

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

СЕВЕРИНА СВІТЛАНА МИКОЛАЇВНА



УДК: 669.017:621.785:616.314-76/-77

**РОЗРОБКА СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ ДЛЯ
ОРТОПЕДИЧНОЇ СТОМАТОЛОГІЇ З ПІДВИЩЕНОЮ ТОЛЕРАНТНІСТЮ
ОРГАНІЗМУ ДО НИХ ТА МЕТОДІВ ЇХ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ**

Спеціальність 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України.

Науковий керівник:

Лауреат державної премії СРСР та державних премій УРСР, член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор

Ошкадьоров Станіслав Петрович, Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, завідувач відділу фізики швидкісного термоміцнення сплавів.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Сміян Олег Дмитрович, Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, провідний науковий співробітник відділу фізико-хімічних досліджень матеріалів.

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Шипицин Сергій Якович, Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, завідувач відділу дисперсійного зміцнення сплавів.

Захист відбудеться “ 11 ” червня 2013 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 26.002.12 Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” за адресою: 03056, м. Київ – 56, проспект Перемоги, 37, корп. 9, ауд. 203.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці імені Г.І. Денисенка Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” за адресою: 03056, м. Київ – 56, проспект Перемоги, 37.

Автореферат розіслано “ 26 ” квітня 2013 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради К 26.002.12
кандидат технічних наук, доцент



Л.М. Сиропоршнев

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток медичного матеріалознавства тісно пов'язаний з потребами стоматології по створенню широкої номенклатури вітчизняних сплавів для зубного протезування. Основними вимогами до них є не тільки високі фізико-механічні, але й медико-біологічні властивості. На сьогодні це досягається вибором оптимальних систем легування і технологічних схем термічної та механічної обробки сплавів. З огляду на те, що метали й сплави для виготовлення непокритих керамікою дентальних конструкцій можуть бути джерелами екзогенного надходження металів у організм і викликати негативні наслідки при тривалому перебуванні в ньому, виникла необхідність оптимізації легування сплавів медичного призначення. Насамперед, вони повинні передбачати відсутність легуючих елементів, які можуть викликати алергійні реакції та сприяти розвитку різних захворювань. Значний вклад у вирішення цієї проблеми внесли відомі стоматологи-ортопеди України, зокрема, професори В.П. Неспрядько, О.В. Павленко та член-кореспондент НАМН України К.М. Косенко.

Такі властивості ливарних сплавів для ортопедичної стоматології як рідкоплинність, мінімальний інтервал кристалізації, твердість і міцність можуть бути забезпечені легуванням, з урахуванням вимог мікроелементології. Відповідно до них кількість кожного легуючого металу не повинна перевищувати рівень гранично припустимої концентрації, не шкідливої для здоров'я людини. Крім того, ліквідаційна хімічна неоднорідність, яка притаманна литим складнолегованим сплавам, призводить до виникнення гальванозу, корозії металу у фізіологічних розчинах і тканинах організму.

Отже, суть проблеми полягає у забезпеченні високої толерантності організму до сплавів, яка зводиться до необхідності легування нетоксичними елементами у межах концентрацій, що не перевищують гранично припустимий вміст та наступної поверхнево-термічної обробки для усунення концентраційної неоднорідності.

Сплави, які використовуються в ортопедичній стоматології, перш за все повинні мати високу міцність та корозійну стійкість. Цим вимогам відповідають сплави з твердорозчинним та дисперсним зміцненням. До класу останніх слід віднести системи з евтектичним фазовим перетворенням, де одна з фаз є більш міцною і забезпечує, таким чином, необхідний рівень зміцнення.

Однією з базових систем, яка у значній мірі відповідає поставленим вище вимогам, враховуючи світовий досвід створення корозійностійких сплавів, є система Ni-Cr. Вона характеризується значною розчинністю хрому в нікелі, що забезпечує твердорозчинне зміцнення і високу корозійну стійкість, та наявністю евтектики з твердих розчинів нікелю та хрому.

Представлена кваліфікаційна робота спрямована на вирішення питань, пов'язаних зі створенням вітчизняних стоматологічних сплавів з покращеними медико-технічними характеристиками та технологічних прийомів термічної обробки з метою усунення гальванозу і підвищення корозійної стійкості сплавів у середовищі ротової порожнини.

Все вище сказане визначає актуальність досліджень впливу хімічного та фазового складів складнолегованих сплавів на нікель-хромовій основі на корозійні, ливарні та термічні властивості.

Зв'язок дисертації з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у відділі фізики швидкісного термозміцнення сплавів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України у рамках наукових тем: “Створення ливарних сплавів, які підлягають деформації для ортопедичної стоматології та військової стоматології, і відповідають вимогам сучасних лікувальних технологій” (№ держ. реєстр. 0197U003457, 1997 – 2000 рр.); “Розробка та дослідження ливарних сплавів і сплавів, що деформуються, на основі нікелю та кобальту для використання в медицині” (№ держ. реєстр. 0197U004369); “Дослідження впливу термічної обробки, холодної пластичної деформації та покриття поверхні на фізичні та медико-технічні властивості сталей та сплавів для імплантантів” (№ держ. реєстр. 0107U000078, 2007 – 2011 рр.). У процесі виконання зазначених робіт здобувачка брала безпосередню активну участь у розробці планів досліджень, підготовці та проведенні експериментів, обробці отриманих результатів, обґрунтуванні та формуванні висновків, написанні статей і тез доповідей.

Проведені дослідження та рівень розробок узгоджуються з розпорядженням Кабінету Міністрів України від 21 березня 2007 року № 102-р “Про схвалення Концепції Державної програми розвитку виробництва медичної техніки на 2008 – 2012 роки”.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи: на підставі встановлених закономірностей впливу хімічного складу на структурний стан, фізико-хімічні та фізико-механічні властивості сплавів на основі нікелю у межах легуючого комплексу Ni-Cr-X (X = Mo, W, Nb, Ti, Fe, Al, Si) розробити вітчизняні сплави на нікелевій основі для ортопедичної стоматології, які за властивостями не поступаються закордонним аналогам, а також обґрунтувати можливості покращення їх характеристик, що забезпечують високу якість поверхні виробів для ортопедичної стоматології.

Для досягнення цієї мети сформульовані та вирішені наступні **завдання дослідження**:

1. Обґрунтувати необхідність розробки сплавів на основі системи Ni-Cr з твердорозчинним та дисперсним зміцненням для ортопедичної стоматології.
2. На підставі результатів аналізу термограм кристалізації сплавів, визначити сплави, які можна рекомендувати для виготовлення зубних протезів, що не потребують покриття керамікою та такі, які можуть використовуватися для виготовлення металокерамічних протезів відповідно до медико-технічних вимог МОЗ України.

3. Базуючись на діаграмах стану подвійних систем, розробити математичну модель впливу хімічного складу сплавів на структуру, фазові стани та такі важливі фізико-хімічні властивості, як температура плавлення та інтервал кристалізації. Визначити термофізичні властивості (КТР) у відповідності до умов прецизійного лиття та сумісності з керамічними покриттями.
4. Обґрунтувати необхідність скануючої лазерної обробки поверхні литих протезів з гетерофазних сплавів на основі нікелю та дослідити її вплив на структуру та властивості поверхні металу.
5. Розробити економічно доступні нові вітчизняні сплави на основі Ni-Cr для ортопедичної стоматології.

Об'єкт дослідження: Складнолеговані сплави на основі системи Ni-Cr, призначені для використання у галузі ортопедичної стоматології.

Предмет дослідження: Структура та фазовий склад, ливарні, фізико-механічні, корозійні властивості сплавів на основі системи Ni-Cr у масивному стані та після скануючої лазерної обробки поверхні.

Методи дослідження. Відповідно до поставлених завдань було використано такі методи дослідження: світлова мікроскопія, локальний рентгеноспектральний аналіз, рентгенівський фазовий аналіз, трансмісійна електронна мікроскопія, вимірювання твердості методом Віккерса та склерометрії, диференційний термічний аналіз, дилатометрія, корозійні випробування потенціостатичним методом.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше розроблено методику оцінки впливу легуючих елементів на температури плавлення складнолегованих, з твердорозчинним зміцненням, сплавів на основі нікелю, що базується на використанні подвійних діаграм відповідних систем.
2. За результатами дослідження дислокаційної структури методом трансмісійної електронної мікроскопії вперше встановлено перевагу використання сплавів на основі нікелю для виготовлення ортопедичних протезів у порівнянні зі сплавами на основі кобальту, враховуючи імовірність руйнування останніх при довгостроковому функціонуванні в ротовій порожнині.
3. Встановлено вплив скануючого переплаву безперервним лазерним випромінюванням на твердість та хімічну однорідність поверхні литих сплавів на основі нікелю з дисперсним зміцненням. Показано, що за рахунок суттєвого подрібнення дендритів підвищується хімічна однорідність металу, його твердість, і з утворенням структури, близької до аморфізованої, усувається основна причина виникнення гальванозу у фізіологічних середовищах організму, зокрема у ротовій порожнині при протезуванні з використанням одного литого сплаву.

4. Вперше визначено температурні значення коефіцієнтів термічного розширення розроблених сплавів та показано повну їх відповідність до КТР керамічного покриття для дентальних протезів, які становлять $14,4 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ та $14,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ в інтервалі температур від 20 до 600°C .
5. За показником гістотоксичності ($\text{ПГТ} \geq 0,72$) запропоновані сплави можна віднести до нетоксичних.
6. Встановлено високу корозійну стійкість розроблених сплавів (бал стійкості 2 – 3, дуже стійкі, ГОСТ – 5272 – 50) у біологічному середовищі, максимально наближеному до фізико-хімічних умов ротової порожнини.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці та впровадженні у практику охорони здоров'я вітчизняних нікель-хромових сплавів для ортопедичної стоматології з поліпшеними властивостями, які не поступаються закордонним аналогам. Обгрунтовано шляхи підвищення корозійної стійкості та твердості поверхні зубних протезів і усунення явища гальванозу за рахунок лазерного переплаву поверхні. Кінцевим результатом розробки прогнозується забезпечення потреб охорони здоров'я України стоматологічними сплавами вітчизняного виробництва та відмова від закупівлі їх по імпорту, створення експортної продукції. Наведені результати підтверджено Висновком Інституту стоматології МОЗ України.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійним дослідженням, у якому автор провела аналіз літературних джерел у відповідності до сучасних уявлень про сплави, які використовуються в ортопедичній стоматології та вимогам до них. Пошукач особисто розробила основні теоретичні та практичні положення роботи, визначила мету і завдання дослідження, провела аналіз отриманих результатів, брала безпосередню участь у написанні та підготовці публікацій і доповідей на конференціях.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Результати дисертаційних досліджень були представлені на міжнародних конференціях: “Functional Materials” (“ICFM’2001”), м. Партеніт, Крим, Україна, 3-8 жовтня, 2001; “Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications – NATO Advanced Research Workshop”, Київ, Україна, 4 – 8 серпня, 2002; “Functional Materials” (“ICFM’ 2011”), м. Партеніт, Крим, Україна, 3 – 8 жовтня, 2011.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, з яких 5 статей у наукових фахових виданнях, 4 тези у збірниках матеріалів міжнародних науково-технічних конференцій та 2 деклараційних патенти на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, загальних висновків, переліку цитованої літератури з 117 найменувань. Роботу викладено на 128 сторінках машинописного тексту, включаючи 15 таблиць, 46 рисунків, додатки, де представлено результати Токсиколого-гігієнічних досліджень та Висновок Інституту стоматології МОЗ України.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** розкрито суть наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми розглянутої роботи, визначено її мету, завдання, висвітлено наукову новизну отриманих результатів та їх практичне значення, вказано на зв'язок роботи з науковими темами і програмами, наведені дані про структуру роботи, зазначено особистий внесок автора.

Перший розділ присвячено аналізу літературних даних за тематикою поставлених у дисертації задач, обґрунтовано основні напрямки досліджень. Відмічено такий багатofакторний вплив металевих протезів на здоров'я людини:

1. *Слина є розчинником більшості металів, які входять до складу зубопротезних сплавів, включаючи і ті, які виготовлені з благородних металів.* Металеві конструкції у ротовій порожнині у результаті їх корозії в слині і трансдермального проникнення їх через слизову оболонку є основним джерелом екзогенного надходження металевих мікроелементів у організм. При контакті металевих частин зубних протезів зі слиною відбувається диференційоване розчинення металів, які входять до складу сплавів. Слина відіграє роль електроліту в контакті з металом у ротовій порожнині.

Захистити метал зубних протезів від корозії можна покриттям його оксидною керамікою. При контакті металокерамічних зубних протезів зі слиною розтравлення їх поверхні практично не відбувається. Тобто, металокерамічні протези завжди індиферентні до організму. Інша річ, коли при протезуванні використовують непокрите металеві конструкції.

2. *Вплив розчинених металів сплавів на основі нікелю на організм.* Останнім часом ставиться під сумнів доцільність використання в медицині сплавів на основі нікелю і пояснюється це тим, що нікель, який має певний цитотоксичний вплив, іноді може викликати у пацієнтів алергійні реакції. Кількість випадків, в яких встановлений однозначний зв'язок між наявністю нікелю в сплаві і появою алергійної реакції, не перевищує 0,3% стосовно усіх випадків застосування стоматологічних сплавів [1]. Алергійні реакції у населення можуть спостерігатися, наприклад, на ліки, продукти харчування. Практично кожен матеріал, який застосовується в стоматології, також може викликати алергійні реакції та це не означає, що тільки нікель є причиною виникнення алергійних реакцій [2]. У Німеччині, Італії, США та Японії в стоматологічній практиці широко використовують сплави на основі нікелю [3]. Щоденна доза катіонів, які вивільняються з поверхні протезів, є тільки незначною частинкою від загальної кількості нікелю, який поступає з їжею та посуду з неіржавіючої сталі [4]. Тобто екзогенне надходження його в організм значно нижче ніж ендогенне.

3. *Роль структури металу на виникнення такого електрофізіологічного явища як гальваноз.* При розробці металевих матеріалів медичного призначення, основну увагу звертали на структуру та склад поверхні виробів, яка знаходиться в безпосередньому контакті з тканинами

організму. Ряд явищ, пов'язаних з гальванозом, сьогодні залишаються не поясненими. Зокрема, не описані причини виникнення гальванозу за наявності в роті лише одного сплаву.

У даній дисертаційній роботі було з'ясовано, що гальваноз прямо пов'язаний з явищем ліквідації при кристалізації. Неоднорідність складу литого сплаву сприяє розвитку різної корозійної стійкості та міцності протезу в масштабі цієї неоднорідності. Тривале перебування литого з наявністю ліквідаційних областей протезу в ротовій порожнині супроводжується помітним вибірконим розтравленням поверхні зубних протезів. Це може посилювати гальваноз з усіма негативними наслідками.

Усі згадані вище фактори вказують на необхідність металознавчого дослідження впливу складу сплавів та технологій їх обробки на відповідність до вимог медицини.

У другому розділі роботи розглянуто основні методи дослідження. Металографічні дослідження проводили на оптичному мікроскопі Neophot-32, локальний рентгеноспектральний аналіз – рентгенівському спектрометрі MS-46 Cameca, рентгенівський фазовий аналіз – дифрактометрі STADI P, трансмісійну електронну мікроскопію – електронному мікроскопі ПРЕМ-200, диференціальний термічний аналіз на установці ВДТА-8М3. Рідкоплинність визначали методом заливу металу у клинову форму. Твердість вимірювали методом Віккерса та безперервного вдавлювання індентора (склерометрії). За допомогою дилатометрії були визначені коефіцієнти термічного розширення сплавів. У роботі застосовували скануючий переплав поверхні зразка з використанням лазерного випромінювання безперервної дії (лазер ИЛГН-704).

Сплави для лабораторних досліджень було виготовлено в електродуговій печі КПТМ-2, розробки ДКТБ ІМФ АН УРСР, з нерозхідним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону з розливом у мідні водоохолоджувані тиглі.

Використовували матеріали чистотою не нижче 99,95 мас.%. Маса злиwkів становила 25 г. Контроль складу сплавів проводили методом флуоресцентного рентгеноспектрального аналізу на спектрометрі VRA-30.

Сплави виготовляли з використанням відповідних лігатур, які являли собою евтектики в системах: Ni-Cr ($T_{\text{евт.}} \sim 1345^{\circ}\text{C}$), Ni-Ti ($T_{\text{евт.}} \sim 1304^{\circ}\text{C}$), Ni-W ($T_{\text{евт.}} \sim 1525^{\circ}\text{C}$), Ni-Nb ($T_{\text{евт.}} \sim 1282^{\circ}\text{C}$), Ni-Mo ($T_{\text{евт.}} \sim 1317^{\circ}\text{C}$). Залізо, кремній та алюміній вводили як присадки. Виплавку сплавів вели у вакуумній високочастотній індукційній печі ИСВ-004 ПИМ1 у тиглях з диоксиду цирконію виробництва Українського НДІ вогнетривів (м. Харків). Експериментально показано, що нагрів до 1600°C з витримкою до 5 хв дозволяє отримувати сплави з повним розчиненням усіх легуючих елементів. Для визначення моменту повного розчинення проводили вилив рідкого розплаву у мідний кокіль діаметром 40 мм з товщиною стінки 40 мм з наступним хімічним аналізом металу на верхній та нижній частині виливка.

Третій розділ присвячено розрахунковому та експериментальному визначенню температур плавлення і кристалізації багатокомпонентних, з твердорозчинним зміцненням, сплавів на основі нікелю, що дозволяє визначити умови одержання якісних виливків для дентальних протезів.

При оцінці коефіцієнтів впливу легування на температури плавлення і кристалізації було зроблено припущення, що легуючі елементи практично лінійно впливають на ці температури відповідно до подвійних діаграм. Фактично це означає розкладення функції впливу в ряд Тейлора в околі точки плавлення чистого нікелю.

Спроможність запропонованої моделі перевірили на відомих закордонних сплавах, які широко використовуються в практиці ортопедичної стоматології (Supranium, Mealloy, Argelloy N.P. (табл. 1)), для яких відомі системи легування та паспортні температури плавлення і кристалізації.

Таблиця 1.

Хімічний склад сплавів закордонного виробництва для ортопедичної стоматології

Назва сплаву	Концентрація елементів, мас. %									
	Ni	Cr	Mo	Nb	Co	Be	Fe	Mn	Si	Al
Argelloy N.P.	76,0	14,0	6,0	-	-	1,8	-	-	-	2,0
Mealloy	62,0	25,0	9,5	-	-	-	-	-	3,5	-
Supranium	61,0	21,5	9,0	4,0	2,0	-	1,5	0,5	0,5	-

Вплив можливих для використання легуючих елементів на температури солідусу та ліквідусу сплавів оцінювали з використанням формул 1 і 2.

$$\begin{aligned}
 T_{(Ni)}^{sol} = & T_{Ni}^{sol} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Cr}}\right)^{sol} \times C_{Cr} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Mo}}\right)^{sol} \times C_{Mo} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Fe}}\right)^{sol} \times C_{Fe} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Nb}}\right)^{sol} \times C_{Nb} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Si}}\right)^{sol} \times C_{Si} + \\
 & + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Mn}}\right)^{sol} \times C_{Mn} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Co}}\right)^{sol} \times C_{Co} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Al}}\right)^{sol} \times C_{Al} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Be}}\right)^{sol} \times C_{Be} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{W}}\right)^{sol} \times C_{W} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Ti}}\right)^{sol} \times \\
 & \times C_{Ti}
 \end{aligned} \quad (1),$$

де $\left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_i}\right)^{sol}$ – тангенс кута нахилу лінії солідусу відносно точки плавлення чистого нікелю на відповідних бінарних діаграмах стану.

$$\begin{aligned}
 T_{(Ni)}^{lig} = & T_{Ni}^{sol} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Cr}}\right)^{lig} \times C_{Cr} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Mo}}\right)^{lig} \times C_{Mo} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Fe}}\right)^{lig} \times C_{Fe} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Nb}}\right)^{lig} \times C_{Nb} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Si}}\right)^{lig} \times C_{Si} + \\
 & + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Mn}}\right)^{lig} \times C_{Mn} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Co}}\right)^{lig} \times C_{Co} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Al}}\right)^{lig} \times C_{Al} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Be}}\right)^{lig} \times C_{Be} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{W}}\right)^{lig} \times C_{W} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Ti}}\right)^{lig} \times \\
 & \times C_{Ti}
 \end{aligned} \quad (2)$$

Коефіцієнти впливу (табл. 2) було розраховано, виходячи з аналізу подвійних діаграм стану, та використано для розрахунку температури солідусу і ліквідусу низки закордонних сплавів і порівняно з паспортними даними цих сплавів (табл. 3).

З табл. 3 видно, що застосування розрахункової моделі дозволяє досить точно визначити температури солідусу та ліквідусу. Деяка різниця в розрахункових даних і паспортних температурах пояснюється невеликою невідповідністю реальних хімічних складів сплавів з їх паспортизованими величинами, а також значно розвиненою дендритною ліквіацією у сплавах Argelloy N.P і Mealloy.

Таблиця 2.

Вплив легуючих елементів на температуру солідусу сплавів нікелю у межах легуючого комплексу (розрахункові дані)

Легуючий елемент	$\Delta T/\Delta C = \frac{\partial T_{Ni}^{sol}}{\partial c_i}$	
	(для солідусу)	(для ліквідусу)
Cr	-2,3	-1,96
Ti	-14,87	-9,44
Fe	-0,44	-0,44
Si	-19,75	-9,21
Al	-3,30	-2,92
Mo	0,001	0,001
W	+4,76	+4,76
Nb	-14,42	-5,75
Be	-17,05	-8,9
Mn	-9,8	-7,0
Co	+0,4	+0,4

Таблиця 3.

Порівняння розрахункових і паспортних температур солідусу і ліквідусу для імпортованих сплавів на основі нікелю.

Назва сплаву	$T_{Ni}^{sol}, ^\circ C$		$T_{Ni}^{lig}, ^\circ C$		Інтервал кристалізації, $^\circ C$	
	розрах.	паспорт.	розрах.	паспорт.	розрах.	паспорт.
Argelloy N.P	1243	1230	1322	1290	79	60
Mealloy	1252	1230	1336	1320	84	90
Supranium	1330	1300	1374	1360	44	60

У четвертому розділі обґрунтовано вибір легуючих елементів та хімічні склади нових розроблених нікелевих сплавів для литих зубних протезів (табл. 4).

Таблиця 4.

Хімічний склад розроблених сплавів на нікелевій основі для литих зубних протезів

Назва сплаву	Концентрація елементів, мас.%								
	Ni	Cr	Mo	W	Nb	Fe	Si	Al	Ti
Сплав 40	57,64	30,0	2,86	3,77	–	3,99	0,33	–	1,41
Сплав 36	52,2	29,6	3,74	1,57	1,25	9,17	0,39	0,81	1,23

Визначальною характеристикою цих сплавів є більш складний комплекс легуючих елементів у порівнянні з кращими зразками зарубіжних сплавів для ортопедичної стоматології. З урахуванням негативного впливу на організм металевих мікроелементів у результаті корозії в порожнині рота актуальним є таке дозування елементів у сплавах, яке не перевищувало б санітарно-припустимі норми та вимоги Міжнародних стандартів. Тому концентрацію молібдену було зменшено до 4 мас.%, оскільки більший його вміст з часом може викликати міоектопію кришталика (катаракту). Для підвищення міцності додатково введено вольфрам (до 4 мас.%), ніобій (до 1 мас.%), а кремній і алюміній – для покращення адгезії при покритті зубних протезів оксидною керамікою. Оскільки корозія нікелевих сплавів та їх цитотоксичний вплив особливо залежить від вмісту хрому, його мінімальний вміст має бути не нижче 20 мас.%. При збільшенні кількості хрому вище 20 мас.% корозія сплавів у фізіологічних розчинах незначна. Ці умови в роботі виконані.

Для сплавів, призначених для виготовлення металокерамічних протезів, доцільно додавати до 1 мас.% кремнію і алюмінію, які утворюють на поверхні оксиди і поліпшують адгезію кераміки з металом. Склад сплавів повинен бути таким, щоб коефіцієнт їх термічного розширення (КТР) являвся максимально близьким до КТР керамічного покриття в температурному інтервалі твердіння кераміки. Виконання цієї умови є необхідним для збільшення терміну використання дентального протезу. До складу розроблених сплавів не вводили такі токсичні елементи як марганець та берилій, які присутні в закордонних сплавах (табл. 1).

Виходячи з цих міркувань та враховуючи коефіцієнти впливу різних легуючих елементів на температуру солідусу та ліквідусу, з досліджених композицій було вибрано склади двох нових сплавів з твердорозчинним (сплав 40) та дисперсним зміцненням (сплав 36).

Для отримання гранично вузького інтервалу кристалізації, застосували метод перебору концентрацій компонентів, що входять до складу легуючого комплексу. Шляхом зміни співвідношення концентрацій молібдену і вольфраму вдалось оптимізувати хімічні склади нових сплавів. Кількість молібдену у сплаві 40 зменшено за рахунок введення вольфраму.

Для сплаву 40 температури солідусу та ліквідусу були визначені за формулами:

$$T_{(Ni)}^{sol} = 1455 - 2,3 \times C_{Cr} - 0,001 \times C_{Mo} + 4,76 \times C_W - 0,44 \times C_{Fe} - 19,75 \times C_{Si} - 14,87 \times C_{Ti} = 1343 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{(Ni)}^{lig} = 1455 - 1,96 \times C_{Cr} - 0,001 \times C_{Mo} + 4,76 \times C_W - 0,44 \times C_{Fe} - 9,21 \times C_{Si} - 9,44 \times C_{Ti} = 1370 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Для оцінки впливу легуючих елементів на температуру солідусу гетерофазних сплавів, зокрема сплаву 36, цей підхід допустимий лише для оцінки температури ліквідусу.

Так, для сплаву 36:

$$T_{(Ni)}^{lig} = 1455 - 1,96 \times C_{Cr} - 0,001 \times C_{Mo} + 4,76 \times C_W - 0,44 \times C_{Fe} - 5,75 \times C_{Nb} - 9,21 \times C_{Si} - 2,92 \times C_{Al} - 9,44 \times C_{Ti} = 1358 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Розрахункові та експериментальні температури солідусу і ліквідусу для розроблених сплавів приведені в таблиці 5. Очевидно, що для сплаву 40 результати розрахунків прямого експерименту в межах похибки співпадають. Що стосується сплаву 36, то розрахункова температура солідусу є близькою до експериментальної, оскільки даний сплав є гетерофазним.

Таблиця 5.
Порівняння розрахункових і експериментальних температур солідусу і ліквідусу для розроблених сплавів.

Сплав	$T_{(Ni)}^{sol}, ^\circ\text{C}$		$T_{(Ni)}^{lig}, ^\circ\text{C}$		Інтервал кристалізації	
	розрахунк.	експеримент.	розрахунк.	експеримент.	розрахунк.	експеримент.
Сплав 40	1343	1335	1370	1370	27	35
Сплав 36*	–	1152	1358	1300	–	148

* Сплав призначений для виготовлення металокерамічних зубних протезів.

П'ятий розділ присвячено дослідженню фізико-механічних властивостей сплавів, розроблених методом конструювання сплавів з урахуванням коефіцієнтів впливу легуючих елементів на температури плавлення та кристалізації.

При виготовленні литих конструкцій для ортопедичної стоматології твердіння рідкого металу відбувається за різних швидкостей охолодження, що зумовлено різнотовщинністю виливка.

Однією з основних ливарних властивостей сплавів є рідкоплинність. Оскільки швидкість кристалізації впливає на мікроструктуру металу після охолодження і визначає фізико-механічні його властивості, то для отримання даних про структуру закристалізованого з різними швидкостями охолодження металу в роботі використовували метод заливу металу у клиноподібний мідний кокіль. Як показано на рис. 1, розроблені сплави мають високу рідкоплинність. Тому повна заповнюваність форми металом має місце навіть у тонких перерізах (менше 0,1 мм). Рідкоплинність металу вважається задовільною, якщо відстань (L) між нижньою точкою затверділого сплаву та вершиною кута клину не більше 1,15 мм. Для розроблених сплавів 36 та 40 $L = 0.09$ мм (рис. 2).



Рис. 1. Демонстративні проби для оцінювання рідкоплинності розроблених сплавів 40 та 36.

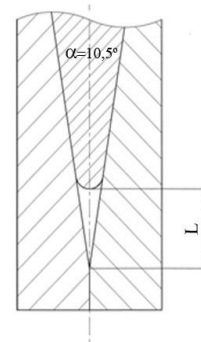


Рис. 2. Клинова форма для визначення її заповнюваності.

Рідкоплинність залежить від температурного інтервалу плавлення (кристалізації) сплаву, що і визначає кількість первинних кристалів базової фази. Поява їх зменшує швидкість заповнення тонкостінних елементів ливарних форм. У зв'язку з цим було проведено дослідження параметрів плавлення розроблених сплавів.

На рис. 3 (а, б) приведено термограми плавлення і кристалізації обох вище вказаних сплавів.

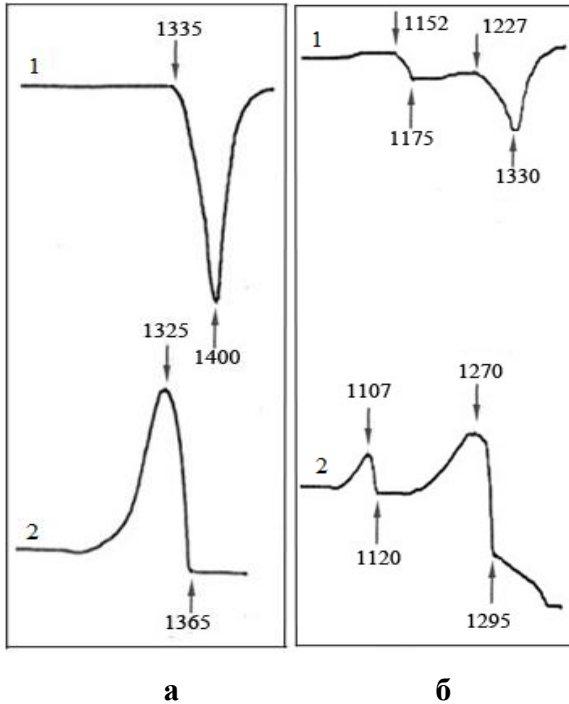


Рис. 3. Термограми плавлення (1) та кристалізації (2) сплавів:
а – сплав 40; б – сплав 36.

Видно, що у сплава 40 досить вузький інтервал плавлення, який лежить у межах 1335 – 1370 °С. Сплав 36 плавиться в ширшому інтервалі температур (1152 – 1300 °С). Наявність яскраво вираженого теплового ефекту, що передує плавленню первинних кристалів на кривих нагріву, свідчить про присутність евтектичної складової.

Отже, необхідно використовувати сплави, які являють собою тверді розчини з малим інтервалом плавлення або гетерогенні системи з регулярною структурою, яку можна модифікувати шляхом лазерного переплаву поверхні. До таких сплавів можна віднести розроблені в роботі сплав 40, який являє собою близький до насичення твердий розчин на основі нікелю та гетерогенний сплав 36.

Важливим наслідком описаних вище спостережень для практики є можливість обгрунтованого за видом термограм кристалізації вибору сплавів при виготовленні литих каркасів, які можуть бути використані для металокерамічних або непокритих керамікою зубних протезів.

Використання термограм у процесі охолодження ортопедичних стоматологічних сплавів дозволяє розділити сплави на дві основні групи. Наявність ізотерми свідчить про кристалізацію сплавів (40), які рекомендуються для виготовлення протезів, що не потребують покриття керамікою. Відсутність ізотерми характеризує сплави (36), які доцільно використовувати виключно для виготовлення каркасів металокерамічних зубних протезів, для яких відсутність регулярної мікроструктури не є принциповою.

Середні значення коефіцієнтів термічного розширення усіх сплавів, які використовуються для облицювання керамікою, знаходяться у межах $(13,8 - 14,8) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ в інтервалі температур 20 – 600 °С. Для перевірки можливості використання розроблених сплавів під покриття керамікою було визначено їх КТР в інтервалі температур $\sim 20 - 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

У результаті обробки експериментальних даних методом найменших квадратів отримано наступні залежності КТР (α) сплавів від температури: $\bar{\alpha}(t) = 12,8 \times 10^{-6} + 5 \times 10^{-9} t \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (сплав 40), $\bar{\alpha}(t) = 13,2 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-9} t \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (сплав 36). КТР розроблених сплавів в інтервалі температур 20 – 600 $^\circ\text{C}$ знаходиться у межах: $12,9 \times 10^{-6} - 15,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (сплав 40) та $13,3 \times 10^{-6} - 15,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (сплав 36), тобто середні КТР в інтервалі температур 20 – 600 $^\circ\text{C}$ становлять $14,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (сплав 40) та $14,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (сплав 36) (табл. 6).

Таблиця 6.

Коефіцієнти термічного розширення розроблених та закордонних сплавів в інтервалі температур 20 – 600 $^\circ\text{C}$

Назва сплаву	КТР, $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
40	14,4
36	14,5
Argelloy N.P	14,4
Mealloy	14,2
Supranium	13,9
Wiron-99	14,0

На основі отриманих результатів очевидно, що розроблені сплави відповідають вимогам, які ставляться до КТР металеві основи ортопедичних сплавів та керамічного покриття.

Розподіл елементів у межах структурних складових закристалізованих сплавів. Для вивчення розподілу легуючих елементів у межах зерен при швидкісному затвердінні, було проведено локальний рентгеноспектральний аналіз структурних складових розроблених сплавів (36 та 40). Місця проведення аналізу вказано стрілками (рис. 4.).

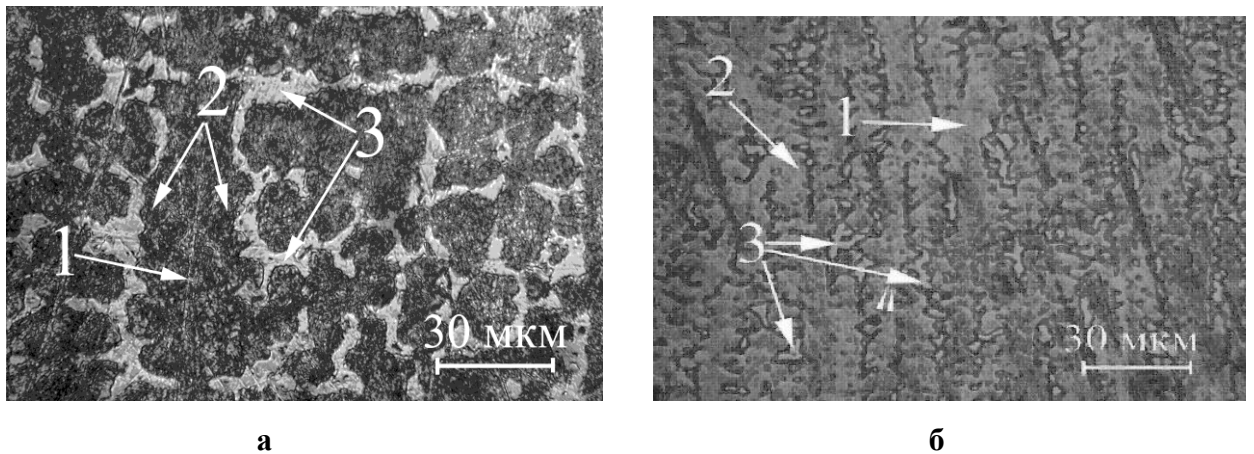


Рис. 4. Мікроструктури розроблених сплавів:

а, б – сплав 40 та 36 відповідно; 1 – центр дендриту; 2 – край дендриту; 3 – твердий розчин у міждендритних просторах (а) або евтектика (б).

Було визначено хімічний склад центральної частини первинних кристалів, на його периферії, а також у міждендритних областях. Результати представлено в таблиці 7.

Згідно з отриманими результатами склад первинних кристалів по перерізу зерна у сплаві 40 дуже слабо змінюється, а склад структурної складової, що виділяється у міждендритних просторах, практично співпадає зі складом периферійної частини дендриту.

Таблиця 7.

Хімічний склад (мас.%) у межах структурних складових сплавів 40 та 36.

Елемент	центр дендриту		край дендриту		Твердий розчин у міждендритних просторах	евтектика
	сплав 40, мас.%	сплав 36, мас.%	сплав 40, мас.%	сплав 36, мас.%		
Ni	61,1	52,0	60,4	51,7	58,9	38,2
Fe	3,4	9,8	2,9	9,1	2,8	7,8
Cr	29,1	30,6	29,3	30,1	30,2	38,6
W	3,5	2,0	2,9	1,9	2,7	3,4
Mo	1,5	2,1	2,0	2,9	2,1	5,5
Ti	1,2	1,1	2,3	1,5	3,1	1,9
Si	0,2	1,0	0,2	1,2	0,2	1,9
Al	–	0,4	–	0,2	–	0,01
Nb	–	1,2	–	1,4	–	2,7

Структурна складова, яка виділяється по границях первинних кристалів у сплаві 40, має понижену травимість. Це можна пояснити більш високою концентрацією хрому, молібдену і титану (на + 0,9 мас.% Cr, + 0,1 мас.% Mo; + 0,8 мас.% Ti) у міждендритних об'ємах внаслідок ліквідації.

Що стосується сплаву 36, то за складом центральна частина і периферія дендриту в ньому також мало відрізняються. Проте у міждендритних просторах спостерігається складно легована, збагачена хромом, вольфрамом, молібденом, а також кремнієм і ніобієм евтектика. Враховуючи те, що хром, молібден, вольфрам і ніобій є ізоструктурними елементами і їх концентрація в евтектичній структурній складовій є вищою за вміст на краю дендритів, можна вважати, що евтектика, яка спостерігається у сплаві 36, являє собою бікристал з твердих розчинів на основі нікелю та хрому. Цей результат дуже добре корелює з результатами ДТА, які представлені на рис.3.

Гетерофазний сплав 36, на відміну від гомогенного сплаву 40, має завдяки існуванню евтектичної складової за участю твердого розчину на основі хрому підвищену твердість (табл. 8). Розроблені сплави мають твердість, вищу за твердість сплавів закордонного виробництва.

Таблиця 8.

**Твердість (HV) розроблених (40, 36)
та закордонних сплавів**

назва сплаву	твердість HV(10)
сплав 40	220
сплав 36	260
Argelloy N.P.	240
Mealloy	200
Supranium	185
Wiron 99	180

Таблиця 9.

**Результати рентгенографічного фазового
аналізу сплавів 40 та 36 у $Cu K\alpha$
випромінюванні**

Сплав 40		Сплав 36	
2θ	$a, \text{Å}$	2θ	$a, \text{Å}$
43,6	3,595	44,25	2,894
50,7	3,601	50,4	3,621
74,74	3,592	74,999	3,581
90,699	3,594	90,179	3,610

За даними рентгенівського фазового аналізу сплав 40 є однофазним з ГЦК-граткою (табл. 9). Параметр гратки твердого розчину на основі нікелю збільшився за рахунок легування від $a = 3,5238 \text{ Å}$ (для чистого нікелю) до $a = 3,597 \pm 0.003 \text{ Å}$.

У литому сплаві 36 має місце текстурність, що супроводжується перерозподілом інтенсивності ліній. Крім того, на куті відбивання $2\theta = 44,25^\circ$ з'являється найбільш сильна лінія ОЦК-гратки твердого розчину на основі хрому з параметром гратки $a = 2,894 \text{ Å}$. Таким чином, сплав складається з двох фаз: складнолегованого розчину на основі нікелю та складнолегованого твердого розчину на основі хрому.

Для зменшення в поверхневих шарах хімічної неоднорідності, викликаною ліквідацією під час кристалізації литих сплавів, запропоновано скануючий переплав з використанням лазерного випромінювання безперервної дії. На рис. 5а видно, що вихідна структура литого сплаву 36 після її травлення характеризується помітною хімічною неоднорідністю. Після лазерного переплаву структура високодисперсна, майже однорідна (рис. 5б), подібна до аморфізованої.

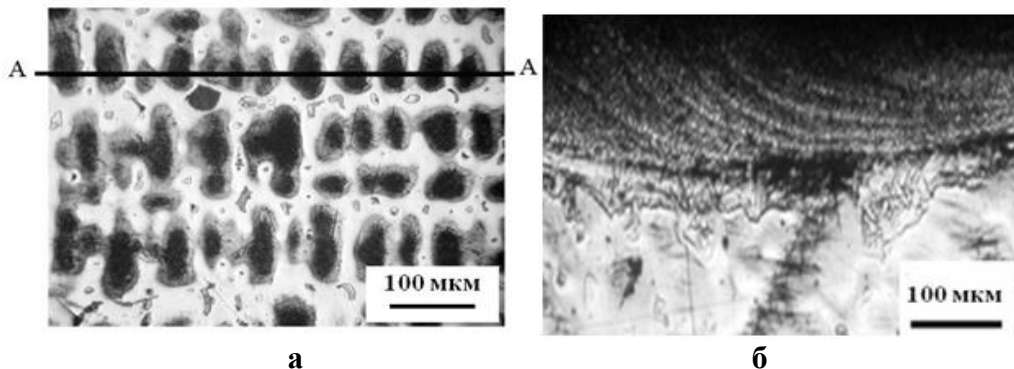


Рис. 5. Мікроструктури сплаву 36.
а – литий стан; б – після лазерної обробки.
AA – лінія виміру твердості.

Використання такої обробки знижує перепад концентрації елементів у дендритах та ліквідує сплав 36. Тому при виготовленні протезів без покриття доцільно використовувати оплавлення

поверхні скануванням лазером безперервної дії, що сприяє подрібненню її структури і підвищенню гомогенізації. Така обробка сприяє зростанню твердості поверхні металу з одночасним вирівнюванням її значення по всій площі обробленої поверхні, що підтверджено результатами вимірювання безперервним вдавлюванням алмазного індентора (рис. 6) (метод склерометрії) вздовж лінії AA (рис. 5a). Крива 1 (рис. 6) відображує немонотонний, зумовлений хімічною неоднорідністю, викликаною ліквідацією, характер зміни твердості поверхні литого сплаву. Крива 2 свідчить про більш високу і рівномірну твердість поверхні після її переплаву. У результаті такої обробки причин для виникнення гальванозу практично немає.

Важливим є те, що після лазерного переплаву значно підвищується корозійна стійкість поверхні сплавів (рис. 7), яка пов'язана з процесами вибіркового витравлювання. Її вивчали з використанням таких електролітів: 0,1 N розчину молочної кислоти $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$, розчину NaCl та штучної слини (H_2O (1 л), KCl (0,038 г), CaCl_2 (0,0194 г), NaHCO_3 (0,021 г), Na_2HPO_4 (0,1 г)). На рис. 7 показано поляризаційні криві в штучній слині сплаву в литому стані та після лазерної обробки (криві 1 і 2 відповідно).

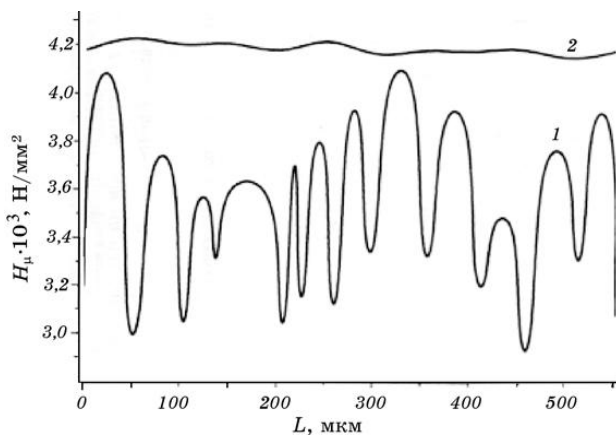


Рис. 6. Твердість поверхні сплаву 36, визначена методом безперервного вдавлювання індентора. 1 – твердість поверхні литого металу; 2 – твердість поверхні металу після лазерного переплаву.

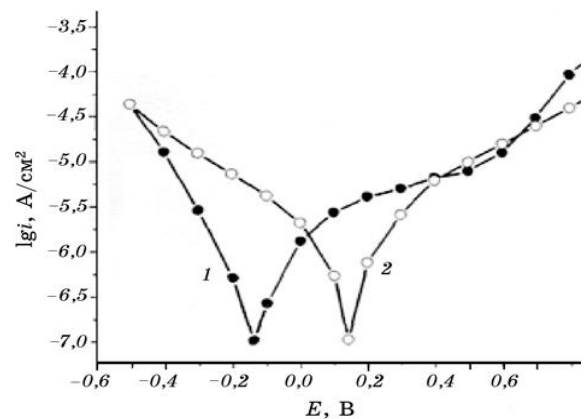


Рис. 7. Порівняння корозійної стійкості поверхні сплаву 36 у штучній слині. 1 – після лиття; 2 – після переплаву поверхні лазером.

Зроблено порівняльну оцінку енергетичного стану дислокаційної структури (енергії дефектів пакування) сплавів на основі нікелю та кобальту. Результати електронної трансмісійної мікроскопії показали, що енергія дефектів пакування (ЕДП) для всіх сплавів на основі кобальту майже на порядок нижча у порівнянні зі сплавами на основі нікелю (відповідно ~ 10 ерг/см² для кобальтових сплавів і більше 70 ерг/см² для сплавів нікелю). Враховуючи, що величина ЕДП впливає на локалізацію деформацій, можна припустити, що у кобальтових сплавах вона буде накопичуватися в межах одного зерна, тоді як у нікелевих сплавах вона поширюється на систему зерен. Ці результати дають можливість пояснити меншу схильність до руйнування в процесі функціонування в ротовій порожнині сплавів на основі нікелю, у порівнянні зі сплавами на основі кобальту.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу світового досвіду розробки сплавів для ортопедичної стоматології запропоновано склади двох нових вітчизняних сплавів на нікель-хромовій основі, в мас. %: 57,64 Ni, 30,0 Cr, 2,86 Mo, 3,77 W, 3,99 Fe, 0,33 Si, 1,41 Ti (сплав 40) та 52,2 Ni, 29,6 Cr, 3,74 Mo, 1,57 W, 1,25 Nb, 9,17 Fe, 0,39 Si, 0,81 Al, 1,23 Ti (сплав 36). Обидва сплави мають високі ливарні характеристики, що було спрогнозовано методами ДТА та заливки у клинову форму і підтверджено шляхом виготовлення конкретних виробів для ортопедичної стоматології.
2. Розроблені нові сплави за своїми службовими характеристиками конкурентоспроможні сплавам закордонного виробництва, що використовуються у ортопедичній стоматології.
3. Запропоновано оригінальний підхід до прогнозування температурних характеристик плавлення серії сплавів Ni-Cr у межах існування твердого розчину на основі нікелю, що описано математичною моделлю впливу елементів, які входять до складу легуючого комплексу і яка базується на діаграмах стану відповідних подвійних систем.
4. Запропонований і розроблений розрахунковий метод конструювання сплавів цільового призначення дозволяє суттєво скоротити вартість та тривалість розробки нових сплавів, у порівнянні з традиційним методом, які використовують низку експериментальних сплавів з наступною оптимізацією складів і властивостей з використанням рівняння регресії.
5. Коефіцієнт термічного розширення розроблених сплавів знаходиться у відповідності з КТР керамічного покриття "Ультраполин", "GC Initial MC", які широко використовуються у ортопедичній стоматології.
6. Встановлено, що явище гальванозу відсутнє у сплаві 40, який являє собою твердий розчин на основі нікелю. У випадку використання гетерофазного сплаву 36, що має, завдяки існуванню евтектичної складової за участю твердого розчину на основі хрому, підвищену твердість, усунення явища гальванозу може бути забезпеченим лазерним переплавом поверхні. Скануючий лазерний переплав поверхні сплавів за рахунок подрібнення структури зменшує хімічну неоднорідність металу на поверхні. Це практично повністю виключає причину виникнення гальванозу, підвищує корозійну стійкість та твердість поверхні зубного протезу, збільшуючи термін його використання.
7. На підставі оцінки величини енергії дефекту пакування вперше показано, що сплави на основі нікелю, порівняно зі сплавами на основі кобальту, менш схильні до руйнування у процесі їх функціонування у ротовій порожнині.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Скоков А.Д. О “токсичности” сплавов на никелевой основе // “Стоматолог-практик”. - 1999. – Т. 63, №9. – С. 29 .
2. Величко Л.С., Мойсейчик П.Н., Скепьян Н.А. Необходимость анкетирования пациентов для прогнозирования аллергических реакций в ортопедической стоматологии //Соврем.стоматология. – 1999. – № 2. – С. 43 – 46.
3. Скоков А.Д. Сплавы в ортопедической стоматологии // Новое в стоматологии. – 1998. – Т.1, № 1. – С. 28 – 44.
4. Figgenger L. Dental alloys and allergy. //Dtsch. Zahnarztl Z. – 1992 – Vol.47 – №1 – S.33 – 35.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Северина С.М. Качественная оценка долговечности ортопедических протезов из сплавов на основе никеля и кобальта / С.П. Ошкадеров, П.Ю. Волосевич, С.Н. Северина, П.А. Гурин // Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – Т. 24. – № 9. – С. 1187 – 1197. *Здобувачем обгрунтовано меншу схильність до руйнування в процесі функціювання в ротовій порожнині сплавів на основі нікелю, порівняно зі сплавами на основі кобальту.*
2. Северина С.М. Вивчення процесів деградації поверхні нікель-хромових сплавів для ортопедичної стоматології в органічних електролітах / С.П. Ошкадьоров, С.М. Северина, Б.А. Кириєвський, О.О. Мішук // Металознавство та обробка металів. – 2002. – № 4. – С. 25 – 30. *Здобувачем досліджено корозійні властивості сплавів на основі нікелю в модельних фізіологічних розчинах.*
3. Северина С.М. Лазерная обработка поверхности сплавов для ортопедической стоматологии / С.П. Ошкадеров, А.В., Павленко, С.Н. Северина, В.В. Янченко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – Т. 32.– № 7. – С. 889 – 900. *Здобувачем досліджено вплив скануючого переплаву з використанням лазерного випромінювання безперервної дії на структуру, твердість та корозійну стійкість нікель-хромових сплавів.*
4. Северина С.М. Определение оптимальных составов литых сложнолегированных с твердорастворным упрочнением сплавов на основе никель-хром для ортопедической стоматологии. / В.Г. Иванченко, С.П. Ошкадеров, С.Н.Северина // Металлофизика и новейшие технологии. – 2012. – т. 34 . – № 8. – С. 1133 – 1143. *Здобувач приймала активну участь у розробці математичної моделі і самостійно розраховала за даними подвійних діаграм стану коефіцієнти впливу легуючих елементів на температури солідусу і ліквідусу багатокомпонентних сплавів у межах легуючого комплексу.*
5. Северина С.М. К вопросу о выборе сплавов оптимального состава для изготовления зубных протезов. / В.Г. Иванченко, С.П. Ошкадеров, А.В. Павленко, С.Н.Северина //Вісник інженерної

академії України. – 2013. – № 1. – С. 140 – 142. *Здобувачем за видом термограм кристалізації обґрунтовано вибір сплавів при виготовленні литих каркасів, які можуть бути використані для металокерамічних або непокритих керамікою зубних протезів.*

6. Северина С.М. Деклараційний патент на винахід № 64615 А, Україна, МКП С22С19/05/, – № 2003076752. Заявлено 18.07.03. Опубл. 16.02.04. Бюл. № 2// Стоматологічний сплав на основі нікелю / С.А.Беспалов, Б.А. Кириєвський, В.В. Лось, В.С. Онищенко, С.М. Северина та інш. *Здобувачем зроблено пошук сплаву-прототипу і визначення суттєвих ознак формулювання предмету винаходу.*
7. Северина С.М. Деклараційний патент на винахід № 64614 А, Україна, МКП С22С19/05/, – № 2003076751. Заявлено 18.07.03. Опубл. 16.02.04. Бюл. № 2// Стоматологічний сплав на основі нікелю / С.А.Беспалов, П.О. Гурін, Б.А. Кириєвський, О.В. Павленко, С.М. Северина та інш. *Здобувачем зроблено пошук сплаву-прототипу і визначення суттєвих ознак формулювання предмету винаходу.*
8. Severina S. Phase and structural composition of domestic nickel and cobalt base alloys for orthopaedic stomatology / S. Oshkaderov, P. Volosevich, S. Severina// Міжнародна конференція "Functional Materials-2001", Партеніт, Крим, Україна, 3 – 8 жовтня 2001, Р 182. *Здобувачем зроблено аналіз експериментальних даних.*
9. Severina S. The service characteristics of alloys on nickel and cobalt based for orthopaedic stomatology / S. Oshkaderov, P. Volosevich, S. Severina // Міжнародна конференція "Functional Materials-2001", Партеніт, Крим, Україна, 3 – 8 жовтня 2001, Р 183. *Здобувачем досліджено вплив величини енергії дефектів пакування на довговічність сплавів на основі нікелю на основі отриманих даних.*
10. Severina S. Change of the Surface Composition Orthopedic Nickel - Chromium Alloy as a Result of an Electrochemical Corrosion / M. Vasylyev, S. Oshkaderov, S. Severina // Міжнародна конференція "NATO Advanced Research Workshop Nanostructured Materials and Sensor Applications", Київ, Україна, 4 – 8 серпня 2002, Р 122. *Здобувачем зроблено систематизацію експериментальних результатів.*
11. Severina S. Galvanosis phenomenon using cast dentures for prosthetic dentistry / V. I. Beda, S. A. Gorban, S.P. Oshkadyorov, A.V. Pavlenko, S.N. Severina // Міжнародна конференція "Functional Materials – 2011", Партеніт, Крим, Україна, 3 – 8 жовтня 2011, Р. 397. *Здобувачем досліджено вплив лазерного переплаву на структуру, твердість та корозійну стійкість сплавів на основі нікелю.*

АНОТАЦІЯ

Северина С.М. "Розробка сплавів на основі нікелю для ортопедичної стоматології з підвищеною толерантністю організму до них та методів їх термічної обробки". – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів. Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ, 2013.

Дисертація присвячена розробці вітчизняних сплавів на основі нікелю для ортопедичної стоматології. Визначною характеристикою розроблених сплавів є більш складний комплекс легуючих елементів у порівнянні з кращими зразками зарубіжних аналогів для ортопедичної стоматології.

На підставі аналізу подвійних діаграм стану нікелю з хромом, залізом, титаном, алюмінієм, кремнієм, вольфрамом, ніобієм і молібденом визначено коефіцієнти впливу вказаних легуючих елементів на температури солідусу і ліквідусу сплавів на основі нікелю. Методом варіації концентраційних інтервалів легуючих елементів вирішено завдання мінімізації інтервалу кристалізації сплавів, що розробляються. Створені ливарні стоматологічні сплави задовольняють умовам одержання виливків для тонкостінних, складної форми литих каркасів зубних протезів.

Показано, що отримання однорідної структури на поверхні стоматологічних сплавів з використанням скануючого лазерного переплаву дозволяє підвищити корозійну стійкість і твердість поверхні зубних відливків.

Ключові слова: нікелеві сплави, ортопедична стоматологія, зубні протези, толерантність, гальваноз.

АННОТАЦИЯ

Северина С.Н. "Разработка сплавов на основе никеля для ортопедической стоматологии с повышенной толерантностью организма к ним и методов их термической обработки". – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов. Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, 2013.

Диссертация посвящена разработке отечественных сплавов на основе никеля для ортопедической стоматологии. Отличительной характеристикой разработанных сплавов является более сложный комплекс легирующих элементов по сравнению с лучшими образцами зарубежных сплавов для ортопедической стоматологии. В исследованных сплавах снижена концентрация молибдена до уровня ниже гранично допустимых санитарных норм и введены дополнительно вольфрам, ниобий, алюминий и кремний. Вольфрам и ниобий повышают прочность, тогда как

алюминий и кремний увеличивают адгезию при покрытии зубных протезов оксидной керамикой. В состав разработанных сплавов не вводили такие токсичные элементы как марганец и бериллий.

На основании анализа двойных диаграмм состояния никеля с хромом, железом, титаном, алюминием, кремнием, вольфрамом, ниобием и молибденом определены коэффициенты влияния указанных легирующих элементов на температуры солидуса и ликвидуса сплавов на основе никеля. Показано, что для твердых растворов даже при наличии дендритной ликвации расчетные температуры плавления и кристаллизации однофазных сплавов соответствуют экспериментальным данным. Для сплавов с гетерофазными структурами предложенный подход применим только для определения температуры плавления. Методом вариации концентрационных интервалов легирующих элементов решена задача минимизации интервала кристаллизации разрабатываемых сплавов. Созданные литейные стоматологические сплавы удовлетворяют условиям получения отливок для тонкостенных, сложной формы литых каркасов зубных протезов.

В работе обоснована предпочтительность использования никелевых сплавов для изготовления зубных протезов, поскольку они менее склонны, по сравнению со сплавами на основе кобальта, к преждевременному разрушению, приводящему к уменьшению срока функционирования зубных протезов.

Показано, что на основе анализа термограмм кристаллизации сплавов можно разделить их на те, которые рекомендуются для изготовления зубных протезов, не требующих покрытия керамикой, и те, которые могут быть использованы для изготовления металлокерамических протезов. Кристаллизация сплавов первой группы происходит преимущественно неизотермически, тогда как сплавы второй группы кристаллизуются практически при одной температуре. Применительно к сплавам первой группы целесообразно использовать дополнительный сканирующий лазерный переплав поверхности, что приводит к частичной аморфизации поверхностного слоя, измельчению структуры, повышению степени гомогенизации. Особо сложным и малоизученным явлением, которое остается вне поля интересов металловедов, представляется электрофизиологическое воздействие металлов на организм человека. Изучен анализ влияния биокоррозии сплавов в полости рта на состояние слюны и негативные для организма и здоровья последствия, которые могут возникать в результате изменения ее состава. Показано, что получение однородной структуры на поверхности стоматологических сплавов с помощью сканирующего лазерного переплава позволяет повысить коррозионную стойкость и твердость поверхности зубных отливок за счет устранения макронеоднородности структуры, полученной при кристаллизации металла и являющейся причиной возникновения эффекта электрохимической пары в ротовой полости, вызывающего гальваноз.

Сплавы соответствуют медико-техническим требованиям Минздрава Украины, прошли доклинические испытания.

Ключевые слова: никелевые сплавы, ортопедическая стоматология, зубные протезы, толерантность, гальваноз.

ABSTRACT

Severina S. M. "Development of Nickel-Based Alloys for Prosthodontics for the Enhancement of Organism Tolerance and Methods of Heat Treatment". – Manuscript.

Thesis is presented for the scientific degree of candidate in Technical Science of the speciality 05.16.01 – Metallurgy and Heat Treatment of Metals – National Technical University of Ukraine 'Kyiv Polytechnic Institute', Kyiv, 2013.

The dissertation is devoted the development of national nickel-based alloys for prosthodontics. The distinctive feature of the elaborated alloys is the new complex composition of alloying elements in comparison with the best samples of foreign ones for prosthodontics.

On the ground of analysis the binary phase diagrams of nickel-chromium, iron, titanium, aluminum, silicon, tungsten, niobium and molybdenum, the effect coefficients of these alloying elements on the solidus and liquidus temperatures of alloys based on nickel are determined. The problem of minimizing the crystallization of developed alloys is solved by the variation method of the concentration intervals of alloying elements. Constructed casting dental alloys satisfy the conditions for thin-walled casts of complex shape molded structures for dentures.

It was shown that, the homogeneous structure on the surface of dental alloys by scanning laser remelting method can improve the corrosion resistance and surface hardness of dental castings by reducing macroheterogeneity.

Key words: nickel alloys, prosthodontics, dentures, tolerance, galvanosis.