

文章编号: 1004-0609(2005)06-0952-06

羟基磷灰石-氧化锆复合材料的致密化及其力学性能^①

刘继进, 阮建明, 邹俭鹏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 在无压条件下, 采用添加 CaF_2 法制备了羟基磷灰石-氧化锆致密材料, 并研究了 CaF_2 含量对 HA-ZrO₂ 材料的致密化、微观结构和力学性能的影响。结果显示: 在 HA-ZrO₂ (10% ~ 40%, 质量分数, 下同) 复合材料中添加 CaF_2 , 使 HA 变成了分解温度高的氟部分取代羟基的磷灰石 FHA, 材料的密度和力学性能(抗弯强度和断裂韧性)明显提高; 加入 6% (质量分数) CaF_2 经 1 350 °C 烧结 4 h 后, HA-ZrO₂ (10% ~ 40%) 的相对密度均达到 95%, 抗弯强度达到 100~120 MPa, 断裂韧性提高到 1.2~1.6 MPa·m^{1/2}; 随 ZrO₂ 含量的升高, HA-ZrO₂ 致密度有所下降; 而当 CaF_2 含量为 6%, ZrO₂ 含量高于 40% 时, HA-ZrO₂ 复合材料中形成 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、HA/ZrO₂ 固溶体或立方氧化锆, 导致复合材料的力学性能下降。

关键词: HA-ZrO₂ 复合材料; 致密化; 力学性能

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Densification and mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia composite materials

LIU Ji-jin, RUAN Jian-ming, ZOU Jian-peng

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Densified HA-ZrO₂ composites were fabricated by adding CaF_2 under pressureless condition. The effects of CaF_2 content on the densification, phase compositions, microstructures and mechanical properties of HA-ZrO₂ composites were investigated. The results show that the reaction between CaF_2 and HA leads to the formation of fluorine partially substituted hydroxyapatite FHA with higher thermal stability, which enhances the densification, microstructures and mechanical properties of HA-ZrO₂ composites. When the HA (10% ~ 40%, mass fraction)-ZrO₂ composites adding 6% CaF_2 were sintered at 1 350 °C for 4 h, their theoretical densities can reach more than 95%. Fractural strength reaches 100 ~ 200 MPa and fracture toughness can enhance 1.2 ~ 1.6 MPa·m^{1/2}. The effects of zirconia on phase compositions and mechanical properties were also studied. The densities of HA-ZrO₂ composites decrease with increasing ZrO₂ contents. When the mass fraction of CaF_2 is above 6% and that of ZrO₂ is above 40%, formations of CaZrO_3 , $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, HA/ZrO₂ solid solution, and c-ZrO₂ lead to the poorer mechanical property of HA-ZrO₂ composites.

Key words: HA-ZrO₂ composites; densification; mechanical properties

羟基磷灰石具有与人体硬组织相似的化学成分、晶体结构、较好的生物相容性和化学稳定性, 然而羟基磷灰石相对差的力学强度, 较大的脆性和低的断裂韧性值决定了单一的 HA 陶瓷材料很难

用于承载部位骨骼的替换^[1~4]。目前, 通过在 HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 基体中加入第二相材料(如聚合物、金属、陶瓷), 使材料的抗弯强度和断裂韧性有一定的改善。由 HA 和聚合物形成的复合材料具

① 收稿日期: 2004-11-05; 修订日期: 2005-02-28

作者简介: 刘继进(1966-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 刘继进, 电话: 0731-8830614; E-mail: csulijj@sina.com

有较高的断裂韧性, 但抗弯强度低, 从而使其应用受到限制。作为第二相的金属, 易与 HA 发生反应, 除不锈钢短纤维外, 一般不宜作 HA 的增强相和增韧相^[5], 而生物惰性陶瓷可被广泛用作 HA 的增强相^[6, 7]。具有相变增韧效果的四方氧化锆, 比 Al_2O_3 有更好的韧性, 近来在生物陶瓷中的应用研究日趋增多, 且与 HA 的膨胀系数接近, 因此四方氧化锆具有更大的优越性^[8]。然而, 四方氧化锆增强 HA 存在相互间反应导致 HA 的分解, 影响材料的致密化行为。各种湿空气中的烧结、氧化锆粒子的表面包覆氧化铝、热压或热等静压烧结改进方法用以提高致密度^[9, 10], 但在经济和技术上都受到限制。

F-全取代羟基形成的氟磷灰石 FA 可提高 FA- Al_2O_3 的热稳定性^[11], 而且氟取代材料具有预防龋齿和提高化学稳定性的作用^[12]。本文作者通过添加 CaF_2 , 形成部分氟化 FHA 以提高 HA-ZrO₂ 复合材料的性能。在无压烧结的条件下, 研究了 CaF_2 的添加量对 HA-ZrO₂ 烧结体的密度、形貌和力学性能的影响, 从而实现 HA-ZrO₂ 致密化烧结。

1 实验

1.1 HA-ZrO₂ 复合材料制备

以湿化学法制备的羟基磷灰石 HA 和四方氧化锆 (3% Y_2O_3 -ZrO₂ (摩尔分数), 简称 ZrO₂ 或 t-ZrO₂) 超细粉为原料, 加入 10%、20%、30% 和 40% (质量分数) 的 ZrO₂ 制备 HA-ZrO₂ 复合材料, 分别标识为 HZ1、HZ2、HZ3、HZ4。在 HA 中加入 2%、4%、6%、8% (质量分数) 的 CaF_2 (相对 HA-ZrO₂ 质量而言) 作添加剂, 以 2% 聚乙烯醇 (PVA) 作粘结剂。粉料在球磨筒中混合后, 加入无水乙醇, 以氧化锆球为球磨介质, 在行星球磨机中球磨 12 h。球磨后的浆料在 80 °C 下干燥 24 h, 过 100 目筛。粉末混合物在 600 MPa 压力下单向冷压成圆样 d 12 mm 和 30 mm × 4 mm × 4 mm 条状试样, 经 600 °C 下预烧脱胶 3 h, 最后在 1 200~1 450 °C 无压烧结 4 h, 升温速度为 10 °C/min, 随炉冷却。

1.2 材料表征及力学性能

烧结试样的密度由阿基米德法测定。分别取 HA 和 ZrO₂ 的理论密度值为 3.16 和 6.00 g/cm³, 计算 HA-ZrO₂ 复合材料的相对密度。用日本理学 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射分析仪对烧结试样进行 X 射线衍射分析, 以硅粉作内标, 测定 HA 的晶

格参数。

将待测试样的表面用 SiC 砂纸打磨、抛光后, 在 10% (质量分数) 柠檬酸溶液中腐蚀 2 min, 取出洗净, 低温烘干后进行喷金, 并用 KYKY-2800 扫描电镜分析试样的微观形貌。

将试样表面研磨并倒角后, 采用三点弯曲法测试抗弯强度, 加载速度为 0.5 mm/min, 跨距为 20 mm, 采用压痕实验法测定断裂韧性 (K_{Ic})。

2 结果与分析

2.1 CaF_2 对 HA-ZrO₂ 的微结构和致密化行为的影响

图 1 所示为在 1 350 °C 烧结 4 h 所得的 HZ2 (HA-20% ZrO₂) 复合材料的 SEM 像。从图 1 中可看出, 在 HA 基体中, 均匀分布着球形 ZrO₂ 颗粒。未加 CaF_2 时, 致密化程度差, 存在着大量的孔隙; 当加入 2% CaF_2 时, 孔隙明显减少; 当加入量超过 4% CaF_2 时, 致密化程度已大大提高。图 2 所示为 HZ2 复合材料的烧结致密化曲线。从图 2 中可看出, 未加 CaF_2 的 HA-ZrO₂ 复合材料的烧结致密化过程缓慢, 于 1 450 °C 下烧结 4 h 时, 所得烧结体的相对密度仅为 82%。分别添加 2%、4%、6% 和 8% CaF_2 时, 烧结致密化速度加快, 1 400 °C 后, 趋于一个接近全致密化的平台, 致密化温度也大大降低。图 3 所示为 ZrO₂ 和 CaF_2 含量对 HA-ZrO₂ 复合材料致密度的影响。从图 3 中可看出, 随着 ZrO₂ 含量的升高, 复合材料的致密性有所下降。添加少量 CaF_2 可明显提高 HA-ZrO₂ 的致密化。加入 6% CaF_2 , 孔隙率减少, 终态相对密度达到 95% 以上。可见, 添加 6% CaF_2 可满足完全致密化的要求。

2.2 烧结样品的相变化及热稳定性

图 4 所示为不同 CaF_2 的添加量对 HZ2 (HA-20% ZrO₂) 相结构的影响。从图 4 中可看出, HZ2 在烧结过程中, 出现了不同的物相。未加 CaF_2 时, 在 31° 附近出现了较强的衍射峰, 表明生成了 β -TCP (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$); 当 CaF_2 加入量为 2% 时, 该峰的强度已明显的减弱; 当 CaF_2 加入量超过 4% 时, 峰已完全消失。HA 为六方结构, 氟取代 OH^- 后, HA 的晶格参数发生变化, a 轴参数变小, 而 c 轴值基本不变。图 5 所示为 HA 的晶格参数随 CaF_2 含量的变化曲线。由图 5 可看出, HA 变成了部分氟取代的氟羟基磷灰石 (FHA)。由此说明, CaF_2 的加入增强了 HA 的稳定性, 提高了 HA 的

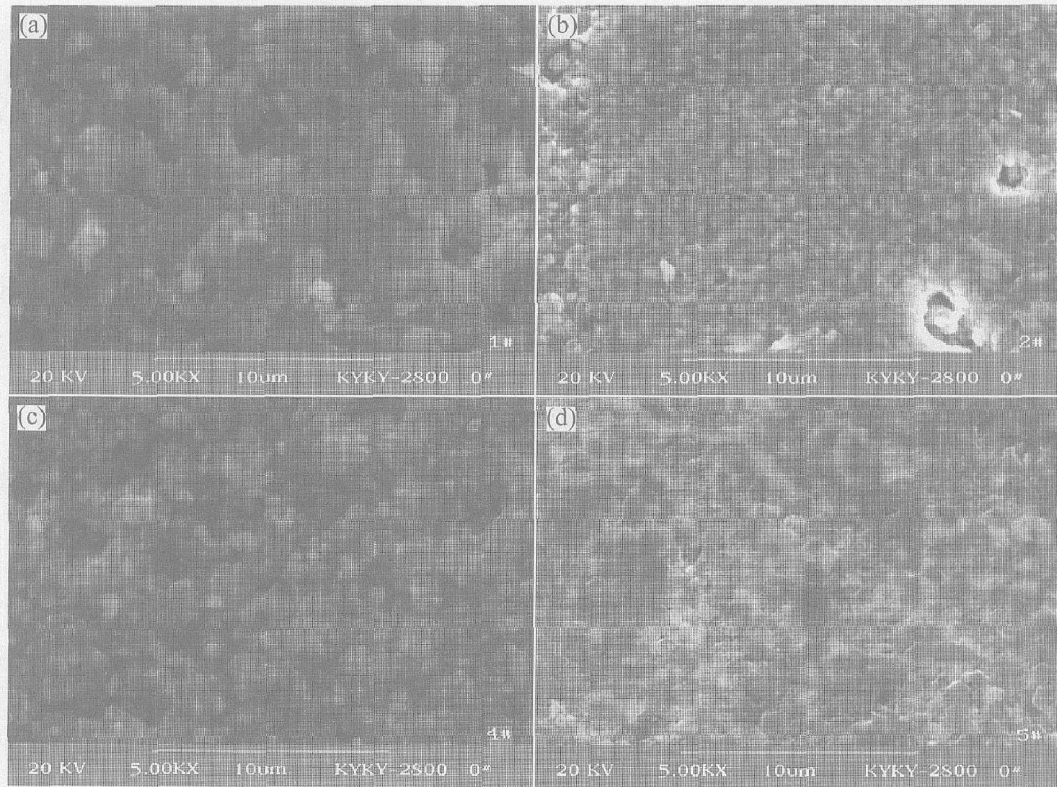


图 1 HA-ZrO₂ 烧结样品的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of HA-20% ZrO₂ composites after sintering at 1 350 °C for 4 h

(a) —Without CaF₂; (b) —2% CaF₂; (c) —4% CaF₂; (d) —6% CaF₂

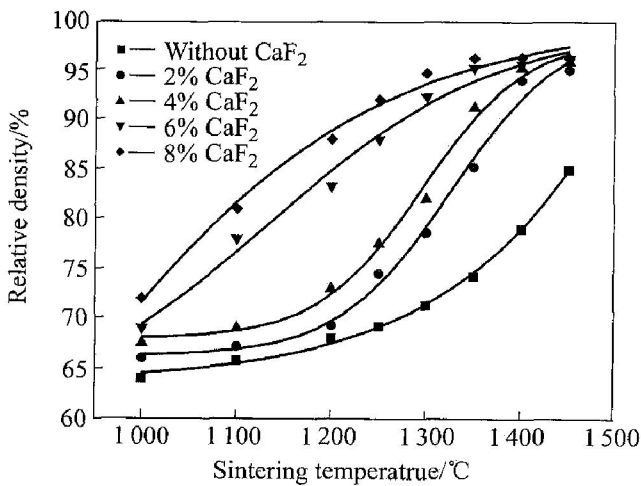


图 2 HA-20% ZrO₂ 复合材料的相对密度与烧结温度的关系

Fig. 2 Relation between relative density of

HA-20% ZrO₂ composites and sintering temperature
分解温度。图 6 所示为 CaF₂ 加入量为 6% 时, ZrO₂ 含量对相组成的影响。在 HZ1 和 HZ2 样品的 X 射线衍射谱上只有 HA 和 ZrO₂ 相应的衍射峰, 未见任何其他杂质峰, 如 CaZrO₃ 和 CaO。而 HZ3 和 HZ4 的衍射谱上出现了 α -TCP (α -Ca₃(PO₄)₂) 的衍射峰, 这与大多数文献的结果不一样^[13~15], 而且 HA 的峰已明显宽化, 除在 34° 处有一可分辨的

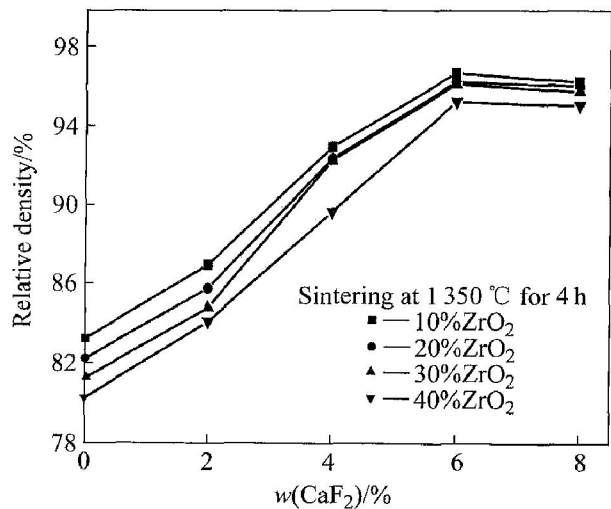


图 3 HA- ZrO₂ 复合材料的相对密度与 CaF₂ 含量的关系

Fig. 3 Relationship between relative density of HA-ZrO₂composites and CaF₂ contents

HA 峰外, 其他特征峰已完全消失。由此说明, CaF₂ 能稳定复合材料的相成分和结构, 同时还受到 ZrO₂ 的含量的影响。

2.3 复合材料的力学性能

材料的力学性能与材料本身的微结构和致密化

程度有很大的关系。图 7 所示为 1 350 ℃ 烧结 4 h 的 HA-ZrO₂ 复合材料的抗弯强度与 CaF₂ 含量的关系

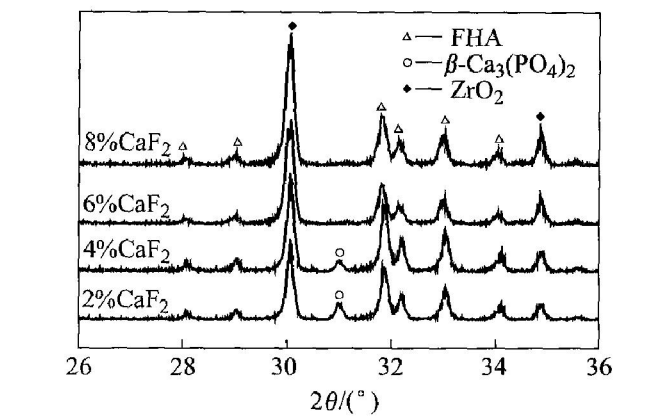


图 4 不同 CaF₂ 添加量 HA-20%ZrO₂ 的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of HA-20%ZrO₂ composites with different content of CaF₂ after sintering at 1 350 ℃ for 4 h

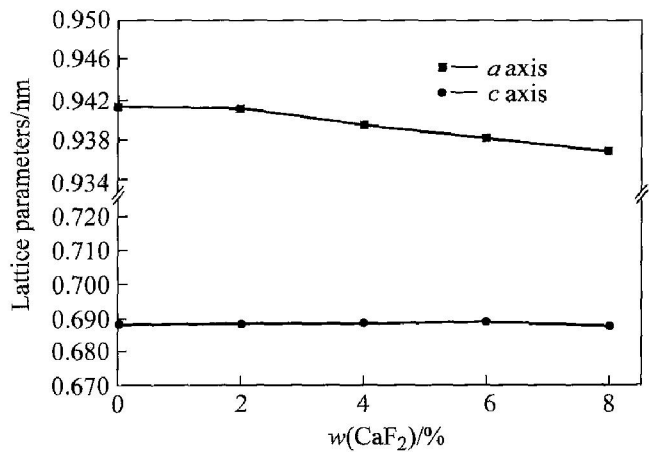


图 5 HA 的晶格参数随 CaF₂ 含量的变化关系

Fig. 5 Relationship between lattice parameters of HA in HA-ZrO₂ composites and CaF₂ content after sintering at 1 350 ℃ for 4 h

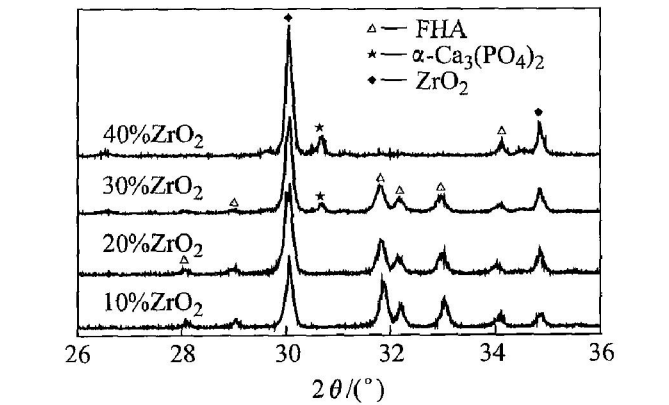


图 6 HA-ZrO₂ 复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD patterns of HA-ZrO₂ composites with 6% CaF₂ after sintering at 1 350 ℃ for 4 h

曲线。无 CaF₂ 时, HA-ZrO₂ 复合材料的相对密度较低, 强度也较低(只有 30~ 50 MPa), 而 HZ4 的强度稍高(为 60 MPa); 当 CaF₂ 的含量增加时, HA-ZrO₂ 复合材料的相对密度和抗弯强度明显增大。加入 6% CaF₂ 时, HZ1, HZ2, HZ3 的抗弯强度分别达到 100~ 120 MPa, 较烧结致密的纯 HA 的抗弯强度高了近一倍^[2]。图 8 所示为 CaF₂ 含量与 HA-ZrO₂ 烧结复合材料断裂韧性的关系。由图 8 可看出, HA-ZrO₂ 复合材料的断裂韧性与其抗弯强度曲线有着相似性。无 CaF₂ 时, 断裂韧性值为 0.4~ 0.7 MPa·m^{1/2}; 加入 6% CaF₂ 时, 样品 HZ1, HZ2, HZ3 的断裂韧性明显增大了(为 1.2~

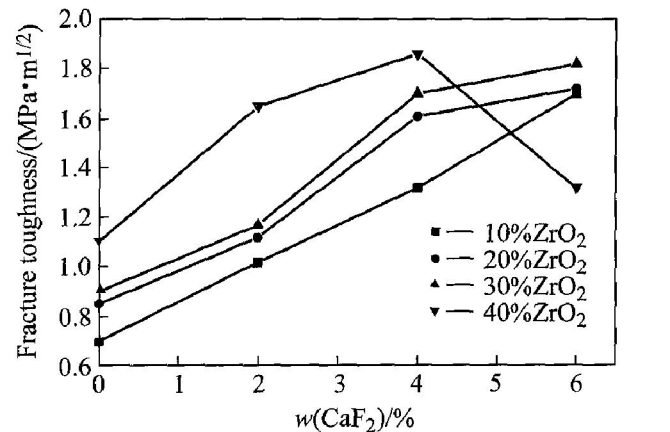


图 7 HA-ZrO₂ 烧结复合材料的抗弯强度与 CaF₂ 含量的关系

Fig. 7 Relationship of flexural strength for HA-ZrO₂ composites after sintering at 1 350 ℃ for 4 h and CaF₂ content

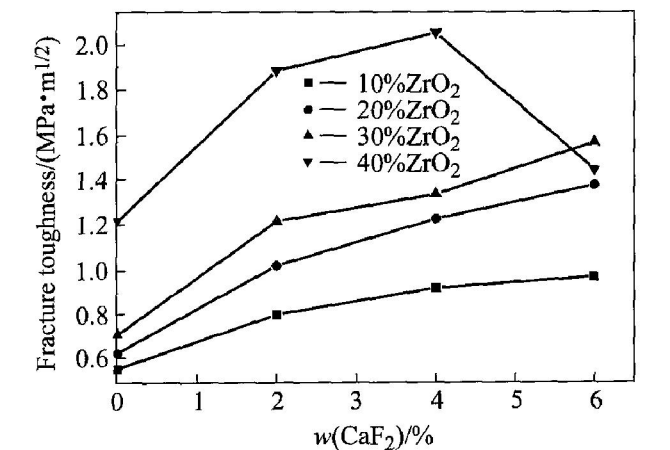


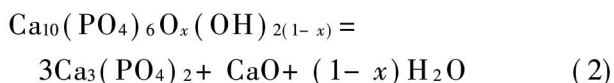
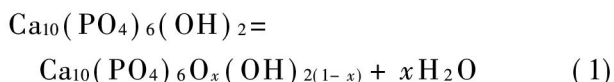
图 8 HA-ZrO₂ 烧结复合材料的 CaF₂ 含量与断裂韧性的关系

Fig. 8 Relationship between CaF₂ content and fracture toughness of HA-ZrO₂ composites after sintering at 1 350 ℃ for 4 h

1.6 MPa·m^{1/2})。HA-ZrO₂ 的抗弯强度和断裂韧性值基本随着 ZrO₂ 的增加而升高, 只是 HZ4 有些例外。当 CaF₂ 含量大于 6% 时, 抗弯强度只有 85 MPa, 断裂韧性值为 1.2 MPa·m^{1/2}。

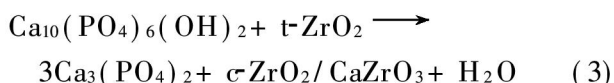
3 讨论

单一的 HA 在无压烧结条件下可以完全致密而不分解。加入用于提高 HA 力学性能的 ZrO₂, 在无压下与 HA 烧结成完全致密的 HA-ZrO₂ 复合材料。要保持 HA 的晶体结构不变是很困难的, 不少学者已作过较多的研究^[10, 15~17]。通常认为, HA 的分解可分为 HA 的脱水和脱水产物的分解生成磷酸钙两个阶段, 反应式为^[13]

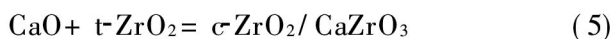
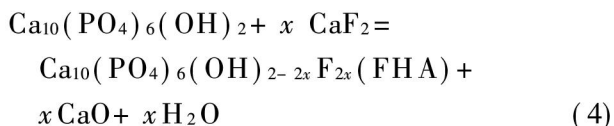


而 HA 的起始分解温度在不同条件下不相同。通常认为加入 ZrO₂ 后, HA 的分解温度更进一步的降低。在本研究无压烧结条件下, 可提高 HA 的热稳定性, 拟制或克服 HA 的分解, 制备出既有生物活性又有一定荷载能力的致密复合材料。

当 ZrO₂ 存在时, HA 的分解反应为



未加 CaF₂ 或 CaF₂ 含量较低时, 分解产物的 β-Ca₃(PO₄)₂ 会出现(图 4), 但仍未有 CaZrO₃ 的衍射峰的出现, 可能是 CaZrO₃ 的含量低于 X 射线衍射检测到的含量, 但在 TEM 图上可检测到 CaZrO₃ 相的存在^[17]。CaF₂ 的加入, 在烧结时发生如下反应:

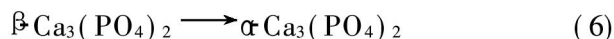


Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2x}F_{2x} 与 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ 发生固溶反应, 生成氟磷灰石 Ca₁₀(PO₄)₆F₂^[14, 15]。

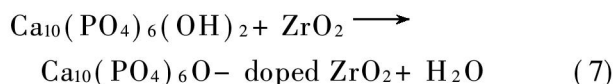
此外, CaO 的存在对复合材料的力学性能是不利的。氟取代 OH⁻ 产生的 CaO, 作为氧化锆的稳定剂和生成 CaZrO₃ 的原料^[15]。

在 HZ1 和 HZ2 中, 加入 6% CaF₂ 时, 无 β-Ca₃(PO₄)₂ 出现; 而在 HZ3 和 HZ4 样品, 出现了少量的 α-Ca₃(PO₄)₂。经计算, HZ1, HZ2, HZ3 和 HZ4 中羟基被 F⁻ 完全取代所需的 CaF₂ 分别为 6.990%, 6.215%, 5.440%, 4.660% CaF₂。HZ4 中加入 6%

CaF₂ 时, 已能使 OH⁻ 完全被 F⁻ 取代, 因此从 CaF₂ 对相组成的影响来看, 在低于全取代的 CaF₂ 含量时, 能有效地抑制 HA 分解。ZrO₂ 的含量高, 与 HA 粒子接触的机会增多, 加大了诱发分解的可能性, 发生反应(3), 生成的低温相 β-Ca₃(PO₄)₂ 转变成高温相 α-Ca₃(PO₄)₂^[17], 可保留到室温, 即



在等离子喷涂制备 HA-ZrO₂ 涂层时, 高温下 ZrO₂ 的局部熔化也形成 HA/ZrO₂ 固溶体^[18~20]:



在 ZrO₂ 含量为 30% ~ 40% 的复合材料中, HA 峰基本消失, 而 ZrO₂ 的衍射峰加强(见图 6)。由于 HA 和氟部分取代 FHA 与 ZrO₂ 固溶反应生成的固溶体, 从而导致 HA 峰的消失。

材料的孔隙或其他缺陷, 往往是产生裂纹的源头。加入 CaF₂ 导致孔隙率的降低, 提高 HA-ZrO₂ 致密化能力和力学性能。CaF₂ 对 HA-ZrO₂ 的致密化起了关键作用, 但在 ZrO₂ 含量较高的 HZ4 中, 4% CaF₂ 使其达到最佳的力学性能。CaF₂ 含量高于 6% 时, HZ4 的力学性能开始下降。根据上述讨论, 在 HZ4 中主要生成了 α-Ca₃(PO₄)₂、HA/ZrO₂ 固溶体或 σ-ZrO₂, 从而失去了相变增韧的作用, 而可能存在的 CaZrO₃ 也是脆性材料, 使得 HZ4 的力学性能下降。

4 结论

1) 在 HA-ZrO₂ 复合材料中加入 CaF₂, 氟部分取代羟基磷灰石的 OH⁻, 形成了氟羟基磷灰石 FHA, 提高了 HA-ZrO₂ 的热稳定性和烧结性能, 从而改善了 HA-ZrO₂ 复合材料的力学性能。

2) 添加 4% CaF₂ 时, 在无压条件下于 1350 °C 烧结 4 h, 制备了 ZrO₂ 含量为 10% ~ 40% 的 HA-ZrO₂ 复合材料, 烧结相对密度均达到 95%, 抗弯强度达到 100~120 MPa, 断裂韧性提高到 1.2~1.6 MPa·m^{1/2}。

3) 当 CaF₂ 含量为 6%, ZrO₂ 含量高于 40% 时, 在 HA-ZrO₂ 复合材料中形成 α-Ca₃(PO₄)₂、HA/ZrO₂ 固溶体或立方氧化锆, 从而导致 HA-ZrO₂ 的力学性能下降。

REFERENCES

- [1] Suchanek W, Yoshimura M. Processing and properties

- of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants[J]. *J Mater Res*, 1998, 13(1): 94 - 117.
- [2] Thangamani N, Chinnakali K, Gnanam F D. The effect of powder processing on the mechanical properties of hydroxyapatite[J]. *Ceramics International*, 2002, 28(4): 353 - 362.
- [3] Hench L L. Bioceramics: from concept to clinic[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(7): 1487 - 1510.
- [4] Choi J W, Kong Y M, Kim H E, et al. Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of Ni_3Al and Al_2O_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(7): 1743 - 1748.
- [5] De W G, Corbijn A J. Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics[J]. *J Mater Sci*, 1989, 24(9): 3411 - 3415.
- [6] Ji H X, Marquis P M. Preparation and characterization of Al_2O_3 reinforced hydroxyapatite[J]. *Biomaterials*, 1992, 13(11): 744 - 748.
- [7] Heimann R B, Vu T A. Effect of CaO on thermal decomposition during sintering of composite hydroxyapatite-zirconia mixtures for monolithic bioceramic implants[J]. *J Mater Sci Lett*, 1997, 16(6): 437 - 439.
- [8] Li J, Liao H, Hermansson L. Sintering of partially stabilized zirconia and partially stabilized hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering[J]. *Biomaterials*, 1996, 17(18): 1787 - 1790.
- [9] Delgado J A. Zirconia-toughened hydroxyapatite ceramic obtained by wet sintering[J]. *J Mater Sci: Mater Med*, 1999, 10(12): 715 - 719.
- [10] Takagi M, Mochida M, Uchida N, et al. Filter cake forming and hot isostatic pressing for TZP-dispersed hydroxyapatite composite[J]. *J Mater Sci: Mater Med*, 1992, 3(4): 199 - 203.
- [11] Adolfsson E, Nygren G, Hermansson. Decomposition mechanisms in aluminum oxide-apatite systems[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(10): 2909 - 2911.
- [12] Chen Y M, Miao X G. Effect of fluorine addition on the corrosion resistance of hydroxyapatite ceramics[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(7): 1961 - 1965.
- [13] Cihlár J, Buchal A, Trunec M. Kinetics of thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics[J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(24): 6121 - 6131.
- [14] Kim H W, Noh Y H, Koh Y H, et al. Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite-zirconia composites for biomedical applications[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(20): 4113 - 4121.
- [15] Kim H W, Kong Y M, Koh Y H, et al. Pressureless sintering and mechanical and biological properties of fluor-hydroxyapatite composites with zirconia[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(12): 2019 - 2026.
- [16] Rapacz-Kmita, Słóarczyk, Paszkiewicz Z, et al. Phase stability of hydroxyapatite-zirconia (HAP-ZrO₂) composites for bone replacement[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 704(1-3): 333 - 340.
- [17] Guo H, Khor K A, Boey Y C, et al. Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(4): 667 - 675.
- [18] Fu L, Khor K A, Lim J P. Effects of yttria-stabilized zirconia on plasma-sprayed hydroxyapatite/yttria-stabilized zirconia composites coatings[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(4): 800 - 806.
- [19] Fu L, Khor K A, Lim J P. Processing, microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia reinforced hydroxyapatite coatings[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, A316(1-2): 46 - 51.
- [20] Chou B Y, Chang Edward. Microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite-10% ZrO₂ composites coating on titanium[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(19): 1823 - 1832.

(编辑 李艳红)