



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103096713 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201080069097. 1

(22) 申请日 2010. 10. 19

(85) PCT申请进入国家阶段日
2013. 03. 15

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2010/002776 2010. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据
W02012/054009 EN 2012. 04. 26

(71) 申请人 陈瑾惠
地址 美国伊利诺州
申请人 朱建平

(72) 发明人 陈瑾惠 朱建平

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002
代理人 李柏

(51) Int. Cl.
A01K 1/015 (2006. 01)
G04B 11/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

二水硫酸钙硬化块的制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明提供一种延长半水硫酸钙糊状物的工作时间和固化时间的技术,其是由混合半水硫酸钙粉末与含磷酸根离子的水溶液,使得该糊状物适于作业而且由该糊状物所得的二水硫酸钙硬块具有改善的机械强度。

1. 一种制备二水硫酸钙硬块的方法,其包含混合半水硫酸钙粉末与含磷酸根离子的水溶液以便形成一糊状物,其中该水溶液具有低于 10 的 pH 值。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中没有将碱性化合物加至该水溶液、该半水硫酸钙粉末或其糊状物以调整其 pH 值。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中在该混合作用之前该水溶液或该半水硫酸钙粉末具有低于 50° C 的温度,而且该混合作用是于低于 50° C 的温度下进行。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中该水溶液具有低于 1.0M, 较佳为 0.01M 至 0.5M 的磷酸根离子浓度。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中该混合作用是以 0.20cc/g 至 0.60cc/g, 较佳 0.30cc/g 至 0.50cc/g 的液体对粉末比进行。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中该水溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 H_3PO_4 或其混合物的水溶液。

7. 权利要求 6 所述的方法,其中该水溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或其混合物的水溶液。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中该半水硫酸钙粉末为 α -型半水硫酸钙粉末。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其另外包含把该糊状物引至洞或穴并且让该糊状物变成在原处固化以在该洞或穴中形成二水硫酸钙硬块。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其另外包含使该糊状物在铸模中成形,及移除该铸模以形成二水硫酸钙硬块。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其另外包含在该糊状物固化之前加压该铸模中的糊状物以从该糊状物移除一部分液体,使得该糊状物的液体对粉末比降低,应用于该铸模中的糊状物的压力为约 1MPa 至 500MPa, 较佳为 100MPa 至 500MPa。

12. 如权利要求 10 所述的方法,其另外包含以浸渍液浸渍该硬块一段时间,使得从该浸渍液移出所得的浸渍块的压缩强度与没经过该浸渍处理的硬块的压缩强度相比有所提高。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中该浸渍液为具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约 3M 的磷酸根浓度的含磷酸根溶液。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其中该含磷酸根溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或 H_3PO_4 的水溶液。

15. 如权利要求 12 所述的方法,其中该浸渍作用是于约 0° C 的温度下进行。

16. 如权利要求 1 所述的方法,其另外包含混合造孔剂与该粉末或与该糊状物;使该糊状物在铸模中成形;移除该铸模以形成该造孔剂埋在里面的二水硫酸钙硬块;及把该造孔剂埋在里面的二水硫酸钙硬块沉浸在沉浸液中使该造孔剂溶解于该沉浸液,在该二水硫酸钙硬块内产生细孔,以便形成具有 50 至 90 体积% 孔隙率的多孔性硬块。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其中,所述造孔剂为选自自由 LiCl 、 KCl 、 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaIO_3 、 KI 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 Na_2CO_3 、氨基酸-钠盐、氨基酸-钾盐、葡萄糖、多糖、脂肪酸-钠盐、脂肪酸-钾盐、酒石酸氢钾、碳酸钾、葡萄糖酸钾、酒石酸钠钾、硫酸钾、硫酸钠、乳酸钠及甘露醇组成的组中。

18. 如权利要求 16 所述的方法,其中该沉浸液为具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约

3M 的磷酸根浓度的含磷酸根溶液。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中该含磷酸根溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或 H_3PO_4 的水溶液。

20. 如权利要求 16 所述的方法,其中该沉浸液为水。

21. 如权利要求 16 所述的方法,其另外包含以浸渍液浸渍该多孔性硬块一段时间,使得从该浸渍液移出所得的浸渍多孔性硬块的压缩强度与没经过该浸渍处理的多孔性硬块的压缩强度相比有所提高。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其中该浸渍液为具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约 3M 的磷酸根浓度的含磷酸根溶液。

23. 如权利要求 22 所述的方法,其中该含磷酸根溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或 H_3PO_4 的水溶液。

24. 如权利要求 10 所述的方法,其另外包含把该硬块击碎成屑状物。

25. 如权利要求 16 所述的方法,其另外包含把该多孔性硬块击碎成屑状物。

二水硫酸钙硬化块的制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明是关于一种由半水硫酸钙粉末及水溶液的糊状物制备二水硫酸钙硬块的方法,而且是关于在矫形外科治疗或牙科治疗(例如,根管治疗)中使用该硬化的二水硫酸钙的方法。

背景技术

[0002] 对于许多矫形外科应用,二水硫酸钙由于其不足的压缩强度及/或与磷酸钙移植材料相比太高的溶解速率而非理想的移植材料。再者,半水硫酸钙骨水泥的一主要缺点为其传统上具有不够长而无法作业的工作时间及固化时间。因此,研究人员已经尝试多种不同方法(但是仍未成功)开发出具有适合的工作时间及固化时间且所得的二水硫酸钙硬块具有希望压缩强度的半水硫酸钙骨水泥。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的在于提供一种骨水泥配方,其包含作为主要粉末部分的半水硫酸钙粉末及一水溶液,以便使由该配方所形成的糊状物适于作业及由该糊状物所得的二水硫酸钙硬块具有改善的机械强度。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种使用本发明的骨水泥配方制备二水硫酸钙硬块的方法。

[0005] 本发明的另一目的在于提供治疗需要矫形外科治疗或根管治疗的病患的方法。

[0006] 本发明的较佳具体实施例包括(但不限于)下列项目:

[0007] 1. 一种制备二水硫酸钙硬块的方法,其包含混合半水硫酸钙粉末与含磷酸根离子的水溶液以便形成一糊状物,其中该水溶液具有低于 10 的 pH 值。

[0008] 2. 如第 1 项的方法,其中没有将碱性化合物加至该水溶液、该半水硫酸钙粉末或其糊状物以调整其 pH 值。

[0009] 3. 如第 1 项的方法,其中在该混合作用之前该水溶液具有低于 50° C 的温度。

[0010] 4. 如第 3 项的方法,其中该混合作用是于低于 50° C 的温度下进行。

[0011] 5. 如第 3 项的方法,其中该粉末及该水溶液的糊状物具有低于 50° C 的温度。

[0012] 6. 如第 1 项的方法,其中没有对该水溶液、该半水硫酸钙粉末或其糊状物施以加热以将其温度提高至等于或高于 50° C。

[0013] 7. 如第 6 项的方法,其中该水溶液具有低于 1.0M 的磷酸根离子浓度。

[0014] 8. 如第 7 项的方法,其中该浓度为 0.01M 至 0.5M。

[0015] 9. 如第 1 项的方法,其中该混合是以 0.20cc/g 至 0.60cc/g 的液体对粉末比进行。

[0016] 10. 如第 9 项的方法,其中该液体对粉末比为 0.30cc/g 至 0.50cc/g。

[0017] 11. 如第 1 项的方法,其中该水溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 H_3PO_4 或其混合物的水溶液。

[0018] 12. 如第 11 项的方法,其中该水溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或其混合物

的水溶液。

[0019] 13. 如第 1 项的方法,其中该水溶液或该半水硫酸钙粉末另外包含活细胞、生长因子或药物。

[0020] 14. 如第 1 项的方法,其中该半水硫酸钙粉末为 α -型半水硫酸钙粉末。

[0021] 15. 如第 1 项的方法,其另外包含把该糊状物引至洞或穴并且让该糊状物变成在原处固化以在该洞或穴中形成二水硫酸钙硬块。

[0022] 16. 如第 1 项的方法,其另外包含使该糊状物在铸模中成形,及移除该铸模以形成二水硫酸钙硬块。

[0023] 17. 如第 16 项的方法,其另外包含在该糊状物固化之前加压该铸模中的糊状物以从该糊状物移除一部分液体,使得该糊状物的液体对粉末比降低。

[0024] 18. 如第 17 项的方法,其中应用于该铸模中的糊状物的压力为约 1MPa 至 500MPa, 较佳为 100MPa 至 500MPa。

[0025] 19. 如第 16 项的方法,其另外包含以浸渍液浸渍该硬块一段时间,使得从该浸渍液移出所得的浸渍块的压缩强度与没经过该浸渍处理的硬块的压缩强度相比有所提高。

[0026] 20. 如第 19 项的方法,其中该浸渍液为含磷酸根溶液。

[0027] 21. 如第 20 项的方法,其中该含磷酸根溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或 H_3PO_4 的水溶液。

[0028] 22. 如第 20 项的方法,其中该含磷酸根溶液具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约 3M 的磷酸根浓度。

[0029] 23. 如第 20 项的方法,其中该浸渍作用是于约 0°C 的温度下进行。

[0030] 24. 如第 1 项的方法,其另外包含混合造孔剂与该粉末或与该糊状物;使该糊状物在铸模中成形;移除该铸模以形成该造孔剂埋在里面的二水硫酸钙硬块;及把该造孔剂埋在里面的二水硫酸钙硬块沉浸在沉浸液中使该造孔剂溶解于该沉浸液,在该二水硫酸钙硬块内产生细孔,以便形成多孔性硬块。

[0031] 25. 如第 24 项的方法,其中该造孔剂是选自自由 LiCl 、 KCl 、 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaIO_3 、 KI 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 Na_2CO_3 、氨基酸-钠盐、氨基酸-钾盐、葡萄糖、多糖、脂肪酸-钠盐、脂肪酸-钾盐、酒石酸氢钾 ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)、碳酸钾、葡萄糖酸钾 ($\text{KC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$)、酒石酸钠钾 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钾 (K_2SO_4)、硫酸钠、乳酸钠及甘露醇组成的组中。

[0032] 26. 如第 24 项的方法,其中该沉浸液为酸性水溶液、碱性水溶液、生理溶液、有机溶剂或水。

[0033] 27. 如第 26 项的方法,其中该沉浸液具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约 3M 的磷酸根浓度的含磷酸根溶液。

[0034] 28. 如第 27 项的方法,其中该含磷酸根溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或 H_3PO_4 的水溶液。

[0035] 29. 如第 27 项的方法,其中该沉浸液为水。

[0036] 30. 如第 24 项的方法,其另外包含以浸渍液浸渍该多孔性硬块一段时间,使得从该浸渍液移出所得的浸渍多孔性硬块的压缩强度与没经过该浸渍处理的多孔性硬块的压缩强度相比有所提高。

[0037] 31. 如第 30 项的方法,其中该浸渍液为含磷酸根溶液。

[0038] 32. 如第 31 项的方法,其中该含磷酸根溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或 H_3PO_4 的水溶液。

[0039] 33. 如第 31 项的方法,其中该含磷酸根溶液具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约 3M 的磷酸根浓度。

[0040] 34. 如第 27 项的方法,其另外包含在活细胞的悬浮液或生长因子或药物的溶液中浸渍该多孔性硬块以将所述的活细胞、生长因子或药物沉积在该多孔性硬块上。

[0041] 35. 如第 24 项的方法,其中该多孔性硬块具有 50 至 90 体积% 的孔隙率。

[0042] 36. 一种治疗病患的方法,其包含混合半水硫酸钙粉末与含磷酸根离子的水溶液以便形成糊状物;及在该治疗所需下以该糊状物填充在该病患的骨头的洞或穴中,该糊状物在该洞或穴内固化。

[0043] 37. 如第 36 项的方法,其中该治疗为矫形外科治疗或牙科治疗。

[0044] 38. 一种治疗病患的方法,其包含混合半水硫酸钙粉末与含磷酸根离子的水溶液以便形成糊状物;由该糊状物形成二水硫酸钙硬块;及在该治疗所需下把该硬块植入该病患体内。

[0045] 39. 如第 38 项的方法,其中该治疗为矫形外科治疗或牙科治疗。

[0046] 40. 如第 39 项的方法,其中该植入作用包含把该硬块击碎成屑状物及以该屑状物填充该病患的骨头中的洞或穴。

[0047] 41. 如第 39 项的方法,其中该二水硫酸钙硬块的形成包含使该糊状物在铸模中成形,及移除该铸模以形成二水硫酸钙硬块。

[0048] 42. 如第 41 项的方法,其中该二水硫酸钙硬块的形成另外包含在该糊状物固化之前加压该铸模中的糊状物以从该糊状物移除一部分液体,使得该糊状物的液体对粉末比降低。

[0049] 43. 如第 42 项的方法,其中应用于该铸模中的糊状物的压力为约 1MPa 至 500MPa, 较佳为 100MPa 至 500MPa。

[0050] 44. 如第 41 项的方法,其中该二水硫酸钙硬块的形成另外包含以浸渍液浸渍该硬块一段时间,使得从该浸渍液移出所得的浸渍块的压缩强度与没经过该浸渍处理的硬块的压缩强度相比有所提高。

[0051] 45. 如第 44 项的方法,其中该浸渍液为含磷酸根溶液。

[0052] 46. 如第 45 项的方法,其中该含磷酸根溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 或 H_3PO_4 的水溶液。

[0053] 47. 如第 45 项的方法,其中该含磷酸根溶液具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约 3M 的磷酸根浓度。

[0054] 48. 如第 45 项的方法,其中该浸渍作用是于约 0°C 的温度下进行。

[0055] 49. 如第 38 项的方法,其另外包含混合造孔剂与该粉末或与该糊状物,其中该二水硫酸钙硬块的形成包含使该糊状物在铸模中成形;移除该铸模以形成该造孔剂埋在内的二水硫酸钙硬块;及把该造孔剂埋在内的二水硫酸钙硬块沉浸在沉浸液中使该造孔剂溶解于该沉浸液,在该二水硫酸钙硬块内产生细孔,以便形成多孔性硬块,于是该植入包含在该治疗所需下把该多孔性硬块植入该病患体内。

[0056] 50. 如第 49 项的方法,其中该植入包含把该多孔性硬块击碎成屑状物及以该屑状

物填充在该病患的骨头中的洞或穴。

[0057] 51. 如第 50 项的方法, 其中该造孔剂选自由 LiCl、KCl、NaCl、MgCl₂、CaCl₂、NaIO₃、KI、Na₃PO₄、K₃PO₄、Na₂CO₃、氨基酸 - 钠盐、氨基酸 - 钾盐、葡萄糖、多糖、脂肪酸 - 钠盐、脂肪酸 - 钾盐、酒石酸氢钾 (KHC₄H₄O₆)、碳酸钾、葡萄糖酸钾 (KC₆H₁₁O₇)、酒石酸钠钾 (KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O)、硫酸钾 (K₂SO₄)、硫酸钠、乳酸钠及甘露醇组成的组中。

[0058] 52. 如第 50 项的方法, 其中该沉浸液为酸性水溶液、碱性水溶液、生理溶液、有机溶剂或水。

[0059] 53. 如第 52 项的方法, 其中该沉浸液为具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约 3M 的磷酸根浓度的含磷酸根溶液。

[0060] 54. 如第 53 项的方法, 其中该含磷酸根溶液为 (NH₄)₃PO₄、(NH₄)₂HPO₄、NH₄H₂PO₄、K₃PO₄、K₂HPO₄、KH₂PO₄、Na₃PO₄、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄ 或 H₃PO₄ 的水溶液。

[0061] 55. 如第 53 项的方法, 其中该沉浸液为水。

[0062] 56. 如第 50 项的方法, 其另外包含以浸渍液浸渍该硬块一段时间, 使得从该浸渍液移出所得的浸渍多孔性硬块的压缩强度与没经过该浸渍处理的多孔性硬块的压缩强度相比有所提高。

[0063] 57. 如第 56 项的方法, 其中该浸渍液为含磷酸根溶液。

[0064] 58. 如第 57 项的方法, 其中该含磷酸根溶液为 (NH₄)₃PO₄、(NH₄)₂HPO₄、NH₄H₂PO₄、K₃PO₄、K₂HPO₄、KH₂PO₄、Na₃PO₄、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄ 或 H₃PO₄ 的水溶液。

[0065] 59. 如第 57 项的方法, 其中该含磷酸根溶液具有约 0.1M 至约 6M, 较佳约 1M 至约 3M 的磷酸根浓度。

[0066] 60. 如第 49 项的方法, 其另外包含在活细胞的悬浮液或生长因子或药物的溶液中浸渍该多孔性硬块以将所述的活细胞、生长因子或药物沉积在该多孔性硬块上。

[0067] 61. 如第 49 项的方法, 其中该多孔性硬块具有 50 至 90 体积 % 的孔隙率。

具体实施方式

[0068] 本发明提供一种延长半水硫酸钙糊状物的工作时间及固化时间的技术, 其是由混合半水硫酸钙粉末与含磷酸根离子的水溶液, 使得该糊状物适于作业而且由该糊状物所得的二水硫酸钙硬块具有改善的机械强度。根据本发明所提供的骨水泥配方是由半水硫酸钙粉末、含磷酸根离子的水溶液及一或更多任意功能性组成分例如活细胞、生长因子、药物或造孔剂构成。

[0069] 本发明将透过下列实施例获得较好的理解, 这些实施例仅为例示性而且不应以任何方式限制。

[0070] 实施例 :

[0071] 实施例中所用的化学药品 :

[0072]

化学药品	配方	供货商
半水硫酸钙(CSH)	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Showa, 东京, 日本
二水硫酸钙(CSH)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Panreac, 欧盟
硫酸钙	CaSO_4	Showa, 东京, 日本
磷酸氢二铵	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Showa, 东京, 日本
磷酸氢二钠	Na_2HPO_4	Showa, 东京, 日本
磷酸	H_3PO_4	Showa, 东京, 日本
氢氯酸	HCl	Nihon Shiyaka, 大阪, 日本
氢氧化钠	NaOH	Showa, 东京, 日本
磷酸氢二钾	K_2HPO_4	Katayama, 大阪, 日本
磷酸二氢铵	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	Showa, 东京, 日本
磷酸二氢钠	NaH_2PO_4	Showa, 东京, 日本
磷酸二氢钾	KH_2PO_4	Icatayama, 东京, 日本
酒石酸	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$	Katayam, 大阪, 日本
苹果酸	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})_2$	Pantreac, 巴塞隆纳, 西班牙
氯化钾	KCl	Showa, 东京, 日本
氯化钠	NaCl	Katayam, 大阪, 日本
磷酸二氢钾	KH_2PO_4	Showa, 东京, 日本
碳酸氢钠	NaHCO_3	Atayam, 大阪, 日本

[0073] 硫酸钙水泥糊状物的制备

[0074] 该硫酸钙水泥糊状物是由适宜的液体/粉末比(举例来说, 0.35cc/g)混合适当量的CSH粉末及硬化溶液(举例来说, 磷酸二氢二铵或磷酸氢二钾)而制备。

[0075] 硫酸钙致密块物件的制备

[0076] 于适宜的L/P比例下在球磨机中均匀混合适当量的CSH粉末及硬化溶液以形成硫酸钙水泥糊状物。

[0077] 在完全硬化之前, 在适宜的压力(举例来说, 450Kgf)之下把该糊状物放在铸模中以将一部分硬化溶液挤出该糊状物以形成硬化致密块。等到从该铸模移除之后, 把一组硬化样品放在防潮容器中1天。另外把另一组样品浸渍于适宜温度(举例来说, 37°C)下的浸渍溶液(举例来说, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 K_2HPO_4)中一段时间(举例来说, 1天), 接着在50°C的烘箱中干燥1天。

[0078] 硫酸钙多孔性硬块物件的制备

[0079] 以适宜的 KCl/CSH 比例（举例来说以重量计为 1:1 或 1.5:1）及适宜的液体 / 粉末比（举例来说, 0.35cc/g）均匀混合适当量的 CSH 粉末、粉末、造孔粒子（举例来说 KCl）及硬化溶液以形成 KCl/CSH 水泥糊状物。

[0080] 在完全硬化之前, 在适宜的压力（举例来说, 450Kgf）之下把该 KCl/CSH 水泥糊状物放在铸模中以将一部分硬化溶液挤出该糊状物以形成硬化致密块。等到从该铸模移除之后, 把该硬化致密块样品沉浸于去离子水中一段时间（举例来说, 3 天）使所述的造孔粒子能被洗出该致密块以形成硫酸钙多孔性硬块, 接着在 50° C 的烘箱中干燥 1 天。

[0081] 把一组多孔性硬块样品进一步浸渍于适宜温度（举例来说, 37° C 或 4° C）下的浸渍溶液（例如, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 K_2HPO_4 ）中一段时间以使该多孔性硬块的强度提高, 接着在 50° C 的烘箱中干燥 1 天。为了从细孔内部移除剩余的浸渍溶液, 在去离子水中冲洗经浸渍的多孔性样品一段时（举例来说, 3 天）。

[0082] 另一组样品沉浸在 CaCl_2 溶液中处理一段时间（举例来说, 3 天）, 以进一步提高所述的多孔性样品的强度。

[0083] 压缩强度 (CS) 测试

[0084] 为了测量硬化水泥的 CS, 等混合 1 分钟之后, 在 0.7MPa 的压力之下把该水泥糊状物装入一 6mm 直径, 12mm 深的圆柱形不锈钢铸模中 30 分钟。等到从该铸模移除之后, 把硬化的水泥样品沉浸在保持于 37° C 的 Hanks' 生理溶液中并且每天搅动以协助保持均匀的离子浓度。沉浸之后, 从该溶液移出样品以供于样品还是湿的情况下进行 CS 测试。使用桌上型机械测试仪 (Shimadzu AGS-500D, 东京, 日本) 于 1.0mm/min 的十字头 (crosshead) 速度下进行 CS 测试。该试验方法是根据 ASTM 451-99a 方法。

[0085] 工作时间 (WT) / 固化时间 (ST) 测量

[0086] 到该水泥糊状物不再能加工的时候测定水泥糊状物的工作时间。根据关于牙齿用的磷酸锌水泥的 ISO 1566 所述的标准方法测量水泥糊状物的固化时间。当在具有 1mm 直径尖头的 Vicat 针上加载 400gm 的重量, 无法在该水泥表面上造成可察觉的圆形凹痕时将该水泥视为固化。

[0087] pH 测量

[0088] 使用 pH 酸度计 (Suntex Instruments SP20004, 台北, 中国台湾) 测定初期（在固化过程中）的 pH 变化, 等该粉末及固化液混合之后立即将该 pH 酸度计埋在该水泥糊状物中。在混合之后 1 分钟时采集第一次的度数。持续不断测量直到该糊状物几乎固化为止。每 30 秒采集度数直到混合之后 30 分钟为止。之后接着每 60 秒采集度数。

[0089] 使用相同的 pH 酸度计监测沉浸该水泥糊状物样品的 Hanks' 溶液的 pH 值变化。等该粉末及该固化溶液混合 5 分钟之后采取 2g 水泥糊状物, 并且把该水泥糊状物沉浸在 20ml 测得 pH 值为 7.05 的 Hanks' 溶液中。整个测试过程中把该溶液保持于 37° C 并且持续不断搅动以协助维持该溶液的均匀离子浓度。

[0090] Hanks' 溶液 (Hench, 1971) 的组成

	组成分	浓度(g/L)
	NaCl	8.00
	Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	0.06
	CaCl ₂	0.14
[0091]	NaHCO ₃	0.35
	KCl	0.40
	葡萄糖	1.00
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.10
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.06
	KH ₂ PO ₄	0.06

[0092] 孔隙率的测量

[0093] 根据 ASTM C830-00(2006) 方法,“Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure”,测量多种不同样品的孔隙率。

[0094] 结果

[0095] A 组 - 糊状物

[0096] 表 A-1. 由酸性硬化溶液 (L/P=0.35) 制备的硫酸钙水泥的工作时间、固化时间及 CS (n=6)

[0097]

硬化溶液	浓度(M)	溶液 pH	WT (Min)	ST (Min)	CS (MPa)
水		7.0	2.0	2.4	12.7±2.9
H ₃ PO ₄	0.01875	2.2	5.3	6:7	29.1±1.2
	0.0375	2.1	8.5	10.3	33.7±4.3
	0.075	1.9	8.3	10.8	30.3±2.0
KCl	0.01875	6.7	1.3	1.5	11.5±2.4
	0.0375	6.7	1.7	1.3	6.5±1.7
	0.075	6.9	1.8	1.4	3.8±1.9
HCl	0.01875	2.1	2.5	2.8	16.2±1.6
	0.0375	2.0	3.2	3.5	19.4±1.7
	0.075	1.5	3.8	4.2	22.2±2.4
HNO ₃	0.01875	1.8	1.9	2.2	17.7±2.8
	0.0375	1.5	2.5	2.8	15.0±3.4
	0.075	1.3	2.2	2:7	17.1±1.5
KH ₂ PO ₄	0.01875	5.1	4.6	4.9	25.5±1.8
	0.0375	4.8	5.7	6.3	23.3±2.9
	0.075	4.6	13.4	13.8	18.7±3.7

[0098] 表 A-2. 由碱性硬化溶液 (L/P=0.35) 制备的硫酸钙水泥的工作时间、固化时间及 CS (n=6)

硬化溶液	浓度(M)	溶液 pH	WT (Min)	ST (Min)	CS (MPa)
水		7.0	2.0	2.4	12.7±2.9
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.01875	7.8	5.5	6.3	27.5±2.5
	0.0375	7.9	8.3	10.3	33.6±3.6
	0.075	8.0	10.2	10.8	32.0±1.8
K ₂ HPO ₄	0.01875	8.4	4.7	5.0	28.2±2.9
	0.0375	8.4	6.3	6.6	36.4±2.2
	0.075	9.2	5.8	6.3	33.9±4.0
NaHCO ₃	0.01875	8.5	2.9	3.5	11.6±1.9
	0.0375	8.6	3.5	4.1	11.6±2.2
	0.075	8.6	4.3	4.8	14.2±3.5
NaOH	0.01875	12.1	2.4	2.5	10.1±1.2
	0.0375	12.4	2.1	2.2	9.8±3.4
	0.075	12.7	2.0	2.1	8.8±2.9
NaCl	0.01875	7.2	2.0	2.5	8.6±1.9
	0.0375	7.0	1.7	2.4	7.2±2.7
	0.075	7.5	1.7	2.3	7.0±1.7
Na ₂ HPO ₄	0.01875	8.4	5.8	6.3	30.9±0.8
	0.0375	8.8	5.2	6.2	34.0±1.3
	0.075	9.4	8.3	9.2	27.2±2.9
Na ₂ CO ₃	0.01875	10.7	2.3	2.8	18.4±1.3
	0.0375	10.8	3.5	4.0	19.0±2.4
	0.075	11.0	2.2	2.5	16.4±2.0

[0100] 总结（表 A-1 及 A-2）：

[0101] 1. 所有含有磷酸根（不论酸性或碱性）的溶液均导致适度的 WT/ST（约 5 至 10 分钟），而所有不含磷酸根（不论酸性或碱性）的溶液均导致太短的 WT/ST（就糊状物注射外科治疗而言）。

[0102] （注释：太短的 WT/ST 没有足够时间进行准备及 / 或外科治疗）

[0103] 2. 所有含有磷酸根（不论酸性或碱性）的溶液均得到比不含磷酸根的溶液高出许多的 CS 值。

[0104] 3. 0.0375M 的磷酸根浓度导致最高的 CS 值，但是由全部三个浓度（0.01875 至 0.075M）所获得的 CS 值均可接受。

[0105] 表 A-3. (NH₄)₂HPO₄ 硬化溶液的浓度对于硫酸钙水泥的 WT 及 ST 的影响

	(NH ₄) ₂ HPO ₄ 浓度(M)	L/P 比例 (cc/g)	WT (Min)	ST (Min)
	0.01875	0.35	5.5	6.3
	0.0375	0.35	8.3	10.3
[0106]	0.075	0.35	10.2	10.8
	0.25	0.35	6.4	6.7
	0.50	0.35	6.7	7.0
	0.75	0.35	7.7	8.0
	1.00	0.40*	8.5	9.0

[0107] * 提高 L/P 比例以促进混合

[0108] 表 A-4. K₂HPO₄ 硬化溶液的浓度对于硫酸钙水泥的 WT 及 ST 的影响

[0109]

	K ₂ HPO ₄ 浓度(M)	L/P 比例 (cc/g)	WT (Min)	ST (Min)
	0.01875	0.35	4.7	5.0
	0.0375	0.35	6.3	6.6
	0.075	0.35	5.8	6.3
	0.10	0.40*	8.5	9.2
	0.25	0.40*	17.5	42.0

[0110] * 提高 L/P 比例以促进混合

[0111] 总结 (表 A-3 及 A-4) :

[0112] 1. 含有至多 1.0M 的磷酸根浓度的 (NH₄)₂HPO₄ 溶液得到适度的 WT/ST。

[0113] 2. 含有至多 0.1M 的磷酸根浓度的 K₂HPO₄ 溶液得到适度的 WT/ST。当 K₂HPO₄ 浓度高于 0.1M 时, WT/ST 变得太长 (就糊状物注射外科治疗而言)。

[0114] (注释:太长的 WT/ST 指示低的初期强度及硬化之前该糊状物容易因接触体液/血液而分散)。

[0115] 表 A-5. (NH₄)₂HPO₄ 硬化溶液的浓度对于硫酸钙水泥 (L/P=0.35) 的 CS 的影响 (n=6)

[0116]

硬化溶液	浓度(M)	CS (MPa)
水		12.7±2.9
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.01875	27.5±2.5
	0.0375	33.6±3.6
	0.075	32.0±1.8
	0.10	26.8±2.8
	0.25	20.7±4.1
	0.50	17.7±19.0
	0.75	13.3±13.7
	1.00*	1.4±1.4
	2.00*	3.6±3.7

[0117] *把 L/P 比例提高至 0.40 以促进混合

[0118] 总结：

[0119] 1. 0.0375M 的磷酸根浓度导致最高的 CS 值，但是至高 0.1M 的磷酸根浓度仍能得到适度的 CS。

[0120] 2. 当磷酸根浓度为 0.75M 时，该 CS 值变得比 0.0375M 的 CS 值一半更低。

[0121] 表 A-6. pH 值对于硫酸钙水泥的 WT 及 ST 的影响 (n=6)

[0122]

硬化溶液	pH 值	L/P (cc/g)	WT (Min)	ST (Min)	
水	7.0	0.40	2.0	2.4	
	1.0	0.35	5.3	6.7	
	3.0	0.35	7.8	8.2	
	5.0	0.35	9.8	10.3	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	7.9	0.35	8.3	10.3
		9.0	0.35	10.3	11.0
		11.0	0.40	3.3	3.7
		13.0	0.40	1.7	2.2
K ₂ HPO ₄	8.4	0.35	6.3	6.6	
	9.0	0.35	5.8	6.3	
	11.0	0.35	5.5	5.8	
	13.0	0.40	2.3	2.5	

[0123] 总结：

[0124] 1. WT/ST 值对于该硬化溶液的 pH 值非常敏感。

[0125] 2. 当含磷酸根溶液（不论是 (NH₄)₂HPO₄ 或 K₂HPO₄）具有高于约 11 的 pH 值时，WT/

ST 将大幅减短而变得无法接受。

[0126] 表 A-7. pH 值对于硫酸钙水泥的 CS 的影响

[0127] [注释 : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 浓度 :0.0375M, pH=7.9 ; K_2HPO_4 浓度 :0.0375M, pH=8.4。添加 HCl 以降低 pH 值,而添加 NaOH 以提高 pH 值) (n=6)

[0128]

硬化溶液	pH 值	L/P (cc/g)	CS (MPa)	
水	7.0	0.40	12.7±2.9	
	1.0	0.35	30.4±2.0	
	3.0	0.35	31.2±3.4	
	5.0	0.35	29.9±3.1	
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7.9	0.35	33.6±3.6
		9.0	0.35	32.1±2.1
		11.0	0.40	22.9±4.0
		13.0	0.40	10.8±1.6
K_2HPO_4	1.0	0.35	19.5±1.0	
	3.0	0.35	23.7±2.4	
	5.0	0.35	24.9±0.8	
	8.4	0.35	36.4±2.2	
	11.0	0.35	36.2±1.3	
	12.0	0.35	30.0±4.6	
	13.0	0.40	11.9±1.4	

[0129] 总结 :

[0130] 1. CS 值对于该硬化溶液的 pH 值非常敏感。

[0131] 2. 当 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 硬化溶液具有高于约 11 的 pH 值时,该 CS 值大幅降低。当其 pH 值达到 13.0 时,该 CS 值从其最高的 CS 降低 68%。

[0132] 3. 当 K_2HPO_4 硬化溶液具有高于约 12.0 的 pH 值时,该 CS 值大幅降低。当其 pH 值达到 13.0 时,该 CS 值从其最高的 CS 降低 67%。

[0133] 表 A-8. 由 0.0375M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 硬化溶液制备的硫酸钙水泥糊状物的初期 pH 变化

[0134]

时间 (min)	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
糊状物 pH	6.2	6.4	6.6	6.7	6.7	6.8

[0135] 总结 :

[0136] 混合 15 分钟之后该糊状物 (混合 CSH 及 0.0375M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 的 pH 值缓慢提高至介于 6.5 与 7.0 之间的范围,组织 / 细胞可接受的范围。

[0137] 表 A-9. Hanks' 溶液的 pH 变化, 其中沉浸着由 $0.0375\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 硬化溶液所制备的硫酸钙水泥。

[0138]

沉浸时间(天)	1	3	7	14	40
Hanks' 溶液 pH	6.2 ± 0.5	6.0 ± 0.2	6.3 ± 0.1	6.6 ± 0.1	6.6 ± 0.3

[0139] 总结：

[0140] 该 Hanks' 溶液的 pH 值总是介于 6 与 7 之间, 组织 / 细胞可接受的范围。经过 14 天之后, 该 pH 值变成接近中性。

[0141] 表 A-10. 由去离子水、 $0.0375\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及 $0.0375\text{M} \text{K}_2\text{HPO}_4$ 硬化溶液制备, 接着沉浸在 Hanks' 溶液中历经不同时期的硫酸钙水泥的 CS 变化 (n=6)。

[0142]

硬化溶液	浓度(M)	时间(天)	CS (MPa)
去离子水		1	12.7 ± 2.9
		3	9.4 ± 3.0
		7	11.1 ± 2.2
		14	9.1 ± 3.8
		30	6.0 ± 2.0
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.0375	1	33.6 ± 3.6
		3	29.6 ± 1.2
		7	30.0 ± 2.1
		14	25.1 ± 4.1
		30	26.4 ± 3.2
K_2HPO_4	0.0375	1	36.4 ± 2.2
		3	24.1 ± 1.8
		7	18.8 ± 4.2
		14	19.0 ± 2.0
		30	16.9 ± 1.6

[0143] 总结：

[0144] 1. 由去离子水所制备的硫酸钙水泥的 CS 值远低于另外两种含磷酸根的硬化溶液。

[0145] 2. 当储存在 Hanks' 溶液中历经长时期时, 由含磷酸根的硬化溶液所制备的硫酸钙水泥的 CS 值适度缓慢地衰减。

[0146] 3. 就储存在 Hanks' 溶液中时保持 CS 值的观点来看由 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 硬化溶液所制备的硫酸钙水泥表现格外地好。经过 30 天之后, 其 CS 值与 1- 天的值相比只降低少于 20%。

[0147] 表 A-11. 酒石酸添加对于由 0.0375M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 硬化溶液所制备的硫酸钙水泥的 CS 的影响

[0148]	硬化溶液	0.0375 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.0375 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ / 酒石酸(以重量计 1: 1)
	CS (MPa)	26.5	31.3

[0149] 总结：

[0150] 1. 由 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ / 酒石酸硬化溶液制备的硫酸钙水泥的 CS 值比由 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 制备的硫酸钙水泥的 CS 值高 18%。

[0151] B 组 - 致密块

[0152] [注释 :对于预成形的硬块样品,“WT/ST”不再是问题而且选择 K_2HPO_4 作为研究用的硬化溶液]

[0153] 表 B-1. K_2HPO_4 硬化溶液浓度对于硫酸钙致密块对象 (L/P=0.35) 的 CS 影响

	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 浓度(M)	CS (MPa)
	0.01875	97.1±2.6
	0.0375	100.2±5.9
	0.056	108.2±7.8
[0154]	0.075	113.5±8.7
	0.10	106.3±4.1
	0.15	101.6±4.8
	0.20	63.6±7.1
	0.40	21.7±1.7
	1.00	23.8±1.3

[0155] 总结：

[0156] 1. 由含有 0.01875M 至 0.15M 的磷酸根浓度的 K_2HPO_4 硬化溶液所制备的硫酸钙致密块样具有高 CS 值。当浓度高于 0.20M 时, CS 大幅降至不可接受的低值。

[0157] 2. 0.075M 的浓度导致最高的 CS 值。

[0158] 表 B-2. 由 0.075M K_2HPO_4 硬化溶液 (L/P=0.35) 制备接着在不同浸渍溶液中进行浸渍处理 1 天的硫酸钙致密块样品的 CS 值。(n=6)

[0159]

浸渍溶液	浸渍温度(°C)	CS (MPa)
无		113.5±8.7
Hanks'溶液	0	111.9±4.2
	37	100.4±3.0
K ₂ HPO ₄ 1M	0	129.4±8.3
	37	117.0±11.6
NaOH 1M	0	81.4±7.4
	37	78.7±6.8
KCl 3M	0	74.6±9.5
	37	74.0±7.0
HNO ₃ 15.4M	0	3.2±1.2
	37	6.0±0.5

[0160] 总结：

[0161] 1. 由 0.075M K₂HPO₄ 硬化溶液所制备的致密块样品在含磷酸根溶液中比在不含磷酸根溶液中浸渍 1 天之后具有高许多的 CS 值。[注释：HANKS' 溶液为含磷酸根溶液]

[0162] 2. 不论该浸渍溶液为 Hanks' 溶液或 K₂HPO₄ 溶液，较低的浸渍温度 (0°C) 导致比浸渍温度 (37°C) 更高的 CS。

[0163] 表 B-3. 由 0.075M K₂HPO₄ 硬化溶液 (L/P=0.35) 制备接着沉浸在 Hanks' 溶液中不同时期的硫酸钙致密块样品的 CS 变化。(n=6)

[0164]

硬化溶液	浓度(M)	沉浸时间(天)	CS (MPa)
K ₂ HPO ₄	0.0375	无	92.1±1.1
		1	88.6±3.7
		4	77.7±3.1
		8	76.0±3.0
		16	70.5±1.3
		无	113.5±8.7
	0.075	1	99.7±3.0
		4	87.3±1.2
		8	86.2±3.0
		16	78.7±2.7

[0165] 总结：

[0166] 1. 当沉浸在 Hanks' 溶液中时，由 K₂HPO₄ 硬化溶液所制备的致密块样品（不论浓度为 0.0375M 或 0.075M）的 CS 适度缓慢地衰减。经过沉浸 16 天之后，所述的 CS 值仍旧保

持其最初 CS 值的约 70%。

[0167] C 组 - 多孔性硬块

[0168] 硫酸钙多孔性硬块样品的制备

[0169] 研究用的硫酸钙多孔性硬块样品是由先于 0.35cc/g 的 L/P 比例下混合 CSH 及 KCl 粉末 (以重量计 1:1) 与 0.075M K_2HPO_4 硬化溶液以形成 KCl/CSH 水泥糊状物。在完全硬化之前,在 450Kgf 的压力之下把该 KCl/CSH 水泥糊状物放在铸模中以将一部分硬化溶液挤出该糊状物以形成硬化致密块。等到从该铸模移除之后,把该硬化致密块样品沉浸于去离子水中 3 天使所述的造孔粒子能被洗出该致密块以形成硫酸钙多孔性硬块,接着在 50° C 的烘箱中干燥 1 天。X-射线衍射结果指明沉浸在 37°C 或 4°C 的去离子水中 3 天之后该 KCl 相完全溶解 (由 XRD 图案显示 KCl 峰消失)。

[0170] 把一组多孔性硬块样品进一步浸渍于 37° C 或 4° C 的浸渍溶液 ($(NH_4)_2HPO_4$ 或 K_2HPO_4) 中一段时间以使该多孔性硬块的强度提高,接着在 50° C 的烘箱中干燥 1 天。

[0171] 另一组样品沉浸 $CaCl_2$ 溶液中处理 1 至 3 天,以进一步提高所述的多孔性样品的强度。

[0172] 表 C-1. 是由沉浸在 37° C 或 4° C 的去离子水中 3 天以移除 KCl 粒子所制备的硫酸钙多孔性硬块样品的 CS 值。

[0173]

沉浸温度 (° C)	37	4
CS (MPa)	2.8	4.8

[0174] 总结:

[0175] 1. 沉浸在 4° C 去离子水 (4.8MPa) 中的多孔性硬块样品的 CS 值比沉浸在 37° C 去离子水 (2.8MPa) 中的多孔性硬块样品的 CS 值高 71%。

[0176] 表 C-2. 经浸渍处理的多孔性硬块样品在不同浸渍条件之下的 CS 值。(所述的 KCl 粒子是由沉浸在 4° C 去离子水中 3 天予以溶解)

[0177]

浸渍溶液 (4°C)	溶液浓度(M)	浸渍时间(天)	CS (MPa)
无	-	-	4.8±0.7
(NH ₄) ₂ HPO ₄	1.0	1	4.7±0.8
(NH ₄) ₂ HPO ₄	1.5	1	5.5±1.2
(NH ₄) ₂ HPO ₄	2.0	1	7.0±1.8
K ₂ HPO ₄	1.0	1	4.5±1.1
K ₂ HPO ₄	1.0	2	5.0±1.4
K ₂ HPO ₄	1.0	3	4.3±1.2
K ₂ HPO ₄	1.5	1	5.4±1.1
K ₂ HPO ₄	1.5	2	5.4±0.9
K ₂ HPO ₄	1.5	3	5.9±1.1
K ₂ HPO ₄	2.0	1	6.2±1.0
K ₂ HPO ₄	2.0	3	10.2±2.0

[0178] 总结：

[0179] 1. 在两种浸渍溶液中,当该浸渍溶液的浓度提高时 CS 值大幅提高。

[0180] 2. 浸渍 1 天之后, CS 在 2M(NH₄)₂HPO₄ 中提高 46% 而且在 2M K₂HPO₄ 浸渍溶液中提高 29%。浸渍 3 天之后,该 CS 在 2M K₂HPO₄ 浸渍溶液中提高多达 113%。

[0181] 透过 CaCl₂ 处理进一步增进 CS

[0182] 为了进一步增进所述的多孔性硬块样品的强度,把具有 5.0MPa(对照组)的 CS 值的硫酸钙多孔性硬块样品沉浸在处于不同条件之下的 CaCl₂ 溶液中。

[0183] 表 C-3. 是由沉浸在处于不同条件之下的 CaCl₂ 溶液中处理的硫酸钙多孔性硬块样品的 CS 值。

[0184]

CaCl ₂ 溶液浓度(M)	沉浸时间(天)	CS (MPa)
对照组	-	5.0±0.2
1.0	1	13.7±1.7
	3	12.2±1.3
	5	9.6±0.7
	7	8.0±0.5
2.0	1	14.9±1.6
	3	21.1±2.5
	5	13.7±1.0
	7	11.0±1.0
3.0	1	17.3±1.9
	3	25.1±2.6
	5	17.0±2.3
	7	17.4±1.0
4.0	1	14.0±1.9
	3	13.3±2.9
	5	14.8±2.0
	7	17.3±3.6

[0185] 结果：

[0186] 1. 经过 CaCl₂ 处理之后, 该 CS 在所有条件之下均大幅提高。

[0187] 2. 在 2M CaCl₂ 中处理 3 天 (从 5.0MPa 至 21.1MPa, 增加 322%) 及 3M CaCl₂ 中处理 3 天 (从 5.0MPa 至 25.1MPa, 增加 402%) 时发现 CS 的最大提升。