



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101791440 A

(43) 申请公布日 2010.08.04

(21) 申请号 201010119958.4

(22) 申请日 2010.03.08

(71) 申请人 东南大学

地址 210009 江苏省南京市江宁开发区东南
大学路2号

(72) 发明人 储成林 苏理成 余凤丹 郭超
盛晓波 董寅生 林萍华

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

A61L 31/08 (2006.01)

A61L 31/02 (2006.01)

G23C 14/35 (2006.01)

G23C 14/16 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

镍钛管状骨内固定器及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种表面具有良好生物相容性的 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层的镍钛记忆合金管状骨内固定器及其制备方法,其金属基体表面有一层生物相容性良好的 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层,该 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层具有双层结构,由与镍钛管状骨内固定器表面接触的 Ti 过渡层和 ZrTi(C, N) 表面层组成, Ti 过渡层厚度为 0.1-0.5 μm; ZrTi(C, N) 表面层厚度为 1.0-5.0 μm。制备方法为:1) 首先用镍钛记忆合金加工好管状骨内固定器;2) 将镍钛记忆合金管状骨内固定器进行表面预处理,然后通过两步磁控溅射处理,在管状骨内固定器表面获得由 Ti 过渡层和 ZrTi(C, N) 表面层依次组成的 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层。

1. 一种镍钛管状骨内固定器,其特征在于镍钛记忆合金管状骨内固定器的金属基体表面有一层生物相容性良好的 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层,所述的 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层具有双层结构,由与镍钛管状骨内固定器表面接触的 Ti 过渡层和 ZrTi(C,N) 表面层组成,Ti 底层厚度为 0.1-0.5 μm ;ZrTi(C,N) 表面层厚度为 1.0-5.0 μm 。

2. 如权利要求 1 所述的镍钛管状骨内固定器,其特征在于所述的 ZrTi(C,N) 表面层是 ZrTiC、ZrTiN 或者 ZrTiCN 三种薄膜中的一种。

3. 如权利要求 1 所述的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于该方法包括如下步骤:

1) 首先用镍钛记忆合金加工好管状骨内固定器;

2) 将镍钛记忆合金管状骨内固定器进行表面预处理,然后通过两步磁控溅射处理,在管状骨内固定器表面获得由 Ti 过渡层和 ZrTi(C,N) 表面层依次组成的 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层,所述的表面层 ZrTi(C,N) 是 ZrTiC、ZrTiN 或者 ZrTiCN 三种薄膜中的一种。

4. 如权利要求 3 所述的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于表面预处理采用 Kroll's 溶液将管状骨内固定器化学抛光至接近镜面,并且依次在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中超声清洗后在自然条件下干燥。

5. 如权利要求 4 所述的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于表面预处理采用 Kroll's 溶液的体积浓度为 40%的 2ml HF+ 体积浓度为 66%的 4mlHNO₃+994ml 蒸馏水。

6. 如权利要求 3 所述的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于 Ti 过渡层的制备过程包括如下步骤:用可以三维旋转的夹持工具将表面预处理过的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室内,磁控溅射处理条件为:靶材为 Ti 靶纯度 $\geq 99.9\%$ 、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450 $^{\circ}\text{C}$ 、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 120-150W、溅射时间 10-30min。

7. 如权利要求 3 所述的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于 ZrTiN 表面层的制备过程包括如下步骤:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室内;磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、纯 Ti 拼靶纯度 $\geq 99.9\%$,面积比 Zr : Ti = 1 : 4-4 : 1;N₂ 的流量为 1-5cm³/min;本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa;工作总压为 0.3-0.7Pa;氩气的流量为 30cm³/min;基底偏压为 -50V;基底温度为 250-450 $^{\circ}\text{C}$;靶基距为 60-100mm;溅射功率为 150-200W;溅射时间 60-90min。

8. 如权利要求 3 所述的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于 ZrTiC 表面层的制备过程包括如下步骤:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室内。磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、纯 Ti、石墨拼靶纯度 $\geq 99.9\%$,固定石墨的面积百分比含量为 60%,面积比 Zr : Ti = 1 : 4-4 : 1;本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa;工作总压为 0.3-0.7Pa;氩气的流量为 30cm³/min;基底偏压为 -50V;基底温度为 250-450 $^{\circ}\text{C}$;靶基距为 60-100mm;溅射功率为 150-200W;溅射时间 60-90min。

9. 如权利要求 2 所述的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于 ZrTiCN 表面层的制备过程包括如下步骤:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室内;磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、纯 Ti、石墨拼靶纯度 $\geq 99.9\%$,固定石墨的面积百分比含量为 60%,面积比 Zr : Ti = 1 : 4-4 : 1;N₂

的流量为 $1-5\text{cm}^3/\text{min}$;本底真空度为 $1\times 10^{-3}-1\times 10^{-4}\text{Pa}$;工作总压为 $0.3-0.7\text{Pa}$;氩气的流量为 $30\text{cm}^3/\text{min}$;基底偏压为 -50V ;基底温度为 $250-450^\circ\text{C}$;靶基距为 $60-100\text{mm}$;溅射功率为 $150-200\text{W}$;溅射时间 $60-90\text{min}$ 。

镍钛管状骨内固定器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镍钛记忆合金管状骨内固定器及其制备方法,特别是涉及一种表面具有良好生物相容性和耐磨损性能的 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层的镍钛记忆合金管状骨内固定器及其制备方法,属于医疗器械技术领域。

背景技术

[0002] 目前,镍钛记忆合金管状骨内固定器在人体植入物中得到广泛的应用,但是,由于镍钛记忆合金含有近 50% 原子百分比的具有致癌性的 Ni 元素,因此医学界对镍钛合金作为人体植入物的安全性存在普遍的担心, Ni 将会导致过敏反应和组织坏死。近期在临床上也出现了镍钛合金医疗器件致敏的病案报道。此外,目前所使用的镍钛记忆合金管状骨内固定器外观通常呈金属本身或表面氧化膜的颜色,即金属光泽或暗灰色,与骨的白色在视觉上有很大的反差,作为一种植入患者体内的异物,这无疑会给患者带来心理压力。采用表面改性技术在镍钛记忆合金表面制备生物涂层(膜),可减少人体环境下 Ni 离子的溶出,提高其生物相容性、耐腐蚀性能和耐磨损性能,获得使用安全性更高的镍钛记忆合金医疗器件。

[0003] 锆及其化合物有着极为出色的抗腐蚀性性能和优良的生物相容性,具有与钛合金基底相匹配等优点。同时钛及钛合金是被人们认为生物相容性好的金属材料。这主要是因为钛与氧有极强的亲和性,在自然条件下其表面会形成一层稳定而致密的氧化膜,使金属离子不易析出。锆与钛的纯金属元素属于对机体无毒性作用的金属元素。但是纯锆和纯钛薄膜与基底的结合力不是很好,薄膜容易剥落;此外薄膜的硬度也较低。ZrTiC、ZrTiN 或者 ZrTiCN 等 ZrTi(C, N) 系列薄膜强度高、耐蚀性能好,同时具有良好的生物相容性,可阻止镍钛记忆合金管状骨内固定器向人体内释放有毒镍离子。在镍钛记忆合金和 ZrTi(C, N) 层之间磁控溅射 Ti 过度层,可使 ZrTi(C, N) 与镍钛记忆合金具有良好的结合力,不容易剥落。因此, Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层是制备镍钛记忆合金管状骨内固定器表面涂层较为理想的选择。

发明内容

[0004] 技术问题:本发明的目的是针对目前镍钛记忆合金管状骨内固定器存在的上述不足,提供一种表面具有 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层的镍钛记忆合金管状骨内固定器及其制备方法,该镍钛记忆合金管状骨内固定器表面的 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层可有效减少人体环境下镍钛记忆合金中 Ni 离子的溶出,提高了镍钛记忆合金管状骨内固定器的生物相容性、耐腐蚀性能和耐磨损性能。Ti 过度涂层可以提高 ZrTi(C, N) 梯度涂层与镍钛记忆合金基底的结合强度。

[0005] 技术方案:本发明的表面磁控溅射 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层的镍钛管状骨内固定器的金属基体表面有一层生物相容性良好的 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层,所述及的 Ti/ZrTi(C, N) 梯度涂层具有双层结构,由与镍钛管状骨内固定器表面接触的 Ti 过渡层和

ZrTi(C,N) 表面层组成,所述的表面层 ZrTi(C,N) 可以是 ZrTiC、ZrTiN 或者 ZrTiCN 三种薄膜中的一种。Ti 底层厚度为 0.1-0.5 μm ;ZrTi(C,N) 表面层厚度为 1.0-5.0 μm 。

[0006] 本发明的表面磁控溅射 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层的镍钛管状骨内固定器的制备方法包括如下步骤:

[0007] 1) 首先用镍钛记忆合金加工好管状骨内固定器;

[0008] 2) 将镍钛记忆合金管状骨内固定器进行表面预处理,然后通过两步磁控溅射处理,在管状骨内固定器表面获得由 Ti 过渡层和 ZrTi(C,N) 表面层依次组成的 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层;

[0009] 上述制备方法中所述及的镍钛记忆合金管状骨内固定器,其结构形式可以中国专利 ZL02258078.6 或其他文献中公开的现有技术中的任何一种或其它新的形式,本发明不再赘述。

[0010] 表面预处理采用 Kroll's 溶液 (2ml HF(体积浓度 40%)+4ml HNO₃(体积浓度 66%)+994ml 蒸馏水) 将管状骨内固定器化学抛光至接近镜面,并且依次在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中超声清洗 10 分钟后在自然条件下干燥。

[0011] Ti 过渡层的制备过程包括如下步骤:用可以三维旋转的夹持工具将表面预处理过的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室,磁控溅射处理条件为:靶材为 Ti 靶(纯度 $\geq 99.9\%$)、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450℃、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 120-150W、溅射时间 10-30min。

[0012] ZrTiN 表面层的制备过程包括如下步骤:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室。磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、纯 Ti 拼靶(纯度 $\geq 99.9\%$, Zr : Ti(面积比) = 1 : 4-4 : 1)、N₂ 的流量为 1-5cm³/min、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450℃、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 150-200W、溅射时间 60-90min。

[0013] ZrTiC 表面层的制备过程包括如下步骤:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室。磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、纯 Ti、石墨拼靶(纯度 $\geq 99.9\%$, 固定石墨的面积百分比含量为 60%, Zr : Ti(面积比) = 1 : 4-4 : 1)、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450℃、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 150-200W、溅射时间 60-90min。

[0014] ZrTiCN 表面层的制备过程包括如下步骤:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室。磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、纯 Ti、石墨拼靶(纯度 $\geq 99.9\%$, 固定石墨的面积百分比含量为 60%, Zr : Ti(面积比) = 1 : 4-4 : 1)、N₂ 的流量为 1-5cm³/min、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450℃、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 150-200W、溅射时间 60-90min。

[0015] 有益效果:

[0016] 1) 本发明表面磁控溅射 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层的镍钛管状骨内固定器表面

ZrTi(C,N) 梯度涂层可有效减少人体环境下镍钛记忆合金中 Ni 离子的溶出,提高镍钛记忆合金管状骨内固定器的生物相容性和耐腐蚀性能。

[0017] 2) 本发明镍钛记忆合金管状骨内固定器表面的 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层具有理想的双层结构:Ti 过渡层薄而致密,与金属基体结合牢固,并可作为“晶核基面”促进 ZrTi(C,N) 表面层的沉积生长。Ti 过度涂层可以提高 ZrTi(C,N) 涂层与镍钛记忆合金基体的结合强度高。

[0018] 具体实例方式

[0019] 实施例 1

[0020] 本发明的镍钛记忆合金管状骨内固定器的金属基体表面有一层生物相容性和耐腐蚀性能良好的 Ti/ZrTiN 梯度涂层。所述及的 Ti/ZrTiN 梯度涂层具有双层结构,由与镍钛记忆合金管状骨内固定器表面接触 Ti 层和 ZrTiN 表面层组成,Ti 底层厚度为 0.15-0.2 μm ;ZrTiN 表面层厚度为 2-2.5 μm ,ZrTiN 薄膜中的相主要有 ZrN 和 TiN,及其少量的 (Zr,Ti)N 固溶体、ZrO₂ 和 TiO₂。由划痕试验得到,Ti/ZrTiN 薄膜的膜基结合力为 146N。其制备步骤如下:

[0021] 1) 首先用镍钛记忆合金加工好管状骨内固定器;

[0022] 2) 所述的表面磁控溅射 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于表面预处理采用 Kroll's 溶液 (2ml HF(体积浓度 40%)+4ml HNO₃(体积浓度 66%)+994ml 蒸馏水) 将管状骨内固定器化学抛光至接近镜面,并且依次在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中超声清洗 10 分钟后在自然条件下干燥。

[0023] 3)Ti 过渡层的制备过程,其特征在于应用所述及的磁控溅射技术,具体操作为:用可以三维旋转的夹持工具将表面预处理过的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室。磁控溅射处理条件为:靶材为 Ti 靶(纯度 $\geq 99.9\%$)、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450°C、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 120-150W、溅射时间 10-30min。

[0024] 4)ZrTiN 表面层的制备过程,其特征在于应用所述及的磁控溅射技术,具体操作为:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室。磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、Ti 拼靶(纯度 $\geq 99.9\%$, Zr : Ti(面积比) = 1 : 4-4 : 1)、N₂ 的流量为 1-5cm³/min、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450°C、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 150-200W、溅射时间 60-90min。

[0025] 5) 最后,将具有 Ti/ZrTiN 梯度涂层的镍钛记忆合金管状骨内固定器清洗、消毒、备用。

[0026] 实施例 2

[0027] 本发明的镍钛记忆合金管状骨内固定器的金属基体表面有一层生物相容性和耐腐蚀性能良好的 Ti/ZrTiC 梯度涂层。所述及的 Ti/ZrTiC 梯度涂层具有双层结构,由与镍钛记忆合金管状骨内固定器表面接触 Ti 层和 ZrTiC 表面层组成,从 Ti 底层厚度为 0.15-0.2 μm ;ZrTiC 表面层厚度为 2-2.5 μm ,ZrTiC 薄膜中的相为 ZrC 和 TiC 混合物。由划痕试验曲线得到,Ti/ZrTiC 薄膜的膜基结合力为 176N。其制备步骤如下:

[0028] 1) 首先用镍钛记忆合金加工好管状骨内固定器;

[0029] 2) 所述的表面磁控溅射 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于表面预处理采用 Kroll's 溶液 (2ml HF(体积浓度 40%)+4ml HNO₃(体积浓度 66%)+994ml 蒸馏水) 将管状骨内固定器化学抛光至接近镜面,并且依次在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中超声清洗 10 分钟后在自然条件下干燥。

[0030] 3)Ti 过渡层的制备过程,其特征在于应用所述及的磁控溅射技术,具体操作为:用可以三维旋转的夹持工具将表面预处理过的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室内。磁控溅射处理条件为:靶材为 Ti 靶(纯度 $\geq 99.9\%$)、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450℃、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 120-150W、溅射时间 10-30min。

[0031] 4)ZrTiC 表面层的制备过程,其特征在于应用所述及的磁控溅射技术,具体操作为:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室内。磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、Ti、石墨拼靶(纯度 $\geq 99.9\%$,固定石墨的面积百分比含量为 60%,Zr : Ti(面积比) = 1 : 4-4 : 1)、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450℃、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 150-200W、溅射时间 60-90min。

[0032] 5) 最后,将具有 Ti/ZrTiC 梯度涂层的镍钛记忆合金管状骨内固定器清洗、消毒、备用。

[0033] 实施例 3

[0034] 本发明的镍钛记忆合金管状骨内固定器的金属基体表面有一层生物相容性和耐腐蚀性能良好的 Ti/ZrTiCN 梯度涂层。所述及的 Ti/ZrTiCN 梯度涂层具有双层结构,由与镍钛记忆合金管状骨内固定器表面接触 Ti 层和 ZrTiCN 表面层组成,从 Ti 底层厚度为 0.15-0.2 μ m;ZrTiCN 表面层厚度为 1-1.5 μ m,ZrTiCN 薄膜中的相为 ZrCN、TiCN。由划痕试验曲线得到,Ti/ZrTiCN 薄膜的膜基结合力为 123N。其制备步骤如下:

[0035] 1) 首先用医用镍钛记忆合金加工好管状骨内固定器;

[0036] 2) 所述的表面磁控溅射 Ti/ZrTi(C,N) 梯度涂层的镍钛管状骨内固定器的制备方法,其特征在于表面预处理采用 Kroll's 溶液 (2ml HF(体积浓度 40%)+4ml HNO₃(体积浓度 66%)+994ml 蒸馏水) 将管状骨内固定器化学抛光至接近镜面,并且依次在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中超声清洗 10 分钟后在自然条件下干燥。

[0037] 3)Ti 过渡层的制备过程,其特征在于应用所述及的磁控溅射技术,具体操作为:用可以三维旋转的夹持工具将表面预处理过的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室内。磁控溅射处理条件为:靶材为 Ti 靶(纯度 $\geq 99.9\%$ at%)、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450℃、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 120-150W、溅射时间 10-30min。

[0038] 4)ZrTiCN 表面层的制备过程,其特征在于应用所述及的磁控溅射技术,具体操作为:用可以三维旋转的夹持工具将表面磁控溅射 Ti 过渡层的镍钛管状骨内固定器固定于磁控溅射工作室内。磁控溅射处理条件为:靶材为纯 Zr、Ti、石墨拼靶(纯度 $\geq 99.9\%$,固定石墨的面积百分比含量为 60%,Zr : Ti(面积比) = 1 : 4-4 : 1)、N₂ 的流量为 1-5cm³/min、本底真空度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} Pa、工作总压为 0.3-0.7Pa、氩气的流量为 30cm³/min、基底偏压为 -50V、基底温度为 250-450℃、靶基距为 60-100mm、溅射功率为 150-200W、溅射时

间 60-90min。

[0039] 5) 最后,将具有 Ti/ZrTiCN 梯度涂层的镍钛记忆合金管状骨内固定器清洗、消毒、备用。

[0040] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为了清楚说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,还可在上述说明的基础上做出其它不同形式的变化或变动,这里无需也无法对所有实施方式予以穷举,而这些属于本发明的精神所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围内。