



УКРАЇНА

(19) UA (11) 15313 (13) U
(51) МПК (2006)
A61C 13/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ЗУБНИХ ПРОТЕЗІВ ІЗ НІКЕЛЬХРОМОВОГО СПЛАВУ

1

2

(21) u200600414

(22) 16.01.2006

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Ніконов Андрій Юрійович, Смірнова Ольга
Леонідівна(73) ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ(57) 1. Спосіб обробки зубних протезів із нікельхромового сплаву, що включає знежирення, травлення, активацію та золочення, який **відрізняється** тим, що золочення виконують в два етапи шаром золота до 30 мкм.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що знежирення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм³: натрій їдкий технічний - 5-10, тринатрійфосфат - 20-40, сода кальцинована технічна - 20-40 при температурі розчину 30-80°C, j_a - 2-10 А/дм² з часом обробки 3-5 хв. та при $\tau_{кат}$ =0,5-10 хв., $\tau_{ан}$ =1-5 хв., аноди - нікель, нікельована сталь, вуглецева сталь.3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що анодне травлення виконують в соляній кислоті 50 %за об'ємом з температурою розчину 18-25°C, E_a =0,15-0,25 В з часом обробки 10-20 хв. та катодами з титану.4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що активацію здійснюють безпосередньо перед золоченням в розчині кислоти азотної 450-600 г/дм³ з температурою розчину 18-25°C та часом обробки 1 хв.5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що попереднє золочення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм³: кислота соляна - 280-320, кислота золотохлористоводнева - 0,4-0,6, температура - 18-25°C, j_k =1,0 А/дм², з часом обробки 20-40 хв. та анодами з золота або платини.6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що другий етап золочення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм: кислота соляна - 60-80, Au - 5-10, лимонна кислота - 100 при температурі 18-25°C, j_k =0,5-1,0 А/дм², $ВТ_k$ =95-100 %, $V_{ок}$ =8-9 мкм/год, перемішуванням електроліту та анодами із золота або платини.

Корисна модель відноситься до медицини, а саме до стоматології, і може бути використана в практиці ортопедичної стоматології для виготовлення зубних протезів із нікель-хромового сплаву (NiCr) із золотим покриттям.

В клініці ортопедичної стоматології застосовують спосіб обробки зубних протезів із NiCr, який полягає в сукупності підготовчих операцій (електролітичному знежиренні, анодному травленні, хімічної активації, нанесенні підшару золота) і основної операції - електролітичному осадженні золота марки ЗЛ 999,9.

До останнього часу найбільш широкое застосування в технологіях обробки стоматологічних виробів мали електроліти на основі діціаноаурату калію й органічних домішок [Патент РФ 2036622, МКИ А61С13/02 Способ обработки зубных протезов. Опубл. 20.04.1996. Бюл. №6]. Це хоча і сприяє одержанню якісного покриття, але значно підвищує токсичність процесу.

Відомий спосіб нанесення золотого покриття з електроліту, що містить соляну кислоту (25% по обсязі) і золотохлористоводневу кислоту (0,4г/л). Однак цей електроліт призначений для нанесення проміжного шару золота на нержавіючу сталь [Справочное руководство по гальванотехнике. Пер. с нем. Изд-во «Металлургия», 1969. - С. 356], підшару сплавів золото-мідь або золото-нікель [Каламкаров Х А., Полуев В.И., Анорова Г.А. Способ подготовки металлической поверхности стоматологических изделий перед электролитическим осаждением золота. Авторское свидетельство №701637 опубликовано 05.12.79. Бюл. №45].

Найбільш близьким до корисної моделі, що замовляється, є спосіб, описаний у [Гожая Л.Д. Аллергические заболевания в ортопедической стоматологии. - М.: Медицина, 1988. - С. 140]. Як електроліт використовують описаний В. В.Бондаревим (1978) склад, що дозволяє одержу-

(13) U

(11) 15313

(19) UA

вати шар різної товщини (до 100мкм).

Згідно з прототипом золочення суцільнолитих незнімних протезів із корозійностійкого сплаву поділяється на три етапи: електролітичне знежирення, активування поверхні і золочення. Ретельно відполіровану конструкцію спочатку знежирюють механічно (відмивають у воді за допомогою віденського вапна), потім електролітично (розчин, г/л: H_2NF 30-50, NaOH 10-20, Na_2CO_3 20-30, рідкого скла 2-5). Режим знежирення: 3-5хв при $80 \pm 10^\circ\text{C}$ і постійної щільності струму $2-10 \text{ A/dm}^2$ спочатку по аноду, потім по катоду. Після знежирення деталі промивають теплою і холодною водою і поміщають у судину для створення активної протравленої поверхні в 25% розчин HCl .

Для золочення застосовується електроліт наступного складу: 25% розчин HCl із додаванням 0,4г золотохлористоводневої кислоти. Як анод використовують вугілля. Режим золочення: щільність струму $0,3-0,5 \text{ A/dm}^2$, pH 5,0-5,5, температура $50-60^\circ\text{C}$.

Однак описаний вище спосіб має ряд недоліків:

1. Склад електроліту знежирення з режимом обробки на катоді найбільш придатний для сплавів нікелю [Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. - М.: Машиностроение, 1979. - С. 296], але не є оптимальним для NiCr сплаву.

2. Електроліт золочення при концентрації золотохлористоводневої кислоти 0,4г/л внаслідок низької концентрації золота не може забезпечити золочення до 100мкм. Швидкість осадження золота при цьому менш 1 мкм/год , а катодний вихід за струмом в ньому не перевищує 12%. Тому даний електроліт придатний тільки для попереднього золочення.

3. Використання вугільних анодів у кислому хлористому електроліті золочення приводить до їхнього розчинення і забруднення електроліту.

В цілому, експериментально встановлено, що даний спосіб не забезпечує задовільної якості золотого покриття і надійної адгезії його до основи з NiCr , що має велике значення в умовах експлуатації стоматологічних виробів.

У зв'язку з вищевикладеним в основу корисної моделі покладено задачу підвищення якості золотого покриття і надійності адгезії його до основи нікель-хромового сплаву.

Задача, яку покладено в основу корисної моделі вирішується тим, що у відомому способі обробки зубних протезів із корозійностійкого сплаву, що включає знежирення, травлення, активацію та золочення, згідно з корисною моделлю, золочення виконують в два етапи шаром золота до 30мкм. При цьому знежирення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм^3 : натрій ідкий технічний - 5-10, тринатрійфосфат - 20-40, сода кальцинована технічна - 20-40 при температурі розчину $30-80^\circ\text{C}$, j_a - $2-10 \text{ A/dm}^2$ з часом обробки 3-5хв. та при $\tau_{\text{кат}}=0,5-10 \text{ хв.}$, $\tau_{\text{ан}}=1-5 \text{ хв.}$, аноди - нікель, нікельована сталь, вуглецева сталь. Анодне травлення виконують в соляній кислоті 50% за об'ємом з температурою розчину $18-25^\circ\text{C}$, $E_a=0,15-0,25 \text{ В}$ з часом обробки 10-20хв. та катодами з титану. Активацію здійснюють без-

посередньо перед золоченням в розчині кислоти азотної $450-600 \text{ г/дм}^3$ з температурою розчину $18-25^\circ\text{C}$ та часом обробки 1хв. Попереднє золочення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм^3 : кислота соляна - 280-320; кислота золотохлористоводнева - 0,4-0,6; температура - $18-25^\circ\text{C}$, $j_k=1,0 \text{ A/dm}^2$ з часом обробки 20-40хв. та анодами з золота або платини. Другий етап золочення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм^3 : кислота соляна - 60-80; Au - 5-10; лимонна кислота - 100 при температурі $18-25^\circ\text{C}$, $j_k=0,5-1,0 \text{ A/dm}^2$, $\text{ВТк}=95-100 \%$, $\text{Vok}=8-9 \text{ мкм/год}$, перемішуванням електроліту та анодами із золота або платини.

Позитивний ефект корисної моделі досягається за рахунок того, що на підставі проведених теоретичних і експериментальних досліджень встановлено, що внаслідок високої корозійної стійкості NiCr сплаву для одержання якісного зчеплення золотого покриття з основою потрібна особлива підготовка металевої поверхні перед гальванічним покриттям.

Для видалення забруднень з деталей, що підлягали механічному поліруванню і хімічному знежиренню, виконують операцію електролітичного знежирення в електроліті, що рекомендується в [Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. - М.: Машиностроение, 1979. - С. 296] для магнітних сплавів, у тому числі - нікель-хромових.

У операції анодного травлення в суміші сульфатної і соляної кислот досягають порушення стійкого пасивного стану NiCr сплаву, обумовленого наявністю захисної оксидної плівки на полірованої поверхні основи. При цьому відбувається селективне розчинення NiCr сплаву із вилученням більш електронегативного компоненту - хрому. В результаті анодної обробки поверхня основи здобуває необхідну мікрошорсткість ($5-15 \text{ мкм}$), оптимальну для надійності контактування золотого покриття. Поверхневий склад сплаву наближається до чистого металу, тобто до нікелю.

Наступна операція активації основи в розчині, що містить азотну кислоту, забезпечує видалення тонких окисних плівок з поверхні деталі, що підлягає обробці. Азотна кислота виявляє кристалеву структуру основного металу.

В кислому хлористому електроліті завдяки високому позитивному потенціалу відновлення золота спостерігається його контактне осадження на поверхні з NiCr сплаву, що заважає міцному зчепленню покриття з основою. Тому спочатку наносять підшар золота [Справочное руководство по гальванотехнике. Пер. с нем. Изд-во «Металлургия», 1969. С. 356]. Висока концентрація соляної кислоти з незначною кількістю солі золота не сприяє виділенню контактного золота. Електролітичне осадження золота відбувається переважно на витравлених мікроділянках поверхні основи, що сприяє утворенню підшару, ідентичного сплаву золота-нікель. Цьому сплаву присутній підвищена твердість і зносостійкість, що значно покращує якість основного покриття.

До переваг операції основного золочення відноситься використання кислого електроліту, якому присутня нетоксичність, простота

експлуатації, ефективність в порівнянні з другими електролітами. Вихід за струмом в цьому електроліті складає 90-95%. Швидкість формування золотого осаду - 8-9мкм/год.

Із пропонованого електроліту осаджують щільні безпорові покриття, міцно зчеплені з основою. При товщині понад 10мкм вони мають матову поверхню. Для надання блиску на зовнішніх сторонах виробу застосовують механічне полірування.

Технологічний процес здійснюється таким чином. Після виготовлення суцільного нікель-хромового протезу відомим способом і ретельного припасуванні у порожнині рота хворого проводиться обробка протеза по наступних операціях:

1. Електрохімічне знежирення в електроліті, г/дм³:

натрій їдкий технічний	5-10;
тринатрій фосфат	20-40;
сода кальцинована технічна	20-40.

Температура розчину 30-80°C, j_a - 2-10 А/дм², час обробки 3-5хв.

$\tau_{кат}=0,5-10хв.$, $\tau_{ан}=1-5хв.$ Аноди - нікель, нікельована сталь, вуглецева сталь.

2. Промивка в гарячій проточній воді 1-2хв.

3. Промивка в холодній проточній воді 1-2хв.

4. Анодне травлення в електроліті, г/дм³:

кислота соляна - 50% за об'ємом.

Температура розчину 18-25°C, $E_a=0,15-0,25$ В, час обробки - 10-20хв., катоди з титану.

5. Промивка в холодній проточній воді 1-2хв.

6. Активація. Здійснюється безпосередньо перед золоченням у розчині, г/дм³:
кислота азотна 450-600.

Температура розчину 18-25°C, час обробки - 1хв.

7. Промивка в холодній проточній воді 1-2хв.

8. Попереднє золочення в електроліті, г/дм³:

кислота соляна	280-320;
кислота золотохлористоводнева	0,4-0,6.

Температура - 18-25°C, $j_k=1,0$ А/дм², час обробки 20-40хв., аноди - золото або платина.

9. Нарощування шару золота до 30мкм з електроліту при наступному співвідношенні компонентів, г/дм³:

кислота соляна	60-80;
Au (у перерахуванні на метал)	5-10;
лимонна кислота	100.

Температура 18-25°C, $j_k=0,5-1,0$ А/дм².

Перемішування електроліту. Аноди - золото або платина. $ВТ_k=95-100\%$. $V_{oc}=8-9мкм/год.$

10. Уловлювання в холодній непроточній воді 2-5хв.

11. Промивка в холодній проточній воді 1-2хв.

12. Сушіння виробів.

Таким чином, запропонований спосіб обробки зубних протезів дозволяє одержати якісні покриття золота на основі з NiCr сплаву із неціаністого - кислого хлористого електроліту.

Переваги способу, що заявляється, ілюструють наступні приклади:

Приклад 1. Хвора, 61 рік, страждає на дефект зубного ряду верхньої щелепи IV класу за Кенеді, глибоким прикусом.

Вирішено виготовити металево-пластмасову суцільнолитую незнімну конструкцію із NiCr сплаву на верхню щелепу з опорою на 13 і 23. Для покращення естетичних вимог вирішено використати нанесення золотого покриття на металевий каркас за методом, описаним Л.Д. Гожою (1988), та нанесення шару пластмаси тільки на вестибулярну поверхню мостоподібного протезу.

Через 12 місяців після виготовлення мостоподібного протезу на верхню щелепу при обстеженні було встановлено, що на оральній поверхні штучних зубів і металевих коронок було відсутнє золоте покриття в місцях контакту з зубами антогоністами.

Приклад 2. Хворий, 43 роки, страждає на дефект зубного ряду нижньої щелепи III класу за Кенеді. На верхній щелепі зуби антогоністи відновлені мостоподібними протезами, виготовленими із золотого сплаву, які відповідають клінічним вимогам. За умов скрутного матеріального становища хворий не має можливості виготовити мостоподібний протез із золотого сплаву. Хворому доцільно виготовити суцільнолитий мостоподібний протез із NiCr сплаву. Для профілактики виникнення явищ гальванізму рекомендовано провести електролітичне осадження золота марки ЗЛ 999,9 на каркас суцільнолитого мостоподібного протезу.

Після виготовлення суцільнолитого мостоподібного протезу з NiCr сплаву відомим способом, його ретельної припасовки до опорних зубів та антогоністів, проведене електрохімічне золотіння запропонованим способом.

Після 12-місячного використання мостоподібного протезу на нижній щелепі, який оброблений запропонованим методом, на його поверхні не виявлено пошкоджень золотого покриття.

Даний приклад доводить доцільність використання методики нанесення золотого покриття на незнімні суцільнолиті нікель-хромові конструкції способом, що заявляється.