

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022年3月31日 (31.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/063243 A1

- (51) 国际专利分类号:
A61L 27/06 (2006.01) *C25D 11/26* (2006.01)
A61L 27/30 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/120407
- (22) 国际申请日: 2021年9月24日 (24.09.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202011025357.7 2020年9月25日 (25.09.2020) CN
- (71) 申请人: 北京华宇创新钽铌科技有限公司 (BEIJING HUAYU CHUANGXIN TA-NB SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市怀柔区雁栖经济开发区乐园大街15号, Beijing 101407 (CN)。北京华宇创新科贸有限责任公司 (BEIJING HUAYU CHUANGXIN SCIENCE & TRADE CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市怀柔区雁栖经济开发区乐园大街15号, Beijing 101407 (CN)。
- (72) 发明人: 刘寓中 (LIU, Yuzhong); 中国北京市怀柔区雁栖经济开发区乐园大街15号, Beijing 101407 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市中咨律师事务所 (ZHONGZI LAW OFFICE); 中国北京市西城区平安里西大街26号新时代大厦7层, Beijing 100034 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) Title: BONE IMPLANT HAVING POROUS MEMBRANE, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 具有多孔膜的骨骼植入物及其制备方法

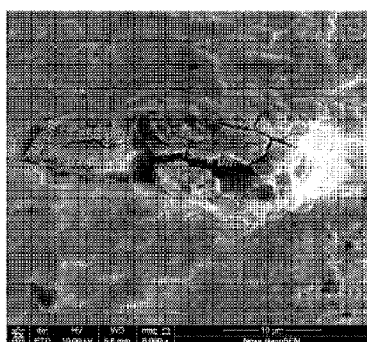


图 2c

(57) Abstract: A bone implant having a porous membrane, and a production method therefor. The bone implant comprises: a matrix; and a porous membrane located on the matrix, wherein the matrix is selected from a tantalum matrix, a niobium matrix, a tantalum niobium alloy matrix and a titanium matrix, and the porous membrane is selected from a porous lithium tantalite membrane, a porous lithium niobate membrane, a porous lithium tantalite and lithium niobate mixture membrane, and a porous titanium oxide membrane. The bone implant has excellent anti-corrosion performance, and the elasticity modulus of the bone implant can be regulated and controlled according to process conditions, so that the elasticity modulus with the human body or animal bones has higher biocompatibility, the white color of the bone implant is close to the color of a bone, providing good aesthetic appearance, and the bone implant has excellent antibacterial activity.

(57) 摘要: 一种具有多孔膜的骨骼植入物及其制备方法。所述骨骼植入物包括: 基体; 和位于基体上的多孔膜, 其中所述基体选自钽基体、铌基体、钽铌合金基体和钛基体, 和其中所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜和多孔钛氧化物膜。所述骨骼植入物具有优异的耐腐蚀性能, 骨骼植入物的弹性模量可以根据工艺条件调控, 使得与人体或动物骨骼的弹性模量具有更高的生物相容性, 所述骨骼植入物的白色与骨骼本身的颜色接近, 具有美学外观, 所述骨骼植入物具有优异的抑菌性。



WO 2022/063243 A1

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

具有多孔膜的骨骼植入物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有多孔膜的骨骼植入物（种植体）以及制备所述骨骼植入物的方法。

背景技术

金属材料具有优异的综合力学性能和抗疲劳特性，特别适用作骨科植入材料。随着材料学日新月异的发展，骨科植入材料经历了从不锈钢、钴铬合金到钛合金的发展历程，并且取得了较好的效果。但是，复杂的人体内环境会引起材料腐蚀而导致有毒元素的释放，从而导致某些金属材料的生物相容性降低。此外，现有技术中的材料例如不锈钢、钴铬合金到钛合金颜色较深，甚至为黑色，影响材料美观性能和限制了应用范围。以上这些不足对于金属材料作为生物医用材料的应用产生了一定负面影响。

多孔钽是近年来出现的一种较理想的骨科植入材料，其是一种难熔金属，熔点近 3000℃，外观呈深灰色，表面光洁，与现有医用金属材料相比，钽主要有两方面的优势：（1）钽具有更优异的耐腐蚀性能；（2）钽的生物相容性更好，多孔钽的弹性模量较低。但是，由于钽呈深灰色，当特别用于牙植入体时，会影响美学外观。

尽管多孔钽是比较理想的骨科植入材料，文献记载的钽制作的骨科材料的弹性模量介于皮质骨和松质骨之间，但是，多孔钽的弹性模量更接近人体松质骨的弹性模量，但明显低于皮质骨的弹性模量，而承受人体载荷的骨组织主要是皮质骨，从动物实验和临床应用效果来看，骨骼植入物的弹性模量更应接近人体皮质骨，过高容易产生应力屏蔽，过低也不利于力的传递本发明可在不同镀膜条件下提供从低到高的弹性模量供选择。

但是，对于牙种植体，从生物力学的观点出发，牙种植体的弹性模量对骨界面的应力分布是有影响的，通常牙种植体的弹性模量越高，颈周骨内应力越小，而根端骨内应力越大；牙种植体弹性模量越低，牙种植体与

骨界面的相对位移运动就越大；牙种植体的弹性模量与皮质骨、松质骨相近时，生物力学相容性较好，有学者提出认为高弹性模量更好，适宜牙种植体的弹性模量是在 70 ~200GPa 为好，有资料报道皮质骨的弹性模量是 18GPa 左右。

但是，对于脑盖骨（头盖骨）种植体，对弹性模量的要求会有所不同。

牙种植体无论是用钛合金或其他材料做成柱体或锥体，然后在外表面形成螺纹，目的是为了使人骨能长入螺纹中使种植体与人体骨结合到一起，以加强种植体与人体的相容性及牢固性，但螺纹肋的深度是有限的，太深会影响种植体的强度。

因此，仍需要寻找一种具有美学外观和/或更高生物相容性的骨骼植入物，特别是牙种植体和脑盖骨（头盖骨）种植体。

发明内容

为此，本发明提供一种骨骼植入物或复合物，其包括：

- (1) 基体；和
- (2) 位于基体上的多孔膜，

其中所述基体选自钽基体、铌基体、钽铌合金基体和钛基体，和

其中所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜和多孔钛氧化物膜。

进一步地，本发明提供一种骨骼植入物或复合物，其包括：

- (1) 钽基体、铌基体、钽铌合金基体、或钛基体；和
- (2) 位于钽基体上的多孔钽酸锂膜，其中钽酸锂膜含有钽氧化物，

位于铌基体上的多孔铌酸锂膜，其中铌酸锂膜含有铌氧化物，

位于钽铌合金基体上的多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜，其中混合物膜含有钽氧化物和铌氧化物，或

位于钛基体上的多孔钛氧化物膜。

本发明还提供一种制备所述骨骼植入物或复合物的方法，其包括：

- (1) 提供基体；和
- (2) 在基体上形成多孔膜，

其中所述基体选自钽基体、铌基体、钽铌合金基体和钛基体，和

其中所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜和多孔钛氧化物膜。

进一步地，本发明提供一种制备所述骨骼植入物或复合物的方法，其包括：

(1) 提供钽基体、铌基体、钽铌合金基体、或钛基体；和

(2) 在钽基体、铌基体、或钽铌合金基体上形成多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、或多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜，或在钛基体上形成多孔钛氧化物膜，

其中钽酸锂膜含有钽氧化物，

其中铌酸锂膜含有铌氧化物，和

其中混合物膜含有钽氧化物和铌氧化物。

本发明还涉及所述复合物在医用材料例如牙种植体中的用途。

本发明的骨骼植入物具有以下一项或多项有益效果：本发明的骨骼植入物具有以下一项或多项有益效果：(1)所提供的金属化合物膜是多孔的，有利于引导人体骨骼进入种植体，增强种植体的相容性和牢固性。同时，该化合物膜层像是接近于陶瓷体，有绝缘隔热效果，减轻急热对人体的刺激。(2)所述膜层不是溶液中的离子沉积生成，而是种植体的金属参加电化学反应生成，并有性能过渡层，膜层与基体结合牢固，所述骨骼植入物具有优异的耐腐蚀性能；(3)所述骨骼植入物的弹性模量可以根据工艺条件调控，使得与人体或动物骨骼（例如牙槽骨）的弹性模量具有更高的生物相容性；(4)所述骨骼植入物的白色与骨骼本身的颜色接近，具有美学外观；(5)由于镀膜处理均在高温下（400℃以上）后的膜层，所述骨骼植入物具有优异的抑菌性。

附图说明

图 1a-1c 显示未镀有多孔钽酸锂膜的纯钽片的 SEM 电镜照片。

图 2a-2d 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 3a-3c 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 4a-4c 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 5a-5c 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 6a-6c 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 7a-7d 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 8a-8c 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 9 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的外观照片。

图 10 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的外观照片。

图 11 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的外观照片。

图 12 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的外观照片。

图 13 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片和钽牙种植体的外观照片。

图 14 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片和钽牙种植体的外观照片。

图 14a 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的多孔钽牙种植体的外观照片。

图 15a-15g 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的外观照片。

图 16a-16b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 17a-17b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 18a-18b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 19a-19b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 20a-20b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 21a-21b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 22a-22b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 23a-23i 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的外观照片。

图 24a-24b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 25a-25b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 26a-26b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 27a-27b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 28a-28b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 29a-29b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 30a-30b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 31a-31b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 32a-32b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片。

图 33a 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽脑盖骨的外观照片。

图 33b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽脑盖骨的截面示意图。

图 33c 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂膜的钽脑盖骨的俯视示意图。

图 34 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜的钽铌合金片的外观照片。

图 35a-35b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜的钽铌合金片的 SEM 电镜照片。

图 36 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜的钽铌合金片的外观照片。

图 37a-37b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜的钽铌合金片的 SEM 电镜照片。

图 38 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔铌酸锂膜的铌片的外观照片。

图 39a-39b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔铌酸锂膜的铌片的 SEM 电镜照片。

图 40 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔铌酸锂膜的铌片的外观照片。

图 41 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔铌酸锂膜的铌脑盖骨的外观照片。

图 42a-42b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔铌酸锂膜的铌片的 SEM 电镜照片。

图 43 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔铌酸锂膜的铌片的外观照片。

图 44a-44b 显示根据本发明一个实施方案的镀有多孔铌酸锂膜的铌片的 SEM 电镜照片

具体实施方式

在一个实施方案中，本发明提供一种骨骼植入物或钽复合物，其包括：

- (1) 钽基体；和
- (2) 位于钽基体上的多孔钽酸锂膜，其中铌酸锂膜含有铌氧化物。

在一个实施方案中，本发明提供一种骨骼植入物或铌复合物，其包括：

- (1) 铌基体；和
- (2) 位于铌基体上的多孔铌酸锂膜，其中铌酸锂膜含有铌氧化物。

在一个实施方案中，本发明提供一种骨骼植入物或钽铌合金复合物，其包括：

- (1) 钽铌合金基体；和
- (2) 位于钽铌合金基体上的多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜，其中混合物膜含有钽氧化物和铌氧化物。

在一个实施方案中，本发明提供一种骨骼植入物或钛复合物，其包括：

- (1) 钛基体；和
- (2) 位于钛基体上的多孔钛氧化物膜。

在一个实施方案中，所述骨骼植入物或钽复合物包括：(1) 钽基体；和 (2) 位于钽基体的至少一部分表面上的多孔钽酸锂膜，其中所述多孔钽酸锂膜具有 0.1-1 μm 的孔径。对于裂纹状的孔，其长度可达约 40 μm 。

在一个实施方案中，所述骨骼植入物或铌复合物包括：(1) 铌基体；和 (2) 位于铌基体的至少一部分表面上的多孔铌酸锂膜，其中所述多孔铌酸锂膜具有 0.1-1 μm 的孔径。对于裂纹状的孔，其长度可达约 40 μm 。

在一个实施方案中，所述骨骼植入物或钽铌合金复合物包括：(1) 钽

钽合金基体；和(2)位于钽钕合金基体的至少一部分表面上的多孔钽酸锂和钕酸锂的混合物膜，其中所述混合物膜具有 0.1-1 μm 的孔径。对于裂纹状的孔，其长度可达约 40 μm 。

在一个实施方案中，所述骨骼植入物或钛复合物包括：(1) 钛基体；和(2)位于钛基体的至少一部分表面上的多孔钛氧化物膜，其中所述多孔钛氧化物膜具有 0.1-1 μm 的孔径。对于裂纹状的孔，其长度可达约 40 μm 。

在本发明上下文中，所述孔不限于圆孔，其可以是具有不规则形状的孔，例如裂纹状的孔。

在本发明的一个实施方案中，所述骨骼植入物或复合物具有 30%以上的孔隙率，例如具有 50-80%的孔隙率，或具有 60-90%的孔隙率。

在本发明上下文中，骨骼植入物、复合物和复合材料可以相互替换使用。

适用于本发明的钽基体包括纯钽基体和钽合金基体，其中钽合金基体优选钽钕合金基体。

在本发明的一个实施方案中，所述骨骼植入物例如牙种植体具有至少 150 GPa 的弹性模量。

在本发明另一个实施方案中，所述骨骼植入物例如牙种植体具有至少 170 GPa 的弹性模量。

在本发明再一个实施方案中，所述骨骼植入物例如牙种植体具有 150-200 GPa 的弹性模量。

在本发明仍另一个实施方案中，所述骨骼植入物例如牙种植体具有 170-190 GPa 的弹性模量。

在本发明的一个实施方案中，所述骨骼植入物例如脑盖骨(头盖骨)种植体具有 10-160 GPa 的弹性模量，由纳米压痕法测量。

在本发明的另一个实施方案中，所述骨骼植入物例如脑盖骨(头盖骨)种植体具有 20-150 GPa 的弹性模量，由纳米压痕法测量。

在本发明的再一个实施方案中，所述骨骼植入物例如脑盖骨(头盖骨)种植体具有 30-140 GPa 的弹性模量，由纳米压痕法测量。

在本发明的又一个实施方案中，所述骨骼植入物例如脑盖骨(头盖骨)

种植体具有 40-130 GPa 的弹性模量，由纳米压痕法测量。

在本发明的仍又一个实施方案中，所述骨骼植入物例如脑盖骨（头盖骨）种植体具有 50-120 GPa 的弹性模量，由纳米压痕法测量。

在本发明的仍又一个实施方案中，所述骨骼植入物例如脑盖骨（头盖骨）种植体具有 60-110 GPa 的弹性模量，由纳米压痕法测量。

在本发明的仍又一个实施方案中，所述骨骼植入物例如脑盖骨（头盖骨）种植体具有 70-100 GPa 的弹性模量，由纳米压痕法测量。

在本发明的仍又一个实施方案中，所述骨骼植入物例如脑盖骨（头盖骨）种植体具有 80-90 GPa 的弹性模量，由纳米压痕法测量。

在本发明的一个实施方案中，所述钽基体的全部表面均覆盖多孔钽酸锂膜。

在本发明的一个实施方案中，所述铌基体的全部表面均覆盖多孔铌酸锂膜。

在本发明的一个实施方案中，所述钽铌合金基体的全部表面均覆盖多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜。

在本发明的一个实施方案中，所述钛基体的全部表面均覆盖多孔钛氧化物膜。

从生物力学的观点出发，牙种植体的弹性模量对骨界面的应力分布是有影响的，通常牙种植体的弹性模量越高，颈周骨内应力越小，而根端骨内应力越大；牙种植体弹性模量越低，牙种植体与骨界面的相对位移运动就越大；牙种植体的弹性模量与皮质骨、松质骨相近时，生物力学相容性较差；适宜的牙种植体弹性模量是在 70 GPa 以上。本发明的骨骼植入物，包括牙种植体，具有至少 150 GPa 的弹性模量，因此本发明的牙种植体非常合适的弹性模量，具有优异的生物力学相容性。

在本发明的一个实施方案中，所述骨骼植入物包括骨骼假体例如脑盖骨和牙种植体。

在本发明的一个实施方案中，脑盖骨是多孔的，如图 33a 所示的钽脑盖骨和图 41 所示的铌脑盖骨。

在本发明的一个实施方案中，所述牙种植体包括假牙基台部、主体部

和连接所述假牙基台部与所述主体部的颈部。关于牙种植体的制备方法是本领域技术人员已知的，可以例如参考 CN109758245A、CN109965996A 以及 CN110610046A。

在本发明一个优选的实施方案中，所述牙种植体包括假牙基台部、主体部和连接所述假牙基台部与所述主体部的颈部，其中所述主体部的外表面设有与牙槽骨接触的外螺纹。

在本发明的一个实施方案中，所述骨骼植入物具有与骨骼相似的颜色。在本发明一个优选实施方案中，所述骨骼植入物为白色的，特别是对于假牙基台部。

在本发明的一个实施方案中，其中所述基体为多孔的。多孔基体具有优良的力学性能和组织相容性。人体组织的再造、植骨及置换术等都可应用多孔材料植入骨缺损部位，骨质会沿着多孔孔隙及与宿主界面长入，使多孔材料充分与骨组织紧密结合并融为一体。作为支架材料植入人体后，由于其优良的组织相容性使得多孔材料不需要在人体内降解，因此也不需要二次手术取出。多孔金属质地坚固，抗磨损，抗疲劳能力均优于骨松质、陶瓷制品、冻干骨片，可以提供足够的生理负荷。

钽、铌、钽铌合金和钛属于难熔金属，上述多孔金属通常采用难熔金属的制备方法。例如，可以采用已知的方法通过粉末烧结制备多孔钽，也可以通过气相沉积方法制备多孔钽，本领域制备多孔钽的其它方法也是可以用的。

在本发明的一个实施方案中，使用的钽为致密的。现有技术均是使用多孔钽作为医用骨科材料，没有提到使用致密钽金属作为医用骨科材。对于牙种植体，从生物力学的观点出发，牙种植体的弹性模量对骨界面的应力分布是有影响的，通常牙种植体的弹性模量越高，颈周骨内应力越小，而根端骨内应力越大；牙种植体弹性模量越低，牙种植体与骨界面的相对位移运动就越大；牙种植体的弹性模量与皮质骨、松质骨相近时，生物力学相容性较差；适宜的牙种植体弹性模量是在 70 GPa 以上。由于牙种植体经常承担咀嚼的功能，负荷非常大，多孔钽的抗拉强度和弹性模量无法满足该负荷要求。致密金属钽的抗拉强度和弹性模量均较大，更适合用于

牙种植体。

本发明的一个实施方案是在多孔钽牙种植体上镀一层多孔钽酸锂膜，并因此提高牙种植体的机械性能，例如抗拉强度和弹性模量。

本发明的一个实施方案是在多孔铌牙种植体上镀一层多孔铌酸锂膜，并因此提高牙种植体的机械性能，例如抗拉强度和弹性模量。

本发明的一个实施方案是在多孔钽铌牙种植体上镀一层多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜，并因此提高牙种植体的机械性能，例如抗拉强度和弹性模量。

本发明的另一个实施方案是在致密金属钽上镀一层多孔钽酸锂膜，不仅使其抗拉强度和弹性模量变得更大，更好地满足牙种植体的抗拉强度和弹性模量要求，而且由于在钽基体的表面上具有多孔钽酸锂膜，使得该牙种植体能够与人体生物组织更好地相容，使得人体生物组织能够通过多孔钽酸锂膜与钽基体结合，使钽材料充分与人体组织例如牙槽骨更紧密结合并融为一体。

在本发明的一个实施方案中，对于骨骼植入物例如牙种植体的不外漏的部分也可以不镀钽酸锂膜层，仅采用纯钽材料。对于假牙基台部和颈部优选镀钽酸锂膜，以增加美学外观。

致密钽材料的制备方法对于本领域技术人员来说是已知的，例如可以通过铸造、轧制等方法获得。

在本发明的一个实施方案中，制备所述骨骼植入物的方法包括：(1) 提供钽基体；和 (2) 在钽基体上形成一层多孔钽酸锂膜。

在本发明的一个实施方案中，制备所述骨骼植入物的方法包括：(1) 提供铌基体；和 (2) 在铌基体上形成一层多孔铌酸锂膜。

在本发明的一个实施方案中，制备所述骨骼植入物的方法包括：(1) 提供钽铌合金基体；和 (2) 在钽铌合金基体上形成一层多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜。

在本发明的一个实施方案中，制备所述骨骼植入物的方法包括：(1) 提供钛基体；和 (2) 在钛基体上形成一层多孔钛氧化物膜。

在本发明的一个实施方案中，所述基体具有骨骼植入物所需的形状，例如牙种植体和脑盖骨的形状。

在本发明的一个优选实施方案中，在具有所需骨骼植入物形状的钽基体上镀一层多孔钽酸锂膜。

在本发明的另一个实施方案中，在具有所需骨骼植入物形状的钽基体上镀一层多孔钽酸锂膜，并且用切削或磨削的方法将骨骼植入物上不需要的多孔钽酸锂膜除掉，而只在该骨骼植入物的部分表面上保留多孔钽酸锂膜。具体而言，先将制造的多个外观尺寸合格的但内孔还未加工的联合体进行镀钽酸锂膜处理，然后再加工内孔，这样就能保持内孔不镀膜处理。

在本发明的一个优选实施方案中，在具有所需骨骼植入物形状的钽基体的部分表面上镀一层多孔钽酸锂膜。

在本发明的一个实施方案中，所述多孔膜具有 1-20 μm ，优选 2-10 μm ，更优选 3-5 μm 的厚度。

在步骤（2）中，所述多孔钽酸锂膜通过熔盐电化学方法形成。

在本发明的一个实施方案中，在步骤（2）中将钽基体置于 250 $^{\circ}\text{C}$ ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ 的含氧无机锂盐（如 LiNO_3 ）或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 1 ~ 66V 的阳极电压，恒压 0.01 ~ 200 小时，其中升压电流密度为 1 ~ 1000 毫安/厘米²，以形成多孔钽酸锂膜。

在本发明另一个实施方案中，在步骤（2）中将钽基体置于 440 $^{\circ}\text{C}$ ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 的含氧无机锂盐（如 LiNO_3 ）或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 10 ~ 30V 的阳极电压，恒压 5 分钟 ~ 10 小时，其中升压电流密度为 1 ~ 1000 毫安/厘米²，以形成多孔钽酸锂膜。

在本发明又一个实施方案中，在步骤（2）中将钽基体置于 570 $^{\circ}\text{C}$ ~ 598 $^{\circ}\text{C}$ 的含氧无机锂盐（如 LiNO_3 ）或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 10 ~ 20V 的阳极电压，恒压 8 分钟 ~ 30 分钟，其中升压电流密度为 5~20 毫安/厘米²，以形成多孔钽酸锂膜。

在一个优选实施方案中，在步骤(2)中可将超声波发生器设置于所述混合熔融物或所述混合熔融液中。

优选地，在步骤(2)中熔盐电化学方法为熔融锂盐电化学方法。

在步骤(2)之前，可以对钽基体进行阳极氧化的步骤。

在所述阳极氧化步骤中，在钽基体上形成 Ta₂O₅ 膜，例如无定型 Ta₂O₅ 膜。无孔的适用于钽电容器上使用。

Ta₂O₅ 膜也可以是多孔的，对多孔钽酸锂膜的制作更有优势。具体的是将植入体置入浓硫酸，在 190°C ~ 245°C 下（即 98% 的浓硫酸内形成多孔的 Ta₂O₅ 膜）进行。

在本发明的一个实施方案中，在所述阳极氧化步骤中通过阳极氧化在钽基体上形成一层无定型 Ta₂O₅ 膜。特别地，在所述阳极氧化步骤中将钽基体置于室温至 380°C，优选室温至 300°C 的含氧电解质溶液中，施加 3 至 800V 的阳极电压，恒压 0.01 至 2 小时，其中升压电流密度为 1 ~ 200 毫安/厘米²，以形成一层无定型 Ta₂O₅ 膜。

在所述阳极氧化步骤中，如果溶液温度高，施加的电压应低，反之可高。例如，对于在室温下的 0.01% H₃PO₄ 溶液，最高可施加 600V 的电压。无论何种溶液，所加电压应在该溶液的闪火电压以下。

在所述阳极氧化步骤中，所述含氧电解质溶液可以是水溶液、非水溶液、或水溶液电解质与有机化合物的混合物。

水溶液含氧电解质可以是例如酸、碱、盐的水溶液。溶液温度为室温（大约 25°C）至 95°C，阳极电压为 5 至 600V，恒压时间在 60~90 分钟以内。温度过高，水分挥发速度过快。溶液温度较高时，阳极电压应较低。

非水溶液含氧电解质可以是无水浓硫酸或熔融盐或熔融盐与碱类的混合物，如硝酸钾、硝酸钠、硝酸锂，或它们与锂，钠、钾等碱的混合物。

另一类含氧电解质溶液可以是水溶液电解质与有机化合物如乙醇、乙二醇、正丁醇等的混合物。水溶液的温度应在 95°C 以下，否则水的挥发迅速，不易控制。

在本发明的一个实施方案中，本发明的制备方法包括预先对钽基体进行渗氮或渗碳处理。但是，也可以不进行渗氮或渗碳处理。为了获得较高

的硬度，可采用渗氮或渗碳处理。

在一个优选的实施方案中，使用离子渗氮炉，用钽基体为阴极，炉温为 500-1000°C，炉压为 20-2000Pa，充入气体为氮气、氢气，氮气：氢气=2:1 至 1:10，渗氮 0.5-6 小时，使钽基体表面形成渗氮层，并使钽基体渗氮后的硬度控制在 HV180 ~ 480 之间。

根据本发明的一个实施方案，提供一种制备牙种植体的方法，其包括：

- 1) 选择直径大小合适的钽棒，或铌棒，钽铌合金棒，或钛棒，
- 2) 提供加工好的圆柱体或圆锥形种植体（包括加工外螺纹和内孔螺纹等，提供与种植体配合的连接体及机台）。
- 3) 在含锂盐熔融中进行电化学镀膜处理。

其中钽，铌，钽铌合金种植体表面可以生成白色的钽酸锂膜，铌酸锂膜，或钽酸锂与铌酸锂的混合物膜，钛种植体表面生成一层多孔氧化钛膜。

本发明提出用合适的孔代替螺纹肋，该孔可一直深入到种植体内壁，即穿孔，而不影响种植体强度，该方案的优点是能增加种植体与人体骨的接触面，增加种植体的相容性和牢固性。

当然外孔也可以不穿孔，留一定厚度，以便种植体内孔能加工螺纹，以利连接体或基台的固定。

根据本发明的一个实施方案，提供一种制备牙种植体的方法，其包括：

- 1) 提供牙植入体坯料，并设计打孔参数；

即，确定圆柱或圆锥种植体的尺寸，包括圆柱外直径和内孔直径，然后将有孔圆柱体展开成平面图，设计确定孔的大小，孔间距或孔的分布，及孔的打入深度，孔形，即直孔或锥孔；

- 2) 打孔；

即，用喷丝头板打孔的方法或激光打孔的按设计要求打孔；

- 3) 抛光；

即，打孔后要用抛光的方法去掉表面多出的材料，如用激光打孔一般不会有在孔周围多出材料，抛光较易；

- 4) 将打孔后抛光好的钽片用氩弧焊或激光焊接成原设计好的圆柱或圆锥种植体，并进行必要的修理及加工内螺纹等；

5) 用电化学方法在多孔体种植体及机台进行所述表面处理, 以生成与种植体金属相对应的复合物多孔膜, 得到带孔的镀膜牙种植体。

根据本发明的一个实施方案, 提供一种穿孔种植体的方法, 其包括:

1) 穿孔入口, 即准备与人体骨接触的那一面的孔。孔的直径大小控制在 0.08~0.30mm, 优选 0.16~0.22mm;

2) 出口, 即孔与植入体内孔相护接的那一端孔。直径控制在 0.28~0.06, 优选 0.22~0.13mm。孔形可是锥孔或直孔。锥孔可能更有利引导人体骨长入植入体。

根据本发明的一个实施方案, 提供一种不穿孔种植体的设计, 保证牙植入体中心孔内壁为了安装基台连接体需加工的螺纹等的加工, 植入体上的孔留 0.6~0.8mm, 否则不穿孔, 以便内孔加工螺纹。

在本发明上下文中, 铌和钽铌合金基体同样适用于关于钽基体的实施方案。

除非另有明确指出, 抗拉强度和弹性模量按 GB/T22315—2008 标准测试。

下面描述的具体实施方案有助于本领域技术人员理解本发明, 但是不用于限制本发明的范围。

1. 一种骨骼植入物, 其包括:

- (1) 基体; 和
- (2) 位于基体上的多孔膜,

其中所述基体选自钽基体、铌基体、钽铌合金基体和钛基体, 优选所述基体选自钽基体、铌基体和钽铌合金基体, 和

其中所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜和多孔钛氧化物膜, 优选所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜以及多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜。

2. 根据实施方案 1 所述的骨骼植入物, 其包括:

- (1) 钽基体、铌基体、钽铌合金基体、或钛基体; 和
- (2) 位于钽基体上的多孔钽酸锂膜, 其中钽酸锂膜含有钽氧化物, 位于铌基体上的多孔铌酸锂膜, 其中铌酸锂膜含有铌氧化物,

位于钽铌合金基体上的多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜，其中混合物膜含有钽氧化物和铌氧化物，或

位于钛基体上的多孔钛氧化物膜。

3. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜或多孔钛氧化物膜具有 0.1-1 μm 的孔径。

4. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜或多孔钛氧化物膜具有 1-20 μm ，优选 2-10 μm ，更优选 3-5 μm 的厚度。

5. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有至少 150 GPa 的弹性模量。

6. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有至少 170 GPa 的弹性模量。

7. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有 150 -200 GPa 的弹性模量。

8. 根据实施方案 7 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有 170 -190 GPa 的弹性模量。

9. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有与骨骼相似的颜色。

10. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物包括骨骼假体、牙种植体和脑盖骨。

11. 根据实施方案 10 所述的骨骼植入物，其中所述牙种植体包括假牙基台部、主体部和连接所述假牙基台部与所述主体部的颈部。

12. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有 10-160 GPa 的弹性模量，优选 20-150 GPa 的弹性模量，更优选 30-140 GPa 的弹性模量。

13. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述钽基体、铌基体或钽铌合金基体为多孔的。

14. 根据实施方案 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述钽基体、铌基

体或钽铌合金基体为致密的。

15. 一种制备实施方案 1-14 中任一项所述的骨骼植入物的方法，其包括：

- (1) 提供基体；和
- (2) 在基体上形成多孔膜，

其中所述基体选自钽基体、铌基体、钽铌合金基体和钛基体，优选所述基体选自钽基体、铌基体和钽铌合金基体，和

其中所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜和多孔钛氧化物膜，优选所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜以及多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜。

16. 根据实施方案 15 所述的方法，其包括：

- (1) 提供钽基体、铌基体、钽铌合金基体、或钛基体；和
- (2) 在钽基体、铌基体、或钽铌合金基体上形成多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、或多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜，或在钛基体上形成多孔钛氧化物膜，

其中钽酸锂膜含有钽氧化物，

其中铌酸锂膜含有铌氧化物，和

其中混合物膜含有钽氧化物和铌氧化物。

17. 根据实施方案 15 或 16 所述的方法，其中在步骤(2)中通过熔盐电化学方法形成多孔膜。

18. 根据实施方案 15 或 16 所述的方法，其中在步骤(2)之前在钽基体上形成 Ta₂O₅ 膜。

19. 根据实施方案 18 所述的方法，其中通过阳极氧化在钽基体上形成无定型 Ta₂O₅ 膜。

20. 根据实施方案 19 所述的方法，其中在钽基体上形成 Ta₂O₅ 膜的步骤中，将钽基体置于室温至 380°C，优选室温至 300°C 的含氧电解质溶液中，施加 3 至 800V 的阳极电压，恒压 0.01 至 2 小时，其中升压电流密度为 1~200 毫安/厘米²，以形成无定型 Ta₂O₅ 膜。

21. 根据实施方案 15 或 16 所述的方法，其中在步骤(2)之前在铌基体

上形成 Nb_2O_5 膜。

22. 根据实施方案 21 所述的方法，其中通过阳极氧化在铌基体上形成无定型 Nb_2O_5 膜。

23. 根据实施方案 22 所述的方法，其中在铌基体上形成 Nb_2O_5 膜的步骤中，将铌基体置于室温至 380°C ，优选室温至 300°C 的含氧电解质溶液中，施加 3 至 800V 的阳极电压，恒压 0.01 至 2 小时，其中升压电流密度为 $1\sim 200$ 毫安/厘米²，以形成无定型 Nb_2O_5 膜。

24. 根据实施方案 15 或 16 所述的方法，其中在步骤(2)之前在钽铌合金基体上形成 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 的混合物膜。

25. 根据实施方案 24 所述的方法，其中通过阳极氧化在钽铌合金基体上形成无定型 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 的混合物膜。

26. 根据实施方案 25 所述的方法，其中在钽铌合金基体上形成 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 的混合物膜的步骤中，将钽铌合金基体置于室温至 380°C ，优选室温至 300°C 的含氧电解质溶液中，施加 3 至 800V 的阳极电压，恒压 0.01 至 2 小时，其中升压电流密度为 $1\sim 200$ 毫安/厘米²，以形成无定型 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 的混合物膜。

27. 根据实施方案 20、23 和 26 中任一项所述的方法，其中所述含氧电解质溶液为水溶液、非水溶液、或水溶液电解质与有机化合物的混合物。

28. 根据实施方案 27 所述的方法，其中熔盐电化学方法为熔融锂盐电化学方法。

29. 根据实施方案 15 或 16 所述的方法，其中将钽基体、铌基体或钽铌合金基体置于 $250^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ 的含氧无机锂盐或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 $1\sim 66\text{V}$ 的阳极电压，恒压 0.01~200 小时，其中升压电流密度为 $1\sim 1000$ 毫安/厘米²，以形成含有含锂化合物的膜层。

30. 根据实施方案 29 所述的方法，其中在步骤(2)中将钽基体、铌基体或钽铌合金基体置于 $440^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 的含氧无机锂盐或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 $10\sim 30\text{V}$ 的阳极电压，恒压 5 分钟~10 小时，其

中升压电流密度为 5~20 毫安/厘米²，以形成含有含锂化合物的膜层。

31. 根据实施方案 29 所述的方法，其中在步骤 (2) 中将钽基体、铌基体或钽铌合金基体置于 570°C ~ 598°C 的含氧无机锂盐或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 10 ~ 20V 的阳极电压，恒压 8 分钟 ~ 30 分钟，其中升压电流密度为 5~20 毫安/厘米²，以形成含有含锂化合物的膜层。

32. 根据实施方案 29 所述的方法，其中含氧无机锂盐为 LiNO₃。

33. 根据实施方案 29 所述的方法，其中在步骤(c)中将超声波发生器设置于所述混合熔融物或所述混合熔融液中。

34. 根据实施方案 15 或 16 所述的方法，其中对钽基体、铌基体或钽铌合金基体进行渗氮处理或渗碳处理。

35. 骨骼植入物在医用材料中的用途，其中所述骨骼植入物如实施方案 1-14 中任一项所述或根据实施方案 15-34 中任一项所述的方法制备。

36. 根据实施方案 35 的用途，其中所述医用材料为牙种植体或脑盖骨。

实施例

下面通过实施例并结合附图进一步理解本发明的性质和目的，应理解这些实施例仅用于示例的目的，不用于限定本发明的范围。

实施例 1

步骤 1: 将金属钽加工成致密的钽片。

步骤 2: 对于该钽片，在 570°C 熔融硝酸锂溶液中施加 10V 阳极电压，恒压反应 30 分钟，在钽片上形成多孔钽酸锂膜层。

图 2a-2d 显示了实施例 1 样品的 SEM 电镜照片。

图 9 显示了实施例 1 样品的外观照片。

实施例 2

步骤 1: 将金属钽加工成致密的钽片。

步骤 2: 对于该钽片，在 580°C 熔融硝酸锂溶液中施加 10V 阳极电压，恒压反应 25 分钟，在钽片上形成多孔钽酸锂膜层。

图 3a-3c 显示了实施例 2 样品的 SEM 电镜照片。

图 10 显示了实施例 2 样品的外观照片。

实施例 3

步骤 1: 将金属钽加工成致密的钽片。

步骤 2: 对于该钽片, 在 598°C 熔融硝酸锂溶液中施加 10V 阳极电压, 恒压反应 10 分钟, 在钽片上形成多孔钽酸锂膜层。

图 4a-4c 显示了实施例 3 样品的 SEM 电镜照片。

图 11 显示了实施例 3 样品的外观照片。

实施例 4

步骤 1: 将金属钽加工成致密的钽片。

步骤 2: 对于该钽片, 采用体积比例为乙二醇: 0.01% H_3PO_4 = 2: 1 的溶液, 溶液温度为 90°C, 施加 60V 阳极电压, 恒压 3 小时, 然后清洗。

步骤 3: 对于步骤 (2) 中得到的钽片, 在 598°C 熔融硝酸锂溶液中施加 10V 阳极电压, 恒压反应 8 分钟, 在钽片上形成多孔钽酸锂膜层。

图 5a-5c 显示了实施例 4 样品的 SEM 电镜照片。

图 12 显示了实施例 4 样品的外观照片。

实施例 5

步骤 1: 将金属钽加工成致密的钽片。

步骤 2: 对于该钽片, 采用体积比例为乙二醇: 0.01% H_3PO_4 = 2: 1 的溶液, 溶液温度为 90°C, 施加 143V 阳极电压, 恒压 3 小时, 然后清洗。

步骤 3: 对于步骤 (2) 中得到的钽片, 在 482°C 熔融硝酸锂溶液中施加 28V 阳极电压, 恒压反应 6.5 小时, 在钽片上形成多孔钽酸锂膜层。

图 6a-6c 显示了实施例 5 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 6

步骤 1: 将金属钽加工成致密的钽片。

步骤 2: 对于该钽片, 在 440°C 熔融硝酸锂溶液中施加 33V 阳极电压, 恒压反应 12 小时, 在钽片上形成多孔钽酸锂膜层。

图 7a-7d 显示了实施例 6 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 7

步骤 1: 将金属钽加工成致密的钽片。

步骤 2: 对于该钽片, 采用体积比例为乙二醇: $0.01\% \text{H}_3\text{PO}_4 = 2: 1$ 的溶液, 溶液温度为 90°C , 施加 60V 阳极电压, 恒压 3 小时, 然后清洗。

步骤 3: 对于步骤 (2) 中得到的钽片, 在 598°C 熔融硝酸锂溶液中施加 10V 阳极电压, 恒压反应 10 分钟, 在钽片上形成多孔钽酸锂膜层。

图 8a-8c 显示了实施例 7 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 8

步骤 1: 分别将金属钽加工成致密的钽片和钽牙种植体。

步骤 2: 分别对于该钽片和钽牙种植体 (直径为 6mm 的螺纹钽棒, 具有直径 2mm 的孔), 在 580°C 的熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 $1:1$) 溶液中施加 10V 阳极电压, 恒压反应 30 分钟, 在钽片和钽牙种植体上形成多孔钽酸锂膜层。

图 13 显示了实施例 8 样品的外观照片。

实施例 9

步骤 1: 分别将金属钽加工成致密的钽片和钽牙种植体 (直径为 6mm 的螺纹钽棒, 具有直径 2mm 的孔)。

步骤 2: 分别对于该钽片和钽牙种植体, 首先在 90°C 下在 0.05 重量 $\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液中施加 60V 阳极电压, 恒压 1.5 小时, 然后清洗。

步骤 3: 对于步骤 (2) 中得到的钽片和钽牙种植体, 在 598°C 的熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 $1:1$) 中施加 10V 阳极电压, 恒压反应 8 分钟, 在钽片和钽牙种植体上形成多孔钽酸锂膜层。

图 14 显示了实施例 9 样品的外观照片。

实施例 9a

在多孔的钽牙种植体上在 580°C 的熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 $1:1$) 中施加 10V 阳极电压, 恒压反应 25 分钟。

图 14a 显示了实施例 9a 样品的外观照片。

比较例 1

将金属钽加工成致密的钽片, 而不在钽片上进行形成多孔钽酸锂膜层的步骤。

图 1a-1c 显示了比较例 1 样品的 SEM 电镜照片。

表1 样品的抗拉强度

编号	试验温度/ ℃	试验前尺寸/mm 厚 a_0 × 宽 b_0	试样原始 标 距 L_0 /mm	最大力 F_m /N	抗拉强度 R_m /MPa
实施例1	25	0.322 × 9.96	70	1530	477
实施例2	25	0.333 × 10.21	70	1478	435
实施例3	25	0.346 × 10.11	70	1101	315
实施例4	25	0.341 × 10.12	70	1279	371
比较例1	25	0.332 × 9.96	70	822	322

表2 样品的弹性模量

编号	试验温度/ ℃	试验前尺寸/mm 厚 a_0 × 宽 b_0	试样原始 标 距 L_0 /mm	质量m/g	动态弹性 模 量 E_d /GPa
实施例1	25.4	5.14 × 25.19	75.34	161.288	186
实施例2	25.4	5.17 × 25.20	75.20	160.406	180
实施例3	25.4	5.12 × 25.25	75.18	159.118	181
实施例4	25.4	5.11 × 25.19	75.25	160.062	184

实施例5	25.4	5.17 × 25.18	75.17	160.882	190
实施例6	25.4	5.08 × 25.17	75.14	160.762	189
比较例1	25.4	5.10 × 25.18	75.16	158.140	178

注：在表 2 中，由于各样品镀膜后的膜厚大约 10 μ m 左右，膜下过渡层也大约在 30 μ m 左右，可见其在粗大的钽测试样中所占比重很小，因此测量出的数据与纯钽很接近，表 2 检测数据基本接近纯钽弹性模量，不能代表本发明样品镀膜表层的弹性模量，而以纳米压痕法例如仪器型号 TI-950 测得的值是能代表本发明不同镀膜工艺的弹性模量的变化。

表 1 和表 2 的数据表明，镀有多孔钽酸锂膜的钽片相比于未镀有多孔钽酸锂膜的钽片，其抗拉强度和弹性模量都得到很大提高，特别是其弹性模量远大于制作牙种植体所要求的 70GPa 的弹性模量，这是非常有利的。

通过比较镀有多孔钽酸锂膜的钽片与未镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片，可以看出本发明镀有多孔钽酸锂膜的钽片具有较多孔径大约在 1-30 微米范围的开孔，且表面粗糙，这些孔隙和凹凸不平的粗糙表面有利于细胞的粘附和组织的嵌合，能够增强骨骼植入物如牙种植体与骨组织的连接强度，使得骨骼植入物能够与人体生物组织更好地通过多孔钽酸锂膜与钽基体结合，使钽基体充分与人体组织例如牙槽骨更紧密结合并融为一体。而未镀有多孔钽酸锂膜的钽片相对具有很少的孔，表面光洁平坦，不利于钽基体与人体组织例如牙槽骨紧密结合一起。

另外，从 SEM 电镜照片来看，镀有多孔钽酸锂膜的钽片的孔隙在最小维度上的尺寸大约在 10 纳米至 1 微米的范围，该尺寸远远小于细菌的尺寸（通常大于 5 微米），因此，本发明镀有多孔钽酸锂膜的骨骼植入物能够很好地抑制细菌的进入，起到一定抑菌的作用。

图 9-12 表明镀有多孔钽酸锂膜的钽片显示白色，具有美学外观，特别适合于制作牙种植体。

实施例 10

在钽片上在熔融硝酸锂:硝酸钾(重量比 1:1)溶液中形成钽酸锂膜层,形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 15a 显示了实施例 10 样品的外观照片。

图 16a-16b 显示了实施例 10 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 11

分别在钽片和钽脑盖骨基体上在熔融硝酸锂:硝酸钾(重量比 1:1)溶液中形成钽酸锂膜层,形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 15b(钽片)、图 33a(脑盖骨)显示了实施例 11 样品的外观照片。

图 17a-17b 显示了实施例 11 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 12

在钽片上在熔融硝酸锂:硝酸钾(重量比 1:1)溶液中形成钽酸锂膜层,形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 15c 显示了实施例 12 样品的外观照片。

图 18a-18b 显示了实施例 12 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 13

在钽片上先采用体积比例为乙二醇:0.01 重量% H_3PO_4 =2:1 的溶液,溶液温度为 90℃,施加 60V 阳极电压,恒压 1.5 小时,然后清洗。然后在熔融硝酸锂:硝酸钾(重量比 1:1)溶液中形成钽酸锂膜层,形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 15d 显示了实施例 13 样品的外观照片。

图 19a-19b 显示了实施例 13 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 14

在钽片上先采用体积比例为乙二醇:0.01 重量% H_3PO_4 =2:1 的溶液,溶液温度为 90℃,施加 60V 阳极电压,恒压 1.5 小时,然后清洗。然后在熔融硝酸锂:硝酸钾(重量比 1:1)溶液中形成钽酸锂膜层,形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 15e 显示了实施例 14 样品的外观照片。

图 20a-20b 显示了实施例 14 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 15

在钽片上先采用体积比例为乙二醇:0.0重量1% $H_3PO_4=2:1$ 的溶液, 溶液温度为 $90^{\circ}C$, 施加 143V 阳极电压, 恒压 1.5 小时, 然后清洗。然后在熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 1:1) 溶液中形成钽酸锂膜层, 形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 15f 显示了实施例 15 样品的外观照片。

图 21a-22b 显示了实施例 15 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 16

在钽片上在熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 1:1) 溶液中形成钽酸锂膜层, 工艺条件见表 3。

图 15g 显示了实施例 16 样品的外观照片。

图 22a-22b 显示了实施例 16 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 17

在钽片上先在 98% 浓 H_2SO_4 的溶液中, 温度为: $220^{\circ}C$, 施加 150V 阳极电压, 恒压 30 分钟, 然后清洗烘干; 然后在熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 1:1) 溶液中形成钽酸锂膜层, 形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 23a 显示了实施例 17 样品的外观照片。

图 24a-24b 显示了实施例 17 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 18

在钽片上先在 98% 浓 H_2SO_4 的溶液中, 温度为: $220^{\circ}C$, 施加 150V 阳极电压, 恒压 30 分钟, 然后清洗烘干; 然后在熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 1:1) 溶液中形成钽酸锂膜层, 形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 23b 显示了实施例 18 样品的外观照片。

图 25a-25b 显示了实施例 18 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 19

在钽片上先在 98% 浓 H_2SO_4 的溶液中, 温度为: $220^{\circ}C$, 施加 150V 阳极电压, 恒压 30 分钟, 然后清洗烘干; 然后在熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 1:1) 溶液中形成钽酸锂膜层, 形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 23c 显示了实施例 19 样品的外观照片。

图 26a-26b 显示了实施例 19 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 20

在钽片上先在 98%浓 H_2SO_4 的溶液中，温度为：220℃，施加 82V 阳极电压，恒压 30 分钟，然后清洗烘干；然后在熔融硝酸锂:硝酸钾（重量比 1:1）溶液中形成钽酸锂膜层，形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 23d 显示了实施例 20 样品的外观照片。

图 27a-27b 显示了实施例 20 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 21

在钽片上先在 98%浓 H_2SO_4 的溶液中，温度为：210℃，施加 82V 阳极电压，恒压 30 分钟，然后清洗烘干；然后在熔融硝酸锂:硝酸钾（重量比 1:1）溶液中形成钽酸锂膜层，形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 23e 显示了实施例 21 样品的外观照片。

图 28a-28b 显示了实施例 21 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 22

在钽片上先在 98%浓 H_2SO_4 的溶液中，温度为：210℃，施加 82V 阳极电压，恒压 30 分钟，然后清洗烘干；然后在熔融硝酸锂:硝酸钾（重量比 1:1）溶液中形成钽酸锂膜层，形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 23f 显示了实施例 22 样品的外观照片。

图 29a-29b 显示了实施例 22 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 23

在钽片上先在 98%浓 H_2SO_4 的溶液中，温度为：210℃，施加 82V 阳极电压，恒压 30 分钟，然后清洗烘干；然后在熔融硝酸锂:硝酸钾（重量比 1:1）溶液中形成钽酸锂膜层，形成钽酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 23g 显示了实施例 23 样品的外观照片。

图 30a-30b 显示了实施例 23 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 24

在钽片上在 98%浓 H_2SO_4 的溶液中进行阳极氧化，温度为：220℃，施加 150V 阳极电压，恒压 30 分钟，见表 3。

图 23h 显示了实施例 24 样品的外观照片。

图 31a-31b 显示了实施例 24 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 25

在钛片上在熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 1:1) 溶液中进行阳极氧化形成钛氧化物膜层, 形成钛氧化物膜层的工艺条件见表 3。

图 23i 显示了实施例 25 样品的外观照片。

图 32a-32b 显示了实施例 25 样品的 SEM 电镜照片。

表 3 的数据表明, 镀有多孔钽酸锂膜的钽复合物具有合适的弹性模量, 其例如适合于制作脑盖骨 (头盖骨) 种植体。

通过比较镀有多孔钽酸锂膜的钽片与未镀有多孔钽酸锂膜的钽片的 SEM 电镜照片, 可以看出本发明镀有多孔钽酸锂膜的钽片具有较多孔径大约在 0.1-30 微米范围的开孔, 甚至是蜂窝状的开孔, 且表面粗糙, 这些孔隙和凹凸不平的粗糙表面有利于细胞的粘附和组织的嵌合, 能够增强骨骼植入物如牙种植体与骨组织例如脑盖骨 (头盖骨) 的连接强度, 使得骨骼植入物能够与人体生物组织更好地通过多孔钽酸锂膜与钽基体结合, 使钽基体充分与人体组织更紧密结合并融为一体。而未镀有多孔钽酸锂膜的钽片相对具有很少的孔, 表面光洁平坦, 不利于钽基体与人体组织例如牙槽骨和脑盖骨 (头盖骨) 等紧密结合一起。

实施例 25 制备的具有钛氧化物膜层的钛片显示了合适的弹性模量, 且其 SEM 照片显示膜层具有纤维状的多孔交互网络 (见图 32b), 有利于细胞的粘附和组织的嵌合, 能够增强骨骼植入物如骨组织 (例如脑盖骨 (头盖骨)) 的连接强度, 使得骨骼植入物能够与人体生物组织更好地通过多孔钛氧化物膜层与钛基体结合, 使钛基体充分与人体组织更紧密结合并融为一体。

另外, 从 SEM 电镜照片来看, 镀有多孔钽酸锂膜的钽片的孔隙在最小维度上的尺寸大约在 10 纳米至 1 微米的范围, 该尺寸远远小于细菌的尺寸 (通常大于 5 微米), 因此, 本发明镀有多孔钽酸锂膜的骨骼植入物能够很好地抑制细菌的进入, 起到一定抑菌的作用。

实施例 26

在钽铌合金片上在熔融硝酸锂:硝酸钾 (重量比 1:1) 溶液中形成钽酸

锂和铈酸锂的混合物膜层，形成钽酸锂和铈酸锂的混合物膜层的工艺条件见表 3。

图 34 显示了实施例 26 样品的外观照片。

图 35a-35b 显示了实施例 26 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 27

在钽铈合金片上先采用体积比例为乙二醇:0.01 重量% H_3PO_4 =2:1 的溶液，溶液温度为 90℃，施加 143V 阳极电压，恒压 1.5 小时，然后清洗。然后在熔融硝酸锂:硝酸钾（重量比 1:1）溶液中形成钽酸锂和铈酸锂的混合物膜层，形成钽酸锂和铈酸锂的混合物膜层的工艺条件见表 3。

图 36 显示了实施例 27 样品的外观照片。

图 37a-37b 显示了实施例 27 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 28

在铈片上在熔融硝酸锂:硝酸钾（重量比 1:1）溶液中形成铈酸锂膜层，形成铈酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 38 显示了实施例 28 样品的外观照片。

图 39a-39b 显示了实施例 28 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 29

在铈片和铈脑盖骨基体上在熔融硝酸锂:硝酸钾（重量比 1:1）溶液中形成铈酸锂膜层，形成铈酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 40（铈片）和图 41（铈脑盖骨）显示了实施例 29 样品的外观照片。

图 42a-42b 显示了实施例 29 样品的 SEM 电镜照片。

实施例 30

在铈片上在熔融硝酸锂:硝酸钾（重量比 1:1）溶液中形成铈酸锂膜层，形成铈酸锂膜层的工艺条件见表 3。

图 43 显示了实施例 30 样品的外观照片。

图 44a-44b 显示了实施例 31 样品的 SEM 电镜照片。

表 3 样品的制备和弹性模量（由纳米压痕仪 TI-950, NHT, 来自 Hysitron, US 测量）

编号	试验温度 (°C)	试验电 压 (V)	试验时 间 (min)	弹性模量 (Ed/GPa)	规格(mm)
实施例 10	570	10	30	134.164	80*25*5
实施例 11	580	10	25	43.266	80*25*5
实施例 12	598	10	10	70.108	80*25*5
实施例 13	598	10	8	105.314	80*25*5
实施例 14	598	10	10	87.743	80*25*5
实施例 15	482	28	390	74.678	80*25*5
实施例 16	440	33	720	119.325	80*25*5
实施例 17	482	28	390	93.23964	10*10*0.28
实施例 18	580	10	25	112.601	10*10*0.28
实施例 19	598	10	10	134.1445	10*10*0.28
实施例 20	580	10	25	17.30241	10*10*0.28
实施例 21	482	20	390	115.0177	10*10*0.28
实施例 22	482	8	390	83.64055	10*10*0.28
实施例 23	210	82	30	13.34679	10*10*0.28
实施例 24	220	150	30	24.87508	10*10*0.28
实施例 25	580	10	110	65.62898	10*10*0.28
实施例 26	482	28	300	64.466	10*10*0.28
实施例 27	482	28	180	50.504	10*10*0.28
实施例 28	460	28	0.083	70.108	10*10*0.28
实施例 29	460	10	20	48.356	10*10*0.28
实施例 30	460	20	5	54.295	10*10*0.05

表 3 中的弹性模量由 US, Hysitron 的纳米压痕仪 TI-950, NHT 测得。

表 3 的数据表明, 镀有多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜的复合物以及具有多孔铌酸锂膜的复合物具有合适的弹性模量, 其例如适合于制作脑盖骨(头盖骨)种植体。

尽管显示和描述了本发明的具体实施方案, 应当理解其它改进、替代和可选方案是本领域技术人员所了解的。这类改进、替代和可选实施方案可不偏离应由所附权利要求书决定的本发明的精神和范围而作出。本发明的各个特征描述于所附权利要求书中。

权利要求

1. 一种骨骼植入物，其包括：

- (1) 基体；和
- (2) 位于基体上的多孔膜，

其中所述基体选自钽基体、铌基体、钽铌合金基体和钛基体，优选所述基体选自钽基体、铌基体和钽铌合金基体，和

其中所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜和多孔钛氧化物膜，优选所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜以及多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜。

2. 根据权利要求1所述的骨骼植入物，其包括：

- (1) 钽基体、铌基体、钽铌合金基体、或钛基体；和
- (2) 位于钽基体上的多孔钽酸锂膜，其中钽酸锂膜含有钽氧化物，位于铌基体上的多孔铌酸锂膜，其中铌酸锂膜含有铌氧化物，

位于钽铌合金基体上的多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜，其中混合物膜含有钽氧化物和铌氧化物，或

位于钛基体上的多孔钛氧化物膜。

3. 根据权利要求1或2所述的骨骼植入物，其中所述多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜或多孔钛氧化物膜具有0.1-1 μm 的孔径。

4. 根据权利要求1或2所述的骨骼植入物，其中所述多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜或多孔钛氧化物膜具有1-20 μm ，优选2-10 μm ，更优选3-5 μm 的厚度。

5. 根据权利要求1或2所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有至少150 GPa的弹性模量。

6. 根据权利要求1或2所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有至少170 GPa的弹性模量。

7. 根据权利要求1或2所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有150-200 GPa的弹性模量。

8. 根据权利要求7所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有170

-190 GPa 的弹性模量。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有与骨骼相似的颜色。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物包括骨骼假体、牙种植体和脑盖骨。

11. 根据权利要求 10 所述的骨骼植入物，其中所述牙种植体包括假牙基台部、主体部和连接所述假牙基台部与所述主体部的颈部。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述骨骼植入物具有 10-160 GPa 的弹性模量，优选 20-150 GPa 的弹性模量，更优选 30-140 GPa 的弹性模量。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述钽基体、铌基体或钽铌合金基体为多孔的。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的骨骼植入物，其中所述钽基体、铌基体或钽铌合金基体为致密的。

15. 一种制备权利要求 1-14 中任一项所述的骨骼植入物的方法，其包括：

(1) 提供基体；和

(2) 在基体上形成多孔膜，

其中所述基体选自钽基体、铌基体、钽铌合金基体和钛基体，优选所述基体选自钽基体、铌基体和钽铌合金基体，和

其中所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜和多孔钛氧化物膜，优选所述多孔膜选自多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜以及多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其包括：

(1) 提供钽基体、铌基体、钽铌合金基体、或钛基体；和

(2) 在钽基体、铌基体、或钽铌合金基体上形成多孔钽酸锂膜、多孔铌酸锂膜、或多孔钽酸锂和铌酸锂的混合物膜，或在钛基体上形成多孔钛氧化物膜，

其中钽酸锂膜含有钽氧化物，

其中铌酸锂膜含有铌氧化物, 和
其中混合物膜含有钽氧化物和铌氧化物。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法, 其中在步骤(2)中通过熔盐电
化学方法形成多孔膜。

18. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法, 其中在步骤(2)之前在钽基体
上形成 Ta₂O₅ 膜。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中通过阳极氧化在钽基体上形成
无定型 Ta₂O₅ 膜。

20. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中在钽基体上形成 Ta₂O₅ 膜的步
骤中, 将钽基体置于室温至 380°C, 优选室温至 300°C 的含氧电解质溶液
中, 施加 3 至 800V 的阳极电压, 恒压 0.01 至 2 小时, 其中升压电流密度
为 1~200 毫安/厘米², 以形成无定型 Ta₂O₅ 膜。

21. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法, 其中在步骤(2)之前在铌基体
上形成 Nb₂O₅ 膜。

22. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中通过阳极氧化在铌基体上形成
无定型 Nb₂O₅ 膜。

23. 根据权利要求 22 所述的方法, 其中在铌基体上形成 Nb₂O₅ 膜的步
骤中, 将铌基体置于室温至 380°C, 优选室温至 300°C 的含氧电解质溶液
中, 施加 3 至 800V 的阳极电压, 恒压 0.01 至 2 小时, 其中升压电流密度
为 1~200 毫安/厘米², 以形成无定型 Nb₂O₅ 膜。

24. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法, 其中在步骤(2)之前在钽铌合
金基体上形成 Ta₂O₅ 和 Nb₂O₅ 的混合物膜。

25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其中通过阳极氧化在钽铌合金基体
上形成无定型 Ta₂O₅ 和 Nb₂O₅ 的混合物膜。

26. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中在钽铌合金基体上形成 Ta₂O₅
和 Nb₂O₅ 的混合物膜的步骤中, 将钽铌合金基体置于室温至 380°C, 优选
室温至 300°C 的含氧电解质溶液中, 施加 3 至 800V 的阳极电压, 恒压 0.01
至 2 小时, 其中升压电流密度为 1~200 毫安/厘米², 以形成无定型 Ta₂O₅
和 Nb₂O₅ 的混合物膜。

27. 根据权利要求 20、23 和 26 中任一项所述的方法，其中所述含氧电解质溶液为水溶液、非水溶液、或水溶液电解质与有机化合物的混合物。

28. 根据权利要求 27 所述的方法，其中熔盐电化学方法为熔融锂盐电化学方法。

29. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其中将钽基体、铌基体或钽铌合金基体置于 250°C ~ 650°C 的含氧无机锂盐或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 1 ~ 66V 的阳极电压，恒压 0.01 ~ 200 小时，其中升压电流密度为 1 ~ 1000 毫安/厘米²，以形成含有含锂化合物的膜层。

30. 根据权利要求 29 所述的方法，其中在步骤 (2) 中将钽基体、铌基体或钽铌合金基体置于 440°C ~ 600°C 的含氧无机锂盐或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 10 ~ 30V 的阳极电压，恒压 5 分钟 ~ 10 小时，其中升压电流密度为 5~20 毫安/厘米²，以形成含有含锂化合物的膜层。

31. 根据权利要求 29 所述的方法，其中在步骤 (2) 中将钽基体、铌基体或钽铌合金基体置于 570°C ~ 598°C 的含氧无机锂盐或含氧无机锂盐与氢氧化锂的混合熔融物中，或盐与氢氧化锂的混合熔融液或锂盐与含氧盐的混合熔融液中，施加 10 ~ 20V 的阳极电压，恒压 8 分钟 ~ 30 分钟，其中升压电流密度为 5~20 毫安/厘米²，以形成含有含锂化合物的膜层。

32. 根据权利要求 29 所述的方法，其中含氧无机锂盐为 LiNO₃。

33. 根据权利要求 29 所述的方法，其中在步骤(c)中将超声波发生器设置于所述混合熔融物或所述混合熔融液中。

34. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其中对钽基体、铌基体或钽铌合金基体进行渗氮处理或渗碳处理。

35. 骨骼植入物在医用材料中的用途，其中所述骨骼植入物如权利要求 1-14 中任一项所述或根据权利要求 15-34 中任一项所述的方法制备。

36. 根据权利要求 35 的用途，其中所述医用材料为牙种植体或脑盖骨。

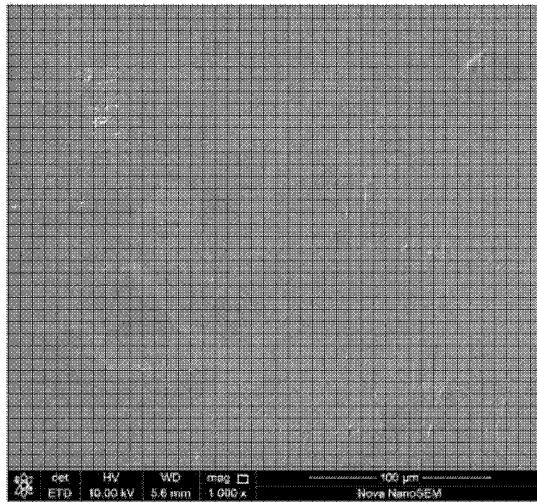


图 1a

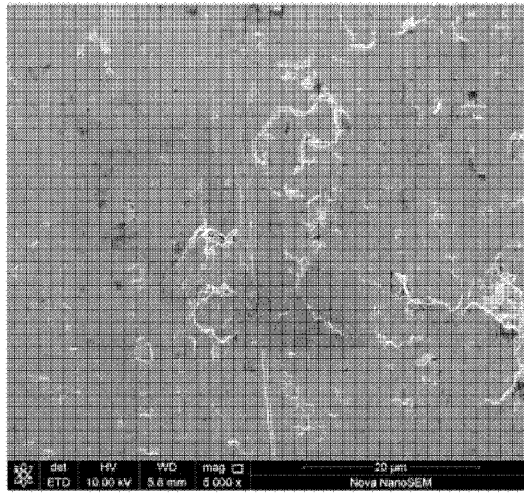


图 1b

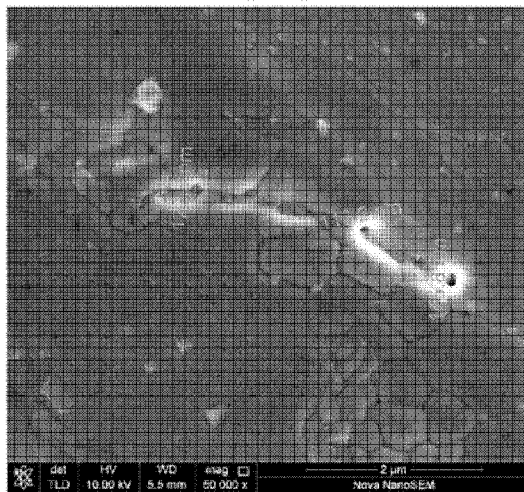


图 1c

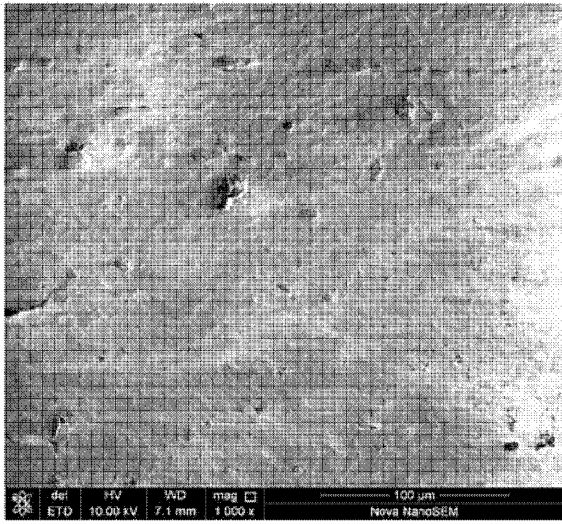


图 2a

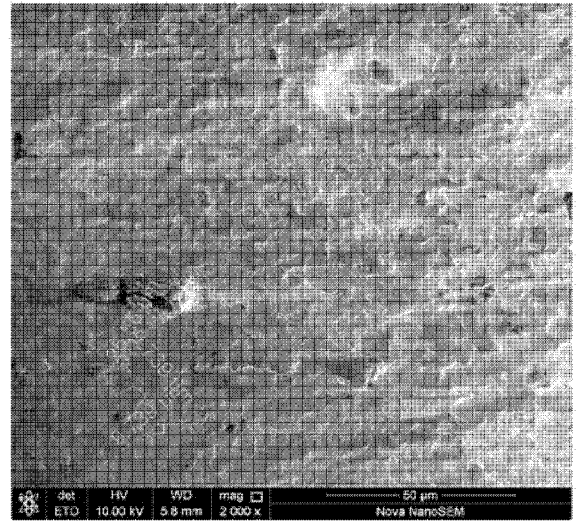


图 2b

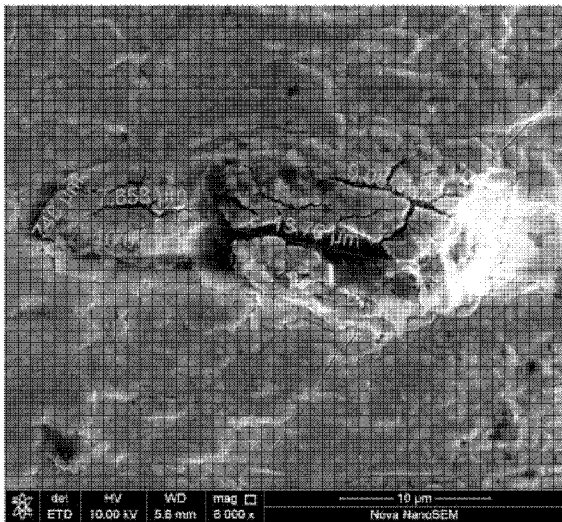


图 2c

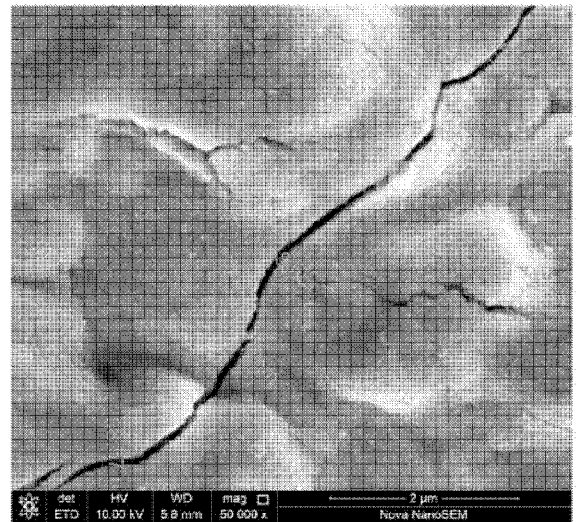


图 2d

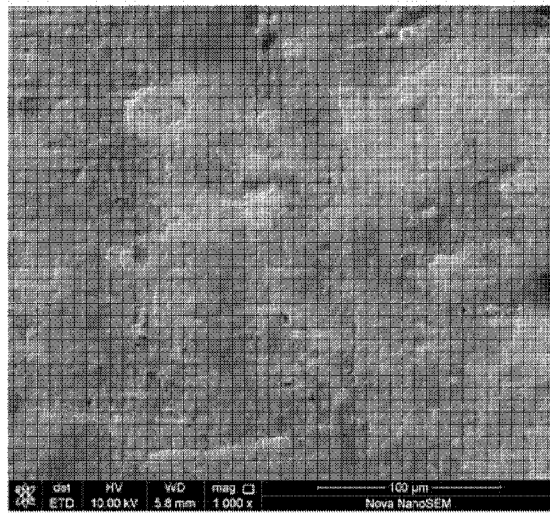


图 3a

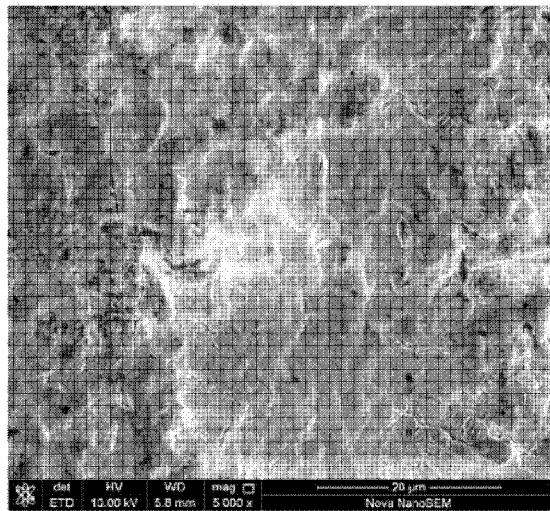


图 3b

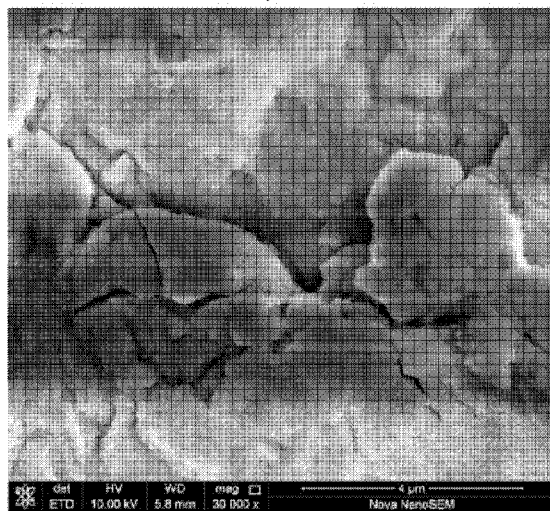
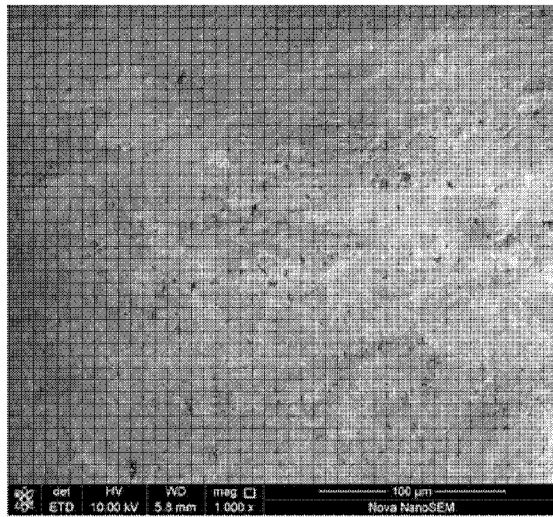
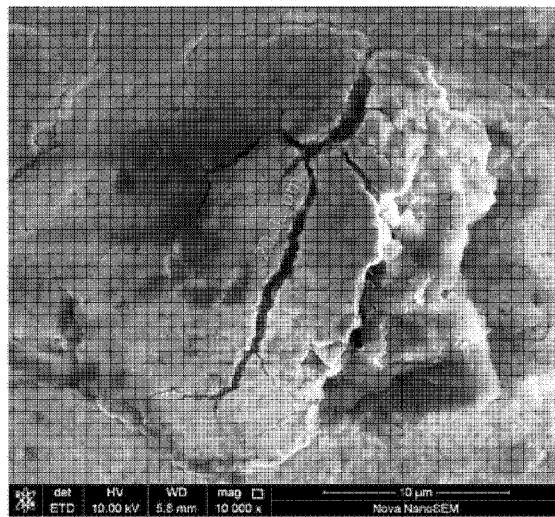


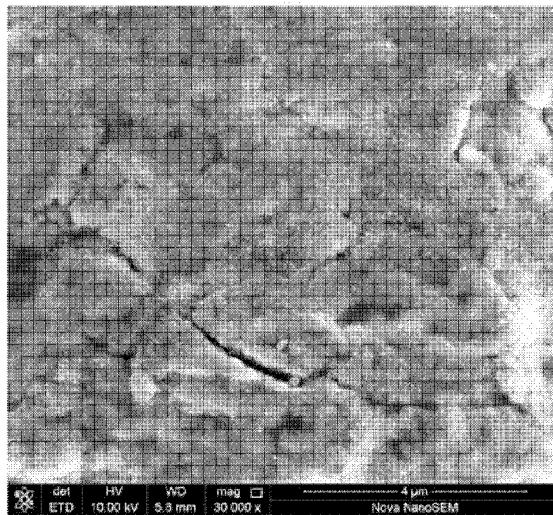
图 3c



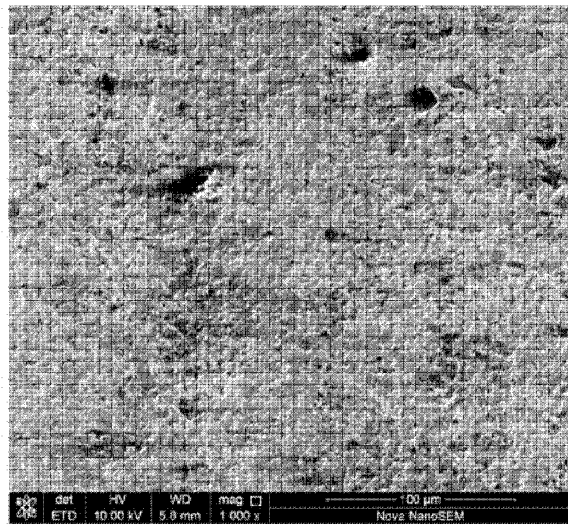
4a



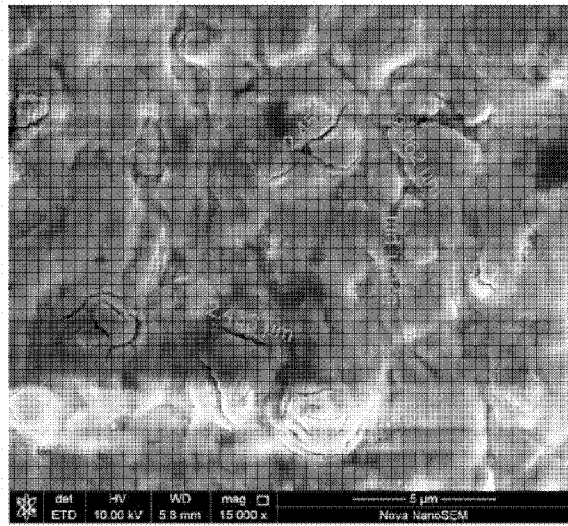
4b



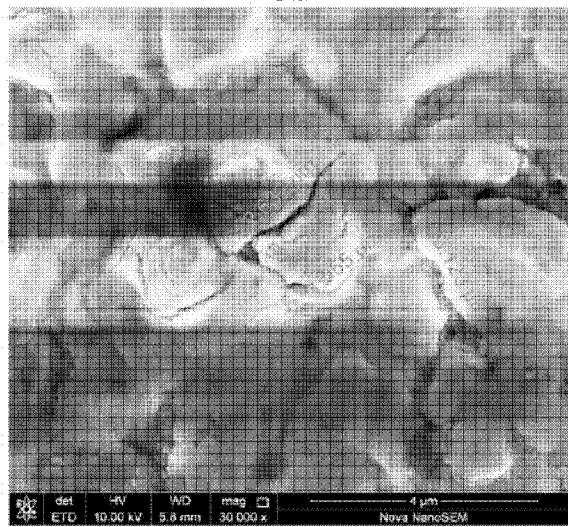
4c



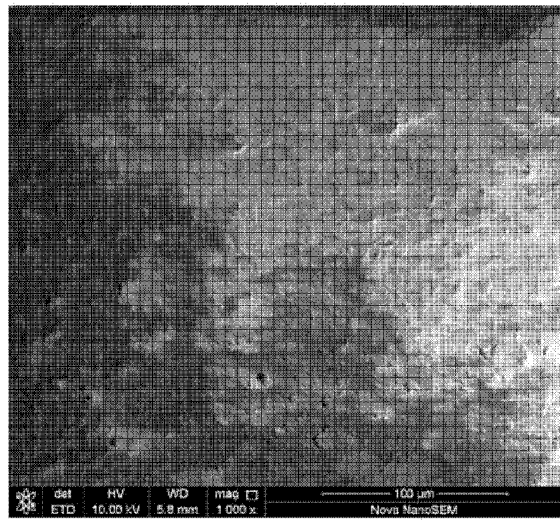
5a



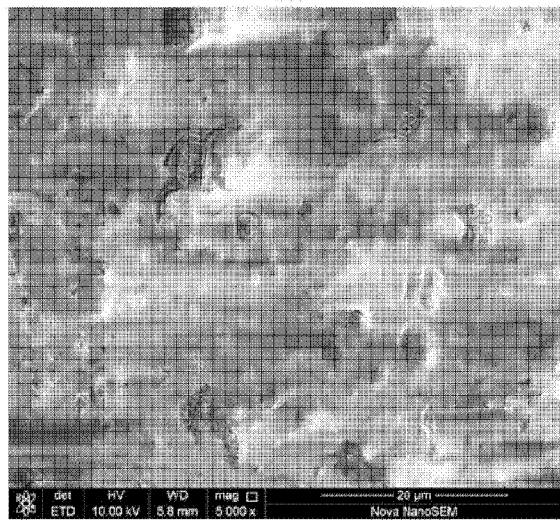
5b



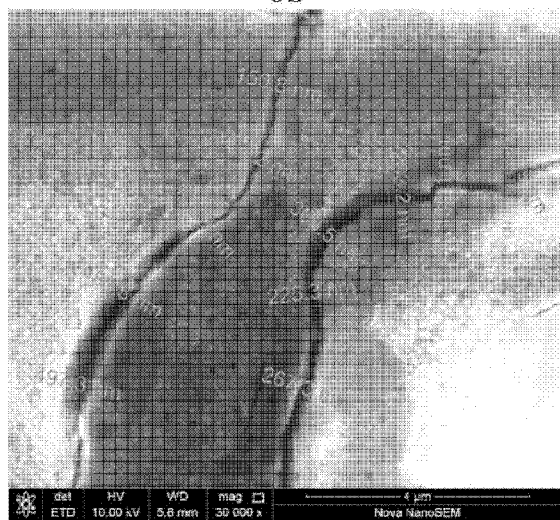
5c



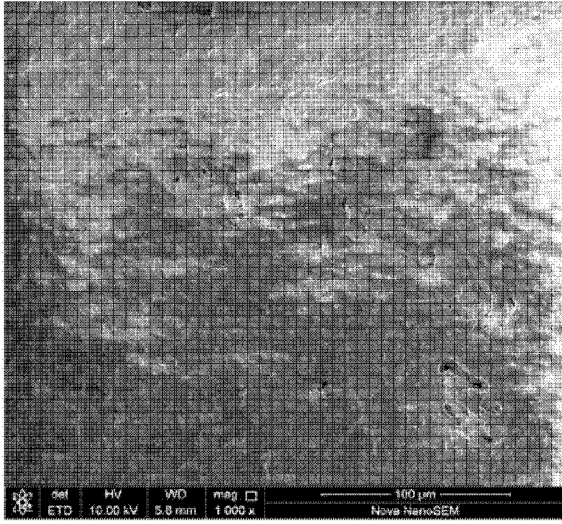
6a



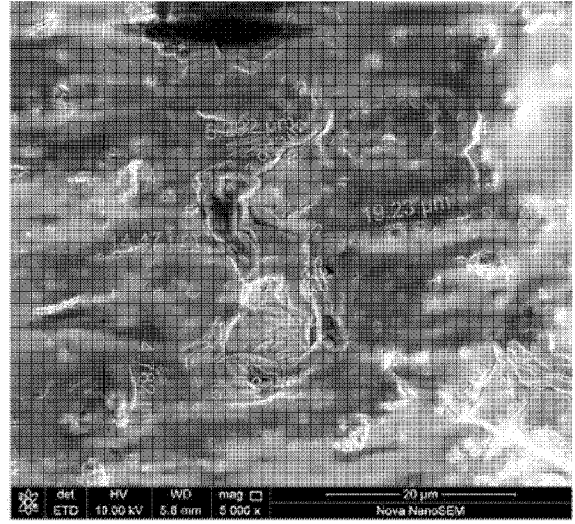
6b



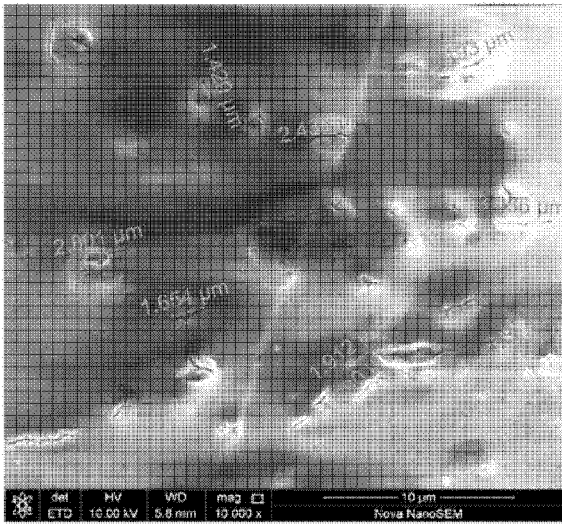
6c



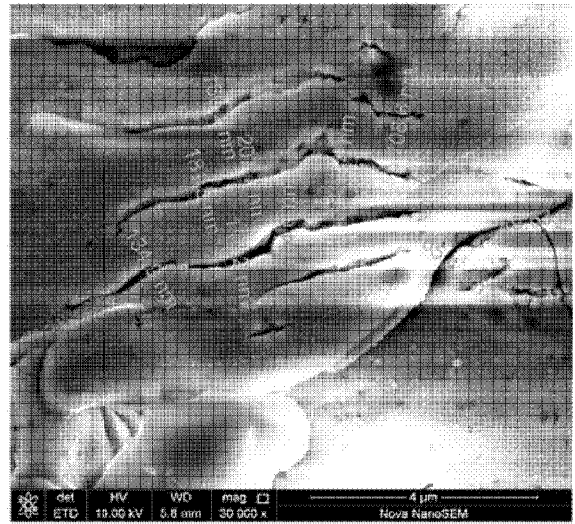
7a



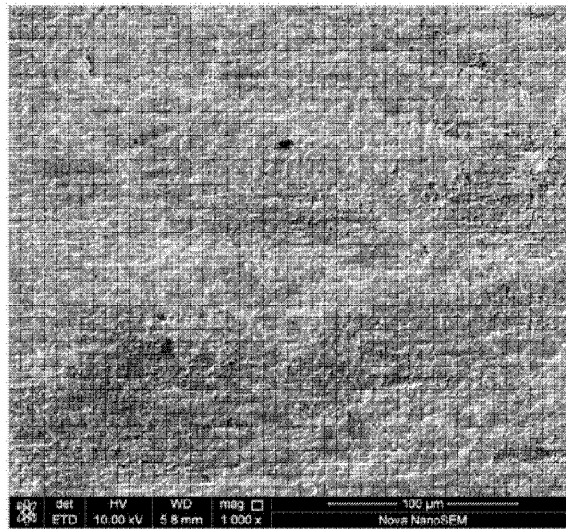
7b



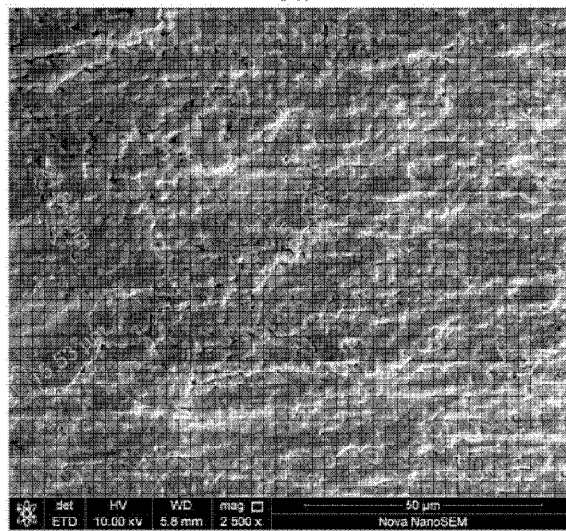
7c



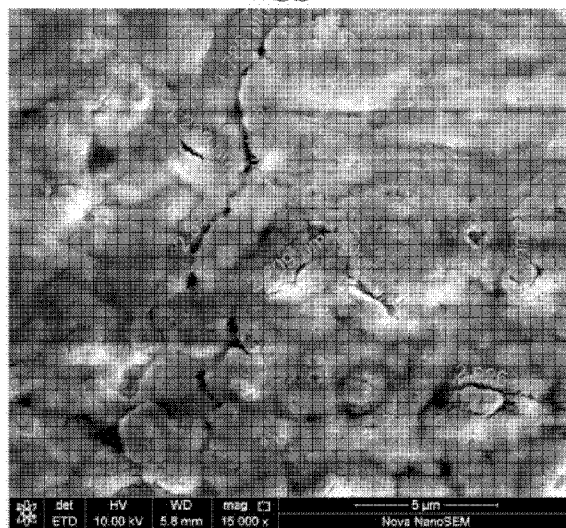
7d



8a



8b



8c

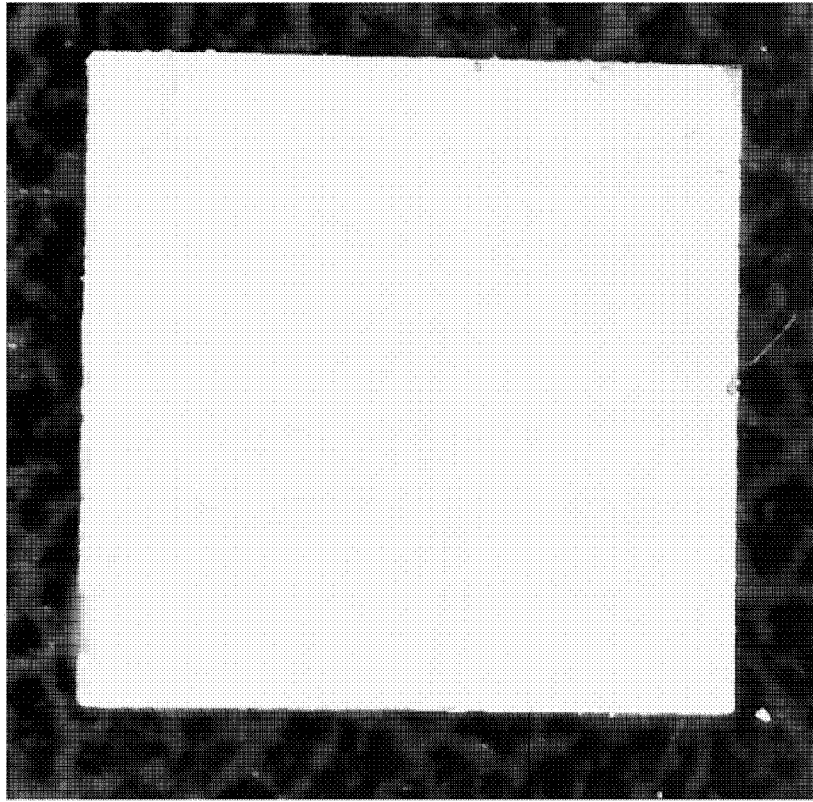


图 9

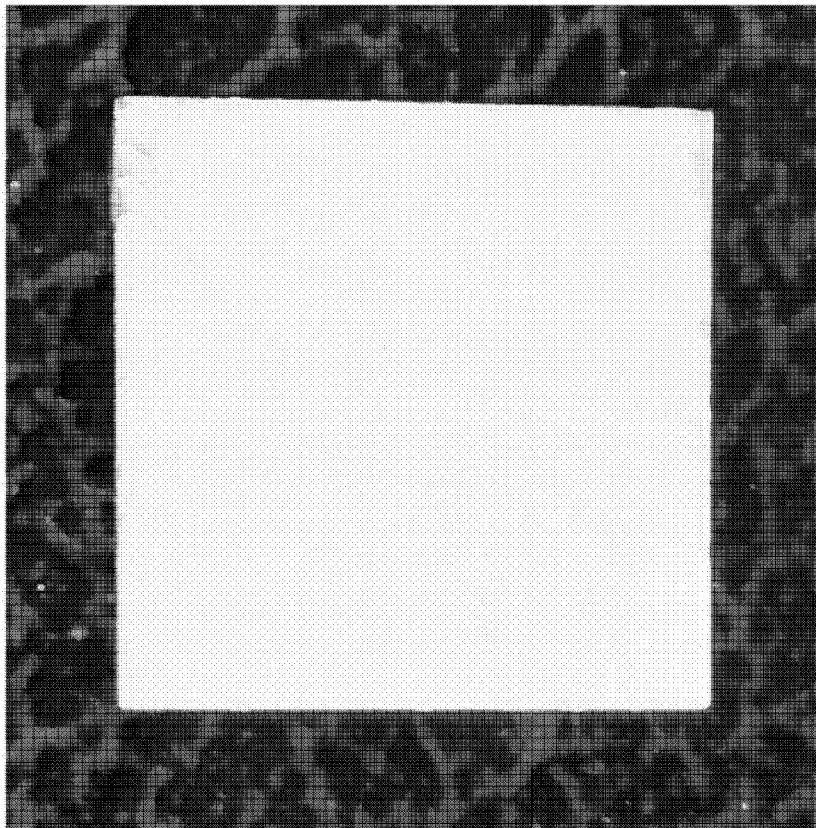


图 10

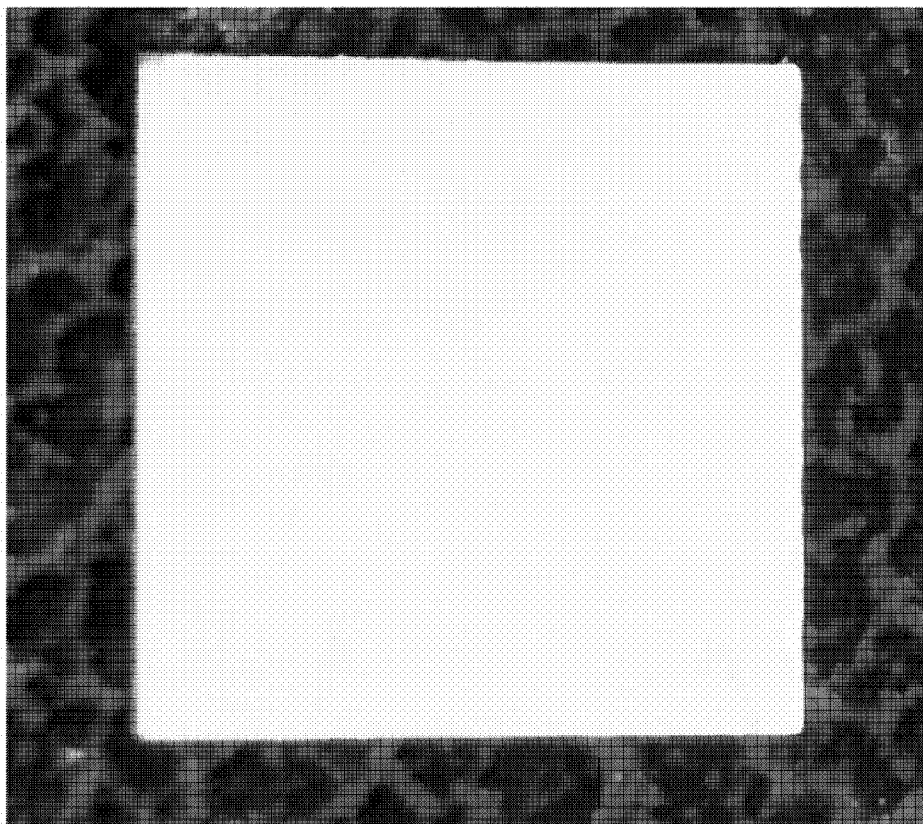


图 11

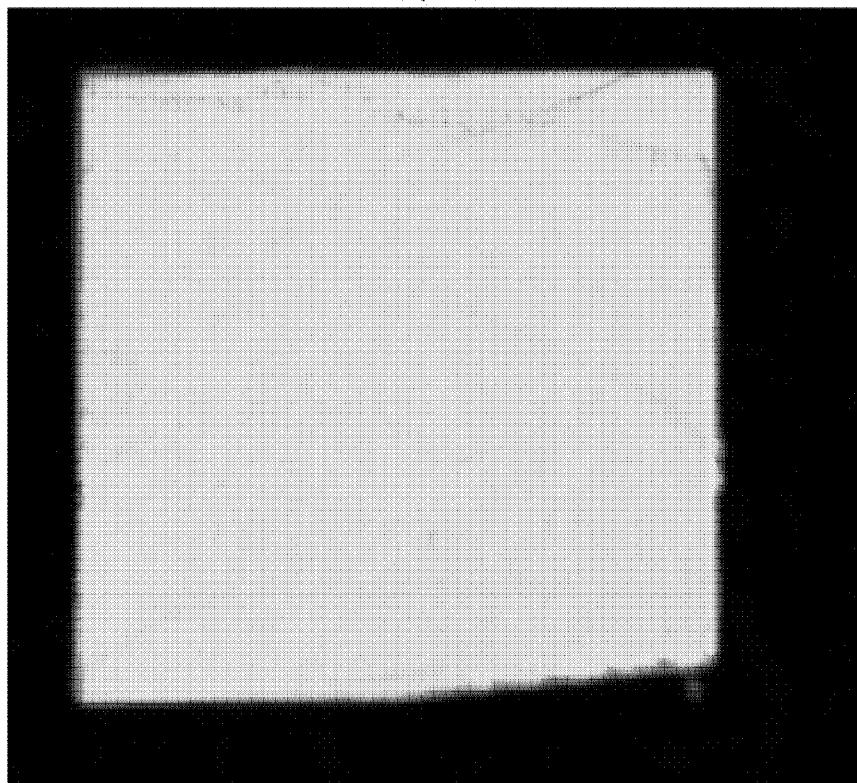


图 12

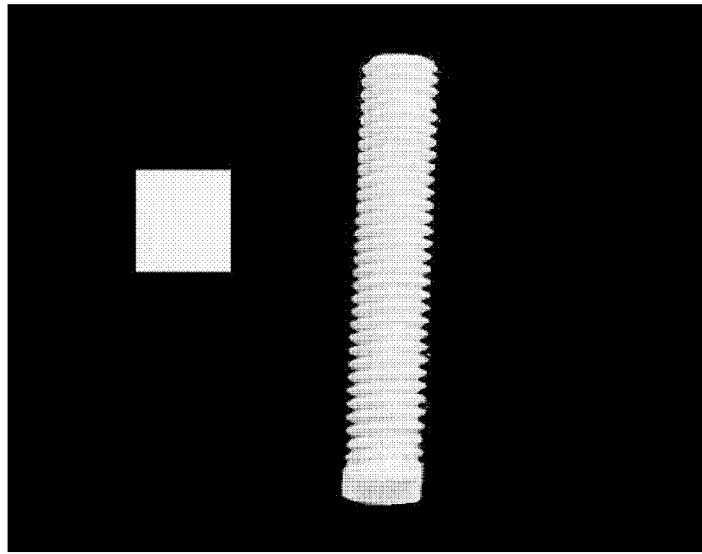


图 13

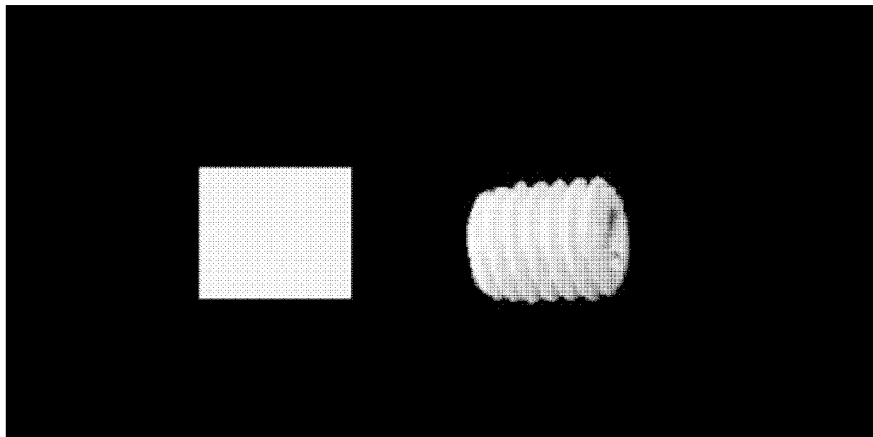


图 14

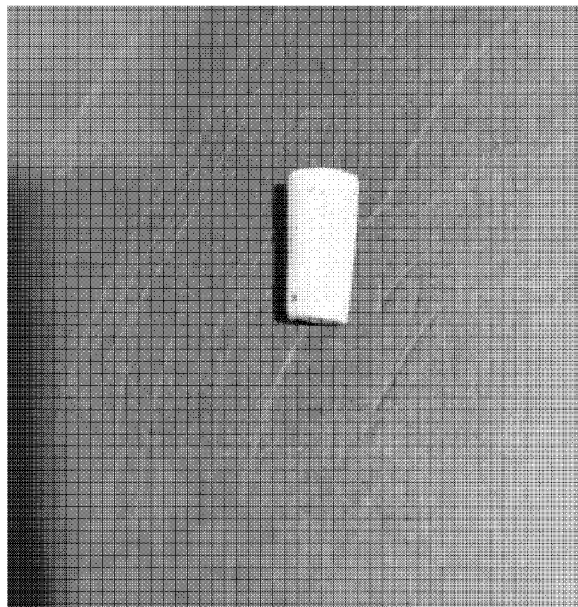


图 14a

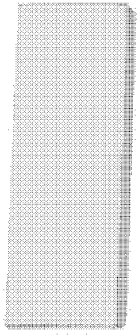


图 15a

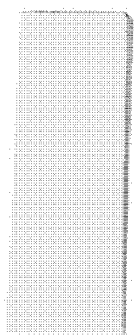


图 15b



图 15c

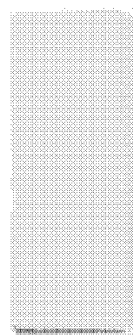


图 15d

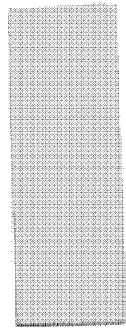


图 15e

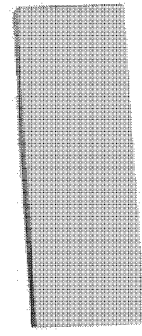


图 15f

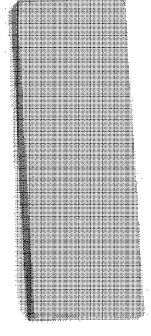


图 15g

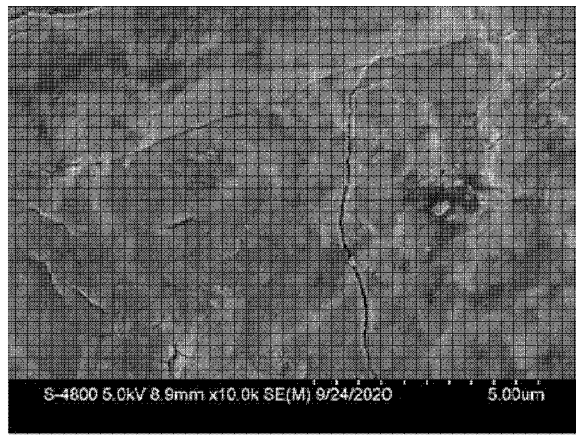


图 16a

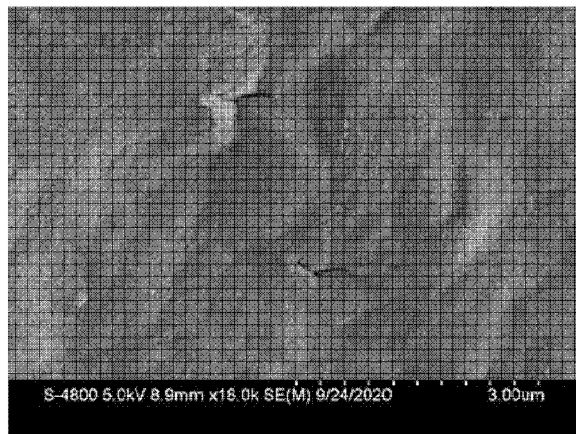


图 16b

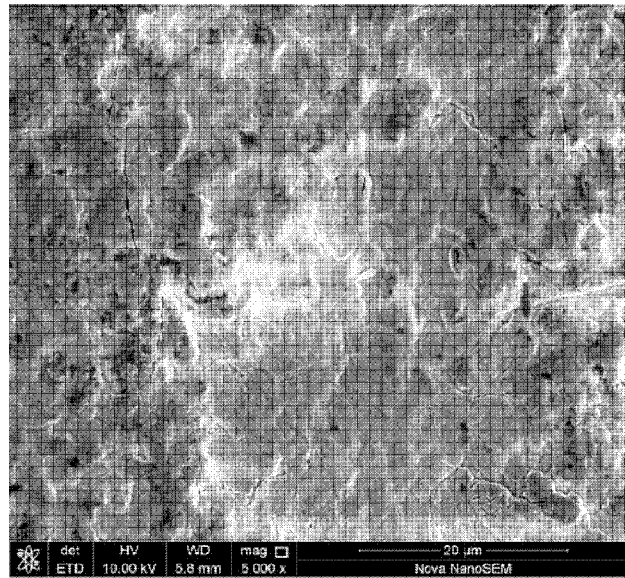


图 17a

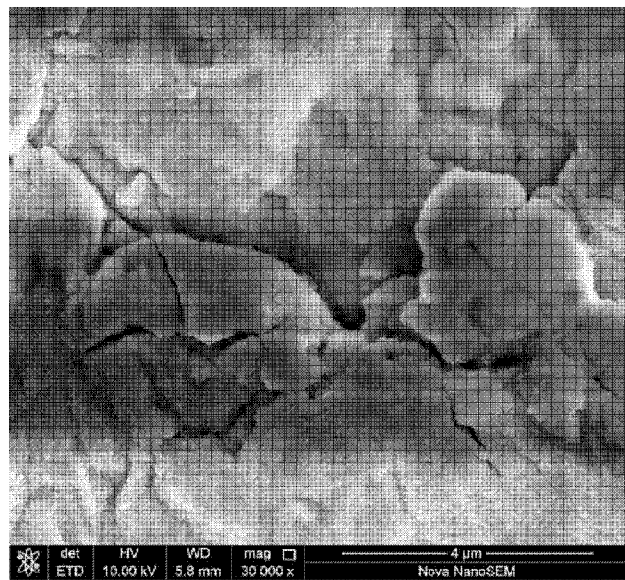


图 17b

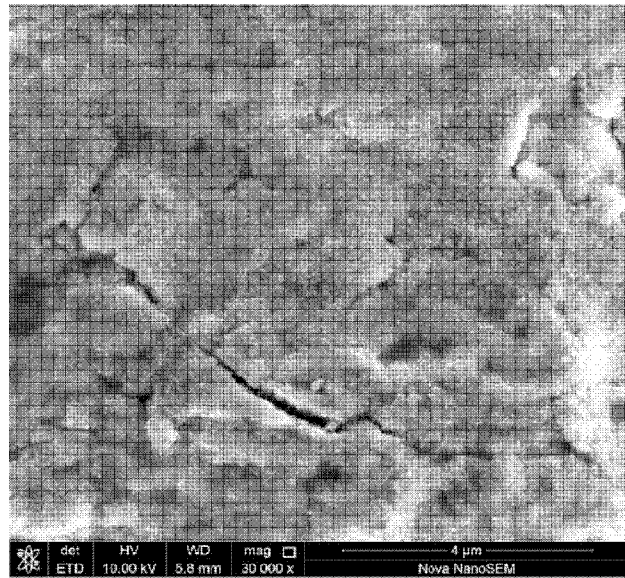


图 18a

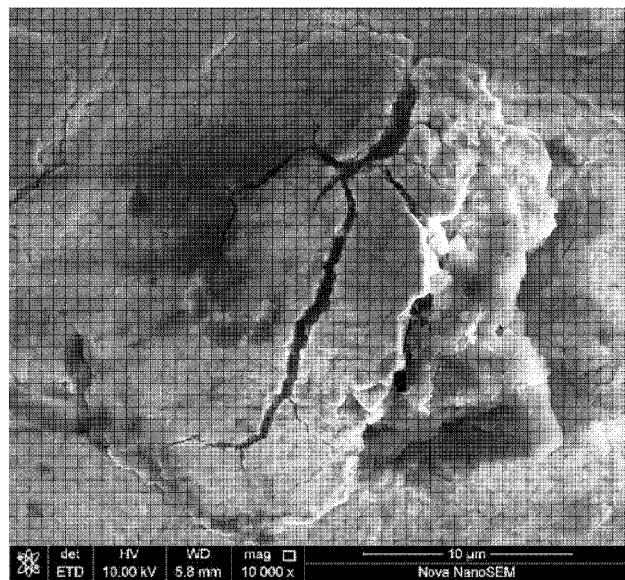


图 18b

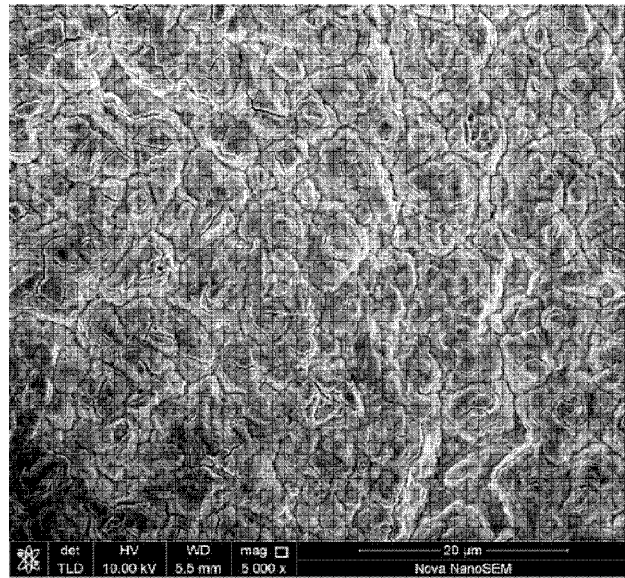


图 19a

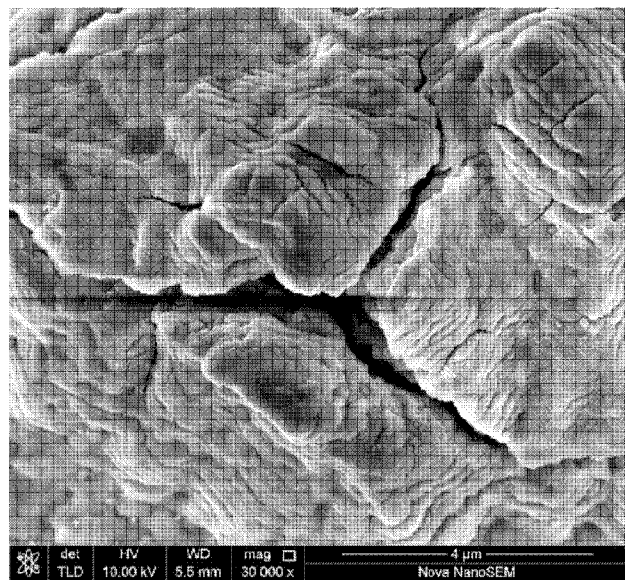


图 19b

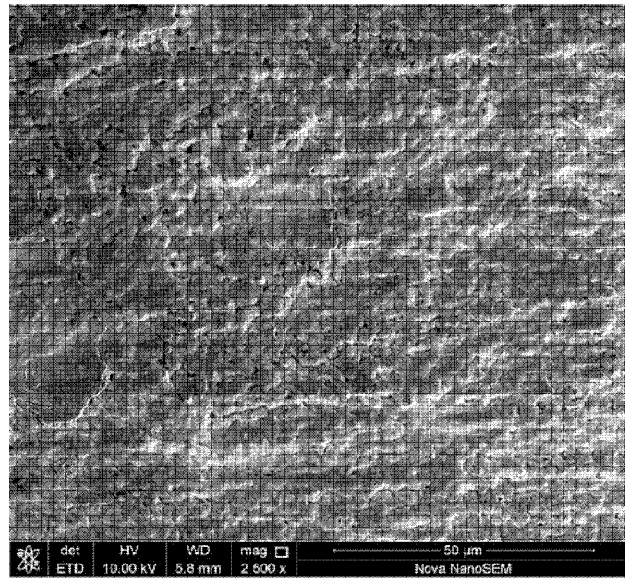


图 20a

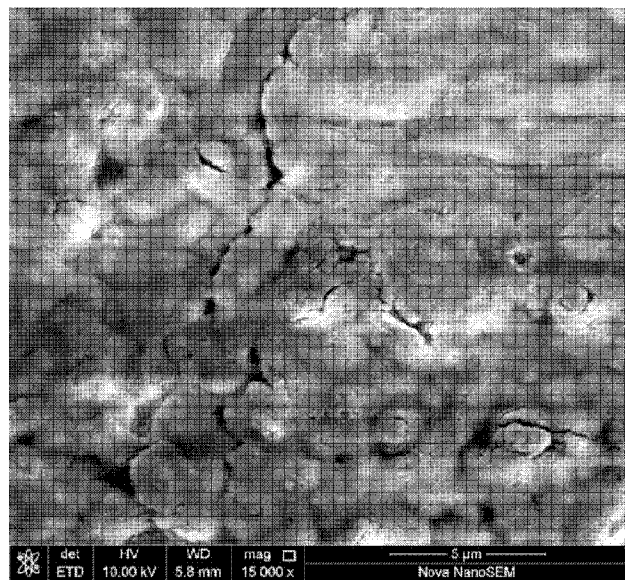


图 20b

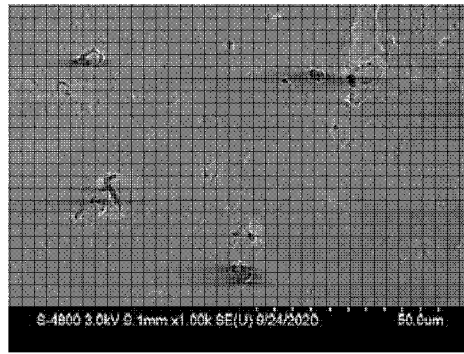


图 21a

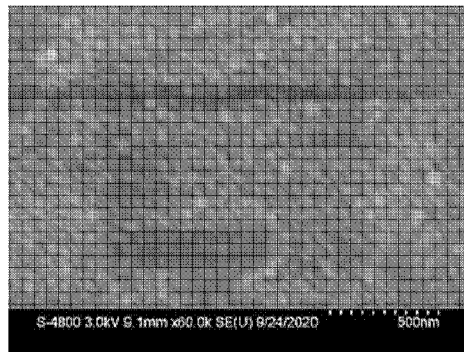


图 21b

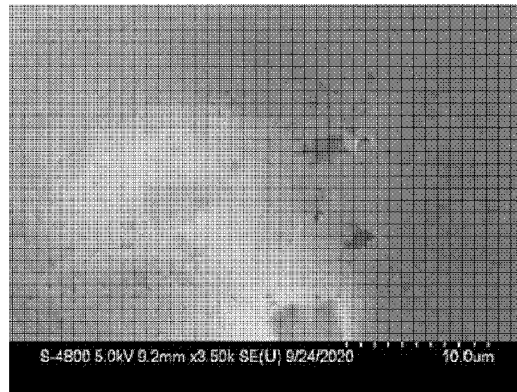


图 22a

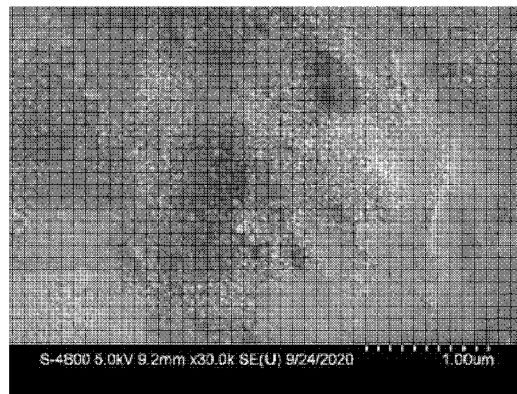


图 22b

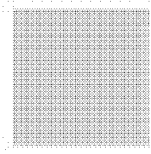


图 23a

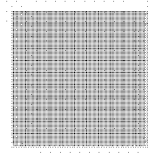


图 23b

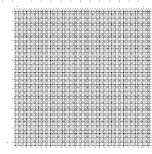


图 23c

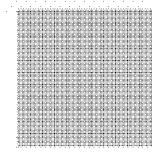


图 23d

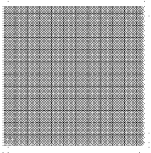


图 23e

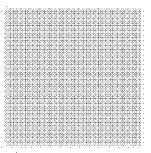


图 23f

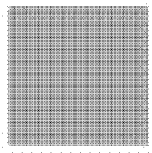


图 23g

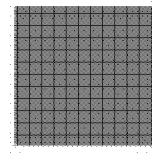


图 23h

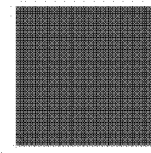


图 23i

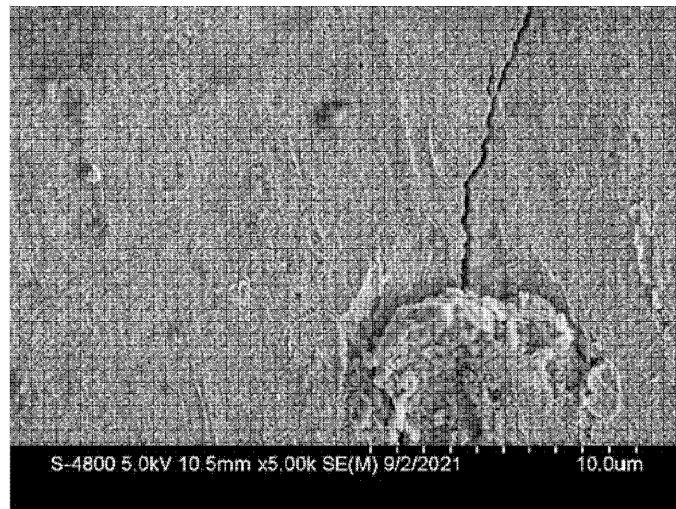


图 24a

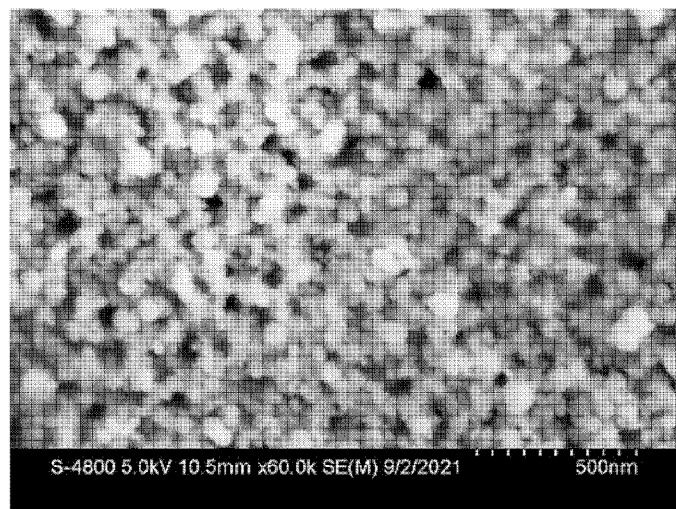


图 24b

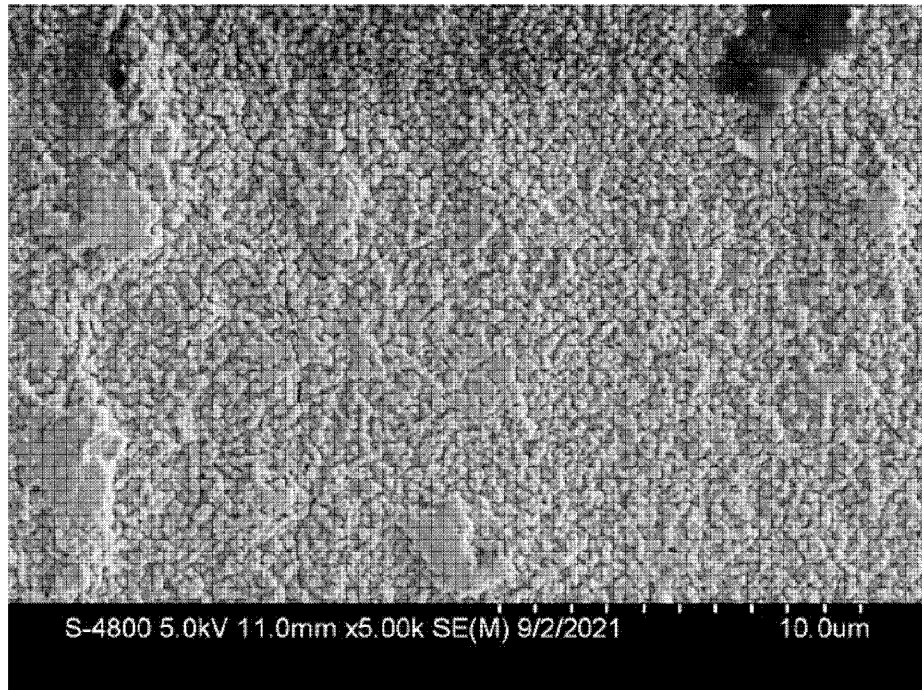


图 25a

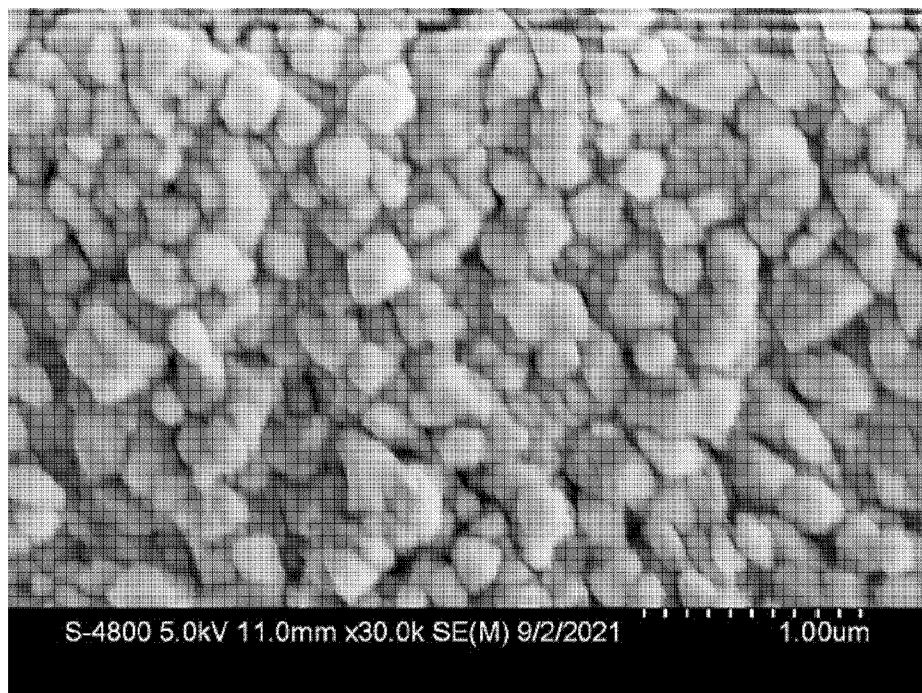


图 25b

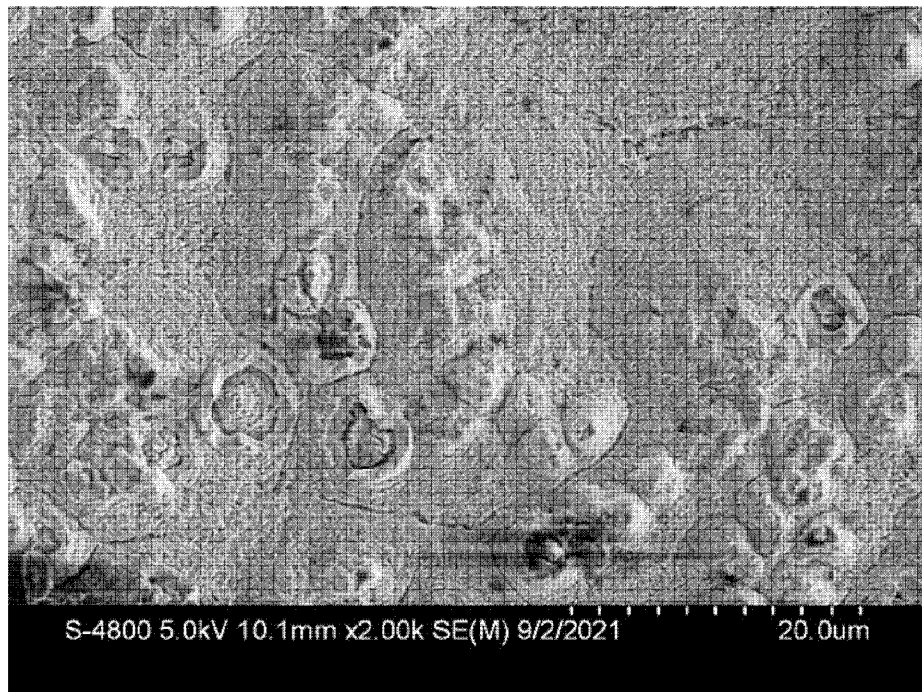


图 26a

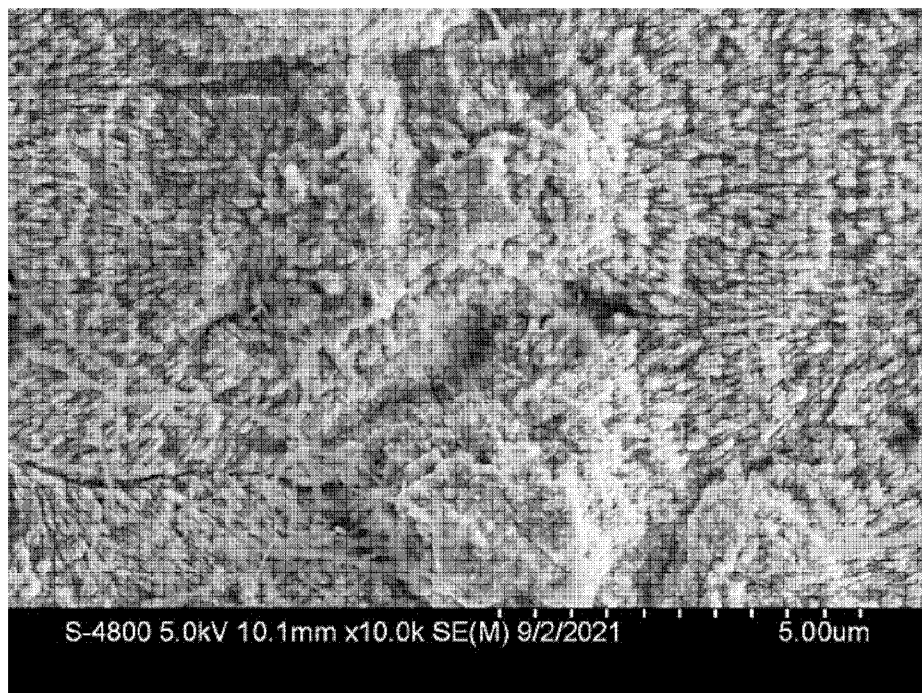


图 26b

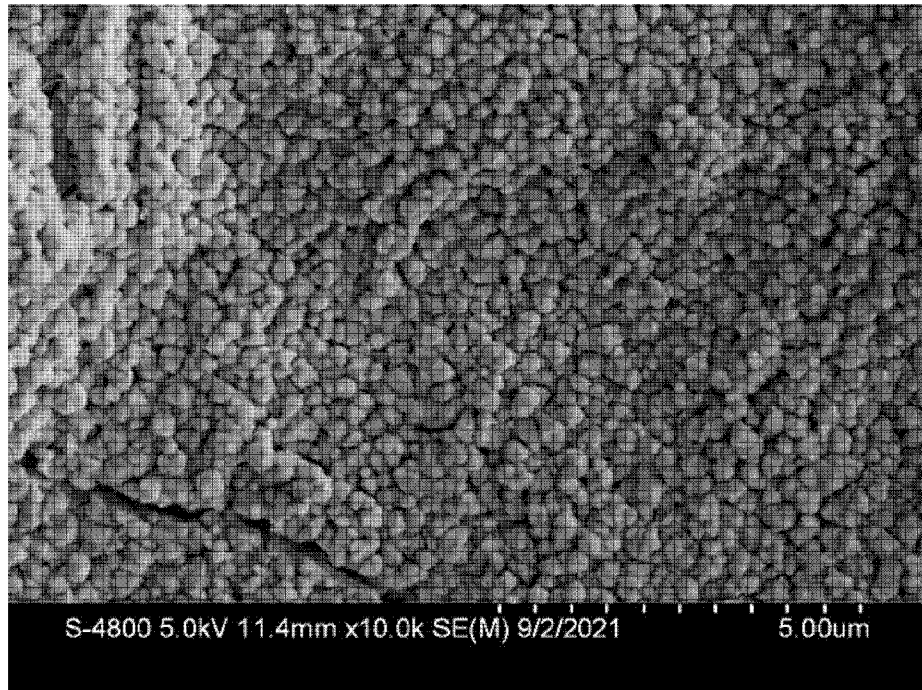


图 27a

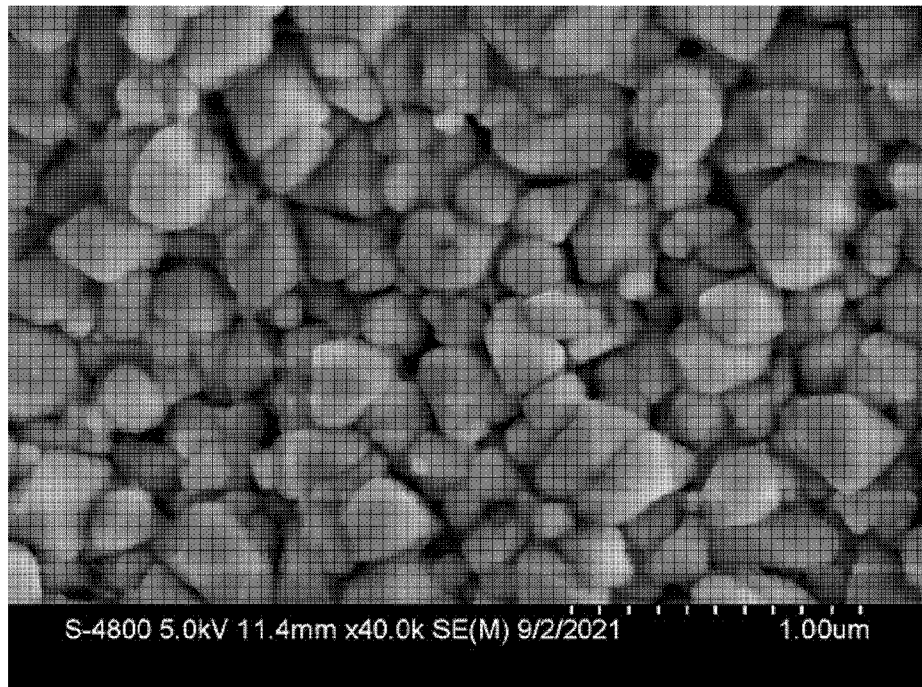


图 27b

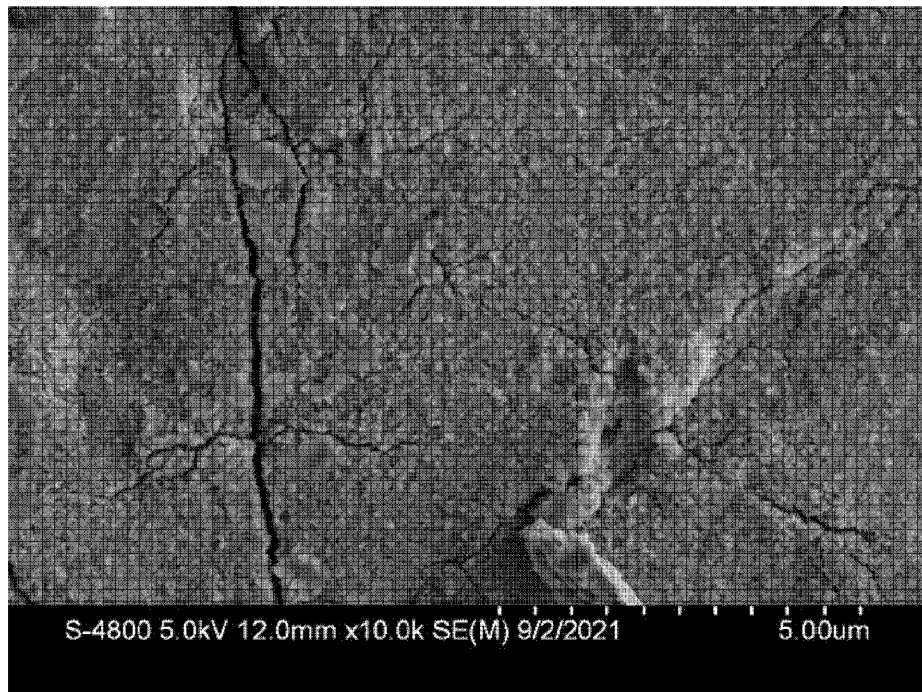


图 28a

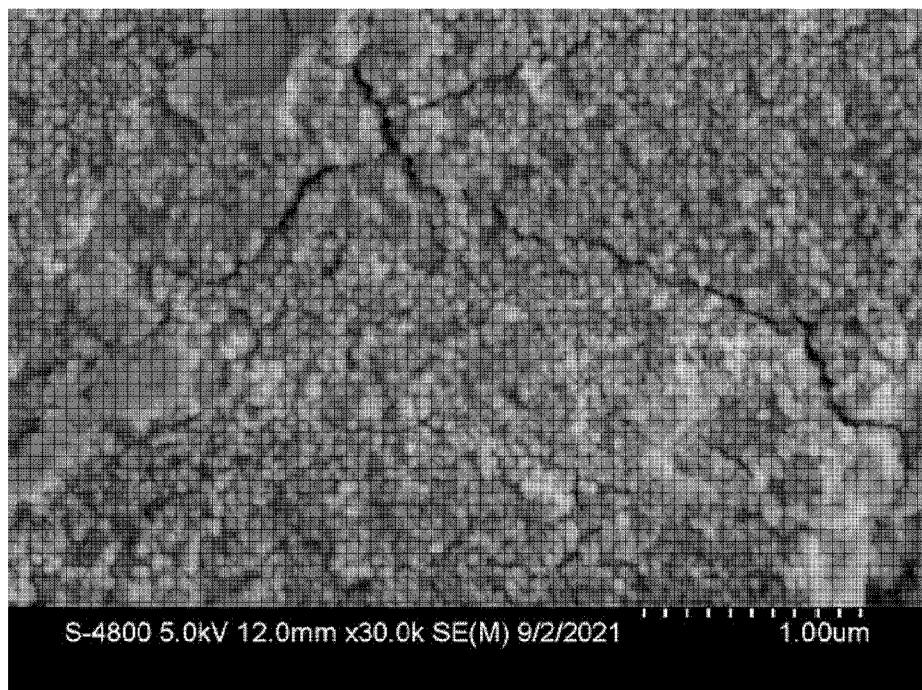


图 28b

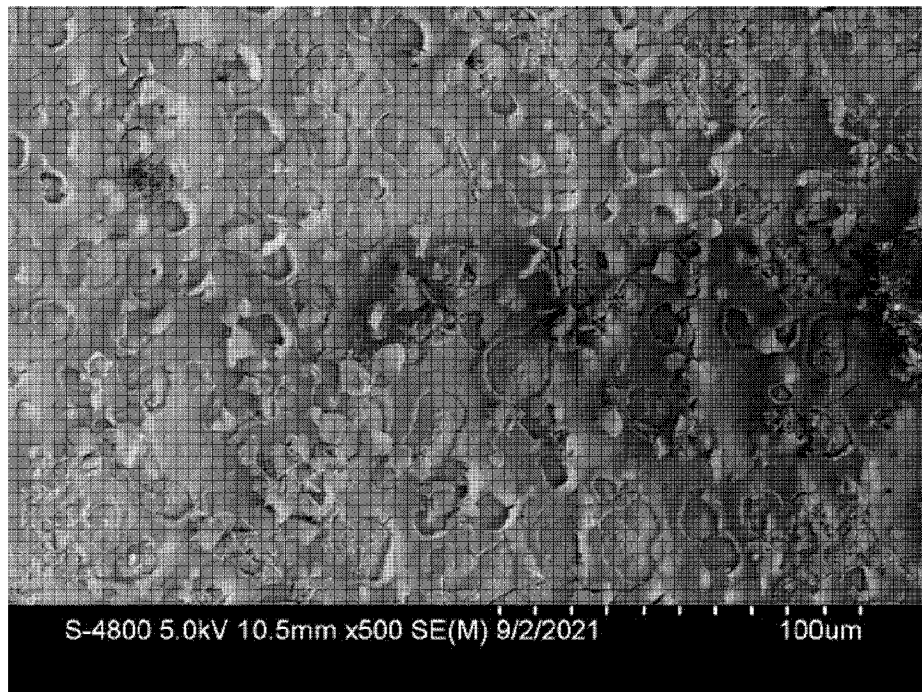


图 29a

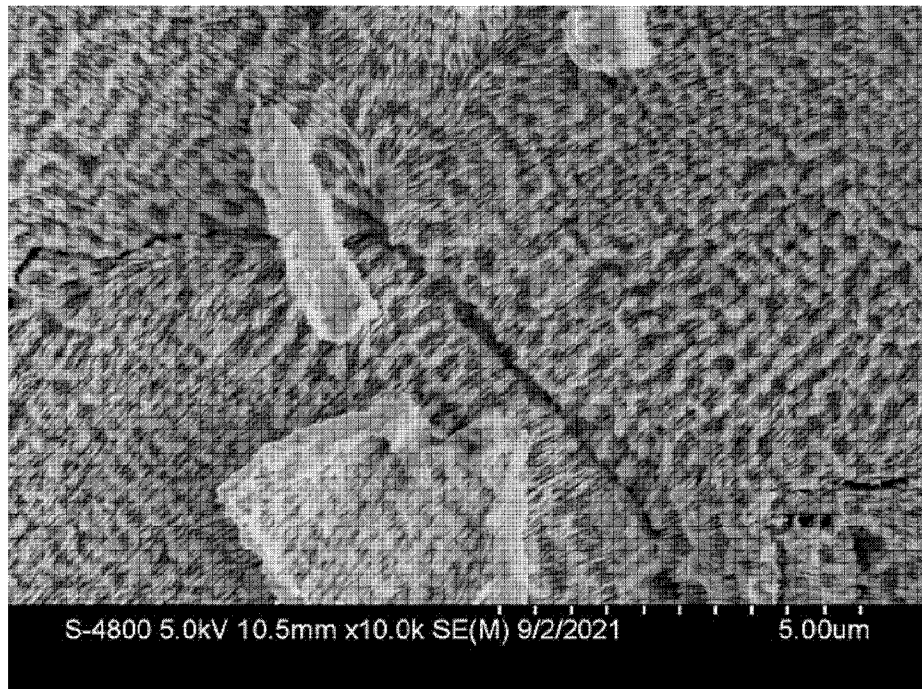


图 29b

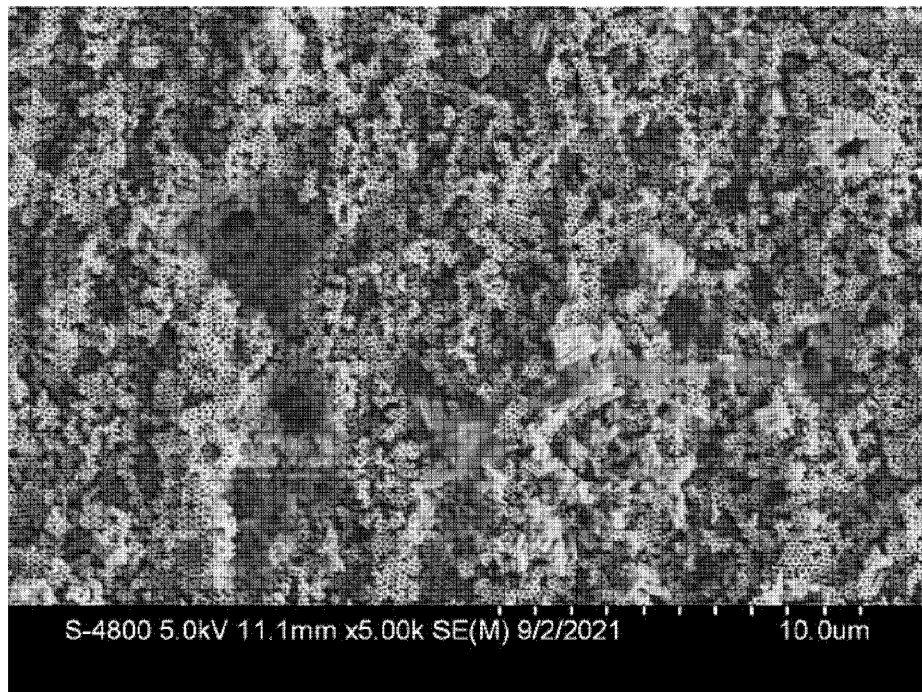


图 30a

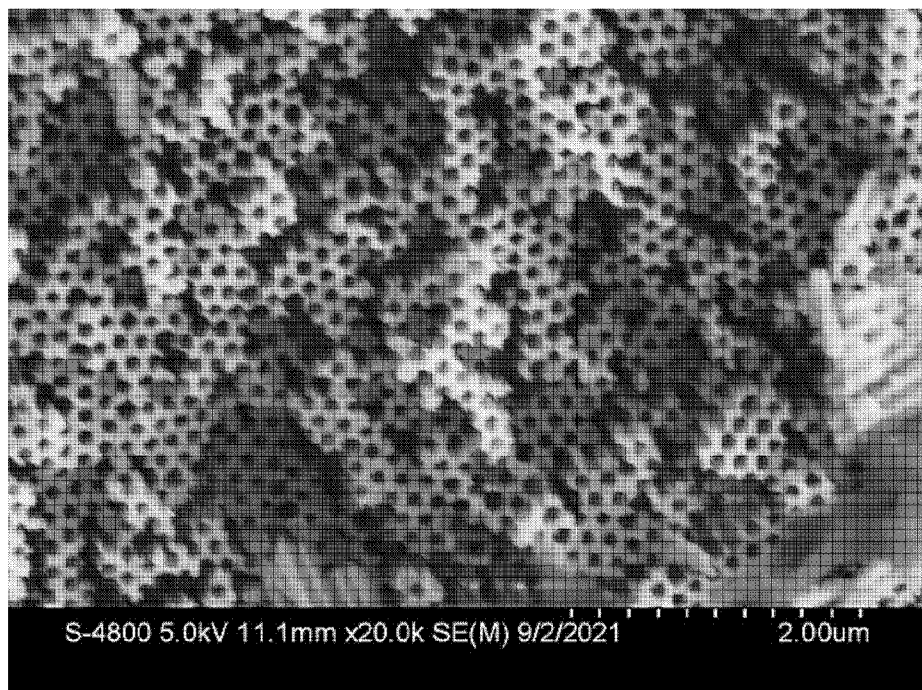


图 30b

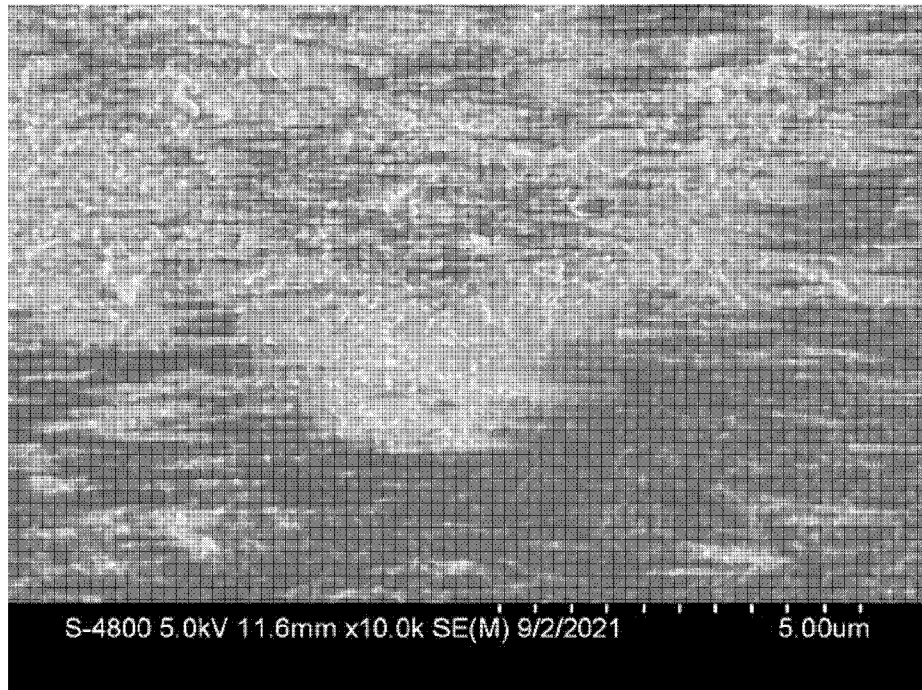


图 31a

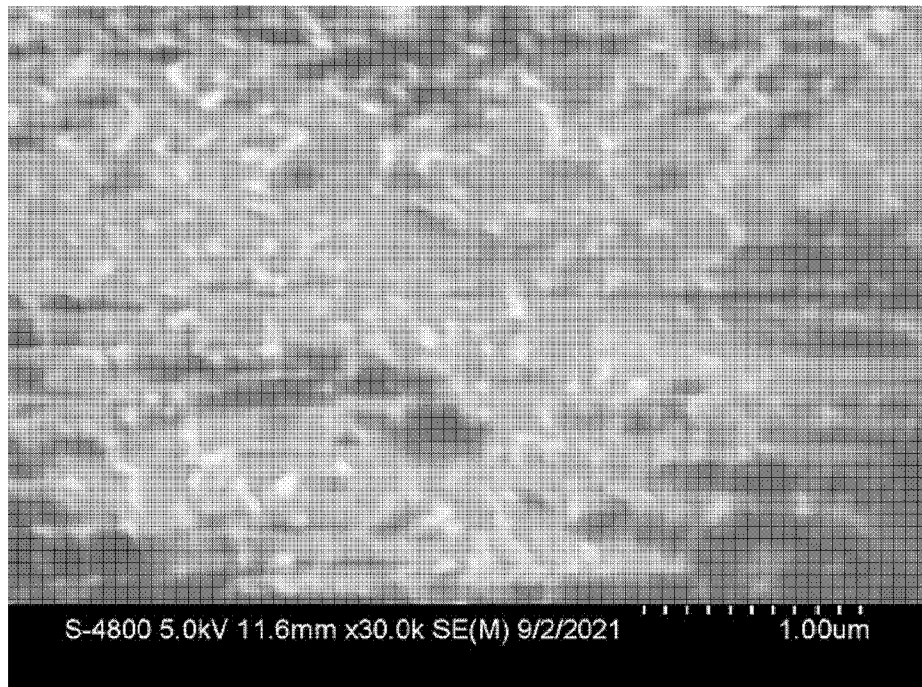


图 31b

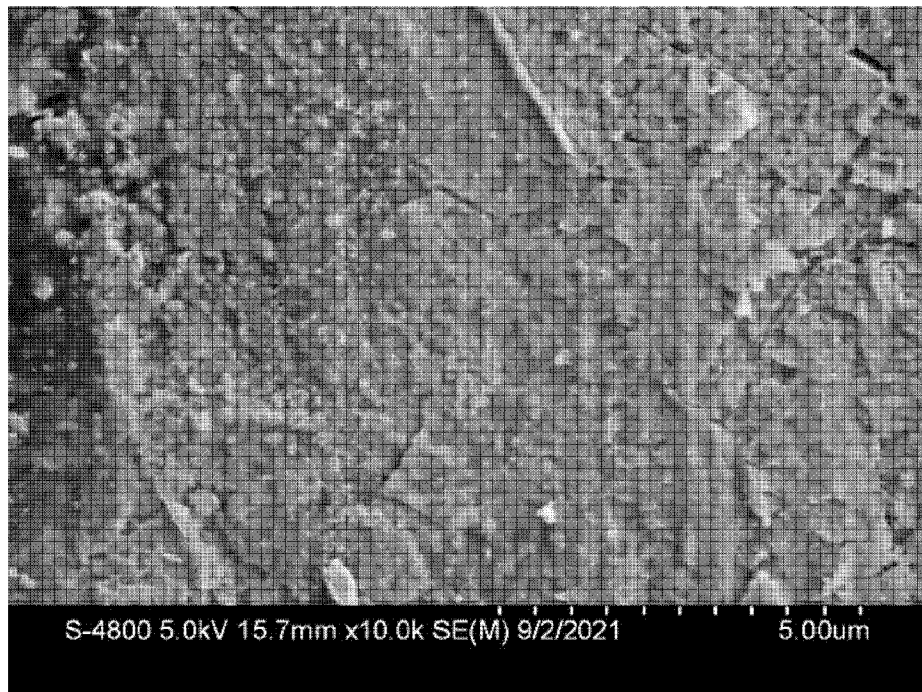


图 32a

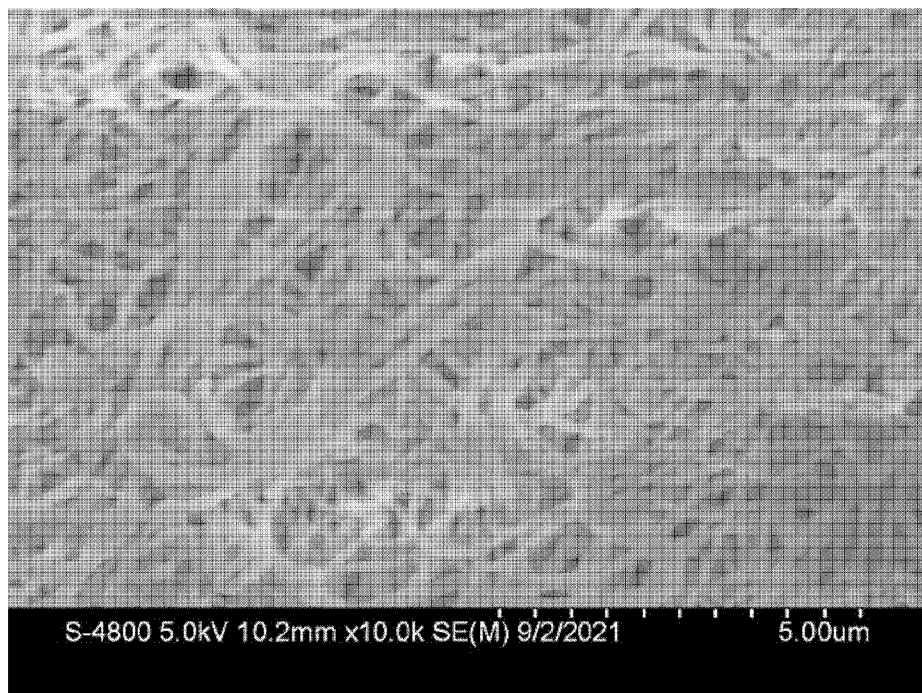


图 32b

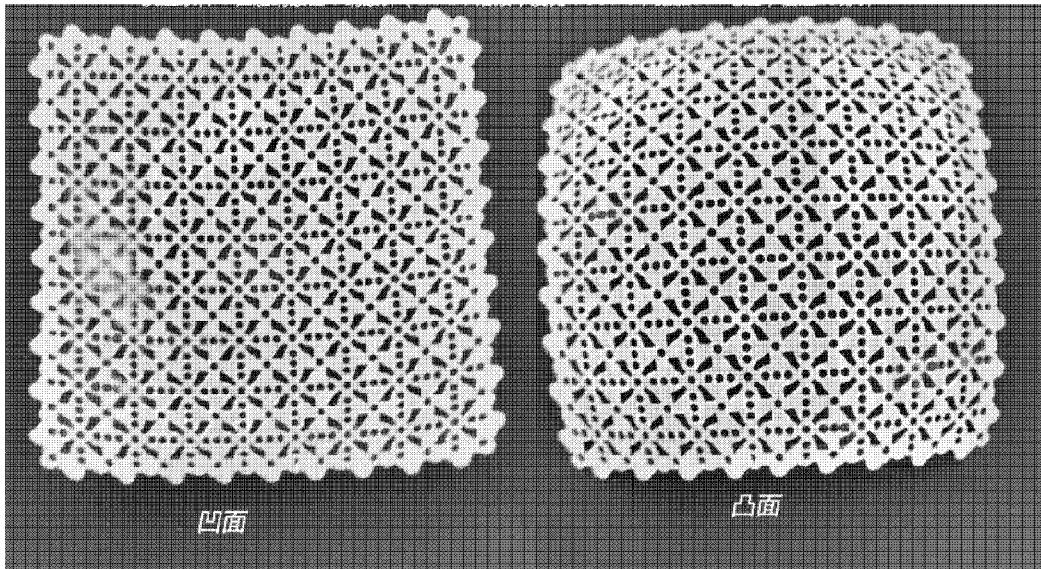


图 33a

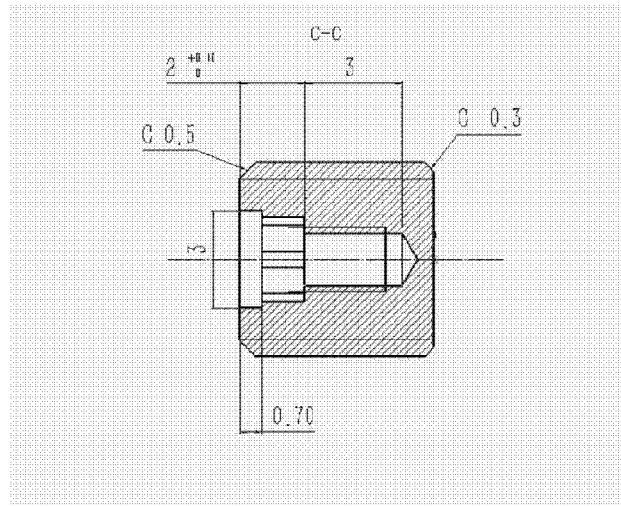


图 33b

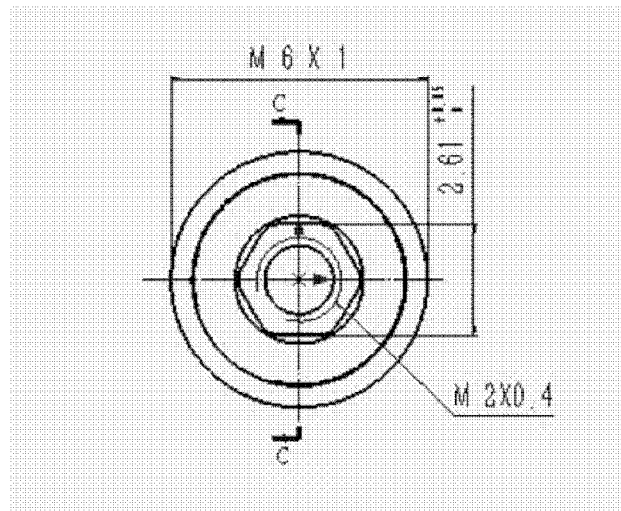


图 33c

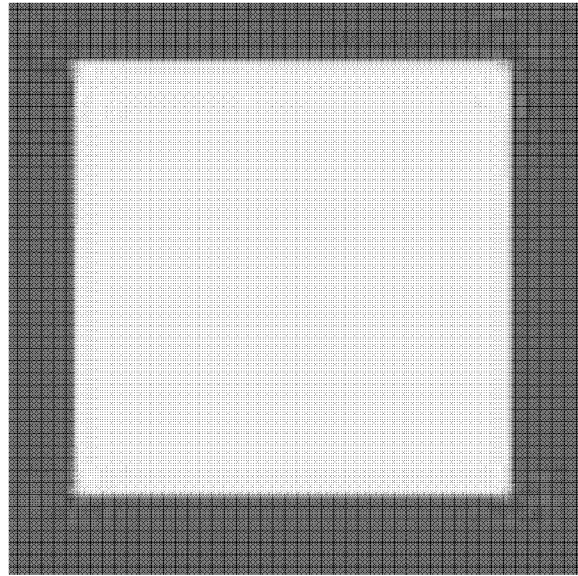


图 34

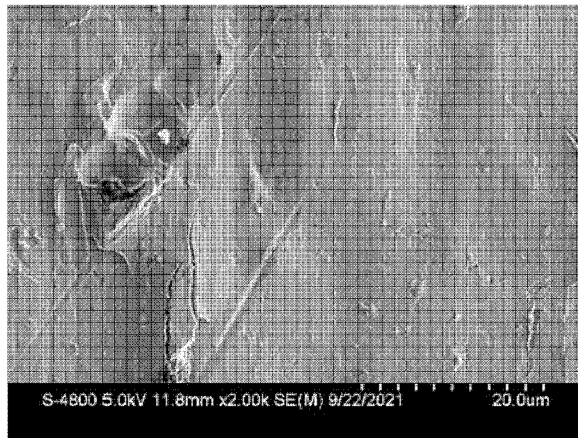


图 35a

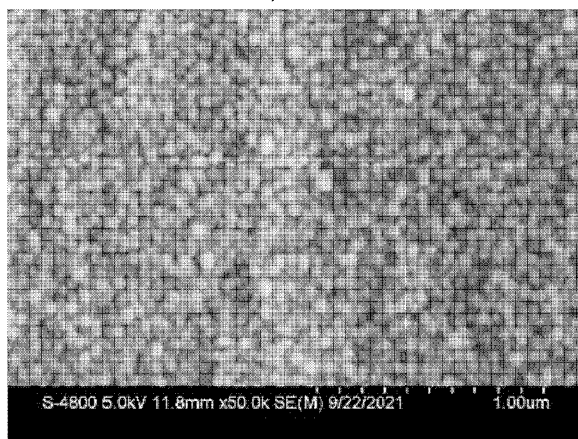


图 35b

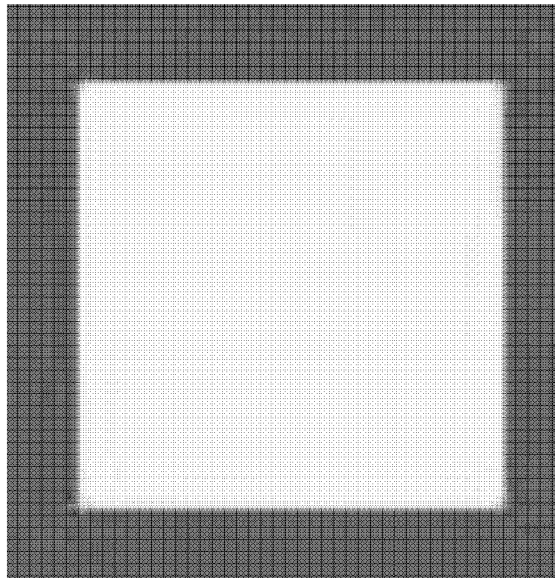


图 36

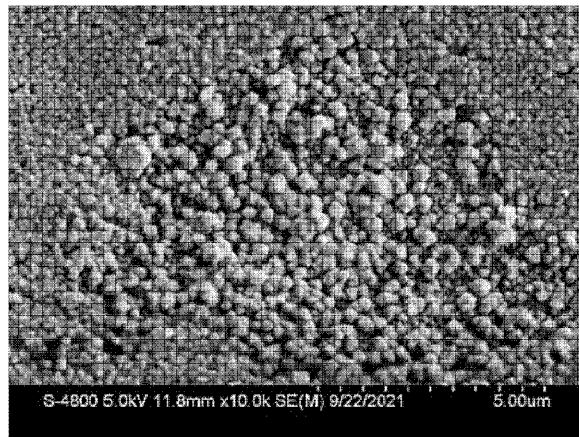


图 37a

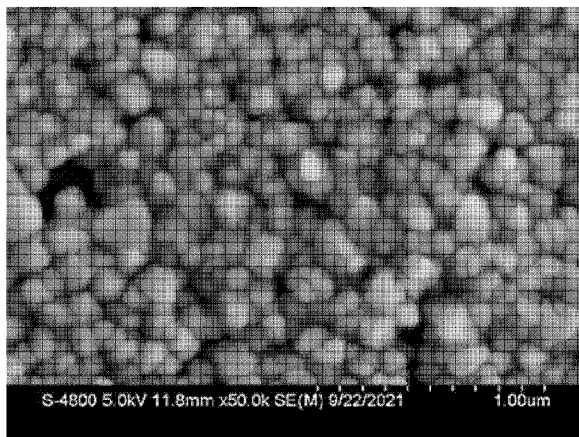


图 37b

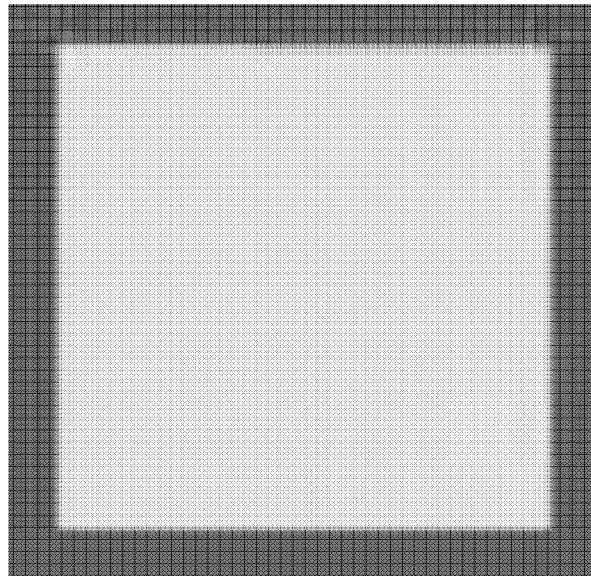


图 38

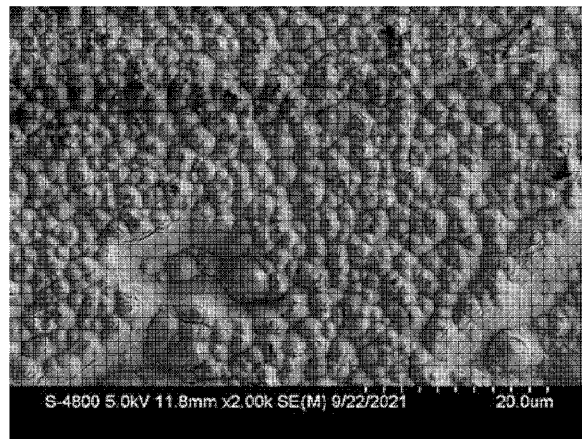


图 39a

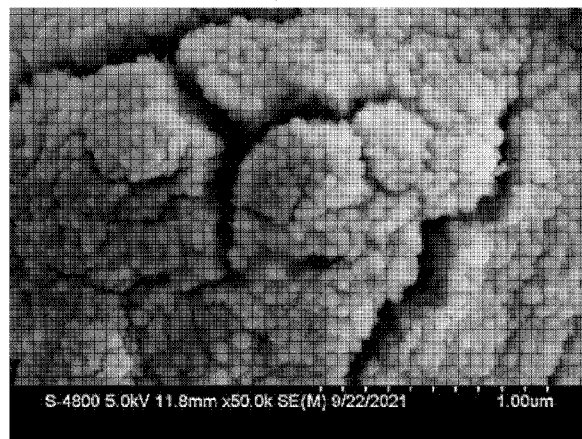


图 39b

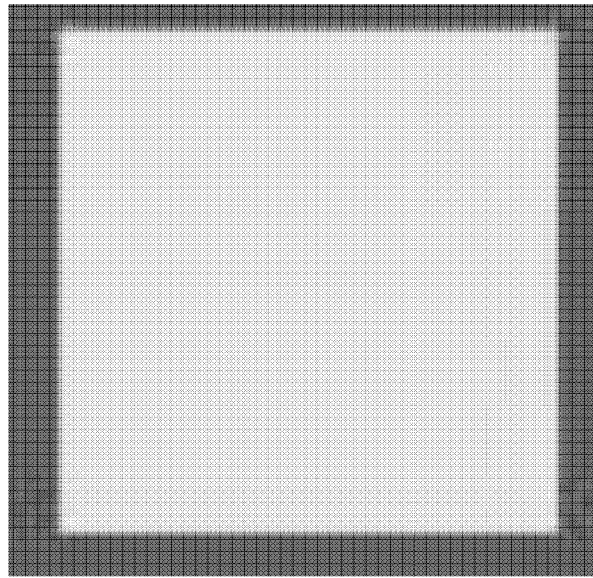
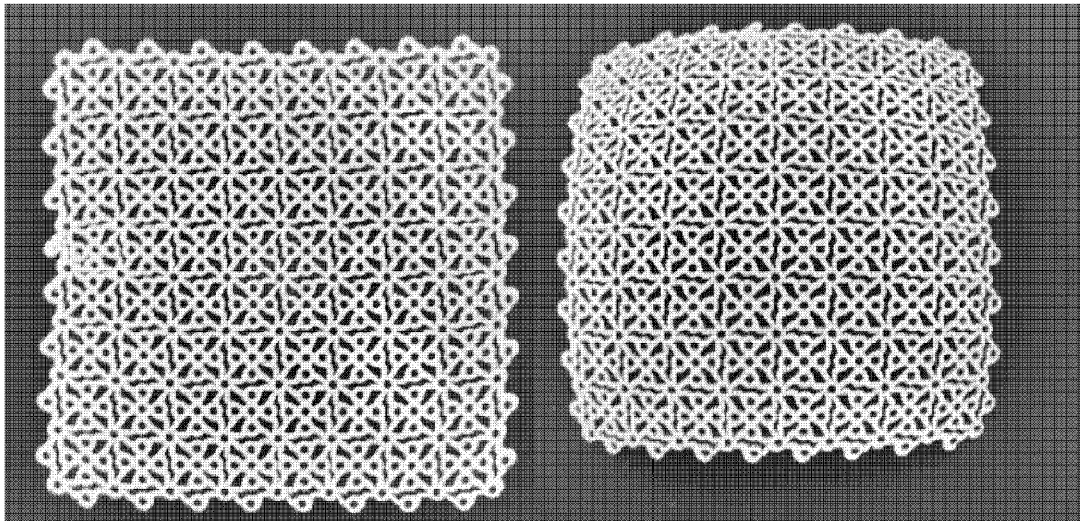


图 40



凹面

凸面

图 41

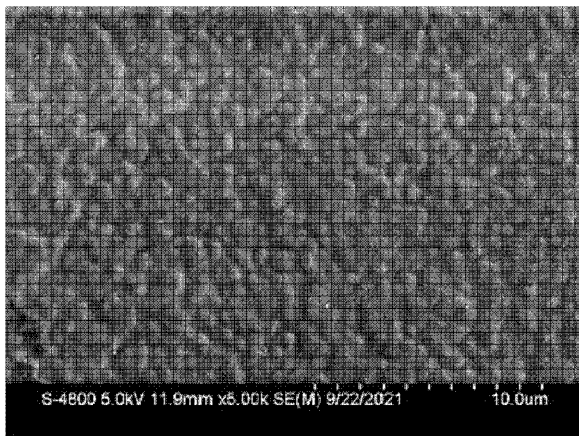


图 42a

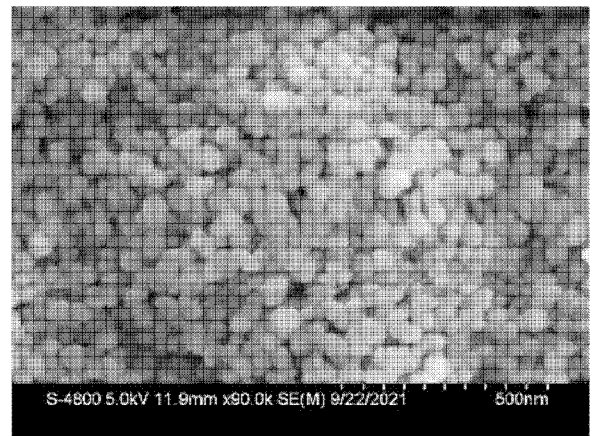


图 42b

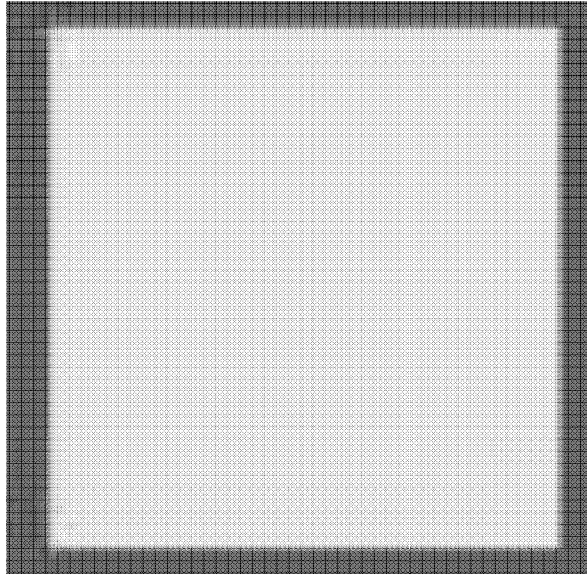


图 43

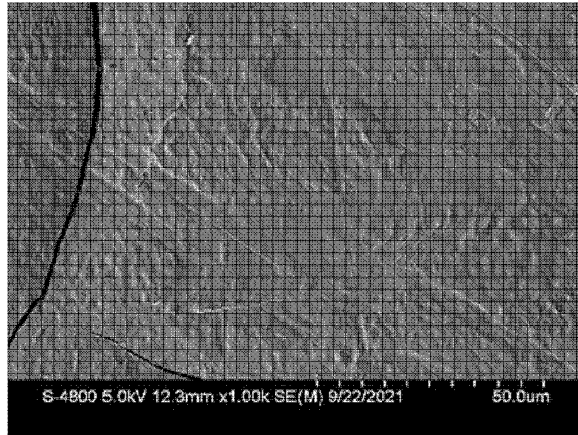


图 44a

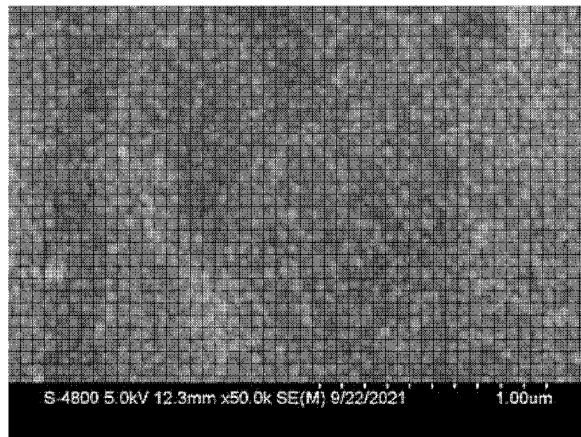


图 44b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/120407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
A61L 27/06(2006.01)i; A61L 27/30(2006.01)i; C25D 11/26(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
A61L; C25D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, USTXT, JPTXT, WOTXT, 中国期刊网全文数据库, ISI Web of Science: 北京华宇创新 钽铌科技有限公司, 北京华宇创新科贸有限责任公司, 刘寓中, 铌, 钽, 钛, 钽酸锂, 铌酸锂, 硝酸锂, 熔融, 阳极氧化, 骨, 牙, 植入, Nb, Ta, Ti, niobium, tantalum, titanium, lithium niobate, lithium tantalate, lithium nitrate, anodic oxidation, bone, tooth		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1712566 A (INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 December 2005 (2005-12-28) description page 3 paragraphs 1, 3	1-12, 15-17, 35-36
Y	EP 3195825 A1 (UNIV. DO MINHO) 26 July 2017 (2017-07-26) description, paragraphs 0029-0053	1-36
Y	CN 85101505 A (HUABEI (NORTH CHINA) PHOTOELECTRICITY INSTITUTE) 27 August 1986 (1986-08-27) description, page 2, paragraph 3 to page 3, paragraph 1	1-36
X	CN 101686861 A (ASTRA TECH AB) 31 March 2010 (2010-03-31) description page 8 line 7 pages -14 line 3	1-3, 8-11, 13-16, 35-36
Y	CN 101686861 A (ASTRA TECH AB) 31 March 2010 (2010-03-31) description page 8 line 7 pages -14 line 3	1-36
X	CN 101720209 A (GARCIA SABAN FRANCISCO J; GARCIA SABAN JUAN CARLOS et al.) 02 June 2010 (2010-06-02) description, paragraphs 31-59	1-12, 15-17, 35-36
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
02 December 2021		22 December 2021
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/120407

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109487323 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 March 2019 (2019-03-19) description, paragraphs 6-15	1-12, 15-17, 35-36
X	CN 101311329 A (FUJIAN NORMAL UNIVERSITY) 26 November 2008 (2008-11-26) description, summary of the invention	1-12, 15-17, 35-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/120407

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1712566	A	28 December 2005	CN	100390320	C	28 May 2008
EP	3195825	A1	26 July 2017	WO	2016042515	A1	24 March 2016
				EP	3195825	B1	31 July 2019
CN	85101505	A	27 August 1986	CN	85101505	B	30 March 1988
				CN	85101505	C	09 November 1988
CN	101686861	A	31 March 2010	EP	2014259	A1	14 January 2009
				JP	2010533011	A	21 October 2010
				JP	5487101	B2	07 May 2014
				KR	20100055408	A	26 May 2010
				US	2012315310	A1	13 December 2012
				US	8597676	B2	03 December 2013
				ES	2563168	T3	11 March 2016
				EP	2178467	A1	28 April 2010
				EP	2178467	B1	02 December 2015
				BR	PI0813639	A2	29 September 2020
				BR	PI0813639	B1	13 April 2021
				CA	2692589	A1	15 January 2009
				WO	2009007371	A1	15 January 2009
				US	2011151026	A1	23 June 2011
				AU	2008274301	A1	15 January 2009
				AU	2008274301	B2	26 April 2012
				CN	101686861	B	05 October 2016
CN	101720209	A	02 June 2010	CL	2008001607	A1	25 July 2008
				US	2011218645	A1	08 September 2011
				MX	2009012942	A	24 February 2010
				PE	20090760	A1	02 July 2009
				BR	PI0721673	A2	04 March 2014
				AR	068791	A1	09 December 2009
				JP	2010528694	A	26 August 2010
				ES	2310129	A1	16 December 2008
				ES	2310129	B1	02 October 2009
				CA	2689319	A1	04 December 2008
				EP	2168527	A1	31 March 2010
				WO	2008145768	A1	04 December 2008
				RU	2009149207	A	20 July 2011
				RU	2435613	C2	10 December 2011
				MX	298637	B	27 April 2012
CN	109487323	A	19 March 2019	CN	109487323	B	11 December 2020
CN	101311329	A	26 November 2008		None		

<p>A. 主题的分类</p> <p>A61L 27/06(2006.01)i; A61L 27/30(2006.01)i; C25D 11/26(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>A61L; C25D</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, USTXT, JPTXT, WOTXT, 中国期刊网全文数据库, ISI Web of Science:北京华宇创新铌钛科技有限公司, 北京华宇创新科贸有限责任公司, 刘寓中, 铌, 钽, 钛, 钽酸锂, 铌酸锂, 硝酸锂, 熔融, 阳极氧化, 骨, 牙, 植入, Nb, Ta, Ti, niobium, tantalum, titanium, lithium niobate, lithium tantalate, lithium nitrate, anodic oxidation, bone, tooth</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 1712566 A (中国科学院金属研究所) 2005年12月28日 (2005 - 12 - 28) 说明书第3页第1、3段</td> <td>1-12、15-17、35-36</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>EP 3195825 A1 (UNIV. DO MINHO) 2017年7月26日 (2017 - 07 - 26) 说明书第0029-0053段</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 85101505 A (华北光电技术研究所) 1986年8月27日 (1986 - 08 - 27) 说明书第2页第3段-第3页第1段</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101686861 A (艾斯特勒科技公司) 2010年3月31日 (2010 - 03 - 31) 说明书第8页第7行-14页第3行</td> <td>1-3、8-11、 13-16、35-36</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101686861 A (艾斯特勒科技公司) 2010年3月31日 (2010 - 03 - 31) 说明书第8页第7行-14页第3行</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101720209 A (弗朗西斯科 J. 加西亚塞班等) 2010年6月2日 (2010 - 06 - 02) 说明书第31-59段</td> <td>1-12、15-17、35-36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 109487323 A (大连理工大学) 2019年3月19日 (2019 - 03 - 19) 说明书第6-15段</td> <td>1-12、15-17、35-36</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 1712566 A (中国科学院金属研究所) 2005年12月28日 (2005 - 12 - 28) 说明书第3页第1、3段	1-12、15-17、35-36	Y	EP 3195825 A1 (UNIV. DO MINHO) 2017年7月26日 (2017 - 07 - 26) 说明书第0029-0053段	1-36	Y	CN 85101505 A (华北光电技术研究所) 1986年8月27日 (1986 - 08 - 27) 说明书第2页第3段-第3页第1段	1-36	X	CN 101686861 A (艾斯特勒科技公司) 2010年3月31日 (2010 - 03 - 31) 说明书第8页第7行-14页第3行	1-3、8-11、 13-16、35-36	Y	CN 101686861 A (艾斯特勒科技公司) 2010年3月31日 (2010 - 03 - 31) 说明书第8页第7行-14页第3行	1-36	X	CN 101720209 A (弗朗西斯科 J. 加西亚塞班等) 2010年6月2日 (2010 - 06 - 02) 说明书第31-59段	1-12、15-17、35-36	X	CN 109487323 A (大连理工大学) 2019年3月19日 (2019 - 03 - 19) 说明书第6-15段	1-12、15-17、35-36
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 1712566 A (中国科学院金属研究所) 2005年12月28日 (2005 - 12 - 28) 说明书第3页第1、3段	1-12、15-17、35-36																								
Y	EP 3195825 A1 (UNIV. DO MINHO) 2017年7月26日 (2017 - 07 - 26) 说明书第0029-0053段	1-36																								
Y	CN 85101505 A (华北光电技术研究所) 1986年8月27日 (1986 - 08 - 27) 说明书第2页第3段-第3页第1段	1-36																								
X	CN 101686861 A (艾斯特勒科技公司) 2010年3月31日 (2010 - 03 - 31) 说明书第8页第7行-14页第3行	1-3、8-11、 13-16、35-36																								
Y	CN 101686861 A (艾斯特勒科技公司) 2010年3月31日 (2010 - 03 - 31) 说明书第8页第7行-14页第3行	1-36																								
X	CN 101720209 A (弗朗西斯科 J. 加西亚塞班等) 2010年6月2日 (2010 - 06 - 02) 说明书第31-59段	1-12、15-17、35-36																								
X	CN 109487323 A (大连理工大学) 2019年3月19日 (2019 - 03 - 19) 说明书第6-15段	1-12、15-17、35-36																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年12月2日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年12月22日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>邹帅</p> <p>电话号码 (86-10)53962730</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101311329 A (福建师范大学) 2008年11月26日 (2008 - 11 - 26) 说明书发明内容部分	1-12、15-17、35-36

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/120407

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	1712566	A	2005年12月28日	CN	100390320	C	2008年5月28日
EP	3195825	A1	2017年7月26日	WO	2016042515	A1	2016年3月24日
				EP	3195825	B1	2019年7月31日
CN	85101505	A	1986年8月27日	CN	85101505	B	1988年3月30日
				CN	85101505	C	1988年11月9日
CN	101686861	A	2010年3月31日	EP	2014259	A1	2009年1月14日
				JP	2010533011	A	2010年10月21日
				JP	5487101	B2	2014年5月7日
				KR	20100055408	A	2010年5月26日
				US	2012315310	A1	2012年12月13日
				US	8597676	B2	2013年12月3日
				ES	2563168	T3	2016年3月11日
				EP	2178467	A1	2010年4月28日
				EP	2178467	B1	2015年12月2日
				BR	PI0813639	A2	2020年9月29日
				BR	PI0813639	B1	2021年4月13日
				CA	2692589	A1	2009年1月15日
				WO	2009007371	A1	2009年1月15日
				US	2011151026	A1	2011年6月23日
				AU	2008274301	A1	2009年1月15日
				AU	2008274301	B2	2012年4月26日
				CN	101686861	B	2016年10月5日
CN	101720209	A	2010年6月2日	CL	2008001607	A1	2008年7月25日
				US	2011218645	A1	2011年9月8日
				MX	2009012942	A	2010年2月24日
				PE	20090760	A1	2009年7月2日
				BR	PI0721673	A2	2014年3月4日
				AR	068791	A1	2009年12月9日
				JP	2010528694	A	2010年8月26日
				ES	2310129	A1	2008年12月16日
				ES	2310129	B1	2009年10月2日
				CA	2689319	A1	2008年12月4日
				EP	2168527	A1	2010年3月31日
				WO	2008145768	A1	2008年12月4日
				RU	2009149207	A	2011年7月20日
				RU	2435613	C2	2011年12月10日
				MX	298637	B	2012年4月27日
CN	109487323	A	2019年3月19日	CN	109487323	B	2020年12月11日
CN	101311329	A	2008年11月26日		无		