

## МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ПРОТЕЗОВ

Термической обработке, которая неизбежна при использовании различных металлов и сплавов, сопутствует образование под воздействием кислорода воздуха окалины (окисной пленки) на поверхности металла. Удаление окалины с поверхности металла проводят химическим путем. Для этого применяют растворы минеральных кислот (соляной, азотной, серной) различной концентрации или их смеси.

♦ **Вещества, служащие для растворения окалины, называют отбелами, а сам процесс удаления окалины – отбеливанием.**

Отбелы подбирают с таким расчетом, чтобы они, растворяя окалину, как можно меньше действовали на металл.

В технологии отбеливания используются два варианта:

1. ручное (с помощью инструментов) погружение отбеливаемого металла в емкость с отбелом;
2. электролитическое.

Растворы, применяемые для снятия окалины, имеют различный состав (см. табл. 100).

Таблица 98

**Составы электролитов для обработки каркасов металлических протезов (по Е. А. Брагину, 1983)**

Компоненты электролитов	Состав							
	№1 (%)	№2 (мл)	№3 (мл)	№4 (%)	№5 (%)	№6 (%)	№7 (%)	№8 (мл)
Ортофосфорная кислота	12	60	92,4	56	35-45	60	45	40
Дистиллированная вода	11	25	до 200	32	10	20	40	19
Серная кислота (конц.)	12	30	21,8	—	—	—	15	10
Этиленгликоль	53	300	—	—	—	—	—	—
Этиловый спирт	12	—	—	—	—	—	—	—
Глицерин	—	—	2	—	30-60	—	—	—
Хромовая кислота	—	—	—	12	—	—	—	—
Хромовый ангидрид	—	—	—	—	—	20	—	—
ПАВ	—	2	—	—	—	—	—	2

Таблица 99

**Температурно-временная зависимость и плотность тока при проведении электрополировки металлических каркасов протезов (по Е. А. Брагину, 1983)**

Электролит	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Температура электролита, °С	Время экспозиции, мин
№1	5-6	50-70	5-7
№2	8-50	20-50	3-5
№3	10	18-25	—
№4	10-25	60-80	3-5
№5	20-50	50-60	6-15
№6	20-50	50-60	6-15
№7	20-50	50-60	6-15
№8	30-60	50-70	5-7

Растворы для отбеливания нержавеющей стали

Номер отбела	Компоненты отбела ( вес. %)			
	соляная	азотная	серная	вода
№1	2	10	—	88
№2	27	—	23	50
№3	20	10	—	70
№4	47	6	—	47
№5	5	10	—	85

Отбел оказывает химическое воздействие не только на слой окислы, растворяя его, но и на металл. Поэтому процедура снятия окислы предполагает следующее: в подогретый до кипения отбел зубной техник помещает на 0,5–1 мин протез и сразу же промывает его водой для удаления остатков отбела. Следует помнить, что при приготовлении раствора отбела в воду наливают кислоту, а не наоборот.

Электроотбеливание предполагает очистку поверхности металлического каркаса от окислы и остатков огнеупорной массы электролитическим способом. Этому процессу предшествует грубая механическая очистка каркаса протеза с помощью вращающейся металлической щетки или в пескоструйном аппарате (см. табл. 98, 99).

После этого отливку помещают в специальный ковш и очищают от окислы химическим способом, а именно кипячением в расплаве гидроксида натрия, имеющего низкую температуру плавления. Кипячение можно проводить на газовой или электрической плите, установленной в вентиляционном шкафу. К каркасу протеза фиксируется анод. Катод помещается в ванну с раствором электролита. Процесс отбеливания продолжается 1–3 мин при силе тока в 7–9 ампер и при температуре отбела, равной 20–22°C. При проведении электроотбеливания нужно строго соблюдать правила электробезопасности.

В таблице 98 приведены [Брагин Е.А., 1983] составы растворов для электролитической обработки каркасов протезов из кобальт-хромовых сплавов. Основными компонентами электролитов являются кислоты (ортофосфорная и серная), которые под действием постоянного тока (см. табл. 99) в несколько раз увеличивают свою активность.

Используя названные составы и увеличивая плотность тока при прохождении через электролит, проводится:

электрошлифование, т.е. сглаживание поверхности металлического каркаса путем равномерного истончения металла, при котором вес отливки может уменьшиться на 20% [Соснин Г.П., 1981];

электрополирование, т.е. получение зеркальной поверхности металлического каркаса при нахождении в этиленгликолевых электролитах в течение 5–7 мин при плотности тока 5–6А/дм<sup>2</sup>.

Для очистки и электрополирования металлических зубных протезов используется отечественная установка Катунь, имеющая ванночку для заливки 18% раствором соляной кислоты. В кислоту погружают протез, фиксированный пластмассовым зажимом на вертикальной штанге, служащей анодом. Время травления составляет 10 мин, при плотности тока 0,4А/см<sup>2</sup>.



Рис. Аппарат для электрохимической полировки «Катунь»

Следует помнить, что работа установки Катунь должна проводиться при условии достаточной вентиляции. При отсутствии условий для вентиляции предлагается [Петрикас О.А., 1998] использование специальных растворов с пониженной токсичностью:

соляная кислота 260мл/л + поваренная соль 104г/л + щавелевая кислота 42г/л (при плотности тока 0,5А/см<sup>2</sup> и экспозиции 6,4мин);

соляная кислота 276мл/л + поваренная соль 92г/л (при плотности тока 0,6А/см<sup>2</sup> и экспозиции 10 мин).

Для электрохимической полировки многие фирмы производят специальное оборудование. Так, например, фирмой «Шулер-Дентал» (Германия) выпускаются аппараты Электропол, Унопол и Вариант для электрохимической полировки и аппараты для золочения Ауру-Плат и Квик-Плат.

В аппарате Электропол имеются две встроенные в корпус и изолированные друг от друга ванночки объемом по 1,5 л. Заполнение ванночек электролитом проводится отдельно. Каждая ванночка имеет свой пульт управления (сила тока, таймер), что позволяет проводить одновременную полировку двух каркасов дугowych (бюгельных) протезов. При этом каркас фиксированный в специальные зажимы, совершает вращательные движения. Аппарат имеет пластмассовый корпус, металлические кислотостойкие части.

Аппарат Вариант отличается от вышеназванного тем, что две ванночки для электролита находятся вне корпуса прибора.

Подобный Варианту аппарат Унопол меньшей мощности (80Вт) предназначен для электрохимической полировки одного каркаса дугowego (бюгельного) протеза. Для проведения полировки необходима сила тока 3,5-4,5А, а электролит должен быть подогрет до температуры 35-45°С.



**Рис.** Аппарат Унопол (Unopol)

Ауру-Плат – аппарат для ускоренного золочения кламмеров, каркасов дугowych (бюгельных) протезов и сплава для металлокерамики. При этом

каркасы протезов фиксируются вне аппарата с помощью электродов-зажимов типа «крокодил». Одновременно с процессом обезжиривания поверхности каркаса происходит золочение (рис.38).

Для этого разработана специальная жидкость, в которой содержание золота составляет 2г/л. Она не требует предварительной подготовки, обладает высокой химической устойчивостью, экономически выгодна. Скорость осаждения золота составляет 0,2мкм/мин при силе тока в 300мА.

Другой аппарат для ускоренного золочения, Квик-Плат, имеет ванночку объемом 1,25л вне корпуса прибора. Этот аппарат особенно пригоден для золочения готовых дуговых и мостовидных протезов, коронок. При этом отпадают необходимость электролитического обезжиривания и предварительного золочения. Плавная регулировка силы тока (до 3А), наличие амперметра позволяют контролировать силу тока и скорость осаждения при золочении. Содержание золота в жидкости Квик-Плат составляет 2г/л.

Для соединения элементов протезов в единую конструкцию используется, в частности, паяние.

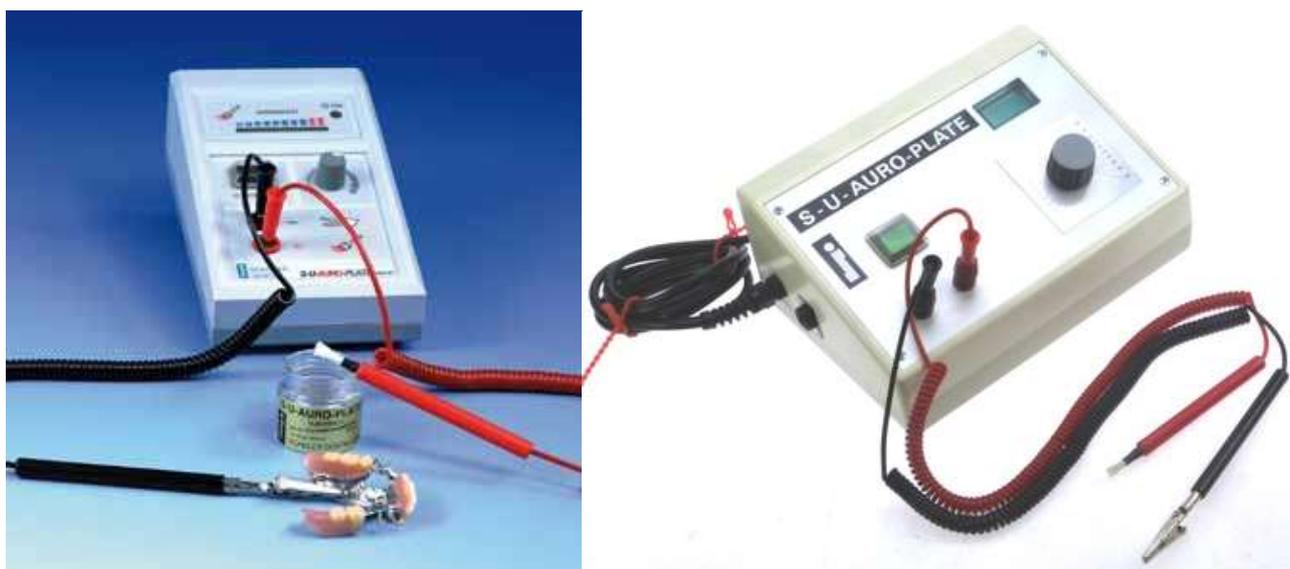


Рис. 38. Аппарат Ауру-Плат фирмы Шулер-Дентал (Германия) для золочения каркасов протезов

**Паяние** – процесс получения неразъемного соединения путем нагрева места паяния и заполнения зазора между соединяемыми деталями расплавленным припоем с его последующей кристаллизацией.

**Припой** – металл или сплав, заполняющий зазор между соединяемыми деталями при паянии.

Состав припоев приведен в таблицах 101, 102.

Таблица 101

Состав и температура плавления золотых припоев

Проба припоя	Состав, %							Температура плавления, °С
	Au	Ag	Cu	Zn	Sn	Cd	латунь	
809	80,9	8,1	6,8	2,1	2	–	–	868
800	80,0	3,8	6–12	2–4	2–3	–	–	746–871
750	75,0	5	13	–	–	5	2	821
729	72,9	12,1	10	2,3	2	–	–	835
650	65,0	16,1	13,1	3,9	1,7	–	–	799
600	60,0	12–32	12–22	2–4	2–3	–	–	724–835
583	58,3	16	16	–	–	5,5	4,2	–
450	45,0	13–35	15–20	2–4	2–3	–	–	691–816

Примечание: Au – золото; Ag – серебро; Cu – медь; Zn – цинк; Sn – олово; Cd – кадмий.

Таблица 102

**Состав и температура плавления серебряных припоев**

Припой	Состав, %							Температура плавления, °С
	Ag	Cu	Zn	Cd	Mn	Ni	Mg	
Серебряный	63	27	10	–	–	–	–	700–730
Серебряно-кадмиевый № 1	45	25	15	15	–	–	–	600–620
Серебряно-кадмиевый № 2	37	38	15	0,5	5,2	4	0,3	800–850

Примечание: Ag – серебро; Cu – медь; Zn – цинк; Cd – кадмий; Mn – марганец; Ni – никель; Mg – магний.

Существует различная техника паяния: в пламени, печи. При работе с каркасами до нанесения и обжига керамической массы предпочтительнее использовать паяние в пламени. Паяние в печи применяется на объектах, уже облицованных керамикой. Прочность пайки можно проверить различными методами с помощью растяжения и изгиба.

Физико-механические свойства припоя (цвет, узкий температурный интервал плавления, стойкость против коррозии) должны максимально соответствовать таковым у сплава, из которого сделаны требующие соединения элементы каркаса протеза.

Во время паяния соединяемые места принимают температуру расплавленного припоя. Поэтому температура плавления припоя должна быть ниже температуры плавления спаиваемых частей на 50–100°С, так как в противном случае паяние привело бы к частичному расплавлению спаиваемых деталей протеза.

Расплавленный припой обладает текучестью, которая увеличивается с повышением температуры, т. е. припой течет в направлении от холодных частей к горячим. Фактически на этом свойстве и основано использование пламени горелки в процессе паяния. В месте соприкосновения деталей и припоя происходит диффузия одного металла в другой. Скорость диффузии зависит главным образом от материала протеза и припоя, а также от температуры. Все это вместе взятое и определяет структуру полученного шва, которая может быть в виде твердого раствора, химического соединения или механической смеси. Твердый раствор является наиболее благоприятной структурой и считается лучшим видом паяния. Шов хорошо противостоит коррозии и получается прочным. При этом максимальная прочность шва будет при использовании минимального количества припоя. Следует помнить, что прочность большинства припоев ниже прочно соединяемых металлов, хотя прочность шва за счет диффузии выше, расплавлять припой в процессе паяния необходимо как можно быстрее, а после получения шва источник нагрева (горелку) необходимо немедленно удалить.

Так как паяние чаще происходит при нагревании открытым пламенем, то на поверхности спаиваемых металлов может образоваться пленка окислов, которая препятствует диффузии припоя. Особенно усиленно образуется эта пленка у сплавов, содержащих хром, отличающихся высокой способностью пассивироваться, т. е. покрываться окисной пленкой. Поэтому в процессе паяния необходимо не только расплавить припой и заставить его разлиться по спаиваемым поверхностям, но и не допустить образования окисной пленки к моменту достижения рабочей температуры в спаиваемых деталях. Это достигается применением различных паяльных веществ или флюсов.

**Флюс** – химическое вещество (бура, борная кислота, хлористые и фтористые соли), служащее для растворения во время паяния окислов, образующихся на спаиваемых поверхностях металлов.

Наибольшее распространение в качестве флюса получила бура, белое кристаллическое вещество ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ). Ее добывают из природных месторождений или получают из борной кислоты взаимодействием с кристаллической содой. При нагревании она постепенно теряет воду, а температура ее плавления достигает  $741^\circ\text{C}$ . Кроме того, бура поглощает кислород, препятствуя тем самым образованию на поверхности металла окислов, и способствует лучшему растеканию припоя. Флюсы, как и окалину, удаляют с поверхности металлов отбелами. Кроме паяния, используется другой вид соединения элементов протеза в единую конструкцию – сварка, при которой расплавленные элементы (детали) протеза сливаются и образуют однородное монолитное соединение.

**Сварка** – процесс получения неразъемного соединения деталей конструкции при их местном или общем нагреве, пластическом деформировании или при совместном действии того и другого в результате установления межатомных связей в месте их соединения.

В промышленности существуют способы сварки, при которых материал расплавляется (дуговая, электрошлаковая, электроннолучевая, плазменная, лазерная, газовая и др.), нагревается и пластически деформируется (контактная, высокочастотная, газопрессовая и др.) или деформируется без нагрева (холодная, взрывом и др.); способ диффузионного соединения в вакууме.

В отличие от паяных соединений сварные швы отличаются совершенно однородной структурой, так как используемый присадочный материал имеет такое же химическое строение и свойства, что и свариваемые детали. Другими словами, в этой технологической операции используется тот же самый сплав, который был использован при получении соединяемых элементов протеза.

Кроме того, сварные швы обладают более высокой прочностью и устойчивостью к коррозии. В отличие от них в области паяния возникает коррозия. Это объясняется разницей напряжения между сплавом и припоем.

К преимуществам плазменной микросварки, применяемой в ортопедической стоматологии, например, с помощью установки типа Микро-PW 10, следует отнести следующие:

- плазменная микроструя, в которой в качестве плазмообразующего газа применяется аргон, соединяет самые твердые металлы, например сплавы на основе CrCoMo, в узких пределах зоны плавления (даже вблизи пластмассовых частей) путем слияния расплавленной заготовки без применения дорогостоящих припоя и флюса;
- значительно большая прочность по сравнению с паянием;
- отсутствие остатков флюсов на сварном шве.

Между электропроводящей заготовкой и плазменной струей образуется электрическая дуга большой плотности энергии и высокой температуры. Прибор является настольным, достаточно удобным в использовании. Диапазон настройки сварочного тока (0,3–10 А) можно регулировать в процессе работы с помощью ножного управления.

Место сварки защищается от окисления с помощью среды защитного газа (аргон/водород, 5–8%  $\text{H}_2$ ). Показаниями к применению микроплазменной сварки является соединение литых элементов протеза в единую конструкцию как при его изготовлении, так и при реставрации.



**Рис.** Установка для микроплазменной сварки Микро-РВ 10.



**Рис.** Насадки для микроплазменной сварки.

Сварочный столик фирмы «Брандерс» в настоящее время отвечает требованиям зубных техников, пользующихся микроплазменной сваркой. На столике имеются регулятор потока газа и подвижный рукав (крепление) для точечной сварки. Столик снабжен двумя-тремя сочленениями, которые дают возможность безупречного достижения контактов.

Подвижная сварочная пластина над сочленением может использоваться в различных рабочих положениях. Сварочный столик сконструирован таким образом, что может употребляться как рабочая подставка для сварки частей протеза из чистого титана.

Фирма «L-TEC» выпускает прибор для сварки РВМ-6, в котором качество сварочного соединения превышает таковое, получаемое при всех других

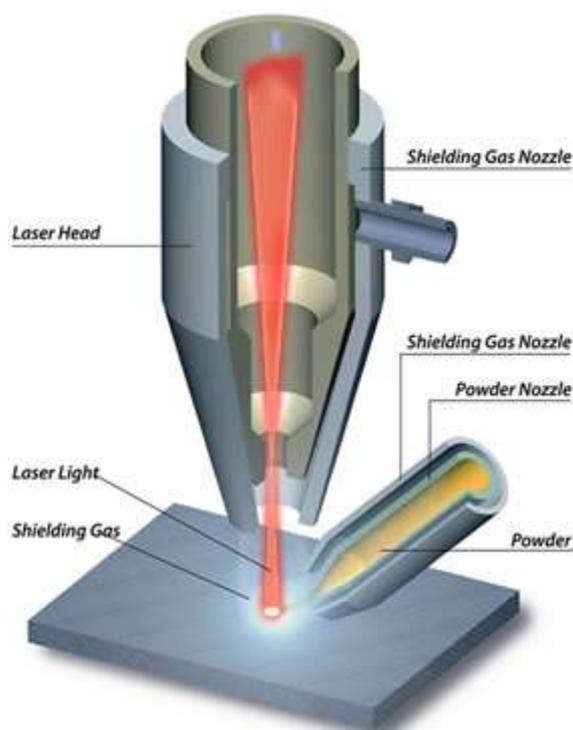
способах соединения. Тепловое воздействие плазменной дуги на обрабатываемые объекты является незначительным. В качестве защитного газа используют аргон, что позволяет избежать образования окислов на поверхности свариваемых объектов. Метод сварки обеспечивает получение стабильных размеров соединяемых деталей и экономию припоя.

Аппарат точечной электросварки Дентафикс для всех сплавов из высококачественной стали дает возможность регулировать время сварки от 0,1 до 1,0с и десятикратно понижать силу тока.

Другим видом сварки, применяемым в ортопедической стоматологии, является лазерная. Лазерная установка Хаас Лазер 44Р фирмы «Хереус Кульцер» (Германия) обеспечивает глубину сварки низкоуглеродистых кобальтохромомолибденовых сплавов до 2 мм при возможности изменений диаметра фокуса от 0,3 мм до 2 мм. На дисплее установки во время сварки отражаются все рабочие параметры.

Преимущество лазерной сварки:

- Требуется небольшая мощность для сварки (экономию электричества)
- Быстрое охлаждение
- Отсутствие внутреннего напряжения у нанесённого металла
- Высокая твердость
- Высокая точность
- Однородная микроструктура
- Возможность сварки в труднодоступных местах
- Хорошие, комфортные условия труда, экологическая чистота



**Рис.** Принцип лазерной сварки



*Рис. Аппарат для лазерной сварки «XXS EVO Laser»*



*Рис. Лазерная сварка мостовидного протеза*

### **Правила техники безопасности в лаборатории при работе с кислотами и щелочами**

1. Кислоты и щелочи в большинстве относятся к веществам повышенного класса опасности и способны вызвать химические ожоги и отравления. Поэтому необходимо внимательно следить за тем, чтобы реактивы не попадали на кожные покровы, слизистые оболочки и одежду.
2. Не ходить по лаборатории с концентрированными кислотами и щелочами, а наливать их только в отведенном для этого месте.
3. Разливать концентрированную азотную, серную и соляную кислоты следует только при включенной вентиляции в вытяжном шкафу.
4. Запрещается набирать кислоты и щелочи в пипетку ртом. Для этого

следует применять резиновую грушу и прочее оборудование для отбора проб.

5. Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот необходимо их приливать к воде тонкой струей при непрерывном перемешивании, а не наоборот. Приливать воду в кислоту запрещается!
6. Растворять твердые щелочи следует путем медленного добавления их небольшими кусочками к воде при непрерывном перемешивании. Кусочки щелочи нужно брать только щипцами.
7. При смешивании веществ, которое сопровождается выделением тепла, необходимо пользоваться термостойкой толстостенной стеклянной или фарфоровой посудой.
8. Разлившиеся кислоты или щелочи необходимо немедленно засыпать песком, нейтрализовать, и только после этого проводить уборку.
9. При попадании на кожу или одежду кислоты, нужно смыть ее большим количеством воды, а затем 3–5% раствором пищевой соды или разбавленным раствором аммиака.
10. При попадании на кожу или одежду щелочи, после смывания ее большим количеством воды, нужно провести обработку 2–3% раствором борной, лимонной или уксусной кислот.
11. Вещества, фильтры, бумагу, использованные при работе, следует выбрасывать в специальное ведро, концентрированные растворы кислот и щелочей также сливать в специальную посуду.

#### **Правила техники безопасности в лаборатории с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями (ЛВЖ и ГЖ)**

1. Все работы с ЛВЖ и ГЖ должны осуществляться в вытяжном шкафу при включенной вентиляции, отключенных газовых проводках и электронагревательных приборов.
2. Запрещается нагревать на водяных банях вещества, которые могут вступать между собой в реакцию, которая сопровождается взрывом или выделением паров и газов.
3. При случайном пролипании ЛВЖ (сероуглерод, бензин, диэтиловый эфир и др.), а также при потерях горючих газов необходимо немедленно отключить все источники открытого огня, электронагревательные приборы.
4. Сосуды, в которых проводились работы с ЛВЖ и ГЖ, после окончания работы должны быть немедленно освобождены от оставшейся жидкости и промыты.
5. Работу с ядовитыми веществами и веществами, которые имеют сильно выраженный запах, можно проводить только в вытяжном шкафу.
6. При тушении бензина, спирта, эфира, пользоваться песком, которым следует засыпать вспыхнувшее пламя.

#### **Правила техники безопасности в лаборатории с бытовым газом, спиртовкой и сухим горючим**

1. В связи с опасностью взрыва газозудной смеси, применение бытового газа для нагрева в лабораториях допускается в крайних случаях, когда отсутствуют электронагревательные приборы.
2. Перед зажиганием спиртовки нужно убедиться, что корпус ее исправлен, фитиль выпущен на нужную высоту и развернутый, а горловина и черенок фитиля сухие.
3. Зажженную спиртовку не переносить с места на место; нельзя зажигать одну спиртовку от другой.
4. Тушить спиртовку нужно накрывая пламя колпачком. Задувать пламя запрещается.
5. В спиртовках используется только этиловый спирт; пользоваться бензином или другими горючими жидкостями запрещается.
6. Брикетты (таблетки) сухого горючего иногда могут использоваться для нагрева. Зажигать их следует на керамических пластинках, тушить –

- колпачками для спиртовок или керамическими тиглями. Брикет, которые не догорели, после тушения надо убрать в вытяжной шкаф.
7. Нагревание реакционных смесей в пробирках и других стеклянных сосудах нужно проводить осторожно, предварительно насухо вытереть внешние стенки сосуда и, не допуская разбрызгивания смеси из сосуда. Горловина сосуда должна быть направлена в сторону, как от себя, так и от тех, кто работает рядом. Пробирку следует держать под наклоном. Нельзя наклоняться над жидкостью, которая нагревается, так как иногда ее может выкипать из сосуда. При нагревании пробирки над спиртовкой необходимо использовать специальный держатель для пробирок.
  8. При возникновении пожара, прежде всего надо выключить все нагревательные приборы, затем тушить пламя. Его нельзя задувать. Если горят органические вещества, не следует заливать пламя водой. Используйте песок, пожарные одеяла, огнетушители (лучше углекислотные).
  9. При незначительных ожогах (горячими предметами, веществами или паром) место ожога необходимо обработать спиртом или крепким раствором перманганата калия, а при более тяжелых ожогах следует немедленно обратиться к врачу.

**Меры первой помощи при отравлениях неорганическими веществами:**

**Азотной кислотой.** Свежий воздух, покой, тепло. Вдыхание кислорода. Сульфадимезин или иной сульфаниламидный препарат (2 г), аскорбиновая кислота (0,5 г), кодеин (0,015 г). Искусственное дыхание. Консультация врача.

**Серной кислотой.** Свежий воздух. Промыть верхние дыхательные пути 2%-ым раствором пищевой соды. В нос – 2-3 капли 2% раствора эфедрина. Теплое молоко с содой, кодеин (0,015 г) или дионин (0,01 г). При попадании в органы пищеварения смазать слизистую рта 2% раствором дикаина. Промывание желудка большим количеством воды. Внутрь принять: столовую ложку оксида магния на стакан воды каждые 5 минут, яичный белок, молоко, крахмальный клейстер, кусочки сливочного несоленого масла, кусочки льда. Нельзя вызывать рвоту и применять карбонаты. Консультация врача.

**Щелочами.** Вдыхание теплого водяного пара (в воду добавить немного лимонной кислоты). Внутрь – теплое молоко с медом, кодеин (0,015 г) или дионин (0,01 г). Горчичники. При попадании в органы пищеварения смазать слизистые оболочки рта и горла 1% раствором новокаина. Внутрь – по столовой ложке 1% раствора лимонной кислоты каждые 3-5 минут, крахмальный клейстер с добавлением лимонной или уксусной кислоты, 2-3 столовые ложки растительного масла, кусочки льда. Консультация врача.

**Меры первой помощи при отравлениях органическими веществами:**

**Эфиром, хлороформом, спиртом.** Свежий воздух. Внутрь 0,03 г фенамина или 0,1 г коразол, или 30 капель кордиамина, или 0,5 г камфоры. Искусственное дыхание и вдыхание кислорода.