

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физико-технический факультет (ФТФ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
д-р. физ. мат. наук, профессор


С.Н. Кульков

« 5 » июня 2021 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

ПОРИСТЫЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ И ИХ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

по направлению подготовки 15.04.03 «Прикладная механика»
направленность (профиль) «Механика биокompозитов, получение и моделирование их
структуры и свойств»

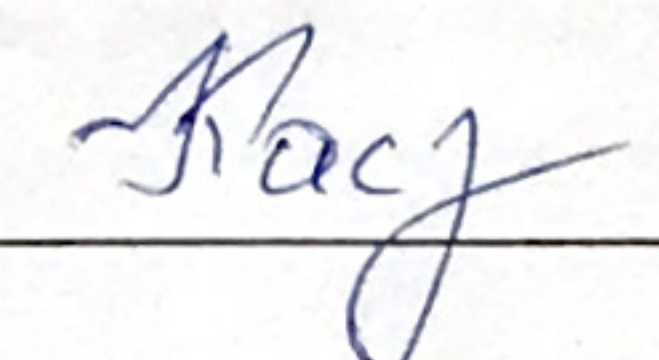
Каспарян Сергей Олегович

Руководитель ВКР
д-р физ. мат. наук, профессор


С.Н. Кульков

« _____ » _____ 2021 г.

Автор работы
студент группы № 101912


С.О. Каспарян

« 5 » июня 2021 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физико-технический факультет (ФТФ)

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП
д-р. физ. мат. наук, профессор


С.Н. Кульков

« 5 » июня 2021 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы магистра обучающегося Каспаряна Сергея Олеговича по направлению подготовки 15.04.03 – Прикладная механика направленность (профиль) «Механика биокompозитов, получение и моделирование их структуры и свойств».

1 Тема выпускной квалификационной работы: «Пористые керамики на основе циркония и алюминия и их физико-химические свойства».

2 Срок сдачи обучающимся выполненной выпускной квалификационной работы:

а) в учебный офис / деканат – 5 июня 2021 б) в ГЭК – 9 июня 2021

3 Исходные данные к работе:

Объект исследования – Керамические образцы и порошки 15% и 50% пористости

Предмет исследования – Влияние плазмы на химические и электрокинетические свойства оксидов

Цель исследования – Изучить влияние обработки низкотемпературной плазмой керамических образцов YSZ и Al_2O_3 , 15% и 50% пористости на уровень кислотности и дзета-потенциал.

Задачи:

Подготовка керамических образцов, плазменная обработка, измерение уровня pH, измерение поверхностного дзета-потенциала, измерение pH дзета-потенциала

Методы исследования:

Плазменная обработка, pH-метрия, электрофорез и электроосмос

Организация или отрасль, по тематике которой выполняется работа, –

ФГБУ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

4 Краткое содержание работы

Магистерская диссертация посвящена исследованию влияния низкотемпературной плазменной обработки на химические и электрокинетические свойства поверхностей оксидов. Обработка керамических образцов YSZ и Al_2O_3 неравновесной низкотемпературной высокочастотной плазмой, измерение рНметодом рН-метрии, измерение поверхностного дзета-потенциала методами электрофореза и электроосмоса, измерение рН дзета-потенциала при значении его в изоэлектрической точке

Руководитель выпускной квалификационной работы

зав. кафедрой прочности и

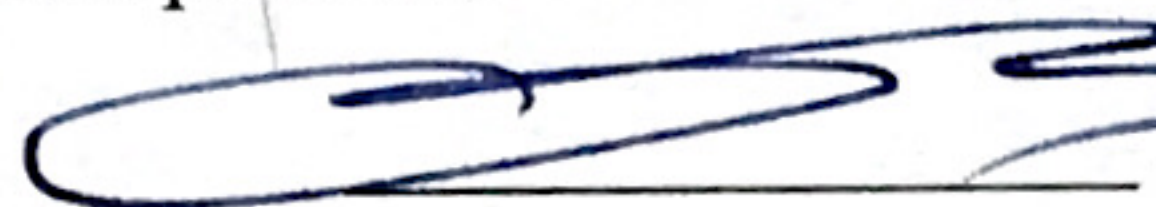
проектирования, НИ ТГУ

должность, место работы

Задание принял к исполнению

Студент, группа 101912, ФТФ ТГУ

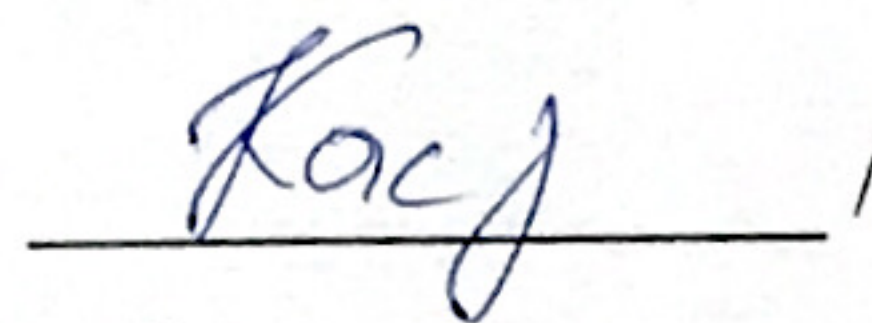
должность, место работы



подпись

С.Н. Кульков

И.О. Фамилия



подпись

С.О. Каспарян

И.О. Фамилия

АННОТАЦИЯ

В процессе постановки и достижения цели диссертационной работы, а также в рамках решения поставленных задач впервые были получены данные о влиянии низкотемпературной плазменной обработки на изменение уровня кислотности относительно электрокинетических свойств оксидов Al_2O_3 и YSZ с учётом 15% и 50% пористости.

Показано, что длительность обработки и её характер влияют на химические свойства спеченных керамических образцов и порошков. Проводилось сравнение необработанных образцов и порошков с 5-, 10- и 15-минутной обработкой. Наиболее оптимальной оказалась 15-минутная обработка, с частотой, длительностью и энергией импульсов 1000 Гц, 20000 нс и 0,32 кДж соответственно. Скорость вращения при обработке порошков составляла 100 об/мин, а при обработке спеченной керамики 50 об/мин, снижение скорости вращения проводилась для того, чтобы избежать разрушения спеченных керамических образцов диаметром 2 см и толщиной 0.5 см.

Показано, что низкотемпературная плазменная обработка изменяет кислотные свойства YSZ от нейтральной к кислотной среде с течением времени.

Выявлено, что низкотемпературная плазменная обработка способна влиять на стабильность коллоидной системы, изменяя электрокинетические свойства поверхностей (поверхностного дзета-потенциала) вплоть до перезарядки поверхности, что, в свою очередь, говорит о возможности выбора актуального времени обработки для разных производственных и научных задач.

Выявлена связь кислотных и электрокинетических свойств, переход от нейтральной к кислотной среде сопровождался увеличением дзета-потенциала.

ABSTRACT

In the process of setting and achieving the goal of the dissertation work, as well as in the framework of solving the tasks set, data on the effect of low-temperature plasma treatment on the change in the level of acidity relative to the electrokinetic properties of Al_2O_3 and YSZ oxides, taking into account 15% and 50% porosity, were obtained for the first time.

It is shown that the duration of processing and its nature affect the chemical properties of sintered ceramic samples and powders. Untreated samples and powders were compared with 5 -, 10-and 15-minute treatments. The most optimal was a 15-minute treatment, with a frequency,

duration, and pulse energy of 1000 Hz, 20,000 ns, and 0.32 kJ, respectively. The speed of rotation in the processing of powders was 100 rpm, and in the processing of sintered ceramics 50 rpm, the speed of rotation was reduced in order to avoid the destruction of sintered ceramic samples with a diameter of 2 cm and a thickness of 0.5 cm.

It is shown that low-temperature plasma treatment changes the acidic properties of YSZ from neutral to acidic medium over time.

It is revealed that low-temperature plasma treatment can affect the stability of the colloidal system, changing the electrokinetic properties of the surfaces (surface zeta potential) up to the surface recharge, which, in turn, indicates the possibility of choosing the actual processing time for different production and scientific tasks.

The relationship between acidic and electrokinetic properties was revealed; the transition from neutral to acidic medium was accompanied by an increase in the zeta potential.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Классы биоматериалов.....	5
2 Керамики в медицине.....	11
2.1 Класс биоматериалов - керамики	11
2.2 Окись алюминия и двуокись циркония	12
2.3 Дентальные керамики.....	12
2.4 Фосфаты кальция	14
3 Фазовая стабилизация диоксида циркония.....	22
4 Виды и методы обработок поверхностей.....	25
4.1 Механические методы обработки поверхностей.....	25
4.2 Химические методы обработки поверхностей	27
4.3 Физические методы обработки поверхностей	28
5 Низкотемпературная плазма.....	32
5.1 Применение низкотемпературной неравновесной плазмы	34
6 Исследование изменений уровня кислотности.....	37
7 Электрические свойства дисперсных систем	38
7.1 Механизм возникновения двойного электрического слоя	39
7.2. Дзета-потенциал.....	41
7.3 Экспериментальное определение электрокинетического потенциала.....	43
7.4 Факторы, влияющие на дзета-потенциал	46
8 Влияние низкотемпературной плазменной обработки на химические и электрокинетические свойства поверхностей	48
8.1 Материалы и методы исследований	48
9 Результаты исследований	49
9.1 Результаты измерений уровня кислотности	50
9.2 Результаты измерения поверхностного дзета-потенциала керамических образцов	55
9.3 Результаты измерения pH дзета-потенциала суспензий.....	75
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	79
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	80

ВВЕДЕНИЕ

Уникальное сочетание различных физико–химических свойств керамических материалов обуславливает их широкое распространение во многих областях промышленности. Однако, тенденции последних десятилетий, а именно развитие нано и аддитивных технологий, подталкивают многих исследователей на изучение и изменение свойств керамических материалов не только на макро- и микроуровнях, но и на наноуровне. В зарубежной и отечественной литературе можно встретить множество работ, посвященных созданию микро- и наноструктурных материалов. [1,2]

Исследования показывают, что на свойства всего материала сильно влияют свойства его поверхности, а также её обработка [4-10]. В работах [11,13] было показано, что благодаря лазерной обработке удалось в три раза увеличить смачиваемость и улучшить адгезионные свойства поверхности. По мнению авторов[12] эти изменения связаны с модификацией поверхности, а именно с повышением поверхностной энергии. Однако, ввиду большой удельной поверхности микро- и нанопорошков для их модификации больше подходит плазменная обработка, поскольку это позволяет обработать большую поверхность за меньшее время и при этом оказывает существенное влияние на получаемые параметры материалов. Например, в работе [14] показано, что обработка высокочастотным разрядом порошка оксида алюминия перед спеканием приводит к существенному увеличению микротвердости и росту плотности керамических образцов.

Благодаря плазменной обработке изменяется химическая активность порошка из-за формирования на его поверхности активные центров. Это может быть легко зафиксировано в ходе их взаимодействия с молекулами воды, когда выделяются продукты реакции H^+ или OH^- , которые изменяют уровень кислотности водно-порошковой суспензии. При этом в [15] показано, что увеличение уровня кислотности свидетельствует об улучшении смачиваемости порошков, т.е. увеличении их гидрофильных свойств. Таким образом, рН–метрия водно-порошковых суспензий может быть эффективным методом изучения влияния плазменной обработки порошков на изменения их смачиваемости.

Результаты авторов исследований показали, что холодная плазменная обработка способна влиять на химическую стойкость и биологическую активность, что может сказаться на эксплуатационных свойствах материалов.

Помимо изменений химических свойств, обработка поверхности влияет на управление электрическим состоянием покрытия путем введения заряженных наночастиц. Электрический потенциал (ζ -потенциал) представляет информацию о поверхностном

заряде и дает представление о взаимодействии биоматериалов с окружающей средой. ζ -потенциал является индикатором заряда твердой поверхности, он визуализирует взаимодействие биологических соединений с поверхностями биоматериалов.

Ключевые слова: плазменная обработка, атмосферная плазма, диэлектрический барьерный разряд, оксидная керамика, уровень кислотности, кислотные свойства.

1 Классы биоматериалов

Биоматериалы – материалы, которые используются для структурных применений в области медицины, известны как биоматериалы. Биоматериалы используются при изготовлении устройств для замены поврежденных или больных частей тела в организме человека и животных. Также различные устройства и материалы используются в лечение болезней или травм. Список обычных примеров включает в себя иглы для наложения швов, пластины, зубные пломбы и т. д.

Классификация биоматериалов. На основании применения в области медицины биоматериалы подразделяются на:

- Металлы и сплавы, биоматериалы
- Керамические биоматериалы
- Полимерные биоматериалы
- Композиционные биоматериалы

Металлы и сплавы. Металлы и сплавы используются в качестве биоматериалов из-за их превосходной электрической теплопроводности и механических свойств. Типы металлов и сплавов: сплавы на основе кобальта, титан, нержавеющая сталь, проводящие металлы, такие как платина. Преимущества металла состоят в высокой прочности, относительно хорошей износостойкости, простоте изготовления, легкости стерилизации, памяти формы (NiTi-Nitinol). К недостаткам относятся: высокий модуль упругости, коррозия, токсичность, низкое смачивание.

Применение металлов и сплавов. Металлы и сплавы в качестве биоматериалов используются в имплантатах и ортопедических изделиях: нержавеющая сталь, Co, Cr, Mo, используемые для имплантата тазобедренного сустава, ASTM F-136 используется в стоматологии для изготовления винтовых проводов искусственных зубов, Ni-Ti сплав с памятью формы используется в изготовлении проволоки для зубных дуг, микрохирургических инструментов, фильтров сгустков крови и т. д.

Керамика. Керамика используется в качестве биоматериалов из-за её высокой механической прочности и биосовместимости. Типы биокерамических материалов подразделяются на трикальцийфосфат, оксиды металлов, такие как Al_2O_3 и SiO_2 , апатитовая керамика, пористая керамика, углерод и оксид алюминия. Преимущество - высокая прочность на сжатие, износостойкость и коррозионная стойкость, возможность полировки. Недостаток - высокий модуль упругости (защита от напряжений); хрупкость - низкая вязкость разрушения.

- Al_2O_3 и SiO_2 используются для изготовления головки бедренной кости

- Трикальцийфосфат применяется при восстановлении костей
- Глинозем используется в ортопедии, пористый оксид алюминия используется в корнях зубов

- Апатитовая керамика - биоактивная керамика, используется в качестве синтетической кости

- Чрескожный углерод - стимуляция улитки и зрительной коры головного мозга для искусственного слуха и помощи слепым соответственно

Биополимеры - это макромолекулы (белки, ядра, кислоты и полисахариды), образующиеся в природе во время циклов роста всего организма.

Применение биополимеров. Синтетические полимерные материалы широко используются в медицинских одноразовых расходных материалах, протезных материалах, стоматологических материалах, имплантатах, перевязочных материалах, экстракорпоральных устройствах, инкапсулятах, полимерных системах доставки лекарств, тканевых инженерных продуктах.

Основное преимущество полимерных биоматериалов в сравнении с металлом или керамическими материалами - простота изготовления для производства различных форм (латекс, пленка, лист, волокна и т. д.). Из биополимерных материалов легко изготавливать сложные предметы, они имеют приспосабливаемые физико-механические свойства, также им свойственны модификация поверхности и биоразлагаемость. Однако, они имеют загрязненную поверхность, подвержены износу и разрушениям, биodeградируемы и трудно стерилизуемы.

Композиционные материалы. Термин «композит» обычно зарезервирован для тех материалов, в которых отдельные фазы разделены в масштабе, превышающем применение биоматериалов:

1. композиты для пломбирования зубов
2. армированный метилметакрилатный костный цемент и ультра-высокомолекулярный полиэтилен
3. ортопедические имплантаты с пористой поверхностью

Биоматериалы в офтальмологии и стоматологической офтальмологии. Используются для улучшения зрения, глазных имплантатов, для восстановления роговицы и хрусталика при их повреждении, для изготовления контактных линз, защитных очков, замены стекловидного тела, коррекции кривизны роговицы.

Стоматология. Полимеры, композиты, керамические материалы и сплавы металлов – четыре основные группы материалов, используемых в стоматологии:

- Ех: нержавеющая сталь,

- Сплав Co-Cr-Mo PMMA,
- Пропласт и диакон.

Изготовление биоматериалов должно совмещать в себе ряд различных свойств.

Необходимо рассматривать три области свойств, которые вместе составляют понятие биоматериал:

- Механическая совместимость – отсутствие разрушения, упругость;
- Химическая совместимость – отсутствие коррозии и ядовитых продуктов;
- Биологическая совместимость – отсутствие иммунной реакции и кальцинирования.

Примерами решения проблем являются: выделение токсичного мономера и олигомера у PMMA (полиметилметакрилат – высокоструктурированный термопластичный синтетический материал) – цемента кости во время затвердевания, недостаточная резорбция имплантатов (например, керамика при замещении кости) и местное повреждение тканей (в частности, остеолитиз) из-за образования продуктов разрушения например, полиэфиров.

Биологическая совместимость: примерами требований являются отсутствие иммунной реакции и благоприятные условия для связи (прикрепления) клеток к имплантату (например, pH, выделившиеся ионы, шероховатость поверхности). Примерами решаемых проблем являются иммунная реакция (локальная или системная) из-за чужеродных протеинов, кальцифицирование искусственного сердечного клапана и реакции отторжения на частицы износа, выделяемые из эндопротезов (например, полиэтилен).

Из приведенных примеров следует, что все три класса вышеперечисленных требований нельзя отделить друг от друга. Так, в частности, выделение химического компонента из имплантата может привести к биологической реакции отторжения, которая, в свою очередь, снизит механическую прочность фиксации имплантата в ткани.

Число биоматериалов для клинического применения очень велико, так же, как широка и область их применения. Поэтому необходима систематизация. Далее следует обсудить несколько классификаций.

С точки зрения материала биоматериалы можно разделить на четыре класса: металлы, керамики, полимеры и их композиты.

По длительности взаимодействия с тканью можно воспользоваться классификацией Wintermantel и Ha: на сверхкраткосрочные имплантаты (например, катетер, скальпель), краткосрочные (например, болты, зубные брекеты) и долгосрочные имплантаты (например, имплантаты бедер, зубов). Требования к биосовместимости у них, конечно, разные.

По биологической переносимости можно предположить следующую классификацию:

- Биоинертные;
- Биосовместимые или биотолерантные;
- Биоактивные.

В данной шкале имплантатов, смотря по обстоятельствам, можно наблюдать увеличение биологической активности. Например, чистый металл титан очень хорошо переносится организмом, однако механического соединения с окружающей тканью (например, костью) не происходит. Простейшее решение – сделать поверхность металла шероховатой для достижения механического сцепления. Химические соединения возможны путем покрытия титана биологически активным веществом, таким как фосфат кальция (например, гидроксилапатит), который обеспечит прочное соединение с окружающей костью. В таблице 1 приведены материалы и их расположение по этой классификации.

Таблица 1. Схематическая классификация некоторых биоматериалов.

Биологическая активность биоматериалов	
Токсичные	Никель
Корродирующие	Сталь. Нержавеющая сталь.
Биоинертные	Фторопласт. Золото. Окись алюминия. Титан (гладкий). Полиэстер.
Биосовместимые – биотолерантные	Титан(шероховатый).Фосфат кальция.
Биоактивные	Титан(биологически функциональный).

Строго говоря, нет полностью биоинертных материалов, так как любой материал вступает с окружающей тканью во взаимодействие. Этого можно достичь только благодаря образованию инертной граничной поверхности между имплантатом и тканью.

По поведению в организме биоматериалы подразделяются на

- Биостабильные;
- Биodeградируемые.

К первому случаю относятся имплантаты с механической функцией (например, протезы, зубные протезы, материал для остеосинтеза). Ко второй категории относятся имплантаты, которые после выполнения своей функции должны “исчезать”, например, биокатализатор, заменитель кожи, резорбируемый материал для швов.

Контакт между имплантатом и тканью тела происходит на границе их раздела [17]. Отсюда вытекает, что поверхность (взаимодействие с окружающей тканью) является

решающей для биологической совместимости. Выделяют такие свойства пограничной поверхности, как

- Локальная концентрация ионов,
- Локальное значение pH,
- Адсорбция протеинов, бактерий, клеток,
- Морфология граничной поверхности (гладкая, шероховатая).

К пограничной поверхности у пористых имплантатов относят также внутренние поверхности, доступные для тканей и жидкостей тела. Из этого можно сделать два важных заключения:

- У деградируемых имплантатов важны объемные свойства по мере их деградации
- У недеградируемых имплантатов объемные свойства не имеют значения (например, токсичный или иммуногенный материал можно некоторое время считать безвредным, если он несет биосовместимое покрытие).

По происхождению можно различать материалы биологические и синтетические. К первой категории относятся все трансплантаты (т.е. ткани или органы; например, кости, среди которых различают:

- Аутогенные трансплантаты: материал взят из одной анатомической области и переносится в другую одному и тому же пациенту.
- Аллогенные трансплантаты: донорский, человеческий материал взятый у организма того же вида, перерабатывается и стерилизуется.
- Гетерологичные трансплантаты: донорский материал от организма отличного от реципиента вида. Например, бычья или свиная кость.

Синтетические биологические материалы также приведут к созданию синтетических биомиметических материалов и минеральных биоматериалов следующего поколения [18]. В мире природы появилось множество материалов с желаемой прочностью, гибкостью, адгезией, прозрачностью, отражательной способностью и проводимостью. Теперь задача состоит в том, что, опираясь на растущее понимание этих материалов, способствовать разработке новых биологических материалов с улучшенной функциональностью. Взаимодействие между неорганическими фазами (простые соли или оксиды), ионами и биомолекулами (например, белками, липидами, углеводами или полиамидами) обеспечивает сложные структуры с физическими и механическими свойствами, которые могут выдерживать или противостоять нагрузкам. Полученные композиты имеют широкий диапазон структур и свойств, которые могут служить в качестве руководства для синтеза контролируемого изготовления материалов с улучшенными

механическими или другими свойствами. Использование возможностей синтетической биологии для дальнейшего разнообразия этих материалов будет способствовать более глубокому исследованию их свойств и созданию новых композитных материалов для широкого спектра применений [19-20].

2 Керамики в медицине

2.1 Класс биоматериалов - керамики

Одним из важных классов биоматериалов являются керамики. Керамику можно определить “как неорганическое, неметаллическое вещество”. Разнообразие керамик велико, однако, только малая часть фактически применяется в медицине. Таблица 2 показывает наиболее часто используемые керамические биоматериалы. В основном, можно выделить 2 класса: биоинертные твердые керамики, такие как Al_2O_3 и ZrO_2 , обладающие прежде всего хорошими механическими свойствами; биodeградируемые керамики (чаще всего на основе фосфатов кальция), которые применяются, в первую очередь, для восстановления дефектов костей. Поэтому у последних важна хорошая интеграция с окружающими биологическими тканями, т.е. хорошая динамика сращения с костью [21].

Таблица 2. Керамики, применяемые в медицине.

Материал	Биологический компонент	Типичные области применения
Фосфат кальция	Биосовместимый чаще резорбируемый	Замена костей, покрытия на имплантаты
Биостекла	Биосовместимый чаще резорбируемый	Замена костей
Оксид на основе алюминия	Биосовместимый, нерезорбируемый	Головки суставов, чашечки суставов в эндопротезах, заменители зуба
Двуокись циркония	Биосовместимый, нерезорбируемый	Головки суставов и чашечки суставов в эндопротезах, штифты корня зуба
Стеклокерамики (K_2O - Na_2O - Al_2O_3)	Биосовместимый, нерезорбируемый	Зубная техника: облицовка и коронки, искусственные зуб.

По сравнению с полимерами и металлами, керамики имеют, прежде всего, преимущество в высокой твердости. Недостатками являются часто трудоемкая обработка (формирование) и свойственная керамике хрупкость. Трещины в керамике могут быстро распространяться, так что локальная нагрузка может привести к отказу всей детали, что

отличает её от металлов и полимеров (наглядно: следует сравнить поведение фарфоровой чашки и пластиковой кружки при падении с высоты 1м на пол). Благодаря оптимальным методам изготовления, которые базируются на основе знаний о микроструктуре керамик и их механических свойствах, свойства керамик можно значительно улучшить [22], попутно открывая новые области их применения (в медицинской технике, а также в автомобиле- и самолетостроении).

2.2 Окись алюминия и двуокись циркония

Окись алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; корунд) – основная биологически неразрушимая керамика, которая применяется преимущественно для имплантатов, несущих механическую нагрузку. Главная область применения – это головки и чашечки для эндопротезов суставов. Наряду с этим корунд применяется в стоматологии для покрытия коронок. Корундовая керамика очень прочная и износостойкая. Решающим для микроструктуры является метод изготовления, так как от него зависит поведение распространения трещин. Пытаются получать, по возможности, малые кристаллиты в готовых керамиках, например, путем горячего изостатического прессования. Двуокись циркония (ZrO_2) является альтернативой для твердой керамики из окиси алюминия. Она также применяется в эндопротезах и в стоматологии. Для улучшения механических свойств и стабильности вводят, как правило, еще другие металлы, например, магний или иттрий.

Окись алюминия и двуокись циркония изготавливаются чаще всего методом агломерации или горячего прессования. Желаемая форма формируется перед обжигом или достигается дополнительной механической обработкой (например, фрезерование, полировка)

2.3 Дентальные керамики

Дентальные керамики широко применяются в зубной технике для облицовки металлических протезов (мостов, коронок) и для моделирования искусственных зубов. Первые фарфоровые протезы были изготовлены еще в 17 веке (Duchateau); первые фарфоровые зубы – в начале 19 века (Stockton). После открытия вулканизации каучука (Goodyear, 1851) в распоряжении появился мягкий материал, на котором керамические зубы можно было укреплять на нёбе. Первые индивидуальные коронки из дентального фарфора для покрытия обточенных зубов были сделаны в конце 19 века. В конце второй мировой войны мосты из металлокерамики применялись в большом объеме.

С точки зрения химии, дентальная керамика основана на полевоом шпате, т.е. на силикатах натрия, алюминия и калия. Типичная дентальная керамика состоит из 70-80% полевого шпата ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ или $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), 10-30% кварца (SiO_2) и 0-0.5% каолинита (минерал глины; $(\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5)$). Применяется минерализованное сырье с малой долей заместителей, поэтому химические формулы неточны. Например, бытовой фарфор содержит 10-30% полевого шпата, 15-35% кварца и 40-70% каолинита. Вся масса нагревается до 700-1300 °C (в зависимости от состава) при этом наступает размягчение и образование стекла. Этот процесс называется “фриттованием”. После охлаждения получают стеклянную керамику, т.е. малые кристаллиты лейцита ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) в аморфной матрице силикатного стекла. При других параметрах также выделяются, благодаря соответствующим примесям, кристаллиты из SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 и ZrSiO_4 . Затем стеклокерамика мелко размалывается до размера частиц 20-30 мкм.

После фриттования типичная дентальная стеклокерамика состоит из следующих компонентов (вес.%): 64,2% SiO_2 , 19,0% Al_2O_3 , 2,8% B_2O_3 , 2,1% Li_2O , 1,9% Na_2O , 8,2% K_2O , 0,5% MgO , 0,7% P_2O_5 .

Температура обжига такой смеси лежит в области 1060-1080°C. В качестве окрашивающего компонента перед процессом обжига добавляют малое количество неорганических ионов, например, In(жёлтый), Co(голубой), Cr(зелёный), Fe(серый), Ir(чёрный), Mn(фиолетовый).

В зависимости от требований применяются различные составы керамической фазы. Важнейшими требованиями являются:

- Натуральный цвет непрозрачного до прозрачного;
- По возможности незначительная усадка при обжиге;
- Термический коэффициент должен, при известных условиях, соответствовать нижележащему металлическому мосту;
- Хорошая прочность сцепления (в конструкциях мостов);
- Механическая стабильность;
- Химическая стойкость;
- Непористая поверхность;
- Отсутствие привкуса;
- Комфортность для тканей, низкая вероятность формирования бляшек.

Для моделирования зуба последовательно наносятся несколько слоев (масса расплава – прозрачная, масса дентина – мутная, закладная масса – твердый стержень) и в заключении отжигается. Это делают для того, чтобы получить оптическое впечатление натурального зуба.

2.4 Фосфаты кальция

Неорганический компонент твердых тканей (костей и зуба) у млекопитающих животных состоит из фосфатов кальция (главным образом, из гидроксилапатита). Большой процент присутствия фосфатов кальция в теле является причиной того, что многие биоматериалы с большой биосовместимостью основаны на этих материалах. Фосфаты кальция применяются для замены костей, а титановые имплантаты для замены зубов и тазобедренного сустава покрываются фосфатом кальция, чтобы за счет врастания кости повысить механическую стабильность имплантата.

При комбинации кальция с фосфатом, а при случае и водой, возникает ряд различных фосфатов кальция. Следует иметь в виду протолизное равновесие фосфорной кислоты, которое идет от ортофосфорной кислоты H_3PO_4 через дигидрогенфосфат H_2PO_4 , гидрогенфосфат $H_2PO_4^{2-}$ к ортофосфату $H_2PO_4^{3-}$. Все эти ионы могут соединяться благодаря электростатической связи с Ca^{2+} . Из этого происходит большое число известных фаз фосфата кальция, почти все из которых применяются в биомедицине. В некоторых редких случаях пирофосфаты типа $Ca_2P_2O_7$ также представляют интерес. Все фосфаты кальция являются в чистом состоянии белыми твердыми веществами, причем, природные ископаемые фосфаты кальция часто окрашиваются из-за попадания в них ионов переходных металлов. Большинство фосфатов кальция мало растворяются в нейтральной воде, но все они растворяются в кислотах [23].

Для быстрого названия фосфатов кальция введены сокращения. Решающими параметрами фосфата кальция является молярное Ca/P – отношения и растворимость в воде. В таблице 3 приведены важнейшие свойства известных фаз фосфата кальция. Для стехиометрических фаз Ca/P – отношение варьирует от 0,5 до 2,0. В общем считается, что малое отношения Ca/P приводит к фосфату кальция с более высокой растворимостью в воде. Краткое описание фаз фосфата кальция дается ниже. В таблице 3 даны кристаллографические данные.

Таблица 3. Свойства биологических ортофосфатов кальция. Растворимость дана как логарифм произведения концентрации ионов для данной формулы (без гидратной воды) $mol \cdot l^{-1}$.

Молярное соотношение Ca/P	Связь	Формула	Растворимость при 25°C, $\log(K_{sp})$
-----------------------------------	-------	---------	--

0.5	Монокальцевый фосфат – моногидрат (МСРМ)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.14
0.5	Монокальцевый фосфат – ангидрат (МСРА)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.14
1.0	Дикальцевый фосфат – дигидрат (DCPD, брушит)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.59
1.0	Дикальцевый фосфат - ангидрат (ДСРА, монетит)	CaHPO_4	6.90
1.33	Фосфат отакальция (ОСР)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	96.6
1.5	α – трикальций фосфат (α – ТСР)	$\alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25.5
1.5	β – трикальций фосфат (β – ТСР)	$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.9
1.2-2.5	Аморфный фосфат кальция (АСР)	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Около 25 – 33
1.5-1.67	Обеденный кальцием гидроксилапатит (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{OH})_2$ ($0 < x < 1$)	Около 85
1.67	Гидроксилапатит (НА или НАР)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8
2.0	Тетракальция фосфат (ТТСР)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	38 – 44

МСРМ (монокальцевый фосфат моногидрат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) является самым кислым и самым легко растворимым в воде фосфатом кальция. Его можно осаждать из сильно кислых растворов. Выше 100°C он превращается при отдаче воды в МСРА. По причине его сравнительно высокой кислотности и растворимости, МСРМ не наблюдается в биологических твердых тканях. В медицине он применяется как компонент для некоторых цементов фосфата кальция.

МСРА (монокальцевый фосфат ангидрат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) является свободной от воды формой МСРМ. Он кристаллизуется выше 100°C при одинаковых условиях как в МСРМ из водного раствора. Также, как и в МСРМ, его нет в биологической форме. В настоящее время не применяется в медицине.

DCPD (дикальцевый фосфат, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; минерал брушит) может легко кристаллизоваться из водного раствора. Выше 80°C он отдает кристаллизационную воду и превращается в ДСРА. Биологически он имеет значения при патологических склерозах (зубной камень, хондрокальциноз и камни в мочевом пузыре). Далее он определяется как

промежуточная фаза в образовании костей и является причиной зубной боли при кариесе. В медицине DPCD применяется в цементах с фосфатом кальция

Таблица 4. Кристаллографические данные фосфата кальция.

Связь	Пространственная группа	Параметры элементарных клеток	Плотность г·см ⁻³
МСРМ	Триклинный P1	a=5.6261(5) Å b=11.889(2) Å c=6.4731(8) Å α=98.633(6)° β=118.262(6)° γ=83.344(6)°	2.23
МСРА	Триклинный P1	a=7.5577(5) Å b=8.2531(6) Å c=5.5504(3) Å α=109.87(1)° β=93.68(1)° γ=109.15(1)°	2.58
DCPD	Моноклинный Ia	a=5.812(2) Å b=15.180(3) Å c=6.239(2) Å β=116.42(3)°	2.32
ДСРА	Триклинный P1	a=6.910(1) Å b=6.627(2) Å c=6.998(2) Å α=96.34(2)° β=103.82(2)° γ=88.33(2)°	2.89
ОСР	Триклинный P1	a=19.692(4) Å b=9.523(2) Å c=6.835(2) Å α=90.15(2)° β=92.54(2)° γ=108.65(1)°	2.61
α-ТСР	Моноклинный P2 _{1/a}	a=12.887(2) Å, b=27.280(4) Å, c=15.219(2) Å, γ=126.20(1)°	2.86
β-ТСР	Ромбоэдрический R3cH	a=b=10.439(1) Å, c=37.375(6) Å, γ=120°	3.07
НА (или НАР)	Ромбоэдрический R2 _{1/b} или гексагональный R6 _{3/m}	a=9.84214(8) Å b=2a Å c=6.8814(7) Å γ=120°, моноклинный. a=b=9.4302(5) Å c=6.8911(2) Å γ=120°, гексагональный.	3.16
ТТСР	Моноклинный P2 ₁	a=7.023(1) Å b=11.986(4) Å c=9.473(2) Å β=90.90(1)°	3.05

ДСРА (дикальциевый фосфат ангидрат, CaHPO_4 ; минерал монетит) является безводной формой DCPD. ДСРА может кристаллизоваться выше 100°C из водного раствора или его получают из DCPD путём нагревания. ДСРА не встречается ни в обычных, ни в патологических склерозах. Применение находит в медицинских цементах фосфата кальция

ОСР (фосфат октакальция, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) встречается часто, как метастабильная промежуточная фаза при выпадении в осадок из водного раствора апатитного фосфата кальция (НА, CDНА). Структурно он состоит из похожих на апатит слоев, которые разделены гидратированными слоями. Структурно, он встречается в зубном камне и камнях мочевого пузыря. Является, предположительно, важным промежуточным продуктом при образовании биоматериалов *in vivo*, что было доказано посредством просвечивающей электронной микроскопии на многих биологических и некоторых синтетических объектах.

β -ТСР (β -трикальций фосфат) является “истинным ортофосфатом кальция” со стехиометрическим составом $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. он не может выпадать в осадок из водного раствора, а получается только через кальцинирование при температуре выше 800°C . $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH}) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Выше 1125°C он превращается в α -ТСР. На температуру превращений фазы сильно влияют примеси; поэтому в литературе имеются различные данные. Так как речь идет о стабильной фазе при комнатной температуре β -ТСР имеет меньшую растворимость, чем α -ТСР (табл.3). Форма β -ТСР, содержащая магний (минерал витлокит), с формулой β - $((\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2)$ была обнаружена в зубном камне, в камнях слюнной железы, в образованиях кариеса, артрическом хряще и при отложении кальция в мягких тканях. В медицине β -ТСР находит свое применение как в чистой форме, так и в смеси с НА (так называемый «бифазный фосфат кальция», ВСР) в качестве материала для замены кости.

α - ТСР (α – трикальция фосфат, α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) изготавливается путем нагревания выше 1125°C . Как метастабильная высокотемпературная фаза при комнатной температуре он более активен, чем β – ТСР и может гидролизиться в смеси с другими фосфатами кальция. Не встречается в биологических кальцинатах и находит свое применение в медицине только лишь в цементах фосфата кальция.

АСР (аморфный фосфат кальция) является часто первым продуктом при выпадении в осадок фосфатов кальция из водного раствора. Его химический состав сильно зависит от условий выпадений (рН, концентрации фосфата кальция). Так, были описаны АСР – фазы с Ca/P – соотношениями 1,18 (выпадение при рН 6,6), 1,53 (выпадение при рН 11,7) до 2,5. Инфракрасный спектр АСР показывает широкие полосы фосфата; на

рентгенодифрактограмме, следовательно, он рентгено-аморфен. Электронномикроскопические исследования показывают, что он состоит из приблизительно круглых частиц диаметром 20-200нм (похожие на частицы, показанные на рисунке 1). Биологически находят АСР (часто с примесями ионов магния, карбоната и пирофосфата) в патологических кальцинатах мягких тканей (например, при склерозе сердечных клапанов). В медицине АСР обычно применяется в цементах фосфатов кальция.



Рисунок 1 – Снимок нанокристаллического фосфата кальция, полученный в просвечивающем электроном микроскопе.

На или НАР (гидроксилапатит, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является самым стабильным и поэтому менее всего растворимым фосфатом кальция. Химически чистый гидроксилапатит кристаллизуется в моноклинную фазу, превращается при 250°C в гексагональную фазу. Чужие ионы в кристаллической решетке (например, фторид или хлорид вместо гидроксида) стабилизируют гексагональную структуру уже при комнатной температуре. По этой причине монокристаллы апатита имеют (геологически редко встречаются) постоянно гексагональную симметрию.

Изготовить чистый гидроксилапатит удастся путем реакции обмена стехиометрических растворов кальция, фосфата и соли выше $\text{pH}=9$, проходящей при многодневном кипячении в свободной от CO_2 атмосфере. Монокристаллический гидроксилапатит можно получить также путем реакции твердых тел с подходящими фосфатами кальция (например, МСРМ, ДСРА, ДСРД, ОСР) с CaO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или CaO_3 (>

1200°C, эквимолярная атмосфера пара воды и азота). Монокристаллы получают путем гидротермального синтеза. Безводный синтез возможен в эталоне из $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ и H_3PO_4 .

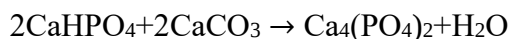
Гидроксилapatит является примером твердого тела, которое не склонно к стехиометрии, то есть имеются отклонения от данной выше формулы. Это дает возможность, во-первых, гидрогенфосфату H_3PO_4 , встроиться в решетку и этим формально заменить кальций – катионы. Во-вторых, структура в местах ионов (кальций, фосфат, гидроксид) такая гибкая, что меньшее или большее количество других ионов могут легко встроиться. Он содержит в себе, например, Na, K, Mg и Sr вместо Ca, карбонат вместо фосфата, а также фторид, хлорид и карбонат вместо гидроксида. Замещение может быть от доли процента до 100%. Так, известны стехиометрический фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{FAP})$ и хлорид $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}(\text{ClAP})$ [24,25].

«Биологические апатиты» в костях и зубах являются нестехиометрическими. Конечно, степень замещения находится в нижней процентной области, так что эти биоматериалы можно еще описать как гидроксилapatиты. Обычно биологические апатиты содержат несколько процентов карбоната, поэтому говорят также о карбонатапатитах.

Химическое и структурное сходство с биологической твердой тканью является основанием для разнообразного применения этих материалов как для замены костей, так и в качестве биосовместимого покрытия на металлических имплантатах. По причине большой схожести с костным минералом, гидроксилapatит применяется также как стационарная фаза в жидкостной хроматографии для отделения протеинов и других биомолекул.

CDHA (обедненный кальцием гидроксилapatит, $\text{Ca}_{5-x}(\text{HPO}_4)_{2x}(\text{PO}_4)_{3-2x}(\text{OH})$) является фазой, которая возникает при нахождении фосфата кальция в нейтральной или основной среде. CDHA содержит ионы гидрогенфосфата, так что молярное соотношение кальций/фосфор меньше чем 1,67. При нагревании выше 700°C CDHA превращается в β -TCP ($\text{Ca/P}=1,5$) или в смесь из β -TCP и HA ($1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$; BCP), смотря по стехиометрии осадка.

TTCP (тетракальция фосфат, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) является основным фосфатом кальция. Он не может выпадать в осадок из воды и получается только через реакцию твердого тела 1300°C, например из эквимолярного количества DCPA и CaCO_3 в сухом воздухе или азоте:



TTCP нестабилен в воде; наступает гидролиз гидроксилapatита и гидроксида кальция. По этой причине он не встречается в биологических кальцинатах. В медицине TTCP применяется, прежде всего, для изготовления фосфатокальциевых цементов как заменителей кости.

Растворимость фосфатов кальция в целом зависит от pH-значения. Измерение и вычисления представлены в виде диаграммы на рисунке 2, которая многократно приводилась в литературе. Приведен логарифм общей концентрации ионов кальция в растворе от pH-значения при температуре 25С°, эквимольном соотношении Са-РO₄ и концентрации ионов 0,1 моль*л⁻¹. На основе продуктов растворимости (таблица 2) растворимость нелегко сравнивать, так как отдельные фазы фосфата кальция имеют различную стехиометрию. Следует учитывать также, что в продуктах растворения концентрация фосфата РO³⁻₄ уменьшается. По причине равновесия с гидрофосфатом, Н₂ РO²⁻₄, и дигидрогенфосфатом, Н₂ РO⁻₄, она постоянно меньше, чем общая концентрация фосфата.

В следствии снижения pH среды, фосфаты кальция можно растворить. Это является механизмом действия биологической клетки (остеокласта), при помощи которого растворяются кость и материалы, ее заменяющие [26,27].

На основе родства с биологическими объектами и с распространенными ионами в жидкостях тела и в окружающей среде, фосфаты кальция имеют, в целом, отличную биосовместимость. Поэтому фосфаты кальция находят широкое применение как биоматериалы, прежде всего, для регенерации твердых тканей (кости, зубы).

В форме больших изделий фосфаты кальция применяются в качестве искусственных материалов при хирургическом лечении дефектов кости. Покрытие металлических имплантатов фосфатом кальция играет большую роль в медицине. Его используют, прежде всего в эндопротезах (искусственные суставы бедра) и в зубных имплантатах. Необходимая механическая стабильность требует металлической основы тела имплантата [28]. Так как металлы обычно теряют прочность связи с костями, ранее пытались найти пути, чтобы улучшить механический контакт на границе имплантат – кость. Наряду с повышением шероховатости поверхности, покрытия из фосфатов кальция работают как «слой клея» между металлом и костью.

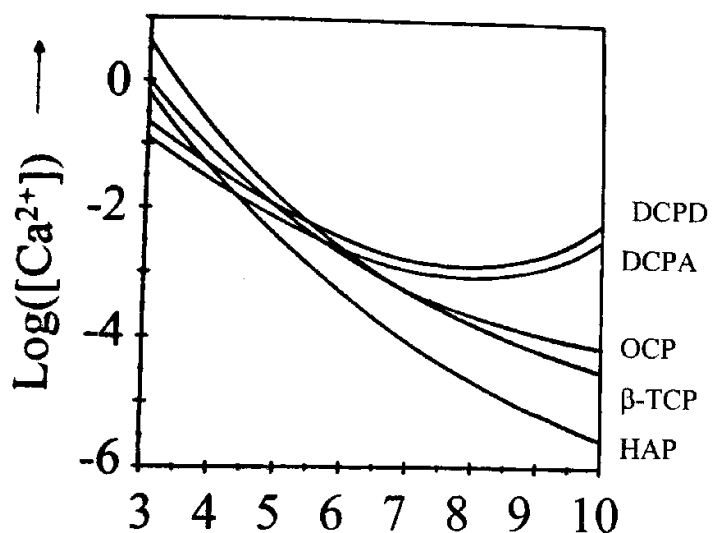


Рисунок 2 –Растворимость фаз фосфатов кальция как функция значения pH

Получить фосфаты кальция можно как синтетически (метод осаждения, метод спекания), так и через использование биологических источников (в основном, путем термической обработки костного материала животных). Полусинтетический метод – это метод превращение карбоната кальция в фосфат кальция путем обработки фосфатом аммония [29,30].

3 Фазовая стабилизация диоксида циркония

Керамический материал – диоксид циркония (ZrO_2), обладает электрическими, термическими, прочностными и другими характеристиками. Фазовые переходы в нем и примесная стабилизация являются предметом многих экспериментальных и теоретических исследований. При температуре ниже 1170°C моноклинная фаза (m) нелегированного ZrO_2 термодинамически устойчива. От 1173 до 2370°C нелегированный ZrO_2 претерпевает фазовое превращение в тетрагональную фазу (t), а свыше 2370°C до точки плавления (примерно 2700°C) нелегированный ZrO_2 переходит в кубическую фазу (c). Получение стабильных изделий из спеченной керамики ZrO_2 вызывает ряд трудностей, это связано с большим изменением объема, что, в свою очередь, сопровождается переходом из тетрагональной фазы в моноклинную (около 5%).

Для того, чтобы стабилизировать кубическую фазу и понизить температуру перехода " $c \rightarrow t$ ", необходимо введение добавок, таких как MgO , CaO , Y_2O_3 и т.д. К примеру, стабильность кубической фазы $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ниже 850°C , а кубический $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ распадается с выделением тетрагонального ZrO_2 и MgO при температуре ниже 1100°C .

Анализ фазовых диаграмм системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (рисунок 3,4) показывает, что при высоких температурах переход от многократно аддитивного легированного тетрагонального диоксида циркония к кубической фазе происходит примерно при одинаковых концентрациях примеси. Однако, только добавление Y_2O_3 позволяет получить кубический диоксид циркония, который стабилен при комнатной температуре.

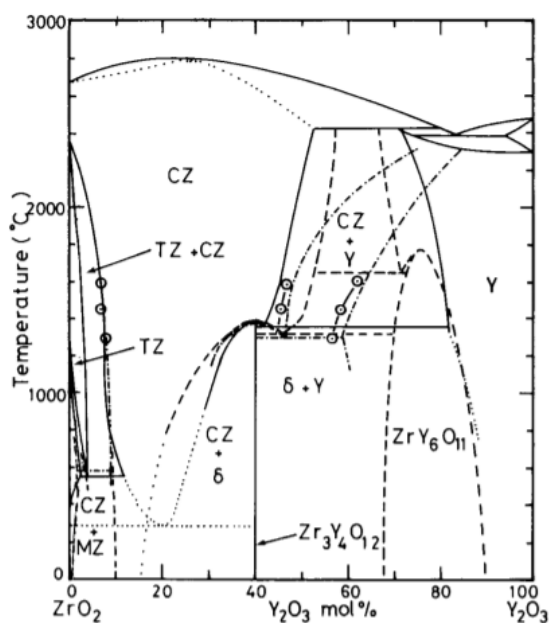


Рисунок 3 – Фазовые диаграммы для системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

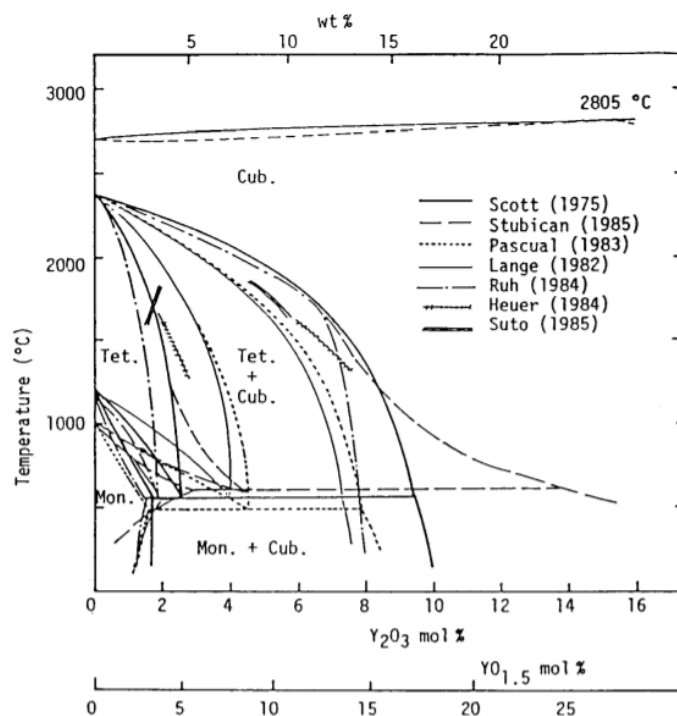


Рисунок 4 – Фазовые диаграммы для системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, обобщенные автором Yoshimura.

Действительно, как тетрагональную, так и моноклинную фазы можно представить как производные кубической фазы, имеющие структуру флюорита. Тетрагональная фаза образуется из кубической за счет специфической перестройки кубической подрешетки кислорода (в которой половина атомов кислорода движется относительно друг-друга) и удлинение элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода. Моноклинная фаза образуется из тетрагональной фазы путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки с некоторым изменением длины её сторон. Хотя кубическая фаза является самой высокотемпературной, она имеет наибольшую плотность, а по энергии лишь на 0,052 эВ на единицу ZrO_2 проигрывает тетрагональной. Нестабильность кубической фазы связана со склонностью кислородной подрешетки исказить (деформировать) кубическую симметрию вдоль направления. Положение атомов кислорода zO вдоль этого направления может быть выражено через параметр дисторсии d : $\text{zO} = (0,25 + d)$ с, где с – постоянная решетки вдоль направления дисторсии, а величина d может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Полная энергия кристалла имеет два минимума, как функция d (один при положительном значении d , второй при отрицательном). Центральное положение атомов кислорода (при $d = 0$) соответствует идеальной кубической структуре и не является стабильным. Экспериментальная величина равновесного значения d равна 0,065, теоретическая 0,052. Кубическая структура становится устойчивой только при высоких температурах, когда атомы кислорода перескакивают из одного минимума в другой, и в среднем реализуется кубическая симметрия. На рисунке 5 показано, что введение

трёхвалентного иттрия удаляет один атом кислорода на каждые два атома иттрия из диоксида циркония.

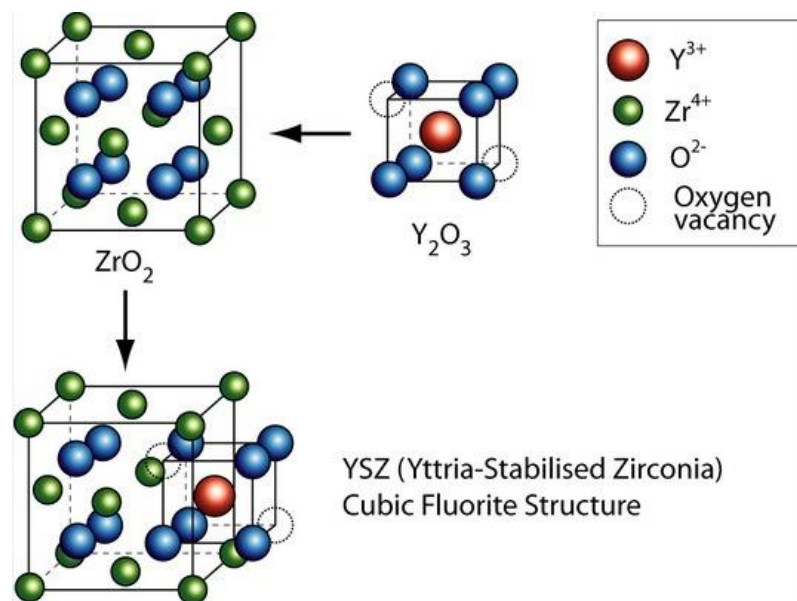


Рисунок 5 – Диоксид циркония стабилизированный иттрием, кубическая структура

Большинство авторов считают, что основной причиной стабилизации является локальное усиление химической связи Zr-O в результате перераспределения электронной плотности вблизи иона примесного атома. Роль кислородных вакансий, взаимодействие дефектов и электронная структура примесных ионов также обсуждается в работе [29]. Однако, прямая связь между наличием примесей и подавлением тенденции к фазовой перегруппировке не исследована.

4 Виды и методы обработок поверхностей

Остеоинтеграция рассматривается как тесный контакт между костью и имплантатом [29,31], а интерес к инженерии поверхности следует понимать как важную и естественную тенденцию. Реакция кости, то есть скорость, количество и качество зависит от свойств поверхности имплантата. Например, состав и заряды имеют решающее значение для адсорбции белка и прикрепления клеток [35,36]. Гидрофильные поверхности, по-видимому, способствуют взаимодействию с биологическими жидкостями и клетками, по сравнению с гидрофобными [37,38], а на гидрофильность влияет химический состав поверхности.

Были изучены и применены различные методы обработки поверхности для улучшения биологических свойств поверхности, что способствует механизму остеинтеграции [39,40]. Эта стратегия направлена на продвижение механизма остеинтеграции с более быстрым и сильным формированием кости, что обеспечивает лучшую стабильность во время процесса заживления, тем самым, ускоряя загрузку имплантата [41,42].

Некоторые из целей разработки модификаций поверхности имплантата состоят в том, чтобы улучшить клинические характеристики в областях с низким количеством или качеством кости, ускорить заживление кости и, таким образом обеспечить немедленную или раннюю загрузку протоколов, а также стимулировать рост кости для обеспечения возможности имплантации.

Морфология имплантата влияет на метаболизм костной ткани: более грубая поверхность стимулирует дифференциацию, рост и прикрепление костных клеток и увеличивает минерализацию; кроме того, важна степень шероховатости. Имплантаты могут иметь «гладкую» (обработанную) или шероховатую поверхность. Основными методами, описанными в литературе для создания шероховатости имплантата, являются кислотное травление, пескоструйная обработка, плазменное напыление титана и покрытие гидроксиапатитом (ГА). Современная тенденция - изготовление имплантатов с микро- и субмикро (нано) топографией. Кроме того, недавно была исследована биофункциональность поверхности имплантата путем добавления различных веществ для улучшения его биологических характеристик [43].

4.1 Механические методы обработки поверхностей

Механические методы включают в себя использование ручной наждачной бумаги или алмазных паст. Одним из недостатков процесса истирания является то, что он приводит к накоплению частиц мусора на истертой поверхности. Эти частицы поступают из абразива, поверхностных загрязнений и самого материала поверхности. Все эти частицы должны быть удалены перед нанесением клея чистой тканью, щеткой или фильтрованным сжатым воздухом. После удаления остатков истирания, обычно очищают другим растворителем. Для этого удобно использовать ткань, смоченную растворителем, но, так как во время этой операции ткань будет загрязнена, ее следует часто обновлять. Механическая очистка также включает в себя более быстрые методы истирания, такие как пескоструйная обработка и истирание с помощью электроинструментов.

Пескоструйная обработка, также известная как абразивно-струйная обработка, представляет собой процесс отделки поверхности, который включает использование механической машины - обычно воздушного компрессора, а также пескоструйной машины – устройства для распыления абразивных частиц под высоким давлением на поверхность. Этот процесс называется «пескоструйная очистка», так как поверхность обрабатывается частицами песка. Когда частицы песка ударяются о поверхность, они создают более гладкую и ровную текстуру.

При пескоструйной очистке используются абразивные свойства песка для создания более гладких поверхностей с меньшим количеством физических дефектов. Благодаря грубым свойствам песка появляется возможность стирать лишний или нежелательный материал на поверхности. Наждачная бумага, например, содержит множество отдельных частиц песка. При трении о поверхность песок удаляет часть материала верхнего слоя, тем самым создавая более гладкую текстуру. Пескоструйная очистка работает так же, за исключением того, что для нее используется песок, распыляющийся под высоким давлением.

Первым шагом к выполнению пескоструйной обработки является заливка песка в пескоструйную машину. Сверху пескоструйные аппараты имеют камеру, в которую насыпают песок. Затем к пескоструйной машине подключается обычный воздушный компрессор, который при активации выталкивает песок через ручное сопло. В зависимости от настроек давление песка может составлять от 50 до 130 фунтов на квадратный дюйм (PSI).

Факторы, которые необходимо учитывать при пескоструйной очистке, включают: размер частиц, время воздействия, размер сопла, рабочее расстояние, давление струи и угол струи.

4.2 Химические методы обработки поверхностей

При химической обработке, изменяющей поверхность адгезива, деталь погружают в химически активный раствор. Этот раствор либо растворяет часть поверхности, либо преобразует ее, делая ее более химически активной и, следовательно, более восприимчивой к адгезионному склеиванию.

Кислотное травление включает погружение металлической подложки в водный раствор кислоты для удаления рыхлого слоя оксида с ее поверхности. Используемая конкретная кислота зависит от металла и типа обрабатываемого оксида. Во многих случаях кислотное травление может обеспечить достаточную подготовку поверхности для склеивания - в зависимости, конечно, от желаемой степени адгезии. Кислотное травление также может быть эффективно использовано с некоторыми пластмассами, например, хромовая кислота используется для обработки полиолефинов [32,33].

Протравленный кислотой имплант похож на имплантат, подвергнутый пескоструйной очистке, в том смысле, что кислотное травление создает текстурированную поверхность по сравнению с гладкой поверхностью традиционных имплантатов. Кислотное травление и пескоструйная обработка проводятся для улучшения биологической реакции на дентальные имплантаты и увеличения шансов на успех имплантата. Используя протравленный кислотой зубной имплантат, пародонтолог может сократить общее время лечения, необходимое для имплантата, сводя к минимуму время заживления для установления остеоинтеграции. Аппаратное обеспечение имплантата является первым компонентом процесса имплантации зубов, который взаимодействует с пациентом, поэтому очень важно обеспечить правильную установку имплантата. Возможность отторжения имплантата сохраняется при любой процедуре дентальной имплантации, однако, при использовании протравленного кислотой имплантата или имплантата, который был обработан иным образом для улучшения текстуры поверхности, риск отказа может быть уменьшен. Это помогает сократить и улучшить процедуру имплантации в целом, создавая положительные впечатления у пациентов.

Анодирование включает в себя электрохимическую модификацию поверхности. В результате процесса поверх оксидного слоя, образовавшегося после травления подложки, наносится пористый и стабильный оксидный слой [46].

Анодирование - это электрохимический процесс, при котором металлическая поверхность превращается в декоративную, прочную, коррозионно-стойкую анодно-

оксидную отделку. Алюминий идеально подходит для анодирования, хотя другие цветные металлы, такие как магний и титан, также можно анодировать.

Структура анодного оксида происходит от алюминиевой подложки и полностью состоит из оксида алюминия. Этот оксид алюминия не наносится на поверхность, как краска или покрытие, но полностью интегрирован с лежащей под ним алюминиевой подложкой, поэтому он не может отслаиваться или отслаиваться. Он имеет упорядоченную пористую структуру, которая позволяет выполнять вторичные процессы, такие как окраска и герметизация.

Анодирование осуществляется путем погружения алюминия в ванну с кислотным электролитом и пропускания электрического тока через среду. Катод установлен внутри резервуара для анодирования; алюминий действует как анод, так что ионы кислорода высвобождаются из электролита и соединяются с атомами алюминия на поверхности анодируемой детали. Следовательно, анодирование - это вопрос строго контролируемого окисления, усиление естественного явления.

4.3 Физические методы обработки поверхностей

Это методы, при которых поверхность очищается и химически модифицируется под воздействием высокоэнергетических зарядов или других ионных частиц. Наиболее распространенными методами являются коронный разряд и плазма. Эти методы предварительной обработки были применены к металлам и, в частности, к композитам и пластмассам.

Коронный разряд также может привести к сшиванию поверхности полимера. Эффекты предварительной обработки недолговечны, поэтому склеивание следует проводить немедленно. Он используется в основном для полиолефиновых пленок и способен к высокой скорости обработки.

Коронный разряд происходит при атмосферном давлении, в отличие от низкотемпературной (или холодной) плазмы, для которой требуется вакуум. Корона - это поток заряженных частиц, таких как электроны и ионы, ускоренные электрическим полем. Он возникает, когда пространственный зазор, заполненный воздухом или другими газами, подвергается воздействию достаточно высокого напряжения, чтобы вызвать цепную реакцию столкновений высокоскоростных частиц с нейтральными молекулами, что приводит к генерации большего количества ионов. Коронный разряд применялся для обработки поверхности пластиков с целью придания им адгезионных свойств.

Плазма обычно генерируется в камере низкого давления. Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет обрабатывать субстраты плазмой газов, отличных от кислорода, например: аргона, аммиака или азота. Плазма, созданная из инертных газов, обычно используется для очистки поверхностей подложек.

Обработка воздушной плазмой может изменять физические и химические свойства поверхности материалов, что приводит к повышенной гидрофильности материала за счет включения различных полярных функциональных групп, таких как кислород- и азотсодержащие группы.

Плазменная обработка - это метод модификации поверхности, с помощью которого можно легко грунтовать любую поверхность для лучшего применения при вторичном производстве. Плазма - это процесс реактивного лечения, при котором положительные и отрицательные ионы, электроны и радикалы вступают в реакцию и сталкиваются, пока существует разность электрических потенциалов. Благодаря плазменной обработке возможно:

- Изменение поверхностей под микроскопом для улучшения склеивания
- Микроочистка для улучшения смачивания поверхности клеев или формованных эластомеров
- Функционализировать группы (карбонил, гидроксил и другие) для улучшения поверхностной энергии
- Установление гидрофобных и гидрофильных свойств

Различные материалы, от керамики и полимеров до эластомеров и металлических узлов, являются хорошими кандидатами для плазменной обработки. Фактически, плазменная обработка увеличивает производительность за счет уменьшения дефектов, вызванных недостаточным связыванием красок, чернил, формованных изделий и других покрытий. Встраивание плазменной обработки в производственный процесс на начальном этапе может устранить дефекты в работе последующих приложений.

Плазма на практике

Плазменная обработка поверхности чрезвычайно универсальна и используется в различных отраслях промышленности. Она может улучшить биосовместимость, предотвратить поглощение влаги в результате гидрофобной обработки, а также улучшить функционализацию и адгезию - все от экономичной, экологически чистой альтернативы до жестких химических методов [47].

Также существуют и другие типы обработки поверхности, представленные в таблице №5

Таблица №5. Типы и применение обработок поверхностей

Тип обработки поверхности	Концепции и применение процесса
Гальваника	Способ формирования металлических покрытий (гальванических пленок) на металлических поверхностях, погруженных в растворы, содержащие ионы, с использованием эффектов электрического восстановления. Гальваника используется в самых разных областях, от микрокомпонентов до крупных продуктов в информационном оборудовании, автомобилях и бытовых приборах для декоративного покрытия, антикоррозийного покрытия и функционального покрытия.
Электрохимическое покрытие	Метод покрытия без использования электричества. Восстановитель, заменяющий электричество, содержится в гальваническом растворе. При правильной повторной обработке можно покрыть практически любой материал, такой как бумага, ткань, пластик и металлы, а распределение толщины пленки будет более равномерным, но медленнее, чем при гальванике. Это отличается от химического покрытия путем реакции замещения.
Химический процесс (химическое покрытие)	Процесс создает тонкие пленки сульфидных и оксидных пленок за счет химических реакций, таких как обработка хроматом после цинкования, покрытие фосфатной пленкой (Parkerizing), обработка черным оксидом на железе и стали и покрытие хромовой кислотой на алюминии. Применяется для окраски

	металла, защиты от коррозии и грунтования окрашиваемых поверхностей для улучшения адгезии краски.
Процесс анодного окисления	Это обработка поверхности легких металлов, таких как алюминий и титан, и оксидные пленки образуются путем электролиза продуктов, превращенных в аноды, в растворах электролитов. Поскольку покрытие (анодирующая пленка) пористое, крашение и окраска применяются для использования в качестве строительных материалов, таких как створки и сосуды. Также существует твердое покрытие, обработанное при низких температурах.
Вакуумное покрытие	Газифицированные или ионизированные металлы, оксиды и нитриды в вакуумных камерах осаждаются из паровой фазы. Методами являются вакуумное парофазное осаждение, распыление, ионное осаждение, ионное азотирование и ионная имплантация. Нитрид титана имеет золотой цвет.

5 Низкотемпературная плазма

Низкотемпературная плазма (Н.П.) – плазма, $E_{\text{ср}}$ электронов которой меньше характерного потенциала ионизации атома (<10 эВ); температура которой не превышает 105К, плазма, температура которой выше 105К, называется горячей (высокотемпературной) плазмой [48]. Чаще всего Н.П. слабоионизованная (число нейтральных атомов и молекул значительно превышает число заряженных частиц – электронов и ионов). Степень ионизации плазмы – отношение числа ионизованных атомов к полному их числу в единице объёма. Поскольку кулоновское взаимодействие между заряженными частицами значительно сильнее, чем взаимодействие между нейтральными частицами, и это взаимодействие дальнodelствующее, то наличие заряженных частиц в Н.П. в большой степени определяет её свойства, в том числе электрические и электромагнитные. Много видов Н.П. существует в природе (рисунок 6), создают Н.П. и в различных специальных лабораторных системах (рисунок 7). Н.П. в соответствии с физическими свойствами может быть стационарной, нестационарной, равновесной, неравновесной [49].

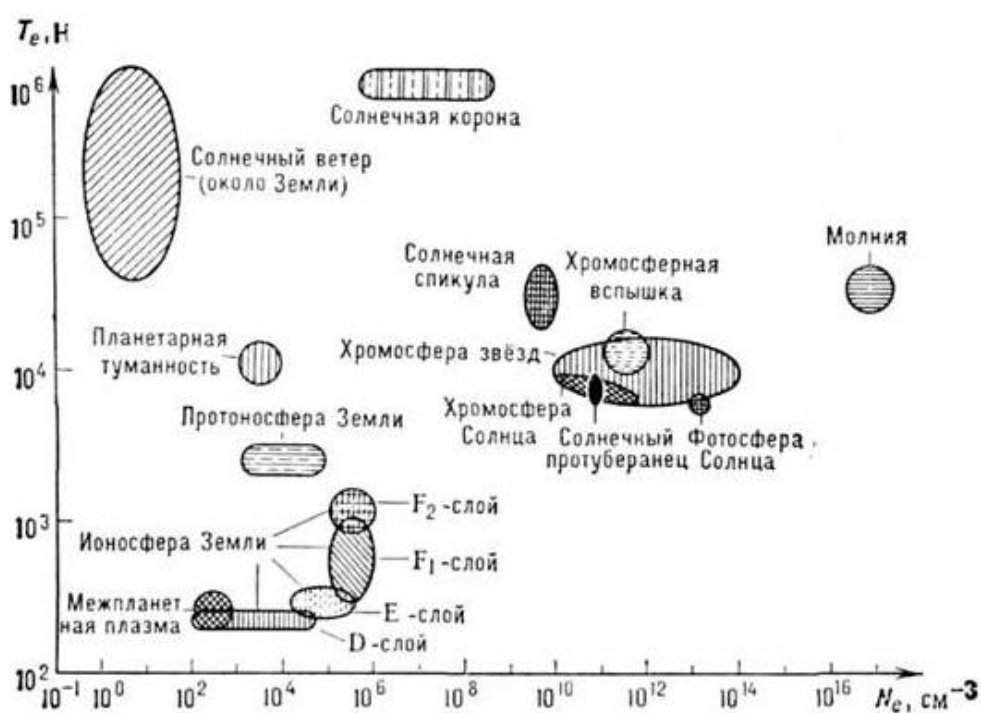


Рисунок 6 – Виды низкотемпературной плазмы в природе.

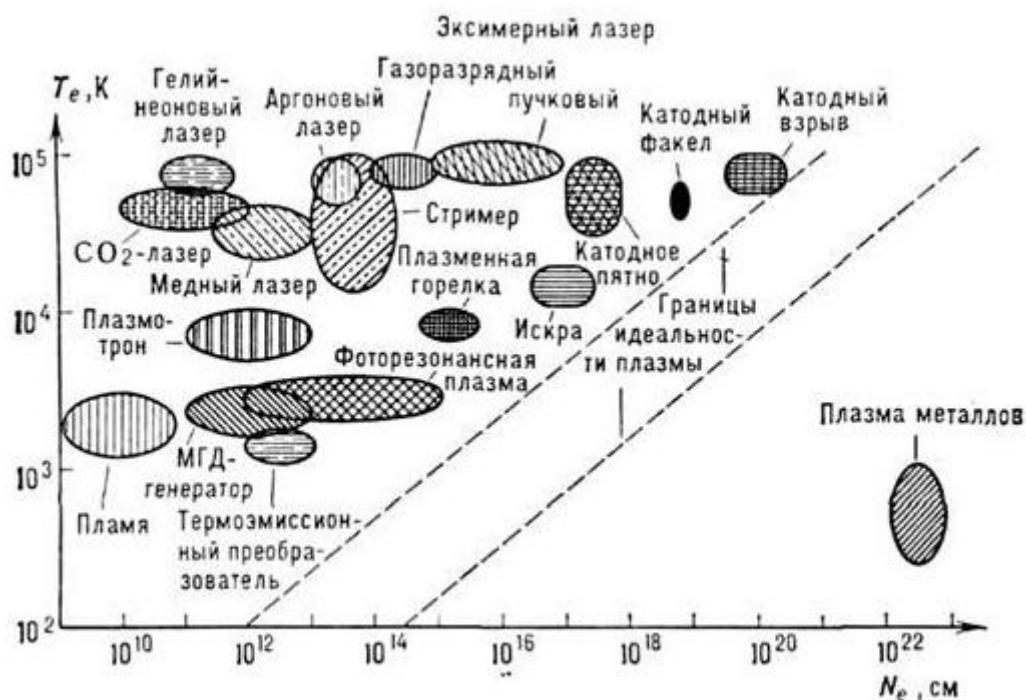


Рисунок 7 – Параметры лабораторной низкотемпературной плазмы.

Стационарная и нестационарная НП. Стационарная НП имеет длительный срок существования по сравнению со временем релаксации в ней. Нестационарная (импульсная) Н.П. существует ограниченное время, определяемое как временем установления равновесия в плазме, так и временем протекания реакции. Время жизни плазмы, которая превышает характерное время переходных процессов, называется квазистационарной. Например, плазма в канале молнии образуется и поддерживается проходящим через него электрическим током. Характерное время равновесия в проводящем канале составляет $\sim 10^{-5}$ с, характерное время расширения (т. е. разрушения) этого проводящего канала $\sim 10^{-3}$ с, поэтому при прохождении основной части тока через проводящий канал плазму в нем можно считать квазистационарной.

Равновесные и неравновесные НП. Низкотемпературная плазма называется равновесной, если её компоненты находятся в термодинамическом равновесии, т.е. температура электронов, ионов и нейтральных частиц одинакова. В Н.П. неравновесные условия легко создаются в результате селективного действия внешних электрических полей: электрическая энергия от них передаётся заряженным частицам, а те отдают её частицам газа при столкновениях. При таком способе введения энергии МС энергия заряженных частиц может существенно отличаться от тепловой энергии нейтральных частиц. Это относится в первую очередь к электронам, которые из-за своей малой массы неэффективно обмениваются энергией при столкновении с упругими частицами

нейтрального газа. В этом случае не только полная энергия электронов, но и вид распределения энергии электронов могут существенно отличаться от равновесного [50].

Равновесная плазма обычно реализуется в газе при высоком давлении, где частичные столкновения происходят часто, и равновесная скорость относительно высока. Примером такой плазмы может служить плазма дугового разряда в атмосферном давлении, плазма искрового разряда или молния в атмосфере.

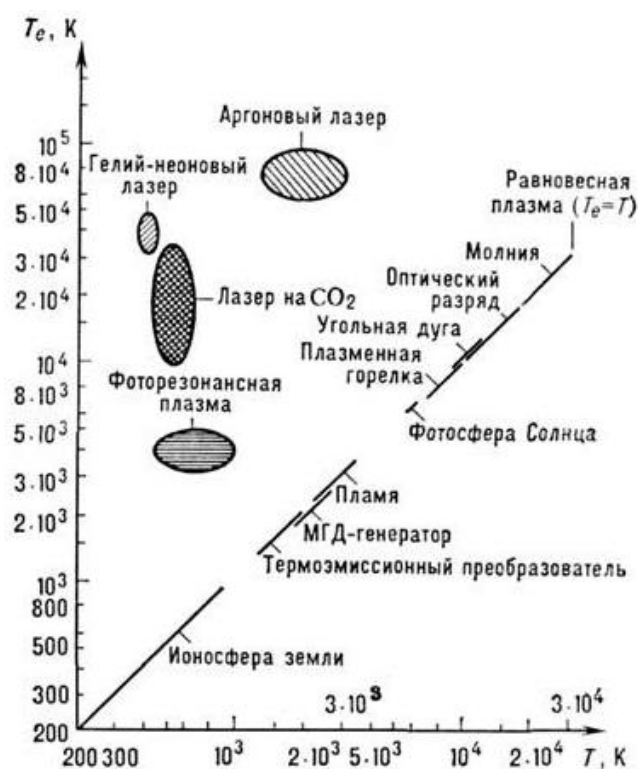


Рисунок 8 – Параметры равновесной и неравновесной низкотемпературной плазмы; T - температура газа; T_e - температура электронов

Характерным примером неравновесной плазмы является плазма тлеющего разряда или плазма дугового разряда низкого давления, например, в плазме гелий-неонового лазера при давлении газа ~ 10 тор, температура газа в центре разрядной трубки $\approx 400\text{K}$, в то время как $E_{\text{ср}}$ электронов равна нескольким эВ (рисунок 8).

5.1 Применение низкотемпературной неравновесной плазмы

В настоящее время широкое применение в области химических технологий, технологий обработки материалов и получения разнообразных покрытий нашла неравновесная низкотемпературная плазма (ННТП) [51,52]. Свои отличительные и уникальные свойства ННТП связывает с высоким уровнем энергии электронов, а также

концентрацией химически активных возбужденных и заряженных частиц при низкой температуре газа. Особенности ННТП и протекающие в ней плазмохимические реакции обуславливаются тем, что, в отличие от традиционных химических процессов, для получения плазмы необходимы внешние источники энергии, и часть её расходуется на осуществление химических процессов.

Основные процессы в химически активной плазме связаны с присутствием заряженных частиц, возбужденных частиц и нейтральных невозбужденных частиц, следовательно, роль электронной компоненты плазмы в осуществлении реакций является определяющей.

Неравновесность физико-химических процессов, происходящих в ННТП, позволяет осуществлять химические превращения материала, которые, в свою очередь, недостижимы при традиционных химических методах [53,54].

Одним из актуальных направлений с использованием ННТП является исследование и создание биоматериалов в области медицины. Основными направлениями использования ННТП в биологии и медицине являются:

1. Повышение биологической совместимости имплантатов с живой средой
2. Стерилизация и деcontаминация материалов
3. Изменение биохимических свойств поверхностей материалов, что, в свою очередь, актуально для медицинских и биологических приложений

Так или иначе, все эффекты ННТП обработки материалов связаны с изменением физико-химических свойств поверхности. Исходя из этого, одной из важных проблем, тесно связанной с оптимизацией плазменного воздействия, является проблема установления количественной связи между физико-химическими и технологическими эффектами [55,56].

Важным требованием ко всем биоматериалам является сочетание их целевых физико-химических и механических характеристик с биосовместимостью.

Биосовместимость материалов включает в себя отсутствие токсичности, высокую стабильность и иммунологическую инертность. Помимо этого, существует и ряд других требований как морфология, пористость, шероховатость. Создание новых биоинертных материалов, обладающих высокой биосовместимостью, является длительным процессом, требующим тщательных клинических испытаний и существенных экономических затрат [57,58].

Одним из важных факторов при создании биоинертных материалов является модификация поверхности, которая должна устранять недостатки, такие как: склонность к коррозии, провоцирование аллергических и иммунных реакций.

Наиболее распространенными методами модификации поверхности биоматериалов являются:

1. Иммерсионная ионная имплантация под действием плазмы атмосферного давления
2. Напыление покрытий под действием плазмы атмосферного давления

Данные плазменные методы повышения биосовместимости наиболее часто используются при создании ортопедических имплантатов.

В последнее время представляет интерес использование высокочастотной неравновесной низкотемпературной плазмы (ВННТП) [59]. По сравнению с классическими методами, данная плазменная модификация не требует длительного времени и является экономически целесообразной, а также может значительно улучшать свойства поверхностей, не влияя на прочностные свойства. Кроме того, нанесенные плазменные покрытия обладают неровной поверхностью, благодаря которой облегчается адгезия и рост клеток (остеобластов и остеокластов), что важно при клинических испытаниях.

Нанесение оксидного покрытия на поверхность титановых материалов, используемых для изготовления биомедицинских имплантатов, препятствует проникновению ионов титана из имплантата в окружающие ткани организма, тем самым снижая риск возникновения аллергических и токсических реакций [60,61].

6 Исследование изменений уровня кислотности

Благодаря плазменной обработке изменяется химическая активность порошка из-за формирования на его поверхности активных центров. Это может быть легко зафиксировано в ходе их взаимодействия с молекулами воды, когда выделяются продукты реакции H^+ или OH^- , которые изменяют уровень кислотности водно-порошковой суспензии. При этом в [62] показано, что увеличение уровня кислотности свидетельствует об улучшении смачиваемости порошков, т.е. увеличении их гидрофильных свойств. Таким образом, *pH*-метрия водно-порошковых суспензий может быть эффективным методом изучения влияния плазменной обработки порошков и изменения их смачиваемости.

С практической точки зрения рядом преимуществ метода *pH*-метрии является: доступность и дешевизна инструментального оформления, скоростной метод получения результатов, простота обработки и интерпретации результатов исследования [63,64]. Исследования методом *pH*-метрии позволяют выявить взаимосвязь значений *pH* системы «твердое тело – жидкость» с иными физико-химическими свойствами порошкообразных веществ, что неоднократно подтверждалось на других оксидных системах.

Из литературных источников [65,66] известно, что взаимодействие в системе «твердое тело – вода» носит кислотно-основной характер и состоит из последовательных стадий развития или продвижения реакционной зоны (ионно-обменная адсорбция, гидратация, гидролиз), которые различаются по скорости массо- и теплопереноса. Поскольку реакционная зона возникает не на всей поверхности сразу, а лишь на активных центрах поверхности, то кислотно-основное взаимодействие зависит от природы, силы и концентрации активных центров и предопределено изначальной биографией твердого тела. Подвод к активным центрам поверхности молекул воды и отвод в среду продуктов реакции H^+ или OH^- – ионов формирует превалирующее направление диффузионных потоков и определяет скорость массо- и теплопереноса. Исследование изменения скорости массо- и теплопереноса (набор и спад в каждый конкретный момент времени) позволяет судить о причинах торможения диффузионных потоков и о влагопоглощающей способности твердого тела (гидрофобность или гидрофильность).

В работе [67] показано, что плазменная обработка не изменяет морфологических свойств порошка, но изменяет кислотность суспензий, которая изменяется от основного (8,1 – *pH* для исходного порошка) до кислотного состояния (4,3 – *pH* после десятиминутной обработки). Показано, что более интенсивное перемешивание суспензии снижает ее кислотность.

7 Электрические свойства дисперсных систем

Дисперсные системы характеризуются избытком поверхностной энергии (G^s), которая может быть представлена в виде произведения $G^s = \sigma \cdot s$, где σ – поверхностное натяжение, s – межфазная поверхность. Стационарно состояние любой термодинамической системы характеризуется минимумом энергии Гиббса [68,69]. Таким образом, процессы в дисперсных системах приводят либо к уменьшению границы раздела фаз (коагуляция, спекание), либо к снижению поверхностного натяжения (адсорбция, адгезия, смачивание, возникновение двойного электрического слоя). Наличие двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз, т.е. пространственное разделение разноименных ионов на поверхности, порождает ряд характерных свойств дисперсных систем, в частности, электрокинетических явлений.

Электрокинетические явления – взаимные смещения дисперсной фазы и дисперсионной среды под действием электрического поля (прямые электрокинетические явления), процессы возникновения разности потенциалов при взаимном фазовом сдвиге (обратные электрокинетические явления).

Прямые электрокинетические явления: электрофорез (перемещение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием электрического поля) и электроосмос (перемещение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием электрического поля).

Обратные электрокинетические явления включают потенциал течения и потенциал седиментации – возникновение разности потенциалов с относительным фазовым сдвигом. Электрокинетические явления широко распространены в технике [70,71]. Одна из важнейших областей применения – электрофоретическое покрытие различных поверхностей. Явление электроосмоса лежит в основе метода удаления влаги при осушении объектов (стен зданий), строительстве плотин и т.д.

Таблица №6. Классификация электрокинетических явлений

Явление, обусловленное наличием ДЭС на границе раздела фаз	Сущность явления и его особенности	Причина явления
Электрофорез	Движение частиц твердой фазы, диспергированных в жидкости	Электрическое напряжение, приложенное извне

Электроосмос	Движение жидкости относительно твердого тела (капилляр, пористое тело)	Электрическое напряжение, приложенное извне
Потенциал течения	Разность потенциалов между точками, расположенными в различных участках по направлению к жидкости	Смещение жидкости относительно твердого тела
Потенциал оседания	Разность потенциалов между точками, расположенными на разных высотах столба жидкости, в которой взвешены диспергированные частицы	Оседание частиц дисперсной фазы, взвешенных в жидкой дисперсионной среде (смещение твердой фазы относительно жидкой среды)

Чтобы понять природу этих явлений и влияния на них состава раствора, необходимо знать причины возникновения двойного электрического слоя и его структуру [72].

7.1 Механизм возникновения двойного электрического слоя

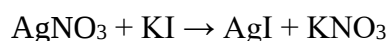
Когда растров электролита вступает в контакт с любой другой фазой, чаще всего с твердым телом, на поверхности этой вазы может появляться избыток ионов того же знака, так называемых ионов, определяющих потенциал и избыток противоположных ионов, в растворе на поверхности образуются ионы, которые компенсируют заряд ионов, определяющих потенциал (двойной электрический слой) [73,74].

Причины возникновения ДЭС разнообразны:

1. Разность электрохимических потенциалов ионных компонентов в двух контактирующих фазах, в результате которой происходит переход одного типа ионов из твердой фазы в жидкую или наоборот, до установления электрохимического равновесия (до равенства электрохимических потенциалов ионов в соприкасающихся фазах $\tilde{\mu}_i^P = \tilde{\mu}_i^T$):

$$\tilde{\mu}_i^P = \mu_i^P + z_i F \varphi_P, \quad \tilde{\mu}_i^T = \mu_i^T + z_i F \varphi_P$$

Следовательно, $\mu_i^P - \mu_i^T = z_i F \Delta \varphi$, где z_i – заряд иона; F – число Фарадея; $\Delta \varphi$ – разность потенциалов между жидкой и твердой фазами; μ_i^P и μ_i^T – химические потенциалы ионов в жидкой и твердой фазах соответственно. Таким образом, в состоянии равновесия фазы заряжаются по-разному, возникает двойной электрический слой. В зависимости от соотношения значений μ_i^P и μ_i^T выделяют два способа возникновения ДЭС [75,76]. Во-первых, адсорбция одного из первых электролитов, присутствующего в растворе, может происходить на поверхности твердой фазы (адсорбционный метод образования ДЭС). В качестве примера можно рассмотреть процесс образования золя AgI при сливании растворов AgNO₃ и KI по реакции



В зависимости от условий (концентрация компонентов, температура, скорость сливания растворов и др.) образуются микрокристаллики AgI [77-78]. Если исходные компоненты взяты не в строго стехиометрических соотношениях (например, AgNO₃ был взят в избытке), то ионы Ag⁺ начнут переходить из раствора в твердую фазу (с возможной десольватацией) и занимать свободные места, достраивая кристаллическую решетку AgI до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие: $\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^T = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^P$. В этом случае твердая фаза приобретет положительный заряд. Избыток анионов NO₃⁻, остающихся в растворе без «партнеров», будут притягиваться к адсорбированным ионам Ag⁺ за счет кулоновского взаимодействия. Ионы, образующие внутреннюю пластину и вызывающие межфазный потенциал (в данном случае Ag⁺), называются ионами, определяющими потенциал. Они достраивают кристаллическую решетку, если они являются ее частью (Ag⁺ или I⁻) или являются изоморфными (Cl⁻, Br⁻, CNS⁻). Ионы, составляющие внешнюю пластину, называются противоионами (в данном примере это ионы NO₃⁻). Если взять избыток KI, то ионы I⁻ (потенциалопределяющие ионы) переходят из раствора в твердую фазу, достраивая кристаллическую решетку AgI, а ионы K⁺ (противоионы) образуют внешнюю пластину ДЭС. Во-вторых, двойной электрический слой может возникнуть из-за ионизации молекул, составляющих поверхностный слой твердой фазы [79,80]. Диссоциация поверхности сопровождается сольватацией ионов молекулами растворителя (возникновение ДЭС из-за поверхностной диссоциации). Примером может служить образование ДЭС в системе SiO₂ – водный раствор. В результате взаимодействия с водой на поверхности частиц кремнезема образуется H₂SiO₃. В этом случае ионы SiO₃²⁻ (потенциалопределяющие), которые более прочно связаны с дисперсной фазой, остаются на поверхности частиц, а ионы H⁺ (противоионы) переходят в раствор.

Сравнение двух способов возникновения ДЭС показывает их общность. Например, образование двойного электрического слоя на частицах AgI можно рассматривать с точки зрения поверхностной диссоциации ионной решетки [81,82]. При очень малых значениях концентрации ионов Ag^+ в растворе при установлении электрохимического равновесия, ион Ag^+ будет переходить из решетки AgI в раствор, т.е. вместо адсорбции происходит десорбция, или, другими словами, поверхностная диссоциация ионов кристаллической решетки. В этом случае ионами, определяющими потенциал будут ионы I^- , противоионами – ионы Ag^+ .

2. ДЭС может образовываться путём адсорбции на незаряженной поверхности под действием химических или ван-дер-ваальсовых сил ионов, не входящих в решетку твердого тела. Например, ДЭС образуется на частицах парафина, диспергированного в разбавленном растворе щелочи из-за селективной адсорбции гидроксид-иона, который в этих условиях адсорбируется лучше, чем ион щелочного металла.

3. Образование ДЭС может происходить за счет ориентированной адсорбции поверхностно-активных веществ. Одним из примеров является образование ДЭС в синтетических латексах, которые представляют собой дисперсии полимерных частиц в воде, полученные полимеризацией мономера, такого как стирол, в присутствии поверхностно-активных веществ [83,84]. Адсорбция молекул поверхностно-активного вещества происходит на поверхности частиц, образованных из молекул полимера. Если молекулы ПАВ (например, олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) способны диссоциировать на ионы, то частицы латекса становятся заряженными. Таким образом, в результате этих причин, твердая фаза приобретает положительный или отрицательный заряд. Если в высокодисперсных и, следовательно, кинетически стабильных системах возникает ДЭС, то образуется агрегативно стабильный коллоидный раствор.

7.2. Дзета-потенциал.

Дзета потенциал – это аналитический метод, который применяется для определения поверхностного заряда наночастиц в коллоидном растворе [85,86]. Поверхность заряженной частицы притягивает тонкий слой противоположного заряда и прочно связывается с ним, образуя тонкий слой жидкости, называемый слоем Штерна; когда частица диффундирует в растворе, она вовлекается во внешний диффузный слой, состоящий из слабо связанных ионов, в результате чего создается двойной электрический слой (рисунок 9). Дзета потенциал определяется путем измерения скорости заряженных

частиц, движущихся к электроду через раствор образца в присутствии внешнего электрического поля.

Иными словами, дзета-потенциал - разность потенциалов между подвижной дисперсионной средой и её неподвижным слоем, прикрепленным к диспергированной частице [87]. Наиболее важным фактором, влияющим на значение дзета-потенциала, является pH среды. Другие факторы включают ионную силу, концентрацию любых добавок и температуру.

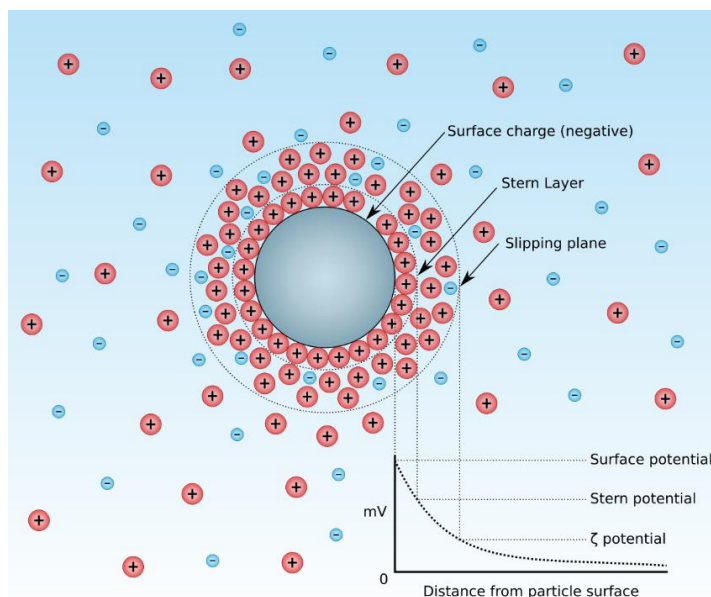


Рисунок 9 – Схематическое изображение ζ -потенциал

Значение дзета-потенциала состоит в связанности краткосрочной и долгосрочной стабильностями эмульсий. Эмульсии с высоким дзета-потенциалом (положительным или же отрицательным) электрически стабилизированы, в отличии от эмульсий с низким дзета-потенциалом, которые имеют тенденцию коагулироваться или флокулироваться, что может приводить к плохой физической стабильности. Другими словами, когда дзета-потенциал эмульсии высок, силы отталкивания превышают силы притяжения, что приводит к относительно стабильной системе [88,89].

Определение дзета-потенциала является важным методом характеристики нанокристаллов для оценки поверхностного заряда, который может быть использован для понимания физической стабильности наносuspензий. Большое положительное или отрицательное значение дзета-потенциала нанокристаллов указывает на хорошую физическую стабильность наносuspензий из-за электростатического отталкивания отдельных частиц. Значение дзета-потенциала, находящееся в интервале от -30 мВ до +30 мВ, обычно имеет недостаточную силу отталкивания, необходимую для достижения

лучшей коллоидной стабильности [90]. С другой стороны, небольшое значение дзета-потенциала может привести к агрегации и флокуляции частиц из-за действующих на них ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Это может привести к физической нестабильности. Помимо значений дзета-потенциала, на физическую стабильность полученных наносuspензий влияют и другие факторы, такие как свойства материала, присутствие поверхностно-активных веществ и химический состав раствора.

7.3 Экспериментальное определение электрокинетического потенциала

Электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) является одним из важнейших параметров ДЭС – однозначной характеристикой электрических свойств границы раздела фаз [91,92]. Знак и значение ζ -потенциала часто используется для характеристики электрических свойств поверхностей, при учёте адсорбции, адгезии, агрегатной стабильности дисперсных систем, структурообразования в материалах и других важных процессов. ζ -потенциал определяется с помощью электрокинетических явлений, электрофореза и электроосмоса. Величина электрокинетического потенциала вычисляется с использованием уравнения Гельмгольца–Смолуховского:

$$\xi = \frac{\eta \cdot U}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot H}, (1)$$

где η – вязкость среды ($\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$); ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; U – линейная скорость перемещения частиц (м/с); H – градиент внешнего электрического поля (В/м). Подставляя в уравнение (1) значение вязкости и диэлектрической проницаемости для воды ($\eta = 0,01$ пуаз, $\varepsilon = 81$), получим

$$\xi = 1,4 \cdot 10^6 \frac{U}{H}, (2)$$

Экспериментальные значения электрофоретической скорости $U_{\text{эфф}} = U/H$ и электрокинетического потенциала обычно достигают $\approx 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$, и не больше 100 мВ соответственно [93]. Экспериментально определенные значения подвижности ниже расчетных. Это несовпадение в основном определяется двумя эффектами, которые не учитывались при выводе уравнения (1): релаксацией и электрофоретическим ингибированием. Эффект релаксации проявляется в нарушении симметрии диффузного

слоя вокруг частицы при движении фаз в противоположных направлениях. Это создает внутреннее электрическое поле, направленное против внешнего поля. Электрофоретическое ингибирование обусловлено сопротивлением движению частицы за счет обратного потока противоионов, которые увлекает за собой жидкость [95]. Кроме того, электрофоретическая скорость зависит от размера частиц и толщины диффузного слоя. Из перечисленного следует, что значение ζ -потенциала, вычисленное по уравнению Гельмгольца–Смолуховского, не совпадает с его истинным значением, но это не мешает применению ζ -потенциал в качестве относительной характеристики ДЭС. Есть два способа определения скорости электрофореза: микроскопический и макроскопический, или метод движущейся границы. Первый метод заключается измерении скорости частиц под ультрамикроскопом. Методика макрофореза (или электрофореза) заключается в следующем. Коллоидный раствор помещают в U-образную трубку, сверху наливают разбавленный раствор не коагулирующего электролита, называемого боковой жидкостью, и наблюдают за скоростью движения границы раздела между золей и боковой жидкостью под контролируемым действием приложенной к раствору разности потенциалов [94,96]. В одном изгибе трубы граница раздела поднимается, когда коллоидные частицы попадают в боковую жидкость, в противном случае она опускается, когда частицы движутся вглубь коллоидного раствора. Для создания границы раздела необходима боковая жидкость; при выборе боковой жидкости к ней предъявляются следующие требования:

1. Боковая жидкость не должна содержать коагулирующих ионов, и её состав должен быть близок к межмицеллярной жидкости, в противном случае переход частиц золя в боковую жидкость изменяет толщину диффузного слоя и, как следствие, электрокинетический потенциал (изменится электрофоретическая скорость) [97,98].

2. Для получения четкой границы раздела необходимо, чтобы электропроводность боковой жидкости была равна или немного превышала электропроводность золя. Выполнение этого требования также важно, поскольку облегчает расчеты, так как падение потенциала в электрофоретической трубке будет происходить равномерно, а градиент потенциала будет иметь одинаковое значение как в золе, так и в боковой жидкости [98]. Наилучшей боковой жидкостью является межмицеллярная жидкость. Электрофоретическая скорость рассчитывается следующим образом:

$$U=h/t, (3)$$

где h – путь, пройденный границей раздела, м; t – время, с. Градиент потенциала внешнего электрического поля определяется по формуле (4), в том случае, если у золя и боковой жидкости электропроводность примерно одного порядка.

$$H=E/l, (4)$$

где E – внешняя разность потенциалов, В; l – расстояние между электродами, м. Если боковая жидкость имеет удельную электропроводность χ_0 , сильно отличающуюся от удельной электропроводности золя χ_3 , то для подсчета градиента потенциала необходимо знать χ_0 и χ_3 (методика измерения электропроводности растворов электролитов описана в практикумах по физической химии, например, [51]), а также расстояние между границами золя [99]. В этом случае расчет H ведут на основании следующих рассуждений. Полное падение потенциала складывается из двух величин:

$$E=Hl_3+H_0(l-l_3), (5)$$

где Hl_3 – падение потенциала в коллоидном растворе; $H_0(l-l_3)$ – падение потенциала в боковой жидкости.

Поскольку сила тока во всех участках одинакова, то по закону Ома

$$(Hl_3/R_3) = (H_0(l-l_3))/R_0, (6)$$

где R_3 и R_0 – сопротивление золя и боковой жидкости; H_0 – градиент потенциала в боковой жидкости

Так как $R=\rho\frac{l}{S}$, то $R_3=\rho_3\frac{l_3}{S}$ и $R_0=\rho_0\frac{l-l_3}{S}$, здесь ρ_3 , ρ_0 удельные сопротивления золя и боковой жидкости, S – поперечное сечение электрофоретической трубки.

Подставляя R_0 и R_3 в уравнение (6), получаем:

$$(Hl_3/R_3) = (Hl_0/R_0), \text{ откуда } Hl_0=(\rho_0/\rho_3) H,$$

Подставляя H_0 в уравнение (5), получим:

$$E=\frac{\rho_0}{\rho_3}H(l-l_3) + Hl_3,$$

Откуда находим градиент потенциала Н в коллоидном растворе:

$$H = \frac{E}{\frac{\chi^3}{\chi^0}(l-l_3)+l_3}, \quad (7)$$

7.4 Факторы, влияющие на дзета-потенциал

В водных средах рН образца является одним из важнейших факторов, влияющих на его дзета-потенциал. Представьте себе частицу во взвешенном состоянии с отрицательным дзета- потенциалом [100]. Если в эту суспензию добавить больше щелочи, то частицы, как правило, приобретают больший отрицательный заряд. Если к этой суспензии добавить кислоту, то будет достигнута точка, в которой заряд будет нейтрализован. Дальнейшее добавление кислоты может вызвать накопление положительного заряда, если ионы специально адсорбированы. В этом случае кривая зависимости дзета - потенциала от рН будет возрастающей при низком рН и понижающей при высоком рН [101].

На величину дзета - потенциала сильно влияет рН дисперсионной среды. Объясняется это тем, что водородные (H^+) и гидроксильные ионы (OH^+), обладающие дипольным моментом, вследствие их малого размера способны адсорбироваться поверхностью частиц, изменяя ее потенциал.

Точка, в которой график проходит через нулевой дзета-потенциал, называется изоэлектрической точкой, при этом скорость электрофореза или электроосмоса становится равной нулю [102]. Обычно это точка, где агрегация наиболее вероятна и, следовательно, коллоидная система наименее стабильна. Типичный график зависимости дзета-потенциала от рН показан на рисунке 10. В этом примере изоэлектрическая точка образца находится примерно при рН = 5,2. Кроме того, график может быть использован для предсказания того, что образец должен быть стабильным при значениях рН менее 4 (присутствует достаточный положительный заряд) и рН выше 7,5 (присутствует достаточный отрицательный заряд) [103]. Проблемы со стабильностью дисперсии ожидаются при значениях рН от 4 до 7, поскольку значения дзета-потенциала находятся в диапазоне от +30 до -30 мВ.

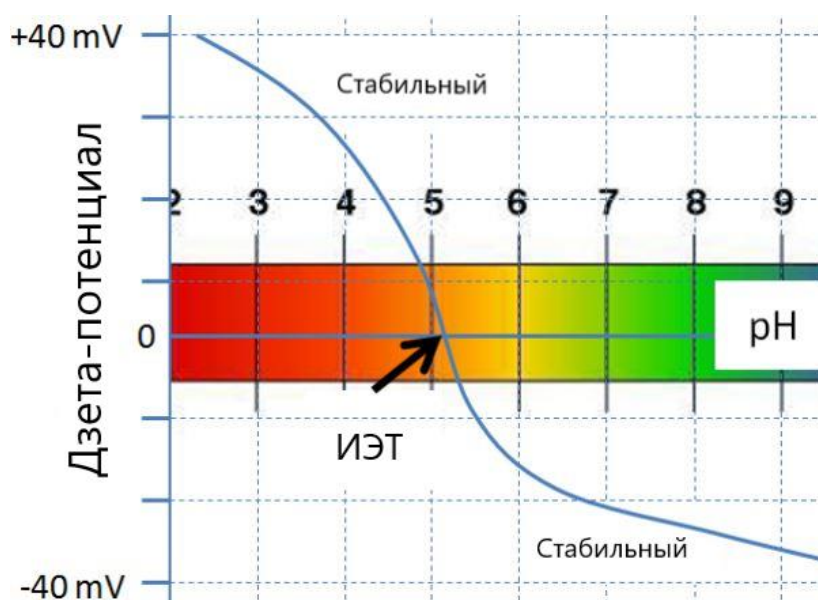


Рисунок 10 – Типичный график зависимости дзета-потенциала от pH, показывающий положение изоэлектрической точки и значения pH, где дисперсия, как ожидается, будет стабильной

Изоэлектрическая точка (ИЭТ) дисперсии - это значение pH, при котором дзета-потенциал равен нулю. ИЭТ дисперсии является наименее стабильным состоянием, которое часто приводит к агрегации для суспензий и разделению фаз для эмульсий. Определение ИЭТ - обычное применение для анализатора размера частиц и дзета-потенциала [104].

Дзета-потенциал - это мера заряда на поверхности частицы. Дзета-потенциал является функцией специфического химического состава поверхности дисперсии и зависит от изменений pH, концентрации соли и поверхностно-активного вещества [105]. ИЭТ - это значение pH, при котором значение дзета-потенциала равно нулю, что означает отсутствие электрического заряда на поверхности частицы (капли, молекулы и т. д.). Определение ИЭТ дисперсии может быть полезным для прогнозирования стабильности / нестабильности и для идентификации преобладающих химических соединений на поверхности сконструированной частицы.

Тесты ИЭТ полезны в следующих ситуациях:

- Прогнозирование оптимальных условий стабильности дисперсии
- Определение преобладающих химических форм на поверхности сложных частиц
- ИЭТ белков важен для стабильности при хранении и в процессах, включая гель-электрофорез [106].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Результаты проведенных исследований показывают, что кислотность порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония и оксида алюминия значительно снижается после обработки низкотемпературной плазмой. pH раствора керамических образцов YSZ значительно увеличился в начальных условиях обработки с 5,7 до 7,63, а в конечных условиях обработки снизился с 5,4 до 4,79. Обработка раствора керамических образцов Al_2O_3 изменяет pH от 8,42 до 5,81 и от 5,87 до 6,56 после 15-ти минутной длительности для начального и конечного измерений соответственно. Сделан вывод, что кислотность понижается в зависимости от длительности обработки материалов в плазменной установке и меняет характер изменения во время измерений в зависимости от длительности обработки с понижения на повышение.

2) Исследование кислотно-основного взаимодействия в системе «твердое тело – вода» методом pH-метрии позволяет получить сведения о скорости массопереноса, механизм набора и спада которой определяет влагопоглощающую способность твердого тела (гидрофобность или гидрофильность). Использование результатов pH-метрии упрощает и ускоряет процесс оценки гидрофилизации поверхности.

3) Результаты измерения ζ -потенциала позволяют учитывать контроль способности частиц находиться в растворе, для определения равномерности. Поскольку в коллоидных дисперсных растворах стабильность определяется силами взаимодействиями между частицами, то при отсутствии сил отталкивания между частицами будут образовываться агрегаты.

4) Исследования измерений дзета-потенциала от pH показали, что низкотемпературная плазменная обработка приводит к уменьшению значений дзета-потенциала в сравнении с исходным значением дзета-потенциала суспензии при равных значениях pH, что говорит о более стабильной коллоидной системе для YSZ 15% и 50%, для $\text{pH} \approx 11$, эти значения равны -41 и -43 мВ. В то время как обработанные суспензии Al_2O_3 менее стабильны. Значение дзета-потенциала обработанных плазмой суспензий Al_2O_3 с 15% пористостью составляет -25 мВ, а при 50% пористости - 29 мВ для $\text{pH} \approx 11$. Определение ИЭТ дисперсии может быть полезным для прогнозирования стабильности / нестабильности и для идентификации преобладающих химических соединений на поверхности сконструированной частицы.

Полученные результаты принципиально важны для создания материалов биомедицинского назначения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. V.P. Alekseenko, S.N. Kulkov «Properties of zirconia after plasma treatment» //AIP Conference Proceedings 1882, (ISPMS SB RAS, Tomsk, 2017), p.020001.
2. K. V. Ikonnikova, L. F. Ikonnikova and E. A. Koltunova, Fundamental Research J. 2, 2134–2137 (2015).
3. G. V. Franks, Y. Gan, J. Am. Ceram. Soc. 90, 3373–3388 (2007).
4. C.H. Yi., C.H. Jeong, Y.H. Lee, Y.W. Ko, Oxide surface cleaning by an atmospheric pressure plasma. *Surface and Coatings Technology*. 711-715 (2004).
5. B. Butz, Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y2O3-doped ZrO2 // *Solid State Ionics* journal. 3275—3284(2006).
6. L. Nettleship and R. Stevens Tetragonal zirconia polycrystals (TZP). – A Review // Int. J. High Technology Ceramics. 1–32(1987).
7. N.G. Scott Phase relationship in the zirconia-yttria system. // J. Mater. Sci. 1527–1535 (1975).
8. E.V. Dudnik, A.V. Shevchenko, A.K. Ruban, V.V. Kurenkova, L.M. Lopato Micro-layered bioimplants based on the ZrO2 – Y2O3 – CeO2 – Al2O3 system // Powder Metallurgy. 94-99 (2009).
- A. H. Heuer, R. Chaim, V. Lanteri Review: phase transformations and microstructural characterization of alloys in the system Y2O3–ZrO2 // Advances in Ceramics. 3-20 (1980).
9. T. Noma, M. Yoshimura Formation of diffusionlessly transformed tetragonal phases in rapid quenching of ZrO2-Y2O3 melts //Journal Of Materials Science. 2689-2692 (1988).
10. Кирилова И.А., Садовой М.А., Подорожная В.Т., Буякова С.П., Кульков С.Н. Керамические и костно–керамические имплантаты: перспективные направления // Хирургия позвоночника. 2013. № 4. С. 52–62.
11. Порозова С.Е., Сметкин А.А., Солнышков И.В. Состав и строение поверхности высокопористых материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 4. С. 68-75.
12. Ильиных С.А., Кирнос И.В., Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р. Физико–химические свойства покрытий, получаемых дозвуковым и сверхзвуковым плазменным напылением порошков металлов и их композиций. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 1. С. 49-54.

13. Lamas D.G., Bianchetti M.F., Cabezas M.D., Walsöede Reca N.E. Nanostructured ceramic materials: Applications in gas sensors and solid–oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 495. № 2. P. 548-551.
14. Koleva M.E., Nedyalkov N.N., Fukata N., Jevasuwan W., Amoroso S., Koutzarova T., Avdeev G.V., Georgieva B., Karashanova D. Laser–assisted approach for synthesis of plasmonic Ag/ZnO nanostructures // *Superlattices and Microstructures*. 2017. Vol. 109. P. 886-896.
15. Zhang S., Sha N., Zhao Z. Surface modification of α -Al₂O₃ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017 Vol. 37. № 4. P. 1607-1616.
16. Wang F., Lee J., Ha J., Song I. Surface modification of alumina membranes via a sol–gel process for antifouling properties. // *Materials Letters*. 2017. Vol. 191. P. 200-202.
17. Moriya R., Iguchi M., Sasaki S., Yan J. Surface Property Modification of Alumina Sprayed Coatings Using Nd:YAG Laser // *Procedia CIRP*. 2016. Vol. 42. P. 464-469.
18. Hadjicharalambous C., Migdali E., Prymak O., Buyakov A., Kukov S., Chatzinikolaidou M. Proliferation and osteogenic response of MC3T3–E1 pre-osteoblastic cells on porous zirconia ceramics stabilized with magnesia or yttria. // *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*. 2015. Vol.103. № 11. P. 3612–3624.
19. Egesz A., Buyakova S.P., Kulkov S.N., Gomze L.A. Optimization of ceramic manufacturing process using Plackett–Burman design of experiment // *Journal of Silicate Based and Composite materials*. 2014. Vol. 2. P. 52-55.
20. Hollander D.A., Waltera M., Wirtzb T., et al. Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti–6Al–4V produced by direct laser forming // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. №.7. P. 955-963.
21. Lawrence J., Hao L., Chew H. R. On the correlation between Nd:YAG laser–induced wettability characteristics modification and osteoblast cell bioactivity on a titanium alloy // *Surf. Coat. Technol*. 2006 Vol. 200. №. 18–19. P. 5581-5589.
22. Mirhosseini N., Crouse P. L., Schmidh M. J. J., et al. Laser surface micro–texturing of Ti–6Al–4V substrates for improved cell integration // *Appl. Surf. Sci*. 2007. Vol. 253. №.19. P. 7738-7743.
23. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Доронин В.Н., Миронов М.М., Галимова З.Р. Влияние обработки ВЧ–разрядом нанодисперсного оксида алюминия на механические свойства композиционных керамических материалов. // *Вестник казанского технологического университета*. 2011. № 14. с. 307-309.

24. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Колтунова Е.А. Оценка влагопоглощающей способности железоксидных пигментов методом pH-метрии // *Fundamentals Research*. 2015. №. 2. С. 2134 – 2137.
25. Канаки А. В., Буякова С. П., Кульков С. Н. Влияние отжига на структуру и фазовые превращения в керамических порошках ZrO_2 - MgO . // *Перспективные материалы*. 2016. №1. с.49-56.
26. Buyakova S.P., Kalatur E.S., Buyakov A.S., Kulkov S.N. Structure and properties of ZrO_2 - MgO powders // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 123. P. 012040.
27. Kalatur E., Buyakova S.P., Kulkov S.N., Gotman I., Kocserha I. Porosity and Mechanical Properties of Zirconium Ceramics // *Journal of Silicate Based and Composite materials*. 2014. Vol. 2. P.31-34.
28. Макарова Е.Н., Анциферова И.В. Исследование растворимости нанопорошков системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 в водной среде при различном pH. // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016 № 4. С. 11-16.
29. Алексеенко В.П, Кульков С.Н. Плазменная обработка нанопорошка диоксида циркония. // *Перспективные материалы* 2017. №5. С.417-423.
30. Kozulin A.A., Vorozhtsov S.A., Kulkov S.S., Teipel U., Kulkov. S.N. Ultrasonic deagglomeration of aluminum nanopowders with multi-walled carbon nanotube mixtures. // *AIP Conf. Proc.* 2015 Vol. 1683. 020102.
31. Franks G.V., Ganz Y. Charging Behavior at the Alumina-Water Interface and Implications for Ceramic Processing // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. №. 11. P. 3373–3388.
32. Yi C.H., Jeong C.H., Lee Y.H., Ko Y.W., Yeom G.Y., Oxide surface cleaning by an atmospheric pressure plasma // *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 177–178. P. 711–715.
33. Roth J.R. Industrial plasma engineering. Vol.2. Applications to nonthermal plasma processing. Philadelphia: Institute of Physics, 2001.
34. Einstein A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen (On the motion of suspended particles in quiescent fluids required by the molecular-kinetic theory of heat). // *Ann. Phys.* 1905. V. 17. P. 549–560
35. Nicolau Y.F., Menard J.C. // *J. Colloid and Interface Science*. 1992. V. 148. № 2. 25. Williams R., Labib M.E. // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. V. 106. P. 251.

36. Рабинович Ю.В., Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И. // Вестн. Удмуртск ун-та. Физика и химия. 2013. № 3. С. 19.
37. Huang J., Wang L., Tang K. et al. // Advanced Materials Research. 2011. V. 287–290. P. 2140.
38. Феклина Т.Н., Каспарян С.О., Кульков С.Н. Обработка порошка оксида алюминия низкотемпературной плазмой и его химические свойства //Международная конференция "Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии". Томск: Изд-во ТГУ, 2020. С. 33.
39. Шаркеев Ю.П. Электрический потенциал и топография поверхности кальцийфосфатного покрытия, полученного в плазме вч-разряда / Ю.П. Шаркеев, К.С. Попова, К.А. Просолов, Е. Freimanis, Yu. Dekhtyar, И.А. Хлусов // Поверхность. – 2020. – № 2.
40. Grigoriev S. N. Methods for Increasing the Resistance of the Cutting Tool. Machine Building, Moscow, 2009.
41. Brzhozovskii B., Brovkova M., Gestrin S., Martynov V., Zinina E. The effect of a combined low-pressure gas discharge on metal surfaces. Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 51, 2018, p. 145204.
42. Brzhozovsky B., Martynov V., Zinina E., Brovkova M., Bochkarev P. The synthesis of nanocomposite structures on the surface of geometrically complex products. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 140, 2016, p. 012002.
43. Martynov V., Brzhozovskii B., Zinina E., Yankin I., Susskii A. Fluctuations in the process plant as a quality assessment criterion of low-temperature plasma hardening process. Procedia Engineering, Vol. 176, 2017, p. 451-460.
44. Azikov N., Brzhozovskii B., Brovkova M., Martynov V., Zinina E., Susskii A. Improved efficiency of the process of low-temperature plasma hardening based on its monitoring. Journal of Machinery Manufacture and Reliability, Vol. 46, Issue 6, 2017, p. 582-588.
45. Brzhozovskii B., Martynov V., Susskii A. Information-measuring channel development for low-temperature plasma hardening monitoring. Automation. Modern Technology, Vol. 72, Issue 12, 2018, p. 546-549.
46. Kolesnikov A. A. Synergetics. Software and Systems, Vol. 1, 2002, p. 3-6.
47. Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems. From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations. Mir, Moscow, 1979.

48. Mitropolsky A. K. The Technique of Statistical Computing. Nauka, Moscow, 1971.
49. Baldan A. Adhesively-bonded joints in metallic alloys, polymers and composite materials: Mechanical and environmental durability performance. *J. Mater. Sci.* 2004; Vol. 39, p. 4729–4797.
50. Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P.J. Adhesion of polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2009; Vol. 34, p.948–968.
51. Mandolino C., Lertora E., Gambaro C., Bruno M. Improving adhesion performance of polyethylene surfaces by cold plasma treatment. *Meccanica.* 2014; Vol. 49, p. 2299–2306.
52. Horakova M., Spatenka P., Hladik J., Hornik J., Steidl J., Polachova A. Investigation of adhesion between metal and plasma-modified polyethylene. *Plasma Process. Polym.* 2011; Vol. 8, p. 983–988.
53. Abdul Samad M., Satyanarayana N., Sinha S.K. Tribology of UHMWPE film on air-plasma treated tool steel and the effect of PFPE overcoat. *Surf. Coat. Technol.* 2010; Vol. 204, p. 1330–1338.
54. Van Vrekhem S., Cools P., Declercq H., Van Tongel A., Vercruysse C., Cornelissen M., De Geyter N., Morent R. Application of atmospheric pressure plasma on polyethylene for increased prosthesis adhesion. *Thin Solid Films.* 2015; Vol. 596, p. 256–263.
55. Blackman B.R.K., Guild F.J. Forced air plasma treatment for enhanced adhesion of polypropylene and polyethylene. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2013; Vol. 27, p. 2714–2726.
56. Kusano Y. Atmospheric Pressure Plasma Processing for Polymer Adhesion: A Review. *J. Adhes.* 2014; Vol. 90, p. 755–777.
57. Bárdos L., Baránková H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films.* 2010; Vol. 518, p. 6705–6713.
58. Kostov K.G., Nishime T.M.C., Castro A.H.R., Toth A., Hein L.R.O. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. *Appl. Surf. Sci.* 2014; Vol. 314, p. 367–375.
59. Shaw D., West A., Bredin J., Wagenaars E. Mechanisms behind surface modification of polypropylene film using an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016; Vol. 25, p. 065018.
60. Bormashenko E., Whyman G., Multanen V., Shulzinger E., Chaniel G. Physical Mechanisms of Interaction of Cold Plasma with Polymer Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 2015; Vol. 448, p.175–179.

61. Lambare C., Tessier P.-Y., Poncin-Epaillard F., Debarnot D. Plasma functionalization and etching for enhancing metal adhesion onto polymeric substrates. *RSC Adv.* 2015; Vol. 5, p.62348–62357.
62. Saranko A., Szakal Z., Kalacska G., Samyn P., Sukumaran J., Klebert S., Karoly Z. Adhesion and sliding tribological properties of polyolefins treated by diffuse coplanar surface barrier discharges. *Express Polym. Lett.* 2018; Vol. 12, p.972–985.
63. Šourková H., Primc G., Špatenka P., Šourková H., Primc G., Špatenka P. Surface Functionalization of Polyethylene Granules by Treatment with Low-Pressure Air Plasma. *Materials (Basel)* 2018; Vol. 11, p.885.
64. Bismarck A., Brostow W., Chiu R., Hagg Lobland H.E., Ho K.K.C. Effects of surface plasma treatment on tribology of thermoplastic polymers. *Polym. Eng. Sci.* 2008; Vol. 48, p.1971–1976.
65. Mandolino C., Lertora E., Gambaro C. Influence of cold plasma treatment parameters on the mechanical properties of polyamide homogeneous bonded joints. *Surf. Coat. Technol.* 2017; Vol. 313, p.222–229.
66. Tóth A., Kereszturi K., Mohai M., Bertóti I. Plasma based ion implantation of engineering polymers. *Surf. Coat. Technol.* 2010; Vol. 204, p.2898–2908.
67. López-García J., Cupessala F., Humpolíček P., Lehocký M., López-García J., Cupessala F., Humpolíček P., Lehocký M. Physical and Morphological Changes of Poly(tetrafluoroethylene) after Using Non-Thermal Plasma-Treatments. *Materials (Basel)* 2018; Vol. 11, p.2013.
68. Novák I., Popelka A., Valentín M., Chodák I., Špírková M., Tóth A., Kleinová A., Sedláčik J., Lehocký M., Marônek M. Surface Behavior of Polyamide 6 Modified by Barrier Plasma in Oxygen and Nitrogen. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2014; Vol. 19, p.31–38.
69. Šimor M., Ráhel' J., Vojtek P., Černák M., Brablec A. Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments. *Appl. Phys. Lett.* 2002; Vol. 81, p.2716–2718.
70. Černák M., Černáková L., Hudec I., Kováčik D., Zahoranová A. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2009; Vol. 47, p.22806.
71. Károly Z., Kalácska G., Zsidai L., Mohai M., Klébert S. Improvement of Adhesion Properties of Polyamide 6 and Polyoxymethylene-Copolymer by Atmospheric Cold Plasma Treatment. *Polymers (Basel)* 2018; Vol. 10, p.1380.
72. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1969; Vol. 13, p.1741–1747.

73. Mohai M. XPS MultiQuant: Multimodel XPS quantification software. *Surf. Interface Anal.* 2004; Vol. 36, p.828–832.
74. Evans S., Pritchard R.G., Thomas J.M. Relative differential subshell photoionisation cross-sections (MgK α) from lithium to uranium. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1978; Vol. 14, p.341–358.
75. Reilman R.F., Msezane A., Manson S.T. Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976; Vol. 8, p.389–394.
76. Dixon D., Meenan B.J. Atmospheric Dielectric Barrier Discharge Treatments of Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene and Poly(ethylene terephthalate) for Enhanced Adhesion. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2012; Vol. 26, p.2325–2337.
77. Borcia G., Anderson C.A., Brown N.M.D. The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part I. *Appl. Surf. Sci.* 2004; Vol. 221, p.203–214.
78. Yeh J.T., Lai Y.C., Suen M.C., Chen C.C. An improvement on the adhesion-strength of laminated ultra-high-molecular-weight polyethylene fabrics: Surface-etching/modification using highly effective helium/oxygen/nitrogen plasma treatment. *Polym. Adv. Technol.* 2011; Vol. 22, p.1971–1981.
79. Albrektsson T, Wennerberg A. Oral implant surfaces: Part 1- review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. *Int J Prosthodont* 2004; Vol. 17, p.536-543.
80. Junker R, Dimakis A, Thoneick M, Jansen JA. Effects of implant surface coatings and composition on bone integration: a systematic review. *Clin Oral Implants Res* 2009; Vol. 20, p.185-206.
81. Buser D, Broggini N, Wieland M, Schenk RK, Denzer AJ, Cochran DL, et al.. Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. *J Dent Res* 2004; Vol. 83, p.529-533.
82. Zhao G, Schwartz Z, Wieland M, Rupp F, Geis-Gerstorfer J, Cochran DL, et al.. High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure. *J Biomed Mater Res A* 2005; Vol. 74, p.49-58.
83. Wong M, Eulenberger J, Schenk R, Hunziker E. Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone. *J Biomed Mater Res* 1995; Vol. 29, p.1567-1575.
84. Wennerberg A, Albrektsson T. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clin Oral Implants Res* 2009; Vol. 20, p.172-184.

85. Beutner R, Michael J, Schwenzer B, Scharnweber D. Biological nano-functionalization of titanium-based biomaterial surfaces: a flexible toolbox. *J R Soc Interface* 2010; Vol. 7, p.93-105.
86. Barros RR, Novaes AB Jr, Papalexiou V, Souza SL, Taba M Jr, Palioto DB, et al.. Effect of biofunctionalized implant surface on osseointegration: a histomorphometric study in dogs. *Braz Dent J* 2009; Vol. 20, p.91-98.
87. Lutz R, Srour S, Nonhoff J, Weisel T, Damien CJ, Schlegel KA. Biofunctionalization of titanium implants with a biomimetic active peptide (P-15) promotes early osseointegration. *Clin Oral Implants Res* 2010; Vol. 21, p.726-734.
88. Binon PP. Implants and components: entering the new millennium. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2000; Vol. 15, p.76-94.
89. Coelho P, Granjeiro J, Romanos G, Suzuki M, et al.. Basic research methods and current trends of dental implant surfaces. *J Biomed Mater Res* 2009; Vol. 88, p.579-596.
90. Lemons JE. Biomaterials, biomechanics, tissue healing, and immediate-function dental implants. *J Oral Implantol* 2004; Vol. 30, p.318-324.
91. Anselme K. Osteoblast adhesio on biomaterials. *Biomaterials* 2000;21:667-681.
15. Kasemo B. Biological surface science. *Surf Sci* 2002; Vol. 500, p.656-677.
92. Deligianni DD, Katsala N, Ladas S, Sotiropoulou D, Amedee J, Missirlis YF. Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti6Al-4V on human broadcast marrow cell response and on protein adsorption. *Biomaterials* 2001; Vol. 22, p.1241-1251.
93. Lamers E, Walboomers XF, Domanski M, te Riet J, van Delft FC, Luttge R, et al.. The influence of nanoscale grooved substrates on osteoblast behavior and extracellular matrix deposition. *Biomaterials* 2010; Vol. 31, p.3307-3316.
94. Mendonça G, Mendonça DB, Aragão FJ, Cooper LF. The combination of micron and nanotopography by H(2)SO(4)/H(2) O(2) treatment and its effects on osteoblast-specific gene expression of hMSCs. *J Biomed Mater Res A* 2010; Vol. 94, p.169-179.
95. Lincks J, Boyan BD, Blanchard CR, Lohmann CH, Liu Y, Cochran DL, et al.. Response of MG63 osteoblast-like cells to titanium and titanium alloy is dependent on surface roughness and composition. *Biomaterials* 1998; Vol. 19, p.2219-2232.
96. Mark K, Park J, Bauer S, Schmuki P. Nanoscale engineering of biomimetic surfaces: cues from the extracellular matrix. *Cell Tissue Res* 2010; Vol. 339, p.131-153.
97. Anselme K, Bigerelle M. Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion. *Acta Biomater* 2005; Vol. 1, p.211-222.

98. Cooper LF, Masuda T, Yliheikkilä PK, Felton DA. Generalizations regarding the process and phenomenon of osseointegration. Part II. In vitro studies. *Int J Oral Maxillofac Impl* 1998; Vol. 13, p.163-174.
99. Davies JE. Mechanisms of endosseous integration. *Int J Prosthodont* 1998; Vol. 11, p.391-401.
100. Lim YJ, Oshida Y, Andres CJ, Barco MT. Surface characterizations of variously treated titanium materials. *Int J Oral Maxillofac Impl* 2001; Vol. 16, p.333-342.
101. Dohan Ehrenfest DM, Coelho PG, Kang BS, Sul YT, Albrektsson T. Classification of osseointegrated implant surfaces: materials, chemistry and topography. *Trends Biotechnol* 2010; Vol. 28, p.198-206.
102. Wennerberg A, Albrektsson T. Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2000; Vol. 15, p.331-344.
103. Le Guéhennec L, Soueidan A, Layrolle P, Amourig Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dent Mater* 2007;23:844-854. 28. Healy KE, Thomas CH, Rezania A, Kim JE, McKeown PJ, Lom B, et al.. Kinetics of bone cell organization and mineralization on materials with patterned surface chemistry. *Biomaterials* 1996; Vol. 17, p.195-208.
104. Rosa AL, Beloti MM. Effect of cpTi surface roughness on human bone marrow cell attachment, proliferation, and differentiation. *Braz Dent J* 2003; Vol. 14, p.16-21.
105. Zinger O, Anselme K, Denzer A, Habersetzer P, Wieland M, Jeanfils J, et al.. Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scaleresolved topography. *Biomaterials* 2004; Vol. 25, p.2695-2711.
106. Mustafa K, Wennerberg A, Wroblewski J, Hultenby K, Lopez BS, Arvidson K. Determining optimal surface roughness of TiO(2) blasted titanium implant material for attachment, proliferation and differentiation of cells derived from human mandibular alveolar bone. *Clin Oral Implants Res* 2001; Vol. 12, p.515-525.
107. Wieland M, Textor M, Chehroudi B, Brunette DM. Synergistic interaction of topographic features in the production of bonelike nodules on Ti surfaces by rat osteoblasts. *Biomaterials* 2005; Vol. 26, p.1119-1130.
108. Matsuzaka K, Walboomers XF, Yoshinari M, Inoue T, Jansen JA. The attachment and growth behavior of osteoblast-like cells on microtextured surfaces. *Biomaterials* 2003; Vol. 24, p.2711-2719.
109. Boyan BD, Lossdorfer S, Wang L, Zhao G, Lohmann CH, Cochran DL, et al.. Osteoblasts generate an osteogenic microenvironment when grown on surfaces with rough microtopographies. *Eur Cell Mater* 2003; Vol. 6, p.22-27.

Отчет о проверке на заимствования №1



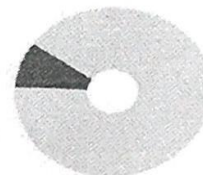
Автор: Каспарян Сергей
Проверяющий: Каспарян Сергей (ks-fff-isopams@mail.ru / ID: 6382485)
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - users.antiplagiat.ru

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 78
Начало загрузки: 03.06.2021 21:22:19
Длительность загрузки: 00:00:05
Имя исходного файла: Диссертация С.О. Каспарян1.pdf
Название документа: Диссертация С.О. Каспарян1
Размер текста: 135 кБ
Символов в тексте: 137904
Слов в тексте: 16816
Число предложений: 1579

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Начало проверки: 03.06.2021 21:22:24
Длительность проверки: 00:00:20
Комментарий: не указано
Модуль поиска: Интернет



ЗАИМСТВОВАНИЯ

9.02%

САМОЦИТИРОВАНИЯ

0%

ЦИТИРОВАНИЯ

0%

ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

90.98%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которому шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Актуален на	Модуль поиска
[01]	5.43%	не указано https://doi.org	18 Сен 2019	Интернет
[02]	2.4%	Диссертация http://research.sfu-kras.ru	18 Дек 2016	Интернет
[03]	1.2%	В.Г. Заводинский. Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием. Перспективные материалы, 2005, № 2, с. 5-9. http://im.kitw.ru	19 Сен 2017	Интернет

Руководитель ВКР
д-р. физ. мат. наук
С.Н. Купцов

Автор работы
студент группы 101912
С.О. Каспарян

Заключение руководителя ООП 15.04.03 «Прикладная механика»

Программа Механика биокomпозитов, получение и моделирование их структуры и свойств

Рекомендуется выкладку ВКР студента Каспаряна Сергея Олеговича группы 101912 по теме «Исследование влияния низкотемпературной плазменной обработки на химические и электрокинетические свойства поверхности оксидов» в частичном объеме с изъятием 6,7,8 и 9 раздела согласно пункту 3.2 Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работе в репозитории Научной библиотеки НИ ТГУ (Приказ ректора №301/ШД от 22.04.2016) в связи с содержанием действительной или потенциально коммерческой ценности.

Руководитель ООП д-р физ.мат.наук
профессор



подпись

С.Н. Кульков

И.О. Фамилия