



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105555985 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

- (21) 申请号 201380079687. 6 B21C 23/08(2006. 01)
- (22) 申请日 2013. 09. 24 B21J 5/00(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 B21K 1/76(2006. 01)  
2016. 03. 18 G23G 1/12(2006. 01)
- (86) PCT国际申请的申请数据 G22C 23/06(2006. 01)  
PCT/JP2013/075635 2013. 09. 24 G22F 1/00(2006. 01)
- (87) PCT国际申请的公布数据  
W02015/044997 JA 2015. 04. 02
- (71) 申请人 奥林巴斯株式会社  
地址 日本东京都
- (72) 发明人 玉井将人 坂本宜瑞 山中茂  
日比玄机 茶谷政广
- (74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127  
代理人 庞东成
- (51) Int. Cl.  
G22F 1/06(2006. 01)  
A61F 2/28(2006. 01)  
A61L 27/00(2006. 01)  
B21C 23/00(2006. 01)

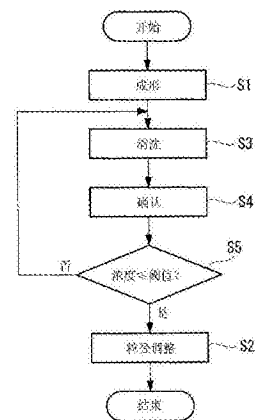
权利要求书2页 说明书12页 附图11页

(54) 发明名称

植入物及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种植入物的制造方法,其抑制了结构缺陷的产生、将降解速度抑制得较低,该制造方法包括:成形工序(S1),对由生物降解性金属材料构成的原材料片实施塑性加工处理,成形出成形品;和粒径调整工序(S2),将通过该成形工序(S1)成形出的成形品进行热处理,使金属粒径增大。



1. 一种植入物的制造方法,其包括:  
成形工序,对由生物降解性金属材料构成的原材料片实施塑性加工处理,成形出成形品;和  
粒径调整工序,对通过该成形工序成形出的所述成形品进行热处理,使金属粒径增大。
2. 如权利要求1所述的植入物的制造方法,其中,  
所述成形工序包括:  
挤出工序,通过对镁合金进行挤出加工,得到塑性变形后的镁合金成形材料;  
切断工序,将通过该挤出工序得到的镁合金成形材料以相对于挤出方向为 $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ 的角度切断;和  
压缩工序,对通过该切断工序得到的块状镁合金材料施加与所述挤出方向正交的方向的压缩力。
3. 如权利要求2所述的植入物的制造方法,其中,在所述压缩工序之前或者在所述压缩工序中,包括对所述块状镁合金材料进行加热的加热工序。
4. 如权利要求3所述的植入物的制造方法,其中,所述加热工序中在高于 $300^{\circ}\text{C}$ 且为镁合金的熔点以下的温度下对所述块状镁合金材料进行加热。
5. 如权利要求3所述的植入物的制造方法,其中,所述加热工序中在 $350^{\circ}\text{C}$ 以上且为镁合金的熔点以下的温度下对所述块状镁合金材料进行加热。
6. 如权利要求3~5中任一项所述的植入物的制造方法,其中,所述压缩工序中以45%以上的压下率对所述块状镁合金材料进行压缩。
7. 如权利要求2~6中任一项所述的植入物的制造方法,其中,所述压缩工序中利用在与所述块状镁合金材料之间涂布了润滑剂的状态的模具来施加压缩力。
8. 如权利要求7所述的植入物的制造方法,其中,所述压缩工序中,向所述模具与所述块状镁合金材料之间的润滑剂的涂布和压缩力的施加反复进行至少两次。
9. 如权利要求2~8中任一项所述的植入物的制造方法,其中,  
在所述压缩工序之后包括从压缩后的镁合金材料中切出产品的剪切工序,  
该剪切工序以 $1.5\text{mm}/\text{秒}$ 以下的压下速度进行。
10. 如权利要求1或2所述的植入物的制造方法,其中,  
包括:  
清洗工序,对通过所述成形工序成形出的成形品的表面进行清洗;和  
确认工序,对通过该清洗工序进行清洗后的所述成形品的表面的杂质浓度进行确认,  
所述粒径调整工序中,在所述确认工序中确认到杂质浓度为规定值以下的情况下,对所述成形品实施热处理。
11. 如权利要求10所述的植入物的制造方法,其中,所述清洗工序为将所述成形品的表面剥离的处理。
12. 如权利要求11所述的植入物的制造方法,其中,所述清洗工序为利用酸将所述成形品的表面溶解的处理。
13. 如权利要求11所述的植入物的制造方法,其中,所述清洗工序包括利用酸将所述成形品的表面溶解的处理和之后浸渍在碱溶液中的处理。
14. 如权利要求10~13中任一项所述的植入物的制造方法,其中,所述粒径调整工序为

固容处理。

15. 如权利要求10~13中任一项所述的植入物的制造方法,其中,所述粒径调整工序中在固容处理之后进行时效析出处理。

16. 一种镁合金制植入物,其金属晶体的c轴是沿主要的载荷方向进行取向的。

17. 如权利要求16所述的镁合金制植入物,其中,金属晶体的(0001)面的法线相对于厚度方向的偏移角的平均值为 $25^{\circ}$ 以下。

18. 如权利要求16所述的镁合金制植入物,其中,金属晶体的(0001)面的法线相对于沿着表面的方向的偏移角的平均值为 $80^{\circ}$ 以上,并且达到偏移角的最大值的16~84%时的偏移角的累计分布的宽度为 $50^{\circ}$ 以下。

19. 如权利要求16~18中任一项所述的镁合金制植入物,其中,该植入物通过冲切加工来制造。

20. 如权利要求18所述的镁合金制植入物,其中,通过冲切加工形成的沿着厚度方向的切断面中的剪切部分的比例相对于厚度为50%以上。

21. 如权利要求16~20中任一项所述的镁合金制植入物,其中,其表面所含的Fe离子浓度为0.02%以下、铜离子浓度为0.15%以下、镍浓度为0.01%以下。

## 植入物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及植入物及其制造方法,特别是涉及镁合金制植入物。

### 背景技术

[0002] 与其它金属相比,镁/镁合金轻量且为高强度,在便携型电子设备、汽车部件等中开始实用化。另外,镁具有在生物体内降解的特征,因此,正在进行其作为吸收性支架、吸收性骨接合材料的应用研究(例如参考专利文献1)。

[0003] 以往,已知有如下所述的镁合金材料的加工方法,其中,对挤出成形后的镁合金材料在相对于挤出方向平行的方向上施加载荷来进行塑性加工,由此提高塑性加工性(例如参考专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2009-178293公报

[0007] 专利文献2:日本专利第4150219号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 但是,由于在镁合金的挤出方向上配置有镁合金的晶体的a轴,因此,如果使压缩力作用于与其平行的方向,则以较小的力就能够进行塑性加工,塑性加工性提高。与之相反的是,压缩力作用于与金属晶体的c轴正交的方向。通常,如果压缩力作用于与c轴正交的方向,则具有在晶体结构中产生结构缺陷这样的不良情况。特别是在使用镁合金作为生物体降解性材料的情况下,相对于厚度方向的载荷的强度变弱,有可能产生材料破损。

[0010] 另外,在采用生物降解性金属材料作为制造植入物的材料的情况下,如果进行冲压加工,则存在金属颗粒形成微细结构、晶界增多、降解速度加快这样的不良情况。

[0011] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种抑制了结构缺陷的产生、将降解速度抑制得较低的植入物及其制造方法。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 为了达成上述目的,本发明提供下述手段。

[0014] 本发明的第1方式是一种植入物的制造方法,其包括:成形工序,对由生物降解性金属材料构成的原材料片实施塑性加工处理,成形出成形品;和粒径调整工序,将通过该成形工序成形出的上述成形品进行热处理,使金属粒径增大。

[0015] 根据第1方式,如果在成形工序中对由生物降解性金属材料构成的原材料片实施塑性加工处理、例如冲压加工,则构成生物降解性金属材料的金属粒径变得微细。之后通过粒径调整工序对成形品进行热处理,由此能够使金属粒径增大,能够使作为植入物埋入生物体时的降解速度降低。由此,能够制造埋入后长期作为结构物发挥作用、之后被降解的植入物。

[0016] 在上述第1方式中,上述成形工序可以包括:挤出工序,通过对镁合金进行挤出加工,得到塑性变形后的镁合金成形材料;切断工序,将通过该挤出工序得到的镁合金成形材料以相对于挤出方向为 $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ 的角度切断;和压缩工序,对通过该切断工序得到的块状镁合金材料施加与上述挤出方向正交的方向的压缩力。

[0017] 由此,通过在挤出工序中对镁合金进行挤出加工,得到塑性变形为镁的金属晶体的c轴沿相对于挤出方向大致为 $90^{\circ}$ 的方向取向的状态的镁合金成形材料。并且,通过在切断工序中将镁合金成形材料以相对于挤出方向为 $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ 的角度切断,得到块状镁合金材料。然后,通过在压缩工序中对块状镁合金材料施加与挤出方向正交的方向的压缩力,制造出塑性加工品。

[0018] 这种情况下,压缩力主要施加在c轴的方向上,因此,压缩力作用于与镁合金的金属晶体中的滑移面正交的方向。由此,与在正交于c轴的方向上施加压缩力的情况相比,虽然加工性降低,但能够制造结构缺陷少的塑性加工品。即,能够制造强度高的塑性加工品。

[0019] 在上述第1方式中,在上述压缩工序之前或者在上述压缩工序中,可以包括对上述块状镁合金材料进行加热的加热工序。

[0020] 由此,能够产生非底面滑移从而提高加工性。

[0021] 在上述第1方式中,上述加热工序中可以在高于 $300^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为 $350^{\circ}\text{C}$ 以上、且为镁合金的熔点以下的温度下对上述块状镁合金材料进行加热。

[0022] 由此,对于以医疗用镁合金为代表的含有稀土的合金、更具体而言为WE43,也能够在不产生裂纹的情况下进行塑性加工。

[0023] 在上述第1方式中,上述压缩工序中可以以45%以上的压下率对上述块状镁合金材料进行压缩。

[0024] 由此,能够使镁合金的材料粒径微细化而变得均匀。即,如果对块状镁合金材料施加压缩力,则在45%左右的压下率时,再结晶粒径基本达到平衡,因此能够使材料粒径变得均匀而提高耐腐蚀性。在此,压下率可以如下算出。

[0025]  $\text{压下率} = (\text{压缩前的厚度} - \text{压缩后的厚度}) / \text{压缩前的厚度} \times 100(\%)$ 。

[0026] 在上述第1方式中,上述压缩工序中可以利用在与上述块状镁合金材料之间涂布了润滑剂的状态的模具来施加压缩力。

[0027] 由此,能够利用润滑剂使由模具对块状镁合金材料施加的压力分散,从而接近于均匀变形。

[0028] 在上述第1方式中,上述压缩工序中优选反复进行至少两次向上述模具与上述块状镁合金材料之间涂布润滑剂的工序和施加压缩力的工序。

[0029] 由此,能够利用润滑剂进行保护,使得即使伴随塑性加工产生了金属新生面,该金属新生面也不会与模具直接接触而产生粘附或烧粘。其结果是能够防止不合格品的产生、模具损伤的产生。

[0030] 在上述第1方式中,在上述压缩工序之后可以包括从压缩后的镁合金材料中切出产品的剪切工序,该剪切工序可以以 $1.5\text{mm}/\text{秒}$ 以下的压下速度进行。

[0031] 由此,经由压缩工序被压缩后的镁合金材料通过施加剪切工序而制造出塑性加工产品。剪切工序例如为利用冲压装置进行的冲切加工。这种情况下,伴随剪切加工,在切断面上产生比较平滑的剪切部分(剪切面)和瞬间分离而呈现粗糙表面的断裂部分(断裂面)。

因此,通过以1.5mm/秒以下的压下速度进行剪切工序,切断面中的断裂部分被抑制为50%以下。由此,能够减少导致应力集中的断裂区域,制造高强度的塑性加工产品。

[0032] 在上述第1方式中,可以包括:清洗工序,对通过上述成形工序成形出的成形品的表面进行清洗;和确认工序,对通过该清洗工序进行清洗后的上述成形品的表面的杂质浓度进行确认,上述粒径调整工序中,可以在上述确认工序中确认到杂质浓度为规定值以下的情况下,对上述成形品实施热处理。

[0033] 由此,在塑性加工处理中,金属成分作为杂质残留在与模具接触的成形品的表面上。残留的杂质在清洗工序中被清洗,在之后的确认工序中对其浓度进行确认。并且,在粒径调整工序中,由于在成形品表面的杂质浓度为规定值以下的情况下进行,因此,能够防止生物降解性金属材料与杂质金属材料在热处理中发生反应,进而能够制造具有稳定的降解速度的植入物。

[0034] 在上述第1方式中,上述清洗工序可以为将上述成形品的表面剥离的处理。

[0035] 由此,附着在成形品的表面的杂质金属材料能够与被剥离的成形品的表面部分一起可靠地除去。

[0036] 在上述第1方式中,上述清洗工序可以为利用酸将上述成形品的表面溶解的处理。

[0037] 由此,附着在成形品的表面的杂质金属材料与成形品的表面部分一起被酸溶解而除去。

[0038] 在上述第1方式中,上述清洗工序可以包括利用酸将上述成形品的表面溶解的处理和之后浸渍在碱溶液中的处理。

[0039] 由此,附着在成形品的表面的杂质金属材料与成形品的表面部分一起被酸溶解而除去。并且,通过浸渍在碱溶液中,能够使由酸引起的溶解反应停止。

[0040] 在上述第1方式中,上述粒径调整工序可以为固容处理。

[0041] 由此,能够通过固容处理使经由塑性加工微细化的粒径增大从而降低降解速度,并且能够提高成形品的强度。

[0042] 在上述第1方式中,上述粒径调整工序中可以在固容处理之后进行时效析出处理。

[0043] 由此,能够通过固容处理使经由塑性加工微细化的粒径增大从而降低降解速度。另外,通过固容处理后的时效析出处理,能够进一步提高成形品的强度。

[0044] 本发明的第2方式为一种镁合金制植入物,其金属晶体的c轴是沿主要的载荷方向进行取向的。

[0045] 如上所述,与正交于c轴的压缩力相比,平行于c轴的压缩力难以引起变形,因此,通过使c轴沿主要的载荷方向取向,能够提高强度。

[0046] 在上述第2方式中,金属晶体的(0001)面的垂线相对于厚度方向的偏移角的平均值可以为 $25^{\circ}$ 以下。

[0047] 由此,能够使镁合金的金属晶体的c轴大致沿厚度方向取向,结构缺陷少,能够提高相对于厚度方向的载荷的强度。

[0048] 在上述第2方式中,金属晶体的(0001)面的垂线相对于沿着表面的方向的偏移角的平均值可以为 $80^{\circ}$ 以上,并且达到偏移角的最大值的16~84%时的偏移角的累计分布的宽度可以为 $50^{\circ}$ 以下。

[0049] 由此,能够使镁合金的金属晶体的c轴大致沿厚度方向取向,结构缺陷少,能够提

高相对于厚度方向的载荷的强度。

[0050] 在上述第2方式中,可以通过冲切加工来制造。

[0051] 这种情况下,通过冲切加工形成的沿着厚度方向的面中的剪切面的比例优选相对于厚度为50%以上。

[0052] 由此,能够减少导致应力集中的断裂部分从而提供强度高的镁合金制植入物。

[0053] 在上述第2方式中,其表面所含的Fe离子浓度可以为0.02%以下、铜离子浓度可以为0.15%以下、镍浓度可以为0.01%以下。

[0054] 发明效果

[0055] 根据本发明,可发挥出能够制造抑制了结构缺陷的产生、将降解速度抑制得较低的植入物这样的效果。

## 附图说明

[0056] 图1是示出本发明的第1实施方式所涉及的植入物的制造方法的流程图。

[0057] 图2A是示出在图1的制造方法中的成形工序中生成的成形品的晶体结构的显微镜照片。

[0058] 图2B是示出在图1的制造方法中的成形工序中生成的成形品的放大晶体结构的显微镜照片。

[0059] 图3A是示出图1的制造方法中的粒径调整工序后的成形品的晶体结构的显微镜照片。

[0060] 图3B是示出图1的制造方法中的粒径调整工序后的成形品的放大晶体结构的显微镜照片。

[0061] 图4是示出图1的制造方法所致的粒径变化的表的图。

[0062] 图5是示出图1的制造方法的变形例的流程图。

[0063] 图6A是示出在图5的制造方法中的成形工序中生成的成形品的晶体结构的显微镜照片。

[0064] 图6B是示出在图5的制造方法中的成形工序中生成的成形品的放大晶体结构的显微镜照片。

[0065] 图7是示出图1和图5的制造方法所致的植入物的机械强度的表的图。

[0066] 图8是示出本发明的第2实施方式所涉及的植入物的制造方法的流程图。

[0067] 图9是示出本发明的第3实施方式所涉及的植入物制造方法的流程图。

[0068] 图10是对图9的成形工序中的切断工序进行说明的图。

[0069] 图11是对图9的成形工序中的压缩工序进行说明的图。

[0070] 图12是对图11的压缩工序中作用于金属晶体的压缩力的方向进行说明的图。

[0071] 图13A是示出第3实施方式的成形工序的实施例1、即通过图11的压缩工序加工出的A材的金属晶体的(0001)面的法线相对于板厚方向的偏移角的直方图的图。

[0072] 图13B是示出作为比较例的B材的偏移角的直方图的图。

[0073] 图14A是示出A材的金属晶体的(0001)面的法线相对于沿着产品表面的方向的偏移角的直方图的图。

[0074] 图14B是示出作为比较例的B材的偏移角的直方图的图。

[0075] 图15是示出第3实施方式的成形工序的实施例2、即图11的压缩工序中的加工条件为加热温度375℃、压下速度0.05mm的情况下的真应变率与负荷的关系的曲线图。

[0076] 图16是示出第3实施方式的成形工序的实施例2、即图11的压缩工序中的加工条件为加热温度375℃、压下速度5mm的情况下的真应变率与负荷的关系的曲线图。

[0077] 图17是示出第3实施方式的成形工序的实施例2、即图11的压缩工序中的加工条件为加热温度450℃、压下速度0.05mm的情况下的真应变率与负荷的关系的曲线图。

[0078] 图18是示出第3实施方式的成形工序的实施例2、即图11的压缩工序中的加工条件为加热温度450℃、压下速度5mm的情况下的真应变率与负荷的关系的曲线图。

[0079] 图19是示出第3实施方式的成形工序的实施例2、即图11的压缩工序中的加工条件为加热温度350℃、压下速度1mm的情况下的真应变率与负荷的关系的曲线图。

[0080] 图20是示出第3实施方式的成形工序的实施例2、即图11的压缩工序中的加工条件为加热温度350℃、压下速度0.01mm的情况下的真应变率与负荷的关系的曲线图。

[0081] 图21是示出图9的成形工序的冲切工序中在厚度方向上形成的切断面中的断裂面部分的比率与压下速度的关系的图。

[0082] 图22A是示出压下速度0.24mm/秒的切断面的显微镜照片。

[0083] 图22B是示出压下速度1.44mm/秒的情况的切断面的显微镜照片。

[0084] 图22C是示出压下速度1.92mm/秒的情况的切断面的显微镜照片。

## 具体实施方式

[0085] [第1实施方式]

[0086] 以下参考图1至图7对本发明的第1实施方式所涉及的植入物的制造方法进行说明。

[0087] 通过本实施方式所涉及的制造方法制造的植入物例如为用于骨接合的植入物,其为生物降解性金属材料、例如为由镁合金材料(例如WE43)构成的材料。

[0088] 如图1所示,本实施方式所涉及的植入物的制造方法包括:成形工序S1,通过对由生物降解性金属材料构成的原材料片实施冲压加工这样的热塑性加工处理,成形出成形品;和粒径调整工序S2,对该成形工序S1中成形出的成形品实施使粒径增大的热处理。

[0089] 成形工序S1例如为在300℃、100MPa下进行1分钟冲压加工的工序。冲压加工的温度、压力和加工时间为一个示例,也可以采用其它条件。

[0090] 粒径调整工序S2例如为在525℃下热处理(固容处理)8小时后通过空冷进行冷却的工序。热处理的温度和处理时间为一个示例,也可以采用其它条件。

[0091] 根据如此构成的本实施方式所涉及的植入物的制造方法,通过在成形工序S1中实施冲压加工,由原材料片制造出期望形状的成形品。此时,如图2A和图2B所示,生物降解性金属材料的粒径微细化。图2B是将图2A的被矩形包围的部分放大的显微镜照片。

[0092] 并且,通过在粒径调整工序S2中进行热处理,使构成成形出的成形品的生物降解性金属材料的粒径如图3A和图3B所示那样地增大。图3B是将图3A的被矩形包围的部分放大的显微镜照片。

[0093] 另外,图4中示出了原材料片、冲压加工后和热处理后各情况下的生物降解性金属材料的粒径。



[0094] 根据如此构成的本实施方式所涉及的植入物的制造方法,使通过成形工序S1的冲压加工而微细化的生物降解性金属材料的粒径通过粒径调整工序S2的热处理而增大。由此,能够降低成形品的表面的晶界的数量,使降解速度降低。即,作为用于骨接合的结构材料而埋入的植入物具有能够在埋入后长期持续保持作为结构材料的强度、能够辅助基于骨形成的骨接合这样的优点。并且,骨接合结束后,植入物随时间推移被降解而消失,不会在体内残留异物。

[0095] 需要说明的是,在本实施方式中,在粒径调整工序S2中进行了固容处理,但也可以在此基础上,如图5所示,在固溶处理(步骤S21)后在250℃进行6小时热处理(时效析出处理(步骤S22))。

[0096] 由此,如图6A和图6B所示,能够使粒径维持得较大,并且如图7所示,能够提高植入物的机械强度(维氏硬度)。图6B是将图6A的被矩形包围的部分放大的显微镜照片。

[0097] [第2实施方式]

[0098] 接着,以下参考图8对本发明的第2实施方式所涉及的植入物的制造方法进行说明。

[0099] 在本实施方式的说明中,对于与上述第1实施方式所涉及的制造方法和构成共通的部分赋予相同符号并省略说明。

[0100] 本实施方式所涉及的制造方法中,如图8所示,在成形工序S1与粒径调整工序S2之间包括对成形出的成形品进行清洗的清洗工序S3、对成形品的表面的杂质浓度进行确认的确认工序S4、和对该确认工序S4中确认到的杂质浓度是否低于规定的阈值进行判断的判断工序S5。

[0101] 清洗工序S3是将成形品进行脱脂、浸渍在酸性溶液内后、浸渍在碱性溶液内、然后进行干燥的工序。

[0102] 确认工序S4是对溶出到酸性溶液内的Fe离子的浓度进行测定的工序。

[0103] 作为酸性溶液,只要是除了对生物体带来影响的铬酸、硼酸等以外即可,可以使用磷酸、盐酸等。

[0104] 判断工序S5中,对在确认工序S4中测定到的Fe离子的浓度是否为规定的阈值以下进行判断。并且,判断工序S5中,在Fe离子的浓度为阈值以下的情况下,行进至粒径调整工序S2,在Fe离子的浓度大于阈值的情况下,再次重复进行自清洗工序S3开始的工序。

[0105] 根据如此构成的本实施方式所涉及的植入物的制造方法,通过使用铁制的模具进行冲压加工,构成模具的铁成分会附着于成形品的表面。因此,通过利用清洗工序S3将成形品浸渍在酸性溶液中,利用酸使附着于成形品的表面的铁成分溶解,以Fe离子的形式溶出到酸性溶液内。由此能够除去成形品的表面的作为杂质金属材料的铁成分。

[0106] 如果在铁成分附着于表面的状态下进行热处理,则会以铁成分作为基点而进行镁合金的腐蚀。其结果是使热处理后的植入物的加工精度和机械强度下降。根据本实施方式,除去了成形品的表面的铁成分,因此,具有抑制了热处理工序中的腐蚀的进行、能够制造高精度且高强度的植入物这样的优点。

[0107] 作为规定的阈值,可以通过实验求出在冲压加工中从模具附着到成形品上的铁成分的量,基于此进行设定。

[0108] 另外,在确认工序S4中,可以测定在酸性溶液中浸渍规定时间后的浓度;也可以经

时地测定酸性溶液内的Fe离子从而求出浓度的变化率,测定浓度变化低于规定的阈值的时刻的Fe离子的浓度。

[0109] 另外,也可以通过荧光X射线装置直接对植入物的表面组成进行分析,测定Fe离子浓度。

[0110] 需要说明的是,在上述各实施方式中,以用于骨接合的植入物为例进行了说明,但也可以代替上述示例而应用于其它任意的植入物的制造。

[0111] 另外,作为生物降解性金属材料,例示了镁合金,但也可以应用于其它任意的生物降解性材料。

[0112] 另外,作为附着于成形品的表面的杂质金属材料,例示了铁成分,但也可以代替上述成分或者在上述成分的基础上将铜成分、镍成分清洗除去。

[0113] 另外,在上述实施方式中,清洗工序S3通过将成形品浸渍在酸性溶液中来除去杂质金属材料,但也可以代替上述操作,通过利用切削等使成形品的表面剥离来除去。

[0114] 优选残留在植入物表面的Fe离子浓度为0.02%以下、铜离子浓度为0.15%以下、镍浓度为0.01%以下。

[0115] [第3实施方式]

[0116] 接着,以下参考图9至图22C对本发明的第3实施方式所涉及的植入物的制造方法进行说明。

[0117] 如图9所示,本实施方式所涉及的植入物的制造方法在成形工序S1中与第1实施方式不同。因此,在本实施方式中,主要针对成形工序S1进行说明,对于与第1实施方式共通的其它工序S2、S21、S22,省略其说明。本实施方式的植入物的制造方法也可以进一步具备在第2实施方式中说明的清洗工序S3、确认工序S4和判断工序S5。

[0118] 如图9所示,本实施方式所涉及的植入物的制造方法的成形工序S1包括:对镁合金材料(原材料片)进行挤出加工从而得到塑性变形后的镁合金材料的挤出工序S11、将挤出的镁合金材料切断的切断工序S12、对切断后的块状镁合金材料施加压缩力的压缩工序S13、和从该压缩工序中被压缩的镁合金材料中冲切出产品的冲切工序S14。

[0119] 挤出工序S11是使用模具使镁合金材料塑性变形为具有规定的横截面形状的棒状挤出材1的工序。金属晶体的取向性根据挤出条件而发生变化,以金属晶体的(0001)面相对于挤出方向大致平行的方式发生取向。

[0120] 如图10所示,切断工序S12是将挤出工序S11中制造的挤出材1在与其长度方向大致正交的方向、即 $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ 切断从而得到在长度方向上分割开的块状镁合金材料2的工序。

[0121] 实际上,优选通过极图测定等测定挤出材1的(0001)面的取向性,以正交于(0001)面显著发生取向的面的角度切断从而得到块状镁合金材料2。

[0122] 如图11所示,压缩工序S13是对切断工序S12中得到的块状镁合金材料2在与挤出工序S11中的挤出方向正交的方向上由压下用的模具施加压缩力F而轧制成板状的工序。由此,如图12所示,对于构成块状镁合金材料2的镁合金的金属晶体,与正交于(0001)面的c轴大致平行地施加压缩力F。

[0123] 在压缩工序S13中,在将块状镁合金材料2加热的状态下施加压缩力F。加热时的温度优选为产生非底面滑移的 $100^{\circ}\text{C}$ 以上的温度,特别是在使用作为医疗用镁合金材料的

WE43的情况下,优选高于300°C、进一步优选为350°C以上。

[0124] 另外,压缩工序S13是在模具与块状镁合金材料2之间涂布润滑剂来进行的。作为润滑剂,可以采用固体润滑剂、流体润滑剂等。

[0125] 并且,压缩工序S13中,反复进行多次涂布润滑剂的工序和利用模具将块状镁合金材料2压下的工序。

[0126] 此外,在压缩工序S13中,以45%以上的压下率将上述块状镁合金材料2压缩。

[0127] 在此,压下率通过下式表示。

[0128] 
$$\text{压下率} = (\text{压缩前的厚度} - \text{压缩后的厚度}) / \text{压缩前的厚度} \times 100(\%)$$

[0129] 冲切工序S14是利用冲切模具对通过压缩工序S13得到的板状镁合金材料进行冲切的工序。在该冲切工序S14中,优选将模具对镁合金材料的压下速度抑制为1.5mm/秒以下。

[0130] 以下对如此构成的本实施方式所涉及的植入物的制造方法的作用进行说明。

[0131] 为了通过本实施方式所涉及的植入物的制造方法对镁合金材料进行塑性加工,首先,通过挤出工序S11对镁合金原材料进行挤出加工,得到棒状的挤出材1。

[0132] 在该挤出工序S11中,镁合金材料的金属晶体的取向性发生变化,以金属晶体的(0001)面相对于挤出方向大致平行的方式发生取向。对如此得到的挤出材1进行切断工序S12。在切断工序S12中,挤出材1被与其挤出方向正交的切断面所切断,得到多个块状镁合金材料2。即,切断面配设在与金属晶体的(0001)面正交的方向上。

[0133] 接着,对各块状镁合金材料2进行压缩工序S13。在压缩工序S13中,对加热至100°C以上的状态的块状镁合金材料2在与挤出方向正交的方向上施加压缩力F。关于压缩力F,在块状镁合金材料2内加工度达到最大的直径的位置、在与大致沿一个方向取向的金属晶体的c轴大致平行的方向上施加压缩力。

[0134] 压缩工序S13中的该压缩力F的方向为与金属晶体的滑移面正交的方向,与平行于滑移面而施加压缩力F的情况相比,塑性加工容易性的下降,但具有不易产生金属晶体的结构缺陷这样的优点。即,由于压缩后的镁合金材料中产生的结构缺陷得到抑制,因此具有能够提高机械强度这样的优点。

[0135] 这种情况下,对加热至100°C以上的状态的块状镁合金材料2施加压缩力F,因此,与不加热情况相比,可实现由非底面滑移的产生带来的加工性的提高。

[0136] 另外,在压缩工序S13中,在模具与块状镁合金材料2之间涂布有润滑剂的状态下施加压缩力F。由此,利用润滑剂的作用,压缩力F被分散到块状镁合金材料2与模具的整个接触面,能够对块状镁合金材料2的整体施加更均匀的压缩力F。

[0137] 如果在压缩工序S13中施加压缩力F,则镁合金材料微细化,粒径减小。在假定医疗应用的情况下,已知材料粒径的均匀性与材料的耐腐蚀性之间存在关系,在使材料具备耐腐蚀性的情况下,优选使材料粒径均匀。通常,如果对材料施加压缩负荷,则首先发生弹性变形,压缩负荷进入塑性区域时,在伴随有微细化的同时产生塑性变形。如果进一步施加压缩负荷,则结晶粒径达到平衡状态,材料粒径变得均匀。

[0138] 即,优选施加压缩负荷至材料粒径变得均匀的状态。具体而言,以压下率为45%以上的方式进行压缩,使镁合金材料微细化而形成均匀的粒径。如果对块状镁合金材料2施加压缩力F,则在45%左右的压下率时再结晶粒径基本达到平衡,因此能够使材料粒径变得均

匀。并且,特别是在所制造的产品为镁合金制植入物这样的用于医疗用途的产品的情况下,通过实现粒径的均匀化,具有能够提高耐腐蚀性的优点。

[0139] 然后,对在压缩工序S13中得到的板状镁合金材料进行冲切工序S14。冲切工序S14是为了确定产品形状而利用冲压加工机冲切除去不要的部分从而得到成形品的工序。

[0140] 将冲切模具向板状镁合金材料的板厚方向按压,通过剪切进行冲切,因此在厚度方向上形成切断面,通过将模具的压下速度抑制为1.5mm/秒以下,能够使切断面中的剪切面部分大于断裂面部分。其结果是,具有能够减少断裂面部分从而降低应力集中的原因、能够提高产品、特别是镁合金制植入物的强度这样的优点。

[0141] 如此,根据本实施方式所涉及的植入物的制造方法,具有能够制造抑制了压缩后的结构缺陷且强度高的塑性加工品这样的优点。

[0142] 接着,以下对本实施方式的成形工序S1的实施例进行说明。

[0143] (实施例1)

[0144] 实施例1示出了压缩力F对块状镁合金材料2的施加方向与压缩后的板状镁合金材料的表面的金属晶体的取向性的关系。

[0145] 图13A中示出了与本实施方式所涉及的制造方法同样地在相对于挤出工序S11中的挤出方向垂直的方向上施加压缩力F的情况下(A材)的板状镁合金材料的表面的金属晶体的取向性;图13B中示出了在相对于挤出方向平行的方向上施加压缩力F的情况下(B材)的板状镁合金材料的表面的金属晶体的取向性。

[0146] 图13A和图13B是横轴表示压缩后的金属晶体的(0001)面的法线相对于板厚方向的偏移角、纵轴表示频率的直方图。

[0147] 根据这些图13A和图13B算出利用各压缩方法进行压缩时的偏移角的平均值和集聚宽度,如表1所示。

[0148] [表1]

[0149]

材料	自板厚方向起的偏移角	偏移角的集聚宽度
A材	16.8°	17.6°
B材	26.0°	25.2°

[0150] 偏移角的集聚宽度是指在图13A和图13B的累计分布曲线中达到偏移角的最大值的16%~84%的范围的偏移角的宽度。

[0151] 如表1所示,A材的偏移角的平均值为16.8°,与此相对,B材的偏移角的平均值为26.0°,可知在B材中晶体的取向性因压缩力F的作用而发生了大幅变化。因此,如果是使用了偏移角的平均值为25°以下的材料的产品,则为在相对于挤出方向垂直的方向上施加了压缩力F的产品,结构缺陷少,能够提高强度。

[0152] 另外,如表1所示,A材的偏移角的集聚宽度为17.6°,与此相对,B材的偏移角的平均值为25.2°,由此也可知,在B材中晶体的取向性因压缩力F的作用而发生了大幅变化。因此,如果是使用了偏移角的集聚宽度为25°以下的材料的产品,则为在相对于挤出方向垂直的方向上施加了压缩力F的产品,结构缺陷少,能够提高强度。

[0153] 图14A和图14B中分别示出了表示A材、B材的金属晶体的(0001)面的法线的相对于沿着产品的表面的方向的偏移角与频率的关系的直方图。

[0154] 根据这些图14A和图14B算出利用各压缩方法压缩时的偏移角的平均值和集聚宽度,如表2所示。

[0155] [表2]

材料	自沿着表面的方向起的 偏移角	偏移角的集聚宽度
A材	81.2°	17.0°
B材	81.7°	53.0°

[0157] 根据表2可知,在A材和B材中,偏移角的平均值均为81°左右,是平等的,但在集聚宽度方面存在大的差异。A材的情况下为17.0°,与此相对,B材的情况下为53°。因此可知,在产品的表面中金属晶体的(0001)面的法线相对于沿着表面的方向的偏移角的平均值为80°以上、并且偏移角的集聚宽度为50°以下的情况下,为通过本实施方式中的制造方法制造的产品。

[0158] (实施例2)

[0159] 实施例2通过改变对适合于医疗应用的块状镁合金材料2(WE43)施加压缩力F时的压缩条件来进行。

[0160] 作为试样,使用直径8mm、长度12mm的块状镁合金材料2。使压缩工序S13中的加热温度变化为300°C、375°C、450°C,使压缩时的压下速度变化为5mm/秒、0.5mm/秒、0.05mm/秒,将所得的结果示于表3中。此外,使加热温度变化为350°C、400°C、450°C,使压缩时的压下速度变化为1mm/秒、0.1mm/秒、0.01mm/秒,将所得的结果示于表4中。

[0161] [表3]

[0162]

温度 °C	压下速度 mm/秒	符号	结果	压缩后 试样高度 mm
300	5	—	破裂	—
	0.5	—	破裂	—
	0.05	—	破裂	—
375	5	375-5	○	4.0
	0.5	—	○	3.9
	0.05	375-005	○	3.9
450	5	450-5	○	3.8
	0.5	—	○	3.8
	0.05	450-005	○	3.7

[0163] [表4]

温度 (°C)	变形速度 (1/秒)	符号	压缩结果 (○=无破裂)	压缩后 试样高度 (mm)	压下率 (%)
350	1	350-1	○	3.7	69
	0.1	—	○	3.8	69
	0.01	350-001	○	3.8	69
400	1	—	○	3.7	69
	0.1	—	○	3.9	68
	0.01	—	○	3.6	70
450	1	—	○	3.7	69
	0.1	—	○	3.6	70
	0.01	—	○	3.7	69

[0164]

[0165] 根据表3和表4,压缩时的块状镁合金材料2的加热温度优选高于300°C、进一步优选为350°C以上。

[0166] 另外,图15中示出了加热温度375°C、压下速度0.05mm的情况下的真应变率 $\epsilon$ 与负荷 $\sigma$ 的关系;图16中示出了加热温度375°C、压下速度5mm/秒的情况下的真应变率 $\epsilon$ 与负荷 $\sigma$ 的关系;图17中示出了加热温度450°C、压下速度0.05mm/秒的情况下的真应变率 $\epsilon$ 与负荷 $\sigma$

的关系;图18中示出了加热温度450℃、压下速度5mm/秒的情况下的真应变率 $\epsilon$ 与负荷 $\sigma$ 的关系;图19中示出了加热温度350℃、压下速度1mm/秒的情况下的真应变率 $\epsilon$ 与负荷 $\sigma$ 的关系;图20中示出了加热温度350℃、压下速度0.01mm/秒的情况下的真应变率 $\epsilon$ 与负荷 $\sigma$ 的关系。

[0167] 在此,压下率可以表示为:

[0168] 压下率=(压缩前的厚度-压缩后的厚度)/压缩前的厚度 $\times$ 100(%)。

[0169] 根据这些图15至图20可知,如果对块状镁合金材料2施加压缩力F,则在真应变率 $\epsilon$ 为0.6左右时,再结晶粒径基本达到平衡。由此计算压下率时,可知压下率为45%左右。在45%左右的压下率时,再结晶粒径基本达到平衡,因此,通过以45%以上的压下率进行压缩,能够使材料粒径均匀从而提高耐腐蚀性。在本实施例中,利用WE43进行了研究,但也可以为WE43以外的镁合金。

[0170] (实施例3)

[0171] 参考图21至图22C对在将厚度1mm的板状镁合金材料(WE43)2加热至350℃的状态下改变压下速度而施加剪切力的情况进行说明。

[0172] 图21示出了在冲切工序S14中在厚度方向上形成的切断面中的断裂面部分的比率(断裂面率)与压下速度的关系。另外,图22A至图22C为改变压下速度时的切断面的显微镜照片,分别示出了压下速度0.24mm/秒(图22A)、压下速度1.44mm/秒(图22B)、压下速度1.92mm/秒(图22C)的情况。根据这些图显示出,压下速度越大则断裂面率越大,可知断裂面率与压下速度为大致成比例的关系。

[0173] 因此,按照该图21,通过使压下速度为1.5mm/秒以下,能够将板厚方向的切断面中的断裂面部分抑制为50%以下。其结果是,具有能够减少断裂面部分从而降低应力集中的原因、能够提高产品的强度这样的优点。在本实施例中利用WE43进行了研究,但也可以为WE43以外的镁合金。

[0174] 符号说明

[0175] S1 成形工序

[0176] S2 粒径调整工序

[0177] S3 清洗工序

[0178] S4 确认工序

[0179] F 压缩力

[0180] 1 挤出材(镁合金成形材料)

[0181] 2 块状镁合金材料

[0182] S11 挤出工序

[0183] S12 切断工序

[0184] S13 压缩工序

[0185] S14 冲切工序(剪切工序)

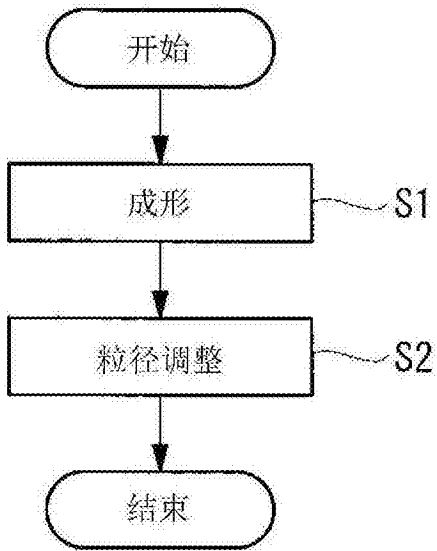


图1

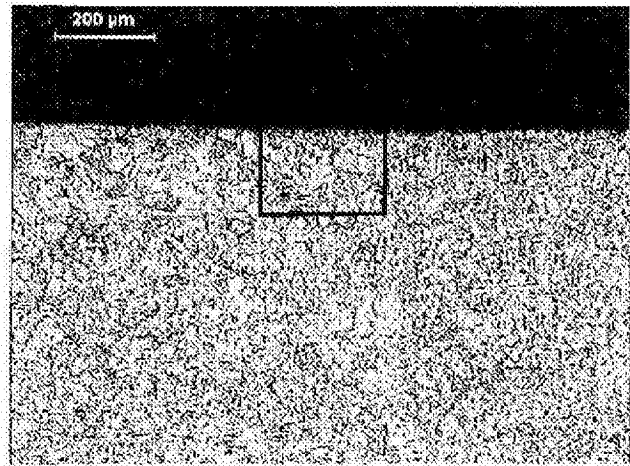


图2A

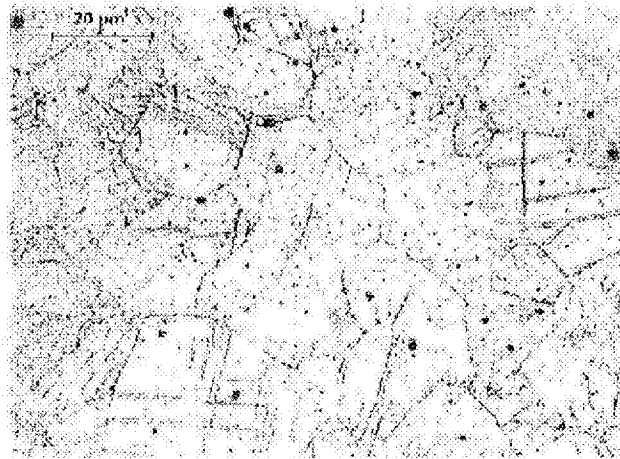


图2B



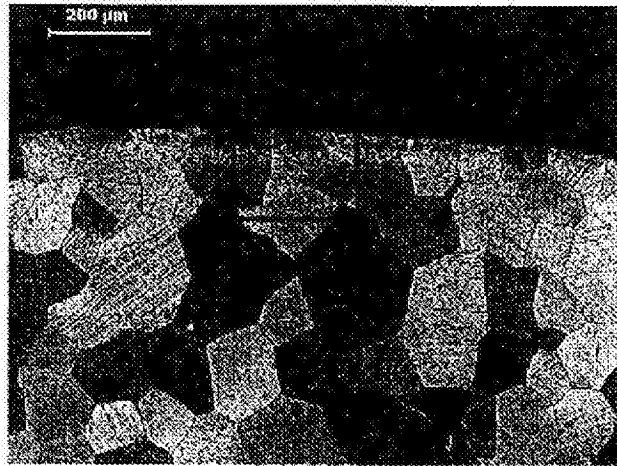


图3A

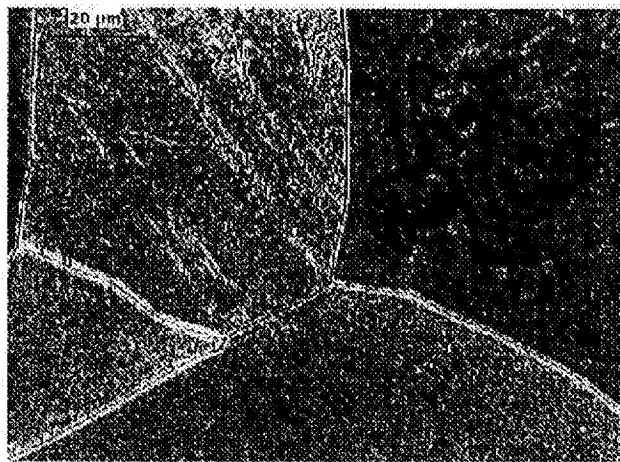


图3B

	原材料片	冲压加工后	热处理后
粒径	50~60 μm	20~30 μm	50~60 μm

图4

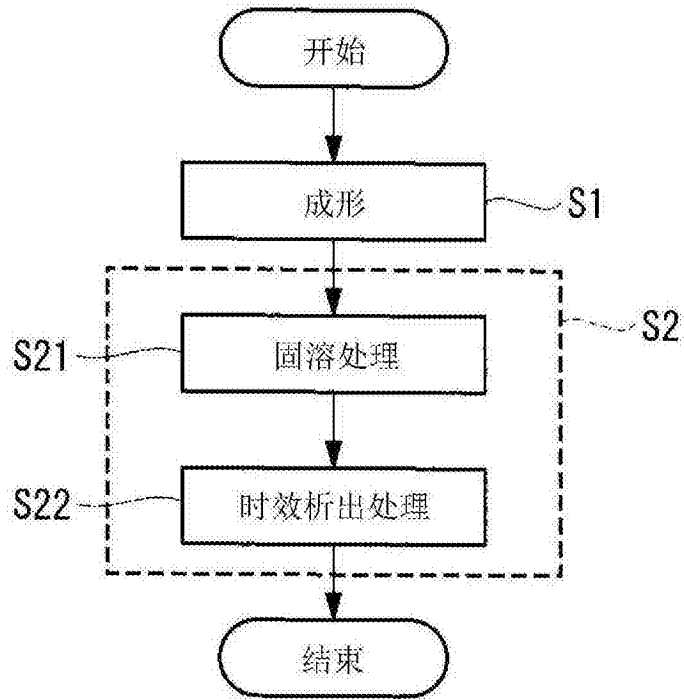


图5

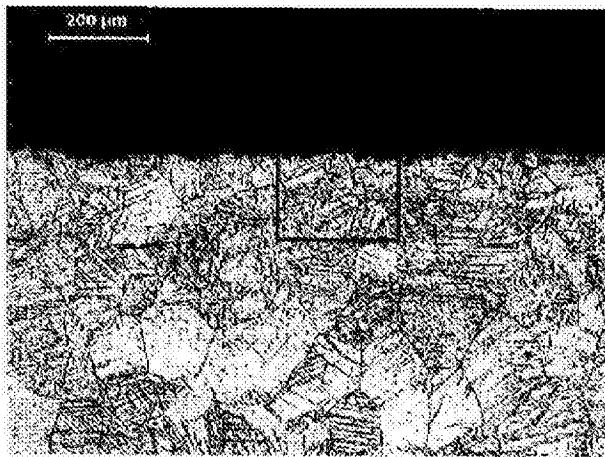


图6A

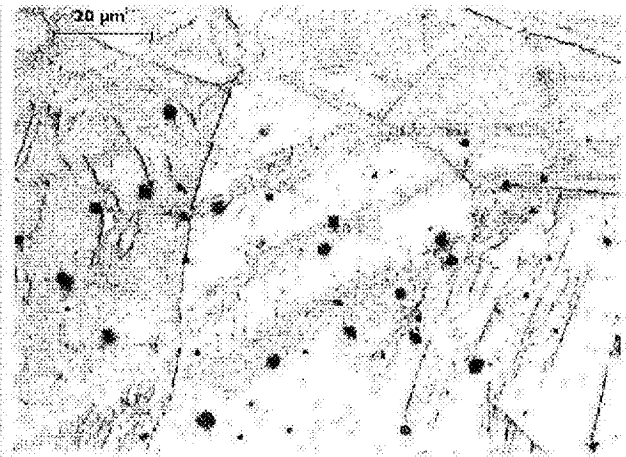


图6B

	原材料片	固溶处理	固溶处理 + 时效析出处理
维氏硬度	69	79	85

图7

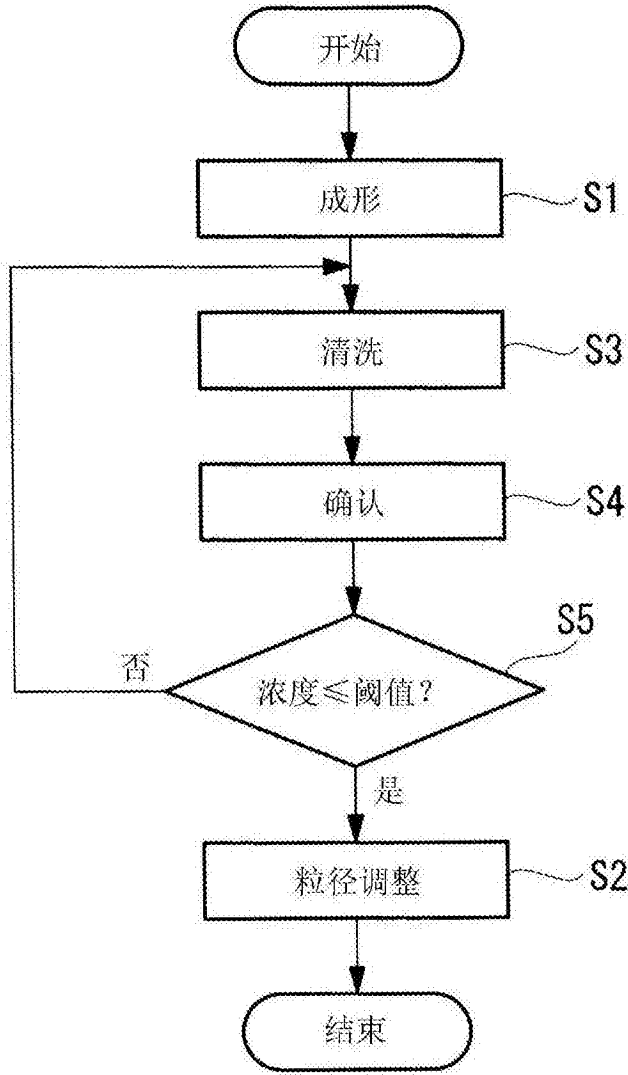


图8

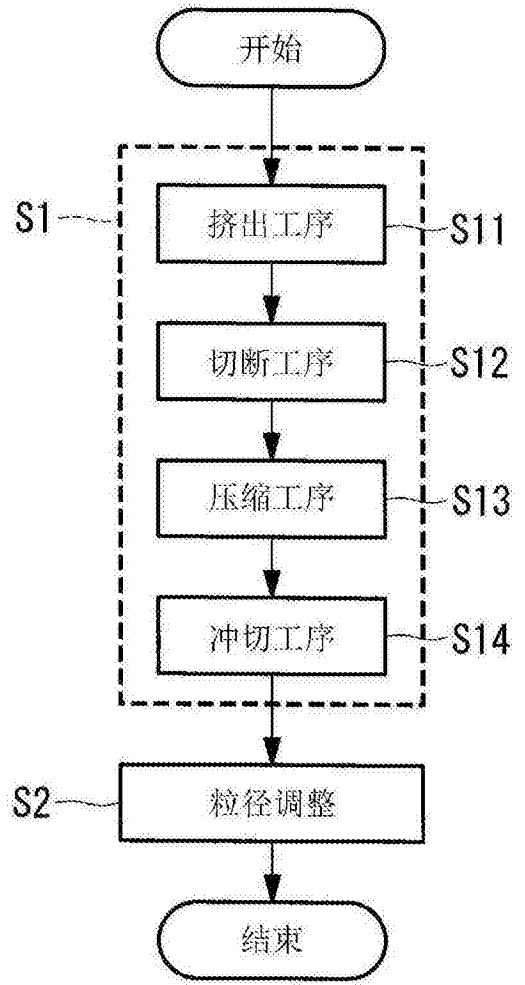


图9

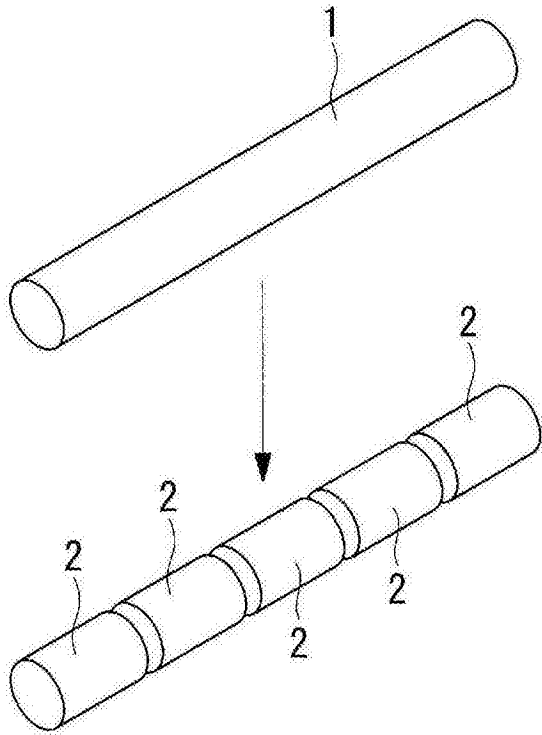


图10

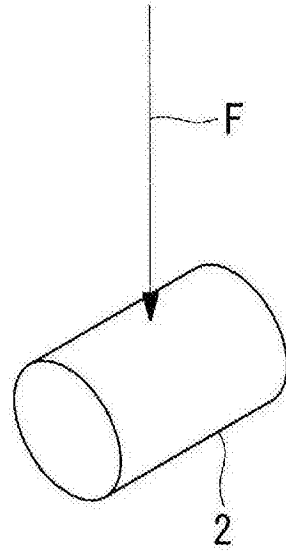


图11

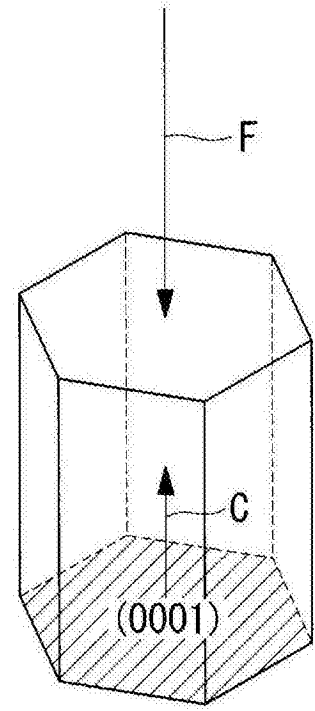


图12

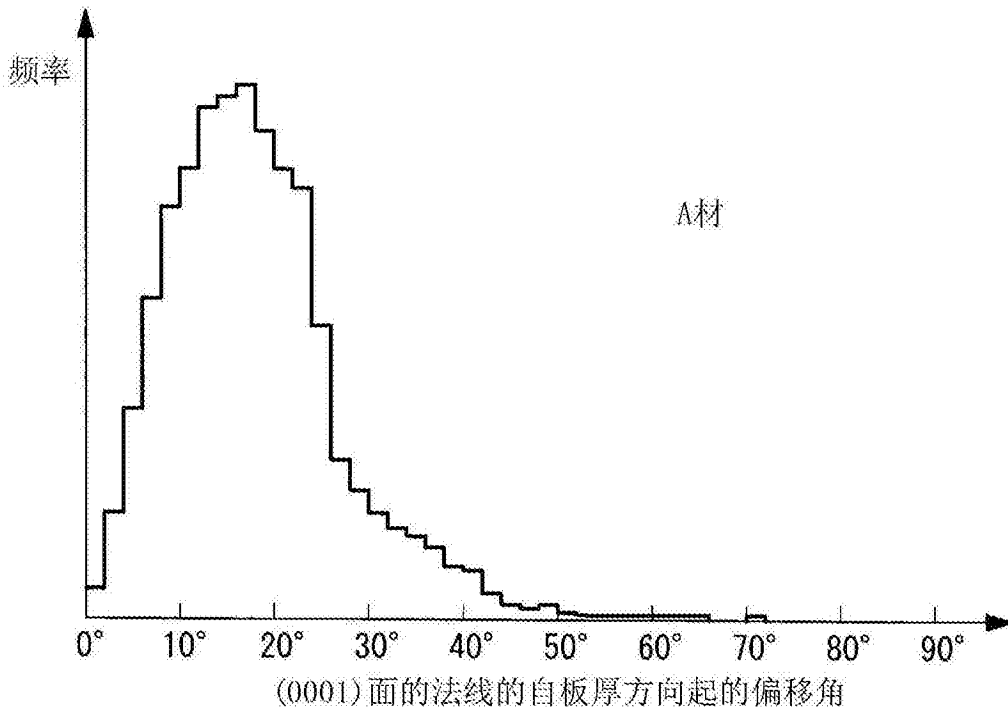


图13A

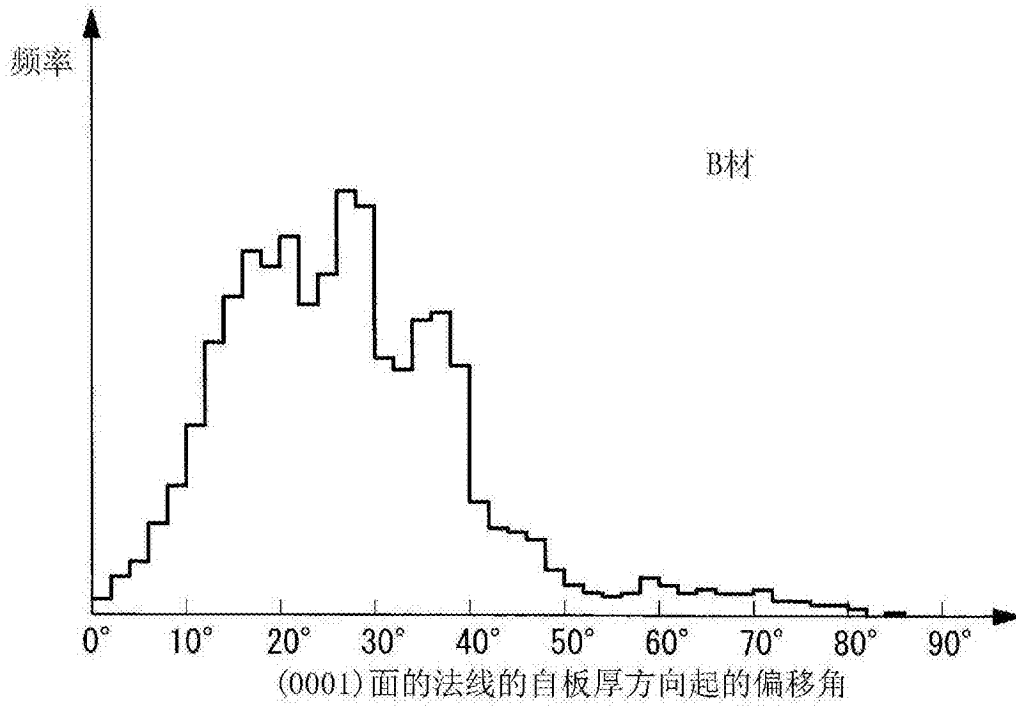


图13B

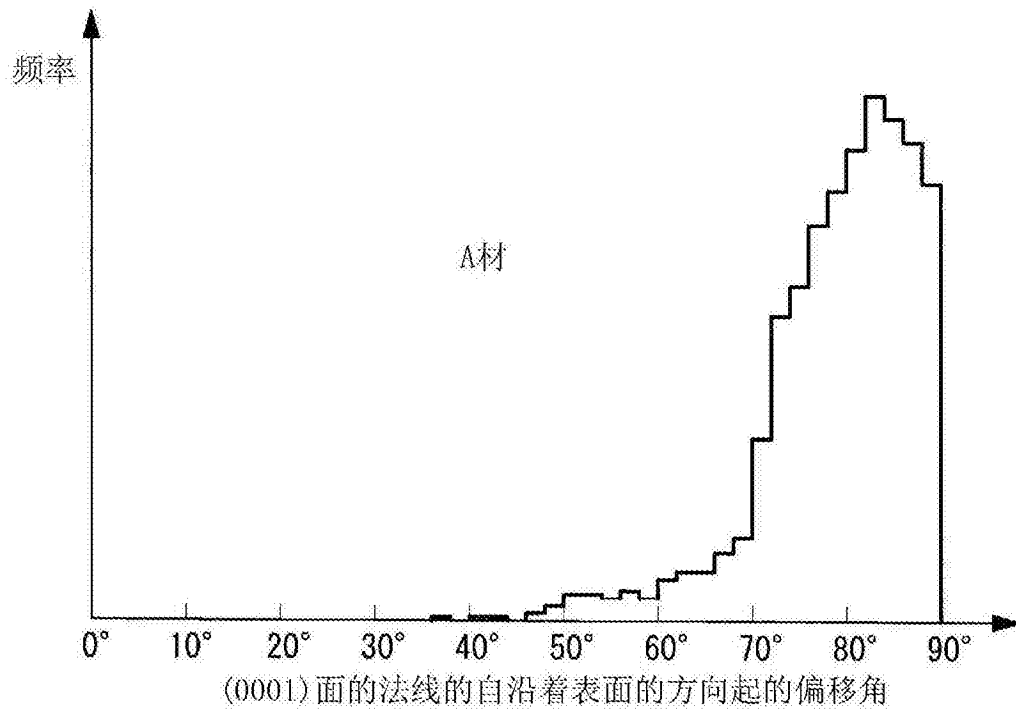


图14A

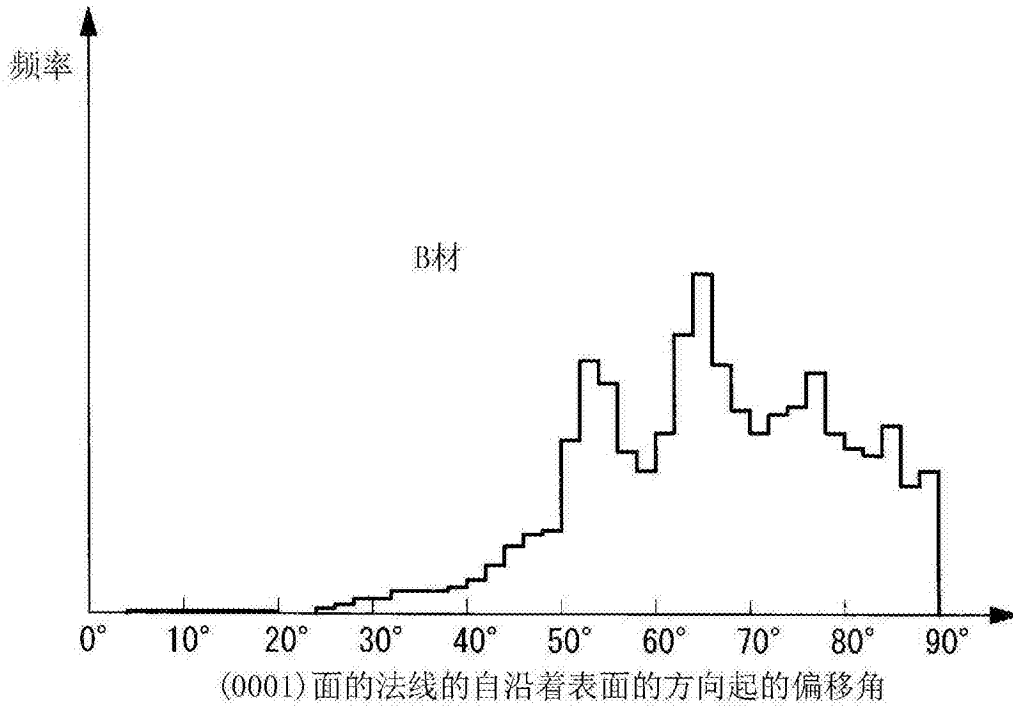


图14B

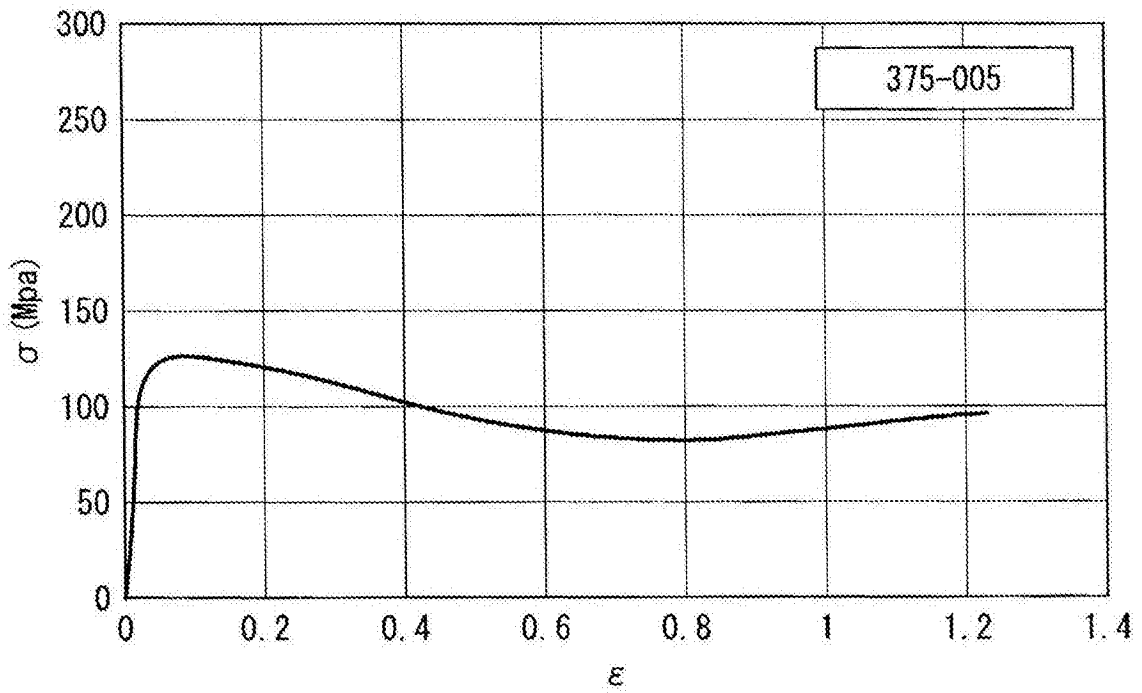


图15

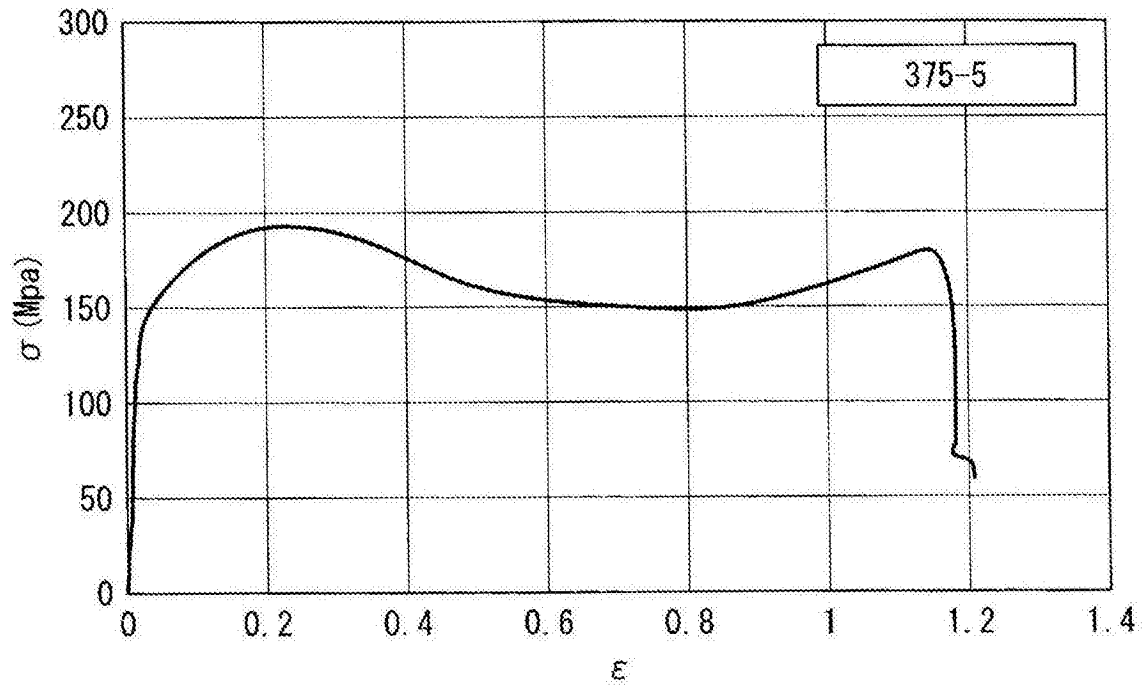


图16

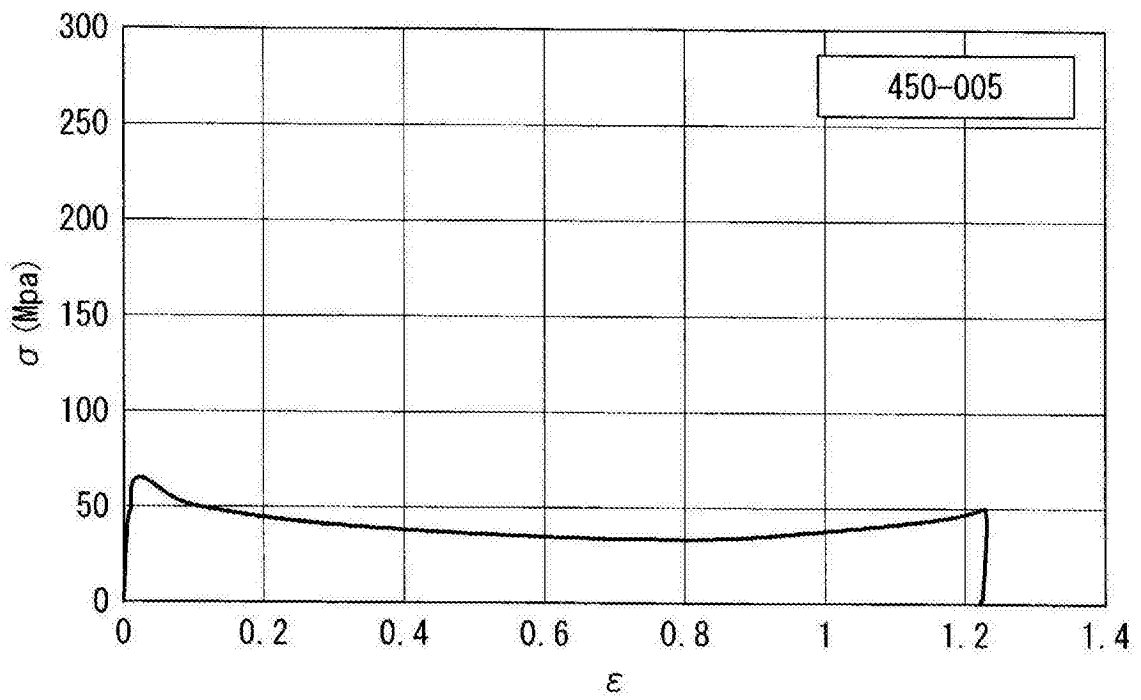


图17

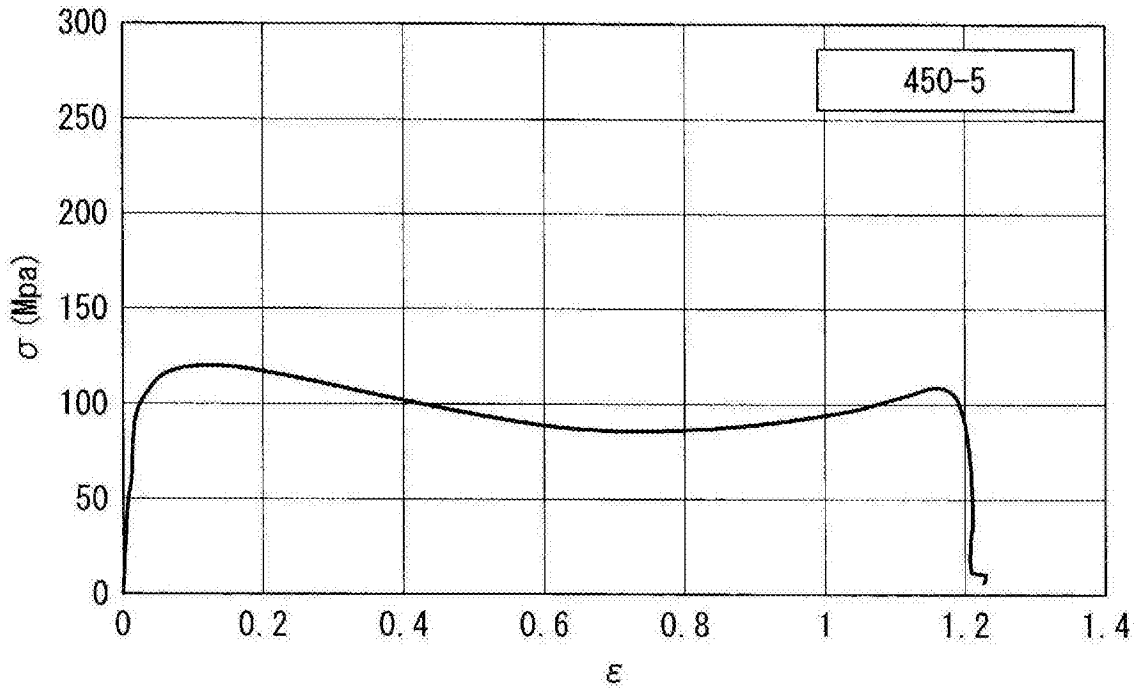


图18

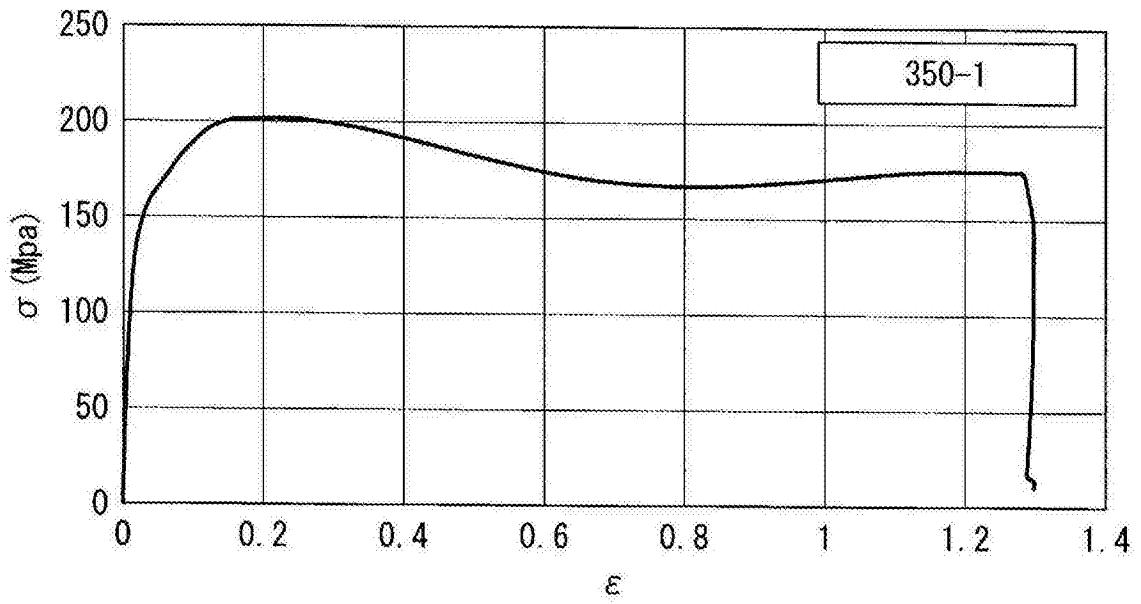


图19



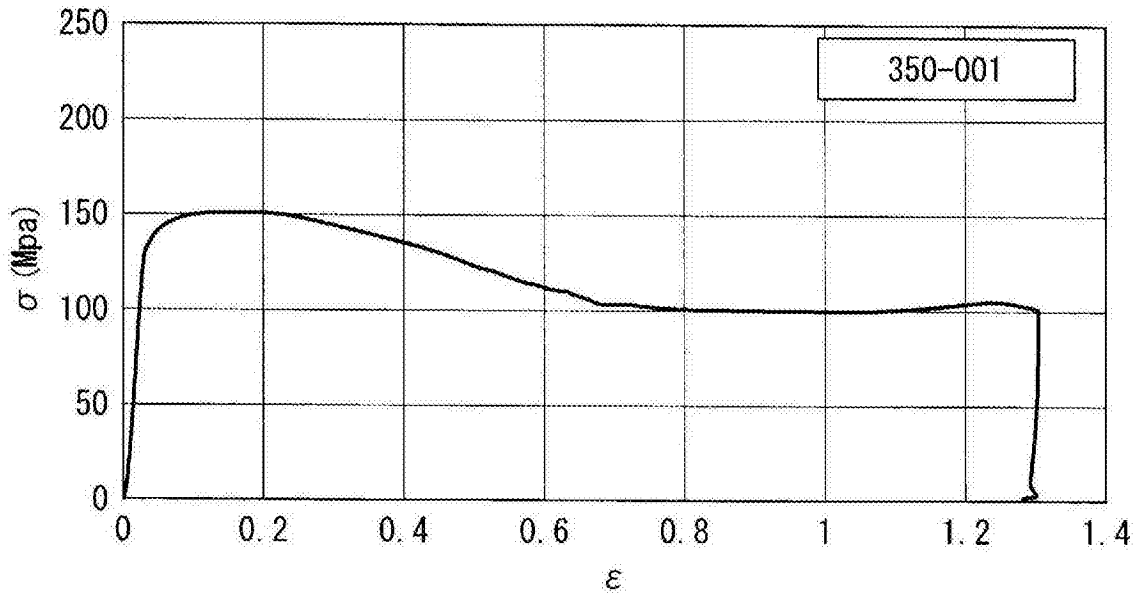


图20

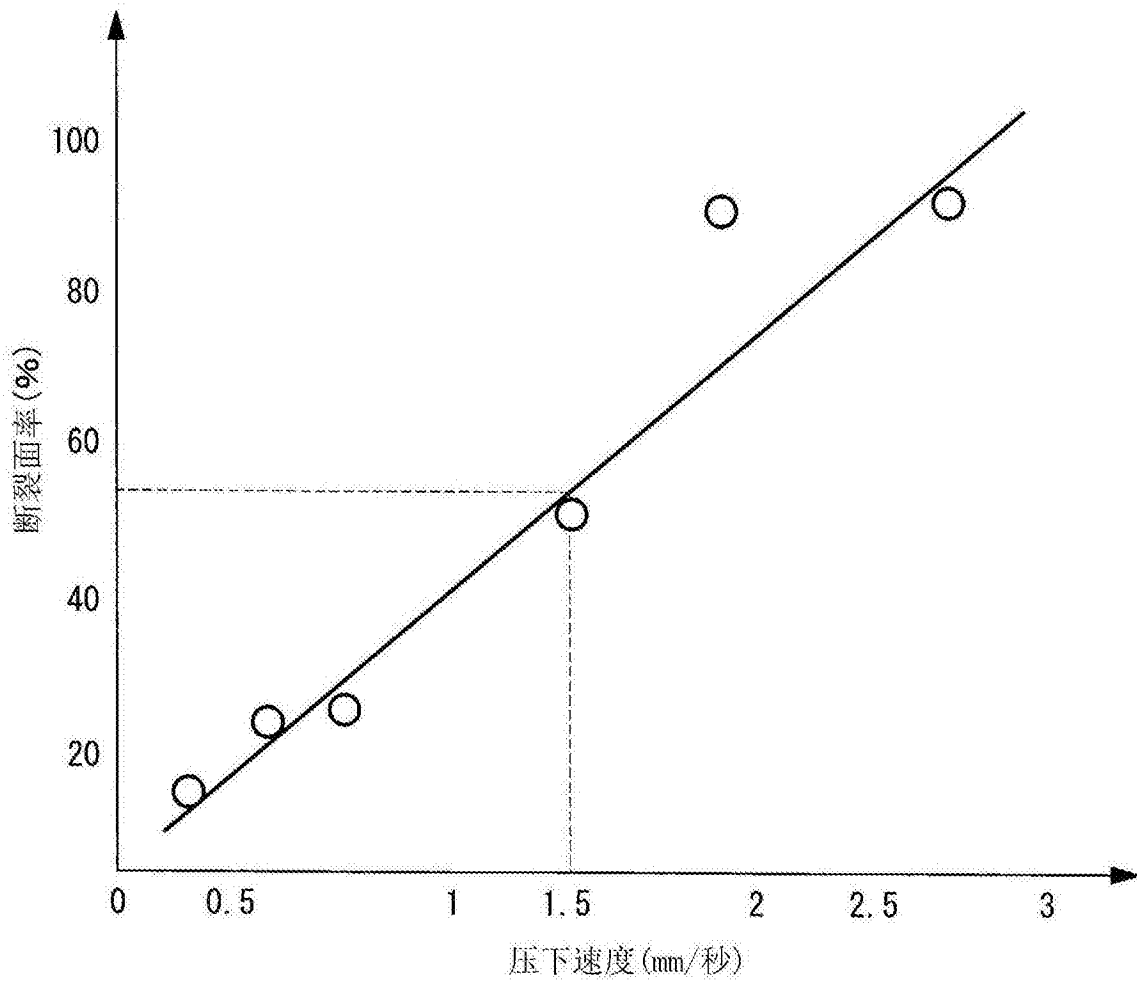


图21

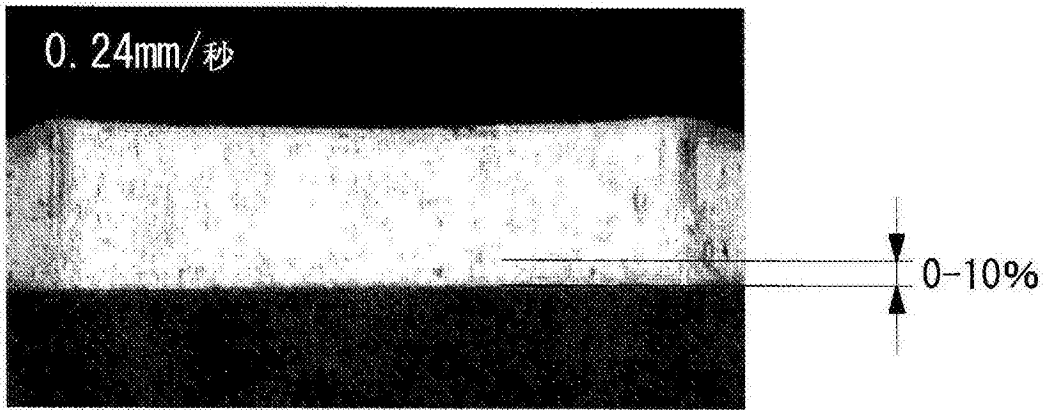


图22A

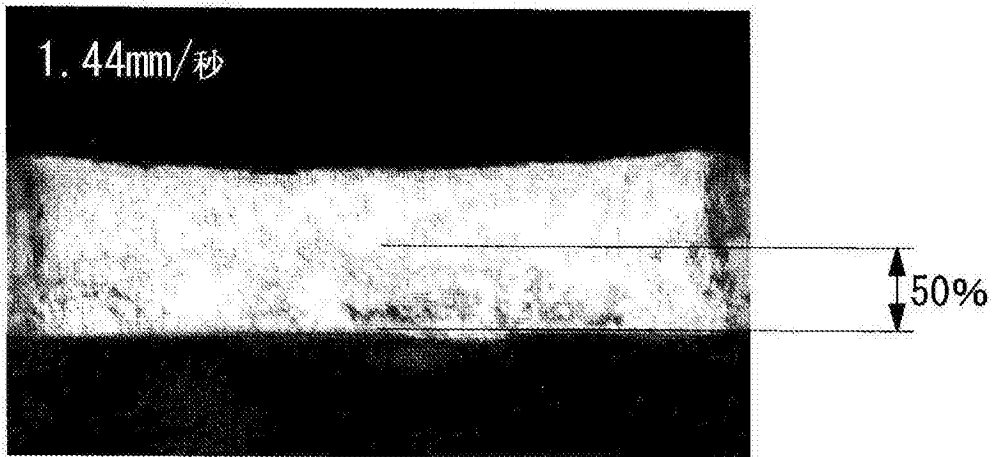


图22B

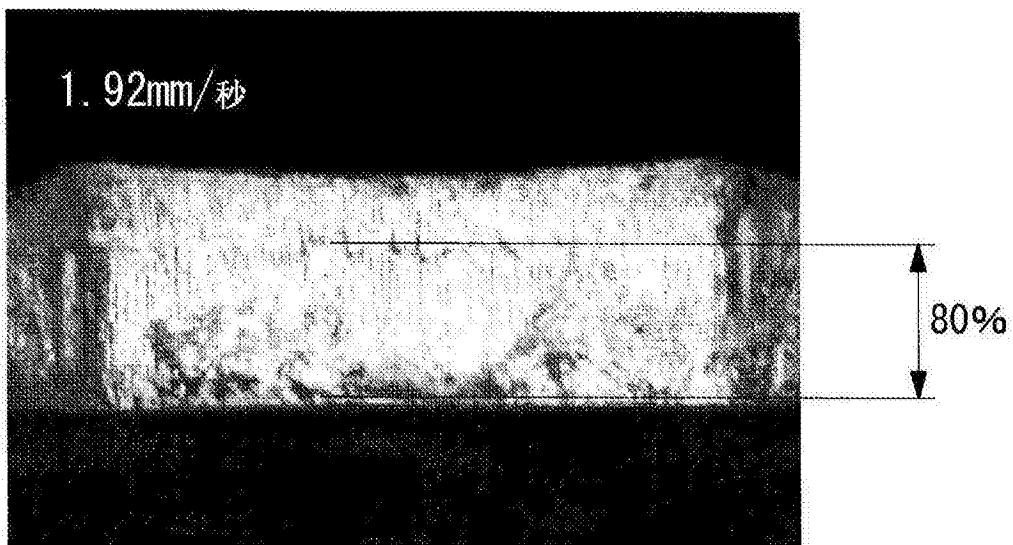


图22C