

УДК 546.98:616.314-089.28/.29

Палладий в стоматологии

Е. И. Рытвин, И. Ю. Лебеденко, Д. С. Тыкочинский, В. В. Васекин

ЕВГЕНИЙ ИСАЕВИЧ РЫТВИН — доктор технических наук, профессор, президент Центра развития международного сотрудничества производителей и потребителей драгоценных металлов. Область научных интересов: металловедение сплавов благородных металлов, получение сплавов для химической, стекольной промышленности и для медицинских целей.

ИГОРЬ ЮЛЬЕВИЧ ЛЕБЕДЕНКО — доктор медицинских наук, профессор, заведующий кафедрой госпитальной ортопедической стоматологии, проректор Московского государственного медико-стоматологического университета (МГМСУ). Область научных интересов: ортопедическая стоматология, материалы для протезирования, сплавы благородных металлов.

125206 Москва, ул. Вучетича, 9а, МГМСУ, тел (495)211-20-61

ДАВИД СОЛОМОНОВИЧ ТЫКОЧИНСКИЙ — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП «НПК «Суперметалл». Область научных интересов: сплавы благородных металлов для химической промышленности и медицины.

ВАСИЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ВАСЕКИН — кандидат химических наук, руководитель ФГУП «НПК «Суперметалл». Область научных интересов: процессы переработки сырья драгоценных металлов, новые материалы на основе драгоценных металлов. E-mail vasekin@supermetal.ru

141551, Московская обл., Солнечногорский район, пос. Андреевка, ФГУП «НПК «Суперметалл», тел. (495)533-60-42, факс (495)533-44-53, E-mail info@supermetal.ru

Среди конструкционных материалов для ортопедической стоматологии широко применяются благородные металлы, поскольку они обладают исключительным сочетанием технологических и специфических функциональных свойств, необходимых для обеспечения работоспособности протеза. Это высокая прочность и коррозионная стойкость в условиях полости рта, биологическая инертность по отношению к организму человека, технологичность при литье, обработке давлением и других операциях при изготовлении зубного протеза. В течение многих столетий для зубного протезирования использовали золотые сплавы, т.к. только они полностью отвечали указанным требованиям. Палладий, открытый в начале XIX века, также обладает необходимым набором свойств, сочетает достаточную пластичность с относительно высокой прочностью и почти не уступает золоту по коррозионной стойкости в ряде разбавленных кислот и щелочей (табл. 1). Фактором, ограничивающим практическое применение палладия, была высокая температура плавления, но эту проблему решили благодаря развитию современного электротермического оборудования. Таким образом, палладий стал реальной альтернативой

золоту как основе стоматологического сплава и успешно используется в качестве легирующего элемента в многочисленных стоматологических сплавах на основе золота и серебра. В результате, во второй половине XX века доля палладиевых сплавов на мировом рынке стоматологических материалов заметно возросла.

Важным стимулом к применению в стоматологии палладия стала его экономичность. Известно, что благородные металлы дороги, поэтому их называют драгоценными. Для того чтобы сделать металлические зубные протезы доступными более широкому кругу пациентов, были разработаны более дешевые материалы. Успешным путем удешевления стоматологических сплавов стала замена (частичная или полная) золота на палладий, который существенно уступает в цене золоту, будучи к тому же менее плотным, что дает дополнительный экономический эффект. Увеличению спроса на такие сплавы и активизации соответствующих разработок способствовали принятые правительствами ряда стран (ФРГ, Японии) решения по субсидированию применения палладиевых сплавов в страховой медицине [2, 3]. Это привело к росту их мирового потребления в 1980—90-х годах (рис. 1) [3—13].

Таблица 1

Сравнение некоторых свойств золота и палладия [1]

Металл	Твердость, Н/мм ²	Предел прочности, Н/мм ²	Предел текучести, Н/мм ²	Относительное удлинение, %	Температура плавления, °С
Золото	220—250	120—130	10—25	45—50	1064
Палладий	380—460	180—200	50—70	25—35	1554

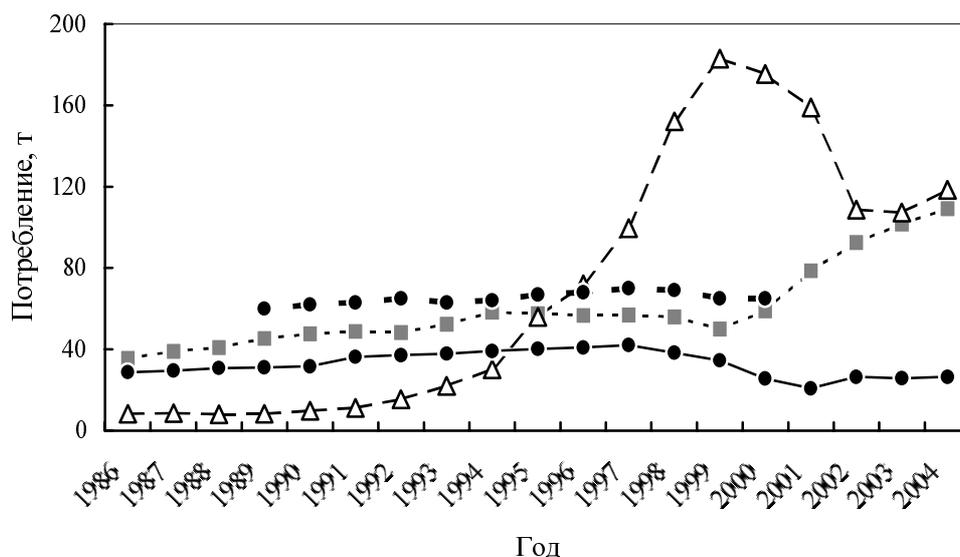


Рис. 1. Потребление драгоценных металлов

-●- палладий и -■- золото в стоматологии; -○- платина и -△- палладий в автомобильных конверторах;

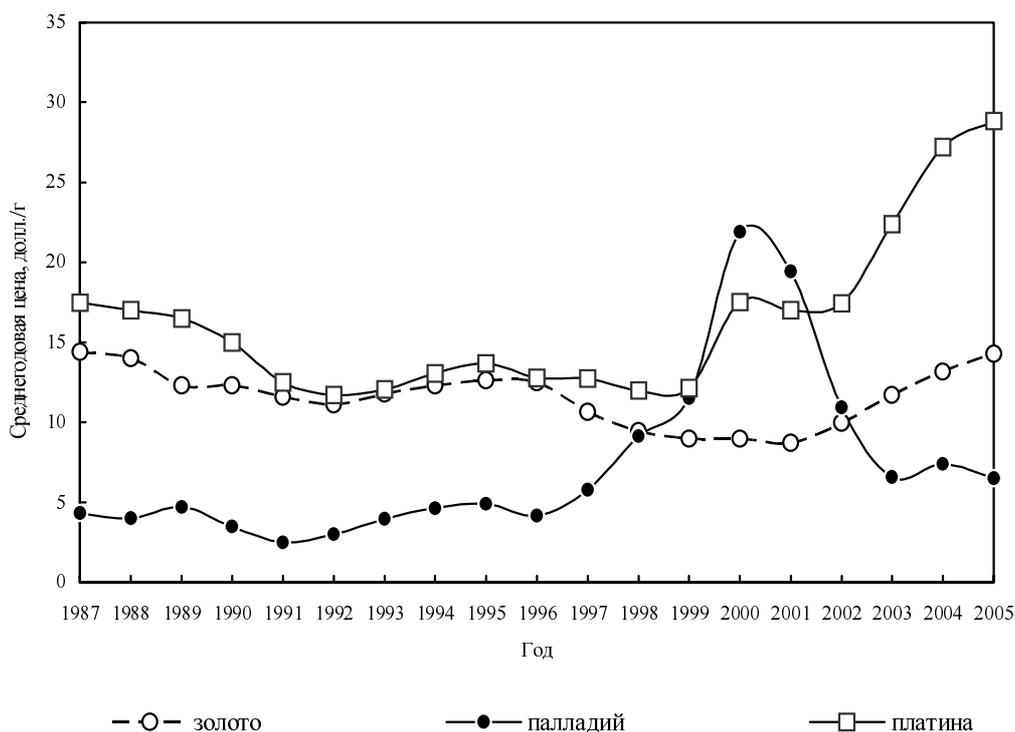


Рис. 2. Динамика цен некоторых драгоценных металлов

В дальнейшем спрос на стоматологические палладиевые сплавы уменьшился в связи с ростом цены палладия (рис. 2), превысившей цену золота, что произошло в результате возросшего к концу XX столетия потребления палладия автомобильной промышленностью и вследствие нерегулярности экспортных поставок палладия из России [3, 12, 14, 15]. К концу 2000

года цена палладия превысила 31 долл./г. В ряде европейских стран взамен палладиевых стали использовать золотые сплавы, в Японии сократились объемы государственной поддержки применения сплавов с 20% палладия в страховой медицине [10, 13].

Вследствие уменьшения общего спроса на палладий и частичной замены его в автомобильных катали-

заторах на платину, к концу 2002—началу 2003 года цены на палладий стали ниже цен на золото. Это соотношение сохраняется и в 2006 году. Соответственно появилась тенденция к росту спроса на палладиевые сплавы для стоматологии [16].

Рынок стоматологических сплавов характеризуется большим объемом и разнообразием палладиевых ($Pd > 50\%$) и палладийсодержащих сплавов. Как правило, в ассортименте ведущих фирм присутствует группа сплавов на основе палладия, а в большинстве золотых сплавов для металлокерамики и во многих литейных сплавах палладий является основным легирующим элементом.

В сплавах на основе палладия большая часть легирующих элементов образуют с ним широкие области твердых растворов — это относится к золоту, серебру, меди [1]. На свойства сплавов в системе $Pd-Ag$ могут влиять соединения Курнакова, которые образуются при больших концентрациях серебра (порядка 30—60 ат.%). В системе $Pd-Cu$ образуются две упорядоченные фазы, но также при больших концентрациях меди — более 40 ат.%. Олово, индий, цинк, галлий имеют ограниченную растворимость в палладии, которая уменьшается при снижении температуры. Сплавы в тройной системе $Pd-Au-Ag$ и в палладиевом углу системы $Pd-Au-Cu$ кристаллизуются с образованием непрерывных твердых растворов.

Данные о стоматологических палладиевых сплавах ряда известных зарубежных производителей представлены в табл. 2. Сплавы расположены в порядке убывания концентрации палладия. Можно предположить, что большая часть этой группы сплавов являются однофазными в закаленном состоянии и в некоторых из них могут выделяться вторые фазы, о чем свидетельствует повышение их твердости при термической обработке.

Все легирующие элементы (кроме платиноидов, содержание которых невелико) понижают температуру плавления палладия, причем во всех палладиевых сплавах присутствуют не менее одного—двух из следующих легкоплавких элементов: Sn, Zn, In, Ga, — суммарно от 7 до 17%. Несмотря на это, сплавы на основе относительно тугоплавкого палладия характеризуются высокими значениями температур плавления (солидус не менее $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ликвидус в пределах $1190-1325\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Характеристики механических свойств большей части палладиевых сплавов представляют собой сочетание высоких показателей прочности с достаточно удовлетворительной пластичностью (в неупрочненном состоянии твердость от 160 до 360 HV , предел текучести от 340 до 810 МПа , пластичность от 3 до 40%). Если использовать критерии для литейных сплавов [17, 18], то эти сплавы, как правило, можно отнести к типу «сверхпрочные» (тип 4), т.е. пригодные для очень сильно нагруженных и тонкостенных литых деталей, например, бюгельных протезов, каркасов съемных протезов и т.п.

Поскольку палладиевые сплавы чаще всего предназначаются для использования в качестве каркасов металлокерамических протезов, важным показателем является коэффициент термического расширения (КТР). Диапазон значений КТР сплавов составляет $(13,9-15,3) \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$), причем этот показатель особенно высок у наиболее легированных сплавов, имеющих высокое содержание серебра ($25,0 \pm$

$32,5\%$). У остальных, менее легированных палладиевых сплавов, значения КТР ниже, но не выходят из рекомендованных пределов от 13,8 до $14,8 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ для обычно применяемых керамических масс [19]. Это, по-видимому, достигается за счет легирования палладия другими элементами, в частности медью и оловом, которые в значительном количестве обязательно присутствуют в сплавах, не содержащих серебра.

Все палладиевые сплавы — «легкие» ($10,6-11,7\text{ г/см}^3$), что обусловлено большим содержанием палладия, серебра, меди и других легирующих элементов, плотность которых меньше плотности золота ($19,3\text{ г/см}^3$).

Палладий также используется в большинстве стоматологических сплавов в качестве легирующего элемента, причем во многих из них он оказывает определяющее влияние на потребительские свойства. Так, во всех серебряных сплавах присутствует палладий в количестве от 15,0 до 39,9%; его предназначение — повышение коррозионной стойкости и прочности сплава, снижение нежелательного (олигодинамического) действия серебра в полости рта. Палладий (до 45%) содержится в большинстве золотых сплавов для металлокерамики, где он заменяет золото, повышает прочность и влияет на КТР так же, как платина.

Стоматологические сплавы на основе палладия, как правило, белые, так же как все легированные палладием серебряные сплавы и те из золотых, в которых сумма платиноидов превышает 15%.

Ассортимент отечественных стоматологических сплавов невелик: всего 9 марок благородных сплавов, в их числе 4 сплава, содержащих палладий. Два из них на основе серебра (марки «Pd 190» и «Pd 250») не обеспечивают необходимую биосовместимость с тканями полости рта [20]. Два других сплава (марки «Суперпал» и «Супер-КМ»), созданные в ФГУП «НПК «Суперметалл» совместно с Московским государственным медико-стоматологическим университетом, — это первые российские сплавы для каркасов металлокерамических зубных протезов [21]; их составы и свойства представлены в табл. 3.

Золотой сплав марки «Супер-КМ» светло-желтого цвета отличается очень высоким содержанием благородных металлов (98%), вследствие чего его можно рекомендовать для протезирования пациентов, чувствительных к наличию неблагородных элементов в полости рта. Он отвечает требованиям международных стандартов ISO 9693 и ISO 1562 (тип 3). Палладий, наряду с другими легирующими элементами, определяет требуемый комплекс потребительских свойств сплава, в частности, его прочность и КТР.

В сплаве марки «Суперпал» палладий является основой, суммарное содержание благородных металлов составляет 70%. Этот сплав обладает красивым серебристо-серым металлическим цветом, надежно соединяется с керамическим и полимерным покрытиями, коррозионностоек и безопасен по токсикологическим показателям, отвечает требованиям ISO 9693.

В период разработки «Суперпала» (1993—1995 гг.) палладий в России стоил в 4,5 раза дешевле золота, поэтому он был выбран в качестве основы сплава. Последующие изменения ситуации на рынке драгоценных металлов привели к тому, что цены на «Суперпал» стали выше, чем на «Супер-КМ». В настоящее время цена «Суперпала» значительно умень-

Состав и свойства палладиевых стоматологических

Фирма	Марка сплава	Содержание элементов, %									
		Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Sn	Zn	In	Ga	Прочие
Jelenko	PTM-88	—	—	86,9	—	—	—	—	—	8,3	**Ru **Re
Jelenko	Legacy	2,0	—	85,2	**	—	—	—	1,1	10,0	**Ru
Metalor	Cerapall	—	—	83,0	—	—	12,5	—	—	4,5	—
Degussa	Bond-on 4	*	*	79,7	—	5,0	6,5	—	—	6,0	*Ru
Metalor	Cerapal	—	—	79,2	1,8	6,9	*	*	4,5	5,5	—
Metalor	Cerapall 2	2,0	—	79,0	—	6,9	*	*	4,5	5,5	—
Jelenko	Micro-Star	2,0	—	79,0	—	—	8,9	—	—	4,0	**Ru
UGDO	Armapal	2,0	—	78,7	—	10,0	—	**	—	8,9	**Ru
UGDO	Armapal 11	—	—	78,7	1,8	6,9	2,0	**	4,5	5,5	**Ru
Jelenko	PA-400	2,0	—	78,4	10,0	—	—	—	—	9,0	**Ru
Jelenko	Freedom Plus	2,0	—	78,4	—	8,0	—	—	6,0	5,0	**Ru
Degussa	Degupal G	4,5	—	77,3	7,2	—	4,0	—	—	6,0	*Ru
Degussa	Degupal U	*	—	76,5	—	11,6	*	—	—	7,2	*Ru
Jelenko	Liberty	2,0	—	75,9	—	10,0	6,0	—	—	5,5	**Ru
BEGO	BegoPal 300	6,0	—	75,4	6,2	—	—	—	6,3	6,0	0,1Ru
Jelenko	Legacy XT	2,0	—	75,4	10,0	—	—	—	6,0	5,0	**Ru
Jelenko	Accu-Star	6,0	—	75,0	6,5	—	—	—	6,0	6,0	**Ru
BEGO	BegoPal	2,0	—	73,0	—	13,5	5,0	—	5,0	1,4	0,1Ru
UGDO	Armastar 2	—	—	61,8	25,0	—	9,2	1,9	2,0	—	**Ru **B
Jelenko	Goldstar	1,8	—	59,8	26,3	—	6,0	—	6,0	—	**Ru **Re
Jelenko	Jelstar	—	—	59,8	28,8	—	6,0	—	6,0	—	**Ru **Re
Jelenko	Super Star-H	—	—	59,8	28,1	—	5,0	—	6,0	**	**Ru **Re
Degussa	Pors-on 4	—	—	57,8	30,0	—	6,0	*	4,0	—	*Ru
Metalor	Ceradelta	—	—	57,5	32,0	—	2,0	*	6,0	*	—
BEGO	BegoPal S	—	—	57,5	31,5	—	9,0	—	1,9	—	0,1Ru
UGDO	Armastar	—	—	57,5	32,5	—	4,0	1,0	3,5	1,5	**Ru
Jelenko	Olimpia II	35,0	—	56,6	—	—	2,8	—	—	5,0	**Ru
Jelenko	Jel-5-H	—	—	53,4	38,9	—	7,0	—	—	**	**Ru **Re
Jelenko	Eureka	40,0	—	52,6	—	—	—	—	2,0	5,0	**Ru,

Примечание. Содержание легирующего элемента: * ≤ 2%, ** ≤ 1%. *** В интервале 20–600 °С

шилась, так что теперь потребитель может делать выбор, исходя из экономических соображений, технологических и эстетических потребностей.

Опыт использования палладиевых сплавов в стоматологии дает основания считать эти материалы перспективными благодаря превосходным свойствам палладия: коррозионной стойкости, биологической инертности, способности к образованию твердых рас-

творов с другими благородными металлами, к повышению показателей прочности и обеспечению ряда важных потребительских характеристик сплавов.

Мы продолжаем разработку новых стоматологических сплавов, в том числе на основе палладия, что позволит расширить ассортимент продукции отечественного производства на российском и зарубежном рынках стоматологических конструкционных материалов.

Таблица 3

Российские стоматологические сплавы для металлокерамических протезов, содержащие палладий

Марка сплава и торговая марка	Содержание элементов, %					Твердость, НВ (ожижен.)	Предел текучести, Н/мм ² (н/упр)	Относит. удли., % (н/упр)	T _{пл} (солидус), °С	КТР*, ·10 ⁻⁶ /К	Плотность г/см ³
	Au	Pt	Pd	Cu	Sn						
Супер-КМ ПЛАГОДЕНТ	85	9	4	1	1	165	250	15	1117	14,0	18,1
Суперпал ПАЛЛАДЕНТ	10	—	60	15	15	360	750	2	1125	14,1	10,7

* В температурном интервале 20–600 °С

Таблица 2

сплавов для металлокерамики

Твердость, HV		Предел текучести, МПа		Отн. удлинение, %		Температура, °С		КТР***, • 10 ⁻⁶ /К	Плотность, г/см ³
н/упр	упр	н/упр	упр	н/упр	упр	солидус	ликвидус		
—	—	610	—	28	—	1190	1325	—	—
—	—	744	—	25	—	1105	1290	—	—
220	235	430	500	40	40	1155	1315	14,0	11,5
260	260	575	575	30	30	1155	1290	14,0	11,5
280	—	550	—	35	—	1160	1280	14,1	11,3
280	—	580	—	35	—	1145	1270	14,2	11,4
—	—	574	—	30	—	1180	1280	—	—
360	450	810	860	3	4	1170	1190	13,9	10,7
280	—	660	—	9	—	1160	1280	14,1	10,6
—	—	646	—	25	—	1180	1250	—	—
—	—	588	—	30	—	1170	1300	—	—
255	255	585	585	28	28	1230	1305	14,3	11,7
255	285	600	630	25	20	1100	1230	14,2	11,3
—	—	753	—	15	—	1110	1250	—	—
220	260	450	540	30	25	1175	1320	14,0	11,0
—	—	574	—	30	—	1190	1300	—	—
—	—	538	—	35	—	1150	1315	—	—
215	245	370	440	40	30	1190	1300	13,9	11,2
280	290	645	675	12	7	1180	1220	14,8	11,2
—	—	481	—	20	—	1230	1300	—	—
—	—	481	—	20	—	1230	1300	—	—
—	—	681	—	15	—	1190	1290	—	—
160	300	340	650	29	8	1175	1275	15,2	11,4
250	305	490	490	20	19	1140	1260	15,3	11,2
210	230	400	520	10	6	1210	1290	14,6	11,1
250	250	640	675	19	16	1160	1255	15,3	11,2
—	—	581	—	35	—	1200	1300	—	—
—	—	473	—	25	—	1190	1260	—	—
—	—	574	—	30	—	1110	1310	—	—

ЛИТЕРАТУРА

- Благородные металлы. Справочное изд. Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984, 592 с.
- Dermann K., Groll W., Kump U.* Dental-Edelmetall-Legierungen, S. 148—175.
- Matthey J.* Драгоценные металлы и драгоценные камни, 1996, № 7, с. 43.
- Там же, 1997, № 6, с. 17.
- Драгоценные металлы и драгоценные камни, 1998, № 6, с. 20.
- Там же, 1999, № 5, с. 26.
- Там же, 2000, № 5, с. 28.
- Там же, 2001, № 5, с. 66.
- «Джонсон Матти»: годовой обзор «Платина-2002». Информационный материал фирмы Johnson Matthey.
- Драгоценные металлы и драгоценные камни, 2002, № 5, с. 14
- Борисов С.М.* Там же, 1996, № 7, с. 32.
- Боярко Г.Ю. Драгоценные металлы и драгоценные камни, 2000, № 8, с. 66.
- Боярко Г.Ю. Драгоценные металлы и драгоценные камни, 2001, № 7, с. 110.
- Сайт фирмы Kitco inc., <http://www.kitco.com/marcel/>.
- Сайт фирмы Johnson Matthey, <http://www.matthey.com/>.
- Платина 2005. Обзор рынка фирмы «Джонсон Матти», Московское представительство «Johnson Matthey», 2005.
- International standard ISO 1562:1993, Dental casting gold alloys.
- International standard ISO 8891:1993, Dental casting alloys with noble metal content of 25% up to below 75%.
- Трезубов В.Н., Штейнгарт М.З., Мишев Л.М.* Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение. СПб.: Специальная литература, 1999, 324 с.
- Лебеденко И.Ю.* Драгоценные металлы и драгоценные камни, 2002, № 1, с. 150.
- Васекин В., Лебеденко И., Левченко С., Рытвин Е., Степанова Г., Тыкочинский Д.* Сплавы благородных металлов для стоматологии и акупунктуры. М., АСМИ, 2000, с. 6.