

(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
2013年8月8日 (08.08.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/113249 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 1/08 (2006.01) A61L 27/04 (2006.01)
C22C 27/02 (2006.01) A61L 27/56 (2006.01)
B22F 3/11 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/088149
- (22) 国际申请日: 2012年12月31日 (31.12.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210022123.6 2012年1月31日 (31.01.2012) CN
- (71) 申请人: 重庆润泽医药有限公司 (CHONGQING RUNZE PHARMACEUTICAL COMPANY LIMITED.) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区勤业路9号, Chongqing 401120 (CN)。
- (72) 发明人: 叶雷 (YE, Lei); 中国重庆市渝北区勤业路9号, Chongqing 401120 (CN)。
- (74) 代理人: 重庆弘旭专利代理有限责任公司 (CHONGQING HONGXU PATENT AGENT LTD.); 中国重庆市渝北洪湖东路51号C2幢1604, Chongqing 401121 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POROUS TANTALUM MEDICAL IMPLANT MATERIAL THROUGH SELECTIVE LASER SINTERING FORMING

(54) 发明名称: 一种采用激光选区烧结成型制备多孔钽医用植入材料的方法

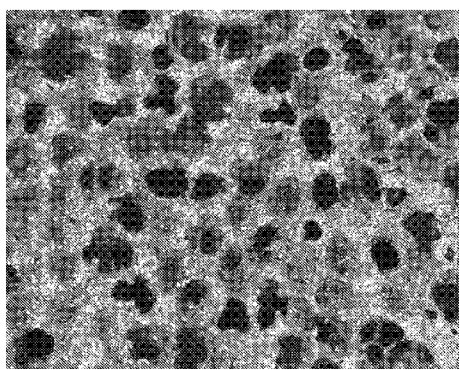


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: A method for preparing a porous tantalum medical implant material comprises: directly performing selective laser sintering on a raw material, namely, pure tantalum powder with the particle size being less than or equal to 10 μm , so as to form a human bone metal biomimetic material, the thickness of powder paved on each layer during selective laser sintering being 60 to 80 μm ; and sintering and cooling the formed human bone metal biomimetic material to obtain the porous tantalum medical implant material. Forming blank prepared by selective laser sintering is sintered and cooled so as to obtain the porous tantalum medical implant material of which pores are completely connected in a three-dimensional way and the structure is consistent with a microstructure of a bone tissue of a human body; the porous medical implant material is high in biocompatibility and biosecurity; and the method of the present invention also has the following advantages: process equipment is simple, operation cost is low, pollution is avoided in the whole preparation process, the toxic and side effects on the human body can be avoided, the biosecurity of the implant material can be guaranteed, the forming speed is high, and the porous tantalum medical implant material can be industrially produced and applied.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2013/113249 A1



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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

根据细则 4.17 的声明:

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种多孔钽医用植入材料的制备方法, 采用粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 纯钽粉为原料, 直接进行激光选区烧结成型人骨金属仿生材料, 激光选区烧结时的每层铺粉厚度在 $60\sim 80\mu\text{m}$; 再对成型的人骨金属仿生材料进行包括烧结、冷却得到多孔钽医用植入材料。采用上述激光选区烧结制得的成形坯料经烧结、冷却处理得到完全三维连通的多孔钽医用植入材料、与人体骨组织微观结构相一致, 使该多孔金属植入材料生物相容性、生物安全性好; 本发明方法还具有工艺设备简单、操作成本低, 整个制备过程无污染、对人体无任何副作用、利于保证植入材料的生物安全性, 同时成型速度快、非常利于工业化生产应用。

说明书

一种采用激光选区烧结成型制备多孔钽医用植入材料的方法

技术领域

本发明涉及多孔医用金属植入材料的制备领域，特别涉及一种采用激光选区烧结技术制备多孔医用金属植入材料的方法。

背景技术

多孔医用金属植入材料具有治疗骨组织创伤和股骨组织坏死等重要而特殊的用途，现常见的这类材料有金属不锈钢、多孔金属钛等。作为骨组织创伤和股骨组织坏死治疗使用的多孔植入材料，其孔隙度应达 30~80%，而且孔隙最好全部连通与均匀分布，或根据需要孔隙部分连通与均匀分布，使之既与人体的骨组织生长相一致，又减轻了材料本身的重量，以适合人体植入使用。

而难熔金属钽，由于它具有优秀的生物相容性和力学性能，其多孔材料有望作为替代前述等传统医用金属生物材料，成为主要作为骨组织坏死治疗的生物材料。由于金属钽对人体的无害、无毒、无副作用，以及随着国内外医学的飞速发展，对钽作为人体植入材料认知的进一步深入，人们对人体用多孔金属钽材料的需求变得越来越迫切，对其要求也越来越高。其中作为多孔医用金属钽，如果能具有很高的均匀分布连通孔隙以及与人体相适应的物理机械性能，则是保证新生骨组织正常生长的重要连接件构成材料。

目前多孔钽生物材料的制备方法主要有粉末松装烧结法、泡沫浸渍烧结法，浆料发泡法等等，这些方法都需要应用模具。而生物材料

最大特点是形状复杂，对微小的细节要求高，因此，对成型技术提出了很高的要求，然而传统的成型技术由于受到模具的限制而无法满足要求。

发明内容

本发明的目的在于提供一种简便快捷、成本低的多孔钽医用植入材料的制备方法，制得的多孔钽医用植入材料生物相容性好。

本发明目的通过如下方案实现：

一种多孔钽医用植入材料的制备方法，其特征在于：采用粒径 $\leq 10\ \mu\text{m}$ （优选采用 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 纯钽粉）纯钽粉为原料，直接进行激光选区烧结成型人骨金属仿生材料，激光选区烧结时每层的铺粉厚度在 $60\sim 80\ \mu\text{m}$ ；再对成型的人骨金属仿生材料进行包括烧结、冷却得到多孔钽医用植入材料。

采用上述激光选区烧结制得的成形坯料经烧结、冷却处理得到孔隙完全三维连通的多孔钽医用植入材料、与人体骨组织微观结构相一致，使该多孔金属植入材料生物相容性、生物安全性好。根据相应植入的需要，本发明还可通过调节激光选区烧结成型及烧结的工艺参数来控制最终多孔钽的孔隙度、同时使其力学性能与人体相应的骨组织相一致，避免多孔钽与人体力学性能不匹配而造成的应力集中从而影响植入体的长期效果，以此来满足不同的要求；如调控相应工艺参数可制备替代人体承重部位骨组织如股骨、面骨等多孔钽植入材料，也可制备替代人体非承重骨组织的多孔钽植入材料。本发明激光选区烧结方法中采用的激光烧结器是公知的，激光选区烧结技术（SLS）是

一种基于激光烧结的快速成型的技术，采用激光有选择地分层烧结固体粉末，并使烧结成型的固化层层层叠加生成所需形状的试样，其整个工艺过程包括三维模型的建立及数据处理、铺粉、烧结成形等，目前，可成功进行 SLS 成型加工的材料有石蜡、高分子、金属、陶瓷粉末和它们的复合粉末材料。可根据需要调整成型样品的形状，激光选区烧结器的使用是将设计好的三维模型文件输入到成型设备配套软件中进行激光选区烧结，这是本领域常规技术。本发明方法还具有工艺设备简单、操作成本低，整个制备过程无污染、对人体无任何副作用、利于保证植入材料的生物安全性，同时成型速度快、非常利于工业化生产应用。

进一步，为了制得适合于替代人体承重骨组织的多孔钽医用植入材料，本发明激光选区烧结成型过程优选的工艺参数为：激光功率在 50~65W，扫描速度为 15~25mm/s，扫描间距为 0.05~0.15mm，每层铺粉层厚为 60~80 μm，整个成型过程在氩气保护气氛中进行，氩气纯度大于 99.999%。

更具体地说，本发明多孔钽医用植入材料的制备方法具体如下：

1、激光选区烧结成型：将粒径为 5~10 μm 纯钽粉输送到成型平台上，滚压铺层，再将设计好的多孔钽植入材料的 UG 三维模型文件输入到成型设备配套软件，并进行激光选区烧结；激光选区烧结的工艺参数为：激光功率在 50~65W，扫描速度为 15~25mm/s，扫描间距为 0.05~0.15mm，每层铺粉层厚为 60~80 μm，整个成型过程在氩气保护气氛中进行，氩气纯度大于 99.999%；

2、上述所得成型坯料的真空烧结、冷却：第一个阶段是高温真空烧结阶段，以 $10 \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ ，保温 $30 \sim 60\text{min}$ ，真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1500°C ，保温 $30 \sim 60\text{min}$ ，真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $6 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ ，保温 $120 \sim 240\text{min}$ ，真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；第二个阶段为缓慢冷却阶段，真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ ，保温 $30 \sim 60\text{min}$ ；以 $12 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ ，保温 $60 \sim 90\text{min}$ ；以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800°C ，然后随炉冷却。

为了烧结得更均匀、透彻，使制得的多孔钽植入材料强韧性更好、适合作为替代人体承重部位骨组织如股骨、面股等多孔钽植入材料，上述对成型坯料的烧结工艺优选按如下步骤进行：在真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、保温 $120 \sim 240\text{min}$ 、随炉冷至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，再以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、保温 $180 \sim 240\text{min}$ ，以 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 、保温 $120 \sim 360\text{min}$ 。

为了更充分地消除多孔钽植入材料的内应力、使其组织更均匀，进一步提高韧性，上述烧结、冷却后还进行退火处理，所述退火处理步骤是真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 、保温 $240 \sim 480\text{min}$ ，再以 $2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 $120 \sim 300\text{min}$ ，然后随炉冷却至室温。

本发明所述的激光选区烧结成型过程采用的激光选区烧结装置由粉末缸和成型缸组成，工作时粉末缸活塞(送粉活塞)上升，由铺粉辊将粉末在成型缸活塞(工作活塞)上均匀铺上一层，计算

机根据原型的切片模型控制激光束的二维扫描轨迹，有选择地烧结输送的纯钽粉以形成零件的一个层面。粉末完成一层后，工作活塞下降一个层厚，铺粉系统铺上新的钽粉，控制激光束再扫描烧结新层，如此循环往复，层层叠加，直到三维试样成型，最后，将未烧结的粉末回收到粉末缸中，并取出成型件得到成型坯料，整个激光选区烧结处于一个真空环境中。

最优选地，一种制备多孔钽医用植入材料的方法，按以下步骤进行：

1、激光选区烧结成型：将粒径为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 纯钽粉输送到成型平台上，滚压铺层，再将设计好的多孔钽植入材料的 UG 三维模型文件输入到成型设备配套软件，并进行激光选区烧结；激光选区烧结的工艺参数为：激光功率在 $55 \sim 60\text{W}$ ，扫描速度为 $15 \sim 25\text{mm/s}$ ，扫描间距为 $0.05 \sim 0.15\text{mm}$ ，每层铺粉层厚为 $70 \sim 75 \mu\text{m}$ ，整个成型过程在氩气保护气氛中进行，氩气纯度大于 99.999% ；

2、上述所得成型坯料的真空烧结、冷却、退火：第一个阶段是高温真空烧结阶段，在真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、保温 $120 \sim 240\text{min}$ 、随炉冷至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，再以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、保温 $180 \sim 240\text{min}$ ，以 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 、保温 $120 \sim 360\text{min}$ ；第二个阶段为缓慢冷却阶段，真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ ，保温 $30 \sim 60\text{min}$ ；以 $12 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ ，保温 $60 \sim 90\text{min}$ ；以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800°C ，然后随炉冷却；第三个阶段为退火，真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 、保温 $240 \sim 480\text{min}$ ，再以 $2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 $120 \sim 300\text{min}$ ，然后随炉冷却至室温。

本发明具有如下的有益效果:

本发明激光选区烧结成型工艺制得的多孔钽医用植入材料实现了孔隙完全三维连通,其与人体骨组织微观结构相一致,材料的生物相容性、生物安全性优异,同时本方法还实现了根据需要灵活调整坯料样品的形状。结合优选的烧结后处理等工艺,本发明制得的多孔钽医用植入材料密度可达 $5.00 \sim 7.00 \text{g/cm}^3$,孔隙的分散度高、孔隙度可达 $60 \sim 80\%$,孔隙完全三维连通且分布均匀、生物相容性好,孔径可在 $200 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$;弹性模量可达 $5.0 \sim 6.5 \text{Gpa}$ 、弯曲强度可达 $125 \sim 145 \text{Mpa}$ 、抗压强度可达 $80 \sim 90 \text{Mpa}$,非常适合作为替代人体承重骨组织的植入材料。再者,本发明制备方法工艺简单、易控;整个制备过程无害、无污染、无毒害粉尘,对人体无任何副作用。

附图说明

图 1 是本发明所述制备方法制得多孔钽的微观结构的立式显微镜分析图;从附图可观察到:本发明制得的多孔钽孔隙完全三维连通,且分布均匀。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术人员可以根据上述本发明内容对本发明作出一些非本质的改进和调整。

实施例 1

一种多孔钽医用植入材料的制备方法,将粒径为 $5 \mu\text{m}$ 的纯钽粉末输送到三维打印的平台上,滚压铺层,设计要制备的样品尺寸为 ϕ

10×100mm, 并将其 UG 文件输入成型设备中, 进行激光选区烧结成型。计算机根据原型的切片模型控制激光束的二维扫描轨迹, 有选择地烧结输送的纯钽粉以形成零件的一个层面, 粉末完成一层后, 工作活塞下降 50 μm, 铺粉系统铺上新的钽粉、每层铺粉层厚为 80 μm, 控制激光束再扫描烧结新层, 如此循环往复, 层层叠加, 直到三维试样成型。然后取出成型样品, 放入真空炉中进行高温真空烧结, 以 10~15℃/min 的速率从室温升至 1200℃, 保温 1.0h, 真空度为 1×10^{-4} Pa; 以 10℃/min 的速率升至 1500℃, 保温 1.0h, 真空度为 1×10^{-4} Pa ~ 1×10^{-3} Pa; 以 6℃/min 的速率升至 2100℃, 保温 3h, 真空度为 1×10^{-3} Pa; 烧结完毕, 真空度为 1×10^{-4} Pa ~ 1×10^{-3} Pa; 以 15℃/min 的速率冷却至 1250℃, 保温 1h; 以 13℃/min 的速率冷却至 800℃, 保温 1.5h, 然后随炉冷却; 制得的多孔钽医用植入材料孔隙完全三维连通, 发明人按 GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001 等标准测得其密度为 5.31g/cm³, 孔隙度约为 70%, 抗压强度 65.2MPa, 弯曲强度 73.8MPa, 弹性模量 2.6GPa。

实施例 2

一种多孔钽医用植入材料的制备方法, 将粒径为 10 μm 的纯钽粉末输送到三维打印的平台上, 滚压铺层, 设计要制备的样品尺寸为 φ10×100mm, 并将其 UG 文件输入成型设备中, 进行激光选区烧结成型。计算机根据原型的切片模型控制激光束的二维扫描轨迹, 有选择地烧结输送的纯钽粉以形成零件的一个层面, 粉末完成一层后, 工作活塞下降 50 μm, 铺粉系统铺上新的钽粉, 控制激光束再扫

描烧结新层，如此循环往复，层层叠加，直到三维试样成型；激光选区烧结过程中，激光功率在 65W，扫描速度为 15mm/s，扫描间距为 0.1mm，每层铺粉层厚为 70 μm ，整个成型过程在氩气保护气氛中进行，氩气纯度大于 99.999%。然后取出成型样品，放入真空炉中进行高温真空烧结，以 13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 1250 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 0.5h，真空度为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ；以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1500 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 0.5h，真空度为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa} \sim 1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 2200 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 240min，真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ；烧结完毕，真空度为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa} \sim 1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 1550 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 1h；以 18 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 1200 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 1.5h，以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800 $^{\circ}\text{C}$ ，然后随炉冷却；制得的多孔钽医用植入材料孔隙完全三维连通，发明人按 GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001 等标准测得其密度为 5.82g/cm³，孔隙度约为 65%，抗压强度 70.5MPa，弯曲强度 82.3MPa，弹性模量 3.3GPa。

实施例 3~7：按以下步骤及工艺参数进行，其余同实施例 1。

实施例	纯钽粉粒度	激光选区烧结时激光功率	激光选区烧结时扫描速度	激光选区烧结时扫描间距	激光选区烧结时每层铺粉厚度
3	6 μm	62W	17mm/s	0.08mm	75 μm
4	9 μm	55W	23mm/s	0.05mm	80 μm
5	7 μm	50W	15mm/s	0.12mm	68 μm
6	8 μm	60W	20mm/s	0.15mm	60 μm
7	10 μm	58W	19mm/s	0.13mm	72 μm

实 施 例	烧结、冷却气氛 (Pa) / 温度 (°C) / 时间 (min)	退火气氛 (Pa) / 温度 (°C) / 时间 (min)
3	<p>18°C/min 的速率从室温升至 1580°C，保温 195min、随炉冷至 200°C，真空度为 10^{-3}Pa；</p> <p>以 13°C/min 的速率升至 1600°C，保温 222min，以 10°C/min 升温至 2000 ~ 2200°C、保温 120min；</p> <p>真空度为 10^{-4}Pa ~ 10^{-3}Pa；以 10°C/min 的速率冷却至 1600°C，保温 30min；</p> <p>以 20°C/min 的速率冷却至 1250°C，保温 60min；</p> <p>以 20°C/min 的速率冷却至 800°C，然后随炉冷却</p>	<p>真空度为 10^{-4}Pa ~ 10^{-3}Pa，以 12°C/min 升温至 900°C、保温 280min，再以 3°C/min 冷至 400°C、保温 170min，然后随炉冷却至室温</p>
4	<p>20°C/min 的速率从室温升至 1500°C，保温 240min，随炉冷至 300°C，真空度为 10^{-3}Pa；</p> <p>以 10°C/min 的速率升至 1800°C，保温 180min，真空度为 10^{-3}Pa；</p> <p>以 5°C/min 的速率升至 2000°C，保温 360min，真空度为 10^{-4}Pa；</p> <p>真空度为 10^{-4}Pa ~ 10^{-3}Pa；以 20°C/min 的速率冷却至 1500°C，保温 40min；</p> <p>以 12°C/min 的速率冷却至 1220°C，保温 70min；</p>	<p>不进行退火步骤。</p>

	以 10°C/min 的速率冷却至 800°C，然后随炉冷却	
5	<p>10°C/min 的速率从室温升至 1800°C，保温 120min，随炉冷至 300°C，真空度为 10^{-4}Pa；</p> <p>以 20°C/min 的速率升至 1500°C，保温 240min，真空度为 10^{-3}Pa；</p> <p>以 7°C/min 的速率升至 2100°C，保温 200min，真空度为 10^{-4}Pa；</p> <p>真空度为 10^{-4}Pa ~ 10^{-3}Pa；以 15°C/min 的速率冷却至 1550°C，保温 50min；</p> <p>以 18°C/min 的速率冷却至 1240°C，保温 80min；</p> <p>以 16°C/min 的速率冷却至 800°C，然后随炉冷却</p>	<p>真空度为 10^{-4}Pa ~ 10^{-3}Pa，以 10°C/min 升温至 800°C、保温 240min，再以 2°C/min 冷至 400°C、保温 300min，然后随炉冷却至室温</p>
6	<p>14°C/min 的速率从室温升至 1600°C，保温 185min，随炉冷至 230°C，真空度为 10^{-4}Pa；</p> <p>以 12°C/min 的速率升至 1700°C，保温 210min；</p> <p>以 9°C/min 的速率升至 2150°C，保温 300min，真空度为 10^{-3}Pa；</p> <p>真空度为 10^{-4}Pa ~ 10^{-3}Pa；以 14°C/min 的速率冷却至 1520°C，保温 55min；</p> <p>以 18°C/min 的速率冷却至 1220°C，保温 80min；</p> <p>以 14°C/min 的速率冷却至 800°C，然后随炉冷却</p>	<p>真空度为 10^{-4}Pa ~ 10^{-3}Pa，以 17°C/min 升温至 820°C、保温 480min，再以 5°C/min 冷至 400°C、保温 120min，然后随炉冷却至室温</p>
7	<p>17°C/min 的速率从室温升至 1750°C，保温 135min，随炉冷至 260°C，真空度为 10^{-4}Pa；</p> <p>以 15°C/min 的速率升至 1650°C，保温</p>	<p>真空度为 10^{-4}Pa ~ 10^{-3}Pa，以 20°C/min 升温至 850°C、保温 420min，再以 4°C/min 冷至 400°C、保温</p>

220min; 以 7.5°C/min 的速率升至 2150°C, 保温 160min, 真空度为 10^{-3} Pa; 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa; 以 15°C/min 的速率冷却至 1520°C, 保温 45min; 以 16°C/min 的速率冷却至 1220°C, 保温 60min; 以 13°C/min 的速率冷却至 800°C, 然后随炉冷却	270min, 然后随炉冷却至室温
---	-------------------

所得多孔钽成品三维完全连通、孔隙均匀分布, 生物相容性好,

按前述方法检测结果如下:

实施例	3	4	5	6	7
密度 (g/cm ³)	5.37	5.63	7.00	6.25	5.88
孔隙率 (%)	80	75	60	68	70
弹性模量 (GPa)	5.5	3.5	6.5	5.0	6.1
弯曲强度 (MPa)	135	102	127	130	143
抗压强度 (MPa)	85	72	80	90	83

权利要求书

1、一种采用激光选区烧结成型制备多孔钽医用植入材料的方法，其特征在于：采用粒径 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 纯钽粉为原料，直接进行激光选区烧结成型人骨金属仿生材料，激光选区烧结时的每层铺粉厚度在 $60\sim 80\ \mu\text{m}$ ；再对成型的人骨金属仿生材料进行包括烧结、冷却得到多孔钽医用植入材料。

2、如权利要求1所述的制备方法，其特征在于：所述纯钽粉原料的粒径为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

3、如权利要求1或2所述的制备方法，其特征在于：所述激光选区烧结过程中，激光功率在 $50\sim 65\text{W}$ ，扫描速度为 $15\sim 25\text{mm/s}$ ，扫描间距为 $0.05\sim 0.15\text{mm}$ ，每层铺粉层厚为 $60\sim 80\ \mu\text{m}$ ，整个成型过程在氩气保护气氛中进行，氩气纯度大于 99.999% 。

4、如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，按如下步骤进行：

a、激光选区烧结成型：将粒径为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 纯钽粉输送到成型平台上，滚压铺层，再将设计好的多孔钽植入材料的UG三维模型文件输入到成型设备配套软件，并进行激光选区烧结成型；激光选区烧结的工艺参数为：激光功率在 $50\sim 65\text{W}$ ，扫描速度为 $15\sim 25\text{mm/s}$ ，扫描间距为 $0.05\sim 0.15\text{mm}$ ，每层铺粉层厚为 $60\sim 80\ \mu\text{m}$ ，整个成型过程在氩气保护气氛中进行，氩气纯度大于 99.999% ；

b、将a步骤所得的成型坯料进行真空烧结、冷却：第一个阶段是高温真空烧结阶段，以 $10\sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ ，

保温 30~60min, 真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$; 以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1500°C , 保温 30~60min, 真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$, 以 $6 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$, 保温 120~240min, 真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$; 第二个阶段为缓慢冷却阶段, 真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$; 以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$, 保温 30~60min; 以 $12 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$, 保温 60~90min; 以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800°C , 然后随炉冷却。

5、如权利要求 1 或 2 所述的制备方法, 其特征在于: 对成型坯料的烧结工艺按如下步骤进行: 在真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$, 以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、保温 120~240min、随炉冷至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$, 再以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、保温 180~240min, 以 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 、保温 120~360min。

6、如权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于: 对成型坯料的烧结工艺按如下步骤进行: 在真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$, 以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、保温 120~240min、随炉冷至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$, 再以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、保温 180~240min, 以 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 、保温 120~360min。

7、如权利要求 1、2 或 4 所述的制备方法, 其特征在于: 对成型坯料烧结、冷却后还进行退火处理, 所述退火处理步骤是真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$, 以 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 、保温 240~480min, 再以 $2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 120~300min, 然后随炉冷却至室温。

8、如权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于: 对成型坯料烧结、冷却后还进行退火处理, 所述退火处理步骤是真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim$

10^{-3} Pa, 以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、保温 $240 \sim 480\text{min}$, 再以 $2 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 $120 \sim 300\text{min}$, 然后随炉冷却至室温。

9、如权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于: 对成型坯料烧结、冷却后还进行退火处理, 所述退火处理步骤是真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$, 以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、保温 $240 \sim 480\text{min}$, 再以 $2 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 $120 \sim 300\text{min}$, 然后随炉冷却至室温。

10、如权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于: 对成型坯料烧结、冷却后还进行退火处理, 所述退火处理步骤是真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$, 以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、保温 $240 \sim 480\text{min}$, 再以 $2 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 $120 \sim 300\text{min}$, 然后随炉冷却至室温。

11、如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 按以下步骤进行:

a、激光选区烧结成型: 将粒径为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 纯钽粉输送到成型平台上, 滚压铺层, 再将设计好的多孔钽植入材料的 UG 三维模型文件输入到成型设备配套软件, 并进行激光选区烧结; 激光选区烧结的工艺参数为: 激光功率在 $55 \sim 60\text{W}$, 扫描速度为 $15 \sim 25\text{mm}/\text{s}$, 扫描间距为 $0.05 \sim 0.15\text{mm}$, 每层铺粉层厚为 $70 \sim 75 \mu\text{m}$, 整个成型过程在氩气保护气氛中进行, 氩气纯度大于 99.999% ;

b、上述所得成型坯料的真空烧结、冷却、退火: 第一个阶段是高温真空烧结阶段, 在真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$, 以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^{\circ}\text{C}$ 、保温 $120 \sim 240\text{min}$ 、随炉冷至 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 再以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500 \sim 1800^{\circ}\text{C}$ 、保温 $180 \sim 240\text{min}$, 以 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ 、保温 $120 \sim 360\text{min}$; 第二个阶段为缓慢冷却阶段, 真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$; 以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1500 \sim 1600^{\circ}\text{C}$, 保温 $30 \sim 60\text{min}$; 以 $12 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1200 \sim 1250^{\circ}\text{C}$, 保温 $60 \sim 90\text{min}$; 以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800°C , 然后随炉冷却; 第三个阶段为退火, 真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$, 以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、保温 $240 \sim 480\text{min}$, 再以 $2 \sim 5$

℃/min 冷至 400℃、保温 120 ~ 300min, 然后随炉冷却至室温。

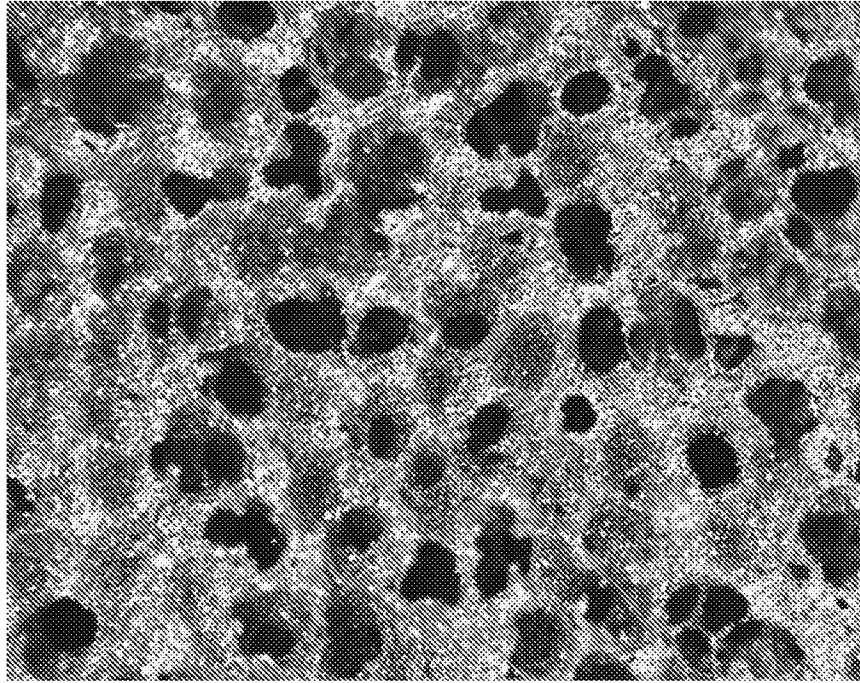


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/088149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C22C, A61L, B22F

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)

CN-PAT, CNKI, EPODOC, WPI: Ta, tatanlum, porous, cancellous, medical, implant+, bone?, laser, selective, SLS, SLM, sinter+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102796910 A (CHONGQING RUNZE PHARMACEUTICAL CO LTD) 28 November 2012 (28.11.2012) claims 1-7	1-11
Y	CN 102205144 A (CHONGQING RUNZE MEDICAL EQUIP & SUPPLIES CO LTD) 05 October 2011 (05.10.2011) claims 1-11	1-11
Y	NIU, Aijun et al. Processing Research on Shaping Porous Metal Material Based on SLS Technology, Metallic Functional Materials, February 2009, volume 16, number 1, pages 13-15	1-11
A	CN 102220508 A (BAOJI LINUO NON-FERROUS METAL CO LTD) 19 October 2011 (19.10.2011) the whole document	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
21 March 2013 (21.03.2013)

Date of mailing of the international search report
18 April 2013 (18.04.2013)

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
LV, Zhe
Telephone No. (86-10) 62085021

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/088149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101660076 A (UNIV BEIJING NORMAL) 03 March 2010 (03.03.2010) the whole document	1-11
A	CN 102166651 A (HEILONGJIANG INST OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 August 2011 (31.08.2011) the whole document	1-11
A	RU 2218242 C2 (AS RUSSIA PHYS INST) 10 December 2003 (10.12.2003) the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/088149

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102796910 A	28.11.2012	None	
CN 102205144 A	05.10.2011	WO 2011120280 A	06.10.2011
		US 2013011691 A	10.01.2013
		EP 2554187 A	06.02.2013
CN 102220508 A	19.10.2011	CN 102220508 B	21.11.2012
CN 101660076 A	03.03.2010	None	
CN 102166651 A	31.08.2011	None	
RU 2218242 C2	10.12.2003	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/088149

Continuation of second sheet, A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/08 (2006.01) i

C22C 27/02 (2006.01) i

B22F 3/11 (2006.01) i

A61L 27/04 (2006.01) i

A61L 27/56 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/088149

A. 主题的分类		
见附加页		
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		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C22C, A61L, B22F		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
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))		
CN-PAT, CNKI, EPODOC, WPI: 钽, 多孔, 医用, 植入, 骨, 激光, 选区, 烧结, Ta, tatanlum, porous, cancellous, medical, implant+, bone?, laser, selective, SLS, SLM, sinter+		
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
PX	CN102796910 A (重庆润泽医药有限公司) 28.11 月 2012 (28.11.2012)	1-11
	权利要求 1-7	
Y	CN102205144 A (重庆润泽医疗器械有限公司) 05.10 月 2011 (05.10.2011)	1-11
	权利要求 1-11	
Y	牛爱军 等, 基于选区激光烧结(SLS) 技术成形多孔金属材料的工艺研究, 金属功能材料, 2 月 2009, 第 16 卷, 第 1 期, 第 13-15 页	1-11
A	CN102220508 A (宝鸡市力诺有色金属材料有限公司) 19.10 月 2011 (19.10.2011) 全文	1-11
A	CN101660076 A (北京师范大学) 03.3 月 2010 (03.03.2010) 全文	1-11
A	CN102166651 A (黑龙江科技学院) 31.8 月 2011 (31.08.2011) 全文	1-11
A	RU2218242 C2 (AS RUSSIA PHYS INST) 10.12 月 2003 (10.12.2003) 全文	1-11
<input 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。		
* 引用文件的具体类型:		“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
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“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
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“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
“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)		“&” 同族专利的文件
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		
“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		
国际检索实际完成的日期 21.3 月 2013 (21.03.2013)	国际检索报告邮寄日期 18.4 月 2013 (18.04.2013)	
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员 吕哲 电话号码: (86-10) 62085021	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/088149

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102796910 A	28.11.2012	无	
CN102205144 A	05.10.2011	WO2011120280 A	06.10.2011
		US2013011691 A	10.01.2013
		EP2554187 A	06.02.2013
CN102220508 A	19.10.2011	CN102220508 B	21.11.2012
CN101660076 A	03.03.2010	无	
CN102166651 A	31.08.2011	无	
RU2218242 C2	10.12.2003	无	

续：第 2 页 A 主题的分类：

C22C 1/08(2006.01) i

C22C 27/02(2006.01) i

B22F 3/11(2006.01) i

A61L 27/04(2006.01) i

A61L 27/56(2006.01) i