На правах рукописи

Печёркин Константин Александрович

Материалы и процессы получения и применения литых изделий из сплавов медицинского назначения

Специальность 05.02.01 – Материаловедение (металлургия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2006

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов (технологический университет)

Научный руководитель:
Доктор технических наук Филонов Михаил Рудольфович

Официальные оппоненты:
Доктор химических наук, профессор Ракоч Александр Григорьевич
Доктор технических наук, профессор Коллеров Михаил Юрьевич

Ведущее предприятие:
ФГУП «ЦНИИТМАШ»

Защита состоится « 19 » октября 2006 г. в 15 часов
на заседании специализированного совета Д 212.132.03
Московского государственного института стали и сплавов.
Адрес института: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, в ауд. ____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Московского государственного института стали и сплавов

Автореферат разослан:

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.132.03,
доктор физ.-мат. наук Муковский Я.М.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы:

В настоящее время в медицине к практическому применению разрешен ряд специальных сплавов на основе Co, Ni, Ti, Fe, Au, Zr. При этом, выбор того или иного материала зачастую определяется не целесообразностью его использования, а техническим оснащением лабораторий и навыками работы персонала с определенными сплавами. Наиболее ярко это проявляется в ортопедической стоматологии, где применяется более 30 различных металлов и сплавов, выплавляемых по разным технологическим схемам с различными огнеупорными материалами. В связи с этим, актуальна разработка керамических материалов, в которых можно было бы выплавлять и разливать все виды стоматологических (дентальных) сплавов по одной технологической схеме. Разработка такой керамики приведет к снижению затрат на оборудование и расходные материалы и снизит цены на зубное протезирование в целом.

Полученные таким образом литые изделия из дентальных сплавов в ходе эксплуатации в ротовой полости испытывают абразивно-коррозионный износ, который резко усиливается в присутствии других металлических сплавов. Имеющиеся в настоящее время данные по электрохимической совместимости дентальных сплавов разрознены, противоречивы и носят зачастую качественный характер. Трибологических исследований дентальных сплавов практически не проводилось.

Таким образом, актуальной задачей является комплексное исследование электрохимической и трибологической совместимости применяемых в настоящее время стоматологических сплавов.

Цель работы:

Разработать керамические материалы, позволяющие выплавлять дентальные сплавы по одной технологической схеме, и определить электрохимическую и трибологическую совместимость получаемых литых изделий из данных сплавов.

Научная новизна:

По результатам экспериментального исследования физико-химических и служебных свойств СВС-огнеупорных материалов (СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез) разработана огнеупорная керамика на основе гексагонального нитрида бора (BN), позволяющая выплавлять и разливать все типы дентальных сплавов по одной технологической схеме.

Получена экспериментальная база данных по электрохимическим, физико-механическим и трибологическим свойствам всех основных типов дентальных сплавов, разрешенных к практическому применению.

Практическая значимость:

Создан опытно-промышленный участок по производству огнеупорных керамических тиглей для выплавки и разливки дентальных сплавов методом центробежного литья.

На основании комплексного исследования физико-химических свойств литых изделий из дентальных сплавов определены составы для широкого применения, ограниченного применения и составы, которые не рекомендуется использовать при протезировании для системы NiTi – дентальный сплав.

Апробация работы:

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на: VII международном симпозиуме по СВС (Краков, Польша, 2003), Международной конференции "EUROMAT" (Лозанна, Швейцария, 2003), Международной конференции FGM-2004 (Левен, Бельгия, 2004), Международной научной конференции «Современные проблемы теории и практики производства качественной стали» (Мариуполь, Украина, 2004), VIII международном симпозиуме по СВС (Кальяри, Италия, 2005).

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 работ.

Объем работы:

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 132 наименований. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 51 рисунок и приложение.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВОВ

Стоматологические сплавы используются для замены ткани зуба, утраченной в результате болезни (например, кариеса) или травмы. В некоторых случаях требуется заменить лишь часть зуба (вкладки/накладки, коронки), иногда - зубы полностью (мосты, частичные протезы). Для всех подобных работ требуется применение специальных сплавов. В отличие от вкладок или частичных протезов, мосты и коронки покрываются керамикой. Поэтому требуются некоторые компоненты для связки. Такие элементы не нужны в сплавах для вкладок и частичных протезов. Материалы для последних должны обладать в свою очередь высокой прочностью. Таким образом, становится очевидной необходимость применения разных сплавов.

Помимо различного предназначения, стоматологические сплавы могут быть разделены на две основные группы: на основе благородных и неблагородных металлов. Элемент, имеющий в сплаве наибольший процент массы, определяет его название и основные физические и химические свойства.

Из сплава любой группы возможно изготовить любую зуботехническую конструкцию. Но для каждого вида изделий предпочтительны определенные материалы, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1. Применение стоматологических сплавов

Типы конструкций	Au	Pd	Ag	CoCr	NiCr	Fe	Ti
Вкладки/накладки	+	-	-	-	-	-	-
Коронки и мосты	+	+	0	+	+	-	+
Частичные протезы	0	-	-	+	-	-	0
Ортодонтические приборы	0	-	-	0	-	+	-
Имплантаты	-	-	-	+	-	-	+

\+ отлично подходит, **0** возможно применение, – не рекомендуется

Для литья дентальных сплавов существуют различные способы и плавильно-литейные установки (ПЛУ).

Центробежные установки (ЦБПЛУ) позволяют получать широкую гамму изделий высокого качества. Наибольшее распространение получили ЦБПЛУ с вертикальной осью вращения центрального вала. Ось опоки горизонтальна, ось тигля наклонена по отношению к оси центрального вала на угол 6-7 градусов для лучшего истечения расплава из тигля. Нагрев, как правило, индукционный (хотя в небольших установках иногда используется и резисторный нагрев). При заливке формы относительное положение тигля и опоки не изменяется.

В ЦБПЛУ можно плавить любые типы сплавов. Эти установки выпускаются как с ручным управлением («Центролит-20», «Центролит-50» (Спарк-Дон), УЛП-2 (Аверон)), так и полностью автоматизированные (ASEG, GALLONI, OKAY VAC, JELENCO Eagle).

Дуговые плавилъно-литейные установки (ДПЛУ) выпускаются фирмами «Dentaurum» (только для плавки титана) и «Dor-a-matic» (для литья хром-кобальтовых, хром-кобальт-молибденовых, драгоценных металлов и сплавов). ДПЛУ позволяют добиться очень высокого, стабильного качества литья. Данные литейные установки основаны на принципе плавки титана в защитной среде аргона на медном тигле посредством вольтовой дуги. Точно также в промышленности выплавляют титановую губку для получения чистого титана. Заливка металла в кювету происходит за счет вакуума в литейной камере и повышенного давления аргона во время опрокидывания тигля в плавильной камере.

В начале процесса обе камеры – плавильная (верхняя) и литейная (нижняя) – промываются аргоном, затем из обеих камер удаляется смесь воздуха и аргона, после чего плавильная камера заполняется аргоном, а в литейной образуется вакуум. Включается вольтовая дуга, и начинается процесс плавления титана. После прохождения определенного времени резко опрокидывается плавильный тигель, и металл заполняет находящуюся в вакууме форму. Собственный вес, а также повышение на этот момент давления аргона также способствуют его заливке. Данный метод даёт возможность получать хорошие, плотные отливки из чистого титана.

Какой бы ни была литейная установка и способ литья, недорогой универсальной установки не существует. Например, для литья Ti в установке

используется бестигельная плавка либо графитовые вставки, т.к. нет керамических тиглей, в которых можно плавить реакционноактивные сплавы. Стоимость такой установки в несколько раз превышает стоимость обычной индукционной центробежной. Например, литейная центробежная установка **УЛП 2.2** (Аверон, Россия) стоит 195000 рублей (~ $7000), а дуговая **REMATITAN AUTOCAST** (Dentaurum, Германия) для литья титана – 26000 ЕВРО.

Также существуют стопорные плавильно-литейные и литейные установки с разрезным тиглем, однако они не нашли широкого распространения на практике.

Оптимальным вариантом по цене и по качеству является центробежная литейная установка с подачей аргона, так как обеспечивается наиболее глубокое проникновение и заполнение форм металлом и контролируется среда на его зеркале. Данные установки наиболее распространены в нашей стране. Технологической задачей является обеспечение такого качества керамических материалов, чтобы в них можно было лить все виды дентальных сплавов. Это приведет к снижению затрат на оборудование и расходные материалы и к удешевлению зубного протезирования в целом.

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, УСТОЙЧИВЫХ К ВОЗДЕЙСТВИЮ РЕАКЦИОННО-АКТИВНЫХ РАСПЛАВОВ

Сравнение характеристик и возможности использования в стоматологии керамических изделий показало, что наиболее перспективным керамическим материалом для литья всех типов дентальных сплавов является нитрид бора.

В качестве объекта исследования был выбран BN, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, как наиболее дешевый.

Однако у чистого нитрида бора есть два существенных недостатка: невысокая механическая прочность и присутствие борного ангидрида (B_2O_3). В связи с этим были проведены исследования физико-химических и служебных свойств керамических композиций на основе нитрида бора с огнеупорными добавками для повышения механической прочности и связывания B_2O_3. Керамические образцы на основе BN были получены в ИСМиПМ РАН. Результаты экспериментального определения огнеупорности, термостойкости (по ГОСТ 7875-83, “водяные термоциклы”) и механической прочности (предел прочности на сжатие) керамических композиций на основе нитрида бора представлены в табл. 2.

Наиболее термостойкие керамические материалы имеют пониженные значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР). Соединения BN-SiO_2 и BN отличаются практически нулевыми значениями КЛТР в области температур до 1000 ºС. BN, полученный методом СВС в режиме фильтрационного горения, в силу определённой пористости и гексагональной кристаллической структуры способен релаксировать термоудар

во внутреннем объеме, поэтому соединения на основе BN облада.n повышенной термостойкостью (табл. 2), превышающей таковую для систем на основе Al_2O_3 в 2-3 раза.

Таблица 2. Огнеупорность, термостойкость и механическая прочность керамических композиций на основе нитрида бора

Соединение	Огнеупорность, ºС	Термостойкость, водяные термоциклы	Предел прочности на сжатие, МПа
BN	2000	4	80
BN-TiB_2	2000	8	85
BN-SiO_2	1600	16	80
BN-SiAlON-SiC	1800	11	90
BN-SiAlON	1600	6	85
BN-Al_2O_3	2000	6	85
BN-SiC	1800	8	80
BN-C	1800	8	80
BN-B_4C	1800	7	90
BN-CaO	2000	8	90

Керамические композиции на основе BN, полученные методом СВС в режиме фильтрационного горения, характеризуются одинаковой структурой: огнеупорные добавки (Al_2O_3, CaO, TiB_2, SiC и т.д.) окружены матрицей на основе BN (Рис. 1), что позволяет получать уникальные композиции.

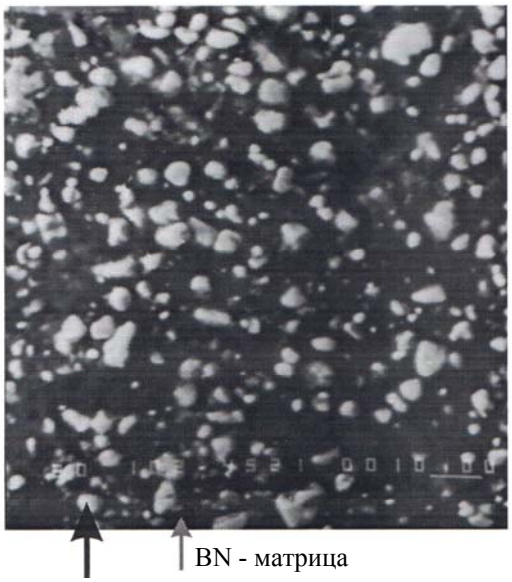


Рис. 1. Структура СВС-керамики на основе BN

Для оценки работы адгезии металлических расплавов на поверхности СВС-керамик были проведены эксперименты по измерению краевого угла смачивания. По результатам исследования смачиваемости расплавов на основе Fe, Co, Ni было установлено, что эти сплавы не смачивают композиции. Поэтому качественные и количественные исследования коррозионной устойчивости СВС-керамических материалов проводили с наиболее агрессивной средой – шлаковым расплавом, состав которого приведен ниже. Для большинства керамических композиций характерна конечная смачиваемость шлаковым расплавом, которая увеличивается по мере роста температуры. Исключение составляет только чистый BN, который не смачивается шлаком при температурах 1400 – 1600 ^{0}C. Увеличение содержания нитрида бора в композициях приводит к уменьшению смачиваемости шлаком. Для оксидной

керамики на основе Al_2O_3 наблюдается полная смачиваемость, начиная с 1500 ^{0}C.

Для количественной оценки устойчивости СВС-керамик к воздействию металлургического шлака при температуре разливки стали были проведены следующие эксперименты. В исследуемом образце 50x50x50 мм сверлилось отверстие Ø 10 мм на глубину 30 мм. В отверстие засыпался шлак следующего состава: SiO_2 - 20 %, Al_2O_3 - 28 %, FeO - 8 %, MnO - 7 %, CaO - 20 %, MgO - 4 %, Na_2O - 6 %, K_2O - 0,5 %, TiO_2 - 0,3 %, Cr_2O_3 - 5 %, P_2O_5 - 0,03 %. Образец помещался в открытую печь, где нагревался до 1600 ºС и выдерживался в течение 30 минут. Затем образец разрезался, и исследовалась граница раздела шлак – керамика. Видимого разрушения керамических материалов не наблюдалось.

Для всех исследованных СВС-керамик характерны следующие особенности. На границе шлак – подложка возникает неравномерная по толщине переходная зона размером 30-100 мкм. Во всех случаях в оптическом микроскопе она имеет золотистый цвет и представляет, по-видимому, слой керамики, пропитанный шлаком. В случае с Al_2O_3 такая зона отсутствует. Вторая особенность состоит в том, что на границе раздела шлак – керамическая подложка появляются сферические образования – глобулы. Электронно-микроскопические исследования показали, что поверхность этих включений имеет четко выраженную дендритную структуру. Из рентгеноспектрального анализа следует, что глобулы являются металлическим сплавом Fe-Cr-Si. Кроме того, эти включения хорошо проводят электроны, что так же характерно для металлов. На подложке из Al_2O_3 глобулы обнаружены не были. Диаметр глобулей различен – от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Располагаются они над переходной зоной и растут в шлак. На основании результатов исследований границы раздела шлак – керамика, проведенных с помощью оптической и электронной микроскопии, рентгеновской спектроскопии было установлено, что в месте контакта с СВС-керамикой шлак восстанавливается до металла, тем самым образуя защитную пленку, препятствующую дальнейшей коррозии керамики. Восстановительный потенциал СВС-керамики на основе BN очевидно определяется неравновесностью по кислороду и наличием свободного бора.

В целом, основными преимуществами новой керамики на основе BN являются высокая термостойкость и высокая устойчивость к воздействию реакционноактивных расплавов. По результатам проведенных исследований можно рекомендовать для разливки сплавов в контролируемой атмосфере композиции BN-SiAlON и BN-TiB_2, а при разливке на воздухе – BN-Al_2O_3 и BN-CaO.

Проведенные опытно-промышленные испытания, работы по внедрению новых СВС-керамических материалов в промышленное производство показали, что стоимость новых керамических изделий в 5÷10 раз превышает таковую для обычных оксидных изделий, получаемых в промышленных объемах традиционными способами. Поэтому последние годы проводились работы по

внедрению порошковых СВС-материалов в традиционные технологии получения огнеупорных изделий, в частности методом шликерного литья. Эти работы ведутся в нескольких направлениях: введение порошковых материалов в объем синтезируемого изделия методом шликерного литья, нанесение защитных керамических покрытий на рабочей поверхности готового изделия и использование керамических вставок в объеме обычных тиглей на основе Al_2O_3. Наиболее интересные результаты получены при создании защитных покрытий на поверхности изделий, применяемых для выплавки и разливки сплавов медицинского назначения. Отработана методика нанесения покрытий с содержанием BN до 60 %, характеризующихся высокой адгезией к керамической матрице. Такие изделия позволяют наряду с традиционными сплавами на основе Co, Ni, Fe выплавлять и разливать сплавы на основе Ti. В настоящее время работает участок по производству керамических тиглей на основе Al_2O_3 с защитным покрытием для литья стоматологических сплавов.

Таким образом, были получены керамические изделия, в которых можно выплавлять и разливать любые современные стоматологические сплавы.

Далее по одной технологии с использованием разработанных керамических изделий были изготовлены зуботехнические литые конструкции, использующиеся в стоматологии, а также образцы для исследований. В качестве материала объектов исследований были выбраны сплавы на основе Ti, Co, Ni, Zr, Au, охватывающие весь спектр применяемых в настоящее время в стоматологии сплавов. Химический состав исследуемых материалов приведен в табл. 3.

Таблица 3. Химический состав исследуемых материалов

Материал	**Химический состав (% по массе)**
NiTi	Ti(50), Ni(50)
Ni (Cr,Mo)	Ni(59.3), Cr(24), Mo(15)
Ti	Ti(100)
Remanium 2000 Co (Cr, Mo)	Co(61), Cr(25), Mo(7), W(5), Si(1,5); остальное Mn, Ce, C
Целлит-К Co (Cr, Mo, REM)	Основа – Co, Cr(22-25), Mo(10), Si(1,0); остальное V, C, редкоземельные элементы
Цирконий (Zr)	Zr(100)
ВТ-5 Ti (Al)	Основа – Ti, Al (4,3-6,2), Fe(0,3), Si(0,15)
ВТ-14 Ti (Al, Mo)	Основа – Ti, Mo(2,5-3,8), Al (3,5-6,3), V(0,9-1,9), Fe(0,3), Si(0,15),
Au (Pt)	Au(87), Pt(10,6), Zn (1,5); остальное In, Mn, Ta, Rh
Целлит-Н Ni (Cr, Mo, REM)	Основа – Ni(61,4), Cr(22,9), Mo(4-6), Si(0,8-0,12); остальное C, редкоземельные элементы

Стоматологические металлические конструкции в условиях эксплуатации в ротовой полости подвергаются коррозионному, а также абразивному износу.

Ситуация может осложняться еще тем, что другой сплав изменяет электродный потенциал в системе и повышает возможность эффекта гальванизма. Поэтому следующей задачей работы было проведение комплексных исследований электрохимической и трибологической совместимости сплавов, используемых в стоматологическом протезировании.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ЛИТЫХ ДЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВОВ

Современная практика стоматологической ортопедии и протезирования опирается на широкое использование различных сплавов. Однако применение разнородных металлических и металлокерамических материалов в полости рта приводит к возникновению проблемы их электрохимической совместимости. Эта проблема получила название гальванизма (гальваноза) – неприятных, а порой острых болевых ощущений в полости рта, металлического привкуса и т.д., обусловленных работой возникающих гальванических пар. Так же этот процесс сопровождается коррозионным разрушением одной из конструкций контактной пары.

Среди широкого круга современных стоматологических материалов особое место принадлежит никелиду титана NiTi (нитинолу) – сплаву с памятью формы, который широко используется в качестве имплантатов, в том числе стоматологических. Этот сплав выгодно отличается по своим физико-механическим и технологическим характеристикам от других сплавов медицинского назначения.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимических свойств литых изделий из отдельных сплавов, а также контактных пар на их основе. Данные конструкции работали в стационарном режиме и в условиях механического воздействия на поверхность одного из элементов пары. Исследования проводились с целью определения наиболее перспективных дентальных материалов и их сочетаний, характеризующихся наименьшим эффектом гальванизма. В качестве базового элемента контактной пары использовали NiTi, вторым элементом являлся один из материалов, описанных выше в табл. 3.

В качестве объектов для проведения исследования использовали литые образцы в виде пластин круглой формы диаметром 20-30 мм и толщиной 2 мм.

В качестве активной среды для проведения исследований использовали модельный раствор, имитирующий слюну, следующего состава: 0,4 г/л KCl + 0,4 г/л NaCl + 0,795 г/л $CaCl_2$ +0,69 г/л Na_2HPO_4 + 0,005 г/л $Na_2S{\cdot}9H_2O$ +1 г/л мочевины + H_2O (до одного литра раствора); pH=8.

Для изучения контактной ЭДС и коррозионных токов, возникающих в процессе работы контактных пар, на поверхность базового сплава NiTi, закрепленного горизонтально в одном из зажимов штатива, помещали каплю модельного раствора объемом, полностью обеспечивающим растекание капли на рабочей поверхности образца. Затем с помощью второго зажима, закрепленного на оси штатива, подводили поочередно (со сменой раствора)

каждый из представленных образцов до достижения контакта через раствор с базовым сплавом. Толщина слоя биологического раствора между контактирующими элементами системы составляла около 1 мм. Экспозицию проводили до установления стационарного состояния (установления постоянного значения ЭДС и коррозионного тока).

При изучении влияния обновления поверхности образцы помещали в стеклянную емкость с модельным раствором. По достижении стационарного состояния один из образцов контактной пары извлекали из раствора, просушивали фильтровальной бумагой и с помощью алмазного резца в течение 0,5 секунды проводили надрез, имитирующий истирающее действие, после чего помещали обратно в раствор. На образце Au-Pt длина надреза составляла 3 мм, ширина 0,2 мм, на остальных образцах длина надреза составляла 5 мм, ширина 0,2 мм. С помощью высокочувствительного амперметра измеряли мгновенное значение тока в системе с обновленной поверхностью одного из контактирующих образцов и кинетику установления стационарного коррозионного тока.

Кинетика установления стационарных потенциалов

В табл. 4 представлены значения установившихся по времени (стационарных) значений электродных потенциалов сплавов, экспонированных в биологическом растворе, имитирующем слюну. Для большинства металлов и сплавов наблюдалась устойчивая тенденция к смещению потенциалов относительно их исходных значений в положительную область (анодная поляризация) при увеличении времени выдержки, что свидетельствует о формировании на поверхности сплавов адсорбционных и фазовых защитных слоев, способствующих торможению электрохимического растворения сплавов.

Таблица 4. Значения стационарных потенциалов сплавов в биологическом растворе, имитирующем слюну

Сплав	**Стационарный потенциал $E_{ст}$, В (по нормальной водородной шкале)**
Целлит-К	+0,016
Remanium 2000	+0,094
Целлит-Н	+0,053
NiCrMo	+0,140
NiTi	+0,134
Ti(Rem)	+0,055
ВТ5	+0,046
ВТ14	+0,064
Цирконий	–0,046
AuPt	+0,303

Электрохимические характеристики контактных пар «NiTi-металл (сплав)».

Измерение ЭДС и токов контактных пар. В табл. 5 представлены результаты измерения ЭДС контактных пар после 5 часов экспозиции в сопоставлении с теоретическими значениями, полученными из данных по измерению стационарных потенциалов, и плотностей токов коррозии. Выбранное время экспозиции контактирующих пар соответствует условному перерыву в приеме пищи, т.е. времени, в течение которого контактирующие поверхности механически не обновляются. В силу принятых допущений экспериментальные и теоретические значения, определенные по разнице стационарных значений, и не должны совпадать. Вместе с тем, экспериментальные значения ЭДС, в особенности установившиеся значения коррозионных токов, позволяют сделать обоснованный выбор элементов пары.

Таблица 5. Электрохимические характеристики контактных пар NiTi – сплав в модельном биологическом растворе при 25^{o}C

Второй элемент контактной пары	**Экспериментальное значение ЭДС, мВ**	**Экспериментальное значение плотности тока контактной пары, мкА/см^2**	**Теоретическое значение ЭДС, мВ**
Целлит-К	42	<0.1	118
Remanium 2000	12	<0.1	46
Целлит-Н	95	0.1	81
NiCrMo	30	0.1	6
Ti	34	0.1	79
ВТ5	86	0.2	92
ВТ14	106	0.4	72
Zr	65	0.2	180
AuPt	196	1.0	169

Как следует из табл. 5, в процессе работы контактных пар возможны два варианта отклонений экспериментальных значений ЭДС от теоретических, рассчитанных по разности значений стационарных потенциалов:

1) экспериментальное значение ЭДС меньше теоретического значения;
2) экспериментальное значение ЭДС больше теоретического значения.

Вариант (1) наблюдается в системах NiTi-Целлит-К, NiTi-Ti, NiTi-Remanium2000, NiTi-ВТ-5, NiTi-Zr, в которых NiTi является катодом. Системы NiTi-Целлит-К и NiTi-Remanium сильно поляризуемы и характеризуются наименьшими значениями плотностей коррозионного тока.

Вариант (2) наблюдается во всех остальных композициях с NiTi. Но его функциональная роль различна. В парах со сплавами ВТ-14, Целлитом-Н и Целлитом-К он является также катодом, а в парах с NiCrMo и Au-Pt – анодом.

Оценка скорости коррозии в стационарных условиях по результатам измерения токов контактных пар.

В качестве показателя принимается глубинный показатель коррозии, дающий некоторое усредненное значение скорости в предположении протекания равномерной коррозии:

$$K_п = (K^-_м / d_{Me}) \cdot 8{,}76, \qquad (1)$$

где $K_п$ – глубинный показатель коррозии, мм/год; $K^-_м = \Delta m / (S \cdot \tau)$ – отрицательный показатель изменения массы, г/(м^2·ч); $\Delta m = (m_0 - m_\tau)$, г; m_0 – масса образца до испытаний, m_τ – масса образца после испытаний в течение времени τ (в часах) и снятия продуктов коррозии; S – площадь поверхности образца, м^2; d_{Me} – плотность металла, г/см^3; 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод всех метрических единиц в мм, а часов в год (8760 часов в году).

По истечении пяти часов экспозиции потери массы всех материалов практически равны нулю. Измеренные значения коррозионного тока в контактных парах позволяют в рамках определенных допущений с хорошей точностью оценить скорость коррозии, используя токовый показатель коррозии, с помощью которого рассчитывается отрицательный показатель изменения массы, а затем глубинный показатель коррозии.

Токовый показатель коррозии:

$$i = (K^-_м \cdot n \cdot F) / A \cdot 10^4 = (K^-_м \cdot n \cdot 26{,}8 \cdot 10^{-4}) / A, \qquad (2)$$

где i – плотность коррозионного тока, А/см^2; F = 26.8 – число Фарадея, количество электричества, необходимого для растворения одного г–экв металла, А·час/г–экв; n – валентность иона металла, переходящего в раствор; A – атомная масса металла, г; 10^4 – коэффициент перевода м^2 в см^2.

Поскольку в уравнение (2) для расчета скорости коррозии по потерям массы входит плотность металла, а в нашем случае за исключением титана все остальные материалы являются сплавами, в расчетах использовали значение плотность основного металла.

В табл. 6 представлены результаты расчета скорости коррозии материала, являющего анодом контактной пары.

Как видно из таблицы, полученные значения скоростей коррозии в условиях стационарного режима очень малы. По десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов, используемой для оценки устойчивости металлов и сплавов к воздействию коррозионно–активных сред, материалы могут быть отнесены ко второй группе стойкости («весьма стойкие»). Даже в условиях использования исследованных сплавов в качестве коронок, где толщина стенок оставляет порядка 0,3 мм, при таких скоростях коррозионных потерь изделие выйдет из строя в результате коррозии не ранее, чем через 30 лет. Однако в реальности литое изделие в ротовой полости испытывает также

различные абразивные нагрузки со стороны пищи или зубной эмали, которые могут привести к разрушению защитной пленки и повышению коррозионного износа.

Таблица 6. Отрицательный показатель изменения массы и глубинный показатель коррозии элемента (сплава), работающего в качестве анода контактной пары NiTi – сплав в биологическом растворе при 25^0C

Контактная пара	Плотность коррози-онного тока, мкА/см^2	Корроди-рующий элемент пары (анод)	Атомная масса растворя–ющегося металла, г	Плотность металла (сплава), г/см^3	Валент–ность металла (анода)	$K^-_м$, г/(м^2·ч)	$K_п$, мм/год
NiTi–NiCrMo	0,1	NiTi	47,88 (Ti)	6,5 (NiTi)	4	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$6{,}1\cdot10^{-4}$
NiTi–Целлит–Н	0,1	Целлит–Н	52,00 (Cr)	8,2 Целлит-Н	3	$6{,}5\cdot10^{-4}$	$6{,}9\cdot10^{-4}$
NiTi–Целлит–К	<0,1	Целлит–К	52,00 (Cr)	8,4 Целлит-К	3	$<6{,}5\cdot10^{-4}$	$<6{,}8\cdot10^{-4}$
NiTi–Remanium	<0,1	Remanium	52,00 (Cr)	8,3 Remanium	3	$<6{,}5\cdot10^{-4}$	$<6{,}9\cdot10^{-4}$
NiTi–Ti	0,1	Ti	47,88 (Ti)	4,54	4	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$8{,}6\cdot10^{-4}$
NiTi–ВТ–5	0,2	ВТ–5	47,88 (Ti)	4,5	4	$8{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$
NiTi–ВТ–14	0,4	ВТ–14	47,88 (Ti)	4,6	4	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$3{,}4\cdot10^{-3}$
NiTi–Zr	0,2	Zr	91,22 (Zr)	6,51	4	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$4{,}8\cdot10^{-3}$
NiTi–AuPt	1,0	NiTi	47,88 (Ti)	6,5 (NiTi)	4	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$6{,}1\cdot10^{-3}$

Измерение импульсных токов при обновлении поверхности элементов контактных пар и изучение кинетики репассивации обновленной поверхности.

В табл. 7 представлены результаты измерения максимальных импульсных токов в момент обновления поверхности одного из элементов контактной пары. Площадь обновляемой алмазным резцом поверхности составляла 0,01 см^2.

Системы NiTi – никелевые сплавы. Обновление поверхности никелевых сплавов вызывает возникновение самых низких мгновенных значений токов контактных пар и времен полной репассивации свежеобразованной поверхности. При этом основной спад величины плотности тока (90%) в паре NiTi-NiCrMo происходит уже в течение первых 4 секунд, поэтому указанные системы следует считать наиболее подходящими с точки зрения их совместного использования. Высокая скорость репассивации поверхности сплава Целлит-Н обусловлена высокой катодной эффективностью NiTi. Определяющую роль могут играть и высокие прочностные характеристики Целлит-Н и NiCrMo, что при равных механических усилиях в процессе обновления может проявляться в

уменьшении эффективной площади обновленной поверхности по сравнению с остальными сплавами.

Таблица 7. Максимальные импульсные плотности тока контактных пар в момент обновления поверхности и время репассивации свежеобразованной поверхности второго элемента

Обновляемый элемент контактной пары	**Необновляемый элемент контактной пары**	**Максимальная плотность тока на обновленной поверхности, мкА/см^2**	**Время полной репассивации обновленной поверхности tp, с**
Целлит-К	NiTi	113,3	14
Remanium 2000		113,3	9
Целлит-Н		40	4
NiCrMo		53,3	9
Ti		266,7	4
ВТ5		280	40
ВТ14		240	40
Zr		813,3	140
AuPt		255,6	9
NiTi	Целлит-К	246,7	4
	Remanium 2000	213,3	50
	Целлит-Н	240	20
	NiCrMo	800	60
	Ti	373,3	9
	ВТ5	273,3	14
	ВТ14	346,7	40
	Zr	0,2	–
	AuPt	800	140

Системы NiTi – кобальтовые сплавы. Импульсные значения токов в системах с кобальтовыми сплавами в момент обновления их поверхности одинаковы, а скорости репассивации близки к наблюдаемым в никелевых сплавах. Несмотря на более высокие значения токов в момент обновления поверхности, резкий спад тока, характеризующий высокую скорость восстановления пассивной пленки, наблюдается в первые секунды экспозиции. Поэтому эти системы тоже могут быть рекомендованы в качестве контактных пар.

Системы NiTi – титан, титановые сплавы. Эти системы характеризуются высокими значениями импульсов тока при обновлении поверхности титана и его сплавов. Наиболее низкой скоростью репассивации свежеобразованной поверхности является сплав ВТ-5. Следует подчеркнуть, что системы с титановыми сплавами характеризуются высокими значениями токов в стационарном состоянии.

Система NiTi – AuPt. Имеет близкие к системам «NiTi - титановые сплавы» значения импульсов токов в момент обновления поверхности AuPt, но

является более предпочтительной в связи с низким значением времени установления E_{CT} AuPt.

Система NiTi – цирконий. Система наиболее опасна с точки зрения проявления эффекта гальванизма. Характеризуется максимальным значением импульсного тока и наибольшей продолжительностью восстановления свежеобразованной поверхности циркония. Эффект обусловлен высоким значением ЭДС, вызванной значительной разницей потенциалов запассивированного NiTi (+0,134 В) и свежеобразованной поверхности циркония (–0,35 В), а также низкой скоростью формирования пассивных пленок на поверхности циркония.

В условиях, когда обновляемым элементом контактной системы является NiTi, во всех случаях, кроме пар NiTi-NiCrMo и NiTi-AuPt, в стационарном состоянии переполюсовки (по достижении величины потенциала, превышающего (−0,046 В), никелид титана становится катодом, а цирконий – анодом) ток вырастает до значения 0,2 мкА/см^2, соответствующего стационарному состоянию системы. Заметных импульсов тока в режиме реального времени не обнаруживается.

В системах NiTi-NiCrMo и NiTi-AuPt никелид титана NiTi является анодом. Высокие импульсные значения токов обусловлены большими значениями ЭДС (300 и 463 мВ соответственно), вызванными значительной разницей потенциалов поверхностей: свежеобразованной у NiTi, запассивированной у NiCrMo и химически стойкого сплава AuPt. Наблюдаемые значения локальных импульсов тока могут оказать ощутимое действие на слизистую оболочку рта. Вместе с тем тот факт, что основной спад импульса тока завершается в основном на 90−95 % в течение первых нескольких секунд, а в установившемся режиме ЭДС элемента «NiTi−NiCrMo» имеет очень низкое значение (30−40 мВ), контактная пара NiTi−NiCrMo может быть рекомендована к применению. В системе «обновленный NiTi−AuPt» при наличии значительного всплеска тока в момент обновления обнаруживается также самая низкая скорость репассивации поверхности: 90 %-ное снижение тока происходит лишь через 40 секунд с момента депассивации, что, очевидно, будет вызывать проявление эффекта гальваноза длительного действия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТЫХ ДЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВОВ

Конструкции, выполненные из сплавов на основе Ti, Co, Ni, Zr, Au, испытывают различные механические нагрузки, в частности, абразивное воздействие со стороны пищевых продуктов, костных тканей и зубной эмали. Механические свойства сплавов (предел прочности, предел текучести, модуль Юнга, твердость и т.д.) изучены достаточно подробно и гарантируются фирмами-производителями. Вместе с тем, практически отсутствуют данные об устойчивости сплавов медицинского назначения к абразивному износу, что особенно актуально для стоматологических сплавов. Поэтому целью

следующего этапа являлось изучение трибологических свойств сплавов медицинского назначения в условиях, максимально приближенных к реальным.

В качестве объекта исследований были взяты те же 10 сплавов. Трибологические исследования проводили в биологическом растворе, имитирующем слюну человека. Химический состав исследуемых материалов и раствора приведены выше (см. также табл. 3). Абразивный износ материалов изучали в приближении взаимодействия сплавов с зубной эмалью.

Механические свойства измерялись на приборе Nano-Hardness Tester (CSM Instruments) при нагрузках 5 и 10 мН на воздухе с помощью алмазного индентора Виккерса. Расчеты твердости и модуля упругости проводились путем усреднений по 10 измерениям.

Испытания на износостойкость по схеме «стержень-диск» (рис. 2, табл. 8) проводили на автоматизированной установке «Tribometer» (CSM Instruments) в среде биологического раствора. Неподвижным контртелом служил сертифицированный шарик диаметром 3 мм из оксида алюминия (модуль Юнга E=340 ГПа, коэффициент Пуассона 0,26, твердость 19 ГПа). Данный материал был выбран как неметаллический, непроводящий материал, схожий по строению с зубной эмалью. Шарик фиксировали держателем из нержавеющей стали, который передает ему заданную нагрузку и связан с датчиком силы трения. Зона контакта находилась внутри кюветы, заполненной биологическим раствором.

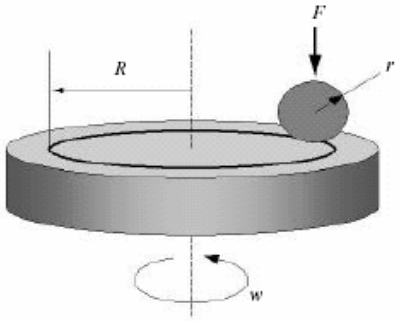


Рис. 2. Стандартная схема испытания

Таблица 8. Условия испытаний

контртело	шарик диаметром 3мм
материал	Al_2O_3
нормальная нагрузка	2 Н
радиус кольца износа	4-7 мм
линейная скорость	10 см/сек
длина пробега	около 380 м
среда испытания	биологический раствор (pH=8)

Комплексное трибологическое исследование включало непрерывную запись коэффициента трения при испытании по схеме “неподвижный стержень

– вращающийся диск" на автоматизированной установке Tribometer, CSM Instruments, а также фрактографическое исследование бороздки (включая измерения профиля бороздки) и пятна износа на контртеле, по результатам которого был проведен расчет износа образца и контртела. Строение бороздок (на дисках) и диаметр пятен износа (на шариках) изучали при наблюдении в оптическом микроскопе AXIOVERT CA25 (Karl Zeiss) при увеличении x(100-500) и стереомикроскопе МБС при увеличении x(10-58).

Измерения вертикального сечения бороздок проводили в 2-4-х диаметрально и ортогонально противоположных точках на профилометре Alpha-Step200, Tensor Instr. при нагрузке 17 мг и определяли среднее значение площади сечения и глубины бороздки износа.

Расчет износа

Количественную оценку износа образца и контртела проводили следующим образом. Износ шарика рассчитывали по следующей формуле:

$$V = \pi * h^2 (r - 1/3h),$$

где $h = r - (r^2 - [d/2]^2)^{1/2}$, d - диаметр пятна износа, r - радиус шарика, h – высота сегмента.

Износ образца рассчитывали по формуле:

$$V = S * l,$$

где l – длина окружности, S – площадь сечения бороздки износа.

Результаты

Твердость измеренных сплавов лежит в пределах 2,5 – 8,2 ГПа и близка к значениям, заявляемым фирмами-производителями (таблица 9). Наиболее близкими по свойствам к зубной эмали (по литературным данным H = 3,5-4,5 ГПа) являются сплавы: №1, №3, №8, №9, содержащие титан, а также сплав №2 на основе никеля.

Модуль упругости зубной эмали составляет около 100 ГПа. Близкие свойства у сплава №7, чуть выше у №8 и №10. Все остальные сплавы, кроме №1, имеют более высокий модуль упругости.

Измерения модуля упругости позволили оценить напряжения Герца в паре трения. На рис. 3 представлены расчетные значения давления, возникающего при контакте плоского образца изучаемого сплава со сферическим индентором диаметром 3 мм из оксида алюминия.

По значениям контактных напряжений могут быть выделены две группы материалов. В первую входят сплавы Ni (Cr,Mo), Co (Cr, Mo), Co (Cr, Mo, REM), Ni (Cr, Mo, REM), для которых характерны величины 1,36-1,57 ГПа, что

Таблица 9. Механические свойства, определенные методом непрерывного индентирования

№	Сплав	H, GPa	E, GPa	R, %
DA1	NiTi	4.8±0.2	65.9±2.4	40.9
DA 2	Ni (Cr, Mo)	4.9±0.8	167±13.2	17.1
DA 3	Ti	4.2±0.8	144.2±23.5	16.7
DA 4	Co (Cr, Mo)	7.7±0.9	206.4±20.2	26.6
DA 5	Co (Cr, Mo, REM)	8.2±1.4	232.2±16.3	24.2
DA 7	Цирконий (Zr)	2.5±0.5	101.3±7.3	13.6
DA 8	Ti (Al)	5.1±0.3	119±4	23.4
DA 9	Ti (Al,Mo)	5.2±0.3	142±3	21.2
DA 10	Au (Pt)	2.6±0.4	117.6±6.9	12.5
DA 11	Ni (Cr, Mo, REM)	8±1.5	168.2±16.5	27

где H – твердость, E – модуль Юнга,
R – доля восстанавливаемой деформации сплавов

соответствует величине модуля Юнга 167-232 ГПа. Все эти сплавы отличаются высокой износостойкостью ($<6{,}75\cdot10^{-6}$ мм^3/(Н·м)), а изнашивание, по-видимому, проходит по одному механизму. Другую группу со значениями контактных напряжений (1,07-1,28) составляют сплавы (Ti, Zr, Ti (Al), Ti (Al, Mo)) на основе титана (циркония), проявившие значительный износ ($>3{,}245\cdot10^{-4}$ мм^3/(Н·м)). Вне этой классификации находятся сплав NiTi и Au (Pt), которые формально могут быть отнесены ко второй группе. Эти сплавы имеют свой собственный механизм износа.

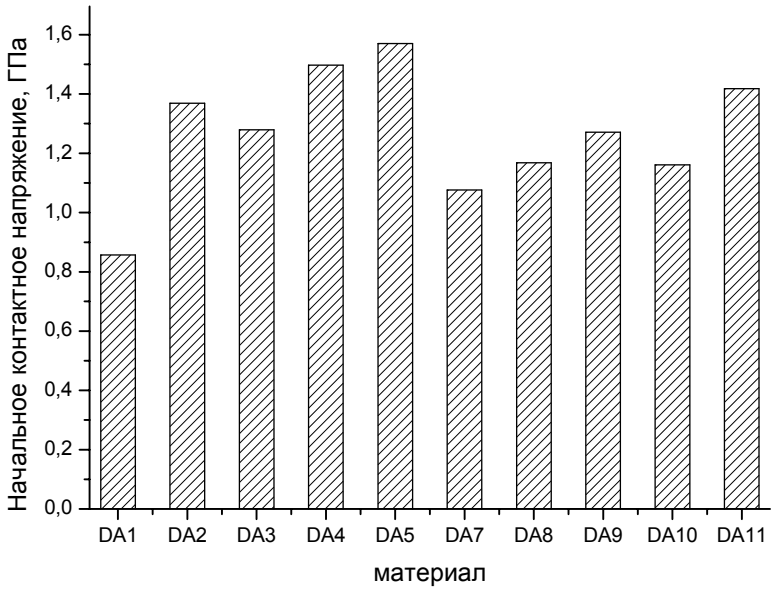


Рис. 3. Максимальные контактные напряжения (напряжения Герца)

Таблица 10. Результаты испытаний на износостойкость

№	Наименование сплава	Макс. контакт. напр-я, ГПа	Износ образца, $мм^3/(Н·м)$	Износ шарика, $мм^3/(Н·м)$	Коэффициент трения		Общий пробег, м	Обороты
					Нач.	Кон.		
1	NiTi	0,857	$5{,}089\cdot10^{-4}$	$2{,}006\cdot10^{-4}$	0,107	0,70	204	5400
2	Ni (Cr, Mo)	1,369	$6{,}75\cdot10^{-6}$	0	0,227	0,33	379	10000
3	Ti	1,279	$8{,}244\cdot10^{-4}$	$6{,}641\cdot10^{-5}$	0,247	0,42	80,9	2140
4	Co (Cr, Mo)	1,497	$4{,}25\cdot10^{-6}$	$1{,}038\cdot10^{-9}$	0,118	0,408	379	10000
5	Co (Cr,Mo,REM)	1,57	$1{,}75\cdot10^{-6}$	$9{,}72\cdot10^{-10}$	0,146	0,31	382	10000
7	Цирконий (Zr)	1,076	$8{,}465\cdot10^{-4}$	$1{,}369\cdot10^{-6}$	0,194	0,40	129	3400
8	Ti (Al)	1,168	$3{,}245\cdot10^{-4}$	$4{,}033\cdot10^{-5}$	0,295	0,32	200	5260
9	Ti (Al, Mo)	1,271	$3{,}501\cdot10^{-4}$	$6{,}409\cdot10^{-5}$	0,381	0,32	191	5050
10	Au (Pt)	1,161	$2{,}45\cdot10^{-7}$	0	0,081	0,049	267	10000
11	Ni (Cr,Mo,REM)	1,37	$7{,}35\cdot10^{-6}$	0	0,142	0,313	499	10000

После испытаний были изучены поверхности разрушения обоих компонентов пары трения: дисков сплавов и шарика из оксида алюминия. Было проведено фрактографическое исследование бороздки износа на диске (включая измерения профиля бороздки) и пятна износа на контртеле, по результатам которого был проведен расчет износа образца и контртела. Фотографии и профили бороздок диска для ряда сплавов приведены на рис. 4 и рис. 5.

Результаты расчетов по износам образца и шарика отражены в табл. 10, где также указан фактический пробег каждого образца. Наименьший износ ($2{,}45\cdot10^{-7}$ $мм^3/(Н·м)$) наблюдается у сплава Au (Pt), а также у сплава Co (Cr,Mo,REM) - $1{,}75\cdot10^{-6}$ $мм^3/Н/м$. Наибольший износ показали образцы Ti и Zr - $8{,}244\cdot10^{-4}$ и $8{,}465\cdot10^{-4}$ $мм^3/(Н·м)$, соответственно.

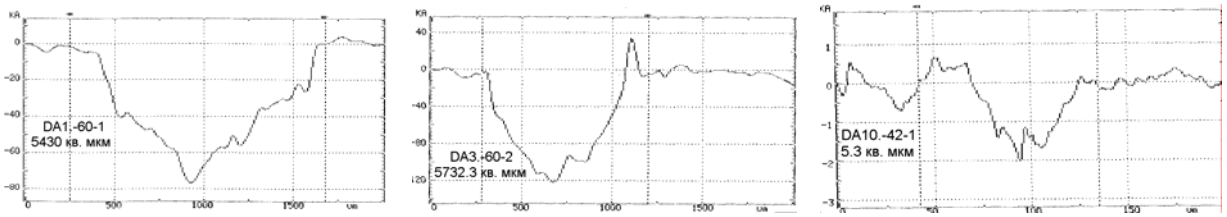
Для наглядности на рис. 6 представлены гистограммы износа сплавов, приведенные в различном масштабе. При сопоставлении результатов исследований можно сделать вывод об особом механизме износа для сплавов Au (Pt) и NiTi. Самый износостойкий сплав Au (Pt) имеет особый механизм износа, связанный с его химически инертной поверхностью в среде биораствора. Несмотря на невысокий модуль упругости, он проявляет рекордно низкий износ и имеет минимальные значения начального и конечного коэффициента трения. Также особый механизм износа у образца NiTi, в котором наблюдается один из самых низких начальный коэффициент трения (к.т.) (0,107) и максимальный конечный к.т. (0,7), что связано с протеканием обратимого мартенситного превращения в никелиде титана, инициированного внешней нагрузкой. Об этом свидетельствует большая амплитуда к.т. и его возрастание к концу испытания в 7 раз.

Следует отметить, что повышенный износ сплавов, содержащих титан, связан с налипанием металла на поверхность шарика, что приводит к

изменению геометрии контакта (площадь контакта уменьшается) и свойств контртела (образование интерметаллида типа TiAl, обладающего высоким модулем Юнга), что в итоге приводит к резкому увеличению контактных напряжений по сравнению с расчетными.

NiTi Ti Au (Pt)

Рис.4. Микрофотографии бороздок износа стоматологических сплавов.



NiTi Ti Au (Pt)

Рис.5. Профили бороздок износа стоматологических сплавов.

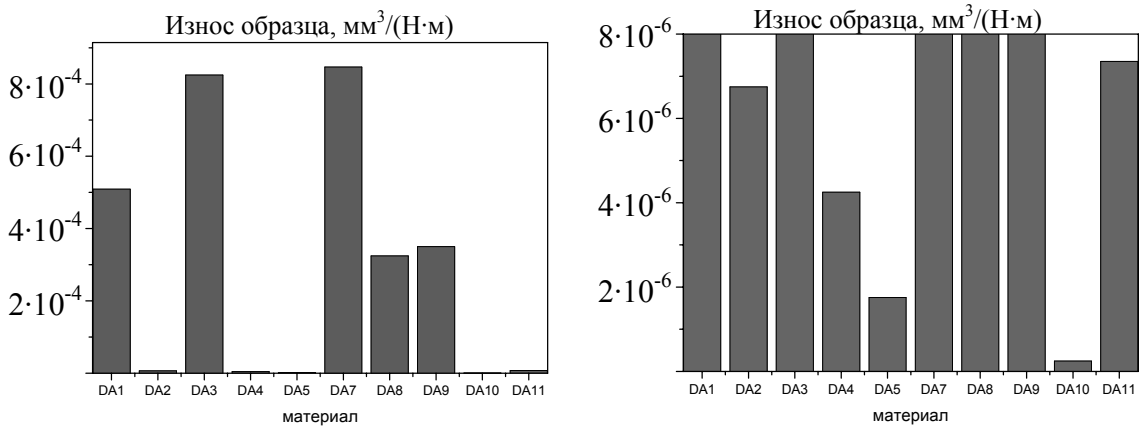


Рис.6. Износ стоматологических сплавов. Для наглядности одни и те же значения на гистограммах представлены в разном масштабе.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые составы керамики на основе гексагонального нитрида бора для выплавки и разливки дентальных сплавов по одной технологической схеме методом центробежного литья, и впервые получена экспериментальная база данных по электрохимическим, физико-

механическим и трибологическим свойствам всех типов современных дентальных сплавов.

2. Методами измерения электродных потенциалов установлено, что наиболее высокой скоростью формирования защитных оксидных слоев обладает сплав Целлит–К. Наименее устойчивая пассивная пленка формируется на цирконии, а скорость ее роста – наиболее низкая.

3. Рассчитаны значения скорости коррозии элементов контактных пар, работающих в качестве анодов. Показано, что в стационарных условиях скорости коррозии не превышают 10^{-3}–10^{-2} мм/год, что при отсутствии импульсных токов, вызываемых механической депассивацией поверхности сплавов, гарантирует отсутствие проблемы выхода из строя анодной составляющей конструкции (протеза) за счет коррозии в течение нескольких десятков лет.

4. На основе измерения импульсных токов и кинетики репассивации определены параметры электрохимической совместимости бинарных систем дентальный сплав – NiTi. Контактные системы NiTi – сплав могут быть ранжированы следующим образом:
   - первая группа: NiTi–Remanium, NiTi–Целлит–К, NiTi–Целлит–Н;
   - вторая группа: NiTi–Ti, NiTi–ВТ–5, NiTi–ВТ–14;
   - третья группа: NiTi–NiCrMo, NiTi–Zr, NiTi–AuPt.

   Контактная пара третьей группы NiTi–AuPt не может быть рекомендована для применения в связи с возникновением высоких импульсов токов при обновлении поверхности каждого из элементов пары и низкой скоростью репассивации.

5. Экспериментально определены физико-химические и трибологические свойства литых сплавов медицинского назначения. Показано, что отсутствует какая-либо корреляция между механическими свойствами сплавов (в первую очередь, твердостью) и устойчивостью сплавов к абразивному износу.

6. Установлено, что:
   - наиболее износостойким является сплав на основе Au-Pt;
   - наибольший износ проявляют чистые металлы титан и цирконий (износ на 3-4 порядка превышает сплав на основе Au-Pt);
   - легирование титана повышает износостойкость: износ сплавов ВТ5 (система Ti-Al-Sn) и ВТ14 (Ti-Al-Mo-V) уменьшается приблизительно в 2,5 раза по сравнению с чистым титаном;
   - достаточно высокую износостойкость, но на порядок хуже, чем сплав на основе Au-Pt, проявил сплав Co (Cr,Mo,REM). Остальные сплавы – Ni

(Cr,Mo), Co (Cr,Mo) и Ni (Cr,Mo,REM) имеют удовлетворительную износостойкость.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Печёркин К.А. Закономерности взаимодействия расплавов Co-B и Fe-B с керамическими материалами. Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2003, №1, с.64-67.
2. M.R. Filonov, D.Yu. Anikin and K.A. Pecherkin. Mechanism of interaction of Co-B and Fe-B melts with ceramic materials.// Rus.J.Non-Ferrous Metals, 2003, Vol.44, №1, p. 40-43.
3. Filonov M.R., Levashov E.A., Pecherkin K.A., Borovinskaya I.P., Bunin V.A. SHS-Ceramics for medical alloys casting. Abstracts VII Int. Symp. On SHS, Crakow, 2003, p.49.
4. Filonov M.R., Levashov E.A., Pecherkin K.A., Borovinskaya I.P., Bunin V.A. SHS-Ceramic Refractory Materials. Abstracts, Euromat, Lausanne, Switzerland, 2003, p.9.
5. M. Filonov, E. Levashov, K. Pecherkin, U. Pustov. Electrochemical and Tribological Compatibility of Stomatological Products. // FGM-2004, Book of Abstracts, Leuven, Belgium, p.19.
6. Тезисы докладов международной научной конференции «Современные проблемы теории и практики производства качественной стали», 8-10 сентября 2004 г., г.Мариуполь, СВС-огнеупорные керамические материалы. Крашенинников М.Г., Филонов М.Р., Таранов М.Г., Печёркин К.А., с.26-29.
7. Научно-практический семинар «Научно-технологическое обеспечение инновационной деятельности предприятий, институтов и фирм в металлургии», том 1, 17 ноября 2004 г., Новые керамические материалы для выплавки и разливки реакционно-активных расплавов. Филонов М.Р., Крашенинников М.Г., Печёркин К.А., Левашов Е.А.
8. M. Filonov, E. Levashov, U. Pustov, K. Pecherkin, V. Olesova. Electrochemical Properties of SHS-advanced Materials. // VIII Int. Symp. On SHS, Book of Abstracts, Quartu S.Elena, Italy, 2005, p.50.
9. М.И. Петржик, М.Р. Филонов, К.А. Печёркин, Е.А. Левашов, В.Н. Олесова, А.И. Поздеев. Износостойкость и механические свойства сплавов медицинского назначения // Известия ВУЗов Цветная металлургия, 2005, № 6, стр.33-41.
10. М.Р. Филонов, К.А. Печёркин, Е.А. Левашов, В.Н. Олесова, А.И. Поздеев Электрохимическая совместимость дентальных сплавов // Известия ВУЗов Цветная металлургия, 2006, №1, стр.72-80.