



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113200748 B

(45) 授权公告日 2023.05.12

(21) 申请号 202110418617.5 *C04B 35/645* (2006.01)
(22) 申请日 2021.04.19 *A61L 27/10* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *A61L 27/50* (2006.01)
申请公布号 CN 113200748 A 审查员 熊雯
(43) 申请公布日 2021.08.03
(73) 专利权人 郑州博特硬质材料有限公司
地址 450001 河南省郑州市高新区雪松南路23号
(72) 发明人 张旺玺 刘书锋 崔卫民
(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125
专利代理师 王红培
(51) Int. Cl.
C04B 35/583 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料及制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料及制备方法,包括以下重量份的原料:氮化硼微粉15-75份、金刚石微粉10-50份、氧化锆微粉10-30份、钛粉10-20份。本发明先将具有特定粒度的氮化硼、金刚石、氧化锆粉末进行混合球磨,放入陶瓷坩埚在马弗炉中烧结到700℃,经与生物活性钛粉末混合后装入组装块放进六面顶压机高压下进行合成,得到氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体。本发明具有合成的骨植入材料硬度高,韧性好,生物相容性好等特点,尤其是所用原料氮化硼、金刚石、氧化锆混合料通过改变配比可以任意设计材料的理化性能,可以得到适宜的硬度、强度和韧性。

1. 一种氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料,其特征在于,包括以下重量份的原料:氮化硼微粉15-75份、金刚石微粉10-50份、氧化锆微粉10-30份、钛粉10-20份;所述氮化硼微粉为六方氮化硼或立方氮化硼中的一种;氮化硼微粉的粒度为50~200 nm;金刚石微粉的粒度为100~200 nm;氧化锆微粉的粒度为20~100 nm;钛粉的粒度为10~50 μm ;

氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料的制备方法如下:

(1) 混料球磨:将金刚石微粉、氮化硼微粉、氧化锆微粉混合进行球磨;

(2) 真空热处理:将步骤(1)得到的混合料进行真空热处理;

(3) 加入钛粉:向步骤(2)热处理后的混合料中加入钛粉,在真空或氮气保护气氛下混料均匀形成预混料;

(4) 合成块组装:将步骤(3)得到的预混料,称重、组装成合成块;

(5) 高压合成:将步骤(4)得到的合成块放入六面顶压机,高压高温合成,冷却后取出,得到复合陶瓷材料;

所述步骤(2)中真空热处理的温度为700~800 $^{\circ}\text{C}$,时间为1-2h;

所述步骤(5)中合成压力为4~5 GPa,温度为900~1400 $^{\circ}\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述的氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料,其特征在于,包括以下重量份的原料:氮化硼微粉50份、金刚石微粉30份、氧化锆微粉15份、钛粉5份。

3. 根据权利要求1或2所述的氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料,其特征在于:所述步骤(1)中使用砂磨机进行球磨,球磨介质为丙酮。

一种氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硬质生物材料制备技术领域,具体涉及一种氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料及制备方法。

背景技术

[0002] 理想的骨科植入材料除需要具备优良的生物相容性和生物活性之外,还需要有足够的硬度,适宜的强度和理化性能,有足够的负载能力、耐磨损和耐腐蚀性。总的说来,需要以下要求:(1)生物性能上,要求生物组织相容性好,力学相容性即生物结合性良好,对周围骨组织没有不良作用,无排异和无毒副作用。(2)理化性能上,要求材料的化学成分明确,机械性能和表面性质稳定,耐磨损。抗腐蚀和耐疲劳性能良好,在人体环境中受电化学和化学腐蚀而不失效,在人体循环疲劳作用下不损伤。

[0003] 满足以上要求的骨科植入物主要原材料包括陶瓷、钛合金、锻造钛合金、铸造钴铬钼合金及医用超高分子量聚乙烯材料。这些材料各有各的特性。不锈钢最早用于髋关节或接骨板植入材料,具有优良的加工性能,足够的强度和韧性,但是临床使用中常出现抗腐蚀性差、易老化、生物相容性差的问题,因磨损产生的金属离子对人体有害。钛合金具有相对密度低、强度高、延展性好、耐腐蚀和耐疲劳性能好等特点,但容易产生磨损,经磨损产生的金属离子和颗粒具有潜在的毒性。生物陶瓷,如氧化铝和氧化锆陶瓷,结构比较稳定,具有较高的强度,耐磨性以及化学稳定性,可以避免金属假体容易释放金属离子的问题,氧化锆比氧化铝具有更为优异的抗断裂强度,但是氧化锆陶瓷硬度较低。碳材料已经被证实与生物的相容性好,因此碳纤维增强复合材料被较多应用,但碳纤维复合材料中的非碳组分是不利的。

[0004] 为了解决不同的材料出现的不同问题,研究者采用了各种各样的手段。有的重点放在材料的改性或复合结构设计上,有的集中于新材料的合成与制备方面。为解决钛合金仿生骨与人骨弹性模量不匹配的问题,中南大学陈轲等采用多孔结构的钛合金植入体与人自体骨的力学性能相适应(陈轲,云忠等.发表于《机械科学与技术》,2020年第8期)。中国专利(申请号202010918664.1)公开了氧化铝基金属复合陶瓷骨植入假体制备方法及应用,主要用于增强复合陶瓷的韧性,拓宽其应用领域。中国专利(申请号202011036722.4)公开了一种碳纤维复合材料仿形人工骨的制备方法,将碳纤维与高分子纤维混合编织,成型后热压分解脱除有机成分,再采用化学气相沉积法在其表面沉积类金刚石涂层,方法简便,制造成本低。但是,这些方法都没有根本上解决足够的耐磨性、化学稳定性和生物相容性问题。如,多孔结构的钛合金和氧化铝基金属复合陶瓷骨植入假体磨损后仍具有一定的金属离子渗透毒性;碳纤维与高分子纤维混合编织后进行涂层金刚石的骨植入材料硬度不足。

发明内容

[0005] 本发明提出了一种氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料的制备方法,所述方法可以充分利用高压条件下制备材料结构密实和硬度高的特性,并服现有方法中材料组分单

一、或材料复合时各材料组成成分的优势不能充分发挥,材料的硬度和韧性等主要性能可调控性困难的不足。

[0006] 实现本发明的技术方案是:

[0007] 一种氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合材料,包括以下重量份的原料:氮化硼微粉15-75份、金刚石微粉10-50份、氧化锆微粉10-30份、钛粉10-20份。

[0008] 优选地,包括以下重量份的原料:氮化硼微粉50份、金刚石微粉30份、氧化锆微粉15份、钛粉5份。

[0009] 所述氮化硼微粉为六方氮化硼或立方氮化硼中的一种;氮化硼微粉的粒度为50~200 nm;金刚石微粉的粒度为100~200 nm;氧化锆微粉的粒度为20~100 nm;钛粉在使用前经净化处理以避免其表面形成致密氧化物杂质,纯度要求达到99.99%,钛粉的粒度为10~50 μm 。

[0010] 一种制备氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体的方法,先将具有特定粒度(粒度太粗,复合材料结构均匀性差,强度低;粒度太细粉体容易团聚、表面容易氧化)的氮化硼、金刚石、氧化锆粉末进行混合球磨,放入陶瓷坩埚在马弗炉中烧结到700~800 $^{\circ}\text{C}$,经与生物活性钛粉末混合后装入组装块放进六面顶压机高压下进行合成,得到氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体。

[0011] 具体步骤如下:

[0012] (1)混料球磨:将金刚石微粉、氮化硼微粉、氧化锆微粉按照一定的质量比例混合,使用砂磨机进行球磨,球磨介质为丙酮;

[0013] (2)真空热处理:将步骤(1)得到的混合料金刚石微粉、氮化硼微粉、氧化锆微粉混合料,在真空马弗炉中700~800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理1~2 h;

[0014] (3)加入钛粉:向步骤(2)热处理后的金刚石微粉、氮化硼微粉、氧化锆微粉混合料中加入钛粉,在真空或氮气保护气氛下混料均匀形成合成前的预混料;

[0015] (4)合成块组装:将步骤(3)得到的预混料,称重、组装成合成块;

[0016] (5)高压合成:将步骤(4)得到的合成块放入六面顶压机,高压高温合成20~30 min,合成压力为4~5 GPa,温度为900~1400 $^{\circ}\text{C}$,冷却后取出,得到复合陶瓷材料。

[0017] 本发明的有益效果是:本发明具有合成的骨植入材料硬度高,韧性好,生物相容性好等特点,尤其是所用原料氮化硼、金刚石、氧化锆混合料通过改变配比可以任意设计材料的理化性能,可以得到适宜的硬度、强度和韧性。同时,大型锻造技术制造的大腔体六面顶压机高压合成腔体的尺寸已经足够满足合成较大尺寸的块体材料,经过激光或电火花切割成所需要的形状,经打磨抛光后,得到氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体,具有巨大的经济效益和社会效益。

具体实施方式

[0018] 下面将结合本发明实施例,对本发明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付出创造性劳动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。

[0019] 实施例1

[0020] 一种制备氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体,其包含以下组分经高压高温合成得到,且各组分的重量份比例如下:氮化硼微粉50;金刚石微粉30;氧化锆微粉15;钛粉5。

[0021] 包括以下步骤:

[0022] 步骤1. 混料球磨:将金刚石微粉、六方氮化硼微粉、氧化锆微粉按照上述质量比例混合,使用砂磨机进行球磨,球磨介质为丙酮,球磨时间6 h;

[0023] 步骤2. 真空热处理:把由步骤1得到的金刚石微粉、六方氮化硼微粉、氧化锆微粉混合料,在真空马弗炉中700 °C热处理1.5 h;

[0024] 步骤3. 加入钛粉:把经步骤2热处理后的金刚石微粉、六方氮化硼微粉、氧化锆微粉混合料中加入其余量的钛粉,在氮气保护气氛下混料均匀形成合成前的预混料;

[0025] 步骤4. 合成块组装:把由步骤3得到的预混料,称重、组装成合成块;

[0026] 步骤5. 高压合成:把由步骤4得到的合成块放入六面顶压机,经合成压力4.5 GPa,温度为1100 °C高压高温合成25 min,冷却后取出,再经激光切割、打磨和抛光得到所需形状的氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体,经测试该密实体的机械强度达到320.77 MPa,杨氏模量达到21.91 MPa,密度为2.61 g/cm³。

[0027] 实施例2

[0028] 一种制备氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体,其包含以下组分经高压高温合成得到,且各组分的重量份比例如下:氮化硼微粉40;金刚石微粉40;氧化锆微粉10;钛粉10。

[0029] 包括以下步骤:

[0030] 步骤1. 混料球磨:将金刚石微粉、立方氮化硼微粉、氧化锆微粉按照一定的质量比例混合,使用砂磨机进行球磨,球磨介质为丙酮,球磨时间6 h。

[0031] 步骤2. 真空热处理:把由步骤1得到的金刚石微粉、立方氮化硼微粉、氧化锆微粉混合料,在真空马弗炉中750 °C热处理1 h。

[0032] 步骤3. 加入钛粉:把经步骤2热处理后的金刚石微粉、立方氮化硼微粉、氧化锆微粉混合料中加入其余量的钛粉,在氮气保护气氛下混料均匀形成合成前的预混料。

[0033] 步骤4. 合成块组装:把由步骤3得到的预混料,称重、组装成合成块。

[0034] 步骤5. 高压合成:把由步骤4得到的合成块放入六面顶压机,经合成压力4 GPa,温度为1000 °C的条件合成25 min,冷却后取出,再经激光切割、打磨和抛光得到所需形状的氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体,经测试该密实体的机械强度达到331.43 MPa,杨氏模量达到23.65 MPa,密度为2.72 g/cm³。

[0035] 实施例3

[0036] 一种制备氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体,其包含以下组分经高压高温合成得到,且各组分的重量份比例如下:氮化硼微粉75;金刚石微粉50;氧化锆微粉30;钛粉20。

[0037] 包括以下步骤:

[0038] 步骤1. 混料球磨:将金刚石微粉、立方氮化硼微粉、氧化锆微粉按照一定的质量比例混合,使用砂磨机进行球磨,球磨介质为丙酮,球磨时间6 h。

[0039] 步骤2. 真空热处理:把由步骤1得到的金刚石微粉、立方氮化硼微粉、氧化锆微粉

混合料,在真空马弗炉中800 °C热处理2 h。

[0040] 步骤3. 加入钛粉:把经步骤2热处理后的金刚石微粉、立方氮化硼微粉、氧化锆微粉混合料中加入其余量的钛粉,在氮气保护气氛下混料均匀形成合成前的预混料。

[0041] 步骤4. 合成块组装:把由步骤3得到的预混料,称重、组装成合成块。

[0042] 步骤5. 高压合成:把由步骤4得到的合成块放入六面顶压机,经合成压力5 GPa,温度为900 °C的条件合成25 min,冷却后取出,再经激光切割、打磨和抛光得到所需形状的氮化硼-金刚石-氧化锆杂化复合陶瓷材料密实烧结体。

[0043] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。