



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108517515 B

(45)授权公告日 2020.01.03

(21)申请号 201810301408.0

A61L 27/04(2006.01)

(22)申请日 2018.04.04

A61L 27/32(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

A61L 27/50(2006.01)

申请公布号 CN 108517515 A

审查员 马婧

(43)申请公布日 2018.09.11

(73)专利权人 天津大学

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅

观路135号天津大学北洋园校区

(72)发明人 蔡舒 林易树 江松 凌瑞

谢东篱 韦洁玲 孙佳月

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

理事务所 12201

代理人 王丽

(51)Int.Cl.

C23C 18/12(2006.01)

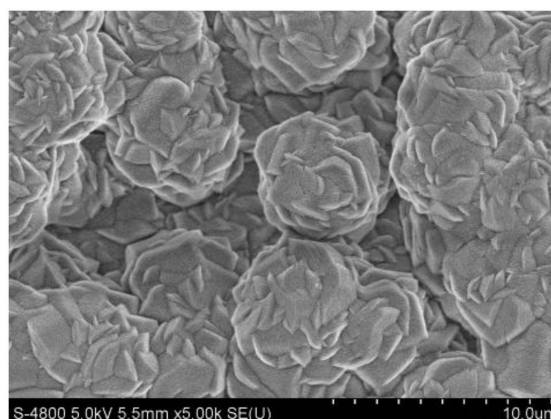
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

利用一步水热法制备镁合金表面锌掺杂钙磷涂层的方法

(57)摘要

本发明涉及利用一步水热法制备镁合金表面锌掺杂钙磷涂层的方法,首先配制涂层溶液:分别配制 Ca^{2+} 水溶液、 Zn^{2+} 水溶液和 PO_4^{3-} 水溶液,将 Zn^{2+} 水溶液和 PO_4^{3-} 水溶液滴加至 Ca^{2+} 水溶液中,用稀酸将混合溶液的pH值调到4~6;将涂层溶液置于反应釜内,将预处理后的镁合金试样浸泡于涂层溶液中,在130~150℃下保温,随烘箱冷却至室温,将涂层包覆的镁合金试样取出,清洗,烘干;得到表面为锌掺杂钙磷涂层的镁合金。镁合金表面锌掺杂钙磷涂层呈致密花状结构。方法简单易行,耗时短,对于任何形状、尺寸的镁合金试样,均可以在其表面制备均匀的锌掺杂钙磷涂层;涂层具有显著的耐蚀性和良好的生物活性。



1. 利用一步水热法制备镁合金表面锌掺杂钙磷涂层的方法,其特征是包括以下步骤:

1) 配制涂层溶液:分别配制 Ca^{2+} 水溶液、 Zn^{2+} 水溶液和 PO_4^{3-} 水溶液,将 Zn^{2+} 水溶液和 PO_4^{3-} 水溶液滴加至 Ca^{2+} 水溶液中,用稀酸将混合溶液的pH值调到4~6;其中,混合溶液中 Ca^{2+} 的浓度为2~3mmol/L, Zn^{2+} 的浓度为0.2~0.3mmol/L, PO_4^{3-} 的浓度为1~2mmol/L;

2) 将涂层溶液置于反应釜内,将预处理后的镁合金试样浸泡于涂层溶液中,将反应釜放置于烘箱内,在130~150℃下保温,随烘箱冷却至室温,将涂层包覆的镁合金试样取出,用去离子水清洗,烘干;得到表面为锌掺杂钙磷涂层的镁合金;

镁合金表面预处理方法为:将镁合金表面打磨,然后依次在丙酮、去离子水、乙醇中超声清洗3~10min,烘干;再将镁合金浸泡在NaOH溶液中于60~90℃保温1~3h,然后用去离子水清洗,烘干;所述的镁合金选自AZ31、AZ61、AZ80或AZ91的一种。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述步骤2) 中在130~150℃下保温1~3h。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征是镁合金表面打磨至800~2000目。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的 Ca^{2+} 水溶液选自 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 CaCl_2 。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的 Zn^{2+} 水溶液选自 ZnCl_2 或 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的 PO_4^{3-} 水溶液选自 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Na_2HPO_4 或 NaH_2PO_4 。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征是所述的稀酸为稀硝酸、稀盐酸、醋酸中的一种,其浓度为1~20mol/L。

8. 根据权利要求1的方法制备的镁合金表面锌掺杂钙磷涂层,其特征是涂层呈致密花状结构。

利用一步水热法制备镁合金表面锌掺杂钙磷涂层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镁合金表面锌掺杂钙磷涂层的一步水热制备方法,属于可降解镁合金植入物表面改性技术领域。

背景技术

[0002] 镁及其合金具有适合的综合力学性能、与人体良好的生物相容性能以及生物可降解吸收等特点,有望成为一类新型医用植入材料。相比于其它生物金属材料,镁合金的弹性模量及密度与人骨更为接近,能有效降低应力遮挡效应。且镁作为人体必需的元素,几乎参与人体内所有的新陈代谢过程,在骨的矿物质代谢及蛋白质合成过程中起重要的调节作用。最重要的是,镁合金在含有氯离子的人体生理环境中耐蚀性能很差,可通过腐蚀而发生降解,所以其作为可降解材料具有天然优势。尽管镁及其合金具有上述诸多优点,但在临床应用方面还存在许多问题。如其降解速率过快引起力学性能下降而不能满足服役要求,且其降解产物氢气会在皮下形成气泡。因此,提高镁合金在人体环境中的耐蚀性能并同时保证其具有较高的生物活性成为目前医用镁合金研究的主要方向。

[0003] 为了解决上述问题,针对镁合金的改进方法主要有减少镁合金中有害杂质元素的含量、合金化处理以及表面改性。其中,表面改性在减缓镁合金的腐蚀速率的同时还能提高材料表面的生物活性,因此成为国内外学者研究的热点。

[0004] 镁合金的表面改性按照膜层成分的不同可以分为阳极氧化膜、化学转化膜、可降解高分子涂层、惰性陶瓷涂层及生物活性陶瓷涂层等。其中,生物活性陶瓷由于其本身良好的生物活性而在医用镁合金的改性方面具有很大的优势。常见的生物活性材料包括生物玻璃、羟基磷灰石及磷酸三钙等无机钙磷陶瓷。其中羟基磷灰石的主要成分与人体骨骼的无机成分相近,且具有良好的生物相容性和骨诱导性,在植入人体后无毒无刺激,可用于骨组织修复。而磷酸三钙则具有优良的生物相容性、生物活性及生物降解性,在生物医用材料领域具有重大的研究价值。钙磷陶瓷中的钙和磷作为成熟骨组织的主要无机成分能在促进成骨方面发挥巨大作用,此外研究表明,在钙磷涂层中掺杂其他离子(如镁离子,氟离子,碳酸根离子等)可使原本的晶体发生晶格畸变,从而调控钙磷涂层的形貌结构、结晶度、溶解性,进一步提高其在人体内的生物活性和稳定性,因此在钙磷涂层中掺入其他元素离子来完善涂层的理化性能与生物性能得到了研究者广泛的关注,如Powell等(US20160235683A1)合成了镁掺杂钙磷相可用于药物在人体内的输送治疗,李玥等(CN106676510A)合成了锶掺杂钙磷涂层显著提高了镁合金的生物活性。在众多元素离子中,锌离子能够很大程度上诱导成骨细胞增殖,并且对破骨细胞有一定的抑制作用,此外有研究表明羟基磷灰石涂层中掺入锌离子能够抑制羟基磷灰石的结晶过程从而使得其晶粒细化,对涂层的力学强度性能极为有利,同时还表明了锌离子的掺入可以促进钙磷涂层与基底的结合力,所以锌离子掺杂钙磷涂层具有潜在的研究意义和价值。因此,辛仁龙等(CN101716370A)利用水热法合成了掺杂镁和锌的纳米羟基磷灰石粉体。余伟林等(CN106729986A)制备出掺锌的磷酸钙微球胶原复合仿生支架。目前已有相关专利报道了多种离子掺杂保护涂层的制备方法,例如:胡红

杰等(CN102371005A)采用了微弧氧化的方法在钛合金表面制备出锌掺杂多孔纳米氧化钛涂层。关绍康等(CN105603484)采用电化学沉积的方法在镁合金表面覆盖了一层掺锌的钙磷涂层。申偲伯等(CN1047099A)则采用微波法在镁合金上制备了氟掺杂羟基磷灰石涂层。上述制备方法虽然均成功制备了离子掺杂涂层,但受制备工艺的限制,尚有不足之处需要改善,如:电化学沉积法制备的锌掺杂涂层的方法存在着涂层致密度不高的缺点,对基体保护作用有限;而微波法得到的涂层与基体的结合强度较低,难以用于实际推广。对比镁合金表面改性的众多方法,水热法有着明显优势。它通过在密封压力容器中,以水溶液作反应介质,创造高温高压反应环境制得涂层,如Mendelson等(US20140277396A1)利用水热法的优势制备出包覆有水热转化膜层的支架,其腐蚀速率得到了有效控制。水热法操作简单,涂层的生长周期较短且与基体的结合较为牢固,依据不同的反应温度、时间及溶液pH还可调控涂层形貌,得到特殊的微观结构,从而优化涂层性能。

[0005] 综上所述,本发明所申请的采用一步水热法制备的锌掺杂钙磷涂层将水热法与 Zn^{2+} 掺杂相结合,不仅能有效提高镁合金的耐蚀性能,解决其在人体环境中降解过快的问题,还可利用水热法的高温高压环境以及 Zn^{2+} 本身对涂层结构与性能的调控作用,有望在现有研究成果的基础上进一步改善涂层与基体的结合强度问题及钙磷涂层本身的生物活性问题,从而在镁合金表面得到优良的耐蚀性、生物活性及结合强度于一体的功能性生物涂层,而目前通过一步水热法在镁合金表面制备锌掺杂钙磷涂层的相关专利鲜有报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种镁合金表面锌掺杂钙磷涂层的一步水热制备方法。通过研究水热过程中的不同参数来调控钙磷涂层的形貌及组成,旨在保证获得的锌掺杂钙磷涂层具有良好界面结合的同时还能有效提高镁合金的耐腐蚀性及生物活性。

[0007] 本发明是通过以下技术方案加以实现的:

[0008] 利用一步水热法制备镁合金表面锌掺杂钙磷涂层的方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 配制涂层溶液:分别配制 Ca^{2+} 水溶液、 Zn^{2+} 水溶液和 PO_4^{3-} 水溶液,将 Zn^{2+} 水溶液和 PO_4^{3-} 水溶液滴加至 Ca^{2+} 水溶液中,用稀酸将混合溶液的pH值调到4~6;其中,混合溶液中 Ca^{2+} 的浓度为2~3mmol/L, Zn^{2+} 的浓度为0.2~0.3mmol/L, PO_4^{3-} 的浓度为1~2mmol/L;

[0010] 2) 将涂层溶液置于反应釜内,将预处理后的镁合金试样浸泡于涂层溶液中,将反应釜放置于烘箱内,在130~150℃下保温,随烘箱冷却至室温,将涂层包覆的镁合金试样取出,用去离子水清洗,烘干;得到表面为锌掺杂钙磷涂层的镁合金。

[0011] 所述步骤2)中优选在130~150℃下保温1~3h。

[0012] 镁合金表面预处理方法优选为:将镁合金表面打磨至,然后依次在丙酮、去离子水、乙醇中超声清洗3~10min,烘干;再将镁合金浸泡在NaOH溶液中于60~90℃保温1~3h,然后用去离子水清洗,烘干。

[0013] 优选镁合金表面打磨至800~2000目。

[0014] 所述的 Ca^{2+} 水溶液优选自 $Ca(CH_3COO)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 或 $CaCl_2$ 为Ca源。

[0015] 所述的 Zn^{2+} 水溶液优选自 $ZnCl_2$ 或 $Zn(NO_3)_2$ 为Zn源。

[0016] 所述的 PO_4^{3-} 水溶液优选自 $NH_4H_2PO_4$ 、 Na_2HPO_4 或 NaH_2PO_4 为P源。

[0017] 所述的稀酸为稀硝酸、稀盐酸、醋酸中的一种,其浓度为1~20mol/L。

- [0018] 所述的镁合金选自AZ31、AZ61、AZ80或AZ91的一种。
- [0019] 本发明的方法制备的镁合金表面锌掺杂钙磷涂层呈致密花状结构。
- [0020] 与现有技术相比,本发明的优点在于:
- [0021] 本发明利用一步水热法在镁合金表面制备了锌掺杂钙磷涂层,简单易行,耗时短,对于任何形状、尺寸的镁合金试样,均可以在其表面制备均匀的锌掺杂钙磷涂层;
- [0022] 本发明制备的锌掺杂涂层显著提高了镁合金在模拟体液中的耐蚀性。电化学测试得出其交流阻抗达到 $971\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,自腐蚀电流密度达到 $0.058\mu\text{A}/\text{cm}^2$,即制得的涂层具有显著的耐蚀性;
- [0023] 本发明锌元素的引入提高了镁合金的生物活性。在浸泡过程中,随着时间的延长,涂层的表面诱导生成了蠕虫状的沉积产物,具有良好的生物活性;
- [0024] 本发明制备的涂层与基体的界面力学性能良好,结合强度达到了15MPa,满足ISO13779-2的国际标准;
- [0025] 本发明所采用的一步水热法是一种经济、环境友好型的改进性工艺,具有较大的商业推广价值。

附图说明

- [0026] 图1为本发明实施例1所制备的锌掺杂钙磷涂层的XRD图谱。
- [0027] 图2为本发明实施例1所制备的锌掺杂钙磷涂层的表面形貌SEM照片。
- [0028] 图3为本发明实施例1所制备的锌掺杂钙磷涂层在模拟体液中浸泡30天的表面形貌SEM照片。
- [0029] 图4为本发明实施例1所制备的锌掺杂钙磷涂层包覆镁合金在模拟体液中的交流阻抗图谱。
- [0030] 图5为本发明实施例1所制备的锌掺杂钙磷涂层包覆镁合金在模拟体液中的极化曲线图谱。

具体实施方式

- [0031] 实施例1
- [0032] 将AZ31镁合金加工成 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的块体,依次用800#、1500#、2000#的SiC砂纸打磨,然后依次在丙酮、去离子水、无水乙醇中超声清洗10min,热风烘干。配制3mol/L的NaOH去离子水溶液150mL。将打磨后镁合金浸泡在NaOH溶液中于 80°C 保温1h,然后将镁合金试样用去离子水清洗,烘干。以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为Ca源制备 Ca^{2+} 水溶液,以 Na_2HPO_4 为P源制备 PO_4^{3-} 水溶液,以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为Zn源制备 Zn^{2+} 水溶液。然后将 Zn^{2+} 和 PO_4^{3-} 水溶液逐滴加入 Ca^{2+} 水溶液中,最后用20M的稀硝酸将混合溶液的pH值调到5,磁力搅拌2h。其中,混合溶液中 Ca^{2+} 的浓度为 2mmol/L , Zn^{2+} 的浓度为 0.2mmol/L , PO_4^{3-} 的浓度为 1mmol/L 。量取35mL混合溶液置于反应釜内,将碱处理后的镁合金试样浸泡于涂层溶液中,将反应釜放置于烘箱内,在 150°C 下保温3h,随烘箱冷却至室温,将镁合金试样取出,用去离子水清洗,烘干。所制备涂层的XRD测试结果如图1所示,主要晶相组成为 $\text{Ca}_{2.71}\text{Mg}_{0.29}(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,结晶性良好。涂层的表面形貌如图2所示,呈致密花状结构。在SBF中随着浸泡时间延长至30天,涂层的表面诱导生成了蠕虫状的沉积产物,表面形貌如图3所示。涂层在模拟体液中的交流阻抗图谱如图4所示,交流

阻抗为 $971\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。涂层的极化曲线图谱如图5所示,涂层的自腐蚀电流密度为 $0.058\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。拉拔测试结果显示,涂层与基体的界面结合强度达到了 15MPa 。综上,此发明制备的镁合金试样阻抗数量级基本达到 10^6 ,相比于纯镁提高了4个数量级,远高于现有涂层阻抗的平均水平($10^3\text{--}10^4\Omega \cdot \text{cm}^2$),短期耐蚀性能显著,且长期的浸泡效果证实了其良好的生物活性,同时该涂层与基体的结合强度达到了ISO13779-2的国际标准,即本发明在镁合金表面成功制备了优良的耐蚀性、生物活性及结合强度于一体的功能性生物涂层。

[0033] 实施例2

[0034] 将AZ91镁合金加工成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的块体,依次用800[#]、2000[#]的SiC砂纸打磨,然后依次在丙酮、去离子水、乙醇中超声清洗6min,热风烘干。配制2mol/L的NaOH去离子水溶液150mL。将打磨后的镁合金浸泡在NaOH溶液中于 70°C 保温2h,然后将镁合金试样用去离子水清洗,烘干。以 CaCl_2 为Ca源制备 Ca^{2+} 水溶液,以 NaH_2PO_4 为P源制备 PO_4^{3-} 水溶液,以 ZnCl_2 为Zn源制备 Zn^{2+} 水溶液。然后将 Zn^{2+} 和 PO_4^{3-} 水溶液逐滴加入 Ca^{2+} 水溶液中,最后用15M的稀硝酸将混合溶液的pH值调到4,磁力搅拌1.5h。其中,混合溶液中 Ca^{2+} 的浓度为 2.5mmol/L , Zn^{2+} 的浓度为 0.25mmol/L , PO_4^{3-} 的浓度为 1.5mmol/L 。称取35mL混合溶液置于反应釜内,将碱处理后的镁合金试样浸泡于涂层溶液中,将反应釜放置于烘箱内,在 130°C 下保温2h,随烘箱冷却至室温,将镁合金试样取出,用去离子水清洗,烘干。所制备涂层的表面形貌呈致密花状结构。涂层包覆镁合金试样的交流阻抗为 $846.1\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

[0035] 实施例3

[0036] 将AZ61镁合金加工成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的块体,依次用800[#]、1200[#]、1500[#]的SiC砂纸打磨,然后依次在丙酮、去离子水、乙醇中超声清洗8min,热风烘干。配制2mol/L的NaOH去离子水溶液150mL。将打磨后的镁合金浸泡在NaOH溶液中于 90°C 保温1h,然后将镁合金试样用去离子水清洗,烘干。以 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为Ca源制备 Ca^{2+} 水溶液,以 NaH_2PO_4 为P源制备 PO_4^{3-} 水溶液,以 ZnCl_2 为Zn源制备 Zn^{2+} 水溶液。然后将 Zn^{2+} 和 PO_4^{3-} 水溶液逐滴加入 Ca^{2+} 水溶液中,最后用5M的醋酸将混合溶液的pH值调到5.5,磁力搅拌1.5h。其中,混合溶液中 Ca^{2+} 的浓度为 2.5mmol/L , Zn^{2+} 的浓度为 0.25mmol/L , PO_4^{3-} 的浓度为 1.5mmol/L 。量取30mL混合溶液置于反应釜内,将碱处理后的镁合金试样浸泡于涂层溶液中,将反应釜放置于烘箱内,在 140°C 下保温1h,随烘箱冷却至室温,将镁合金试样取出,用去离子水清洗,烘干。所制备涂层的表面形貌呈致密花状结构。涂层包覆镁合金试样的交流阻抗为 $696.3\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

[0037] 实施例4

[0038] 将AZ80镁合金加工成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的块体,依次用800[#]、1200[#]的SiC砂纸打磨,然后依次在丙酮、去离子水、乙醇中超声清洗3min,热风烘干。配制1mol/L的NaOH去离子水溶液150mL。将打磨后的镁合金浸泡在NaOH溶液中于 60°C 保温3h,然后将镁合金试样用去离子水清洗,烘干。以 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为Ca源制备 Ca^{2+} 水溶液,以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为P源制备 PO_4^{3-} 水溶液,以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为Zn源制备 Zn^{2+} 水溶液。然后将 Zn^{2+} 和 PO_4^{3-} 水溶液逐滴加入 Ca^{2+} 水溶液中,最后用1M的稀盐酸将混合溶液的pH值调到6,磁力搅拌1h。其中,混合溶液中 Ca^{2+} 的浓度为 3mmol/L , Zn^{2+} 的浓度为 0.3mmol/L , PO_4^{3-} 的浓度为 2mmol/L 。称取40mL混合溶液置于反应釜内,将碱处理后的镁合金试样浸泡于涂层溶液中,将反应釜放置于烘箱内,在 150°C 下保温1h,随烘箱冷却至室温,将镁合金试样取出,用去离子水清洗,烘干。所制备涂层的表面形貌呈致密花状结构。涂层包覆镁合金试样的交流阻抗为 $542.6\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

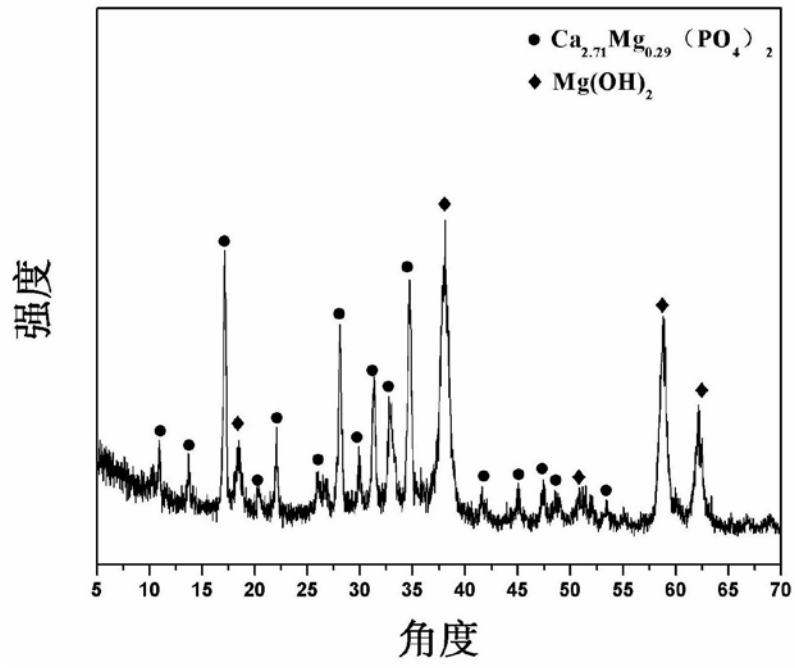


图1

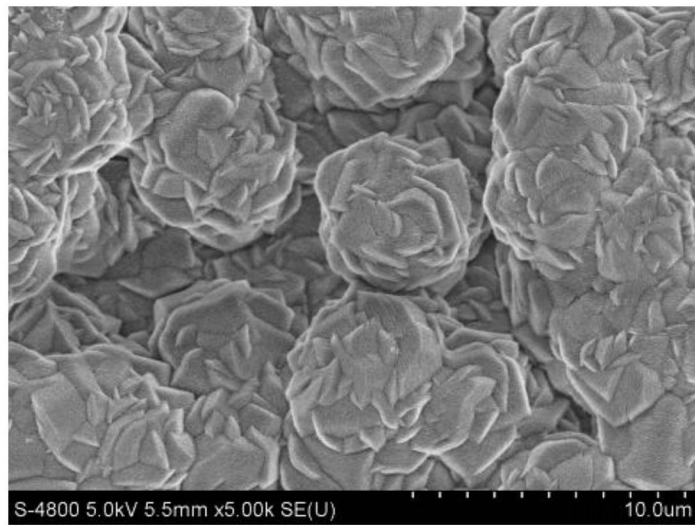


图2

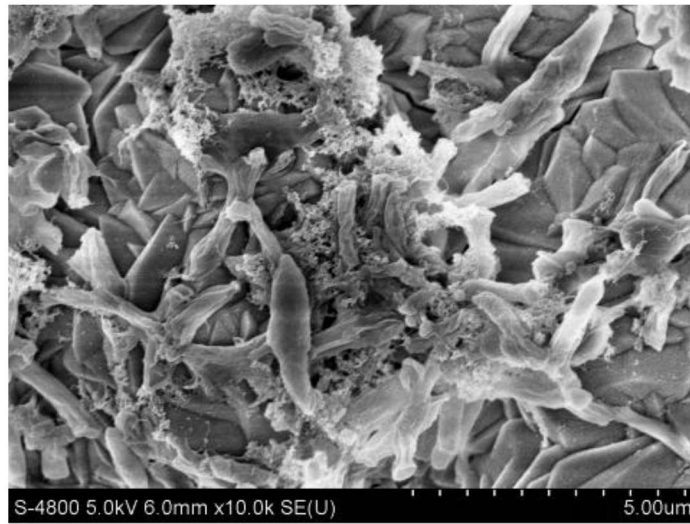


图3

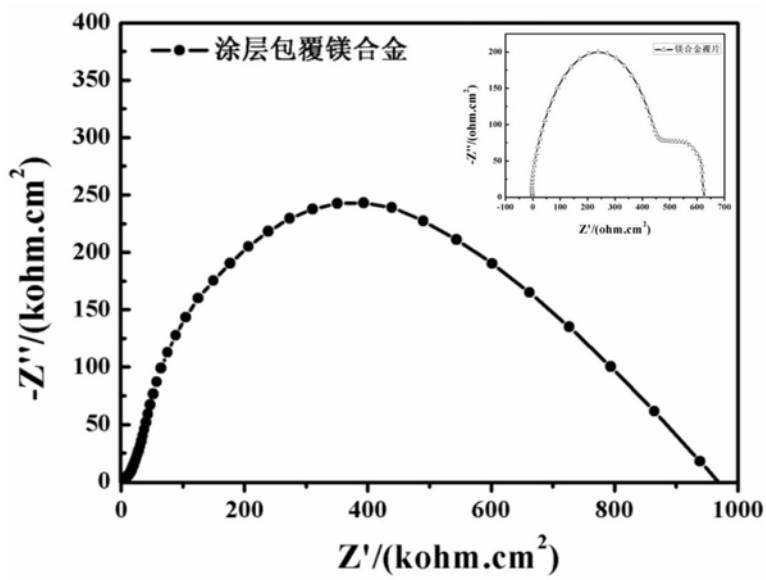


图4

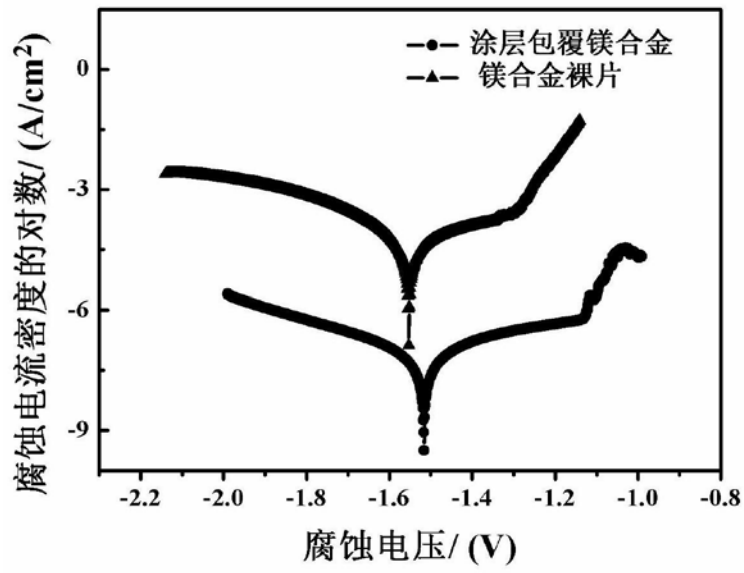


图5