

УДК 621.793.7

М.А. Кардаполова, О.К. Яцкевич,
Д.Г. Девойно, В.Л. Николаенко, Т.В. Козлова
Белорусский национальный технический университет,
Военная Академия Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь
Тел.: +375 (017) 3310045; факс: +375 (017) 2939223; E-mail: scvmed@bntu.by

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ-ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Показана возможность применения метода диффузионного легирования керамических порошков для повышения эксплуатационных свойств биомедицинских плазменных покрытий на их основе. Проведено сравнение коэффициентов трения и износостойкости покрытий различного состава. Изучено влияние количества легирующих элементов на триботехнические свойства, твердость и адгезию покрытия с основой. Показана целесообразность использования порошков оксида алюминия-оксида циркония, легированного молибденом и бором для получения биокерамических покрытий с высокими эксплуатационными показателями.

Ключевые слова: керамические порошки, биомедицинские плазменные покрытия

Введение. В медицинской практике в настоящее время нашли широкое применение имплантаты из биокерамических материалов, рассчитанные на длительное пребывание в живом организме. Как правило, они используются в ортопедии и травматологии и представляют собой металлические имплантаты с газотермическими покрытиями из биоинертных материалов Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 [1]. Для керамических покрытий, нанесённых на поверхности имплантатов, важное значение имеет износостойкость, которая определяет время нахождения имплантата в организме человека. Отсутствие следов износа на керамической поверхности гарантирует длительный срок службы изделий в организме человека и исключает необходимость дополнительного оперативного вмешательства. Кроме того, необходимо обеспечить надежное закрепление покрытий на металлической основе имплантата.

Суть предлагаемой технологии термодиффузионного модифицирования керамических материалов состоит в том, что введение в исходный оксидный порошок легирующих компонентов термодиффузионным насыщением с последующим плазменным напылением или лазерной обработкой покрытий целенаправленно изменит комплекс их физико-механических и трибологических характеристик, в первую очередь, увеличит адгезию, повысит пластичность, снизит коэффициент трения при сохранении высокой износостойкости, твердости и коррозионной стойкости, а также эти материалы будут обладать высокой энергоемкостью и обретут новые свойства в качестве подложки для роста клеток.

В процессе термодиффузионной обработки происходит насыщение поверхностного слоя легирующими элементами и модификация первоначальной структуры керамических порошков. Кроме того, частицы имеют оптимальные размеры для прохождения через плазменную струю и не требуют дополнительной технологической подготовки (прокаливания, измельчения, гранулирования). Технология получения термодиффузионных порошков описана ранее [3].

Для модифицирования керамики на основе оксида алюминия из широкого круга элементов предлагается использовать биологически инертные керамические добавки, выступающие в роли стабилизаторов (например оксид циркония), металлические добавки (молибден), позволяющие увеличить прочность и адгезию покрытия с металлической подложкой за счет образования химической связи, и некоторые элементы, повышающие антифрикционные свойства покрытий (бор).

Цель работы: изучение влияния состава биокерамических покрытий, полученных из диффузионно-легированных порошков, на эксплуатационные характеристики и триботехнические свойства при различных нагрузках.

Методика. Сравнительную оценку износостойкости покрытий проводили на установке торцевого трения. Данная установка позволяет сократить время испытаний, обеспечивая варьирование в широких пределах величины контактного давления. В патрон зажато контртело из твердого сплава ВК-6, рабочая часть которого выполнена в виде трубки с толщиной стенки 1,5 мм. Образец представляет собой плоскую пластинку с центральным отверстием. Весь узел крепления образцов смонтирован в емкости, что позволяет проводить испытания в условиях жидких сред. Величина износа определялась глубиной лунки с помощью профилографа-профилометра модели 252. За величину износа на данном образце принималось среднее значение пяти замеров по периметру протертой канавки. Шероховатость исследовалась с помощью того же прибора, что и величина износа, - профилографа-профилометра модели 252.

Для измерения момента трения в условиях сухого трения использовалась машина трения и износа типа Amsler. В этом случае исследования проводились на неподвижном контртеле (колодка) и вращающемся образце (диск). Материал контртела - закаленная сталь 45. Величина нагрузки варьировалась в пределах 10-40 МПа, скорость скольжения в паре трения 5-10 м/мин. Трение без смазки. Величину относительного объемного износа Zv_0 (мм³/ч) определяли по ширине следов трения, измеренных на инструментальном микроскопе с точностью 0,01 мм.

Обсуждение результатов. Исследования адгезии покрытий различного состава с основой позволили установить, что введение в исходный оксид алюминия диоксида циркония практически не влияет на адгезию покрытия с основой. Среднее значение адгезии для покрытий с содержанием ZrO_2 3-7% составляет 11,9 МПа, что не слишком отличается от адгезии покрытия из оксида алюминия, которая составляет 10,5 МПа.

Иное влияние оказывает содержание металлических добавок. Установлено, что в исследуемом диапазоне, с увеличением количества молибдена и бора с 1% до 12%, адгезия покрытий систем $Al_2O_3-ZrO_2-Mo$ и $Al_2O_3-ZrO_2-B$ увеличивается в 2 раза. Это можно объяснить тем, что с увеличением количества легирующего элемента в покрытии между керамическим покрытием и стальной основой образуется более прочная химическая связь, так как молибден имеет большее сродство с материалом основы, а бор непосредственно вступает во взаимодействие со сталью с образованием фазы Fe_3B , что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Кроме того, было установлено, что исследованные покрытия имеют весьма высокую микротвердость, а именно материал Al_2O_3 – в среднем 15 ГПа, легированный материал $Al_2O_3-ZrO_2$ 14,4-15,9 ГПа. Более низкие значения микротвердости имеют покрытия, дополнительно легированные молибденом и бором, а именно $Al_2O_3-ZrO_2-Mo$ – 12,1 ГПа, легированный материал $Al_2O_3-ZrO_2-B$ – 12,9 ГПа. Аналогичные значения микротвердости зафиксированы при исследовании покрытий $Al_2O_3 - 40\% ZrO_2$. В зависимости от пористости микротвердость таких покрытий находится в пределах 11,8 ÷ 15,8 ГПа [2].

Исследования микротвердости образцов с покрытиями различного состава позволили установить, что, в исследуемом диапазоне (1-15%), с увеличением количества молибдена и бора, микротвердость снижается. Это можно объяснить тем, что в результате структурной неоднородности покрытий сильное влияние на микротвердость оказывает количество содержащегося в нем легирующего элемента. Очевидно, что с увеличением количества пластичной фазы до 15% , средняя микротвердость уменьшается в среднем в 1,6 раза. Содержание оксида циркония оказывает незначительное влияние на твердость покрытий, при увеличении количества ZrO_2 с 3% до 7% твердость уменьшилась всего 1,5 единицы.

Предварительную оценку износостойкости покрытий проводили на установке торцевого трения, которая позволяет сократить время испытаний, обеспечивая варьирование в широких пределах величины контактного давления.

Сравнение износостойкости исследуемых керамических покрытий при $V = 1,2$ м/с и нагрузке 80 Н в условиях сухого трения и трения со смазкой показано на диаграммах (рисунки 1,2). По завершению эксперимента измерялась линейная величина износа h образца с нанесенным легированным покрытием.

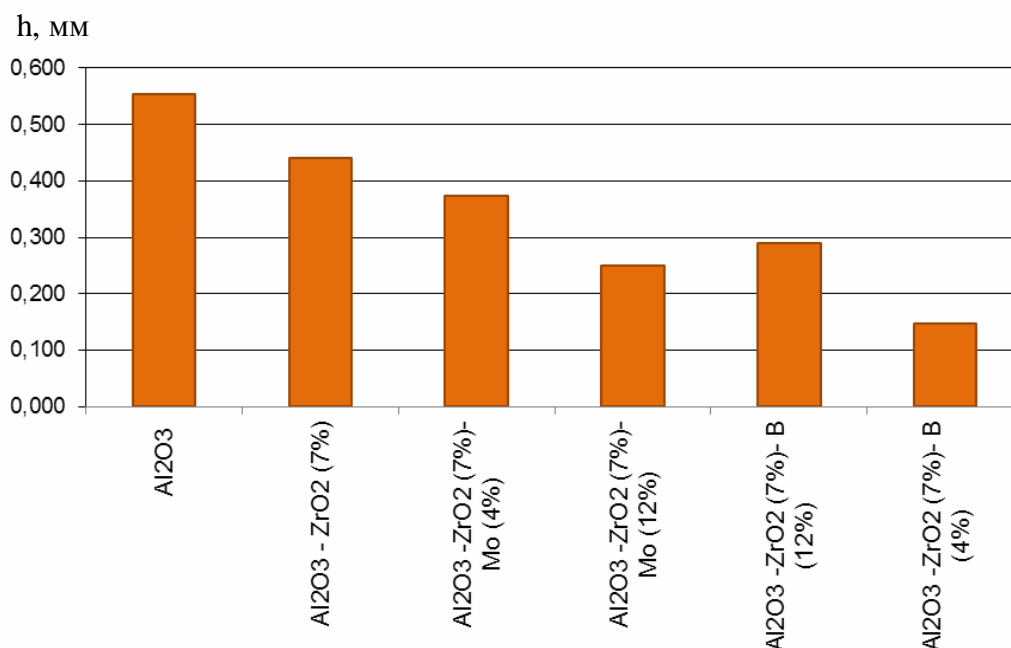


Рис. 1. Диаграммы сравнительного износа при трении без смазочного материала, нагрузка 80 Н, время 5 мин

Полученные результаты испытаний износостойкости указывают на высокие физико-механические свойства плазменных покрытий из диффузионно-легированного порошка оксида алюминия-оксида циркония. Наилучшим образом показали себя покрытия, содержащие кроме оксида циркония дополнительно молибден и бор. Большая износостойкость этих покрытий объясняется повышением пластичности покрытий при незначительном уменьшении микротвердости. Это проявляется при интенсификации изнашивания за счет увеличения относительной скорости скольжения.

Все композиции характеризуются более высоким содержанием α -фазы Al_2O_3 – высокотемпературной модификации. Эксплуатационные характеристики оксидного покрытия Al_2O_3 связаны с фазовым составом. Увеличение содержания α - Al_2O_3 значи-

тельно повышает износостойкость покрытия. Также положительное влияние на износостойкость оказывает присутствие тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$. Таким образом, предварительная диффузионная обработка исходных порошков позволяет повысить износостойкость керамических покрытий за счет изменения фазового состава системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

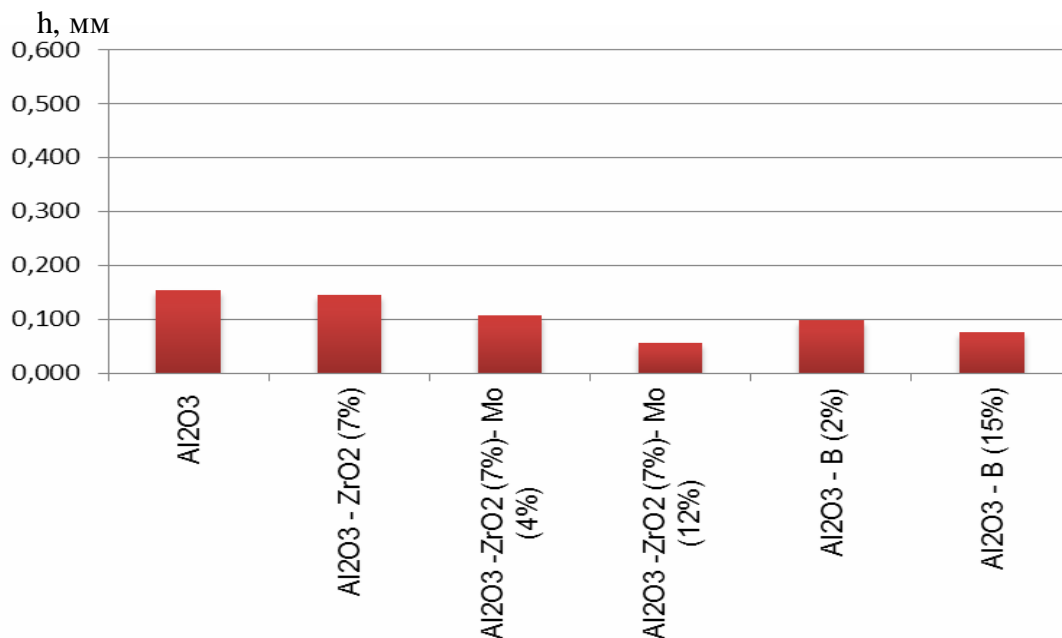


Рис. 2. Диаграммы сравнительного износа при трении со смазочным материалом, нагрузка 80 Н, время 5 мин

Для экспериментальной проверки полученных теоретических результатов относительно антифрикционных характеристик покрытий из модифицированного оксида алюминия-оксида циркония были проведены исследования интенсивности износа и коэффициента трения.

Для измерения момента трения в условиях сухого трения использовалась машина трения и износа типа Amsler. В этом случае исследования проводились на неподвижном контртеле (колодка) и вращающемся образце (диск). Материал контртела - закаленная сталь 45. Величина нагрузки варьировалась в пределах 10-40 МПа, скорость вращения образца 5 и 10 м/мин. Величину относительного объемного износа Z_v ($\text{мм}^3/\text{мин}$) определяли по ширине следов трения, измеренных на инструментальном микроскопе с точностью 0,01 мм.

Значения износостойкости исследуемых керамических покрытий на основе оксида алюминия-оксида циркония, модифицированных бором и молибденом, при $V = 10$ м/с и 5 м/с и нагрузках 10 и 40 МПа показано на соответствующих графиках (рисунок 3,4).

Полученные результаты испытаний износостойкости указывают на высокие физико-механические свойства плазменных покрытий из порошка оксида алюминия-оксида циркония легированного бором ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{B}$) и молибденом ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Mo}$). Большая износостойкость этих покрытий, по сравнению с покрытиями из оксида алюминия -оксида циркония, нелегированного молибденом или бором, объясняется

повышением пластичности покрытий при незначительном уменьшении микротвердости. Это проявляется при интенсификации изнашивания за счет увеличения относительной скорости скольжения.

Величина относительного износа имеет меньшие значения для покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-В}$ при низких нагрузках 10 МПа, с увеличением нагрузки данная разница невелируется. При давлении в паре трения 40 МПа покрытия модифицированные молибденом проявили большую износостойкость при испытаниях на скорости 5 м/с.

Установлено, что для всего диапазона давлений разница между величиной износа полученной на скорости 5 м/с и 10 м/с у покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Mo}$ составляет больше значение, чем для покрытий композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-В}$. При увеличении скорости скольжения с 5 до 10 м/с интенсивность износа для покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Mo}$ увеличивается в 1,3-1,4 раза, а для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-В}$ в 1-1,1 раз.

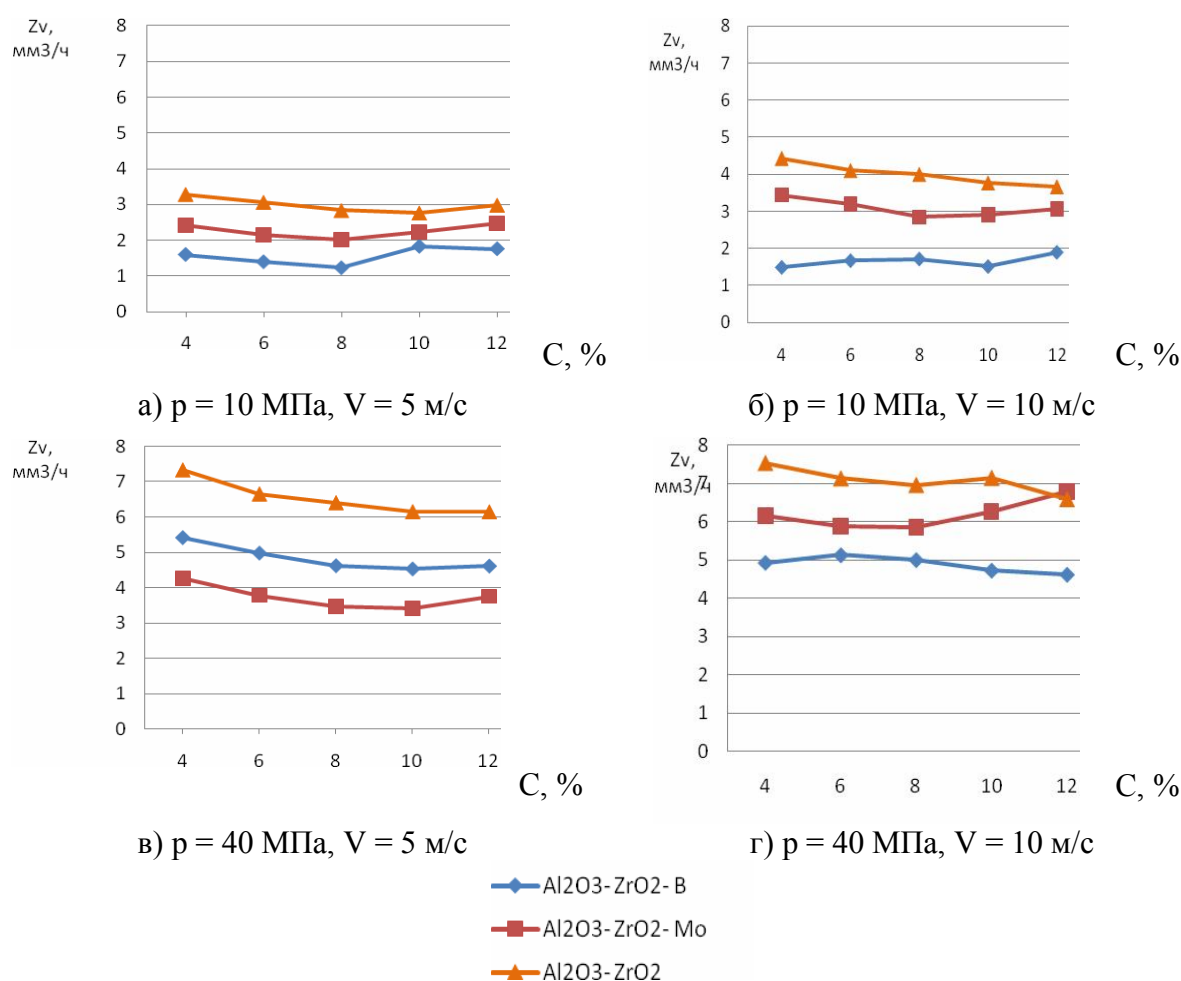


Рис. 3. Зависимость интенсивности изнашивания керамических покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ от содержания легирующего элемента при нагрузке 10, 40 МПа и относительной скорости скольжения в паре трения 5 и 10 м/с

С увеличением давления в паре трения с 10 до 40 МПа в большей степени износ интенсифицируется для покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-В}$ (в 2,9-3,1 раза), для покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Mo}$ с увеличением давления значения износа также увеличиваются, но в меньшей степени в 1,6-1,7 раза.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что с повышением давления в паре трения интенсификация износа в большей степени происходит для покрытий легированных бором, а при увеличении относительной скорости скольжения в паре трения в большей степени будут изнашиваться покрытия модифицированные молибденом. Данное предположение подтверждается результатами исследования коэффициентов трения модифицированных керамических покрытий.

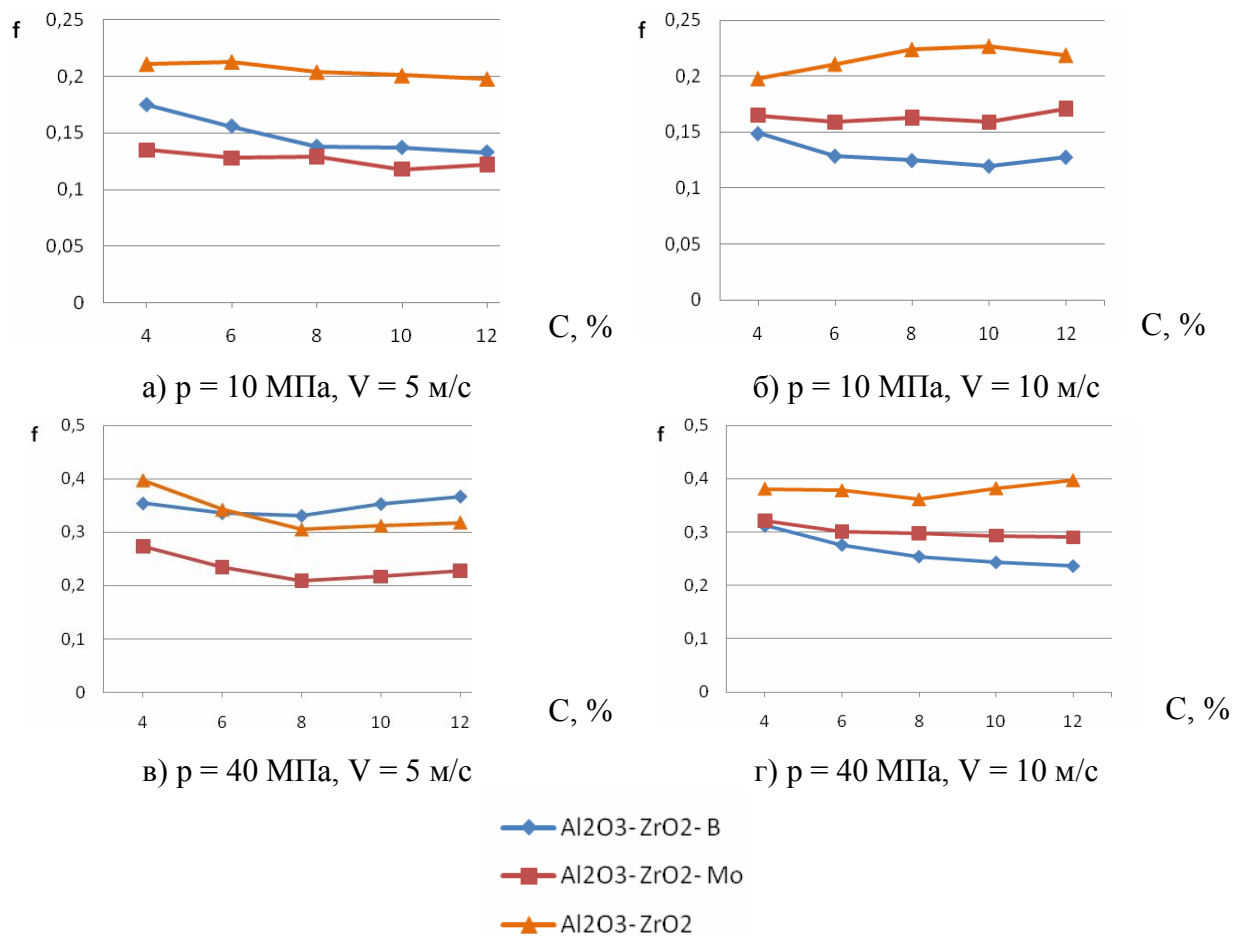


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения керамических покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ от содержания легирующего элемента: нагрузка 10 МПа и скорость скольжения 5 м/с (а) и 10 м/с (б)

Изменение значений коэффициентов трения для покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-B}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Mo}$ в зависимости от состава для разных значений нагрузки и относительной скорости скольжения в паре трения приведены на рисунке 4.

Установлено, что введение легирующих элементов позволило снизить коэффициент трения керамических покрытий в 2-2,2 раза по сравнению с чистым оксидом алюминия. При этом разница становится более существенной при увеличении контактного давления.

При увеличении давления и относительной скорости скольжения в паре трения для покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Mo}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-B}$ происходит интенсификация изнашивания, коэффициент трения увеличивается. Из графиков а) и в) (рисунок 4)

видно, что чем больше удельная нагрузка, тем больше разница в уровне коэффициента трения покрытий композиций Al_2O_3 - ZrO_2 - В (4-12%).

Если при нагрузке 10 МПа коэффициент трения для всех испытываемых материалов изменяется в пределах от 0,12 до 0,21, то при 40 МПа коэффициенты трения распределены в более высоких пределах от 0,23 до 0,35.

При увеличении скорости скольжения с 5 до 10 м/с коэффициент трения для покрытий Al_2O_3 - ZrO_2 - Мо увеличивается в 1,1-1,3 раза, для Al_2O_3 - ZrO_2 - В и Al_2O_3 - ZrO_2 в 1-1,1 раз.

С увеличением давления в паре трения с 10 до 40 МПа в большей степени будет увеличиваться коэффициент трения для покрытий Al_2O_3 - ZrO_2 - В (в 2,3 -2,4 раза), для покрытий Al_2O_3 - ZrO_2 - Мо с увеличением давления значения коэффициента трения также увеличиваются, но в меньшей степени в 1,6-1,8 раза.

Исследования влияния скорости скольжения на коэффициент трения показали, что для покрытий Al_2O_3 - ZrO_2 - В с ростом скорости скольжения наблюдается уменьшение значений коэффициента трения в 1,1 раза особенно для композиций, содержащих бор в количестве более 10%. Данный факт объясняется образованием окисных пленок V_2O_3 на поверхности трения, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Соединения бора играют в описанном случае роль твердых смазок и улучшают антифрикционные свойства керамических покрытий.

В свою очередь коэффициент трения покрытий Al_2O_3 - ZrO_2 - Мо при скорости 10 м/с имеет более высокие значения, чем при 5 м/с. Разница становится более наглядной при увеличении контактного давления в паре трения.

Из всех исследуемых композиций модифицированных керамических покрытий особый интерес представляют составы Al_2O_3 - ZrO_2 (6-8%), Al_2O_3 - ZrO_2 - Мо (6-8%) и Al_2O_3 - ZrO_2 -В (8-10%), имеющие при невысоком коэффициенте трения наименьшую интенсивность изнашивания (рисунки 3,4). Причем коэффициент трения данных композиций наименьшим образом зависит от увеличения контактного давления в паре трения.

Необходимо так же отметить, что все исследуемые керамические покрытия при испытании в присутствии смазочного материала имеют незначительные следы износа на поверхности по сравнению со случаем сухого трения, что довольно типично для данного класса покрытий. Наличие смазки снижает коэффициент трения исследованных покрытий в 2,8...3,1 раза по сравнению с сухим трением.

Таким образом, анализ закономерностей параметров трения различных напыленных композиций на основе оксида алюминия-оксида циркония позволил выявить более совершенные составы исходных порошковых смесей для напыления и установить характер зависимости значений коэффициента трения от контактного давления и относительной скорости скольжения в паре трения.

Вывод: установлено, что с увеличением количества легирующего элемента (Мо и В) в порошке Al_2O_3 - ZrO_2 микротвердость полученных плазменных покрытий уменьшается соответственно на 20 и 30% по сравнению с покрытиями из Al_2O_3 . При увеличении количества легирующего элемента до 15 % микротвердость снижается в 1,6 раза. Обратное влияние оказывает увеличение количества легирующего элемента на адгезию покрытия с основой, которая увеличивается в 1,5 раза до 26-27 МПа, что объясняется образованием более прочной химической связи, так как молибден имеет большее сродство с материалом основы, а бор непосредственно вступает во взаимодействие со сталью с образованием фазы Fe_3B .

Исследование трибологических характеристик покрытий из модифицированной керамики показало, что величина износа легированных покрытий на основе оксида алюминия-оксида циркония меньше величины износа покрытий из чистого оксида алюминия, причем коэффициенты трения покрытий $Al_2O_3-ZrO_2-Mo$ и $Al_2O_3-ZrO_2-B$ примерно в 2,1-2,5 раза меньше коэффициента трения покрытия из Al_2O_3 , не прошедшего диффузионное легирование. Коэффициент покрытий $Al_2O_3-ZrO_2$ также уменьшился, но в меньшей степени, всего в 1,5-1,7 раза

Таким образом, предлагаемая технология модифицирования порошковых материалов на основе системы оксид алюминия-оксид циркония с добавками молибдена и бора позволяет получить порошки оптимального состава и свойств для последующего напыления на металлические элементы имплантатов. В зависимости от значений рабочих скоростей и нагрузок в парах трения деталей суставов можно подобрать оптимальный состав покрытий, обеспечивающий требуемую величину адгезии, твердости и износостойкости покрытия.

Список литературы:

1. Плазменные покрытия на основе керамических материалов: Монография/ А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый, А.И. Шевцов; под ред. А.Ф. Ильющенко. – Минск: Бестпринт, 2006. – 316с.
2. Dianying Chen, Jordan E.H, Gell M., Xinqing Ma. Dense Alumina-Zirconia Coatings Using the Solution Precursor Plasma Spray Process// J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – № 2. – P. 359-365.
3. Кардаполова М.А., Девойно О.Г., Константинов В.М., Яцкевич О.К. Разработка технологических процессов получения оксидных покрытий с улучшенным комплексом свойств / Вестник БрГТУ. - Машиностроение-2006. №4(40)-С.31-35.

Надійшла до редакції 15.05.2014

IMPROVING THE RELIABILITY OF BIOCERAMIC COATINGS OF MEDICAL APPOINTMENT ON THE BASIS ALUMINA- ZIRCONIUM

M. Kardapolova, D. Jackiewicz, D. Devoino, V. Nikolaenko, T. Kozlova

In this article the possibility of application of diffusive alloying ceramic powders for increasing physico-mechanical and operational characteristics of bioceramic coating were shown. It has been compared the factor of a friction different $Al_2O_3-ZrO_2$ coatings. The influence quantity of alloying elements on wear-resisting characteristics, hardness and adhesion were studied. The applicasion of $Al_2O_3-ZrO_2- Mo(B)$ powders allows to obtain bioceramic coating with excellent performances.

Keywords: ceramic powders, biomedical plasma coatings.

ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ БІОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ-ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

М.О. Кардаполова, О.К. Яцкевич, Д.Г. Девойно, В.Л. Ніколаєнко, Т.В. Козлова

Показана можливість застосування методу дифузійного легування керамічних порошків для підвищення експлуатаційних властивостей біомедичних плазмових по-покриттів на їх основі. Проведено порівняння коефіцієнтів тертя і зносостійкості покриттів різного складу. Вивчено вплив кількості легуючих елементів на триботехнічні властивості, твердість і адгезію покриття з основою. Показана доцільність використання порошків оксиду алюмінію-оксиду цирконію, легованого молибденом і бором для отримання біокерамічних покриттів з високими експлуатаційними показниками.

Ключові слова: керамічні порошки, біомедичні плазмові покриття.