



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104138616 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201410352632. 4

(22) 申请日 2014. 07. 23

(71) 申请人 深圳清华大学研究院

地址 518057 广东省深圳市南山区科技园高新南七道

(72) 发明人 王松 卢俊哲 廖振华 刘伟强

(74) 专利代理机构 深圳市惠邦知识产权代理事务所 44271

代理人 孙菊梅

(51) Int. Cl.

A61L 27/30 (2006. 01)

A61L 27/42 (2006. 01)

C23C 8/10 (2006. 01)

C23C 14/48 (2006. 01)

C23C 16/26 (2006. 01)

C23C 28/04 (2006. 01)

B32B 15/04 (2006. 01)

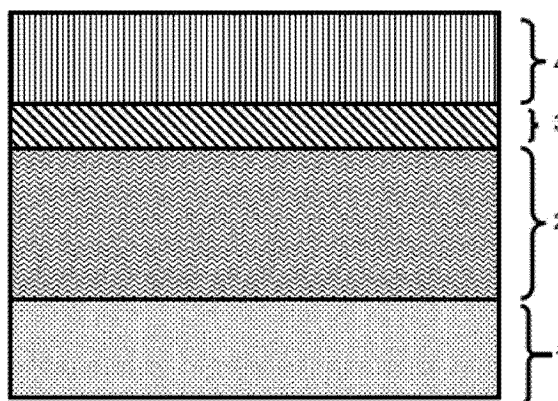
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜,所述复合膜是在医用钛及钛合金表面按顺序依次制备有一层氧化层、一层碳/碳化钛镀碳层和一层类金刚石层。本发明还公开上述复合膜的制备方法。本发明制备的复合膜由于基于原位生长具有较大膜基结合力、较大薄膜厚度,薄膜综合性能优异,而且本发明工艺简单、性价比高、可大批量生产。



1. 一种医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜,其特征在于:所述复合膜是在医用钛及钛合金表面按顺序依次制备有一层氧化层、一层碳/碳化钛镀碳层和一层类金刚石层。

2. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜,其特征在于:所述复合膜总厚度为 $1.8 \sim 3.6 \mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜,其特征在于:所述氧化层主要成分为金红石型二氧化钛,其厚度为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜,其特征在于:所述碳/碳化钛镀碳层中,C-C结构中 sp^2 键含量 $50\% \sim 66\%$, sp^3 键含量 $34\% \sim 50\%$,镀碳层厚度为 $300 \sim 600\text{nm}$ 。

5. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜,其特征在于:所述类金刚石层中,C-C结构中 sp^2 键含量 $40\% \sim 50\%$, sp^3 键含量 $50\% \sim 60\%$,类金刚石层厚度为 $500 \sim 1000\text{nm}$ 。

6. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

- (1) 预处理:对医用钛或钛合金试样表面依次进行磨抛、超声清洗、干燥;
- (2) 热氧化处理:将经过预处理的钛或钛合金试样放入管式炉中进行热氧化处理;
- (3) 碳离子注入处理:将热氧化处理后的钛或钛合金试样进行碳离子注入处理;
- (4) 将经过碳离子注入后的试样进行喷涂类金刚石膜处理。

7. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,试样经过磨抛后,表面粗糙度为 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$,然后在无水乙醇或丙酮溶液中超声清洗20-30分钟,再在去离子水中超声清洗20-30分钟,最后放置在真空干燥箱中干燥20-30小时待用。

8. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,热氧化处理温度为 $600 \sim 700^\circ\text{C}$,热氧化时间为 $2 \sim 4$ 小时,热氧化过程中不断通入氮氧混合气体,氮气与氧气比例控制在 $3:1-4:1$,冷却方式采用自然冷却,冷却至室温,冷却过程中依然有相同比例的氮氧混合气体不断通入。

9. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,碳离子注入处理是指碳离子注入能量 60keV ,注入剂量为 $(1 \sim 50) \times 10^{15}$ 个/ cm^2 。

10. 如权利要求1所述的医用钛及钛合金表面氧化-镀碳-类金刚石复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,所述的喷涂类金刚石膜处理是指,采用等离子体气相沉积喷涂,所用气体为 CH_4 或 C_2H_2 和 H_2 ,其中 CH_4 或 C_2H_2 气体流量为 $30-60$ 标准毫升/分钟, H_2 气体流量为 $30-90$ 标准毫升/分钟,所用气压为 $1 \sim 5\text{Pa}$,基底温度为 $60 \sim 200^\circ\text{C}$,功率为 $200 \sim 300\text{W}$,喷涂时间为 $0.5 \sim 4$ 小时。

一种医用钛及钛合金表面氧化 - 镀碳 - 类金刚石复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于医用金属材料表面处理领域,具体涉及一种医用钛及钛合金表面氧化 - 镀碳 - 类金刚石 ($\text{TiO}_2\text{-C/TiC-DLC}$) 复合膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 钛及钛合金因具有优异的比强度、弹性模量、生物相容性等性能在生物医学领域有着广泛应用,尤其是用做硬组织替代材料,如用做人工关节、人工椎间盘等假体的结构材料等。但钛及钛合金具有极差的耐磨损性能,钛合金假体植入人体后在人体复杂生理和力学环境作用下,耐磨损寿命显著不足,甚至会因产生大量磨损颗粒而导致骨溶解造成植入失败。耐磨性不足已极大地限制了钛及钛合金在生物医学领域的广泛应用,随着表面工程技术的兴起,因此,近年来国内外都在积极开发钛及钛合金表面耐磨改性工艺技术。

[0003] 目前用于提高钛及钛合金耐磨损性能的表面改性处理方法主要有:

[0004] (1) 离子注入方法,主要是采用高能量离子轰击材料表面获得薄膜,结合力较好,不会出现剥落等现象,但最大不足是注入层非常薄,通常不超过 $1\ \mu\text{m}$,一旦注入层被破坏后,基体将直接暴露并参与摩擦。且该工艺花费巨大,性价比较低。

[0005] (2) 镀类金刚石薄膜方法,DLC 具有极高硬度和耐磨性能,但 DLC 是一种脆性材料,在生长过程中与基片材料物理性能不匹配,产生较大内应力,从而薄膜与基体结合强度较差,限制了膜与基体的连接及薄膜厚度。

[0006] (3) 激光改性方法,涂层与基体之间为结合强度很高的冶金结合,涂层厚度较大,具有硬度高、摩擦系数小、耐磨、耐蚀和耐高温等优异性能,但因熔池快速冷却会使薄膜中脆相生成且表面产生较高残余应力,会产生裂纹。此外,处于过热状态的熔池中可能形成气泡,在融覆层中有时会出现微孔和孔隙。

[0007] (4) 氧化处理方法,具有工艺简单、性价比高、原位生长、薄膜厚度较大等优点,但薄膜晶粒生长过程不易控制,常规氧化方法易出现生长不均匀以及过度生长等现象,降低薄膜综合性能。

[0008] 目前,单一的耐磨改性薄膜一般都不能较好地满足人体复杂力学和生理环境的要求,未来发展趋势是制备复合薄膜,解决单一薄膜结合力不足、薄膜厚度不足等问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于针对上述各种现有改性方法的不足,提出一种基于原位生长具有较大膜基结合力、较大薄膜厚度、薄膜综合性能优异且工艺简单、性价比高、可大批量生产、应用范围广、可处理复杂结构的耐磨改性制备工艺。

[0010] 本发明公开了一种医用钛及钛合金表面氧化 - 镀碳 - 类金刚石 ($\text{TiO}_2\text{-C/TiC-DLC}$) 复合膜,所述复合膜是在医用钛及钛合金表面按顺序依次制备有一层氧化层、一层碳 / 碳化钛镀碳层和一层类金刚石层。

[0011] 所述复合膜总厚度为 1.8 ~ 3.6 μm 。

[0012] 所述氧化层主要成分为金红石型二氧化钛,其厚度为 1 ~ 2 μm 。

[0013] 所述碳 / 碳化钛镀碳层中,C-C 结构中 sp^2 键含量 50% ~ 66%, sp^3 键含量 34% ~ 50%,镀碳层厚度为 300 ~ 600nm。

[0014] 所述类金刚石层中,C-C 结构中 sp^2 键含量 40% ~ 50%, sp^3 键含量 50% ~ 60%,类金刚石层厚度为 500 ~ 1000nm。

[0015] 本发明还公开了上述医用钛及钛合金表面氧化 - 镀碳 - 类金刚石复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0016] (1) 预处理:对医用钛或钛合金试样表面依次进行磨抛、超声清洗、干燥;

[0017] (2) 热氧化处理:将经过预处理的钛或钛合金试样放入管式炉中进行热氧化处理;

[0018] (3) 碳离子注入处理:将热氧化处理后的钛或钛合金试样进行碳离子注入处理;

[0019] (4) 将经过碳离子注入后的试样进行喷涂类金刚石膜处理。

[0020] 步骤(1)中,试样经过磨抛后,表面粗糙度为 0.05 ~ 0.1 μm ,然后在无水乙醇或丙酮溶液中超声清洗 20-30 分钟,再在去离子水中超声清洗 20-30 分钟,最后放置在真空干燥箱中干燥 20-30 小时待用。

[0021] 步骤(2)中,热氧化处理温度为 600 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$,热氧化时间为 2 ~ 4 小时,热氧化过程中不断通入氮氧混合气体,氮气与氧气比例控制在 3:1-4:1,冷却方式采用自然冷却,冷却至室温,冷却过程中依然有相同比例的氮氧混合气体不断通入。

[0022] 步骤(3)中,碳离子注入处理是指碳离子注入能量 60keV,注入剂量为 (1 ~ 50) $\times 10^{15}$ 个 / cm^2 。

[0023] 步骤(4)中,所述的喷涂类金刚石膜处理是指,采用等离子体气相沉积喷涂,所用气体为 CH_4 或 C_2H_2 和 H_2 ,其中 CH_4 或 C_2H_2 气体流量为 30-60 标准毫升 / 分钟, H_2 气体流量为 30-90 标准毫升 / 分钟,所用气压为 1 ~ 5Pa,基底温度为 60 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$,功率为 200 ~ 300W,喷涂时间为 0.5 ~ 4 小时。

[0024] 本发明的有益效果在于:

[0025] (1) 由于钛或钛合金在自然放置状态下,表面会发生自然氧化,形成一层天然氧化膜,但这层氧化膜厚度只有几个纳米,不能提供足够的结合力及耐磨损耐腐蚀性能。本发明基于原位生长思想,首先在钛或钛合金表面制备了原位生长的二氧化钛薄膜,其主要成分为硬度和耐磨性极好的金红石型二氧化钛,通过合理调整氧化温度、时间、气氛和冷却方式等参数可控制氧化膜晶粒的生长,保证氧化膜致密地分布在表面上,且不出现生长不均匀或过度生长等状况,其厚度可达 1 ~ 2 μm ,极大保证了复合膜的总厚度,此外,该层氧化膜基于原位生长,本身与基底具有极高的结合力。因此,氧化膜最终作用是提高复合膜总厚度以及增强与钛或钛合金基底结合力。

[0026] (2) 采用高能量和高剂量的碳离子轰击氧化膜,在氧化膜的表面再制备一层厚度约为 300 ~ 600nm 碳离子注入层,该碳离子注入层因采用离子注入方法,与氧化膜会有较高的结合力。此外,会与氧化膜中未充分反应的钛元素结合形成 TiC ,由于镀碳层主要化学元素与外层的 DLC 层一样也是碳元素,会进一步增强与 DLC 层的结合力。因此,该碳 / 碳化钛镀碳层最终作用是作为过渡层提高与内层的氧化膜和与外层的 DLC 层之间的结合力,进而

改进了 DLC 膜结合力不足的问题。

[0027] (3) 采用等离子体化学气相沉积方法,在镀碳层基础上再制备一层厚度约为 500 ~ 1000nm 的类金刚石层,由于类金刚石自身具有极高的表面硬度和耐磨损耐腐蚀等性能,且该 DLC 膜厚度超过 0.5 μm ,将其作为复合膜的最外层极大地提高了钛或钛合金的耐磨损耐腐蚀等性能。

[0028] 综上,本发明有效地解决了钛或钛合金表面常规耐磨涂层结合力不足以及厚度太小的问题,由于金红石型二氧化钛、碳化钛以及类金刚石均是耐磨性极高的材料,且三者硬度呈现梯度变化趋势,较好地保证了该复合膜既有极高结合力又能显著改善基底的耐磨损耐腐蚀性能。

附图说明

[0029] 图 1 为本发明氧化-镀碳-类金刚石 ($\text{TiO}_2\text{-C/TiC-DLC}$) 复合薄膜结构示意图,其中 1 代表基底材料,2 代表氧化膜层,3 代表镀碳层,4 代表类金刚石层。

具体实施方式

[0030] 下面通过具体实施例结合附图对本发明作进一步阐述。

[0031] 实施例 1:

[0032] 本实施例采用医用钛盘作为试样,制备复合薄膜厚度大约为 2 μm ,表面纳米硬度约为 10.5GPa,碳/碳化钛镀碳层中 C-C 结构 sp^2 键含量 66%, sp^3 键含量 34%,厚度约为 300nm,类金刚石层中 C-C 结构 sp^2 键含量 50%, sp^3 键含量 50%,厚度约为 600nm。具体步骤如下:

[0033] (1) 试样经过磨抛后,表面粗糙度 0.05 ~ 0.1 μm ,然后在无水乙醇或丙酮溶液中超声清洗 20 分钟,再在去离子水中超声清洗 30 分钟,最后放置在真空干燥箱中干燥 24 小时待用。

[0034] (2) 将待处理试样放入管式炉中进行热氧化处理。热氧化温度为 600 $^{\circ}\text{C}$,氧化时间为 2 小时,氧化过程中不断通入氮氧混合气体,氮气与氧气比例控制在 3:1,冷却方式采用自然冷却至室温,但冷却过程中依然有相同比例的氮氧混合气体不断通入。

[0035] (3) 对处理后的钛试样进行碳离子注入,离子注入能量 60keV,注入剂量为 5×10^{15} 个/平方厘米。

[0036] (4) 对碳离子注入后的试样进行喷涂类金刚石膜处理,采用等离子体气相沉积喷涂,所用气体为 CH_4 和 H_2 ,其中 CH_4 气体流量为 30 标准毫升/分钟 (sccm), H_2 气体流量为 60 标准毫升/分钟 (sccm),所用气压为 1Pa,基底温度为 100 $^{\circ}\text{C}$,功率为 200W,喷涂时间为 1 小时。

[0037] 实施例 2:

[0038] 本实施例采用医用钛合金盘 (Ti6Al4V) 作为试样,制备复合薄膜厚度为 3.6 μm ,表面纳米硬度约为 12GPa,碳/碳化钛镀碳层中 C-C 结构 sp^2 键含量 50%, sp^3 键含量 50%,该层厚度约为 600nm,类金刚石层中 C-C 结构 sp^2 键含量 40%, sp^3 键含量 60%,该层厚度约为 900nm。具体步骤如下:

[0039] (1) 试样经过磨抛后,表面粗糙度 0.05 ~ 0.1 μm ,然后在无水乙醇或丙酮溶液中

超声清洗 30 分钟,再在去离子水中超声清洗 25 分钟,最后放置在真空干燥箱中干燥 30 小时待用。

[0040] (2) 将待处理试样放入管式炉中进行热氧化处理。热氧化温度为 700℃,氧化时间为 3 小时,氧化过程中不断通入氮氧混合气体,氮气与氧气比例控制在 4:1,冷却方式采用自然冷却,但冷却过程中依然有相同比例的氮氧混合气体不断通入。

[0041] (3) 对处理后的钛合金试样进行碳离子注入,离子注入能量 60keV,注入剂量为 5×10^{16} 个 / 平方厘米。

[0042] (4) 对碳离子注入后的试样进行喷涂类金刚石膜处理,采用等离子体气相沉积喷涂,所用气体为 C_2H_2 和 H_2 ,其中 C_2H_2 气体流量为 60 标准毫升 / 分钟, H_2 气体流量为 30 标准毫升 / 分钟,所用气压为 3Pa,基底温度为 200℃,功率为 200W,喷涂时间为 3 小时。

[0043] 实施例 3:

[0044] 本实施例采用医用钛合金 (Ti6Al4V) 人工颈椎间盘上终板关节假体作为试样,制备复合薄膜厚度大约为 $3 \mu m$,表面纳米硬度约为 11GPa,碳 / 碳化钛镀碳层中 C-C 结构 sp^2 键含量 60%, sp^3 键含量 40%,该层厚度约为 500nm,类金刚石层中 C-C 结构 sp^2 键含量 40%, sp^3 键含量 60%,该层厚度约为 800nm。具体步骤如下:

[0045] (1) 试样关节面经过专业磨抛后,表面粗糙度 $0.08 \sim 0.1 \mu m$,然后在无水乙醇或丙酮溶液中超声清洗 25 分钟,再在去离子水中超声清洗 20 分钟,最后放置在真空干燥箱中干燥 20 小时待用。

[0046] (2) 将待处理试样放入管式炉中进行热氧化处理。热氧化温度为 600℃,氧化时间为 4 小时,氧化过程中不断通入氮氧混合气体,氮气与氧气比例控制在 3.5:1,冷却方式采用自然冷却,但冷却过程中依然有相同比例的氮氧混合气体不断通入。

[0047] (3) 对处理后的上终板关节面进行碳离子注入,离子注入能量 60keV,注入剂量为 1×10^{16} 个 / 平方厘米。

[0048] (4) 对碳离子注入后的试样关节面进行喷涂类金刚石膜处理,采用等离子体气相沉积喷涂,所用气体为 C_2H_2 和 H_2 ,其中 C_2H_2 气体流量为 60 标准毫升 / 分钟, H_2 气体流量为 30 标准毫升 / 分钟,所用气压为 3Pa,基底温度为 200℃,功率为 200W,喷涂时间为 3 小时。

[0049] 综上所述,尽管本发明的具体实施方式对本发明进行了详细描述,但本领域一般技术人员应该明白的是,上述实施例仅仅是对本发明的优选实施例的描述,而非对本发明保护范围的限制,本领域一般技术人员在本发明所揭露的技术范围内,可轻易想到的变化,均在本发明的保护范围之内。

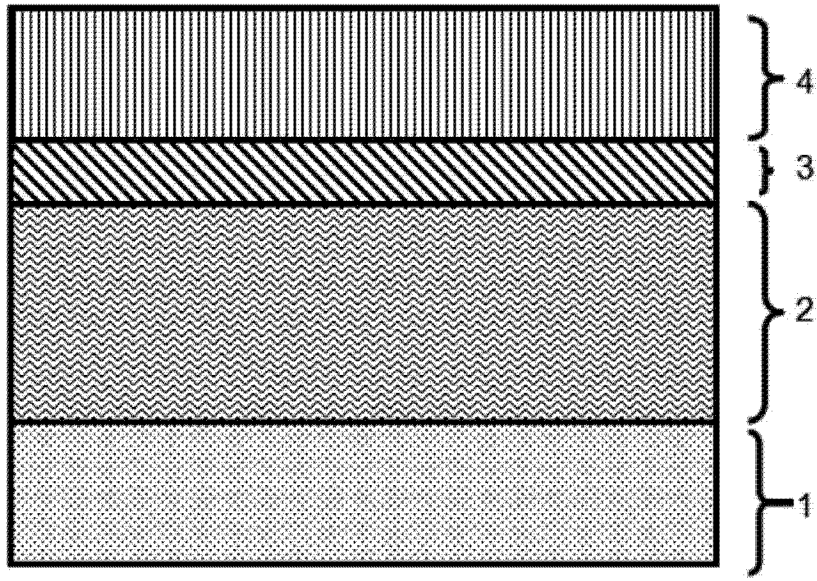


图 1