

УДК 621.793 : 539.23

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-65-72

Гипоаллергенные покрытия системы Zr–O–N для ювелирных изделий из недрагоценных сплавов

© 2019 г. В.Е. Баженов, Е.С. Храмченкова, А.В. Колтыгин, С.В. Прищепов, И.В. Шкалей

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 31.10.18 г., доработана 31.03.19 г., подписана в печать 12.04.19 г.

В последние десятилетия производители ювелирных изделий начали применять недрагоценные сплавы с целью снижения производственных затрат. Однако при этом у большого числа потребителей возникает аллергическая (сенсibilизирующая) реакция организма на украшения из таких материалов. Нанесение на них гипоаллергенного покрытия может снизить негативное влияние ювелирного изделия на организм. Одним из материалов, биологически инертных по отношению к тканям организма человека, является цирконий. В работе рассмотрены покрытия на основе циркония, наносимые методом магнетронного напыления. Было изучено 11 режимов нанесения покрытий из оксинитрида циркония на подложку из стали 12X17 и проведены испытания их твердости и коррозионной стойкости в растворе Хенкса, а также определены их цветовые характеристики в цветовых системах CIE 1976 $L^*a^*b^*$ и RGB. Толщина покрытий составляла 0,4–1,2 мкм. Установлено, что покрытия имеют микротвердость 2,5–3,0 ГПа и могут имитировать цвет ювелирных изделий. С помощью микрорентгено-спектрального анализа было определено что покрытия состоят из Zr, N и O. Были подобраны режимы нанесения, при которых получались покрытия металлического типа с высокой отражающей способностью в области, близкой к инфракрасному спектру (<1,7 эВ), имеющие золотистый оттенок и высокое значение яркости. Экспериментально показано, что покрытия практически не корродируют в растворе Хенкса. Опытные испытания ювелирных изделий с покрытием из оксинитрида циркония, проведенные на респонденте с выраженной аллергической реакцией на бижутерию, показали положительный результат – отсутствие признаков кожной аллергии. Полученные данные позволяют рекомендовать магнетронный способ нанесения покрытий на основе циркония для применения при изготовлении бижутерии.

Ключевые слова: гипоаллергенные покрытия, магнетронное распыление, нитрид циркония, украшения из недрагоценных сплавов, цветовые характеристики покрытий.

Баженов В.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТИХОМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Храмченкова Е.С. – магистрант кафедры ЛТИХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: hramchenkovaes@yandex.ru.

Колтыгин А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТИХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: misistlp@mail.ru.

Прищепов С.В. – инженер кафедры технологий и систем автоматизированного проектирования металлургических процессов МАИ (НИУ) (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4). E-mail: sergey_prishepov@mail.ru.

Шкалей И.В. – инженер лаборатории трибологии Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (119526, г. Москва, пр-т Вернадского, 101, кор. 1). E-mail: ioann_shiva@list.ru.

Для цитирования: Баженов В.Е., Храмченкова Е.С., Колтыгин А.В., Прищепов С.В., Шкалей И.В. Гипоаллергенные покрытия системы Zr–O–N для ювелирных изделий из недрагоценных сплавов. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 3. С. 65–72. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-65-72.

Bazhenov V.E., Khramchenkova E.S., Koltygin A.V., Prishepov S.V., Shkalei I.V.

Non-sensitizing Zr–O–N coatings for jewelry made of non-precious alloys

Recent decades jewelry manufacturers put into practice using of non-precious alloys in order to decrease the production costs. Nevertheless, the large number of customers has allergic (sensitizing) body reaction on jewelries. Applying of non-sensitizing coating is able to decrease negative influence of jewelry material on human body. One of the biologically inert materials toward to human body tissues is zirconium. In the present work we examined the zirconium-based coatings applied by magnetron sputtering. Eleven coating regimes of AISI 430 steel substrates by zirconium oxynitride were investigated. Coatings corrosion test in Hank's solution, microhardness measurements, color performance in CIE 1976 $L^*a^*b^*$ and RGB color spaces were carried out. The coating width was 0.4–1.2 μm. It was established that coatings have microhardness 2.5–3.0 GPa and can simulate jewelries colors. Using energy dispersive X-ray spectroscopy, it was evaluated that coatings consist of Zr, N and O. We select the sputtering regimes which provides metallic type coatings with the high optical reflectivity in the energy range near the infrared part of spectrum (<1.7 eV) and has golden color with a high lightness. It was experimentally proved that coatings are not corroding in Hank's solution. The

allergy patch test of jewelry with zirconium oxynitride coating demonstrate a good result on respondents with sensitizing reaction to non-precious alloys jewelry. The obtained results allow us to recommend the application of a zirconium-based coating magnetron sputtering in manufacturing of the non-precious alloys jewelry.

Keywords: non-sensitizing coatings, magnetron sputtering, zirconium nitride, non-precious alloys jewelry, coatings color performance.

Bazhenov V.E. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Khramchenkova E.S. – Graduate student, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: hramchenkovaes@yandex.ru.

Koltygin A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.com.

Prishepov S.V. – Engineer, Department of metallurgical processes computer-aided design technologies and systems, Moscow Aviation Institute (National Research University) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: sergey_prishepov@mail.ru.

Shkalei I.V. – Engineer, Tribology laboratory, Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences (119526, Russia, Moscow, pr. Vernadskogo, 101-1). E-mail: ioann_shiva@list.ru.

Citation: Bazhenov V.E., Khramchenkova E.S., Koltygin A.V., Prishepov S.V., Shkalei I.V. Non-sensitizing Zr–O–N coatings for jewelry made of non-precious alloys. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 3. P. 65–72 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-65-72.

Введение

В последние десятилетия производители ювелирных изделий применяют недорогие сплавы с целью снижения производственных затрат. Известно, что у ~20 % людей наблюдаются аллергические (сенсibilизирующие) реакции организма на украшения из драгоценных и недорогих сплавов. При этом в организме человека вырабатываются антитела, увеличиваются лимфоузлы, а также наблюдаются изменения в работе нервной системы [1]. К металлам, способным вызвать аллергию, относятся алюминий, кобальт, хром, никель, медь, серебро, золото, платина, титан [2–15].

Главной причиной возникновения аллергической реакции на металлические изделия является биокоррозия при контакте изделия с жидкостями организма, такими как пот и слюна. Процесс биологической коррозии происходит при непосредственном участии бактерий, что значительно увеличивает его скорость [16–19].

Нанесение биосовместимого (гипоаллергенного) покрытия способно свести к минимуму негативное влияние материала изделия на организм [20]. Одним из материалов, не вступающих с течением времени в реакцию с биологическими тканями человека, является цирконий. Наиболее часто он применяется в качестве основы в составе покрытий, которые наносятся на оправы очков, корпуса и браслеты наручных часов. При этом могут использоваться диоксид циркония (ZrO_2), стабилизированный иттрием, и оксинитрид циркония (ZrO_xN_y) [21–24]. Для нанесения цирконие-

вых покрытий используются следующие методы: электронно-лучевое напыление (EB-PVD), термическое распыление, магнетронное напыление, микродуговое оксидирование (MAO) [22–26]. Цирконийсодержащие покрытия имеют хорошую адгезию к основному материалу, что значительно увеличивает их коррозионную стойкость [27–29]. Для получения оптимальных защитных свойств покрытия необходимо оптимизировать параметры нанесения и регулировать толщину покрытия [30].

Покрытия на основе оксинитрида циркония имеют ряд преимуществ: они легко наносятся, обладают приемлемым спектром цветового разнообразия за счет варьирования доли оксида и нитрида в покрытии, имеют достаточные для декоративного покрытия механические свойства и высокую биосовместимость [21, 31].

Целью данной работы являлось изучение цвета, твердости, коррозионной стойкости покрытий из оксинитрида циркония, нанесенных методом магнетронного распыления на подложку из стали марки 12X17, для оценки возможности последующего их использования в качестве гипоаллергенных покрытий для ювелирных изделий из недорогих сплавов.

Материалы и методики исследования

Микрорентгеноспектральный анализ состава образцов бижутерии, вызывающих аллергическую реакцию, показал, что наиболее часто для их изго-

товления применяется сталь марки 12Х17. По этой причине для нанесения покрытия использовали квадратные пластины размерами 20×20 мм и толщиной 1 мм из этого материала. Первоначальную очистку поверхности пластин проводили ультразвуковой мойкой в бензине и затем в изопропиловом спирте. Далее наносили покрытие методом магнетронного напыления с помощью установки МЭШ-4М.

После размещения образцов камеру вакуумировали до остаточного давления $4 \cdot 10^{-4}$ Па и нагревали пластины до температуры 170 °С, после чего в течение 10 мин проводили ионное травление их поверхности.

Для нанесения покрытия использовали мишени из йодидного циркония и сплава Zr–25мас.%Y. Напыление выполнялось в 2 этапа. Сначала заготовки покрывали цирконием и сплавом Zr–25мас.%Y для увеличения адгезии основного покрытия с подложкой [31]. Значения тока и напряжения составляли 4 А и 400 В соответственно. Напыление осуществляли в течение 2 мин. При этом давление аргона равнялось $P_{Ar} = 8,7 \cdot 10^{-2}$ Па. Далее в камеру подавали азот или его смесь с кислородом для реакционного получения нитрида (оксинитрида) циркония (табл. 1, обр. 1–6) и нитрида циркония-иттрия (обр. 7–11). Параметры напыления: ток (I), напряжение (U), время процесса (τ), давления аргона, азота, кислорода и общее давление ($P_{реак}$), представлены в табл. 1.

Гипоаллергенность *in vivo* оценивали с помощью элиминационного теста, который часто используется при диагностике контактного дерматита. Для этого на штифт бижутерного изделия из стали 12Х17 наносили покрытие по режиму 5 (см. табл. 1). При ношении этого изделия у респондента (женщины в возрасте 23 лет) наблюдалась аллергическая реакция. В мочку одного уха респондента было вставлено изделие с циркониевым покрытием, в мочку другого — без покрытия. Изделия оставались в контакте с кожей человека в течение 12 ч, после чего анализировали его состояние.

Микроструктуру и содержание элементов в покрытиях исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega SBH3 (Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford.

Микротвердость покрытия определяли согласно ГОСТ 21318-75 путем нанесения царапин с помощью нанотвердомера НаноСкан-4D (Россия). На испытываемую поверхность образца с помощью

Таблица 1. Режимы нанесения покрытий

№ обр. (режима)	I, А	U, В	τ, мин	P·10 ² , Па			P _{реак} ·10 ² , Па
				Ar	N ₂	O ₂	
1	4	360	2	8,0	5,2	0,29	40
2	5	360	5	8,7	3,2	—	12
3	4	360	5	8,0	7,1	—	83
4	4	360	5	8,3	8,3	—	19
5	4	360	5	8,0	16,0	0,29	29
6	4	360	5	8,0	14,7	0,29	28
7	5	427	10	9,3	5,2	—	113
8	5	427	0,5	9,3	—	—	13
9	5	427	10	9,3	—	—	13
10	5	427	10	9,3	—	—	93
11	5	427	10	9,3	5,2	0,29	16

алмазного индентора (четырехгранной пирамидки) наносили царапины длиной 1 мм с одновременной записью значений силы, приложенной к индентору. В момент разрушения покрытия фиксировали нагрузку и измеряли ширину царапины. Микротвердость оценивали делением приложенной к алмазному наконечнику нагрузки на условную площадь контакта пирамидки с испытываемой поверхностью:

$$H_p = 0,3782P/b^2,$$

где H_p — микротвердость, МПа; P — нормальная нагрузка, Н; b — ширина канавки в месте разрыва покрытия, мм.

Для определения спектров общего отражения в диапазоне длин волн 200—2000 нм использовали спектрофотометр Cary-5000 с приставкой DRA фирмы «Agilent Technologies» (США). Измерения проводили в режиме двухлучевой схемы работы спектрофотометра при угле падения луча частично поляризованного света на поверхность образца, равном 8°.

Цветовые характеристики образцов определяли с помощью спектрофотометра Lambda 1050 («Perkin Elmer», США) в диапазоне длин волн 380—780 нм с шагом поворота монохроматора 10 нм (размер щели 3 нм, время регистрации на детекторе 0,52 с). Далее с помощью программы UV WinLab Software фирмы «Perkin Elmer» были получены цветовые характеристики покрытий в цветовой системе CIE 1976 $L^*a^*b^*$, которые для удобства воспроизведения также были переведены в цветовую систему RGB.

Коррозионные испытания осуществляли в растворе Хэнкса (без фенолового красного) производства компании «ПанЭко» (Россия) при комнатной температуре в течение 1 недели. Образцы предварительно промывали в этиловом спирте. Обратную сторону образца, на которой не было покрытия, и боковые участки заклеивали скотчем и покрывали инертным лаком. Контактующая с раствором поверхность образца была квадратной размером 7×7 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а показаны цветовые характеристики образцов в системе CIE 1976, в которой цвет выражается в виде 3 параметров:

L^* — яркости (светлоты), изменяющейся от 0 (черный) до 100 % (белый);

a^* — зелено-красного компонента, изменяющегося от -128 (зеленый) до +128 (красный);

b^* — желто-голубого компонента, изменяющегося от -128 (голубой) до +128 (желтый).

Видно, что величина a^* практически для всех образцов положительна, а b^* меняется в широких пределах от -24 до +28. Яркость L^* почти для всех образцов лежит в диапазоне 45—60 % и лишь для обр. 3 и 5 она составляет ~75 %. На рис. 1, б показан цвет образцов в координатах a^* и b^* . Видно, что цвета большинства образцов находятся в красно-желтой зоне ($+a^*$, $+b^*$), что говорит о возмож-

ности имитации оттенков сплавов драгоценных металлов путем нанесения покрытия. Цвета образцов, покрытых по режимам 1 и 8, находятся в зелено-голубой ($-a^*$, $-b^*$) и красно-голубой ($+a^*$, $-b^*$) областях, и эти режимы вряд ли можно использовать для получения покрытий, имитирующих традиционные ювелирные изделия. Цветовые характеристики покрытий в системах CIE и RGB представлены в табл. 2.

Полученные покрытия можно разделить на 3 типа: металлические, переходные (реакционные) и оксидные (отравленные) [21]. Переход от первого

Таблица 2. Цветовые характеристики покрытий

№ обр.	Шкала CIE 1976 $L^*a^*b^*$			Шкала RGB			Цвет
	a^*	b^*	L^*	R	G	B	
1	-1,87	-23,96	44,77	70	108	145	Синий
2	4,67	4,95	52,67	139	123	118	Белый
3	-0,02	5,65	74,50	189	181	173	Белый
4	8,75	10,98	60,12	168	138	127	Золотой
5	-0,41	18,00	76,89	205	187	157	Золотой
6	3,12	4,95	48,80	125	112	110	Золотой
7	8,42	16,20	53,45	152	120	100	Золотой
8	4,59	-14,53	51,81	119	122	148	Синий
9	-0,65	-3,16	54,82	121	134	137	Синий
10	9,21	28,38	57,69	172	132	89	Золотой
11	7,24	18,32	52,27	151	117	93	Золотой

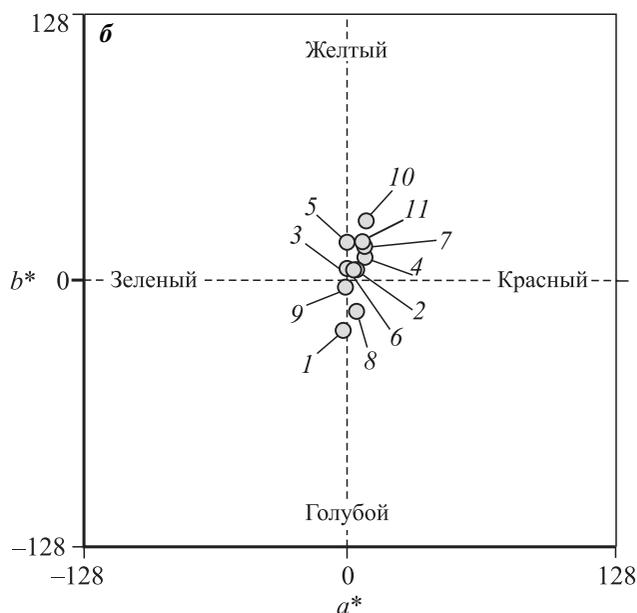
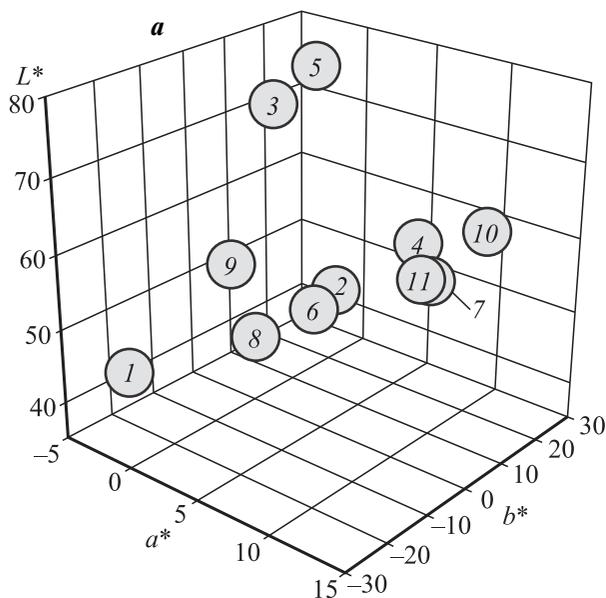


Рис. 1. Цветовые характеристики покрытий

а — в трехмерном пространстве CIE 1976 $L^*a^*b^*$; б — на цветовой палитре в координатах a^* и b^*

типа к последнему осуществляется по мере увеличения давления реакционных газов (N_2 и O_2).

Спектры общего отражения покрытий представлены на рис. 2. Высокая отражательная способность в области, близкой к инфракрасному спектру ($<1,7$ эВ), наблюдается у образцов, полученных по режимам 3, 5, 7, 10 и 11 (из них покрытия 3 и 5 наиболее яркие ($L^* \approx 75\%$)). Они имеют золотистый цвет, кроме белого обр. 3. Минимум отражательной способности покрытий этой груп-

пы находится в ультрафиолетовом ($>3,1$ эВ) и близком к нему диапазонах, и их можно отнести к металлическому типу.

Совершенно другое поведение демонстрируют покрытия, полученные по режимам 1, 4, 8 и 9. Для них характерно смещение минимума отражательной способности в область, близкую к инфракрасной. Эти образцы (кроме 4) имеют синюю окраску. В работе [27] указывается, что увеличение неметаллической составляющей в покрытиях приводит к смещению минимума отражательной способности к более низким энергиям. По-видимому, золотой цвет обр. 4 определяется тем, что минимум его отражательной способности находится в области видимого света. Покрытия 1, 4, 8 и 9 можно отнести ко второму типу — переходному. В них преобладают неметаллические составляющие, и оптические свойства этих образцов значительно отличаются от покрытий первого (металлического) типа.

Элементный состав покрытий, определенный методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), представлен в табл. 3 и на рис. 3. Видно, что в покрытиях присутствуют азот, кислород и цирконий. В ряде работ [21, 30] с помощью рентгенофазового анализа было показано что в структуре покрытий $Zr-O-N$ могут наблюдаться соединения ZrN , ZrO_2 и Zr_2ON_2 . Практически во всех образцах содержание кислорода составляет 2–5 ат.%, а в покрытиях 1 и 11 оно повышено (25 и 10 ат.% соответственно), так как при их нанесении в камере присутствовал кислород. Кислород также присутствовал при нанесении покрытия на обр. 5

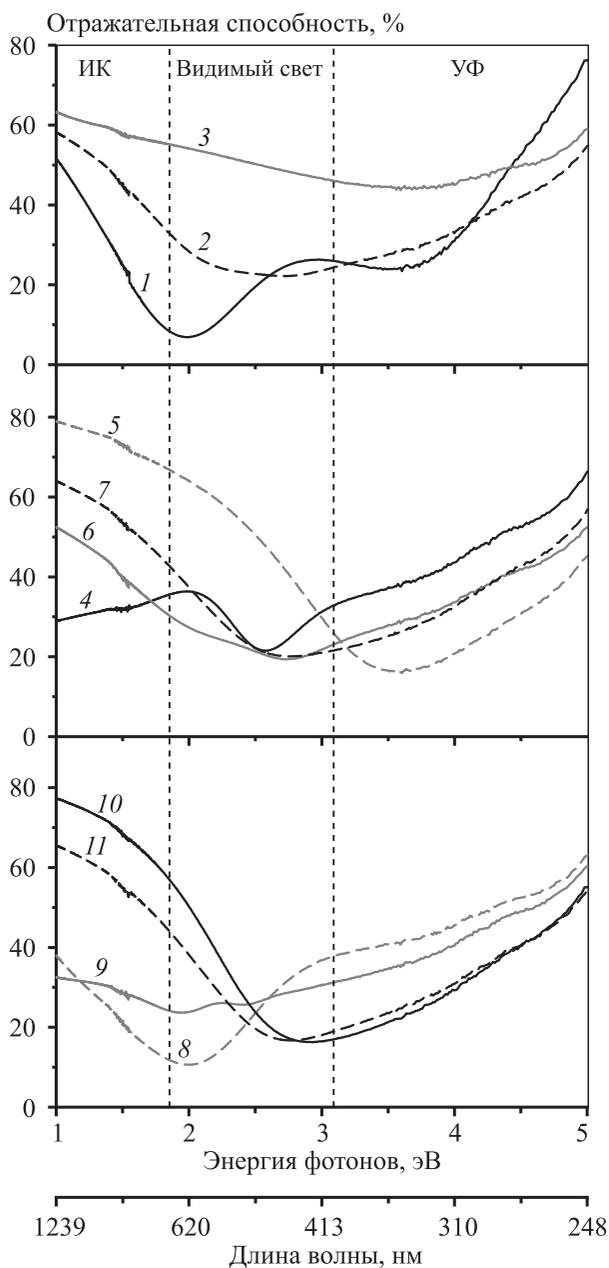


Рис. 2. Спектры общего отражения для образцов с покрытиями, нанесенными по режимам 1–11 (см. табл. 1)

Таблица 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытий

№ обр.	Содержание элементов, ат.%				
	N	O	Zr	Fe	Cr
1	14,7	25,5	31,3	22,9	5,6
2	41,6	2,6	32,0	19,1	4,7
3	24,4	4,6	65,9	4,1	1,1
4	36,5	2,0	27,9	27,1	6,5
5	38,6	2,8	37,8	16,7	4,1
6	43,1	3,5	34,5	15,2	3,8
7	56,8	4,5	31,6	5,7	1,5
8	26,5	3,3	22,1	39,0	9,1
9	54,2	3,4	31,3	8,8	2,2
10	53,6	3,5	35,4	6,0	1,5
11	48,3	10,1	33,9	6,1	1,6

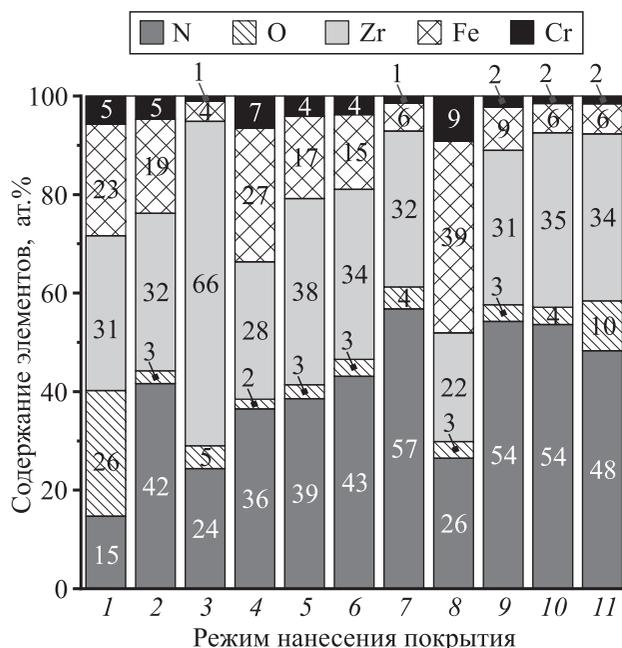


Рис. 3. Содержание элементов в покрытиях в зависимости от режима нанесения (см. табл. 1)

и 6, но его концентрация в них не увеличилась, так как для ее повышения необходимо малое давление азота, а при получении покрытий 5 и 6 оно было в 3 раза выше, чем при нанесении на обр. 1 и 11.

Содержание циркония практически во всех покрытиях составляет 28–38 ат.%, а максимальное его количество (66 ат.%) наблюдается в обр. 3. Режим нанесения этого покрытия отличается высоким давлением в реакционной камере. Однако в случае обр. 7 и 10 высокое давление не привело к увеличению концентрации циркония в покрытиях. Содержание азота в обр. 7 достигает 57 ат.%, что обусловлено повышением давления азота и общего давления в реакционной камере. Присутствие железа и хрома в составе покрытий, определенное МРСА, связано с тем, что глубина анализа больше, чем толщина покрытия, а значит, помимо самого покрытия анализируется и стальная подложка.

На рис. 4 представлена микроструктура образца (поперечный шлиф), покрытого по режиму 8. Видно, что покрытие (светлая область) однородное. На поперечных шлифах всех исследуемых образцов была измерена толщина покрытий при различных режимах нанесения. Из данных рис. 5 следует, что она изменяется в пределах от 0,4 до 1,2 мкм. Наибольшие ее значения (более 1 мкм) имеют покрытия, нанесенные по режимам 1, 4 и 8, а наименьшую (менее 0,6 мкм) — обр. 3, 7, 9 и 10. То есть покрытия металлического типа имеют мень-

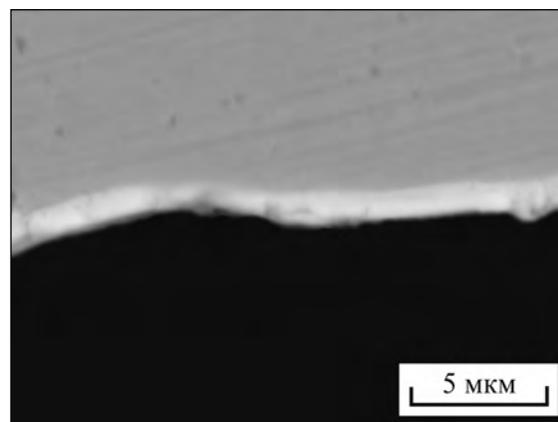


Рис. 4. Микроструктура покрытия на образце, полученном по режиму 8

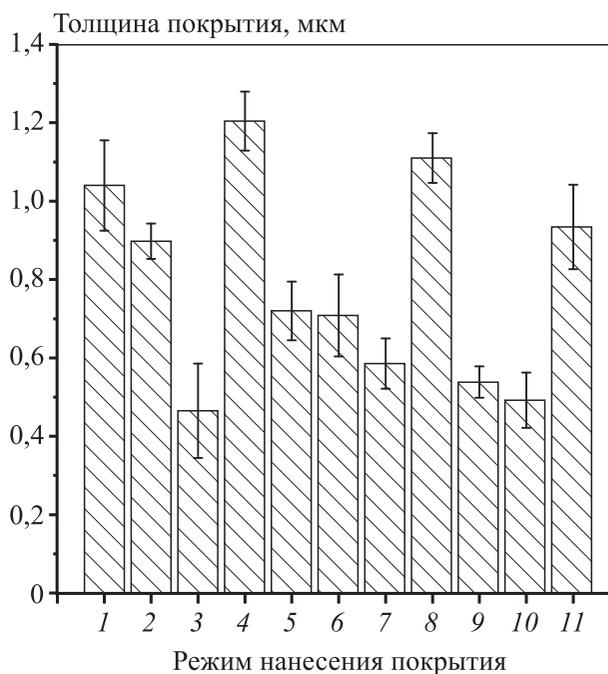


Рис. 5. Толщины покрытий на образцах при различных режимах нанесения

шую толщину, чем покрытия переходного типа (с большей долей неметаллической составляющей).

Визуальный анализ поверхности образцов после коррозионных испытаний показал отсутствие каких-либо изменений. Цвет не изменился, продуктов коррозии также не наблюдалось. Для обр. 4 и 7 методом МРСА был определен состав покрытий после коррозионных испытаний. В обоих случаях было обнаружено увеличение концентрации кислорода на 1,3 и 2 ат. % в обр. 4 и 7 соответственно. Концентрации основных элементов в покрытиях после коррозионных испытаний не изменились.

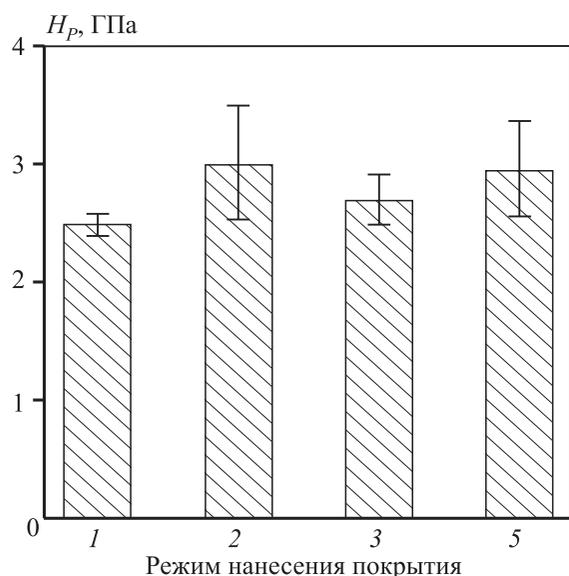


Рис. 6. Микротвердость покрытий на образцах при различных режимах нанесения

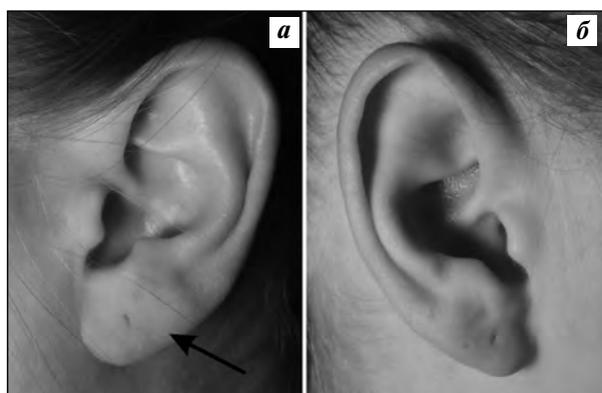


Рис. 7. Внешний вид ушей после ношения украшений без покрытия (а) и с покрытием на основе циркония (б)

Значения микротвердости некоторых покрытий, определенные методом царапания, представлены на рис. 6. Видно, что с учетом доверительного интервала они примерно одинаковы — 2,5–3,0 ГПа. В работе [31] было показано, что увеличение содержания кислорода в покрытии приводит к снижению его твердости. В настоящей работе корреляции между этими показателями не обнаружено.

На рис. 7 показан внешний вид ушей респондента после ношения сережек с покрытием и без него. Уже после 7 ч использования украшения без покрытия у респондента появлялись легкий зуд и покраснение в области мочки левого уха (опухший участок показан стрелкой на рис. 7, а). В конце эксперимента после извлечения сережек на мочке левого уха наблюдалось покраснение с тыльной стороны — в месте контакта

штифта и застежки. В случае серьги с покрытием на основе циркония негативных изменений на коже не обнаружено (рис. 7, б), что свидетельствует об отсутствии аллергической реакции организма.

Выводы

1. Показано, что изменение режима нанесения позволяет получить покрытия в широком цветовом диапазоне. У образцов с металлическим типом покрытия наблюдается высокая отражательная способность в области, близкой к инфракрасному спектру (<1,7 эВ). Такие покрытия, как правило, имеют золотистый цвет и высокое значение яркости (L^*), что позволяет использовать их для имитации ювелирных изделий.

2. Покрытия содержат цирконий, азот и кислород. В зависимости от режима нанесения концентрации элементов значительно изменяются. По всей видимости, полученные покрытия представляют собой смесь ZrN и Zr_2ON_2 и имеют микротвердость в диапазоне 2,5–3,0 ГПа.

3. Толщина покрытий в зависимости от режима нанесения изменялась в пределах от 0,4 до 1,2 мкм. Наименьшие ее значения соответствуют покрытиям металлического типа, а наибольшие — переходного типа.

4. Опытные испытания образцов изделий с покрытием на респонденте с выраженной непереносимостью бижутерии показали положительный результат. Наличие покрытия на основе циркония сокращает возможность возникновения сенсибилизирующей реакции, что делает образцы биосовместимыми. Таким образом, исследованный метод магнетронного нанесения покрытий является перспективным для ювелирной и бижутерной промышленности.

Литература/References

1. Siemund I., Mowitz M., Zimerson E., Bruze M., Hindsén M. Variation in aluminium patch test reactivity over time. *Contact Dermatitis*. 2017. Vol. 77. No. 5. P. 288–296.
2. McDougall S.A., Heath M.D., Kramer M.F., Skinner M.A. Analysis of aluminium in rat following administration of allergen immunotherapy using either aluminium or microcrystalline-tyrosine-based adjuvants. *Bioanalysis*. 2016. Vol. 8. No. 6. P. 547–556.
3. Jensen-Jarolim E. Aluminium in allergies and allergen immunotherapy. *World Allergy Organization Journal*. 2015. Vol. 8. P. 1–7.

4. Yoshihisa Y., Shimizu T. Metal allergy and systemic contact dermatitis: An overview. *Derm. Res. Pract.* 2012. Vol. 2012. No. 749561.
5. Uter W., Schmid M., Schmidt O., Bock C., Wolter J. Cobalt release from earrings and piercing jewellery — analytical results of a German survey. *Contact Dermatitis.* 2014. Vol. 70. No. 6. P. 369—375.
6. Lucchetti M.C., Fratto G., Valeriani F., De Vittori E., Giampao-li S., Papetti P., Spica V.R., Manzon L. Cobalt-chromium alloys in dentistry: An evaluation of metal ion release. *J. Prosthetic Dentistry.* 2015. Vol. 114. No. 4. P. 602—608.
7. Hedberg Y.S., Erfani B., Matura M., Lidén C. Chromium (III) release from chromium-tanned leather elicits allergic contact dermatitis: A use test study. *Contact Dermatitis.* 2018. Vol. 78. No. 5. P. 307—314.
8. Bregnbak D., Johansen J.D., Jellesen M.S., Zachariae C., Men-né T., Thyssen J.P. Chromium allergy and dermatitis: prevalence and main findings. *Contact Dermatitis.* 2015. Vol. 73. No. 5. P. 261—280.
9. Gabe D.R., Larson C. Electrodeposited nickel (and other metal) allergenic effects: some further thoughts. *Trans. IMF.* 2017. Vol. 95. No. 2. P. 71—72.
10. Schnuch A., Wolter J., Geier J., Uter W. Nickel allergy is still frequent in young German females — probably because of insufficient protection from nickel-releasing objects. *Contact Dermatitis.* 2011. Vol. 64. No. 3. P. 142—150.
11. Thyssen J.P., Menné T., Johansen J.D. Nickel release from inexpensive jewelry and hair clasps purchased in an EU country — Are consumers sufficiently protected from nickel exposure? *Sci. Total Environment.* 2009. Vol. 407. No. 20. P. 5315—5318.
12. Tillman C., Engfeldt M., Hindsén M., Bruze M. Usage test with palladium-coated earrings in patients with contact allergy to palladium and nickel. *Contact Dermatitis.* 2013. Vol. 69. No. 5. P. 288—295.
13. Setiyorini Y., Pintowantoro S. Biocompatibility improvement of NiTi orthodontic wire from various coatings. *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 789. P. 225—231.
14. Okamoto H., Tsutsumi Y., Watanabe M., Yamakage K., Ashi-da M., Chen P., Doi H., Miura H., Matsumura M., Hanawa T. Evaluation of release and accumulation of metal ions from titanium and nickel by accelerated dissolution test in simulated body environments. *Electrochemistry.* 2015. Vol. 83. No. 12. P. 1048-1052.
15. Chen J.K., Lampel H.P. Gold contact allergy: Clues and controversies. *Dermatitis.* 2015. Vol. 26. No. 2. P. 69—77.
16. Asri R.I.M., Harun W.S.W., Samykanó M., Lah N.A.C., Ghani S.A.C., Tarlochan F., Raza M.R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. Vol. 77. P. 1261—1274.
17. Sella C., Martin J.C., Lecoer J., Bellier J.P., Harmand M.F., Naji A., Davidas J.P., Le Chanu A. Corrosion protection of metal implants by hard biocompatible ceramic coatings deposited by radio-frequency sputtering. *Clinical Mater.* 1990. Vol. 5. No. 2-4. P. 297—307.
18. Cionca N., Hashim D., Mombelli A. Zirconia dental implants: where are we now, and where are we heading? *Periodontology 2000.* 2017. Vol. 73. No. 1. P. 241—258.
19. Gutmanas E.Y., Gotman I. Protective coatings on medical implants by reactive diffusion. *AIP Conf. Proc.* 2014. Vol. 1623. P. 203—208.
20. Chen C., Kleverlaan C.J., Feilzer A.J. Effect of an experimental zirconia-silica coating technique on micro tensile bond strength of zirconia in different priming conditions. *Dental Mater.* 2012. Vol. 28. No. 8. P. 127—134.
21. da Silva Oliveira C.I., Martinez-Martinez D., Cunha L., Rodrigues M.S., Borges J., Lopes C., Alves E., Barradas N.P., Apreu-tesei M. Zr—O—N coatings for decorative purposes: Study of the system stability by exploration of the deposition parameter space. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 343. P. 30—37.
22. Cengiz S., Azakli Y., Tarakci M., Stanciu L., Gencer Y. Microarc oxidation discharge types and bio properties of the coating synthesized on zirconium. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. Vol. 77. P. 374—383.
23. Durdu S., Aktug S.L., Aktas S., Yalcin E., Cavusoglu K., Altinkok A., Usta M. Characterization and in vitro properties of anti-bacterial Ag-based bioceramic coatings formed on zirconium by micro arc oxidation and thermal evaporation. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 331. P. 107—115.
24. Ivanova A.A., Surmeneva M.A., Shugurov V.V., Koval N.N., Shulepov I.A., Surmenev R.A. Physical and mechanical properties of Ti—Zr coatings fabricated via ion-assisted arc-plasma deposition. *Vacuum.* 2018. Vol. 149. P. 129—133.
25. Лысенко Л.Н. Биоматериаловедение: Вклад в прогресс современных медицинских технологий. *Клеточная трансплантология и клеточная инженерия.* 2005. No. 2. С. 56—61.
Lysenok L.N. Biomaterial science: Contribution to the progress of modern medical technologies. *Kletochnaya transplantologiya i kletochnaya inzheneriya.* 2005. No. 2. P. 56—61 (In Russ.).
26. Thomas P., Weik T., Roeder G., Summer B., Thomsen M. Influence of surface coating on metal ion release: evaluation in patients with metal allergy. *Orthopedics.* 2016. Vol. 39. No. 3. P. 24—30.
27. Carvalho P., Borges J., Rodrigues M.S., Barradas N.P., Alves E., Espinós J.P., González-Elipé A.R., Cunha L., Marques L., Vasilevskiy M.I., Vaz F. Optical properties of zirconium oxynitride films: The effect of composition, electronic and crystalline structures. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 358B. P. 660—669.
28. Duan Z., Yang H., Kano S., Murakami K., Satoh Y., Takeda Y., Abe H. Oxidation and electrochemical behaviors of Al₂O₃ and ZrO₂ coatings on Zircaloy-2 cladding by thermal spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 334. P. 319—327.
29. Patel S.N., Jayaram V., Banerjee D. Thick coatings of porous zirconia by anodization of zirconium in an organic electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 323. P. 2—9.
30. Cubillos G.I., Mendoza M.E., Alfonso J.E., Blanco G., Bethencourt M. Chemical composition and microstructure of zirconium oxynitride thin layers from the surface to the substrate-coating interface. *Mater. Characterization.* 2017. Vol. 131. P. 450—458.
31. Carvalho P., Vaz F., Rebouta L., Carvalho S., Cunha L., Goudeau Ph., Rivière J.P., Alves E., Cavaleiro A. Structural stability of decorative ZrN_xO_y thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. No. 1-4. P. 748—752.