

羟基磷灰石/氧化锆复合涂层热稳定性和结合强度的研究

肖秀峰^{*,1,2} 刘榕芳² 郑炆曾¹

(¹ 燕山大学亚稳材料制备技术与科学重点实验室,材料科学与工程学院,秦皇岛 066004)

(² 福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)

摘要: 为了提高羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)涂层的结合强度,采用水热电沉积法在 HA 涂层中引入第二相颗粒氧化锆(ZrO₂)制备 HA/ZrO₂ 复合涂层,研究了 ZrO₂ 晶型对涂层表面形貌、相组成、热稳定性和涂层结合强度的影响。实验结果表明,ZrO₂ 的复合减小了 HA 晶体尺寸,但不影响 HA 水热电沉积的机理;1 200 °C 热处理后,HA 分解生成的 CaO 和 ZrO₂ 形成固溶体,使单斜晶型(*m*-ZrO₂)和四方晶型(*t*-ZrO₂)的 ZrO₂ 转变为立方晶型的 ZrO₂(*c*-ZrO₂),并促进 HA 的完全分解;HA/ZrO₂ 复合涂层的结合强度明显高于纯 HA 涂层的结合强度,且随涂层中 ZrO₂ 含量增大和热处理温度的升高而增大。1 000 °C 热处理后,HA/ZrO₂ 复合涂层既有较高的结合强度,又可获得对骨生长有利的 HA+β-Ca₃(PO₄)₂(β-TCP)双相结构。

关键词: 水热电沉积;羟基磷灰石;氧化锆;热稳定性;结合强度

中图分类号: O614.41+1; TQ174.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-0965-06

Thermal Stability and Bonding Strength of Hydroxyapatite/zirconia Composite Coatings

XIAO Xiu-Feng^{*,1,2} LIU Rong-Fang² ZHENG Yang-Zeng¹

(¹Key Lab of Metastable Materials Science & Technology, College of Materials Science
& Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

(²College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: Hydroxyapatite(HA)/zirconia(ZrO₂) composite coatings were prepared by hydrothermal electrodeposition method through the introduction of ZrO₂ particle as the second phase particle in the HA coating to improve the bonding strength of the coatings. The effect of ZrO₂ crystal phase was studied on the surface morphologies, phase composition, thermal stability and the bonding strength of the coatings. The results show that the addition of ZrO₂ reduces the HA crystal size, but does not change the mechanism of hydrothermal electrodeposition of HA. After being heated at 1 200 °C for 2 h, monoclinic phase ZrO₂ and tetragonal phase ZrO₂ tend to react with the released CaO to form cubic zirconia, meanwhile this reaction promotes the complete decomposition of HA stable into more α-TCP phase. The bonding strength of HA/ZrO₂ composite coatings were higher than pure HA coatings, and the strength increased with the content of ZrO₂ in the composite coatings and the heating temperature. After being heated at 1 000 °C, HA/ZrO₂ composite coatings would have higher bonding strength, and would form a biphasic of HA+β-Ca₃(PO₄)₂(β-TCP) beneficial to bone growth.

Key words: hydrothermal electrodeposition; hydroxyapatite; zirconia; thermal stability; bonding strength

羟基磷灰石(Hydroxyapatite,简称 HA)是一种最有代表性的生物活性材料,主要用于生物硬组织的

修复和替换^[1]。由于 HA 材料脆性大、强度低,在承重材料应用方面受到了限制。将 HA 涂覆在力学性能

收稿日期:2004-10-10。收修改稿日期:2005-04-05。

福建省自然科学基金重大项目资助(No.2000F003, E02100018)。

*通讯联系人。E-mail: rliu@vip.sina.com

第一作者:肖秀峰,男,32岁,讲师,博士研究生;研究方向:生物陶瓷材料的制备。

优良生物金属如钛或钛合金表面,可以综合两种材料的优势,因此受到人们广泛的关注,涂覆技术主要有等离子喷涂、电沉积、溶胶-凝胶等十几种^[2]。但金属和 HA 在热学性能和力学性能如热膨胀系数、弹性模量等方面差别较大,金属和 HA 涂层的界面结合强度较低,因而,如何增强结合强度是金属基 HA 材料当前研究的主要问题。经研究发现,在 HA 涂层中引入生物相容的第二相颗粒制备 HA 复合涂层材料,可以显著提高涂层材料的结合强度、断裂韧性等力学性能^[3]。

氧化锆(ZrO_2)具有良好的耐磨性、抗生理腐蚀性和好的生物相容性,而且其强度、断裂韧性指标也高于其他所有的生物陶瓷材料^[4],因而,用 ZrO_2 作为第二相颗粒加入到 HA 涂层中可以显著提高涂层材料的力学性能。已有报道用等离子喷涂^[5]、高速氧焰^[6]等技术制备出 HA/ ZrO_2 复合涂层材料。

水热电沉积法是在水热法和电沉积法基础上发展起来的一种新工艺^[7]。目前,该方法已成功用于 HA 涂层的制备。该法具有 HA 晶体生长速度快,结晶度高的优点,但该法制备的涂层结合强度较低限制了其在临床上的使用^[8,9]。因此,若能提高 HA 涂层的结合强度,将有利于水热电沉积法制备 HA 涂层在临床上的推广应用。本文在水热电沉积法制备 HA 涂层的电解液中加入 ZrO_2 粉,使 HA 和 ZrO_2 共沉积制备 HA/ ZrO_2 复合涂层,以期提高涂层的结合强度;探讨了三种晶型的 ZrO_2 对涂层组分结构和结合强度的影响。

1 实验部分

1.1 水热电沉积

基体预处理:基体选用纯钛片,实验前经金相砂纸抛光,4% HF 刻蚀 4 min 后,置于丙酮中超声波清洗 20 min。

电解液配制: $0.0105 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.0063 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 和 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZrO}_2$ 、 HNO_3 和 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ 调节溶液 pH 值为 4.6。

ZrO_2 的制备:将氧氯化锆(ZrOCl_2)溶解于蒸馏水中,制成 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液,在不断搅拌下,加入氨水至 $\text{pH}=8.5$,生成白色胶体沉淀,用去离子水洗至无 Cl^- ,再用乙醇洗涤,120 °C 干燥 1 h,500 °C 下焙烧 2 h,得到 $\text{ZrO}_2(\text{I})$ 粉末;在 ZrOCl_2 溶液中加入 3mol% 用盐酸溶解的氧化钇(Y_2O_3)溶液,其余同上,得到 $\text{ZrO}_2(\text{II})$ 粉末;在 ZrOCl_2 溶液中加入 8mol% 用盐

酸溶解的 Y_2O_3 溶液,其余同上,得到 $\text{ZrO}_2(\text{III})$ 粉末。

电沉积装置:如文献^[9]所示,在不锈钢水热釜中,磁力搅拌使 ZrO_2 粉均匀悬浮在电解液中。采用三电极系统,以纯钛片为工作电极,铂片为辅助电极,铂丝为准参比电极。CMBP-1 恒电位仪提供直流电源,200 °C 下恒电流 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电沉积 120 min。

1.2 涂层测试

电沉积极化曲线的测试采用上述三电极系统,扫描电位 $-1.0 \sim -1.5 \text{ V}$,扫描速度 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Philips Series XL30 ESEM 环境扫描电镜观察涂层表面形貌;Philips Series XL30 EDAX 能谱仪测出刮下的 HA/ ZrO_2 复合涂层中 Ca、Zr 物质的量比 $n(\text{Ca})/n(\text{Zr})$ 和 Ca、P 物质的量比 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$,计算得出涂层中 ZrO_2 的体积分数;Philips X'Perd MPD X 射线衍射仪分析涂层的晶体结构,测试条件为:铜靶($\lambda=0.15406 \text{ nm}$),管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速率 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.02° ,用 Mdi Jade 5.0 软件计算出 ZrO_2 的晶胞参数;参照 ASTM C-633,Instron 1185 万能材料试验机测试基体和涂层的界面结合强度^[10],涂层与基体的结合强度按下式计算 $\sigma_b=F/S$ 。式中 F 为涂层断裂时最大拉力, S 为样品面积, σ_b 为界面结合强度。

2 结果与讨论

2.1 涂层表面形貌和沉积过程

图 1(a)、1(b)和 1(c)分别是添加三种 ZrO_2 粉所制备涂层的表面形貌图,如图所示,水热电沉积法制备的涂层表面呈多孔状,多孔的涂层表面有利于骨组织细胞在其表面攀附生长,提高涂层的生物活性,同时有利于提高涂层与骨组织的结合。图中存在两种形状的物质,一种呈棒状,另一种呈团粒状。在棒状物中用 EDAX 能谱仪打点测出它由 Ca、P 和 O 元素组成, $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$,与化学计量比 HA 的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$ 相同,说明棒状物为 HA 晶体^[9];在团粒状物中打点测出它由 Zr、O 元素组成,说明团粒状物为 ZrO_2 粉。两种物质分布较为均匀, ZrO_2 填充到 HA 晶体缝隙间。三种 HA/ ZrO_2 复合涂层中 ZrO_2 的体积分数基本相近分别为 9.45%、9.56%和 9.55%,说明在相同电沉积条件下 ZrO_2 的含量基本一致,与 ZrO_2 的晶型无关。为了进行比较,图 1(d)给出在相同条件下未添加 ZrO_2 时纯 HA 涂层的形貌图,如图所示,纯 HA 涂层中 HA 晶粒尺寸明显大于 HA/ ZrO_2 复合涂层中 HA 的尺寸,由于阴极析氢反应,HA 棒状物

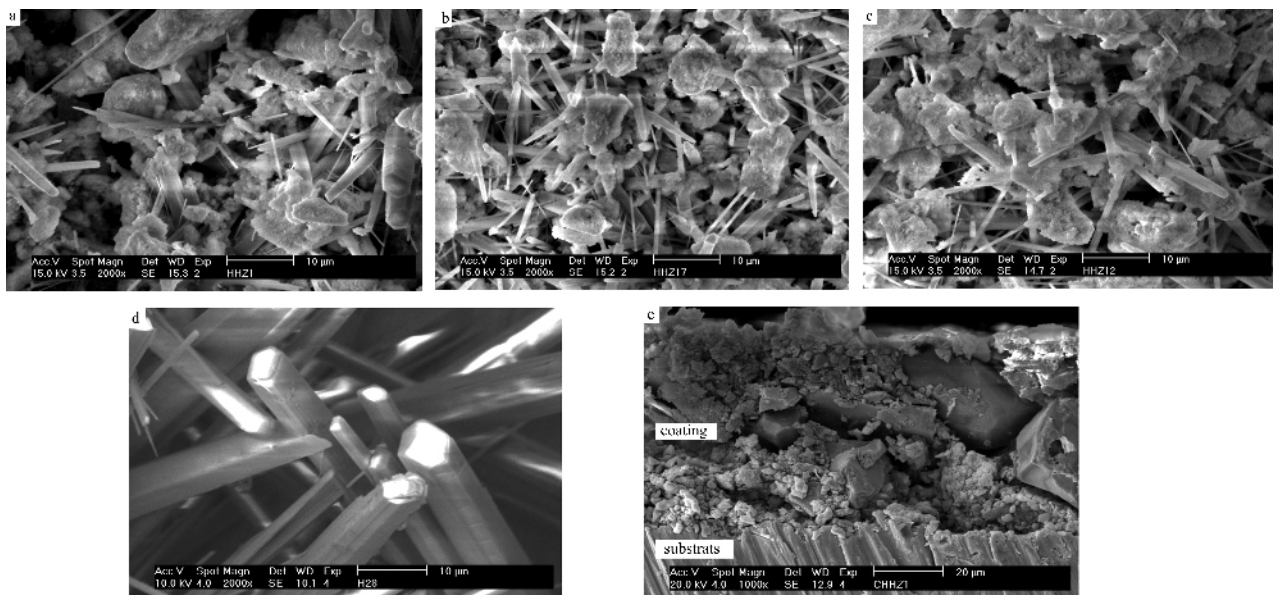


图1 涂层的表面形貌图

Fig.1 Surface and cross section morphologies of the coatings
(a) HA/ZrO₂(I); (b) HA/ZrO₂(II); (c) HA/ZrO₂(III); (d) pure HA coating; (e) HA/ZrO₂(II).

排列疏松多孔。图1(e)是HA/ZrO₂(II)复合涂层的断面形貌图,如图所示,粒状的ZrO₂填充到涂层中,涂层厚度约为70 μm。因此,ZrO₂的复合阻碍了HA晶体的生长,HA晶粒的减小和ZrO₂在HA晶体缝隙间的填充有利于提高涂层的致密度,提高涂层在体液中的耐蚀性能。

HA的电沉积属阴极还原沉积机理,沉积过程较为复杂,一般认为溶剂水首先在电极表面还原析氢形成OH⁻,随后Ca²⁺,PO₄³⁻通过扩散进入电极双电层与OH⁻结合形成HA晶体。而ZrO₂粉在搅拌和电场作用下能运动到阴极并吸附在阴极上,随后被阴极上沉积出的HA晶体包埋嵌入涂层中得到HA/ZrO₂复合涂层。图2示出添加ZrO₂粉对涂层电沉积阴极极化曲线的影响。如图所示,由于ZrO₂粉的添

加,增大了涂层电沉积的阴极极化曲线,但曲线的斜率没有发生变化,说明ZrO₂粉在阴极表面的吸附阻碍了HA晶体在阴极的沉积,但HA电沉积的机理没有发生变化。

2.2 涂层的相组成和热稳定性

为了提高结合强度,涂层通常要进行高温处理,因此,有必要了解涂层的热稳定性。图3、图4和图5是三种HA/ZrO₂复合涂层在不同温度下加热处理2 h前后,刮下涂层测得的XRD图。加热处理前(图3a,图4a和图5a),复合涂层均由HA和ZrO₂物相组成,未出现其他物相的衍射峰。ZrO₂(I)物相含有单斜晶型 m -ZrO₂(JCPDS 88-2390)和四方晶型 t -ZrO₂(JCPDS 88-1007)两种晶相;ZrO₂(II)物相由于在制备过程中添加3mol% Y₂O₃作为稳定剂,Y³⁺离子进入ZrO₂晶格取代Zr⁴⁺离子,形成置换式固溶体,当添加量少时得到部分稳定的 t -ZrO₂晶相;ZrO₂(III)由于在制备过程中添加8mol% Y₂O₃作为稳定剂,当稳定剂超过一定量时得到全稳定的立方晶型 c -ZrO₂(JCPDS 49-1642)。复合涂层经600℃热处理后,HA未发生分解(图3b,4b和5b);800℃热处理后(图3c,4c和5c),出现 β -Ca₃(PO₄)₂(β -TCP)(JCPDS 70-2065),说明HA发生部分分解;随温度升高到1000℃(图3d,4d和5d), β -TCP含量呈增加趋势,形成对骨生长有利的HA+ β -TCP双相结构。1200℃热处理后(图3e,4e和5e),HA完全分解生成 α -TCP(JCPDS

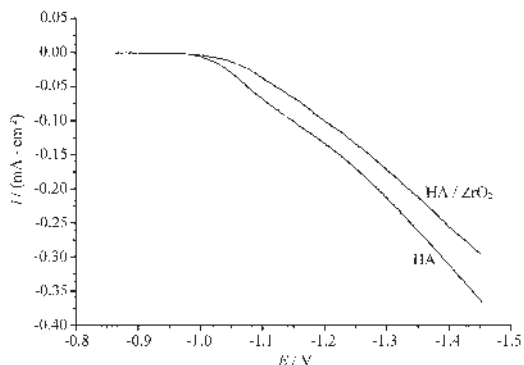


图2 涂层电沉积的阴极极化曲线图

Fig.2 Cathod polarization curve of electrodeposition coatings

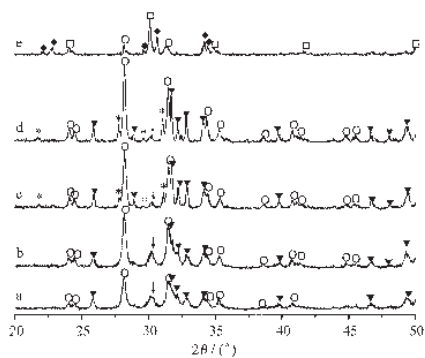
图 3 HA/ZrO₂(I)复合涂层在不同温度热处理后的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of HA/ZrO₂(I) composite coatings after being heated at different temperatures
(a) before heating; (b) 600 °C; (c) 800 °C;
(d) 1000 °C; (e) 1200 °C. (▼) HA; (○) *m*-ZrO₂;
(↓) *t*-ZrO₂; (□) *c*-ZrO₂; (*) β-TCP; (◆) α-TCP.

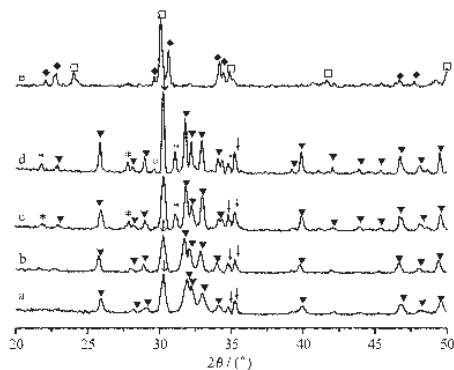
图 4 HA/ZrO₂(II)复合涂层在不同温度热处理后的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of HA/ZrO₂(II) composite coatings after being heated at different temperatures
(a) before heating; (b) 600 °C; (c) 800 °C;
(d) 1000 °C; (e) 1200 °C. (▼) HA; (↓) *t*-ZrO₂;
(□) *c*-ZrO₂; (*) β-TCP; (◆) α-TCP.

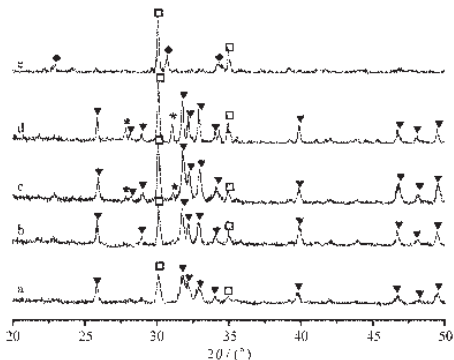
图 5 HA/ZrO₂(III)复合涂层在不同温度热处理后的 XRD 图

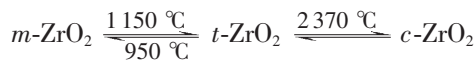
Fig.5 XRD patterns of HA/ZrO₂(III) composite coatings after being heated at different temperatures
(a) before heating; (b) 600 °C; (c) 800 °C;
(d) 1000 °C; (e) 1200 °C. (▼) HA; (□) *c*-ZrO₂;
(*) β-TCP; (◆) α-TCP.

70-0364), 降低了涂层的生物活性。ZrO₂(I)出现 *c*-ZrO₂ 的衍射峰, ZrO₂(II)的 *t*-ZrO₂ 转变成 *c*-ZrO₂, ZrO₂(III)的 *c*-ZrO₂ 稳定存在, 没有发生晶型转变。

ZrO₂(I)由 *m*-ZrO₂ 和 *t*-ZrO₂ 两种晶相组成, 随着加热温度的升高, *t*-ZrO₂ 的衍射峰逐渐减弱, *m*-ZrO₂ 的衍射峰增强。 *m*-ZrO₂ 的相对含量可以通过以下公式计算得出^[11]:

$$x_m = \frac{I_{(111)m} + I_{(11\bar{1})m}}{I_{(111)m} + I_{(11\bar{1})m} + I_{(111)t}}$$

$I_{(111)m}$ 和 $I_{(11\bar{1})m}$ 分别为 *m*-ZrO₂ 的(111)和(11 $\bar{1}$)晶面的衍射强度, $I_{(111)t}$ 为 *t*-ZrO₂ 的(111)晶面的衍射强度。经计算得出随着加热温度的升高 ZrO₂(I)中 *m*-ZrO₂ 的相对含量分别为 81.53%(图 3a)、84.62%(图 3b)、92.89%(图 3c)和 94.35%(图 3d), 呈增加趋势。ZrO₂ 的三种晶型在不同温度范围可发生相互变化:



当 ZrO₂ 从高温冷却到低温时, 要经历 *c* → *t* → *m* 的同质异构转变, 其中 *t* → *m* 的相变过程伴随有 3%~5% 的体积膨胀, 即马氏体相变。马氏体相变是 ZrO₂ 具有增韧机制的重要条件, 相变温度约在 950 °C 附近。但本实验 ZrO₂(I)经 600 °C、800 °C 加热处理后, 即发生 *t* → *m* 相变。这与 *t* → *m* 相变不仅具有变温特征, 而且存在等温转变现象有关^[12]。在 600~1000 °C 等温 2 h 过程中, *t* 相晶粒逐渐长大, 使 *m* 相能够在 *t*/*m* 相界上不断形核长大, 由此呈现等温转变现象, 导致 *m*-ZrO₂ 的相对含量增加。

HA 分解生成 β-TCP 和 α-TCP 的反应式如下:



分解产物除了 TCP 外, 还应有 CaO, 但从 XRD 图中均未发现 CaO 的衍射峰。当加热温度为 800~1000 °C 时, 由于 HA 部分分解, CaO 生成的量少, 因此 XRD 检测不到 CaO 的衍射峰; 当加热温度为 1200 °C 时, HA 完全分解, 但 XRD 仍没有检测到 CaO 的衍射峰, 而 ZrO₂ 却发生了晶型的转变出现了 *c*-ZrO₂ 的衍射峰。根据 ZrO₂-CaO 的平衡相图^[6], 加热处理时, ZrO₂ 和 CaO 会发生相互作用, Ca²⁺ 离子进入 ZrO₂ 晶格取代 Zr⁴⁺ 离子, 形成置换式固溶体, 使 *t*-ZrO₂ 和 *c*-ZrO₂ 在室温下得以保留。当 CaO 的含量超过一定量时, 就会形成全稳定的 *c*-ZrO₂, 使 *t*-ZrO₂ 转变为 *c*-ZrO₂, 并导致 XRD 检测不到 CaO 的衍射峰。图 6 是 HA/ZrO₂(II)复合涂层中 ZrO₂ 的 *c* 轴和 *a* 轴比值(*c/a*)随温度变化的曲线图, 从图可以看出, 随温度

升高, c/a 呈减小趋势, 进一步说明了 t - ZrO_2 向 c - ZrO_2 的转变。

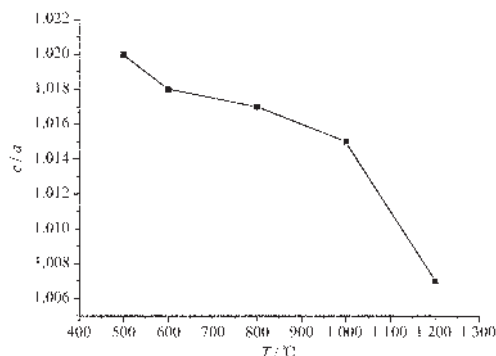


图 6 不同温度热处理 2 h 后 HA/ ZrO_2 (II)复合涂层中 ZrO_2 的 c/a 值

Fig.6 c/a values of ZrO_2 in the HA/ ZrO_2 (II) composite coatings after being heated at different temperatures for 2 h

HA/ ZrO_2 复合涂层经 1 200 °C 热处理后 HA 完全分解, 而纯 HA 涂层只是发生部分分解^[13]。说明, ZrO_2 和 CaO 间的反应促进了 HA 的分解。为了比较不同晶型的 ZrO_2 对 HA 分解的影响, 实验比较了三种复合涂层经 800 °C 和 1 000 °C 热处理后生成 β -TCP 的体积分数, 如表 1 所示。 β -TCP 的体积分数计算公式^[14]如下:

$$X_{\beta} = \frac{PW_{\beta}}{1 + (P-1)W_{\beta}}$$

$$W_{\beta} = \frac{I_{\beta(0210)}}{I_{\beta(0210)} + I_{\text{H}(211)}}$$

表 1 800 °C 和 1 000 °C 热处理 2 h 后涂层中 β -TCP 的体积分数

Table 1 Relative volume fraction of β -TCP in the coatings after heated at 800 °C and 1 000 °C for 2 h

	X_{β}	
	800 °C	1 000 °C
HA / ZrO_2 (I)	0.443	0.499
HA / ZrO_2 (II)	0.460	0.559
HA / ZrO_2 (III)	0.355	0.503

$I_{\beta(0210)}$ 是 β -TCP 的 (0210) 晶面的衍射强度; $I_{\text{H}(211)}$ 是 HA 的 (211) 晶面的衍射强度; P 为常数 2.275。从表 1 可以看出, 在相同热处理温度下, HA/ ZrO_2 (II) 复合涂层中 β -TCP 的含量高于 HA/ ZrO_2 (I) 和 HA/ ZrO_2 (III) 复合涂层, 推测 t - ZrO_2 与 m - ZrO_2 和 c - ZrO_2 相比, 可能更易促进 HA 的分解, 或更易与 CaO 形成固溶体而

促进 HA 的分解。

2.3 结合强度

水电沉积法制备 HA/ ZrO_2 复合涂层的目的是为了提提高涂层的结合强度, 不同热处理温度下纯 HA 涂层和三种 HA/ ZrO_2 复合涂层的结合强度如图 7 所示, HA/ ZrO_2 复合涂层的结合强度明显高于纯 HA 涂层的结合强度, ZrO_2 的复合确实有助于提高结合强度。但三种 HA/ ZrO_2 复合涂层的结合强度基本相近, 说明 $t \rightarrow m$ 的马氏体相变, ZrO_2 的晶型对涂层的结合强度影响不大。随着热处理温度的提高, 结合强度逐渐增大。因此, 1 000 °C 热处理的 HA/ ZrO_2 复合涂层既有较高的结合强度, 又可获得对骨生长有利的 HA+ β -TCP 双相结构。图 8 示出 HA/ ZrO_2 (II) 复合涂层中 ZrO_2 含量对涂层结合强度的影响, 如图所示, 涂层中 ZrO_2 含量对结合强度的影响很大, ZrO_2 含量增大, 结合强度呈增大趋势。

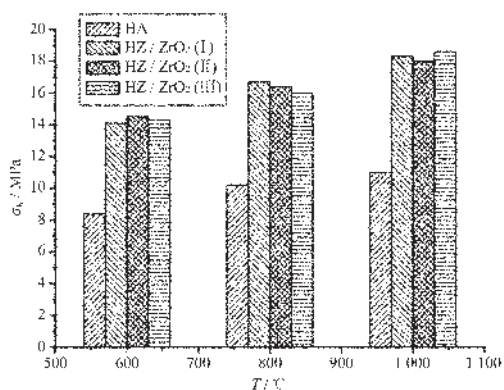


图 7 热处理温度对涂层结合强度的影响

Fig.7 Effect of heating temperature on the bonding strength of the coatings

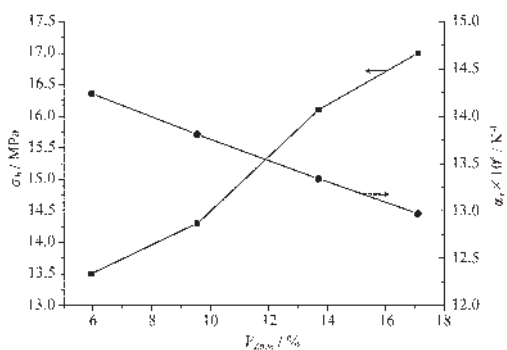


图 8 涂层中 ZrO_2 体积分数对 HA/ ZrO_2 (II) 复合涂层结合强度和理论膨胀系数的影响

Fig.8 Effect of volume fraction of ZrO_2 on the bonding strength and calculated thermal expansion coefficients of HA/ ZrO_2 (II) composite coatings

涂层和基体的结合强度主要取决于涂层内部的粘合强度和涂层与基体界面的粘合强度,在 HA 涂层中引入 ZrO_2 增强颗粒主要是改善涂层内部的粘合强度。涂层内部的 HA 和 ZrO_2 间可能存在三种结合:(1) 机械结合,HA 和 ZrO_2 颗粒间相互嵌合,形成机械铆合而相互结合;(2) 物理结合,HA 和 ZrO_2 颗粒表面接触紧密,其间的距离可达到原子尺度,这种结合是由范德华力或次键形成的分子或原子间的相互作用力形成;(3) 化学结合,HA 和 ZrO_2 颗粒表面出现扩散和合金化现象,比如生成固溶体。其中,化学结合强度最大,因此,要获得比较高的结合强度,希望 HA 和 ZrO_2 颗粒间形成化学结合。由于 ZrO_2 的复合减小了 HA 晶体的尺寸,有助于增大 HA 和 ZrO_2 颗粒间以及涂层和基体间的接触面积,提高了 HA 和 ZrO_2 间的机械结合和物理结合;HA 分解生成的 CaO 和 ZrO_2 形成固溶体,有利于提高 HA 和 ZrO_2 颗粒间的化学结合,且随热处理温度提高,固溶度增加,因此结合强度随热处理温度升高而增大;此外,HA 的热膨胀系数为 $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,基体 Ti 的热膨胀系数为 $8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ZrO_2 的热膨胀系数为 $(7.3 \sim 10.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,因此,在 HA 涂层中复合 ZrO_2 粉有利于减小涂层的热膨胀系数,缓和涂层与基体的热膨胀系数失配。不同 ZrO_2 含量的 HA/ ZrO_2 复合涂层的理论线膨胀系数 α_t 可用 Turner 式估算而得^[15]:

$$\alpha_t = (\alpha_1 k_1 F_1 / \rho_1 + \alpha_2 k_2 F_2 / \rho_2) / (k_1 F_1 / \rho_1 + k_2 F_2 / \rho_2)$$

式中 α_1 和 α_2 分别为 HA 和 ZrO_2 的线膨胀系数, k_1 和 k_2 为组分的体积弹性模量(HA 为 121 GPa, ZrO_2 为 210 GPa), F_1 和 F_2 为组分的质量分数, ρ_1 和 ρ_2 为组分的密度(HA 为 $3.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, ZrO_2 为 $5.89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。算出的 HA/ ZrO_2 涂层的理论热膨胀系数如图 8 所示。 ZrO_2 含量越高,复合涂层的热膨胀系数和基体的热膨胀系数相差就越小。这样就降低了涂层与基体界面的热应力,提高了涂层的结合强度,这是 HA/ ZrO_2 复合涂层结合强度高于纯 HA 涂层且随 ZrO_2 含量增大而增大的另一个原因。 $t \rightarrow m$ 的马氏体相变对涂层结合强度影响不大的原因可能与涂层存在孔隙,致密度不高有关。

3 结 论

通过水热电沉积法制备出 HA/ ZrO_2 复合涂层, ZrO_2 的复合阻碍了 HA 晶体的生长,使 HA 晶体减

小,但不影响 HA 电沉积的机理;HA/ ZrO_2 复合涂层经 1200°C 热处理后,HA 分解生成的 CaO 和 ZrO_2 形成固溶体,使 ZrO_2 发生晶型转变, t - ZrO_2 与 m - ZrO_2 转变为 c - ZrO_2 ,反过来又促进 HA 的完全分解;HA/ ZrO_2 复合涂层的结合强度明显高于纯 HA 涂层的结合强度,且随涂层中 ZrO_2 含量增大和热处理温度的升高而增大,这与固溶体的形成提高涂层内部的化学结合和 ZrO_2 的复合缓和了涂层与基体的热膨胀系数失配现象有关; 1000°C 热处理后,HA/ ZrO_2 复合涂层既有较高的结合强度,又可获得对骨生长有利的 HA+ β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP)双相结构。

参考文献:

- [1] Darimont G L, Cloots R, Heinen E, et al. *Biomaterials*, **2002**, **23**(12):2569~2575
- [2] Lynn A K, Duquesnay D L. *Biomaterials*, **2002**, **23**(9):1937~1946
- [3] Zheng X B, Huang M H, Ding C X. *Biomaterials*, **2000**, **21**(8):841~849
- [4] Green D J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, **65**:610~614
- [5] Chou B Y, Chang E, Yao S Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, **85**(3):661~669
- [6] Li H, Khor K A, Kumar R, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2004**, **182**:227~236
- [7] Kajiyoshi K, Yoshimura M, Hamaji Y, et al. *J. Mater Res.*, **1996**, **11**:169~183
- [8] Ban S, Maruno S. *J. Biomed. Mater. Sci.*, **1998**, **42**:387~395
- [9] LIU Rong-Fang(刘榕芳), XIAO Xiu-Feng(肖秀峰), LIN Lan-Yun(林岚云), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2004**, **25**(2):304~308
- [10] LIU Rong-Fang(刘榕芳), XIAO Xiu-Feng(肖秀峰), XU Dao-Xuan(许道璇). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2003**, **31**(6):615~619
- [11] Masakit T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, **69**(7):519~522
- [12] Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. *Solid State Ionics*, **1981**, **364**:489~493
- [13] XIAO Xiu-Feng(肖秀峰), LIU Rong-Fang(刘榕芳), ZHENG Yang-Zeng(郑扬曾). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(11):1289~1294
- [14] Sung Y M, Kim D H. *J. Crystal Growth*, **2003**, **254**:411~417
- [15] XI Tong-Kang(奚同康). *Thermophysical Properties of Inorganic Materials(无机材料热物性学)*. Shanghai: Shanghai Scientific Technology Publishing House, **1981**.256