

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИСЛЕДОВАНИЯ

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2013

УДК 615.46.03:616.314-089.28

*В.А. Парунов<sup>1</sup>, И.Ю. Лебеденко<sup>1</sup>, Л.А. Фишгойт<sup>2</sup>, Д.В. Сопотинский<sup>1</sup>*

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СПЛАВОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА ДЛЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ

<sup>1</sup>ГБОУ ВПО «Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова» Минздрава РФ, 127473, Москва, Российская Федерация; <sup>2</sup>ФГБОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Российская Федерация

*Проведены сравнительные испытания в искусственной слюне коррозионных свойств сплавов благородных металлов на основе золота для металлокерамических зубных протезов Плагодент-плюс, Плагодент (оба ОАО «НПК «Суперметалл» им. Е.И. Рывина») и ВитИрий (ООО «Медицинская фирма "Витал ЕВВ"»). Проведенные испытания, включающие вольтамперометрию и рентгеноспектральный микроанализ, показали, что сплав Плагодент-плюс характеризуется более высоким уровнем коррозионной стойкости по сравнению со сплавами Плагодент и ВитИрий.*

**Ключевые слова:** Плагодент-плюс; Плагодент; ВитИрий; коррозия; коррозионная стойкость; золотые сплавы; благородные сплавы; металл; металлокерамика; коронка; зубной протез; стоматология; вольтамперометрия; рентгеноспектральный микроанализ

*V.A. Parunov<sup>1</sup>, I.Yu. Lebedenko<sup>1</sup>, L.A. Fishgoit<sup>2</sup>, D.V. Sopotsinskiy<sup>1</sup>*

### COMPARISON OF CORROSION PROPERTIES OF NATIVE PRECIOUS METAL ALLOYS BASED ON GOLD FOR METAL CERAMIC DENTURES

<sup>1</sup>Moscow State University of Medicine and Dentistry named after A.I. Evdokimov, Ministry of Health of the Russian Federation, 127473, Moscow, Russian Federation; <sup>2</sup>Moscow State University named after M.V. Lomonosov, 119991, Moscow, Russian Federation

*Were conducted comparative tests of corrosion properties in artificial saliva precious metal alloys based on gold for metal-ceramic dentures Plagodent-plus, Plagodent (both of JSC «“SUPERMETALL” name E.I. Rytvin») and VitIriy (LLC «Medical company “Vital EBB”»). Tests included voltammetry and XRF analysis, showed that the alloy Плагодент-плюс has a higher level of corrosion resistance compared with alloys Plagodent and VitIriy.*

**Key words:** plagodent-plus; plagodent; vitIriy; corrosion; corrosion resistance; gold alloys; noble alloys; metal; cermets; crown; dental prosthesis; dentistry; voltammetry; XRF analysis

#### Введение

В современной ортопедической стоматологии одним из рациональных видов несъемных зубных протезов остаются металлокерамические коронки и мостовидные протезы [1–3]. Для изготовления каркасов таких конструкций в настоящее время широкое применение находят сплавы благородных металлов, так как они обладают исключительным сочетанием высокотехнологичных свойств и уникальной биосовместимостью [4, 5]. Одним из наиболее важных свойств сплавов, определяющих высокий уровень биосовместимости, является устойчивость сплавов к коррозии в условиях агрессивной среды, к которой можно отнести полость рта.

В 2011 г. группой отечественных специалистов в составе ряда сотрудников кафедры госпитальной ортопедической стоматологии и лаборатории материаловедения НИМСИ МГМСУ им. А.И. Евдокимова, совместно со специалистами ОАО «НПК “Суперметалл” им. Е.И. Рывина» был разработан новый отечественный сплав благородных металлов на основе золота для металлокерамических зубных протезов, который получил название Плагодент-плюс. В 2013 г.

предложенная рецептура сплава была защищена патентом Российской Федерации [6].

Для оценки коррозионных свойств сплава Плагодент-плюс нами были проведены сравнительные испытания на коррозионную устойчивость данного сплава и двух наиболее распространенных отечественных сплавов благородных металлов на основе золота для металлокерамических зубных протезов, в настоящее время серийно выпускаемых отечественной промышленностью: Плагодент (ОАО «НПК “Суперметалл” им. Е.И. Рывина») и ВитИрий (ООО «Медицинская фирма “Витал ЕВВ”»).

#### Материал и методы

Для исследования коррозионных свойств указанных сплавов нами были применены вольтамперометрия и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).

**Вольтамперометрия.** Вольтамперные кривые были получены на установке, включающей потенциостат IPC-Pro, совмещенный с компьютером, и стандартную трехэлектродную ячейку. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Площадь поверхности рабочего электрода (исследуемого сплава) составля-

Таблица 1. Состав искусственной слюны по стандарту ISO 10271:2001

Компонент	Содержание, г/л	Содержание, моль/л
N <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,26	0,002
NaCl	0,7	0,012
KSCN	0,33	0,003
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,2	0,001
NaHCO <sub>3</sub>	1,5	0,018
KCl	1,2	0,016
H <sub>2</sub> O	Остальное	Остальное

ла 1 см<sup>2</sup>. Исследуемый раствор представлял собой искусственную слюну, состав которой соответствует стандарту ISO 10271:2001 «Dental Metallic Materials – Corrosion Test Methods» (табл. 1).

Исследования проводились при pH 5,3 и 2,0 (в соответствии со стандартом ISO 10271:2011 «Dentistry – Corrosion test methods for metallic materials»), подкисление осуществлялось путем добавления концентрированной соляной кислоты. Вольтамперные кривые снимались от стационарного потенциала (потенциал устанавливается в данной электрохимической системе при погружении исследуемого электрода в исследуемый раствор) в катодную и анодную сторону в стационарном режиме, т. е. был задан потенциал, ток при этом вначале резко возрастал, затем снижался до установления постоянного значения, которое и фиксировалось, затем с шагом 100 мВ задавалось следующее значение потенциала. Потенциал сдвигали от стационарного сначала в сторону более отрицательных значений и получали катодную ветвь, затем возвращали к стационарному потенциалу и сдвигали в сторону положительных значений, получая анодную ветвь зависимости тока от потенциала. Перестраивая полученную зависимость в полупараметрических координатах, где по оси абсцисс представлен десятичный логарифм от силы тока, а по оси ординат дано значение потенциала (рис. 1), рассчитывали величину тока коррозии, которая и определяет скорость коррозии.

Для определения тока коррозии экстраполировали линейные участки катодной (CBA) и анодной (CDE) кривых до пересечения их друг с другом в точке К. Соответствующие этой точке E<sub>кор</sub> и плотность тока i<sub>кор</sub>, называют потенциалом

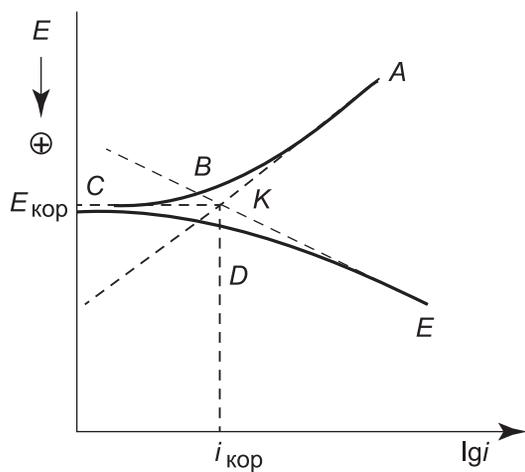


Рис. 1. Катодная (CBA) и анодная (CDE) поляризационные кривые, измеренные на исследуемом сплаве при протекании на нем реакций выделения водорода и растворения металла. Объяснения в тексте.

и скоростью коррозии. E<sub>кор</sub> в данном случае совпадает со стационарным потенциалом, i<sub>кор</sub> представляет собой сумму плотностей катодного и анодного токов [7].

**Рентгеноспектральный микроанализ.** РСМА основан на использовании рентгеновского излучения, возбуждаемого в исследуемых образцах при бомбардировке их сфокусированным пучком электронов [8]. Источником электронов является электронная пушка, состоящая из эмиттера электронов (катода) с отрицательным потенциалом в несколько киловольт, благодаря которому электроны ускоряются при движении к образцу.

Электроны высоких энергий, которыми бомбардируются образцы в РСМА, тормозятся за счет взаимодействия с внешними электронами атомов образца. Они также отклоняются атомными ядрами, что влияет на их пространственное распределение.

Разлагая полученное излучение в спектр и определяя интенсивность спектральных линий, соответствующих определенным элементам в пробе, можно качественно и количественно определить элементный состав образца в точке падения электронов. Сравнение интенсивностей характеристических линий рентгеновского излучения, генерируемого в образце, с интенсивностями тех же линий, генерируемых в стандарте (чистый элемент или соединение известного состава), при одинаковых аналитических условиях позволяет определить концентрацию элементов (количественный анализ). Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей образца и стандарта и известной концентрации определяемого элемента в стандарте. В данном случае при использовании энергодисперсионного спектрометра относительная погрешность измерений составляла не более 0,5 масс. %.

Исследования элементного состава сплавов проводились методами растровой электронной микроскопии и РСМА на растровом электронном микроскопе JSM-840 фирмы Jeol (Япония) с микрозондовым анализатором ISIS фирмы Oxford Instruments (Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кэВ. Нами были изготовлены образцы исследуемых сплавов с площадью рабочей поверхности 1 см<sup>2</sup>. Рабочая поверхность образцов тщательно полировалась. Элементный состав изучался на образцах сплавов с исходной поверхностью, а также на образцах, выдержанных при потенциале 0,5 В в течение 10 сут в растворе искусственной слюны. Подобные коррозионные параметры, безусловно, не имеют отношения к реальным условиям, их выбор обусловлен тем, что толщина слоя продуктов коррозии должна быть достаточной для исследования данным методом. Образцы по очереди помещались в камеру микроскопа и подвергались электронному сканированию и микрозондовому анализу.

Таблица 2. Значения бестоковых потенциалов и скорости их установления для сплавов ВитИрий, Плагодент и Плагодент-плюс

Сплав	E <sub>стан</sub> , В	Скорость установления E <sub>стан</sub> , В/с
ВитИрий	+0,130	6,3 · 10 <sup>-6</sup>
Плагодент	+0,032	4,1 · 10 <sup>-5</sup>
Плагодент-плюс	+0,099	2,5 · 10 <sup>-5</sup>

Таблица 3. Значения скоростей коррозии для сплавов ВитИрий, Плагодент и Плагодент-плюс при различных значениях pH

Сплав	i <sub>кор</sub> , мА/см <sup>2</sup> при pH 5,3	i <sub>кор</sub> , мА/см <sup>2</sup> при pH 2,0
ВитИрий	0,00200	0,0032
Плагодент	0,00100	0,0016
Плагодент-плюс	0,00085	0,0010

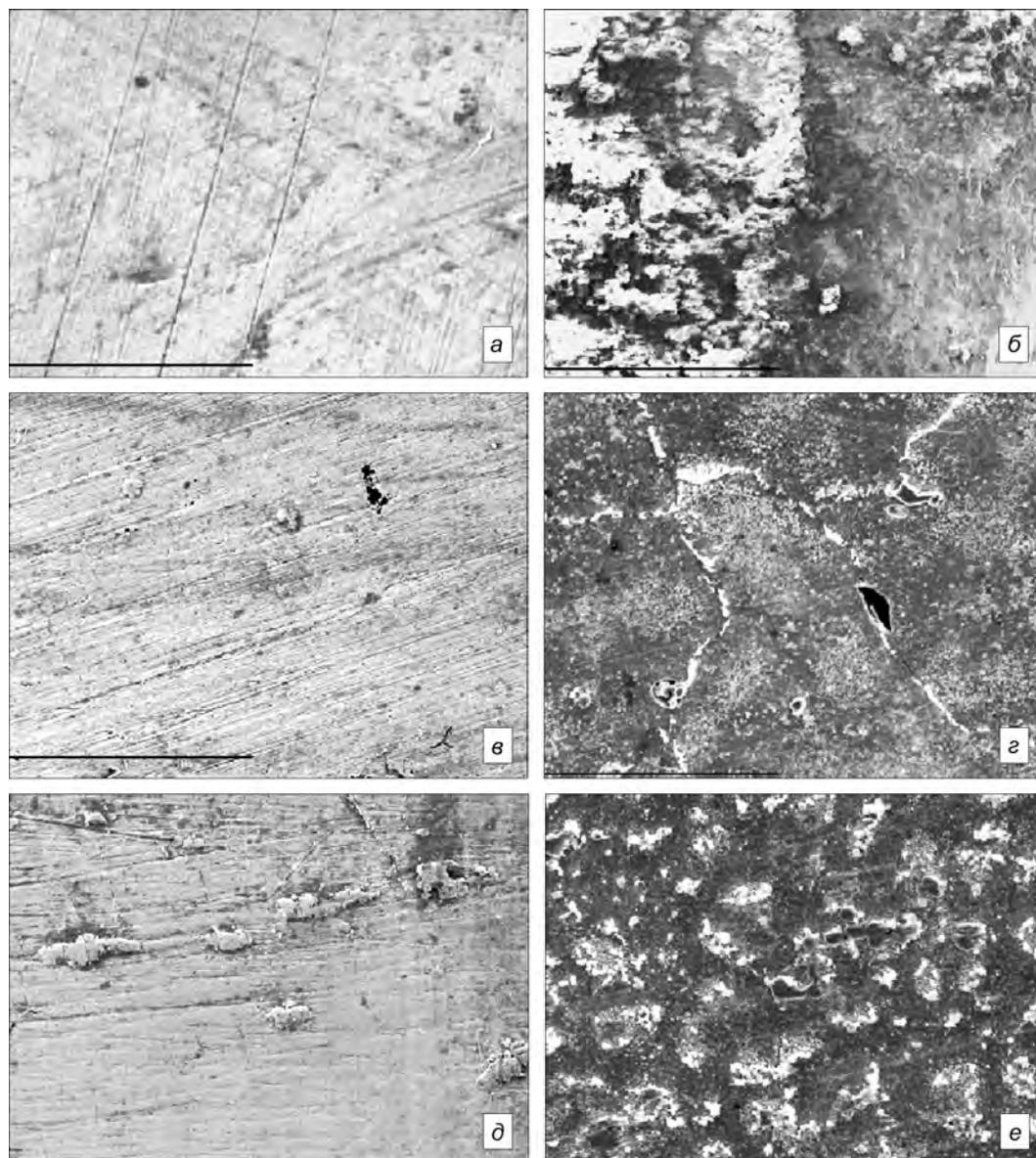


Рис. 2. Поверхность исследуемых сплавов до (а, в, д) и после (б, з, е) коррозии.  
а, б – ВитИрий; в, з – Плагодент; д, е – Плагодент-плюс. Ув. 1000.

### Результаты и обсуждение

При проведении испытаний нами были получены следующие результаты.

Измерения бестоковых (стационарных) потенциалов проводилось в течение месяца для каждого из исследуемых сплавов. В табл. 2 приведены значения стационарных потенциалов, а также скорости их установления.

Время установления стационарного потенциала зависит от природы металлов – компонентов сплава и состава раствора. Изменения показателя стационарных потенциалов для всех исследуемых сплавов в зависимости от pH среды не превысило значений в пределах ошибки измерений (0,0002 В). В связи с этим дальнейшие измерения проводились при pH 5,3.

Как видно из табл. 2, во всех трех случаях стационарные потенциалы имеют положительные значения, что говорит о высоком уровне коррозионной устойчи-

вости данных сплавов, однако наиболее стабильными являются сплавы Плагодент и Плагодент-плюс, так как скорость достижения стационарных условий у них на порядок выше, чем у сплава ВитИрий.

Рассчитанные из вольтамперных зависимостей скорости коррозии исследуемых сплавов с учетом pH среды приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что скорость коррозии для обоих значений pH выше у сплава ВитИрий и что у этого сплава наиболее сильно выражена зависимость скорости коррозии от pH среды.

При этом наиболее рыхлая, а следовательно, и более толстая пленка продуктов коррозии наблюдается у сплава ВитИрий (рис. 2). Также очевидна неоднородность продуктов коррозии, которая наиболее выражена у сплавов ВитИрий и Плагодент-плюс. Фазовый состав продуктов коррозии определить не представляется возможным, так как пробы продуктов

Таблица 4. Элементный состав (в масс.%) поверхностей образцов из исследуемых сплавов до (числитель) и после (знаменатель) коррозии

Элемент сплава	Плагодент	Плагодент-плюс	ВитИрий
Au	90,54/82,02	92,26/85,81	88,22/82,68
Cu	1,23/2,14	2,16/2,30	2,56/2,91
Pd	4,12/3,07	—/—	2,01/0,08
Sn	0,77/0,84	—/—	—/—
Pt	3,34/2,10	2,65/2,00	6,64/2,32
C	—/6,83	—/—	—/4,13
Cl	—/2,58	—/6,2	—/6,82
S	—/0,78	—/0,08	—/0,07
Ag	—/—	2,94/3,61	0,48/0,97
In	—/—	—/—	0,09/~0,02

коррозии рентгеноаморфны, вероятно, вследствие маленького размера частиц.

Из полученных данных видно (табл. 4), что поверхность образцов, подвергшихся коррозии, обогащается менее благородными и обедняется более благородными компонентами сплава. Кроме того, во всех трех случаях на поверхности сплавов, подвергшихся коррозии, присутствует хлор, который входит в состав искусственной слюны и, по всей вероятности, образует соединения с неблагородными металлами – компонентами сплавов.

#### Выводы

1. По скорости установления равновесия исследуемые сплавы располагаются в следующем порядке: Плагодент-плюс, Плагодент, ВитИрий, т. е. наиболее стабильным является сплав Плагодент-плюс.

2. По незначительности возрастания плотности тока коррозии при смещении pH к более кислым значениям сплавы располагаются в том же порядке, т. е. сплав Плагодент-плюс наиболее устойчив к изменению pH, сплав ВитИрий наименее устойчив.

3. Поверхность образцов всех сплавов, подвергшихся коррозии, обогащалась менее благородными

и обеднялась более благородными компонентами сплава. Во всех трех случаях на поверхности сплавов, подвергшихся коррозии, присутствовал хлор, который входил в состав искусственной слюны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотницкий И.В.* Клинико-экспериментальное обоснование применения нового сплава для металлокерамических зубных протезов на основе золота – «Супер КМ»: Дисс. М.; 2001.
2. *Лебеденко А.И.* Применение металлокерамических зубных протезов на каркасах из золотого сплава «Супер КМ»: Дисс. М.; 2003.
3. *Jones D.W.* Development of dental ceramics. An historical perspective. *Dent. Clin. N. Am.* 1985; 29(4): 621–44.
4. *Парунов В.А., Парунова С.Н.* Сплавы благородных (драгоценных) металлов в стоматологии. Цветные металлы. 2009; 3: 54–5.
5. *Wataha J.C.* Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *J. Prosth. Dent.* 2000; 83(2): 223–34.
6. Сплав на основе золота для изготовления зубных протезов. Патент РФ № 2478129 зарегистрирован 27.03.2013 (приоритет от 28.12.2011).
7. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. ...: Химия, КолосС; 2006.
8. *Joy D.C., Romig A.D., Goldstain J.I.*, eds. Principals of analytical electron microscopy. New York: Plenum Press; 1986.

#### REFERENCES

1. *Zolotnitskiy I.V.* Clinical and experimental justification of application of the new alloy for metal-ceramic dental prostheses based on gold – «Super KM»: Diss. Moscow; 2001 (in Russian).
2. *Lebedenko A.I.* The application of metal dental prostheses on frames of gold alloy «Super KM»: Diss. Moscow; 2003 (in Russian).
3. *Jones D.W.* Development of dental ceramics. An historical perspective. *Dent. Clin. N. Am.* 1985; 29(4): 621–44.
4. *Parunov V.A., Parunova S.N.* Alloys of noble (precious) metals in dentistry. *Tsvetnye Metally.* 2009; 3: 54–5 (in Russian).
5. *Wataha J.C.* Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *J. Prosth. Dent.* 2000; 83(2): 223–34.
6. Gold-based alloy for the manufacture of dentures. Patent of RF number 2478129 registered 27.03.2013 (priority from 28.12.2011) (in Russian).
7. *Damaskin B.B., Petriy O.A., Tsirlina G.A.* Electrochemistry. ...: Khimiya, KolosS. 2006 (in Russian).
8. *Joy D.C., Romig A.D., Goldstain J.I.*, eds. Principals of analytical electron microscopy. New York: Plenum Press; 1986.

Поступила 19.10.13