

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2016

УДК 615.46.03:616.314-089.28

Парунов В.А.¹, Тыкочинский Д.С.², Васекин В.В.²

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА «ПЛАГОДЕНТ ПЛЮС» – ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ КОНЦЕПЦИИ РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

¹ФГБУ «Центральный научно-исследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии» Минздрава России, 119991, г. Москва; ²АО «Научно-производственный комплекс «Суперметалл» им. Е.И. Рывтина, 115184, г. Москва

В статье описано создание нового российского сплава на основе золота для металлокерамических зубных протезов «Плагодент Плюс», имеющего выраженный желтый цвет, путем комплексного анализа влияния легирующих элементов на цвет золотых сплавов, на физико-механические свойства и коэффициент термического линейного расширения путем создания необходимой рецептуры.

Ключевые слова: стоматологические благородные сплавы; золотые сплавы; металлокерамические зубные протезы; система CIELAB; цвет стоматологических сплавов.

Для цитирования: Парунов В.А., Тыкочинский Д.С., Васекин В.В. Разработка нового металлокерамического сплава на основе золота «Плагодент Плюс» – практическая реализация концепции развития отечественного стоматологического материаловедения. *Российский стоматологический журнал.* 2016; 20 (4): 172-175. DOI 10.18821/1728-2802 2016; 20 (4): 172-175

Parunov V.A.¹, Tykochinskiy D.S.², Vasekin V.V.²

DEVELOPMENT OF A NEW METAL ALLOY BASED ON GOLD «PRAGODENT PLUS – PRACTICAL IMPLEMENTATION OF THE CONCEPT OF DEVELOPMENT OF THE DOMESTIC DENTAL MATERIALS SCIENCE

¹Central research Institute of dentistry and maxillofacial surgery of the Ministry of health of the Russian Federation, 119991, Moscow, Russia; ²E.I. Rytvin Scientific and production complex “Supermetall”, 115184, Moscow, Russia

The article describes the development of a new Russian alloy based on gold for metal ceramic dentures “Pragodent Plus, having a pronounced yellow color; through a comprehensive analysis of the influence of alloying elements on the color of gold alloys, physical and mechanical properties and coefficient of thermal linear expansion create the required recipe. Key words: dental noble alloys; gold alloys, metal-ceramic dental prostheses, the system CIELAB; color dental alloys.

For citation: Parunov V. A., Tykochinskiy D.S., Vasekin V.V. Development of a new metal alloy based on gold “pragodent plus – practical implementation of the concept of development of the domestic dental materials science. *Rossiyskiy stomatologicheskiy zhurnal.* 2016; 20 (4): 172-175. DOI 10.18821/1728-2802 2016; 20 (4): 172-175

For correspondence: Parunov Vitaliy Anatol'evich, Cand. med. Sciences, senior researcher of the laboratory of development and physico-chemical testing of dental materials, Central research Institute of dentistry and maxillofacial surgery, E-mail: vparunov@mail.ru

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Funding. The study had no sponsorship.

Received 30.05.16

Accepted 03.06.16

Во второй части статьи «Стратегия развития отечественного стоматологического материаловедения в области сплавов благородных металлов» автором продемонстрирован анализ составов, физико-механических свойств и данных по цвету 367 зарубежных и 3 российских сплавов на основе золота для металлокерамических зубных протезов [1]. На

основании результатов исследования определены: наиболее востребованный диапазон основных элементов для золотых металлокерамических сплавов: Au 74–86%, Pt 5–10%, Pd 0–10%, Ag 0–8%, интервал КТЛР $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $14,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и показана необходимость создания модифицированного сплава золота с оптимальным содержанием основных элементов с введением легирующих добавок, обеспечивающих интенсивно желтый цвет.

Цель работы – создание рецептуры модифицированного сплава золота для металлокерамических зубных протезов с оптимальным содержанием основ-

Для корреспонденции: Парунов Виталий Анатольевич, канд. мед. наук, ст. науч. сотр. лаборатории разработки и физико-химических испытаний стоматологических материалов ЦНИИС И ЧЛХ, E-mail: vparunov@mail.ru

ных элементов, с КТЛР $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $14,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, имеющего интенсивно желтый цвет.

Материал и методы

Для создания модифицированного сплава на основе золота для металлокерамических зубных протезов, согласно предложенной нами концепции развития стоматологических сплавов благородных металлов, были определены следующие требования:

1. Содержание основных элементов сплава должно входить в диапазон Au 74–86%, Pt 5–10%, Pd 0–10%, Ag 0–8%.

2. Коэффициент термического линейного расширения сплава должен находиться в интервале значений от $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $14,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3. Содержание основных элементов и легирующих добавок должно обеспечивать интенсивно желтый цвет.

4. Сплав должен соответствовать всем требованиям международного стандарта ISO 9693 (часть 1) «Metal – ceramic dental restorative systems» [2].

5. Сплав должен обладать высокой коррозионной устойчивостью и биосовместимостью.

В качестве основы сплава выбрано высокое содержание золота (85% масс) для обеспечения высокой коррозионной стойкости сплава.

Основные легирующие элементы для большинства золотых сплавов для металлокерамики – платина и палладий. Эти элементы, с одной стороны, эффективно упрочняют золото, образуя твердый раствор, а, с другой – уменьшают коэффициент термического линейного расширения. Введение меди, серебра и особенно олова, напротив, повышает коэффициент термического линейного расширения. Медь и олово усиливают физико-механические свойства золотых сплавов, но растворимость олова в золоте ограничена несколькими процентами [3].

Такое разнонаправленное влияние легирующих элементов служит фактором достижения соответствия КТЛР сплава исходным требованиям. В реальной многокомпонентной системе влияние отдельных элементов на структуру и свойства сплава в целом однозначно непредсказуемо и зависит от влияния других легирующих элементов как в отдельности, так и в сочетании друг с другом [4, 5].

Особое внимание уделено зависимости цвета золотых сплавов от степени легирования указанными компонентами. Для исключения субъективизма и унификации полученных данных при оценке цвета использован оптический спектрофотометр X-Rite SP-62 (США), позволяющий однозначно определять цвет исследуемых материалов. Программное обеспечение спектрофотометра обеспечивает измерение цвета образцов, основанное на системе спецификации цвета CIE Международной комиссии по освещению (Comision Internationale de l'Eclairage).

В соответствии с данной спецификацией цвет является трехмерным, и это свойство можно воспроизвести различными способами. Каждый цвет имеет свои координаты в трехмерном пространстве (X, Y, Z или $L^*a^*b^*$) в зависимости от используемой системы измерения [6].

Для определения цветовых линий наиболее часто применяют систему CIELAB. Ее преимущество заключается в используемом цветовом пространстве. Оно получается при использовании трех взаимно перпендикулярных осей координат: L^* , a^* и b^* , где L^* – светлота, определяется значением по шкале, где черному цвету соответствует нулевое значение, а белому 100; a^* – диапазон цвета по цветовому кругу от зеленого (120°) до красного ($+120^\circ$); b^* – диапазон цвета от синего (-120°) до желтого ($+120^\circ$) [7].

В первой части исследования устанавливали закономерности изменения цвета золота по мере введения в сплав одного легирующего элемента. Особое внимание мы уделили платиноидам, которые, как известно, интенсивно подавляют желтый цвет, но их присутствие в золотых сплавах необходимо в конструкциях с керамическим покрытием. Затем мы исследовали цветовые характеристики сплавов золота с серебром, медью, оловом, цинком, индием и родием в сочетании этих элементов с платиноидами.

Методом литья по выплавляемым моделям изготовлены экспериментальные плоские образцы золота 99,99 двойных сплавов золота с платиной (концентрация легирующего элемента 1 ат.%, 2 ат.%, 4 ат.%, 6 ат.%, 9 ат.%, 12 ат.% и 15 ат.%), палладием (концентрация легирующего элемента 1 ат.%, 2 ат.%, 4 ат.%, 6 ат.%, 9 ат.%, 12 ат.% и 15 ат.%), серебром (концентрация легирующего элемента 1 ат.%, 2 ат.%, 4 ат.%, 6 ат.% и 9 ат.%), медью (концентрация легирующего элемента 1 ат.%, 2 ат.%, 4 ат.%, 6 ат.% и 9 ат.%),

Таблица 1. Влияние концентрации платины и палладия на желтизну золотого сплава

№ сплавов	Состав, ат.%	Содержание легирующего элемента, ат.%	Координаты в цветовом пространстве			Коэффициент желтизны
			L^*	a^*	b^*	
0	Au	0	86,46	8,56	39,51	55,84
11	Au-Pt 1	1	84,39	7,82	34,36	49,89
12	Au-Pt 2	2	84,09	7,83	30,48	45,50
13	Au-Pt 4	4	83,08	6,61	23,06	36,38
14	Au-Pt 6	6	81,72	5,83	19,00	31,10
15	Au-Pt 9	9	78,64	3,72	14,16	24,45
16	Au-Pt 12	12	77,75	2,65	11,52	20,34
17	Au-Pt 15	15	77,26	2,10	10,23	18,27
21	Au-Pd 1	1	84,52	8,01	33,54	48,95
22	Au-Pd 2	2	83,57	7,84	28,93	43,86
23	Au-Pd 4	4	81,82	7,26	23,59	37,57
24	Au-Pd 6	6	80,65	6,31	19,70	32,48
25	Au-Pd 9	9	80,16	4,48	14,55	24,80
26	Au-Pd 12	12	79,67	3,21	11,54	20,07
27	Au-Pd 15	15	79,39	2,42	9,79	17,22
122	Au-Pt4-Pd4	8	80,53	4,72	15,85	26,72
900	Au-Ag-Cu	22,3	82,92	6,11	29,93	45,22
Кас-дент	AuPtAgCu	46,2	74,05	4,75	15,17	27,27

Таблица 2. Влияние концентрации серебра, меди и олова на желтизну золотых сплавов

№ сплавов	Состав, %	Содержание легирующих элементов, ат.%	Координаты в цветовом пространстве			Коэффициент желтизны
			L*	a*	b*	
31	Au-Ag1	1	82,54	8,76	36,18	52,66
32	Au-Ag 2	2	85,85	7,21	35,94	51,02
33	Au-Ag 4	4	83,61	6,62	35,97	51,83
34	Au-Ag 6	6	84,60	6,02	37,33	52,79
35	Au-Ag 9	9	86,94	4,02	38,46	52,84
41	Au-Cu 1	1	82,72	9,94	36,81	53,32
42	Au-Cu 2	2	85,93	9,11	35,73	50,88
43	Au-Cu 4	4	82,64	9,82	36,09	52,56
44	Au-Cu 6	6	82,81	9,69	35,36	51,72
45	Au-Cu 9	9	79,50	9,99	32,63	49,95
51	Au-Sn 1	1	83,24	8,82	35,72	51,87
52	Au-Sn 2	2	81,75	7,83	33,95	50,41
53	Au-Sn 3	3	83,84	6,27	35,24	50,81
54	Au-Sn 4	4	81,84	5,12	32,19	48,03

оловом (концентрация легирующего элемента 1 ат.%, 2 ат.% и 4 ат.%) и родием (концентрация легирующего элемента 0,5 ат.%, 1 ат.%, 1,5 ат.%, 2 ат.%, 2,5 ат.% и 3 ат.%), тройных сплавов золота с платиной и палладием (концентрация легирующих компонентов 4 ат.% и 4 ат.%), тройных сплавов золота с платиной и родием (концентрация легирующих компонентов 2 ат.% и 2 ат.%) и четверных сплавов, содержащих золото с платиной и палладием с цинком или родием или серебром, или медью, или индием, или оловом с общим содержанием легирующих элементов 10 ат.%,

Таблица 3. Влияние концентрации родия и различных сочетаний легирующих элементов на цвет золотых сплавов

№ сплавов	Состав, ат.%	Содержание легирующих элементов, ат.%	Координаты в цветовом пространстве			Коэффициент желтизны
			L*	a*	b*	
61	Au-Rh 0,5	0,5	86,22	7,78	36,46	51,50
62	Au-Rh 1,0	1,0	87,31	7,26	35,01	49,46
63	Au-Rh 1,5	1,5	87,79	7,19	35,37	49,69
64	Au-Rh 2,0	2,0	86,56	7,29	34,30	48,99
65	Au-Rh 2,5	2,5	86,00	7,35	33,99	48,85
66	Au-Rh 3,0	3,0	87,55	6,96	34,30	48,60
71	Au-Pt 2,0-Pd ,0	4,0	85,24	7,19	28,24	42,37
72	Au-Pt-Pd-Rh 4-4-2	10,0	82,45	5,17	16,86	27,76
73	Au-Pt-Pd-Ag 4-4-2	10,0	81,78	4,01	14,19	23,81
74	Au-Pt-Pd- Cu 4-4-2	10,0	82,95	5,26	15,78	26,04
75	Ag-Pt-Pd-In 4-4-2	10,0	81,46	5,27	16,92	28,09
76	Au-Pt-Pd-Sn 4-4-2	10,0	82,10	6,90	21,35	34,35
77	Au-Pt-Pd-Zn 4-4-2	10,0	82,52	5,25	16,47	27,17

а также образцы стоматологических сплавов ЗлСрМ 900-40 и Касдент-Б (АО «Суперметалл», Россия) в качестве примеров сплавов, имеющих выраженный желтый цвет.

Поверхность образцов отполирована в условиях зуботехнической лаборатории.

Проведено измерение цвета полученных образцов в оптическом спектрофотометре X-Rite SP-62 (США). Спектрофотометр марки X-Rite SP-62 имеет сферическую геометрию измерения, что позволило исключить искажение цветопередачи под влиянием блеска металлической поверхности образцов в отраженном свете. Результаты оформлены в виде распечаток, включающих спектральные кривые, значения координат цветности в цветовом пространстве L*, a*, b* CIE-76 (CIE LAB) и данные по желтизне. Полученные данные занесены в таблицы.

В качестве объективного показателя цвета мы выбрали коэффициент желтизны, рассчитываемый программой спектрофотометра X-Rite SP-62.

Результаты

Сплав Касдент-Б получил коэффициент желтизны, равный 27,27 (табл. 1), субъективно признан имеющим выраженный желтый цвет, поэтому его использовали в качестве ориентира при изучении полученных результатов.

Результаты для платины и палладия показывают, что по мере увеличения содержания этих элементов в сплаве резко уменьшаются насыщенность желтого цвета по оси b* и коэффициент желтизны. При этом влияние легирования палладием и платиной на уменьшение желтизны золотых сплавов примерно одинаковое, что подтверждают данные на оси b* и коэффициент желтизны при равном использовании платины и палладия в тройном сплаве (образец 122 см. в табл. 1).

Легирующие элементы – серебро, медь и олово – не столь значительно, как платиноиды, влияют на желтизну двойных золотых сплавов (табл. 2). При добавлении родия в золото сначала мы увидели уменьшение значений a* и b*, а также коэффициента желтизны, но лишь до концентрации родия в 1 ат.%, далее желтый цвет не уменьшается (табл. 3).

В многокомпонентных сплавах при совместном легировании золота платиной, палладием и другими элементами родий и олово заметно повышают желтизну сплава, а серебро – снижает (см. табл. 3).

Сложность решения задачи создания золотого сплава для металлокерамических зубных протезов интенсивно желтого цвета состоит в разнонаправленном влиянии легирующих элементов на прочностные свойства, цветовые характеристики и КТЛР сплава, а также в определенной непредсказуемости результатов многокомпонентной системы.

Исходя из полученных результатов уточнены принципы создания золотого сплава: ограничение максимального содержания платины и палладия для уменьшения потери желтого цвета и снижения КТЛР; ограничение минимального содержания платины и палладия с целью упрочнения золотого сплава и получения КТЛР, соответствующего свой-

Таблица 4. Составы, коэффициенты температурного линейного расширения и коэффициенты желтизны опытных сплавов

№ сплава	Содержание элементов, ат.%							Свойства	
	Au	Pt	Pd	Rh	Ag	Cu	Sn	КТЛР 20–600	коэффициент желтизны
1	74,7	5,0	6,0	0,8	–	12,8	0,7	14,6	23,7
2	76,6	7,0	4,0	0,9	–	10,9	0,7	14,3	23,8
3	78,2	8,8	2,2	0,9	–	9,1	0,8	14,4	25,8
4	75,6	6,9	2,1	0,8	–	13,7	0,7	14,9	25,1
5	76,8	8,2	0,8	0,9	–	12,6	0,7	14,8	26,4
6	78,8	9,0	2,1	0,9	–	7,7	1,5	14,2	26,1
7	78,2	6,9	2,1	0,9	5,6	5,6	0,8	14,3	27,9
8	79,9	6,9	2,1	0,9	9,2	0,3	0,8	14,4	31,5
9	76,1	7,0	3,0	0,9	–	12,3	0,7	14,4	24,6

ствам наносимой керамической массы; включение в состав сплава меди, олова и родия для дополнительного упрочнения и обеспечения цвета, имеющего коэффициент желтизны не менее 27.

При изучении влияния состава сплава на КТЛР многокомпонентных сплавов мы использовали концентрационный треугольник, по двум сторонам которого указано содержание платины и палладия, а вершина угла соответствует содержанию золота и остальных элементов. Для получения требуемого КТЛР необходимы составы с содержанием платины и палладия не менее 9 и не более 15 ат.%, при этом содержание палладия должно быть меньше содержания платины.

В итоге выбраны 9 золотых сплавов, отвечающих требованиям по КТЛР, из которых сделали образцы для спектрофотометрического исследования. По результатам оценки коэффициента желтизны отобраны 2 сплава для дальнейших испытаний (сплавы 7 и 9 в табл. 4).

После предварительных физико-механических испытаний был отобран сплав № 7 для дальнейших доклинических и клинических исследований. В соответствии с общепринятыми методиками состав сплава пересчитан из атомарных процентов в весовые [8], он принял следующий вид: Au – 85, Pt – 7,5, Pd – 1,3, Ag – 3,3, Rh – 0,4, Cu – 2, Sn – 0,5. Коэффициент желтизны выбранного сплава составил 27,9.

Сплав получил название «Плагодент Плюс» и был запатентован [9].

Исследование не имело спонсорской поддержки.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Парунов В.А. Стратегия развития отечественного стоматологического материаловедения в области сплавов благородных металлов. Часть 2. *Рос. стоматол. журн.* 2016; 20 (3): 121–4.
2. *Стандарт ISO 9693 (часть 1). Metal – Ceramic Dental Restorative Systems.*
3. Васекин В.В., Тыкочинский Д.С. Свойства сплавов золота с платиноидами. В кн.: *Берлин – ПМ'2010. Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего. Берлин, Германия, Май–Июнь 2010 года.* М.: АСМИ; 2010: 285–92.
4. *Благородные металлы: Справочное издание / Под ред. Е.М. Савицкого.* М.: Металлургия; 1984.
5. Рытвин Е.И., Тыкочинский Д.С., Васекин В.В., Лебеденко И.Ю. Стоматологические сплавы благородных металлов. *Драгоценные металлы. Драгоценные камни.* 2003; 10: 58–67.
6. Ригг Б. *Цвет в промышленности / Под ред. Р. Мак-Дональда.* М.: Логос; 2002.
7. O'Brian W.J. *Dental Materials and their Selection.* 4th Ed. Quintessence Publishing Co, Inc.; 2008.
8. Аносов В.Я. *Геометрия химических диаграмм двойных систем.* М.: Издательство АН СССР; 1959.
9. Васекин В.В., Лебеденко И.Ю., Парунов В.А., Степанова Г.С., Тыкочинский Д.С., Сопочинский Д.В. *Сплав на основе золота для изготовления зубных протезов. Патент РФ № 2478129, 2013.*

REFERENCES

1. Parunov V.A. Development strategy of Russian dental materials chemistry in the field of noble metal alloys. Part 2. *Ros. stomatol. zhurn.* 2016; 20 (2): 60–2. (in Russian)
2. *Standard ISO 9693 (Part 1). Metal – Ceramic Dental Restorative Systems.*
3. Vasekin V.V., Tykochinskiy D.S. Properties of golden alloys with platinumoids. In: *Berlin – PM'2010. Platinum Metals in Modern Industry, Hydrogen Energetics, and Life Sustenance Area. Berlin, Germany, May–June 2010. [Berlin – PM'2010. Platinovye metally v sovremennoy industrii, vodorodnoy energetike i v sferakh zhizneobespecheniya budushchego. Berlin, Germaniya, May–Iyun' 2010].* Moscow: ASMI; 2010: 285–92. (in Russian)
4. *Precious Metals: Reference Book. [Blagorodnye metally: Spravochnoe izdanie] / Ed. E.M. Savitskiy.* Moscow: Metallurgiya; 1984. (in Russian)
5. Rytvin E.I., Tykochinskiy D.S., Vasekin V.V., Lebedenko I.Yu. *Dental Alloys of Noble Metals. Precious Metals. Gems. [Stomatologicheskie splavy blagorodnykh metallo. Dragotsennye metally. Dragotsennye kamni].* Moscow: ASMI; 2003; 10: 58–67. (in Russian)
6. Rigg B. *Color in Industry / Ed. R. Mak-Donal'd.* Moscow: Logos; 2002. (in Russian)
7. O'Brian W.J. *Dental Materials and their Selection.* 4th Ed. Quintessence Publishing Co, Inc.; 2008.
8. Anosov V.Ya. *Geometry of Chemical Diagrams of Binary Systems. [Geometriya khimicheskikh diagramm dvoynykh sistem].* Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR; 1959. (in Russian)
9. Vasekin V.V., Lebedenko I.Yu., Parunov V.A., Stepanova G.S., Tykochinskiy D.S., Sopotsinskiy D.V. *Alloy Based on Gold for the Manufacture of Dental Prostheses. Patent RF N 2478129, 2013.* (in Russian)

Поступила 30.05.16

Принята в печать 03.06.16