



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105839067 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610320354.3

(22)申请日 2016.05.16

(71)申请人 北京航空航天大学

地址 100191 北京市海淀区学院路37号

(72)发明人 汪赫男 郑洋 李岩

(51)Int. Cl.

G23C 14/48(2006.01)

G23C 14/16(2006.01)

A61L 27/04(2006.01)

A61L 27/50(2006.01)

A61L 31/02(2006.01)

A61L 31/14(2006.01)

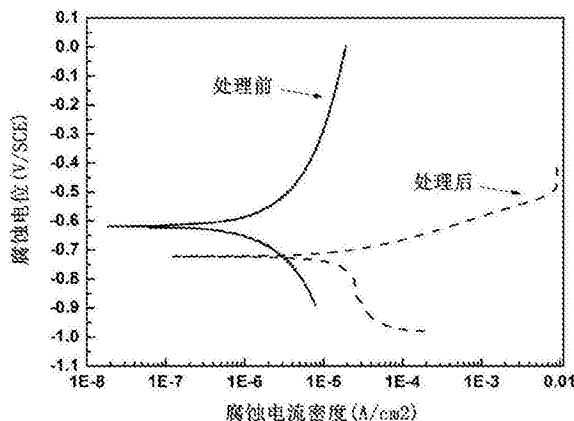
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种锌离子注入对生物可降解铁和铁合金进行表面改性的方法

(57)摘要

本发明公开了一种锌离子注入对生物可降解铁和铁合金进行表面改性的方法,属于表面处理技术领域。本发明通过锌离子注入在铁和铁合金表面形成掺杂了锌元素的改性层,该表面改性层内形成了铁锌第二相、铁氧化物和锌氧化物的混合物相,厚度为50~100nm,注入元素锌呈高斯分布。本发明制备的锌表面改性层与基体之间具有良好的结合强度,提高了铁和铁合金的腐蚀速率,同时具有良好的生物相容性。



1. 一种锌离子注入的生物降解铁和铁合金,其特征在於:采用离子注入的方法,在铁和铁合金表面制备掺杂了不同含量锌元素的改性层,所述表面改性层内具有铁锌第二相、铁氧化物和锌氧化物的混合物相,注入元素锌呈高斯分布。

2. 根据权利要求1所述的一种锌离子注入的生物可降解铁和铁合金,其特征在於:所述锌表面改性层厚度在50~100nm。

3. 一种锌离子注入对生物降解铁和铁合金进行表面改性的方法,其特征在於,所述方法包括如下步骤:

第一步:基体前处理:

铁和铁合金基体经打磨、抛光后,分别用丙酮、无水乙醇超声清洗15min后制得基体试样;

第二步:锌离子注入制备表面改性层;

第三步:膜的热处理。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在於,第二步具体为:

(A)将第一步制得的所述基体试样放入离子注入机中进行氩离子溅射去除表面杂质;真空度 $0.1 \times 10^{-3} \sim 0.3 \times 10^{-3}$ Pa,能量6~12KV,时间5~15min;

(B)将氩离子处理后的基体试样进行锌元素掺杂处理,制得具有锌表面改性层的试样;离子注入机选择靶材为锌靶,掺杂锌元素所需参数:真空度 $0.1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ Pa,锌元素剂量 $5 \times 10^{16} \sim 8 \times 10^{17}$ ions/cm²,电压能量30~60KV,电流1~5mA。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在於:(A)中所述真空度为 $0.15 \sim 0.25 \times 10^{-3}$ Pa,能量为8~10KV;(B)中真空度 2.0×10^{-3} Pa,锌元素剂量 $1 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{17}$ ions/cm²,电压能量40~50KV,电流1.5~3.0mA。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在於:第四所述的热处理条件为氩气流量30~60sccm,温度200~350℃,退火时间60~180min;热处理后,在基体表面一定深度内形成具有浓度变化的锌表面改性层。

7. 根据权利要求7所述的方法,其特征在於:氩气流量40sccm,温度220~260℃,退火时间80~140min。

8. 根据权利要求3所述的方法,其特征在於:所述基体为生物降解铁及铁合金。

一种锌离子注入对生物可降解铁和铁合金进行表面改性的方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种生物可降解铁和铁合金Fe-X(X=Mn、Co、W、Si等生物相容性元素中的一种或两种以上)的表面处理技术,采用离子注入方法在铁和铁合金表面一定深度内注入锌元素,再对表面改性后的试样进行热处理,最终制备具有锌表面改性层的铁和铁合金。

背景技术

[0002] 生物医用金属材料以其优异的力学性能在骨科、心血管科以及整形外科等领域具有广泛应用。目前临床上使用的金属材料包括医用不锈钢、钛及钛合金、NiTi形状记忆合金、钴铬合金等均是生物惰性的,它们可以长期存在于体内。这在实际使用时会引起一些问题:首先,金属表面经腐蚀和磨损后溶出的某些毒性离子(如不锈钢中的Cr离子、NiTi合金中的Ni离子等)可能会引起体内过敏和炎症反应;其次,血管支架长期留置可能引起内皮组织增生和再狭窄现象;最后,临时性植入器械(如骨钉、接骨板等)在组织修复后需要进行二次手术取出,这增加了患者的病痛和经济负担。

[0003] 铁是人体微量营养元素之一,成年人体内铁含量约为4-5g,它参与血红蛋白、细胞色素以及各种酶的合成,具有造血功能,在血液中起到运输氧气和营养物质的作用。铁具有较高的力学强度,适用于人体的承力部位。铁表面在空气中自发形成的钝化膜十分疏松,不具有保护效果,在体内生理环境中会迅速溶解,进而基体材料开始发生降解,腐蚀产物可以随新陈代谢作用排出体外。通过合金化方法在铁基体中适量加入一些生物安全性元素,如Mn、Co、W、Si等,能够进一步改善铁基体的力学性能、腐蚀性能和生物相容性。铁和铁合金是重要的骨科固定物和心血管植入物用可降解金属材料。

[0004] 通常来说,骨折愈合在三到六个月内完成,而血管修复则需要三到四个月,因此理想的可降解骨科固定物和血管支架需要在植入后四到六个月内保持较高的稳定性以协助组织修复和愈合,此后逐渐发生降解并排出体外。但是,铁和铁合金的降解速率过慢(两年左右),不能满足临床应用要求,所以需要进一步提高其降解速率。根据文献《Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications》的研究结果,提高生物医用铁和铁合金腐蚀速率的有效方法是加入适量生物安全性元素以降低铁基体的腐蚀电位或者产生第二相,使其与铁基体之间形成微电偶而加速腐蚀。锌是人体必需的微量元素之一,它能够调节体内多种酶功能的发挥,参与创伤后的组织愈合,同时具有一定的抗菌作用。此外,锌同样是生物可降解金属,其降解速率高于铁,将锌与铁结合可以制备全降解生物医用金属材料。然而,锌与铁很难通过常规熔炼工艺制备成合金,如果能在铁和铁合金表面制备一种结合力良好、厚度适中的锌薄膜就可以解决铁合金降解速率过慢的问题,同时保证材料具有良好的生物相容性和全降解特性。申请号为201610036887.9的专利申请中公开了一种《镀锌铁合金》,采用电解的方法在铁合金表面制备了一层镀锌膜层,用来提高铁合金的柔软度和色泽,但是电解法制备的锌膜层与基体结合力不足,易在腐蚀

或外力作用下发生剥落。目前有关利用锌薄膜提高铁和铁合金腐蚀速率的研究未见报道。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术中的空白,提供了一种锌离子注入对生物可降解铁和铁合金进行表面改性的方法,采用了离子注入的方法,在铁和铁合金表面制备了一层锌改性层。锌的腐蚀电位为 $-0.76\text{V}/\text{SHE}$,低于铁的腐蚀电位($-0.44\text{V}/\text{SHE}$),这可以降低铁基体的腐蚀电位;并且通过锌离子注入可以在铁和铁合金表面形成Fe-Zn第二相,其与铁基体之间形成电偶腐蚀而提高腐蚀速率。在生理环境中,锌表面改性层具有较高的腐蚀速率,结构完整性被破坏,进而促进了铁和铁合金基体的腐蚀。此外,锌表面改性后的铁和铁合金是全降解生物医用金属材料,这避免了惰性涂层在体内残留可能带来的不良后果。可以作为锌离子注入基底的铁和铁合金包括高频感应熔炼的平衡态铁合金、粉末冶金得到的非平衡态铁合金以及铁基复合材料等。

[0006] 本发明的目的是提出一种使用锌离子注入对铁和铁合金Fe-X(X=Mn、Co、W、Si等生物相容性元素中的一种或两种以上)进行表面改性的方法。通过离子注入在铁和铁合金表面形成掺杂了锌元素的改性层,该表面改性层由Fe-Zn第二相、铁氧化物和锌氧化物构成,厚度在 $50\sim 100\text{nm}$ 。离子注入后的热处理工艺促进了锌元素向铁基体的扩散,有助于形成更多的Fe-Zn第二相。锌表面改性层降低了铁基体的腐蚀电位,并且形成的第二相与铁基体构成微电偶,加速了铁基体的腐蚀。此外,锌是生物可降解金属,制备得到的锌离子注入铁和铁合金是一种腐蚀速率快于铁和铁合金、生物相容性良好的全降解金属材料。因此,采用离子注入手段制备锌表面改性层主要可以解决以下三方面问题:(1)锌表面改性层与铁和铁合金基体结合力良好;(2)锌表面改性层提高了铁和铁合金的腐蚀速率;(3)锌表面改性层提高了铁和铁合金的生物相容性。

[0007] 本发明提供的使用锌离子注入对铁和铁合金Fe-X(X=Mn、Co、W、Si等生物相容性元素中的一种或两种以上)进行表面改性的方法,包括如下步骤:

[0008] 第一步:基体前处理:

[0009] 铁和铁合金基体经打磨、抛光后,分别用丙酮、无水乙醇超声清洗15min后制得基体试样;

[0010] 第二步:离子注入制备锌表面改性层:

[0011] (A)将第一步制得的所述基体试样放入离子注入机中进行氩离子溅射去除表面杂质;真空度 $0.1\times 10^{-3}\sim 0.3\times 10^{-3}\text{Pa}$,能量 $6\sim 12\text{KV}$,时间 $5\sim 15\text{min}$;

[0012] (B)将氩离子处理后的基体试样进行锌元素掺杂处理,制得具有锌表面改性层的试样;离子注入机选择靶材为锌靶,掺杂锌元素所需参数:真空度 $0.1\times 10^{-3}\sim 3\times 10^{-3}\text{Pa}$,锌元素剂量 $5\times 10^{16}\sim 8\times 10^{17}\text{ions}/\text{cm}^2$,电压能量 $30\sim 60\text{KV}$,电流 $1\sim 5\text{mA}$;

[0013] 第三步:膜的热处理:

[0014] 将第二步制得的具有锌表面改性层的试样放入管式炉中进行热处理,采用氩气为保护气氛,所述的热处理条件为:氩气流量 $30\sim 60\text{sccm}$,温度 $200\sim 350^\circ\text{C}$,退火时间 $60\sim 180\text{min}$ 。热处理后,在基体表面一定深度内形成具有浓度变化的锌表面改性层。

[0015] 上述方法制备得到的铁和铁合金,基体表面一定深度内存在锌含量逐渐变化的改性层,所述的锌表面改性层由Fe-Zn第二相、铁氧化物和锌氧化物构成,厚度在 $50\sim 100\text{nm}$,

锌元素在表面改性层中呈高斯分布。锌离子注入表面改性后的铁和铁合金具有更高的腐蚀速率、良好的生物相容性以及全降解的特点,满足临床应用要求。

[0016] 本发明的优点在于:

[0017] (1)锌表面改性层(厚度为50~100nm)与铁和铁合金之间的结合强度良好,在基体表面形成Fe-Zn第二相、铁氧化物和锌氧化物的混合物相。

[0018] (2)所述的锌表面改性层降低了铁基体的腐蚀电位,并且引入的Fe-Zn第二相与铁基体之间形成微电偶,提高了铁和铁合金的腐蚀速率,能够满足临床应用要求。经过锌离子注入表面改性的铁和铁合金比未改性的铁和铁合金的自腐蚀电位下降了10~50mV、自腐蚀电流提高了8-20倍。

[0019] (3)所述的锌离子注入表面改性后的铁和铁合金为全降解生物医用金属材料。

[0020] (4)所述的锌表面改性层提高了铁和铁合金的生物相容性。

附图说明

[0021] 图1:实施例1中制备的表面改性后铁基体表面元素沿深度的变化。

[0022] 图2:实施例1中制备的表面改性的铁基体与空白试样极化曲线对比。

[0023] 图3:实施例1中制备的表面改性的铁基体与空白试样表面MC3T3-E1细胞形貌对比。

具体实施方式

[0024] 下面将结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0025] 本发明是一种使用离子注入锌元素的方法对铁和铁合金Fe-X(X=Mn、Co、W、Si等生物相容性元素中的一种或两种以上)进行表面改性。具体实施这种表面改性方法有下列步骤:

[0026] 第一步:基体前处理:

[0027] 铁和铁合金基体经打磨、抛光后,分别用丙酮、无水乙醇超声清洗15min后制得基体试样;

[0028] 第二步:离子注入制备锌表面改性层:

[0029] (A)将第一步制得的所述基体试样放入离子注入机中进行氩离子溅射去除表面杂质;真空度 $0.1 \times 10^{-3} \sim 0.3 \times 10^{-3}$ Pa,优选 $0.15 \sim 0.25 \times 10^{-3}$ Pa,能量6~12KV,优选8~10KV,时间5~15min;

[0030] (B)将氩离子处理后的基体试样进行锌元素掺杂处理,制得具有锌表面改性层的试样;离子注入机选择靶材为锌靶,掺杂锌元素所需参数:真空度 $0.1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ Pa,优选 2.0×10^{-3} Pa,锌元素剂量 $5 \times 10^{16} \sim 8 \times 10^{17}$ ions/cm²,优选 $1 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{17}$ ions/cm²,电压能量30~60KV,优选40~50KV,电流1~5mA,优选1.5~3.0mA;

[0031] 第三步:膜的热处理:

[0032] 将第二步制得的具有锌表面改性层的试样放入管式炉中进行热处理,采用氩气为保护气氛,所述的热处理条件为:氩气流量30~60sccm,优选40sccm,温度200~350℃,优选220~260℃,退火时间60~180min,优选80~140min;热处理后,在基体表面一定深度内形成具有浓度变化的锌表面改性层。

[0033] 将制得的经过锌离子注入后的铁和铁合金表面一定深度内的元素含量及价态变化进行分析,可知注入元素锌呈高斯分布,表面改性区内形成Fe-Zn第二相、FeO和ZnO的混合物相。下面通过具体实施例进行详细介绍。

[0034] 实施例1:

[0035] 第一步:基体前处理:

[0036] 生物医用纯铁基体经打磨、抛光后,分别用丙酮、无水乙醇超声清洗15min后制得基体试样;

[0037] 第二步:离子注入制备锌表面改性层:

[0038] (A)将第一步制得的所述基体试样放入离子注入机中进行氩离子溅射去除表面杂质;其中,真空度 0.2×10^{-3} Pa,能量8KV,时间5min;

[0039] (B)将氩离子处理后的基体试样进行锌元素掺杂处理,制得具有锌表面改性层的试样;离子注入机选择靶材为锌靶,掺杂锌元素所需参数:真空度 2.0×10^{-3} Pa,锌元素剂量 1×10^{17} ions/cm²,电压能量40KV,电流1.5mA;

[0040] 第三步:膜的热处理:

[0041] 将第二步制得的具有锌表面改性层的试样放入管式炉中进行热处理,采用氩气为保护气氛,所述的热处理条件为:氩气流量40sccm,温度220℃,退火时间80min。

[0042] 对实施例1中制得的合金进行性能检测:

[0043] (A)表面元素深度分析

[0044] 采用俄歇电子能谱仪(AES,AESULVAC-PHI 700)对锌离子注入后试样表面改性层的元素含量进行深度剖析,Ar离子枪连续剥离表面并实时采集不同深度处各个元素的信号,得到元素浓度沿深度方向的变化曲线。测试在超高真空(3×10^{-8} Pa)环境下进行,Ar离子枪束斑直径为50μm。

[0045] 由附图1可见,表面改性层主要由Fe、O和Zn元素构成,深度为50nm,各元素浓度沿深度方向发生明显变化,注入元素锌呈高斯分布。

[0046] (B)腐蚀性能:

[0047] 将实施例1制得的锌离子注入表面改性铁试样在 37 ± 1 ℃,模拟体液SBF溶液中进行电化学测试,采用三电极体系,铂极作为辅助电极,饱和甘汞作为参比电极,电位扫描速度为0.001v/s。由附图2可见,实施例1制备的锌离子注入表面改性铁试样自腐蚀电位与基体相比降低了20~40mV,自腐蚀电流较未改性合金提高了12~20倍。

[0048] (C)生物相容性:

[0049] 由附图3可见,实施例1的锌离子注入表面改性铁试样表面细胞粘附数量明显增多,细胞生长形态良好,细胞培养实验结果表明,锌离子注入提高了铁试样的生物相容性。

[0050] 实施例2:

[0051] 第一步:基体前处理:

[0052] 生物医用铁合金Fe-X(X=Mn、Co、W、Si中的任意一种)合金基体经打磨、抛光后,分别用丙酮、无水乙醇超声清洗15min后制得基体试样;

[0053] 第二步:离子注入制备锌表面改性层:

[0054] (A)将第一步制得的所述基体试样放入离子注入机中进行氩离子溅射去除表面杂质;其中,真空度 0.1×10^{-3} Pa,能量12KV,时间10min;

[0055] (B)将氩离子处理后的基体试样进行锌元素掺杂处理,制得具有锌表面改性层的试样;离子注入机选择靶材为锌靶,掺杂锌元素所需参数:真空度 2.0×10^{-3} Pa,锌元素剂量 2×10^{17} ions/cm²,电压能量40KV,电流2mA;

[0056] 第三步:膜的热处理:

[0057] 将第二步制得的具有锌表面改性层的试样放入管式炉中进行热处理,采用氩气为保护气氛,所述的热处理条件为:氩气流量40sccm,温度250℃,退火时间100min。

[0058] 经性能检测,该方法制备出的试样由于离子注入剂量增加,导致锌表面改性层中Fe-Zn第二相数量增多。腐蚀性能测试中,自腐蚀电位相比于基体降低了30~35mV,自腐蚀电流较未改性合金提高了10~15倍。由细胞培养实验结果可知,改性后试样表面粘附了大量的细胞,细胞生长状态良好,生物相容性提高。

[0059] 实施例3:

[0060] 第一步:基体前处理:

[0061] 生物医用铁合金Fe-Mn-Si合金基体经打磨、抛光后,分别用丙酮、无水乙醇超声清洗15min后制得基体试样;

[0062] 第二步:离子注入制备锌表面改性层:

[0063] (A)将第一步制得的所述基体试样放入离子注入机中进行氩离子溅射去除表面杂质;其中,真空度 0.25×10^{-3} Pa,能量12KV,时间10min;

[0064] (B)将氩离子处理后的基体试样进行锌元素掺杂处理,制得具有锌表面改性层的试样;离子注入机选择靶材为锌靶,掺杂锌元素所需参数:真空度 2.0×10^{-3} Pa,锌元素剂量 3×10^{17} ions/cm²,电压能量60KV,电流1mA;

[0065] 第三步:膜的热处理:

[0066] 将第二步制得的具有锌表面改性层的试样放入管式炉中进行热处理,采用氩气为保护气氛,所述的热处理条件为:氩气流量40sccm,温度260℃,退火时间120min。

[0067] 经性能检测,该方法制备出的试样由于注入电压较高,注入电流较低,离子溅射效应显著,导致表面改性层中锌含量下降。腐蚀性能测试中,自腐蚀电位相比于基体降低了12~18mV,自腐蚀电流较未改性合金提高了8~10倍。由细胞培养实验结果可知,生物相容性变化不大。

[0068] 实施例4:

[0069] 第一步:基体前处理:

[0070] 生物医用铁基非晶合金合金基体经打磨、抛光后,分别用丙酮、无水乙醇超声清洗15min后制得基体试样;

[0071] 第二步:离子注入制备锌表面改性层:

[0072] (A)将第一步制得的所述基体试样放入离子注入机中进行氩离子溅射去除表面杂质;其中,真空度 0.3×10^{-3} Pa,能量7KV,时间15min;

[0073] (B)将氩离子处理后的基体试样进行锌元素掺杂处理,制得具有锌表面改性层的试样;离子注入机选择靶材为锌靶,掺杂锌元素所需参数:真空度 3×10^{-3} Pa,锌元素剂量 2×10^{17} ions/cm²,电压能量30KV,电流1mA;

[0074] 第三步:膜的热处理:

[0075] 将第二步制得的具有锌表面改性层的试样放入管式炉中进行热处理,采用氩气为

保护气氛,所述的热处理条件为:氩气流量40sccm,温度300℃,退火时间80min。

[0076] 经性能检测,该方法制备出的试样由于注入电压和电流均较低,导致表面改性层较浅且锌含量较少。腐蚀性能测试中,自腐蚀电位相比于基体降低了12~18mV,自腐蚀电流较未改性合金提高了8~10倍。由细胞培养实验结果可知,生物相容性变化不大。

[0077] 经本发明制备方法制得的锌离子注入表面改性的铁和铁合金Fe-X(X=Mn、Co、W、Si等生物相容性元素中的一种或两种以上)可以用作生物医用材料,如不同部位的接骨板、骨钉以及心血管支架等。

[0078] 因铁和铁合金经锌离子注入后,表面掺杂了不同含量的锌元素,这降低了铁基体的腐蚀电位,并且在表面形成了Fe-Zn第二相,其与铁基体之间形成电偶腐蚀而提高腐蚀速率。表面快速腐蚀而破坏了结构完整性,进而加速了基体的腐蚀。基于这一机制,生物可降解铁和铁合金腐蚀速率过慢的问题可以得到一定程度的改善。此外,改性后的试样均具有良好的生物相容性。

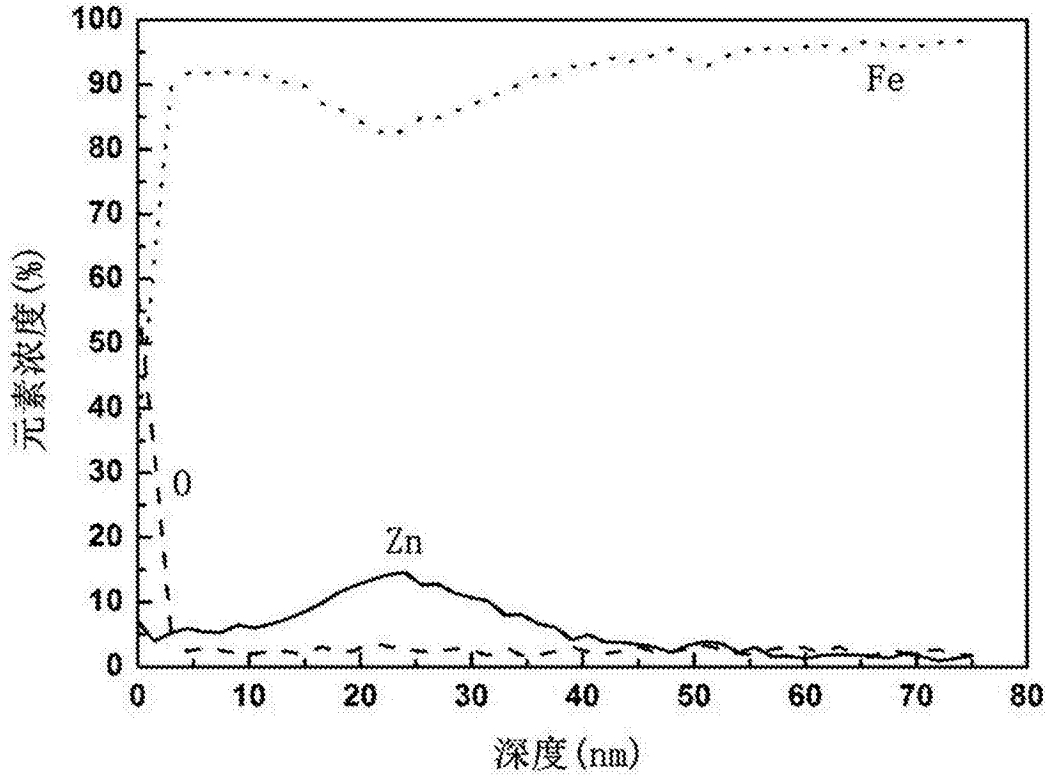


图1

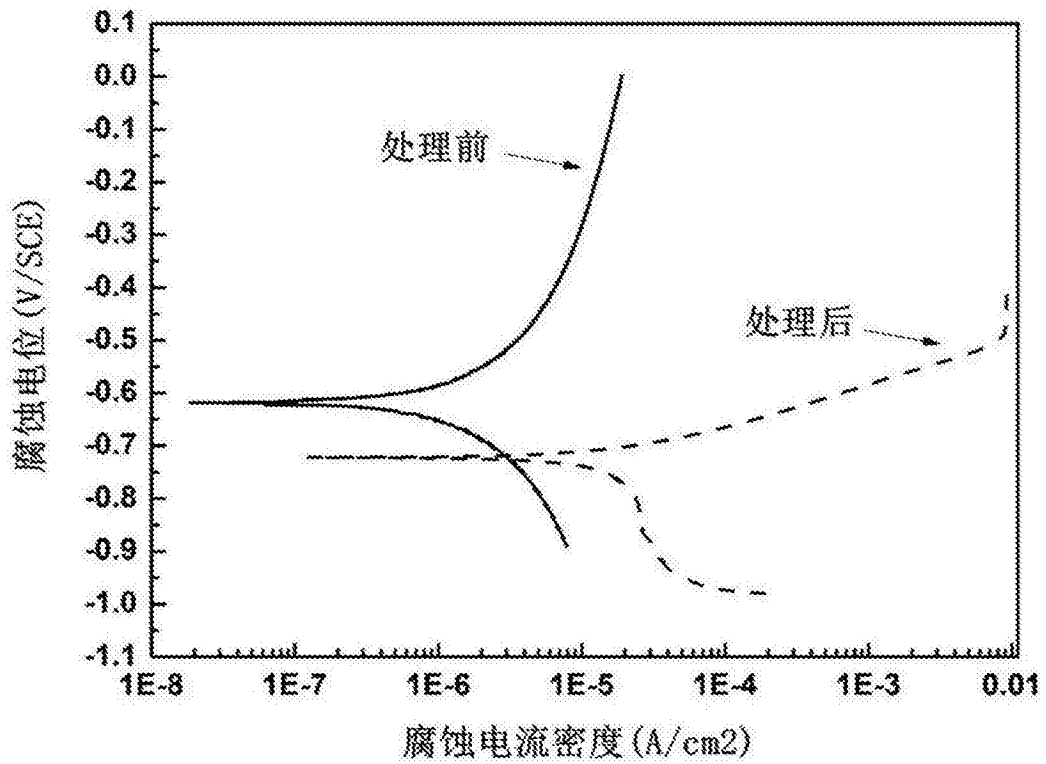


图2

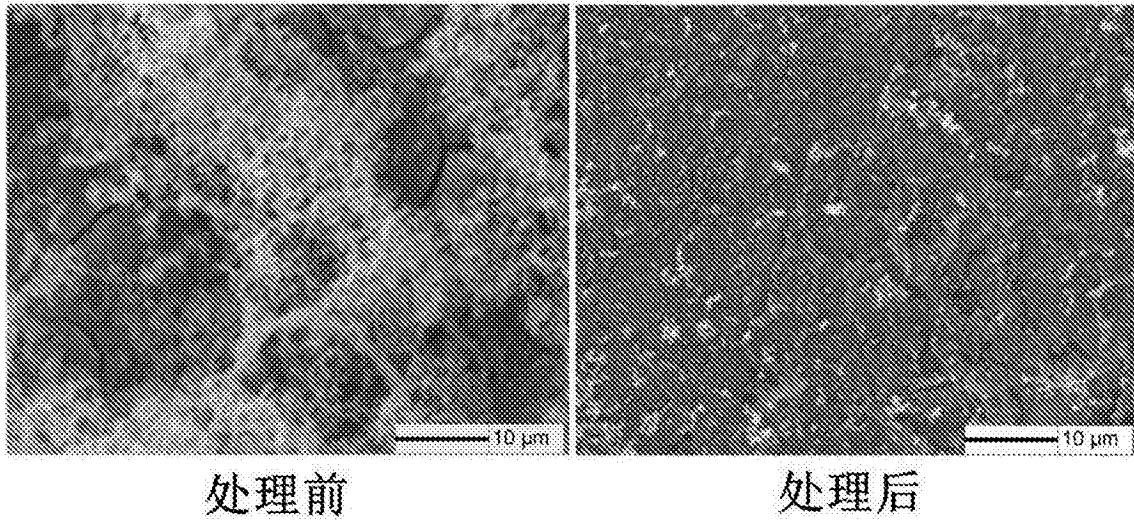


图3