



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105543934 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201510951511.6

审查员 马永涛

(22)申请日 2015.12.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105543934 A

(43)申请公布日 2016.05.04

(73)专利权人 大博医疗科技股份有限公司

地址 361000 福建省厦门市海沧区山边洪
东路18号

(72)发明人 陈艳文 王世强 林志雄

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限
公司 44202

代理人 温旭

(51)Int.Cl.

C25D 11/26(2006.01)

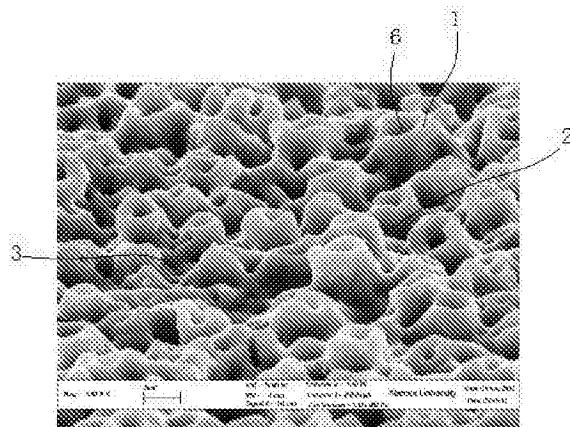
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

一种医用钛种植体微弧氧化膜层及制备方
法

(57)摘要

本发明提供一种医用钛种植体微弧氧化膜层及制备方法，其包括基体及形成于所述基体表面的氧化膜层，所述氧化膜层表面分布有多个微米级孔洞，所述微米级孔洞由多个微米级的凸起部和沟槽组成，所述凸起部向内凹陷形成有凹孔，所述沟槽分布于所述凸起部的周围，所述凸起部突出于所述沟槽，所述沟槽呈无规则形态，相邻沟槽相互连通，所述氧化膜层具有颜色。本发明的膜层具有亲水、高强结合力且兼具颜色。本发明操作及制备工艺简单，成本较低，获得膜层性能优越，适用于工业生产。



1. 一种医用钛种植体微弧氧化膜层，其特征在于：其包括基体及形成于所述基体表面的氧化膜层，所述氧化膜层具有颜色，所述氧化膜层表面分布有多个微米级孔洞，所述微米级孔洞由多个微米级的凸起部和沟槽组成，所述凸起部向内凹陷形成有凹孔，所述沟槽分布于所述凸起部的周围，所述凸起部突出于所述沟槽，所述沟槽呈无规则形态，相邻沟槽相互连通；

所述沟槽的底部分布有多个亚微米孔洞，所述亚微米孔洞的孔径为 $0.5\sim1\mu\text{m}$ ，所述凸起部凹孔的孔径为 $1\sim5\mu\text{m}$ ，凸起部的高度为 $2\sim6\mu\text{m}$ ，所述沟槽的槽宽为 $10\sim20\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的医用钛种植体微弧氧化膜层，其特征在于：所述氧化膜层表面的液固接触角 $\theta<90^\circ$ 。

3. 根据权利要求2所述的医用钛种植体微弧氧化膜层，其特征在于：所述氧化膜层表面的液固接触角 θ 的范围为 $45^\circ\leqslant\theta\leqslant60^\circ$ 。

4. 根据权利要求1所述的医用钛种植体微弧氧化膜层，其特征在于：根据CIE1976L*a*b*颜色空间，氧化膜层颜色的亮度L*范围介于55至60之间。

5. 根据权利要求1所述的医用钛种植体微弧氧化膜层，其特征在于：所述氧化膜层的孔隙率的范围为5%~40%。

6. 根据权利要求1所述的医用钛种植体微弧氧化膜层，其特征在于：所述氧化膜层在常温干燥条件下，二类骨耐旋转扭力 $\geq150\text{N.cm}$, 150N.cm 旋转扭力下，所述氧化膜层无脱落及碎屑掉落。

7. 一种制备权利要求1-6任一所述的医用钛种植体微弧氧化膜层的制备方法，其特征在于：其包括如下步骤：S1、钛基体预处理：将钛基体用砂纸打磨表面，除油脱脂、酸洗处理；S2、微弧氧化：将预处理后的钛基体置于微弧氧化电解液中，以钛基体作为阳极，不锈钢作为阴极，用直流脉冲微弧氧化生物陶瓷设备进行微弧氧化处理，得到钛基体微弧氧化膜层，其中，所述电解液包括主盐、复配剂及辅助添加剂，其余为去离子水，其中，步骤S2中微弧氧化的工艺参数为：工作电压150~350V，负向电压0V，占空比5%~20%，脉冲频率100~1200Hz，时间3~10min，操作温度10~40℃；

所述主盐为甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙中的一种或多种，所述复配剂为硫酸、磷酸、盐酸、硝酸中的一种或多种，所述辅助添加剂为聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺、二乙烯三胺五乙酸盐、N,N-二羧酸氨基-2-羟基丙烷基磺酸盐中的一种或多种，其中，所述聚乙烯亚胺的分子量为1000~5000，所述聚丙烯酰胺的分子量为200万~800万，所述主盐中的单一添加物浓度为1~10g/L，所述复配剂中的单一添加物浓度为2~10mL/L，所述辅助添加剂中的单一添加物浓度为5~22g/L。

8. 根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于：步骤S1之后、步骤S2之前还包括微弧氧化电解液的配制工序：采用去离子水、主盐、复配剂和辅助添加剂，充分搅拌至完全溶解，得到微弧氧化电解液；步骤S2之后还包括后处理工序：将步骤S2得到的样品使用去离子水超声清洗、干燥得到钛基体微弧氧化膜层。

一种医用钛种植体微弧氧化膜层及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钛及其合金表面处理技术领域,具体涉及一种具有微米级多孔生物活性且亲水的有颜色的微弧氧化膜层及制备方法。

背景技术

[0002] 钛基材料作为重要的金属医用材料之一,目前在医用植入领域有着不可替代的作用。其本身接近骨的弹性模量、无磁性和低密度、比强大、优异的化学稳定性能及良好的生物相容性是钛基材料在医用植领域能得到了广泛应用的重要特征。然而,钛基材料植入人体后普遍存在着生物活性低、愈合周期长等问题,常规表面改性后,表面膜层又存在结合强度低、易失效等问题。

[0003] 为了提高钛及其合金的生物活性和植体与生物组织的结合能力,常用的方法是在钛植体上喷涂生物活性涂层或者直接采用化学方法制造多级生物活性结构,但是这些技术手段仍不能完全达到良好的植入效果。例如:等离子喷涂是目前在临幊上研究较为成熟、应用较多的方法之一,但是等离子喷涂在喷涂过程中的高温使喷涂的活性涂层出现局部变质或者在体液环境下中涂层易出现溶解或降解的现象,导致膜层结合力下降。另外也有采用冷喷涂羟基磷灰石的方法制造活性生物涂层,但是该技术所得涂层在基底与涂层的界面处同样存在变质的问题,并且涂层与基板也不能形成牢固的结合。水热法制备多级生物活性涂层的缺点在于制备周期长、不适合大批量工业生产。溶胶-凝胶(Sol-gel)制备的涂层与基板的结合力较差,难以获得均一无缺陷膜层,并且整体的制备工艺比较复杂,实际利用率低。采用喷砂酸蚀(SLA)处理方法的种植体虽然获得了适合生物细胞攀附的多级结构,但是在生物活性方面仍然不是很理想。

[0004] 随着科学技术的发展,微弧氧化技术在生物陶瓷领域得到了愈来愈广泛的应用。在钛表面采用微弧氧化技术制备生物活性膜层,成为了近几年医用植体领域研究的热点。这种方法可以制造出含有微米孔洞的多孔结构,并且可以在涂层中引入钙、磷、硅、钴、锶等有利于骨生长的元素,许多研究及临床已证实,微弧氧化的钛及合金是目前较为理想的骨科植材料。

[0005] 专利申请号:201310237673.4(公开号:CN103290455A),公开了“一种高生物活性的具有微/纳米双重结构的二氧化钛薄膜及其制备方法”,其构造的二氧化钛薄膜由槽宽为1~30 μm的微米级沟槽和槽内外均匀分布的孔径为小于1 μm的纳米级孔洞构成,从而获得了具有微/纳米双重结构的二氧化钛薄膜,但是其采用四硼酸锂的溶液在360~500 V电压下进行微弧氧化,势必在膜层中会引入硼及锂等离子,其膜层本身的生物相容性是否符合植入材料长期使用的要求需待进一步确认,同时其采用电压及电流较高,安全性能及设备要求也会相对较高。

[0006] 尽管目前很多文献和专利上都报道了通过微弧氧化的方法制备生物活性膜层,但是所采用的微弧氧化配方多同时加入较大量的钙盐和磷酸盐,这样虽然可制得生物活性膜层,但是活性元素在膜层中往往是以磷酸钙形式存在,疏松质磷酸钙的存在无论是在硬度

上还是在结合强度上,均限制了该植入体在人体中的实际长期应用,同时其表面亲水性也在很大程度影响植入体早期细胞外基质中蛋白的粘附,进而影响材料的植入效果及骨愈合周期。如何通过采用一种高效、长效的新配方及工艺,获得一种特殊微米级多孔可控孔洞所构成的亲水型且高强结合的有颜色的功能性膜层,对于解决膜层的结合强度,增加组织细胞的接触面积及生物学锁合强度,从而实现植入材料的短期负载、长期安全有效具有重要意义。

发明内容

[0007] 为克服现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种医用钛种植体微弧氧化膜层,其可以解决膜层存在表面形貌不可控、结合强度低、膜层亲水性较差且颜色相对单一等问题。本发明的膜层增强了组织细胞与植入物的机械铆合能力,活性元素的缓慢释放和良好的亲水性有利于新生骨的形成,而优异的结合力可满足临床操作的耐磨性需求和膜层长效性。

[0008] 本发明的目的之二在于提供一种医用钛种植体微弧氧化膜层的制备方法,其采用特殊的微弧氧化制备方法,在基体表面制备一层由特殊微米级孔洞所构成的亲水型且高强结合的有颜色的锐钛矿型二氧化钛功能膜层。本发明制备方法,其工艺简单,成本较低,获得膜层性能优越,适用于工业生产。

[0009] 为达成上述目的,本发明一种医用钛种植体微弧氧化膜层,其包括基体及形成于所述基体表面的氧化膜层,所述氧化膜层具有颜色,

[0010] 所述氧化膜层表面分布有多个微米级孔洞,所述微米级孔洞由多个微米级的凸起部和沟槽组成,所述凸起部向内凹陷形成有凹孔,所述沟槽分布于所述凸起部的周围,所述凸起部突出于所述沟槽,所述沟槽呈无规则形态,相邻沟槽相互连通。

[0011] 作为本发明一个优选的实施方式,所述沟槽的底部分布有多个亚微米孔洞,所述亚微米孔洞的孔径为 $0.5\sim1\text{ }\mu\text{m}$,所述凸起部凹孔的孔径为 $1\sim5\text{ }\mu\text{m}$,凸起部高度为 $2\sim6\text{ }\mu\text{m}$,所述沟槽的槽宽为 $10\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0012] 作为本发明一个优选的实施方式,所述氧化膜层表面的液固接触角 $\theta<90^\circ$ 。

[0013] 作为本发明一个优选的实施方式,所述氧化膜层表面的液固接触角 θ 的范围为 $45^\circ\leq\theta\leq60^\circ$ 。

[0014] 作为本发明一个优选的实施方式,根据CIE 1976 L*a*b*颜色空间,氧化膜层颜色的亮度L*范围介于55至60之间。

[0015] 作为本发明一个优选的实施方式,所述氧化膜层的孔隙率的范围为5%~40%。

[0016] 作为本发明一个优选的实施方式,所述氧化膜层在常温干燥条件下,二类骨耐旋转扭力 $\geq150\text{ N.cm}$, 150 N.cm 旋转扭力下,所述氧化膜层无脱落及碎屑掉落。

[0017] 为达成前述另一目的,本发明提供一种医用钛种植体微弧氧化膜层的制备方法,其包括如下步骤:

[0018] S1、钛基体预处理:将钛基体用砂纸打磨表面,除油脱脂、酸洗处理;

[0019] S2、微弧氧化:将预处理后的钛基体置于微弧氧化电解液中,以钛基体作为阳极,不锈钢作为阴极,用直流脉冲微弧氧化生物陶瓷设备进行微弧氧化处理,得到钛基体微弧氧化膜层,其中,所述电解液包括主盐、复配剂及辅助添加剂,其余为去离子水,

[0020] 其中,步骤S2中微弧氧化的工艺参数为:工作电压150~350 V,负向电压0 V,占空比5%~20%,脉冲频率100 ~1200 Hz,时间3~10 min,操作温度10~40℃。

[0021] 进一步的,所述主盐为甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙中的一种或多种,

[0022] 所述复配剂为硫酸、磷酸、盐酸、硝酸中的一种或多种,

[0023] 所述辅助添加剂为聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺,二乙烯三胺五乙酸盐、N,N-二羧酸氨基-2-羟基丙烷基磺酸盐中的一种或多种,其中,所述聚乙烯亚胺的分子量为1000~5000,所述聚丙烯酰胺的分子量为200万~800万

[0024] 所述主盐中的单一添加物浓度为1~10 g/L,所述复配剂中的单一添加物浓度为2~10 mL/L,所述辅助添加剂中的单一添加物浓度为5~22 g/L。

[0025] 进一步的,步骤S1之后、步骤S2之前还包括微弧氧化电解液的配制工序:采用去离子水、主盐、复配剂和辅助添加剂,充分搅拌至完全溶解,得到微弧氧化电解液;

[0026] 步骤S2之后还包括后处理工序:将步骤S2得到的样品使用去离子水超声清洗、干燥得到钛基体微弧氧化膜层。

[0027] 有益效果:本发明的医用钛种植体微弧氧化膜层及制备方法具有如下优点:

[0028] (1)本发明采用了复配剂及添加剂来调控微弧氧化过程中微米级孔洞的形成,获得了一种由类似火山喷射状的微米级凸起部及沟槽构成的多孔膜层表面,所述凸起部向内凹陷形成有凹孔,其中类似火山喷射状的凸起部的凹孔孔径为1~5 μm,凸起部高度为2~6 μm,沟槽的槽宽为10~20 μm,且沟槽的底部含有0.5~1 μm的亚微米孔洞,本发明的氧化膜层所形成的独特微米形貌,有利于骨组织的攀附与长入,增加了植入体与组织的有效接触面积,从而有效提高了生物学锁合强度。从而实现植入材料的短期负载、长期安全有效具有重要意义。

[0029] (2)本发明的氧化膜层具有优异的亲水性及生物活性的颜色膜层,在常压、温度20℃、相对湿度小于5%环境下,静滴法测试的实际液固接触角θ的范围为 $45^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$,CIE 1976 L*a*b*颜色空间,氧化膜层颜色中的亮度L*范围介于55至60之间。本发明获得的特殊的形貌及成分的表面膜层具有良好的亲水性,有利于促进白蛋白在表面的吸附,使得其与细胞外基质蛋白可以发生更好的交换,促进骨组织细胞的粘附,同时表面含有的生物活性元素,能显著改善细胞的迁移和生长,提高材料的骨整合,从而可有利于骨组织愈合。

[0030] (3)本发明制备的多孔氧化膜层与基体有优异的结合强度,氧化膜层在常温干燥条件下,二类骨耐旋转扭力 $\geq 150 \text{ N.cm}$,150 N.cm旋转扭力下氧化膜层无脱落及碎屑掉落,能满足临床条件下的扭转测试要求,干摩擦条件下,膜层无脱落及碎屑掉落,具有良好的稳定性及安全性,可满足产品的临床使用及极端条件下的暴力测试。

[0031] (4)本发明氧化膜层的制备方法,其微弧氧化电解液配制方便,不产生沉淀或悬浮,溶液使用周期长,具有良好的长效性,同时,微弧氧化处理过程不受工件外形尺寸的限制,表面外观颜色及功能一致性良好,工序制程能力高,且工艺电流及电压相对较低,工艺操作简单安全,适合工业化批量生产。

附图说明

[0032] 为了更清楚地说明本发明的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对

于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它附图。

[0033] 图1为本发明实施例1提供的微弧氧化样品在放大倍数 $\times 1000$ 及 $\times 3000$ 倍下的SEM图,其中(a)为俯视图,(b)为侧视图;

[0034] 图2为本发明实施例1提供的微弧氧化样品的表面能谱分析图;

[0035] 图3为本发明实施例1提供的微弧氧化样品的表面亲水性表征的接触角图;

[0036] 图4为本发明一个实施例提供的微弧氧化样品XRD图;

[0037] 图5为本发明一个实施例提供的微弧氧化样品干燥环境下二类骨150 N.cm扭力测试后表面镶嵌骨质部分的SEM图,其中(a)放大倍数为 $\times 500$ 倍,(b)放大倍数为 $\times 2000$ 倍(表面附着层为扭转骨粉);

[0038] 图6(a)为本发明一个实施例提供的微弧氧化样品在一个具体实施例中的局部区域SEM图;

[0039] 图6(b)为图6(a)的SEM图经Image-Pro Plus软件图像处理后的图片,计算得孔隙率为17.1%;

[0040] 图7为本发明另一实施例提供的微弧氧化样品在放大倍数 $\times 1000$ 及 $\times 3000$ 倍下的SEM图,其中(a)为俯视图,(b)为侧视图;

[0041] 图8(a)为本发明另一实施例提供的微弧氧化样品在另一个具体实施例中的局部区域SEM图;

[0042] 图8(b)为图8(a)的SEM图经Image-Pro Plus软件图像处理后的图片,计算得孔隙率为7.3%。

[0043] 其中,1-凸起部,2-沟槽,3-亚微米孔洞,4-膜层,5-液体,6-凹孔。

具体实施方式

[0044] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0045] 为了提高钛基体和氧化膜层的结合强度,增加细胞组织与氧化膜层的接触面积及生物学锁合强度,实现植入体的短期负载、长期安全有效,本发明所构造的特殊微米级孔洞是由多个微米级的类似火山喷射状的凸起部及沟槽构成,所述凸起部向内凹陷形成有凹孔,所述沟槽分布于所述凸起部的周围,所述凸起部突出于所述沟槽,所述沟槽呈无规则形态,相邻沟槽相互连通。所述沟槽的底部分布有多个亚微米孔洞,其中凸起部的凹孔的孔径、高度及沟槽的槽宽可依照要求进行调控,且该氧化膜层为有颜色的具有良好亲水性及高强度结合力的氧化膜层,液固接触角 $\theta < 90^\circ$ 。

[0046] 本发明通过工艺调控,微米级孔洞可控,所述凸起部的凹孔的孔径为 $1\sim 5 \mu\text{m}$,凸起部的高度为 $2\sim 6 \mu\text{m}$,所述沟槽的槽宽为 $10\sim 20 \mu\text{m}$,所述沟槽底部亚微米孔洞的孔径为 $0.5\sim 1 \mu\text{m}$ 。所述氧化膜层的孔隙率的范围为5%~40%。在该实施例中,所述氧化膜层的孔隙率采用Image pro软件计算。

[0047] 本发明所形成的独特多级微米形貌的氧化膜层具有亲水、高强结合力且兼具颜色

的特性。在常压、温度20℃、相对湿度小于5%环境下,静滴法测试的实际液固接触角 θ 的范围为 $45^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ 。CIE 1976 L*a*b*颜色空间,氧化膜层颜色中的亮度L*范围介于55至60之间,因此,本发明的氧化膜层颜色较明亮,更接近骨的性能和颜色,使得在骨的仿真技术上取得了更大的突破。氧化膜层在常温干燥条件下,二类骨耐旋转扭力 $\geq 150 \text{ N.cm}$,150 N.cm旋转扭力下氧化膜层无脱落及碎屑掉落。

[0048] 本发明提供了微弧氧化制备方法的电解液,所述电解液包括主盐、复配剂及辅助添加剂,其余为去离子水。所述主盐为甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙中的一种或多种,复配剂为硫酸、磷酸、盐酸、硝酸中的一种或多种,以及相应的协同辅助添加剂为聚乙烯亚胺(分子量介于1000~5000)、聚丙烯酰胺(200万~800万),二乙烯三胺五乙酸盐、N,N-二羧酸氨基-2-羟基丙烷基磺酸盐中的一种或多种。

[0049] 其中所采用的主盐中的单一添加物浓度为1~10 g/L,复配剂中的单一添加物浓度为2~10 mL/L,辅助添加剂中的单一添加物浓度为5~22 g/L。

[0050] 本发明提供了一种医用钛种植体微弧氧化膜层的制备方法,即采用钛基体作为阳极,以其他导电电极为阴极,以下述工艺参数进行微弧氧化:其中工艺参数的电压为150~350 V,负向电压0 V,占空比5%~20%,脉冲频率100 ~1200 Hz,时间3~10 min,操作温度10~40℃。本发明中钛基体为纯钛或钛基合金。

[0051] 实施例1

[0052] S1、样品预处理:

[0053] (1)机械抛光:提供10mm×10mm×2mm TA4钛片样板,依次经320#、1000#、1500#、2000#金相砂纸打磨至表面均匀光亮。

[0054] (2)除油脱脂:将磨光后的TA4钛片放入装有蒸馏水的烧杯中,经超声清洗5 min后,分别放入乙醇、丙酮、去离子水中超声处理10 min,取出置于60℃烘箱中烘干待用。

[0055] (3)酸洗处理:使用一定浓度的氢氟酸及硝酸的酸洗液在温度为25℃下酸洗20 s,取出后用去离子水超声清洗1 min,烘干后待用。

[0056] S2、微弧氧化电解液的配制

[0057] 采用去离子水,配制2 L的微弧氧化电解液,其中添加2 g甲酸钙,复配剂磷酸4 mL,硝酸6 mL以及辅助添加剂10 g聚丙烯亚胺(分子量1000~5000),充分搅拌至溶解完全后即可。

[0058] S3、样品的微弧氧化

[0059] 将预处理后的TA4钛片置于配制好的微弧氧化处理液中,以TA4作为阳极,不锈钢作为阴极,用直流脉冲微弧氧化生物陶瓷设备进行微弧氧化处理。微弧氧化的工艺参数设置为:恒压模式,其中工作电压调节范围正向电压150~300 V,负向电压0 V,脉冲频率100 Hz,占空比5%,反应时间10 min,操作温度为40℃。

[0060] S4、后处理:将上述微弧氧化后的样品取出后使用去离子水超声清洗5 min,在60℃的烘箱中干燥即可获得相应功能的钛基体微弧氧化膜层。

[0061] 采用色差计,按着CIE 1976 L*a*b*颜色空间,测得钛基体微弧氧化膜层颜色中的亮度L*值为57.61。

[0062] 请参阅图1至图6。图1为实施例1提供的微弧氧化样品在放大倍数×1000及×3000倍下的SEM图,其中(a)为俯视图,(b)为侧视图。图2为实施例1提供的微弧氧化样品的表面

能谱分析图。图3为实施例1提供的微弧氧化样品的表面亲水性表征的接触角图。图4为实施例1提供的微弧氧化样品XRD图。图5为实施例1提供的微弧氧化样品干燥环境下二类骨150 N.cm扭力测试后表面镶嵌骨质部分的SEM图，其中(a)放大倍数为 $\times 500$ 倍，(b)放大倍数为 $\times 2000$ 倍。图6为实施例1提供的微弧氧化样品局部区域SEM图。

[0063] 由图1所示，微弧氧化膜层表面为微米级凸起部/沟槽共存的形貌，可观察到类似火山凸起部1的凹孔6的孔径为1~5 μm ，凸起部1高度2~6 μm ，沟槽2的槽宽约为15 μm 。

[0064] 如图3所示，在常压、温度20℃、相对湿度小于5%环境下，实测氧化膜层表面的液固接触角θ为48°，其中，4为膜层，5为液体。

[0065] 如图4所示，图谱显示基体表面为锐钛矿型二氧化钛表面膜层。该膜层具有无毒、最佳的不透明性、最佳白度和光亮度。

[0066] 如图5所示，氧化膜层表面无剥落及损伤，膜层附着物为扭转后镶嵌的少量骨粉。

[0067] 如图6所示，经Image-Pro Plus软件图像处理后的图片，计算氧化膜层的孔隙率为17.1%。

[0068] 实施例2

[0069] S1、样品预处理：

[0070] (1) 机械抛光：10mm×10mm×2mm TA4钛片样板，依次经320#、1000#、1500#、2000#金相砂纸打磨至表面均匀光亮。

[0071] (2) 除油脱酯：将磨光后的TA4钛片放入装有蒸馏水的烧杯中，经超声清洗5 min后，分别放入乙醇、丙酮、去离子水中超声处理10 min，取出置于60℃烘箱中烘干待用。

[0072] (3) 酸洗处理：使用一定浓度的氢氟酸及硝酸的酸洗液在温度为25℃下酸洗20 s，取出后用去离子水超声清洗1 min，烘干后待用。

[0073] S2、微弧氧化电解液的配制

[0074] 采用去离子水，配制2 L的微弧氧化电解液，其中添加12 g甲酸钙，复配剂硫酸12 mL，盐酸4 mL以及辅助添加剂12 g聚丙烯亚胺(分子量3000~5000)，充分搅拌至溶解完全后即可。

[0075] S3、样品的微弧氧化

[0076] 将预处理后的TA4钛片置于配制好的微弧氧化处理液中，以TA4作为阳极，不锈钢作为阴极，用直流脉冲微弧氧化生物陶瓷设备进行微弧氧化处理。微弧氧化的工艺参数设置为：恒压模式，其中工作电压调节范围正向电压150 ~320 V，负向电压0 V，脉冲频率660 Hz，占空比20%，反应时间5 min，操作温度为30℃。

[0077] S4、后处理：将上述微弧氧化后的样品取出后使用去离子水超声清洗5 min，在60℃的烘箱中干燥即可获得相应功能性的钛基体微弧氧化膜层。

[0078] 采用色差计，按着CIE 1976 L*a*b*颜色空间，测得钛基体微弧氧化膜层颜色中的亮度L*值为55.10。

[0079] 请参阅图7和图8。图7为实施例2提供的微弧氧化样品在放大倍数 $\times 1000$ 及 $\times 3000$ 倍下的SEM图，其中(a)为俯视图，(b)为侧视图。

[0080] 图8为实施例2提供的微弧氧化样品局部区域SEM图。如图8所示，经Image-Pro Plus软件图像处理后的图片，计算得孔隙率为7.3%。

[0081] 经测试，实施例2所制得的钛基体微弧氧化膜层，其凸起部1的凹孔6的孔径为4 μm ，

凸起部1高度为 $3\mu\text{m}$,沟槽2的槽宽为 $10\mu\text{m}$,氧化膜层表面的液固接触角 θ 为 51° 。微弧氧化样品干燥环境下二类骨 150 N.cm 扭力测试后氧化膜层表面无剥落及损伤,膜层附着物为扭转后镶嵌的少量骨粉。

[0082] 实施例3

[0083] S1、样品预处理:

[0084] (1)机械抛光: $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ TA4钛片样板,依次经320#、1000#、1500#、2000#金相砂纸打磨至表面均匀光亮。

[0085] (2)除油脱酯:将磨光后的TA4钛片放入装有蒸馏水的烧杯中,经超声清洗5 min后,分别放入乙醇、丙酮、去离子水中超声处理10 min,取出置于 60°C 烘箱中烘干待用。

[0086] (3)酸洗处理:使用一定浓度的氢氟酸及硝酸的酸洗液在温度为 25°C 下酸洗20 s,取出后用去离子水超声清洗1 min,烘干后待用。

[0087] S2、微弧氧化电解液的配制

[0088] 采用去离子水,配制2 L的微弧氧化电解液,其中添加16 g乙酸钙,复配剂硫酸6 mL,硝酸8 mL以及辅助添加剂18 g二乙烯三胺五乙酸钠,充分搅拌至溶解完全后即可。

[0089] S3、样品的微弧氧化

[0090] 将预处理后的TA4钛片置于配制好的微弧氧化处理液中,以TA4作为阳极,不锈钢作为阴极,用直流脉冲微弧氧化生物陶瓷设备进行微弧氧化处理。微弧氧化的工艺参数设置为:恒压模式,其中工作电压调节范围正向电压 $150 \sim 280\text{ V}$,负向电压0 V,脉冲频率1200 Hz,占空比20%,反应时间3 min,操作温度为 40°C 。

[0091] S4、后处理:将上述微弧氧化后的样品取出后使用去离子水超声清洗5 min,在 60°C 的烘箱中干燥即可获得相应功能性的钛基体微弧氧化膜层。

[0092] 采用色差计,按着CIE 1976 L*a*b*颜色空间,测得钛基体微弧氧化膜层颜色中的亮度L*值为59.98。

[0093] 经测试,实施例3所制得的钛基体微弧氧化膜层,其凸起部的凹孔的孔径为 $3\mu\text{m}$,凸起部高度为 $3\mu\text{m}$,沟槽的槽宽为 $18\mu\text{m}$,氧化膜层的孔隙率为25%,氧化膜层表面的液固接触角 θ 为 50° 。微弧氧化样品干燥环境下二类骨 150 N.cm 扭力测试后氧化膜层表面无剥落及损伤,膜层附着物为扭转后镶嵌的少量骨粉。

[0094] 实施例4

[0095] S1、样品预处理:

[0096] (1)机械抛光: $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ TA4钛片样板,依次经320#、1000#、1500#、2000#金相砂纸打磨至表面均匀光亮。

[0097] (2)除油脱酯:将磨光后的TA4钛片放入装有蒸馏水的烧杯中,经超声清洗5 min后,分别放入乙醇、丙酮、去离子水中超声处理10 min,取出置于 60°C 烘箱中烘干待用。

[0098] (3)酸洗处理:使用一定浓度的氢氟酸及硝酸的酸洗液在温度为 25°C 下酸洗20 s,取出后用去离子水超声清洗1 min,烘干后待用。

[0099] S2、微弧氧化电解液的配制

[0100] 采用去离子水,配制2 L的微弧氧化电解液,其中添加10 g乙酸钙,复配剂磷酸8 mL,硫酸6 mL,硝酸20 mL以及辅助添加剂14 g聚丙烯酰胺(300万~500万),充分搅拌至溶解完全后即可。

[0101] S3、样品的微弧氧化

[0102] 将预处理后的TA4钛片置于配制好的微弧氧化处理液中,以TA4作为阳极,不锈钢作为阴极,用直流脉冲微弧氧化生物陶瓷设备进行微弧氧化处理。微弧氧化的工艺参数设置为:恒压模式,其中工作电压调节范围正向电压150~350 V,负向电压0 V,脉冲频率660 Hz,占空比10%,反应时间5 min,操作温度20℃。

[0103] S4、后处理:将上述微弧氧化后的样品取出后使用去离子水超声清洗5 min,在60℃的烘箱中干燥即可获得相应功能性的钛基体微弧氧化膜层。

[0104] 采用色差计,按着CIE 1976 L*a*b*颜色空间,测得钛基体微弧氧化膜层颜色中的亮度L*值为57.55。

[0105] 经测试,实施例4所制得的钛基体微弧氧化膜层,其凸起部的凹孔的孔径为3μm,凸起部高度为4μm,沟槽的槽宽为16μm,氧化膜层的孔隙率为30%,氧化膜层表面的液固接触角θ为48°,微弧氧化样品干燥环境下二类骨150 N.cm扭力测试后氧化膜层表面无剥落及损伤,膜层附着物为扭转后镶嵌的少量骨粉。

[0106] 实施例5

[0107] S1、样品预处理:

[0108] (1)机械抛光:10mm×10mm×2mm TA4样板,依次经320#、1000#、1500#、2000#金相砂纸打磨至表面均匀光亮。

[0109] (2)除油脱酯:将磨光后的TA4钛片放入装有蒸馏水的烧杯中,经超声清洗5 min后,分别放入乙醇、丙酮、去离子水中超声处理10 min,取出置于60℃烘箱中烘干待用。

[0110] (3)酸洗处理:使用一定浓度的氢氟酸及硝酸的酸洗液在温度为25℃下酸洗20 s,取出后用去离子水超声清洗1 min,烘干后待用。

[0111] S2、微弧氧化电解液的配制

[0112] 采用去离子水,配制2 L的微弧氧化电解液,其中添加20 g丙酸钙,复配剂磷酸8 mL,硫酸6 mL,盐酸10 mL以及辅助添加剂44 g N,N-二羧酸氨基-2-羟基丙烷基磺酸钠,充分搅拌至溶解完全后即可。

[0113] S3、样品的微弧氧化

[0114] 将预处理后的TA4钛片置于配制好的微弧氧化处理液中,以TA4作为阳极,不锈钢作为阴极,用直流脉冲微弧氧化生物陶瓷设备进行微弧氧化处理。微弧氧化的工艺参数设置为:恒压模式,工作电压调节范围正向电压200~350 V,负向电压0 V,脉冲频率1000 Hz,占空比10%,反应时间5 min,操作温度10℃。

[0115] S4、后处理:将上述微弧氧化后的样品取出后使用去离子水超声清洗5 min,在60℃的烘箱中干燥即可获得相应功能性的钛基体微弧氧化膜层。

[0116] 采用色差计,按着CIE 1976 L*a*b*颜色空间,测得钛基体微弧氧化膜层颜色中的亮度L*值为57.73。

[0117] 经测试,实施例5所制得的钛基体微弧氧化膜层,其凸起部的凹孔的孔径为3μm,凸起部高度为5μm,沟槽的槽宽为20μm,氧化膜层的孔隙率为17%,氧化膜层表面的液固接触角θ为49°,微弧氧化样品干燥环境下二类骨150 N.cm扭力测试后氧化膜层表面无剥落及损伤,膜层附着物为扭转后镶嵌的少量骨粉。

[0118] 需要说明的是,在本发明一个实施例中,本发明膜层表面的孔洞还包括位于沟槽2

底部的亚微米孔洞3,亚微米孔洞孔径为0.5~1 μm 。上述实施例中采用不锈钢作为阴极。在其他实施例中,还可以采用其他导电电极作为阴极。上述实施例中采用钛基体为TA4基体,在其他实施例中,采用钛基体还可以为纯钛。

[0119] 由上述实施例及图1至8所示。本发明的钛种植体微弧氧化膜层及制备方法具有如下优点:

[0120] (1) 本发明采用了复配剂及添加剂来调控微弧氧化过程中微米级孔洞的形成,获得了一种由类似火山喷射状的微米级凸起部及沟槽构成的多孔膜层表面,所述凸起部向内凹陷形成有凹孔,其中类似火山喷射状的凸起部的凹孔孔径为1~5 μm ,凸起部高度为2~6 μm ,沟槽的槽宽为10~20 μm ,且沟槽的底部含有0.5~1 μm 的亚微米孔洞,本发明的氧化膜层所形成的独特微米形貌,有利于骨组织的攀附与长入,增加了植入体与组织的有效接触面积,从而有效提高了生物学锁合强度。从而实现植入材料的短期负载、长期安全有效具有重要意义。

[0121] (2) 本发明的氧化膜层具有优异的亲水性及生物活性的颜色膜层,在常压、温度20 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度小于5%环境下,静滴法测试的实际液固接触角 θ 的范围为 $45^{\circ} \leq \theta \leq 60^{\circ}$,CIE 1976 L*a*b*颜色空间,氧化膜层颜色中的亮度L*范围介于55至60之间。本发明获得的特殊的形貌及成分的表面膜层具有良好的亲水性,有利于促进白蛋白在表面的吸附,使得其与细胞外基质蛋白可以发生更好的交换,促进骨组织细胞的粘附,同时表面含有的生物活性元素,能显著改善细胞的迁移和生长,提高材料的骨整合,从而可有利于骨组织愈合。

[0122] (3) 本发明制备的多孔氧化膜层与基体有优异的结合强度,氧化膜层在常温干燥条件下,二类骨耐旋转扭力 $\geq 150 \text{ N.cm}$,150 N.cm旋转扭力下氧化膜层无脱落及碎屑掉落,能满足临床条件下的扭转测试要求,干摩擦条件下,膜层无脱落及碎屑掉落,具有良好的稳定性及安全性,可满足产品的临床使用及极端条件下的暴力测试。

[0123] (4) 本发明氧化膜层的制备方法,其微弧氧化电解液配制方便,不产生沉淀或悬浮,溶液使用周期长,具有良好的长效性。同时,微弧氧化处理过程不受工件外形尺寸的限制,表面外观颜色及功能一致性良好,工序制程能力高,且工艺电流及电压相对较低,工艺操作简单安全,适合工业化批量生产。

[0124] 以上所揭露的仅为本发明的几种较佳实施例而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,因此依本发明权利要求所作的等同变化,仍属本发明所涵盖的范围。

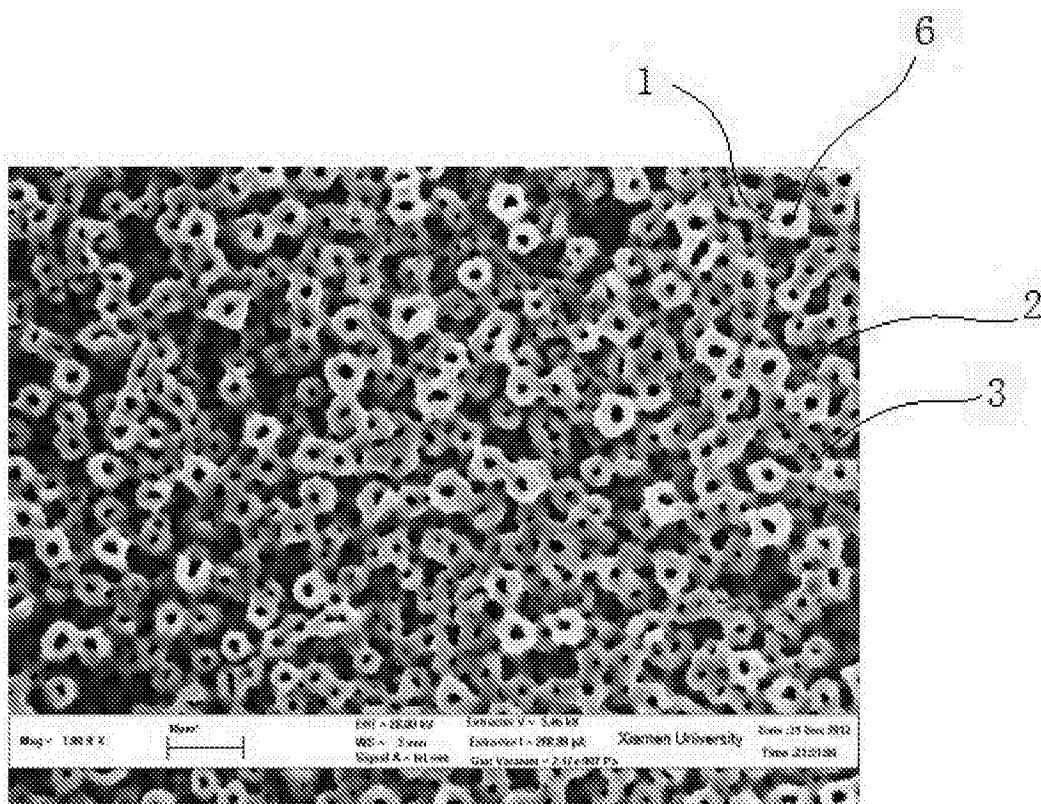


图1(a)

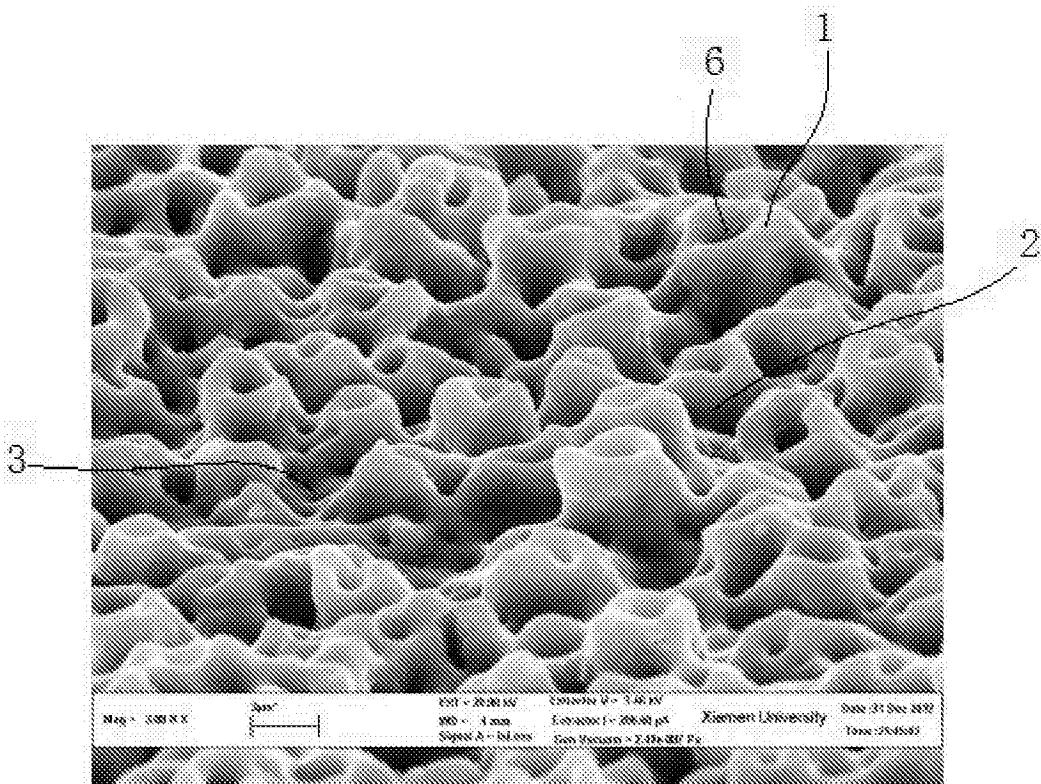


图1(b)

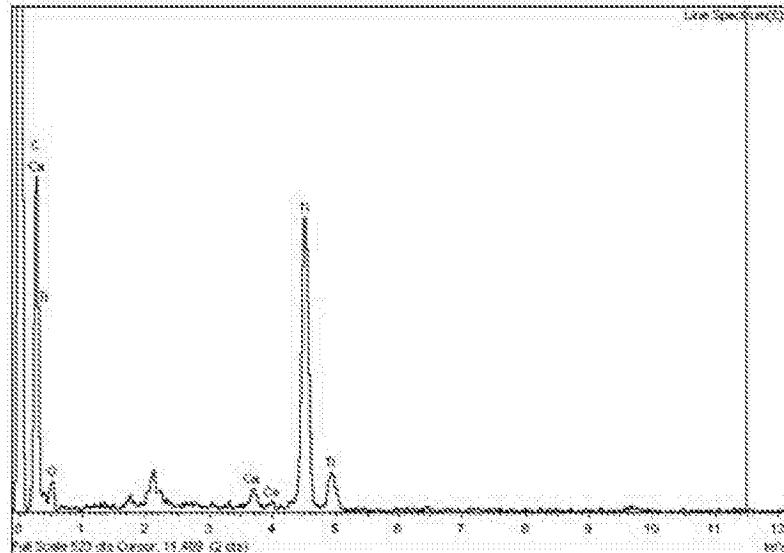


图2

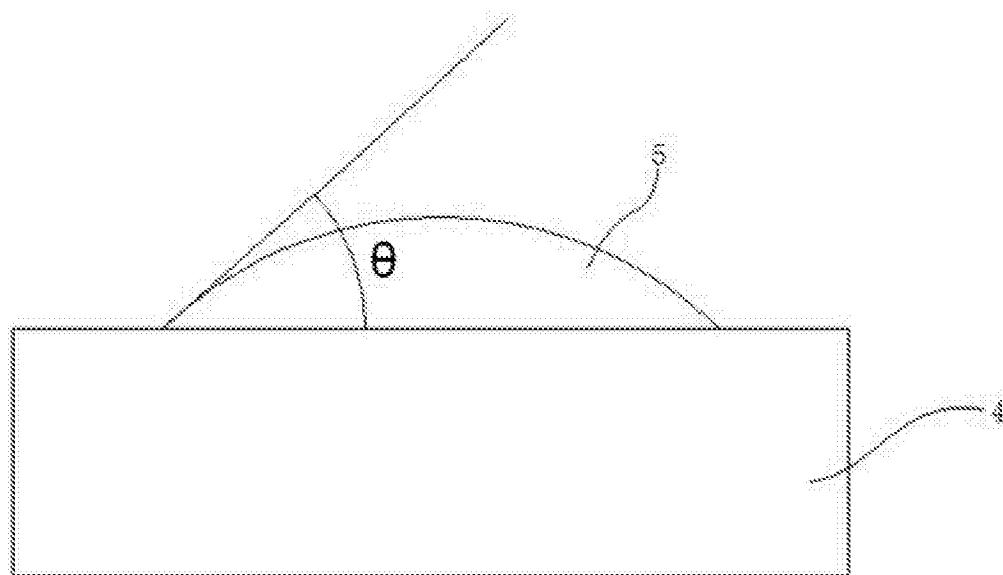


图3

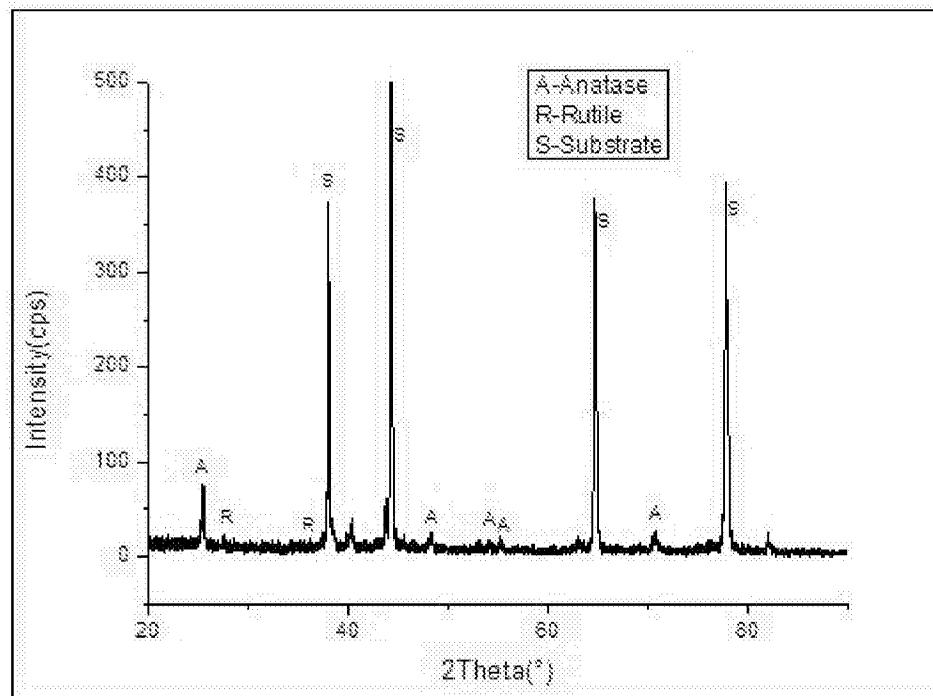


图4

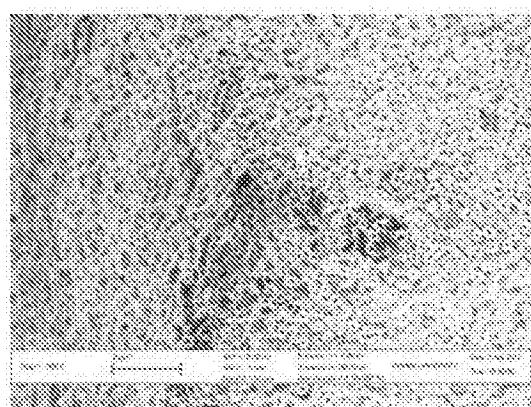


图5(a)

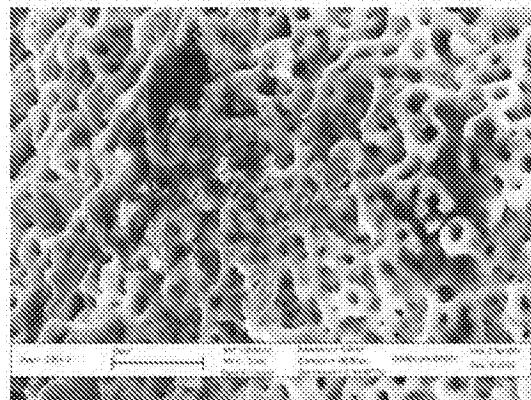


图5(b)

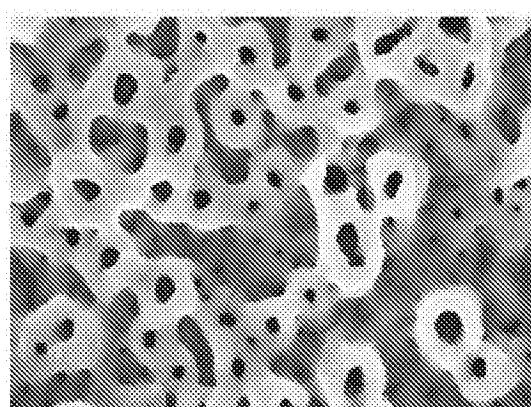


图6(a)

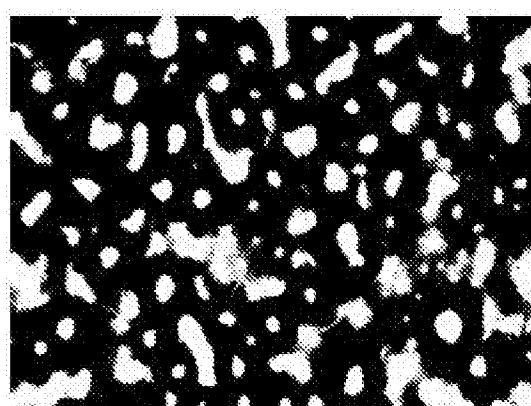


图6(b)

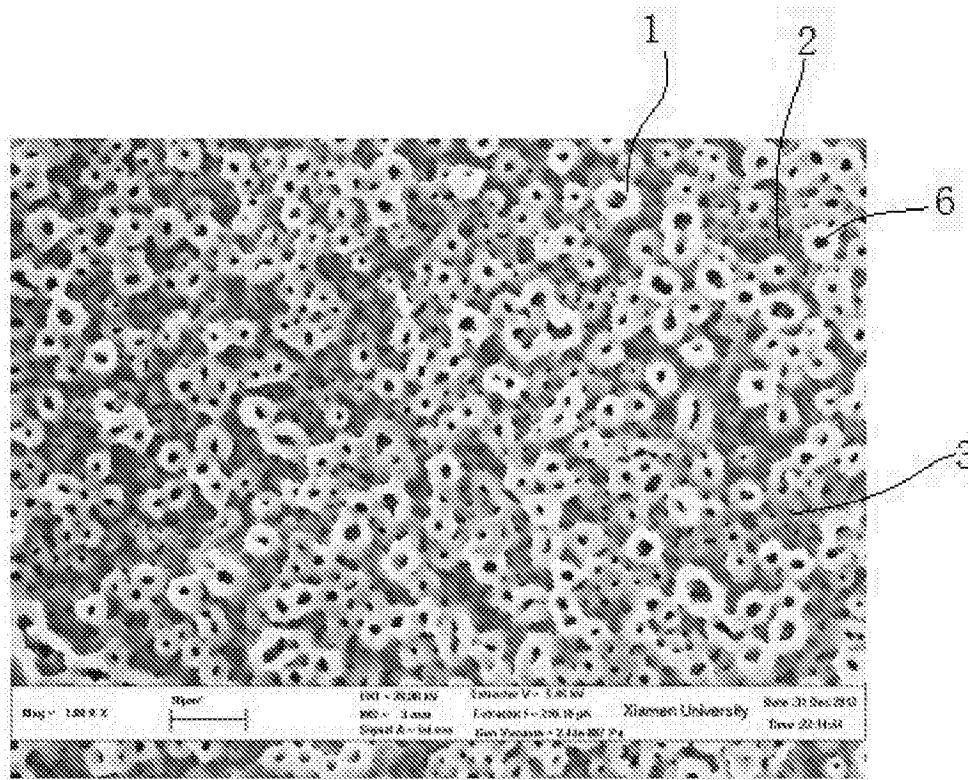


图7(a)

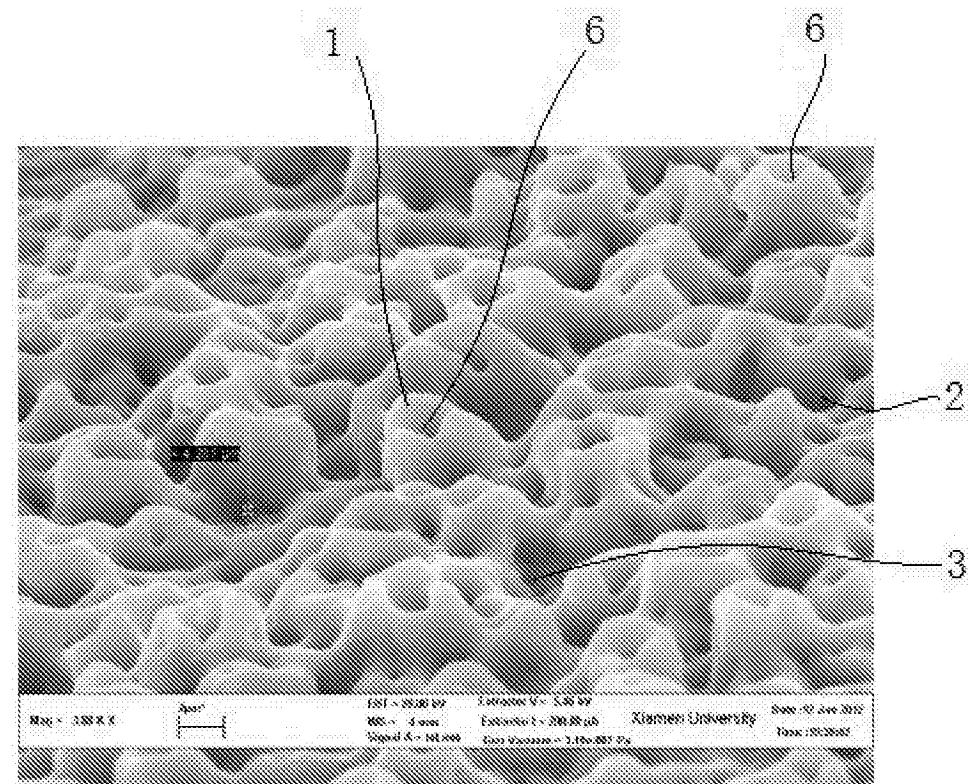


图7(b)

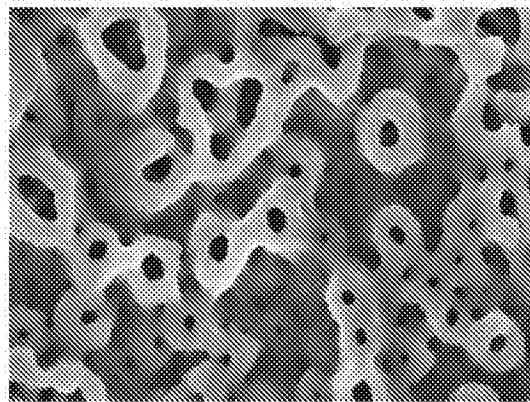


图8(a)

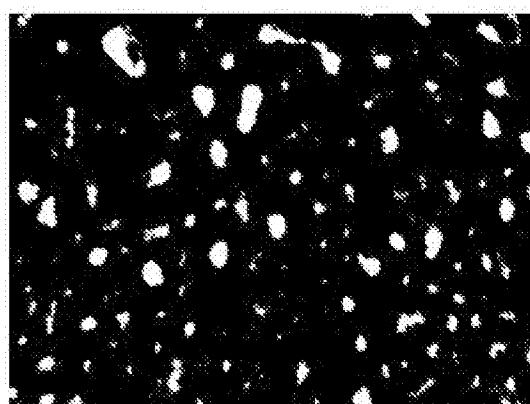


图8(b)