



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116328028 A

(43) 申请公布日 2023.06.27

(21) 申请号 202310520613.7

G23C 14/16 (2006.01)

(22) 申请日 2023.05.10

G23C 14/08 (2006.01)

G23C 14/34 (2006.01)

(71) 申请人 北京华钽生物科技开发有限公司

地址 102629 北京市大兴区中关村科技园
区大兴生物医药产业基地永旺西路26
号院12-1号楼1层101室

(72) 发明人 石培国 姜培齐 宋国安 王路路

(74) 专利代理机构 北京中索知识产权代理有限公司 11640

专利代理师 隋晓勇

(51) Int. Cl.

A61L 27/06 (2006.01)

A61L 27/30 (2006.01)

A61L 27/54 (2006.01)

A61L 27/42 (2006.01)

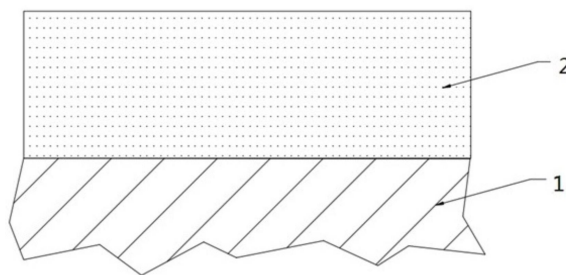
权利要求书2页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

一种应用于创伤骨科植入物的钽涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种应用于创伤骨科植入物的钽涂层及其制备方法,包括为医用材料的钛/钛合金/镍钛合金基体,所述基体表面涂覆有薄膜,所述薄膜距离所述基体最远的一层为纯钽层。通过将钽金属在基体表面进行沉积,所需成本较低,且无需对钽金属进行机械加工,解决了钽金属机械加工难和价格昂贵的问题,且很好地利用了钽金属的高耐腐蚀性,生物相容性和力学性能。



1. 一种应用于创伤骨科植入物的钽涂层,其特征在於,包括为医用材料的钛/钛合金/镍钛合金基体,所述基体表面涂覆有薄膜,所述薄膜距离所述基体最远的一层为纯钽层。

2. 根据权利要求1所述的钽涂层,其特征在於,所述薄膜为单层纯钽薄膜,所述单层纯钽薄膜的厚度为0.1-2.5 μm 。

3. 根据权利要求1所述的钽涂层,其特征在於,所述薄膜为三层复合薄膜,其中第一层为厚度0.1-0.2 μm 的纯钛层,第二层为厚度0.1-0.5 μm 的钛钽交替层,第三层为厚度0.1-2.5 μm 的所述纯钽层,所述钛钽交替层的层数为10-50层;

其中,靠近所述基体的5-25层所述钛钽交替层中,钽的质量分数为30-40%,钛的质量分数为60-70%,远离所述基体的10-20层所述钛钽交替层中,钽的质量分数为60-70%,钛的质量分数为30-40%。

4. 根据权利要求1所述的钽涂层,其特征在於,所述薄膜为四层复合薄膜,其中第一层为厚度0.1-0.2 μm 的纯钛层,第二层为厚度0.1-0.5 μm 的五氧化三钛层,第三层为厚度0.1-0.5 μm 的五氧化三钛和五氧化二钽交替层,第四层为厚度0.1-2.5 μm 的所述纯钽层,其中所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层层数为10-50层;

其中,靠近所述基体的5-25层所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层中,五氧化三钛的质量分数为50-70%,五氧化二钽的质量分数为30-50%,远离所述基体的10-20层所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层中,五氧化三钛的质量分数为30-50%,五氧化二钽的质量分数为50-70%。

5. 一种应用于创伤骨科植入物的钽涂层的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:

将基体置于工作台腔体中的样品台上;

将所述腔体抽真空至 $(2-9) \times 10^{-3}\text{Pa}$,随后通入溅射气氛氩气,通入流量为20-80sccm,并保持所述腔体内的气压为0.1-0.8Pa;

设置偏压为(-400V) - (-600V),并清洗所述基体5-30min;

保持偏压和氩气流量不变,将靶材通电,开始镀膜;

镀膜完毕,待冷却后放气,取出产品。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在於,在镀膜的过程中,所述工作台和样品台发生旋转,所述基体发生自转;其中所述工作台的转速为0.5-4r/min,所述样品台的转速为10-60r/min,所述基体的转速为15-80r/min。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在於,镀膜的薄膜为单层纯钽薄膜,所述单层纯钽薄膜的厚度为0.1-2.5 μm ,在进行所述单层纯钽薄膜的镀膜时,钽靶材通入15-25A的电流,镀膜时间为10-250min。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在於,镀膜的薄膜为三层复合薄膜,其中第一层为厚度0.1-0.2 μm 的纯钛层,第二层为厚度0.1-0.5 μm 的钛钽交替层,第三层为厚度0.1-2.5 μm 的纯钽层,所述钛钽交替层的层数为10-50层,靠近所述基体的5-25层所述钛钽交替层中,钽的质量分数为30-40%,钛的质量分数为60-70%,远离所述基体的10-20层所述钛钽交替层中,钽的质量分数为60-70%,钛的质量分数为30-40%;

在进行所述三层复合薄膜的镀膜时,钽靶材上通入的电流为15-25A,钛靶材上通入的电流为50-100A;

其中,第一层纯钛层的镀膜时间为10-20min;

第二层钛钽交替层的镀膜时间为10-50min;

第三层纯钽层的镀膜时间为10-250min。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,镀膜的薄膜为四层复合薄膜,其中第一层为厚度0.1-0.2 μm 的纯钛层,第二层为厚度0.1-0.5 μm 的五氧化三钛层,第三层为厚度0.1-0.5 μm 的五氧化三钛和五氧化二钽交替层,第四层为厚度0.1-2.5 μm 的纯钽层,其中所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层层数为10-50层,靠近所述基体的5-25层所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层中,五氧化三钛的质量分数为50-70%,五氧化二钽的质量分数为30-50%,远离所述基体的10-20层所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层中,五氧化三钛的质量分数为30-50%,五氧化二钽的质量分数为50-70%;

在进行所述四层复合薄膜的镀膜时,钽靶材上通入的电流为15-25A,钛靶材上通入的电流为50-100A;

其中,第一层纯钛层的镀膜时间为10-20min;

第二层五氧化三钛层的镀膜时间为10-20min;

第三层五氧化三钛和五氧化二钽交替层的镀膜时间为10-50min;

第四层纯钽层的镀膜时间为10-250min。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,对于所述四层复合薄膜,在进行五氧化三钛层与五氧化三钛和五氧化二钽交替层镀膜时,向所述腔体内通入氧气,氧气的通入流量为50-100sccm。

一种应用于创伤骨科植入物的钽涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及医用涂层领域,具体而言,涉及一种应用于创伤骨科植入物的钽涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 常用的植入医疗器械的生物医用材料是金属或合金,这类材料具有高的机械强度和抗疲劳性能,是临床应用最广泛的承力植入材料。目前,已经用于临床的医用金属材料主要有纯金属钛、不锈钢、镍钛记忆合金、钴基合金和钛基合金等。其中,大部分植入医用金属材料中都含有不同比例的镍、钴、铬、钒、铝等致敏致癌元素。

[0003] 研究表明,金属材料本体不会导致人体发生变态反应和致癌性,但是金属离子及其形成的有机金属化合物和无机金属盐可能对人体造成生物毒性。金属离子多具有强负电性,易与人体体液内的有机物或无机物结合形成复杂的有机或无机化合物,所以金属离子在人体内的允许浓度非常低。金属离子进入体液后会引发许多生物反应,如血液反应和组织反应等,由于人体血液中血小板、血细胞和蛋白质等带负电性,因此大量负电性金属离子的溶出易引发血栓症状;金属离子在人体部分组织或体液内的富集也会加重其毒性反应。通常Ni镍离子易富集于血液、滑液和关节囊中,Al、V、Cr和Co在尿液、血液、滑液和关节囊内的浓度都会增加。在人体组织肺内Cr、Al和V离子浓度易与增加,在肾、心脏、肝脏和脾脏内Co和Al易与聚集。

[0004] 在人体内的金属盐细胞毒性的强弱按照Co>V>Ni>Cr>Ti>Fe的顺序降低,体外实验结果表面Co、Ni、Cr还有致敏反应和致癌倾向。Al和V都是常用医用钛合金Ti6Al4V中的有害元素。在生物体内长期植入Ti6Al4V合金会释放出Al离子和V离子,对人体产生毒害。Al元素会引起骨软化、贫血和神经紊乱。铝元素与无机磷结合,会致使磷缺失等。钒元素在人体内易与形成钒酸盐(VO₃³⁻, V₅⁺)和钒氧阳离子(VO₃²⁺, V₄⁺),他们进入细胞后被还原物质还原,并同磷酸盐、蛋白质、乳酸和柠檬酸等配位体结合。钒酸盐和钒阳离子在人体内积累于肝肾、骨、脾等器官,其毒性作用与磷酸盐的代谢有关,通过影响钾、钠、氢和钙离子的ATP酶发生作用,其毒性可能超过铬和镍,引起致癌。

[0005] 而金属离子释放主要是由于腐蚀和磨损腐蚀造成,生物医用金属材料还会在体液中发生多种类型的腐蚀,如缝隙腐蚀、疲劳腐蚀、微动磨损腐蚀、均匀腐蚀、点腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀和应力腐蚀。临床数据表明,植入医疗器械均会产生不同程度的感染。如人工关节的平均感染率为8%,其中二次翻修的感染率高达大于50%;创伤骨科的平均感染为5%,其中开放性骨折感染率高到35%;颅骨修复板所用的聚醚醚酮材料,修复后的感染率为13.83%。

[0006] 另一方面,钽金属具有良好的生物相容性、耐腐蚀性和力学性能,但由于钽难以机械加工且价格较为昂贵,导致在外科植入物领域的应用较少,不适合直接作为植入物的材料使用。因此,在植入体的表面增加钽涂层进行表面修饰,具有重要的临床应用价值。

[0007] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0008] 本发明的第一目的在于提供一种应用于创伤骨科植入物的钽涂层,该涂层以医用材料的金属/合金为基体,在基体的表面涂覆薄膜,并且最外层的薄膜为纯钽层,通过将钽金属在基体表面进行沉积,解决了钽金属机械加工难和价格昂贵的问题,并且能够利用钽金属的高耐腐蚀性,生物相容性和力学性能。

[0009] 为实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

本发明提供了一种应用于创伤骨科植入物的钽涂层,包括为医用材料的钛/钛合金/镍钛合金基体,所述基体表面涂覆有薄膜,所述薄膜距离所述基体最远的一层为纯钽层。

[0010] 优选地,所述薄膜为单层纯钽薄膜,所述单层纯钽薄膜的厚度为0.1-2.5 μm 。钽金属具有极佳的抗腐蚀性和耐磨损性、良好的延展性和韧性,以及优异的生物相容性,通过物理气相沉积技术将纯钽作为厚度0.1-2.5 μm 的薄膜,不仅能利用钽的优异力学性能和抗腐蚀性,还能使外科植入物与人体高度亲和,这种方式的钽金属用量少,所需成本较低,且无需对钽金属进行机械加工。

[0011] 优选地所述薄膜为三层复合薄膜,其中第一层为厚度0.1-0.2 μm 的纯钛层,第二层为厚度0.1-0.5 μm 的钛钽交替层,第三层为厚度0.1-2.5 μm 的所述纯钽层,所述钛钽交替层的层数为10-50层;

交替层为两种金属在基体上一层加一层地交替涂覆,交替层的设计主要是依靠在同种元素或同元素化合物之间形成化学键,形成不同的晶粒结构,以填充涂层间的空隙,使涂层更加致密,从而增强结合力。在本发明交替层中的两种金属分别与交替层之上和之下的两层对应,因此交替层既可以与上一层中的同种金属元素形成晶粒结构,也可以与下一层中的同种金属元素形成晶粒结构,还可以在交替层中形成对应的结构。如最外层纯钽层的钽金属为柱状生长,存在有孔隙,而通过同元素形成化学键使得孔隙得到填充,这种相互填充的结构极大地提高了涂层整体的结合力。

[0012] 其中,靠近所述基体的5-25层所述钛钽交替层中,钽的质量分数为30-40%,钛的质量分数为60-70%,远离所述基体的10-20层所述钛钽交替层中,钽的质量分数为60-70%,钛的质量分数为30-40%。

[0013] 在三层复合薄膜中,靠近基体的部分交替层中,钛的含量要高于钽的含量,使其更多地与基体中的钛形成化学键,而远离基体的部分交替层中,钽的含量要高于钛的含量,使其更多地与第三层纯钽层中的钽形成化学键。因此,本发明通过控制交替层中两种金属的含量,提高了复合薄膜之间的结合力。优选层数为20-40层。

[0014] 优选地,所述薄膜为四层复合薄膜,其中第一层为厚度0.1-0.2 μm 的纯钛层,第二层为厚度0.1-0.5 μm 的五氧化三钛层,第三层为厚度0.1-0.5 μm 的五氧化三钛和五氧化二钽交替层,第四层为厚度0.1-2.5 μm 的所述纯钽层,其中所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层层数为10-50层;

其中,靠近所述基体的5-25层所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层中,五氧化三钛的质量分数为50-70%,五氧化二钽的质量分数为30-50%,远离所述基体的10-20层所述五氧化三钛和五氧化二钽交替层中,五氧化三钛的质量分数为30-50%,五氧化二钽的质量分数为50-70%。优选层数为20-40层。

[0015] 其中,五氧化二钽为斜方晶系结构,五氧化三钛为斜方晶系结构,纯钽为多晶结构,与三层复合薄膜类似,四层复合薄膜中也应用了交替层的设计和控制交替层的金属含量。但在四层复合薄膜的交替层中,选用了两种金属氧化物,在涂层加工过程中,两种纯金属的结合存在有排异,而氧化物结合会改变这种排异,将活泼金属变为金属陶瓷材料,涂层将陶瓷化,增强结合力。

[0016] 此外,五氧化三钛中的氧钛原子具有优秀的耐腐蚀作用,具有良好的循环使用性和稳定性,能够提高植入物的耐腐蚀性,避免植入物在人体中因受腐蚀而释放出金属离子。

[0017] 本发明的第二目的在于提供上述创伤骨科植入物的钽涂层的制备方法,包括有如下步骤:

将所述基体置于工作台腔体中的样品台上;

将所述腔体抽真空至 $(2-9) \times 10^{-3}$ Pa,随后通入溅射气氛氩气,通入流量为20-80sccm,并保持所述腔体内的气压为0.1-0.8Pa;

设置偏压为(-400V) - (-600V),并清洗所述基体5-30min;

保持偏压和氩气流量不变,将靶材通电,开始镀膜;

镀膜完毕,待冷却后放气,取出产品。

[0018] 优选地,在镀膜的过程中,所述工作台和样品台发生旋转,所述基体发生自转;其中所述工作台的转速为0.5-4r/min,所述样品台的转速为10-60r/min,所述基体的转速为15-80r/min。在镀膜时不仅工作台、样品台进行旋转,基体同时也会自转,保证了薄膜在基体表面完全覆盖且涂覆均匀。

[0019] 优选地,在进行所述单层纯钽薄膜的镀膜时,钽靶材通入15-25A的电流,镀膜时间为10-250min。

[0020] 优选地,在进行所述三层复合薄膜的镀膜时,钽靶材上通入的电流为15-25A,钛靶材上通入的电流为50-100A;

其中,第一层纯钛层的镀膜时间为10-20min;

第二层钛钽交替层的镀膜时间为10-50min;

第三层纯钽层的镀膜时间为10-250min。

[0021] 优选地,在进行所述四层复合薄膜的镀膜时,钽靶材上通入的电流为15-25A,钛靶材上通入的电流为50-100A;

其中,第一层纯钛层的镀膜时间为10-20min;

第二层五氧化三钛层的镀膜时间为10-20min;

第三层五氧化三钛和五氧化二钽交替层的镀膜时间为10-50min;

第四层纯钽层的镀膜时间为10-250min。

[0022] 优选地,对于所述四层复合薄膜,在进行五氧化三钛层与五氧化三钛和五氧化二钽交替层镀膜时,向腔体内通入氧气,氧气的通入流量为50-100sccm。在利用五氧化三钛进行镀膜时,需要不断充入氧气以保证不会失氧生成一氧化钛,同时还需控制氧气流量,若氧气过多则会变为二氧化钛。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

(1)将钽金属作为涂层通过物理气相沉积技术在基体的最外层上涂覆,解决了钽的机械难加工以及价格昂贵的问题,提高了外科植入物的力学性能、抗腐蚀性和生物相容

性。

[0024] (2) 本发明设计了交替层, 依靠同种元素或同元素化合物镶嵌, 形成不同的晶粒结构, 使涂层更加致密, 提高了复合薄膜内部的结合力。

[0025] (3) 本发明制备的薄膜使用有五氧化三钛, 将其应用于本发明的涂层嵌套结构中, 不仅能够提高耐腐蚀性, 适应人体中复杂的环境, 避免金属离子在体内的释放, 同时还提高了疲劳强度和结合力, 具有抗菌、抗炎症、增强显影性能的作用。

附图说明

[0026] 通过阅读下文优选实施方式的详细描述, 各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的, 而并不认为是对本发明的限制。而且在整个附图中, 用相同的参考符号表示相同的部件。在附图中:

图1为本发明实施例所提供的纯钽层薄膜结构示意图;

图2为本发明实施例所提供的三层复合薄膜结构示意图;

图3为本发明实施例所提供的四层复合薄膜结构示意图;

图4为本发明实验例1所参考的结合力等级图;

图5为本发明实验例1中的结合力测试结果图;

图6为本发明实验例2中腐蚀电位测试结果图;

图7为本发明实施例中所用纯钽层的多晶结构示意图;

图8为涂覆有本发明涂层的钽涂层锁定金属接骨板系统实物图;

图9为涂覆有本发明涂层的非锁定钽涂层空心接骨螺钉实物图;

图10为涂覆有本发明涂层的钽涂层金属带锁髓内钉实物图;

图11为涂覆有本发明涂层的钽涂层金属髓内针实物图;

图12为涂覆有本发明涂层的钽涂层椎间融合器实物图;

图13为涂覆有本发明涂层的钽涂层脊柱前路板实物图。

[0027] 其中, 1-基体, 2-纯钽层, 3-纯钛层, 4-钛钽交替层, 5-五氧化三钛层, 6-五氧化三钛和五氧化二钽交替层。

具体实施方式

[0028] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述, 但是本领域技术人员将会理解, 下列实施例仅用于说明本发明, 而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者, 按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者, 均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0029] 实施例1

创伤骨科植入物的钽涂层的制备方法包括如下步骤:

1、选择钛合金为材料的基体, 将基体放入工作台腔体中的样品台上, 并将腔体抽真空至 2×10^{-3} Pa, 随后通入氩气, 氩气通入流量为50sccm, 保持腔体内的气压为0.8Pa。

[0030] 2、设置基体中的偏压为-500V, 将基体清洗30min后向钽靶材通电, 开始纯钽层的镀膜。其中, 钽靶材的数量为4个, 安装在工作台旋转的外围和内侧; 在镀膜时工作台和样品台发生旋转, 基体发生自转, 其中工作台的转速为0.5r/min, 样品台的转速为10r/min, 基体

的转速为15r/min。

[0031] 3、钽靶材上的电流为15-25A,镀膜时间为10-250min,在本实施例中的镀膜时间为50min,镀膜完成后进行冷却、放气,得到基体表面涂覆有单层纯钽薄膜的产品,其中单层纯钽薄膜的厚度为1.5 μm ,其结构如图1所示。

[0032] 实施例4-5的制备方法与实施例1一致,只是通过调控钽靶材的电流以及镀膜时间,使单层纯钽薄膜的厚度发生变化,具体如下表1所示:

表 1

	实施例 4	实施例 5
纯钽层厚度	2.5 μm	0.1 μm

实施例2

1、选择钛为材料的基体,将基体放入工作台腔体中的样品台上,并将腔体抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,随后通入氩气,氩气通入流量为80sccm,保持腔体内的气压为0.1Pa。

[0033] 2、设置基体中的偏压为-400V,将基体清洗15min后向钛靶材通电,开始纯钛层的镀膜。其中,钛靶材的数量为5个,安装在工作台旋转的外围和内侧;在镀膜时工作台和样品台发生旋转,基体发生自转,其中工作台的转速为2r/min,样品台的转速为40r/min,基体的转速为50r/min。

[0034] 3、钛靶材上的电流为50-100A,镀膜时间15min后,基体表面涂覆有纯钛层,纯钛层的厚度为0.16 μm 。

[0035] 4、钽靶材上也通入15-25A的电流,镀膜时间30min后,纯钛层的表面涂覆有钛钽交替层。其中,钛钽交替层的交替层数为30层,其厚度为0.3 μm ,靠近纯钛层的15层交替层中,钛的质量分数为64%,钽的质量分数为36%;远离纯钛层的15层交替层中,钛的质量分数为35%,钽的质量分数为65%,这是通过控制钽靶材与钛靶材上的通入电流来实现的。

[0036] 5、停止向钛靶材上通入电流,钽靶材上继续通入电流,镀膜20min后,钛钽交替层的表面涂覆有纯钽层,其厚度为1.0 μm 。冷却、放气后得到基体表面涂覆有三层复合薄膜的产品,其结构如图2所示。

[0037] 实施例6-7的制备方法与实施例2一致,只是部分制备参数发生变化,具体如下表2所示:

表 2

	实施例 6	实施例 7
纯钛层镀膜时间	20min	10min
纯钛层厚度	0.2 μm	0.1 μm
钛钽交替层镀膜时间	10min	50min
钛钽交替层层数	10	50
钛钽交替层中钛含量	(前 5 层) 70% (后 5 层) 40%	(前 25 层) 60% (后 25 层) 30%
钛钽交替层中钽含量	(前 5 层) 30% (后 5 层) 60%	(前 25 层) 40% (后 25 层) 70%
钛钽交替层厚度	0.1 μm	0.5 μm
纯钽层厚度	2.5 μm	0.1 μm

实施例 3

1、选择镍钛合金为材料的基体，将基体放入工作台腔体中的样品台上，并将腔体抽真空至 $9 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，随后通入氩气，氩气通入流量为20sccm，保持腔体内的气压为0.6Pa。

[0038] 2、设置基体中的偏压为-600V，将基体清洗5min后向钛靶材通电，开始纯钛层的镀膜。其中，钛靶材的数量为3个，安装在工作台旋转的外围和内侧；在镀膜时工作台和样品台发生旋转，基体发生自转，其中工作台的转速为4r/min，样品台的转速为60r/min，基体的转速为80r/min。

[0039] 3、钛靶材上的电流为50-100A，镀膜时间15min后，基体表面涂覆有纯钛层，纯钛层的厚度为0.15 μm 。

[0040] 4、向腔体内部通入氧气，氧气的流量为50-100sccm，镀膜时间15min后，纯钛层的表面涂覆有五氧化三钛层。其中，五氧化三钛层的厚度为0.3 μm 。

[0041] 5、钽靶材上也通入15-25A的电流，镀膜时间30min后，五氧化三钛层的表面涂覆有五氧化三钛和五氧化二钽交替层，其中交替层数为40层，其厚度为0.3 μm ，靠近五氧化三钛层的20层交替层中，五氧化三钛的质量分数为60%，五氧化二钽的质量分数为40%；远离五氧化三钛层的20层交替层中，五氧化三钛的质量分数为35%，五氧化二钽的质量分数为65%，这是通过控制钽靶材与钛靶材上的通入电流来实现的。

[0042] 5、关闭腔体内的氧气通道，停止向钛靶材上通入电流，钽靶材上继续通入电流，镀膜10min后，五氧化三钛和五氧化二钽交替层的表面涂覆有纯钽层，其厚度为2.5 μm 。冷却、放气后得到基体表面涂覆有四层复合薄膜的产品，其结构如图3所示。

[0043] 实施例8-9的制备方法与实施例3一致，只是部分制备参数发生变化，具体如下表3

所示：

表 3

	实施例 8	实施例 9
纯钛层镀膜时间	20min	10min
纯钛层厚度	0.2 μm	0.1 μm
五氧化三钛层镀膜时间	10min	20min
五氧化三钛层厚度	0.1 μm	0.5 μm
五氧化三钛和五氧化二钽交替层镀膜时间	10min	50min
交替层层数	10	50
交替层中五氧化三钛含量	(前 5 层) 70% (后 5 层) 50%	(前 25 层) 50% (后 25 层) 30%
交替层中五氧化二钽含量	(前 5 层) 30% (后 5 层) 50%	(前 25 层) 50% (后 25 层) 70%
五氧化三钛和五氧化二钽交替层厚度	0.1 μm	0.5 μm
纯钽层厚度	2.5 μm	0.1 μm

实施例10

具体操作步骤与实施例2一致，只是靠近纯钛层的10层钛钽交替层中，钽的质量分数为36%，钛的质量分数为64%，远离纯钛层的20层钛钽交替层中，钽的质量分数为65%，钛的质量分数为35%。

[0044] 实施例11

具体操作步骤与实施例2一致，只是靠近纯钛层的15层钛钽交替层中，钽的质量分数为10%，钛的质量分数为90%，远离纯钛层的15层钛钽交替层中，钽的质量分数为80%，钛的质量分数为20%

实施例12

具体操作步骤与实施例2一致，只是靠近五氧化三钛层的15层交替层中，钽的质量分数为60%，钛的质量分数为40%，远离五氧化三钛层的15层交替层中，钽的质量分数为40%，钛的质量分数为60%。

[0045] 实施例13

具体操作步骤与实施例3一致，只是靠近五氧化三钛层的20层交替层中，五氧化三钛的质量分数为80%，五氧化二钽的质量分数为20%，远离五氧化三钛层的20层钽交替层中，

五氧化三钛的质量分数为20%，五氧化二钽的质量分数为80%。

[0046] 实施例14

具体操作步骤与实施例3一致，只是靠近五氧化三钛层的20层交替层中，五氧化三钛的质量分数为30%，五氧化二钽的质量分数为70%，远离五氧化三钛层的20层钽交替层中，五氧化三钛的质量分数为70%，五氧化二钽的质量分数为30%。

[0047] 实施例15

具体操作步骤与实施例3一致，只是靠近基体的20层五氧化三钛和五氧化二钽交替层中，五氧化三钛的质量分数为70%，五氧化二钽的质量分数为30%，远离基体的20层五氧化三钛和五氧化二钽交替层中，五氧化三钛的质量分数为70%，五氧化二钽的质量分数为30%。

[0048] 实施例16

具体操作步骤与实施例3一致，只是第二层为钴铬钼层，第三层为钴铬钼层与五氧化二钽交替层。

[0049] 实施例17

具体操作步骤与实施例3一致，只是第一层为五氧化三钛层，第二层为纯钛层，第三层为五氧化三钛和五氧化二钽交替层，第四层为纯钽层。

[0050] 实验例1

将不同结构涂层试块分别按照《YY/T 0988.12-2016外科植入物涂层第12部分磷酸钙涂层和金属涂层剪切试验方法》和VDI3198-1992涂层结合力压痕试验进行试验测试，结果如下表4，结合力的参考等级图如图4所示。

[0051] 其中静态剪切强度是指承受剪力破坏的最大剪应力，其数值表示基体与涂层的牢固程度（即结合力），数值越大说明结合力越强。对于医疗器械而言，静态剪切强度大于15MPa时即可在医疗上使用，现有技术中多为25Pa。

表 4

	静态剪切强度 (MPa)	结合力等级
实施例 1	43.47-56.36	HF1
实施例 2	54.42-63.17	HF1
实施例 3	56.82-66.54	HF1
实施例 4	42.87-54.29	HF1
实施例 5	41.88-53.12	HF1
实施例 6	52.32-63.11	HF1
实施例 7	54.33-62.76	HF1
实施例 8	55.90-66.02	HF1
实施例 9	56.31-65.83	HF1
实施例 10	52.34-62.70	HF1
实施例 11	51.27-62.61	HF1
实施例 12	49.10-58.93	HF1
实施例 13	52.43-61.67	HF1
实施例 14	50.89-60.64	HF1
实施例 15	51.06-61.51	HF1
实施例 16	49.45-59.37	HF1
实施例 17	47.62-56.80	HF1

[0052]

实验例2

依据《YYT1552-2017外科植入物评价金属植入材料和医疗器械长期腐蚀行为的开路电位测量方法》进行耐腐蚀性能的测试,具体步骤包括:

将测试样块用石蜡松香混合物密封绝缘(石蜡松香比例为9:1),取测试面积约为0.30cm²,将表面用无水乙醇擦拭干净。

[0053] 分别连接好工作电极、参比电极、温度计和通气装置,并都浸入放置在设置温度为37℃的水浴锅中,水浴锅中装有500ml0.9%的氯化钠溶液的电解池,密封,通氮气0.5h后测量pH。

[0054] 通气0.5h后,将试样浸入电解池中,连接好工作电极。将参比电极调整到对准试样

表面,并将距离调整到大约2mm。然后开始记录开路电位,在开始记录开路电位3h后且电位变化率小于3mV/min时停止试验,并记录此时的开路电位和测量pH值。

[0055] 实验结果如下表5所示,腐蚀电位测试结果如图6所示,腐蚀电位的数值越大,表示耐蚀性越强。纯钛或钛合金的腐蚀电位一般在(-0.10) - (-0.13)之间,在纯钛或钛合金外表面增加钽层后,腐蚀电位可提高到-0.086,再通过交替调制复合涂层还可继续提高耐腐蚀电位数值。

表 5

	腐蚀电位 (V)
实施例 1	-0.086
实施例 2	-0.059
实施例 3	-0.013
实施例 4	-0.089
实施例 5	-0.082
实施例 6	-0.060
实施例 7	-0.066
实施例 8	-0.015
实施例 9	-0.016
实施例 10	-0.067
实施例 11	-0.068
实施例 12	-0.063
实施例 13	-0.016
实施例 14	-0.031
实施例 15	-0.028
实施例 16	-0.021
实施例 17	-0.019

[0056]

由实验例1的数据结果可以明显看出,本发明三种不同结构的薄膜的结合力均能

达到最高等级HF1,说明了采用本发明制备方法制备出的薄膜具有优秀的结合力;从静态剪切强度的数据分析可知,本发明的结合力强度为:四层复合薄膜>三层复合薄膜>单层纯钽薄膜,其中单层纯钽薄膜与三层复合薄膜之间的静态剪切强度差距较为明显,这是由于交替层能够在同种元素或同元素化合物之间形成化学键所作用的,这种设计能够极大提高薄膜的结合力,而四层复合薄膜的结合力大于三层复合薄膜的结合力,也是因为四层复合薄膜中含有五氧化三钛层,其也能在上下两层与同种元素之间形成化学键。其中,五氧化二钽为斜方晶系结构,五氧化三钛为斜方晶系结构,纯钽为多晶结构,纯钽的多晶结构如图7所示。

[0057] 另一方面,实施例12、14、15虽然也含有交替层,但交替层中的两种金属含量并不是根据其上下两层的金属种类对应增加,因此同种元素或同元素化合物之间形成的化学键较少,从而影响到薄膜的结合力。实施例10交替层不中两种金属的含量分布不均匀,实施例11交替层中两种金属的含量差距过大,从实验数据来看,这些方面同样也会导致薄膜的结合力下降。

[0058] 由实验例2的数据结果可知,为四层复合薄膜结构的实施例,其腐蚀电位远大于其他薄膜结构的实施例,这是由于四层复合薄膜中加入有五氧化三钛作用的,将其应用为单独的一层以及运用在交替层中,能够显著提高薄膜的耐腐蚀性。

[0059] 在实施例13-15中,虽然实施例15在交替层中含有的五氧化三钛总量最多,但其交替层只有前20层中同种元素间的化学键形成效果好,因此其耐腐蚀性反而不如实施例13;实施例13与实施例14在交替层中含有的五氧化三钛总量相等,但由于实施例14的金属含量分布方式与本发明的完全相反,在化学键形成效果较差,因此其耐腐蚀性也较差;而实施例13的交替层中两种金属元素的含量差距过大,不利于在交替层中形成化学键,因此虽然耐腐蚀性有较好的提高,但结合力却有所下降,无法做到两者兼顾。可见,虽然五氧化三钛具有提高耐腐蚀的效果,但并非单纯地增加效果就会更好,涂层之间的嵌套效果(形成化学键)也会对耐腐蚀性的增加产生影响,为了追求平衡需要限制在合适的范围内。

[0060] 实施例16用同样具有耐腐蚀性的钴铬钼替代五氧化三钛,钴铬钼合金材料本身的耐腐蚀性就优于五氧化三钛,但从实验例2的数据中能看出其虽然也能具有不错的耐腐蚀性,但反而不如加入了五氧化三钛的好,在结合力方面也同样低于加入五氧化三钛的实施例,这说明五氧化三钛更适配本发明的涂层结构,在涂层中的结合效果更好。

[0061] 实施例17将第一层与第二层的顺序进行了调换,将五氧化三钛层作为第一层,虽然也做到了每一层的上下两层都有对应的金属元素,但实施例17的结合力却是四层复合薄膜中最差的,这是因为化合物混合会改变晶粒生长方向,而纯金属的晶粒方向比较规整,将纯钛层作为打底料能够有效降低薄膜内应力,增强基体与薄膜整体的结合力,避免爆膜(脱落);而用钛的化合物直接与基体结合,结合力则明显下降。因此,本发明所使用涂层的材质和涂层的顺序也需要特定的搭配,其效果也并非随意混合嵌套就能够得到的。

[0062] 综上所述,本发明设计的交替层能够显著提高薄膜的结合力,而交替层中两种金属元素的含量分布不仅会通过涂层间的致密度对结合力产生影响,也会影响到耐腐蚀性的提高;本发明使用的五氧化三钛金属化合物不仅能增加薄膜的耐腐蚀性,也能通过特定的搭配使相邻的涂层配合以提高结合力。

[0063] 总之,本发明限定的参数及涂层结构均会影响到产品的最终效果,其中实施例3作

为最佳的实施例,无论是在静态剪切强度的数值方面还是抗腐蚀性方面均表现出最为优异的效果,其在各个方面均优于其他实施例,测试结果表现出色,由此可见,本发明所提供的各项参数以及制备步骤均是最为合理的设计。

[0064] 如图8-13所示,本发明的涂层结构可以应用于各类创伤植入物,包括钽涂层锁定金属接骨板系统、非锁定钽涂层空心接骨螺钉、钽涂层金属带锁髓内钉、钽涂层金属髓内针、钽涂层椎间融合器和钽涂层脊柱前路板。

[0065] 最后,可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域普通技术人员而言,在不脱离本发明的原理和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

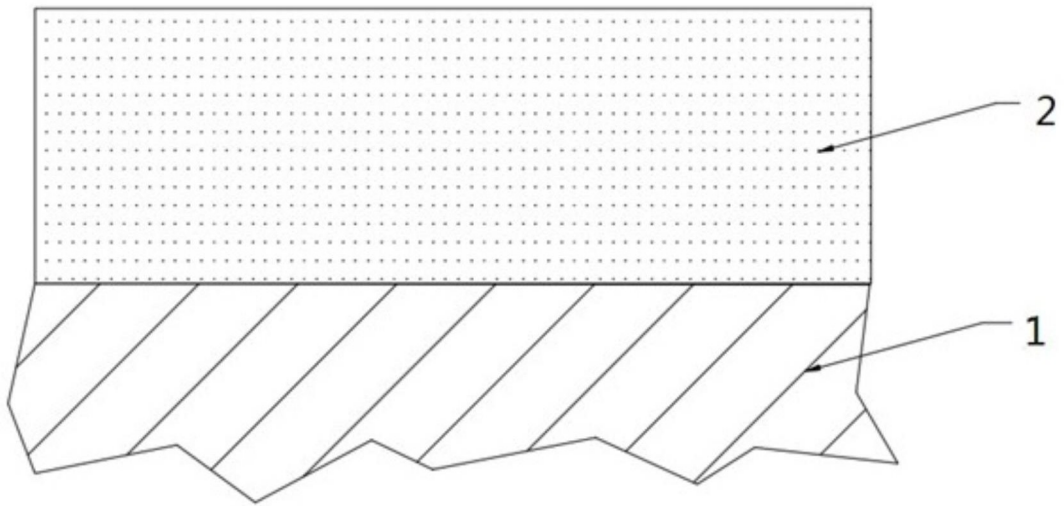


图1

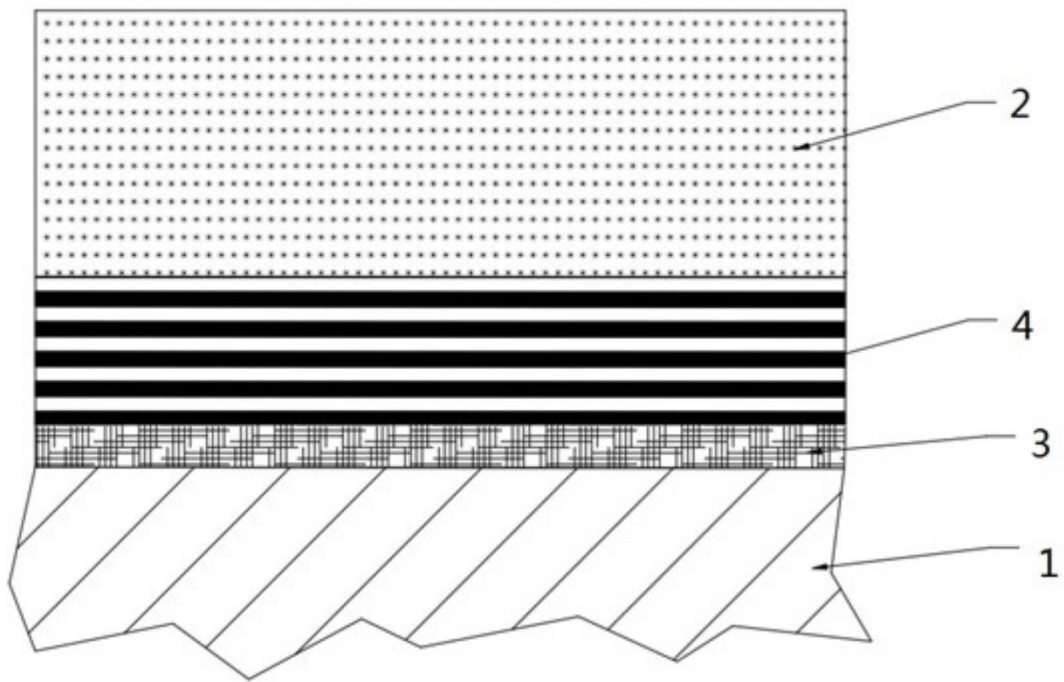


图2

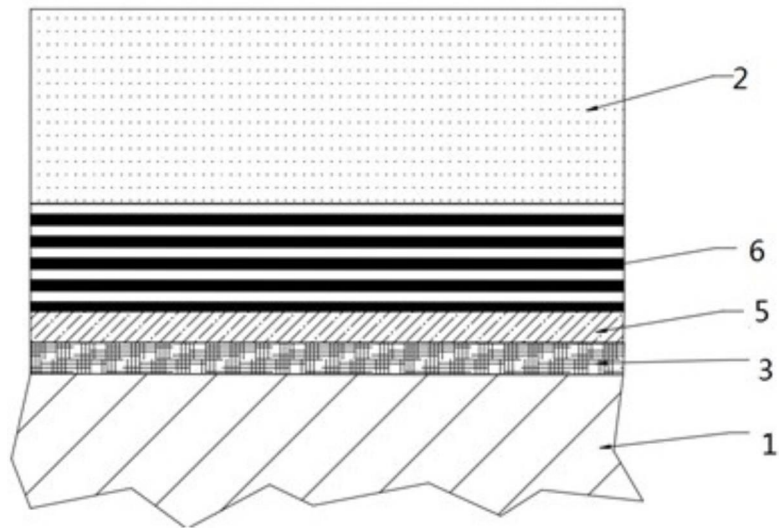


图3

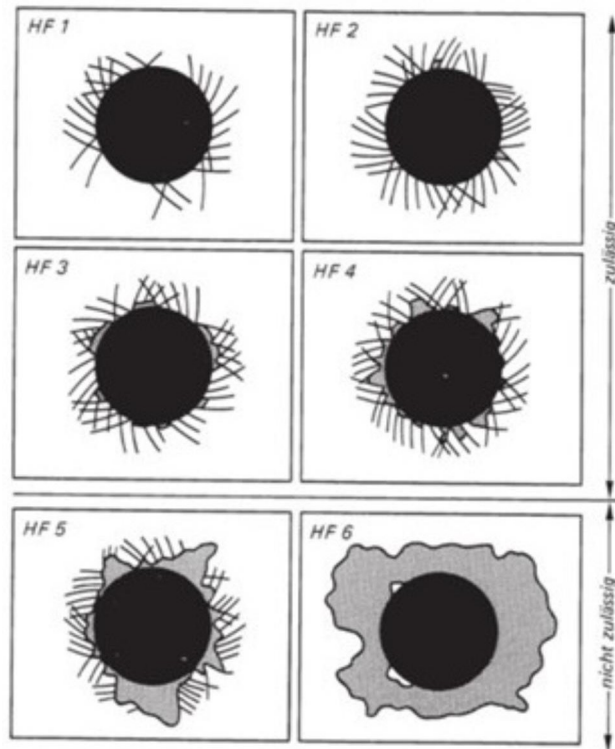


图4

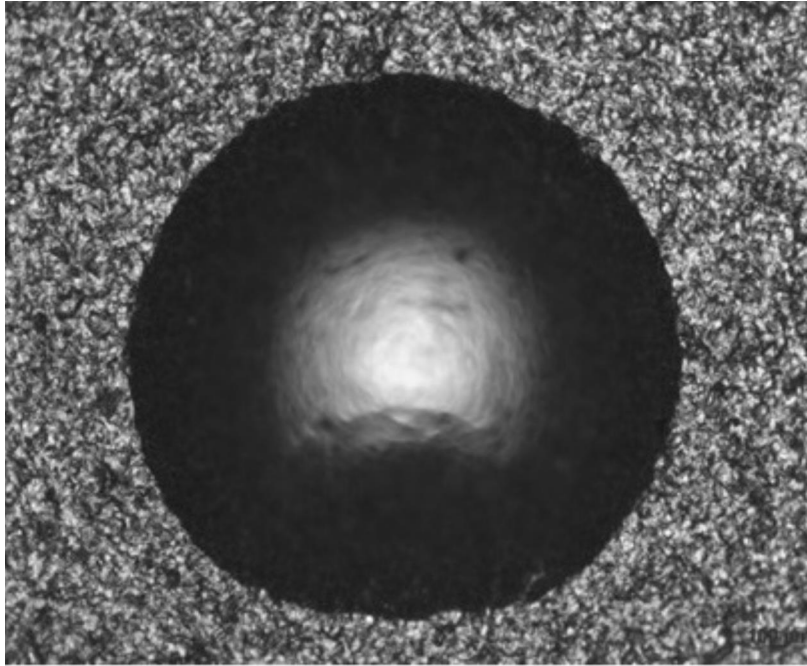
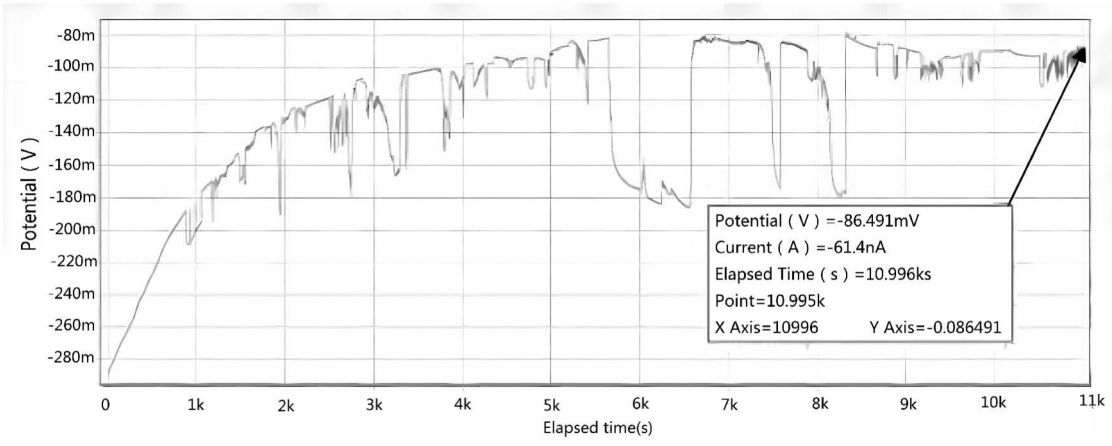
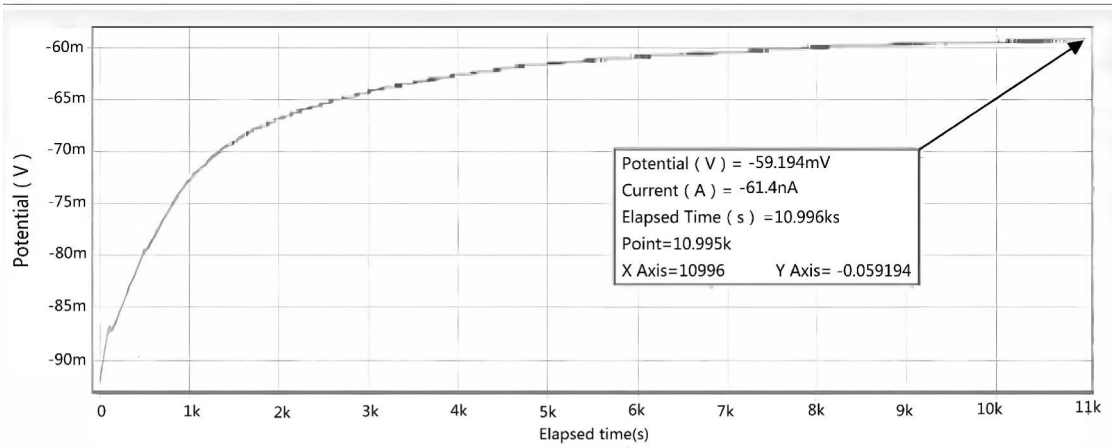


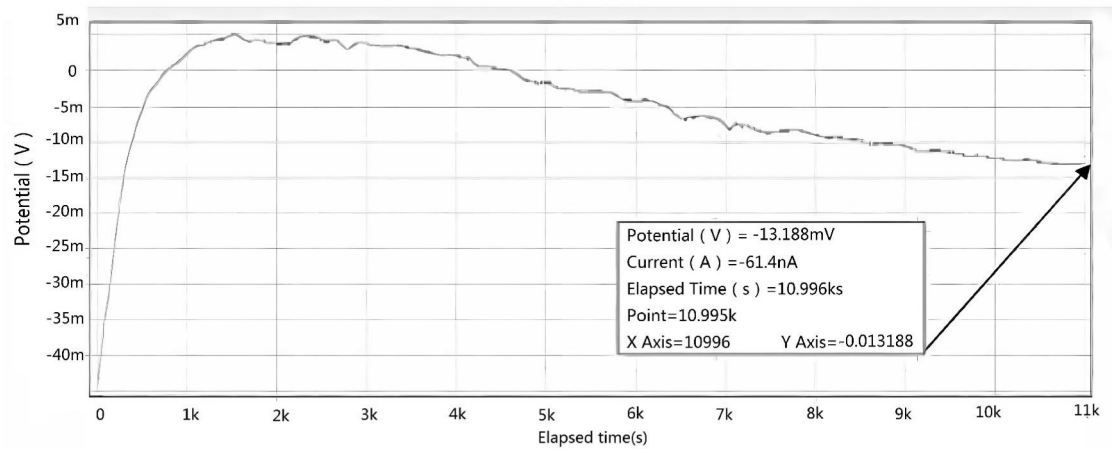
图5



实施例1



实施例2



实施例3

图6

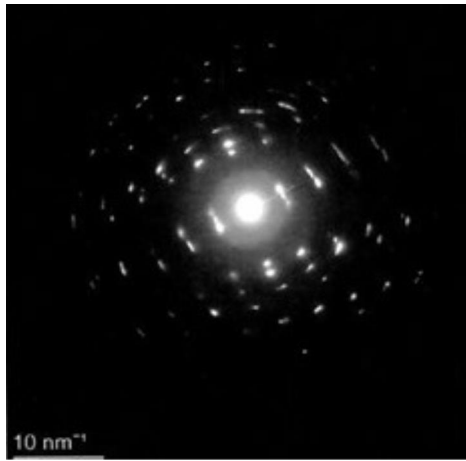


图7

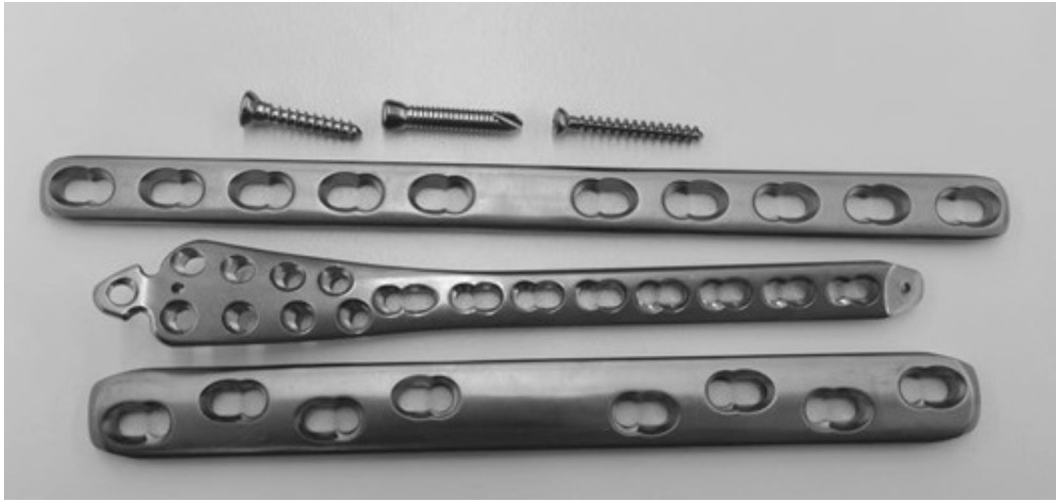


图8



图9



图10



图11

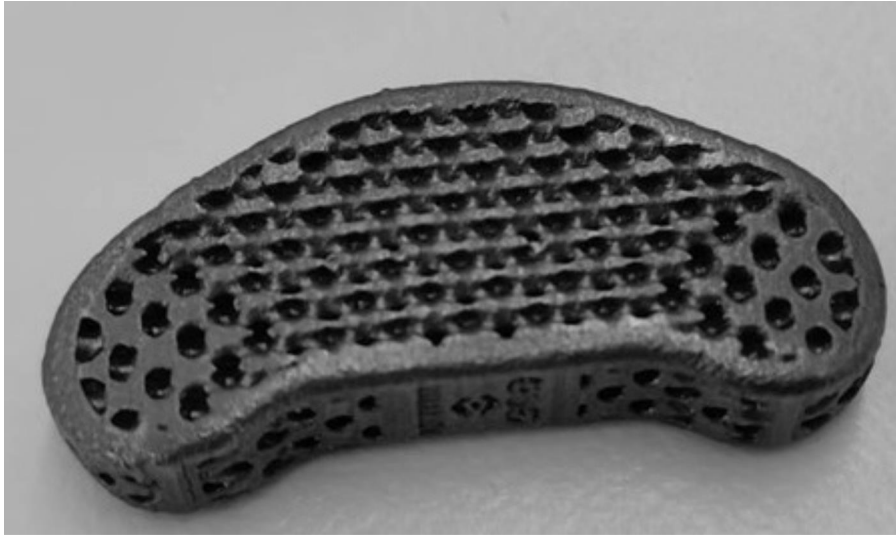


图12



图13