

ICS 77.150

H64

北京粉末冶金产业技术 创新战略联盟

团体标准

T/CCPMA XXX—2019

外科植入物用 3D 打印 TC4 粉末

3D printing TC4 powder for Surgical implants

(征求意见稿)

2019 - XX - XX 发布

2019 - XX - XX 实施 北京粉末冶金产业

技术创新战略联盟

发布

目 录

1 范围	2
2 规范性引用文件	2
3 术语和定义	3
3.1 3D 打印 3D Printing.....	3
3.2 外科植入物 Surgical implants	3
3.3 熔融 Fusion	3
3.4 松装密度 Apparent density	3
3.5 振实密度 Tap density	3
3.6 粒度 Particle Size	3
3.7 北京粉末冶金产业技术创新战略联盟 China Powder Metallurgy Alliance	3
4 性能	3
4.1 材料	3
4.2 化学成分	3
4.3 物理性能	4
5 试验方法	5
5.1 粉末取样	5
5.2 化学成分	5
5.3 物理性能	6
6 检验规则	7
6.1 检查及验收	7
6.2 检验结果判定	7
7 标志、包装、运输、贮存及质量证明书	7
7.1 标志	7
7.2 包装、标志、运输、贮存	7
7.3 质量证明书	8
8 合同	8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准只涉及外科植入物用 3D 打印 TC4 粉末（TC4 / TC4 ELI），以后若有其他更新的资料，可对本标准进行修订，或起草新的标准。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。本标准由北京粉末冶金产业技术创新战略联盟（China Powder Metallurgy Alliance 简称“CPMA”）提出并归口。

本标准起草单位：北京环球精博康复辅具技术有限公司、北京隆源自动成型系统有限公司、北京粉末冶金产业技术创新战略联盟。

本标准起草人员：张建鹏、宗贵升、韩伟、王宁、肖志瑜。

本标准首次发布于 2019 年。

外科植入物用 3D 打印 TC4 粉末

1 范围

本标准规定了外科植入物用 3D 打印 TC4 粉末 (TC4 / TC4 ELI) 的主要性能、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存、质量证明书及合同等。

本标准适用于 SLM、EBM 等增材制造工艺的外科植入物用 3D 打印 TC4 粉末。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ASTM 增材制造标准化(设计、软件、原料、工艺、产品): ASTM WK38342, F2971, F3049, F2924, F3122, WK49229

ISO 增材制造标准化(通用原则)ISO52900, ISO52921, ISO 17296

GB/T 13810-2017 外科植入物用钛及钛合金加工材

GBT 3620.1-2016 钛及钛合金牌号和化学成分

GB/T 35021-2018 增材制造 工艺分类及原材料

GB/T 35022-2018 增材制造 主要特性和测试方法 零件和粉末原材料

GB/T 35351-2017 增材制造术语

GB/T 34508-2017 粉床电子束增材制造 TC4 合金材料

GB/T 19077-2016 粒度分析 激光衍射法

GB/T 5162-2006 金属粉末振实密度的测定

GB/T 5314-2011 粉末冶金用粉末取样方法

GB/T 1479.1-2011 金属粉末松装密度的测定第 1 部分:漏斗法

GB/T 1482-2010 金属粉末流动性的测定标准漏斗法(霍尔流速计)

GB/T 4698.2-2011 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 铁量的测定

GB/T 4698.3-2017 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 3 部分:硅量的测定 钼蓝分光光度法

GB/T 4698.4-2017 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 4 部分:锰量的测定 高碘酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

GB/T 4698.7-2011 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 氧量、氮量的测定

GB/T 4698.8-2017 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 8 部分:铝量的测定 碱分离-EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

GB/T 4698.12-2017 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 12 部分:钒量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

GB/T 4698.13-2017 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 13 部分:锆量的测定 EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

GB/T 4698.14-2011 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 碳量的测定

GB/T 4698.15-2011 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 氢量的测定

GB/T 4698.21-1996 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 发射光谱法测定锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜、铅量

GB/T4698.24-2017 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 24 部分：镍量的测定 丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

GB/T 8180-2007 钛及钛合金加工产品的包装、标志、运输和贮存

全国医用增材制造标准化技术委员会，增材制造(3D 打印)标准，增材制造技术术语

《定制式增材制造医疗器械注册技术审查指导原则》（征求意见稿）

《用于增材制造的医用 Ti-6Al-4V 粉末》（征求意见稿）

美国 FDA 医疗 3D 打印指导草案

3 术语和定义

3.1 3D 打印 3D Printing

“Additive Manufacturing”，一种以数字模型文件为基础，运用粉末状金属或塑料等可粘合材料，通过逐层打印的方式来构造物体的技术。

3.2 外科植入物 Surgical implants

通过外科侵入手段且术后给与保留的全部植入人体或取代上皮表面或眼表面的器械；或通过外科侵入手段部分导入人体但至少保留 30 天的医疗器械。

3.3 熔融 Fusion

将两单元或多单元材料以融化的方式结合在一起形成一个单元材料的过程。

3.4 松装密度 Apparent density

粉末的松装密度是指粉末试样自然地充填规定的容器时，单位容积粉末的质量。

3.5 振实密度 Tap density

振实密度是指在规定条件下容器中的粉未经振实时所测得的单位容积的质量。

3.6 粒度 Particle Size

颗粒物料的尺度。

3.7 北京粉末冶金产业技术创新战略联盟 China Powder Metallurgy Alliance

CPMA，团结了粉末冶金新材料、机械、装备及汽车、电力电子等上下游应用领域的主要高校、科研机构、骨干企业及用户单位，是以契约形式组建的产学研组织，是为粉末冶金等战略性新兴产业提供全方位创新服务的新型组织。

其他术语定义可参考 GB/T 35351-2017 标准。

4 性能

4.1 材料

材料为 TC4 粉末（TC4 / TC4 ELI），主要用于外科植入物用 3D 打印，选择符合要求的粉末。

4.2 化学成分

TC4 粉末 (TC4 / TC4 ELI) 的化学成分应符合 GB/T 13810-2017 中相关规定。其中 TC4 的氧含量应不大于 0.17%；TC4 ELI 的氧含量应不大于 0.13%。见表 1 所示。

表 1 化学成分

牌号	化学成分 (质量分数) (%)									
	主要成分			杂质, 不大于						
	Ti	Al	V	Fe	C	O	N	H	其它元素, 不大于	
									单一	总和
TC4	余量	5.5~6.75	3.5~4.5	0.3	0.08	0.17	0.05	0.008	0.1	0.4
TC4 ELI	余量	5.5~6.5	3.5~4.5	0.25	0.08	0.13	0.03	0.008	0.1	0.3

注：其它元素一般主要包括 Mo、Cr、Cu、Mn、Zr、Ni、Si 等微量元素。

4.3 物理性能

4.3.1 粉末粒度及分布

粉末粒度及分布见下表 2。

表 2 粉末粒度及分布

牌号	粉末粒度及分布	
	粒度/ μm	百分比 (%)
TC4	≤ 53	≥ 90
TC4 ELI	≤ 53	≥ 95

注：若需方有特殊要求时，应由供、需双方商定。

4.3.2 粉末形态 (球形度)

粉末形态 (球形度) 在满足外科植入物性能指标的前提下，具体指标应由供、需双方商定。

4.3.3 粉末的松装密度及振实密度

不同 3D 技术，粉末的松装密度见表 3

表 3 粉末的松装密度及振实密度

3D 技术	粉末的松装密度 (g/cm^3)	粉末的振实密度 (g/cm^3)
SLM	≥ 2.2	≥ 2.5
EBM	≥ 2.3	≥ 2.5

注：若需方有特殊要求时，应由供、需双方商定。

4.3.4 粉末的流动性

粉末的松装密度见表 4。

表 4 粉末的流动性

3D 技术	粉末的流动性 (s/50g)
SLM	≤ 50
EBM	≤ 30

注：若需方有特殊要求时，应由供、需双方商定。

5 试验方法

5.1 粉末取样

取样过程中应不改变粉末的性能，在连续流动出料时取样。在垂直于粉流方向上的取样容器的尺寸，应比粉流横截面尺寸大出足够的余量，预防取样过程中粉末滋出。取样容器送入和撤出粉流时，应使各部分粉末流入容器的机会均等。取得的总样应以 15 r/min~30 r/min 的转速旋转 10~15 圈，获得混合样。可参考 GB/T 5314-2011。

5.2 化学成分

TC4 粉末 (TC4 / TC4 ELI) 的化学成分应符合 GB/T 13810-2017 中相关规定。其中 TC4 的氧含量应不大于 0.17%；TC4 ELI 的氧含量应不大于 0.13%。分析按 GB/T4698 进行。

5.2.1 粉末-Al 成分测量

测试方法：

1) 碱分离-EDTA 络合滴定法：粉末试料用硫酸溶解。经氢氧化钠沉淀分离钛、铁、铬、钼、铜、锰及部分钒等元素，在 pH5 的弱酸性介质中，加入 EDTA 络合铝，用乙酸锌标准滴定溶液滴定过量的 EDTA (乙二胺四乙酸)，加入氟化钾络合铝并释放出定量的 EDTA，再用乙酸锌标准滴定溶液滴定释放出的 EDTA，从而求得铝的含量。

2) 电感耦合等离子原子发射光谱法：用盐酸和氢氟酸溶解粉末试料，滴加硝酸氧化钛。用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定，按工作曲线法计算铝的质量浓度，以质量分数表示测定结果。可参考 GB/T4698.8-2017 进行。

5.2.2 粉末-V 成分测量

测试方法：1) 硫酸亚铁铵滴定法：粉末用硫酸溶解，在硫酸介质中用高锰酸钾将氧化钒，在尿素存在下，加入亚硝酸钠还原过量的高锰酸钾，以 N-苯基邻氨基苯甲酸做指示剂，用硫酸亚铁铵标定钒。2) 电子耦合等离子原子发射光谱法：粉末用盐酸和氢氟酸溶解，滴加硝酸氧化钛，用电子耦合等离子原子发射光谱法测定，按曲线法计算钒的含量及百分比。可参考 GB/T4698.12-2017 进行。

5.2.3 粉末-Fe 成分测量

测试方法：

1) 1,10-二氮杂菲分光光度法：粉末试料用盐酸-氢氟酸溶解，加入硝酸氧化铁。加入硼酸，酒石酸，乙酸铵和盐酸羟胺。加入 1,10-二氮杂菲生成 1,10-二氮杂菲铁络合物，分光光度计测定其铁含量。

2) 原子吸收光谱法：粉末试料用盐酸和氢氟酸溶解，加入硝酸氧化铁、铁及其他元素。然后加入硼酸，用原子吸收光谱仪测量试液中铁浓度。

3) 电感耦合等离子体原子发射光谱法：粉末试料用硝酸和氢氟酸或硫酸和氢氟酸溶解，使用电感耦合等离子体(ICP)-原子发射光谱仪测定试样中铁的含量。可参考 GB/T4698.2-2011 进行。

5.2.4 粉末-C 成分测量

测试方法：

在氧气气氛中，粉末中的碳在高频感应炉内被氧化为一氧化碳或二氧化碳，混合气体随载气进入红外检测池，通过与钛标准物质/样品进行曲线对比，测试粉末中碳含量。可参考 GB/T4698.14-2011 进行。

5.2.5 粉末-O、N 成分测量

测试方法：

1) 惰性气体熔融-红外法测定氧：粉末试样中加入助熔剂，装入石墨坩锅中，在惰性气体下与脉冲电极炉中加热，释放出的氧与碳化合生成一氧化碳和二氧化碳。混合气体随载气进入红外检测池，通过与钛标准物质/样品进行曲线对比，测试粉末中氧含量。

2) 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法测氮：粉末试样用氢氟酸，在强碱性介质中氮以氨的形式蒸馏分离，与奈斯勒试剂形成有色络合物，与分光光度计波长 420nm 处测量吸光度值。可参考 GB/T4698.7-2011 进行。

5.2.6 粉末-H 成分测量

测试方法：粉末试样加入锡助熔剂，置于石墨坩锅中，在惰性气氛下加热熔化，氢以分子态释放并进入载气流

中。氢分子与释放出的其他气体（如一氧化碳等）分离后在热导池中检测；或氢分子随载气流通过热的氧化铜后转化为水，在特定的红外池中检测。本方法适用于使用自动化材料氢分析仪，用已知氢含量的标准物质/样品进行校准。可参考 GB/T 4698.15-2011 进行。

5.2.7 粉末-其他微量元素成分测量

其它元素一般主要包括 Mo、Cr、Cu、Mn、Zr、Ni、Si 等微量元素。硅量按照 GB/T 4698.3-2017 中的规定进行，采用钼蓝分光光度法测量；钼量、铬量和铜量按照 GB/T 4698.21-1996 中的规定进行，采用发射光谱法测定；锰量按照 GB/T 4698.4-2017 中的规定进行，采用高碘酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定；钨量按照 GB/T 4698.13-2017 中的规定进行，采用 EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；镍量按照 GB/T 4698.24-2017 中的规定进行，采用丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

5.3 物理性能

5.3.1 粉末粒度

测试方法：颗粒样品以合适的浓度分散于适宜的液体或气体中，使其通过单色光束（通常是激光），当光遇到颗粒后以不同角度散射，由多元探测器测量散射光，存储这些与散射图样有关的数值并用于随后的分析。通过适当的光学模型和数学过程，转换这些量化的散射数据，得到一系列离散的粒径段上的颗粒体积相对于颗粒总体积的百分比，从而得出颗粒粒度体积分布。可参考 GB/T19077-2016 进行。

5.3.2 粉末球形度

测试方法：粉末球形度测试可采用激光粒度仪、沉降粒度仪、库尔特粒度仪、颗粒图像工作站进行测量；

1) 激光粒度仪：粒度与光的散射角度建立对应关系推算出粒径大小-间接法；2) 沉降粒度仪：粒度与沉降过程的时间建立对应关系推算出粒径的分布状况-间接法；3) 库尔特粒度仪：粒度与电阻的阻值建立对应关系推算出粒径大小-间接法；4) 颗粒图像工作站：直接获得照片对应比例尺即可直接获得粒径大小和球形度-直接法；若需方有特殊要求时，应由供、需双方商定。

5.3.3 粉末的松装密度及振实密度

测试方法：

1) 粉末的松装密度：在松装状态下完全充满已知量杯的粉末质量，将漏斗置于量杯上部确定距离处。使粉末从漏斗自由落入量杯，以获得松装状态。可参考 GB/T 1479.1-2011 进行。

2) 粉末的振实密度：将一定量的粉末装在容器中，通过振动装置振动，直至粉末的体积不再减少。粉末的质量除以振实后的体积得到它的振实密度。若需方有特殊要求时，应由供、需双方商定。振实也可采用人工操作方式。可参考 GB/T 5162-2006 进行。

5.3.4 粉末的流动性

测试方法：测量 50g 金属粉末流过标准尺寸漏斗孔所需的时间。可参考 GB/T 1482-2010 进行。

6 检验规则

6.1 检查及验收

1) 产品应由供方进行检验保证产品质量符合本标准及合同或订货单的规定,并填写质量证明书。 2) 需方应对收到的产品按本标准及合同或订货单的规定进行检验（或者送检），若遇特殊情况时，应由供、需双方商定，争议的解决适用中华人民共和国法律。

6.2 检验结果判定

1) TC4 粉末（TC4 / TC4 ELI）的化学成分检验结果不合格，允许另取双倍份数试样对不合格元素进行重复检验。若重复检验结果仍不合格，判该批产品不合格。

2) TC4 粉末（TC4 / TC4 ELI）的粒度、松装密度、振实密度及流动性等检验中，若检验结果不合格，则从该批产品中取双倍数量的试样进行该不合格项目的重复检验。若重复检验仍不合格，判该批产品不合格。

7 标志、包装、运输、贮存及质量证明书

7.1 标志

检验合格的产品应有如下标志：

- a) 产品名称；
- b) 供方名称；
- c) 产品牌号；
- d) 产品规格；
- e) 产品批号；
- f) 产品生产日期、包装日期及有效期；
- g) 产品的净重及毛重；
- h) 必要的危险化学品识别信息（例如易燃、易爆等）；
- i) 本标准编号；

7.2 包装、标志、运输、贮存

粉末的包装、标志、运输、贮存应符合 GB/T 8180 规定。粉末的包装可采用真空塑封或氩气等适用的保护气体进行包装。若需方有特殊要求时，应由供、需双方商定，约定其它经验证有效的包装方式；粉末产品应在有遮盖物的环境下进行运输，运输过程应防

止雨淋受潮、严禁剧烈碰撞和机械挤压，搬运过程应轻装轻卸、切勿倒置，严禁接近火种及火源。应贮存在通风、干燥、阴凉、无腐蚀性侵蚀的环境中，严禁与氧化剂、酸碱类物质一起存放。

7.3 质量证明书

每批的粉末产品应附有质量说明书，注明：

- a) 产品名称；
- b) 供方名称；
- c) 产品牌号；
- d) 产品规格；
- e) 产品批号；
- f) 产品生产日期、包装日期及有效期； g)
- 产品的净重及毛重； h) 各项分析检验结果及
- 质量检验部门印记； i) 本标准编号；

8 合同

按本标准订购产品合同应包括如下内容：

- a) 产品名称；
 - b) 供方名称； c) 产品
 - 牌号； d) 产品规格； e)
 - 产品的净重及毛重； f)
 - 本标准编号； g) 其他
-