

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410036300.1

[51] Int. Cl.

*A61L 27/30 (2006.01)*

*A61L 27/42 (2006.01)*

*A61L 27/12 (2006.01)*

*A61L 27/00 (2006.01)*

*B05B 5/00 (2006.01)*

*B82B 3/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100348276C

[51] Int. Cl. (续)

*C01B 25/37 (2006.01)*

[22] 申请日 2004.11.18

[21] 申请号 200410036300.1

[73] 专利权人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路 27 号

[72] 发明人 吕宇鹏 王建华 李木森 朱瑞富

[56] 参考文献

CN 1483480A 2004.3.24

EP 0864332A2 1998.9.16

JP 6069482B2 1994.9.7

CN 1254031A 2000.5.24

等离子喷涂羟基磷灰石涂层的体处性质研究. 吕林等. 中国修复重建外科杂志, 第 12 卷第 2 期. 1998

等离子喷涂羟基磷灰石涂层优化方法的研究进展. 孙瑞雪等. 生物骨科材料与临床研究, 第 1 卷第 1 期. 2003

审查员 周文娟

[74] 专利代理机构 济南圣达专利商标事务所

代理人 郑华清

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法

[57] 摘要

本发明公开了一种羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法, 该方法包括采用双工艺等离子喷涂法制备厚度为 30-60 微米的第一层羟基磷灰石涂层和制备厚度为 20-40 微米的第二层羟基磷灰石涂层以及涂层的晶化处理等步骤。本发明的方法使涂层表面均匀分布纳米粒子, 表面纳米粒子的直径小于 80 纳米, 涂层的结晶度大于 80%, 涂层的 X 射线衍射图中不出现氧化钙的衍射峰; 且方法简单可行, 涂层与基体结合牢固, 表层致密并具有仿生结构, 用作医用种植体材料的涂层具有优异的生物相容性、较快的成骨速度、界面结合牢固、长期稳定性好等优势。

1. 一种羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法，由以下步骤组成：

(1) 以医用纯钛或 Ti6Al4V 为基体，用等离子喷涂法制备厚度为 30-60 微米的第一层羟基磷灰石涂层；其中羟基磷灰石粉末的粒度为 38-45 微米时，功率为 25kw，粒度为 45-106 微米时，功率为 30-35kw；等离子气是体积混合比为 40 : 12 的氩气和氢气，喷涂距离为 80-100 毫米，送粉速率为每分钟 20-30 克；

(2) 重复上述操作，紧接着在第一层涂层表面制备厚度为 20-40 微米的第二层羟基磷灰石涂层；其中羟基磷灰石粉末的粒度为 10-38 微米时，功率为 30-40kw，粒度为 38-53 微米时，功率为 45kw；

(3) 涂层的晶化处理：将上述涂层于大气环境下，由室温升至 600℃-700℃，保温 30-90 分钟，其中升温速率为每分钟 5℃，保温完毕后随炉降至室温。

2. 如权利要求 1 所述的一种羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法，其特征在于，步骤(1)所述的基体在喷涂前先进行喷 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粗化处理。

3. 如权利要求 1 所述的一种羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法，其特征在于，步骤(1)所述的第一层羟基磷灰石涂层的厚度为 35-40 微米。

4. 如权利要求 1 所述的一种羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法，其特征在于，步骤(1)所述羟基磷灰石粉末的粒度为 45-90 微米，喷涂功率为 30kW。

5. 如权利要求 1 所述的一种羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法，其特征在于，步骤(2)所述第二层羟基磷灰石涂层的厚度为 25-30 微米。

6. 如权利要求 1 所述的一种羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法，其特征在于，步骤(2)所述羟基磷灰石粉末的粒度为 20-38 微米，喷涂功率为 40kW。

7. 如权利要求 1 所述的一种羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法，其特征在于，步骤(3)所述涂层的晶化处理是将涂层于大气环境下，由室温升至 650℃，保温 60 分钟。

## 羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法

### 技术领域

本发明属生物医用材料领域，主要涉及一种用于人工牙种植体、人工关节和其它骨内固定装置的表面纳米化方法，尤其涉及一种羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )涂层的表面纳米化方法。

### 技术背景

羟基磷灰石具有优异的生物安全性和生物活性，作为骨内各类种植体的生物活性涂层可以起到使种植体表面具有生物活性、屏蔽有害离子的释放、提高种植体与骨结合的速度等作用。目前存在的相组成及其分布等方面的问题不利于其植入后的功能和长期稳定性。首先，羟基磷灰石涂层通常是用等离子喷涂的方法制备的，喷涂过程中羟基磷灰石原始粉末要承受很高的温度，从而发生分解和非晶化，产生非晶相和分解相如磷酸三钙、磷酸四钙和氧化钙等。非晶相和分解相的溶解和降解速度远高于羟基磷灰石，虽然有人认为这有利于种植体表面的骨形成，但如果涂层表面的溶解速度和成骨速度不能较好的匹配，就会导致种植体的松动和失败。而且较快的溶解和降解速度会使涂层过早地消失，从而使其失去屏蔽有害离子释放的作用。其次，据 Gross K A 和 Berndt C C (J Biomed Mater Res. 1998, 39: 407-14) 等人报道，涂层中的非晶相和分解相存在一个分布梯度，即在涂层表面较少，而在涂层与基体的界面处较多，这非常不利于涂层植入后的界面结合强度和长期稳定性。采用喷涂后的热处理晶化可提高涂层的结晶度，但由于界面处的非晶相和分解相较多，晶化过程中的相变和体积收缩也会导致界面强度的降低。

结合等离子喷涂的工艺特点和临床使用对涂层的性能要求，通过改变涂层中的相分布和表面状态，并同时获得新型表面仿生结构，可综合解决上述问题，但是，这方面相关的技术方案经检索至今却未见报道。

### 发明内容

针对上述现有技术的不足，本发明要解决的问题是提供一种涂层与基体界面结合牢固、成骨速度快、表面具有仿生结构的羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法。

本发明的羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法是通过下述技术方案的步骤实现的：

(1) 以医用纯钛或 Ti6Al4V 为基体，用等离子喷涂法制备厚度为 30-60 微米的第一层羟基磷灰石涂层；其中羟基磷灰石粉末的粒度为 38-45 微米时，功率为 25kw，粒度为 45-106 微米时，功率为 30-35kw；等离子气是体积混合比为 40 : 12 的氩气和氢气，喷涂距离为 80-100 毫米，送粉速率为每分钟 20-30 克；

(2) 重复上述操作，紧接着在第一层涂层表面制备厚度为 20-40 微米的第二层羟基磷灰石涂层；其中羟基磷灰石粉末的粒度为 10-38 微米时，功率为 30-40kw，粒度为 38-53 微米时，功率为 45kw；

(3) 涂层的晶化处理:将上述涂层于大气环境下,由室温升至 600℃-700℃,保温 30-90 分钟,其中升温速率为每分钟 5℃,保温完毕后随炉降至室温。

其中,步骤(1)所述的基体在喷涂前可先进行喷  $Al_2O_3$  粗化处理。

其中,步骤(1)所述的第一层羟基磷灰石涂层的厚度以优选为 35-40 微米。

其中,步骤(1)所述羟基磷灰石粉末的粒度优选为 45-90 微米,喷涂功率优选为 30kW。

其中,步骤(2)所述第二层羟基磷灰石涂层的厚度优选为 25-30 微米。

其中,步骤(2)所述羟基磷灰石粉末的粒度优选为 20-38 微米,喷涂功率优选为 40kW。

其中,步骤(1)与步骤(2)操作时,须保持第一层和第二层喷涂的连续性。

其中,步骤(3)所述涂层的晶化处理的优选条件是将涂层于大气环境下,由室温升至 650℃,保温 60 分钟。

本发明的羟基磷灰石涂层的表面纳米化方法中采用了双工艺喷涂法,首先分别用两种等离子喷涂工艺分两层喷涂制备羟基磷灰石涂层,然后用热处理的方法进行晶化处理。所制得的羟基磷灰石涂层的表面均匀分布纳米粒子,纳米粒子的直径小于 80 纳米,涂层的结晶度大于 80%,且涂层的 X 射线衍射图中不出现氧化钙的衍射峰。这种方法使第一层具有较高的结晶度和与基体良好的机械嵌合;而第二层涂层的结晶度较低,在热处理时易于形成纳米晶体。这可降低传统制备方法所导致的涂层中相分布不合理的现象,使涂层与基体结合更加牢固,表层致密且具有纳米仿生结构,用作医用种植体材料的涂层在植入后具有优异的生物相容性、较快的成骨速度、界面结合牢固、长期稳定性好等优势。同时,工艺的简便易行,适于规模化生产。

## 具体实施方式

### 实施例 1

(1) 以医用纯钛为基体,用等离子喷涂法制备厚度为 30-35 微米的第一层羟基磷灰石涂层;其中羟基磷灰石粉末的粒度为 38-45 微米,喷涂功率为 25kW,等离子气是氩气和氢气(体积混合比例为 40:12),喷涂距离为 80-100 毫米,送粉速率为每分钟 20-30 克;

(2) 重复上述操作,操作时通过使用两个喷枪保持第一层和第二层喷涂的连续性,在第一层涂层表面制备厚度为 20-25 微米的第二层羟基磷灰石涂层;其中羟基磷灰石粉末的粒度采用 10-38 微米,喷涂功率为 30kW;

(3) 涂层的晶化处理:将上述涂层于大气环境下,由室温升至 700℃,保温 30 分钟,其中升温速率为每分钟 5℃,保温完毕后随炉降至室温。

### 实施例 2

(1) 以医用 Ti6Al4V 为基体,用等离子喷涂法制备厚度为 55-60 微米的第一层羟基磷灰石涂层;其中羟基磷灰石粉末的粒度为 75-106 微米,喷涂功率为 35kW,等离子气是氩气和氢气(体积混合比例为 40:12),喷涂距离为 90-100 毫米,送粉速率为每分钟 20-30 克;

(2) 重复上述操作,操作时通过使用两个喷枪保持第一层和第二层喷涂的连续性,

在第一层涂层表面制备厚度为 35-40 微米的第二层羟基磷灰石涂层；其中羟基磷灰石粉末的粒度采用 38-53 微米，喷涂功率为 45kW；

(3) 涂层的晶化处理:将上述涂层于大气环境下,由室温升至 600℃,保温 90 分钟,其中升温速率为每分钟 5℃,保温完毕后随炉降至室温。

### 实施例 3

(1) 以医用纯钛为基体,在喷涂前可先进行喷  $Al_2O_3$  粗化处理,用等离子喷涂法制备厚度为 35-40 微米的第一层羟基磷灰石涂层；其中羟基磷灰石粉末的粒度为 45-90 微米,喷涂功率为 30kW,等离子气是体积混合比为 40 : 12 的氩气和氢气,喷涂距离为 85-95 毫米,送粉速率为每分钟 23-28 克；

(2) 重复上述操作,操作时通过使用两个喷枪保持第一层和第二层喷涂的连续性,在第一层涂层表面制备厚度为 25-30 微米的第二层羟基磷灰石涂层；其中羟基磷灰石粉末的粒度采用 20-38 微米,喷涂功率为 40kW；

(3) 涂层的晶化处理:将上述涂层于大气环境下,由室温升至 650℃,保温 60 分钟,其中升温速率为每分钟 5℃,保温完毕后随炉降至室温。