



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103882274 B

(45) 授权公告日 2016.06.08

(21) 申请号 201410101431.7

EP 1997522 A1, 2008.03.12, 全文.

(22) 申请日 2014.03.18

审查员 何云龙

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 王西涛 李涛 张海龙 何勇

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

C22C 23/04(2006.01)

C22C 1/03(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101702923 A, 2007.05.28, 全文.

JP 特表 2013-524002 A, 2013.06.17, 全文.

CN 103343273 A, 2013.10.09, 全文.

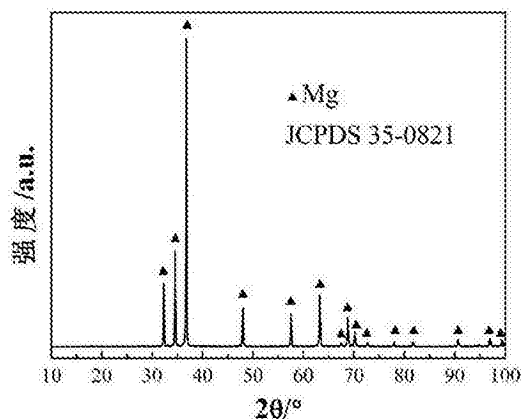
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

生物医用可降解 Mg-Zn-Zr-Sc 合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出一种生物医用可降解 Mg-Zn-Zr-Sc 合金及其制备方法。该合金组分及质量百分比为： $0.5 \leq Zn \leq 2\%$, $0.3 \leq Zr \leq 0.8\%$, $0 < Sc \leq 10\%$, 余量为 Mg。该合金利用 Mg 在生物体内相容性好且易降解的特性，通过合理添加 Zn、Zr 和 Sc 进一步调控优化 Mg 的力学和耐蚀性能，采用成本较低的铸造技术制备。本发明的优点在于，Mg-Zn-Zr-Sc 合金无析出相从而有利于抑制电偶腐蚀，腐蚀方式为均匀腐蚀，合金的耐蚀性能优异，且该合金力学性能较好，可以应用在可降解骨板、骨钉以及血管介入治疗支架等生物材料领域。



1.一种生物医用可降解Mg-Zn-Zr-Sc合金的制备方法,其特征在于,原料采用纯度 $\geq 99.99\%$ 的Mg、纯度 $\geq 99.995\%$ 的Zn、纯度 $\geq 99.8\%$ 的Mg-30%Zr中间合金、纯度 $\geq 99.8\%$ 的镁钆中间合金,按照名义成分以质量百分比计为:Zn1.5%,Zr0.6%,Sc0.3%,其余为Mg配制合金;首先将Mg在坩埚中通过电阻炉加热熔化,所用保护气氛为体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:100的混合气体,在熔体温度为720°C时向坩埚中加入Zn,升温至750°C时再加入Mg-30%Zr中间合金,之后升温至780°C加入镁钆中间合金并保温30min,然后降温至740°C,依次经过1min搅拌和3min静置后,将熔体在体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:100的混合保护气氛下浇铸到预热温度为200°C的永久模具中,得到镁合金铸锭。

生物医用可降解Mg-Zn-Zr-Sc合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生物医用可降解Mg-Zn-Zr-Sc合金及其制备方法,属于生物材料领域。

背景技术

[0002] 世界上每年由交通事故和体育运动等造成的骨骼损伤,全球老龄化现象引发的居高不下的心血管疾病发病率,整形外科的兴旺以及人们支付能力的提高等因素极大地刺激了生物植入材料的发展,生物植入材料显示出巨大的市场潜力和发展前景。目前,广泛应用于临床的生物植入材料主要包括不锈钢、钴铬合金以及钛合金,这些植入材料均为不可降解材料,在人体组织功能恢复之后不得不通过二次手术再将植入物取出,这样既增加了医疗成本又增加了患者痛苦。所以,生物体内可自行降解的材料将是未来生物植入材料领域的发展趋势。如今研发的可降解陶瓷材料的塑性差,协调变形能力低,容易发生脆断;可降解高分子材料的强度、刚性、稳定性较低,且其降解产物易引发生物体的炎症反应。而金属材料由于具有良好的综合力学性能而成为可降解植入材料的优先选择。其中,镁合金因其良好的生物相容性、力学相容性和可降解性等优点成为生物可降解植入材料领域的研究热点。镁合金的优点具体表现为:(1)镁是人体内必需常量元素之一,且体内过量的镁可以通过尿液排出体外,不会引起中毒反应;(2)镁合金的比强度和比刚度高,密度与人体密质骨相当,杨氏模量也接近人骨,可以有效缓解应力遮挡效应;(3)镁资源丰富,价格低。

[0003] 但是,镁的标准电极电位(-2.37V)很低,极易发生腐蚀反应,且Pilling-Bedworth比为0.8,无法生成有效的保护性氧化膜,特别是体液中的氯离子会加速镁合金的腐蚀。较快的降解速率导致植入材料在机体尚未痊愈之前就已发生严重的腐蚀,降低材料的力学性能和稳定性,且会伴随氢气的大量集中释放和植入体附近体液pH值的升高,进而影响机体的生理机能。以上不利因素严重制约了镁合金在临床上的应用。在人体环境中,镁合金最主要的腐蚀方式为电偶腐蚀。一般而言,镁合金中的第二相因为比基体的腐蚀电位高而表现为阴极相,其周围发生严重的电偶腐蚀,甚至导致第二相的脱落,并伴随形成较深的点蚀坑,引起应力集中,导致植入材料在服役过程中的力学完整性迅速降低。并且,点蚀坑通常也是腐蚀疲劳和应力腐蚀的裂纹萌生源。

[0004] 作为生物植入材料,另一点必须要考虑的是植入材料的生物安全性。早期研究较多的医用镁合金大多含有Al,而Al被认为具有神经毒性,能够诱发老年痴呆症,并对肌纤维造成损害。研究表明,稀土元素能够有效改善镁合金的耐腐蚀性能。第一,稀土元素能够与铁镍铜等有害元素形成高熔点化合物析出而净化合金;第二,稀土元素具有细化晶粒的作用,不但能提高合金的耐蚀性能,还可以提高合金的力学性能;第三,稀土元素能进入到镁合金的腐蚀膜中,降低腐蚀膜的水合作用,提高腐蚀膜的致密性,进而使腐蚀膜更加稳定并提高腐蚀膜耐离子浸透性。近年来,研究者通过加入稀土元素开发了一系列稀土镁合金,一定程度上提高了镁合金的耐腐蚀性能。现有专利中,研究者通常加入的稀土元素为Y、Nd、Gd、Ce和混合稀土元素。例如,发明专利《生物体内可降解高强韧耐蚀镁合金内植入材料》

(申请号:CN201010204719.9)中含有Nd1-4%;发明专利《一种高强度可降解生物医用镁合金及其制备方法》(申请号:CN200910103815.1)中含有Y2.5-6.5%,Nd1.2-3.5%;发明专利《生物可降解Mg-Gd-Zn-Ag-Zr系镁合金及其制备方法》(申请号:CN201310105667.3)中含有Gd5-10%;发明专利《一种均匀降解的骨科植入镁合金材料》(申请号:CN201210550633.0)中含有Gd0-5%,Nd1-5%。稀土元素的加入虽然能一定程度上提高镁合金的耐腐蚀性能,但是,研究认为,重稀土元素在体内的累积会表现出毒性作用。

[0005] 基于以上考虑,有必要研发一种单相、安全可靠且性能优异的生物医用可降解耐腐蚀镁合金。但是,单相合金因为缺少第二相粒子的强化作用,其力学性能通常表现欠佳。根据Hall-Petch关系,晶粒细化能提高合金的力学性能,且镁具有较高的应力强度因子,因此细晶强化对镁更为有效。并且,文献(Curr.Opin.Solid.St.M.,2008,12(5-6):63)报道,晶粒细化还能够提高镁合金的耐蚀性。此外,单相合金也可以通过固溶强化来增强其力学性能。

[0006] Zn是大量存在于人体中的必需元素,Zn也是镁合金普遍使用的合金元素,其强化作用仅次于Al。Zr是镁合金中最为有效的晶粒细化剂,能够显著减小晶粒尺寸从而提高合金力学性能和耐腐蚀性能,并且Zr在人体中的良好生物相容性已被证实。Sc作为一种最轻的稀土元素,其在镁合金中的作用表现为:(1)Sc与Mg晶格常数相近,在Mg中固溶度大,密度适中,且电位高于Mg,Sc在镁合金中的固溶能一定程度上提高镁合金基体电位,进而提高镁合金的耐蚀性;(2)净化合金,细化晶粒,改善腐蚀膜特性,对腐蚀性能有利;(3)Sc在镁基体中可增加共价电子密度,增强结合键能,具有显著的固溶强化作用;(4)Sc作为一种最轻的稀土元素,相较于Y、Nd、Gd及其他重稀土元素更安全。

[0007] 目前,国内外还没有文献和专利报道Mg-Zn-Zr-Sc合金作为一种新型的生物材料。

发明内容

[0008] 本发明针对现有生物医用镁合金所存在的不足,提供一种可应用于生物体植入材料的生物医用可降解Mg-Zn-Zr-Sc合金及其制备方法。该合金具有良好的生物相容性和耐腐蚀性能,而且力学性能满足植入要求。

[0009] 为此,本发明的第一个目的在于提出一种生物医用可降解Mg-Zn-Zr-Sc合金。

[0010] 所述合金组分及质量百分比为: $0.5 \leq \text{Zn} \leq 2\%$, $0.3 \leq \text{Zr} \leq 0.8\%$, $0 < \text{Sc} \leq 10\%$,余量为Mg。

[0011] 优选地,所述Mg-Zn-Zr-Sc合金中,杂质元素质量百分比总量不大于0.5%。

[0012] 本发明的第二目的在于提出一种生物医用可降解Mg-Zn-Zr-Sc合金的制备方法。

[0013] 所述制备方法包括以下步骤:首先将原料Mg熔化,在熔体温度为700-730°C时加入原料Zn,升温至740-760°C时加入Mg-30%Zr中间合金,之后升温至770-790°C时加入镁铈中间合金并保温25-35min,然后降温至730-750°C,之后进行搅拌和静置。

[0014] 优选地,所述原料Mg纯度 $\geq 99.99\%$ 、原料Zn纯度 $\geq 99.995\%$ 、Mg-30%Zr中间合金纯度 $\geq 99.8\%$ 、镁铈中间合金纯度 $\geq 99.8\%$ 。

[0015] 优选地,所述制备方法是在六氟化硫和二氧化碳混合气氛保护下进行。

[0016] 优选地,在搅拌和静置后还包括浇铸制备合金铸锭步骤,所述浇铸制备合金铸锭步骤是在六氟化硫和二氧化碳混合气氛保护下进行。

[0017] 优选地,所述浇铸制备合金铸锭步骤是将搅拌和静置后的合金熔体浇铸到预热温度为100-300°C的模具。

[0018] 优选地,所述六氟化硫和二氧化碳混合气氛的体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:80-120。

[0019] 本发明的优点及有益效果在于:

[0020] (1)本发明所述的Mg-Zn-Zr-Sc合金具有优异的耐蚀性能和力学性能。

[0021] (2)本发明所述的Mg-Zn-Zr-Sc合金选用具有良好生物相容性的Mg、Zn、Zr和Sc,合金的降解不会对生物体产生危害。

[0022] (3)本发明所述的Mg-Zn-Zr-Sc合金的制备方法成本低、工艺简单、容易实现规模化工业生产。

[0023] (4)本发明通过合金成分设计和制备方法的配合,可制备成本低廉、安全可靠和性能优异的生物医用可降解耐腐蚀镁合金植入材料。

附图说明

[0024] 图1为Mg-1.5Zn-0.6Zr-0.3Sc合金的X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0025] 下面对本发明的实施例进行详细说明,本实施例是在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0026] 实施例1

[0027] 原料采用纯度 $\geq 99.99\%$ 的Mg、纯度 $\geq 99.995\%$ 的Zn、纯度 $\geq 99.8\%$ 的Mg-30%Zr中间合金、纯度 $\geq 99.8\%$ 的镁钪中间合金,按照名义成分以质量百分比计为:Zn1.5%,Zr0.6%,Sc0.3%,其余为Mg配制合金。首先将Mg在坩埚中通过电阻炉加热熔化,所用保护气氛为体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:100的混合气体,在熔体温度为720°C时向坩埚中加入Zn,升温至750°C时再加入Mg-30%Zr中间合金,之后升温至780°C加入镁钪中间合金并保温30min,然后降温至740°C,依次经过1min搅拌和3min静置后,将熔体在体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:100的混合保护气氛下浇铸到预热温度为200°C的永久模具中,得到镁合金铸锭。该合金的X射线衍射图谱如图1所示;该合金的室温显微硬度为56.3Hv;该合金的室温抗摩擦系数为0.132;该合金在37°C的Hank's模拟体液(成分见表1)中浸泡168h后,失重腐蚀速率为 $0.156\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$,腐蚀方式为均匀腐蚀。

[0028] 表1实验用Hank's模拟体液化学成分(g/L)

[0029]

试剂	含量
NaCl	8.0
KCl	0.4
CaCl ₂	0.14
NaHCO ₃	0.35
MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.1

[0030]

MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.06
KH ₂ PO ₄	0.06
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	0.06
葡萄糖	1.0

[0031] 实施例2

[0032] 原料采用纯度 ≥ 99.99%的Mg、纯度 ≥ 99.995%的Zn、纯度 ≥ 99.8%的Mg-30%Zr中间合金、纯度 ≥ 99.8%的镁钪中间合金,按照名义成分以质量百分比计为:Zn1.5%,Zr0.6%,Sc0.5%,其余为Mg配制合金。首先将Mg在坩埚中通过电阻炉加热熔化,所用保护气氛为体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:100的混合气体,在熔体温度为720℃时向坩埚中加入Zn,升温至750℃时再加入Mg-30%Zr中间合金,之后升温至780℃加入镁钪中间合金并保温30min,然后降温至740℃,依次经过1min搅拌和3min静置后,将熔体在体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:100的混合保护气氛下浇铸到预热温度为200℃的永久模具中,得到镁合金铸锭。该合金的室温显微硬度为57.7Hv;该合金的室温抗摩擦系数为0.130;该合金在37℃的Hank's模拟体液(成分见表1)中浸泡168h后,失重腐蚀速率为0.423mg · cm⁻² · day⁻¹,腐蚀方式为均匀腐蚀。

[0033] 实施例3

[0034] 原料采用纯度 ≥ 99.99%的Mg、纯度 ≥ 99.995%的Zn、纯度 ≥ 99.8%的Mg-30%Zr中间合金、纯度 ≥ 99.8%的镁钪中间合金,按照名义成分以质量百分比计为:Zn1.5%,Zr0.6%,Sc1%,其余为Mg配制合金。首先将Mg在坩埚中通过电阻炉加热熔化,所用保护气氛为体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:100的混合气体,在熔体温度为720℃时向坩埚中加入Zn,升温至750℃时再加入Mg-30%Zr中间合金,之后升温至780℃加入镁钪中间合金并保温30min,然后降温至740℃,依次经过1min搅拌和3min静置后,将熔体在体积百分比为六氟化硫:二氧化碳=1:100的混合保护气氛下浇铸到预热温度为200℃的永久模具中,得到镁合金铸锭。该合金的室温显微硬度为60.8Hv;该合金的室温抗摩擦系数为0.127;该合金在37℃的Hank's模拟体液(成分见表1)中浸泡168h后,失重腐蚀速率为0.659mg · cm⁻² · day⁻¹,腐蚀方式为均匀腐蚀。

[0035] 在上述实施例中,由于制备合金的原料纯度无法达到百分之百,同时制备工艺流程中也会带来少许杂质,因而制备出的Mg-Zn-Zr-Sc合金中除Mg、Zn、Zr、Sc以外还会包括有其他杂质元素,这些杂质元素在合金中的质量百分比总量不大于0.5%。尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同限定。

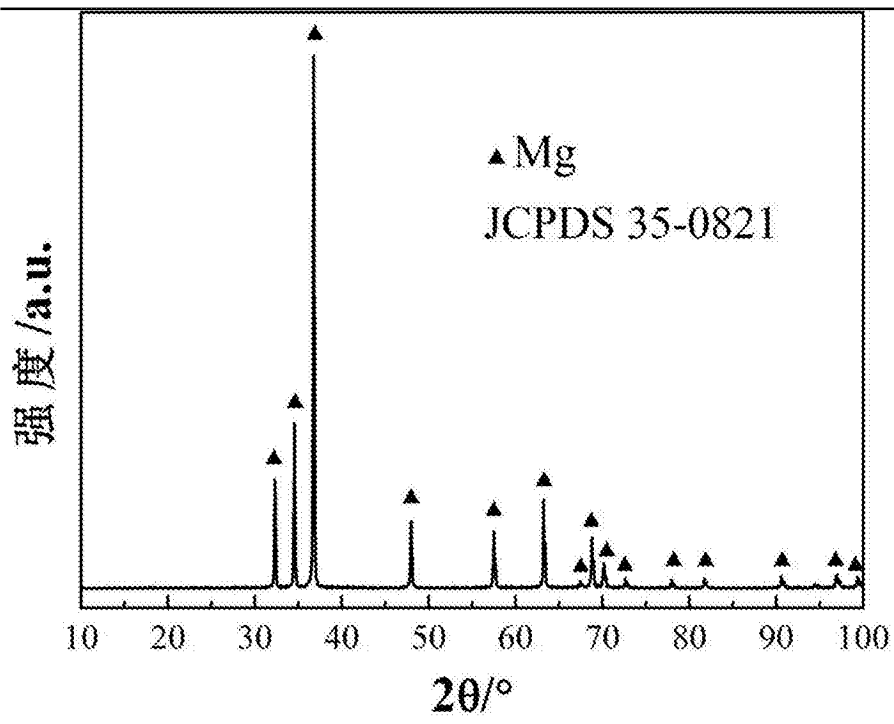


图1