

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61L 27/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510111792.0

[43] 公开日 2006年6月28日

[11] 公开号 CN 1792381A

[22] 申请日 2005.12.22

[21] 申请号 200510111792.0

[71] 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

[72] 发明人 张小农

[74] 专利代理机构 上海交大专利事务所

代理人 王锡麟 王桂忠

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

生物体内可吸收的 Mg - Zn - Ca - Fe 多元镁合金材料

[57] 摘要

一种生物医用材料领域的生物体内可吸收的 Mg - Zn - Ca - Fe 多元镁合金材料。本发明各组分及重量百分比为：Zn 1 - 8%，Ca 0.1 - 2%、Fe 0.1 - 2%，余量为 Mg。本发明的 Mg - Zn - Ca - Fe 多元镁合金材料须采用高纯度的原材料和高洁净度的熔炼技术来制造。本发明是由全营养元素 Mg、Zn、Ca、Fe 组成的多元镁合金体系。Zn 作为 Mg 中重要的合金元素，可形成 MgZn 相，不仅提高镁的强度，也改善镁的腐蚀性能。Ca 具有细化晶粒的作用，从而提高镁的强度和塑性等。Fe 对改变耐腐蚀性能等具有重要影响。本发明具有良好的生物相容性和力学性能基础，可较好地满足血管内支架、骨钉、骨板等医疗应用领域对材料综合力学性能和生物学安全的要求。

1、一种生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料，其特征在于，各组分及重量百分比为：Zn 1-8%，Ca 0.1-2%、Fe 0.1-2%，余量为 Mg。

2、根据权利要求 1 所述的生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料，其特征是，各组分及重量百分比为：Zn $5.5 \pm 0.5\%$ ，Ca $0.4 \pm 0.1\%$ ，Fe $0.2 \pm 0.1\%$ ，余量为 Mg

3、根据权利要求 1 或者 2 所述的生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料，其特征是，Mg 的纯净度大于等于 99.99%。

4、根据权利要求 1 或者 2 所述的生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料，其特征是，Zn 的纯净度大于等于 99.999%。

5、根据权利要求 1 或者 2 所述的生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料，其特征是，Ca 的纯净度大于等于 99.75%。

6、根据权利要求 1 所述的生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料，其特征是，Fe 的纯净度大于等于 99.9%。

生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料

技术领域

本发明涉及的是一种生物医用材料领域的多元镁合金，具体的说，是一种生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料。

背景技术

生物体内可降解吸收材料是生物材料发展的重要方向之一，目前研究开发的生物体内可降解吸收材料主要是聚合物材料和某些陶瓷材料，如聚乳酸、聚己内酯、磷酸钙等。但由于聚合物材料的力学性能通常较低、陶瓷材料的塑韧性较差，金属材料则具有较好综合力学性能，因此，金属基生物体内可降解吸收材料具有重要的医疗应用价值。镁是地球上储量最丰富的元素之一，也是人体内第四位、细胞内第二位最丰富的阳离子，是人体中不可缺少的重要营养元素，在人体中总量约 20 多克。镁在生命过程中促进骨及细胞的形成，催化或激活机体 300 多种酶系，参与体内能量代谢，并且在能量的输送、贮存以及利用中是关键的元素。镁在体内三大代谢中通过调节核糖体 DNA 及 RNA 的结构而对蛋白质的合成起关键作用。人体内镁的平衡调节是由肠道吸收及肾脏排泄来完成的。镁对人体的神经、肌肉和心脏功能具有重要作用，镁缺乏是某些严重心律失常、缺血性心脏病、高血压，特别是动脉硬化、心肌梗塞、猝死的病因学因素之一。镁做为生物医用材料具有良好的医学安全性基础，尤其适用于心血管疾病的治疗中。

经对现有技术的文献检索发现，B. Heublein 等人在《Heart》（心脏）杂志 2003 年 89 卷第 651-656 页中报道了“Biocorrosion of Magnesium Alloys: A New Principle in Cardiovascular Implant Technology?”（镁合金的生物学腐蚀：一种心血管植入技术的新原理？），他们通过动物（猪）实验研究 AE21 镁合金（Mg-2%Al-1%Re，其中稀土 Re 包括 Ce、Pr、Nd 元素）用做心血管介入治疗的支架的可行性，结果发现镁合金的生物相容性良好，植入血管后不产生血栓栓

塞等问题，具有良好的应用潜力。文献中研究的镁合金中含有 Al 元素和稀土元素，虽然镁的生物相容性基础良好，但 Al 元素不属于人体的必需微量元素，被认为具有神经毒性，是导致早老性痴呆的因素，而稀土元素的生物相容性也存在争议，一般认为稀土元素在体内的累积将表现为毒性作用。而现有的 Mg-Zn 及其 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料都是应用于一般工业中，至今尚未发现将 Mg-Zn 基的多元镁合金材料应用于生物医用材料的报道。

发明内容

本发明针对现有技术的不足，提供一种生物体内可吸收的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料，使其作为生物医用材料，克服了技术偏见。本发明利用镁在水介质中的化学反应转变为镁离子，镁离子通过体内的吸收和肾脏的代谢来调节平衡，从而使镁合金材料在体内逐渐被降解吸收。本发明的材料具有良好的生物相容性和力学性能，在血管介入治疗的支架以及可吸收的骨钉、骨板等医学领域具有重要的应用价值。

本发明是通过以下技术方案实现的，本发明各组分及重量百分比为：Zn 1-8%，Ca 0.1-2%、Fe 0.1-2%，余量为 Mg。

为获得最佳的综合力学性能和生物学腐蚀性能，重量百分比范围进一步为 Zn $5.5 \pm 0.5\%$ ，Ca $0.4 \pm 0.1\%$ ，Fe $0.2 \pm 0.1\%$ ，余量为 Mg。在此范围中，本发明材料抗拉强度达到 300MPa，而塑性保持在约 8%，这种强度和塑性的优良结合可保证材料的加工变形性能和医疗应用对材料强度的要求。同时，其在生物体液或血液环境中的生物学腐蚀性能良好，通过控制体液或血液环境中成分、离子浓度和 pH 值等可调节其被吸收的速率，从而满足治疗时对医疗器械的力学性能保持时间的要求。

本发明的 Mg-Zn-Ca-Fe 多元镁合金材料须采用高纯度的原材料和高洁净度的熔炼技术来制造。原材料 Mg 的纯净度大于等于 99.99%，Zn 的纯净度大于等于 99.999%，Ca 的纯净度大于等于 99.75%，Fe 的纯净度大于等于 99.9%。高洁净的熔炼需要采用惰性气体氩气保护，采用专用的石墨或钛坩埚熔炼，熔炼温度在约 750°C，然后在一种专用的铁制模具中浇注铸锭。铸锭再经热处理和形变加工后制成所需的型材，从型材制成植入体内的各种医疗器械来使用。

本发明是由全营养元素 Mg、Zn、Ca、Fe 组成的多元镁合金体系。Zn 作为

Mg 中重要的合金元素，可形成 MgZn 相，不仅提高镁的强度，也改善镁的腐蚀性能。Ca 具有细化晶粒的作用，从而提高镁的强度和塑性等。Fe 对改变耐腐蚀性能等具有重要影响。同时，Zn 是对细胞生长发育有重要影响的元素，Ca 是骨的主要组成元素，Fe 对血液功能等具有重要影响。Mg、Zn、Ca、Fe 都是人体必需的营养元素，因此，由它们组成的合金体系具有良好的生物相容性和力学性能基础，可较好地满足血管内支架、骨钉、骨板等医疗应用领域对材料综合力学性能和生物学安全的要求。

具体实施方式

实施例 1

多元 Mg-Zn-Ca-Fe 合金材料，其中重量百分比 Zn 为 1%，Ca 为 0.1%，Fe 为 0.1%。原材料 Mg 的纯净度大于等于 99.99%，Zn 的纯净度大于等于 99.999%，Ca 的纯净度大于等于 99.75%，Fe 的纯净度大于等于 99.9%。经过在氩气保护下的高洁净度熔炼和浇铸后，再经过热处理和变形加工后制成棒材或管材。该材料具有良好的生物相容性和力学性能，其抗拉强度为 210MPa，塑性为 12%，可在生物体液或血液环境中降解吸收。

实施例 2

多元 Mg-Zn-Ca-Fe 合金材料，其中重量百分比 Zn 为 5.5%，Ca 为 0.4%，Fe 为 0.2%。原材料 Mg 的纯净度大于等于 99.99%，Zn 的纯净度大于等于 99.999%，Ca 的纯净度大于等于 99.75%，Fe 的纯净度大于等于 99.9%。经过在氩气保护下的高洁净度熔炼和浇铸后，再经过热处理和变形加工后制成棒材或管材。该材料具有良好的生物相容性和力学性能，其抗拉强度为 300MPa，塑性为 8%，可在生物体液或血液环境中降解吸收。

实施例 3

多元 Mg-Zn-Ca-Fe 合金材料，其中重量百分比 Zn 为 8%，Ca 为 2%，Fe 为 2%。原材料 Mg 的纯净度大于等于 99.99%，Zn 的纯净度大于等于 99.999%，Ca 的纯净度大于等于 99.75%，Fe 的纯净度大于等于 99.9%。经过在氩气保护下的高洁净度熔炼和浇铸后，再经过热处理和变形加工后制成棒材或管材。该材料具有良好的生物相容性和力学性能，其抗拉强度为 240MPa，塑性为 2%，可在生物体液或血液环境中降解吸收。