



李世普 陈晓明 编著

生物陶瓷

武汉工业大学出版社

71.2201
269.1

生物陶瓷

李世普 陈晓明 编著

20547/16



内容简介

本书主要从材料科学和生物医学的角度介绍了接近惰性的生物陶瓷、生物活性陶瓷及临床应用的各种涂层材料、复合材料、功能陶瓷材料的结构、性能和生产工艺。并阐述了这些材料的生物特性、动物实验、体内植入的临床应用，和在诊断、治疗仪器设备中的应用。

本书所涉及的知识面较宽，属于材料科学与医学交叉的边缘科学。可供从事材料科学、生物医学工程及医学仪器设备制造、应用的研究人员、临床医生、工程技术人员及有关大专院校师生参考。

生 物 陶 瓷

李世普 陈晓明 编著

责任编辑：曹文聪 田道全

武汉工业大学出版社出版发行(武昌珞狮路14号)

中南三〇九印刷厂印刷(湖北安陆九号信箱)

开本：850×1168毫米1/32 印张：7.500 字数：191千字

1989年11月第1版 1989年9月第1次印刷

印数1—2000册 定价：4.05元

ISBN 7—5629—0163/TQ·0003

前 言

生物材料学是生物医学工程学基础研究的重要组成部分，它是研究医用材料，特别是研究植入人体内材料的微观结构、宏观性能及其与人体组织相互作用时，生物理化特性变化的一门新兴的边缘科学。自五十年代起，在医学与材料学这两个向来被认为是不相关联的学科之间，出现了生物材料这种被称作边缘学科的领域。之所以称作边缘学科，是由于生物材料又称为植入材料，也就是说，涉及到在人体内埋设人造器官及骨骼，即所谓的移植问题。此时医务工作者若无材料学知识就不能更好地选择材料，而工程技术人员缺乏对医学知识的了解，也无法深入研究适合于医学领域需要的材料。

医学包括的内容十分广泛，但在科学发达的现代，它的发展取决于基础科学，也离不开工程技术，特别是生物材料学对医学的发展起着重要的作用。而生物陶瓷又是生物材料中的一种重要材料。目前，国内外虽有一些文章阐述，但很少见到专著。

作者根据目前从事材料科学及医学工作者的需要，收集了大量的国内外资料，结合自己从事十几年生物陶瓷的研究工作，从材料科学研究微观结构和宏观性能的关系、材料与人体组织相互作用时的生物理化特性变化这一角度出发，编著了本书。

随着现代科学技术的迅速发展，人民生活水平的日益提高，生物医学工程领域愈显得重要，新的材料、新的应用不断地涌现，可以预料，生物陶瓷材料将得到根大的发展。本书初次出版仅作为尝试，目的在于抛砖引玉，希望能引起人们对这一领域的重视，同时能对生物材料工作者、医务工作者有所帮助，由于作者水平有限，知识面比较窄，有求于专家和读者惠予帮助。

本书承蒙武汉工业大学陶景颺副校长大力支持，武汉工业大学方承平、武汉同济医科大学朱通伯审阅，曹文聪、徐扬、田道全三同志校审，金葆卉绘图，谨在此深表谢意。

编著者

1987年11月

3482

绪 论

生物医学工程学是一门高度综合性的学科，它运用自然科学和工程技术原理和方法，从工程角度了解人的生理、病理过程，并从工程角度解决防病治病问题。生物工程中所应用的生物材料种类繁多，它们应具备如下功能：代替人体内有病的或损伤的部分；作为人体先天性缺损部分的代用品；有助于人体内组织的恢复。因此可应用在骨科、整形外科、牙科、口腔外科、心血管外科、眼外科、耳鼻喉科、及普通外科的各个方面。这种具有特殊修复功能或用于人工器官的材料必须具备一系列优良性能，如：生物相容性好、抗腐蚀性强、强度高、韧性好、便于临床操作、价格低廉、易于推广应用。

生物材料的种类包括：高分子材料；无机非金属材料；金属材料；复合材料；生物活性材料。

高分子材料包括天然高分子，如天然橡胶、纤维；生物高分子，如胶原、弹性蛋白；合成高分子，如合成纤维医用粘合剂、亲水性聚合物、生物医用膜和生物降解材料。无机非金属材料包括玻璃和陶瓷材料，如 Al_2O_3 单晶和多晶陶瓷、各向同性碳、微晶陶瓷、羟基磷灰石陶瓷、磷酸钙陶瓷等。金属材料包括316L不锈钢、钛及钛基合金、铸造钴铬钼合金。复合材料包括无机纤维与高分子材料复合、无机纤维与陶瓷材料复合、陶瓷微粒与高分子材料复合、生物陶瓷涂层材料。生物活性材料包括固相酶。

早在公元前，人们就不断地探索利用天然材料来修补人体创伤，到十九世纪中叶开始大量利用金属板针固定骨折；1913年Able等人开始血液透析研究，并于1943年用赛璐玢第一次成功地给一名尿毒病人进行血液透析，延长了病人的生命，这可以说是生物材料的“萌芽”阶段。

六十年代初期是生物材料蓬勃发展时期，新型高分子材料迅

速发展，深入到医学各个部门，但由于生物材料与机体组织、血液界面的相互作用等基本问题，特别是对发生在分子水平上的反应机制还缺乏透彻、详细的了解，所以使生物材料的应用停留在经验水平上。

七十年代以来，随着氧化铝多晶和单晶陶瓷的引入和广泛应用，开创了崭新的生物陶瓷时代。继氧化铝陶瓷后又发现了许多生物性能优良的陶瓷材料，在大量临床基础医学研究的同时，生物陶瓷的品种日渐繁多，满足着不同的临床需要。

生物陶瓷是用来达到特定的生物或生理功能的陶瓷材料。它包括：接近惰性的材料；能完全被吸收的陶瓷；可控制表面活性的陶瓷。由于生物陶瓷具有优良的生物相容性，被广泛地用于人工牙齿(根)、人工骨、人工关节、固定骨折用的器具、人工心瓣膜、人工眼等。

我国七十年代初期开始研究生物陶瓷，并用于临床。1974年开展微晶陶瓷用于人工关节的研究；1977年氧化铝陶瓷在临床上获得应用；1979年高纯氧化铝陶瓷用于临床，以后又有新型的生物陶瓷材料不断出现，并应用于临床。

陶瓷材料、金属材料、有机材料性能比较如下表：

材料种类 性质	陶瓷材料	金属材料	有机材料
生物相容性	良好	中等	中等
化学稳定性	高	低	中等
耐热性	好	中等	差
热膨胀系数	小	中等	大
热传导性	中等	好	差
硬度	高	中等	小
压缩系数	小	中等	大
拉伸系数	中等	大	中等
可成型性	难	中等	容易

1981年我国某单位采用“德尔菲”法，对生物陶瓷材料今后发展方向、发展重点等一系列问题开展调查工作。就八十年代我国在生物陶瓷的研究方面可供选择的材料，按其重要程度排列顺序如下：

接近惰性的生物陶瓷和玻璃 > 完全吸收的生物陶瓷 ≈ 表面活性生物玻璃。

陶瓷作为用于人体内的材料受到广泛注意已有近二十年历史。某些新材料的出现，常常会促进其他科学领域的发展。生物陶瓷这种人们所期待的具有一系列优良性能、对人体无害的新材料，通过不断地应用于医学领域，促进了医学科学的发展，显示出这种新型材料无限广阔的应用前景。

另外，随着陶瓷材料科学和其它基础科学的发展，与生物陶瓷植入材料同步发展的功能陶瓷材料，也在医学领域得到了广泛的应用。由于功能陶瓷材料的发展，引起了理疗设备、诊断医疗仪器及医学计量仪器、设备的迅速发展。可以预料，随着我国人民生活水平的日益提高，人们对医疗和康复医学必将提出更高的要求，而陶瓷材料作为生物植入材料和医用理疗、诊断、计量仪器设备中的关键材料，将得到极大的发展，陶瓷材料将在生物工程领域愈来愈占有重要地位。

本书内容有两个特点：其一，重点介绍生物陶瓷、生物陶瓷涂层及其复合材料的种类、微观结构、物理化学性能和生产工艺。其二，介绍生物陶瓷在医学上的具体应用，临床应用的现状及发展前景。

本书以材料为主线，主要介绍了体内植入材料和体外医用新型陶瓷材料两大类。在体内植入材料中包括生物惰性、生物活性和生物降解三类材料。具体来说，有单晶、多晶生物陶瓷和生物玻璃。并介绍了此类材料的物理化学性质，生物相容特性，动物实验和临床应用例证以及发展前景。在医学新型陶瓷材料中，包括铁电、压电、磁性、半导体陶瓷和光导纤维材料，这些材料基

本上属于传感材料，或敏感材料。具体应用于医用诊断、理疗设备以及测量人体体温、血压、血流量、心率、呼吸系统气体等人体信息计量仪器设备中，在此方面，涉及到材料的性能、制造工艺和诊断、治疗及计量的方法，同时也介绍了发展方向。

目 录

绪论	I
1 接近惰性的生物陶瓷	1
1.1 氧化铝陶瓷	2
1.2 单晶材料	25
1.3 玻璃陶瓷	34
1.4 碳质材料	40
2 生物活性陶瓷	48
2.1 概述	48
2.2 生物活性玻璃	49
2.3 可加工生物活性微晶玻璃	60
2.4 羟基磷灰石陶瓷	68
2.5 磷酸钙陶瓷	76
3 复合材料	79
3.1 概述	79
3.2 复合材料的特性	83
3.3 复合材料的界面效应	86
3.4 复合材料在医学中的应用	89
4 表面涂层	98
4.1 概述	98
4.2 表面涂层的分类及基本问题	99
4.3 涂层材料在医学中的应用	101
5 新型陶瓷在医疗中的应用	109
5.1 铁电陶瓷	109
5.2 压电陶瓷	117

5.3 磁性陶瓷.....	147
5.4 光学纤维及其医学应用.....	158
6 敏感陶瓷在医学参量测定中的应用	169
6.1 概述	169
6.2 体温的测定	170
6.3 血压的测定	200
6.4 心音、颈动脉和颈静脉脉波检测	208
6.5 血流量的测定	210
6.6 呼吸系统的计量	218
参考资料	225

1 接近惰性的生物陶瓷

接近惰性的生物陶瓷，主要是指化学性能稳定，生物相容性好的陶瓷材料。而生物相容性是指生物材料植入体内后，机体对植入物发生的反应。*以前有人称作生物适应性，或叫生物耐受性，现将这个名词统一称为生物相容性(Biocompatibility)。到现在为止，还没有一种材料是完全惰性的物质。所以相容性只是相对的，生物材料植入人体后，首先通过人体内各种吞噬系统将异物吞噬掉，不能吞噬就要将异物排斥出体外，若既不能吞噬又不能排斥出体外，人体组织最后就将异物包围起来，与正常组织隔离开来。材料植入体内初期，一般表现为急性炎症、水肿，中期(四周以后)纤维膜形成。镜下观察软组织内有白细胞浸润，主要有中性粒细胞、淋巴细胞、浆细胞、吞噬细胞等。纤维膜由纤维细胞、胶原纤维所构成。目前对生物相容性的评定尚无统一的标准，美国材料测试学会(ASTM)的F-4委员会规定，金属材料植入兔子和狗的体内6个月，在显微镜下观察纤维膜厚度应小于0.03mm。现在国内外评定生物材料植入体内的生物相容性，仍采用这个标准。

接近惰性的生物陶瓷，从材料的结构上看都比较稳定，分子中的键力都比较强。因而都具有比较高的机械强度和耐磨损性能及化学稳定性。如高纯氧化铝、玻璃陶瓷、高纯热解碳等。可以制做成各种人工关节、人工骨、种植异齿。材料界专家认为，八十年代，我国在接近惰性的生物陶瓷研究方面，按材料的重要程度排列顺序如下：高纯氧化铝陶瓷>微晶陶瓷=多孔氧化铝陶瓷≈一般氧化铝瓷≈高纯热解碳。而医学专家认为其顺序是：高纯氧化铝陶瓷、多孔氧化铝陶瓷≈高纯热解碳≈玻璃陶瓷>一般氧化铝

陶瓷。据此可以看出,高纯氧化铝陶瓷在接近惰性的生物材料中占居首位。

1.1 氧化铝陶瓷

1.1.1 氧化铝陶瓷的结构及性能

氧化铝陶瓷是指主晶相为刚玉(α - Al_2O_3)的陶瓷材料。 α - Al_2O_3 具有最稳定的结构,因为天然刚玉的晶型就是 α - Al_2O_3 ,所以称之为刚玉型结构。如图1-1所示,刚玉是属于六方晶系,氧离子作六方密堆积,6个氧离子(离子半径 $1.32\text{\AA}$)围成一个八面体,八面体中心空隙处填入一个离子半径较小的铝离子(离子半径为 $0.57\text{\AA}$),即铝离子的配位数为6。由于铝离子是正三价,氧离子是负二价,按配位数每个氧离子分得 $\frac{1}{2}$ 价的铝离子,所以每个氧离子周围要有4个铝离子才能平衡,而刚玉的单位晶胞是面心的菱面体,晶胞特征为 $a=5.12\text{\AA}$, $\alpha=55^\circ 17'$,同时包含两个 Al_2O_3 分子。由此可见,刚玉晶体就是由这种结构紧密,离子键强度很大

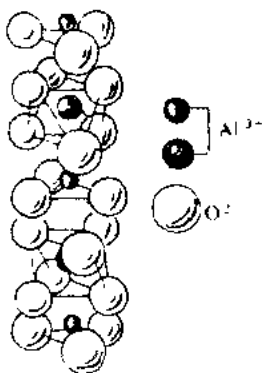


图1-1 α - Al_2O_3 的晶格结构

的一定数量的晶胞组成,因此使刚玉瓷具有机械强度高、电性能优良、耐高温、耐化学侵蚀、生物相容性好等优良性能。

陶瓷的显微结构是决定材料各种性能的最本质的因素之一。显微结构主要包括不同晶相和玻璃相的分布,晶粒大小、形状和取向,气孔的尺寸、数量与位置,各种杂质(包括添加物)、缺陷和微裂纹的存在形式和分布,以及晶界的特征等。

从显微结构上看,氧化铝陶瓷主要是由取向各异的氧化铝晶粒通过晶界集合而成的集合体。如图1-2所示。

晶粒是陶瓷多晶材料中晶相存在形式和组成单元，也即，晶粒是多晶体中无一定几何外形的小单晶。每一种晶体在形成长大过程中，按自己的结晶习性，长成有规则的几何多面体，这是认识、鉴别晶体的一个依据，晶体生长时物理化学条件和



图1-2 Al₂O₃瓷显微结构

外界环境的不同和变化，会严重影响晶体的形态，对陶瓷材料来说，就会造成显微结构上的千差万别，如在较好的环境下自由生长，晶体就能按自己的结晶习性发育成完整的晶形，叫做自形晶体。但是当生长环境较差或生长时受到抑制，其晶形只能是部分完整的或是完全不完整的，分别叫做半自形晶和他形晶。

实践证明，同一种组成晶相，如氧化铝陶瓷，其主晶相均为 α -Al₂O₃，由于晶粒大小的不同，材料的机械性能等就会很不一样，如表1-1所示，其材料的抗折强度悬殊很大。

晶界是陶瓷多晶材料中一个很重要的组成部分，它对材料的许多物理性能有着显著的影响，这里结合机械强度来加以讨论。

实验指出，陶瓷材料的破坏大多是沿晶界断裂。对于细小晶体材料来说，晶界比例大，当沿晶界破坏时，裂纹的扩展要走迂回曲折的道路，晶粒愈细，该路程就愈长。象陶瓷这类脆性材料，其初始裂纹尺寸与晶粒大小相当，故晶粒愈细，初始裂纹尺寸就愈小，机械强度也就愈高，所以为了获得好的机械性能就应该研究并控制晶粒尺寸，实际上也就是晶界在材料中所占比例的问题。另外，在晶界上由于质点排列不规则，质点分布疏密不均，因而形成微观的晶界应力。对于单相多晶材料，由于晶粒的取向不同，相邻晶粒在某同一方向上的热膨胀系数、弹性模量等均不相同；对于多相多晶体，各相间更有性能上的差异；对于固溶体，各晶

表1-1 工艺条件对刚玉瓷显微结构和性能的影响

试样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	细颗粒	细颗粒	细颗粒	粗颗粒	粗颗粒	粗颗粒	细颗粒	细颗粒	细颗粒	细颗粒
加入物	无	无	无	无	1% MgO	1% MgO	1% MgO	1% MgO	1% MgO	1% MgO
粘结剂	8% 油酸	8% 油酸	8% 油酸	8% 油酸	8% 油酸	8% 油酸	8% 油酸	8% 油酸	8% 油酸	8% 油酸
烧成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1910	1910	1910	1800	1800	1800	1600	1600	1600	1610
保温时间 (min)	120	60	15	60	15	5	240	40	60	90
烧成气氛	真空	真空	真空	真空	真空	真空	湿 H_2	湿 H_2	湿 H_2	湿 H_2
体积密度 (g/cm^3)	3.88	3.87	3.87	3.82	3.92	3.93	3.94	3.91	3.92	3.93
总气孔率 (%)	3.0	3.3	3.3	4.5	2.0	1.8	1.6	2.2	2.0	1.8
常温抗折强度 (MPa)	76.2	142.2	211.6	315.2	436.8	490	191.2	559.3	586.7	588.7
平均晶粒尺寸 (μm)	193.7	90.5	54.3	25.1	11.5	8.7	9.7	3.2	2.1	1.9

注: (1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原料, 是国产 A_{99} 级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经 1400°C 烧后而成, 含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99.45%。

(2) 粗颗粒: 指粉碎后 $< 1\mu\text{m}$ 的有 35.2%。细颗粒: 指粉碎后 $< 1\mu\text{m}$ 的有 90.2%。

粒间化学组成上的波动也会形成性能上的差异。这些性能上的差异，在陶瓷烧结后的冷却过程中，将会在晶界上产生很大的晶界应力，晶粒愈大，晶界应力也愈大，这种晶界应力甚至可以使大晶粒出现穿晶断裂，如图1-3所示，这可能就是粗晶粒结构的陶瓷材料机械强度较差的一个原因。为此，在氧化铝陶瓷生产过程中为了控制晶粒过分长大，特别是防止二次重结晶，往往在原料处理的过程中掺入少量 MgO ，使之在 $\alpha-Al_2O_3$ 晶粒之间的晶界上形成镁铝尖晶石薄层，把 $\alpha-Al_2O_3$ 晶粒包围起来防止其长大，成为细晶结构。其次由于原料中杂质含量较多，添加剂数量较大时往往在晶界上析出第二相物质，对其材料性能也会有十分重要的影响。



图1-3 Al_2O_3 陶瓷穿晶断裂

总之，如何通过一定的工艺过程，控制氧化铝陶瓷的微观结构是改善其性能的重要途径。氧化铝陶瓷的主要性能见表1-2、表1-3所示。

氧化铝陶瓷包括的范围比较广，其中 Al_2O_3 的含量在45%以上均属氧化铝陶瓷，另外还可能有 SiO_2 等其他的矿物。这样除主晶相为刚玉($\alpha-Al_2O_3$)之外，还会有莫来石晶相及硅酸盐玻璃相等。随着 Al_2O_3 含量的增加，其主晶相 $\alpha-Al_2O_3$ 增多，瓷体的性能逐渐提高，也即，按 Al_2O_3 的质量百分含量不同可称为75瓷、92瓷、95瓷、99瓷、99.97瓷的各种氧化铝瓷，按此顺序，各项性能指标都有所提高，造成以上性能的差别，主要是由于各种氧化铝陶瓷的微观结构不同所致。如表1-4所示。