

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910010735.1

[51] Int. Cl.

C22C 1/02 (2006.01)

C22C 23/04 (2006.01)

A61L 27/04 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月12日

[11] 公开号 CN 101503764A

[22] 申请日 2009.3.19

[21] 申请号 200910010735.1

[71] 申请人 东北大学

地址 110004 辽宁省沈阳市和平区文化路3号巷11号

[72] 发明人 管仁国 王琳琳 崔彤 石路  
王付兴 李雪 李江平 肖召辉

[74] 专利代理机构 沈阳东大专利代理有限公司  
代理人 李在川

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

[54] 发明名称

一种无毒、适用于生物植入的镁合金材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种适用于生物植入的镁合金材料的制备方法，按如下步骤进行：按化学成分重量分数为 Zn 2.0~6.0%，Mn 0.5~1.9%，Ca 0.6~5.0%，杂质总和≤0.1%，余量为 Mg；或化学成分重量分数为 Zn 2.0~6.0%，Zr 0.3~0.9%，Ca 0.5~5.0%，杂质总和≤0.1%，余量为 Mg 进行原料配制；将熔炼设备预热，加入镁；在流量为 5~6L/min，压力为 14MPa 的氩气保护下加热；当溶液温度达到 650~660℃时，加入阻燃剂并升温到 700~720℃，再分别加入其它合金元素，进行熔化反应；当合金全部熔化后，搅拌使其混合均匀，静置 30~40min，将除渣剂压入溶液中除渣，在 690~710℃温度下静置 10~20min 后，将合金熔液浇入到铸模中，制备 Mg-Mn 系或 Mg-Zr 系生物医用镁合金材料锭坯。

1、一种无毒、适用于生物植入的镁合金材料的制备方法，其特征在于按如下步骤进行：

1) 选取 Mg-Mn 系：化学成分重量分数为 Zn 2.0~6.0%，Mn 0.5~1.9%，Ca 0.6~5.0%，杂质总和 $\leq$ 0.1%，余量为 Mg；或 Mg-Zr 系：化学成分重量分数为 Zn 2.0~6.0%，Zr 0.3~0.9%，Ca 0.5~5.0%，杂质总和 $\leq$ 0.1%，余量为 Mg 进行原料配制；

2) 将熔炼设备预热到 550℃~580℃；

3) 将镁锭加入到熔炼设备内，在流量为 5~6L/ min，压力为 14MPa 的氩气保护下进行加热融化；

4) 当镁熔液温度达到 650~660℃时，按步骤 1) 的配制比例加入金属 Ca 并升温到 700~720℃时，再加入其它组分 Zn, Mn, 或 Zn, Zr, 进行熔化反应；

5) 当合金全部熔化后，搅拌使其混合均匀，静置 30~40 min 后，将除渣剂压入溶液中进行除渣，在 690~710℃温度下静置 10~20min 后浇注；

6) 将步骤 5) 熔体浇注到铸模中制备 Mg-Mn 系或 Mg-Zr 系镁合金生物医用材料锭坯。

2、按照权利要求 1 所述的一种无毒、适用于生物植入的镁合金材料的制备方法，其特征在于所述加入的除渣剂为六氯乙烷，化学式为  $C_2Cl_6$ ，加入量为合金总重量的 0.2~0.5wt%。

## 一种无毒、适用于生物植入的镁合金材料的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种镁合金材料的制备方法，特别是涉及 Mg-Mn 系和 Mg-Zr 系生物医用镁合金材料的制备方法。

### 技术背景

近年来，镁及镁合金作为硬组织植入材料的研究在国外也刚刚起步，我国镁源丰富，镁产业制品的发展已列入国家重点研究项目，中科院金属研究所杨柯等人初步设计了 Mg-Mn 系与 Mg-Mn-Zn 系合金，发现设计的镁合金植入大白鼠体内效果良好，取得了重要研究进展。重庆大学李龙川等人研究了镁在仿生体液中的腐蚀行为及碱热处理技术，发现经过碱热处理后的镁金属在仿生体液中的耐蚀性能良好。在《东北大学学报》自然科学版 2008 年第 12 期第 1750 页中，管仁国等人发表的《面向生物医用的镁合金成分及凝固组织研究》中对 Mg-Mn-Ca 镁合金材料作为生物植入材料进行了研究。其工艺方法如下：

表 1 合金熔炼工艺

合金类型	合金元素种类及含量	合金熔炼工艺条件
合金 I	Mg(98%) Mn(2%)	将 Mg 锭熔化，通入氩气保护，待金属液加热至 740℃加入 Mn 剂，保温 20min，冷却至 680℃，铸锭。
合金 II	Mg (99.5%) Ca(0.5%)	将 Mg 锭熔化，通入氩气保护，Mg 锭完全熔化后加入金属 Ca，待金属液温度达到 680℃，铸锭。
合金 III	Mg (97.5%) Mn(2%) Ca(0.5%)	将 Mg 锭熔化，通入氩气保护加入金属 Ca，待金属液加热至 740℃加入 Mn 剂，保温 20 分钟，再冷却至 680℃，铸锭。

根据现有的研究结果充分表明，镁合金作为生物材料在硬组织植入方面具有重要的研究与应用价值，镁合金易腐蚀、可降解的特点，通过提高其耐蚀性，可以作为可降解的植入材料使用。

上述研究虽然取得了一定进展，但是由于镁合金的成分比较单一，造成镁合金铸锭组织不够均匀、圆整，应力分布不够均匀，铸件的塑性、硬度、力学性能及抗腐蚀能力还存在一定缺陷。

### 发明内容

本发明的目的是针对现有技术存在的问题，提供一种新型含无毒合金成分并可以作为生物医用植入的镁合金材料的制备方法，通过优化合金成分，改善镁合金板材的综合力学性能，确定了 Mg-Mn 系和 Mg-Zr 系镁合金最优成分范围。并达到镁合金材料组织均匀，圆整，应力分布均匀，铸件塑性、硬度、力学性能及抗腐蚀能力得到提高的效果。

实现本发明目的的技术方案是：利用熔炼设备加热熔炼纯镁锭，通过钛合金钟罩向金属熔体内添加合金元素以及精炼剂，制备方法按如下步骤进行：

1) 以化学成分重量分数为：Mg-Mn 系：化学成分重量分数为 Zn 2.0~6.0%，Mn 0.5~1.9%，Ca 0.6~5.0%，杂质总和 $\leq$ 0.1%，余量为 Mg；或 Mg-Zr 系：化学成分重量分数为 Zn 2.0~6.0%，Zr 0.3~0.9%，Ca 0.5~5.0%，杂质总和 $\leq$ 0.1%，余量为 Mg 进行原料配制；

2) 将熔炼设备预热到 550℃~580℃；

3) 将纯度为 99.99wt% 的纯镁锭加入到熔炼设备内，在流量为 5~6L/min，压力为 14MPa 的氩气保护下进行加热融化；

4) 当溶液温度达到 660~650℃ 时，按步骤 1) 的配制比例加入金属 Ca 并升温到 700~720℃ 时，再加入其它组分 Zn, Mn 或 Zn, Zr, 进行熔化反应；

5) 当合金全部熔化后，搅拌使其混合均匀，静置 30~40min 后，将除渣剂压入溶液中进行除渣，在 690~710℃ 温度下静置 10~20min 后浇注；

6) 将步骤 5) 熔体浇注到铸模中制备 Mg-Mn 系或 Mg-Zr 系镁合金生物医用材料锭坯。

上述加入的除渣剂为六氯乙烷，化学式为  $C_2Cl_6$ ，加入量为合金总重量的 0.2~0.5wt%。

本发明与已有技术相比较，产生的有益效果是突破了传统材料体系，制备了不同成分的新型镁合金，无毒，可以作为生物植入材料使用。通过上述工艺方法制备的镁合金，如附图所示铸锭组织均匀、圆整，晶粒细小，应力分布更均匀，同时铸件的塑性及硬度得到提高，在力学性能及抗腐蚀能力上基本满足生物医用材料的要求。其中所添加的微量元素起着很大的作用。Ca 元素是镁合金中重要的合金元素，又起到阻燃剂的作用。它可以明显提高镁合金的燃点，形成  $MgO+CaO$  复合保护膜，对镁合金熔体具有保护作用，防止合金液氧化燃烧，提高合金熔体质量，改善镁合金铸锭质量；Zn 元素是镁合金的有效合金化元素，其固溶度较大，且随温度降低而显著减小，可以使合金产生固溶强化和时效强化。Zn 能增加熔体的流动性，改善铸件品质。表 2 是附图 3 所示的 Mg-Mn 系中不同位置合金元素含量值，通过表 2、附图 1 和 3 发现，Ca、Zn 两元素在晶界和晶内点状组织中的含量较高，其中 Zn 在基体中的固溶度为 3.622%，对于合金的固溶强化和时效强化非常有利。表 3 是附图 4 所示的 Mg-Zr 系中不同位置合金元素含量值，通过表 3、附图 2 和 4 发现，在常温条件下，Zr 元素在 Mg 基体中的固溶度较小，不与镁形成化合物，Zr 还能与合金中的杂质 Fe、Si 乃至 H、O 元素形成稳定化合物而净化熔体，提高了合金的纯净度，改善了镁合金生物医用材料的耐腐蚀性能。

表 2Mg-Mn 系合金组织中不同位置合金元素含量

合金元素	位置A (wt%)	位置B (wt%)	位置C (wt%)
Mn	0.363	0.500	0.446
Ca	8.748	8.511	0.494
Zn	19.420	36.194	3.622
Mg	71.469	54.795	93.964

表 3Mg-Zr 系合金组织中不同位置合金元素含量

合金元素	位置A (wt%)	位置B (wt%)	位置C (wt%)
Zr	0.740	1.033	0.383
Ca	13.755	11.502	0.522
Zn	34.679	27.777	2.368
Mg	50.826	59.688	96.727

## 附图说明

图 1 是 700℃温度、冷却水流量为 5L/min 条件下的 Mg-Mn 系合金的铸态组织图；

图 2 是 700℃温度、冷却水流量为 5L/min 条件下的 Mg-Zr 系合金的铸态组织图；

图 3 是 Mg-Mn 系合金的 SEM 图像及 EDS 能谱分析图；

图 4 是 Mg-Zr 系合金的 SEM 图像及 EDS 能谱分析图；

图 3 和图 4 中的 a 图为合金的 SEM 图像，b、c、d 图分别为 a 图中的 A、B、C 三点的 EDS 能谱分析图。

## 具体实施方式

### 1. Mg-Mn 系生物医用材料

实施例 1：熔炼设备是实验室自制的功率为 2kw 的热电阻炉。结构主要是由内置的不锈钢坩埚，坩埚外面包围的电阻丝，以及保温砖和外包铁皮构成。

利用熔炼设备进行加热熔炼合金，实验的时候，用热电偶测量温度，当达到设定的浇注温度时，在炉嘴处放出熔融的镁合金液进行浇注实验。

采用本装置进行 Mg-Mn 系生物医用材料制备，按如下步骤进行：

(1) 以化学成分重量分数分别为：Zn 2%，Mn 0.5%，Ca 5.0%，杂质总和≤0.1%，余量为 Mg 进行原料配制；

(2) 将熔炼设备预热到 550℃；

(3) 在预热后的熔炼设备内充满氩气，然后将配好纯度为 99.99wt%的工业纯镁加入到

熔炼设备内，并在流量为 5L/min，压力为 14MPa 氩气的保护下进行加热融化；

(4) 用 JWK-702 精密温度控制柜控制熔液温度，待镁液温度达到 650℃时，将合金总重量的 0.6wt%的阻燃金属钙加入并升温到 700℃，再将合金元素加入其中，进行熔化反应；

(5) 当合金全部熔化后，搅拌使其混合均匀，静置 30min 后，将合金总重量的 0.2wt%的除渣剂  $C_2Cl_6$  压入溶液中进行除渣，在 700℃温度下静置 10min 后浇注；

实施例 2：本例的装置与实施例 1 相同，按如下步骤进行：

(1) 以化学成分重量分数分别为：Zn 4%，Mn 0.8%，Ca 2.5%，杂质总和 $\leq$ 0.1%，余量为 Mg 进行原料配制；

(2) 将熔炼设备预热到 560℃；

(3) 在预热后的熔炼设备内充满氩气，然后将配好纯度为 99.99wt%的工业纯镁加入到熔炼设备内，并在流量为 6L/min，压力为 14MPa 氩气的保护下进行加热融化；

(4) 用 JWK-702 精密温度控制柜控制熔液温度，待镁液温度达到 650℃时，将合金总重量的 2.0wt%的阻燃金属钙加入并升温到 710℃，再将合金元素加入其中，进行熔化反应；

(5) 当合金全部熔化后，搅拌使其混合均匀，静置 40min 后，将合金总重量的 0.3wt%的除渣剂  $C_2Cl_6$  压入溶液中进行除渣，在 690℃温度下静置 10min 后浇注，冷却水流量 5L/min；

实施例 3：本例的装置与实施例 1 相同，按如下步骤进行：

(1) 以化学成分重量分数分别为：Zn 6.0%，Mn 1.9%，Ca 0.6%，杂质总和 $\leq$ 0.1%，余量为 Mg 进行原料配制；

(2) 将熔炼设备预热到 580℃；

(3) 在预热后的熔炼设备内充满氩气，然后将配好纯度为 99.99wt%的工业纯镁加入到熔炼设备内，并在流量为 5L/min，压力为 14MPa 氩气的保护下进行加热融化；

(4) 用 JWK-702 精密温度控制柜控制熔液温度，待镁液温度达到 660℃时，将合金总重量的 5.0wt%的阻燃金属钙加入并升温到 720℃，再将合金元素加入其中，进行熔化反应；

(5) 当合金全部熔化后，搅拌使其混合均匀，静置 40min 后，将合金总重量的 0.5wt%的除渣剂  $C_2Cl_6$  压入溶液中进行除渣，在 710℃温度下静置 20min 后浇注，冷却水流量 5L/min；

## 2. Mg-Zr 系生物医用材料

本发明中，Mg-Zr 系镁合金中的 Zr 所采用的材料是镁锆中间合金（市场购买）。

实施例 4：本例的装置与实施例 1 相同，按如下步骤进行：

(1) 以化学成分重量分数分别为：Zn 2%，Zr0.3%，Ca5.0%，杂质总和 $\leq$ 0.1%，余量为 Mg 进行原料配制；

(2) 将熔炼设备预热到 550℃；

(3) 在预热后的熔炼设备内充满氩气, 然后将配好纯度为 99.99wt%的工业纯镁加入到熔炼设备内, 并在流量为 5L/min, 压力为 14MPa 氩气的保护下进行加热融化;

(4) 用 JWK-702 精密温度控制柜控制熔液温度, 待镁液温度达到 650℃时, 将合金总重量的 0.5wt%的阻燃金属钙加入并升温到 700℃, 再将合金元素加入其中, 进行熔化反应;

(5) 当合金全部熔化后, 搅拌使其混合均匀, 静置 30min 后, 将合金总重量的 0.2wt%的除渣剂  $C_2Cl_6$  压入溶液中进行除渣, 在 700℃温度下静置 10min 后浇注, 冷却水流量 5L/min;

实施例 5: 本例的装置与实施例 1 相同, 按如下步骤进行:

(1) 以化学成分重量分数分别为: Zn 4%, Zr0.5%, Ca0.5%, , 杂质总和 $\leq$ 0.1%, 余量为 Mg 进行原料配制;

(2) 将熔炼设备预热到 560℃;

(3) 在预热后的熔炼设备内充满氩气, 然后将配好纯度为 99.99wt%的工业纯镁加入到熔炼设备内, 并在流量为 5L/min, 压力为 14MPa 氩气的保护下进行加热融化;

(4) 用 JWK-702 精密温度控制柜控制熔液温度, 待镁液温度达到 655℃时, 将合金总重量的 2.5wt%的阻燃金属钙加入并升温到 710℃, 再将合金元素加入其中, 进行熔化反应;

(5) 当合金全部熔化后, 搅拌使其混合均匀, 静置 35min 后, 将合金总重量的 0.3wt%的除渣剂  $C_2Cl_6$  压入溶液中进行除渣, 在 690℃温度下静置 15min 后浇注, 冷却水流量 5L/min;

实施例 6: 本例的装置与实施例 1 相同, 按如下步骤进行:

(1) 以化学成分重量分数分别为: Zn 6%, Zr0.8%, Ca2.5%, , 杂质总和 $\leq$ 0.1%, 余量为 Mg 进行原料配制;

(2) 将熔炼设备预热到 580℃;

(3) 在预热后的熔炼设备内充满氩气, 然后将配好纯度为 99.99wt%的工业纯镁加入到熔炼设备内, 并在流量为 6L/min, 压力为 14MPa 氩气的保护下进行加热融化;

(4) 用 JWK-702 精密温度控制柜控制熔液温度, 待镁液温度达到 660℃时, 将合金总重量的 5.0wt%的阻燃金属钙加入并升温到 720℃, 再将合金元素加入其中, 进行熔化反应;

(5) 当合金全部熔化后, 搅拌使其混合均匀, 静置 40min 后, 将合金总重量的 0.5wt%的除渣剂  $C_2Cl_6$  压入溶液中进行除渣, 在 710℃温度下静置 20min 后浇注, 冷却水流量 5L/min.

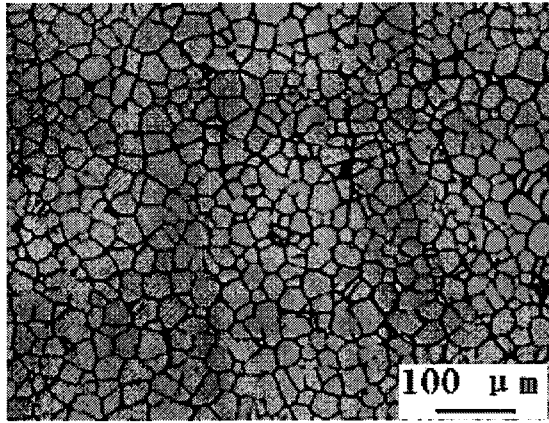


图 1

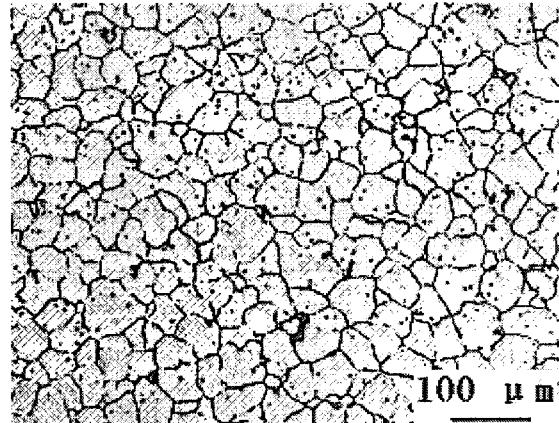


图 2

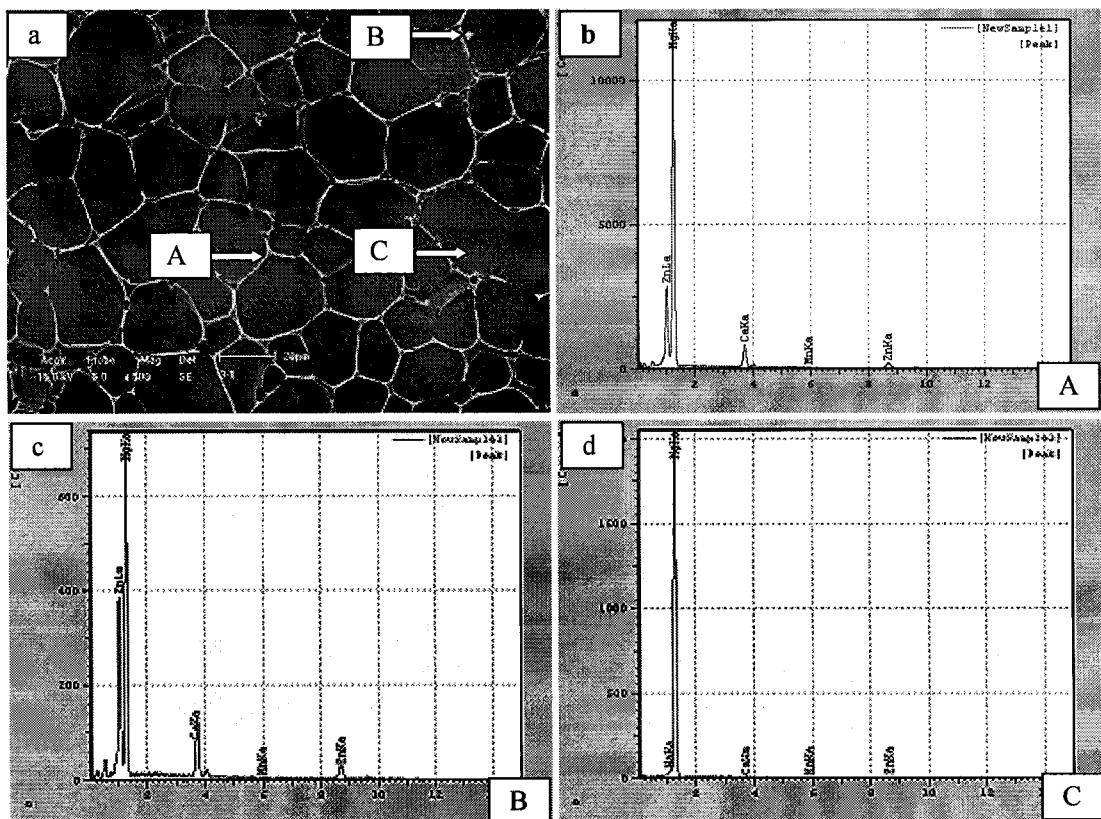


图3



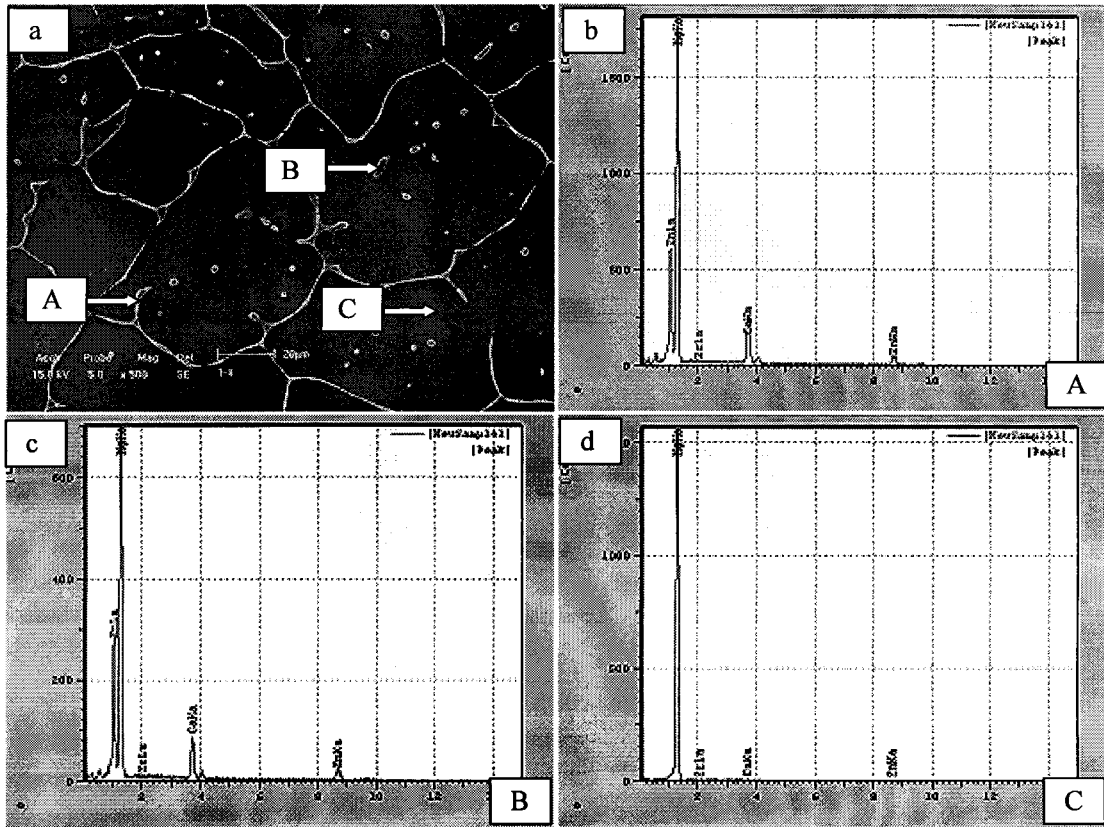


图4