

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 кПа, 15 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 кПа 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 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 $6 \mu m$ ($Cu K_\alpha$ — 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 α от 0.2° до 10°). Съёмки проводились в $CuK\alpha$ -излучении на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 в интервале углов $2\theta = 26-33^\circ$ с шагом 0.01° 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 α 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 α 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 μ — линейный коэффициент поглощения, θ — 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 $X_m(\alpha)$.

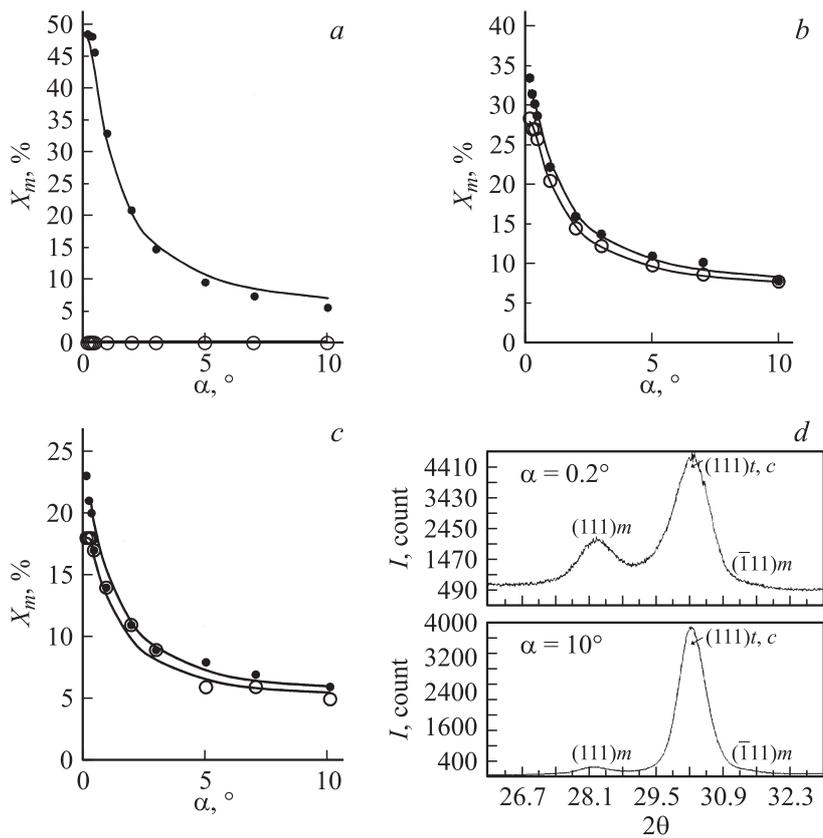


Рис. 1. Зависимости содержания $m\text{-ZrO}_2$ от угла скольжения α для образцов $ZrO_2(Y_2O_3)$ (a), $ZrO_2(MgO)$ (1) (b), $ZrO_2(MgO)$ (2) (c) и исходные дифрактограммы линий $(111)_m$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m$ и $(111)_{t,c}$ образца $ZrO_2(MgO)$ (2) для углов скольжения $\alpha = 0.2^\circ$, $\alpha = 10^\circ$ (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

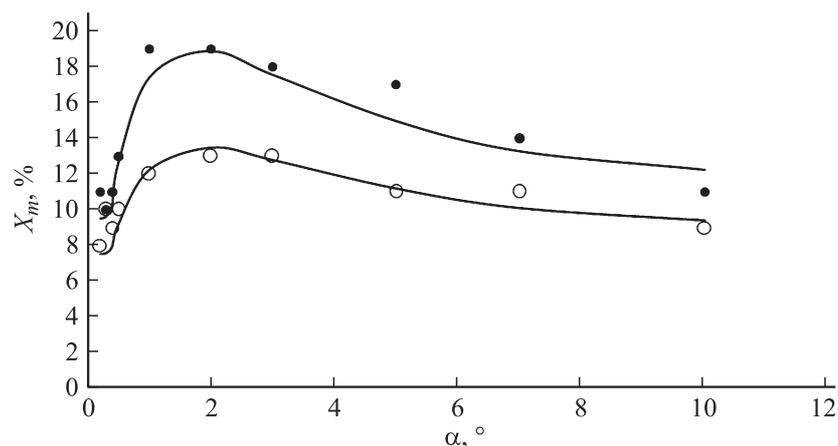


Рис. 2. Распределение $m\text{-ZrO}_2$ в шлифованной керамике $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ (2) до и после автоклавной обработки. \circ — исходное состояние; \bullet — после автоклавной обработки; сплошные линии — расчетные кривые.

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 μ 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 $m\text{-ZrO}_2$.

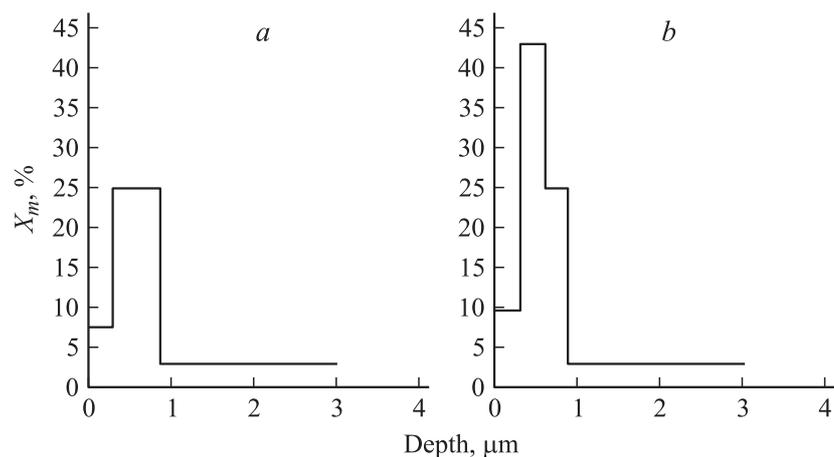


Рис. 3. Ступенчатая модель распределения $m\text{-ZrO}_2$ в шлифованной керамике $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ (2): *a* — исходный образец; *b* — образец после автоклавной обработки.

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 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 4th 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.