



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111826603 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 30

(21) 申请号 202010705896.9

A61L 27/30 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.21

A61L 27/50 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111826603 A

(56) 对比文件

JP 2001093789 A, 2001.04.06

TW 430883 B, 2001.04.21

(43) 申请公布日 2020.10.27

罗建东等. “大面积高深宽比微结构硅片的热氧化实验研究”. 《光电工程》. 2012, 第109-114

(73) 专利权人 苏州微创关节医疗科技有限公司

地址 215002 江苏省苏州市苏州工业园区

方中街112号2号厂房316室

页.

审查员 刘莉

(72) 发明人 俞天白 姚夏睿

(74) 专利代理机构 上海思捷知识产权代理有限公司

公司 31295

专利代理师 王宏婧

(51) Int. Cl.

G23C 8/12 (2006.01)

A61L 27/04 (2006.01)

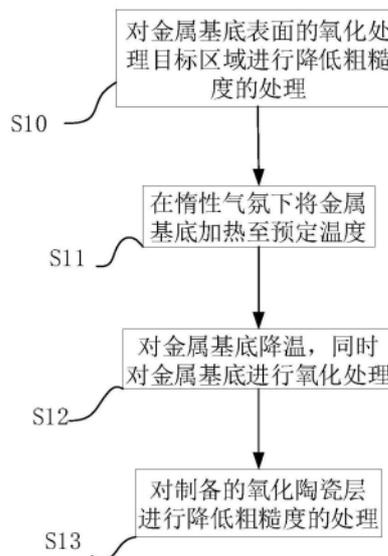
权利要求书1页 说明书11页 附图10页

(54) 发明名称

制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法及应用,所述方法包括:在惰性气氛下将金属基底加热至预定温度后停止加热;对金属基底降温的同时,通入混合气体以对金属基底进行氧化处理,使金属基底的表面形成氧化陶瓷层;所述混合气体包含氧气和惰性气体,且氧气在所述混合气体中的含量随温度的降低而上升。利用所述方法在金属基底的表面形成氧化陶瓷层,可减少金属基底产生的内应力,提高金属基底对内应力的承受能力,减少内应力的释放,进而可减少氧化陶瓷层产生的缺陷,提高氧化陶瓷层的质量。



1. 一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,所述金属基底为锆或锆合金,其特征在于,包括如下步骤:

在惰性气氛下将金属基底加热至预定温度后停止加热;

对金属基底降温的同时通入混合气体以进行氧化处理,使金属基底的表面形成氧化陶瓷层;所述混合气体包含氧气和惰性气体,且氧气在所述混合气体中的含量随温度的降低而上升。

2. 根据权利要求1所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,氧气在所述混合气体中的含量随氧化处理温度的降低而梯度地上升。

3. 根据权利要求2所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,以体积百分数计,氧气在所述混合气体中的含量以5%/100°C-20%/100°C的变化率梯度上升。

4. 根据权利要求1所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,通入所述混合气体的速率为50ml/min-1000ml/min。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,以体积百分数计,氧气在所述混合气体中的初始含量为0-20%,氧气在所述混合气体中的最终含量为20%-100%。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,所述预定温度为500°C-700°C,降温的速率为5°C/min-15°C/min,降温的终点温度不高于150°C。

7. 根据权利要求1所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,在对金属基底加热前,还包括:对金属基底表面的氧化处理目标区域进行降低粗糙度的处理,以使所述氧化处理目标区域的表面粗糙度降低至0.05um以下。

8. 根据权利要求7所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,在氧化处理之后,还包括:对制备的氧化陶瓷层进行降低表面粗糙度的处理。

9. 根据权利要求8所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,在氧化处理之后,将制备的氧化陶瓷层的表面粗糙度降低至0.02um以下。

10. 根据权利要求1所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,其特征在于,所述锆合金为锆铌合金。

11. 一种用于医用植入物的材料,其特征在于,包括金属基体和氧化陶瓷层,所述氧化陶瓷层通过如权利要求1-10中任一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法形成。

12. 一种医用植入物,其特征在于,采用如权利要求11所述的用于医用植入物的材料制作而成。

制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及医用植入物材料技术领域,具体涉及一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法及应用。

背景技术

[0002] 相比于陶瓷材料,金属材料作为医用植入物基材时,具有良好的强度、塑性且不易碎裂,在应用于诸如髌关节、膝关节等需要承载较大荷载的部件时,金属基材的优势更为显著。但金属材料也具有一定的弱势,具体地,金属材料的表面硬度较低,更容易被第三方颗粒划入,金属材料的表面粗糙度较高,造成滑动面摩擦系数大,耐磨性能不佳。因此,在金属材料的表面制备一层陶瓷层是获得高耐磨性表面,且规避碎裂风险的有效方式。

[0003] 在金属材料表面形成陶瓷层的一种传统方法是在金属材料的表面添加一层硬质耐磨材料,例如在钴铬钼合金表面通过物理气相沉积技术制备一层氮化钛陶瓷层,该方法形成的陶瓷层不仅具有较高的表面硬度,还可以作为金属离子扩束的屏障,防止金属离子逸出引起人体不良反应。但该陶瓷层存在与金属材料结合性差的问题,在用作髌关节或膝关节等关键滑动面使用时,长时间的摩擦会使得陶瓷层存在剥离的风险,剥离的陶瓷颗粒硬度非常高,一旦剥离情况发生,将进一步加剧磨损。在金属材料表面形成陶瓷层的另一种传统方法是通过氧化或氮化的方式,直接使金属材料表面转化为陶瓷层。该方法中,陶瓷层与金属材料之间通过化学键结合,具有极高的结合强度,可有效避免陶瓷层剥离。然而,形成氮化物通常需要非常高的反应温度,这将造成金属材料的组织和机械性能发生改变,以及造成产品的尺寸变化,因此,在实际应用中通常是采用氧化处理的方法来形成陶瓷层。

[0004] 采用锆或锆合金作为金属基底生成氧化陶瓷层时,因其体积膨胀率小、内部压应力小、形成的氧化陶瓷层可达到10um以上的厚度且内部致密,缺陷少等优势,使得锆或锆合金成为使用频率较高的医用植入物金属材料。现有技术中的一种在锆或锆合金表面生成氧化陶瓷层的典型方法是将金属基底在含氧气氛中加热至一定温度,保温数小时之后冷却至常温。但是在实际使用中发现,这样制得的锆或锆合金表面氧化陶瓷层在长时间的摩擦中会出现氧化物颗粒剥离的情况,特别是滑动面上的氧化物颗粒剥离又进一步加剧了磨损。因此希望能够开发出一种新的锆或锆合金表面氧化陶瓷层制备方法,以克服上述缺陷。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法及其应用,以克服上述缺陷。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,所述金属基底为锆或锆合金,包括如下步骤:

[0007] 在惰性气氛下将金属基底加热至预定温度后停止加热;

[0008] 对金属基底降温的同时通入混合气体以进行氧化处理,使金属基底的表面形成氧化陶瓷层;所述混合气体包含氧气和惰性气体,且氧气在所述混合气体中的含量随温度的

降低而上升。

[0009] 可选地,氧气在所述混合气体中的含量随氧化处理温度的降低而梯度地上升。

[0010] 可选地,以体积百分数计,氧气在所述混合气体中的含量以5%/100°C-20%/100°C的变化率梯度上升。

[0011] 可选地,通入所述混合气体的速率为50/min-1000ml/min。

[0012] 可选地,以体积百分数计,氧气在所述混合气体中的初始含量为0-20%,氧气在所述混合气体中的最终含量为20%-100%。

[0013] 可选地,所述预定温度为500°C-700°C,降温的速率为5°C/min-15°C/min,降温的终点温度不高于150°C。

[0014] 可选地,在对金属基底加热前,还包括:对金属基底表面的氧化处理目标区域进行降低粗糙度的处理,以使所述氧化处理目标区域的表面粗糙度降低至0.05um以下。

[0015] 可选地,在氧化处理之后,还包括:对制备的氧化陶瓷层进行降低表面粗糙度的处理。

[0016] 可选地,在氧化处理之后,将制备的氧化陶瓷层的表面粗糙度降低至0.02um以下。

[0017] 为实现上述目的,本发明还提供了一种用于医用植入物的材料,包括金属基体和氧化陶瓷层,所述氧化陶瓷层通过如前一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法形成。

[0018] 为实现上述目的,本发明还提供了一种医用植入物,采用如前所述的用于医用植入物的材料制作而成。

[0019] 与现有技术相比,本发明的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法及其应用具有如下优点:

[0020] 前述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法包括如下步骤:在惰性气氛下将金属基底加热至预定温度后停止加热;对金属基底降温,并通入混合气体,以对金属基底进行氧化处理,使金属基底的表面形成氧化陶瓷层;所述混合气体包含氧气和混合气体,且氧气在所述混合气体中的含量随温度的降低而上升。所述金属基底为锆或锆合金。这样一来,氧化过程与降温过程同时同方向地进行,不仅避免了加热过程中热应力和氧化膨胀应力的累加,还利用了降温过程中的体积收缩来抵消部分因氧化反应而造成的体积膨胀,减小氧化陶瓷层的总的内应力。即时降温可降低近表面的金属基底的温度,以提高强度并增强对表面氧化层的约束能力,改善金属基底及氧化陶瓷层对内应力的承受能力,减少内应力释放而造成的缺陷,有利于生成致密且表面粗糙度较小的氧化陶瓷层。混合气体中氧气的含量随氧化处理温度的降低而上升,通过反应温度与氧气含量的合理配合,使得氧化反应可持续且均匀地发生,有利于生成缺陷少、质量高、厚度足够的氧化陶瓷层。

附图说明

[0021] 附图用于更好地理解本发明,不构成对本发明的不当限定。其中:

[0022] 图1是本发明根据一实施例所提供的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法的流程图;

[0023] 图2是本发明实施例一所提供的样品1的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片,图示中的放大倍数为3000倍;

[0024] 图3是本发明实施例一所提供的样品1的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片,图示

中的放大倍数为10000倍；

[0025] 图4是本发明实施例一所提供的样品1的氧化陶瓷层的纳米压痕硬度曲线示意图；

[0026] 图5是本发明实施例二所提供的样品2的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为3000倍；

[0027] 图6是本发明实施例二所提供的样品2的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为10000倍；

[0028] 图7是本发明实施例二所提供的样品2的氧化陶瓷层的纳米压痕硬度曲线示意图；

[0029] 图8是本发明实施例三所提供的样品3的氧化陶瓷层的横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为3000倍；

[0030] 图9是本发明实施例四所提供的样品4的氧化陶瓷层的横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为3000倍；

[0031] 图10是本发明对比例一所提供的样品5的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为3000倍；

[0032] 图11是本发明对比例一所提供的样品5的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为10000倍；

[0033] 图12是本发明对比例一所提供的样品5的氧化陶瓷层的纳米压痕硬度曲线示意图；

[0034] 图13是本发明实施例五所提供的样品6的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为4000倍；

[0035] 图14是本发明实施例五所提供的样品6的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为10000倍；

[0036] 图15是本发明实施例五所提供的样品6的氧化陶瓷层的纳米压痕硬度曲线示意图；

[0037] 图16是本发明对比例二所提供的样品7的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为4000倍；

[0038] 图17是本发明对比例二所提供的样品7的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为10000倍；

[0039] 图18是本发明对比例二所提供的样品7的氧化陶瓷层的纳米压痕硬度曲线示意图；

[0040] 图19是本发明对比例三所提供的样品8的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为10000倍；

[0041] 图20是本发明对比例四所提供的样品9的氧化陶瓷层横截面的扫描电镜照片，图示中的放大倍数为4000倍。

具体实施方式

[0042] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式，本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用，本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用，在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。需要说明的是，本实施例中所提供的图示仅以示意

方式说明本发明的基本构想,遂图式中仅显示与本发明中有关的组件而非按照实际实施时的组件数目、形状及尺寸绘制,其实际实施时各组件的型态、数量及比例可为一种随意的改变,且其组件布局型态也可能更为复杂。

[0043] 另外,以下说明内容的各个实施例分别具有一或多个技术特征,然此并不意味着使用本发明者必需同时实施任一实施例中的所有技术特征,或仅能分开实施不同实施例中的一部或全部技术特征。换句话说,在实施为可能的前提下,本领域技术人员可依据本发明的公开内容,并视设计规范或实作需求,选择性地实施任一实施例中部分或全部的技术特征,或者选择性地实施多个实施例中部分或全部的技术特征的组合,借此增加本发明实施时的弹性。

[0044] 针对锆或锆合金表面氧化陶瓷层在长时间的摩擦中出现氧化物颗粒剥离的现象,发明人经过潜心研究发现,这是由于氧化陶瓷层内部产生了孔洞或微裂纹,从而削弱了氧化陶瓷层自身的结合性。发明人经过进一步研究发现,孔洞或微裂纹的产生是由于加热氧化过程由外而内地进行,表面的锆原子氧化后体积膨胀,产生了内应力,氧化结束后的降温过程使得内应力进一步增大。较大的内应力在释放时不仅使得氧化陶瓷层内部产生了孔洞或微裂纹,还会在氧化陶瓷层与金属基底的界面(O/M界面)形成波浪状起伏。

[0045] 具体来说,一方面在加热的过程中,锆或锆合金的表面先形成一层氧化锆层,限制了锆或锆合金的整体热膨胀,导致内部热应力增大。且在升温过程中,锆或锆合金的强度随着温度的升高而降低,即金属基底对锆或锆合金氧化陶瓷层的约束能力随温度的升高而减弱,当锆或锆合金内积累的内应力超过锆或锆合金对氧化陶瓷层的约束能力后,内应力释放而在氧化陶瓷层内部形成孔洞、微裂纹,或在氧化陶瓷层与金属基底的界面(O/M界面)形成波浪状起伏。另一方面,氧化结束后的降温过程中,锆或锆合金的内部温度高,氧化扩散仍在进行,而氧化陶瓷层的表面因冷却而收缩,放大了冷却所产生的热应力,该热应力在释放时进一步在氧化陶瓷层内部形成孔洞、微裂纹,或加剧O/M界面处的波浪状起伏。孔洞或微裂纹的出现会削弱氧化陶瓷层自身的结合性,使氧化陶瓷层的耐磨性下降,在长时间的摩擦中会出现氧化物颗粒剥离的情况。而O/M界面处形成波浪状起伏会增大氧化陶瓷层表面的粗糙度,在使用过程中需要抛除掉更大厚度的氧化陶瓷层才能达到医用植入物的使用要求,而抛光后剩余的氧化陶瓷层的厚度在各个部位不均匀,导致凸向外表面的位置的氧化陶瓷层厚度过薄。对于植入人体的医用植入物来说,无论是氧化物颗粒剥离还是氧化陶瓷层厚度过薄都会造成极大的风险。

[0046] 有鉴于此,本发明的核心思想在于提供一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,所述金属基底为锆或锆合金。该方法不仅可降低金属基底表面在形成氧化陶瓷层形成过程中产生的内应力,还可减少内应力的释放,达到提高氧化陶瓷层质量的目的。所述制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法包括如下步骤:在惰性气氛下将金属基底加热至预定温度后停止加热。对金属基底降温,并通入混合气体,以对金属基底进行氧化处理,使金属基底的表面形成氧化陶瓷层。所述混合气体由氧气和惰性气体混合而成,且氧气在所述混合气体中的含量随温度的降低而上升。

[0047] 本发明所提供的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法中,在降温的过程中进行氧化处理以形成氧化陶瓷层,一方面避免了加热过程中热应力与氧化膨胀产生的内应力的累加,另一方面,金属基底在降温过程中体积收缩,可部分抵消因氧化而产生的体积膨胀,减

小了氧化陶瓷层的总应力。进一步地,即时降温可降低近表面的金属基底的温度,提高金属基底的强度,增强对氧化陶瓷层的约束力,增强对内应力的承受能力,减少内应力释放,进而减少在氧化陶瓷层中形成孔洞、微裂纹,或在O/M界面形成波浪状起伏等缺陷。再进一步地,降温过程中,氧气在混合气体中的含量随温度的降低而上升,通过氧气含量的增加来补偿因温度下降造成的氧扩散动力不足,使得氧化反应可持续均匀地进行,得到厚度足够且较为均一的氧化陶瓷层。

[0048] 本发明还提供了一种用于医用植入物的材料,所述材料包括金属基体和氧化陶瓷层,所述氧化陶瓷层通过如前所述的制备金属基底氧化陶瓷层的方法形成。

[0049] 本发明还提供了一种医用植入物,采用如前所述的医用植入物的材料制作而成。

[0050] 为使本发明的目的、优点和特征更加清楚,以下结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0051] 图1示出了本发明一优选实施例所提供的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法的流程图。如图1所示,制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法包括:

[0052] 步骤S11:在惰性气氛下将金属基底加热至预定温度后停止加热。

[0053] 步骤S12:对金属基底降温,并通入混合气体以对金属基底进行氧化处理,使金属基底的表面形成氧化陶瓷层,即在对金属基底降温的同时进行氧化处理。所述混合气体包含氧气和惰性气体,且氧气在所述混合气体中的含量随着温度的降低而上升。

[0054] 其中,所述金属基底包括锆或锆合金。锆合金可以是掺杂有铌、钛、钼、铁、锡、铜或铬中至少一种金属元素,以及掺杂有氧、氮、碳或硫中至少一种非金属元素的锆合金。优选锆合金为锆铌合金,更优选铌含量为1wt%至20wt%的锆铌合金。所述惰性气体(惰性气氛)是指不与金属基底发生化学反应的气体环境,具体可为氦气、氩气、氙气等。步骤S11中所述的预定温度为500℃-700℃。所述步骤S12中,金属基底的降温速率为5℃/min-15℃/min,降温的终点温度为常温到150℃,这里的常温根据实际实施所述制备金属基底表面氧化陶瓷层时的环境温度而定,一般为20℃-30℃。

[0055] 所述步骤S12中,优选氧气在所述混合气体中的含量随温度的降低呈梯度地上升。较佳地,以体积百分数计,氧气在所述混合气体中的含量以5%/100℃-20%/100℃的变化率梯度上升(即,温度每降低100℃,混合气体中氧气的含量上升5%-20%)。可选地,所述混合气体中,氧气的初始含量为0-20%,优选5-15%,更优选8-12%。对应于氧气的变化率,氧气的终点含量(即在降温的终点温度氧气在混合气体中的含量)达到20%-100%,优选50-90%,更优选60-80%。此外,通入所述混合气体的速率为50ml/min-1000ml/min。氧气的初始含量和氧气的终点含量在上述优选范围内时,制得的氧化陶瓷层的厚度在优选范围(3-7μm)内,且具有较少的缺陷和较高的致密性。

[0056] 进一步地,请继续参考图1,在执行步骤S11之前,还包括步骤S10:对金属基底表面的氧化处理目标区域进行降低粗糙度的处理,以使所述氧化处理目标区域的表面粗糙度降低至0.05μm以下,优选0.02μm以下。所述氧化处理目标区域是指直接与其他承载面相接触的部位。本实施例中,降低所述氧化处理目标区域的表面粗糙度的方法包括研磨、抛光、精加工、振动抛光中的至少一种。

[0057] 请进一步参考图1,所述方法还包括步骤S13:对制备的氧化陶瓷层进行降低粗糙度的处理,以使氧化陶瓷层的表面粗糙度降低至0.02μm以下,优选降低至0.01μm以下。这样

处理的目的在于,利用本方法在金属基底表面形成氧化陶瓷层后,再制备的医用植入物可与其他承载面发生相对滑动,例如可制备髌关节的股骨头外表面、髌臼杯内表面、膝关节的股骨髁与胫骨托相对运动的表面等。当然,若医用植入物不需要与其他承载面相对滑动,所述步骤S13可省略。

[0058] 下面,本文将结合具体实施例及对比例对所述制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法及其优势做介绍。

[0059] 实施例一

[0060] 金属基底为含铌量为2.5wt%的锆铌合金。

[0061] 将锆铌合金经研磨、抛光处理后作为样品1,样品1的表面粗糙度 $R_a=0.0101\mu\text{m}$ 。将样品1置于酒精中超声清洗10min,然后再在去离子水中超声清洗10min,取出、烘干。

[0062] 将烘干后的样品1置于气氛炉中,通入氩气,并加热至700℃,停止加热。

[0063] 向气氛炉中通入氩气与氧气的混合气体,并控制气氛炉内的温度以10℃/min的速率降温,直至气氛炉内的温度降至室温(约25℃),取出样品1,测量其表面粗糙度 $R_a=0.0232\mu\text{m}$ 。本实施例中,向气氛炉通入混合气体的流速为500ml/min。以体积百分数计,氧气在混合气体中的初始含量为10%,氧气含量的变化率为10%/100℃,当气氛炉内的温度降至室温时,混合气体中氧气的含量达到70%。

[0064] 采用扫描电镜拍摄样品1的氧化陶瓷层横截面的形貌图,图2所示是在背散射电子模式下放大3000倍的氧化陶瓷层的横截面的形貌图,图3所示是在背散射电子模式下放大10000倍的氧化陶瓷层横截面的形貌图。

[0065] 如图2所示,图示中的灰色层即为氧化陶瓷层,统计样品1的五个随机位置的背散射电子模式下扫描电镜照片中,氧化陶瓷层的平均厚度约为 $5.7\pm 0.3\mu\text{m}$ 。如图3所示,统计样品1的十个随机位置的背散射电子模式下的扫描电镜照片中的微裂纹数量为21条。

[0066] 采用纳米压痕仪在连续刚度下测试样品1的氧化陶瓷层的硬度,压入深度为500nm,取200nm-400nm深度区域所对应的平均硬度值来表示压痕点的硬度值。本实施例中测量了三个压痕点,三个压痕点的硬度曲线如图4所示。取三个压痕点的平均硬度为样品1的氧化陶瓷层的硬度,其值为15.1GPa。

[0067] 利用前述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法在锆铌合金的表面形成氧化陶瓷层,该氧化陶瓷层具有极少的微裂纹,其结构致密,厚度均匀,硬度高,表明所述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法可应用于锆及锆合金的表面氧化需求。

[0068] 实施例二

[0069] 金属基底为含铌量为2.5wt%的锆铌合金。

[0070] 将锆铌合金经研磨、抛光处理后作为样品2,样品2的表面粗糙度 $R_a=0.0136\mu\text{m}$ 。将样品2置于酒精中超声清洗10min,然后再在去离子水中超声清洗10min,取出、烘干。

[0071] 将烘干后的样品2置于气氛炉中,通入氩气,并加热至700℃,停止加热。

[0072] 向气氛炉中通入氩气与氧气的混合气体,并控制气氛炉内的温度以5℃/min的速率降温,直至气氛炉内的温度降至150℃,取出样品2。待样品冷却至室温后测量其表面粗糙度 $R_a=0.0310\mu\text{m}$ 。本实施例中,向气氛炉通入混合气体的流速为1000ml/min。以体积百分数计,氧气在混合气体中的初始含量为20%,氧气含量的变化率为20%/100℃,当气氛炉内的温度降至150℃时,混合气体中氧气的含量达到100%。

[0073] 采用扫描电镜拍摄样品2的氧化陶瓷层横截面的形貌图,图5所示是在背散射电子模式下放大3000倍的氧化陶瓷层的横截面的形貌图,图6所示是在背散射电子模式下放大10000倍的氧化陶瓷层横截面的形貌图。

[0074] 如图5所示,图示中的灰色层即为氧化陶瓷层,统计样品2的五个随机位置的背散射电子模式下扫描电镜照片中,氧化陶瓷层的平均厚度约为 $8.9 \pm 0.3 \mu\text{m}$ 。图5中,白色与浅灰色分界面即为O/M界面,该O/M界面较为平直,各位置的氧化陶瓷层厚度较为均匀。如图6所示,统计样品2的十个随机位置的背散射电子模式下的扫描电镜照片中的微裂纹数量为17条。

[0075] 采用纳米压痕仪在连续刚度下测试样品2的氧化陶瓷层的硬度,压入深度为500nm,取200nm-400nm深度区域所对应的平均硬度值来表示压痕点的硬度值。本实施例中测量了三个压痕点,三个压痕点的硬度曲线如图7所示。取三个压痕点的平均硬度为样品1的氧化陶瓷层的硬度,其值为13.2GPa。

[0076] 实施例三

[0077] 金属基底为含铌量为2.5wt%的锆铌合金。

[0078] 将锆铌合金经研磨、抛光处理后作为样品3,样品3的表面粗糙度 $R_a = 0.0157 \mu\text{m}$ 。将样品3置于酒精中超声清洗10min,然后再在去离子水中超声清洗10min,取出、烘干。

[0079] 将烘干后的样品3置于气氛炉中,通入氩气,并加热至600℃,停止加热。

[0080] 向气氛炉中通入氩气与氧气的混合气体,并控制气氛炉内的温度以10℃/min的速率降温,直至气氛炉内的温度降至室温(约25℃),取出样品3,测量其表面粗糙度 $R_a = 0.0304 \mu\text{m}$ 。本实施例中,向气氛炉通入混合气体的流速为500ml/min。以体积百分数计,氧气在混合气体中的初始含量为5%,氧气含量的变化率为10%/100℃,当气氛炉内的温度降至室温时,混合气体中氧气的含量达到50%。

[0081] 采用扫描电镜拍摄样品3的氧化陶瓷层横截面的形貌图,图8所示是在背散射电子模式下放大3000倍的氧化陶瓷层的横截面的形貌图,图示中的灰色层即为氧化陶瓷层,统计样品3的五个随机位置的背散射电子模式下扫描电镜照片中,氧化陶瓷层的平均厚度约为 $3.1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 。统计样品3的十个随机位置的背散射电子模式下的扫描电镜照片中的微裂纹数量为13条。

[0082] 实施例四

[0083] 金属基底为含铌量为2.5wt%的锆铌合金。

[0084] 将锆铌合金经研磨、抛光处理后作为样品4,样品4的表面粗糙度 $R_a = 0.0113 \mu\text{m}$ 。将样品4置于酒精中超声清洗10min,然后再在去离子水中超声清洗10min,取出、烘干。

[0085] 将烘干后的样品4置于气氛炉中,通入氩气,并加热至700℃,停止加热。

[0086] 向气氛炉中通入氩气与氧气的混合气体,并控制气氛炉内的温度以10℃/min的速率降温,直至气氛炉内的温度降至室温(约25℃),取出样品4,测量其表面粗糙度 $R_a = 0.0226 \mu\text{m}$ 。本实施例中,向气氛炉通入混合气体的流速为500ml/min。以体积百分数计,氧气在混合气体中的初始含量为15%,氧气含量的变化率为10%/100℃,当气氛炉内的温度降至室温时,混合气体中氧气的含量达到90%。

[0087] 采用扫描电镜拍摄样品4的氧化陶瓷层横截面的形貌图,图9所示是在背散射电子模式下放大3000倍的氧化陶瓷层的横截面的形貌图,图示中的灰色层即为氧化陶瓷层,统

计样品4的五个随机位置的背散射电子模式下扫描电镜照片中,氧化陶瓷层的平均厚度约为 $7.2\pm 0.2\mu\text{m}$ 。统计样品4的十个随机位置的背散射电子模式下的扫描电镜照片中的微裂纹数量为23条。

[0088] 对比例一

[0089] 金属基底为含铈量为2.5wt%的锆铈合金。

[0090] 将金属基底经研磨、抛光处理后作为样品5,样品5的表面粗糙度 $R_a=0.0114\mu\text{m}$ 。将样品5置于酒精中超声清洗10min,再在去离子水中超声清洗10min,取出、烘干。

[0091] 采用现有技术金属基底的表面形成氧化陶瓷层:将烘干后的样品5置于马弗炉中,并于空气气氛中加热至 700°C ,保温2h。然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 150°C ,取出样品5,在空气中冷却至常温,测量样品5的表面粗糙度 $R_a=0.0492\mu\text{m}$ 。

[0092] 采用扫描电镜拍摄样品5的氧化陶瓷层横截面的形貌图,图10所示是在背散射电子模式下放大3000倍的氧化陶瓷层的横截面的形貌图,图11所示是在背散射电子模式下放大10000倍的氧化陶瓷层横截面的形貌图。

[0093] 如图10所示,统计样品5的五个随机位置的扫描电镜照片中,氧化陶瓷层的平均厚度约为 $9.9\pm 0.5\mu\text{m}$ 。样品5中O/M界面的部分区域出现较大的起伏,氧化陶瓷层的厚度不均匀,且样品5表面的部分氧化陶瓷层出现剥离。如图11所示,统计样品5的十个随机位置的扫描电镜照片中的微裂纹数量为122条。

[0094] 与样品2相比,在氧化处理前,样品5的表面粗糙度更低,而在形成氧化陶瓷层后其粗糙度反而更高,导致样品5需要损耗更多的氧化陶瓷层才能抛光至所需粗糙度,将造成剩余氧化陶瓷层的厚度更不均匀。样品5的氧化陶瓷层中微裂纹的数量远远多于样品2的氧化陶瓷层的微裂纹数量。

[0095] 采用纳米压痕仪测量样品5的氧化陶瓷层的硬度,压入深度500nm,取200nm-400nm深度区域对应的平均硬度值作为压痕点的硬度值。在样品5上选取三个压痕点,三个压痕点的硬度曲线如图12所示。取三个压痕点的平均纳米压痕硬度为12.7GPa。其硬度值低于样品2的表面氧化陶瓷层的硬度值。

[0096] 对比样品5与样品2发现,本发明所提供的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法相比于现有技术而言,其获得的氧化陶瓷层的表面粗糙度更低、致密度更好、硬度更高。

[0097] 实施例五

[0098] 金属基底为含铈量为2.5wt%的锆铈合金。

[0099] 将锆铈合金经研磨、抛光处理后作为样品6,样品6的表面粗糙度 $R_a=0.0156\mu\text{m}$ 。将样品6置于酒精中超声清洗10min,然后再在去离子水中超声清洗10min,取出后烘干。

[0100] 将烘干后的样品6置于气氛炉中,通入氩气,并加热至 500°C ,停止加热。

[0101] 向气氛炉中通入氩气与氧气的混合气体,并控制气氛炉内的温度以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温,直至气氛炉内的温度降至室温。取出样品6,测量其表面粗糙度 $R_a=0.0265\mu\text{m}$ 。本实施例中,向气氛炉通入混合气体的流速为 $50\text{ml}/\text{min}$ 。以体积百分数计,氧气在混合气体中的初始含量为0,氧气含量的变化率为 $5\%/100^\circ\text{C}$,当气氛炉内的温度降至室温时,混合气体中氧气的含量达到25%。

[0102] 采用扫描电镜拍摄样品6的氧化陶瓷层横截面的形貌图,图13所示是在背散射电子模式下放大4000倍的氧化陶瓷层的横截面的形貌图,图14所示是在背散射电子模式下放

大10000倍的氧化陶瓷层横截面的形貌图。

[0103] 如图13所示,图示中的灰色层即为氧化陶瓷层,统计样品6的五个随机位置的背散射电子模式下扫描电镜照片中,氧化陶瓷层的平均厚度约为 $2.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 。图14中,白色与浅灰色分界面即为O/M界面,该O/M界面较为平直,各位置的氧化陶瓷层厚度较为均匀。如图14所示,样品6的氧化陶瓷层内部较为致密,统计样品6的十个随机位置的背散射电子模式下的扫描电镜照片中的微裂纹数量为20条。

[0104] 采用纳米压痕仪在连续刚度下测试样品6的氧化陶瓷层的硬度,压入深度为500nm,取100nm-200nm深度区域所对应的平均硬度值来表示压痕点的硬度值。本实施例中测量了三个压痕点,三个压痕点的硬度曲线如图15所示。取三个压痕点的平均硬度为样品6的氧化陶瓷层的硬度,其值为15.8GPa。

[0105] 对比例二

[0106] 金属基底为含铌量为2.5wt%的锆铌合金。

[0107] 将锆铌合金经研磨、抛光处理后作为样品7,样品7的表面粗糙度 $R_a = 0.0149 \mu\text{m}$ 。将样品7置于酒精中超声清洗10min,然后再在去离子水中超声清洗10min,取出后烘干。

[0108] 将干燥后的样品7置于马弗炉内,在空气气氛下加热至 500°C ,保温30min后取出,冷却至室温,冷却过程中的降温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测量样品7的表面粗糙度 $R_a = 0.0472 \mu\text{m}$ 。

[0109] 采用扫描电镜拍摄样品7的氧化陶瓷层横截面的形貌图,图16所示是在背散射电子模式下放大4000倍的氧化陶瓷层的横截面的形貌图,图17所示是在背散射电子模式下放大10000倍的氧化陶瓷层横截面的形貌图。

[0110] 如图16所示,图示中的灰色层即为氧化陶瓷层,统计样品7的五个随机位置的背散射电子模式下扫描电镜照片中,氧化陶瓷层的平均厚度约为 $2.9 \pm 0.4 \mu\text{m}$ 。白色与浅灰色分界面即为O/M界面,O/M界面部分区域出现起伏,样品7表面的氧化陶瓷层厚度不均匀。如图17所示,氧化陶瓷层内部有很多箭头所示的微裂纹,统计10张照片中的微裂纹数量,结果显示样品7的氧化陶瓷层中微裂纹的数量约为117条。

[0111] 采用纳米压痕仪在连续刚度下测试样品7的氧化陶瓷层的硬度,压入深度为500nm,取100nm-200nm深度区域所对应的平均硬度值来表示压痕点的硬度值。本实施例中测量了三个压痕点,三个压痕点的硬度曲线如图18所示。取三个压痕点的平均硬度为样品7的氧化陶瓷层的硬度,其值为12.4GPa。

[0112] 对比样品7的氧化陶瓷层与样品6的氧化陶瓷层,样品6的氧化陶瓷层的致密性显然优于样品7的氧化陶瓷层的致密性。样品6的氧化陶瓷层的硬度大于样品7的氧化陶瓷层的硬度,可能是由于样品6的氧化陶瓷层内部的微裂纹等缺陷更少、致密性较佳的原因造成的。比较实施例五与对比例二可知,本发明提供的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法制得的表面氧化陶瓷层相对于现有技术,可获得致密性更好、硬度更高的氧化陶瓷层。

[0113] 对比例三

[0114] 金属基底为含铌量为2.5wt%的锆铌合金。

[0115] 将金属基底经研磨、抛光处理后作为样品8,样品8的表面粗糙度 $R_a = 0.0141 \mu\text{m}$ 。将样品8置于酒精中超声清洗10min,再置于去离子水中超声清洗10min,取出后烘干。

[0116] 将烘干后的样品8置于气氛炉中,并在氩气气氛中加热至 600°C 后,通入氩气与氧气的混合气体,同时控制气氛炉内的温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 100°C ,取出样品8,使样品

8在空气中冷却至室温,测量其表面粗糙度 $Ra=0.0746\mu\text{m}$ 。本对比例中,向气氛炉中通入混合气体的流速为 $500\text{ml}/\text{min}$,且整个降温过程中混合气体中的氧气含量保持在70%不变。

[0117] 采用扫描电镜拍摄样品8的氧化陶瓷层横截面的形貌图如图19所示。统计五张样品8的随机位置的扫描电镜照片,得到样品8的氧化陶瓷层的平均厚度约为 $15.4\pm 0.5\mu\text{m}$ 。选择样品8的氧化陶瓷层的十个随机位置处的形貌,发现样品8的氧化陶瓷层大面积破碎,内部存在大量微裂纹,氧化陶瓷层质量差。出现这种情况的原因可能是氧化过程中采用恒定的氧气浓度,且氧气浓度过高,导致氧化反应过于剧烈,金属基底的体积迅速膨胀,应力无法缓慢释放,只能通过微裂纹等形式释放,进而导致氧化陶瓷层破裂。

[0118] 对比例四

[0119] 金属基底为含铈量为2.5wt%的锆铈合金。

[0120] 将金属基底经研磨、抛光处理后作为样品9,样品9的表面粗糙度 $Ra=0.0129\mu\text{m}$ 。将样品9置于酒精中超声清洗10min,再置于去离子水中超声清洗10min,取出后烘干。

[0121] 将烘干后的样品9置于气氛炉中,并在氩气气氛中加热至 600°C 后,通入氩气与氧气的混合气体,同时控制气氛炉内的温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 100°C ,取出样品9,使样品9在空气中冷却至室温,测量其表面粗糙度 $Ra=0.0170\mu\text{m}$ 。本对比例中,向气氛炉中通入混合气体的流速为 $500\text{ml}/\text{min}$,且整个降温过程中混合气体中的氧气含量保持在10%不变。

[0122] 采用扫描电镜拍摄样品9的氧化陶瓷层横截面的形貌图如图20所示。统计五张样品9的随机位置的扫描电镜照片,得到样品9的氧化陶瓷层的平均厚度约为 $0.6\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ 。本对比例中得到氧化陶瓷层的厚度过薄,可能是因为在氧化处理的过程中一直保持恒定且较低的氧气浓度,随着气氛炉内的温度的降低,导致氧化反应时氧气的扩散动力不足,因此无法形成足够厚度的氧化陶瓷层。

[0123] 比较实施例一、对比例三及对比例四,在本发明所提供的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法中,在降温过程中进行氧化处理,且随着温度的下降氧气的浓度上升,通过逐步提高氧气浓度来及时地补偿因温度下降导致的氧气扩散动力不足,从而生成缺陷少、硬度高、且有足够厚度的氧化陶瓷层。

[0124] 进一步地,本发明实施例还提供了一种用于医用植入物的材料,其包括金属基体和氧化陶瓷层,所述氧化陶瓷层通过前述的制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法形成。

[0125] 再进一步地,本发明实施例还提供了一种医用植入物,所述医用植入物采用前述的用于医用植入物的材料制作而成。所述医用植入物例如是髋关节、髋臼杯、膝关节的股骨髁等。

[0126] 本发明实施例提供了一种制备金属基底表面氧化陶瓷层的方法,包括:在惰性气氛下将金属基底加热至目标温度后停止加热;通入混合气体,在降温的同时对金属基底进行氧化处理,以使金属基底的表面形成氧化陶瓷层。在该方法中,降温与氧化处理同时进行,利用降温时的体积收缩来补偿因氧化造成的体积膨胀,减少金属基底的内应力。在氧化过程中,降低近表面的金属基底的温度,提高金属基底的强度,增强金属基底对内应力的承受能力,减少应力释放,进而减少氧化陶瓷层中产生的缺陷。混合气体中氧气的含量随温度的下降而上升,使得氧化反应可持续均匀地进行,有利于得到足够厚度且厚度均匀、致密性好的氧化陶瓷层。

[0127] 虽然本发明披露如上,但并不局限于此。本领域的技术人员可以对本发明进行各

种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

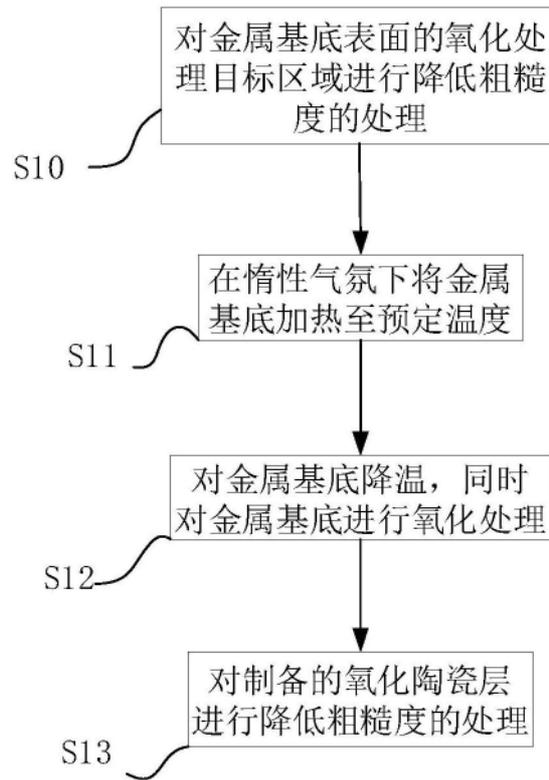


图1

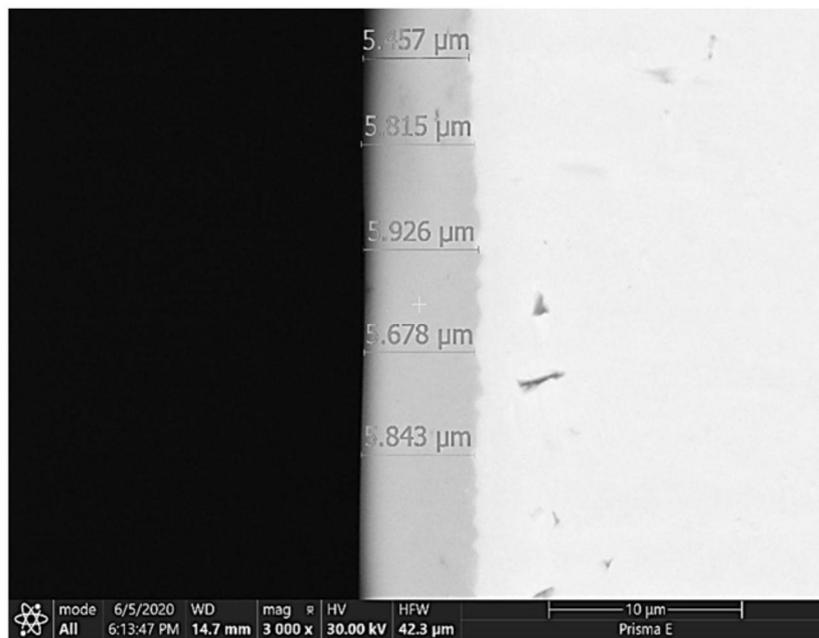


图2

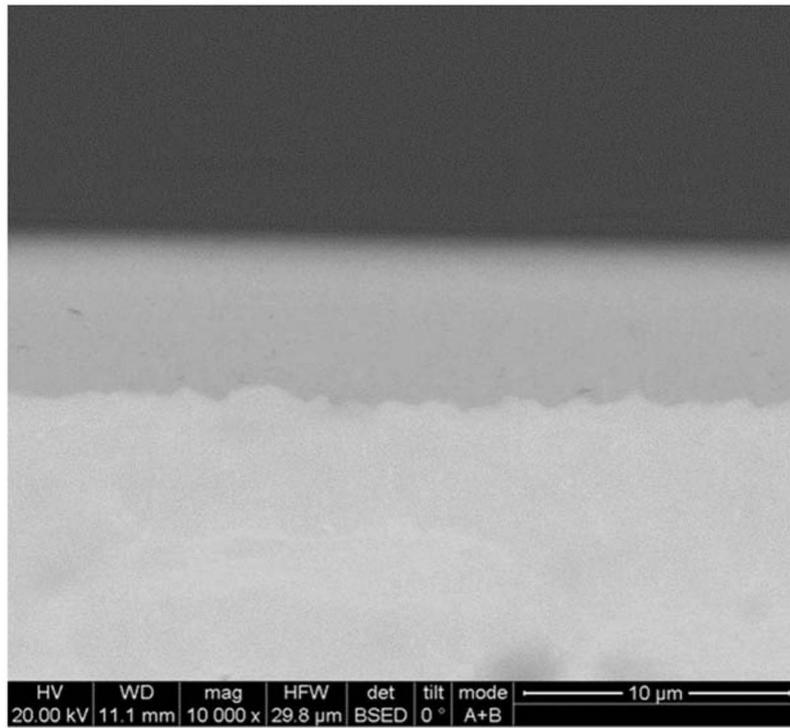


图3

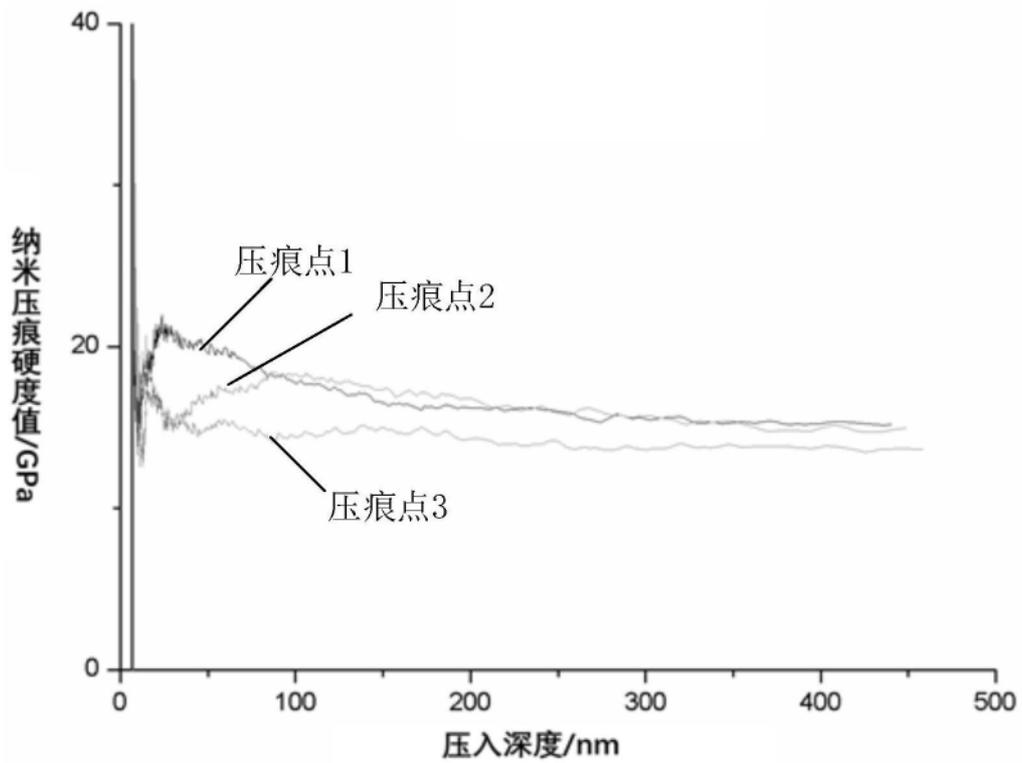


图4

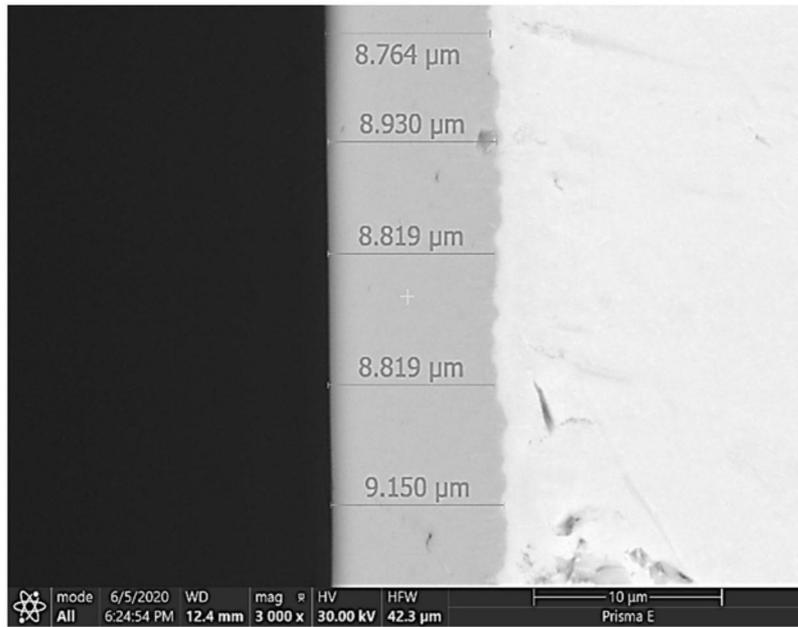


图5

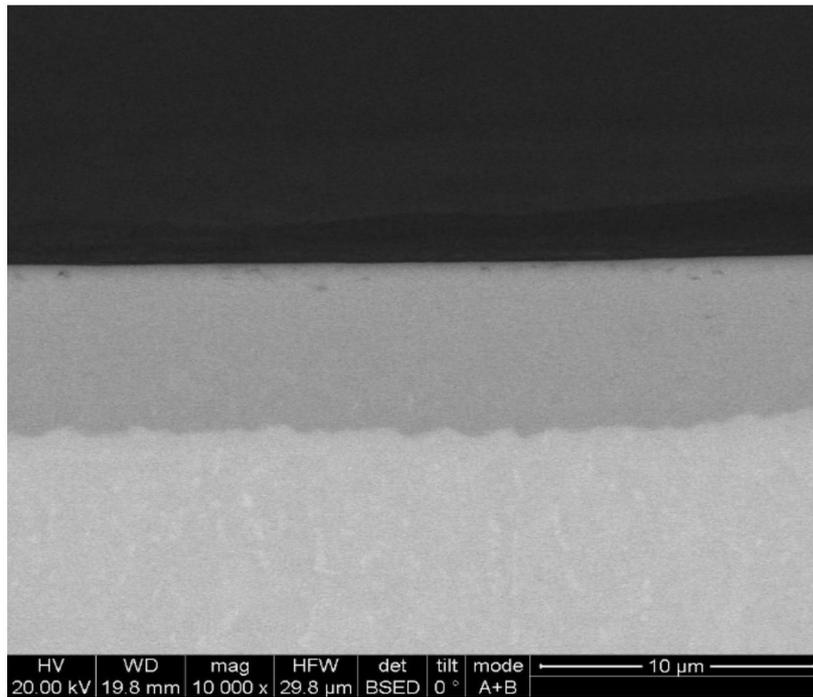


图6

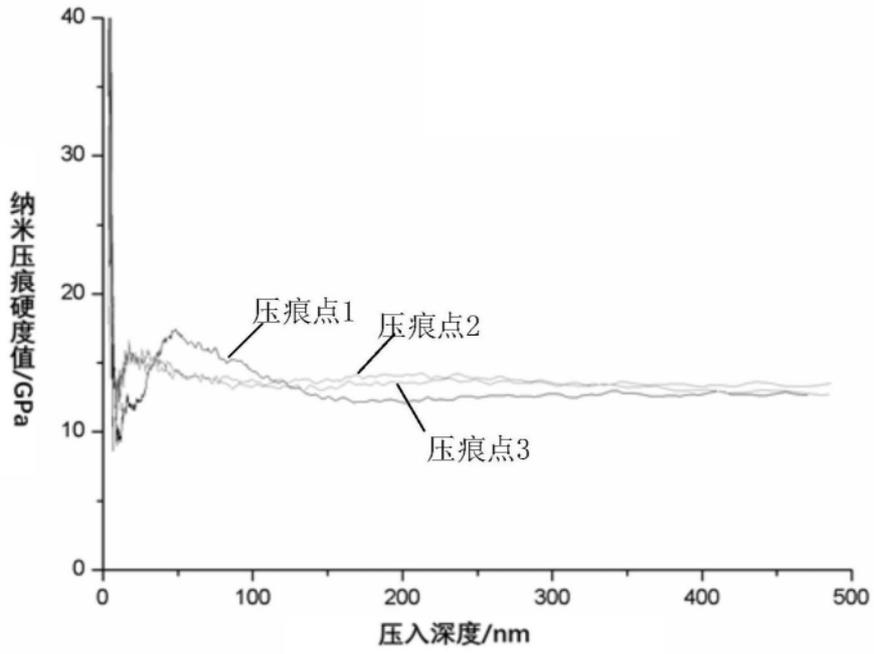


图7

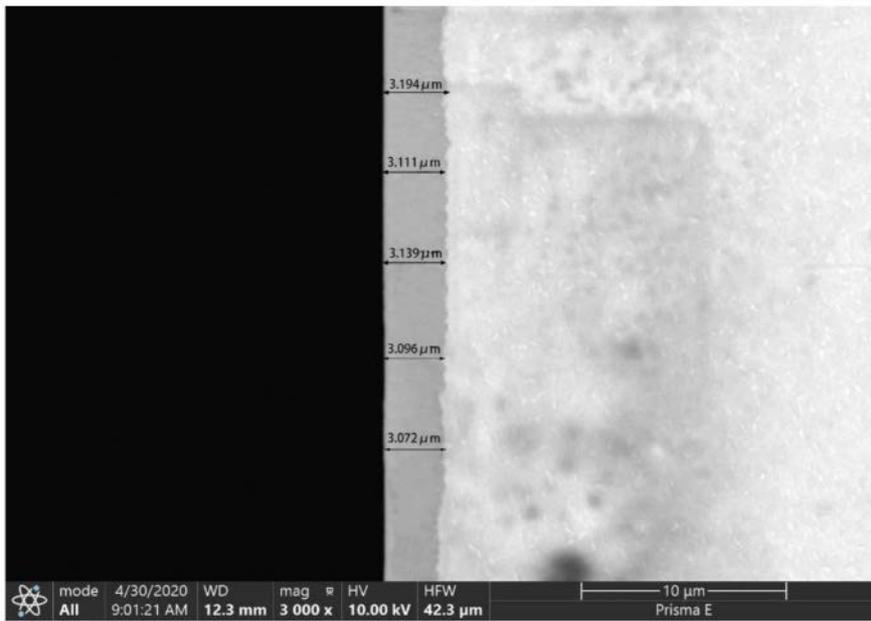


图8

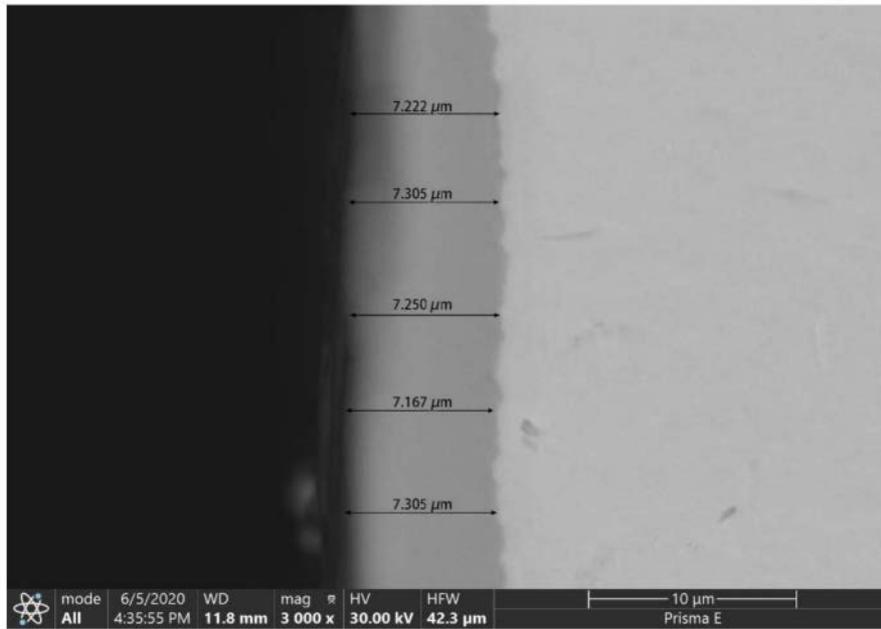


图9

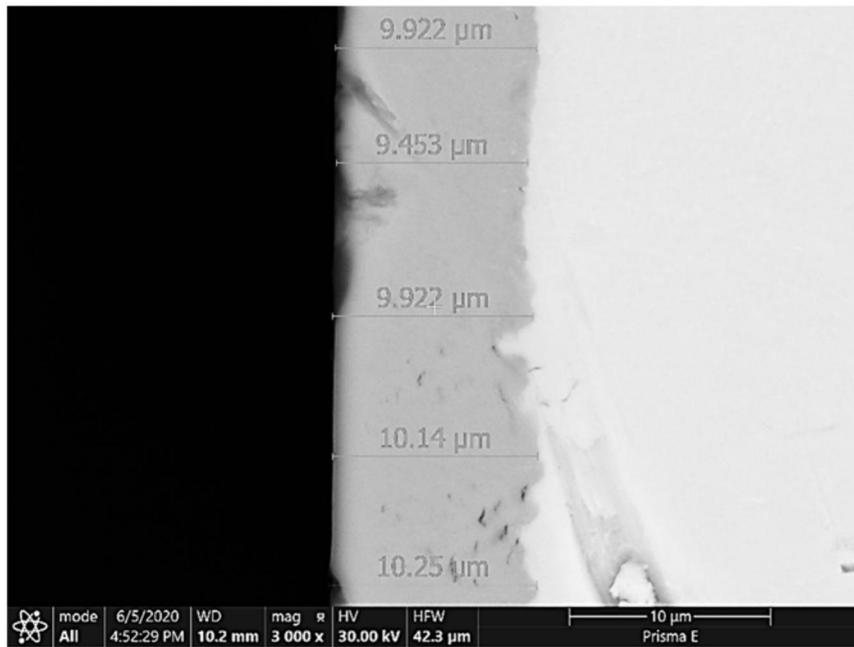


图10

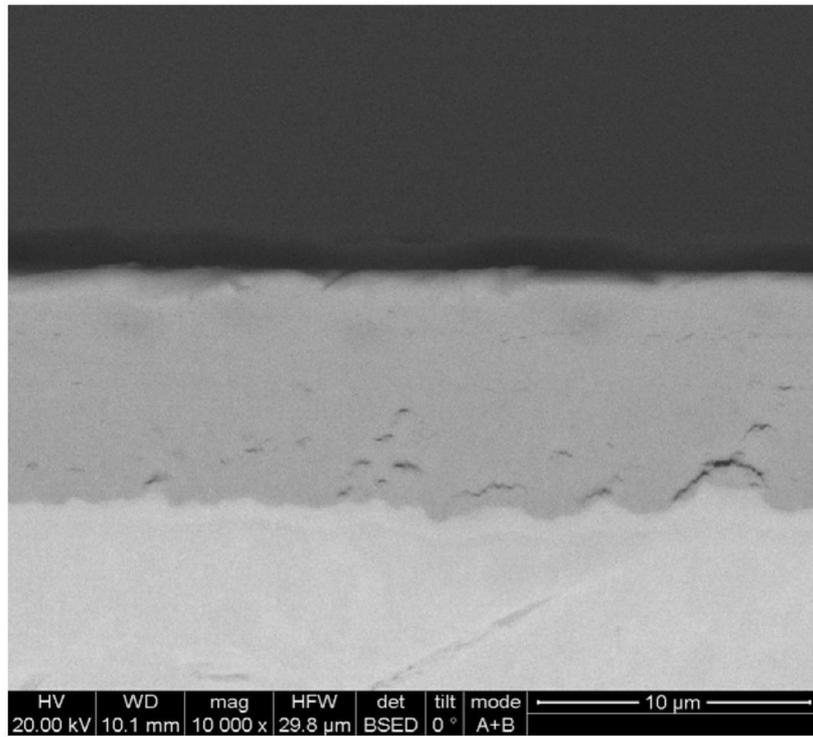


图11

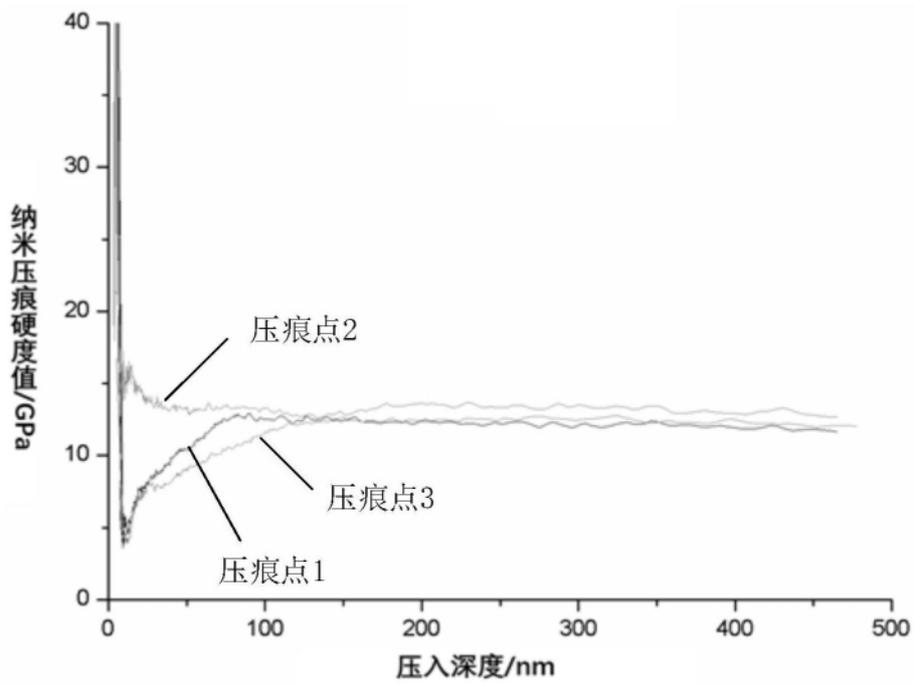


图12

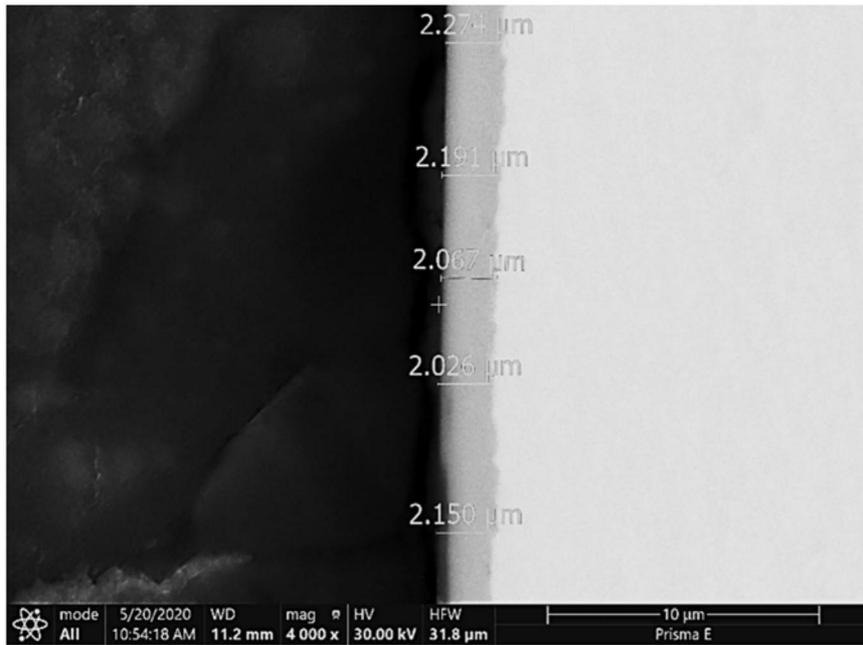


图13

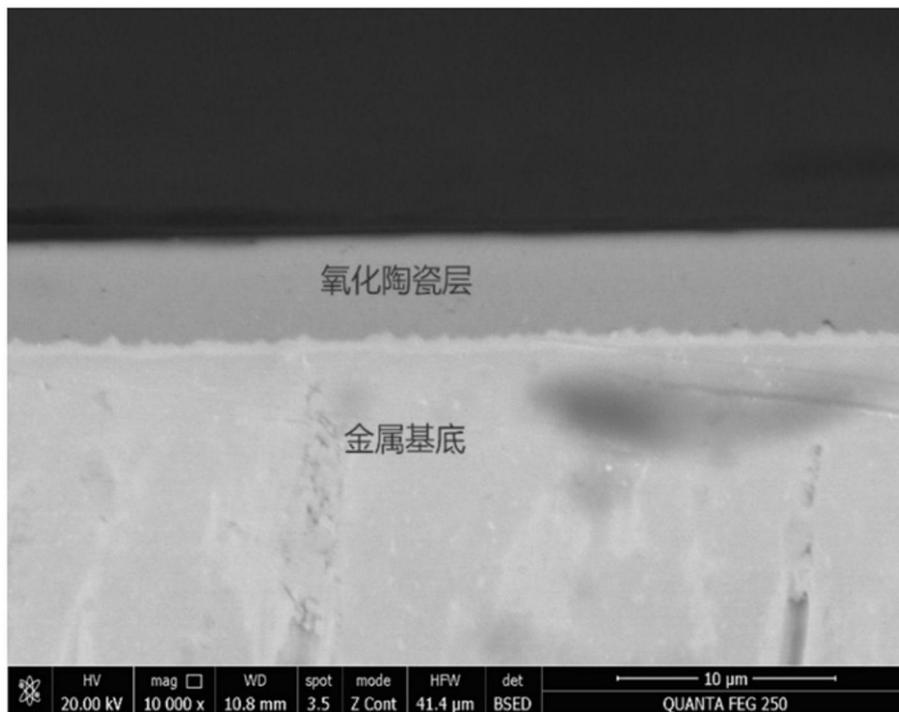


图14

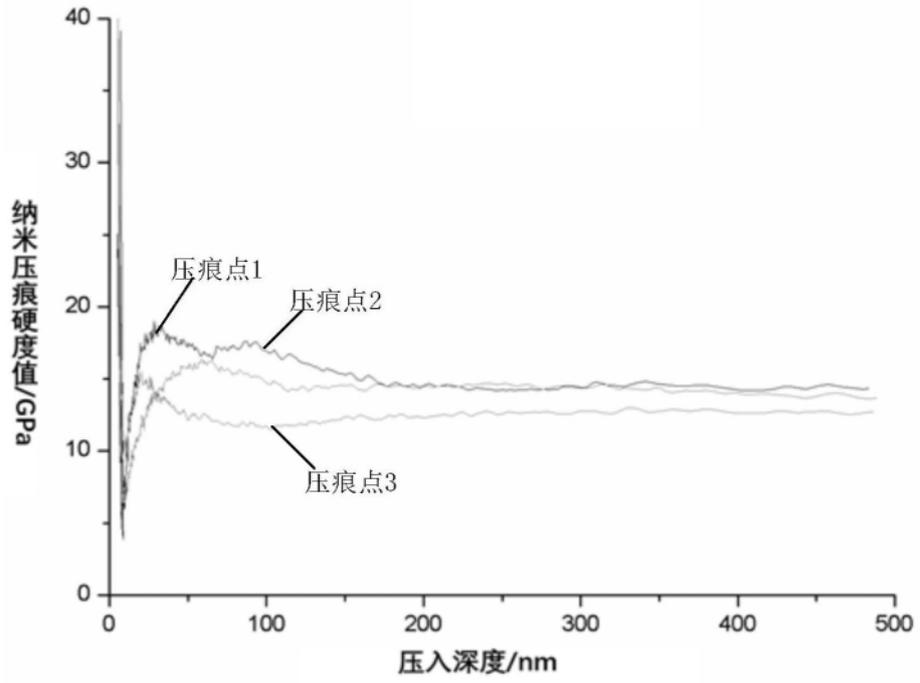


图15

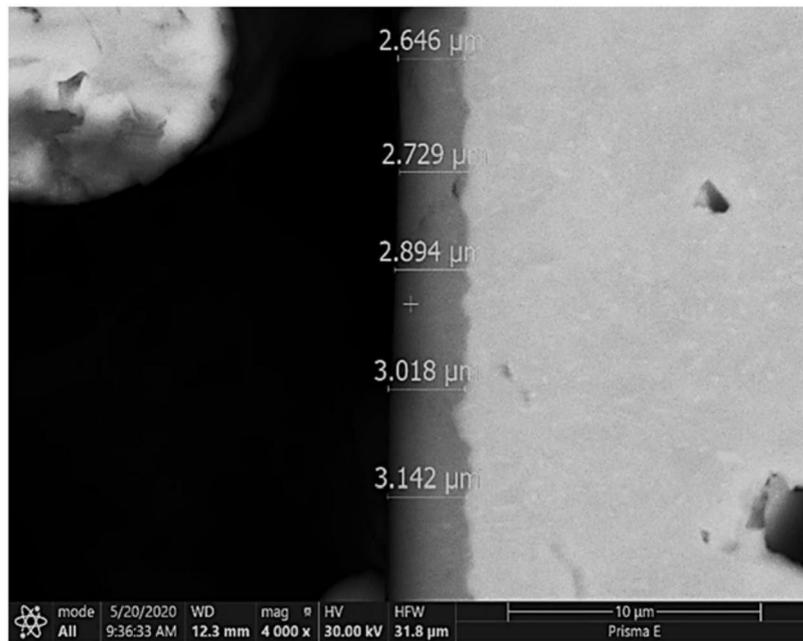


图16

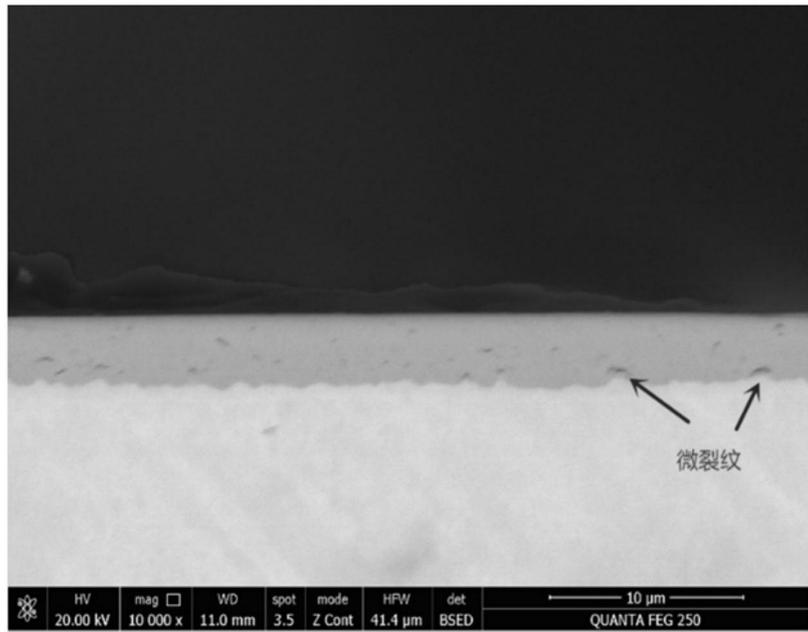


图17

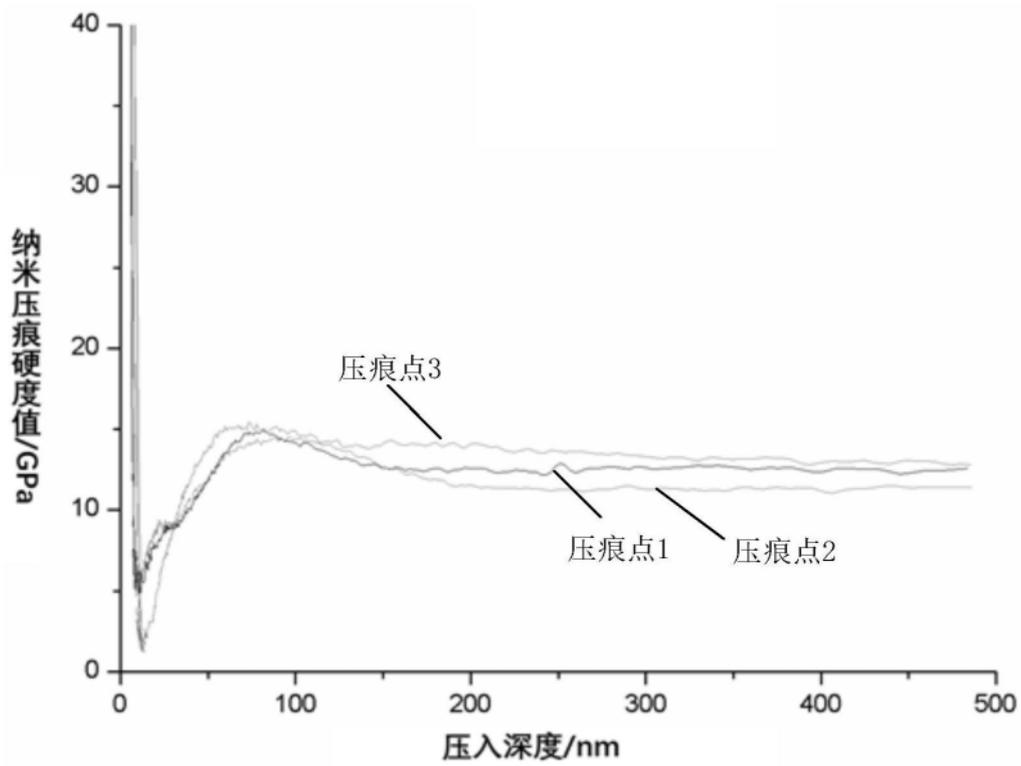


图18

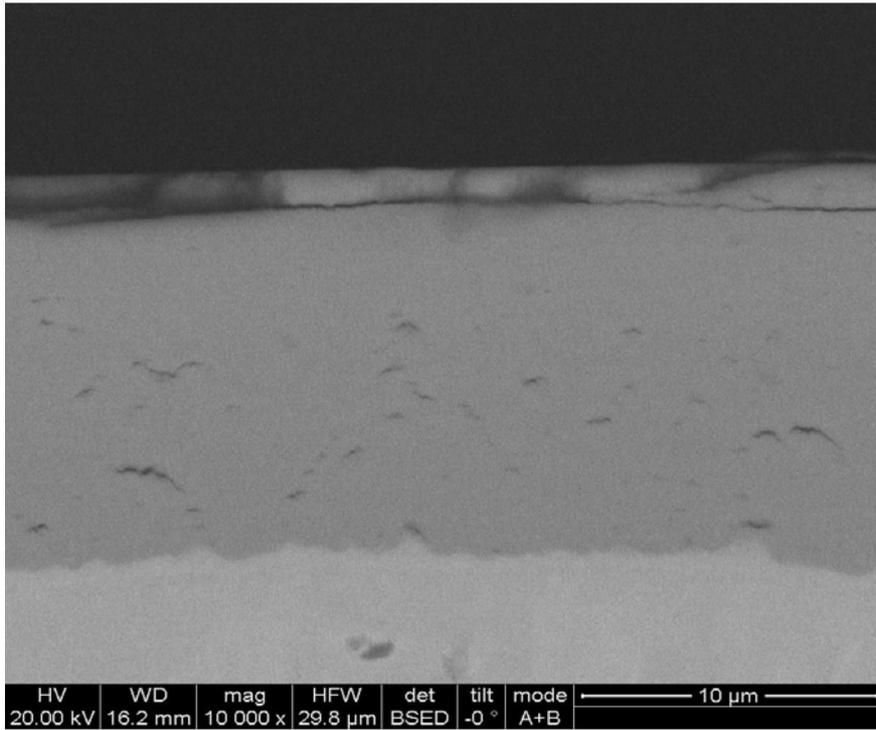


图19

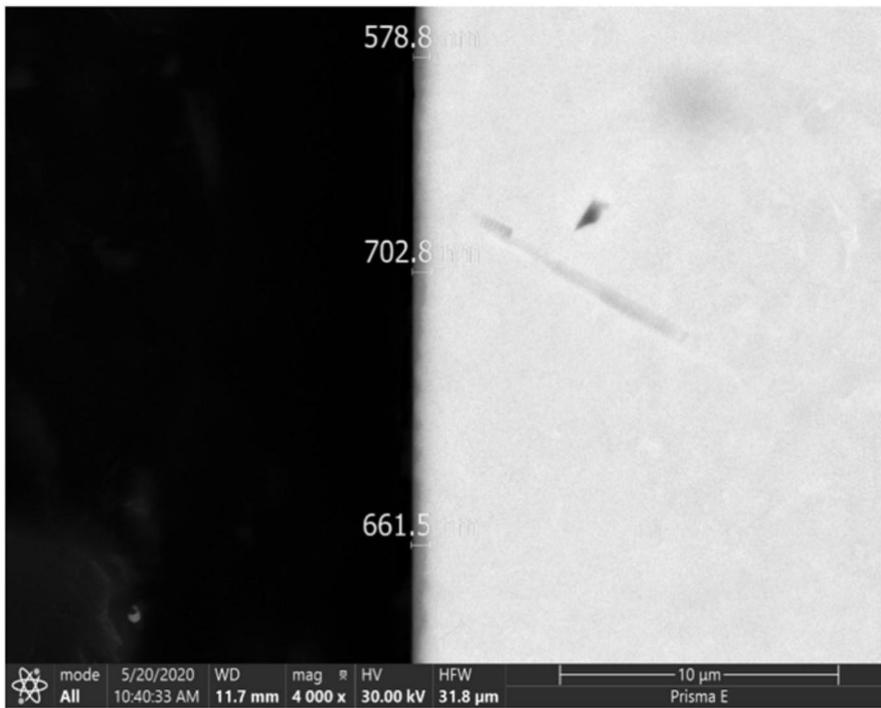


图20