



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108220925 B

(45)授权公告日 2020.08.14

(21)申请号 201611195203.6

A61L 27/32(2006.01)

(22)申请日 2016.12.21

A61L 27/06(2006.01)

A61L 27/54(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108220925 A

(43)申请公布日 2018.06.29

(73)专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡

(72)发明人 邓泽贤 蔡文迪 陈玲 罗永祥

谭惠民

(74)专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理

有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51)Int.Cl.

G23C 18/12(2006.01)

G23C 18/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 101601870 A,2009.12.16

EP 2522373 A1,2012.11.14

CN 101491693 A,2009.07.29

韩建业 等.溶胶凝胶法制备羟基磷灰石/TiO<sub>2</sub>复合生物活性涂层的研究.《硅酸盐通报》.2008,第27卷(第2期),

苏冰 等.溶胶-凝胶法制备Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合涂层及其在模拟生理体液中的行为.《无机化学学报》.2005,第21卷(第7期),

审查员 彭波南

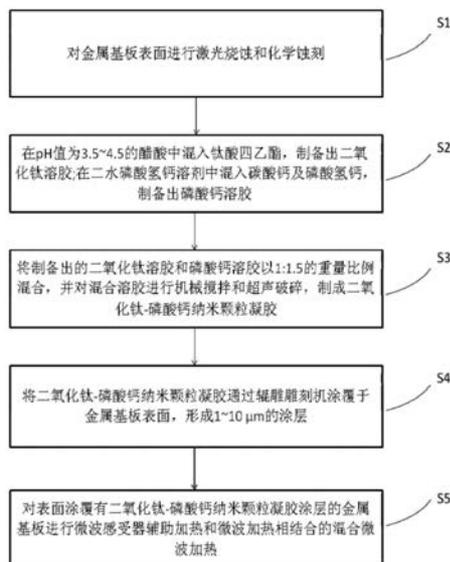
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

## (54)发明名称

一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法

## (57)摘要

本发明公开了一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,包括以下步骤:对金属基板表面进行激光烧蚀和化学蚀刻;在pH值为3.5~4.5的醋酸中混入钛酸四乙酯,制备出二氧化钛溶胶;在二水磷酸氢钙溶剂中混入碳酸钙及磷酸氢钙,制备出磷酸钙溶胶;将制备出的二氧化钛溶胶和磷酸钙溶胶以1:1.5的重量比例混合,并对混合溶胶进行机械搅拌和超声破碎,制成二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶;将凝胶涂覆于金属基板表面;对表面涂覆有二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层的金属基板进行混合微波加热。该方法使制备的双相磷酸钙纳米复合材料涂层具有良好的生物活性,并且与金属表面的粘合力强,能够很好的促进骨组织生长和功能恢复。



1. 一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

S1:对金属基板表面进行激光烧蚀和化学蚀刻;

S2:在pH值为3.5~4.5的醋酸中混入钛酸四乙酯,制备出二氧化钛溶胶;在二水磷酸氢钙溶剂中混入碳酸钙及磷酸氢钙,制备出磷酸钙溶胶;

S3:将制备出的二氧化钛溶胶和磷酸钙溶胶以1:1.5的重量比例混合,并对混合溶胶进行机械搅拌和超声破碎,制成二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶;

S4:将二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶通过辊雕雕刻机涂覆于金属基板表面,形成1~10 $\mu$ m的涂层;

S5:对表面涂覆有二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层的金属基板进行微波感受器加热和微波加热相结合的混合微波加热,实现二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶在金属基板表面的原位合成。

2. 根据权利要求1所述的原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,其特征在于,在步骤S1中,所述金属基板是钛合金基板。

3. 根据权利要求1所述的原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,其特征在于,步骤S1还包括以下步骤:

S11、激光烧蚀—在室温室压下用激光直写机以45千赫兹的频率对金属基板表面进行处理,其中扫描速度控制在1.5~3.0mm/s,激光脉冲时间间隔为100毫微秒;

S12、化学蚀刻—激光烧蚀处理后立即将金属基板表面持续浸润在氢氧化钠溶液中24小时,并将氢氧化钠溶液温度设置在55~65摄氏度;

S13、在浸润24小时后取出,并用蒸馏水将金属基板表面冲洗干净,并在35~45摄氏度的环境中干燥。

4. 根据权利要求1所述的原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,其特征在于,步骤S3还包括以下步骤:

S31:将制备出的二氧化钛溶胶和磷酸钙溶胶以1:1.5的重量比例混合,并对混合溶胶进行机械搅拌和超声破碎,对混合溶胶进行机械搅拌的时间持续至少两小时;

S32:将混合溶胶放置在室温下7~9个小时,制成二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶,其粘稠度为260-300mPa · S。

5. 根据权利要求1所述的原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,其特征在于,在步骤S4中,涂覆速度控制在4~5mm/s;在形成1~10 $\mu$ m的二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层后,将金属基板在常规室温下放置24小时。

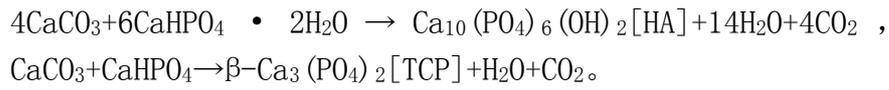
6. 根据权利要求1所述的原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,其特征在于,步骤S5还包括以下步骤:

S51:将金属基板固定在微波烧结装置的氧化铝炉中的绝缘氧化铝板上,所述氧化铝炉的内表面涂覆有碳化硅涂层作为微波感受器;

S52:在氧化铝炉内充满氮气,并将金属基板以每分钟升温35~45摄氏度的速率微波预热到445~455摄氏度;

S53:对金属基板以每分钟升温75~85摄氏度的速率微波加热到790~810摄氏度,并维持所述金属基板处于790~810摄氏度的温度下9~11分钟,然后让金属基板自然地降温到

室内温度,其中微波加热和高温时发生的化学反应如下:



## 一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及微波技术和新材料制造技术领域,更具体地说,涉及一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法。

### 背景技术

[0002] 双相磷酸钙(Biphasic Calcium Phosphates),由羟磷灰石和磷酸三钙组成,在过去几十年吸引了大量的学术研究,因为其优良的生物相容性和生物活性可作为人造骨头材料。双相磷酸钙涂层被广泛地应用,包括植入式设备的生物黏着层以及用于恶劣环境中金属表面的保护层。

[0003] 常规的于金属表面进行双相磷酸钙涂层的方法包括等离子喷涂、离子束溅射、激光沉积、水热合成和机械化学合成。然而,准备及设置这些涂层方法的生产设备通常需要很大的投资和运行成本。所有这些常规方法都需要极高的高温和苛刻的pH值条件,从而容易导致双相磷酸钙的热分解和与金属表面之间的低粘合度。因此,工业界迫切需要一种对金属表面进行双相磷酸钙涂层的高效制备方法。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术的高成本和低效率的双相磷酸钙涂层的缺陷,提供一种基于微波技术的原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,该方法使制备的双相磷酸钙纳米复合材料涂层具有改良的生物活性,并且与金属表面的粘合力强,能够很好的促进骨组织生长和功能恢复。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:提供一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法,所述方法包括以下步骤:

[0006] S1:对金属基板表面进行激光烧蚀和化学蚀刻;

[0007] S2:在pH值为3.5~4.5的醋酸中混入钛酸四乙酯,制备出二氧化钛溶胶;在二水磷酸氢钙溶剂中混入碳酸钙及磷酸氢钙,制备出磷酸钙溶胶;

[0008] S3:将制备出的二氧化钛溶胶和磷酸钙溶胶以1:1.5的重量比例混合,并对混合溶胶进行机械搅拌和超声破碎,制成二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶;

[0009] S4:将二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶通过辊雕雕刻机涂覆于金属基板表面,形成1~10 $\mu$ m的涂层。

[0010] S5:对表面涂覆有二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层的金属基板进行感受器辅助加热和微波加热相结合的混合微波加热,实现二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶在金属基板表面的原位合成。

[0011] 优选地,在步骤S1中,所述金属基板是钛合金基板。

[0012] 优选地,步骤S1还包括以下步骤:

[0013] S11、激光烧蚀-在室温室压下用激光直写机以45千赫兹的频率对金属基板表面进行处理,其中扫描速度控制在1.5~3.0mm/s,激光脉冲时间间隔为100毫微秒;

[0014] S12、化学蚀刻-激光烧蚀处理后立即将金属基板表面持续浸润在氢氧化钠溶液中24小时,并将氢氧化钠溶液温度设置在55~65摄氏度;

[0015] S13、在浸润24小时后取出,并用蒸馏水将金属基板表面冲洗干净,并在35~45摄氏度的环境中干燥。

[0016] 优选地,步骤S3还包括以下步骤:

[0017] S31:将制备出的二氧化钛溶胶和磷酸钙溶胶以1:1.5的重量比例混合,并对混合溶胶进行机械搅拌和超声破碎,对混合溶胶进行机械搅拌的时间持续至少两小时;

[0018] S32:将混合溶胶放置在室温下7~9个小时,制成二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶,其粘稠度为260-300mPa · S。

[0019] 优选地,在步骤S4中,涂覆速度控制在4~5mm/s;在形成1~10 $\mu$ m的二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层后,将金属基板在常规室温下放置24小时。

[0020] 优选地,步骤S5还包括以下步骤:

[0021] S51:将金属基板固定在微波烧结装置的氧化铝炉中的绝缘氧化铝板上,所述氧化铝炉的内表面涂覆有碳化硅涂层作为微波感受器;

[0022] S52:在氧化铝炉内充满氮气,并将金属基板以每分钟升温35~45摄氏度的速率微波预热到445~455摄氏度;

[0023] S53:对金属基板以每分钟升温75~85摄氏度的速率微波加热到790~810摄氏度,并维持所述金属基板处于790~810摄氏度的温度下9~11分钟,然后让金属基板自然地降温到室内温度,其中微波加热和高温时发生的化学反应如下:

[0024]  $4\text{CaCO}_3 + 6\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2[\text{HA}] + 14\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$  ,

[0025]  $\text{CaCO}_3 + \text{CaHPO}_4 \rightarrow \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2[\text{TCP}] + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 。

[0026] 本发明的有益效果在于,该方法使制备的双相磷酸钙纳米复合材料涂层具有更加改良的生物活性,并且涂层与金属表面的粘合力强,能够很好的促进骨组织生长和功能恢复。

## 附图说明

[0027] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0028] 图1是本发明的一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法的流程图;

[0029] 图2是本发明的一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法中步骤S1的子步骤流程图;

[0030] 图3是本发明的一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法中步骤S5的子步骤流程图;

[0031] 图4是本发明的一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法中提供混合微波加热的微波烧结装置的一个实施例示意图;

[0032] 图5是使用本发明的方法后扫描电子显微镜显示的双相磷酸钙纳米复合材料涂层形态图;

[0033] 图6是使用本发明的方法后扫描电子显微镜显示的具有双相磷酸钙纳米复合材料涂层的钛合金基板浸润于模拟体液7天后的表面形态图;

[0034] 图7是使用本发明的方法后扫描电子显微镜显示的3天体外细胞培养后涂层表面

增长的成骨细胞。

### 具体实施方式

[0035] 为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解,现对照附图详细说明本发明的具体实施方式。

[0036] 图1是本发明的一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法的流程图。所述方法包括以下步骤:

[0037] S1:对金属基板表面进行激光烧蚀和化学蚀刻;

[0038] S2:在pH值为3.5~4.5的醋酸中混入钛酸四乙酯,制备出二氧化钛溶胶;在二水磷酸氢钙溶剂中混入碳酸钙,制备出磷酸钙溶胶;

[0039] S3:将制备出的二氧化钛溶胶和磷酸钙溶胶以1:1.5的重量比例混合,并对混合溶胶进行机械搅拌和超声破碎,制成二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶;

[0040] S4:将二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶通过辊雕雕刻机涂覆于金属基板表面,形成1~10 $\mu\text{m}$ 的涂层。

[0041] S5:对表面涂覆有二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层的金属基板进行感受器辅助加热和微波加热相结合的混合微波加热,实现二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶在金属基板表面的原位合成。

[0042] 图2是本发明的一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法中步骤S1的子步骤流程图。在步骤S1中,所述金属基板是钛合金基板。厚度为1mm的钛合金基板可以从住友金属公司买得。钛合金基板在使用前可以用蒸馏水、丙酮和乙醇的混合溶液进行超声波清洗,然后在室温中干燥。

[0043] 步骤S1还包括以下步骤:S11、激光烧蚀-在室温室压下用激光直写机以45千赫兹的频率对金属基板表面进行处理,其中扫描速度控制在1.5~3.0mm/s,激光脉冲时间间隔为100毫微秒;

[0044] S12、化学蚀刻-激光烧蚀处理后立即将金属基板表面持续浸润在氢氧化钠溶液中24小时,并将氢氧化钠溶液温度设置在55~65摄氏度;

[0045] S13、在浸润24小时后取出,并用蒸馏水将金属基板表面冲洗干净,并在35~45摄氏度的环境中干燥。激光烧蚀处理后会检测钛合金基板的表面平滑度,以确保钛合金基板的表面达到平滑的要求。

[0046] 在步骤S2中,二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶由溶胶-凝胶法制得。在一个制备二氧化钛溶胶的实施例中,5毫升的钛酸四乙酯( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$ )首先用50毫升的无水乙醇稀释成混合溶液;然后用7.5毫升的醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )和5毫升的蒸馏水加入到该混合溶液,制成二氧化钛溶胶。加入硝酸( $\text{HNO}_3$ )将二氧化钛溶胶的pH值保持在4左右,然后对该溶胶进行持续24小时的剧烈搅拌。在一个制备磷酸钙溶胶的实施例中,将0.54克的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )和1.4克的二水磷酸氢钙( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )加入在剧烈搅拌状态下的50毫升无水乙醇中,制成磷酸钙溶胶。而步骤S3还包括以下步骤:

[0047] S31:将制备出的二氧化钛溶胶和磷酸钙溶胶以1:1.5的重量比例混合,并对混合溶胶进行机械搅拌和超声破碎,对混合溶胶进行机械搅拌的时间持续至少两小时;

[0048] S32:将混合溶胶放置在室温下7~9个小时,制成二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶,

其粘稠度为260~300mPa·S。粘稠度可以由数字旋转粘度计测得。

[0049] 在步骤S2和S3中,含有二氧化钛的磷酸钙纳米颗粒凝胶能够在原位合成的过程中显著改良其与钛合金基板之间的粘合度,使原位合成后的双相磷酸钙纳米复合材料涂层牢固地涂覆在钛合金基板的表面。

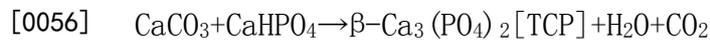
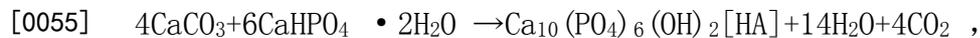
[0050] 在步骤S4中,涂覆速度控制在4~5mm/s;在形成1~10 $\mu$ m的二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层后,将金属基板在常规室温下放置24小时。

[0051] 图3是本发明的一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法中步骤S5的子步骤流程图。步骤S5还包括以下步骤:

[0052] S51:将金属基板固定在氧化铝炉中的绝缘氧化铝板上;

[0053] S52:在氧化铝炉内充满氮气,并将金属基板以每分钟升温35~45摄氏度的速率预热到445~455摄氏度;

[0054] S53:对金属基板以每分钟升温75~85摄氏度的速率加热到790~810摄氏度,并维持所述金属基板处于790~810摄氏度的温度下9~11分钟,其中发生的化学反应如下公式:



[0057] HA(Hydroxyapatite,羟磷灰石)和TCP(Tricalcium Phosphate,磷酸三钙)是对碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )和二水磷酸氢钙(Dicalcium Phosphate Dihydrate, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )进行热处理后产生的合成产品。HA和TCP是双相生物陶瓷材料,HA和TCP能够在骨骼植入手术后有效加速骨的生长。

[0058] 图4是本发明的一种原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层的方法中提供混合微波加热的微波烧结装置的一个实施例示意图。在一个优选实施例中,对涂有二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层的钛合金基板进行混合微波加热,微波加热在2.45GHz,0.3~2.85千瓦微波烧结装置(HAMiLab-HV3000,长沙隆泰微波热工)中进行。钛合金基板固定在一个绝缘氧化铝板上,该绝缘氧化铝板设置在氧化铝炉内。氧化铝炉的内壁涂覆有碳化硅/石墨涂层,该碳化硅/石墨涂层作为微波感受器起到了辅助加热的作用。氧化铝炉内的空间充满氮气(充满率可以达到99.99%)以防止钛合金基板的氧化。如图4所示,该微波烧结装置固定设置在旋转台上,被旋转台带动而处于转动状态,微波从固定的一个方向传向涂有二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶涂层的钛合金基板,这样的微波加热方式使得钛合金基板的表面能够均匀受热,之后对基板表面的验证结果也证明了该种加热方式取得的优良涂覆效果。

[0059] 红外线高温计(Raytek,美国)用来测量钛合金基板表面的温度,测量的精度能达到在450~2250摄氏度的范围内误差不超过测量温度值的 $\pm 0.3\%$ 。将钛合金基板以每分钟升温40摄氏度的速率微波预热到450摄氏度;再对钛合金基板以每分钟升温80摄氏度的速率微波加热到800摄氏度,并维持钛合金基板于800摄氏度的温度下10分钟,然后让钛合金基板自然地降温到室内温度,完成二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶在钛合金基板表面的原位合成,形成双相磷酸钙纳米复合材料涂层。

[0060] 图5是使用本发明的方法后扫描电子显微镜显示的双相磷酸钙纳米复合材料涂层形态图。在完成原位合成后,使用X射线衍射仪(XRD,Rigaku SmartLab 9kW)研究双相磷酸钙纳米复合材料涂层的结晶相,该衍射仪能够在45千伏和200毫安的条件发出CuK $\alpha$ 射线,2 $\theta$ 探测范围是20~80摄氏度,扫描速度为2 $^\circ$ /min。涂层的形态通过扫描电子显微镜(JEOL

JSM-6490) 显示出。在涂层的表面可以涂上一层很薄的金来增加导电性。涂层的化学成分可以由能量色散光谱仪来分析得出。从图5中可以看出原位合成的双相磷酸钙纳米复合材料涂层均匀地分布在钛合金基板的表面,证明了该原位合成方法能够使二氧化钛-磷酸钙纳米颗粒凝胶良好地黏着在钛合金基板的表面。

[0061] 原位合成的双相磷酸钙纳米复合材料涂层的粘合强度通过电脑控制的机械测量系统(MTS 810)根据ASTM C633-79程序测量得出。为了测量准备,钛合金基板黏上8mm铝条和环氧树脂(3M DP460,美国),对钛合金基板以1mm/min的加载速度施加拉力,直至涂层破裂脱落。涂层和未涂层的钛合金基板的润湿性通过在室温条件持续下滴蒸馏水滴于基板表面10秒后,测量水滴与表面的接触角度得出。角度的测量可以用具备摄像机的光学显微镜和图像分析系统(Sindatek,台湾)得出。每滴水的体积大概是5 $\mu$ L。

[0062] 图6是使用本发明的方法后扫描电子显微镜显示的具有双相磷酸钙纳米复合材料涂层的钛合金基板浸润于模拟体液7天后的表面形态图。将双相磷酸钙纳米复合材料涂层的钛合金基板体外浸泡在具有与人体血浆相似离子组成的模拟体液中,从而测试双相磷酸钙纳米复合材料涂层的钛合金基板的体外活性。模拟体液符合人类细胞外液(ECF)的离子浓度,通过溶解试剂化学物质,包括氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)、氯化钾(KCl)、磷酸氢钾三水合物(di-potassium hydrogen phosphate trihydrate, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O)、氯化镁六水合物(magnesium chloride hexahydrate, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)、氯化钙(CaCl<sub>2</sub>)和硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)于蒸馏水中。再在pH值为7.4~7.5的三羟甲基氨基甲烷(NH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)和盐酸(HCl)的缓冲剂中制得。

[0063] 将表面面积为50mm<sup>2</sup>的钛合金基板样品浸润在无菌聚乙烯管中的模拟体液中7天,模拟体液的体积为25毫升左右。试管的开口被浸润期间被密封。在实验过程中,试管放置在37摄氏度的温水中,模拟体液每两天更换一次。在浸润7天后,钛合金基板样品从模拟体液中拿出,用蒸馏水清洗并在室温中干燥。钛合金基板的表面形态和结晶相通过扫描电子显微镜显示出。从图6中可以看出涂层表面覆盖有一层具有小颗粒状的新沉积的磷灰石,这个现象表明了涂覆有双相磷酸钙纳米复合材料涂层的钛合金基板具有增强和改善的体外生物活性。

[0064] 图7是使用本发明的方法后扫描电子显微镜显示的3天体外细胞培养后涂层表面增长的成骨细胞。从图中可以看出成骨细胞牢固地并且广泛地附着于双相磷酸钙纳米复合材料涂层表面,该特征表明了涂层具有良好的体外生物活性。

[0065] 本发明的方法使双相磷酸钙纳米复合材料涂层均匀并且牢固地涂覆于钛合金医用植入物的表面。该种基于微波技术的高速和高效方法能够在相对较短时间内原位合成双相磷酸钙纳米复合材料涂层于金属表面,该方法只需要持续20分钟的时间,但其他常规方法需要至少一个小时的时间,而且使用设备的成本低,原位合成的涂层过程与常规方法相比消耗的能耗相对较少。因此该方法在生产效率上和常规方法相比有显著的提升。图5、图6和图7的扫描电子显微镜图还证明了涂覆有双相磷酸钙纳米复合材料涂层的钛合金基板具有改良的生物活性。

[0066] 而相反地,常规的生物陶瓷纳米复合材料涂层方法要求高昂的设备投入和运行成本,并且涂层过程需要很大的能耗。另外,使用常规方法后制得的涂层因为生物陶瓷的热分解与金属表面粘合力差,而且具有涂层的金属基板表面生物活性低,无法很好的作为植入

式生物黏着层和保护层使用。

[0067] 上面结合附图对本发明的实施例进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可做出很多形式,这些均属于本发明的保护之内。

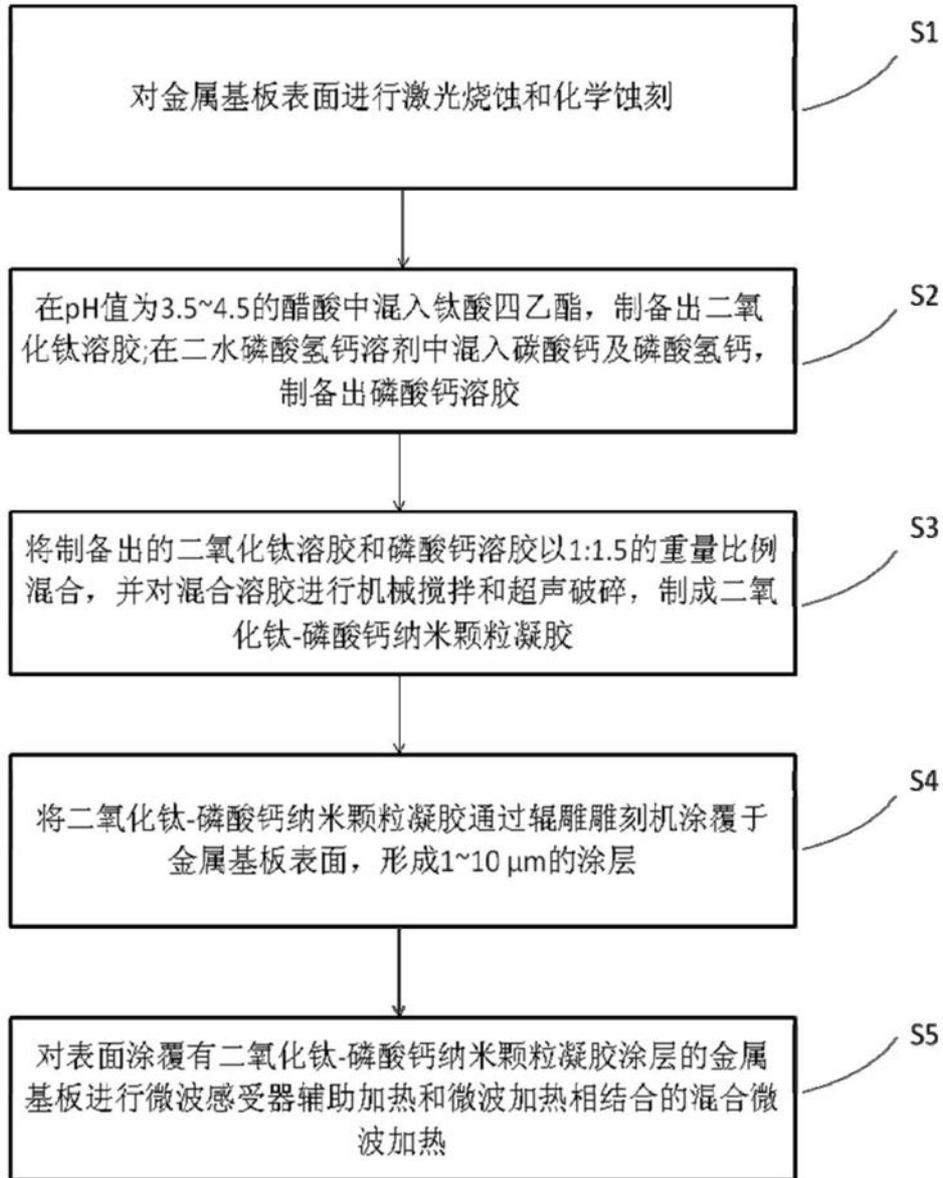


图1

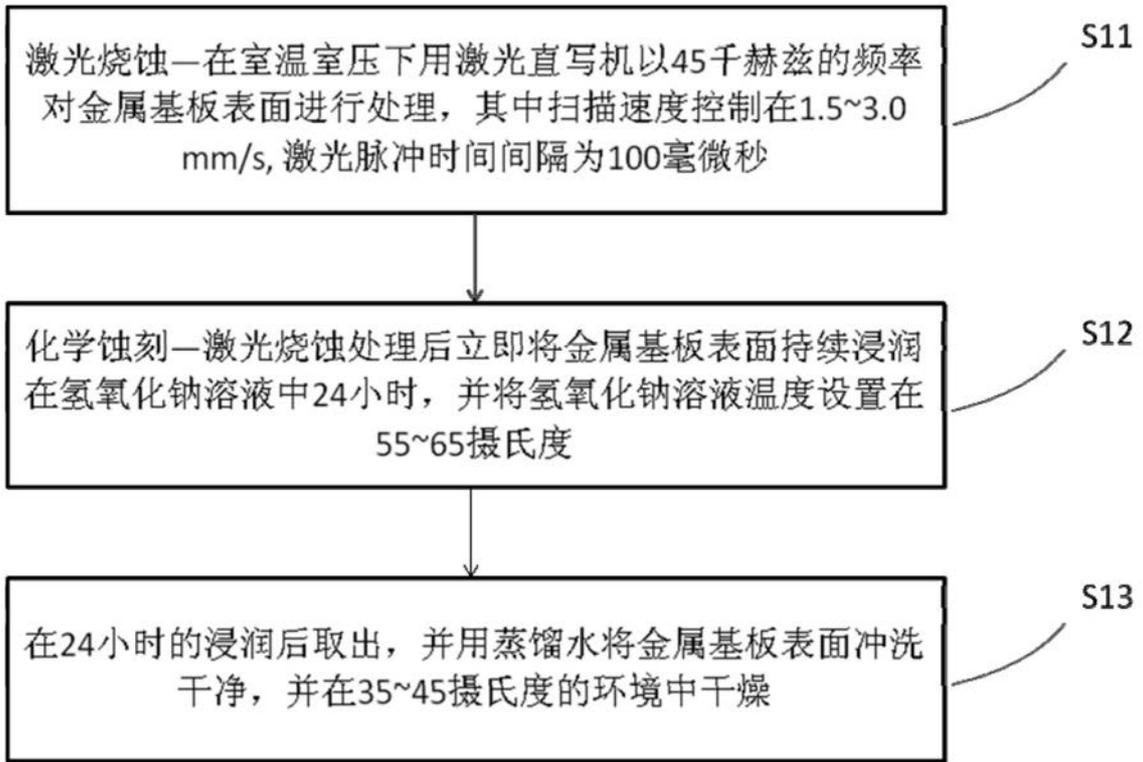


图2

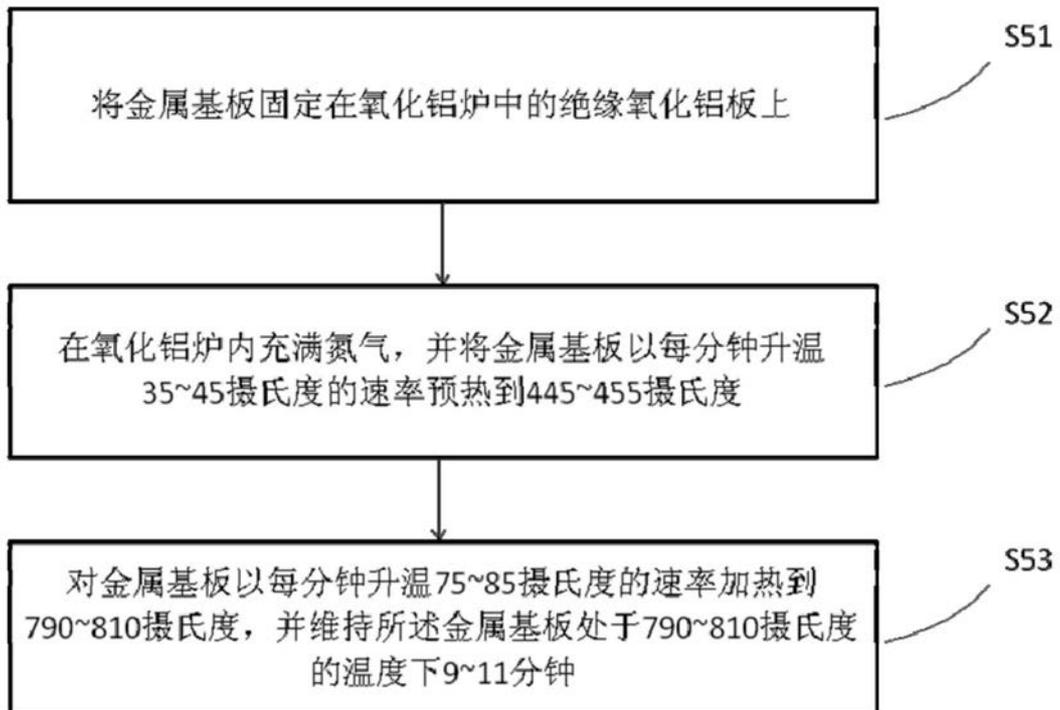


图3

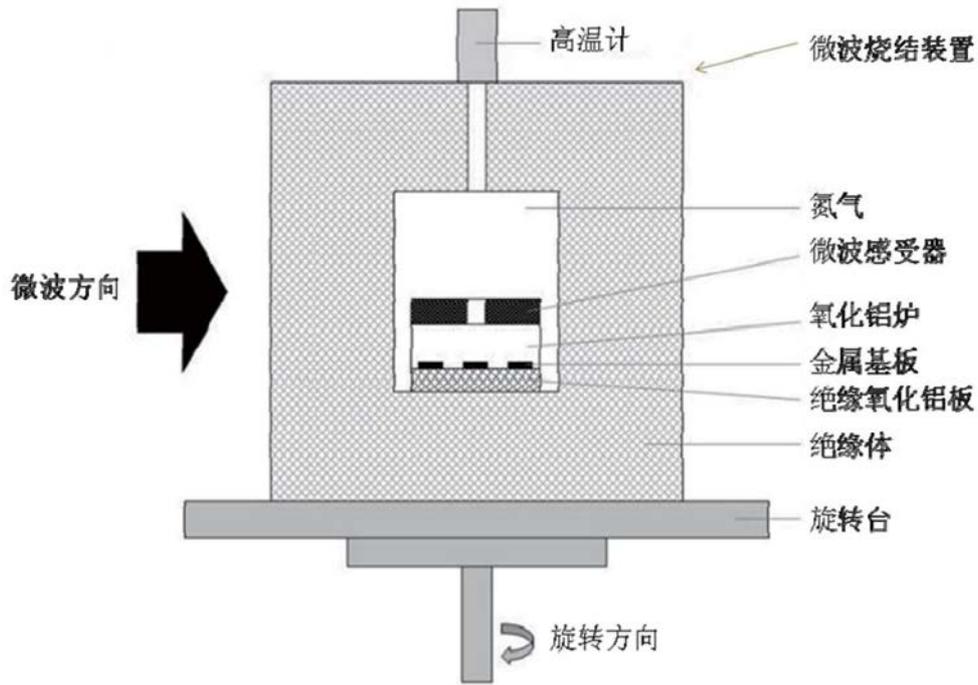


图4

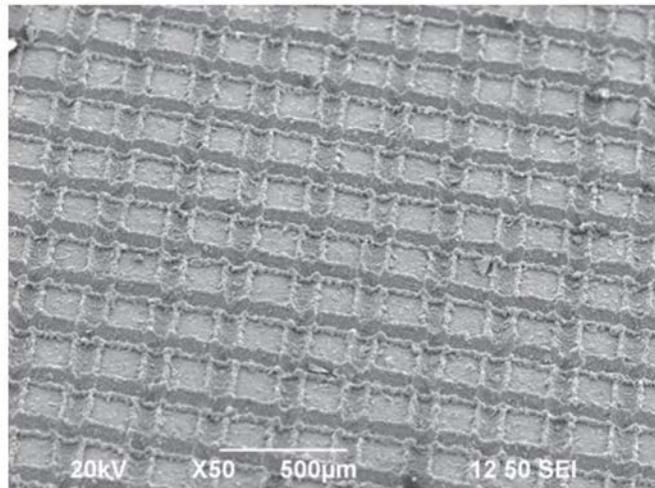


图5

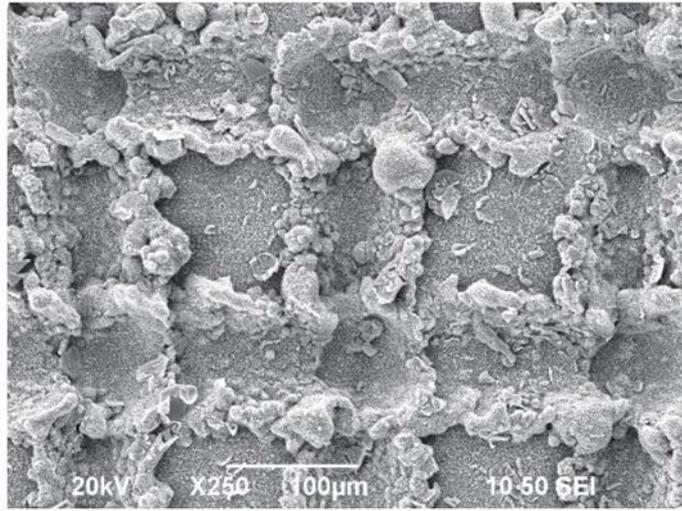


图6

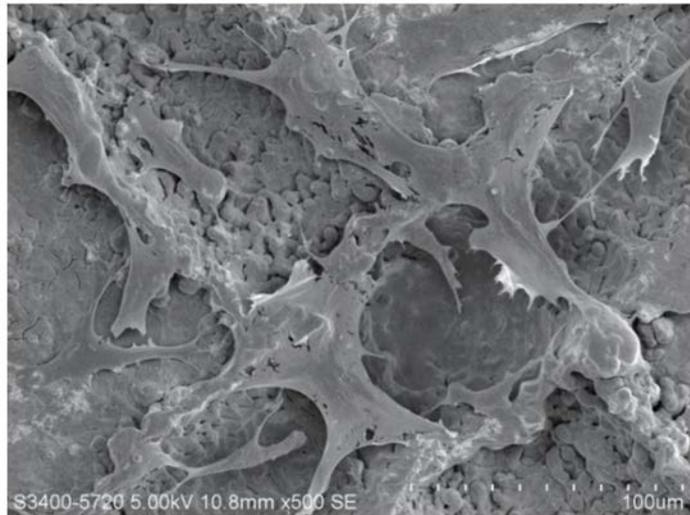


图7