

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"Московский политехнический университет"**

На правах рукописи

Слезко Максим Юрьевич



**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИИОННЫМ
ПУЧКОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ СПЛАВА ВТ1-0**

Специальность 2.6.17. "Материаловедение" (технические науки)

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Овчинников Виктор Васильевич

Москва 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В ДЕНТАЛЬНОЙ И ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ИМПЛАНТАЛОГИИ.....	12
1.1. Развитие дентальной имплантологии.....	12
1.2. Конструкция дентального имплантата.....	14
1.3. Материалы, применяемые в дентальной имплантологии.....	24
1.4. Титановые сплавы для изготовления дентальных имплантатов...	41
1.5. Методы интенсивной пластической деформации для повышение прочностных характеристик титановых сплавов.....	46
1.6. Влияние интенсивной пластической деформации на микроструктуру и механические свойства малолегированных титановых сплавов.....	53
1.7. Методы получения дентальных имплантатов с повышенной вживляемостью в организме человека.....	64
1.8. Формулировка цели и постановка задач исследования.....	82
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	85
2.1 Химический состав и свойства титанового сплава ВТ1-0.....	85
2.2 Оборудование для равноканального углового прессования.....	86
2.3 Оборудование для ионной имплантации.....	87
2.4. Оборудование для магнетронного распыления.....	91
2.5 Рентгеновский структурно-фазовый анализ.....	93
2.6. Микроструктурные исследования.....	94
2.7. Механические испытания.....	95
2.8. Исследование морфологии поверхности образцов.....	97

2.9 Исследование имплантированных поверхностей методом вторичной ионной масс-спектрометрии.....	99
2.10 Оже-электронная спектроскопия.....	101
2.11 Трибологические испытания.....	101
2.12. Биомедицинские испытания.....	102
Глава 3. ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА И МЕДИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИМПЛАНТИРОВАННОГО СЛОЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT1-0.....	104
3.1. Влияние интенсивной пластической деформации титанового сплава VT1-0 на его физико-механические свойства и средний размер зерна в структуре.....	104
3.2. Влияние параметров режима ионной имплантации на толщину имплантированного слоя титанового сплава VT1-0.....	121
3.3. Микроструктура имплантированного слоя титанового сплава VT1-0.....	129
3.4. Влияние химического состава и технологии изготовления катодов имплантера на толщину ионно-легированного слоя.....	136
3.5. Влияние размера зерна мишени из сплава VT1-0 на параметры ионно-легированного слоя при имплантации.....	139
3.6. Статистическая модель имплантации ультрамелкозернистого титанового сплава VT1-0 ионами серебра и меди на основе активного эксперимента.....	144
3.7. Влияние имплантации серебра и меди на предел ограниченной выносливости титанового сплава VT1-0.....	148
3.8. Влияние имплантации ионов меди и серебра на шероховатость поверхности образцов сплава VT1-0.....	150
3.9. Износостойкость образцов титанового сплава VT1-0, имплантированных ионами серебра и меди.....	153
Выводы к главе 3.....	160

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ СПЛАВА VT1-0 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА.....	163
4.1. Создание рельефа поверхности имплантата из титанового сплава VT1-0 путем имплантации ионов аргона.....	163
4.2. Влияние предварительной имплантации ионов аргона на глубину проникания ионов серебра и меди.....	175
4.3. Влияние предварительного облучения ионами аргона на предел выносливости имплантированных образцов сплава VT1-0...	177
Выводы к главе 4.....	179
Глава 5. ВЛИЯНИЕ ТАНТАЛА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ИОННО-ЛЕГИРОВАННОГО СЛОЯ СПЛАВА VT1-0.....	180
5.1. Влияние имплантации тантала на свойства серебросодержащего ионно-легированного слоя титанового сплава VT1-0.....	180
5.2. Комбинированная технология введения ионов тантала в ионно-легированный слой сплава VT1-0.....	188
5.3. Биомедицинские испытания.....	197
Выводы к главе 5.....	206
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	208
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	211
Приложение 1.....	235
Приложение 2.....	236
Приложение 3.....	237

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Развитие дентальной имплантации и челюстно-лицевой хирургии связано с разработкой различных конструкций металлических имплантатов из титановых сплавов. При изготовлении имплантатов важен выбор оптимального материала для их изготовления, который решают на протяжении многих лет.

Для производства дентальных и челюстно-лицевых имплантатов применяют технически чистый титан марок ВТ1-0 и ВТ1-00 (ГОСТ 19807–91). За рубежом помимо технически чистого титана используется титановый сплав Ti-6Al-4V (ASTM, ISO), аналогом которого является отечественный сплав ВТ6.

Прочностные свойства указанного сплава достигаются за счет легирования алюминием и ванадием. Содержащийся в сплаве ВТ6 ванадий оказывает токсическое действие на биологические объекты. Поэтому актуальным становится повышение прочностных свойств сплавов ВТ1-0 и ВТ1-00, например, за счет равноканального углового прессования и пластической деформации, позволяющее получить ультрамелкозернистую структуру (УМЗ) (45–90 нм) в сплаве и повысить временное сопротивление (а также условный предел текучести) примерно в 1,5 раза.

Помимо прочностных свойств материала на характеристики работоспособности имплантатов из титановых сплавов и процессы остеоинтеграции важную роль играет состояние их поверхности. В настоящее время за счет модификации поверхности имплантатов решают следующие проблемы:

- улучшение антибактериальных свойств;
- повышение остеоинтеграции;
- повышение износостойкости.

Эти проблемы достаточно успешно решаются ионной имплантацией титановых сплавов, полученных по стандартной технологии с крупной зеренной (КЗ) структурой (350–800 нм).

Среди металлов антибактериальным действием обладают серебро и медь, особенно в виде наночастиц. Поэтому введение в поверхностный слой титанового имплантата наночастиц указанных металлов будет способствовать предотвращению развития микроорганизмов в области контакта имплантата и костной ткани и обеспечит профилактику бактериальных инфекций.

В этой связи весьма актуальным является создание покрытий внутреннего типа на поверхности имплантата из титанового сплава ВТ1-0, содержащих наночастицы меди и серебра, посредством ионной имплантации.

Имплантаты из титановых сплавов обладают высокими физико-химическими свойствами, среди которых особо следует отметить прочность, коррозионную стойкость, низкую плотность, обеспечивающие биосовместимость с живым организмом. Повышение эффективности процессов остеоинтеграции, которые важны для обеспечения прочности сцепления их с костной тканью, можно за счет формирования на их поверхности с наличием поверхностным микропор и танталсодержащих оксидных покрытий с электростатическим зарядом.

Однако, создание таких модифицированных поверхностей с повышенным комплексом функциональных свойств для материалов с УМЗ структурой и высокими механическими свойствами практически не рассмотрено.

Кроме того, материал дентального имплантата для выполнения своих функций должен выдерживать давление и обладать высоким сопротивлением к износу.

Поэтому проведение исследований физико-механических свойств наноструктур титанового сплава ВТ1-0, получаемых с помощью метода интенсивной пластической деформации, а также свойств таких структур после

формирования внутренних покрытий на основе наночастиц меди и серебра при ионном облучении, представляется достаточно актуальным.

Актуальность темы диссертации подтверждается также тем, что ее базовую основу составляют исследования, выполненные автором в рамках Государственного контракта на выполнение работ для государственных нужд Российской Федерации ГЗ (ЕЗН) №FZRR-2020-0023 «Влияние магнитных полей и ионной имплантации на структуру, химический состав и свойства титановых, алюминиевых сплавов и элементарных полупроводников».

Степень разработанности темы. Большой вклад в решение проблемы повышения механических свойств титановых сплавов за счет обработки поверхностного слоя внесли ученые Ильин А.А., Шаркеев Ю.П., Скворцова С.В., Смыслов А.М., Щипачев А.М., Крит Б.Л., Борисов А.П., Ковалевская Ж.Г., Тетельбаум Д.И., Molinari A., Straffelini T.V., Rack H.J. и др.

Целью диссертационной работы является повышение физико-механических свойств износостойкости и коррозионной стойкости титанового сплава ВТ1-0 за счет комбинированной обработки, включающей интенсивную пластическую деформацию и облучение поверхности потоком ионов металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Уточнить влияние режимов интенсивной пластической деформации на физико-механические свойства и средний размер зерна в структуре титанового сплава ВТ1-0.

2. Обосновать выбор материала катода имплантера для облучения поверхности титанового сплава ВТ1-0 для повышения его коррозионной стойкости и предотвращения развития микроорганизмов в области контакта имплантата и костной ткани.

3. Исследовать влияние размера зерна сплава ВТ1-0 на глубину проникания имплантируемых ионов.

4. Установить взаимосвязь между соотношением концентраций меди и серебра в материале катода имплантера и их содержанием в ионно-легированном слое сплава VT1-0 при различных флюенсах облучения.

5. Разработать математическая модель, связывающая содержание меди и серебра в катоде имплантера, величину флюенса облучения и концентрацию меди и серебра в ионно-легированном слое титанового сплава VT1-0.

6. Определить особенности влияния облучения кластерными ионами аргона на микрорельеф поверхности титанового сплава VT1-0.

7. Изучить влияние введения ионов тантала на твердость и износостойкость поверхности титанового сплава VT1-0 с ультрамелкозернистой структурой.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Исследовано влияние параметров режима интенсивной пластической деформации на физико-механические свойства и средний размер зерна титанового сплава VT1-0. Всестороннее изотермическое прессование (*abc*-прессование) с дополнительной многопроходной прокаткой при 300 °С позволяет уменьшить размер зерна до 51 нм и повысить временное сопротивление сплава с 415 МПа до 710 МПа при условном пределе текучести 450 МПа и относительном удлинении 14%.

2. Показано, что при имплантации ионов серебра с флюенсом $2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻² в сплав VT1-0 со средним размером зерна 51 мкм наблюдается формирование ионно-легированного слоя толщиной 750-800 нм при суммарной максимальной концентрации внедренных элементов на уровне 25–28 ат.%. Имплантация сплава VT1-0 с размером зерна 765 нм с таким же значением флюенса облучения сопровождается снижением толщины ионно-легированного слоя до 450–520 нм при суммарной максимальной концентрации внедренных элементов 47–54 ат. %.

3. Выявлено формирование пористой структуры поверхности титановой подложки имплантата из сплава VT1-0 с размером пор 95–150 мкм при облучении кластерными ионами аргона с флюенсом до $7,5 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Показано, что начиная с порогового значения флюенса $9,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит вскрытие крышек блистеров и образование пор в поверхности титановой подложки.

4. Показано, что введение в ионно-легированный слой наноструктурированного титанового сплава ВТ1-0 ионов тантала в количестве 3,2–5,3 ат.% за счет магнетронного распыления в атмосфере аргона с добавкой 2% кислорода и последующим ионным перемешиванием при облучении ионами титана с флюенсом $(5,2–7,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, способствует повышению износостойкости и коррозионной стойкости наноструктурированного сплава ВТ1-0.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Построена математическая модель, связывающая содержание меди и серебра в катоде имплантера, величину флюенса облучения и результирующую концентрацию меди и серебра в ионно-легированном слое титанового сплава ВТ1-0.

2. Разработан новый процесс модифицирования поверхности титанового сплава ВТ1-0, совмещающий процессы облучения кластерными ионами аргона и имплантацию ионами металлов (меди и серебра).

3. Показана возможность создания композиционного покрытия на поверхности титанового сплава ВТ1-0 на основе серебра и меди с дополнительным легированием танталом, отличающегося высокими остеointегрирующими свойствами, что позволяет его применять в имплантируемых медицинских изделиях дентального назначения.

4. Результаты работы были внедрены в учебно-образовательный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований влияния среднего размера зерна сплава ВТ1-0 на глубину проникания ионов металлов (меди и серебра) и на его износостойкость.

2. Влияние содержания меди и серебра в катоде Cu–Ag на глубину проникания имплантируемых ионов в мишень VT1-0 с различным средним размером зерна.

3. Экспериментально обоснованные режимы имплантации титанового сплава VT1-0 кластерными ионами аргона, способствующие формированию и вскрытию поверхностных микропор диаметром 95–150 мкм.

4. Результаты исследований влияния облучения мишени из наноструктурированного сплава VT1-0 ионами тантала на его износостойкость и коррозионную стойкость.

Методы исследования и достоверность полученных результатов.

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

Результаты экспериментальных исследований получены с использованием современных методов исследования структуры и свойств материалов, а также сертифицированного испытательного оборудования. Показана воспроизводимость результатов.

Реализация результатов работы.

Результаты диссертационной работы внедрены в технологические рекомендации по повышению стойкости к развитию цитотоксических явлений дентальных имплантатов. Результаты диссертационной работы использованы при выполнении исследований по Государственному контракту на выполнение работ для государственных нужд Российской Федерации ГЗ (ЕЗН) №FZRR-2020-0023 «Влияние магнитных полей и ионной имплантации на структуру, химический состав и свойства титановых, алюминиевых сплавов и элементарных полупроводников».

Степень достоверности результатов.

Все результаты получены на современном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно-технической документации, действующей на территории Российской

Федерации (ГОСТ и ISO). Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации подтверждены теоретическими решениями и экспериментальными данными.

Апробация работы.

Результаты работы доложены и обсуждены на научно-практических конференциях, в том числе: Межвузовский конгресс 2020 года «Инновационные технологии обработки материалов» (Москва, 2020 г.); 6-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» (г. Курск, 2021 г.); Международная научно-практическая конференция «СМИС-2023: Инновационные технологии в управлении качеством» (Москва, 17–19 мая 2023 г.);

Личный вклад автора состоит в его непосредственном и активном участии в формировании цели и задач исследования, в проведении теоретических и экспериментальных исследований, анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, формулировке рекомендаций и выводов по диссертации, а также написании публикаций в журналах и докладов на научных конференциях.

Публикации: основное содержание диссертации отражено в 15 научных работах, в том числе в 6 статьях в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, 1 статье, индексируемой в базе цитирования Scopus, и 1 монографии. Получен патент РФ на изобретение №2760453 «Способ формирования серебросодержащего биосовместимого покрытия на имплантатах из титановых сплавов» и 3 свидетельств на регистрацию баз данных.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы (216 наименований) и содержит 237 страниц машинописного текста, в том числе 82 рисунка, 41 таблицу и приложения.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В ДЕНТАЛЬНОЙ И ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ИМПЛАНТАЛОГИИ

1.1. Развитие дентальной имплантологии

На протяжении существования человеческой цивилизации людей волновал вопрос заболевания зубов, их утраты и последующей замены. Попытки вживления в десны искусственных зубов предпринимались еще в глубокой древности. Об этом говорят найденные археологами различные имплантационные конструкции, изготовленные в Египте, Китае и Центральной Америке. Для имплантации в качестве материалов имплантатов драгоценные камни, благородные металлы, слоновая кость и другие материалы.

«В XVIII в. Появились отдельные попытки трансплантации донорских зубов от малообеспеченных людей в Англии и ее колоний. Научные основы алло трансплантации в зубопротезировании были заложены только на рубеже XIX–XX вв. В этот период появляются имплантаты в форме корня зуба, напоминающие древние конструкции. Важным направлением стали поиски приемлемых для имплантации материалов.» [1]

Если рассмотреть во временной ретроспективе развитие дентальной имплантации, то можно выделить определенные этапы в конструировании зубных имплантатов.

Первыми широкое распространение получили созданные в 60-е годы XX века плоские имплантаты. Они доминировали до начала 80-х годов, когда появилась возможность проследить остеоинтеграцию и стал известен имплантат в форме корня зуба системы Branemark.

С тех пор разнообразные конструкции в форме корня зуба прочно удерживают лидерство в зубной имплантации, хотя плоские и поднадкостничные конструкции также находят широкое применение. В

настоящее время на стоматологическом рынке фирмами из разных стран мира предлагаются более сотни конструкций имплантатов.

История развития стоматологической имплантологии в России связана с именем Н.Н. Знаменского, который еще в 1891 г. Делает важные для будущего развития эндооссальной имплантации выводы: «Вместо человеческого может механически “прирасти” и всякий другой искусственный зуб как асептическое тело. Разумеется, такой зуб должен быть сделан из вещества очень прочного и неспособного подвергаться рассасыванию, будет ли это фарфор, металл и тому подобное».

Второй этап, прежде всего, связан с работами Э.Я. Вареса. В это время 1955 г. В СССР начала развиваться быстрыми темпами химическая промышленность, и заслуга Э.Я. Вареса в том, что всякое исследование новых полимеров в стоматологии проводилось им на высоком научном уровне. По нашему мнению, это был второй мощный импульс для дальнейшего развития эндооссальной имплантации.

«Однако в декабре 1957 г. Принята резолюция Минздрав СССР, суть которой сводилась к тому, чтобы запретить клиническое применение имплантации зубов. В 1986 г. Минздрав СССР официально снял свой запрет, и в том же году на очередном съезде стоматологов СССР представители Каунасского университета поведали о своем, еще небольшом опыте применения субпериостальных имплантатов, что способствовало открытию нового, третьего периода развития дентальной имплантологии» [2, 3] .

Большой вклад в развитие клинической имплантологии внес О.Н. Суров (Литва). С 1980 г. Группа сибирских ученых (М.З. Миргазизов, П.Г. Сысолятин, В.Э. Гюнтер, Ф.Т. Темерханов, В.К. Поленичкин, В.В. Трофимов и др.) начала комплексные исследования вопросов протезирования с использованием имплантатов.

В то же время в ЦНИИС было организовано отделение дентальной имплантологии с целью внедрения метода имплантации в широкую практику. В настоящее время стоматологические имплантаты применяют практически

во всех регионах страны, по проблемам имплантологии защищено множество диссертаций, в нескольких институтах и клиниках проводят курсы повышения квалификации врачей по разделу имплантологии, начато производство различных типов имплантатов (Москва, Санкт-Петербург, Томск, Казань, Саратов и др.).

Разработка новых имплантационных конструкций продолжается во всем мире и сегодня. Однако было бы неправильно полагать, что бурный рост числа пациентов, получающих лечение адентии с помощью зубных имплантатов, связан только с совершенствованием имплантационных конструкций. В значительной степени контингент пациентов возрос и потому, что в имплантационной хирургии с середины 80-х годов прошлого столетия усовершенствованы методы диагностики и прочное место заняли подготовительные операции, значительно расширившие возможности постановки внутрикостных имплантатов больным, которым ранее в силу их анатомических или каких-либо патологических особенностей сделать это было невозможно.

1.2. Конструкция дентального имплантата

Дентальная имплантация – внедрение в ткани челюсти искусственной опоры в качестве замены зуба с целью последующего протезирования.

Имплантат – это изделие из небиологического материала, которое вводится в организм для выполнения каких-либо функций в течение длительного времени. Способность имплантата активно функционировать зависит от совместимости имплантата и организма, в который он помещен, то есть он не должен оказывать неблагоприятного воздействия на физиологическую систему, и в тоже время не должен сам изменяться под влиянием окружающей среды.

Материалы небиологического происхождения, применение которых возможно во взаимодействии с биологической системой, называют **биосовместимыми**. Это явление является основой имплантологии.

Биосовместимость имплантационного материала с костной тканью обуславливает нормальное протекание процессов регенерации и структурной перестройки кости в зоне контакта с имплантатом и обеспечивает адекватную передачу функциональной нагрузки.

К имплантационным материалам предъявляют следующие требования:

- механическая прочность;
- коррозионная устойчивость;
- биохимическая инертность;
- отсутствие аллергического, мутагенного и канцерогенного воздействия.

Различают 3 группы биосовместимых имплантационных материалов:

1. **биотолерантные** (нержавеющая сталь, кобальто-хромовые сплавы (КХС), серебряно-палладиевые сплавы, полимеры, из которых изготавливают не рассасывающиеся барьерные мембраны).

2. **биоинертные** (титан и его сплавы, цирконий, корундовая керамика, тантал и др.).

3. **биоактивные** (гидроксиапатит, трикальцийфосфат, биоситаллы, рассасывающиеся барьерные мембраны).

Все **биотолерантные** материалы проявляют удовлетворительную биосовместимость, но не обладают остеокондуктивными свойствами, т.е. не способны обеспечивать адгезию белков и клеток костной ткани на своей поверхности, в связи с чем физико-химическая связь между поверхностью имплантата и костным матриксом, как правило, не образуется, что приводит к формированию соединительно-тканной или фиброзной капсулы вокруг имплантата. Такой опосредованный контакт называют фиброостеоинтеграцией, в основе которой лежит дистантный остеогенез.

Биоактивные небιологические материалы включаются в ионный обмен и метаболизм костного матрикса и частично или полностью замещаются костной тканью в процессе ее регенерации. Кальций–фосфатные материалы, полученные методами химического осаждения, спекания и синтеза, являются аналогом главного компонента минеральной основы кости и обладают выраженными остеοиндуктивными свойствами, т.е. способны вызывать остеοгенез, но в результате взаимодействия с биологической средой подвергаются частичной или полной деградации. Биоактивные полимеры молочной и лимонной кислот применяются в качестве рассасывающихся барьерных мембран.

Композиционные материалы на основе высокомолекулярного полиэтилена с минеральными наполнителями – гидроксиапатитом и гидроксидом кальция – применяют для остеопластики дефектов и наращивания костной ткани (направленная тканевая регенерация).

Биοинертные имплантационные материалы. Характеризуются выраженными остеοкондуктивными свойствами, так как их поверхность может обеспечивать физико-химическую связь с костным матриксом, но при этом практически не включается в метаболизм костной ткани и не подвергается деградации на протяжении всего периода взаимодействия с окружающими тканями. На поверхности биοинертных материалов образуется стойкая оксидная пленка, которая способствует адсорбции гликозаминов и других белков, необходимых для запуска остеοгенеза. В результате такого взаимодействия костной ткани и имплантата и с течением времени образуется непосредственный контакт (анкилоз). Это явление получило название остеοинтеграции, в основе которого лежит контактный остеοгенез.

В настоящее время все имеющиеся конструкции и типы дентальных имплантатов классифицируются по виду материала, виду имплантации, по строению конструкции и по методике применения. Классификация современных дентальных имплантатов представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Признаки классификации дентальных имплантатов

Признаки классификации дентальных имплантатов			
По виду материала	По виду имплантации	По строению конструкции	По методике применения
– металлические; – керамические; – композиционные; – полимерные	– эндооссальные; – субпериостальные; – эндодонто– эндооссальные;	– разборные; – неразборные	– одноэтапные; – двухэтапные;

Типы внутрикостных имплантатов. Любой дентальный имплантат имеет внутрикостную, чрездесневую и опорную части.

Неразборные имплантаты состоят из внутрикостной части винтовой или пластиночной формы (тела) с отходящей от нее шейки, которая в свою очередь переходит в головку. Они предназначены только для одноэтапной методики операции, так как тело и шейка имплантата при этом погружаются в костную ткань, а опорная головка выступает в полость рта.

Разборные имплантаты состоят из трех основных частей: внутрикостной части, винта-заглушки и головки, но могут включать и дополнительные компоненты (формирователи десневой манжетки, фиксирующие винты, специальные колпачки и т.п.), которые необходимы для рационального протезирования.

Внутрикостная часть в процессе производства имплантата как правило проходит специальную обработку в виде плазменного напыления или пескоструйного текстурирования для образования шероховатой поверхности с целью увеличения площади соприкосновения с костной тканью.

Разборные имплантаты предназначены для двухэтапной методики операции. На первом этапе операции осуществляется установка и полное погружение тела имплантата в кость челюсти и закрытие его винтом-заглушкой; на втором этапе (через несколько месяцев) – удаление винта-заглушки и установка компонентов, предназначенных для протезирования (ФДМ, головка).

В настоящее время установлены стандарты размеров дентальных имплантатов в зависимости от ширины, высоты и протяженности дефекта зубного ряда. Диаметр тела винтовых и цилиндрических конструкций двухэтапных имплантатов может составлять от 3 до 6 мм, высота – от 7 до 18 мм. Одноэтапные разборные и неразборные винтовые имплантаты могут иметь диаметр от 2,5 до 3,5 мм. Внутрикостная часть пластиночных имплантатов может иметь толщину 1–1,5 мм и различные параметры высоты и длины. Для установки различных типов дентальных имплантатов необходимо иметь наборы специальных инструментов.

Дентальные импланты разделяют на две основные группы:

- внутрикостные, которые устанавливаются непосредственно в кость челюсти;
- внекостные, устанавливаемые в полость рта.

Внутрикостные дентальные имплантаты бывают следующих видов:

Корневидные импланты (рисунок 1.1) наиболее широко используются на практике и представляют собой винт, изготовленный из титана или другого биосовместимого материала. По своей форме такой винт напоминает корень зуба, поэтому вся конструкция имплант-коронка отличается особой прочностью, хорошо приживается и выглядит естественно. Для его установки требуется достаточное наличие собственной костной ткани, если же ее недостаточно, то тогда нужна дополнительная операция по наращиванию костной ткани, называемая синус-лифтингом.



Рисунок 1.1 – Внутрикостные дентальные импланты

Пластиночные импланты представляют собой пластинку, на которой крепится штифт (рисунок 1.2). Благодаря своей форме поверхности пластинчатые импланты довольно хорошо держатся даже в довольно тонком объеме костной ткани, поэтому их применяют в случаях, когда корневидные импланты не могут быть установлены, а также для восстановления передних зубов, поскольку они плохо выдерживают жевательные нагрузки. Кроме того, пластинчатые импланты хуже приживаются чем корневидные, из-за того, что в процессе установки они повреждают значительные области костной ткани.



Рисунок 1.2 – Пластинчатые импланты

Комбинированные импланты считаются одними из самых надежных при сложных клинических случаях (при ярко выраженной атрофии костной ткани, большом количестве отсутствующих зубов) и представляют собой пластинчато-корневидные конструкции, которые устанавливаются сразу в трех точках на челюсти (рисунок 1.3). При установке комбинированные импланты повреждают большие объемы мягких и костных тканей, поэтому их приживаемость снижается.

Внекостные дентальные импланты применяют при невозможности использования внутрикостных аналогов и бывают следующих видов:

Субпериостальные импланты применяют при недостатке костной ткани, имеющей место, как правило, у пожилых людей. Такие импланты

устанавливают без дополнительной операции синус-лифтинга в надкостницу, расположенную с боку десны, между костью и десной. Лунка, где находится зубной корень при этом не затрагивается. Субпериостальные импланты наименее травматичны, они достаточно прочно держатся в ротовой полости и хорошо приживаются, однако не очень эстетичны, поскольку на них сначала устанавливают металлические балки, а только потом полный постоянный протез.



Рисунок 1.3 – Комбинированные импланты

Внутрислизистые импланты устанавливают в слизистые оболочки, при этом саму кость не затрагивают. Они имеют довольно маленькие размеры, а по форме напоминают гриб. Используются для крепления полных съемных протезов, достаточно удобные, дешевы по сравнению с аналогичными системами, но не достаточно прочны и эстетичны. Не требуют операции по костной пластике.

Стабилизационные импланты (эндодонтические) сохраняют родной корень зуба, при этом его удлиняют за счет метода установки. Используются как временная мера, поскольку зуб без нерва со временем потребует удаления в виду его разрушения. В современной имплантологии эндодонтические импланты практически не используются в виду их малого срока эксплуатации.

Поскольку при протезировании методом дентальной имплантации существуют довольно сложные клинические случаи, когда применение вышеуказанных видов имплантов не оправдано, используются базальные импланты и мини-импланты, которые хотя и относят к разновидности корневидных имплантов, однако выделяют в отдельную группу.

Сравнительно недавно стали использоваться в имплантологии и достаточно эффективны. Главное отличие от корневых имплантов состоит в том, что устанавливают их в более глубокие, базальные и кортикальные слои кости челюсти.

Базальные импланты обладают рядом преимуществ перед обычными корневыми имплантами:

- при их установке не требуется дополнительная операция синус-лифтинга;
- после вживления в челюсть позволяют сразу использовать протез;
- гораздо лучше распределяют жевательные нагрузки.

По форме различают: штифтовые, Т-образные и компрессионные неразборные базальные импланты. Одновременно с базальными имплантами в некоторых случаях для дополнительной фиксации устанавливают тонкие компрессионные либо кортикальные импланты (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Схема совместной установки базальных и классических имплантов

Имплантаты корневидной формы очень требовательны к размерам кости, в которую они устанавливаются, но, несмотря на это, пользуются наибольшей популярностью среди пациентов. Частота использования таких протезов объясняется их многочисленными преимуществами, среди которых надежность и долговечность, минимальная травматичность процесса установки, быстрое приживание, надежная фиксация и имитация корня настоящего зуба.

Имплантаты корневидной формы бывают цилиндрические и винтовые (рисунок 1.5).

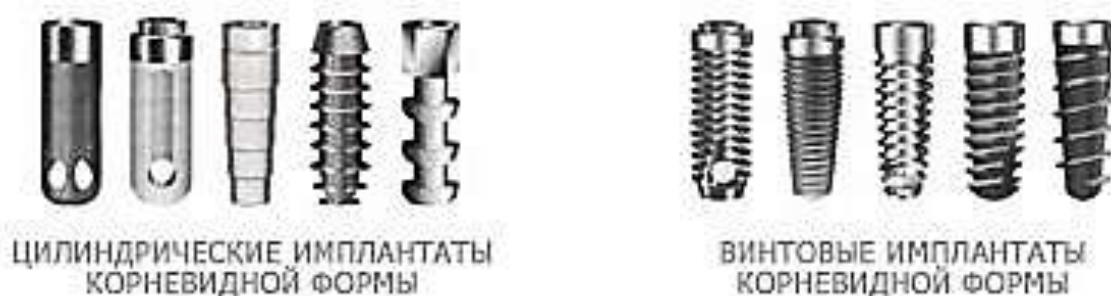


Рисунок 1.5 – Цилиндрические и винтовые имплантаты корневидной формы

Внутрикостная часть цилиндрического имплантата имеет гладкую поверхность небольшой площади, на которую для надежной фиксации наносится сложная геометрическая текстура или специальное биоактивное покрытие. Цилиндрические внутрикостные имплантаты бывают только разборными и предназначены для использования при двухэтапной методике протезирования зубов.

Винтовые внутрикостные имплантаты бывают разборными и неразборными и применяются как при одноэтапной, так и при двухэтапной методике восстановления зубов (рисунок 1.6). Они могут иметь гладкую или шероховатую поверхность, а также быть покрыты специальным биоактивным материалом, ускоряющим остеоинтеграцию.

Разборный винтовой имплантат корневидной формы состоит из следующих элементов:

- Внутрикостная часть.

- Заглушка.
- Формирователь десны.
- Головка.
- Коронка.
- Фиксатор коронки.



Рисунок 1.6 – Различные конструкции винтовых внутрикостных имплантатов

Обязательный элемент конструкции таких имплантатов — антиротационный замок, в роли которого могут выступать углубления, анкера, площадки и продольные канавки, расположенные в верхней части внутрикостного имплантата.

Предложенных на сегодняшний день разновидностей внутрикостных имплантатов насчитывается свыше трехсот. В связи со значительными конструктивными отличиями, они достаточно сложно поддаются четкой систематизации. Принципиально же, большинство дентальных имплантатов по форме эндооссальной части относят либо к пластинчатым конструкциям, либо к цилиндрическим и коническим устройствам, напоминающим корень зуба. Те и другие имплантаты изготавливаются разборными (преимущественно для двухэтапной имплантации), либо неразборными (только для одноэтапной установки). И все же их выбор диктуется состоянием костной ткани альвеолярного отростка.

К имплантационным материалам предъявляют следующие требования:

- механическая прочность;
- коррозионная устойчивость;

- биохимическая инертность;
- отсутствие аллергического, мутагенного и канцерогенного воздействия.

1.3. Материалы, применяемые в дентальной имплантологии

Спектр материалов, используемых в медицине, весьма широк и включает в себя материалы природного и искусственного происхождения, среди которых – металлы, керамики, синтетические и естественные полимеры, различные композиты и др. Материалы, предназначенные для контакта со средой живого организма и используемые для изготовления медицинских изделий и устройств, получили название «биоматериалы». Несмотря на значительные успехи, достигнутые в создании биосовместимых материалов к настоящему моменту, такие материалы все еще остродефицитны, и пока еще не удалось создать субстанции, полностью совместимые с живым организмом.

Одним из требований, предъявляемых к материалам медицинского назначения, является биологическая совместимость с живым организмом. Это материалы, которые при вживлении в организм и пребывая в нем длительное время, не вызывают негативных реакций.

Согласно стандартам ISO (ISO/TR 9966), ГОСТом Р 51148-98 под биоматериалами подразумевают нежизнеспособный материал, предназначенный для контакта с живой тканью для выполнения функций медицинского назначения. Биоматериал должен быть биосовместимым и может иметь свойство биодegradации. Биосовместимость (БС) определяется свойством материала выполнять поставленную задачу при имплантации. БС не означает полного отсутствия токсичности или иных отрицательных свойств. [5]

Биосовместимые материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

- сохранение функциональных свойств в течении всего срока эксплуатации;
- отсутствие канцерогенного эффекта;
- отсутствие аллергического или токсического воздействия на организм;
- согласованное и гармоничное функциональное взаимодействие с организмом, физиологическими жидкостями, отсутствие сопутствующих заболеваний и болезненных реакций;
- не должны провоцировать воспалительную реакцию, инфекционные заболевания. [6]

В настоящее время абсолютно биосовместимых материалов не существует. Так, например, протезы суставов со временем теряют свои биомеханические характеристики. При этом в процессе эксплуатационных нагрузок из материала протеза (полиэтилен, металлические части, цемент) образуются многочисленные микрочастицы, которые легко перемещаются по организму, что может привести к различного рода осложнениям, в том числе к развитию доброкачественных или злокачественных новообразований.

Таким образом, можно говорить об относительно биосовместимых и безопасных биоматериалах, которые могут находиться в организме в течении длительного времени, необходимого для выполнения поставленной задачи, не вызывая в организме развития негативных реакций. Уровень относительной биосовместимости (БС) для различных материалов различный. Показатель БС интегральный и трудноопределимый количественно.

Одно из свойств БС материала – биодegradация (БД), под этим термином понимают процесс разложения нежизнеспособных материалов при контакте с живыми клетками, тканями, биологическими жидкостями. Биодegradация может осуществляться через коррозию металла, фагоцитоз кальциофосфатов и коллагена, химическое замещение кораллов на гидроксиапатит и др. Биологически деградирующие материалы и устройства могут полностью или частично биодegradировать, поглощаться макрофагами, включаться в обмен веществ, замещаться живой тканью.

Биоустойчивость (БУ) – свойство БС материала, характеризующие способность материала противостоять окружающей среде, в определенном интервале времени, при этом сохранять свои исходные функциональные, механические, физико-химические и биологические свойства.

Материал (биоматериал) – любой синтетический или природный полимер, металл, сплав, керамика или обработанная (консервированная) биологическая ткань, используемые в качестве медицинского изделия или его части.

Конечный продукт – медицинское изделие в том состоянии, в котором оно применяется.

Биологическая безопасность изделий – отсутствие патологических и нежелательных реакций организма в течение всего времени функционирования изделия.

Стандарты серии ISO 10993 являются руководящими документами для прогнозирования и исследования биологического действия медицинских изделий на стадии выбора материалов, предназначенных для их изготовления, а также для исследований готовых изделий. [6] ГОСТ ISO 10993-1-2011 вводит несколько групп классификации медицинских изделий:

1. Изделия, контактирующие с поверхностью тела человека.

В эту группу входят изделия, контактирующие с неповрежденной кожей (электроды, протезы, фиксирующие ленты), с неповрежденными слизистыми оболочками (внутрикишечные изделия, желудочные зонды, бронхоскопы и пр.), с поврежденными или подверженными опасности повреждения поверхностями (повязки, грануляционная ткань и т.д.).

2. Изделия, присоединяемые извне. К данной категории относят изделия контактирующие с системой кровообращения в одной точке и служащие для входа в кровеносную систему, контактирующие с мягкими тканями, костными тканями, дентином (системы дренирования, лапароскопы, артроскопы и т.д.), контактирующие с циркулирующей кровью.

3. Имплантируемые изделия. В данную группу входят изделия, контактирующие с костными тканями (ортопедические шпильки, пластинки, внутрикостные приспособления), с мягкими тканями и межтканевой жидкостью (кардиостимуляторы, искусственные сухожилия, грудные имплантаты и др.), с кровью (электроды кардиостимулятора, искусственные артериальные и венозные фистулы, сердечные клапаны, и т.д.).

В зависимости от длительности контакта изделия подразделяются на:

– категория А – изделия кратковременного контакта – однократного, многократного или непрерывного использования, контакт которых в общей сложности составляет менее 24 ч;

– категория В – изделия длительного контакта – однократного, многократного или непрерывного использования, контакт которых превышает 24 ч, но составляет не более 30 суток;

– категория С – изделия постоянного контакта – однократного, многократного или непрерывного использования, контакт которых превышает 30 суток.

Если по продолжительности контакта материал или изделие могут быть отнесены более чем к одной категории, то исследования проводят с повышенной требовательностью. При отнесении изделия многократного применения к определенной категории учитывают потенциальный кумулятивный эффект за все время, в течение которого протекает контакт. [6]

«По характеру отклика организма на имплантат биоматериалы классифицируют на токсичные (если окружающие ткани отмирают при контакте), биоинертные (нетоксичные, но биологически неактивные), биоактивные (нетоксичные, биологически активные, срастающиеся с костной тканью)». [7]

Дадим характеристику биоинертности и биоактивности.

Биоинертность – способность материала в течение длительного времени сохранять постоянство своего состава и структуры благодаря отсутствию локального и системного взаимодействия с организмом либо его минимально

выраженному химическому, электрохимическому и поверхностно-каталитическому проявлению. Биоинертные керамики практически не претерпевают химических изменений в физиологических условиях живого организма, они сохраняют свои физические и механические свойства.

Вокруг биоинертных материалов, особенно с гладкой поверхностью, образуется фиброзная капсула, посредством которой организм защищается от инородного тела (биологический отклик). Толщина и клеточный состав капсулы являются мерой биосовместимости материала [7, 8].

В этом случае закрепление имплантата в организме осуществляется за счет механической фиксации и остеоинтеграции [7]. Когда требуется высокая прочность, используются монолитные имплантаты или цементы. Когда высокая прочность не требуется, может быть использован пористый инертный материал с размерами пор от 100 до 150 мкм, которые гарантируют рост ткани по направлению к центру имплантата и обеспечивают его закрепление [9, 10].

К биоинертным материалам относятся металлы, их сплавы, полимеры, корундовая керамика, углерод, керамики на основе диоксида циркония (ZrO_2) и/или оксида алюминия (Al_2O_3).

Биоактивность характеризует способность материала к биодеградации, так как именно в результате этого процесса освобождаются ионы, которые образуют химическую связь между имплантатом и минеральным компонентом кости [7]. Таким образом, биоактивность костно-пластического материала свидетельствует о его потенциальной способности к остеоинтеграции. Тип и интенсивность костеобразования играют важную роль в обеспечении прочности образующейся между костью и биоматериалом связи, в значительной степени зависят от присущих материалу свойств.

С точки зрения влияния на процесс репаративной регенерации кости, с учетом состава материала и механизмов регенерации, имплантаты оценивают по следующим параметрам [8]:

– остеогенность – способность материалов к формированию кости за счет остеогенных клеток (остеобластов или предшественников остеобластов)

при имплантации в костное ложе (аутологичная губчатая или кортикальная кость, аутологичный костный мозг);

- остеокондуктивность – способность служить каркасом, решеткой или матрицей, поддерживая врастание новой кости со стороны костного ложа (аутологичные, аллогенные и ксеногенные имплантаты, керамика, полимеры и др.);

- остеоиндуктивность – способность за счет остеоиндуктивных протеинов, входящих в состав, стимулировать и поддерживать деление (митогенез) недифференцированных периваскулярных клеток в остеопрогениторные клетки (аутологичная губчатая или кортикальная кость, деминерализованный костный трансплантат, тканеинженерные конструкции или тканевые эквиваленты). При этом остеокондуктивностью обладают как биоинертные, так и биоактивные материалы, а остеоиндуктивность в большей степени свойственна биоактивным материалам [11].

Керамические биоматериалы. Используемые в медицине керамические материалы называют биокерамикой. Наиболее широко применяемыми биокерамиками являются гидроксипатит, окись титана, оксид алюминия, алюминаты кальция, стеклокерамика, двуокись циркония, трикальцийфосфат, биоактивное стекло, и др.

Керамики отличаются высокой твердостью, изолирующими свойствами электричества и теплоты, термо- и коррозионной стойкостью, и, конечно, высокой биосовместимостью. Существенным недостатком керамик является ломкость и хрупкость.

Структурно керамические материалы представляют собой поликристаллические тела или смеси кристаллических фаз. Среди керамик наиболее распространены следующие кристаллические структуры:

- плотно упакованные кубические (гранецентрированные);
- простые кубические;
- плотноупакованные гексагональные.

Размер зерен в разных типах керамики может варьироваться от 1 до 1000 мкм. Керамики являются пористыми материалами, характер пористости может быть грубой, открытой и закрытой. Упругие свойства керамики напрямую зависят от ее пористости.

Основной недостаток биоинертной керамики – низкая долговечность вследствие экранирования механических нагрузок, приводящих к резорбции костной ткани, прилегающей к имплантату, и утрате последнего. [12]

Полимерные биоматериалы. Полимеры – высокомолекулярные соединения (молекулы, состоящие из множества единиц). Полимеры бывают термопластичными (термопласты) и термоотверждаемыми (реактопласты). Термопласты не имеют межмолекулярных связей и, обычно, состоят из линейных полимерных цепей, изделия из термопластов могут быть получены из расплава формованием, экструзией, прессованием и др. Реактопласты имеют ковалентные межмолекулярные связи и не могут быть переформованы при нагревании, принимая свою окончательную форму при полимеризации.

По механическим свойствам полимеры существенно различаются между собой, среди них есть упругие твердые вещества, резиноподобные эластомеры, вязкие жидкости. Механические свойства полимеров изменяются со временем (данное явление получило название «вязкоупругость»).

По способу получения полимеры могут быть конденсационными и аддитивными. Аддитивные полимеры синтезируются в реакции присоединения свободного радикала из ненасыщенных мономеров, содержащих двойные углеродно-углеродные связи. Конденсационные полимеры образуются путем совместной реакции двух полимеров, в результате которой выделяется вещество с небольшим молекулярным весом.

Важной характеристикой полимеров является молекулярная масса и степень полимеризуемости. Свойства полимеров в значительной мере зависят от величины молярной массы. Степень полимеризации показывает среднее число мономерных звеньев на одну цепь. Для термопластов, например, типичное количество мономерных звеньев составляет 10 тыс.

Полимеры, включающие в себя один тип мономера, называются гомополимерами, тогда как состоящие из двух и более типов мономеров называются сополимерами. Соплимеры могут иметь различные виды распределения мономеров: произвольный, блочный. Структурно полимеры бывают аморфные и поликристаллические (содержат аморфные и кристаллические области). Поликристаллические полимеры не могут быть на 100% кристаллическими, они не имеют определенной температуры плавления и плавятся в некотором диапазоне температур. Степень кристалличности значительно влияет на механические свойства полимера и зависит от молярной массы и присутствия переплетений в цепи.

В медицине используются синтетические и природные, биоинертные и биорезорбируемые, высококристаллические и резиноподобные, биополимеры. Наиболее широко используются: полиметилметакрилат, полиэтилен, полиуретан, полигидроксилэтилметакрилат, полипропилен, силикон, полилактид и др.

Области применения биополимеров весьма широки, это и биоразрушимые шовные материалы, и искусственные кровеносные сосуды, и несущие поверхности в искусственных суставах и др.

По отношению к воздействию температуры полимеры подразделяются на два типа: термоотверждаемые и термопластичные. Термопластичные полимеры могут быть использованы для получения имплантатов различной конфигурации из расплавов путем формования, прессования, экструзии. Термопласты не имеют межмолекулярных связей и, как правило, состоят из линейных полимерных цепей.

Термоотверждаемые полимеры полимеризуются, приняв свою окончательную форму, и не могут быть переформованы с целью изменения формы в результате нагрева. Как правило, полимерные цепи в этом типе полимеров имеют ковалентные межмолекулярные связи. В зависимости от способа получения полимеры классифицируются как: аддитивные полимеры

(полимеры, полученные ступенчатой полимеризацией) и конденсационные полимеры.

Аддитивные полимеры (полиэтилен, полиметилметакрилат) синтезируются в реакции присоединения свободного радикала из ненасыщенных мономеров, содержащих двойные углеродно-углеродные связи. Конденсационные полимеры образуются путем совместной реакции двух полимеров, в результате которой выделяется вещество с небольшим молекулярным весом, например вода. Примерами конденсационных полимеров являются полиамиды. Некоторые конденсационные полимеры могут подвергаться гидролизу в организме и разрушаться.

Полимеры по механическим свойствам существенно различаются между собой; среди них – упругие твердые вещества, резиноподобные эластомеры, вязкие жидкости. В отличие от металлов и керамики, механические свойства полимеров (прочность, модуль Юнга, степень кристалличности) изменяются во времени. Это поведение известно под названием «вязкоупругость».

Среди полимеров, используемых в медицине, – синтетические и природные материалы, биоинертные (не разрушаемые в биологических средах) и разрушаемые полимеры; высококристаллические термопласты и резиноподобные эластомеры. В таблице 1.2 представлены наиболее широко используемые в медицине полимеры.

Безусловно, масштабы производства полимеров медицинского назначения на порядки скромнее. При этом следует подчеркнуть, что требования к полимерам медицинского назначения совершенно иные, чем к полимерам общетехнического назначения. Полимеры для медицины должны быть высокой «медицинской» степени чистоты, что исключает присутствие в них даже следовых количеств остатков субстратов, катализаторов и технологических добавок. [13]

Таблица 1.2 – Широко используемые полимеры и примеры их применения

Полиметилметакрилат	Твердые контактные линзы, внутриглазные линзы, костные цементы, основа зубных протезов
Полиэтилен с ультравысоким молекулярным весом	Несущие поверхности в искусственных суставах
Полиэтилентерефталат	Искусственные артерии
Полиуретан	Катетеры
Полигидроксилэтилметакрилат	Мягкие контактные линзы, перевязочный материал, матрицы для депонирования лекарственных препаратов
Полипропилен	Шовный материал, клапаны сердца, суставы пальцев
Силикон	Имплантаты молочной железы, лицевые устройства
Полигликолид, полилактид	Биоразрушаемый шовный материал

Композиционные биоматериалы. Композиты – это многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, углеродной, керамической или другой основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. Композитные материалы – это смесь двух фаз или более, связанных вместе так, что передача напряжения происходит по их границе.

Поскольку напряжение не передается в пустоты, пористая керамика, металл или пластмасса обычно не считаются композитом, даже если материал содержит две фазы – твердую и пустоты. Если пористая структура инфильтруется тканью, она все-таки может вести себя как композитный материал, но только если стык ткани и материала является достаточно прочным для передачи напряжений.

Композитные материалы создают для того, чтобы обеспечивать сочетание свойств, которые не могут быть достигнуты с помощью материала, имеющего одну фазу.

Композиционные материалы состоят, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой

прочностью, жесткостью и т.д. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам, но в то же время они легче. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.

Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. Использование в одном материале нескольких матриц (полиматричные композиционные материалы) или наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы) значительно расширяет возможности регулирования свойств композиционных материалов. Армирующие наполнители воспринимают основную долю нагрузки композиционных материалов.

По структуре наполнителя композиционные материалы подразделяют на волокнистые (армированы волокнами и нитевидными кристаллами), слоистые (армированы пленками, пластинками, слоистыми наполнителями), дисперсно армированные, или дисперсно упрочненные (с наполнителем в виде дисперсных частиц). Матрица в композиционных материалах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химическую стойкость. По природе матричного материала различают полимерные, металлические, углеродные, керамические и другие композиты. Наиболее широкое применение получили композиционные материалы, армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами.

Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов, применяемых в медицине. Наиболее известный пример такого композита – это стекловолокно, в котором стеклянные волокна придают жесткость полимерному компоненту (смоле), создавая таким образом легкий, прочный, упругий композит.[9]

Характеристики некоторых волокнистых композиционных материалов представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Характеристики выпускаемых коммерческих композитных материалов [14]

Состав композиционного материала		Объемная доля волокон (нитей)	Плотность, г/см ³	Временное сопротивление на разрыв, МПа	Модуль упругости Юнга, МПа
матрица	волокно (нить)				
Эпоксидная смола	Стекло S	0,60	1,993	$2 \cdot 10^3$	$0,5 \cdot 10^5$
Эпоксидная смола	Бор	0,44	1,552	$1,5 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^5$
Эпоксидная смола	Al ₂ O ₃	0,40	1,774	$1,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^5$

Металлические биосовместимые материалы. В дентальной имплантологии часто используются высоколегированные, коррозионностойкие (нержавеющие) стали и сплавы, обладающие хорошими биомеханическими свойствами и высокой стойкостью против электрохимической, химической, межкристаллитной коррозии.

В ортопедотравматологической практике в качестве имплантатов (фиксаторов для остеосинтеза, эндопротезов и др.) применяются устройства, изготовленные из сплавов на основе железа — X18H9T, X18H10T.

Нержавеющая сталь марки X18H9T, X18H10T обладает благоприятными качествами (усталостная прочность, устойчивость к истиранию), довольно

легко поддается механической обработке. Вместе с тем она обладает недостаточной биологической инертностью. Явления металлоза тканей и коррозии металлических имплантатов из нержавеющей стали чаще наблюдаются в случаях применения больших по размерам фиксаторов, эндопротезов, при длительном пребывании их в организме.

Металлические имплантаты из сплавов на основе кобальта в отличие от нержавеющей стали обладают большей биологической инертностью. Кроме того, для них характерна высокая усталостная устойчивость к переменным механическим нагрузкам. Сплавы кобальт–хром–молибдена применяются для замены тазобедренного сустава с 50-х годов. Сейчас он находит активное применение в различных областях травматологии и ортопедии. Очень распространен в стоматологии из-за своих литейных свойств. Материал подходит как для несущих нагрузку, так и для трибологических, т.е. скользящих, компонентов. Очень хорошо показывает себя в металл–металлической паре трения.

Однако кобальт–хромовые сплавы все реже используются при остеосинтезе костной ткани. Входящие в их состав легирующие компоненты, как правило, являются чрезвычайно токсичными для тканей. Они препятствуют диэлектрическому остеосинтезу, т.к. являются хорошими проводниками. На их поверхности наблюдаются бурные электрохимические реакции с высвобождением токсичных продуктов.

Также считается, что кобальт–хром–молибденовые сплавы, равно как и стальные, несмотря на то, что имеют высокие механические и прочностные характеристики, по своей биосовместимости значительно уступают металлам и сплавам, способным формировать на своей поверхности защитный слой.

Тантал известен как очень прочный, пластичный и плотный материал, обладающий высокой коррозионной стойкостью, которая определяется характеристиками защитной оксидной пленки на его поверхности. Кроме того, чистый тантал обладает высокой биосовместимостью. Костная ткань, как правило, хорошо прирастает к поверхности тантала, что делает этот металл

подходящим материалом для костных имплантатов. Полная устойчивость тантала к действию жидкостей человеческого организма и отсутствие раздражения ткани тела при контакте с ним обусловили его широкое применение в восстановительной хирургии. В виде пластинок и листов металл используют для скрепления костей (особенно черепных), в виде проволоки – для наложения швов, в виде фольги и проволоки – для сшивания нервов, в виде пластин, листов и сетки – для возмещения мышц брюшной полости. Тем не менее, из-за высокой плотности, температуры плавления (3017 °С), стоимости и сложности в механической обработке, использование тантала в имплантатах ограничено. И хотя пористый тантал обладает достаточной жёсткостью для производства имплантатов без опорной основы из монолитного металла, его чаще используют как покрытие для протезов, создавая пористую поверхность для улучшения остеоинтеграционных свойств.

Благодаря исключительно высокому сопротивлению коррозии титан – прекрасный материал для изготовления химической аппаратуры и медицинского инструментария.

Также титан и его сплавы обладают высокой усталостной прочностью при знакопеременных нагрузках, что очень важно при изготовлении внутрикостных фиксаторов, наружных и внутренних протезов, которые постоянно подвергаются переменным нагрузкам.

Титан — парамагнитный материал с низкой электропроводностью, что особенно ценно, так как благодаря этому можно использовать физиотерапию для лечения больных, в организме которых находятся титановые конструкции. Все это делает титан весьма перспективным для широкого применения в медицине.

Конструкции из титановых сплавов хорошо переносятся человеческим организмом, обрастают костной и мышечной тканью. Металл практически не корродирует в агрессивных средах человеческого тела, а структура тканей, окружающих титановые конструкции, не изменяется на протяжении длительного времени. Положительным качеством имплантатов из этого

металла является высокая усталостная прочность, эластичность, легкость, простота механической обработки. Недостатком конструкций из титана является неудовлетворительная устойчивость к эффекту механического трения, например, в эндопротезах. При массовом производстве металлических имплантатов и инструментов привлекает внимание сравнительно высокая стоимость этого металла.

Использование титана дает возможность лечить околоуставные переломы, применяя конструкции сложной конфигурации, которые прежде не могли быть употреблены из-за трудностей по их удалению. В технике скелетного вытяжения применяют титановые скобы (клеммы).

Титан выгодно отличается от других, конкурирующих с ним, металлов не только своей биологической инертностью, но и ценными механическими свойствами. Чтобы обладать такой же прочностью на разрыв, которую имеет стержень титана диаметром 10 мм, железный стержень должен быть не менее 14 мм в диаметре. Титан является таким конструкционным материалом, который позволяет повысить прочность изделия, сохранив его размеры, или без потери прочности получить выигрыш в весе до 40% и значительно уменьшить объем конструкции. Это делает титан наилучшим металлом для внутренних протезов. Особенно эффективно применение титана в артропластике бедра.

Титановые сплавы могут широко применяться там, где необходима очень высокая коррозионная стойкость медицинских инструментов и не требуется большой твердости. Из титана делается значимая часть хирургического инструментария, различные штифты, пластины, ножки и чашки для артропластики тазобедренного сустава, имплантаты локтевого сустава и др.

Сравним ряд характеристик рассмотренных выше материалов. Для лучшей остеоинтеграции необходимо, чтобы имплантируемый металл обладал модулем упругости, близким к модулю костной ткани (5–20 ГПа). Известно, что модуль упругости является чрезвычайно важной

характеристикой биомедицинских имплантатов. Имплантат должен реагировать на нагрузки так же, как и окружающая его костная ткань. Если модуль упругости имплантата существенно превышает модуль упругости костной ткани, имплантат принимает на себя всю весовую нагрузку, и окружающая костная ткань начинает отмирать; этот эффект называется «экранирование нагрузки». Исследования показывают, что при увеличении пористости модуль упругости уменьшается. Среди представленных материалов самым близким к костной ткани модулем упругости обладает титан ($E = 112$ ГПа). Тантал ($E = 190$ ГПа) и Co–Cr–Mo ($E = 235$ ГПа) обладают более высокими модулями упругости.

Масса изделия является важной характеристикой, особенно в тех случаях, когда имплантат несёт функциональную нагрузку. Среди рассматриваемых материалов тантал является самым тяжелым металлом ($\rho = 16,65$ г/см³), затем идёт сплав Co–Cr–Mo ($\rho = 8,35$ г/см³), а самым легким является титан ($\rho = 4,54$ г/см³). Бывают случаи, когда излишняя масса имплантата вызывает дискомфорт у пациента. Поэтому нужно, чтобы изделие обладало наименьшей массой. Но если имплантат имеет небольшие размеры, то влияние фактора массы сводится к нулю.

Тантал и титан относятся к классу биоинертных материалов. Эти материалы практически не взаимодействуют с окружающими тканями, не вызывают образования выраженного фиброзного слоя и стимуляцию остеогенеза. При этом кость может формироваться в непосредственной близости от поверхности имплантата. Биоинертные материалы, как правило, имеют на своей поверхности защитный слой, который препятствует выходу из имплантата ионов и проникновению в него агрессивных молекул из окружающей биологической жидкости. Толщина соединительнотканной капсулы при введении биоинертных материалов обычно не превышает 50 мкм. При этом выраженные биологические реакции со стороны костной (остеогенез), мягкой, лимфоидной тканей практически не проявляются. Интеграция таких биоматериалов с костью минимальна и может

осуществляться за счет проникновения соединительной ткани в микропоры изделий, размеры которых определяют, в конечном счете, величину механической фиксации. В реальной практике этот процесс протекает несколько иначе, поскольку часть металла в виде ионов и микрочастиц, за счет разрушения защитной пленки при нагрузках и деформации, все же поступает в организм, что может приводить к развитию неблагоприятных реакций.

Co–Cr–Mo-сплав относится к классу биотолерантных материалов. Биотолерантные материалы – материалы, которые способны обеспечить адсорбцию белков на своей поверхности, но не обладающие остеокондуктивными свойствами. Поэтому при их использовании физико-химическая связь между поверхностью имплантата и костной тканью, как правило, не образуется, что приводит к формированию толстой соединительнотканной капсулы вокруг имплантата. Многочисленные исследования показывают, что, несмотря на наличие оксидной плёнки на поверхности кобальт–хром–молибденового сплава, входящие в его состав токсичные элементы могут выходить на поверхность изделия. Это может приводить к негативным последствиям для пациента.

Как видно из приведенного сравнения, среди применяемых материалов на сегодняшний день лучше всего удовлетворяют требованиям к материалам, используемым в ортопедии, титан и его сплавы, благодаря хорошему сочетанию свойств: лёгкости, прочности, биологической инертности.

В настоящее время существуют различные способы получения пористых имплантатов, в том числе с использованием методов порошковой металлургии [15–23].

Как правило, эти элементы изготавливают из порошков титана или коррозионностойкой стали. Наличие разветвленной сети поровых каналов в таких материалах способствует проникновению в поры костной ткани и их вживлению в организм человека. Для этого необходимо, чтобы пористость составляла не менее 30 %, диаметр пор не менее 100 мкм. Кроме того, поры должны быть открытыми и сообщаться друг с другом [24–26].

1.4. Титановые сплавы для изготовления дентальных имплантатов

Проблема выбора материала для дентальных имплантатов остается актуальной на протяжении многих лет. На основании результатов многочисленных фундаментальных и прикладных исследований, выполненных различными авторами, наиболее рациональным материалом для изготовления дентальных имплантатов признается титан.

В России для изготовления дентальных имплантатов применяются сплавы не легированные титановые сплавы ВТ1-0 и ВТ1-00, которые изготавливаются в соответствии с ГОСТ 19807-91.

Зарубежные фирмы используют для изготовления дентальных имплантатов технически чистый титан марок Grade 1–4 ASTM и титановый сплав Ti-6Al-4V. Титановый сплав Ti-6Al-4V по своему химическому составу и комплексу механических свойств во многом аналогичен российскому титановому сплаву ВТ6. Химический состав зарубежных сплавов для изготовления дентальных имплантатов приведен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Химический состав зарубежных титановых сплавов, применяемых для изготовления дентальных имплантатов (по ISO 58321 II и ASTM F 67–89)

Элемент	Марка сплава				
	Содержание элементов, масс. %				
	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Ti-6Al-4V
Азот	0,03	0,03	0,05	0,07	0,05
Углерод	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Водород	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Железо	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4
Кислород	0,18	0,25	0,35	0,5	0,2
Алюминий	нет	нет	нет	нет	5,5–6,75
Ванадий	нет	нет	нет	нет	3,5–4,5
Титан	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное

Механические свойства зарубежных титановых сплавов представлены в таблице 1.5. Основное внимание было уделено временному сопротивлению при растяжении и условному пределу текучести.

Таблица 1.5 – Временное сопротивление и условный предел текучести зарубежных титановых сплавов (по ISO 58321 II и ASTM F 67–89)

Характеристика механических свойств	Марка сплава				
	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Ti-6Al-4V
Временное сопротивление при растяжении, МПа	240	345	450	550	895
Условный предел текучести, МПа	170	230	300	450	830

Для сравнения в таблице 1.6 в соответствии с ГОСТ 19807–91 приведены химические составы российских титановых сплавов, которые находят применение в особенности для изготовления различных конструкций винтовых внутрикостных имплантатов.

Таблица 1.6 – Химический состав российских титановых сплавов, применяемых для изготовления дентальных имплантатов (по ГОСТ 19807–91)

Элемент	Марка сплава		
	Содержание элементов, масс. %		
	BT1-0	BT1-00	BT6
Азот	0,04	0,04	0,05
Углерод	0,07	0,05	0,1
Водород	0,01	0,008	0,015
Железо	0,25	0,15	0,6
Кислород	0,2	0,1	0,2
Алюминий	нет	нет	5,3–6,8
Ванадий	нет	нет	3,5–4,5
Цирконий	нет	нет	0,3
Другие примеси	0,3	0,1	0,3

Механические свойства российских титановых сплавов в соответствии с требованиями ГОСТ 19807–91 показаны в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Временное сопротивление и условный предел текучести российских титановых сплавов (по ГОСТ 19807–91)

Характеристика механических свойств	BT1-0	BT1-00	BT6
Временное сопротивление на растяжение, МПа	400–450	300–450	850–950
Условный предел текучести, МПа	300–420	250–300	770–800

Можно отметить, что наиболее прочным из применяемых сплавов является титановый сплав BT6. Сидельников А.И. отмечает, что «на сегодняшний день данный сплав относят к биоматериалам первого поколения и, несмотря на отсутствие каких-либо клинических показаний против его использования, применение его для изготовления имплантатов в мире все более сокращается» [27]. Наибольшие опасения вызывает наличие в сплаве BT6 ванадия, который может вызвать токсическое действие на биологические объекты [28]. Кроме того, степень адгезии тканей к имплантатам из титановых сплавов несколько хуже, чем к нелегированному титану [29].

По причине наличия в составе такого элемента как алюминий сплавы BT1-0 и BT1-00 также нельзя отнести к оптимальным материалам для изготовления дентальных имплантатов. Отмечается, что наличие алюминия в химическом составе титанового сплава «приводит к образованию соединительно-тканной прослойки вокруг имплантата [27] и к значительному загрязнению тканей [30]».

На сегодняшний день общепризнанным является положение о недопустимости содержания токсических элементов в имплантируемых материалах [27, 31]. Таким образом, с точки зрения лучшей биологической совместимости, более перспективными представляются вещества, относящиеся к группе «чистого» титана.

Для дентальных имплантатов принципиальным является вопрос о прочности материала, из которого они изготовлены. В этом отношении наиболее выигрышными характеристиками обладает сплав BT6. Поэтому для

сплавов ВТ1-0 и ВТ1-00 встает вопрос о разработке методов их упрочнения без изменения химического состава.

При анализе химического состава сплавов ВТ1-0 и ВТ1-00 можно видеть, что в них содержится кислород и железо.

В работе [28] отмечается, что увеличение содержания кислорода, вероятно, не будет являться отрицательным. Увеличение содержания железа на 0,3% в титане Grade 4 (по сравнению с Grade 1) может вызвать некоторые опасения, так как, по экспериментальным данным [28], железо (так же, как и алюминий) при имплантации в ткани организма приводит к образованию вокруг имплантата соединительно-тканной прослойки, что является признаком недостаточной биоинертности металла. Кроме того, по тем же данным, железо подавляет рост органической культуры. Однако, как говорилось, приведенные выше данные [28] касаются имплантации «чистых» металлов.

В это отношении принципиальным является возможность выхода ионов железа через слой оксида титана в окружающие ткани. При положительном ответе на данный вопрос важно с какой скоростью это выход осуществляется и как он влияет на метаболизм тканей. Каких либо конкретных экспериментальных результатов в научной литературе до сих пор по этой проблеме не публиковалось.

При сопоставлении данных зарубежных и отечественных стандартов можно отметить, что разрешенные для клинического применения в нашей стране титановые сплавы ВТ 1-0 и ВТ 1-00 практически соответствуют маркам «чистого» титана Grade 1 и 2. В то же время необходима разработка технологии повышения их прочностных характеристик без изменения химического состава.

Наряду с титановыми сплавами ВТ1-0 и ВТ1-00 при экспериментах на животных установлена высокая интеграция дентальных имплантатов из сплавов титан-ниобий-циркония и титан-ниобий-тантала с костной тканью [31].

Способность к остеоинтеграции сверхэластичных сплавов Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr оценивали в сопоставлении со сплавом титана на экспериментальных животных в Казанском федеральном университете (лаборатория лазерной конфокальной микроскопии Междисциплинарного центра аналитической микроскопии, Междисциплинарный центр коллективного пользования КФУ).

Кроликам породы серый великан числом 18 животных со средней массой тела 2500 г под внутримышечным 2% рометаровым наркозом производили разрез длиной 4 см в поднижнечелюстной области, скелетировали поверхность челюсти и формировали отверстия диаметром 4 мм и глубиной 2 мм с последующим введением в костное ложе с усилием образцов сплавов, после обработки раны 3% раствором перекиси водорода ее послойно ушивали. Животных выводили из опыта в сроки 30 и 90 суток внутримышечным введением 6 мл калипсола, производили забор костных блоков, которые помещали в раствор 10% нейтрального формалина; проводили рентгенологический контроль на аппарате PanExam+ (Kavo).

Результаты проведенных экспериментов показали, что взаимодействие с костной тканью образцов сверхэластичных сплавов титан-ниобий-тантал и титан-ниобий-цирконий демонстрирует в эксперименте их остеоинтегративные свойства. Через 30 суток после интеграции образцов титан-ниобий-циркония между ними и костной тканью в некоторых местах по линии контакта выявляется щель размером до 20 мкм.

Элементный микрозондовый анализ состава ткани за границами образца сплава позволил идентифицировать ее как костную ткань, поскольку содержание Са и Р среди 8 анализируемых элементов превалировало (соответственно 44,27 и 12,89 вес.%); содержание С и О – 30,33 и 12,22 вес.%.

Электронно-микроскопическая картина и микрозондовый элементный анализ в эксперименте при использовании титан-ниобий-тантала показывают результаты, близкие к эксперименту при использовании титан-ниобий-циркония.

Присутствие титана в костной ткани на сроке контроля 30 суток также сопровождается наличием щели между металлическим образцом имплантата и костной тканью до 10 мкм. При большем увеличении выявляются многочисленные зоны нарастания на металл тканей со стороны костного ложа.

Остеоинтеграция образцов дентальных имплантатов из сверхупругих сплавов завершается через 90 суток пребывания в костной ткани, сопровождается минерализацией соединительной ткани на границе со сплавами, формирующейся в начальный период после введения образцов сплавов в костную ткань. Электронно-микроскопический анализ и элементный микронзондовый анализ позволяют ранжировать сплавы по степени остеинтеграции: титан, титан-ниобий-цирконий, титан-ниобий-тантал [31–30].

1.5. Методы интенсивной пластической деформации для повышение прочностных характеристик титановых сплавов

В отличие от термической обработки, возможности которой ограничены фазовым составом материала, пластическая деформация на различных уровнях напряжений является эффективным средством формирования структуры металлов, определяющей важнейшие прочностные свойства [41, 42].

Традиционные процессы пластической деформации, такие как прокатка, волочение, прессование, ковка и др., не обеспечивают эффективного решения структурообразования, что обусловлено следующим:

1. Параметры напряженно–деформированного состояния в указанных процессах характеризуются существенной неоднородностью их распределения, регламентируемой геометрическими параметрами очага деформации и величиной контактного трения. Из-за неоднородности состояния ресурс пластичности в значительной степени исчерпывается непосредственно в процессе деформации, вследствие чего обработанные

материалы обладают низкой пластичностью, а эффекты деформации реализуются только частично.

2. Достижение высокой интенсивности деформаций с многократным уменьшением поперечных размеров обрабатываемых полуфабрикатов, что, в свою очередь, приводит к значительным давлениям при обработке и проблематичности получения экстремальных свойств в достаточно больших сечениях обрабатываемых заготовок.

3. Холодная деформация высокопрочных материалов с высокой интенсивностью приложенных напряжений ограничена большими удельными давлениями при обработке, а также стойкостью применяемого технологического инструмента.

4. Наблюдается существенное усложнение регулирования процесса структурообразования из-за существенной неоднородности напряженно-деформированного состояния [42].

В настоящее время в материаловедении активно развиваются методы интенсивной пластической деформации (ИПД) металлических материалов, которые позволяют получать объемные наноструктурированные заготовки различной геометрии с нано- и УМЗ структурой [41, 43, 44]. При этом формируются новые состояния материалов с уникальными физико-механическими свойствами [41, 45].

К наиболее разработанным и применяемым методам ИПД следует отнести кручение под высоким давлением (КВД), всестороннюю ковку (ВК), равноканальное угловое прессование (РКУП), которые достаточно детально рассмотрены в работах [41, 46–48].

Кручение под высоким давлением. При кручении под высоким давлением (рисунок 1.7) заготовка помещается между двумя бойками и сжимается высоким давлением примерно 5–10 ГПа величиной. При повороте подвижного бойка формируется деформация заготовки с высокой истиной логарифмической степенью, которая реализуется в результате элементарного сдвига. В зависимости от применяемых материалов и величины деформации

становится возможным получение образцов в виде дисков диаметром до 20 мм с нанокристаллической, а в ряде случаев и с аморфной структурой материала [41, 49–53]. Отмеченный метод ИПД имеет жесткие ограничения в размерах получаемых образцов, что не позволяет применять его в промышленности. В тоже время в исследовательских целях он позволяет получать модельный материал для всестороннего исследования нанокристаллических структур металлов.

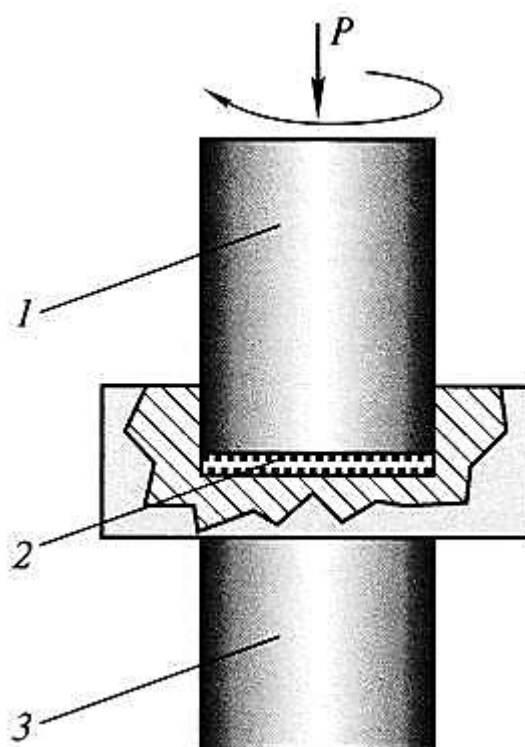


Рисунок 1.7 – Схема реализации процессе кручения под высоким давлением:
1 – подвижный боек; 2 – заготовка; 3 – неподвижный боек

Всесторонняя ковка. Для получения объемных полуфабрикатов с УМЗ структурами особый интерес вызывает такой способ ИПД, как метод всесторонней изотермической ковки с поэтапным снижением температуры деформации, предложенный Г. А. Салищевым и соавторами [54, 55].

Схема всесторонней ковки (ВК) (рисунок 1.8) основана на использовании многократного повторения операций свободной ковки: осадка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия.

Салищев Г.А. в своих работах отмечал, что «данным способом можно получать УМЗ структуру (60-100 нм) в труднодеформируемых сплавах на основе титана, никеля и интерметаллидах, так как обработка начинается с повышенных температур, и при этом обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент» [54]. Метод ВК позволяет получать крупногабаритные заготовки в виде плит, из которых затем, например, прокаткой можно изготавливать листовые полуфабрикаты. Основными недостатками данного способа являются относительно высокие температуры обработки и трудоемкость процесса.



Рисунок 1.8 – Принципиальная схема процесса всесторонней изотермическойковки

Винтовая экструзия (twist extrusion). Суть данного способа заключается в получении интенсивной сдвиговой деформации путем гидропрессования призматических заготовок через матрицу с винтовым каналом, сечение которого, ортогональное оси прессования, постоянно вдоль этой оси. Поскольку форма заготовки после прохождения канала не меняется, прессование можно повторять несколько раз до достижения требуемой степени деформации. Величина деформации сдвига за один проход составляет

$\gamma \sim 2$ [56, 57]. Из недостатков отмечают формирование анизотропной структуры, приводящей к сильному разбросу механических свойств.

Равноканальное угловое прессование. Способ РКУП, реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом, был разработан В. М. Сегалом в начале 70-х и развит Р.З. Валиевым с соавторами в начале 90-х как способ формирования УМЗ структур [58–60].

Метод РКУП (рисунок 1.9) заключается в осуществлении деформации путем продавливания заготовки через два пересекающихся под углом φ канала. Как правило, значение φ составляет 90, 120 и 135°. Одним из параметров РКУП является маршрут движения заготовки при повторном продавливании через каналы.

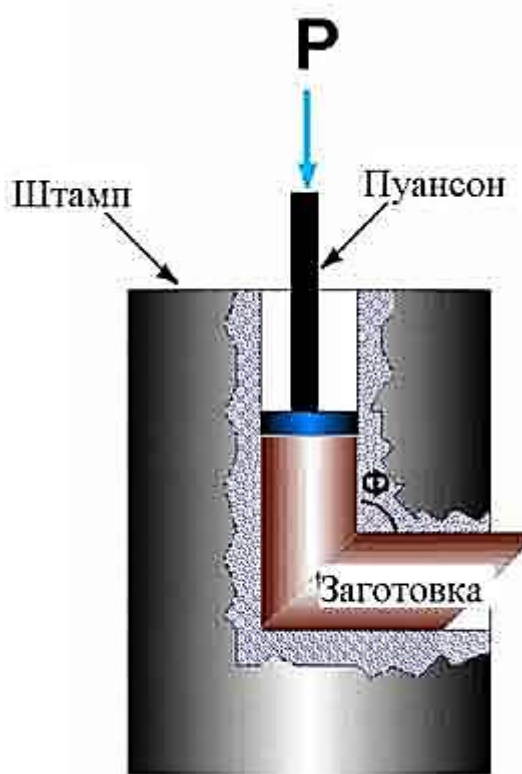


Рисунок 1.9 – Схема процесса равноканального углового прессования

Существует три маршрута РКУП, названные как А, В и С. При обработке по маршруту А ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе. При обработке по маршруту В заготовка после каждого прохода поворачивается вокруг своей продольной оси на 90°. При обработке по

маршруту С после каждого прохода заготовка поворачивается на 180° вокруг своей продольной оси [41, 42, 59].

Преимуществом данного метода является сохранение первоначальной формы деформируемого образца, поэтому заготовка может быть подвергнута нескольким циклам прессования. В сочетании с традиционными методами обработки металлов давлением, такими как волочение или экструзия, использование данного метода возможно для получения прутковых полуфабрикатов. В частности, в работах [61, 62] комбинированной обработкой с использованием РКУП были получены прутковые полуфабрикаты диаметром не менее 7 мм, длиной более 3 м из технически чистого титана для медицинского применения.

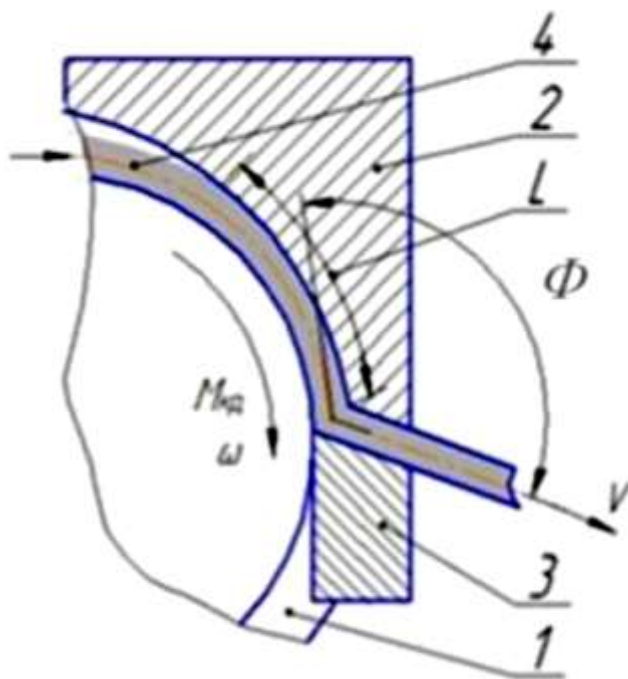
В качестве недостатков метода РКУП следует отметить ограничение по размеру образцов (длина образца не более 150 мм), а также трудности прессования материалов с низкой деформационной способностью. Для таких материалов эта проблема была решена путем увеличения угла сопряжения каналов с 90 до 120° и повышения температур прессования [41, 59, 63].

В последние годы наблюдается повышенная активность в направлении развития имеющихся методов и создания новых схем обработки ИПД.

В частности, традиционный метод РКУП лег в основу таких технологических решений, как РКУП с противодавлением [64], РКУП в оснастке с параллельными каналами [65] и непрерывное РКУП по схеме конформ [66].

Разработанный в 70-х годах двадцатого века «конформ» процесс применяется для непрерывной экструзии проволоки [67]. Для формирования УМЗ структуры в металлах и сплавах «конформ» процесс был совмещен с РКУП. При реализации РКУП-К для создания сил трения, обеспечивающих движение заготовки, используются те же принципы, что и при традиционном «конформ» процессе. В то же время при РКУП-К предусматривается возможность многократного прохождения заготовки через оснастку с

пересекающимися каналами. Схема метода РКУП-К и внешний вид установки для его реализации показаны на рисунке 1.10.



а



б

Рисунок 1.10 – Принципиальная схема РКУП-К [68]:
1 – ротор с гравюрой; 2 – прижим (башмак); 3 – упор, 4 – заготовка; L – дуга захвата заготовки, $M_{кр}$ – крутящий момент; ω – угловая скорость

Метод РКУП-К обладает рядом преимуществ, а именно:

1. Реализуется возможность осуществления непрерывности процесса;
2. Использование активных сил трения при прессовании, действующих в канавке колеса, приводит к снижению сил прессования и, соответственно, энергозатрат [69].

Применение метода РКУП-К в сочетании, например, с волочением или ротационной ковкой в качестве способа получения объемных прутковых полуфабрикатов с УМЗ структурой и комплексом высоких механических свойств, представляется весьма интересной и актуальной задачей.

1.6. Влияние интенсивной пластической деформации на микроструктуру и механические свойства малолегированных титановых сплавов

Конечная микроструктура титанового сплава и определяемый ею уровень механических свойств определяются исходным состоянием сплава, температурно-скоростными условиями деформирования, степенью и механизмом процесса деформирования [42].

Исследованию структурообразования в титановых сплавах посвящен большой массив научных работ. К настоящему времени выявлены основные закономерности эволюции структуры в малолегированных титановых сплавах при термомеханических и деформационных воздействиях в зависимости от разнообразия легирующих элементов и их фазового состава.

Микроструктура малолегированных титановых сплавов отличается исключительным многообразием, которое определяется наличием двух фаз – α и β , а также значительным интервалом изменения их количественного соотношения; возможностью образования метастабильных фаз, являющихся продуктами незавершенного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения; широким диапазоном изменения размеров и формы структурных составляющих. Можно выделить три основных вида структуры: глобулярную, пластинчатую и смешанную структуру.

Глобулярная структура характеризуется зернами первичной α -фазы, ограниченными по границам β -фазой, либо в виде тонких прослоек, либо в виде скоагулированных частиц. Пластинчатая структура характеризуется, как правило, наличием крупных зерен β -фазы, окаймленных по границам α -оторочкой. Внутренний объем β -зерен расчленен α -пластинами. Смешанный тип структуры, соответственно, сочетает в себе зерна первичной α - и β -фаз (рисунок 1.11) [40, 70-72].

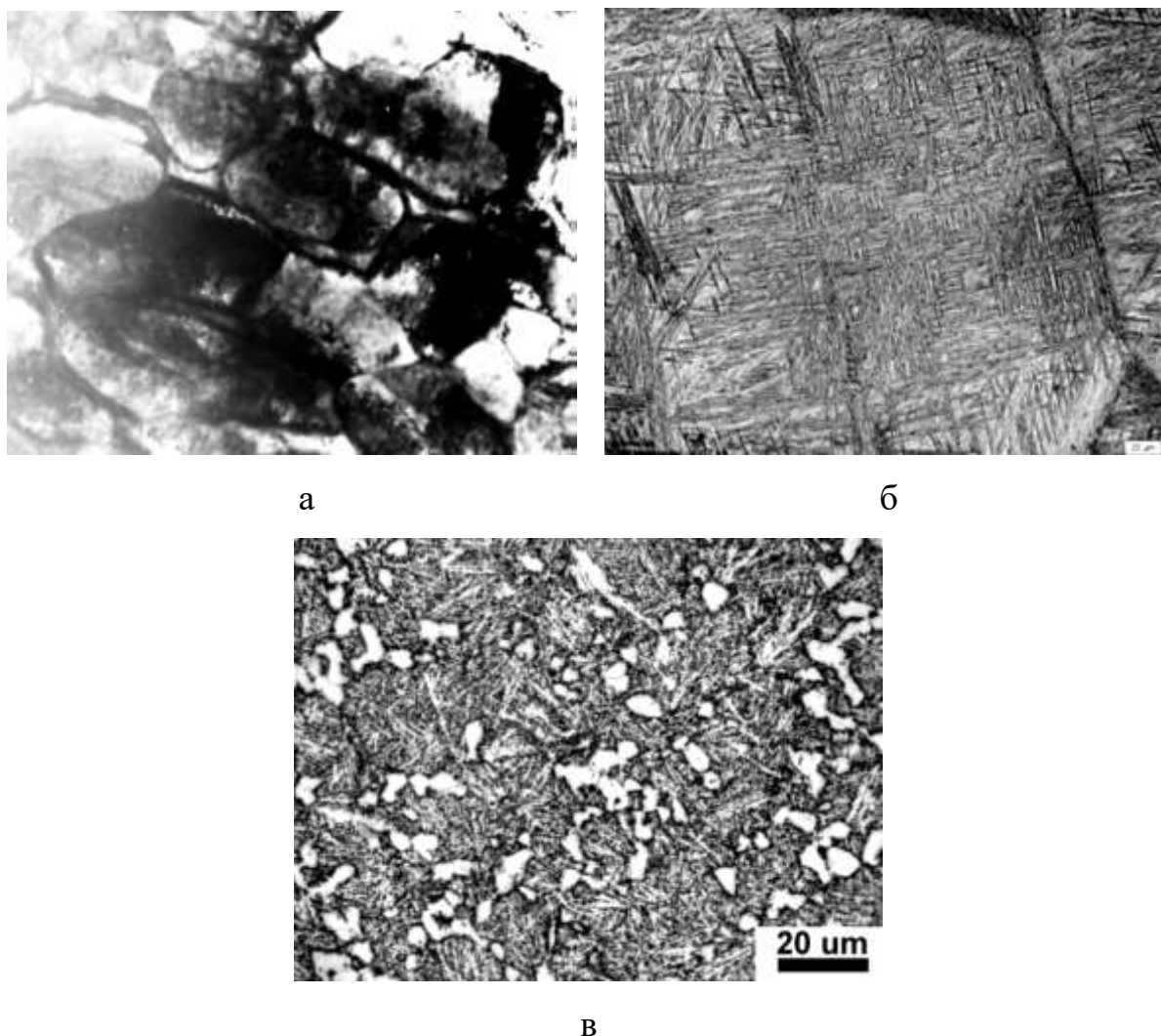


Рисунок 1.11 – Характерные микроструктуры малолегируемых титановых сплавов:
а – глобулярная структура, б – пластинчатая структура, в – смешанная структура

В зависимости от температурных условий деформирования процесс деформации малолегированных титановых сплавов может осуществляться целиком в однофазной β -области (горячая деформация), в двухфазной $\alpha+\beta$ -области (горячая и теплая деформация) или начаться в β -области и закончиться в $\alpha+\beta$ -области [72].

«При температуре деформации β -области форма β -зерен изменяется в соответствии со степенью деформации и ее направлением. При определенных температурно-скоростных условиях деформации возможно самопроизвольное протекание динамической рекристаллизации β -фазы. В случаях полной рекристаллизации β -фазы при деформации структура целиком состоит из мелких равноосных β -зерен. При охлаждении деформированного сплава на дефектах β -зерен, таких как полосы деформации, границы субзерен и зерен, выделяется первичная α -фаза в виде оторочки. Внутризеренная α -фаза, выделяющаяся при охлаждении, всегда имеет пластинчатый характер. Изменение скорости охлаждения в интервале температур ниже $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ -превращения влияет в основном на долю и дисперсность выделяющейся α -фазы, но общий характер структуры не изменяется» [72, 73].

В случае деформирования при более низких температурах $\alpha+\beta$ -области в деформации принимают участие β -фаза и первичная α -фаза, уже существующая при температуре нагрева под деформацию.

Структура β -фазы при $\alpha+\beta$ -деформации изменяется также, как и при деформации в β -области. Степень изменения формы внутризеренных α -пластин и приграничной α -оторочки при $\alpha+\beta$ -деформации определяется их начальной ориентацией по отношению к направлению течения металла. С увеличением степени деформации форма α -пластин и α -оторочки изменяется, образуя волокнистую структуру [72].

На начальных стадиях деформации внутренняя структура α -фазы практически характеризуется двойниками деформации и субзернами. При определенных условиях, соответствующих низким скоростям деформации и высоким температурам, в деформированных α -пластинах наблюдается

образование новых равноосных α -зерен, вызванное протеканием процессов динамической рекристаллизации, движущей силой которой является достижение угла 120° в тройном стыке между межфазной и межзеренной границей [72, 74, 75]. Однако в работе [72] было отмечено, что «протекание рекристаллизационных процессов в α -фазе пластинчатого типа идет довольно вяло и, как правило, не доходит до конца».

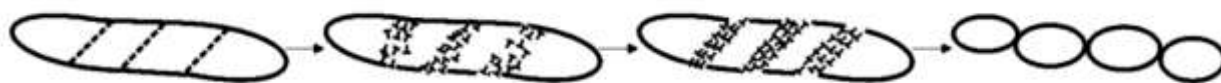
Деформация пластинчатой α -фазы при определенных температурно-скоростных условиях сопровождается протеканием процесса деления пластин на зерна глобулярного типа (процессом глобуляризации). Основой данного процесса является изменение поверхностной энергии в месте выхода на межфазную поверхность внутренней границы [72].

В ходе деформации в пластинах α -фазы происходит образование поперечных субграниц, одновременно с этим межфазные границы преобразуются из полукогерентных в некогерентные. В местах выхода субграниц на поверхность пластин образуются канавки, чему способствует некогерентность межфазных границ, поскольку при этом наблюдается активизация диффузионных процессов. С увеличением степени деформации разориентировка межзеренных границ возрастает и части пластин получают возможность смещаться друг относительно друга в результате зернограницного проскальзывания.

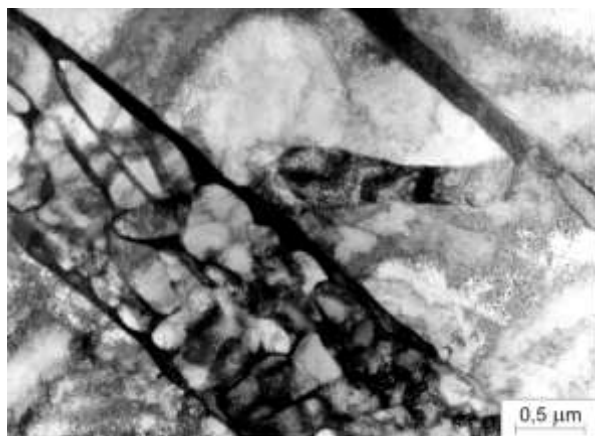
В результате протекания процесса глобуляризации происходит формирование зеренной структуры [76-81]. На рисунке 1.12 представлена схема процесса глобуляризации и эволюция микроструктуры пластинчатой α -фазы в ходе деформации титанового сплава ВТ6.

Установлено, что с увеличением скорости деформации пластическое течение локализуется в грубых полосах сдвига [82], что приводит к формированию весьма неоднородной структуры. Напротив, уменьшение скорости деформации сопровождается нарастанием интенсивности диффузионных процессов и пластины α -фазы существенно укрупняются. Это

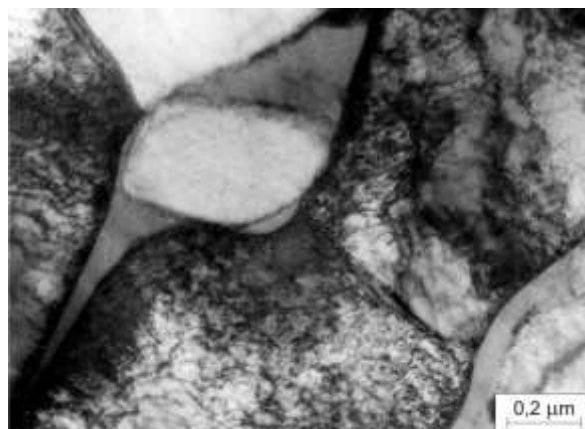
в целом затрудняет зернограничное проскальзывание и трансформацию пластин в глобулярные зерна.



а



б



в

Рисунок 1.12 – Влияние деформации в $\alpha+\beta$ -области на фрагментацию и глобуляризацию пластин α -фазы:

- а – схематическое представление глобуляризации пластинчатой фазы [83]; б – фрагментация пластин вторичной α -фазы в сплаве ВТ6, в – глобулярные зерна вторичной α -фазы сплава ВТ6 после деформации [84]

Формирование УМЗ структур в титановых сплавах методами ИПД возможно только при повышенных температурах из-за низкой деформационной способности этих материалов.

В работе [85] изучалось влияние исходной структуры заготовок сплава Ti-6Al-4V на структурообразование в нем в ходе РКУП при температурах 500–700 °С. Прессованию подвергались заготовки со следующими с различными типами структур: 1) глобулярная структура со средним размером α -зерна 11 мкм (нагрев при 950 °С, 2 часа, охлаждение в печи); 2) пластинчатая со средним размером колоний 300 мкм и толщиной пластины 4 мкм (нагрев при 1050 °С, 1 час, охлаждение в печи). Установлено, что минимальная температура реализации ИПД данным методом составила 600 °С. При температуре 500 °С наблюдалось разрушение заготовок и поверхностные

дефекты, образование которых не было связано с типом исходной структуры сплава.

В работе [86] были проведены детальные исследования микроструктуры сплава Ti-6Al-4V после 1 прохода РКУП при 600 °С. Было установлено, что в заготовке с исходной глобулярной структурой формируются три типа характерных микроструктур: а) параллельные полосы сдвига толщиной 0,2 мкм внутри α -зерен, которые формируются в плоскости базиса; б) сильно деформированная структура вблизи β -фазы; в) слабдеформированные β -зерна. Структура вблизи β -фазы может быть охарактеризована формированием рассеянных ячеистых структур и равноосных ультрамелких зерен с широкими контурами границ. Авторы работы [86] предполагают, «что эти большие дислокационные скопления являются показателем того, что различные режимы скольжения, включая призматическое и пирамидальное скольжение, при деформации активируются, при этом зерна β -фазы действуют как барьеры для движения дислокаций во время РКУП.

В заготовке с исходной пластинчатой структурой после РКУП сдвиговые полосы обнаружены не были. Плотность дислокаций с базисным (a) скольжением низкая, а в β -пластинах формируются малоугловые границы. Исходная перед РКУП пластинчатая структура демонстрирует более сильную тенденцию к разупрочнению течения по сравнению с глобулярной.

Таким образом, как следует из анализа литературы, существует возможность формирования УМЗ структур в труднодеформируемых малолегированных титановых сплавах методами ИПД в области температур теплой деформации $(0,3-0,5)T_{пл}$.

Механическое поведение металлических материалов находится в тесной взаимосвязи с их структурным состоянием. Параметры структуры являются управляемыми и эффективно действующими на механические и функциональные свойства материала.

Как известно, сопротивление поликристаллических материалов пластической деформации в условиях статического нагружения описывается соотношением Холла-Петча [87, 88]:

$$\sigma_f = \sigma_i(e) + k_f d^{-1/2} \quad (1.1)$$

где $\sigma_i(e)$ и k_f – постоянные, зависящие от величины остаточной деформации; d – размер зерна.

Физический смысл констант сводится к следующему: $\sigma_i(e)$ учитывает сопротивление движению дислокаций в теле зерна, а константа k_f характеризует величину локальных напряжений, необходимых границе зерна для передачи пластической деформации [89, 90]. В случае субзеренной или ячеистой структуры общий вид зависимости (1.1) не меняется. Однако величина k_f , как правило, несколько уменьшается, а показатель степени приближается к единице [91, 92].

В настоящее время существуют две основные точки зрения на механизм возникновения соотношения (1.1): эстафетный и аккумуляционный механизмы.

Согласно первому из них повышенная прочность поликристаллов и возникновение соотношения (1.1) обусловлены эстафетным механизмом передачи скольжения от одного зерна к другому [87]. Границы зерен выступают при этом в качестве барьеров для плоских скоплений дислокаций, вызывающих концентрацию напряжений и активизацию дислокационных источников в соседних зернах. Таким образом, эстафетный механизм претендует на объяснение закона Холла-Петча на начальном этапе пластической деформации поликристаллического агрегата на пределе его текучести, в качестве которого выбирают напряжение σ_{02} , соответствующее величине пластической деформации $\varepsilon = 0,2 \%$ [93].

В работах [94, 95] было установлено, что закон Холла-Петча (1.1) выполняется и для напряжений σ , значительно превышающих предел текучести. Было определено что коэффициент k_f является возрастающей

функцией степени деформации. Однако, он имеет возможность и снижаться с повышением степени деформации материала.

Для объяснения этих фактов в [95, 96] был предложен другой физический механизм для объяснения появления соотношения (1.1). Согласно ему, в поликристалле при данной степени деформации накапливается (аккумулируется) значительно больше дислокаций, чем в монокристаллическом образце, ввиду того, что длина свободного пробега дислокаций в поликристалле ограничена размером зерен и их границы являются источником дислокаций [97]. Отсюда следует, что плотность дислокаций в поликристаллическом материале при данной степени деформации тем больше, чем меньше размер кристаллитов. В результате этого поликристаллический агрегат имеет более высокую прочность и твердость, чем монокристаллический образец.

В материалах с размером зерен $d \leq 10\text{--}15$ нм было обнаружено нарушение соотношения Холла-Петча, которое выразалось в снижении предела текучести и твердости наноматериалов [98–100]. Поскольку при размерах зерен $d \leq 5\text{--}10$ нм объем зернограничных областей составляет до десятков процентов объема материала, нарушение соотношения (1.1) связывают с доминирующим вкладом границ зерен в сопротивление деформированию такого материала.

Применение методов ИПД является эффективным способом формирования нано- и УМЗ состояний в малолегированных титановых сплавах. Повышенный интерес вызывают прочностные свойства анализируемых материалов при уменьшении размера зерен менее 1 мкм. В таблице 1.8 на примере сплава Ti-6Al-4V представлены механические свойства в зависимости от размера структурных элементов и метода получения структуры.

Наименьший размер зерен/субзерен в сплаве достигается методом КВД, в результате которого прочность в малолегированном титановом сплаве Ti-6Al-4V достигает 1750 МПа [101].

Таблица 1.8 – Влияние интенсивной пластической деформации на комплекс механических свойств сплава ВТ6

Вариант обработки	Размер зерна/ пластин, мкм	Вид образца	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	Источник
Крупнозернистое состояние	20–25	Круглый, $\varnothing 3$ мм, $l = 30$ мм	860	780	12	40	[102]
КВД, 20 °С, 5 ГПа, $\varepsilon = 6$	0,08	Плоский, $h = 1$ мм, $l = 1$ мм	1750	1750	1	–	[101]
ВК, $\sum \varepsilon = 3$	0,3	Круглый, $\varnothing 3$ мм, $l = 30$ мм	1360	1350	7	62	[103]
РКУП, 90 °С, 550 °С, $\varepsilon = 1$	бимодальная 6,8/0,25	Плоский, $h = 1,5$ мм, $l = 3$ мм	1225	1076	3,6	–	[104]
РКУП, 90 °С, 800 °С, $\varepsilon = 1$	бимодальная 9,7/450	Плоский, $h = 1,5$ мм, $l = 3$ мм	1149	941	5,6	–	[104]
РКУП, 90 °С, 800 °С, $\varepsilon = 2$	бимодальная 8,7/305	Плоский, $h = 1,5$ мм, $l = 3$ мм	1257	1040	9,1	–	[104]

Пластичность. Высокая прочность нано- и ультрамелкозернистых металлов и сплавов сопровождается одновременно сильным снижением у них величины равномерной деформации ε_u , когда деформация теряет устойчивость, и на растягиваемом образце возникает область локализации деформации (шейка).

В результате, как показывают эксперименты, разрушение образцов из наноматериала наступает на начальной стадии его деформации при $\varepsilon_u = 1–5$ % [105–107]. Отсутствие необходимого запаса пластичности (квазиохрупчивание) является существенным недостатком нано- и ультрамелкозернистых металлов и сплавов и может послужить препятствием для их практического применения. Не исключением являются и титановые сплавы.

Эффективным средством повышения прочности и пластичности УМЗ материалов является создание внутри зерен системы когерентных двойников [108]. Границы двойников, являясь барьерами для дислокаций, способствуют их аккумуляции в зернах, повышая тем самым деформационное упрочнение материала, но, в отличие от границ зерен, они не являются местами, где дислокации аннигилируют.

В работе [105] авторы считают, что «введение в УМЗ материал дисперсных наночастиц и сегрегаций может привести не только к реализации механизма упрочнения по Оровану, но и также повлиять на распространение полос сдвига при деформации, особенно в случае перерезаемых частиц, что может положительно повлиять на пластичность материала».

Для материалов с низкой энергией дефектов упаковки и размером зерен $d > 100$ нм возможно использовать эффекты повышения пластичности, наведенной фазовым превращением и двойникованием при высоких скоростях деформации [109].

Подход повышения равномерной деформации в УМЗ материалах с помощью создания бимодальных структур видится вполне перспективным для улучшения пластических характеристик УМЗ титановых сплавов. В качестве элементов бимодальной структуры можно использовать различные по размеру и морфологии структурные единицы первичной и вторичной α -фаз, количественные параметры (доля, размер) которых можно регулировать с помощью методов термической обработки и ИПД.

Предел выносливости. Среди механических свойств функциональных металлических материалов усталостные характеристики занимают очень важное место. Долговечность и надежность медицинских изделий во многом определяется их сопротивлением усталости, так как для большинства из них основным видом нагружения являются динамические повторные и знакопеременные нагрузки. Изучение влияния методов ИПД на усталость малолегированных титановых сплавов имеет большое значение для их

функциональных применений, а также для оценки механизмов пластичности и разрушения в наноструктурном состоянии.

Соппротивление циклическим нагрузкам зависит от скоростей зарождения и распространения усталостных трещин, которые, в свою очередь, чувствительны к структурному состоянию материала и стабильности этого состояния под нагрузкой. Важнейшими структурными параметрами поликристаллических материалов является размер зерна или субзерна [110].

Зависимость предела выносливости (σ_R) от размера зерна для многих металлов и сплавов выражается уравнением, аналогичным уравнению Холла-Петча (1.1) [111]

$$\sigma_R = \sigma_{iR}(e) + k_{fR}d^{-1/2} \quad (1.2)$$

где σ_{iR} и k_{fR} – константы для данного материала.

При уменьшении размера зерна уменьшается концентрация напряжений на границе, что приводит к повышению предела выносливости. В крупнозернистом материале барьерная роль границ зерна уменьшается, и уже при меньших напряжениях полоса скольжения переходит из одного зерна в другое, т.е. распространяется усталостная повреждаемость.

В то же время в работах Муграби и Виноградова [112–116] было показано, что малоцикловые усталостные свойства УМЗ материалов оказываются часто не лучше, чем у аналогичных материалов с относительно крупным зерном из-за некоторой потери пластичности после ИПД.

Существует прямая зависимость между пределом прочности и пределом выносливости титановых сплавов, т.е. повышение прочности материала напрямую приводит к увеличению его долговечности. Рядом авторов было показано, что применение современных методов интенсивной пластической деформации приводит к значительному улучшению свойств титановых сплавов по сравнению с аналогичными полуфабрикатами, выпускаемыми современной промышленностью.

Например, в работе Салищева Г.А. и Жеребцова С.В. [117] для определения предела усталости сплава Ti-6Al-4V в крупнозернистом и УМЗ состояниях были выполнены усталостные испытания на изгиб с вращением с контролируемым напряжением на плоских образцах толщиной 2 мм. Проведенные исследования показали, что предел усталости УМЗ сплава на 20 % выше предела усталости сплава в исходном состоянии.

Измельчение структуры обычно приводит к уменьшению энергии распространения трещины из-за образования более гладких траекторий трещин [118]. Соответственно, повышение усталостной прочности УМЗ материалов имеет место благодаря значительному повышению энергии зарождения трещины.

Это означает, что повышение общей усталостной долговечности может также иметь отрицательный эффект в том смысле, что это может ухудшить сопротивление росту докритической трещины при усталостных испытаниях с постоянной амплитудой.

Тем не менее, увеличение предела прочности и предела усталости сплава Ti-6Al-4V в результате измельчения структуры значительно ниже, чем было описано ранее для чистых металлов [118]. Этот феномен связан с более высокой исходной прочностью сплава по сравнению с прочностью чистого титана, которая обусловлена закалкой и упрочнением пластинами α -фазы в β -матрице.

Однако разница между прочностью крупнозернистого и УМЗ сплавов составляет 20-25 %, в то время как предел прочности и предел усталости УМЗ чистого титана более чем в 2 раза выше предела прочности и предела усталости крупнозернистого аналога.

1.7. Методы получения дентальных имплантатов с повышенной вживляемостью в организме человека

Имплантат из любого искусственного материала с любым характером поверхности после внедрения в организм сразу инициирует переход фибриногена в фибрин (повреждение кровеносных сосудов и тканей) и покрывается этим фибрином.

Далее в фибрин мигрируют лейкоциты, сначала нейтрофилы и лимфоциты, далее эти клетки при отсутствии инфекции заменяются моноцитами и макрофагами постепенно там появляются фибробласты и продуцируют коллаген. Инородное тело вместе с макрофагальным валом покрывается капсулой из плотной волокнистой соединительной ткани, т.е. начинается и продолжается асептическая воспалительная реакция, индуцируемая инородным телом [119].

Формирование соединительнотканной капсулы вокруг имплантата является естественной реакцией организма на внедрение инородного тела, речь идет не об осложнениях, а о комплексе физиологических реакций организма на инородное тело, которые включают реакцию фагоцитов и изоляцию инородного тела соединительной тканью [120, 121].

Адгезия клеток очень важна для успешной интеграции зубных имплантатов. Быстрая интеграция мягких тканей к инородному телу необходима, чтобы закрыть его и предотвратить попадание инфекции, которая может привести к лизису кости и вызвать отторжение имплантата. Кроме того, успешная работа с мягкими тканями дает возможность получения хорошего эстетического результата [122].

Несмотря на множество общих реакций организма на инородное тело, отдельные эффекты часто связаны со свойствами именно материала, из которого изготовлен имплантат [123].

Металлические поверхности лучше адсорбируют белок с формированием более толстой пленки, относительно других материалов, сразу после контакта с тканями, что важно для первых этапов приживления инородного тела. Поверхность металлических имплантатов изнашивается в области соприкосновения, там образуются металлические частицы, в ткани

попадают ионы металлов, которые могут давать токсический эффект [124, 125].

В организме происходит постепенное разрушение, изнашивание всех инородных тел, даже конструкций из очень прочных искусственных материалов при контакте с биологическими тканями и жидкостями [120, 121], в том числе и имплантатов, изготовленных на основе титана [126–129]. Диссоциация ионов изделия могут негативно воздействовать на остеогенез, появляются костные гиперразрастания вдоль поверхности имплантатов, начиная с области первоначального контакта [130]. Периимплантиты являются деструктивным воспалительным процессом, характеризующимся разрушением тканей кости, в том числе и вокруг имплантируемого материала.

Ионы титана в физиологическом растворе активировали инфламсомы (большие внутриклеточные мультипротеиновые комплексы, играющие центральную роль во врожденном иммунитете через активацию выхода провоспалительных цитокинов) в макрофагах человека и выброс интерлейкина-1 β .

Из частиц титана в ткани попадают ионы металла, которые действуют как вторичные стимулы для провоспалительных реакций [131].

Увеличенное содержание титана в костной ткани наблюдается у больных после дентальной имплантации с применением титановых конструкций, металл в ткани попадает из таких изделий, распределение титана в кости зависит от расстояния до имплантата [132]. Улучшение состояния периимплантатной кости может быть связано с уменьшением количества ионов металлов, попавших в окружающие ткани.

На основании полученных данных сделано предположение, что поверхностные повреждения, начатые в кислой среде из-за развития бактерий, могут быть ускорены в тандеме с механическим воздействием вследствие фреттинг-коррозии (коррозия в условиях трения двух поверхностей при дополнительном воздействии на них коррозионной среды). Повреждение поверхности имплантатов может нарушить их остеоинтеграцию, а

поступление ионов металлов в окружающие ткани служит триггерным механизмом для развития периимплантатной воспалительной реакции [133].

Необходима тщательная обработка поверхности имплантатов для исключения попадания в ткани даже мельчайших частиц, что может поставить под сомнение успешность процедуры дентальной имплантации [134].

Бактериальные инфекции являются одной из главных причин неудачной дентальной имплантации. Формирование бактериальных биопленок на поверхности дентальных изделий из титана может привести к развитию периимплантитов, влияющих на успешность процедуры в долгосрочной перспективе. Предварительная обработка поверхности имплантатов (антисептики, применение лазера и т.п.), уменьшающая содержание там микроорганизмов, является основным элементом для нехирургической профилактики периимплантитов. В связи с этим постоянно разрабатываются новые методы снижения степени адсорбции микроорганизмов для предотвращения формирования микробных биопленок на поверхности изделий [133, 135–143].

В работе [138] показано, что «лазерная обработка поверхности титана может препятствовать формированию на ней бактериальных биопленок».

Титановые имплантаты, обладающие высокой антибактериальной активностью, безусловно, необходимы для профилактики инфекций, связанных с имплантацией. Продемонстрирована возможность одноступенчатой, основанной на водном растворе, процедуры формирования нанокompозитов из наночастиц серебра на поверхности изделий из титана. Титан с инкорпорированным серебром показал высокую антибактериальную активность в отношении *S. Aureus* и некоторых других микроорганизмов, а также предотвращает их адгезию.

Сравнивали свойства технически чистого титана и его сплава с серебром. Сплав с серебром обладал до 3 раз большей прочностью на изгиб, чем чистый титан. *In vivo* пластины обоих типов имели сравнимое влияние на

регенерацию мягких и костных тканей. Ионы серебра были найдены в тканях нижней челюсти после применения сплава этого металла с титаном [144].

Для борьбы с инфекцией и профилактики формирования бактериальных биопленок исследовали возможность добавления меди в состав титановых конструкций, эффективность сравнивали с чистым титаном. Разработанный сплав препятствовал образованию биофильмов, приводил к гибели микроорганизмов. На основании пролиферации и адгезии мезенхимальных стволовых клеток, а также оценки содержания ионов Cu^{2+} в тканях, авторы [143] делают заключение о биологической совместимости сплава меди и титана.

Наночастицы золота являются довольно привлекательным материалом для использования в качестве остеогенного агента из-за стимуляции дифференцирования остеобластов. Согласно данным сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, этот слой однороден и равномерно покрывает всю поверхность окиси титана. *In vitro* показано, что титан с наночастицами золота значительно увеличивает остеогенное дифференцирование с возрастанием экспрессии мРНК специфических генов, отвечающих за остеогенное направление дифференцирования, мультипотентных стромальных клеток жировой ткани человека. Кроме того, *in vivo* продемонстрировано значительное влияние титана с золотом на формирование костной ткани по границе имплантата [145].

На основании большого числа разноречивых результатов исследований, посвященных каждой из проблем дентальной имплантации, можно сделать заключение, что ни одна из главных задач окончательно не решена. Продолжаются поиски материалов, которые взаимодействуют с биологическими тканями без развития сопутствующего воспалительного процесса.

Целесообразно изготавливать все детали имплантата из одного материала (даже одинакового химического состава и одной партии исходного сырья) для профилактики электрохимической коррозии изделий в тканях на

границе различных металлов. Перспективно нанесение покрытия на дентальные имплантаты, которое не только обладает антимикробным свойством, но и улучшает процессы их остеоинтеграции.

Важное значение для нагруженных имплантатов, вживляемых в кость, играет поверхностная структура материала. Это обусловлено тем, что сила сцепления имплантата с костной тканью определяется как произведение критических сдвиговых напряжений на границе раздела на площадь контакта имплантата с тканью. Из чего можно сделать вывод, что материалы с пористой поверхностью имеют большую адгезионную прочность, чем гладкие.

В работе [146] приводятся результаты лабораторных исследований, проведенных на лабораторных животных. По условиям исследования в бедренную кость подопытных животных имплантировались цилиндры из различных титановых сплавов с различной шероховатостью поверхности. После пребывания имплантата в теле животного в течении 84 и 168 дней имплантаты извлекались вместе с окружающей их костной тканью. Далее определялось усилие, необходимое для отделения имплантата от кости с последующим расчетом напряжения.

Было экспериментально показано, что наблюдается практически линейная зависимость адгезионной прочности от пористости поверхности имплантата, при этом максимальная прочность соединения наблюдается после почти 6 месяцев пребывания имплантата в организме, что связано с врастанием костной ткани в поры имплантата.

Немаловажно отметить, что на прочность соединения кости с имплантатом также влияет размер и форма пор. По данным работы [146] проводилось исследование влияния размер пор на адгезионную прочность соединения кости с имплантатом (рисунок 1.13). Из приведенной ниже диаграммы следует, что оптимальный средний размер пор лежит в диапазоне от 150 до 250 мкм.

Отличительными особенностями реакции окружающих тканей на пористые имплантаты по сравнению с цельнометаллическими являются:

быстрое исчезновение свободной щели, гематомы и воспаления вокруг конструкции, минимальная толщина фиброзной капсулы, фиксация к имплантату контактирующих тканей. Постепенно граница между инородным телом и живыми тканями перестает существовать и представляет собой плавный бесконфликтный переход из одного в другое композитное тело [147].

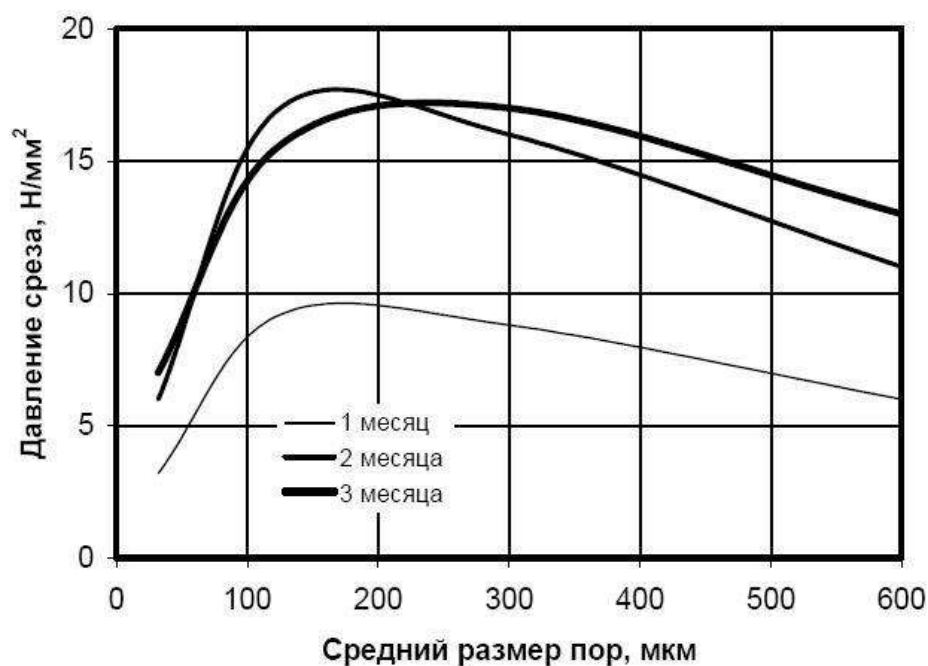


Рисунок 1.13 – Зависимость прочности сцепления с костной тканью титановых имплантатов от среднего размера пор и срока имплантации [148]

Наиболее широко применяются в медицине пористые порошковые материалы, полученные методом спекания и СВС. Пористые порошковые материалы характеризуются разнообразием свойств: они могут быть прочны и устойчивы против коррозии, работать в широком диапазоне температур, легко подвергаться механической обработке и сварке, обладать высокой тепло- и электропроводностью, стимулировать регенерацию тканей [149, 150].

Таким образом, для наилучшей вживляемости имплантата в костную ткань на его поверхности необходимо получить пористую структуру с оптимальным размером пор. Для придания таких свойств поверхности наиболее широко используются методы порошковой металлургии (припекание) и плазменного напыления покрытия.

Припекание. В основе метода лежит процесс спекания смеси порошков на подложке при температуре ниже температуры плавления одного из компонентов.

В общем виде процесс спекания проходит в три стадии (разделение условное). На начальной стадии происходит сближение центров частиц с увеличением площади контакта, при этом границы между частицами сохраняются. На средней стадии спекаемое тело представляет собой совокупность связанных между собой пор. На конечной стадии спекания поры уменьшаются, изолируются друг от друга, спекаемое тело уплотняется.

Различают твердофазное и жидкофазное спекание. Твердофазное спекание происходит без образования жидкой фазы, массоперенос осуществляется за счет объемной и поверхностной диффузии, ползучести, рекристаллизации, переноса атомов через газовую среду и т.д.

Жидкофазное спекание происходит с образованием жидкой фазы, используется для активации усадки и получения изделий с малой пористостью и высокими свойствами. Основными технологическими факторами в процессе спекания является температурный режим, продолжительность, предварительная обработка порошка, атмосфера.

Следует учитывать, что пористые покрытия из сферических порошков имеют большие размеры пор, чем покрытия из губчатых порошков, при равном среднем размере частиц. Покрытия из сферических порошков хуже сцепляются с костной тканью.

Плазменное напыление. Вакуумное (плазменное) напыление – это группа способов получения тонких пленочных покрытий, в которых происходит конденсация испаряемого в вакууме материала на подложку. Напыление производится в вакуумной камере для исключения взаимодействия напыляемых атомов с газами. Конденсируемые атомы образуют на поверхности подложки слоистые структуры.

Процесс плазменного напыления включает в себя три этапа: испарение напыляемого материала; распространение потока атомов в направлении

поверхности подложки; конденсация потока атомов на подложке. Основные параметры процесса: плотность атомарного потока, сталкивающегося с подложкой и его энергетическое состояние; давление и состав газов в камере; температура нагрева обрабатываемой детали.

Указанные выше процессы получения пористой поверхности титановых имплантантов имеют недостатки. Так для процесса припекания в присутствии жидкой фазы нужно строго выдерживать температурный интервал. В противном случае может наблюдаться частичное отслаивание покрытия.

При плазменном напылении в вакууме между напыленной пленкой и подложкой возникает граница раздела, а прочность сцепления пленки с подложкой определяется силами адгезии.

Плохая адгезия может быть следствием ряда причин на любой из трех стадий процесса нанесения покрытия:

1. Подготовка напыляемой поверхности подложки.
2. Формирование связи между подложкой и начальным конденсатом и рост толщины покрытия.
3. Окончательная совместимость подложки с покрытием в условиях рабочей среды и температуры.

Ионная имплантация. Одним из перспективных методов совершенствования новой техники, работающей в условиях высоких и низких температур, агрессивных сред, является ионная имплантация (ИИ).

Под *ионной имплантацией* понимается обработка поверхности материала пучком ускоренных ионов. Поверхность, обработанная потоками заряженных частиц, обеспечивает повышение твердости, износостойкости и коррозионной устойчивости к агрессивным средам. Схема процесса ионной имплантации приведена на рисунке 1.14.

В результате ионной имплантации (ИИ) происходит насыщение поверхности различными ионами металлов и газов. Одним из основных преимуществ ИИ перед традиционными способами введения примеси является неравновесная природа процесса. При ионном легировании атомы

инжектируются за счет кинетической энергии ионов, намного превышающую энергию связи атомов решетки. Это открывает уникальную возможность получения смеси из любых элементов. В зависимости от дозы ионного облучения на поверхности обрабатываемой мишени образуется тонкий поверхностный слой толщиной от нескольких десятков нанометров до сотен микрометров.

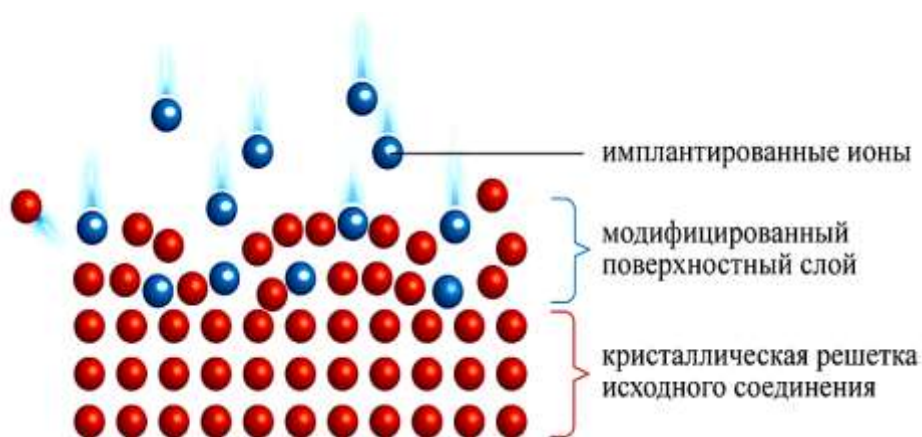


Рисунок 1.14 – Схема процесса ионной имплантации

В результате ИИ происходит изменение химического состава (легирование) тонкого поверхностного слоя с образованием выделений и метастабильных фаз, насыщенных и пересыщенных твердых растворов, наноразмерных внедрений вторых фаз, интерметаллидных соединений, перестройкой кристаллической решетки, аморфизацией структуры и т.п.

Другим характерным отличием ионной имплантации от традиционных способов введения легирующих примесей является образование большого количества радиационных дефектов в имплантированном слое и высоких механических напряжений. Возникновение сжимающих напряжений в имплантированном слое аналогично воздействию дробеструйной обработки.

Все структурные и фазовые превращения при ионной бомбардировке П.В. Павлов объединяет в группы:

1. Образование радиационных дефектов – точечных, линейных и протяженных, при этом кристалличность сохраняется, и тип структуры не изменяется;

2. Превращения, связанные с разрушением кристаллической решетки (аморфизация) или с обратным процессом – кристаллизацией;

3. Превращения, происходящие при внедрении химически активных ионов и состоящие в образовании соединений между внедряемым элементом и веществом мишени;

4. Изменение типа кристаллической структуры без перехода в аморфное состояние, изменения стехиометрии или образование новых химических соединений;

5. Превращения сложных веществ, сопровождающиеся диссоциацией, т.е. изменением стехиометрии.

Весь интервал энергий ускоренных ионов можно разделить на три диапазона, и соответственно различают низкоэнергетическую (1–10 кэВ), среднеэнергетическую (10–10³ кэВ) и высокоэнергетическую (более 10³ кэВ) ионную имплантацию.

Ионная имплантация имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами обработки поверхности, например, нанесением покрытий. К ним можно отнести следующие.

1) Поверхностные свойства материала можно изменять независимо от его объемных свойств.

2) Процесс не имеет термодинамических ограничений, предел растворимости может быть превышен на несколько порядков, составы сплавов не ограничены диффузией, и новые метастабильные составы могут быть также получены.

3) Ионная имплантация модифицирует существующие поверхности и границы раздела.

4) Первоначальные размеры и степень шероховатости поверхности изделия не изменяются в процессе ионной обработки.

5) Низкие температуры процесса ионной имплантации позволяют избежать деградации поверхностной обработки и объемных механических свойств, связанных с повышением температуры.

6) Параметры процесса ионной имплантации хорошо контролируются и могут быть воспроизведены с хорошей точностью.

Вместе с тем процесс ионной имплантации имеет и некоторые ограничения. Причем преимущества и достоинства метода ионной имплантации приводят и к его недостаткам.

Основное ограничение при ионной обработке однонаправленным пучком обусловлено тем, что этот процесс является «прямолинейным» (ускоренные ионы летят по прямолинейным траекториям). Поэтому ионную обработку невозможно применить к образцам со сложной геометрией. Кроме того, для энергий, обычно используемых при ионной имплантации (20...200 кэВ), пробег ионов в твердом теле небольшой. Как правило, проективный пробег ионов не превышает десятой доли микрометра, а, как известно, толщина получаемого поверхностного слоя примерно соответствует длине пробега внедряемых при имплантации ионов.

Такая ионная обработка приводит только к поверхностному проникновению ионов и модификации тонкого слоя мишени. Указанные ограничения могут в той или иной степени сняты различными путями [151–153].

Бомбардировка быстрыми ионами и атомами поверхности твердых материалов сопровождается рядом физических явлений или процессов. Среди них: Оже-электронная эмиссия и нейтрализация подлетающего к поверхности иона, отражение части бомбардирующих ионов и их энергии, ионно-электронная потенциальная и кинетическая эмиссия, ионно-фотонная эмиссия, внедрение ионов, потери энергии и распределение внедренных атомов по глубине твердого тела, радиационные повреждения, диффузия и радиационно-ускоренная диффузия, ионное распыление, блистеринг, шелушение поверхности ряда твердых материалов и др.

В указанном поверхностном слое происходит изменение химического состава (легирование) и структурно-фазового состояния (образование выделений и метастабильных фаз, аморфизация, появление радиационных дефектов и т.п.) [154–156].

Среди большого разнообразия видов ионной имплантации по энергиям ускоренных ионов и интенсивности ионного потока можно выделить следующие виды.

Низкоэнергетическая ионная имплантация. На практике к низкоэнергетическим относят ионные имплантеры, ускоряющие частицы до энергии 10^0 – 10^1 кэВ, В этом диапазоне энергий доминирующим оказываются ядерные столкновения иона с атомами твердого тела. Конкретно соотношение вклада ядерных и электронных потерь определяется массами и зарядами имплантируемых ионов и атомов твердого тела, и величиной Боровского радиуса.

Среднеэнергетическая ионная имплантация. К ионам средней энергии относят частицы с энергией 10^1 ... 10^3 кэВ. Именно в этой области работали первые промышленные имплантеры. Оборудование для этого диапазона энергий оказывается сравнительно простым и недорогим. Глубина проникновения легирующих частиц обычно не превышает десятых долей микрометра, а увеличение температуры мишени, включая поверхностные слои, при обработке металлов на оборудовании этого класса может не превышать 100 °С. Как правило, именно среднеэнергетическая ионная имплантация применяется для ионной обработки металлических материалов с целью повышения физико-механических свойств.

Высокоэнергетическая ионная имплантация. К высокоэнергетической ионной имплантации относят обработку частицами, энергия которых превышает 10^3 эВ. В последние годы появились ионные ускорители, обеспечивающие имплантацию тяжелых ионов энергией, исчисляемой гигаэлектронвольтами (≈ 10 кэВ). Диапазон высоких энергий целесообразно разделять на два поддиапазона.

Сильноточная ионная имплантация с плотностями ионного тока, в том числе и импульсная, сопровождается разогревом поверхности и обеспечивает сочетание баллистических и диффузионных процессов. В условиях сильноточной имплантации энергия легирующих частиц перестает быть фактором, определяющим глубину модифицированного слоя. За счет баллистического проникновения ионов и их диффузионного перераспределения оказывается возможным легирование слоев с толщиной до десятков микрон и более при использовании частиц, энергия которых не превышает несколько килоэлектронвольт.

В случае модификации металлических материалов с целью повышения физико-механических свойств требуются дозы облучения 10^{17} ион/см². Часто такие дозы называют металлургическими, поскольку концентрация легирующих элементов достигает от единиц до десятков атомных процентов, а саму ионную имплантацию высокодозовой.

Для успешного применения ионной имплантации необходимо знать пространственное распределение внедренных ионов, природу и степень создаваемого решеточного разупрочнения и места локализации атомов в кристаллической решетке после их полного торможения.

Торможение иона. При внедрении в твердое тело ускоренный ион претерпевает серию столкновений с атомами и электронами мишени, что приводит к торможению и изменению положения иона, смещению атомов из узлов кристаллической решетки, распылению материалов мишени и излучению вторичных частиц. В большинстве случаев сложная гамма взаимодействий сводится к двум независимым механизмам – упругому рассеянию на ядрах и неупругому взаимодействию с электронными оболочками.

Неупругие столкновения практически не приводят к изменению направления движения иона в мишени, при этом имеет место слабое разупорядочение решетки.

Вследствие упругих столкновений с атомами мишени ион движется до своего конечного положения не прямолинейно.

Реальное полное расстояние, проходимое ионом, называется полным пробегом или интервалом R . Суммарный путь иона в материале, измеренный вдоль направления, перпендикулярного к поверхности мишени, называется проективным пробегом иона R_p .

Торможение иона является случайным процессом, поэтому последовательность столкновений иона, последовательность его отклонений и суммарный путь иона R изменяется случайным образом от иона к иону. Вследствие этого ионы с одинаковой энергией, падающие под одинаковым углом к поверхности мишени, проходят разный путь до остановки. [157, 158].

Концентрация внедренных атомов. Максимум концентрации легирующей примеси располагается на глубине, определяемой соотношением масс ионов и их взаимодействием с атомами мишени. Реальная картина распределения имплантированной примеси значительно сложнее. Концентрационные профили существенно изменяются за счет процессов распыления и набухания мишени, ускоренной диффузии и сегрегации, ионного перемешивания, формирования стабильных фаз и т.д.

Однако во многих важных для практики случаях доминирующими являются один или два процесса. Распыление материала – один из основных факторов, определяющих качественное изменение концентрационного профиля. Если коэффициент распыления достаточно высок (>2), то достаточно быстро устанавливается динамическое равновесие, т.е. сколько атомов примеси добавляется, столько же и удаляется. Если же коэффициент распыления мишени равен единице, то примесь может накапливаться бесконечно, а иногда даже наблюдается наращивание слоя атомов легирующего компонента.

Каналирование. Все теории, исследующие пробеги ионов и радиационные искажения материала, основаны, как правило, на предположении, что тормозящая среда является аморфной [159]. Реально

большинство мишеней являются поликристаллическими или монокристаллическими. Влияние ориентации кристалла на проникновение иона называется эффектом каналирования. Когда траектория иона ориентирована вдоль атомных рядов, положительные атомные потенциалы атомного ряда управляют положительно заряженным ионом в каналах между рядами.

Радиационные искажения. Важнейшим результатом ионной бомбардировки является возникновение радиационных дефектов. Теоретический анализ дефектообразования основывается, как правило, на представлениях о каскадах соударений и сводится к исследованию закономерностей распределения точечных дефектов строения и кооперативных явлений (тепловые пики, пики смещения, пластичности, ионизации и т. Д.) [155].

Решеточные атомы, смещенные падающим ионом, называются первично выбитыми атомами. Первично выбитые атомы могут, в свою очередь, смещать другие атомы, вторично выбитые атомы, и т.д. Этот процесс создает каскад атомных столкновений, который часто называют как каскад столкновений или смещений [154, 160].

Каскады столкновений приводят к распределению вакансий, междоузельных атомов и других типов решеточного разупорядочения в области вокруг ионного трека.

Радиационно-стимулированная диффузия. Атомные смещения могут концентрироваться в небольших локальных областях, содержащих большие концентрации дефектов по сравнению с равновесным состоянием. Дефекты, генерируемые при взаимодействии иона с твердым телом, влияют на кинетические процессы, которые имеют место как внутри, так и вне объема каскада. При временах, больших времени жизни каскада ($t > 10^{-11}$ с), оставшиеся пары «вакансия – междоузельный атом» могут давать вклад в атомные диффузионные процессы.

Дополнительная концентрация дефектов будет приводить к усилению диффузионных процессов [161]. Этот процесс и называется радиационно-стимулированной диффузией. Процессы радиационно-стимулированной диффузии большую роль играют при ионной имплантации в условиях повышенных температур, обеспечивая аномально высокую скорость легирования поверхностного слоя.

Распыление. Для повышения физико-механических свойств материала в большинстве случаев используются дозы 10^{17} - 10^{18} см⁻². При этом становится существенным распыление поверхности мишени налетающими ионами. Распыление определяет предел максимальной концентрации атомов, которые могут быть имплантированы и сохранены в мишени [162–164].

При распылении слоя атомов толщиной, равной реальному проективному пробегу, происходит перемещение поверхности в глубь мишени по отношению к исходной поверхности. В связи с этим процесс распыления влияет на концентрационный профиль внедренного при ионной имплантации легирующего элемента, так как при этом распыляется не только мишень, но и внедренные атомы. При высоких дозах в процессе ионной имплантации наступает устойчивое состояние и дальнейший рост количества имплантированных атомов, сохраняющихся в материале, не происходит.

Для улучшения поверхностной прочности и износостойкости титановых сплавов применяется имплантация ионов газов O, B, N⁺, C⁺, Ar⁺ [165–169].

Имплантация титанового сплава Ti–2,2Al–0,6Mn ионами Ar⁺ [170] показала увеличение усталостной прочности титанового сплава, обусловленное изменением состава и структуры поверхностных слоев при ионной имплантации. Так в исходном состоянии сплав состоял из α-фазы и небольшого количества β-фазы, располагающейся по границам зерен α-фазы с размером 10–16 мкм.

После имплантации при малых дозах наблюдалась обогащения поверхностного слоя атомами марганца (до 20–50 ат. %) и алюминия (8–12 ат. %). С увеличением дозы кол-во атомов алюминия увеличивается (до 20–50 ат.

%), а марганца уменьшается (до 10–34 ат. %). Вероятно, этот процесс можно объяснить радиационно-стимулированной диффузией.

Усталостные испытания показали, что образцы, облученные аргоном (доза 10^{16} – $3 \cdot 10^{16}$ ион/см²), выдержали большее количество циклов до разрушения по сравнению с исходными образцами при равных напряжениях по сечению. Максимальное увеличение усталостной прочности происходит при дозе 10^{16} ион/см². Увеличение микротвердости на 10–30% относительно исходного состояния, авторы работы [170] объясняют интенсивным образованием радиационных дефектов, выступающих энергетическими барьерами, закрепляющими дислокации.

В работе [171] приведены результаты ионного насыщения газами (N^+ , Ar^+ , B и др.) поверхности сплава TiNi (51,5% Ni), обладающего эффектом памяти формы в мартенситном состоянии. Это насыщение приводит к уменьшению износостойкости, усталостной прочности и повышению коррозионной стойкости.

Имплантация ионов азота в поверхностный слой титановых сплавов ВТ4 и ВТ16 описана в работе [172]. Она приводит к формированию нитридных фаз титана. Так как основу этих титановых сплавов составляет α - фаза, то по мнению авторов вначале растворение азота происходит в гексагональной структуре титана, с образованием твердого раствора внедрения, а затем образуется структура TiN.

Образующийся нитрид титана оказывает непосредственное влияние на пластическое течение (чем больше концентрация внедренных атомов азота в титан, тем выше напряжение пластического течения). Этот эффект приводит к значительному увеличению микротвердости и износостойкости титановых сплавов.

Влияние ионного насыщения азотом поверхности Ti–6Al–4V на трибологические свойства показано в публикациях [173–178]. В работе результаты исследования показывают [174], что внедрение ионов азота приводит к уменьшению износа исследуемых образцов, однако при

увеличении дозы выше $2,5 \times 10^{17}$ ион/см² тенденции к улучшению не наблюдается. В поверхностном слое при этом наблюдались соединения TiO+Ti и TiN.

Для повышения износостойкости сплава Ti–6Al–4V поверхностный слой образцов насыщался оловом на глубину 3–5 мкм, а затем подвергался бомбардировке ионами азота N²⁺ при повышенной температуре, что существенно уменьшило силы трения и износа. Этот эффект авторы объясняют образованием комплексов N–Sn, поскольку раздельное введение олова и азота не дало никаких положительных эффектов [179].

Проведенный анализ литературных источников показал, что ионная имплантация является эффективным и перспективным методом повышения трибологических и физико-химических характеристик титановых сплавов, однако существенным недостатком данного метода является возможность попадания в них различных газовых примесей, например кислорода и углерода, которые негативно влияют на свойства титановых сплавов. Этот недостаток обусловлен хорошей газопроницаемостью сплавов и в некоторых случаях низким вакуумом, а также системой вакуумирования установки (применяются диффузионные или поглотительные насосы).

1.8. Формулировка цели и постановка задач исследования

Для изготовления медицинских имплантатов различного назначения широко используются титановые сплавы. Благодаря высокой коррозионной стойкости, биологической инертности, удельным прочностным характеристикам они выгодно отличаются от других сплавов (нержавеющих сталей, кобальтовых сплавов и др.). Однако некоторые проблемы сдерживают их более интенсивное использование.

К таким проблемам можно отнести низкую износостойкость, технологическую сложность производства и как следствие, высокую стоимость имплантатов. В частности существуют трудности изготовления

пористого остеointегрирующего материала на основе титана. Применяемые в настоящее время технологии получения пористого остеointегрирующего материала из гранул или порошка спеканием или плазменным напылением не в состоянии обеспечить необходимый уровень медико-технических требований.

Применение титана как конструкционного материала для имплантатов обусловлено благоприятным сочетанием его высокой механической прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности и малой плотности. Кроме изменения зеренного состояния металла значительно улучшить механические и коррозионные свойства можно с помощью поверхностного ионного модифицирования.

В этой связи, актуальным становится исследование влияния интенсивной пластической деформации и ионной имплантации на физико-механические свойства поверхностного слоя титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ1-00.

Введение имплантируемых ионов в титан позволяет сформировать поверхностные слои, содержащие интерметаллидные, оксидные и карбидные фазы в наноструктурном состоянии. Формирование наночастиц в структуре титанового сплава приведет к значительному упрочнению этого материала, которое будет обусловлено структурным состоянием титановой мишени, формированием наночастиц (дисперсное упрочнение) и возникновением внутренних полей напряжений (упруго-дислокационное упрочнение) после ионной имплантации.

Поэтому исследования взаимосвязи структурно-фазового состояния и физико-химических характеристик поверхностных слоев титана ВТ1-0 в различном исходном состоянии по размеру зерна, с различными вариантами доимплантационной обработки в условиях ионного облучения являются актуальными.

Целью диссертационной работы является повышение физико-механических свойств износостойкости и коррозионной стойкости титанового

сплава ВТ1-0 за счет комбинированной обработки, включающей интенсивную пластическую деформацию и облучение поверхности потоком ионов металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Уточнить влияние режимов интенсивной пластической деформации на физико-механические свойства и средний размер зерна в структуре титанового сплава ВТ1-0.

2. Обосновать выбор материала катода имплантера для облучения поверхности титанового сплава ВТ1-0 для повышения его коррозионной стойкости и предотвращения развития микроорганизмов в области контакта имплантата и костной ткани.

3. Исследовать влияние размера зерна сплава ВТ1-0 на глубину проникания имплантируемых ионов.

4. Установить взаимосвязь между соотношением концентраций меди и серебра в материале катода имплантера и их содержанием в ионно-легированном слое сплава ВТ1-0 при различных флюенсах облучения.

5. Предложить математическую модель процесса имплантации, которая бы связывала содержание меди и серебра в материале, из которого изготовлен катод имплантера с величиной флюенса облучения и конечной концентрацией упомянутых элементов в ионно-легированном слое сплава ВТ1-0.

6. Определить особенности влияния облучения кластерными ионами аргона на микрорельеф поверхности титанового сплава ВТ1-0.

7. Изучить влияние введения ионов тантала на твердость и износостойкость поверхности титанового сплава ВТ1-0 с ультрамелкозернистой структурой.

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Химический состав и свойства титанового сплава ВТ1-0

В качестве исходного материала использовали пруток диаметром 18 мм и лист толщиной 3 мм из титанового сплава ВТ1-0 (технически чистый титан) (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав сплава ВТ1-0 в соответствии с ОСТ1 90013-81

Содержание элементов, масс. %							
Fe	C	Si	N	Ti	O	H	Примеси
до 0,25	до 0,07	до 0,1	до 0,04	99,24– 99,7	до 0,2	до 0,01	прочих 0,3

К техническому титану относится марка ВТ1-0, имеющая серебристо-белый оттенок с удельной плотностью в 4,32 г/см³. Данный металл обладает довольно большой легкостью, высокой плотностью, превосходной стойкостью к коррозии с незначительным изменением коэффициента теплового расширения.

Механические свойства полуфабрикатов титанового сплава ВТ1-0 приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Механические свойства полуфабрикатов сплава ВТ1-0

Полуфабрикат	ГОСТ	Временное сопротивление σ_B , МПа	Относительное удлинение δ_5 , %	Относительное сужение ψ , %
Лист	22178– 76	375	26	–
Пруток	26492– 85	345	15	36–40

Твердость листов сплава ВТ1-0 составляет $HV 10^{-1} = 131–163$ МПа.

Наиболее распространенными марками титана являются ВТ1-0, ВТ1-00, ВТ1-00св. Титан указанных марок называется техническим. Данные марки не содержат в своем составе легирующие элементы, только незначительное количество примесей. Содержание титана в марке ВТ1-0 составляет приблизительно 99,24-99,7%, в ВТ1-00 – 99,58-99,9%, ВТ1-00св – 99,39-99,9%. ВТ1-0, ВТ1-00 поставляется в виде листов, плит, прутков и труб.

Сплав ВТ1-0 по структуре относится к α -сплавам. Сплавы этого класса отличаются повышенной жаропрочностью, высокой термической стабильностью, отсутствием хладноломкости, хорошей свариваемостью. Эти сплавы однофазны, поэтому не возникает охрупчивания в шве и в околошовной зоне.

К недостаткам α -сплавов следует отнести их сравнительно невысокую прочность, они термически не упрочняются.

2.2 Оборудование для равноканального углового прессования

На рисунке 2.1 представлен общий вид прессы для равноканального углового прессования заготовок из титанового сплава ВТ1-0.



Рисунок 2.1 – Пресс для равноканального углового прессования заготовок из титановых сплавов

Для формирования УМЗ структуры в сплаве ВТ1-0 использовали метод РКУП, реализующий многоцикловую обработку прессованием заготовки в оснастке с пересекающимися под углом каналами.

РКУП прутковых заготовок сплава ВТ1-0 диаметром 18 мм и длиной 100 мм осуществляли в специальной штамповой оснастке с диаметром каналов 20 мм и углом сопряжения каналов $\varphi = 120^\circ$ по маршруту Вс при температурах 500–850 °С. Количество проходов при РКУП составило 1–6. Это соответствовало степеням деформации 0,63; 1,26; 2,52; 3,31 и 3,96.

Для дополнительного упрочнения заготовок применяли многопроходную прокатку при комнатной температуре и при нагреве до 300 °С со степенями деформации 0,52 и 1,92 соответственно. В интервалах между технологическими переходами проводили промежуточный отжиг при температуре 450 °С в течение 1 часа.

В результате РКУП были получены заготовки в виде прутков диаметром 6 мм и длиной в диапазоне 0,2–0,5 м.

2.3 Оборудование для ионной имплантации

Оборудование для ионной имплантации предназначено для изменения свойств и модификации поверхностного слоя обрабатываемого материала. В основу конструкции и принципа действия установок для ионной имплантации положены два метода, получившие широкое развитие в технике: метод прямого ускорения частиц в электростатическом поле и метод электромагнитного разделения заряженных частиц.

Применяемая в данной работе установка для имплантации является экспериментальной и предназначена для проведения экспериментов по имплантации ионов газов и металлов. Отличительной ее особенностью является наличие двух независимых источников ионов – источника ионов металла и источника ионов газов (так называемая двухлучевая установка) (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Внешний вид установки для ионной имплантации (а) и расположение обрабатываемого образца в камере (б)

Источник ионов металлов относится к типу источников с вакуумной дугой в парах металла и представляет собой новый вид источника, где в качестве плазменной среды, из которой извлекаются ионы, используется вакуумная дуга в парах металла. Источник работает в импульсном режиме и генерирует импульсные пучки ионов металла.

Отличительной особенностью данного типа источников ионов является то, что они формируют полиэнергетический пучок ионов, т.е. состав пучка включает не только однозарядные, но и многозарядные ионы.

При работе источник ионов металлов обеспечивает получение широко апертурного пучка круглого сечения диаметром 200 мм при токе пучка ионов 0,1–1 А. Ускоряющее напряжение составляет 50 кВ. В данном источнике дуга горит импульсами с частотой 50 Гц и длительностью импульса ~ 300 мкс.

Источник газов представляет собой дуоплазматрон, генерирующий сфокусированный пучок ионов газов, отличающийся большой плотностью ионов тока, высокой газовой экономичностью и малым разбросом ионов по энергии. Применение двух принципиально разных по принципу работы ионных источников обеспечивает возможности имплантации практически всех элементов Периодической системы. Не менее важным является возможность обработки металлов одновременно двумя пучками ионов разных элементов.

Технические параметры установки для ионной имплантации:

- Время откачки рабочей камеры до давления $6,6 \times 10^{-4}$ Па20 мин
- Предельное остаточное давление в рабочей камере..... 8×10^{-5} Па
- Максимальный размер обрабатываемых изделий.....200 мм
- Потребляемая мощность.....10 кВт
- Расход охлаждающей водопроводной воды.....0,8 м³/час

Так как данный тип источников характеризуется многозарядным составом ионного пучка, поэтому при определении дозы облучения необходимо учитывать средний заряд ионного пучка.

Значение флюенса имплантации определяется по формуле:

$$D = \frac{KN}{QS}, \quad (2.1)$$

где K – постоянная преобразования интегратора, определяется путем калибровки интегратора; N – показания пересчетного устройства установки; Q – средний заряд ионов пучка; S – площадь калибровки отверстия в кожухе.

Во время имплантации ионами газов величина дозы имплантации определяется по формуле:

$$D = 2,25 \cdot 10^{-19} \frac{It}{S}, \quad (2.2)$$

где I – сила тока, А; S – площадь обрабатываемой поверхности, см²; t – время облучения, час.

Ионную имплантацию образцов проводили с использованием катодов из меди, серебра и электрод системы Cu–Ag с содержанием компонентов 50:50. Сплав Cu–Ag получен методом прямой закалки из жидкого расплава. Микроструктура сплава Cu–Ag с содержанием компонентов 50:50 представлена на рисунке 2.3.

Из полученных материалов сплавов были изготовлены заготовки катодов в виде цилиндров диаметром 40 мм, приведенные в соответствии с рисунком 2.4.

При модификации поверхности методом высокодозной ионной имплантации использовали ионы Cu и Ag. Ускоряющее напряжение при

имплантации составляло 40 кВ, частота следования импульсов – 50 Гц, длительность – 200 мкс. При имплантации титана VT1-0 флюенс составлял $(1–12,3) \cdot 10^{17}$ ион/см². Образцы перед ионной имплантацией подвергали шлифовке и электролитической полировке.



Рисунок 2.3 – Микроструктура сплава Cu–Ag



Рисунок 2.4 – Готовые катоды имплантера

Помимо образцов, полученных сплавлением меди и серебра, применялись катоды, выполненные прессованием из порошков указанных компонентов, с варьированием содержания серебра.

2.4. Оборудование для магнетронного распыления

Для исследования структуры и свойств покрытий возникает потребность в малогабаритной лабораторной установке для магнетронного напыления с коротким циклом нанесения покрытия путем магнетронного напыления. Такая установка была спроектирована и создана на кафедре «Материаловедение» Московского политехнического университета.

На рисунок 2.5 приведен внешний вид реализованной экспериментальной установки и схема расположения технологических устройств внутри вакуумной камеры.

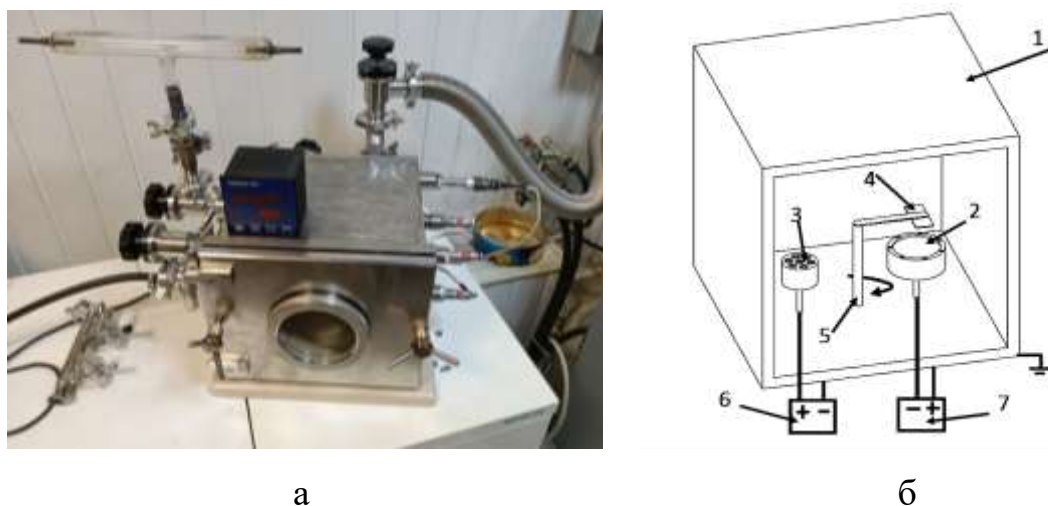


Рисунок 2.5 – Внешний вид экспериментальной установки (а) и схема вакуумной камеры (б):

1 – вакуумная камера, 2 – МРС с медным катодом, 3 – ионный источник с замкнутым дрейфом электронов, 4 – подложка, 5 – вращаемый подложкодержатель, 6 – источник питания ионного источника, 7 – импульсный источник питания магнетрона

Лабораторный комплекс обеспечивает возможность установку и изучения принципов работы катодного и магнетронного метода нанесения тонкоплёночных покрытий.

Корпус рабочей камеры сварной, изготовлен из листов нержавеющей немагнитной стали 12Х18Н10Т толщиной 10 мм. На двери рабочей камеры

смонтировано смотровое окно для визуального наблюдения за протеканием процесса нанесения покрытия. Плотное прижатие двери во время создания вакуума в рабочей камере осуществляется с помощью двух винтов. Небольшой объём корпуса рабочей камеры лабораторного комплекса обеспечивает короткое время цикла необходимого для подготовки и завершения экспериментальных работ. Время откачки камеры до рабочего значения разряжения, которое соответствует $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па составляет 3 минуты.

Лабораторный комплекс комплектуется магнетронами нескольких конструктивных систем. Магнитные системы, входящие в конструкцию магнетронов имеют разную плотность и направление магнитного потока, размерность скрещенных магнитных полей, что позволяет формировать неизотермическую газоразрядную плазму в разрядном промежутке, а так же, использование составных материалов мишени. Это дает возможность исследовать нанесение покрытий из разных по составу материалов.

В конструкции магнетронов использованы кольцевые и цилиндрические постоянные магниты позволяющие изменять, конфигурацию магнитных силовых линий, что даёт возможность увеличивать инверсионную траекторию электронов (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Магнетрон в сборе (а) и магнитная система (б) магнетрона на основе постоянных магнитов

Для реализации быстрой смены как напыляемых подложек, так и изменения применяемых для исследования систем магнетронов, последние устанавливаются на специальный изолятор, который позволяет быстро извлекать магнетрон из рабочей камеры.

2.5 Рентгеновский структурно-фазовый анализ

Рентгеновский структурно-фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-7 с излучением $\text{Cu-K}\alpha$. Помимо съемки с геометрией по Брэггу-Брентано, использовали асимметричную схему скользящего луча. Съемка велась в медном $\text{Cu-K}\alpha$ излучении в диапазоне от 20 до 130° с шагом $0,02^\circ$. Время экспозиции составляло 3 секунды. Полученные данные обрабатывались с помощью специального программного обеспечения X-RAY.

Разработана методика скользящего пучка рентгеновских лучей для исследования металлов, деформированных трением. Метод представляет собой некоторое видоизменение рентгено съемки поликристаллических веществ, проводимой от шлифа. Изменение состоит в том, что устройство камеры допускает возможность рентгено съемки скользящим лучом, т.е. под малым углом между плоскостью исследуемого шлифа и направлением луча в камере.

В методике скользящего пучка рентгеновских лучей кроме монтажа основных узлов камеры, обеспечивающих съемку при малом угле наклона первичного пучка лучей к исследуемой поверхности, весьма важны вопросы оценки глубины эффективно рассеивающих слоев, определения геометрической ширины интерференционных линий на рентгенограмме при наклонных съемках, учета микрогеометрических характеристик поверхности исследуемых образцов при анализе дифракционной картины. Толщина материала, участвующего в отражении рентгеновских лучей, зависит от природы вещества, длины волны излучения, геометрии съемки.

Во время съемки напряжение на рентгеновской трубке составляло 40 кВ, анодный ток составлял 40 мА. Для увеличения интенсивности первичного пучка и его частичной монохроматизации и коллимации в плоскости дифракции использовали зеркало Гебеля. Режим съемки производился по схеме $2\theta - \theta$ и 2θ . Угол между рентгеновским пучком и плоскостью образца составлял 2° , а угол счётчика менялся от 10° до 150° с шагом $0,01^\circ$.

2.6. Микроструктурные исследования

Металлографические исследования. Образцы для металлографических исследований готовились в следующей последовательности:

1) вырезка на электроискровом станке заготовок под микрошлифы из отобранных проб с подготовкой плоской поверхности;

2) механическая шлифовка на шлифовальной бумаге с постепенно уменьшающейся зернистостью от 180 до 2000 и последующая полировка до получения зеркальной поверхности шлифа с использованием алмазных паст и кремниевых суспензий;

3) травление поверхности полированных шлифов сплава ВТ1-0 с использованием травителей следующего состава: HNO_3 – 10 мл; HF – 30 мл; остальное вода или глицерин.

Для качественного и количественного анализа микроструктуры использовали оптический микроскоп Olympus GX51 с видеосистемой переноса изображения DP71. Средний размер зерен d определяли с доверительной вероятностью 0,9 по ГОСТ 21073.3–75 методом подсчета пересечений зерен. Определение фазового состава по объему определяли точечным методом с погрешностью 3 % [180].

Исследования посредством электронной микроскопии. Для проведения электронно-микроскопических исследований образцы сплава ВТ1-0 готовились последовательно по следующей схеме:

- 1) механическая шлифовка заготовок до толщины 100–150 мкм.
- 2) Вырезка из утоненных заготовок образцов в форме диска диаметром 3 мм.
- 3) Подготовка тонких фольг проводилась методом струйной электрополировки на приборе Tenipol-5 с использованием электролита состава: 60 мл HClO_4 , 600 мл метанола (CH_3OH), 360 мл бутанола ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Процесс полирования проводили при температуре $T = -30^\circ\text{C}$ и напряжении 25 В. Тонкие фольги исследовали в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Теспаі G2 20 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Исследования влияния степени деформации на изменение разориентировок границ зерен/субзерен проводились путем автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) [181], полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Philips XL40 FESEM с полевой эмиссией при помощи программного обеспечения TSL OIM 6 (EDAX). Шаг сканирования составлял 200 нм и 30 нм. Из отношения суммарной протяженности МУГ ($< 15^\circ$) и БУГ к сканируемой площади изображений были определены соответствующие величины плотности границ.

Для изучения поверхности рельефа разрушенных после усталостных испытаний образцов применяли сканирующие микроскопы (СЭМ) JSM-6390 и Quanta FEG 250.

2.7. Механические испытания

Испытания на растяжение. Для определения механических свойств сплава ВТ1-0 с различным размером зерна проводились стандартизированные в соответствии с ГОСТ 1497-84 испытания на растяжение. Согласно расчету длины базы образца $l_0 = 5,65\sqrt{F_0}$, где F_0 – начальная площадь поперечного сечения его рабочей части, для испытаний использовались цилиндрические

образцы диаметром 3 мм и длиной рабочей части 18 мм, вырезанные из центральной части прутков в направлении его продольной оси.

Испытания проводили на машине «Instron» с механическим приводом. Максимально допустимая нагрузка силоизмерительного датчика составляла 5000 Н. Точность измерения усилия не превышает 1 %. Испытания проводили при комнатной температуре со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин, что соответствовало скорости деформации 10^{-3} с^{-1} .

По результатам испытаний оценивали условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_B , относительное сужение ψ , относительное удлинение до разрушения δ и относительное равномерное удлинение δ_p , удельную работу деформации A .

Измерение микротвердости. Микротвердость полированных образцов сплава ВТ1-0 определяли по методу Виккерса на приборе Buehler «Micromet-5101», при нагрузке 100 г и длительностью выдержки 10 секунд. Обработка отпечатков от пирамидального алмазного наконечника – индентора после снятия нагрузки и расчет микротвердости проводились в программе «Omnimet Imaging System».

Усталостные испытания по схеме «растяжение-сжатие». Для определения предела выносливости сплава ВТ1-0 в различных структурных состояниях испытывалось не менее 15 гладких корсетных образцов круглого сечения. Рабочая часть образцов по точности была изготовлена по ГОСТ 25347–82. Параметр шероховатости поверхности рабочей части образцов Ra составил 0,22 мкм, что соответствовало ГОСТ 2789–73.

Усталостные испытания по схеме «растяжение-сжатие» проводились на испытательной машине Instron 8801 в условиях симметричного цикла нагружения ($R = -1$) с частотой $f = 30$ Гц в соответствии с ГОСТ 25.502-79. В результате испытаний были построены кривые усталости и определен предел выносливости исследуемого материала на базе 1×10^7 циклов.

Оценка перспектив использования УМЗ сплава ВТ1-0 в качестве материала для основания дентального имплантата проводились испытания на

кручение лабораторных образцов в виде винтов с резьбой М4. В результате были определены предельные крутящие моменты и углы при разрыве на лабораторных образцах.

2.8. Исследование морфологии поверхности образцов

Морфологию поверхностей трения исследовали на оптическом микроскопе AXIOVERT-200M и на растровом электронном микроскопе EVO 50 фирмы Карл Цейс (Германия).

Внешний вид растрового электронного микроскопа EVO 50 фирмы Карл Цейс (Германия) представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Растровый электронный микроскоп EVO 50 фирмы Карл Цейс (Германия)

Химический состав поверхности определяли методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием приставки энергодисперсионного анализа INCA Oxford Instruments. Исследование структуры методом дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ) также проводили на микроскопе EVO 50 с использованием приставки NORDLYS Oxford Instruments HKL Technology.

Исследование шероховатости поверхности образцов выполняли с помощью оптического профилометра Veeco WYKONT1 100 (США) (рисунке 2.8).



Рисунок 2.8 – Оптический профилометр Veeco WYKONT1 100 (США)

Имеющееся программное обеспечение (Wyko Vision 32) позволяет совмещать обе методики в одном измерении, строить трехмерные изображения рельефа поверхности, линейные профили поверхности в заданном направлении и гистограммы распределения пиков по высоте, а также позволяет рассчитывать объемные и линейные параметры шероховатости.

Для измерения шероховатости поверхности образцов до и после имплантации применялась атомно–силовая микроскопия.

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом (рисунк 2.9). Зонд представляет собой наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли (кантилевер). На зонд со стороны поверхности действует сила, которая приводит к изгибу кантилевера. Изменение топологии поверхности образца под зондом приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера.

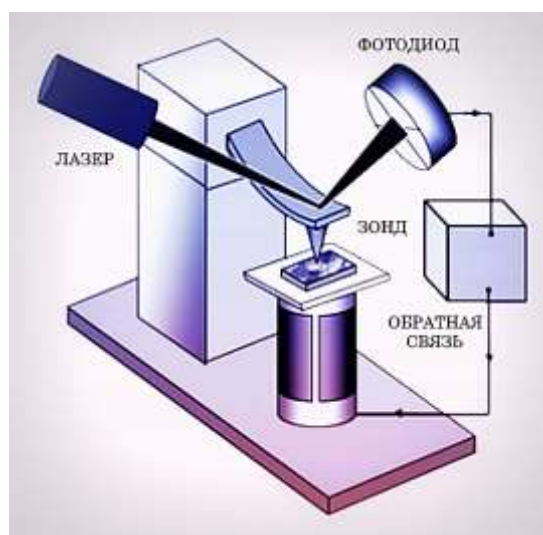


Рисунок 2.9 – Принцип действия атомно-силового микроскопа

Атомно-силовой микроскоп FM-Nanoview 1000 AFM используется для анализа шероховатости, как в контактном, так и в полуконтактном режиме. Использование микроскопа в полуконтактном режиме позволяет анализировать образцы как твердотельные, так и порошкообразные.

2.9 Исследование имплантированных поверхностей методом вторичной ионной масс-спектрометрии

Метод заключается в распылении поверхности пучком ионов, в результате чего происходит выбивание атомов и молекул исследуемого материала, как в нейтральном, так и в заряженном состоянии в виде положительных и отрицательных ионов, называемых вторичными и регистрация их масс-анализатором. Метод анализа основан на измерении величины относительной интенсивности излучения от исследуемого элемента, которую регистрирует масс-спектрометр, которая прямо пропорциональна количеству элемента, находящемуся в исследуемом образце.

В данной работе были произведены исследование профиля распределения имплантированных ионов. Образец для исследования представлял собой пластину размерами 10x15x2,5 мм, одна сторона которого

была перед имплантацией отполирована. Затем была произведена имплантация ионами меди и серебра.

Исследование профилей распределения производились на установке “Physical Electronics” PHI-6600 SIMS System (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – Внешний вид установки ВИМС “Physical Electronics” PHI-6600 SIMS System

При исследовании профилей распределения имплантированных ионов поверхность образца бомбардировалась ионами кислорода O_2^+ с ускоряющим напряжением 7 кВ, ток пучка ионов составлял 300 нА. Время воздействия пучка ионов кислорода на поверхность образца составляло 20 минут. При воздействии пучка ионов на поверхность происходило непрерывное распыление поверхности образца, при этом масс-спектрометр регистрировал изменение относительной интенсивности излучения необходимых элементов. В результате распыления поверхности ионами кислорода в образце образовался кратер, глубина которого была измерена профиллографом в микрометрах. Затем данные профиллографа поступали в компьютер, где с помощью специализированной программы происходил пересчёт профиля распределения по глубине от поверхности в толщу образца.

2.10 Оже-электронная спектроскопия

Исследование элементного состава твердофазных материалов методом электронной Оже–спектроскопии (ОЭС) основано на анализе энергетического распределения Оже–электронов, эмитированных с поверхности вещества в вакууме при его возбуждении электронным пучком. Метод позволяет: идентифицировать все химические элементы (кроме водорода и гелия); полуколичественный анализ; определение химического состояния элемента; высокая локальность 10 нм; глубина анализа от 0,5 до 5 нм; чувствительность метода 1–3 ат. %.

Обычно при анализе конкретного образца исследуются оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электрон-вольт до нескольких килоэлектронвольт. При этом основная масса информации об исследуемом объекте поступает с глубины 0,5–1,0 нм, что и делает Оже-спектроскопию главным инструментом исследования поверхности.

В данном исследовании применялась установка PHI 680 AES фирмы “Physical Electronics”, которая оснащена высокодисперсным цилиндрическим анализатором и системой электростатических линз, повышающих локальность выполняемого анализа.

2.11 Трибологические испытания

Триботехнические испытания проводились по схеме «диск-палец» на машине трения, аналогичной УМТ-1. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами 5×5×40 мм. Одновременно устанавливали по 3 образца для обеспечения устойчивой плоскости трения. Образцы перед установкой подвергали механической шлифовке и электролитической полировке для снятия наклёпанного слоя. Контртелом служил диск диаметром 200 мм из закаленной стали ШХ15 (HRC = 62–65). Нагрузка при испытаниях титана ВТ1-0 составляла 25 Н. Скорость при испытании всех образцов составляла 3 м/с.

2.12. Биомедицинские испытания

Любая кость состоит из коллагена и гидроксиапатита (ГА). На первой стадии остеосинтеза на поверхности имплантата, если она биоактивна, формируется ГА пленка, которая является подложной для колонизации остеобластовых клеток. Далее колонии формируют новую костную ткань, что приводит к полной регенерации костного материала.

В рамках диссертационной работы совместно со специалистами Тверского государственного медицинского университета была изучена биоактивность поверхности УМЗ сплава ВТ1-0 (с имплантированным слоем и без него) и проведен анализ метаболической активности остеобластовых клеток на стадии их колонизации. Все результаты, полученные на сплаве ВТ1-0 с УМЗ структурой, сравнивались с результатами контрольных групп.

Исследования биоактивности поверхности исследуемого материала.

Для оценки биоактивности поверхности УМЗ сплава ВТ1-0 (с имплантированным слоем и без него) проводились исследования влияния его рельефа на качество формирования функциональной связи между металлом и ГА, имитирующим костную ткань. Для модификации поверхности образцы с УМЗ структурой были подвергнуты механической полировке, травлению в плавиковой кислоте при 80 °С в течение 30 минут и дополнительной обработке в растворе 10 моль/л NaOH при 60 °С в течение 24 часов. После химической обработки образцы были помещены в модельный раствор, близкий по составу к плазме крови человека [182], и выдержаны в нем 7 дней. После испытаний проводили качественный и количественный анализ поверхности образцов с помощью СЭМ и конфокального лазерного сканирующего микроскопа OLYMPUS LEXT OLS 4000.

Метод оценки метаболической активности остеобластовых клеток.

Для оценки биологических характеристик полированных образцов УМЗ ВТ1-0 (с имплантированным слоем и без него) проводили пролиферацию остеобластовых клеток типа U-2 OS. Клетки культивировали в стандартных

условиях, высевали в лунки и подвергали воздействию исследуемыми материалами. Цитотоксическое влияние регистрировали с использованием колориметрической пробы восстановления тетразолиевой соли (ХТТ метод) через 72 и 168 ч, затем сравнивали с показателями контрольных групп.

Отдельные частные методики исследования и используемое для их реализации оборудование приведены в соответствующих разделах диссертации.

Глава 3. ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА И МЕДИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИМПЛАНТИРОВАННОГО СЛОЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT1-0

3.1. Влияние интенсивной пластической деформации титанового сплава VT1-0 на его физико-механические свойства и средний размер зерна в структуре

На современном этапе развития материаловедения большой интерес у специалистов, занимающихся созданием и исследованием новых материалов, вызывают ультрамелкозернистые (УМЗ) и наноструктурные материалы (НСМ). Эти материалы обладают уникальными структурой и свойствами, многие из которых имеют непосредственный практический интерес. В НСМ часто изменяются фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные характеристики.

Изменения фундаментальных характеристик и физических свойств обусловлены не только малым размером зерен, но и специфической дефектной структурой, связанной с неравновесными границами зерен. Важно отметить, что формирование нанокристаллической структуры, вызывающее значительное повышение прочностных свойств металлов, не сопровождается существенным снижением пластичности.

Особенности структурообразования в области больших пластических деформаций открывают значительные перспективы для создания материалов с мелкодисперсной структурой, обеспечивающей повышенный уровень структурно-чувствительных свойств.

Определяющую роль в формировании структуры и свойств материалов играет механика процесса деформации. Существует несколько методов пластической деформации, такие как кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование, всесторонняя ковка, прокатка и циклическое деформирование. Важно, чтобы она обеспечивала однородность напряженного и деформированного состояния по всему объему заготовки и

обеспечивала возможность управления пространственным развитием деформации и процессами структурообразования.

Всем этим требованиям больше всего удовлетворяет механика простого сдвига, реализуемая в процессе равноканального углового прессования (РКУ-прессования), техническая реализация которого осуществляется путем продавливания заготовки через два пересекающихся канала равного поперечного сечения, соответствующего сечению заготовки [183].

В рамках диссертационной работы были выполнены исследования по отработке параметров РКУ-прессования заготовок из титанового сплава ВТ1-0 с целью получения ультрамелкозернистой, равномерной по всему объему заготовки, микроструктуры.

Основным и главным преимуществом РКУ-прессования является возможность получения как массивных образцов с измененной микроструктурой, так и готовых длинномерных изделий. Для проведения процесса не нужно сложного специального оборудования. РКУ-прессование реализуется в виде различных разновидностей схем, при которых возможно достижение строго регламентированных и однородных деформаций без изменения сечения заготовки.

Для проведения экспериментальных исследований спроектирован и изготовлен штамп, представляющий собой устройство для РКУ-прессования. Диаметр входного и выходного канала составляет 18 мм, угол пересечения каналов – $\varphi = 135^\circ$. Обойма штампа изготовлена из стали 5ХНМ, вставки и пуансон – из инструментальной стали Р18.

Отработка параметров и непосредственно экспериментальные исследования процесса РКУ-прессования проводились с использованием гидравлического пресса HYDRAUMA, имеющего максимальное усилие 60 т.

Для повышения пластичности титановой заготовки РКУ-прессование проводили при температуре 500–850 °С. Нагрев штампа производили при помощи печи УМЗ 001.03.000-01 с контроллером температуры.

Для уменьшения трения в процессе РКУ-прессования на титановую заготовку перед началом испытаний гальваническим методом было нанесено медное покрытие толщиной 100–140 мкм.

Перед каждым циклом РКУ-прессования каналы штампа и титановая заготовка во избежание задиров смазывались высокотемпературной смазкой «Ранол – 0,3».

РКУ-прессование образцов из титанового сплава ВТ1-0 проводилось следующим образом: во входной канал штампа вставлялась титановая заготовка диаметром 18 и длиной 90 мм, затем заготовка из меди марки М1 тех же размеров. Ползуном прессы осуществляли давление на опору пуансона, который посредством давления на свинцовую заготовку продавливал медную заготовку через место пересечения каналов.

В процессе исследований был получен титановый образец, подвергшийся 16 циклам РКУ-прессования. При этом заготовка в каждом цикле поворачивалась на угол 90° для обеспечения более высокой однородности формирующейся УМЗ структуры.

Усилие прессования в первых 7 циклах составило 22,5–23 т. С 8-го по 15-й циклы усилие прессования возросло до 32 т, а на 16 цикле – 36 т.

Внешний вид образца титанового сплава ВТ1-0 после проведения 16 циклов РКУ-прессования приведен на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Внешний вид образца титанового сплава ВТ1-0 после проведения 16 циклов РКУ-прессования

Металлографическим исследованиям были подвергнуты образцы из титанового сплава ВТ1-0 в состоянии поставки и после проведения 16 циклов

РКУ-прессования в штампе А0711-П580 с углом пересечения каналов $\varphi = 135^\circ$. Микроструктура исследовалась как в продольном, так и в поперечном сечении образца.

На рисунке 3.2 представлены изображения микроструктуры титанового сплава ВТ1-0 в состоянии поставки.

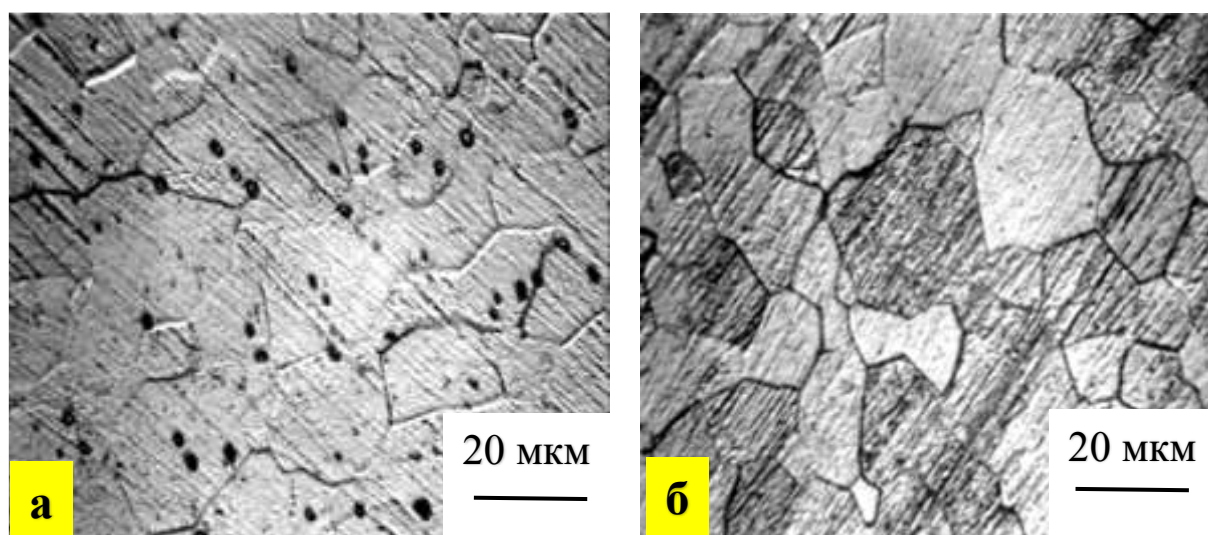


Рисунок 3.2 – Сплав ВТ1-0 в состоянии поставки: а – поперечное сечение прутка; б – продольное сечение прутка

Структура сплава в состоянии поставки является рекристаллизованной, состоит из равноосных полиэдрических зерен различного размера, при этом минимальный размер зерен в поперечном сечении составляет 17 мкм, в продольном сечении – 13 мкм. Максимальный размер зерен соответственно – 83 и 89 мкм, средний размер – 41,6 и 40,9 мкм. Какой-либо закономерности распределения зерен по их величине в расположении от края прутка к его центру не наблюдается.

На рисунке 3.3 представлены изображения микроструктуры сплава ВТ1-0 после проведения 16 циклов РКУ-прессования. Определение размера зерна в структуре сплава ВТ1-0 после РКУП осуществлялось с помощью электронного микроскопа. Исследование микроструктуры сплава ВТ1-0 проводилось при увеличении 10000.

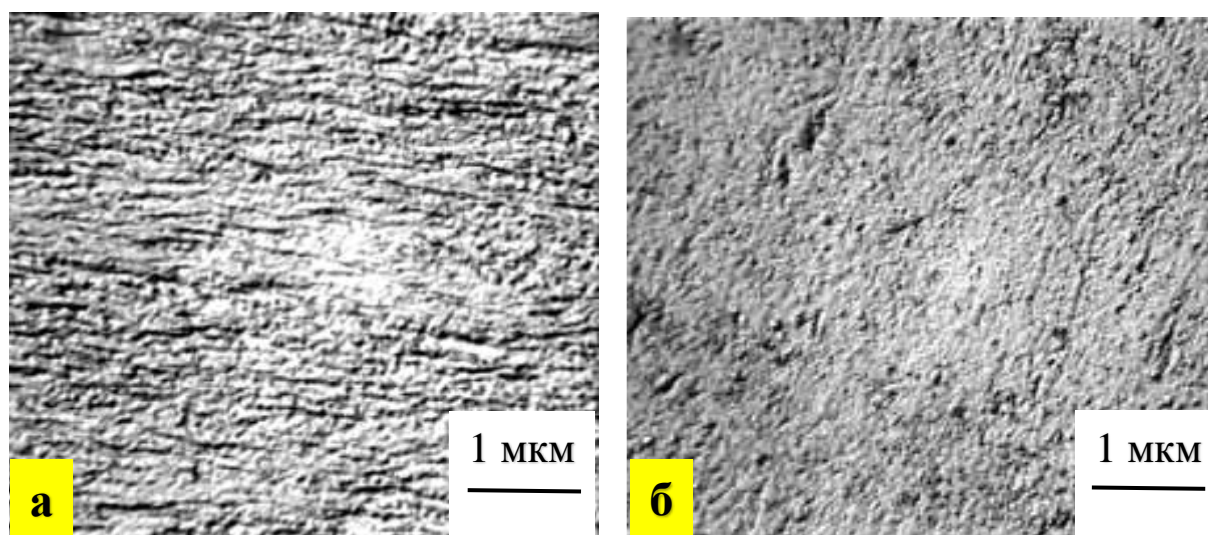


Рисунок 3.3 – Микроструктура прутков сплава ВТ1-0 после 16 циклов РКУ-прессования: а – поперечное сечение; б – продольное сечение

На рисунке 3.4 представлены изображения микроструктуры продольного сечения прутка сплава ВТ1-0 после 16 циклов РКУ-прессования, полученные на электронном микроскопе.

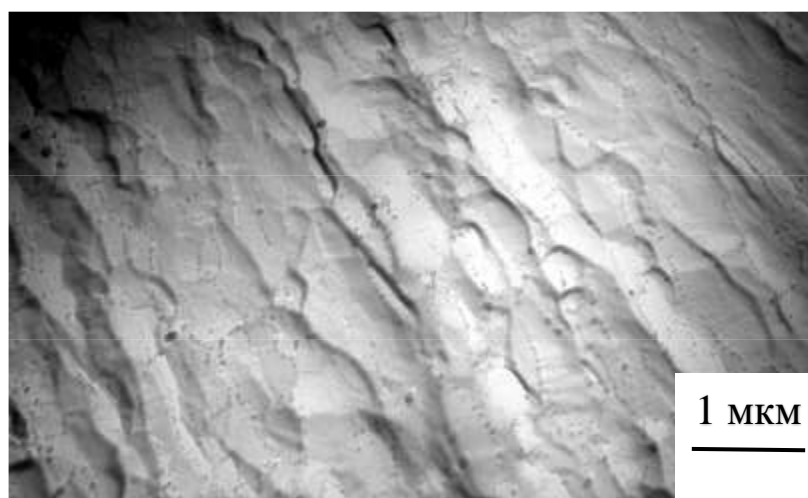


Рисунок 3.4 – Микроструктура продольного сечения прутка сплава ВТ1-0 после 16 циклов РКУ-прессования

Размеры зерен определялись методом секущих по ГОСТ 21073.3-75. По результатам измерений минимальный размер зерен составил примерно 275 нм, максимальный – 2,1 мкм, средний размер – 440 нм. На рисунке 3.5 представлена гистограмма распределения зерен по их размерам.

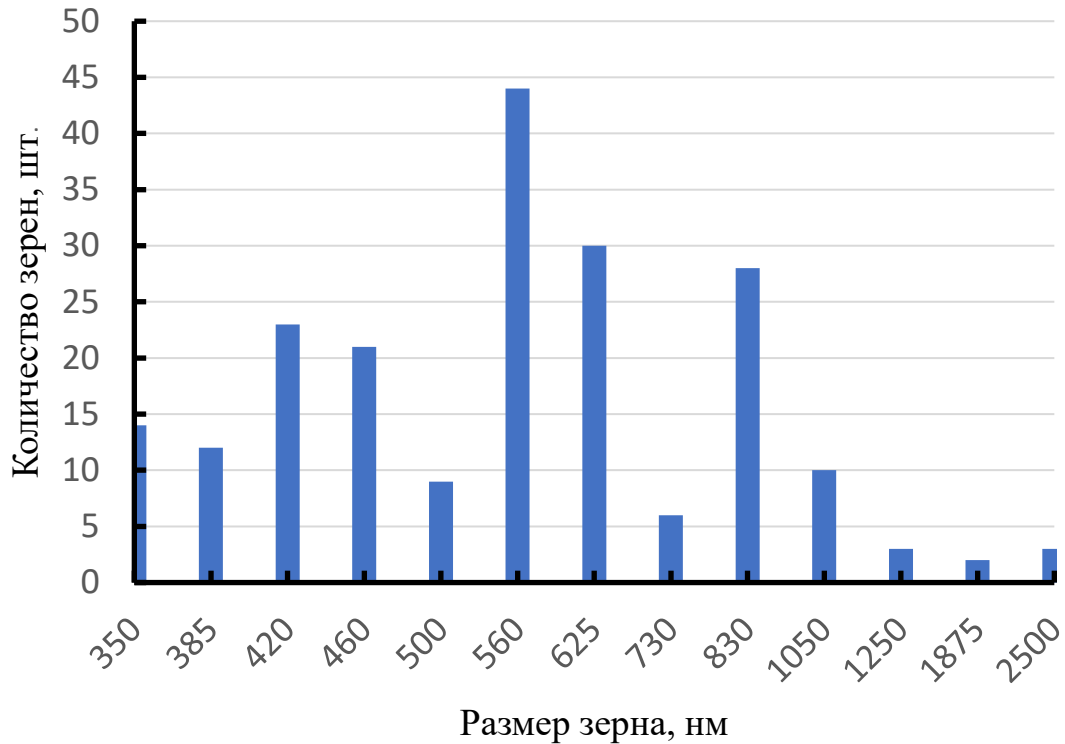


Рисунок 3.5 – Распределение зерен по размерам

Микротвердость сплава ВТ1-0 измерялась на микротвердомере Duramin 20 по всей площади образца в режиме координатной сетки с шагом 1 мм. Результаты измерения микротвердости приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты измерения микротвердости образцов титанового сплава ВТ1-0

Состояние образца	Микротвердость HV, МПа					
	Продольное сечение			Поперечное сечение		
	min	max	среднее	min	max	среднее
Пруток сплава ВТ1-0 в состоянии поставки	1570	2170	1820	1490	1880	1650
Пруток сплава ВТ1-0 после 16 циклов РКУ-прессования	2210	2620	2380	2160	2370	2260

Какой-либо четкой закономерности распределения микротвердости от поверхности к центру прутка не наблюдалось. В тоже время, можно отметить существенное повышение значений микротвердости сплава ВТ1-0 после РКУ-прессования (таблица 3.1).

Механические испытания образцов сплава ВТ1-0 до и после РКУ-прессования осуществлялись на машине INSTRON 1185. Механические свойства образцов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Механические свойства титанового сплава ВТ1-0 в состоянии поставки и после 16 циклов РКУЦ-прессования

Состояние образца	Номер образца	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	ψ , %	δ_p , %
ВТ1-0, состояние поставки	1	303	436	31,7	61,4	12,3
	2	305	432	32,7	63,7	12,8
	3	308	455	32,1	61,1	13,2
	4	310	446	31,4	61,4	13,4
	среднее	307	442	31,9	61,7	12,9
ВТ1-0, РКУ-прессование 16 В _С	1	597	702	25,5	63,2	9,66
	2	590	697	21,1	63,5	8,05
	3	594	695	22,1	61,1	9,34
	4	592	698	23,4	62,4	8,67
	среднее	593	698	23,4	62,6	9,11

В результате выполненных экспериментов проведены исследования РКУ-прессования титанового сплава ВТ1-0, металлографическое исследование эволюции микроструктуры, а также определены механические свойства сплава до и после РКУ-прессования.

Для исследований были отобраны образцы обоих материалов, подвергшиеся 16 циклам РКУ-прессования с поворотом продольной оси образца в каждом из циклов на 90°.

Металлографические исследования показали, что полученные образцы имеют неоднородную структуру как по величине зерна, так и по сечениям прутка. И в поперечном, и в продольном сечении можно выделить зоны мелкозернистой структуры с большеугловыми границами и зоны ячеистой структуры с малоугловыми границами. Кроме этого, в структуре и в поперечном и продольном сечениях выявляется микропористость, как межзеренная, так и внутризеренная.

Средняя величина зерна в прутке титанового сплава ВТ1-0 после РКУ-прессования составила 440 нм при размере зерна в прутке в состоянии поставки 41,6 мкм.

Исследование микротвердости показывает увеличение данного параметра у сплава ВТ1-0 как в поперечном, так и в продольном сечении примерно на 25–30%.

Значения прочностных свойств титана марки ВТ1-0 после 16 циклов РКУ-прессования повышаются на ~90–93 % для $\sigma_{0,2}$ и ~55–58 % для σ_B по сравнению с исходным состоянием, а пластичность, наоборот, снижается на ~27–30 %.

Таким образом, в ходе данного исследования показана принципиальная возможность влияния на структуру и физико-механические свойства титанового сплава ВТ1-0 методом РКУ-прессования.

Для получения материала с более высокими физико-механическими свойствами и однородной структурой необходимо проведение дальнейших исследований процесса РКУ-прессования и методов обработки материала после него.

Для дальнейшего повышения уровня механических свойств прутка сплава ВТ1-0 после РКУП может быть использована раскатка заготовки с варьированием температуры нагрева, а также волочение с нагревом.

Зеренная структура была сформирована с помощью термомеханической обработки, включающей прессование заготовки в равноканальный ручей и последующей раскатки заготовки при варьировании температуры нагрева. После этапа прессования заготовки титана ВТ1-0 деформировали многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре. Величина накопленной деформации при прокатке составляла $e = 0,56$. Для получения разного размера зерна образцы отжигались в атмосфере аргона при температурах 573; 673; 723; 743; 773; 823 К в течение 1 часа. Механические свойства и параметры структуры сплава ВТ1-0 после термомеханической обработки приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Механические свойства и параметры структуры сплава ВТ1-0 после термомеханической обработки

Параметр свойств и структуры	Технологическая схема получения материала			
	Серийная	РКУ-прессование (500–850 °С, $E \approx 7,5$)	Прессование (500–850 °С, $e \approx 7,5$) + многопроходная прокатка (20 °С, $e \approx 0,52$)	Прессование (500–850 °С, $e \approx 7,5$) + многопроходная прокатка (300 °С, $e \approx 1,92$)
d_{cp} , нм	4160	440	85	51
ρ , 10^9 см^{-2}	3,1	3,3	46	1,8
σ_B , МПа	442	698	712	745
$\sigma_{0,2}$, МПа	307	593	625	645
δ , %	31,9	23,4	12	14
H_u , МПа	1900	2100	2800	2700
d_{cp} – средний размер зерен, ρ – скалярная плотность дислокаций, σ_B – временное сопротивление при растяжении, $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, δ – деформация при разрушении, H_u – твердость.				

Из таблицы 3.3 следует, что термомеханическая обработка позволила уменьшить средний размер зерна в заготовке сплава ВТ1-0 до 51–85 нм. При этом временное сопротивление увеличилось с 410 МПа (ВТ1-0 в состоянии поставки) до 745 МПа, которая составила 85% от значения временного сопротивления прутка сплава ВТ6 (ГОСТ 26492-85). Это позволяет применить наноструктурированный титановый сплав ВТ1-0 для изготовления дентальных имплантатов. На рисунке 3.6 показаны прутки сплава ВТ1-0 после РКУП без и с последующим волочением.



Рисунок 3.6 – Пруток сплава ВТ1-0 после РКУП (сверху) и после дополнительного волочения (внизу)

Для использования наноструктурированного титанового сплава ВТ1-0 для изготовления дентальных имплантатов помимо прочностных свойств при статических нагрузках очень важны усталостные свойства данного материала.

Для определения усталостных характеристик УМЗ сплава ВТ1-0 были проведены испытания как гладких образцов, так и образцов с концентратором напряжений радиусом 20 мм в соответствии с ГОСТ 25.502–79. Усталостные испытания были проведены при комнатной температуре по схеме консольного изгиба. Частота нагружения составляла 10 Гц. Эскизы образцов для испытаний приведены на рисунке 3.7.

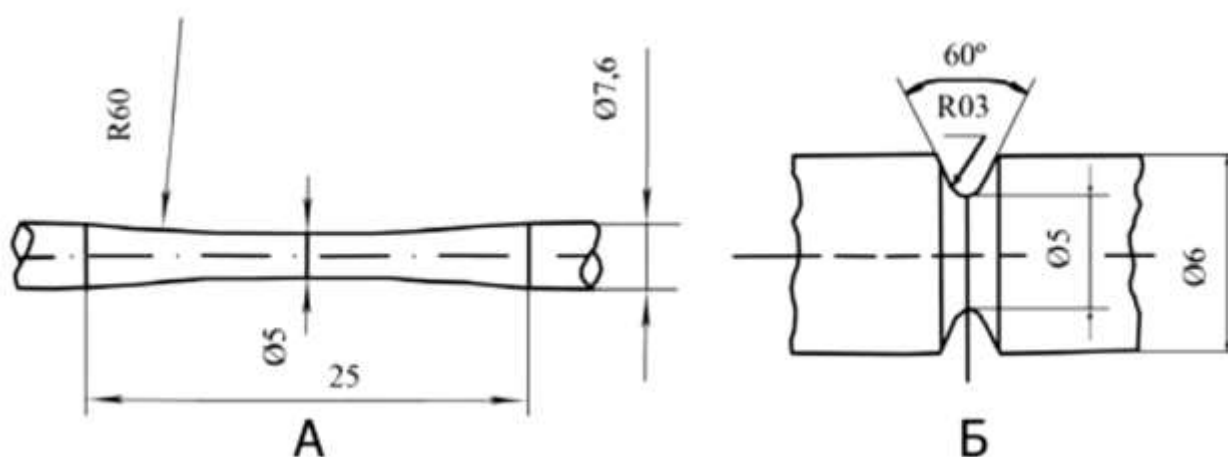


Рисунок 3.7 – Размеры рабочей части образца на усталость при изгибе с вращением: а – гладкий образец, б – образец с V-образным надрезом

В исходном состоянии (заводская поставка) титан марки ВТ1-0 имеет частично рекристаллизованную структуру (рисунок 3.8), со средним размером элементов зеренно-субзеренной смеси $d = 4,16$ мкм, при этом размер рекристаллизованных зерен в таком материале составляет ~ 10 мкм.

В результате воздействия пластической деформацией методом, сочетающим винтовую и продольную прокатки, в исследуемом титане марки ВТ1-0 было сформировано однородное по сечению наноструктурное состояние. Неоднородности в виде крупных зерен или несплошностей (пор, трещин) в структуре исследуемого материала не наблюдались. Последнее также подтверждается данными измерения плотности методом

гидростатического взвешивания и модифицированным методом малоуглового рентгеновского рассеяния [184].

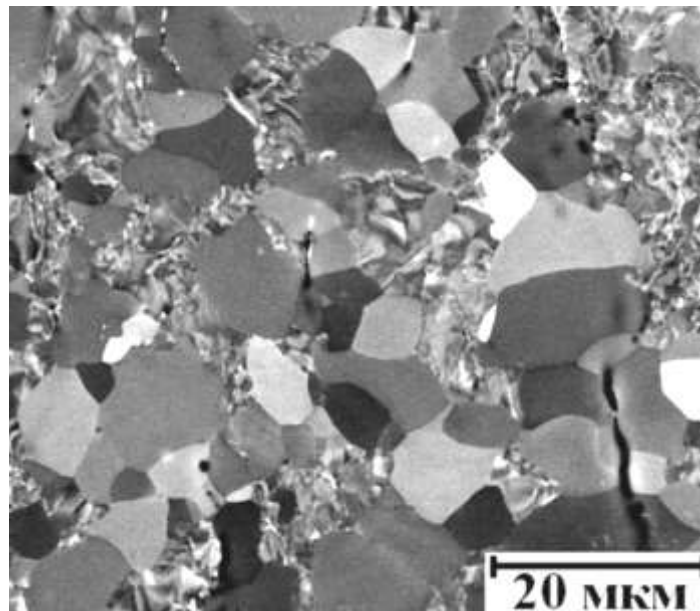


Рисунок 3.8 – Микроструктура титана марки ВТ1-0 в исходном состоянии.
Растровая электронная микроскопия

Результаты анализа EBSD свидетельствуют о том, что фрагменты микроструктуры имеют преимущественно вытянутую вдоль оси прокатки форму (рисунок 3.9). Доля большеугловых границ составляет порядка 78%. При этом средний размер зерен составляет 0,051 мкм при величине коэффициента неравноосности 0,36.

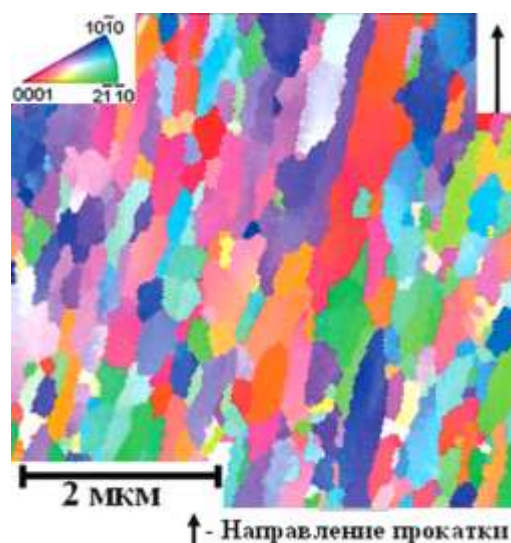


Рисунок 3.9 – Карта дифракции обратно рассеянных электронов в цветовой гамме кристаллографического треугольника ГПУ решетки титана.
Наноструктурное состояние ВТ1-0

В таблице 3.4 приведены значения предела ограниченной выносливости исследованных образцов титанового сплава ВТ1-0, полученных из экспериментальных данных, и эффективный коэффициент концентрации напряжений, рассчитанный из соотношения (3.1) для V-образного надреза, использованного в настоящей работе. Снижение пределов выносливости при наличии концентратора напряжений оценивается эффективными коэффициентами концентрации:

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma_{-1}}{\sigma_{-1K}} \quad (3.1)$$

где σ_{-1} – предел ограниченной выносливости без концентратора, σ_{-1K} – предел ограниченной выносливости с концентратором напряжений. Эта величина (3.1) характеризует чувствительность материала к надрезу.

Таблица 3.4 – Предел ограниченной выносливости при испытаниях с концентратором напряжений (надрезом) и без него, усталостная чувствительность к надрезу (K_{σ}) для титана марки ВТ1-0

Вид материала	Тип образца	σ_{-1} , МПа при $N = 1 \cdot 10^7$	$K_{\sigma} = \frac{\sigma_{-1}}{\sigma_{-1K}}$	$\frac{\sigma_{-1}}{\sigma_B}$
ВТ1-0, КЗ ($d_{cp} = 41,6$ мкм)	гладкие	350	1,8	0,7
	с надрезом	190		0,4
ВТ1-0 НС ($d_{cp} = 0,051$ мкм)	гладкие	495	2,0	0,5
	с надрезом	250		0,3

Формирование наноструктуры в титановом сплаве ВТ1-0 приводит к увеличению предела ограниченной выносливости примерно на 45–50% относительно исходного состояния как для значений, полученных при испытаниях с концентратором напряжений, так и без него. Однако к наиболее интересным результатам, полученным при испытаниях на усталость, относятся данные по чувствительности к надрезу (таблица 3.4).

Считается, что развитие трещины в материале с наноразмерной структурой при наличии концентратора напряжений должно происходить

более интенсивно, чем для крупнозернистого состояния. Полученные результаты демонстрируют, что для НС титанового сплава ВТ1-0 чувствительность к надрезу не имеет существенного отличия в значениях K_{σ} (таблица 3.4) в сравнении с крупнозернистым состоянием ВТ1-0.

Отсутствие значительного роста величины чувствительности к концентратору напряжения при увеличении предела ограниченной выносливости дает возможность повысить конструкционную прочность металлических материалов. Это открывает возможности создания из сплава ВТ1-0, с размером зерна в наномасштабном интервале, конструкций, которые ранее изготавливались только из высокопрочных легированных титановых сплавов (типа ВТ6 и ВТ16).

Таким образом, полученные оригинальные данные о чувствительности крупнозернистого титана ВТ1-0 к концентратору напряжений не совсем отвечают существующим для полностью рекристаллизованного материала, а характеризуют его частично рекристаллизованное состояние. Это в еще большей степени подтверждает предположение о ключевой роли ансамбля границ зерен в формировании механических свойств наноструктурных материалов, поскольку во многих работах за наноструктуру принимают зеренно-субзеренную смесь, в которой малоугловые границы доминируют [184].

Тем не менее следует отметить, что физическая природа сохранения невысокой чувствительности к концентратору напряжения для наноструктурного титана остается до конца не выясненной.

Установлено, что наноструктурное состояние нелегированного титана марки ВТ1-0 с преимущественно зеренной структурой (долей большеугловых границ зерен 72–75% и более) характеризуется большей пластичностью при испытаниях на кручение как гладких цилиндрических образцов, так и резьбовых конструкций (винтов для остеосинтеза дентальных имплантатов) по сравнению с соответствующей для легированных титановых сплавов с эквивалентной прочностью.

Формирование наноструктурного состояния в титане не приводит к катастрофическому увеличению чувствительности к концентратору напряжений в условиях циклического нагружения. Полученное значение величины чувствительности к концентратору напряжений при усталостных испытаниях на кручение с изгибом является типичным для крупнозернистых титановых сплавов и титана марки ВТ1-0 в частично рекристаллизованном состоянии.

В рамках проводимых исследований циклических свойств титанового сплава ВТ1-0 в различных структурных состояниях были проведены исследования морфологии поверхности разрушения сплава ВТ1-0 в крупнокристаллическом состоянии (рисунок 3.10) и наноструктурном состоянии с размером зерна 0,051 мкм (рисунок 3.11).

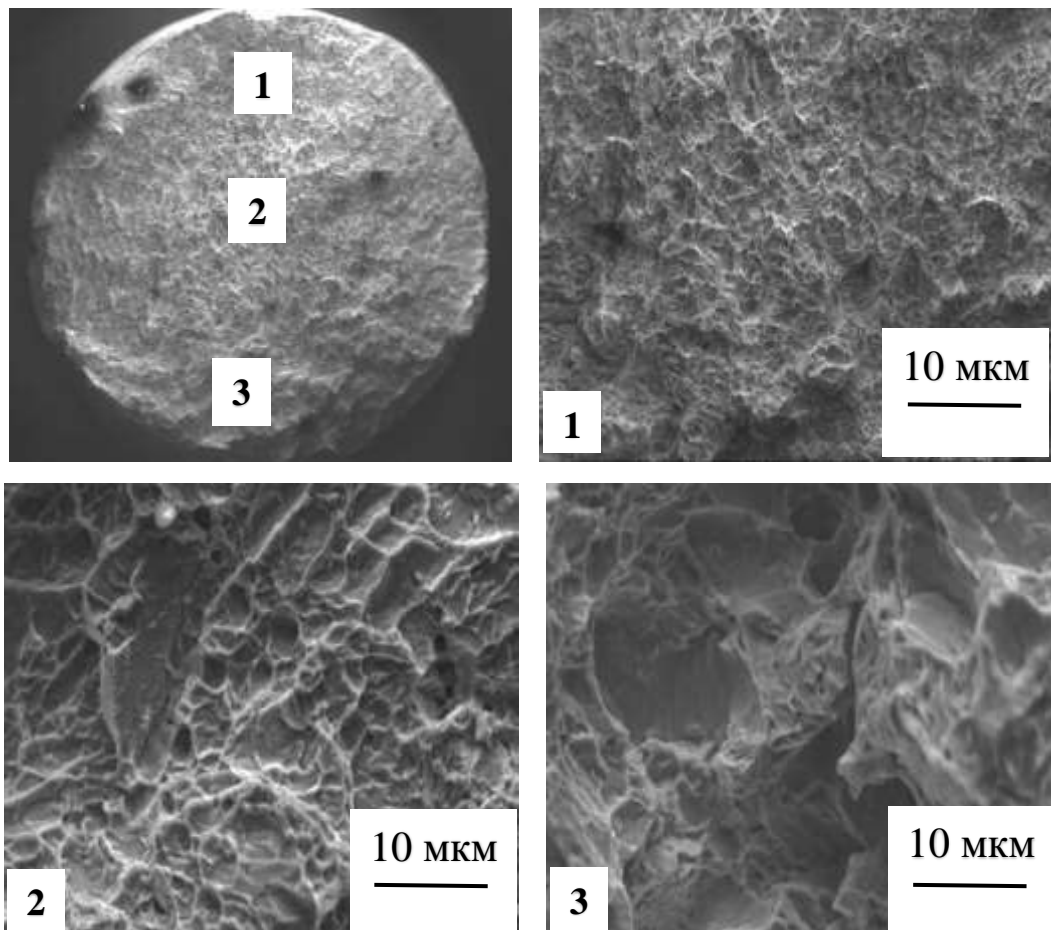


Рисунок 3.10 – Морфология поверхности разрушения сплава ВТ1-0 в состоянии поставки после усталостных испытаний: общий вид поверхности разрушения; 1 – зона очага трещины; 2 – зона усталостного развития трещины; 3 – зона долома

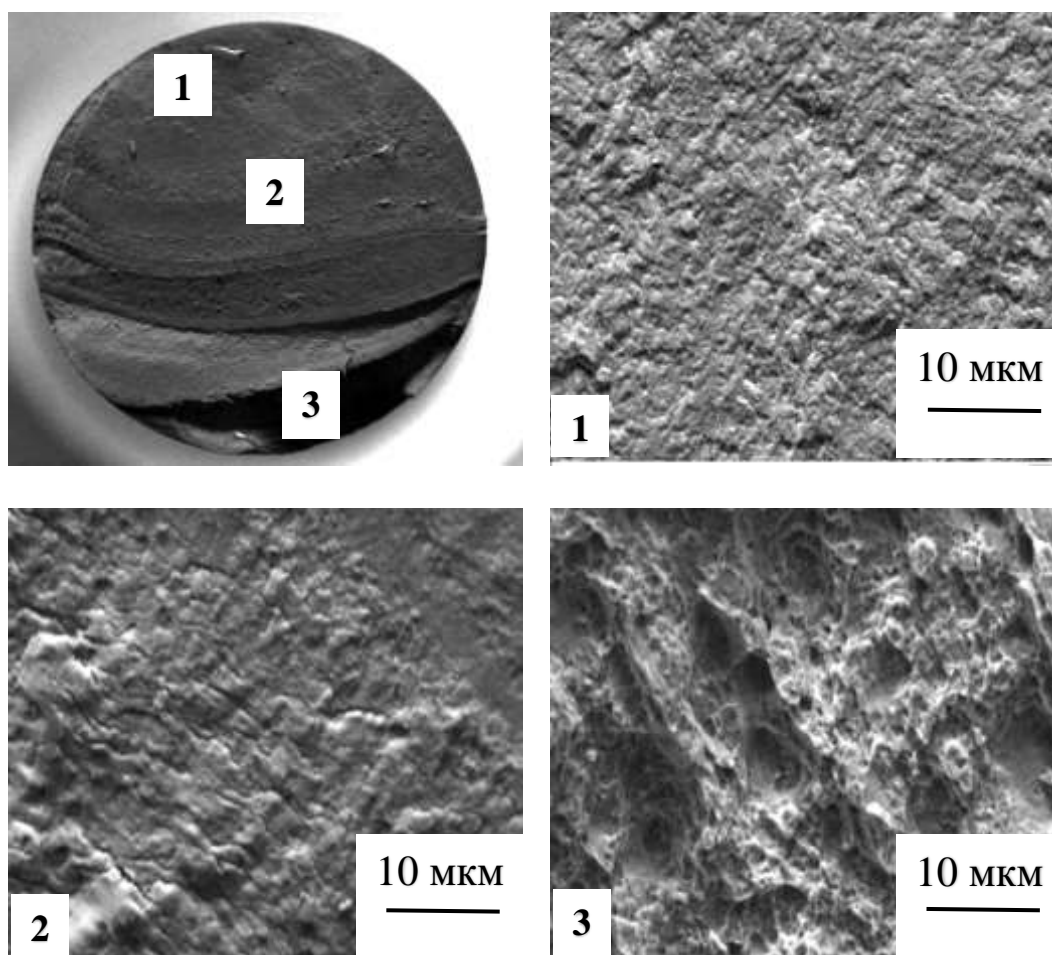


Рисунок 3.11 – Морфология поверхности разрушения сплава ВТ1-0 в УМЗ состоянии после усталостных испытаний: общий вид поверхности разрушения; 1 – зона зарождения и стабильного роста трещины; 2 – зона ускоренного роста трещины; 3 – зона долома

Таким образом, установлено повышение усталостной прочности при гигацикловых режимах нагружения для титанового сплава ВТ1-0 с УМЗ структурой. Формирование УМЗ структуры приводит к увеличению предела усталости титана ВТ1-0 в 1,5 раза в области гигацикловой усталости.

Анализ морфологии поверхности разрушения показал, что титан ВТ1-0 в крупнокристаллическом (КК) и УМЗ состояниях наблюдается аналогичное строение изломов. Разрушения УМЗ образцов титана имеет квазихрупкий характер.

Исследование структуры и фазового состава поверхностного слоя образцов, разрушенных в результате усталостных испытаний, осуществляли

методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг. Фольги готовили из пластинок, вырезанных из разрушенных образцов параллельно поверхности излома в непосредственной близости от нее.

Структура поверхностного слоя титана, разрушенного в результате усталостных испытаний, имеет тонкий (до 4,7 мкм) поверхностный слой с нанокристаллической структурой.

Средний размер зерен, формирующих данный слой, составляет $57,9 \pm 22,1$ нм. Распределение зерен по размерам близко к логарифмически нормальному. Зерна формируют разориентированные друг относительно друга слои, расположенные параллельно поверхности образца. Толщина таких слоев, в большинстве случаев, соответствует среднему размеру зерен (рисунок 3.12).

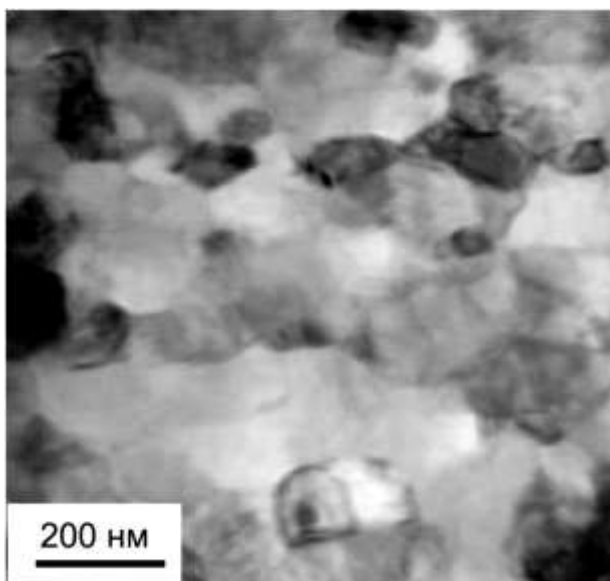


Рисунок 3.12 – Электронно-микроскопическое изображение зерен, формирующихся в поверхностном слое образца сплава BT1-0, разрушенного в результате усталостных испытаний

Прилегающий к наноструктурированному поверхностному слою объем материала имеет пластинчатую структуру и характеризуется наличием большого количества изгибных экстинкционных контуров. Данный факт свидетельствует о высоком уровне внутренних полей напряжений, приводящих к изгибу кручению кристаллической решетки материала [185,

186]. Следует отметить, что подобная нанокристаллическая структура отмечается на глубине вплоть до 7-8 мкм и формируется она в стыках исходных зерен титана.

Методами дифракционной электронной микроскопии с применением темнопольной методики и последующего индицирования микроэлектроннограмм были проведены исследования фазового состава поверхностного наноструктурированного слоя образцов, разрушенных в результате усталостных испытаний. Полученные при этом результаты представлены на рисунке 3.13.

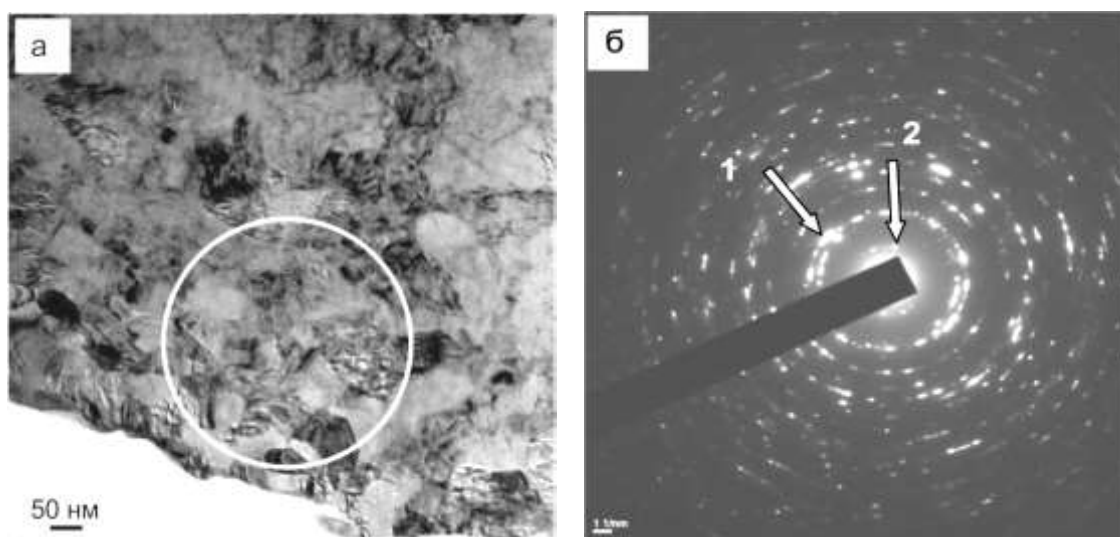


Рисунок 3.13 – Структура поперечного сечения образца сплава VT1-0, разрушенного в результате усталостных испытаний:
 а – светлопольное изображение поверхностного слоя (нижняя граница рисунка соответствует поверхности образца); б – микроэлектроннограмма, полученная с участка, выделенного на (а) овалом

Анализ микроэлектроннограммы, представленной на рисунке 3.13,а, выявил кольцевой характер ее строения. Данное обстоятельство свидетельствует, во-первых, о малом размере кристаллитов, формирующих микроэлектроннограмму, и, во-вторых, о большеугловой разориентации данных кристаллитов [187, 188], т.е. о формировании зеренно-субзеренной структуры в поверхностном слое технически чистого титана в результате усталостных испытаний.

Индицирование микроэлектронограммы, представленной на рисунке 3.13,б, свидетельствует о многофазном состоянии поверхностного слоя материала. Основной фазой является α -модификация титана, рефлекссы которой формируют кольцевую структуру. Следовательно, нанокристаллические зерна образованы α -модификацией титана. Темнопольный анализ поверхностного слоя в рефлексах кристаллической решетки α -титана выявил наличие крапчатого контраста в объеме кристаллитов. Данный факт может свидетельствовать о наличии в наноразмерных кристаллитах α -титана дефектной субструктуры.

Кроме рефлекссов α -титана на микроэлектронограмме выявлены рефлекссы окисной фазы титана. Оксиды титана располагаются в основном вдоль границ кристаллитов α -титана; частицы имеют округлую форму, размеры частиц изменяются до 10 нм. Следует отметить, что частицы оксидной фазы выявлены исключительно в поверхностном наноструктурированном слое образца.

Проведенные исследования по анализу топологии поверхности показали, что у образцов УМЗ титанового сплава ВТ1-0 с максимальная высота шероховатости поверхности составила 247,5 нм, в то время как у сплава ВТ1-0 в КЗ состоянии она находилась на уровне 32,7 нм.

3.2. Влияние параметров режима ионной имплантации на толщину имплантированного слоя титанового сплава ВТ1-0

В работе [189] авторы указывают, что «имплантат из любого искусственного материала с любым характером поверхности после внедрения в организм сразу инициирует переход фибриногена в фибрин (повреждение кровеносных сосудов и тканей) и покрывается этим фибрином. Далее в фибрин мигрируют лейкоциты, сначала нейтрофилы и лимфоциты, далее эти клетки при отсутствии инфекции заменяются моноцитами и макрофагами постепенно там появляются фибробласты и продуцируют коллаген.

Инородное тело вместе с макрофагальным валом покрывается капсулой из плотной волокнистой соединительной ткани, т.е. начинается и продолжается асептическая воспалительная реакция, индуцируемая инородным телом.

Несмотря на множество общих реакций организма на инородное тело, отдельные эффекты часто связаны со свойствами именно материала, из которого изготовлен имплантат [190]. Бактериальные инфекции являются одной из главных причин неудачной дентальной имплантации.

Титановые имплантаты, обладающие высокой антибактериальной активностью, безусловно, необходимы для профилактики инфекций, связанных с имплантацией. Продемонстрирована возможность одноступенчатой, основанной на водном растворе, процедуры формирования нанокompозитов из наночастиц серебра на поверхности изделий из титана. Титан с инкорпорированным серебром показал высокую антибактериальную активность в отношении *S. Aurex* и некоторых других микроорганизмов, а также предотвращает их адгезию [189, 191].

Для борьбы с инфекцией и профилактики формирования бактериальных биопленок исследовали возможность добавления меди в состав титановых конструкций, эффективность сравнивали с чистым титаном [189–191].

Разработанный сплав препятствовал образованию биофильмов, приводил к гибели микроорганизмов и, таким образом, подавлял бактериальную инфекцию, вызванную *Streptococcus mutans* и *P. Gingivalis*. На основании пролиферации и адгезии мезенхимальных стволовых клеток, а также оценки содержания ионов Cu^{2+} в тканях, авторы [192] делают заключение о биологической совместимости сплава меди и титана.

Наночастицы золота являются довольно привлекательным материалом для использования в качестве остеогенного агента из-за стимуляции дифференцирования остеобластов.

На основании результатов медицинских исследований [189–199] было рекомендовано содержание ионов серебра в поверхностном слое титанового сплава для предотвращения возникновения периимплантной инфекции на

границе поверхности имплантата и костной ткани рекомендуется внедрение в поверхность имплантата серебра и меди в концентрациях 7–9 и 20–25 ат.% соответственно. Указанные концентрации ионов серебра и меди могут быть достигнуты за счет использования ионной имплантации в определенном интервале значений флюенса облучения.

Наиболее эффективным способом внедрения ионов серебра и меди в поверхностный слой титанового сплава ВТ1-0 на наш взгляд является ионная имплантация.

Исследования имплантированных образцов выполняли методом вторичной масс-спектрометрии на установке «Physical Electronics» PHI-6600 SIMS System. Параллельно проводился ОЖЭ-спектрометрический анализ имплантированных слоев.

Полученные результаты показывают, что при имплантации с использованием катода из сплава 50%Cu–50%Ag и флюенсе $1,3 \cdot 10^{17}$ см⁻² глубина проникания ионов меди и серебра примерно составляет 180–220 нм.

Влияние значения флюенса имплантации на глубину проникания ионов меди и серебра исследовалось с помощью Оже-спектрометра. Концентрационные профили серебра в мишени в зависимости от значения флюенса приведено на рисунке 3.14. Содержание серебра в ионно-легированном слое титанового сплава ВТ1-0, подвергнутого имплантации ионами меди и серебра при флюенсах имплантации $1,5 \cdot 10^{17}$, $5,5 \cdot 10^{17}$ и $2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻².

Как можно заметить с увеличением флюенса облучения максимум концентрации имплантированных атомов (в данном случае меди) сдвигается в сторону больших глубин материала мишени. При этом увеличивается толщина ионно-легированного слоя: от 100 до 220 нм (рисунок 3.14).

Полученные результаты показывают, что при имплантации с использованием катода из серебра с дозой $2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻² толщина ионно-легированного слоя, обогащенного ионами серебра составил 0,21–0,26 мкм. Максимальная концентрация серебра по данным вторичной масс-

спектрометрии составляет 25, 45 и 71 ат. % при флюенсах имплантации $1,5 \cdot 10^{17}$; $5,5 \cdot 10^{17}$; $2,3 \cdot 10^{18}$ см^{-2} соответственно.

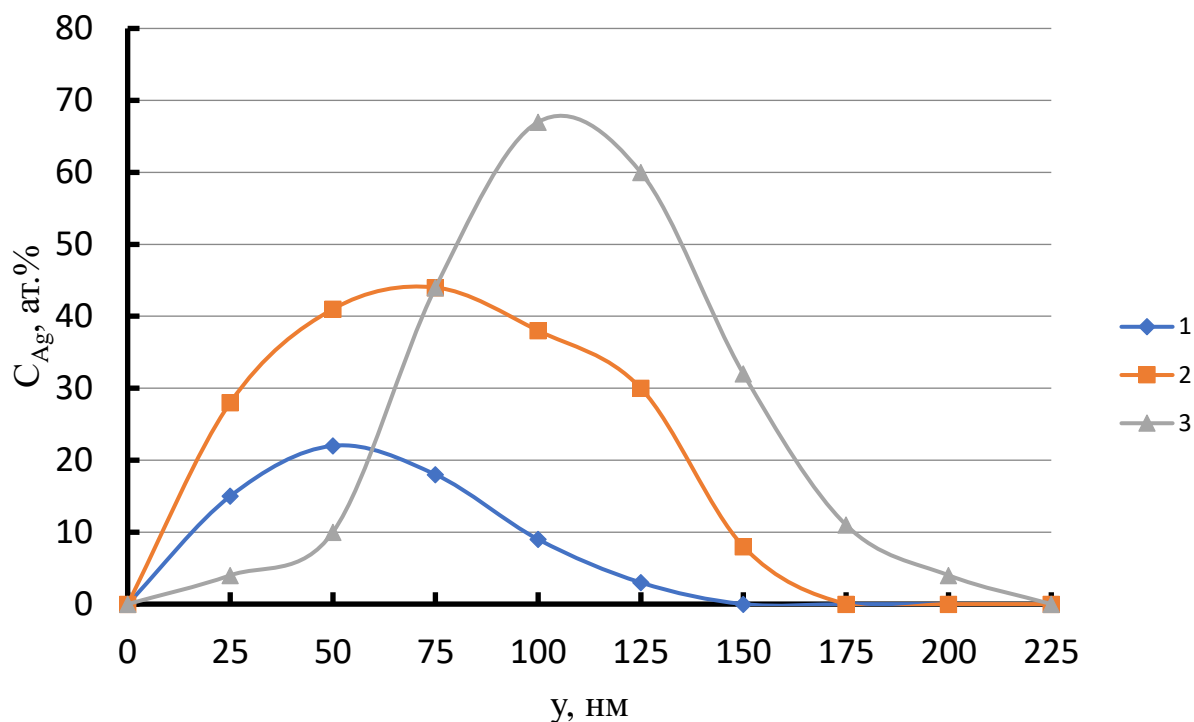


Рисунок 3.14 – Концентрационные профили серебра в имплантированном слое сплава VT1-0 при флюенсе облучения, см^{-2} :
1 – $1,3 \cdot 10^{17}$; 2 – $5,5 \cdot 10^{17}$; 3 – $2,3 \cdot 10^{18}$

Концентрационные профили меди в имплантированном слое мишени из титанового сплава VT1-0 аналогичны профилям распределения серебра. Концентрационные пики меди располагаются на расстоянии 150–250 нм от поверхности мишени. Максимальная концентрация меди составляет 34, 51 и 77 ат.% при флюенсах имплантации $1,3 \cdot 10^{17}$; $5,5 \cdot 10^{17}$; $2,3 \cdot 10^{18}$ см^{-2} соответственно.

Таким образом, при увеличении значения флюенса облучения мишени из титанового сплава VT1-0 наблюдается увеличение толщины ионно-легированного слоя, что отражено в таблице 3.5.

Отчетливо прослеживается тенденция к увеличению глубины ионно-легированного слоя при увеличении значения флюенса. Так при флюенсе $2,3 \cdot 10^{18}$ см^{-2} отмечается наибольшая глубина проникания ионов в мишень.

Таблица 3.5 – Параметры ионно-легированного слоя мишени из титанового сплава VT1-0 при различных значениях флюенса облучения ионами серебра и меди

Флюенс имплантации, см ⁻²	Средний размер зерна 765 нм			Средний размер зерна 51 нм		
	Концентрация элементов, ат. %		Толщина ионно-легированного слоя, нм	Концентрация элементов, ат. %		Толщина ионно-легированного слоя, нм
	серебро	медь		серебро	медь	
$5 \cdot 10^{16}$	26	19	70	15	11	350
$1,3 \cdot 10^{17}$	37	25	180	21	15	550
$5,5 \cdot 10^{17}$	45	38	320	27	20	700
$2,3 \cdot 10^{18}$	56	44	550	38	33	850

Отчетливо прослеживается тенденция к увеличению глубины ионно-легированного слоя при увеличении значения флюенса. Так при флюенсе $2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻² отмечается наибольшая глубина проникания ионов в мишень.

Установлено, что в процессе ионной имплантации титанового сплава VT1-0 с различным размером зерна в ионно-легированном слое формируется область с повышенной их содержанием (пик концентрации) внедряемых ионов меди и серебра (рисунок 3.15).

Наряду с ростом глубины ионно-легированного слоя проявляются тенденция к смещению положения уровня с максимальной концентрацией внедренных примесных атомов вглубь мишени. Причем эта тенденция более четко проявляется для атомов меди.

Наряду со смещением вглубь мишени положения уровня с максимальной концентрацией примесных атомов с увеличением значения флюенса увеличивается абсолютная величина этого максимума. Так для серебра (рисунок 3.14) в относительных единицах интенсивности вторичных ионов при увеличении флюенса с $1,3 \cdot 10^{17}$ до $2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻² увеличивается с 21 до 63 единиц.

Помимо величины флюенса на глубину проникания примесных атомов в мишень существенное влияние оказывает температуры нагрева имплантируемого образца.

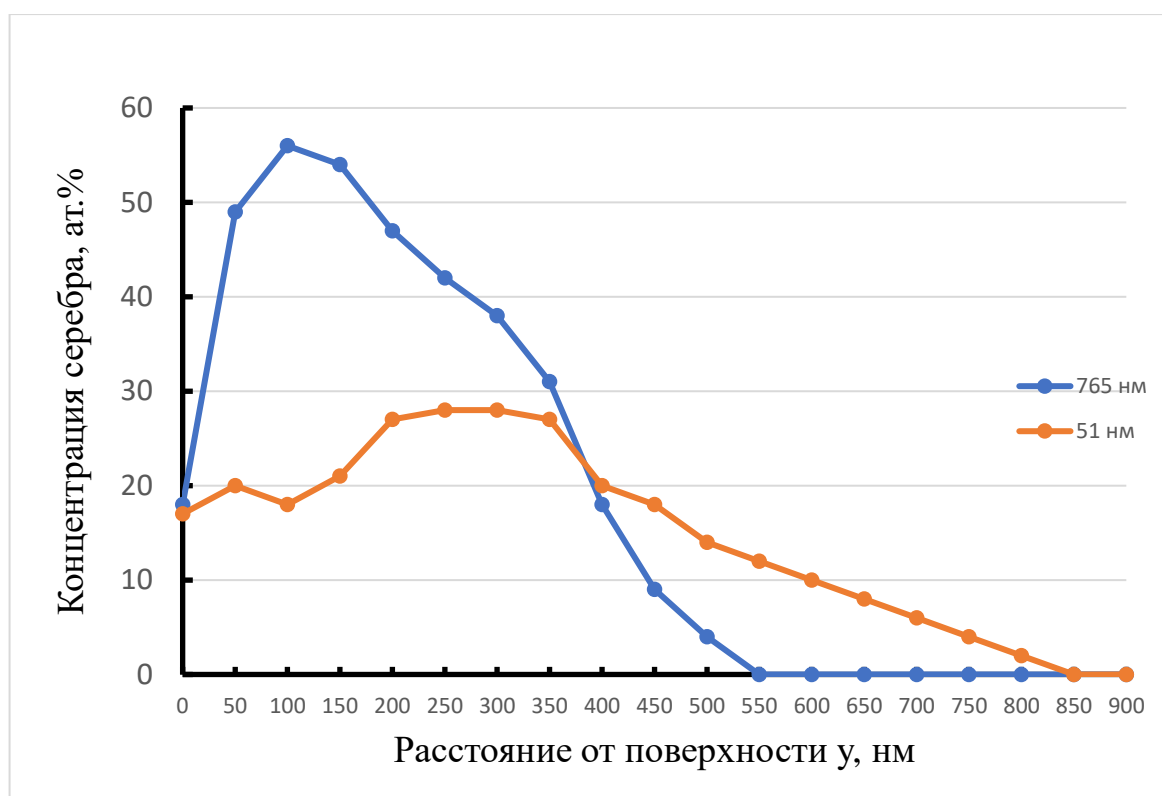


Рисунок 3.15 – Концентрационные ОЖЭ-спектры легирующего элемента – серебра в поверхностных слоях сплава ВТ1-0 с различной зеренной структурой (флюенс имплантации $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$)

Эксперименты по имплантации с вакуумным нагревом имплантируемых образцов были проведены совместно с АО «Торий» на оборудовании для ионной имплантации «ДИАНА». Данная установка дополнительно была дополнительно укомплектована специальным приспособлением, через зажимы которого и облучаемый образец пропускался электрический ток. Температура образца замерялась с помощью пирометра помещенного в вакуумную камеру установки.

Цикл работы установки был синхронизирован так, что при падении заданной температуры менее, чем на 10 градусов от заданного значения происходило отключение источника ускоренных ионов и через образец пропускали электрический ток. Образец нагревался за счет выделения тепла на его сопротивлении при прохождении электрического тока и температура его повышалась.

По достижении температуры, превосходящей значение заданной температуры на 10 °С, электрический ток отключался и вновь возобновлялось облучение исследуемого образца потоком ионов. Поэтому температуры нагрева образца при которой определялась концентрация примесных ионов и толщина ионно-легированного слоя являлась серединой интервала в 20 °С.

Исследования по имплантации меди и серебра в титановый сплав ВТ1-0 проводилось также при нагреве в диапазоне температур 300–600 °С. Пространственное распределение меди и серебра глубине титановой мишени изучалось методом просвечивающей электронной микроскопии поперечного микрошлифа с применением микроскопа JEOL JEM-2100F.

Экспериментально установлено, что при температурах облучения в пределах от 300 до 500 °С практически отсутствует диффузия меди и серебра в глубинные слои мишени и превалирует концентрация примесных атомов в пределах ионно-легированного слоя.

Анализ образца, обработанного при температуре 600 °С, так же показал более глубокое легирование титанового сплава ВТ1-0 медью (рисунок 3.16).

Увеличение глубины проникания имплантируемых ионов в мишень связано с усилением диффузионных процессов при повышении температуры нагрева облучаемой мишени. Это положение хорошо согласуется с изменением концентрации меди в ионно-легированном слое титанового сплава ВТ1-0 в зависимости от температуры нагрева мишени в процессе облучения ионами меди и серебра (рисунок 3.17).

Полученные результаты свидетельствуют, что с повышением температуры нагрева мишени от 100 до 500 °С вызывает снижение концентрации меди в ионно-легированном слое. Отмечается, что дальнейшее увеличение температуры нагрева мишени до 600 °С приводит к резкому сокращению концентрации меди в ионно-легированном слое.

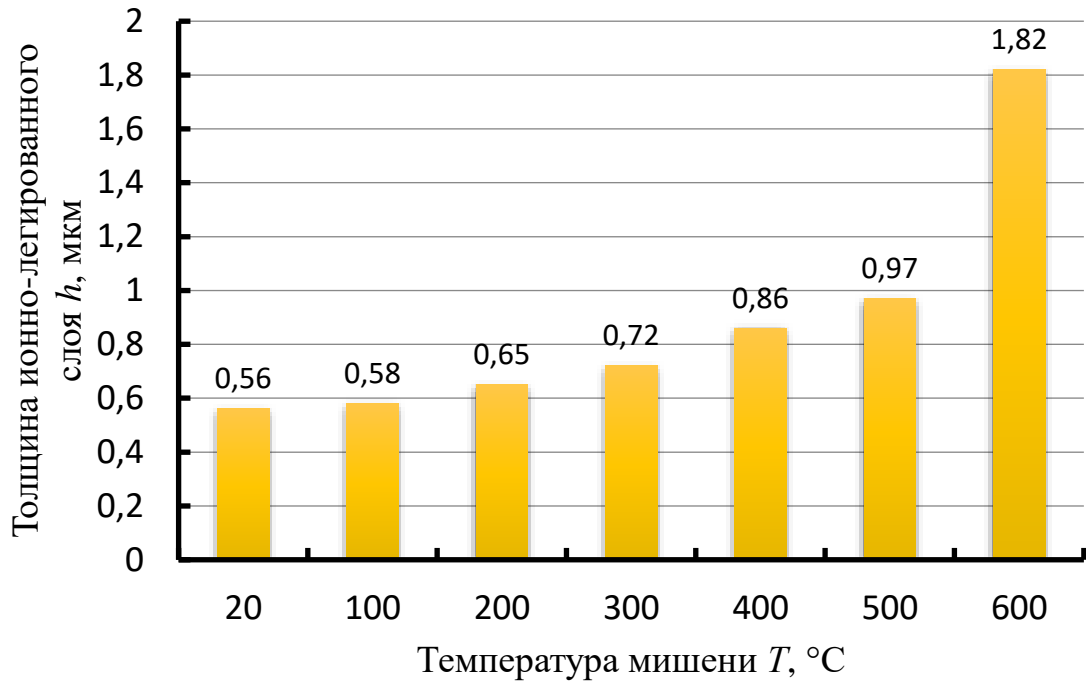


Рисунок 3.16 – Влияние температуры нагрева мишени из сплава ВТ1-0 при имплантации на толщину ионно-легированного слоя (флюенс имплантации $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$)

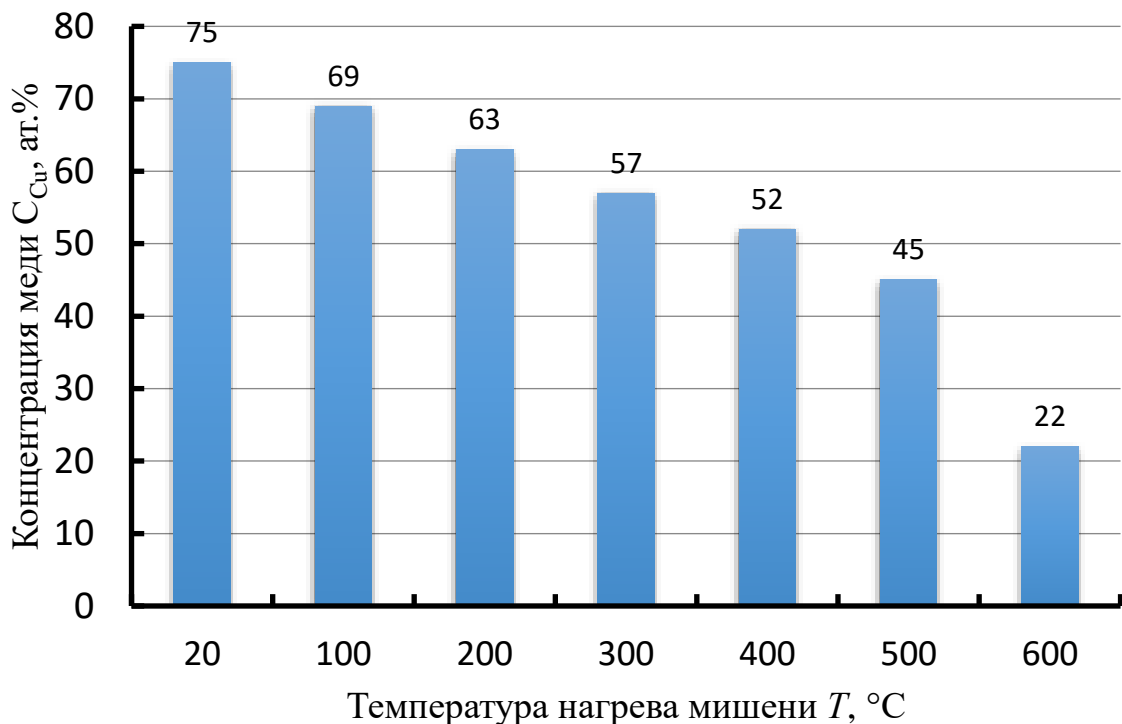


Рисунок 3.17 – Влияние температуры нагрева мишени из сплава ВТ1-0 на концентрацию ионов меди в ионно-легированном слое (флюенс имплантации $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$)

Таким образом, можно заключить, что повышение температуры мишени при имплантации способствует увеличению глубины ионно-легированного слоя при одновременном снижении концентрации атомов имплантированной примеси в нем.

3.3. Микроструктура имплантированного слоя титанового сплава ВТ1-0

Исследование микроструктуры имплантированного слоя титанового сплава ВТ1-0 со средним размером зерна 41,6 мкм было выполнено с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Сканирование зонда осуществлялось под углом 90° к плоскости расположения ионно-легированного слоя (рисунок 3.18). Для выполнения исследований применялась методика прямого разрешения кристаллической решетки.

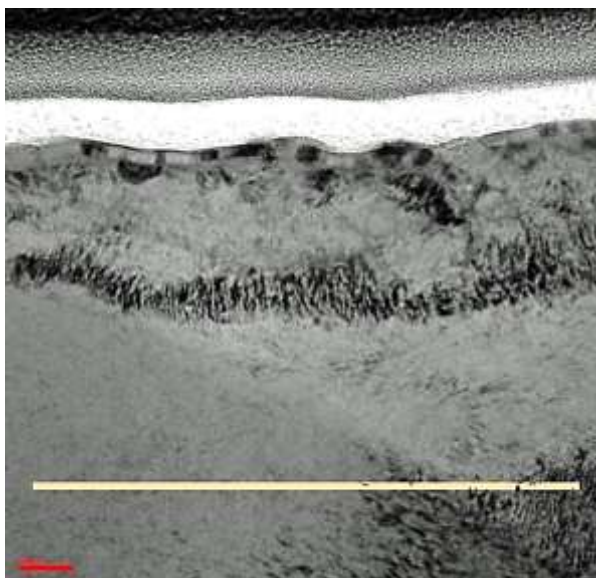


Рисунок 3.18 – Максимальная глубина проникания ионов меди и серебра в сплав ВТ1-0 при имплантации с флюенсом $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (около 590 нм)

Применяемая методика позволяет определить кластерное строение исследуемого образца, которое вполне может формироваться в результате фазового перехода облучаемых зон сплава ВТ1-0 из аморфного состояния в кристаллическое.

Необходимо учитывать, что аморфное состояние представляется полностью разупорядоченным атомов различных сортов (в данном случае атомов титана и серебра). Кластер же является первичным кристаллом емкостью порядка 1000 атомов. В представленном исследовании в качестве аморфного индикатора микроструктуры выступало специально наносимое платиновое покрытие, которое на фотографии представлено в виде белой полосы.

В результате дифракции электронов зондового пучка электронного микроскопа происходит формирование специальной точечной картины.

Дифракционная картина от участка ионно-легированного слоя мишени из сплава ВТ1-0 диаметром около 1 мкм представлена на рисунке 3.19, *а*. На приведенном изображении отчетливо выделяется точечная картина рефлексов, формирующие четкие кольцевые структуры.

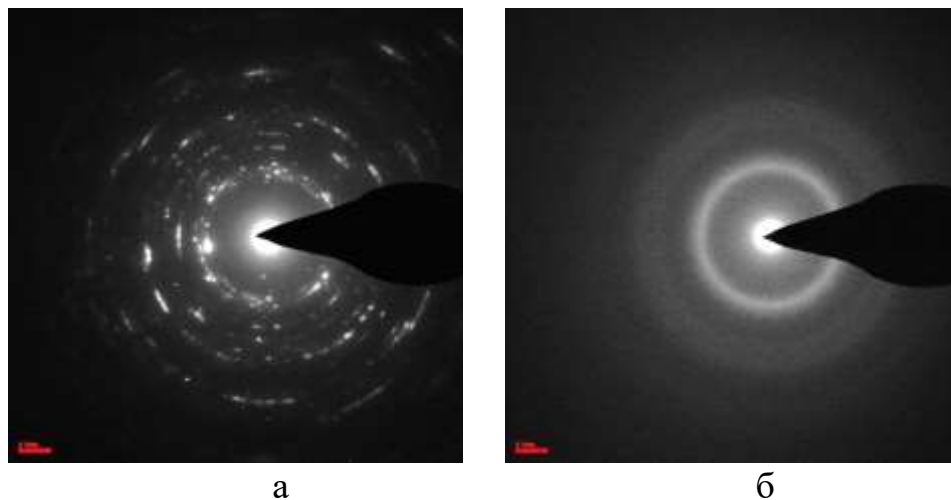


Рисунок 3.19 – Дифракционные картины различных участков имплантированного слоя сплава ВТ1-0:

а – с поперечного сечения ионно-легированного слоя; *б* – с аморфной структуры платинового покрытия

Размытие отдельных отражений проявляется в основном в азимутальном направлении. Такое размытие свидетельствует о присутствии субструктуры с малыми углами разориентировки между соседствующими субзернами [200–202].

Упорядоченные сечения, свойственные для обратной кристаллической решетки, а также присутствие их поворотов являются следствием высокоугловых границ субзерен.

Аморфное состояние вещества не формирует выраженных точечных эффектов, присутствуя на электронограмме рассеяния электронов в форме гало (рисунок 3.19, б).

При имплантации ионов меди и серебра в α -фазу титана возникают искажения кристаллической решетки мишени с формированием полей упругих напряжений.

Возникающие поля упругих напряжений в кристаллической решетке мишени из титанового сплава VT1-0 инициируют возникновение вихревых структур, являющихся следствием поворота отдельных субзерен в микроструктуре.

Это позволяет принять в качестве основной причины формирования кластеров из имплантированных атомов присутствие локальных поворотов кристаллической решетки мишени в пределах синтезированной вихревой структуры.

Так как процесс ионной имплантации ионами меди и серебра является процессом, пролонгированным во времени, то инициация начального локального поворота элементарного объема кристаллической решетки происходит в полном соответствии с законом Фарадея–Ленца. В результате этого вокруг начального вихря будет образована вихревая кольцевая структура.

Следствием локальных поворотов элементов кристаллической решетки мишени является формирование нанодвойников в головной части мартенситной иглы. Картина формирования нанодвойников представлена на рисунке 3.20.

Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, выявили существенное изменение скалярной плотности дислокаций и дислокационной структуры в подслое, который

непосредственно расположен под ионно-легированным слоем. Установлено, что ионная имплантация серебра вызывает эволюцию как скалярной плотности дислокаций, так и дислокационной структуры облученной мишени.

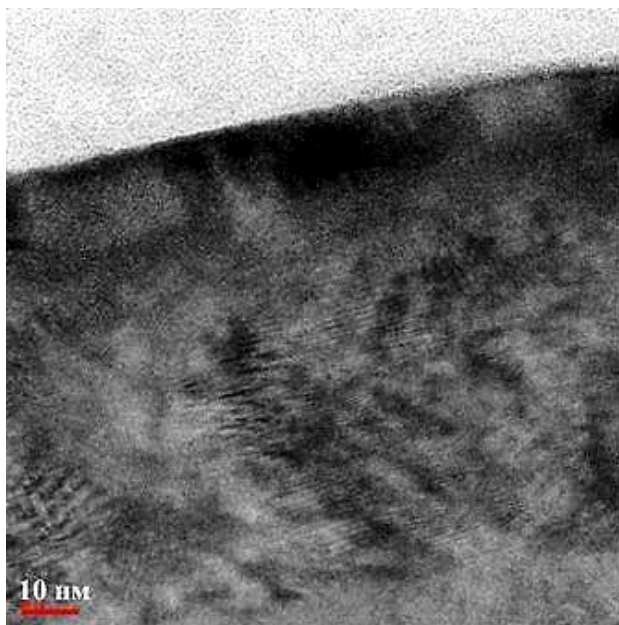


Рисунок 3.20 – Нанодвойниковая микроструктура в ионно-легированном слое сплава VT1-0 после облучения ионами меди и серебра с флюенсом $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

Исследованиями установлено, что имплантация меди и серебра в мишень из титанового сплава VT1-0 вызывает существенный рост скалярной плотности дислокаций, преимущественно в поверхностном подслое, который непосредственно расположен под ионно-легированным слоем. В титановом сплаве VT1-0 после шлифования и до облучения скалярная плотность дислокаций находилась на уровне $4,25 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Облучение мишени из сплава VT1-0 ионами меди и серебра с флюенсом $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к росту скалярной плотности дислокаций до $6,8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение флюенса облучения ионами меди и серебра до $5,5 \cdot 10^{17}$ и $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ вызывает рост скалярной плотности дислокаций до $8,4 \cdot 10^9$ и $1,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, соответственно.

Помимо общего повышения скалярной плотности дислокаций под влиянием ионной имплантации меди и серебра в материале мишени из

титанового сплава ВТ1-0 происходит коренная перестройка дислокационных субструктур. Происходит переход от хаотических скоплений дислокаций (рисунок 3.21, а) до клубковых образований (рисунок 3.21, б).

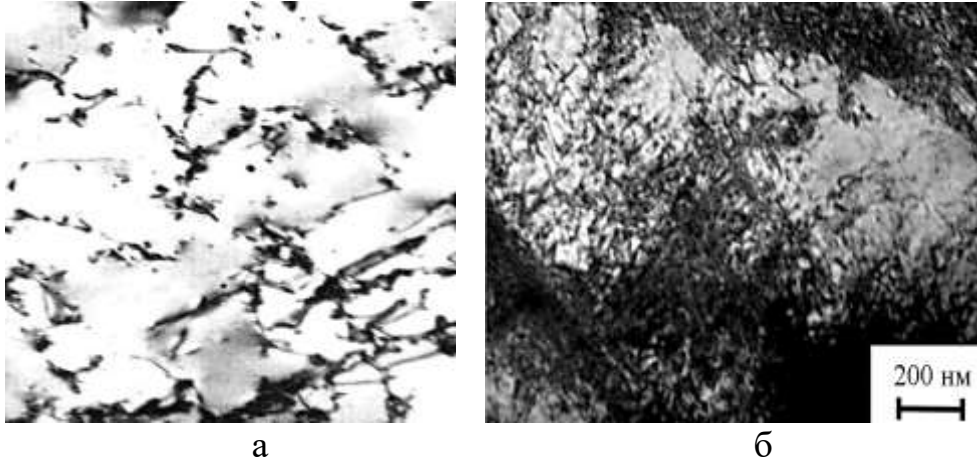
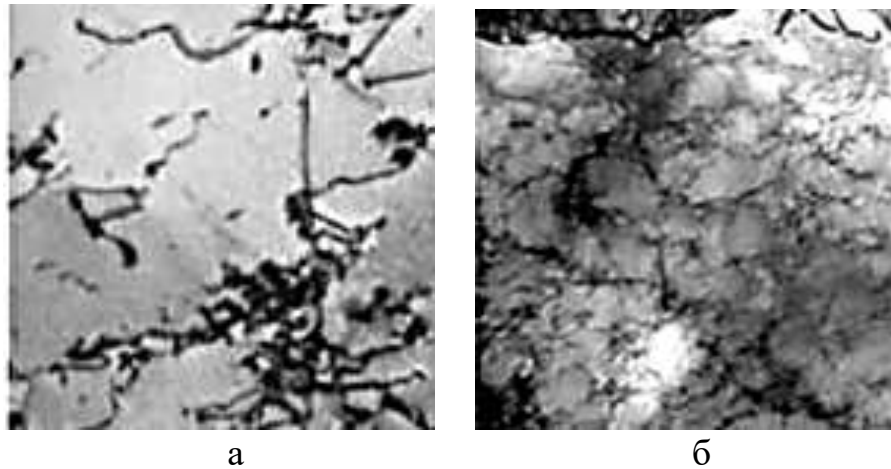


Рисунок 3.21 – Хаотичные скопления дислокаций (а) до имплантации и клубковая дислокационная структура (б) после облучения мишени из сплава ВТ1-0 медью и серебром с флюенсом $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

Эксперименты показали, что изменение скалярной плотности дислокаций и характера дислокационной субструктуры в целом наблюдается по мере углубления в материал облученной мишени. На рисунке 3.22 приведено изменение дислокационной субструктуры по мере углубления от облученной поверхности с материал мишени из сплава ВТ1-0.



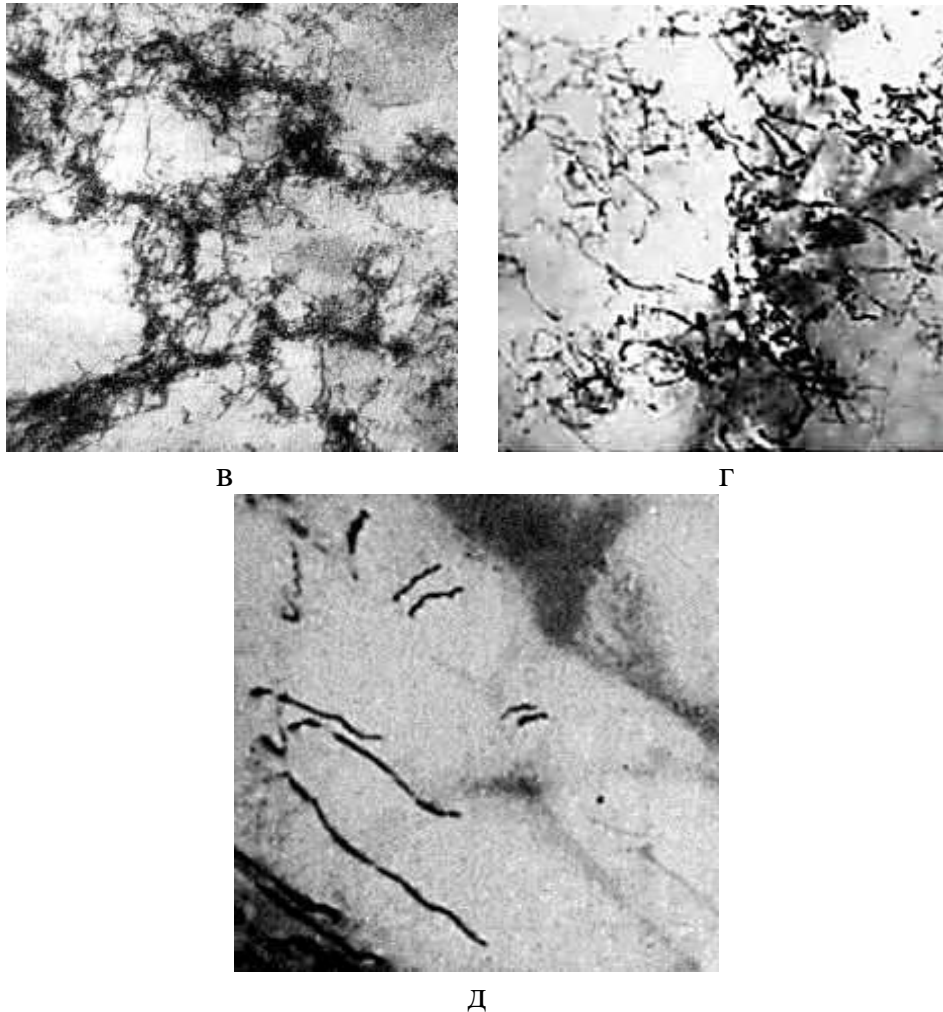


Рисунок 3.22 – Изменение дислокационной структуры по мере углубления в материал мишени на различное расстояние от поверхности, мкм: *a* – 0,6; *б* – 11; *в* – 222; *г* – 41; *д* – 89 (x18 000)

Также отмечается изменение типа дислокационных субструктур в пределах поверхностного подслоя, расположенного непосредственно под ионно-легированным слоем, в направлении от облученной поверхности вглубь мишени.

Ближе к ионно-легированному слою располагаются ячеистые и ячеисто-сетчатые субструктуры. В более глубинных слоях мишени характер субструктуры изменяется на клубковый и сетчатый. И наконец, в областях, куда не распространяется воздействие ионной имплантации отмечаются хаотичные субструктуры, свойственные для основного металла ВТ1-0 в необлученном состоянии.

Таким образом, при имплантации титанового сплава ВТ1-0 ионами меди и серебра под ионно-легированным слоем располагается подслой с увеличенной скалярной плотностью дислокаций. Глубина проникания ионов меди и серебра при применяемых значениях флюенса имплантации составляет 0,15–0,56 мкм. Толщина подслоя с измененной дислокационной структурой может достигать 55–95 мкм.

Проведенные исследования показали, что в облученном сплаве ВТ1-0 по мере удаления от поверхности обработанного образца вглубь материала формируется градиентная структура, состоящая из 5 различных слоев: 1 – оксидный слой; 2 – ионно-легированный слой; 3 – слой с измельченной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой с исходной зеренной структурой.

Толщина всех слоев градиентной структуры сплава ВТ1-0 после имплантации представлена в таблице 3.6. Из таблицы видно, что все слои градиентной структуры различаются протяженностью: чем дальше удален слой от поверхности облученного образца (чем больше номер слоя), тем больше толщина слоя.

Таблица 3.6 – Классификация и толщина слоев градиентной структуры сплава ВТ1-0 после имплантации ионами меди и серебра

Номер слоя	Классификация слоев после имплантации	Толщина слоя, мкм
1	Оксидная пленка	0,09
2	Ионно-легированный слой	0,35
3	Слой с измельченной зеренной структурой	1,06
4	Слой с измененной дислокационной структурой	570
5	Слой с исходной зеренной структурой	1700

В работе [203] показано, что «характер дислокационных субструктур, которые формируются при имплантации сплава ВТ1-0 ионами меди и серебра, подобен характеру дислокационных субструктур, формирующихся в металлах

при их пластической деформации на 15%. Следует также отметить, что дислокационные субструктуры, которые формируются в мишени при ионной имплантации серебра, являются неориентированными».

При углублении в мишень наблюдается постепенное изменение скалярной плотности дислокаций. Максимальные значения скалярной плотности дислокаций располагаются на расстоянии 11–16 мкм от облученной поверхности. Увеличение флюенса имплантации меди и серебра вызывает увеличение как скалярной плотности дислокаций, так и толщины указанного подслоя в целом.

Следует отметить, что в поверхностном подслое мишени, после ионной имплантации, возникновения дислокаций обуславливается вследствие пластической деформации подслоя при изгибе мишени под действием ускоренных потоков ионов и инжекции дислокационных петель из ионно-легированного слоя в подслоя [204].

3.4. Влияние химического состава и технологии изготовления катодов имплантера на толщину ионно-легированного слоя

На толщину ионно-легированного слоя помимо параметров режима имплантации оказывает влияние химический состав материала катода имплантера и технология его получения. Для исследования этого вопроса были изготовлены катоды методом плавления из меди и серебра с соотношением компонентов 50:50. Катод такого же состава был изготовлен методом порошковой металлургии. Катод, выполненный методом порошковой металлургии, был получен смешиванием порошков этих металлов, прессованием и спеканием.

Затем была проведена имплантация мишени из сплава ВТ1-0 с флюенсом имплантации $1,5 \cdot 10^{17}$, $5,5 \cdot 10^{17}$, $2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻² и с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии были определены толщина ионно-легированного

слоя и концентрация меди и серебра в нем. Полученные результаты приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Влияние технологии получения катода имплантера и флюенса имплантации на толщину ионно-легированного слоя

Химический состав материала катода имплантера	Метод получения материала катода имплантера	Глубина проникания ионов (толщина ионно-легированного слоя), нм		
		Флюенс имплантации, см ⁻²		
		1,5•10 ¹⁷	5,5•10 ¹⁷	2,3•10 ¹⁸
50%Cu+50%Ag	Сплавление	205	350	580
	Спекание порошков	195	318	504

Анализ приведенных в таблице 3.7 данных показывает, что при всех значениях флюенса имплантации толщина ионно-легированного слоя при использовании катода имплантера, изготовленного методом сплавления компонентов превышает при аналогичных значениях флюенса толщину ионно-легированного слоя для катода, полученного порошковой металлургией.

Указанное различие в толщине ионно-легированного слоя возрастает с увеличением флюенса имплантации и при флюенсе 2,3•10¹⁸ см⁻² составляет 12–13%.

С технологической точки зрения представляет интерес исследование влияния концентрации серебра и меди в материале катода имплантера и их концентрация в ионно-легированном слое в зависимости от значения флюенса имплантации. Для проведения таких исследований использовались катоды изготовленные из порошков меди и серебра с различной концентрацией компонентов. При облучении мишени из титанового сплава ВТ1-0 использовался флюенс имплантации 5,5•10¹⁷ см⁻².

Следует отметить, что изменение концентрации компонентов в материале катода имплантера не вызывает существенного изменения толщины ионно-легированного слоя для выбранного значения флюенса имплантации.

В тоже время соотношение компонентов в материале катода имплантера существенно влияет на их концентрацию в пределах ионно-легированного слоя. Полученные с помощью Оже-спектрометрии результаты приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Влияние содержания меди в материале катода имплантера на ее концентрацию в ионно-легированном слое титанового сплава ВТ1-0 (флюенс имплантации $5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$)

Максимальная концентрация элементов в ионно-легированном слое сплава ВТ1-0	Содержание меди в материале катода имплантера, мас.%										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Серебро, ат.%	77	72	64	58	52	45	33	26	16	9	0
Медь, ат.%	0	4	11	23	44	51	55	59	61	63	67

Из приведенных результатов измерений видно, что повышение содержания элемента в материале катода имплантера вызывает увеличение его концентрации в пределах ионно-легированного слоя сплава ВТ1-0.

Можно отметить, что повышение флюенса имплантации будет вызывать повышение концентрации элементов катода имплантера в ионно-легированном слое мишени и наоборот.

Поэтому для проведения дальнейших исследований будет удобно использовать материала катода имплантера с содержанием легирующих элементов 50%Cu–50%Ag, а концентрацию меди и серебра в ионно-легированном слое изменять за счет варьирования флюенса имплантации и ускоряющего напряжения пучка ионов.

3.5. Влияние размера зерна мишени из сплава ВТ1-0 на параметры ионно-легированного слоя при имплантации

Физико-механические свойства сплава ВТ1-0 во многом определяются размером зерна в структуре исходной заготовки дентального имплантата. Поэтому в рамках проводимых исследований изучалось влияние размера зерна в заготовке дентального имплантата на свойства материала.

Для формирования УМЗ состояния к заготовкам технически чистого титана применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (abc-прессование) в сочетании с прокаткой [205].

Температура прессования при каждом цикле оставалась постоянной, но при переходе от предыдущего цикла к следующему уменьшалась ступенчато в интервале (500 – 400) К. Скорость деформации при прессовании составляла (10^{-2} – 10^{-1}) с⁻¹. Величина деформации при однократном прессовании составляла (40–50)%. При каждом последующем прессовании образец поворачивали на 90°.

После этапа прессования заготовки титана деформировали многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре. Величина накопленной деформации при прокатке составляла $e = 0,56$.

Для получения разного размера зерна образцы отжигались в атмосфере аргона при температурах 573; 673; 723; 743; 773; 823 К в течение 1 часа. Средние размеры зерен образцов приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Размеры зерна в исходном состоянии (перед имплантацией) сплава ВТ1-0

Маркировка	Температура отжига, К	Продольный размер зерна, мкм	Поперечный размер зерна, мкм	Коэффициент анизотропии
А	1073	165	137	1,2
Б	973	17,5	9,7	1,8
В	773	3,73	1,2	3,1
Г	673	0,51	0,09	5,6

Самая равновесная структура соответствует сплаву ВТ1-0 с крупным размером зерна, который не подвергался равноканальному прессованию, показана на рисунке 3.23.

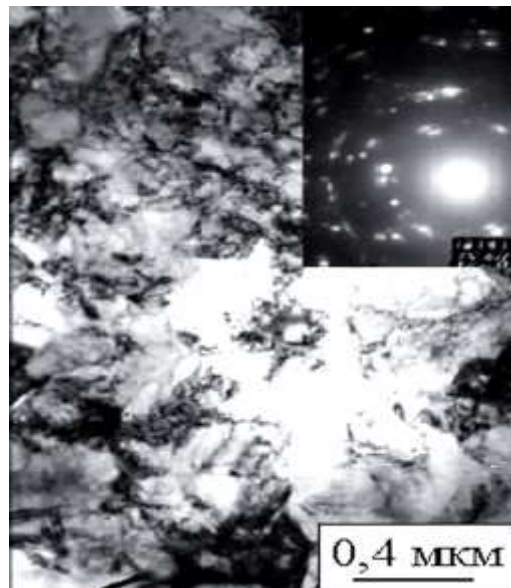


Рисунок 3.23 – Микроструктура крупнозернистого титана ВТ1-0-, полученная с помощью электронного микроскопа

После использования температуры отжига до 400 °С 1 час происходит увеличение размера зерна, как продольного, так и поперечного. Границы зерен становятся более четкими, увеличивается поперечный размер экстинкционных контуров, что говорит о снижении уровня внутренних напряжений (рисунок 3.24,*а*). Появляются более мелкие зерна. Поперечный размер зерна уменьшился до 0,09 мкм, по масштабной классификации данное структурное состояние соответствует ультрамелкозернистому (УМЗ) состоянию.

После отжига 700 °С в течение 1 часа (рисунок 3.24,*б*) количество крупных зерен возрастает. Зеренная структура становится более изотропной. Коэффициент анизотропии уменьшается до ~ 1,8. Поперечный размер зерна увеличивается до 9,3 мкм. Большинство зерен освобождается от дислокаций. Становится больше крупных зерен, а мелкие зерна располагаются в их стыках.

Проведенные исследования показали, что увеличение флюенса имплантации меди и серебра в сплаве ВТ1-0 в различных состояниях приводит к увеличению толщины оксидной пленки.

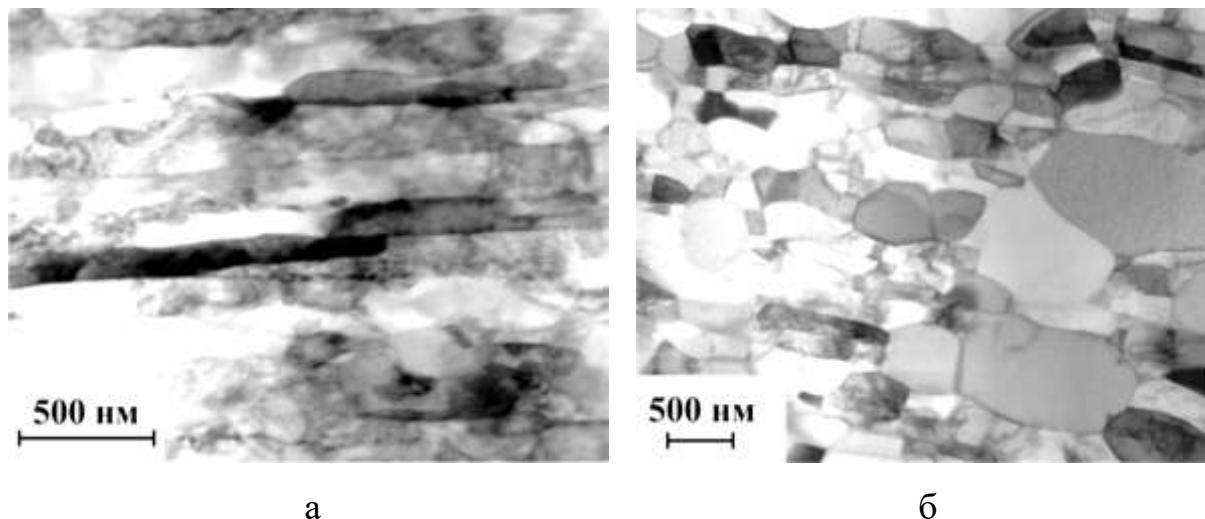


Рисунок 3.24 –ПЭМ-изображение микроструктуры сплава ВТ1-0 после отжига: а – 400 °С, 1 час.; б – 500 °С, 1 час.;

Согласно данным Оже-спектроскопии (рисунок 3.25), в имплантированном слое сплава ВТ1-0 с ультрамелкодисперсной структурой максимальная концентрация внедренной примеси серебра составляет порядка 28% (ат.), при этом толщина всего имплантированного слоя достигает 750–800 нм.

При имплантации сплава ВТ1-0 с размером зерна 3,73 и 17,5 мкм отмечается постепенное уменьшение толщины ионно-легированного слоя до 700 и 550 нм соответственно. Можно также отметить, что максимальная концентрация серебра достигает своего максимума 65 ат % для варианта облучения материала со средним размером зерна 17,5 мкм.

В таблице 3.10 представлена зависимость среднего размера зерна по мере удаления от поверхности имплантированного образца в исследуемом сплаве ВТ1-0 со средним размером зерна 0,51 мкм. Видно, что ионная имплантация приводит к уменьшению как продольного, так и поперечного размеров зерен.

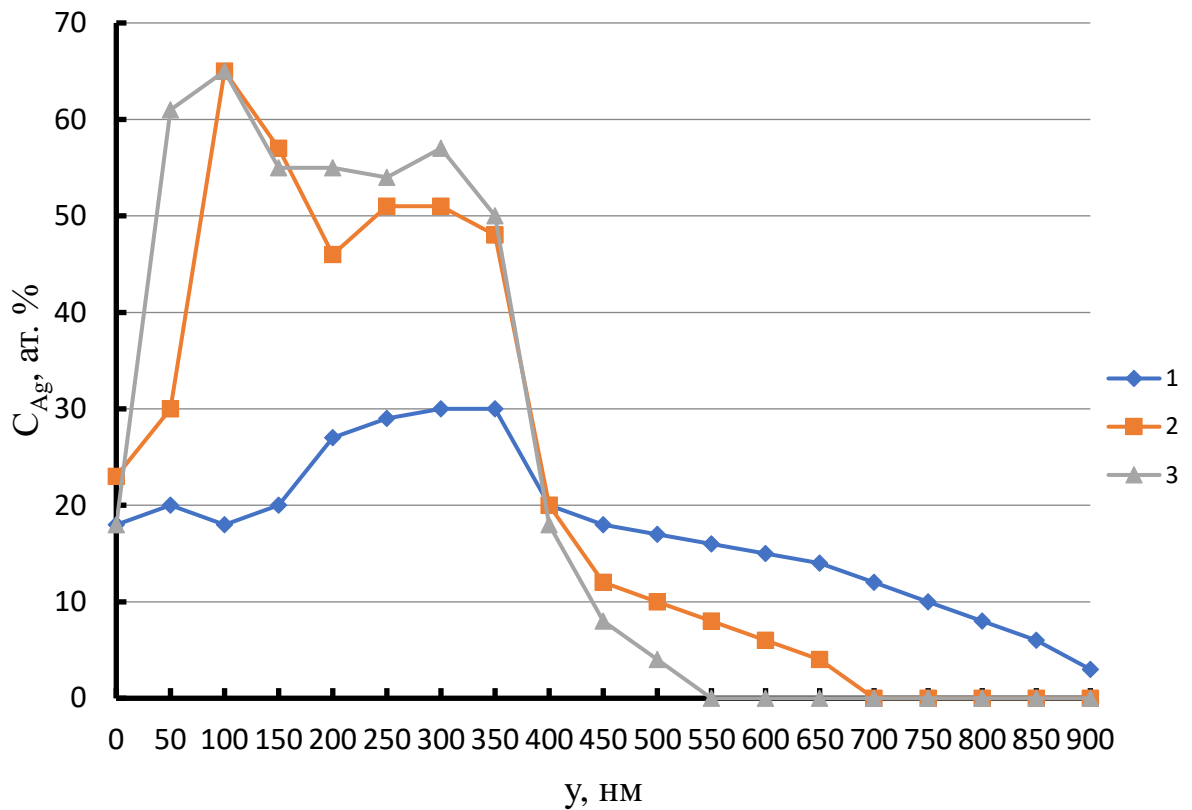


Рисунок 3.25 – Концентрационные ОЖЭ-спектры легирующего элемента – серебра в поверхностных слоях сплава ВТ1-0 с различной зеренной структурой (флюенс имплантации $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$):
1 – 0,51 мкм; б – 3,73 мкм; в – 17,5 мкм

Таблица 3.10 – Влияние имплантации на изменение среднего размера зерна сплава ВТ1-0 по мере удаления вглубь материала

Размер зерна, нм	Номера слоев градиентной структуры				
	1	2	3	4	5
	Расстояние от поверхности, мкм				
	0–0,1	0,1–0,5	0,5–1,0	1,0–500	более 500
Продольный (L)	20–25	30–45	50–100	125–200	225–230
Поперечный (d)	18–20	33–50	66–72	80–95	160–165

Отметим, что измельчение зеренной структуры под действием ионной имплантации было установлено ранее на крупнокристаллических поликристаллах [206–209].

Ионная имплантация сплава оказывает влияние на измельчение зерна на глубину, гораздо превышающую толщину имплантированного слоя. Можно заключить, что и здесь также проявляется эффект «дальнодействия» [210],

связанный с присутствием внедренной примеси на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии.

Установлено, что увеличение флюенса имплантации приводит, во-первых, к увеличению пика концентрации меди и серебра, во-вторых, к смещению этого пика к поверхности образца, в-третьих, к увеличению толщины ионно-легированного слоя в сплаве ВТ1-0 с размером зерна 3,73 мкм по сравнению со сплавом СТ1-0 с размером зерна 0,51 мкм (см. таблицу 3.11).

Таблица 3.11 – Классификация и толщина слоев градиентной структуры сплава ВТ1-0 после имплантации ионами меди и серебра с различными флюенсами

Номер слоя	Классификация слоев после имплантации	Толщина слоя, мкм					
		Исходный размер зерна в сплаве, мкм					
		3,73			0,51		
		Флюенс имплантации, 10^{17} см ⁻²					
		1,2	5,5	23	1,2	5,5	23
1	Оксидная пленка	0,20	0,22	0,29	0,10	0,20	0,25
2	Ионно-легированный слой	0,25	0,37	0,52	0,45	0,58	0,73
3	Слой с измельченной зеренной структурой	0,78	0,72	0,69	1,12	0,92	0,44
4	Слой остаточного влияния имплантации	495,7	497,2	492,4	496,6	497,1	497,5
5	Слой с исходной зеренной структурой	1500	1500	1500	1498,1	1500	1500

Это связано с тем, что ионная имплантация способствует процессу распыления поверхности мишени [211], что влечет за собой перемещение поверхности в глубь мишени по отношению к исходной поверхности. Причем при малых дозах падающих ионов происходит распыление только атомов

мишени (атомов титана), при больших дозах – атомов мишени и внедренных атомов (атомов меди и серебра) [211].

3.6. Статистическая модель имплантации ультрамелкозернистого титанового сплава ВТ1-0 ионами серебра и меди на основе активного эксперимента

Матрица планирования составляется для того, чтобы провести эксперимент по определенному плану, определить значения выходного параметра в каждом опыте и на основании полученных данных построить статистическую модель. При планировании первого порядка получают математическую модель вида:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n. \quad (3.1)$$

Матрицу планирования эксперимента строим для случая имплантации ультрамелкозернистого титана ВТ1-0 с размером зерна 0,51 мкм при использовании катода имплантера состоящего из прессованных порошков с содержанием серебра в диапазоне от 10 до 100 масс. %. Величина флюенса изменяется в диапазоне $(1,5-55) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

В таблице 3.12 представлен результат кодирования факторов эксперимента.

Таблица 3.12 – Кодирование факторов

Факторы	Содержание серебра в материале катода x_1 , масс. %	X_1	Флюенс имплантации x_2 , см^{-2}	X_2
Интервал варьирования	45	1	$26,75 \cdot 10^{17}$	1
Верхний уровень	100	+1	$55 \cdot 10^{17}$	+1
Нижний уровень	10	-1	$1,5 \cdot 10^{17}$	-1
Основной уровень	55	0	$28,25 \cdot 10^{17}$	0

В таблице 3.13 представлена матрица планирования эксперимента с учетом взаимодействия факторов.

Таблица 3.13 – Матрица планирования эксперимента вида 2^2 с учетом взаимодействия факторов для определения концентрации серебра в имплантированном слое

Номер опыта	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	y
1	+	+	+	+	65,3
2	+	-	+	-	7,4
3	+	+	-	-	28,7
4	+	-	-	+	3,6

Рассчитаем значения коэффициентов в соответствии с формулой 3.2.

$$b_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i X_{ki}, \quad (3.2)$$

Поскольку сумма членов во втором и третьем столбце матрицы равны нулю, свободный член модели можно найти, сложив все четыре уравнения:

$$b_0 = \frac{65,3 + 7,4 + 28,7 + 3,6}{4} = 26,25.$$

Чтобы найти какой-либо другой коэффициент модели, нужно изменить знаки в уравнениях таким образом, чтобы в соответствующем столбце оказались одни единицы, после чего сложить все четыре уравнения:

$$b_1 = \frac{65,3 - 7,4 + 28,7 - 3,6}{4} = 20,75$$

$$b_2 = \frac{65,3 + 7,4 - 28,7 - 3,6}{4} = 10,1$$

$$b_{12} = \frac{65,3 - 7,4 + 28,7 + 3,6}{4} = 22,55$$

С учетом полученных коэффициентов запишем уравнение регрессии для безразмерных величин

$$Y^* = 26,25 + 20,75X_1 + 10,1X_2 + 22,55X_1X_2$$

Для величин в натуральном выражении получим

$$\begin{aligned}
 Y = & 26,25 + 20,75(X_1 \cdot 45 + 55) \\
 & + 10,1(X_2 \cdot 27,75 \cdot 10^{17} + 28,35 \cdot 10^{17}) \\
 & + 22,55(X_1 \cdot 45 + 55)(X_2 \cdot 27,75 \cdot 10^{17} + 28,35 \cdot 10^{17})
 \end{aligned}$$

Коэффициент уравнения регрессии показывает, на сколько единиц изменится результат при изменении фактора на одну единицу при постоянном значении других факторов.

Полученные коэффициенты регрессии проверяют на значимость, оценивая величину влияния каждого фактора на значение функции цели. Если эта величина соизмерима с ошибкой эксперимента, то соответствующий коэффициент не несет дополнительной информации об объекте и его можно приравнять нулю, что упрощает полученную модель. Значимость коэффициентов проверяют с помощью *t*-критерия Стьюдента.

В таблицах 3.14 и 3.15 представлена суммарная статистика по результатам расчетов в программе Excel.

Таблица 3.14 – Суммарная статистика по результатам расчета регрессии в Excel

Регрессионная статистика	
Множественный R	0,91357923
R-квадрат	0,834627009
Нормированный R-квадрат	0,820246749
Стандартная ошибка	16,48214455
Наблюдения	26

Таблица 3.15 – Дисперсионный анализ

	<i>df</i>	SS	MS	F	Значимость F
Регрессия	2	31534,29	15767,15	58,03977	1,02883E-09
Остаток	23	6248,205	271,6611		
Итого	25	37782,5			

В данном случае ($R^2 = 0,835$) стоит отметить достаточно высокую достоверность регрессионной модели.

Из представленной модели можно отметить, что концентрация серебра в ионно-легированном слое титанового сплава ВТ1-0 со средним размером зерна 0,51 мкм будет увеличиваться с ростом концентрации серебра в материале катода имплантера и значения флюенса имплантации.

В таблице 3.16 представлена матрица планирования эксперимента с учетом взаимодействия факторов для определения концентрации меди в ионно-легированном слое.

Таблица 3.16 – Матрица планирования эксперимента вида 2^2 с учетом взаимодействия факторов для определения концентрации меди в имплантированном слое

Номер опыта	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	y
1	+	+	+	+	78,5
2	+	–	+	–	18,6
3	+	+	–	–	23,7
4	+	–	–	+	6,8

Чтобы найти какой-либо другой коэффициент модели, нужно изменить знаки в уравнениях таким образом, чтобы в соответствующем столбце оказались одни единицы, после чего сложить все четыре уравнения:

$$b_0 = \frac{78,5 + 18,6 + 23,7 + 6,8}{4} = 31,9$$

Чтобы найти какой-либо другой коэффициент модели, нужно изменить знаки в уравнениях таким образом, чтобы в соответствующем столбце оказались одни единицы, после чего сложить все четыре уравнения:

$$b_1 = \frac{78,5 - 18,6 + 23,7 - 6,8}{4} = 19,2$$

$$b_2 = \frac{78,5 + 18,6 - 23,7 - 6,8}{4} = 16,65$$

$$b_{12} = \frac{78,5 - 18,6 + 23,7 + 6,8}{4} = 22,6$$

С учетом полученных коэффициентов запишем уравнение регрессии для концентрации меди в ионно-легированном слое для безразмерных величин

$$Y^* = 31,9 + 19,2X_1 + 16,65X_2 + 22,6X_1X_2$$

Для величин в натуральном выражении получим

$$\begin{aligned} Y &= 31,9 + 19,2(X_1 \cdot 45 + 55) \\ &+ 16,65(X_2 \cdot 27,75 \cdot 10^{17} + 28,35 \cdot 10^{17}) \\ &+ 22,6(X_1 \cdot 45 + 55)(X_2 \cdot 27,75 \cdot 10^{17} + 28,35 \cdot 10^{17}) \end{aligned}$$

Из представленной модели можно отметить, что концентрация меди в ионно-легированном слое титанового сплава ВТ1-0 со средним размером зерна 0,51 мкм будет увеличиваться с ростом концентрации меди в материале катода имплантера и значения флюенса имплантации.

3.7. Влияние имплантации серебра и меди на предел ограниченной выносливости титанового сплава ВТ1-0

Необходимо отметить, что усталостные испытания являются одним из основных видов испытаний для медицинских имплантатов, а также материала, применяемого для их изготовления.

Наличие концентраторов напряжений в металлических материалах, связанное с такими дефектами, как царапины и надрезы, а также особенностями конструкции (отверстия, резьбы), приводит к снижению предела выносливости.

Необходимо отметить, что усталостная трещина сама по себе является надрезом, вызывающим высокую концентрацию напряжений. В области концентратора повышается локальное напряжение в материале.

В таблице 3.17 приведены значения предела ограниченной выносливости исследованных титановых сплавов, полученных из экспериментальных данных и подвергнутых ионной имплантации ионами меди и серебра.

Таблица 3.17 – Предел ограниченной выносливости при испытаниях с концентраторами напряжений (надрезом) и без него для титанового сплава с имплантацией поверхности и без нее

Материал	Тип образцов	Предел ограниченной выносливости σ_{-1} , МПа			
		Количество циклов испытаний, цикл			
		10^4	10^5	10^6	10^7
ВТ1-0 ($d_{cp} = 41,6$ мкм)	гладкие	410	385	380	377
	гладкие с имплантацией	438	415	410	409
	с надрезом	360	250	200	190
	с надрезом с имплантацией	302	275	216	212
ВТ1-0 ($d_{cp} = 0,051$ мкм)	гладкие	720	600	520	495
	гладкие с имплантацией	770	665	566	560
	с надрезом	420	300	235	205
	с надрезом с имплантацией	453	339	267	235

Из данных таблицы 3.17 следует, что формирование ультрамелкозернистой структуры в сплаве ВТ1-0 приводит к увеличению предела ограниченной выносливости примерно на 45–50% по отношению к исходной крупнозернистой структуре. Это наблюдается как для образцов с надрезом, так и без него.

При этом следует отметить, что имплантация титанового сплава ВТ1-0 ионами серебра и меди способствует повышению значений предела ограниченной выносливости примерно на 9–13%.

Однако к наиболее интересным результатам, полученным при испытаниях на усталость, относятся данные по чувствительности к надрезу.

Считается, что развитие трещины в материале с наноразмерной структурой при наличии концентратора напряжений должно происходить

более интенсивно, чем для крупнозернистого состояния. Полученные результаты демонстрируют, что для УМЗ титанового сплава ВТ1-0 чувствительность к надрезу не имеет существенного отличия в значениях K_{σ} в сравнении с крупнозернистым состоянием сплава ВТ1-0.

3.8. Влияние имплантации ионов меди и серебра на шероховатость поверхности образцов сплава ВТ1-0

Проведенные исследования по изучению микроструктуры поверхностей дентальных имплантатов показали, что максимальная высота шероховатости образца из наноструктурного титана ВТ1-0 с размером зерна 0,051 мкм составляет 249,96 нм. Образцы титанового сплава ВТ1-0 с размером зерна 41,4 мкм имели шероховатость поверхности 32,65 нм. Для образцов из сплава ВТ1-0 с размером зерна 2,3 мкм высота шероховатости поверхности составила 208,66 нм (рисунок 3.26).

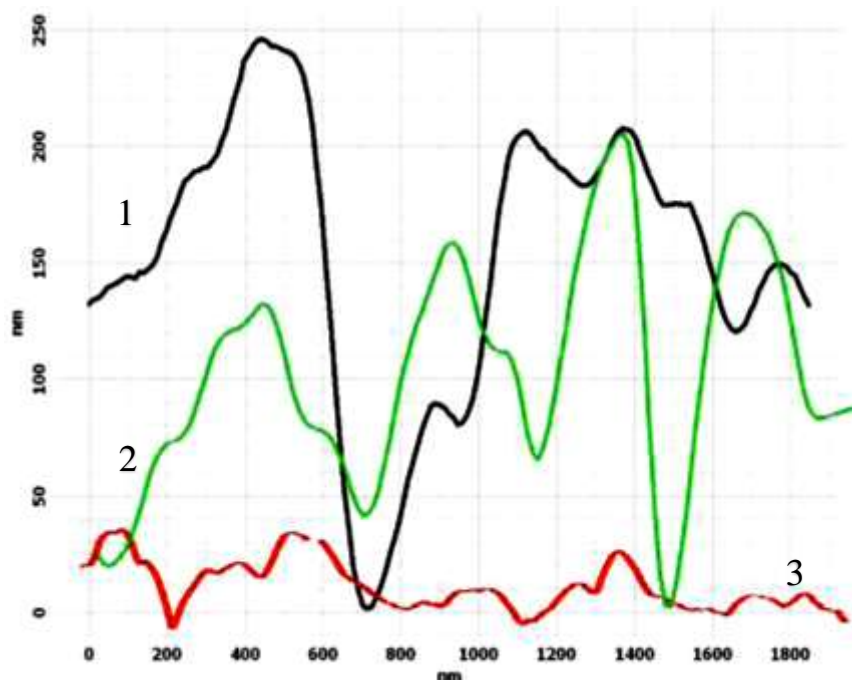


Рисунок 3.26 – Профили поверхности образцов титанового сплава ВТ1-0 с размером зерна: 1 – 0,051 мкм; 2 – 2,3 мкм; 3 – 41,4 мкм

Таким образом, наибольшей шероховатостью поверхности обладает образец титанового сплава ВТ1-0 с размером зерна 0,051 мкм.

Имплантация ионами меди и серебра приводит к существенному снижению шероховатости поверхности уже при флюенсе имплантации $5 \cdot 10^{17}$ см^{-2} . При этом некоторое увеличение величины Ra наблюдается при флюенсе имплантации $7,55 \cdot 10^{17}$ ион/ см^2 . При флюенсе имплантации $(1,1-2,8) \cdot 10^{18}$ см^{-2} величина Ra составляет примерно 60% исходной (рисунок 3.27).

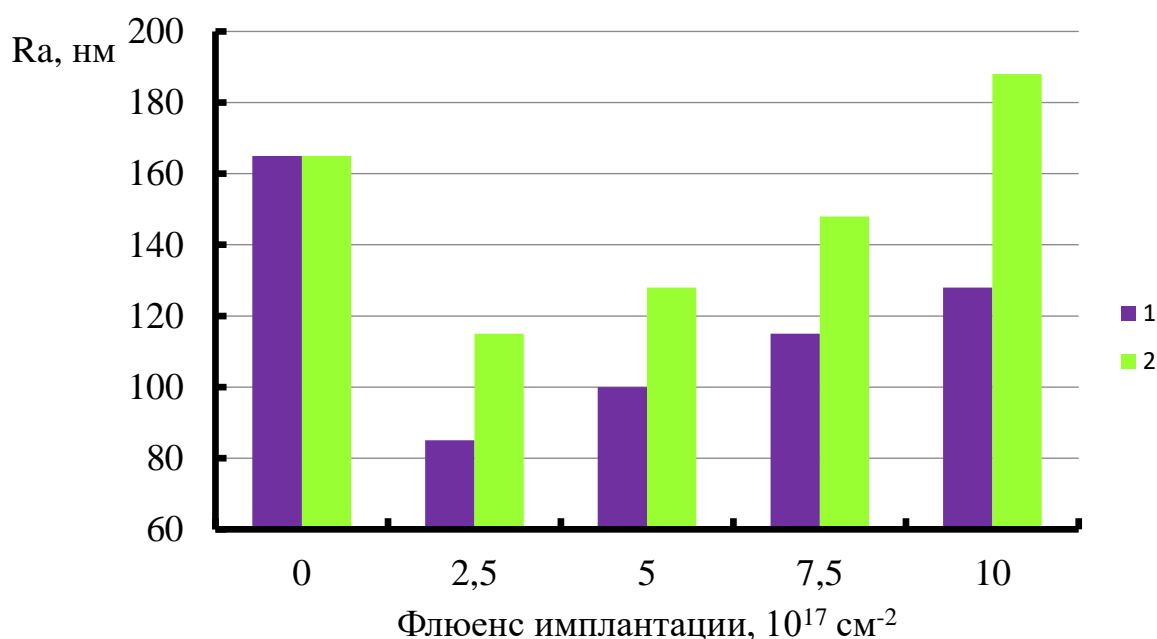


Рисунок 3.27 – Дозовые зависимости шероховатости Ra образцов титана ВТ1-0 с размером зерна 2,3 мкм, имплантированных ионами меди и серебра при использовании катода: 1 – из сплава 50% Cu+50% Ag; 2 – из порошкового сплава состава 50% Cu+50% Ag

Наблюдается некоторое увеличение волнистости поверхности образцов после имплантации ионов меди и серебра с флюенсом $2,5 \cdot 10^{17}$ см^{-2} с 540 до 590 нм (таблица 3.18). Дальнейшее увеличение флюенса одновременной имплантации ионов меди и серебра способствует снижению волнистости поверхности образца до 480 нм при флюенсе $1 \cdot 10^{18}$ см^{-2} .

Приведенные данные (таблица 3.10) показывают, что ионы меди и серебра при одновременной их имплантации при малых флюенса

имплантации деформируют целые участки поверхности, резко уменьшая величину средней шероховатости. Увеличение флюенса имплантации до значения $(5-7,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ выравнивает рельеф, существенно не изменяя среднюю шероховатость.

Приведенные данные (таблица 3.18) показывают, что ионы меди и серебра при одновременной их имплантации при малых флюенса имплантации деформируют целые участки поверхности, резко уменьшая величину средней шероховатости. Увеличение флюенса имплантации до значения $(5-7,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ выравнивает рельеф, существенно не изменяя среднюю шероховатость.

Таблица 3.18 – Параметры текстуры поверхности образцов сплава ВТ1-0 с размером зерна 2,3 мкм

Образец	Флюенс имплантации, см^{-2}	Параметр текстуры поверхности	
		Волнистость W_a , нм	Средняя шероховатость R_a , нм
Без имплантации	0	540	165
Имплантации ионами меди и серебра	$2,5 \cdot 10^{17}$	590	86
	$5 \cdot 10^{17}$	550	97
	$7,5 \cdot 10^{17}$	515	110
	$2,3 \cdot 10^{18}$	480	188

На рисунке 3.28 представлены трехмерные изображения поверхностей образцов сплава ВТ1-0 (размер зерна 2,3 мкм) в исходном состоянии и после имплантации ионов меди и серебра с флюенсом $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Заметно снижение высоты выступов и общей сглаженности рельефа поверхности образца после имплантации.

Уменьшение шероховатости поверхности при использовании в качестве материала катода сплава меди с серебром можно интерпретировать с влиянием кластерных ионов на процесс распыления имплантируемой поверхности.

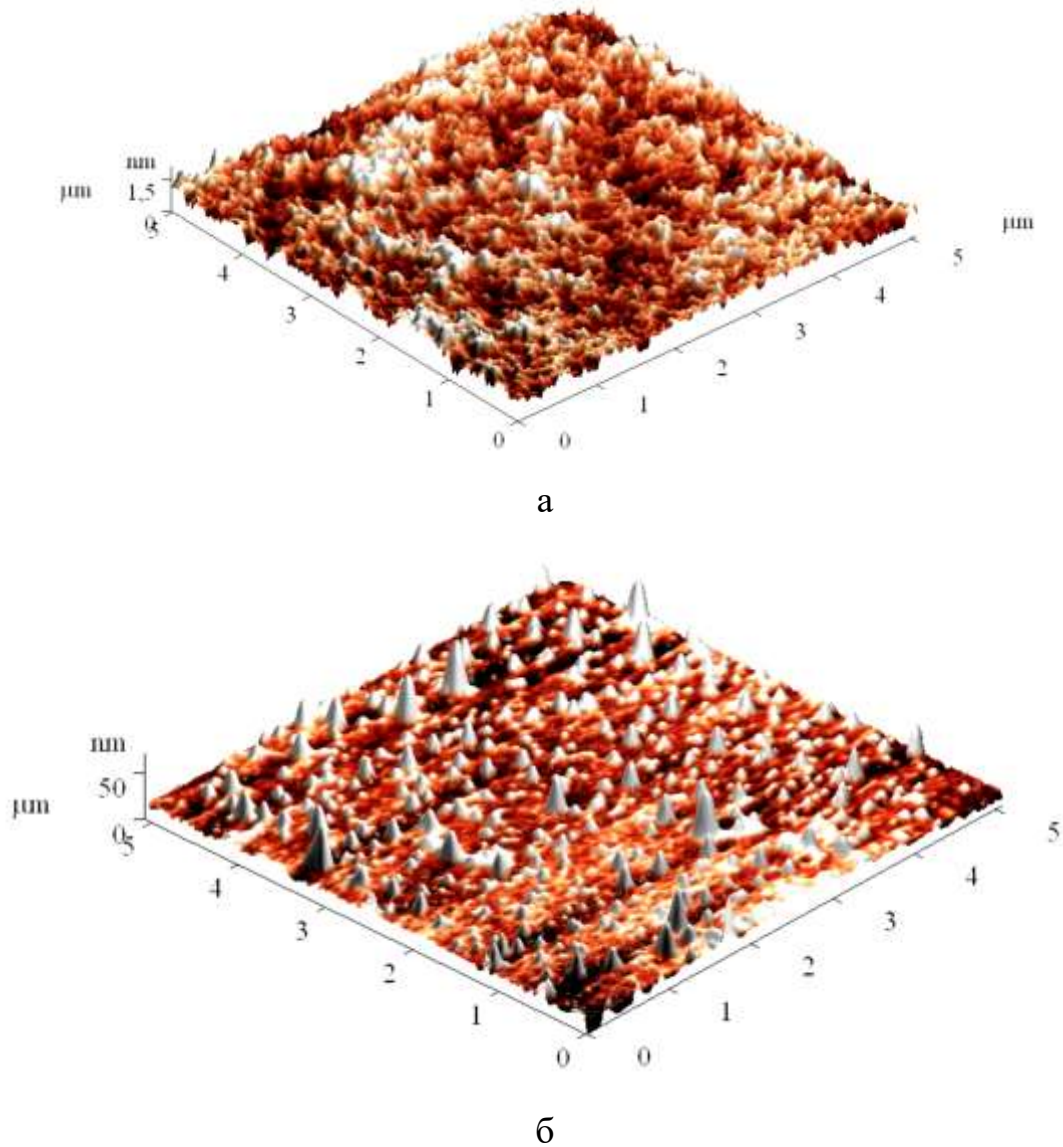


Рисунок 3.28 – Трехмерные изображения поверхностей образцов (а – не имплантированный титан, б – имплантированный титан ионами меди и серебра), полученные с помощью программы «Gwyddion». Увеличение 300, флюенс имплантации $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, размер зерна сплава ВТ1-0 2,3 мкм

3.9. Износостойкость образцов титанового сплава ВТ1-0, имплантированных ионами серебра и меди

Испытания на износостойкость проводились по схеме «диск-палец» на машине трения УМТ-1. Испытуемые образцы имели форму параллелепипеда сечением 5x5 мм и длиной 40 мм.

Одновременно испытаниям подвергались три образца на едином режиме, что повышало достоверность получаемых результатов и обеспечивало устойчивую плоскость трения. Перед установкой испытуемых образцов в оснастку испытательной машины подвергали электролитической полировкой, которая обеспечивала снятие наклепа с поверхностного слоя образца до начала испытаний.

В качестве контртела для испытываемых образцов из титанового сплава BT1-0 использовался диск диаметром 200 мм, изготовленной из стали ШХ15, которая подвергалась термической обработке с получением конечной величины твердости поверхности на уровне $HRC = 62-65$.

На начальной стадии изнашивания установлено, что материал образца BT1-0 переходит на контртело с формированием слоя из перенесенного материала.

На стадиях, характеризующихся низкой интенсивностью изнашивания испытуемых образцов на поверхности контртела исчезает дорожка изнашивания, оставляемая образцом. На поверхности трения испытываемых образцов формируются отдельные островки из вторичных структур. Указанные структуры имеют высоту 10 мкм от остальной поверхности образца при сравнительно плоской поверхности. Такие островки занимают порядка 5–12% от всей суммарной поверхности трения.

MPC анализ поверхности островковых структур выявил, что помимо титана в них присутствуют кислород (до 55 ат. %), углерод и железо (до 4 ат. %).

Анализ основной поверхности трения показал, что указанных выше элементов в ее составе нет. По-видимому, присутствие углерода объясняется процессами взаимодействия испытуемого образца с контртелом.

Сравнение соотношений концентрации кислорода и концентрации титана говорит в пользу весьма вероятного присутствия в структуре материала островков диоксида титана TiO_2 .

С учетом данных морфологии островковых структур и их химическому составу, можно выдвинуть предположение, что материал таких структур способствует повышению значений твердости при сохранении на достаточно высоком уровне пластичности. Наличие пленки диоксида титана TiO_2 служит барьером для развития процесса интенсивного адгезионного взаимодействия указанных островков и контртела.

Внешний вид поверхности трения образцов при большом увеличении представлен на рисунке 3.29.

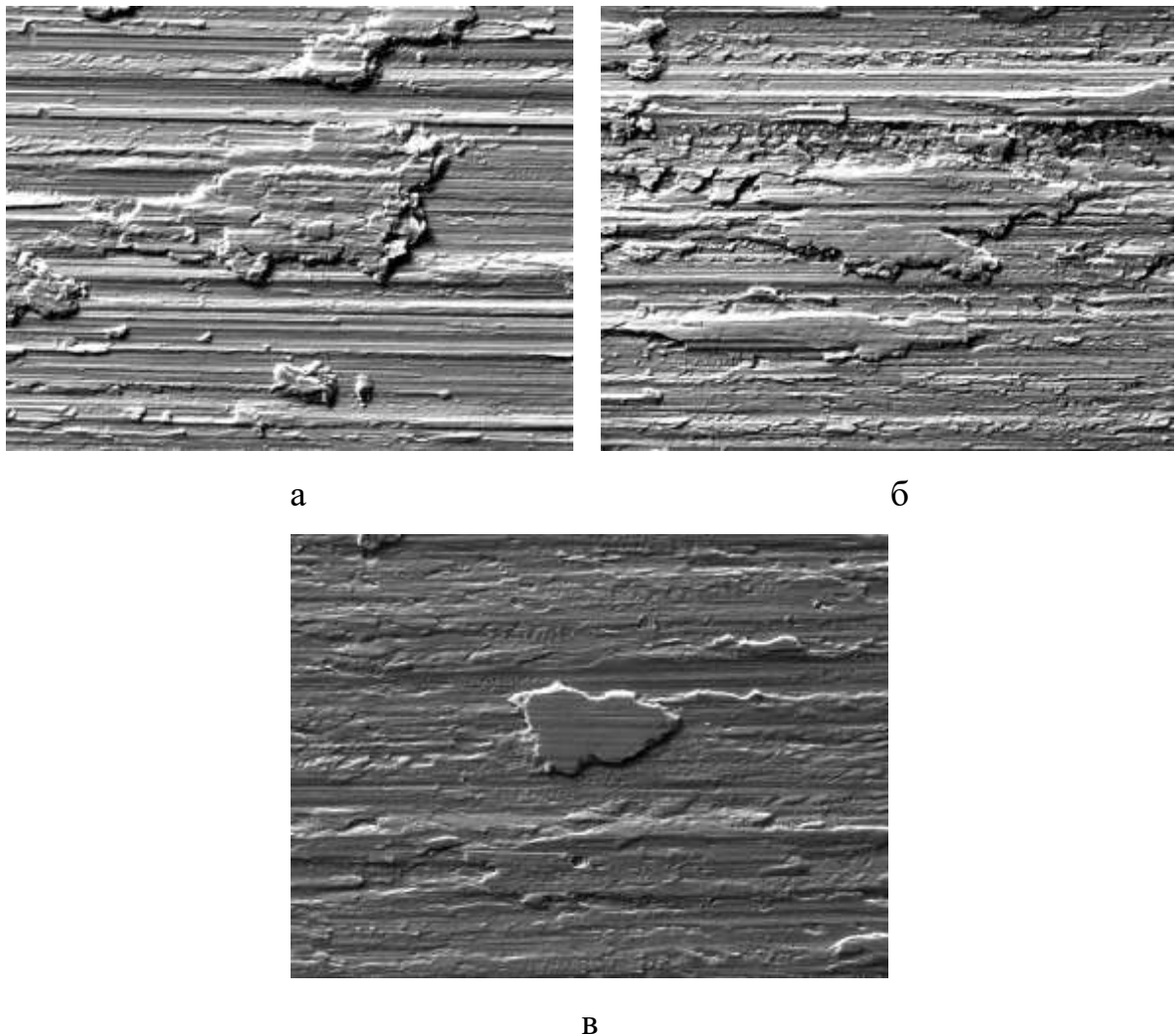


Рисунок 3.29 – Внешний вид поверхность трения образцов сплава ВТ1-0 с различным средним размером зерна:
а – 41,6 мкм; б – 3,73 мкм; в – 0,51 мкм

Для материала с мелким зерном в структуре проявляется адгезионный характер изнашивания, что и определяет внешний вид поверхности трения.

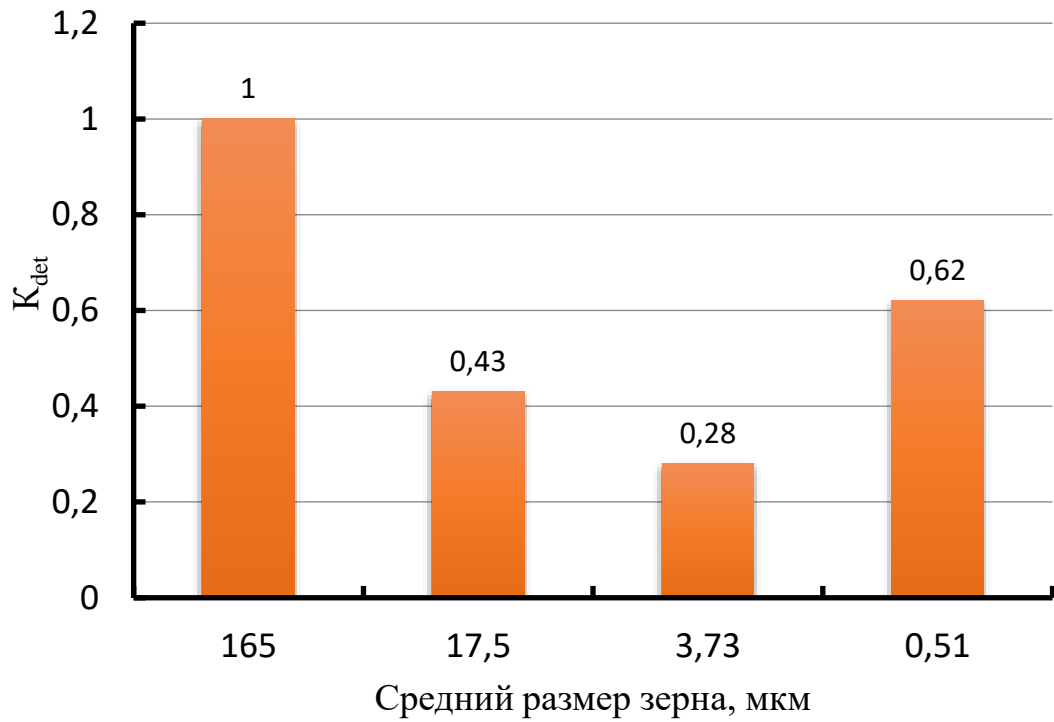
В случае испытания материала ВТ1-0 с размером зерна 0,51 мкм образование островков на поверхности трения аналогично варианту испытания на износостойкость материала ВТ1-0 с крупным зерном в структуре (рисунок 3.29, в). Можно отметить, что внешним осмотром при большом увеличении, у островков отмечено наличие плоской поверхности, достаточно гладкой при этом. Результаты РСА выявили, что в материале островков присутствует углерод, железо и кислород. Замеры, выполненные на поверхности трения вне зоны расположения островков, указанных элементов не выявили.

Установлено, что адгезионное взаимодействие при трении имеет тенденцию к интенсификации при испытаниях сплава ВТ1-0 с ультра мелким зерном (0,51 мкм). Отмеченное увеличение интенсивности адгезионного взаимодействия выражается в интенсивном переносе материала с испытуемых образцов на контртело. В результате этого процесса на поверхности контртела в пределах дорожки трения формируется сплошной слой из перенесенного материала.

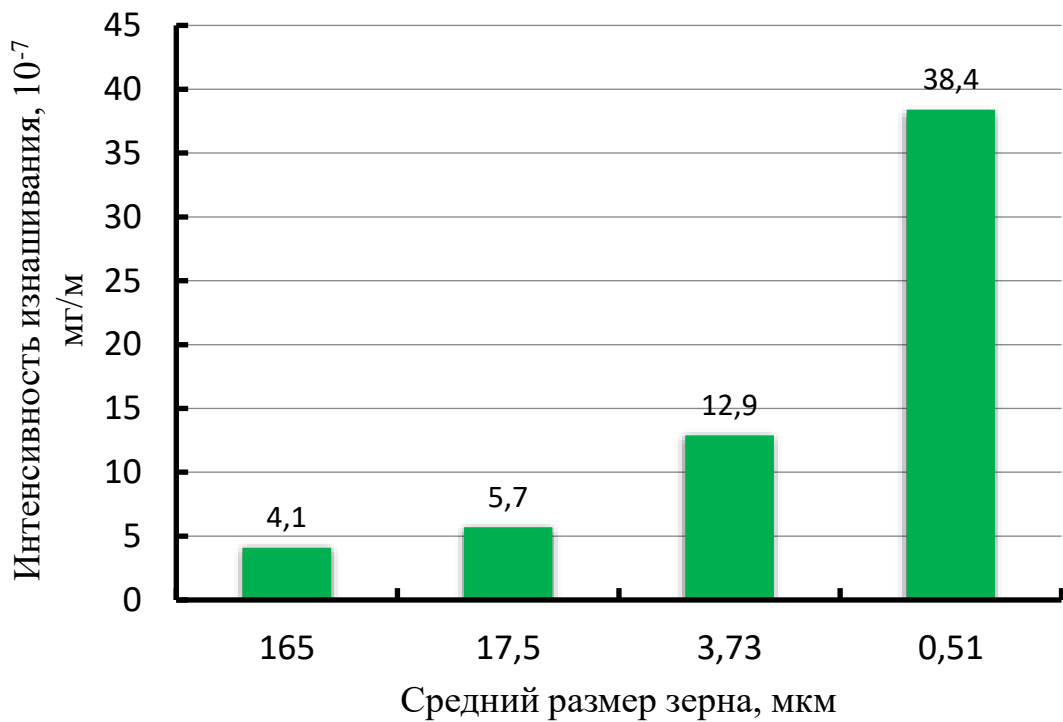
При сопоставлении результатов трибологических испытаний с результатами исследования структуры, можно констатировать, что не проявляется четкой взаимосвязи сопротивления изнашиванию как с размером зерна в титановом сплаве, так и с уровнем его механических свойств.

В то же время для титанового сплава ВТ1-0 с очень мелким размером зерна проявляется четкая связь интенсивности изнашивания при трении с равновесностью структуры материала, который оценивается коэффициентом детектирования. При этом можно сделать вывод, что чем больше неравновесность структуры испытываемого материала, тем будет выше интенсивность его изнашивания (рисунок 3.30).

Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что основным фактором, определяющим интенсивность изнашивания образцов титанового сплава ВТ1-0 с различным размером зерна является степень неравновесности структуры.



а



б

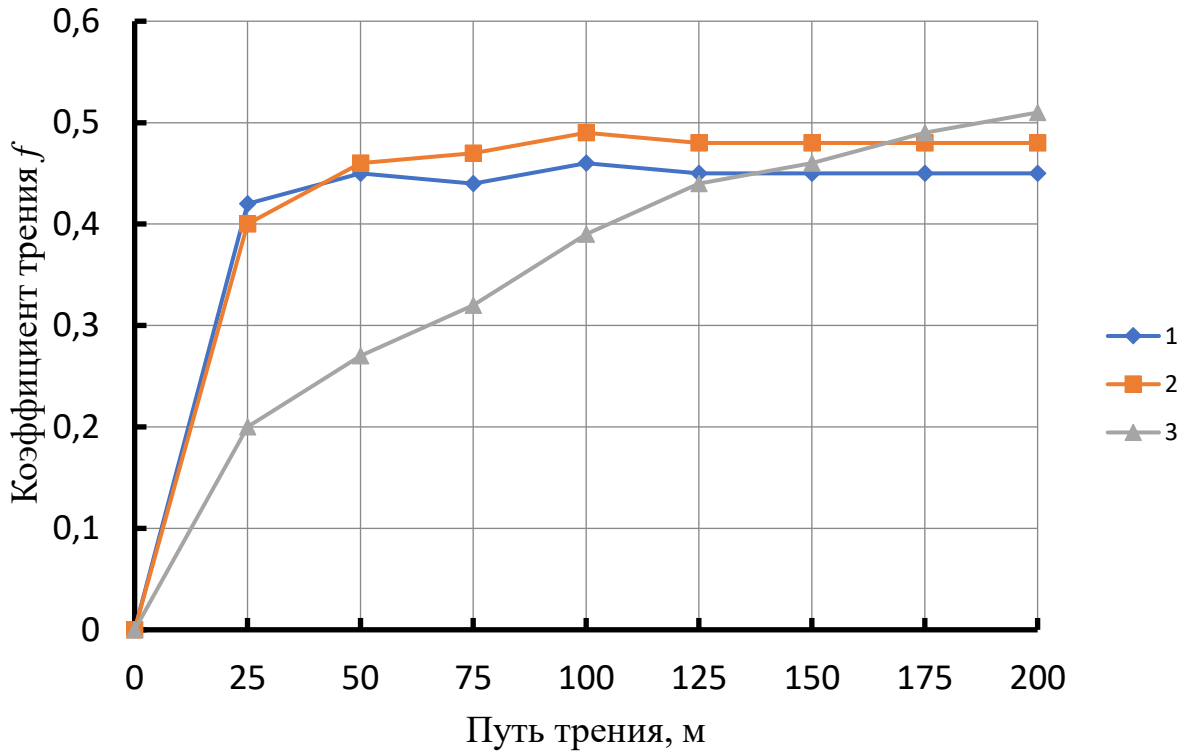
Рисунок 3.30— Величины коэффициента детектирования K_{det} (а) интенсивности изнашивания (б) для титанового сплава ВТ1-0 с различной средней величиной зерна

При этом, чем выше неравновесность структуры сплава, тем будет ниже его сопротивление изнашиванию при трении. В основе этого явления лежит существенное повышение реакционной способности ювенильных (чистых) поверхностей, которые образуются между контактирующими телами в процессе трения. При этом возрастает интенсивность адгезионного взаимодействия контртела и исследуемого образца.

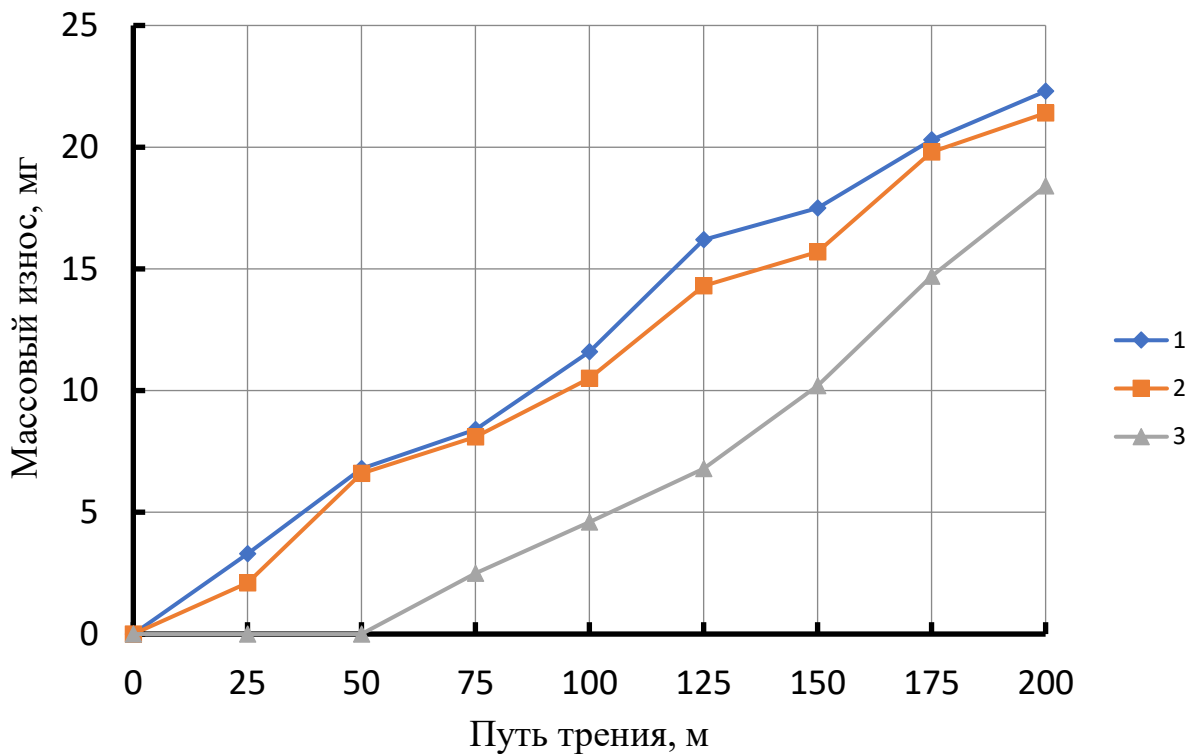
Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что основным фактором, определяющим интенсивность изнашивания образцов титанового сплава ВТ1-0 с различным средним размером зерна является степень неравновесности структуры. При этом, чем выше неравновесность структуры сплава, тем будет ниже его сопротивление изнашиванию при трении без смазки. В основе этого явления лежит существенное повышение реакционной способности ювенильных (чистых) поверхностей, которые образуются между контактирующими телами в процессе трения. При этом возрастает интенсивность адгезионного взаимодействия контртела и исследуемого образца.

Результаты триботехнических испытаний представлены на рисунке 3.23. Установлено, что кривые накопленного массового износа для образцов сплава ВТ1-0 в исходном состоянии и с мелким зерном (3,73 мкм) практически совпадают. Значения коэффициента трения образцов титанового сплава ВТ1-0 сохраняются на уровне $f \approx 0,5$.

При испытаниях на износ сплава ВТ1-0 с размером зерна 165 и 3,73 мкм наблюдается перенос материала указанного сплава на контртело. При этом на поверхности контртела формируется слой из титана на стадиях с высокой интенсивностью изнашивания. При испытаниях имплантированного сплава ВТ1-0 с размером зерна 3,73 мкм формирования слоя титана на поверхности контртела на стадиях с низкой интенсивностью изнашивания не происходит, а на поверхности трения возникают вторичные структуры в виде отдельных островков (рисунок 3.32).



а



б

Рисунок 3.31 – Зависимости коэффициента трения (а) и массового износа (б) сплава ВТ1-0 после различных видов обработки:

1 – исходное состояние с размером зерна 165 мкм; 2 – исходное состояние ВТ1-0 с размером зерна 3,73 мкм; 3 – ионная имплантация медью и серебром с флюенсом $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ сплава ВТ1-0 с размером зерна 3,73 мкм

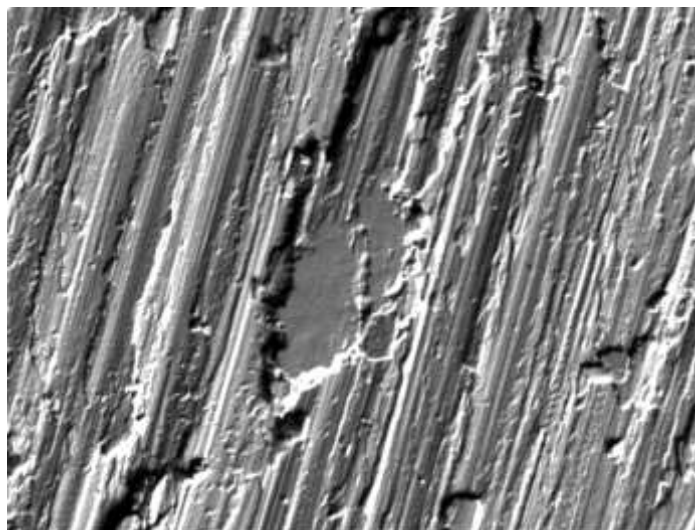


Рисунок 3.32 – Внешний вид поверхности трения образца сплава ВТ1-0 со средним размером зерна 165 мкм

Вторичные структуры образуют выступы с плоской поверхностью высотой 8–10 мкм относительно плоскости расположения дорожки трения. МРС анализ выявил, что в пределах выступов материала сложного состава, включающего кислород, углерод, титан и железо. Вне пределов выступов указанные элементы не обнаруживаются на поверхности трения.

Выводы к главе 3

1. Показано, что термомеханическая обработка, включающая прессование заготовки из титанового сплава ВТ1-0 в равноканальный ручей и последующей раскатки заготовки при варьировании температуры нагрева позволяет увеличить временное сопротивление с 410 МПа (ВТ1-0 в состоянии поставки) до 735 МПа, которая составила 85% от значения временного сопротивления прутка сплава ВТ6 (ГОСТ 26492–85). Это позволяет рекомендовать наноструктурированный титановый сплав ВТ1-0 (со средним размером зерна 51–85 нм) для изготовления имплантатов.

2. Экспериментально установлено, что при температурах облучения в пределах от 300 до 500 °С практически отсутствует диффузия меди и серебра в глубинные слои мишени и превалирует концентрация примесных атомов в

пределах ионно-легированного слоя. Анализ образца, обработанного при температуре 600 °С, показал более глубокое легирование титанового сплава VT1-0 медью.

3. Экспериментально доказано, что при всех значениях флюенса имплантации толщина ионно-легированного слоя при использовании катода имплантера, изготовленного методом сплавления компонентов (меди и серебра) превышает при аналогичных значениях флюенса толщину ионно-легированного слоя для катода, полученного путем прессования порошков.

4. Для предотвращения развития периимплантной инфекции в области контакта имплантата из титанового сплава VT1-0 и костной ткани целесообразна имплантация поверхности ионами серебра и меди. При одном и том же значении флюенса $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ глубина проникания серебра в УМЗ титановый сплав VT1-0 примерно в 1,5 раза (850 нм против 520 нм), хотя значение пиковой концентрации серебра меньше (28 ат.% против 56 ат.% для крупнозернистого сплава VT1-0).

5. Построена регрессионная математическая модель, связывающая содержание серебра и меди в материале имплантера, величину флюенса облучения и средний размер зерна в структуре сплава VT1-0 с содержанием указанных элементов в ионно-легированном слое. Анализ регрессионной модели показал, что при содержании серебра в материале катода имплантера на уровне 12–18 масс. % рациональные значения флюенса имплантации находятся в диапазоне $(5,5–28) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в ионно-легированном слое УМЗ титанового сплава VT1-0 содержание серебра и меди соответствует требуемым значениям 7–10 и 24–29 ат. % соответственно.

6. Установлено, что имплантация ионов меди и серебра в УМЗ титановый сплав VT1-0 со средним размером зерна 51–85 нм при флюенсе $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ способствует снижению массового износа при сухом трении примерно на 26–28%.

7. На основании полученных результатов выполненных исследований для изготовления дентального имплантата можно рекомендовать титановый

сплав ВТ1-0 с размером зерна 0,051–3,73 мкм, который подвергается облучению ионами меди и серебра с флюенсом в диапазоне $(5,5–28) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ СПЛАВА ВТ1-0 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА

4.1. Создание рельефа поверхности имплантата из титанового сплава ВТ1-0 путем имплантации ионов аргона

Для создания рельефа поверхности имплантата из титанового сплава ВТ1-0 весьма перспективным представляется использование высокодозовой имплантации ионами аргона.

Одним из направлений создания требуемого рельефа поверхности титановых сплавов является их облучение потоком кластерных ионов аргона.

При этом следует иметь в виду, что под кластером понимают систему связанных между собой атомов или молекул какого-либо вещества. Данное образование является промежуточной фазой между молекулярным состоянием любого вещества и его конденсированным состоянием.

Под кластером понимается система связанных между собой атомов или молекул какого-либо вещества.

Кластер может содержать в связанном состоянии различное число атомов в диапазоне 10–10000. В последнем случае следует говорить уже не о кластере, а о веществе в его конденсированном состоянии.

Получение кластеров происходит по двум схемам: во первых, путем разрушения больших скоплений атомов, и, во вторых, путем собирания отдельных атомов, молекул и ионов в кластер.

Для получения кластеров из твердого тела или из жидкости необходимо осуществить внешнее воздействие на объект, приводящее к эрозии поверхности и ее распылению. В результате указанных явлений образуются различные осколки вещества, включая заряженные ионы и кластеры.

Альтернативным способом формирования кластеров является их формирование и дальнейший рост в результате процессов конденсации газа или пара. Для обеспечения такого процесса применяется охлаждение

атомарного пара при его сверхзвуковом расширении или охлаждении в газе, который называют буферным.

Исследования по облучению поверхности титановых мишеней из сплава ВТ1-0 кластерными ионами аргона проведены на оборудовании АО «Торий». Основным элементом экспериментального оборудования являлось сверхзвуковое коническое сопло со значением диаметра в критическом сечении 0,21 мм при угле раскрытия 12° . Для формирования входного потока аргона был применен капилляр с диаметром входного отверстия 0,9 мм.

Ионизация кластеров осуществлялась пучком электронов в ионизаторе. Источником электронов являлась таблетка гексаборид лантана. Ионизованные частицы из пучка вытягивались из ионизатора и ускорялись до нужной энергии с помощью оптической системы. Характеристики ионно-кластерного потока измерялись с помощью коллектора ионов методом задерживающего потенциала.

Число атомов, находящихся в связанном состоянии, при котором можно говорить о формировании кластера, находится в диапазоне от 10 до 10000 (рисунок 4.1).

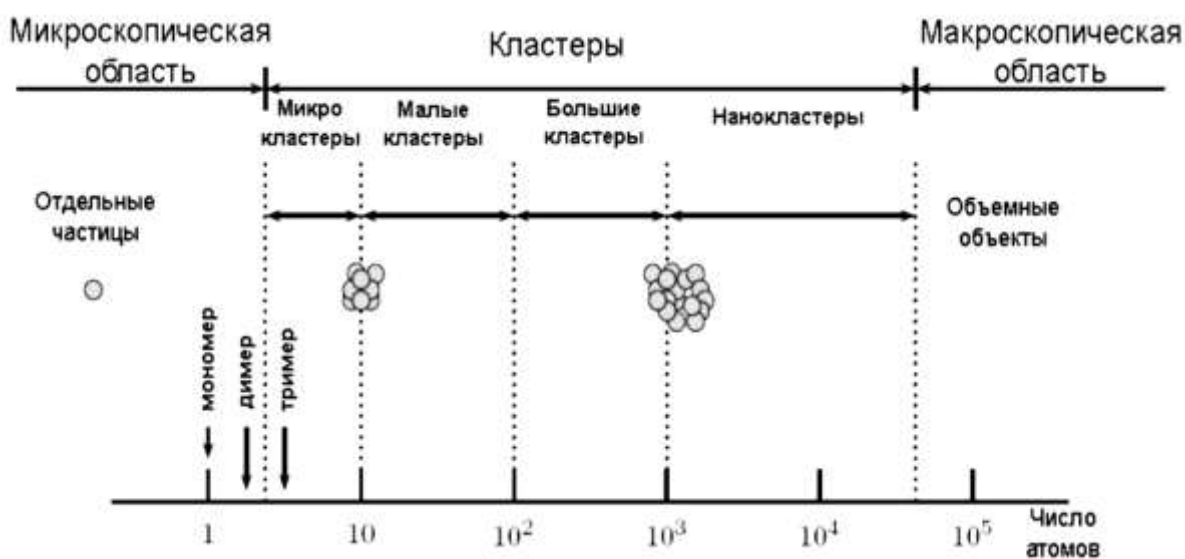


Рисунок 4.1 – Классификация кластеров ионов в зависимости от количества атомов в кластере

Количество молекул в кластере разделяет микроскопическую и макроскопическую области существования вещества. В том случае, когда количество молекул в кластере меньше четырех, то выделяют мономеры, димеры и тримеры. В том случае, когда количество молекул превышает 1000 наблюдается переход от микроскопической к макроскопической области. В этом случае правомерно говорить об объемных объектах в конденсированном состоянии вещества.

В том случае, если кластер сформирован заряженными частицами в виде ионов, то можно уже говорить о существовании кластерных ионов. Кластерным ионом может также являться скопление нейтральных атомов, которая как система в целом обладает зарядом.

При облучении поверхности мишени из сплава ВТ1-0 варьировали флюенс имплантации в диапазоне 10^{16} – 10^{18} см⁻², энергию ионов от 20 до 60 кэВ и угол падения пучка на поверхность мишени в пределах 0–90°.

Для изучения поверхности образцов титанового сплава ВТ1-0 после различных вариантов облучения ускоренным потоком ионов применяли оптический профилометр Veeco WYKONT1 100 (США). Помимо оптического профилометра для исследования рельефа поверхности мишени из сплава ВТ1-0 применялся сканирующий зондовый микроскоп Park XE15.

Результаты экспериментов отразили увеличение коэффициента распыления с увеличением массы иона. Указанное увеличение наблюдается вплоть до энергий порядка 20 кэВ, а с превышением указанного энергетического порога отмечается снижение коэффициента распыления (рисунок 4.2).

Наибольшая величина коэффициента распыления соответствует энергии ионов аргона в пределах 20–30 кэВ.

Из представленных результатов можно констатировать, что коэффициент распыления зависит от угла падения ионного пучка на облучаемую поверхность мишени из сплава ВТ1-0, который отсчитывается от нормали к последней.

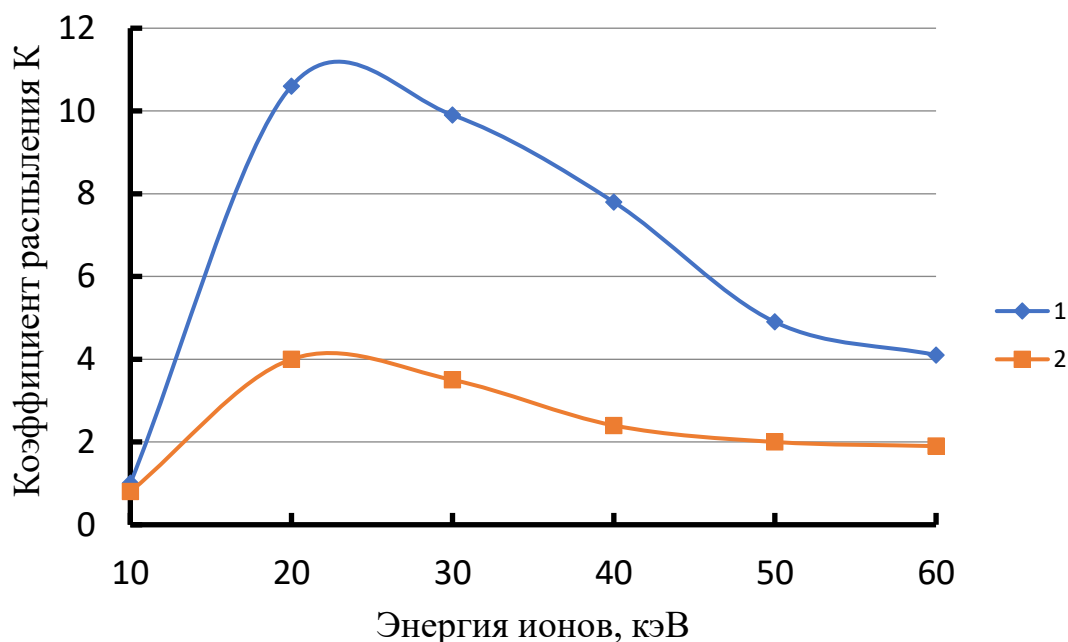


Рисунок 4.2 – Зависимость коэффициента катодного распыления поверхности сплава ВТ1-0 (средний размер зерна 3,5 мкм) от энергии ионов: 1 – моноионы аргона; 2 – кластерные ионы аргона $Ar_{(500)}$.

При столкновении иона с облучаемой поверхностью по нормали к ней, ион проникает вглубь мишени на большее расстояние, чем в том случае, если бы он сталкивался с мишенью по некоторым углом от нормали. Поэтому атомы мишени, получающие импульс от иона, падающего касательно к облучаемой поверхности, с большей вероятностью покинут мишень.

В этом случае коэффициент распыления облучаемой поверхности будет выше, чем при падении иона по нормали к поверхности мишени.

Зависимость коэффициента распыления поверхности титанового ВТ1-0 от угла падения ионов, отсчитанного от нормали к поверхности мишени, приведена на рисунке 4.3.

Для оценки влияния облучения ионами аргона на профиль поверхности мишени титанового сплава ВТ6 рассмотрим участок рельефа поверхности, который имеет три области с различными углами наклона по отношению к нормали (рисунок 4.4).

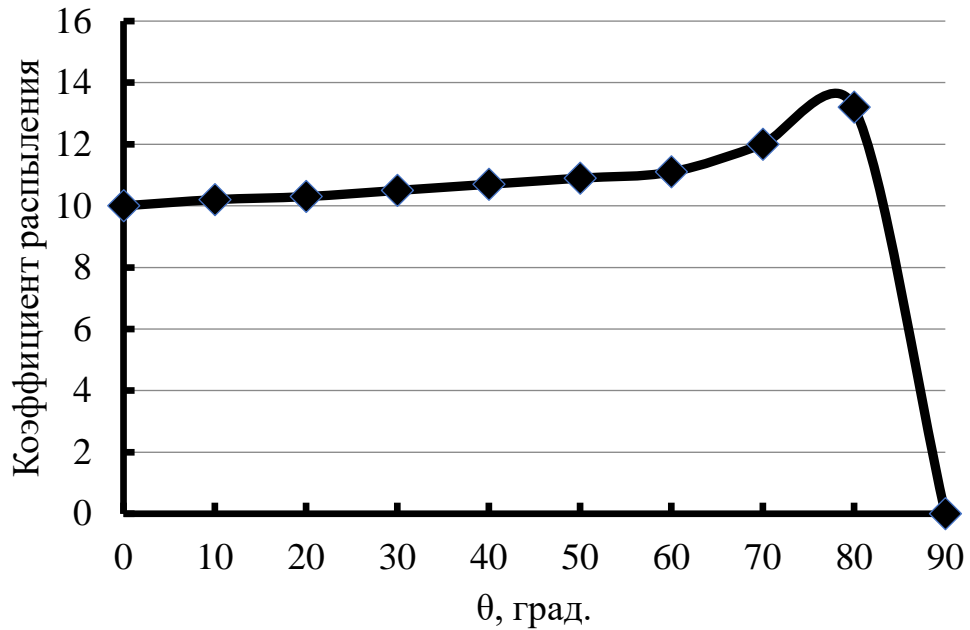


Рисунок 4.3 – Влияние угла падения ионов $Ar_{(500)}$ с энергией 30 кэВ на величину коэффициента распыления титанового сплава ВТ1-0 (средний размер зерна 3,5 мкм)

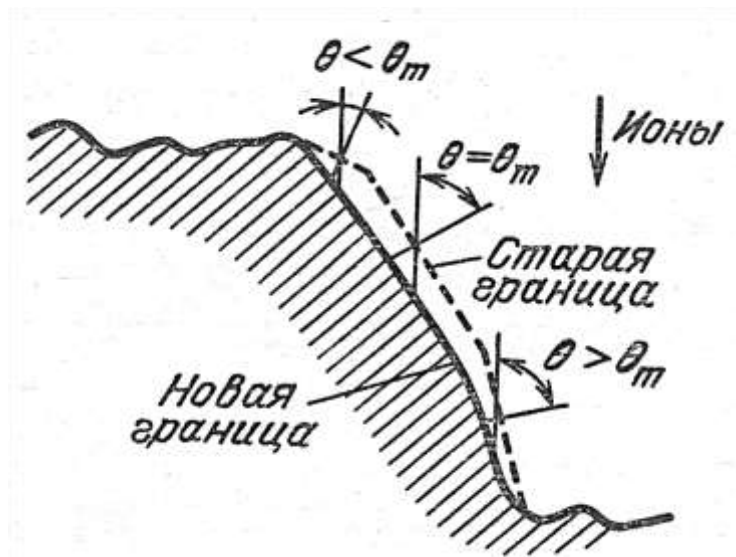


Рисунок 4.4 – Схема процесса распыления неровной поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0

Пунктиром показан профиль поверхности мишени, который фиксируется после облучения пучком ионов. Согласно представленной схеме, максимальным распыление будет на участке с углом наклона $\theta = \theta_m$.

При распылении данный участок нивелирует соседние с ним. В результате этого на поверхности мишени будут образовываться борозды и

конусы с углом наклона θ_m (рисунок 4.5). В результате распыления выступа в виде конуса формируются ямочные углубления у основания и характерный игольчатый шпиль у вершины выступа.

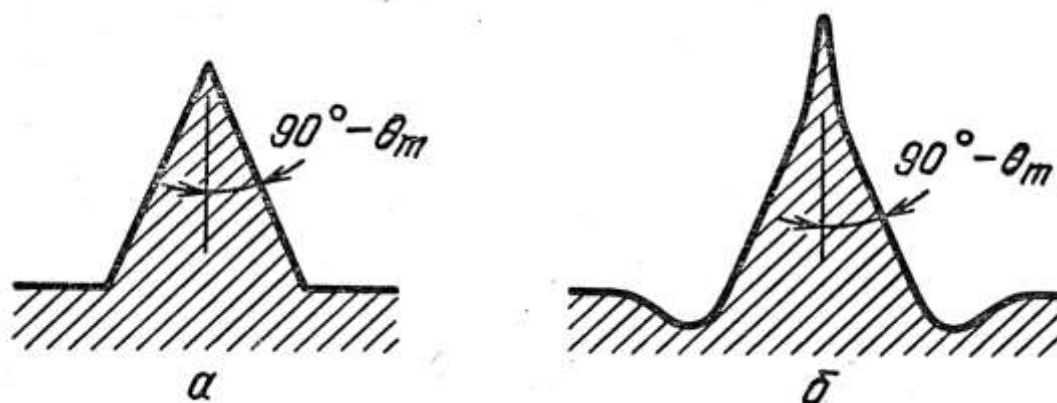


Рисунок 4.5 – Формы конусов при распылении поверхности титановой мишени из сплава ВТ6: а – идеальная, б – реальная

При падении заряженных пучков ионов аргона с малыми энергиями с большим углом отклонения от нормали к поверхности мишени из титанового сплава ВТ6 наблюдается менее интенсивное проявление распыления, что позволяет сглаживать рельеф поверхности мишени, которая формируется после механической обработки.

Имплантация мономерных ионов аргона сопровождается существенным изменением шероховатости поверхности в зависимости от величины флюенса.

Имплантация ионами аргона приводит к заметному уменьшению параметров шероховатости поверхности мишени при значении флюенса $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Увеличение флюенса имплантации серебра до $7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ способствует некоторому увеличению параметра шероховатости Ra поверхности мишени. При флюенсе имплантации $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ величина Ra составляет примерно 1,05–1,14 от ее значения до имплантации (таблица 4.1).

После имплантации поверхности мишени ионами аргона с флюенсом $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ наблюдается незначительное увеличение ее волнистости с 45 до 594 нм.

Таблица 4.1 – Основные параметры шероховатости поверхности мишени из сплава ВТ1-0 со средним размером зерна 3,5 мкм до и после облучения потоком ионов меди

Образец	Флюенс имплантации, см^{-2}	Параметр текстуры поверхности	
		Волнистость W_a , нм	Средняя шероховатость R_a , нм
Без имплантации	0	545	166
После имплантации ионами	$2,6 \cdot 10^{17}$	594	87
	$5,2 \cdot 10^{17}$	557	98
	$7,55 \cdot 10^{17}$	518	112
	$2,3 \cdot 10^{18}$	483	190

Дальнейшее увеличение значения флюенса облучения до $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ способствует снижению волнистости поверхности мишени до 483 нм.

Анализ данных, представленных в таблице 4.1, позволяет констатировать, что при имплантации ионов аргона на режимах с малыми значениями флюенса имплантации наблюдается деформирование протяженных участков поверхности мишени и снижение средней величины R_a . Имплантация ионов аргона со значением флюенса облучения $(5,2-7,55) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к уменьшению шероховатости поверхности без изменения ее волнистости.

Облучение пучком мономерных ионов аргона предварительно полированной поверхности титановой мишени ВТ1-0 с начальной шероховатостью 35 нм установлено увеличение величины параметра шероховатости для всего диапазона значений флюенса имплантации. Можно отметить, что среднее значение шероховатости составило 40–55 нм при флюенсе в диапазоне $(2,5-7,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Трехмерные изображения мишени из сплава ВТ1-0 до (после шлифования) и после облучения ионами аргона с флюенсом $5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ показаны на рисунке 4.6. Можно отметить, что под действием имплантации ионов аргона происходит снижение высоты выступов рельефа поверхности у титановой мишени.

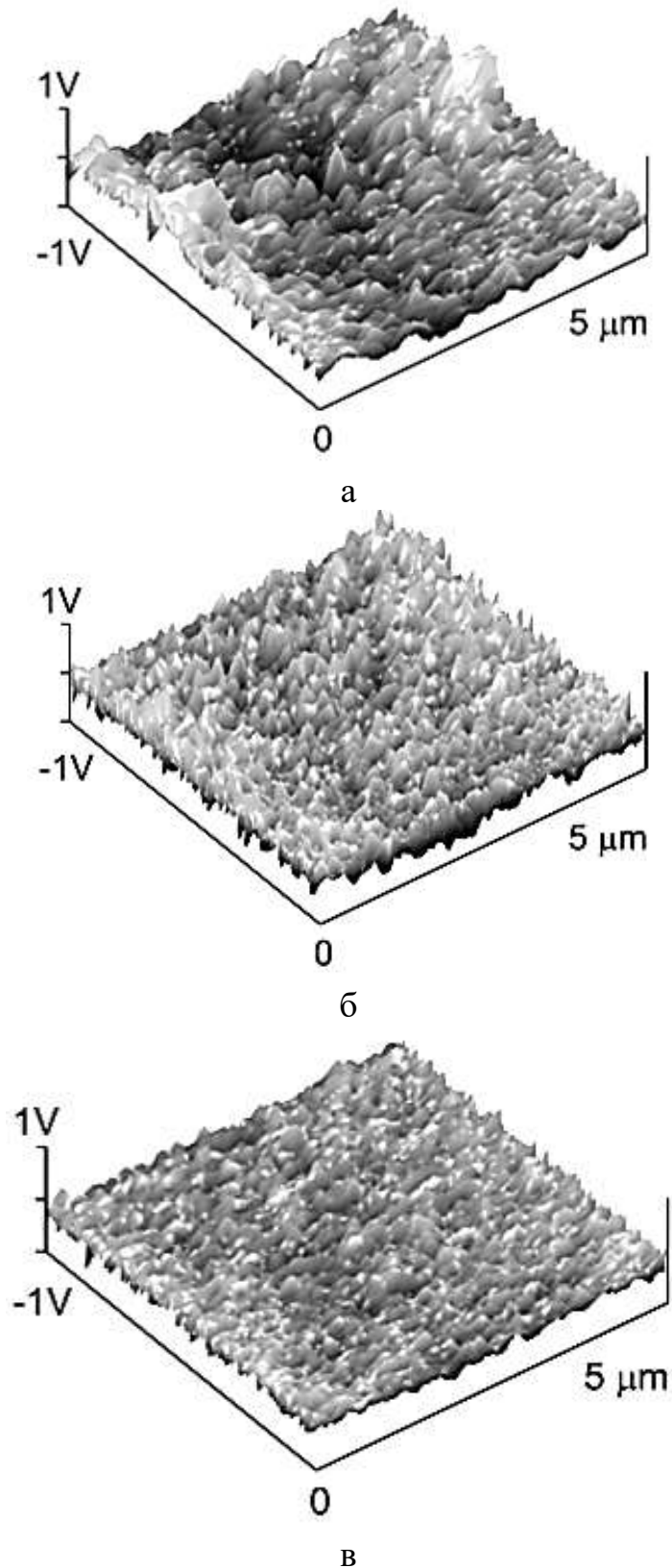


Рисунок 4.6 –3D изображения поверхностей мишеней из титанового сплава ВТ1-0:

а – исходное состояние; *б* – после обработки мономерными ионами Ag; *в* – после обработки кластерными ионами $Ar_{(500)}$. Энергия ионов 30 кэВ, флюенс $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Уменьшение величины средней шероховатости поверхности титановой подложки из сплава ВТ1-0 при дальнейшем увеличении флюенса облучения мономерными ионами аргона не наблюдается, хотя время продолжительность обработки резко возрастает.

Исходя из представленных результатов исследований, весьма перспективным направлением направленного изменения характера рельефа облучаемой мишени из титанового сплава может быть применение ускоренного пучка кластерных ионов аргона.

Для осуществления целенаправленной модификации поверхности мишени из сплава ВТ1-0 возможно применение интенсивных потоков кластерных ионов с размером атомов до 500 с энергией до 30–40 кэВ и флюенсом облучения до 10^{15} – 10^{17} см⁻².

Ускорение кластерных ионов после их генерирования осуществлялось до требуемого значения энергии в электрическом поле. В то же время приложение интенсивного магнитного поля может приводить к частичному развалу кластеров в виду того, что величина ускоряющего напряжения существенно превосходит величину порога ионизации.

Самым достижимым и простым с точки зрения реализации способом достижения указанных параметров является формирование сверхзвуковой струи аргона и ее ионизации и ускорения в электрическом поле с высокой напряженностью.

Путем варьирования давления и температуры струи аргона, а также изменением геометрических размеров сопла, возможно, сформировать сверхзвуковой пучок кластеров аргона с необходимым количеством атомов аргона, входящих в кластер.

Поэтому получение высокоинтенсивного нейтрального пучка кластеров аргона является начальным этапом формирования ускоренного ионно-кластерного потока.

Облучение ускоренным пучком кластерных ионов аргона поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 показало, что уже при значении флюенса

$2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается начало процесса сглаживания рельефа поверхности подложки (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Средняя шероховатость поверхности мишени ВТ1-0 после облучения кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$

Образец	Флюенс имплантации, см^{-2}	Средняя шероховатость Ra , нм	
		Полирование	Шлифование
Без имплантации	0	35	165
Имплантация кластерными ионами аргона	$2,5 \cdot 10^{16}$	5	23
	$5 \cdot 10^{16}$	12	47
	$7,5 \cdot 10^{16}$	24	98
	$1 \cdot 10^{17}$	47	205

На основе результатов проведенных экспериментов можно отметить, что облучение кластерными ионами аргона мишени из сплава ВТ1-0 в диапазоне значений флюенса $(2,5-7,5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к сглаживанию рельефа поверхности. Это эффект наиболее рельефно проявлялся при облучении поверхности кластерными ионами $\text{Ar}_{(500)}$ с энергией 30 кэВ, падающими вдоль нормали к поверхности мишени.

Установлено, что при имплантации поверхности мишени из сплава ВТ1-0 кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$ с флюенсом имплантации $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ достигается значительное снижение шероховатости поверхности. Средняя шероховатость Ra поверхности в этом случае стабилизируется на уровне 5–8 нм. Облучение поверхности такой же подложки одиночными ионами аргона с флюенсом облучения $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ формирует рельеф со средней шероховатостью поверхности на уровне 35–53 нм.

Увеличение значения флюенса облучения до $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при направлении пучка кластерных ионов под углом $65-70^\circ$ к нормали к поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 сопровождается формированием рельефа с четко прослеживающимися блистерами – будущие поры – с характерными размерами (несколько мкм) и большой степенью регулярности.

Начиная с порогового значения флюенса облучения кластерными ионами аргона $Ar_{(500)}$ $9,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит вскрытие крышек подповерхностных пор и формирование микропор в поверхностном слое титановой мишени из сплава ВТ1-0. Таким образом, создается микроструктура поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 с диаметром микропор в диапазоне 9,5–11,2 мкм (рисунок 4.7).

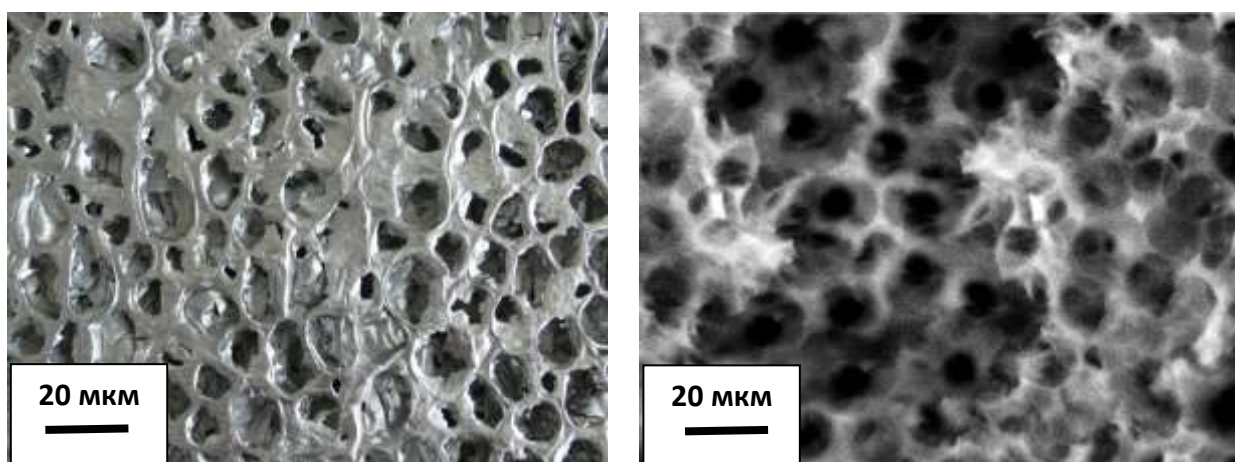


Рисунок 4.7 – Микроструктура поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 после воздействия потока кластерных ионов $Ar_{(500)}$ с энергией 30 кэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Угол падения пучка ионов 65° относительно нормали к поверхности мишени

На рисунке 4.8 приведен внешний вид рельефа поверхности титанового сплава ВТ1-0 с различным средним размером зерна в структуре.

В результате серии проведенных экспериментов показано, что увеличение флюенса облучения кластерными ионами аргона $Ar_{(500)}$ до 10^{17} см^{-2} приводит к росту конусов на поверхности сплава ВТ1-0. В то же время при облучении моноионами аргона рост высоты конусов на поверхности облучаемой мишени из титанового сплава ВТ1-0 проявляется только при флюенсе $7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Результаты проведенных экспериментов показали, что несмотря на высокий коэффициент распыления, при сглаживании рельефа с поверхности титановой мишени из сплава ВТ1-0 удаляется очень небольшой слой металла.

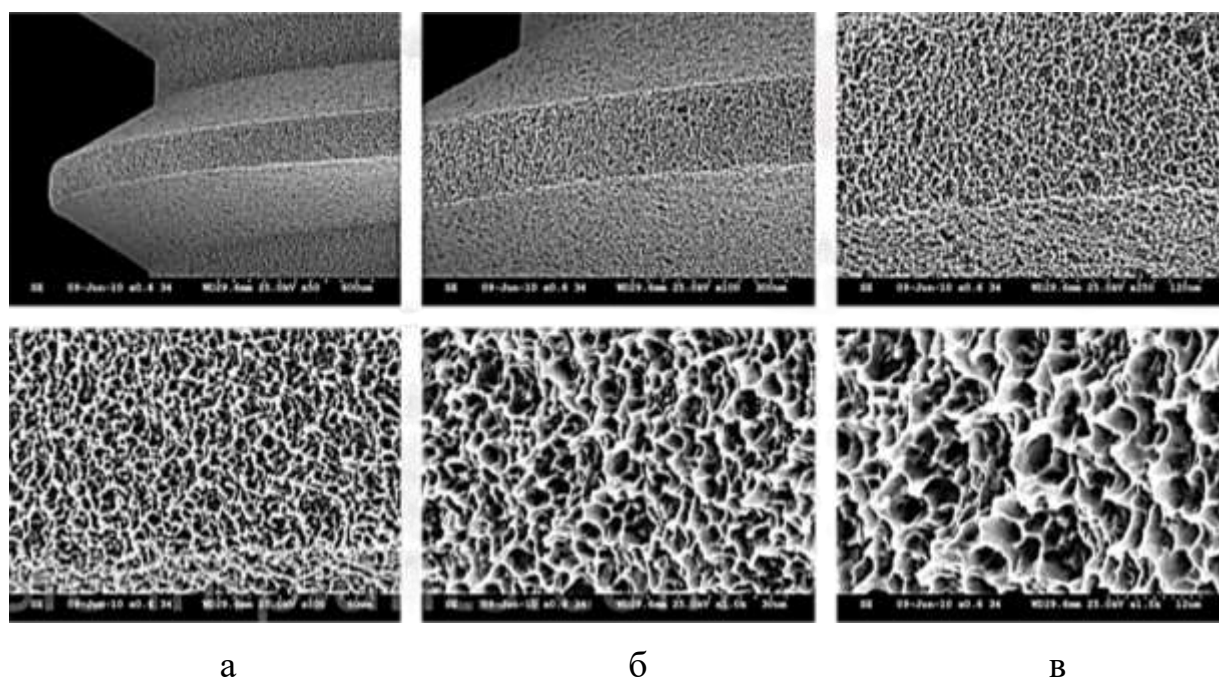


Рисунок 4.8 – Микроструктура поверхности мишени из титанового сплава BT1-0 после воздействия потока кластерных ионов $Ar_{(500)}$ с энергией 30 кэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$: *а* – средний размер зерна 41,3 мкм; *б* – средний размер зерна 3,5 мкм; *в* – средний размер зерна 0,051 мкм;

В случае облучения поверхности титановой мишени из сплава BT1-0 ионами аргона формирование конечного рельефа и шероховатости поверхности протекает в результате наложения двух противоположно направленных процессов. Увеличение коэффициента распыления направлено на развитие шероховатости поверхности облучаемой мишени. В то же время возникающая поверхностная миграция атомов мишени направлена на сглаживание рельефа. Взаимодействие этих двух процессов и определяет конечный результат ионной обработки и фиксируемый рельеф облученной мишени.

При облучении кластерными ионами подвижность поверхностных атомов подложки будет существенно выше, чем в случае облучения одиночными ионами. В тоже время коэффициент распыления для кластерных ионов снижается с увеличением угла падения ионов на облучаемую поверхность. Это эффект тормозит роль распыления в формировании рельефа поверхности мишени после облучения. Наложение этих конкурирующих

процессов приводит к формированию сглаженного рельефа с поверхностными микропорами.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что:

1. Формирование рельефа поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 обусловлено наложением двух конкурирующих процессов: облучение ионами с высокой энергией стремится увеличить параметры шероховатости поверхности, а поверхностная миграция атомов мишени стремится сгладить рельеф поверхности и снизить фиксируемое значение параметра Ra .

2. Для сглаживания рельефа поверхности в результате облучения кластерными ионами аргона следует направлять ускоренный пучок ионов под углом $60-80^\circ$ по отношению к нормали к облучаемой поверхности.

3. Использование кластерных ионов аргона $Ar_{(500)}$ позволяет обеспечить сглаживание рельефа поверхности титановой мишени из сплава ВТ1-0 при значении флюенса имплантации в пределах $(2,5-7,5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в то время как при облучении монойонами аргона аналогичный эффект проявляется при значении флюенса $(2,5-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

4. Коэффициент распыления для кластерных ионов аргона снижается с увеличением угла падения ионов на облучаемую поверхность. Это эффект тормозит роль распыления в формировании рельефа поверхности мишени после облучения. Наложение этих конкурирующих процессов приводит к формированию сглаженного рельефа с образованием поверхностных микропор.

4.2. Влияние предварительной имплантации ионов аргона на глубину проникания ионов серебра и меди

Для сравнительных исследований влияния предварительной имплантации мишени из титанового сплава ВТ1-0 тонами аргона (одиночными и кластерными) было выполнено облучение мишени ионами

аргона с флюенсом $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, направленным под углом 35° к нормали к облучаемой поверхности.

Затем после предварительной имплантации осуществлялась имплантация ионов серебра с флюенсом имплантации $5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Для определения глубины проникания ионов серебра в мишень сплава ВТ1-0 после предварительной имплантации ионов аргона использовали Оже-спектрометр и метод вторичной ионной масс-спектрометрии.

Полученные экспериментальные данные по имплантации мишени из сплава ВТ1-0 моноионами и кластерными ионами представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Глубина проникания ионов серебра в мишень ВТ1-0 в зависимости от варианта предварительной имплантации ионов аргона

Вариант облучения мишени	Глубина проникания ионов серебра, нм		
	Флюенс имплантации ионов аргона, см^{-2}		
	$1,1 \cdot 10^{16}$	$5,2 \cdot 10^{16}$	$7,6 \cdot 10^{16}$
Предварительная имплантация моноионов аргона	190	390	580
Предварительная имплантация кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$	240	520	790

Облучение мишени из титанового сплава ВТ1-0 ионами серебра с предварительной имплантацией ионов аргона сопровождается увеличением предела выносливости при усталостных испытаниях образцов из сплава ВТ1-0.

После облучения ионами серебра образцы из сплава ВТ1-0 выдерживают более число циклов до разрушения, т.е. их усталостная прочность повышается. Так, например, образец, подвергнутый предварительной имплантации кластерными ионами аргона и последующей за этим имплантацией ионов серебра (флюенс $5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) при напряжении цикла испытаний в 340 МПа, выдержал примерно в 2 раза более количество циклов до разрушения (1,93–1,98).

4.3. Влияние предварительного облучения ионами аргона на предел выносливости имплантированных образцов сплава ВТ1-0

Облучение мишени из сплава ВТ1-0 моноионами аргона перед имплантацией ионов серебра и меди, сопровождается повышением усталостной прочности образцов при испытаниях на изгиб (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Влияние способа обработки поверхности мишени из сплава ВТ1-0 (размер зерна 0,27 мкм) на предел его выносливости при базе испытаний 10^7 циклов

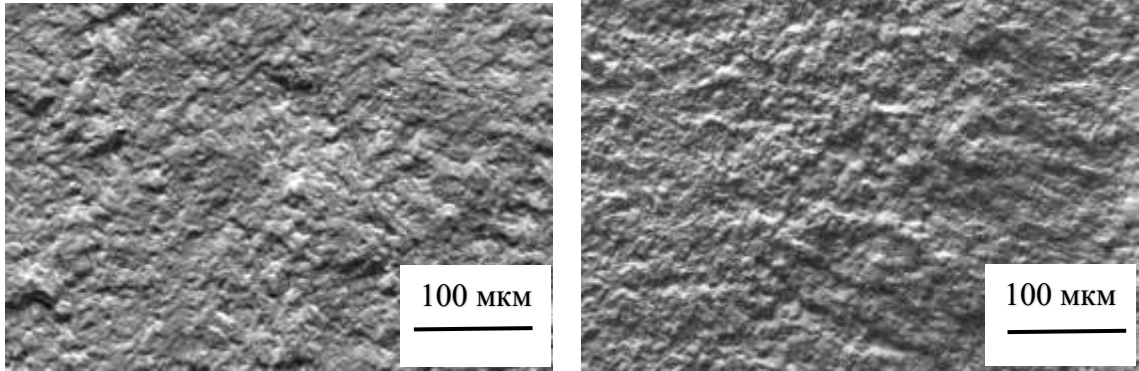
Состояние образца	Предел выносливости σ_{-1} , МПа			
	Необлученные (контрольные)	Флюенс имплантации серебра и меди, см^{-2}		
		$1,1 \cdot 10^{17}$	$5,2 \cdot 10^{17}$	$7,6 \cdot 10^{17}$
Имплантация ионов серебра и меди	250	256	270	275
Имплантация ионов серебра и меди с предварительной имплантацией моноионов аргона	250	262	275	284
Имплантация ионов серебра и меди с предварительной имплантацией кластерных ионов аргона	250	266	284	292

Приведенные в таблице данные испытаний показывают, что увеличение значения флюенса имплантации ионов меди и серебра способствует повышению предела выносливости.

При одном и том же значении флюенса имплантации ионов серебра и меди $5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ предварительное облучение моноионами аргона способствует увеличению предела выносливости примерно на 2%. В то же время предварительная имплантация кластерными ионами аргона повышает предел выносливости имплантированных образцов на 5–6%.

Морфология поверхности разрушения образцов титанового сплава ВТ1-0 с размером зерна 0,27 мкм в состоянии с имплантацией ионов серебра и меди без и с предварительным облучением кластерными ионами аргона представлена на рисунке 4.9.

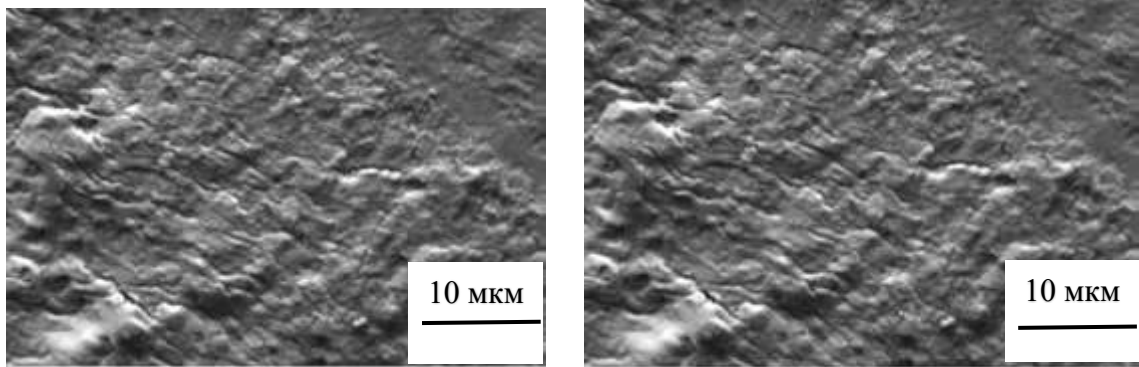
Зона зарождения и стабильного роста трещины



а

б

Зона ускоренного роста трещины



в

г

Рисунок 4.9 – Морфология поверхности разрушения образцов титанового сплава ВТ1-0 с размером зерна 0,27 мкм в состоянии с имплантацией ионов серебра и меди: а, в – без предварительного облучения кластерными ионами аргона; б, г – с предварительным облучением кластерными ионами аргона

Анализ морфологии поверхности разрушения титанового сплава ВТ1-0 с ультрамелким зерном в исходном состоянии, а также после имплантации ионов аргона, меди и серебра, показывает, что разрушение носит квазихрупкий характер.

Выводы к главе 4

1. Экспериментально показано, что при имплантации поверхности мишени из сплава ВТ1-0 кластерными ионами аргона $Ar_{(500)}$ с флюенсом имплантации $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ достигается значительное снижение шероховатости поверхности. Увеличение значения флюенса облучения до $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при направлении пучка кластерных ионов под углом $65\text{--}70^\circ$ к нормали к поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 сопровождается формированием рельефа с четко прослеживающимися поверхностными микропорами с большой степенью регулярности.

2. Начиная с порогового значения флюенса облучения кластерными ионами аргона $Ar_{(500)}$ $9,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит вскрытие крышек поверхностных микропор и формирование открытой пористости в поверхностном слое титановой мишени. Таким образом, создается топография поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 с диаметром открытых микропор в диапазоне $9,5\text{--}11,2 \text{ мкм}$.

3. Исследования поверхности разрушения титанового сплава ВТ1-0 с ультрамелким зерном в исходном состоянии, а также после имплантации ионов аргона, меди и серебра, показывает, что разрушение носит квазихрупкий характер.

Глава 5. ВЛИЯНИЕ ТАНТАЛА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ИОННО-ЛЕГИРОВАННОГО СЛОЯ СПЛАВА VT1-0

5.1. Влияние имплантации тантала на свойства серебросодержащего ионно-легированного слоя титанового сплава VT1-0

Введение тантала в поверхностный слой наноструктурированного титанового сплава VT1-0 обусловлено необходимостью повышения его износостойкости.

Введение ионов тантала в поверхностный слой титанового сплава VT1-0 возможно как путем прямой ионной имплантации, так и с применением комбинированной технологии, которая включает магнетронное распыление с формированием тонкой пленки тантала на поверхности мишени VT1-0 и последующее ионное перемешивание посредством имплантации ионов меди и серебра. Остановимся несколько подробнее на каждом из вариантов обработки.

Исследование влияния параметров режима ионной имплантации на глубину проникания ионов тантала в мишень из сплава VT1-0 осуществлялось с помощью Оже-спектрометрии и метода вторичной ионной масс-спектрологии.

Имплантацию сплава VT1-0 ионами тантала осуществляли на режимах, представленных в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры имплантации ионами тантала титанового сплава VT1-0

Номер режима	Ускоряющее напряжение, кВ	Плотность тока ионного пучка, мкА/см ²	Флюенс имплантации, см ⁻²
1	36	300	$1,1 \cdot 10^{17}$
2	36	300	$5,2 \cdot 10^{17}$
3	36	300	$7,6 \cdot 10^{17}$

Значения глубины проникания ионов в мишень сплава ВТ1-0 в зависимости от флюенса имплантации приведены в таблице 5.2.

Таблица 4.7 – Глубина проникания ионов тантала в мишень ВТ1-0 в зависимости от параметров режима имплантации

Облучаемая мишень	Глубина проникания ионов тантала, нм		
	Флюенс имплантации, см ⁻²		
	1,1•10 ¹⁷	5,2•10 ¹⁷	7,6•10 ¹⁷
Сплав ВТ1-0 (0,27 мкм)	190-200	390-415	580-615

Данные, представленные в таблице 5.2 свидетельствуют о том, что с увеличением значения флюенса имплантации тантала увеличивается глубина проникания его ионов в мишень из сплава ВТ1-0.

Облучение титанового сплава ВТ1-0 ионами тантала сопровождается увеличением предела выносливости при усталостных испытаниях образцов сплава ВТ1-0. Образец из УМЗ титана ВТ1-0, облученный ионами тантала (флюенс 7,6•10¹⁷ см⁻²) при равном напряжении цикла, выдержал в 1,03–1,09 раза большее количество циклов до разрушения, чем исходный образец (необлученный) (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Предел выносливости образцов сплава ВТ1-0 (база испытаний 10⁷ циклов), МПа

Состояние образца	Необлученные (контрольные)	Флюенс имплантации, см ⁻²		
		1,1•10 ¹⁷	5,2•10 ¹⁷	7,6•10 ¹⁷
Сплав ВТ1-0 (0,27 мкм)	250	258	264	272

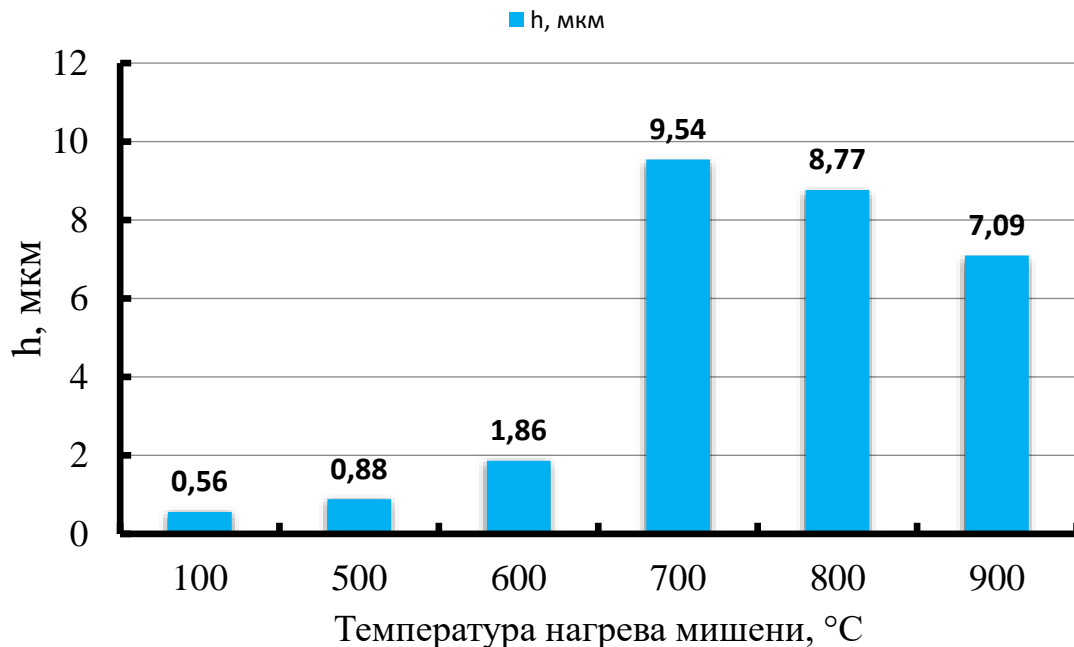
В рамках проводимых исследований было изучено влияние температуры титановой мишени из сплава ВТ1-0 на глубину проникания ионов тантала. Исследования по имплантации тантала в титановый сплав ВТ1-0 проводилось при нагреве мишени в диапазоне температур 300–900 °С.

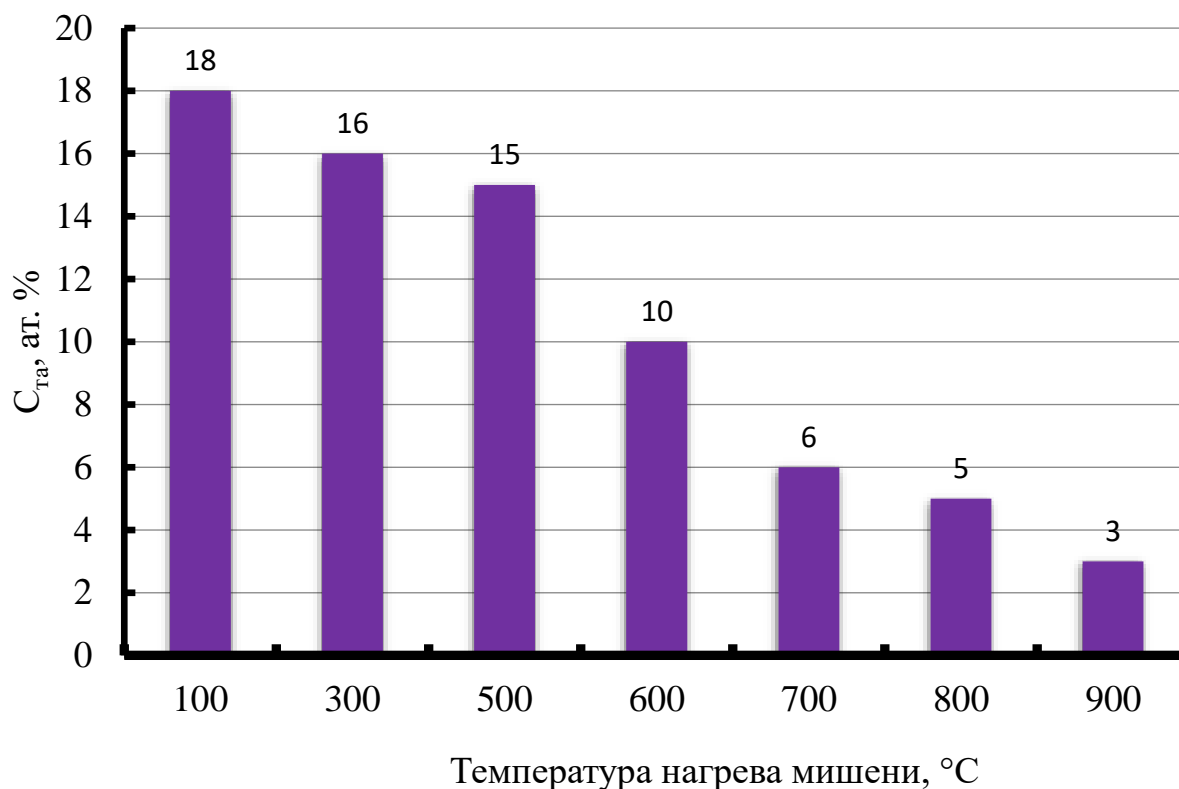
Экспериментально установлено, что при температурах облучения в диапазоне 300–500 °С практически отсутствует диффузия тантала в глубинные слои мишени и превалирует осаждение примесных атомов тантала в виде поверхностного подслоя на мишени из сплава ВТ1-0.

Заметное увеличение глубины проникания атомов тантала вглубь титановой мишени начинается при температуре нагрева начиная с 600 °С.

Эксперименты показали, что максимальная глубина проникания наблюдается в зоне, соответствующей центральной области пучка, т.е. максимальной плотности ионного тока, которая достигает 6,2–8,5 мкм с концентрацией тантала на этой глубине на уровне 12–13 ат. %. На глубинах около 18–20 мкм от поверхности мишени концентрация тантала составляет примерно 5–7 ат. %.

Исследования образцов, имплантированных при температуре 900 °С, так же показало достаточно интенсивное легирование мишени медью, однако толщина ионно-легированного слоя оказалась несколько меньше, чем после облучения мишени при температуре 700 °С (рисунок 4.12).





б

Рисунок 5.1 – Влияние температуры нагрева титановой мишени при имплантации на глубины ионно-легированного слоя (а) и концентрацию тантала (б) в нем

На основе полученных результатов можно заключить, что повышение температуры поверхности титановой мишени при имплантации способствует увеличению глубины ионно-легированного слоя при одновременном снижении концентрации атомов имплантированной примеси в нем. С точки зрения увеличения толщины ионно-легированного слоя использование температуры нагрева титановой мишени выше 700 °C следует признать не целесообразным.

Имплантация ионов тантала приводит к существенному снижению шероховатости поверхности при флюенсе $5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При этом некоторое увеличение величины Ra наблюдается при флюенсе имплантации $7,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При флюенсе имплантации $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ величина Ra составляет примерно 60% от исходного значения (рисунок 5.2).

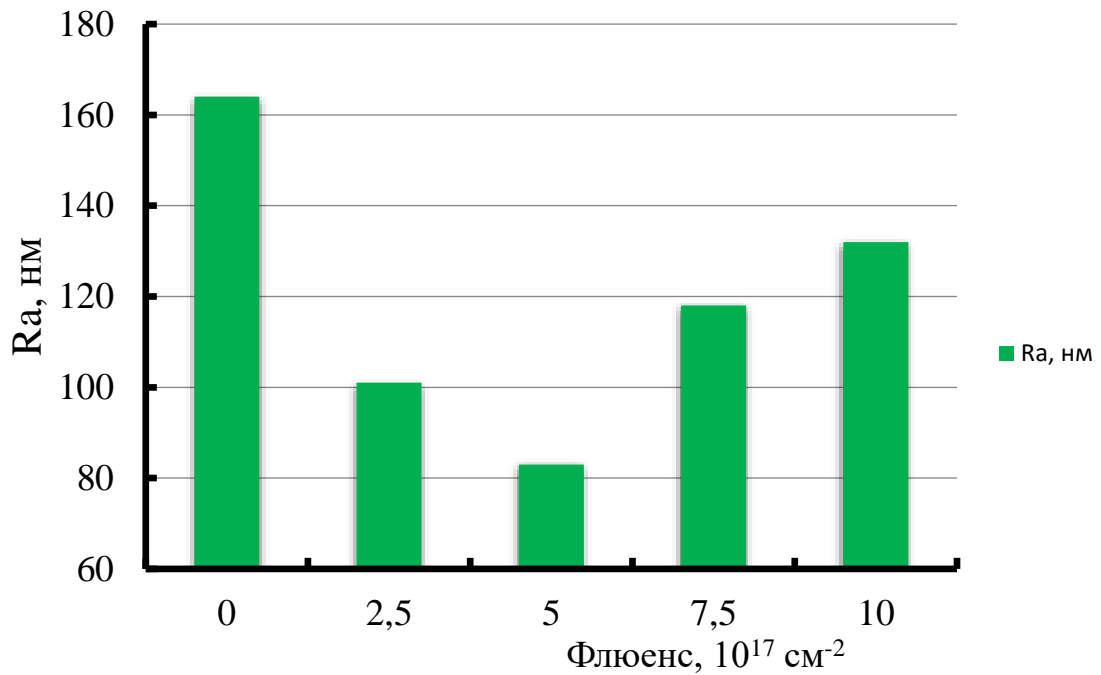


Рисунок 5.2 – Дозовые зависимости шероховатости Ra образцов титана ВТ1-0, имплантированных ионами тантала

Наблюдается некоторое увеличение волнистости поверхности образцов после имплантации ионов внедряемых примесей с флюенсом $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с 540 до 590 нм (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Параметры текстуры поверхности образцов сплава ВТ1-0 (размер зерна 0,27 мкм)

Образец	Флюенс, см^{-2}	Параметр текстуры поверхности	
		Волнистость W_a , нм	Средняя шероховатость R_a , нм
Без имплантации	0	540	165
Имплантации ионами тантала	$2,5 \cdot 10^{17}$	590	86
	$5 \cdot 10^{17}$	550	97
	$7,5 \cdot 10^{17}$	515	110
	$1 \cdot 10^{18}$	480	188

Дальнейшее увеличение флюенса имплантации ионов тантала способствует снижению волнистости поверхности образца до 480 нм при дозе $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Данные, представленные в таблице 5.4 свидетельствуют о том, что ионы тантала при их имплантации с малым флюенсом деформируют целые участки поверхности, резко уменьшая величину средней шероховатости поверхности мишени. Увеличение флюенса до значения $(5-7,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ способствует сглаживанию рельефа облученной поверхности, существенно не изменяя величину средней шероховатости.

На рисунке 5.3 представлены трехмерные изображения поверхностей образцов титанового сплава ВТ1-0 в исходном состоянии и после имплантации ионов тантала с флюенсом $5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

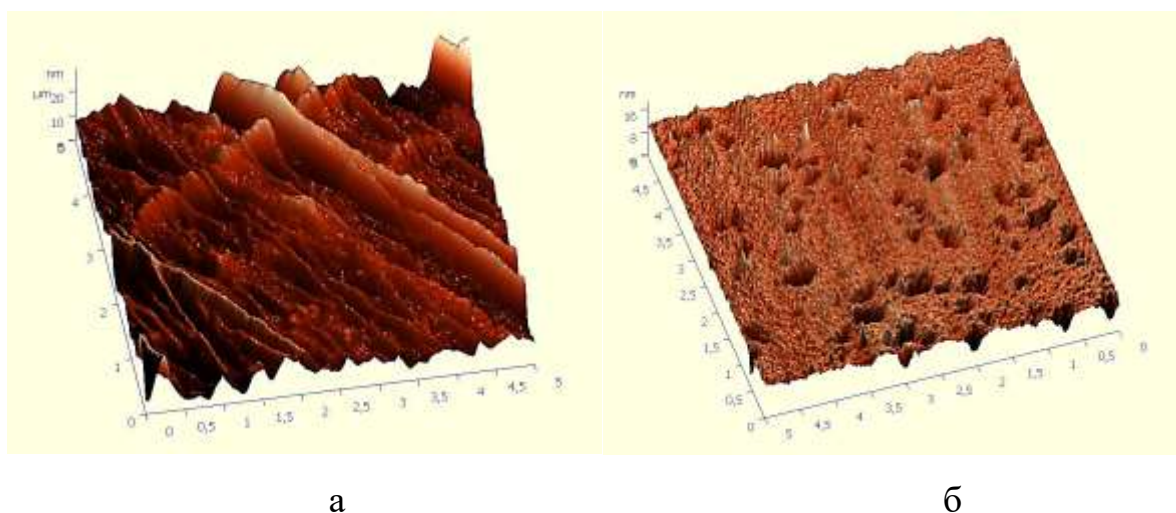


Рисунок 5.3 – Морфология поверхности образцов сплава ВТ1-0 до (а) и после (б) имплантации ионами тантала с флюенсом $5,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, полученные с помощью программы «Gwyddion». Увеличение 300.

Заметно снижение средней высоты выступов и общей сглаженности рельефа поверхности образца после имплантации ионов тантала.

Ионная имплантация титанового сплава ВТ1-0 ионами тантала вызывает изменение микротвердости поверхностного слоя (рисунок 5.4).

Полученная зависимость величины микротвердости поверхностного слоя сплава ВТ1-0 от величины флюенса облучения показывает, что имплантация ионами тантала позволяет повысить микротвердость относительно исходного состояния примерно в 1,55–1,60 раза. При этом

увеличение значения флюенса облучения выше $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ оказывается уже малоэффективным.

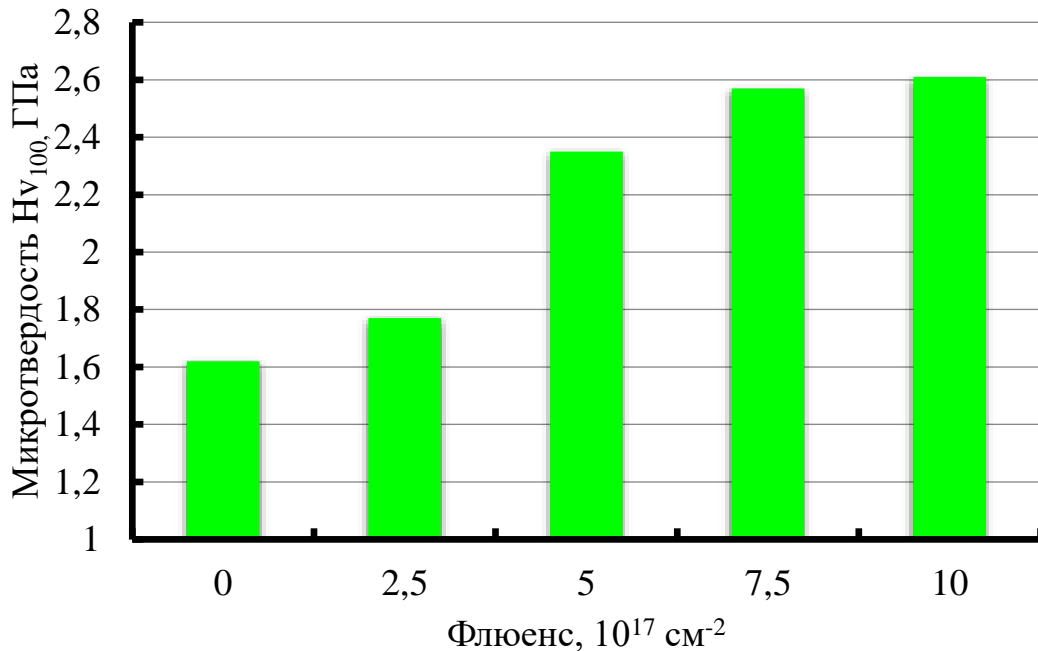


Рисунок 5.4 – Зависимость микротвердости титанового сплава VT1-0 (средний размер зерна 0,27 мкм) от флюенса имплантации ионов тантала

Повысить коррозионную стойкость титана можно путем легирования его такими элементами как тантал, молибден, ниобий. Тантал проявляет большую стойкость к коррозионному разрушению, чем титан, однако его широкое применение ограничено высокой плотностью и высокой стоимостью.

В работе [212] отмечается, что легирование титана 5 % тантала приводит к повышению коррозионной стойкости до уровня технически чистого тантала. Создание покрытий и поверхностных ионно-легированных слоев системы Ta–Ni способствует снижению стоимости и металлоемкости конструкций.

Ионно-лучевая обработка является перспективной технологией получения внутренних покрытий, ее основным преимуществом является высокая скоротечность процесса и возможность использования в качестве финишной операции.

В этой связи представляется важным исследование влияния имплантации тантала в титановую мишень с различными флюенсами и исследование коррозионной стойкости полученных покрытий.

Имплантации подвергались образцы титанового сплава ВТ1-0 размером 50x100x2 мм. Имплантация выполнялась с двух сторон образца. Флюенс имплантации изменяли в пределах $1 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

В результате вакуумной ионно-лучевой обработки были сформированы образцы с ионно-легированными слоями с 3,5 %, 10,4 %, 16,5 % и 21,5 ат.% тантала.

Для проведения испытаний на коррозионную стойкость в качестве контрольного материала использовали титан ВТ1-0 (средний размер зерна 0,27 мкм). В аналогичных условиях испытаниям подвергались имплантированные образцы.

Исследовалась коррозионная стойкость имплантированных слоев в двух типах растворов: 68 % растворе азотной кислоты в дистиллированной воде и 10 % водном растворе соляной кислоты. Контроль размеров проводился на инструментальном микроскопе с точностью 0,001 мм, масса контролировалась с точностью 0,0001 г.

Коррозионная стойкость имплантированных образцов в сравнении с танталом и титаном марки ВТ1-0 приводится в таблице 5.5.

Рост коррозионной стойкости имплантированных слоев с повышением содержания тантала объясняется склонностью к образованию защитной пленки Ta_2O_5 , являющейся более стойкой по сравнению с оксидными пленками на основе титана (TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO).

Легирование титана 3,5 ат.% тантала при ионной имплантации приводит к снижению скорости коррозии материала в 68%-ном кипящем растворе азотной кислоты в 15,5–16 раз. Скорость коррозии материала ионно-легированного слоя, содержащего 22,5 ат.% Та, в 190 раз меньше по сравнению с титановым сплавом ВТ1-0.

Таблица 5.5 – Скорость коррозии титана, тантала и имплантированных танталом поверхностных слоев в 68 %-ном кипящем растворе азотной кислоты (при 120 °С) и 10 %-ном кипящем растворе соляной кислоты (при 103 °С)

Исследуемый материал	Скорость коррозии, мм/год	
	Раствор 68 % HNO ₃	Раствор 10 % HCl
Титановый сплав ВТ1-0	0,570	95,875
Тантал	0,001	0,726
Ионно-легированный слой на сплаве ВТ1-0 с содержанием тантала 3,5 ат.%	0,036	179,856
Ионно-легированный слой на сплаве ВТ1-0 с содержанием тантала 10,4 ат.%	0,0066	131,522
Ионно-легированный слой на сплаве ВТ1-0 с содержанием тантала 16,5 ат.%	0,012	107,768
Ионно-легированный слой на сплаве ВТ1-0 с содержанием тантала 21,5 ат.%	0,003	61,703

5.2. Комбинированная технология введения ионов тантала в ионно-легированный слой сплава ВТ1-0

Для введения тантала применяли комбинированную технологию, включающую магнетронное распыление тантала в кислородосодержащей среде с формированием на поверхности подложки из титанового сплава ВТ1-0 тонкой пленки толщиной 12–25 нм на основе тантала с включениями оксида тантала. Процесс нанесения тонкой пленки тантала в кислородосодержащей атмосфере магнетронным распылением показано на рисунке 5.5.

Затем образец подвергали имплантации ионов серебра и меди с флюенсом облучения $(3,2–5,8) \cdot 10^{17}$ см⁻². При указанных значениях флюенса имплантации глубина проникания ионов тантала в мишень составляла 320–480 нм, а в имплантированном слое сохранялись включения оксида тантала.

Основными варьируемыми параметрами импульсного магнетронного разряда были:

- амплитудное значение тока импульсного разряда магнетрона;

- частота следования импульсов разряда магнетрона;
- рабочее давление газа в камере установки для магнетронного напыления и состав газовой атмосферы.



Рисунок 5.5 – Нанесение поверхностной тонкой пленки тантала на подложку из сплава ВТ1-0 магнетронным распылением

В качестве рабочего газа применяли аргон, а также аргон с добавками кислорода. Регулировка давления в вакуумной камере осуществлялась натекателем путем варьирования расхода рабочего газа, напускаемого непосредственно в вакуумную камеру. Рабочее давление составляло 0,1–0,2 Па.

Максимальный импульсный ток разряда изменяли в диапазоне от 50 до 6500 А, частота следования импульсов регулировалась в диапазоне от 0,4 до 5 кГц. Ширина (протяженность) выходных импульсов в процессе экспериментов оставалась постоянной 20 мкс.

Ток разряда магнетрона определяет скорость, с которой распыляется материал мишени (тантал в нашем варианте). Величина тока разряда магнетрона в свою очередь определяется плотностью разрядного тока на распыляемой поверхности мишени, геометрических размеров самой мишени и электрической мощности источника питания разряда.

В конструкции магнетрона, используемого в данной работе, ток разряда достигает 45–60 А при плотности тока до 2000–2500 А/м². В средней части

зоны распыления (эрозии) мишени плотность тока значительно превышает отмеченное выше значение.

Чистота осаждаемых пленок алюминия по химическому составу обусловлена отсутствием загрязняющих компонентов в зоне разряда и самом материале, из которого изготовлена мишень. Толщина, химический состав, структура и свойства пленки тантала, осажденной на подложке из титанового сплава ВТ1-0, зависят от скорости осаждения. Скорость осаждения, в свою очередь, определяется параметрами разряда, к которым в первую очередь относится ток разряда и подводимая мощность.

Скорость распыления в большой степени определяет значение плотности ионного тока в зоне максимально эрозии материала мишени, а также ускоряющее напряжение, которое формирует пучок ионов и задает значение их кинетической энергии.

Максимальная скорость осаждения материала мишени на подложке обеспечивается в случае наибольшего приближения мишени к подложке. На рисунке 5.6 представлено изменение максимальной скорости осаждения алюминия на титановую подложку в зависимости от мощности, подводимой к магнетрону, и расстояния между мишенью и подложкой.

Из рисунка 5.6 следует, что повышение электрической мощности, подводимой к магнетрону, позволяет увеличить скорость осаждения алюминия на подложку из титанового сплава ВТ1-0. Такая тенденция проявляется как при расстоянии между подложкой и мишенью 100 мм, так и в случае расстояния 50 мм.

В обоих случаях зависимость скорости осаждения материала мишени на подложке приближается к линейной, а отличие заключается в различной величине коэффициентов этой линейной зависимости. Так при расстоянии между мишенью и подложкой 50 мм увеличение мощности магнетрона с 1 до 7 кВт позволяет повысить скорость осаждения алюминия на титановую подложку с 1 до 4 мкм/мин. При расстоянии между мишенью и подложкой 100

мм такое увеличение мощности магнетрона позволяет изменить скорость осаждения в диапазоне от 0,28 до 1,85 мкм/мин.

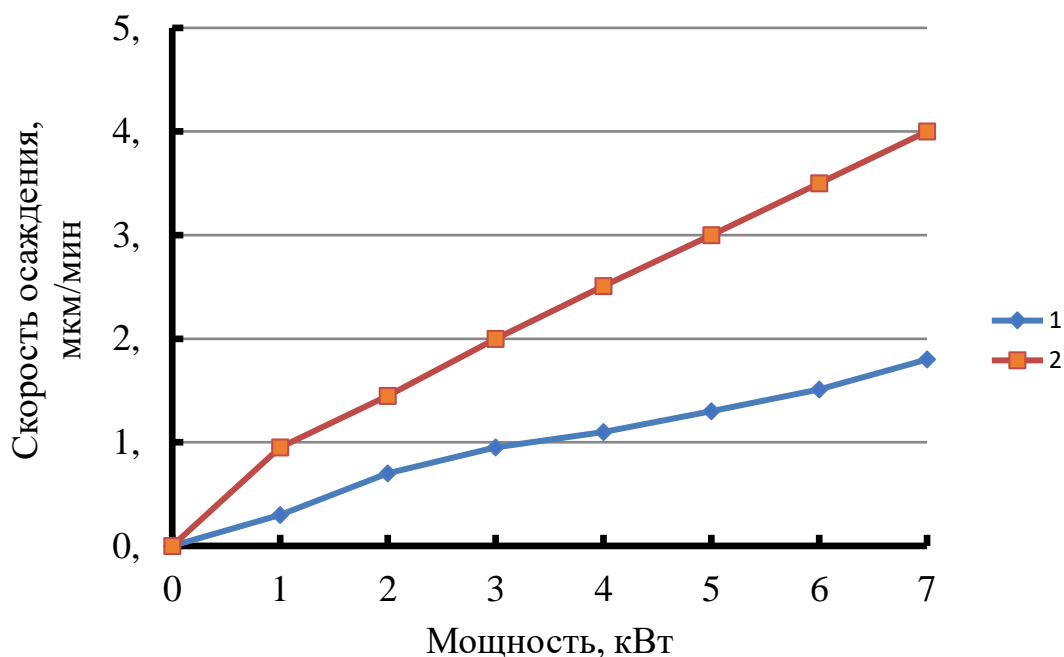


Рисунок 5.6 – Зависимость скорости осаждения тантала на титановую подложку из сплава VT1-0 от подводимой мощности при расстоянии между мишенью и подложкой: 1 – 100 мм; 2 – 50 мм

Таким образом, уменьшение расстояния между подложкой и мишенью со 100 до 50 мм приводит к практически удвоению максимальной скорости осаждения тантала на подложку из титанового сплава VT1-0.

Анализ представленных зависимостей показывает, что при мощности магнетрона 2 кВт в течение 1 минуты облучения может быть получено покрытие толщиной 0,75 мкм при расстоянии между мишенью и подложкой 100 мм.

Снижение скорости осаждения материала мишени при увеличении расстояния между мишенью и подложкой обусловлено эффектом рассеяния распыляемого материала мишени на молекулах газа и присутствием таких неэффективных частиц распыления, как водород, которые входят в суммарный ионный ток, но при этом не способствуют увеличению потока ионов распыляемого материала мишени.

На рисунке 5.7 графически представлена зависимость скорости осаждения материала мишени от давления газов в рабочей камере установки. Из рисунка 5.7 можно заключить, что скорость осаждения тантала на титановую подложку остается практически постоянной в диапазоне давлений газа в рабочей камере установки 0,3–0,8 Па. В диапазоне 0,1–0,3 Па можно отметить увеличение значения скорости осаждения, а при давлении в камере более 1,0 Па скорость осаждения алюминия заметно падает.

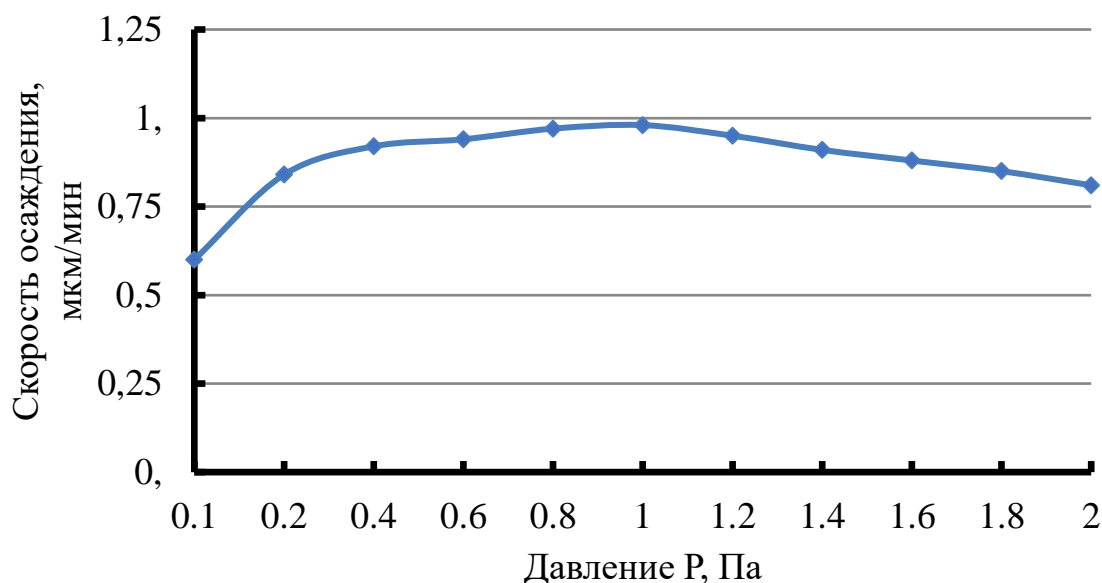


Рисунок 5.7 – Зависимость скорости осаждения тантала от давления в рабочей камере при мощности 3 кВт и расстояния между мишенью и подложкой 50 мм

Можно предположить, что уменьшение скорости осаждения тантала при высоких давлениях происходит за счет рассеяния распыляемого материала на молекулах газа. При этом уменьшение скорости при низких давлениях можно связать с уменьшением эффективности поступления ионов на катод из-за существенного уменьшения количества носителей зарядов в плазме магнетронного разряда [213].

Эксперименты показали, что при мощности магнетрона на уровне 1 кВт при рабочем давлении аргона $P_{Ar} = 1,7 \cdot 10^{-1}$ Па и скорости его прокачки $Q = 3$

л/час фактическая скорость осаждения тантала на подложку из сплава ВТ1-0 составила 250 нм/мин.

В рамках данной работы было проведено исследование равномерности толщины пленки осажденного тантала на поверхности титанового сплава ВТ1-0. В качестве параметра было взято отношение толщины покрытия в данной точке замера к значению средней толщине покрытия на поверхности напыленной подложки. Экспериментальное распределение относительной толщины покрытия по поверхности подложки представлено на рисунке 5.8.

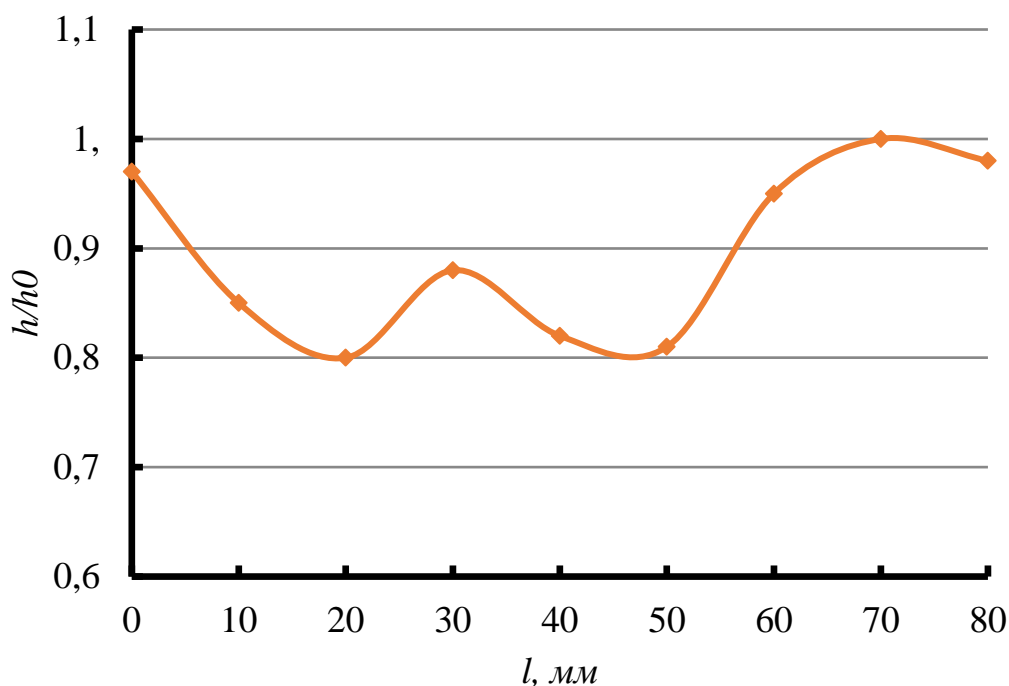


Рисунок 5.8 – Распределение толщины покрытия тантала по поверхности подложки сплава ВТ1-0

Анализ полученного распределения толщины покрытия тантала по поверхности подложки сплава ВТ1-0 показывает, что покрытие распределено по поверхности подложки достаточно равномерно. Колебания толщины пленки алюминия относительно среднего значения не превышают 10%.

Результаты измерения адгезии танталовой пленки к поверхности подложки из титанового сплава ВТ1-0 представлены в таблице 5.6.

Образцы покрытий, полученные при использовании танталовой мишени, обладают хорошей адгезией: даже при нагрузке на индентор 10 Н

(максимальное значение для прибора) отслоения плёнок от подложки не происходит. Проявлялась только пластическая деформация покрытий.

Таблица 5.6 – Адгезия пленки тантала к поверхности подложки из сплава VT1-0

Мощность плазменного разряда, кВт	Давление аргона в рабочей камере, Па	Нагрузка на индентор, Н
1,5	0,18	2,3
2,0	0,18	6,8
3,0	0,18	9,1
3,5	0,18	8,8

Результаты измерения микротвердости поверхностного слоя наноструктурированного титанового сплава VT1-0 после введения тантала показали, что она возрастает в 2–14 раз в зависимости от содержания кислорода в газовой фазе рабочей камеры установки для магнетронного распыления тантала. Наибольшее увеличение твердости поверхностного слоя образца титанового сплава VT1-0 достигается при магнетронном распылении тантала в атмосфере аргона с добавлением 1,6–2,3 об.% кислорода.

На рисунке 5.9 представлены изображения структуры поперечного сечения алюминиевой пленки покрытия, сформированной в атмосфере аргона с давлением 0,11 Па с добавлением кислорода. Можно четко отметить наличие столбчатости структуры покрытия.

В работе [214] утверждается, что формирование столбчатой структуры покрытий, осажденных из низкотемпературной плазмы, может быть связано с влиянием нестабильной локальной скорости роста покрытия под влиянием конкурирующих эффектов самозатенения и поверхностной диффузии. По-видимому, такой эффект проявляется при формировании тонких алюминиевых пленок на поверхности подложки из титана.

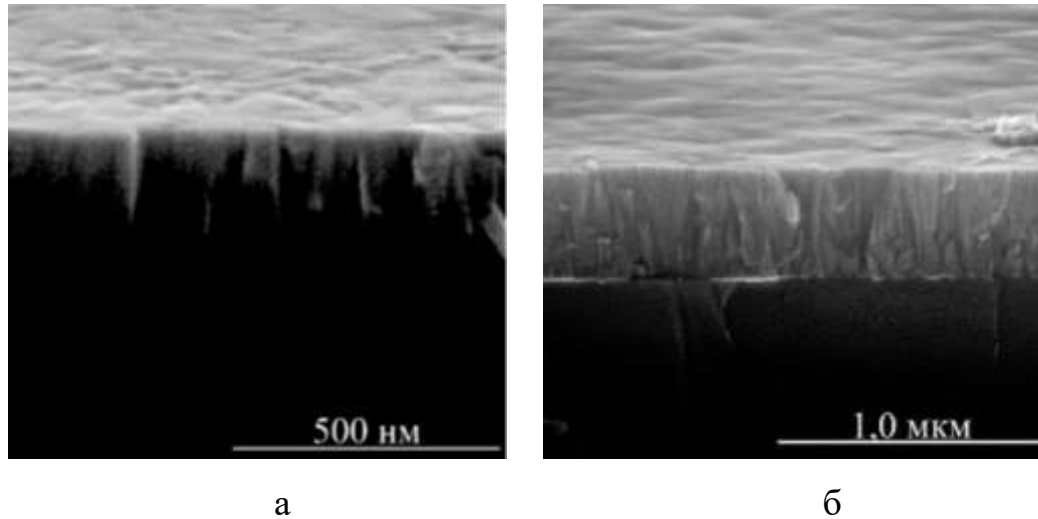


Рисунок 5.9 – СЭМ-изображение поперечного скола покрытия тантала на титановой подложке сплава ВТ1-0, характеризующегося преимущественной столбчатой ориентацией текстуры. Условия напыления: мощность разряда – 500 Вт, давление – 0,18 Па, расстояние «мишень – подложка» – 43 мм

РЭМ изображения танталового покрытия с включениями оксида тантала на поверхности образцов сплава ВТ1-0 после облучения кластерными ионами аргона, приведены на рисунке 5.10.

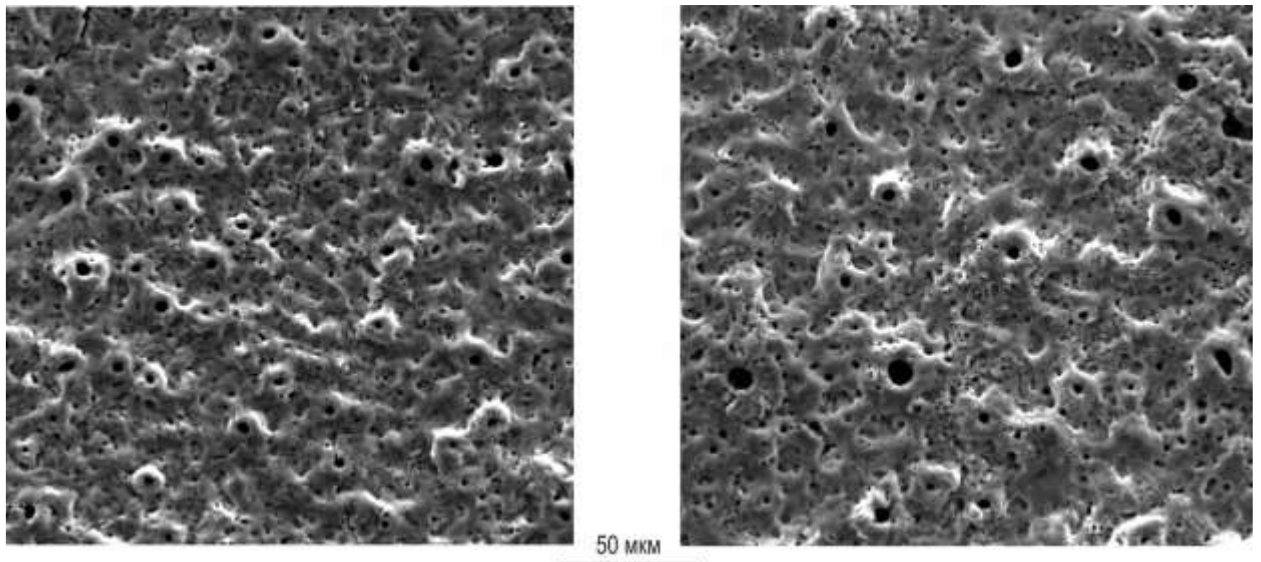


Рисунок 5.10 – РЭМ изображение поверхности образца титанового сплава ВТ1-0 после облучения кластерными ионами аргона и магнетронного напыления тонкой пленки тантала

Можно отметить наличие на поверхности образца ВТ1-0 открытых микропор, в которые частично проникает тантал.

Испытания образцов УМЗ титанового сплава ВТ1-0 на износ при трении без смазки после магнетронного напыления тантала и ионного перемешивания под влиянием имплантации ионов титана показали, что при содержании тантала в поверхностном слое в количестве 3,2–5,3 ат. % наблюдается повышение износостойкости примерно в 3–5 раз по сравнению с необработанными образцами (рисунок 5.11). Следует отметить, что осуществление магнетронного распыления тантала в атмосфере чистого аргона до имплантации титана с целью ионного перемешивания, не приводило к существенному повышению твердости и износостойкости поверхностного слоя.

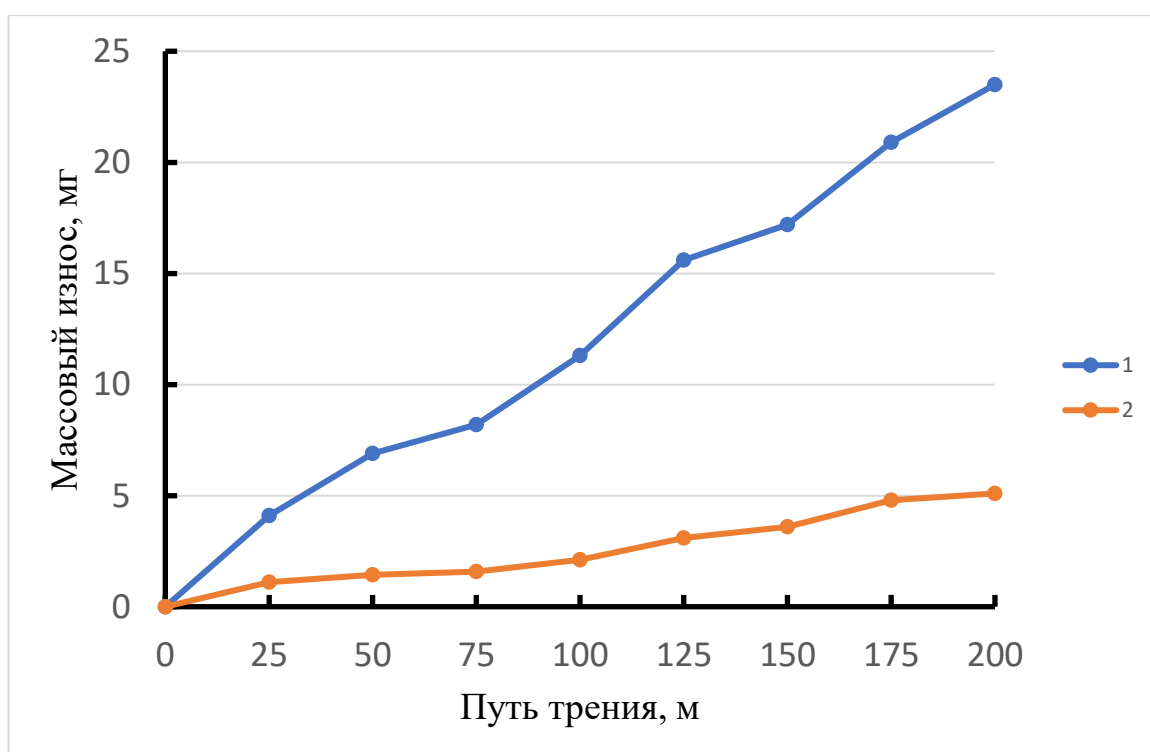


Рисунок 5.11 – Зависимость массового износа от пути трения образца УМЗ сплава ВТ1-0 с размером зерна 51 нм в исходном состоянии (1) и после введения в его поверхностный слой тантала (2) с концентрацией 4,1–4,4 ат. %

Повышение износостойкости титанового сплава ВТ1-0 за счет введения в его поверхностный слой тантала можно связать с формированием в нем частиц оксида тантала Ta_2O_5 . Установлено, что формирование оксида тантала

Ta₂O₅ на поверхности титанового сплава ВТ1-0 также сказывается на повышении коррозионной стойкости титанового сплава, например, в условиях взаимодействия с кипящим раствором азотной кислоты, примерно в 14–16 раз.

5.3. Биомедицинские испытания

С целью оценки перспектив использования УМЗ сплава ВТ1-0 для изготовления дентальных имплантатов и хирургического крепежа проводились испытания на кручение лабораторных образцов в виде кортикальных винтов с резьбой М3.5. В результате были определены предельные крутящие моменты и углы при разрыве на лабораторных образцах в виде кортикальных винтов с резьбой М3.5 (рисунок 5.12).

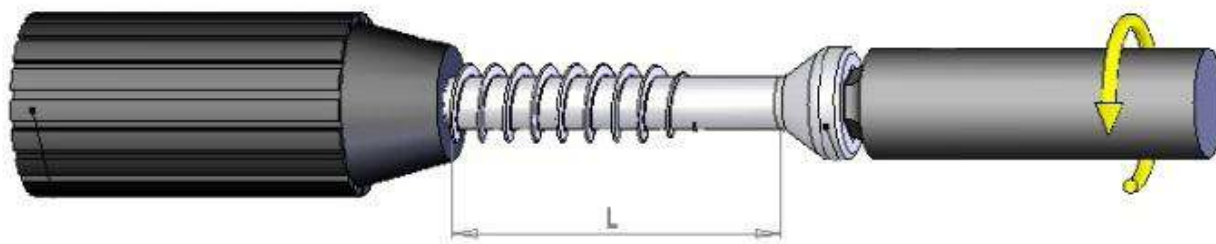


Рисунок 5.12 – Схема испытаний кортикальных винтов на кручение

Для оценки биоактивности поверхности УМЗ сплава ВТ1-0 после формирования ионно-легированного слоя на основе меди и серебра с дополнительным введением тантала, исследования влияния его рельефа на качество формирования функциональной связи между металлом и гидроксиапатитом ГА, имитирующим костную ткань. После обработки образцы были помещены в модельный раствор, близкий по составу к плазме крови человека [215], и выдержаны в нем 7 дней. После испытаний проводили качественный и количественный анализ поверхности образцов с помощью СЭМ и конфокального лазерного сканирующего микроскопа OLYMPUS LEXT OLS 4000.

Для оценки биологических характеристик имплантированных образцов УМЗ ВТ1-0 проводили пролиферацию остеобластовых клеток типа U-2 OS. Клетки культивировали в стандартных условиях, высевали в лунки и подвергали воздействию исследуемыми материалами. Цитотоксическое влияние регистрировали с использованием колориметрической пробы восстановления тетразолиевого соли (ХТТ метод) через 72 и 168 ч, затем сравнивали с показателями контрольных групп.

Анализ результатов испытаний на кручение (таблица 5.7) лабораторных образцов в виде кортикальных винтов с резьбой М3.5 (рисунок 5.13) позволил установить, что изделия, изготовленные из прутков УМЗ сплава ВТ1-0 подвергнутых имплантации ионов меди, серебра и тантала, по своим механическим характеристикам при кручении превосходят свои аналоги из материала, полученного по традиционной технологии.

Таблица 5.7 – Результаты испытания кортикальных винтов М3.5 на кручение по ASTM F543

Состояние сплава ВТ1-0	Разрушающий крутящий момент M_{max} , Н•м	Момент при угле поворота 2° M_{02} , Н•м	Угол разрушения ψ , °
Сплав ВТ1-0, полученный по традиционной технологии со (средним размером зерна 416 мкм	2,1±0,2	1,9±0,3	115±8
Сплав ВТ1-0 УМЗ со средним размером зерна 0,51 нм	3,7±0,4	3,3±0,2	132±6
Сплав ВТ1-0 УМЗ со средним размером зерна 0,51 нм, подвергнутый имплантации ионов меди, серебра и тантала	3,9±0,3	3,6±0,2	140±7
Норматив для кортикальных винтов М3.5 (ASTM F543)	≥2,3	–	≥180



а



б

Рисунок 5.13 – Внешний вид кортикальных винтов до (а) и после (б) испытаний

Применение разработанной технологии получения высокопрочных прутковых изделий из титанового сплава ВТ1-0 позволило повысить максимальный крутящий момент M_{max} изделий на 86 %.

После ионно-плазменной обработки образцы были помещены в модельный раствор, близкий по составу к плазме крови человека и выдержаны в нем 7 дней. Испытания показали, что на образцах из УМЗ сплава ВТ1-0, подвергнутых комбинированной ионно-плазменной обработке, способствовало образованию в модельном растворе трехмерного пористого покрытия из ГА, гранулометрический состав которого характеризовался кривой распределения частиц в диапазоне от 350 до 600 нм (рисунок 5.14). В то время как на поверхности образцов, не подвергавшихся комбинированной ионно-плазменной обработке, с помощью исследований СЭМ гидроксиапатит выявлен не был.

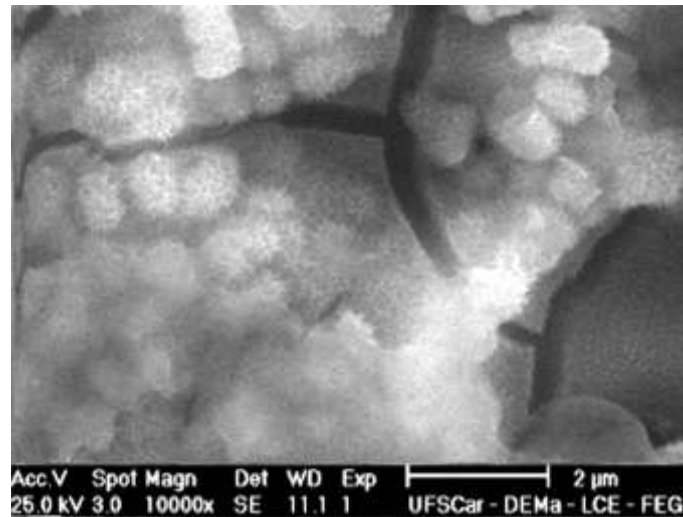


Рисунок 5.14 – Влияние ионно-плазменной обработки на образование ГА на поверхности УМЗ сплава ВТ1-0

Формирование покрытия ГА и его пористая структура свидетельствует о высокой биоактивности поверхности УМЗ сплава ВТ1-0, подвергнутого комбинированной ионно-плазменной обработке.

Анализ метаболической активности остеобластовых клеток на стадии колонизации также показал положительные результаты, сравнимые с результатами контрольных групп (рисунок 5.9). С увеличением времени от момента посева клеток на поверхности образца с УМЗ структурой наблюдалась положительная динамика их метаболической активности, не уступающая активности контрольных групп, что свидетельствует о способности поверхности УМЗ ВТ1-0, имплантированного ионами меди, серебра и тантала к колонизации U-2 OS клеток и, соответственно, о его удовлетворительных биологических свойствах.

Данные результаты согласуются с результатами теста *in-vitro*, проводимого разными исследователями с клетками фибробласта и остеобласта [216].

Способность к остеоинтеграции имплантированного УМЗ сплава ВТ1-0 оценивалась в сопоставлении с сплавом титана на экспериментальных животных (кролики породы «Серый великан»). Анализы выполнены в

лаборатории лазерной конфокальной микроскопии Междисциплинарного центра аналитической микроскопии.

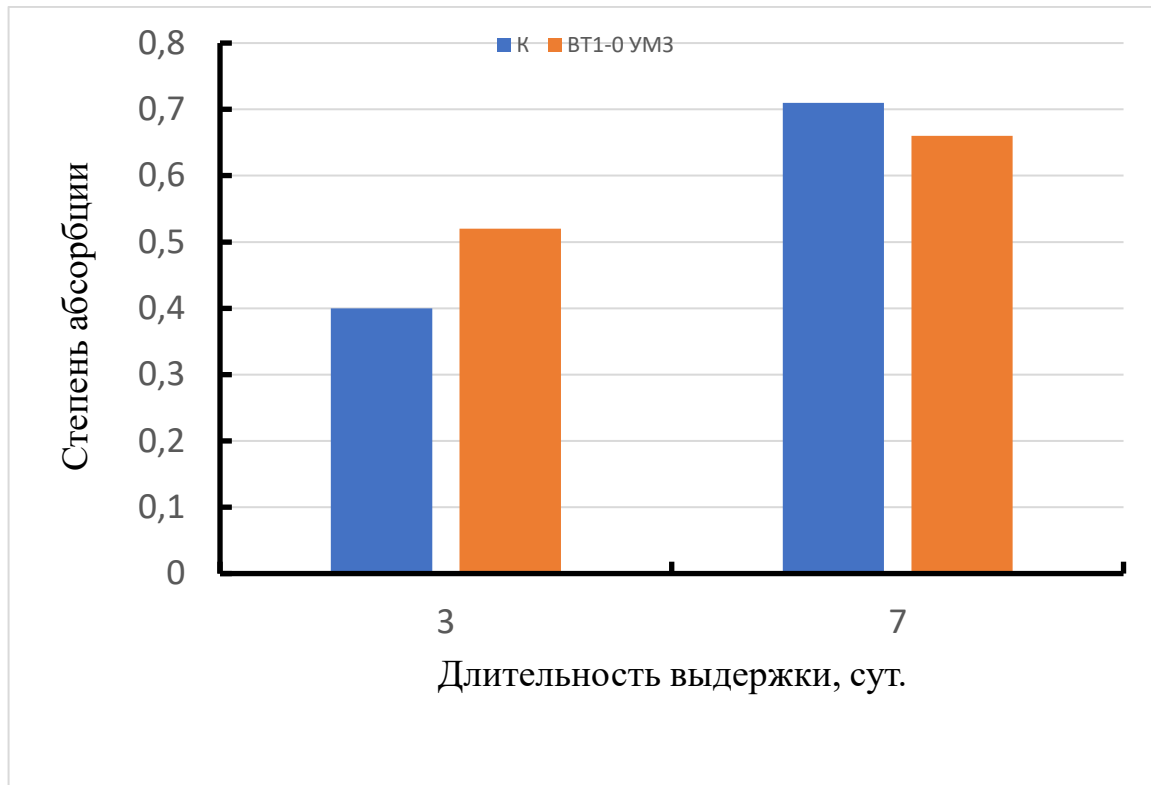


Рисунок 5.15 – Метаболическая активность остеобластовых клеток U-2 OS

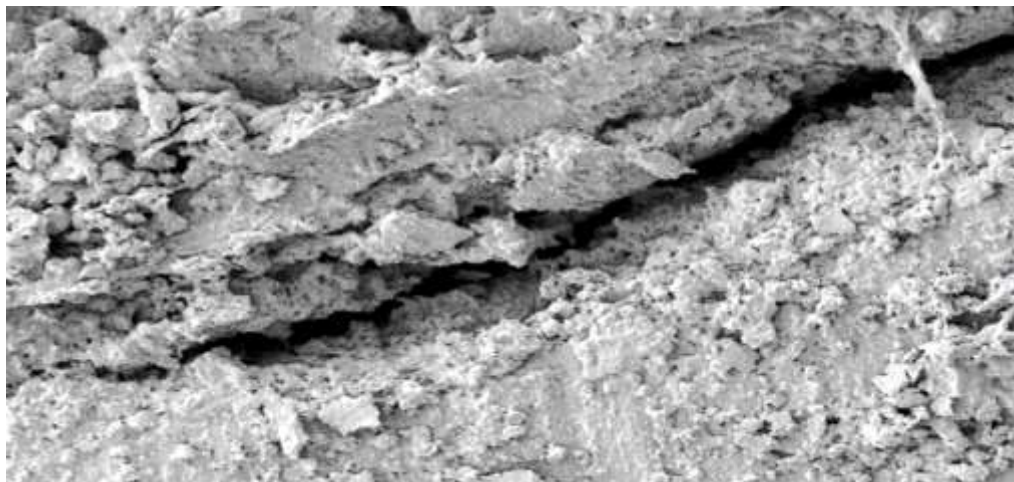
Взаимодействие с костной тканью экспериментальных образцов из УМЗ титанового сплава имплантированного ионами меди, серебра и тантала демонстрирует в эксперименте их остеоинтегративные свойства.

При анализе зоны контакта образцов сплава с костной тканью через 30 дней характерная щель между металлом и костной тканью более выражена (до 25 мкм) и прослеживается на большем протяжении по сравнению с неимплантированным УМЗ титановым сплавом (рисунок 5.16,*а*).

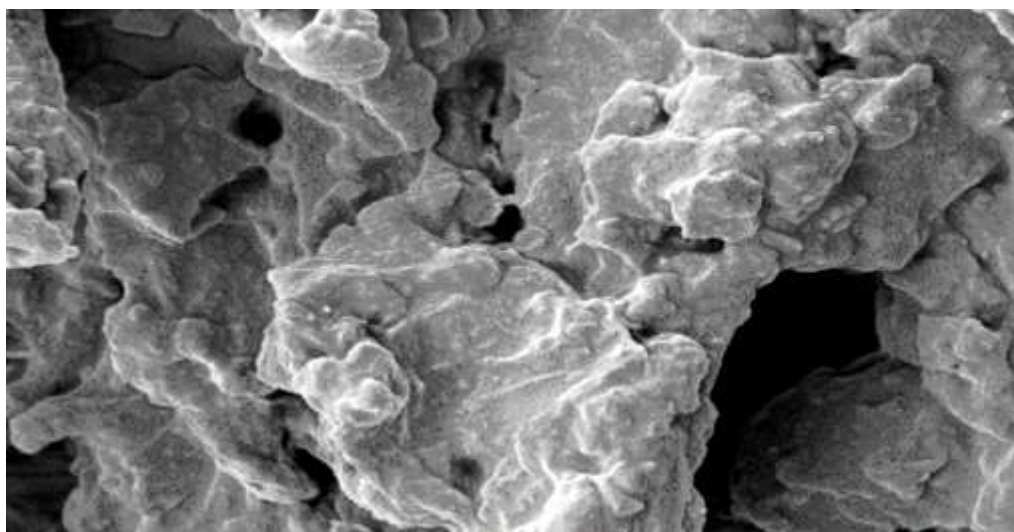
В то же время четко прослеживаются обширные участки ткани, покрывающей края образцов имплантированного УМЗ сплавом BT1-0 (рисунок 5.16,*б*). Костная ткань ложа металлических имплантатов, состоящая по данным элементного микронзондового анализа из Ca, P, C, O меняется на соединительную ткань в контакте с имплантированным УМЗ сплавом BT1-0.

Спустя 90 дней после интеграции титан-ниобий-тантала его поверхность покрывается минерализованной костной тканью, о чем свидетельствует

микроэлементный анализ, показывающий следующий состав: Са 22.80, Р 10.99, С 40.04, О 18.34 Вес.%, однако просматриваются единичные и ограниченные зоны отсутствия костной ткани (рисунок 5.17 и таблица 5.8).

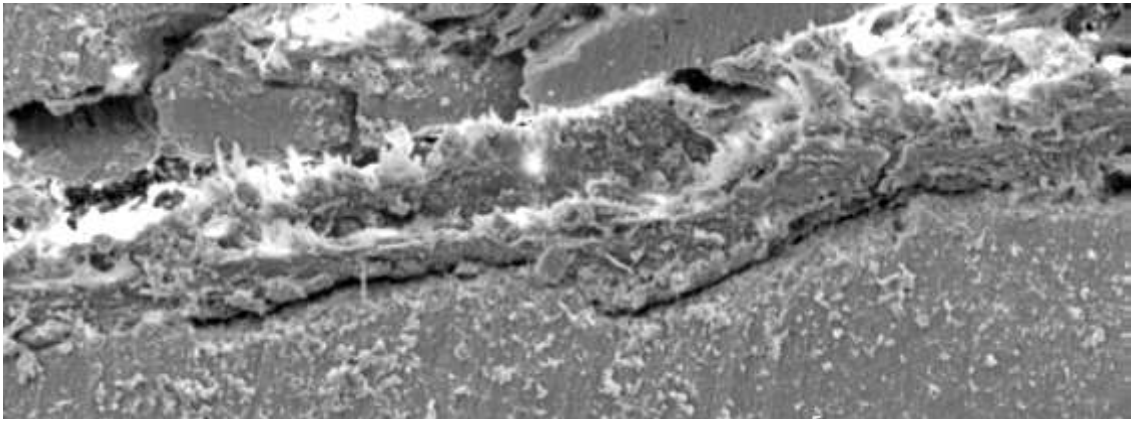


а

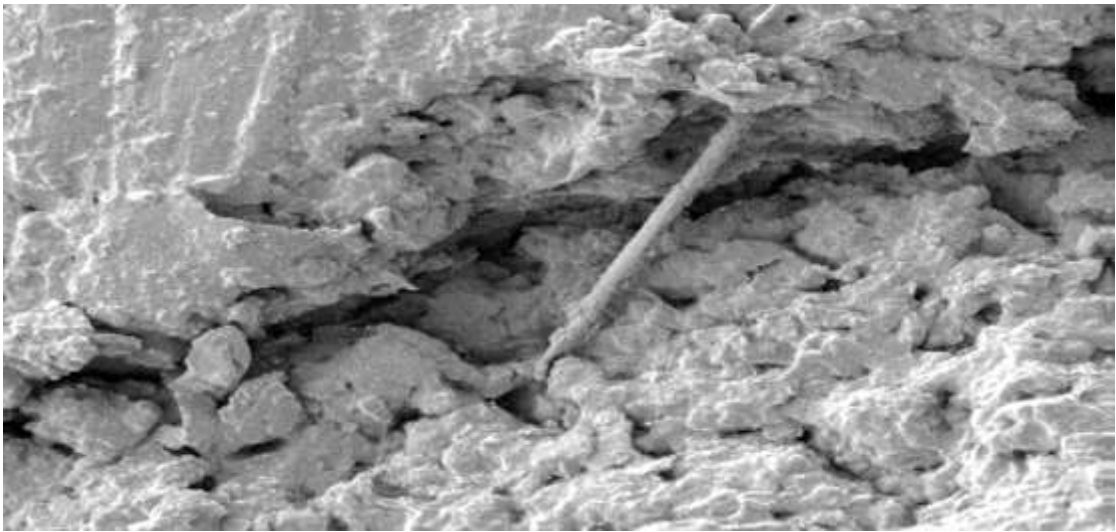


б

Рисунок 5.16 – Граница контакта костной ткани с имплантированным УМЗ сплавов ВТ1-0: *а* – срок эксперимента 30 дней; *б* – срок эксперимента 90 дней (увеличение x500)



а



б

Рисунок 5.17 – Граница контакта костной ткани с УМЗ имплантированным титаном ВТ1-0, срок эксперимента 30 дней: а – увеличение x50; б – увеличение x500

Таблица 5.8 – Результаты элементного микрозондового анализа костной ткани в контакте с имплантированным УМЗ сплавом ВТ1-0 (срок эксперимента 90 дней)

Элемент	Тип линии	Весовой %	Атомный %	Эталон
С	К серия	40,04	56,16	С Vit
N	К серия	7,06	8,48	BN
O	К серия	18,34	19,31	SiO ₂
Na	К серия	0,27	0,20	Albite
Mg	К серия	0,21	0,15	MgO
P	К серия	10,99	5,98	GaP
S	К серия	0,20	0,11	FeS ₂
K	К серия	0,08	0,03	KBr
Ca	К серия	22,80	9,58	Wollastonite
Сумма		100,00	100,00	

Антимикробное действие серебра широко известно. Это определяется его применением в качестве поверхностного покрытия в эндопротезах. Для нанесения таких покрытий применяются такие методы как гальваника и ионное распыление.

Следует отметить, что упомянутые покрытия имеют четкую границу между покрытием и подложкой. Наличие такой границы создает проблемы с достижением требуемой величины адгезии покрытия к подложке. В случае применения ионной имплантации такой границы нет. Поэтому антибактериальная активность и нежелательные цитотоксические свойства имплантированного слоя определяются в первую очередь концентрацией серебра в ионно-легированном слое. Следует иметь в виду, что оптимальная концентрация серебра в ионно-легированном слое располагается в достаточно узком интервале.

Клетки крови человека выделяли путем центрифугирования в градиенте плотности фиколл-гипак (плотность 1,077 г/мл), подвергали двукратной отмывке и доводили средой RPMI-1640 с 1% бычьим сывороточным альбумином до концентрации $1 \cdot 10^6$ нуклеаров/мл.

Для проведения цитотоксического теста 0,1 мл клеточной суспензии осторожно наслаивали на центр тестируемого материала, помещали во влажную камеру и оставляли при температуре 37°C на 1 час. В контрольной группе клетки помещали на покрытие без имплантации серебром.

Полученные экспериментальные данные показали, что модифицированное серебром поверхность эндопротеза проявляет токсические и бактерицидные свойства в зависимости от содержания металла в ионно-легированном слое мишени сплава ВТ1-0 (таблица 4.11).

Было установлено, что при содержании серебра в ионно-легированном слое в количестве 10–15 ат. % происходила гибель бактериальных и мононуклеарных клеток человека.

Концентрация серебра в ионно-легированном слое до 5 ат.% отмечалось умеренное цитотоксическое действие на клетки крови человека, но практически не проявлялся антимикробный эффект.

На основании приведенных в таблице 5.9 экспериментальных данных можно отметить, что при устойчивом ингибирующим влиянием на рост микробов, удовлетворительным цитотоксическим эффектом на клетки крови обладали образцы, несущие в имплантированном слое примерно 7–9 ат. % серебра.

Таблица 5.9 – Влияние концентрации ионов серебра в ионно-легированном слое УМЗ титанового сплава ВТ1-0 на мононуклеары периферической крови человека и бактерии *invitro*

Содержание ионов серебра в ионно-легированном слое, ат. %	St. Auerus (мм)	Clostridium Perfringens (мм)	E. Coli (мм)	Мертвые клетки (%)	Живые клетки (%)
0	0	0	0	4,3	95,7
5	0,1	0	0,2	8,8	91,2
7	3,2*	3,3*	2,1*	22,4*	77,6*
10	4,4*	4,8*	3,5*	78,0*	22,0*
15	5,5*	6,1*	4,7*	86,0*	14,0*

Примечание: *) – отмечены достоверные отличия ($P_u < 0,05$) по сравнению с нулевой концентрацией серебра в ионно-легированном.

Можно также отметить, что для получения ионно-легированного слоя на УМЗ титановом сплаве ВТ1-0 с удовлетворительным цитотоксическим эффектом на клетки крови человека следует весьма тщательно задавать параметры режима имплантации.

Итак, модификация поверхностного слоя титановых имплантантов посредством ионной имплантации металлов с антимикробным эффектом, таких как серебро, целесообразна и может снизить риск возникновения постимплантационных осложнений, связанных с развитием бактериальной инфекции.

Некоторые трудности метода можно устранить при уточнении параметров технологического процесса, например, при помощи специальных программируемых систем имплантации, учитывающих характер ионного потока и обрабатываемой рельеф поверхности.

Выводы к главе 5

1. Введение в УМЗ титановый сплав ВТ1-0 до 3,5 ат.% тантала при ионной имплантации приводит к снижению скорости коррозии материала в 68%-ном кипящем растворе азотной кислоты в 15,5–16 раз. Скорость коррозии материала ионно-легированного слоя, содержащего 22,5 ат.% Та, в 190 раз меньше по сравнению с титановым сплавом ВТ1-0.

2. Для введения тантала в ионно-легированный слой УМЗ титанового сплава ВТ1-0 разработана комбинированная технология обработки поверхности дентальных имплантатов из наноструктурированного титанового сплава ВТ1-0 на основе магнетронного распыления тантала, имплантации кластерными ионами аргона и совместной имплантации ионов меди и серебра.

3. В зависимости от схемы реализации комбинированной технологии возможно получение конечного продукта в виде имплантата: 1) с повышенной износостойкостью поверхности; 2) модифицированной серебром и медью поверхности для предотвращения возникновения периимплантантной инфекции на границе между имплантатом и костной тканью; 3) с сочетанием свойств по пунктам 1 и 2.

4. Испытания образцов УМЗ титанового сплава ВТ1-0 на износ при трении без смазки после магнетронного напыления тантала и ионного перемешивания под влиянием имплантации ионов титана показали, что при содержании тантала в поверхностном слое в количестве 3,2–5,3 ат. % наблюдается повышение износостойкости примерно в 3–5 раз по сравнению с необработанными образцами. Показано, что осуществление магнетронного распыления тантала в атмосфере чистого аргона до имплантации титана с

целью ионного перемешивания, не приводило к существенному повышению твердости и износостойкости поверхностного слоя.

5. Повышение износостойкости УМЗ титанового сплава ВТ1-0 за счет введения в его поверхностный слой тантала можно связать с формированием в нем частиц оксида тантала Ta_2O_5 . Установлено, что формирование оксида тантала Ta_2O_5 на поверхности титанового сплава ВТ1-0 также сказывается на повышении коррозионной стойкости титанового сплава, например, в условиях взаимодействия с кипящим раствором азотной кислоты, примерно в 14–16 раз.

6. УМЗ титановый сплав, обработанный по комбинированной технологии с легированием поверхностного слоя ионами меди, серебра и тантала, не обладает токсичностью при инкубации в их присутствии культуры мезенхимальных стволовых клеток как по влиянию на ростовую активность клеток по данным МТТ-метода, так и по морфологии клеток.

7. Имплантаты из УМЗ сплава ВТ1-0, подвергнутого ионной имплантации с формированием ионно-легированного слоя, содержащего помимо титана серебро, медь и тантал, интегрируются костной тканью через 3 месяца с активной минерализацией вокруг имплантатов по данным элементного микрозондового анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что термомеханическая обработка, включающая прессование заготовки из титанового сплава ВТ1-0 в равноканальный ручей и последующей раскатки заготовки при варьировании температуры нагрева позволяет увеличить временное сопротивление с 410 МПа (ВТ1-0 в состоянии поставки) до 735 МПа, которая составила 85% от значения временного сопротивления прутка сплава ВТ6 (ГОСТ 26492–85). Это позволяет рекомендовать наноструктурированный титановый сплав ВТ1-0 (со средним размером зерна 51–85 нм) для изготовления имплантатов.

2. Трибологическими испытаниями при сухом трении выявлен более интенсивный износ наноструктурированного титанового сплава ВТ1-0 с размером зерна 51–85 нм по сравнению с образцами сплава с крупным зерном (765 нм) в одинаковых условиях испытаний.

3. Для предотвращения развития периимплантной инфекции в области контакта имплантата из титанового сплава ВТ1-0 и костной ткани целесообразна имплантация поверхности ионами серебра и меди. При одном и том же значении флюенса $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ глубина проникания серебра в УМЗ титановый сплав ВТ1-0 примерно в 1,5 раза (850 нм против 520 нм), хотя значение пиковой концентрации серебра меньше (28 ат.% против 56 ат.% для крупнозернистого сплава ВТ1-0).

4. Установлено, что имплантация ионов меди и серебра в УМЗ титановый сплав ВТ1-0 со средним размером зерна 51–85 нм при флюенсе $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ способствует снижению массового износа при сухом трении примерно на 26–28%.

5. Построена регрессионная математическая модель, связывающая содержание серебра и меди в материале имплантера, величину флюенса облучения и средний размер зерна в структуре сплава ВТ1-0 с содержанием указанных элементов в ионно-легированном слое. Анализ регрессионной модели показал, что при содержании серебра в материале катода имплантера

на уровне 12–18 масс. % рациональные значения флюенса имплантации находятся в диапазоне $(5,5–28) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в ионно-легированном слое УМЗ титанового сплава ВТ1-0 содержание серебра и меди соответствует требуемым значениям 7–10 и 24–29 ат. % соответственно.

6. Экспериментально показано, что при имплантации поверхности мишени из сплава ВТ1-0 кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$ с флюенсом имплантации $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ достигается значительное снижение шероховатости поверхности. Увеличение значения флюенса облучения до $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при направлении пучка кластерных ионов под углом 65–70° к нормали к поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 сопровождается формированием рельефа с четко прослеживающимися поверхностными микропорами с большой степенью регулярности.

7. Начиная с порогового значения флюенса облучения кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$ $9,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит вскрытие крышек поверхностных микропор и формирование открытой пористости в поверхностном слое титановой мишени. Таким образом, создается топография поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 с диаметром открытых микропор в диапазоне 9,5–11,2 мкм.

8. Модифицирование поверхностного слоя УМЗ титанового сплава ВТ1-0 со средним размером зерна 51–85 нм танталом путем магнетронного распыления с последующим ионным перемешиванием в результате облучения ионами титана позволило повысить износостойкость по сравнению с неимплантированными образцами в 3–5 раз.

9. Повышение износостойкости УМЗ титанового сплава ВТ1-0 за счет введения в его поверхностный слой тантала можно связать с формированием в нем частиц оксида тантала Ta_2O_5 , которые формируются при магнетронном распылении в атмосфере аргона с добавлением 1,6–2,3 об. % кислорода с образованием на поверхности титанового образца пластинчатых структур.

10. Разработана комбинированная технология обработки поверхности дентальных имплантатов из наноструктурированного титанового сплава ВТ1-

0 на основе магнетронного распыления тантала, имплантации кластерными ионами аргона и совместной имплантации ионов меди и серебра. В зависимости от схемы реализации комбинированной технологии возможно получение конечного продукта в виде имплантата: 1) с повышенной износостойкостью поверхности; 2) модифицированной серебром и медью поверхности для предотвращения возникновения периимплантантной инфекции на границе между имплантатом и костной тканью; 3) с сочетанием свойств по пунктам 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамытова А.Б., Цой А.Р. Дентальная имплантология: Учебное пособие для студентов стоматологов 5 курса. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2010. – 76 с.
2. Коняхин А.Ф. Общие вопросы дентальной имплантологии: Методическое пособие. – Новокузнецк, 1998. – 51 с.
3. Суров О.Н. Актуальности стоматологической имплантологии // Новое в стоматологии. – 1998. – №3. – С. 9–13.
4. Основы дентальной имплантации. Учебно-методическое пособие / А.Н. Минина, Т.Н. Чернина. – Витебск: ВГМУ, 2013 – 76 с.
5. Механические свойства и состав поверхности титанового сплава в зависимости от доза облучения ионами Si и Ar / П.В. Быков, Ф.З. Гильмудинов, А.А. Колотов, Н.А. Орлова, В.Я. Баянкин // VI Всероссийский семинар «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». Нижний Новгород, 15-17 октября 2002 г. С. 119–126.
6. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии [учебное пособие]/ Волова Т.Г., Шишацкая Е.И., Миронов П.В. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009.
7. Имплантационные материалы и остеогенез. Роль биологической фиксации и остеоинтеграции в реконструкции кости/ Н.А. Корж [и др.] // Ортопедия, травматология и протезирование.– 2005. –№ 4. –С. 118–127.
8. Новые виды материалов для костной пластики в свете современных представлений о костных трансплантатах/ И.А. Кирилова [и др.] // Хирургия позвоночника. –2007.–№ 2. –С. 66–70.
9. Bone grafts and bone graft substitutes in orthopaedic trauma surgery. A critical analysis/ W.G. De Long [et al.] // J Bone Joint Surg Am. –2007. –№89. – P. 649–658.
10. Orthopaedic applications of bone graft & graft substitutes: a review. / S.K. Nandi [et al.] // Indian J Med Res. –2010.– №132. –P.15–30.

11. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. –2010. –Т. 79. –№ 1. – С.15–32.
12. Керамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления / И. А. Кирилова [и др.] //Хирургия позвоночника: научно-практический журнал. - Новосибирск: Клиника НИИТО, 2013. - № 4. - С. 52-62.
13. Волова, Т. Г. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Т. Г. Волова, Е. И. Шишацкая, П. В. Миронов. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009.
14. Bayazit, V. Evaluation of bioceramic materials in biology and medicine/ V. Bayazit, M . Bayazit, E. Bayazit // Digest J Nanomater Biostruct. –2010. – №7. – P. 211–222.
15. He, G. Porous titanium materials with entangled wire structure for load bearing biomedical applications / G. He, P. Liu, Q. Tan // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials.-2012.-V.5.- P. 16-31.
16. Lee, J.H. Highly porous titanium (Ti) scaffolds with bioactive microporous hydroxyapatite/TiO₂ hybrid coating layer / J.H. Lee, H.E. Kim, Y.H. Koh // Materials Letters.-2009.-№63.- P. 1995-1998.
17. Selective laser melting: a regular unit cell approach for the manufacture of porous, titanium, bone in-growth constructs suitable for orthopaedic applications / L. Milten [et al.] // Journal of Biomedical Materials Research.-2009.-part B 89B (2).- P. 325-334.
18. Liu, P. Compressive and pseudo-elastic hysteresis behavior of entangled titanium wire materials / P. Liu, Q.B. Tan, L.H. Wu // Materials Science and Engineering A.-2010.-№527.-P. 3301-3309.
19. Jiang, G. Enhancement of porous titanium with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications / G. Jiang, G. He // Materials and Design.-2014.- №56.-P. 241-244.

20. He, G. Flexural and compressive mechanical behaviors of the porous titanium materials with entangles wire structure at different sintering conditions for load-bearing biomedical applications / G. He, P. Liu, Q. Tan, G. Jiang // *J. of mechanical behavior of biomedical materials*.-2013.- №28.- P. 309-319.

21. Andani, M.T. Metals for implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering / M.T. Andani, N.S. Moghaddam, C. Haberland, D. Dean // *Acta Biomaterialia*.-2014.-№10.-P. 4058-4070.

22. Next generation biomedical implants using additive manufacturing of complex cellural and functional mesh arrays / L.E. Murr [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*.- №368.- P.1999-2032.

23. Titanium foams for biomedical applications: a rewiew / R. Singh [et al.] // *Material technology*.-2010.-№25.- P. 127-136.

24. Stangl, R. The influence of pore geometry in Ti-implants – a cell culture investigation / R. Stangl, B. Rinne, S. Kastl , C. Hendrich // *European cells and materials*.-2001.- Vol.- P. 1-9.

25. Malgorzata, Gradzka-Dahlke. An overview on the usage of the powder metallurgy method for surgical implants production / Gradzka-Dahlke Malgorzata, Jan R. Dabrowski, B Dabrowski // *J. Vibroeng.* – 2006. – 8.- №2.- P.11-16.

26. Characterization of the deformation behavior of intermediate porosity interconnected Ti foams using micro-computed tomography and direct finite element modeling / R. Singh [et al.] // *Acta biomaterialia*.-2010.-№.-6.-P. 2342-2351.

27. Сидельников А.И. Сравнительная характеристика материалов группы титана, используемых в производстве современных дентальных имплантатов. // *ИнфоДЕНТ*, 2000. – №5. – С.10–12.

28. Steinemann S.G., Perren S.M. Titanium alloys as metallic biomaterials. // *Proc. of the fifth world conf. on titanium*, 1984, v.2, pp.1327-1334.

29. Albrektsson T., Hansson H.A., Ivarsson B. — *Biomaterials*, 1985, v. 62 (2), p. 97-101.

30. Вильяме Д.Ф., Роуф Р. Имплантаты в хирургии (перевод с английского), – М.: «Медицина», 1978. – С. 139.
31. Олесова В.Н. Сверхупругие безникелевые сплавы титана как материалы для дентальных имплантатов (экспериментальное обоснование). / В.Н. Олесова, Н.А. Узунян, Р.Г. Хафизов, А.С. Иванов, Е.Е. Олесов, Ф.Г. Шумаков. // Клиническая практика. 2018. Том 9. №2. – С.68–72.
32. Загорский В.А., Робустова Т.Г. Протезирование зубов на имплантатах. 2-е изд., доп. М: Бином, 2016.
33. Кулаков А.А., Лосев Ф.Ф., Гветадзе Р.Ш. Зубная имплантация: основные принципы, современные достижения. М: МИА, 2006.
34. Лебедеико И.Ю., Арутюнов С.Д., Ряховский А.Н. и др. Ортопедическая стоматология: Национальное руководство. М: ГЭОТАР-Медиа, 2016.
35. Григорьян А.С., Филонов М.Р., Архипов А.В. и др. Возможности применения сплава титана с памятью упругости в стоматологии // Стоматология. 2013. № 1. – С. 4–8.
36. Жукова Ю.С., Петржик М.И., Прокошкин С.Д. Оценка кристаллографического ресурса деформации при обратимом мартенситном превращении β в α' в титановых сплавах с эффектом памяти формы // Металлы. 2010. – № 6. – С. 77–84.
37. Клопотов А.А., Гюнтер В.Э., Марченко Е.С., Байгонакова Г.А. Влияние термической обработки на физические и структурные свойства сплава Ti50Ni47,7Mo0,3V 2 с эффектами памяти формы // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. № 58 (7-2). С. 68–74.
38. Сысолятин П.Г., Гюнтер В.Э., Сысолятин С.П. и др. Имплантаты с памятью формы в челюстно-лицевой хирургии. Томск: Изд-во МИЦ, 2012.
39. Olesov E.E., Shugailov I.A., Mirgazizov M.Z. et al. Experimental study of changes in the electric potential of implants made of titanium alloys under the influence of functional dynamic load // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences September. 2016. No. 7(5). P. 1118–1124.

40. Lutjering G. Titanium / G. Lutjering, J. C. Williams. - Berlin Heidelberg, New York: Springer, 2007. – 442 p.
41. Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства / Р. З. Валиев, И.В. Александров – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
42. Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал, В. И. Резников, В.И. Копылов и др. — Минск: Наука и техника, 1994. — 232 с.
43. Valiev, R. Z. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // JOM. – 2006. – 58. – No4. – 33 p.
44. Valiev, R. Z. Nanostructuring of Metals by Severe Plastic Deformation for Advanced Properties / R. Z. Valiev // Nature Materials. – 2004. – 3. – P. 511-516.
45. Valiev, R. Z. Achieving exceptional grain refinement through severe plastic deformation: new approaches for improving the processing technology/ R. Z. Valiev, T.G. Langdon // Metal. Mater. Trans. A. – 2011. - vol. 42A. – P. 2942-2951.
46. Altan, B. S. Severe Plastic Deformation Towards Bulk Production of Nanostructured Materials / Burhanettin S. Altan (Ed). - Nova Science Publishers Inc., 2006.- 612 p.
47. Lowe, T. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation / T. Lowe, R. Z. Valiev (Eds.). - Nato Science Partnership Subseries: 3 Springer Science & Business Media, 2000. – 394 .
48. Zehetbauer, M. J. Nanomaterials by Severe Plastic Deformation / M. J. Zehetbauer, R. Z. Valiev. - John Wiley & Sons, 2006. – 872 p.
49. Mazilkin, A. A. Formation of Nanostructure during High-Pressure Torsion of Al–Zn, Al–Mg and Al–Zn–Mg Alloys / A. A. Mazilkin, O. A. Kogtenkova, B. B. Straumal, R. Z. Valiev, B. Baretzky // Defect and Diffusion Forum. – 2005. - Vols. 237-240. - P. 739-744.

50. Nurislamova, G. Nanostructure and related mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy processed by severe plastic deformation / X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, R. Valiev // *Philosophical Magazine Letters*. – 2008. - vol. 88. - issue 6. - 459-466 p.
51. Slesarenko, V. Yu. Formation of amorphous states in Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ alloy subjected to severe plastic deformation: Nanoglass issue / V. Yu. Slesarenko, D. A. Gunderov, P. G. Ulyanov, R. Z. Valiev // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2014. – 63. – 012166.
52. Meng, F. Anomalous temperature dependence of crystalline-to-amorphous transformation induced by high-pressure torsion in Zr₅₀(Cu,Al)₅₀ / F. Meng, K. Tsuchiya, Q. Mei, B. Jiang, Y. Yokoyama // *Materials Transactions*. – 2013. - vol. 54. - No. 7. – P. 1224-1227.
53. Straumal, B. B. Formation of two amorphous phases in the Ni₆₀Nb₁₈Y₂₂ alloy after high pressure torsion / B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, D. Goll, B. Baretzky, A. S. Bakai, S. V. Dobatkin // *Kovove Mater.* – 2011. – 49. – P. 17–22.
54. Salishchev, G. A. Evolution of microstructure and mechanical behavior of titanium during warm multiple deformation / G. A. Salishchev, S. V. Zherebtsov, R. M. Galeev // *Ultrafine Grained Materials II, TMS*. – 2003. – P. 123-131.
55. Salishchev, G. A. Formation of a submicrocrystalline structure in TiAl and Ti₃Al intermetallics by hot working / G. A. Salishchev, R. M. Imayev, O. N. Senkov, V. M. Imayev, N. K. Gabdullin, M. R. Shagiev, A.V. Kuznetsov, F. H. Froes // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2000. – vol. 286. - №2. – P. 236–243.
56. Бейгельзимер, Я. Е. Интенсивные пластические деформации материалов при гидропрессовании с кручением / Я. Е. Бейгельзимер, В. Н. Варюхин, В. Г. Сынков, С. Г. Сынков // *ФТВД*. - 1998. - Т. 85. - С. 161-17757.
57. Beygelzimer, Y. Microstructural evolution of titanium under twist extrusion / Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov, B. Efros, V. Stolyarov, H.

Salimgareev // Proceeding of “Ultrafine Grained Materials II”, TMS Annual Meeting in Seattle. Washington. - 2002. - P. 43-46.

58. Valiev, R. Z. Nanostructuring of Metals by Severe Plastic Deformation for Advanced Properties / R. Z. Valiev // Nature Materials. – 2004. – 3. – P. 511-516.

59. Segal, V. M. Materials processing by simple shear / V.M. Segal // Mater. Sci. Eng. A. – 1995. – 197. – P. 157-164.

60. Valiev, R. Z. Nanomaterial advantage / R.Z. Valiev // Nature. – 2002. - vol. 419. – P. 887-889.

61. Семенова, И. П. Механическое поведение ультрамелкозернистых титановых прутков, полученных с использованием интенсивной пластической деформации / И. П. Семенова, А. И. Коршунов, Г. Х. Салимгареева, В. В. Латыш, Е. Б. Якушина, Р. З. Валиев // Физика металлов и металловедение . – 15-07-2008 . – Т. 106, N 2 . – С. 216-224.

62. Salimgareeva, G. H. Combined SPD techniques to fabricate nanostructured Ti rods for medical applications / G. H. Salimgareeva, I. P. Semenova, V. V. Latysh, I. V. Kandarov, R. Z. Valiev // Solid State Phenomena. – 2006. – vol. 114. – P. 183-188.

63. Александров, И. В. Измельчение микроструктуры в вольфраме интенсивной пластической деформацией / И. В. Александров, Г. И. Рааб, Л. О. Шестакова, А. Р. Кильмаметов, Р. З. Валиев // Физика металлов и металловедение. – 2002. - т. 93. - №5. - С. 105-112.

64. Рааб, Г. И. Особенности напряженно-деформированного состояния при равноканальном угловом прессовании с противодавлением / Г. И. Рааб, К. Н. Макарычев, Р. З. Валиев // Физика и техника высоких давлений. – 2005. - том 15. - № 1. – С. 72-80.

65. Raab, G.I. Plastic flow at equal channel angular processing in parallel channels / G.I. Raab // Materials Science and Engineering A. - 2005. - vol. 410-411. - P. 230–233.

66. Raab, G. I. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP–Conform / G. I. Raab, R. Z. Valiev, T. C. Lowe, Y. T. Zhu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – 382. – P. 30–34.

67. Green, D. Continuous extrusion-forming of wire sections / D. Green // *J. Inst. Metals*. - 1972. - 100. - P. 295-300.

68. Рааб, Г. И. Развитие научных основ технологий интенсивной пластической деформации и создание оборудования по схеме равноканального углового прессования для получения ультрамелкозернистых металлических полуфабрикатов: автореферат диссертации на соискание ученой степени д-ра техн. наук: 05.03.05 / Г. И. Рааб. - Уфа, 2009. - 36 с.

69. Рааб Г.И. Равноканальное угловое прессование длинномерных изделий / Г. И. Рааб, Р. З. Валиев // *Цветная металлургия*. - 2000. - №5. – С. 50.

70. Цвиккер, У. Титан и его сплавы/ У. Цвиккер. - М.: Металлургия, 1979.-512 с.

71. Белов, С. П. Металловедение титана и его сплавов / С. П. Белов, и др. ; ред. С. Г. Глазунов, Б. А. Колачев . – М. : Металлургия, 1992 . – 351 с.

72. Аношкин, Н. Ф. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Н. Ф. Аношкин (ред.). - М.: Металлургия, 1980. - 464 с.

73. Nurul Amin, A.K.M. Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications / A.K.M. Nurul Amin. – *InTech*, 2012. – 240 p.

74. Шаханова, Г. В. Исследование рекристаллизации двухфазных титановых сплавов / Г.В. Шаханова, Н.В. Бухарина. // *ТЛС*. 1980.- № 8,- С. 60-64.

75. Перцовский, Н. З. Электронно-микроскопическое исследование процессов полигонизации и рекристаллизации в α -фазе двухфазных ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов с пластинчатой структурой / Н. З. Перцовский, Н. М. Семенова, М. Я. Брун, О. А. Мозолевская // *Физика металлов и металловедение*. – 1984. - том 57. - № 4. - С. 737-743.

76. Кайбышев, О. А. Влияние условий сверхпластической деформации на трансформацию пластинчатой микроструктуры в титановом сплаве ВТ9 / О.А. Кайбышев, Р. Я. Лутфуллин, Г. А. Салищев // Физика металлов и металловедение. – 1988. - том 66. - № 6. - С. 1163-1171.

77. Mazurski, M. I. Effect of interface energy anisotropy on thermal stability and transformation of lamellar structures: II / M. I. Mazurski, G. A. Salishchev // Transformation of lamellae physica status solidi (b). – 1995. - vol. 188. - Issue 2. – P. 653–658.

78. Mironov, S. Microstructure evolution during warm working of Ti–6Al–4V with a colony- α microstructure / S. Y. Mironov, M. A. Murzinova, S. V. Zharebtsov, G. A. Salishchev, S. L. Semiatin // Acta Materialia. – 2009. – 57. – P. 2470–2481.

79. Zharebtsov, S. Spheroidization of the lamellar microstructure in Ti–6Al–4V alloy during warm deformation and annealing / S. Zharebtsov, M. Murzinova, G. Salishchev, S. Semiatin // Acta Materialia. – 2011. – 59. – P. 4138–4150.

80. Cabibbo, M. Loss of coherency and interphase α/β angular deviation from the Burgers orientation relationship in a Ti–6Al–4V alloy compressed at 800 °C // M. Cabibbo, S. Zharebtsov, S. Mironov, G. Salishchev // J. Mater. Sci. – 2012. - vol. 48. - issue 3. – P. 1100-1110.

81. Жеребцов, С. В. Динамическая сфероидизация пластинчатой структуры двухфазного титанового сплава ВТ6 в ходе деформации при 800 °C / С. В. Жеребцов // Деформация и разрушение материалов. – 2012. - № 10. – P. 16-24.

82. Semiatin, S. L. Processing-microstructure relationships for Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si / S. L. Semiatin, J. F. Thomas, P. Dadras // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1983. - vol. 14. - Issue 11. – P. 2363-2374.

83. Seshacharyulu, T. Microstructural mechanism during hot working of commercial Grade Ti-6Al-4V with lamellar starting structure / T. Seshacharyulu, S. C. Medeiros, W. G. Frazier, Y. V. R. K. Prasad // Materials science and engineering. - 2002. - vol. A325. - P. 112-125.

84. Motyka, M. The influence of initial plastic deformation on microstructure and hot plasticity of $\alpha+\beta$ titanium alloys / M. Motyka, J. Sieniawski // *Materials Science and Engineering*. - 2010. - vol. 41. - No. 2. - P. 95-103.
85. Ko, Y. G. Effects of temperature and initial microstructure on the equal channel angular pressing of Ti-6Al-4V alloy / Y. G. Ko, W. S. Jung, D. H. Shin, C. S. Lee // *Scripta Mater.* – 2003. – 48. – P. 197-202.
86. Kim, S. M. Microstructure development and segment formation during ECA pressing of Ti-6Al-4V alloy / S. M. Kim, J. Kim, D. H. Shin, Y. G. Ko, C. S. Lee, S. L. Semiatin // *Scripta Mater.* – 2004. – 50. – P. 927-930.
87. Petch, N J. The cleavage strength of polycrystals / N. J. Petch // *J. Iron Steel Inst.* – 1953. – 174. – 8. - P. 25.
88. Hall, E. O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results / E. O. Hall // *Proc. Phys. Soc.* – 1951. В 64. – P. 747-753.
89. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. - М.: Мир, 1972. - 408 с.
90. Armstrong, R.W. 60 Years of Hall-Petch: past to present nano-scale connections / R. W. Armstrong // *Materials Transactions*. – 2014. – Vol. 55. – No. 1. – P. 2-12.
91. Thompson, A. W. Substructure strengthening mechanisms / A. W. Thompson // *Metallurgical Transactions A*. – 1977. – Vol. 8. – Issue 6. – P. 833-842.
92. Металлофизика высокопрочных сплавов : [Учеб. пособие для вузов по спец. "Физика металлов"] / М. И. Гольдштейн, В . С. Литвинов, Б. М. Бронфин. - М.: Металлургия, 1986. – 310 с.
93. Малыгин, Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов / Малыгин Г.А. // *Физика твердого тела*. – 2007. – том 49. – вып. 6. – С. 961-982.

94. Armstrong, R.W. The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials / R. W. Armstrong // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 1970. – Vol. 1. – Issue 5. – P. 1169-1176.
95. Сверхмелкое зерно в металлах : сб. ст. : пер. с англ. / ред. Л. К. Гордиенко. – М.: Металлургия, 1973 . – 383 с.
96. Ashby, M. F. The deformation of plastically non-homogeneous materials / M. F. Ashby // *Philosophical Magazine*. – 1970. – V. 21. - Issue 170. – P. 399-424.
97. Bobylev, S.V. Theoretical models of dislocation emission from grain boundaries in deformed nanocrystalline materials / S.V. Bobylev // *Materials Physics and Mechanics*. – 2011. – 12. - № 1. – P. 126-160.
98. Chokshi, A. H. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials // A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter // *Scripta Metallurgica*. – 1989. - Vol. 23. – P. 1679-1684.
99. Dunstan, D. J. Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size / D. J. Dunstan, A. J. Bushby // *International Journal of Plasticity*. – 2014. – Vol. 53. – P. 56–65.
100. Padmanabhan, K. A. Inverse Hall–Petch effect in quasi- and nanocrystalline materials / K. A. Padmanabhan, S. Sripathi, H. Hahn, H. Gleiter // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 133. – P. 151-154.
101. Stolyarov, V.V. Mechanical properties of nanostructured titanium alloys processed using severe plastic deformation / V. V. Stolyarov, L. O. Shestakova, A. I. Zharikov, V. V. Latysh, R. Z. Valiev // [In: *Proceeding of 9th. Conf. Titanium 99: science and technology*]. – М.: Nauka, 2001. - V. 1. – 466 p.
102. ГОСТ Р ИСО 5832-3-2014 Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 3. Деформируемый сплав на основе титана, 6-алюминия и 4-ванадия. – М.: Стандартинформ, 2015. – 8 с.
103. Zharebtsov, S. V. Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti-6Al-4V billet by warm severe deformation processing / S. V. Zharebtsov, G. A. Salishchev, R. M. Galeev, O. R. Valiakhmetov, S. Yu. Mironov, S. L. Semiatin // *Scripta Mater*. – 2004. – 51. – P. 1147-1151.

104. Yapici, G. G. Microstructure and mechanical properties of severely deformed powder processed Ti–6Al–4V using equal channel angular extrusion / G. G. Yapici, I. Karaman, P. Luo, H. Rack // *Scripta Materialia*. – 2003. – 49. – P. 1021-1027.
105. Koch, C.C. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultra-fine grained metals / C.C. Koch // *Scripta Mater.* – 2003. – vol. 49. – P. 657-662.
106. Ma, E. Instabilities and ductility of nanocrystalline and ultrafine-grained metals / E. Ma // *Scripta Materialia*. 2003. – Vol. 49. – Issue 7. – P. 663-668.
107. Андриевский, Р. А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Механические и физические свойства / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. - Том 89. - № 1. - С. 91-112.
108. Ma, E. Strain hardening and large tensile elongation in ultrahigh-strength nano-twinned copper / E. Ma, Y. M. Wang, Q. H. Lu, M. L. Sui, L. Lu, K. Lu // *Applied Physics Letters*. – 2004. – 85. – P. 4932.
109. *Materials at low temperatures.* / eds. R. P. Reed, A. F. Clark. – Metals Park (OH): American Society for Metals, 1983. – 237 p.
110. Терентьев, В. Ф. Усталость металлических материалов // В. Ф. Терентьев; Отв. Ред. Н.П. Лякишев. – М.: Наука, 2002. – 248 с.
111. Терентьев, В.Ф. Усталостная прочность металлов и сплавов. // М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 248 с.
112. Agnew, S. R. Overview of fatigue performance of Cu processed by severe plastic deformation / S. R. Agnew, A. Vinogradov, S. Hashimoto, J. R. Weetman // *Journal Electronic Materials*. – 1999. – V. 28. – P. 1038-1044.
113. Mughrabi, H. Cyclic deformation and fatigue properties of ultrafine grain size materials: current status and some criteria for improvement of the fatigue resistance / H. Mughrabi, H. W. Höppel // *Materials Research Society Symposium Proceeding*. – 2001. – V. 634. – B2.1.1- B2.1.12.

114. Mughrabi, H. Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation / H. Mughrabi, H. W. Höppel, M. Kautz // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 51. – 8. – P. 807-812.

115. Höppel, H. W. Microstructural study of the parameters governing coarsening and cyclic softening in fatigued ultrafine-grained copper / H. W. Höppel, Z. M. Zhou, H. Mughrabi, R. Z. Valiev // *Philosophy Magazine A*. – 2002. – V. 82 (9). – P. 1781-1794.

116. Höppel, H. W. An overview: Fatigue behaviour of ultrafine-grained metals and alloys / H. W. Höppel, M. Kautz, C. Xu, M. Murashkin, T. G. Langdon, R. Z. Valiev, H. Mughrabi // *International Journal of Fatigue*. – 2005. - V. 28. – P. 1-10.

117. Zharebtsov, S. Mechanical properties of Ti-6Al-4V titanium alloy with submicrocrystalline structure produced by severe plastic deformation / S. Zharebtsov, G. Salishchev, R. Galeev, K. Maekawa // *Materials Transactions*. – 2005. - V. 46. - № 9. – P. 2020-2025.

118. Kumar, K. S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys / K. S. Kumar, H. Swygenhoven, S. Suresh // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51. – №. 19. - P. 5743-5774.

119. Майбородин И.В. Особенности взаимодействия дентальных имплантатов с живыми тканями и современные методы придания антибактериальных свойств материала для имплантации. / И.В. Майбородин, А.А. Шевела, М.С. Тодер, А.И Шевела. // *Российская стоматология*. 2017. – №4. – С. 32–40.

120. Майбородин И.В., Шевела А.И., Матвеева В.А., Дровосек М.Н., Баранник М.И., Кузнецова И.В. Морфологические изменения тканей после имплантации упругих пластинчатых инородных тел в эксперименте. // *Морфология*. 2012. – 141(2). – С.54-60.

121. Майбородин И.В., Шевела А.И., Кузнецова И.В., Баранник М.И., Майбородина В.И. Тканевые реакции на силиконовые материалы в организме. // *Архив патологии.* – 2013. – Т. 75(4). – С. 28-33.
122. Dijk van IA, Beker AF, Jellema W, Nazmi K, Wu G, Wismeijer D, Krawczyk PM, Bolscher JG, Veerman EC, Stap J. Histatin 1 enhances cell adhesion to titanium in an implant integration model. *J Dent Res.* 2017;96(4):430-436. <https://doi.org/10.1177/0022034516681761>
123. Siddiqi A, Khan AS, Zafar S. 30 years of translational research in zirconia dental implants: A systematic review of the literature. *J Oral Implantol.* 2017;43(4):314-325. <https://doi.org/10.1563/aaid-joi-D-17-00016>
124. Nečas D, Vrbka M, Urban F, Gallo J, Křupka I, Hartl M. In situ observation of lubricant film formation in THR considering real conformity: The effect of diameter, clearance and material. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2017;69:66-74. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.12.018>
125. Okada Y, Abe N, Hisamori N, Kaneeda T, Moriyama S, Ohmori H, Mizutani M, Yanai H, Nakashima Y, Yokoyama Y, Ozaki T. Verification of implant surface modification by a novel processing method. *Acta Med Okayama.* 2017;71(1):49-57. <https://doi.org/10.18926/AMO/54825>
126. Майбородин И.В., Тодер М.С., Шевела А.И., Разумахина М.С., Шевела А.А., Патрушев А.Ю., Рагимова Т.М., Кузнецова И.В. Гистологические результаты имплантации металлических изделий с шероховатой и гладкой поверхностью в костную ткань в эксперименте. // *Фундаментальные исследования.* 2014. – 7. – Часть 1. – С. 114–118.
127. Toder MS, Shevela AI, Shevela AA, Zheleznyi PA, Zheleznaia AP, Mayborodin IV. The tissue reactions and changes of a surface of various metal implants after their introduction in a bone tissue in experiment. *Surgical Science.* 2016;7(2):100-106. <https://doi.org/10.4236/ss.2016.72014>
128. Майбородин И.В., Якушенко В.К., Майбородина В.И. Взаимодействие никелид-титанового имплантата с тканями человека. // *Архив патологии.* – 2002. – 64(2). – С. 50–52.

129. Prado AM, Pereira J, Silva FS, Henriques B, Nascimento RM, Benfatti CAM, Lypez-Lypez J, Souza JCM. Wear of morse taper and external hexagon implant joints after abutment removal. *J Mater Sci Mater Med.* 2017;28(5):65. <https://doi.org/10.1007/s10856-017-5879-6>
130. Pettersson M, Kelk P, Belibasakis GN, Bylund D, Molin Thorñ M, Johansson A. Titanium ions form particles that activate and execute interleukin-1 β release from lipopolysaccharide-primed macrophages. *J Periodontal Res.* 2017;52(1):21-32. <https://doi.org/10.1111/jre.12364>
131. Schepers E, De Clercq M, Ducheyne P. Histological and histomorphometrical analysis of bioactive glass and fibre reinforced bioactive glass dental root implants. *J Oral Rehabil.* 1988;15(5):473-487.
132. He X, Reichl FX, Wang Y, Michalke B, Milz S, Yang Y, Stolper P, Lindemaier G, Graw M, Hickel R, Hugg C. Analysis of titanium and other metals in human jawbones with dental implants – a case series study. *Dent Mater.* 2016;32(8):1042-1051. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.05.012>
133. Sridhar S, Abidi Z, Wilson TGJr, Valderrama P, Wadhvani C, Palmer K, Rodrigues DC. In vitro evaluation of the effects of multiple oral factors on dental implants surfaces. *J Oral Implantol.* 2016;42(3):248-257. <https://doi.org/10.1563/aaid-joi-D-15-00165>
134. Bertoldi C, Lusuardi D, Battarra F, Sassatelli P, Spinato S, Zaffe D. The maintenance of inserted titanium implants: in-vitro evaluation of exposed surfaces cleaned with three different instruments. *Clin Oral Implants Res.* 2017;28(1):57-63. <https://doi.org/10.1111/clar.12759>
135. Aamdal Scheie A, Chamgordani EJ, Naemi AO, Hansen FK, Benneche T. Staphylococcus epidermidis biofilm on implant material is reduced by a covalently linked thiophenone. *J Appl Microbiol.* 2016;121(2):547-553. <https://doi.org/10.1111/jam.13188>
136. Chen CJ, Chen CC, Ding SJ. Effectiveness of hypochlorous acid to reduce the biofilms on titanium alloy surfaces in vitro. *Int J Mol Sci.* 2016;17(7):pii:E1161. <https://doi.org/10.3390/ijms17071161>

137. Chen CJ, Ding SJ, Chen CC. Effects of surface conditions of titanium dental implants on bacterial adhesion. *Photomed Laser Surg.* 2016;34(9):379-388. <https://doi.org/10.1089/pho.2016.4103>
138. Drago L, Bortolin M, Vecchi de E, Agrappi S, Weinstein RL, Mattina R, Francetti L. Antibiofilm activity of sandblasted and laser-modified titanium against microorganisms isolated from peri-implantitis lesions. *J Chemother.* 2016;28(5):383-389. <https://doi.org/10.1080/1120009X.2016.1158489>
139. Eick S, Meier I, Spoerlñ F, Bender P, Aoki A, Izumi Y, Salvi GE, Sculean A. In vitro-activity of er:yag laser in comparison with other treatment modalities on biofilm ablation from implant and tooth surfaces. *PLoS One.* 2017;12(1):e0171086. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0171086>
140. El-Wassefy NA, Reicha FM, Aref NS. Electro-chemical deposition of nano hydroxyapatite-zinc coating on titanium metal substrate. *Int J Implant Dent.* 2017;3(1):39. <https://doi.org/10.1186/s40729-017-0095-1>
141. Jordan RP, Marsh L, Ayre WN, Jones Q, Parkes M, Austin B, Sloan AJ, Waddington RJ. An assessment of early colonization of implant-abutment metal surfaces by single species and co-cultured bacterial periodontal pathogens. *J Dent.* 2016;53:64-72. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2016.07.013>
142. Li P, Tong Z, Huo L, Yang F, Su W. Antibacterial and biological properties of biofunctionalized nanocomposites on titanium for implant application. *J Biomater Appl.* 2016;31(2):205-214. <https://doi.org/10.1177/0885328216645951>
143. Liu R, Memarzadeh K, Chang B, Zhang Y, Ma Z, Allaker RP, Ren L, Yang K. Antibacterial effect of copper-bearing titanium alloy (Ti-Cu) against *Streptococcus mutans* and *Porphyromonas gingivalis*. *Sci Rep.* 2016;6:29985. <https://doi.org/10.1038/srep29985>
144. Lee JH, Kwon JS, Moon SK, Uhm SH, Choi BH, Joo UH, Kim KM, Kim KN. Titanium-silver alloy miniplates for mandibular fixation: in vitro and in vivo study. *J Oral Maxillofac Surg.* 2016;74(8):1622.e1-1622.e12. <https://doi.org/10.1016/j.joms.2016.04.010>

145. Heo DN, Ko WK, Lee HR, Lee SJ, Lee D, Um SH, Lee JH, Woo YH, Zhang LG, Lee DW, Kwon IK. Titanium dental implants surface-immobilized with gold nanoparticles as osteoinductive agents for rapid osseointegration. *J Colloid Interface Sci.* 2016;469:129-137. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.022>

146. Модификация поверхности титановых имплантантов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах. [Книга] / Савич В.В., Сорока Д.И., Киселев М.Г., Макаренко М.В., Савич В.В. – Минск: Белорусская наука, 2012. – 277 с.

147. Раткин, И.К. Пористые импланты в хирургии позвоночника: метод. рекомендации / И.К. Раткин [и др.]. – Новокузнецк, 1997. – 35 с.

148. Савич, В.В. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов. 2-е изд., перераб. и доп. / В.В. Савич, М.Г. Киселев, А.И. Воронович. – Минск: ООО «Доктор Дизайн», 2004. – 104 с.

149. Steinemann, S.G. Titanium alloys as metallic materials / S.G. Steinemann, S.M. Perren // Proc. of the 5th world conf. on titanium, 1984.- v. 2.-P. 1327-1334.

150. Глазунов, С.Г. Конструкционные титановые сплавы / С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев. – М.: Металлургия, 1974. – 368 с.

151. Gunzel R., Brutscher J., Mandl S., Moller W. Utilization of plasma ion implantation for tribological applications // Surf. Coat. Techn. – 1997. – V. 96. – P. 16-21.

152. Rey D.J., Faehl R.J., Matossian J.N. Key issues in plasma-source ion implantation// Surf. Coat. Techn.– 1997. – V. 96. – P. 45-51.

153. Khvesyuk V.I., Tsyganov P.A. The use of high-voltage discharge at low pressure for 3D ion implantation // Surf. Coat. Techn. – 1997. – V. 96. – P. 68-74.

154. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы. – М: Металлургия, 1990. – 216 с.

155. Белый А.В., Кукареко В.А., Лободаева О.В., Таран И.И., Ших С.К. Ионнолучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов. /

Белый А.В., Кукареко В.А., Лободаева О.В., Таран И.И., Ших С.К. – Минск: Изд-во ФТИ НАИБ, 1998. – 220 с.

156. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов / Перевод с англ. Г.И. Бабкина. – М: Атомиздат, 1979. – 296 с.

157. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация / Перевод с нем. под ред. М.И. Гусевой. – М.: Наука. 1983. – 360 с.

158. Ghaly Mai, Nordkund Kai and Averbach R.S. Molecular dynamics investigations of surface damage produced by kiloelectronvolt self-bombardment of solids// Phil. Mag. A. – 1999. – V.79. – No.4. – P.795-820.

159. Nastasi M., Mayer J. JV., Hirvonen J.K. Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications. – Cambridge: Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, – 1996. – XXVII. – 540 p.

160. Экштейн В. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела / Перевод с англ. М.Г. Степановой. Под ред. Е.С. Машковой. – М: Мир, 1995. – 321 с.

161. Фазовые превращения при облучении / Под ред. В.Ф. Нолфи. Перевод с англ. М.Е. Резницкого, В.М. Устинщикова, А.Б. Цепелева. Под ред. Л.Н. Быстрова. – Челябинск: Metallurgia, Челябинское отделение, 1989. – 312 с.

162. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Выпуск II. Под ред. Р. Бериша. Перевод с англ. под ред. В.А. Молчанова. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

163. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел Составитель Е,С, Машкова, Перевод с англ., Е.С, Машковой. – М.: Мир, 1989. – 349 с.

164. Кучинский В.В. Распыление и изменение состава поверхности многокомпонентных материалов при ионной бомбардировке // Итоги науки и техники. Серия: Распыление. / Научный редактор Ю. В. Мартыненко. – М.: ВИНТИ, 1991. – Т.5 – С. 63–117.

165. Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления: учебное пособие для студентов высших учебных заведений. /А.Ф. Пузряков.– М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 375 с.

166. Бобров Г.В., Ильин А.А. Нанесение неорганических покрытий. Теория, технология, оборудование : учеб. пособие. / Г.В .Бобров, А.А. Ильин. – М.: Интернет Инжиниринг, 2004. – 623 с.

167. *Повышение ресурса цилиндрических втулок и поршневых колец судовых дизелей с использованием метода плазменного напыления: Монография / Ю.И. Матвеев; М-во трансп. Рос. Федерации. Гос. служба реч. флота. Волж. гос. акад. вод. трансп. – Н. Новгород: Изд-во ВГАВТ, 2002. – 126 с.*

168. Поляк М.С. Технология упрочнения. Технологические методы упрочнения. В 2т. / М.С. Поляк. – СКРИПТ, Машиностроение, 1995. – Т.1 – 832 с. Т2 – 668 с.

169. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. /М.М. Никитин. – М.: Металлургия,1992. – 110 с.

170. Механические свойства и состав поверхности титанового сплава в зависимости от доза облучения ионами Si и Ar / П.В. Быков, Ф.З. Гильмуудинов, А.А. Колотов, Н.А. Орлова, В.Я. Баянкин // VI Всероссийский семинар «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». Нижний Новгород, 15-17 октября 2002 г. С. 119–126.

171. Погребняк А.Д. Влияние высоких доз N^+ , N^+Ni , Mo^+W^+ на физико-механические свойства $NiTi$. / Погребняк А.Д., Братушка С.Н., Маликов Л.В., Левинтант Н., Ердыбаева Н.К., Плотников С.В., Гриценко Б.П. // Журнал технической физики.–2009.– Том 79, вып.5.– С.65–72.

172. Авдиенко К.И., Авдиенко А.А., Коваленко И.А. Влияние элементного состава пучка ионов на фазообразование и упрочнение поверхности конструкционных материалов. // Физика металлов и металловедение.–Том 92. – № 6. – 2001. – С.103–107.

173. Погребняк А.Д. Влияние высокодозной имплантации ионов металлов и газов на физико-механические свойства титановых сплавов.// Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). 2008.– № 1.– С.81–92.

174. Improving the tribological properties of Ti–6Al–4V alloy by nitrogen ion implantation.// Surface and Coatings Technology, Volume 111, Issues 2-3, 29 January 1999, Pages 172-176, Y. Itoh, A. Itoh, H. Azuma, T. Hioki.

175. Surface modification of Ti–6Al–4V alloy by nitrogen ion implantation.// Wear, Volume 261, Issues 11-12, 20 December 2006, Pages 1271-1276, P. Budzynski, A.A. Youssef, J. Sielanko.

176. Characterization of high energy ion implantation in to Ti–6Al–4V.// Journal of Nuclear Materials, Volume 389, Issue 2, 31 May 2009, Pages 248-253 M.P. Carroll, K. Stephenson, K.O. Findley.

177. Effect of ion implantation on fatigue, fretting and fretting-corrosion of Ti–6Al–4V.// Original Research Article, Materials Science and Engineering: A, Volume 115, 1 August 1989, Pages 307-314, S Saritas, R.P.M Procter, W.A Grant.

178. Tribomechanical properties of ion-implantation-synthesized BN films and their dependence on Ti–6Al–4V substrate hardness. // Original Research Article Surface and Coatings Technology, Volume 72, Issues 1-2, May 1995, Pages 120-127, Tandjaoui Baazi, Emile J. Knystautas, Michel Fiset.

179. Пучкарева Л.Н., Ладыженский О.Б., Дураков В.Г. Исследование особенностей многоэлементной ионной имплантации с использованием композиционных катодов системы Ti-B-Si // Физика и химия обработки материалов. 1995. – №6. – С. 5-11.

180. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков – М: Metallurgia, 1976. – 270 с.

181. Adams, B. L. Orientation imaging: The emergence of a new microscopy / B. L. Adams, S. I. Wright, K. Kunze // Metallurgical Transactions A. – 1993. – Vol. 24. – Issue 4. – P. 819-831.

182. Kokubo, T. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // *Biomaterials*. – 2006. – 27. – P. 2907-2915.
183. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 288 с.
184. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Кардашев Б.К., Нарыкова М.В. // Влияние интенсивной пластической деформации при винтовой и продольной прокатке на структуру и механические свойства титанового сплава ВТ1-0. Сборник материалов XIX Петербургские чтения по проблемам прочности. 2010. Ч. 2. С. 4–5.
185. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Попова Н.А., Коновалов С.В., Конева Н.А. Структурно-фазовые состояния и механизмы упрочнения деформированной стали. – Новокузнецк: Полиграфист. – 2016. – 510 с.
186. Конева Н.А., Киселева С.Ф., Попова Н.А. Эволюция структуры и внутренние поля напряжений. – Deutschland: Lamp Lambert Academic Publishing, 2017. – 148 с.
187. Иванов Ю.Ф., Пауль А.В., Конева Н.А., Козлов Э.В. Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов // ФММ. – 1991. – №7. – С. 206-208.
188. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. – М.: Наука, 1983. – 320 с.
189. Майбородин И.В. и др. Особенности взаимодействия дентальных имплантатов с живыми тканями и современные методы придания антибактериальных свойств материалам для имплантации. / И.В. Майбородин, А.А. Шевела, М.С. Тодер, А.И. Шевела. // *Инновационные технологии и вопросы материаловедения в стоматологии*. 2017. – №4. – С.32–40.
190. Siddiqi A, Khan AS, Zafar S. 30 years of translational research in zirconia dental implants: A systematic review of the literature. *J Oral Implantol*. 2017;43(4):314-325. <https://doi.org/10.1563/aaid-joi-D-17-00016>.

191. Drago L, Bortolin M, Vecchi de E, Agrappi S, Weinstein RL, Mattina R, Francetti L. Antibiofilm activity of sandblasted and laser-modified titanium against microorganisms isolated from peri-implantitis lesions. *J Chemother.* 2016;28(5):383-389. <https://doi.org/10.1080/1120009X.2016.1158489>
192. Liu R, Memarzadeh K, Chang B, Zhang Y, Ma Z, Allaker RP, Ren L, Yang K. Antibacterial effect of copper-bearing titanium alloy (Ti-Cu) against *Streptococcus mutans* and *Porphyromonas gingivalis*. *Sci Rep.* 2016;6:29985. <https://doi.org/10.1038/srep29985>
193. Brkić AL, Milić M, Pongrac IM, Marjanović AM, Mlinarić H, Pavičić I, Gajović S, Vinković VI. Impact of surface functionalization on the uptake mechanism and toxicity effects of silver nanoparticles in HepG2 cells. *Food Chem Toxicol.* 2017;107(Pt A):349-361. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.07.016>
194. Roszak J, Domeradзка-Gajda K, Smok-Pieniążek A, Kozajda A, Spryszyńska S, Grobelny J, Tomaszewska E, Ranoszek-Soliwoda K, Cieślak M, Puchowicz D, Stępnik M. Genotoxic effects in transformed and non-transformed human breast cell lines after exposure to silver nanoparticles in combination with aluminium chloride, butylparaben or di-n-butylphthalate. *Toxicol In Vitro.* 2017;45(Pt 1):181-193. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.09.003>
195. Huang HC, Hong L, Chang P, Zhang J, Lu SY, Zheng BW, Jiang ZF. Chito oligosaccharides attenuate Cu²⁺-induced cellular oxidative damage and cell apoptosis involving Nrf2 activation. *Neurotox Res.* 2015;27(4):411-420. <https://doi.org/10.1007/s12640-014-9512-x>
196. Karlsson HL, Cronholm P, Hedberg Y, Tornberg M, De Battice L, Svedhem S, Wallinder IO. Cell membrane damage and protein interaction induced by copper containing nanoparticles — importance of the metal release process. *Toxicology.* 2013;313(1):59-69. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2013.07.012>
197. Chueh PJ, Liang RY, Lee YH, Zeng ZM, Chuang SM. Differential cytotoxic effects of gold nanoparticles in different mammalian cell lines. *J Hazard Mater.* 2014;264:303-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.031>

198. Di Bucchianico S, Fabbrizi MR, Cirillo S, Ubaldi C, Gilliland D, Valsami-Jones E, Migliore L. Aneuploidogenic effects and DNA oxidation induced in vitro by differently sized gold nanoparticles. *Int J Nanomedicine*. 2014;9:2191-2204. <https://doi.org/10.2147/IJN.S58397>
199. Zhao JY, Cui R, Zhang ZL, Zhang M, Xie ZX, Pang DW. Cytotoxicity of nucleus-targeting fluorescent gold nanoclusters. *Nanoscale*. 2014;6(21): 13126-13134. <https://doi.org/10.1039/c4nr04227a>
200. *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел* Составитель Е,С, Машкова, Перевод с англ, Е.С, Машковой. – М.: Мир, 1989. – 349 с.
201. Белый А.В., Макушок Е.М., Поболь И.Л. Поверхностная упрочняющая обработка с применением концентрированных потоков энергии. – Минск: Наука и техника, 1990. – 78 с.
202. *Nastasi M. and Mayer J.W. Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation.* – North-Holland. – 1991. – 51 p.
203. Плетнев В.В. Современное состояние теории физического распыления неупорядоченных материалов // Итоги науки и техники. Серия: Распыление./ Научный редактор Ю. В. Мартыненко. – М.: ВИНТИ, 1991. – Т.5. –С. 4-62.
204. Кучинский В.В. Распыление и изменение состава поверхности многокомпонентных материалов при ионной бомбардировке // Итоги науки и техники. Серия: Распыление. / Научный редактор Ю. В. Мартыненко. – М.: ВИНТИ, 1991.– Т.5 – С. 63-117.
205. Формирование субмикроструктурной структуры в титане при пластической деформации и ее влияние на механическое поведение / Г.А. Салищев [и др.] // *Металлы*. – 1996. – № 4. – С. 86–91.
206. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах / А.Н. Диденко [и др.]. – Томск : Изд-во НТЛ, 2004. – 328 с.

207. Основы пластической деформации наноструктурных материалов / Э.В. Козлов [и др.]. – М. : Физматлит, 2016. – 304 с.
208. Модификация структурно-фазового состояния мелкозернистого титана в условиях ионного облучения / И.А. Курзина [и др.] / Изв. РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 11. – С. 1384–1392.
209. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии / И.А. Курзина [и др.]. – Томск : Изд-во НТЛ, 2008. – 324 с.
210. Шаркеев Ю.П. Эффект дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах: дислокационные структуры, свойства, напряжения, механизмы : дис. д. ф.-м. н. Томск, 2000. – 427 с.
211. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. – М. : МИСИС. 2005. – 432 с.
212. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П., и др. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов. – Киев, 1989. – 272 с.
213. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления.– К.: Аверс, 2008.– 277 с.;
214. Karunasiri, R.P.U. Thin-film growth and the shadow instability / R.P.U. Karunasiri, R. Bruinsma, J. Rudnick // Physical Review Letters. – 1989. – Т. 62. – № 7. – С. 788.
215. Kokubo, T. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. – 2006. – 27. – P. 2907–2915.
216. Oliveira, D. P. Surface chemical treatment of ultrafine-grained Ti-6Al-7Nb alloy processed by severe plastic deformation / D. P. Oliveira, E. Prokofiev, L. F. R. Sanches, V. Polyakova, R. Valiev, W. J. Botta, A. M. J. Junior, C. Bolfarini // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. - doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.115 (дата обращения 24.07.2015).

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2760453

Способ формирования серебросодержащего биосовместимого покрытия на имплантатах из титановых сплавов

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский политехнический университет" (Московский Политех) (RU)*

Авторы: *Овчинников Виктор Васильевич (RU), Курбатова Ирина Александровна (RU), Лукьяненко Елена Владимировна (RU), Слезко Максим Юрьевич (RU), Учеваткина Надежда Владимировна (RU), Якутина Светлана Викторовна (RU)*

Заявка № 2021112951

Приоритет изобретения **05 мая 2021 г.**

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **25 ноября 2021 г.**

Срок действия исключительного права на изобретение истекает **05 мая 2041 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат ф0b2A5CFB5C0B7ACF89A46A2F08092E9A118
Владелец **Ивлиев Григорий Петрович**
Действителен с 15.01.2021 по 15.01.2035

Г.П. Ивлиев



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
 «МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
 (МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХ)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

АКТ

02.07.2024 № 01-26
 г. Москва
 (место составления)

Г.Х. Шарипзянова
 2024 г



О внедрении в учебный процесс университета результатов диссертационной работы «Влияние модифицирования поверхности полиионным пучком на структуру и свойства изделий медицинского назначения из сплава ВТ1-0», выполненной аспирантом кафедры «Материаловедение» Слезко Максимом Юрьевичем.

Мы, нижеподписавшиеся директор департамента по образовательной политике, декан факультета машиностроения, заведующий кафедрой «Материаловедение» составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы по теме «Влияние модифицирования поверхности полиионным пучком на структуру и свойства изделий медицинского назначения из сплава ВТ1-0» имеют теоретическое и практическое значение для учебного процесса и внедрены в учебный процесс Московского политехнического университета при обучении студентов направлений подготовки: 22.03.01 «Перспективные материалы и технологии» (дисциплина «Оборудование и технологии обработки материалов концентрированными потоками энергии») в форме лекции по теме «Технология и оборудование ионной имплантации металлических материалов» и 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (дисциплина «Инженерия биоповерхностей») в форме лекции «Технология биосовместимых покрытий».

Кафедра, внедрившая результаты: «Материаловедение».

Номер протокола и дата заседания кафедры, на котором рассмотрены результаты внедрения: протокол №09 от 04.04.2024.

Начало использования объекта внедрения: 11 апреля 2024 года.

Директор департамента по образовательной политике


 (личная подпись)

А.Б. Максимов

Декан факультета, внедривший разработку


 (личная подпись)

Е.В. Сафонов

Заведующий кафедрой



В.В. Овчинников
 (личная подпись)

Составлен в 2-х экземплярах:

1-й экземпляр – факультет машиностроения

2-й экземпляр – кафедра «Материаловедение»

ООО «Инновационные технологии»

Исх. №34 от 02.07.2024 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по
исследованиям и разработкам
ООО «Инновационные технологии»



Равинский В.В.

АКТ

**об использовании результатов диссертационной работы
«Влияние модифицирования поверхности полиионным пучком на
структуру и свойства изделий медицинского назначения из сплава VT1-0»
М.Ю. Слезко, представленной на соискание учено степени кандидата
технических наук**

Настоящим актом подтверждается, что полученные Слезко М.Ю. технологические параметры и режимы операций магнетронного распыления и ионной имплантации серебросодержащего биосовместимого покрытия были учтены в рамках проводимых исследований совместно с ООО «Ионные технологии» (Россия, г. Краснокамск) при разработке технологического процесса создания наноструктурированной поверхности титановых дентальных имплантантов и кортикальных винтов, что позволило повысить крутящий момент последних на 80–86%. Намечены совместно с медицинскими учреждениями комплексные исследования биосовместимости разработанного серебросодержащего покрытия с дополнительным легированием танталом.

Главный технолог



Соловьев М.Е.

Москва, 107497, ул.Бирюсинка, д.6, корп.1-5

ОГРН 1167746459077ИНН / КПП - 9718007023 / 771801001
р/сч. 40702810338060018785 в ПАО «Сбербанк России»
к/сч 30101810400000000225 БИК 044525225 г.Москва