

T/CSBM

团 体 标 准

T/CSBM 0006—2021

可降解医用镁合金毛细管材

Biodegradable medical magnesium alloy minitubes

2021 - 04 - 26 发布

2021 - 10 - 01 实施

中国生物材料学会 发布

目 次

前言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 技术要求	3
5 试验方法	6
6 检验规则	8
7 标志、包装、运输和贮存	9
8 订货单（合同）	10
附录 A（资料性） 模拟体液（SBF 和 Hank's）成分配比	11
附录 B（规范性） 腐蚀降解速度和降解模式试样制备规范	12

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国生物材料学会提出。

本文件由中国生物材料学会团体标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：郑州大学、上海交通大学、国家食品药品监督管理总局医疗器械技术审评中心、浙江泮沅医疗器械有限公司、沪创医疗科技(上海)有限公司、国家镁及镁合金产品质量监督检验中心、北京大学、中国科学院金属研究所、苏州奥芮济医疗科技有限公司。

本文件主要起草人：关绍康、朱世杰、袁广银、奚廷斐、李伟杰、刘斌、石梦佳、郑玉峰、杨柯、张小农、黄华、万子义、张健、张绍翔。

本文件首次发布。

可降解医用镁合金毛细管材

1 范围

本文件规定了可降解医用镁合金毛细管材的术语和定义、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存、质量证明书、订货单（合同）。

本文件适用于可降解医用镁合金毛细管材。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 228.1 金属材料 拉伸试验 第1部分：室温试验方法
- GB/T 2828.1—2012 计数抽样检验程序 第1部分：按接收质量限(AQL)检索的逐批检验抽样计划
- GB/T 4296 变形镁合金显微组织检验方法
- GB/T 4297 变形镁合金低倍组织检验方法
- GB/T 6394 金属平均晶粒度测定方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 基本术语和定义
- GB/T 13748 镁及镁合金化学分析方法（所有部分）
- GB/T 16886.12 医疗器械生物学评价 第12部分：样品制备与参照材料
- GB/T 16886.15 医疗器械生物学评价 第15部分：金属与合金降解产物的定性定量
- GB/T 17432 变形铝及铝合金化学成分分析取样方法
- GB/T 24196 金属和合金的腐蚀 电化学试验方法 恒电位和动电位极化测量导则
- GB/T 32792 镁合金加工产品包装、标志、运输、贮存
- ASTM G102 根据电化学测量结果计算腐蚀速率及相关数据的规程 (Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

可降解医用镁合金毛细管材 Biodegradable medical magnesium alloy minitubes

血管支架用可降解医用镁合金毛细管材一般要求外径在1.50 mm~6.00 mm，壁厚在0.08 mm~0.20 mm范围内的管材。

4 技术要求

4.1 产品分类

4.1.1 牌号、状态及规格

可降解医用镁合金毛细管材的牌号、供应状态及规格应符合表1的规定。超出表1规格范围的订货要求，由供需双方协商解决并在订货单（或合同）中注明。

表1 可降解医用镁合金毛细管材合金牌号、供应状态及规格

合金牌号	供应状态	规格/mm		
		外径	壁厚	长度
WE43C	热挤压、冷拉拔	≥6.00	≥0.20	≥500.00
	热挤压、热拉拔			
EK20M	热挤压、冷轧、热拉拔、冷拉拔			
	热挤压、冷拉拔			
ZE21B	热挤压、热拉拔			
	热挤压、冷拉拔			
ZE21C	热挤压、热拉拔			
	热挤压、冷拉拔			
ZK60	热挤压、冷拉拔			
	热挤压、热拉拔			
注：需要其他牌号或状态的毛细管材时，可供需双方协商。				

4.1.2 标记及示例

产品标记按本产品名称、标准编号、合金牌号、用途代号、规格（直径及长度）的顺序表示。标记示例如下：

示例1：用 ZE21B 制造的、xxxx 状态、外径 2.75 mm、壁厚 0.15 mm 的不定尺毛细管材，标记为：可降解医用镁合金毛细管材 ZE21B-xxxx Φ2.75×0.15 T/CSBM-xxxx。

示例2：用 WE43C 制造的、xxxx 状态、外径 4.00 mm、壁厚 0.50 mm、长度 800.00 mm 的定尺毛细管材，标记为：可降解镁合金毛细管材 WE43C-xxxx Φ4×0.5×800 T/CSBM-xxxx。

4.2 化学成分

4.2.1 可降解医用镁合金毛细管材的化学成分应符合表 2 的规定。

4.2.2 “其他单个杂质”元素是指在表 2 表头中列出了元素符号，但在表 2 中却未规定极限数值含量的元素。表 2 表头中未列出元素符号的单项杂质元素含量大于 0.010%时，应计入杂质总和，但供方可不做常规分析。

4.2.3 对于表 2 中未规定的其他杂质元素含量，如需方有特殊要求时，可由供需双方另行协议。

4.2.4 分析数值的判定采用修约比较法，数值修约按 GB/T 8170 的有关规定进行。修约数位与表 2 中所列极限值数位一致。

表2 可降解医用镁合金毛细管材化学成分

合金 牌号	化学成分（质量分数）/%											其他元素 ^a	
	Mg	Zn	Mn	Y	Nd	Zr	-	Si	Fe	Cu	Ni	单个	总计
WE43C	余量	0.06	0.03	3.70~4.30	2.00~ 2.50	0.20~ 1.00	其他重稀土 元素0.30~ 1.00	-	≤0.005	≤ 0.02	≤0.002	≤ 0.01	-

表2 可降解医用镁合金毛细管材化学成分（续）

合金 牌号	化学成分（质量分数）/%											其他元素 ^a	
	Mg	Zn	Mn	Y	Nd	Zr	-	Si	Fe	Cu	Ni	单个	总计
EK20M	余量	0.15~ 0.30	-	-	2.00~2.50	0.25~ 0.50	-	≤ 0.005	≤0.002	≤ 0.002	≤0.002	≤ 0.005	≤ 0.05
ZE21B	余量	1.50~ 2.50	-	0.23~ 0.69	0.50~1.50	-	-	≤ 0.01	≤0.003	≤ 0.003	≤0.003	≤ 0.01	≤ 0.10
ZE21C	余量	1.50~ 2.50	-	0.23~ 0.69	0.50~1.50	0.30~ 0.70	-	≤ 0.01	≤0.003	≤ 0.003	≤0.003	≤ 0.01	≤ 0.10
ZK60	余量	4.8~6.2	-	-	-	≥0.45	-	-	-	-	-	-	≤ 0.30

^a其他元素指在本表表头中列出了元素符号，但在本表中却未规定极限数值含量的元素。

4.3 尺寸偏差

4.3.1 可降解医用镁合金毛细管材壁厚偏差

4.3.1.1 可降解医用镁合金毛细管材的壁厚允许偏差为±4%。

4.3.1.2 可降解医用镁合金毛细管材的壁厚偏差的公式：

$$\frac{t_{max}-t_{min}}{t_{max}+t_{min}} \times 200\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

t_{max} ——最大壁厚值mm；

t_{min} ——最小壁厚值mm。

4.3.2 可降解医用镁合金毛细管材不圆度

在可降解医用镁合金毛细管材同一横截面处测量的最大外径和最小外径的差值应不大于0.01 mm。

4.3.3 可降解医用镁合金毛细管材的直线度

可降解医用镁合金毛细管材的直线度在长度方向的任意部位应不大于0.3 mm/m，允许有手轻触即可消除的弯曲。

4.4 室温力学性能

4.4.1 可降解医用镁合金毛细管材的室温力学性能符合表3规定。

表3 可降解医用镁合金毛细管材的室温力学性能

合金牌号	供应状态	管材壁厚 /mm	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
			不小于		
WE43C	热挤压、冷拉拔	≤0.20	210	120	20
	热挤压、热拉拔				
EK20M	热挤压、冷轧、热拉拔、冷拉拔		260	180	20
ZE21B	热挤压、冷拉拔		260	165	20
	热挤压、热拉拔				

表3 可降解医用镁合金毛细管材的室温力学性能（续）

合金牌号	供应状态	管材壁厚 /mm	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
			不小于		
ZE21C	热挤压、冷拉拔	≤0.20	260	160	20
	热挤压、热拉拔				
ZK60	热挤压、冷拉拔		220	180	15

注：其他牌号或状态的管材室温力学性能由供需双方商定，并在合同中注明。

4.5 腐蚀降解速率及降解模式

可降解医用镁合金毛细管材的腐蚀降解速率和降解模式应符合表4规定。由GB/T 10123规定均匀降解（均匀腐蚀）是指金属表面几乎以相同速度进行的全面腐蚀。全面腐蚀是指暴露于腐蚀环境中的整个金属表面进行的腐蚀。腐蚀环境选择在模拟体液（SBF或Hank's）或人工血浆中恒温37℃。如使用其他模拟体液和控制范围可以由供需双方商定，并在合同中注明。

表4 可降解医用镁合金毛细管材降解速率降解模式

合金牌号	腐蚀降解速率mm/year	降解模式
WE43C	≤0.35	均匀降解
EK20M	≤0.35	均匀降解
ZE21B	≤0.35	均匀降解
ZE21C	≤0.35	均匀降解
ZK60	≤0.35	均匀降解

4.6 表面质量

4.6.1 可降解医用镁合金毛细管材表面应光滑、清洁，不允许有裂纹、拉拔痕、针孔、起皮、气泡、分层、腐蚀斑点和各种压入物，毛细管材端头的外围应清洁、无毛刺。

4.6.2 可降解医用镁合金毛细管材表面允许不超负偏差的碰伤和压陷以及不超过负偏差一半的点状粗糙、划伤和个别擦伤。

4.6.3 所有允许缺陷的总面积在不超过其所在表面的4%。

4.6.4 可降解医用镁合金毛细管材表面允许有轻微挤压痕，其深度不得超过0.01 mm。

4.7 低倍组织

可降解医用镁合金毛细管材的低倍组织里不允许有裂纹、分层、气孔、缩尾等破坏金属连续性缺陷。

4.8 显微组织

可降解医用镁合金毛细管材的晶粒度应不小于8级，晶粒大小均匀，其他按照GB/T 4296的规定进行。

4.9 生物相容性

可降解医用镁合金毛细管材的生物相容性应符合GB/T 16886.15的规定。

5 试验方法

5.1 化学成分

化学成分分析方法按GB/T 13748（所有部分）的规定执行。

5.2 尺寸偏差

5.2.1 可降解医用镁合金毛细管材的尺寸检查采用相应精度的量具进行测量。

5.2.2 壁厚均匀性检验要求用显微镜进行壁厚测量，沿周长一周测量至少 20 个位点，测量线应保证在直径上，测量线两端垂直线应分别和内外表面相切。最大的壁厚值为壁厚最大值（ t_{\max} ），最小的壁厚值为壁厚最小值（ t_{\min} ）。

5.2.3 不圆度用显微镜观察测量试样同一截面的至少 20 处外径的长度，计算外径最大值和外径最小值之差。

5.2.4 可降解医用镁合金毛细管材直线度检测方法为将其置于平台上，借自重达到稳定时，毛细管材与平面最大间距（ $h1$ ），除以毛细管材长度（ L ）得到的商即为“平均每米长的直线度”。

5.3 室温力学性能

可降解医用镁合金毛细管材室温力学性能试验按照GB/T 228.1的规定进行。

5.4 腐蚀降解速率及降解模式

5.4.1 由GB/T 10123规定腐蚀速率可以采取单位时间内腐蚀深度的变化表示。由GB/T 16886.15规定选择的腐蚀介质为人工血浆，或pH为 7.4 ± 0.02 的SBF，或Hank's溶液，或选择由供需双方商定的腐蚀介质。

5.4.2 测试方法1：浸泡实验按照GB/T 16886.15规定进行。试验结束后采用表面腐蚀坑深度测试仪进行腐蚀深度测量，腐蚀深度定为试样上最深的腐蚀坑的深度。

5.4.3 测试方法2：电化学测试方法按照GB/T 24196进行。数据处理按照ASTM G102进行。具体如公式（1）：

$$CR = \frac{k_1 \times i_{corr} \times EW}{\rho} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

CR ——腐蚀速率mm/year；

k_1 —— 3.27×10^{-3} mm g/ μA cm year；

i_{corr} ——腐蚀电流密度 $\mu A/cm^2$ ；

EW ——当量 g^{-1} ；

ρ ——合金密度 g/cm^3 。

5.4.4 在式1中EW的计算根据ASTM G102进行。具体如公式（2）：

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{ni \times fi}{wi}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ni —— i 元素在合金中的价；

fi —— i 元素的质量分数；

wi —— i 元素的原子量。

5.4.5 降解模式的确定方法为将腐蚀后的试样在显微镜下观察表面的腐蚀形貌。均匀降解是指接触腐蚀介质的镁及镁合金表面全面产生腐蚀。

5.5 表面质量

可降解医用镁合金毛细管材的表面质量采用目视法进行检查，对不能确定深度的缺陷可以修磨，必须保证修磨后的毛细管材尺寸不超出允许偏差。

5.6 低倍组织

可降解医用镁合金毛细管材的低倍组织检验按GB/T 4297的规定进行。晶粒度按GB/T 6394的规定进行。

5.7 显微组织

可降解医用镁合金毛细管材的显微组织按GB/T 4296的规定进行。

5.8 生物相容性

可降解医用镁合金毛细管材的生物相容性测试方法按GB/T 16886.15的规定执行。

6 检验规则

6.1 检验分类

检验分为出厂检验和型式检验。

6.2 出厂检验

6.2.1 每批产品需检验，并出具合格检验报告。检验项目包括化学成分、力学性能、尺寸偏差、表面质量、低倍组织、显微组织、腐蚀降解速率、生物相容性的检验。

6.2.2 检验方案按 GB/T 2828.1—2012 中第 1 部分试验 A 抽检，样本量按一般检验水平 II，接收质量限 AQL 值不低于 4.0。

6.3 型式检验

6.3.1 检验项目包括本文件所有项目。有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品投产或老产品转厂生产的试制定型鉴定；
- b) 正式生产后，如结构、材料、工艺有较大改变，可能影响产品性能；
- c) 产品长期停产后，恢复生产；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异；
- e) 行业主管部门、国家或行业质量监督机构提出要求。

6.3.2 型式检验应从出厂检验合格的样品中随机抽取 5 件，选择 2 件进行检验。

6.4 检查与验收

6.4.1 可降解医用镁合金毛细管材应由供方技术监督部门进行检验，保证产品质量符合本文件的规定，并填写质量证明书。

6.4.2 需方收到的产品后，应在 5 日内，按本文件的规定开箱复验。复验结果与本文件及订货合同的规定不符时，应以书面形式向供方提出，由供需双方协商解决。属于表面质量及尺寸偏差的异议应在收到产品之日起的 15 日内提出，属于其他性能的异议应在收到产品之日起的一个月内提出。如需仲裁，仲裁取样由供需双方共同进行。

6.5 组批

可降解医用镁合金毛细管材应成批提交验收，每批应由同一熔次、同一状态、同一牌号、同一规格组成。

6.6 取样

可降解医用镁合金毛细管材取样应符合表5的规定。

表5 可降解医用镁合金毛细管材取样

检验项目	取样位置	要求的章 条号	试验或检验 方法章条号
化学成分	按GB/T 17432	4.2	5.1
尺寸偏差	逐根检验	4.3	5.2
室温力学性能	试样选取符合GB/T 228.1，每批取2根，于每根挤压前端切取1个试样	4.4	5.3
腐蚀降解速率及降解模式	毛细管材的任意位置	4.5	5.4
表面质量	逐根检查	4.6	5.5
低倍组织	纵向截取毛细管材任意位置	4.7	5.6
显微组织	纵向截取毛细管材任意位置	4.8	5.7
生物相容性	按GB/T 16886.12	4.9	5.8

6.7 检验结果的判定

6.7.1 化学成分不合格时，判该批不合格。

6.7.2 尺寸、外观质量不合格时，判该件产品不合格。

6.7.3 力学性能不合格时，应从该批中加取双倍数量的试样(包括原来不合格棒材)进行重复试验，重复试验结果不合格时，判该批产品不合格。但该批产品可由供方逐根检验，合格者交货。

6.7.4 低倍组织和显微组织即使存在一个试样不合格时，也应从该批产品中加取双倍数量的试样进行重复试验。重复试验结果仍有不合格者，则判该批产品不合格，但允许供方逐根检验，合格者交货。

6.7.5 腐蚀降解速率及降解模式不合格时，判该批不合格。

6.7.6 生物相容性不合格，判该批不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

可降解医用镁合金毛细管材的标志参照GB/T 32792的规定进行。在验收合格的产品前端应打上如下印记：

- a) 供方技术监督部门的印记；
- b) 批号；
- c) 合金牌号；
- d) 供应状态。

注：管材的前端不便打印，可以在每箱制品的前端栓以标牌。标牌上应打上合金检印、批号、牌号、状态。

7.2 包装、运输和贮存

可降解医用镁合金毛细管材的包装、运输和贮存应参照GB/T 32792的规定进行。

7.3 质量证明书

每批管材应附有符合本文件要求的质量证明书，其上注明：

- a) 供方名称、地址、电话、传真；
- b) 产品名称；
- c) 合金牌号；
- d) 规格；
- e) 供应状态；
- f) 批号；
- g) 净重和件数；
- h) 各项分析检验结果和技术监督部门印记；
- i) 本文件编号；
- j) 出厂日期(或包装日期)。

8 订货单（合同）

订购本文件所属材料的合同中应包括下列内容：

- a) 产品名称；
- b) 牌号；
- c) 状态；
- d) 尺寸规格及允许偏差；
- e) 重量；
- f) 本文件要求的应在合同中注明事项；
- g) 本文件编号；
- h) 增加本文件以外内容时的协商结果。

附录 A

(资料性)

模拟体液 (SBF 和 Hank's) 成分配比

腐蚀实验采用人工模拟体液 (SBF和Hank's)，具体的成分配比如表A.1所示。

表A.1 模拟体液 (SBF 和 Hank's) 配方 (1 000 mL)

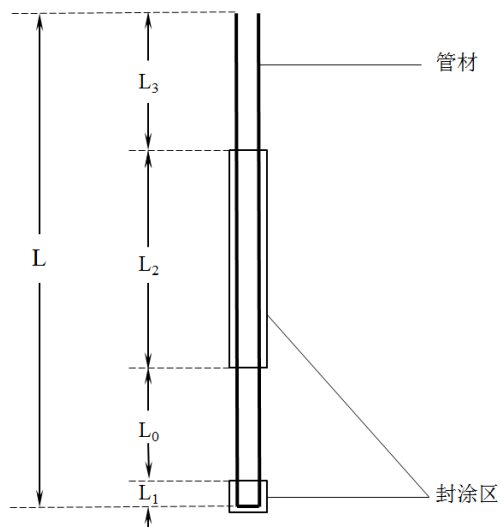
序号	配方试剂	SBF含量	Hank's含量
1	NaCl	8.035 g	8.00 g
2	NaHCO ₃	0.355 g	0.35 g
3	KCl	0.225 g	0.40 g
4	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	0.231 g	—
5	MgCl · 6H ₂ O	0.311 g	0.10 g
6	1.0 mol/L · HCl	39 mL	—
7	CaCl ₂	0.292 g	0.14 g
8	Na ₂ SO ₄	0.072 g	—
9	Tris	6.118 g	—
10	1.0 mol/L · HCl	0 mL~5 mL	—
11	MgSO ₄ · 7H ₂ O	—	0.10 g
12	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	—	0.12 g
13	KH ₂ PO ₄	—	0.06 g
14	酚红	—	0.02 g
15	葡萄糖	—	1.00 g
注：实验用水均为蒸馏水，所用试剂均为分析纯。			

附录 B

(规范性)

腐蚀降解速度和降解模式试样制备规范

电化学试验的样品应按如下要求截取：截取适量长度（ L ）直线度较好的管材作为试样，试样分为测量区（ L_0 ）、封涂区（ L_1 , L_2 ）以及夹持区（ L_3 ），一般 $L_1=2\text{ mm}\sim 3\text{ mm}$ ， $L_0=6\text{ mm}\sim 12\text{ mm}$ ，试样示意图如下图1所示。用硅胶封堵 L_1 处的管材内孔，并用硅胶完全封涂 L_1 、 L_2 处的管材外表面。腐蚀降解试验试样示意图如图B.1所示。



图B.1 腐蚀降解试验试样示意图