

發明專利說明書

PD1073025

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96145118

※申請日期： 96.11.28 ※IPC 分類： C3F 17/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

於金屬成分上製造孔隙表面之方法

METHOD FOR PRODUCING POROUS SURFACES ON METAL COMPONENTS

C21D 3/02 (2006.01)

C22C 1/56 (2006.01)

A61L 27/04 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

林達股份有限公司

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

瑞納卡西克特/Kasseckert, Rainer

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國慕尼黑 80807 尼奧寶德街 252 號

Leopoldstrasse 252, 80807 Munich, Germany

國籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 克利斯多夫羅門/LAUMEN, CHRISTOPH

2. 安德斯薩爾溫/SALWEN, ANDERS

3. 索倫威伯格/WIBERG, SOEREN

國籍：(中文/英文)

1. 德國/Germany

2. ~ 3. 瑞典/Sweden

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- | | | |
|---------|-----------|----------------|
| 1. 歐洲專利 | 2006/12/5 | 06025128.7 |
| 2. 德國 | 2007/4/17 | 102007018062.6 |

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種用於修改金屬體之表面結構，更佳為用於增加表面孔隙的方法。

【先前技術】

沃斯田不銹鋼在製造後經常具有光滑金屬表面而無結構，因此經常難以濕潤。此濕潤特性對油漆及塗料之黏附性及耐久性有大影響，即於此表面上塗佈耐久性塗料為困難的。

在醫學技術中使用生物相容材料（例如鈦）以由其製造植入物。此植入物之太光滑表面亦造成難以解決之問題。其為例如植入物與將植入物植入之人體組織間之不良接觸。

論文 "Porous Metal Tubular Support for Solid Oxide Fuel Cell Design", *Electrochemical and Solid-State Letters* 第 9 卷，第 9 期，第 A427 至 A429 頁，2006 年 6 月，敘述一種用於製造孔隙鎳管之方法。關於此點，其起初將鎳管氧化繼而在氫大氣中還原。

在特定溫度及在特定時間後形成鎳孔係假設由於 NiO 之熱安定性與鎳及氧原子在鎳金屬中及 NiO 中之擴散速率間之特殊關係所造成。

與鎳之氧化相反，在含 Fe 或 Co 金屬中，依氧化溫度形成不僅一種氧化物而是多種 MO、M₂O₃ 與 M₃O₄ 型之氧化物，M=Fe 或 Co，其具不同之熱安定性。此外在 Fe 為主或

Co 爲主合金中，其可形成藉由將如 Cr、Mo、Mn、與 Si 之元素合金而形成之氧化物，使情況更爲複雜。在還原期間，Fe 或 Co 及合金元素在基質中及在氧化物中之擴散製造極複雜之情形。

至於如 Fe 或 Co 爲主合金之相同爭議亦適用於加入 Cr、Fe、Cu、Co、Mo、Mn、與 Si 之其他合金，及 Ta 與 Ti 爲主合金。

【發明內容】

因此本發明之目的爲揭示一種用於增加包括至少一種金屬 Fe、Cu、Co、Cr、Ti、Ta、Mo、Mn、與 Si 的金屬合金之金屬體的表面孔隙之方法。

此目的係經由一種用於修改金屬體之表面結構，更佳爲用於增加表面孔隙的方法而解決，其特徵爲金屬體係一種包括至少一種金屬 Fe、Cu、Co、Cr、Ti、Ta、Mo、Mn、與 Si 作爲主成分或添加物的金屬合金，及其中在第一方法階段中於金屬體表面製造一表面層，其含至少一種非金屬物質，更佳爲 C、O、N、S、或 P，繼而在第二方法階段中，自表面層至少部份地去除含於表面層之非金屬物質至少之一。

本發明之特徵爲方法之二階段本性。在第一方法階段中，其於具有至少一種非金屬元素或含一種非金屬元素之化合物的金屬體上製造表面層。在第一方法階段中，其較佳爲將碳、氧、氮、硫、或磷裝設於表面層作爲非金屬元素。製造此表面層未必發生於單一步驟，而是亦可以數個

步驟進行。

然後在第二方法階段中可自表面層再度部份地或完全地去除非金屬元素或含這些非金屬元素之化合物。以此方式，空隙殘留於表面層使表面具孔隙。自表面層去除非金屬元素之此第二方法階段亦可在單一或數個步驟發生。

依照本發明之一個較佳具體實施例，其在上述第二方法階段後無需最終表面處理。特別地，表面層未接受蝕刻程序或類似程序。

在第一方法階段及/或第二方法階段之一個較佳具體實施例中包括數個方法步驟，其中在各方法步驟中，其將至少一種非金屬物質沉積於表面層及/或自表面層去除。金屬體可例如起初在處理大氣中修改，使得將非金屬元素裝設於該體表面，例如將金屬表面以含氧大氣經控制反應氧化。然後使金屬體再度接受相同之處理，以在金屬體之表面結構中發生額外之非金屬元素裝設，即在所述實例中，金屬表面暴露於一個額外之氧化反應。

其亦適用於第二方法階段：自表面層去除非金屬成分可同樣地以數個步驟發生。將非金屬成分之裝設或去除的兩個方法階段分成數個步驟更佳為在自此表面裝設或去除較大量這些非金屬物質時實行，但是延長或更深入之金屬體處理對金屬性質具有不利之影響。經由上述將一個方法階段分成連續地實行之數個步驟，其達成較仔細之金屬體處理。

如果欲將多種不同物質裝設或自金屬體表面結構去除

，則將一個方法階段分成數個步驟亦有利。關於此點，反應條件係在第一步驟最適化使得較佳為特定非金屬物質與金屬體表面反應。在第二步驟中修改反應條件，使得將另一種物質整合至表面層中。然後可為用於控制修改表面之額外步驟。當然其不僅適用於將非金屬元素裝設於表面，亦可適用於在第二方法階段將其去除。

其較佳為重複地進行依照本發明之二階段程序，即第一及第二方法階段之次序。其表示起初經由沉積及至少部份地再度去除所述物質而製造孔隙表面層。以此方式前處理之金屬體表面然後較佳為在改變之方法條件下再一次接受依照本發明之方法。結果可製造具大小不同之孔的表面。例如經由適當之方法參數選擇可製造內表面為精細結構之粗結構化表面。具粗及細孔隙之此表面例如有利地用於製造熱交換器表面或催化轉化器表面。

非金屬元素或含其之化合物的沉積及/或自表面層去除較佳為經金屬體在熱處理大氣中之處理進行。藉由適當地選擇熱處理大氣之組成物及對應之方法參數（如壓力與溫度）選擇，以此方式可以控制方式發生熱處理大氣與金屬體表面間之反應，而且製造界定之表面層。

【實施方式】

依照一個較佳具體實施例，其起初將金屬表面氧化繼而還原。在氧化步驟期間，其以已知方式於金屬表面上形成氧化層。在第二步驟中，其將經氧化金屬表面暴露於還原大氣。在此處理期間，其經還原去除至少一部份之存在

氧化物，其中對應孔殘留在表面。

藉由進行金屬表面之氧化繼而還原，其製造可易於濕潤之孔隙表面結構。

所製造表面孔隙之型式及形狀係依第一方法階段期間及第二方法階段期間之方法參數而定。爲了得到最適合設定要求之孔結構，其在兩個方法階段均須適當地選擇參數，更佳爲溫度及時間。

這些參數係依表面欲經修改之金屬或合金的型式、依欲裝設或自此表面層去除之物質、依所使用氧化及/或還原劑之型式、及依所需孔結構（例如其大小）而定。如果依照本發明經金屬之體熱處理修改表面係在氣體大氣中實行，則大氣之溫度及各暴露時間因此如金屬或合金之型式的函數、如所使用氧化及還原劑之型式的函數及/或如所需孔結構之函數，對欲處理表面調整。

其已證明在鋼處理期間，第一方法階段較佳爲在 800℃ 至 1300℃，特佳爲 1000℃ 至 1200℃ 之溫度進行。對於熱處理之時間較佳爲選擇 10 至 200 分鐘，較佳爲 30 至 120 分鐘之時間長度。對於鈦、Cr-Co 或其他材料，所述參數可作爲最先參考點，但是通常實行進一步最適化。

第二方法階段（例如還原步驟）較佳爲在 900℃ 至 1400℃ 之溫度進行 5 分鐘至 120 分鐘之時間，更佳爲 60 至 120 分鐘之時間。

爲了在第一方法階段製造氧化層，其將表面有利地暴露於氧成分爲 1 至 100% 之大氣。其較佳爲使用空氣作爲氧

化劑。然而依欲氧化之金屬及所需孔結構之形狀而定，藉富氧空氣或技術上純氧作為氧化劑進行氧化亦為有利的。其較佳為在此使用具有至少 50% 之氧含量，特佳為至少 90% 之氧的大氣。如果適用，則在此情形必須適當地調整氧化處理之溫度。其亦已顯示其他氧化劑（例如水氣、蒸氣、二氧化碳、或氮與氧之混合物）適合發生依照本發明之氧化。

在本發明之一個具體實施例中，表面之氧化可同樣地 在其他熱處理或轉變步驟期間如副作用而發生或製造。例如在熱軋期間已將金屬表面氧化，使得不必實行另外之分別氧化。

氧化層之還原較佳為在氫大氣中進行。在此已證實使用具至少 75% 之氫含量，較佳為至少 90%，特佳為至少 98% 之氫的還原大氣。除了氫或另外亦可將含 CO 大氣用於還原。

其已證明依照本發明以相當高之碳含量處理 Co-Cr 合金，則在第二方法階段中利用存在於合金中之一部份碳原子還原非金屬物質。碳作為還原劑之觀察特性可為例如將碳加入用於第二方法階段之氫或 CO 大氣而慎重地使用。

在本發明之一個較佳具體實施例中，氧化係在空氣中進行，而且後續還原係在純氫大氣中進行。

依照本發明之方法之目的為製造孔隙金屬表面。關於此點，其起初在第一方法階段（例如氧化步驟）期間將非金屬沉積於金屬體表面，及在第二方法階段期間（例如在

還原步驟期間)再度去除使得殘留所需孔隙。這兩個方法階段係有利地緊接進行。更佳為如果表面在兩個方法階段之間，更佳為在氧化與還原步驟之間，未暴露於任何其他熱處理程序則有利。

此方法依照本發明係有利地用於處理沃斯田不銹鋼體、Co-Cr 合金、鎳合金、鈦、鉭、或含這些物質之合金的表面。在此，整體或僅欲處理體之表面連續地暴露於兩個方法階段，即例如起初氧化繼而還原大氣。

本發明較佳為用於修改醫用或藥用目的裝置之表面結構。其依照本發明修改例如醫用植入物，例如植牙、支架、外科用具、導管、義肢或人造關節、或製造此植入物與假體之材料。

表面孔隙改良植入物與人體或動物組織或骨頭間之接觸。另一方面，植入物或義肢及外科用具經常具有塗層，例如羥基磷灰石塗層。經由使用依照本發明之方法明確地達成此層之改良黏附性。

更佳為在醫學技術及手術之領域，及其他技術領域，依照本發明形成之孔隙可用於將活性物質、同位素、對抗癌症之放射性物質、或醫藥品沉積於該孔隙中，如此被散佈至環境或引入周圍組織。

依照本發明方法之另一個較佳應用領域為處理金屬表面以改良其在後續塗刷或塗覆之黏附特性。

本發明之另外應用領域為修改熱交換器之表面結構以改良沿熱交換器表面之熱轉移及流動條件。依照本發明之

經修改表面對催化轉化器及電池組亦有優點。

其亦已證明經本發明可以控制方式影響表面之光學性質（例如吸收力）。其中一個可能之應用領域為太陽能收集器。

目前需要界定結構或孔隙之表面經常經粉末塗覆或粉末燒結而製造。本發明組成替代這些相當昂貴方法之節省成本可能性。

最後，薄金屬體亦可不僅修改其表面，亦製造依照本發明之全部孔隙體。此孔隙金屬體可例如作為過濾器。

其已證明在製造或去除非金屬成分之兩個方法階段期間發生合金元素增加擴散至金屬表面中。有利地，依照本發明之方法因此用於以控制方式將金屬表面合金。其特佳為以此方式在金屬體上製造數微米厚表面層，其中 Cr 或 Mo 含量相較於其餘表面層增加。例如其發現此最外層之 Cr 含量可增加 5 至 15%。

此使最外表面層經控制富元素在其中表面之抗腐蝕性（例如保護醫學植入物隔離體製造之酸）極重要之應用中具有更佳之優點。

本發明之一個進一步較佳應用領域為表面硬度的增加，更佳為微機械或電子成分增加。適當地選擇方法參數則其形成粒度特別小之表面層。其乃歸因於如果在方法中每單位面積形成非常多之新小顆粒，則在第二方法階段中去除非金屬原子後殘留之金屬原子本身組成新顆粒，其造成高表面硬度。

本發明相較於先行技藝具有許多優點。依照本發明之方法可訂製表面孔隙。孔隙之深度及大小可經氧化及還原步驟之方法參數的適當選擇而設定。更佳為依照本發明可製造經常具有光滑表面結構之沃斯田不銹鋼 Co-Cr 合金、鈦及鉭材料，使得後續塗層持續較佳且耐久。

本發明及本發明之額外細節在以下藉圖式中提出之例示具體實施例更詳細地解釋。圖式顯示依照本發明處理之金屬表面的相片。

實例 1:

將 AISI316 型鋼在氧化大氣中於 1200°C 氧化 30 分鐘，繼而在 100% 氫大氣中於約 1150°C 還原 30 分鐘。如此製造大小為 1 微米至 10 微米間之孔隙，而且形成之孔隙通道達到數微米之深度。第 1 及 2 圖顯示所製造孔隙之相片。

實例 2:

第 3 圖顯示其表面在熱軋期間氧化且繼而在氫大氣中於 1170°C 還原之熱軋線的放大圖。表面之孔隙清晰可見。

實例 3:

依照本發明修改鈦植牙之表面孔隙。其發現在植入人體或動物體後，植牙之表面地形對方法及生物方法之速度具有大影響。其適用於奈米範圍之方法至微米程度或巨粒子之方法。

【圖式簡單說明】

圖式顯示依照本發明處理之金屬表面的相片。

五、中文發明摘要：

本發明關於一種用於修改金屬體之表面結構，更佳為用於增加表面孔隙的方法，其中起初將金屬體表面暴露於氧化大氣，繼而暴露於還原大氣。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a method for the modification of the surface structure of a metal body, more preferably for the increase of the surface porosity, wherein a surface of the metal body is initially exposed to an oxidizing atmosphere and subsequently is exposed to a reducing atmosphere.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於修改金屬體之表面結構，更佳為用於增加表面孔隙的方法，其中金屬體為一種包括以至少一種金屬 Fe、Cu、Co、Cr、Ti、Ta、Mo、Mn、與 Si 作為主成分或添加物的金屬合金，及其中在第一方法階段於金屬體表面製造一表面層，其含至少一種非金屬物質，更佳為 C、O、N、S、或 P，繼而在第二方法階段自表面層至少部份地去除含於表面層之非金屬物質至少之一。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第一方法階段及/或第二方法階段包括數個方法步驟，其中在各方法步驟中將至少一種非金屬物質沉積於表面層及/或自表面層去除。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項任一項之方法，其中重複地進行第一及第二方法階段之次序。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項任一項之方法，其中在第一及/或第二方法階段將金屬體在界定氣體大氣中暴露於熱處理。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中在第一方法階段將金屬體之表面暴露於氧化大氣，及在第二方法階段暴露於還原大氣。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中在第一方法階段將金屬體於含氧、水及/或二氧化碳作為氧化劑之大氣中氧化。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中氧化大氣具有至少 50%，較佳為至少 75%，特佳為至少 90%之氧含量。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項任一項之方法，其中在第二方法階段將金屬體於含氫及 / 或一氧化碳作為還原劑之大氣中修改。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中還原大氣具有至少 75%，較佳為至少 90%，特佳為至少 99% 之氫含量。
10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項任一項之方法，其中在第一方法階段將表面處理 10 至 220 分鐘，較佳為 30 至 120 分鐘之時間。
11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項任一項之方法，其中在第一方法階段於 800°C 至 1300°C，較佳為 1000°C 至 1200°C 之溫度製造表面層。
12. 如申請專利範圍第 1 至 11 項任一項之方法，其中在第二方法階段於 900°C 至 1400°C，較佳為 1200°C 至 1300°C 之溫度至少部份地再度去除非金屬物質。
13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項任一項之方法，其中修改沃斯田不銹鋼體、Co-Cr 合金、鈦、鋁、或含這些物質之合金的表面。
14. 如申請專利範圍第 1 至 13 項任一項之方法，其中修改醫用或藥用目的裝置（更佳為植入物）之表面結構。
15. 如申請專利範圍第 1 至 14 項任一項之方法，其中表面孔隙增加，而且將活性物質，更佳為在醫用或藥用方面為活性之活性物質沉積於孔隙中。
16. 如申請專利範圍第 1 至 15 項任一項之方法，其中金屬合金為以鉻合金之鋼或不銹鋼。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

本發明相較於先行技藝具有許多優點。依照本發明之方法可訂製表面孔隙。孔隙之深度及大小可經氧化及還原步驟之方法參數的適當選擇而設定。更佳為依照本發明可製造經常具有光滑表面結構之沃斯田不銹鋼 Co-Cr 合金、鈦及鋁材料，使得後續塗層持續較佳且耐久。

本發明及本發明之額外細節在以下藉圖式中提出之例示具體實施例更詳細地解釋。圖式顯示依照本發明處理之金屬表面的相片。

實例 1:

將 AISI316 型鋼在氧化大氣中於 1200°C 氧化 30 分鐘，繼而在 100% 氫大氣中於約 1150°C 還原 30 分鐘。如此製造大小為 1 微米至 10 微米間之孔隙，而且形成之孔隙通道達到數微米之深度。第 1 及 2 圖顯示所製造孔隙之相片。

實例 2:

第 3 圖顯示其表面在熱軋期間氧化且繼而在氫大氣中於 1170°C 還原之熱軋線的放大圖。表面之孔隙清晰可見。

實例 3:

依照本發明修改鈦植牙之表面孔隙。其發現在植入人體或動物體後，植牙之表面地形對方法及生物方法之速度具有大影響。其適用於奈米範圍之方法至微米程度或巨粒子之方法。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示實例 1 所製造孔隙之相片。

第 2 圖顯示實例 1 所製造孔隙之相片。

第 3 圖顯示實例 1 所製造孔隙表面在熱軋期間氧化且繼而在氫大氣中於 1170°C 還原之熱軋線的放大圖。