



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102796905 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201110301063. 7

(22) 申请日 2011. 09. 29

(73) 专利权人 温州智创科技有限公司

地址 325000 浙江省温州市龙湾高新技术产业园鳌江南路 81 号 B 幢二楼

(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.

A61L 27/04(2006. 01)

A61L 27/56(2006. 01)

C22C 1/08(2006. 01)

C22C 27/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5282861 A, 1994. 02. 01, 说明书第 3 栏第 19 行至第 9 样第 66 行.

CN 101549175 A, 2009. 10. 07, 说明书第 2 页第 3 段至第 3 页第 4 段.

节云峰等. 烧结温度对泡沫铌力学性能及微观组织的影响. 《中国有色金属学报》. 2010, 第 20 卷 (第 10 期), 第 2014-2018 页.

审查员 田刚

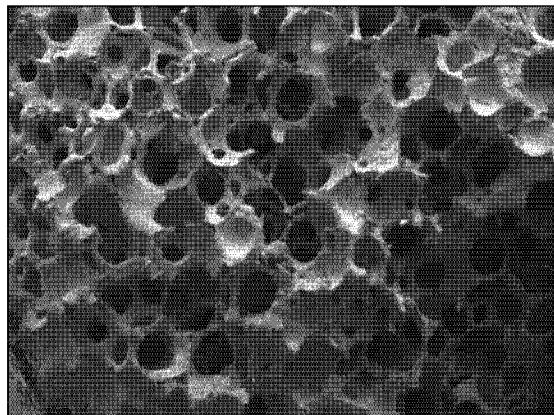
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备医用多孔钽植入材料的方法

(57) 摘要

一种制备医用多孔钽植入材料的方法, 有机粘结剂与分散剂配制成的溶液和钽粉制成钽粉浆料, 浇注于有机泡沫体中, 浸渍直至有机泡沫体孔隙注满钽粉浆料, 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, 真空下烧结制得多孔烧结体、冷却, 真空退火及常规后处理制得多孔钽; 所述烧结步骤是真空气度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} 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 $120 \sim 360\text{min}$ 。本发明制得的多孔钽材料不仅生物相容性、安全性好, 而且力学性能特别强度高, 非常适合用于替代人体承重部位的骨组织。



1. 一种制备医用多孔钽植入材料的方法,采用泡沫浸渍法烧结而成,其特征在于: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,浸渍直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,真空下烧结制得多孔烧结体、冷却,再真空下退火热处理及常规后处理制得多孔钽;所述烧结步骤是真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa,以 $10\sim20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500\sim1800^{\circ}\text{C}$ 、保温 $120\sim240\text{min}$ 、随炉冷至 $200\sim300^{\circ}\text{C}$,再以 $10\sim20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500\sim1800^{\circ}\text{C}$ 、保温 $180\sim240\text{min}$,以 $5\sim10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000\sim2200^{\circ}\text{C}$ 、保温 $120\sim360\text{min}$ 。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述钽粉为平均粒径小于 $43\mu\text{m}$ 、氧含量小于0.1%的金属钽粉;所述有机粘结剂为聚乙烯醇,所述分散剂为水,配制成聚乙烯醇水溶液与所述的钽粉制成钽粉浆料;所述有机泡沫体为孔径 $0.48\sim0.89\text{mm}$,密度 $0.015\text{ g/cm}^3\sim0.035\text{g/cm}^3$,硬度大于等于 50^0 的聚氨酯泡沫。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于:所述聚乙烯醇水溶液的重量百分比浓度为 $2\sim8\%$;所述钽粉与聚乙烯醇水溶液得重量份比为 $6\sim9$ 份:1份;所述聚氨酯泡沫孔径为 $0.56\sim0.72\text{mm}$,密度 0.025g/cm^3 ,硬度 $50^0\sim80^0$ 。

4. 如权利要求1、2或3所述的方法,其特征在于:所述干燥的真空度保持 $10^{-2}\sim1\text{Pa}$ 真空度,然后在保护气氛下,真空度 $10^{-4}\sim10^{-3}\text{Pa}$,温度 $400^{\circ}\text{C}\sim800^{\circ}\text{C}$ 条件下进行除去有机粘结剂和有机泡沫体的脱脂处理;烧结处理:真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim10^{-3}\text{Pa}$,以 $12\sim15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1600\sim1800^{\circ}\text{C}$ 、保温 $180\sim200\text{min}$ 、随炉冷至 $200\sim300^{\circ}\text{C}$,再以 $16\sim19^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1500\sim1800^{\circ}\text{C}$ 、保温 $220\sim240\text{min}$,以 $5\sim8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000\sim2200^{\circ}\text{C}$ 、保温 $250\sim320\text{min}$;最后进行真空退火热处理,真空退火热处理是指经过真空烧结后继续保持温度处于 $1000\sim1250^{\circ}\text{C}$,保温时间 $1\sim4$ 小时,真空度为 $10^{-4}\sim10^{-3}\text{Pa}$ 。

5. 如权利要求1、2或3所述的方法,其特征在于:所述脱脂处理条件为:以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率逐步升温至 $400\sim800^{\circ}\text{C}$,以氩气通入构成保护气氛并保温 $30\text{min}\sim120\text{min}$;

真空烧结条件为:真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim10^{-3}\text{Pa}$,以 $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 200min 、随炉冷至 $200\sim300^{\circ}\text{C}$,再以 $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 230min ,以 $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000\sim2200^{\circ}\text{C}$ 、保温 300min ;

真空烧结后的冷却条件为:真空度低于 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 $30\text{min}\sim90\text{min}$,然后随炉冷却至常温;

真空退火热处理条件为:真空度低于 10^{-4}Pa ,以不高于 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $1000\sim1250^{\circ}\text{C}$,保温 $4\text{h}\sim6\text{h}$;再以先慢后快以不低于 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 但不高于 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率分段冷却至室温,各段的保温时间呈递减且不超过 3h 。

6. 如权利要求1、2或3所述的方法,其特征在于:所述干燥的干燥温度 $60\sim100^{\circ}\text{C}$,干燥时间 $4\sim8$ 小时;所述脱脂处理条件为:逐步升温至 $600\sim800^{\circ}\text{C}$,以99.9999%的纯净氩气通入构成保护气氛,以 $1\sim5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 400°C ,保温 $30\sim60\text{min}$,以 $0.5\sim1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 400°C 升至 $600\sim800^{\circ}\text{C}$,保温 $60\sim120\text{min}$,真空烧结条件为:真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim10^{-3}\text{Pa}$,以 $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 200min 、随炉冷至 $200\sim300^{\circ}\text{C}$,再以

17℃ /min 升温至 1800℃、保温 230min, 以 7℃ /min 升温至 2000 ~ 2200℃、保温 300min ; 真空烧结后的冷却条件为 : 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 ; 真空退火热处理条件为 : 以 15 ~ 30℃ /min 的速率升至 1000 ~ 1250℃, 保温 240 ~ 480min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa, 再以 5 ~ 10℃ /min 的速率冷却至 1000℃, 保温 90 ~ 180min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa ; 以 10 ~ 20℃ /min 的速率冷却至 800℃, 保温 60 ~ 120min, 真空度低于 10^{-4} Pa ; 以 20 ~ 30℃ /min 的速率冷却至室温, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa。

一种制备医用多孔钽植入材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多孔医用金属植入材料,特别是涉及一种适于替代承重骨组织的医用多孔钽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。

[0003] 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,则是保证新生骨组织正常生长的重要连接件构成材料。

[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孔隙连通与均匀分布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用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手、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%。但是将它作为医用植入材料的多孔钽,其材料的力学性能如延展性有明显不足之处,

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。再由于其制备方法的局限,获得的成品纯度不够,有碳骨架残留物,导致生物安全性降低。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种生物相容性好、力学强度高的医用多孔钽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] 一种制备医用多孔钽植入材料的方法,采用泡沫浸渍法烧结而成,其特点在于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,浸渍直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,真空下烧结制得多孔烧结体、冷却,再真空下退火及常规后处理制得多孔钽;所述烧结步骤是真空气度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa,以10~20°C/min升温至1500~1800°C、保温120~240min、随炉冷至200~300°C,再以10~20°C/min升温至1500~1800°C、保温180~240min,以5~10°C/min升温至2000~2200°C、保温120~360min。

[0010] 采用本发明所述制备方法制得的多孔钽特别适用于作为承重骨组织创伤或骨缺损处的连结构件。再者,所述的制备方法工艺简单、易控;整个制备过程无害、无污染、无毒害粉尘,对人体无副作用。而且在制备过程中优先采用在烧结过程中能够全部分解,没有残留的粘结剂、分散剂、有机泡沫体等,将有利于保证植入材料的生物相容性和生物安全性。

[0011] 所述的有机粘结剂优选聚乙烯醇,也可以采用淀粉、乙基纤维素等类似物质;所述的分散剂通常采用水、无水乙醇等,其中优选水。所述的有机泡沫体优选聚氨酯泡沫,也可以是聚醚酯泡沫等类似物质。

[0012] 本发明的进一步的特点是:采用其平均粒径小于43μm、氧含量小于0.1%的金属钽粉,采用聚乙烯醇水溶液为粘结剂和水为分散剂与所述的钽粉制成钽粉浆料,有机泡沫体为聚氨酯泡沫,然后真空干燥除去水,形成的多孔钽的孔隙度介于50~70%,孔隙直径150~600μm。

[0013] 其中,将聚乙烯醇用蒸馏水加热至溶解,采用重量百分比2~8% (优选4~5%) 聚乙烯醇水溶液与金属钽粉制成钽粉浆料,其中,将重量为6~9份(优选7份)的金属钽粉加入重量为1份的所述聚乙烯醇水溶液中,搅拌均匀制成浆糊状;并浇注于孔径为0.48~0.89mm,密度0.015g/cm³~0.035g/cm³,硬度大于50° (优选孔径为0.56~0.72mm,密度0.025g/cm³,硬度50°~80°) 的聚氨酯泡沫中。

[0014] 优先选择平均粒径小于43μm、氧含量小于0.1%的金属钽粉有助于减少杂质的含量,保证材料具有较好的力学性能;选择孔径为0.48~0.89mm,密度0.025g/cm³~0.035g/cm³,硬度大于50° 的聚氨酯泡沫有助于保证多孔钽的孔隙度与孔隙直径。本发明这样的技术处理优化了工艺条件,将保证植入多孔钽材料的生物相容性和生物安全性。

[0015] 本发明另一方面的进一步的特点是:干燥的真空气度保持 10^{-2} ~1Pa 真空气度,然后在保护气氛下,例如真空气度 10^{-4} ~ 10^{-3} Pa,温度400°C~800°C条件下进行除去有机粘结剂和有机泡沫体的脱脂处理;烧结处理:真空气度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa,以12~15°C/min升温至

1600 ~ 1800 °C、保温 180 ~ 200min、随炉冷至 200 ~ 300 °C, 再以 16 ~ 19 °C /min 升温至 1500 ~ 1800 °C、保温 220 ~ 240min, 以 5 ~ 8 °C /min 升温至 2000 ~ 2200 °C、保温 250 ~ 320min, 烧结过程保温时可以充惰性气体保护代替真空保护; 最后进行真空退火处理, 其中真空退火处理是指经过真空烧结后继续保持温度处于 1000 ~ 1250 °C, 保温时间 1 ~ 4 小时, 真空度为低于 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa。

[0016] 上述脱脂处理条件还包括有: 以 0.5 °C /min ~ 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 30min ~ 120min;

[0017] 真空烧结条件为: 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa, 以 13 °C /min 升温至 1800 °C、保温 200min、随炉冷至 200 ~ 300 °C, 再以 17 °C /min 升温至 1800 °C、保温 230min, 以 7 °C /min 升温至 2000 ~ 2200 °C、保温 300min;

[0018] 真空烧结后的冷却条件还包括有: 真空度低于 10^{-3} Pa, 以不高于 25 °C /min, 不低于 10 °C /min 漫降冷却速率方式, 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;

[0019] 真空退火条件还包括有: 真空度低于 10^{-4} Pa, 以不高于 30 °C /min 的速率升至 1000 ~ 1250 °C, 保温 4h ~ 6h; 再以先慢后快以不低于 5 °C /min 但不高于 30 °C /min 的冷却速率分段冷却至室温, 各段的保温时间呈递减且不超过 1.5h ~ 3h 内选择。

[0020] 在此基础上更进一步的特点是: 所述真空干燥的干燥温度 60 ~ 100 °C, 干燥时间 4 ~ 8 小时; 所述脱脂处理条件还包括有: 逐步升温至 600 ~ 800 °C, 以纯净氩气 (99.9999%) 通入构成保护气氛, 以 1 ~ 5 °C /min 的速率从室温升至 400 °C, 保温 30 ~ 60min, 以 0.5 ~ 1.5 °C /min 的速率从 400 °C 升至 600 ~ 800 °C, 保温 60 ~ 120min, 所述真空烧结条件为: 空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa, 以 13 °C /min 升温至 1800 °C、保温 200min、随炉冷至 200 ~ 300 °C, 再以 17 °C /min 升温至 1800 °C、保温 230min, 以 7 °C /min 升温至 2000 ~ 2200 °C、保温 300min;

[0021] 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; 所述真空退火条件还包括有: 以 15 ~ 30 °C /min 的速率升至 1000 ~ 1250 °C, 保温 240 ~ 480min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa, 再以 5 ~ 10 °C /min 的速率冷却至 1000 °C, 保温 90 ~ 180min, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa; 以 10 ~ 20 °C /min 的速率冷却至 800 °C, 保温 60 ~ 120min, 真空度低于 10^{-4} Pa; 以 20 ~ 30 °C /min 的速率冷却至室温, 真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa。

[0022] 其中对真空干燥、脱脂处理等是有助于减少多孔钽中杂质的含量, 提高生物相容性和生物安全性好及力学性能; 对有机泡沫体材料的优化以解决烧结过程中泡沫骨架的不易塌陷问题; 对烧结及退火步骤的工艺条件优化, 进一步提高多孔钽的力学性能如延展性、减小烧结颈的断裂率。

[0023] 上述方法制得的多孔钽材料, 经过测试其杂质含量低于 0.5%; 该多孔钽成品孔隙分布均匀且连通, 密度 5.00 ~ 8.33g/cm³, 孔隙度 50 ~ 70%, 孔隙直径 150 ~ 600 μm, 弹性模量 2.5 ~ 4.0GPa, 弯曲强度 130 ~ 150MPa, 抗压强度 75 ~ 88MPa, 延伸率 9.3% ~ 10.2%。本发明多孔钽材料不仅生物相容性、安全性好, 而且力学性能特别强度高, 非常适合用于替代人体承重部位的骨组织。

附图说明

[0024] 图 1 是本发明所述制备方法制备的多孔钽结构的扫描电子显微镜分析图 (SEM 图)；

[0025] 从附图可观察到：本发明所述多孔钽高孔隙，孔隙分布均匀连通。从附图中可看出本发明所述的多孔钽连通孔隙有利于成骨细胞粘附、分化和生长，促进骨的长入，可加强植入手与骨之间的连接，利于实现生物固定。

具体实施方式

[0026] 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。

[0027] 实施例 1：称取聚乙烯醇 12.5g，放入装有 240ml 蒸馏水的容器中；将其放在电炉上加温并搅拌使之成为聚乙烯醇水溶液。用 200g 天平称量平均粒径小于 43 微米、氧含量小于 0.1% 的钽粉 60g，加入 50ml 冷却的聚乙烯醇水溶液，搅拌混合均匀，使之成为钽粉浆料。选用 10×10×30mm 多孔聚氨酯泡沫（平均孔径为 0.48mm，密度 0.025g/cm³，硬度 50°）放入其中浇注，直至聚氨酯泡沫孔隙注满钽粉浆料，用夹子夹出吸满钽粉浆料的聚氨酯泡沫放入瓷盘中。在真空干燥箱中干燥，干燥温度 60℃，干燥时间 8 小时，真空度保持 1Pa。脱脂处理：真空度低于 10⁻⁴Pa，温度 600℃，保温时间 120 分钟。真空烧结：所述烧结步骤是真空度为 10⁻⁴Pa ~ 10⁻³Pa，以 13℃ /min 升温至 1800℃、保温 200min、随炉冷至 200 ~ 300℃，再以 17℃ /min 升温至 1800℃、保温 230min，以 7℃ /min 升温至 2000 ~ 2200℃、保温 300min；烧结过程充氩气保护，取出产品后去除表面灰尘及污物，制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。

[0028] 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 0.5% 的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度 6.7g/cm³，孔隙率 56%，孔隙平均直径 300 μm，弹性模量 3.0GPa，弯曲强度 150MPa，抗压强度 82MPa，延伸率 9.8%。

[0029] 实施例 2：称取聚乙烯醇 10g，放入装有 200ml 蒸馏水的容器中；将其放在电炉上加温并搅拌使之成为聚乙烯醇水溶液。用 200g 天平称量平均粒径小于 43 微米、氧含量小于 0.1% 的钽粉 40g，加入 32ml 聚乙烯醇水溶液，搅拌混合均匀，使之成为钽粉浆料。选用 10×10×25mm 多孔聚氨酯泡沫（平均孔径为 0.56mm，密度 0.030g/cm³，硬度 60°）放入其中浇注，直至聚氨酯泡沫孔隙注满钽粉浆料，用夹子夹出吸满钽粉浆料的聚氨酯泡沫放入瓷盘中。在真空干燥箱中干燥，干燥温度 100℃，干燥时间 4 小时，真空度保持 10⁻²Pa。脱脂处理：真空度 10⁻⁴Pa，温度 800℃，保温时间 120 分钟。真空烧结：所述烧结步骤是真空度为 10⁻⁴Pa ~ 10⁻³Pa，以 10℃ /min 升温至 1600℃、保温 240min、随炉冷至 200 ~ 300℃，再以 20℃ /min 升温至 1500℃、保温 180min，以 5℃ /min 升温至 2000 ~ 2200℃、保温 360min，烧结过程充氩气保护，取出产品后去除表面灰尘及污物，制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。

[0030] 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 0.5% 的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度 8.0g/cm^3 ，孔隙率 66%，孔隙平均直径 $400\mu\text{m}$ ，弹性模量 3.5GPa，弯曲强度 140MPa，抗压强度 75MPa，延伸率 10.1%。

[0031] 实施例 3：称取聚乙烯醇 11g，放入装有 220ml 蒸馏水的容器中；将其放在电炉上加温并搅拌使之成为聚乙烯醇水溶液。用 200g 天平称量平均粒径小于 43 微米、氧含量小于 0.1% 的钽粉 45g，加入 36ml 聚乙烯醇水溶液，搅拌混合均匀，使之成为钽粉浆料。选用 $8\times 8\times 25\text{mm}$ 多孔聚氨酯泡沫（平均孔径为 0.70mm ，密度 0.035g/cm^3 ，硬度 70° ）放入其中浇注，直至聚氨酯泡沫孔隙注满钽粉浆料，用夹子夹出吸满钽粉浆料的聚氨酯泡沫放入瓷盘中。在真空干燥箱中干燥，干燥温度 80°C ，干燥时间 6 小时，真空度保持 10^{-1}Pa 。脱脂处理：真空度 10^{-3}Pa ，温度 700°C ，保温时间 90 分钟。真空烧结：所述烧结步骤是真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 120min、随炉冷至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 240min，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 、保温 120min，烧结过程充氩气保护，取出产品后去除表面灰尘及污物，制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。

[0032] 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 0.5% 的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度 5.0g/cm^3 ，孔隙率 70%，孔隙平均直径 $450\mu\text{m}$ ，弹性模量 5.5GPa，弯曲强度 130MPa，抗压强度 86MPa，延伸率 9.5%。

[0033] 实施例 4：称取聚乙烯醇 12g，放入装有 230ml 蒸馏水的容器中；将其放在电炉上加温并搅拌使之成为聚乙烯醇水溶液。用 200g 天平称量平均粒径小于 43 微米、氧含量小于 0.1% 的钽粉 50g，加入 40ml 聚乙烯醇水溶液，搅拌混合均匀，使之成为钽粉浆料。选用 $12\times 12\times 30\text{mm}$ 多孔聚氨酯泡沫（孔径为 0.60mm ，密度 0.027g/cm^3 ，硬度 80° ）放入其中浇注，直至聚氨酯泡沫孔隙注满钽粉浆料，用夹子夹出吸满钽粉浆料的聚氨酯泡沫放入瓷盘中。在真空干燥箱中干燥，干燥温度 90°C ，干燥时间 5 小时，真空度保持 1Pa 。脱脂处理：真空度 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，温度 500°C ，保温时间 120 分钟。真空烧结：所述烧结步骤是真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $13^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1700°C 、保温 210min、随炉冷至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，再以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1600°C 、保温 210min，以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 、保温 260min，烧结过程充氩气保护，取出产品后去除表面灰尘及污物，制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。

[0034] 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 0.5% 的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度 8.33g/cm^3 ，孔隙率 50%，孔隙平均直径 $350\mu\text{m}$ ，弹性模量 2.7GPa，弯曲强度 142MPa，抗压强度 81MPa，延伸率 9.8%。

[0035] 实施例 5：一种多孔钽，它以粒径小于 $43\mu\text{m}$ 、氧含量小于 0.1% 的金属钽粉为原料，以聚乙烯醇水溶液为粘结剂溶液制成钽粉浆料，并浇注于聚氨酯泡沫载体中；然后真空干燥、脱脂处理、真空烧结、真空退火及常规后处理制得。

[0036] 其中，选用的聚氨酯泡沫，其孔径为 $0.72 \sim 0.56\text{mm}$ ，密度 0.025g/cm^3 ，硬度 $50^\circ \sim 80^\circ$ ；

[0037] 真空干燥：真空度保持 $10^{-2} \sim 1\text{Pa}$ ，以除去注满钽粉浆料的聚氨酯泡沫中的水分；

[0038] 脱脂处理：在惰性气体保护气氛下或真空度 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，温度 $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ ，并

保温时间 30 ~ 120 分钟以除去其中的聚乙烯醇及聚氨酯泡沫；

[0039] 真空烧结：所述烧结步骤是真空度为 10^{-4} Pa ~ 10^{-3} Pa，以 $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1650°C 、保温 190min、随炉冷至 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，再以 $18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 200min，以 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ 、保温 270min；

[0040] 真空退火：经过真空烧结后继续保持温度处于 $1000 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 1 ~ 4 小时，真空度为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa，以进行去应力退火处理；制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。

[0041] 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 0.5% 的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度 6.3g/cm^3 ，孔隙率 62%，孔隙平均直径 $220\mu\text{m}$ ，弹性模量 3.3GPa ，弯曲强度 136MPa ，抗压强度 84MPa ，延伸率 10.2%。

[0042] 在上述实施例 5 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。

[0043]

实 施 例	钽粉粒径 (微米) / 氧 含 量 小于 (%)	聚乙 烯 醇 水 溶 液 质 量 浓 度 (%)	钽粉(重量 份) / 聚乙 烯 醇 水 溶 液 (重量 份)	聚 氨 酯 泡 沫 孔 径 (mm)	聚 氨 酯 泡 沫 密 度 (g/cm^3)	聚 氨 酯 泡 沫 硬 度 (°)
6	小 于 $39/0.1\%$	4	8.5/1	0.50	0.025	50
7	小 于 $40/0.1\%$	2	7.5/1	0.88	0.035	55
8	小 于 $42/0.1\%$	3	7.7/1	0.70	0.030	77

[0044]

实 施 例	干燥真空 度 (Pa) / 温度 ($^{\circ}\text{C}$) / 时间 (小	脱脂气 氛 (Pa) / 温度 ($^{\circ}\text{C}$) / 时间 (min)	烧结气 氛 (Pa) / 温度 ($^{\circ}\text{C}$) / 时间 (min)	退火气 氛 (Pa) / 升温或降温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) / 温度 ($^{\circ}\text{C}$) / 保温时间

	时)			(min)	
6	1/65/6.5	以 1°C/min 的速率从室温升至 400 °C，保温 60min/0.5 °C /min 的速率从 400 °C 升至 600 °C，保温 120min	真空度为 10^{-3} Pa，以 11°C/min 升温至 1580 °C、保温 200min、随炉冷至 200~300 °C，再以 16°C/min 升温至 1700 °C、保温 220min，以 5°C/min 升温至 2000~2200 °C、保温 320min； 真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；以 11°C/min 的速率冷却至 1520 °C，保温 60min； 以 13°C/min 的速率冷却至 1200 °C，保温 90min； 以 13°C/min 的速率冷却至 800 °C，然后随炉冷却	10^{-4} Pa/ 15 °C/min 的速率 升至 1030 °C，保 温 480min/ 5 °C/min 的速率冷 却至 1000 °C，保 温 180min/ 以 11 °C/min 的速 率冷却至 800 °C， 保温 108min/ 21 °C/min 的速率 冷却至室温	
[0045]	7	1/75/5.5	1.5 °C /min 的速率从室温升至 400 °C，保温 58min/0.6 °C /min 的速率从 400 °C 升至 650 °C，保温 110min	真空度为 10^{-3} Pa，以 11°C/min 升温至 1580 °C、保温 200min、随炉冷至 200~300 °C，再以 16°C/min 升温至 1700 °C、保温 220min，以 5°C/min 升温至 2000~2200 °C、保温 320min； 真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；以 12°C/min 的速率冷却至 1530 °C，保温 55min； 以 14°C/min 的速率冷却至 1210 °C，保温 85min； 以 14°C/min 的速率冷却至 800 °C，然后随炉冷却	10^{-3} Pa/17 °C /min 的速率升至 1050 °C，保温 450min/ 6 °C/min 的速率冷 却至 1000 °C，保 温 150min/ 以 12 °C/min 的速 率冷却至 800 °C， 保温 102min/ 22 °C/min 的速率 冷却至室温
[0046]	8	1/55/7	以 2°C/min 的速率从	真空度为 10^{-3} Pa，以 11°C/min 升温至 1580 °C、保温 200min、随	10^{-3} Pa/20 °C /min 的速率升至 1100

	室温升至 400 °C，保 温 56min/ 0.7 °C /min 的速率从 400 °C 升至 680 °C，保 温 100min	炉冷至 200~300 °C，再以 16 °C /min 升温至 1700 °C、保温 220min， 以 5 °C/min 升温至 2000~2200 °C、 保温 320min； 真空度为 $10^4 \text{ Pa} \sim 10^3 \text{ Pa}$ ；以 13 °C /min 的速率冷却至 1540 °C，保温 50min；以 15 °C/min 的速率冷却至 1220 °C，保温 80min； 以 15 °C/min 的速率冷却至 800 °C，然 后随炉冷却	°C，保温 420min/ 7 °C/min 的速率冷 却至 1000 °C，保 温 130min/ 以 13 °C/min 的速 率冷却至 800 °C， 保温 96min/ 23 °C/min 的速率 冷却至室温
--	--	---	--

[0047] 所得多孔钽成品按前述方法检测：

[0048]

实施例	6	7	8
密度 (g/cm ³)	6.9	7.5	7.8
孔隙率 (%)	50	64	70
孔径 (μm)	170	410	280
弹性模量 (GPa)	2.6	3.5	4.0
弯曲强度 (MPa)	140	130	150
抗压强度 (MPa)	80	88	76
延伸率 (%)	9.5	9.8	10.0

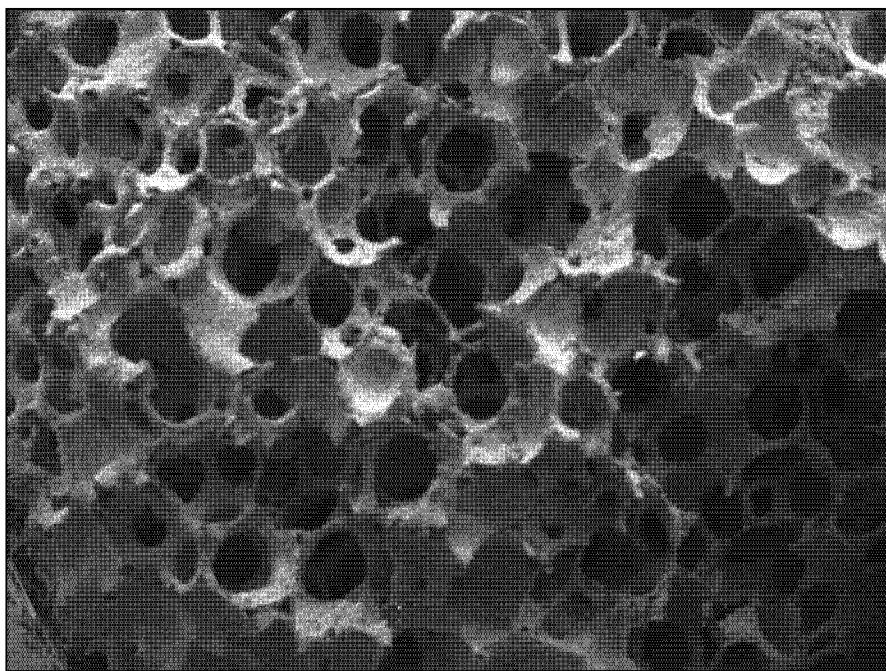


图 1