

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2021.05.007

医用可降解 Zn-3Cu-xMn 合金的制备及组织性能研究

陈 鑫, 王一鸣

(东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为了解决 Zn 基合金作为生物可降解心血管支架时的强度低、塑性差等问题, 通过合金化以及热挤压的方法, 制备了生物可降解 Zn-3Cu-xMn (x 表示 Mn 的质量分数分别为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%) 合金棒材, 并研究了合金中 Mn 含量与其显微组织、力学性能以及降解性能之间的关系。研究表明, 合金由 Zn 基体和 CuZn₅ 第二相组成, 当 Mn 的质量分数超过 1% 后, 合金中出现 MnZn₁₃ 相。随着合金中 Mn 的质量分数由 0 提升至 1.5%, 合金的屈服强度由 138 MPa 提升至 198 MPa, 抗拉强度由 231 MPa 提升至 355 MPa, 但其伸长率下降, 由 96.2% 下降至 39.0%。同时, 合金在体外降解实验中的降解速率由 0.13 mm/a 提升至 0.49 mm/a。

关键词: Zn-3Cu-xMn 合金; 心血管支架; 机械性能; 降解性能

中图分类号: TG146

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2021)05-0053-09

引文格式: 陈 鑫, 王一鸣. 医用可降解 Zn-3Cu-xMn 合金的制备及组织性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2021, 35(5): 53-61.

Research on Fabrication, Microstructure and Properties of Medical Absorbable Zn-3Cu-xMn Alloys

CHEN Xin, WANG Yiming

(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In view of such flaws as low intensity and poor plasticity found in Zn-based alloys used as biodegradable cardiovascular scaffold, biodegradable Zn-3Cu-xMn (x is mass fraction of Mn of 0%, 0.5%, 1%, 1.5% respectively) alloy bars are prepared by alloying and hot extrusion, followed by a research on the relationship between the content of Mn in the alloy and its microstructure, mechanical properties and degradation properties. The results show that the alloy is composed of Zn matrix and CuZn₅ second phase; when the content of Mn exceeds 1%, MnZn₁₃ phase appears in the alloy. With the mass fraction of Mn content in the alloy increasing from 0 to 1.5%, correspondingly the yield strength of the alloy increases from 138 MPa to 198 MPa, the tensile strength increases from 231 MPa to 355 MPa, while the elongation decreases from 96.2% to 39.0%. Meanwhile, the degradation rate of the alloy increases from 0.13 mm/a to 0.49 mm/a in vitro.

Keywords: Zn-3Cu-xMn alloy; cardiovascular stent; mechanical property; corrosion property

1 研究背景

为了减轻传统耐腐蚀心血管支架的长期副作用

(如慢性炎症和晚期形成血栓), 新一代可降解的心血管支架成为材料领域的研究热点之一^[1]。凭借材料良好的生物相容性, Mg、Fe 以及 Zn 吸引了科研工

收稿日期: 2021-03-10

作者简介: 陈 鑫 (1994-), 男, 辽宁丹东人, 东北大学硕士生, 主要研究方向为生物材料, E-mail: 1426892893@qq.com

作者们的广泛关注,并被深入研究^[2]。由于 Mg 合金的降解速率普遍过快,超出了医用可降解金属支架理想的降解速率,并且 Mg 合金在降解过程中会产生氢气;而 Fe 合金虽然具有优异的力学性能,但降解速率普遍过慢;而 Zn 的标准电极电位介于 Fe 与 Mg 之间,具有更加适宜的降解速率,并且在降解过程中不会产生氢气。因此,继 Mg 基和 Fe 基合金材料之后,可生物降解的 Zn 基合金成为可降解人体植入物领域的一颗新星^[3]。

Zn 是人体中基本的营养元素,在体内发挥着许多重要的生物学作用,包括核酸代谢、刺激新骨形成、信号传导、保存骨量、调节凋亡和基因表达等^[4-6]。但纯 Zn 软而脆,综合力学性能不理想^[7]。除此之外,在碱性环境中,Zn 基材料的降解速率较低^[8]。因此,开发具有更高力学性能和降解性能的 Zn 合金,是其作为可降解心血管支架候选材料的主要挑战之一^[9]。目前,在心血管支架领域中,只有少数 Zn-Mg 基、Zn-Al 基,以及 Zn-Li 基的合金强度达到了可降解心血管支架的强度要求。但是,Mg 的加入会剧烈恶化合金的延展性能^[10-14];而 Al 被认为具有神经毒性,会增加受用者患阿尔茨海默病的风险^[15-16]。Zn-Li 基合金虽然具有优异的综合力学性能,但是 Li 的加入对材料生物相容性的影响仍有待于进一步研究^[17]。

Cu 是骨生长和连接所必需的微量元素,且可促进血管内皮细胞增殖和血管重建^[18-19]。有资料表明,向 Zn 中加入 Cu 不仅可以同时提高合金的强度和伸长率,同时,与纯 Zn 相比,Cu 的加入还可以提高合金的降解速率^[20]。Mn 同样是人体内多种酶以及免疫系统中必不可少的元素^[21]。Zn 与 Mn 的合金化不仅可以提高合金的综合力学性能,而且随着 Mn 含量的增加,合金的生物相容性提高^[22]。Shi Z. Z. 等^[23]采用铸造和热轧工艺制备了 Zn-Mn-Cu 合金,发现随着合金中 Mn 含量的增加,合金的综合力学性能降低,但是其降解速率提高。

本研究基于冶金学与生物学两方面考虑,采用铸造和热挤压的工艺,制备 Zn-3Cu-xMn (x 表示 Mn 的质量分数分别为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%) 合金,希望在提高 Zn 合金力学性能的同时,提升合金的腐蚀速率。并对制备的合金进行组织分析,测试其降解性能和力学性能,为可吸收心血管支架的开发、研究等提供基础性参考。

2 实验材料和方法

2.1 实验材料

本实验采用纯 Zn (质量分数为 99.99%, 天津中汇泽金属材料有限公司)、纯 Cu (质量分数为

99.9%, 天津中汇泽金属材料有限公司)、中间合金 CuMn 合金 (其中 Cu 的质量分数为 30%, 无锡市台诚金属材料制品有限公司), 在 600~650 °C 下进行熔炼,然后浇注入 Φ50 mm × 200 mm 的钢制模具中,制备 Zn-3Cu-xMn (x 表示 Mn 的质量分数分别为 0%、0.5%、1%、1.5%) 合金棒材。

将铸锭在 280 °C 温度条件下保温 1 h, 随后升温至 380 °C 下保温 2 h, 然后进行均匀化退火。接下来将退火后的铸锭加工成 Φ47 mm × 70 mm 的合金材料, 并进行热挤压, 热挤压温度为 170 °C, 挤压比为 17:1。

2.2 相组成检测与显微结构分析

以铬酐硫酸钠溶液为金相试样的腐蚀剂, 并采用 Olympus-DSX500 型金相显微镜、FEI NOVA NanoSEM 450 型场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), 对试样进行微观组织形貌观察及微区成分检测。采用日本理学生产的 RIGAKU-3014 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪对试样进行衍射分析。

2.3 力学性能与降解性能检测

本实验利用 AG-X plus 型电子万能试验机对试样进行拉伸检测, 拉伸速率为 1.5 mm/min。利用 CHI660E 型电化学工作站, 在 (37 ± 1) °C 的人体模拟液 (simulated body fluid, SBF) 中, 对合金试样进行动电位极化测试。测试采用三电极体系: 待测试样作为工作电极, 甘汞电极作为参比电极, 石墨电极作为辅助电极。采用动电位扫描法测定样品的极化曲线, 扫描速率为 5 × 10⁻⁴ V/s, 扫描电压为 -2.1~0.7 V。采用幅值为 5 mV 的正弦波交流信号, 对样品进行阻抗测试, 测试频率为 1 000 kHz~0.01 Hz。

根据 ASTM-G102-89 (2010), Zn-3Cu-xMn 合金的腐蚀速率计算方法见式 (1)。

$$CR = K_1 \frac{j_{\text{cor}}}{\rho} EW, \quad (1)$$

式中: CR 为降解速率, mm/a;

K_1 为常数, 取值 $3.26 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{g} \cdot (\mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{a})^{-1}$;

j_{cor} 为腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$;

ρ 为被测材料密度, g/cm^3 ;

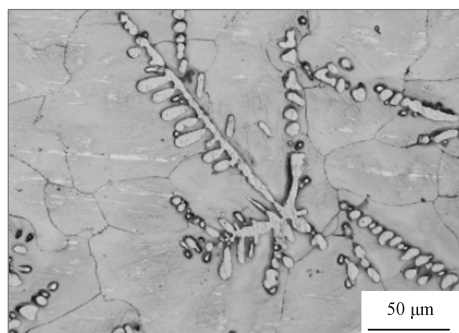
$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}}, \quad (2)$$

其中, n_i 为第 i 个元素的化合价, f_i 为第 i 个元素的质量分数, W_i 为第 i 个元素的原子质量。

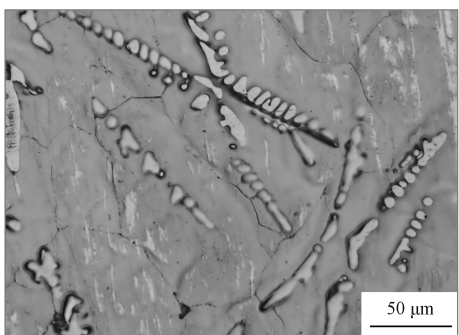
同时, 对样品进行体外浸泡实验以检测其降解性能, 将样品浸泡于人体模拟液中, 并且置于 37 °C 恒温培养箱中, 实验时间为 20 d, 研究其腐蚀产物。

3 结果与讨论

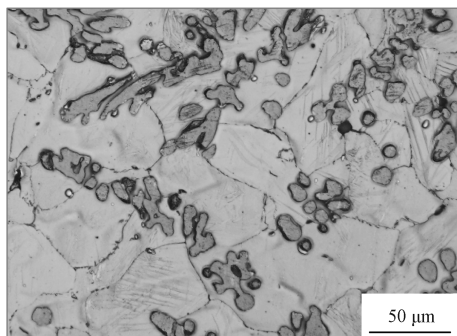
图1所示为实验所得 Zn-3Cu-xMn 合金的铸态金相组织。



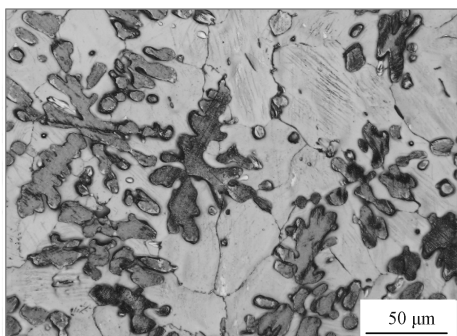
a) Zn-3Cu



b) Zn-3Cu-0.5Mn



c) Zn-3Cu-1Mn



d) Zn-3Cu-1.5Mn

图1 Zn-3Cu-xMn 合金的铸态金相组织

Fig. 1 Microstructure of as-cast Zn-3Cu-xMn alloys

由图1可以看出,合金基体中分布着唯一的枝晶

状第二相。随着合金中 Mn 质量分数的增加,枝晶状第二相逐渐转变为花瓣状,且第二相在合金中的体积占比逐渐增加。

图2 为 Zn-3Cu-xMn 合金试样的 XRD 图谱。

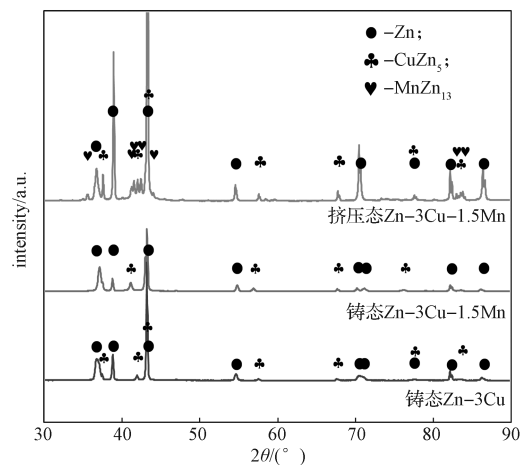
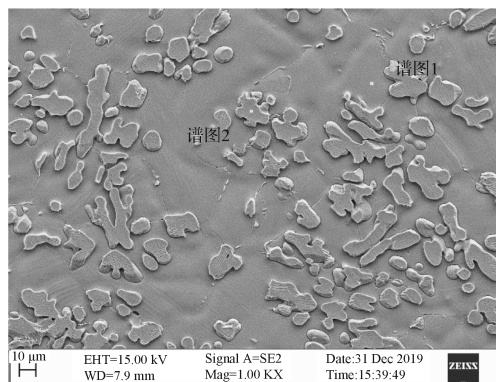


图2 Zn-3Cu-xMn 合金样品的 XRD 图谱

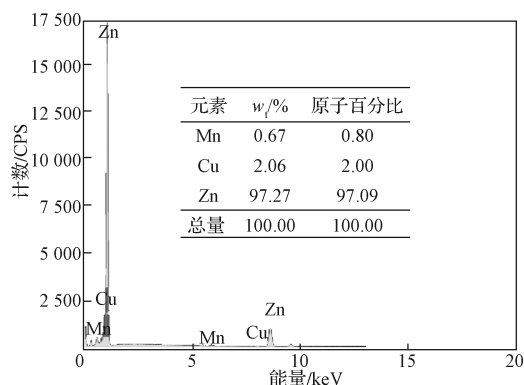
Fig. 2 XRD patterns of Zn-3Cu-xMn alloy samples

由图2可以看出,铸态 Zn-3Cu 合金图谱中,合金由 Zn 基体和 CuZn₅ 组成。而铸态 Zn-3Cu-1.5Mn 图谱中与 CuZn₅ 对应的衍射峰,整体发生了明显的偏移,这可能是由于 Mn 原子的固溶所导致的。

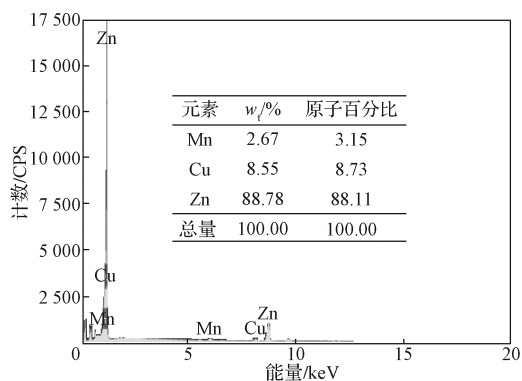
选取 Zn-3Cu-1.5Mn 样品进行 SEM 和 EDS (energy electron microscope) 分析,所得结果见图3。



a) 样品的 SEM 图



b) 样品的 EDS 谱图 1



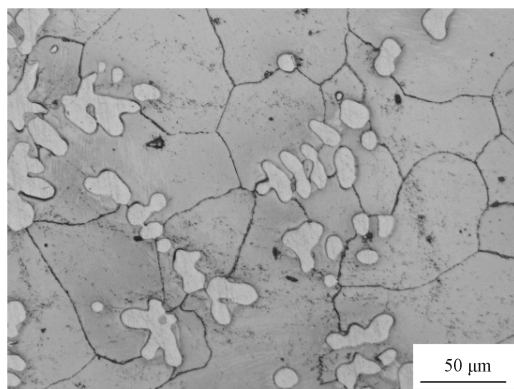
c) 样品的 EDS 谱图 2

图 3 Zn-3Cu-1.5Mn 合金的扫描测试结果

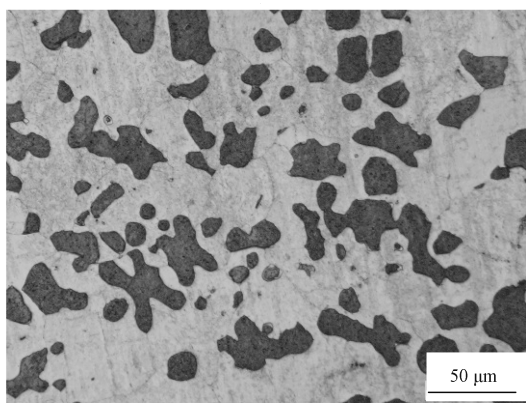
Fig. 3 Scanning test results of Zn-3Cu-1.5Mn alloy

由图 3 可知, Zn-3Cu-1.5Mn 合金中 Cu 与 Mn 原子固溶进入了合金基体。同时, CuZn₅ 相中也固溶了一定的 Mn 原子。

图 4 为实验所得热处理态 Zn-3Cu 和 Zn-3Cu-1.5Mn 合金样品的金相照片。



a) Zn-3Cu



b) Zn-3Cu-1.5Mn

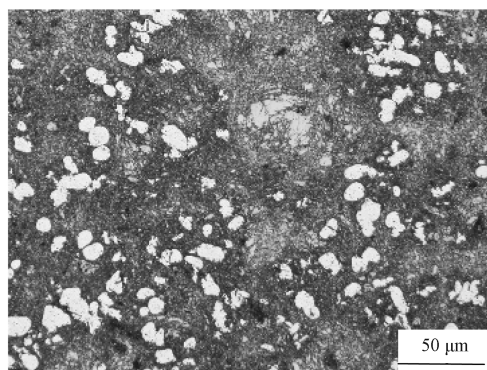
图 4 Zn-3Cu-xMn 合金热处理态的金相组织照片

Fig. 4 Metallographic photos of Zn-3Cu-xMn alloys under homogenized heat treatment

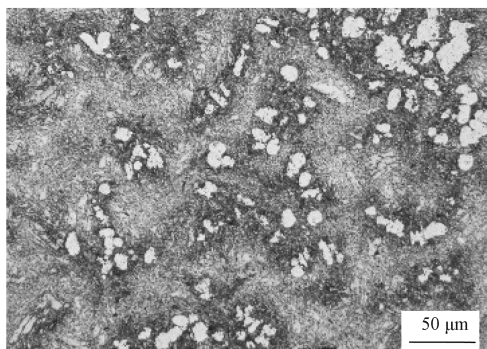
由图 4 所示热处理态合金样品的金相组织照片可知, 经过热处理后, 合金晶粒有一定程度的长大, 而组织中第二相尺寸减小, 说明退火热处理使得第二相

固溶进入基体。

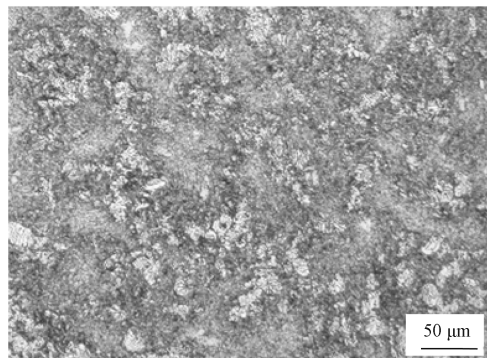
图 5 所示为实验所得合金样品经过热挤压后的金相组织照片。



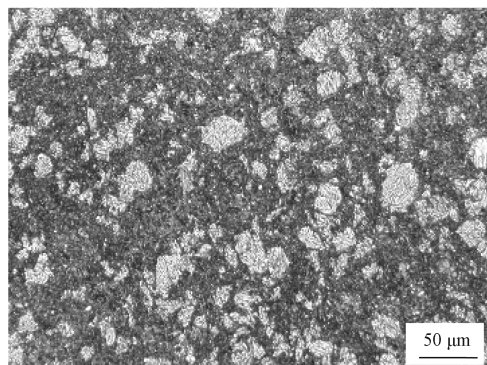
a) Zn-3Cu 横截面金相组织



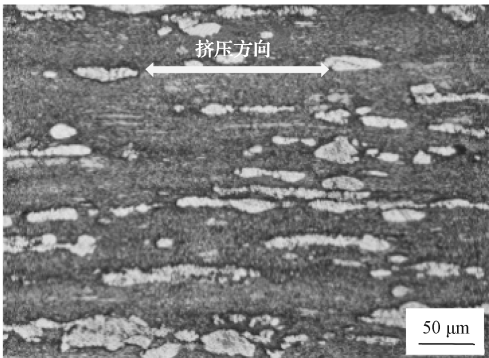
b) Zn-3Cu-0.5Mn 横截面金相组织



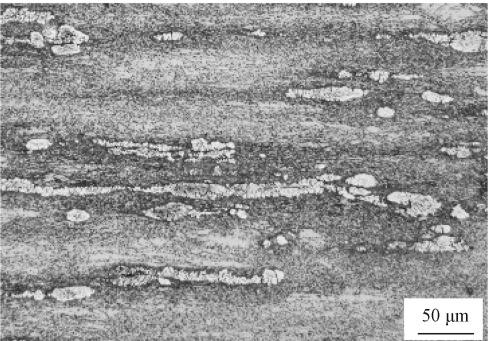
c) Zn-3Cu-1Mn 横截面金相组织



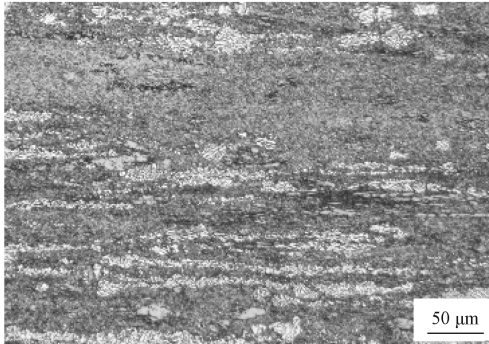
d) Zn-3Cu-1.5Mn 横截面金相组织



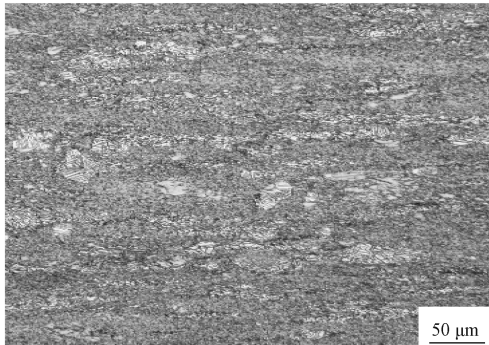
e) Zn-3Cu 纵截面金相组织



f) Zn-3Cu-0.5Mn 纵截面金相组织



g) Zn-3Cu-1Mn 纵截面金相组织



h) Zn-3Cu-1.5Mn 纵截面金相组织

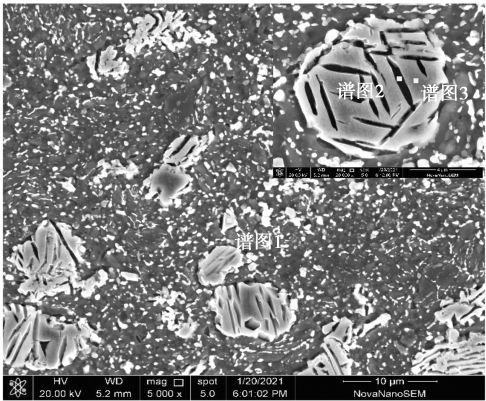
图 5 Zn-3Cu-xMn 合金样品的金相组织电镜图

Fig. 5 Microstructure of Zn-3Cu-xMn alloy

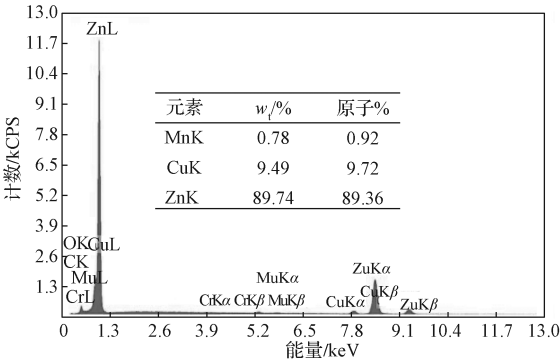
由图 5 可以看出, 挤压后的 Zn 基体细化, 粗大的枝晶状或者花瓣状的第二相被压碎, 并且沿挤压方向被拉长, 这说明第二相具有良好的延性。基体中靠

近粗大第二相的位置颜色较深, 这与热处理态的图片明显不同, 且深色区域面积随着 Mn 含量的增加而增加。同时, 靠近粗大第二相的 Zn 基体晶粒尺寸远小于远离第二相的晶粒尺寸, 基体中的小晶粒为等轴晶, 而大晶粒沿挤压方向被拉长。等轴晶的出现, 表明合金在挤压过程中发生了动态再结晶过程^[24]。随着合金中 Mn 含量的升高, 基体中大晶粒所占比例减少, 晶粒细化。

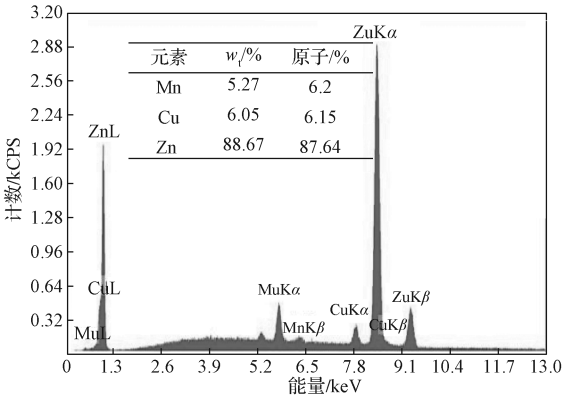
挤压态的 Zn-3Cu 合金组织中, 仅含有 CuZn₅ 第二相^[20, 24-25], 而加入 Mn 后, 合金组织结构发生改变, 选取 Zn-3Cu-1.5Mn 挤压态样品进行 SEM 观察及 EDS 分析, 其扫描结果如图 6 所示。



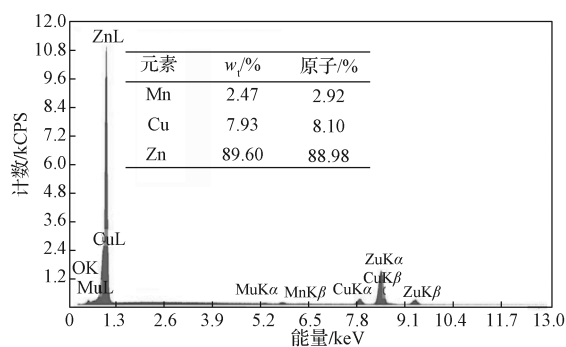
a) 合金 SEM 图



b) 合金 EDS 谱图 1



c) 合金 EDS 谱图 2



d) 合金 EDS 谱图 3

图 6 Zn-3Cu-1.5Mn 合金的扫描测试结果

Fig. 6 Scanning test results of Zn-3Cu-1.5Mn alloy

如图 6a 所示, Zn-3Cu-1.5Mn 合金基体中除层片状组织外, 还分布着亮白色颗粒状第二相。这些颗粒状第二相在基体中分布并不均匀, 主要偏聚在层片状组织周围, 通过与图 3 所示金相组织照片对比, 可以得知扫描照片中的颗粒第二相分布区域即为金相组织中的黑色区域。由于热处理态组织的金相照片中第二相周围并没有黑色区域, 因此说明这些颗粒状第二相是在热挤压过程中形成的。由于图 2 中 XRD 结果表明, 合金由 Zn 基体、 CuZn_5 相以及 MnZn_{13} 相组成, 结合 EDS 检测结果可以得知: 颗粒状第二相和亮白色层片状第二相为 CuZn_5 相, 而暗黑色层片状第二相为 MnZn_{13} 相。

热挤压是细化晶粒和引入微小第二相粒子的有效手段^[26]。颗粒状 CuZn_5 相的出现是由于在 170 °C 温度下的挤压过程中, 在热能和机械能的共同作用下, 促使颗粒状 CuZn_5 相析出, 而连续变形有效地限制了这些颗粒状 CuZn_5 相的生长^[26]。这就是为什么大量的颗粒状 CuZn_5 相呈现为等轴状且极为细小的原因 (如图 6a 所示)。同时, 外部能量的输入也有利于 Zn 基体的动态再结晶。在动态再结晶过程中, 第二相周围形成了高应力区, 这加速了动态再结晶过程, 促进了晶粒细化, 因此导致 Zn 基体的晶粒呈梯度分布^[20, 24]。而层片状组织的形成原因有待于进一步研究。

支架植入人体的过程中需要进行扩张, 支架在植入后要保证对血管有良好的支撑作用, 因此, 除合理的支架结构设计外, 还要求具有良好的塑性 (伸长率为 15%~18%) 和较高的强度 (抗拉强度大于 300 MPa; 屈服强度大于 200 MPa)^[27-28]。随着 Mn 含量的增加, 合金的抗拉强度和屈服强度增加, 但是合金的伸长率降低。

合金强度的增加可能是由于:

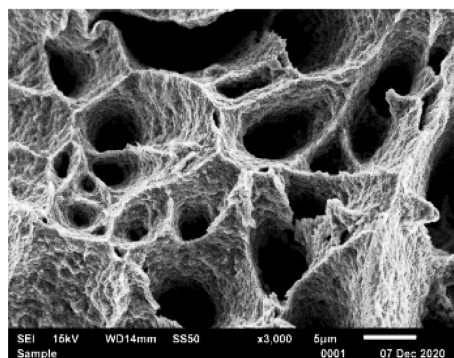
1) 第二相强化。Mn 含量的增加, 使得合金组织中层片状组织以及颗粒状第二相的数量增加, 根据 Orowan 机制, 分散的层片状组织以及颗粒状 CuZn_5

相可以通过阻塞位错滑动来增加材料强度^[20]。

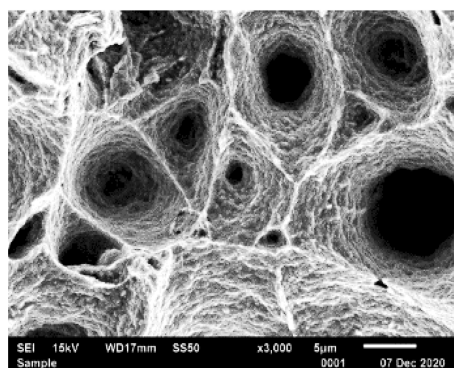
2) 细晶强化。随着合金中 Mn 含量的升高, 合金晶粒细化。根据 Hall-petch 关系, 随着基体的细化, 更多的晶界阻碍了位错的运动, 因此合金的强度随着晶粒尺寸的减小而提高^[29-30]。

3) 固溶强化。随着合金中 Mn 含量的升高, 基体中 Mn 的固溶量增加, 固溶强化效果增强。但由于 Mn 在 Zn 中的固溶度较低, 在 416 °C 的温度下固溶物的质量分数约为 0.8%。因此, Zn-3Cu-1.5Mn 相较于 Zn-3Cu-1Mn 强度的增加应是第二相强化以及细晶强化造成的。

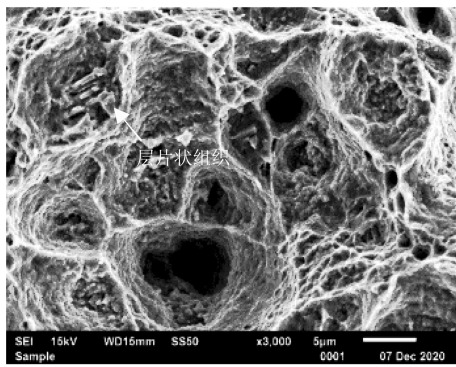
然而合金的伸长率降低, 可能是由于粗大的第二相或者层片状组织含量增加造成的。层片状组织中 CuZn_5 相具有与 Zn 基体相同的晶体结构, 即致密的六方晶体, 因此在变形过程中与基体间具有良好的变形相容性^[24]。而 MnZn_{13} 第二相与基体之间的界面已经被证明是裂纹萌生的优先位置^[31]。同时, 在本实验拉伸断口形貌中 (如图 7 所示), 可以清楚地观察到 Mn 含量的增加使得韧窝深度降低, 这说明合金的延性降低; 当 Mn 的质量分数增加到 1% 后, 断口中出现了层片状组织结构, 与图 6a 中层片状组织对比, 可以发现二者可能是同一组织。层片状组织的出现, 说明其与合金基体之间的界面是组织中的薄弱处, 容易造成应力集中, 形成裂纹并且扩展, 导致合金的伸长率下降。



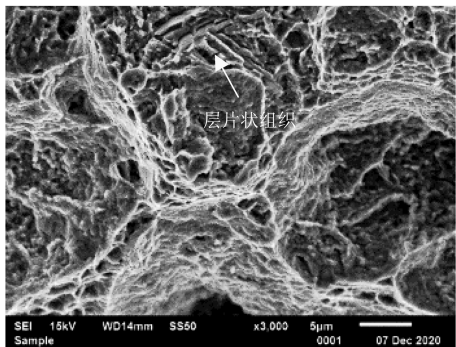
a) Zn-3Cu 合金



b) Zn-3Cu-0.5Mn 合金



c) Zn-3Cu-1Mn 合金



d) Zn-3Cu-1.5Mn 合金

图7 Zn-3Cu-xMn 合金拉伸断口形貌图

Fig. 7 Fracture surface of tensile test specimens of Zn-3Cu-xMn alloys

表1列出了所研究的 Zn-3Cu 和 Zn-3Cu-xMn 合金的力学性能,并与最近文献报道的 Zn-Cu 基生物可降解合金进行了对比。

表1 Mn 含量对 Zn-3Cu-xMn 合金拉伸性能的影响结果

Table 1 Effects of Mn content on tensile properties of Zn-3Cu-xMn alloy

试样	制备工艺	屈服强度 / MPa	抗拉强度 / MPa	伸长率 / %	参考文献
Zn-1Cu	热轧	236	291	38.9	[32]
Zn-2Cu		275	328	48.8	
Zn-4Cu		327	393	44.6	
Zn-3Cu	热挤压	214	257	47.1	[33]
Zn-3Cu-0.1Mg		340 ± 15	360 ± 15	5 ± 1	
Zn-3Cu-0.5Mg		400 ± 10	420 ± 5	2 ± 1	
Zn-3Cu-1Mg	热挤压	425 ± 5	440 ± 5	1 ± 0.5	[24]
Zn-3Cu		247 ± 8	288 ± 4	50 ± 3	
Zn-3Cu-0.5Fe		232 ± 3	284 ± 2	33 ± 4	
Zn-3Cu-1Fe	铸造	222 ± 6	272 ± 7	20 ± 1.4	[23]
Zn-0.8Mn-0.4Cu		113 ± 0.2	117 ± 3.2	0.4 ± 0.1	
		191 ± 4.1	308 ± 0.6	39 ± 5.4	
Zn-3Cu	热挤压	138	231	96.2	本实验
Zn-3Cu-0.5Mn		165	285	64.6	
Zn-3Cu-1Mn		188	326	48.2	
Zn-3Cu-1.5Mn		198	355	39.0	

由表1可以看出,与其他 Zn-Cu 基合金相比,

Zn-3Cu-1.5Mn 合金具有良好的综合力学性能,包括较高的屈服强度与抗拉强度以及优异的伸长率。

对 Zn-3Cu-xMn 合金的降解性能评价实验结果见图8。由图可知,随着 Mn 含量增加,合金腐蚀电位由 Zn-3Cu 的 -1.005 V 降低到 Zn-3Cu-1.5Mn 的 -1.071 V。腐蚀电位降低,表明合金的热力学腐蚀倾向提升。合金的腐蚀电流密度由 Zn-3Cu 的 $8.8864 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 增加至 Zn-3Cu-1.5Mn 的 $3.3317 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。腐蚀电流密度的提高,表明合金的动力学腐蚀倾向提升。合金的具体电化学参数如表2所示。

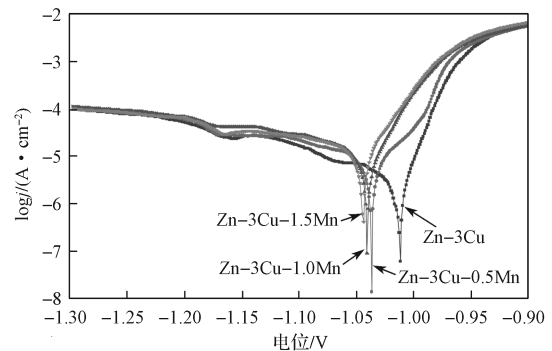


图8 Zn-3Cu-xMn 合金试样在 SBF 中的腐蚀行为曲线

Fig. 8 Corrosion behavior curves of Zn-3Cu-xMn alloy samples in SBF

表2 Zn-3Cu-xMn 合金极化曲线的电化学参数

Table2 Electrochemical parameters of Zn-3Cu-xMn alloy sample polarization curves

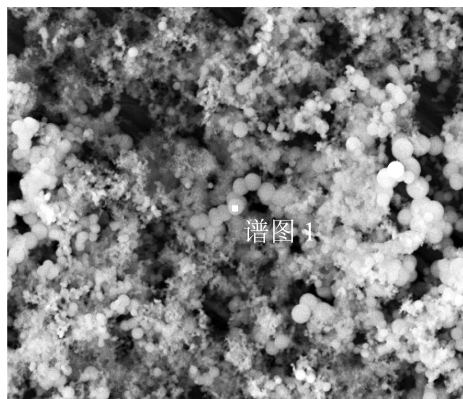
试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$CR/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
Zn-3Cu	-1.005	8.8864×10^{-6}	0.13
Zn-3Cu-0.5Mn	-1.056	1.7676×10^{-5}	0.26
Zn-3Cu-1Mn	-1.065	2.3467×10^{-5}	0.35
Zn-3Cu-1.5Mn	-1.071	3.3317×10^{-5}	0.49

由表2可知, Mn 的加入使得合金降解速率由 0.13 mm/a 升至 0.49 mm/a。据报道,目前 Zn 基合金的降解速率多介于 0.909 mm/a 与 0.010 mm/a 之间,距离理想降解速率 ($<0.02 \text{ mm/a}$) 仍有较大距离^[9,34]。

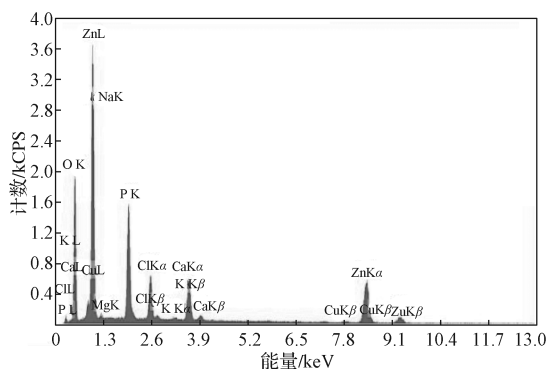
合金腐蚀速率的提高是由多种因素导致的。首先,由于 Mn 的标准电极电位为 -1.22 V, 低于 Zn 基体的 -0.76 V。根据混合电位理论可知, Mn 的固溶使得合金的整体腐蚀电位降低,从而促进了合金的腐蚀倾向^[35]。同时,合金基体组织中的第二相数量增加,第二相与基体之间所形成的微观原电池阳极与阴极数目增加,提升了合金的降解速率^[36]。

通过对合金样品在人体模拟液中进行为期 60 d 的浸泡腐蚀,选取浸泡腐蚀后的 Zn-3Cu-1.5Mn 样品,对其腐蚀产物进行 EDS 分析,所得结果见图9。由图9可知,降解产物中含有 Ca、P、O、Cl 和 Mn 等元素。含有 O 元素,可能是降解产物中含有氧化物和氢氧化物^[12]。P 和 Cl 的含量应该是 Zn、Mn 或 Cu

离子与 SBF 中的几种酸性自由基如 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 Cl^- 反应的结果^[23]。



a) 腐蚀产物形貌图



b) 腐蚀产物 EDS 结果

图 9 Zn-3Cu-1.5Mn 合金浸泡腐蚀产物的 SEM/EDS 分析结果

Fig. 9 SEM and EDS test results of corrosion products of Zn-3Cu-1.5Mn alloy

4 结论

本文采用铸造和热挤压工艺,制备了 Zn-3Cu-xMn 合金,研究了 Mn 含量变化对合金显微结构、力学性能以及降解性能的影响,得出如下结论:

1) Zn-3Cu-xMn (x 表示 Mn 的质量分数分别为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%) 合金由 Zn 基体、 CuZn_5 相组成,当 Mn 的质量分数超过 1% 后合金中出现 MnZn_{13} 相。

2) 随着合金中 Mn 含量的增加, Zn-3Cu-xMn 合金的屈服强度逐渐由 138 MPa 提升至 198 MPa; 其抗拉强度由 231 MPa 提升至 355 MPa; 其伸长率由 96.2% 降低至 39.0%, 但是仍然能够满足理想心血管支架的要求, 同时, 合金的降解速率由 0.13 mm/a 提升至 0.49 mm/a。

3) Zn-3Cu-1.5Mn 合金具有足够的抗拉强度以及优异的伸长率, 其屈服强度与理想医用降解支架抗拉强度要求极为接近, 同时具有良好的可降解性能。

综上所述, Zn-3Cu-1.5Mn 是一种很有应用前景

的心血管支架材料。

参考文献:

- [1] BOWEN P K, SHEARIER E R, ZHAO S, et al. Biodegradable Metals for Cardiovascular Stents: From Clinical Concerns to Recent Zn-Alloys[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2016, 5(10): 1121-1140.
- [2] ZHENG Y F, GU X N, WITTE F. Biodegradable Metals[J]. *Materials Science & Engineering: R*, 2014, 77: 1-34.
- [3] LI H F, SHI Z Z, WANG L N. Opportunities and Challenges of Biodegradable Zn-Based Alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 46: 136-138.
- [4] PLUM L M, RINK L, HAASE H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health[J]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2010, 7(4): 1342-1365.
- [5] YUE R, NIU J, LI Y, et al. In Vitro Cytocompatibility, Hemocompatibility and Antibacterial Properties of Biodegradable Zn-Cu-Fe Alloys for Cardiovascular Stents Applications[J]. *Materials Science & Engineering: C, Materials for Biological Applications*, 2020, 113: 111007.
- [6] BRANDT E G, HELLGREN M, BRINCK T, et al. Molecular Dynamics Study of Zinc Binding to Cysteines in a Peptide Mimic of the Alcohol Dehydrogenase Structural Zinc Site[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(6): 975-983.
- [7] VOJTĚCH D, KUBÁSEK J, ŠERÁK J, et al. Mechanical and Corrosion Properties of Newly Developed Biodegradable Zn-Based Alloys for Bone Fixation[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(9): 3515-3522.
- [8] KREŽEL A, MARET W. The Biological Inorganic Chemistry of Zinc Ions[J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2016, 611, 3-19.
- [9] KABIR H, MUNIR K, WEN C, et al. Recent Research and Progress of Biodegradable Zinc Alloys and Composites for Biomedical Applications: Biomechanical and Biocorrosion Perspectives[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(3): 836-879.
- [10] WANG Liqing, REN Yuping, SUN Shineng, et al. Microstructure, Mechanical Properties and Fracture Behavior of As-Extruded Zn-Mg Binary Alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2017, 30(10): 931-940.
- [11] WANG Liqing, HE Yufeng, ZHAO Hong, et al. Effect of Cumulative Strain on the Microstructural and Mechanical Properties of Zn-0.02wt% Mg Alloy Wires During Room-Temperature Drawing Process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740: 949-957.
- [12] KUBÁSEK J, VOJTĚCH D, JABLONSKÁ E, et

- al. Structure, Mechanical Characteristics and in Vitro Degradation, Cytotoxicity, Genotoxicity and Mutagenicity of Novel Biodegradable Zn-Mg Alloys[J]. Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications, 2016, 58: 24-35.
- [13] KUBÁSEK J, VOJTĚCH D, POSPÍŠILOVÁ I, et al. Microstructure and Mechanical Properties of the Micrograined Hypoeutectic Zn-Mg Alloy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2016, 23(10): 1167-1176.
- [14] REN T, GAO X, XU C, et al. Evaluation of As-Extruded Ternary Zn-Mg-Zr Alloys for Biomedical Implantation Material: In Vitro and in Vivo Behavior[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(6): 1056-1070.
- [15] MIRZA A, KING A, TROAKES C, et al. Aluminium in Brain Tissue in Familial Alzheimer's Disease[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2017, 40: 30-36.
- [16] EXLEY C, HOUSE E R. Aluminium in the Human Brain[J]. Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly, 2011, 142: 357-363.
- [17] ARAL H, VECCHIO-SADUS A. Toxicity of Lithium to Humans and the Environment: A Literature Review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, 70(3): 349-356.
- [18] BOST M, HOUDART S, OBERLI M, et al. Dietary Copper and Human Health: Current Evidence and Unresolved Issues[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2016, 35: 107-115.
- [19] HARRIS E D. A Requirement for Copper in Angiogenesis[J]. Nutrition Reviews, 2004, 62(2): 60-64.
- [20] TANG Z, NIU J, HUANG H, et al. Potential Biodegradable Zn-Cu Binary Alloys Developed for Cardiovascular Implant Applications[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 72: 182-191.
- [21] ERIKSON K M, SYVERSEN T, ASCHNER J L, et al. Interactions Between Excessive Manganese Exposures and Dietary Iron-Deficiency in Neurodegeneration[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2005, 19(3): 415-421.
- [22] JIA Bo, YANG Hongtao, HAN Yu, et al. In Vitro and in Vivo Studies of Zn-Mn Biodegradable Metals Designed for Orthopedic Applications[J]. Acta Biomaterialia, 2020, 108: 358-372.
- [23] SHI Zhangzhi, YU Jing, LIU Xuefeng, et al. Fabrication and Characterization of Novel Biodegradable Zn-Mn-Cu Alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(6): 1008-1015.
- [24] SHI Z Z, YU J, JI Z K, et al. Influence of Solution Heat Treatment on Microstructure and Hardness of As-Cast Biodegradable Zn-Mn Alloys[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(2): 1728-1740.
- [25] YUE R, HUANG H, KE G, et al. Microstructure, Mechanical Properties and in Vitro Degradation Behavior of Novel Zn-Cu-Fe Alloys[J]. Materials Characterization, 2017, 134: 114-122.
- [26] NIU Jialin, TANG Zibo, HUANG Hua, et al. Research on a Zn-Cu Alloy as a Biodegradable Material for Potential Vascular Stents Application[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 69: 407-413.
- [27] CHEN Chun, YUE Rui, ZHANG Jian, et al. Biodegradable Zn-1.5Cu-1.5Ag Alloy with Anti-Aging Ability and Strain Hardening Behavior for Cardiovascular Stents[J]. Materials Science and Engineering: C, 2020, 116.
- [28] WERKHOVEN R J, SILLEKENS W H, LIESHOUT J B J M. Processing Aspects of Magnesium Alloy Stent Tube[J]. Magnesium Technology, 2011: 419-424.
- [29] MANI G, FELDMAN M D, PATEL D, et al. Coronary Stents: A Materials Perspective[J]. Biomaterials, 2007, 28(9): 1689-1710.
- [30] HALL E O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results[J]. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1951, 64(9): 747-753.
- [31] YUE Rui, ZHANG Jian, KE Guizhou, et al. Effects of Extrusion Temperature on Microstructure, Mechanical Properties and in Vitro Degradation Behavior of Biodegradable Zn-3Cu-0.5Fe Alloy[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 105.
- [32] CHEN Hongting, SHI Zhangzhi, LIU Xuefeng. Microstructure and Mechanical Properties of Extruded and Caliber Rolled Biodegradable Zn-0.8Mn-0.4Ag Alloy with High Ductility[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 770.
- [33] LI Ping, ZHANG Wentai, DAI Jingtao, et al. Investigation of Zinc Copper Alloys as Potential Materials for Craniomaxillofacial Osteosynthesis Implants[J]. Materials Science & Engineering C, 2019, 103.
- [34] KAFRI A, OVADIA S, GOLDMAN J, et al. The Suitability of Zn-1.3%Fe Alloy as a Biodegradable Implant Material[J]. Metals, 2018, 8(3): 153.
- [35] GUO H, CAO R H, ZHENG Y F, et al. Diameter-Dependent in Vitro Performance of Biodegradable Pure Zinc Wires for Suture Application[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(8): 1662-1670.
- [36] SCHINHAMMER M, HÄNZI A C, LÖFFLER J F, et al. Design Strategy for Biodegradable Fe-Based Alloys for Medical Applications[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5): 1705-1713.

(责任编辑: 廖友媛)