



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102796898 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201110296575. 9

(22) 申请日 2011. 09. 29

(71) 申请人 重庆润泽医药有限公司

地址 400042 重庆市渝北区勤业路 9 号

(72) 发明人 叶雷

(74) 专利代理机构 重庆弘旭专利代理有限责任

公司 50209

代理人 周韶红

(51) Int. Cl.

C22C 1/08 (2006. 01)

C22C 27/02 (2006. 01)

A61L 27/04 (2006. 01)

A61L 27/56 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种医用多孔金属植入材料的制备方法

(57) 摘要

一种医用多孔金属植入材料的制备方法, 将钽粉与造孔剂、成型剂混合成混合粉末, 再经造粒、注射入模具成型、脱模、脱脂、烧结和热处理制得替代牙骨组织的医用多孔金属植入材料; 造孔剂为碳酸氢钠、尿素、氯化钠、甲基纤维素、乙基纤维素中的一种或多种, 成型剂为聚乙烯醇、硬脂酸、硬脂酸锌、石蜡、合成橡胶中的一种或多种; 所述脱脂过程是以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率逐步升温至 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$, 以氩气通入构成保护气氛并保温 $60\text{min} \sim 240\text{min}$; 所述热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。制得的多孔钽材料, 经过测试非常适合用于作为替代牙骨组织的医用植入材料。

1. 一种医用多孔金属植入材料的制备方法,将钽粉与造孔剂、成型剂混合成混合粉末,再经造粒、注射入模具成型、脱模、脱脂、烧结和热处理制得替代牙骨组织的医用多孔金属植入材料;其特征在于:所述造孔剂为碳酸氢钠、尿素、氯化钠、甲基纤维素、乙基纤维素中的一种或多种,所述成型剂为聚乙烯醇、硬脂酸、硬脂酸锌、石蜡、合成橡胶中的一种或多种;所述脱脂过程是以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率逐步升温至 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$,以氩气通入构成保护气氛并保温 $60\text{min} \sim 240\text{min}$;所述热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。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述造粒过程是在工作温度为 $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 、工作压力为 $12 \sim 15\text{MPa}$ 下将所述混合粉末造粒成粒径不高于 $20\mu\text{m}$ 的圆形颗粒,将所述圆形颗粒注射入模具的温度为 $380 \sim 540^{\circ}\text{C}$ 、压力为 $72 \sim 90\text{MPa}$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于:所述混合粉末中成型剂的用量为 $5 \sim 10\%$ 、造孔剂的用量为 $20 \sim 30\%$ 、余量为钽粉,以体积百分含量计;所述脱模时间为 $6 \sim 9\text{s}$ 。

4. 如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:所述成型剂为石蜡占 $7 \sim 9\%$ 、造孔剂为乙基纤维素占 $26 \sim 29\%$ 、余量为钽粉,均以体积百分含量计。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:所述石蜡占 8% 、乙基纤维素占 27% 、余量为钽粉,均以体积百分含量计;所述脱模时间为 7s 。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于:所述替代牙骨组织的多孔钽材料的制备中脱脂过程是以 $1 \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 400°C ,保温 $60 \sim 120\text{min}$,以 $1.5 \sim 2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 400°C 升至 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$,保温 $180 \sim 240\text{min}$;所述造粒过程的温度为 $510 \sim 535^{\circ}\text{C}$ 、工作压力为 13MPa 下将所述混合粉末造粒成粒径 $10 \sim 20\mu\text{m}$ 的圆形颗粒,将所述圆形颗粒注射成型的温度为 $465 \sim 490^{\circ}\text{C}$ 、压力为 $83 \sim 85\text{MPa}$ 。

7. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:所述替代牙骨组织的多孔钽材料的制备中脱脂过程是以 $1 \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 400°C ,保温 $60 \sim 120\text{min}$,以 $1.5 \sim 2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 400°C 升至 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$,保温 $180 \sim 240\text{min}$;所述造粒过程的温度为 $510 \sim 535^{\circ}\text{C}$ 、工作压力为 13MPa 下将所述混合粉末造粒成粒径 $10 \sim 20\mu\text{m}$ (进一步优选为 $13\mu\text{m}$) 的圆形颗粒,将所述圆形颗粒注射成型的温度为 $465 \sim 490^{\circ}\text{C}$ 、压力为 $83 \sim 85\text{MPa}$ 。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于:所述真空烧结条件还包括有:真空度不低于 10^{-3}Pa ,以 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$,保温 $1\text{h} \sim 2\text{h}$ 后;再以低于 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $2000 \sim 2200^{\circ}\text{C}$,至少保温 $2\text{h} \sim 4\text{h}$;

真空烧结后的冷却条件还包括有:真空度不低于 10^{-3}Pa ,以不高于 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$,不低于 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 渐降冷却速率方式,对烧结多孔体分段降温冷却至 800°C ,各段保温时间 $30\text{min} \sim 90\text{min}$,然后随炉冷却至常温。

9. 如权利要求 1、2、3 或 7 所述的制备方法,其特征在于:所述热处理条件为真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$,以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、保温 $260 \sim 320\text{min}$,再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 120min ,再以 $18^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 23^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却至室温。

10. 如权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于:所述真空烧结条件还包括有:以 $10 \sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 $1200 \sim 1250^{\circ}\text{C}$,保温 $30 \sim 60\text{min}$,真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$;

以 10 ~ 20℃ /min 的速率升至 1500℃, 保温 30 ~ 60min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa, 以 6 ~ 20℃ /min 的速率升至 2000 ~ 2200℃, 保温 120 ~ 240min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa; 真空烧结后的冷却条件还包括有: 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa; 以 10 ~ 20℃ /min 的速率冷却至 1500 ~ 1600℃, 保温 30 ~ 60min; 以 12 ~ 20℃ /min 的速率冷却至 1200 ~ 1250℃, 保温 60 ~ 90min; 以 10 ~ 20℃ /min 的速率冷却至 800℃, 然后随炉冷却; 所述真空退火条件为: 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa, 以 15℃ /min 升温至 800 ~ 900℃、保温 260 ~ 320min, 再以 3℃ /min 冷至 400℃、保温 120min, 再以 18℃ /min ~ 23℃ /min 冷却至室温。

一种医用多孔金属植入材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种医用金属植入材料的制备方法,尤其是涉及一种医用多孔金属植入材料的制备方法。

背景技术

[0002] 多孔医用金属植入材料具有治疗骨组织创伤、股骨组织坏死和替代致密骨组织如牙骨等重要而特殊的用途,现常见的这类材料有多孔金属不锈钢、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,或根据需要使之既与人体骨组织生长相一致,又减轻了材料本身的重量,以适合人体植入使用。

[0003] 而难熔金属钽,由于它具有优秀的生物相容性,其多孔材料有望作为替代前述等传统医用金属生物材料。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,人们对人体植入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。其中作为多孔医用植入金属钽,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,则其有望作为一种新型的骨组织替代材料。

[0004] 作为医用植入的多孔金属材料就像一般的多孔金属材料那样基本上是以粉末烧结法为主要的加工方法,特别是为获取孔隙连通与均匀分布的多孔金属泡沫结构采用粉末烧结法中的金属粉末浆料在有机泡沫体上的浸渍后干燥再烧结简称泡沫浸渍法居多。关于粉末烧结所获得的多孔金属材料通常其金属力学性能并不是很好,其主要原因是工艺上如何安排成孔介质的支撑与消除关系、金属粉末烧结过程中的塌陷问题。而已知的文献报道中均没有很好的解决方法而放任自然。

[0005] 采用金属粉末烧结法制造多孔钽的文献报道很少,特别是以获得医用植入材料为目的的多孔钽粉末烧结法文献报道几乎没有。可以参考的是公开号为 CN200510032174,名称“三维通孔或部分孔洞彼此相连多孔金属泡沫及其制备方法”以及 CN200710152394,名称“一种新型多孔泡沫钨及其制备方法”。然而其所获得的多孔金属或是为过滤材料用,或是为航空航天及其它高温场合用而非作为医用金属植入材料使用,再者所加工的多孔金属也非多孔钽。

[0006] 关于多孔钽,US5282861 公开了一种应用于松质骨植入体、细胞和组织感受器的开孔钽材料及其制备。这种多孔钽由纯商业钽制成,它以聚亚氨酯前体进行热降解得到的碳骨架为支架,该碳骨架呈多重的十二面体,其内为网格样结构,整体遍布微孔,孔隙率可高达 98%,再将商业纯钽通过化学蒸气沉积、渗透的方法结合到碳骨架上以形成多孔金属微结构,简称为化学沉积法。这种方法所获得的多孔钽材料其表面的钽层厚度在 40 ~ 60 μm 之间;在整个多孔材料中,钽重约占 99%,而碳骨架重量则占 1%左右。文献进一步记载,该多孔材料的抗压强度 50 ~ 70MPa,弹性模量 2.5 ~ 3.5GPa,抗拉强度 63MPa,塑性变形量 15%。但是将它作为致密骨组织如牙骨等医用植入材料的多孔钽,其材料的力学性能如延

展性、抗压强度、弯曲强度等有明显不足之处,而且会影响到后续的对多孔钽材料本身的加工,例如成型件的切割等。同样在前述的金属粉末烧结法所获得的产品也均存在这样的不足。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种生物相容性与力学性好的医用多孔金属植入材料的制备方法。

[0008] 本发明的目的是通过如下技术手段实现的:

[0009] 一种医用多孔金属植入材料的制备方法,将钽粉与造孔剂、成型剂混合成混合粉末,再经造粒、注射入模具成型、脱模、脱脂、烧结和热处理制得替代牙骨组织的医用多孔金属植入材料;其特征在于:所述造孔剂为碳酸氢钠、尿素、氯化钠、甲基纤维素、乙基纤维素中的一种或多种,所述成型剂为聚乙烯醇、硬脂酸、硬脂酸锌、石蜡、合成橡胶中的一种或多种;所述脱脂过程是以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率逐步升温至 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$,以氩气通入构成保护气氛并保温 $60\text{min} \sim 240\text{min}$,所述热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 $120 \sim 300\text{min}$ 。

[0010] 在医用多孔钽材料的研发过程中,制备路线众多,但发明人创造性地提出了采用上述工艺步骤制备致密医用多孔钽植入材料,特别是采用的上述热处理工艺,充分地消除了内应力、使多孔钽材料的组织更均匀、大大提高了所制得的多孔钽材料的韧性。

[0011] 为了使制得的替代牙骨组织的多孔钽材料孔隙率合适、以使生物相容性优异,同时提高其材料的力学性能,上述造粒过程是在工作温度为 $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 、工作压力为 $12 \sim 15\text{MPa}$ 下将所述混合粉末造粒成粒径不高于 $20\mu\text{m}$ 的圆形颗粒,将所述圆形颗粒注射入模具的温度为 $380 \sim 540^{\circ}\text{C}$ 、压力为 $72 \sim 90\text{MPa}$ 。

[0012] 本发明采用的原料钽粉的平均粒径小于 $43\mu\text{m}$ 、氧含量小于 0.1% ,为市售产品;上述造孔剂、成型剂也均为市售产品。本发明真空环境优选采用真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空条件。

[0013] 在研发过程中发明人进一步研究发现,若上述制备中控制不好,虽可制得如上所述适合用于替代牙骨的医用植入材料但产品合格率不高;如粉末压制成型难、在压制后部分易出现分层、不均匀,脱脂后部分会出现裂纹等技术问题。

[0014] 为了使粉末压制过程中成型更容易,从而提高成品率、成品孔隙均匀性、使制备过程更稳定,上述混合粉末中成型剂的用量为 $5 \sim 10\%$ 、造孔剂的用量为 $20 \sim 30\%$ 、余量为钽粉,以体积百分含量计(以体积百分含量计是通过最终多孔钽材料的情况直接推算的单位,在上述混合粉末称量中还是根据相应物质的密度计算出其对应的质量称量的),进一步优选为成型剂为石蜡占 $7 \sim 9\%$ 、造孔剂为乙基纤维素占 $26 \sim 29\%$ 、余量为钽粉,更进一步优选为石蜡占 8% 、乙基纤维素占 27% 、余量为钽粉,均以体积百分含量计;上述脱模时间优选为 $6 \sim 9\text{S}$,进一步优选为 7S 。

[0015] 为了使脱脂过程中胚体更稳定、减少易出现的部分胚体变形、孔径不均匀,从而进一步提高成品率、生产质量稳定性,在上述替代牙骨组织的多孔钽材料的制备中脱脂过程优选以 $2.5 \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率逐步升温至 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、以氩气通入构成保护气氛并保

温 150min ~ 240min, 更进一步优选以 2.5°C /min 的速率逐步升温至 400 ~ 800°C、以氩气通入构成保护气氛并保温 220min, 最优选地, 上述脱脂是以 1 ~ 3°C /min 的速率从室温升至 400°C, 保温 60 ~ 120min, 以 1.5 ~ 2.5°C /min 的速率从 400°C 升至 600 ~ 800°C, 保温 180 ~ 240min; 上述造粒过程优选的温度为 510 ~ 535°C、工作压力为 13MPa 下将所述混合粉末造粒成粒径 10 ~ 20 μm (更优选为 13 μm) 的圆形颗粒, 将所述圆形颗粒注射成型的温度为 465 ~ 490°C、压力为 83 ~ 85MPa。

[0016] 本发明另一方面的进一步的特点是: 真空烧结条件还包括有: 真空度不低于 10^{-3} Pa, 以 10 ~ 20°C /min 的升温速率从室温升至 1200°C ~ 1500°C, 保温 1h ~ 2h 后; 再以低于 20°C /min 的升温速率升温至 2000 ~ 2200°C, 至少保温 2h ~ 4h。

[0017] 真空烧结后的冷却条件还包括有: 真空度不低于 10^{-3} Pa, 以不高于 25°C /min, 不低于 10°C /min 渐降冷却速率方式, 对烧结多孔体分段降温冷却至 800°C, 各段保温时间 30min ~ 90min, 然后随炉冷却至常温。

[0018] 在此基础上更进一步的特点是: 所述脱脂处理条件还包括有: 逐步升温至 600 ~ 800°C, 具体是以纯净氩气 (99.9999%) 通入构成保护气氛, 以 1 ~ 3°C /min 的速率从室温升至 400°C, 保温 60 ~ 120min, 以 1.5 ~ 2.5°C /min 的速率从 400°C 升至 600 ~ 800°C, 保温 180 ~ 240min; 所述真空烧结条件还包括有: 以 10 ~ 15°C /min 的速率从室温升至 1200 ~ 1250°C, 保温 30 ~ 60min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa; 以 10 ~ 20°C /min 的速率升至 1500°C, 保温 30 ~ 60min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa, 以 6 ~ 20°C /min 的速率升至 2000 ~ 2200°C, 保温 120 ~ 240min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa; 真空烧结后的冷却条件还包括有: 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa; 以 10 ~ 20°C /min 的速率冷却至 1500 ~ 1600°C, 保温 30 ~ 60min; 以 12 ~ 20°C /min 的速率冷却至 1200 ~ 1250°C, 保温 60 ~ 90min; 以 10 ~ 20°C /min 的速率冷却至 800°C, 然后随炉冷却; 所述热处理条件为: 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa, 以 15°C /min 升温至 800 ~ 900°C、保温 260 ~ 320min, 再以 3°C /min 冷至 400°C、保温 120min, 再以 18°C /min ~ 23°C /min 冷却至室温。

[0019] 金属钽和铌的性质极类似, 上述方法同样也适合医用多孔铌材料的制备。

[0020] 本发明多孔金属材料制备方法采用了注射成型法, 使得最终多孔钽材料中杂质的含量极低, 有效地提高了生物相容性和生物安全性; 对本发明造粒、注射成型、脱脂、烧结及退火步骤的工艺条件优化, 使得成品率高、成品孔径均匀性更好、使制备过程更稳定、质量稳定性好, 有效地消除了热应力、使多孔钽材料的组织更均匀, 以进一步提高多孔钽的力学性能如强度、韧性同时都得到提高, 特别是采用的上述热处理工艺, 充分地消除了内应力、使多孔钽材料的组织更均匀、大大提高了所制得的多孔钽材料的韧性。众所周知, 产品的合格率、生产稳定性由人为操作因素决定和工艺路线本身决定、人为操作终归会处于高标准化趋于正常水平, 因此生产质量稳定性主要由本身工艺决定, 本发明制备工艺其成品合格率高、生产稳定, 产品合格率高达 93.0% ~ 95.0%。本发明制得的多孔钽成品孔隙分布均匀且连通, 生物相容性好。制得的多孔钽材料, 经过测试其杂质含量可低于 0.2%、密度可达 11.67 ~ 13.34g/cm³, 孔隙度可达 20 ~ 30%, 孔隙直径可达 12 ~ 25 μm、弹性模量可达 6.0 ~ 7.0Gpa、延伸率达 14.0 ~ 15.0%、弯曲强度可达 120 ~ 150Mpa、抗压强度可达 90 ~ 110Mpa。

具体实施方式

[0021] 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。

[0022] 实施例 1:称取石蜡、平均粒径小于 43 微米氧含量小于 0.1% 的钽粉和乙基纤维素混合均匀成混合粉末,其中石蜡占 8%、乙基纤维素占 27%、钽粉占 65%,均以体积百分含量计。造粒:在工作温度为 510 ~ 520℃、工作压力为 12 ~ 13MPa 下将所述混合粉末造粒成粒径 10 ~ 13 μm 的圆形颗粒。注射成型:将所述圆形颗粒注射入模具的温度为 465 ~ 490℃、压力为 83 ~ 85MPa。脱模时间:6 ~ 7S。脱脂处理:真空度 10^{-4} Pa,以 1 ~ 3℃/min 的速率从室温升至 400℃,保温 60 ~ 120min,以 1.5 ~ 2.5℃/min 的速率从 400℃升至 600 ~ 800℃,保温 180 ~ 240min。真空烧结:在真空炉中烧结,烧结温度 2000℃,保温 2 小时,真空度 10^{-4} Pa,烧结过程充氩气保护,取出产品后去除表面灰尘及污物,热处理:空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa,以 15℃/min 升温至 800 ~ 900℃、保温 260 ~ 320min,再以 3℃/min 冷至 400℃、保温 120min,再以 18℃/min ~ 23℃/min 冷却至室温,得多孔钽成品。

[0023] 发明人按 GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001 等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测:其杂质含量低于 0.2%,其孔隙分布均匀,密度 12.54g/cm³,孔隙率 25%,孔隙平均直径 23 μm,弹性模量 6.6GPa,延伸率 14.5%,弯曲强度 132MPa,抗压强度 100MPa。该多孔钽非常适合用于替代人体牙骨组织的医用植入材料。

[0024] 实施例 2:称取聚乙烯醇、平均粒径小于 43 微米氧含量小于 0.1% 的钽粉和碳酸氢钠混合均匀成混合粉末,其中聚乙烯醇占 6%、碳酸氢钠占 29%、钽粉占 65%,均以体积百分含量计。造粒:在工作温度为 450℃、工作压力为 15MPa 下将所述混合粉末造粒成粒径 20 μm 的圆形颗粒。注射成型:将所述圆形颗粒注射入模具的温度为 540℃、压力为 90MPa。脱模时间:9S。脱脂处理:真空度 10^{-4} Pa,以 1℃/min 的升温速率从室温升温至 400℃、保温 60min;再以 2.5℃/min 的升温速率从 400℃升温至 800℃,保温时间 180 分钟。真空烧结:在真空炉中烧结,烧结温度 2100℃,保温 4 小时,真空度 10^{-4} Pa,烧结过程充氩气保护,取出产品后去除表面灰尘及污物,热处理步骤:真空度为 10^{-3} Pa,以 10℃/min 升温至 800 ~ 900℃、保温 480min,再以 5℃/min 冷至 400℃、保温 120min,制得多孔钽成品。

[0025] 发明人按 GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001 等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测:其杂质含量低于 0.2%,其孔隙分布均匀,密度 11.74g/cm³,孔隙率 30%,孔隙平均直径 24 μm,弹性模量 6.2GPa,延伸率 14.0%,弯曲强度 133MPa,抗压强度 92MPa。该多孔钽非常适合用于替代人体牙骨组织的医用植入材料。

[0026] 实施例 3:称取硬脂酸锌、平均粒径小于 43 微米氧含量小于 0.1% 的钽粉和甲基纤维素混合均匀成混合粉末,其中硬脂酸锌占 10%、甲基纤维素占 23%、钽粉占 67%,均以体积百分含量计。造粒:在工作温度为 650℃、工作压力为 12MPa 下将所述混合粉末造粒成粒径 10 μm 的圆形颗粒。注射成型:将所述圆形颗粒注射入模具的温度为 380℃、压力为 72MPa。脱模时间:6S。脱脂处理:真空度 10^{-4} Pa,以 3℃/min 的升温速率从室温升温至 400℃、保温 120min;再以 1.5℃/min 的升温速率从 400℃升温至 750℃,保温时间 240 分

钟。真空烧结：在真空炉中烧结，烧结温度 2200℃，保温 2.5 小时，真空度 10^{-3} Pa，烧结过程充氩气保护，冷却出炉，去除产品表面灰尘及污物，热处理：是真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa，以 10℃/min 升温至 800 ~ 900℃、保温 480min，再以 2℃/min 冷至 400℃、保温 300min，制得多孔钽材料。

[0027] 发明人按 GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001 等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测：其杂质含量低于 0.2%，其孔隙分布均匀，密度 13.30g/cm³，孔隙率 20%，孔隙平均直径 20 μm，弹性模量 7.0GPa，延伸率 14.82%，弯曲强度 138MPa，抗压强度 95MPa。该多孔钽非常适合用于替代人体牙骨组织的医用植入材料。

[0028] 实施例 4：一种多孔钽，它以粒径小于 43 μm、氧含量小于 0.1% 的金属钽粉，聚乙烯醇和碳酸氢钠混合粉为原料，再经造粒、注射成型、脱模、脱脂处理、真空烧结、真空退火处理制得。

[0029] 其中，聚乙烯醇占 7%、碳酸氢钠占 20%、金属钽粉占 73%，以体积百分含量计；

[0030] 造粒：在工作温度为 520℃、工作压力为 14MPa 下将所述混合粉末造粒成粒径 16 μm 的圆形颗粒；

[0031] 注射成型及脱模：将所述圆形颗粒注射入模具的温度为 468℃、压力为 76MPa。脱模时间：8S；

[0032] 随后将混合粉末放入非氧化气氛炉中以一定的升温速率升温至 800℃，保护气氛为 99.999% 氩气进行脱脂处理，其在升温之前先通入纯净氩气至少 30min 以排除炉内空气，控温过程：以 1.5℃/min 的速率从室温升至 400℃，保温 88min，氩气通入量 0.5L/min；以 2.0℃/min 的速率从 400℃ 升至 800℃，保温 195min，氩气通入量 1L/min；再关闭电源，脱脂后的样品随炉冷却，氩气通入量 1L/min，直至冷却至室温时关闭氩气；

[0033] 对于脱脂处理后的样品随钨器置于高真空高温烧结炉内以一定的升温速率升温至 2200℃ 进行真空烧结，在升温之前烧结炉的真空度至少要达到 10^{-4} Pa，以 10 ~ 15℃/min 的速率从室温升至 1200℃，保温 30min，真空度为 10^{-4} Pa；以 10℃/min 的速率升至 1500℃，保温 30min，真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa；以 6℃/min 的速率升至 2200℃，保温 120min，真空度为 10^{-3} Pa；烧结完毕，真空度为 10^{-3} Pa，以 10 ~ 15℃/min 的速率冷却至 1600℃，保温 30min；以 12℃/min 的速率冷却至 1200℃，保温 60min；以 10℃/min 的速率冷却至 800℃，然后随炉冷却；

[0034] 对于真空烧结冷却后的样品随刚玉容器置于真空退火炉中以一定的升温速率升温进行去应力退火处理，在升温之前退火炉内的真空度至少要达到 10^{-4} Pa，所述热处理步骤是真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa，以 15℃/min 升温至 800 ~ 900℃、保温 330min，再以 2.5℃/min 冷至 400℃、保温 230min，制得多孔钽。

[0035] 发明人按 GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001 等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测：其杂质含量低于 0.2%，其孔隙分布均匀，密度 12.87g/cm³，孔隙率 23%，孔隙平均直径 20 μm，弹性模量 6.6GPa，弯曲强度 137MPa，抗压强度 103MPa。经长期测试，该制备工艺产品合格率高达 94.3%。该多孔钽非常适合用于替代人体牙骨组织的医用植入材料。

[0036] 在上述实施例 4 给出的方法中，我们还可以对其中的各种条件作其他选择同样能

得到本发明所述的多孔钽,其余步骤同实施例 4。

[0037]

实施例	钽粉粒径 (微米) / 氧含量小于 (%)	造孔剂及其所占的体积百分比 (%)	成型剂及其所占的体积百分比 (%)	造粒温度及压力, 所得圆形颗粒粒径	注射成型温度及压力	脱模时间
5	小于 38/0.1%	尿素和碳酸氢钠, 26%	硬脂酸和石蜡, 9%	510°C 、 15MPa , 11 μ m	465°C 、 86MPa	5.8S
6	小于 40/0.1%	甲基纤维素, 30%	丁苯橡胶和石蜡, 5%	650°C 、 13MPa , 15 μ m	380°C 、 72 MPa	6S
7	小于 35/0.1%	乙基纤维素, 20%	硬脂酸锌, 7%	450°C 、 12MPa , 17 μ m	540°C 、 90 MPa	9S
8	小于 41/0.1%	尿素, 26%	异戊橡胶, 10%	535°C 、 14MPa , 14 μ m	490°C 、 83 MPa	7.6S

[0038] 所得多孔钽成品经过测试其杂质含量可低于 0.2%、密度可达 11.67 ~ 13.34g/cm³, 孔隙度可达 20 ~ 30%, 孔隙直径可达 12 ~ 25 μ m、弹性模量可达 6.0 ~ 7.0Gpa、延伸率达 14.0 ~ 15.0%、弯曲强度可达 120 ~ 150Mpa、抗压强度可达 90 ~ 110Mpa, 适用于作为替代人体牙骨组织的医用植入材料。