

Винахід відноситься до медицини, а саме до стоматології, і може бути використаний в практиці ортопедичної стоматології для виготовлення зубних протезів із кобальто-хромового сплаву (КХС) із золотим покриттям.

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

До останнього часу найбільш широке застосування в технологіях обробки стоматологічних виробів мали електроліти на основі діціаноаурату калію й органічних домішок (Копейкин В.Н. с соавт. Способ обработки зубных протезов. Патент РФ № 2036622 опубліковано 09.06.95. Бюл. №16). 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 (0,4 г/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., Попуев В.И., Анорова Г.А. Способ подготовки металлической поверхности стоматологических изделий перед электролитическим осаждением золота. Авторское свидетельство № 701637 опубліковано 05.12.79. Бюл. №45).

Найбільш близьким до винаходу, 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 одержувати шар різної товщини (до 100мкм).

Згідно з прототипом золочення суцільнолитих бюгельних протезів із КХС поділяється на три етапи: електролітичне знежирення, активування поверхні і золочення. Ретельно відполірований каркас спочатку знежирюють механічно (відмивають у воді за допомогою віденського вапна), потім електролітично (розчин, г/л: ТНФ 30-50, NaOH 10-20, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-і 20-30, рідкого скла 2-5). Режим знежирення: 3-5хв при 80±10°С і постійної щільності струму 2-10А/дм<sup>2</sup> 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 НСІ.

Для золочення застосовується електроліт наступного складу: 25% розчин НСІ із додаванням 0,4г золотохлористоводневої кислоти. Як анод використовують вугілля. Режим золочення: щільність струму 0,3-0,5А/дм<sup>2</sup>, рН5,0-5,5, температура 50-60°С.

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 КХС.

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 1мкм/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 КХС, що має велике значення в умовах експлуатації стоматологічних виробів.

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

Задача, яку покладено в основу винаходу вирішується тим, що у відомому способі обробки зубних протезів із кобальто-хромового сплаву, що включає знежирення, травлення, активацію та золочення, згідно з винаходом золочення виконують в два етапи шаром золота до 30мкм. При цьому електрохімічне знежирення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>: сода кальцінована 10-20, тринатрійфосфат 20-30, скло натрієве рідке 3-5 та температурі розчину 70-90°С, j<sub>а</sub>=2,5А/дм<sup>2</sup> з часом обробки 3-5хв; анодне травлення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>: кислота сульфатна 950-1000, кислота соляна 250-280 та температурі розчину 18-25°С, j<sub>а</sub>=0,5-1,0

А/дм<sup>3</sup> або ε<sub>а</sub> = -0,05÷0,05 В з часом обробки 20-40хв та катодами з титану; активацію здійснюють безпосередньо перед золоченням розчином при наступному співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>: кислота азотна 450-600, кислота плавикова 10-30, температура розчину 18-25°С з часом обробки 0,25-0,5хв; попереднє золочення виконують в електроліті при наступному співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>: кислота соляна 280-320, кислота золотохлористоводнева 0,4-0,6, температурі 18-25°С, j<sub>к</sub>=0,5-1,0А/дм<sup>2</sup> з часом обробки 10-20хв, аноди - золото або платина; нарощування шару золота до 30мкм виконують з електроліту при наступному співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>: кислота соляна 60-70, кислота золотохлористоводнева 40-60 або Au (у перерахуванні на метал) 15-25, температура 18-25°С, j<sub>к</sub>=0,5-1,0А/дм<sup>2</sup> з завантаженням катода під струмом, аноди - золото або платина.

Позитивний ефект винаходу досягається за рахунок того, що на підставі проведених теоретичних і експериментальних досліджень встановлено, що внаслідок високої корозійної стійкості сплаву КХС 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 - кобальтових.

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

Наступна операція активації основи в розчині, що містить азотну і плавикову кислоти, забезпечує видалення тонких окисних плівок з поверхні деталі, що підлягає обробці. Азотна кислота виявляє кристалеву структуру основного металу. Присутність у розчині плавикової кислоти сприяє видаленню кремнію, що входить до складу сплаву.

В кислому хлористому електроліті завдяки високому позитивному потенціалу відновлення золота спостерігається його контактне осадження на поверхні з КХС, 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-кобальт. Цьому сплаву присутні підвищена твердість і зносостійкість, що значно покращує якість основного покриття.

До переваг операції основного золочення відноситься використання кислого хлористого електроліту, якому присутня нетоксичність, простота експлуатації, ефективність в порівнянні з другими електролітами. Вихід за струмом в цьому електроліті складає 90-95 %, а швидкість формування золотого осаду - 9-10мкм/год.

Із пропонованого електроліту осаджують щільні безпорові покриття, міцно зчеплені з основою. При товщині понад 1мкм вони мають матову поверхню. Для надання блиску на зовнішніх сторонах виробу застосовують механічне полірування.

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

1. Електрохімічне знежирення в електроліті, г/дм<sup>3</sup>:  
сода кальцинована - 10-20;  
тринатрийфосфат - 20-30;  
скло натрієве рідке - 3-5.  
Температура розчину 70-90°C,  $j_a = 2-5 \text{ A/дм}^2$ , час обробки 3-5хв.
2. Промивка в гарячій проточній воді 1-2хв.
3. Промивка в холодній проточній воді 1-2хв.
4. Анодне травлення в електроліті, г/дм<sup>3</sup>:  
кислота сульфатна - 950-1000;  
кислота соляна - 250-280.

Температура розчину 18-25°C,  $j_a = 0,5-1,0 \text{ A/дм}^2$  або  $\epsilon_a = -0,05 \div 0,05$ , час обробки - 20-40хв., катоди з титану.

5. Промивка в холодній проточній воді 1-2хв.
6. Активация. Здійснюється безпосередньо перед золоченням у розчині, г/дм<sup>3</sup>:  
кислота азотна 450-600;  
кислота плавикова 10-30.

Температура розчину 18-25°C, час обробки - 0,25-0,5хв.

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

8. Попереднє золочення в електроліті, г/дм<sup>3</sup>:

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

Температура - 18-25°C,  $j_k = 0,5-1,0 \text{ A/дм}^2$ , час обробки 10-20хв., аноди - золото або платина.

9. Нарощування шару золота до 30мкм з електроліту при наступному співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>:

- |                               |          |
|-------------------------------|----------|
| кислота соляна                | - 60-70; |
| кислота золотохлористоводнева | - 40-60  |
- або

Au (у перерахуванні на метал) - 15-25. Температура 18-25°C,  $j_k = 0,5-1,0 \text{ A/дм}^2$ . Завантаження катода виробляється під струмом. Аноди - золото або платина.

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 КХС із неціаністого - кислого хлористого електроліту.

Переваги способу, що заявляється, ілюструють наступні приклади:

Приклад 1. Хвора М., 52 роки, страждає частковою адентією нижньої щелепи І класу за Кеннеді. Показано виготовити бюгельний протез з кобальто-хромового сплаву (КХС). В порожнині рота пацієнтки маються мостоподібні протези на верхній щелепі, виготовлені з золотого сплаву. В даному випадку використання різномірних металів може привести до появ гальванізму, тому виникла необхідність провести електролітичне осадження золота марки ЗЛ 999,9 на каркас бюгельного протезу.

Після виготовлення з КХС суцільнолитого бюгельного протезу зв'язним способом, ретельної припасовки до протезного ложа проведено обробку бюгельного протеза запропонованим способом.

Після річного використання хворою бюгельного протезу на нижній щелепі, який оброблений запропонованим методом, виявлено, що на поверхні каркасу бюгельного протезу немає пошкоджень золотого покриття.

Приклад 2. Хворий Н., 47 років, страждає частковою адентією верхньої щелепи II класу за Кеннеді. Показано виготовлення бюгельного протезу з КХС, але виникла необхідність нанесення золотого покриття з метою попередження появу гальванізму в порожнині рота тому, що на нижній щелепі хворий мав золотий протез, який відповідав клінічним вимогам.

Обробку каркасу бюгельного протезу проводили за методом, описаним Л.Д.Гожою(1988).

Через 1 рік після використання бюгельного протезу на верхній щелепі при обстеженні хворого було встановлено, що на дузі бюгельного протезу було відсутнє золоте покриття майже на площі  $1\text{см}^2$ , золоте покриття було відсутнє і на оклюзійних накладках. В даному випадку не було гарного зчеплення покриття з металевим каркасом, виготовленим з КХС.

Даний приклад доводить доцільність використання обробки каркасів бюгельних протезів способом, що заявляється.