

## БИОКЕРАМИКА ОТ ВИСОКОЯК КОМПОЗИЦИОНЕН МАТЕРИАЛ НА ОСНОВАТА НА $Al_2O_3$ И НАНОДИСПЕРСЕН ВЪГЛЕРОД

Владимир Петков<sup>1</sup>, Йонка Иванова<sup>2</sup>, Димитър Теодосиев<sup>3</sup>, Радослав Вълв<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт по металознание, съоръжения и технологии „Акад. А.Балевски”  
с център по хидроаеродинамика – Българска академия на науките

<sup>2</sup>Институт по механика – Българска академия на науките

<sup>3</sup>Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките  
e-mail: vladimir2pe@yahoo.com

**Ключови думи:** нановъглерод, корунд, биокерамика, стъкловъглерод

**Резюме:** В настоящата разработка ние използваме нановъглерод получени от газова фаза с едновременно отлагане върху корундова керамика пропитана с въглероден носител. Високоякоствната керамика от корунд е получена с добавки от CaO, MgO, TiO<sub>2</sub> и техни съединения. Целта на нашите изследвания да се получи високоякоствна керамика с модул на еластичност около 370 GP. След което да се уплътни и повиши биологичната съвместимост с отложен стъкловъглерод върху образците (глави за стави) и се намали триенето с костната система. Определени са основни физико-механични характеристики на композитна корундова керамика и са заснети микроструктури със сканиращ електронен микроскоп (SEM).

## BIOCERAMIC OF HIGH STRENGTH COMPOSITE MATERIAL ON $Al_2O_3$ AND NANODISPERCED CARBON BASIS

Vladimir Petkov<sup>1</sup>, Ionka Ivanova<sup>2</sup>, Dimitar Teodossiev<sup>3</sup>, Radoslav Valov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metal Science, Equipment and technologies “acad. A.Balevski”  
With Center of Hydroaerodynamics – Bulgarian Academy of Sciences

<sup>2</sup>Institute of Mechanics – Bulgarian Academy of Sciences

<sup>3</sup>Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences  
e-mail: vladimir2pe@yahoo.com

**Key words:** nanocarbon, corundum, bioceramic, vitreous carbon

**Abstract:** In the present study we used nanocarbon from gas phase with simultaneous deposition on corundum ceramic soaked with carbon carrier. The high strength corundum ceramic is fabricated with additives of CaO, MgO, TiO<sub>2</sub> and their compounds. The objective of these investigations is to obtain high strength ceramic with elasticity modulus about 370 GP, then to increase the density and the biological compatibility by depositing vitreous carbon on the ceramic bodies and to reduce the friction in the bone system. The basic physico-mechanical characteristics of the composite corundum ceramic are determined and the microstructures with scanning electron microscope (SEM).

### 1. Въведение

Първият биокерамичен материал широко използван в клиничната практика е високоплътен  $\alpha$ - $Al_2O_3$  с чистота над 99,5%. В днешно време инертна биокерамика се получава от  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ , която се явява с ниска реактивоспособност, не е токсична, не е алергична и не е канцерогенна, което е прави използвана през целия човешки живот.[1]. Корундовата керамика има много приложения едно от които е, в ортопедичната хирургия за изготвяне на керамични глави за тазобедрени стави, зъбни протези и различни видове кости[2]. Пригодността на този керамичен материал се обяснява с неговата биосъвместимост, химична резистентност, висока механична якост и корозионна устойчивост[2-4]. Модифицирането на корундовата керамика с добавки от CaO, MgO, TiO<sub>2</sub> и техни съединения допълнително повишават нейните химични и физико-

механични характеристики. Отлагането на нановъглерод върху гореспоменатата керамика увеличава нейната корозионна устойчивост и износоустойчивост като намалява триенето (фрикцията) в костната система. Затова в последните години с развитието на нанотехнологиите, изследванията в областта на получаване на биокерамика с използване на нановъглеродни частици и изучаване на техните свойства са актуални и значими.

В настоящата разработка ние използваме  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с чистота 99% и едрина на частиците между 1 -25  $\mu\text{m}$ . Целта на нашите изследвания е установяване влиянието на добавките и на нановъглеродното покритието върху физико-механичните характеристики и структуро-образуването на корундовата керамика.

## 2. Материали и методи

Получаването на биокерамика от корунд и последващо покриване със стъкловъглерод е сложен и прецизен процес, изискващ особено внимание за всеки отделен технологичен цикъл. Първоначалните изследвания са проведени върху керамични образци с височина 2 - 10 mm и диаметър 30 - 50 mm. Количеството на използваните добавки и техни съединения в корундовата керамика е от 0.3 - 3.0%, като преимуществено използваме предварително синтезиран  $\text{CaTiO}_3$ . След смилане и хомогенизиране на диалуминиевия триоксид и съответните добавки, получената суспензия се суши, гранулира и пресова за предпочитане изостатично. Така получените образци се спичат при 1600 - 1700 $^{\circ}\text{C}$ , а при изготвянето на керамични глави за тазобедрени стави първо се извършва бисквитиране при 1000 $^{\circ}\text{C}$  с последваща механична обработка и след това се спичат при гореспоменатите температури. След спичане на корундовите керамични глави започва поетапно отлагане на стъкловъглерод върху тях. Този процес се извършва многократно при строго определен режим на нагряване и охлаждане във вакуумна пещ при температура 1350 $^{\circ}$  -1450 $^{\circ}\text{C}$ . Използвани са сканиращ електронен микроскоп (SEM) и оптичен металографски микроскоп. На фиг. 1 са показани SEM изображения на корундова керамика с различно съдържание на  $\text{CaTiO}_3$ , съответно с 1% и 3%. Забелязва се леко издребняване и по-добра хомогенност в структурата на корундовата керамика с 1% концентрация на калциево-титанатна добавка.

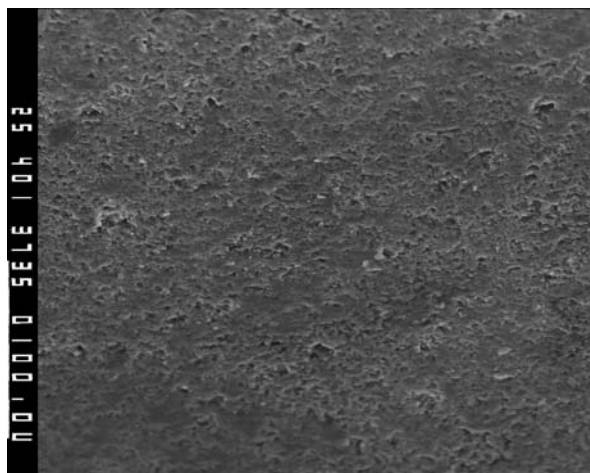


Fig.1A. SEM изображение на корундова керамика с добавка от  $\text{CaTiO}_3$  -1%

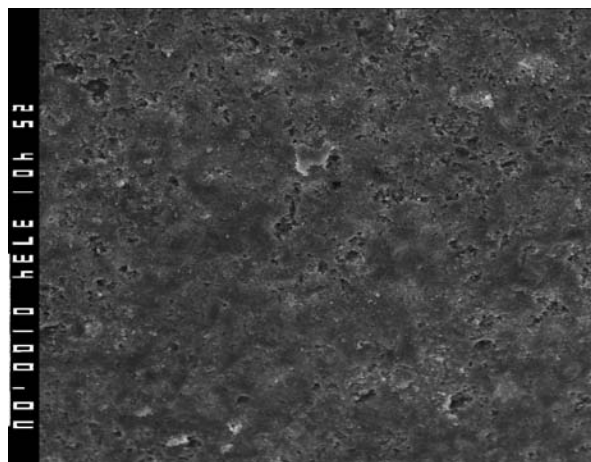
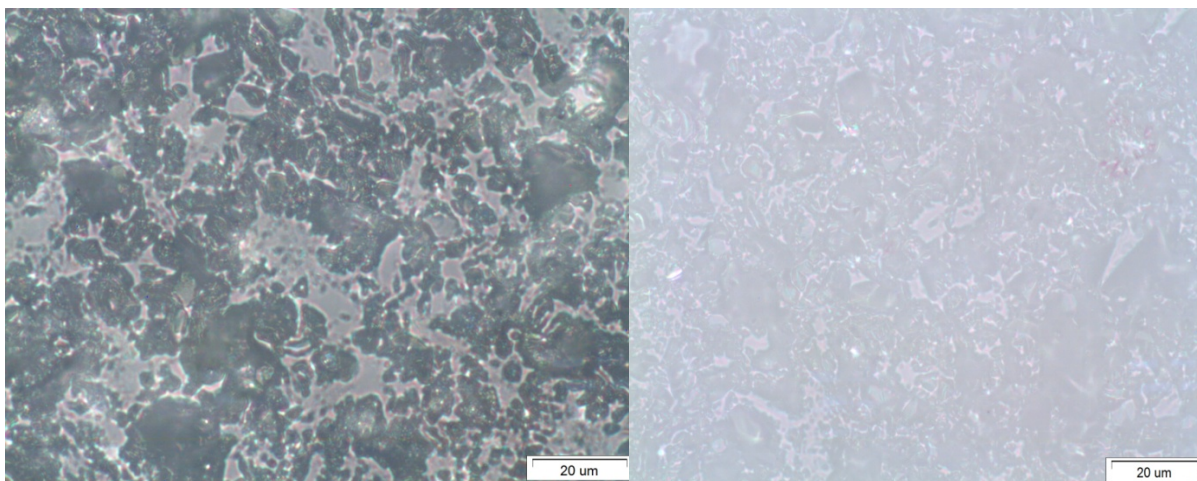


Fig.1B. SEM изображение на корундова керамика с добавка от  $\text{CaTiO}_3$  - 3%

На фиг. 2 са показани микроструктури направени с оптичен металографски микроскоп на синтеровани керамични материали с компоненти  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ . Керамичният образец на фиг. 2A е покрит с въглероден слой за по-добра плътност и биосъвместимост, а на фиг. 2B е показан непокрит керамичен композит от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ .



Фиг. 2А. Микроструктура на корундова керамика покрита с нановъглерод

Фиг. 2В Микроструктура на непокрита корундова керамика

На двете микроструктурни изображения се вижда разпределението на бялата фаза от корунд (Фиг.2В) на фона на черната матрица (Фиг.2А), която увеличава площта си при навъглеродяване, следователно се постига ефект на уплътняване. Линейният мащаб на микроснимките е 20μm, а увеличението x200. Вижда се на (Фиг.2А), че кристалите на фазите са с по-голям размер. В зависимост от условията на обработка (напр.повишена температура) ускорената дифузия стимулира дифузионните процеси и фазите нарастват по размер.

Еластичните модули на материалите могат да бъдат определени директно чрез механични изпитвания (статични методи) и косвено чрез ултразвукови изследвания (динамични методи)

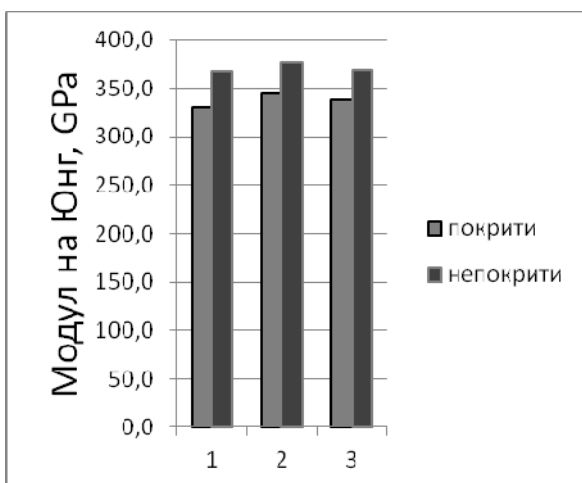
Ултразвуковият метод за определяне на динамични еластични модули се осъществява чрез въвеждане на различен тип ултразвукови вълни (надлъжни и напречни) в материалите и измерване на еластичните константи.

В работата се използвани няколко процедури за измерване на скорости на вълни:

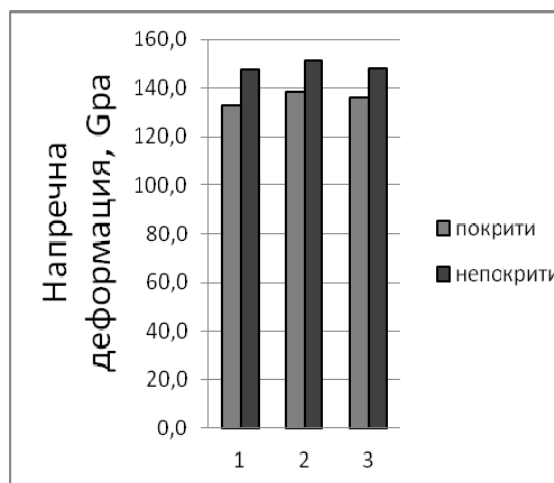
- импулсен ехо метод –имерсионен вариант,
- метод на пропускане -имерсионен вариант.

Методиките за контактно измерване на скоростите на надлъжните и напречните вълни са представени подробно в [5]. Използват се компютъризирани ултразвукови апарати. Апаратите имат честотна лента от 0.1 – 25 MHz и честотата на семплиране 100 (160) MHz Точността на измерването на времето е 1 ns [6]. Използвани са ултразвукови осезатели, работещи при честота 5 MHz.

От графиките изобразени на фиг. 3 и фиг. 4 са определени модула на напречна деформация и модула на Юнг в GPa на непокрита и покрита със стъкловъглерод образци от корундова керамика. Основният извод, който може да се направи, е че стъкловъглеродът постепенно уплътнява и изглажда повърхността на корундовата керамика като повишава модула на еластичност и модула на напречна деформация. При определяне на твърдостта на пробите показани в таблица 1 забелязваме слабо намаление на микротвърдостта на повърхността на корундовата керамика, покрита с нановъглерод в сравнение с непокритата. Това може да се обясни с по-малката твърдост на стъкловъглерода-8 по скалата на Моос от тази на корундовата керамика, която е 9 по Моос, от една страна, а от друга възможността за попадане на индентора на микропора, тъй като още не е покрит на пълно корундовия образец със стъкловъглерод.



Фиг. 3. Резултати от измерването на модула на Юнг на непокрит и покрит образец



Фиг. 4. Резултати от измерването на модула на напречна деформация на непокрит и покрит образец

Таблица. 1

Образец №	h [мм]	$\rho$ [кг/м <sup>3</sup> ]	Hv [GPa]	$V_l$ [m/s]	E [GPa]	G [GPa]
Непокрити образци	10,6	3870	11036	Cl 10 269 Ct 5 953	345	138.2
	10.5	3866	10921	Cl 10 219 Ct 5 912	338.6	136.0
	10.6	3861	11043	Cl 10 169 Ct 5 863	330.4	133.0
Покрити Образци	7,8	3901	9954	Cl 10 380 Ct 5 895	369.1	148.2
	7.8	3913	10057	Cl 10 564 Ct 5 972	378.0	151.3
	7.7	3900	9944	Cl 10 365 Ct 5 833	366.7	147.6

$h$  ≙ дебелина на образца;

$\rho$  ≙ плътност на образца;

$v_l$  ≙ скорост на ултразвук (Sonic velocity); Cl- надлъжни и Ct-напречни вълни.

E ≙ Модул на Юнг (Young's modulus), G-модул на напречна деформация,

От показаните резултати в Таблица 1 може да се направи извода, че модулет на еластичност на корундовата керамика е около 340 GPa, като след покриване с нановъглерод нараства до около 380 GPa. При плътността на пробните образци също се наблюдава увеличение от 3861kg/m<sup>3</sup> на непокритите до 3913kg/m<sup>3</sup> на покритите образци.



Фиг. 5. Снимка на корундова глава за тазобедрена става: 1-бисквитирана; 2 и 3 окончателно спечени готови за покриване със стъкловъглерод



Фиг. 6. Снимки на четири броя керамични глави, уплътнени и покрити със стъкловъглерод

За постигане на необходимата гладкост на работните повърхности на керамичните глави, те се подлагат циклично на покриване със стъкловъглерод, междинно полиране с диамантена паста, химическо почистване и отново покриване със стъкловъглерод. След всяко полиране се извършва контрол на гладкостта на повърхностите на главите. И така циклите се повтарят до постигане на необходимия клас на грапавост на работните повърхности. Всеки цикъл се състои от неколккратно нанасяне на стъкловъглероден слой, обикновено 6 до 9 нанасяния и последващо полиране.

На фиг.6 са показани различни по размер корундови глави покрити с нановъглерод, които се явяват краен продукт готов за монтиране към титаново стебло на ендопротеза респективно към тазобедрената става.

### 3. Заключение

Доказано е, че използването на добавки в корундовата керамика до 1% от  $\text{CaTiO}_3$  повишават физико-механичните и показатели и същевременно се понижава температурата на спичане.

Установено е, че покриването на този вид корундова керамика с нановъглерод допълнително увеличава плътността на биокерамиката, модула на еластичност, нейната износостойчивост и корозионна устойчивост.

Създадена е технология за получаване на ендопротези от биокерамичен материал с високи физико-механични и химични изисквания за приложение в медицината.

### Литература:

1. M a r i, A., Injury, Int. J. Care Injured 31 (2000), S-D33-36.
2. E m o r y, A., Amer.Ceram.Soc.Bull., 2001, №3, 23-26.
3. W i l m a n n, G., Handbook of Ceramics 1998, Verlag Schmid GmbH, Freiburg i.Brg.(Supplement to Interceram, 1998, № 2, 5-8.
4. Г у д у ш а у р и, О. Н., Ортопедия и травматология, 1986, №1, 60-61.
5. И в а н о в а, Й., Т. П а р т а л и н, Т. А в д ж и е в а, Акустични изследвания на микроструктурата на стомани, Акустика, 13 (13), 2011, 132-142 (ISSN: 1312-4897).
6. ASTM E494, Standard practice for measuring ultrasonic velocity in materials