

冷加工制备医用铂钨丝材的研究

罗 瑶, 侯智超, 滕海涛*, 王伟华, 李勇军, 吕保国
(有研亿金新材料有限公司, 北京 102200)

摘要: 铂钨(PtW)合金是一种优良的生物医用材料, 铂钨丝材可制成栓塞弹簧圈, 用于治疗脑动脉瘤。由于铂钨属难熔合金, 且开坯极易开裂。采用非自耗真空电弧熔炼方法制备铂钨合金铸锭, 通过小变形量轧制并配以中间热处理, 使铸锭发生塑性变形, 结合后续的控制及不同热处理工艺, 采用光学显微镜、扫描电镜对微观组织进行观察, 并研究铂钨合金丝材在不同热处理条件下的力学性能变化, 成功制备出满足生物医用要求的铂钨超细丝材。

关键词: 金属材料; 栓塞弹簧圈; 铂钨合金; 冷加工

中图分类号: TG146.3⁺³ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0045-04

Preparation of Medical Platinum Tungsten Wire by Cold Working

LUO Yao, HOU Zhichao, TENG Haitao*, WANG Weihua, LI Yongjun, LÜ Baoguo
(Grikin Advanced Materials Co. Ltd., Beijing 102200, China)

Abstract: Pt-W alloy is an excellent biomedical material. Pt-W wire can be made into embolic coil, embolic coil can be for the treatment of cerebral aneurysm. Due to the difficulties of smelting and subsequent processing of Pt-W alloy, Pt-W alloy ingot is prepared by vacuum non consumable arc melting. The ingot is plastically deformed by rolling with a small amount of deformation and with an intermediate heat treatment, the microstructure is observed by optical microscope and scanning electron microscope. The mechanical properties of Pt-W alloy wire under different heat treatment conditions are studied, and successfully prepared PtW ultra-fine wire materials that meet biomedical requirements.

Key words: metal materials; embolism coil; platinum tungsten alloy; cold working

血管栓塞治疗脑动脉瘤是 20 世纪 90 年代发展起来的新技术。脑动脉瘤(Intracranial aneurysm)为颅内动脉壁上的脆弱部分向外膨出/扩张而形成的薄壁球状物, 脑动脉瘤破裂往往会引起严重大脑出血、神经功能障碍, 甚至危及生命。脑动脉治疗的目的是将动脉瘤隔绝在正常脑循环之外, 其治疗方法目前有两种: 血管内介入治疗(动脉瘤栓塞术)和开颅手术(动脉瘤夹闭术)。血管内介入治疗: 在患者大腿根部穿刺血管, 将很细的管子放到动脉瘤内, 往动脉瘤内填入电解可脱性弹簧圈 GDC(Guglielmi detachable coils), 从而闭塞动脉瘤, 达到治疗效果。

弹簧圈材料要求与人体相容性好、无毒、弹性适中。医用栓塞弹簧圈的主要构成材料为金属材料, 从目前市场上现有的栓塞弹簧圈来看, 因为栓塞弹簧圈要求较好的促凝血性的缘故, 大多数产品由铂钨(PtW)合金制成。目前, 国内很多医院开展血管内栓塞治疗脑动脉瘤的手术, 但使用的弹簧圈都是由进口铂钨合金制成, 价格昂贵。国内成功研究出铂钨合金栓塞材料, 可大大降低手术的价格, 减轻病人的经济负担^[1-2]。

本文进行满足生物医用标准的铂钨超细丝加工工艺的研究。工艺简单可行, 重复性好。

收稿日期: 2018-08-31

第一作者: 罗 瑶, 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 贵金属功能材料。E-mail: ly@grikin.com

*通讯作者: 滕海涛, 男, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: tenghaitao@grikin.com

1 实验

本实验所用实验原料为纯度(质量分数,下同)为 99.95%的铂铱和纯度 99.99%的钨粒。将原料表面经超声波清洗去油,然后采用非自耗真空电弧熔炼炉进行熔铸。先对炉室进行抽真空,待真空度达到 1×10^{-4} Pa 时,对合金进行电弧加热,精炼 3~5 min 后,再将合金吸铸在 $\Phi 18$ mm 的加厚铜模中。将熔炼好的铂钨合金铸锭进行冷轧,随后进行冷拉,并在合金不同状态取样品做结构分析。

制备完成后,将试样镶嵌、粗磨和细磨(SiC 砂纸)、精抛后将试样浸入加热的 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ 中腐蚀抛光区域,再用光学显微镜(Olympus GX71)、扫描电子显微镜(Hitachi SU1500)观察其显微组织,拉伸性能检测在 Instron 试验机上进行。

2 结果与讨论

2.1 铸锭成分

对铂钨合金铸锭不同位置取样进行化学成分分析,铸锭上端、中段和下端的钨含量分别为 7.98%、7.95%和 7.96%,表明经真空非自耗电弧熔炼制备的铂钨合金铸锭,成分均匀。ICP-AES 及 GD-MS 测定结果表明铸锭样品杂质总含量小于 200×10^{-6} ,满足医用铂钨丝材对成分的要求。

图 1 是样品金相组织图。使用非自耗真空电弧熔炼炉熔炼得到的铂钨合金铸锭的组织(如图 1(a)),用此方法熔炼出的铸锭,晶粒细小,无枝晶结构,易于加工;使用高频感应炉熔炼的铸锭的金相组织(图 1(b))明显为发达的枝晶结构,不利于后续加工。

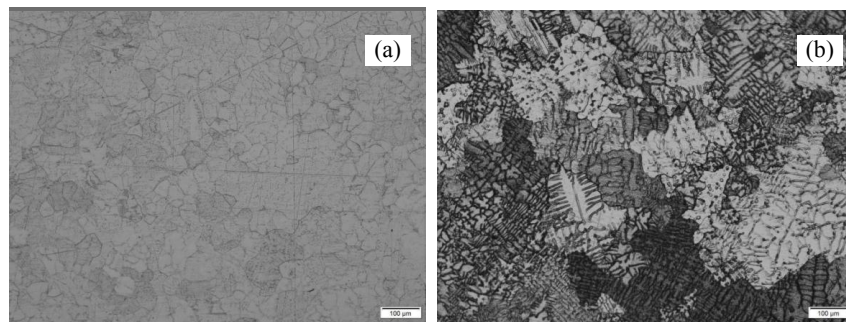


图 1 用电弧炉(a)和感应炉(b)熔炼的铂钨合金铸锭的微观组织图

Fig.1 Microstructure of PtW alloy as cast smelted by electric arc furnace (a) and induction furnace (b)

2.2 轧制

由非自耗真空电弧熔炼炉熔炼得到的铸锭组织细小利于后续加工。轧制过程采用冷轧,将铸锭于二辊轧机进行轧制,轧制过程配以中间热处理。图 2 是铂钨合金铸锭在冷轧后的金相组织照片,从图中可以看出,所有铸态组织晶粒基本破碎。

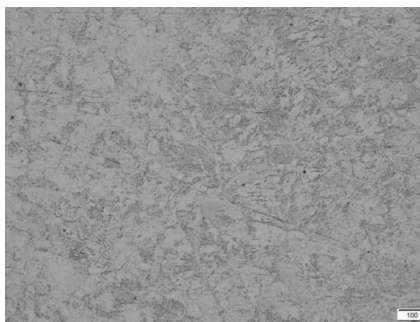


图 2 冷轧后的金相组织

Fig.2 Micromorphology of PtW alloy as forging

冷轧过程道次变形量控制在 3%左右,两次退火间的总变形量控制在 30%左右,计算变形量 ε :

$$\varepsilon = (S_0 - S) / S_0 \quad (1)$$

S_0 、 S 分别表示加工前后棒料的截面积。一般情况下,材料发生塑性形变后,以一定的加热速度及温度使材料软化,材料发生回复和再结晶。可描述如下:两者都属于软化过程,材料发生回复时,晶粒发生形变,原来被拉长的晶粒逐渐消失;当达到再结晶条件时,原始晶粒边界有小晶粒形核、长大,原始晶粒内部也逐渐有小晶粒形成,最后形成等轴晶。通过多次试验和显微结构的分析表明,中间热处理温度控制在 1200°C 左右、时间控制在 40 min 为最佳,退火过程通惰性气体保护,防止物料表面氧化。退火后的铂钨合金的晶粒组织为细小,均匀的等轴晶(如图 3),这种结构对铂钨合金的后续拉制非常有利^[3-4]。

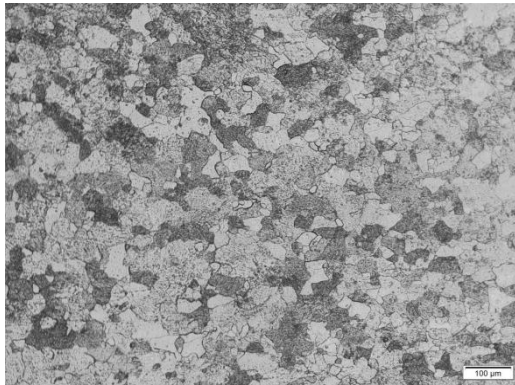


图 3 铂钨合金 1200°C/40min 中间退火后的微观组织
Fig.3 Micromorphology of PtW at 1200°C/40 min

2.3 拉丝及热处理

2.3.1 变形量对丝材力学性能的影响

将 $\Phi 8$ mm 的棒料铰光表面进行拉丝, 探究两次退火间变形量对成品丝材的力学性能的影响, 结果如表 2 所列。由表 2 可见, 随着变形量的增大, 成品丝材的抗拉强度变大, 延伸率降低。实验表明,

表 2 加工率与力学性能的关系

Tab.2 Relationship between processing rate and mechanical properties

加工率/%	抗拉强度/MPa	延伸率/%
40	1200	3.5
50	1350	2.8
60	1560	1.5
70	1800	1.0

两次退火间变形量控制在 60%得到的丝材抗拉强度 1560 MPa, 延伸率 1.5%, 配以适当的成品丝材退火, 力学性能可以满足要求^[5]。

2.3.2 成品热处理工艺对丝材力学性能的影响

为满足生物医用铂钨合金丝的性能要求, 对成品丝材进行退火处理, 丝材的抗拉强度、延伸率与退火时间的关系如图 4 所示。由图可见, 随着退火时间的增加, 抗拉强度逐渐降低, 延伸率逐渐升高, 当退火时间达到 12 s 时, 丝材的抗拉强度达到 1450 MPa, 延伸率达到 2.5%, 弹性模量达到 220 GPa。

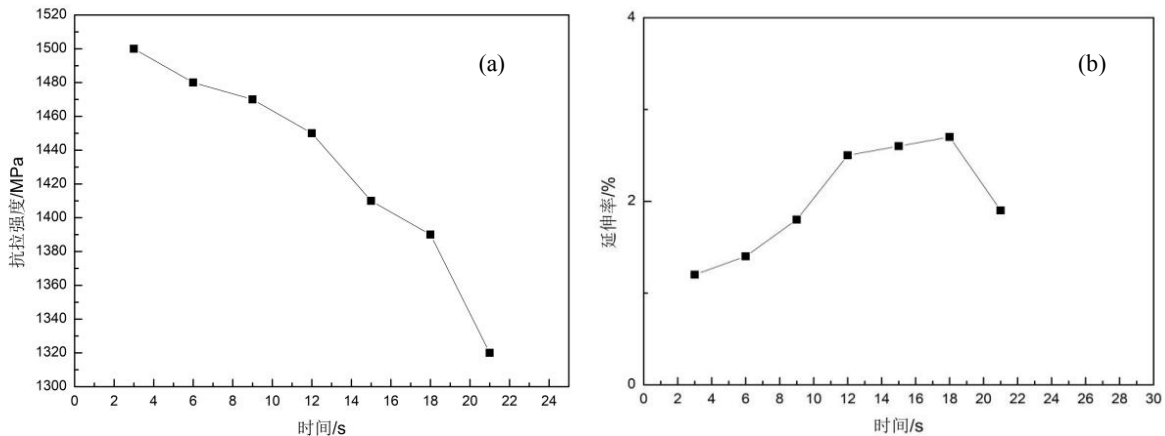


图 4 抗拉强度(a)和延伸率(b)与退火时间的关系

Fig.4 Relationship between tensile strength (a), elongation(b) with annealing time

由图 4(b)发现, 当退火时间达到 21 s 时, 丝材的力学性能下降, 且一致性差。对此条件下的丝材进行金相分析, 发现退火时间达到 21 s 时, 由于超细丝材直径达到 50 μm , 晶粒基本贯穿整个丝径, 导致丝材表面易断裂。

2.3.3 热处理工艺对丝材组织的影响

在进行成品丝材退火时, 对丝材是否需要进行气氛保护进行了探究, 实验证明, 在对超细丝材进行去应力退火时, 通氩气进行气氛保护, 丝材的延伸率、抗拉强度一致性较好; 在无气氛保护的情况下进行去应力退火, 丝材的延伸率、抗拉强度一致

性差, 且丝材表面不光亮。

3 结论

铂钨属难熔合金, 且开坯极易开裂。与高频感应炉熔炼对比发现, 采用非自耗真空电弧熔炼法制备铂钨合金铸锭, 铸锭成分均匀、晶粒细小, 无影响开坯的枝晶结构。

通过小变形量轧制并配以 1200°C/40 min 中间热处理, 使铸锭发生塑性变形, 结合后续的控制及不同热处理工艺, 可以制备出满足生物医用性能的

铂钨丝材, 工艺简单可行, 重复性好。

参考文献:

- [1] 李真保, 徐善水, 许奕, 等. 水解脱铂金弹簧圈栓塞治疗颅内动脉瘤[J]. 中国脑血管病杂志, 2005, 2(4): 181-182.
- [2] 尹龙, 焦德让, 孙瑞发, 等. 国产电解可脱性铂弹簧圈栓塞颅内动脉瘤的临床应用[J]. 中国脑血管病杂志, 2006, 3(7): 297-302.
- [3] 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1976: 138-142.
- [4] 闫琳, 李勇军, 欧阳莉莉, 等. PtW 超细丝的制备工艺及显微结构研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 461-464.
- [5] 万吉高, 黄炳醒, 武海军. 铂基合金在治疗脑动脉瘤中的应用[J]. 功能材料信息, 2007, 4(3): 19-21.