

**CERAMIC, GLASS AND CEMENT
INDUSTRY DIRECTORY 2001**

A HANDBOOK OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

陶瓷·玻璃·水泥工业指南 2001

中国硅酸盐学会手册

Vol.7

中国硅酸盐学会编



中国建材工业出版社

**CERAMIC, GLASS AND CEMENT
INDUSTRY DIRECTORY 2001**

A HANDBOOK OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

陶瓷·玻璃·水泥工业指南 2001

中国硅酸盐学会手册

Vol.7

中国硅酸盐学会编

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷·玻璃·水泥工业指南. 2001/中国硅酸盐学会编. —北京:中国建材工业出版社, 2001.5

ISBN 7-80159-141-0

I. 陶… II. 中… III. ①陶瓷工业—信息—汇编—中国—2001 ②玻璃—化学工业—信息—汇编—中国—2001 ③水泥—化学工业—信息—汇编—中国—2001 IV. TQ17-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 029453 号

内 容 简 介

本书是中国硅酸盐学会所编系列手册第七卷,书中所汇集的综述内容涉及纳米陶瓷的制备、功能陶瓷薄膜、医用生物活性硬组织植入材料、光电子技术和人工晶体、环保建材、生物材料导出的陶瓷以及超细粉的化学合成、自蔓延高温合成、凝胶注模成型、陶瓷注射成型脱脂工艺等方面的新进展。书中还列出了一些企事业单位及其产品信息,并汇集了 2000 年我国公开的陶瓷、玻璃、人工晶体、水泥、混凝土及其它建筑材料方面的专利文摘近 900 条。本书可供广大科技、管理和开发经营人员,以及有关专业人员、大中专学生阅读参考。

陶瓷·玻璃·水泥工业指南 2001 中国硅酸盐学会手册 Vol.7

中国硅酸盐学会编

主 编:史可顺

编辑、校对人员:(按姓氏笔划)

史可顺 伍 玲 余瑞萍 陈天鹏

责任编辑 吴光辉

* * *

中国建材工业出版社

(北京百万庄国家建材局内 邮政编码:100831)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

北京海淀京红印刷厂印制



开本:850 毫米×1168 毫米 1/16 印张:10 字数:320 千字

2001 年 6 月第 1 版 2001 年 6 月第 1 次印刷 印数:1~2000 册

ISBN 7-80159-141-0/TU. 067 定价:50.00 元

中国第三届国际粉体和粉体工业技术展览会

(北京展览馆, 2002 年 3 月 13~15 日)

由中国硅酸盐学会、中国非金属矿工业总公司主办, 中国颗粒学会协办的中国第三届国际粉体和粉体工业技术展览会, 将于 2002 年 3 月 13~15 日在北京展览馆举行。

2000, 2001 年 4 月在北京我们已成功地举办了中国首届和第二届国际粉体和粉体工业技术展览会, 来自日本、美国、英国、德国、法国、意大利、荷兰等以及我国的一些著名企业在展览会上展示了粉体和散装材料工艺的新技术和先进装备, 各参展单位不同程度地获得了实际效益。

中国第三届国际粉体和粉体工业技术展览会的主要展出内容:

(1) 硅酸盐、磨料、冶金、化工、食品(含粮食)、煤炭、制药等行业的粉体制造加工、固体散装材料处理和环保设备, 包括粉碎、筛分、分级、固液分离、混合; (2) 工厂检测和自动化设备: 测试、控制仪器仪表、化验室装备, 自动控制、节能系统、辅助设计系统等; (3) 工程材料、粉体产品, 包括各工业领域用原料、填料、耐磨材料、过滤材料、非矿粉料、筛面新材料、功能性粉体以及各种粉体新产品, 以及各种情报信息。

希望进一步了解详细信息的请与中国硅酸盐学会史可顺, 伍玲联系。

地址: 北京百万庄

邮编: 100831

传真: 010-68342016

电话: 010-68311144-3269 或, 68352977

E-mail: jccsoc@public.sti.ac.cn

中国国际粉体展览会筹展办公室

2001 年 4 月

中国第三届国际粉体和粉体工业技术展览会参展申请表

参展单位			
详细地址			
邮 编		电 话	
联 系 人		传 真	
电子信箱			
拟订展台面积(请将拟订展台面积前的 ☐ 涂黑):			
☐ 3 米×3 米		☐ 3 米×4 米	
☐ 3 米×5 米		☐ 3 米×6 米	

**CERAMIC, GLASS AND CEMENT INDUSTRY
DIRECTORY 2001
A HANDBOOK OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY**

陶瓷·玻璃·水泥工业指南 2001——中国硅酸盐学会手册 Vol.7

目 录

纳米陶瓷的制备	高 濂, 李 蔚 (1)
功能陶瓷薄膜的发展趋势及制备方法	张之圣, 李晓云, 刘志刚 (6)
医用生物活性硬组织植入材料	王迎军 (10)
光电子工业与人工晶体	戚立昌 (15)
21 世纪的环保建材——划时代的建筑材料	金宗哲 (22)
生物材料导出的陶瓷	史可顺 (27)
超细粉体的化学合成	李懋强 (33)
自蔓延高温合成新进展	葛昌纯 (40)
凝胶注模成型工艺的若干进展	史可顺 (45)
陶瓷注射成型脱脂工艺的最新进展	颜鲁婷, 司文捷, 苗赫濯, 杨金龙, 谢志鹏, 黄 勇 (51)
专利文摘	(56)
玻璃(搪瓷、颜料)组成和玻璃类制品	(56)
玻璃表面涂层和修饰	(65)
玻璃纤维和光学纤维	(69)
玻璃工艺和加工装备	(75)
人工晶体和晶体生长	(89)
日用、建筑卫生陶瓷和其他粘土质制品	(96)
电子功能陶瓷	(100)
结构陶瓷和其它技术陶瓷	(108)
耐火材料	(119)
水泥及生产方法	(122)
混凝土及其它建筑材料	(129)
企事业单位及技术信息	(150)

前 言

在新世纪初年,我会编辑了《陶瓷·玻璃·水泥工业指南 2001—中国硅酸盐学会手册 Vol.7》奉献给广大读者,以期在新世纪促进陶瓷(硅酸盐)行业技术进步和信息交流。

本书汇集的综述介绍了纳米陶瓷的制备、功能陶瓷薄膜、医用生物活性硬组织植入材料、光电子技术与人晶体、环保建材、生物材料导出的陶瓷以及超细粉的化学合成、自蔓延高温合成、凝胶注模成型、陶瓷注射成型脱脂工艺等方面的新进展;书中汇集了 2000 年我国公开发布的陶瓷、玻璃、人工晶体、耐火材料、水泥、胶凝材料、其它建筑材料方面的专利文摘,近 900 条;此外还给出了我会团体会员和信息网会员单位,以及有关单位的简介或产品信息。本书又为陶瓷、玻璃、耐火材料、水泥行业提供一本实用性手册。

由于编者水平有限,不足之处在所难免,恳请读者不吝指教。

编 者

2001 年元月于北京

纳米陶瓷的制备

高 谦,李 蔚

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室,上海 200050)

摘 要:综述介绍了当前纳米陶瓷的各种制备方法。介绍了从纳米粉体制备到纳米陶瓷烧结的整个过程中常用的技术和方法,主要包括共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、乳浊液法等粉体制备方法,干压成型、等静压成型、离心注浆成型等成型方法,无压烧结、热压烧结、高温等静压烧结等烧结方法。文章还对各种方法作了评价。

关键词:纳米;陶瓷;制备

SYNTHESIS OF NANO-CERAMICS

Gao Lian, Li Wei

(State Key Lab of High Performance Ceramics & Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract: The preparation methods of nano-ceramics have been reviewed. Technologies which have been widely used from powder synthesis to ceramic sintering have been summarised, including co-precipitation, sol-gel, emulsion *et al* ceramic powder synthesis methods, uniaxial pressing, cold-isostatic-pressing, centrifugal-casting *et al* form methods and pressureless-sintering, hot-pressing, high-isostatic-pressing *et al* sintering methods. Also, the apperitions of the introduced methods have been given.

Key words: nano; ceramics; preparation

纳米陶瓷是指由平均晶粒尺寸不大于 100 nm 的陶瓷材料。

陶瓷是人类最早使用的材料之一,在人类发展史上起着重要的作用。陶瓷有一个主要特点,也是最大的缺点,就是它们的脆性。根据 Griffith 的理论,脆性材料断裂强度的提高只能通过提高断裂韧性和减小临界裂纹尺寸来达到。因此,研究者在合成工艺方面进行了大量的工作,以期减少由于制备工艺而导致的裂纹的尺寸和数量。在传统上,陶瓷断裂韧性的提高有 3 条途径:一是通过在陶瓷微观结构上加入能量吸收单元来实现,二是在陶瓷基体中加入金属丝,通过塑性形变来吸收能量,三是加入能够相变的第二相通过相变来吸收裂纹扩展的能

量。这些方法对提高陶瓷的韧性起到很大的作用,但是,想彻底解决陶瓷的脆性问题依然十分困难。

1987 年,德国的 Karch 等人首次报道了所研制的纳米陶瓷具有高韧性与低温超塑性行为。他们将平均粒径约 8 nm 的氧化钛纳米粒子真空压制得到的非致密的纳米陶瓷,置于特制的模具中,在 180 ℃ 下加载 1 s,就将平板状试样弯曲 180°而不发生裂纹扩展。这一结果为解决长期困扰人们的陶瓷的脆性问题提供了一条新的思路,对材料学家有很大的鼓舞。此后,世界各国对发展纳米陶瓷以解决陶瓷材料脆性和难加工性寄予厚望,并作了大量的研究,获得丰硕的成果,特别是在纳米陶瓷的制备方面取得长足的进步。

1 纳米陶瓷粉体的制备

纳米陶瓷,除了少数例外,绝大部分都要经过粉体制备、成型、烧结 3 个环节。粉体制备是纳米陶瓷制备的第一步,粉体的性能对下一步成型、烧结都有极大的影响。为了使粉体对材料的不利影响达到最小,人们提出了“理想粉体”的概念,即希望粉体具有化学成分配比准确、粉体纯度高、成分分布均匀、粉体颗粒小、颗粒尺度分布窄、无团聚体等特征。在目前的条件下,要达到“理想粉体”的要求是很困难的。因此,在实际工作中,常常需要针对某一具体体系的实际要求,使要制备的粉体能满足最主要的需要。

自从 1981 年德国的 Gleiter 采用惰性气体冷凝法制备出纳米尺寸的金属颗粒以来的 20 年间,纳米粉体的合成已取得很大的发展,出现了大量新工艺、新方法。这些方法一般可分为气相法、液相法、固相法 3 类,其中每一类又包括多种。如气相法中包括惰性气体冷凝法(IGC)、溅射法、化学气相合成法(CVS)等;固相法包括高能机械球磨法、深度塑性变形法等等。

以上 3 类方法都可用于纳米陶瓷粉体的制备。不过,这几类方法所制得的粉体还是有一些区别的。从烧结的结果看,气相法所得纳米陶瓷粉体的烧结

性能往往较好。但气相法设备昂贵、产量较低,不易普及。所以目前采用最多的是液相法合成。与气相法相比,液相法具有设备简单、无需高真空等苛刻物理条件、易放大等优点,同时又比固相法制得的粉体纯净、团聚少,很容易实现工业化生产,因此最有发展前途。

1.1 几种常见的液相法

液相法制备纳米陶瓷粉体的方法很多,常见的几种方法,根据使用原料和具体途径的不同,可分为共沉淀法、醇盐水解法、水热法、溶胶-凝胶法、乳液法、微乳法等。

沉淀法是目前最常见的一种方法,其基本原理是在多种阳离子的溶液中加入沉淀剂,使所有离子完全沉淀。例如:共沉淀法制备 $\text{YAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体时,可采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,配制成一定浓度的混合溶液,滴加到氨水中形成沉淀。再经洗涤、脱水、煅烧等可得到纳米 $\text{YAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体。在实际合成时,该法制得的粉末往往存在相当多的团聚体,因此控制团聚体形成是该法成功的关键所在。研究表明,由沉淀法制备纳米陶瓷粉体,其团聚体与工艺过程密切相关。通过适当的控制,可获得性能较好的纳米陶瓷粉体。

醇盐水解法。该法是利用一些金属有机化合物能溶于有机溶剂和遇水反应的特性制备陶瓷粉体。由于金属醇盐试剂纯度高,如果控制好金属醇盐的水解过程,有可能制备纯度高、无团聚、单尺寸球形颗粒的理想粉体。但由于金属醇盐原料来源困难,价格较高,使它的应用受到限制。

水热法。这是在高温高压下在水(水溶液)或蒸气等流体中进行有关化学反应的总称。其基本原理是:在高温、高压下一些氢氧化物在水中的溶解度大于对应的氧化物在水中的溶解度,于是氢氧化物溶入水中同时析出氧化物。水热法合成纳米陶瓷粉体的优点在于直接生成陶瓷粉体,避免了一般湿化学法需要经过的煅烧这一可能形成硬团聚的过程。所得晶粒发育完整,分布范围较窄。其缺点是条件较苛刻,成本较高。水热法的一个发展方向是采用有机溶剂代替水,以进一步减少团聚,如 Burggraaf 等人让 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在甲醇中结晶得到的 ZrO_2 粉体,可在 1070°C , 10 h 的条件下获得相对密度达 96% 的 Y-TZP 材料。

溶胶-凝胶法。溶胶-凝胶法是 60 年代发展起来的一种制备无机材料的新工艺,近年来被用于制备纳米粉体并取得很大发展。溶胶-凝胶法根据

原料的种类可分为有机途径和无机途径两类。在有机途径中,通常是以金属有机醇盐为原料,通过水解与缩聚反应而制得溶胶,并进一步缩聚而得到凝胶;在无机途径中原料一般为无机盐。由于原料不同、制法不同,没有统一的工艺。溶胶-凝胶法的优点在于化学均匀性好,粉体纯度高,同时避免了颗粒的过度生长,可得到尺寸极小、粒度分布极窄的颗粒,并可容纳不溶性或不沉淀组份。但也存在颗粒之间烧结性差、干燥收缩大等缺点。在无机途径中,以水为介质,容易产生团聚。

乳浊液法。乳浊液法是一种比较新颖的方法。该法是利用有机溶剂和水溶液在一定条件下(如添加表面活性剂)混合形成 W/O(或 O/W)型乳浊液,反应控制在分散的小液滴中进行。高濂等对该法制备纳米 ZrO_2 粉体进行过研究。以二甲苯为有机相,以 Tween80 为乳化剂,与 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液混合形成 W/O 乳浊液,然后往乳浊液中通入氨气,使之产生反应,再经非均相的共沸蒸馏、烘干、煅烧得到颗粒大小仅为几纳米或十几纳米的 ZrO_2 粉体。乳浊液法可制备得到粉体性能很好的纳米陶瓷纳米超细粉体,并有可能使这些粉体形成球形的软团聚,有利于提高成型密度。

微乳法。微乳法制备纳米粉体是近年来发展起来并迅速发展的一种方法。与乳浊液法相似,微乳液通常由表面活性剂(及助表面活性剂)、油(通常为碳氢化合物)和水(或电解质水溶液)组成。不同的是,微乳液中的水液滴仅几纳米到几十纳米,属于热力学稳定体系。目前国内外均有使用该法制备纳米陶瓷粉体的报道。从理论上讲,微乳法实验设备简单,且可以根据需要人为地控制合成颗粒的大小,故在纳米粒子的制备方面有独特的优点。但微乳液的配制困难,且粉体的产量很低,许多方面的工作还有待开展。

1.2 液相法制备纳米陶瓷粉体过程中团聚体的形成及控制方法

所谓团聚体,是指粉料中一定数量的初始颗粒(一次颗粒),由于各种力的相互作用而形成一定大小的二次颗粒。当团聚体含量低时,由于团聚体与基体密度不同,会产生差分烧结,即在烧结体内产生应力,形成球壳状空洞裂纹,降低烧结密度;当团聚体含量较高时,由于团聚体内率先致密,粉料的烧结变成团聚体颗粒的烧结,使烧结极难进行。控制团聚特别是硬团聚的产生,对于降低烧结温度,有效提高材料的相对密度,获得均一的显微结构,从而提高

材料的性能,具有重要的意义。

在湿法制备纳米陶瓷粉体的整个过程中,从化学反应成核、胶粒生长到湿凝胶的漂洗、干燥、煅烧,每一个阶段都可能产生团聚体。因此,对于纳米陶瓷粉体的制备,必须从反应成核开始,直到煅烧成粉的每一阶段采取一定的措施控制团聚的产生,以达到最大限度减少团聚的目的。但事实上,目前做得最多且效果最好的是在脱水阶段采取一定措施控制团聚的形成。较常见的有以下几种:

醇洗。醇洗是最简单、有效的克服团聚的方法。常用的醇包括甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇等,脱水机理都相似。以乙醇为例,在乙醇洗涤体系中,前驱体中的非架桥羟基为乙氧基置换,乙醇分子与颗粒表面不能以氢键相连。在乙醇挥发过程中,同一颗粒相邻乙氧基反应形成乙醚,并迅速分解成两个乙烯和水,颗粒间并没有键合,从而达到消除团聚的目的

冷冻干燥。冷冻干燥法最早由 Schenecther 等引入陶瓷的制备中。其基本做法就是将凝胶引进低温的与水不相溶的液体(如液氮)中,使凝胶中的水冻结成冰,然后迅速抽真空降低压力,在低温低压下使水直接升华成蒸汽以实现液固分离。冷冻干燥充分利用了水的特性,如当水冷冻成冰时,其体积变大;固态时水分子与颗粒间的界面张力远小于液态时等等。这可使凝胶粒子分开,并阻止了凝胶的重新聚集;因此,从理论上说,冷冻干燥可以大大改善干燥过程中由于表面张力和表面能作用下粒子间的聚结性能。这一点已为很多纳米陶瓷粉体制备中得到证实。但冷冻干燥法设备较贵、产量较低,不易推广。

非均相共沸蒸馏。共沸蒸馏法是将含水的凝胶与某种沸点比水高的有机物混合加热,当有机溶剂和水的蒸气压之和等于大气压时,二相混合物组份开始形成共沸。随着蒸馏的进行,混合物中水的含量不断减少,共沸点不断升高,直至胶体中包裹的水分以共沸物的形式最大限度地被脱除,从而防止硬团聚的形成。

超临界干燥(supercritical drying)。凝胶干燥过程中的毛细管力来源于液气二相的表面张力。如果把凝胶中的有机物或水加热到超过临界温度、临界压力,则系统中的液气界面将消失,凝胶中的毛细管力也不复存在。基于上述原理的干燥方法即为超临界干燥法。鉴于水的临界温度、压力较高($T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22\text{ MPa}$),一般先用醇脱水,然后用超临界干燥法除去醇,也可以在脱水后进一步用临界温度

低得多的液态 CO_2 取代醇,再实施超临界干燥除 CO_2 。

2 纳米陶瓷的成型

成型就是将粉体转变成具有一定形状、体积和强度的坯体。素坯的密度和素坯中显微组织的均匀与否,对于陶瓷在烧结过程中致密化有极大的影响。纳米粉体由于自身的特点,使得达到较高的密度和较均匀的颗粒堆积更加困难。因为纳米颗粒之间很容易因 London - vanderWaals 吸引力而形成团聚,这些团聚会使素坯中的颗粒堆积的不均匀性增加,同时坯体的密度也较低;另外,即使不考虑团聚的作用,由于纳米粒子小,单位体积中颗粒间的接触点大大多于普通粉,因此在成型时,每个接触点都会因摩擦力的作用而阻碍颗粒间的滑动,这同样会影响均匀化,同时还容易在素坯中留下残余应力,使坯体在烧结时破碎。此外,纳米颗粒表面吸附的杂质也有可能对成型造成影响。

为了获得理想的坯体,近年来发展了许多成型的方法,常用的有以下几种。

2.1 干压成型(uniaxial pressing)

干压成型是最简单、常用的成型方法,就是将粉体加入钢模中,在压力机上加压形成一定形状的坯体。干压成型在纳米陶瓷制备过程中的一个特点是尽可能使用超高压(1~9 G),以尽可能使团聚破碎并获得较高的成型密度,从而有利于材料在低温烧结。实验表明,纳米陶瓷成型时,如果压力过低,团聚体无法破碎,材料的密度也不高,烧结性能往往较差。超高压成型已在纳米陶瓷的制备中得到较多应用。高廉等人在 3 GPa 的高压,获得相对密度约 60% 的纳米 Y-TZP 陶瓷素坯,并在 1050 $^\circ\text{C}$ 这一较低温度下实现了致密化。为获得更高的坯体致密度,一些新型的加压方式如采用脉冲电磁力产生超高压脉冲也得到应用。干压成型在纳米材料成型中的另一个特点是利用包膜技术,如使用在液氮条件下成型等工艺,使颗粒的表面形成液膜,以减少颗粒间的摩擦而获得较高的成型密度和较均匀的颗粒分布。

2.2 等静压成型(cold-isostatic-pressing)

等静压成型也是当前很常用的一种成型方法。等静压成型一般都是先用较低压力将粉体干压成型后置于一橡皮模内密封,在高压容器中通过液体从各个方向等地施加压力于模具外壁,使坯体能均匀地

受压,从而减轻坯体中颗粒的不均匀分布,密度梯度和残余应力都比较小。在纳米陶瓷的制备中,等静压成型也得到广泛应用。其最大不足是等静压成型的压力较低,典型的成型压力不超过 550 MPa,远远达不到 GPa 级,因此所得素坯的相对密度较低,只有烧结性能较好的粉体,才有可能烧出纳米陶瓷。

2.3 离心注浆成型(centrifugal-casting)

离心注浆成型是一种新型的成型方法。该法是通过调节 pH 值等手段,使粉体在液体中均匀分散,然后高速离心使颗粒沉降获得素坯。Rhodes 等人最早将此法用于纳米陶瓷的成型。他们利用这种方法获得相对密度高达 74%、颗粒分布极均匀的纳米 Y-TZP 坯体,并在 1100 °C 的低温获得致密的 Y-TZP 材料。Mayo 等人利用同样的方法,获得晶粒仅为 80 nm、相对密度达 99.9% 的纳米 Y-TZP 材料。

从目前的研究看,离心注浆成型最大的缺点是:能获得的素坯太小、强度较低,且粉体利用率极低(只有 5% 左右的原始粉体可用于成型),因而难以得到广泛应用。

2.4 其它成型方法

成型方法在近年得到很大发展,如渗透固化(osmotic-solidation)、直接凝固铸模成型(DCC)、凝胶铸模成型(gel-casting)以及挤压成型(extrusion)、注射成型(injection-molding)等。也有不少人将这些方法应用于纳米陶瓷的成型,并取得一些成果,但从制备纳米陶瓷的角度看,这些方法所得坯体的烧结行为并不是很理想,还有待进一步研究。

3 纳米陶瓷的烧结

陶瓷材料的烧结是指素坯在高温下的致密化过程。随着温度的上升和时间的延长,固体颗粒相互键联,晶粒长大,孔隙和晶界渐趋减少,通过物质的传递,其总体积收缩,密度增加,最后成为坚硬的具有某种显微结构的多晶烧结体。烧结是陶瓷制备过程中最关键的一步。

纳米陶瓷的烧结,一般也按传统的观点分为初期、中期和后期 3 个阶段。但纳米粉体与普通微米、亚微米粉相比有很多独特的性能,如纳米颗粒表面能高,材料的烧结驱动力亦随之剧增,扩散速率的增加以及扩散路径缩短,大大加速了整个烧结过程,因此烧结过程也有很多不同。首先,烧结温度与普通材料相比大幅度降低,烧结中 3 个阶段的温度都较

低。第二,坯体致密化迁移机理也有变化。各种扩散的活化能下降,并可能出现某种新的扩散形式,这些新现象使得烧结过程变得更加复杂,经典的烧结理论甚至在预测致密度与烧结时间的关系也很困难。

在纳米陶瓷的研究中,最重要的问题是如何控制晶粒的生长,换句话说是如何使陶瓷在晶粒不长大的前提下实现致密化。由于纳米颗粒表面能大,生长迅速,即使在快速烧结的条件下或很低的温度下(如 1200 °C),也很容易长到 100 nm 以上。因此,当前纳米陶瓷研究中,人们从烧结动力学的观点出发,采取了多种手段控制晶粒的生长,除了前面已叙述的包括使用性能良好的粉体、采用超高压等新型成型方法外,最主要的是选择适当的添加剂以及采用新型的烧结方法和烧结工艺。

3.1 添加剂的应用

大量的实践证明,少量添加剂会明显改变烧结制度。因此在常压烧结条件下,使用适当的添加剂来促进坯体的致密化和控制晶粒的生长,是一种简便有效的手段。添加剂在烧结中所起的作用,一般分为以下几方面:(1) 改变点缺陷浓度,从而改变某种离子的扩散系数;(2) 在晶界附近富集,影响晶界的迁移速率,从而减小晶粒长大;(3) 提高表面能/界面能比值,直接提高致密化的驱动力;(4) 在晶界形成连续第二相,为原子扩散提供快速途径;(5) 第二相在晶界的钉扎作用,阻碍晶界迁移。事实上,由于陶瓷材料烧结过程的复杂性,添加剂的作用至今未完全弄清楚。而对于添加剂在烧结机理尚不很清楚的纳米陶瓷的烧结中的作用,观点更不统一。虽然如此,通过选择适当的添加剂及其含量,在适当的工艺条件下,可使纳米陶瓷烧结达到晶粒无明显长大而致密度很高。Lee 等将纳米 ZrO_2 加 5% (in volume) MgO 粉放入酒精中,超声粉碎、混合,在 1250 °C 下烧结 1 h,得到颗粒大小仅几十纳米、相对密度大于 95% 的块体。

3.2 烧结方法的选择

无压烧结(pressureless-sintering)。目前最基本的烧结方法仍然是无压烧结。无压烧结制备纳米陶瓷,主要是通过烧结制度的选择来达到在晶粒生长最少的前提下使坯体实现致密化。有人认为,在烧结过程中,颗粒粗化(coarsening)、素坯致密化(densification)、晶粒生长(grain growth) 3 者的活化能不相同,其中 $Q_g > Q_d > Q_c$,因此这 3 者的动力学过程与温度有不同的依赖关系,就是说,颗粒粗化、素坯

致密化、晶粒生长 3 者主要在不同的温度区间进行。利用这种关系,可通过烧结温度的控制,获得致密化速率大、晶粒生长较慢的烧结条件。烧结制度的控制,主要是控制升(降)温速度、保温时间及最高温度等。无压烧结又可分为等速烧结、等温烧结、快速烧结、分段烧结等多种。最近,Chen 等人利用分段烧结,成功地获得晶粒仅几十纳米的 Y_2O_3 纳米陶瓷。

在无压烧结中,由于温度制度是唯一可控制的因素,故对材料烧结的控制相对比较困难,致密化过程受到粉体性质、素坯密度等因素的影响十分严重。通过无压烧结实现高致密化、同时晶粒几乎不生长的目的是很困难的。但另一方面,无压烧结设备简单、易于工业化生产,因此依然是最重要的制备纳米陶瓷的方法。

热压烧结(hot-pressing)。热压烧结是在加热粉体的同时施加一定的压力,使样品的致密化主要依靠外加压力作用下物质的迁移而完成。热压烧结分真空热压烧结、气氛热压烧结、连续热压烧结等。对很多微米、亚微米材料的研究表明,热压烧结与常压烧结相比,烧结温度低得多,而且烧结体中气孔率也低。另外,由于在较低温度下烧结,就抑制了晶粒的生长,所得的烧结体晶粒较细,且有较高的强度。热压烧结广泛地用于在普通无压条件下难致密化的材料的制备。近年来也在纳米陶瓷的制备中得到应用。

高温等静压烧结(high-isostatic-pressing)。高温等静压烧结(HIP)是将一多孔的陶瓷坯体封装在玻璃中,然后在加热过程中施加各向均衡的气体压力,从而使陶瓷显微结构更加均匀。高温等静压烧结结合了无压烧结和普通单向热压烧结两者的优点。与传统的无压烧结和普通的单向热压烧结相比,其优点是:可在较低烧结温度制备出微观结构均匀、晶粒较细且完全致密的材料,并可制备出形状复杂的产品,特别是在制备纳米材料时,对粉体的要求不高,甚至团聚严重的粉体也可用于纳米陶瓷的制备。但是,虽然也有一些关于热等静压制备纳米陶瓷的报道,但由于封装材料的软化温度通常大大高于或低于 $850 \sim 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (对很多纳米氧化物都是最佳的烧结温度),因此实际上应用不多。Chaim 等人将 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h 预烧的坯体在 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等静压 $2\text{ h}^{[109]}$, 获得致密的纳米 $Y-TZP$ 陶瓷。高濂等人通过将素坯直接进行高温等静压烧结,在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温下获得相对密度达 98% 的 $Al_2O_3-ZrO_2$ 纳米陶瓷,平

均晶粒仅 50 nm 左右。

热锻压(hot-forging)。热锻压与热压烧结相似,唯一不同的地方是热锻压中样品先要成型,而烧结中不使用模具限制样品的径向形变。与热压烧结不同,热锻压在纳米陶瓷的制备中得到广泛重视,从理论探讨到实验都进行了很多探讨。实验表明,对同样的粉体,采用热锻压可在比热压更低的压力或温度下获得致密的纳米陶瓷。

其它烧结方法。随着科学技术的发展,新的纳米材料的烧结方法正在不断出现,这些方法通过采用新的加热或加压方式,以期达到促进致密化、控制晶粒生长的目的。采用新的加热方式的包括微波烧结(microwave sintering)、等离子体烧结(plasma sintering)、等离子活化烧结(plasma activated sintering)、放电等离子烧结(spark plasma sintering)等。在加压方式上的发展主要有超高压烧结(ultra-high-pressure sintering)、冲击成型(shock compaction)、爆炸烧结(explosive sintering)等。

4 结 语

虽然纳米陶瓷有着潜在的极大的优异性能,是一种很有发展前途的材料,但是,由于对制备条件要求十分苛刻,迄今为止,成功地制备纳米陶瓷依然是十分困难的。虽然有不少关于获得纳米陶瓷的报道,但往往不是体积很小(如只有几十~几百 mg),连力学性能都无法测定,就是致密度不够高,所测得的性能很难代表纳米材料的真正性能。事实上,至今为止,还没有人可以获得真正意义上的纳米陶瓷,因此有关其应用如超塑性加工等也还停留在设想阶段。从目前的情况看,为获得纳米陶瓷,在粉体制备、成型和烧结等方面还有很多问题有待研究。在粉体制备方面,最主要的是问题是如何用简单的设备和便宜的原料,获得大量性能良好的粉体。在成型方面,如何获得密度高、结构均匀的素坯是必须进一步研究的问题;在烧结方面,由于纳米材料的烧结与别的材料有很大区别,同时新的烧结方法不断涌现,因此尽管已经进行了很多探索,有待进一步研究的问题也很多。如纳米陶瓷的烧结机理,新的烧结方法在纳米陶瓷制备中的应用等等,都有待进一步探索的必要。相信当这些问题都得到解决之后,人们一定能制备出真正意义上的纳米陶瓷,开创出陶瓷发展史上的新纪元。

功能陶瓷薄膜的发展趋势及制备方法

张之圣*, 李晓云, 刘志刚

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

摘 要: 本文介绍了功能陶瓷薄膜的发展历史, 提出了功能陶瓷薄膜的几种主要的制备方法, 指出了它的应用领域。

关键词: 功能陶瓷薄膜; 发展历史; 制备方法

DEVELOPING TREND AND PREPARATION METHOD OF FUNCTION CERAMIC THIN FILM

Zhang Zhisheng, Li Xiaoyun, Liu Zhigang

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjing 300072)

Abstract: Developing process of function ceramic thin film has been introduced in this paper. A few main preparation methods of function ceramic thin film have been recommended. We present its use field.

Key words: function ceramic thin film; developing process; preparation method

功能陶瓷的薄膜化, 一直是精细功能陶瓷发展的重要方向。薄膜和块状材料相比, 具有许多特有的性质和现象, 如: 光的干涉、电子隧道过程、高的电阻率和低的电阻温度系数、超导体的临界磁场和临界温度的增高、约瑟夫逊效应和平面磁化等。薄膜的这些特有性质不仅归因于其厚度薄和表面体积比大, 还归因于薄膜是由逐个粒子凝聚而引起的独特物理结构。

近年来, 由于薄膜制备技术的发展, 使得制备高质量的陶瓷薄膜成为现实, 加之近期发展起来的陶瓷薄膜器件制备工艺与微电子技术工艺, 微电机机械系统工艺 (microelectronic machine system, 简称 MEMS) 的兼容技术, 发展了一大批陶瓷薄膜器件。铁电薄膜随机存储器 (ferroelectric random access memory, 简称 FRAM) 就是其中重要的例证。

可以预计, 精细功能陶瓷薄膜化是 21 世纪初重要的功能陶瓷制备技术之一, 由此发展起来的新型

材料与器件, 必将形成若干高新技术产业。

1 功能陶瓷薄膜的发展历史和趋势

随着电子器件向小型化和集成化方向发展, 促使人们探索陶瓷薄膜的制备和应用。

铁电薄膜的研制始于 50 年代, 当时为了探索大容量电容器, Feldman 等人尝试采用蒸发方法制备了 TiO_2 , BaTiO_3 及其固溶体薄膜。但由于各组成氧化物的挥发性不同, 制成的薄膜不均匀, 出现了分层结构, 薄膜在靠近基片表面附近 BaO 常过剩。

为了克服蒸发时 BaTiO_3 薄膜中出现的成分偏析现象, 60 年代 Muller 等人采用闪蒸方法 (Flash evaporation) 成功地制备出了外延 BaTiO_3 及其固溶体薄膜。其介电常数与块状材料相近, 但损耗较大。由于受技术条件的限制, 这些方面的研究一直没有实质性进展。

70 年代, 美国开始用铁电薄膜和半导体块体研制铁电场效应器件。1974 年 Westinghouse 实验室的 Takei 等人采用高频溅射法制备出了铁电 BaTiO_3 薄膜, 并用 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜与 Si 片研制出具有记忆功能的铁电场效应器件 (metal ferroelectric semiconductor, 简称 MFS)。New Mexico 大学则采用在 Si 片上溅射 BaTiO_3 薄膜的方法试制用作存储器的铁电场效应晶体管。

70 年代后期, 采用各种真空技术陆续制备出含铅系列化合物 (PBLFZN, PZT, PLZT), LiNbO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_3$ 等铁电材料的薄膜。但由于当时铁电薄膜的性能还比较差, 要求驱动电压高, 并且与 TTL, CMOS 电路不兼容等原因, 妨碍了铁电陶瓷薄膜研制和应用的进一步发展。

80 年代, 随着薄膜制备技术的发展, 铁电薄膜制备技术得到迅速发展。采用溅射、溶胶-凝胶、金属有机物热分解、化学气相淀积和激光闪蒸等与半导体集成技术兼容的工艺, 已经在直径为 100 ~

* 张之圣 (1945~), 男, 教授, 博士生导师。

150mm 的硅片上制备出均匀、细致的铁电薄膜,使铁电陶瓷薄膜的开发应用取得突破性进展。1988 年,美国 Krysalis 公司和 Ramtron 公司分别公布了它们采用铁电薄膜制成的非挥发性半导体随机存储器(Nonvolatile FRAM),在国际上引起了广泛重视。

进入 90 年代后,随着铁电薄膜制备技术的进一步发展,铁电薄膜的种类日益增多,有关铁电薄膜的理论研究和应用研究也得到了很快的发展。随着对铁电薄膜及其器件的深入研究,出现了一门新兴的交叉学科:集成铁电学。

目前,得到广泛应用的铁电陶瓷薄膜材料一般包括两大类:一类是钛酸盐系铁电薄膜,如 PZT, PT, PLT, PLZT 等;另一类是铌酸盐系铁电薄膜,如 LN, KN, SBN, KTN 等。其中 PZT 铁电薄膜是当前研究最深入,应用最广的优选材料,目前国内外报道的铁电存储器大都采用这种材料。

我国的铁电薄膜研究在某些方面有一些特色,如西安交通大学采用 MOD 技术研制出 PZT 铁电薄膜;四川大学采用多离子束制备出外延 PLT 膜;山东大学采用 QAPMOCVD 在 550℃ 成功地制备了单晶 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜;中科院上海硅酸盐研究所通过 RF 溅射法制作了 PLZT/YBCO 处延异质结;湖北大学采用溶胶-凝胶法成功地制备了外延 KTN 薄膜;华中理工大学采用溶胶-凝胶法成功地制备出了 PZT 铁电薄膜。总的来看,与美、日等国的研究工作相比,我国还存在较大差距。面对这种局面,我们只有奋起直追,加强各方面的研究合作和各有关单位之间的学术交流,发挥群体优势,充分利用现有的实验条件,才能尽快提高我国铁电薄膜的研究水平。

2 功能陶瓷薄膜的制备方法

薄膜生长技术的发展为功能陶瓷薄膜集成固体器件在各领域内的广泛应用提供了坚强的后盾。现对几种常用的制膜工艺作一简单介绍。

薄膜制备工艺分为物理方法和化学方法。物理方法以激光闪蒸、电子束蒸发、直流(射频)磁控溅射、离子束沉积等方法为主,溅射法在制备多组元薄膜时,由于各组元溅射溢出能不同,会造成薄膜的化学计量比难以控制准确;化学方法包括分子束外延法、化学气相沉积、溶胶-凝胶法和金属有机热分解工艺等。与物理方法相比,化学方法能严格控制化学计量比,工艺设备简单。当今最有前途的 4 种技

术为:脉冲激光沉积、溅射镀膜、溶胶-凝胶法和金属有机化合物热分解工艺。下面将具体介绍这 4 种方法和优缺点。

2.1 脉冲激光沉积(PLD)

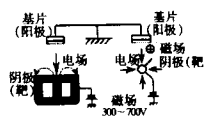
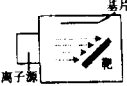
它的基本过程是将一束高功率激光聚焦到符合化学计量比的陶瓷烧结靶表面上,使靶表面瞬时局部加热蒸发,随后产生含有靶材成分的等离子体羽辉。在羽辉前与靶平行放置衬底,则等离子体羽辉中的物质沉积到加热的衬底表面上成膜。值得注意的是,脉冲激光作用下靶材的蒸发与普通的加热蒸发有本质的区别。在脉冲激光沉积过程中,靶材物质的蒸发发生在远远高于所含元素的沸点温度,使得靶材中的所有成分机会均等地被蒸发,因而制得的薄膜保持与靶材成分相同的化学计量比。脉冲激光沉积好的薄膜一般不需要退火处理,但沉积好薄膜后,当系统冷却时,应增加氧分压,以减少氧缺陷,确保薄膜质量。

脉冲激光沉积的优点是:(1) 沉积速度快;(2) 靶材消耗少;(3) 制得的膜与靶材保持相同的化学计量比;(4) 可高度择优取向生长甚至直接外延生长。

但这种方法不利于大面积成膜,聚集粒子的沉积和反溅射也是存在的问题。

2.2 溅射镀膜

这一类方法包括:射频溅射(RF sputtering),磁控溅射(magnetron sputtering)及离子束溅射(ion beam sputtering)等,这 3 种溅射的比较详见表 1。

表 1 3 种溅射方式的比较			
溅射方式	溅射电源	Ar 压强 /Pa	特征 原理图
磁控溅射(高速低温)	0.2~1kV (高速低温) 30W/cm ²	$\approx 10^{-1}$	在与靶表面平行的方向上施加磁场,利用电场与磁场正交的磁控管原理,减少电子对基板轰击,实现高速低温溅射 
射频溅射	RF 0.3~10kW 0~2kV	1	为制取绝缘薄膜,如 SiO_2 , Al_2O_3 , 玻璃膜而研制,也可溅射金属 
离子束溅射	DC	1.3×10^{-3}	在高真空下,利用离子束溅射镀膜,是非等离子体状态下的成膜过程 

溅射法的基本手段是利用荷能粒子轰击靶材表

面,使固体原子(或分子)从表面射出形成溅射物流,沉积于基底表面形成薄膜。由于溅射物流具有较高(十几至几十个 eV)的能量,到达基底表面后能维持较高的表面迁移率,所以溅射法具有如下一些优点:(1) 制得膜的结晶性能较好,控制好溅射参数,易获得单晶膜层;(2) 基底温度较低;(3) 与集成技术的兼容性好;(4) 可用于多种薄膜的制备;(5) 制得的薄膜不需要或只需要较低温度的热处理。

在溅射法中,射频溅射与磁控溅射已为人们了解,应用也比较广泛。随着离子源技术的发展,离子束溅射法在薄膜制备中正得到越来越广泛的应用。离子束溅射镀膜的基本装置如表 1 所示。用离子束溅射靶材,其效率较高,溅射参数易于控制,溅射物流能量也较高,因而形成多晶膜层的基底温度可稍低。近来,为进一步改善溅射膜层的结晶性能,发展了一种溅射-辅助镀膜法,在普通的离子束溅射装置中增加一个离子源,用其产生的离子来辐照正在生长的膜层,给膜层粒子提供了额外的能量,增加其表面迁移率,从而改善了膜层结晶性能。

离子束溅射法的独特优点包括:(1) 可用较低的基底温度获得薄膜;(2) 溅射参数可灵活调节;(3) 溅射效率较高,功率较低;

溅射镀膜的主要缺点是:(1) 不同材料的溅射率不同,因而所获得的薄膜的组分比将与靶材有所不同。这是所有溅射法共有的不足。这一缺陷可通过调整靶材组分比来克服,或采用多靶溅射的方法来准确控制薄膜的组分比;(2) 溅射速率低,对生长较厚的薄膜不利。

2.3 溶胶-凝胶(sol-gel)法

其基本原理是在有机溶剂中加入含有所需元素的化合物形成均匀溶胶,溶胶通过水解与缩聚反应形成凝胶,采用浸渍或离心甩胶等方法涂敷于表面,再通过热处理(干燥、预烧、退火),除去凝胶中的剩余有机成分,最后形成所需的薄膜。

溶胶-凝胶法具有如下优点:(1) 合成温度低,可防止低熔点氧化物的挥发;(2) 由于水解缩聚反应是在溶液中进行,因此各成分是在分子级程度上均匀混合的,使得形成的膜化学计量比与配方一致、均匀性好、易于掺杂;(3) 工艺简单、易于推广、成本低、成膜面积大。

这种方法的关键是必须获得稳定的溶胶,其次是在凝胶过程中有效地控制水解缩聚反应。溶胶-凝胶法具有比传统工艺优越的特点。在氧化物敏感薄膜及功能陶瓷薄膜的制备领域占据重要的地位。

2.4 金属有机化合物热分解(MOD)法

金属有机化合物热分解工艺的基本原理是:把所需元素的金属有机化合物溶于相应的溶剂中,并把这些溶剂以适当的比例混合起来,以获得与所要制得的薄膜成分正离子化学计量比相一致的均匀溶液。溶液中的成分可以用不同的方法沉积到衬底上产生湿膜,随后加热除去未挥发的溶剂,并进一步加热使金属有机化合物分解而获得所需的无机薄膜。可以通过重复沉积和热分解来获得令人满意的多层膜。

MOD 工艺有以下优点:(1) MOD 工艺中各种不同成分是在分子或胶粒水平上混合的,这使得反应活性高,制得的薄膜更致密;(2) 可以制备大面积的成分特别单一的薄膜;(3) 可以在 1×10^{-6} 或 1×10^{-10} 的数量级上进行掺杂改性;(4) 热处理温度较低,这有效防止了不同种物质的选择性挥发的问题,同时也可以获得晶粒尺寸特别好的多晶薄膜;(5) 无须具备真空条件,也不需要溶液经过凝胶或粉末阶段,因此工艺简单、成本低廉。

以上介绍的方法各有千秋,我们可以通过表 2 更清楚地了解其优缺点。从表 2 可以看出,虽然 MOD 工艺在制造过程中存在时间长的缺点,但这可以通过改进热处理方式,用快速热处理来解决。而且,快速热处理可以防止中间相——焦绿石相的生成,以形成结构特别单一的薄膜。更重要的是,MOD 工艺的上述优点,尤其是无须真空条件,是物理制膜方法所望尘莫及的。即使在同类化学方法中,MOD 工艺也因其简单、经济而脱颖而出,独占鳌头。

表 2 4 种制膜工艺的比较

工艺参数和特性	脉冲激光沉积	溅射镀膜	溶胶-凝胶	金属有机热分解
膜材料源	晶体	陶瓷	溶胶	溶液
设备	昂贵	昂贵	简单	简单
晶化方式	原位退火	后续退火	后续退火	后续退火
成膜温度	低	低	较高	较低
制备时间	短	长	长	长
膜厚	薄	薄	薄	厚
组分	稍偏离	偏离	保持	保持
结晶性能	高取向	高取向	高取向	择优取向

3 功能陶瓷薄膜的应用

薄膜工艺的发展为制作高质量的功能陶瓷薄膜

建立了技术基础,而优质的功能陶瓷薄膜将推动和发展功能陶瓷薄膜材料的多功能效应,并开拓新的应用领域。目前功能陶瓷薄膜的应用主要有电学应用和光学应用两个方面。在电学方面的应用主要包括:随机存储器、声表面波滤波器(surface acoustic wave filter,简称SAWF)、铁电薄膜场效应晶体管、机敏传感器(smart sensor)、热释电红外探测成像仪等;在光学方面的应用主要包括:光快门、光波导调制器、光显示和光存储、电光调制器件等。下面对铁电薄膜的应用作一简单介绍。

3.1 存储器

将铁电薄膜制成铁电场效应器件后,可用作非挥发性存储器,利用沟道电荷的极性可以判明铁电薄膜的极化方向。对薄膜铁电体来说,其反转电压可较低,其绝缘电阻很大,所以驱动这种存储器的功耗很小;它还可以在断电状态下保持信息而不致丢失。将铁电薄膜与MOS阵列制作在一起,还可以实现图像存储与读取。

3.2 发光与显示器件

铁电压电材料是各向异性材料,这类材料具有各向异性性质,对光能产生双折射和偏振效应。实验还发现:当外电场或磁场作用于各向异性材料时,其光学性能将发生改变,即铁电压电晶体存在电光和磁光效应。利用介质的电光效应可以制作电光调制器件和光束偏转器件,如双稳态光闸,二进制光存储器,护目镜等。

利用铁电液晶响应时间快于普通液晶的特点,可以制成液晶显示器件及高质量的大屏幕显示器,利用铁电液晶还可以制成调整液晶光阀,在光计算中发挥作用。

3.3 热释电红外探测器

热释电探测器是利用材料的热释电效应探测红外辐射能量的一种器件。当辐射功率被探测器吸收后,热释电元件的温度发生变化,温度的变化引起热释电材料的极化强度改变,从而在它的表面上产生感应电荷的变化,于是在外回路中就读得了与输入辐射功率成比例变化的电信号。它与其它探测器不同,工作过程不需要建立热平衡,其响应速度快,响应频谱宽。

这里指出,目前达到实际应用功能陶瓷薄膜器件很少。令人高兴的是,功能陶瓷薄膜的开发与应用非常活跃,发展相当快。可以相信,在不远的将

来,将会有更多的功能陶瓷薄膜器件进入实用化阶段。

参考文献:

- [1] 肖定全. 精细功能陶瓷的若干发展趋势. 压电与声光, 1997, 19(4): 239—241.
- [2] 钱拓型, 蔡起善. 钛酸盐系铁电薄膜和它们的应用(二). 压电与声光, 1996, 18(4): 48—52.
- [3] Muller E K, Nicholson B J, Turner G L. Preparation of epitaxial BaTiO_3 thin films. Brit J Appl Phys, 1962, 13: 4862—4865.
- [4] Wu S Y, Takei W J. Electro-optic contrast observations in single domain epitaxial films of bismut titanate. Appl Phys Lett, 1973, 22(1): 26—28.
- [5] Adachi H, Mitsuyu T, *et al.* Ferroelectric $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ epitaxial thin films on sapphire grown by rf-planar magnetron sputtering. J Appl Phys, 1986, 60(2): 736—741.
- [6] Lu Z, His kes R, *et al.* Epitaxial LiTaO_3 thin films on sapphire substrates grown by solid source MOCVD. J Mater Res, 1994, 9(9): 2258—2263.
- [7] Wang H, Fu L W, *et al.* Preparation and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal thin films by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition. J Appl Phys, 1993, 73(11): 7963—7965.
- [8] Robert W V. Metallo-organic decomposition processing of ferroelectric and electrooptic films, a review. Ferroelectrics, 1990, 102: 53—68.
- [9] Kuo C Y. Electrical applications of thin films produced by metallo-organic deposition. Solid State Technol, Feb. 1974, 49—54.
- [10] Chen Sanyuan, Chen I Wei. Texture development, microstructure evolution, and crystallization of chemically derived PZT thin films. J Am Ceram Soc, 1998, 81(1): 97—105.
- [11] Law C W, Tong K Y, Li J H, *et al.* Effect of pyrolysis temperature on the characteristics of PZT films deposited by the sol-gel method. Thin Solid Films, 1998, 335: 220—224.
- [12] 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术. 北京: 电子科技大学出版社, 1994.
- [13] 包定华. 铁电存储器研究发展. 压电与声光, 1993, 15(3): 60—63.
- [14] 刘梅冬, 许毓春. 压电铁电材料与器件. 武汉: 华中理工大学出版社, 1991.
- [15] 蔡起善. 功能陶瓷在电子技术发展中的新趋势. 压电与声光, 1993, 15(5): 1—8.
- [16] 熊四辈, 吴小清, 张良堂, 等. 锆钛酸铅铁电薄膜的MOD制备及其性能研究. 西安交通大学学报, 1996, 30(4): 60—65.
- [17] 阎陪渝, 蔡其江, 李龙土, 张孝文. 用溶胶-凝胶法制备 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 铁电薄膜. 压电与声光, 1995, 17(5): 24—27.
- [18] 刘大格. Sol-Gel法制备PZT薄膜及其抗疲劳性能研究发展. 压电与声光, 1998, 20(4): 276—282.

医用生物活性硬组织植入材料

王迎军*

(华南理工大学材料学院, 广州 510641)

摘要:本文介绍医用硬组织植入材料的研究与临床应用状况。重点介绍生物活性硬组织植入材料的国内外研究与发展动态。并介绍了华南理工大学生物材料研究的部分研究成果。讨论了骨组织工程载体支架的材料设计、生物组装等国内外热点关注问题。

关键词:硬组织植入材料;生物活性;生物降解;骨组织工程

人体硬组织(主要指骨组织)常因外伤、肿瘤及其它疾病、外科手术、先天性畸形等原因而导致缺损,轻者会影响患者的功能,重者会造成肢体的缺失,甚至会危及生命。随着社会的不断发展,人们对自身生命的质量越来越关注,对本身硬组织疾患和缺损的治疗已不满足于传统的保守治疗,而要求其不仅能保住肢体,而且还要恢复其功能与美观。这对医用硬组织材料的性能提出了更高的要求。

硬组织植入材料是国内外医学临床需求量最大的植入材料之一,涉及临床的骨科、颌面外科、口腔科、颅脑外科、整形外科等多个专科。随着生命科学、材料科学及临床医学的发展和人们生活水平的不断提高,此类材料具有越来越广阔的应用前景,而对此类材料的研究也已成为 21 世纪最重要的新兴学科之一。

1 硬组织植入材料的种类及特点

目前临床上应用的硬组织植入主要有以下几类:

- 自体骨(autogenous bone)
- 同种异体骨(homogenic bone)
- 异种骨(heterologous bone)
- 人工骨(synthetic bone materials)

1.1 自体骨

自体骨是修复自身骨缺损的最好材料,它与受体部位的组织相容性是其它任何材料无法与之相比的。但若受体部位骨缺损量较大、缺损部位及形状较特殊时,在自身很难找到合适的取骨部位,骨源十

分有限,限制了其应用。同时,二次手术取骨给患者增加了很大痛苦及感染机会,故是一种不得已而为之的方法。

1.2 同种异体骨

同种异体骨主要是采用冻干人骨(freeze-dried bone)。来自于人的尸体骨,将其进行冷冻干燥等一系列化学、药物处理及机械加工而制成。冻干人骨具有良好的生物活性及生物相容性,是一类较好的骨缺损修复材料。目前存在的主要问题是:骨源不足,特别是有些国家还存在宗教及社会习俗等问题,限制了此法的应用。此外,采用尸体骨植入还存在着病毒传播及排异反应的可能性,这是国外许多医生及患者不愿采用此法的另一个重要原因。据报道,有时在单独使用冻干人骨填充骨缺损时,偶会出现因冻干人骨被吸收过快而与新骨生长速度不匹配,从而导致骨修复效果不理想的情况。

1.3 异种骨

异种骨主要是由动物骨(牛骨等)经一系列药物处理及加工制成。作为天然骨种植材料,其无机成分与人骨接近,具有很好的组织相容性和较好的修复效果。但处理不当易导致排斥反应,使手术失败。

1.4 人工骨

人工骨又称人造硬组织植入材料,是近年来发展较快的一类医用生物材料。该类材料用于骨缺损修复和硬组织器官的置换,在临床上远较上述 3 种植入体用途广泛。

根据植入材料的生物特性,目前采用的人造硬组织植入材料可分为两大类:

生物惰性材料(bio-inert materials)

生物活性材料(bioactive materials)

1.4.1 生物惰性材料 生物惰性材料是指一类在生体环境中能基本保持稳定,不发生或仅发生微弱化学反应的生物医学材料。实际上,完全惰性的材料是没有的,生物惰性材料在基体内基本上不发生化学反应和降解反应。它所引起的组织反应是围

* 王迎军,博士,女,1954 年出生。现任华南理工大学材料学院副院长、材料学科教授、博士生导师。

绕其表面形成一薄包被性纤维膜,与组织间的结合主要是组织长入其粗糙不平的表面所形成一种机械嵌联,即形态结合。

生物惰性材料包括各种金属合金、有机高分子及氧化物陶瓷,这类材料在生物体中相对稳定,基本上不与生物组织发生反应,具有各种临床上需要的力学性能,目前在临床应用中仍起重要作用,但它作为宿主异物存在于生物体中存在各种各样的弊病。

1.4.2 生物活性材料 生物活性材料是一类能诱出或调节生物活性的生物医学材料。生物活性的概念,于1969年首先由美国人L·亨奇提出。按他的定义,生物活性材料是一类能在材料界面上诱出特殊生物反应的材料,这种反应导致组织和材料之间形成链接。由此可见,生物医学材料科学中所指的“生物活性”,按其原义是一种特殊的能导致材料和组织在界面上形成化学链接的性质。但是,也有人认为生物活性是增进细胞活性或新组织再生的性质。经过20多年来的发展,生物活性的概念已建立了牢固的基础,并已扩大使用。一些生物医用高分子材料,如天然高分子材料、合成的多肽、仿酶、仿核酸和一些可降解的合成高分子材料,或是由于它们的显微结构、表面电荷、键的形成而表现出生物活性;或是可以作为活性物质的载体;或是可以从其自身构成的基体以及通过酶解、水解等机制控制释放活性物质而起着诱出或调节生物活性的作用,都被视为生物活性材料。可吸收生物陶瓷,如 β -磷酸三钙等,在体内可被降解吸收并随之为新生组织所替代,也可认为起了诱出一种特殊的生物反应的作用,所以常被划属生物活性陶瓷。

羟基磷灰石是一种典型的生物活性材料。由于人体骨的主要无机质成分是羟基磷灰石,故材料植入体内不仅能传导成骨,而且能与新骨形成骨键合。在肌肉、韧带或皮下种植时,能与组织密合,无炎症或刺激反应,是一种典型的生物活性陶瓷。

生物活性材料的最大特点是可以促进积极的宿主反应,帮助新生组织生长和重建;具有良好的骨传导作用,可与骨组织形成生物结合;与活体细胞亲和性好,有希望成为骨组织工程的载体材料。随组织工程研究的不断发展,生物活性材料继70年代后再一次成为研究热点。

用于硬组织修复的生物活性植入材料主要包括:

生物活性陶瓷(bioactive ceramics)

生物活性玻璃(bioactive glasses)

生物活性复合材料(bioactive composites)

2 生物活性陶瓷

生物活性陶瓷主要包括羟基磷灰石(Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$), β -磷酸三钙(β -tricalcium phosphate, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)等磷酸钙类陶瓷。该类材料与其它生物材料显著不同之处在于它的化学成分与人体骨的无机质成分极为相近。已有的研究表明,人体骨的矿物相为羟基磷灰石,约占骨组织70%左右。羟基磷灰石是构成骨和牙的主要无机质,具有优良的生物相容性。植入生物体内不仅能传导成骨,而且能与新骨形成骨键合,在肌肉、韧带或皮下种植时,能与组织密合,无炎症或刺激反应,是一种典型的生物活性陶瓷。 β -磷酸三钙与羟基磷灰石的化学组成比较相近,但由于晶体结构与Ca/P的差异, β -磷酸三钙在体液中的溶解度远高于羟基磷灰石,是一种可生物降解的硬组织植入材料。 β -磷酸三钙在体内的降解过程主要是在体液作用下分解为小颗粒,被吞噬细胞迁移至邻近组织,并被全部或部分吞噬的过程。 β -磷酸三钙的生物降解可为新生骨组织的生成提供必要的Ca、P元素,促进骨骼形成,故认为是一种生物活性材料。

生物活性陶瓷用作硬组织植入材料的用途很广泛。如牙槽脊填充修复、颌面部修复整形、骨缺损填充修复及各种人工骨植入体等。生物活性陶瓷是目前国际上应用最成熟,也是报道最多的生物活性硬组织植入体材料。

生物活性陶瓷的主要缺点在于力学性能较差,尤其是抗弯强度和韧性指标较低,限制了它在人体负重较大部位的使用。近些年来的羟基磷灰石、磷酸三钙为主要成分或表面成分的生物活性复合材料的研究发展较快。包括生物活性陶瓷与高分子材料的复合、生物活性陶瓷与氧化锆或氧化铝陶瓷的复合、生物活性陶瓷在金属表面的涂覆以及生物活性陶瓷与各种信号因子、活体细胞的生物组装等。该类复合材料充分发挥了生物活性陶瓷的优良生物性能,利用材料复合技术制备出更加符合临床要求的、具有各种力学性能和特性的生物活性复合材料。

3 生物活性玻璃

3.1 概述

生物活性玻璃是一类特别设计化学组成的可诱

发生物活性的玻璃,主要由 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系为基础形成。植入体内后能在界面上通过一系列离子交换和溶解-沉淀反应,在表面形成羟基磷灰石层,从而和骨组织形成化学键结合。美国佛罗里达大学 Larry L. Hench 教授于 70 年代初研制出一系列不同组成的生物活性玻璃,具有良好的生物活性和生物相容性。在以后的 20 多年的时间里,Hench 及其课题组研究人员从材料学、生物医学及组织学等不同角度对生物玻璃的显微结构、性能、生物活性机理、与骨组织形成骨性结合的过程以及临床修复效果等进行了深入研究,获得了大量的研究数据。90 年代初,Hench 与美国生物材料公司共同将 45S5 系列生物玻璃开发成各种实用产品,如用于牙周骨修复的 PerioGlas,用于肢体、躯干及颌面骨修复的 NovaBone,用于拔牙后填充的 ERMI 以及用于听骨修复的 DUKE-MID™ 等。这些生物玻璃产品在各国临床应用后收到了良好的临床疗效。

3.2 生物活性玻璃在体内的反应机理

生物活性玻璃植入骨内后经历以下反应步骤,最终与骨组织形成骨性结合:

- (1) 玻璃表面与体液中的 H^+ 发生离子交换,从而形成表面硅羟基离子基团($\text{Si}-\text{OH}$);
- (2) 硅羟基离子基团发生聚合: $\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si} \longrightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{Si} + \text{H}_2\text{O}$,形成富硅氧层;
- (3) Ca^{2+} , PO_4^{3-} 及 CO_3^{2-} 在富硅氧层上面沉积,形成无定形态碳酸羟基磷灰石层;
- (4) 无定形态碳酸羟基磷灰石层晶化形成类似骨盐的低结晶度 HCA;
- (5) 与骨修复有关的物质如骨生长蛋白、纤维蛋白、胶原纤维等在 HCA 层上附着;
- (6) 巨噬细胞活动、干细胞附着、干细胞分化;
- (7) 基质形成及晶化。

具体过程如图 1 所示。

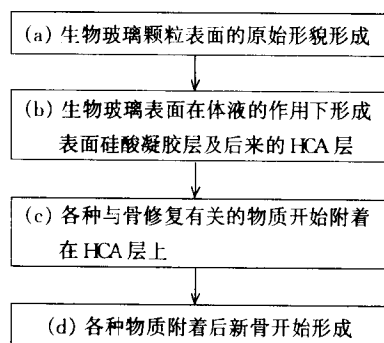


图 1 生物玻璃骨修复过程的示意图

在生理溶液中,生物玻璃表面碳酸羟基磷灰石层(HCA)的形成是其能否与骨组织结合的关键。HCA 的生成速度可作为材料生物活性高低的一个度量标志。测定材料生物活性的方法是采用模拟生理溶液 37℃ 恒温浸泡,用傅立叶变换红外反射光谱分析法(FTIR)测定表面 HCA 的方法。

3.3 生物活性微晶玻璃

目前对生物活性微晶玻璃的研究仍在进展之中,如日本京都大学的 Kokubo 教授针对 45S5 系列生物玻璃的强度低、不适用于制作承重的骨科部件之不足,研制开发了含有氟磷灰石及硅灰石的高强度生物活性微晶玻璃(A/W),并制成各种脊椎骨修复部件。德国亦研制出具有较高强度及良好生物相容性的生物活性微晶玻璃 Ceravital。

华南理工大学生物材料研究室针对一般生物玻璃脆性高、强度低、不易加工的缺点,通过合理设计原始玻璃组成以及有控制析晶的方法,制备出含有氟铝云母($\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$)及磷灰石(HA)的可切削生物活性微晶玻璃,经各项理化性能、生物学、医学、力学性能检测、动物骨内种植实验后,将材料制成人工椎板置换部件,用于临床实验观察 40 余例,取得满意结果。本课题组还针对临床应用的细颗粒状生物玻璃骨填充材料易流失、不易固定的不足,以及各种致密块状生物微晶玻璃则密度高、硬度大、与骨的结合层仅限于表面层、不适于制备骨缺损填充材料等问题,研制出具有均匀分布的连通微孔的骨缺损填充及骨组织置换微晶玻璃微孔材料。该材料除了具有良好的生物活性和骨修复性能外,经抗癌药物处理后,作为药物缓释体植入骨肿瘤切除部位后,可长时间释放药物,提高了局部药效,减轻了药物对全身的副作用。现已临床应用观察 70 余例,效果显著。

3.4 生物活性玻璃研究新进展

3.4.1 溶胶-凝胶生物活性玻璃 通过溶胶-凝胶低温合成技术,制得的生物活性玻璃具有组成均匀(可达分子水平)、比熔化法制备的生物玻璃有更高的生物活性。此法在较低温度下操作,工艺易于控制,材料性能稳定。节省设备及能耗。特别是溶胶-凝胶技术对于制备涂层及纤维材料十分有利,为开发新型生物活性材料提供了发展空间。此外,美国波士顿大学及美国生物材料公司的最新研究已证明,溶胶-凝胶生物玻璃作为组织工程学的体外组织培养支架,是一种很有希望的新型材料,这是目前美国等国家正在全力研究的新方向。