

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Рациональное использование природных и сырьевых ресурсов в  
химической технологии и нефтехимии

(направленность (профиль))

## МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему **Разработка технологии получения керамических покрытий на  
основе оксида циркония**

Студент

А.В. Тарабордин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

В.С. Гончаров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

Тольятти 2019

# СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Общая характеристика керамических покрытий: свойства, области применения, методы получения.....	9
1.1 Основные физико-химические характеристики керамики на основе диоксида циркония, а также ее биосовместимые свойства.....	9
1.2 Преимущества керамики по сравнению с другими материалами при ее применении в различных областях.....	17
1.3 Исследования влияния добавления магния в диоксид циркония.....	25
1.4 Получение керамических покрытий методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ).....	40
2 Этапы проведение технологии получения многослойных керамических покрытий.....	56
2.1 Изучение влияния предварительной подготовки материала на качество получаемых покрытий, полученных ионно-плазменным напылением.....	56
2.2 Технология очистки поверхности в тлеющем разряде при вакуумном ионном распылении.....	61
2.3 Основные этапы реализации технологии получения многослойных керамических покрытий на основе диоксида циркония в вакуумной установке.....	64
2.4 Характеристика и спектральный анализ полученных покрытий.....	72
3 Внедренные модернизации на ионно-плазменную установку ННВ 6.6 И1.....	81
3.1 Проблемы установки для ионно-плазменного напыления, связанные с конструкционными особенностями.....	81
3.2 Практическое применение масс-зарядной сепарации.....	84

3.3	Возможность реализации магнетронной распылительной системы.....	89
3.4	Использование системы гашения микродуг.....	91
3.5	Применение системы косвенного нагрева в ионно-плазменной установке ННВ 6.6 И1.....	94
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	101

## **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

КИБ - конденсатно-ионная бомбардировка

МАК - моечный агрегативный комплекс

НИИТ - научно исследовательский институт технологии

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

## ВВЕДЕНИЕ

Главной проблемой при применении керамических покрытий в различных сферах деятельности человека, например в химической промышленности, является хрупкость и слабая прочность получающихся изделий. В медицине они используются в качестве материала, заменяющего естественные костные ткани. Подходящей основой для таких керамических покрытий служит диоксид циркония характеристики которого выше чем других химических соединений, что показали многочисленные испытания. Однако, изделия полученные методом ионно-плазменного напыления в вакуумной камере, обладают еще более улучшенными характеристиками, которые позволяют увеличить срок службы материалов.

Применение материала в организме человека накладывает на него ряд жестких требований, основным из которых является биосовместимость с тканями организма человека. Керамика на основе диоксида циркония широко используется в протезировании, так как имеет ряд качеств, обязательно необходимых для этой области: твёрдость, износостойкость, высокие адгезионные свойства, отсутствие токсического воздействия на организм, а в случае применения ее в качестве зубных коронок, положительным моментом являются эстетические показатели. Среди недостатков выделяются: высокая цена, а также хрупкость керамики. Однако, имеются все предпосылки для устранения данных недостатков.

Многослойная керамика, полученная напылением в ионно-плазменной установке, обладает такими характеристиками как: износостойкость, прочность, биосовместимость, а также химическая стабильность, что позволяет предотвратить нежелательные реакции при применении данных материалов в организме человека. А самое главное то, что при получении данного вида керамики значительно снижается хрупкость изделия.

Качество данных показателей зависит не только от материала, который используется при нанесении покрытия в качестве подложки для керамического изделия, но также и от самого оборудования в котором происходит процесс напыления. Например, во многих заводских установках по напылению отсутствуют возможности проведения масс-зарядной сепарации и системы косвенного нагрева обеспечивающих отсутствие в получаемых слоях нежелательных включений. А применение магнетронной распылительной системы позволило бы уменьшить потерю распыляемого материала за счет направленного движения его частиц к непосредственно напыляемому объекту.

Таким образом, процесс получения керамики можно проводить в ионно-плазменной установке ННВ 6.6-И1, но реализация технологии нанесения слоистых керамических покрытий связана с рядом трудностей, которые невозможно устранить при использовании заводского оборудования. Это приведет к низкому качеству наносимых покрытий, из-за образовавшихся на них эрозионных следов, что способствует получению покрытий неравномерного состава. А также большому расходу катодов, ведущего к дополнительным материальным затратам.

В следствии чего, **проблема исследования** заключается в необходимости устранения недостатков конструкции серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1 для получения высококачественных покрытий с их последующим применением в практической стоматологии. Выбор данного оборудования обусловлен его широкими технологическими возможностями, которыми оно обладает.

**Цель исследования:** повышение качества биосовместимых многослойных керамических покрытий на основе диоксида циркония с высокими механическими характеристиками методом ионно-плазменного нанесения на модернизированной установке ННВ 6.6-И1.

**Объект исследования:** технология получения керамических покрытий ионно-плазменным нанесением.

**Предмет исследования:** ионно-плазменная вакуумная установка ННВ 6.6-И1.

Для достижения цели работы были решены следующие **задачи**:

1) Реализация технологии получения многослойной керамики на основе диоксида с высокими механическими и биологическими показателями.

2) Модернизация ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1 для последующего получения высококачественных покрытий.

**Теоретической и методологической основой** исследования являются научные труды отечественных и зарубежных ученых в области получения керамических покрытий ионно-плазменным методом и их дальнейшем применении в промышленности в медицине.

**Теоретическая значимость** работы заключается в детализированном анализе существующих технологий по получению керамических покрытий на основе диоксида циркония, предоставление доказательств правильности выбора материала для его использования в ионно-плазменном напылении.

**Практическая значимость** исследования представлена практическими решениями по модернизации, которые были применены на ионно-вакуумной установке, находящейся в тольяттинском государственном университете, которые позволяют уменьшить количество используемых катодов за счет дополнительного источника нагрева, а также увеличить однородность получаемых слоев при применении сепаратора, осуществляющего масс-зарядную сепарацию.

**Защищаемые положения**

1. Технология нанесения многослойных керамических покрытий с поочередно наносимыми слоями с повышенным и пониженным содержанием диоксида циркония ионно-плазменным нанесением.

2. Практическое использование системы косвенного нагрева и масс-зарядного сепаратора на вакуумном оборудовании ННВ 6.6-И1.

### **Апробация результатов диссертации**

1. Тарабордин А. В. Технология получения наноградиентных керамических покрытий в ортопедии // Ресурсосбережение и экологическое развитие территорий: сборник материалов. - Тольятти: издательство ТГУ, 2017. С. 37-39.

1. Тарабордин А. В., Гончаров В. С. Перспективные технологии получения многофункциональных металлокерамических покрытий // «Молодежь. Наука. Общество»: Всероссийская студенческая научно-практическая междисциплинарная конференция (Тольятти, 5 декабря 2018 года): электронный сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х. Петерайтис. - Тольятти : Изд-во ТГУ, 2018 - С. 631-633.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 52 наименования, в том числе 8 иностранных источников. Объем работы составляет 106 страниц машинописного текста, содержит 27 рисунков, 18 таблиц, 2 формулы.



# **1 Общая характеристика керамических покрытий: свойства, области применения, методы получения**

## **1.1 Основные физико-химические характеристики керамики на основе диоксида циркония, а также ее биосовместимые свойства**

Цирконий (Zr) - элемент переходного металла, основные характеристики которого: атомный номер 40, атомный вес 91,22, плотность 6,49 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 2128 К (1855 °С) и кипения 4682 К (4409 °С). Чистый цирконий существует в кристаллической форме в виде белого и пластичного металла и в аморфной форме в виде голубого черного порошка. Цирконий занимает 18-е место среди элементов земной коры, однако этот элемент не встречается в природе в чистом состоянии, а только при конъюгации с силикатными оксидами ( $ZrO_2 \times SiO_2$ ) или в виде свободного оксида  $ZrO_2$ . Диоксид циркония представляет собой белый кристаллический оксид циркония обычно находящийся в минералах бадделеита и циркона.

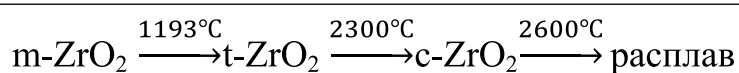
Бадделеит - редкий минерал оксида циркония ( $ZrO_2$ ), встречающийся во множестве моноклинных призматических кристаллических форм. Он бывает от полу- до прозрачного, имеет высокие показатели преломления и меняется от бесцветного до желтого, зеленого и темно-коричневого цвета. Бадделит - огнеупорный материал, с температурой плавления 2700 °С [14].

Кристаллы оксида циркония можно разделить на три кристаллографические фазы: кубическую фазу в виде прямой призмы с квадратными сторонами, тетрагональную фазу в виде прямой призмы с прямоугольными сторонами и моноклинную фазу в виде деформированной призмы с параллелепипедными сторонами. Кубическая фаза стабильна при температуре выше 2370 °С и обладает умеренными механическими свойствами. Тетрагональная фаза диоксида циркония стабильна в диапазоне температур от 1170 °С до 2370 °С и имеет высокие механические свойства.

Тетрагональные зерна обычно стабильны при высоких температурах и могут быть сохранены при комнатной температуре путем добавления оксидов металлов, таких как иттрия ( $Y_2O_3$ ) или церия ( $CeO_2$ ) [25]. Моноклинная фаза, стабильная при комнатной температуре до 1170 °С, с более низкими механическими свойствами, что может способствовать уменьшению сцепления керамических частиц.

Эти решетчатые превращения являются мартенситными, характеризуются отсутствием диффузии (т. е. с участием только скоординированных сдвигов в положениях решетки по сравнению с переносом атомов), что в свою очередь подразумевает необходимость изменения температуры в диапазоне, а не при определенной температуре, и с деформацией формы [51]. Этот диапазон трансформации ограничен мартенситным началом и мартенситными температурами окончания. Изменения объема при охлаждении связаны с этими преобразованиями, они очень важны и существенны потому, что они дают чистый материал, который непригоден для любых применений, требующих цельной твердой структуры. Это изменение составляет около 2,31% в случае трансформации кубической/тетрагональной и приблизительно 4,5% при охлаждении от тетрагональной до моноклинной.

$ZrO_2$  принимает моноклинную кристаллическую структуру при комнатной температуре и переходит в тетрагональную и кубическую структуры при более высоких температурах [13]. Объемное расширение, вызванное кубической или тетрагональной трансформацией в моноклинную фазу, приводит к большим напряжениям, и эти напряжения вызывают растрескивание  $ZrO_2$  при охлаждении от высоких температур [7]. Когда цирконий смешивается с некоторыми другими оксидами, такими как оксид иттрия ( $Y_2O_3$ ), происходит стабилизация тетрагональной и кубической фазы (рисунок 1).



## Рисунок 1 - Схема фазовых переходов в чистом диоксиде циркония

Garvie и др. в своей статье «Керамическая сталь» объяснили наиболее эффективный способ использования фазового превращения циркония для улучшения механической прочности и вязкости этого типа керамики. Они заявили, что осадки тетрагональной фазы, которые мелко диспергированы в кубической матрице, могут быть преобразованы в моноклинную фазу, когда ограничение, оказываемое на них матрицей, было уменьшено трещиной, распространяющейся внутри матрицы [47]. Напряжения, возникающие в результате этого фазового превращения, будут действовать в противоположном направлении к полям напряжений, которые инициируют и способствуют распространению трещины. Такой механизм приведет к усилению вязкости разрушения, поскольку энергия, связанная с распространением трещины, рассеивается как при фазовом преобразовании, так и в преодолении напряжений из-за расширения объема. Этот процесс известен как упрощение трансформации.

Было обнаружено, что такая керамика может быть результатом легирования чистого диоксида циркония с более низкими окислителями, такими как  $MgO$ ,  $La_2O_3$ ,  $CaO$  и  $Y_2O_3$ , и это уменьшало количество напряженной моноклинной фазы при комнатной температуре. Кубическая и тетрагональная фаза аналогичны фазам в чистом диоксиде циркония, но имеют ионы легирующей примеси для того, чтобы сохранить нейтральность заряда.

Достижения науки в области биоматериалов и технологии производства керамики позволили получить высокопрочный и биосовместимый цирконий, который можно использовать в биомедицинских устройствах и для деталей имплантатов. Отличительной чертой этого развития явилось введение частично стабилизированных тетрагональных поликристаллов диоксида циркония (Y-TZP), порошкового литья под давлением (PIM), и методов горячего изостатического прессования (HIP).

Предварительно спеченный диоксид циркония получают за три основных этапа. Порошок диоксида циркония спрессовывается и предварительно спекается. Обычно это делает производитель. В зуботехнической лаборатории предварительно спеченная заготовка фрезеруется и затем спекается копия или каркас для достижения полного отверждения. Подготовка предварительно спеченных заготовок изготовителем различается в зависимости от источника порошка циркония и от условий прессования и предварительного спекания [31].

1. Порошок. Доступные порошки диоксида циркония могут иметь различные размеры частиц, различное распределение разных по размерам частиц и различные добавки (например, связующие агенты для этапа прессования). Добавки оксида иттрия и алюминия могут быть распределены внутри материала различными способами, такими как однородное распределение по всему материалу, более высокая концентрация на границе частиц и т.д. Размер частиц влияет на прочность и преобразование жесткости - специальная и ключевая механическая характеристика циркония.

2. Условия прессования. Сначала прессуют порошок, что может быть осуществлено различными способами (например, изостатически или аксиально). Условия прессования регулируются для получения оптимизированной заготовки для этапа предварительного спекания. Методика прессования влияет на однородность и распределение плотности материала и, следовательно, на краевое прилегание. Условия прессования могут приводить к различию в прочности и прозрачности и влиять на конечную температуру спекания диоксида циркония.

3. Предварительное спекание. Затем спрессованный порошок диоксида циркония предварительно спекается в печи при оптимизированной температурной программе для получения заготовки с подходящей прочностью и способностью к фрезерованию.

4. Окраска. Некоторые материалы диоксида циркония могут быть окрашены в предварительно спеченном состоянии путем погружения

колпачков, абатментов и каркасов в красящую жидкость. Это позволяет абсорбировать красящие агенты в материал диоксида циркония. Окрашивание может быть достигнуто либо пигментами (частицами) или непигментированными (ионы) агентами. Важно контролировать влияние красящей жидкости на механические характеристики материала

Таким образом, диоксид циркония, используемый в стоматологии, химически подобен, но не обязательно имеет одинаковые составы и структуры.

Другие разработки, среди которых применение диоксида циркония, с добавлением алюминия, и диоксида циркония, легированного оксидом церия, цель этих мероприятий состоит в предотвращении развития старения диоксида циркония, также рассматривались как важные элементы в растущей популярности диоксида циркония как биокерамического материала.

Из-за своих свойств и прочности, диоксид циркония используется всегда, когда важна эстетика и необходимы высокие механические свойства. Диоксид циркония обладает высокой прочностью на изгиб (1554 МПа) и прочностью на разрыв (950 МПа), и модуль Юнга циркония (220 ГПа) сравним с модулем Юнга стали (220 ГПа) [24].

Помимо своей прочности, наибольшее преимущество  $ZrO_2$  заключается в его превосходной интеграции с тканями. Различные исследования продемонстрировали успешное применение циркониевых составляющих в отношении стабильности мягких тканей и краевой кости. Результаты показывают, что тип используемого материала влияет как на количество, так и на качество окружающих тканей (при сравнении циркония с литевными золотыми сплавами) [46].

Кроме того, компоненты из диоксида циркония минимизируют адгезию бактерий и налета и предотвращают воспаление мягких тканей [49]. Из-за его физических свойств, коррекция и шлифовка могут быть сложны для стоматологов и техников. Корректировка компонентов после спекания

циркония значительно увеличивает риск микротрещин, которые могут привести к последующей неудаче в клинической практике.

Хотя разные марки циркония могут быть химически подобными, они не обязательно одинаковы. Различные марки керамики из диоксида циркония химически подобны, но после обработки они могут проявлять различные механические и оптические характеристики. При работе с оксидом циркония существуют различия в обрабатываемости (например, мокрое и сухое фрезерование) и в спекании (например, температура синтеризации Vita™ YZ-Cube 1530 °C; для Lava™ каркасов 1500 °C; для Cercon™ 1350 °C).

В таблице 1 представлен сравнительный анализ физических свойств диоксида циркония с коммерчески чистым титаном и титановым сплавом.

Таблица 1 - Сравнение механических показателей диоксида циркония с титановыми сплавами [19]

Показатель	Титановый сплав grade 5	СРТ4 - чистый титан grade 4	Диоксид циркония
Предел прочности (МПа)	993	662	1000
Прочность на сжатие (МПа)	970	328	2000
Модуль эластичности (ГПа)	113.8	103	200

Эти физические свойства создают проблемы при корректировке и шлифовке для стоматологов и техников. Коррекция конструкций предварительно спеченного диоксида циркония значительно повышает риск микротрещин, что может привести к последующей неудаче в клинической практике [20].

Помимо своей прочности, наибольшее преимущество  $ZrO_2$  заключается в его превосходной интеграции с тканями. Различные исследования продемонстрировали успешное применение циркониевых структур в плане стабильности мягких тканей и кортикальной кости. Циркониевые детали обеспечивают создание условий вокруг итогового протеза, при которых

наблюдается сниженное образование налета, по сравнению с другими видами материалов [38]. Это улучшает способность пациента поддерживать более высокий уровень гигиены полости рта вокруг протеза.

Исследования гигиенических свойств диоксида циркония показали, что при использовании диоксида циркония наблюдается меньшее скопление бактерий и образование воспалительного инфильтрата по сравнению с титаном. Благодаря его гигиеническим свойствам, существуют преимущества использования диоксида циркония в поддержании эстетики мягких тканей и сохранении кортикальной кости.

Rimondini и его коллеги проводили исследования в живом организме, сравнивая аккумуляцию бактериальной флоры на цирконии и титане. Они пришли к выводу, что в области диоксида циркония накапливается меньшее количество бактерий, чем в области титана [50].

Исследование Rimondini и его коллег по гигиеническим свойствам диоксида циркония по сравнению с титаном [34].

Диски из титана и циркония были подвергнуты исследованию на способность к аккумуляции бактерий.

Культуры инкубировали 4 дня и проводили измерение числа бактерий.

Результаты показали, что применение диоксида циркония вызывает значительно меньший рост бактерий.

Далее проводились исследования в живом организме.

Цирконий и титан были закреплены на силиконовые стенты, после чего прикрепили их внутри полости рта к ортодонтической проволоке.

В течение 24 часов стенты находились в организме, а затем были удалены для проведения измерений бактериальных показателей диоксида циркония и титана. Результаты показали, что стенты из диоксида циркония имеют более низкие бактериальные показатели.

Работа Scarano, а также его группы в 2004 году была направлена на сравнение гигиенических свойств титана и диоксида циркония. В результате

были получены похожие на результаты работы Rimondini - выводы о том, что цирконий является более гигиеничным материалом, чем титан.

Исследование группы Poortinga 1999 года подтвердили устойчивость диоксида циркония к адгезии бактерий, что обуславливается электронной проводимостью керамики на основе диоксида циркония. Исследования доказали, что процесс переноса заряда происходил во время бактериальной адгезии. Бактерии, отдавшие электроны, имеют более сильную связь с субстратом, чем бактерии, получившие во время процесса электроны.

Воспалительные реакции при применении диоксида циркония не наблюдались. Естественным ответом на наличие посторонних бактерий в организме считается выделение медиаторов воспаления, которые могут привести к потере кости. Вместо оценки биопленки, другим методом оценки гигиенических свойств является оценка факторов воспаления, таких как фактор роста эндотелия сосудов, экспрессия синтетазы оксида азота, воспалительного инфильтрата и плотности микрососудов в периимплантных мягких тканях. Повышенный уровень этих факторов указывает на наличие воспаления из-за скопления бактериальной микрофлоры.

В 2006 году Degidi со своими коллегами применил маркеры воспаления для оценки влияния гигиенических свойств диоксида циркония в организме человека. Сравнительные образцы были изготовлены из титана.

Имплантаты установили у группы людей, среди которых первая половина носила циркониевые протезы, а вторая - титановые.

После 6 месяцев непрерывного ношения имплантов была проведена биопсия, а также взят анализ результатов на наличие медиаторов воспаления. Практически полное отсутствие образование воспалительного инфильтрата было выявлено вокруг циркониевых абатментов в отличие от титановых образцов.

Независимо от вида используемого материала, наличие микрозазора между имплантатом и переходной частью может вызвать воспаление и потерю кости. Чтобы предотвратить данный процесс необходимо



использовать покрытия, состоящие из множественных тонких слоев, позволяющих недопустить наличие зазоров в отличие от массивных материалов.

## **1.2 Преимущества керамики по сравнению с другими материалами при ее применении в различных областях**

Диоксид циркония, сравнительно недавно, получил распространение во многих сферах человеческой деятельности. Он применяется в автомобилестроении, где из него изготавливаются тормозные диски, благодаря своей высокой износостойкости. Жаропрочные свойства диоксида циркония используют в космической отрасли. Режущие инструменты, также имеют в своем составе  $ZrO_2$  из-за своей значительной прочности [8]. Широкое применение данный материал получил также и в медицине, например, в качестве протезов костей и зубных имплантов.

Для изготовления протезов, которые в дальнейшем будут установлены в организме человека, необходимы материалы, соответствующие высоким требованиям предъявляемых в медицине. Среди основных требований принято рассматривать три области свойств, сочетание которых в совокупности образует понятие о биосовместимости материалов:

- механическая совместимость;
- химическая совместимость;
- биологическая совместимость.

Механическая совместимость: среди примеров требований можно выделить: прочность сцепления импланта, а также зубного протеза с внутренними тканями организма; износостойкость зубных протезов и эндопротезов, которые подвержены высоким механическим нагрузкам.

Химическая совместимость: к примерам требований данной совместимости относится: скорость коррозии имплантата (например, при замене костей); отсутствие образования токсичных веществ; отсутствие

негативной реакции организма на имплант, в частности отсутствие его отторжения; местная совместимость с клетками.

Биологическая совместимость: среди примеров требований биологической совместимости принято выделять: отсутствие иммунной (защитной) реакции со стороны организма человека; благоприятные условия (такие как: pH, выделившиеся ионы, шероховатость поверхности) для сцепления клеток с имплантатом.

Из приведенных требований можно сделать вывод о том, что все три вышеперечисленных класса находятся в тесном контакте друг с другом, при этом отсутствие любой совместимости приведет к невозможности использования имплантата в живом организме. Так, в частности, выделение химического компонента из имплантата может привести к биологической реакции отторжения, которая приведет к снижению механической прочности сцепления имплантата с тканью.

Также существует классификация по биологической переносимости материалов, которая включает в себя: биоинертные; биосовместимые (биотолерантные); биоактивные [18].

Примеры соединений, относящихся к данной классификации, приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Классификация материалов по биологической переносимости

Биологическая активность	Материал
Токсичные	Никель
Корродирующие	Сталь
	Амальгама
Биоинертные	Золото
	Оксид алюминия
	Титан (гладкий)
Биосовместимые	Диоксид циркония
	фосфат кальция
Биоактивные	Титан (биологически функциональный)

В связи с тем, что почти каждый материал вступает во взаимодействие с прилегающими тканями, можно сделать вывод об отсутствии абсолютно

биоинертных материалов. Поэтому важной частью создания биосовместимости между имплантом и тканью является образование между ними поверхности, обладающей инертными свойствами.

Термин «бионейтральные (биосовместимые) материалы» обозначает покрытия, являющиеся инертными в отношении биологических объектов или способствующие интеграции небиологических объектов в ткани живого организма [52].

Существует также классификация биоматериалов по поведению в живом организме:

- биодegradирующие;
- биостабильные.

В первую категорию входят импланты, выполняющие временную функцию. То есть при достижении определенного времени они должны будут разложиться без нанесения вреда живому организму. Примерами служат: биокатализаторы, различные заменители кожи, а также материалы используемые для швов. Биостабильные материалы - это такие импланты, которые не должны разрушаться в организме длительный период времени. Данная функция необходима для эндопротезов и зубных коронок.

Существует четыре класса материалов, из которых возможно изготовление медицинских протезов:

- металлические соединения;
- керамические соединения;
- полимерные соединения;
- композитные соединения.

При использовании материалов в стоматологии добавляется пятый класс, состоящий из металлокерамики.

Чистые металлы очень редко используют при протезировании зубов, исключение составляют только благородные металлы. В основном их используют в сочетании с керамикой. Среди металлов, используемых в

металлокерамических изделиях, наиболее часто используют: титан, цирконий, сплавы хрома с никелем или кобальтом.

Зубные коронки из благородных металлов таких как: золото, серебро с добавлением платины или палладия, широко используются в стоматологии так как имеют ряд неоспоримых достоинств. Во-первых, они относятся к биоинертной группе материалов, что исключает химические реакции между ними и тканями ротовой полости, которые служат основным разрушителем зубных коронок. Во-вторых, благородные металлы не обладают токсичностью, что в совокупности с химической инертностью значительно уменьшает возможность возникновения аллергии. Организм достаточно легко привыкает к инородному телу в своем составе. В-третьих, данные изделия прочные и легкие, имеют тонкую толщину покрытия, позволяющее уменьшить количество операций, проводимых стоматологом. В-четвертых, они часто используются в качестве замены передних зубов, так как обладают повышенными эстетическими качествами.

Среди имеющихся недостатков у данного вида протезов принято выделять: высокую стоимость протезирования, которая недоступна большинству населения нашей страны. Помимо этого материалы из золота и серебра довольно пластичны, что свидетельствует о их мягкой структуре, которая не может дать гарантии долговечности зубных коронок.

Металлокерамика, в данный момент времени, наиболее распространенный материал, использующийся в стоматологии. Она состоит из металлического стержня, покрытого полупрозрачной керамикой. Основное преимущество - доступность, связанная с низкой стоимостью материалов, входящих в её состав. По сравнению с благородными металлами, она уступает по эстетическим качествам, но отличие от естественного зубного покрытия незначительное. Каркас из металла, изготовленный при полном соблюдении технологических правил, увеличивает прочность данной конструкции, однако даже это не способствует сравниться по

показателям прочности с коронками на основе диоксида циркония. Но это не влияет на длительный срок эксплуатации при бережном уходе.

Помимо вышеперечисленных достоинств металлокерамика обладает рядом существенных недостатков. Во-первых, металлы, являющиеся основой металлокерамической конструкции, часто провоцируют аллергическую реакцию в ротовой полости человека после их установки. К тому же, по некоторым сведениям, никель и титан могут вызывать отравление организма.

В результате исследований применения данных металлических коронок было доказано их токсикологическое воздействие на организм, что приводило к общему ухудшению состояния здоровья человека, серьёзным проблемам внутренних органов. В ротовой полости наблюдались покраснения и опухлость десен. Пациенты испытывали неприятные вкусовые ощущения. Во-вторых, во время установки данного типа коронок, обладающих широкой толщиной, необходимо производить значительное обтачивание зуба, а также удалять зубной нерв. В-третьих, при использовании металлокерамических коронок в качестве передних зубных протезов происходит их просвечивание через слой керамики, что снижает и так невысокие эстетические показатели.

Металлокерамика, включающая в себя соединения титана, имеет такое неоспоримое преимущество над всеми другими видами протезов, как легкость конструкций на их основе, не влияющая на прочность изделия, которая очень высокая. Известно, что протезы, сделанные на их основе, имеют высокую биосовместимость с тканями ротовой полости, так как титан входит в группу биоактивных материалов, используемых в живом организме. Имея точно такими же преимуществами, как зубные протезы, сделанные из благородных металлов, титановые металлокерамические коронки обладают более низкой себестоимостью, что делает их доступными.

Среди недостатков данного вида протезов можно выделить: низкие эстетические показатели, связанные с возможным просвечиванием титанового стержня через тонкий слой керамики. Также следует тщательно

подходить к методу получения таких покрытий. Например, использование нитрида титана, путем ионно-плазменного напыления, значительно снижает бионейтральные свойства, что приводит к отторжению объекта со стороны организма. Ещё одним существенным недостатком применения титановых соединений, наличие в них примесей, способных провоцировать аллергию. Такими примесями считаются химические элементы: ванадий, алюминий.

Титановые сплавы, имеющие в своем составе вредные компоненты, представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Химический состав титановых сплавов (по ISO 58321 II и ASTM F 67-89) в сравнении с циркониевым сплавом Э-125(ТУ 95.167-83), в %

Элемент	Титановый Сплав Grade 4	Титановый Сплав ВТ 1-0	Титановый Сплав ВТ-6	Циркониевый Сплав Э-125
Азот	0,05	0,04	0,05	0,003
Углерод	0,1	0,07	0,1	0,0056
Водород	0,015	0,01	0,015	-
Железо	0,5	0,25	0,6	0,0035
Кислород	0,5	0,2	0,2	0,05
Алюминий	-	0 - 0,7	5,3- 6,8	0,003
Ванадий	-	-	3,5 - 4,5	-
Титан	остальное	остальное	остальное	0,003
Цирконий	-	-	-	остальное

Данная таблица показывает, что содержание ванадия (сплав ВТ-6), алюминия (сплавы ВТ 1-0, ВТ-6) и железа (сплавы ВТ 1-0, ВТ-6, Grade 4) превышает показатели содержания этих элементов по сравнению со сплавом Э-125, в основе которого лежит цирконий [35]. Содержание ванадия в сплавах способствует увеличению прочности изготавливаемых изделий, но помимо этого может оказывать отравляющее воздействие на биологические объекты. Кроме того, что железо и алюминий обладают токсичностью, их применение в медицинской практики не рекомендовано из-за загрязнения

организма соединительно-тканевой прослойкой, образующейся вокруг протеза.

Использование сплавов, включающих в состав хром, обладающих в качестве дополнительной добавки никель или кобальт, распространено в стоматологической практике из-за низкой стоимости металлокерамических конструкций на их основе. Сплавы хрома с добавка каждого из компонентов обладают достаточной прочностью, являющейся одним из основных показателей при получении зубных протезов [17]. Однако, в сравнении друг с другом, твердость металлокерамики с добавлением кобальта к хрому выше, что сказывается на её долговечности и возможности применения в качестве протезов для коренных зубов, которые испытывают значительные механические нагрузки.

Данные коронки не обладают повышенной гипоаллергенностью, что может вызвать у некоторых категорий людей возникновение аллергических реакций на любой из компонентов, входящих в состав. Также, известны факты в литературе о токсическом воздействии на организм человека никеля.

Кроме металлокерамических зубных протезов применяются коронки из композита, а также полимерных съёмных материалов.

Композит - это твердый материал для пломбирования зубов, имеющий в составе мелкодисперсный кварцевый порошок, синтетические смолы. Получают его воздействием на смесь ультрафиолетовых лучей. Из композита получают точные заготовки зубных коронок, при этом действии возможно отслеживание и повышение эстетических качеств. Низкая стоимость - дополнительный положительный фактор при выборе данного материала.

В связи с постоянным воздействием на зубные протезы пищевых красителей, они теряют свой окрас и темнеют. Это свидетельство того, что данный материал не обладает достаточной химической инертностью, что ведет к сокращению времени использования данного вида протеза. В отдельных случаях была замечена светонепроницаемость не схожая с данным показателем у натуральных зубов, что делает невозможным их

использование в качестве передних зубов. Так как состав композита неоднороден, это способствует возникновению пористости при получении зубного материала, что значительно уменьшает прочность и механические свойства.

Съёмные зубные протезы на основе полимерных материалов получили распространения благодаря невысокой стоимости, лёгкости и прочности. Одним из основных материалов для их создания является стоматологический пластик. Конструкция на его основе способна полностью заменять зубные ряды, что с эстетической точки зрения будет хорошо смотреться.

Но эстетическая привлекательность может потеряться вследствие окрашивания пищевыми красителями пластикового покрытия. Твердость цельных протезов может оказывать негативное воздействие на ротовую полость человека, так как при жевании возникают неравномерные механические нагрузки, приводящие к возникновению травм дёсен или стиранию протезов. Такой материал не обладает достаточной адгезией к тканям ротовой полости. Это является причиной рекомендации установки данного типа протезов на сохранившиеся зубы. При непереносимости организмом изделий из пластика, также не рекомендуется их применение.

В связи с большим количеством недостатков стоматологического пластика потребовались новые материалы для съёмных конструкций в протезировании. Были получены гибкие, имеющую высокую прочность протезы на основе современных модификаций нейлона или полиуретана, обладающих бионейтральными свойствами, что способствует быстрому привыканию к ним со стороны организма. Также среди положительных качеств можно отнести имитацию цвета натуральных зубов, сказывающуюся на высокой эстетичности, которая со временем не теряется из-за воздействия пищевых красителей, так как нейлон и полиуретан, химически инертные материалы. Гибкая основа протезов уменьшает вероятность возникновения травм в ротовой полости и имеет повышенные адгезионные свойства, что не



требует дополнительных операций для создания прочного контакта материала с дёснами.

Большим недостатком может служить шершавая поверхность покрытия нейлона, вызывающая различные болезни полости рта, в случае плохого ухода за протезами. Кроме того они имеют высокую стоимость изготовления и протезирования.

### **1.3 Исследования влияния добавления магния в диоксид циркония**

Важной задачей в области стоматологической и ортопедической имплантологии является подготовка покрытий имплантов с биоактивными функциями, которые характеризуются высокой механической стабильностью и в то же время имитируют структурные и композиционные свойства родной кости для её лучшего роста. В одном из исследований изучалось влияние добавления магния на покрытия из диоксида циркония.

Магнийсодержащие покрытия были приготовлены с помощью различных добавок оксида магния и фторида магния к стабилизированному иттрием диоксиду циркония. Покрытия осаждались на циркониевых дисках и винтовых имплантатах путем распыления. Исследования микроструктуры подтверждают пористость покрытия с аналогичной шероховатостью и устойчивой адгезией. Морфология покрытия, механическая прочность на изгиб показали наличия магния в образцах. Более того, результаты в живом организме, полученные с остеобластами человека, показывают улучшенные биологические характеристики, вызванные присутствием ионов  $Mg^{2+}$ .

Магнийсодержащие покрытия проявили лучшую клеточную пролиферацию и дифференцировку по сравнению с покрытиями, состоящих только из диоксида циркония. Данные результаты показывают, что добавление магния увеличивает потенциал биологической активности покрытий из диоксида циркония и, таким образом, они являются очень

подходящим кандидатом для их использования в качестве биосовместимых костных имплантатов [5].

В стоматологической и ортопедической области металлические имплантаты, такие как титан и его сплавы, широко изучены и признаны в качестве металлических биоматериалов. В частности, эти материалы широко используются для составляющих скелета, благодаря своим превосходным механическим свойствам и хорошей биосовместимости [43]. С другой стороны, металлические материалы могут корродировать при имплантации и вызывать токсические реакции в биологической среде. Поэтому керамика на основе диоксид циркония, получила широкое распространение в качестве стоматологического и ортопедического материала из-за её превосходной коррозионной стойкости, хорошей биосовместимости, благоприятных механических свойств, а также удовлетворению эстетических требований. Тем не менее, в качестве составляющих скелета вызывают озабоченность не только повышенные механические свойства. Несмотря на значительный прогресс в технологии имплантатов, как металлические, так и керамические имплантаты терпят неудачу из-за непростой интеграции. Слабое сцепление костей, вызванное образованием волокнистой ткани или инфекцией, может повлечь за собой неудовлетворенное состояние пациента, и неустойчивый имплантат, возможно, придется устранить. Таким образом, успех материалов имплантатов во многом зависит от формирования механически стабильной и сильной связи между материалом и костной тканью.

Чтобы улучшить интеграцию имплантатов и тканей, много работ было посвящено изменению характеристик поверхности биоматериалов. Среди различных вариантов были предложены покрытия из фосфата кальция для содействия прямому прикреплению к костной ткани. Гидроксиапатит и трикальцийфосфаты являются перспективными синтетическими материалами, которые получили особое внимание из-за их биологической активности, положительного эффекта на сцепление клеток, пролиферацию и дифференцировку и, таким образом, начала формирования кости. Несмотря

на то, что отличные биологические характеристики задокументированы в литературе, обладают надежными механическими свойствами, но также слабой прочностью сцепления с подложкой. Чтобы преодолеть эти ограничения чистых покрытий, были проведены исследования с добавлением магния в диоксид циркония для сочетания хороших механических свойств с биологической активностью.

Физико-химические свойства покрытий могут быть дополнительно улучшены добавлением биоактивных ионов, присутствующих в естественной костях. Твердая ткань в человеческом организме содержит большое количество элементов, таких как магний ( $Mg^{2+}$ ), калий ( $K^+$ ), фтор ( $F^-$ ), натрий ( $Na^+$ ) и стронций ( $Sr^{2+}$ ), которые, несомненно, играют важную биологическую роль [36].

Среди этих элементов магний, один из наиболее важных двухвалентных ионов, связанных с костной тканью, привлекает наибольшее внимание ученых в последние годы. В нижеприведенной таблице показано процентное содержание магния в различных костных тканях организма.

Таблица 4 - Процентное содержание магния в тканях

Костная ткань	Содержание $Mg^{2+}$ , %
Эмаль	0,44
Дентин	1,23
Кость	0,72

Эмаль, дентин и кость содержат соответственно 0,44 вес.%, 1,23 вес.% и 0,72 мас.%  $Mg^{2+}$ . Известно, что  $Mg^{2+}$  сильно связан с процессом минерализации, особенно на ранней стадии остеогенеза и, следовательно, механическими свойствами кости. Более того, магний необходим для клеточных и ферментативных реакций и улучшает клеточное поведение с точки зрения адгезии, пролиферации и метаболической активности.  $Mg^{2+}$  является одним из основных заменителей кальция в биологических апатитах, что основано на его биологической значимости. Многие исследователи

продемонстрировали в своих работах улучшение биоактивности и стимулирующих эффектов на рост новой костной ткани. Поэтому разумно полагать, что включение  $Mg^{2+}$  в покрытия, вероятно, улучшит поведение клеток из-за составляющей, близкой к кости. Таким образом, крайне важно исследовать влияние  $Mg^{2+}$  на регуляцию растворения, механическую прочность и реакцию остеобластов.

Целью данного исследования было понимание влияния добавления магния в смешанные покрытия. Фазовый состав и морфологию поверхности покрытий оценивали с помощью рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии соответственно. Проводилось исследование механической прочности образцов покрытий и проверка прочности адгезии покрытий, а также поведение в живом организме и биоактивности в моделируемой жидкости организма. Чтобы исследовать цитосовместимость покрытий, остеобласты человека культивировали на поверхностях образцов и исследовали пролиферацию, дифференцировку и распространение клеток.

Характеристика покрытия и механические исследования относятся к спеченным образцам. Поверхностный состав различных покрытий определяли методом рентгеновской дифракции. Образцы сканировали с помощью двух значений Theta ( $2\theta$ ) от 20 до 55, выполненных в режиме параллельного луча с фиксированным углом падения 10 и 0,11 параллельным щелевым анализатором.

Морфология поверхности каждого покрытия наблюдалась под сканирующим электронным микроскопом на 20 кВ. Перед этим образцы были покрыты распыленным золотом в течение 30 с.

Механическую прочность адгезии между покрытием и подложкой оценивали с использованием твердомера. Испытание проводилось в соответствии с ISO 15184 с постоянной нагрузкой 7,5 Н, скоростью 1 мм/с и длиной образца 12 мм. Остатки костей на поверхности образца сжигались при 1400 °С, а поверхность образца наблюдали с помощью (СЭМ).

Вставка и препарирование зубных имплантатов с покрытием из диоксида циркония проводилась с помощью винтов с покрытием из диоксида циркония были разделены на две группы и вставлялись в предварительно просверленные отверстия либо из бычьих костей, либо в биомеханические тестовые блоки. Вставка была выполнена с помощью сверлильных и вставных инструментов из аналогичных макропроектированной системы и выполнялась в соответствии с клиническими протоколами и рекомендациями производителя. Морфология покрытия и стабильность наблюдались на СЭМ-изображениях после тщательного препарирования имплантатов.

Традиционную смоделированную биологическую жидкость, содержащую концентрации ионов, подобные плазме крови, готовили, в соответствии с ISO 23317. Следующие соли: NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворяли в двойном объеме дистиллированной воды и хранили при pH 7,4 с помощью трис-HCl. Образцы замачивали в 40 мл раствора при 37 °C в статических условиях в климатической камере в течение 21 дня. После погружения образцы осторожно промывали деионизированной водой и высушивали при комнатной температуре.

Перед исследованиями в живом организме все образцы подвергались тепловой стерилизации при 200 °C в течение 2 часов. Различные покрытия сравнивали с покровными стеклами Thermanox (диаметр 15 мм) в качестве эталонного материала.

Метаболическая активность клеток определялась с использованием колориметрической водорастворимой соли тетразолия, которая ферментативно расщепляется до формазана только живыми клетками. Специальный реагент добавляли в каждую лунку после смены среды в 1, 4, 7 и 9 дни культивирования. Поглощение считывали после 2,5 ч инкубации с использованием устройства для считывания микропланшетов при 450 нм. Число клеток, активность щелочной фосфатазы и содержание белка определяли через 4, 7 и 9 дней. Клетки отделяли, используя трипсин / этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА).

Морфологию и рост клеток оценивали в 1, 4 и 7 дни культивирования путем иммунофлуоресцентного окрашивания. Образцы промывали при 37 °С и фиксировали в течение 15 мин при комнатной температуре в 4 % параформальдегиде. После фиксации клетки промывали.

Состав покрытий состоял из одинакового содержания диоксида циркония, однако количество магния варьировалось от 1 до 5 % мас. После термической обработки выявлялась новая фаза фосфата кальция-магния (CaMgP), интенсивность которой уменьшается с увеличением содержания  $Mg^{2+}$ . Покрытия с одинаковым содержанием магния показывали равные дифрактограммы, за исключением случая добавления 2,5 % мас.  $Mg^{2+}$ .

На рисунках 2 (a) - (h) показаны типичные морфологии смешанных покрытий с различным добавлением магния, TZCP без магния был включен в качестве эталонного материала (рисунок 2i).

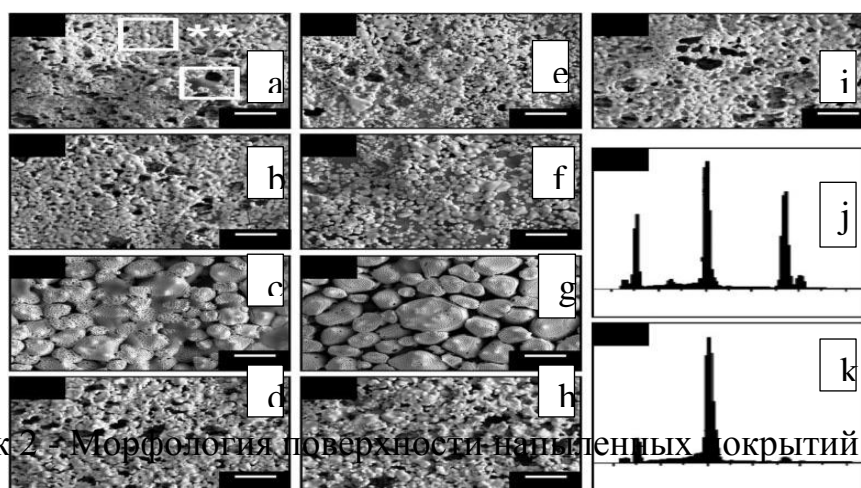


Рисунок 2 - Морфология поверхности нанопористых покрытий на TZ, полученных WPS после термической обработки

Все покрытия имеют неровную, пористую и шероховатую поверхностную микроструктуру, которая подходит для костных имплантатов. Добавление 1 или 1,6 % мас. магния не влияло на морфологию покрытия, тогда как покрытия с концентрацией 2,5 % мас.  $Mg^{2+}$  демонстрировали нерегулярную, неоднородную зернистую структуру, независимую от соединения, где содержится магний. Содержание  $Mg^{2+}$  5 % мас., в свою очередь, приводило только к небольшому изменению морфологии. Однако форма зерен отличалась и была более неправильной по

сравнению с эталонным покрытием. Кроме того, добавление магния не оказало существенного влияния на среднюю шероховатость поверхности. Пористость и размер пор преимущественно не зависели от добавления  $Mg^{2+}$ .

Точечный анализ EDX (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) (рис. 2j и 2k) показал, что ярко-серые области содержат цирконий и небольшое количество кальция, тогда как темно-серые области содержат магний, кальций и фосфат. Эти данные соответствуют данным образца GIXRD.

Самая высокая прочность на изгиб около 1000 МПа была обнаружена для образцов TZCP и TZCPMO1. При других концентрациях  $Mg^{2+}$  и независимо от источника магния образец показал меньшую прочность. Можно заметить, что эффект снижения прочности более выражен при добавлении  $MgF_2$ , чем  $MgO$ . Внутри магнийсодержащих покрытий отчетливо прослеживается тенденция снижения прочности при увеличении содержания  $Mg^{2+}$ , за исключением образцов с добавлением  $Mg^{2+}$  5 % мас.

Дополнительные исследования поверхностей разрушения подтвердили эти результаты. Покрытия с гладкой и непрерывной морфологией показывают более высокие значения прочности по сравнению с образцами с отчетливой поверхностью раздела между подложкой и покрытием. Толщина интерфейсного слоя увеличивалась с повышением содержания  $Mg^{2+}$  в покрывающей смеси и снова уменьшалась при 5 % мас.  $Mg^{2+}$ . EDX-анализ межфазного слоя выявил пики циркония и кальция.

Адгезия покрытия с подложкой играет решающую роль в определении удобства использования и надежности покрытия в качестве имплантатов для стоматологических и ортопедических применений [48]. В этом исследовании адгезия покрытия была исследована с помощью теста на царапину и экспериментов по установке с имплантированными циркониевыми винтовыми имплантатами. При постоянной нагрузке 7,5 Н покрытия с добавлением 1 % мас.  $Mg^{2+}$  сохраняли свою целостность, что указывает на сильную взаимосвязь между покрытием и подложкой. Никакого различия по

сравнению с эталоном не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии неблагоприятного влияния магния на адгезию покрытия.

Оценка биологической активности в живом организме проводилась путем определения совокупного высвобождения ионов кальция и магния в буфере трис-НСI в течение 3 недель. В течение первых 4 дней погружения ионная концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  быстро увеличивалась, а затем еще постепенно в течении следующих дней. Такое поведение можно наблюдать для всех покрытий и обоих исследованных ионов. По сравнению с эталонным образцом TZCP добавление магния привело к уменьшению выделения  $\text{Ca}^{2+}$  около 75%. Также можно заметить, что на высвобождение  $\text{Ca}^{2+}$  влияет количество добавляемого магния, чем его выше, тем меньше высвобождение  $\text{Ca}^{2+}$ . Кроме того,  $\text{MgF}_2$  значительно снижает высвобождение  $\text{Ca}^{2+}$  уже при более низких концентрациях по сравнению с  $\text{MgO}$ . Для выделения  $\text{Mg}^{2+}$  наблюдалось противоположное поведение, более высокие концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  были обнаружены в супернатанте с увеличением содержания ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в покрытии. В то же время нет значительного различия в выделении  $\text{Mg}^{2+}$  между покрытиями с сопоставимыми количествами добавления  $\text{MgO}$  или  $\text{MgF}_2$ .

Жизнеспособность клеток, пролиферацию, дифференцировку и морфологию образцов, исследовали в течение 1, 4, 7 и 9 дней соответственно. Для испытаний в живом организме были отобраны образцы с наименьшим влиянием на прочность и способность образования минерального слоя на поверхности. Поэтому были выбраны покрытия с добавлением 1 % мас. и 1,6 % мас.  $\text{Mg}^{2+}$  из таких источников как:  $\text{MgO}$  и  $\text{MgF}_2$ . TZCP и Thermanox были использованы в качестве контрольных образцов.

Проведенные анализы выявили метаболическую активность на всех исследуемых образцах. Постоянное увеличение формазана в течение 9 дней культивирования, наблюдаемое на всех материалах, указывает на устойчивую клеточную пролиферацию. Thermanox демонстрировал почти во все дни отбора образцов самую высокую метаболическую активность.



Процесс пролиферации клеток контролировали путем количественного определения числа клеток и количества белка. Количество клеток и содержание белка увеличивалось со временем культивирования на всех исследованных образцах. В течение каждого дня культивирования клеток пролиферация на Thermanox, как правило, выше, чем у некоторых магнийсодержащих покрытий, или сходна с ними. Контрольный TZCP показал наименьшую пролиферацию клеток за все дни отбора проб.

Клеточную дифференцировку оценивали как маркер ранней дифференцировки для остеобластов. Активность увеличивалась на всех образцах в течение периода культивирования, и, по-видимому, ферментативная активность снижалась на TZCP, тогда как на Thermanox наблюдалось значительно повышенная активность. Среди образцов покрытий TZCPMO1.6 показал значительно более высокую активность после 9 дней культивирования.

Характеристики роста, распространения и морфологии клеток на покрытиях с добавлением Mg 1 и 1,6 % мас., а также на TZCP и Thermanox. На 1-й день большинство клеток имели многоугольную форму с клеточными выпячиваниями. На TZCP многочисленные клетки имели круглую морфологию, тогда как на Thermanox клетки были плоскими и распространялись более широко. Внутри магнийсодержащих покрытий клетки демонстрировали сходную морфологию, сравнимую с Thermanox. После 4 дней культивирования клетки хорошо сплющивались и распределялись по поверхности образцов всех покрытий. На TZCP пролиферация клеток была менее выраженной по сравнению с другими исследованными образцами, на Thermanox наблюдалось обратное. В магнийсодержащих покрытиях количество клеток было несколько выше у образцов с 1,6 % мас. магния. На 7-й день культуры, то же поведение проиллюстрировано далее. Клетки росли до слияния на всех магнийсодержащих покрытиях и Thermanox, за исключением TZCP, где все

еще присутствовали вакансии, подтверждая результаты анализа WST и количества клеток.

Таким образом, можно сказать, что самая высокая жизнеспособность, количество клеток и активность ALP были обнаружены на Thermanox и самый низкий по контрасту эталонный TZCP. Однако появление и пролиферация клеток на магнийсодержащих образцах было сравнимо с Thermanox. Внутри них обнаружена тенденция к несколько лучшим результатам для образцов с добавлением  $Mg^{2+}$  1,6 % мас.

В этом исследовании были рассмотрены эффекты различного содержания магния, добавленные к покрытиям из диоксида циркония и нанесенные на подложки из переходного металла. Данный подход нацелен на то, чтобы имитировать как естественную топографию, так и химию костной ткани, чтобы создать благоприятную среду для улучшения вставания кости без изменения свойств материала имплантата. Покрытия были нанесены с техникой WPS, пригодность которой уже была доказана в предыдущих работах. Поскольку кость является пористым материалом, полученные пористые покрытия представляют собой более естественную морфологию с изменяющимися размерами пор, чтобы облегчить закрепление клеток и, таким образом, вставание кости. Кроме того, считается, что добавление  $Mg^{2+}$  повышает биосовместимость покрытия благодаря более сходному составу кости. Стадия ионно-плазменного нанесения покрытия привела, с одной стороны, к достаточному сцеплению между покрытием и подложкой, но также была вызвана, с другой стороны, фазой разложения, вызванной высокой температурой процесса. Кроме того, к уже известному превращению тетрагонального циркония в кубический, добавление  $Mg^{2+}$  способствовало образованию новой фазы. Интенсивность пиков CaMgP снижалась с увеличением содержания  $Mg^{2+}$ , тогда как интенсивность моноклинного диоксида циркония увеличивалась одновременно. Этот эффект особенно выражен при добавлении MgO по сравнению с  $MgF_2$ . Исследования показывают, что добавление  $MgF_2$  к тетрагональным смесям диоксида

циркония сильно снижает тенденцию к разложению покрытия из-за частичного замещения  $F^-$  ионами  $OH^-$  в структуре фосфата кальция. В этой реакции образуется  $MgO$ , который может реагировать с тетрагональным диоксидом циркония, превращая его в кубическую фазу. Образование моноклинной фазы в покрытиях, скорее всего, инициируется различными коэффициентами теплового расширения существующих фаз, которые приводят к образованию термически активированных остаточных напряжений при охлаждении образца после спекания. Эти остаточные напряжения могут вызвать дестабилизацию тетрагональной фазы и инициировать превращение в моноклинный диоксид циркония.

Все подготовленные покрытия имели неправильную, но однородную морфологию и создавали своего рода сетчатую структуру по всей поверхности подложки. Было замечено, что включение магния до 1,6 % не влияет на микроструктура заметно, тогда как более высокое содержание магния (2,5 % мас.) вызывало образование зернистых структур. Кроме того, напыленные покрытия являются шероховатыми и пористыми, поры распределены по всей толщине покрытия. Более высокая пористость и шероховатость считается полезной для биомедицинских применений из-за улучшенного сцепления клеток и, следовательно, лучшего врастания кости, как сообщалось в трудах Chung и Long [44].

Исследование прочности на двухосное разрушение, анализ царапин и эксперименты по расслоению диоксида циркония с покрытием имплантатов в сочетании с последующим наблюдением с помощью СЭМ показали механическую стабильность, а также адгезию к покрытиям из различных нанесенных магнийсодержащих покрытий и эталонного покрытия без добавления магния. Результаты показывают влияние состава покрытия на механическую прочность сыпучего материала. Образец показал самую высокую прочность, которая была значительно выше, чем у всех других испытанных покрытий, и сопоставима с эталонным TZCP. Как TZCPMO1, так и TZCP обладают почти одинаковой двухосной прочностью на изгиб,

которая была обнаружена для непокрытого диоксида циркония и которая составляет приблизительно 1100 МПа. Анализ других образцов показал, что прочность имеет тенденцию к снижению с увеличением содержания  $Mg^{2+}$ . Дальнейшие исследования поверхности разрушения выявили слой интерфейса между покрытием и подложкой, толщина которого увеличивается с увеличением содержания  $Mg^{2+}$ . Этот слой, скорее всего, образуется в процессе напыления.  $CaO$ , высвобождаемый при разложении, используется в субстрате диоксида циркония, как это может быть определено с помощью анализа EDX, и, вероятно, вызывает превращение тетрагонального диоксида циркония в кубический. Кроме того, магний также может быть интегрирован в  $ZrO_2$  и привести к дальнейшей стабилизации диоксида циркония. Однако магний не был обнаружен в интерфейсном слое с помощью анализа EDX, поскольку он не присутствовал или не превышал предел обнаружения используемого метода. Как видно из данных результатов GIXRD, моноклинный диоксид циркония был обнаружен в покрытиях помимо кубического диоксида циркония. Известно, что как кубический, так и моноклинный диоксид циркония имеют более низкие механические свойства по сравнению с тетрагональным диоксидом циркония и могут влиять на механическую прочность. Однако на основании результатов анализа поверхностей разрушения был сделан вывод о том, что интерфейсный слой в основном отвечает за снижение механической прочности из-за того, что кубическая фаза не способна остановить рост трещины путем фазового превращения. Это подтверждается сравнением результатов образцов с магнийсодержащими покрытиями и эталонного образца TZCP. Несмотря на наличие моноклинного и кубического диоксида циркония в покрытии, TZCP обладает хорошей механической прочностью и без покрытия  $ZrO_2$ , так как интерфейсный слой между покрытием и подложкой не образовывался. Поэтому можно предположить, что состав фазы покрытия оказывает лишь незначительное влияние на прочность без наличия интерфейсного слоя. Тем не менее, нельзя исключать возможного

увеличения вредности интерфейсного слоя, вызванного моноклинной фазой. Кроме того, можно отметить, что снижение механической прочности явно коррелирует с толщиной интерфейсного слоя.

Скретч-тесты, проведенные с дисками, и эксперименты по вскрытию, выполненные с имплантатами с покрытием, показали твердую адгезию покрытия. Оба метода анализа дали одинаковые результаты, свидетельствующие о том, что независимо от содержания  $Mg^{2+}$  он не препятствовал адгезии покрытия. Наоборот, есть даже доказательства того, что магний способствует адгезии покрытий. В одной из работ была показана низкая прочность сцепления чистого покрытия с подложкой, что, как известно, является одним из недостатков. Эта улучшенная прочность сцепления смешанных покрытий по сравнению с покрытиями из чистого диоксида циркония имеет потенциал для повышения производительности в биомедицинских приложениях.

В качестве материала для покрытия имплантата не только стабильность и адгезия покрытия играют важную роль в эффективности имплантатов, но и химический состав, и растворение также оказывают большое влияние на поведение клеток и, следовательно, на цитотоксичность материалов имплантатов. Результаты экспериментов по растворению показали, что высвобождение  $Ca^{2+}$  значительно уменьшилось по сравнению с эталонным TZCP, и оно дополнительно уменьшается с увеличением содержания  $Mg^{2+}$ . Это наблюдение приводит к подтверждению того, что новая фаза  $CaMgP$ , образованная во время термообработки, обладает более низкой скоростью растворения, чем TSP, который присутствует в покрытии TZCP. Это также согласуется с результатами других исследований, которые показали снижение деградации в магнийзамещенных биоматериалах. В двух разных магнийсодержащих покрытиях самое низкое высвобождение  $Ca^{2+}$  наблюдалось при добавлении 2,5 % мас. магния, это поведение можно объяснить морфологическим изменением покрытия.

Биологическая активность материалов основана на их способности образования минерального слоя во время контакта с биологическими жидкостями [45]. Однако, когда образцы погружали в среду близкую к организму человека, растворение и осаждение происходили одновременно. Как следствие, концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  увеличивается в растворе, прилегающем к поверхности образца, что приводит к увеличению пересыщения, которое благоприятно для зарождения и роста новых минеральных слоев. Другими словами, когда осадки преобладают, на поверхности образца образуется новый минеральный слой. Данные результаты показывают, что осаждение минерального слоя было благоприятным на поверхности образцов TZCPMO1 и TZCPMO1.6. Напротив, на контрольном образце TZCP наблюдалось меньшее количество осадков после 21-дневного погружения, что свидетельствует о благоприятном эффекте магния для использования в живом организме, хотя растворение было ниже по сравнению с TZCP. Все другие исследованные образцы не обнаруживали образования минерального слоя, что, по-видимому, связано с содержанием магния в покрытии, а также с видом добавки. Покрытия с добавлением  $\text{MgF}_2$  и добавлением  $\text{MgO}$  2,5 или 5 % мас. показали более низкое растворение  $\text{Ca}^{2+}$ , и, таким образом, локальная концентрация растворенных ионов была слишком низкой, чтобы вызвать осаждение. В случае образца TZCPMF1.6 осаждение нового минерального слоя также было обнаружено, вероятно, из-за большего количества темно-серых областей на поверхности покрытия, которые представляют растворимую фазу  $\text{CaMgP}$ . Поэтому можно предположить, что локальная концентрация ионов кальция и фосфата была достаточно высокой, чтобы инициировать осаждение.

Адсорбция белка и адгезия клеток относятся к первому этапу взаимодействия материалов имплантата с клетками. Качество этой стадии влияет на способность клеток к пролиферации, росту и дифференцировке при контакте с исследуемым материалом имплантата. Поэтому поверхность

образца должна обладать привлекательными свойствами для достижения хороших характеристик в биологической среде. В настоящем исследовании клетки, по-видимому, хорошо прикрепляются и растут на магнийсодержащих покрытиях, поскольку метаболическая активность, количество клеток, содержание белка и активность со временем увеличивались и были в значительной степени сопоставимы с эталонным образцом. Кроме того, принимая во внимание весь период культивирования, можно сделать вывод, что покрытия с 1,6 % мас. были более благоприятными, чем покрытия с добавлением 1 % мас. магния. Однако эталонное покрытие без магния всегда давало самые плохие результаты. Следовательно, ионы  $Mg^{2+}$ , по-видимому, оказывают стимулирующее влияние на реакцию остеобластных клеток. Предыдущие исследования показали аналогичные результаты, когда клетки в магнийсодержащих поверхностях показали более высокую пролиферацию и дифференцировку по сравнению с образцами, не содержащими магний. Кроме того, ионы  $Mg^{2+}$  считаются полезными для прикрепления костных клеток. В одной из работ сообщили, что клетки, выращенные на модифицированном магнием оксиде алюминия, демонстрируют значительно повышенную адгезию, поскольку связывание интегринов со специфическими лигандами зависит от присутствия двухвалентных катионов.

Результаты, представленные в этом исследовании, указывают на положительный эффект добавления магния для улучшения биологической активности покрытия, что предполагает необходимость дальнейшего исследования. Следует отметить, что необходимо провести доклинические оценки в живом организме для определения биологической активности и долгосрочной стабильности в динамических физиологических условиях. Дальнейшая работа может также включать изучение других или дополнительных добавок для более точной имитации химического состава натуральной костной ткани.

Настоящее исследование было сосредоточено на влиянии добавления магния с различным количеством от двух различных соединений к

покрытиям TZCP на механическую и химическую стабильность, а также на биологические характеристики с использованием метода WPS. Характеристика магнийсодержащих покрытий продемонстрировала значительное снижение механической стабильности при увеличении содержания  $Mg^{2+}$ , тогда как адгезия покрытия не наблюдалась по сравнению с чистым покрытием TZCP. Стадия нанесения привела к фазовым превращениям и, таким образом, к развитию биологически активного вещества.

В зависимости от содержания магния исследованные покрытия проявляли различные характеристики высвобождения ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Кроме того, исследования в условиях схожих с организмом человека показали, что магнийсодержащие покрытия, по-видимому, не были цитотоксичными при контакте с диоксидом циркония. Кроме того, полученные результаты показывают улучшенные биологические характеристики, обусловленные присутствием ионов  $Mg^{2+}$ .

#### **1.4 Получение керамических покрытий методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ)**

Существует большое количество технологий нанесения распыленных слоев на металлические поверхности изделий путем их конденсатно-ионной бомбардировки металлической плазмой в вакуумной среде, заранее прошедшие один из видов предварительной обработки поверхности. Например, технология, где ионный пучок, образованный из плазмы, которому предано необходимое ускорение, направлен на область поверхности обрабатываемого материала [33]. Другим вариантом является непосредственная обработка поверхности объекта ионами плазмы при направленной подаче на напыляемый объект отрицательного электрического заряда. После включения ионов плазмы в верхний слой поверхности изделия путем диффузии происходит его межатомное изменение за счет легирования,



которое приводит к значительному повышению эксплуатационных возможностей получаемого объекта. Основным недостатком данной технологии является низкая плотность получаемого ионного тока на наносимой поверхности объекта, что соответственно приводит к невысокой скорости обработки, которая снижает возможность ее использования во многих отраслях промышленности.

Также имеется технология нанесения упрочняющего покрытия на изделия из металлов, заключающаяся в нахождении в зоне, где происходит напыление на объект, токопроводящего элемента. Далее необходимо добиться достаточного значения вакуума в рабочей камере, после чего наступает подача отрицательного потенциала на поверхность, подвергающуюся напылению, а также на элемент, проводящий ток, где происходит возбуждение дуги под вакуумом, тлеющей в парах данного материала с последующим образованием ионной плазмы. Также необходимо произвести бомбардировку, предварительную подготовку и разогрев внешнего слоя покрытия изделия перед ее бомбардировкой ионами металлов, проводящих ток. В результате диффузии происходит накопление ионов токопроводящего материала в поверхностном слое изделия, в газовой реакционной среде с последующим образованием покрытия, благодаря использованию дополнительной бомбардировки поверхности ионами какого-либо инертного газа (например аргона), с энергией активации 15-30 кэВ.

Недостатком вышеописанной технологии считается большая потребляемая энергетическая мощность и существенно повышенный расход газа, что не способствует ускорению процесса напыления, в результате чего КПД данного процесса невелик. Кроме того, часто нагрев материала, подвергавшегося обработки не допустим, так как приносит вред процессу напыления слоев на объект. Перегрев вакуумной камеры может привести к достаточно интенсивному выделению нежелательных примесей, которые ухудшают качества получаемых покрытий, так как синтез проходит при

недостаточных условиях вакуума. В следствие чего, возникает потребность в применении системы интенсивного охлаждения, что способствует усложнению конструкции оборудования и повышению цены получаемого изделия.

Имеется множество установок для нанесения подобных покрытий на металлические объекты с помощью их напыления в ионно-плазменном потоке.

Например, широко распространен плазмохимический реактор для напыления покрытий, состоящий из камеры, где производится напыление в вакууме, формирователя потока плазмы с газом, образующим этот поток. Данный формирователь имеет в своем составе катод и анод, несколько экранов, элементы распыляемого вещества и подложку для нанесения слоев на поверхность изделия. Камера, в которой происходит создание вакуума, имеет две части. Экраны и катод с анодом, установлены вдоль оси камеры, располагаются в одной ее части, а элемент из вещества, которое подвержено распылению помещено в другом ее отсеке, при этом катод состоит из трубки, направленной по оси камеры с возможностью достижения центрального ядра потока плазмы внутрь этой конструкции. Одна часть которой поставлена в отверстие первого экрана, который установлен перпендикулярно оси вакуумной камеры, а другой его конец располагается на расстоянии относительно металлической подложки для возможности выполнения ионно-плазменного напыления пленки. Главным недостатком такого типа установки является значительное увеличение ее размеров и усложненная система управления двух устройств, которыми являются источник напыляемого вещества и рабочий объем камеры, так как необходимо поддерживать режим работы в данных устройствах.

Кроме того имеется плазмотрон, образующий электрическую дугу, состоящий из корпуса, где соосно помещены электрододержатель, а также закрепленный катод в виде стержня с возможностью его перемещения параллельно вертикальной оси реактора. Кроме того имеется наружное сопло

для подвода аргона. Нижняя часть сопла выполнена в виде конуса для возможности образования плазмы, также между электрододержателем и корпусом находится пространство переменного сечения необходимое для прохода по нему защитного газа, а сопло, находящееся снаружи, необходимо для его подвода. Сопло, расположенное внутри, необходимо для возникновения плазмы, поэтому сконструировано цельным.

Вышеописанное устройство не поддерживает должного фокусирования плазменного потока, что приводит к недостаточному коэффициенту использования распыляемого катода, сильному износу обоих сопел, отсутствию использования плазменной энергии потока на полную мощность.

Основным недостатком электродугового плазматрона является невысокий КПД, что приводит к большим потерям тепла, которые необходимо компенсировать за счет дополнительной дорогостоящей системы отведения тепла.

Эффективными и относительно простыми в аппаратном выполнении являются оборудования, основанные на процессах испарения генерируемого материала катодным пятном вакуумной дуги - сильноточного низковольтного разряда, развивающегося исключительно в парах материала электродов. Катодная и анодная форма являются разновидностями вакуумной дуги, где происходит генерации плазмы катодными и анодными пятнами. Напряжение зависит от материала катода и находится в пределах 10-30 В. Плотность тока составляет  $10^6 - 10^7$  А/см<sup>2</sup> при величине тока от 0 А до нескольких сотен ампер. Величина плотности тока энергии составляет  $10^6 - 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>.

В импульсных режимах при больших импульсах тока ( $10^4 - 10^5$  А) может быть реализована анодная форма вакуумной дуги с плотностью потока энергии  $10^5 - 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

Степень ионизации продуктов эрозии (с учетом кратности заряда ионов) имеет предел измерения от 15 до 80 %, возрастая при переходе к более тугоплавким металлам. Теоретическое и экспериментальное изучение характеристик вакуумной дуги, кроме того решение ряда конструктивных проблем установок позволило достигнуть в последнее время значительных успехов в реализации разработанной технологии нанесения покрытий из плазмы электродугового разряда с холодным расходуемым катодом (методом КИБ).

В состав электродугового испарителя входит катод из распыляемого материала, массивный анод, электромагнитная катушка для ускорения напыляемых частиц и их фокусировки, устройства для зажигания дуги. Дуговой разряд возбуждается различными способами. Зажигание дуги осуществляется испарением пленки между катодом и вспомогательным электродом. В дальнейшем разряд со вспомогательного электрода переходит в основной дуговой разряд между анодом и распылительным катодом. Число катодных пятен пропорционально току дуги. Плотность тока в пятне чрезвычайно высока и составляет  $10^5$ - $10^7$  А/см<sup>2</sup>. Характерные размеры катодного пятна составляют  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  см, а концентрация мощности в них достигает  $10^7$ - $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. В микропятнах на катоде развиваются значительные температуры и давления. Энергия генерируемых в плазме ионов достигает нескольких десятков электрон-вольт и зависит от материала катода. Приложением к деталям дополнительного ускоряющего потенциала можно увеличить энергию ионов до значительных величин. Энергия, с которой ионы прибывают на подложку, в значительной мере лимитируется ее допустимым нагревом. Развиваемые ионами при бомбардировке подложки высокие локальные температуры и давления при определенных условиях позволяют получать при распылении графита алмазоподобные покрытия высокой твердости [21].

Продукты генерации, фазовый состав которых определяется в основном видом материала катода, содержат микро- и макрокапельную (размеры частиц до нескольких микрон и менее) паровую и ионизированную фазы. На тугоплавких металлах доля капельной фазы составляет менее 1 % от полного расхода, на легкоплавких может достигать десятков процентов.

Способ КИБ особенно эффективен для генерации плазмы тугоплавких металлов.

Серьезной проблемой, с которой приходится сталкиваться при электродуговом испарении холодного катода, является эрозия капель из катодного пятна, вызывающая появление микродефектов в конденсируемой пленке и обуславливающая снижение эксплуатационных характеристик покрытий. Причинами появления капельной фазы являются окклюзия газов, неравномерность микро- и макроструктуры распыляемого катода и другие. Поскольку образование капельной фазы в значительной мере вызвано интенсивным газовыделением в катодном пятне при повышении температуры, то для уменьшения брызгового эффекта необходимо проводить тщательную предварительную дегазацию катодов. Другой способ заключается в обеспечении эффективного теплообмена с катода, с тем чтобы эрозия материала катода осуществлялась преимущественно быстро перемещающимися катодными пятнами. Третий, наиболее кардинальный способ, связан с устранением локальности разогрева. Кроме того, эффективно использование устройств для сепарации конденсированной фазы от основного потока напыляемых частиц.

Способ КИБ (рисунки 3 и 4) позволяет синтезировать покрытия в виде тугоплавких высокотвердых химических соединений, когда в плазму испаряемого металла вводят активный газ, который вступает в химическую реакцию с металлом, образуя новое соединение. В качестве реакционных газов часто применяют азот, кислород и другие и получают покрытия соответственно в виде нитридов, карбидов или оксикарбидов металлов. Требуемые фазовый состав и свойства покрытий регулируют путем

изменения основных параметров процесса - типа, энергии и плотности потока ионов металла, давления и вида химически активного газа. При этом первоначальные свойства основы упрочняемого материала - практически не изменяются вследствие низкотемпературности процесса, что дает возможность обрабатывать конструкционные и инструментальные материалы с относительно низкой температурой отпуска. Перед нанесением покрытий, как правило, проводят ионную очистку поверхности деталей и изделий в результате бомбардировки ионами генерируемой вакуумно-дуговым разрядом плазмы при наложении на образец отрицательного потенциала около 1-2 кВ. Нанесение покрытия проводят непосредственно после ионной очистки поверхности при снижении ускоряющего ионы отрицательного потенциала на подложке до 25-200 В. Ток дуги зависит от материала катода, например, при осаждении нитрида молибдена он равен 170-180 А, нитрида титана - 90-100 А.

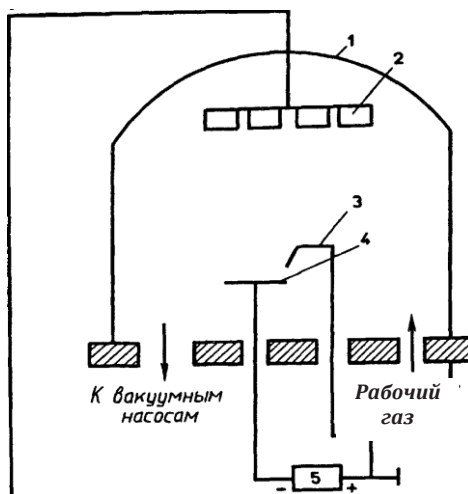


Рисунок 3 - Схема электродуговой установки заряженных частиц

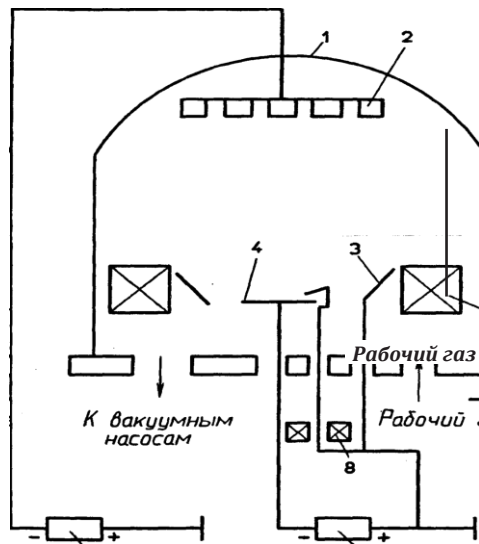


Рисунок 4 - Схема электродугового ускорителя (по типу КИБ)

Основные достоинства способа КИБ:

- возможность нанесения покрытий из любых металлов (в том числе и тугоплавких - вольфрама, молибдена, ниобия и других) и их соединений (нитридов, карбидов, оксидов, оксинитридов и т. п.);
- обеспечение высоких адгезионных свойств покрытий за счет эффективной очистки поверхности изделий;
- минимальное коробление и сохранение высокого класса чистоты поверхности упрочняемых деталей;
- возможность управления процессом нанесения покрытий и формирования композиционных покрытий с заданным комплексом прочностных и пластических свойств.

Недостатки способа КИБ:

- зависимость покрытий от многих параметров технологического процесса;
- наличие значительной доли капельной фазы, особенно при испарении металлов с низкими и средними температурами плавления;
- трудности в проведении упрочнения мелкогабаритного инструмента и деталей машин вследствие жесткого режима ионной обработки;
- недостаточная воспроизводимость качества покрытий.

Расход материала при эрозии катода пропорционален току дуги и определяется по формуле:

$$m = \mu/t, \quad (1)$$

где  $\mu$  - коэффициент эрозии катода;  $t$  - время эрозии катода.

Теоретическое и экспериментальное изучение характеристик вакуумной дуги, а также решение ряда конструктивных вопросов позволили достигнуть в последнее время значительных успехов в реализации технологии нанесения покрытий из плазмы разряда с холодным катодом [1]. В СНГ создано несколько типов установок для вакуумного напыления покрытий способом КИБ. Отечественной промышленностью освоен серийный выпуск этих установок.

Установка «Булат-3Т» состоит из камеры, системы вакуумной откачки, испарителей, поворотного устройства, водяной системы и подставки. Объем камеры установки наиболее эффективно используется при упрочнении инструмента с малыми размерами державок или вообще не имеющего их. Повышение эффективности камеры достигается применением многоместных приспособлений, располагаемых на поворотном устройстве. Инструмент в кассеты может устанавливаться вне камеры, что позволяет совместить основное и вспомогательное время при работе установки [2].

Минэлектронпром разработало и успешно выпускает установку «Юнион», работающую по тому же принципу, что и установка «Булат». Установка «Юнион» состоит из вакуумного блока, стойки дуговых испарителей и стойки управления. Отличается компактностью (площадь, необходимая для размещения установки, составляет 14 м<sup>2</sup>) и имеет 64 позиции для установки изделий диаметром до 30 мм. Продолжительность технологического цикла 1,0-1,5 ч.

Основной проблемой в процессе эксплуатации установок «Юнион» является обеспечение стабильности свойств получаемых покрытий.

При высокой скорости формирования покрытия очень сложно поддерживать выбранные параметры режима, в частности температуру



подложки. Поэтому для обеспечения высокого качества покрытий установку «Юнион» следует оснастить системой автоматического поддержания параметров процесса.

Поэтому необходимо найти эффективный способ контроля температуры поверхности подложки в процессе нанесения покрытий. Эту проблему разрабатывает ряд организаций и предприятий страны, в частности ООО «Тимол» разработало и внедрило в серийное производство инфракрасные пирометры серии КМ2 для высокоточного измерения температуры поверхности подложки в вакууме непосредственно в процессе нанесения покрытий [15].

В настоящее время способ КИБ наиболее широко применяется для реактивного нанесения покрытий из таких твердых материалов, как нитриды, карбиды и окислы титана, циркония, хрома и других металлов. В результате нанесения покрытий стоимость металлорежущего инструмента повышается в 2-5 раз в зависимости от типа обрабатываемого материала, режимов обработки и материала покрытия. Свойства покрытий зависят от режимов их получения, которые должны выбираться конкретно для каждого типа инструмента [21].

Поверхности изделий очищаются от загрязнений. Эта обработка преследует несколько целей. Во-первых, в результате эффекта ионного распыления достигается более высокая степень очистки поверхности; во-вторых, высокая плотность ионного потока в процессе обработки вызывает за счет передачи энергии интенсивный разогрев изделий. Повышение температуры способствует улучшению адгезионных характеристик наносимых впоследствии покрытий. В результате такой обработки на поверхности изделий формируется тонкий переходный диффузионный слой между подложкой и покрытием.

Изменение физических свойств изделия в результате ионной обработки является функцией параметров облучения - плотности ионного тока и ускоряющего напряжения.

Такая зависимость обусловлена перестройкой при поверхности области изделия за счет напыления ее атомами титана, формирования тонкого переходного слоя на поверхности и изменения состояния его кристаллической решетки. Совокупность этих факторов определяет наличие и величину механических напряжений, возникающих впоследствии на границе раздела наносимое покрытие - верхний слой объекта. Ионное облучение не только приводит к очистке поверхности изделия, его разогреву и образованию переходного слоя, но и в значительной степени изменяет свойства самого изделия.

По мере увеличения давления активного газа от 0,13 до 1,3 Па уменьшается уровень микроискажений решетки, растет ее параметр, приближаясь к значениям, характерным для нитрида титана стехиометрического состава ( $a = 0,42$  нм). Формирование покрытия стехиометрического состава происходит при более равновесных условиях. Это приводит к снижению хрупкости при достаточно высоких значениях температуры, что обеспечивает увеличение стойкости инструмента.

Следует отметить, что оптимальное значение давления реакционного газа в рабочей камере должно определяться в каждом конкретном случае. Его величина зависит от состава катода и технологических параметров определенной установки.

Рост значений тока горения дуги в первую очередь приводит к изменению плотности ионного тока в плазме. В результате изменяется скорость осаждения покрытия и его физические свойства. При различных значениях тока горения дуги в пределах 60-120 А (установка ВУ-1Б, материал катода - титан) плотность тока составляет  $3,1-9,5$  мА/см<sup>2</sup>.

Зависимость скорости охлаждения покрытия от величины тока горения дуги носит линейный характер, в то время как постоянная кристаллической решетки покрытия и полуширина дифракционных максимумов изменяются нелинейно. Такое различие вызвано тем, что скорость осаждения является

линейной функцией плотности ионного тока и изменение остальных параметров обусловлено изменением стехиометрического состава покрытия за счет роста концентрации в нем атомов титана.

Анализируя изменение стойкости покрытий, особо следует остановиться на образовании капельной фазы. Известно, что она появляется в следствии перегрева локальных областей катода, так как в них присутствуют газовые включения. Основным технологическим параметром, приводящим к увеличению капельной фазы, считается величина тока горения дуги. Есть определения доли площади, занятой капельной фазой от тока. При этом следует отметить, что по мере увеличения тока горения дуги не только изменяется общая площадь поверхности, занятой каплями, но и происходит их перераспределение по размерам. В результате такого перераспределения с ростом тока горения дуги увеличивается доля крупных капель (8-12 мкм). Так, при  $J = 90$  А капли имеют размер 1-6 мкм, при  $J = 120$  А их размеры 3-9 мкм, при  $J = 140$  А - 6-12 мкм.

Присутствие капельной фазы является наиболее существенным недостатком метода КИБ, так как капли служат источниками локальных напряжений в покрытиях и наиболее вероятными местами, с которых начинается их разрушение. Выбор технологических режимов, при которых образование капельной фазы минимально, должен производиться с учетом технологических параметров установки и свойств материала катода.

Осаждение покрытия происходит при повышенных температурах (200-600 °С). Это способствует получению покрытий, однородных по составу, структуре и свойствам. Температурные условия не являются постоянными в процессе осаждения покрытия и изменяются со временем в зависимости от температуры разогрева изделия во время ионной обработки.

Изменение температурного режима в процессе осаждения приводит к различным условиям роста пленки в каждый конкретный момент, что может вызвать повышение дополнительных напряжений и привести к преждевременному разрушению покрытия. Оптимальный режим нанесения

покрытия, при котором изменения температуры будут минимальными, выбирается в зависимости от технологических параметров установки и массы изделия.

Правильный выбор режимов нанесения покрытия позволяет значительно увеличить срок службы различных деталей, машин и инструментов. Так, нанесение покрытия из нитрида титана на резцы, изготовленные из различных марок быстрорежущей стали, значительно увеличивает их износостойкость.

Характерной особенностью инструмента с покрытием является возможность его дальнейшего использования после переточки.

В отличие от электродуговых испарителей, обладающих в значительной мере изотопным разлетом продуктов генерации и имеющих невысокий коэффициент использования массы и нерегулируемый фазовый состав продуктов генерации, плазменные ускорители обеспечивают формирование сфокусированных, практически полностью ионизированных и ускоренных независимо от технологического объекта плазменных потоков. Вследствие этого при равных значениях электрической мощности плазменные ускорители обладают более высокой производительностью, а более высокая степень ионизации плазменного потока обеспечивает гибкое управление потоком и более эффективное протекание процессов синтеза. Кроме того, в отличие от электродуговых испарителей, плазменные ускорители обеспечивают осуществление процесса конденсации с высокой энергией ионов на любые изделия, в том числе и выполненные из непроводящих материалов, а также формирование слоев непроводящих материалов на изделиях без приложения к ним ускоряющего потенциала [3]. Используемый в установках типа «Пуск» так называемый холловский торцевой эрозионный плазменный ускоритель представляет собой коаксиальную систему принудительно охлаждаемых электродов - центральный катод с торцевой рабочей поверхностью, выполненный из материала, переводимого в разряде в плазменное состояние, наружный

медный анод выполнен в виде конического сопла, а соленоид, при помощи которого на объем ускорителя накладывается внешнее аксиально-расходящееся магнитное поле (рисунок 5).

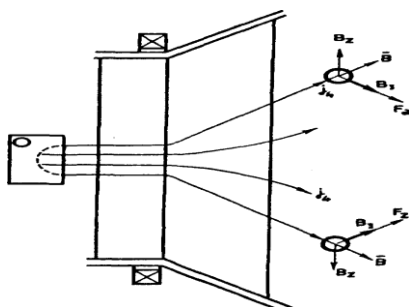


Рисунок 5 - Ход силовых линий магнитного поля в холловском торцевом ускорителе

Процесс нанесения износостойких покрытий заключается в переводе наносимого материала, с помощью вакуумного сильноточного дугового разряда в плазменное состояние, автосепарации и ускорении плазменного потока (в результате взаимодействия с наложенным на плазму магнитным полем) в направлении покрываемых изделий, обеспечении плазмохимической реакции с подаваемым в камеру реактивным газом, например азотом, где ионы плазменного потока дополнительно ускоряются в результате приложения к изделиям отрицательного потенциала.

При работе ускорителя разряд диффузионно распределен по поверхности анода, и этот электрод не эродирует. Материал, образующий плазменную струю, выходящую из ускорителя через срез анода, испаряется с интегрально холодной и твердой поверхности катода в катодных микрпятнах в виде так называемых катодных микроструй. В качестве рабочих веществ используются различные проводящие вещества (металлы, сплавы и т. д.). Выходящая из ускорителя плазменная струя может вступать в плазмохимическую реакцию с рабочим газом и конденсироваться на различных поверхностях с образованием слоев соответствующих материалов.

При работе в режиме генератора (при выключенной магнитной катушке) катодные пятна удерживаются на торцевой рабочей поверхности

катода с помощью экрана, охватывающего с зазором боковую поверхность электрода. В катодных микропятнах, число которых пропорционально току и которые хаотически перемещаются по поверхности катода со скоростью от нескольких десятых до единиц метров в секунду, плотность тока составляет  $10^6$ - $10^7$  А/см при величине тока в пятне от единиц до сотен ампер (в зависимости от материала катода) [23]. При этом локальная плотность потока мощности в микропятне достигает  $10^7$ - $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, что обуславливает высокую эффективность генерационных процессов плазмы материала катодов, изготовленных из любых, в том числе тугоплавких, проводящих материалов. В стационарном режиме горения ток мощности в катод должен снижаться принудительным охлаждением, обеспечивающим поддержание достаточно низкой средней по поверхности рабочей температуры электрода.

Скорость эрозии (расход) катода регулируется изменением силы тока.

$$m = \mu I \quad (2)$$

Где коэффициент пропорциональности  $\mu$  зависит от материала и составляет  $10^{-4}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$  г/к.

Режим плазменного ускорителя реализуется при наложении на объем ускорителя внешнего аксиально расходящегося магнитного поля (при включении электромагнитной катушки). В данном режиме эксплуатируется установка «Пуск-87».

Применение холловского торцевого эрозийного плазменного ускорителя позволяет:

- сфокусировать плазменный поток;
- значительно повысить его ионизацию;
- повысить энергию ионов в результате их дополнительного ускорения;
- значительно снизить количество микрокапельной фазы (явление автосепарации);
- повысить стабильность горения дуги;

- наносить покрытия на диэлектрические подложки без приложения к ним высокочастотного потенциала;

В технико-экономическом плане все это позволяет увеличить скорость роста покрытия от 0,1-0,2 до 0,5-1 мкм/мин, что вместе с увеличением количества одновременного покрытия деталей повышает производительность оборудования в десятки раз при обеспечении как минимум равного качества покрытий, хотя имеются физические предпосылки (большой процент ионизации, меньший процент микрокапельной фазы и др.) для создания более качественных покрытий.

Для ускорения ионов до высоких энергий с целью очистки поверхности покрываемых деталей в результате распыления бомбардирующими ионами между этими деталями и электродами ускорителя с помощью автономного регулируемого источника создается напряжение до 1 кВ [6]. Перед поверхностью конденсации установлен газовый коллектор с отверстиями, обеспечивающий регулируемую подачу реакционных газов для проведения плазмохимических реакций при формировании покрытия из веществ сложного состава.

В настоящее время широко используются установки, разработанные СКБ саратовского завода электротермического оборудования модернизированные установки типа ННВ. В установке ННВ 6.6-И1 по сравнению с установкой «Булат-3Т» увеличена скорость достижения вакуума, повышена нагрузка на шпиндель, что позволило увеличить массу садки; применены более надежные и меньших габаритов вакуумметры, увеличена (в 10 раз) мощность двигателя поворотного стола, введена плавная регулировка напряжения высоковольтного источника питания и частоты вращения стола, расширены технологические возможности установки.

При эксплуатации установок с холодным катодом необходимо контролировать температуру обрабатываемого инструмента в ходе нанесения покрытия, так как в настоящее время установки не имеют приборов для автоматического контроля температуры процесса.

## **2 Этапы проведение технологии получения многослойных керамических покрытий**

### **2.1 Изучение влияния предварительной подготовки материала на качество получаемых покрытий, полученных ионно-плазменным напылением**

При получении любых покрытий, где применяется вакуум (жаростойких, износостойких, биосовместимых и. т. д.), особое внимание уделяется подготовке поверхности к его напылению. Даже незначительные дефекты и небольшое наличие посторонних загрязнений может сильно снизить качество покрытия во время физико-химических процессов в вакууме, что приведет к длительности процесса и заметному снижению качества покрытий получаемых во время процессе напыления. Из всего этого можно сделать вывод о том, что предварительная подготовка поверхности перед напылением является важным мероприятием, которое позволит повысить производительность и качество работ по ионно-плазменному нанесению покрытий, поэтому она является первым этапом при проведении технологии получения многослойных покрытий.

Не менее важным фактором является способ нанесения покрытия и материал, который используется в качестве подложки при напылении. При получении покрытий с необходимыми качествами следует выбирать наиболее подходящий под эти задачи материал. Так, например при дальнейшем использовании покрытия в организме человека, оно должно обладать гипоаллергенными свойствами, быть достаточно долговечным и т. д. При использовании в химической промышленности получаемого материала, основными для него требованиями будут: долговечность, износостойкость и способность выдерживать высокие температурные перепады.



Всеми вышеописанными свойствами обладает керамическое многослойное покрытие, получаемое с помощью ионно-плазменного нанесения в вакуумной камере, с предварительной обработкой материала, который подвергается напылению. На него происходит напыление слоев с различным попеременным составом с повышенным и пониженным содержанием диоксида циркония, что обеспечивает высокие адгезионные свойства между подложкой и керамикой.

Важность предварительной подготовки материала связана с тем, что в дальнейшем на его поверхности происходит процесс образования пленки, скорость которого увеличивается при отсутствии замедляющих факторов (шероховатость, жировые загрязнения, трещины и т. д.), что приведет к значительному повышению качества получаемого покрытия, снижению энергетических затрат при его получении [40]. Это обеспечит высокую производительность применяемого оборудования при полном соблюдении различных этапов технологии нанесения покрытий.

Предварительную обработку можно разделить на две большие группы, представленные в таблице 5.

Таблица 5 - Виды предварительной подготовки поверхности

Механическая обработка	Химическая обработка
Шлифование	Травление
Полировка	Обезжиривание
Пескоструйная обработка	-
Ультразвуковое воздействие	-

Кроме того, имеются такие методы удаления поверхностных загрязнений как: очистка ионной бомбардировкой и очистка в парах, образующихся при испарении.

Материалам, подвергающимся шлифованию и полировке важно после финального этапа обработки обладать гладкой поверхностью, без неровностей, чтобы обеспечить точные размеры полученных изделий. Данная обработка увеличивает плотность контакта на атомном уровне между

покрывающим слоем материала и поверхностью на которое происходит нанесение.

При применении пескоструйной обработки, замещающей полировку или шлифование происходит интенсификация процессов образования поверхностного слоя покрытия, что способствует усилению связи между ними.

Пескоструйная обработка является одним из основных способов обработки твердых поверхностей путем шлифования поверхности материала абразивным материалом, который распыляется с помощью воздуха под высоким давлением или же при использовании жидкости (такой метод называется гидropескоструйным). В качестве абразива часто применяется дробь, песок или алмазная пыль. Пескоструйная технология является очень простым, но эффективным методом очистки. Частицы абразива, под действием потока сжатого воздуха получают ускорение, что позволяет им повреждать верхние слои, которые имеют в своей структуре неровности, а также следы загрязнений, удаляемые в результате данной операции, а поверхность материала становится чистой и более прочной.

Использование пескоструйной обработки позволяет отказаться от дорогостоящих химических обработок, что положительно сказывается и на качестве получаемого изделия и на его стоимости.

В своей работе мы применяли пескоструйную обработку образцов, которые были в последствии подвергнуты ионно-плазменному напылению. Результаты адгезии таких материалов оказались выше, чем тех, которые не проходили данный вид обработки.

Преимущества же ультразвуковой очистки по сравнению с вышеописанными способами очистки следующие:

- значительно более высокая степень очистки поверхности;
- снижение продолжительности процесса напыления в ионно-плазменной установке;

- возможность очистки поверхностей объектов практически с любыми геометрическими формами.

В качестве моющих сред при ультразвуковой очистке обычно используют водные растворы щелочей, ПАВы, растворы неорганических кислот, органические растворители, эмульсионные составы.

Основными растворами которые наиболее эффективны при применении ультразвуковой очистки являются: лабонид-101, кальцинированная сода, тринатрийфосфат. Кроме того используются нефрас и ацетон.

В работе были проведены исследования качества очистки поверхности материала с помощью двух методов: электрохимического и ультразвуковой очистки. В каждой группе было 50 образцов. Результаты эксперимента представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Результаты экспериментов по выбору оптимального способа очистки

Способ очистки	Число очищенных образцов				Время на очистку одного образца, мин	Показатель качества, К
	Хорошо	Удовлетворительно	Неудовлетворительно	Всего		
Электрохимический	13	15	22	50	10	0,56
Ультразвуковой	29	15	6	50	5	0,88

Из полученных данных мы видим, что при затрате меньшего количества времени на ультразвуковую очистку по сравнению с электрохимическим способом, мы получили наибольшее количество образцов с качественно очищенной поверхностью.

В качестве растворителя для ультразвуковой очистки был применен нефрас.

Сушка - важная заключительная часть технологического процесса предварительной очистки. Высокая степень удаления загрязнений обеспечивается ультразвуковым способом, за счет которого происходит предотвращение начала образования пассивирующих пленок, которые появляются на поверхности объекта, подвергающегося вакуумному ионно-плазменному напылению. Самый оптимальный способ сушки на сегодняшний день - электротермический - в сушильном электрическом шкафу, а также конвективный в потоке теплого воздуха [32].

Малое время сушки конвективным способом способствует быстрому удалению влаги с поверхности, что приводит к эффективному противодействию окислению при начале ионной очистки.

В своей работе мы использовали сушку в сушильном шкафу, так как этот метод сравнительно мало занимает времени, за которое происходит почти полное удаление влаги.

Таким образом, технологический процесс получения многослойных керамических покрытий ионно-плазменным способом включает в себя предварительную подготовку поверхности, состоящая из следующих операций:

1. Пескоструйная обработка (10 минут);
2. Ультразвуковая очистка в растворе нефраса (5 минут);
3. Промывка в дистиллированной воде (1 минута);
4. Сушка (15 минут).

Все процессы осуществляются в ручную и общее время, затраченное на подготовительные мероприятия перед основным этапом получения покрытий, составляет 31 минуту.

## **2.2 Технология очистки поверхности в тлеющем разряде при вакуумном ионном распылении**

После проведения сушки приступили к ионной очистке поверхности объекта напыления.

Ионная очистка осуществлялась путем катодного распыления поверхностного слоя обрабатываемого материала ионами плазмы вакуумной дуги, ускоренными до энергии 0,5-3 кэВ в дебаевском слое, примыкающем к подложке. В процессе ионной бомбардировки поверхность подложки подвергалась интенсивному ионному травлению, удалялись окислы, загрязнения, сорбированные газы. Одновременно частицы испаряемого материала катода внедрялись в подложку, насыщая тонкий поверхностный слой. При этом происходило закрытие поверхностных дефектов и пор.

Распыление представляет собой физический процесс, вызванный передачей атомам подложки кинетической энергии бомбардирующей частицы, достаточной, чтобы «выбить» атом подложки [2]. Коэффициент распыления, характеризующий отношение количества распыленных атомов подложки к числу бомбардирующих частиц, зависит от соотношения масс бомбардирующих и распыляемых атомов, энергии бомбардирующих частиц, угла падения частиц на подложку, строения поверхности подложки и ее предшествующей обработки. Он возрастает по мере увеличения массы и энергии бомбардирующих ионов вплоть до значений, при которых ион проникает настолько глубоко, что воздействие на атомы подложки уже не приводит к их отрыву от поверхности. Наибольший коэффициент распыления достигается при бомбардировке под углом 60-70°. В зависимости от угла падения он может меняться в 2 раза.

С увеличением дозы ионов (плотности ионного тока) коэффициент распыления возрастает, достигая некоторого равновесного значения. Одновременно увеличивается число дефектов и инородных атомов в

поверхностном слое подложки, что ослабляет связь между собой ее атомов и облегчает распыление.

При повышении давления остаточных газов скорость распыления снижается, так как часть распыленных атомов в результате столкновения с атомами газа возвращается на подложку. Если подложка состоит из атомов, имеющих различную распыляемость, ионная обработка может привести к образованию «островковой» структуры с характерными конусами из материала с более низким коэффициентом распыления. Если бомбардирующие частицы образуют с атомами соединения, то имеет место химическое распыление, повышающее эффективность физического.

Поскольку распыление приводит к удалению поверхностного слоя, его называют ионной очисткой или ионным травлением. В случае использования газов, взаимодействующих с материалом подложки, процесс называют реактивной плазменной очисткой или травлением.

Ионная обработка существенно изменяет топографию поверхности, увеличивая ее шероховатость. Обычно она зависит от дозы ионов, их энергии, угла падения, а также от кристаллографической структуры и содержания примесей.

Бомбардировка ионами низкой энергии может привести к насыщению поверхности инертными газами, концентрация которых способна достичь нескольких процентов, что при последующем отжиге вызывает появление блистеринга [41]. При нагреве подложки в процессе ионной обработки происходит дегазация материала.

Основная часть энергии ионов переходит в тепловую, вызывая нагрев поверхности подложки. Ее температура определяется массой подложки, термическими свойствами системы, энергией и плотностью бомбардирующих ионов.

Повышение энергии взаимодействия конденсирующихся атомов с подложкой ограничивает их подвижность и тем самым увеличивает число зародышей, что способствует формированию непрерывного монослоя на

поверхности подложки. Благодаря этому устраняется пористость в формируемом покрытии. Ионная бомбардировка позволяет удалить загрязняющие слои, которые препятствуют диффузионному взаимодействию покрытия с подложкой. Обычно ионная очистка производится при достижении в рабочей камере давления  $p=(1,33-6,65) \cdot 10^3$  Па и подаче отрицательного потенциала на изделие 1,0-1,2 кВ. Сила ионного тока в цепи подложки зависит от силы тока дуги и составляет 1-2 А. Для получения качественного покрытия большое значение имеет соблюдение требуемых режимов ионной очистки. Дело в том, что эффективное распыление подложки зависит от приложенного к ней напряжения, вакуума и материала наносимого покрытия. В области малых энергий ионов преобладает процесс конденсации; с увеличением энергии возрастает роль распыления. При определенных значениях энергии ионов эти процессы уравниваются.

Продолжительность и режим ионной бомбардировки выбирают в зависимости от материала и размеров подложки. Для технологических приложений особое значение имеет тепловой эффект ионной бомбардировки, обусловленный тем, что только 5 % энергии бомбардирующих ионов расходуется на катодное распыление, а остальная часть энергии ионов затрачивается на нагрев подложки. При ионной очистке конструкционных материалов с низкой температурой отпуска необходимо применять минимальную плотность потока мощности на подложку. Снижение мощности возможно уменьшением либо потенциала подложки, либо ионного тока. Уменьшение потенциала подложки снижает эффективность ионной бомбардировки (коэффициент распыления падает), поэтому реальный путь снижения теплового эффекта - в уменьшении средней плотности ионного тока при сохранении приемлемых скоростей распыления. Изменение средней плотности ионного тока возможно путем применения плазмооптических сепарирующих и фокусирующих систем, а также путем

периодического (во времени или пространстве) прерывания потока заряженных частиц [39].

Обычно продолжительность ионной бомбардировки твердосплавного инструмента составляет 3-7 мин при непрерывном режиме. Для быстрорежущих и конструкционных сталей она равна 2-5 мин при циклическом режиме (рекомендуемый цикл: бомбардировка 2-4 с, пауза 3-5 с).

Процесс очистки ионной бомбардировкой, обеспечивая получение высокой адгезии покрытия к подложке, приводит к повышению температуры подложки, что, в свою очередь, является важным фактором в получении качественных покрытий. Бомбардировка ионами в процессе осаждения приводит в начальный момент к появлению псевдодиффузионной зоны, обеспечивающей хорошее сцепление, а в дальнейшем - к изменению структуры покрытия. С возрастанием интенсивности ионной бомбардировки уменьшается величина зерна покрытий и преимущественная ориентация изменяется.

### **2.3 Технология получения многослойных керамических покрытий на основе оксида циркония**

В настоящее время известно множество способов получения керамических покрытий на основу из металла для их последующего использования в медицине. Например, существует метод получения жаростойкого покрытия, когда происходит последовательное чередование нанесения жаростойких и жаропрочных керамических материалов [12]. Данные материалы имеют в своем составе окислы тугоплавких металлов, между которыми имеются включения промежуточных слоев на основе пластичных металлов [29]. Основными недостатками полученного изделия при применении данного метода являются:



- несоблюдение санитарно-гигиенических требований в процессе получения материала;

- отсутствие схожести цветовой гаммы полученного материала с костным покровом человеческого организма.

Суть следующего способа нанесения керамических слоев на поверхность изделия состоит в том, что применяется метод ионно-плазменного напыления. При проведении данной технологии первым делом наносят пористый металлический слой, при этом данный металл должен быть идентичен металлу основы на которую производят напыление. Далее происходит нанесение слоев, имеющих в своем составе различное соотношение металла и керамики. Кроме того, важным условием данной технологии является то, что чем дальше напыляемый слой от покрытия на которое производится напыление, тем больше в его составе керамической составляющей и соответственно меньше металла [28]. Конечный напыляемый слой состоит полностью из металла. В полученном покрытии данным методом выделяют следующие недостатки:

- повышенная пористость покрытия, снижающая прочность изделия, что приводит к его быстрому разрушению;

- достаточно большая толщина покрытия, что приводит к затруднению при применении полученного материала в качестве зубного протеза;

- слабая адгезионная прочность, которая не способствует необходимому контакту протеза с деснами;

- непостоянство цветовых характеристик на полученных зубных протезов.

Обобщая проблемы, которые были выявлены при получении многослойных керамических покрытий ионно-плазменным нанесением, можно выделить следующие: отсутствие достаточной твердости и прочности покрытия, связанные с хрупкостью керамики, малая пластичность изделий, эстетические качества материала.

Вышеперечисленные проблемы будут решены при проведении технологии поучения керамических покрытий с использованием ионно-плазменной установке ННВ 6.6-И1. В данной технологии происходит сначала нанесение чистого металлического слоя. После этого на него наносят поочередно слои из смеси керамики и металла, который находится в первом слое. Перед проведением процесса проводят обязательную предварительную подготовку материала. Подготовка состоит из двух стадий:

1. Очистка струйно-абразивным методом поверхности внутренней составляющей напыляемого объекта.

2. Ионная очистка включает в себя несколько стадий, условия которых представлены в таблицах 7 и 8, а основные ее характеристики - в преведущим подпункте.

Таблица 7 - Предварительная очистка

Показатель	Условие
Ток дуги, А	0
Ускоряющее напряжение, В	1500-2000
Среда	Аргон
Вакуум, мм. рт. ст.	$5 \cdot 10^{-2}$
Время обработки, с	600

Таблица 8 - Финишная очистка

Показатель	Условие
Среда	Аргон
Вакуум, мм. рт. ст.	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Температура, °С	500
Ток дуги, А	50-70
Ускоряющее напряжение, В	700
Катод	Циркониевый

После проведения данных мероприятий происходит нанесение переходного подслоя, имеющего металлическую основу. Толщина

переходного подслоя варьируется от 5 нм до 20 нм. Условия процесса приведены ниже.

Таблица 9 - Условия нанесения переходного подслоя

Показатель	Условие
Среда	Аргон
Вакуум, мм. рт. ст.	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Ток дуги, А	50-70
Ускоряющее напряжение, В	200
Катод	Циркониевый

Далее в технологическом процессе происходит поочередное напыление слоев с различным процентным содержанием керамики и металла. То есть за слоем в котором преимущественно содержится керамика (не менее 60 %), а примерная толщина такого слоя 30-70 нм следует слой, где основным компонентом является металл (керамики не должно быть более 20%), толщина такого слоя схожа с металлическим подслоем, то есть составляем 5-20 нм. Регулировка процентного соотношения компонентов в наносимом слое зависит от необходимой при получении покрытий цветовой гаммы. В конце наносят облицовочный прочный керамический слой. Его толщина составляет от 1 мкм до 5 мкм. Таким образом получается покрытие общей толщиной не более 100 мкм. Где количество слоев с пониженным и повышенным содержанием керамики одинаково [30].

Качественное многослойное керамическое покрытие получается только в том случае, если основой переходного подслоя будет цирконий. Керамическое покрытие, где используется переходный подслой из циркония, принято считать одним из лучших для применения в протезировании, так как оно имеет ряд необходимых характеристик для его использования в организме человека: твёрдость, износостойкость, высокие адгезионные свойства, отсутствие токсического воздействия на организм, а в случае применения ее в качестве зубных коронок, положительным моментом являются эстетические показатели.

Ниже представлены таблицы с процентными составами компонентов в слоях.

Таблица 10 - Слой с повышенным содержанием керамики

Компонент	Процентное содержание
Zr	до 10 %
ZrO <sub>2</sub>	до 60 %
ZrN	до 30 %

Таблица 11 - Слой с повышенным содержанием металла

Компонент	Процентное содержание
Zr	до 60 %
ZrO <sub>2</sub>	до 20 %
ZrN	до 20 %

Разработанная технология позволяет получить покрытие высокого качества, так как в нем сочетается механическая твердость и пластичность. Кроме того получаемая толщина покрытия достаточно небольшая по сравнению с известными образцами.

Слои, где преимущественно содержится цирконий, увеличивают когезионную прочность получаемого материала, что предотвращает образование трещин, сколов и других нарушений структуры покрытия, вызывающих её хрупкость. Также образованные промежуточные слои помогают приобрести покрытию дополнительную прочность, которая сравнима с теоретической. Поочередно нанесенные слои позволяют плавно изменять свойства покрытия между ними, что также способствует увеличению механических характеристик. Так как цирконий является достаточно пластичным металлом, то его нахождение в керамических слоях способствует повышению свойств пластичности.

Технология нанесения металлокерамических покрытий состоит из нескольких стадий. После предварительной очистки материала происходит напыление сепарированными плазменными потоками переходного металлического подслоя толщина которого может достигать 20 нм, а значение вакуума, которое необходимо создать в ионно-плазменной установке составляет  $2,5 \cdot 10^{-5}$ . В качестве переходного подслоя используется

цирконий. Кроме того могут использоваться и другие металлы, такие как хром или титан. Но качество таких покрытий будет ниже.

Далее происходит подача активных газов, таких как: азот и кислород через дозатор в камеру для напыления. Условия нанесения слоев с повышенным содержанием керамики представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Условия нанесения слоев структура которых представлена в таблице 10

Показатель	Условие
Ускоряющее напряжение, кВ	1,5-2 кВ
Среда	Кислород 75% Азот 25%
Вакуум, мм. рт. ст.	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Время обработки, мин	10

Для получения слоев с пониженным содержанием керамики уменьшают объем подачи азота и кислорода, а также изменяют их соотношение. Конечные условия получения таких слоев представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Условия нанесения слоев структура которых представлена в таблице 11

Показатель	Условие
Ускоряющее напряжение, кВ	1,5-2 кВ
Среда	Кислород 80 % Азот 20 %
Вакуум, мм. рт. ст.	$0,5 \cdot 10^{-3}$
Время обработки, мин	10

После поочередного нанесения 100 слоев из таблиц 4 и 5 в общем количестве наносят заключительный облицовочный слой толщиной 2 мкм, состав которого приведен в таблице 14.

Таблица 14 - Облицовочный слой

Компонент	Процентное содержание
Zr	10 %
ZrO <sub>2</sub>	70 %
ZrN	20%

В итоге было получено покрытие, имеющее цветовой оттенок С2. Данный оттенок является одним из цветов стандартизированной шкалы визуального восприятия цвета зубов. Общая толщина полученного образца составила 8 мкм.

Применение вышеприведенной технологии позволяет снизить толщину наносимого покрытия, что предотвращает проведение обточки зуба, которая значительно влияет на прочность протеза. Кроме того появляется возможность применения в стоматологической практики штампованных образцов. Их применение снижает хрупкость покрытия в целом, но при этом сохраняются высокие механические характеристики: пластичность, износостойкость.

Отсутствие возможности регулирования во время процесса цветовых оттенков получаемых образцов является основным недостатком данного способа получения керамического материала. Эстетическая составляющая составляет важную часть при применении покрытий в стоматологической практики. В этом направлении продолжают исследования для получения нужного нам цветового окраса. В первую очередь рассматриваются пути добавления тех микроэлементов, которые входят в состав костных тканей в большем количестве по сравнению с другими, среди них выделяются магний и кальций.

Преимуществом применения полученных покрытий в качестве протезов не только зубных, но и других частей организма человека то, что они соответствуют всем санитарно-гигиеническим требованиям, благодаря использованию биосовместимого и химически стойкого материала на основе циркония [30].

В обобщенном виде разработанная технология получения многослойных керамических покрытий состоит из следующих обязательных этапов:

1. Предварительная подготовка образца (струйно-абразивная подготовка (пескоструйная обработка корундом), ультразвуковая очистка в нефрасе, сушка в сушильном электрическом шкафу).

2. Ионная очистка изделий в вакуумной камере, которая включает:

а) предварительную очистку тлеющим зарядом (ускоряющее напряжение - 1,5 кВ, ток дуги - отсутствует, инертная среда - аргон,  $P = 2,5 \cdot 10^{-2}$  мм. рт. ст., время обработки - 10 минут);

б) финишную очистку ( $T = 500$  °С, катод - Zr, инертная среда - аргон, ток дуги - 60 А,  $P = 2,5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст., ускоряющее напряжение - 0,7 кВ).

3. Напыление сепарированными потоками переходного слоя - циркония, толщиной до 10 нм. Условия: ускоряющее напряжение - 0,2 кВ, ток дуги - 60 А,  $P = 2,5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст.

4. Подача смеси активных газов (75 % -  $O_2$ , 25% -  $N_2$ ), после напыления 10 нм переходного слоя.

5. Образование дисперсно-армированного слоя с повышенным содержанием  $ZrO_2$  - 75 % в результате плазмо-химической реакции за счет повышения давления  $P = 2,5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст.

6. Уменьшение подачи кислорода и азота, доведение их соотношения 4:1, понижение давления до  $P = 0,5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст., что позволяет получить слой с пониженным содержанием  $ZrO_2$  до 10 %. Данный слой увеличивает пластичность керамического покрытия. Толщина - 10 нм.

7. Поочередное напыление слоев с повышенным и пониженным содержанием диоксида циркония. Общее полученное число слоев - 100.

8. Финишная стадия технологии заключается в нанесении облицовочного слоя в 2 мкм, с 70 % содержанием  $ZrO_2$ .

## 2.4 Характеристика и спектральный анализ полученных покрытий

После получения опытного образца сравнили его с образцами, которые были получены с использованием других технологий применения ионно-плазменного напыления. Среди методов, которые использовались для сравнения пластичности, микротвердости и адгезионной прочности, можно выделить следующие:

- индетирование;
- склерометрия;
- сканирующая электронная микроскопия.

Данное сравнение показало увеличение микротвердости на 19-27 % и способность выдерживать критическую прочность до 18 % в отличие от образцов, полученных другими методами.

На рисунке 6 представлена структура покрытия полученного в процессе применения данной технологии.

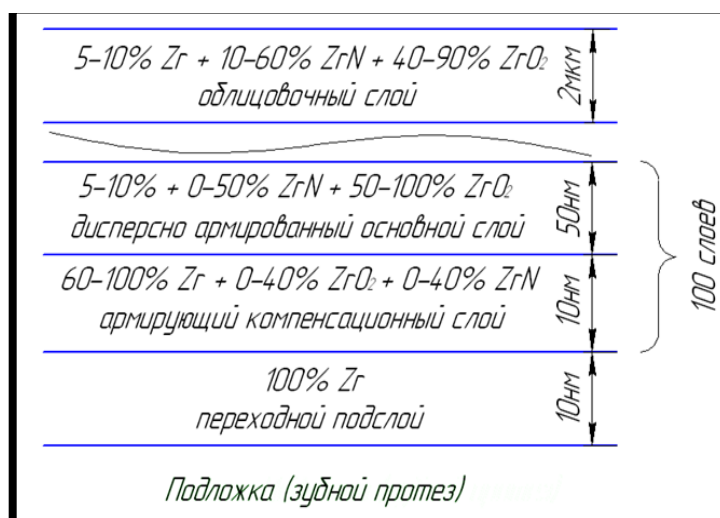


Рисунок 6 - структура керамического покрытия с поочередно нанесенными слоями с повышенным и пониженным содержанием керамики

Полученные покрытия называются градиентными, т. е. их структура плавно изменяется от основы к наружной поверхности, имея при этом толщину размером не более  $10^{-9}$  метров [42]. За счет данного строения происходит увеличение твердости получаемого материала, а также его пластичности. Данный эффект заключается в том, что свойства



высокотонких покрытий заметно отличаются от свойств материалов, имеющих одинаковую структуру во всем объеме.

Образцы, которые были получены, подверглись исследованию с помощью РФА, SEM и Раман- спектроскопии (рисунки 7, 8, 9 соответственно). Приведённые данных показывают, что время синтеза 24-48 часов является оптимальным для получения зерен диоксида циркония с моноклинной структурой. Но при увеличении времени гидротермальной обработки увеличиваются и размеры наночастиц.

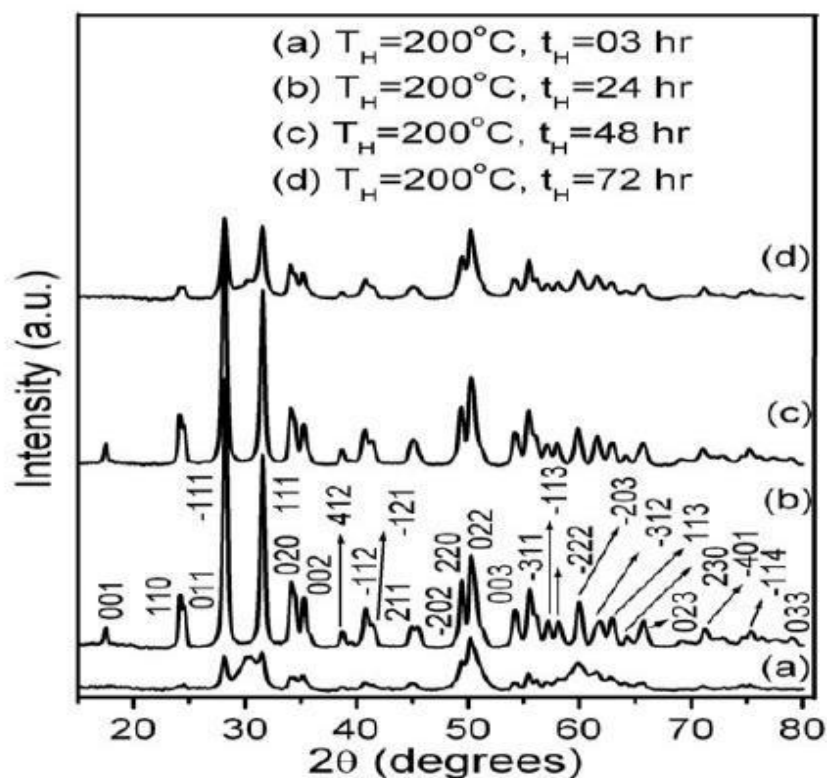


Рисунок 7 - Рентгенограммы наноструктур диоксида циркония, синтезированных при температуре 200 °С в течение 3, 24, 48 и 72 часов соответственно.

Все дифракционные максимумы соответствуют моноклинной фазе диоксида циркония.

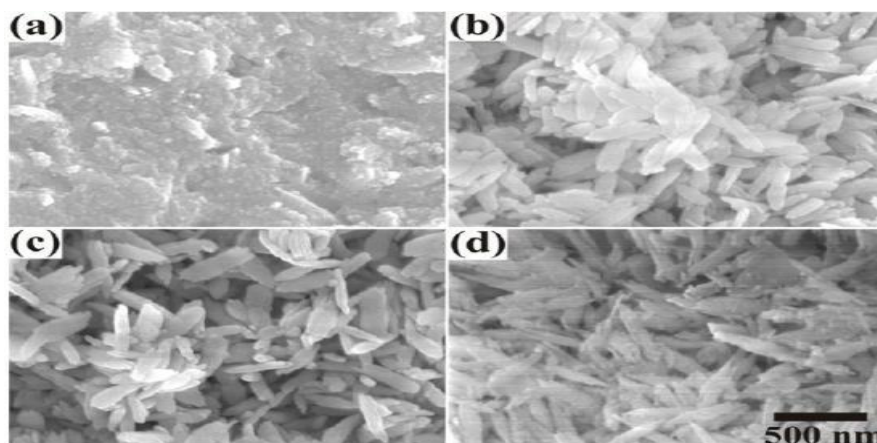


Рисунок 8 - SEM-изображения полученного порошка при продолжительности синтеза (a) 3, (b) 24, (c) 48 и (d) 72 часов

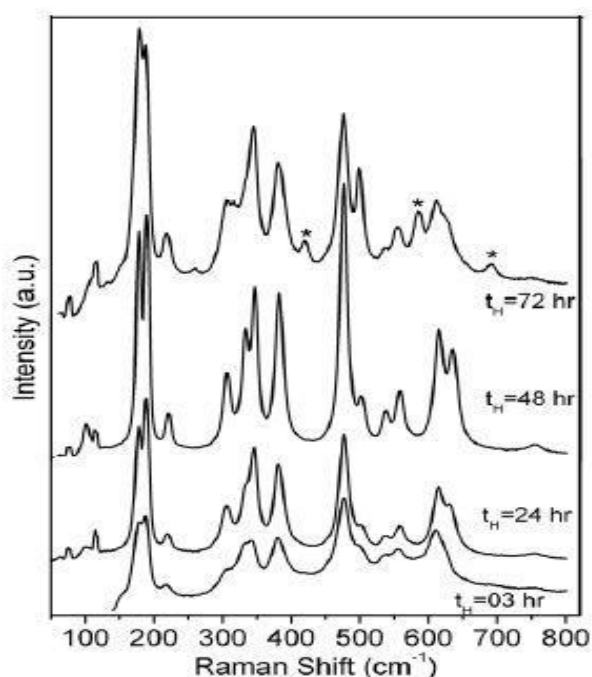


Рисунок 9 - Рамановские спектры полученных продуктов

Полученные с помощью вышепредставленной технологии покрытия могут использоваться во многих промышленных отраслях, так как они обладают таким рядом качеств, как:

- достаточно высокая твёрдость поверхностного слоя материала;
- увеличенная износо- и теплостойкость;
- повышенная сопротивляемость при высоких колебаниях напряжений к разрушению, которая зависит от ударной вязкости;

- необходимое соотношение физико-механических и теплофизических параметров материала объекта;
- высокая стойкость в окислительных средах;
- высокая способность адгезии при взаимодействии между материалом и подложкой;
- минимальный коэффициент трения поверхностных слоёв;

Параметры данных покрытий имеют зависимость от среднего размера зерна структуры материала. Зависимость твердости от среднего размера зерна показана на рисунке 10.

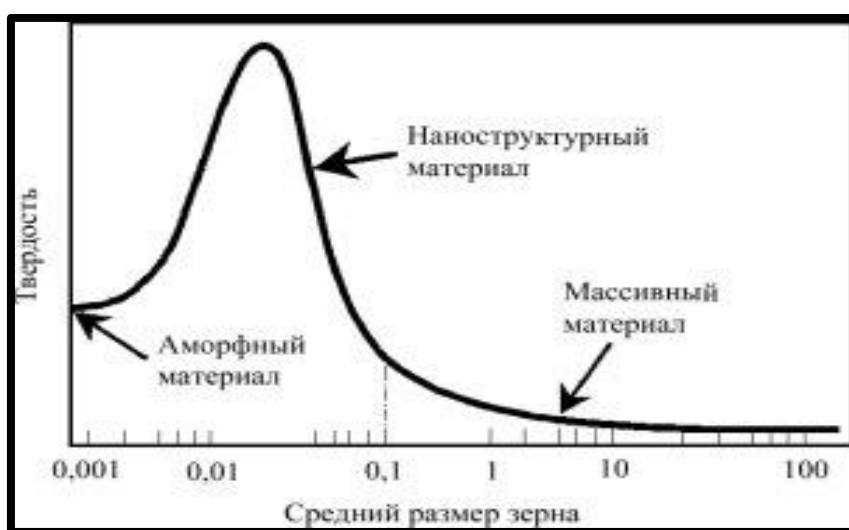


Рисунок 10 - Зависимость изменения микротвердости покрытия от среднего размера его зерна в нанометровом диапазоне

На рисунке видно, что при увеличении твердости покрытия максимальное ее значение достигается в определенном диапазоне среднего размера частиц, а при дальнейшем увеличении размера зерна происходит снижение твердости материала. Данное явление основано на ротационном эффекте. Чтобы свести его к минимуму или полностью устранить нужно уменьшить процесс скольжения по межзёренным границам. Упрочнение границ между зёрнами с формированием одинаковой структуры в нанодиапазоне может привести к необходимому торможению ротационного эффекта. Решением этой проблемы является создание, рассмотренной выше, многофазной структуры с достаточной когезионной прочностью между

разделом поверхности частиц. Раздел фаз между напыляемым диоксидом циркония и подложкой материала представлен на рисунке 11.

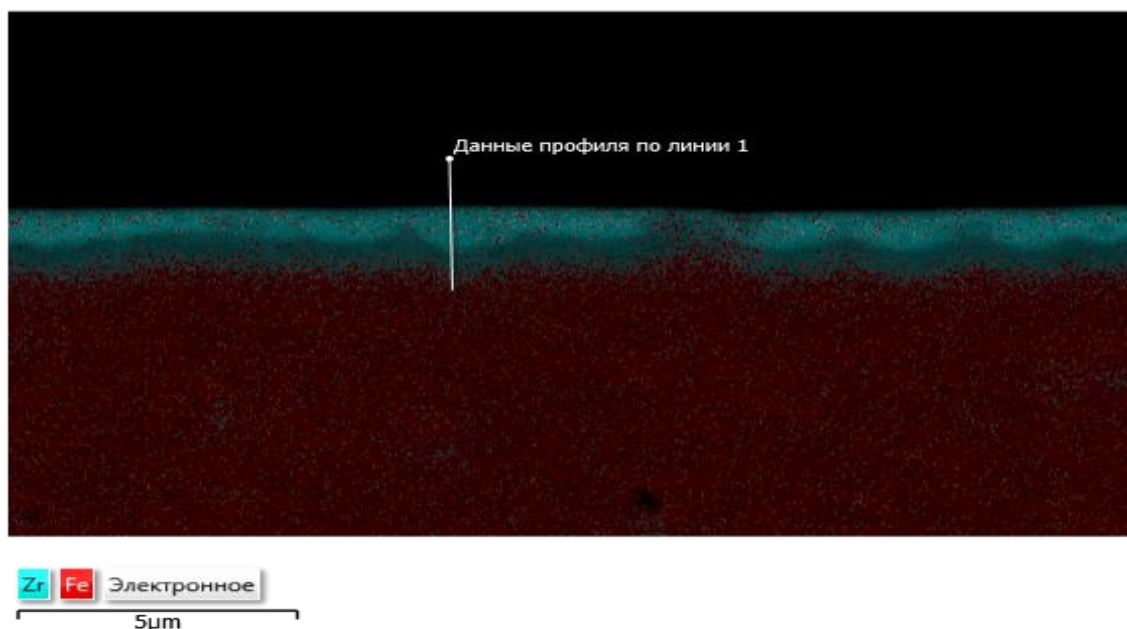


Рисунок 11 - Поверхностный защитный слой диоксида циркония под микроскопом

На изображении с электронного микроскопа четко заметно наличие напыляемого поверхностного слоя - это и есть полученное нами покрытие. Именно его появление должно сопровождаться увеличением прочности объекта, на который наносят слои керамики. Данный эффект был достигнут при ионно-плазменном напылении на оборудовании, которое было усовершенствовано дополнительными возможностями. В результате мы получили покрытие, изображение которого представлено на рисунке 12. На рисунке 13, мы видим спектры, содержащихся в покрытии элементов. Спектр 1 включает в себя, как раз сам слой покрытия, полученный с помощью ионно-плазменного нанесения. Спектр 2 показывает элементный состав подложки на которую нанесено керамическое покрытие. Спектр 3 - слой, необходимый для получения изображения с электронного микроскопа. В состав покрытия он не входит. Данные по элементному анализу с рисунка 13 приведены в таблице 15, а пики элементов, входящих в многослойное

покрытие, увиденные с помощью электронного микроскопа представлены на рисунках 14, 15, 16.

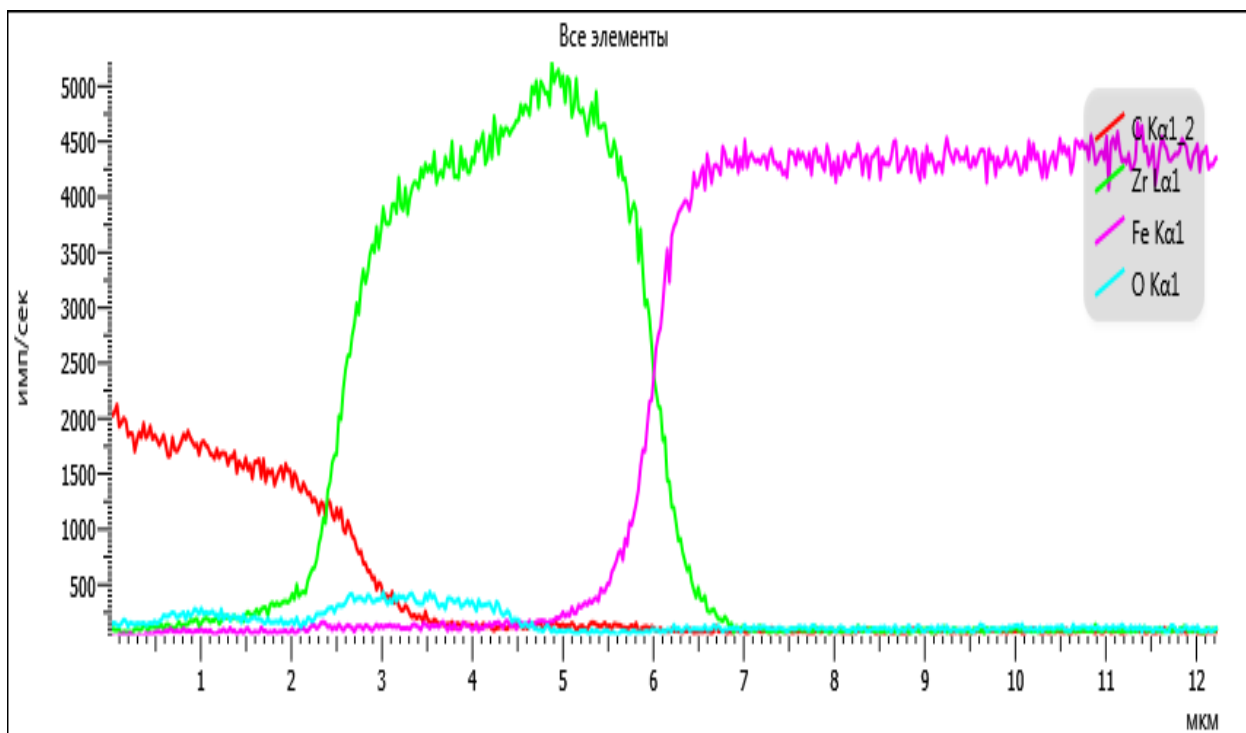


Рисунок 12 - Распределение элементов по толщине покрытия

На рисунке видно, что цирконий (зеленая линия) находится в основном в промежутке от 2 до 7 мкм, что соответствует толщине получаемого многослойного керамического покрытия. В данном отрезке также видно наличие кислорода (голубая линия), что свидетельствует о получении  $ZrO_2$  ионно-плазменным методом. Углерод (красная линия) и железо (сиреневая линия) являются основными элементами подложки на которую наносят покрытие, находящуюся в диапазоне 2-7 мкм.

Таблица 15 - Спектральный анализ элементов в керамическом покрытии, в %

Название спектра	N	O	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Сумма
Спектр 1	4.71	9.24	-	1.65	-	-	1.76	82.63	100.00
Спектр 2	-	-	-	2.18	0.81	0.46	61.14	35.40	100.00
Спектр 3	-	-	0.33	-	1.01	0.77	97.54	0.35	100.00

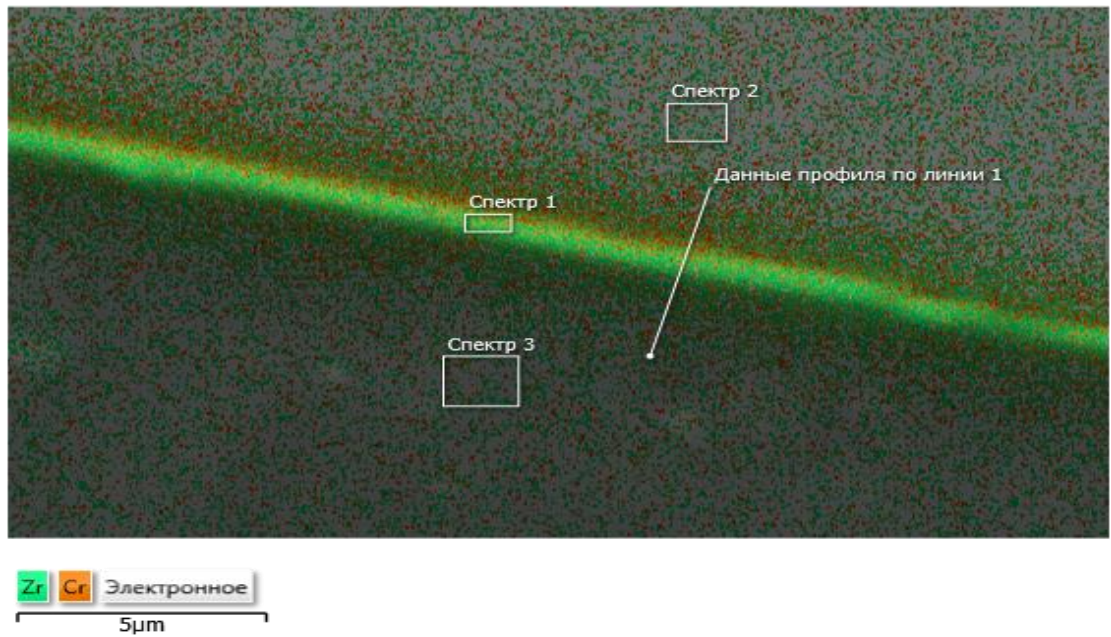


Рисунок 13 - Спектральный анализ диоксида циркония

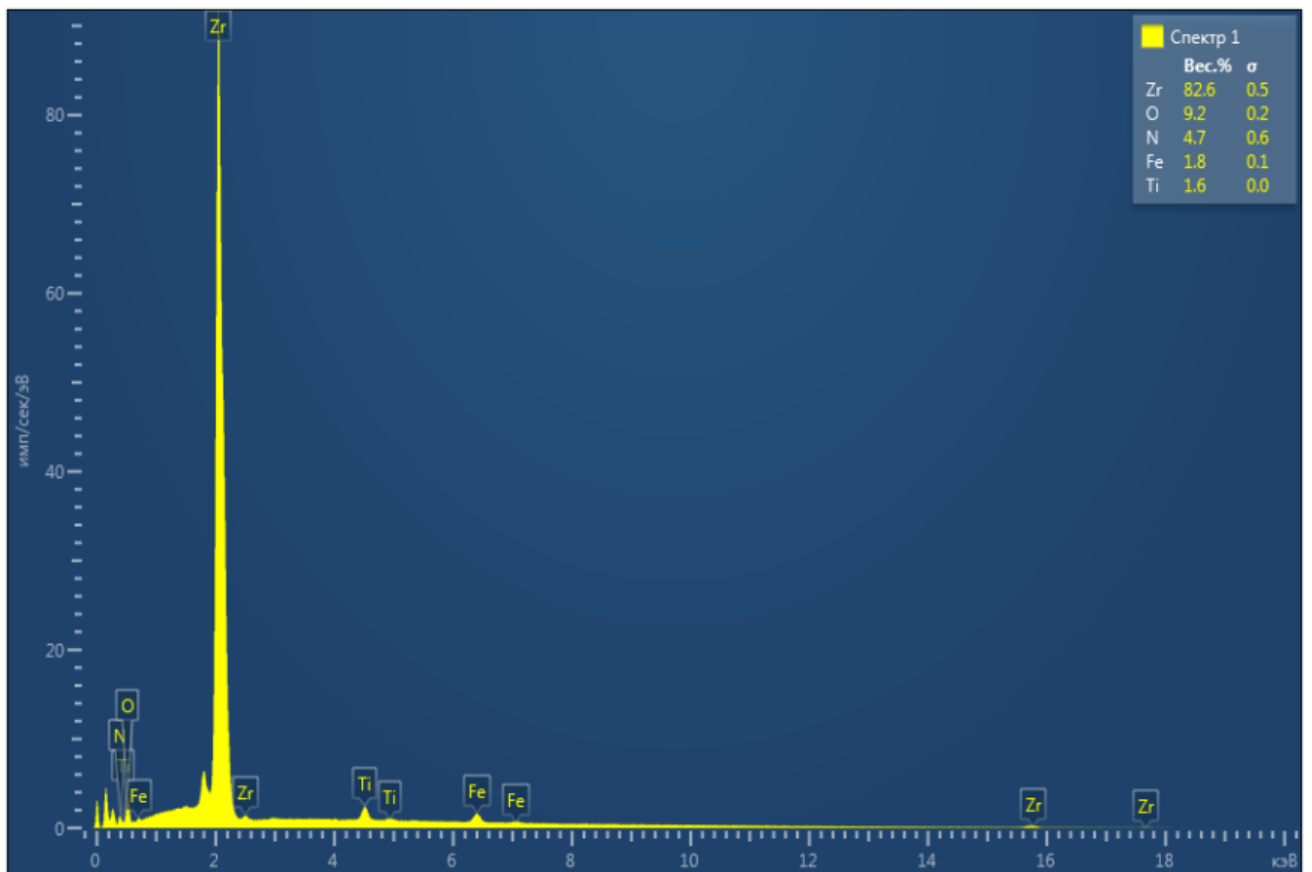


Рисунок 14 - Спектр 1

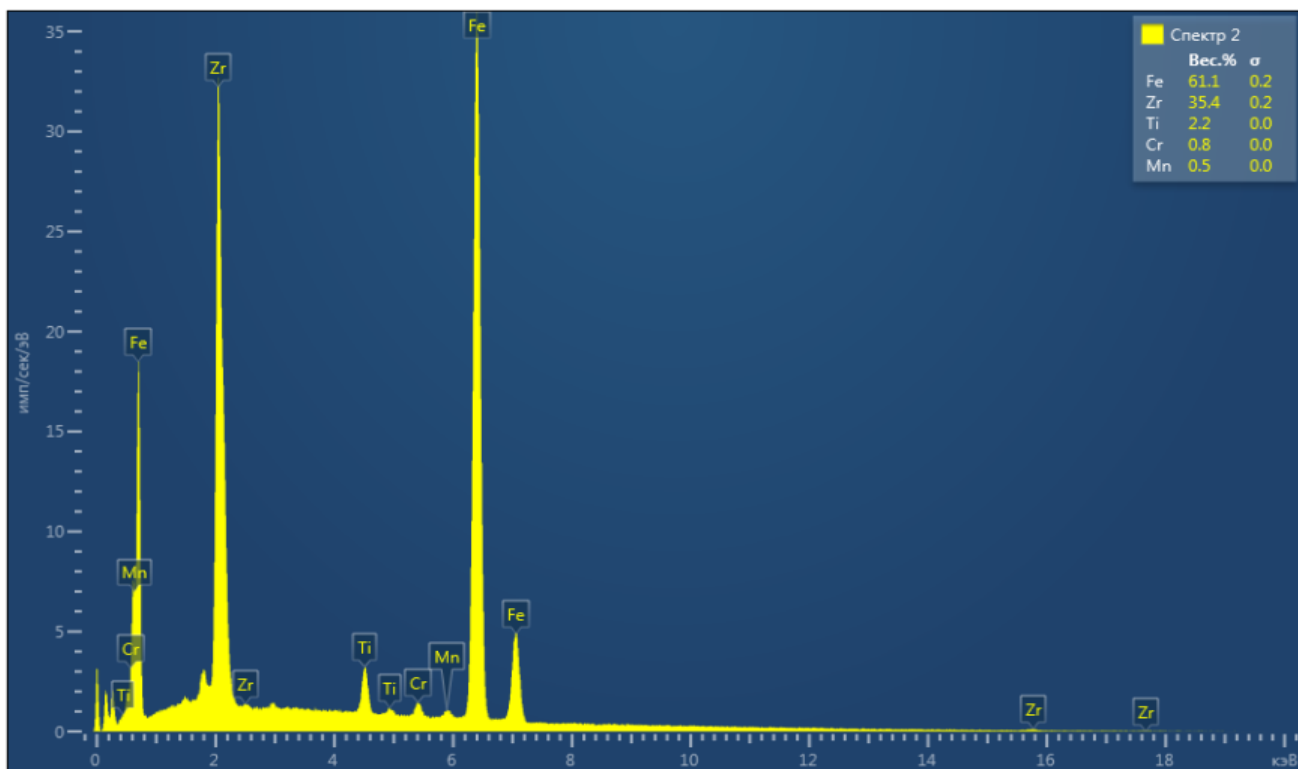


Рисунок 15 - Спектр 2

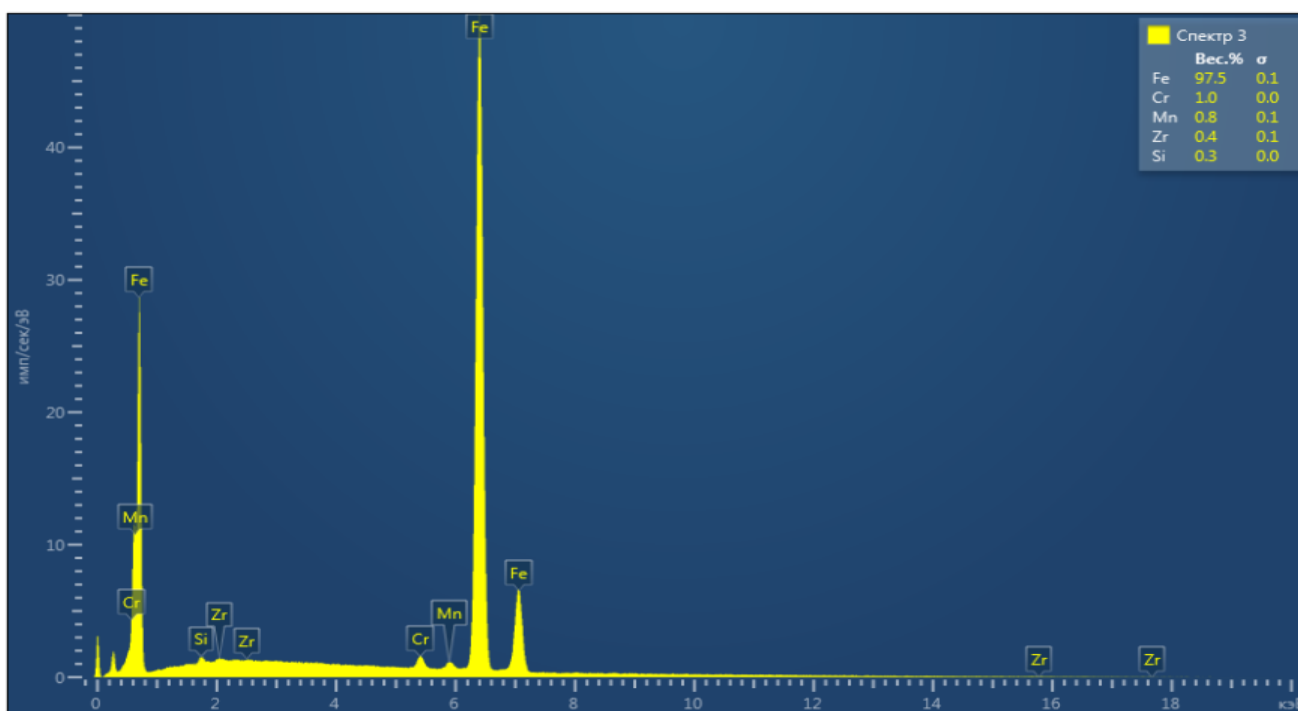


Рисунок 16 - Спектр 3

Все полученные изображения показывают покрытие, которое было получено после внедрения модернизаций на ионно-плазменную установку ННВ 6.6-И1. Одним из способов модернизации являлось применение магнетронного метода, который позволил:

- получить покрытия из различных сплавов металлов;
- произвести обработку поверхностей с помощью ионной очистки перед нанесением покрытия в плазме тлеющего разряда;
- наносить упрочняющие, защитные слои покрытий на объекты, получая высококачественные покрытия без наличия дефектов.

Также было проведено исследование возможности применения масс-зарядной сепарации. Покрытия, созданные с использованием данной системы в модернизированной установке, имеют высокую степень однородности и необходимую гладкую поверхность без наличия шероховатостей, что предотвращает появление такого дефекта как капельность [22]. Так как поры и капельные фазы приводят к увеличению вероятности процессов коррозии, то их частичное или полное отсутствие увеличивает срок службы изделий, а также снижает воздействие внешних факторов.

Главной модернизацией являлось применение косвенного нагрева, благодаря которому решаются некоторые технические проблемы заводской установки ННВ 6.6-И1.

Во-первых, происходит интенсивный нагрев поверхности материала, который подвергают напылению ионно-плазменным потоком, что снижает время производимой операции, а также расход воды подаваемый на охлаждение оборудования;

Во-вторых, данные второстепенные источники питания берут на себя функцию доведения поверхности до необходимой температуры, которая сейчас производится за счёт катода. При использовании косвенного нагрева происходит его экономия, что позволяет удешевить процесс получения покрытий;

В-третьих, обеспечиваются высокие адгезионные свойства между наносимым покрытием и поверхностью объекта, так как происходит активация за счёт предварительного разогрева.



### 3 Внедренные модернизации на ионно-плазменную установку ННВ 6.6 И1

#### 3.1 Проблемы установки для ионно-плазменного напыления

Создание покрытий методом ионно-плазменного напыления на поверхность материала производится конденсацией вещества ионной бомбардировкой (КИБ) в вакуумной камере, в частности на установке ННВ 6.6-И1. После размещения напыляемого материала на стол, вращающийся по часовой стрелке, который расположен в центре вакуумной камеры, происходит процесс откачки воздуха, то есть создание вакуума. Вакуум создается в корпусе с помощью вакуумной системы в которую входят: форвакуумных насосы типа 2НВР - 5ДМ, диффузионный паромасляный насос Н-250/2500, клапановвакуумного с электромеханическим приводом, вакуумный затвор с электромеханическим приводом, клапана с электромагнитным приводом. Для предотвращения перегрева установки существует система водоохлаждения, с помощью подачи воды от магистрального трубопровода. Данный вид охлаждения достаточно эффективен, но не экономичен, поэтому рассматриваются другие способы охлаждения системы, направленные на предотвращение выделения большого количества тепла. Технические данные установки приведены в таблице 16.

Таблица 16 - Технические характеристики ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1 [37]

Характеристика	Значение
Мощность потребления, Вт	50000
Масса оборудования, кг	3000
Напряжение сети, В	380+19/220+11
Расход охлаждающей воды, м <sup>3</sup> /ч	2

Ниже на рисунке 17 показаны главные составляющие ионно-плазменной установки ННВ 6.6- И1.

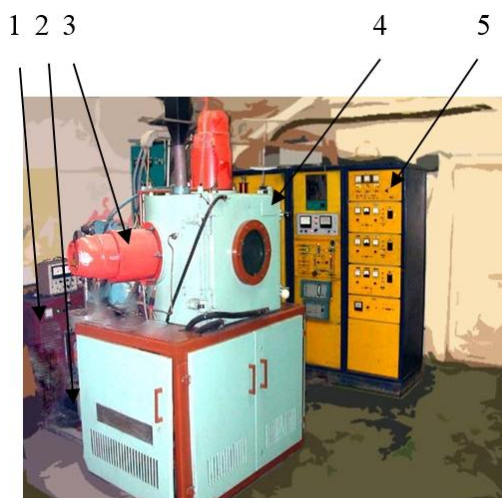


Рисунок 17 - Установка ионно-плазменного напыления  
ННВ 6.6 - И1

*1- источники питания постоянного тока; 2 - вакуумная система; 3 - электродуговые испарители; 4 - вакуумная камера; 5 - пульт управления*

Покрyтия, полученные нанесением ионно-плазменным методом иногда содержат включения капельной фазы (рисунок 18), а также возможно образование хрупких трещин (рисунок 19). Но несмотря на возможные негативные образования в данной технологии нанесения покрытий, она имеет ряд перспективных возможностей усовершенствования получения покрытий с улучшенными характеристиками.

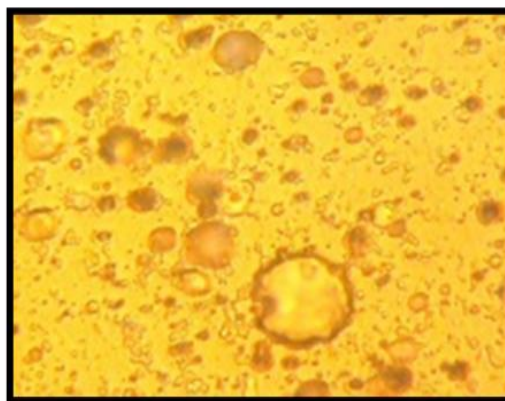


Рисунок 18 - Капельная фаза (x1000)

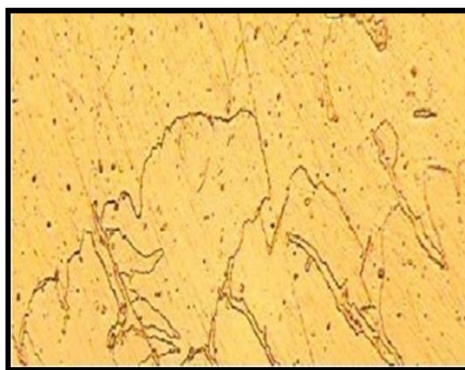


Рисунок 19 - Хрупкие трещины вдоль линии шлифовки (x400)

Дефекты, представленные выше, имеют размеры 0,5 - 3 мкм, то есть они зарождаются на уровне кристаллической решетки, что ведёт к зарождению макроскопических дефектов, приводящих к образованию повреждений самой структуры материала [27]. После анализа полученных структур можно сделать вывод о том, что имеется необходимость создания комплексной технологии, включающая в себя не только изменение режимов процесса напыления, но и увеличение скрытых функциональных возможностей серийных ионно-плазменных установок. Этот комплексный подход позволит создать покрытия многофункционального назначения, которые возможно будет эксплуатировать при различных условиях (температура, давление, рН-среда) с последующим получением покрытий с минимально образовавшимся количеством дефектов.

Таким образом ионно-плазменная установка ННВ-6.6И1 обладает большим количеством функциональных возможностей, что является её преимуществом по сравнению с другими аналогичными оборудованями в этой области. Однако, данная установка также имеет ряд недостатков, которые ограничивают её широкое использование в промышленности. Все эти недостатки возможно свести к минимуму путем усовершенствования заводского оборудования. Проблемы, которые необходимо решить:

- во время процесса ионно-плазменного напыления возникают пористые образования, хрупкие трещины, включения капельной фазы,

приводящие к неоднородности получаемого покрытия, что приводит к его последующему разрушению;

- время затраченное на разогрев внутреннего объёма вакуумной камеры ионным подогревом;

- потеря распыляемого материала за счет беспорядочного движения ионов к напыляемому объекту;

- большой расход воды, затрачиваемый на охлаждение установки во время проведения технологического процесса.

### **3.2 Практическое применение масс-зарядной сепарации**

Масс-зарядная сепарация - это процесс разделение частиц в однородной плазменной среде, которое происходит под воздействием электрических и магнитных полей. Частицы, образовавшиеся во время процесса, содержат в каждом полученном потоке элементы, имеющие одинаковую массу и заряд. Данная операция способствует созданию однородного покрытия, за счет отсутствия нежелательных включений, снижающих качество покрытия при ионно-плазменном напылении.

В заводской установке по напылению, процесс масс-зарядной сепарации обычно не предусмотрен. Наличие такой системы связано с применением внешнего магнитного поля, которое образуется за счет использования ускорителей плазменного типа. Ускорители являются устройствами для образования плазменного потока со скоростями ионов в них  $10-10^3$  км/с. Именно они будут способствовать контролю траектории движения частиц, кроме того в случае её отклонения изменят движение частиц в нужное направление. Эта система выполняет функцию сепаратора, отклоняя от траектории ионы нежелательного размера, то есть цель модификации состоит в предотвращении образования капельной фазы, образующейся при получении керамических покрытий на серийных заводских установках.

Капельная фаза образуется при возникновении электродугового разряда, вызывающий образование микрочастиц паровой фазы и сравнительно крупных осколков катодов, не способных принимать участие в процессе плазмохимической реакции. Именно этот эффект приводит к возникновению на напыляемом покрытии включений с широким диапазоном размеров, что приводит к отсутствию однородности поверхности покрытия, снижая тем самым прочность и износостойкость получаемого материала, увеличивает его хрупкость.

Масс-зарядная сепарация влияет на условия протекания конденсации покрытий. Осаждение ионов протекает в равновесных условиях, так как в процессе используется испаритель, входящий в комплект серийной установки. Использование испарителя приводит к образованию высоких температур во время процесса кристаллизации керамического покрытия, что приводит к получению малодисперсной структуры наносимых слоёв. В установке с использованием модернизированной магнитной системой, происходит создание необходимой дисперсности, но при температурах значительно более низких [9]. Степень ионизации реакционного газа становится выше благодаря действию сильного магнитного поля системы, что ускоряет его плазмохимическую реакцию осаждения частиц на покрытие. Это влечёт за собой увеличение скорости проведения процесса напыления, а также к повышению качества получаемого материала за счёт отсутствия нежелательных образований. Кроме того, у полученных покрытий при использовании масс-зарядной сепарации в плазменном потоке, в течении долгого периода времени не снижаются такие характеристики, как твердость и адгезия. На рисунке 20 изображено сравнение керамических покрытий диоксида циркония, созданных на серийной и модернизированной установки соответственно.

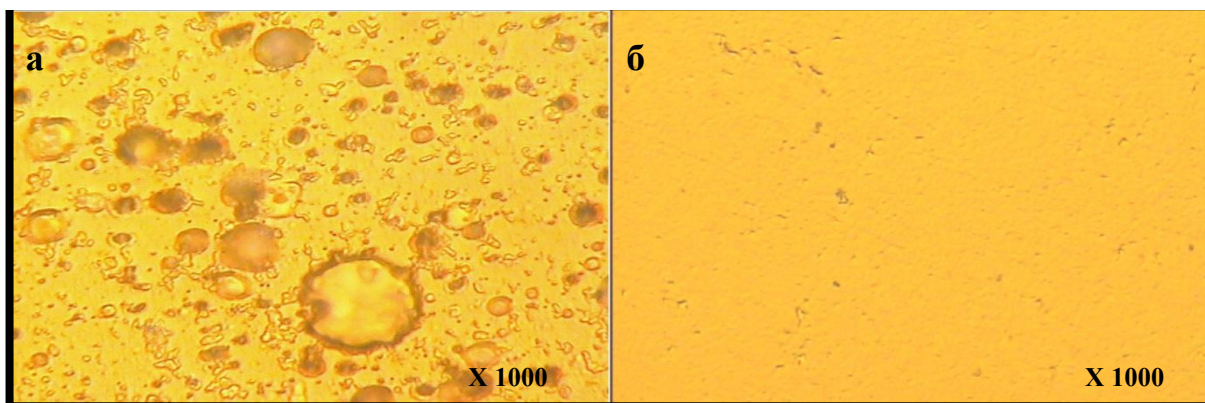
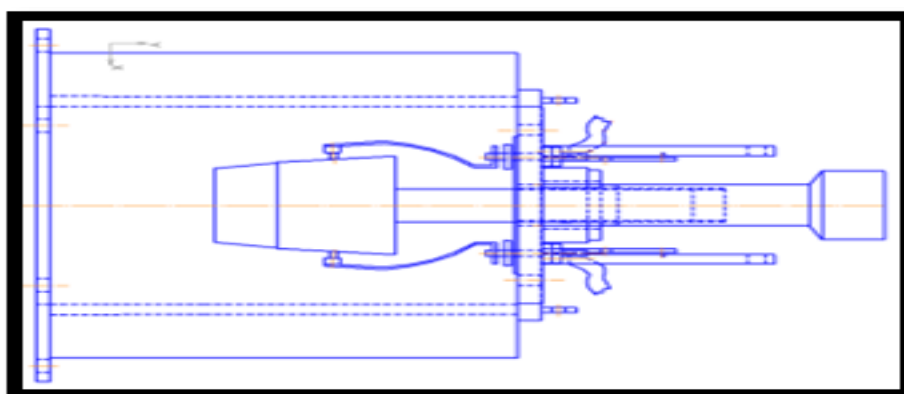


Рисунок 20 - Сравнение образцов покрытия  $ZrO_2$ , полученных на серийной (а) и модернизированной (б) установке

При использовании конструкции, расположенной на заводской установке и показанной на рисунке 21, обычно получают покрытия



представленные на рисунке 20а.

Рисунок 21 - Схема серийного катодного блока

Сепаратор, спроектированный для отклонения нежелательных частиц, изменяет геометрию установки, так как при его применение необходимо наличие изгиба, как представлено на рисунке 22, только тогда возможно получения однородных покрытий, таких как на рисунке 20б.

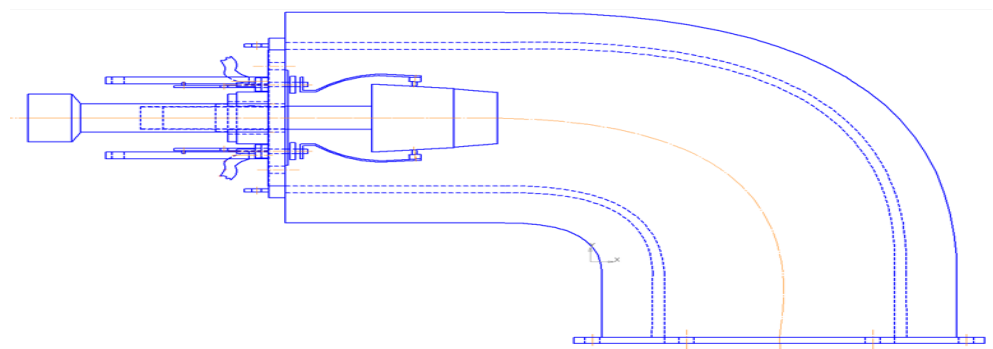


Рисунок 22 - Изменение формы для создания сепарации

Дополнительной задачей данной модернизации может являться увеличение числа катодов, то есть испаритель становится двухпозиционным, изменение формы и применение щитка вследствие совмещения двух катодных блоков (рисунок 23).

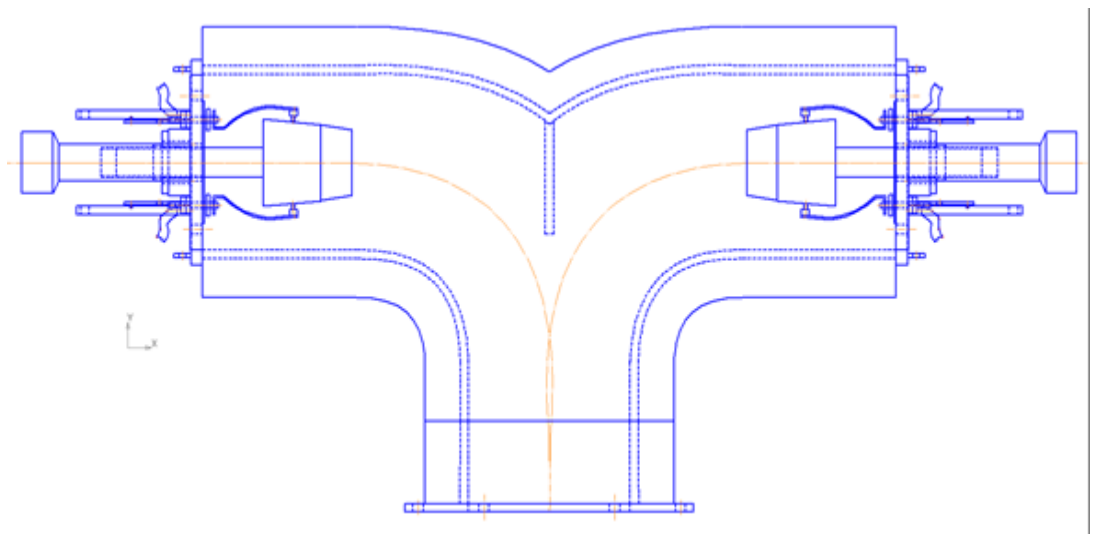


Рисунок 23 - Совмещение двух катодных блоков

Изменение формы обусловлено более простыми расчётами поведения иона в блоке (вместо дуги три прямых соленоида), так же данную форму гораздо легче изготовить и собрать (сварка) и конечно контроль над размерами можно будет произвести намного быстрее. Так же в случае несоответствия с требованиями одного из клиньев до сборки, можно его заменить, в то время как форма дуги диктует нам применение более громоздких деталей, сложных в производстве.

Повышение качества покрытий происходит из-за использования источника плазмы, которая выполняет функции сепарации при прохождении мелких частиц составляющей потока. Принцип работы: управление траекторией потока заряженных частиц во время прохождения через магнитно-оптическую систему. У капельной фазы и фрагментов испаряемого материала отсутствует заряд. Магнитное поле сепаратора не оказывает на них влияние.

В качестве магнитной отклоняющей системы используют фокусирующую катушку, а именно длинную магнитную линзу, называемую соленоидом. Эта система одинаковых круговых токов с общей прямолинейной осью.

Решение задачи по определению траектории заряженной частицы осуществлено с помощью методом математического моделирования, т.е. с помощью математической модели магнитно-оптической системы на ЭВМ.

Математическая модель основана на системе уравнений движения заряженной частицы в магнитном поле в цилиндрической системе координат.

С помощью математической модели получаем результаты исследований, а именно влияние магнитного поля на управление траектории заряженных частиц, учитывая как массу частицы, так и одновременно массу и заряд через отношение заряда к массе частицы [16].

Предложенная математическая модель поведения заряженных частиц в регулируемом магнитном поле позволяет создать регулируемую магнитно-оптическую систему, которая обеспечит требуемое качество износостойкого покрытия путем управления траекторий заряженных частиц, при этом различая массу и заряд, напыляемых материалов.

Все исследования были проведены на установке ННВ 6.6И1 с использованием магнитных сепараторов плазменного потока. Применение магнитной сепарации, кроме удаления капельной фазы, вызывало также изменение условий конденсации покрытий. Осаждение проводилось в более благоприятных равновесных условиях, чем при конденсации от испарителя



серийной конструкции. Также степень ионизации реакционного газа становилась выше из-за наличия достаточно сильного магнитного поля сепаратора, что усиливало плазмохимическую активность процесса образования однородного покрытия. В целом это предопределяет большое различие в свойствах слоя, осажденного от испарителя серийной конструкции и оснащенного магнитным сепаратором. Что предопределяет качество получаемых образцов покрытия.

### **3.3 Возможность реализации магнетронной распылительной системы**

Магнетронная распылительная система (МРС) - система основанная на изменении движения направления ионов, образующихся в плазменном потоке. Магнетрон - это электровакуумный диод, способствующий образованию микроволн во время взаимодействия электронов с электрической составляющей сверхвысокочастотного поля [26].

Работа таких приборов основана на явлении термоэлектронной эмиссии. Эмиссия электронов возникает тогда, когда достигается достаточная температура поверхности распыляемого катода. При этом происходит увеличение количества частиц, имеющих такую энергию, которая будет приблизительно равна работе выхода.

Создаваемое магнитное поле не воздействует на электроны, находящиеся в неподвижном состоянии. При возникновении ситуации, когда происходит попадание частицы, приведенной в движение под действием электрического поля, в зону влияния магнитного поля, оно препятствует её прямолинейному движению, изменяя её траекторию на дугообразную [11].

Одной из особенностей строения магнетрона является конструкция анода. Магнетрон представляет собой медный цилиндр с относительно толстыми стенками. Внутри данной конструкции расположена система резонаторов. Также в центре анода располагается катод, имеющий

подогреватель. Два кольцевых магнита, расположенных на краях магнетронной распылительной системы образуют магнитную систему, которая обладает полюсами, между которыми помещен анод. Ниже представлена схема МРС.



Рисунок 24 - Упрощённая схема работы магнетрона

На данном рисунке голубым цветом обозначен путь частицы, отделенной от катода, которая устремлена по направлению к аноду. Здесь видно, что магнитное поле тормозит прямолинейное движение высвободившегося электрона, придавая ему особую траекторию движения. Силы, которые образовались благодаря наличию магнитного поля, приводят к образованию «электронного облака», вращающегося внутри анода, то есть движение происходит по радиусу катода. Во время прохода электронов в непосредственной близости от резонаторов, происходит потеря части энергии электронов, которая переходит к резонаторам. Этот процесс приводит к созданию токов высокой частоты и создает необходимое СВЧ поле.

С помощью магнетронного метода решается ряд проблем:

- возникает возможность получения покрытий различного состава из металлов и сплавов;

- можно проводить обработку получаемых поверхностей ионной очисткой до нанесения покрытий в плазме тлеющего разряда;
- разрешается проблема с нанесением упрочняющих и защитных керамических покрытий за счет направленного движения частиц, то есть присутствует контроль за предотвращением образования дефектов во время процесса напыления.

### **3.4 Использование системы гашения микродуг**

При процессе получения керамических покрытий ионно-плазменным методом, важнейшим элементом которого является создание плазменного потока. Плазменная среда возникает в результате появления электрических разрядов. Они являются сопровождающей частью магнетронной распылительной системы. Но при использовании заводской ионно-плазменной установки возникают вакуумно-дуговые разряды из тлеющих, образовавшихся при проведении ионной очистки.

Процесс ионно-плазменного напыления, сопровождающийся появлением дуговых разрядов, малоэффективен, так как получаемые покрытия не соответствуют требованиям качества. Главным образом качество снижается из-за возникновения эрозионных пятен, образующихся на всей площади наносимого слоя. При использовании системы, позволяющей предотвратить процесс дугообразования, значительно увеличиваются качественные характеристики керамических покрытий за счет повышения прочности, так как отсутствуют факторы, вызывающие хрупкость материала.

Для решения данной проблемы существует несколько способов. Первый состоит в том, что при проведении процесса напыления создавать такие условия, которые будут препятствовать дугообразованию. Вторым подходом уже не предотвращается процесс появления дуг, а борется с последствиями их появления

Причины срыва тлеющего разряда в электро-дуговой обычно связаны с качеством подготовки изделия к процессу напыления:

- неоднородная структура поверхности;
- некачественно проведенная полировка покрытия;
- оставленные на объекте следы загрязнения.

Так или иначе, но данные факторы присутствуют на большинстве напыляемых покрытий.

Рассмотрим подход к предотвращению образования электродуговых дефектов. Во-первых, происходит обработка поверхности от посторонних веществ, то есть загрязнителей. Особенно эффективно они удаляются при использовании обычных растворителей таких как: ацетон или нефрас. Растворители помещают в специальные устройства, получивших название ультразвуковые ванны. Процесс очистки в ультразвуковой ванне основан на возникновении импульсного режима. Он заключается в попеременном происхождении импульса высокого напряжения и последующей паузы. Время действия импульса должно быть таким, при котором не успевает возникнуть катодное пятно. Длительность паузы между импульсами также ограничена. В первую очередь тем, что во время отсутствия напряжения при обработке наносимой поверхности, возникает процесс конденсации пленки, полученной от источника плазмообразования. Пленка должна быть таких размеров, чтобы была возможность удалить её последующим образованием импульса, до возникновения новой паузы. При соблюдении всех характеристик проводимого процесса возникновение микродуговых разрядов сводится к минимуму, что делает данную систему наиболее эффективной на сегодняшний день. Но при всех достоинствах этого способа устранения дуг у него имеется два важных недостатка:

- применение в конструкции системы крупногабаритных блоков питания вызывающих возникновение импульса;
- длительность периода времени необходимого для качественной обработки поверхности.

Рассмотрим вариант при котором не удалось на первом этапе предотвратить образование дуговых разрядов. В этом случае приходится использовать метод гашения уже получившегося разряда во время начала операции. Удаление дуги происходит после того, как начинается процесс распада образовавшегося катодного пятна, под действием снижения электрических разрядов (желательный фактор) или из-за разрушения катода (нежелательный фактор).

При отключении источника подачи электрического тока прекращается процесс возникновения дуг. Это событие будет происходить только при соблюдении условия, когда время отсутствия подачи тока не короче времени затраченного на восстановление (обычно данный промежуток времени при проведении процесса в вакууме составляет до 200-300 микросекунд) [10].

В случае проведения мероприятий по удалению загрязнений или снижению тока, способствовавших образованию катодного пятна, должно произойти его полное исчезновение. При этом возможно возникновения процесса хаотичного движения частиц, которые приведут к образованию новых следов эрозии. Данные следы не представляют опасности для качества поверхности, так как через некоторое время происходит самопроизвольное гашение дуг, после чего они полностью исчезают.

В ионно-плазменных процессах создания керамических покрытий на отечественных установках для напыления в основном применяют способ, приводящий к снижению возникновения дугового эффекта в период ионной очистке, заключающийся в предварительной очистке поверхности.

Электрические схемы установок решают задачу подавления возникшего эффекта дугообразования (рисунок 25) за счёт различных технических приёмов: отключение блока питания ионной очистки на короткий период времени, включением в цепь подложки индуктивности, применением колебательных контуров и т.п. При этом использование релейных схем, применение в качестве датчиков тока токовых реле, включение в цепь ионной очистки накопителей энергии не позволяют

обеспечить требуемое для обеспечения качества обработки быстроедействие при гашении микродуг.

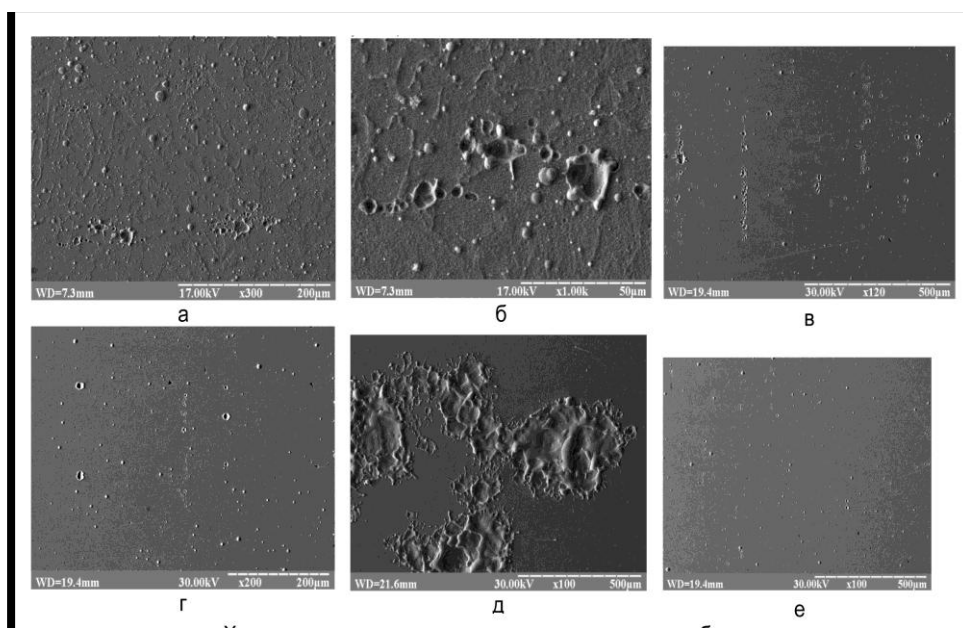


Рисунок 25 - Следы эрозионные, образованные воздействием микродуг

*а, б - поверхность после травления,  $U=1,1\text{кВ}$ ,  $I_j=0,8\text{А}$ ;*

*в, г, е - поверхность полированная,  $U=0,8\text{кВ}$ ,  $I_j=0,4\text{А}$ ;*

*д - поверхность, покрытая TiN,  $U=0,8\text{кВ}$ ,  $I_j=0,4\text{А}$*

### 3.5 Применение системы косвенного нагрева в ионно-плазменной установке ННВ 6.6 И1

Процесс, в результате которого возникает косвенный нагрев, основан на том, что под действием установленных источников питания в камере ионно-плазменного оборудования происходит достижения необходимой температуры для начала поведения процесса в центр к материалу, на котором возникает покрытие. В результате использования системы косвенного нагрева в качестве конструкторского решения для отечественной установки по напылению ННВ 6.6-И1 решается ряд важнейших задач:

В первую очередь, решается проблема со временем нагрева поверхности материала на который наносится слой. Это время значительно сокращается, что снижает время самого процесса напыления.

Во-вторых, источники питания, установленные в вакуумной камере, проводят достаточно быстрый нагрев всего объема камеры, снижая тем самым расход катодов на данный процесс. Это позволяет значительно сократить расходы на покупку новых катодов, так как они будут только тратиться непосредственно на процесс напыления.

В-третьих, создаются такие условия, которые обеспечивают высокую адгезию между получаемым покрытием во время распыления и внешним слоем напыляемого материала. Поверхность такого объекта перед этим предварительно активируется в результате использования предварительного нагрева.

Трубчатый электронагреватель был сконструирован Джорджем Б. Симпсоном, на который ему выдали патент в 1859 году в США. Электронагреватель имеет форму трубы, сконструированной из металла. Внутренний объем конструкции состоит из проводящего тепло электрического изолятора, вдоль которого расположена нихромовая нить, проводящая ток. Данная нить имеет сопротивление, которое достаточно для образования передачи удельной мощности на трубчатый электронагреватель. На рисунке ниже представлены некоторые виды таких электронагревателей.

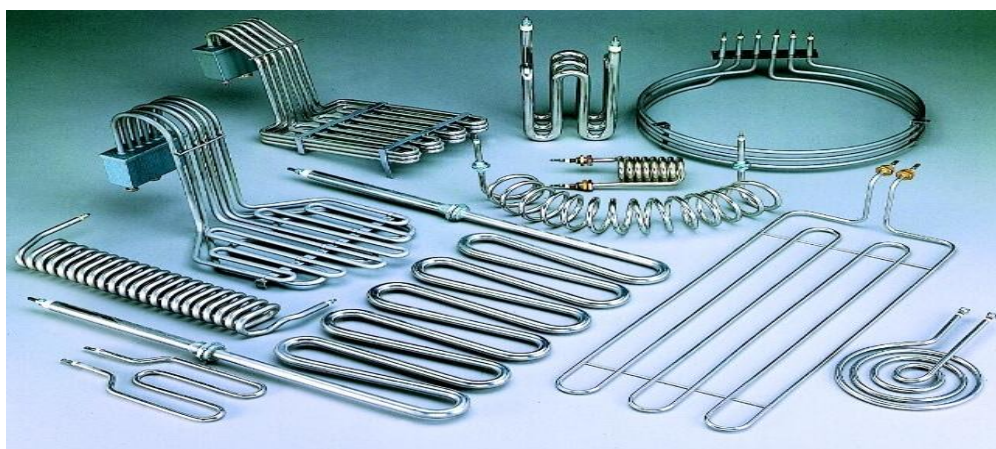


Рисунок 26 - Трубчатые нагреватели



Электронагреватели трубчатой конструкции имеют широкий диапазон диаметров от 6 до 24 мм. Диэлектрики, находящиеся внутри металлической трубки, должны сохранять свои диэлектрические способности не зависимо от условий их применения и температуры, которая может быть как низкая, так и очень высокая.

Косвенный нагреватель, выполненный для работы в качестве дополнительного источника нагрева в процессе ионно-плазменного напыления, установлен в оборудование для нанесения покрытий, находящимся в одном из корпусов тольяттинского государственного университета.

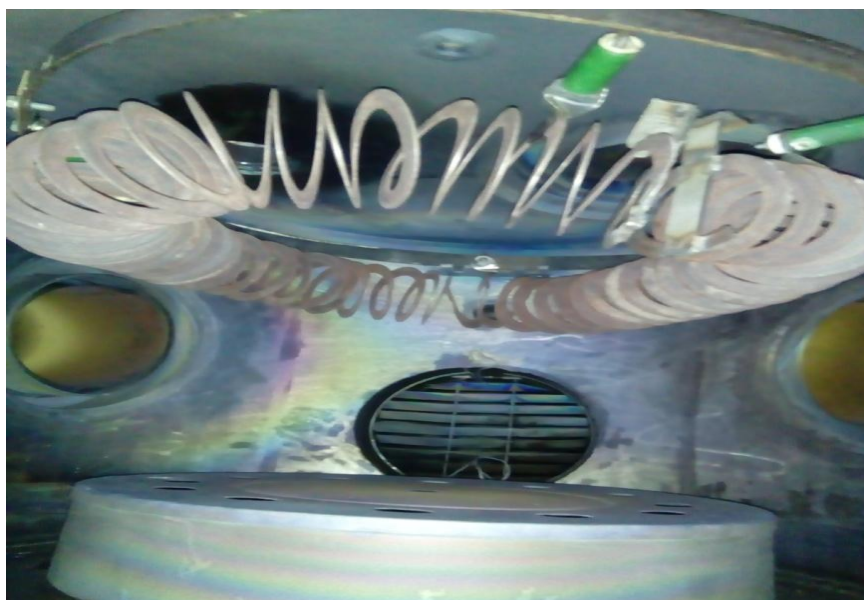


Рисунок 27 - Косвенный нагреватель, сконструированный в ТГУ

В таблице представлены основные параметры нагревательного прибора.

Таблица 17 - Параметры косвенного нагревателя

<b>Параметр</b>	<b>Показатель</b>
основа нагревателя	Сталь 09Г2С
диаметр обода, мм	600
ширина металла, мм	20

Косвенный нагреватель удобен тем, что он имеет возможность съёма для замены деталей приходящих со временем в негодность. Он крепится внутри вакуумной камеры на специальных болтах в керамической оправе для



предотвращения возникновения электродуговых разрядов, опасность которых была рассмотрена выше.

Преимущества данного съёмного нагревателя:

- простота изготовления конструкции, в случае чего его быстро можно заменить аналогичным прибором;
- прочность и гибкость конструкции;
- снижение за счет дополнительного нагрева времени на активацию поверхности разогреваемого объекта;
- увеличение адгезионных свойств;
- снижение эффекта образования эрозионных следов без использования системы гашения микродуг;
- экономия катодов, снижающая себестоимость полученного керамического покрытия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы были рассмотрены методы модернизации серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1 по напылению керамических покрытий основу которых составляет диоксид циркония.

Преимущество использования диоксида циркония в качестве основы керамических покрытий по сравнению с другими химическими соединениями было рассмотрено научно-исследовательских работах, а также в ряде статей в различных сборниках. Такая керамика обладает, в первую очередь биосовместимыми свойствами и химической стабильностью. Кроме того за счет использования технологии, представленной выше, включающей создание многослойного бездефектного керамического покрытия, повышаются механические показатели, такие как износостойкость, индиферентность. Практически полностью отсутствует хрупкость за счет нанесения большого количества тонких слоев, увеличивающих прочность покрытия.

Покрытия, полученные технологией нанесения многослойных керамических слоев, производятся на оборудовании по напылению ННВ 6.6-И1. Технология включает в себя следующие этапы:

1. Предварительная подготовка образца (струйно-абразивная подготовка, ультразвуковая очистка, сушка).
2. Ионная очистка изделий в вакуумной камере, которая включает:
  - а) предварительную очистку тлеющим зарядом ;
  - б) финишную очистку .
3. Напыление сепарированными потоками переходного слоя - циркония, толщиной до 10 нм.
4. Подача смеси активных газов ( 75 % -  $O_2$ , 25% -  $N_2$ ), после напыления 10 нм переходного слоя.

5. Образование дисперсно-армированного слоя с повышенным содержанием  $ZrO_2$  - 75 %.

6. Получение слоя с пониженным содержанием  $ZrO_2$  до 10 %. Данный слой увеличивает пластичность керамического покрытия. Толщина - 10 нм.

7. Поочередное напыление слоев с повышенным и пониженным содержанием диоксида циркония. Общее полученное число слоев - 100.

8. Финишная стадия технологии заключается в нанесении облицовочного слоя в 2 мкм, с 70 % содержанием  $ZrO_2$ .

Решение ряда проблем при применении данной технологии, которые возникали при работе на серийной установке, позволяло значительно повысить качество получаемого материала. Рассмотренные методы модернизации при комплексном их применении значительно снизили затраты на производство таких покрытий, увеличили срок службы полученных покрытий.

Сконструированный косвенный нагреватель был опробован на вакуумной установке. Он является основной частью модернизации установки, так как его использование заменяет некоторые другие методы, например систему гашения микродуг. За счет системы косвенного нагрева происходит увеличение производительности установки, снижение себестоимости проведения процесса, увеличения качества за счет отсутствия дефектов, связанных со структурой получаемого покрытия.

Кроме косвенного нагрева, проблемы образования капельной фазы и эрозионных следов решают магнетронная распылительная система и масс-зарядная сепарация. За счет направленного и равномерного распределения ионов диоксида циркония в плазменном потоке под действием магнитного поля сепаратора.

Конечным результатом модернизации является система (сравнительные характеристики которой приведены в таблице 11), приводящая к увеличению мощности оборудования, удешевлению процесса проведения технологии и практически полному исключению дефектов

структуры поверхности. Все это приводит к возможности получения качественных напыляемых многослойных керамических покрытий, использование которых возможно, как в медицине, за счёт бионейтральности материала, так и в химической промышленности за счет повышенной прочности.

Таблица 18 - Основные технические характеристики предлагаемой установки

Параметры	ННВ-6.6-И1	Модернизированная установка
Время достижения рабочего вакуума, мин.	45	не более 20
Электрическая потребляемая мощность, кВт/ч	50	не более 7
Расход охлаждающей воды, м <sup>3</sup> /час	2	0,5
Ток испарителя, А	до 150	до 60
Ток источника низкотемпературной плазмы, А	Отсутствует	до 25
Скорость осаждения диоксида циркония, мкм/ч	13-40 (из паспорта на установку)	3-4
Длительность полного цикла нанесения покрытия, не более, мин.	150	90
Количество одновременно напыляемых протезов, шт.	200	120

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бекренев, Н. В. Высокоэффективные процессы обработки материалов и нанесения покрытий концентрированными потоками энергии (теоретические основы): учеб. пособие: в 2 ч. / Н. В. Бекренев, А. В. Лясникова, Д. В. Трофимов; под ред. В. Н. Лясникова. - Саратов: Саратовский гос. техн. ун-т, 2004. - Ч. 2. - 117 с.
2. Бобров, Г. В. Нанесение неорганических покрытий. Теория, технология и оборудование : учебник для вузов / Г. В. Бобров, А. А. Ильин. - М. : Интермет инжиниринг, 2004. - 624 с.
3. Большаков, Г. В. Плазменное напыление в стоматологии / Г. В. Большаков. - М.: Зубной протез и плазменное напыление, 2017. С. 20-21.
4. Быков, Ю. А. Наноматериалы из керамики / Ю. А. Быков. - М: Металлургия машиностроения, 2016. - С. 9-10.
5. Вересов, А. Г. Достижения в области керамических биоматериалов / А. Г. Вересов, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков. Российский химический журнал, 2000. - С.34-46.
6. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин. - М.: Машиностроение, 2015.- 111 с.
7. Головин, Ю. И. Синтез и характеристика физико-механических свойств стабилизированной циркониевой керамики из природного бадделеита / Ю. И. Головин. Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, 2012. Т. 17. № 3. - С. 875-879.
8. Гончаров, В. С. Комплексная технология восстановления крупногабаритных коленчатых валов / В. С. Гончаров. Материалы 8-й международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий». - 2008. - С. 40-41.
9. Гончаров, В. С. Совершенствование оборудования и технологии вакуумной ионно-плазменной обработки / В. С. Гончаров. Материалы 8-й

международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий». - 2008. - С. 45-47.

10. Гончаров, В. С. Вакуумное ионно-плазменное упрочнение инструмента сепарированными наноградиентными покрытиями / Гончаров В. С. Материалы 8-й международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий». - 2008. - С. 49-50.

11. Данилин, Б. С. Магнетронные распылительные системы / Б. С. Гончаров. - М.: Радио и связь, - 1982. - 72 с.

12. Девойно, О. Г. / Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью. [Электронный ресурс] / О. Г. Девойно, В. В. Оковитый. Журнал «Наука и техника», №1, 2015. - С. 35-39. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/v/plazmennye-teplozaschitnye-pokrytiya-na-osnove-dioksida-tsirkoniya-s-povyshennoy-termostoykostyu> (дата обращения 22.02.2019).

13. Дмитриевский, А. А. Влияние условий синтеза на фазовый состав и нанотвердость гранулированной керамики на основе диоксида циркония / А. А. Дмитриевский. Деформация и разрушение материалов. - 2016- № 3. - С. 7.

14. Жигачёв, А. О. Синтез, структура и свойства наноструктурированных циркониевых керамик на основе природного минерала - бадделиита / А. О. Жигачёв. Физика конденсированного состояния. - 2016. - С. 49.

15. Кривобоков, В. П. Плазменные покрытия (свойства и применение): учебное пособие: В. П. Кривобоков, Н. С. Сочугов, А. А. Соловьев, Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. - 136 с.

16. Кривобоков, В. П. Радиационные и плазменные технологии: терминологический справочник / В. П. Кривобоков - Новосибирск: Наука, - 2010. - 334 с.

17. Кулаков, О. Б. Цирконий и титан / О. Б. Кулаков, Л. В. Чиликин, К. И. Головин. Дентальная имплантология. - 2002. - С. 26-28.

18. Лебедеико, И. Ю. Ортопедическая стоматология: учебник / И. Ю. Лебедеико, Э. С. Каливрадживян. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. - 144 с.

19. Манцуоров, А. А. Строение и свойства биосовместимых поверхностных слоев, полученных при химической обработке титановых имплантов / Манцуоров, А. А., Гороховский А. В., Бурмистров И. Н., Третьяченко Е. В. Журнал «Фундаментальные исследования». - 2014. - № 11 (часть 2) - С. 311-315.

20. Матренин, С. В. Техническая керамика: учеб. пособие / С. В. Матренин, А. И. Слосман. - Томск: изд-во ТПУ, 2004. - С. 42.

21. Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий : учеб. пособие для вузов / Л.И. Тушинский [и др.]. - М. : Мир, 2004. - 384 с.

22. Михайлов, А. Н. Ионно-плазменные вакуумные покрытия - основа широкого качества изделий промышленности / А. Н. Михайлов. Донецк: ДонНТУ, 2016. С. 96-97.

23. Моднов, С. И. Металлорежущий инструмент: учебное пособие / С. И. Моднов. Ярославль, изд-во ЯГТУ, 2017. - С. 14-16.

24. Морозова, Л. В. Нанокерамика на основе диоксида циркония — перспективный биоматериал для реставрационной стоматологии / Л. В. Морозова. Российская стоматология, 2, 2015. С. 65-66.

25. Морозова, Л. В. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности / Л. В. Морозова. Физика и химия стекла. 2014; 40 (3). С. 458-462.

26. Нерода, А. С. Управление технологическими процессами с помощью магнитных систем и методы их расчета в ионно-плазменных установках напыления материалов / А. С. Нерода. Журнал: «Молодой ученый», 2017. № 15. С. 57-59.

27. Папшев, В. А. Модификация электроплазменных биокерамических покрытий лазерным ИК-излучением с улучшением их физико-механических свойств / В. А. Папшев.- Саратов, 2014. - 160 с.

28. Пат. № 2223066, России, МПК. Способ получения керамических покрытий на поверхности зубных протезов и имплантатов / Батрак И. К., Аристова И. Я., Гришина Т. Н., Ермаков В. А. Насикан С. И. Заявл. 14.10.02, опубл. 10.02.2014.

29. Пат. № 2296813, России, МПК. Способ упрочнения инструмента / Гончаров В. С., Солопов А. В., Гончаров М. В. Заявл. 13. 07. 2004, опубл. 10. 04. 2017.

30. Пат. № 2493813. Способ получения металлокерамических покрытий на поверхности зубных протезов / Федотов В. П., Гройсман В. А., Марушин С. А., Гончаров В. С., Мельников. Заявл 27.12.2016, опубл. 27.09.2013.

31. Попова, А. А./диссертация: «Получение детонационных биосовместимых покрытий на титановые импланты из порошковых механокомпозигов состава: гидроксиапатит кальция-никелид титана». [Электронный ресурс] / А. А. Попова.- Барнаул, 2016. - 132 с. - URL: [http://research.sfukras.ru/sites/research.sfukras.ru/files/Dissertaciya\\_Popova\\_A.A.](http://research.sfukras.ru/sites/research.sfukras.ru/files/Dissertaciya_Popova_A.A.) ( дата обращения 13. 03.2019).

32. Пузряков, А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления : учеб. пособие для вузов / А.Ф. Пузряков. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. - 359 с.

33. Разработка технологии нанесения наногradientных покрытий, с целью повышения эксплуатационных характеристик штамповой оснастки и инструмента ООО «СИНТОН» / В кн.: Заключительный отчет по № 0921101 от 01.07.2012 ТГУ - ООО «СИНТОН». № госрегистрации 01201151618, Тольятти. - 2012.

34. Сидельников, А. И. Сравнительная характеристика материалов группы титана, используемых в производстве современных дентальных имплантатов / А. И. Сидельников. - М: Инфо-Дент. - 2000. - № 5. - С. 10 - 12.

35. Токсикологическое заключение [Текст] / ВНИИИМТ. -1992 . - С. 4.



36. Туль, Р. Модификации поверхностей имплантационных материалов, предназначенных для применения в ортопедии и одонтологии / Р. Туль. Симпозиум «Медицинская техника». - 2008. - С. 26-28.

37. Установка ННВ 6.6-И1. Эксплуатационная документация. ИЕВГ 681 331 001.

38. Фадеев, А. Ю. Цирконий в ортопедической стоматологии [Электронный ресурс] / А. Ю. Фадеев. Журнал: «Медтехника и медизделия». - 2002. - №4. - С. 1. - URL: [http://www.farosplus.ru/zirkony\\_ortoped.htm](http://www.farosplus.ru/zirkony_ortoped.htm) (дата обращения 02.09.2018).

39. Фортуна, С. В. Сравнительное исследование покрытий из нитрида титана, осаждённых разными способами / С. В. Фортуна, Ю. Р. Шаркеев, И. Б. Степанов // 1<sup>st</sup> International Congresson Radiation Physics, Томск, 2000. - Изд-во «Водолей» - С. 460 - 463.

40. Цаликова, Н. А. Исследование влияния поверхностной абразивной обработки и температурного воздействия на свойство стоматологической керамики на основе мета-стабильного тетрагонального диоксида циркония / Н. А. Цаликова. Российский стоматологический журнал. - 2013. - № 3. - С.8-10.

41. Шиняев, А. Я. Диффузионные процессы в сплавах / А. Я. Шиняев. - М.: Наука. - 2005. - 226 с.

42. Ширинский, В. П. Энциклопедический словарь нанотехнологий [Электронный ресурс] / В. П. Ширинский // Роснано. - 2010. - 528 с. - URL: Ширинский, В. П. Энциклопедический словарь нанотехнологий (дата обращения 26.03.2019).

43. Alfawaz, Y. Zirconia Crown as Single Unit Tooth Restoration: A Literature Review / Yasser Alfawaz. The Journal of Contemporary Dental Practice, May 2016;17(5):418-422.

44. Wu, C. C. Enhanced Hydrophilicity and Biocompatibility of Dental Zirconia Ceramics by Oxygen Plasma Treatment / Ching-Chou Wu, Chung-Kai Wei, Chia-Che Ho and Shinn-Jyh Ding 2016. - P. 114-115.

45. El-Ghany, O. S., Ashraf, H. S. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review / Future Dental Journal. - 2016. - № 2. - P. 55.
46. Tabari, K Hossein Mohammad-Rahimi. The Impact of Plasma Treatment of Cercon® Zirconia Ceramics on Adhesion to Resin Composite Cements and Surface Properties / Kasri Tabari, Hossein Mohammad-Rahimi. - 2017. - P. 60-61.
47. Garvie, R.C. Ceramic steel /R. C. Garvie, R. H. J. Hannink, R. T. Pascoe. Nature. 1975. - V. 258. - P.703-704.
48. Kern, M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability / M. Kern, S. M. Wegner. Dental materials, 2018. - V. 14. № 1.- P. 64-65.
49. Mandracci, P. Surface Treatments and Functional Coatings for Biocompatibility Improvement and Bacterial Adhesion Reduction in Dental Implantology / Pietro Mandracci, Federico Mussano, 2017. - P. 127-128.
50. Thompson, J. Y. Cementation to zirconia and other non-silicate ceramics / J. Y. Thompson. Dental materials. - 2017. V. 21. № 3. - P. 300.
51. Microstructure, mechanical and hightemperature dielectric properties of zirconia-reinforced fused silica ceramics / W. Wan, Y. Feng, J. Yang, W. Bu, T. Qiu. Ceram. Int. 2016. - V. 42, № 5. - P. 6436-6443.
52. Ji, Y. Zirconia bioceramics as all-ceramics crowns material: a review / Y. Ji, X.D. Zhang, X.C. Wang, Z.C. Che, X.M. Yu. Rev. Adv. Mater. Sci. 34 (2018). - P. - 72-73.