDM-1 微细管的光学显微组织。图 3a 是第 4 拉拔道次的管材光学显微组织。此时管材的总截面收缩率为 2.7%, 变形程度比较小, 管材的塑性变形以滑移为主, 只有少量的孪晶出现。随着拉拔量的增大, 孪晶数目不断增多, 如图 3b 和 3c。镁合金的滑移系比较少, 孪生在塑性变形中起着重要作用, 它可以改变孪晶区晶体的取向, 使基面偏离硬取向, 便于晶体滑移的进行。孪晶的大量出现, 使得合金的变形更加容易进行, 同时孪晶界为组织形核提供了依附, 有利于动态再结晶的形核^[17-19]。随着变形的不断进行, 孪晶数目减少, 组织内发生动态再结晶, 如图 3d 和 3e 所示。图 3f 是拉拔最终道次的显微组织图。从图中可以看出, 此时组织中存在再结晶区域及部分变形大晶粒, 组织不均匀。这表明经过多

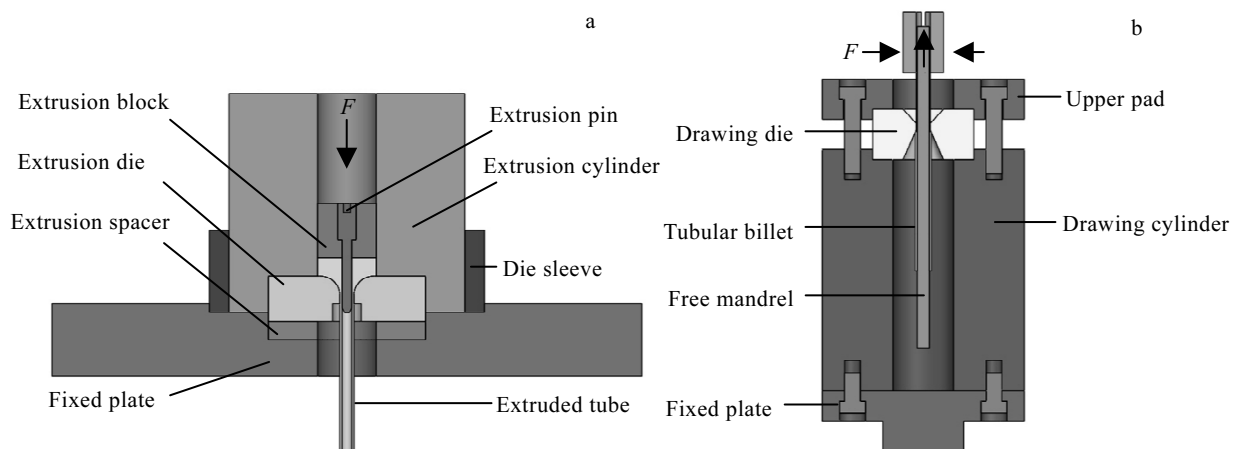


图 1 微细管挤压与拉拔示意图

Fig.1 Schematic view of the extrusion (a) and drawing (b) of the micro-tube

道次大塑性变形后，一方面由于反复发生动态再结晶，形成细小晶粒；另一方面，在拉拔力的作用下，部分晶粒不规则长大，造成了晶粒不均匀现象，并且晶体内产生大量的缺陷，使得管材内部存在较大的形变应力。

图 4 是拉拔管材最终拉拔道次（13 道次）的取向分布图。管材的横截面如图 4c 所示，其中 DD 为拉拔方向，RD 为径向，TD 为切向。用于 EBSD 观察的取样位置如图 4c 中阴影所示。经过多道次大变形，合金组织主要由大尺寸的变形晶粒、细小再结晶晶粒及一些亚结构组成，组织复杂且不均匀，如图 4a 所示。退火后，合金发生静态再结晶，新晶粒首先在原始晶界

及大晶粒交界处产生，拉拔过程中形成的细小晶粒消失，组织趋于均匀化，如图 4b 所示。拉拔过程中晶粒除了发生动态再结晶外，同时也伴随晶内滑移和孪晶，使得再结晶晶粒择优生长形成织构^[19,20]。由极图可知，拉拔终态合金晶粒主要是 $(11\bar{2}0)$ 面平行于样品横截面，形成 $(11\bar{2}0)\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 织构，其织构强度为 8.50。退火处理后，合金发生静态再结晶，晶粒取向发生变化，合金织构从 $(11\bar{2}0)\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 织构转变为 $(10\bar{1}0)$ 和 $(11\bar{2}0)$ 混合织构，并且强度降低为 5.77。主要原因是拉拔后的管材内部具有高畸变能的晶粒在退火过程中发生了静态再结晶，新形成的晶粒在原始晶粒位向的基础上

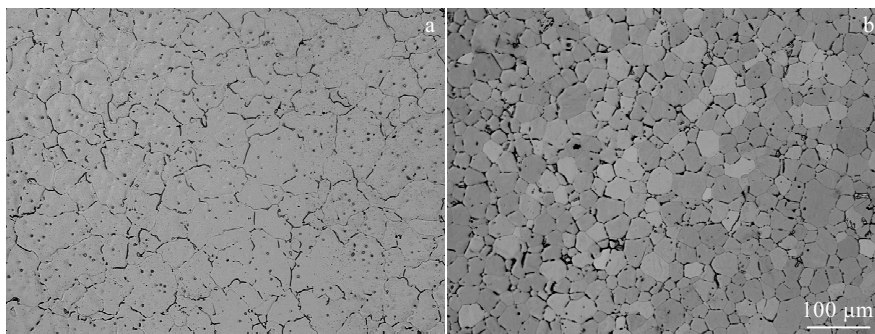


图 2 BGDM-1 镁合金的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructures of the as-cast BGDM-1 alloy (a) and the cross section of the extruded micro-tube (b)

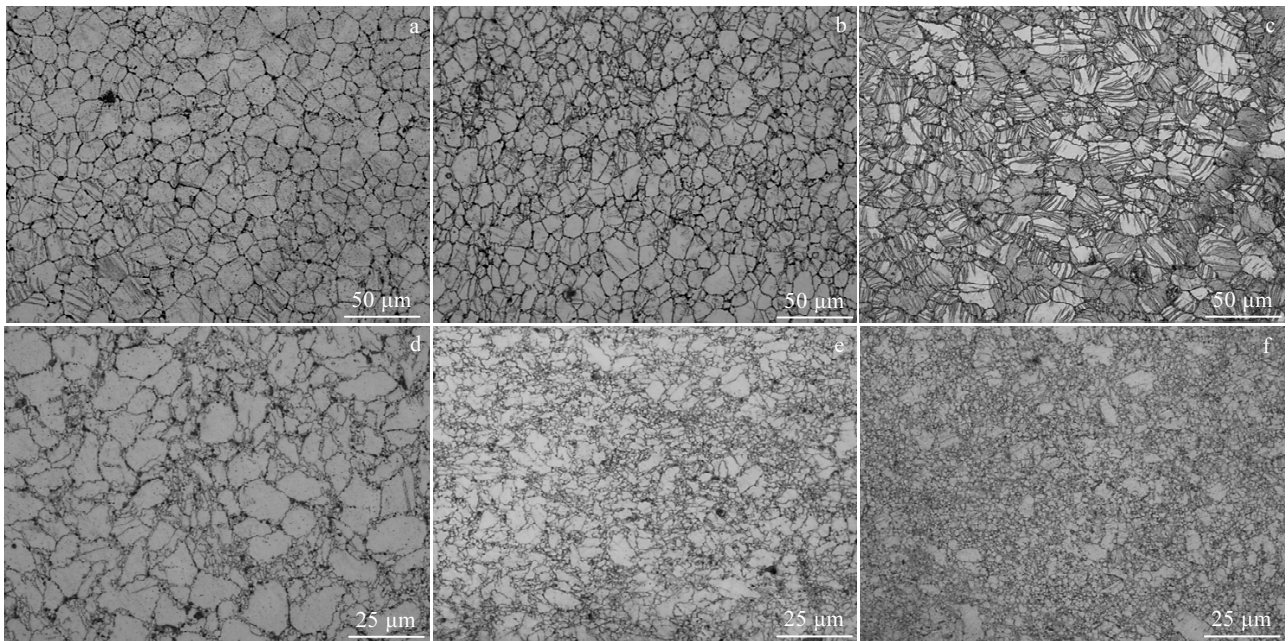


图 3 拉拔不同道次后 BGDM-1 微细管的显微组织

Fig.3 Microstructures of the drawn BGDM-1 micro-tubes after drawing of 4-pass (a), 7-pass (b), 8-pass (c), 11-pass (d), 12-pass (e), and 13-pass (f)

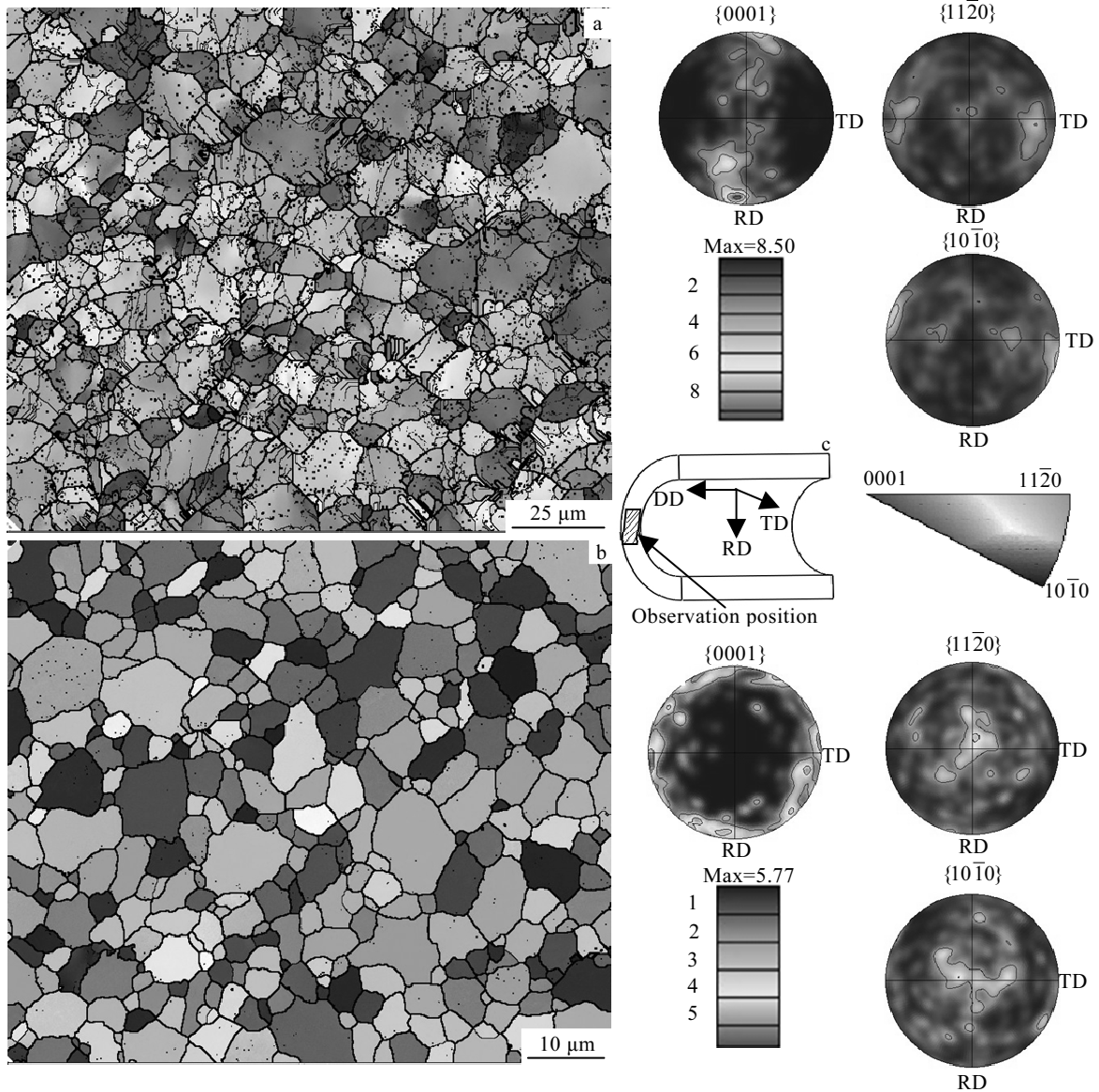


图 4 拉拔管材的 EBSD 分析

Fig.4 EBSD analyses of the drawn BGDM-1 micro-tube: (a) before annealing, (b) after annealing, and (c) cross-section of the micro-tube

发生了改变，使得晶粒取向变得分散。

2.2 力学性能

壁差率是管材质量的重要衡量标准之一。对于小直径管材，目前还没有直接测量壁厚的工具，常用的方法是将管材镶样，在光学显微镜下测量。图 5 为挤压管坯和拉拔终道次后微细管的横截面图。通过光学显微镜观察测量，得到不同微细管的平均壁厚与壁差率，如表 1 所示。其中挤压管材的壁差率为 4.18%，拉拔最终道次的管材壁差率为 1.66%，多道次的拉拔工艺进一步减小了管材的壁差率，表明通过该工艺制备的镁合金微细管尺寸精度良好。

图 6a 为不同拉拔道次的微细管的应力-应变曲线。

从图中可以看出，随着拉拔道次的增加，管材强度逐

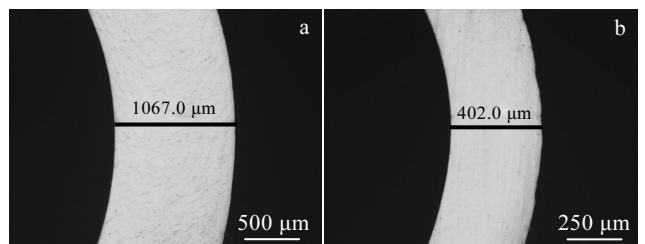


图 5 BGDM-1 微细管横截面的光学照片

Fig.5 Optical photos of the cross-section of the BGDM-1 micro-tubes: (a) the extruded tube and (b) the drawn tube

表 1 挤压管和拉拔终道次 BGDM-1 微细管的管材壁厚及壁差率

Tube	Wall thickness/ μm				Mean wall thickness/ μm	Difference/%
Extruded tube	1006.02	1002.10	1060.02	1067.01	1045.83	4.18
	1076.92	1039.50	1083.42	1031.64		
Drawn tube	402.03	410.26	398.71	408.51	405.45	1.66
	400.91	404.10	412.80	406.31		

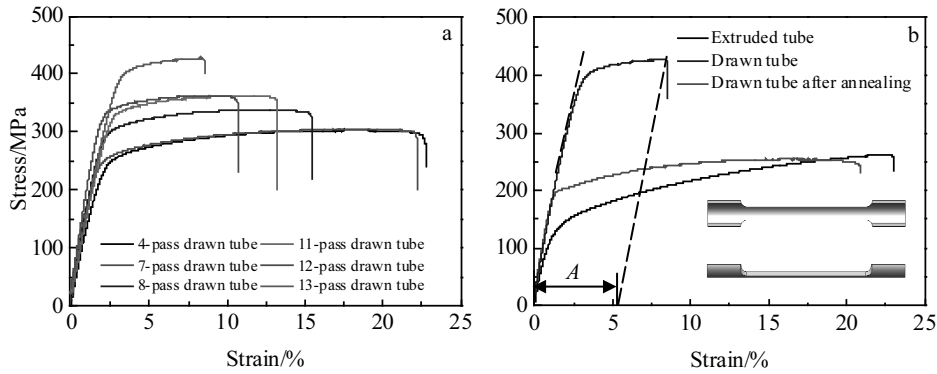


图 6 不同道次的 BGDM-1 拉拔管及挤压、拉拔和退火后微细管的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of the BGDM-1 micro-tubes with various drawing passes (a) and the extruded, the 13-pass drawn and the annealed micro-tubes (b)

渐提高而伸长率 (A) 逐渐降低。经过 7 道次拉拔加工, 微细管的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 304.0 MPa、248.2 MPa、18.3%; 当达到最终道次 (13 道次) 后, 管材的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 427.3 MPa、383.4 MPa、5.2%。

图 6b 为挤压态、最终道次拉拔和退火后微细管的应力-应变曲线。与挤压管材相比较, 拉拔管材的屈服强度增加了 219.5%, 抗拉强度增加了 58.7%, 伸长率降低 41.4%。强度的提高, 一方面是晶粒细化作用, 组织中晶界增多, 变形过程中晶界对位错滑移的阻碍作用增加, 从而提高了管材的屈服强度; 另一方面,

经过多道次的拉拔加工, 管材存在明显的加工硬化现象, 在外应力的作用下增大了晶内的位错密度, 促进了位错之间的相互作用, 位错容易发生塞积、割阶、缠结, 产生应力集中区, 提高了管材的抗拉强度。退火处理以后管材的强度显著下降, 伸长率明显增加。因为退火过程中组织发生了回复, 变形储存能得到释放, 位错发生重组, 位错密度降低, 加工应力消失, 从而降低了管材强度, 但伸长率却得到显著提高, 达到 18.0%。各不同状态的拉拔管、挤压管以及退火管的力学性能如表 2 所示。

3 结 论

1) 采用挤压-拉拔复合工艺制备的外径 3.6 mm, 壁厚 0.4 mm BGDM-1 镁合金微细管壁厚均匀, 尺寸精度高, 壁差率仅为 1.66%。

2) BGDM-1 镁合金微细管热挤压过程中晶粒发生动态再结晶, 形成的等轴晶粒尺寸为 26.6 μm , 晶粒得到明显细化; 多道次拉拔后的微细管组织不均匀, 并且产生明显的加工硬化现象。拉拔过程中管材的变形方式主要是孪生与动态再结晶。

3) 与挤压管相比, BGDM-1 镁合金拉拔管的强度有了很大提高, 抗拉强度为 427.3 MPa, 屈服强度为 383.4 MPa, 伸长率为 5.2%; 经过退火处理, 管材组织

表 2 挤压管及不同道次的 BGDM-1 拉拔管力学性能

Table 2 Mechanical properties of the extruded, the drawn with various passes and the annealed BGDM-1 micro-tubes

Tube	YS/MPa	UTS/MPa	Elongation/%
Extruded tube	120.0	269.2	21.1
4-pass drawn tube	244.6	302.9	19.1
7-pass drawn tube	248.2	304.0	18.3
8-pass drawn tube	290.9	337.8	12.5
11-pass drawn tube	330.1	362.1	10.1
12-pass drawn tube	332.9	362.9	7.5
13-pass drawn tube	383.4	427.3	5.2
Drawn tube after annealing	200.0	254.6	18.0

发生了回复, 强度有所降低, 但伸长率提高到 18.0%。

参考文献 References

- [1] Yang Ning(杨宁), Li Weimin(李为民), Li Yue(李悦). *Adv Cardiovasc Dis*(心血管病学进展)[J], 2010, 31(1): 75
- [2] Zhou Weirui(周维瑞), Zheng Yufeng(郑玉峰). *Medical Metal Materials-Thematic Forum*(医用金属材料·专题)[J], 2012(7): 9
- [3] Peng Youlin(彭友霖), Zhou Lili(周丽丽), Zhou Yanhong(周艳红). *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*(中国组织工程研究与临床康复)[J], 2011, 42(15): 7923
- [4] Staiger M P, Pietak M A, Huadmai J *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27: 1728
- [5] Violaris A G, Ozaki Y, Serruys P W. *International Journal of Cardiac Imaging*[J], 1997, 13: 3
- [6] Sun Jianhong(孙建红). *Structure Design and Performance on Magnesium Alloy Heart Stents*(镁合金心脏血管支架结构设计及性能)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2012
- [7] Wang Lixiao(汪力骁), Fang Gang(方刚). *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成型工程)[J], 2014, 11(6): 31
- [8] Zhang Yaodan(张耀丹), Wang Bojian(王伯健), Zhang Wupeng(张武鹏) *et al. Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2012, 40(7): 13
- [9] Ge Qiang, Dellasega D, Demir A G *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2013(9): 8604
- [10] Hanada K, Matsuzaki K, Huang Xinsheng *et al. Materials Science Engineering C*[J], 2013, 33(8): 4746
- [11] He Miao(何淼). *Research on Process and Structure and Properties of Magnesium Alloy*(镁合金拉拔工艺及组织性能研究)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2008
- [12] Li Qiang(李强), Zhang Chaoyi(张超逸), Hua Fuan(华福安) *et al. Journal of Shenyang University of Technology*(沈阳工业大学学报)[J], 2013, 35(4): 407
- [13] Wang Lixiao, Fang Gang, Qian Lingyun *et al. Progress in Natural Science Materials International*[J], 2014, 24: 500
- [14] Zhang Erlin, Yang Lei. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 497: 111
- [15] Gu Xuenan, Zheng Yufeng, Cheng Yan *et al. Biomaterials*[J], 2009, 30: 484
- [16] Du Wenbo, Liu Ke, Ma Ke *et al. Journal of Magnesium and Alloy*[J], 2018, 6: 1
- [17] Staroselsky A, Anand L. *International Journal of Plasticity*[J], 2003, 19: 1843
- [18] Zhu S Q, Yan H G, Chen J H *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 63: 985
- [19] Wu Wenyun(吴文云). *Study on the Bendability and Deformation Mechanism of AZ31 and AM30 Magnesium Alloy Tubes*(AZ31 和 AM30 镁合金管材弯曲成型及变形机理研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010
- [20] Wang Jianfeng, Zhou Yifan, Yang Zhongyaun *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2018, 90: 504

Fabrication and Properties of Magnesium Alloy Microtubes for Vascular Stent

Fu Junjian, Du Wenbo, Du Xian, Liu Ke, Li Shubo, Fu Jinlong, Wang Zhaohui
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Magnesium alloys, as a new type of biodegradable medical metal material, have a promising application in the field of vascular stents. However, the poor deformability of Mg alloys due to hexagonal close-packed (hcp) structure makes it difficult to fabricate their thin tube. In this study, the micro-tubes of Mg-4Zn-0.2Mn-0.2Ca alloy, a new type of degradable magnesium alloy, with 3.1~3.6 mm in outer diameter and 0.25~0.4 mm in wall thickness were prepared by hot extrusion-drawing composite process. The microstructure evolution and mechanical properties of the one with 3.6 mm in outer diameter, 0.4 mm in wall thickness show that the crystal slip, twins and recrystallization occur during the plastic deformation of the tubes, and the work hardening is significant. This drawn tube exhibits a tensile strength of 427.3 MPa, yield strength of 383.4 MPa, and elongation of 5.2%. After annealing at 300 °C for 30 min, the microstructure becomes uniform and the elongation increases to 18.0%, which is conducive to the fabrication of vascular stents.

Key words: Mg-Zn-Mn-Ca alloy; extrusion; drawing; microstructure evolution; mechanical properties

Corresponding author: Du Wenbo, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392917, E-mail: duwb@bjut.edu.cn