



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102978494 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201210539373. 7

(22) 申请日 2012. 12. 13

(73) 专利权人 北京大学  
地址 100871 北京市海淀区成府路 202 号

(72) 发明人 郑玉峰 周维瑞 成艳

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

*G22C 23/00*(2006. 01)

*G22C 1/02*(2006. 01)

*G22C 1/04*(2006. 01)

*G23C 4/12*(2006. 01)

*G25D 9/04*(2006. 01)

*G25D 11/30*(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102552973 A, 2012. 07. 11,

CN 102813966 A, 2012. 12. 12,

JP 特开平 6-65669 A, 1994. 03. 08,

刘红宾. 基于合金化改善镁合金强 / 韧性的研究. 《中国博士学位论文全文数据库 ( 电子期刊) 工程科技 I 辑》. 2010,

刘红宾. 基于合金化改善镁合金强 / 韧性的研究. 《中国博士学位论文全文数据库 ( 电子期刊) 工程科技 I 辑》. 2010,

审查员 吴静

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种 Mg-Ge 系镁合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 Mg-Ge 系镁合金及其制备方法。所述镁合金包括 Mg 和 Ge ;以重量百分比计,所述镁合金中,Ge 的含量为 0~5%,但不为零。所述的镁合金的制备方法,包括如下步骤 :将所述 Mg、Ge、Ca、Zn 和微量元素按照下述 1)~6) 中任一种方式进行混合得到混合物 :1) Mg 和 Ge ;2) Mg、Ge 和 Ca ;3) Mg、Ge 和 Zn ;4) Mg、Ge 和微量元素 ;5) Mg、Ge、Ca 和微量元素 ;6) Mg、Ge、Zn 和微量元素 ;将所述混合物进行真空熔炼,或者将所述混合物进行烧结,然后经冷却即得到所述镁合金。本发明提供的可降解吸收 Mg-Ge- (Ca、Zn) 系列合金,为了改善传统医用镁合金普遍具有的力学性能较低、耐腐蚀性能较差的特点,选用生物相容性良好的锆、钙、锌作为合金化元素,通过成分设计及制备工艺的组合,实现了对镁合金的力学性能和耐腐蚀性能的调控。

1. 一种 Mg-Ge 系镁合金,其特征在于:所述镁合金由 Mg、Ge 和 Ca 组成;  
以重量百分比计,所述镁合金中,Ge 的含量为 1.5%,Ca 的含量为 0.2 ~ 1.5%,余量为 Mg。
2. 权利要求 1 所述的镁合金的制备方法,包括如下步骤:将所述 Mg、Ge 和 Ca 混合得到混合物,在 CO<sub>2</sub>和 SF<sub>6</sub>气氛保护下,将所述混合物进行熔炼,冷却后即得到所述镁合金。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述方法还包括将所述镁合金进行机械加工的步骤;所述机械加工包括轧制和 / 或快速凝固步骤;  
所述轧制包括如下步骤:将所述镁合金进行固溶处理,然后依次经粗轧、中轧和精轧。
4. 权利要求 1 所述镁合金的制备方法,包括如下步骤:将所述 Mg、Ge 和 Ca 混合得到混合物,将所述混合物进行烧结,然后经冷却即得到所述镁合金;  
所述烧结为下述任一种方法:元素粉末混合烧结法、预合金粉烧结法和自蔓延高温合成法。
5. 根据权利要求 3 或 4 所述的方法,其特征在于:所述方法还包括向所述镁合金的表面涂覆可降解陶瓷涂层的步骤;  
所述可降解陶瓷涂层的材料为羟基磷灰石、含锶羟基磷灰石、含氟羟基磷灰石、α-磷酸三钙、β-磷酸三钙和磷酸氧四钙中的一种或多种的任意组合;  
所述可降解陶瓷涂层的厚度为 0.01 ~ 5mm;  
通过等离子喷涂、电沉积或微弧氧化方法涂覆所述可降解陶瓷涂层。
6. 权利要求 1 所述 Mg-Ge 系镁合金在制备医用植入体中的应用。

## 一种 Mg-Ge 系镁合金及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 Mg-Ge 系镁合金及其制备方法,属于医用镁合金材料及其制备方法领域。

### 背景技术

[0002] 目前,临床上广泛应用的生物医用金属材料主要包括 316L、317L、304V 不锈钢、Co-Cr-Mo 合金、纯钛、Ti-6Al-4V、TiNi 合金等。这些材料制备而成的植入体具备良好的机械性能、耐腐蚀性能以及优异的生物相容性,在临床上通常被用来替代体内损伤组织或辅助创伤修复。当其被用来替代体内损伤组织时,要求植入体能够在体内长期保持结构稳定的状态。而在大多数情况下,人们对植入物和支架在体内所提供功能的需求都是暂时的。由于这些材料都是惰性材料,在体内不可自行降解,因此需二次手术取出,增加了治疗费用及患者风险。此外,植入物长期留存体内会带来不可预期的负面影响,例如,长期置入体内的血管支架会引发炎症和血管内膜增生,进而导致血管再狭窄。

[0003] 与此同时,当前广泛应用的这些生物医用金属材料其弹性模量与骨组织并不十分相称,从而导致“应力遮挡”效应。这样的后果是对新生骨组织产生和塑性的刺激减弱,并使植入体的稳定性下降。

[0004] 镁是一种特殊的轻金属,其密度为  $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ ,与人骨密度 ( $1.8\text{--}2.1\text{g}/\text{cm}^3$ ) 接近。与其他金属植入物材料相比,其弹性模量和压缩屈服强度更接近于正常骨组织。镁是人体内第二重要的阳离子,含量仅次于钾。镁在人体中正常含量为 25 克,且半数存在于骨骼中。此外,镁在人体正常新陈代谢过程中不可或缺。镁离子在细胞外液的浓度波动于  $0.7\text{--}1.05\text{mmol}/\text{L}$  之间,由肾脏和小肠保持其浓度稳定。镁在工程应用中的主要缺点是低耐腐蚀性,但这个缺点却成了其作为生物材料应用的优势:镁在体内可以降解成可溶的无毒氧化物并无害的从肠组织中排泄出体外。因此,作为新型的生物医用可降解材料,镁及镁合金具备良好的力学性能、可腐蚀降解性能及生物相容性,具有良好的应用前景。

[0005] 微量元素锆在人类生命过程中起着重要作用,与人体健康密切相关。锆广泛分布于人体的各组织器官,体内的许多酶如肌氨酸酶、细胞氧化酶、碳酐酶及大脑皮质、灰质成分均含有锆,细胞壁、线粒体、溶酶体等亚细胞组分和细胞间质基质中也含有锆。成年人每天从饮水、食物等平均摄入锆  $0.4\text{--}3.7\text{mg}$ ,几乎全部被胃肠道吸收,进入血液循环。锆进入人体后对各组织没有选择性,通常无蓄积作用,大部分经由肾脏在 4-7d 内从尿中排出,还有部分锆直接从消化道以粪便的形式排出体外。大量实验证明,锆具有抗肿瘤、消炎与免疫调节、抗病毒、抗氧化、抗衰老、降血脂等多重功能,是一种具有良好的营养保健作用的微量元素。从材料学角度,锆在镁基体中以中间相  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  的形式存在。锆元素的添加可有效的细化晶粒,提高镁合金的力学性能和耐腐蚀性能。

[0006] 钙是一种生命必需元素,也是人体中含量最丰富的宏量金属元素,含量仅次于 C、H、O、N。正常的情况下成人体内钙含量约为 1200g,其中约 99% 存在于骨骼和牙齿中,主要以羟磷灰石结晶的形式存在,维持骨和牙齿具有坚硬的结构和支架。另外约 1% 的钙常以游

离的或结合的离子状态存在于软组织细胞外液及血液中,统称为混溶钙池。钙在机体各种生理和生化过程中起重要的作用。从材料学角度,钙可以显著细化晶粒,从而提高镁合金的成形性和强度,还可降低镁合金的微电池效应,提高镁合金的耐腐蚀能力。

[0007] 锌是人体的必需微量元素。机体内的锌几乎全部是以结合到细胞蛋白质的  $Zn^{2+}$  形式存在,它对电子的高亲和性,使得它极易与氨基酸侧链反应,并在多肽内或多肽间形成交联,改变蛋白质三级结构和功能,锌在细胞生长和分化过程中发挥关键作用,因此锌缺乏的不良影响突出的表现在免疫系统。冶金学上,锌在镁中的最大固溶度为 6.2%,是除铝外一种有效的合金化元素,具有固溶强化和时效强化的作用。可显著提高镁合金室温强度,提高镁合金的耐腐蚀性。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种 Mg-Ge 系镁合金及其制备方法,本发明提供的 Mg-Ge 系镁合金具有良好的生物相容性和耐腐蚀性能,且能够满足力学性能的要求,可作为医用植入材料。

[0009] 本发明所提供的一种 Mg-Ge 系镁合金,所述镁合金包括 Mg 和 Ge ;

[0010] 以重量百分比计,所述镁合金中,Ge 的含量可为 0~5%,但不为零,本发明提供的镁合金可为致密结构或多孔结构。

[0011] 上述的镁合金中,所述镁合金还包括 Ca,所述 Ca 的质量百分含量可为 0~2%,但不为零。

[0012] 上述的镁合金中,所述镁合金还包括 Zn,所述 Zn 的质量百分含量可为 0~2%,但不为零。

[0013] 上述的镁合金中,所述镁合金还包括微量元素,所述微量元素为锰、锆、锡、稀土和钇中至少一种 ;

[0014] 所述镁合金中,所述微量元素的质量百分含量可为 0~2%,但不为零和 2%。

[0015] 上述的镁合金中,所述镁合金中,锰的质量百分含量不大于 1.5%,锆的质量百分含量不大于 1%,锡的质量百分含量不大于 2%,稀土的质量百分含量不大于 2%,以及钇的质量百分含量不大于 1%。

[0016] 上述的镁合金的具体组成可为:由 Ge 和镁组成,Ge 的质量百分含量为 1.5%~3%,余量为镁,具体可为 1.5%的 Ge 和余量的镁、2.5%的 Ge 和余量的镁或 3%的 Ge 和余量的镁;由 Ge、镁和 Ca 组成,Ge 的质量百分含量为 1.5%,Ca 的质量百分含量为 0.2%~1.5%和余量的镁,具体可为 0.2%的 Ca、1.5%的 Ge 和余量的镁,1.5%的 Ca、1.5%的 Ge 和余量的镁;由 Ge、镁和 Zn 组成,Ge 的质量百分含量为 2.5%,Zn 的质量百分含量为 1.5%和余量的镁。

[0017] 本发明提供了上述的镁合金的制备方法,包括如下步骤:将所述 Mg、Ge、Ca、Zn 和微量元素按照下述 1)~6) 中任一种方式进行混合得到混合物:

[0018] 1) Mg 和 Ge ;

[0019] 2) Mg、Ge 和 Ca ;

[0020] 3) Mg、Ge 和 Zn ;

[0021] 4) Mg、Ge 和微量元素 ;

[0022] 5) Mg、Ge、Ca 和微量元素；

[0023] 5) Mg、Ge、Zn 和微量元素；

[0024] 在 CO<sub>2</sub>和 SF<sub>6</sub>气氛保护下,将所述混合物进行熔炼,冷却后即得到所述镁合金,为致密结构。

[0025] 上述的制备方法中,所述熔炼的温度可为 650 ~ 800℃,所述的熔炼时间可为 2 ~ 8h,如在 800℃的条件下熔炼 5 小时。

[0026] 上述的制备方法中,所述方法还包括将所述镁合金进行机械加工的步骤;所述机械加工包括轧制和 / 或快速凝固步骤;

[0027] 所述轧制包括如下步骤:将所述镁合金进行固溶处理,如在 300 ~ 500℃下固溶处理 2 ~ 20 小时,然后依次经粗轧、中轧和精轧,如在 400 ~ 500℃下进行粗轧,道次压下量为 10 ~ 15%;中轧温度为 350 ~ 400℃,道次压下量 30 ~ 60%;精轧温度 200 ~ 350℃,道次压下量 5 ~ 10%;

[0028] 所述快速凝固包括如下步骤:采用高真空快淬系统在 Ar 气保护下制成快速凝固薄带,其中加料量为 2 ~ 8g,感应加热功率为 3 ~ 7kW,喷嘴与辊间距为 0.8mm,喷射压力为 0.05 ~ 0.2MPa,辊轮转速为 500 ~ 5000r/min,喷嘴狭缝尺寸 1film×8mm×6mm;然后将薄带破碎成粉末状,200 ~ 350℃真空热压 1 ~ 24h,制成 Mg-Ge-Zn 系合金挤压坯,然后于 200 ~ 400℃范围内挤压,挤压比为 10 ~ 60。

[0029] 本发明还提供了另一种上述的镁合金的制备方法,包括如下步骤:将所述 Mg、Ge、Ca、Zn 和微量元素按照下述 1)~6) 中任一种方式进行混合得到混合物:

[0030] 1) Mg 和 Ge;

[0031] 2) Mg、Ge 和 Ca;

[0032] 3) Mg、Ge 和 Zn;

[0033] 4) Mg、Ge 和微量元素;

[0034] 5) Mg、Ge、Ca 和微量元素;

[0035] 5) Mg、Ge、Zn 和微量元素;

[0036] 将所述混合物进行烧结,然后经冷却即得到所述镁合金,该镁合金为多孔结构的;

[0037] 所述烧结为下述任一种方法:元素粉末混合烧结法、预合金粉烧结法和自蔓延高温合成法。

[0038] 所述元素粉末混合烧结法包括如下步骤:在 Ar 气保护气氛中进行烧结,以 2~4℃/min 的速率升温至 200~500℃后,接着以 30℃/min 的速率升温至 650~800℃,进行烧结 1~12 小时,然后炉冷降温,得到多孔结构的镁合金,如以 2℃/min 慢速升温至 300℃后,接着以 30℃/min 快速升温至 700℃,然后在此温度下保持 4h。

[0039] 所述预合金粉烧结法包括如下步骤:将所述混合物置于 300~600℃的条件下进行热处理 10~12 小时,得到多孔结构的镁合金。

[0040] 所述自蔓延高温合成法包括如下步骤:在惰性气体保护下,气体压力  $1 \times 10^3 - 1 \times 10^5$  Pa, 200~700℃下点燃所述混合物进行自蔓延高温合成,得到多孔结构的镁合金。

[0041] 上述的方法中,为了提高本发明方法制备的可降解吸收 Mg-Ge- (Ca、Zn)系列医用

镁合金的耐腐蚀性能,所述方法还包括向所述镁合金的表面涂覆可降解陶瓷涂层的步骤;

[0042] 所述可降解陶瓷涂层的材料为羟基磷灰石、含锶羟基磷灰石、含氟羟基磷灰石、 $\alpha$ -磷酸三钙、 $\beta$ -磷酸三钙和磷酸氧四钙中的一种或多种的任意组合。

[0043] 上述的制备方法中,所述可降解陶瓷涂层的厚度可为 0.01~5mm;

[0044] 通过等离子喷涂、电沉积或微弧氧化方法涂覆所述可降解陶瓷涂层;

[0045] 所述等离子体喷涂可降解陶瓷涂层所用等离子气体主气:Ar 30~100scfh,次气: $H_2$ 5~20scfh,喷涂电流:400~800A,喷涂电压:40~80V,喷涂距离 100~500mm。

[0046] 所述电沉积可降解陶瓷涂层为以所述镁合金为阴极,在制备可降解陶瓷涂层的材料的电解液中,电流密度为 0.5~30mA/cm<sup>2</sup>,温度为 25~85℃,处理 10~60min 后,清洗干燥即可。

[0047] 所述微弧氧化的方法为将所述镁合金在制备可降解陶瓷涂层的材料的电解液中,于 200~500V 条件下氧化 5~30min。

[0048] 本发明具有以下有益效果:

[0049] 本发明提供的可降解吸收 Mg-Ge-(Ca,Zn)系列合金,为了改善传统医用镁合金普遍具有的力学性能较低、耐腐蚀性能较差的特点,选用生物相容性良好的锆、钙、锌作为合金化元素,通过成分设计及制备工艺的组合,实现了对镁合金的力学性能和耐腐蚀性能的调控。

## 附图说明

[0050] 图 1 为实施例 1 和实施例 2 制备的 Mg-Ge-(Ca,Zn)合金材料的金相显微组织图。

[0051] 图 2 为实施例 1 和实施例 2 制备的 Mg-Ge-(Ca,Zn)合金的室温拉伸性能曲线。

[0052] 图 3 为实施例 1 和实施例 2 制备的 Mg-Ge-(Ca,Zn)合金在仿生模拟体液中进行电化学试验得到的腐蚀性能曲线。

[0053] 图 4 为在实施例 1 和实施例 2 制备的 Mg-Ge-(Ca,Zn)合金材料浸提液中培养 1, 3 和 5 天后 MG63 和 MC-3T3 的细胞存活率,其中图 4 (a)和图 4 (b)分别为 MG63 和 MC-3T3 的细胞存活率。

## 具体实施方式

[0054] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0055] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0056] 实施例 1、制备铸态 Mg-Ge-(Ca,Zn)合金

[0057] 试验原料采用纯 Mg (99.9wt.%)、Ge 粉(99.9wt.%)、Ca 粉(99.8wt.%)和 Zn 粉(99.8wt.%)。

[0058] 分别按照下述组分与配比配合混合物:

[0059] (a)Ge 1.5%和余量的 Mg;(b)Ge 2.5%和余量的 Mg;(c)Ge 3%和余量的 Mg;(d)Ge 1.5%、Ca 0.2%和余量的 Mg;(e)Ge 1.5%、Zn 1.5%和余量的 Mg,上述余量是指补充至质量至 100%。

[0060] 然后将上述配比的组分置于研钵中进行手动混合,然后在混料仪中以 2000rpm 的转速混合 5min。然后将混合粉末置于石墨坩埚中,在 CO<sub>2</sub>和 SF<sub>6</sub>气氛保护条件下进行

熔炼 5h, 温度为 700℃, 然后将熔料浇注到预先预热到 200℃ 的模具中, 得到铸态镁合金: Mg-1.5Ge, Mg-2.5Ge, Mg-3Ge, Mg-1.5Ge-0.2Ca 和 Mg-1.5Ge-1.5Ca, 其显微组织图如图 1 所示, 依次为图 1 (a)、图 1 (b)、图 1 (c)、图 1 (d) 和图 1 (e)。

[0061] 由图 1 可得知, 镁合金的晶粒尺寸随 Ge 元素含量的增加而逐渐降低, 添加 Ca 元素后, 合金的晶粒尺寸有所增大, 而 Zn 元素的添加显著降低了材料的晶粒尺寸。

[0062] 实施例 2、制备轧态 Mg-Ge- (Ca, Zn) 合金

[0063] 首先按照实施例 1 中的步骤制备得到铸态的 Mg-Ge 合金铸锭; 将 Mg-Ge 合金铸锭加工成 5mm 厚板材, 砂纸打磨至无明显缺陷, 于 400℃ 下固溶处理 3 小时, 进行轧制, 依次进行粗轧、中轧和精轧; 在 450℃ 下进行粗轧, 道次压下量为 10%, 在 400℃ 下进行中轧, 道次压下量为 50%, 在 350℃ 下进行粗轧, 道次压下量为 10%, 最终轧制到 2mm 厚薄板。

[0064] 本实施例得到轧态镁合金: Mg-1.5Ge, Mg-2.5Ge, Mg-3Ge, 其显微组织如图 1 所示, 依次为图 1 (f)、图 1 (g) 和图 1 (h), 由该图可得知, 经过轧制之后, 各合金晶粒尺寸均有所降低。

[0065] 实施例 3、Mg-Ge- (Ca, Zn) 合金的室温拉伸性能

[0066] 将实施例 1 和实施例 2 制备的 Mg-Ge- (Ca, Zn) 合金按照 ASTM-E8-04 拉伸测试标准制备拉伸样品, SiC 砂纸打磨至 2000#, 采用通用材料拉伸试验机在室温下进行拉伸试验, 拉伸速度为 1mm/min。

[0067] 本发明制备的 Mg-Ge- (Ca, Zn) 合金的室温拉伸性能如图 2 所示, 由图 2 可得知, 随 Ge 含量的增加, 材料的拉伸强度和延伸率均有所提高。Zn 元素的添加同时提高了材料的强度和延伸率, 而添加了 Ca 元素的合金强度和延伸率均有所下降。相对于铸态合金, 轧制态合金的屈服强度和拉伸强度均得到了明显提高, 而延伸率则有所下降。

[0068] 实施例 4、Mg-Ge- (Ca, Zn) 合金的抗腐蚀性能

[0069] 将实施例 1 和实施例 2 制备的 Mg-Ge- (Ca, Zn) 合金线切割加工成  $10 \times 10 \times 2\text{mm}^3$  的块状试样, 用砂纸打磨抛光至 2000#。然后在 37℃ 的 Hank' s 模拟体液中电化学试验。

[0070] 本发明制备的 Mg-Ge- (Ca, Zn) 合金的腐蚀电位 - 腐蚀电流曲线如图 3 所示, 由该图可得知, 轧制后合金的耐腐蚀性能明显提高, 表现为腐蚀电位升高, 腐蚀电流下降。相对于二元 Mg-Ge 合金, Ca 和 Zn 元素的添加也有效的改善了材料的耐腐蚀性能。

[0071] 实施例 5、

[0072] 采用实施例 4 中的方法制备试验样品, 紫外照射灭菌 2h 后按照表面积 / 浸提液体积比为  $1.25\text{cm}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$  的标准制备浸提液 (将灭菌后的样品浸泡在不含血清的 MEM 培养基中, 经 72 小时后, 取出培养基进行离心, 得到的上清液即为浸提液), 采用人骨肉瘤细胞 MG63 和小鼠成骨细胞 MC-3T3 评价本发明得到的 Mg-Ge- (Ca, Zn) 合金的细胞毒性。

[0073] 将细胞在浸提液中分别培养 1d、3d 和 5d 后的细胞存活率如图 4 所示, 由该图可得知, 轧制后合金的细胞毒性明显高于铸态合金。随细胞在浸提液中培养时间的延长, MG63 细胞的存活率表现为有所下降, 但是在 5 天后除轧态 Mg-3Ge 外仍保持较高的细胞存活率, 其细胞毒性仍处于安全范围内; MC-3T3 细胞的存活率随培养时间延长无明显变化, 5 天后仍保持 100% 以上的存活率, 表明合金浸提液对 MC-3T3 细胞有促进生长的作用。

[0074] 实施例 6、

[0075] 将纯 Mg (纯度为 99.95%)、纯 Ge (纯度为 99.9%) 和纯 Zn (纯度为 99.999%)、纯 Ca (纯度为 99.9%)，按质量比为 Ge :Zn=2.5 :1.5，镁为余量，Ge :Ca=1.5 :0.2，镁为余量混合均匀，压制成坯，在真空烧结炉中烧结(真空度为 0.5atm)，具体烧结的步骤为：以 2℃ /min 慢速升温至 300℃ 后，接着以 30℃ /min 快速升温至 700℃，然后在此温度下保持 4h，最后，炉冷降温，用元素粉末混合烧结法得到多孔结构的 Mg-Ge- (Ca、Zn) 合金。



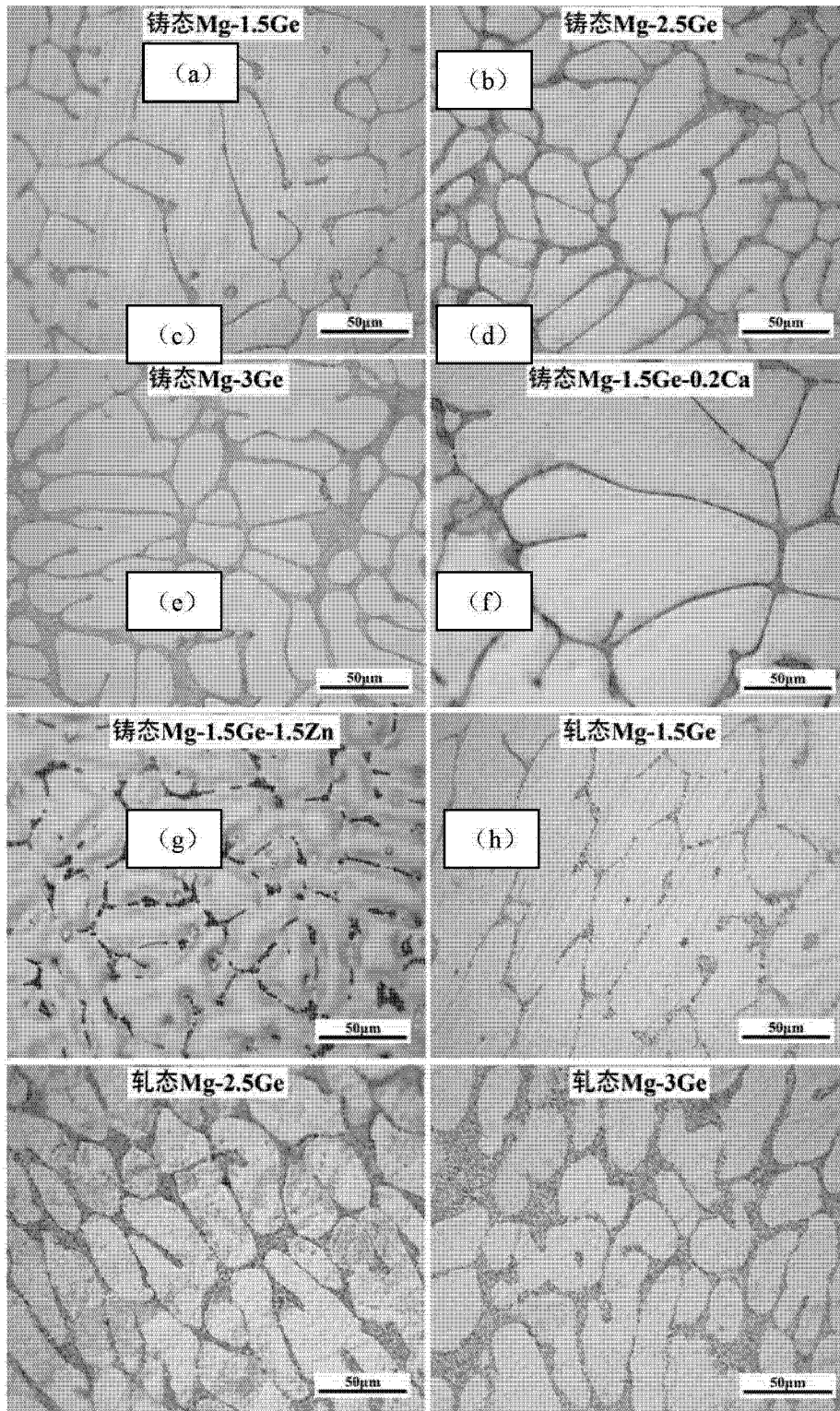


图 1

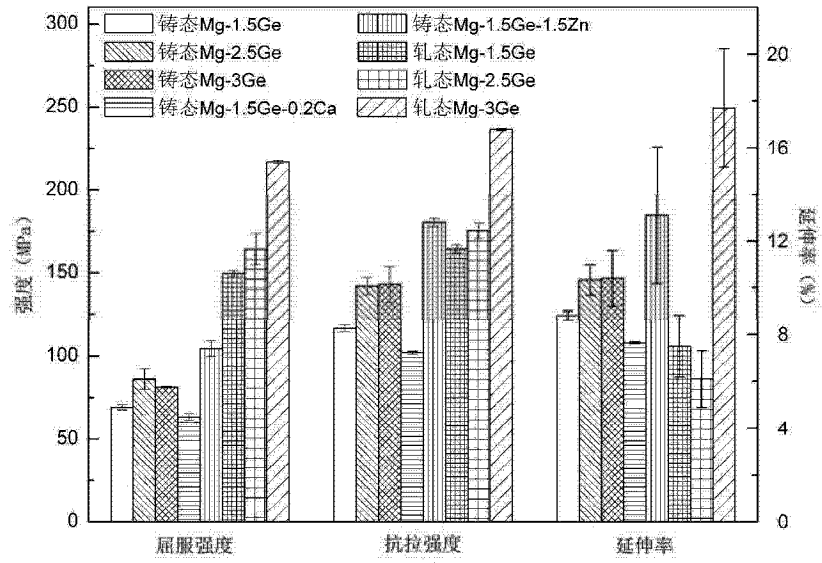


图 2

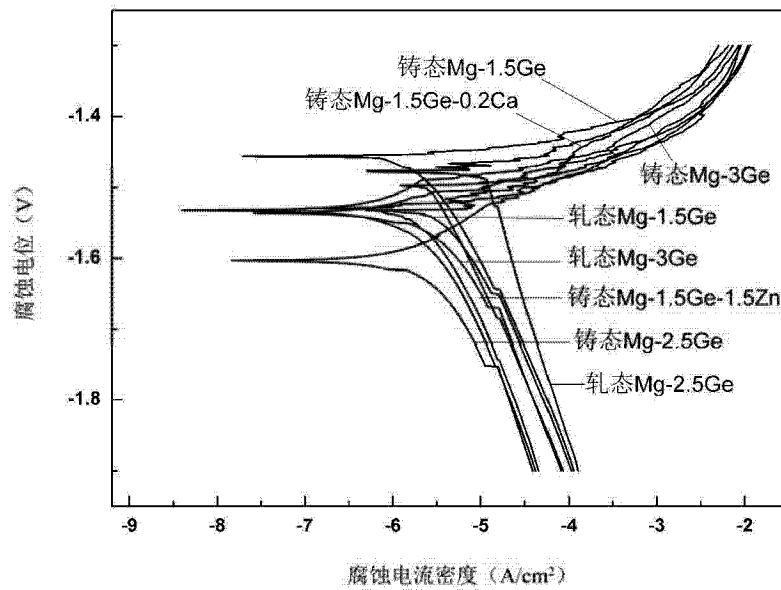


图 3

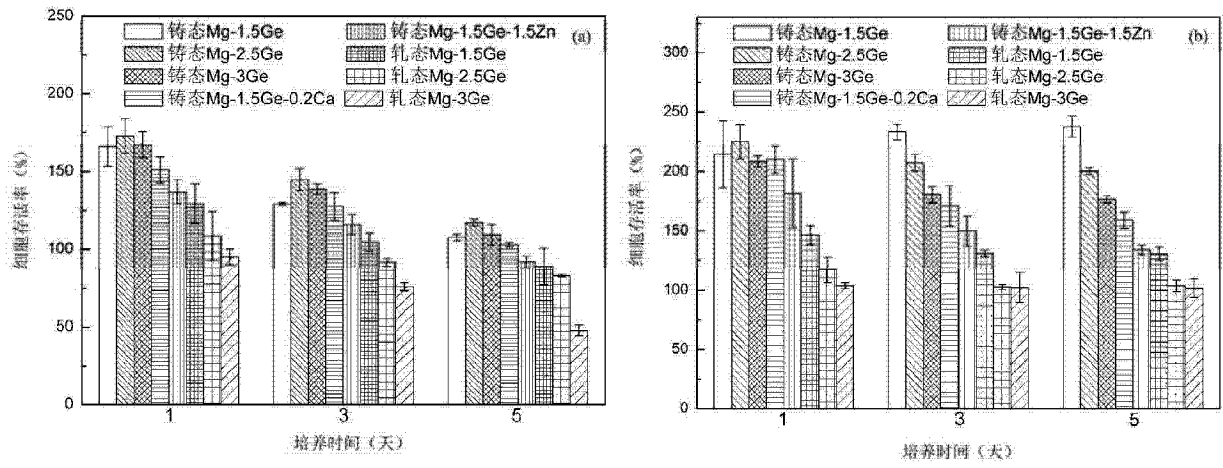


图 4