

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки (специальность) 16.04.01 «Техническая физика»
 Отделение школы (НОЦ) Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

| Тема работы |
|--|
| Исследование влияния частоты и длительности импульсов на свойства покрытий, осаждаемых на титановые сплавы методом микродугового оксидирования УДК 621.794.6:621.793:669.295.5 |

Студент

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------|---------|------|
| ОДМ81 | Болатов Е.А. | | |

Руководитель

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-------------------------------|---------------------------------|--|---------|------|
| Доцент ИЯТШ, НОЦ Вейнберга | Твердохлебов Сергей Иванович | Кандидат физико- математических наук | | |

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---|--------------------------|---------------------------------|---------|------|
| Доцент отделения социально- гуманитарных наук | Кашук Ирина Вадимовна | Кандидат технических наук | | |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---|-------------------------------|---------------------------------|---------|------|
| Ассистент отделения общетехнических дисциплин | Сечин Андрей Александрович | Кандидат технических наук | | |

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

| Руководитель ООП | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|---------|------|
| Руководитель НОЦ Б.П. Вейнберга | Кривобоков В.П. | д.ф-м.н., профессор | | |

**Результаты обучения магистров
направления 16.04.01 «Техническая физика»
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

| Код | Результат обучения | Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон |
|-----|---|--|
| P1 | Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий. | Требования ФГОС (ОПК-2, ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012 |
| P2 | Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий | Требования ФГОС (ОПК-1). СУОС ТПУ (УК 2, УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008 |
| P3 | Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты | Требования ФГОС (ОПК-5, ОПК-7, ПК-5, ПК- 8). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008 |
| P4 | Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств. | Требования ФГОС (ОПК-6, ПК-6, 7). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035 |
| P5 | Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учётом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ. | Требования ФГОС (ПК-12,13,14). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035, 29.008 |
| P6 | Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических решений, разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии. | Требования ФГОС (ПК-15, 16). СУОС ТПУ (УК 2, УК3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011 |
| P7 | Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные занятия, обеспечивать практическую и научно- | Требования ФГОС (ПК-9, 10, 11). СУОС ТПУ (УК 1, УК3, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями |

| Код | Результат обучения | Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон |
|-----|--|---|
| | исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии | международных стандартов EUR-ACE и FEANI . Профессиональный стандарт 40.011, 01.004 |
| P8 | Владеть приёмами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий. | Требования ФГОС (ОПК-3). СУОС ТПУ (УК 1, УК3). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 (п. 2.4) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 01.004 |
| P9 | Анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять новые наукоёмкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов. | Требования ФГОС (ПК-5). СУОС ТПУ (УК 1, УК2). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011, 26.012, 25.035 |
| P10 | Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять своё научное мировоззрение. | СУОС ТПУ (УК 6). Критерий 5 (п. 2.6) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI |
| P11 | Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения | Требования ФГОС (ОПК - 7). СУОС ТПУ (УК4, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3). Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI |
| P12 | Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач. | Требования ФГОС (ОПК,3 ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI. Профессиональный стандарт 40.011. |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки (специальность) 16.04.01 «Техническая физика»
 Отделение школы (НОЦ) Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП

 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

| Группа | ФИО |
|--------|----------------------------|
| ОДМ81 | Болатову Елдосу Айдосовичу |

Тема работы:

| | |
|--|-------------------------|
| Исследование влияния частоты и длительности импульсов на свойства покрытий, осаждаемых на титановые сплавы методом микродугового оксидирования | |
| Утверждена приказом директора (дата, номер) | 52-46/с от 21.02.2020 г |

| | |
|--|-----------|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | 8.06.2020 |
|--|-----------|

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

| | |
|---|---|
| <p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p> | <ol style="list-style-type: none"> 1. Объектом исследования являются кальций-фосфатные покрытия, сформированные методом микродугового оксидирования, при различных значениях частоты и длительности импульсов. 2. В качестве материала подложки используется титан марки ВТ1-0. 3. Установка для микродугового оксидирования, разработанная в Томском политехническом университете «Комплекс микродугового оксидирования» (КМДО). 4. Электролит: CaO, H₃PO₄, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. |
|---|---|

| | |
|--|---|
| <p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p> | <ol style="list-style-type: none"> 1. Аналитический обзор литературных источников с целью выяснения достижений мировой науки и техники в области модифицирования поверхности металлических имплантатов. 2. Аналитический обзор, рассматривающий процесс формирования покрытий на металлических имплантатах методом МДО. 3. Постановка цели и задач научного исследования. 4. Исследование морфологии поверхности, физико-химических и механических свойств кальций-фосфатных (КФ) покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования. 5. Обсуждение результатов проведённых исследований. 6. Заключение по проделанной работе. 7. Дополнительные разделы: «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение», «Социальная ответственность». |
| <p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p> | <p><i>Презентация диссертации в Power Point.</i></p> |
| <p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i></p> | |
| <p>Раздел</p> | <p>Консультант</p> |
| <p><i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i></p> | <p><i>И.В. Кацук, доцент, ТПУ</i></p> |
| <p><i>Социальная ответственность</i></p> | <p><i>А.А. Сечин, ассистент, ТПУ</i></p> |
| <p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p> | |
| <p>Литературный обзор</p> | |

| | |
|--|-------------------|
| <p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p> | <p>21.02.2020</p> |
|--|-------------------|

Задание выдал руководитель

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---------------------------------------|---|--|---------|------|
| <p>Доцент ИЯТШ, НОЦ Вейнберга</p> | <p>Твердохлебов Сергей Иванович</p> | <p>Кандидат физико-математических наук</p> | | |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------------|--------------------------------|---------|------|
| <p>ОДМ81</p> | <p>Болатов Елдос Айдосович</p> | | |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки (специальность) Техническая физика
 Уровень образования магистратура
 Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения
 Период выполнения (осенний / весенний семестр 2019/2020 учебного года)

Форма представления работы:

| |
|--------------------------|
| Магистерская диссертация |
|--------------------------|

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
 выполнения выпускной квалификационной работы**

| | |
|--|--|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: | |
|--|--|

| Дата контроля | Название раздела (модуля) / вид работы (исследования) | Максимальный балл раздела (модуля) |
|----------------------|--|------------------------------------|
| 30.09.18 | Подбор и изучение литературных сведений по теме | 15 |
| 25.11.18 | Подбор материалов и методик | 10 |
| 20.02.19 | Формирование покрытий при различных режимах, методом микродугового оксидирования | 15 |
| 03.05.19 11.11.19 | - Исследование физико-химических и механических свойств сформированных покрытий | 20 |
| 15.11.19 23.01.20 | - Обработка результатов исследований | 30 |
| 24.01.20 24.03.20 | - Обсуждение и обоснование результатов исследований | 10 |

Составил преподаватель:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------|------|
| Доцент ИЯТШ, НОЦ Вейнберга | Твердохлебов Сергей Иванович | Кандидат физико-математических наук | | |

СОГЛАСОВАНО:

| Руководитель ООП | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------------------------|--------------------|-------------------------|---------|------|
| Руководитель НОЦ Б.П. Вейнберга | Кривобоков В.П. | д.ф.-м.н., профессор | | |

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа представлена на 126 листах, включает 14 рисунков, 25 таблиц, 27 источников литературы, 1 приложение.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, кальций-фосфатное покрытие, титан, длительность импульсов, частота следования импульсов, электролит.

Объектом исследования являлись кальций-фосфатные покрытия, сформированные методом микродугового оксидирования, при различных специально подобранных режимах работы.

Целью данной работы являлось исследование влияния частоты следования и длительности импульсов на физико-химические и механические свойства покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования.

Методом микродугового оксидирования на титановых подложках были сформированы кальций-фосфатные покрытия. Варьируя параметры длительности и частоты следования импульсов было сформировано 8 групп образцов. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология сформированных покрытий. Исследование контактного угла смачивания жидкости на поверхности исследуемого материала произведено с использованием оптического гониометра. Результаты СЭМ показывают, что при максимальных значениях длительности и частоты следования импульсов на поверхности заметны так называемые “сферолиты”, что позволяет предположить, что контактные свойства улучшаются с гидрофильностью. Данные контактного угла это также подтверждают. С помощью контактного профилометра проведены измерения шероховатости покрытий. Установлено, что существенный вклад в процесс текстурирования поверхности вносит параметр длительности импульса формирующего покрытия, при этом изменение частоты формирования покрытия влияет на параметры шероховатости относительно слабо. Исследование химического состава покрытий методом спектроскопии

комбинационного рассеяния и элементного состава покрытий методом рентгенфлуорисцентного анализа показали, что влияние на химический и элементный составы покрытий параметров частоты и длительности импульсов не существенно.

Твердость и модуль упругости сформированных кальций-фосфатных покрытий определяли методом наноиндентирования. Кальций-фосфатные покрытия по сравнению с исходным титановым образцом имеют меньшие значения модули упругости и твердости.

В результате исследования были выявлены утверждения, которые могут быть полезны при подборе режимов для формирования специальных покрытий для разного рода применений.

ABSTRACT

Graduation paper 126 p., 14 pic., 25 tablets, 27 sources, 1 app.

Key words: Microarc oxidation, calcium-phosphate coating, pulse duration, pulse frequency.

The object of the study is calcium-phosphate coating formed by microarc oxidation method on different parameters.

The aim of the work is to study the effect of the repetition frequency and pulse duration on the physical, chemical and mechanical properties of coatings formed by microarc oxidation.

Calcium-phosphate coatings were formed on titanium substrates by microarc oxidation. By varying the parameters of the pulse duration and frequency, 8 groups of samples were formed. The morphology of the formed coatings was studied using scanning electron microscopy (SEM). The study of the contact angle of wetting of the liquid on the surface of the test material was performed using an optical goniometer. SEM results show that at maximum values of pulse duration and frequency, so-called "spherulites" are visible on the surface, which suggests that contact properties improve with hydrophilicity. The contact angle data also confirms this. The surface roughness was measured using a contact Profiler. It was found that a significant contribution to the surface texturing process is made by the parameter of the pulse duration of the forming coating, while the change in the frequency of coating formation affects the roughness parameters relatively weakly. The study of the chemical composition of coatings by Raman spectroscopy and the elemental composition of coatings by x-ray fluorescence analysis showed that the influence of the parameters of the frequency and duration of pulses on the chemical and elemental composition of coatings is not significant.

The hardness and modulus of elasticity of the formed calcium-phosphate coatings were determined by nanoindentation. Calcium-phosphate coatings in comparison with the original titanium sample have lower values of elastic modulus and hardness.

As a result of the research, statements were identified that can be useful in selecting modes for forming special coatings for various types of applications.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

Микродуговое оксидирование (МДО) – электрохимический метод нанесения покрытия на металлы вентильных групп.

Электролиты — растворы, содержащие большую концентрацию ионов, обеспечивающих прохождение электрического тока.

Покрытие – в материаловедении это нанесённый на объект относительно тонкий поверхностный слой из другого *материала*.

МДО- Микродуговое оксидирование

КФ – кальций-фосфат

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

СРР – calcium phosphate phases

ВЧ – высокочастотный

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение..... | 15 |
| 1 Литературный обзор | 17 |
| 1.1 Способы модифицирования поверхности материалов..... | 17 |
| 1.2 Магнетронное распыление..... | 17 |
| 1.3 Плазменное распыление..... | 19 |
| 1.4 Электрохимическое нанесения покрытий..... | 20 |
| 1.5 Золь гель метод..... | 22 |
| 1.6 Методы на основе лазерных технологий..... | 23 |
| 1.7 Микродуговое оксидирование..... | 24 |
| 1.7.1 Основные представления о процессе МДО и его механизм | 27 |
| 1.7.2 Свойство и применение МДО покрытий..... | 30 |
| 1.7.3 Виды электролитов и их влияние..... | 32 |
| 1.7.4 Влияние параметров формирования разряда на свойства покрытий, полученных методом МДО | 34 |
| 2 Материалы и методы | 36 |
| 2.1 Материалы исследований..... | 36 |
| 2.2 Методы исследований | 37 |
| 3 Результаты исследований..... | 38 |
| 3.1 Внешний вид и толщина покрытий..... | 38 |
| 3.3 Морфология поверхности | 42 |
| 3.4 Исследование химического состава методом ренгенофлуорисцентного анализа..... | 46 |
| 3.5 Исследование химического состава методом спектроскопии комбинационного рассеяния..... | 50 |
| 3.6 Исследование смачиваемости..... | 53 |
| 3.7 Твердость и модуль упругости | 56 |
| 4 Финансовый менеджмент..... | 61 |
| 4.1 Анализ конкурентных технических решений..... | 62 |

| | |
|--|----|
| 4.1.2 SWOT-анализ..... | 63 |
| 4.2 Планирование научно-исследовательских работ | 66 |
| 4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования | 66 |
| 4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ..... | 67 |
| 4.2.3 Разработка графика проведения исследования..... | 68 |
| 4.3 Бюджет научного исследования..... | 72 |
| 4.3.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов) | 72 |
| 4.3.2 Специальное оборудование для научных работ | 73 |
| 4.3.3 Расчет амортизации специального оборудования..... | 75 |
| 4.3.4 Основная заработная плата | 76 |
| 4.3.5 Дополнительная заработная плата | 78 |
| 4.3.6 Отчисления во внебюджетные фонды | 78 |
| 4.3.7 Накладные расходы | 78 |
| 4.4 Определение ресурсоэффективности исследования | 79 |
| 5 Социальная ответственность | 87 |
| 5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности | 88 |
| 5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства..... | 88 |
| 5.1.2 Эргономические требования к рабочей зоне | 89 |
| 5.2 Производственная безопасность | 90 |
| 5.2.2 Профессиональная социальная безопасность | 90 |
| 5.2.3 Анализ вредных и опасных факторов, создаваемых объектом исследования..... | 90 |
| 5.2.4 Анализ вредных и опасных факторов, возникающих в лаборатории при проведении исследований..... | 91 |
| Анализ опасных и вредных производственных факторов..... | 91 |
| 5.2.5 Недостаточная освещенность | 93 |
| 5.3 Опасные факторы..... | 94 |
| 5.3.1 Воздействие химических веществ на организм человека | 94 |
| 5.3.2 Пожаровзрывоопасность | 94 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.4 Мероприятия по защите от действий опасных и вредных факторов | 95 |
| 5.4 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду | 98 |
| 5.4.1 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды | 98 |
| 5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях | 99 |
| 5.5.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований | 99 |
| 5.5.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований | 99 |
| 5.5.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС | 99 |
| 5.7 Список нормативных документов | 103 |
| Заключение | 106 |
| Использованная литература | 108 |
| Приложение А | 111 |

Введение

В связи с увеличением травматизма в результате аварий, несчастных случаев, спортивных травм, терроризма и т.д. возникает потребность в имплантатах, имеющих остеостимулирующие свойства.

В современной медицине для изготовления имплантатов для травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии, стоматологии широко используются металлы и сплавы. В основном, они представлены титаном и его сплавами, что объясняется их механической прочностью и устойчивостью к окислению [1]. Несмотря на то, что титан относительно давно используется в имплантологии, он нуждается в улучшении своих механических, химических и биологических свойств посредством модифицирования его поверхности различными физическими и физико-химическими методами.

В настоящее время существует ряд способов формирования остеостимулирующих покрытий на металлических имплантатах, однако метод микродугового оксидирования (МДО) является наиболее отработанным. Метод МДО, являясь экономичным и экологичным способом модифицирования поверхности металлов вентильной группы, позволяет формировать остеостимулирующие покрытия толщиной до 40 мкм, обладающие достаточной адгезией к поверхности подложки [2]. С целью повышения остеоинтеграции имплантата и предотвращения металлозов на поверхность имплантатов наносят кальций-фосфатные (КФ) покрытия [3].

Одним из ключевых факторов формирования КФ МДО-покрытий с оптимальным набором свойств, наряду с подбором составов электролита и материала основы, является разработка оптимальных электрических параметров процесса оксидирования, таких как напряжение, ток, частота следования и длительность импульсов, скорость подъёма напряжения.

Целью данной работы являлось изучение влияния частоты следования и длительности импульсов на свойства и структуру кальций-фосфатных

покрытий на титановых имплантатах, сформированных методом микродугового оксидирования.

Для достижения данной цели в работе были поставлены следующие задачи:

1. Формирование покрытий на поверхности титановых подложек методом МДО при различных режимах: частотах следования и длительностях импульсов напряжения МДО;
2. Исследование морфологии, физико-химических и механических свойств кальций-фосфатных покрытий.

Положение, выносимое на защиту: Длительность импульсов рабочего напряжения МДО влияет на физико-механические свойства кальций-фосфатных покрытий, осаждаемых на титановые сплавы, существеннее, чем частота их следования, следовательно, может быть эффективным инструментом для изменения свойств биоактивных покрытий.

Личный вклад автора заключается в постановке и решении основных задач исследования, анализе и интерпретации экспериментальных результатов. участвовал в прикладных научных исследованиях в рамках ФЦП: проект «Разработка остеостимулирующих имплантатов на основе гибридных технологий модифицирования их поверхности и компьютерного моделирования выхода лекарственных препаратов для персонализированной медицины при политравме и онкологии»

1 Литературный обзор

1.1 Способы модифицирования поверхности материалов

В настоящее время в производстве существует большой выбор модифицирующих технологий, позволяющий технологу отбирать ту технологию, которая в наибольшей степени подходит для заданной детали и для условий ее эксплуатации.

1.2 Магнетронное распыление

Одним из наиболее изученных и распространенных методов модифицирования поверхности материалов являются вакуумные технологии, в частности магнетронное распыление. Магнетронная распылительная система позволяет осуществлять процесс испарения пленкообразующего материала с большой скоростью и одновременной ионизацией и возбуждением распыленных атомов [4]. Влиять на свойства получаемых покрытий позволяет возможность управлять параметрами разряда. В состав таких установок обычно входит сама камера, где происходит процесс, откачная система, также система сбора данных позволяющих фиксировать и управлять процессом напыления. Суть метода состоит в распылении материала из мишени в виде катода, при бомбардировке ее ионами рабочего газа.

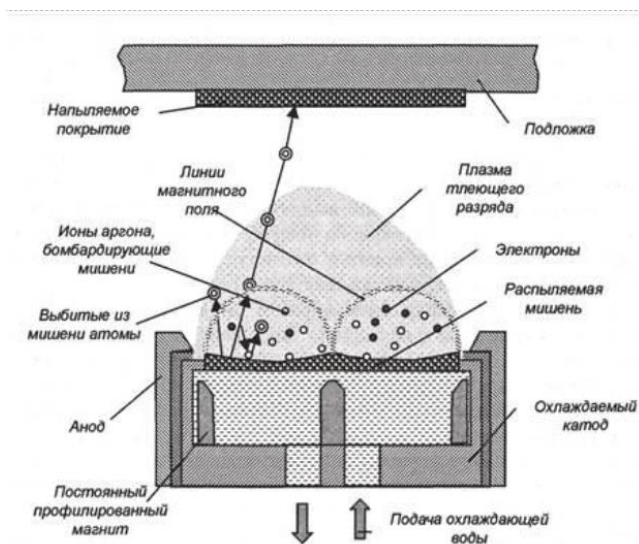


Рисунок 1. Принципиальная схема магнетрона

На рисунке 1 показана принципиальная схема магнетрона. Скрещенные электрические и магнитные поля образуют так называемую «ловушку» для электронов. Ловушка существенно увеличивает вероятность ионизирующего столкновения электрона с атомами рабочей атмосферы. Повышенная эффективность ионизации газа приводит к образованию плотной плазмы в области мишени. Это, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени, что определяет высокие скорости распыления материала мишени и, следовательно, более высокие скорости его осаждения на подложке.

Для понимания и сравнения методов стоит выявить ключевые особенности, согласно которым можно будет делать анализ. Основные параметры, по которым оценивают сформированные покрытия - это толщина и средняя скорость роста пленок, адгезионная прочность, остеоиндукционные и физико-химические свойства. В данном методе скорость роста пленки линейно зависит от мощности разряда, а ее постоянство зависит от выбора рабочих режимов [5]. К числу таких характеристик магнетронных систем относят величину индукций магнитного поля, давление рабочего газа, напряжение на катоде и плотность тока на мишени. Распыление происходит при давлении от 0,05 до 1 Па. В качестве рабочих газов выбирают Ar, N₂, O₂,

СН₄. К особенностям метода можно отнести высокую плотность покрытий и низкую пористость, высокую адгезию также низкую температуру подложки. Влияние изменения давления рабочего газа напрямую влияет на свойства формируемых покрытий, поскольку ее изменение сводит к минимуму возможность внедрения примесей в пленку, а увеличенное расстояние между подложкой и мишенью, обеспечивает минимальное воздействие плазмы на поверхность образца.

Что касается элементной составляющей получаемых покрытий, были проведены работы при распылении минеральной мишени (Са/Р 0,25-0,65), проделанные работы показывают формирование пирокальций и трикальций фосфатных покрытий [6]. Также показано, что термический отжиг после формирования покрытий имеет значительный вклад в кристаллизацию структуры. Покрытия до термического отжига имеют аморфную структуру, а после отжига при температуре 500°С наблюдается увеличение кристалличности до 60-68% [6].

1.3 Плазменное распыление

Плазменное распыление также можно отнести к числу относительно популярных методов, связано это в первую очередь с простотой исполнения. Суть метода заключается в помещении распыляемой мишени в струю высокотемпературной плазмы, вследствие чего она плавится и оседает на поверхности подложки. Состоит из 3 основных этапов:

1. генерирование потока плазмы;
2. помещение в плазму образца и его плавление;
3. взаимодействие и осаждение на поверхности за счет деформаций.

В формировании КФ покрытий метод является популярным из-за скорости осаждения, покрытия 50-100 мкм могут быть получены в течение нескольких минут, но высокая температура плазмы приводит к разрушению

ГАП. Дегидратация ГАП ведет к образованию оксиапатита и оксигидроксиапатита[7]. Продуктами термического разложения гидроксиапатита являются различные фазы, включая оксид кальция, трикальций фосфат, тетракальций фосфат и аморфный кальций фосфат. В момент контакта с поверхностью титанового имплантата частица ГА представляет собой твердое ядро и охлажденную оболочку. Быстрое охлаждение ведет к сохранению высокотемпературных фаз КФ в ядре, в то время как оболочка, в основном, состоит из аморфной фазы.

Преимущественно методом пользуются при напылении материалов не терпящие термообработки в печи: фосфор, стекло, дерево и т.д. Но выбирая метод модификации поверхности учитывается область ее применения. Например, в области хирургии используются покрытия с минимальной толщиной и высокими физико-механическими свойствами, что бы не разрушались в ходе эксплуатаций [8]. Можно сделать вывод, что плазменное распыление уступает в этом аспекте многим методам, например, ВЧ магнетронному распылению.

1.4 Электрохимическое нанесения покрытий

Электрохимическим способом называют метод, в котором процесс формирования покрытий происходит за счет протекания тока от внешнего источника. Классифицировать этот метод можно, основываясь на нескольких принципах. По способу получения химическое, электрохимическое, гальваническое, также катодное и анодно-окисное. По виду наносимого материала металлическое, неметаллическое и композиционное. По предъявляемым к покрытию требованиям защитное, декоративное, специальное. На рисунке 2 показана принципиальная схема установки, используемая для нанесения покрытий электрохимическим методом.

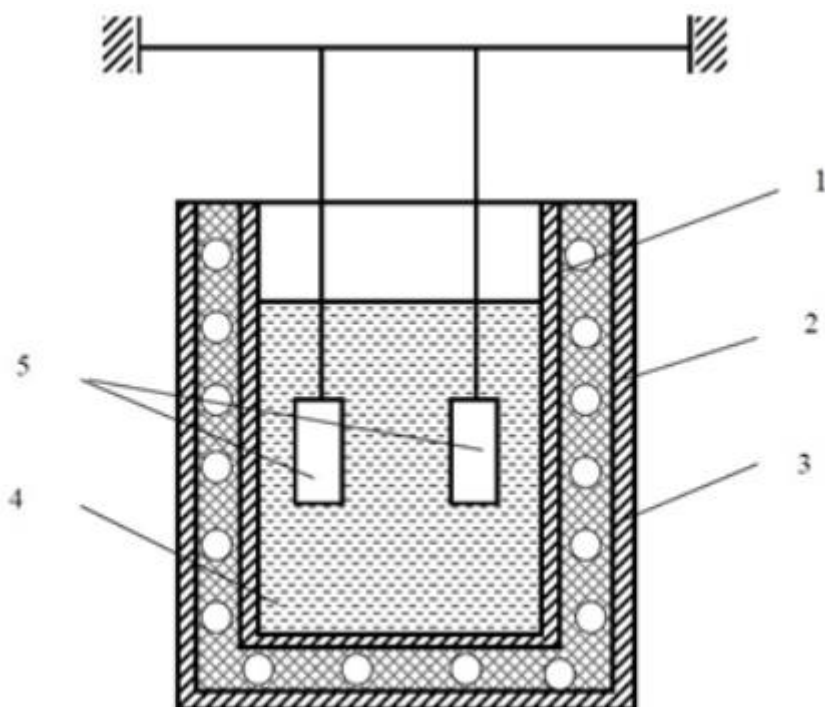


Рисунок 2. Аппарат для нанесения химических покрытий

1 – реактор; 2 – кожух; 3 – электронагреватель; 4- рабочий раствор; 5 – покрываемые детали.

Химическое нанесение покрытий осуществляют в непроточных или проточных растворах. В одних случаях раствор после обработки в нем 1 - 2 партий деталей выливают и заменяют свежим; в других раствор фильтруют, корректируют и используют многократно. Установка для одноразового покрытия деталей в непроточном растворе имеет обычно сварную железную или фарфоровую ванну, которую вставляют в емкость большего размера -- термостат. Пространство между стенками обеих ванн заполняют водой или маслом, которые нагревают электронагревательными приборами или острым паром. Снаружи термостат имеет теплоизоляционный слой (например, из листового асбеста, на который надевают кожух). В ванну помещают контактный термометр с терморегулятором, обеспечивающим поддержание требуемой температуры рабочего раствора [9].

В случае КФ покрытий, были проведены работы *in vivo* которые показали, что в долгосрочной перспективе один из самых популярных методов

нанесения покрытий плазменное распыление имеет проблемы с механическими повреждениями, происходящие на границе раздела ГАП/металл, а не на границе ГАП/кость [10]. Поэтому были проведены изучения других способов модификаций покрытий. Из-за простоты использования, способности влиять на состав покрытий и возможность работы с изделиями сложной формы электрохимический метод становится все более популярным. Метод основан на зависимости растворимости СРР от изменения рН, который уменьшается с увеличением рН. Используя электрохимические процессы во время катодной поляризации можно управлять уровнем рН на границе катод/электролит, поскольку на тот момент на поверхности катода уменьшается количество воды, разряда протонов и самое главное - количество растворенного кислорода. Это в свою очередь приводит к образованию гидроксильных ионов и подщелачиванию в близи поверхности [10].

Осаждение КФ покрытий электрохимическим методом контролируется механизмом нуклеации в качестве начальной стадии. Была доказано что толщина зависит от плотности тока, поскольку в местах где плотность структуры больше окружены менее плотными, согласно теорий в местах где катодный ток выше увеличивается подщелачивание, что благоприятно сказывается на изменениях структуры в высоту и в ширину [10].

1.5 Золь гель метод

В основе золь-гель метода лежит процесс получения золя, с последующим превращением ее в гель, то есть в коллоидную систему. Золь в свою очередь, это система с жидкой, газообразной или дисперсионной средой, в объеме которой может находиться другая фаза. Особенностью данного метода является то, что можно заранее задавать свойства получаемых материалов, на основе коллоидных процессов. При взаимодействии хелатных

соединений и ионов металлов образуются олигомеры, при нагревании которых происходит превращение в гель, а после разложения в оксидный порошок. С помощью данного метода можно получить разного рода продукцию в зависимости от области применения, монолиты, пористые продукты, волокно, покрытия и т.д. В нашем случае нас интересуют именно покрытия, потому что имеют высокую гомогенность и можно получать оксидные покрытия. Одним из ключевых факторов по взаимодействию костной ткани и имплантата, является пористость поверхности в пределах $>100\text{мкм}$. Проведенные работы показывают, что КФ покрытия, полученные данным методом, дают прирост в скорости врастания и заживления, по сравнению с имплантатами без добавления КФ слоя. В работе сравнили по морфометрическим данным 2 способа. По прямой длине врастания кости, максимальной области контакта имплантата и кости также по площади врастания кости на пористой поверхности. Полученные данные показывают прирост для КФ покрытий, полученных методом золь-геля, по сравнению с имплантатами без покрытия в 1,5-2 раза, что является существенным [11].

1.6 Методы на основе лазерных технологий

Метод схож по принципу с магнетронным или плазменным распылением, поэтому их классифицируют в одну группу - методы физического осаждения в газовой фазе. Основой метода также является взаимодействие в вакууме с поверхностью материала мишени, но уже с высокоэнергетическим лазерным импульсом. В ходе взаимодействия происходит абляция с поверхности мишени и образование разных продуктов, начиная от электронов, ионов, нейтральных частиц, а также разных микрочастиц. Основным преимуществом метода является возможность влиять на кристаллическую структуру и катионную стехиометрию получаемых покрытий, что иногда невозможно для других методов. Конечно, метод позволяет модифицировать поверхность металлов делая ее более

коррозионностойкой, устойчивой к механическим нагрузкам, радиационным и термическим воздействиям от внешней среды.

Одним из наиболее успешных областей применения КФ покрытий, является нанесение на биомедицинские имплантаты. В первую очередь направлены они на увеличение биоактивности поверхности, что позволяет улучшить фиксацию между имплантатом и костной тканью.

Проведенные работы по формированию аморфных КФ покрытий с ГАП и β -трикальцийфосфатом при лазерной абляции с ГАП в качестве мишени, показывают, что морфология покрытия состоит из зерноподобных и каплевидных частиц. Сформированы покрытия толщиной от 0,17 нм до 1,5 мкм при разных режимах осаждения. Пленки с толщиной 350 нм уже содержали ГАП, в то время как более толстые включали в себя некоторое количества α -трикальций-фосфата в дополнение к ГАП. Адгезия изменялось с уменьшением толщины в худшую сторону [12].

1.7 Микродуговое оксидирование

Способ формирования покрытий, вызывающий глубокий интерес как у исследователей, так и у технологов является метод микродугового оксидирования (МДО). Являясь относительно новым по сравнению с остальными способами, метод показывает, что можно проводить модификацию металлов формируя покрытия для разных областей легче и дешевле. Отличительная особенность метода заключается в том, что представляется возможным формирование покрытий с достаточной адгезией, также возможность покрывать изделия сложной формы, например 3D изделия. Все же на данный момент уступает методам на основе напыления из газовой среды из-за того, что имеется вероятность проявления токсичности, поскольку в работе присутствует электролит в основном состоящий из разных кислот. Влияет на свойства формируемых покрытий немало факторов, что и проявляет

особый интерес к изучению в модификации МДО. Из-за новизны метода, нет четко доказанного описания механизма роста пленок на поверхности, но имеются несколько теорий, на которые ссылаются исследователи в объяснении полученных результатов. Поскольку оптимальный подбор параметров в начале работы является важнейшим этапом, проводится много исследований по нахождению закономерности и корреляций, влияния выбранных параметров на свойства покрытий. К основным из них можно отнести: температуру, состав электролита, частота и длительность импульса, время работы также подбор самой стали.

Таблица 1. Сравнительная таблица модифицирующих методов

| Метод | Толщина покрытий, мкм | Достоинства | Недостатки |
|-----------------------------|-----------------------|--|--|
| Магнетронное распыление | 20-50 | Высокая плотность и низкая пористость, возможность работы при низких температурах | Длительное время нанесения |
| Плазменное распыление | 50-100 | Высокая скорость получения покрытий | Разрушения в структуре из-за высокой температуры, невозможность работы с изделиями сложной формы |
| Электрохимическое нанесение | ≈10 | Возможность введение в покрытие биологических веществ и работа с изделиями сложной формы | Зависимость качества покрытий от количества выделяемого водорода |
| Золь-Гель метод | >100 | Высокая гомогенность и возможность задавать свойства заранее | Пространственно неупорядоченное расположение частиц по объему. |
| Лазерные технологий | 0,17-1,5 | Получение структур с высокой дисперсностью и минимальной зоной термического влияния, благодаря минимизации теплового воздействия на подложку | Появление внутренних напряжений могут приводит к трещинообразованию |

| | | | |
|-----|--------|---|--|
| МДО | До 400 | Высокая скорость формирования и долгий срок службы электролита, работа с изделиями сложной формы, типом 3д. | Покрывания могут быть токсичными, в зависимости от состава электролита |
|-----|--------|---|--|

1.7.1 Основные представления о процессе МДО и его механизм

МДО основан на процессе анодного окисления или же анодирования металлов. В настоящее время однозначным выявленным фактом, можно выделить то, что анодные оксидные пленки состоят из двух слоев. Первое из тонкого барьерного слоя, непосредственно прилегающей к подложке металлу, второе наружный пористый слой.

Общепринятых теорий о закономерности роста анодно-оксидных пленок нет. Но наиболее наглядной и популярной является физико-геометрическая модель Келлера, согласно которому в первые секунды на поверхности металла в активных центрах формируется барьерный слой. Из этих зародышей вырастают полусферические линзообразные микроячейки, которые затем срастаются в сплошной барьерный слой. При соприкосновении с шестью окружающими появляется гексагональная призма с полусферой в основании. Под влиянием локальных воздействий ионов электролита в барьерном слое зарождаются поры (в центре ячеек), число которых обратно пропорционально напряжению. В поре толщина барьерного слоя уменьшается, и, как следствие, увеличивается напряженность электрического поля, при этом возрастает плотность ионного тока вместе со скоростью окисления. Но, поскольку растет и температура в поровом канале, способствующая вытравливанию поры, наступает динамическое равновесие, и толщина барьерного слоя остается практически неизменной.

Исследования в области гальвано-люминесценции и искрений на аноде [13- 16], внесли большой вклад в развитие о представлений и систематизаций процесса. Суть представлений заключается в том, что, если продолжить анодные формовочные кривые Гюнтершультце (рис.3) в область высоких напряжений, то за областями 1 и 2, анодирования и искрового разряда следуют области 3 и 4 микродугового и дугового разряда

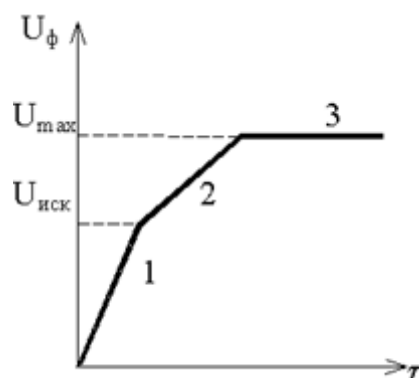


Рис 3. Формовочная кривая напряжения

Процесс МДО, имеющий достаточно сложный характер можно разделить на несколько основных стадий, 1 – химическое взаимодействие поверхности металлической подложки и электролита, 2 – электрохимические процессы, которые происходят до зажигания электрического разряда и в местах где его на данный момент нет, 3 – появление искрения и начальные этапы люминесценции, другими словами появление микродуговых разрядов, и наконец 4 этап – когда покрытие уже сформировалось переход разрядов с микродугового в дуговой режим. Все этапы сильно зависят от напряжения и для каждого металла свой значения перехода от одного режима в другой. Если брать первую стадию, то это обычное анодирование в водных растворах, где электролит контактирует с поверхностью металла и с естественной оксидной пленкой, дальше формируется барьерный слой, согласно теорий срастанья линзообразных ячеек. На данной стадий из-за роста электросопротивления пленки с толщиной, с уменьшением металлической поверхности происходит резкий подъем напряжения (рис. 4). С достижением определенного значения толщины пленки возникают искровые разряды, параллельно этому идут процессы: электрохимического окисления и разрыхление формируемого покрытия искрами. Когда толщина формируемой пленку относительно тонкая (для алюминия 0,5 – 1 мкм) из за большого теплоотвода наблюдаются только искровые разряды, которая с ростом толщину переходит в микродуговой режим [17].

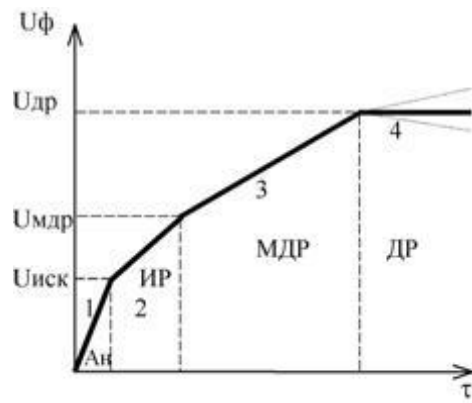


Рис 4. Полная формовочная кривая напряжения при МДО

Общим признаком всех процессов, проходящих в этих областях, является высокотемпературные превращения и транспорт вещества в дуге электрического разряда между электродами с ионной или электронной проводимостью.

1.7.2 Свойство и применение МДО покрытий.

Есть ряд факторов влияющие на свойства покрытий, основные из них: состав электролита, материал основы и также подбор режимов формирования. Для оценки качество сформированных покрытий смотрят на следующие характеристики:

- Микротвердость;
- Адгезия;
- Коррозионная стойкость;
- Пористость;
- Износостойкость.

Покрытия, полученные методом МДО могут достигать 400 мкм [18], что существенно выше чем у традиционного анодирования. Также особенностью покрытий является высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах, высокая адгезия и физико-механические свойства. В зависимости от назначения и условий будущей эксплуатации деталей, технология позволяет получать покрытия толщиной от долей до сотен микрометров, имеющие сразу несколько характеристик в комплексе.

Выше перечисленные преимущества делают покрытия востребованными в разных областях применения [19]. Используются обычно для повышения стойкости деталей к различным видам износа, трению, также для создания декоративных, биосовместимых, биоадаптивных, теплозащитных и т.д покрытий.

В последние годы МДО все чаще используется и в медицине, а в частности, как метод модифицирующий разного рода имплантаты. МДО показал себя эффективным для формирования биопокрытий на поверхности титана, и в ряде случаев уже используется для нанесения кальций-фосфатных покрытий на имплантаты различного назначения.

Прочность адгезионной связи зависит от толщины пленки. Обычно чем тоньше пленка, тем выше прочность связи с подложкой. Это вызвано определяющим влиянием подложки, которое сильнее проявляется в тонких пленках. Высокая адгезионная прочность и тонкие покрытия, сформированные методом МДО в стадии анодирования, обладают высокой адгезионной прочностью и могут использоваться в качестве покрытий для кортикальных винтов.

Для костных имплантатов, для которых, в первую очередь, важны высокие механические свойства, наиболее оптимальным покрытием является TiO_2 -покрытие, сформированное методом МДО в стадии анодирования. Такие покрытия характеризуются высокими значениями нанотвёрдости и модуля упругости. Кроме того, оксидный слой выступит в качестве защитного слоя, который также является биоинертным.

Для внутрикостных имплантатов, несущих нагрузку, также важны высокие механические свойства. Покрытия, сформированные методом МДО в стадии оксидирования, представляют собой пористую структуру, которая способствует активной пролиферации клеток, имея при этом достаточную адгезионную прочность. Такие покрытия являются биоактивными и рекомендованы к нанесению на внутрикостные имплантаты.

1.7.3 Виды электролитов и их влияние.

Электролиты – соединения и вещества, имеющие способность проводить электрический заряд. Переносчиками являются анионы и катионы, заряженные частицы, которые остаются в растворе при распаде молекул на ионы. В зависимости от цели работы выбирают соответствующий электролит, ведь влияние состава раствора стоит на том же уровне по важности с материалом подложки. Также важен контроль таких нюансов как, процесс смешивания и температура электролита во время эксперимента.

Все электролиты для нанесения конкретного вида покрытия делятся на следующие группы [20]:

1. Простые – (так называемые "кислые", не в смысле величины рН, а вследствие того, что эти электролиты содержат кислоту в виде свободного кислотного остатка, который не является лигандом для осаждаемого металла) сульфатные, хлоридные, фторидные, нитратные, хлорсульфоновые, фторборатные, кремнефторидные, щелочные (не в смысле величины рН, а вследствие наличия в составе электролита свободной щелочи) фосфатные и т.п.

2. Комплексные – аммиакатные, трилонатные, оксалатные, цитратные, ацетатные, уротропиновые, салицилатные, гликоколевые, щелочные (не в смысле величины рН, а вследствие наличия в составе электролита щелочи, образующей гидроксокомплексы с ионами осаждаемого металла - цинкатные в случае цинкования, станнатные и станнитные в случае оловянирования и т.п.), пирофосфатные, цианидные, этилендиаминовые и т.д.

Внутри каждой группы электролиты подразделяются:

- по названию добавки
- по технологическому признаку (слабокислые, слабощелочные, скоростные, для обработки деталей в барабанах, с нагревом, с охлаждением, с перемешиванием, с наложением ультразвуковых колебаний и т.п.),

- по признаку преимущественного назначения (для получение блестящих, матовых, электропроводных, изоляционных, твёрдых, износостойких, антифрикционных, микротрещиноватых, толстых, разделительных и т.п. покрытий)
- по другим особенностям обработки поверхности, являющимися характерными признаками, выделяющими данный электролит из числа ему подобных.

Влияние состава электролита

Состав электролита для МДО в первую очередь будет зависеть от состава сплава покрываемого вентильного металла, также в зависимости от цели применения формируемого покрытия, будь то коррозионная защита, электроизоляционные способности и т.д.

Одним из критериев подбора соотношения компонентов электролита может служить минимизация времени зажигания МДР при определенной плотности тока. Зажигание разряда является очень важным моментом при МДО, так как параллельно с образованием барьерной АОП идет ее растворение и выделение на поверхности оксидируемого металла гидратированных продуктов его электрохимического растворения, которые могут препятствовать зажиганию разряда или оставлять наследственные дефекты в МДО-покрытии. При наличии нескольких оптимальных, с точки зрения минимизации времени зажигания, областей выбор определяется требуемыми свойствами покрытия.

1.7.4 Влияние параметров формирования разряда на свойства покрытий, полученных методом МДО

Процесс МДО производится при тех же условиях что и анодирование, отличие заключается в форме и амплитуде приложенного напряжения в процессе формирования покрытия. Процесс МДО происходит при высоком напряжении порядка 200-700 В, которое способно инициировать диэлектрический микродуговой пробой на поверхности металла [22]. Разряды, формирующиеся в процессе пробоя, являются причиной локального плавления материала подложки и высокотемпературного взаимодействия металла подложки и электролита затвердеванием с последующим затвердеванием и осаждением. Исходя из этого, управляя параметрами импульсного напряжения (амплитуда, частота, длительность), приложенного к образцу, можно регулировать структуру и свойства МДО покрытий [23].

Длительность и условия МДО разряда не позволяют провести прямой физико-химический анализ процессов, происходящих в каналах диэлектрического пробоя. В результате отсутствует единое мнение по поводу механизма роста и влияния параметров формирования разряда на свойства МДО-покрытий [22].

Частота и длительность импульсов являются важными параметрами при формировании МДО покрытий. Существует много исследований [21 - 24] в которых частота связана с коэффициентом заполнения в результате чего нет четкого разделения влияния частоты и влияния длительности импульса на свойства покрытий. А также при этом стоит учесть данные указанные в работе [25], что существует два типа разрядов при формировании МДО покрытия. Первый тип – высокоинтенсивный, возникающий при длительности импульса ≥ 100 мкс позволяет формировать пористые покрытия. Второй тип – низкоинтенсивный, возникающий при длительности импульса ≤ 100 мкс позволяет формировать плотные покрытия.

Данные факторы указывают на то, что влияние частоты на свойства и структуру МДО покрытий полностью не разрешено. Для промышленного применения требуется более системный подход к изучению влияния параметров МДО на свойства покрытий. Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния частоты при различных длительностях импульсов на свойства и структуру КФ покрытий, сформированных методом МДО.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

| | |
|---------------|-------------------------|
| Группа | ФИО |
| ОДМ81 | Болатов Елдос Айдосович |

| | | | |
|----------------------------|-------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Школа | ИЯТШ | Отделение школы (НОЦ) | |
| Уровень образования | | Направление/специальность | 16.04.01 Техническая физика |

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

| | |
|---|--|
| 1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i> | <i>Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска. Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ.</i> |
| 2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i> | <i>Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование</i> |
| 3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i> | <i>Отчисления во внебюджетные фонды 30 %</i> |

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

| | |
|--|---|
| 1. <i>Анализ конкурентных технических решений (НИ)</i> | <i>Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ</i> |
| 2. <i>Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)</i> | <i>Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования.</i> |
| 3. <i>Составление бюджета инженерного проекта (НИ)</i> | <i>Расчет бюджетной стоимости НИ по разработке стенда</i> |
| 4. <i>Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)</i> | <i>Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности.</i> |

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)

1. Оценка конкурентоспособности НИ
2. Матрица SWOT
3. Диаграмма Ганта
4. Бюджет НИ
5. Основные показатели эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

| | | | | |
|------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
| Доцент | Кашук Ирина Вадимовна | к.т.н, доцент | | |

Задание принял к исполнению студент:

| | | | |
|---------------|-------------------------|----------------|-------------|
| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
| ОДМ81 | Болатов Елдос Айдосович | | |

4 Финансовый менеджмент

Введение

Основной задачей данного раздела является оценка перспективности разработки и планирование финансовой и коммерческой ценности конечного продукта, предлагаемого в рамках НИ. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на такие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, какой бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок. Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки.
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Цель работы – исследование и разработка режимов работы для метода Микродугового оксидирования. Продуктом исследования являются кальций-фосфатные покрытия на титановых подложках, которые используются в качестве имплантатов в медицине. Для достижения цели были поставлены задачи, сформировать на титановых подложках кальций-фосфатные покрытия, для дальнейших исследований.

4.1 Анализ конкурентных технических решений

Во время работы в качестве конкурентного технического решения был выбран метод Магнетронного распыления.

На сегодняшний день вакуумные технологий, в частности магнетронное распыление является самым популярным методом в получении различного рода пленок. Но с безусловными преимуществами метода, например таких как простота использования, высокая безопасность, также идут недостатки, поэтому был проведен детальный анализ конструктивного исполнения. Данный анализ проводился с применением оценочной карты, приведенной в таблице 7.

Экспертная оценка производится по техническим характеристикам и экономическим показателям по 5 бальной шкале, где 1 – наиболее низкая оценка, а 5 – наиболее сильная. Общий вес всех показателей в сумме должен составлять 1.

Таблица 7 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

| Критерий оценивания | Вес критерия | Баллы | | Конкурентоспособность | |
|--|--------------|-----------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | | Метод Мдо | Метод Магнетронного распыления | Метод Мдо | Метод Магнетронного распыления |
| Технический критерий оценки ресурсоэффективности | | | | | |
| Возможность внедрения устройства в единую систему автоматики | 0,05 | 5 | 2 | 0,25 | 0,1 |
| Удобство в эксплуатации | 0,1 | 5 | 1 | 0,5 | 0,1 |

| | | | | | |
|--|------|----|----|------|------|
| Простота конструкции и ремонтпригодность | 0,05 | 3 | 2 | 0,3 | 0,2 |
| Компактность | 0,05 | 3 | 3 | 0,15 | 0,15 |
| Безопасность | 0,3 | 1 | 4 | 0,2 | 0,8 |
| Экономические критерии оценки эффективности | | | | | |
| Цена | 0,3 | 4 | 2 | 1,2 | 0,6 |
| Предполагаемый срок эксплуатации | 0,05 | 2 | 5 | 0,1 | 0,25 |
| Затраты на ремонт | | 5 | 3 | 0,75 | 0,45 |
| Итого | | 28 | 22 | 3,45 | 2,6 |

Расчет конкурентоспособности, на примере стабильности срабатывания, определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i = 0,1 \cdot 3 = 0,3,$$

где K – конкурентоспособность проекта; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл показателя.

Проведенный анализ конкурентных технических решений показывает, что метод Мдо является более выгодным в плане цены и ремонтпригодности, также более предпочтителен в плане удобства.

4.1.2 SWOT-анализ

SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Таблица 8 – SWOT-анализ

| | Strengths (сильные стороны) | Weaknesses (слабые стороны) |
|--|---|---|
| | <p>S1. Техническая простота осуществления метода;</p> <p>S2. Возможность исправления недочетов непосредственно во время эксперимента;</p> | <p>W1. Отсутствие выработанной методики по определению конкретного вида повреждения (электрического или механического);</p> |

| | | |
|--|---|--|
| | S3. Получение результатов в очень короткое время, по сравнению с конкурентами. | W2. Индивидуальный подбор геометрических размеров, составляющих установки в зависимости от целей; W3. Присутствие различных кислот, которые могут испаряться или оседать на объектах. |
| Opportunities (возможности) O1. Возможность внедрения в массовое производства ; O2. Возрастание спроса на технологию из-за широкой области применения; O3. Повышение интереса связанные с новизной методики по сравнению с конкурентами. | S1S3O1 – простота в использовании и получение результатов в короткое время, облегчает внедрение методики в массовое производство. | O1W1W2W3 – Все перечисленные минусы могут отрицательно повлиять на возможность внедрения в массовое производство. |

Продолжение табл. 8

| | | |
|---|---|---|
| Threats (угрозы) T1. Незаинтересованность крупных инвесторов; T2. Потеря актуальности из-за большого количества конкурентных технологий; T3. Отсутствие спроса на технологию. | T1S3 – Небольшие траты на исправление ошибок, из-за возможности влияния на процесс во время формирования, также возможность получения прибыли в короткие сроки. | T1W1W2W3 – Опасные факторы и отсутствие выработанной методики связанные с новизной метода могут сказаться на заинтересованности инвесторов. |
|---|---|---|

Таблица 9 – Связь сильных сторон с возможностями

| | S1 | S2 | S3 |
|----|----|----|----|
| O1 | + | - | + |
| O2 | - | - | - |
| O3 | - | - | - |

Таблица 10 – Связь слабых сторон с возможностями

| | W1 | W2 | W 3 |
|----|----|----|-----|
| O1 | + | + | + |
| O2 | - | - | - |
| O3 | - | - | - |

Таблица 11 – Связь сильных сторон с угрозами

| | S1 | S2 | S3 |
|--|----|----|----|
|--|----|----|----|

| | | | |
|----|---|---|---|
| T1 | - | + | + |
| T2 | - | - | - |
| T3 | - | - | - |

Таблица 12 – Связь слабых сторон с угрозами

| | W1 | W2 | W 3 |
|----|----|----|-----|
| T1 | + | + | + |
| T2 | - | - | - |
| T3 | - | - | - |

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Комплекс предполагаемых работ включает в себя следующие задачи:

- определить структуру работ в рамках исследования;
- определить участников каждой работы;
- установить продолжительность работ;
- построить график проведения отдельных этапов исследования.

Для выполнения данного исследования (проекта) необходимо сформировать рабочую группу, в состав которой входят руководитель и инженер. Для каждой из запланированных работ, необходимо выбрать исполнителя этой работы.

Разработанный список задач и производимых работ, в рамках проектирования, а также распределение исполнителей по этим работам, представлен в виде таблицы 13.

Таблица 13 – Список производимых задач и работ и их исполнители

| Основные этапы | № раб | Содержание работ | Должность исполнителя |
|---------------------------------|-------|--|-------------------------|
| Разработка технического задания | 1 | Составление и утверждение технического задания | Руководитель |
| Выбор направления исследований | 2 | Выбор направления исследований | Руководитель |
| | | | Инженер |
| | 3 | Подбор и изучение материалов по теме | Руководитель |
| | | | Инженер |
| Теоретические исследования | 4 | Подбор режимов для экспериментальных работ | Руководитель |
| Экспериментальные исследования | 5 | Формирование покрытий методом МДО | Инженер |
| | 6 | Обработка полученных результатов | Инженер |
| | 7 | Научное обоснование результатов и выводов | Руководитель Инженер |

| | | | |
|--|----|-------------------------------------|-------------------------|
| | 8 | Составление плана по оформлению НИР | Руководитель Инженер |
| | 9 | Оформление отчета НИР | Инженер |
| | 10 | Технико-экономические расчеты | Инженер |
| | 11 | Оформление документации | Инженер |

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Основная часть стоимости разработки проекта составляется из трудовых затрат, поэтому важно определить трудоемкость работ всех участников разработки проекта.

Несмотря на то, что трудоемкость зависит от трудно учитываемых параметров, т.е. носит вероятностный характер, ее можно определить экспертным путем, в «человеко-днях». Ожидаемое (среднее) значение трудоемкости $t_{ожі}$ определяется по формуле:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5},$$

где $t_{\min i}$ – минимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является оптимистичной оценкой: при удачном стечении обстоятельств), чел.-дн.; $t_{\max i}$ – максимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является пессимистичной оценкой: при неудачном стечении обстоятельств, чел.-дн.

На основании расчетов ожидаемой трудоемкости работ, необходимо определить продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p :

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{q_i},$$

Где q_i – количество исполнителей, одновременно выполняющих поставленную задачу, чел.

По всем работам результаты расчета продолжительности в рабочих днях представлены в таблице 14.

4.2.3 Разработка графика проведения исследования

Диаграмма Ганта является наиболее удобным и наглядным способом представления графика проведения работ.

Диаграмма Ганта представляет собой отрезки, размещенные на горизонтальной шкале времени. Каждый отрезок соответствует отдельной задаче или подзадаче. Начало, конец и длина отрезка на шкале времени соответствуют началу, концу и длительности задачи.

Для построения графика Ганта, следует, длительность каждой из выполняемых работ из рабочих дней перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой, для каждого исполнителя расчеты производятся индивидуально:

$$T_{ki.рук} = T_{pi} \cdot k_{кал},$$

$$T_{ki.инж} = T_{pi} \cdot k_{кал},$$

где $k_{кал}$ – календарный коэффициент.

Календарный коэффициент определяется по формуле:

$$k_{кал.рук} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}},$$

$$k_{кал.инж} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}},$$

где $T_{кал}$ – общее количество календарных дней в году; $T_{кал}$ – общее количество выходных дней в году; $T_{пр}$ – общее количество праздничных дней в году.

Расчет трудоемкости и продолжительности работ, на примере задачи «Составление и утверждение технического задания»:

$$t_{ож} = \frac{3t_{min} + 2t_{max}}{5} = \frac{3 * 7 + 2 * 15}{5} = 10 \text{ чел.} \cdot \text{дн} \quad ,$$

$$T_{pi} = \frac{t_{ож}}{Ч_i} = \frac{10}{1} = 10 \text{ раб.дн} \quad .$$

Расчет календарного коэффициента для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$K_{\text{кал.инж}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} + T_{\text{вых}} + T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48$$

Расчет календарной продолжительности выполнения работы, на примере задачи «Выбор направления исследований»:

$$T_{\text{к.инж}} = T_{\text{рi}} * k_{\text{кал}} = 2,4 * 1,48 = 3,55 = 4$$

Расчет календарного коэффициента для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$k_{\text{кал.рук}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 66 - 14} = 1,28.$$

Расчет календарной продолжительности выполнения работы, на примере задачи «Выбор направления исследований»:

$$T_{\text{кi.инж}} = T_{\text{рi}} \cdot k_{\text{кал}} = 2,1 \cdot 1,28 = 2,69 \approx 3 \text{ кал.дн.}$$

Все полученные значения в календарных днях округляются до целого числа, а затем сводятся в таблицу 14.

Таблица 14 – Временные показатели проектирования

| Название работы | Трудоёмкость работ | | | | | | Длительность работ в рабочих днях $T_{\text{рi}}$ | | Длительность работ в календарных днях $T_{\text{кi}}$ | |
|---|----------------------------|---------|----------------------------|---------|----------------------------|---------|---|---------|---|---------|
| | t_{min} , чел-дни | | t_{max} , чел-дни | | $t_{\text{ожi}}$, чел-дни | | | | | |
| | Руководитель | Инженер | Руководитель | Инженер | Руководитель | Инженер | Руководитель | Инженер | Руководитель | Инженер |
| 1. Составление и утверждение технического задания | 7 | - | 15 | - | 10 | - | 10 | - | 15 | - |
| 2..Выбор направления исследований | 3 | 4 | 6 | 6 | 4,2 | 4,8 | 2,1 | 2,4 | 3 | 4 |
| 3.Подбор и изучение материалов по теме | 10 | 10 | 20 | 20 | 22 | 22 | 11 | 11 | 14 | 16 |

Продолжение табл. 14

| | | | | | | | | | | |
|--|---|----|---|----|-----|-----|-----|-----|---|----|
| 4.Подбор режимов для экспериментальных работ | 2 | - | 4 | - | 2,8 | - | 2,8 | - | 4 | - |
| 5.Формирование покрытий методом МДО | - | 7 | - | 14 | - | 10 | - | 10 | - | 15 |
| 6.Обработка полученных результатов | - | 11 | - | 23 | - | 16 | - | 16 | - | 24 |
| 7.Научное обоснование результатов и выводов | 2 | 2 | 4 | 6 | 2,8 | 3,6 | 1,4 | 1,8 | 2 | 3 |
| 8.Составление плана по оформлению НИР | 2 | 2 | 5 | 5 | 3 | 3 | 1,5 | 1,5 | 2 | 2 |
| 9.Оформление отчета НИР | - | 5 | - | 10 | - | 7 | - | 7 | - | 10 |
| 10.Технико-экономические расчеты | - | 2 | - | 5 | - | 3,2 | - | 3,2 | - | 5 |
| 11.Оформление документации | - | 1 | - | 1 | - | 1 | - | 1 | - | 1 |

После расчета и сведения в таблицу временных показателей проектирования, на основе полученной таблицы строится диаграмма Ганта.

Таблица 15 – Диаграмма Ганта

| № работ | Исполнители | T_{ki} кал. дн. | Продолжительность выполнения работ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|-------------|-------------------------|------------------------------------|---|--------|---|-------|---|---|------|---|---|--------|---|---|-----|---|---|------|--|--|
| | | | дек. | | январ. | | февр. | | | март | | | апрель | | | май | | | июнь | | |
| | | | 2 | 3 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | | |
| 1 | НР | 15 | □ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | НР,И | 7 | | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | НР,И | 30 | | | □ | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | НР | 4 | | | | | □ | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | И | 15 | | | | | | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | | | |
| 6 | И | 24 | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| 7 | И | 5 | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | |
| 8 | НР,И | 4 | | | | | | | | | | | □ | ■ | | | | | | | |
| 9 | И | 10 | | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | | | | |
| 10 | И | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | | |
| 11 | И | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | |

□ - научный руководитель ■ инженер

Таблица 16 – Сводная таблица по календарным дням

| | Количество дней |
|---|-----------------|
| Общее количество календарных дней для выполнения работы | 119 |
| Общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер | 80 |
| Общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель | 40 |

В результате выполнения подраздела был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя и инженера, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей, а также рассчитано количество дней, в течение которых работал каждый из исполнителей.

4.3 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 17.

4.3.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские

принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблицу 17.

Таблица 17 – Сырье, материалы и комплектующие изделия

| Наименование | Количество, шт. | Цена за единицу, руб. | Сумма, руб. |
|-----------------------|-----------------|-----------------------|-------------|
| Титановые пластины | 8 шт. | 800 | 6400 |
| Окись-кальция | 5 кг. | 200 | 1000 |
| Ортофосфорная кислота | 4 л. | 300 | 1200 |
| Гидроксиапатит | 270г. | 20 | 6000 |
| Медные электроды | 3 шт. | 1000 | 3000 |
| Итого: | | | 17600 |

4.3.2 Специальное оборудование для научных работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стенов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Таблица 18 – Специальное оборудование для экспериментальных работ

| Наименование оборудования | Срок полезного использования, лет | Количество единиц, шт. | Цена за единицу, руб. | Сумма, руб. |
|--|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| 1. Установка для микродугового оксидирования МДО-1 | 10 | 1 | 1500000 | 1500000 |
| 2. Титановая ванна | 5 | 1 | 45000 | 45000 |
| 3. Осциллограф | 10 | 1 | 25000 | 25000 |
| 4. Чиллер | 5 | 1 | 18000 | 18000 |

| | | | | |
|--------------|---|---|-----------|-------|
| 5. Компьютер | 8 | 1 | 40000 | 40000 |
| Итого | | | 1 583 000 | |

4.3.3 Расчет амортизации специального оборудования

Расчёт амортизации производится на находящееся в использовании оборудование. В итоговую стоимость проекта входят отчисления на амортизацию за время использования оборудования в статье накладных расходов.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации:

$$H_A = \frac{1}{n},$$

где n – срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot m,$$

где I – итоговая сумма, тыс. руб.; m – время использования, мес.

Рассчитаем амортизацию для осциллографа, с учётом, что срок полезного использования 10 лет:

$$H_A = \frac{1}{n} = \frac{1}{10} = 0,1.$$

Общую сумму амортизационных отчислений находим следующим образом:

Осциллограф:

$$A = \frac{H_A I}{12} = \frac{0,1 * 25000}{12} * 2,5 = 520 \text{ руб}.$$

Установка МДО-1:

$$A = \frac{H_A I}{12} = \frac{0,1 * 1500000}{12} * 2,5 = 31250 \text{ руб}.$$

Титановая ванна:

$$A = \frac{H_A I}{12} = \frac{0,2 * 45000}{12} * 2,5 = 1875 \text{ руб}.$$

Чиллер:

$$A = \frac{H_{AI}}{12} = \frac{0,2 * 18000}{12} * 2,5 = 750 \text{ руб}$$

Компьютер:

$$A = \frac{H_{AI}}{12} = \frac{0,125 * 40000}{12} * 2,5 = 1000 \text{ руб}$$

Суммарные затраты амортизационных отчислений:

$$A=35395 \text{ руб}$$

4.3.4 Основная заработная плата

В данном разделе рассчитывается заработная плата инженера и руководителя, помимо этого необходимо рассчитать расходы по заработной плате, определяемые трудоемкостью проекта и действующей системой оклада.

Основная заработная плата $Z_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{он} \cdot T_p,$$

где $Z_{он}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (табл. 20).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{он} = \frac{Z_m \cdot M}{F_0} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.},$$

где Z_m – должностной оклад работника за месяц; F_0 – действительный годовой фонд рабочего времени исполнителей, раб.дн. (табл. 19); M – количество месяцев работы без отпуска в течение года.

- при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;
- при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя;

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.}$$

Должностной оклад работника за месяц:

Для руководителя:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{мс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) k_{\text{р}} = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.}$$

Для инженера:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{мс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) k_{\text{р}} = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.},$$

где $Z_{\text{мс}}$ – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; $k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равен 0,3; $k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; $k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 19 – Баланс рабочего времени исполнителей

| Показатели рабочего времени | Руководитель | Инженер |
|--|--------------|---------|
| Календарное число дней | 365 | 365 |
| Количество нерабочих дней | 52/14 | 104/14 |
| - выходные дни | | |
| - праздничные дни | | |
| Потери рабочего времени | 48/5 | 24/10 |
| - отпуск | | |
| - невыходы по болезни | | |
| Действительный годовой фонд рабочего времени | 246 | 213 |

Таблица 20 – Расчет основной заработной платы исполнителей

| Исполнители НИ | $Z_{\text{мс}}, \text{руб}$ | $k_{\text{пр}}$ | $k_{\text{д}}$ | $k_{\text{р}}$ | $Z_{\text{м}}, \text{руб}$ | $Z_{\text{дн}}, \text{руб}$ | $T_{\text{р}}, \text{раб.дн.}$ | $Z_{\text{осн}}, \text{руб}$ |
|-------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Руководитель | 26300 | 0,3 | 0,2 | 1,3 | 51285 | 2147,3 | 40 | 85892 |
| Инженер | 17000 | 0,3 | 0,2 | 1,3 | 33150 | 1743,1 | 80 | 139448 |
| Итого: | | | | | | | | 225340 |

4.3.5 Дополнительная заработная плата

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

Для руководителя:

$$Z_{доп} = K_{доп} * Z_{осн} = 0,15 * 85892 = 12883р$$

Для инженера:

$$Z_{доп} = K_{доп} * Z_{осн} = 0,15 * 139448 = 20917р$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

4.3.6 Отчисления во внебюджетные фонды

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

Для руководителя:

$$Z_{внеб} = K_{внеб} (Z_{доп} + Z_{осн}) = 0,3 (85892 + 12883) = 29632,74$$

Для инженера:

$$Z_{внеб} = K_{внеб} (Z_{доп} + Z_{осн}) = 0,3 (139448 + 20917) = 48109,5$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

4.3.7 Накладные расходы

Накладными расходами учитываются прочие затраты организации, такие как: печать и ксерокопирование проекторочных документов, оплата услуг связи.

Накладные расходы в целом:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1/6) * K_{\text{нр}} = \\ (17600+35395+225340+33880+77741)*0,2=77991\text{руб}$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,2.

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИ (название темы) по форме, приведенной в таблице 21.

Таблица 21 – Группировка затрат по статьям

| Статьи | | | | | | | |
|-------------|------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Амортизация | Сырье, материалы | Основная заработная плата | Дополнительная заработная плата | Отчисления на социальные нужды | Итого без накладных расходов | Накладные расходы | Итого бюджетная стоимость |
| 35395 | 17600 | 225340 | 33800 | 77741 | 389876 | 77991 | 467947 |

4.4 Определение ресурсоэффективности исследования

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

В качестве варианта исполнения был выбран ближайший аналог:

Система магнетронного распыления. Вакуумные технологий являются одним из самых популярных среди методов получения покрытий. Система включает в себя камеру, где происходит сам процесс, насосы для получения вакуума в камере, систему подачи газа. Из-за гибкости управления и

относительной простоты самого процесса, является очень востребованным на рынке.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп. } i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{467947}{640000} = 0,73$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп. } i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп. } i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{467947}{640000} = 0,73$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп. } i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{640000}{640000} = 1$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности

В данном разделе необходимо произвести оценку ресурсоэффективности проекта, определяемую посредством расчета интегрального критерия, по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i$$

где: I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности; a_i – весовой коэффициент проекта; b_i – бальная оценка проекта, устанавливаемая опытным путем по выбранной шкале оценивания.

Расставляем бальные оценки и весовые коэффициенты в соответствии с приоритетом характеристик проекта, рассчитываем конечный интегральный показатель и сводим полученные результаты в таблицу 22.

Таблица 22 – Сравнительная оценка характеристик проекта

| Критерии | Весовой коэффициент | Бальная оценка разработки | Бальная оценка Магнетронной системы |
|---|---------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 1. Безопасность при использовании установки | 0,2 | 2 | 5 |
| 2. Стабильность работы | 0,2 | 5 | 3 |
| 3. Технические характеристики | 0,3 | 5 | 4 |
| 4. Ремонтопригодность | 0,15 | 5 | 2 |
| 5. Простота эксплуатации | 0,15 | 4 | 4 |
| Итого: | 1 | 4,25 | 3,7 |

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп.}i} = \frac{I_{p-\text{исп.}i}}{I_{\text{исп.}i}^{\text{финр}}} = \frac{4,25}{0,73} = 5,82$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных (табл. 23). Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп.}1}}{I_{\text{исп.}2}} = \frac{5,82}{3,7} = 1,82$$

Таблица 23 – Сводная таблица показателей оценки ресурсоэффективности

| № п/п | Показатели | Исп.1 | Исп.2 |
|-------|---|-------|-------|
| 1 | Интегральный финансовый показатель разработки | 0,73 | 1 |
| 2 | Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки | 4,25 | 3,7 |
| 3 | Интегральный показатель эффективности | 5,82 | 3,7 |
| 4 | Сравнительная эффективность вариантов исполнения | 1 | 1,82 |

В результате выполнения изначально сформулированных целей раздела, можно сделать следующие выводы:

1. Результатом проведенного анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации устройства, как наиболее предпочтительного и рационального, по сравнению с остальными;
2. При проведении планирования был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя и инженера, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей. Были определены: общее количество календарных дней для выполнения работы – 119 дней, общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер – 80 и общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель - 40;
3. Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют 467947 руб;
4. По факту оценки эффективности ИР, можно сделать выводы:

- Значение интегрального финансового показателя ИР составляет 0,73, что является показателем того, что ИР является финансово выгодной, по сравнению с аналогами;
- Значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 4,25, по сравнению с 3,7;

Значение интегрального показателя эффективности ИР составляет 5,82, по сравнению с 3,7, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

| | |
|---------------|-------------------------|
| Группа | ФИО |
| ОДМ81 | Болатов Елдос Айдосович |

| | | | |
|----------------------------|--------------|----------------------------------|--------------------|
| Школа | | Отделение (НОЦ) | |
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | Техническая физика |

Тема ВКР:

| | |
|---|--|
| Исследование влияния частоты и длительности импульсов на свойства покрытий, осаждаемых на титановые сплавы методом микродугового оксидирования | |
| Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»: | |
| 1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения | <i>Формирование покрытий методом микродугового оксидирования: Метод основан на принципе анодирования, с подачей тока к аноду помещенную в ванну с электролитом.</i> |
| Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке: | |
| 1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. | <i>Рабочее место должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78. В соответствии с СН-245-71 в помещении должен быть организован воздухообмен. В соответствии с СН-181-70 рекомендуются следующие цвета окраски помещений: потолок - белый или светлый цветной; стены - сплошные, светло-голубые; пол - темно-серый, темно-красный или коричневый.</i> |
| 2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия | <i>– Вредные факторы: неблагоприятный микроклимат, недостаточная освещенность, вредные вещества, находящиеся в воздухе рабочей зоны. Опасные факторы: пожар взрывоопасность, повышенная температура поверхностей оборудования, материалов.</i> |
| 3. Экологическая безопасность: | <i>– В непромышленных масштабах не оказывает влияния на экологию.</i> |

| | |
|--|---|
| 4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: | <i>Наиболее вероятным ЧС на рабочем месте является возникновение пожара или взрыва.</i> |
|--|---|

| | |
|---|--|
| Дата выдачи задания для раздела по линейному графику | |
|---|--|

Задание выдал консультант:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------|----------------------------|------------------------|---------|------|
| Ассистент | Сечин Андрей Александрович | - | | |

Задание принял к исполнению студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|-------------------------|---------|------|
| ОДМ81 | Болатов Елдос Айдосович | | |

5 Социальная ответственность

Введение

Тема диссертации: «Исследование влияния частоты и длительности импульсов на свойства покрытий, осаждаемых на титановые сплавы методом микродугового оксидирования». Эта работа включает в себя следующие этапы:

- На этапе подготовки происходила чистка поверхности от оксидной пленки и загрязнений методом химического травления в растворе азотной и плавиковой кислот ($\text{HF}(60\%):\text{HNO}_3(65\%):\text{H}_2\text{O}(\text{дист.})=7:40:53$). Далее образцы многократно промывались дистиллированной водой, затем прошли очистку в ультразвуковой ванне (Сапфир -4 / 1 ТТЦ (РМД)) при температуре 60°C на протяжении 30 минут. Также в конце образцы были высушены в воздушном стерилизаторе (ГП-40-СПУ) при температуре 110°C на протяжении 30 минут;
- Формирование покрытий методом микродугового оксидирования;
- Исследование влияния разных режимов на физико-механические свойства и изменения в химическом составе сформированных покрытий.

Исследовательская работа была проведена в Томском политехническом университете, НОЦ Б.П. Вейнберга, в Лаборатории плазменных гибридных систем. Каждое из помещений лаборатории имеет площадь более 35м². Рабочая зона включает столы с необходимым оборудованием и веществами, вытяжные шкафы, а также раковины. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 – 88 постоянным рабочим местом является вся рабочая зона, так как работа осуществлялась в разных пунктах рабочей зоны.

В данном разделе рассмотрены вредные и опасные факторы, действующие на сотрудника лаборатории, разработаны требования безопасности и комплекс защитных мероприятий на рабочем месте. Также

этот раздел включает подразделы охраны окружающей среды и чрезвычайных ситуаций.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства

В соответствии с положением Трудового кодекса РФ 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019) нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю, однако для работников, занятых на работах с вредными условиями труда, устанавливается сокращенная продолжительность рабочего времени – не более 36 часов в неделю (статья 92), при этом для работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, при 36-часовой рабочей неделе максимально допустимая продолжительность ежедневной смены не может превышать 8 часов. Также предоставляются ежегодные отпуска (статья 114) и ежегодные дополнительные оплачиваемые отпуска работникам, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, минимально это 7 календарных дней (статья 117).

Размер минимальной заработной платы в субъекте Российской Федерации не может быть ниже минимального размера оплаты труда, установленного федеральным законом (статья 133), при этом, оплата труда работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, производится в повышенном размере, минимальный размер повышения составляет 4% от установленного оклада (статья 147).

Работодатель обязан обеспечить нормальные условия для выполнения работниками норм выработки (статья 163). Работодатель обязан предоставить отпуск без сохранения заработной платы работникам, обучающимся по имеющим государственную аккредитацию программам бакалавриата,

программам специалитета или программам магистратуры по очной форме обучения, совмещающим получение образования с работой, для прохождения промежуточной аттестации – 15 календарных дней в учебном году, для подготовки и защиты выпускной квалификационной работы и сдачи итоговых государственных экзаменов – четыре месяца, для сдачи итоговых государственных экзаменов – один месяц (статья 173). Более того, на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, работникам бесплатно выдается специальная одежда, специальная обувь и другие средства индивидуальной защиты, а также смывающие и (или) обезвреживающие средства в соответствии с типовыми нормами (статья 221).

5.1.2 Эргономические требования к рабочей зоне

Одним из факторов комфортности рабочей среды является организация рабочего места. Основная цель организации рабочего места – улучшение условий труда, достижение высококачественного и экономически эффективного выполнения производственного задания в установленные сроки, ГОСТ Р 56906-2016.

В соответствии с ГОСТ 12.2.033-78 высота рабочей поверхности при работе стоя для женщин составляет 990 мм, для мужчин 1060 мм, при работе сидя для женщин 700 мм, для мужчин 750 мм в соответствии с ГОСТ 12.2.032-78.

Размещение в лаборатории ПК должно соответствовать санитарным нормам СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Экран монитора должен находиться на расстоянии не ближе 500 мм, рабочий стул должен быть подъемно-поворотным, регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки с целью снижения статического напряжения мышц шейно-плечевой области и спины.

В соответствии с санитарными нормами СНиП 535-81 химическая лаборатория должна иметь изолированный аналитический зал, весовую комнату, дистилляторную, моечную, приборную и складскую.

В соответствии с указаниями по проектированию цветовой отделки помещений производственных зданий СН-181-70 для степени работ легкая допустима любая цветовая гамма помещения, однако светлая палитра стен и потолка и темная пола успокаивающе воздействует на психику человека и способствует меньшей утомляемости. Пол лаборатории должен быть покрыт темным линолеумом, стены – светлой водоземлюльсией и кафелем, потолок побелен.

5.2 Производственная безопасность

5.2.2 Профессиональная социальная безопасность

Согласно ГОСТ 12.1.005–88 работа инженера-исследователя по характеру физической нагрузки относится к разряду легких (категория I).

Выявление опасных и вредных производственных факторов на рабочем месте осуществляется с использованием «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» по ГОСТ 12.0.003-2015.

5.2.3 Анализ вредных и опасных факторов, создаваемых объектом исследования

Электролит являющийся в работе потенциально опасным из-за его состава, в частности их разных кислот. Разнообразие производственных условий, при которых отдельные брызги, капли или струи растворов химических веществ могут контактировать с защитной одеждой работающего, требует тщательного выбора соответствующей специальной одежды. ГОСТ Р

12.4.248-2008 ССБТ. ОДЕЖДА СПЕЦИАЛЬНАЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАСТВОРОВ КИСЛОТ. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

5.2.4 Анализ вредных и опасных факторов, возникающих в лаборатории при проведении исследований

Анализ опасных и вредных производственных факторов

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические.

Таблица 24 – основные виды работ, которые могут привести к воздействию опасных и вредных факторов

| Наименование видов работ и параметров производственного процесса | ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ | | Нормативные документы |
|--|-------------------------------|-----------------------|---|
| | Вредные | Опасные | |
| Работа с установкой по микродуговому оксидированию «МДО-1». ТПУ лаборатория плазменно-гибридных систем | — | Электрически й ток | ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность . Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов. |

| | | | |
|------------------------------------|---|------------------------------|--|
| | | | <p>СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы»</p> |
| | <p>Воздействие радиации (ВЧ,УВЧ,СВ Ч и т.д.)</p> | — | <p>СанПин 2.2.4/2.1.8.055-96 «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона»</p> |
| | | <p>Пожарная безопасность</p> | <p>Пожаро- и взрывобезопасность промышленных объектов. ГОСТ Р12.1.004-91 ССБТ Пожарная безопасность</p> |
| <p>Растворы содержащие кислоты</p> | <p>Влияние выделяющихся паров и газов и растворов, при не соблюдения мер утилизаций</p> | | <p>ГОСТ 12.4.251-2013 Система стандартов безопасности труда (ССБТ).</p> |

При работе на установке для микродугового оксидирования на работника могут воздействовать следующие факторы:

Физические:

- отклонения параметров микроклимата от санитарно-гигиенических требований (температура и влажность воздуха);
- шум;
- статическое электричество;
- работа с кислотными растворами.

Психофизиологические:

- физические перегрузки (статическая, динамическая);
- нервно-психические перегрузки (умственные перегрузки, перегрузки анализаторов, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

5.2.5 Недостаточная освещенность

В лаборатории используется как естественное, так и искусственное освещение.

Недостаточная освещенность способствует возрастанию нагрузки на органы зрения, приводит к утомляемости организма, способствует развитию близорукости. В то время излишне яркий свет слепит, снижает зрительные функции, приводит к перевозбуждению нервной системы.

Естественное и искусственное освещение нормируется СП 52.13330.2011 и СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. В таблице 25 представлены требуемые показатели освещения помещения лаборатории.

Таблица 25 – Нормируемые показатели естественного, искусственного и совмещенного освещения

| Помещение | Естественное освещение | | Искусственное освещение | | | Совмещенное освещение | |
|-----------|------------------------|-----------|-------------------------|--|-----------------|-----------------------|------------|
| | КЕО, % | | Освещенность, лк | | Коэф. Пульсации | КЕО, % | |
| | При верх. | При боков | При комб. освещении | | | При верх. | При боково |
| | | | | | | | |

| | или комб. освещ | ом освещ | Всего | От общего | При общем освещ | осв-ти, % не более | или комб. освещ | м освещ |
|---|-----------------|----------|-------|-----------|-----------------|--------------------|-----------------|---------|
| Лаборатория гибридных плазменных систем | 3,5 | 1,2 | 500 | 300 | 400 | 10 | 2,1 | 0,7 |

5.3 Опасные факторы

Опасные производственные факторы в определенных условиях приводят к травматическим повреждениям, внезапным и резким изменениям состояния здоровья.

5.3.1 Воздействие химических веществ на организм человека

При работе в непосредственной близости к химическим веществам возможно получение серьезного поражения кожного покрова, глаз или появление общего токсического воздействия на организм инженера-исследователя, ГОСТ 12.0.003-2015. Используемый в работе фтороводород оказывает токсическое действие на организм человека, вызывает острую или хроническую интоксикацию.

5.3.2 Пожаровзрывоопасность

В химической лаборатории находятся различные вещества, включая, как и легко воспламеняющиеся, так и взрывоопасные.

Используемый в работе изопропиловый спирт является легко воспламеняющейся жидкостью, ГОСТ 9805-84. Температура вспышки – 12°C, температура самовоспламенения – 455°C. Категория и группа взрывоопасности смеси этилового спирта с воздухом - II А-Т2, ГОСТ 12.1.011-78.

5.3.4 Мероприятия по защите от действий опасных и вредных факторов

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в помещении относится правильная организация вентиляции, кондиционирования воздуха и отопление помещений в соответствии с санитарно-эпидемиологическим правилам СП 60.13330.2012. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. Для обеспечения нормальных условий труда согласно СП 2.2.1.1312–03 на каждого рабочего должно приходиться 20-30 м³/ч объема воздуха при наличии естественной вентиляции. Объем помещения $V=105$ м³, в лаборатории работает, как правило, 2 человека, учитывая наличие естественной вентиляции (окон) и механической, это удовлетворяет санитарным нормам. В холодный период года помещение лаборатории отапливается. Скорость движения воздуха обеспечивается вентиляционной системой.

Согласно ГОСТ 12.4.011-89 к средствам нормализации освещения рабочих мест относятся дополнительные источники света, осветительные приборы, световые проемы, светозащитные устройства, светофильтры. Для общего освещения помещений лучше использовать люминесцентные лампы типа ЛБ, СП 52.13330.2011. Более того, учитывая, что солнечный свет оказывает благоприятное воздействие на организм человека, необходимо максимально продолжительно использовать естественное освещение. Для устранения слепящего действия солнечного света должны быть предусмотрены солнцезащитные приспособления (жалюзи, шторы, матовая окраска стекол) [45].

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности по ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». При работе с химическими реактивами в лаборатории должно находиться не менее двух сотрудников. Работа с едкими и ядовитыми веществами, а также с

органическими растворителями проводится только в вытяжных шкафах, для предотвращения выделению их паров необходима герметизация тар их хранения. При работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20-30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа [46]. Для защиты от воздействия химических веществ необходима как индивидуальная, так и коллективная защита. Для индивидуальной защиты необходима специальная одежда из хлопчатобумажной ткани в соответствии с ГОСТ 27574-87, ГОСТ 27654-88; ГОСТ 27651-88, защитные перчатки, средства для защиты глаз, ГОСТ 12.4.011-89. При высоких концентрациях в воздухе рабочей зоны фильтрующий противогаз марки БКФ.

В случае химического ожога в лаборатории кислотами необходимо промывание ожога 3%-ным раствором бикарбоната натрия, при ожоге щелочами - 2%-ным раствором борной кислоты.

В случае ингаляционного отравлении хлороформом первой помощью является свежий воздух, покой, тепло и искусственное дыхание при необходимости. При отравлении через рот – обильное питье воды, активированный уголь, солевое слабительное, 3% р-ром двууглекислого натрия и взвесью оксида магния в воде, ГОСТ 20015-88. Пролитый хлороформ убирают при помощи песка, опилок или вакуума (при наличии вакуум-системы), затем место разлива промывают водой. Загрязненный песок вывозят в отвал, загрязненные опилки сжигают.

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91. Лаборатория должна быть оснащена пожарными кранами с пожарными рукавами. В каждом рабочем помещении должны быть в наличии огнетушители и песок, а в помещениях с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами – дополнительные средства пожаротушения. Для предотвращения воспламенения или взрыва лабораторные реактивы должны быть надежно загерметизированы, для герметизации пробок используют парафин, реактивы должны храниться в

сухих помещениях. Реактивы, которые нельзя хранить в стеклянной таре, помещают в тару из материалов, устойчивых к действию данного реактива. Например, плавиковую кислоту и щелочи хранят в бутылках из полиэтилена. Реактивы, разлагающиеся или изменяющие свои свойства под действием света (например, диэтиловый эфир, пероксиды, соли серебра), хранят в склянках из темного или желтого стекла. Не разрешается совместное хранение реактивов, способных реагировать друг с другом с выделением тепла или горючих газов. Гигроскопические вещества и вещества, окисляющиеся при соприкосновении с воздухом, должны храниться в герметичной таре, ПНД Ф 12.13.1-03.

Для предотвращения пожаровзрывоопасной ситуации в лаборатории необходимо не осуществлять нагрев веществ до температуры самовоспламенения, устранять опасные тепловые проявления химических реакций. Для того, чтобы в воздухе не накапливалось содержание взрывоопасных веществ необходимо применение рабочей вентиляции, ГОСТ 12.1.010-76. Сливать горючие вещества в канализацию запрещено. Хранение легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) допускается в толстостенных, снабженных герметичными пробками бутылках. Для этилового спирта предельно допустимый объем ЛЖВ 2 дм³. Запасы пожароопасных реактивов должны храниться в изолированных, хорошо вентилируемых помещениях вдали от отопительных приборов и прямых лучей солнца. Помещения для хранения пожароопасных веществ должны быть оснащены противопожарными средствами: порошковыми огнетушителями, сухим песком, лопатами, ведрами, листовым асбестом, кошмой, суконными одеялами и рукавицами. Тушение пожара водой и воздушно-механической пеной недопустимо. Совместное хранение в одном помещении самовоспламеняющихся, огнеопасных и взрывоопасных веществ не допускается. Запрещается производить какие-либо работы с ЛВЖ вне вытяжного шкафа. В случае пролива или воспламенения ЛВЖ необходимо выключить все электронагревательные приборы, а при необходимости обесточить лабораторию отключением общего рубильника. Место пролива

ЛВЖ следует засыпать сухим песком, а затем собрать его деревянным или пластиковым совком.

В случае термического ожога необходимо устранить поражающий фактор, охладить место ожога проточной водой и закрыть влажной повязкой.

5.4 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду

При формировании объекта исследования под вытяжкой пары от кислотных веществ, проникают в атмосферу. После работы лабораторная посуда моется в раковине, поэтому некоторая часть органических веществ попадает в канализацию, соответственно, в городские сточные воды.

Разные соединения кислот представляют опасность для окружающей среды: загрязняет атмосферный воздух и водоемы. Оказывает токсическое действие на обитателей водоемов, некоторых насекомых и почвенных беспозвоночных согласно ГОСТ 20015-88. Загрязненная химическими соединениями вода провоцирует большое количество заболеваний, при этом опасность возникает, как при приеме воды, так и в процессе нахождения в ней [49].

5.4.1 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды

Лаборатория находится в учебном корпусе НИ ТПУ, рядом на расстоянии сотен метров находятся другие учебные корпуса. Санитарно-защитная зона при проведении исследования должна составлять 100 метров в соответствии с СанПиНом 2.2.1/2.1.1.1200-03.

Серную кислоту после очистки используют в производстве минеральных удобрений, ГОСТ 20015-88.

С целью охраны атмосферного воздуха от загрязнения выбросами вредных веществ должен быть организован контроль за содержанием

предельно допустимых выбросов. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ осуществляются по ГОСТ 17.2.3.02-2014.

5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.5.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований

Объект исследования не инициирует появление ЧС, включая биолого-социальную ЧС, так как не является возбудителем инфекции, ГОСТ Р 22.0.04-95.

5.5.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

Из возможных природных (например, землетрясение), техногенных (например, обрушение здания, аварии, пожар и взрыв) и биолого-социальных (например, эпидемия) чрезвычайных ситуаций в лаборатории наиболее вероятной ЧС является пожар или взрыв, главной причиной возникновения которых может являться неосторожная работа с реактивами. Так, непосредственно используемый в работе этиловый спирт является легковоспламеняющейся жидкостью, ГОСТ 18300-87 (пункт 5.2.2 настоящего раздела).

5.5.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС

Организационные меры, предотвращающие возникновение ЧС в лаборатории – это соблюдение техники безопасности по работе с химическими реактивами, охрана труда, планирование по предупреждению

чрезвычайных ситуаций и прохождение инструктажа. Более того, это также проведение инженерно-технических мероприятий таких, как контроль противопожарных средств – сигнализации, средств пожаротушения, сокращение запасов и сроков хранения взрыво-, газо-, пожароопасных веществ, подготовка и хранение в надлежащем состоянии средств индивидуальной защиты.

В лаборатории существует вероятность возгорания в вытяжных шкафах. Интенсивный приток воздуха из вентиляции способствует быстрому распространению пламени. Поэтому, возгорание следует ликвидировать в первые несколько секунд, иначе горение усиливается. При возникновении возгорания в вытяжных и вентиляционных устройствах следует в первую очередь отключить мотор вентилятора и закрыть вентиляционный канал. Если в вытяжном шкафу проводились работы с токсичными летучими веществами, отключение вентиляции сопряжено с опасностью отравления участников ликвидации пожара, в таких случаях всем находящимся в помещении необходимо надеть противогазы.

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. К первичным средствам пожаротушения в лаборатории относятся порошковые огнетушители, сухой песок. В лаборатории на кафедре есть порошковый огнетушитель ОП, ручной, объемом 5 л.

Каждый сотрудник лаборатории, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара, согласно методическим рекомендациям обязан:

- немедленно вызвать пожарную часть по телефону;
- удалить все материалы, способные воспламениться из зоны горения или, в случае возможности, удаление источника, воспламенения;
- обесточивание электросети внутри шкафа или отключение электроэнергии общим рубильником;
- выключить вентиляцию вытяжного шкафа;

- применение первичных средств огнетушения

Также, на территории Томской области наиболее вероятные источники ЧС природного характера: шквальные ветры и ураганы; лесные пожары; половодье; эрозия почв; обильные осадки, в т.ч. сильный туман и крупный град. ГУ МЧС по Томской области является организацией, ответственной за предупреждение населения о возможных ЧС и ликвидации их последствий.

5.6 Выводы по разделу

Полученные результаты по разделу ВКР “Социальная ответственность” отражает практическую значимость и возможности внедрения из в производство. Продемонстрированы, что исследование проводимое над объектом исследования соответствуют всем требованиям указанным в социально правовых нормах и требованиям к эргономичности рабочей зоны. Также указаны вредные и опасные факторы, возникающих в лаборатории при проведении исследований, которые могут повлиять на способности внедрения в массовое производство, такие как работы с кислотными веществами, шумами, присутствие статического электричество и т.д. Показана насколько влияет процесс формирования покрытий на окружающую среду. Расписаны варианты разного рода чрезвычайных ситуаций и мероприятия в целях избегания тех же ситуаций.

5.7 Список нормативных документов

- 1 Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018).
1. ГОСТ Р 56906-2016 Бережливое производство. Организация рабочего пространства.
2. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.
3. ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования.
4. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы" (с изменениями на 21 июня 2016 года).
5. СН 535-81 Инструкция по проектированию санитарно-эпидемиологических станций.
6. СН 181-70 Указания по проектированию цветовой отделки интерьеров производственных зданий промышленных предприятий.
7. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1).
8. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
9. СП 2.2.1.1312-03 Гигиенические требования к проектированию вновь строящихся и реконструируемых промышленных предприятий
10. СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение.
11. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 "Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий" (с изменениями на 15 марта 2010 года).
12. ГОСТ 20015-88 «Хлороформ. Технические условия с Изменениями N 1, 2».

13. ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия.
14. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2).
15. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
16. ГОСТ 12.3.030-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Переработка пластических масс.
17. СП 60.13330.2012 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха.
18. СП 60.13330.2012 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха.
19. ГОСТ 12.1.011-78 (СТ СЭВ 2775-80) Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Смеси взрывоопасные. Классификация и методы испытаний
20. СП 2.2.1.1312-03 Гигиенические требования к проектированию вновь строящихся и реконструируемых промышленных предприятий.
21. ГОСТ 12.4.011-89 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.
22. ГОСТ 27574-87. Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
23. ГОСТ 27654-88 Костюмы женские для защиты от кислот. Технические условия.
24. ГОСТ 27651-88 Костюмы женские для защиты от механических воздействий, воды и щелочей.
25. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1).

26. ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
27. ГОСТ 12.1.010-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Взрывобезопасность. Общие требования (с Изменением N 1).
28. ГН 2.1.6.3492 – 17. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.
29. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
30. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 "Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов".
31. ГОСТ 17.2.3.02-2014 Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями.
32. ГОСТ Р 22.0.04-95 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Биолого-социальные чрезвычайные ситуации. Термины и определения.
33. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
34. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

Использованная литература

1. F. Liu, Y. Song, F. Wang, T. Shimizu, K. Igarashi, L. Zhao, Formation characterization of hydroxyapatite on titanium by microarc oxidation and hydrothermal treatment, *J. Biosci. Bioeng.* 100 (2005) 100–104. doi:10.1263/jbb.100.100
2. Ракоц А. Г., Стрекалина Д. М., Гладкова А. А. Комбинированный режим получения твердых покрытий методом микродугового оксидирования на сплаве ВТ6 // Ежемесячный научный журнал "Prospero". – 2015. – №1 (13) . – С.64-66.
3. Lacefield W. An introduction in bioceramics. New-York. 1996. – p. 375
4. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменноэлектролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов Под общей редакцией И.В. Суминова В 2х томах. Том II
5. Галяутдинов Р.Т. Физические процессы в аномальном тлеющем разряде при нанесении оксидных покрытий / Р.Т. Галяутдинов, Н.Ф. Кашапов, Г.С. Лучкин // Прикладная физика. – 2005. - № 6. – С. 88-92.
6. Yang Y. et al. Effect of post-deposition heating temperature and the presence of water vapor during heat treatment on crystallinity of calcium phosphate coatings. // *Biomaterials*. 2003. Vol. 24, № 28. P. 5131–5137
7. Radin S.R., Ducheyne P. Plasma spraying induced changes of calcium phosphate ceramic characteristics and the effect on in vitro stability // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1992. Vol. 3, № 1. P. 33–42
8. Пичугин В.Ф., Твердохлебов С.И., Сурменев Р.А., Шестериков Е.В., Рябцева М.А., Хлусов И.А., Сохорева В.В., Шулепов И.А. Биосовместимые кальций-фосфатные покрытия, сформированные ВЧ магнетронным напылением // *Известия вузов. Физика*, 2007. - № 9 (Приложение) - с. 318-322.

9. Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование): учебное пособие для студентов вузов. / Г.В.Бобров, А.А. Ильин. - М.: Интермет Инжиниринг, 2004. - 624 с.]
10. A. Sewing M. Stölzel R. Born D. Scharnweber M. Dard H. Worch - Electrochemically assisted deposition of thin calcium phosphate coatings at near-physiological pH and temperature. P – 1
11. H.Q.Nguyen^aD.A.Deporter^{ab}R.M.Pilliar^{ab}N.Valiquette^aR.Yakubovich^b - The effect of sol–gel-formed calcium phosphate coatings on bone ingrowth and osteoconductivity of porous-surfaced Ti alloy implants
12. Fernández-Pradas J.M. et al. Influence of thickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation // *Biomaterials*. 2001. Vol. 22, № 15. P. 2171–2175
13. Слугинов Н.П. Электролитическое свечение. С.-Пб.: Типография Демакова, 1884 г. 66 с.
14. Гюнтершульце А, Бетц Г. Электролитические конденсаторы. М.: Оборонгиз, 1938. 272 с.
15. Mc Neil W. The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction // *J. Electrochem Soc.* -1958. -V. 105, № 9.-P. 544-547.
16. Gruss L.L., Mc Neil W. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions // *Electrochem. Technol.* -1963. -V.1, № 9-10, -P. 283-287
17. Саакян Л.С. , Ефремов А.П., Ропяк Л.Я., Эпельфельд А.В. Применение поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов и покрытий для повышения коррозионно-механической стойкости деталей нефтепромышленного оборудования. Москва: ВНИИОЭНГ, 1986. 60с.
18. Н. Ю. Дударева Влияние режимов микродугового оксидирования на свойства формируемой поверхности
19. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. - Плазменноэлектролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Том 2, с 165-174

20. Pat. 3,812,023 USA (C23B 9/02). Anodic Production of Pigmented Siliceous Coatings for Aluminous Metals/Schardein D. J., Rogers C. M., Graig H. L.; 21.05.1974.
21. Srinivasan P. B. et al. Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy //Applied Surface Science. – 2010. – T. 256. – №. 12. – C. 3928-3935
22. Dehnavi V. et al. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior //Surface and Coatings Technology. – 2013. – T. 226. – C. 100-107
23. Srinivasan P. B. et al. Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy //Applied Surface Science. – 2010. – T. 256. – №. 12. – C. 3928-3935
24. Tu W. et al. Effect of frequency on black coating formation on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in aluminate-tungstate electrolyte //Surface and Coatings Technology. – 2019. – T. 372. – C. 34-44
25. Habazaki H. Formation of wear - resistant PEO coatings on β - titanium alloy at different temperatures – Applied Surface Science, 2012. – C . 711 – 718
26. S, V Gnedenkov, S,L, Sinebryukhov, O,A, Khrisanfova, E, V Legostaeva, A,G, Zavidnaya, I,A, Khlusov, Formation and Properties of Bioactive Surface Layers on Titanium, Inorg, Mater, Appl, Res, 2 (2011) 474–481
27. A,B,D, Cassie, S, Baxter, Wettability of porous surfaces, Trans, Faraday Soc, 40 (1944) 546, doi:10,1039/tf9444000546.

Приложение А
(обязательное)

**Study of the Influence of Pulse Frequency and Duration on Titanium Coating Formed by
Micro Arc Oxidation Method**

Студент:

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|---------------|-------------|----------------|-------------|
| ОДМ81 | Болатов Е.А | | |

Руководитель ВКР _____:

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------|------------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| доцент | Твердохлебов С.И | к.ф-м.н. | | |

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ШБИП

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| Старший преподаватель | Утятин Янина Викторовна | | | |

1 Literature review

1.2 Methods for modifying the surface of materials

Nowadays in production we have a lot methods of modifying technologies. allowing the technologist to select the technology that is most suitable for a given part and for its operating conditions

1.2 Magnetron sputtering

One of the most studied and widespread methods of modifying the surface of materials is vacuum technology, in particular magnetron sputtering. The magnetron sputtering system allows the process of evaporation of the film-forming material at a high speed and simultaneous ionization and excitation of atomized atoms [4]. The ability to control the discharge parameters allows you to influence the properties of the resulting coatings. Such installations usually include the camera itself, where the process takes place, the pumping system, as well as a data collection system that allows you to record and manage the deposition process. The essence of the method is to spray the material from the target in the form of a cathode, while bombarding it with working gas ions.

To understand and compare methods, it is worth identifying key features that can be used to make an analysis. The main parameters used to evaluate the formed coatings are the thickness and average growth rate of films, adhesive strength, osteoinduction and physical and chemical properties. In this method, the film growth rate depends linearly on the discharge power, and its constancy depends on the choice of operating modes [5]. These characteristics of magnetron systems include the magnitude of magnetic field inductions, working gas pressure, cathode voltage, and current density at the target. Spraying occurs at a pressure of 0.05 to 1 PA. Ar, N₂, O₂, and CH₄ are selected as working gases. Features of the method include high

coating density and low porosity, high adhesion and low substrate temperature. The effect of changing the pressure of the working gas directly affects the properties of the formed coatings, since its change minimizes the possibility of introducing impurities into the film, and the increased distance between the substrate and the target provides a minimum effect of plasma on the sample surface.

As for the element component of the resulting coatings, work was carried out when spraying a mineral target (Ca/P 0.25-0.65), the work done shows the formation of pyrocalcium and tricalcium phosphate coatings [6]. It is also shown that thermal annealing after the formation of coatings has a significant contribution to the crystallization of the structure. Coatings before thermal annealing have an amorphous structure, and after annealing at a temperature of 500°C, there is an increase in crystallinity to 60-68% [6].

1.3 Plasma sputtering

Plasma sputtering can also be attributed to a relatively popular method, this is primarily due to the simplicity of execution. The essence of the method is to place the sputtered target in a jet of high-temperature plasma, so that it melts and settles on the surface of the substrate. Consists of 3 main steps:

4. the generation of the plasma flow;
5. placing a sample into the plasma and melting it;
6. interaction and deposition on the surface due to deformations.

In the formation of calcium-phosphate coatings, the method is popular because of the deposition rate, coatings of 50-100 microns can be obtained within a few minutes, but the high plasma temperature leads to the destruction of the gap. HAP dehydration leads to the formation of oxyapatite and oxyhydroxyapatite[7]. The products of thermal decomposition of hydroxyapatite are various phases, including calcium oxide, tricalcium phosphate, tetracalcium phosphate, and amorphous calcium phosphate. At the moment of contact with the surface of the

titanium implant, the HAP particle is a solid core and a cooled shell. Rapid cooling leads to the preservation of high-temperature calcium-phosphate phases in the core, while the shell mainly consists of an amorphous phase.

The method is mainly used for sputtering materials that do not tolerate heat treatment in the furnace: phosphorus, glass, wood, etc. But choosing the method of surface modification takes into account the scope of its application. For example, in the field of surgery, coatings with a minimum thickness and high physical and mechanical properties are used, which would not be destroyed during operations [8]. It can be concluded that plasma sputtering is inferior in this aspect to many methods, for example, RF magnetron sputtering.

1.4 Electrochemical coating

Electrochemical method is a method in which the process of forming coatings occurs due to the flow of current from an external source. You can classify this method based on several principles. According to the method of production, chemical, electrochemical, galvanic, also cathodic and anodic-oxide. By the type of applied material, metal, non-metallic and composite. According to the requirements for coating protective, decorative, special. Figure 2 shows a schematic diagram of the installation used for electrochemical coating.

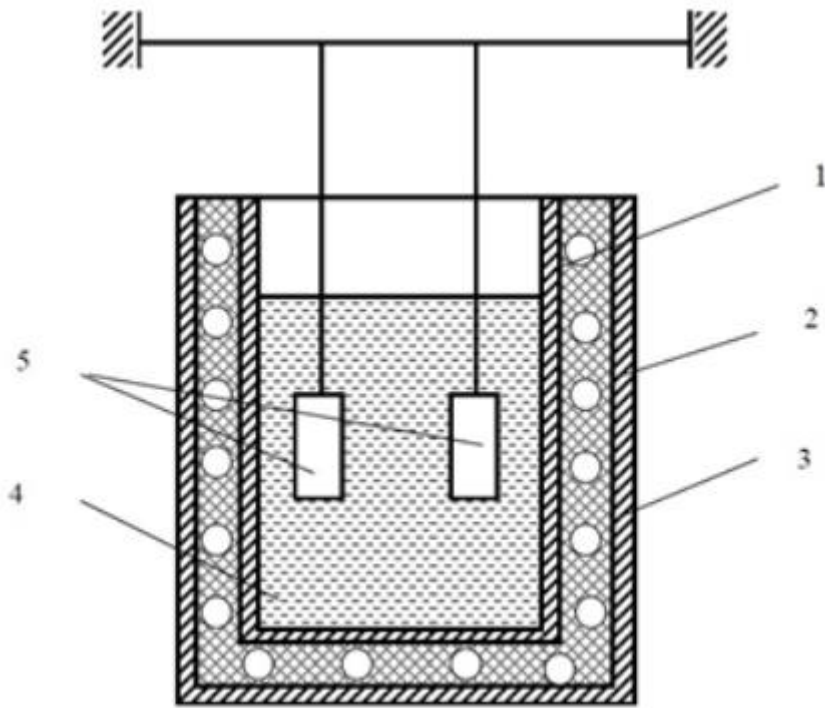


Figure 2. Apparatus for applying chemical coatings

1 – reactor; 2 – case; 3 – electric heater; 4- solution; 5 – covered parts.

Chemical coating is carried out in non-flowing or flowing solutions. In some cases, the solution after processing 1 - 2 batches of parts in it is poured out and replaced with fresh; in others, the solution is filtered, corrected and used repeatedly. The installation for one-time coating of parts in a non-flowing solution usually has a welded iron or porcelain bath, which is inserted into a larger container-a thermostat. The space between the walls of both baths is filled with water or oil, which is heated with electric heating devices or sharp steam. Outside, the thermostat has a thermal insulation layer (for example, from sheet asbestos, which is put on the casing). A contact thermometer with a thermoregulator is placed in the bath to maintain the required temperature of the working solution [9].

In the case of calcium-phosphate coatings, *in vivo* studies have shown that in the long term, one of the most popular coating methods, plasma sputtering, has problems with mechanical damage occurring at the gap / metal interface, rather than at the gap/bone interface [10]. Therefore, other methods of coating modifications have been studied. Due to the ease of use, the ability to influence the composition of

coatings and the ability to work with products of complex shapes, the electrochemical method is becoming more and more popular. The method is based on the dependence of the solubility of CPP on the change in pH, which decreases with increasing pH. Using electrochemical processes during cathode polarization, it is possible to control the pH level at the cathode / electrolyte interface, since at that time the amount of water, proton discharge, and most importantly, the amount of dissolved oxygen on the cathode surface decreases. This in turn leads to the formation of hydroxyl ions and alkalization in the vicinity of the surface [10].

The deposition of calcium-phosphate coatings by electrochemical method is controlled by the nucleation mechanism as an initial stage. It has been proved that the thickness depends on the current density, because in places where the density of the structure is greater are surrounded by less dense, according to theories in places where the cathode current is higher, alkalinity increases, which favorably affects changes in the structure in height and width [10].

1.5 Sol-gel method

The Sol-gel method is based on the process of obtaining Sol, followed by its transformation into a gel, that is, into a colloidal system. Sol, in turn, is a system with a liquid, gaseous or dispersion medium, in the volume of which another phase can be located. The peculiarity of this method is that you can pre-set the properties of the resulting materials, based on colloidal processes. When chelated compounds and metal ions interact, oligomers are formed, which, when heated, turn into a gel, and after decomposition into an oxide powder. Using this method, you can get different types of products depending on the application, such as monoliths, porous products, fiber, coatings, etc. In our case, we are interested in coatings, because they have a high homogeneity and it is possible to obtain oxide coatings. One of the key factors for the interaction of bone tissue and the implant is the porosity of the surface within $>100\mu\text{m}$. The conducted work shows that calcium-phosphate coatings

obtained by this method give an increase in the rate of healing and healing, compared to implants without adding a calcium-phosphate layer. In this work, 2 methods were compared using morphometric data. Along the straight length of the bone ingrowth, the maximum area of contact between the implant and the bone, and the area of bone ingrowth on a porous surface. The obtained data show an increase of 1.5-2 times for calcium-phosphate coatings obtained by the Sol-gel method in comparison with non-coated implants, which is significant [11].

1.6 Methods based on laser technologies

The method is similar in principle to magnetron or plasma sputtering, so they are classified into one group - methods of physical deposition in the gas phase. The method is also based on interaction in vacuum with the surface of the target material, but with a high-energy laser pulse. During the interaction, ablation occurs from the target surface and the formation of different products, starting from electrons, ions, neutral particles, and various microparticles. The main advantage of the method is the ability to influence the crystal structure and cationic stoichiometry of the resulting coatings, which is sometimes impossible for other methods. Of course, the method allows you to modify the surface of metals making it more corrosion-resistant, resistant to mechanical loads, radiation and thermal effects from the environment.

One of the most successful applications of calcium-phosphate coatings is application to biomedical implants. First of all, they are aimed at increasing the bioactivity of the surface, which makes it possible to improve the fixation between the implant and the bone tissue.

The work performed on the formation of amorphous calcium-phosphate coatings with HAP and β -tricalcium phosphate during laser ablation with HAP as a target shows that the coating morphology consists of grain-like and teardrop-shaped particles. Coatings with a thickness from 0.17 nm to 1.5 microns were formed under different deposition modes. Films with a thickness of 350Nm already contained

HAP, while thicker ones included some amounts of α -tricalcium phosphate in addition to HAP. Adhesion changed with decreasing thickness for the worse [12].

1.7 Microarc oxidation

A method for forming coatings which is interesting for researchers and technologists is the microarc oxidation (MDO) method. Being relatively new in comparison with other methods, the method shows that it is possible to modify metals forming coatings for different areas easier and cheaper. A distinctive feature of the method is that it is possible to form coatings with sufficient adhesion, as well as the ability to cover products of complex shapes, such as 3D products. However, at the moment it is inferior to methods based on sputtering from a gas environment due to the fact that there is a probability of toxicity, since the work involves an electrolyte mainly consisting of different acids. Many factors affect the properties of the formed coatings, which is of particular interest to study in the modification of MDO. Due to the novelty of the method, there is no clearly proven description of the mechanism of film growth on the surface, but there are several theories that researchers refer to in explaining the results. Since the optimal selection of parameters at the beginning of the work is the most important stage, a lot of research is conducted to find patterns and correlations, the influence of the selected parameters on the properties of coatings. The main ones include: temperature, electrolyte composition, pulse frequency and duration, operating time, and the selection of the steel itself.

Table 1. Comparative table of modifying methods

| Method | Thickness, MKM | Advantages | Disadvantages |
|----------------------|----------------|--|---|
| Magnetron sputtering | 20-50 | High density and low porosity, ability to work at low temperatures | Long application time |
| Plasma sputtering | 50-100 | High speed of obtaining coatings | Damage to the structure due to high temperature, inability to work with |

| | | | |
|------------------------|-----------|--|--|
| | | | products of complex shapes |
| Electrochemical method | ≈10 | Possibility to introduce biological substances into the coating and work with complex products | Dependence of coating quality on the amount of hydrogen released |
| Sol-gel method | >100 | High homogeneity and ability to set properties in advance | Spatially disordered arrangement of particles by volume. |
| Laser technologies | 0,17-1,5 | Obtaining structures with high dispersion and a minimum zone of thermal influence, due to minimizing the thermal impact on the substrate | The appearance of internal stresses can lead to cracking |
| MAO | Up to 400 | High speed of formation and long service life of the electrolyte, working with products of complex shape, such as 3D. | Coatings can be toxic, depending on the composition of the electrolyte |

1.7.1 Basic concepts of the MDO process and its mechanism

MDO is based on the process of anodic oxidation or anodizing of metals. Currently, an unambiguous identified fact is that the anode oxide films consist of two layers. The first is a thin barrier layer directly adjacent to the metal substrate, the second is an outer porous layer.

There are no generally accepted theories about the regularity of growth of anode-oxide films. But the most obvious and popular is the physical-geometric model of Keller, according to which a barrier layer is formed on the metal surface in the active centers in the first seconds. From these embryos grow hemispherical lenticular microcells, which then coalesce into a solid barrier layer. In contact with the six surrounding areas, a hexagonal prism with a hemisphere at the base appears. Under the influence of local effects of electrolyte ions in the barrier layer, pores are formed (in the center of the cells), the number of which is inversely proportional to the voltage. In the pore, the thickness of the barrier layer decreases, and, as a result, the electric field strength increases, while the density of the ion current increases along with the rate of oxidation. However, as the temperature in the pore channel increases, which contributes to the etching of the pore, a dynamic equilibrium occurs, and the thickness of the barrier layer remains almost unchanged.

Research in the field of galvanoluminescence and sparks on the anode [13-16], made a great contribution to the development of o representations and systematization of the process. The essence of representations is that, if you continue with the anode forming Guntersville curves (Fig.3) in the high-voltage region, then areas 1 and 2, anodizing and spark discharge are followed by areas 3 and 4 of micro-blow and arc discharge.

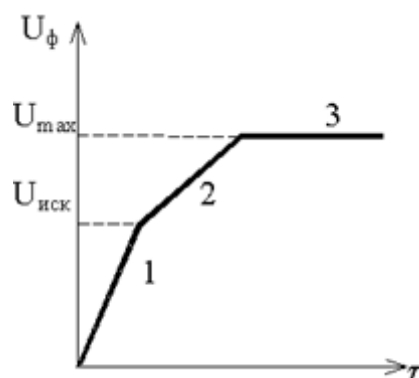


Figure 3. Voltage changing curve

The process of MDO, with complex character can be divided into several basic stages 1 – chemical interaction of the surface of the metal substrate and the electrolyte, 2 – electrochemical processes that occur before ignition of an electric discharge and in places where it is at the moment no, 3 – the appearance of sparks and the initial stages of luminescence, in other words the appearance of microarc discharges, and finally stage 4 – when the coating has already formed the transition from micro-arc discharges in arc mode. All stages are highly dependent on the voltage and each metal has its own transition value from one mode to another. If we take the first stage, it is the usual anodizing in aqueous solutions, where the electrolyte contacts the metal surface and with a natural oxide film, then a barrier layer is formed, according to the theories of lens-shaped cell growth. At this stage, due to the increase in electrical resistance of the film with a thickness of, with a decrease in the metal surface, a sharp rise in voltage occurs (Fig. 4). When a certain value of the film thickness is reached, spark discharges occur, parallel to this are the processes of electrochemical oxidation and loosening of the formed coating with sparks. When the thickness of the formed film is relatively thin (for aluminum 0.5-1 microns) due to the large heat sink, only spark discharges are observed, which with increasing thickness goes into microarc mode [17].

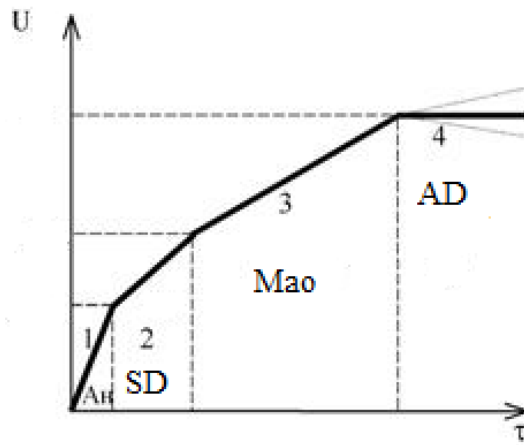


Figure 4. Full molding voltage curve at MDO

A common feature of all processes occurring in these areas is high-temperature transformations and transport of matter in the arc of an electric discharge between electrodes with ionic or electronic conductivity.

1.7.2 Properties and application of MDO coatings.

There are a number of factors that affect the properties of coatings, the main ones are:

the composition of the electrolyte, the base material and also the selection of formation modes. To assess the quality of the formed coatings look at the following characteristics:

- Microhardness;
- Adhesion;
- Corrosion resistance;
- Porosity;
- Resistance to wear.

Coatings obtained by the MDO method can reach 400 microns [18], which is significantly higher than that of traditional anodizing. The coatings also feature high corrosion resistance in aggressive environments, high adhesion and physical and mechanical properties. Depending on the purpose and conditions of future operation

of parts, the technology allows you to obtain coatings with a thickness of fractions to hundreds of micrometers, which have several characteristics in a complex.

These advantages make coatings popular in various applications [19]. They are usually used to increase the resistance of parts to various types of wear and friction, as well as to create decorative, biocompatible, bioadaptive, heat-protective, etc. coatings.

In recent years, MDO is increasingly used in medicine, and in particular, as a method that modifies various types of implants. MDO has proved to be effective for the formation of bio-coatings on the surface of titanium, and in some cases is already used for applying calcium-phosphate coatings on implants for various purposes.

The strength of the adhesive bond depends on the film thickness. Usually, the thinner the film, the higher the bond strength with the substrate. This is due to the determining influence of the substrate, which is more pronounced in thin films. High adhesive strength and thin coatings formed by the MDO method in the anodizing stage have high adhesive strength and can be used as coatings for cortical screws.

For bone implants, for which, first of all, high mechanical properties are important, the most optimal coating is TiO₂-a coating formed by the MDO method at the anodizing stage. Such coatings are characterized by high values of nanohardness and modulus of elasticity. In addition, the oxide layer will act as a protective layer, which is also bioinert.

High mechanical properties are also important for load-bearing intraosseous implants. Coatings formed by the MDO method in the oxidation stage are a porous structure that promotes active cell proliferation, while having sufficient adhesive strength. Such coatings are bioactive and are recommended for application to intraosseous implants.

1.7.3 Types of electrolytes and their influence.

Electrolytes are compounds and substances that have the ability to conduct an electric charge. Carriers are anions and cations, charged particles that remain in solution when molecules break down into ions. Depending on the purpose of the work, choose the appropriate electrolyte, because the effect of the solution composition is at the same level of importance with the substrate material. It is also important to control such nuances as the mixing process and the temperature of the electrolyte during the experiment.

All electrolytes for applying a specific type of coating are divided into the following groups [20]:

1. Simple - (so-called "acidic", not in the sense of pH, but due to the fact that these electrolytes contain acid in the form of a free acid residue, which is not a ligand for the deposited metal) sulfate, chloride, fluoride, nitrate, chlorosulfone, fluoroborate, silicofluoride, alkaline (not in the sense of pH, but due to the presence of free alkali in the electrolyte) phosphate, etc.

2. Complex – ammonia, trilonate, oxalate, citrate, acetate, urotropin, salicylate, glycolic, alkaline (not in the sense of the pH value, but due to the presence in the electrolyte of an alkali that forms hydroxocomplexes with ions of the deposited metal - zinc in the case of galvanizing, stannate and stannite in the case of tinning, etc.), pyrophosphate, cyanide, Ethylenediamine, etc.

Within each group, the electrolytes are divided:

- By name of the additive
- By the technological basis
- By the basis of destination
- By other surface treatment features.

Influence of the electrolyte composition

The composition of the electrolyte for MDO will primarily depend on the alloy composition of the coated gate metal, also depending on the purpose of

application of the formed coating, whether it is corrosion protection, electrical insulation ability, etc.

One of the criteria for selecting the ratio of electrolyte components can be to minimize the ignition time of the MDR at a certain current density. Discharge ignition is a very important point in MDO, since in parallel with the formation of a barrier AOP, it is dissolved and the release of hydrated products of its electrochemical dissolution on the surface of the oxidized metal, which can prevent discharge ignition or leave inherited defects in the MDO coating. If there are several optimal areas in terms of minimizing the ignition time, the choice is determined by the desired coating properties.

1.7.4 Influence of discharge formation parameters on the properties of coatings obtained by the MDO method

The MDO process is performed under the same conditions as anodizing, the difference is in the shape and amplitude of the applied voltage during the coating formation. The MDO process occurs at a high voltage of the order of 200-700 V, which can initiate a dielectric microarc breakdown on the metal surface [22]. Discharges formed during the breakdown process cause local melting of the substrate material and high-temperature interaction of the substrate metal and the electrolyte by solidification, followed by solidification and precipitation. Based on this, by controlling the parameters of the pulse voltage (amplitude, frequency, duration) applied to the sample, it is possible to regulate the structure and properties of MDO coatings [23].

The duration and conditions of the MDO discharge do not allow a direct physical and chemical analysis of the processes occurring in the channels of dielectric breakdown. As a result, there is no consensus on the mechanism of growth and the influence of discharge formation parameters on the properties of MDO coatings [22].

The frequency and duration of pulses are important parameters in the formation of MDO coatings. There are many studies [21-24] in which the frequency is related to the fill coefficient, resulting in no clear separation of the influence of frequency and the influence of pulse duration on the properties of coatings. It is also worth taking into account the data indicated in [25], that there are two types of discharges in the formation of MDO coverage. The first type – high-intensity, which occurs at a pulse duration of ≥ 100 MS, allows the formation of porous coatings. The second type-low-intensity, which occurs when the pulse duration is less than 100 MS, allows forming dense coatings.

These factors indicate that the influence of frequency on the properties and structure of MDO coatings is not fully resolved. For industrial applications, a more systematic approach is required to study the influence of MDO parameters on the properties of coatings. Thus, the purpose of this work was to study the influence of frequency at different pulse durations on the properties and structure of calcium-phosphate coatings formed by the MDO method.