复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第2期 4月 2011年
Vol. 28 No. 2 April 2011

文章编号：1000-3851(2011)02-0170-04

HA－n-ZrO_2 核壳层复合陶瓷微粉材料的制备与表征

郭进武，张 军*，彭伟涛，徐 波，冯玉立，郭彦辉
（河南科技大学 化工与制药学院，洛阳 471003）

摘 要： 采用水热-沉积原位分步反应法，制备了羟基磷灰石(HA)-氧化锆(ZrO_2)复合微粉，采用XRD和TEM对复合微粉的物相、形貌和大小进行了表征。对复合微粉进行模压成型、热处理制备了复合陶瓷试样，并测试其力学性能。结果表明：所得复合微粉以纳米级四方相 ZrO_2 为“核心”，逐层包覆HA，形成核-壳层结构（HA－n-ZrO_2）；复合微粉也呈纳米尺度，且晶化度良好，随着HA含量的增加，包覆层逐步加厚。复合微粉中HA质量分数由0增大至100%时，所得成型陶瓷的抗弯强度和平均维氏硬度分别由183 MPa降至61 MPa以及781.75 MPa降到131.76 MPa，表明 ZrO_2 的存在对于增大陶瓷体的力学性能确能起到“核心”关键作用。

关键词： 四方相氧化锆；羟基磷灰石；复合陶瓷；水热；力学性能
中图分类号： TB332；TQ127 **文献标志码：** A

Fabrication and characterization of core-shell HA－n-ZrO_2 composite ceramic powders

GUO Jinwu, ZHANG Jun*, PENG Weitao, XU Bo, FENG Yuli, GUO Yanhui
(Chemical Engineering and Pharmaceutical College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: Hydroxyapatite－zirconia composite powders were prepared using the hydrothermal－deposition in－situ stepwise reaction method. The XRD and TEM were employed to characterize the phase, morphology and size of the resulting powders. The composite ceramic samples were fabricated via moulding and thermal treatment of the composite powders. The results show that the as－synthesized powders with nanosize are composed of well－crystallized tetragonal phase ZrO_2 core clad with hydroxyapatite shells to fabricate the core-shell structure (HA-n-ZrO_2). With the increase of HA mass fraction from 0 to 100%, the as-clad HA shells get thicker gradually, but the bending strength and the mean Vickers hardness of the resulting ceramic samples moulded by the composite powders become lower from 183 MPa to 61 MPa and 781.75 MPa to 131.76 MPa, respectively.

Keywords: t－zirconia; hydroxyapatite; composite ceramics; hydrothermal; mechanical properties

羟基磷灰石(Hydroxyapatite，HA)，分子式为 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$，是人体骨骼和牙齿的主要无机成分，它能在人体生理环境中发生复杂的生物-化学反应，诱导骨组织的定向和定量生长，具有良好的生物活性和相容性[1-2]，因而，人工合成的羟基磷灰石被视为制备人工骨、齿的最佳基质材料。然而，由于羟基磷灰石的力学强度较差，如脆性大、抗弯强度小，致使其应用受到一定限制。为克服上述缺点，常在纯态HA中添加第二相物质来改善其力学性能[3-4]。氧化锆(ZrO_2)具有良好的生物相容性和较高的力学强度，且与HA的热膨胀系数相近[5-6]，加之四方相 ZrO_2 良好的相变增韧特性[7]，因此选择氧化锆，尤其是纳米四方相 ZrO_2 作为第二相增强增韧添加剂与HA复合，以制备基于HA的 ZrO_2 复合材料，已成为相关领域的研究热点[8]。本文作者采用水热-沉积原位分步反应法，将纳米四方相 ZrO_2 作为“核心”，通过直接反应过程，逐层包覆HA，制得了结构独特的核-壳层复合陶瓷微粉，既改善了HA的力学性能，又保留了HA的生物活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钙、磷酸氢二铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氨水、无水乙醇均为市售分析纯试剂，用前未作进一步纯化处理；氯氧化锆为工业级产品，用前须纯化至99%以上含量；所用溶剂均为二次蒸馏水。

收到初稿日期： 2010-03-08；**收到修改稿日期：** 2010-07-24
基金项目： 国家自然科学基金项目(21076063)；河南省科技攻关项目(0524240014，102102210170)
通讯作者： 张 军，博士，教授，主要研究方向为无机功能材料 E-mail：j-zhang@126.com

采用 Advance-D8 型 X 射线衍射仪（德国 BRUKER，35 kV，35 mA，0.15406 nm Cu 靶 K_α 射线）来分析试样的物相结构、组成；以H-800 型透射电子显微镜（日本 Hitachi 公司，加速电压 150 kV）观测试样的形貌和大小；用YAW-300B 型全自动压力试验机（济南金光）测定样条的抗弯强度；HVS-5 型小负荷维氏硬度计（山东华银）用于分析样条的维氏硬度。

1.2 HA-n-ZrO_2 复合陶瓷微粉的制备

称取 CTAB 0.5357 g，室温下溶入 70 mL 蒸馏水，超声处理 0.5 h，使其完全溶解，浓度达到 2.1×10^{-2} mol·L^{-1}，再加入 $ZrOCl_2\cdot8H_2O$ 2.2548 g，充分搅拌溶解，其浓度为 0.1 mol·L^{-1}。在搅拌下，用 1∶1 氨水调节上述混合体系的 pH 值至 9，升高温度至 60 ℃，反应 1.0 h，得到一个含有 ZrO_2 前躯体的生成物体系。然后，将此体系转移到高压反应釜中，在 200 ℃下水热处理 18 h 得到纳米四方相 ZrO_2 悬浮液。反应釜冷至室温，将悬浮液转入 250 mL 三口烧瓶中，超声处理 10 min，然后加入一定量 0.2 mol·L^{-1}的硝酸钙溶液，用 1∶1氨水调节溶液的 pH 值接近 9，置于 80 ℃的水浴恒温。另配一个 0.1 mol·L^{-1}的磷酸氢二铵溶液，并先用浓氨水调其 pH 值等于 9，在强搅拌下，将该磷酸氢二铵溶液逐滴加入三口烧瓶中，加入量以维持反应体系中 Ca/P=1.67(摩尔比)为宜。磷酸氢二铵溶液滴加完毕后，继续搅拌 1 h，然后静置 24 h，过滤，用蒸馏水洗涤数次，然后用乙醇洗涤 2 次，60 ℃烘干，产物在 600 ℃热处理 4 h。在保持氯氧化锆溶液浓度和体积不变的情况下，通过改变硝酸钙溶液和磷酸氢二铵溶液的加入量，可以制得 HA 占不同质量分数的HA-n-ZrO_2 复合微粉。本实验中，HA 所占的质量分数分别为：0%、12.5%、25%、50%、75%、87.5%和 100%。各步骤的反应原理可用下列反应方程表示：

$$ZrOCl_2+3NH_3\cdot H_2O=Zr(OH)_4+2NH_4Cl+NH_3$$

$$Zr(OH)_4=ZrO_2+2H_2O$$

$$Ca(NO_3)_2+2NH_3\cdot H_2O=Ca(OH)_2+2NH_4NO_3$$

$$10Ca(OH)_2+6(NH_4)_2HPO_4=Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+12NH_3+18H_2O$$

为了避免 $Zr_3(PO_4)_4$ 的产生，实验过程中，要避免锆盐和磷酸盐的直接接触。采用水热-沉积原位分步反应法，可以有效地解决这个问题。

1.3 HA-n-ZrO_2 复合陶瓷试样的制备

称取适量HA-n-ZrO_2 复合微粉，加入适量浓度为 5%的聚乙烯醇水溶液，充分搅拌混合；用 FW-4 型压片机在 12 MPa 压力下保压 15 min，压制成如表 1 所示尺寸的长条型陶瓷试样材料，脱模，1000 ℃下热处理 2 h，获得复合陶瓷试样，用于抗弯强度测试。

表 1 HA-n-ZrO_2 复合陶瓷试样抗弯曲强度测量结果

Table 1 Results of bending strength of the HA-n-ZrO_2 ceramic samples

HA mass fraction/%	Dimensions/mm	Pressure/N	Span/(L·mm^{-1})	Bending strength/MPa
0	20×4.40×1.74	74.5	16.7	183
12.5	20×4.38×1.54	76.1	16.7	140
25	20×4.32×2.64	106.4	16.7	125
50	20×4.50×2.86	161.5	16.7	109
75	20×4.60×2.14	105.9	16.7	89
87.5	20×4.62×2.20	69.8	16.7	78
100	20×4.82×2.46	71.5	16.7	61

2 结果与讨论

2.1 HA-n-ZrO_2 复合微粉的 XRD 分析

图 1 给出了不同 HA 质量分数 HA-n-ZrO_2 复合微粉的 XRD 谱图。不含 HA 样品(0% HA，质量分数，下同)，实质上代表纯 ZrO_2，其衍射峰较强、尖锐，表明结晶较好，晶化度高。(101)面是四方相 ZrO_2 的主峰，证明该样品以四方相 ZrO_2 为主。当加入 12.5% 的 HA 后，所得样品的衍射峰变弱，仍是 ZrO_2 的衍射峰，并未出现 HA 的衍射峰。若 HA 的质量分数增加到 25%，则样品的

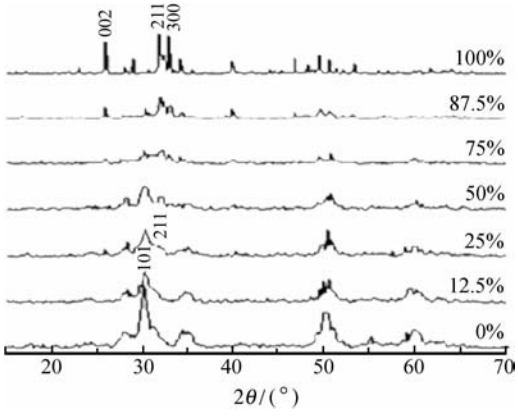

图 1 不同 HA 质量分数的HA-n-ZrO_2 复合微粉的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of HA-n-ZrO_2 composite powders with different mass fractions of HA

ZrO_2 特征峰进一步弱化，此时出现了 HA 较弱的(211)特征峰。HA 质量分数从 25% 继续增加，ZrO_2 的衍射峰逐渐被掩盖，HA 的(211)衍射峰逐步增强。HA 质量分数达到 75% 时，样品的峰型表现为宽钝的馒头状，表明 ZrO_2 与 HA 的衍射强度此消彼长，基本上达到了等量互掩。HA 质量分数达到 87.5%时，样品的 XRD 谱图中 ZrO_2 的衍射峰基本上被完全掩盖，表现出虽弱但已明显的 HA 特征峰。不含 ZrO_2 的纯 HA 样品，其衍射峰表现为典型的 HA 特征峰。结合前述制备过程，不难发现，所得微粉样品应为 HA 包覆在 ZrO_2 核心上的核-壳层结构。按照 Scherrer 公式：

$$D=K\lambda/(B\cos\theta)$$

式中：λ 为 X 射线波长；θ 为(011)晶面衍射峰的布拉格衍射角度；K 为常数，取 0.89；B 为(101)晶面衍射峰的半峰宽。计算得出当 HA 质量分数从 0%变化至 12.5%时，微晶的尺寸 D 分别为 28 nm 和 43 nm，与 TEM 的观测结果基本一致。

2.2　HA－n-ZrO_2 复合微粉的 TEM 分析

不同 HA 质量分数时所得HA-n-ZrO_2 复合微粉的 TEM 照片示于图 2。实验发现，当 HA 加入量低于 25%（质量分数）时，复合微粉的形貌没有明显差别，均为近似球形，如图 2(a)所示，样品粒径为 60～100 nm。HA 质量分数增加到 50% 时(图 2(b))，样品形貌变化较大，呈片状、长条形，且有较严重的团聚现象。HA 质量分数继续增加至 75% 时(图 2(c))，样品变化不大，只是粒径变得更小些，约为 10 nm。当 HA 质量分数达到 87.5%时，样品的颗粒形貌渐趋规则化，与纯 HA 的形貌类似[9]，略呈六边形，粒径增至约 200 nm(图 2(d))。

2.3　HA－n-ZrO_2 复合陶瓷的抗弯强度

采用三点弯曲法测定试样的抗弯强度。计算公式为：$\sigma_b=3PL/2bh^2$。式中：σ_b 为三点弯曲强度(MPa)；P 为试样断裂时的最大负荷(N)；L 为跨度(mm)；b 为试样宽度(mm)；h 为试样高度(mm)。具体测定和计算结果列入表 1 中。

2.4　HA－n-ZrO_2 复合陶瓷的维氏硬度

采用HVS-5 型小负荷维氏硬度计测定了上述陶瓷试样的表面维氏硬度。测试条件：载荷 5 kg，持续时间为 15 s。计算式：$HV=0.01854P/(2a)^2$。式中：HV 是维氏硬度(MPa)；P 是压头载荷(kg)；a 是菱形压痕对角线半长(mm)。在HA-n-ZrO_2 复合陶瓷试样的表面，取三处分别测量，然后取平均值。具体结果如表 2 所示。

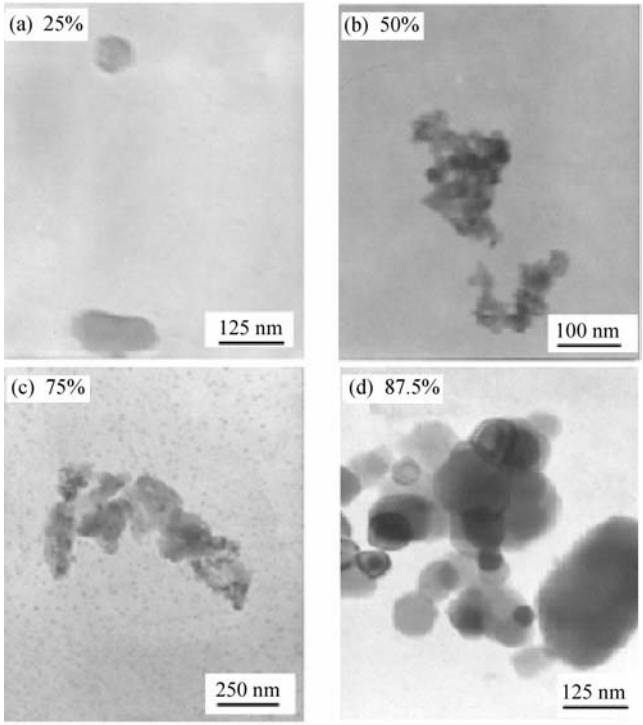

图 2　不同 HA 质量分数的HA-n-ZrO_2 复合微粉的 TEM 图像

Fig. 2　TEM images of HA-n-ZrO_2 composite powder with different mass fractions of HA

表 2　HA-n-ZrO_2 复合陶瓷试样表面维氏硬度测量结果

Table 2　Results of Vickers hardness of the HA-n-ZrO_2 ceramic samples

HA mass fraction/%	Dimensions/mm	Vickers hardness/MPa	Average hardness/MPa
0	20×4.40×1.74	784.67 787.42 773.16	781.75
12.5	20×4.38×1.54	469.30 454.22 469.98	464.50
25	20×4.32×2.64	452.83 466.86 455.34	458.34
50	20×4.50×2.86	390.14 377.42 343.69	370.42
75	20×4.60×2.14	284.73 275.01 289.79	283.18
87.5	20×4.62×2.20	220.30 217.53 226.42	221.42
100	20×4.82×2.46	121.80 137.47 136.01	131.76

表 1 和表 2 分别列出了不同 HA 含量HA-n-ZrO_2 复合陶瓷试样的抗弯强度和维氏硬度。可以看出，HA-n-ZrO_2 复合陶瓷试样的抗弯强度和维氏硬度均随着试样中 HA 含量的逐步增加而呈现单调下降趋势。至 HA 含量为 100% 时，抗弯强度和维氏硬度均达到最低，分别为 61 MPa 和 131.76 MPa。这种规律性的变化表明，ZrO_2 的存在可明显提高复合陶瓷试样的抗弯强度和维氏硬度，并且随 ZrO_2 含量的增大而增大。当 ZrO_2 含量为12.5% 时，与纯 HA 陶瓷试样相比，复合陶瓷试样的抗弯强度可提高 27.86%，维氏硬度可提高 68.05%；若 ZrO_2 的含量继续增加，复合陶瓷试样的力学性能虽有增加，但增幅减缓。从单一成分分析，ZrO_2 的力学性能远高于 HA，ZrO_2 的“核心”作用，当然有助于HA-n-ZrO_2 复合陶瓷试样力学性能的提高。仅从力学性能来讲，ZrO_2 的含量似应越高越好；但从生物生理角度分析，ZrO_2 属生物惰性材料，含量过高将不利于 HA 生物活性的发挥。因此，要维持HA-n-ZrO_2 复合陶瓷既有较好的生物活性又有较高的力学性能，ZrO_2 的含量就不宜过高。至于 ZrO_2 与 HA 之间的最佳比例，尚需作进一步探索。此外，提高陶瓷成型的热处理温度亦有利于提高复合陶瓷材料的力学性能，但同时会导致 HA 结构中羟基的分解，从而使复合陶瓷材料的生物活性降低[10-11]。

3 结 论

（1）采用水热-沉积原位分步反应法，制备了羟基磷灰石（HA）包覆纳米四方相氧化锆（ZrO_2）的核壳结构复合纳米微粉。XRD 分析表明，所制得的HA-n-ZrO_2 复合微粉中，ZrO_2 居于“核心”，属四方相，呈纳米尺度，晶化度良好。在原位反应条件下，HA 沉积并逐层包覆在 ZrO_2 纳米球核的表面，呈现核壳层结构。随着 HA 质量分数的增加，包覆层越来越厚，可以完全包覆 ZrO_2 纳米球核。

（2）TEM 观测结果显示：HA 质量分数为 12.5%和 25% 时，复合微粉的形貌没有明显的差别，均为近似球形；HA 质量分数达到一半（50%）时，复合微粉的形貌发生了较大变化，呈片状、长条形，团聚现象较重；HA 质量分数继续增加至更高的 75% 和 87.5% 时，复合微粉的形貌向规则化转变，略呈六边形，粒径增至约 200 nm。

（3）HA-n-ZrO_2 复合微粉成型陶瓷样条的力学性能，即抗弯强度和维氏硬度均随着 HA 含量的增大、ZrO_2 含量的减少而减小。当 HA 质量分数由 0 增大至 100% 时，抗弯强度和平均维氏硬度分别由 183 MPa 降至 61 MPa 以及 781.75 MPa 降到 131.76 MPa，表明 ZrO_2 的存在对于增大陶瓷材料的力学性能确能起到“核心”关键作用。

参考文献：

[1] Sung Yun-Mo, Kim Dae-Hee. Crystallization characteristics of yttria-stabilized zirconia/hydroxyapatite composite nanopowder [J]. J Cryst Growth, 2003, 254(3/4): 411-417.

[2] Rapacz-Kmita A, Slosarczyk A, Paszkiewicz Z, Paluszkiewicz C. Phase stability of hydroxyapatite-zirconia (HA-ZrO_2) composites for bone replacement [J]. J Mol Struct, 2004, 704(1/3): 333-340.

[3] Silva V V, Lameiras F S. Synthesis and characterization of composite powders of partially stabilized zirconia and hydroxyapatite [J]. Mater Charact, 2000, 45(1): 51-59.

[4] 王国营，高景龙. 氧化锆复合生物陶瓷用于人体硬组织修复的研究进展 [J]. 中国美容医学，2007，16(8)：1161-1163.
Wang Guoying, Gao Jinglong. The research progress of zirconia composite bioceramics for human hard tissue repair [J]. Chinese Journal of Aesthetic Medicine, 2007, 16(8): 1161-1163.

[5] Yoshida K, Hashimoto K, Toda Y. Fabrication of structure-controlled hydroxyapatite/zirconia composite [J]. J Euro Ceram Soc, 2006, 26(4/5): 515-518.

[6] Rapacz-Kmita A, Slosarczyk A, Paszkiewicz Z. Mechanical properties of HA-ZrO_2 composites [J]. J Euro Ceram Soc, 2006, 26(8): 1481-1488.

[7] Silva V V, Lameiras F S, Domingues R Z. Microstructural and mechanical study of zirconia hydroxyapatite composite ceramics for biomedical applications [J]. Compos Sci Technol, 2001, 61(2): 301-310.

[8] Robert J K, Isabelle D. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview [J]. Dent Mater, 2008, 24(3): 289-298.

[9] Silva C C, Pinheiro A G, Miranda M A R. Structure properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis [J]. Solid State Sci, 2003, 5(3): 553-558.

[10] 全仁夫，杨迪生，吴晓春，汪宏斌，李 伟，苗旭东. 二氧化锆梯度复合羟基磷灰石生物材料的制备及其生物相容性 [J]. 复合材料学报，2006，23(3)：118-126.
Quan Renfu, Yang Disheng, Wu Xiaochun, Wang Hongbin, Li Wei, Miao Xudong. Preparation and biocompatibility of graded zirconia-hydroxyapatite composite bioceramic [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 118-126.

[11] 尹衍升，李 嘉. 氧化锆陶瓷及其复合材料 [M]. 北京：化学工业出版社，2004：142-143.