

Mihailo Mrdak^{1*}, Časlav Lačnjevac², Marko Rakin³,
Nikola Bajić⁴, Darko Veljić⁴

¹Istraživački i razvojni Centar, IMTEL komunikacije a.d., Beograd, Srbija, ²Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd, Srbija, ³Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija, ⁴Techno experts d.o.o – Istraživački i razvojni Center, IHIS, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.193.8.197.5

doi:10.5937/zasmat1901044M



Zastita Materijala 60 (1)
44 - 49 (2019)

Karakterizacija plazma sprej bioinertne prevlake Al₂O₃28tež.%MgO

IZVOD

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja mehaničkih i strukturnih karakteristika plazma sprej prevlake Al₂O₃28tež.%MgO. Metalni oksid MgO u kompleksnom oksidu Al₂O₃28tež.%MgO modifikuje osobine Al₂O₃ keramike formiranjem spinela MgAl₂O₄ odličnih biomedicinskih karakteristika. Slojevi prevlake su deponovani atmosferski plazma sprej procesom (APS) na čeličnim podlogama od nerđajućeg čelika X15Cr13 (EN 1.4024). Cilj ovog rada je bio da se ispita efekat jačine plazma struje (700A, 800A i 900A) na mehaničke osobine prevlake Al₂O₃MgO, sadržaj pora i mikrostrukturu slojeva. Ispitivanja mikrotvrdoće slojeva metodama HV_{0,3}, čvrstoće spoja zatezanjem i mikrostrukture optičkom mikroskopijom (OM) i skening elektronskom mikroskopijom (SEM) su potvrdila da se sa kontrolom plazma struje mogu deponovati slojevi sistema prevlake Al₂O₃28tež.%MgO dobrih mehaničkih i mikrostrukturih karakteristika pogodnih za primenu u eksploraciji za proizvodnju implanata.

Keywords: atmosferski plazma sprej (APS), mikrostruktura, Al₂O₃28tež.%MgO, mikrotvrdoća, čvrstoća spoja.

1. UVOD

U poslednjih nekoliko decenija u ortopediji se pojavila potreba za primenom porozne keramike zahvaljujući njenim specifičnim osobinama, kao što su dobra biokompatibilnost, niske gustine, male specifične toplove, niske toplotne provodljivosti i visoke specifične površine. U protetici kao alternativa konvencionalnim metalima, keramika je zbog alergoloških razloga i dobre biokompatibilnosti sa tkivom našla široku primenu [1]. Trajnost implanta je takođe veoma bitna koja je klinički potvrđena [2-4]. α - Al₂O₃ je jedna od prvih razvijenih naprednih keramika koja se koristi kao nosеći oslonac odnosno ležište ortopedskih implantata. Osobine α - Al₂O₃ keramike mogu se modifikovati dodavanjem drugih tipova metalnih oksida kao što su: MgO, ZrO₂, TiO₂, Y₂O₃, BeO, ThO₂ i drugi oksidi u cilju boljih biomedicinskih karakteristika [1,5]. Metalni oksid MgO menja svojstva α - Al₂O₃ oksida u mešovitom kompleksu oksida Al₂O₃MgO, sprečavanjem rasta zrna zbog dobrih osnovnih karakteristika metalnog oksida

MgO. Danas se α -Al₂O₃ modifikacija sa MgO i spinelom MgAl₂O₄ koji se pojavljuje u sistemu Al₂O₃-MgO koristi za proizvodnju medicinskih implantata. U keramičkom sistemu Al₂O₃MgO glavna kristalna faza je spinel magnezijuma MgAl₂O₄ i α -Al₂O₃ faza. Spinel MgAl₂O₄ poboljšava translucenciju jezgra i konačnu obnovu [5]. Primena spinela za izradu keramičkih implantata odavno je poznata [6]. Spinel keramika MgAl₂O₄ ima: visoku tačku topljenja, veliku tvrdoću, relativno nisku gustinu, odličnu provodljivost, visoku čvrstoću, relativno nizak koeficijent ekspanzije, visoku topotnu otpornost i veliku hemijsku inertnost. Inače, spineli su pogodna jedinjenja za upotrebu u sredinama koja uzrokuju koroziju i habanje. Spinel MgAl₂O₄ koji je jedino stabilno jedinjenje u sistemu MgO-Al₂O₃, već dugo se smatra važnim keramičkim materijalom. Mnoge studije su publikovale, aplikacije i različite metode prerade [7]. Spinel MgAl₂O₄ je od ogromnog tehnološkog značaja kao strukturalna keramika. Poseduje korisne fizičke, hemijske i termičke osobine na normalnim i povišenim temperaturama. Sinteza i izrada spinela MgAl₂O₄ je odavno poznata [8]. Danas se α -Al₂O₃ modifikacija obično koristi kao sirovina u formiraju spinela MgAl₂O₄ (MA), jer je lako dostupan industrijski materijal. Međutim temperatura proizvodnje α -Al₂O₃ je visoka, obično do 1400°C u industriji, što dovodi do smanjenja

*Autor za korespondenciju: Mihailo R. Mrdak

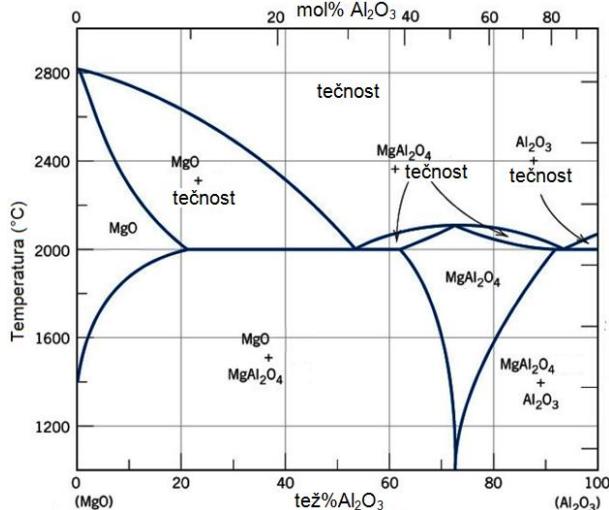
E-mail: drmrda.mihailo@gmail.com

Rad primljen: 14. 10. 2018.

Rad prihvaćen: 28. 11. 2018.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

njegove aktivnosti i povećanja potrošnje energije [9]. Na slici 1 je prikazan ravnotežni dijagram Al₂O₃-MgO koji pokazuje da se za 30tež.%MgO javlja spinel MgAl₂O₄ na temperaturi iznad 2000°C, koji se kongruentno topi na 2135°C [10].



Slika 1. Fazni dijagram sistema Al₂O₃-MgO [10]

Figure 1. Phase diagram of the Al₂O₃-MgO [10]

Ograničavajuća rastvorljivost Al₂O₃ u spinelu MgAl₂O₄ (71,7%Al₂O₃ + 28,3% MgO) je 92,0%. Sistem Al₂O₃-MgO u opsegu do 28,3 %MgO formira korund Al₂O₃ i spinel fazu MgAl₂O₄ [10]. Sa povećanjem sadržaja MgO u Al₂O₃ smanjuje se veličina zrna. Keramika sa 0,7tež.%MgO ima najveću čvrstoću. Sa povećanjem koncentracije MgO povećava se i tvrdoća zbog povećanja gustine i niže poroznosti [11]. Plazma sprej oksidna prevlaka Al₂O₃-MgO predstavlja važnu ulogu u projektovanju inženjerskih komponenti u cilju povećanja njihove izdržljivosti i performansi pod različitim uslovima rada. Plazma sprej prevlake za primenu u ortopediji na metalnim podlogama mogu se deponovati na atmosferskom pritisku (APS) i u vakuumu (VPS) [12].

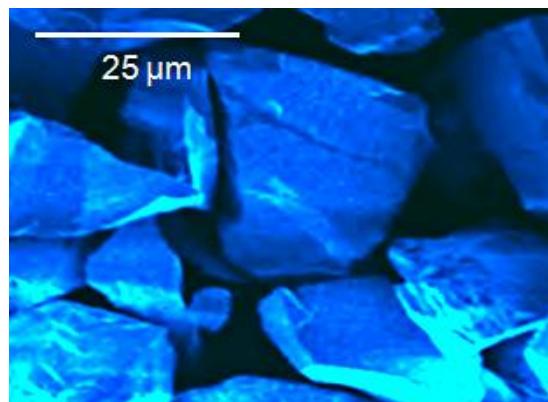
U ovom radu, porozna keramička prevlaka Al₂O₃28tež.%MgO je proizvedena atmosferskim plazma sprej procesom (APS). Ispitan je efekat plazma struje (700A, 800A i 900A) na mehaničke osobine i mikrostrukturu slojeva prevlake. Dobar kvalitet slojeva deponovanih sa 900A potvrđen je ispitivanjem mikrotvrdoće metodom HV_{0,3}, čvrstoće spoja zatezanjem i mikrostrukturu optičkom(OM) i skenirajućim elektronskim mikroskopijom (SEM).

2. EXPERIMENT

2.1. Materijali i eksperimentalni detalji plazma sprej depozicije prevlake

Za eksperiment se koristio prah firme GTV sa oznakom 40.29.1 [13]. Prah je proizведен metodom topljenja i livenja u blokove pri čemu se

hlăđenjem tečnog rastopa u strukturi formiraju faze Al₂O₃ i spinel faza MgAl₂O₄. Za eksperiment se koristio prah sa rasponom granulata od 20 - 45μm. Morfologija čestica praha analizirana je na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM). Na slici 2 (SEM) mikrofotografija prikazuje morfologiju čestica praha. Zrna praha su nepravilnog oblika i oštreljivica.



Slika 2. SEM: morfologija čestica praha Al₂O₃28tež.%MgO

Figure 2. SEM: micrography of Al₂O₃28wt.%MgO powder particles

Za ispitivanje mikrotvrdoće, čvrstoće spoja i mikrostrukture slojeva, prevlake su deponovane na osnovama napravljenim od čelika Č.4171 (X15Cr13 EN10027) po standardu ASTM C633-1 [14]. Ispitivanje mikrotvrdoće slojeva sprovedeno je metodom HV_{0,3} a u radu su prikazane min. i max. vrednosti. Osnove za ispitivanje čvrstoće spoja su napravljene od čelika Č.4171 (X15Cr13EN10027) u termički neobrađenom stanju dimenzija Ø25x50mm. Čvrstoće spoja su ispitane na tri kompleta epruveta za svaku grupu uzoraka sa brzinom zatezanja od 10 mm/min. U radu su prikazane srednje vrednosti. Analiza mikrostrukture keramičkih slojeva najboljih mehaničkih karakteristika i analiza slika sadržaja pora u slojevima sprovedena je na optičkom mikroskopu (OM). Analiza udela mikro pora sprovedena je obradom 5 fotografija na uvećanju 200x. Preko pausa papira mikro pore su označene i oštećene, čija se ukupna površina računala na ukupnu površinu mikrofotografije. U radu je prikazan srednji sadržaj mikro pora. Morfologija površine prevlake najboljih mehaničkih i strukturnih karakteristika analizirana je na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM).

Depozicija praha Al₂O₃28tež.%MgO je urađena sa plazma sprej sistemom firme Plasmadyne i plazma pištoljem SG-100. Plazma pištolj se sastojao od katode K 1083-129, anode A 2084-145 i gas injektora tipa GI 2083-113. Kao lučni gas koristio se Ar u kombinaciji sa He i snaga napajanja do 40 kW. Prevlake su deponovane sa debjinama od 0.5-0.55 mm. Parametri depozicije praha su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Parametri depozicije praha
 Al_2O_3 28tež.% MgO

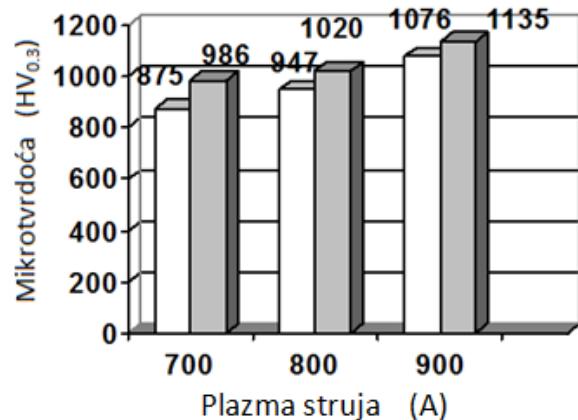
Table 1. Parameters deposition powder
 Al_2O_3 28tež.% MgO

Parametri depozicije	Vrednosti		
Plazma struja, I (A)	700	800	900
Napon plazme, U (V)	36	38	40
Primarni plazma gas, Ar (l/min)	47	47	47
Sekundarni plazma gas, He (l/min)	12	12	12
Noseći gas praha, Ar (l/min)	6	6	6
Protok praha (g/min)	40	40	40
Odstojanje plazma pištolja, (mm)	115	115	115

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Rezultati ispitivanja prevlake

U slojevima prevlaka Al_2O_3 28tež.% MgO izmerene su različite vrednosti i rasponi mikrotvrdoće zavisno od primenjene plazma struje. Vrednosti i rasponi mikrotvrdoće u slojevima su posledica različitog sadržaja mikro pora uzrokovan različitim stepenom topljenja čestica praha. Na slici 3 su prikazane min. i max. vrednosti mikrotvrdoće slojeva oksidnih prevlaka Al_2O_3 28tež.% MgO .



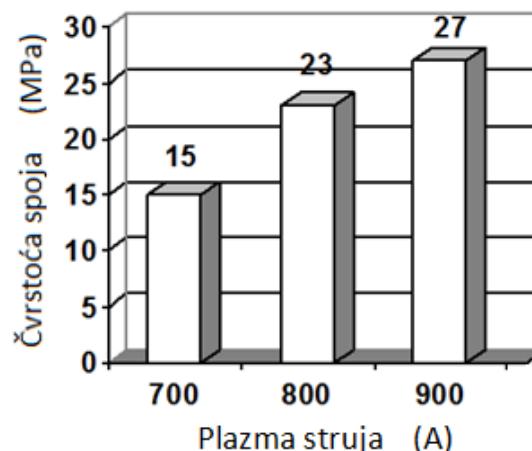
Slika 3. Mikrotvrdoća Al_2O_3 28tež.% MgO slojeva

Figure 3. Microhardness of Al_2O_3 28wt.% MgO layers

Najmanje vrednosti i najveći raspon mikrotvrdoće od $875\text{HV}_{0.3}$ do $986\text{HV}_{0.3}$ su izmereni u slojevima deponovanim sa najmanjom plazma strujom 700A. Sa niskom amperažom čestice praha zbog kratkog zadržavanja u plazmi nemaju dovoljno vremena da se potpuno istope, što dovodi do povećanja udela delimično istopljenih čestica i pora u slojevima prevlake. Delimično istopljenе čestice praha zajedno sa porama umanjuju mikrotvrdoću, kohezionu i adhezionu čvrstoću prevlake. Najveće vrednosti mikrotvrdoće sa najmanjim rasponom od $1076\text{HV}_{0.3}$ do $1135\text{HV}_{0.3}$ su izmerene u

slojevima deponovanim sa plazma strujom od 900A. Sa visokom amperažom čestice su potpuno istopljene i pod uticajem podloge se pravilno plastično deformišu i vezuju za podlogu. Pošto je prisustvo pora i neistopljenih čestica u direktnoj vezi sa vrednostima mikrotvrdoće prevlaka, to izmerene vrednosti za prevlaku deponovanu sa 900A ukazuju na to da je njihov ideo najmanji u ovoj prevlaci.

Na slici 4 su prikazane vrednosti čvrstoće spoja prevlaka. Čvrstoće spoja prevlaka su kao i mikrotvrdoće bile u direktnoj vezi sa stepenom topljenja čestica praha. Najnižu vrednost zatezne čvrstoće spoja od 15 MPa imala je prevlaka deponovana sa niskom plazma strujom od 700A, a najveću vrednost od 27 MPa su imali slojevi deponovani sa najvećom vrednosti plazma struje od 900A. Visoka plazma struja omogućila je potpuno progrevanje i topljenje čestica praha po poprečnom preseku. Potpuno istopljene čestice praha su u stanju da formiraju dobru vezu sa podlogom i prethodno deponovane slojeve. Dobro međulamelarno vezivanje lamela u slojevima prevlake povećava vrednosti žilavost loma, što su potvrdila ispitivanja prevlaka na zatezanje. Mehanizam razaranja prevlaka zatezanjem bio je athezioni za sve analizirane uzorke.

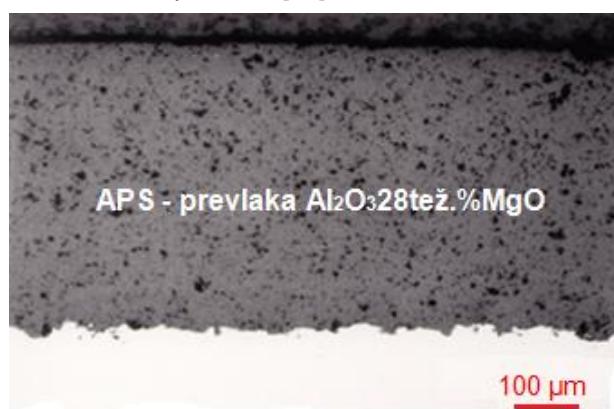


Slika 4. Čvrstoća spoja Al_2O_3 28tež.% MgO slojeva

Figure 4. Al_2O_3 28wt.% MgO bond strength layers

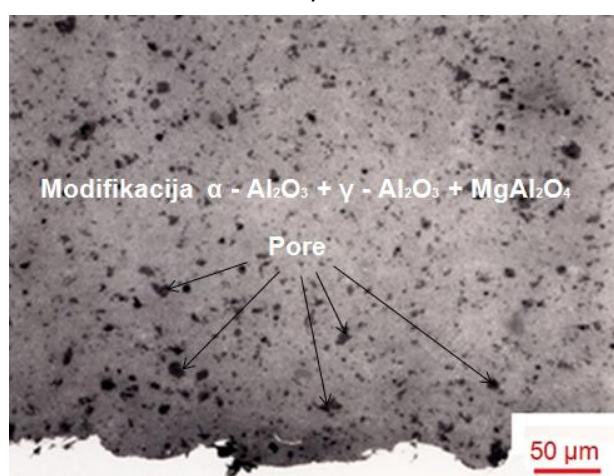
Slike 5 i 6 prikazuju mikrostrukture slojeva prevlake Al_2O_3 28tež.% MgO deponovane sa plazma strujom 900A, koji su imali najbolje mehaničke karakteristike. Kvalitativna analiza među spoja ukazuje da na međupovršini podloga / prevlaka nisu prisutne pukotine i ne postoji ljuštenje slojeva prevlake sa metalne podloge, slika 5. Na međupovršini veza prevlake sa podlogom je neprekidna duž podloge. Kroz keramički sloj i na površini keramičke prevlake se neuočavaju mreže mikro pukotina, koje se mogu pojavit pod uticajem zateznih napona u

keramičkim slojevima za vreme procesa depozicije praha. Tokom očvršćavanja keramičkih slojeva, njihovom skupljanju se suprotstavlja metalna podloga izložena naponima na istezanje. Temperatura metalne podloge raste tokom procesa deponovanja istopljenih čestica praha, što dovodi do njihovog širenja na podlozi, tako da su naponi generisani u svakom keramičkom sloju koji sledi. Ovi naponi mogu pokrenuti formiranje i širenje mikro pukotina u prvom keramičkom sloju vertikalno do poslednjeg gornjeg sloja, koji nepovoljno utiču na mehaničke karakteristike prevlake [15].



Slika 5. (OM) Mikrostruktura Al_2O_3 28tež.%MgO prevlake deponovane sa 900A

Figure 5. OM) Al_2O_3 28wt.%MgO coating microstructure deposited with 900A



Slika 6. (OM) Mikrostruktura Al_2O_3 28tež.%MgO prevlake deponovane sa 900A

Figure 6. (OM) Al_2O_3 28wt.%MgO coating microstructure deposited with 900A

Analiza keramičkog sloja je pokazala da je ideo deponovanja bio pod kontrolom brzine plazma pištolja i temperature metalne podloge koja može značajno uticati na formiranje mikro pukotina u keramičkoj prevlaci. Kvantitativna analiza slika

ukazuje da je visoka plazma struja omogućila dobro i ravnomerno topljenje keramičkih čestica praha, što je u saglasnosti sa sadržajem mikro pora od 5% i mehaničkim karakteristikama prevlake. Zbog toga ti slojevi u mikrostrukturi nemaju: neistopljene čestice, poluistopljene čestice, precipitate i grube mikro pore. Na mikrofotografijama se vidi da su istopljene čestice praha pravilno deponovane. Struktura slojeva prevlake je lamenarna. Pošto sistem Al_2O_3 -MgO u opsegu do 28.3 %MgO formira Al_2O_3 i spinelnu fazu MgAl_2O_4 u mikrostrukturi prevlake su formirane dve modifikacije faze α - Al_2O_3 i γ - Al_2O_3 i spinelnu fazu MgAl_2O_4 , kako se može videti na slici 6 [16].

Na slici 7. je prikazana SEM mikrofotografija površine razlivenih čestica praha Al_2O_3 28tež.%MgO.



Slika 7. (SEM) Morfologija površine Al_2O_3 28tež.%MgO prevlake

Figure 7. (SEM) Surface morphology of the Al_2O_3 28tež.%MgO coating

SEM analiza morfologije površine deponovanih keramičkih čestica praha pokazuje potpuno topljenje keramičkih čestica na prethodno deponovane keramičke podslove. Istopljene čestice praha su u sudaru sa površinom prethodno deponovanog sloja formirale približno kružan oblik. Na slici su belim linijama po granicama označene dve razlivenе čestice. U mikrostrukturi su prisutne fine mikro pore crne boje i nepravilnog oblika koje su na mikrofotografiji označene strelicama. Na površini prevlake su prisutne i krupnije mikro pore crne boje zaokružene belom bojom i označene strelicama. U prevlaci na površini nisu prisutni nedostaci kao što su neistopljene čestice, mikro i makro pukotine i drugi defekati, koje imaju negativan uticaj na mehaničke osobine i funkcionalnost prevlake. Površina Al_2O_3 28tež.%MgO prevlake pokazuje da su čestice praha u sudaru sa podlogom pravilno deformisane i kao takve su pogodne za primenu u oblasti biomedicine.

4. ZAKLJUČAK

Slojevi prevlake Al₂O₃28tež.%MgO su deponovani atmosferskim plazma sprej procesom sa promenom plazma struje 700A, 800A i 900A. Analizirane su mehaničke karakteristike i mikrostruktura prevlake najboljih mehaničkih karakteristika na osnovu čega se izvedeni sledeći zaključci.

Mehanička svojstava i mikrostrukture slojeva prevlake Al₂O₃28tež.%MgO bile su pod uticajem plazma struje. Sa povećanjem plazma struje doponovale su se prevlake sa većim vrednostima mikrotvrdoće i manjim rasponom mikrotvrdoće duž slojeva i većom čvrstoćom spoja. Za sve testirane uzorke mehanizam loma je bio athezioni.

Kvalitativna analiza je potvrdila da na međupovršini između podloge i prevlake nisu prisutne mikro pukotine i nije uočeno ljuštenje i odvajanje slojeva prevlake sa metalne podloge. Veza prevlake sa metalnom podlogom je kontinualna duž podloge. U keramičkom sloju nisu prisutne mikro i makro pukotine koje se u keramičkim prevlakama mogu pojaviti u obliku mreža. Struktura deponovanih slojeva prevlake je lamelarna. U prevlakama su prisutne među-lamelarne mikro pore crne boje. Slojevi prevlake najboljih mehaničkih karakteristika, koji su deponovani sa plazma strujom od 900A, imali su ideo mikro pora od 5%. U mikrostrukturi prevlake Al₂O₃28tež.%MgO prisutne su dve modifikacije aluminijum oksida α-Al₂O₃ i γ-Al₂O₃ i spinel modifikacija MgAl₂O₄.

Ispitivanja su pokazala da je optimizacija plazma struje omogućila deponovanje slojeva prevlake Al₂O₃28tež.%MgO mehaničkih i mikrostrukturalnih karakteristika pogodnih za proizvodnju implantata u ortopediji.

Zahvalnica

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat broj OI 174004 & TR34016).

5. LITERATURA

- [1] M.Mrdak (2017) Karakterizacija plazma sprej bioinertne kompozitne prevlake Al₂O₃25tež.%(ZrO₂8%Y₂O₃), Zaštita materijala, 58 (4), 509 – 514.
- [2] GA.Borges, D.Caldas, B.Taskonak, J.Yan, LC.Sobrinho, W.J.dE Oliveira (2009) Fracture Loads of All-Ceramic Crowns under Wet and Dry Fatigue Conditions, Journal of Prosthodontics, 18(8), 649–655.
- [3] M.R.Mrdak (2017) Testing mechanical structural characteristics of Al₂O₃ oxide ceramics resistant to sliding friction, Vojnotehnički glasnik / Military Technical Courier, 65(4), 924-936..
- [4] R.Sorrentino, R.Aversa, V.Ferro, T.Auriemma, F.Zarone, M.Ferrari, A.Apicella (2007) Three-dimensional finite element analysis of strain and stress distributions in endodontically treated maxillary central incisors restored with different post, core and crown materials, Dental Materials, 8, 983-993.
- [5] T.Kokubo (2008) *Bioceramics and their clinical applications*, Woodhead publishing limited. ISBN: 9781845694227.
- [6] PF.Manicone, PR.Iommelli, L.Luca Raffaelli (2007) An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications, Elsevier, Journal of dentistry, 35, 819-826.
- [7] Z.Zhihui, L.Nan, R.Guozi (2007) Effect of Polymorphism of Al₂O₃ on Sintering and Grain Growth of Magnesia Aluminate Spinel, Science of Sintering, 39, 9-15.
- [8] L.R.Ping, A.M.Azad, T.W.Dung (2001) Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique, Materials Research Bulletin, 36(7-8), 1417–1430.
- [9] K.Wefers, C.Misra (1987) Oxides and hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper, 19, Revised, Aleo Laboratories.
- [10] B.Hallstedt (1992) Journal American Ceramic Society, Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃, 75(6), 1497–1507.
- [11] Z.Zhihui, N.Li (2004) Influence of Mechanical Activation of Al₂O₃ on Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel, Science of Sintering, 36, 73-79.
- [12] M.Mrdak, Č.Lačnjevac, M.Rakin (2018) Mechanical and structural features of Nb coating layers deposited on steel substrates in a vacuum chamber, ZAŠTITA MATERIJALA, 59 (2), 167-172.
- [13] GTV Spray powder catalogue, GTV Spray powders comply with DIN EN 1274, Materials number 40.29.1 based on alumina III.
- [14] ASTM C633-1 (2008) Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, Reapproved .
- [15] M.Mrdak, M.Rakin, B.Medjo, N.Bajić (2015) Experimental Study of Insulating Properties and Behaviour of Thermal Barrier Coating Systems in Thermo Cyclic Conditions Materials and Design, Materials and Design, 67,337-343.
- [16] H.Yang, W.Luan, S-T. Tu (2006) Corrosion Behavior and Thermal Conductivity of Plasma Sprayed AlN/Al₂O₃ Coating, Materials Transactions, 47(7),1649-1653

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF PLASMA SPRAY BIOINERT COATING Al₂O₃28wt.%MgO

This paper presents the results of testing mechanical and structural characteristics of plasma spray coating Al₂O₃28wt.%MgO. Metal oxide MgO in a complex oxide Al₂O₃28wt.%MgO modifies the properties of Al₂O₃ ceramics by forming spinel MgAl₂O₄ with excellent biomedical characteristics. The coating layers were deposited by atmospheric plasma spraying process (APS) on steel substrates of stainless steel X15Cr13 (EN 1.4024). The aim of this study was to examine the effect of the strength of the plasma current (700A, 800A and 900A) on the mechanical properties of the Al₂O₃MgO coating, pore content and microstructure of the layers. Testing microhardness of the layers using the HV_{0.3} method, the bond strength using the tensile method and microstructure using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) have confirmed that, by controlling the plasma current, layers of the coating system Al₂O₃28wt.%MgO can be deposited with good mechanical and microstructural characteristics suitable for use in manufacture of implants.

Keywords: atmospheric plasma spray (APS), microstructure, Al₂O₃28wt.%MgO, microhardness, bond strength.

Scientific paper

Paper received: 14. 10. 2018.

Paper accepted: 28. 11. 2018.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal