

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61L 27/32

A61L 27/06 C25D 9/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410000725.7

[43] 公开日 2004年12月29日

[11] 公开号 CN 1557505A

[22] 申请日 2004.1.16

[21] 申请号 200410000725.7

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084-82 信箱

[72] 发明人 张人佶 唐光昕 颜永年 卢清萍

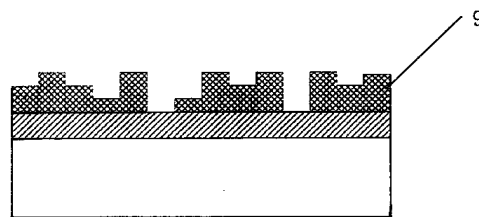
林 峰 吴任东 熊 卓

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种金属表面结构梯度生物涂层及其制备方法和应用

[57] 摘要

一种金属表面结构梯度生物涂层及其制备方法和应用，涉及一种对金属表面改性处理的复合氧化方法。该方法先用阳极氧化在基体表面形成致密的纯锐钛矿型二氧化钛薄膜，然后用微弧氧化在致密氧化膜表面生成含钙、磷的多孔的纯锐钛矿型或锐钛矿和金红石混合型二氧化钛涂层。涂层基体为钛或钛合金，其结构特征是“内层致密+表层凸凹不平多孔”的梯度结构。临床实践表明，致密的二氧化钛薄膜可以有效阻止有害金属离子向体液溶出；表层的多孔结构有利于骨组织的生长，可提高骨组织与植入体的黏附性，并且有利于细胞增殖；钙、磷元素有利于涂层在体液中形成类骨羟基磷灰石。该方法具有制备工艺简单、易于操作、适用性强、制备的涂层与基体结合紧密等优点。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种金属表面结构梯度生物涂层, 其特征在于: 所述的生物涂层由与基体紧密结合的致密内层氧化膜和凸凹多孔的外层氧化涂层构成, 所述基体为钛或钛合金, 内层氧化膜为纯锐钛矿型二氧化钛, 外层为含钙、磷的纯锐钛矿型或锐钛矿和金红石混合型二氧化钛。

2. 一种制备金属表面结构梯度生物涂层的复合氧化工艺, 其特征在于该方法包括如下步骤:

(1) 将钛或钛合金试件浸在含有草酸或磷酸溶液的不锈钢电解槽中, 溶液的摩尔浓度为 0.05~0.5mol/L, 将试件作为阳极氧化的一个电极, 不锈钢电解槽作为阳极氧化的另一电极, 在两极间施加 100~300V 直流电压, 时间为 1~30min;

(2) 将经阳极氧化的带有致密氧化膜的试件作为微弧氧化的一个电极放入另一个含有磷酸根离子和钙离子的电解质溶液的不锈钢电解槽中, 所述电解液中含 0.01~0.5mol/L 的钙离子和 0.001~0.5mol/L 的磷酸根离子, 电解槽作为微弧氧化的另一电极, 施加 150~600V 直流电压, 时间为 5~60min, 在致密氧化膜表面生成含钙、磷的凸凹不平的多孔氧化涂层。

3. 按照权利要求 2 所述的复合氧化工艺, 其特征在于: 其中提供钙离子的电解质为醋酸钙、硝酸钙、草酸钙; 提供磷酸根离子的电解质为磷酸钠、磷酸氢钠、磷酸二氢钠、磷酸钾、磷酸氢钾、磷酸二氢钾、 β -甘油磷酸钠或 β -甘油磷酸钾的任一种。

4. 按照权利要求 1 所述的金属表面结构梯度生物涂层在治疗人体硬组织中作为植入体的应用。

5. 按照权利要求 4 所述的应用, 其特征在于: 所述的植入体包括人工关节、人工骨、脊骨矫正杆、骨髓内钉、牙科植入物或头盖骨。

一种金属表面结构梯度生物涂层及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种对金属制件表面的改性处理技术，特别涉及利用阳极氧化和微弧氧化相结合的复合氧化方法制备金属表面结构梯度生物涂层的方法。

背景技术

金属制件表面的改性处理，对于在汽车、航空、航天、机械、医疗等部门中都将有广泛的应用。过去在金属表面制备涂层的方法有等离子喷涂、溶胶-凝胶等方法，但是等离子喷涂技术制得的涂层容易脱落，也难以制备出均匀的多孔表面结构。溶胶-凝胶技术制得的表面涂层与基体的结合强度较低，加之后续的高温热处理，使涂层的相结构发生了改变。

70年代，前苏联科学工作者发现，有些金属在阳极氧化工程中施以高电压，在金属表面会产生弧光放电现象，从而对生成的氧化膜有可能引起相和结构的变化，以改善金属表面的耐磨、耐腐蚀性，并提出了微弧氧化的概念。例如俄罗斯专利SU 1775507中，公开了一种微弧氧化镀覆金属表面的方法，采用在硅酸盐碱性溶液中，加入含泡沫的去污液，实施例给出的氧化层的厚度不大于15微米，近年来，该方法已得到世界各国学者的广泛关注，但是该方法所制备的氧化层为单层结构。

US5147151中公开了一种方法：在电解槽中使用一种包含水溶性或酸性的硅酸盐和含氧酸盐的水溶液的悬浮液。在该专利的八个实施实例中，给出的氧化层厚度为40微米以下，也为单层结构。

GB97/00664提供了一种在金属表面形成的陶瓷镀覆层，此方法特征在于采用一至少为700V的高压交流电源的电流流经待镀覆金属的表面和另一相反的电极，从而引起在所述金属表面上形成的氢氧化物，被仿生介电击穿、加热、溶化，最终形成涂层覆层。该技术方案中所用的电源是一至少为700V的经波形修正的交流电源，是直接从电网获取的大电流脉冲的单相交流电源，这可能存在一些严重的缺点，对电网造成一种冲击和污染。

在医学领域，钛及钛合金是人体硬组织植入体常用的材料，已在人工关节、人工骨、脊骨矫正杆、骨髓内钉、牙科植入物、头盖骨等方面获得了广泛的应用。它具有密度小、比强度高，弹性模量低，耐腐蚀性能好等优点，但将其直接植入到人体中还存在许多问题，如与骨结合强度低、生物活性差、愈合时间长及在生理环境中向基体游离金属离子等问题。为了克服上述问题，对钛及钛合金表面进行生物改性具有十分重要的意义。二氧化钛具有较低的固有毒性，在水中的溶解度很低，与生物分子的反应活性很低，接近化学惰性，并具有明显的抗炎作用。1995年，日本人提出的在钛合金表面合成多孔二氧化钛层的微弧氧化工艺，它是在金属基体上直接制备多孔表层，而不形成内层致密的二氧化钛薄膜，不能有效阻止有害金属离子的溶出。

发明内容

本发明的主要目的是制备一种与基体金属结合紧密，又具有一定功能（如耐蚀性、生物相容性）的结构梯度生物涂层，更确切的说是在钛或钛合金表面形成一层具有内层致密的二氧化钛薄膜、表层为含钙、磷的具有结构梯度的多孔生物涂层。

本发明的另一个目的是提供一种金属表面结构梯度涂层的制备方法，即提供一种简单经济，易于操作，且没有环境污染，对电网没有干扰的复合氧化法。

本发明的再一个目的是提供一种所制备的金属表面结构梯度涂层在治疗人体硬组织中的应用。

本发明的目的是通过如下技术方案实现的：

一种金属表面结构梯度生物涂层，其特征在于：所述的生物涂层由与基体紧密结合致密的内层纯锐钛矿型二氧化钛薄膜和外层凸凹不平的纯锐钛矿或锐钛矿和金红石混合型二氧化钛多孔涂层构成，所述基底为钛或钛合金。

一种制备金属表面结构梯度生物涂层的复合氧化工艺，其特征在于该方法包括如下步骤：

(1) 将钛或钛合金试件浸在含有草酸或磷酸溶液的不锈钢电解槽中，溶液的摩尔浓度为0.05~0.5mol/L，将试件作为阳极氧化的一个电极，不锈钢电解槽作为阳极氧化的另一电极，在两极间施加100~300V直流电压，时间为1~30min。

(2) 将经阳极氧化的带有致密氧化膜的试件作为微弧氧化的一个电极放入另一个含有磷酸根离子和钙离子的电解质溶液的不锈钢电解槽中，所述电解液中含0.01~0.5mol/L的钙离子和0.001~0.5mol/L的磷酸根离子，电解槽作为微弧氧化的另一电极，施加150~600V直流电压，时间为5~60min，在致密氧化膜表面生成含钙、磷的凸凹不平的多孔氧化涂层。

在本发明中，提供钙离子的电解质为醋酸钙、硝酸钙或草酸钙；提供磷酸根离子的电解质为磷酸钠、磷酸氢钠、磷酸二氢钠、磷酸钾、磷酸氢钾、磷酸二氢钾、β-甘油磷酸钠或β-甘油磷酸钾的任一种。

本发明还提供所制备的钛及钛合金表层结构梯度生物涂层在治疗人体硬组织中作为植入体的应用。所述的植入体包括人工关节、人工骨、脊骨矫正杆、骨髓内钉、牙科植入物或头盖骨等。

本发明中提及的复合氧化工艺是将阳极氧化制备的致密薄膜作为底层，再利用微弧氧化在此致密薄膜上制备出多孔的含钙、磷的具有结构梯度的生物涂层，所获得的生物活性表层的结构特征是“内层致密+表层凸凹不平多孔”的梯度结构，该结构梯度涂层经后续的水热处理或体液环境下可以在涂层表面生长出类骨羟基磷灰石，有利于促进植入物的生物活性和生物相容性。临床实践表明，致密的二氧化钛薄膜可以有效阻止有害金属离子向体液溶出；植入体表层的多孔结构有利于骨组织的生长，可提高骨组织与植入体的黏附性，并且微孔表面有利于细胞增殖；钛及钛合金表层的钙和磷可提高植入体的生物活性。在本发明中，在几乎不改变钛及其合金制件的机械尺寸的情况下，在其表面生成坚硬、耐腐蚀、具有良好生物学性能，渴望广泛应用于各类硬组织植入体表面生物改性。同时在进行阳极氧化和微弧氧化

的整个过程中可以采用同一个电源提供所需的电压，具有制备工艺简单、易于操作、适用性强、制备的涂层与基体结合紧密等优点。

附图说明

图 1 为复合氧化法所用装置的结构示意图。

其中：1、直流电源；2、搅拌系统；3，不锈钢电解槽（阴极）；4、纯钛试件（阳极）；5，电解液；6，冷却水。

图 2 表示利用阳极氧化法在金属基体上制备出的致密的二氧化钛薄膜的结构示意图。

图 3 表示利用阳极氧化和微弧氧化在致密薄膜上形成的表面凸凹多孔的具有结构梯度的生物涂层结构示意图。

具体实施方式

本发明所指的金属是钛及其合金，具体地说是采用复合氧化方法，首先利用阳极氧化在金属表面形成阳极氧化致密薄膜，然后在阳极氧化致密薄膜上利用微弧氧化，使金属表面出现微弧（等离子体），从而形成了内层平整致密、表层凸凹多孔的具有结构梯度的生物涂层。

下面结合附图对本发明作进一步的描述。本发明所述的方法用于纯钛及其合金材料表面生成二氧化钛结构梯度氧化涂层，其具体操作过程如下：

在阳极氧化时，将所述金属试件浸在含有草酸或磷酸溶液的不锈钢电解槽 3 中，并作为阳极氧化的一个电极，不锈钢电极槽作为另一个电极，其中溶液的摩尔浓度为 0.05~0.5mol/L。将不锈钢电解槽放在一塑料槽中，在阳极氧化过程中通入冷却水 6，并利用搅拌系统 2 对电解质溶液进行搅拌。电源 1 采用三相交流电，并通过整流器将交流电转变为直流电，利用调压器控制电压为 100~300V 之间。可调解电压、电流密度和延长氧化时间提高氧化膜的生长速率。

在微弧氧化时，将经过阳极氧化的钛试件浸在含有钙离子和磷酸根离子的电解质溶液的不锈钢电解槽中，并作为微弧氧化的一个电极，不锈钢电极槽作为另一个电极，其中钙离子的摩尔浓度为 0.01~0.5mol/L，磷酸根离子的摩尔浓度为 0.001~0.05mol/L。将不锈钢电解槽放在一塑料槽中，在微弧氧化过程中通入冷却水，并利用搅拌系统对电解质溶液进行搅拌。电源采用三相交流电，并通过整流器将交流电转变为直流电，利用调压器控制电压为 150~600V 之间。可调解电压、电流密度和延长氧化时间提高氧化涂层的生长速率。

本发明制备出的结构梯度生物涂层，其内层 7 平整致密，外层 9 凸凹多孔且含有无定型钙磷盐。这种含钙、磷的结构梯度生物涂层可用作人体硬组织植入体的生物活性表层，其原因是：一方面，致密的内层可以有效阻止金属离子向体液溶出，有利于提高表面涂层与基体的结合力；另一方面，凸凹多孔的表层有利于细胞的黏附和生长；无定型钙磷盐在后热处理或体液环境下可以形成骨样磷灰石，可以改善植入体的生物活性和生物相容性。该复合氧化法制备的结构梯度生物涂层与基体结合牢固，并具有适宜的表面硬度。该复合氧化法适宜在

牙科、脑外科、骨科、颌面外科等人体硬组织植入体表面生物改性。

下面是采用本发明的纯钛复合氧化的几个实施例：

实施例 1：

1) 以纯钛为基体，首先对纯钛进行阳极氧化处理：用 0.5M/L 的草酸溶液作为电解液，并以纯钛作为阳极，不锈钢电解槽为阴极，采用直流电源，电压分别为 100V，200V，300V，电流密度变化范围为 300~50mA/cm²，氧化时间分别为 2min，10min，30min，对纯钛试件进行阳极氧化。

2) 制电解质溶液，使其含 0.5mol/L 的醋酸钙与 0.05mol/L 的 β-甘油磷酸钠。以经阳极氧化的试件为阳极、不锈钢电解槽为阴极，分别采用直流高电压 150，300V，600V 时，电流密度为 5~100mA/cm²，氧化时间分别为 5min，30min，60min。

该组工艺方法制备的具有结构梯度的二氧化钛涂层由内层致密（厚度为 1.0~5 μm）和外层多孔的二氧化钛（厚度为 2~30 μm）组成。其内层厚度可达到 5 μm；硬度可达 HV_{200g}350；与基体结合力可达 50N；表层厚度可达到 30 微米；硬度可达 HV_{200g}1300；与基体结合力可达 55N。经后续的水热处理后其涂层表面得到类骨羟基磷灰石。

实施例 2：

1) 以 Ti6Al4V 为基体，首先对 Ti6Al4V 进行阳极氧化处理：用 0.5M/L 的磷酸溶液作为电解液，以纯钛作为阳极，不锈钢电解槽为阴极，采用直流电源，电压分别为 100V，200V，300V，电流密度变化范围为 300~180mA/cm²，氧化时间为 2min，10min，30min，对纯钛试件进行阳极氧化。

2) 配制电解质溶液，使其含 0.05mol/L 的钙离子与 0.001mol/L 的磷酸根离子，以经阳极氧化的试件为阳极、不锈钢电解槽为阴极，电流密度为 20mA/cm²，60mA/cm²，100mA/cm² 时，电压为 200~420V，氧化时间为 5min，10min，30min。

该组工艺方法制备的具有结构梯度的生物涂层由内层致密（厚度为 1.2~5 μm）和外层多孔的二氧化钛（厚度为 1.7~20.0 μm）组成。其内层厚度可达到 5 μm；硬度可达 HV_{200g}370；与基体结合力可达 48N；表层厚度可达到 10 微米；硬度可达 HV_{200g}830；与基体结合力可达 46N。经后续的水热处理后其涂层表面得到类骨羟基磷灰石。

实施例 3：

1) 首先对 Ti6Al7Nb 进行阳极氧化处理：用 0.05M/L 的草酸溶液作为电解液，以钛合金作为阳极，不锈钢电解槽为阴极，采用直流电源在恒定电压 125V，电流密度变化范围为 300~180mA/cm²，氧化时间为 30min，对纯钛试件进行阳极氧化。

2) 配制电解质溶液，使其含 0.01mol/L 的钙离子与 0.001mol/L 的磷酸根离子，以经阳极氧化的试件为阳极、不锈钢电解槽为阴极，采用直流高压电源，取电流密度 40mA/cm² 时，氧化时间分别为 5~40min，电压为 200~430V。

该组工艺方法制备的具有结构梯度的二氧化钛涂层由内层致密（厚度为 $0.7\ \mu\text{m}$ ）和外层多孔的二氧化钛（厚度为 $2\sim 15.0\ \mu\text{m}$ ）组成。其内层厚度可达到 $2\ \mu\text{m}$ ；硬度可达 $\text{HV}_{200\text{g}}270$ ；与基体结合力可达 32N ；表层厚度可达到 $5\ \mu\text{m}$ ；硬度可达 $\text{HV}_{200\text{g}}630$ ；与基体结合力可达 36N 。经后续的水热处理后其涂层表面得到类羟基磷灰石。

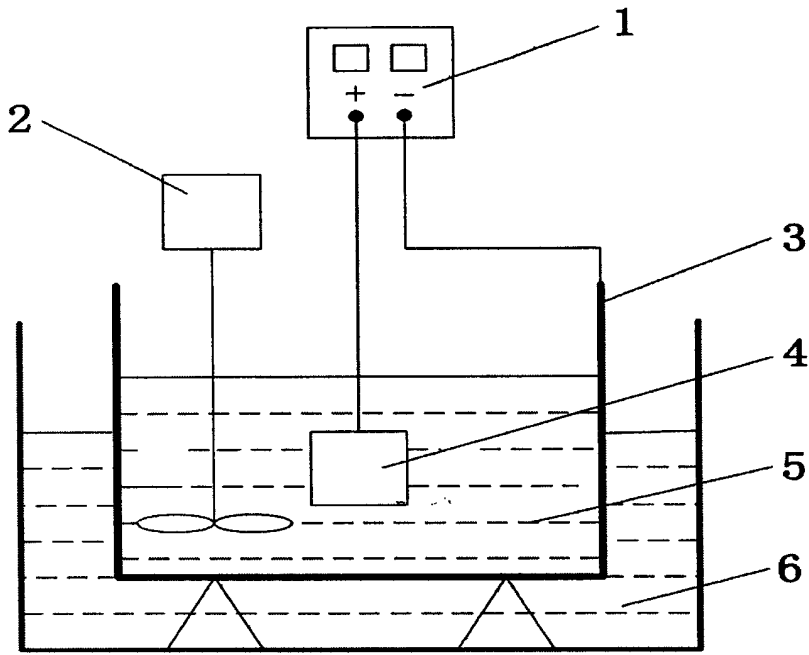


图 1

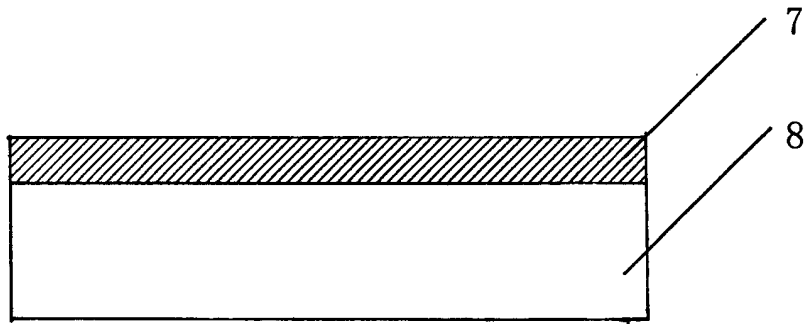


图 2

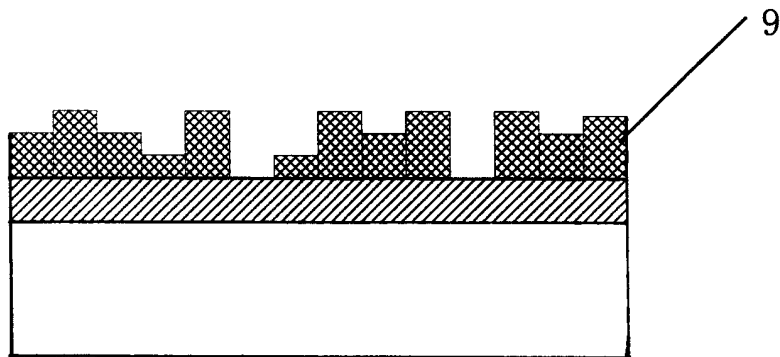


图 3