



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02826198.4

[43] 公开日 2005 年 4 月 20 日

[11] 公开号 CN 1607933A

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02826198.4

[30] 优先权

[32] 2001.12.27 [33] SE [31] 0104440-3

[86] 国际申请 PCT/SE2002/002394 2002.12.19

[87] 国际公布 WO2003/055449 英 2003.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.25

[71] 申请人 塞比奥科技公司

地址 瑞典乌普萨拉

[72] 发明人 N·阿克森 L·赫尔曼森

E·约翰森 T·佩尔森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

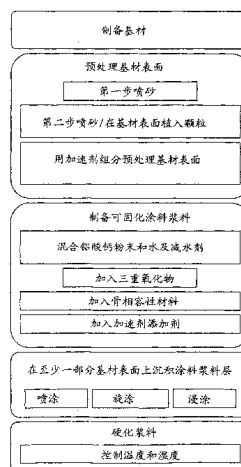
代理人 邹雪梅 庞立志

权利要求书 4 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称 涂布方法及被涂布的装置

[57] 摘要

用于在基材上沉积化学结合的陶瓷涂层的表面涂布方法，包括以下步骤：制备可固化涂料浆料，在基材表面的至少一部分上沉积浆料涂料，并且硬化浆料。根据本发明制备可固化涂料浆料的步骤包括混合铝酸钙粉末和水及至少一种减水剂，以使水与胶合剂的比例达到 0.1 - 0.9。本发明还涉及一种粘合剂相为铝酸钙水合物的生物相容性表面涂料以及一种用这种生物相容性表面涂料涂布的装置。



1. 用于在基材上沉积化学结合的陶瓷涂层的表面涂布方法，包括以下步骤：
制备可固化涂料浆料，
5 在基材表面的至少一部分上沉积浆料涂层，并且
硬化浆料，
其特征在于制备可固化涂料浆料的步骤包括混合铝酸钙粉末和水及至少一种减水剂，以使水与胶合剂的比例达到 0.1 - 0.9。
2. 根据权利要求 1 的表面涂布方法，其中制备可固化涂料浆料的
10 步骤包括加入具有根据式 ABO_3 的钙钛矿型结构的三重氧化物，或这种三重氧化物的任意混合物，其中 O 为氧，A 和 B 为金属。
3. 根据权利要求 2 的表面涂布方法，其特征在于三重氧化物为钛酸钙。
4. 根据权利要求 1 - 3 任意一项的表面涂布方法，其特征在于制备
15 可固化涂料浆料的步骤包括加入一种或多种生物相容性材料的颗粒或粉末。
5. 根据权利要求 4 的表面涂布方法，其特征在于生物相容性材料为碳酸钙。
6. 根据权利要求 4 的表面涂布方法，其特征在于生物相容性材料
20 为磷酸钙，并且优选为正磷酸的钙盐。
7. 根据权利要求 4 的表面涂布方法，其特征在于生物相容性材料为磷灰石。
8. 根据权利要求 7 的表面涂布方法，其特征在于磷灰石选自氟磷灰石或碳酸盐-磷灰石。
- 25 9. 根据权利要求 7 的表面涂布方法，其特征在于磷灰石为羟磷灰石。
10. 根据权利要求 1 - 9 任意一项的表面涂布方法，其特征在于制备可固化涂料浆料的步骤包括加入一种可加速或延迟硬化过程的组分。
- 30 11. 根据权利要求 1 - 10 任意一项的表面涂布方法，其特征在于以下步骤：
在沉积浆料之前对基材表面进行预处理以使表面粗糙度 R_a 为 0.1

- 10.0 μm 。

12. 根据权利要求 11 的表面涂布方法，其特征在于预处理是通过用硬颗粒进行干喷砂。

5 13. 根据权利要求 11 的表面涂布方法，其特征在于预处理是通过用硬颗粒进行湿喷砂。

14. 根据权利要求 1-10 任意一项的表面涂布方法，其特征在于以下步骤：

在基材表面内嵌入铝酸钙碎片。

10 15. 根据权利要求 14 的表面涂布方法，其特征在于嵌入是通过用铝酸钙碎片或粉末对表面进行喷砂。

16. 根据权利要求 1-15 任意一项的表面涂布方法，其特征在于以下步骤：

用可加速硬化过程的加速剂预处理基材表面。

15 17. 根据权利要求 1-16 任意一项的表面涂布方法，其特征在于施涂浆料的步骤通过喷涂、旋涂或浸涂进行。

18. 根据权利要求 1-17 任意一项的表面涂布方法，其特征在于硬化步骤是在水中或相对湿度至少为 90% 的环境下进行的。

19. 根据权利要求 1-18 任意一项的表面涂布方法，其特征在于硬化步骤包括将温度控制在 10-200 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 20-70 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。

20 20. 根据权利要求 1-19 任意一项的表面涂布方法，其特征在于沉积涂层的厚度为 0.1-200 μm 的数量级，并且优选小于 20 μm 。

21. 制造表面被涂布的生物相容性装置的方法，其特征在于以下步骤：

形成基材，

25 使用根据权利要求 1-20 任意一项的表面涂布方法沉积生物相容性表面涂层，该涂层覆盖基材表面的至少一部分。

22. 生物相容性表面涂料，其特征在于涂料中粘合剂相主要包括铝酸钙水合物。

30 23. 根据权利要求 22 的生物相容性表面涂料，其特征在于它进一步包括一种具有式 ABO_3 所述钙钛矿型结构的三重氧化物，或这种三重氧化物的任意混合物，其中 O 为氧，A 和 B 为金属。

24. 根据权利要求 23 的生物相容性表面涂料，其特征在于三重氧

化物为钛酸钙。

25. 根据权利要求 22 - 24 任意一项的生物相容性表面涂料, 其特征在于它进一步包括一种或多种生物相容性材料的颗粒或碎片。

5 26. 根据权利要求 25 的生物相容性表面涂料, 其特征在于生物相容性材料为碳酸钙。

27. 根据权利要求 25 的生物相容性表面涂料, 其特征在于生物相容性材料为磷酸钙, 优选为正磷酸的钙盐。

28. 根据权利要求 25 的生物相容性表面涂料, 其特征在于生物相容性材料为磷灰石。

10 29. 根据权利要求 28 的生物相容性表面涂料, 其特征在于磷灰石选自氟磷灰石或碳酸盐-磷灰石。

30. 根据权利要求 28 的生物相容性表面涂料, 其特征在于磷灰石为羟磷灰石。

15 31. 根据权利要求 22 - 30 任意一项的生物相容性表面涂料, 其特征在于其厚度为 0.1-200 μm 的数量级, 并且优选小于 20 μm 。

32. 根据权利要求 22 - 30 任意一项的生物相容性表面涂料, 其特征在于它是通过使用根据权利要求 1 - 20 任意一项的表面涂布方法沉积的。

20 33. 表面被涂布的装置, 包括基材和覆盖了基材表面的至少一部分的表面涂料, 其特征在于所述表面涂料为根据权利要求 22 - 32 任意一项的生物相容性表面涂料。

34. 根据权利要求 33 的表面被涂布的装置, 其特征在于所述基材由金属、陶瓷或聚合物材料或其任意组合制成。

25 35. 根据权利要求 34 的表面被涂布的装置, 其特征在于所述基材由钛或其合金、不锈钢或 CoCr 合金或其任意组合制成。

36. 根据权利要求 33 - 35 任意一项的表面被涂布的装置, 其特征在于它是一种医疗装置。

37. 根据权利要求 33 - 35 任意一项的表面被涂布的装置, 其特征在于它是一种移植用医疗装置。

30 38. 根据权利要求 36 的表面被涂布的装置, 其特征在于它是一种人工整形外科装置。

39. 根据权利要求 36 的表面被涂布的装置, 其特征在于它是一种

脊柱移植品。

40. 根据权利要求 36 的表面被涂布的装置，其特征在于它是一种关节移植品。

5 41. 根据权利要求 36 的表面被涂布的装置，其特征在于它是一种附着部件。

42. 根据权利要求 36 的表面被涂布的装置，其特征在于它是一种骨钉。

43. 根据权利要求 36 的表面被涂布的装置，其特征在于它是一种骨螺钉。

10 44. 根据权利要求 36 的表面被涂布的装置，其特征在于它是一种骨加固板。

涂布方法及被涂布的装置

发明领域

- 5 本发明涉及一种沉积陶瓷涂料的方法,一种生物相容性表面涂料以及用这种生物相容性表面涂料涂布的装置,并且特别涉及一种沉积具有高度生物相容性陶瓷涂料的方法及用于移植的医疗装置,该装置包括用这种生物相容性陶瓷层涂布的基材。

发明背景

10 表面涂布技术

大量材料可以沉积为薄膜或涂层。本发明特别关注陶瓷涂料。陶瓷涂料经常用到其诸如硬度、摩擦性、耐蚀性和生物相容性等性能。

- 15 沉积陶瓷涂料最确定的技术是 CVD (化学气相沉积)、PVD (物理气相沉积)、电解沉积和热喷沉积。此外,在每种沉积技术中均存在众多的子技术。

CVD 是一种高温方法(一般为 800℃-1000℃),其中基材表面和涌到表面的气体之间发生的化学反应在基材上产生表面薄膜。该技术主要用于在耐温基材如硬金属上沉积金属碳化物、氮化物或氧化物。沉积薄膜的厚度可在纳米至微米范围。

- 20 PVD 是基于物理方法的,最常用的是等离子体技术,并且可用于比 CVD 低的温度,一般在基材表面为 300℃-500℃。与 CVD 相反,PVD 方法是直线视域方法,这意味着不可能在角落周围、管内等处沉积薄膜。PVD 可用于沉积纯金属和大量化合物。PVD 方法通常用于在对温度敏感的基材,例如钢、铝、甚至塑料材料上进行沉积。涂布厚度与
25 CVD 方法的具有相同的数量级。

- 热喷沉积包括基于气焰、电弧和气体等离子体的技术,所有这些技术均涉及极高温。熔融区可达到 10 000℃数量级的温度。这对基材和涂料材料的温度性能均提出了要求。热喷可用于许多金属和陶瓷材料的沉积。一般而言,沉积薄膜的厚度比 PVD 和 CVD 的厚,范围为
30 100 微米至几毫米。

用于沉积陶瓷薄膜的现存技术的一个缺点是在沉积过程中要求高温。因此,上述方法中最优选的是 PVD,可用于在 300℃左右进行沉

积。另一个缺点是这些方法要求先进的沉积设备，特别是 CVD 和 PVD 要求气密的真空装置。

热喷沉积的主要缺点是熔融区的温度，而且沉积材料的冷却速率也极高。在几微秒之内就要从典型的 10 000℃ 冷却至室温，这意味着控制涂料微观结构的可能性非常有限。相态组成、化学组成、孔隙率和表面结构无法精确调节。

生物相容性材料

就生物陶瓷而言，羟磷灰石或其他磷酸钙是特别令人感兴趣的。羟磷灰石是骨相容性的，因为依靠这种陶瓷骨组织可极好地再生。该材料似乎能够与天然骨形成直接连接。其中的一个原因可能是人类骨组织约有 2/3 是由羟磷灰石组成的。

作为纯本体材料，羟磷灰石和其他磷酸钙具有不良的机械性能。因此羟磷灰石经常用作金属基材上的涂料材料或作为较强基体中的添加剂(见 WO/11979)。含有羟磷灰石填料的基于聚合物的骨胶合剂(cements)是一种已知的产品。但是，所有涉及高温的技术均存在改变羟磷灰石微观结构的倾向，例如羟磷灰石中的水合水脱离其结构。

含有由各种热喷技术沉积的羟磷灰石基涂料的整形外科部件构成了较大一类移植品。同样进行了制造珊瑚状碳酸钙材料的生物(或骨)相容性涂料的尝试。但是，这些材料有限的机械性能限制了其应用。

铝酸钙

另一种生物陶瓷为铝酸钙，例如 S. F. Hulbert, F. A. Young, R. S. Mathews, J. J. Klawitter, C. D. Talbert 描述了其在医学方面的应用。结果显示当与纯铝酸钙接触时大量的组织(骨、肌肉、皮下脂肪)不发生反应，即没有刺痛、发炎或中毒反应发生。

SE-463 493 公开了一种包括铝酸盐和硅酸盐的化学结合的陶瓷材料。该材料是通过涉及陶瓷体预压的制造技术获得的。此外，该陶瓷材料可包括一个惰性相，例如羟磷灰石或钛、锆、锌和铝的氧化物。

已经进行了将铝酸钙作为牙齿填充材料的探究，例如由 Doxa Certex AB 生产的产品 Doxadent[®]，见例如 PCT/SE99/01729, "Sätt att framställa en kemiskt bunden keramisk produkt, samt produkt", 29-09-1999。

发明概述

本发明的目的是提供一种用于沉积化学结合的陶瓷表面涂料的新方法，一种生物相容性表面涂料以及一种表面被涂布的装置，以克服现有技术的缺点。该目的是通过权利要求 1 中限定的方法、权利要求 18 中限定的涂料和权利要求 25 中限定的装置实现的。

5 该方法的一个优点在于它是低温处理，可用于在温度敏感基材上沉积陶瓷涂料。

另一个优点在于涂布装置具有改进的生物相容性，特别是与骨接触时。

10 再一个优点在于同样由于是低温沉积处理，涂料可以用作生物相容性材料如羟磷灰石和碳酸钙的粘结材料而不改变其微观结构或化学组成，即沉积后保持了精确的生物性能。

另外，由于该方法的简易性，可以在基材的所选部位上沉积涂料。同样可在移植步骤之前以快速简易的方式对移植品进行涂布。

本发明的实施方案在所附权利要求中进行说明。

15 附图简述

下面将参考附图对本发明进行详细说明，其中：

图 1 给出了本发明方法的图示。

图 2 显示了在喷砂预处理步骤之后用光学表面光度测定法(OP)测定的基材表面的图片。

20 图 3 为以三种不同方式对针 (pin) 进行预处理的涂料粘结性的比较图。

图 4 为由包含减水剂的浆料制备的 CA 涂料与由不包含减水剂的浆料制备的涂料的涂料粘结性的比较图。

25 图 5 为通过湿氧化铝喷砂和通过湿氧化铝喷砂然后经 CA 喷砂预处理的涂料和钛金属之间粘结性的比较图。

优选实施方案详述

30 本发明主要涉及用于医疗装置，例如移植品、实验室装置、外科工具等的涂料。通常要求的总体性能包括高强度、弹性、机械加工性、合金元件的低泄漏率等。对表面区域的要求包括生物性能，如毒性、发炎、排异或其他不希望的组织反应。另外，所述表面可具有不同程度的生物活性，如细胞生长激活，或受控降解，以及作为活性物质，例如药剂、生长因子等的载体。

贯穿此申请多次用到的术语生物相容性意味着所研究材料或表面上的某些性能。但是，应该注意到生物相容性是作为对与生物组织接触的材料所要求或希望的不同性能所使用的一个专业术语。而且，该材料必须以正确的方式使用/制备并且用于适当的应用中。

- 5 另一个经常使用的术语是骨相容性，意味着材料在用于与骨组织接触时具有特别优势。如上所述，有些骨相容性材料甚至似乎能与天然骨骼形成直接连接。被认为具有骨相容性的材料的实例为羟磷灰石和珊瑚状碳酸钙材料。

- 10 本发明包括一种沉积方法、一种涂层材料和具有根据该方法沉积的表面涂层的产品。

此后将待涂布的材料称作基材，可以是陶瓷、金属或聚合物材料。在本发明的一个优选实施方案中，基材是一种医疗移植品领域可接受的金属，如钛、钛合金、不锈钢或 CoCr 合金。

- 15 本发明优选用于在欲与生物组织接触，特别是适于与骨组织接触的结构或移植品上沉积陶瓷涂层。这种结构或移植品的实例为表面涂布的整形外科移植品，例如髌关节和膝关节、用于内部和外部骨固定及骨折复位的附着部件(螺钉、钉子、板)。

本发明的涂层材料为铝酸钙，或者单独使用或者用作含有所选择的生物相容性和减水剂添加剂的结合相。

- 20 沉积主要分三步进行。首先，对基材表面进行预处理；其次，将涂料以包含铝酸钙粉末和水溶性溶剂的浆料形式进行沉积；第三，对沉积浆料进行硬化。铝酸钙-水-浆料硬化通过化学反应，即水合作用进行，由此结合到基材表面上。铝酸钙的硬化或固化在 2001 年 12 月 27 日提交的我们的共同待审瑞典专利申请 SE-0104441-1"陶瓷材料及其制备方法"中有述。
- 25

为了获得具有最佳性能的涂层，进行下列步骤：

- 30 -预处理基材表面
-制备浆料，包括加入添加剂
-在基材表面沉积浆料，和
-硬化浆料。

现在将更详细地介绍这些步骤中的每一步(图 1)。

基材表面预处理

已证明经两步喷砂对基材表面进行预处理可得到涂层与基材表面之间的最佳结合。第一个喷砂步骤优选用硬陶瓷颗粒进行，得到表面粗糙度值，即 Ra-值为 0.1-10.0 μm 的表面粗糙度。

5 最优选是第一步喷砂以湿喷进行，由此得到的表面经证明基本不含喷砂材料。这一点是非常重要的，因为该基材将用于生物应用中。

第一步喷砂可选择为另一种研磨方法，得到相同的表面粗糙度，如用硬颗粒或粗砂进行研磨。

10 第二步喷砂以铝酸钙颗粒作为喷砂介质进行。第二步喷砂应该优选以将铝酸钙碎片嵌入基材表面的方式进行。该步喷砂的目的是使涂层更好地锚固在基材上，并为下面铝酸钙的水合作用提供种子点。这一步可通过干喷砂或其他产生较高颗粒速度的冲击方法实现。

15 为了进一步提高基材与涂层之间的粘结性，可在其后用含有加速剂组分的水溶液对基材进行预处理，所述加速剂组分可加速铝酸钙的硬化过程。这些加速剂组分是本领域众所周知的。经证明氯化锂(LiCl)是一种特别适宜的加速剂。用盐进行预处理的目的是直接在基材表面以可控方式引发水合过程，由此避免涂层/基材界面处出现孔隙、裂缝等。

铝酸钙-水-浆料可在预处理基材干燥之前或之后施涂到基材表面上。

20 制备浆料

如上所述，浆料包括水基溶剂和粉末，粉末主要包括陶瓷组分。

25 为了获得浆料理想的硬化特性和适宜性能，水基溶剂包括一种或多种添加剂。优选溶剂包括水和一种或多种具有分散、减水和改进的润湿性能的组分(此后称作减水剂)。为了获得理想的硬化时间，溶剂还经常包含一种或多种加速硬化过程的组分(此后称作加速剂)。

一种适宜的加速剂为 LiCl，它是混凝土工业中为人熟知的加速剂。为了获得适宜的硬化速度，溶剂中可包含 0.01wt%-1.0wt%，优选 0.05wt%-0.1wt%。对于具体应用，可以通过改变溶剂中加速剂的含量来将硬化速度调节至最佳。

30 其他可用作加速剂或延迟剂的盐的实例为：氢氧化锂、碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂、柠檬酸锂、氢氧化钙、氢氧化钾、碳酸钾、氢氧化钠、碳酸钠、硫酸钠和硫酸。

一般当通过喷涂进行浆料沉积时优选快速硬化,而当通过浸涂或旋涂方法进行沉积时优选慢速硬化。

5 必须加入减水剂(WRA)以改进浆料的润湿性,由此提高与基材的粘结性。这还使得水合过程更均匀,由此避免基材-涂层界面处出现裂缝、孔隙等。

这种减水剂的实例为带有 PEG 链的聚羧酸聚合物和还带有连接的有机链的聚丙烯酸的水溶液。减水产品的具体实例为: Conpac 30 (Perstorp AB) Dispex A40 (Ciba GmbH, 瑞士), Glenium 151 (Master Builders, 意大利), SSP20 (Cementa AB, 瑞典)。

10 为了获得希望的效果,溶剂应该包括 0.05wt%-5wt%, 优选 0.1wt%-1wt%。为了获得适当的粘度,优选所得浆料中水与胶合剂的比例(w/c)应该为 0.1-0.9, 优选 0.1-0.4。或者,溶剂可以是纯水,添加剂可以在与水混合之前以干态加入到陶瓷粉末中或直接加入到浆料中。

15 在本发明的基本形式中,陶瓷粉末的混合物只包含铝酸钙。体系中存在许多化学计量法。市售粉末主要包括 CA 或 CA₂, 根据公认的胶合剂化学符号,其中 C 代表 CaO, 而 A 代表 Al₂O₃。这些相 C₁₂A₇及 CA₆和 C₃A 也在文献中有述。所有相均适用于本发明。这些具有足够品质的粉末是市售产品,例如来自 LaFarge Aluminates 的 Secar 和 Ternal
20 White。

基于水合铝酸钙的粘结相体系具有独特的性能。与其他水粘结体系,例如钙的硅酸盐、碳酸盐和硫酸盐相比,铝酸盐的特征在于其具有高耐化学品性、高强度和较快的固化速率。

25 铝酸钙胶合剂的高强度源于其对水合水的高吸收能力,这反过来得到低残留水含量和低孔隙率。高度致密也提高了耐腐蚀性。

一般而言,如果铝酸钙粉末与水基溶液混合,硬化过程是通过铝酸钙颗粒与水之间的化学反应引发的。更精确而言,该硬化过程为一个水合作用过程,由此形成一种包含铝酸钙水合物的新粘合剂相。水合物是通过结晶水合物相从液相中成核而形成的。其后水合物被转换到
30 不同的结晶相中,其速率依赖于例如温度和添加剂。在室温最先形成的水合相为 CAH₁₀, 其中 H = H₂O, 而最稳定的相为 C₃AH₆。

如我们的共同待审的瑞典专利申请 SE-0104441-1 所公开的那样,

涂料可进一步包括例如用于降低涂料中铝含量的材料。如 SE-0104441-1 所提议的那样, 钛酸钙、Ca/TiO₃ 或其他变体是本用途所优选的, 在这些变体中在钙钛矿型结构中 Ti 可被 Zr 或 Hf 取代而 Ca 可被 Mg, Ca, Sr 或 Ba 取代, 因为它们是生物适宜的并且基本不影响材料的机械性能。事实上, SE-0104441-1 中公开的所有材料组合物均适于用作本发明中的涂层材料。

需要时, 可通过适当的研磨方法处理陶瓷粉末以获得均匀且得到良好控制的尺寸分布。在下面的实施例中给出了一种这类研磨方法, 但陶瓷领域已知的其他研磨方法均可以使用, 只要它们能得到希望的结果。

更一般而言, 根据本发明的方法可用于制备任何含有水合铝酸钙粘结相的材料的涂料, 该涂料在硬化后可以浆料的形式施涂到基材上。

在基材上沉积浆料

浆料可以许多方式施涂到基材上, 例如喷涂沉积、刷涂、旋涂、浸涂等。

为了获得在强度、延展性等方面具有最佳性能的涂层, 涂层的厚度应该在 0.1-200 μm 的数量级, 优选小于 30 μm。最佳性能关系到制备基本不含缺陷涂层的可能性。由于缺陷的尺寸一般在 1 至几个微米数量级, 所以在足够薄的涂层中没有缺陷的存在空间, 并且涂层的强度可接近材料的理论极限, 与材料的本体强度相比, 通常高出约 100 倍。

为了防止浆料在沉积过程中过快固化, 可将浆料保持在低温, 例如 2-10℃, 之后在下面详述的硬化期间将温度升至适当温度。

浆料的硬化

为了获得具有最佳机械性能的涂料, 待施涂浆料的硬化必须在特殊条件下进行。由于水合过程消耗水, 因此防止待涂浆料干燥是非常重要的, 即硬化必须在湿润(或至少潮湿)条件下进行。因此硬化优选在湿度至少为 90% 的可控条件下进行, 例如饱和或超饱和水蒸汽或浸入水中。

由于浆料沉积层的厚度非常薄, 必须采取预防措施以防止在硬化期间浆料从基材上脱落。

材料的硬化可在约 10-100℃ 进行。100℃ 以上时水合所需要的水蒸

发，浆料将变干。优选硬化在 20-70℃ 进行。如果要求更短的硬化时间和更完全的水合，则可使用更高的温度。就温度和湿度而言的优选硬化条件可通过高压釜(auto-clavation)实现。

本发明的可选实施方案

- 5 在一个实施方案中，铝酸钙涂料用作其他生物相容性和/或骨相容性材料的粘结相(载体)，由此可获得独特的结合性能。该过程包括加入一种或多种生物相容性材料的颗粒或粉末。适宜的生物相容性材料包括不同类型的碳酸钙、磷酸钙(优选正磷酸的钙盐)和磷灰石。

10 加入磷灰石，如羟磷灰石或氟磷灰石或碳酸盐-磷灰石的碎片或颗粒是特别优选的。由于沉积过程涉及低温，这些对温度极其敏感的材料可由铝酸钙涂料负载，其相组成得以保护。

优选在制备浆料时将生物相容性材料的粉末加入到陶瓷粉末混合物中，之后如上所述在基材上施涂涂料并进行硬化。

- 15 这种具有改进的生物相容性的铝酸钙涂料可在纯羟磷灰石等涂料太弱的应用中提供具有骨相容性的移植品。

该方法和涂层材料的特点使在由于低熔点、温度膨胀、硬化过程等对高温敏感的装置上沉积涂料成为可能。

实施例

- 20 该非限制性实施例更加详细地描述了一个根据本发明的表面涂布方法的实施方案以及这些涂层的机械性能。

在该实施例中，直径为 6 mm 的纯医疗级钛圆棒 ASTM Gr. 2 用作基材。使用粒度为 100-120 目的氧化铝粗砂对钛棒进行湿喷砂预处理。喷砂在 1 bar (空气压力) 压力下进行。喷砂后，利用扫描电子显微镜(SEM)和光学表面光度测定法(OP)对表面粗糙度和形态进行表征。湿喷砂后显示的表面粗糙度 $Ra=0.6-0.7\ \mu\text{m}$ ，见图 2。

25 为了改进钛与涂料之间的粘结性，使用粗砂尺寸为 0-22 μm (90%) 的铝酸钙(CA)颗粒在约 10 bar (空气压力) 压力下对金属表面进行二次喷砂。SEM 照片给出了所得的表面形态，其中 4 个暗区代表钛表面上 CA 富集区，而亮区代表少量或无 CA 区。这种现象是由于与钛相比
30 CA 的原子数较少，并且通过利用能量分散光谱(EDS)的元素分析证明暗区和亮区分别是 CA 喷砂表面和烘焙到表面中的 CA 颗粒。

通过研磨处理用于涂层的 CA 粉末(在此实施例中为市售的 Ternal

White) 得到均匀且控制良好的尺寸发布。将粉末在异丙醇中与化学惰性的氮化硅研磨球一起研磨三天。得到 99.6 % 的颗粒直径小于 23 μm 且多数颗粒直径约为 8 μm 的粉末。

5 研磨后, 取出研磨球, 并蒸走异丙醇。其后, 通过在 400 $^{\circ}\text{C}$ 燃烧干粉 4 小时除去残余的水和有机污染物。

研磨的 CA 粉末与水混合, 100 g 水中含有 0.01 g LiCl。为了改进涂层的强度、使喷涂过程更容易、并改进浆料的润湿性能, 向混合物中加入减水剂(来自 Perstorp AB 的 Conpac 30), 使得水与胶合剂的比例约为 0.3。浆料用高速旋转的分散混合机进行混合。

10 将上述 CA 浆料喷涂在预处理后的钛金属基材上, 厚度约为 10-30 μm , 然后在饱和水蒸汽中于 37 $^{\circ}\text{C}$ 固化 72 小时。

用扭力强度试验机测试涂层与钛表面之间的粘结强度。所有样品均是通过在测试装置中的模具内铸塑喷涂钛棒而制备的。测试装置基于一个夹持在夹盘上的夹头, 所述夹盘与杠杆臂相连。杠杆臂与推杆、
15 应变仪传感器和位置指示器相连。

粘结试验是通过借助活塞带动杠杆臂缓慢向前而进行的。记录活塞的位置和杠杆臂对活塞施加的力, 测得扭松圆棒所需要的力和变形距离。

图 3 比较了以 3 种不同方式预处理的烧针所用涂料的粘结性, 所述
20 3 种不同方式为: 用碳化硅研磨 C、碳化硅干喷砂 B 和湿氧化铝喷砂然后进行 CA 喷砂 A。

在图 4 中, CA 涂层与金属基材的粘结性是通过由包含减水剂的浆料制备的涂料 D 和由不包含减水剂的浆料制备的涂料 E 证明的。

图 5 比较了涂层与钛金属之间的粘结性, 它们是通过湿氧化铝喷砂
25 G 和湿氧化铝喷砂然后进行 CA 喷砂 F 制备的。

总之, 由本实施例显而易见, 当要求涂层与基材表面之间具有强粘结性时, 用于预处理基材表面的不同技术以及减水剂的加入发挥着核心作用。适当选择预处理方法和添加剂可以得到与胶合剂本体强度相当的粘结值。

30

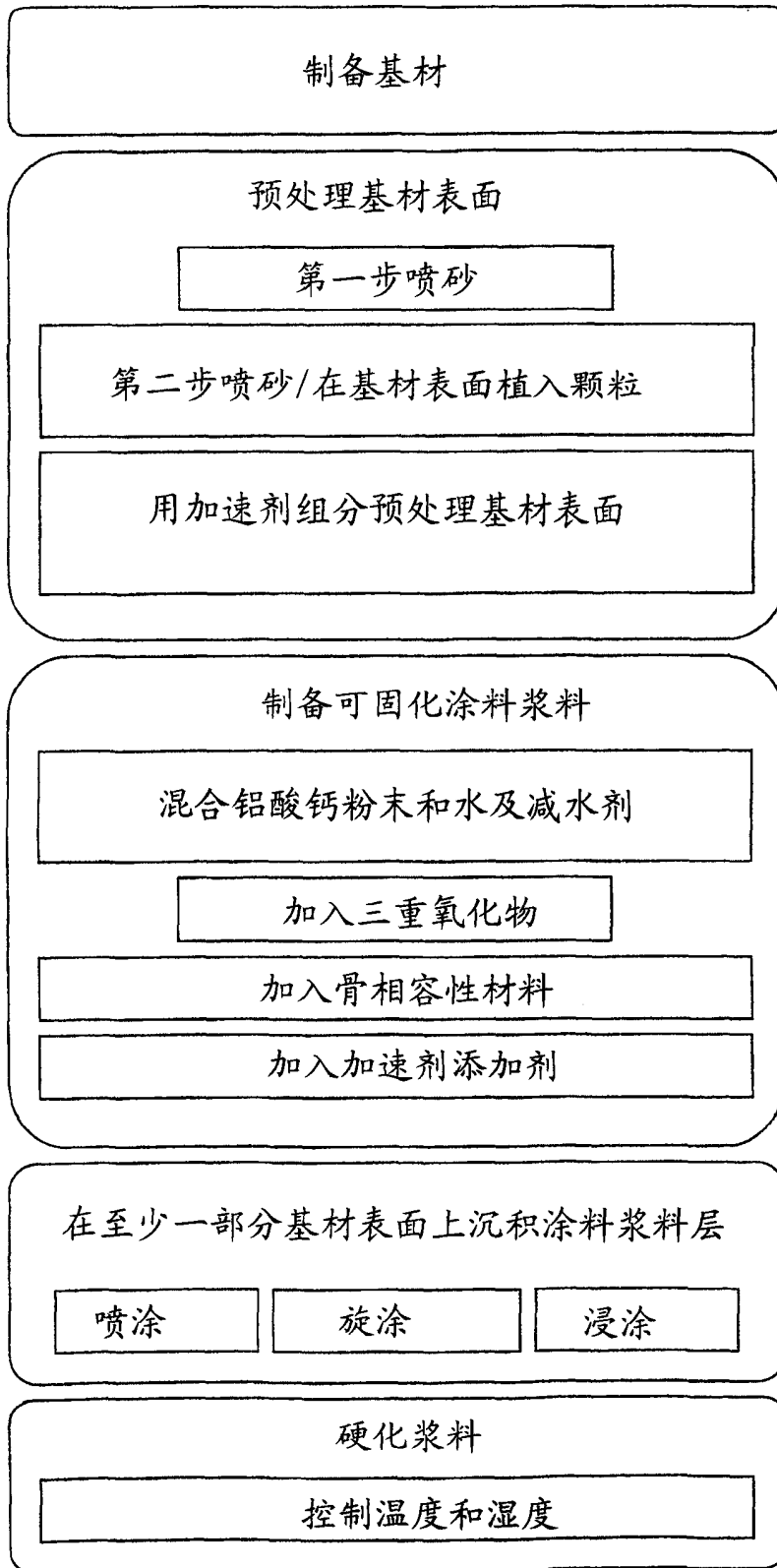


图 1

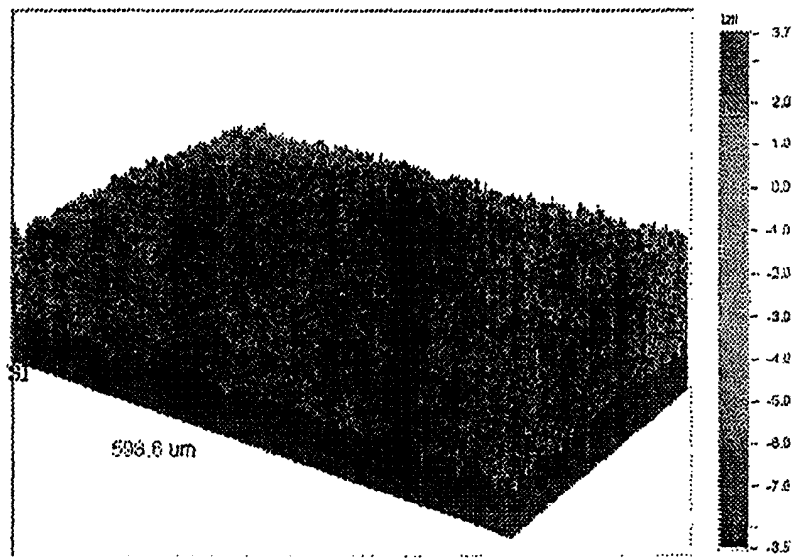


图 2

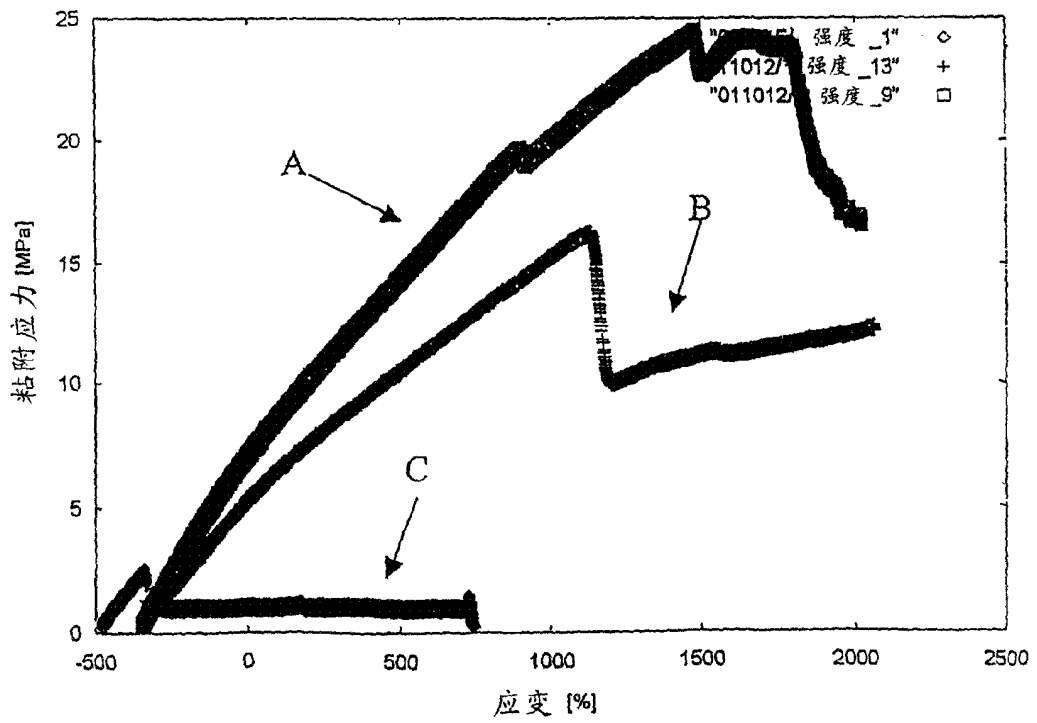


图 3

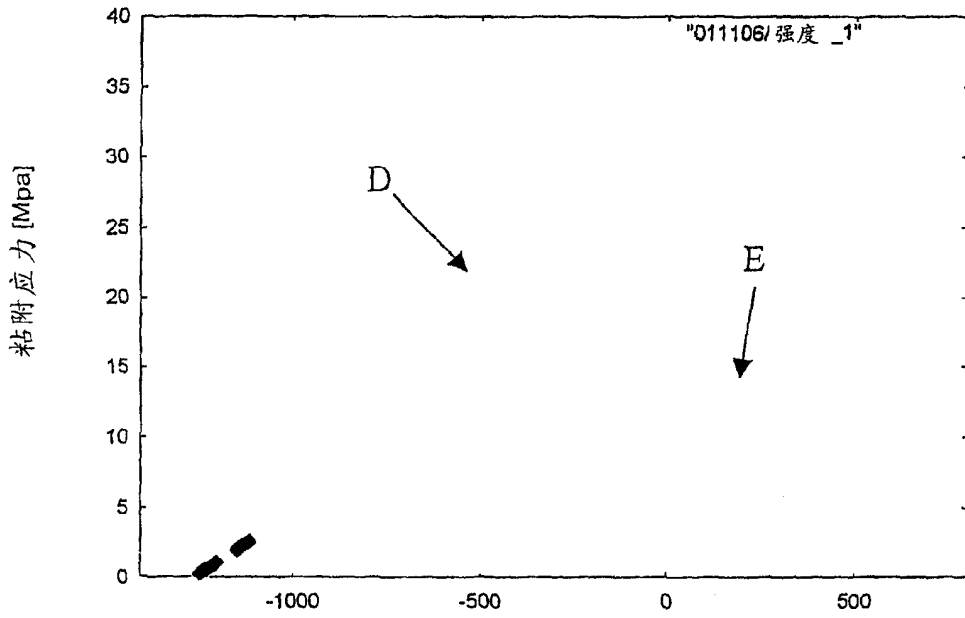


图 4

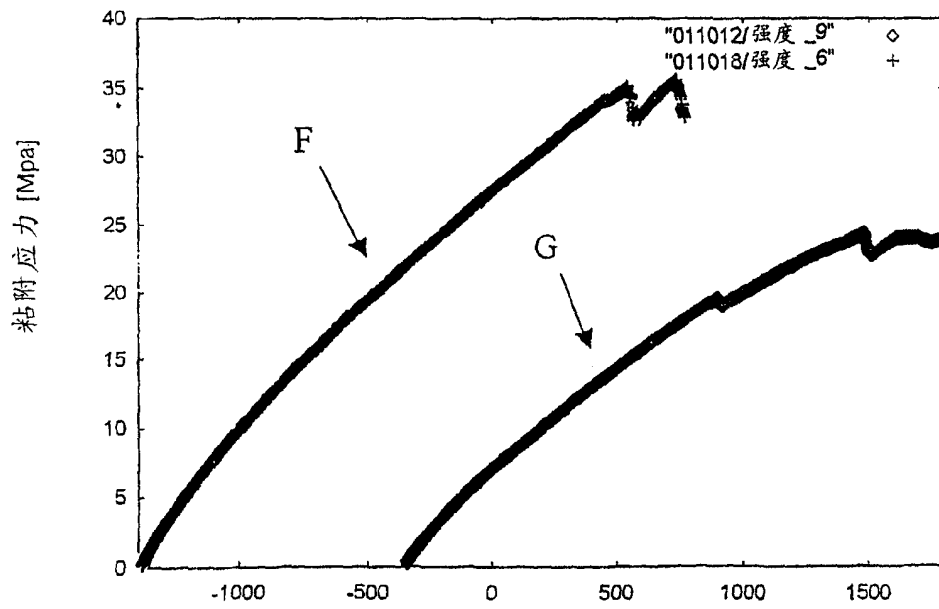


图 5