

WO 2013/044839 A1

(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4月4日 (04.04.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号

WO 2013/044839 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)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/082276
- (22) 国际申请日: 2012年9月28日 (28.09.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
 201110296565.5 2011年9月29日 (29.09.2011) 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.); 中国重庆市渝北区洪湖东路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, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MEDICAL IMPLANT MATERIAL POROUS TANTALUM

(54) 发明名称: 一种医用植入材料多孔钽的制备方法

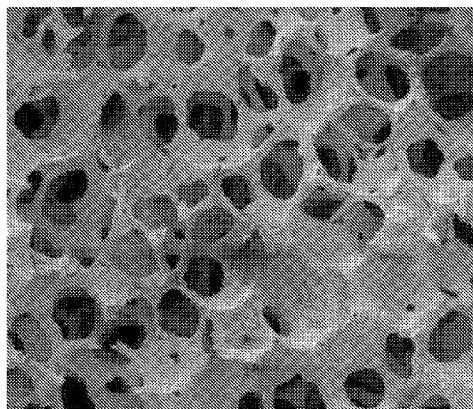


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: A method for manufacturing a medical implant material porous tantalum. A slurry is made from aqueous polyvinyl alcohol and tantalum powder, then poured into an organic foam, soaked until pores in the organic foam are filled with the tantalum powder slurry, and dried for dehydration, and then a degreasing treatment is conducted under the protection of an inert gas to remove polyvinyl alcohol and the organic foam. A porous sintered body is acquired by sintering in vacuum, cooled, annealed in vacuum, and subjected to a regular post-processing to acquire porous tantalum. The sintering has the steps of: at a degree of vacuum between 10⁻⁴ Pa and 10⁻³ Pa, heated to 1800°C at a rate of 10°C/min, kept warm for 240 min, cooled along with a furnace to 300°C, then heated to 1800°C at a rate of 10°C/min, kept warm for 180 min, heated to a temperature between 2000°C and 2200°C at a rate of 10°C/min, and kept warm for 360 min. A heat processing is done at a degree of vacuum between 10⁻⁴ Pa and 10⁻³ Pa, heated to 800°C at a rate of 20°C/min, kept warm for 240 min, cooled to 400°C at a rate of 2°C/min, kept warm for 300 min, and then cooled with the furnace to room temperature. The porous tantalum material manufactured has great biocompatibility and safety, greatly increased strength in mechanical property, and is highly applicable for use in substituting bone tissues of load-bearing parts of the human body.

(57) 摘要:

[见续页]



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)。

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))

— 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))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种医用植入材料多孔钽的制备方法，聚乙烯醇水溶液和钽粉制成浆料，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，然后干燥除去水，在惰性气体保护气氛下脱脂处理以除去聚乙烯醇和有机泡沫体，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；烧结步骤是真空中度为 $10^4\text{Pa} \sim 10^3\text{Pa}$ ，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 240min 、随炉冷至 300°C ，再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 180min ，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 、保温 360min ；热处理是真空中度为 $10^4\text{Pa} \sim 10^3\text{Pa}$ ，以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C 、保温 240min ，以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 300min ，然后随炉冷却至室温。制得的多孔钽材料生物相容性、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。

一种医用植入材料多孔钽的制备方法

技术领域

本发明涉及一种多孔钽的制备方法，特别是涉及一种适于替代承重骨组织的医用植入材料多孔钽的制备方法。

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，以适合人体植入手使用。

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。

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。

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。

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 50~70 MPa，弹性模量 2.5~3.5 GPa，抗拉强度 63 MPa，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

本发明的目的在于提供一种生物相容性好、力学强韧性均优异的医用植入材料多孔钽的制备方法。

本发明的目的是通过如下技术手段实现的：

一种医用植入材料多孔钽的制备方法，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中度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 10~20 °C/min 升温至 1500~1800 °C、保温 120~240 min、随炉冷至 200~300 °C，再以 10~20 °C/min 升温至 1500~1800 °C、保温 180~240 min，以 5~10 °C/min 升温至 2000~2200 °C、保温 120~360 min；所述热处理是真空中度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 10~20 °C/min 升温至 800~900 °C、保温 240~480 min，再以 2~5 °C/min 冷至 400 °C、保温 120~300 min，然后随炉冷却至室温。

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。

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。

本发明的进一步的特点是：采用其平均粒径小于 43 μm、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 150~600 μ m。

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 0.015 g/cm³~0.035g/cm³，硬度大于 50⁰（优选孔径为 0.56~0.72mm，密度 0.025g/cm³，硬度 50⁰~80⁰）的聚氨酯泡沫中。

优先选择平均粒径小于 43 μ m、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 0.025 g/cm³~0.035g/cm³，硬度大于 50⁰ 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。

本发明另一方面进一步的特点是：干燥的真空度保持 10⁻²~1Pa 真空度，然后在保护气氛下，例如真空度 10⁻⁴~10⁻³Pa，温度 400℃~800℃ 条件下进行除去有机粘结剂和有机泡沫体的脱脂处理；烧结步骤是真空度为 10⁻⁴Pa~10⁻³Pa，以 12~15℃/min 升温至 1500~1800℃、保温 180~200min、随炉冷至 200~300℃，再以 16~19℃/min 升温至 1500~1800℃、保温 220~240min，以 5~8℃/min 升温至 2000~2200℃、保温 250~300min，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（热处理）是在真空度为 10⁻⁴Pa~10⁻³Pa，以 15℃/min 升温至 800~900℃、保温 260~320min，再以 3℃/min 冷至 400℃、保温 120min，然后随炉冷却至室温；

上述脱脂处理条件还包括有：以 0.5℃/min~5℃/min 的速率逐步升温至 400~800℃，以氩气通入构成保护气氛并保温 30min~120min；

真空烧结后的冷却条件还包括有：真空度低于 10⁻³Pa，以不高于 25℃/min，不低于 10℃/min 漫降冷却速率方式，对烧结多孔体分段降温冷却至 800℃，各段保温时间 30min~90min，然后随炉冷却至常温。

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℃，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℃，以纯净氩气（99.9999%）通入构成保护气氛，以 1~5℃/min 的速率从室温升至 400℃，保温 30~60min，以 0.5~1.5℃/min 的速率从 400℃ 升至 600~800℃，保温 60~120min，所述真空烧结条件为：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；真空烧结后的冷却条件还包括有：真空度为 10⁻⁴Pa~10⁻³Pa；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 $10\sim20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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：真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800\sim900^{\circ}\text{C}$ 、保温 $260\sim320\text{min}$ ，再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 $120\sim300\text{min}$ ，然后以 $18\sim23^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却至室温。

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。

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 $5.00\sim8.33\text{g}/\text{cm}^3$ ，孔隙度 $50\sim70\%$ ，孔隙直径 $150\sim600\mu\text{m}$ ，弹性模量 $4.5\sim6.0\text{GPa}$ ，弯曲强度 $130\sim150\text{MPa}$ ，抗压强度 $78\sim88\text{MPa}$ ，延伸率 $10.5\%\sim11.7\%$ 。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

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）；

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，可加强植入手体与骨之间的连接，利于实现生物固定。

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：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 $43\mu\text{m}$ 、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 $10\times10\times30\text{mm}$ 多孔聚氨酯泡沫（平均孔径为 0.48mm ，密度 $0.025\text{g}/\text{cm}^3$ ，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°C ，干燥时间 8小时 ，真空度保持 1Pa 。脱脂处理：真空度低于 10^{-4}Pa ，温度 600°C ，保温时间 120分钟 。真空烧结：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℃、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，冷却后将制得的样品再进行热处理及常规的后处理得多孔钽成品；所述热处理是真空中度为 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，然后以 18℃/min 冷却至室温。

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 7.7g/cm³，孔隙率 56%，孔隙平均直径 300 μm，弹性模量 5.8GPa，弯曲强度 150MPa，抗压强度 83MPa，延伸率 11.6%。

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 60⁰）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，真空中度保持 10^{-2} Pa。脱脂处理：真空中度 10^{-4} Pa，温度 800℃，保温时间 120 分钟。真空烧结：真空中度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 10℃/min 升温至 1500℃、保温 240min、随炉冷至 200~300℃，再以 10℃/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，冷却后将制得的样品再进行热处理及常规的后处理得多孔钽成品；所述热处理是真空中度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 10℃/min 升温至 800~900℃、保温 240min，再以 5℃/min 冷至 400℃、保温 300min，然后以 23℃/min 冷却至室温。

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 5.87g/cm³，孔隙率 66%，孔隙平均直径 400 μm，弹性模量 4.8GPa，弯曲强度 140MPa，抗压强度 80MPa，延伸率 10.6%。

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 8×8×25mm 多孔聚氨酯泡沫（平均孔径为 0.70mm，密度 0.035g/cm³，硬度 70⁰）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℃，干燥时间 6 小时，真空中度保持 10^{-1} Pa。脱脂

处理：真空度 10^{-3} Pa，温度 700℃，保温时间 90 分钟。真空烧结：真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 20℃/min 升温至 1800℃、保温 120min、随炉冷至 200~300℃，再以 20℃/min 升温至 1800℃、保温 240min，以 10℃/min 升温至 2000~2200℃、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，冷却后将制得的样品再进行热处理及常规的后处理得多孔钽成品；所述热处理是真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 20℃/min 升温至 800~900℃、保温 480min，再以 2℃/min 冷至 400℃、保温 120min，然后以 18℃/min 冷却至室温。

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/cm³，孔隙率 70%，孔隙平均直径 450 μm，弹性模量 5.2GPa，弯曲强度 130MPa，抗压强度 79MPa，延伸率 10.5%。

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 12×12×30mm 多孔聚氨酯泡沫（孔径为 0.60mm，密度 0.027g/cm³，硬度 80⁰）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℃，干燥时间 5 小时，真空度保持 1Pa。脱脂处理：真空度 10^{-4} ~ 10^{-3} Pa，温度 500℃，保温时间 120 分钟。真空烧结：真空度为 10^{-4} Pa，以 13.5 ℃/min 升温至 1600℃、保温 155min、随炉冷至 200~300℃，再以 17.5℃/min 升温至 1700 ℃、保温 190min，以 6℃/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，冷却后将制得的样品再进行热处理及常规的后处理得多孔钽成品；所述热处理是真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 12℃/min 升温至 800~900℃、保温 240min，再以 2.5℃/min 冷至 400℃、保温 200min，然后以 20℃/min 冷却至室温。

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 8.21g/cm³，孔隙率 50%，孔隙平均直径 350 μm，弹性模量 4.7GPa，弯曲强度 142MPa，抗压强度 81MPa，延伸率 11.5%。

实施例 5：一种多孔钽，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。

其中，选用的聚氨酯泡沫，其孔径为 0.72~0.56mm，密度 0.025g/cm³，硬度 50⁰~80⁰；

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

脱脂处理：在惰性气体保护气氛下或真空度 10^{-4} ~ 10^{-3} Pa，温度 400℃~800℃，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；

真空烧结：真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1500°C 、保温 240min、随炉冷至 $200\sim300^{\circ}\text{C}$ ，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1500°C 、保温 180min，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2000\sim2200^{\circ}\text{C}$ 、保温 360min；

真空退火：真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800\sim900^{\circ}\text{C}$ 、保温 240min，再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷至 400°C 、保温 300min，然后以 $23^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却至室温。

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 7.83g/cm^3 ，孔隙率 62%，孔隙平均直径 $220\mu\text{m}$ ，弹性模量 5.3GPa ，弯曲强度 136MPa ，抗压强度 84MPa ，延伸率 11.4%。

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。

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

实 施 例	干 燥 真 空 度 (Pa) / 温 度 (℃) / 时 间 (小时)	脱 脂 气 氛 (Pa) / 温 度 (℃) / 时 间 (min)	烧 结 气 氛 (Pa) / 温 度 (℃) / 时 间 (min)	退 火 气 氛 (Pa) / 升 温 或 降 温 速 率 (℃/min) / 温 度 (℃) / 保 温 时 间 (min)
6	1/65/6.5	以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温	真空度为 10^{-3} Pa，以 $11^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1580°C 、保温 200min、随炉冷至	真空度为 10^{-4} Pa，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温

		升至 400℃，保温 60min/ 0.5℃/min 的速率从 400℃ 升至 600℃，保温 120min	200~300℃，再以 16℃/min 升温至 1700℃、保温 220min，以 5℃/min 升 温至 2000~2200℃、保温 320min； 真空度为 $10^4\text{Pa} \sim 10^3\text{Pa}$ ；以 11℃/min 的速率冷却至 1520℃，保温 60min； 以 13℃/min 的速率冷却至 1200℃，保温 90min； 以 13℃/min 的速率冷却至 800℃，然后随 炉冷却	至 900℃、保温 290min，再以 2.5 ℃/min 冷至 400 ℃、保温 230min， 再以 18℃/min 冷 却至室温
7	1/75/5.5	1.5℃/min 的速率从室温 升至 400℃，保温 58min/ 0.6℃/min 的速率从 400℃ 升至 650℃，保温 110min	真空度为 10^{-3}Pa ，以 11℃/min 升温 至 1580℃、保温 200min、随炉冷至 200~300℃，再以 16℃/min 升温至 1700℃、保温 220min，以 5℃/min 升 温至 2000~2200℃、保温 320min； 真空度为 $10^4\text{Pa} \sim 10^3\text{Pa}$ ；以 12℃/min 的速率冷却至 1530℃，保温 55min； 以 14℃/min 的速率冷却至 1210℃，保温 85min； 以 14℃/min 的速率冷却至 800℃，然后随 炉冷却	真空度为 10^{-4}Pa ， 以 12℃/min 升温 至 870℃、保温 250min，再以 5℃ /min 冷至 400℃、 保温 250min，再以 20℃/min 冷却至 室温
8	1/55/7	以 2℃/min 的速率从室温 升至 400℃，保温 56min/ 0.7℃/min 的速率从 400℃ 升至 680℃，保温 100min	真空度为 10^{-3}Pa ，以 11℃/min 升温 至 1580℃、保温 200min、随炉冷至 200~300℃，再以 16℃/min 升温至 1700℃、保温 220min，以 5℃/min 升 温至 2000~2200℃、保温 320min； 真空度为 $10^4\text{Pa} \sim 10^3\text{Pa}$ ；以 13℃/min 的速率冷却至 1540℃，保温 50min；以 15 ℃/min 的速率冷却至 1220℃，保温 80min； 以 15℃/min 的速率冷却至 800℃，然后随 炉冷却	真空度为 10^{-3}Pa ， 以 13℃/min 升温 至 800℃、保温 270min，再以 2℃ /min 冷至 400℃、 保温 150min，再以 20℃/min 冷却至 室温

所得多孔钽成品按前述方法检测：

实施例	6	7	8
密度 (g/cm ³)	8.09	6.52	5.23
孔隙率 (%)	50	64	70
孔径 (μm)	170	410	280
弹性模量 (GPa)	5.6	4.5	6.0
弯曲强度 (MPa)	140	130	150
抗压强度 (MPa)	80	88	84
延伸率 (%)	10.5	11.2	11.6

1、一种医用植入材料多孔钽的制备方法，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10~20°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；所述热处理是真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以10~20°C/min升温至800~900°C、保温240~480min，再以2~5°C/min冷至400°C、保温120~300min，然后随炉冷却至室温。

2、如权利要求1所述的方法，其特征在于：所述金属钽粉为平均粒径小于43μm、氧含量小于0.1%的金属钽粉；所述有机粘结剂为聚乙烯醇，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0.48~0.89mm，密度0.015g/cm³~0.035g/cm³，硬度大于50°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2~8%；所述金属钽粉与聚乙烯醇水溶液得重量份比为6~9份：1份；所述聚氨酯泡沫孔径为0.56~0.72mm，密度0.025g/cm³，硬度50°~80°。

4、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4~5%；所述金属钽粉与聚乙烯醇水溶液得重量份比为7份：1份；所述聚氨酯泡沫孔径为0.56~0.72mm，密度0.025g/cm³，硬度50°~80°。

5、如权利要求1、2、3或4所述的方法，其特征在于：干燥的真空度保持 10^{-2} ~1Pa真空度，然后在保护气氛下，真空度 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；烧结步骤是真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以12~15°C/min升温至1500~1800°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250~300min，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在真空度为 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，然后随炉冷却至室温。

6、如权利要求5所述的方法，其特征在于：所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；

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 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，不低于 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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 $30\text{min} \sim 90\text{min}$ ，然后随炉冷却至常温。

7、如权利要求 1、2、3 或 4 所述的方法，其特征在于：所述真空干燥的干燥温度 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，干燥时间 $4 \sim 8$ 小时；所述脱脂处理条件还包括有：逐步升温至 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，以纯净氩气（99.9999%）通入构成保护气氛，以 $1 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 400°C ，保温 $30 \sim 60\text{min}$ ，以 $0.5 \sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 400°C 升至 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，保温 $60 \sim 120\text{min}$ ，所述真空烧结条件为：真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ Pa，以 $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1800°C 、保温 200min 、随炉冷至 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，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 $2000 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ 、保温 300min ；真空烧结后的冷却条件还包括有：真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ 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；所述真空退火条件还包括有：真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ 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 $120 \sim 300\text{min}$ ，然后以 $18 \sim 23^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却至室温。

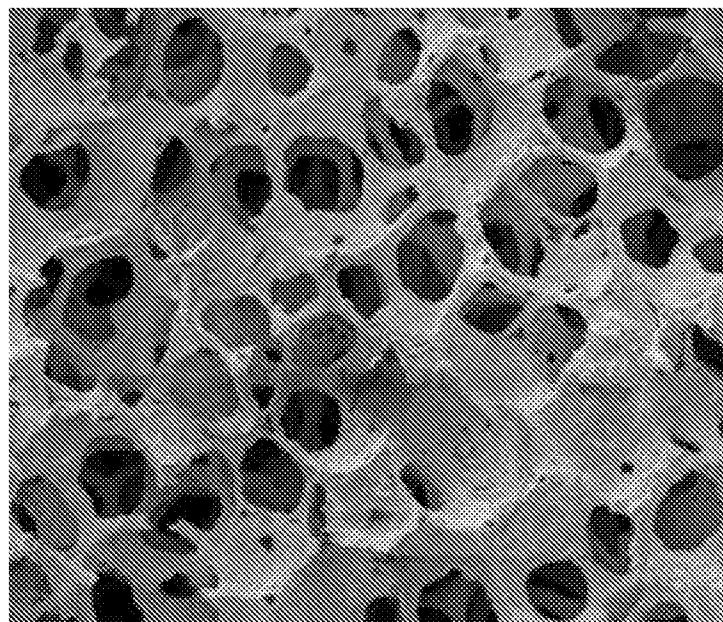


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/082276

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 1/-, C22C 27/-, A61L 27/-

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)

WPI, EPODOC, CN-PAT, CNKI: Ta, PVA, tantalum, foam immersion, foam impregnation, porous, sinter+, sinter+, defat+, degrease, polyvinyl alcohol, polyurethane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIE, Yunfeng, et al., Fabrication of Porous Niobium-Based Biological Materials via Impregnation and Their Properties, RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING, Nov. 2010, Vol.39, No.11, pages 2015 to 2017	1-7
X	CN 101660076 A (UNIV BEIJING NORMAL) 03 Mar.2010 (03.03.2010), claims 1 to 4, description, page 1, the last paragraph but one to page 2, paragraph [0007]	1-7
A	CN 101405039 A (BIOMET MFG CORPORATION) 08 Apr.2009 (08.04.2009) see the whole document	1-7
A	US 5282861 A (ULTRAMET) 01 Feb.1994(01.02.1994) see the whole document	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 Dec.2012 (15.12.2012)

Date of mailing of the international search report
17 Jan.2013 (17.01.2013)

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
YAN, Xiaoming
Telephone No. (86-10) 62084044

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/082276

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101660076 A	03.03.2010	None	
CN 101405039 A	08.04.2009	US 2007196230 A1 WO 2007097949 A2 WO 2007097949 A3 EP 1996248 A2 AU 2007217978 A1 JP 2009526614 A US 7635447 B2 US 2010003155 A US 7883661 B US 2011123382 A	23.08.2007 30.08.2007 29.11.2007 03.12.2008 30.08.2007 23.07.2009 22.12.2009 07.01.2010 08.02.2011 26.05.2011
US 5282861 A	01.02.1994	EP 0560279 A1 JP 7255832 A EP 0560279 B1 DE 69328843 E ES 2148191 T3 JP 3445301 B2 DE 69328843 T	15.09.1993 09.10.1995 14.06.2000 20.07.2000 16.10.2000 08.09.2003 02.11.2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/082276

Continuation of: second sheet, A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/08 (2006.01) i

C22C 27/02 (2006.01) i

A61L 27/04 (2006.01) i

A61L 27/56 (2006.01) i

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: C22C1/-, C22C27/-, A61L27/-

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))

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: 钽, Ta, 泡沫浸渍, 多孔, 烧结, 脱脂, 聚乙烯醇, PVA, 聚氨酯, tantalum, foam immersion, foam impregnation, porous, sinter+, defat+, degrease, polyvinyl alcohol, polyurethane

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
X	节云峰 等, 泡沫浸渍法制备的多孔铌基生物材料及性能, 稀有金属材料与工程, 11月 2010 年, 第 39 卷第 11 期, 2015-2017 页 CN101660076 A(北京师范大学) 03.3 月 2010(03.03.2010)	1-7
X	权利要求 1-4, 说明书第 1 页倒数第 2 段至第 2 页第 7 段	1-7
A	CN101405039 A(拜欧麦特制造公司) 08.4 月 2009(08.04.2009) 全文	1-7
A	US5282861 A(ULTRAMET) 01.2 月 1994(01.02.1994) 全文	1-7

 其余文件在 C 栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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)

“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目的文件

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期 15.12 月 2012(15.12.2012)	国际检索报告邮寄日期 17.1 月 2013 (17.01.2013)
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 闫晓明 电话号码: (86-10) 62084044

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/082276

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101660076A	03.03.2010	无	
CN101405039A	08.04.2009	US2007196230A1 WO2007097949A2 WO2007097949A3 EP1996248A2 AU2007217978A1 JP2009526614A US7635447B2 US2010003155A US7883661B US2011123382A	23.08.2007 30.08.2007 29.11.2007 03.12.2008 30.08.2007 23.07.2009 22.12.2009 07.01.2010 08.02.2011 26.05.2011
US5282861A	01.02.1994	EP0560279A1 JP7255832A EP0560279B1 DE69328843E ES2148191T3 JP3445301B2 DE69328843T	15.09.1993 09.10.1995 14.06.2000 20.07.2000 16.10.2000 08.09.2003 02.11.2000

续：第 2 页 A. 主题的分类

C22C 1/08(2006.01)i

C22C 27/02(2006.01)i

A61L 27/04(2006.01)i

A61L 27/56(2006.01)i