



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104284993 B

(45)授权公告日 2017.06.23

(21)申请号 201380022714.6

(22)申请日 2013.06.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104284993 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(30)优先权数据
61/664,229 2012.06.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.10.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/062876 2013.06.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/001191 EN 2014.01.03

(73)专利权人 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

(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

代理人 王海宁

(51)Int.Cl.

G22C 23/04(2006.01)

G22F 1/00(2006.01)

(56)对比文件

EP 1959025 B1,2012.03.21,

J.Geis-Gerstorfer et al.Blood

triggered corrosion of magnesium.

《Materials Science and Engineering B》

.2011,第176卷

ZOU Hong-hui.Effect of microstructure

on creep behavior of Mg-5%Zn-2%Al(-2%Y)

alloy.《Transactions of Nonferrous Metals

Society of China》.2008,第18卷(第3期),

ZOU Hong-hui.Effect of microstructure

on creep behavior of Mg-5%Zn-2%Al(-2%Y)

alloy.《Transactions of Nonferrous Metals

Society of China》.2008,第18卷(第3期),

审查员 艾西

权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

镁合金、其生产方法及其用途

(57)摘要

本专利申请涉及镁合金,并且涉及其生产方法以及涉及其用途,该镁合金包含:按重量计1.5%至7.0%的Zn,按重量计0.5%至3.5%的Al,其余是镁,其包含促进电化学电势差和/或促进形成沉淀和/或金属间相的杂质,其总量为不大于按重量计0.0063%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Zr、Y、Sc或具有21、57至71和89至103序数的稀土、Be、Cd、In、Sn和/或Pb以及P。

1. 一种具有改进的机械和电化学特性的镁合金,包含:

按重量计1.5%至7.0%的Zn,按重量计0.5%至3.5%的Al,其余部分是包含杂质的镁,所述杂质促进电化学电势差和/或促进形成沉淀和/或金属间相,总量为不大于按重量计0.0063%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Zr、Y、Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土、Be、Cd、In、Sn和/或Pb以及P,其中所述合金Zn含量以按重量%计大于或等于以按重量%计的所述合金Al含量。

2. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于所述Zn含量是按重量计1.5%至5.5%,以及所述Al含量是按重量计至少0.5%至2.0%,其中所述合金的微结构是由Zn和Al形成的混合晶体,Zn和Al完全以溶液形式存在而没有沉淀。

3. 根据权利要求2所述的镁合金,其特征在于所述Zn含量是按重量计3.5%至5.5%。

4. 根据权利要求2所述的镁合金,其特征在于所述Al含量是按重量计1.0%至2.0%。

5. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于所述Zn含量是按重量计3.0%至7.0%,以及所述Al含量是按重量计0.5%至3.5%,其中所述合金的基质仅包含以 $Mg_3Zn_3Al_2$ 和MgZn形式的沉淀。

6. 根据权利要求5所述的镁合金,其特征在于所述Zn含量是按重量计4.0%至6.0%。

7. 根据权利要求5所述的镁合金,其特征在于所述Al含量是按重量计1.5%至2.5%。

8. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于在杂质总和中单一杂质占以下重量%:Fe<0.0005;Si<0.0005;Mn<0.0005;Co<0.0005;Ni<0.0005;Cu<0.0005;Zr<0.0003;Y<0.0003;Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土总计<0.001;Be、Cd、In、Sn和/或Pb每一个<0.0003;并且P<0.0002。

9. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于当将所述杂质元素Fe、Si、Mn、Co、Ni和Cu结合时,这些杂质总数以重量%不大于0.0030。

10. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于当将所述杂质元素Fe、Si、Mn、Co、Ni和Cu结合时,这些杂质总数以重量%不大于0.0021。

11. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于当将所述杂质元素Fe、Si、Mn、Co、Ni和Cu结合时,这些杂质总数以重量%不大于0.0009。

12. 根据权利要求2所述的镁合金,其特征在于所述合金具有细晶粒微结构,其具有<7.5 μ m的晶粒尺寸,在单一基质相之间没有相当大的电化学电势差。

13. 根据权利要求12所述的镁合金,其特征在于所述晶粒尺寸为<5 μ m。

14. 根据权利要求12所述的镁合金,其特征在于所述晶粒尺寸为<2.5 μ m。

15. 根据权利要求5所述的镁合金,其特征在于所述合金基质仅包含这种沉淀,所述沉淀与所述基质相比不具有电势差或具有尽可能小的电势差,或其比所述基质较不惰性。

16. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于所述沉淀具有尺寸是1 μ m,并且分散地分布在晶界处或晶粒内部中。

17. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于所述沉淀的尺寸是<0.2 μ m。

18. 根据权利要求1所述的镁合金,其特征在于其具有拉伸强度 \geq 275MPa,屈服点 \geq 200MPa,以及屈服比<0.8,其中拉伸强度与屈服点之间的差是 \geq 50MPa,以及机械不对称性<1.25。

19. 根据权利要求18所述的镁合金,其特征在于所述拉伸强度为 \geq 300MPa。

20. 根据权利要求18所述的镁合金,其特征在于所述屈服点为 $\geq 225\text{MPa}$ 。
21. 根据权利要求18所述的镁合金,其特征在于所述屈服比为 < 0.75 。
22. 根据权利要求18所述的镁合金,其特征在于所述拉伸强度与屈服点之间的差是 $\geq 100\text{MPa}$ 。
23. 一种具有改进的机械和电化学特性的镁合金的生产方法,包括以下步骤:
- 通过真空蒸馏生成高纯度镁;
 - 通过根据步骤a)的镁与高纯度Zn和Al的合成生成所述合金的坯料,以组成按重量计1.5%至7.0%的Zn,按重量计0.5%至3.5%的Al,其余是包含杂质的镁,所述杂质促进电化学电势差和/或促进形成沉淀和/或金属间相,总量为不大于按重量计0.0063%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Zr、Y、Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土、Be、Cd、In、Sn和/或Pb以及P,其中所述合金Zn含量以按重量%计大于或等于以按重量%计的所述合金Al含量;
 - 通过在 250°C 与 350°C 之间的温度以1至60个小时的保持时间退火并且通过暴露于空气以及在水浴中冷却而将所述合金均化;
 - 将所述均化的合金在 250°C 与 350°C 之间的温度范围内至少一次成形;并且
 - 任选地在 200°C 与 350°C 之间的温度范围内以5分钟至6个小时的保持时间热处理所述成形的合金。
24. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于在步骤d)中将所述均化的合金在 270°C 与 350°C 之间的温度范围内至少一次成形。
25. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于所述Zn含量是按重量计1.5%至5.5%,并且所述Al含量是按重量计至少0.2%至2.0%,其中所述合金的微结构是由Zn和Al形成的混合晶体,Zn和Al完全以溶液形式存在而没有沉淀。
26. 根据权利要求25所述的方法,其特征在于所述Zn含量是按重量计3.0%至5.5%。
27. 根据权利要求25所述的方法,其特征在于所述Al含量是按重量计1.0%至2.0%。
28. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于所述Zn含量是按重量计3.0%至7.0%,并且所述Al含量是按重量计0.5%至3.5%,其中所述合金的基质仅包含以 $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ 和 MgZn 形式的沉淀。
29. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于所述Zn含量是按重量计4.0%至6.0%。
30. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于所述Al含量是按重量计1.5%至2.5%。
31. 根据权利要求23或权利要求25所述的方法,其特征在于合金元素Zn和Al不以高于溶解限度的量被包含,并且所述合金基质中沉淀的形成被所述溶解限度以下的成形和热处理过程抑制,所述沉淀形成与所述合金基质相比加速腐蚀的阴极。
32. 根据权利要求23或权利要求28所述的方法,其特征在于合金元素Zn和Al以稍微高于溶解限度的量被包含,并且在所述溶解限度以下的温度使用来自成形和热处理过程的沉淀来调节强度。
33. 根据权利要求32所述的方法,其特征在于在 200°C 至 350°C 范围内的温度使用来自成形和热处理过程的沉淀来调节强度。
34. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于所述沉淀具有尺寸是 $1\mu\text{m}$,并且分散地分布在晶界处或晶粒内部中。
35. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于所述沉淀的尺寸是 $< 0.2\mu\text{m}$ 。

36. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于在杂质总和中单一杂质占以下重量%:Fe<0.0005;Si<0.0005;Mn<0.0005;Co<0.0005;Ni<0.0005;Cu<0.0005;Zr<0.0003;Y<0.0003;Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土<0.0010;Be、Cd、In、Sn和/或Pb每一个<0.0003;并且P<0.0002。

37. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于当将所述杂质元素Fe、Si、Mn、Co、Ni和Cu结合时,这些杂质总数以重量%不大于0.0040。

38. 根据权利要求37所述的方法,其特征在于这些杂质总数以重量%不大于0.020。

39. 根据权利要求37所述的方法,其特征在于这些杂质总数以重量%不大于0.0010。

40. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于所述成形过程是挤压、等通道转角挤压和/或多次锻造。

41. 根据权利要求1至22中的任一项所述的镁合金用于生产可生物降解的植入物的用途。

42. 根据权利要求41所述的镁合金的用途,其特征在于所述植入物选自:血管内植入物;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。

43. 根据权利要求42所述的镁合金的用途,其特征在于所述血管内植入物是支架。

44. 通过根据权利要求23至40中的任一项所述的方法生产的镁合金用于生产可生物降解的植入物的用途。

45. 根据权利要求44所述的镁合金的用途,其特征在于所述植入物选自:血管内植入物;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。

46. 根据权利要求45所述的镁合金的用途,其特征在于所述血管内植入物是支架。

镁合金、其生产方法及其用途

[0001] 本专利申请涉及镁合金,并且涉及其生产方法以及涉及其用途。

[0002] 已知镁合金的特性由合金元素和杂质的类型和量以及生产条件明确地限定。合金元素和杂质对镁合金特性的影响是本领域技术人员长时间来已知的并且阐明了确定二元或三元镁合金的特性其作为植入物材料的用途的复杂性。

[0003] 最常用于镁的合金元素是铝,由于固溶体和沉淀硬化以及细晶粒形成导致增加的拉伸强度,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更低的铁含量移动,在该铁含量处铁颗粒沉淀或与其他元素一起形成金属间颗粒。镁合金中不希望的伴生元素包括铁、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。

[0004] 在所有镁铸造合金中可以发现锰并且以AlMnFe沉淀的形式结合铁,由此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。

[0005] 硅降低了可铸造性和粘度,并且随着Si含量升高,预期了一种恶化的腐蚀行为。铁、锰和硅具有非常高的形成金属间相的倾向。

[0006] 这种相的电化学电势非常高并且因此可以作为控制合金基质的腐蚀的阴极。

[0007] 作为固溶体硬化的结果,锌改进机械性能并且导致晶粒细化,然而它还导致在二元Mg-Zn和三元Mg-Al-Zn合金中以按重量计1.5至2%的含量开始的具有倾向于热裂化的微孔性。

[0008] 由锆形成的合金添加物提高拉伸强度而没有降低膨胀并且导致晶粒细化,但是还导致对动态重结晶的严重损害,这在重结晶温度的提高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硅的熔体中,因为损失晶粒细化作用。

[0009] 稀土例如Lu、Er、Ho、Th、Sc和In均表现出类似的化学行为并且形成在二元相图的富含镁侧上具有部分溶解度的低共熔系统,以便沉淀硬化是有可能的。

[0010] 已知的是另外的合金元素连同杂质的添加引起二元镁合金中形成不同的金属间相。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,该金属间相更惰性并且能够形成局部电池(local element),由此腐蚀行为恶化。

[0011] 除了这些影响因素之外,镁合金的特性还决定性地取决于冶金生产条件。当通过合金化加入合金元素时,常规的浇铸方法自动引入杂质。因此现有技术(US 5,055,254 A)对镁浇铸合金中的杂质限定容许限度,例如,该限度对于包含约按重量计8%至9.5%的Al和按重量计0.45%至0.9%的Zn的镁-铝-锌合金,提及容许限度是按重量计0.0015%至0.0024%的Fe、按重量计0.0010%的Ni、按重量计0.0010%至0.0024%的Cu以及按重量计不小于0.15%至0.5%的Mn。

[0012] 在许多已知文献中提及镁及其合金中杂质的容许限度以及生产条件并且如下以按重量计%列出:

[0013]

合金	生产	状态	Fe	Fe/Mn	Ni	Cu
纯Mg	没有信息		0.017		0.005	0.01

AZ91	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	压铸	F		0.021	0.003	0.010
AM50	压铸	F		0.015	0.003	0.010
AS41	压铸	F		0.010	0.004	0.020
AE42	压铸	F		0.020	0.020	0.100

[0014] 已经发现了这些容许限 (tolerance definition) 不足以可靠地排除促进腐蚀的金属间相的形成,这就电化学而言比镁基质具有更惰性的电势。

[0015] 可生物降解的植入物 (整形外科、创伤学、心血管植入物) 在其生理学必须的支持周期期间要求承载功能以及因此强度连同足够的膨胀性。然而,尤其是在此方面,已知的镁材料不能达到甚至接近通过永久性植入物——例如钛、CoCr合金和钛合金——所实现的特性。永久性植入物的限拉伸强度 R_m 为大约500MPa至>1000MPa,而镁材料的极限拉伸强度迄今为止为<275MPa,并且大多数情况下<250MPa。

[0016] 许多工业镁材料的另一个缺点是其极限拉伸强度 R_m 与屈服点 R_p 之间的差异仅仅是小的。在允许塑性形变的植入物的情况下,例如心血管支架,这意味着在材料的初始变形之后对于变形不存在进一步的阻力,并且已经变形的区域在没有任何负载增加的情况下进一步变形,由此可以引起部件的部分的过度拉伸并且可能发生断裂。

[0017] 许多镁材料,比如包含按重量计3%至10%的Al以及小于按重量计1%的Zn和Mn (AZ族) 的合金例如另外地表现出明显显著的机械不对称性,这在机械特性差异中证明,尤其是以拉伸负荷和压缩负荷的屈服点 R_p 。例如在用于生产适当的半成品的成形过程——例如挤压、辊压和牵引——期间,产生该不对称性。在拉伸期间的屈服点 R_p 与在压缩期间的屈服点 R_p 之间的太大的差异可能导致部件的不均匀变形——比如心血管支架,该部件随后经历多轴变形,并且可能引起开裂和断裂。

[0018] 由于晶面滑移系统的低数值,镁合金一般而言还可在成形过程期间形成纹理,例如在成形过程期间通过将晶粒定向用于生产适当的半成品的挤压、辊压和牵引。具体地,这意味着半成品在空间中在不同的方向上具有不同的特性。例如,在成形之后在空间中的一个方向上出现高可变形性或断裂伸长 (elongation at fracture),并且在空间中的另一个方向上出现降低的可变形性或断裂伸长。该纹理的形成同样应该避免,因为支架经历高塑性形变,并且降低的断裂伸长增加了植入物故障的风险。用于在成形期间基本上避免该纹理的一种方法是在成形之前尽可能细的调节晶粒。因为镁材料的六方晶格结构,这些材料在室温下变形的能力低,特征在于基准平面内的滑移。如果材料另外地具有粗糙的微结构,也就是说粗糙的晶粒,则在进一步变形时被迫产生所谓的孪晶,此时出现剪切应变,这将晶区转变为与起始位置镜面对称的位置。

[0019] 产生的孪晶晶界构成了材料中的薄弱点,在此开始早期开裂,尤其是具有塑性形变,最终导致了部件破坏。

[0020] 如果植入物材料的晶粒足够细,则该植入物故障的风险显著降低。因此植入物材料应具有尽可能细的晶粒以防止该不期望的剪切应变。

[0021] 所有对于植入物可用的工业镁材料在生理学介质中经受高腐蚀。在现有技术中已经进行了尝试来通过提供具有抑制腐蚀涂层的植入物来限制腐蚀倾向,例如,该涂层由聚合物材料(EP 2 085 100 A2,EP 2 384 725 A1)、水或醇转化溶液(alcoholic conversion solution)(DE 10 2006 060 501 A1)或氧化物(DE 10 2010 027 532 A1,EP 0 295 397 A1)制成。

[0022] 聚合物钝化层的使用是高度有争议的,因为几乎所有的适当的聚合物也有时在组织中引起强烈的炎症。没有该保护措施的薄结构不能达到要求的支持周期。薄壁创伤植入物上的腐蚀往往伴随拉伸强度的过快损失,其通过每单位时间形成过多量的氢造成额外的负担。结果是在骨和组织中的不希望的气体内含物。

[0023] 在具有更大横截面的创伤植入物情况下,存在能够通过其结构来有意地控制氢问题和植入物的腐蚀速度的需要。

[0024] 具体地,利用可生物降解的植入物,期望元素的最大生物相容性,因为包含的所有化学元素在分解后都被身体吸收。在任何情况下应该避免高毒性元素,比如Be、Cd、Pb、Cr等等。

[0025] 可降解的镁合金尤其适合于实施已经在现代医学技术中以广泛种类的形式采用的植入物。例如,使用植入物来支持脉管、中空器官和血管系统(血管内植入物,比如支架),用于紧固和暂时固定组织植入物和组织移植,而且还用于整形外科的目的,例如钉、板或螺钉。植入物的特别常用的形式是支架。

[0026] 支架的植入已经被确立为用于治疗血管疾病的最有效的治疗措施之一。支架具有在患者的中空器官中承担支持功能的目的。为此目的,特征为常规设计的支架具有包括金属支柱的细丝(filigree)支撑结构,该结构最初以压缩形式存在用于引入到身体中并且在应用的位置膨胀。该支架的主要应用领域之一是永久地或暂时地加宽并且保持打开的血管收缩,特别是冠状血管的收缩(狭窄)。此外,已知动脉瘤支架,其主要用来封闭动脉瘤。另外提供支撑功能。

[0027] 植入物,特别是支架,具有由植入物材料制成的基体。植入物材料是非活体材料,该材料用于医学中的应用并且与生物系统相互作用。作为植入材料使用的材料——其当如预期使用时与身体环境接触——的基本先决条件是其身体友好性(生物相容性)。为了本申请的目的,生物相容性应理解为是指材料在特定应用中诱导适当的组织反应的能力。这包括以临床上期望的相互作用对受体组织的植入物的化学、物理、生物和形态表面性质的适应性。植入物材料的生物相容性还取决于植入的生物系统的反应的当时的过程。例如,在相对短的时间内发生刺激和炎症,这可能导致组织变化。取决于植入物材料的特性,因此生物系统以不同的方式反应。根据生物系统的反应,植入物材料可以分为生物活性、生物惰性和可降解或可再吸收材料。

[0028] 植入物材料包括聚合物、金属材料 and 陶瓷材料(例如,作为涂层)。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(比如316L)、钴基合金(比如CoCrMo浇铸合金、CoCrMo锻造合金、CoCrWNi锻造合金和CoCrNiMo锻造合金)、工业纯钛和钛合金(比如cp钛、TiAl6V4或TiAl6Nb7)以及金合金。在生物可腐蚀支架领域,提出了使用镁或工业纯铁以

及元素镁、铁、锌、钼和钨的生物可腐蚀基础合金。

[0029] 具有细丝结构的暂时性植入物的生物可腐蚀镁合金的使用是困难的,特别是因为植入物的降解在体内进行非常快。所以为了降低腐蚀速度,即降解速度,讨论了不同的方法。对于一种方法,尝试了通过开发合适的合金来降低植入物材料的部件上的降解。此外,涂层产生了临时的降解抑制。尽管现有的方法是有前景的,但是它们目前均没有导致可购买的产品。不管迄今为止已经做出的努力,但是对于有可能至少暂时地降低镁合金在体内的腐蚀,同时优化其机械性能的解决方案还有相当持续的需要。

[0030] 就现有技术而言,本发明的目的是提供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要求的支持周期内保持电化学稳定状态,具有细晶粒和高耐腐蚀性而无需保护层,同时还改进了机械性能,比如增加了拉伸强度和屈服点,以及降低了机械不对称性。

[0031] 通过具有权利要求1的特征的镁合金、具有权利要求10的特征的方法以及根据权利要求19至22的特征的用途实现这些目的。

[0032] 在从属权利要求中列出的特征允许有利地优化根据本发明的镁合金、其根据本发明的生产方法以及用途。

[0033] 根据本发明的方案基于以下认识,即必须确保在支持周期内植入物的镁基质的耐腐蚀性和变形性,使得植入物能够吸收多轴永久性负荷而不断裂或开裂,并且还能够利用镁基质作为通过生理液体触发的分解的方式。

[0034] 这通过镁合金实现,其包含:

[0035] 按重量计1.5%至7.0%的Zn,按重量计0.5%至3.5%的Al,其余部分是镁,镁包含杂质,杂质促进电化学电势差和/或促进形成沉淀和/或金属间相,总量为不大于按重量计0.0063%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Zr、Y、Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土、Be、Cd、In、Sn和/或Pb以及P,其中合金Zn含量以按重量%计大于或等于合金Al含量以按重量%计。

[0036] 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的含量以及其结合,并且还通过加入沉淀和固溶体可硬化元素来实现,这些元素必须以完全固溶体存在。所获得的微结构在成形和热处理工艺之后在单个基质相之间不具有电化学电势差,并且因此这些差异不能在生理学介质中促进腐蚀。

[0037] 申请人出乎意料地发现合金基质可以由Zn和Al形成混合晶体或取决于处理形式可以形成混合晶体,合金基质具有优选地按重量计1.5%至5.5%、并且更特别是按重量计3.5%至5.5%的Zn含量,以及优选地按重量计至少0.5%至2.0%、并且更特别是按重量计1.0%至2.0%的Al含量,Zn和Al完全以溶液形式存在而没有沉淀,混合晶体比未合金化的高等级镁具有更高的标准电势,并且因此合金是更惰性的。

[0038] 应注意,精确地调节合金Zn和Al的含量使得固溶体中的含量尽可能高,并且因此实现最大的腐蚀保护,而不超出溶解限度。该合金的典型成形温度在这些条件下范围在270与330°C之间。这防止在合金基质中形成颗粒,这会在腐蚀过程期间具有阴极功能并且因此促进腐蚀。

[0039] 另一个出乎意料的结果是,以Zn含量优选地是按重量计3.0%至7.0%,并且更特别是按重量计4.0%至6.0%,并且Al含量优选地是按重量计0.5%至3.5%,并且更特别是按重量计1.5%至2.5%获得了合金,其包含以 $Mg_3Zn_3Al_2$ 和MgZn形式的沉淀并且具有极其小

的晶粒尺寸,其中具有尺寸为小于 $1\mu\text{m}$,并且优选地 $0.2\mu\text{m}$ 的沉淀位于晶界上和晶粒内部中两者。

[0040] 在这种情况下,合金元素可以以比溶解限度甚至稍微高的量存在于合金中。受合金生产期间冷却条件的控制,合金元素最初以溶液存在。在低于溶解限度的温度——例如在 250°C ——下合金的成形期间,在成形期间沉淀细颗粒,该细颗粒防止晶粒生长并且然后有助于拉伸强度的增加,二者均由于颗粒硬化和晶粒细化硬化。通过在低于合金元素完全进入溶液的温度的温度——例如 200°C ——下随后老化形成的半成品有可能沉积细颗粒,该细颗粒在后来的热机械处理步骤期间继续保留在基质中以便防止晶粒生长并且增加强度。

[0041] 根据本发明的合金具有特别高的耐腐蚀性。这通过显著降低合金基质中某些元素的含量以及某些元素的结合来实现,由此获得微结构,其中与所有已知的工业上可得的镁材料相反,在单一的基质相之间不再出现电化学电势差,并且这些因此不再就生理学介质中材料的加速腐蚀起作用。

[0042] 先前已知的杂质的容许限度不考虑锻造的镁合金经常经受热机械处理并且更具体地经受延长的退火过程,这产生接近平衡的结构。金属元素通过扩散的方式结合并且形成已知的金属间相,该金属间相与镁基质相比具有不同的电化学电势,明显地相当更高的电势,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。

[0043] 因为根据本发明的合金包含Al,特别重要的是不仅限制一般对镁合金的耐腐蚀性具有显著不利影响的元素,例如Ni、Co或Cu,而且还值得注意地限制元素Fe、Mn和Si。

[0044] 当生产根据现有技术该合金时,剩余的Fe和剩余的Mn均留在熔体中。此外,该熔体未就Si进行纯化。然而Fe、Mn和Si具有非常高的形成三元金属间Fe-Mn-Si相的倾向,这具有非常正的电势并且因此构成非常有效的阴极用于材料的腐蚀。此外,Al另外地将熔体内铁作为铁颗粒或与其他元素的金属间颗粒开始沉淀的界限朝向显著更低的铁含量移动。

[0045] 申请人已经发现当符合以下按重量%计的单一杂质的容许限度时可以获得腐蚀稳定的合金基质:

[0046] Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu每一个 <0.0005 ;Zr、Y每一个 <0.0003 ;Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土总计 <0.001 ;Be、Cd、In、Sn和/或Pb每一个 <0.0003 ;并且 $P<0.0002$ 。

[0047] 优选地,腐蚀稳定的合金基质包含总量不大于 $0.0053\text{Gew.}\%$ 的杂质,这在符合以下按重量%计的单一杂质的容许限度时可以实现:

[0048] Fe、Si、Mn每一个 <0.0005 ;Co、Ni、Cu每一个 <0.0002 ;Zr、Y每一个 <0.0003 ;Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土总计 <0.001 ;Be、Cd、In、Sn和/或Pb每一个 <0.0003 ;并且 $P<0.0001$ 。

[0049] 特别优选的是,腐蚀稳定的合金基质包含总量不大于 $0.0022\text{Gew.}\%$ 的杂质,这在符合以下按重量%计的单一杂质的容许限度时可以实现:

[0050] Fe、Si、Mn每一个 <0.0002 ;Co、Ni、Cu、Zr、Y每一个 <0.0001 ;Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土总计 <0.0005 ;Be、Cd、In、Sn和/或Pb每一个 <0.0001 ;并且 $P<0.0001$ 。

[0051] 如果由Fe、Si、Mn、Co、Ni和Cu组成的单一杂质的总量不大于按重量计 0.0030% 、优选不大于按重量计 0.0021% 并且特别优选不大于按重量计 0.0009% ,则与基质相比具有正电势差的沉淀或颗粒的形成被完全抑制,或显著地降低。

[0052] 根据本发明的合金的具体优点是其不再具有任何相关含量的Fe、Si或Mn并且仅Zn

和Al保留在材料中,这增加镁的耐腐蚀性并且提高了强度,然而不存在可以形成用于腐蚀过程的有效阴极的元素。该低浓度此外不再允许形成金属间相,其与基质相比具有更正的电化学电势。

[0053] 因为Zr含量显著地低于现有技术的含量,所以不能形成富含Zr的相,这些相通常比镁基质更惰性,并且因此用作促进腐蚀的阴极位点。

[0054] 通过限制钇含量,有利地降低了应力和振动腐蚀(vibration corrosion)的倾向,抵制机械强度的迅速弱化。

[0055] 因为来自可生物降解的植入物的镁合金的化学元素被人体吸收,所以另外地合金中高毒性元素比如Be、Cd、In、Sn和/或Pb连同稀土(具有序数21、57至71和89至103的元素)的量必须被限制以实现高的生物相容性,同时还抑制在这些元素与镁、铝和锌之间形成金属间相。

[0056] 因此该低浓度还确保镁基质不再包含任何或仅仅包含少量的沉淀或颗粒相,其与基质相比具有更正的电化学电势。

[0057] 与通过Zn和Al的固熔体硬化相关,在根据本申请的合金中包含的元素的这些沉淀或颗粒允许镁基质的拉伸强度增加,并且基质的电化学电势提高,从而产生降低腐蚀的作用,值得注意地是关于生理学介质。沉淀优选地具有不大于 $1\mu\text{m}$ 、并且优选不大于 $0.2\mu\text{m}$ 的尺寸,并且位于晶界上和晶粒内部中,从而在热处理期间晶界的移动以及在变形期间的位错受损,并且提高了镁合金的强度。

[0058] 根据本申请的镁合金达到的拉伸强度 $>275\text{MPa}$ 、并且优选地 $>300\text{MPa}$,屈服点 $>200\text{MPa}$ 、并且优选地 $>225\text{MPa}$,并且屈服比 <0.8 、并且优选地 <0.75 ,其中拉伸强度与屈服点之间的差 $>50\text{MPa}$ 、并且优选地 $>100\text{MPa}$,并且机械不对称性 <1.25 。

[0059] 新颖的镁合金的这些显著改进的机械性质确保了植入物,例如心血管支架能够在整个支撑周期内经受植入状态的多轴永久性负荷,尽管由于腐蚀开始镁基质的降解。

[0060] 所以为了最小化机械不对称性,特别重要的是镁合金具有特别细的微结构,具有不大于 $7.5\mu\text{m}$ 、优选地 $<5\mu\text{m}$ 并且特别优选 $<2.5\mu\text{m}$ 的晶粒尺寸。

[0061] 目的此外通过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:

[0062] a) 通过真空蒸馏的方式生成高纯度镁;

[0063] b) 通过合成根据步骤a)的镁与高纯度Zn和Al生成合金坯(billet),以组成按重量计1.5%至7.0%的Zn,按重量计0.5%至3.5%的Al,其余是包含杂质的镁,杂质促进电化学电势差和/或促进形成沉淀和/或金属间相,总量为不大于按重量计0.0063%的Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu、Zr、Y和Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土、Be、Cd、In、Sn和/或Pb以及P,其中合金Zn含量以按重量%计大于或等于合金Al含量以按重量%计;

[0064] c) 通过在 250°C 与 350°C 之间的温度以1至60个小时的保持时间退火并且通过暴露于空气以及在水浴中冷却而将合金均化;

[0065] c) 将均化的合金在 250°C 与 350°C 之间的温度范围内至少一次成形;并且

[0066] e) 任选地在 200°C 与 350°C 之间的温度范围内以5分钟至6个小时的保持时间热处理成形的合金。

[0067] 在一个优选实施方式中,在 270°C 与 350°C 之间的温度范围内进行步骤c)合金。

[0068] 按重量计优选1.5%至5.5%、并且更特别按重量计3.5%至5.5%的Zn含量,以及按重量计优选至少0.2%至2.0%、并且更特别按重量计1.0%至2.0%的Al含量确保合金的微结构是由Zn和Al形成的混合晶体,其完全以溶液形式存在而没有沉淀,混合晶体比高等级镁具有更高的标准电势。在随后的成形期间,必须注意保持成形温度,例如270°C至330°C,以便确保不超过单一元素的溶解限度。这防止在基质中形成颗粒,颗粒可以具有加速腐蚀的作用。

[0069] 相比之下,按重量计优选3.0%至7.0%、并且更特别按重量计4.0%至6.0%的Zn含量,以及按重量计优选0.5%至3.5%、并且更特别按重量计1.5%至2.5%的Al含量意味着合金元素可以以稍微高于溶解限度的量存在。根据步骤d)在低于溶解限度在200°C至350°C的温度下的均化退火之后的成型工艺防止在 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中的沉淀,并且仅仅引起细颗粒在基质中以 $Mg_3Zn_3Al_2$ 和MgZn的形式沉淀,这损害晶粒生长,并且由于颗粒硬化和晶粒细化硬化有助于提高合金的拉伸强度。通过在低于引起合金元素完全进入溶液的温度(典型地,这些是20°C至325°C的温度)下随后老化生产的成形半成品,有可能沉淀颗粒,其在随后的热机械处理期间继续保留在基质中,防止晶粒生长过程并且进一步增加强度。

[0070] 优选地使用真空蒸馏以生产具有所要求的阈值的用于根据本专利申请的合金的起始材料。

[0071] 合金元素Zn和Al的量以及杂质的总量可以被选择性地调节并且以按重量%计是:

[0072] a) 对于单一杂质:

[0073] Fe、Si、Mn、Co、Ni、Cu每一个 <0.0005 ;

[0074] Zr、Y每一个 <0.0003 ;

[0075] Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土总计 <0.001 ;

[0076] Be、Cd、In、Sn和/或Pb每一个 <0.0003 ;并且

[0077] $P < 0.0002$ 。

[0078] aa) 对于单一杂质,杂质的优选总量按重量计不超过0.0053%:

[0079] Fe、Si、Mn每一个 <0.0005 ;

[0080] Co、Ni、Cu每一个 <0.0002 ;

[0081] Zr、Y每一个 <0.0003 ;

[0082] Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土总计 <0.001 ;

[0083] Be、Cd、In、Sn和/或Pb每一个 <0.0003 ;并且

[0084] $P < 0.0001$ 。

[0085] ab) 对于单一杂质,杂质的特别优选总量按重量计不超过0.0022%:

[0086] Fe、Si、Mn每一个 <0.0002 ;

[0087] Co、Ni、Cu、Zr、Y每一个 <0.0001 ;

[0088] Sc或具有序数21、57至71和89至103的稀土总计 <0.0005 ;

[0089] Be、Cd、In、Sn和/或Pb每一个 <0.0001 ;并且

[0090] $P < 0.0001$ 。

[0091] b) 对于单一杂质的组合总计是:

[0092] Fe、Si、Mn、Co、Ni和Cu不大于0.0040,优选不大于0.0020,并且特别优选不大于0.0010。

[0093] 特别有利的是在此描述的方法仅仅需要较小数量的成形步骤。因此可以优选地采用挤压、等通道转角挤压(equal channel angular extrusion)和/或多次锻造,这确保实现 $<15\mu\text{m}$ 的基本上均匀的细晶粒。

[0094] 由于人工老化,在晶界上和晶粒内部中形成具有 $1\mu\text{m}$ 、并且优选地 $0.2\mu\text{m}$ 的晶粒尺寸的沉淀,从而合金的拉伸强度达到 $>275\text{MPa}$ 、并且优选 $>300\text{MPa}$ 的值,这些值显著地高于现有技术。

[0095] 本专利申请的第三个想法涉及根据本方法生产的镁合金在医疗技术中的用途,特别是用于植入物的生产,例如血管内植入物比如支架,用于紧固和暂时地固定组织植入物和组织移植、矫形和牙科植入物和神经植入物,所述镁合金具有前面描述的有利组成和结构。

[0096] 在本专利申请的意义的内所有植入物在心血管领域、骨接合术领域或其他领域内。

[0097] 在本申请意义内的心血管领域是指

[0098] -所有心血管系统——即,心脏和血管系统——的疾病的诊断、预防和治疗

[0099] -通过用于支撑脉管和血管系统的活性和非活性植入物

[0100] -包括冠状、脑和周围血管植入物,例如支架、瓣膜、闭合装置、封堵器、夹子、盘管、锁环、可植入局部药物递送装置,

[0101] -可植入电刺激器(如起搏器和除颤器)、可植入监控装置、可植入电极,

[0102] -用于紧固和暂时地固定组织植入物和组织移植物的系统

[0103] -领域还包括作为支撑包括骨、椎间盘的中空器官的机械固定件或暂时性支持架的任何类型的支架。

[0104] 在本申请意义内的骨接合术是指

[0105] -用于通过除支架技术以外的机械装置比如金属板、销钉(pin)、杆、线、螺钉、夹具(clip)、爪(nail)、钉(staple)的内部固定和稳定治疗骨折的领域。

[0106] 在骨接合术领域和心血管领域之外的领域的实例是:

[0107] -用于治疗腱、关节、肌肉、软骨的疾病的装置

[0108] -口腔(包括牙科)以及颌面部植入物(除骨接合术装置外),

[0109] -美容植入物

[0110] -身体外支撑工具

[0111] -组织工程学,

[0112] -软组织植入物,

[0113] -用于伤口护理的装置,

[0114] -缝合材料和夹子,

[0115] -神经外科

[0116] -局部药物递送(除了心血管,即杆(lever))

[0117] 肾脏

[0118] 示例性实施方式

[0119] 实施例1

[0120] 生成了镁合金,其由按重量计5%的Zn和按重量计2%的Al组成,并且剩余部分是Mg,其中合金元素完全以溶液形式存在,并且包含以下按重量%计的单一杂质:

[0121] Fe:<0.0005;Si:<0.0005;Mn:<0.0005;Co:<0.0002;Ni:<0.0002;Cu<0.0002,其中由Fe、Si、Mn、Co、Ni和Cu组成的杂质的总数应该不大于按重量计0.0021%,Zr的含量按重量计<0.0003%,Y的含量按重量计<0.0001%,具有序数21、39、57至71和89至103的稀土含量总计应该小于按重量计0.001%,并且Be和Cd的含量应该分别不大于按重量计0.0001%,并且P<0.0001。

[0122] 将使用镁真空蒸馏生产的这种合金在300°C的温度下经受均化退火持续48小时,并且随后在高于溶解限度的275°C至300°C的温度下经受成形过程。通过多次挤压以及高于275°C下的溶解限度的退火过程以防止Mg₃Zn₃Al₂颗粒的沉淀生产用于心血管支架的精密管。

[0123] 实现了<10μm的晶粒尺寸,并且镁合金达到了大于300MPa的拉伸强度和<230MPa的屈服点。屈服比是0.72并且机械不对称性是1.15。

[0124] 实施例2

[0125] 生产了镁合金,其由按重量计5.5%的Zn和按重量计3%的Al组成,并且剩余部分是Mg,其中合金元素中的一些以具有<0.5μm的尺寸的MgZnAl形式的颗粒存在,并且包含以下按重量%计的单一杂质:

[0126] Fe:<0.0005;Si:<0.0005;Mn:<0.0005;Co:<0.0002;Ni:<0.0002;Cu<0.0002,其中由Fe、Si、Mn、Co、Ni和Cu组成的杂质的总数应该不大于按重量计0.0021%,Zr的含量按重量计<0.0003%,Y的含量按重量计<0.0001%,具有序数21、39、57至71和89至103的稀土含量总计应该小于按重量计0.001%,并且Be和Cd的含量应该分别不大于按重量计0.0001%,并且P<0.0001。

[0127] 以对应于实例1的方式生产镁合金。以便沉淀一些MgZnAl颗粒,在高于溶解限度在≤275°C的温度下进行挤压过程。

[0128] 通过多次挤压以及退火工艺部分地低于溶解限度生产用于心血管支架的精密管。溶解限度是330°C。根据本专利申请的主题的该合金达到了以下特性:

[0129] -拉伸强度为310至340MPa;

[0130] -屈服点为≤230MPa;

[0131] -屈服比为0.69;并且

[0132] -机械不对称性为1.1;并且

[0133] -晶粒尺寸<5μm。