



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107142511 B

(45)授权公告日 2018.11.27

(21)申请号 201710232963.8

A61L 27/54(2006.01)

(22)申请日 2017.04.11

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107142511 A

CN 1381615 A, 2002.11.27, 全文.

CN 103898591 A, 2014.07.02, 全文.

CN 104480511 A, 2015.04.01, 全文.

(43)申请公布日 2017.09.08

CN 101138652 A, 2008.03.12, 全文.

(73)专利权人 昆明理工大学

US 2009/0192628 A1, 2009.07.30, 全文.

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

KR 10-2014-0075454 A, 2014.06.19, 全文.

审查员 李淑娟

(72)发明人 严继康 刘明 唐婉霞 倪尔鑫

甘国友 谈松林 张家敏 杜景红
易建宏

(51) Int. Cl.

C25D 11/26(2006.01)

A61L 27/06(2006.01)

A61L 27/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法

(57)摘要

本发明公开一种微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,属于骨科金属材料的表面处理技术领域。本发明所述方法先将钛合金式样进行预处理,然后保持上下表面水平置于电解液中作为阳极,不锈钢电解槽为阴极,进行微弧氧化,在氧化过程中向钛合金式样正上方的电解液中添加适量钛粉,使钛粉落至式样表面参与氧化反应形成氧化层,用去离子水清洗后烘干得到内部结合紧密外部多孔的生物陶瓷膜。本发明所述方法工艺简单,操作方便,成本低廉,节能环保,能显著提高膜层厚度,提高膜层的稳定性,并形成致密多孔的生物陶瓷膜。

1. 一种微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 对钛合金式样表面进行预处理:打磨并抛光至试样表面无划痕,再进行除油、碱洗,自然烘干后备用;

(2) 将预处理过后的钛合金式样水平放置于电解液中作为阳极,不锈钢电解槽为阴极,进行微弧氧化,开始氧化1~5min后向阳极钛合金式样正上方的电解液中添加钛粉,使钛粉落至式样表面参与氧化反应形成氧化层;

(3) 将微弧氧化处理后的式样用去离子水清洗后烘干,在钛合金表面获得生物陶瓷膜。

2. 根据权利要求1所述微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,其特征在于:步骤(2)中电解液的成分及含量为:含钙电解质0.10mol/L~0.20mol/L,含磷电解质0.10mol/L~0.20mol/L,络合剂0.01mol/L~0.06mol/L。

3. 根据权利要求2所述微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,其特征在于:所述含钙电解质为醋酸钙、碳酸钙、磷酸二氢钙、氢氧化钙、甘油磷酸钙中的一种或几种物质按任意比例混合得到。

4. 根据权利要求2所述微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,其特征在于:所述络合剂为EDTA-2Na或柠檬酸。

5. 根据权利要求1所述微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,其特征在于:步骤(2)中所述微弧氧化的电源为脉冲电源,电源参数为:正向电压450~475V,正向占空比为30~40%,频率为900~1200Hz,正脉冲数为1,负脉冲数为1,氧化时间为20~30min。

6. 根据权利要求1所述微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,其特征在于:步骤(2)添加钛粉的粒度为100~300目。

7. 根据权利要求1所述微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,其特征在于:钛粉的加入量为0.14~0.7g/cm²。

一种微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,属于骨科金属材料的表面处理技术领域。

背景技术

[0002] 钛及钛合金是21世纪受到各方广泛关注的工程性金属材料,因其材料小密度、高比强度以及良好的机械性能而使用广泛,同时其弹性模量也相对较小(仅约为其它医用类材料的一半),与人体骨骼等硬组织的弹性模量相匹配,并且能够在植入人体后表现出良好的生物活性,能够抵抗人体复杂体液环境的腐蚀,表现出良好的耐蚀性能,能够基本达到人体对植入性组织替换材料的要求,一直被视作为硬组织修复以及替换材料界的主要材料之一。

[0003] 但钛及其合金受其自身的众多缺点所限,工业用钛在生物应用材料方面表现为金属惰性,不能够很好的促进机体组织的愈合,愈合所花费的时间较长,生物性不佳,钛及其合金植入人体后与肌体之间的摩擦作用会产生磨屑,游离在植入体附近,引起周围组织炎症反应的发生。因此对钛进行表面改性,提高其表面硬度,提高其在人体中的耐蚀性能及生物活性尤为重要。

[0004] 利用表面处理技术在钛基植入材料表面制备二氧化钛生物活性涂层,可提高其生物活性。目前钛及其合金表面改性的方法主要有以下几种:等离子喷涂、溶胶-凝胶法、电化学沉积、激光脉冲沉积及微弧氧化法。其中,微弧氧化技术具有工艺简单、处理效率高、不受工件表面形状限制且涂层与基体结合强度高优点。

[0005] 但是现有微弧氧化方法制备多孔生物陶瓷膜还存在微弧氧化膜致密层薄,稳定性较差等缺点;虽然致密层中的颗粒较小,非常致密,但也能发现致密层中出现一些小的孔洞和裂纹,基体金属离子会从这些孔洞游离出来,从而引起组织感染,不利于伤口愈合。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种微弧氧化制备多孔生物陶瓷膜的方法,该方法通过

[0007] 在微弧氧化过程中向钛合金式样表面添加钛粉,使其参与氧化反应,并生成膜层更厚,孔隙致密,稳定性好的多孔生物陶瓷膜,具体包括以下步骤:

[0008] (1)对钛合金式样表面进行预处理:打磨并抛光至试样表面无划痕,再进行除油、碱洗,自然烘干后备用;

[0009] (2)将预处理过后的钛合金式样水平放置于电解液中作为阳极,不锈钢电解槽为阴极,进行微弧氧化,开始氧化1~5min后向阳极钛合金式样正上方的电解液中添加钛粉,使钛粉落至式样表面参与氧化反应形成氧化层;

[0010] (3)将微弧氧化处理后的式样用去离子水清洗后烘干,在钛合金表面获得生物陶瓷膜。

[0011] 本发明步骤(2)中电解液的成分及含量为:含钙电解质0.10mol/L~0.20mol/L,含

磷电解质0.10mol/L~0.20mol/L,络合剂0.01mol/L~0.06mol/L。

[0012] 本发明所述含钙电解质为醋酸钙、碳酸钙、磷酸二氢钙、氢氧化钙、甘油磷酸钙中的一种或几种物质按任意比例混合得到。

[0013] 本发明所述络合剂为EDTA-2Na或柠檬酸。

[0014] 本发明步骤(2)中所述微弧氧化的电源为脉冲电源,电源参数为:正向电压450~475V,正向占空比为30~40%,频率为900~1200Hz,正脉冲数为1,负脉冲数为1,氧化时间为20~30min。

[0015] 本发明步骤(2)添加钛粉的粒度为100~300目,钛粉的加入量为 $0.14\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^2$,以钛合金式样上表面的面积为基准来计算。

[0016] 本发明通过对钛合金微弧氧化方法进行改进,在微弧氧化初期向式样表面加入钛粉,钛粉发生氧化反应形成致密氧化膜,沉积在膜层表面,显著增加内部致密层厚度,可有效提高其使用性能,阻挡游离的金属离子向体液中析出,防止周围组织发生炎症反应,从而提高膜层的稳定性及耐蚀性,且不影响后期外部含有羟基磷灰石的三维多孔疏松层的生长,使其保持良好的生物活性。

[0017] 本发明的有益效果:

[0018] (1)在微弧氧化过程中加入钛粉参与氧化过程,由于钛粉在微弧氧化早期集中添加在式样表面,在反应过程中形成致密的 TiO_2 ,沉积在式样表面,使致密层厚度增加,可有效提高膜层的耐蚀性并阻止内部有毒害物质的析出,本发明能显著提高膜层厚度,提高膜层的稳定性,并形成致密多孔的生物陶瓷膜。

[0019] (2)本发明制备得到的生物陶瓷膜与钛合金基体表面形成致密的结合层,含有较多的锐钛矿相,结构致密,韧性高,中间致密层含有较多金红石相,外部多孔疏松层含有羟基磷灰石相;表面粗糙多孔,具有良好的亲水性,具有一定的生物相容性,表现出良好的力学性能,耐腐蚀性能,化学稳定性好。

[0020] (3)本发明所得的多孔的生物陶瓷膜内部致密层是钛合金基体与添加的钛粉氧化复合形成,与基体结合力好,且外部疏松多孔,具有良好的耐蚀及生物性能,氧化膜厚度为90~120 μm ,不加钛粉时氧化膜厚度为10~80 μm 。

[0021] (4)本发明提供的方法工艺简单,操作方便,成本低廉,节能环保,且对微弧氧化膜层厚度,耐蚀性能,致密度都有较大提高。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明做进一步描述,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0023] 实施例1

[0024] (1)预处理:将钛合金切割成圆柱形($\Phi 30\text{mm}\times 7\text{mm}$)钛材,在试样的上下方均进行打孔,对钛合金进行表面打磨并抛光至试样表面无划痕,然后再用丙酮除油、用1g/L的氢氧化钠溶液碱洗以及去离子水水洗,自然烘干。

[0025] (2)微弧氧化:将预处理过后的圆柱形钛合金式样圆形平面水平悬挂于电解液中作为阳极,不锈钢电解槽为阴极,进行微弧氧化,在氧化进行1min时向阳极钛合金式样正上方的电解液中添加钛粉(100目,2g),所用电源为脉冲电源,电源参数设定为:正向电压

475V,正向占空比为40%,频率为1000Hz,正脉冲数为1,负脉冲数为1,氧化时间为30min;电解液配制为:乙酸钙0.2mol/L,EDTA-2Na0.04mol/L,磷酸二氢钾0.1mol/L。

[0026] (3)将微弧氧化处理后的式样用去离子水清洗后烘干在钛合金表面获得内部结合紧密外部多孔的生物陶瓷膜。

[0027] 本实施例所制备得到的多孔生物膜层经XRD及SEM检测,膜层由内部致密层及外部疏松层构成,致密层含有较多的锐钛矿相,疏松层呈三维连通结构,孔洞均匀度好,且显微硬度可达470Hv,膜层厚度可达110 μ m。

[0028] 实施例2

[0029] (1)预处理:将钛合金切割成圆柱形钛材(Φ 30mm*7mm),在试样的上下方均进行打孔,对钛合金进行表面打磨并抛光至试样表面无划痕,然后再用无水乙醇除油、用1g/L的氢氧化钠溶液碱洗以及去离子水水洗,自然烘干。

[0030] (2)微弧氧化:将预处理过后的圆柱形钛合金式样圆形平面水平悬挂于电解液中作为阳极,不锈钢电解槽为阴极,进行微弧氧化,在氧化进行3min时向阳极钛合金式样正上方的电解液中添加钛粉(200目,3g),所用电源为脉冲电源,电源参数设定为:正向电压450V,正向占空比为35%,频率为900Hz,正脉冲数为1,负脉冲数为1,氧化时间为25min;电解液配制为:碳酸钙0.1mol/L,柠檬酸0.01mol/L,磷酸二氢钾0.2mol/L。

[0031] (3)将微弧氧化处理后的式样用去离子水清洗后烘干在钛合金表面获得内部结合紧密外部多孔的生物陶瓷膜。

[0032] 本实施例所制备得到的多孔生物膜层经XRD及SEM检测,膜层由内部致密层及外部疏松层构成,致密层含有较多的锐钛矿相,疏松层呈三维连通结构,孔洞均匀度好,且显微硬度可达480Hv,膜层厚度可达120 μ m。