

文章编号:1671-6833(2021)02-0093-05

医用 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材的制备及组织性能研究

李伟庆, 朱世杰, 孙玉峰, 关绍康

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:通过二次热挤压、冷拉拔以及退火等方法制备外径 2.46 mm、壁厚 0.14 mm 的 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材。采用 OM、SEM、EBSD 以及拉伸试验对微细管材的显微组织、尺寸误差、表面粗糙度以及力学性能进行分析。结果表明:微细管材的外径误差、内径误差以及壁厚误差分别为 0.51%、0.32%、3.35%。冷拉拔微细管材的屈服强度为 342 MPa, 抗拉强度为 350 MPa, 延伸率为 0.5%。经退火处理后, 微细管材发生静态再结晶, 造成晶粒细化、织构弱化以及第二相颗粒的弥散分布, 其综合力学性能得到显著改善。退火态微细管材的断口表现出典型的韧性断裂特征, 其屈服强度、抗拉强度以及延伸率分别为 246 MPa、306 MPa、18.0%。

关键词: Mg-Zn-Y-Nd 合金; 微细管材; 热挤压; 显微组织; 表面粗糙度

中图分类号: TG146.4 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2021.02.005

0 引言

据世界卫生组织统计, 心血管疾病已成为全球死亡的首要原因^[1]。将支架-微型网状管植入血管中的球囊血管技术是治疗心血管疾病的有效方法。目前, 临床上应用的金属支架材料主要包括 316 L 不锈钢、钛合金以及 Co-Cr 合金^[2-4]。这些支架具有良好的机械性能和耐腐蚀性能, 满足血管支架的基本要求, 然而这些支架永久性植入会造成炎症或过敏反应, 因此需要在病愈后二次手术取出^[5-6]。镁合金具有良好的生物可降解性和生物相容性, 可有效解决这些临床问题^[7]。然而, 由于镁合金是密排六方晶体结构, 室温下的塑性变形能力差, 要制备具有高精度(壁厚=0.10~0.15 mm)和优良力学性能(抗拉强度>300 MPa, 延伸率>15%)的镁合金微细管材较为困难。因此, 探索合适的制备工艺就变得尤为重要。

近些年来, 研究人员在微细管材的制备方面投入了大量精力, 取得了一系列重要成果。Hanada 等^[8]通过热挤压、冷拉拔以及退火的方法制备出外径 1.5~1.8 mm、壁厚 0.15 mm 的 Mg-Ca(质量分数为 0.8%)和 AZ61 合金微细管材。方刚等^[9]通过热反挤压和冷拉拔的方法制备出外径 2.9 mm、壁厚 0.27 mm 的 ZK30 合金微细管

材。Lu 等^[10]通过二次热挤压制备出外径 3.5 mm、壁厚 0.25 mm 的 JDBM 合金微细管材, 其抗拉强度为 268 MPa, 延伸率为 49%。在这些研究中, 采用热挤压可激活非基面滑移系, 提高镁合金的塑性变形能力。通过多次冷拉拔, 可对微细管材进行减径和减壁。最后, 对微细管材进行退火可改善其力学性能。然而, 到目前为止, 制备壁厚小于 0.15 mm 的高精度微细管材仍较困难, 且对微细管材中第二相和织构的研究相对较少。

在本研究中, 采用二次热挤压、冷拉拔以及退火的方法制备具有高精度和优良力学性能的 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材。所使用的材料是本课题组自主研发的生物可降解 Mg-Zn-Y-Nd 合金, 该合金具有良好的生物相容性, 较低的腐蚀速率以及优良的机械性能^[11-12]。此外, 对 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材的显微组织、第二相、织构、尺寸误差、表面粗糙度以及力学性能进行了系统研究。

1 试验

1.1 微细管材的制备

将 Mg-Zn-Y-Nd 合金铸锭预挤压成 $\phi 20$ mm 的圆柱棒材(挤压温度为 350 °C; 挤压比为 3.24)。然后进行固溶处理(温度为 450 °C; 时间为 72 h), 并机加工成内径 4 mm 的空心圆柱坯

收稿日期:2020-09-20; 修订日期:2020-12-23

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1106703); 国家自然科学基金联合基金重点项目(U1804251)

通信作者:孙玉峰(1971—), 男, 河南郑州人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事金属材料研究, E-mail: yfsun@zzu.edu.cn.

料。最后将坯料加热至 380 ℃,以大挤压比(112)制备出外径 3.0 mm,内径 2.36 mm 的薄壁挤压管材。接着对挤压管材进行冷拉拔与退火处理。与杨中原^[13]的研究相比,可减少 2/3 的冷拉拔流程。经 5 道次冷拉拔后,成功制备出外径 2.46 mm、壁厚 0.14 mm 的 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材。最后,在 330 ℃对微细管材退火 60 min。

1.2 显微组织观察

为观察管材纵截面的金相组织、第二相以及织构,首先用砂纸和抛光剂对试样进行机械抛光;其次用 2.1% 的苦味酸腐蚀剂(苦味酸为 2.1 g;乙酸为 10 mL;无水乙醇为 70 mL;去离子水为 20 ml)对试样进行腐蚀;然后用电解抛光液(高氯酸和无水乙醇的体积分数比为 1:9)对试样进行电解抛光(电压为 8.0 V;时间为 3 s);最后用光学显微镜(Leica DM 4 000 M)对显微组织进行分析,用场发射扫描电镜(Zeiss/Auriga)对第二相和织构进行分析。

1.3 力学性能测试

在室温下使用岛津 AG-IC 型电子万能试验机对试样进行拉伸试验,拉伸速度为 1 mm/min。根据 ASTM(E8/E8M-2013a),确定试样总长度为 100 mm,标距为 50 mm。然后将不锈钢塞头塞进试样两端,并用生胶带将两端包裹。每组至少成功测试 3 个试样,最后用 Philips-Quanta-200 型扫描电镜观察试样的拉伸断口形貌。

2 分析与讨论

2.1 显微组织

合金铸锭、挤压态棒材、固溶态坯料以及挤压管材的显微组织如图 1 所示。由图 1(a)可知,合金铸锭中存在大量不均匀分布的粗大等轴晶和第二相颗粒。经预挤压后,合金铸锭发生晶粒细化,平均晶粒尺寸约为 6.5 μm,而且挤压态棒材中的第二相颗粒沿挤压方向呈流线型分布,如图 1(b)所示。经固溶处理后,大部分第二相颗粒固溶于基体,但仍存在少量第二相颗粒沿挤压方向分布。在固溶处理过程中晶粒发生长大现象,平均晶粒尺寸达到 39.4 μm,如图 1(c)所示。经热挤压后,固溶态坯料发生动态再结晶现象,显微组织由固溶态坯料的不均匀粗大晶粒演变为挤压管材的均匀细小等轴晶,平均晶粒尺寸显著降低,约为 9.2 μm,如图 1(d)所示。

挤压管材在冷拉拔过程中显微组织的变化规律如图 2 所示。由图 2(a)可知,经 1 道次冷拉拔

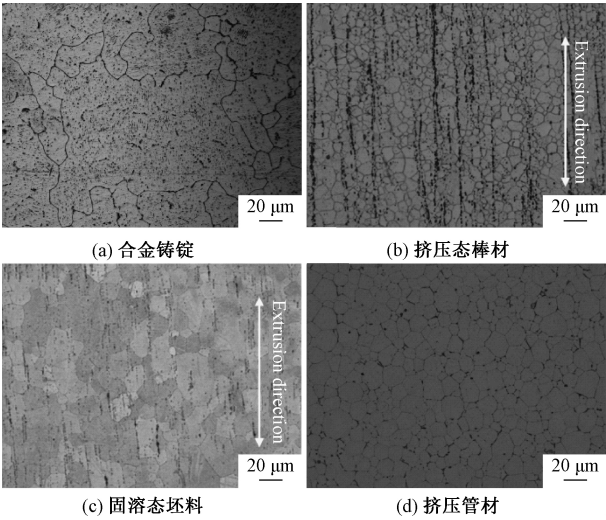


图 1 Mg-Zn-Y-Nd 合金显微组织

Figure 1 Microstructure of the Mg-Zn-Y-Nd alloy

后,晶粒沿拉拔方向被拉长,出现许多变形晶粒。经 1 道次退火后,部分晶粒发生静态再结晶,产生许多再结晶小晶粒,如图 2(b)所示。经 3 道次冷拉拔后,由于累积变形量增加,显微组织中出現孪晶,如图 2(c)所示,这是由于镁合金的塑性变形能力较差,在室温下只有基面滑移启动,而孪晶能够协调镁合金的塑性变形^[14]。经 3 道次退火后,显微组织中的孪晶消失,与前两道次退火相比,再结晶小晶粒的数量增多,变形晶粒的数量减少,如图 2(d)所示。这主要由于静态再结晶导致变形晶粒逐渐被消耗,新的再结晶晶粒逐渐增多。经 5 道次冷拉拔后,由于冷拉拔过程存在剪切应变,微细管材中的晶粒仍沿拉拔方向发生变形,平均晶粒尺寸约为 8.7 μm,如图 2(e)所示。经 5 道次退火后,微细管材中的变形晶粒基本发生静态再结晶,显微组织的均匀性升高,平均晶粒尺寸约为 5.6 μm,如图 2(f)所示。

2.2 第二相

固溶态坯料、挤压管材、冷拉拔微细管材以及退火态微细管材的扫描图如图 3 所示。由图 3(a)可知,固溶态坯料中的第二相颗粒沿挤压方向呈流线型分布,第二相颗粒基本呈球状。由于第二相颗粒在热挤压过程中发生溶解和析出,经热挤压后,第二相颗粒以网状结构均匀分布于晶界处,如图 3(b)所示。经 5 道次冷拉拔后,第二相颗粒在冷拉拔过程中逐渐发生破碎,颗粒尺寸有所减小。此外,第二相颗粒的网状结构也沿拉拔方向发生变形,如图 3(c)所示。经退火处理后,第二相颗粒的分布变得更加均匀弥散,其在晶界处和晶粒内部均有分布,如图 3(d)所示。

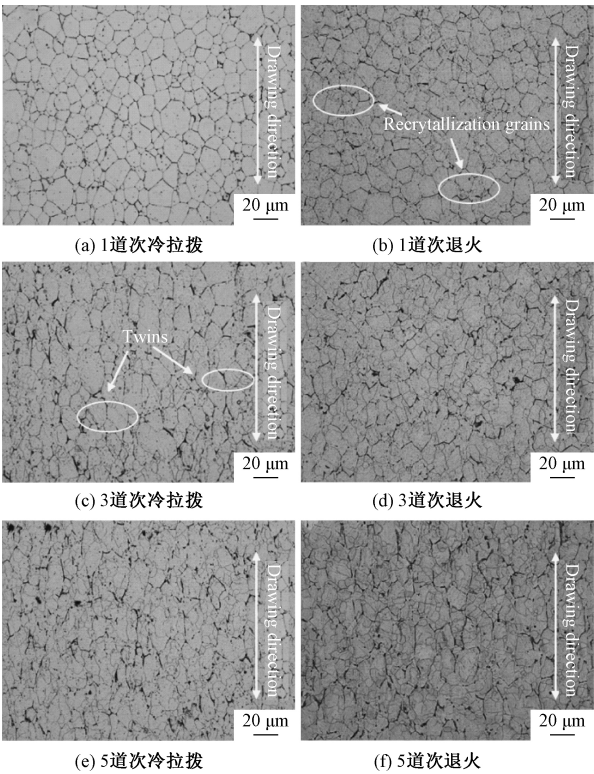


图 2 退火前后 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材显微组织
Figure 2 Microstructure of the Mg-Zn-Y-Nd alloy micro-tubes and before and after annealing

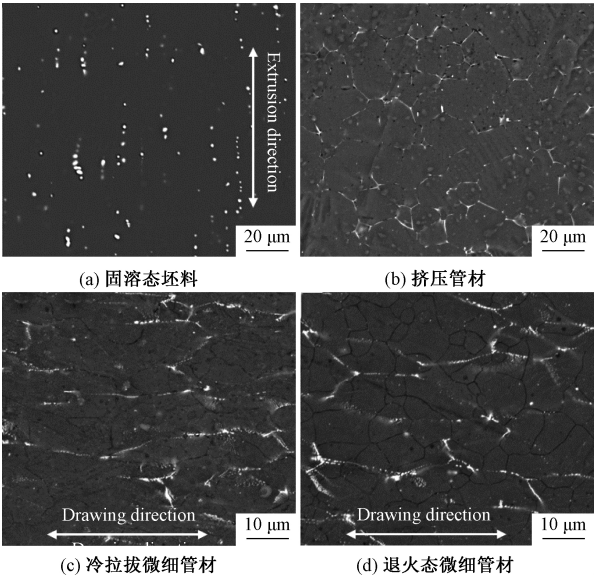


图 3 Mg-Zn-Y-Nd 合金 SEM
Figure 3 SEM of the Mg-Zn-Y-Nd alloy

2.3 组织

微细管材的晶粒取向图和反极图如图 4 所示。由图 4(a)和 4(c)可知,经 5 道次冷拉拔后,微细管材的组织类型为 $\langle 10\bar{1}0 \rangle // DW$ 的变形组织,最大织构强度为 4.96。由图 4(b)和 4(d)可知,对微细管材进行退火处理,由于微细管材发生静态再结晶,微细管材的组织类型由变形组织向

再结晶组织转变,其织构峰位于 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之间,最大织构强度降低,仅为 3.54。退火处理后,微细管材发生组织弱化,这与静态再结晶过程中形核位点的随机激活以及非基面取向晶粒的优先生长有关^[15-16]。

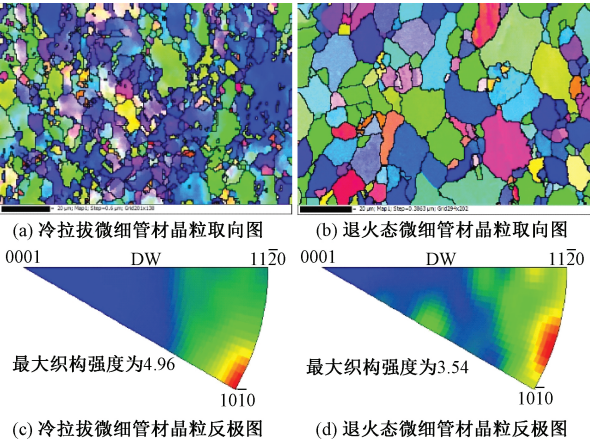


图 4 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材晶粒取向图和反极图
Figure 4 IPF maps and IPFs of the Mg-Zn-Y-Nd alloy micro-tubes

2.4 尺寸误差与表面粗糙度

微细管材的横截面图形如图 5 所示。微细管材的尺寸误差如表 1 所示。由图 5 和表 1 可知,1 道次微细管材的外径误差、内径误差以及壁厚误差分别为 0.64%、0.52%、4.98%。经多道次冷拉拔后,微细管材的尺寸误差降低,壁厚均匀性得到校正。5 道次微细管材的外径误差、内径误差以及壁厚误差分别为 0.51%、0.32%、3.35%。微细管材的表面形貌如图 6 所示。由图 6(a)和 6(b)可知,经 5 道次冷拉拔后,微细管材表面没有任何裂纹和拉伸带。电解抛光前微细管材的表面存在污渍和杂质,如图 6(a)所示。电解抛光后微细管材表面的油污和杂质基本被去除,表面光洁度显著提升,如图 6(b)所示。

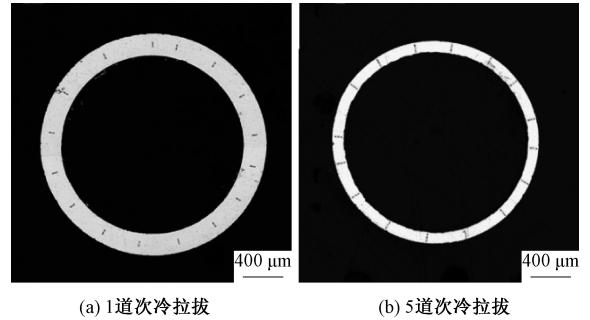


图 5 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材横截面图形
Figure 5 Cross sections of the Mg-Zn-Y-Nd alloy micro-tubes

表 1 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材尺寸误差

Table 1 Dimensional error of the Mg-Zn-Y-Nd

alloy micro-tubes			%
微细管材	外径误差	内径误差	壁厚误差
1 道次冷拉拔	0. 64	0. 52	4. 98
5 道次冷拉拔	0. 51	0. 32	3. 35

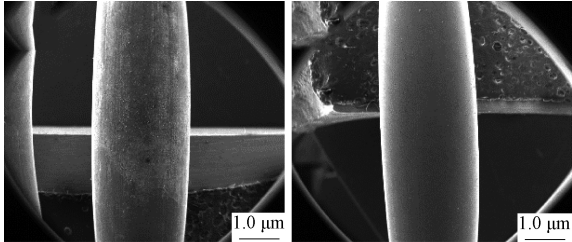


图 6 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材表面形貌

Figure 6 Surface mopographies of the Mg-Zn-Y-Nd alloy micro-tubes

2.5 力学性能

挤压管材和微细管材的应力-应变曲线如图 7 所示。挤压管材和微细管材的力学性能如表 2 所示。由图 7 和表 2 可知,挤压管材的屈服强度、抗拉强度以及延伸率分别为 128 MPa、220 MPa、14%。经 5 道次冷拉拔后,由于微细管材存在加工硬化现象,其塑性变形能力较差。冷拉拔微细管材的屈服强度、抗拉强度以及延伸率分别为 342 MPa、350 MPa、0.5%。经退火处理后,微细管材的综合力学性能得到显著改善,其屈服强度、抗拉强度以及延伸率分别为 246 MPa、306 MPa、18.0%。这是由晶粒细化和组织弱化造成的。前者会导致晶界增多,进而降低晶界处的应力集中,这可促进室温下非基面滑移系和晶界滑移的激活^[17]。后者能够减少拉压强度的不对称性,这对塑性变形能力的提高也有重要贡献^[18]。

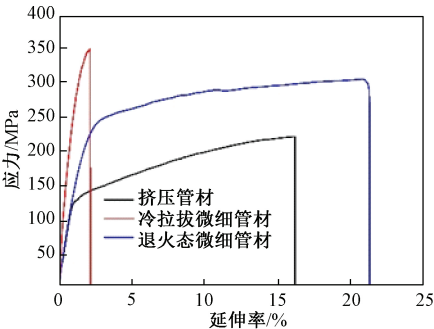


图 7 Mg-Zn-Y-Nd 合金挤压管材和微细管材应力-应变曲线

Figure 7 Stress-strain curves of the Mg-Zn-Y-Nd alloy extruded tubes and micro-tubes

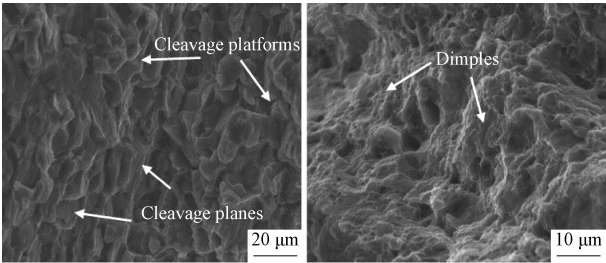
表 2 Mg-Zn-Y-Nd 合金挤压管材和

微细管材力学性能

Table 2 Mechanical properties of the Mg-Zn-Y-Nd

试样	屈服	抗拉	延伸率/%
	强度/MPa	强度/MPa	
挤压管材	128	220	14. 0
冷拉拔微细管材	342	350	0. 5
退火态微细管材	246	306	18. 0

挤压管材和退火态微细管材的拉伸断口形貌如图 8 所示。由图 8(a)可知,挤压管材的拉伸断口中存在大量的解理台和解理面,也有少量小而浅的韧窝,其断裂方式为混合型断裂。由图 8(b)可知,退火态微细管材的拉伸断口中存在大量小而浅的韧窝,也存在少量尺寸较大且深度较深的凹坑,该断裂方式为韧性断裂,这进一步证实了退火态微细管材具有较高的塑性变形能力。



(a) 挤压管材 (b) 退火态微细管材

图 8 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材拉伸断口形貌

Figure 8 Tensile fracture morphologies of the Mg-Zn-Y-Nd alloy micro-tubes

3 结论

通过二次热挤压、冷拉拔以及退火等方法成功制备出精度高、力学性能优良的 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材,并对其显微组织、尺寸误差、表面粗糙度以及力学性能进行系统研究。结论如下:

(1)对于退火态微细管材,显微组织为均匀分布的细小再结晶晶粒,第二相颗粒均匀分布于晶界处和晶粒内部,而且微细管材发生组织弱化。

(2) Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材的外径为 2.46 mm,壁厚为 0.14 mm。其外径误差、内径误差以及壁厚误差分别为 0.51%、0.32%、3.35%。

(3)退火态微细管材表现出良好的力学性能,其屈服强度、抗拉强度以及延伸率分别为 246 MPa、306 MPa、18.0%。这主要归因于晶粒细化、组织弱化以及第二相颗粒的弥散分布。

参考文献:

- [1] 王喆,赵世凤,田云,等.基于自适应聚类中心的脑血管分割方法[J].郑州大学学报(工学版),2019,40(1):18-23,31.
- [2] Van BEUSEKOM H M M, SERRUYS P W. Drug-eluting stent endothelium: presence or dysfunction[J]. JACC cardiovascular interventions, 2010, 3(1): 76-77.
- [3] HERMAWAN H, DUBÉ D, MANTOVANI D. Developments in metallic biodegradable stents[J]. Acta biomaterialia, 2010, 6(5): 1693-1697.
- [4] MANI G, FELDMAN M D, PATEL D, et al. Coronary stents: a materials perspective[J]. Biomaterials, 2007, 28(9): 1689-1710.
- [5] HOFFMANN R, MINTZ G S. Coronary in-stent restenosis: predictors, treatment and prevention[J]. European heart journal, 2000, 21(21): 1739-1749.
- [6] JONER M, FINN A V, FARB A, et al. Pathology of drug-eluting stents in humans: delayed healing and late thrombotic risk[J]. JACC, 2006, 48(1): 193-202.
- [7] Di MARIO C, GRIFFITHS H, GOKTEKIN O, et al. Drug-eluting bioabsorbable magnesium stent [J]. Journal of interventional cardiology, 2004, 17(6): 391-395.
- [8] HANADA K, MATSUZAKI K, HUANG X S, et al. Fabrication of Mg alloy tubes for biodegradable stent application[J]. Materials science and engineering: C, 2013, 33(8): 4746-4750.
- [9] 方刚,闫凯民,曾攀,等.镁合金微细管热挤压-冷拉拔工艺[J].塑性工程学报,2013,20(5):11-15.
- [10] LU W L, YUE R, MIAO H W, et al. Enhanced plasticity of magnesium alloy micro-tubes for vascular stents by double extrusion with large plastic deformation[J]. Materials letters, 2019, 245: 155-157.
- [11] WANG J, WANG L G, GUAN S K, et al. Microstructure and corrosion properties of as sub-rapid solidification Mg-Zn-Y-Nd alloy in dynamic simulated body fluid for vascular stent application[J]. Journal of materials science: materials in medicine, 2010, 21(7): 2001-2008.
- [12] WANG B, GUAN S K, WANG J, et al. Effects of Nd on microstructures and properties of extruded Mg-2Zn-0.46Y-xNd alloys for stent application[J]. Materials science and engineering: B, 2011, 176(20): 1673-1678.
- [13] 杨中原.血管支架用 Mg-Zn-Y-Nd 合金微细管材的制备工艺及性能表征[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [14] 曲家惠,岳明凯,刘焯.镁合金塑性变形机制的研究进展[J].兵器材料科学与工程, 2009, 32(2): 116-119.
- [15] CHOI S H, SHIN E J, SEONG B S. Simulation of deformation twins and deformation texture in an AZ31 Mg alloy under uniaxial compression[J]. Acta materialia, 2007, 55(12): 4181-4192.
- [16] HUO Q H, YANG X Y, MA J J, et al. Texture weakening of AZ31 magnesium alloy sheet obtained by a combination of bidirectional cyclic bending at low temperature and static recrystallization[J]. Journal of materials science, 2013, 48(2): 913-919.
- [17] KOIKE J, KOBAYASHI T, MUKAI T, et al. The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys[J]. Acta materialia, 2003, 51(7): 2055-2065.
- [18] MOKDAD F, CHEN D L. Cyclic deformation and anelastic behavior of ZEK100 magnesium alloy: effect of strain ratio[J]. Materials science and engineering: A, 2015, 640: 243-258.

Preparation, Microstructure and Properties of Medical Mg-Zn-Y-Nd Alloy Micro-tubes

LI Weiqing, ZHU Shijie, SUN Yufeng, GUAN Shaokang

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this study, Mg-Zn-Y-Nd alloy micro-tubes with an outer diameter of 2.46 mm and a wall thickness of 0.14 mm were prepared by secondary hot extrusion, cold drawing and annealing. The microstructure, dimension error, surface roughness and mechanical properties of the micro-tubes were analyzed by OM, SEM, EBSD and tensile test. The results showed that: the outer diameter error, inner diameter error and wall thickness error of the micro-tubes were 0.51%, 0.32% and 3.35%, respectively. The yield strength, tensile strength and elongation of the drawn micro-tubes were 342 MPa, 350 MPa and 0.5%. After annealing, the micro-tubes under went static recrystallization, which resulted in grain refinement, texture weaken and dispersion of the secondphase particles. The mechanical properties of the annealed micro-tubes were significantly improved. The fractures of the annealed micro-tubes exhibited typical ductile fracture characteristics, and its yield strength, tensile strength and elongation were 246 MPa, 306 MPa and 18.0%, respectively.

Key words: Mg-Zn-Y-Nd alloy; micro-tube; hot extrusion; microstructure; surface roughness