



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109022980 A

(43)申请公布日 2018.12.18

(21)申请号 201811053344.3

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(22)申请日 2013.06.25

代理人 王海宁

(30)优先权数据

102013201696.4 2013.02.01 DE

61/664,224 2012.06.26 US

61/664,229 2012.06.26 US

61/664,274 2012.06.26 US

(51)Int.Cl.

G22C 23/04(2006.01)

G22C 23/00(2006.01)

G22F 1/06(2006.01)

G22C 1/02(2006.01)

G22B 9/02(2006.01)

G22B 9/04(2006.01)

G22B 26/22(2006.01)

(62)分案原申请数据

201380022712.7 2013.06.25

(71)申请人 百多力股份公司

地址 瑞士比拉赫

(72)发明人 H·米勒 P·乌戈维泽尔

J·洛夫勒

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

镁合金、其生产方法及其用途

(57)摘要

本发明涉及一种镁合金、其生产方法及其用途。该镁合金包含按重量计<3%的Zn,按重量计≤0.6%的Ca,其余量为由含杂质的镁组成,这些杂质有利于电化电势差和/或促进了形成金属间相,其总量是不大于按重量计0.005%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Al、Zr和P,其中该合金包含选自由具有21、39、57至71和89至103的原子序数的稀土族组成的组的元素,其总量是按重量计不大于0.002%。

1. 一种具有改进的机械和电化学特性的镁合金,该镁合金包含按重量计不大于3%的Zn,按重量计不大于0.6%的Ca,其余量为由含杂质的镁组成,这些杂质有利于电化电势差和/或促进了形成金属间相,其总量是不大于按重量计0.005%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Al、Zr和P,其中该合金包含选自由具有21、39、57至71和89至103的原子序数的稀土族组成的组的元素,其总量是按重量计不大于0.002%。

2. 如权利要求1所述的镁合金,其特征在于该Zn含量是按重量计0.1%至2.5%,优选地按重量计0.1%至1.6%,并且该Ca含量是按重量计不大于0.5%,优选地按重量计0.001%至0.5%,并且特别优选按重量计至少0.1%至0.45%,其中该合金在各自情况下包含一个体积分数接近0至2%的金属间相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca 并且避免了相 MgZn 。

3. 如权利要求1或2所述的镁合金,其特征在于该Zn含量是按重量计0.1%至0.3%并且该Ca含量是按重量计0.2%至0.6%,其中该合金包含该金属间相 Mg_2Ca 。

4. 如权利要求1至3之一项所述的镁合金,其特征在于该Zn含量与该Ca含量的比率是不大于20,优选地不大于10,更优选地不大于3并且特别优选地不大于1。

5. 如权利要求1所述的镁合金,其特征在于促成了杂质总数的这些单独杂质以下列按重量%的量存在: $\text{Fe} \leq 0.0005$; $\text{Si} \leq 0.0005$; $\text{Mn} \leq 0.0005$; $\text{Co} \leq 0.0002$; $\text{Ni} \leq 0.0002$; $\text{Cu} \leq 0.0002$; $\text{Al} \leq 0.001$; $\text{Zr} \leq 0.0003$,优选地 $\text{Zr} \leq 0.0001$; $\text{P} \leq 0.0001$ 。

6. 如权利要求1所述的镁合金,其特征在于以这些杂质元素Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al的结合,这些杂质的总数是按重量计不大于0.004%,优选地按重量计不大于0.001%,Al含量是按重量计不大于0.001%,和/或Zr含量是优选地按重量计不大于0.0003%,优选地按重量计不大于0.0001%。

7. 如权利要求1所述的镁合金,其特征在于这些单独元素选自稀土族的组,其总量是按重量计0.001,优选地不大于0.0003并且特别优选地不大于0.0001%。

8. 如以上权利要求1至7中任一项所述的镁合金,其特征在于该合金具有不大于 $5.0\mu\text{m}$,优选地不大于 $3.0\mu\text{m}$,并且特别优选不大于 $1.0\mu\text{m}$ 的晶粒大小的细晶微结构,而没有单个的基质相之间相当大的电化电势。

9. 如以上权利要求1至8中任一项所述的镁合金,其特征在于该金属间相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和 Mg_2Ca 是至少与该基质相一样惰性的或比该基质相更小惰性的。

10. 如权利要求2、3或9之一项所述的镁合金,其特征在于这些沉淀具有不大于 $2.0\mu\text{m}$,优选地不大于 $1.0\mu\text{m}$,特别优选不大于200nm的尺寸并且分散地分布在该晶界处或晶粒内。

11. 如以上权利要求1至10中任一项所述的镁合金,其特征在于它具有的强度是 $>275\text{MPa}$,优选地 $>300\text{MPa}$,屈服点是 $>200\text{MPa}$,优选地 $>225\text{MPa}$,并且屈服点比率是 <0.8 ,优选地 <0.75 ,其中强度与屈服点之间的差是 $>50\text{MPa}$,优选地 $>100\text{MPa}$,并且机械不对称性是 <1.25 。

12. 一种用于生产具有改进的机械和电化学特性的镁合金的方法,所述方法包括以下步骤:

- a) 通过真空蒸馏生成高纯度镁;
- b) 通过根据步骤a)的镁合成生产一种具有根据权利要求1至11中一项或多项的组成的合金铸造坯料;
- c) 将该合金均化至少一次,并且这样做,通过在一个或多个退火步骤中以一个或多个

顺序升高的在300℃至450℃之间的温度在各自情况下持续0.5h至40h的保持时间,使该合金成分完全成为溶液;

- d) 任选地将该均化的合金在100与450℃之间的温度下老化0.5h至20h;
- e) 将该均化合金以一种简单方式在150℃与375℃之间的温度下成形至少一次;
- f) 任选地将该均化的合金在100与450℃之间的温度下老化0.5h至20h;
- g) 任选地在100℃与325℃之间的温度范围内以1min至10h的保持时间将该成形的合金选择性进行热处理。

13. 如权利要求12所述的方法,其特征在于来自该合金基质的相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca ,所述相比该合金基质更小惰性,在该成形过程之前、期间和/或之后沉淀出并且在该合金基质与该 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca 沉淀之间存在的电势差被用来设定该合金基质的降解速度。

14. 如权利要求12或13所述的方法,其特征在于该成形过程中的晶粒细化是通过金属间相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca 而不是Zr颗粒或含Zr颗粒进行的。

15. 如权利要求12至14之一项所述的方法,其特征在于 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca 沉淀在热处理之后具有的尺寸是 $\leq 2.0\mu\text{m}$,优选地不大于 $1.0\mu\text{m}$,特别优选地不大于200nm并且以一种具有不大于 $5.0\mu\text{m}$,优选地不大于 $2.0\mu\text{m}$ 的晶粒大小的精细晶粒结构分散地分布在该晶界处以及该晶粒内。

镁合金、其生产方法及其用途

[0001] 本申请是优先权日为2012年6月26日、发明名称为“镁合金、其生产方法及其用途”的中国发明专利申请第201380022712.7号(国际申请号PCT/EP2013/063253)的分案申请。

技术领域

[0002] 本专利申请涉及一种镁合金以及其生产方法并且还涉及其用途。

背景技术

[0003] 已知镁合金的特性主要由合金配合物和杂质元素的类型和量以及还有生产条件确定。合金配合物和杂质元素对镁合金特性的影响在C.KAMMER, Magnesium-Taschenbuch (镁手册), p.156-161, Aluminum Verlag Düsseldorf, 2000第一版中提出并且旨在说明确定二元或三元镁合金的特性对于其本身作为植入物材料的复杂性。

[0004] 最常用于镁的合金元素是铝, 铝由于固溶体和沉淀硬化以及细晶粒的形成产生了增加的强度, 但是也导致了微孔性。此外, 在熔体中铝将铁沉淀界限朝向显著低的铁含量移动, 在该铁含量下铁颗粒沉淀或与其他元素一起形成金属间颗粒。钙具有显著的晶粒细化作用并且损害了可铸性。在镁合金中不希望的伴生元素是铁、镍、钴和铜, 这些元素由于其正电的性质引起了腐蚀倾向的显著增加。在所有镁铸造合金中可以发现锰并且其与铁以AlMnFe沉淀的形式结合, 这样使得降低了局部元素的形成。另一方面, 锰不能结合所有的铁, 并且因此剩余的铁和剩余的锰总是留在熔体中。硅降低了可铸性和粘度, 并且随着Si含量的提高, 预期了一种恶化的腐蚀情况。铁、锰和硅具有非常高的形成金属间相的倾向。

[0005] 这种相的电化电势差非常高并且因此可以用作一个控制合金基质的腐蚀的阴极。作为固熔体硬化的结果, 锌提高了机械性能并且导致了晶粒细化, 但是还导致了从二元Mg/Zn和三元Mg/Al/Zn合金中按重量计1.5至2%的含量开始具有倾向于热裂化的微孔性。由锆形成的合金添加物提高了抗张强度而没有降低膨胀并且导致了晶粒细化, 但是还导致了对动态重结晶的严重损害, 这在其本身重结晶温度的增加中得到证明并且因此要求高能量消耗。此外, 锆不能添加到含铝和含硅的熔体中, 因为晶粒细化作用损失了。稀土例如Lu、Er、Ho、Th、Sc和In均表现出一种类似的化学行为并且在二元相图的富含镁侧上形成了具有部分溶解度的低共熔系这样使得沉淀硬化是有可能的。已知的是另外的合金元素的添加结合这些杂质导致在二元镁合金中形成不同的金属间相。(MARTIENSSSEN, WARLIMONT, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data[MARTIENSSSEN, WARLIMONT, 凝聚物质和材料数据手册], S.163, Springer Berlin Heidelberg New York, 2005)。例如, 在晶界上形成的金属间相Mg₁₇Al₁₂是脆性的并且限制了延展性。与镁基质相比, 这个金属间相更惰性并且能够形成局部元素, 由此腐蚀情况恶化。(NISANCI OGLU, K等人, Corrosion mechanism of AZ91 magnesium alloy[AZ91镁合金腐蚀机理], Proc. Of 47th World Magnesium Association (47届世界镁协会), 伦敦Institute of Materials (材料协会), 41-45)。

[0006] 除了这些影响因素之外, 该镁合金的特性还显著地取决于冶金学的生产条件。在

与合金配合物合金化时,常规的铸造方法不可避免地引入了杂质。现有技术(US 5,055,254A)因此限定了对于镁合金中的杂质的容许限度,这些界限对于包含约8%至9.5%的Al和0.45%至0.9%的Zn的镁/铝/锌合金,具体的容许限度是从0.0015%至0.0024%的Fe、0.0010%的Ni、0.0010%至0.0024%的Cu以及小于0.15%至0.5%的Mn。在镁以及其合金中杂质的容许限度如以下以%规定:HILLIS, MERECER, MURRAY: “Compositional Requirements for Quality Performance with High Purity (高性能高纯度的组成要求)”, Proceedings 55th Meeting of the IMA, Coronado (k科罗纳多第55届IMA会议论文集), S.74-81和SONG, G., ATRENS, A., Corrosion of non-Ferrous Alloys (非铁合金腐蚀), III. Magnesium-Alloys (镁合金), S.131-171, SCHÜTZE M., Corrosion and Degradation (腐蚀和降解)”, Wiley-VCH, Weinheim 2000以及以下生产条件:

[0007]

合金	生产	状态	Fe	Fe/Mn	Ni	Cu
纯的Mg	未指定		0.017		0.005	0.01
AZ 91	压力压铸	F		0.032	0.005	0.040
	高压压铸			0.032	0.005	0.040
	低压压铸			0.032	0.001	0.040
		T4		0.035	0.001	0.010
		T6		0.046	0.001	0.040
	重力压铸	F		0.032	0.001	0.040
AM60	压力压铸	F		0.021	0.003	0.010
AM50	压力压铸	F		0.015	0.003	0.010
AS41	压力压铸	F		0.010	0.004	0.020
AE42	压力压铸	F		0.020	0.020	0.100

[0008] 已经发现了这些容许限的指标不足以可信赖地排除促进腐蚀的金属间相的形成,这些相显示出比镁基质更惰性的电化学电位。

[0009] 生物可降解的植入物预料在其生理学所要求的支持时间内一种负载功能以及因此与足够延长的能力结合的强度。然而,准确地说就永久性植入物(例如钛、CoCr合金和钛合金)所实现的特性这个方面而言在很大程度上移除了已知的镁材料。对于永久性植入物的极限拉伸强力 R_m 是约500MPa至 $>1,000$ MPa,而对于镁材料的值到目前是 <275 MPa,并且在大多数情况下是 <250 MPa。

[0010] 许多商业镁材料的另一个优点在于它们具有仅仅小的强度 R_m 与屈服点 R_p 差的事实。在塑性可变形的植入物情况下,例如心血管支架,这意味着没有进一步的反抗该变形的阻力,并且已经变形的区域在没有任何负载增加情况下进一步变形,由此可以引起该部件的多个部分的过度拉伸并且可能发生断裂。

[0011] 许多镁材料,例如像AZ族的合金另外表现出一种非常显著的机械不对称性,这本身与机械特性相比证明,尤其是具有拉伸负荷和压缩负荷的屈服点 R_p 。例如在用于形成适当的半成品的成形过程中,例如挤出、辊压或拉延过程中,产生了此种不对称性。如果拉伸负荷下屈服点 R_p 与压缩负荷下的屈服点 R_p 之间的差异太大,这可能导致部件(例如心血管支架)随后经历多轴变形过程中的不均匀变形,结果是开裂和断裂。

[0012] 总体而言,由于晶体学平面滑移系统的低数值,镁合金还会在成形过程中形成纹理,例如通过在成形过程中将晶粒定向用来生产适当的半成品的挤出、辊压或拉延过程。更确切地,这意味着这种半成品在不同空间方向上具有不同的特性。例如,在成形之后在一个空间方向上发生了高可变形性或断裂伸长而在另一个空间方向上发生了降低的可变形性或断裂伸长。此类纹理的形成同样应该避免,因为在支架情况下,施加了高塑性形变并且降低的断裂伸长增加了植入物失效的风险。用于在成形过程中大大避免此类纹理的一种方法是在成形之前设定尽可能最细的晶粒。由于镁材料的六方点格结构,这些材料在室温下具有仅仅低的变形的能力,这通过在基平面内的滑移表征。如果该材料另外还具有一种粗的微结构,也就是说一种粗粒,在进一步变形情况下会形成所谓的孪晶形成,这时发生剪切应变,这将晶区转变到一个与起始位置轴向对称的位置。如此产生的孪晶晶界构成了材料中的弱点,确切地在塑性形变时,在这些点处开始初裂,这最终导致了部件破坏。如果植入物材料具有足够细小的晶粒,则此种植入物失效显著降低。因此植入物材料应尽具有可能最细小的晶粒以防止此类不希望的剪切应变。

[0013] 所有对于植入物可用的商业镁材料在生理学基质中经受高侵蚀。现有技术已经进行了尝试来通过提供具有防腐蚀涂层的植入物来限制腐蚀倾向,该抑制腐蚀涂层由例如聚合物材料(EP 2 085 100 A2、EP 2 384 725 A1)一种水性醇溶液或醇转化溶液(DE 10 2006 060 501 A1)或一种氧化物(DE 10 2010 027 532 A1、EP 0 295 397 A1)组成。聚合物钝化层的使用是高度争议性的,因为事实上所有相对应的聚合物还有时在组织中产生高水平的炎症。没有此种保护措施的结构不能达到所必须的支持时期。薄壁骨伤科植入物的腐蚀往往伴随极其快的强度损失,这另外受每单位时间形成极大过量的氢阻碍。结果是在骨头和组织中不希望的气体夹附物。在具有较大的截面积的骨伤科植入物情况下,存在一种能够通过植入物结构上选择性控制其氢问题和腐蚀速度的需要。

[0014] 确切地,在可生物降解的植入物情况下,存在一种对于零件的最大生物相容性的希望,因为在分解过程中所包含的所有化学元素都会被身体吸收。在此,应该避免高毒性元素,例如Be、Cd、Pb、Cr等等。

[0015] 可降解的镁合金尤其适合于生产在现代医学工程中以广泛实施例使用的植入物。使用植入物来例如支持脉管、中空器官和血管系统(血管内植入物,例如支架),用于紧固和暂时固定组织植入物和组织移植,但是还用于整形外科的目的,例如销钉、板或螺钉。植入物的一种特别常用的形式是支架。

[0016] 支架的实施已经确立为治疗血管疾病的最有效治疗措施之一。支架用于在患者的中空器官中执行支持功能。为此目的,常规设计的支架具有一个由金属支柱形成的金丝(filigree supporting)结构,该结构初始以压缩形式提供用于插入到身体中并且在应用点膨胀。此类支架的主要应用领域之一是永久性或暂时性地加宽血管缩窄并且保持其开放,特别是冠状血管的缩窄(狭窄)。此外,动脉瘤支架也是已知的,这些支架例如主要用来封闭动脉瘤。另外提供了支持功能。

[0017] 这种植入物,值得注意的是支架具有一个由植入物材料制成的主体。植入物材料是一种非活体材料,该材料用于医学领域中应用并且与生物系统相互作用。对于一种作为旨在使用时与身体环境接触的植入物材料所使用材料的一个基本要求是其身体友好性(生物相容性)。为了本申请的目的,生物相容性应理解为是指一种材料在特定应用中诱导适当

的组织反应的能力。这包括根据用于临床上希望的相互作用的目的的受体组织对一种植入物的化学、物理、生物和形态学表面特性进行适配。该植入物材料的生物相容性还取决于其植入的生物系统的响应随时间的进展。例如,因此发生了较短时期的刺激和炎症并且可能导致组织变化。生物系统因此根据该植入物材料的特性不同地响应。根据生物系统的响应,植入物材料可以分为生物活性、生物惰性和可降解/可吸收材料。

[0018] 植入物材料包括聚合物、金属材料 and 陶瓷材料(例如作为一个涂层)。用于永久性植入物的生物相容的金属和金属合金包括,例如不锈钢(例如316L),例如钴基合金例如(CoCrMo铸造合金、CoCrMo锻造合金、CoCrWNi锻造合金和CoCrNiMo锻造合金)纯钛和钛合金(例如cp钛TiAl6V4或TiAl6Nb7)以及金合金。在生物可腐蚀支架领域,推荐了使用镁或纯铁连同元素镁、铁、锌、钼和钨的生物可腐蚀中间合金。

[0019] 用于具有金丝结构的暂时性植入物的生物可腐蚀镁合金的使用特别受以下事实的阻碍,植入物降解在体内进行的非常快。讨论了不同的方法用于降低腐蚀速度,即降解速度。一方面,尝试了通过发展适当的合金来降低植入物材料部分上的降解。另一方面,涂层暂时性地抑制了降解。尽管现有的方法是非常有希望的,但是目前尚未产生一种可商购的产品。不论目前所作的努力,更确实对以下解决方法存在一种持续的需要,即使能至少暂时性地降低体内的镁合金腐蚀同时优化其机械特性。

发明内容

[0020] 就现有技术而言,本发明的目的是提供一种可生物降解的镁合金、其生产方法以及用于植入物的用途,这允许植入物的镁基质在所必须的支持期内保持电化学稳定状态,与细晶粒和高耐腐蚀性而无需保护层并且利用与镁基质相比电化学更小惰性的金属间相的形成,同时还提高了机械性能,例如增加了强度和屈服点,并且降低了机械不对称性,以设定该植入物的降解速率。

[0021] 这些目的通过一种具有权利要求1特征的镁合金、具有权利要求12特征的方法实现。

[0022] 根据本发明的镁合金以及根据本发明用于生产所述镁合金的方法的有利发展通过在从属权利要求中指出的特征是有可能的。

[0023] 根据本发明的方案是基于以下认识,必须确保在支持期内植入物的镁基质的耐腐蚀性以及耐应力腐蚀和振动腐蚀性这样使得植入物能够承受多向的应力而不断裂或开裂并且同时利用该镁基质作为用于生理学液体引发的降解的存储物(store)。

[0024] 这通过镁合金实现,该镁合金包含:

[0025] 按重量计不大于3.0%的Zn,按重量计不大于0.6%的Ca,其余量为由含杂质的镁组成,这些杂质有利于电化电势差和/或促进了形成金属间相,其总量是不大于按重量计0.005%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Al、Zr和P,其中该合金包含选自由具有21、39、57至71和89至103的原子序数的稀土族组成的组的元素,其总量是按重量计不大于0.002%。

[0026] 根据本发明的镁合金具有非常高的耐腐蚀性,这通过显著地降低镁基质中杂质元素分数以及其结合并且同时加入沉淀硬化和固溶体可硬化元素实现,所述合金热机械处理过程之后在沉淀的相中在基质相之间具有的电化电势差是沉淀相不会加速基质在生理学介质中的腐蚀或减缓所述腐蚀。

[0027] 本申请人出人意料地发现了以下两个方面：

[0028] 首先如果Zn含量优选地是按重量计0.1%至2.5%，特别优选按重量计0.1%至1.6%，并且Ca含量是按重量计不大于0.5%，更优选按重量计0.001%至0.5%，并且特别优选按重量计0.1%至0.45%，则避免了形成包含接近0至2.0%的金属间相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca 以及相 MgZn 的合金。其次如果该合金基质包含按重量计0.1%至0.3%的Zn以及还有按重量计0.2%至0.6%的Ca和/或Zn含量与Ca含量的比率不大于20，优选地不大于10，更优选地不大于3并且特别优选地不大于1，则与常规的合金相比形成了金属间相 Mg_2Ca 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ，具体在各自情况下以最多2%的体积分数。该合金基质具有相对于该金属间相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 以及相对于金属间相 Mg_2Ca 显著更高的电极电势，这意味着该金属间相 Mg_2Ca 相对于该金属间相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 是较小惰性的并且同时这两个金属间相相对于该合金基质同时是较小惰性的。根据本专利申请的主题，这两个相 Mg_2Ca 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 因此是与该基质相一样惰性的或者比该基质相更小惰性的。由于在温度和保持时间定义的方案中的成形过程之前、期间以及之后适当的热处理的结果这两个金属间相均在所希望的范围内产生了沉淀，由此可以设定该合金的降解速度。由于这个方案的结果，实际上可以完全避免金属间相 MgZn 的沉淀。因此根据本专利申请的主题避免了最后提到的相，因为它与该合金基质相比具有更正的电势，也就是说与该合金基质相比更惰性，也就是说以阴极方式起作用。这不希望地导致了以下事实，即在该材料基质中发生阳极反应，也就是说材料组分的腐蚀性的溶解，这导致了介质内聚力的破坏并且因此组分的破坏。这种破坏因此还持续发展，因为更惰性的颗粒不断地暴露于基质腐蚀并且腐蚀性侵蚀从不减缓而是总体上由于阴极区域扩大的结果进一步加速。在比该基质更小惰性的颗粒沉淀情况下，也就是说具有比该基质更负电化电势，则不是该材料基质而是颗粒本身腐蚀性溶解。颗粒的溶解进而留下了一个基本上电化学均匀的基质材料表面，该表面由于缺乏这种电化学的不均匀性已经具有远远更小的腐蚀倾向并且确切地还由于使用高纯度材料本身也已经具有更大的耐腐蚀性。

[0029] 一个另外出人意料的结果是，尽管Zr自由度或Zr含量远远低于在现有技术中指出的那些，仍可以实现一种晶粒细化作用，这归于金属间相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca ，它们阻止了晶界移动，在重结晶过程中定义了晶粒大小，并且由此避免了不希望的晶粒生长，其中屈服点和强度的值同时提高。因此Zr含量的降低是特别地令人希望的，因为镁合金的动态重结晶被Zr抑制了。这导致了以下事实，即与不含Zr的合金相比在成形过程中或之后含Zr合金需要越来越多的能量，以实现完全重结晶更高的能量需要意味着更高的成形温度以及在热处理过程中更大的不受控制的晶粒生长的风险。这在此处描述的不含Zr的Mg/Zn/Ca合金情况下得以避免。

[0030] 在上述机械性质的背景下，不大于按重量计0.0003%，优选地不大于按重量计0.0001%的Zr含量因此对于根据本发明的镁合金是有利的。

[0031] 先前已知的杂质容许限度不考虑变形镁合金在许多情况下经受热机械处理，特别是较长的退火过程，其结果是产生了近平衡的结构。在此，通过扩散形式以及称为金属间相的形式结合的金属元素具有不同的电化电势，特别是，一个比镁基质显著更高的电势，并且因此这些金属间相用作阴极并且可以触发电化腐蚀过程。

[0032] 本申请人已经发现了如果观察到以下各单独杂质的容许限度，则可信赖地不再预期到这种类型的金属间相的形成：

[0033] Fe≤按重量计0.0005%，

[0034] Si≤按重量计0.0005%，

[0035] Mn≤按重量计0.0005%，

[0036] Co≤按重量计0.0002%，优选地≤按重量计0.0001%，

[0037] Ni≤按重量计0.0002%，优选地≤按重量计0.0001%，

[0038] Cu≤按重量计0.0002%，

[0039] Al≤按重量计0.001%，

[0040] Zr≤按重量计0.0003%，优选地≤按重量计0.0001%，

[0041] P≤按重量计0.0001%，优选地≤按重量计0.0001%。

[0042] 如果各单独杂质Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al的总数是按重量计不大于0.004%，优选地按重量计不大于0.0032%，甚至更优选地按重量计不大于0.002%并且特别优选地按重量计不大于0.001%，Al含量是不大于按重量计0.0001%，并且Zr含量是优选地按重量计不大于0.0003%，优选地按重量计不大于0.0001%，通过于是这些杂质元素的组合，停止了比该合金基质更惰性的金属间相的形成。前述杂质损害该材料的耐腐蚀性的活性机理是不同的。如果由于过高的Fe含量结果在合金中形成了小的Fe颗粒，则这些颗粒作为腐蚀性侵蚀的阴极；这同样适用于Ni和Cu。此外，Fe和Ni与Zr，特别是还有Fe、Ni和Cu与Zr还可以作为金属间颗粒在熔体中沉淀；这些沉淀还用作非常有效的用于基质腐蚀的阴极。与该基质相比具有非常高的电势差以及非常高的形成倾向的金属间颗粒是由Fe和Si以及还有由Fe、Mn和Si形成的相，这也是为什么保持这些元素的污染尽可能低的原因。P含量应该尽可能低，因为甚至以极小的量，形成了Mg磷化物并且非常严重地损害该结果的机械性质。

[0043] 此种低浓度因此还确保了镁基质不再具有任何与该基质相比更正的电化电势的金属间相。

[0044] 在根据本发明的镁合金中，这些单独元素选自稀土族和钪（原子序数为21、39、57至71和89至103）的组，其构成了总量的按重量计不大于0.001%，优选地按重量计不大于0.0003并且特别优选地按重量计不大于0.0001%。

[0045] 这些添加剂使之有可能增加该镁基质的强度并且增加该基质的电化电势，由此设定一种特别是相对于生理基质减小腐蚀的作用。

[0046] 这些沉淀优选地具有不大于2.0μm，优选地不大于1.0μm，特别优选不大于200nm的尺寸，分散地分布在该晶界处或晶粒内。对于其中材料经受塑性形变并且其中希望高延展性以及可能还有低比率屈服点（低比率屈服点=屈服点/抗张力强度，即高硬化）的应用，在100nm与1μm之间，优选地在200nm与1μm之间的沉淀尺寸是特别优选的。例如，这涉及血管植入物，例如支架。对于其中材料不经受塑性形变或仅非常小的塑性形变的应用，沉淀的尺寸优选的是不大于200nm。例如使用整形外科植入物，例如螺钉用于接骨术植入物就是这样。该沉淀可以特别优选地具有低于前述优选的范围，不大于50nm，并且还更优选不大于20nm的尺寸。在此，这些沉淀分散地分布在晶界处和晶粒内，由此在热或热机械处理情况下晶界的移动以及还有在热变形情况下的位错受损并且提高了镁合金的强度。

[0047] 根据本发明的镁合金达到的强度是>275MPa，优选地>300MPa，屈服点是>200MPa，优选地>225MPa，并且屈服点比率是<0.8，优选地<0.75，其中该强度与屈服点之间的差是>50MPa，优选地>100MPa，并且机械不对称性是<1.25。新的镁合金的这些显著提高的机械性

质确保了植入物,例如心血管支架能够在整个支持时期内经受植入状态的多向的永久性负荷,尽管由于腐蚀引发了镁基质的降解。对于机械不对称性的最小化,特别重要的是该镁合金具有不大于 $5.0\mu\text{m}$,优选地不大于 $3.0\mu\text{m}$,并且特别优选不大于 $1.0\mu\text{m}$ 的晶粒大小的特别精细的微结构,而与基质相相比不存在相当大的电化电势。

[0048] 本发明目的通过一种用于生产具有改进的机械和电化学特性的镁合金的方法实现。该方法包括以下步骤

[0049] a) 通过真空蒸馏生成高纯度镁;

[0050] b) 由于根据步骤a)的镁合成的结果与高纯度Zn和Ga生产一种合金铸造坯料,该合金包含按重量计不大于3.0%的Zn,按重量计不大于0.6%的Ca,其余量为由含杂质的镁组成,这些杂质有利于电化电势差和/或促进了形成金属间相,其总量是不大于按重量计0.005%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Al、Zr和P,其中该合金包含选自由具有21、39、57至71和89至103的原子序数的稀土族组成的组的元素,其总量是按重量计不大于0.002%;

[0051] c) 将该合金均化至少一次,并且这样做,通过在一个或多个退火步骤中以一个或多个顺序升高的在 300°C 至 450°C 之间的温度在各自情况下持续0.5h至40h的保持时间,使该合金成分完全成为溶液;

[0052] d) 任选地将该均化的合金在 100°C 与 450°C 之间的温度下老化0.5h至20h;

[0053] e) 将该均质合金以一种简单方式在 150°C 与 375°C 之间的温度下成形至少一次;

[0054] f) 任选地将该均化的合金在 100°C 与 450°C 之间的温度下老化0.5h至20h;

[0055] g) 任选地在 100°C 与 325°C 之间的温度范围内以从1min至10h,优选地从1min至6h,还更优选地从1min至3h的保持时间将该成形的合金进行选择性的热处理。

[0056] 按重量计从0.1%至0.3%的Zn含量以及按重量计从0.2%至0.4%的Ca含量和/或不大于20,优选地不大于10并且更特别优选地不大于3的Zn比Ca比率确保了在该基质晶格中产生了最多达2%金属间相以及可分离的相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和 Mg_2Ca 的体积分数。这两个相的电化电势限制不同,其中该相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 总体上具有比该相 Mg_2Ca 更正的电极电势。此外该 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 相的电化电势几乎等于该基质相的值,因为在该合金系统中,仅该相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 在该基质相中沉淀出,没有发生可见的腐蚀性侵蚀。由于在温度和保持时间定义的方案中,在步骤e)的成形过程之前、期间以及之后,特别是替代地或此外在老化过程中在所希望的范围内产生了 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca 相沉淀,由此可以设定该合金的降解速度。由于这个方案的结果,实际上可以完全避免金属间相 MgZn 的沉淀。

[0057] 这个方案特别是通过以下公式以其最小值T确定的:

[0058] $T > (40 \times (\% \text{Zn}) + 50) \text{ (in. } ^{\circ}\text{C)}$

[0059] 上述公式用来确定有合金的Zn含量确定的上限值,然而其中应用以下界限条件;

[0060] -对于方法步骤d)和/或f)的老化时间的上限值,对于T适用以下项: $100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 450^{\circ}\text{C}$,优选地 $T: 100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$,仍然更优选地 $100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 275^{\circ}\text{C}$ 。

[0061] -在方法步骤e)的至少一个成形步骤过程中的最大温度情况下,对于T适用以下项: $150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 375^{\circ}\text{C}$ 。

[0062] -在方法步骤g)的上述热处理步骤情况下,对于T适用以下项: $100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 325^{\circ}\text{C}$ 。

[0063] 确切地,对于具有低Zn含量的合金基质的生产,可能必须注意与所指出的公式相比,确保观察到前述的最小温度,因为如果不满足所述温度的话,在商业可实现时间内不能

发生必须的扩散过程,或者在方法步骤e)的情况下,可能建立不实际的成形温度。方法步骤d)和/或f)的温度T的上限,确保足够数目的小细分布颗粒不会由于在成形步骤之前存在的聚结的结果长的太大。方法步骤e)的温度T的上限,确保在材料熔化温度下观察到足够的空间。此外,在该成形过程中产生的并且也供给材料的热量值应该在这种情况下进行监控。方法步骤g)的温度T的上限进而确保观察到足够体积分数的颗粒并且由于高温的结果不太高的一部分合金元素进入溶液。此外,由于该温度T的这种限制的结果,必须确保产生的颗粒的体积分数不会太低而引起有效的强度增加。

[0064] 金属间相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和 Mg_2Ca 除了其抗腐蚀作用,还具有出人意料晶粒细化作用(由成形过程产生的),这导致了强度和屈服点的显著增加。因此有可能免除Zr颗粒或含Zr颗粒作为合金元素并且降低重结晶的温度。

[0065] 优选地使用真空蒸馏来产生一种具有规定的极限值的用于一种高纯镁/锌/钙合金的起始材料。杂质的总量以及触发该沉淀硬化和固溶体硬化以及还有增加基质电势的添加剂元素的含量可以选择性设定并且以按重量%计给出:

[0066] a) 对于各单独杂质:

[0067] Fe按重量计 ≤ 0.0005 ; Si ≤ 0.0005 ; Mn ≤ 0.0005 ; Co ≤ 0.0002 , 优选地 $\leq 0.0001\%$; Ni ≤ 0.0002 , 优选地 ≤ 0.0001 ; Cu ≤ 0.0002 ; Al ≤ 0.001 ; Zr ≤ 0.0003 , 特别优选地 ≤ 0.0001 ; P ≤ 0.0001 ; 特别优选地 ≤ 0.00005 ;

[0068] b) 对于各单独杂质的组合总计是:

[0069] Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al是按重量计不大于 0.004% , 优选地按重量计不大于 0.0032% , 更优选地按重量计不大于 0.002% 并且特别优选地按重量计不大于 0.001% , Al含量是不大于 0.001 , 并且Zr含量是优选地不大于 0.0003 , 特别优选地不大于 0.0001 。

[0070] c) 对于这些添加剂元素:

[0071] 稀土族的总量是不大于 0.001 并且各单独添加剂元素在各自情况下是不大于 0.0003 , 优选地 0.0001 。

[0072] 特别有利的是本发明的方法具有较小数目的成形步骤。因此可以优选地使用挤压、等通道转角挤压和/或多向锻造,这确保了实现不大于 $5.0\mu\text{m}$, 优选地不大于 $3.0\mu\text{m}$, 并且特别优选不大于 $1.0\mu\text{m}$ 的大的均匀的细晶粒。由于热处理的结果,形成了 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca 沉淀,其尺寸可以高达几个 μm 。作为利用铸造和成形过程的加工过程中适当的加工条件的结果,然而有可能实现具有不大于 $2.0\mu\text{m}$ 并且更优选地不大于 $1.0\mu\text{m}$ 特别优选地不大于 200nm 的尺寸的金属间颗粒。在该精细晶粒结构中的沉淀分散地分布在晶界处和晶粒内,由此合金的强度达到了 $>275\text{MPa}$, 优选地 $>300\text{MPa}$ 的值,比现有技术的那些远远更大。该 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 和/或 Mg_2Ca 沉淀存在于这种精细晶粒结构内,其尺寸是不大于 $2.0\mu\text{m}$, 优选地不大于 $1.0\mu\text{m}$ 。对于其中材料经受塑性形变并且其中希望高延展性以及可能还有低比率屈服点(低比率屈服点=屈服点/抗张强度,即高硬化)的应用,在 100nm 与 $1.0\mu\text{m}$ 之间,优选地在 200nm 与 $1.0\mu\text{m}$ 之间的沉淀尺寸是特别优选的。例如,这涉及血管植入物,例如支架。优选地,对于其中材料不经受塑性形变或仅非常小的塑性形变的应用,沉淀的尺寸优选的是不大于 200nm 。例如使用整形外科植入物,例如螺钉用于接骨术植入物就是这样。该沉淀可以特别优选地具有低于前述优选的范围,不大于 50nm ,并且最优选不大于 20nm 的尺寸。

[0073] 本发明的一个第三方面涉及通过这种方法生产的具有上述的有利组成和结构的

镁合金在医学工程中的用途,特别是用于生产植入物,例如血管内植入物,例如支架;用于紧固或暂时性固定组织植入物和组织移植物的植入物;整形外科和牙科植入物、以及神经植入物。

具体实施方式

[0074] 以下示例性实施例中的起始材料在每种情况下均是一种通过真空蒸馏方法生成的高纯Mg合金。此种真空蒸馏法的实例在具有申请号12000311.6的欧洲专利申请“用于真空蒸馏高纯镁的方法和装置”中披露,将该披露内容通过引用结合在此。

[0075] 实例1:

[0076] 生产一种镁合金,该镁合金具有的组成为按重量计1.5%的Zn以及按重量计0.25%的Ca,其余部分由具有以下杂质的Mg组成,各单独杂质以按重量%计为:

[0077] Fe:<0.0005;Si:<0.0005;Mn:<0.0005;Co:<0.0002;Ni:<0.0002;Cu<0.0002,其中Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al杂质总数是不大于按重量计0.0015%,Al的含量是按重量计<0.001%并且Zr的含量是按重量计<0.0003%,并且具有21、39、57至71和89至103序数的稀土族含量总计是小于按重量计0.001%。

[0078] 首先通过真空蒸馏方法生成一种高纯镁;然后通过另外的合金化通过将也是高纯的组分Zn和Ca熔融生产一种高纯Mg合金。将这种合金在溶液中经受在400℃温度下的均匀退火持续1h的时期并且然后在200℃下老化4h。然后将该材料在250至300℃温度下进行多次挤出以生产一种用于心血管支架的精密管。

[0079] 实例2:

[0080] 生产另一种镁合金,该镁合金具有的组成为按重量计0.3%的Zn以及按重量计0.35%的Ca,其余部分由具有以下杂质的Mg组成,各单独杂质以按重量%计为:

[0081] Fe:<0.0005;Si:<0.0005;Mn:<0.0005;Co:<0.0002;Ni:<0.0002;Cu<0.0002,其中Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al杂质总数是不大于按重量计0.0015%,Al的含量是按重量计<0.001%并且Zr的含量是按重量计<0.0003%,并且具有21、39、57至71和89至103序数的稀土族含量总计是小于按重量计0.001%。

[0082] 首先通过真空蒸馏方法生成一种高纯镁;然后通过另外的合金化通过将也是高纯的组分Zn和Ca熔融生产一种高纯Mg合金。将这种合金在溶液中经受在350℃温度下的均匀退火持续6h的时期并且然后在450℃的温度下持续12h并且然后在275至350℃温度下进行多次挤出以生产一种用于心血管支架的精密管。增加硬度的Mg₂Ca颗粒可以在中间老化处理中沉淀;这些退火可以在从180至210℃的温度下发生持续6至12小时并且由于另一族的Mg₂Ca颗粒沉淀导致另外的颗粒硬化。由于这个示例性的方法的结果,该晶粒尺寸在调节这些参数后可以设定为<5.0μm或<1μm。这种镁合金达到了290-310MPa的强度水平以及≤250MPa的0.2%屈服点。

[0083] 实例3:

[0084] 生产另一种镁合金,该镁合金具有的组成为按重量计2.0%的Zn以及按重量计0.1%的Ca,其余部分由具有以下杂质的Mg组成,各单独杂质以按重量%计为:

[0085] Fe:<0.0005;Si:<0.0005;Mn:<0.0005;Co:<0.0002;Ni:<0.0002;Cu<0.0002,其中Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al杂质总数是不大于按重量计0.0015%,Al的含量是按重量计<

0.001%并且Zr的含量是按重量计<0.0003%,并且具有21、39、57至71和89至103序数的稀土族含量总计是小于按重量计0.001%。

[0086] 首先通过真空蒸馏方法生成一种高纯镁;然后通过另外的合金化通过将也是高纯的组分Zn和Ca熔融生产一种高纯Mg合金。将这种合金在溶液中经受在350℃温度下的第一均匀退火过程持续20h的时期并且然后经受在400℃的温度下的第二均化退火过程持续6h并且然后在250至350℃温度下进行多次挤出以生产一种用于心血管支架的精密管。然后在从250至300℃的温度发生退火持续5至10min。用于这种过程的结果从不同的热处理主要沉淀出金相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 。由于这个方法的结果,该晶粒尺寸可以设定为<3.0 μm 。这种镁合金达到了290-340MPa的强度水平以及 $\leq 270\text{MPa}$ 的0.2%屈服点。

[0087] 实例4:

[0088] 生产另一种镁合金,该镁合金具有的组成为按重量计1.0%的Zn以及按重量计0.3%的Ca,其余部分由具有以下杂质的Mg组成,各单独杂质以按重量%计为:

[0089] $\text{Fe}: < 0.0005; \text{Si}: < 0.0005; \text{Mn}: < 0.0005; \text{Co}: < 0.0002; \text{Ni}: < 0.0002; \text{Cu}: < 0.0002$,其中Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al杂质总数是不大于按重量计0.0015%,Al的含量是按重量计<0.001%并且Zr的含量是按重量计<0.0003%,并且具有21、39、57至71和89至103序数的稀土族含量总计是小于按重量计0.001%。

[0090] 首先通过真空蒸馏方法生成一种高纯镁;然后通过另外的合金化通过将也是高纯的组分Zn和Ca熔融生产一种高纯Mg合金。将这种合金在溶液中经受在350℃温度下的第一均匀退火过程持续20h的时期并且然后经受在400℃的温度下的第二均化退火过程持续10h并且然后在270至350℃温度下进行多次挤出以生产一种用于心血管支架的精密管。作为这些步骤的替代方案,在该第二均化退火过程之后并且在该成形过程之前可以发生在约250℃下的老化持续2小时的持续时间。此外,作为该成形过程之后完成过程可以在325℃的温度下发生退火过程持续5至10min。由于这些过程的结果,特别是由于在该挤出过程的热方案结果,可以沉淀出相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 以及还有相 Mg_2Ca 这两者。由于这个方法的结果,该晶粒尺寸可以设定为<2.0 μm 。这种镁合金达到了350-370MPa的强度水平以及285MPa的0.2%屈服点。

[0091] 实例5:

[0092] 生产另一种镁合金,该镁合金具有的组成为按重量计0.2%的Zn以及按重量计0.3%的Ca,其余部分由具有以下杂质的Mg组成,各单独杂质以按重量%计为:

[0093] $\text{Fe}: < 0.0005; \text{Si}: < 0.0005; \text{Mn}: < 0.0005; \text{Co}: < 0.0002; \text{Ni}: < 0.0002; \text{Cu}: < 0.0002$,其中Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al杂质总数是不大于按重量计0.0015%,Al的含量是按重量计<0.001%并且Zr的含量是按重量计<0.0003%,并且具有21、39、57至71和89至103序数的稀土族含量总计是小于按重量计0.001%。

[0094] 首先通过真空蒸馏方法生成一种高纯镁;然后通过另外的合金化通过将也是高纯的组分Zn和Ca熔融生产一种高纯Mg合金。将这种合金在溶液中经受在350℃温度下的第一均匀退火过程持续20h的时期并且然后经受在400℃的温度下的第二均化退火过程持续10h并且然后在225至375℃温度下进行多次挤出以生产一种用于心血管支架的精密管。作为这些步骤的替代方案,在该第二均化退火过程之后并且在该成形过程之前可以发生在约200至275℃下的老化持续1至6小时的持续时间。此外,作为该成形过程之后完成过程可以在

325℃的温度下发生退火过程持续5至10min。由于这些过程的结果,特别是由于在该挤出过程的热方案结果,可以沉淀出相 Mg_2Ca 。由于这个方法的结果,该晶粒尺寸可以设定为 $<2.0\mu\text{m}$ 。这种镁合金达到了300–345MPa的强度水平以及 $\leq 275\text{MPa}$ 的0.2%屈服点。

[0095] 实例6:

[0096] 生产另一种镁合金,该镁合金具有的组成为按重量计0.1%的Zn以及按重量计0.25%的Ca,其余部分由具有以下杂质的Mg组成,各单独杂质以按重量%计为:

[0097] $\text{Fe}: <0.0005$; $\text{Si}: <0.0005$; $\text{Mn}: <0.0005$; $\text{Co}: <0.0002$; $\text{Ni}: <0.0002$; $\text{Cu}: <0.0002$, 其中Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al杂质总数是不大于按重量计0.0015%, Al的含量是按重量计 $<0.001\%$ 并且Zr的含量是按重量计 $<0.0003\%$, 并且具有21、39、57至71和89至103序数的稀土族含量总计是小于按重量计0.001%。

[0098] 首先通过真空蒸馏方法生成一种高纯镁;然后通过另外的合金化通过将也是高纯的组分Zn和Ca熔融生产一种高纯Mg合金。将这种合金在溶液中经受在350℃温度下的第一均匀退火过程持续12h的时期并且然后经受在450℃的温度下的第二均化退火过程持续10h并且然后在300至375℃温度下进行多次挤出以生产一种用于心血管支架的精密管。作为这些步骤的替代方案,在该第二均化退火过程之后并且在该成形过程之前可以发生在约200至250℃下的老化持续2至10小时的持续时间。此外,作为该成形过程之后完成过程可以在325℃的温度下发生退火过程持续5至10min。由于这些过程的结果,特别是由于在该挤出过程的热方案结果,可以沉淀出相 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 以及还有相 Mg_2Ca 这两者。

[0099] 由于这个方法的结果,该晶粒尺寸可以设定为 $<2.0\mu\text{m}$ 。这种镁合金达到了300–345MPa的强度水平以及 $\leq 275\text{MPa}$ 的0.2%屈服点。

[0100] 实例7:

[0101] 生产另一种镁合金,该镁合金具有的组成为按重量计0.3%的Ca,其余部分由具有以下杂质的Mg组成,各单独杂质以按重量%计为:

[0102] $\text{Fe}: <0.0005$; $\text{Si}: <0.0005$; $\text{Mn}: <0.0005$; $\text{Co}: <0.0002$; $\text{Ni}: <0.0002$; $\text{Cu}: <0.0002$, 其中Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al杂质总数是不大于按重量计0.0015%, Al的含量是按重量计 $<0.001\%$ 并且Zr的含量是按重量计 $<0.0003\%$, 并且具有21、39、57至71和89至103序数的稀土族含量总计是小于按重量计0.001%。

[0103] 首先通过真空蒸馏方法生成一种高纯镁;然后通过另外的合金化通过将也是高纯的组分Zn和Ca熔融生产一种高纯Mg合金。将这种合金在溶液中经受在350℃温度下的第一均匀退火过程持续15h的时期并且然后经受在450℃的温度下的第二均化退火过程持续10h并且然后在250至350℃温度下进行多次挤出以生产一种用于心血管支架的精密管。作为这些步骤的替代方案,在该第二均化退火过程之后并且在该成形过程之前可以发生在约150至250℃下的老化持续1至20小时的持续时间。此外,作为该成形过程之后完成过程可以在325℃的温度下发生退火过程持续5至10min。由于这些过程的结果,特别是由于在该挤出过程的热方案结果,可以沉淀出比该基质更小惰性的相 Mg_2Ca 并且由此提供该基质上的阳极防腐蚀。由于这个方法的结果,该晶粒尺寸可以设定为 $<2.0\mu\text{m}$ 。这种镁合金达到了 $>340\text{MPa}$ 的强度水平以及 $\leq 275\text{MPa}$ 的0.2%屈服点。

[0104] 实例8:

[0105] 生产另一种镁合金,该镁合金具有的组成为按重量计0.2%的Zn以及按重量计

0.5%的Ca,其余部分由具有以下杂质的Mg组成,各单独杂质以按重量%计为:

[0106] Fe:<0.0005;Si:<0.0005;Mn:<0.0005;Co:<0.0002;Ni:<0.0002;Cu<0.0002,其中Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu和Al杂质总数是不大于按重量计0.0015%,Al的含量是按重量计<0.001%并且Zr的含量是按重量计<0.0003%,并且具有21、39、57至71和89至103序数的稀土族含量总计是小于按重量计0.001%。

[0107] 首先通过真空蒸馏方法生成一种高纯镁;然后通过另外的合金化通过将也是高纯的组分Zn和Ca熔融生产一种高纯Mg合金。将这种合金在溶液中经受在360℃温度下的第一均匀退火过程持续20h的时期并且然后经受在425℃的温度下的第二均化退火过程持续6h并且然后经受在335℃下的挤出过程以生产一种具有8mm直径的棒,随后将该棒在200至250℃下老化2至10小时的持续时间用于生产端面固定的螺钉。由于这个方法的结果,达到的晶粒尺寸可以为<2.0μm。这种镁合金达到了>375MPa的强度水平以及<300MPa的屈服点。然后将这种8mm直径棒经受拔丝过程以生产用于固定骨折的线材。将这些线经受250℃下的退火持续15min。由于这个方法的结果,达到的晶粒尺寸可以为<2.0μm。这种镁合金达到了>280MPa的强度水平以及190MPa的0.2%屈服点。