



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101732107 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910246779.4

(22) 申请日 2009.11.24

(30) 优先权数据

61/117,468 2008.11.24 US

(71) 申请人 德普伊产品公司

地址 美国印第安纳州

(72) 发明人 J·B·朗霍恩

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 黄可峻

(51) Int. Cl.

A61F 2/02 (2006.01)

B32B 9/04 (2006.01)

A61L 27/30 (2006.01)

A61L 27/04 (2006.01)

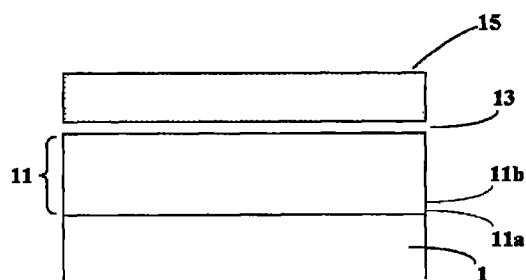
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 6 页

(54) 发明名称

多层涂层

(57) 摘要

本发明涉及多层涂层,具体而言,本发明提供的是用于包括整形外科植入物和其他含金属构造在内的金属基底的耐刮擦、耐磨和耐腐蚀涂层,以及用于制备这种涂层的方法。本发明的涂层包括多个微米宽度的氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层,还可以包括氧化铝层,并且可以表征为交替的氮化钛层和碳氮化钛层。本发明的涂层可以减小带涂层基底上的表面裂纹或划痕可能产生的微裂纹的生长,从而提供改善的耐磨特性,抗刮擦性,并且防止腐蚀性流体渗透到所述基底材料上。



1. 一种主体,所述主体包括:金属基底;第一层,所述第一层沉积在所述金属基底上,具有小于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛;第二层,所述第二层沉积在所述第一层上,具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛,其中所述第二层是不同于所述第一层的氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层;以及后续层,所述后续层包括一个或多个所述第一层和所述第二层的复制层,其中每个所述后续层都具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度。
2. 根据权利要求1所述的主体,其中所述基底包含金属或金属合金。
3. 根据权利要求1所述的主体,其中所述基底包含CoCrMo。
4. 根据权利要求1所述的主体,其中所述第一层包含氮化钛。
5. 根据权利要求1所述的主体,其中所述至少一个后续层的所述最后一层包含碳氮化钛,所述最后一层是在沉积所述至少一个氧化铝层之前进行沉积的。
6. 根据权利要求1所述的主体,其中所述第一层、所述第二层和所述后续层具有约 $3\mu\text{m}$ 至约 $20\mu\text{m}$ 的总厚度。
7. 根据权利要求1所述的主体,其中所述第一层、所述第二层和所述至少一个后续层具有约 $5\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 的总厚度。
8. 根据权利要求1所述的主体,其中所述第一层具有小于约 $2\mu\text{m}$ 的厚度。
9. 根据权利要求1所述的主体,其中所述第一层具有约 $1\mu\text{m}$ 的厚度。
10. 根据权利要求1所述的主体,其中所述第二层和所述后续层的每一个都具有小于约 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度。

多层涂层

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求提交于 2008 年 11 月 24 日的美国临时专利申请 No. 61/117, 468 的优先权, 该临时专利申请以引用方式全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及但不限于用于金属基底的耐磨损、耐刮擦和耐腐蚀涂层, 例如用于制备医疗植入物的那些。

背景技术

[0004] 金属整形外科植入物安装后容易因就地发生的刮擦、磨损或其他破坏性或腐蚀性过程而变质。损坏的植入物可能会表现出降低的性能, 并且在一些情况下必须进行修理或更换, 而修理或更换所需的外科手术既复杂又往往会造成身体创伤, 可能会延缓患者的康复进程。此外, 由于人口统计学趋势, 例如假体植入者的预期寿命的延长, 以及年轻受试者对于整形外科手术介入的需求 (例如, 归因于运动创伤、体重过大产生关节应力或缺乏健康维护), 更耐用的整形外科植入物越来越受关注。

[0005] 具有金属基底 (包括如钢、钴、钛及其合金这样的材料) 的植入物也容易遭受破坏或机械辅助性腐蚀, 进而会导致结构完整性丧失、因生理结构和植入物表面的分离碎片或颗粒而产生的磨损以及植入物性能降低。

[0006] 用于改善金属整形外科植入物的耐刮擦性和耐磨性的传统方法已经包括了表面处理, 例如离子植入、气体氮化、高温氧化和涂覆技术 (参见例如 2007 年 4 月 5 日公布的美国专利公布 No. 2007/0078521)。然而, 某些局限性 (例如不能提供最佳水平的峰值硬度、涂层与下层基底粘结性差以及经济可行性) 会降低某些这类传统方法的实用性。

发明内容

[0007] 在一个方面, 本发明提供了包括下列步骤的方法: 提供金属基底, 在金属基底上沉积第一层, 该第一层具有小于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛。该方法还包括在第一层上沉积第二层, 该第二层具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛; 以及在第二层上沉积至少一个后续层, 该后续层具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛。这种类型的优选方法还包括在该至少一个后续层上沉积至少一个具有氧化铝的层。

[0008] 本发明还公开了主体和植入物, 其包括金属基底、第一层、第二层和后续层, 其中第一层沉积在金属基底上, 具有小于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度, 并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛; 第二层沉积在第一层上, 具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度, 并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛, 其中第二层是不同于第一层的氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层; 后续层包括第一层和第二层的一个或多个复制层, 其中每个后续层都具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度。本发明的植入物还可包括沉积在后续层上的至少一个氧化铝层。

附图说明

[0009] 图 1 示出了根据已知技术的用于 CoCrMo 基底的涂层。

[0010] 图 2 示出了根据本发明的用于 CoCrMo 基底的耐刮擦、耐磨和耐腐蚀涂层。

[0011] 图 3 示出了与获得的常规涂层的结果相比较,根据本发明制备的涂层结构被刮擦损坏时的动电位极化测试结果。

[0012] 图 4 示出了常规“双层”TiN/TiCN 涂层的透射电子显微镜 (TEM) 图。

[0013] 图 5 示出了根据本发明制备的多层涂层的透射电子显微镜 (TEM) 图。

[0014] 图 6 提供了表面的放大图,该表面分别涂覆有本发明涂层和常规涂层,并且经受了划痕试验以便比较各涂层的机械属性。

[0015] 图 7 提供了经过 40N 常荷载划痕试验的 (A) 常规涂层和 (B) 本发明涂层的抛光横截面 SEM 分析的放大图。

具体实施方式

[0016] 结合对构成本公开一部分的附图和实例的下列详细说明,可以更容易地理解本发明。应当理解,本发明不受限于本文所描述和 / 或示出的具体产品、方法、条件或参数,并且本文所用术语仅用于以举例方式描述具体实施例,并不旨在限制受权利要求书保护的本发明。

[0017] 在本公开中,除非上下文明确地指出不是这样,否则单数“一个”、“一种”和“该”包括复数含义,对具体数值的引用至少包括该具体数值。因此,例如当提及“一种材料”时,是指一种或多种这类材料,以及本领域的技术人员已知的该材料的等价物,等等。当前面用“约”将数值表示为近似值时,应当理解,该具体值构成了另一个实施例。如本文所用,“约 X”(其中 X 为数值)优选指所引用值 $\pm 10\%$,包括端点值。例如,短语“约 8”优选指 7.2 至 8.8 的值,7.2 和 8.8 也包括在内;又如,短语“约 8%”优选指 7.2% 至 8.8% 的值,7.2% 和 8.8% 也包括在内。如果存在,所有范围都是指闭区间并且可以组合。例如,当引用“1 至 5”的范围时,所引用范围应当理解为包括“1 至 4”、“1 至 3”、“1-2”、“1-2 和 4-5”、“1-3 和 5”等范围。此外,当以肯定方式提供了一列备选项时,该列备选项可以理解为表示可以排除备选项中的任何一个,例如通过在权利要求中加上否定的限制实现。例如,当引用范围“1 至 5”时,所引用范围可以理解为包括 1、2、3、4 或 5 中任何一个被以否定方式排除的情形;因此,对“1 至 5”的引用可以理解为“1 和 3-5,但不包括 2”,或者简单地理解为“其中不包括 2”。

[0018] 本文所引用或描述的每项专利、专利申请和专利公开中的公开内容均以引用方式全文并入本文中。

[0019] 本发明部分地涉及这样的发现:将多层“薄”氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛沉积到用于整形外科植入物的金属基底材料上,可以增强材料的就地耐刮擦性、耐磨性和耐腐蚀性。据观察,氮化钛可以在某些基底(例如 CoCrMo)上成核和生长出具有取向垂直于基底界面的柱状颗粒结构,碳氮化钛的后续层也会以相似方式生长,并且当该结构上沉积了氧化铝外层时,氧化铝外层的划痕会通过后续层将裂缝扩散到金属基底。在某些情况下,来自植入物环境的腐蚀性流体会进入金属基底,从而可能在沉积了涂层的植入物主

体上形成局部腐蚀。

[0020] 本发明涉及多层“薄”涂层,这些涂层具有耐磨和耐刮擦性,可以抑制因带涂层的植入物表面磨损而可能导致的微裂纹生长,从而防止腐蚀性流体渗透到植入物基底材料中。在无意局限于任何具体操作理论的前提下可以认为,本发明的多层涂层通过减小粒度和改变涂层薄膜内的形态改善了断裂韧度(参见例如,实例2和图4与图5)。

[0021] 根据本发明,在金属基底上沉积了具有小于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛的第一层。金属基底可以为适于植入活生物体内的任何金属材料、含金属材料或部分金属材料。合适性可以根据生物相容性、机械强度、耐磨性、可加工性、天然耐腐蚀性等中的一个或多个来限定。金属被广泛用作植入物,并且可以包括不锈钢、贵金属、钴铬合金(例如 CoCrMo)、钛、铝和各种其他合金,如钛和/或铝的合金。金属基底优选为最终加工后的形式,并且已经过成型、机械加工、模制、表面处理或其他工序,只需涂覆根据本发明的改善的耐磨、耐刮擦和耐腐蚀涂层,就可以植入。金属基底可以表示整个植入物主体,或者可以为植入物的一部分,例如植入物的一个或多个表面或元件。例如,上面沉积有至少一部分第一层、第二层和后续层的金属基底可以为就地植入时要承受接触应力的植入物的一部分。

[0022] 将第一层沉积至金属基底上优选包括让金属基底和第一层的材料直接接触,而没有居间制品(如居间层)或制品的部分。在此类实施例中,第一层优选在整个基底上、基底的表面上或基底表面的一部分上直接接触金属基底。或者,可以在基底的某些部分和第一层的某些部分之间插入一个或多个居间层、层的部分、颗粒、碎片或一种或多种不同于第一层的材料的其他构造。因此,如本文所用,当指基底和第一层之间或本文所公开的任何两层之间的空间关系时,术语“上面”表示,所述要位于另一制品“上面”的制品至少部分地位于该另一制品和(例如)周围环境之间,该制品和另一制品或其某些部分之间可以有或无居间材料或居间层。例如,只要碳氮化钛层至少部分地设置在氮化钛层和周围环境之间,就可以说该碳氮化钛层位于氮化钛层上面,而不论是否有居间层、层的部分或材料设置在碳氮化钛层和氮化钛层之间,和/或是否有层、层的部分或材料设置在碳氮化钛层和周围环境之间。第一层优选包括其整体直接接触金属基底的邻接的材料的片或层合物。

[0023] 第一层可以包含氮化钛、碳氮化钛,或者氮化钛和碳氮化钛,优选采用氮化钛。如本文所用,“氮化钛和碳氮化钛”指在单层内或作为单层一部分的任何混合物、组合物或其他形式,使得至少一些氮化钛和至少一些碳氮化钛都存在。第一层的厚度可以小于约3微米、小于约2.5微米、小于约2微米、小于约1.5微米或小于约1微米。第一层可以厚于任何后续层,并且第一层和最厚的后续层之间的厚度差可以大于约0.5微米、大于约0.75微米、大于约1微米、大于约1.25微米、大于约1.5微米或大于约1.75微米。如本文所用,给定层的“厚度”指该层在其整个面积上的平均厚度;因此,如果层的“厚度”为约1微米,可能该层的某些部分的厚度小于1微米,和/或该层的某些部分的厚度大于1微米,但该层在其整个面积上的平均厚度可以计算为约1微米。

[0024] 本发明的任何层的沉积可以根据任何可接受的技术进行,该技术能提供具有本文所述特性(如厚度分布)的层。技术人员将很容易理解各种合适的技术,这些技术可以包括物理气相沉积、化学气相沉积和热喷涂沉积(例如等离子喷涂)。化学气相沉积(CVD)是用于沉积第一层、第二层和/或后续层中任何一层的优选方法,并且能够沉积极薄的(如微

米级或亚微米级) 结构。各层可以用同一种技术沉积, 或者不同层可以用不同技术沉积; 例如, 较厚的层可以用适用于沉积“厚”层的技术来沉积, 而较薄的层则可以用可实现较薄沉积层的技术来沉积。

[0025] 第二层优选具有小于约 1 微米的厚度, 并且可以包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛。当第一层包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛中的一者时, 第二层优选包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛中的不同一者。例如, 当第一层包含氮化钛时, 第二层优选包含碳氮化钛, 或者包含氮化钛和碳氮化钛。为了本发明目的, 据认为包含“氮化钛和碳氮化钛”的层“不同”于包含氮化钛但不包含碳氮化钛的层, 并且认为“不同”于包含碳氮化钛但不包含氮化钛的层。此外, 对于包含“氮化钛和碳氮化钛”的层, 如果其氮化钛或碳氮化钛或此二者的含量与包含“氮化钛和碳氮化钛”的第二层相比不同, 则可以认为该层“不同”于第二层。

[0026] 第二层可以具有小于约 1 微米、小于约 0.75 微米、小于约 0.5 微米、小于约 0.3 微米、小于约 0.2 微米或小于约 0.1 微米的厚度。第二层优选具有比第一层小的厚度。

[0027] 在第一层上沉积第二层之后, 在第二层上沉积至少一个后续层。根据本发明, 沉积第二层之后, 可以沉积至少一个至约 100 个后续层。在一些实施例中, 沉积了不超过约 30 至约 50 或不超过约 40 至 50 个后续层。第一层、第二层和至少一个后续层的总厚度可以为约 3 微米至约 20 微米, 或者可以为约 5 微米至约 10 微米。

[0028] 每个后续层的厚度可以小于约 1 微米, 并且各个后续层中的每一个可以具有相同的厚度, 或者具有不同的厚度。给定的后续层可以小于约 0.75 微米, 小于约 0.5 微米, 小于约 0.3 微米, 小于约 0.2 微米 (如约 0.1 微米), 或小于约 0.1 微米。每个后续层可以具有比第一层小的厚度, 具有等于第二层、大于第二层或小于第二层的厚度。

[0029] 后续层可以包括一个或多个第一层和第二层的复制层。如本文所用, 是不同层的“复制层”的层通常与该不同层具有相同的化学组成和 / 或相同的厚度。例如, 如果第一层只包括氮化钛, 而第二层只包括碳氮化钛, 是第一层和第二层的复制层的两个后续层将分别只包括氮化钛和碳氮化钛。整个后续层补充层可以包括一个或多个第一层和第二层的复制层, 或者只有一些后续层可以包括一个或多个第一层和第二层的复制层。在一个实施例中, 第二层不同于第一层, 并且所有后续层都包括第一层和第二层的复制层; 所得结构将因此包括交替出现的第一层的材料和第二层的材料的层。在该实施例的一个优选方案中, 第一层为氮化钛, 第二层为碳氮化钛, 而后续层包括交替的氮化钛和碳氮化钛层。在第一层、第二层和至少一个后续层中, 优选的是其中至少一个层包含氮化钛, 而至少一个相邻层包含碳氮化钛。顶层或末层 (即至少一个后续层中的最后一层) 可以包含碳氮化钛。

[0030] 沉积后续层之后, 可以在最后 / 顶部 / 最上面的后续层上 (即在包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛的最后一层上面) 沉积至少一个包含氧化铝的层。为了本发明目的, 除非另外指明, 否则“铝氧化物”和“氧化铝”都指任何结晶形式的 Al_2O_3 。可以在至少一个包含氧化铝的层中使用一种或多种具体晶形的氧化铝。例如, 氧化铝层可以包含 α 氧化铝、 k 氧化铝或本领域的技术人员熟悉的一种或多种其他晶形的氧化铝。

[0031] 氧化铝层可以具有约 2 微米至约 15 微米的厚度, 例如约 3 微米至约 15 微米、约 4 微米至约 15 微米或约 5 微米至约 15 微米。氧化铝层可以厚于第一层、第二层或后续层中的任何层。氧化铝层的厚度可以根据本领域的技术人员容易理解的多个考虑因素中的任

何一个来规定,例如生产成本、植入物类型、使用环境、层粘合力、固有的层耐久性等等。氧化铝层优选为根据本发明的方法沉积的最外层,使得氧化铝层和(例如)周围环境之间没有沉积氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层。在其他实施例中,最外层可以是氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层,并且在这类实施例中,最外层可以具有大于约 $1\mu\text{m}$ 、大于约 $2\mu\text{m}$ 或大于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度。氧化铝层可以至少部分地直接接触周围环境,或者氧化铝层可以至少部分地涂覆有沉积在氧化铝和周围环境之间的材料。例如,可以在氧化铝层外表面的至少一部分上施加保护涂层层、摩擦增强或摩擦减小层、消毒层、组织整合促进层或另一种材料。

[0032] 氧化铝层可以用任何合适的沉积技术来沉积,例如上文结合第一层、第二层和至少一个后续层的沉积描述的任何技术。例如,可以使用化学气相沉积法来沉积根据本发明的氧化铝层。

[0033] 本发明的方法可以包括在沉积至少一个包含氧化铝的层之前,在至少一个后续层上面沉积粘结层。换言之,可以在空间上位于氧化铝层之前并与氧化铝层紧邻的位置处,在至少一个后续层的最后/最外层上面沉积粘结层。该粘结层也称为氧化铝粘结层、氧化物粘结层或者 k 或 α 成核层,并且此前已有描述说明该粘结层可用于增加氧化铝层和相邻材料之间的粘合强度和/或促进所需氧化铝结晶相的形成。根据本发明可以使用的氧化铝和相邻材料之间的粘结层在(例如)下列文献中有所描述:美国专利 No. 4,463,062、No. 6,156,383、No. 7,094,447 和美国专利公布 No. 2005/0191408,以及 Zhi-Jie Liu 等人的“Investigations of the bonding layer in commercial CVD coated cemented carbide inserts”, Surface & Coatings Technology 198(2005)161-164(关于商用带 CVD 涂层硬质合金插件内的粘结层的研究,表面与涂层技术,2005 年第 198 期,第 161-164 页),上述文献均以全文并入本文。粘结层可以包含元素周期表第 IVa、Va 或 VIa 族金属的氧化物、碳氧化物、氧氮化物和氧碳氮化物中的一者或多者。例如,粘结层可以包含氧化钛、碳氧化钛、氧氮化钛和氧碳氮化钛中的一者或多者。在一些实施例中,粘结层可以为材料的混合物,例如氧化物的混合物(如氧化钛的混合物)。

[0034] 沉积粘结层的可用技术是本领域的技术人员可以领会的,例如上文结合第一层、第二层和至少一个后续层的沉积所描述的任何技术。例如,可以用化学气相沉积法来沉积根据本发明的粘结层。粘结层可以具有小于 2 微米的厚度,并且可以具有小于 1 微米、小于 500 纳米、小于 250 纳米、小于 100 纳米、小于 50 纳米、小于 30 纳米、小于 20 纳米或小于 10 纳米的厚度。许多公司(如 Ionbond, Madison Heights, MI) 都提供粘结层施加服务,如需这种服务,可以与他们联系。

[0035] 在另一方面,提供了包括金属基底、第一层、第二层和后续层的主体,其中第一层沉积在金属基底上,具有小于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛;第二层沉积在第一层上,具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛,其中第二层是不同于所述第一层的氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层;后续层包括第一层和第二层的一个或多个复制层,其中每个后续层都具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度。本发明所公开的主体可以用于制备整形外科植入物。

[0036] 还公开了包括金属基底、第一层、第二层和后续层的植入物,其中第一层沉积在金属基底上,具有小于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛;第二

层沉积在第一层上,具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛,其中第二层是不同于所述第一层的氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层;后续层包括第一层和第二层的一个或多个复制层,其中每个后续层都具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度,并且后续层上面沉积有至少一个氧化铝层。如本文所用,术语“植入物”可以指可安装在受试者体内的构造,或者指可安装在受试者体内的构造的元件或部分。

[0037] 本发明所公开的主体和植入物的金属基底可以为适用于植入活生物体内的任何金属材料、含金属材料或部分金属材料。合适性可以根据生物相容性、机械强度、耐磨性、可加工性、天然耐腐蚀性等中的一个或多个来限定。金属被广泛用作植入物,并且可以包括不锈钢、贵金属、钴铬合金(例如 CoCrMo)、钛、铝和各种其他合金,如钛和/或铝的合金。金属基底优选为最终加工后的形式,并且已经过成型、机械加工、模制、表面处理或其他工序,只需涂覆根据本发明的耐磨和耐腐蚀涂层,就可以植入。金属基底可以充当整个主体或植入物,或者可以为其中一部分,例如主体或植入物的一个或多个表面或元件。例如,上面沉积有至少一部分第一层、第二层和后续层的金属基底可以为就地植入时要承受接触应力的植入物的一部分。

[0038] 第一层和金属基底之间的空间关系优选包括金属基底和第一层的材料直接接触,而没有居间制品(如中间层)或制品的部分。在这类实施例中,第一层优选在整个基底、基底的表面或基底表面的一部分上直接连续接触金属基底。作为另外一种选择,可以在基底的某些部分和第一层的某些部分之间插入一个或多个居间层、层的部分、颗粒、碎片或除第一层的材料之外的一种或多种材料的其他构造。因此,如上所述,当指基底和第一层之间或本文所公开的任何两层之间的空间关系时,术语“上面”表示所述要位于另一制品“上面”的制品至少部分地位于该另一制品和周围环境之间,在该制品和另一制品或其某些部分之间可以有或无居间材料或居间层。例如,只要碳氮化钛层至少部分地设置在氮化钛层和周围环境之间,就可以说该碳氮化钛层位于氮化钛层上面,而不论是否有居间层、层的部分或材料设置在碳氮化钛层和氮化钛层之间,和/或是否有层、层的部分或材料设置在碳氮化钛层和周围环境之间。第一层优选包括其整体直接接触金属基底的邻接的材料的片或层合物。

[0039] 根据本发明公开的主体和植入物,第一层可以包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛,优选采用氮化钛。第一层的厚度可以小于约 3 微米、小于约 2.5 微米、小于约 2 微米、小于约 1.5 微米(如约 1 微米)或小于约 1 微米。第一层可以厚于任何后续层,并且第一层和最厚的后续层之间的厚度差可以大于约 0.5 微米、大于约 0.75 微米、大于约 1 微米、大于约 1.25 微米、大于约 1.5 微米或大于约 1.75 微米。

[0040] 本发明的任何层的沉积可以根据任何可接受的技术进行,该技术能提供具有本文所述特性(如厚度分布)的层。技术人员将很容易领会各种合适的技术,这些技术可以包括物理气相沉积、化学气相沉积和热喷涂沉积(例如等离子喷涂)。化学气相沉积(CVD)是可用于沉积第一层、第二层和/或后续层中任何层的优选方法,并且能够沉积极薄的(如微米级或亚微米级)结构。各层可以用同一种技术沉积,或者不同层用不同技术沉积;例如,较厚的层可以用适合沉积“厚”层的技术来沉积,而较薄的层则可以用可实现较薄沉积层的技术来沉积。

[0041] 第二层具有小于约 1 微米的厚度,并且可以包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳

氮化钛。当第一层包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛中的一者时,第二层可以包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛中的不同一者。例如,当第一层包含氮化钛时,第二层可以优选包含碳氮化钛,或者可以包含氮化钛和碳氮化钛。

[0042] 第二层可以具有小于约 1 微米、小于约 0.75 微米、小于约 0.5 微米、小于约 0.3 微米、小于约 0.2 微米(如约 0.1 微米)或小于约 0.1 微米的厚度。第二层优选具有比第一层小的厚度。

[0043] 本发明的主体和植入物还包括至少一个沉积在第二层上的后续层。根据本发明,可以包括至少一个至约 50 个后续层,这些后续层是在沉积第二层之后沉积。在一个实施例中,包括了不超过约 30 至约 40 个后续层。第一层、第二层和至少一个后续层的总厚度可以为约 3 微米至约 20 微米,或者可以为约 5 微米至约 10 微米。

[0044] 每个后续层的厚度可以小于约 1 微米,并且各个后续层中的每一个可以具有相同的厚度,或者具有不同的厚度。给定的后续层可以小于约 0.75 微米,小于约 0.5 微米,小于约 0.3 微米,小于约 0.2 微米(如约 0.1 微米),或小于约 0.1 微米。每个后续层可以具有比第一层小的厚度,具有等于第二层、大于第二层或小于第二层的厚度。

[0045] 后续层可以包括一个或多个第一层和第二层的复制层。如上所述,是不同层的“复制层”的层通常与该不同层具有相同的化学组成和/或相同的厚度。例如,如果第一层是氮化钛,而第二层是碳氮化钛,则是第一层和第二层的复制层的两个后续层将分别包含氮化钛和碳氮化钛。整个后续层补充层可以包括一个或多个第一层和第二层的复制层,或者只有一些后续层可以包括一个或多个第一层和第二层的复制层。在一个实施例中,第二层不同于第一层,并且所有后续层都包括第一层和第二层的复制层;所得结构将因此包括交替出现的第一层的材料和第二层的材料的层。在该实施例的一个优选方案中,第一层为氮化钛,第二层为碳氮化钛,后续层包括氮化钛和碳氮化钛的交替的层。在第一层、第二层和至少一个后续层中,优选的是其中至少一个层包含氮化钛,而至少一个相邻层包含碳氮化钛。顶层或末层(即至少一个后续层的最后一层)可以包含碳氮化钛。

[0046] 本发明的植入物还包括至少一个包含氧化铝的层,该至少一个氧化铝层沉积在最后/顶部/最上面的后续层上,即沉积在包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛的最后一层上。可以在至少一个包含氧化铝的层中使用一种或多种具体晶形的氧化铝。例如,氧化铝层可以包含 α 氧化铝、 κ 氧化铝或本领域的技术人员熟悉的一种或多种其他晶形的氧化铝。

[0047] 氧化铝层可以具有约 2 微米至约 15 微米的厚度,例如约 3 微米至约 15 微米、约 4 微米至约 15 微米或约 5 微米至约 15 微米。氧化铝层可以厚于第一层、第二层或后续层中的任何层。氧化铝层的厚度可以根据本领域的技术人员容易理解的多个考虑因素中的任何一个来确定,例如生产成本、植入物类型、使用环境、层粘合力、固有的层耐久性等。氧化铝层优选为根据本发明的方法沉积的最外层,使得氧化铝和周围环境之间没有沉积氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层。氧化铝层可以至少部分地直接接触周围环境,或者氧化铝层可以至少部分地涂覆有沉积在氧化铝和周围环境之间的材料。例如,可以在氧化铝层外表面的至少一部分上施加保护涂层层、摩擦增强层、消毒层或另一种材料。

[0048] 氧化铝层可以通过任何合适的沉积技术沉积,例如上文结合第一层、第二层和至少一个后续层的沉积描述的任何技术。例如,可以使用化学气相沉积法来沉积根据本发明

的氧化铝层。

[0049] 本发明的植入物可以包括位于至少一个后续层上面的粘结层。粘结层是在沉积至少一个包含氧化铝的层之前沉积的。换言之讲,可以在空间上位于氧化铝层之前并紧邻氧化铝的位置处,在至少一个后续层的最后 / 最外层上面沉积粘结层。上文结合本发明的方法提供了与粘结层有关的背景信息。本发明的植入物的粘结层可以包含元素周期表第 IVa、Va 或 VIa 族金属的氧化物、碳氧化物、氧氮化物和氧碳氮化物中的一者或多者。例如,粘结层可以包含氧化钛、碳氧化钛、氧氮化钛和氧碳氮化钛中的一者或多者。在一些实施例中,粘结层可以为材料的混合物,例如氧化物的混合物(如氧化钛的混合物)。

[0050] 沉积粘结层的可用技术将是本领域的技术人员可以领会的,例如上文结合第一层、第二层和至少一个后续层的沉积所描述的任何技术。例如,可以用化学气相沉积法来沉积根据本发明的粘结层。粘结层可以具有小于 2 微米的厚度,并且可以具有小于 1 微米、小于 500 纳米、小于 250 纳米、小于 100 纳米、小于 50 纳米、小于 30 纳米、小于 20 纳米或小于 10 纳米的厚度。

[0051] 图 1 示出了根据已知技术的用于 CoCrMo 基底 1 的涂层。传统涂层包括(例如)设置在基底 1 上的相对较厚(约 2 微米)的氮化钛层 3、位于氮化钛层 3 上面的类似厚度的碳氮化钛层 5、氧化铝顶层 7 以及设置在碳氮化钛层 5 和氧化铝层 7 之间的粘结层 5。

[0052] 图 2 提供了根据本发明的用于 CoCrMo 基底的涂层构造的示意图。在基底上沉积了包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛的多个(即总共至少三个)层 11。每个层 11 优选具有小于 2 微米的厚度。设置在基底 1 上的所述层 11 的第一层 11a 优选为氮化钛,并且所述层 11 的第二层 11b 优选为碳氮化钛。可以通过居间的粘结层 13 将氧化铝顶层 15 粘结至层 11 的顶部 / 最后 / 最外层上。

[0053] 实例 1- 腐蚀测试

[0054] 动电位极化测试表明,分别与常规的“双层”TiN/TiCN 涂层(具有氧化铝保护层)、通过物理气相沉积(PVD)施加的仅含 TiN 的涂层以及氧化的 Zr-Nb 相比,在严重刮擦损坏后,根据本发明的涂层表现出大幅改善的行为。本文所述的本发明涂层在 1.5V 电压下表现出明显更低的阳极电流,并且在试验后的样品剖面上没有基底溶解或点蚀的迹象。图 3 示出了与常规涂层获得的结果相比较,根据本发明制备的涂层结构在严重刮擦损坏时的动电位极化测试结果。

[0055] 实例 2- 常规涂层和本发明涂层的 TEM 图像

[0056] 图 4A 和图 4B 提供了通过透射电子显微镜(TEM)采集的金属基底上的常规“双层”涂层(单层 TiN 和单层 TiCN,带有 Al_2O_3 保护层)的图像。在常规结构中,TiN 层和 TiCN 层都具有约 $2.5\ \mu\text{m}$ 的厚度,并且 Al_2O_3 保护层具有约 $5\ \mu\text{m}$ 的厚度。据观察,双层结构由相对大的、高纵横比的 TiN 和 TiCN 颗粒(生长方向最多 2-3 微米)组成。

[0057] 图 5A 和图 5B 提供了位于金属基底上的本发明多层 TiN/TiCN 涂层的 TEM 图像。图 5A 和图 5B 所示涂层包括具有 $1\ \mu\text{m}$ 厚度的第一 TiN 层、位于第一 TiN 层顶部的第二 TiCN 层(具有约 $0.1\ \mu\text{m}$ 的厚度)以及位于第二层顶部的交替的 TiN 和 TiCN 后续层,每个后续层都具有约 $0.1\ \mu\text{m}$ 的厚度。多层结构的总厚度为约 $5\ \mu\text{m}$ 。该结构还包括厚度为约 $5\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 保护层(图 5A 中可见)。与常规结构形成鲜明对比的是,本发明多层涂层的图像显示, TiN 和 TiCN 颗粒非常小,以至于在 TiN/TiCN 多层结构内无法区分为分立的单元。因此,观

察到微结构和颗粒形态得到改善,本发明多层涂层结构内的非常细小的无规取向颗粒代替了常规双层结构中沿垂直于基底方向生长的较大的针状颗粒。这些特征提供的物理证据表明,本发明的多层涂层至少通过减小粒度和改变涂层薄膜内的形态改善了断裂韧度和对微裂纹生长的抗性。在无意局限于任何具体操作理论的前提下可以看出,似乎本发明涂层中较小的无规取向的颗粒结构通过消除涂层内 TiN 和 TiCN 的各向异性而提供了改善的机械属性。

[0058] 实例 3- 常规涂层和本发明涂层的划痕试验

[0059] 为了比较常规涂层和本发明多层涂层在产生表面损坏的条件下的机械属性,使用直径为 200 微米的划痕压头以 40N 的常荷载沿带涂层的样品的表面形成长 10mm 的划痕。以 50x 放大倍率获得显微照片,并对结果进行评价。

[0060] 根据本发明的多层涂层包括第一 TiN 层、第二 TiCN 层和 TiN 与 TiCN 交替出现的后续层,其中第一 TiN 层具有 $1\mu\text{m}$ 的厚度;第二 TiCN 层位于第一 TiN 层上,并且具有约 $0.1\mu\text{m}$ 的厚度;后续层位于第二层上,每个后续层都具有约 $0.1\mu\text{m}$ 的厚度。多层结构的总厚度为约 $5\mu\text{m}$,该结构还包括具有约 $5\mu\text{m}$ 的厚度的 Al_2O_3 保护层。

[0061] 如图 6A-E 所示,试验结果显示,本发明的多层 TiN/TiCN/ 氧化铝 CVD 涂层(图 6A)与每种常规涂层相比都具有优良的机械属性。

[0062] 据观察,在“双层”结构(单个 $3\mu\text{m}$ 厚的 TiN 层、单个 $3\mu\text{m}$ 厚的 TiCN 层和 $5\mu\text{m}$ 厚的氧化铝保护层;图 6B)中,沿划痕长度出现了一定间距的裂纹和氧化铝裂片(ASTM C1624-051 规格中的 Lc2 类裂纹),而本发明的结构中未观察到宏观裂纹(图 6A)。

[0063] 在这样相对高的荷载(Zr 相对较软)下,对氧化 Zr-Nb 合金($5\mu\text{m}$ 氧化物层)的刮擦导致划痕槽内的基底材料沿试验破坏区的整个长度暴露在外(图 6C,基底材料在划痕中央显示为一条白线)。

[0064] Ti-6Al-4V 基底上的单层 TiN 涂层(厚度为 $10\mu\text{m}$,利用电弧蒸发 PVD 法沉积)的图像显示,较大的涂层片沿划痕线脱落,暴露了基底材料(图 6D)。

[0065] 类金刚石碳(DLC)涂层(厚度为 $6\mu\text{m}$,利用 PVD 法沉积在 F75 CoCrMo 基底上)在施加的 40N 荷载下碎裂程度相当大(图 6E)。

[0066] 图 7 提供了来自扫描电镜(SEM)分析的放大图像,该分析是对经过 40N 常荷载划痕的常规涂层和本发明涂层的抛光横截面进行的。显然,与“常规 CVD”结构相比,本发明涂层(图 7B)的氧化铝保护层下面的 TiN/TiCN 层内更不易受微裂纹的影响,在常规结构中的 TiN 和 TiCN 单层内观察到了裂纹和裂缝(图 7A)。

[0067] 这些结果表明,与常规涂层相比,本发明的多层涂层可以最大限度减少刮擦引起的损坏,并且可以更有效地防止微裂纹的产生。

[0068] 实例 4- 示例性多层涂层的厚度测试

[0069] 根据本发明的多层涂层采用化学气相沉积法形成。高温化学气相沉积(HT-CVD)的多层涂层的目标条件设定如下:

[0070]

层	目标 (μm)
TiN	2.5

层	目标 (μm)
TiN/TiCN 多层	3.75
α 氧化铝	5

[0071] 在 TiN/TiCN 多层构造内,每个沉积层的目标条件均为 $0.109\mu\text{m}$ 。因此,为了形成期望的 $3.75\mu\text{m}$ 的 TiN/TiCN 多层,要形成 38 个单层 (19 个 TiN 和 19 个 TiCN)。

[0072] 在标称尺寸、大尺寸和小尺寸的植入物上进行化学气相沉积 (CVD) 工艺试验,以研究植入物尺寸和相对涂层面积在 CVD 反应器批次内的变化,该研究称为方差分量 (COV) 研究。

[0073] 进行试验以测试 CVD 方法的极限。用大尺寸 (最大表面积) 股骨植入物进行高限 CVD 试验,小尺寸 (最小表面积) 植入物采用低 CVD 设置。

[0074] 在医疗植入物清洗线和 CVD 反应器设备上,采用高限设置 (如温度、气流、压力、时间等) 完成对大尺寸股骨膝关节植入物的高限工艺变异分析。

[0075] 在医疗植入物清洗线和 CVD 反应器设备上,采用低限设置 (如温度、气流、压力、时间等) 完成对大尺寸股骨膝关节植入物的低限工艺变异分析。

[0076] 在每个 CVD 验证循环上添加了用于破坏分析 (横切法、划痕试验等) 的试样,结果显示通过横切法可以在植入物厚度测量值和试样厚度测量值之间获得良好的相关性。

[0077] 结果试验结果如下。

[0078] COV 试验。对于 TiN、多层 TiN/TiCN 和氧化铝的厚度 (通过 XRF 和横切法测量),所有植入物和验证试样都在规格范围内。所有植入物和试样的划痕粘合强度和微硬度都在规格范围内。

[0079] 高限工艺变异试验。对于 TiN 和多层 TiN/TiCN 厚度 (通过 XRF 和横切法测量),所有植入物和验证试样经测量都在规格范围内。植入物的氧化铝平均厚度 (通过 XRF 和横切法测量) 在目标范围内。所有植入物和试样的划痕粘合强度和微硬度都在规格范围内。此外,通过横切法获得的植入物厚度测量值和试样厚度测量值之间有很好的相关性。

[0080] 低限工艺变异试验。植入物的 TiN/ 多层平均厚度 (通过 XRF 和横切法测量) 在目标范围内。所有植入物的氧化铝厚度 (通过 XRF 和横切法测量) 都在规格范围内。所有植入物和试样的划痕粘合强度和微硬度都在规格范围内。通过横切法获得的植入物厚度测量值和试样厚度测量值之间也有很好的相关性。

[0081] 本发明进一步体现在如下方面:

[0082] 1. 一种方法,所述方法包括如下步骤:

[0083] 提供金属基底;

[0084] 在所述金属基底上沉积第一层,所述第一层具有小于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛;

[0085] 在所述第一层上沉积第二层,所述第二层具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛;以及

[0086] 在所述第二层上沉积至少一个后续层,所述至少一个后续层具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛。

- [0087] 2. 根据方面 1 所述的方法,所述方法包括沉积不超过约 100 个后续层。
- [0088] 3. 根据方面 1 所述的方法,所述方法包括沉积不超过约 50 个后续层。
- [0089] 4. 根据方面 1 所述的方法,其中所述第一层具有小于约 2μ 的厚度。
- [0090] 5. 根据方面 1 所述的方法,其中所述第一层具有约 $1\mu\text{m}$ 的厚度。
- [0091] 6. 根据方面 1 所述的方法,其中所述第一层包含氮化钛。
- [0092] 7. 根据方面 1 所述的方法,其中所沉积的所述至少一个后续层的最后一层包含碳氮化钛。
- [0093] 8. 根据方面 1 所述的方法,其中所述第二层和所述至少一个后续层的每一个都具有小于约 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度。
- [0094] 9. 根据方面 1 所述的方法,其中所述第二层和所述至少一个后续层的每一个都具有小于约 $0.2\mu\text{m}$ 的厚度。
- [0095] 10. 根据方面 1 所述的方法,其中所述基底包含金属或金属合金。
- [0096] 11. 根据方面 9 所述的方法,其中所述基底包含 CoCrMo。
- [0097] 12. 根据方面 1 所述的方法,其中所述第一层、所述第二层和所述至少一个后续层具有约 $3\mu\text{m}$ 至约 $20\mu\text{m}$ 的总厚度。
- [0098] 13. 根据方面 1 所述的方法,其中所述第一层、所述第二层和所述至少一个后续层具有约 $5\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 的总厚度。
- [0099] 14. 根据方面 1 所述的方法,其中至少一个所述层包含氮化钛,并且至少一个相邻层包含碳氮化钛。
- [0100] 15. 根据方面 1 所述的方法,其中所述至少一个后续层包括一个或多个所述第一层和所述第二层的复制层。
- [0101] 16. 根据方面 15 所述的方法,其中所述第一层包含氮化钛、碳氮化钛、与氮化钛和碳氮化钛中的一者,所述第二层包含氮化钛、碳氮化钛、与氮化钛和碳氮化钛中的不同一者。
- [0102] 17. 根据方面 15 所述的方法,其中所述第一层、所述第二层和所述至少一个后续层具有约 $3\mu\text{m}$ 至约 $20\mu\text{m}$ 的总厚度。
- [0103] 18. 根据方面 15 所述的方法,其中所述第一层、所述第二层和所述至少一个后续层具有约 $5\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 的总厚度。
- [0104] 19. 根据方面 1 所述的方法,其中至少一个所述层通过化学气相沉积法沉积。
- [0105] 20. 根据方面 1 所述的方法,其中所有所述层均通过化学气相沉积法施加。
- [0106] 21. 一种主体,所述主体包括:金属基底;第一层,所述第一层沉积在所述金属基底上,具有小于约 $3\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛;第二层,所述第二层沉积在所述第一层上,具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度,并且包含氮化钛、碳氮化钛或氮化钛和碳氮化钛,其中所述第二层是不同于所述第一层的氮化钛层、碳氮化钛层或氮化钛和碳氮化钛层;以及后续层,所述后续层包括一个或多个所述第一层和所述第二层的复制层,其中每个所述后续层都具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的厚度。
- [0107] 22. 根据方面 21 所述的主体,其中所述基底包含金属或金属合金。
- [0108] 23. 根据方面 21 所述的主体,其中所述基底包含 CoCrMo。
- [0109] 24. 根据方面 21 所述的主体,其中所述第一层包含氮化钛。

[0110] 25. 根据方面 21 所述的主体,其中所述至少一个后续层的所述最后一层包含碳氮化钛,所述最后一层是在沉积所述至少一个氧化铝层之前进行沉积的。

[0111] 26. 根据方面 21 所述的主体,其中所述第一层、所述第二层和所述后续层具有约 $3\mu\text{m}$ 至约 $20\mu\text{m}$ 的总厚度。

[0112] 27. 根据方面 21 所述的主体,其中所述第一层、所述第二层和所述至少一个后续层具有约 $5\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 的总厚度。

[0113] 28. 根据方面 21 所述的主体,其中所述第一层具有小于约 $2\mu\text{m}$ 的厚度。

[0114] 29. 根据方面 21 所述的主体,其中所述第一层具有约 $1\mu\text{m}$ 的厚度。

[0115] 30. 根据方面 21 所述的主体,其中所述第二层和所述后续层的每一个都具有小于约 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度。

[0116] 31. 根据方面 21 所述的主体,其中所述第二层和所述后续层的每一个都具有小于约 $0.2\mu\text{m}$ 的厚度。

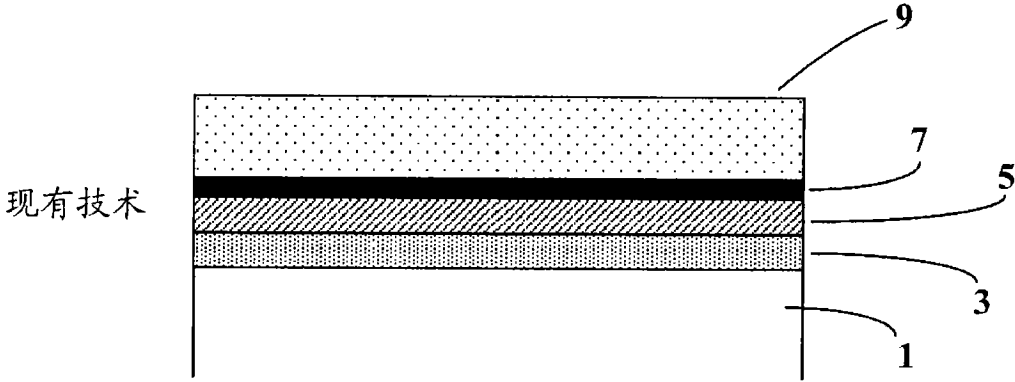


图 1

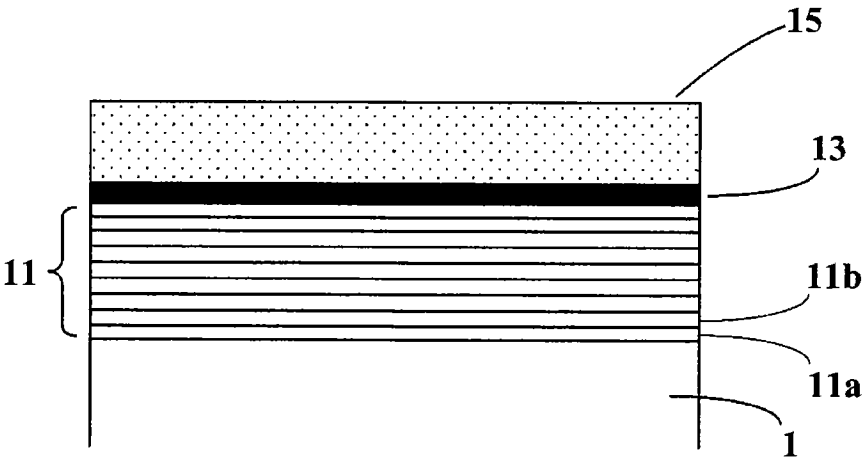


图 2

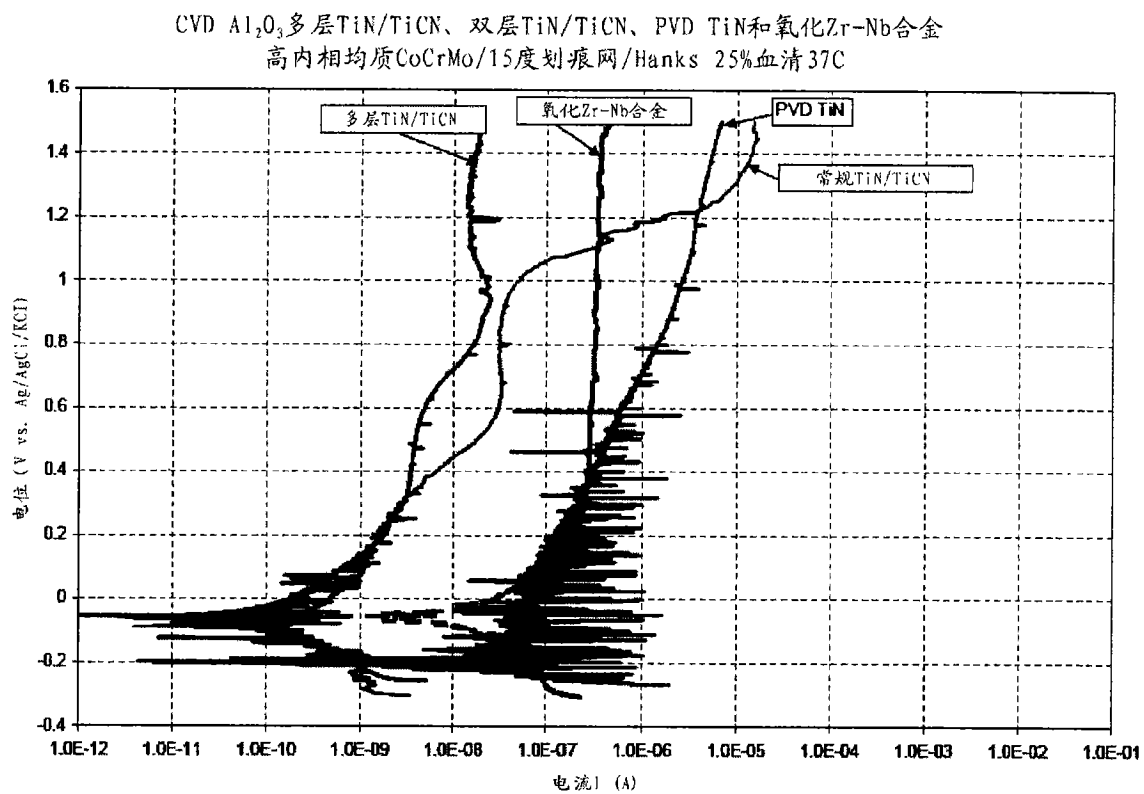


图 3

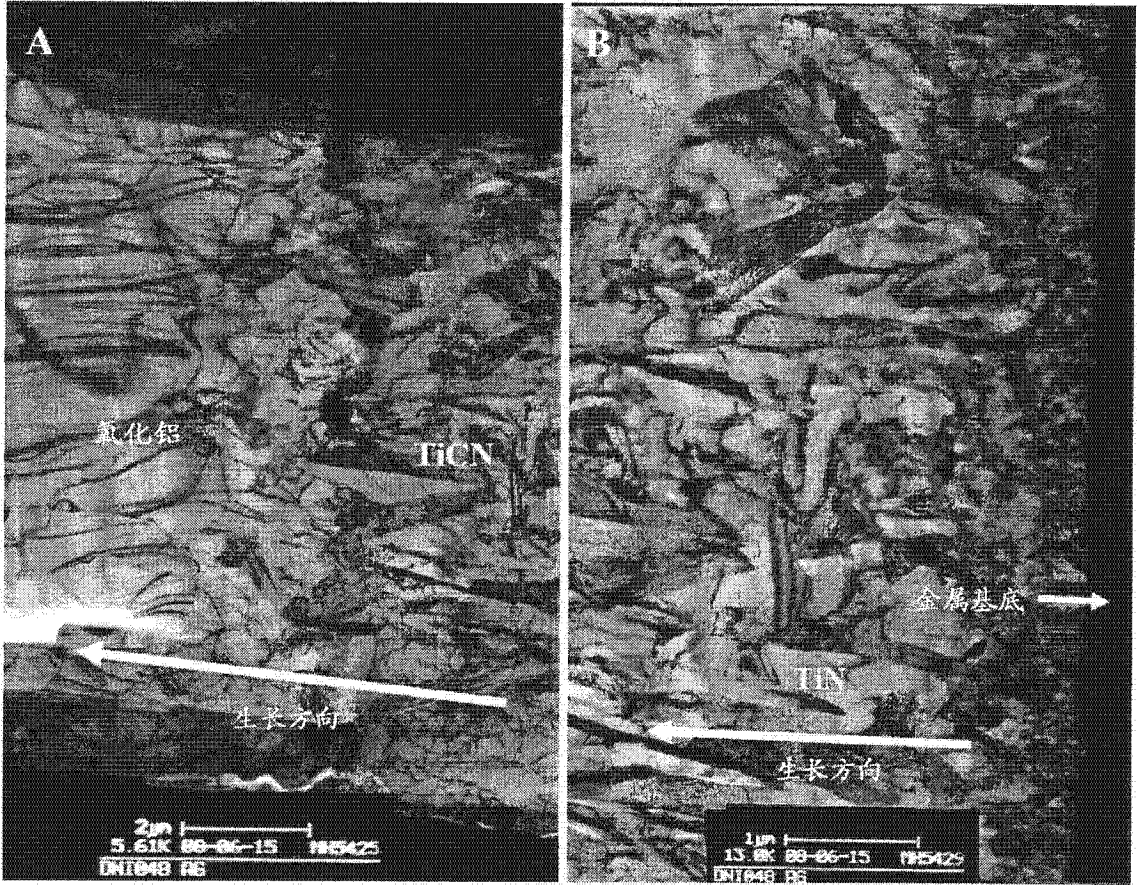


图 4

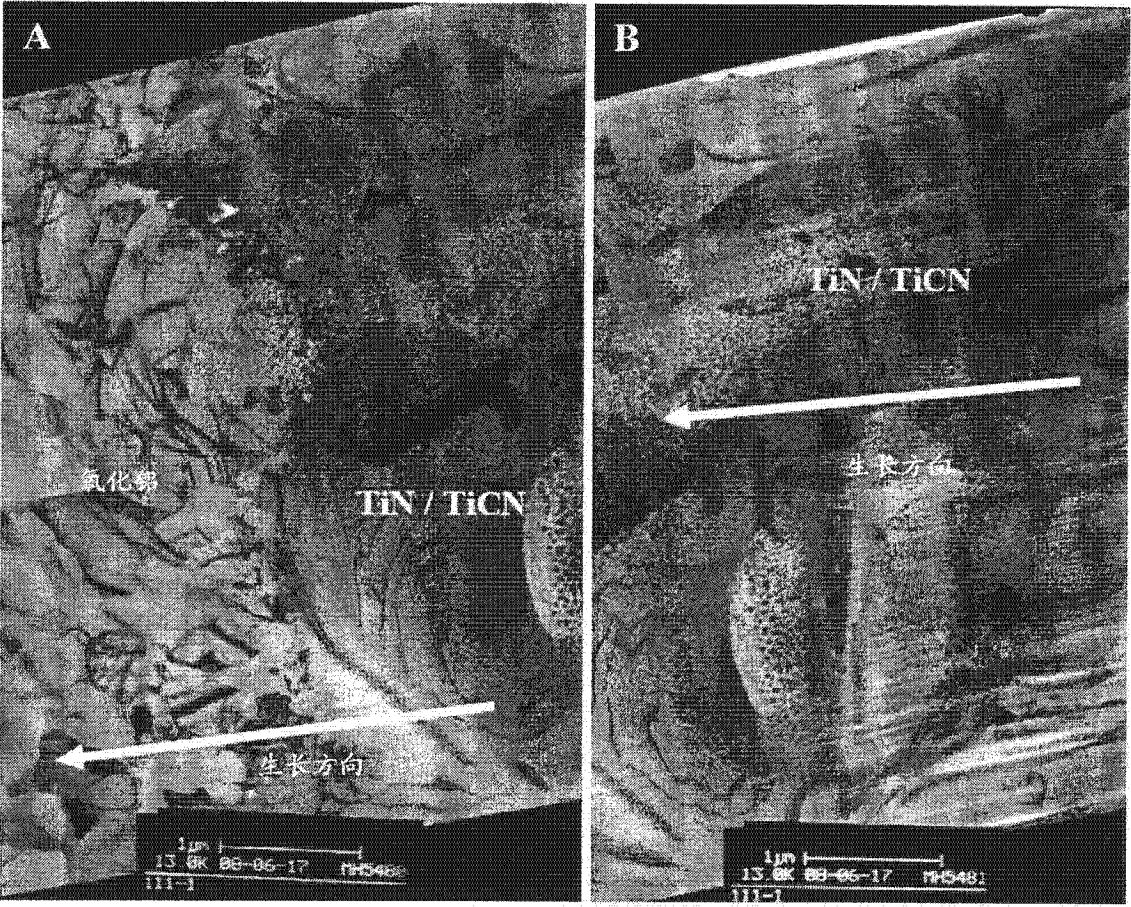


图 5

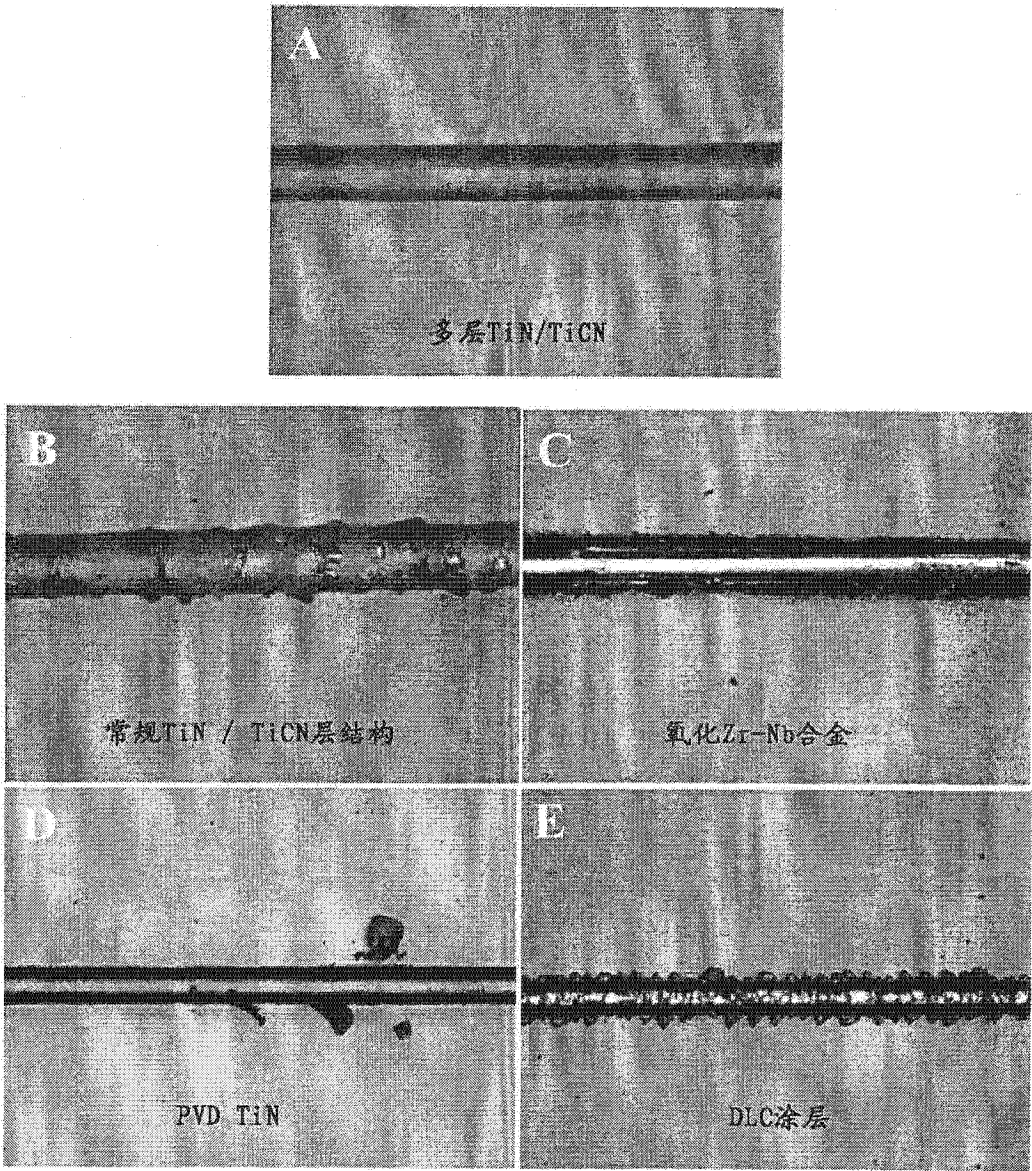


图 6

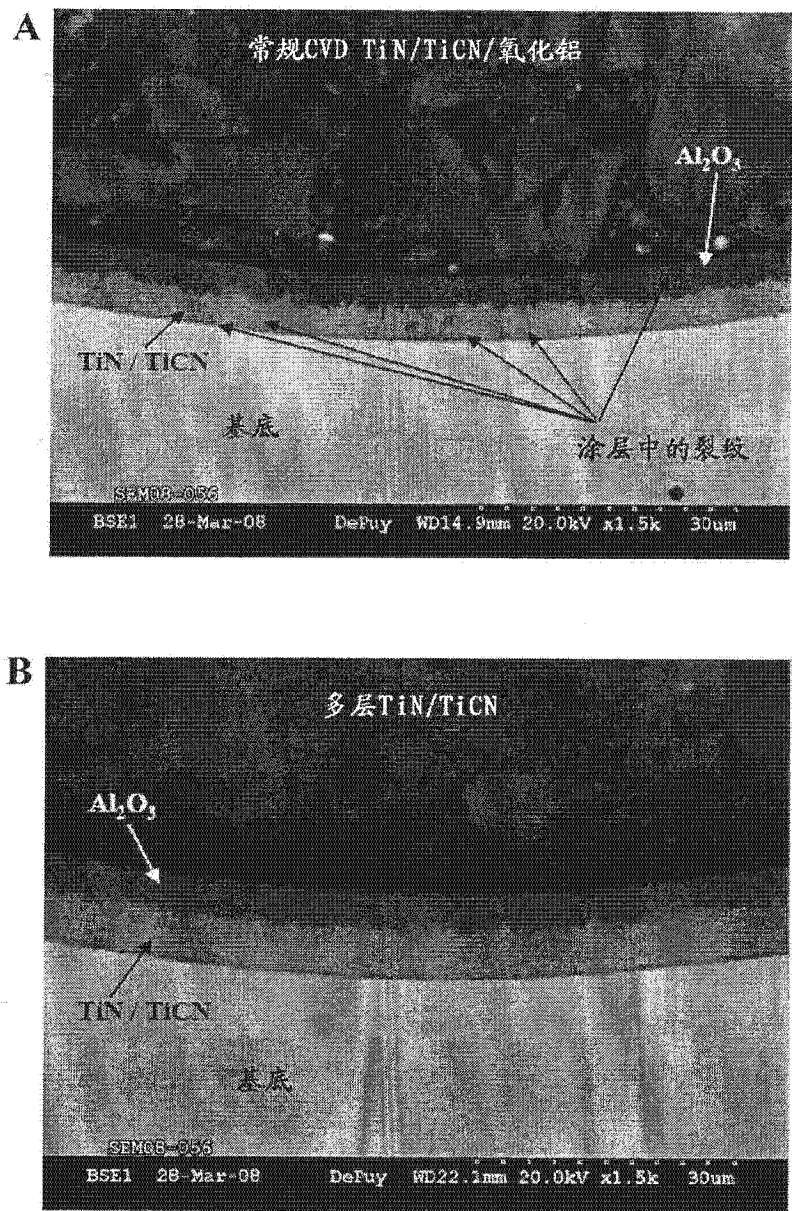


图 7