



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105377193 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201580001171. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2015. 04. 03

A61F 2/24(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/974, 943 2014. 04. 03 US

14/677, 746 2015. 04. 02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/024269 2015. 04. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/153986 EN 2015. 10. 08

(71) 申请人 爱德华兹生命科学公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 R·罗德里格斯

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民 徐东升

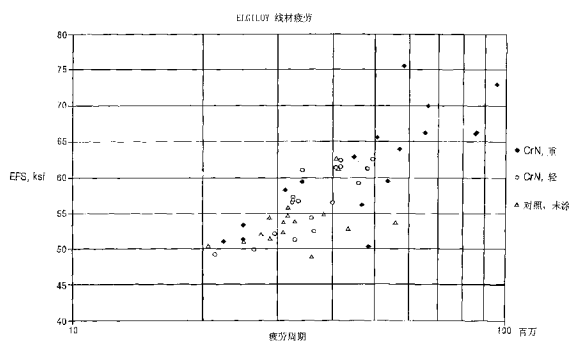
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

高耐久性心脏瓣膜

(57) 摘要

本申请公开具有金属框架线框或支架的改善的心脏人工生物装置,其中金属框架线框或支架具有外表面。金属框架具有涂覆至少部分外表面的粘合层和设置在至少部分粘合层上的涂层。粘合层包含选自自由铬、钛、锆、铝、铂、钯和铌组成的组中的金属。涂层选自自由金属氮化物、金属氧化物、金属碳化物和其组合组成的组。涂层可以具有大约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 或更薄的厚度,并且晶粒尺寸大约 10nm 到大约 15nm ,并且其特征为具有随机取向晶粒的多晶体,其中晶粒具有立方相和正交相。在一个实施例中,粘合层包含铬并且涂层包含氮化铬。



1. 一种用于改善可植入装置金属框架的疲劳寿命的方法, 所述方法包含:

将粘合层设置在可植入装置的金属框架的至少一部分上,所述粘合层包含至少一种元素金属;以及

将涂层真空沉积在所述粘合层的至少一部分上,所述涂层包含金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中设置所述粘合层包含通过真空沉积或通过电化学沉积中的至少一种设置粘合层。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述至少一种元素金属选自由铝、钛、锆、钨、钒、铌、钼、铬、钽、钨、钕、钐、钴、镍、铪、钯、铂、铜、银和金组成的组。

4. 根据权利要求 1-3 中的任一权利要求所述的方法, 其中将所述粘合层设置所述金属框架的所述至少一部分上包括将所述粘合层设置在心脏瓣膜的支架或线框的至少一个的至少一部分上。

5. 根据权利要求 1-4 中的任一权利要求所述的方法, 其中将所述粘合层设置所述金属框架的所述至少一部分上包含将所述粘合层设置在金属框架的至少一部分上, 其中所述金属框架包含不锈钢、钴 - 铬、钛合金、镍钛诺、金属合金形状记忆金属或者超弹性金属中的至少一种。

6. 根据权利要求 1-5 中的任一权利要求所述的方法, 其中真空沉积所述涂层包含使用物理气相沉积即 PVD、化学气相沉积即 CVD 或低温电弧气相沉积即 LTAVD 中的至少一种来沉积涂层。

7. 根据权利要求 1-6 中的任一权利要求所述的方法, 其中真空沉积所述涂层包含在大约 150°C (大约 300° F) 或更低的温度条件下, 真空沉积所述涂层。

8. 根据权利要求 1-7 中的任一权利要求所述的方法, 其中真空沉积所述涂层包含真空沉积具有约 $10\ \mu\text{m}$ 或更薄的厚度的涂层。

9. 根据权利要求 1-8 中的任一权利要求所述的方法, 其中所述涂层的所述金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种包含选自由铝、钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钇、钴、镍、铈、钡和铂组成的所述组中的至少一种金属。

10. 根据权利要求 1-8 中的任一权利要求所述的方法,其中真空沉积所述涂层包含真空沉积包含氮化铬的涂层。

11. 根据权利要求 1-10 中的任一权利要求所述的方法,其中所述粘合层和所述涂层包括所述相同的金属。

12. 一种人工心脏瓣膜,其包含:

金属框架：

粘合层,其设置在所述金属框架的至少一部分上,所述粘合层包含至少一种元素金属;

涂层,其设置在所述粘合层的至少一部分上,所述涂层包含金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种;以及

多个小叶,其被固定到所述金属框架,所述多个小叶限定穿过其中的血流的单向瓣膜。

13. 根据权利要求 12 所述人工心脏瓣膜,其中所述粘合层的所述至少一种元素金属包括铝、钛、锆、钽、钒、铌、钼、铬、钨、钇、钴、镍、铈、钡、铂、铜、银和金中的至少一种。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述人工心脏瓣膜,其中所述涂层具有大约 10 μm 或更薄的厚度。

15. 根据权利要求 12-14 中的任一权利要求所述人工心脏瓣膜,其中所述涂层具有大约 20nm 或更小的晶粒尺寸。

16. 根据权利要求 12-15 中的任一权利要求所述人工心脏瓣膜,其中所述涂层包括立方相和正交相两者。

17. 根据权利要求 12-16 中的任一权利要求所述人工心脏瓣膜,其中所述涂层是具有随机取向晶粒的多晶体。

18. 根据权利要求 12-17 中的任一权利要求所述人工心脏瓣膜,其中所述涂层中的所述金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物中的所述至少一个包含选自由铝、钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钽、钴、镍、铱、钯和铂组成的所述组中的至少一种金属。

19. 根据权利要求 12-17 中的任一权利要求所述人工心脏瓣膜,其中所述粘合层包含铬,并且所述涂层包含氮化铬。

20. 一种用于制造人工心脏瓣膜的方法,其中所述方法包含:

将涂层真空沉积在金属框架的至少一部分上;以及

将多个小叶固定到所述金属框架,所述多个小叶限定穿过其中的血流的单向瓣膜。

21. 根据权利要求 20 所述方法,其中真空沉积所述涂层包含使用物理气相沉积即 PVD、化学气相沉积即 CVD 或低温电弧气相沉积即 LTAVD 中的至少一种来沉积所述涂层。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述方法,其中真空沉积所述涂层包含真空沉积包含金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种的涂层。

23. 根据权利要求 20-22 中的任一权利要求所述方法,还包含将粘合层设置在所述金属框架的至少一部分上,所述粘合层包含至少一种元素金属。

24. 根据权利要求 23 所述方法,其中设置所述粘合层包含真空沉积粘合层或电化学沉积粘合层中的至少一个。

25. 根据权利要求 20-24 中的任一权利要求所述方法,其中固定所述多个小叶包含固定多个组织小叶。

高耐久性心脏瓣膜

技术领域

[0001] 本发明涉及处理金属基体以提高其耐久性的方法,并且更具体地涉及涂覆心脏瓣膜框架(诸如线框(wireforms)和支架)以提高疲劳寿命的方法。

背景技术

[0002] 心脏瓣膜是经受其功能固有的来自血液动力的恒定的且周期的机械应力的动态结构。当自然心脏瓣膜的功能衰退或失效时,通常需要用人工生物心脏瓣膜替代。

[0003] 一种常见类型的人工生物心脏瓣膜是生物组织瓣膜,其经常被耦接到金属框架且被金属框架支撑。金属框架可以是线框或是可收缩/可扩张的支架。当人工生物心脏瓣膜被植入时,其经受周期血液动态力,引起小叶打开和合紧(coapt)。这些力进而将机械应力传递到支撑金属框架上。因此期望金属框架具有结构完整性,其能够抵抗这些应力。

[0004] 金属框架诸如线框或支架的表面可能经常充满小的瑕疵,其可能最终导致降低的疲劳寿命和过早失效。这些缺陷可以是如下形式:夹杂物(微粒)、划线(draw lines)、结合线或划痕,这些缺陷都是在分别用于成形线框或支架的线材或管材的制造期间产生的。因此期望在将金属框架结合到心脏瓣膜内之前,移除或改善这些瑕疵。

[0005] 解决金属框架表面瑕疵的一种方法是机械抛光表面。然而,机械抛光金属框架的表面是困难的,因为这些表面不是平的并且通常具有复杂或弯曲的几何构型。均匀抛光有一定形状的金属框架表面将会非常困难。就电解抛光而言存在类似的挑战。另外,虽然机械抛光或电解抛光可以移除某些瑕疵,但是机械抛光或电解抛光将会暴露存在于金属框架表面之下的某些其他瑕疵。

[0006] 因此需要的是一种用于处理人工生物心脏瓣膜的金属框架以改善其疲劳寿命并因此改善置入病人体内后耐久性的方法。

发明内容

[0007] 公开了方法和包含金属框架的人工生物心脏瓣膜,其中所述金属框架可以经受进一步处理以使用粘合层和涂层涂覆外表面的至少一部分(如果不是全部),以由此增加其被植入病人体内后的疲劳寿命和耐久性。本文中描述的方法特别有利于允许均匀地施加涂层,而不管构成人工生物心脏瓣膜的金属框架的弯曲的、圆形的或其他复杂的几何形状。另外,用于粘合层和涂层的应用的加工参数可以定制,以便不会妨碍金属框架的属性和形状。

[0008] 在一个实施例中,描述了用于提高金属基体的疲劳寿命的方法。该方法可以包含提供金属框架,诸如支架或线框。该方法还包含将粘合层施加到金属框架的外部表面的至少一部分上。该方法还包含使用选自物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)中的技术将涂料材料施加到设置在金属框架的外表面上的粘合层的至少一部分上。在大约150°C(大约300°F)或更低温度下,可以施加所述涂料(coating)。涂层可以具有10 μm或更薄的厚度。

[0009] 根据第一个独立的方面,所述金属框架可以由选自金属合金、形状记忆金属和超

弹性金属组成的组中的材料制成。

[0010] 根据第二个独立的方面,所述 PVD 可以是低温电弧气相沉积 (LTAVD)。

[0011] 根据第三个独立的方面,可以在大约 145°C (大约 296° F) 的温度下施加涂料。

[0012] 根据第四个独立的方面,粘合层可以包含选自如下组成的组中的一种或组合:铬、钛、锆、铝、铂、钯和铌。

[0013] 根据第五个独立的方面,粘合层和涂料材料可以包含相同的金属。

[0014] 根据第六个独立的方面,涂料材料可以由选自如下组成的组中的材料的一种或组合制成:金属氧化物、金属氮化物和金属碳化物。

[0015] 根据第七个独立的方面,金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的金属可以是选自如下组成的组中的一种或多种:铬、钛、锆、铝、铂、钯和铌。

[0016] 根据第八个独立的方面,涂料材料可以由氮化铬制成。

[0017] 根据第九个独立的方面,可以使用 LTAVD 执行具有氮化铬的涂料。

[0018] 根据第十个独立的方面,涂层可以具有大约 5 μm 或更薄的厚度。涂层可以具有大约 1 μm 或更薄的厚度。

[0019] 在另一个实施例中,提供了改进的人工生物心脏瓣膜。人工生物心脏瓣膜可以包含金属框架和耦接到金属框架进而形成心脏瓣膜的小叶的生物组织。金属框架可以具有外表面和涂覆金属框架外表面至少一部分的粘合层。粘合层可以包含选自如下组成的组中的金属:铬、钛、锆、铝、铂、钯和铌。涂层可以被设置在粘合层的至少一部分上。涂层可以选自如下组成的组:金属氮化物、金属碳化物、金属氧化物和这些的组合。

[0020] 根据第一个独立的方面,涂层可以具有大约 10 μm 或更薄的厚度。

[0021] 根据第二个独立的方面,涂层可以具有大约 20nm 或更小的晶粒尺寸。

[0022] 根据第三个独立的方面,涂层可以具有从大约 10nm 到大约 15nm 的晶粒尺寸。

[0023] 根据第四个独立的方面,涂层可以具有立方相和正交相两者。

[0024] 根据第五个独立的方面,涂层可以是具有随机取向晶粒的多晶体。

[0025] 根据第六个独立的方面,粘合层和涂层可以包含相同的金属。

[0026] 根据第七个独立的方面,粘合层可以包含铬。

[0027] 根据第八个独立的方面,涂层可以包含氮化铬。

[0028] 另一实施例提供了一种用于提高可植入装置金属框架的疲劳寿命的方法,该方法包含:在可植入装置金属框架的至少一部分上设置粘合层,粘合层包含至少一种元素金属;和将涂层真空沉积在粘合层的至少一部分上,所述涂层包含金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种。

[0029] 在另一些实施例中,设置粘合层包含通过真空沉积或通过电化学沉积中的至少一种方式设置粘合层。在一些实施例中,至少一种元素金属选自如下组成的组:铝、钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钽、钴、镍、铱、钯、铂、铜、银以及金。在一些实施例中,将粘合层设置在金属框架的至少一部分上包含将粘合层设置在心脏瓣膜的支架或线框中的至少一个的至少一部分上。在一些实施例中,将粘合层设置在金属框架的至少一部分上包含将粘合层设置在包含不锈钢、钴铬、钛合金、镍钛诺、金属合金、形状记忆金属或者超弹性金属中至少一种的金属框架的至少一部分上。

[0030] 在一些实施例中,真空沉积涂层包含使用物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积

(CVD) 或低温电弧气相沉积 (LTAVD) 中的至少一种来真空沉积涂层。在一些实施例中, 真空沉积涂层包含在大约 150°C (大约 300° F) 的温度下或更低温度下真空沉积涂层。在一些实施例中, 真空沉积涂层包含真空沉积具有大约 10 μm 或更薄的厚度的涂层。在一些实施例中, 涂层的金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种包含选择由如下组成的组中的至少一种金属: 铝、钛、锆、钪、钆、铌、钼、铬、钨、钽、钴、镍、铈、钇、钡以及铂。

[0031] 在一个实施例中,真空沉积涂层包含真空沉积包含氮化铬的涂层。在一些实施例中,粘合层和涂层包括相同的金属。

[0032] 另一实施例提供了人工心脏瓣膜,所述人工心脏瓣膜包含:金属框架;设置在所述金属框架的至少部分上的粘合层,所述粘合层包含至少一种元素金属;设置在粘合层的至少部分上的涂层,所述涂层包含金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种;以及固定到所述金属框架的多个小叶,所述多个小叶限定穿过其中的血流的单向瓣膜。

[0033] 在一些实施例中,所述粘合层的所述至少一种元素金属包括铝、钛、锆、钎、钒、铌、钼、铬、钨、钽、钴、镍、铈、钡、铂、铜、银和金中的至少一种。

[0034] 在一些实施例中,涂层具有大约 10 μm 或更薄的厚度。在一些实施例中,涂层具有大约 20nm 或更小的晶粒尺寸。在一些所述中,涂层包括立方相和正交相两者。在一些实施例中,涂层是具有随机取向晶粒的多晶体。

[0035] 在一些实施例中,涂层的所述金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种包含选择由铝、钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钽、钴、镍、铱、钐和铂组成的组中的至少一种金属。在一些实施例中,粘合层包括铬并且涂层包括氮化铬。

[0036] 另一实施例提供了用于制造人工心脏瓣膜的方法,其中所述方法包含:将涂层真空沉积在金属框架的至少一部分上;以及将多个小叶固定到所述金属框架,所述多个小叶限定穿过其中的血流的单向瓣膜。

[0037] 在一些实施例中,其中真空沉积所述涂层包含使用物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)或低温电弧气相沉积(LTAVD)的至少一种来真空沉积涂层。在一些实施例中,其中真空沉积所述涂层包含真空沉积包含金属氧化物、金属氮化物或金属碳化物中的至少一种的涂层。

[0038] 一些实施例还包含将粘合层设置在金属框架的至少一部分上,所述粘合层包含至少一种元素金属。在一些所述中,设置粘合层包含真空沉积粘合层或电化学沉积粘合层中的至少一个。

[0039] 在一些实施例中, 固定多个小叶包含固定多个组织小叶。

[0040] 应当明白,上述独立的方面中的每个均可以是可选的,可以被单独提供或与任何其他方面组合被提供。对于本领域的技术人员来说,下文具体实施方式中的所述实施例的目标、特征和优势将明显。然而应当明白,具体实施方式和特定示例(虽然指示本发明的实施例),以说明性的方式被给出,而非限制。可以在本发明的范围内做出许多变化和改变而不脱离本发明的精神,并且本发明包括所有这些修改。

附图说明

[0041] 本发明的说明性实施例在此参照附图被说明,其中:

[0042] 图1是用在生物组织心脏瓣膜的构造中的线框的透视图。

[0043] 图 2 是支架生物组织瓣膜的透视图。

[0044] 图 3 是金属线框或支架的局部剖视图,其中示出了在金属线框或支架的外表面上显示的缺陷和在外表面下的夹杂物和缺陷。

[0045] 图 4 是图 3 的金属线框或支架的局部剖视图,所述金属线框或支架具有提供在外表面上的粘合层和涂料。

[0046] 图 5 示出作为千磅每平方英寸 (ksi) 和应力周期数的函数的重 / 轻涂 CrN 线材和对照未涂覆线材的疲劳测试结果。

具体实施方式

[0047] 在附图的几个视图中,相同的数字指示相同的部分。

[0048] 参照附图,现在将描述本发明的具体的、非限制性的实施例。应当明白,这些实施例是本发明范围内的少量实施例,其只是示例而且仅仅是说明性的。根据所附权利要求书中的进一步限定,对本发明所属领域内的技术人员显而易见的各种变化和修改被视为在本发明的精神、范围和设想内。

[0049] 在此公开的结构和方法的各种实施例对于各种各样的可植入装置是有用的,并且对于易受因疲劳而失效影响的装置或组件特别有用,例如经历反复和 / 或周期加载和卸载的装置或组件。合适装置的示例包括人工心脏瓣膜、支架、瓣环成形术环和瓣环成形术带以及骨科植入物和牙植入物。其他示例包括起搏器引线 and 用于治疗心脏和 / 或肺的其他假体和装置。本发明专注于人工心脏瓣膜,其包括人工生物心脏瓣膜,但是所述结构和过程可以等同地应用到这些以及其他可植入的装置和组件。

[0050] 本文公开的人工生物心脏瓣膜和方法提供金属框架,诸如线框或支架,所述金属框架可以包含设置在至少部分外表面上的粘合层和涂层,以增强金属框架的疲劳寿命。

[0051] 疲劳一般指的是由反复施加的载荷引起的材料的弱化,和当材料经受周期加载时可能发生的逐渐且局部的结构损伤。因此,当材料经受反复加载和卸载时会发生疲劳。如果载荷高于某一阈值,则微观裂缝可能形成并且最终裂缝可以达到临界尺寸,处于临界尺寸时裂缝可以扩展并且导致结构断裂。疲劳寿命有时被定义为在指定性质的失效发生之前样品维持指定特性的应力周期数量。

[0052] 虽然用于人工生物心脏瓣膜的金属框架可以呈现数个不同的形式,但是最常见的构型是线框和管状支架。一些人工瓣膜框架包括线框和支架这两种。

[0053] 人工生物心脏瓣膜的金属框架可以受到植入后作用在心脏瓣膜上的血液动态力继而发生疲劳。金属框架通常是线框或支架,其可以由金属合金、形状记忆金属或超弹金属制成。用于框架的适宜金属的示例包括钢铁(例如,不锈钢)、镍钛合金(例如,镍钛诺)、钴铬合金(例如,钴、铬、镍、铁、钼和锰的合金,包括Elgiloy® or MP35N™钴铬合金(Elgiloy特种金属、Elgin, Illinois))和钛合金(例如,钛 6-4)。支架可以由金属管激光切割或机械加工形成,而线框通常由金属线制成,但是也可以使用其他制造方法例如,3D 打印、冲压、铸造等等。

[0054] 图 1 是在人工心脏瓣膜构造内使用的线框框架 10 的一个示例的透视图。线框框架 10 包括交替的且相对导向的尖瓣 11 和连合尖端 12。连合尖端 12 位于围绕轴 1 的假想圆 2 上的平面内。同样地,弧形尖瓣 11 的顶端位于绕轴 1 的假想圆 3 上的平面内。逐渐弯

曲 14 限定连合尖端 12 和邻近的尖瓣 11 之间的过渡。卷边 (crimp) 16 将用于形成线框 10 的线材的两个自由端保持在一起。卷边 16 通常是短的管形金属构件,其被绕着自由端压缩并且通过摩擦力来保持自由端。因此,应当明白,线框 10 的相对复杂的轮廓可以被高度控制,以导致期望的三维形状。小叶被附连到线框框架 10,进而限定了用于由此经过的血流的单向瓣膜。图 1 说明的示例包括三个连合尖端 12 和三个尖瓣,并且因此接受被布置成三尖瓣构型的三个小叶。在人工生物瓣膜中,小叶由组织或生物材料制成,例如,心包膜,包括诸如牛的、猪的、羊的、马的或袋鼠的心包膜。其他示例使用合成小叶,例如聚合物和 / 或织物。其他瓣膜具有复合小叶,所述复合小叶包括组织和合成材料两种。

[0055] 图 2 是支架生物心脏瓣膜 20 的一个示例的透视图,其中该支架生物心脏瓣膜 20 包含耦接到金属支架 26 的生物组织小叶结构 28。小叶结构 28 和金属支架 26 可以被配置为径向可收缩到收缩或皱缩状态以便在输送导管上引入身体内,并且被配置为径向可扩张到扩张状态以便将瓣膜移植到体内期望的位置。在说明性实施例中,瓣膜 20 还包含被固定到小叶结构 28 的外部表面的柔性裙部 30,并且具有下流入端 22 和上流出端 24。裙部 30 可以经由缝合 32 被固定到支架 26 的内部。血液向上自由地流动通过瓣膜 20,但是柔性小叶结构 28 闭合以阻止相反的向下流动。正如图 1 中说明的实施例,小叶也可以是合成的或复合的。

[0056] 可以根据应用在此描述的粘合层和涂层来增加金属框架的固有疲劳寿命,并且因此提供植入瓣膜的增加的寿命的方法来处理用于人工生物心脏瓣膜的金属框架,例如关于图 1 和图 2 所描绘和描述的金属框架。

[0057] 图 3 说明了各种缺陷或疵点,所述缺陷和疵点可以在金属线框或支架的表面和内部发现,其可以导致过早失效和降低的疲劳寿命。通常缺陷表现为如下形式:夹杂物(微粒)、划线(draw lines)、结合线或划痕,这些缺陷都是在分别用于制造线框和支架的线材或管材的制造期间被引入到金属。一些瑕疵可以通过电解抛光线材或管材被消除,但是并不是所有的瑕疵都可以被消除,并且在一些情况下,电解抛光可能产生额外的缺陷裂纹或暴露之前被设置在物品的外表面下面的其他瑕疵。

[0058] 图 4 描绘了金属线框或支架的表面,其在图示实施例内具有一层坚硬的抗磨涂料,例如粘合层或基层,和涂层。在一些实施例中,抗磨涂料覆盖金属框架的全部或几乎全部的外表面。然而在其他实施例中,只有框架的一部分例如,零件、配件或子配件最容易疲劳。

[0059] 抗磨涂料的一些实施例不包括粘合层,但是其他实施例包括局部粘合层,即只在涂层的一部分下面的粘合层。在一些情况下,粘合层被涂层完全覆盖,然而在其他情况下,至少部分粘合层仍然是暴露的。

[0060] 不受任何理论约束时,认为金属框架和涂料之间的热膨胀和刚度的差异可以产生大压缩残余应力。该大残余应力降低了金属框架处的工作应力,却作用或显现在涂料表面处,该大残余应力一般比基体处的工作应力强至少约 3 至 4 倍。

[0061] 一种或多种真空沉积过程,例如,物理气相沉积(PVD)、低温电弧气相沉积(LTAVD)和 / 或化学沉积(CVD),可以被用于将粘合层和涂层中的每个单独地施加到线框和支架的外表面上,以降低或最小化过早失效并且增强疲劳寿命。术语“真空沉积过程”通常指在降低的压力下执行的沉积过程。虽然该术语包括在真空下(即,基本上没有任何气体

压力)执行的过程,但是其还包括在低于大气压力的压力下存在一种或多种气体和/或等离子体的情况下执行的过程。

[0062] 物理气相沉积(PVD)指用于通过将汽化形式的期望的膜材料冷凝到各个工件表面上以沉积薄膜的各种真空沉积方法。涂覆方法可以涉及物理过程,诸如高温真空蒸发与随后的冷凝,或等离子体溅射轰击,而不涉及在待被涂覆的表面处进行化学反应。

[0063] PVD的发展允许在相对较低的温度下施加气相沉积涂料。这种技术被称为低温电弧气相沉积(LTAVD),这种技术的示例可以用于在低温甚至在接近环境温度下施加金属和其他材料。待被涂覆的零件可以被放置在室内,并且围绕充当涂料的金属源的阴极旋转。所述室被抽真空,并且可以在金属源上建立低压电弧。电弧可以使金属从金属源蒸发。

[0064] 所述室可以填充有惰性气体和反应气体的至少一种或惰性气体和反应气体的混合物,诸如氩气、氦气和氮气,所述反应气体可以在金属源周围形成电弧产生的等离子体。电弧蒸发的金属原子和反应气体分子可以在等离子体中离子化并且加速远离金属源。电弧产生的等离子体是均匀的,因为电弧产生的等离子体可以产生具有高能量且大部分(>95%)被电离的原子和分子通量。高能量可以引起在安装到围绕金属源旋转的一个或多个夹具的工件上形成硬且黏着的涂料。偏压电源可以被用于将负电荷施加到零件,其进一步增加冷凝原子的能量。

[0065] 化学气相沉积(CVD)是可以用于生产高纯度、高性能固体材料的化学过程。在典型的CVD中,工件被暴露于一种或多种易挥发的前驱体(precursor),所述易挥发的前驱体在基体表面上反应和/或分解以产生期望的层、薄膜或沉积物。任何易挥发副产品都可以通过反应室的气流或净化来移除。

[0066] 在一个实施例中,LTAVD可以被利用以将粘合层和涂层施加到金属框架上。LTAVD的使用可以对线框和支架有利,因为当暴露于高温时,用于金属框架的一些金属(例如,Elgiloy®钴铬合金和镍钛诺)可以对高温敏感并且可以改变性质。特别地,较高的温度可以导致框架失去韧度。镍钛诺框架也会在较高的温度下丧失其形状记忆。在将涂层沉积到任意特定框架上的过程中可以使用的可接受温度将取决于以下因素,所述因素包括框架的特定成分、框架的热经历和/或框架是否被机械或加工硬化。例如,在一些实施例中,粘合层和/或涂层可以在大约150°C(大约300°F)或更低的温度下被施加,例如,在大约145°C(大约296°F)的温度下。其他的框架可以经受的沉积温度达到大约595°C(大约1100°F),而其他的框架在大约200°C(大约400°F)或更低温度下执行沉积。在一些情况中,更低的温度与已经定形的镍钛诺框架一起使用。

[0067] 每层的沉积速率可以从每小时大约0.7 μm到大约1 μm。涂层可以具有约为10 μm或更薄的厚度、约为5 μm或更薄的厚度或约为1 μm或更薄的厚度。在一些实施例中,组合后的粘合层和涂层总共可以具有约为10 μm或更薄的厚度、约5 μm或更薄的厚度或约1 μm或更薄的厚度。

[0068] 在真空室内通过LTAVD进行粘合层的沉积可以通过使用惰性气体例如氩气或氦气来进行。在另一实施例中,通过不同的方法,例如电化学方法,将粘合层或基层的至少一部分设置到框架上。可以在大约0°C到大约100°C例如在大约环境温度下进行粘合层的电化学沉积的实施例。另外,然而粘合层和涂层被施加,每个均可以单独经受施加后处理或加工,例如热加工和/或化学加工。化学加工包括将涂层与一种或多种活性化学物质接触,例

如气体、等离子体和 / 或液相活性物质。具体示例包括还原或氧化,其可以修改涂层的全部或局部厚度。

[0069] 在金属框架被成形和 / 或被制作之后,但是在金属框架与生物组织组装以形成最终的人工生物心脏瓣膜之前,粘合层和涂层可以被施加于金属框架。因为金属框架(例如,线框或支架)具有三维的、圆形的或圆柱形的几何形状,所以通过使金属框架或金属源中的任何一个或两者相对于彼此旋转和移动可以获得基层和涂层的均匀施加。在一个实施例中,金属框架可以被耦接到室内的可移动支撑件上,其中室内可移动支撑件可以旋转并且将金属框架的所有侧面基本暴露于等离子体,以便提供其上基层和涂层的均匀涂覆。支撑件可以耦接到金属框架上经历最小量应力或力的区域。例如,对于图 1 中描述的线框,卷边 16 或逐渐弯曲 14 通常经历最小量的应力,并且因此可以作为耦接到支撑件的理想位置。对于图 2 中描述的支架 20,该位置可以是支架的竖直支柱 40 或顶点 42 其中之一。

[0070] 不受任意理论约束时,认为粘合层可以促进框架和涂层之间的粘附,并且在一些实施例中,可以包含任何合适的材料,这种材料比涂层更软并且更柔顺(compliant)。因此,粘合层可以是薄层,例如,跟几个到几十个原子厚度一样薄。在一些情况下可以使用较厚的粘合层。较薄的粘合层的示例具有从大约 3 Å 到大约 30 Å 的厚度,或从大约 5 Å 到大约 15 Å 的厚度。粘合层的实施例高达约为 0.1 μm (100 Å) 厚,例如,高达约为 50 Å。粘合层可以包含稳定的非活性元素金属,这种稳定的非活性元素金属包括一种或多种贵金属。粘合层的元素金属可以是生物相容的或非生物相容的。例如,在涂层完全覆盖粘合层的实施例中,粘合层中没有任一部分被暴露,因此,生物相容较不重要。因此,在这种情况下,包括沉积条件、易于沉积、再现性、与涂层的兼容性、涂层的粘附力、全部耐磨涂层的耐久性以及对疲劳的改进的因素可以优选考虑。粘合层的一些实施例包括多层不同的材料以便,例如,改进底层金属框架和涂层之间的晶格匹配和 / 或封装较少的生物可相容金属。因此,粘合层可以包括选自铝、钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钽、钴、镍、铱、钯、铂、铜、银和金的元素金属中的任何一种或组合。

[0071] 涂层可以包括选自金属氧化物、金属氮化物和金属碳化物的材料中的一种材料或材料组合。在一个实施例中,金属氧化物、金属氮化物和金属碳化物中的金属可以包含铝、钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钽、钴、镍、铱、钯和铂中的一种或多种。涂层可以是具有随机取向晶粒的多晶体。晶粒尺寸可以约为 20nm 或更小,或从约为 10nm 到约为 15nm。另外,涂层可以还包含立方相和正交相两者。真空室内通过 LTAVD 施加涂层可以用选自由 N₂、O₂、CO₂ 和 CH₄ 组成的组中的至少一种活性气体来进行。一些实施例使用的气体混合物还包括至少一种惰性气体,例如氩气或氦气。

[0072] 在一些实施例中,粘合层和涂层可以包含相同的金属,这种金属可以利于制造耐磨涂层。例如,在使用特定金属源和惰性气体生成等离子体以通过 LTAVD 沉积粘合层之后,将适当的气体例如氮气、氧气或甲烷添加到反应室,允许分别沉积相同的金属氮化物、氧化物或碳化物的涂层。

[0073] 在另一实施例中,粘合层可以是铬,并且涂料材料可以是氮化铬(CrN)。氮化铬涂层展现出耐腐蚀以及硬度且耐磨性。

[0074] 在氩气条件下,通过 LTAVD 可以将铬的粘合层沉积到 Elgiloy® 钴-铬线材上。在沉积薄层铬(几埃厚)之后,氮气被引进到反应室内,以按 0.7-1 μm/hr 的速率沉积 CrN 的

涂层。在整个过程中温度保持在 150℃ (300° F) 以下。在重涂线材组中, 1.4–2 μm 厚的 CrN 的涂层被沉积在铬粘合层上。在轻涂线材组中, CrN 涂层大约 0.7 μm 厚。图 5 是重涂线材、轻涂线材和未涂线材对照组的疲劳试验结果的图表。每种线材在固定的平均应力和幅度下经受 1 千万次周期。如果线材没有断裂, 则增加应力幅值并且使线材经受额外的 1 千万次周期。每组 1 千万次周期之后都进一步增加应力幅值, 直到线材断裂。如图 5 演示, 与被涂覆的线材相比, 未涂线材在较小周期数和较低的应力幅值下断裂, 其中与 CrN 轻涂线材相比, CrN 重涂线材通常在较大周期数和较高应力幅度之后断裂。

[0075] 本文描述和声明的发明不限于本文公开的特定实施例的范围, 因为这些实施例旨在说明本发明的几个方面。确实, 通过前面的描述, 除了本文揭示和描述的那些以外的本发明的各种修改对于本领域的技术人员而言都是显而易见的。这种修改也应落入所附权利要求书的范围内。

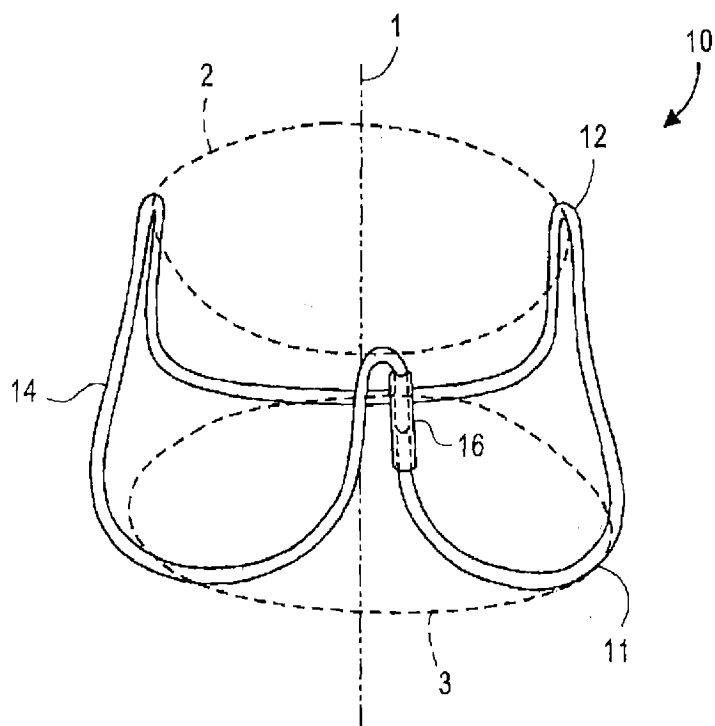


图 1

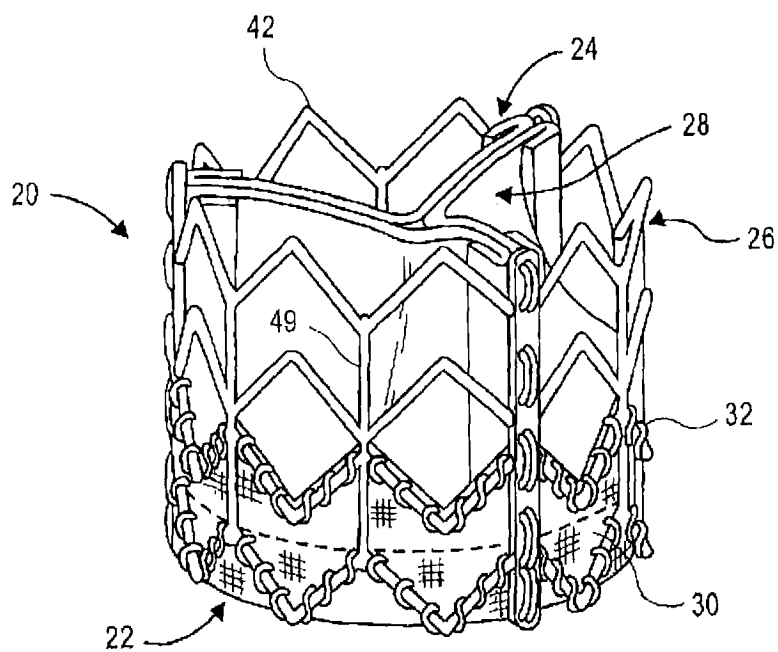


图 2

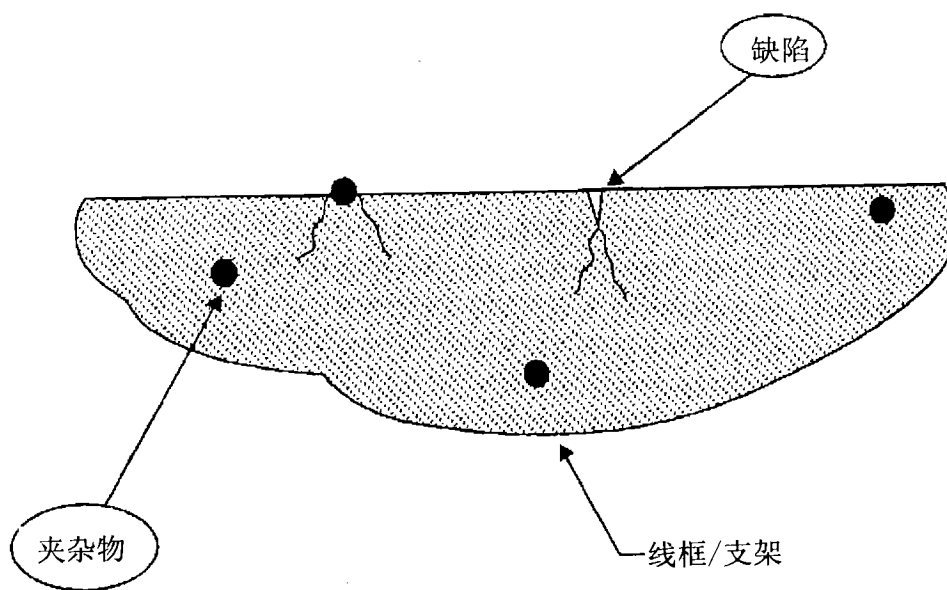


图 3

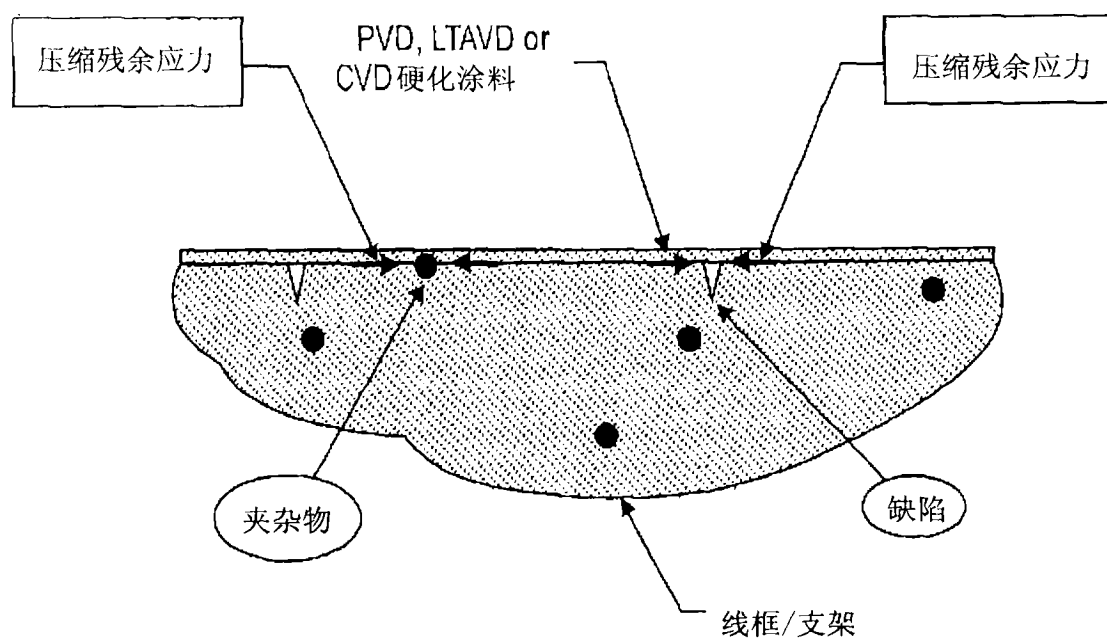


图 4

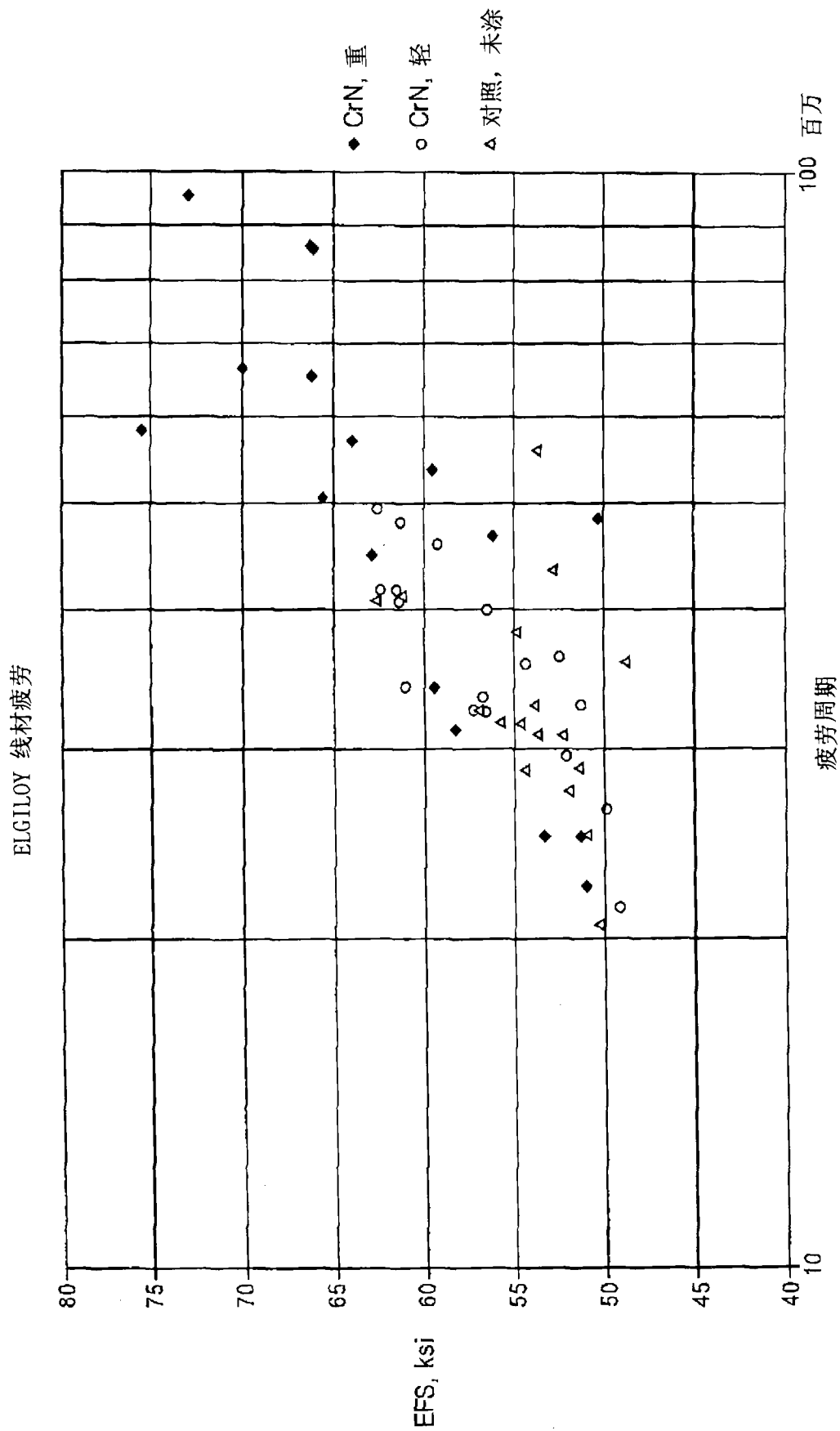


图 5