

05

## Сравнение начальной стадии низкотемпературной деградации в керамике $ZrO_2(Y_2O_3)$ и $ZrO_2(MgO)$

© В.А. Песин, Д.С. Рыбин, Я.Г. Дятлова, А.С. Осмаков

ООО „Вириал“, Санкт-Петербург

E-mail: OsmakovAS@virial.ru

Поступило в Редакцию 18 января 2012 г.

На образцах керамики из диоксида циркония, стабилизированного  $Y_2O_3$  и  $MgO$ , рентгенодифракционным методом скользящего пучка исследовано влияние автоклавной обработки ( $140^\circ C$ ,  $207\text{ kPa}$ ,  $15\text{ h}$ ) на превращение тетрагонального  $ZrO_2$  в моноклинную модификацию (процесс низкотемпературной деградации). Построены модели распределения  $m-ZrO_2$  по глубине деградировавшего слоя. Установлено, что на полированных поверхностях  $ZrO_2(Y_2O_3)$  после автоклавной обработки доля  $m-ZrO_2$  изменилась на 48%, а в случае  $ZrO_2(MgO)$  на 4%. При этом процесс гидротермальных изменений локализуется в самом приповерхностном слое толщиной примерно в одно зерно. Показано, что только метод скользящего пучка позволяет адекватно оценивать величину и параметры эффекта низкотемпературной деградации.

Низкотемпературная деградация (НТД) частично стабилизированной керамики  $ZrO_2$  заключается в превращении тетрагональной фазы  $ZrO_2$  ( $t-ZrO_2$ ) в моноклинную ( $m-ZrO_2$ ) под воздействием воды. Такое превращение может приводить к преждевременному износу из керамики  $ZrO_2$ , что при биомедицинском использовании просто недопустимо. Автоклавная обработка материала при  $140^\circ C$  и давлении до  $250\text{ kPa}$  с последующим определением степени превращения  $t \rightarrow m$  позволяет прогнозировать стойкость материала к НТД [1]. В работе [2] рентгеновским методом (симметричная съемка  $\theta - 2\theta$ ) было установлено, что при автоклавной обработке в течение  $49\text{ h}$  серийно выпускаемых эндопротезов из  $ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $ZrO_2(MgO)$  в изделиях из  $ZrO_2(Y_2O_3)$  увеличение доли  $m$ -фазы составляет более 30%, а в изделиях из  $ZrO_2(MgO)$  — около 1%.

При симметричной съемке глубина анализируемого слоя составляет величину порядка  $6\text{ }\mu\text{m}$  ( $Cu\ K_\alpha$  — излучение,  $2\theta \sim 30^\circ$ ), что уменьшает

чувствительность метода при анализе самых приповерхностных слоев. Поэтому в последнее время при анализе низкотемпературной деградации рентгенодифракционным методом начали использовать метод скользящего пучка [3,4], который позволяет значительно уменьшить глубину анализируемого слоя [5,6]. Полученные в этих работах результаты качественно подтверждают, что превращение  $t \rightarrow m$  при НТД начинается с поверхности и локализовано в приповерхностных слоях. Однако количественной оценки толщины слоя, претерпевшего превращение, и степени превращения в этом слое не делалось.

В данной работе на образцах керамик  $ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $ZrO_2(MgO)$  методом скользящего пучка проведена количественная оценка степени превращения и толщины деградировавшего слоя.

Образец  $ZrO_2(Y_2O_3)$  спекался из порошка фирмы Tosoh (3 mol.%  $Y_2O_3$ ) марки TZ-3YB-E при температуре  $1350^\circ C$ . Образец  $ZrO_2(MgO)$  (1) спекался из порошка фирмы Saint Gobain (9 mol.% MgO) марки Mg Z02B при температуре  $1700^\circ C$  по режиму, рекомендованному производителем. После спекания образцы шлифовались и полировались (шлифовка осуществлялась алмазным кругом зернистостью 100/8-0, а окончательная стадия полировки проводилась на алмазной пасте  $1 \mu m$ ). Образец  $ZrO_2(MgO)$  (2) был вырезан из материала радиальной пары трения производства фирмы Reda и также шлифовался и полировался. По данным рентгеновского фазового анализа образец  $ZrO_2(Y_2O_3)$  содержал только  $t$ - $ZrO_2$ , а образцы  $ZrO_2(MgO)$  содержали в основном тетрагональную и кубическую модификации. Средний размер зерна в образце  $ZrO_2(Y_2O_3)$  составлял  $0.25 \mu m$ , а в образцах  $ZrO_2(MgO)$  —  $0.3 \mu m$ .

Автоклавная обработка образцов проводилась при  $140^\circ C$  и 207 kPa в течение 15 h. Содержание  $m$ - $ZrO_2$  перед обработкой в автоклаве и после нее определялось с использованием скользящего пучка (угол скольжения  $\alpha$  от  $0.2^\circ$  до  $10^\circ$ ). Съемки проводились в  $CuK\alpha$ -излучении на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 в интервале углов  $2\theta = 26-33^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  и экспозицией 2 s (напряжение на трубке 50 kV; ток 30 mA). Содержание моноклинной фазы в весовых процентах  $ZrO_2X_m$  определялось по формуле [7]:

$$X_m = \frac{I_{(111)}^m + I_{(111)}^c}{I_{(111)}^m + I_{(111)}^m + I_{(111)}^{t,c}}, \quad (1)$$

где  $I_{(111)}^m$ ,  $I_{(111)}^c$  — интегральная интенсивность соответствующих пиков моноклинной фазы  $ZrO_2$ ,  $I_{(111)}^{t,c}$  — суммарная интегральная интенсивность линий (111) в  $t-ZrO_2$  и  $c-ZrO_2$  (кубическая фаза).

Максимальная погрешность определения величины  $X_m$  на полированной поверхности для всех углов  $\alpha$  не превышала 1.5%, а для шлифованной — 2%.

При неоднородном по глубине распределении моноклинной фазы  $ZrO_2$  измеренные экспериментально величины  $X_m(\alpha)$  являются усредненными по глубине  $h(\alpha)$  значениями содержания  $m-ZrO_2$ , а не истинными значениями содержания  $m-ZrO_2$  на этой глубине. Для определения истинного распределения моноклинной фазы  $ZrO_2$  по глубине из экспериментальных значений  $X_m(\alpha)$  можно использовать различные теоретические модели таких распределений и, сравнивая рассчитанные из этих моделей зависимости  $X_m(\alpha)$  с полученными экспериментально значениями, выбрать наиболее достоверную.

Простейшей моделью при описании превращения, начинающегося с поверхности, является модель ступенчатого распределения  $m-ZrO_2$  по глубине:

$$X_m = \begin{cases} C_0 + C_1, & \text{при } h \leq a, \\ C_0, & \text{при } h > a, \end{cases} \quad (2)$$

где  $C_0$  — содержание  $m-ZrO_2$  в глубине образца, связанное с режимом спекания,  $C_1$  — содержание  $m-ZrO_2$  в слое с глубиной  $a$ , обусловленное обработкой материала.

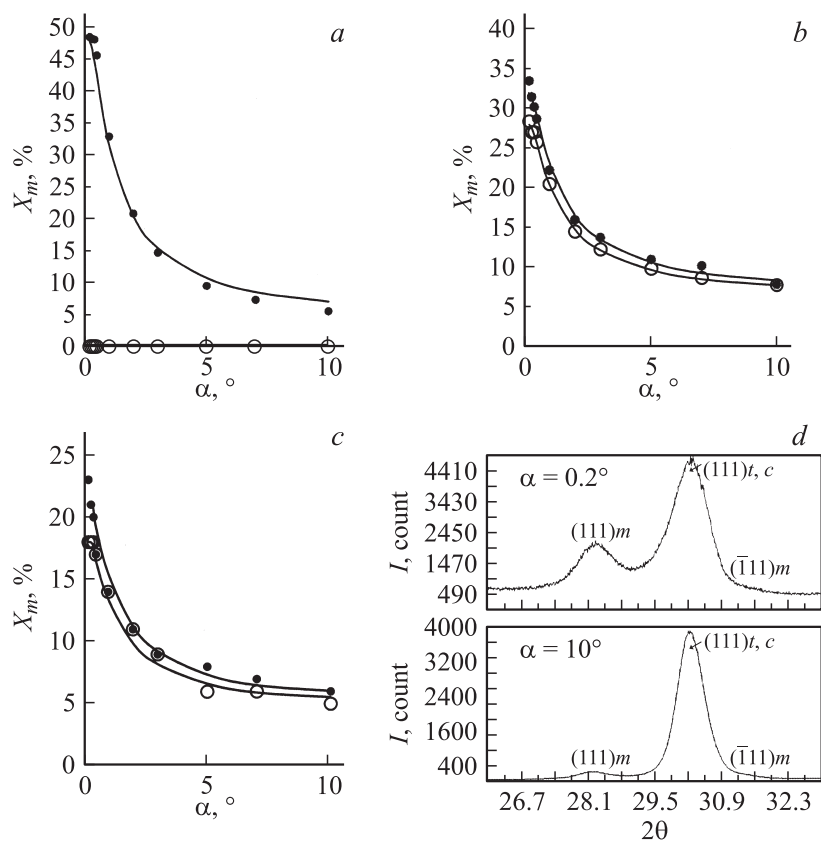
В этом случае зависимость измеренного значения  $X_m$  от угла скольжения  $\alpha$  будет иметь вид

$$X_m = (\alpha) = C_0 + C_1 \left[ 1 - \exp \left( -\mu a \frac{\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)}{\sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)} \right) \right], \quad (3)$$

где  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения,  $\theta$  — угол дифракции.

Более сложные виды распределения могут быть получены наложением нескольких таких дискретных ступенчатых распределений.

Анализ экспериментальных результатов, полученных для полированных поверхностей исследованных материалов, показал, что в этом случае в качестве первого приближения может быть использована простейшая модель. На рис. 1 представлены полученные экспериментальные и рассчитанные по (3) (сплошные линии) значения  $X_m(\alpha)$ .



**Рис. 1.** Зависимости содержания  $m\text{-ZrO}_2$  от угла скольжения  $\alpha$  для образцов  $ZrO_2(Y_2O_3)$  (a),  $ZrO_2(MgO)$  (1) (b),  $ZrO_2(MgO)$  (2) (c) и исходные дифрактограммы линий  $(111)_m$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)_m$  и  $(111)_{t,c}$  образца  $ZrO_2(MgO)$  (2) для углов скольжения  $\alpha = 0.2^\circ$ ,  $\alpha = 10^\circ$  (d); ○ — исходное состояние; ● — после автоклавной обработки; сплошные линии — расчетные кривые для соответствующих моделей (см. таблицу).

Видно хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями, что указывает на то, что простейшая модель удовлетворительно описывает распределение  $m\text{-ZrO}_2$  по глубине. В таблице

Расчетные параметры распределения моноклинной фазы в  $ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $ZrO_2(MgO)$

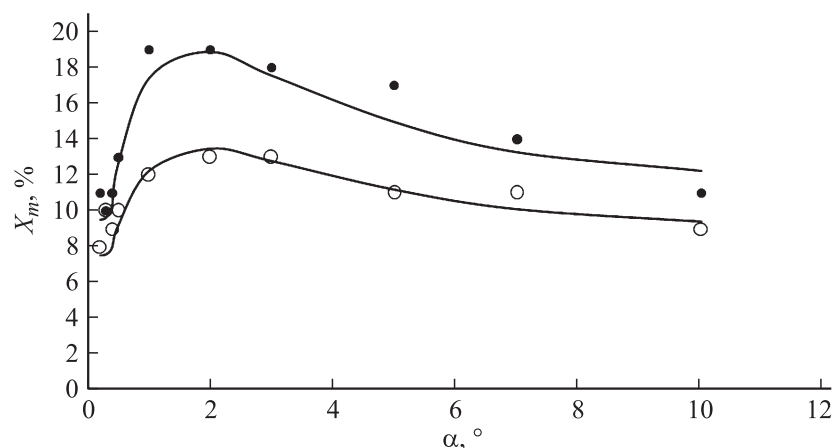
Материал	Состояние	$C_0, \%$	$C_1, \%$	$a, \mu m$
$ZrO_2(Y_2O_3)$	Исходный	0	0	0
	После автоклава	0	48	0.27
$ZrO_2(MgO)$ (1)	Исходный	4	24	0.30
	После автоклава	4	28	0.30
$ZrO_2(MgO)$ (2)	Исходный	3	15	0.30
	После автоклава	3	18	0.30

представлены расчетные значения для концентрации  $m-ZrO_2$  и толщины деградированного слоя.

Значение толщины слоя, затронутого превращением  $t \rightarrow m$ , примерно совпадает с размером зерна в исследованных образцах. При этом из экспериментальных данных видно, что в исходном состоянии при одном и том же режиме шлифовки и полировки в  $ZrO_2(MgO)$  (1) и (2) создается слой толщиной в одно зерно, претерпевший частичное превращение  $t \rightarrow m$ . В  $ZrO_2(Y_2O_3)$  полировка не приводит к заметному превращению  $t \rightarrow m$ . На дифрактограммах наблюдается только дополнительное искажение профиля дифракционной линии  $(111)_t$ , что обусловлено изменением напряженного состояния. Автоклавная обработка  $ZrO_2(Y_2O_3)$  приводит к тому, что примерно 50% слоя толщиной в одно зерно претерпевает превращение в  $m-ZrO_2$  и вглубь не идет. Для  $ZrO_2(MgO)$  (1) и (2) превращение в  $m-ZrO_2$  практически в 10 раз меньше и также сосредоточено в приповерхностном слое.

Необходимо подчеркнуть, что при стандартной симметричной съемке для  $ZrO_2(MgO)$  различий в содержании моноклинной фазы в исходных образцах и в образцах, прошедших гидротермальную обработку в автоклаве, практически не наблюдалось. Сравнение полученных нами результатов с результатами [2], полученными при симметричной съемке, позволяет предположить, что увеличение содержания  $m-ZrO_2$  в поверхностном слое эндопротезов из  $ZrO_2(MgO)$  в течение 49 h было значительно выше, чем 1%.

Для оценки влияния характера абразивной обработки на распределение  $m-ZrO_2$  по глубине до и после автоклавной обработки был проведен анализ шлифованной поверхности  $ZrO_2(MgO)$  (2). На рис. 2 показаны

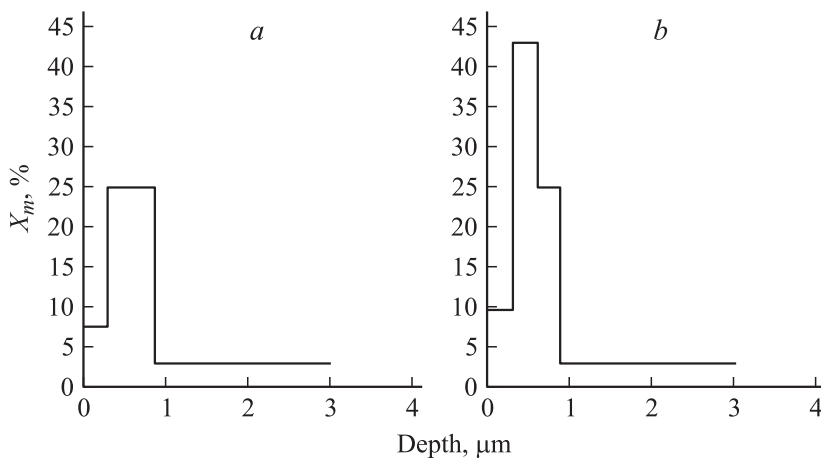


**Рис. 2.** Распределение  $m\text{-ZrO}_2$  в шлифованной керамике  $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$  (2) до и после автоклавной обработки.  $\circ$  — исходное состояние;  $\bullet$  — после автоклавной обработки; сплошные линии — расчетные кривые.

экспериментальные зависимости  $X_m(\alpha)$  для образца после шлифовки и автоклавной обработки. Зависимости  $X_m(\alpha)$  носят немонотонный характер и резко отличаются от зависимостей, полученных на полированной поверхности (рис. 1, с).

Шлифованная поверхность отличается значительной шероховатостью. С точки зрения глубины проникновения рентгеновских лучей этот шероховатый слой можно рассматривать как материал с более низким  $\mu$  по сравнению с коэффициентом поглощения в глубине образца, что, безусловно, влияет на интенсивность дифракционных линий. Но так как содержание  $m\text{-ZrO}_2$  определяется как отношение интенсивностей близлежащих линий  $m$ - и  $t\text{-ZrO}_2$  (1) с очень близкими множителями поглощения, то распределение  $X_m(\alpha)$  в первом приближении не зависит от шероховатости поверхности.

Для определения распределения  $m\text{-ZrO}_2$  по глубине использовались более сложные по сравнению с простейшей модели (рис. 3). На рис. 2 (сплошные кривые) представлены рассчитанные для этих распределений значения  $X_m(\alpha)$ . Сравнение экспериментальных и расчетных значений  $X_m(\alpha)$  показывает, что выбранные модели удовлетворительно описывают распределение  $m\text{-ZrO}_2$ .



**Рис. 3.** Ступенчатая модель распределения  $m\text{-ZrO}_2$  в шлифованной керамике  $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$  (2): *a* — исходный образец; *b* — образец после автоклавной обработки.

Анализ распределения  $m\text{-ZrO}_2$ , формирующегося в результате шлифовки, показывает, что в поверхностном слое толщиной до  $1\ \mu\text{m}$  (приблизительно 3 зерна в глубину) идут два конкурирующих процесса: увеличение содержания  $m\text{-ZrO}_2$  за счет значительных деформаций обрабатываемого материала и уменьшение  $m\text{-ZrO}_2$  за счет удаления материала абразивом. В зависимости от соотношения скоростей этих процессов результирующее содержание  $m\text{-ZrO}_2$  может уменьшаться или увеличиваться. Так, с увеличением глубины накопление моноклинной фазы  $\text{ZrO}_2$  превалирует над ее удалением. Важно отметить, что все эти процессы приводят к постепенному уменьшению содержания  $t\text{-ZrO}_2$  в поверхностном слое. Более выражено эти процессы наблюдались нами на поверхностях износа после трибологических испытаний этого же материала. В слое толщиной около  $2\ \mu\text{m}$  присутствовала только  $c\text{-ZrO}_2$ , а  $m$ - и  $t\text{-ZrO}_2$  отсутствовали.

Гидротермальная автоклавная обработка шлифованной поверхности  $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$  приводит к заметному возрастанию содержания  $m\text{-ZrO}_2$  в поверхностном слое, что может быть объяснено меньшей устойчивостью  $t\text{-ZrO}_2(\text{MgO})$  в поврежденном шлифовкой материале.

Полученные результаты по шлифовке показывают, что при выборе режимов шлифования изделий из керамики на основе  $ZrO_2(MgO)$  необходимо учитывать возникновение тонкого поверхностного слоя, в котором стабильность материала при одновременном механическом и гидротермальном воздействии понижена. Вероятно, за счет выбора режимов шлифования возможно снизить такое негативное влияние и получить оптимальные эксплуатационные свойства изделий.

Таким образом, показано следующее:

1. Использование рентгеновского метода скользящего пучка для определения распределения содержания  $m-ZrO_2$  по глубине в керамике на основе  $ZrO_2$  позволяет количественно описать процессы, происходящие при различных видах обработки материала. При анализе начальных стадий превращения  $t \rightarrow m$  только метод скользящего пучка позволяет адекватно описывать процесс низкотемпературной деградации.

2. Распространение превращения  $t \rightarrow m$  на полированных поверхностях как керамик  $ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $ZrO_2(MgO)$  ограничено поверхностным слоем  $\sim 0.3 \mu m$ , что совпадает с размером зерна в исследованных керамиках. Гидротермальная устойчивость полированной керамики из  $ZrO_2(MgO)$  значительно выше, чем в керамике  $ZrO_2(Y_2O_3)$ .

3. По сравнению с полированной поверхностью шлифованная поверхность  $ZrO_2(MgO)$  обладает гораздо более низкой гидротермальной устойчивостью.

## Список литературы

- [1] *Chevalier J., Gremillard L., Vircar A.V., Clarke D.R.* // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. N 9. P. 1901–1920.
- [2] *Roy M.E., Whiteside L.A., Katerberg B.J., Streiger J.A.* // Clin. Orthop. Rel. Res. 2007. V. 465. P. 220–226.
- [3] *Shneider J., Kapsi Ch.* // J. AM. Ceram. Soc. 2008. V. 91. N 11. P. 3613–3618.
- [4] *Kawai Y., Uo M., Wang Y., Kono S., Ohnuki S., Watari F.* // Dental Materials Journal. 2011. V. 30 (3). P. 286–292.
- [5] *Иванов А.Н., Фомичева Е.И., Шелехов Е.В.* // Заводская лаборатория. 1989. Т. 55. N 12. С. 41–47.
- [6] *Rigaku Co.* XRD handbook 4<sup>th</sup> ed. Rigaku Co. Tokyo, Japan, 2003. P. 107–109.
- [7] *Garvie R.C., Nicholson R.S.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. N 6. P. 303–305.