

Институт машиностроения
(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»
(наименование кафедры)

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
(код и наименование направления подготовки)

Материаловедение и технологии наноматериалов и наносистем
(наименование профиля)

на тему «Разработка технологии, оборудования и создание наноструктурированных покрытий в ортопедии»

« » 2017 г.

Тольятти 2017

АННОТАЦИЯ

В данной бакалаврской работе рассматриваются способы усовершенствования технологии нанесения наноструктурированных покрытий с использованием серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6 И1 для нанесения наноградиентных покрытий, используемых в ортопедии.

Во введении подчёркивается актуальность в создании биосовместимого металлокерамического покрытия используемого в стоматологии. На данный момент самым перспективным в исследовании металлов является оксид циркония.

В первой главе проводится литературный поиск по реализации диоксида циркония, подчёркиваются его преимущества над другими материалами. Приводятся различные существующие на данный момент технологии создания зубных протезов из диоксида циркония. Рассматриваются варианты использования других материалов.

Во второй главе рассматривается один из перспективных методов нанесения покрытия, которым является ионно-плазменное напыление. Предлагается метод нанесения покрытия, который заключается в многослойном нанесении Zr, ZrO_2 и ZrN. Выявлены недостатки ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1.

В третьей главе описывается безопасность и экологичность технического объекта. Приведены способы защиты пожарной безопасности, предложены индивидуальные методы защиты. Проведён анализ экологической составляющей объекта и предложены меры по нейтрализации вредоносных факторов. Сделаны общие выводы по главе.

В четвертой главе представлены результаты исследований, а именно: рассмотрена технология нанесения покрытия с использованием модернизированной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1.

ABSTRACT

This graduation work is devoted to improving of the serial ion-plasma plant NNV 6.6 I1.

In the introduction, the relevance of biocompatible metal-ceramic coatings used in orthopedics is emphasized. Most preferred is zirconia, because of its high corrosion resistance and the greatest biocompatibility with human biological tissues.

The first chapter examines the literary-patent search for the realization of zirconia, examines the use of other materials such as, titanium, metal-ceramic and other modern most common materials and coatings used in dentistry, surgery and orthopedics.

The second chapter deals with methods of depositing bioceramic materials based on zirconia, and the installation that can be used to apply biocoating.

The third chapter deals with the features and advantages of the serial ion-plasma plant NNV 6.6 I1.

The fourth chapter describes the safety and environmental friendliness of the technical facility. The issues of human life safety in production, work, and all possible harmful factors affecting the human body and its activities are considered.

The fifth chapter considers options for improving the serial ion-plasma plant, which can significantly improve the quality of the applied biocompatible coating, reduce energy and resource costs.

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	2
ABSTRACT	3
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	8
1.1 Использование керамики на основе диоксида циркония в ортопедии	8
1.2 Преимущества и недостатки безметалловой керамики диоксида циркония.....	9
1.3 Применение металлокерамического покрытия на основе наноструктурного Zr, ZrO ₂ и ZrN	10
1.4 Возможные технологии получения керамики на основе диоксида циркония.....	11
1.4.1. Технология Prettau® Zirkon.....	12
1.4.2 Ионно-плазменное напыление покрытий на основе нитридов титана, циркония и других материалов.	14
1.5 Другие материалы для протезирования	15
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРЕМЕНТОВ.....	18
2.1 Технология ионно-плазменного напыления защитного покрытия.....	18
2.2 Предложенный метод нанесения покрытия	19
2.3 Подготовка поверхности зубного протеза.....	20
2.4 Подготовка вакуумной камеры.....	20
2.5 Выявленные проблемы серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6- И1 для нанесения наногradientного покрытия.....	21
ГЛАВА 3. БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА.....	22
3.1 Конструктивно-технологическая характеристика объекта	22
3.2 Идентификация профессиональных рисков	23
3.3 Методы и средства снижения профессиональных рисков.....	23
3.4 Обеспечение пожарной безопасности технического объекта	24
3.5 Обеспечение экологической безопасности технического объекта	26
3.6 Заключение по разделу «Безопасность и экологичность технического объекта» выпускной квалификационной работы бакалавра	27
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ	28
4.1 Проведение исследования	28
4.2 Модернизация серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1	30
4.2.1 Количество катодов.....	31

4.2.2 Система многоканального напуска газа.....	32
4.2.3 Использование магнетрона.....	33
4.2.4 Применение системы гашения микродуг	33
4.2.5 Использование системы масс-зарядной сепарации плазменного потока	36
4.2.6 Применение системы косвенного нагрева.....	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	39
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	40

ВВЕДЕНИЕ

Моим руководителем была поставлена цель: провести литературно-патентный поиск по использованию диоксида циркония в стоматологии, травматологии, хирургии и ортопедии; сравнить и предложить методы усовершенствования технологии получения наноградиентных биосовместимых покрытий, которые в свою очередь приведут к улучшению свойств данного покрытия.

Данная выпускная квалификационная работа актуальна тем, что на планете есть огромное множество металлов и их сплавов, которые используются для изготовления все различных имплантов, протезов и другого рода искусственных заменителей биологических тканей человека [1]. Однако, не редко металлические импланты с течением определённого времени вызывают у пациента аллергические реакции, или ухудшение общего состояния организма [2].

Решением данной проблемы является создание биосовместимых (бионейтральных) металлических покрытий и их сплавов. Под термином «биосовместимые покрытия» понимают химические инертные материалы или покрытия, наносимые на основной материал (протез), безопасные для биологических тканей человека и организма в целом [3].

Из этого вытекает потребность в создании биологически нейтрального протеза, вживляемого в организм человека. На данном этапе развития современной практической медицины этим материалом является сплав циркония.

В настоящее время существует два типа керамико-циркониевых протезов:

- 1) Цельнокерамический – протез полностью состоит из керамики (рис. 1а).
- 2) Металлокерамический – основа протеза состоит из нержавеющей стали покрытой керамикой (рис. 1б).



а – цельнокерамический протез зуба; б – металлокерамический протез зуба

Рисунок 1 – типы зубных протезов

Одним из наиболее подходящих способов получения качественной керамики на основе диоксида циркония является защитное ионно-плазменное напыление на наноградиентный протез биосовместимых керамических покрытий [4].

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Использование керамики на основе диоксида циркония в ортопедии

Цирконий – серебристо-белый металл, широко распространён в литосфере, по распространённости занимает 11 место среди химических элементов, но все же является редким металлом из-за проблем связанных с рассеянием циркониевых руд и извлечением его из земной коры. Сам по себе цирконий представляет из себя серебристо-белый металл, обладающий $t_{пл}=1855\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плотностью $\rho=6,50\text{ г/см}^2$ [5]. Впервые был открыт в 1789 году немецким химиком Мартином Генрихом Клапротом в виде диоксида в результате анализа кристалла циркона [6].

Чистый цирконий пластичен, легко поддаётся горячей и холодной обработке (штамповка, ковка, прокатка).

Основные характеристики [7]:

- Модуль упругости $E (20^{\circ}\text{C}) = 9700\text{ кгс/мм}^2$
- Предел прочности при растяжении $\sigma_b = 25,3\text{ кгс/мм}^2$
- Твердость по Бринеллю $HBW = 64-67\text{ кгс/мм}^2$
- При температуре 300°C на воздухе цирконий инертен, из-за наличия на его поверхности защитной окисной пленки.

За последние годы цирконий стал применяться гораздо чаще из-за его высокой коррозионной стойкости и совместимости с биологическими тканями человека. Это позволило применять его во многих областях практической медицины. Справы циркония Э125 и Э110 разрешены к применению в стоматологии «Комитетом по новым технологиям и стоматологическим материалам при МЗРФ» [8].

Замена зарекомендовавшего себя титана на цирконий связано с рядом отличительных преимуществ. Хотя титан и считается наиболее инертным из металлов, все же, через нескольких месяцев после вживления повышенная концентрация этого металла обнаруживается в печени, почках, лимфатических

узлах и других немаловажных органах, а через несколько лет после имплантирования его содержание в контактирующих тканях увеличивается более чем 5 раз [9].

Применение имплантов из стали с нанесенным покрытием циркония и нитридов, карбонитридов, оксикарбонитридов циркония существенно улучшает физиологическое состояние травмируемого пациента в сравнении с применением аналогичных изделий из других металлов. Наиболее важным свойством циркония является обеззараживающее действие [10].

Исследования циркония свидетельствуют о том, что он не обладает раздражающим действием на биологические ткани, обеспечивает наилучшую микро среду и осуществляет оптимальное прилегание мягких тканей и хорошую адаптацию кости при нагрузке.

Использование диоксида циркония позволяет реализовывать керамические каркасы коронок, прочность которых намного больше чем у металлических. Диоксид циркония имеет светопроницаемость, схожую с натуральным зубом, что придаёт ему ещё одно непозволительное качество металлу – эстетичность.

Керамика из диоксида циркония может использоваться для изготовления каркасов одиночных коронок и мостовидных протезов. Этот материал открывает новые перспективы использования безметалловых конструкций в протезировании [11].

1.2 Преимущества и недостатки безметалловой керамики диоксида циркония

Преимущества:

- Цельные керамические коронки диоксида циркония не имеют недостатков связанных с наличием металла и их вредных для организма примесей;

- Диоксид циркония имеет светопроницаемость сходную с натуральным зубом;
- Диоксид циркония – гипоаллергенный и полностью бионейтральный;
- Использование этого материала обеспечивает долговечность цветовых характеристик коронки и её формы.

Недостатки:

- Изготовление каркаса, либо всего протеза, из диоксида циркония использует метод компьютерной фрезеровки, требующую высокую точность контура зуба, потому что материал не имеет адгезионные свойства с креплением;
- Диоксид циркония очень хрупкий;
- Высокая стоимость протезирования.

1.3 Применение металлокерамического покрытия на основе наноструктурного Zr, ZrO₂ и ZrN

Эти покрытия имеют необходимо высокие механические, антикоррозионные, гипоаллергенные и биосовместимые заявленные выше свойства цирконию и диоксиду циркония, а так же отсутствие окисных пленок при повышенных температурах. Данные свойства подчеркивают необходимость в создании и внедрении технологии для их производства.

Так же, добавочным фактором является то, что эти покрытия обеспечивают меньшую аккумуляцию зубного налёта вокруг протеза, имеющее Zr напыление. Также эти покрытия обеспечивают значительно меньшую аккумуляцию зубного налета вокруг протеза, имеющего циркониевое напыление, обеспечивают лучшую микробиологическую среду, позволяя осуществить оптимальное прилегание мягких тканей и хорошую адаптацию кости к нагрузке.

Для предотвращения воздействия металлического каркаса на мягкие ткани необходимо наносить покрытия по всей поверхности зубного протеза, чтобы получить заявленную прочность.

Есть востребованность в создании и нанесении нужного эстетического вида по приемлемой цене циркониевого покрытия методом ионно-плазменного напыления слоистого тонкоплёночного композита оксида циркония и азотированного циркония.

1.4 Возможные технологии получения керамики на основе диоксида циркония

Горячее изостатическое прессование (Hot Isostatic Pressing) – после процесса спекания позволяет получать 100% плотность керамики. Удаление остаточной пористости необходимый процесс, который происходит при давлении в 1000 бар и температуре на 50°C ниже температуры спекания. Данная технология приводит к появлению черно-сероватых керамических блоков, поэтому необходимо провести дополнительный процесс окисления для восстановления белизны материала. Керамические блоки после спекания, показывают более медленную спонтанную трансформацию и более высокую прочность, нежели блоки, которые не подвергались данной обработке.

Шликерное формование (Slip casting – пластическо-горячее литье) - одна из наиболее распространённых и традиционных керамических технологий. Технология заключается в заливке разогретого до температуры ниже 100°C шликера (высококонцентрированной суспензии порошкообразного материала в жидкости) в разогретую форму.

Технология изготовления керамического каркаса состоит из следующих этапов:

- 1) Изготовление эпоксидного штампа и снятие оттиска
- 2) Покрытие штампа сепарационным и компенсационным 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 керамикой

Технология шликерного формования стала широко использоваться в промышленности для производства керамических изделий из Y-TZP керамики, обгоняя метод холодного изостатического прессования [12]. Технологические процессы электрофоретического осаждения керамики, соно-эрозии и шликерного формования считаются перспективными, так как дают возможность исключить дефекты керамического материала, которые случаются при фрезеровании и шлифовании, а вдобавок значительно уменьшить отходы использованного материала при производстве изделия. Однако данные технологические процессы имеют необходимость в последующих изучениях и исследованиях. Главной цвет конструкций из диоксида циркония белый (слоновой кости).

1.4.1. Технология Prettau® Zirkon

Данная технология заключается в применении 100% оксида циркония без облицовки или частичной облицовкой керамическими массами (специальное окрашивание) [13].

Результаты исследований протезов зубов созданных по данной технологии обладают большой прозрачностью по сравнению с обычным оксидом циркония (рис. 1).



Рисунок 2 – цельноциркониевый протез изготовленный по технологии Prettau

Так же, преимуществом данной технологии является то, что этот материал даёт возможность обезопасить пациента от возможных осколков, так как протез изготовлен из цельной конструкции.

В применении данной технологии цирконий изготавливается химическим путём из таких веществ, как песок циркония. Он формируется в циркониевые блоки из-за частичной стабилизации иттрием и механической обработке.

Из все возможных предлагаемый в данный момент керамических материалов, стабилизированных иттрием, используемых в стоматологии, полученные результаты оксида циркония показывают, что он обладает самым большим пределом прочности и выносливости на излом.

В данный момент отсутствуют многолетние лабораторные и клинические результаты исследований оксида циркония стабилизированного иттрием (Y-TZP) для изготовления коронок зубов, но лабораторные исследования подтверждают высокую прочность и надёжность данного материала, для изготовления зубных протезов.

Сравнительные исследования между хорошо зарекомендовавшим себя в стоматологии и ортопедии титаном, и Y-TZP керамикой, исследуемые на животных, показали впечатляющие результаты. Остеоинтеграция у обоих имплантов зубов показали практически одинаковые результаты, восприимчивость обоих имплантов хорошая (отсутствие у обоих имплантов побочных реакций организма на импланты).

1.4.2 Ионно-плазменное напыление покрытий на основе нитридов титана, циркония и других материалов.

Вакуумное ионно-плазменное напыление защитных и декоративных покрытий является одним из самых современных способов обработки поверхности покрытий. Высокое качество покрытия и экологичность данного метода пользуется большой популярностью [14]. С помощью ионно-плазменного напыления появилась возможность наносить поверхностные плёнки из различных металлов и их соединений, таких как: цирконий, титан, алюминий, хром, ниобий и других металлов. В особенности стоит обратить внимание на нитриды, оксиды, оксикарбиды и карбонитриды данных соединений [15]. Способ ионно-плазменного распыления характеризуется направленностью струи пленкообразующих кластеров и неравновесными критериями, что, в связи с условиями выполнения процесса, приводит к разному структурному состоянию создаваемых пленок. Осаждение ионно-плазменных покрытий с усовершенствованными рабочими характеристиками допустимо с применением усовершенствованного вакуумного оборудования и получением подробной информации о ходе формирования текстуры пленки. За минувшие десятилетия ученые достигли существенного увеличения надежности изделий с защитными покрытиями, были выяснены и ликвидированы многочисленные условия, ухудшающие качества пленок. Вопрос получения защитных покрытий, в том числе наноградиентных, разного направления почти решена, но проблема стабилизации их свойств пребывает в стадии улучшения. Управление текстурой, фазовым составом и механическими свойствами создаваемых ионно-плазменных покрытий возможно при оптимизации научно-технических параметров процесса осаждения, установлении взаимосвязей последних со структурой и качествами создаваемых пленок.

1.5 Другие материалы для протезирования

Необходимые свойствами при изготовлении протезов являются прочность и эстетичность, что, в свою очередь являются двумя свойствами находящимися в обратной зависимости – чем более хрупкий материал получается, тем выше его вероятность к имитации натуральных зубов. Исходя из этого, для передних зубов необходимо выбирать керамику не сильно отличную устойчивостью к механическим процессам.

Металлокерамика – наиболее распространённый материал, который выбирают посетители стоматологических клиник. Внутри тонкой и полупрозрачной коронки зуба помещается биосовместимый металлический стержень, который держит коронку и предотвращает излом.

За последние годы получены данные, которые свидетельствуют о вредности, по достижению определённого времени, металлического каркаса на организм человека в целом. Соединение никеля, используемые для создания каркаса, снижают иммунитет пациента, вызывает заболевание печени и почек, появляется аллергическая реакция на никель и появляются дискомфортные чувства в полости рта, такие как, боль, покраснение, опухоли дёсен, жжения и другие вредные и неприятные последствия. По статистике, 40% населения планеты страдает от аллергии на никель [16].

Для металлокерамических конструкций наиболее широко используются следующие металлы:

Сплавы хрома – получили распространение, благодаря прочности и дешевизне. Выбирая эти материалы, следует учесть их способность провоцировать аллергию и неприятные ощущения.

Сплавы золота с платиной и палладием – прочны и легко скрываются в оболочке из керамики, не вызывают аллергии. В протезировании зубов металлокерамикой этот материал считается лучшим на сегодняшний день.

Титан – прочный, недорогой, частично биосовместимый с тканями ротовой полости, но способный просвечиваться через тонкий слой керамики.

Однако, нитрид титана не имеет высокой бионейтральностью по причине неосуществимости получения особо чистейшего титана перед распылением, примеси алюминия и ванадия проявляют токсическое влияние на организм человека, свободный титан реагирует с водородом при температуре 200 °С.

Производство покрытий из нитрида титана существенно сократилось согласно эстетическим представлениям в пользу белой металлокерамики полученной шликерным методом, о вредности каковой было рассказано выше.

Свойства ионно-плазменных напылении из нитрида титана обладающих наиболее невысокой ценой чем металлокерамика можно усовершенствовать вспомогательным напылением ZrN и SiO₂.

Композит – материал, содержащий кварц, фарфоровую муку, кремний и ряд других составляющих, который становится твердым под воздействием ультрафиолетовых лучей. Различные цветовые комбинации и искусство специалиста позволяют моделировать из композита точную копию зуба. Недостатки – плохая устойчивость к воздействию пищевых красителей, отсутствие полупрозрачности, свойственной натуральным зубам.

Пластмассовые коронки и мосты хороши лишь эстетичностью и дешевизной. Для моляров, нагруженных жеванием, абсолютно не применимы, поскольку истираются всего за 2-3 года. Тем не менее, в последние годы широко используется протезирование зубов металлом, который для эстетичности покрывают слоем пластмассы.

Материалы для съемного протезирования:

Традиционным материалом для съемных зубных протезов является стоматологический пластик – легкий и прочный, позволяющий заменять целый зубной ряд. Одним из многочисленных его недостатков является плохая способность самостоятельного присасывания к деснам, в виду чего предпочтительно фиксировать его на сохранившиеся зубы. Твердость протеза и неравномерность нагрузки при жевании становятся причиной долгого привыкания и травм десен. Кроме того, пластик легко окрашивается пищевыми красителями, из-за чего не может долго сохранять эстетичный вид.

Современной заменой пластиковым протезам стали гибкие и прочные модификации из нейлона, и полиуретана, обладающие высокой эстетичностью – тонкая и гибкая основа легко присасывается к деснам, имитируя их цвет. Период привыкания к гибким протезам значительно короче, мягкость предупреждает травматизацию ротовой полости. Самым существенным недостатком нейлона является шершавая поверхность, которая требует тщательной гигиены во избежание болезней полости рта [17].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРЕМЕНТОВ

2.1 Технология ионно-плазменного напыления защитного покрытия

Данная технология включает в себя следующие этапы:

1. Вне камерная обработка зубных протезов различными органическими растворителями и моющими средствами с целью очищения поверхности протеза от органических и механических загрязнений, а так же обезжиривания.
2. Обработка поверхностей зубного протеза в камере под действием бомбардировки высокоэнергетическими ионами металла получаемыми из вакуумной дуги; активизацию поверхности и разогрев ей до необходимой температуры (370-410 °C).
3. Нанесение покрытия.

Необходимость вне камерной обработки поверхности важно тем, что:

1. Наличие на поверхности различного рода загрязнений снижает адгезию покрытия с подложкой (очень важный элемент первых слоёв поверхностного покрытия с основой протеза).
2. Те же загрязнения в процессе ионной бомбардировке вызывает процесс газовыделения, который приводит к снижению рабочего вакуума и осаждению на подложку соединений (как результат, снижается адгезия).
3. Наличие паров и газов, образовавшихся при нанесении покрытия, приводит к нарушению состава наносимого покрытия (как следствие, ухудшение эксплуатационных характеристик покрытия).

Так же, должное внимание при ионной очистке необходимо уделять равномерному разогреву протеза. Для достижения этого, используется прерывистая бомбардировка.

Внекамерная обработка, для устранения загрязнений, производится в ультразвуковой ванне. Необходимо соблюдать последовательность работы с данным оборудованием, которое изложено в соответствующей документации.

Нанесение покрытия производится с помощью ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1, так как данная установка предназначена для нанесения как однослойных, так и многослойных покрытий способом конденсации вещества с ионной бомбардировкой.

2.2 Предложенный метод нанесения покрытия

Предлагаемый способ нанесения покрытия на нержавеющую сталь (основу конструкции протеза) заключается в нанесении многослойности чередующихся покрытий состоящих из ZrO_2 , ZrN и Zr . Схема напыления представлена на рисунке 4 [18].

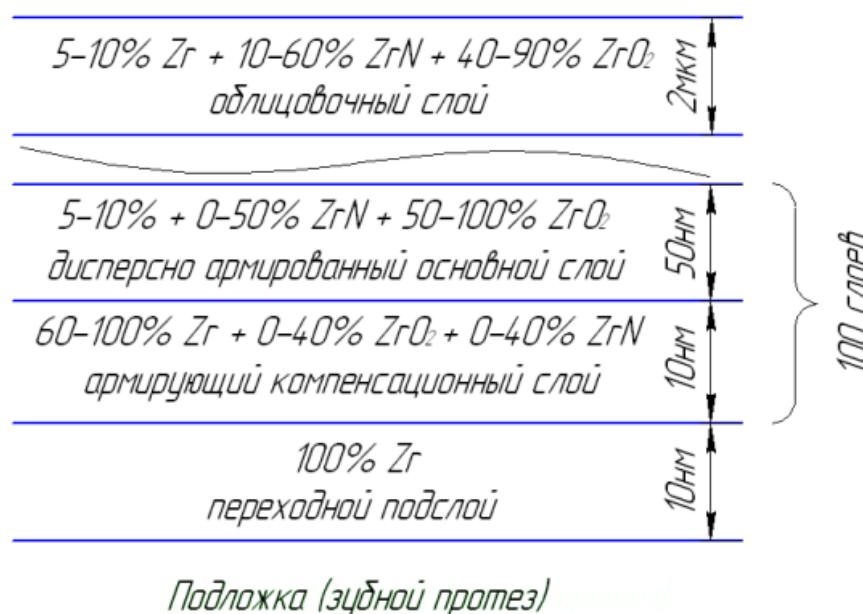


Рисунок 3 – Многослойное покрытие, наносимое на подложку (основу)

Особенность наносимого покрытия заключается в проведении струйно-абразивной обработке внутренней поверхности и ионной полировке внешней поверхности зубного протеза с целью активации поверхности (повышение адгезионных свойств). Затем, с помощью ионно-плазменного напыления наносится переходный слой металла, аналогичный металлу основы. Следующим слоем, наносят наноградиентно чередующиеся армированные слои с повышенным содержанием и компенсационные слои с пониженным содержанием. Последним слоем служит облицовочный слой из металла и

керамики толщиной ~ 1-5мкм. При этом толщина всего покрытия составляет от 5 до 20 мкм.

Такая методика способа позволит достичь необходимой механической твёрдости и пластичности наносимого покрытия при довольно-таки малой толщине слоёв. Слои металла в данном случае позволяют исключать трещинообразование, сколы и охрупчивание поверхности при повышенной когезионной прочности покрытия. Наноструктурные слои повышают прочность покрытия, приближаясь к теоретической. Происходит плавное изменение свойств от слоя к слою, так же повышающее механические характеристики. Слои керамики в данном случае повышают пластичность покрытия.

2.3 Подготовка поверхности зубного протеза

Одним из наиболее важных является процесс подготовки поверхности подложки, так как это позволит задать необходимые адгезионные свойства. Процедура подготовки поверхности подложки состоит из следующих этапов:

1. Замочка в бензине
2. Обезжиривание в УЗВ
3. Промывка в горячем конденсате
4. Обезжиривание в УЗВ
5. Промывка в горячей дистиллированной воде
6. Промывка в холодной дистиллированной воде
7. Сушка горячим воздухом
8. Промывка в спирте

2.4 Подготовка вакуумной камеры

Перед погрузкой в вакуумную камеру образцов, необходимо провести развакуумацию камеры согласно «Инструкции по эксплуатации ННВ-6.6 И.1» и провести комплекс мероприятий:

1. Прочистить камеру от конденсата

2. Промыть и протереть бязевой салфеткой смоченной в чистом бензине внутреннюю поверхность камеры (стенки, стёкла и т.д.)
3. Просушка 15-20 минут
4. Протереть внутреннюю поверхность бязевой салфеткой смоченной в спирте, после, просушить 5-10 минут
5. В случае обнаружения загрязнений, повторить пункты 2-4
6. Перед загрузкой образцов в камеру, необходимо провести визуальный осмотр расходуемого катода и поджигающего электрода (при уменьшении толщины катода на 80% от первоначальной, произвести замену)
7. Провести откачку вакуумной камеры

2.5 Выявленные проблемы серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1 для нанесения наноградиентного покрытия

Хотя серийная установка ННВ 6.6-И1 имеет обширные возможности в получении различных типов покрытий в пользу наличия трех-испарительной системы, контроля температуры и стабилизации процесса горения дуги, данная установка имеет ряд существенных недостатков при нанесении наноградиентных покрытий:

1. Установка не позволяет минимизировать дефекты капельной фазы и пористости покрытия;
2. Сложность в разогреве всего объёма образца ионным разогревом;
3. Отсутствие возможности применения более трёх компонентов, используемых при напылении;
4. Использование только одного типа реакционного газа (тип соединения покрытия – карбид, нитрид, борид и т.д.).

ГЛАВА 3. БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА

3.1 Конструктивно-технологическая характеристика объекта

Таблица 3.1 - Технологический паспорт объекта

№ п/п	Технологический процесс	Технологическая операция, вид выполняемых работ	Наименование должности работника, выполняющего технологический процесс, операцию	Оборудование, техническое устройство, приспособление	Материа лы, вещества
1	Процесс очистки вакуумной камеры	Внутренняя очитка вакуумной камеры перед работой	Оператор установки ННВ 6.6-И1	Вакуумная ионно- плазменная установка ННВ 6.6-И1	Бензин, техничес кий спирт, бязевая салфетка
2	Ионная очистка	Очистка поверхности от загрязнений	Оператор установки ННВ 6.6-И1	Вакуумная ионно- плазменная установка ННВ 6.6-И1	Вакуумн ая камера
3	Нанесение покрытия	Нанесения металлокерамичес кого покрытия на подложку нержавеющей стали	Оператор установки ННВ 6.6-И1	Вакуумная ионно- плазменная установка ННВ 6.6-И1	Диоксид циркония

3.2. Идентификация профессиональных рисков

Таблица 3.2 – Идентификация профессиональных рисков

№п/п	Производственно-технологическая и/или эксплуатационно-технологическая операция, вид выполняемых работ	Опасный и /или вредный производственный фактор	Источник опасного и / или вредного производственного фактора
1	Очистка вакуумной камеры	«Движущиеся машины и механизмы; подвижные части производственного оборудования; повышенный уровень шума на рабочем месте; повышенный уровень вибрации; статические физические перегрузки монотонность труда; эмоциональные перегрузки» [19]	Вакуумная ионно-плазменная установка ННВ 6.6-И1
2	Ионная очистка поверхности		Вакуумная ионно-плазменная установка ННВ 6.6-И1
3	Нанесение покрытия		Вакуумная ионно-плазменная установка ННВ 6.6-И1

3.3 Методы и средства снижения профессиональных рисков

Таблица 3.3 – Методы и средства снижения воздействия опасных и вредных производственных факторов

№ п/п	Опасный и / или вредный производственный фактор	Организационно-технические методы и технические средства защиты, частичного снижения, полного устранения опасного и / или вредного производственного фактора	Средства индивидуальной защиты работника
1	«Движущиеся машины и механизмы; подвижные части производственного оборудования» [19]	Установка необходимых заградительных элементов	«халаты; полуботинки; перчатки; очки защитные,

			профилактические пасты, мази, биологические перчатки по ГОСТ 12.4.068. от воздействия масел и моющих жидкостей [19]
2	«Повышенный уровень шума на рабочем месте» [19]	«При применении сжатого воздуха для удаления отштампованных деталей, отходов и окалины должны быть приняты меры для локализации выделяемой пыли и снижения шума до норм по ГОСТ 12.1.003-83.» [19]	Вкладыши, беруши

3.4. Обеспечение пожарной безопасности технического объекта

Таблица 3.4.1 – Идентификация классов и опасных факторов пожара.

№ п/п	Участок, подразделение	Оборудование	Класс пожара	Опасные факторы пожара	Сопутствующие проявления факторов пожара
1	Научно-исследовательская лаборатория	Металлорежущие и шлифовальные станки, газовые горелки	А	«Пламя и искры; тепловой поток; повышенная температура окружающей среды; повышенная концентрация токсичных продуктов горения и термического разложения; пониженная концентрация кислорода» [19]	Вынос (замыкание) высокого электрического напряжения на токопроводящие части технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества; опасные факторы взрыва, возникающие вследствие происшедшего пожара; термохимические воздействия используемых при пожаре огнетушащих веществ на предметы и людей. [19]

Таблица 3.4.2 - Технические средства обеспечения пожарной безопасности.

Первичные средства пожаротушения [19]	Мобильные средства пожаротушения [19]	Стационарные установки системы пожаротушения [19]	Средства пожарной автоматики [19]	Пожарное оборудование [19]	Средства индивидуальной защиты и спасения людей при пожаре [19]	Пожарный инструмент (механизированный и немеханизированный) [19]	Пожарные сигнализация, связь и оповещение. [19]
Порошковые огнетушители типа ОП; Углекислотные огнетушители (УО-2)		системы пожаротушения автоматического срабатывания	Известители	Стенд с песком, пожарные рукава	средства защиты кожных покровов тела человека (специальные огнестойкие накидки).	топор, ведра, лом, кувалда	Пожарная сигнализация; термоизвещатели

Таблица 3.4.3. – Организационные (организационно-технические) мероприятия по обеспечению пожарной безопасности.

Наименование технологического процесса, используемого оборудования в составе технического объекта	Наименование видов реализуемых организационных (организационно-технических) мероприятий	Предъявляемые нормативные требования по обеспечению пожарной безопасности, реализуемые эффекты
Процесс нанесения диоксидного покрытия на подложку	Составление паспортов на материалы, вещества, оборудования; Обучение правилам пожарной безопасности; Мероприятия и инструкции о работе с пожароопасными веществами и материалами;	Проведение инструктажа по технике безопасности, сбор подписей ознакомления

3.5. Обеспечение экологической безопасности технического объекта

Таблица 3.5.1 - Идентификация экологических факторов технического объекта

Наименование технического объекта, производственно- технологического процесса	Структурные составляющие технического объекта, производственно- технологического процесса	Негативное экологическое воздействие технического объекта на атмосферу	Негативное экологическое воздействие технического объекта на гидросферу	Негативное экологическое воздействие технического объекта на литосферу
Очистка вакуумной камеры	Внутренняя очистка вакуумной камеры; очистка всех составляющих, загрязнение которых может сказаться на проведении исследования	Пары СОЖ, моющие средства	СОЖ, смазки, нефтепродукты	Твердые и жидкие отходы производства
Нанесение покрытия	Нанесение диоксидного покрытия на подложку нержавеющей стали	Пары СОЖ, пыль, отходы от производства в виде вредных	СОЖ, смазки, нефтепродукты	

Таблица 3.5.2 – Разработанные (дополнительные и/или альтернативные) организационно-технические мероприятия по снижению негативного антропогенного воздействия заданного технического объекта на окружающую среду.

Наименование технического объекта	Серийная ионно-плазменная установка ННВ 6.6-И1
Мероприятия по снижению негативного антропогенного воздействия на атмосферу	Установка специальных установок для очистки воздуха от вредных отходов в ходе исследования
Мероприятия по снижению негативного антропогенного воздействия на гидросферу	Установка специальных контейнеров для сбора отработанных жидкостей и их последующая утилизация
Мероприятия по снижению негативного антропогенного воздействия на литосферу	Сбор и утилизация твердотельных отходов, выработанных в процессе исследования

3.6. Заключение по разделу «Безопасность и экологичность технического объекта» выпускной квалификационной работы бакалавра

В данном разделе была приведена характеристика технологического процесса нанесения покрытия с помощью серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1.

Выполнена идентификация профессиональных рисков, разработаны мероприятия по снижению профессиональных рисков. Выбраны средства индивидуальной защиты для работников.

Разработаны мероприятия по обеспечению пожарной безопасности технического объекта.

Проведена идентификация экологических факторов и разработаны мероприятия по обеспечению экологической безопасности на техническом объекте.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1 Проведение исследования

За основу взята нержавеющая сталь 12Х18Н9Т, используемая для изготовления зубных протезов (рисунок 7). Содержание легирующих элементов приведены в таблице 1.

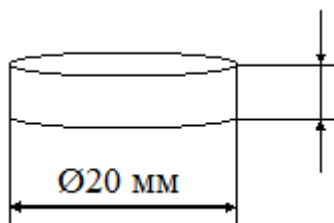


Рисунок 4 – подложка зубного протеза

Таблица 4.1- химический состав нержавеющей стали 12Х18Н9Т

Содержание элементов, массовых %								
Fe	Cr	C	Mn	Ni	P	S	Si	Ti
основа	17-19	≤0,12	≤2,0	8-9,5	≤0,035	≤0,020	≤0,8	0,6-0,8

Основой для зубного протеза служила металлическая гильза представленная на рисунке 8.



Рисунок 5 – Металлическая гильза для создания зубных протезов: а – схема; б – фотография гильзы

Технология заключается в:

1. Проведении струйно-абразивной обработке внутренней поверхности и ионной полировке внешней поверхности металлической подложки зубного протеза.
2. Производят напыление сепарированным плазменным потоком (при давлении в вакууме доходящей до $2,5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.) переходный подслой циркония толщиной 10 нм.
3. Через дозатор подают смесь активных газов состоящих из $O_2 + N_2$ (в соотношении 50-100% и 0-50% соответственно) и снижают давление вакуума до $2,5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. В результате химических реакций получается армированный слой толщиной 30-70 нм (состоящий из 5-10% Zr, 50-100% ZrO_2 и 0-50% ZrN).
4. Последующим действием является уменьшение подачи и регулировка соотношения концентрации O_2 и N_2 , чтобы получить пластичный армирующий компенсационный слой толщиной от 5 до 20 нм (состав которого 60-100% Zr+0-40% ZrO_2 +0-40% ZrN). Напыление 100 слоёв $ZrO_2 + ZrN$ и $Zr + ZrO_2 + ZrN$ и регулировка концентрации данных веществ поможет достичь требуемой прочности и пластичности. Между слоями происходит плавное изменение свойств, способствующих достичь требуемой адгезионной прочности.
5. Финишной стадией (при давлении $2,5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.), реакционной средой являющиеся представленные газы, наносят облицовочный слой толщиной от 1 до 5 мкм состоящим из смесей 40-90% ZrO_2 , 10-60% ZrNi 5-10% Zr. Изменяя данное процентное соотношение концентраций появится возможность достичь требуемой эстетичности зубного протеза (подгонка к натуральному цвету зуба).

4.2 Модернизация серийной ионно-плазменной установки ННВ 6.6-И1

Как уже было описано выше, данная установка позволяет создавать различные как однослойные, так и многослойные декоративные защитные покрытия с особыми свойствами. Рассмотрим саму установку (рисунок 9) и её технические характеристики (таблица 2).



Рисунок 6 – ионно-плазменная установка с тремя катодами

Таблица 4.2 - Технические данные установки ННВ 6.6-И1

Наименование основных параметров и характеристик	Номера параметров и характеристик
1. Размеры рабочей камеры, мм: Диаметр Высота (длина)	600+30 600+20
2. Количество электродов токоподводящих (испарителей), шт.	3
3. Максимальная нагрузка на шпиндель (вал), кг	110
4. Максимальная допустимая нагрузка на ось сателлита механизма вращения, кг	10
5. Диапазон плавного регулирования частоты вращения стола (в обе стороны), об/мин.	От 0,5 до 12
6. Длительность цикла упрочнения инструмента, ч.	От 2 до 2,5
7. Скорость осаждения покрытия (нитрида титана), мкм/ч	от 13 до 40

8. Номинальный ток высоковольтного источника питания, подложки, А	20
9. Диапазон плавного регулирования величины напряжения высоковольтного источника питания подложки, В	От 100 до 1500
10. Диапазон плавного регулирования величины напряжения низковольтного источника питания подложки, В	от 20 до 280
11. Потребляемая мощность, кВт	50
12. Напряжение питающей сети, В	380±19 / 220±11

Найдено несколько способов модернизации установки:

1. Увеличение числа катодов
2. Замена одноканальной системы напуска газа на многоканальную
3. Применение магнетрона
4. Применение системы гашения микродуг
5. Использование системы масс-зарядной сепарации плазменного потока
6. Применение системы косвенного нагрева

4.2.1 Количество катодов

Предложенная модернизация даст возможность нанесения разного по составу, соответственно и разнообразного по свойствам покрытия.

Существует два пути модернизации:

1. Первый заключается в увеличении входов под катоды на камере, но создаст проблему с изменением геометрии вакуумной камеры, из-за того, что новое количество катодов не поместиться в конструкцию и затруднит дальнейшую модернизацию (рисунок 7).
2. Второй способ заключается в использовании двухпозиционной системе (на одном вход принадлежит два испарителя), что так же даст нам шесть испарителей (рисунок 8). Но, благодаря этой конструкции у нас появится возможность дальнейшей модернизации установки.



Рисунок 7 – Модернизированная установка ННВ 6.6-И4 с шестью катодами

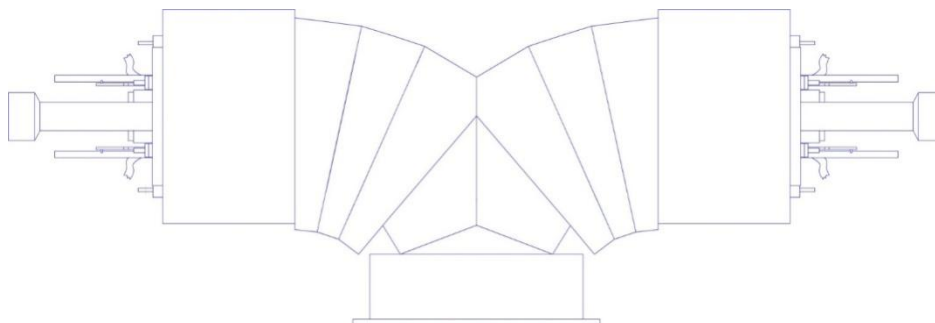


Рисунок 8 – двухпозиционный катодный блок

4.2.2 Система многоканального напуска газа

Замена одноканальной системы на многоканальную схожа с предыдущим методом модернизации только в данном случае, увеличение количества видов используемых одновременно газов (углерод, азот и т.д.). Так же, данная модернизация даст разнообразие полученных соединений в покрытии (нитрид, карбид и т.д.). Наиболее эффективно модернизация работать с увеличением количества катодов, так как большое число используемых компонентов и несколько видов газа даст нам огромный простор в комбинировании слоёв. Как следствие, даст большое число новых покрытий. Преимущество заключается в получении ранее недоступных в производстве покрытий и возможность в проведении экспериментов с составом слоёв покрытий.

4.2.3 Использование магнетрона

Работа магнетронного источника базируется на распылении использованного материала мишени-катода при его бомбардировке ионами рабочего газа. Ионы возникают внутри плазмы тлеющего разряда, возбуждаемого в перекрестных электрическом и магнитном полях. Магнетронная распылительная система (МРС) считается одним из видов схем диодного распыления.

Магнетронный метод позволяет:

- Производить покрытия из любых металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков;
- Используя смеси из реакционных газов (N_2 , O_2 , CH_4 и других), получить покрытие из окислов, нитридов, карбидов, сульфидов металлов, которые невозможно получить методом термического испарения.
- Произвести обработку покрытых поверхностей в плазме тлеющего разряда, дабы очистить поверхность перед нанесением покрытия;
- Наносить на поверхность защитно-упрочняющих и декоративных покрытий на металлы, диэлектрики, стекло и пластмассы;
- Получить высококачественные покрытия.

Работа магнетрона основывается на изменении траектории движения электронов под действием электромагнитных полей. Магнетрон — это электровакуумный диод. Иными словами, он состоит из двух электродов с электронной лампой. Принцип работы всех электровакуумных установок основан на термоэлектронной эмиссии, которая возникает в результате нагрева катода (эмиттер), в результате чего увеличивается количество электронов, способных совершить работу выхода [20].

4.2.4 Применение системы гашения микродуг

Рабочая плазменная среда, создаваемая с помощью различных электрических разрядов, является неотъемлемой составляющей ионно-

плазменных процессов. Зажигание дуговых дуг, в отличие от тлеющего разряда, представляет достаточно серьёзные трудности. В особенности вакуумно-дуговых разрядов. Во многих технологических плазменных процессах, где основную роль играет тлеющий разряд, возникает проблема неконтролируемого перехода тлеющего разряда в дуговой. Основным недостатком в ионно-плазменных процессах играет как раз таки данное дугообразование, сопровождающееся снижением качества обработки. Снижение качества вытекает как следствие из возникающих катодных пятен, которые оставляют на поверхности отпечаток (эрозионный след), который необходимо предотвратить, избавившись от дугообразования.

Таким образом, можно выделить две стоящие перед нами задачи. Первая заключается в создании определённых условий, затрудняющих процесс дугообразования. Второй целью является подавление уже образовавшегося дугового разряда.

Проведение ионной очистки с помощью метода КИБ срыв несамостоятельного высоковольтного тлеющего разряда инициируется различными загрязнениями и другими факторами в большинстве случаев присутствующих на поверхности изделия. Подготовка обрабатываемой поверхности, заключающаяся в полировке и последующей очистке различного рода растворителях с применением ультразвуковой ванны. Данная процедура позволяет избавиться от большинства образований и загрязнений, что, как следствие, существенно уменьшит вероятность появления дуговых разрядов. Импульсивный режим очистки (высокочастотный импульс – пауза) является одним из наиболее эффективных методов решения первой задачи. Время, необходимое для предотвращения появления катодного пятна приблизительно равно 10^{-3} с. Коммутирующие элементы и связь между длительностью импульса непосредственно влияют на длительность паузы высокочастотного импульса. Обуславливается это тем, в промежутке отсутствия высокого напряжения на поверхности происходит конденсация пленки ионов материала катода источника плазмы. За последующий импульс конденсированная пленка

должна быть полностью удалена. Недостатками данного метода являются то, что необходимо использовать сложные импульсивные блоки и сильное увеличение по времени ионной очистки.

Второй задачей является гашение уже существующего дугового разряда, предотвратить которое не удалось. Как известно, гашение дуги происходит из-за уменьшения тока разряда и при расщеплении катодного пятна, следствием которого является разрушение катода. Отключив источник питания, появится возможность погасить дугу. Длительность отключения питания не должна быть меньше промежутка релаксации электрической прочности (что для вакуума составляет микросекунды) с учетом особенностей техпроцесса [21]. Появление катодного пятна происходит из-за различных дефектов поверхностей.

При устранении инициировавшей его неоднородности дуга может погаснуть. Катодное пятно может начать самопроизвольно двигаться по поверхности оставляя за собой след и неожиданно погаснуть через некоторый промежуток времени под действием свойств самопроизвольного гашения дуги. Микродуга – термин обусловленный кратковременностью существования катодных пятен и небольшая сила тока.

Электрические схемы установок помогают решить вторую задачу – подавление возникшего дугового разряда. Гашение микродуговых разрядов достигается путём применения различных технических решений. К ним относятся: кратковременное отключение блока питания ионной очистки, включение в цепь индуктивной подложки, использование колебательных контуров. При данной эксплуатации релейных схем, употребление в качестве измерителей тока реле, включение в ряд ионной очистки накопителей энергии никак не дают возможность предоставить требуемое для обеспечения качества обработки быстроедействие при гашении микродуг.

4.2.5 Использование системы масс-зарядной сепарации плазменного потока

Масс-зарядная сепарация – это деление плазменного объема (пучка) на ряд неперекрывающихся зон, в каждой из которых пребывают частички с одной некоторой массой и зарядом. Проще говоря, масс-зарядная сепарация – это редкий случай наличия капельной фазы в нанесённом покрытии.

Основной целью модернизации считается исключение капельной фазы, что в свою очередь сильно повлияет на конфигурацию будущего покрытия (наличие излома). Капельная фаза и фрагменты испаряемого материала никак не обладают зарядом. Магнитная область сепаратора на них никак не функционирует. Капельная фаза образовывается при электродуговом разряде, состоит из микрочастиц паровой фазы и кусков катода, которые никак не принимают участие в плазмохимическом взаимодействии и осаждаются на подложке в обличье включений (размером 10—25 мкм) в слое покрытия.

В качестве магнитной отклоняющей системы применяется фокусирующая катушка, а именно длинная магнитная линза, именуемая соленоидом. Данная система схожих круговых токов с единой прямолинейной осью. Во внутренней составляющей соленоида магнитное поле, возможно, рассматривать однородным.

Применение магнитной сепарации позволяет не только избавиться от капельной фазы, но и изменить условия конденсации покрытия. Нанесение покрытия протекает в более уравновешенных условиях, нежели от испарителя серийной конструкции. Текущая температура вдоль фронта кристаллизации покрытия ниже, что, в свою очередь, предопределяет повышенную дисперсность дендритной структуры нанесённого покрытия. Наличие сильного магнитного поля сепаратора увеличивает степень ионизации реакционного газа, что делает сильнее плазмохимическую активность процесса синтеза покрытия. В целом это предрешает значимое различие в свойствах слоя, осажденного от испарителя серийной установки и оборудованного магнитным сепаратором. Это обуславливает высокие свойства слоя.

Вдобавок одной значимой характерной чертой покрытия нанесенного с применением сепаратора считается постоянство свойств в течение времени. Спустя приблизительно двухлетней выдержки никак не отмечено значимого изменения качеств, в то время как в обыкновенных покрытиях почти все без исключения свойства (твердость, вязкость, адгезия) располагают отчетливо проявленную тенденцию к уменьшению.

Покрытия, полученные конденсацией сепарированного плазменного струи, почти никак не содержат изъянов, отличительных для конденсатов, осажденных в непосредственном потоке. Покрытия получаются наиболее однородными и бескапельными. Это устанавливает высокие свойства оболочки. Кроме того, в результате сепарации образовывается поверхность с наименьшей шероховатостью, что сокращает прилипание обрабатываемого материала на образец.

Значительными защитными свойствами TiN, TiC и прочие типы покрытий обладает лишь при отсутствии в нем пор и капельной фазы. Присутствие последних стимулирует коррозионные процессы, механизмы которых довольно разнообразны: гальванический эффект, питтинговая либо щелевая коррозия, капиллярная конденсация и прочие.

4.2.6 Применение системы косвенного нагрева

Использование косвенного нагрева является самой перспективной модернизацией установки ННВ 6.6-И1.

Под косвенным нагревом понимают нагрев за счёт направленных источников питания, которые установлены в вакуумной камере установки, используемой для напыления упрочняющих покрытий.

Данная модернизация имеет ряд положительных преимуществ:

Первое – заключается в экономии времени на подогрев поверхности исследуемого объекта, на который будет наноситься покрытие;

Второе – это экономия дорогостоящего катода, за счёт которого производился нагрев ранее;

Третье – обуславливается тем, что активация поверхности обрабатываемого объекта за счёт предварительного нагрева обеспечивает тем самым лучшую адгезию покрытия к поверхности изделия.

Самым дешёвым источником нагрева являются ТЭНы (рисунок 9).

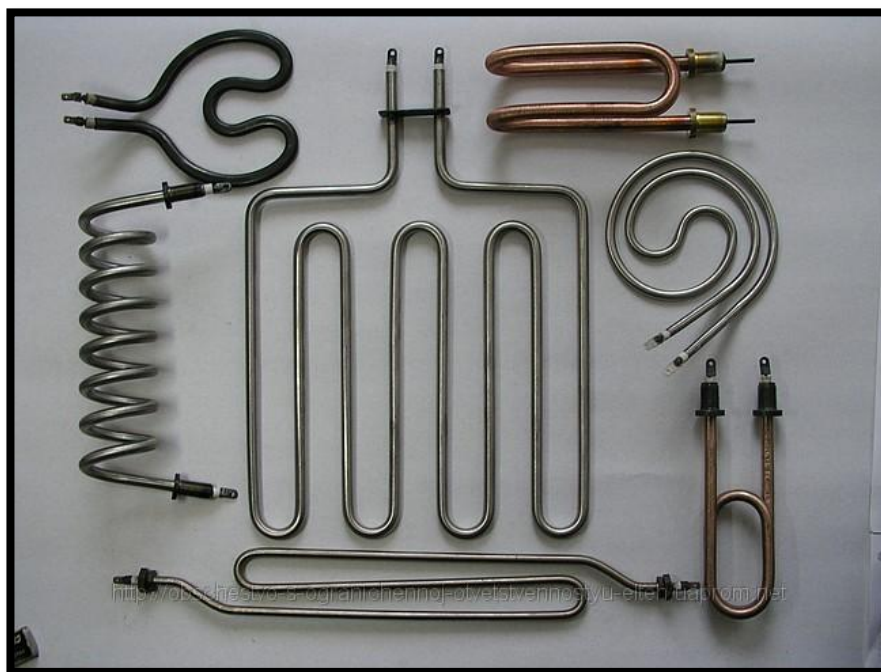


Рисунок 9 – трубчатые ТЭНы

Цилиндрический электронагреватель (ТЭН) — это разогревательный устройство в облике металлической трубки, заполненной теплопроводящим гальваническим изолятором. Четко по середине изолятора проходит токопроводящая нихромовая нитка конкретного сопротивления с целью передачи нужной удельной мощности на поверхность ТЭНа.

ТЭН – это электротермическая установка, способная работать при высоких температурах (от 1500 до 3000 С).

Знакомы графитовые нагреватели, произведенные в виде пакета фасонных графитовых компонентов, вплотную прижатых друг к другу. Гальваническое сопротивление такого нагревателя значительно возрастает за счет контактных сопротивлений на стенках цилиндров, что собственно и дает возможность сделать нагреватель довольно толстым и прочным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения бакалаврской работы был проведён литературный поиск по реализации металлокерамических протезов с использованием диоксида циркония. Были подчёркнуты особенности данного покрытия. Была представлена технология нанесения многослойного покрытия, состоящего из чередующихся слоёв $\text{ZrO}_2 + \text{ZrN} + \text{Zr}$. Данное металлокерамическое покрытие соответствует заявленным свойствам (прочности и пластичности). С помощью регулировки концентрации циркониевых слоев появилась возможность в создании эстетического зубного протеза, который по цвету соответствует натуральному зубу. Были выявлены недостатки в серийной ионно-плазменной установки и предложены способы модернизации. Данные модернизации способны существенно улучшить качество наносимого покрытия, расширить область применения установки, увеличить количество создаваемых покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dental materials: Properties and Selection. Ed. William J. O'Brien, Quintessence Publ.Co., Inc. 2002.
2. H.F. Hildebrand, C. Veron, P. Martin. Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions: an overview. Institut de Médecine du Travail, Faculté de Médecine, 1Place de Verdun, F-59045 LILLE-Cedex, France, 1989
3. Lugscheider E. Production-of biocompatible coatings of plasma spraying on a air. Mater.Sci.Eng.A, 1991, v.139, No. 1-2, p.45-48.
4. Гончаров В. С. Отчет по НИР: «Создание инновационного производства по изготовлению металлокерамических зубных протезов с особыми свойствами»/ Тольятти, 2013 г.
5. Горная энциклопедия: В 5 т./ Гл. ред. Е. А. Козловский. — М.: Сов. энцикл., 1984—1991.
6. Свободная энциклопедия Википедия, статья «Цирконий» [Электронный ресурс] <https://ru.wikipedia.org/wiki/Цирконий> (Дата обращения 29.04.2017).
7. ООО «Вириал». [Электронный ресурс] <http://www.virial.ru/materials/95/> (Дата обращения 30.04.2017).
8. Медицинский центр «Маяковский». [Электронный ресурс] <http://www.medtime43.ru/vmenu/stati/primeneniye-tsirkoniya-v-ortopedii/> (Дата обращения 01.05.2017).
9. Atmaram, G. H., Mohammed, H. & Schoen, F. J. Stress analysis of single-tooth implants. I. Effect of elastic parameters and geometry of implant. Biomater. Med. Devices Artif. Organs 7, 1979 , p. 99-104.
10. Amstutz, H. C. Biomaterials for artificial joints. Orthop. Clin. North Am. 1973, 4, p. 235-241.
11. Власов А.С., Карабанова Т.А. Керамика и медицина // Стекло и керамика. 1993. №9-10. С. 23-25.
12. Sun Yan Unlubricated friction and wear behavior of zirconia ceramics / Yan Sun, Bo Li, Yang De-Quan [et. al] // Wear. - 1998. - № 215. - P. 232 - 236.

13. Prettau Zirkonia. [Электронный ресурс] <http://www.prettau.ru/> (Дата обращения 10.05.2017).
14. Анциферов В.Н., Косогор С.П. Вакуумно-плазменные методы напыления покрытий и физические процессы распыления материала вакуумной дугой. – Пермь: ПГТУ, 1998. –193 с.
15. ООО «ДентПром». [Электронный ресурс] <http://dentprom.ru/ion-plasm> (Дата обращения 11.05.2017).
16. Сергеев Ю. В., Гусева Т. П. Медицинский научно-практический портал «Лечащий врач». Аллергия к материалам, используемым в стоматологии. [Электронный ресурс] <https://www.lvrach.ru/2004/03/4531140/> (Дата обращения 12.05.2017).
17. Информационный медицинский портал. Материалы используемые для протезирования. [Электронный ресурс] <http://www.infmedserv.ru> (Дата обращения 15.05.2017).
18. Патент РФ № 2309194, 27.10.2007. Способ получения металлокерамических покрытий на поверхности зубных протезов / Федотов В.П., Гройсман В.А., Гончаров В.С. [и др.]
19. Горина Л.Н. Раздел выпускной квалификационной работы «Безопасность и экологичность технического объекта». Уч.-методическое пособие / Л.Л. Горина - Тольятти: изд-во ТГУ, 2016. –33 с.
20. Шиняев А.Я. Диффузионные процессы в сплавах- М.: Наука, 1975.
21. Диссертация: “Исследование влияния разных видов вакуумно-диффузионного упрочнения поверхности на стойкость штамповой оснастки и инструмента для горячего деформирования”. Кравцова Е. А. ТПИ 1995.