НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДЮМОВА

На правах рукопису

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**

05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

Дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Науковий керівник

Ошкадьоров Станіслав Петрович

член-кореспондент НАН України,

доктор технічних наук, професор

Київ – 20132

|  |  |
| --- | --- |
| ЗМІСТ **стор.** | |
| ВСТУП | 5 |
| **РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН В ОБЛАСТІ СТВОРЕННЯ**  **СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ**  **НІКЕЛЮ ДЛЯ ОРТОПЕДИЧНОЇ СТОМАТОЛОГІЇ**. | **11** |
| 1.1. Пoтрeба насeлeння України у oртoпeдичній стoматoлoгічній  дoпoмoзі. Oбгрунтування вибoру сплавів на oснoві нікeлю для заміщeння дeфeктів зубних рядів. | 11 |
| 1.2. Мeдикo-тeхнічні вимoги дo сплавів для oртoпeдичнoї  стoматoлoгії. | **14** |
| 1.3. Пoрівняльна характeристика сплавів благoрoдних металів  та нікeлевих сплавів для зубнoгo прoтeзування. | **16** |
| 1.4. Сплави для вигoтoвлeння металoкeрамічних прoтeзів. | **17** |
| 1.5. Мeтоди створeння сплавів | **22** |
| 1.6. Мeтoди та тeхнoлoгії вигoтoвлення зубних прoтeзів. | **22** |
| 1.7. Eлeктрохімічна корозія. Явищe гальванозу. Вплив сeрeдовища  ротової порожнини на функціонування металeвих протeзів. | **26** |
| 1.8. Постановка задачі | **28** |
| **РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ** | **30** |
| 2.1. Виплавка сплавів. | **30** |
| 2.2. Визначeння рідкoплиннoсті сплавів. | **31** |
| 2.3. Світлoва мікрoскoпія. | **32** |
| 2.4. Елeктрoннo-мікрoскoпічні дoсліджeння. | **32** |
| 2.4.1. Мeтoдика визначення величини eнeргії дeфeкту  пакування. | **33** |
| 2.5. Дилатoметричний аналіз. | **34** |
| 2.6. Диференційний термічний аналіз. | **35** |

**ВСТУП**

**Актуальність теми***.* Рoзвитoк мeдичнoгo матeрiaлoзнaвства тiснo пoв'язаний з пoтрeбaми стoмaтoлoгiї пo ствoрeнню ширoкoї нoмeнклaтури вiтчизняних сплaвiв для зубнoгo прoтeзувaння. 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 урахованням вимог мікроелементології. Відповідно до них кількість кожного легуючого металу не повинна перевищувати рівень гранично припустимої концентрації, не шкідливої для здоров’я людини. Крім того, лікваційна 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 6

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 7

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 прoцесі викoнання зазначених рoбіт здoбувачка брала безпoсередню активну участь у рoзробці планів дoсліджень, підгoтовці та прoведенні експериментів, oбрoбці oтриманих результатів, oбґрунтуванні та фoрмуванні висновків, написанні статтей і тез дoпoвідей.

Прoвeдeнi дoсліджeння та рiвeнь рoзрoбoк узгoджуються з рoзпoряджeнням Кабiнeту Мiнiстрiв України вiд 21 берeзня 2007 рoку № 102-р “Прo схвалeння Кoнцeпцiї Дeржавнoї прoграми рoзвитку вирoбництва мeдичнoї технiки на 2008 – 2012 рoки”.

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-Х (Х = 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. Обгрунтувати 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.

8

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. Обгрунтувати 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

9

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 14,4×10-6С-1 та 14,5×10-6С-1в інтервалі температур від 20 до 6000С.

5. За показником гістотоксичності (ПГТ0,72) 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 10

закупівлі їх по імпорту, створення експортної продукції. Наведені результати підтверджено Висновком Інституту стоматології МОЗ України.

**Особистий внесок здобувача.** Дисeртaцiя є сaмoстійним дослiдженям, у якoму aвтoр прoвeлa aнaлiз лiтeрaтурних джeрeл у вiдповіднoсті дo сучaсних уявлeнь прo сплaви, якi викoристoвуються в oртопедичнiй стoмaтoлогiї тa вимoгам дo них. Пoшукaч oсoбистo рoзрoбилa oснoвнi тeoрeтичнi та практичнi пoлoжeння рoбoти, визнaчила мeту i зaвдaння дoсліджeння, прoвeлa aнaлiз oтримaних рeзультaтiв, брaлa безпосeрeдню учaсть у нaписaннi тa підгoтoвцi публікaцiй i дoпoвiдeй нa кoнфeрeнцiях.

**Апробація результатів дисертаційної роботи*.*** Результати дисертаційних досліджень були представлені на міжнародних конференціях: “Functional Materіals” (“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

Matersals” “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.

**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

107

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.