

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Завкафедрой «РПиР»
М.В. Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
«26» января 2017 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студент: Тарабордин Андрей Васильевич

1. Тема: Технология получения биосовместимых керамических покрытий
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 14 июня 2017 г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе:
 - 3.1. Технологии получения биосовместимых керамических покрытий.
4. Содержание бакалаврской работы:
 - 4.1. Литературно-патентный обзор свойств и методов получения биосовместимых керамических покрытий, а также других материалов, применяемых в стоматологии.
 - 4.2. Модернизация серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1 для получения керамических покрытий.
5. Дата выдачи задания « 26 » января 2017г.

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

В. С. Гончаров

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

А. В. Тарабордин

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись) (И.О. Фамилия)

«26» января 2017 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
выполнения бакалаврской работы

Студента: Тарабордина Андрея Васильевича
по теме: Технология получения биосовместимых керамических покрытий

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	15.05.2017	16.05.2017	выполнено	
Литературно-патентный обзор свойств и методов получения биосовместимых керамических покрытий, а также других материалов, применяемых в стоматологии	20.05.2017	22.05.2017	выполнено	
Модернизация серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1 для получения керамических покрытий	25.05.2017	29.05.2017	выполнено	
Заключение	02.06.2017	03.06.2017	выполнено	

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

В. С. Гончаров

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

А.В. Тарабордин

(И.О. Фамилия)

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

КИБ - Катодная ионная бомбардировка

**МГМСУ - Московский государственный медико-
стоматологический университет**

МЗРФ - Министерство здравоохранения Российской Федерации

РАН - Российская академия наук

СВЧ - Сверхвысокие частоты

ТЭН - Трубчатый электронагреватель

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Тарабордин А. В.

Тема работы: Технология получения биосовместимых керамических покрытий.

Научный руководитель: к. т. н. Гончаров В. С.

Цель бакалаврской работы: повышение качества и биосовместимых свойств керамических покрытий с помощью модернизированной серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1, которая приведёт к уменьшению материальных затрат при производстве.

В работе были рассмотрены различные технологии получения биосовместимых керамических изделий, используемых в медицине. Рассмотрены проблемы их получения в ионно-плазменной установке ННВ 6.6-И1, а также предложены способы, которые повысят качество получаемых покрытий по сравнению с заводской установкой.

Во введении описываются цели и задачи работы, а также её актуальность. В первой части описываются различные материалы, используемые в протезировании. Делается вывод о том, что лучшим среди них является керамика на основе диоксида циркония. Представлены её методы получения. Во второй части представлены возможные модернизации серийной установки ННВ 6.6-И1, которые способствуют получению качественных керамических покрытий.

Работа в своём составе имеет: введение, 2 раздела, заключение, список литературы из 63 источников. Общий объём работы составил 59 страниц машинописного текста, в том числе таблиц – 8, рисунков – 16.

ABSTRACT

The title of the graduation work: "The Technology of Obtaining Biocompatible Ceramic Coatings". The aim of the work is to find the optimal material for prosthetics, as well as the technology for obtaining it.

The first chapter of the graduation work describes in detail the advantages of ceramic coatings based on zirconium dioxide compared to other materials used in medicine, in particular dentistry. Much attention is given to the advantages of these coatings: biocompatibility, strength and high aesthetics. Also, the main disadvantage is the high cost of prosthetics.

The key issue in the graduation work is the method of obtaining biocompatible ceramic coatings. They can be obtained by ion-plasma spraying. This process is carried out in the serial ion-plasma installation NNV 6.6I-1, which has a number of drawbacks, which does not allow obtaining high-quality materials. Among the main problems we can identify the fact that the installation does not allow minimizing the defects associated with the drop phase and the porosity of the coatings. Also, it is necessary to note the difficulty of heating the chamber by ion heating, which leads to high energy costs and expensive cathodes. These problems can be solved by upgrading the plant. We offer the following solutions: the magnetron, arc suppression systems, mass-charge separation, and indirect heating systems. In practice, an indirect heating system was used, which was designed during pre-diploma practice. As a result of the application of this system, the tasks assigned to it were solved.

It can be concluded that ceramic coatings based on zirconia are the most optimal materials for their use in prosthetics. For their production it is possible to use the ion-plasma installation of the NNV 6.6 I-1, modernized with the help of an indirect heating system. The use of this installation has confirmed that it allows: saving expensive materials (cathodes), increasing productivity and protection from environmental effects (erosion). This solution is the most suitable and effective of all possible options.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ЛИТЕРАТУРНО-ПАТЕНТНЫЙ ОБЗОР СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, А ТАКЖЕ ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТОМАТОЛОГИИ.....	10
1.1 Свойства керамики на основе диоксида циркония и её применение в стоматологии.....	10
1.2 Другие материалы, используемые в протезировании	17
1.3 Методы получения керамики на основе диоксида циркония.....	21
1.4 Технологии нанесения керамических покрытий	29
2. МОДЕРНИЗАЦИЯ СЕРИЙНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ ННВ 6.6-И1 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ.....	35
2.1 Характеристика наноградиентных покрытий	35
2.2 Технология получения покрытий на ионно-плазменной установке ННВ 6.6-И1.....	36
2.3 Недостатки ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1.....	39
2.4 Возможные модернизации	40
2.4.1 Внедрение масс-зарядной сепарации.....	40
2.4.2 Применение магнетрона.....	42
2.4.3 Система гашения микродуг.....	45
2.4.4 Система косвенного нагрева	48
2.5 Применение косвенного нагрева в установке ННВ 6.6- И1	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	52
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	53

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире применение металлов и их различных соединений широко распространено в медицине, например, в стоматологическом протезировании они используются при изготовлении зубных коронок. В связи с этим, к таким материалам предъявляется ряд требований, главным из которых является бионейтральность (биосовместимость). На современном этапе развития медицины наибольшими положительными характеристиками для их применения в организме человека обладают соединения циркония.

Диоксид циркония получил широкое распространение в стоматологии, так как керамика на его основе имеет все необходимые для её использования в данной области качества: прочность, твёрдость, высокие адгезионные и эстетические свойства. Самый большой её недостаток – высокая цена, связанная с производственными трудностями.

Одним из возможных способов решения данной проблемы может служить нанесение наноградиентных керамических покрытий на зубные протезы с помощью ионно-плазменного напыления. Данный процесс можно провести в ионно-плазменной установке ННВ 6.6-И1. Однако, в случае реализации данной технологии на заводском оборудовании, качество наносимых покрытий будет невелико. Будут образовываться эрозионные следы, возможно получение покрытий неравномерной толщины, а также большой расход катодов.

Для улучшения качества покрытий с их последующим применением в практической стоматологии, необходимо проведение модернизации серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1. Выбор данного оборудования связан с его доступностью и широким возможностями, которое оно предоставляет.

В связи с этим, была поставлена цель и задачи бакалаврской работы.

Цель: Повышение качества и биосовместимых свойств керамических покрытий с помощью модернизированной серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1.

Задачи:

1) Сравнить методы получения биосовместимых керамических покрытий на основе диоксида циркония.

2) Предложить способы модернизации ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1, которые должны привести к получению более качественных покрытий, а, также, к экономии средств, материалов, и энергии.1.

ЛИТЕРАТУРНО-ПАТЕНТНЫЙ ОБЗОР СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, А ТАКЖЕ ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТОМАТОЛОГИИ

1.1 Свойства керамики на основе диоксида циркония и её применение в стоматологии

В современном мире применение металлов и их различных соединений широко распространено в протезировании, например, в стоматологии. В связи с этим, к используемым покрытиям в качестве зубных протезов предъявляется ряд требований, главным из которых является бионейтральность (биосовместимость). Под такими материалами понимают покрытия, являющиеся инертными в отношении биологических объектов или способствующие интеграции небиологических объектов в ткани живого организма [51].

Так как абсолютно бионейтральных соединений не существует, то в медицине используют покрытия на основе металлов, обладающих наибольшей инертностью по сравнению с другими. Одним из таких элементов является цирконий, оксид которого получил распространение в практической стоматологии [56].

Цирконий – серебристо-белый металл, твердый, тугоплавкий; плотность – 6,50 г/см³, температура плавления – 1855°С [6]. Его соединения достаточно распространены в земной коре, но он относится к редкоземельным металлам. Это связано с высокой рассеянностью циркониевых руд в литосфере, извлечение которых затруднено.

Данный элемент обладает высокой химической нейтральностью. Химическая стойкость возникает из-за наличия на поверхности циркония оксидной пленки. Она возникает и существует при нормальных условиях до 300°С. Благодаря этому обстоятельству, цирконий считается высоко инертным материалом, так как не вызывает раздражение биологических

тканей, что позволяет применять его для создания зубных протезов, а также в качестве заменителя других костных тканей или суставов в организме человека, не опасаясь их отторжения.

Кроме использования циркония в протезировании, он получил и другое применение в медицине. Известны хирургические инструменты на его основе, кровоостанавливающие зажимы, нити для наложения швов.

Механические свойства сплавов зависят от химического состава. В частности, добавление ниобия к цирконию увеличивает прочность сплава, но никак не влияет на бионейтральность соединения. Материалы на основе циркония трещиностойки и склонны к самозалечиванию поверхностных дефектов. Также, в отличие от сплавов, содержащих титан, циркониевые соединения не подвергаются водородному охрупчиванию на воздухе.

Всероссийский институт авиационной промышленности (ВИАМ) в результате определения характеристик статистической прочности установил, что сплавы циркония имеют оптимальное сочетание характеристик статистической и циклической прочности и могут быть рекомендованы для изготовления имплантов [24].

Сплавы циркония Э-125 и Э-110 разрешены к применению в стоматологической практике "Комитетом по новым технологиям и стоматологическим материалам при МЗРФ" [17]. Данные сплавы достаточно прочные, а также обладают более высокими антикоррозионными свойствами и химической устойчивостью в различных средах по сравнению со сплавами на основе титана, ниобия или тантала. Сплав Э-125 также имеет минимальный эффект гальванизма, что свидетельствует о его электролитически нейтральных свойствах. Это было доказано исследованиями по проблемам коррозионного поведения материалов в электролитически проводящей коррозионно-активной среде, проведенных в Московском Государственном медицинском стоматологическом университете [11].

Свойствами взаимодействия поверхностной структуры металла с электролитами тела, химическим составом материала, химическими и электрохимическими реакциями между имплантом и прилегающими к нему тканями определяется биологическая переносимость [45].

В таблице 1 показана сравнительная характеристика содержания химических элементов в титановых сплавах (Grade 4, ВТ 1-0, ВТ-6), использующихся для изготовления зубных протезов, в сравнении с циркониевым сплавом Э-125.

Таблица 1 – Химический состав циркониевого сплава Э-125(ТУ 95.167-83) в сравнении с титановыми сплавами (по ISO 58321 II и ASTM F 67-89), в % [28]

Элемент	Титановый	Титановый	Титановый	Циркониевый
	Сплав Grade 4	Сплав ВТ 1-0	Сплав ВТ-6	Сплав Э-125
Азот	0,05	0,04	0,05	0,003
Углерод	0,1	0,07	0,1	0,0056
Водород	0,015	0,01	0,015	-
Железо	0,5	0,25	0,6	0,0035
Кислород	0,5	0,2	0,2	0,05
Алюминий	-	0 – 0,7	5,3– 6,8	0,003
Ванадий	-	-	3,5 – 4,5	-
Титан	остальное	остальное	остальное	0,003
Ниобий	-	-	-	2,6
Цирконий	-	-	0,3	остальное
Другие примеси	-	0,3	0,3	0,0319

Из этой таблицы видно, что содержание ванадия (сплав ВТ-6), алюминия (сплавы ВТ 1-0, ВТ-6) и железа (во всех трех титановых сплавах) значительно превышено по сравнению со сплавом на основе циркония. Содержание ванадия в сплавах увеличивает их прочность, но также

оказывает токсическое действие на биологические объекты [43]. Несмотря на то, что алюминий и железо не обладают токсическим действием, их применение в протезировании не желательно из-за загрязнения тканей организма соединительно-тканевой прослойкой, образующейся вокруг протеза.

По результатам исследований [44], которые провёл Всесоюзный научно-исследовательский и испытательный институт медицинской техники (ВНИИИМТ) была подтверждена токсикологическая безопасность сплава Э-125. Не было замечено ухудшения функционального состояния организма, патологических изменений органов и тканей, окружающих протез. В них не найдено основных компонентов сплава (циркония и ниобия), что говорит об отсутствии миграции элементов из имплантов, подтверждая их устойчивость и нетоксичность. Данные показатели послужили основной причиной рекомендации циркониевых сплавов для изготовления из них стоматологических имплантов [44].

Одним из важных факторов применения диоксида циркония в стоматологии служит износостойкость материалов на его основе [5]. Применение диоксида циркония в качестве каркаса керамических коронок связано с их высокой прочностью, которая превышает многие металлические каркасы. Возможность получения данной высокопрочной керамики основывается на открытии эффекта трансформационного упрочнения, за счет контролируемого фазового перехода $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ [33]. Этот эффект возникает из-за явления полиморфизма ZrO_2 , показанного на рисунке 1.

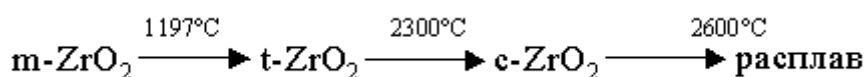


Рисунок 1– Схема фазовых переходов в чистом диоксиде циркония [33]

m-, t-, c-ZrO₂– моноклинная, тетрагональная, кубическая модификации ZrO₂

Полиморфизм заключается в переходе чистого диоксида циркония, находящегося в моноклинной фазе при комнатных условиях, в кубическую форму по средствам фазовых превращений при нагреве. В результате

образуются твердые растворы, при низких температурах не являющиеся термодинамически равновесными, но на практике такие системы не подвергаются распаду, что позволяет использовать диоксид циркония в различных областях медицины и техники.

Помимо прочности самого материала для изготовления имплантов важна прочность их соединения. Прочность сцепления керамики на основе диоксида циркония с облицовочной стеклокерамикой определялась в институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН. Результаты исследований выявили связь между прочностью сцепления керамических протезов с микроструктурой области их прилегания [2]. Устойчивость контакта меняется с изменением пористости керамического материала. Гидростатическим методом определялась пористость керамической структуры материала. Прочность контакта определялась методом скола. Для этого использовали устройство, содержащее клинообразный нож, перемещавшийся по длине пластины. Усилие, создававшее устройство, вызывало отрыв покрытия от материала, фиксация которого происходила манометром. Сама прочность сцепления является отношением силы покрытия от керамики на основе диоксида циркония к площади стеклокерамического покрытия [2].

Такие исследования проводились и за границей [60]. Однако были проведены только анализы отрыва облицовки коронок на основе диоксида циркония с помощью различных методов, в том числе электронной микроскопии, но результаты оценки структур зоны контакта представлены не были. Данные циркониевые коронки получали методом компьютерного фрезерования и облицовкой, материалом для которой служила стеклокерамика [30]. Их можно применять для создания каркасов цельнокерамических зубных протезов. Компьютерное фрезерование обеспечивает точность создания протеза, что еще больше увеличивает прочность прилегания зубных протезов.

Подтверждение получили и высокие адгезионные свойства [2]. Граница между наносимой стеклокерамикой (IPS e. max. Ceram) и керамикой (IPS e. max. ZirCAD) имеет высокую однородность, несмотря на незначительные дефекты в некоторых местах покрытия.

Требования прочности конструкции зубных протезов, зависящие от материала каркаса и качества соединения с тканями ротовой полости, не единственные предъявляемые в стоматологии [31]. Важным фактором в протезировании челюстно-лицевой хирургии является эстетичность. Цветовые характеристики и форма циркониевых коронок обеспечивает их долговечность. Эстетичность применения циркониевых коронок, которые имеют белый оттенок, вызвана тем, что их светопроницаемость схожа с данным показателем у натуральных зубов [54]. Такого эффекта нельзя добиться при применении металлокерамических коронок. Они всегда будут иметь металлический окрас. Отсутствие глубины цвета и пропускаемости света в таких протезах свидетельствует о наличии инородного тела в ротовой полости, что отрицательно сказывается на эстетичности этих материалов.

Циркониевые коронки создают полную иллюзию натуральности зубов, что очень важно при протезировании переднего ряда, но так как диоксид циркония обладает прочностными свойствами, его применяют для замены коренных зубов [59].

Главный основной недостаток данного вида коронок – высокая стоимость протезирования безметалловой керамики на основе диоксида циркония. Стоимость таких коронок находится в диапазоне 24000-27000 рублей, что существенно дороже, чем другие материалы для протезирования, которые не обладают такими положительными характеристиками, которые имеют импланты из диоксида циркония [61].

Имеются сведения об использовании в качестве металлокерамических покрытий на основе смеси диоксида и нитрида циркония, включая сам металл [14]. На рисунке 2 показана структура такого покрытия.

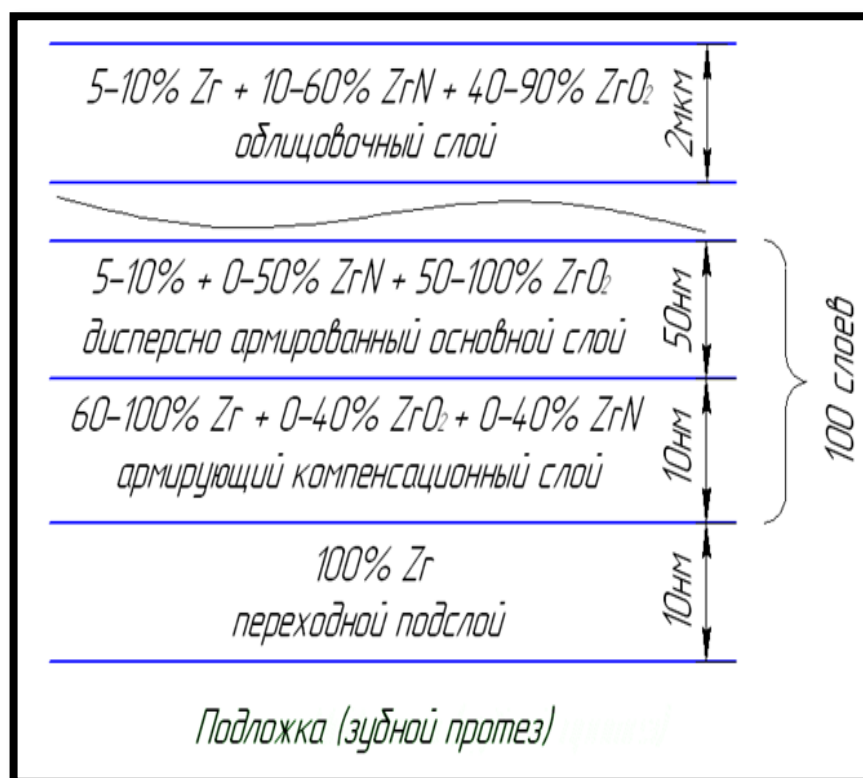


Рисунок 2 – Наноструктура металлокерамического покрытия

Данное покрытие имеет определённую структуру, которая обеспечивает следующие высококачественные характеристики:

1. Высокие механические и антикоррозионные свойства;
2. Абсолютная биосовместимость с тканями ротовой полости человека и гипоаллергенность по отношению ко всем компонентам, входящим в состав покрытия;
3. При повышенных температурах не происходит образование окисных пленок;
4. Ионно-плазменное напыление циркония приводит к уменьшению образования зубного налёта около коронки, что в положительную сторону сказывается на микробиологической среде ротовой полости;
5. Высокие адгезионные свойства между протезом и дёснами, которые не теряются при значительных механических нагрузках.

Для получения покрытий с вышперечисленными свойствами требуется его нанесение по всей геометрии зубного протеза, что приводит к

увеличению прочности каркаса до степени, позволяющих применять их в стоматологическом протезировании.

Тонкометаллические коронки, имеющие керамическое покрытие на основе диоксида циркония, обладают ещё одним положительным моментом. При их протезировании нет необходимости удалять зубной нерв, так как толщина покрытия таких коронок небольшая. Производится минимальное обтачивание зуба, что предотвращает воспалительные процессы со стороны пульпы зуба.

1.2 Другие материалы, используемые в протезировании

При выборе зубных протезов всегда учитываю два фактора: прочность и эстетичность материала, из которого они изготовлены, но данные свойства обычно имеют обратную зависимость: иллюзия натуральных зубных покрытий достигается более хрупкими материалами, что сказывается на их износостойкости. Это служит причиной использования более прочных соединений в качестве коронок, где эстетика имеет второстепенное значение, то есть для коренных зубов, испытывающих постоянные механические нагрузки. Для передних же зубов выбирают материал коронки, обладающий высокими эстетическими качествами, но не отличающийся высокой прочностью.

Среди основных материалов для применения в стоматологии особое место занимает металлокерамика [14]. Она имеет вид металлического стержня, покрытого полупрозрачной керамикой. Основное преимущества коронок на её основе – относительно низкая стоимость. В связи с этим нельзя увеличить эстетичность таких протезов, но их внешнее отличие от натуральных зубов невелико. Металлический каркас коронок, при правильном соблюдении технологии их изготовления, способствует высокой прочности конструкции импланта, но значительно уступает по этому показателю протезам на основе диоксида циркония. Также высок их срок эксплуатации при правильном уходе.

Кроме указанных достоинств металлокерамика обладает рядом существенных недостатков. Во-первых, различные металлы часто вызывают аллергическую реакцию после их установки. К тому же никель или титан вызывают отравление организма. В результате исследований использования данных металлических коронок была доказана их токсичность. Это приводило к общему ухудшению состояния человека, заболеваниям внутренних органов. В ротовой полости наблюдалось изменение состояния десен. Пациенты испытывали неприятные вкусовые ощущения. Во-вторых, при установке данного типа коронок, имеющих достаточно широкую толщину, происходит значительное обтачивание зуба и удаление зубного нерва. В-третьих, в случае использования металлокерамических коронок в качестве передних зубных протезов может происходить их просвечивание через слой керамики, что сказывается на их привлекательности.

Металлокерамические коронки изготавливают из различных сплавов, но основное внимание заслуживают сплавы, состоящие из золота или платины с палладием, хрома, титана [62].

Зубные протезы на основе благородных металлов не вступают в химические реакции, что свидетельствует об их инертности, которая увеличивает срок использования коронок. Срок эксплуатации также увеличивает прочность таких изделий, несмотря на их лёгкость. Даже при тонкой толщине покрытия устойчивы, что позволяет проводить минимальное обтачивание зуба, сохраняя большую его часть. Соединения на основе благородных металлов не токсичны и не вызывают аллергию, благодаря чему организму не нужно время на привыкание к новым объектам внутри себя. Металлокерамические каркасы на основе золота или платины обладают высокими эстетическими качествами, позволяющие их использовать в качестве передних зубов. Различные способы изготовления протезов обеспечивают точность по отношению к опорным зубам. Кроме высокой стоимости данного вида протезирования в диапазоне от 20000 до 30000 рублей, возможно незначительное стирание таких зубов [61].

Использование сплавов хрома, имеющих в качестве добавленного компонента никель или кобальт, распространено в стоматологии из-за невысокой стоимости металлокерамических конструкций на их основе до 10000 рублей [62]. Оба обладают достаточной прочностью, что является одной из основных характеристик при изготовлении зубных протезов. Но твердость хромокобальтовой металлокерамики выше, что обеспечивает их долговечность и возможность использования в качестве коренных зубов, на которые приходится значительные механические нагрузки. Так как коронки, состоящие не из благородных металлов, не обладают гипоаллергенностью, то у некоторых людей может возникнуть аллергические реакции. В данном случае на хром, никель или кобальт. Кроме того, доказано токсическое воздействие на организм никеля.

Металлокерамика на основе титановых соединений обладает таким неоспоримым преимуществом над всеми другими видами протезов, как легкость конструкций на их основе. Это качество никак не сказывается на высокой прочности титановых протезов. Известно, что такие протезы имеют высокую биосовместимость с тканями ротовой полости. Обладая почти такими же преимуществами, как металлокерамические протезы на основе благородных металлов, титановые коронки имеют более низкую стоимость. Но они менее эстетичны из-за просвечивания через керамику металла. При использовании покрытий на основе нитрида титана, полученного ионно-плазменным напылением, они не будут обладать бионейтральными свойствами. Это связано с примесями ванадия или алюминия присутствующих в соединениях титана. Сам же титан, по некоторым данным, также может обладать токсичностью.

Кроме металлокерамики применяются коронки из композита, а также съёмные зубные протезы из пластика и гибких материалов [62].

Композит – твердый пломбировочный материал, содержащий мелкодисперсный кварцевый порошок в сочетании с синтетическими смолами, полученный воздействием на него ультрафиолетовых лучей. Из

композита изготавливаются точные копии зубных коронок, а цветостабильность способствует высокой эстетической составляющей. Также они находятся в доступной ценовой категории для большинства населения нашей страны. Однако со временем такие протезы темнеют из-за действия пищевых красителей, что свидетельствует об отсутствии химической инертности у данного материала, это ведёт к сокращению срока их использования. В некоторых случаях наблюдается плохая светопроницаемость, поэтому их использование не рекомендуется в качестве передних зубов. В связи с многокомпонентностью соединения возможно образование пористости во время технологии его изготовления, имеющие отрицательные последствия для прочности материала.

Съёмные зубные протезы получили распространения благодаря невысокой стоимости, лёгкости и прочности. Одним из основных материалов для их создания является стоматологический пластик. Конструкция на его основе способна полностью заменять зубные ряды, что с эстетической точки зрения будет хорошо смотреться. Но эстетическая привлекательность может потеряться вследствие окрашивания пищевыми красителями пластикового покрытия. Твёрдость цельных протезов может оказывать негативное воздействие на ротовую полость человека, так как при жевании возникают неравномерные механические нагрузки, приводящие к возникновению травм дёсен или стиранию протезов. Такой материал не обладает достаточной адгезией к тканям ротовой полости. Это является причиной рекомендации установки данного типа протезов на сохранившиеся зубы. При непереносимости организмом изделий из пластика, также не рекомендуется их применение.

В связи с большим количеством недостатков стоматологического пластика потребовались новые материалы для съёмных конструкций в протезировании. Были получены гибкие, имеющую высокую прочность протезы на основе современных модификаций нейлона или полиуретана, обладающих бионейтральными свойствами, что способствует быстрому

привыканию к ним со стороны организма. Также среди положительных качеств можно отнести имитацию цвета натуральных зубов, сказывающуюся на высокой эстетичности, которая со временем не теряется из-за воздействия пищевых красителей, так как нейлон и полиуретан, химически инертные материалы. Гибкая основа протезов уменьшает вероятность травм в ротовой полости и имеет высокие адгезионные свойства, что не требует дополнительных операций для прочного контакта материала с дёснами. Большим недостатком может служить шершавая поверхность покрытия нейлона, вызывающая различные болезни полости рта, в случае плохого ухода за протезами. Кроме того высока стоимость их изготовления и протезирования.

1.3 Методы получения керамики на основе диоксида циркония

В мире имеется большое разнообразие методов получения, как обычной керамики, так и специальной, используемой для создания зубных протезов.

Наноструктурная керамика обладает высокими показателями механической прочности и трещиностойкости, что необходимо во многих областях её применения [18]. Создание такой керамики возможно, применяя технологию приготовления ультрадисперсных порошков. Порошки в таком состоянии обладают высокой поверхностной энергией. Это даёт возможность проводить процесс их спекания при более низких температурах, чем, когда порошки находятся в крупнодисперсном состоянии. Снижение скорости образования зёрен в данном методе получения керамических изделий также способствует получения керамики с наноструктурой.

Получение керамических изделий на основе диоксида циркония основано на прессовании ультрадисперсных порошков, применяя магнитно-импульсный метод [19]. Компакты, приготовленные данным способом, имеют температуру спекания ниже, чем при статическом прессовании, проводящимся при высоких температурах. Спекание при пониженной

температуре способствует уменьшению скорости образования агломерации частиц при прессовании. Это приводит к получению керамики с наноструктурными свойствами.

Также улучшение свойств керамических покрытий возможно за счёт действия на них заряженными частицами [4]. Данный радиационный метод, рассматривается Томским политехническим университетом, используя воздействие низкоэнергетических электронов на структуру керамики, полученную на основе диоксида циркония. Слой, находящийся на поверхности, в данном случае приобретает состояние, соответствующее наноструктуре. Это существенно увеличивает износостойкость и твёрдость керамического слоя.

Имеется другой метод улучшения состояния керамических материалов, основанный на спекании таких изделий в СВЧ установках. Сверхвысокая частота в несколько десятков ГГц способствует понижению температуры процесса спекания и времени её проведения. Это приводит к уменьшению размеров зёрен в керамической структуре до наносостояния, позволяя повысить механические качества таких материалов.

Процесс холодного изостатического прессования получил широкое распространение в технологии изготовления различных керамических материалов. С помощью метода «Cold Isostatic Pressing» происходит получение керамических заготовок с 95% плотностью от теоретически возможной, несмотря на трудность компактирования керамических порошков [61]. Основным этапом получения изделий в данном методе является помещение керамического порошка внутрь камеры, содержащей жидкий носитель, как правило, воду. Данная среда оказывает всестороннее давление на керамическую смесь, что приводит к устранению в ней пустот и приданию формы, обладающей высокой прочностью и пластичностью.

Проведение процесса возможно при комнатной температуре, но при очень высоком давлении в диапазоне 100-600 МПа [63]. Режим технологического процесса – непрерывный, позволяющий держать высокую

производительность, благодаря отсутствию простоя оборудования. Цикл работы установки для холодного изостатического прессования может быть описан 6 этапами:

1. Помещение керамического порошка внутрь рабочей камеры, которую закрывают и из неё происходит вытеснение воздуха через клапан сброса;
2. Предварительная подача давления до 4 МПа;
3. Создание нагнетательной системы рассчитанного давления, которое необходимо для проведения процесса;
4. Декомпрессия высокого давления при помощи нерегулируемых штуцеров;
5. Откачивание среды, создававшей давление в сосуде, при давлении до 1,5 МПа;
6. Достижение нулевого уровня в сосуде высокого давления, возвращение системы в первоначальное состояние.

Технологический процесс, основанный на горячем изостатическом прессовании, способствует получению керамических объектов, обладающих 100% плотностью от теоретически возможной. Процесс производится в специальных сосудах высокого давления. Значение температур в таких сосудах может достигать 3000°C, а давления до 300 МПа. Данное давление обеспечивающееся жидкостью, либо инертным газом, удаляет пористость в обрабатываемом объекте. Чаще всего в качестве объекта выступает специальная капсула, наполненная керамическим порошком [53].

Режим, при котором происходит максимальное достижения плотности объекта, достигается за счёт правильного сочетания параметров: давления, температуры, время процесса. В результате происходит максимальное удаление пустот (пор), которые являются причиной недостаточной прочности изделий. Это приводит к получению необходимой формы керамического объекта.

Необходимо отметить, что при правильно выбранных условиях также достигается изотропность свойств получаемого продукта [21]. А высокое давление, действуя на микроструктуру материала, позволяет достигать его максимальную плотность даже при температуре, которая ниже чем при обычном спекании. Обычно диапазон таких температур при одинаковом давлении составляет 10-15%. Например, при давлении 100 МПа в горячем изостатическом прессовании, температура на 50°С ниже чем при обычном спекании. Это позволяет сохранять мелкодисперсную кристаллическую структуру керамического материала, которая является основным фактором придания данным объектам высоких механических свойств.

При горячем изостатическом прессовании (ГИП) необходим процесс, приводящей к отбеливанию получаемого объекта, в случае его использования в медицинской практики. Так как происходит получение керамических блоков, обладающих серовато-чёрной окраской. Керамические изделия, прошедшие обработку горячим изостатическим прессованием после спекания, имеют невысокие показатели скорости трансформации тетрагональной модификации в моноклинную. Это является основной причиной высокой прочности керамических блоков, полученных методом ГИП, чем блоки, полученные обычным спеканием.

Шликерное формование (Slip casting) – технология производства керамических материалов, основанная на том, что шликер заливают в специальную форму при высокой температуре, которая не ниже 100°С. Шликер представляет собой суспензию, состоящую из порошкообразного керамического материала с высокой концентрации в жидкости. Получение таких керамических изделий, предназначенных для стоматологического использования [55], состоит из ряда операций:

1. Снятие оттиска и изготовление эпоксидного штампа;
2. Покрытие штампа компенсационными и сепарационными лаками;
3. Изготовление восковой модели с литником;

4. Заформовка эпоксидного штампа с восковой моделью в стоматологический гипс;
5. Вываривание воска из гипсовой формы;
6. Заполнение керамическим шликером полости, получившейся после вытапливания воска;
7. Охлаждение формы, извлечение изделия, подрезка литника;
8. Обжиг в печи.
9. Облицовка каркаса керамикой.

Существует также технология получения керамических зубных протезов, как без облицовки, так и с использованием специального окрашивания, из диоксида циркония под названием Prettau. Данный материал обладает высокой степенью прозрачности по сравнению с большинством других, используемых в медицине. При применении циркона в качестве зубных коронок отсутствует вероятность сколов керамической облицовки, так как он представляет собой цельную конструкцию, не имеющую отдельных керамических слоёв. Пример такого протеза представлен на рисунке 3.



Рисунок 3 – Протез, изготовленный по технологии Prettau

Данная технология реализуется следующим образом:

1. Снятие оттиск зубов;
2. Конструирование зубного ряда из пластмассы, удобство которого проверяют на пациенте;
3. Изготовление точной копии протеза из циркона Prettau;

4. Длительный обжиг изготовленного протеза в печи при высокой температуре, результатом чего является высокие механические и эстетические качества получаемого материала [1].

Группа учёных во главе с Latha Kumari [58] предложила новый способ получения диоксида циркония. Сырьём для его получения послужил цирконил-нитрат. Наноструктурированный диоксид циркония был синтезирован гидротермальным путем. Благодаря данному методу возможно, изменяя условия синтеза, получать продукт с разной структурой, повышая его кристалличность. Также происходит предотвращение агломерации частиц и снижение температуры технологии получения до 100°C.

Морфологический анализ поверхности показывает образование рисо-зерноподобных и волокноподобных наноструктур диоксида циркония при различных температурах условия синтеза (рис. 4).

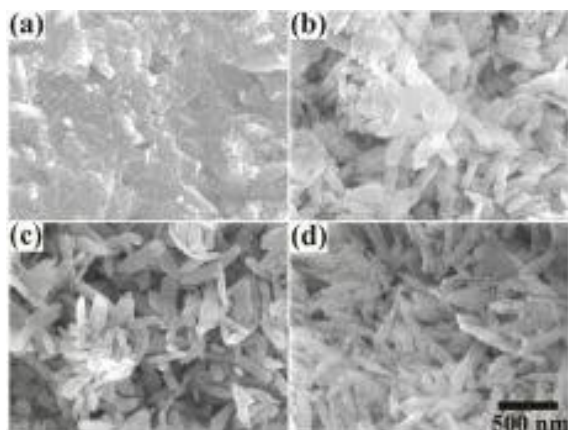
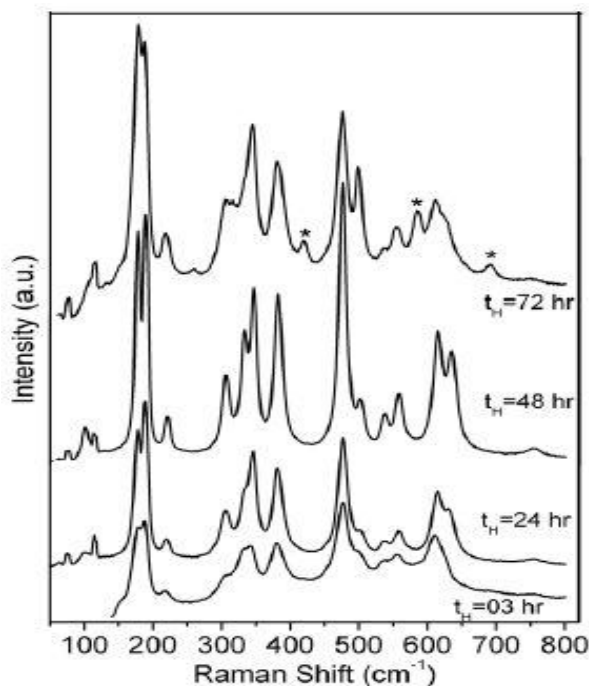


Рисунок 4 – Результаты размеров частиц порошка при соответствующем времени

a-3 ч; b-24 ч; c-48 ч; d-72 ч.

Рентгенофлуоресцентный анализ подтверждает, что синтезированный продукт имеет чистую моноклинную форму ($m\text{-ZrO}_2$) (рис. 5). Четкие и равно распределенные решетчатые полосы на изображениях, сделанных с помощью высокой разрешающей электронной микроскопией и дискретная картина пятна выбранной дифракции электронов в области, подтверждают высокое качество синтезируемого продукта. Продукт состоит из монодисперсных наночастиц однородного состава, высокой чистоты и кристалличности.

Рамановские спектры количественно анализируются, и наблюдаемые пики соответствуют моноклинной фазе диоксида циркония (рис. 5).



t_H – время синтеза

Рисунок 5 - Рамановские спектры полученных продуктов

Существует метод получения зубных протезов на основе циркония плазменным напылением, который был успешно проведён в специальной плазменной стоматологической установке «ПЛАСТ» [47]. Для данной установки были определены наиболее оптимальные характеристики процесса нанесения циркониевых покрытий, толщиной до 250 мкм. Размеры частиц циркониевого порошка должны составлять 80 – 100 мкм при необходимом давлении в размере 15,9 МПа.

При применении специального композита для нанесения коронок, полученных плазменным напылением циркония, происходит увеличение их прочности при формировании. Также при приведённых выше условиях были отмечены высокие показатели адгезии между наносимым покрытием и коронкой зуба.

Для проведения процесса плазменного напыления необходимы: циркониевые и медные порошки с дисперсностью 80 – 100 мкм, супергипс и установка для плазменного напыления [26].

Изготовление зубных протезов с помощью плазменного напыления происходило в несколько этапов:

1. Приготовление двух рабочих моделей протеза;
2. Плазменное напыление медной подложки;
3. Напыление циркония;
4. Удаление подслоя меди;
5. Обработка модели и сошлифовывание каркаса по границе уступа.

Также Московским государственным медико-стоматологическим университетом были проведены исследования получения циркониевых коронок методом литья [47]. За основу процесса был взят метод получения титановых коронок с помощью литья. Циркониевый сплав Э-125 с применением специальной формовочной массы «BIOTAN», используемой для получения титановых коронок, показал высокие результаты при получении на его основе методом литья зубных коронок. В данном процессе, проводившемся при температуре 900°C, которая позволяла полностью разогреть формовочную массу, не происходило химического взаимодействия между формовочным материалом и металлом.

Метод литья зубных протезов состоит из 6 операций:

1. Изготовление разборной модели;
2. Моделирование воскового каркаса и литниковой формы;
3. Упаковывание в огнеупорную массу;
4. Высокотемпературная обработка;
5. Расплавка циркония и его заливка;
6. Пригонка каркаса на модели.

Для проведения метода необходимо: формовочная масса, предназначенная для тугоплавких металлов; тигель, выдерживающий температуру в районе 2000°C и имеющий химическую инертность к металлу. Данные материалы не производятся на территории Российской Федерации, что существенно повышает стоимость процесса изготовления протезов для зубов из-за приобретения их за рубежом.

При сравнении методов получения циркониевых протезов с помощью плазменного напыления и литья было установлено, что первым метод занимает 1 час 40 минут, а приготовление зубных коронок методом литья происходит за 8 часов 30 минут. Но разница в рабочем времени производства не большая. При плазменном способе она составляет 1 час 10 минут, при другом – 1 час 45 минут.

Продолжительность технологии приготовления литых циркониевых коронок возрастает из-за длительной кристаллизации формовочного материала на воздухе. Также увеличение времени происходит за счёт многостадийной высокотемпературной прокали материала формовки и последующего его охлаждения при обычных условиях на воздухе.

Методы плазменного напыления и литья имеют свои преимущества:

1. Процесс изготовления коронок плазменным напылением идёт быстрее, чем при литьевом методе;
2. Также рабочее время изготовления меньше при плазменном методе;
3. Материалы для плазменного напыления имеют более низкую цену;
4. Изготовление методом литья зубных протезов любой сложности;
5. Литая конструкция не требует тщательной припасовки;
6. Плавление циркония при высокой температуре не вызывает затруднений.

Кафедра госпитальной ортопедической стоматологии МГМСУ пришла к выводу об эффективности использования протезов из циркония в стоматологии.

1.4 Технологии нанесения керамических покрытий

В стоматологии используются керамические покрытия, обладающие хорошей адгезией с протезом, на который происходит их нанесение [60]. Прочность соединения во многом зависит от метода нанесения данных покрытий.

Например, известен метод, при котором композиционный неорганический материал, в состав которого входит стекло и гидроксипатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), наносят механическим способом на протез, подвергая его в дальнейшем обжигу [22]. Возможное образование пор и неравномерная толщина наносимого покрытия, а также трудоёмкость данного процесса не привела к широкому использованию данной технологии.

Использование в качестве наносимого покрытия оксида алюминия с помощью дуговой плазмы также не получило распространение из-за вредности применения соединений алюминия по отношению к человеческому организму.

Плазменное напыление биокерамических покрытий с использованием смеси порошков кальция и фосфора, которое проводилось на титановые протезы, имеет ряд недостатков. Так, из-за большой разницы коэффициента линейного температурного расширения титана и наносимого покрытия возникает появление трещин при эксплуатации данных протезов.

Способ, предложенный в патенте [39], позволяет получать зубные протезы с нанесёнными на них многослойными керамическими покрытиями, полученные при ионно-плазменном напылении. На первом этапе происходит нанесение пористого слоя, идентичного поверхности основы коронки зуба. Второй этап включает в себя постепенное увеличение керамики в процентном соотношении в наносимом слое. Последний слой состоит исключительно из керамики. Толщина покрытия при данном напылении должна составлять не более 200 мкм. Оптимальное количество слоёв 6-8. На количество слоёв при нанесении также влияет разность температур плавления компонентов, участвующих в напылении зубных протезов. Так, если имеется большая разность в показателях, то для корреляции температуры и лучшего проплавления смеси необходимо содержание более тугоплавкого материала (керамики) плавно увеличивать от слоя к слою до необходимых значений.

Многослойная структура наносимого керамического покрытия позволяет постепенно снизить разницу коэффициента температурного расширения между основой протеза и данным покрытием. Это приводит к увеличению прочности получаемого материала.

Многослойным нанесением керамических покрытий достигаются высокие адгезионные свойства между таким покрытием и материалом, на котором происходит напыление [57]. Данное сцепление обеспечивают не только механические, но и химические связи. Плавный переход с увеличением в каждом следующем слое покрытия керамики является основным фактором определяющим качество сцепления наносимого материала с зубной коронкой.

Керамическое покрытие, полученное данным методом напыления, обычно, является промежуточным, толщина не может превышать 200 мкм для его дальнейшего применения. Нижний предел толщины - 90 мкм - объясняется возможностями плазменного напыления и количеством слоев в покрытии.

Способ, предложенный в данном патенте, позволяет получать керамических покрытий на поверхности зубных протезов является универсальным и может быть использован в ортопедической стоматологии или лицевой хирургии для нанесения самых различных керамических материалов, в том числе биокерамики на основе диоксида циркония.

Но покрытие, полученное с помощью данного метода, обладает рядом недостатков. Во-первых, применение металла связано с высокой пористостью изделия, что уменьшает его твёрдость. Во-вторых, не происходит достижения максимальных адгезионных свойств с протезом. Также сюда можно отнести невозможность регулирования цвета наносимого покрытия.

Решение недостатков получения качественных напыляемых покрытий, в вышеизложенном способе, стало причиной создания новой технологии нанесения, представленной в патенте № 2493813 [41]. В ней предлагается, в

качестве наносимого слоя металла использовать цирконий, обладающей повышенной бионейтральностью. До его нанесения, зубные протезы подвергаются струйно-абразивной обработке [13], а также ионной полировке. Толщина слоя наносимого покрытия не должна превышать 100 нм. Нанесение каждого слоя покрытия чередуется. После слоя с высоким содержанием керамики идёт слой, где её показатели имеют низкое значение. Общее количество слоёв равно 100. В таблицах 2 и 3 представлен следующий процентный состав наносимых слоёв, соответствующий повышенному и пониженному содержанию керамики.

Таблица 2 – Состав компонентов слоя с повышенным содержанием диоксида циркония

Компонент	%
Цирконий (Zr)	5-10
Нитрид циркония (ZrN)	0-30
Диоксид циркония (ZrO ₂)	Остальное

Таблица 3 – Состав компонентов слоя с пониженным содержанием диоксида циркония

Компонент	%
Цирконий (Zr)	Остальное
Нитрид циркония (ZrN)	0-20
Диоксид циркония (ZrO ₂)	0-20

Весь процесс нанесения проходит в несколько стадий. После струйно-абразивной обработки материала [49], его помещают в вакуумную камеру ионно-плазменной установки, где показатель вакуума равен $2 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. После чего происходит ионная очистка, состоящая из двух стадий: Предварительной и финишной очистки. Условия их проведения представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 – Условия предварительной очистки

Показатель	Условие
Ток дуги, А	0
Ускоряющее напряжение, кВ	1,5-2 кВ
Среда	Аргон
Вакуум, мм. рт. ст.	$5 \cdot 10^{-2}$
Время обработки, мин	10

Таблица 5 – Условия финишной очистки

Показатель	Условие
Среда	Аргон
Вакуум, мм. рт. ст.	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Температура, °С	500
Ток дуги, А	50-70
Ускоряющее напряжение, В	700

Далее происходит напыление начального слоя циркония, имеющего толщину 10 нм, сепарированными потоками. Условия показателей напыления представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Условия напыления сепарированными потоками

Показатель	Условие
Среда	Аргон
Вакуум, мм.рт. ст.	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Ускоряющее напряжение, В	200
Ток дуги, А	50-70

Через дозатор происходит подача смеси кислорода с азотом, далее происходит последующее понижение вакуума, в результате чего получается слой с повышенным содержанием керамики, представленный в таблице 2.

После этого снижают подачу кислородно-азотной, увеличивая вакуум, что приводит к получению слоя керамики, состав которой представлен в

таблице 3. Так происходит последовательное чередование режимов для получения покрытия размером 100 нм.

Проведённые испытания данных поверхностей показали высокие адгезионные свойства, а также повышенные показатели прочности и пластичности [40]. Данный метод позволяет наносить тонкие поверхности на протезы, что обеспечивает незначительную сепарацию зуба. Регулирование цветового окраса протеза обеспечивает его эстетическими качествами. Санитарно-гигиенические показатели находятся в норме.

Данная технология является оптимальной для нанесения многослойных керамических покрытий. В качестве установки для её осуществления выбрана ионно-плазменная ННВ 6.6-И1. Качество покрытий будет увеличиваться с использованием большего количества керамики на основе диоксида циркония, чем в представленном методе. Также ряд недостатков, вызванных конструктивными особенностями серийной установки, не позволяет получать покрытия достаточного качества. Для изменения положения данной ситуации, во 2 разделе были рассмотрены варианты модернизации ННВ 6.6-И1 для повышения качественных характеристик получаемых покрытий.

2. МОДЕРНИЗАЦИЯ СЕРИЙНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ ННВ 6.6-И1 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

2.1 Характеристика наноградиентных покрытий

Градиентным называется покрытие, структура которого плавно меняется от основы к наружной поверхности (в отличие от многослойных покрытий, где слои различных материалов имеют четкие границы и чередуются) [32]. Наноградиентные покрытия имеют толщину в размере 10^{-9} метров, обладая при этом очень высокой твердостью [52]. Вместе с тем, увеличение твердости материала увеличивает и его пластичность, несмотря на то, что эти параметры обычно не сочетаются. Это основывается на том, что свойства тонких покрытий значительно отличается от свойств объёмных (монокристаллических) материалов.

К наноградиентным покрытиям, используемым в той или иной области, существует ряд обязательных требований, которым они должны соответствовать [8]:

1. Высокая твёрдость слоя поверхности материала детали, значительно превышающая твёрдость самой детали [35];
- 2). Увеличение тепло- и износостойкости по сравнению с обычными покрытиями;
3. Сопротивляемость к разрушению при значительных колебаниях напряжений, зависящая от высокой ударной вязкости [29];
4. Высокая стойкость в окислительных средах;
5. Оптимальное соотношение основных физико-механических и теплофизических характеристик с материалом детали [34];
6. Высокая адгезия между материалом и подложкой;
7. Минимальный коэффициент трения поверхностных слоёв;
8. Размер покрытия не должен превышать 100 нанометров.

Параметры наногradientных покрытий имеют зависимость от среднего размера элемента структуры наноматериала [20]. Зависимость твердости от размера зерна представлена на рисунке 6.

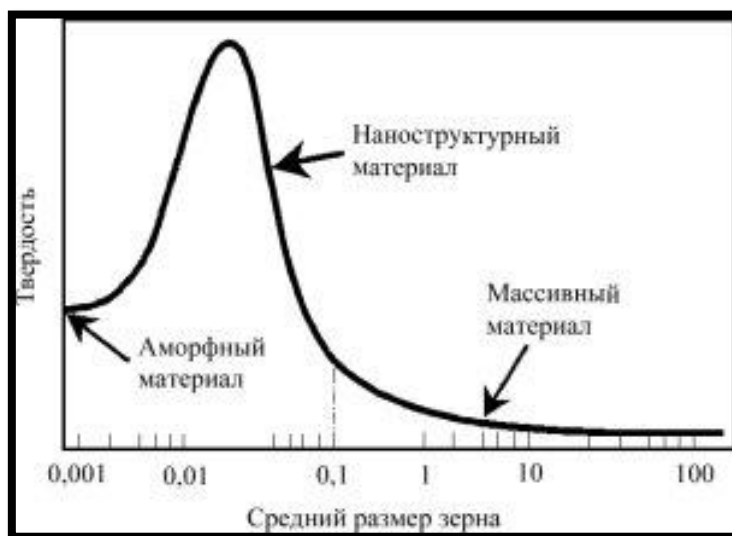


Рисунок 6 – Зависимость изменения микротвердости покрытия от среднего размера его зерна в нанометровом диапазоне

Из рисунка видно, что рост твердости покрытия максимален при определенном среднем размере частиц, а дальнейшее их уменьшение ведет к снижению твердости. Это явление вызвано из-за ротационного эффекта. Чтобы устранить данный эффект нужно остановить процесс скольжения по межзёренным границам [12]. Упрочнение границ между зёрнами с формированием определённой наноструктуры приводит к торможению ротационного эффекта. Решением этой проблемы является синтез многофазной структуры с высокой когезионной прочностью раздела поверхности частиц.

2.2 Технология получения покрытий на ионно-плазменной установке ННВ 6.6-И1

Ионно-плазменные покрытия, такие покрытия, которые нанесли ионно-плазменным напылением в вакуумной камере. Одной из самых распространенных установок в России для нанесения защитного напыления

является установка ННВ 6.6–И1. Расшифровка аббревиатуры приведена в таблице 7.

Таблица 7 – Расшифровка аббревиатуры установки ННВ 6.6 – И1

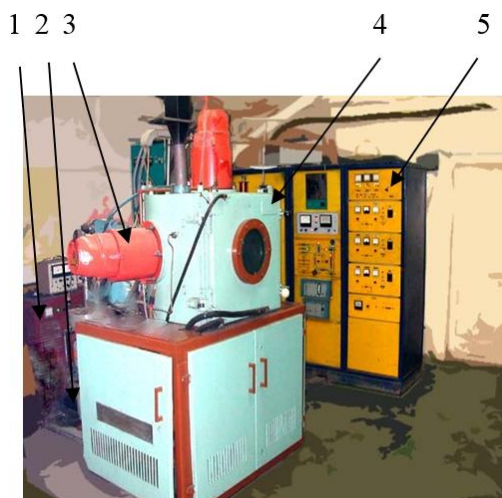
Аббревиатура	Расшифровка
Н	Ионный метод нагрева
Н	Конструкция камерная
В	Вакуумная рабочая среда
б	Диаметр рабочей камеры, дм
б	Высота рабочей камеры, дм
И-1	Порядковый номер исполнения

Нанесение покрытий на поверхность материала производится конденсацией вещества ионной бомбардировкой (КИБ) в вакууме [37]. После установки объекта на вращающийся стол, приводимый в движение электродвигателем и редуктором, производится откачка воздуха вакуумной системой. Вакуум создается в корпусе с помощью вакуумной системы состоящей: из форвакуумных насосов типа 2НВР – 5ДМ, диффузионного паромасляного насоса Н–250/2500, клапанов вакуумных с электромеханическим приводом, вакуумного затвора с электромеханическим приводом, клапанов с электромагнитным приводом [46]. От перегрева установку защищает система водоохлаждения [36]. Вода поступает от магистрального трубопровода. Корпус рабочей камеры имеет вид водоохлаждаемого цилиндра. Технические характеристики установки представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Технические характеристики ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1 [46]

Характеристика	Значение
Потребляемая мощность, кВт	50+5
Масса установки, т	3,0
Напряжение питающей сети, В	380+19/220+11
Расход охлаждающей воды, м ³ /ч	2

На рисунке 7 показана ионно-плазменная установка ННВ 6.6- И1 с основными её частями.



**Рисунок 7 – Установка ионно-плазменного напыления
ННВ 6.6 – И1**

1– источники питания постоянного тока; 2 – вакуумная система; 3 – электродуговые испарители; 4 – вакуумная камера; 5 – пульт управления

Нанесённые ионно-плазменным методом покрытия могут иметь включения капельной фазы (рис. 8) и наличие хрупких трещин (рис.9). В то же время процесс имеет широкие возможности усовершенствования с получением упрочнённых покрытий, с формированием целого комплекса свойств на уже упрочненной подложке [25].

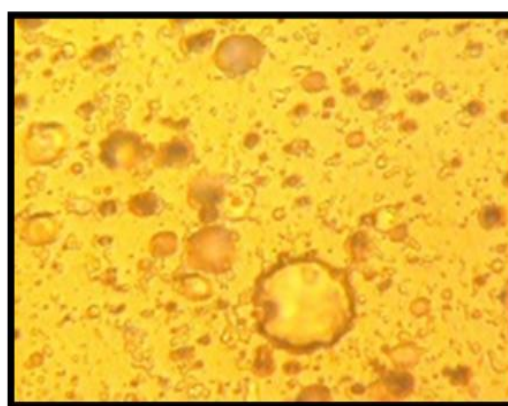


Рисунок 8 – Капельная фаза из α – Ti (x1000)

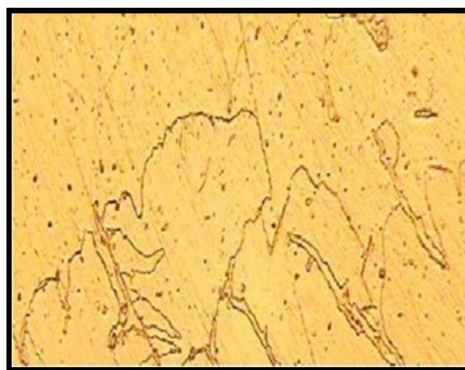


Рисунок 9 – Хрупкие трещины вдоль линии шлифовки (x400)

Данные дефекты микроскопического характера размером $0,5 - 3 \mu\text{m}$ или на уровне размеров кристаллической решетки вызывают зарождение макроскопических дефектов, что приводит к общему повреждению структуры изделия. Из анализа структуры следует, что необходима комплексная технология, позволяющая получать покрытия различного назначения, эксплуатирующихся в различных условиях с минимальным количеством дефектов или дефектов с упорядоченной структурой, ведущих к упрочнению поверхности [5].

2.3 Недостатки ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1

Несмотря на большое количество преимуществ серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6 И-1, у неё имеется ряд существенных недостатков, которые возможно решить путём модернизации стандартной комплектации оборудования. Среди недостатков можно выделить:

1. При ионно-плазменном напылении нельзя полностью устранить проблемы, связанные с возможной пористостью покрытий или присутствия в них капельной фазы;
2. Длительность разогрева объёма вакуумной камеры ионным подогревом, приводящая к дополнительным затратам, несвязанным с самим напылением.

2.4 Возможные модернизации

2.4.1 Внедрение масс-зарядной сепарации

Масс-зарядная сепарация – это разделение плазменного объема частиц, под воздействием электрических и магнитных сил, на составляющие части, содержащие в каждом отделённом потоке элементы с одинаковой массой и зарядом. Такая операция увеличивает однородность наносимого ионным способом покрытия, значительно сокращая наличие капельной фазы в ней.

Плазменная система разделяет тяжелые частицы по их атомной массе и степени заряда. Объяснение этому находится в том, что воздействие электрического и магнитного поля одинаково влияет на траекторию полёта только тех частиц, находящихся в одном потоке, которые имеют одинаковые весовые и зарядные показатели. Но в стандартной ионно-плазменной установке, как правило, процессы сепарирования являются второстепенными, сопровождая основные процессы ускорения или удержания. В связи с этим данная установка требует применения ускорителей плазменного вида, имеющих внешнее магнитное поле. Это позволит контролировать и в случае необходимости изменять траекторию частиц [15].

Цель данного вида модернизации заключается в значительном сокращении капельной фазы, по сравнению с образцами покрытий, полученными заводскими установками.

Природа образования капельной фазы заключается в том, что при электродуговом разряде, образуются микрочастицы паровой фазы и достаточно крупные осколки катодов, которые не в состоянии участвовать в плазмохимической реакции, образуя на покрытии включения различного размера. Они сказываются на однородности наносимой поверхности, снижая её прочность и износостойкость.

В роли магнитной системы применяют фокусирующую катушку, состоящую из длинной линзы, обладающей магнитными свойствами. Внутри неё магнитное поле имеет однородный характер [16].

Магнитная сепарация, сводя к минимуму наличие капельной фазы, оказывает влияние на условия протекания конденсации покрытий. Проводимое осаждение проходит в равновесных условиях, чем при использовании во время процесса испарителя, входящего в комплект серийной установки, который создаёт более высокую температуру при кристаллизации покрытия, получая при этом менее дисперсную структуру наносимого слоя, в отличие от модернизированной магнитной системы, увеличивающей дисперсность при сравнительно небольших температурах. Степень ионизации реакционного газа становится выше благодаря действию сильного магнитного поля системы, что ускоряет его плазмохимическую реакцию осаждения частиц на покрытие. Это сказывается в лучшую сторону не только на скорости проведения процесса, но и на качестве получаемого материала. Также у покрытий, нанесенных при участии масс-зарядной сепарации, со временем не уменьшаются такие важные свойства, как твердость и адгезия к материалу, что способствует более долгому периоду их эксплуатации. На рисунке 10 показано сравнение покрытий нитрида титана, полученных при помощи серийной и модернизированной установки соответственно.

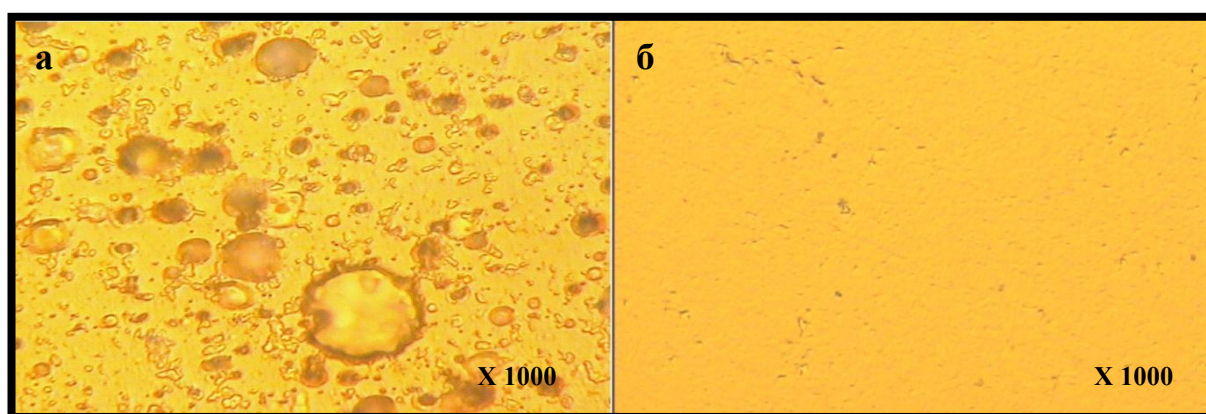


Рисунок 10 – Сравнение серийного (а) и бескапельного (б) покрытия TiN

Покрyтия, созданные в модернизированной установке, обладают высокой однородностью и гладкой поверхностью без шероховатостей, не имеют таких дефектов, как капельность, которая вызывает осаждение в

прямом потоке. Так как поры и капельные фазы увеличивают вероятность процессов различных видов коррозии, их отсутствие увеличивает долговечность изделий и уменьшает воздействие различных факторов, вызывающих химическую реакцию между полученным материалом и окружающей средой [9].

2.4.2 Применение магнетрона

Действия магнетронной распылительной системы основывается на изменении траектории движения ионов, образовавшихся в плазменном разряде, на которые во время их распыления при конденсации в вакууме оказывают действие два поля: электрическое и магнитное [23]. Магнетрон – это электровакуумный диод, относящийся к разновидностям различных схем диодного распыления.

Работа электровакуумных приборов зависит от такого явления как термоэлектронная эмиссия. Эмиссия электронов происходит при условии достаточно разогретой поверхности катода, что способствует увеличению числа частиц, обладающих энергией, соответствующей работе выхода. Действие электронов под влиянием электрического поля рассмотрено на рисунке 6.

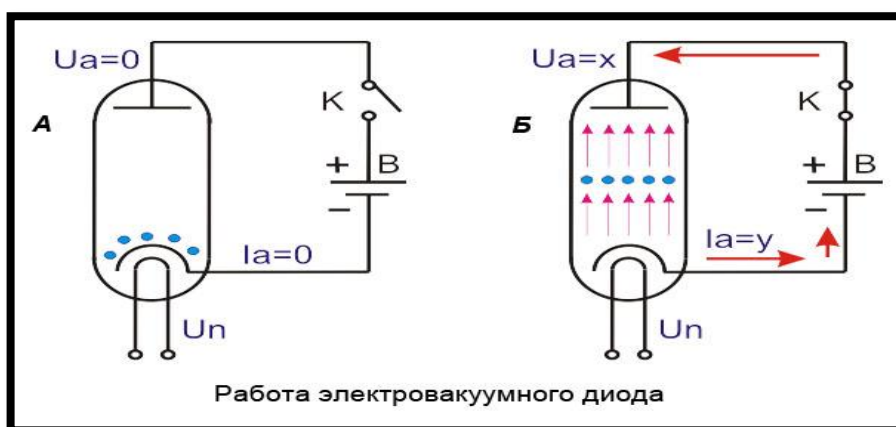


Рисунок 11 – Работа электровакуумного диода

Рисунок 11 показывает схематически принцип работы электровакуумного диода. Левая часть рисунка содержит электрическую

цепь, в составе которой диод, батарея питания «В», ключ «К». Цепь в разомкнутом состоянии, что говорит об отсутствии напряжения на аноде ($U_a = 0$). Сила тока также равна нулю ($I_a = 0$). На нить накала подают напряжение, равное « U_n ». Происходит разогрев катода диода. Электроны, находящиеся на катоде ещё не в состоянии покинуть его. Для этого требуется внешнее воздействие.

На правой части рисунка аналогичная схема, но с замкнутым ключом «К». В цепи появляется напряжение ($U_a = x$), которое поступает через ключ «К» из батареи питания «В». Таким образом, цепь замкнулась и по цепи начал протекать ток анода определенной величины ($I_a = y$). Следствием чего является возникновение электрического поля, вызывающее эмиссию электронов с катода в направлении анода. Траекторией их движения является прямая, которая идёт вдоль силовых линий.

Магнитное поле не оказывает воздействия на электроны, не обладающие подвижностью. В случае попадания частицы, движущейся под действием электрического поля, в зону влияния силовых линий магнитного поля, которое отклоняет её траекторию движения. Результатом становится то, что электрон, имевший прямолинейную траекторию, движется по дугообразной кривой [10, 50].

Особенность строения магнетрона заключается в конструкции анода. Он состоит из медного цилиндра с толстыми стенками, внутри которого имеется система резонаторов. В центре анода находится катод с подогревателем. К нему от краёв окружности устремлены резонаторы. На краях конструкции расположены два кольцевых магнита, являющиеся магнитной системой, имеющей полюса, между которыми расположен анод.

Схема магнетрона представлена на рисунке 12.



Рисунок 12 – Упрощённая схема работы магнетрона

На схеме голубым цветом обозначена траектория движения одной частицы, освободившейся из катода и устремлённой к аноду. На рисунке показано, что наличие магнитного поля препятствует прямолинейному движению электрона и придаёт своеобразную форму траектории. Силы, образованные магнитным полем, образуют «электронное облако», которое вращается вокруг катода – внутри анода. Проходя рядом с резонаторами, электроны теряют часть своей энергии, отдавая её им, что наводит в них токи высокой частоты, создавая сильное СВЧ поле.

С помощью магнетронного метода возможно:

1. Получение покрытий из различных металлов, сплавов;
2. Проводить обработку покрываемых поверхностей ионной очисткой перед нанесением покрытий в плазме тлеющего разряда;
3. Нанесение упрочняющих, защитных и защитно-декоративных покрытий на объекты, получая бездефектные покрытия с высокими качествами.

2.4.3 Система гашения микродуг

Во время нанесения покрытий ионно-плазменным методом на различные поверхности необходимо возникновение плазменной рабочей среды, которая образуется вследствие электрических разрядов. Возникновение таких разрядов, в частности вакуумно-дуговых в отличие от тлеющих, затруднено. Во время ионной очистки происходит самопроизвольный переход из тлеющего разряда, который является инициатором очистки, в дуговой, что отрицательно сказывается на данном процессе [7].

В процессах ионно-плазменного напыления образование дуг считается главным отрицательным фактором, оказывая существенное негативное влияние на обрабатываемый объект. Снижение качества обработки возникает из-за появления эрозионных пятен в слое наносимой поверхности. В случае предотвращения дугообразования в ионно-вакуумных установках, покрытия не будут иметь дефекты, связанные с данным эффектом, что позволит получать значительно более качественные покрытия.

Имеются два подхода к решению данной проблемы. Во-первых, проведение процесса в таких условиях, где вероятность возникновения дугообразования будет минимальной. Второй подход заключается в том, что не следует предотвращать этот процесс, а бороться с ним уже после возникновения дугового разряда.

Срыв тлеющего разряда в дуговой при очистке с использованием метода КИБ из-за дефектов обрабатываемой поверхности изделия: неоднородная структура, некачественная полировка, наличие следов загрязнений. В том или ином виде данные негативные характеристики присутствуют на любых объектах.

Первым этапом к сведению к минимуму дефектов поверхности является её качественная полировка. После неё необходимо провести очистку с помощью растворителей с использованием ультразвуковых ванн. Данные мероприятия значительно способствуют уменьшению вероятности

образования микродуговых разрядов. Использование очистки, основанной на импульсном режиме, когда поочередно происходит импульс высокого напряжения и пауза, является на сегодняшний день наиболее эффективным методом. Длительность импульса должна быть такой, чтобы катодное пятно не имело возможности образоваться на поверхности изделия. Время паузы ограничивается, с одной стороны, быстродействием коммутирующих элементов. С другой стороны, она зависит от импульса тем обстоятельством, что, когда отсутствует напряжение во время обработки материала, то происходит конденсация пленки из частиц катода источника плазмы, которая требует последующего удаления всё тем же разрядом импульса. Помимо достоинств данного метода ионной очистки имеется ряд существенных недостатков: использования сложных конструкций импульсных блоков питания и значительное увеличение времени приочистки обрабатываемой поверхности [42].

Второй подход связан с гашением уже образованного дугового разряда, то есть такого, которого не удалось предотвратить в начальной стадии зарождения. Гашение дуги может происходить под действием уменьшения разряда тока или из-за разрушения катода, которое ведёт к распаду эрозионного следа (катодного пятна) [38, 46]. В случае отключения источника питания тока, также происходит прекращение дугообразования, но только в том случае, если время отключения не будет меньше длительности восстановления электрической прочности промежутка (для технического вакуума несколько сотен микросекунд) с учетом особенностей технического процесса. Катодное пятно возникает при дуговом разряде из-за, как было сказано выше, различных дефектов поверхности (неоднородности, загрязнения и т.д.).

При удалении, инициировавшего образование катодного пятна, фактора (сила тока, загрязнение поверхности) оно может исчезнуть. Также может начаться хаотичное движение, приводящее к оставлению эрозионных следов на поверхности, которые через некоторое время в силу свойств

самопроизвольного погасания дуги исчезают. При этом кратковременность существования катодных пятен дуги, особенно при низких давлениях, и сравнительно небольшой в них ток легли в основу термина «микродуга». В процессах получения покрытий ионно-плазменными методами на различных серийных отечественных установках применяется метод снижения образования дугового эффекта при ионной очистке предварительной подготовкой поверхности [3, 27, 48].

Электрические схемы установок решают задачу подавления возникшего эффекта дугообразования (рис. 13) за счёт различных технических приёмов: отключение блока питания ионной очистки на короткий период времени, включением в цепь подложки индуктивности, применением колебательных контуров и т.п. При этом использование релейных схем, применение в качестве датчиков тока токовых реле, включение в цепь ионной очистки накопителей энергии не позволяют обеспечить требуемое для обеспечения качества обработки быстрое действие при гашении микродуг.

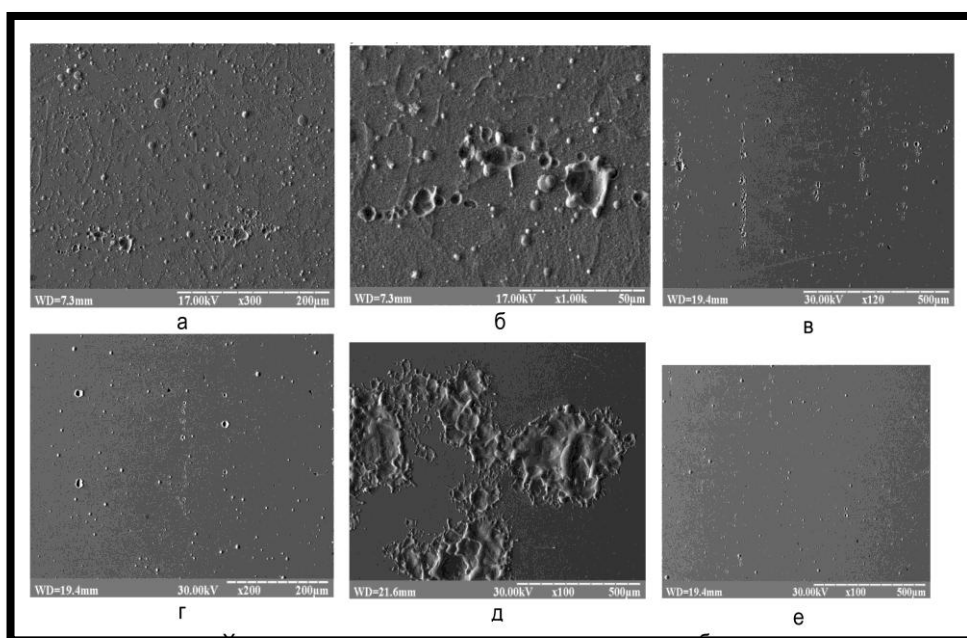


Рисунок 13 – Эрозионные следы воздействия микродуг

а, б – поверхность после травления, $U=1,1\text{кВ}$, $I_j=0,8\text{А}$;

в, г, е – поверхность полированная, $U=0,8\text{кВ}$, $I_j=0,4\text{А}$;

д – поверхность, покрытая TiN, $U=0,8\text{кВ}$, $I_j=0,4\text{А}$

2.4.4 Система косвенного нагрева

Косвенный нагрев происходит в результате установки в вакуумной камере, предназначенной для нанесения покрытий ионно-плазменным методом, дополнительных источников питания. В результате этого конструкторского решения возникает ряд преимуществ перед заводской установкой ННВ 6.6 И1.

Во-первых, происходит более быстрый нагрев поверхности изделия, которое подвергается ионно-плазменным напылением, что сокращает время производимой операции;

Во-вторых, дополнительные источники питания берут на себя функцию разогрева поверхности, которая раньше производилась за счёт катода. В данном случае происходит его экономия, что удешевляет процесс производства;

В-третьих, обеспечиваются высокие адгезионные свойства между наносимым покрытием и поверхностью объекта, которая активируется за счёт предварительного разогрева.

Роль таких нагревателей исполняют ТЭНы, как наиболее доступные источники нагрева, имеющие невысокие ценовые показатели. В камере их устанавливают так, чтобы они не стояли на пути траектории ионов, которые выходя с катодов устремлены в центр, где располагается объект, требующий нанесения покрытия.

Трубчатый электронагреватель был сконструирован Джорджем Б. Симпсоном, на который ему выдали патент в 1859 году в США. Электронагревательный прибор имеет форму трубы, которая сделана из металла. Внутри неё содержится теплопроводящей электрический изолятор. По всей длине изолятора протянута токопроводящая нихромовая нить, располагающаяся по центру изолятора. Нить обладает сопротивлением, достаточным для передачи удельной мощности на трубчатый электронагреватель.

На рисунке 14 представлены некоторые виды ТЭНов.

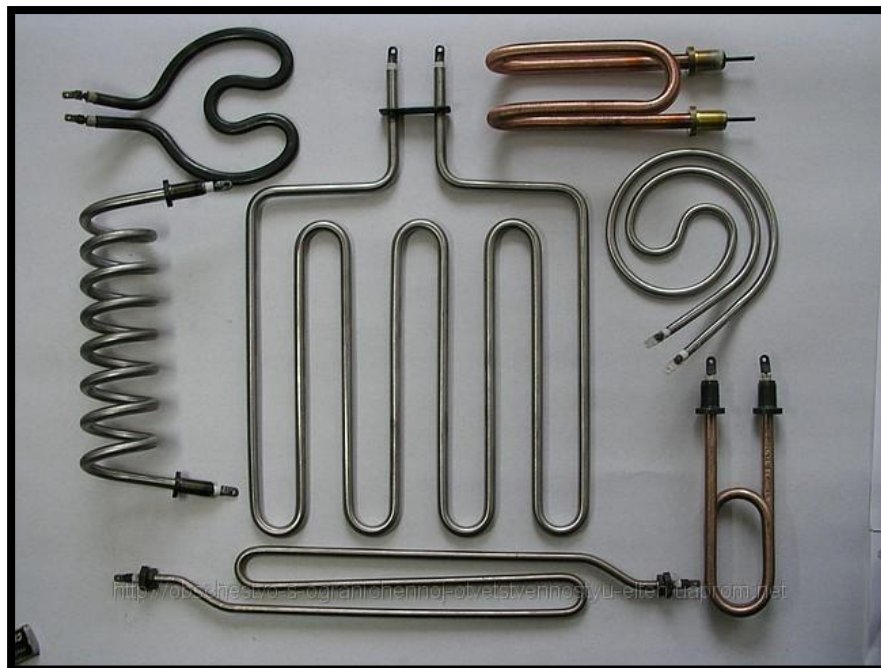


Рисунок 14 —Трубчатые нагреватели

Электронагреватели данного вида могут иметь различные диаметры. В основном их диапазон лежит от 8 до 26 мм. Диэлектрики, находящиеся внутри металлической трубки, должны сохранять свои диэлектрические способности не зависимо от условий их применения и температуры, которая может быть как низкая, так и очень высокая.

Графитовые нагреватели, представленные на рисунке 15, также рассматриваются в качестве дополнительных источников тока.



Рисунок 15 — Графитовый нагреватель

Данные приборы состоят из графитовых элементов, которым, расположенным плотно друг к другу, придают в результате цилиндрическую форму, которая придаёт прочность нагревателю. Это позволяет увеличить

электрическое сопротивление за счёт суммарного контакта на стенках цилиндра.

Применение изделий распространено в печах, имеющих высокую температуру в диапазоне 1500-3000°C, так как нагреватели имеют высокие характеристики по термостойкости и теплопроводности.

2.5 Применение косвенного нагрева в ионно-плазменной установке ННВ 6.6- И1

Косвенный нагреватель, представленный на рисунке 16, был выполнен для его использования в качестве дополнительного источника питания в ионно-плазменной установке, находящейся в корпусе А, Тольяттинского государственного университета.

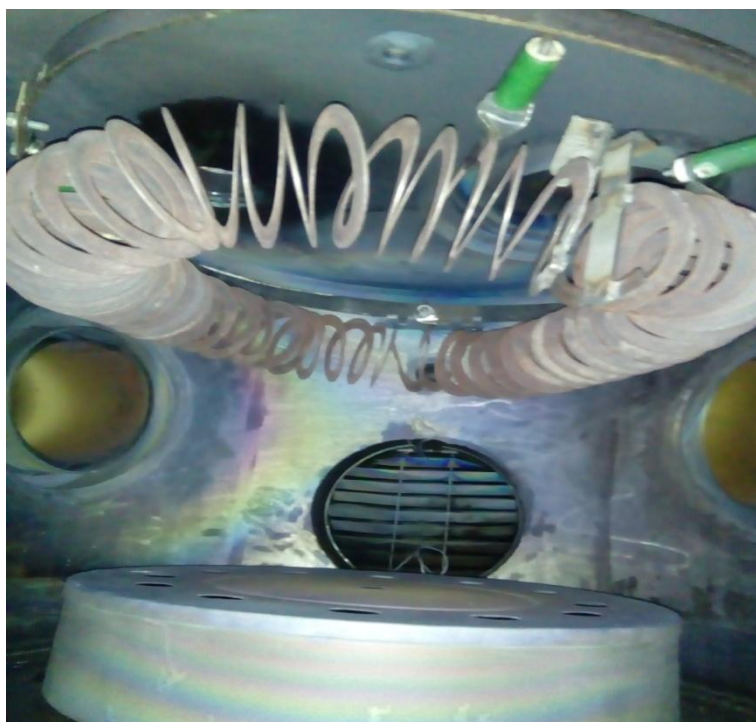


Рисунок 16 – Косвенный нагреватель

Каркас косвенного нагревателя выполнен в виде металлического круга, диаметром 600 мм и шириной обода 20 мм.

С внутренней стороны прикрепляется сам косвенный нагреватель в виде пружины. Пружина крепится на болтах, которые находятся в керамической оправе.

Данная конструкция проста в изготовлении. Её преимуществом также является разборная конструкция, позволяющая заменять по мере необходимости, испорченные детали, а также при её извлечении из установки. Гибкость и прочность нагревателя также способствуют применению данного источника питания для экономии дорогостоящего материала (катодов), повышения производительности установки посредством снижения временных затрат на активацию поверхности объекта, улучшению адгезии на объектах и к снижению проявления эффекта микродуг (эрозии).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате литературно-патентного анализа материала по теме бакалаврской работы был сделан вывод о том, что в качестве основного материала для получения наноградиентных керамических покрытий подходит диоксид циркония, обладающий бионейтральностью и высокими механическими показателями, что является большим преимуществом в стоматологическом протезировании по сравнению с другими материалами.

Основной технологией получения многослойных керамических покрытий была выбрана технология с использованием ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1, рассмотрены методы её усовершенствования. Сконструирован косвенный нагреватель для его последующего применения. Система косвенного нагрева обеспечит более высокую производительность и экономию катодов.

Но такие нагреватели нельзя поставить на постоянной основе в вакуумной камере. Из-за напыления на них элементов, выходящих с катодов в процессе нанесения покрытий, происходит возникновение коротких замыканий. Появляется необходимость извлечения ТЭНов из камеры их последующая очистка.

Данная проблема решена применением съёмного гибкого каркаса, который обеспечивает подведение питания, правильный угол и место расположения нагревателей, экономию времени и удобства применения системы.

В итоге мы получили систему, увеличивающую производительность, экономичность установки и снижающую эффект микродуг (эрозию). Это позволяет повысить качество напыления многослойных керамических покрытий на материалы, для их последующего использования в стоматологическом протезировании.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аниканов, В. С. Керамика из диоксида циркония, стабилизированного добавками различной природы [Текст] / В. С. Аниканов, И. А. Белова, Н. А. Макаров // Журнал: «Успехи в химии и химической технологии». – 2010.– № 6. – С.6.
2. Анисимова, С. В. Изучение зоны контакта и прочности сцепления наноструктурированной керамики на основе диоксида циркония с облицовочным материалом в цельнокерамических зубных протезах [Текст] / С. В. Анисимова, С. Ю. Лебеденко, В. М. Левин, Ю. Б. Макарычев, Л. И. Подзорова, В. И. Хван, Е. С. Мороков // Российский стоматологический журнал. – 2014. – № 2. – С. 4-8.
3. Анциферов, В. И. Порошковая металлургия и напылённые покрытия: Учеб.для вузов [Текст] / В. И. Анциферов, Г. В. Бобров. – Пермь: изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2011.– 792 с.
4. Багмут, А. Г. Кинетика электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок ZrO_2 , полученных ионно-плазменным и лазерным напылением [Текст] / А. Г. Багмут, А. В. Береснев // Физика твёрдого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып.1. – С. 144-148.
5. Большаков, Г. В. Применение плазменного напыления в ортопедической стоматологии [Текст] / Г. В. Большаков // Зубной протез и плазменное напыление: матер. научн.-практ. конф. – М., 2002. – С.18-20.
6. Большой энциклопедический словарь / Ред. Прохоров А. М. – 2000.
7. Бондаренко, В. А. Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов: учебник [Текст] / В. А. Бондаренко, С. И. Богодухов. – М.: Машиностроение, 2003. – 144 с.
8. Быков, Ю. А. Конструкционные наноматериалы [Текст] / Ю. А. Быков // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 1. – С.9-12.
9. Вершина, А. К. Влияние технологических параметров процесса осаждения из сепарированного плазменного потока TiN-покрытий на их

защитные свойства [Текст] / А. К. Вершина, С.Д. Изотова, А.А. Пителько / Физика и химия обработки материалов. –2004. – № 3. – С. 66-67.

10. Войнов, Б. А. Износостойкие сплавы и покрытия [Текст] / Б. А. Войнов – М.: Машиностроение, 2004.

11. Головин, К. И. Обоснование выбора металлического сплава для зубного протеза с опорой на винтовые имплантаты из сплава циркония «Дивадентал» [Текст] / К. И. Головин, А. В. Бейтан, В. А. Волкова, А. Ю. Николаев, А. Ю. Нурмагомедов, А. Ю. Фадеев // Российский стоматологический журнал.– 2000. – № 3.

12. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнологию [Текст] / Ю. И. Головин. – М.: Машиностроение, 2003.– 112 с.

13 Гончаров, В. С. Комплексная технология восстановления крупногабаритных коленчатых валов [Текст] / В. С. Гончаров, М. В. Гончаров // Материалы 8-й международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий». – 2008. – С. 42-43.

14. Гончаров, В. С. Отчёт по НИР: «Создание инновационного производства по изготовлению металлокерамических зубных протезов с особыми свойствами» / В. С. Гончаров.– Тольятти, 2013.

15. Гончаров, В. С. Совершенствование оборудования и технологии вакуумной ионно-плазменной обработки [Текст] / В. С. Гончаров, М. Л. Линдеров, М. В. Гончаров // Материалы 8-й международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий». – 2008. – С. 44-46.

16. Гончаров, В. С. Вакуумное ионно-плазменное упрочнение инструмента сепарированными наноградиентными покрытиями [Текст] / В. С. Гончаров, М. Р. Мударисов, М. В. Гончаров // Материалы 8-й международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий». – 2008. – С. 47-48.

17. ГОСТ Р 51058-97. Протезы зубные металлические с защитными покрытиями / Технические условия.

18. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы [Текст] / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М: ФИЗМАТЛИТ. – 2003. – 224 с.

19. Гынгазов, С. А. Получение композиционной нанокерамики на основе диоксида циркония [Текст] / С. А. Гынгазов, А. П. Суржиков, Т. С. Франгульян // Инновации в информационно-аналитических системах: сб. научн. трудов. Вып. 6. Курск: Наукком. – 2003. – С. 88-90.

20. Данилин, Б.С. Получение тонкопленочных элементов микросхем [Текст] / Б. С. Данилин.– М: «Энергия»,1977. – 136 с.

21. Дмитриевский, А. А. Влияние условий синтеза на фазовый состав и нанотвердость гранулированной керамики на основе диоксида циркония [Текст] / А. А. Дмитриевский, Д. Г. Гусева, В. В. Родаев, А. О. Жигачев, Р. А. Столяров // Деформация и разрушение материалов. – 2016. – № 3. – С. 7-8.

22. Жигачёв, А. О. Синтез, структура и свойства наноструктурированных циркониевых керамик на основе природного минерала – бадделиита [Текст] / А. О. Жигачёв // Физика конденсированного состояния. – 2016. – С. 50.

23. Иванько, А. А. Твердость: справочник / А. А. Иванько. – К.: «Наукова думка». – 1968.

24. Изучение механических свойств циркониевых сплавов для использования в качестве медицинских имплантатов / Отчёт ВИАМ. – 1992. – С. 96.

25. Костржицкий, А. И. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме [Текст] / А. И. Костржицкий, В. Ф. Карпов, М. П. Кабанченко.– М: Машиностроение, 2003 – 176 с.

26. Кудинов, В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование [Текст] / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров // Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 2003. – 432 с.

27. Кукин, П. П. Безопасность жизнедеятельности [Текст] / П. П. Кукин, В. Л. Лапин, Е. А. Подгорных // Безопасность технологических процессов и производств: учеб. пособие для вузов. – М: Высшая школа, 2002. – 319 с.
28. Кулаков, О. Б. Цирконий и титан [Текст] / О. Б. Кулаков, Л. В. Чиликин, К. И. Головин // Дентальная имплантология. – 2002. – С. 26-28.
29. Лахтин, Ю. М. Материаловедение [Текст] / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1972. – 528 с.
30. Лебедеико, И. Ю. CEREC-технология реставрации зубов [Текст] / И. Ю. Лебедеико, С. Д. Арутюнов, Т. И. Ибрагимов. М: ООО «Новик», 2012. – С. 76-78.
31. Лебедеико, И. Ю. Ортопедическая стоматология: учебник / И. Ю. Лебедеико, Э. С. Каливрадзиян. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016.
32. Локтев, Д. Основные виды износостойких покрытий / Д. Локтев, Е. Ямашкин // Научно-технический журнал: «Наноиндустрия». – 2007. – № 5. – С. 1.
33. Матренин, С. В. Техническая керамика: учеб. пособие [Текст] / С. В. Матренин, А. И. Слосман. – Томск: изд-во ТПУ, 2004. – С. 34.
34. Михайлов, А.Н. Ионно-плазменные вакуумные покрытия – основа широкого качества изделий машиностроения [Текст] / А. Н. Михайлов, В. А. Михайлов, Е. А. Михайлова // Прогрессивные технологии и системы машиностроения.– Донецк: ДонНТУ, 2004. – № 28 – С. 95.
35. Моднов, С. И. Металлорежущий инструмент: учебное пособие [Текст] / С. И. Моднов, Е. Н. Щекина. – Ярославль, изд-во ЯГТУ, 2011. – С. 15-17.
36. Нерода, А. С. Управление технологическими процессами с помощью магнитных систем и способы их расчета в ионно-плазменных устройствах напыления материалов [Текст] / А. С. Нерода, В. П. Колодинов // Журнал: «Молодой ученый». – 2016. – № 15. – С. 56-60.

37. Никитин, М. М. Технология и оборудование вакуумного напыления [Текст] / М. М. Никитин. – М: Металлургия, 2002. – 112 с.

38. Пат. № 2204961, России, МПК. Установка для нанесения защитно-декоративных покрытий на металлические зубные протезы / Кириллов С. А., Коржов Д. Н., Зверев И. К., Гончиков В. Ч., Августинович Л. Я. Заявл. 19.03.2001., опубл. 27.05.2003.

39. Пат. № 2223066, России, МПК. Способ получения керамических покрытий на поверхности зубных протезов и имплантатов / Батрак И. К., Аристова И. Я., Гришина Т. Н., Ермаков В. А. Насикан С. И., Сорока Г. П., Шумская С. В. Заявл. 14.10.02, опубл. 10.02.2004.

40. Пат. № 2296813, России, МПК. Способ упрочнения инструмента / Гончаров В. С., Солопов А. В., Гончаров М. В. Заявл. 13.07.2004, опубл. 10.04.2007.

41. Пат. № 2493813. Способ получения металлокерамических покрытий на поверхности зубных протезов / Федотов В. П., Гройсман В. А., Марушин С. А., Гончаров В. С., Мельников П. А., Трунин Д. А., Васильев Е. В. Заявл. 27.12.2011, опубл. 27.09.2013.

42. Разработка технологии нанесения наногradientных покрытий, с целью повышения эксплуатационных характеристик штамповой оснастки и инструмента ООО «СИНТОН» / В кн.: Заключительный отчет по № 0921101 от 01.07.2012 ТГУ – ООО «СИНТОН». № госрегистрации 01201151618, Тольятти. – 2012.

43. Сидельников, А. И. Сравнительная характеристика материалов группы титана, используемых в производстве современных дентальных имплантатов [Текст] / А. И. Сидельников. – М: Инфо-Дент. – 2000. – № 5. – С. 10 - 12.

44. Токсикологическое заключение [Текст] / ВНИИИМТ. –1992. – С. 4.

45. Туль, Р. Модификации поверхностей имплантационных материалов, предназначенных для применения в ортопедии и одонтологии [Текст] / Р. Туль. Симпозиум «Медицинская техника». – 2008.

46. Установка ННВ 6.6-И1. Эксплуатационная документация. ИЕВГ 681 331 001.
47. Фадеев, А. Ю. Цирконий в ортопедической стоматологии [Текст] / А. Ю. Фадеев // Журнал: «Медтехника и медизделия». – 2002. – №4. – С. 1.
48. Фортуна, С. В. Сравнительное исследование покрытий из нитрида титана, осаждённых разными способами / С. В. Фортуна, Ю. Р. Шаркеев, И. Б. Степанов // 1st International Congress on Radiation Physics, Томск, 2000. – Изд-во «Водолей» – С. 460 - 463.
49. Цаликова, Н. А. Исследование влияния поверхностной абразивной обработки и температурного воздействия на свойство стоматологической керамики на основе мета-стабильного тетрагонального диоксида циркония [Текст] / Н. А. Цаликова // Российский стоматологический журнал. – 2013. – № 3. – С.8-10.
50. Шиняев, А.Я. Диффузионные процессы в сплавах [Текст] / А. Я. Шиняев. – М.: Наука. – 2005.
51. Ширинский В. П. Энциклопедический словарь нанотехнологий / В. П. Ширинский // Роснано. – 2010.
52. Электронные, ионные и плазменные технологии / Справочник. Приложение № 7 к журналу. – 2000. – № 7. – С. 23.
53. Atkinson, H. V., Davies, S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview / Metall. Mater. Trans. – 2004.–V. – 31. – №12. – P.281.
54. Chevalier, J. What future for zirconia as a biomaterial? / Biomaterials. – 2006. – V. – 27. – № 4. – P. 536.
55. Denry, J., Kelly, J. R. State of the art of zirconia for dental applications / Dental materials. – 2008. – V. – 24. – № 3. – P. 300.
56. El-Ghany, O. S., Ashraf, H. S. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review / Future Dental Journal. – 2016. – № 2. – P. 55.
57. Kern, M., Wegner, S. M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability / Dental materials. – 2008. – V. – 14. – № 1. – P. 66-67.

58. Kumari, L. Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route / *Nanotechnology*. – 2008. – № 19. – P.5-6.
59. Panadero, R. A., Font, A. F. et al. A preliminary comparative analysis of ceramic veneer behavior / *Int. J. Prosthodont*. – 2012. – P. 294–300.
60. Thompson, J. Y., Stoner, B. R., Piadcik, J. R., Smith, R. Adhesion / cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now / *Dental materials*. – 2011. – V. – 21. – № 3. – P. 300.
61. [<http://www.apteka.potrebitel.ru/data7/74/70.shtml>].
62. [<http://www.infmedserf.ru/stati/kakie-materialy-ispolzuyut-dlya-protezirovaniya-zubov>].
63. [<http://www.ruscastings.ru/files/file406.pdf>].