

## Модификация керамики из диоксида циркония непрерывным и импульсным электронными пучками в форвакуумной области давлений

А.С. Климов<sup>1,\*</sup>, А.В. Казаков<sup>1</sup>, И.Ю. Бакеев<sup>1</sup>, Е.М. Окс<sup>1,2</sup>, А.Е. Петров<sup>1</sup>, А.А. Зенин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

\**klimov@main.tusur.ru*

**Аннотация:** Представлены результаты влияния режимов электронно-лучевой обработки на топографию керамики на основе диоксида циркония стабилизированного иттрием. Показано, что предварительное спекание керамики при температуре 1100 °С необходимо для формирования топографии с приемлемым уровнем параметров шероховатости поверхности. Для импульсной обработки следует уменьшить мощность пучка в импульсе, для нивелирования эффекта потемнения образца. Облучение керамики низкоэнергетичными электронными пучками показало перспективность данного метода для создания генно-активирующей топографии.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, электронный пучок, топография поверхности, обработка керамики.

### 1. Введение

Керамические материалы широко применяются в области протезирования костей и суставов, а также стоматологии. Для изделий, находящихся в контакте с костью, необходимо обеспечить биосовместимость и высокую остеоинтеграцию. Большинство производителей стоматологических имплантатов проводят модификацию поверхности своих изделий методом пескоструйной обработки и кислотного травления [1]. Однако такая технология может уменьшать прочность изделия из-за фазовых превращений в поверхностном слое, что так же приводит к увеличению скорости низкотемпературной деградации керамики в процессе эксплуатации [2].

В качестве альтернативного метода, возможно использование обработки электронным пучком в форвакуумной области давлений. Предполагается, что в процессе обработки поверхностный слой керамики будет расплавляться по траектории движения сфокусированного пучка, тем самым создавая упорядоченную структуру поверхности с микронеровностями, способствующую делению и размножению костных клеток и увеличению адгезии к кости [3]. Актуальность исследования в поиске новых методов повышения биосовместимости керамических материалов.

В данной работе рассматривается два метода обработки в непрерывном процессе, когда сфокусированный пучок перемещается по траектории без прерываний и в импульсном режиме.

Цель работы заключалась в определении влияния электронно-лучевой обработки керамики в форвакуумной области давлений на топографию поверхности керамического материала TZP в непрерывном и импульсном режиме. В задачу работы также входило проведение сравнительного анализа полученных поверхностей с поверхностью, полученной в результате пескоструйной обработки и последующего кислотного травления в плавиковой кислоте.

### 2. Материалы и методики обработки

В качестве исследуемого материала была выбрана керамика высокой чистоты TZ-3YSB-E компании TOSOH, Япония. Керамические образцы были изготовлены в форме диска диаметром  $12 \pm 0.1$  мм и толщиной  $3 \pm 0.05$  мм.

Шестьдесят образцов изготавливались прессованием в изостатическом прессе при давлении 200 МПа, после чего проводилась сушка при температуре 60 °С в течение 24 часов и предварительное спекание до температуры в 1100 °С с выдержкой 2 часа. Далее для образцов под пескоструйную обработку и кислотное травление проводили второе спекание при температуре 1500 °С с выдержкой 2 часа, для формирования тетрагональной фазы диоксида циркония. Пескоструйная обработка осуществлялась электрокорундом оксида алюминия при давлении 6 бар, абразивом с зернистостью 150 мкм.

Режимы пескоструйной обработки и кислотного травления в плавиковой кислоте подбирались из открытых источников [4, 5], отбирая по наилучшим результатам смачиваемости поверхности, равномерности травления, адгезии и пролиферации клеток на поверхности и значениям полученных на оптическом профилометре, характеризующие структуру шероховатости.

В результате были сформированы 3 режима кислотного травления и пескоструйной обработки, и присвоены номера групп:

1. Пескоструйная обработка (ПО) абразивом 150 мкм + травление (КТ) в HF (40%) в течении 15 минут – группа №1.
2. Пескоструйная обработка абразивом 150 мкм + травление в HF (9.5%) в течении 1 часа – группа №2.
3. Пескоструйная обработка абразивом 150 мкм + травление в HF (40%) в течении 30 минут – группа №3.

Для обработки электронным пучком были подготовлены три группы образцов. Для непрерывной обработки электронным пучком использовались образцы после сушки – группа №4, и после спекания до температуры 1100 °С – группа №5. Импульсная обработка проводилась на образцах, спечённых до температуры 1500 °С – группа №6.

Обработка электронным пучком в непрерывном режиме проводилась при следующих параметрах: ток пучка 30 мА, энергия электронов 8 кэВ, обработка проводилась по заданной траектории сканирующим электронным пучком [6], продолжительность обработки 30 минут.

Обработка в импульсном режиме проводилась при следующих параметрах: плотность энергии в импульсе  $J = 21$  Дж/см<sup>2</sup>, мощность пучка в импульсе  $P_p = 340$  кВт/имп, количество импульсов  $N = 25$ .

Микроснимки поверхности керамики после обработки были получены на растровом электронном микроскопе Hitachi S3400N (Hitachi, Japan).

Анализ микронной шероховатости поверхности исследовали с помощью оптического профилометра SuperView W1-Pro (Chotest Technology Inc., China). Данные были получены при увеличении  $\times 20$  на площади образца  $195.8 \times 195.8$  мкм.

### 3. Результаты

В результате импульсной обработки образец керамики №6, обрабатываемой в импульсном режиме, потемнел. Как правило, потемнение поверхности керамики при нагреве в бескислородной среде связывают с образованием кислородных вакансий, образование которых обусловлено влиянием вакуума в процессе нагрева [7].

После обработки поверхность образца изменилась, параметр  $R_a$  увеличился с 0.1 мкм до 4.7 мкм. Так же на поверхности наблюдаются грубые дефекты в виде трещин и глубоких кратеров. Для изучения поверхностного слоя образец был разрезан и изучен поперечный скол, рис. 1б. Были обнаружены столбчатые структуры, ориентированные перпендикулярно облучаемой поверхности, высота данных структур не более 20 мкм. В связи с потемнением образца требуется изменение режима электронно-лучевой обработки, в дальнейших исследованиях сравнение будет проводиться без данной группы.

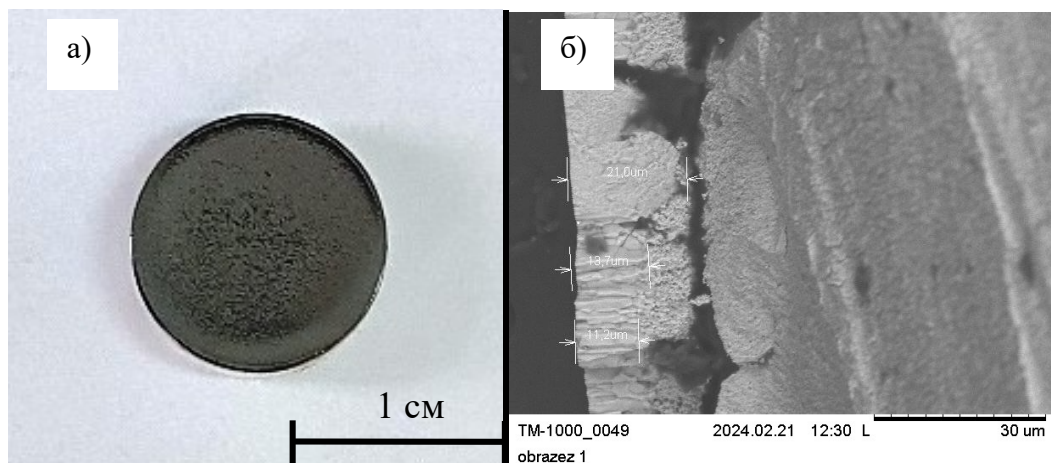


Рис. 1. Фотография внешнего вида образца из группы №6 после облучения импульсным электронным пучком – а), фотография поперечного среза образца из группы №6 – б).

Для групп №1-5 была проведена серия микроснимков поверхности, рис. 2, а также поверхность образцов была исследована на оптическом профилометре, рис. 3.

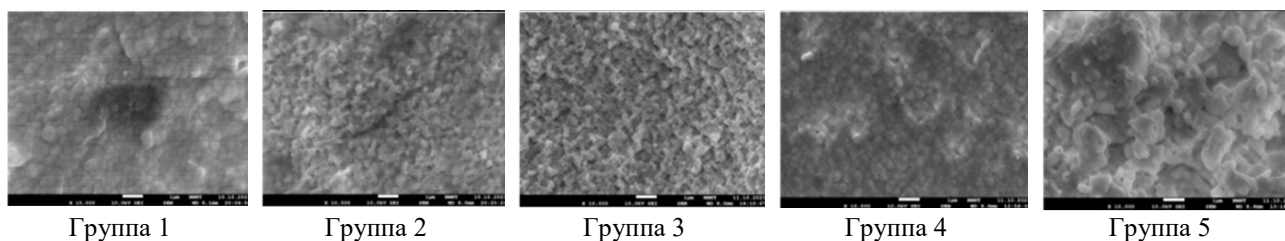


Рис. 2. Микроснимки поверхности (увеличение  $\times 10000$ ).

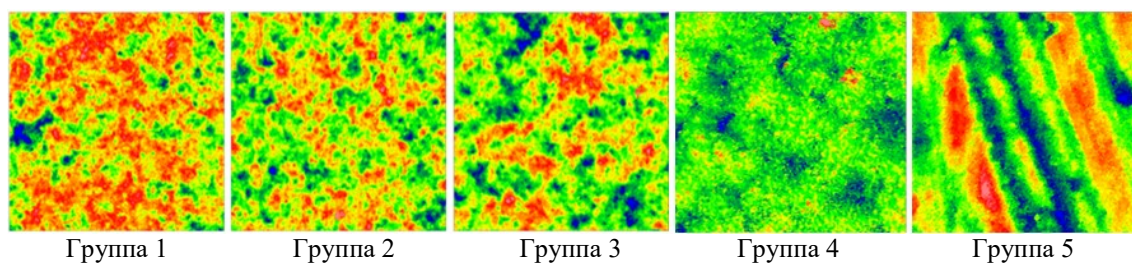


Рис. 3. Изображения, полученные световой интерферометрией (область  $1 \text{ м} \times \text{м}^2$ ).

Поверхность образцов, обработанных электронным пучком, сильно отличаются от поверхности после механической и химической обработки. На поверхности образцов четвертой и пятой группы не наблюдается сотообразной структуры – зерна материала четвертой группы находятся в сильном контакте друг с другом. Для пятой группы характерно полное сплавление зерен. При этом можно заметить, что поверхность 5 группы является наиболее грубой среди всех групп, при этом явной структуры не обнаружено, пики и впадины хаотично распределены по всей поверхности, однако на поверхности наблюдаются следы по траектории движения электронного пучка.

Изображения поверхности образцов групп №1-3, полученные в результате световой интерферометрии, приведены на рис. 3 демонстрируют, что образцы 2 группы имеют более развитую и равномерную сотообразную структуру с большим количеством пиков и впадин. Для первой же группы характерно сильное преобладание возвышенностей. Для третьей

группы, наоборот, наблюдается преобладание глубоких впадин. Причиной этому является неверно подобранная концентрация раствора или продолжительность процесса травления.

Численные параметры поверхности, полученные в результате световой интерферометрии, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры поверхности исследуемых групп.

Группа	1	2	3	4	5
<b>Высотные параметры</b>					
$S_a$ , мкм	1.02	0.898	0.997	1.642	1.784
<b>Гибридные параметры</b>					
$S_{ds}$ , 1/мкм <sup>2</sup>	0.015	0.027	0.02	0.04	0.01
$S_{dr}$ , %	37.068	38.658	35.761	20.89%	68.37%
<b>Функциональные параметры</b>					
$S_k$ , мкм	2.115	2.013	1.989	0.79	3.403
$S_{pk}$ , мкм	0.906	0.867	0.745	0.522	1.098
$S_{vk}$ , мкм	0.803	0.846	1.087	0.45	1.454

$S_a$ , мкм – среднеарифметическое значение шероховатости по площади от средней плоскости.

$S_{dr}$ , %- коэффициент развитой поверхности, характеризующий дополнительную площадь поверхности, созданной шероховатостью, по сравнению с полностью плоской поверхностью.

$S_{ds}$ , 1/мкм<sup>2</sup> – плотность вершин, характеризует количество пиков на единицу площади.

$S_k$ , мкм - представляет высоту сердцевины пика.

$S_{vk}$ , мкм - приведенная глубина впадины, представляет собой среднюю глубину впадины у основания сердцевины пика.

$S_{pk}$ , мкм - приведенная высота пика, представляет собой среднюю высоту пиков над поверхностью сердцевины пика.

Анализируя табличные значения, оказалось, что вторая группа наиболее гладкая на микрометровом уровне  $S_a = 0.898$  мкм, при этом поверхность данной группы характеризуется наиболее плотной структурой  $S_{ds}$  и наивысшим значением развитой площади поверхности  $S_{dr}$  в сравнении с группами 1 и 3. Анализируя функциональные параметры 1–3 группы было обнаружено, что высокая агрессивность режимов травления приводит к увеличению приведенной глубины впадины  $S_{vk}$  и уменьшению приведенной высоты пика  $S_{pk}$ . Таким образом, для наиболее агрессивного режима травления №3 и третьей группы образцов характерно наибольшая глубина приведенных впадин и наименьшая высота приведенных пиков среди 1–3 групп, полученных по единому типу обработки.

Группы образцов 5 и 6 имеют достаточно грубые поверхности на микрометровом уровне  $S_a = 1.642$  и  $1.784$  мкм, при этом в остальных параметрах данные группы сильно различаются. Пятая группа характеризуется наивысшей среди всех испытуемых групп плотностью структуры  $S_{ds}$ , при этом с наименьшими значениями функциональных параметров  $S_k$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  и развитой площадью поверхности  $S_{dr}$ . Данная структура имеет большое количество тонких и маленьких пиков малой площадью. Шестая группа характеризуется наименее плотной структурой среди всех испытуемых групп с наибольшими значениями функциональных параметров  $S_k$ ,  $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$  и развитой площадью поверхности  $S_{dr}$ . Данная структура имеет редкие глубокие впадины и высокие пики большой площадью.

Сопоставляя полученные данные с параметрами поверхности можно заметить, что группы 2 и 5 имеют наибольшую развитую площадь поверхности ( $S_{dr}$ ), при этом вторая группа имеет наибольшую плотность структуры ( $S_{ds}$ ) при приблизительно равной глубине и высоте, впадин и пиков ( $S_{pk}$ ,  $S_{vk}$ ), а группа 5 характеризуется наивысшими значениями

функциональных параметров. Таким образом, метод электронно-лучевой обработки может применяться для формирования различных структур на поверхности керамики и в значительной степени определяется режимами обработки.

#### 4. Заключение

Электронно-лучевая обработка керамики на основе диоксида циркония позволяет получать развитую поверхность с оптимальным для остеоинтеграции функциональными параметрами. Обработку поверхности керамики импульсным и непрерывным электронными пучками следует проводить на образцах, прошедших предварительное спекание до температуры 1100 °С, так как только в данном случае была получена топографическая структура, повторяющая траекторию движения электронного пучка. Для импульсной обработки следует уменьшить мощность пучка в импульсе, для нивелирования эффекта потемнения образца.

#### Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках конкурса FEWM-2024-0006.

#### 5. Список литературы

- [1] N. García-de-Albeniz, E. Jiménez-Piqué, J.J. Roa, C. Mas-Moruno, A review of surface topographical modification strategies of 3Y-TZP: Effect in the physicochemical properties, microstructure, mechanical reliability, and biological response, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. **43**(8), 2977–3004, 2023, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.043
- [2] Q. Flamant, M. Anglada, Hydrofluoric acid etching of dental zirconia. Part 2: effect on flexural strength and ageing behavior, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. **36**, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.022
- [3] R.L. Sammons, N. Lumbikanonda, M. Gross, P. Cantzler, Comparison of osteoblast spreading on microstructured dental implant surfaces and cell behaviour in an explant model of osseointegration. A scanning electron microscopic study, *Clinical oral implants research*, vol. **16**, 2005, doi: 10.1111/j.1600-0501.2005.01168.x
- [4] H. Ito, H. Sasaki, K. Saito, S. Honma, Y. Yajima, M. Yoshinari, Response of osteoblast-like cells to zirconia with different surface topography, *Dental Materials Journal*, vol. **32**, 2013, doi: 10.4012/dmj.2012-208
- [5] Q. Flamant, F.G. Marro, J.J.R. Rovira, M. Anglada, Hydro-fluoric acid etching of dental zirconia. Part 1: Etching mechanism and surface characterization, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. **36**, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.021
- [6] I.Y. Bakeev, A.S. Klimov, E.M. Oks, A.A. Zenin, Features of the Formation of a Focused Electron Beam by a Forevacuum-Pressure Plasma-Cathode Source With Single Emission Channel, *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. **50**(2), 289–294, 2022, doi: 10.1109/TPS.2021.3139344
- [7] H. Shahbazi, M. Tataei, M.H. Enayati, A. Shafeiey, M.A. Malekabadi, Structure-transmittance relationship in transparent ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. **785**, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.124