



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 996** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 23 C 14/48**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

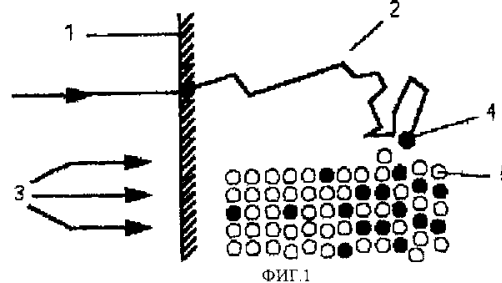
(21), (22) Заявка: 99101086/02 , 19.06.1997
(24) Дата начала действия патента: 19.06.1997
(30) Приоритет: 20.06.1996 DE 19626440.5
(43) Дата публикации заявки: 20.10.2000
(46) Дата публикации: 10.04.2003
(56) Ссылки: DE 9005995 U, 30.08.1990. RU 94023406 A1, 10.06.1996. RU 2007501 C1, 15.02.1994. JP 62174377 A, 31.07.1987.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 20.01.1999
(86) Заявка РСТ: DE 97/01343 (19.06.1997)
(87) Публикация РСТ: WO 97/48835 (24.12.1997)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Ю.Д.Кузнецову, рег.№ 595

(71) Заявитель: БЦБ ГЕЗЕЛЛШАФТ ФЮР БИОКОМПАТИБЛЕ БЕШИХТУНГ МБХ (DE)
(72) Изобретатель: МООРМАНН Андреас (DE), ВЕНЕРТ Лотар (DE)
(73) Патентообладатель: БЦБ ГЕЗЕЛЛШАФТ ФЮР БИОКОМПАТИБЛЕ БЕШИХТУНГ МБХ (DE)
(74) Патентный поверенный: Кузнецов Юрий Дмитриевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНОКЕРАМИЧЕСКОЙ АДГЕЗИОННОЙ КОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМЫ

(57) Изобретение может быть использовано для облицовки титановых конструкций керамическими материалами, например, в химических устройствах, в стоматологии, в авто- и авиастроении. Ионы кремния вводят в поверхность конструкции из титана или титанового сплава между его атомами путем ионного легирования пучками ионов. Указанные ионы кремния образуют на поверхности конструкции в слое внедрения титанокремниевый слой. На этот слой термическим способом наносят кристаллические неметаллические неорганические материалы. Изобретение

позволяет повысить адгезионную прочность, в том числе при изменяющихся термических нагрузках в высокотемпературном диапазоне. 2 с. и 36 з.п. ф-лы, 14 ил., 19 табл.



ФИГ.1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 996** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 23 C 14/48**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99101086/02, 19.06.1997
 (24) Effective date for property rights: 19.06.1997
 (30) Priority: 20.06.1996 DE 19626440.5
 (43) Application published: 20.10.2000
 (46) Date of publication: 10.04.2003
 (85) Commencement of national phase: 20.01.1999
 (86) PCT application:
DE 97/01343 (19.06.1997)
 (87) PCT publication:
WO 97/48835 (24.12.1997)
 (98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. Ju.D.Kuznetsovu, reg.№ 595

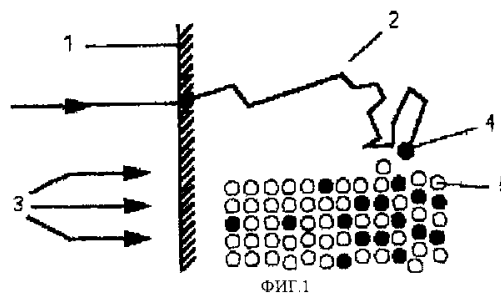
(71) Applicant:
BTsB GEZELL'ShAFT FJuR BIODKOMPATIBLE
BESHlKhTUNG MBKh (DE)
 (72) Inventor: MOORMANN Andreas (DE),
VENERT Lotar (DE)
 (73) Proprietor:
BTsB GEZELL'ShAFT FJuR BIODKOMPATIBLE
BESHlKhTUNG MBKh (DE)
 (74) Representative:
Kuznetsov Jurij Dmitrievich

(54) **METHOD OF OBTAINING TITANIUM CERAMIC ADHESION COMPOSITE SYSTEM**

(57) Abstract:

FIELD: lining titanium structures with ceramic materials; chemical units; stomatology; automobile and aircraft manufacture. SUBSTANCE: method includes introduction of silicon ions in surface of structures made from titanium or titanium alloys between its atoms by ion alloying with ion beams. Silicon ions form titanium silicon layer on surface of structure. Crystal non-metallic inorganic materials are applied on said layer by thermal method. EFFECT: enhanced adhesion strength at

varying thermal loads in high-temperature range. 38 cl, 14 dwg, 19 tbl, 10 ex



RU 2 201 996 C2

RU 2 201 996 C2

Изобретение относится к получению титанокерамической адгезионной композитной системы и к получаемой таким образом титанокерамической адгезионной композитной системе.

Известно применение титана или титановых сплавов в качестве материалов для промышленных целей, где необходима высокая прочность и низкий вес. Таким образом, они используются в автомобилестроении и для аэро- и космических полетов, например, для моторов и энергоблоков. Титан, особенно при повышенной температуре на воздухе, покрывается плотносцепленным, твердым, хрупким слоем оксида. Оксидный слой благодаря диффузии кислорода затрудняет проникновение других веществ к поверхности титана, особенно при получении титанокерамических композитных систем. Из-за низкого коэффициента теплового расширения титана облицовка титановых конструкций керамическими материалами приводит не только к образованию сетки тонких трещин, но также к отслаиванию керамического слоя на большой площади.

Далее проблема будет обсуждена более подробно со ссылкой на развитие области применения титанокерамических адгезионных композитных систем в стоматологической технологии.

Известна замена дорогих содержащих благородные металлы сплавов для стоматологических протезов на сплавы с пониженным содержанием золота, сплавами на основе палладия или на сплавы, не содержащие благородных металлов.

Из-за увеличивающейся осведомленности пациентов об аллергических свойствах стоматологических материалов и о частых аллергических реакциях пациентов после введения стоматологических протезов появилась необходимость поиска подходящего материала. Титан сам по себе, не входящий в состав сплавов, является подходящим материалом для такого предназначения. Он показал хорошие результаты в качестве материала общего медицинского назначения и также, в последние десятилетия, в стоматологических имплантатах и хирургии. Его наиболее важные свойства включают высокую биосовместимость, низкую стоимость и высокую доступность вследствие широкой распространенности.

Некоторые свойства материала титана первоначально создавали трудности при обработке в стоматологических целях, но они были преодолены соответствующим образом подобранными способами.

Стоматологическое формование титана отливкой стало возможным благодаря развитию специальных отливающих систем и подходящих материалов опрессовки. Возможность облицовки керамикой - важное предварительное условие для широкого использования стоматологического материала, была достигнута только после создания низкоплавких керамических материалов, имеющих подходящие коэффициенты теплового расширения. Последующие клинические тесты подтвердили испытания *in vitro*, в которых потеря прочности сцепления определялась после циклических изменений температурной

нагрузки. Трудности увеличивал тот факт, что первоначальная прочность сцепления титанокерамических композиций в различных испытаниях механического разрушения оказалась ниже, чем для обычных металлокерамических систем.

Предполагалось, что часть неудачных облицовок титана керамикой, выявленная в клинических тестах, была связана с потерями адгезионной прочности, измеренной *in vitro*, в результате изменений температурной нагрузки (MOORMANN A., Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von neun Titan-Keramik-Verbundkombinationen in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen, Med.Diss., Berlin, 1993).

После создания предпочтительного способа отливки титана формованием увеличился диапазон применений титана в зубоврачебной практике. Его использовали в протезах и имплантатах, а также в эндостоматологии в качестве материала штифтов и для межзубного фиксирования. В ортопедической челюстной терапии с фиксированными инструментами и в консервативной зубоврачебной практике титановые материалы также используются для внутренних вставок, поверхностных вставок и, все более часто, для части коронок.

Идя навстречу эстетическим пожеланиям, важно, чтобы стоматологический протезирующий материал мог покрываться облицовкой в цвет зубов. Надежная керамическая облицовка является существенным условием для универсального применения протезного материала.

Основными компонентами стоматологических керамических материалов являются

- около 80% стекловидного полевого шпата ($6\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$)
- около 15-20% кварца (SiO_2) и
- около 0-10% глинистых материалов, например каолина.

Стекловидный полевой шпат служит флюсом и влияет на прозрачность керамики. Каолин, как и кварц, увеличивает прочность керамики, а кварц увеличивает также прозрачность.

Во время обжига зубная керамика расплавляется, добавленные оксиды SiO_2 и B_2O_3 образуют стекловидную матрицу, в которую включаются кристаллы лейцита (калий-алюминий силиката). Не полностью расплавленные компоненты находятся в виде фазы агломерата. Соответственно, обожженная стоматологическая металлокерамика состоит из стекла, агломератов и кристаллической фазы.

Из-за необходимости соответствия коэффициентов теплового расширения металла и керамики необходимо модифицировать кристаллическую фазу. Так как металлы имеют очень высокие коэффициенты теплового расширения по сравнению со стеклом, соотношение стекла к керамике (лейцита) в керамическом материале должно соответствовать соответствующему сплаву.

В связи с применением чистого титана для изготовления стоматологических протезов были созданы новые керамические материалы, специально приспособленные к требованиям титана.

По причине низкого коэффициента

теплового расширения по сравнению с обычными стоматологическими обжигаемыми сплавами, высокого сродства к кислороду и аллотропного превращения кристаллической решетки при 882,5°C было необходимо создать керамику, имеющую свойства, отличные от обычной керамики. По причине низких коэффициентов теплового расширения титана облицовка титановой основы обычными керамическими материалами приводила не только к растрескиванию, но и значительному по площади отслоению керамического слоя (LINDIGKEIT J.: Werkstoffkunde und Technologie, In: SIEBERT G.K.: Dentallegierungen in der zahnärztlichen Praxis, Hanser, Munich - Vienna 1989).

Коэффициент теплового расширения был приспособлен при уменьшении его значения на 30% путем увеличения содержания стекла, замены лейцита на муллит, силикат алюминия.

Температура спекания была снижена до от 150 до 200°C путем увеличения содержания оксида натрия (Na_2O) и уменьшения содержания оксида алюминия (Al_2O_3).

Высокое сродство к кислороду или тенденция к окислению потребовали применения специальных связующих веществ, которые предназначались для растворения или включения в них оксидов, уже присутствующих на поверхности титана и вследствие своей стекловидной структуры обеспечивали герметизацию от дальнейшего окисления.

Изменения, описанные в композиции титанокерамических облицовочных материалов, не влияли ни на их устойчивость к гидролизу, ни на прочность на изгиб.

Имеется относительно мало информации о точном механизме адгезии между обычными нагреваемыми сплавами и керамическими материалами и, соответственно, не имеется завершенной теории связывания между титаном и соответствующими керамическими облицовочными материалами. На этот предмет в существующей литературе имеются противоречивые точки зрения.

В дополнение к общему предположению, что механизмы, описанные в предшествующем разделе также включаются в связывание титана с керамикой, исследование также было нацелено на различные аспекты этих механизмов, в некоторых случаях очень специфические.

MOORMANN в своей диссертации (Med.Diss., Berlin 1993) начинал с предположения, что титанокерамическая адгезионная связь существует первоначально благодаря образованию промежуточного кристаллического окисленного слоя (возможно, состоящего главным образом из Ti_5Si_3 и оксидов, в частности в области поверхностного титанового слоя) в контактной зоне между титаном и керамикой. Из-за высокой активности титана даже после процесса обжига керамики указанная зона также подвергается химическим изменениям в смысле прогрессирующего охрупчивания кислородом поверхностного титанового слоя, который, как предполагал MOORMANN, вызывает разрушение связей.

В дополнение к усовершенствованию соответствующей титановой керамики, имеющей низкие температуры спекания и

низкие коэффициенты теплового расширения, отвечающей описанным выше требованиям, создавались специальные связующие вещества, которые благодаря своим восстанавливающим свойствам растворяли оксидный слой, имеющийся на поверхности титана, или включали в себя оксиды и действовали как герметик, который предназначен для предотвращения образования нового слоя оксида на поверхности раздела фаз металл-керамика во время процесса обжига.

Титан облицовывали керамикой в атмосфере защитного газа также с целью исключения образования оксидов титана во время обжига керамики.

Для предотвращения ослабления связи α -оболочки рекомендуется использовать герметизирующие материалы, предназначенные специально для стоматологического формования отливкой, чтобы избежать толстого слоя α -оболочки и для полного удаления этого слоя с поверхности для облицовки.

Для того чтобы полностью исключить α -оболочку и для получения заготовки без пустот, стоматологические заготовки можно получать из предварительно изготовленных титановых полуфабрикатных конструкций способом CAD-CAM или электроэрозией или комбинацией обоих способов.

Степень, в которой элементы, стабилизирующие α -фазу титана, влияют также на адгезионную связь между титаном и керамикой, была исследована MOORMANN с использованием титан-алюминиевого сплава (MOORMANN A.: Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von neun Titan-Keramik-Verbundkombinationen in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen Med.Diss, Berlin 1993).

POTTTHOF исследовал probond (про-связывающий) процесс применительно к титановым каркасам мостов (POTTTHOFF D.: Biegefestigkeits und Randspaltuntersuchung von metallkeramischen

Seitenzahnbrücken-Probondverfahren und konventionelles Verfahren, Zahnmed Diss, FU-Berlin 1994).

Возможность улучшения титанокерамической адгезионной связи путем механической обработки поверхности тонким шлифованием с помощью гранул различного размера (F80 и F220) и последующей струйной очисткой корундом (размер гранул 250 мкм) была исследована TESCH et al. (TESCH U.; PASSLER V.; MANN E.: Untersuchungen zum Titan-Keramik Verbund dentallabor XLI, 1/93, 71-74).

ECKMANN исследовал влияние механического удержания (удерживающие слои) или поверхностной титановой плазмы, покрывающей адгезионную связь между титаном и керамикой (ECKMANN St.: Untersuchungen zur Biegefestigkeit des Titan-Keramik-Verbundes bei

Brücken in Abhängigkeit von der **Oberflächenbearbeitung** sowie zur Passgenauigkeit Zahnmed Diss, Berlin 1994).

DERAND и HERO пытались улучшить адгезионное сцепление путем использования специального золотого связующего вещества.

DERAND T.; HERO H.: Bond strength of porcelain on cast versus wrought titanium Scand J.Dent.Res. 100, 184-188 (1992).

KRUSE и BAUMANN исследовали влияние варьирования температуры обжига на адгезионную прочность керамики на титане (KRUSE N.: Untersuchung zur Abscherfestigkeit des Titan-Keramik-Verbundes

bei **funf** Titankeramischen Systemen in **Abhängigkeit** verschiedener Aufbrenntemperaturen - Eine in-Vitro-Studie-, Zahnmed Diss, Berlin 1995; BAUMANN W.: Bruchmechanische Haftfestigkeitsbestimmung von Verblend-metall-Keramik auf Titan, Med.Diss, Aachen 1992).

Несмотря на большое число попыток улучшить титанокерамическое адгезионное сцепление, успех в получении эквивалентной надежности применительно к стоматологическим обжигаемым сплавам не был достигнут, что подтверждено различными клиническими продолжительными исследованиями.

Задача изобретения заключается в разработке способа получения титанокерамической адгезионной композитной системы и образующейся при этом титанокерамической композитной системы, и оно предназначено для улучшения адгезионной прочности чистого титана или титановых сплавов в случае определенной керамики на конструкции из чистого титана или титанового сплава.

Согласно изобретению улучшение получено за счет того, что ионы кремния вводятся в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава путем ионного легирования ионными пучками между атомами титана или атомами титанового сплава, посредством чего на поверхности конструкции в слое внедрения ионного легирования образуется титанокремниевый слой, и кристаллические неметаллические неорганические материалы термически наносятся на титанокремниевый слой, и между материалами образуется адгезионное сцепление.

Предпочтительно, чтобы ионы кремния включались в титанокремниевый слой в виде кремниевых агрегатов.

Преимущественно кристаллические неметаллические неорганические материалы состоят из стеклокерамических материалов, неоксидных керамических материалов или оксидных керамических материалов.

Используемый титановый сплав может представлять собой титано-ванадиево-алюминиевый сплав, имеющий следующий состав: Ti-6Al-4V.

Если необходимо, титановый сплав представляет собой титановый сплав, соответствующий специальным требованиям нанесения и возможному способу обработки.

Преимущественно легирование кремниевыми ионами поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава осуществляют при ионной дозе от 1×10^8 до 1×10^{18} атомов/см² и при энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

Предпочтительно легирование кремниевыми ионами поверхности

конструкции из чистого титана осуществляют при ионной дозе 9×10^{16} атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

Путем решения согласно изобретению достигается улучшение адгезионной прочности кристаллических, неметаллических неорганических материалов, используемых для чистого титана или титанового сплава.

В частности, упрощение сделано в цикле температурной нагрузки, следуя из продолжительного использования заготовок из них.

В предпочтительном выполнении изобретения для применения в стоматологических протезах ионы кремния вводятся в поверхность конструкции из чистого титана путем ионного легирования пучками ионов между атомами титана, в результате чего образуется титанокремниевый слой в поверхности конструкции в слое внедрения ионного легирования, и стоматологическая керамика для облицовки титана обжигается на титанокремниевом слое.

Ионная доза от 1×10^{12} до 1×10^{18} атомов/см² и энергия ионов от 30 до 400 КэВ особенно подходит для легирования кремниевыми ионами поверхности конструкции из чистого титана.

Предпочтительно легирование кремниевыми ионами поверхности конструкции чистого титана осуществляют при ионной дозе 3×10^{17} атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

В соответствии с проведенными экспериментами чистый титан может иметь следующий состав, мас. %:

$O_{\text{макс}}$ - 0,12

$N_{\text{макс}}$ - 0,05

$C_{\text{макс}}$ - 0,06

$H_{\text{макс}}$ - 0,013

Ti - Остальное

Установлено, что является особенно предпочтительным, если перед ионным легированием поверхности конструкции из чистого титана поверхностный слой оксида титана будет удален механической обработкой и в дальнейшем поверхности будет придана шероховатость в атмосфере защитного газа путем шлифования монокристаллическим кремнием ($Si_{\text{мон}}$), имеющим размер ячеек от 50 до 300 мкм.

Альтернативно после удаления слоя оксида титана с поверхности конструкции из чистого титана поверхности придают шероховатость путем струйной очистки корундом ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), имеющим размер частиц 50-250 мкм.

Путем решения согласно изобретению перед ионным легированием конструкцию из чистого титана полностью формуют в виде базовой детали зубного протеза и, не считая обжига стоматологической керамики, не проводится никакой дополнительной обработки конструкции после образования на поверхности конструкции титанокремниевом слое.

В предпочтительном выполнении титанокремниевый слой образуется на всей поверхности конструкции из чистого титана, сформованной отливкой в виде базовой детали зубного протеза, и стоматологическая керамика для облицовки титана обжигается на отдельных частях конструкции,

стоматологическая керамика обжигается, по крайней мере, на тех частях базовой детали стоматологического протеза, которая образует область зубов и область контакта со слизистой оболочкой губ.

Это снижает стоимость производства титанокерамического композита для стоматологических протезов. Это также препятствует выходу ионов титана из конструкции из чистого титана в полость рта.

Преимущественно стоматологическая керамика для облицовки титана обжигается на титанокремниевом слое в четыре стадии обжига

- 1-ая стадия: связующий и/или промывочный обжигаемый материал;
- 2-ая стадия: обжиг основного материала;
- 3-ья стадия: обжиг дентина;
- 4-ая стадия: обжиг глянца.

Таким путем стоматологическая керамика может быть образована на титанокремниевом слое, полученном на поверхности обычным путем согласно инструкциям производителя. Не имеется необходимости изменять способ обжига.

В другом предпочтительном выполнении изобретения для применения при высокотемпературном интервале от 600 до 3600°C ионы кремния вводятся в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава путем ионного легирования пучками ионов между атомами титана или атомами титанового сплава, в результате чего образуется титанокремниевый слой на поверхности конструкции в слое внедрения ионного легирования, и кристаллические неметаллические неорганические материалы термически наносятся на титанокремниевый слой, и между материалами образуется адгезионная связь.

Преимущественно ионы кремния вводятся в титанокремниевый слой в виде кремниевых агрегатов.

Кристаллические неметаллические неорганические материалы могут состоять из стеклокерамических материалов, неоксидных керамических материалов и оксидных керамических материалов.

Преимущественно легирование кремниевыми ионами поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава осуществляют при ионной дозе от 1×10^8 до 1×10^{18} атомов/см² и энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

Является возможным легирование кремниевыми ионами поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава при ионной дозе 9×10^{16} атомов/см² и энергии ионов 150 КэВ.

Предпочтительно перед ионным легированием конструкцию из чистого титана или титанового сплава изготавливают в виде заготовки для применения в высокотемпературном диапазоне от 600 до 3600°C и, не считая термического нанесения кристаллического неметаллического неорганического материала, дополнительную обработку конструкции после образования титанокремниевый слой не проводят.

Заготовка может использоваться в моторах и энергоблоках транспортных средств и для воздушных и космических перелетов.

Согласно другому отличительному признаку изобретение относится к

титанокерамической адгезионной композитной системе, у которой поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава изготовлена в виде титанокремниевый слой, ионы кремния введены путем ионного легирования между атомами титана или атомами титанового сплава, а кристаллический неметаллический неорганический материал термически осаждают на титанокремниевый слой.

Ионы кремния для получения титанокремниевый слой предпочтительно вводят в поверхность конструкции чистого титана или титанового сплава при ионной дозе от 1×10^8 до 1×10^{18}

атомов/см² и при энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

Ионы кремния предпочтительно вводят в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава при ионной дозе 9×10^{16} атомов/см² и энергии ионов 150 КэВ.

Титанокерамическая адгезивная композитная система согласно изобретению может быть предназначена для стоматологического протеза, у которого поверхность конструкции из чистого титана выполнена в виде титанокремниевый слой, ионы кремния вводят путем ионного легирования между атомами чистого титана и при этом стоматологическую керамику для облицовки титана обжигают на титанокремниевый слой.

Ионы кремния для образования титанокремниевый слой предпочтительно вводят в поверхность конструкции из чистого титана при ионной дозе кремниевых ионов от 1×10^{12} до 1×10^{18} атомов/см² и энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

Ионы кремния для образования титанокремниевый слой можно вводить в поверхность конструкции из чистого титана при ионной дозе 3×10^{17} атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

Если требуется, чистый титан имеет следующий состав, мас. %:

O_{макс.} - 0,12

N_{макс.} - 0,05

C_{макс.} - 0,06

H_{макс.} - 0,013

Ti - Остальное

Конструкцию из чистого титана перед превращением ее поверхности в титанокремниевый слой, преимущественно полностью изготавливают в виде базовой детали стоматологического протеза и после образования титанокремниевый слой на нее наносят стоматологическую керамику путем обжига за одну технологическую операцию обработки.

В предпочтительном выполнении титанокерамической адгезивной композитной системы титанокремниевый слой образуют по всей поверхности конструкции из чистого титана, выполненной в виде базовой детали стоматологического протеза, и стоматологическую керамику, предназначенную для облицовки титана, обжигают на отдельных частях поверхности, стоматологическую керамику обжигают, по меньшей мере, на тех частях базовой детали стоматологического протеза, которые образуют область зубов и область контакта со слизистой оболочкой губ.

Согласно другому отличительному

признаку изобретения титанокерамическая адгезивная композитная система сконструирована так, что для применения в высокотемпературном диапазоне от 600 до 3600°C поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава выполнена в виде титанокремниевых слоев, ионы кремния введены путем ионного легирования между атомами титана или атомами титанового сплава и в которой кристаллический неметаллический неорганический материал термически осаждают на титанокремниевом слое.

Ионы кремния могут вводиться в титанокремниевый слой в виде кремниевых агрегатов.

Преимущественно кристаллические неметаллические неорганические материалы состоят из стеклокерамических материалов, неоксидных керамических материалов и оксидных керамических материалов.

Легирование кремниевыми ионами поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава можно осуществлять при ионной дозе от 1×10^8 до 1×10^{18} атомов/см² и энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

Легирование кремниевыми ионами поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава предпочтительно проводить при ионной дозе 9×10^{16} атомов/см² и энергии ионов 150 КэВ.

Является предпочтительным выполнить конструкцию из чистого титана или титанового сплава и перед ионным легированием изготовить конструкцию в виде заготовки для применения в высокотемпературном диапазоне от 600 до 3600°C и, не считая термического нанесения кристаллического неметаллического неорганического материала, не проводить дополнительной обработки конструкции после образования титанокремниевых слоев на поверхности конструкции.

Заготовку можно применять при конструировании моторов и энергоблоков транспортных средств и для воздушных и космических перелетов.

Ниже изобретение поясняется более подробно со ссылкой на примеры выполнения и фигуры чертежей.

На фиг. 1 схематически показано изменение поверхности путем ионного легирования;

фиг. 2 - графическое изображение средних значений в МПа прочности связи соединения между титаном, обработанным $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и TIBOND;

фиг. 3 - графическое изображение средних значений в МПа прочности связи соединения между титаном, обработанным $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и VITA TITANKERAMIK;

фиг. 4 - графическое изображение средних значений прочности связи соединения между титаном, не обработанным $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и TIBOND;

фиг. 5 - графическое изображение средних значений в МПа прочности связи соединения между титаном, не обработанным $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и VITA TITANKERAMIK;

фиг. 6 - размещение точек измерения в анализе EDAX;

фиг. 7 - фотография СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) комбинации между титаном, обработанным $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и TIBOND,

ТС, 512 кратность увеличения 3300:1 при ионном легировании;

фиг. 8 - фотография СЭМ комбинации: обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ титан/TIBOND, ТС, кратность увеличения 3200:1 без ионного легирования;

фиг. 9 - фотография СЭМ комбинации: обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ титан /VITA TITANKERAMIK, ТС, кратность увеличения 3200:1 при ионном легировании;

фиг. 10 - фотография СЭМ комбинации: обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ титан/VITA TITANKERAMIK, ТС, кратность увеличения 3200:1 без ионного легирования;

фиг. 11 - фотография СЭМ комбинации: не обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ титан /TIBOND, ТС, кратность увеличения: 2000:1 при ионном легировании;

фиг. 12 - фотография СЭМ комбинации: не обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ титан /TIBOND, ТС, кратность увеличения 2000:1 без ионного легирования;

фиг. 13 - фотография СЭМ комбинации: не обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ титан /VITA TITANKERAMIK, ТС, кратность увеличения 2000:1 при ионном легировании;

фиг. 14 - фотография СЭМ комбинации: не обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ титан /VITA TITANKERAMIK, ТС, кратность увеличения 2000:1 без ионного легирования.

Фиг. 1 иллюстрирует обработку титана путем ионного легирования. Во время ионного легирования ион высокой энергии воздействует на твердое вещество и приводит к различным взаимодействиям с атомами на поверхности. "Титан" далее означает чистый титан или титановый сплав.

В результате соударения между падающими ионами и электронами и ядрами атомов в бомбардируемом материале, ионы изменяют свою орбиту и описывают полигональную орбиту, и приходят в состояние покоя при статистическом распределении вследствие потери кинетической энергии.

В способе для получения титанокерамической адгезивной композитной системы во время ионного легирования ионы кремния 4 вводятся в зону внедрения между атомами титана 5 путем бомбардировки пучком ионов 3 поверхности 1 титановой конструкции. На фиг. 1 ионы кремния 4 показаны черным, а атомы титана 5 - белым. Результатом является титанокремниевый слой 2. Образование титанокремниевых слоев 2, однако, зависит от массы ионов кремния 4 и атомов титана 5 и от параметров легирования, то есть энергии ионов и ионной дозы.

Легирование ионами кремния 4 поверхности 1 титановой конструкции происходит при ионной дозе от 1×10^8 до 1×10^{18} атомов/см² и при энергии ионов от 30 до 400 КэВ. Является выгодным работать при ионной дозе 9×10^{16} атомов/см² и энергии ионов 150 КэВ.

Титанокремниевый слой 2, добавленный как слой постороннего элемента путем легирования титановой поверхности, не образует дополнительного слоя на указанной поверхности и, следовательно, не происходит изменения формы или точности подгонки заготовки, изготовленной из титанокерамической адгезивной композитной

системы.

При введении ионов кремния 4 также не происходит изменения физических или химических свойств заготовки в целом. Напротив, только титанокерамическая контактная зона подвергается желаемым модификациям. Говоря химически, ионное легирование представляет собой "не равновесный процесс", то есть введение постороннего элемента не подвержено каким-либо термодинамическим ограничениям за счет равновесной растворимости или скоростей атомной диффузии. Таким образом, обычно нерастворимые элементы могут быть смешаны путем данного процесса и, в отношении выбранного иона кремния 4, получаемые концентрации намного больше, чем соответствующие его растворимости (менее 1 ат. % в титане).

Концентрация кремния, достаточная для пассивации поверхности 1 титана, может быть получена ионным легированием. Преимущественно здесь также ионы кремния вводятся в титанокремниевый слой 2 в форме кремниевых агрегатов.

Температура твердой титановой конструкции во время ионного легирования является контролируемой и может поддерживаться ниже 100 °С, таким образом исключаются термические воздействия, которые могут отрицательно сказываться на заготовках с высокой точностью подгонки за счет возможных аллотропных превращений из α -кристаллов в β -кристаллы в конструкции титан-элемент.

Титанокремниевый слой 2, образованный путем ионного легирования, имеет высокую адгезионную прочность. Является возможным "заморозить" конечное химическое соединение, так как на него в значительной мере не влияют термодинамические законы.

Кристаллические, неметаллические материалы могут термически наноситься на полученную таким образом титановую поверхность 1, образуя при этом адгезионное сцепление.

Подходящими являются следующие кристаллические неметаллические неорганические материалы: стеклокерамические материалы, неоксидные керамические материалы или оксидные керамические материалы. Эти материалы могут наноситься на поверхность 1 титановой конструкции, т.е. из чистого титана или титанового сплава, полученной путем введения ионов кремния 4, и имеют намного большую адгезионную прочность, чем при нанесении на необработанные конструкции. Это подробнее будет объяснено далее, с использованием в качестве примера титанокерамической адгезионной композитной системы согласно изобретению.

Одним из подходящих титановых сплавов является титано-ванадиево-алюминиевый сплав, имеющий следующий состав: Ti-6Al-4V.

Предполагается, что используемый титановый сплав соответствует определенным требованиям нанесения и возможным способам обработки. Титанокерамическая адгезионная композитная система образует поверхность 1 конструкции, которая уже имеет форму готовой к употреблению заготовки. Это возможно потому, что, как уже описано, на

титановую поверхность 1 не наносится никаких дополнительных слоев и температура базовой титановой конструкции поддерживается ниже 100 °С во время ионного легирования, так что при нагреве не может происходить деформация.

Испытания показали, что титанокерамическая адгезионная композитная система особенно подходит для применения в стоматологических протезах.

В способе получения титанокерамической адгезионной композитной системы для применения в стоматологическом протезе ионы кремния 4 вводятся между ионами титана 5 в поверхность 1 конструкции из чистого титана путем легирования пучками ионов 3, в результате чего на поверхности 1 конструкции в слое внедрения образуется титанокремниевый слой 2 ионного легирования.

Применение чистого титана необходимо по медицинским стоматологическим причинам.

Стоматологический керамический материал, особенно изобретенный для титановой подложки, обжигают на полученной таким образом титановой поверхности 1 в соответствии с инструкциями производителя.

Необходимо осуществлять четыре основные стадии обжига для получения титанокерамической адгезионной композитной системы для стоматологического протеза. Стадиями обжига являются

1-я стадия: связующий и/или промывочный обжигаемый материал;

2-я стадия: обжиг основного материала;

3-я стадия: обжиг дентина;

4-я стадия: обжиг глянца.

Другие стадии обжига, такие как обжиг эстетической окраски, являются необязательными.

Далее представлено несколько примеров экспериментальной методики и результаты получения титанокерамической адгезионной композитной системы для стоматологического протеза.

Пример 1. Получение титана

В настоящих испытаниях использовали титан, не представляющий собой сплава, Ti 2, как показано в табл.1.

Физические свойства титана, не являющегося сплавом, даны в табл.2.

В испытании на срез SCHMITZ-SCHULMEYER использовали цельный, не являющийся сплавом Ti 2 в виде удлиненных кубоидов с длинами краев 5,9x5,9x1000 мм.

Кубы с размерами 5,9x5,9 мм вырезали из таких кубоидов. Решающим преимуществом в данном испытании является то, что были получены заготовки с поверхностью, не имеющей пустот и α -кристаллов. Этот способ исключает трудность определенного удаления такого слоя и возможного образования неоднобразной пространственной стабильности образцов для испытаний.

Поверхность для облицовки керамикой подвергали поверхностной обработке двумя различными способами.

Во-первых, для удаления поверхностного слоя оксида титана поверхность обрабатывали на станке фрезой до определенной толщины материала. Затем половине образцов для испытаний придавали шероховатость корундом с размером гранул

250 мкм. Такой размер гранул представляет верхнюю границу диапазона от 50 до 250 мкм.

Дальнейшие испытания показали, что после удаления поверхностного слоя из оксида титана, придание поверхности шероховатости может быть проведено шлифовальным монокристаллическим кремнием Si_{mon} с размером ячейки от 50 до 300 мкм в атмосфере защитного газа.

Придание шероховатости поверхности 1 и сопутствующее увеличение титанокерамической адгезионной поверхности и увеличение механической адгезии не осуществлялось для другой половины образцов во время испытаний. Цель такой контрольной партии заключалась в определении, будет ли увеличиваться путем ионного легирования прочность химической адгезии керамической грунтовки.

После четвертичасового "покоя" для пассивации титановой поверхности ее очищали с помощью струйного парочистителя.

Пример 2: Изменение поверхности путем ионного легирования

Две партии, полученные различными способами обработки поверхности, разделили пополам и половину подвергли ионному легированию. Оборудование для легирования представляло собой LINEAR ION IMPLANTER LION 6000, изготовленный Messrs LEYBOLD AG из Напау.

Осуществляли ионное легирование ионами кремния 4, предполагалось, что зона внедрения между атомами титана 4 и ионами кремния 4 возникает на поверхности 1 заготовок. Конечный титанокремниевый слой 2 благодаря своим химическим свойствам блокировал реакции на титановой поверхности 1 (фиг.1).

Ионная доза составила 3×10^{17} атомов/см², и энергия ионов составляла 150 КэВ.

Предпочтительный диапазон составлял для ионной дозы между 1×10^{12} и 1×10^{18} атомов/см² и от 30 до 400 КэВ для энергии ионов.

Образцы для испытаний, не подвергнутые легированию кремнием, служили в качестве контрольной партии для испытания воздействия ионного легирования на титанокерамическую адгезионную связь.

Пример 3: Использованная титановая керамика

Для облицовки образцов для испытаний использовали следующую специальную титановую керамику: VITA TITANKERAMIK, производимая Messrs VITA ZAHNFABRIK/Bad S skihgen, и TIBOND, производимый Messrs DE TREY/DENTSPLY/Dreieich.

В табл. 3 приведен состав "VITA TITANKERAMIK" титанового керамического материала в % мас.

В табл.4 приведены параметры обжига, как указано Messrs VITA ZAHNFABRIK, Bad S skihgen в инструкциях производителя и как использовано во время циклов обжига.

В табл.5 показан состав "TIBOND" титанокерамического материала.

В табл.6 приведены параметры обжига. Как указано Messrs DE TREY DENTSPLY/Dreieich в инструкциях для применения и как использовали во время стадий обжига.

Пример 4: Испытание прочности связи

Адгезионная прочность керамической облицовки на титановых основах была исследована в испытаниях механического разрушения для определения прочности сцепления, которое при условии преимущественно точного воспроизведения условий получения образцов для испытаний, давало минимальный разброс в результатах с минимальными техническими затратами.

В дополнение, размещение образцов для испытаний и испытательный стенд должны быть достаточными для получения точных количественных оценок прочности сцепления или адгезионной прочности. Испытание на срез по SCHMITZ-SCHULMEYER отвечает этим требованиям и также, за счет экспериментальной установки и способа, дает точную информацию о фактической адгезионной прочности между металлом и керамикой в их технических аспектах, исключая вредные воздействия, например радиальные напряжения и крутящие моменты в керамической облицовке, и пластичную или упругую деформацию внутри металлических каркасов.

В экспериментах была использована модифицированная версия испытания на срез по SCHMITZ-SCHULMEYER.

Как уже объяснялось, образцы для испытания на срез по SCHMITZ-SCHULMEYER имели форму кубов с длиной краев 5,9 мм. Титановые образцы облицовывали керамическим материалом на одной поверхности куба, причем половину поверхности покрывали керамикой, а вторую половину поверхности оставляли свободной.

В противоположность поверхностно-шлифованному зубилу при нагрузке по SCHMITZ-SCHULMEYER зубило под давлением, действующего под углом 45°. Вследствие его формы точка приложения силы зубила нагрузки могла без труда располагаться воспроизводимым способом очень близко (<1 мм) от переходного слоя от керамики к металлу. Этот способ сводил к минимуму крутящий момент, который нельзя было исключить, и предотвращал от случайного расположения зубила нагрузки достаточно далеко от промежуточного слоя связующее вещество/основной материал, когда на измеряемые результаты влияет адгезионная прочность между связующим веществом и основным материалом или их прочность на изгиб.

Кубы, облицованные керамикой, фиксировали в специальных срезающих инструментах и испытывали в устройстве для тестирования на механическое давление или на изгиб, в любой момент было возможно передвигать образцы для испытаний в ту же самую позицию относительно нагрузочного зубила. Нагрузочное зубило помещали очень близко от края металла, и керамический материал сдвигали зубилом со скоростью поступательного движения 1,0 мм/мин, до тех пор пока основной материал полностью не сдвигался.

Пример 5: Изображение СЭМ в отраженных лучах и полуколичественный EDAX-анализ

Изображение СЭМ в отраженных лучах и полуколичественный анализ EDAX предварительно обработанных образцов для испытаний проводили в типичных местах

связи.

На фиг.6 показано расположение точек измерения при анализе EDAX. Точка 6 находится примерно на 2 мкм внутри титановой конструкции, а точка 7 находится на видимой титанокерамической промежуточной зоне. Точки 8, 9 находятся на глубине 2 мкм и 5 мкм керамического и связующего материала соответственно. Область вокруг титанокерамической контактной зоны была дополнительно исследована на присутствие каверн с высоким содержанием алюминия. Результаты местных тестов EDAX на частичных изображениях СЭМ с использованием

полученных отраженных электронных изображений сравнивали с результатами по адгезионной прочности испытания на срез.

Пример 6. Получение образцов для испытания на срез по SCHMITZ-SCHULMEYER

Образцы для испытаний в соответствии с их предварительной обработкой или поверхностными требованиями разделили на две серии экспериментов, которые могут быть разделены на две главные группы для сравнения, то есть ион-легированные и не ион-легированный титан (таблица 7).

Вакуумная керамическая печь VACUMAT 300, изготовленная Messrs VITA, использовалась для получения керамической облицовки. Керамическая печь является микропроцессорконтролируемой, свободно программируемой и полностью автоматической и позволяет осуществлять на практике все параметры обжига, отмеченные в табл. 4-6.

После очистки поверхности образцов для испытаний струйным пароочистителем наносили керамические материалы и обжигали их в соответствии с инструкциями производителя в четыре стадии обжига для каждого образца

1-я стадия: связующий и/или промывочный обжигаемый материал;

2-я стадия: обжиг основного материала;

3-я стадия: обжиг дентина;

4-я стадия: обжиг глянца.

Образцы для испытаний на срез хранили при двух различных условиях:

- Половину образцов для испытаний тестировали при обычных условиях согласно DIN 50014-23/50-2 после хранения в сухих условиях (TR) в течение 24 часов.

- Другую половину образцов после керамической облицовки подвергли искусственному старению посредством 5000 циклических изменений температурной нагрузки (термоциклирование, TC) на водяной бане. Различие в температуре составляло 50 °C (+5°C ← → +55°C), время выдержки при каждой температурной стадии составляло 60 секунд, а время перехода составляло 5 секунд. Сразу же после искусственного старения провели испытание на адгезионную прочность.

Для каждой серии готовили 12 образцов для испытаний и выбирали из них, когда требовалось, случайной выборкой 10 образцов.

Пример 7: Получение образцов для анализа СЭМ-EDAX

Для анализа СЭМ-EDAX готовили пластины с размерами 5x10x3 мм.

Пластины распределяли на каждую

испытуемую серию и подвергали обработке поверхности в соответствии с требуемыми условиями обработки, облицовке керамикой и хранению, т.е. сухому хранению и термоциклированию.

5 Затем образцы для испытаний вставляли в синтетический пластик на основе полиэфира AKEMI-TRANSPARENT, изготовленный Messrs JEAN WIRTZ. После отверждения их охлаждали в достаточной степени и распиливали через центр вдоль 10 мм края испытуемой пластины.

10 В следующей операции образцы обрабатывали механически на шлифовальных кругах 25 см диаметра и с различным размером гранул (400 мкм, 600 мкм, 1000 мкм, 1200 мкм) на шлифовальном станке (тип TF 250 от Messrs JEAN WIRTZ). Окончательная тонкая полировка осуществлялась с использованием DIAPAST, алмазной полировочной пасты, имеющей размер гранул 6 и 3 мкм, и алмазного смазочного агента DIALUB SW, изготовленного Messrs JEAN WIRTZ.

15 Полученные таким образом образцы делали проводящими для исследования СЭМ путем металлизации их напылением в приборе типа SCD 040 от Messrs BALZERS UNION.

20 Исследования сканирующей электронной микроскопией проводили на электронном микроскопе 150 MK2, изготовленном Messrs CAMBRIDGE-STEREON.

25 Пример 8: Испытание на срез

30 Испытание на срез по SCHMITZ-SCHULMEYER осуществляли на универсальном испытательном устройстве 1435 ZWICK. Использовали измерительное устройство давления 1000 Н. Образцы зажимали в тисках в зажимном приспособлении срезающего инструмента, всегда в одинаковом положении относительно зубила нагрузки. Зубило нагрузки подвели к керамической поверхности, и керамику сдвигали со скоростью поступательного движения 1 мм/мин, до тех пор пока она полностью не срезалась.

35 Силы, необходимые для срезания керамики, измеряли в ньютонах и регистрировали на миллиметровой бумаге в ленточном самописце. Касательное напряжение рассчитывалось из измерения прилагаемой силы и поверхностной площади керамической облицовки. После испытания на срез, соответственно, поверхностную площадь измеряли с помощью стереомикроскопа, оборудованного окулярным микрометром. Касательное напряжение, служившее мерой адгезионной прочности, представляет собой силу, деленную на площадь поверхности согласно формуле

50

$$\text{Касательное напряжение} \frac{n}{\text{мм}^2} = \frac{\text{Сила } F(n)}{\text{Площадь } \langle \text{мм}^2 \rangle}$$

60 Касательное напряжение в МПа (мегапаскалях) определяли с использованием компьютера, непосредственно соединенного с универсальным испытательным устройством ZWICK.

Пример 9: Результаты испытания на срез по SCHMITZ-SCHULMEYER

Тест 9.1: обработанный α -Al₂O₃ титан/ TIBOND

В табл. 8 даны абсолютные значения

индивидуальных измерений на образцах для испытаний для

Керамический материал: TIBOND

Титановая поверхность:

обработанная α -Al₂O₃, ион-легированная

В табл. 9 даны абсолютные значения индивидуальных измерений на образцах для испытаний для

Керамический материал: TIBOND

Титановая поверхность:

обработанная α -Al₂O₃, не ион-легированная.

В завершение, графическое изображение на фиг. 2 дает общую картину средних значений для композитной системы между титаном, обработанным α -Al₂O₃, и титанокерамическим материалом TIBOND, включая сравнение между ион-легированной и не ион-легированной поверхностями в зависимости от условий хранения.

Среднее значение для адгезионной прочности серии ион-легированных образцов составляло 18 МПа после сухого хранения и снижалось до 17,7 МПа после термоциклирования. В противоположность этому адгезионная прочность для контрольной серии без ионного легирования снижалась от 13 МПа до 12,2 МПа.

Процентное уменьшение адгезионной прочности после ионного легирования составляло 1,7%, что существенно меньше, чем потеря в 6,2% в адгезионной прочности в отсутствие ионного легирования.

Прямое сравнение между ион-легированной и не ион-легированной сериями при аналогичных условиях хранения показало увеличение адгезионной прочности после ионного легирования в 27,8% после сухого хранения и 31,1% после термоциклирования.

Обработанный α -Al₂O₃ титан/ VITA TITANKERAMIK

В табл. 10 приведены абсолютные значения индивидуальных измерений на образцах для испытаний для

Керамический материал: VITA

TITANKERAMIK

Титановая поверхность:

обработанная α -Al₂O₃, ион-легированная.

В табл. 11 приведены абсолютные значения индивидуальных измерений на образцах для испытаний для

Керамический материал: VITA

TITANKERAMIK

Титановая поверхность:

обработанная α -Al₂O₃, не ион-легированная.

Графическое изображение на фиг.3 дает общий вид средних значений прочности связи в МПа, основанный на измеренных значениях.

Значение для ион-легированного титана составляло 22 МПа после сухого хранения и 21,7 МПа после термоциклирования.

Значение для титана, не легированного ионами, составляло 23,9 МПа после сухого хранения и 18,2 МПа после термоциклирования.

Сравнение между процентными уменьшениями в адгезионной прочности дает значение в 1,4% для ион-легированной серии по сравнению с 17,3% для не ион-легированной титановой поверхности. Сравнение при аналогичных условиях хранения дает различающиеся результаты.

При сухом хранении адгезионная прочность ион-легированной серии была на

7,9% ниже, чем для не легированной серии. После термоциклирования значение для не легированной серии составляло на 16,1% ниже, чем для ион-легированного титана.

Тест 9.3: не обработанный α -Al₂O₃ титан/ TIBOND

В табл. 12 даны абсолютные значения индивидуальных измерений на образцах для испытаний для

Керамический материал: TIBOND

Титановая поверхность: не

обработанная α -Al₂O₃, ион-легированная

В табл.13 даны абсолютные значения индивидуальных измерений на образцах для испытаний для

Керамический материал: TIBOND

Титановая поверхность: не

обработанная α -Al₂O₃, не ион-легированная

Графическое изображение на фиг.4 представляет общий вид средних значений прочности связывания в МПа, основанный на результатах измерений, приведенных в табл.12 и 13.

В этих образцах для испытаний титан, модифицированный ионным легированием, имел адгезионную прочность в 12,3 МПа после сухого хранения, увеличивающуюся до 12,4 МПа после термоциклирования.

Без ионного легирования значения составляли 9,8 МПа для сухого хранения и 8,6 МПа после термоциклирования.

Сравнение между изменением в адгезионной прочности при ионном легировании и без ионного легирования при модификации показывает легкое увеличение в 0,8% в сравнении с потерей в 12,2% без модификации.

При сухом хранении значение для не ион-легированного титана было на 20,3 ниже чем для ионного легирования. Процентное сравнение после термоциклирования дает значение на 30,7% ниже для не ион-легированного титана по сравнению с ион-легированным титаном.

Тест 9.4: не обработанный α -Al₂O₃ титан/ VITA TITANKERAMIK

В табл. 14 приведены абсолютные значения индивидуальных измерений на образцах для испытаний для

Керамический материал: VITA

TITANKERAMIK

Титановая поверхность: не

обработанная α -Al₂O₃, ион-легированная.

В табл. 15 приведены абсолютные значения индивидуальных измерений на образцах для испытаний для

Керамический материал: VITA

TITANKERAMIK

Титановая поверхность: не

обработанная α -Al₂O₃, не ион-легированная

Графическое изображение на фиг.5 представляет собой общий вид средних значений прочности связи в МПа, основанный на данных измерений, представленных в табл.14 и 15.

Адгезионная прочность ион-легированных образцов (20,9 МПа после термоциклирования) была на 39% выше значения (15 МПа) после термоциклирования. Адгезионная прочность не модифицированной контрольной серии составляла 17 МПа после сухого хранения и уменьшалась на 10,6% до 15,2 МПа после термоциклирования.

После хранения в сухих условиях значения

для титана, модифицированного ионным пучком, было на 11,8% ниже значения для немодифицированного титана. После термоциклирования ситуация менялась наоборот, и значения не модифицированной серии были на 27,3% ниже значений для модифицированного ряда.

Пример 10: Результаты исследований EDAX и СЭМ

Размещение точек измерений в EDAX анализе показано на фиг.6 и уже описано в примере 5, "изображение СЭМ в отраженных лучах и полуколичественный анализ EDAX". Фотографии СЭМ, как следует из фиг.7-14, показывают превращение или контактную зону между титаном и керамикой при кратности увеличения 2000, 3200 и 3300. Титан проявляется как неструктурированная светло-серая поверхность. В противоположность этому керамическая стеклянная матрица имеет более темный бледно-голубой цвет. Оксиды металлов являются узнаваемыми по их цвету, от темно-серого до антрацитного. Включения высокой плотности ионов тяжелых металлов проявляются светлыми до белого. Результаты показаны со ссылкой на термоциклированные образцы для испытаний, и в следующих таблицах цифры приведены для большинства важных элементов (Ti, Si, Al). Прямое сравнение между образцами для испытаний, модифицированными ионным легированием кремнием, и немодифицированными образцами для испытаний при такой же механической поверхностной обработке и таких же керамических облицовочных материалах дают яркое представление об изменениях в титанокерамической контактной зоне, вызванных модификацией.

Содержание, указанное как "остальное" в следующих таблицах, относится к элементам, которые не могут быть идентифицированы способом EDAX.

Испытание 10.1: Титан, обработанный α -Al₂O₃/TIBOND, TC

На фиг. 7 и 8 представлены фотографии СЭМ комбинации: обработанный α -Al₂O₃ титан/ TIBOND, с термоциклированием TC.

На фиг.7 и 8 показана поверхность титана, которой придана шероховатость путем струйной очистки корундом, с хорошей взаимоблокировкой между металлом и керамикой, показывающей хорошее смачивание поверхности титана связующим. Связующее для ион-легированных образцов для испытаний имело низкую пористость.

Без ионного легирования (фиг.8) на титановой поверхности появляются четко видимые чешуйчатые кристаллические промежуточные слои с шириной около 6 мкм, тогда как кристаллические чешуйки практически не образуются после ионного легирования (фиг. 7). В измеренной точке 8 концентрации титана и кремния без ионного легирования были соответственно высокими. На фиг.7 и 8 показаны каверны, в которых измеренные концентрации алюминия являются высокими (32% для ионного легирования и 92,2% без ионного легирования).

Измеренные процентные концентрации указанных элементов приведены в табл. 16.

Испытание 10.2: Титан, обработанный α -Al₂O₃/VITA TITANKERAMIK,

TC

Фотографии СЭМ показаны на фиг.9 и 10

Поверхность титана, которой придана шероховатость струйной очисткой корундом, показала хорошую смачиваемость между связующим веществом и титаном, как и в соответствующей серии с TIBOND для сравнения. Чешуйчато-кристаллический промежуточный слой ясно виден в случае образцов для испытаний, не легированных кремнием (фиг.10), тогда как контактная зона, подвергнутая ионному легированию, не имеет каких-либо сравнимых образований (фиг.9). Анализ EDAX подтвердил оптическое внедрение, распределение элементов в точке измерения 8 (фиг. 6) является особенно важным. Концентрация титана в этом месте значительно ниже после ионного легирования, чем без ионного легирования. При такой комбинации титана, керамики и механической поверхностной обработки все еще имеются видимые каверны с высокой концентрацией алюминия, 66,4% без ионного легирования и 71% при ионном легировании.

В табл.17 приведены измеренные значения

Испытание 10.3: Титан, не обработанный α -Al₂O₃/TIBOND, TC

Фотографии СЭМ показаны на фиг.11 и 12. Металлическая поверхность гладкая, сопоставимая с образцами для испытаний после струйной очистки корундом. Не имеется влияния на смачивание связующим.

Не модифицированная ионным пучком титанокерамическая контактная зона имеет явные чешуйчато-кристаллические образования, проходящие достаточно глубоко в слой связующего. При измерении в точке 8 при отсутствии ионного легирования анализ EDAX показал очень высокую концентрацию титана при низкой концентрации кремния. В противоположность образцам для испытаний, обработанным α -Al₂O₃, концентрация неидентифицируемых остаточных элементов на краю титана(точка измерения 7) ниже.

Испытание 10.4: Титан, не обработанный α -Al₂O₃/VITA TITANKERAMIK, TC

Фотографии показаны СЭМ на фиг.13 и 14

Заметные различия также видны для этой титанокерамической адгезионной связи. В соответствии с предшествующими наблюдениями связующий слой на титане, не обработанном путем бомбардировки ионами, имеет кристаллические образования, отличающиеся зернистым внешним видом. В этом случае эти структуры также простираются вглубь всего связующего слоя и имеют высокую долю титана (12%) при измерении в точке 8. В противоположность этому в случае с ион-легированным титаном связующий слой гомогенный и не структурированный. Соответственно, только 1,2% титана было обнаружено в металле на глубине 2 мкм (точка измерения 8).

В этом случае концентрация остальных элементов, измеренная в точке 7, также была ниже, чем для поверхностей, обработанных α -Al₂O₃. Как и для всех других титанокерамических адгезионных связей целостность контактной зоны хорошая, и металлическая поверхность полностью смачивается связующим.

Заключение

Как показали результаты предшествующих испытаний, потеря адгезионной прочности, особенно при изменяющейся циклической температурной нагрузке, может быть, преимущественно, исключена способом получения титанокерамической адгезивной композитной системы для стоматологических протезов и путем конечного титанокерамического адгезионного связывания для стоматологических протезов.

Как показано ранее, в испытаниях два различных титанокерамических материала (TIBOND и VITA TITANKERAMIK) обжигались на цельном фрезерованном титане Ti 2, облицовочная поверхность которого была обработана путем легирования ионами кремния. Кроме того, титан, обычным образом очищенный струйной очисткой α -Al₂O₃, сравнивали с титаном, который не подвергался обработке α -Al₂O₃. Серия испытаний, в которой облицовочная поверхность не была обработана ионным пучком, использовалась для сравнения. После хранения в сухих условиях в течение 24 часов и после искусственного старения путем 5000 циклических изменений температурной нагрузки, адгезионную прочность керамической облицовки испытывали в испытании на срез SCHMITZ-SCHULMEYER.

Без ионного легирования потеря адгезионной прочности в результате термоциклирования была статистически значимой (6,2% до 17,3%). В противоположность этому в случае ион-легированной титановой поверхности после термоциклирования изменения в значениях, за одним исключением, не были статистически значимыми (между потерей в 1,7% и увеличением в 1,8% адгезионной прочности). Заметное увеличение в случае VITA TITANKERAMIK имелось для ион-легированного титана, не прошедшего струйной очистки корундом. Эта серия показала весьма значительное увеличение в адгезионной прочности (39%).

При хранении в сухих условиях не было статистически значимого улучшения адгезионной прочности керамики на титане, связанного с ионным легированием, за исключением случая TIBOND, тогда как изменений не наблюдалось для VITA TITANKERAMIK и легкое ухудшение в случае титана, обработанного α -Al₂O₃.

После термоциклирования значения для всех ион-модифицированных испытываемых серий были статистически заметно выше, чем для не модифицированных ионами испытанных серий.

Сравнение между образцами для испытаний, обработанными α -Al₂O₃, и не обработанными образцами после термоциклирования показало, что не обработанные образцы для испытаний после ионного легирования имеют адгезионную прочность, сравнимую с прочностью образцов для испытаний, обработанных α -Al₂O₃ без ионного легирования.

Результаты анализа EDAX и исследования методом сканирующей электронной микроскопии титанокерамической контактной зоны подтвердили хорошие результаты испытания на срез по SCHMITZ-SCHULMEYER. Диффузия титана и кремния в противоположных направлениях и результирующее образование чешуйчатых

кристаллических силицидов титана в керамике рядом с поверхностью титана, которое определялось в случае испытываемой серии, не подвергавшейся ионному легированию, полностью подавлялось легированием кремнием.

Так как титанокремниевый слой 2 в поверхности 1 конструкции из чистого титана образуется путем ионного легирования, то базовая деталь стоматологического протеза может быть отформована полностью в нужном объеме перед имплантацией. Затем нужно только нанести стоматологическую керамику путем обжига.

Титанокремниевый слой 2 может быть нанесен на всю конструкцию. В случае стоматологического протеза стоматологическая керамика наносится путем обжига только на отдельные части, особенно в области зубов и области контакта со слизистой оболочкой губ. Нанесенный титанокремниевый слой 2 также предотвращает выход ионов титана с базовой детали стоматологического протеза.

Титанокерамическая адгезивная композитная система также может быть выгодно нанесена на конструкции или заготовки, используемые в высокотемпературном диапазоне от 600 до 3600°C.

В этом случае, как и ранее, ионы кремния вводятся между атомами титана 5 или атомами титанового слоя 5 в поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава путем легирования пучками ионов 3. Титанокремниевый слой 2 образуется на поверхности 1 конструкции в зоне ионного внедрения. Кристаллические

неметаллические неорганические материалы осаждают на титанокремниевый слой 2 и образуется адгезионная композитная система. Ионы кремния 4 могут быть введены в титанокремниевый слой 2 в виде кремниевых агрегатов.

Ионы кремния 4 вводятся в поверхность 1 конструкции из чистого титана или титанового сплава при ионной дозе от 1×10^8 до 1×10^{18} атомов/см², предпочтительно 9×10^{16} атомов/см² и энергии ионов от 30 до 400 КэВ, предпочтительно 150 КэВ.

Кристаллические неметаллические неорганические материалы состоят из стеклокерамических материалов, неоксидных керамических материалов или оксидных керамических материалов. Здесь подразумевается, что специфические свойства титана, то есть его высокая прочность и низкий вес, могут также использоваться для заготовок, предназначенных для функционирования при высокой температуре. Одно предпочтительное выполнение относится к получению заготовок моторов и отсеков с двигательными установками для транспортных средств или для воздушных или космических перелетов.

Еще одно особенное преимущество в данной заявке также заключается в том, что конструкции из чистого титана или титанового сплава перед ионным легированием придается форма заготовки, применяющейся при высоких температурах от 600 до 3600°C, и, не считая термического нанесения кристаллического неметаллического

неорганического материала, не проводится никакой дополнительной обработки после образования на поверхности 1 конструкции титанокерамического слоя 2.

Титанокерамическая адгезионная композитная система согласно изобретению позволяет также повысить адгезионную прочность при изменяющихся термических нагрузках в высокотемпературном диапазоне.

Применение титанокерамической адгезионной композитной системы не ограничивается указанным диапазоном, а распространяется на все области, где требуется прочная связь между нанесенными неметаллическими неорганическими материалами и титановой базовой деталью, даже при тепловых нагрузках. Это открывает дополнительные применения в химических устройствах, так как некоторые химические процессы протекают при высокой температуре.

Более конкретно, нанесенные материалы также предотвращают нежелательные химические реакции с материалами реакторов, в которых протекают процессы.

Формула изобретения:

1. Способ получения титанокерамической адгезионной композитной системы, отличающийся тем, что ионы кремния вводят в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава путем ионного легирования пучками ионов между атомами титана или атомами титанового сплава с формированием титанокремниевого слоя на поверхности конструкции в слое прохождения ионного легирования и термически наносят на титанокремниевый слой кристаллические неметаллические неорганические материалы с образованием адгезионной связи.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что ионы кремния вводят в титанокремниевый слой в виде кремниевых агрегатов.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют кристаллические неметаллические неорганические материалы, состоящие из стеклокерамических материалов, неоксидных керамических материалов или оксидных керамических материалов.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве титанового сплава используют титанованадиевоалюминиевый сплав, имеющий следующий состав: Ti-6Al-4V.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что ионное легирование кремниевыми ионами поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава осуществляют при ионной дозе от $1 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см² и при энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что ионное легирование ионами кремния поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава осуществляют при ионной дозе $9 \cdot 10^{16}$ атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что для применения в стоматологических протезах ионы кремния вводят в поверхность конструкции из чистого титана путем ионного легирования пучками ионов между атомами титана с образованием на поверхности конструкции в слое прохождения ионного легирования титанокремниевого слоя, и наносят стоматологическую керамику для

облицовки титана с обжигом на титанокремниевом слое.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что легирование ионами кремния поверхности конструкции из чистого титана проводят при ионной дозе от $1 \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см² и при энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что легирование ионами кремния поверхности конструкции из чистого титана осуществляют при ионной дозе $3 \cdot 10^{17}$ атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

10. Способ по любому из пп.7-9, отличающийся тем, что используют чистый титан следующего состава, мас. %: O_{макс} 0,12, N_{макс} 0,05, C_{макс} 0,06, H_{макс} 0,013, Ti остальное.

11. Способ по любому из пп.7-10, отличающийся тем, что перед ионным легированием поверхности конструкции из чистого титана, поверхностный слой оксида титана удаляют механической обработкой, и затем придают поверхности шероховатость в атмосфере защитного газа путем обработки шлифованием монокристаллическим кремнием (Si_{mon}), имеющим размер ячеистой структуры от 50 до 300 мкм.

12. Способ по любому из пп.7-10, отличающийся тем, что перед ионным легированием поверхности конструкции из чистого титана поверхностный слой оксида титана удаляют, после чего поверхности придают шероховатость путем струйной очистки корундом (α -Al₂O₃), имеющим размер частиц 50-250 мкм.

13. Способ по любому из пп.7-12, отличающийся тем, что конструкцию из чистого титана перед ионным легированием полностью формируют в качестве базовой детали стоматологического протеза.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что титанокремниевый слой образуют по всей поверхности конструкции из чистого титана, отформованного как базовая деталь стоматологического протеза, а стоматологическую керамику для облицовки титана наносят с обжигом, по меньшей мере, на тех частях базовой детали зубного протеза, которые образуют область зубов и область контакта со слизистой оболочкой губы.

15. Способ по любому из пп.8-14, отличающийся тем, что стоматологическую керамику для облицовки титана обжигают на титанокремниевом слое в 4 стадии: 1-я стадия: связующий и/или промывочный обжигаемый материал; 2-я стадия: обжиг основного материала; 3-я стадия: обжиг дентина; 4-я стадия: обжиг глянца.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что для применения в диапазоне высоких температур от 600 до 3600°C ионы кремния вводят в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава путем ионного легирования пучками ионов между атомами титана или атомами титанового сплава, с образованием титанокремниевого слоя на поверхности конструкции в слое прохождения ионного легирования, и термически наносят на титанокремниевый слой кристаллические неметаллические неорганические материалы с образованием адгезионной связи.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что

ионы кремния вводят в титанокремниевый слой в виде кремниевых агрегатов.

18. Способ по п.16, отличающийся тем, что используют кристаллические неметаллические неорганические материалы, состоящие из стеклокерамических материалов, неоксидных керамических материалов или оксидных керамических материалов.

19. Способ по п. 16, отличающийся тем, что ионное легирование ионами кремния поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава осуществляют при ионной дозе от $1 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см² и при энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

20. Способ по п. 19, отличающийся тем, что ионное легирование ионами кремния поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава осуществляют при ионной дозе $9 \cdot 10^{16}$ атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

21. Способ по любому из пп.16-20, отличающийся тем, что перед ионным легированием конструкцию из чистого титана или титанового сплава изготавливают в виде заготовки для использования в высокотемпературном диапазоне от 600 до 3600°С и после образования титанокремниевое слоя на поверхности конструкции ее обрабатывают с термическим нанесением на нее кристаллического неметаллического неорганического материала.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что заготовку используют в двигателях и энергоблоках транспортных средств и при воздушных и космических полетах.

23. Титанокерамическая адгезионная композитная система, получаемая по способу п.1, отличающаяся тем, что поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава выполнена в виде титанокремниевое слоя, в который ионы кремния введены путем ионного легирования между атомами титана или атомами титанового сплава, и слоя кристаллического неметаллического неорганического материала, термически нанесенного на титанокремниевый слой.

24. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.23, отличающаяся тем, что ионы кремния для образования титанокремниевое слоя введены в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава при ионной дозе от $1 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см² и при энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

25. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.24, отличающаяся тем, что ионы кремния введены в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава при ионной дозе $9 \cdot 10^{16}$ атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

26. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.23, отличающаяся тем, что для применения в стоматологических протезах поверхность конструкции из чистого титана образована в виде титанокремниевое слоя, где ионы кремния введены путем ионного легирования между атомами чистого титана, с нанесением стоматологической керамики, предназначенной для облицовки титана, подвергнутой обжигу на титанокремниевом слое.

27. Титанокерамическая адгезионная

композитная система по п.26, отличающаяся тем, что ионы кремния для образования титанокремниевое слоя введены в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава при ионной дозе от $1 \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см² и при энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

28. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.27, отличающаяся тем, что ионы кремния для образования титанокремниевое слоя введены в поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава при ионной дозе $3 \cdot 10^{17}$ атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

29. Титанокерамическая адгезионная композитная система по любому из пп. 26-28, отличающаяся тем, что чистый титан имеет следующий состав, мас. %: $O_{\text{макс}}$ 0,12, $N_{\text{макс}}$ 0,05, $C_{\text{макс}}$ 0,06, $H_{\text{макс}}$ 0,013, Ti остальное.

30. Титанокерамическая адгезионная композитная система по любому из пп. 26-31, отличающаяся тем, что конструкция из чистого титана перед получением на ее поверхности титанокремниевое слоя полностью изготовлена в виде базовой детали стоматологического протеза и после образования титанокремниевое слоя на него нанесена стоматологическая керамика с обжигом в одну технологическую операцию обработки.

31. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.30, отличающаяся тем, что титанокремниевый слой образован на всей поверхности конструкции из чистого титана, находящейся в виде базовой детали для стоматологического протеза, а стоматологическая керамика, предназначенная для облицовки титана, подвергнута обжигу, по меньшей мере, на тех частях базовой детали стоматологического протеза, которая образует область зубов и область контакта со слизистой оболочкой губ.

32. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.23, отличающаяся тем, что для применения в высокотемпературном диапазоне от 600 до 3600°С поверхность конструкции из чистого титана или титанового сплава выполнена в виде титанокремниевое слоя, ионы кремния введены путем ионного легирования между атомами титана или атомами титанового сплава, и при этом на титанокремниевый слой термически нанесен кристаллический неметаллический неорганический материал.

33. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.32, отличающаяся тем, что ионы кремния введены в титанокремниевый слой в виде кремниевых агрегатов.

34. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.32, отличающаяся тем, что кристаллические неметаллические неорганические материалы состоят из стеклокерамических материалов, неоксидных керамических материалов или оксидных керамических материалов.

35. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.32, отличающаяся тем, что легирование ионами кремния поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава осуществлено при ионной дозе от $1 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^{18}$ атомов/см² и

при энергии ионов от 30 до 400 КэВ.

36. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.35, отличающаяся тем, что легирование ионами кремния поверхности конструкции из чистого титана или титанового сплава осуществляют при ионной дозе $9 \cdot 10^{16}$ атомов/см² и при энергии ионов 150 КэВ.

37. Титанокерамическая адгезионная композитная система по любому из пп. 32-36, отличающаяся тем, что перед ионным легированием конструкцию из чистого титана или титанового сплава отливают в виде заготовки для применения в

высокотемпературном диапазоне от 600 до 3600°С и после образования титанокремниевого слоя на поверхности конструкции ее обрабатывают с термическим нанесением на нее кристаллического неметаллического неорганического материала.

38. Титанокерамическая адгезионная композитная система по п.37, отличающаяся тем, что заготовка предназначена для двигателей и энергоблоков при конструировании автомобилей и для воздушных и космических полетов.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Таблица 1

Химический состав чистого титана согласно DIN

17850

Материал		Химический состав (% вес.)				
Символ	Номер	O _{макс.}	N _{макс.}	C _{макс.}	H _{макс.}	Ti
Ti 1	3.07025	0,12	0,05	0,06	0,013	остальное
Ti 2	3.07035	0,18	0,05	0,06	0,013	остальное
Ti 2	3.07055	0,25	0,05	0,06	0,013	остальное
Ti 4	3.07065	0,35	0,05	0,06	0,013	остальное

Таблица 2

Физические свойства титана, не являющегося сплавом

Атомный номер	22
Атомный вес	47,8
Плотность (г/см ³)	4,51
Температура плавления (°C)	1688
Температура кипения (°C)	3260
Твердость по Викерсу	80-105
Прочность на растяжение (МПа)	
Холоднодеформированный	450
Литейный	850
Удлинение при разрыве (%)	15-20
Коэффициент теплового расширения (1/К)	9,6 x 10 ⁻⁶
Теплопроводность (Вт/мК)	21,4

RU 2201996 C2

RU 2201996 C2

VITA TITANKERAMIK, состав в % мас.

Таблица 3

	Связующее	Глушитель	Дентин/расплав
SiO ₂	61.2-64.0	59.9-62.1	67.1-69.0
Al ₂ O ₃	6.2-6.6	7.3-7.7	7.2-7.5
K ₂ O	3.2-3.7	7.1-7.6	8.2-8.7
Na ₂ O	5.1-5.4	5.3-5.7	6.0-6.3
CaO	4.5-5.0	1.0-1.3	1.1-1.4
B ₂ O ₃		6.1-6.9	8.0-8.4
BaO	2.0-2.3	0.1-0.3	
SnO ₂	2.1-2.5	2.1-2.7	
MgO	0.5-0.8	8.0-8.4	
TiO ₂		8.0-8.4	

VITA TITANKERAMIK, параметры обжига

Таблица 4

VITA TITANKERAMIK	Резервная температура, °C	Температура обжига, °C	Время предварительной сушки	Время нагрева	Время фиксации	Вакуум	Медленное охлаждение
Связующее	600	800	6 мин	1 мин	7 мин	7 мин	+
Основа/глушитель	400	790	2 мин	3 мин	1 мин	4 мин	+
Дентин	400	770	6 мин	7 мин	1 мин	8 мин	+
Коррекция	400	770	6 мин	7 мин	1 мин	8 мин	+
Глянec	400	770	3 мин	3 мин	2 мин	--	+

TIBOND, состав в % по массе

Таблица 5

	Связующее	Глушитель	Дентин/расплав
SiO ₂	63-65	44.1-45.5	64-66
Al ₂ O ₃	6-7	8.4-9.1	12-13
K ₂ O	7-8	6.3-7.0	7-9
Na ₂ O	5-6	4.2-4.9	5-6
Li ₂ O	2-3	0.7-1.4	1-2
CaO	3-4	1.1-2.1	1-2
B ₂ O ₃	10-11	2.8-3.5	5-7

TIBOND, параметры обжига

Таблица 6

TIBOND	Резервная температура, °C	Температура обжига, °C	Время предварительной сушки	Время нагрева	Время фиксации	Вакуум
Связующее	650	780	2 мин	2 мин	3 мин	1 мин
Основа/глушитель	650	760	3 мин	3 мин	3 мин	2 мин
Дентин	650	750	6 мин	3 мин	2 мин	4 мин
Коррекция	650	750	6 мин	3 мин	2 мин	4 мин
Глянец	650	740	3 мин	3 мин	2 мин	--

Титанокерамические комбинации

Таблица 7

Титан, ион-легированный		Титан, не ион-легированный	
обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	не обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	не обработанный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
TIBOND, TR/TC			
VITA/TITANKERAMIK TR/TC			

RU 2201996 C2

RU 2201996 C2

Таблица 8

n	TR τ /МПа	ТС τ /МПа
1	12.9	9.1
2	15.6	16.4
3	13.0	14.6
4	10.5	8.2
5	11.8	20.2
6	10.2	15.3
7	17.1	17.0
8	16.3	9.7
9	20.8	6.8
10	9.2	8.4

Значения символов:

n: номер образца для испытаний

TR: сухое хранение

ТС: термоциклирование

τ : касательное напряжение в МПа

Такие же символы использованы в следующих таблицах.

RU 2201996 C2

RU 2201996 C2

Таблица 9

n	TR τ /МПа	ТС τ /МПа
1	17.1	22.6
2	20.2	22.6
3	14.0	15.5
4	18.3	14.4
5	23.4	23.9
6	22.4	18.2
7	23.2	18.9
8	17.7	17.2
9	15.2	10.7
10	12.0	14.2

Таблица 10

n	TR τ /МПа	ТС τ /МПа
1	19.2	25.0
2	22.0	22.8
3	19.5	21.1
4	25.9	25.6
5	24.7	21.0
6	17.1	22.1
7	27.3	25.2
8	27.3	21.3
9	22.0	9.9
10	19.4	16.3

RU 2201996 C2

RU 2201996 C2

Таблица 11

n	TR τ /МПа	ТС τ /МПа
1	23.7	18.7
2	32.5	20.2
3	18.1	9.8
4	24.9	15.6
5	42.9	13.8
6	31.3	18.5
7	16.1	21.4
8	24.1	8.2
9	21.0	19.6
10	20.4	17.9

Таблица 12

n	TR τ /МПа	ТС τ /МПа
1	9.0	14.4
2	14.7	9.8
3	7.8	15.6
4	12.0	15.0
5	10.2	7.8
6	15.0	12.8
7	14.9	9.8
8	11.5	13.5
9	12.6	11.6
10	13.8	12.0

RU 2201996 C2

RU 2201996 C2

Таблица 13

n	TR τ /МПа	ТС τ /МПа
1	14.4	7.5
2	10.2	12.0
3	9.7	14.3
4	6.6	9.6
5	12.1	6.9
6	10.8	7.1
7	8.2	8.8
8	9.9	10.7
9	9.1	7.7
10	8.7	8.3

Таблица 14

n	TR τ /МПа	ТС τ /МПа
1	14.3	12.4
2	17.9	10.2
3	24.5	17.9
4	12.8	27.6
5	16.3	22.8
6	8.8	22.4
7	22.1	16.1
8	15.7	19.4
9	13.0	22.7
10	13.6	25.9

RU 2201996 C2

RU 2201996 C2

Таблица 15

n	TR τ/МПа	ТС τ/МПа
1	13.0	17.8
2	18.3	14.8
3	17.4	21.0
4	16.6	10.9
5	12.8	7.1
6	18.6	16.6
7	20.5	19.6
8	10.0	15.2
9	19.7	13.3
10	14.8	15.1

Таблица 16

Результаты анализа EDAX для комбинации:
обработанный α -Al₂O₃ титан/ TIBOND, ТС

	2 мкм в металл (точка измерения 6)		Контактная зона (точка измерения 7)		2 мкм в керамику (точка измерения 8)		5 мкм в керамику (точка измерения 9)	
	+ион	-ион	+ион	-ион	+ион	-ион	+ион	-ион
Ti	83.4	98.9	26.5	78.3	2.7	13.7	0.8	0.9
Si	6.4	0.0	20.3	2.3	40.0	51.1	34.4	35.1
Al	4.2	0.0	5.6	4.4	11.0	3.3	3.5	4.1
Остальное	3.3	1.1	24.8	15.3	23.3	31.1	48.1	45.6

Таблица 17

Результаты анализа EDAX для комбинации:
обработанный α -Al₂O₃ титан/ VITA TITANKERAMIK, TC

	2 мкм в металл (точка измерения 6)		Контактная зона (точка измерения 7)		2 мкм в керамику (точка измерения 8)		5 мкм в керамику (точка измерения 9)	
	+ион	-ион	+ион	-ион	+ион	-ион	+ион	-ион
Ti	100.0	100.0	49.7	61.8	1.5	9.6	0.9	1.4
Si	0.0	0.0	17.0	9.7	33.3	48.6	30.9	32.7
Al	0.0	0.0	4.4	8.6	3.2	5.4	7.8	4.6
Остальное	0.0	0.0	23.4	17.2	46.8	30.2	42.8	48.7

Таблица 18

Результаты анализа EDAX для комбинации: не
обработанный α -Al₂O₃ титан/ TIBOND, TC

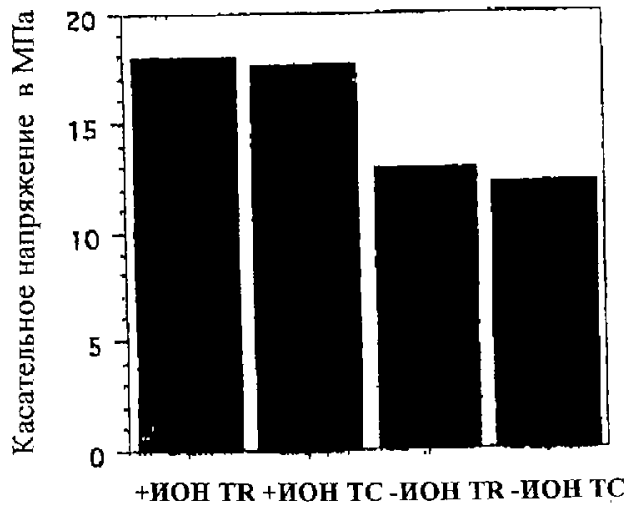
	2 мкм в металл (точка измерения 6)		Контактная зона (точка измерения 7)		2 мкм в керамику (точка измерения 8)		5 мкм в керамику (точка измерения 9)	
	+ион	-ион	+ион	-ион	+ион	-ион	+ион	-ион
Ti	98.8	100.0	88.8	81.2	1.2	41.5	0.6	1.7
Si	0.0	0.0	5.2	3.4	33.7	14.5	38.2	31.7
Al	0.0	0.0	1.2	0.7	4.5	2.2	3.2	5.9
Остальное	1.2	0.0	1.8	11.6	46.3	33.1	44.7	47.1

RU 2201996 C2

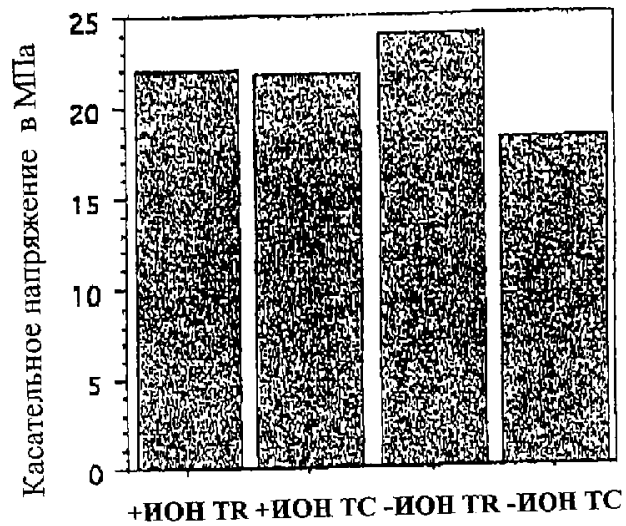
RU 2201996 C2

Результаты анализа EDAX для комбинации: не
обработанный α -Al₂O₃ титан/ VITA TITANKERAMIK, TC

	2 мкм в металл (точка измерения 6)		Контактная зона (точка измерения)		2 мкм в керамику (точка измерения 8)		5 мкм в керамику (точка измерения 9)	
	+ион	-ион	+ион	-ион	+ион	-ион	+ион	-ион
Ti	98.1	100.0	79.1	96.5	1.2	12.1	1.0	1.3
Si	0.0	0.0	9.9	1.2	30.5	22.2	29.2	28.3
Al	0.0	0.0	1.2	0.0	2.8	2.3	2.7	5.1
Остальное	1.9	0.0	6.8	1.9	55.1	45.3	57.3	52.1



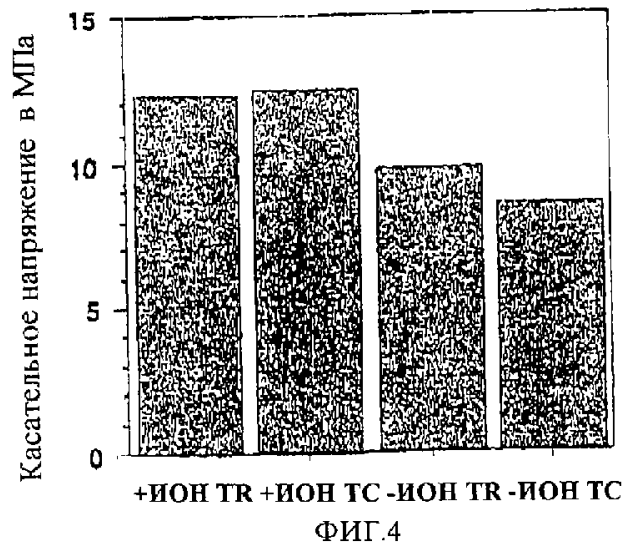
ФИГ. 2



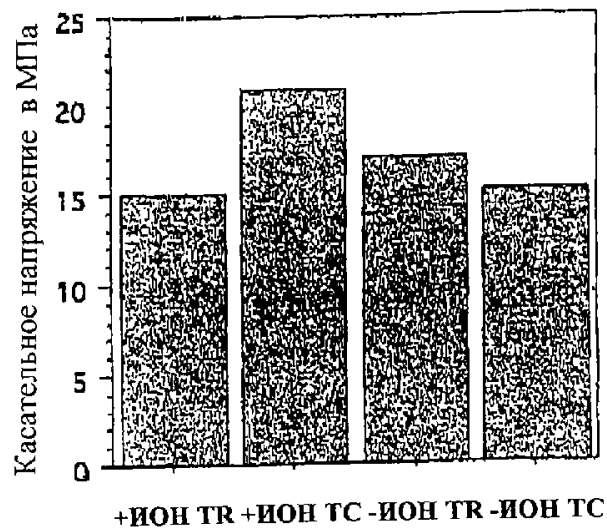
ФИГ. 3

RU 2201996 C2

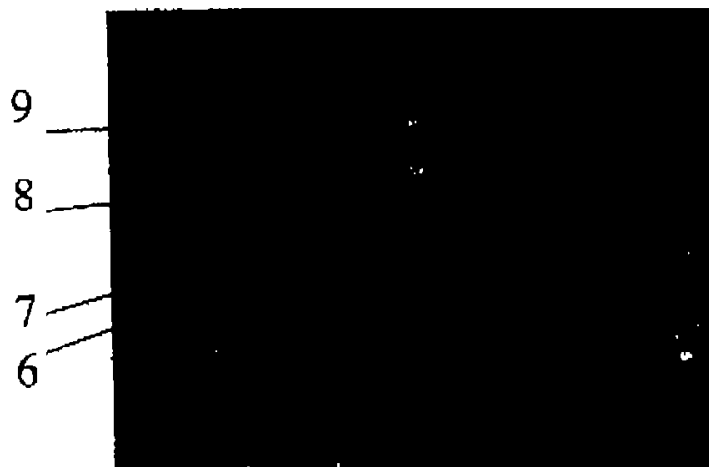
RU 2201996 C2



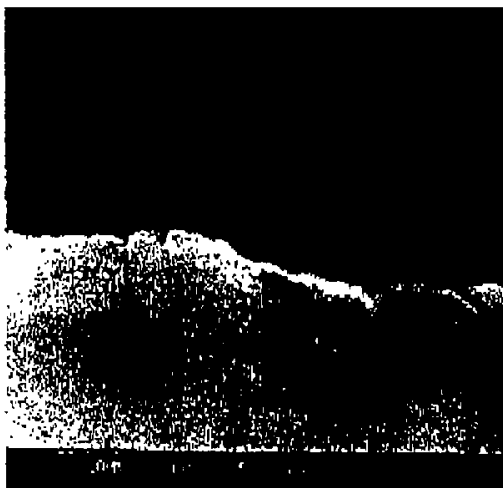
ФИГ.4



ФИГ.5



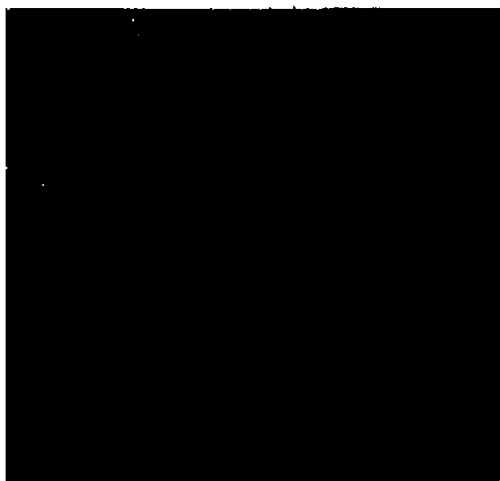
ФИГ.6



Фиг.7



Фиг.8

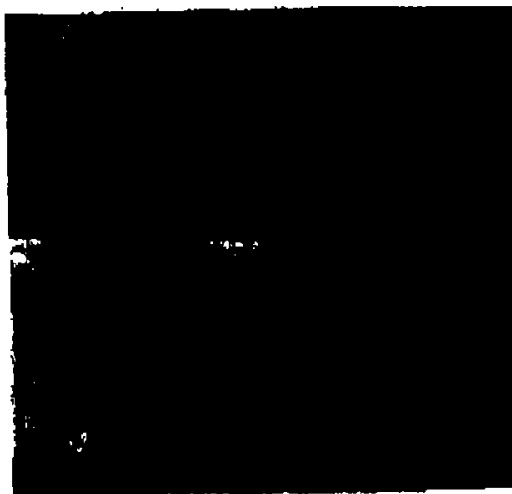


Фиг.9

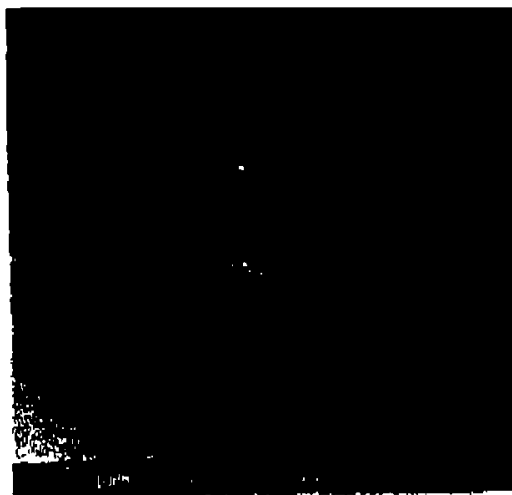
RU 2201996 C2



Фиг.10



Фиг.11



Фиг.12

RU 2201996 C2

RU 2201996 C2



Фиг.13



Фиг.14

RU 2201996 C2