

ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЛАВОВ КХС РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ВЫПУСКА В ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ СТОМАТОЛОГИИ

Современное развитие стоматологии позволяет провести зубное протезирование с использованием последних достижений науки и техники. Особенно быстрыми темпами идет развитие CAD –CAM технологий и безметалловой керамики. Литературные данные свидетельствуют, что у подавляющего большинства населения России в возрасте старше 50 лет в полости рта присутствуют сплавы металла в виде ортопедических конструкций и имплантатов. Основными сплавами, используемыми в ортопедической стоматологии являются: нержавеющие, кобальтохромовые, никель-хромовые, кобальто-хром-молибденовые сплавы. Сплавы отличаются друг от друга соотношением входящих в их состав легирующих элементов, таких как хром, молибден, марганец, кремний, углерод и других, улучшающих свойства сплавов, например, прочность, литейные характеристики, коррозионную стойкость [1, 2, 5, 6].

Особенно широко в современных цельнолитых конструкциях применяются кобальто-хромовые сплавы. Данные сплавы изначально применялись в общей ортопедии для эндопротезирования крупных суставов и отсюда пришли в зубное протезирование.

В ортопедической стоматологии, кобальтохромовый сплав используется с 1933 года, благодаря невысокой стоимости он послужил альтернативой золотосодержащим сплавам при изготовлении каркасов дуговых протезов. Такие параметры, как биосовместимость и коррозионная стойкость, у кобальто-хромовых и золотосодержащих сплавов схожи. В отношении таких свойств как, модуль упругости, термическая стойкость, низкий удельный вес, основные сплавы оказываются более стойкими.

Кобальто-хромовые сплавы, рекомендуются, прежде всего для изготовления мостовидных протезов и каркасов дуговых протезов, что связано с их отличными механическими свойствами.



Жолудев С.Е.
заслуженный врач РФ,
д.м.н., профессор,
зав. кафедрой
ортопедической
стоматологии
ГБОУ ВПО УГМУ,
ortoped_stom@mail.ru



Семенчишина В.С.
заочный аспирант
кафедры
ортопедической
стоматологии
ГБОУ ВПО УГМУ
г. Екатеринбург



Ермаков А.В.
к.т.н., генеральный
директор
ЗАО «Уралинтех»
г. Екатеринбург

Резюме

В статье с помощью химических, электрохимических методов исследований доказана эффективность применения кобальто-хромового сплава в заготовках в виде гранул.

Ключевые слова: кобальто-хромовый сплав, гранулы, прутки, электрохимические исследования, гальваноз.

RATIONALE USING COBALT-CHROMIUM ALLOY VARIOUS FORMULATIONS IN PROSTHETIC DENTISTRY

Zholudev S.E., Semenchishina V.S., Ermakov A.V.,
Elistratova E.N., Dokashenko S.I.

Ортопедические конструкции с опорой на имплантаты, изготовленные из кобальто-хромового сплава и облицованные керамической массой демонстрируют сопоставимый клинический эффект с золотыми конструкциями (тип золота 3).

В мировой практике, производство заготовок сплава металлов предназначенных для изготовление ортопедических конструкций происходит при помощи плавки соответствующих шихтовых материалов методом открытой выплавки, в вакуумно-индукционной печи или индукционной печи

Елистратова Е.Н.

Инженер-исследователь
 ЗАО «Уралинтех»,
 г. Екатеринбург,
 science-uit@pm-ural.com

Докашенко С.И.

к.х.н., с.н.с. института
 высокотемпературной
 электрохимии УрО РАН,
 г. Екатеринбург

The summary

The article by chemical, electrochemical methods research proved the effectiveness of cobalt - chromium alloy billets in the form of pellets.

Keywords: cobalt-chromium alloy, pellets, rods, electrochemical studies, galvanosis.

в атмосфере инертного газа, после чего происходит разливка сплава. Химический состав металлического сплава для изготовления ортопедических конструкций, его рецептура и способ производства имеет большое значение для качества будущей зубопротезной конструкции. Так, при способе производства в печи открытого типа и разливе сплава по методу Кронинга, сплав имеет значительные загрязнения поверхности, некачественный и с большими отклонениями от нормы.

Существует несколько способов разливки сплава металлов для получения заготовок, так при непосредственной отливке в атмосфере воздуха в формы, получают заготовки в виде маленьких слитков 7-10 г. Такие заготовки имеют литейные дефекты и повышенное содержание газов. Аналогичные дефекты присутствуют у заготовок изготовленных методом при котором, жидкий металл отсасывают в кварцевые или металлические трубки, затем стержни режут на мерные длины, получая заготовки сплава металла в виде прутков. Данный метод, является на сегодняшний день, наиболее распространённым.

Немецкая фирма «Dentagum» использует технологию непрерывной разливки стоматологических сплавов в трубки, имеющие диаметр 9 мм. Металл варится в вакууме, после чего переливается в другой тигель, который находится также в вакуумной среде и из него постепенно про-

ходит вытяжка расплава в прут со скоростью 1,5-2,5 м/мин. После застывание стержни режут на мерные длины, галтуют и клеймят [4].

Встречаются заготовки в форме литых колец диаметром 20 мм и толщиной 5-6 мм (фирма «Linvas»), считается что такая форма наиболее подходит для плавки в индукционных печах.

Значительно реже встречается технология при которой, литейные заготовки изготавливают методом разливки жидкого металла в какую-либо жидкость, в итоге заготовки получаются в виде гранул. Так, ОАО НПК «Суперметалл» (Россия), выпускает сплав «Плагодент», ЗАО «УралИнТех» (Россия) выпускает «ВитИрий-С» – кобальто-хромовый сплав марки КХС, «ВитИрий-Н», заготовки выполнены в виде гранул [2, 6, 7].

Согласно данным многочисленных исследований, осложнения, возникающие вследствие протезирования ортопедическими, в частности, изготовленными из сплавов металлов конструкциями, достаточно распространены [1-4, 6].

Более 65% проявлений непереносимости на стоматологические материалы определяются широко применяемыми в стоматологии никель – хромовых сплавов, особенно нержавеющей сталей. Существует мнение, что гальванические токи возникают в результате нарушения технологии изготовления протезов, приводящего к коррозии сплавов. Продукты коррозии (железо, медь, марганец, хром и др.) поступают в полость рта, накапливаются в слюне, биологических жидкостях и тканях организма [2, 3, 6, 7]. На электрохимическую стабильность поверхности сплава влияет ее механическая обработка. Обработка борами, пескоструйная обработка, тщательная механическая полировка металлических поверхностей зубных протезов могут влиять на такие процессы, как депассивация поверхностей и способствовать развитию явлений гальванизма. Большое значение имеют соблюдение режима плавки, добавление литников. Несоответствие стандарту структуры сплава из-за наличия микропримесей, несоответствия стандарту по элементному составу, из-за остаточных напряжений, возникших в результате неравномерного нагрева и (или) охлаждения. В таких ситуациях частота явлений непереносимости по данным литературы составляет более 10% [4, 5].

Цель работы

Сравнить основные свойства сплавов типа КХС на кобальт хромовой основах при их выпуске в виде литых прутковых заготовок Ø 12 мм и гранул Ø 2-6 мм и обосновать клиническое применение наиболее оптимальной формы выпуска заготовок сплавов.

КОБАЛЬТ-ХРОМОВЫЕ ДИСКИ ДЛЯ CAD/CAM СИСТЕМ

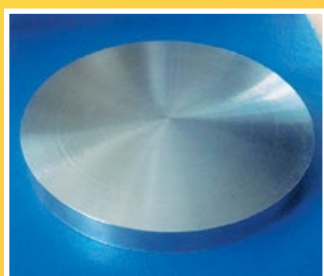
Предприятие ЗАО «УРАЛИНТЕХ» предлагает стоматологический кобальто-хромовый сплав (КХС) в виде дисков, предназначенных для вытачивания цельнометаллических мостов по технологии CAD/CAM



Металлический каркас изготовлен в Зуботехнической студии ВиК (г. Екатеринбург)



Вакуумная установка INDUTHERM



Диск из КХС Ø 98,3×10 мм
производства
ЗАО «УРАЛИНТЕХ»

ПРОИЗВОДСТВО

Данный сплав получен методом индукционной плавки на современной вакуумной установке Indutherm производства Германии.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДИСКА ИЗ КХС

Co, Cr, Mo – основа, Mn, Si, Fe, Nb – ост.

ТВЕРДОСТЬ ДИСКА

От 280 до 350 HV 10/30

ВЫПУСКАЮТСЯ ПО ТУ 9391-025-72386442-2009

Заготовки могут быть изготовлены любого размера в зависимости от требований заказчика:
диаметр: (98÷100) мм.
толщина: (8÷25) мм.

ЗАО «УРАЛИНТЕХ» является единственным отечественным производителем данной продукции.

Разработка технологии выпуска дисков проводилась совместно с кафедрой ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

Диски из КХС производства ЗАО «УРАЛИНТЕХ» успешно испытаны во фрезерных центрах Екатеринбурга (ООО Витал-ЕВВ, Зуботехническая лаборатория ВиК), Москвы, Санкт-Петербурга и Германии.

Многолетний опыт и ряд проведенных исследований позволяют подобрать состав стоматологических сплавов с учетом различных требований.



ЗАО «Уральские Инновационные Технологии»

620017, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 18

Контактные телефоны: 8 (343) 380-02-36, 8 (343) 380-02-32

эл. почта: office@pm-ural.com, ptv@pm-ural.com

Материал и методы

При получении традиционных заготовок для литья сплавов типа КХС в виде прутков основные технологические этапы состояли из таких как: плавка, пескоструйная обработка, галтовка и резка прутков на мерные части. При резке, происходит значительное механическое воздействие на конструкционные сплавы. При получении гранул размерами 2-20 мм технологический процесс

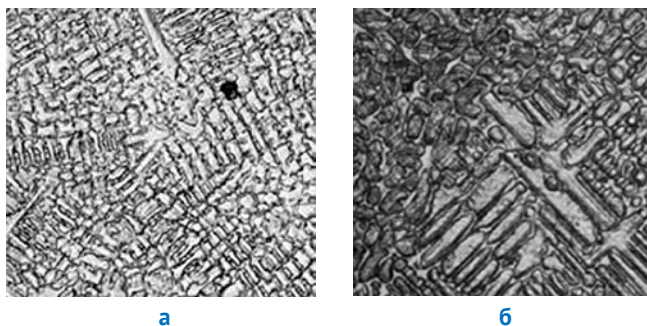


Рис. 1. Структура прутка КХС Ø = 12 мм, ув. x 100
а) после изготовления; б) после отливки из заготовки каркаса протеза

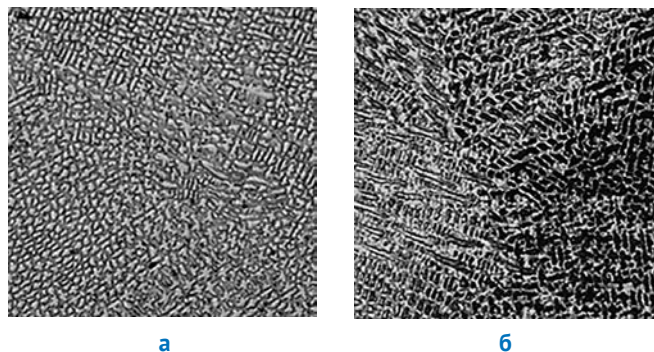
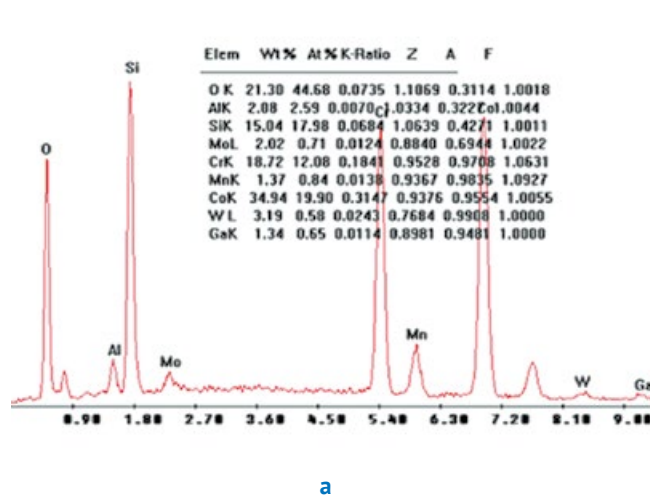


Рис. 2. Структура гранулы КХС Ø = 6 мм, ув. x 100
а) после изготовления; б) после отливки из заготовки каркаса



сокращен до двух основных операций: плавка и галтовка гранул.

Для исследования структуры литых полуфабрикатов использовали металлографические исследования: макро и микроскопические методы анализа в соответствии с принятыми стандартами. Методами циклической вольтамперометрии и снятия поляризационных кривых была изучена коррозионная стойкость электродов из сплава КХС, имеющих разную форму и разный тип поверхности.

Как видно на представленных рисунках, наибольшие изменения структуры сплава происходят при использовании полуфабриката в виде прутка.

Наибольшее включение неоднородностей: оксидов сложного строения, сульфидов отмечается в заготовках в виде прутков.

Результаты исследований

Результаты наших исследований мы свели в таблицу, приведенную ниже (см. табл. 1).

Исследования циклической вольтамперометрии и снятия поляризационных кривых проводили в стандартной электрохимической ячейке по трехэлектродной схеме подключения. В качестве рабочего электрода использовали исследуемые образцы, площадь контакта рабочего электрода с электролитом составляла не более 1,2 см². Остальная поверхность образца закрывалась от контакта с раствором при помощи изолирующего материала. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный, вспомогательный электрод – платиновая пластина шириной 3 см и длиной около 10 см, свернутая кольцом; рабочий электрод находился коаксиально внутри кольца. Благодаря большой площади вспомогательного электрода его поляризация была минимальна, поэтому все

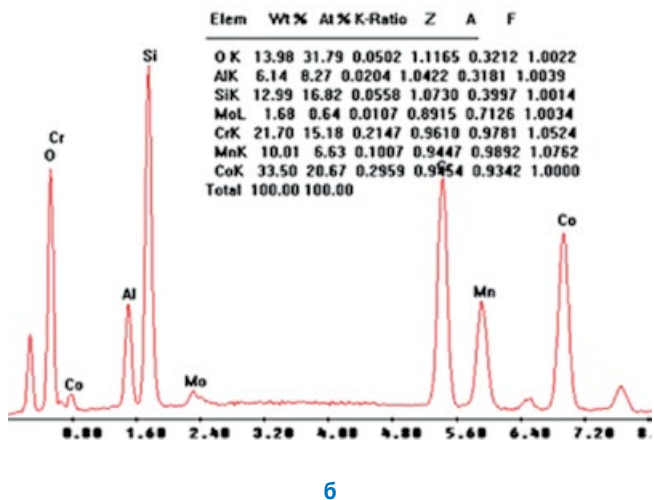


Рис. 3. Результаты химико-спектрального анализа полуфабрикатов: а) прутка кхс, б) гранулы кхс

процессы, происходящие в ячейке, можно было связывать только с рабочим электродом. Коаксиальное расположение рабочего электрода в ячейке позволяло свести к минимуму ошибки, связанные с неоднородностью электрического поля, вносимые в результаты измерений при быстрых развертках потенциала и в переменноточковых исследованиях.

Измерения проводились с помощью потенциостата-гальваностата Parstat 2273. Прибор позволял проводить измерения в постоянноточковом режиме, снимать циклические вольт-амперные кривые, поляризационные кривые в широком интервале потенциалов и токов вплоть до 2 А. Приведенные в статье величины потенциалов указаны относительно насыщенного хлорсеребряного электрода (+0,200 В относительно нормального водородного электрода).

Каждый образец исследовался в двух растворах, имитирующих слюну с, соответственно, слабокислой и слабощелочной рН: 1. Раствор №1, рН=6,0 (Лебеденко И.Ю., Титов Ю.Ф., Аниси-

мова С.В.) [7], 2. Раствор № 2, рН=7,5 (Corso P.P., German R.M., Simmons H.D.) [8].

Измерения проводились на пяти типах образцов (электродов) из сплава КХС (производства ЗАО УРАЛИНТЕХ) (рис. 4):

1. Умеренно окисленный торцовый срез цилиндра, полученного при выплавке;
2. Сильно окисленный параллелепипед, вырезанный из цилиндра после выплавки;
3. Такой же параллелепипед, отшлифованный для удаления оксидного слоя;
4. Зеркально блестящие гранулы;
5. Те же гранулы с заново отшлифованной на тонкой наждачной бумаге поверхностью.

Для каждого образца проводилось от трех до пяти параллелей измерений до получения надежно воспроизводимых результатов.

Поскольку поляризация проводилась не в растворах собственных солей металлов, входящих в состав рабочего электрода, а в сложных, многокомпонентных электролитах, не содержащих ионов

Таблица 1

Сравнительная характеристика свойств сплавов на кобальто-хромовой основе КХС при их выпуске в виде литых прутковых заготовок Ø 12 мм и гранул Ø 2-6 мм.

№ п/п	Показатели технологии экономики и качества	Прутки	Гранулы
ПРОИЗВОДИТЕЛЬ			
1	Сокращение технологического цикла производства	Плавка Пескоструйная обработка Галтовка Резка прутков на мерные части	Плавка Галтовка
2	Повышение выхода годного (ВГ) и уменьшение потерь металла (ПМ)	ВГ=50-55% ПМ=20%	ВГ=90-95% ПМ=1,5%
3	Технико-экономические результаты		Сокращение трудозатрат, экономия электроэнергии, металла и вспомогательных материалов. Ускорение сроков выполнения заказов за счет уменьшения времени производственного цикла.
ПОТРЕБИТЕЛЬ			
4	Удобная дозировка при компановке шихты	Вес прутковой заготовки Ø 12 мм – 12,0-15,0 г	Вес гранулы Ø 2,0-6,0 мм – 0,1-0,6 г
5	Быстрый и равномерный прогрев заготовок. Отсутствие перегрева	Время плавки 50 г КХС – 191 секунд. Неоднородный прогрев крупных заготовок	Время плавки 50 г КХС – 102 секунд
6	Технико-экономические результаты		Сокращение времени плавки трудозатрат, потерь металла, электричества
КАЧЕСТВО МЕТАЛЛА (СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА)			
7	Дисперсность дендритной структуры	Среднее расстояние между осями дендритов – 24 мкм	Среднее расстояние между осями дендритов – 13 мкм
8	Ликвационная неоднородность	ΔМо= ± 5,2% ΔCr= ± 3,1%	ΔМо= ± 1,5% ΔCr= ± 0,9%
9	Количество неметаллических включений	11 на единицу площади	5 на единицу площади
10	Угар, %	0,24	0,16

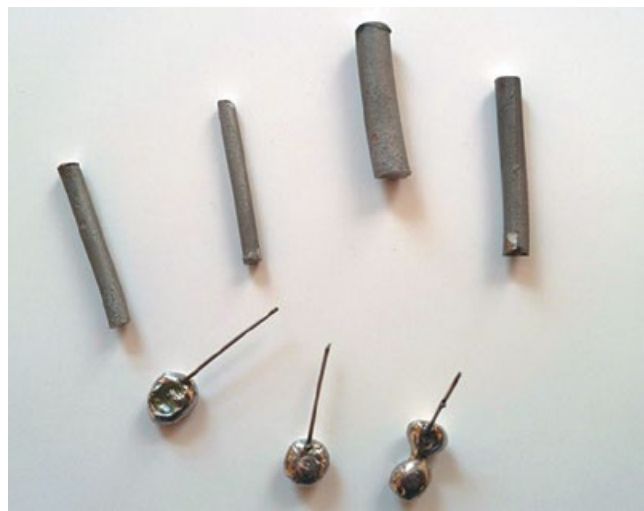


Рис. 4. Фото исследуемых образцов сплава КХС

этих металлов, измеряемый потенциал характеризовал равенство суммарных скоростей всех протекающих катодных и анодных реакций. Его величина зависит не только от состава сплава электрода, но также от состава и концентрации электролита, от других внешних условий. Такой потенциал называют стационарным или компромиссным. Тем не менее, сравнение полученных значений потенциала для разных образцов было возможно, благодаря

строгому соблюдению единых условий эксперимента, и с этой оговоркой его можно рассматривать как потенциал коррозии (рис. 5).

Установление стационарного потенциала каждого образца требовало от 24 до 48 часов. За это время значение потенциала смещалось в среднем на величину порядка 200 мВ в положительную сторону. Вид кривой изменения стационарного потенциала от времени не зависел от типа образца. В среднем стационарные потенциалы в растворе № 2 оказываются на 100-150 мВ положительнее аналогичных в растворе №1, что свидетельствует о большей устойчивости исследованных материалов к щелочной среде по сравнению с кислотой. При этом, в обоих растворах наблюдается общая закономерность: самый положительный стационарный потенциал у электродов из зеркально блестящих гранул плавки 789 и их же, заново отшлифованных (типы электродов 4 и 5). Промежуточное положение занимают электроды с умеренно окисленной поверхностью (типы образцов 1 и 2), а наиболее отрицательный стационарный потенциал показывают электроды с очищенной от оксидного слоя поверхностью (тип образца 3). Это позволяет качественно оценить коррозионную устойчивость гранулированных электродов (типы образцов 4 и 5) даже при снятом оксидном слое

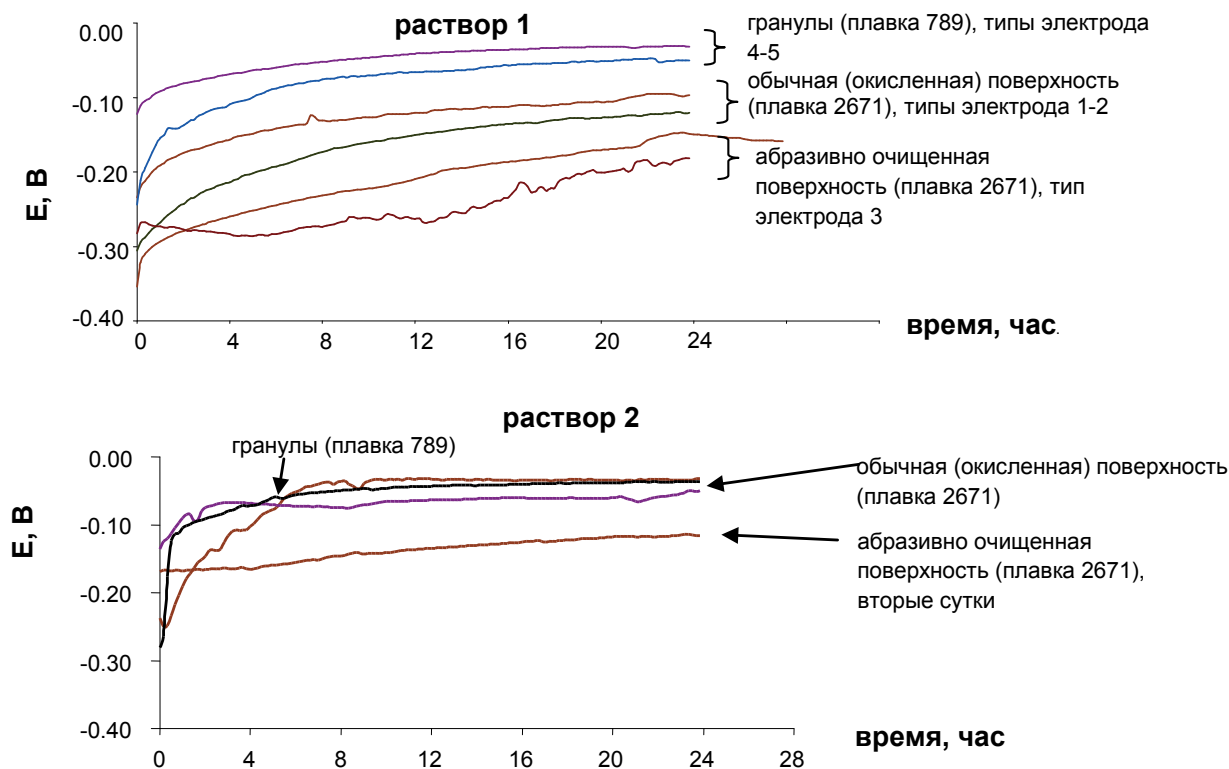


Рис. 5. Зависимость стационарного потенциала от времени выдержки

как сравнительно более высокую по сравнению с прутковыми, особенно в кислой среде, где потенциалы гранулированных электродов оказываются в среднем на 100 мВ положительнее потенциалов электродов в форме прутков.

Поляризационные кривые со скоростью развертки 0,5 мВ/с показывают первый пик тока в области +0,65 В (в масштабе рис. 5 незаметен, выделение хлора), затем второй пик при 1,0 В (выделение кислорода), после которого плотность тока начинает линейно возрастать с увеличением поляризации (рис. 6.)

Положительнее 1,0 В величины плотности тока при одних и тех же потенциалах всегда выше в растворе № 1, чем в № 2. Самая низкая плотность тока при больших анодных поляризациях наблюдалась у образцов типа 3 (образцы со снятым оксидным слоем), промежуточные величины – у равномерно окисленных образцов (типы 1–2) и, наконец, максимальные плотности тока – у образцов из гранул плавки 789 (типы электродов 4–5).

Вертикальные участки (области пассивации) на кривой зависимости плотности тока от потенциала отсутствовали, что позволяет сделать вывод о том, что в использованных растворах электролитов монотонное возрастание тока во всем интервале анодной поляризации лимитируется диффузией кислород-содержащих ионов к поверхности, несмотря на медленную (0,5 мВ/с) развертку потенциала. Анодного растворения образцов

не наблюдалось, т. е. все электроды работали как кислородные [9].

Проведенные нами исследования показали, что наиболее устойчивыми к коррозии в условиях, имитирующих полость рта (изменение pH ротовой жидкости в кислую и щелочную стороны) оказалась форма выпуска сплава КХС в виде гранул. Использование гранул в качестве заготовок для литья сплава КХС является профилактической мерой развития явлений гальванизма и других реакций, именуемых в клинике как явления непереносимости металлических включений. Нами, на протяжении более двух лет успешно используется КХС именно в данной форме выпуска. За это время изготовлено более 3000 единиц. Ни у одного из пациентов нами не выявлено жалоб на явления гальванизма или аллергических реакций. В качестве доказательства клинической эффективности применения сплава КХС ЗАО УралИнТех в форме выпуска в виде гранул ниже продемонстрированы фото конструкций пациентки М, которой ранее изготавливались аналогичные одиночные металлокерамические коронки, но отмечались воспалительные явления и были признаки гальваноза полости рта (разница электрических потенциалов, определенная с помощью прибора Ионмер ЭВ-74 составила 150 мВ). Повторное протезирование из металла в гранулированных заготовках показало электрических потенциалов всего в 30 мВ при полном отсутствии жалоб и изменений слизистой оболочки полости рта.

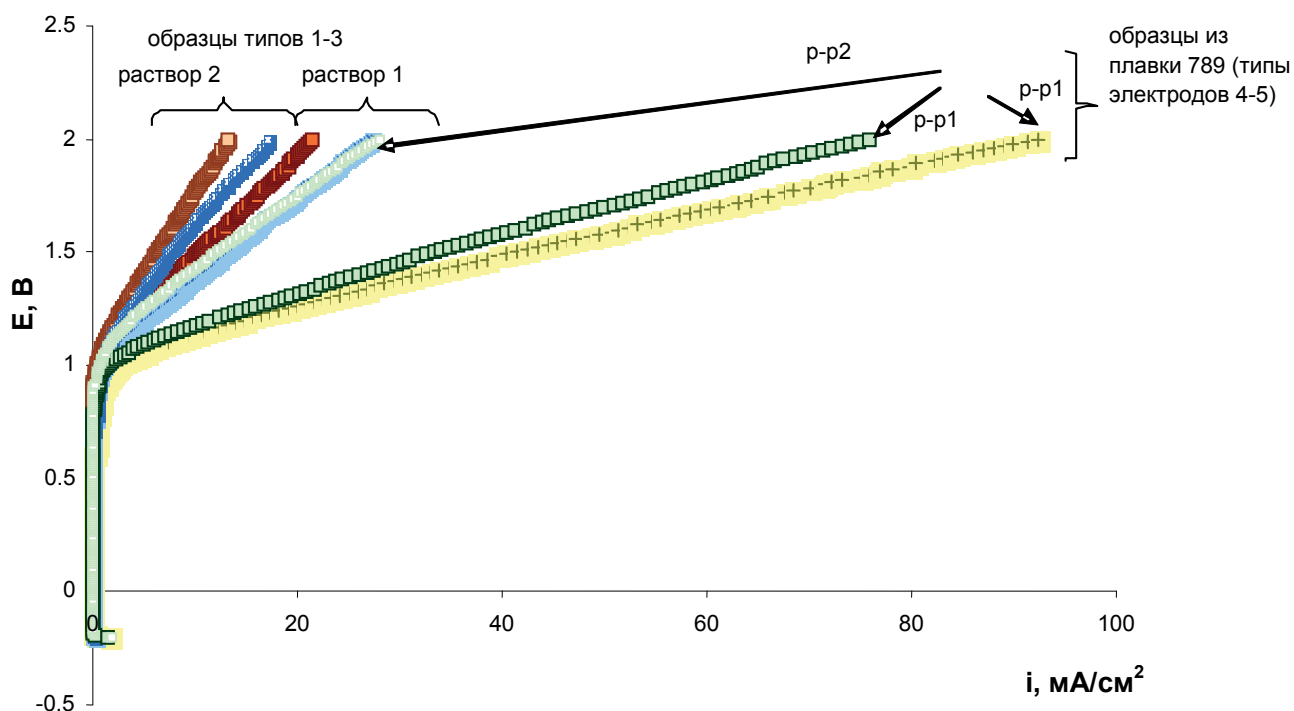


Рис. 6. Линейная анодная поляризация 0,5 мВ/с



Рис. 7. Металлокерамические коронки, изготовленные из заготовок в виде гранул



а



б

Рис. 8. Пациентка М. 35 лет,
а) вид в прямой,
б) вид в боковой проекции

Выводы:

1. Наши исследования показали очевидные преимущества сплава КХС, выпускаемого в виде гранулированных заготовок перед традиционной формой выпуска сплава в виде прутков.

2. Производителям стоматологических сплавов следует шире использовать выпуск заготовок для литья в виде гранул.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гожая Л.Д.** Заболевания слизистой оболочки полости рта, обусловленные материалами зубных протезов (этиология, патогенез, диагностика, лечение, профилактика). Автореф. ... дис. ... докт. мед. наук. - Москва, 2001. - 42с.
2. **Дубова Л.В.** Иммуномодулирующее действие стоматологических материалов: Автореф. ... дис. ... докт. мед. наук. - Москва, 2010. - 44с.
3. **Жолудев С.Е.** Совершенствование формы выпуска заготовок сплава КХС для профилактики явлений непереносимости и гальванозов/ Жолудев С.Е., Семенчишина В.С., Назаров У.К.// Уральский медицинский журнал. - 2011. - № 5. - С.81-83.
4. **Жолудев С.Е., Семенчишина В.С., Докашенко С.И., Кириллова Е.В., Ермаков А.В., Елистратова Е.Н.** Обоснование с помощью электрохимического исследования применения в практике гранулированной формы заготовок сплава КХС// Уральский медицинский журнал. 2013. Том 110 - № 5. - С. 51-56.
5. **Лебедев К.А., Митронин А.В., Понякина И.Д.** Непереносимость зубопротезных материалов. - М.: Либроком. - 2010. - 208 с.
6. **Маренкова М.Л.** Влияние нержавеющей стали и серебряного припоя пср-37 на ферментативную активность микрофлоры полости рта / М.Л. Маренкова, С.Е. Жолудев, В.С. Семенчишина //Проблемы стоматологии. - 2010. - № 4. - С. 30-35.
7. **Лебеденко И.Ю., Титов Ю.Ф., Анисимова С.В.** Исследования поступления в слюну человека из стоматологических сплавов //Гигиена и санитария. - 1988. - №6. - С. 77-78.
8. **Corso P.P., German R.M., Simmons H.D.** Tarnish evaluation of gold based dental alloys // J. Dent: Res. - 1985. - Vol. 64, N 5. - P. 848-853.
9. ASTM Standard G102 - 89, 2010, «Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements», ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010, DOI: 10.1520/G0102-89R10, www.astm.org.