

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102409195 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 11

(21) 申请号 201110395892. 6

(22) 申请日 2011. 12. 02

(71) 申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱路  
199 号

(72) 发明人 陈长军 张敏

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限  
公司 11227

代理人 常亮 李辰

(51) Int. Cl.

G22C 1/08 (2006. 01)

G22C 27/02 (2006. 01)

B22F 3/105 (2006. 01)

B22F 3/11 (2006. 01)

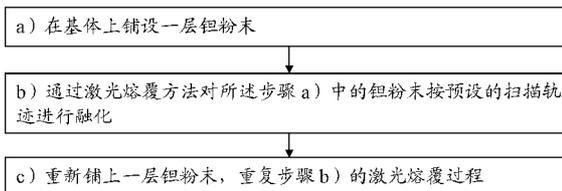
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 6 页

(54) 发明名称

多孔钽的制备方法及装置

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔钽的制备方法,包括如下步骤:a) 在基体上铺设一层钽粉末;b) 通过激光熔覆方法对所述步骤 a) 中的钽粉末按预设的扫描轨迹进行融化;c) 重新铺上一层粉末,重复步骤 b) 的激光熔覆过程;所述步骤 c) 至少执行一次,以制得多层的多孔钽。本发明还公开了一种应用于所述多孔钽的制备方法的装置。本发明将激光熔覆方法应用于多孔钽的制备,由该制备方法和装置获得的多孔钽不需要后续处理而直接成型,同时制备过程中不引入任何有毒物质,也不会有任何残留物质。



1. 一种多孔钽的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
  - a) 在基体上铺设一层钽粉末;
  - b) 通过激光熔覆方法对所述步骤 a) 中的钽粉末按预设的扫描轨迹进行融化;
  - c) 重新铺上一层钽粉末,重复步骤 b) 的激光熔覆过程;所述步骤 c) 至少执行一次,以制得多层的多孔钽。
2. 根据权利要求 1 所述的多孔钽的制备方法,其特征在于,所述基体为生物用钛合金。
3. 根据权利要求 1 所述的多孔钽的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 之前还包括对所述钽粉末进行热处理的步骤。
4. 根据权利要求 3 所述的多孔钽的制备方法,其特征在于,所述钽粉末进行热处理的温度为  $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,时间为  $1 \sim 2$  小时。
5. 根据权利要求 1 所述的多孔钽的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中钽粉末的纯度大于 99%,粉末粒度小于 300 目。
6. 根据权利要求 1 所述的多孔钽的制备方法,其特征在于,所述钽粉末在进行激光熔覆过程中,需要在氩气或氦气或氩气与氦气的混合气体保护下。
7. 根据权利要求 1 所述的多孔钽的制备方法,其特征在于,所述多孔钽为网状结构,其包括两类孔隙:一是直径为  $40 \sim 1000 \mu\text{m}$  的主孔,二是位于所述主孔的孔壁上且尺寸小于所述主孔的小孔和微孔,小孔和微孔连通于主孔之间。
8. 根据权利要求 1 所述的多孔钽的制备方法,其特征在于,所述激光熔覆区域由相切的多个圆形构成,圆形之间形成有主孔,所述每个圆形为激光束静止时对所述钽粉末进行融化产生的。
9. 根据权利要求 1 所述的多孔钽的制备方法,其特征在于,所述预设的扫描轨迹为网状,网状中间形成有主孔,所述主孔的直径为  $40 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。
10. 一种应用于权利要求 1 所述多孔钽的制备方法的装置,其特征在于,包括:
  - 加工室,设有保护气进口和保护气出口;
  - 升降平台,位于所述加工室内且可上下移动,基体承载于所述升降平台上且可随所述升降平台上下移动;
  - 刮板,用以将钽粉末铺在所述基体上;
  - 激光装置,对基体上的钽粉末进行融化。

## 多孔钽的制备方法及其装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及医用材料技术领域,更具体地说,涉及一种多孔钽的制备方法及其装置。

### 背景技术

[0002] 股骨头坏死是骨科临床上常见的一种疾病,是股骨头血供中断或受损、继而导致股骨头结构改变、股骨头塌陷、关节功能障碍的疾病。在美国,估计每年有 10000 到 30000 例发生股骨头坏死,其中 5%~10% 需要进行人工关节置换术,年轻患者还将面临着人工关节翻修的问题,因此如何延缓或阻止其病程发展是推迟关节置换的关键。

[0003] 钽金属是制作外科植入物的理想材料,在医学领域的应用已超过半个世纪,包括心脏起搏器、颅骨缺损修补、血管夹等等,当然还有钽涂层的人工关节。这些都归功于钽具有极佳的生物相容性。

[0004] 多孔钽金属棒由纯钽制造,具有承担生理负荷的能力,且与骨有很高的磨擦稳定性。研究还发现多孔钽金属棒与骨的弹性模量相当,在股骨头内有相同的应力和应变模式;多孔钽金属棒最主要承受的是压力,它的最佳位置是股骨头上外侧,以便其接触并支撑软骨下骨板。多孔钽金属与骨相匹配的弹性模量减少了骨周围在生理状态下的潜在异常应力分布的可能性。多孔钽金属棒为临床治疗早期股骨头坏死提供了一个新的选择,减缓了疾病的进展,推迟了关节置换的时间。

[0005] 采用多孔钽金属的重建棒进行移植是比较理想的办法。该设计理念正是对软骨下骨提供生物力学支持及对坏死区域提供再血管化途径,此项技术国内外已进入临床应用,由此引发了制备出符合医学移植所需要的多孔钽的制造问题摆在了我们的面前。

[0006] 中国专利第 201010136854.4 号公开了一种作为医用植入材料的多孔钽及其制造方法。该多孔钽具有孔隙三维连通分布的泡沫结构,采用有机粘结剂与分散剂配制成的溶液和钽粉制成钽粉浆料,并浇注于有机泡沫体中,浸渍至有机泡沫体孔隙注满钽粉浆料,然后干燥除去浇注有钽粉浆料的有机泡沫体中的分散剂,在惰性气体保护气氛下脱脂处理以除去有机粘结剂和有机泡沫体,真空烧结制得多孔烧结体,经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上,钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构,再真空退火及常规后处理制得。该技术方案所述的多孔钽高孔隙,孔隙分布均匀且连通,烧结微观结构颗粒均匀,烧结颈明显,保证了良好的力学性能,特别是具有良好的延展性。但该制备方法由于采用了有机泡沫和分散剂这些有毒物质,在烧结过程中不可避免的有残留而使其应用受到一定的限制。

### 发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种多孔钽的制备方法和装置,利用该制备方法和装置获得的多孔钽不需要后续处理而直接成型,同时制备过程中不引入任何有毒物质,也不会有任何残留物质。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案是这样实现的:一种多孔钽的制备方法,尤其是,包括如下步骤:

- [0009] a) 在基体上铺设一层钽粉末；
- [0010] b) 通过激光熔覆方法对所述步骤 a) 中的钽粉末按预设的扫描轨迹进行融化；
- [0011] c) 重新铺上一层钽粉末, 重复步骤 b) 的激光熔覆过程；
- [0012] 所述步骤 c) 至少执行一次, 以制得多层的多孔钽。
- [0013] 优选的, 在上述多孔钽的制备方法中, 所述基体为生物用钛合金。
- [0014] 优选的, 在上述多孔钽的制备方法中, 所述步骤 a) 之前还包括对所述钽粉末进行热处理的步骤。
- [0015] 优选的, 在上述多孔钽的制备方法中, 所述钽粉末进行热处理的温度为 100 ~ 200℃, 时间为 1 ~ 2 小时。
- [0016] 优选的, 在上述多孔钽的制备方法中, 所述步骤 a) 中钽粉末的纯度大于 99%, 粉末粒度小于 300 目。
- [0017] 优选的, 在上述多孔钽的制备方法中, 所述钽粉末在进行激光熔覆过程中, 需要在氩气或氦气或氩气与氦气的混合气体保护下。
- [0018] 优选的, 在上述多孔钽的制备方法中, 所述多孔钽为网状结构, 其包括两类孔隙: 一是直径为 40 ~ 1000 μm 的主孔, 二是位于所述主孔的孔壁上且尺寸小于所述主孔的小孔和微孔, 小孔和微孔连通于主孔之间。
- [0019] 优选的, 在上述多孔钽的制备方法中, 所述激光熔覆区域由相切的多个圆形构成, 圆形之间形成有主孔, 所述每个圆形为激光束静止时对所述钽粉末进行融化产生的。
- [0020] 优选的, 在上述多孔钽的制备方法中, 所述预设的扫描轨迹为网状, 网状中间形成有主孔, 所述主孔的直径为 40 ~ 1000 μm。
- [0021] 本发明还提供一种应用于上述多孔钽的制备方法的装置, 包括:
- [0022] 加工室, 设有保护气进口和保护气出口;
- [0023] 升降平台, 位于所述加工室内且可上下移动, 基体承载于所述升降平台上且可随所述升降平台上下移动;
- [0024] 刮板, 用以将钽粉末铺在所述基体上;
- [0025] 激光装置, 对基体上的钽粉末进行融化。
- [0026] 从上述技术方案可以看出, 本发明将激光熔覆方法应用于多孔钽的制备, 由该制备方法和装置获得的多孔钽不需要后续处理而直接成型, 同时制备过程中不引入任何有毒物质, 也不会有任何残留物质。

#### 附图说明

[0027] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案, 下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据这些附图获得其他的附图。

- [0028] 图 1 所示为本发明用以制备多孔钽的流程示意图;
- [0029] 图 2 所示为本发明实施例 1 中多孔钽的主孔排布形状的预设方案示意图;
- [0030] 图 3-a 所示为本发明实施例 2 中多孔钽的主孔排布形状的预设方案示意图;
- [0031] 图 3-b 所示为本发明实施例 3 中多孔钽的主孔排布形状的预设方案示意图;

- [0032] 图 4 所示为本发明具体实施例中依图 1 中方法制备多孔钽的装置；
- [0033] 图 5 所示为由实施例 1 制备的多孔钽在扫描电子显微镜下的低倍全貌照片；
- [0034] 图 6 所示为图 5 中多孔钽的放大照片；
- [0035] 图 7 所示为由实施例 2 制备的多孔钽在扫描电子显微镜下的低倍全貌照片；
- [0036] 图 8 所示为图 7 中多孔钽的放大照片；
- [0037] 图 9 所示为由实施例 3 制备的多孔钽在扫描电子显微镜下的低倍全貌照片；
- [0038] 图 10 所示为图 9 中多孔钽的放大照片；
- [0039] 图 11 所示为实施例 1 中制备的多孔钽的断面照片；
- [0040] 图 12 所示为实施例 2 中制备的多孔钽的断面照片。

### 具体实施方式

[0041] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0042] 参图 1 所示，本发明公开了一种多孔钽的制备方法，包括如下步骤：

[0043] a) 在基体上铺设一层钽粉末；

[0044] b) 通过激光熔覆方法对所述步骤 a) 中的钽粉末按预设的扫描轨迹进行融化；

[0045] c) 重新铺上一层钽粉末，重复步骤 b) 的激光熔覆过程；

[0046] 所述步骤 c) 至少执行一次，以制得多层的多孔钽。

[0047] 采用激光进行熔覆直接制造的办法制造多孔材料具有独特的优势，可以快速便捷的制造出所需要的多孔钽。而且在制造过程中不引入有毒的有机物质、材料纯度高。可以直接采用计算机编程和结合 CNC 的控制下一层层的堆积制造出需要的多孔材料。虽然钽的熔点高，普通方法难以熔化铸造，但激光具有高能量密度的特点，特别适合制造此类物质。

[0048] 所述步骤 a) 中，基体优选为生物用钛合金等同钽相容的金属材料。

[0049] 所述步骤 a) 之前还包括对所述钽粉末进行热处理的步骤。优选的，所述钽粉末进行热处理的温度为 100 ~ 200℃，时间为 1 ~ 2 小时。更优选的，所述钽粉末进行热处理的温度为 200℃，时间为 2 小时。

[0050] 所述步骤 a) 中钽粉末的纯度优选为大于 99%，粉末粒度优选为小于 300 目。

[0051] 所述钽粉末在进行激光熔覆的整个过程中，需要在氩气或氦气或氩气与氦气的混合气体保护下，以避免钽金属在高温下与其他气体发生反应。激光熔覆过程中使用的激光器优选采用脉冲固体激光器或光纤激光器。

[0052] 脉冲激光器进行激光辐照的工艺参数优选采用：波长为 1.06 微米；激光平均功率为 50-200W；每个脉冲作用的能量 1 ~ 30J；脉冲宽度为 0.5 ~ 15ms；扫描聚焦束斑直径为 0.2 ~ 2mm；脉冲频率为 1 ~ 20Hz；扫描速度 1-10mm/s。

[0053] 所述多孔钽为网状结构，其包括两类孔隙：一是直径为 40 ~ 1000  $\mu\text{m}$  的主孔，二是位于所述主孔的孔壁上且尺寸小于所述主孔的小孔和微孔，小孔和微孔连通于主孔之间。

[0054] 所述激光熔覆区域由相切的多个圆形构成，圆形之间形成有主孔，所述每个圆形为激光束静止时对所述钽粉末进行融化产生的。

[0055] 因为激光熔覆时会形成一个一个的光斑,而且激光能量是高斯分布的,即中心能量最大,边缘的能量最小。光斑近似为圆形,如图 2 所示,如果光斑边缘之间刚好相切的话,则位于光斑中心的粉末被激光完全熔化,而位于光斑边缘的粉末处于半熔化状态,考虑激光能量的波动和钽粉末厚度的变化,最边缘的粉末总出现不完全熔化的情形。圆与圆之间的孔隙激光能量不能产生作用的,由此造成的孔隙就是我们拟设计的孔 100。这里获得的孔 100 的孔径最小。在制备过程中,由于装置本身的原因等,还会产生形成于主孔孔壁上的小孔和微孔,小孔和微孔贯通在主孔之间。本发明也可以针对每一层的钽粉末设定不同的激光熔覆轨迹或改变激光能量来获得上述小孔和微孔。

[0056] 易于想到,光斑边缘之间也可以形成一定的距离,距离的大小可通过计算机对激光器的运动轨迹和入射位置进行控制。

[0057] 所述预设的扫描轨迹可以为网状,网状中间形成有主孔,所述主孔的直径为 40 ~ 1000  $\mu\text{m}$ 。

[0058] 参图 3-a 和 3-b 所示,白色空白区域 20 和 30 激光不熔化,仅仅扫描熔化灰色区域 21 和 31。如此,灰色区域则被激光能量进行了熔化而形成固态,并与基体结合到一起,而白色空白区域由于未融化,仍为粉末状,可以与基体轻易脱离,从而构成了主孔 20 和 30。激光的运动轨迹为网格状,利用该方法可以获得多种设定形状的主孔和不同孔径大小的主孔。图 3-a 中的主孔 20 的孔径以及相邻主孔 20 间的间隔都是相同的。而图 3-b 中主孔 30 的孔径以及主孔 30 间的间隔并非全部相同。由此方法,可以制备孔径较大的主孔,而且可以方便控制。在制备过程中,由于装置本身的原因等,还会产生形成于主孔孔壁上的小孔和微孔,小孔和微孔贯通在主孔之间。本发明也可以针对每一层的钽粉末设定不同的激光熔覆轨迹或改变激光能量来获得上述小孔和微孔。

[0059] 上述激光的运动轨迹可以在计算机中进行编程,设计出所需要的孔径排布图和相应的激光光斑扫描路径。然后由计算机软件实现对激光器的控制。

[0060] 参图 4 所示,本发明还公开了一种应用于所述多孔钽的制备方法的装置,包括:加工室 3,设有保护气进口 8 和保护气出口 4;升降平台 1,位于所述加工室 3 内且可上下移动,基体 2 承载于所述升降平台 1 上且可随所述升降平台 1 上下移动;刮板 7,用以将钽粉末铺在所述基体上;激光装置 5,对基体 2 上的钽粉末进行融化。激光装置 5 与扫描器 6 相连接,激光束 10 透过激光窗口 9 射在钽粉末上。

[0061] 利用上述装置制备多孔钽 12 的方法如下:

[0062] (1) 在激光束 10 开始扫描前,水平方向运动的刮板 7 先把钽金属粉末平刮到加工室 3 的基体 2 上;

[0063] (2) 激光束 10 将按当前层的轮廓信息(按预设的扫描轨迹)选择性地熔化基体 2 上的粉末,加工出当前层的轮廓;

[0064] (3) 然后可升降平台 1 下降一个图层厚度的距离,水平刮板 7 在已加工好的当前层上铺上钽金属粉末,装置调入下一图层进行加工。

[0065] 如此层层加工,直到整个多孔钽 12 加工完毕。整个加工过程在通有气体保护的加工室中进行,以避免金属在高温下与其它气体发生反应。

[0066] 为了进一步说明本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权

利要求的限制。

#### [0067] 实施例 1

[0068] a) 在计算机中进行编程,根据图 2 中主孔 100 的孔径排布图设计相应的激光光斑扫描轨迹(激光光斑的边缘刚好相切);

[0069] b) 对纯度大于 99%、粉末粒度小于 300 目的钽粉末进行预处理,预处理温度为 200℃,时间为 2h;

[0070] c) 将上述预处理后的钽粉末铺设一层在生物用钛合金基体上

[0071] d) 通过激光熔覆方法对所述步骤 c) 中的钽粉末按预设的扫描轨迹进行融化,其中,激光功率为 60W,光斑直径为 0.5mm,每次作用的能量为 3-5J,脉冲宽度为 0.6ms,脉冲频率为 4Hz,扫描速度为 3mm/s;

[0072] e) 重新铺上一层粉末,重复步骤 b) 的激光熔覆过程;

[0073] 所述步骤 c) 至少执行多次,以制得多层的多孔钽。

[0074] 参图 5 所示,为实施例 1 制备的多孔钽在扫描电子显微镜下的低倍全貌照片。由图 5 可以看出,多孔钽上分布有直径相对较大的主孔以及分布于主孔之间的小孔和微孔。

[0075] 参图 6 所示,为图 5 中多孔钽的放大照片。由图 6 可以看出,小孔或微孔的直径为 2.87 μm,主孔的孔径为 44.41 μm。

#### [0076] 实施例 2

[0077] a) 在计算机中进行编程,根据图 3-a 中主孔 20 的孔径排布图设计相应的激光光斑扫描轨迹,预设相邻主孔 20 之间的壁厚为 0.12mm;

[0078] b) 对纯度大于 99%、粉末粒度小于 300 目的钽粉末进行预处理,预处理温度为 200℃,时间为 2h;

[0079] c) 将上述预处理后的钽粉末铺设一层在生物用钛合金基体上

[0080] d) 通过激光熔覆方法对所述步骤 c) 中的钽粉末按预设的扫描轨迹进行融化,其中,激光功率为 130W,光斑直径为 0.8mm,每次作用的能量为 5-10J,脉冲宽度为 1.0ms,脉冲频率为 8Hz,扫描速度为 5mm/s;

[0081] e) 重新铺上一层粉末,重复步骤 b) 的激光熔覆过程;

[0082] 所述步骤 c) 至少执行多次,以制得多层的多孔钽。

[0083] 参图 7 所示,为由实施例 2 制备的多孔钽在扫描电子显微镜下的低倍全貌照片。由图 7 可以看出,主孔均匀的间隔分布,主孔的直径较接近,主孔之间的间隙(相邻主孔间的壁厚)也很接近。效果和预设方案很接近。

[0084] 参图 8 所示,为图 7 中多孔钽的放大照片。由图 8 可以看出,主孔孔径的范围为 141.09 μm ~ 171.08 μm。最小的孔径 141.09 μm 与最大的孔径 171.08 μm 之间差距仅为约 30 μm,偏差非常小。由此可以判断主孔孔径的大小非常均匀。

#### [0085] 实施例 3

[0086] a) 在计算机中进行编程,根据图 3-a 中主孔 20 的孔径排布图设计相应的激光光斑扫描轨迹,预设相邻主孔 20 之间的壁厚非均匀,包括 0.22mm 和 0.3mm 两种厚度;

[0087] b) 对纯度大于 99%、粉末粒度小于 300 目的钽粉末进行预处理,预处理温度为 200℃,时间为 2h;

[0088] c) 将上述预处理后的钽粉末铺设一层在生物用钛合金基体上

[0089] d) 通过激光熔覆方法对所述步骤 c) 中的钽粉末按预设的扫描轨迹进行融化, 其中, 激光功率为 170W, 光斑直径为 1.2mm, 每次作用的能量为 10-13J, 脉冲宽度为 1.5ms, 脉冲频率为 12Hz, 扫描速度为 8mm/s;

[0090] e) 重新铺上一层粉末, 重复步骤 b) 的激光熔覆过程;

[0091] 所述步骤 c) 至少执行多次, 以制得多层的多孔钽。

[0092] 参图 9 所示, 为由实施例 3 制备的多孔钽在扫描电子显微镜下的低倍全貌照片。由图 9 可以看出, 中间的主孔的直径较大, 位于四周边缘的主孔的直径较小。效果和预设方案比较接近。

[0093] 参图 10 所示, 为图 9 中多孔钽的放大照片。由图 10 可以看出, 位于四周边缘的主孔直径为 225  $\mu\text{m}$ , 位于中间的主孔直径为 354.40  $\mu\text{m}$ 。基本符合图 3-b 的预设方案, 达到了期望的效果。

[0094] 参图 11 和 12 所示, 分别为实施例 1 和实施例 2 中制备的多孔钽的断面照片。由图 11 和 12 可以看到, 主孔之间是贯通的, 符合本发明的期望的效果。

[0095] 综上所述, 采用激光进行熔覆直接制造的办法制造多孔材料具有独特的优势, 可以快速便捷的制造出所需要的多孔钽, 而且在制造过程中不引入有毒的有机物质、材料纯度高, 可以直接采用计算机编程和结合 CNC 的控制下一层层的堆积制造出需要的多孔材料, 孔的直径以及形状可以控制。

[0096] 对于本领域技术人员而言, 显然本发明不限于上述示范性实施例的细节, 而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下, 能够以其他的具体形式实现本发明。因此, 无论从哪一点来看, 均应将实施例看作是示范性的, 而且是非限制性的, 本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定, 因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

[0097] 此外, 应当理解, 虽然本说明书按照实施方式加以描述, 但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案, 说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见, 本领域技术人员应当将说明书作为一个整体, 各实施例中的技术方案也可以经适当组合, 形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

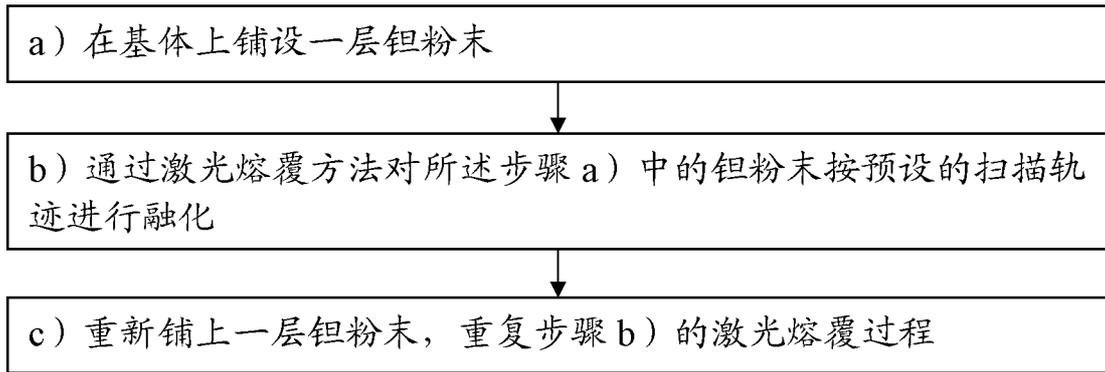


图 1

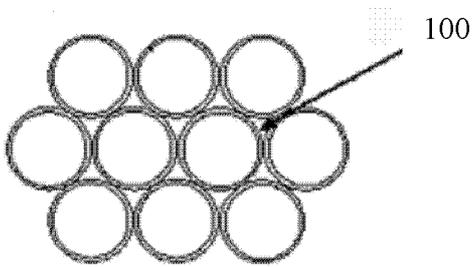


图 2

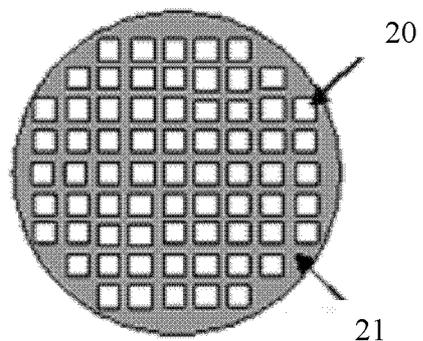


图 3-a

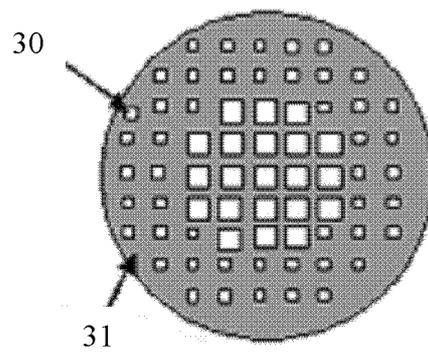


图 3-b

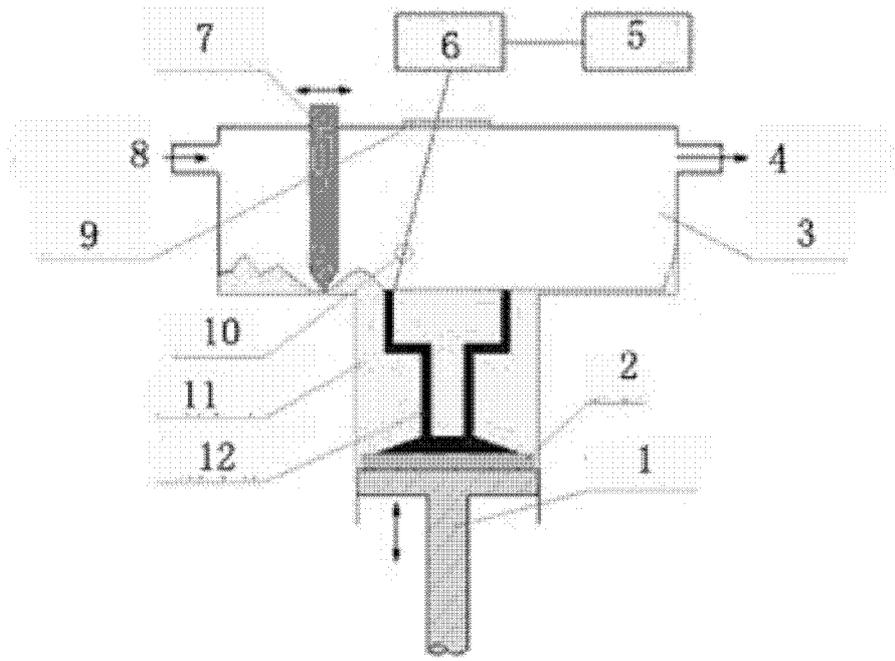


图 4

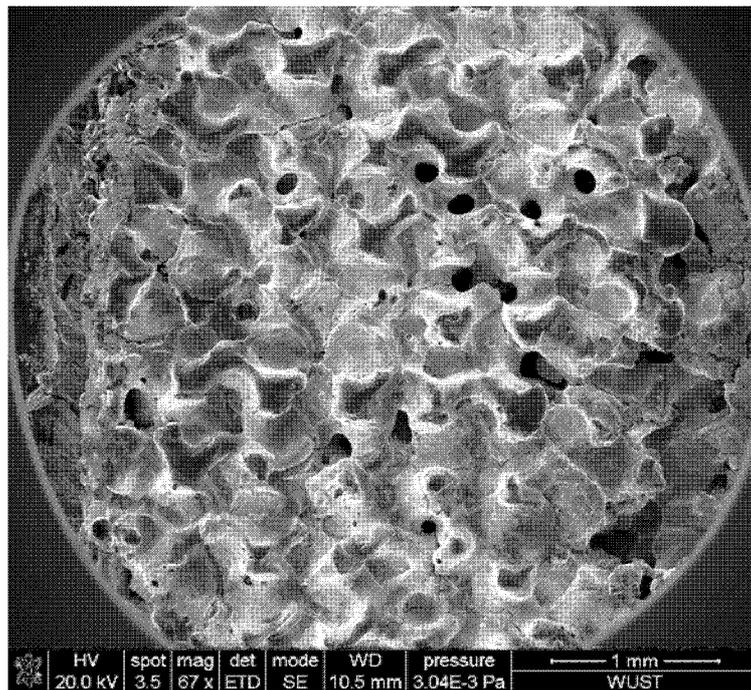


图 5

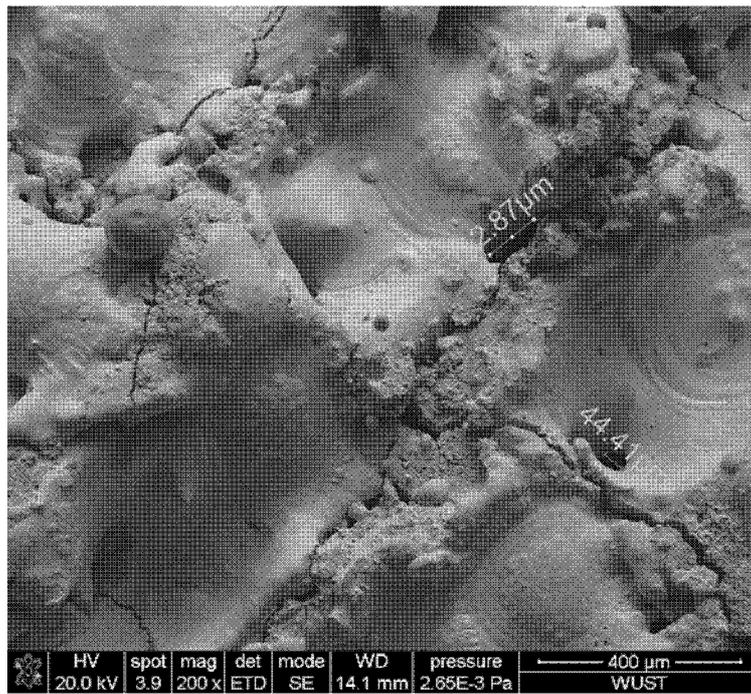


图 6

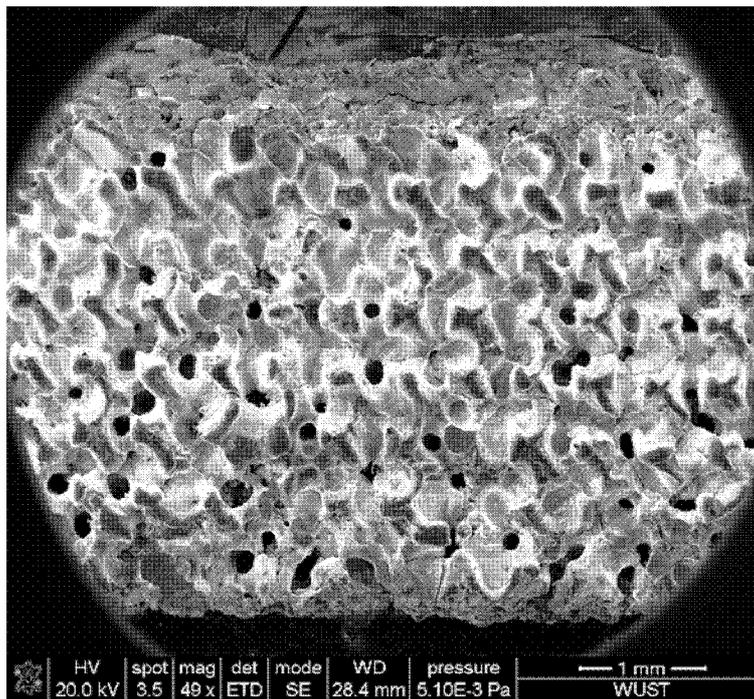


图 7

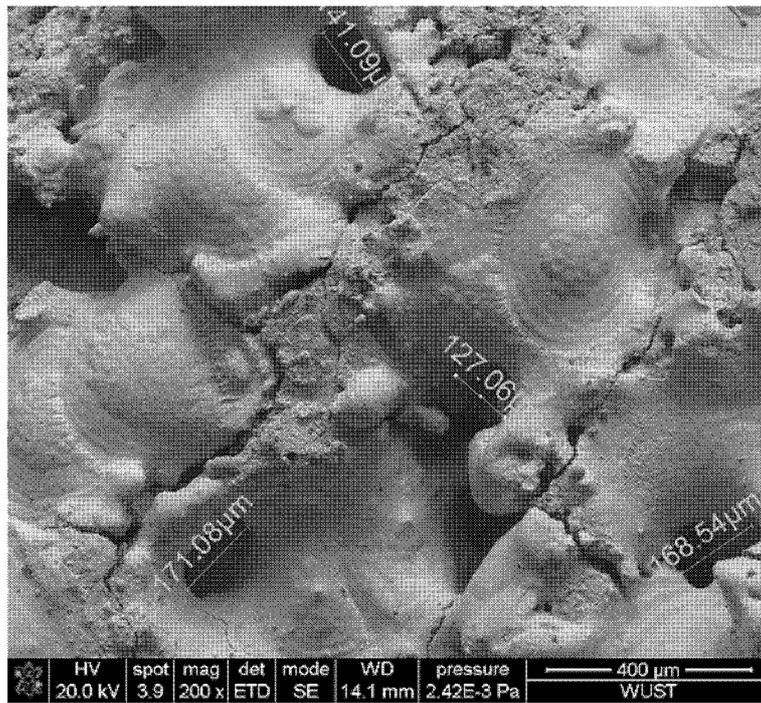


图 8

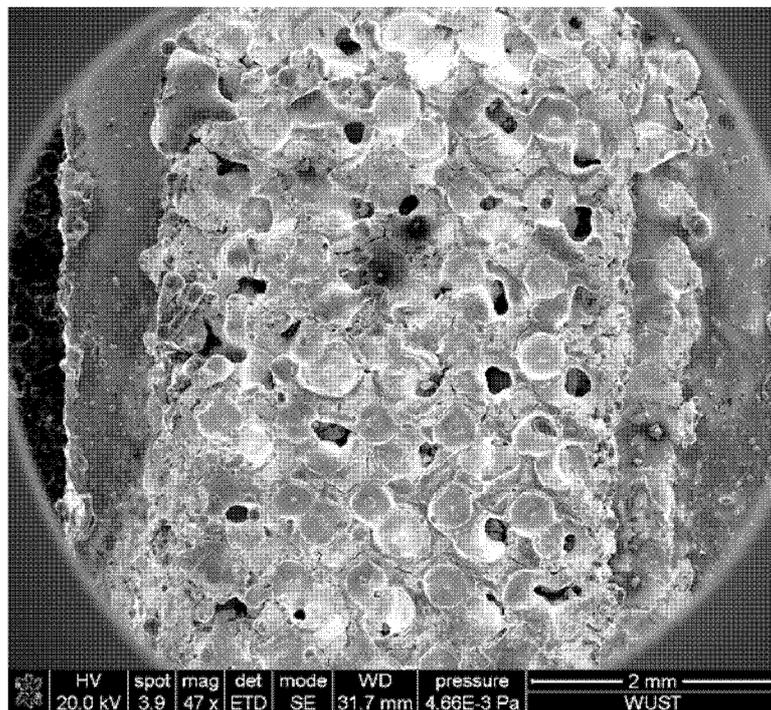


图 9

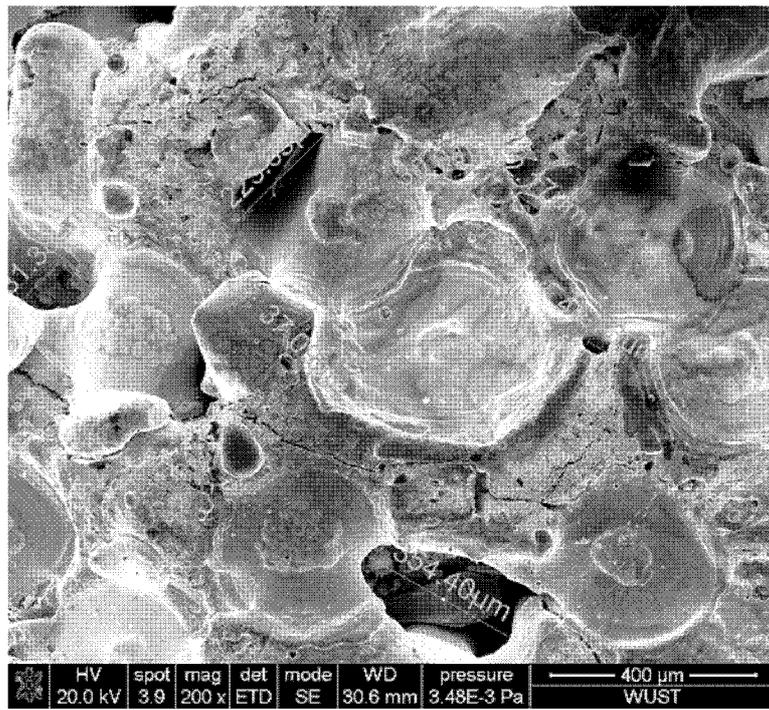


图 10

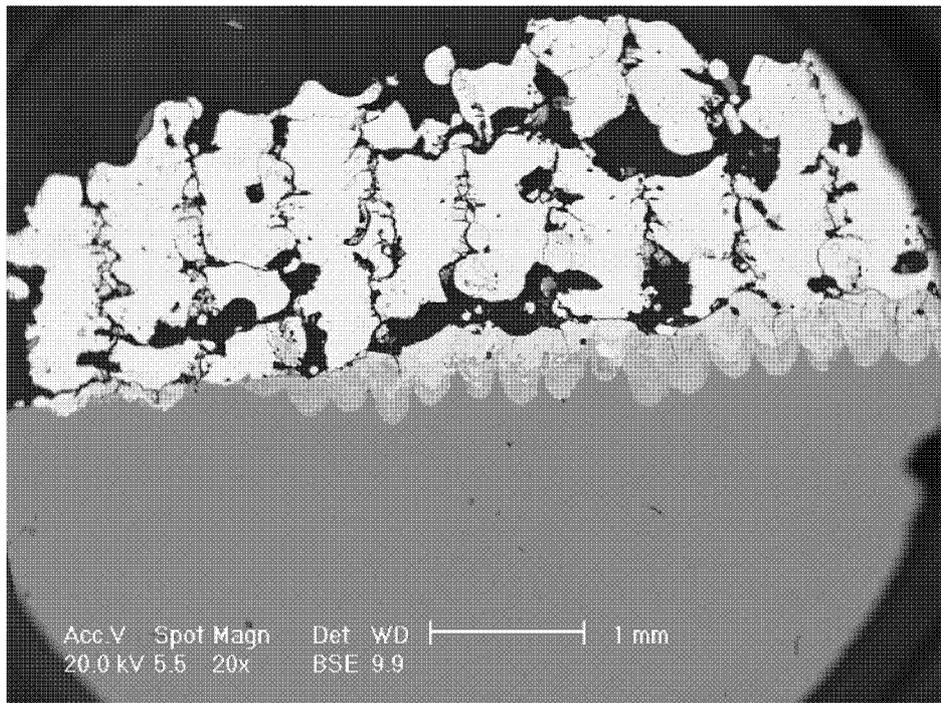


图 11

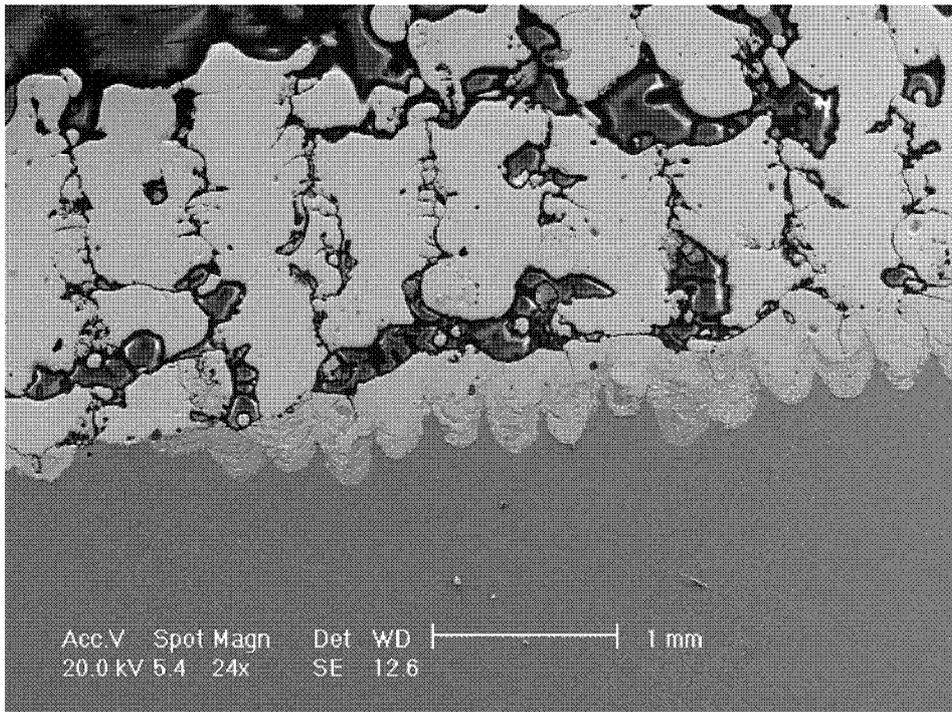


图 12