



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105624753 B

(45)授权公告日 2018.08.07

(21)申请号 201510999987.7

G25D 5/04(2006.01)

(22)申请日 2015.12.24

G25D 5/34(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

A61L 27/06(2006.01)

申请公布号 CN 105624753 A

A61L 27/32(2006.01)

A61L 27/56(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.01

(73)专利权人 广州中国科学院先进技术研究所

地址 511458 广东省广州市南沙区海滨路
1121号

(56)对比文件

CN 103014801 A,2013.04.03,

CN 204080143 U,2015.01.07,

CN 103961744 A,2014.08.06,

CN 202208770 U,2012.05.02,

CN 101358370 A,2009.02.04,

(72)发明人 孙学通

审查员 侯琴

(74)专利代理机构 广州容大专利代理事务所

(普通合伙) 44326

代理人 刘新年

(51)Int.Cl.

G25D 7/04(2006.01)

G25D 9/08(2006.01)

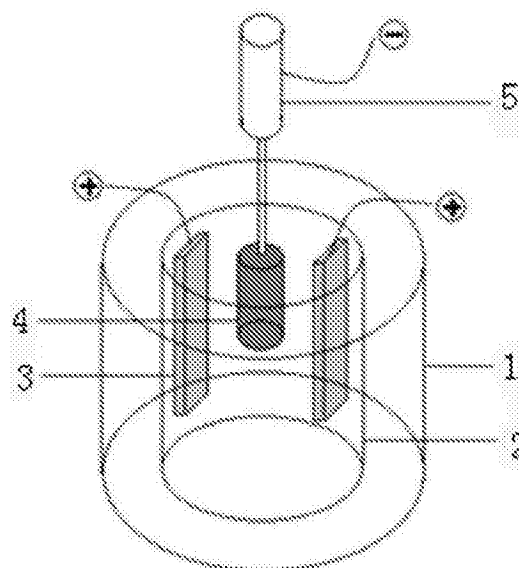
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺

(57)摘要

本发明涉及医用材料的表面改性处理领域,具体公开了一种医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺。本发明的多孔钛及钛合金沉积羟基磷灰石涂层工艺过程包括对多孔金属基材的预处理、电镀液的配制和电沉积过程。本发明的预处理过程可对多孔金属内外表面进行有效的机械打磨及清洗处理;电沉积过程采用旋转电极电解装置对多孔金属进行羟基磷灰石的电沉积处理,可有效降低多孔金属内、外表面扩散层厚度,在扩散混合控制条件下可有效避免多孔结构内外表面电沉积工艺不同步的问题;通过调节转速获得多孔金属内、外表面均匀的羟基磷灰石电沉积层。



1. 一种医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺,其特征在于,包括:

步骤1: 对多孔金属基材的预处理

(1) 机械抛光: 利用滚筒式喷砂机的自动模式对多孔金属样件进行内外表面的机械打磨, 去除多孔金属内外表面成型过程中的不规则毛边;

(2) 除油: 随后将经机械打磨的多孔金属样件, 放置于热碱除油液进行超声条件下除油处理后, 取出样件并用去离子水冲洗干净;

(3) 酸浸蚀: 最后利用酸浸液在超声波下进行酸洗处理, 处理后用去离子水清洗干净; 自然晾干, 备用;

步骤2: 电镀液的配制

配制比常规含钙盐、磷酸盐和支持电解质的电镀液浓度低2-3倍的溶液;

步骤3 : 电沉积过程

以经步骤1预处理的多孔金属样件为阴极, 以镀铂钛板为阳极, 将步骤2中所配得的电镀液加热至60~80°C, 利用旋转电极电解装置、在恒电流或恒电位方式下对金属样件内外表面进行电沉积; 将经过电沉积后的样件取出, 用去离子水冲洗干净, 在真空干燥箱中干燥, 即可得到在内外表面形成均匀羟基磷灰石涂层的多孔金属样件;

所述的多孔金属为多孔钛或钛合金;

所述步骤3中的电沉积过程中, 旋转电极电解装置的电极转速为10~1000rpm, 电流密度为1.0~50.0mA · cm⁻², 沉积电位为1.0~10.0V, 电沉积时间为0.5~4h; 真空干燥箱中干燥温度为80~100°C, 干燥时间为1~4h。

2. 根据权利要求1所述的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺, 其特征在于, 步骤1所述机械抛光过程中: 喷砂机工作时压缩空气压力为4-10MPa; 打磨时选用粒度为100~280号的棕刚玉或白刚玉为喷砂磨料, 进行喷砂处理1-5min。

3. 根据权利要求1所述的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺, 其特征在于, 步骤1所述热碱除油处理多孔金属样件时, 热碱温度为70-90°C, 处理时间为2~10min。

4. 根据权利要求3所述的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺, 其特征在于, 所述热碱除油液为将20~40g · L⁻¹NaH₂PO₂ · H₂O、10~20g · L⁻¹的无水Na₂CO₃、3~5g · L⁻¹NaOH溶解于去离子水中而成。

5. 根据权利要求1所述的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺, 其特征在于, 步骤1所述酸浸液为用HF与HNO₃配制而成的混合液, 所述混合液包括5~15mL · L⁻¹ HF与10~30mL · L⁻¹ HNO₃。

6. 根据权利要求1所述的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺, 其特征在于, 步骤2所述电镀液室温下的pH值为4.5~6.0; 所述电镀液的pH值采用0.1~10mL · L⁻¹HCl溶液、0.1~10mL · L⁻¹ HNO₃溶液或0.1~10mL · L⁻¹氨水调节。

7. 根据权利要求1所述的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺, 其特征在于, 步骤2所述钙盐中的Ca²⁺来源于CaCl₂、CaCl₂ · 2H₂O、Ca(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂ · 4H₂O中的至少一种; 所述的磷酸盐中的H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻来源于NH₄H₂PO₄、NaH₂PO₄、KH₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄、Na₂HPO₄、K₂HPO₄中的至少一种; 所述的支持电解质为氯化钠、氯化钾、硝酸钠、硝酸钾、硫酸钠、硫酸钾中的至少一种。

8. 根据权利要求1-7任意一项所述的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工

艺,其特征在于,所述旋转电极电解装置包括恒温水浴槽,电解槽,作为阳极的镀铂钛板,作为阴极的多孔金属,旋转电极杆;所述电解槽置于恒温水浴槽内;所述镀铂钛板置于电解槽中;所述旋转电极杆一端与置于电解槽中的多孔金属相连接,另一端与直流电源或恒电位仪相连;旋转电极杆与多孔金属样件相连一端为外螺纹设计,旋转电极杆转速由马达速度控制器控制。

9.根据权利要求1所述的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺,其特征在于,所述镀铂钛板为方形或环形;所述方形镀铂钛板数量为一对或以上。

一种医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及医用材料的表面改性处理领域,具体涉及一种医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺。

背景技术

[0002] 多孔金属应用于治疗骨坏死和骨缺损等骨科临床已是当前的一个趋势。临床试验结果表明,即使仅表面为多孔形态的植入材料也会明显提高材料的组织相容性,这主要表现为多孔材料与骨组织、纤维组织的结合能力及结合强度都得到极大的提升。从生物力学角度看,多孔钛或钛合金骨植入体的优势十分明显:通过调整支架的粗细可制作出不同孔隙率、孔径及其分布的多孔钛合金,使其符合承载骨的支撑要求。而从材料生物相容性角度,虽然金属钛及其合金是骨科植入材料中临床应用最为广泛的金属,但与自体骨和生物活性人工骨相比依然是生物惰性的,无法与骨组织产生骨性结合。由于材料植入后的成骨活性主要由其表面性质决定,临床上使用的钛及钛合金植入材料还需作进一步表面处理。

[0003] 羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (Hydroxyapatite, HA) 具有与人体硬组织中主要矿物质磷灰石相似的化学组成和晶体结构,生物相容性优异。目前,钛基HA涂层复合材料已普遍应用于临床。在致密钛金属表面制备HA涂层的技术很多,主要有等离子喷涂、激光熔覆、离子束辅助沉积、溶胶-凝胶、仿生沉积、电沉积等方法。但常规的束线表面处理因固有的直射性限制,无法处理多孔金属内部表面。多孔金属特殊的微孔结构决定了对其进行表面改性的难度在于分布在多孔合金内部的孔隙和微孔内壁的处理。因此对多孔钛及其合金进行表面改性主要是用化学和电化学方法,这两种方法均是在溶液中进行,溶液能较容易地进入多孔金属内部。

[0004] 但现有的多孔金属电化学沉积工艺只是将多孔金属作为表面积放大的平板金属,并未针对多孔金属的结构特点对原有致密金属电沉积工艺进行优化和调整。实际电化学沉积过程中因电化学极化、浓差极化及欧姆极化而导致分布在多孔结构内部的不同电极厚度处的有效过电位较最外表面明显偏低,从而导致多孔结构内相距辅助电极不同位置的电沉积层生长过程及最终表面质量不均匀,这是任何多孔结构的金属电化学反应过程都无法规避的,若不对这种非均匀化学、电化学反应机制作干预的话,具有一定厚度的多孔金属的表面改性必将导致不均匀。

发明内容

[0005] 有鉴于此,有必要针对上述的问题,提供一种医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺。

[0006] 为实现上述目的,本发明采取以下的技术方案:

[0007] 本发明的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺,包括:

[0008] 步骤1:对多孔金属基材的预处理

[0009] (1) 机械抛光:利用滚筒式喷砂机的自动模式对多孔金属样件进行内外表面的机

械打磨,去除多孔金属内外表面成型过程中的不规则毛边;

[0010] (2) 除油:随后将经机械打磨的多孔金属样件,放置于热碱除油液进行超生条件下除油处理后,取出样件并用去离子水冲洗干净;

[0011] (3) 酸侵蚀:最后利用酸浸液在超声波下进行酸洗处理,处理后用去离子水清洗干净;自然晾干,备用;

[0012] 步骤2:电镀液的配制

[0013] 配制比常规含钙盐、磷酸盐和支持电解质的电镀液浓度低2-3倍的溶液;

[0014] 步骤3:电沉积过程

[0015] 以经步骤1预处理的多孔金属样件为阴极,以镀铂钛板为阳极,将步骤2中所配得的电镀液加热至60~80℃,利用旋转电极电解装置、在恒电流或恒电位方式下对金属样件内外表面进行电沉积;将经过电沉积后的样件取出,用去离子水冲洗干净,在真空干燥箱中干燥,即可得到在内外表面形成均匀羟基磷灰石涂层的多孔金属样件;

[0016] 所述的多孔金属为多孔钛或钛合金。

[0017] 进一步的,步骤1所述机械抛光过程中:喷砂机工作时压缩空气压力为4-10MPa;打磨时选用粒度为100~280号的棕刚玉或白刚玉为喷砂磨料,进行喷砂处理1-5min。

[0018] 进一步的,步骤1所述热碱除油处理多孔金属样件时,热碱温度为70-90℃,处理时间为2~10min。

[0019] 所述热碱除油液为将20~40g·L⁻¹NaH₂PO₂·H₂O、10~20g·L⁻¹的无水Na₂CO₃、3~5g·L⁻¹NaOH溶解于去离子水中而成。

[0020] 进一步的,步骤1所述酸浸液为用HF与HNO₃配制而成的混合液,所述混合液包括5~15mL·L⁻¹HF与10~30mL·L⁻¹HNO₃。

[0021] 进一步的,步骤2所述电镀液室温下的pH值为4.5~6.0;所述电镀液的pH值采用0.1~10mL·L⁻¹HCl溶液、0.1~10mL·L⁻¹HNO₃溶液或0.1~10mL·L⁻¹氨水调节。

[0022] 进一步的,步骤2所述钙盐中的Ca²⁺来源于CaCl₂、Ca(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂·4H₂O中的至少一种;所述的磷盐中的H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻来源于NH₄H₂PO₄、NaH₂PO₄、KH₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄、Na₂HPO₄、K₂HPO₄中的至少一种;所述的支持电解质为氯化钠、氯化钾、硝酸钠、硝酸钾、硫酸钠、硫酸钾中的至少一种。

[0023] 进一步的,所述步骤3中的电沉积过程中,旋转电极电解装置的电极转速为10~1000rpm,电流密度为1.0~50.0mA·cm⁻²,沉积电位为1.0~10.0V,电沉积时间为0.5~4h;真空干燥箱中干燥温度为80~100℃,干燥时间为1~4h。

[0024] 一种旋转电极电解装置,包括恒温水浴槽,电解槽,作为阳极的镀铂钛板,作为阴极的多孔金属,旋转电极杆;所述电解槽置于恒温水浴槽内;所述镀铂钛板置于电解槽中;所述旋转电极杆一端与置于电解槽中的多孔金属相连接,另一端与直流电源或恒电位仪相连;旋转电极杆与多孔金属样件相连一端为外螺纹设计,旋转电极杆转速由马达速度控制器控制。

[0025] 进一步的,所述镀铂钛板为方形或环形;所述方形镀铂钛板数量为一对或以上。

[0026] 本发明的有益效果为:

[0027] (1) 采用稀浓度电镀液:本发明采用稀浓度的钙盐、磷盐等常规电镀液,浓度低于常规电镀液2-3倍,保证多孔金属电沉积反应为受扩散或扩散电化学混合控制过程。

[0028] (2) 本发明的多孔金属样件的预处理采用了自动模式下的滚筒喷砂装置,利用超细棕刚玉或白刚玉磨料在高压气流作用下操作,可对多孔金属内外表面进行有效的机械打磨处理;超声波条件下的化学法除油和酸洗,可以进一步有效地对多孔金属内外表面进行预处理。

[0029] (3) 本发明采用旋转电极电解装置对多孔金属进行羟基磷灰石的电沉积处理,有别于传统的空气搅拌、磁力搅拌等靠溶液流动提高电化学反应传质能力,旋转电极法依靠工作电极高速旋转,使多孔金属电极附近的溶液流动满足“层流”条件,可有效降低多孔金属内、外表面扩散层厚度,在扩散混合控制条件下可有效避免多孔结构内外表面电沉积工艺不同步的问题;通过调节转速获得多孔金属内、外表面均匀的羟基磷灰石电沉积层。

附图说明

[0030] 图1为本发明旋转电极电解装置的结构示意图。

[0031] 图2为图1的俯视图。

[0032] 图3为图1中增加一对镀铂钛板电极的俯视图。

[0033] 图4为环形镀铂钛板替代图1中的方形镀铂钛板的俯视图。

[0034] 图5为本发明旋转电极电解装置和常规磁力搅拌下的电势分布对照示意图。

[0035] 附图标记:恒温水浴槽1;电解槽2;镀铂钛板3;多孔金属4;旋转电极杆5。

具体实施方式

[0036] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案作进一步清楚、完整地描述。需要说明的是,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0037] 实施例

[0038] 本发明的医用多孔钛及钛合金均匀沉积羟基磷灰石涂层工艺,包括:

[0039] 步骤1:对多孔金属基材的预处理

[0040] (1) 机械抛光:利用滚筒式喷砂机的自动模式对多孔钛或钛合金样件进行内外表面的机械打磨,具体操作过程为:在喷砂机压缩空气压力为4-10MPa条件下,选用粒度为100~280号的棕刚玉或白刚玉为喷砂磨料,进行喷砂处理1-5min,去除多孔结构内外表面成型过程中的不规则毛边;

[0041] (2) 除油:随后将经机械打磨的多孔钛或钛合金样件,放置于70-90℃热碱除油液中进行超声条件下处理2~10min后,取出样件并用去离子水冲洗干净。所述热碱除油液为将20~40g·L⁻¹NaH₂PO₂·H₂O、10~20g·L⁻¹的无水Na₂CO₃、3~5g·L⁻¹NaOH溶解于去离子水中而成。

[0042] (3) 酸侵蚀:最后利用酸浸液在超声条件下进行酸洗处理,处理后用去离子水清洗干净;自然晾干,备用;所述酸浸液为用HF与HNO₃配制而成的混合液,所述混合液包括5~15mL·L⁻¹HF与10~30mL·L⁻¹HNO₃。优选的,所述用于配制混合液的HF质量百分浓度为48%,HNO₃质量百分浓度为68%。

[0043] 步骤2:电镀液的配制

[0044] 配制比常规含钙盐、磷酸盐和支持电解质的电镀液浓度低2-3倍的溶液;电镀液室温下的pH值为4.5~6.0;电镀液的pH值采用 $0.1\sim 10\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液、 $0.1\sim 10\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 溶液或 $0.1\sim 10\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水调节。

[0045] 步骤3:电沉积过程

[0046] 以经步骤1预处理的多孔钛或钛合金样件为阴极,以镀铂钛板为阳极,将由步骤2所得的稀释的电镀液溶液加热至 $60\sim 80^\circ\text{C}$,利用旋转电极电解装置,采用恒电流或恒电位方式对多孔钛或钛合金样件内外表面进行电沉积;电沉积过程中,电解装置电极转速为 $10\sim 1000\text{rpm}$,电流密度为 $1.0\sim 50.0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,沉积电位为 $1.0\sim 10.0\text{V}$,沉积时间为 $0.5\sim 4\text{h}$;将经过电沉积后的样件取出,用去离子水冲洗干净,在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 $1\sim 4\text{h}$,即有多孔钛或钛合金样件内外表面形成羟基磷灰石涂层。

[0047] 作为优选,步骤2所述的钙盐中 Ca^{2+} 来源于 CaCl_2 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的至少一种;所述的磷盐中的 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 来源于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 Na_2HPO_4 、 K_2HPO_4 中的至少一种;所述的支持电解质为氯化钠、氯化钾、硝酸钠、硝酸钾、硫酸钠、硫酸钾中的至少一种。

[0048] 作为优选的,本发明中的多孔纯钛为TA1、TA2、TA3、TA4;多孔钛合金为Ti-6Al-4V。

[0049] 本发明中所述常规含钙盐、磷酸盐和支持电解质的电镀液是指:含 Ca^{2+} 浓度为 $10.1\sim 50.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2PO_4^- 浓度为 $5.1\sim 30.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,Ca/P摩尔比为 $1.6\sim 1.8$,支持电解质浓度为 $0.5\sim 2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的电镀液;例如常规电镀液A配制为: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 浓度分别为 14.01mmol/L 和 8.33mmol/L ,Ca/P摩尔比 1.67 ,支持电解质硝酸钠 1.2mol/L ,pH值 5.5 ;常规电镀液B配制为: CaCl_2 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度分别为 21.01mmol/L 和 12.50mmol/L ,Ca/P摩尔比 1.67 ,支持电解质氯化钠 0.8mol/L ,pH值 5.0 。本发明所使用的稀释电镀液溶液则比常规电镀液A或B浓度低2-3倍的溶液作为电镀液,以保证多孔钛或钛合金电沉积反应为扩散或扩散电化学混合控制过程。

[0050] 如图1所示,为本发明旋转电极电解装置,包括恒温水浴槽1、电解槽2、作为阳极的镀铂钛板3、作为阴极的多孔钛或钛合金4、旋转电极杆5;所述电解槽2置于恒温水浴槽1内;所述镀铂钛板3置于电解槽2中;所述旋转电极杆5一端与置于电解槽2中的多孔钛或钛合金4相连接,另一端与直流电源或恒电位仪相连;旋转电极杆5与多孔钛或钛合金样件4相连接一端为外螺纹设计,旋转电极杆5转速由马达速度控制器控制。

[0051] 如图2-4所示,为本发明旋转电极电解装置的俯视图,作为优选的,所述旋转电极电解装置可根据多孔钛或钛合金样件尺寸的大小,选择不同的阳极镀铂钛板数量和形状;样件尺寸变大可选择四块长方形对电极镀铂钛板或环形镀铂钛板。

[0052] 如图5所示,为本发明 10mm 厚多孔钛样件,在常规磁力搅拌下和本发明旋转电极电解装置高速旋转时,电极内部在相同电沉积工艺条件下的电势分布情况:

[0053] 图5中(a)为采用 $10^{-3}\text{A}\cdot\text{cm}^2$ 恒电流下磁力搅拌的电势分布图,(b)采用本发明电极相对溶液做 500rpm 转速运动的电势分布图。

[0054] 由图可知,在常规磁力搅拌、恒电流 $10^{-3}\text{A}\cdot\text{cm}^2$ 条件下, 10mm 厚多孔钛样件表面和底部电势差可达 500mV ,而采用本发明电极相对溶液做高速运动时电势差仅有不足 100mV 。随多孔钛样件尺寸增大,不同厚度处的有效过电位的差异亦会随之增大。根据上述实验结果可以得出,通过电极相对溶液做有效的高速运动来减小电势分布不均,对改善多孔钛内

外表面电沉积的均匀性是可行的。

[0055] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

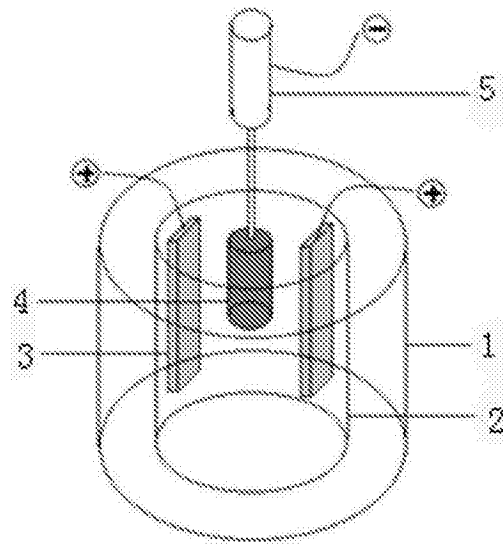


图1

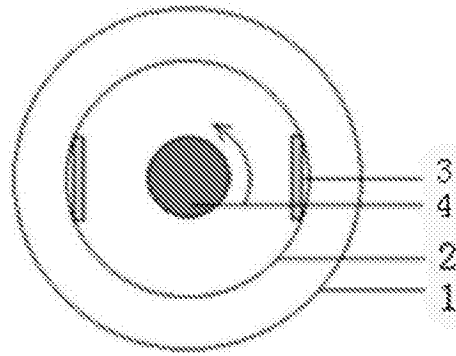


图2

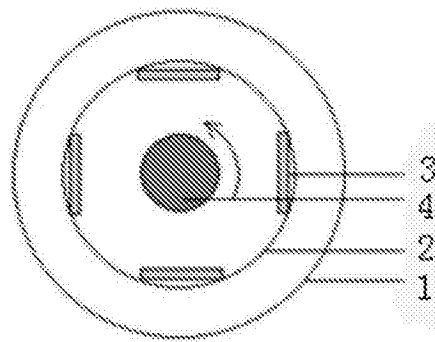


图3

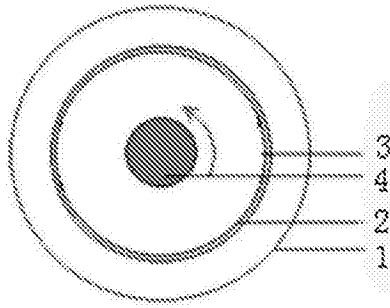


图4

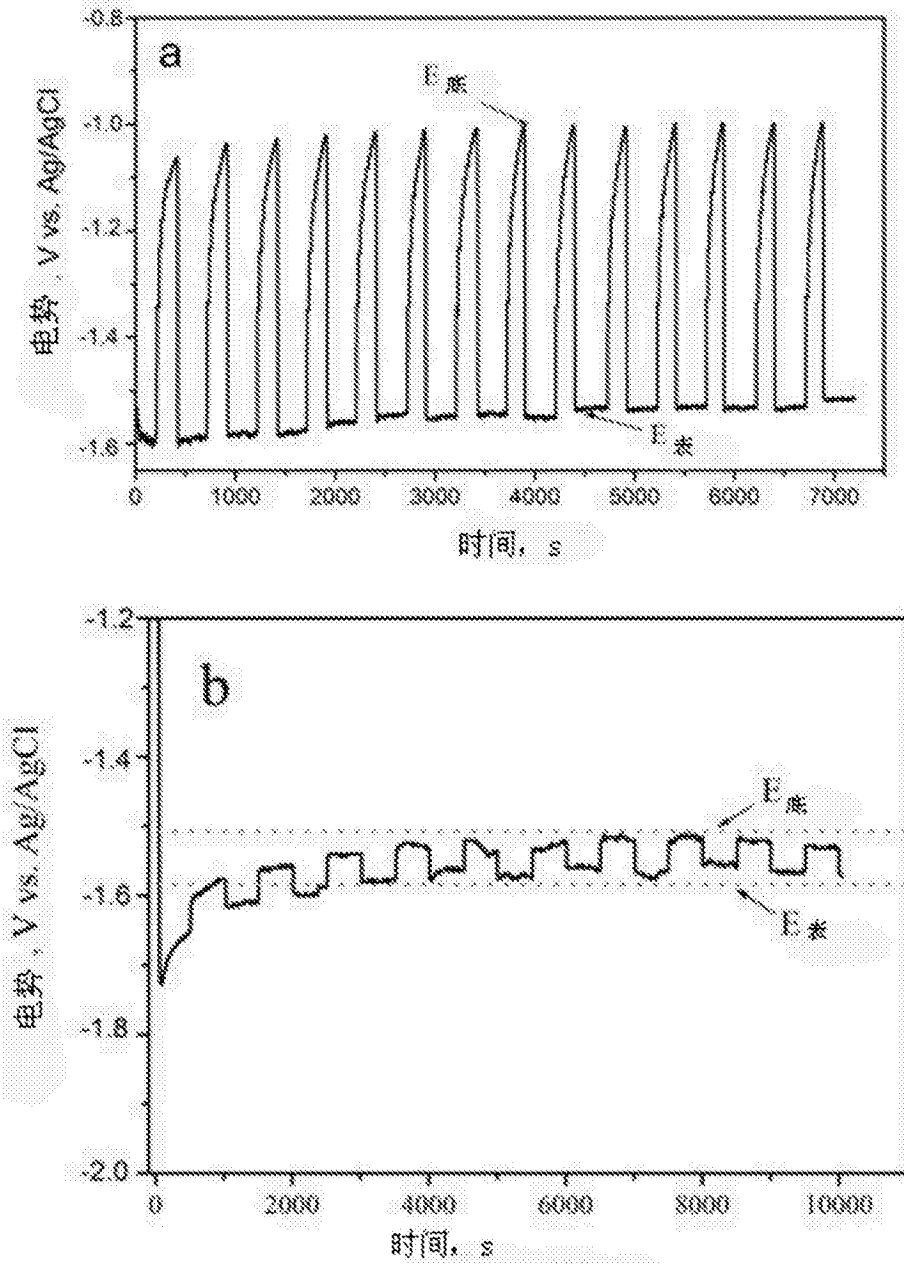


图5