### РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)(11)

2 775 426<sup>(13)</sup> C1

(51) M<sub>П</sub>K **A61C 13/00** (2006.01) A61K 6/829 (2020.01) C22C 19/05 (2006.01)

### ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) CIIK

A61C 13/00 (2022.05); A61K 6/829 (2022.05); C22C 19/05 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021134693, 26.11.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 26.11.2021

Дата регистрации: 30.06.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.11.2021

(45) Опубликовано: 30.06.2022 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул. Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой T.M.

(72) Автор(ы):

Озеров Максим Сергеевич (RU), Шайсултанов Дмитрий Георгиевич (RU), Степанов Никита Дмитриевич (RU), Жеребцов Сергей Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Белгородский государственный национальный исследовательский университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

S

4

N

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 2014181367 A, 29.09.2014. CN 112795815 A, 14.05.2021. KR 20170138876 A, 18.12.2017. US 4514359 A, 30.04.1985. RU 2151588 C1, 27.06.2000. RU 2063742 C1, 20.07.1996. SU 1573042 A1, 23.06.1990.

# (54) Стоматологический сплав на основе системы Со-Ст

(57) Реферат:

Изобретение относится области металлургии, а именно к сплавам на основе системы Со-Сг, которые предназначены для изготовления съемных/несъемных зубных протезов. Стоматологический сплав для зубных протезов на основе кобальта и хрома, полученный путем вакуумно-дугового переплава и содержащий химические элементы высокой чистоты в следующем процентном отношении, мас.%: углерод 0,5, марганец 1, вольфрам 1-3, хром 29-31, молибден 5 и кобальт – остальное. Изобретение обеспечивает получение сплава с высокими показателями предела прочности 900 929 МПа, предела текучести – 600-705 МПа и пластичностью на растяжение 11-15% при комнатной температуре. 1 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр., 4 ип.

O

(51) Int. Cl. A61C 13/00 (2006.01) A61K 6/829 (2020.01) C22C 19/05 (2006.01)

# FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY

### (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

A61C 13/00 (2022.05); A61K 6/829 (2022.05); C22C 19/05 (2022.05)

(21)(22) Application: **2021134693**, **26.11.2021** 

(24) Effective date for property rights:

26.11.2021

Registration date: 30.06.2022

Priority:

(22) Date of filing: 26.11.2021

(45) Date of publication: 30.06.2022 Bull. № 19

Mail address:

308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.

(72) Inventor(s):

Ozerov Maksim Sergeevich (RU), Shajsultanov Dmitrij Georgievich (RU), Stepanov Nikita Dmitrievich (RU), Zherebtsov Sergej Valerevich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj natsionalnyj issledovatelskij universitet" (NIU "BelGU") (RU)

S

4

ა გ

# (54) DENTAL ALLOY BASED ON THE Co-Cr SYSTEM

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the field of metallurgy, namely to alloys based on the Co-Cr system, which are intended for the manufacture of removable/ fixed dentures. Dental alloy for dentures based on cobalt and chromium, obtained by vacuum-arc remelting and containing high-purity chemical elements in the following percentage, wt.%: carbon 0.5, manganese 1,

tungsten 1-3, chromium 29-31, molybdenum 5 and cobalt - the rest.

EFFECT: invention provides obtaining an alloy with high tensile strength of 900-929 MPa, yield strength of 600-705 MPa and tensile ductility of 11-15% at room temperature.

2 cl, 2 tbl, 2 ex, 4 dwg

<u>၂</u>

Изобретение относится к области металлургии, а именно к сплавам на основе системы Co-Cr, которые предназначены для изготовления съемных/несъемных зубных протезов с высокими механическими свойствами с превосходным сочетанием прочности и пластичности.

На сегодняшний день в качестве металлических биоматериалов широкое применение 5 нашли нержавеющие стали, титановые сплавы и сплавы системы CoCr(Mo). С биологической точки зрения возможны несколько вариантов степени биосовместимости имплантата и костной ткани. Во всех случаях имплантация сопровождается определенными морфологическими изменениями в тканях челюсти и слизистой оболочке тканей протезного ложа. Помимо реакции на сами имплантаты, проблему представляет реакция организма на биоматериалы, используемые при выполнении дополнительных костно-пластических операций, которые применяют в виде порошков, гранул, трансплантатов или мембран. Во всех случаях главным условием успеха лечения является приживление имплантируемого и трансплантируемого материала, поэтому к нему предъявляют жесткие требования. Прежде всего, он не должен вызывать общей или местной реакции организма и быть токсичным, канцерогенным, аллергенным и радиоактивным [Утюж А.С., Загорский В.В., Кристаль Е.А., Михайлова М.В., Нефедова И.В. Протезирования пациентов с опорой на имплантаты при полной вторичной адентии и повышенном рвотном рефлексе // Успехи современной науки и образования. – 2016. - Т. 4. - № 8. - С. 72-76]. При выборе материала для зубной имплантации или дополнительных операций следует основываться на глубоком знании того, как он будет действовать в биологической среде организма [Утюж А.С., Загорский В.А., Загорский В.В. – Биомехиника Черепа человека. Механические свойства костной ткани черепа человека // Научные основы современного прогресса. Сборник статей Международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 194-198]. При изготовлении имплантатов используют три основные группы материалов: металлы, керамики и полимеры. Приживление каждого материала имеет особенности, которые детально изучают. Выводы и рекомендации исследователей учитывают разработчики и производители имплантатов и биоматериалов [Севбитов А.В., Браго А.С., Канукоева Е.Ю., Юмашев А.В., Кузнецова М.Ю., Миронов С.Н. Стоматология: Введение в ортопедическую стоматологию // – Ростов-на-Дону.: Феникс, 2015, – 91 c]. J. Osborn и соавт. (1980), изучив реакцию живых костных и мягких тканей на имплантируемый материал, разделили их по биосовместимости на три группы: биотолерантные, биоинертные и биоактивные. Для биотолерантных материалов (нержавеющие стали, сплавы хрома, кобальта и молибдена, а также последних с никелем) как ответ на раздражающее действие имплантата в контактирующей с тканями зоне характерно возникновение в кости дистанционного остеогенеза [Osborn J. F. Dynamic aspects of the implant-bone-interface, Heimke, G. Dental implants. Materials and systems. Carl Hanser Verlag, Munchen, 111-123,

Сплавы Со-Ст были признаны в качестве металлических биоматериалов, необходимых для ортопедических, сердечно-сосудистых и стоматологических областей медицины благодаря их превосходным механическим свойствам, высокой коррозионной стойкости и износостойкости [Narushima T (2010) New-generation metallic biomaterials. In: Niinoni M (ed) Metals for biomedical devices. Woodhead, Cambridge, pp. 355–378]. Их износостойкость особенно высока по сравнению с другими металлическими биоматериалами, такими как нержавеющая сталь и титановые сплавы. Кобальт-хромовые (Со-Ст) сплавы входят в число самых востребованных в стоматологии сплавов недрагоценных металлов, успешно применяемых в клинической практике и широко известны своим

биомедицинским применением в ортопедической и стоматологической областях. В стоматологии сплавы Со-Ст обычно используются для изготовления металлических каркасов съемных частичных протезов, а в последнее время также используются в качестве каркасов для изготовления металлических реставраций и каркасов имплантатов [Youssef S. Al Jabbari. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. J Adv Prosthodont 2014;6:138-45]. В настоящее время литые и деформируемые сплавы Со-Ст широко используются для изготовления имплантатов, таких как искусственные суставы, проволочные протезы и стенты. Тотальные замены тазобедренного сустава типа металл-металл из сплавов Со-Сг-Мо были возрождены в конце 1980-х годов [Dowson D (2001) New joints for the millennium: wear control in total replacement hip joints. Proc Inst Mech Eng 215 (Part H:JEIM):335–358], поскольку было обнаружено ослабление искусственных тазобедренных суставов типа металл-сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Это может быть связано с остеолизом, вызванным образованием остатков износа из сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Chan FW, Bobyn JD, Medley JB, Krygier JJ, Yue S, Tanzer M (1996) Engineering issues and wear performance of metal on metal hip implants. Clin Orthop Relat Res 333:96–107].

Сплавы Со-Ст-Мо известны своими превосходными механическими свойствами (твердостью, прочностью на сжатие) и свойствами сопротивления коррозии, которые привели к значительному распространению их в биомедицинской сфере, прежде всего в Европе, в частности, как материал для производства протезов и зубных имплантатов. В указанной области использование указанных сплавов регулируется стандартами ASTM F75 и ISO 5832. Для обеспечения конструкционной прочности протеза предел текучести сплава ( $\sigma_{02}$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ s) при испытаниях литых образцов на растяжение должны быть не ниже 250 МПа и 2,0% соответственно (согласно международному стандарту ИСО 9693-89). Известно, что никель в сплаве может привести к возникновению в организме пациента аллергических реакций, а железо - к увеличению усадки сплава при отливке зубных протезов.

По результатам патентного поиска были выявлены 1166 описаний изобретений к Российским и зарубежным патентам, отобранным по различным вариантам запросов в рамках регламента поиска и наиболее релевантных теме патентных исследований по определению уровня техники в области состава сплавов на основе Co-Cr и применения их для медицины, получения изделий для стоматологии из сплавов на основе Co-Cr с использованием селективного лазерного спекания. Среди отобранных для более детального изучения российских и зарубежных патентов: 14 патентов РФ, 5 патентов Кореи, 7 патентов Китая, 2 патента США, 2 патента Японии, 2 патента Германии, 1 международная заявка (заявитель Германия).

Известен сплав для зубных протезов на основе кобальта, который содержит следующие компоненты, мас.%: углерод 0,4 - 0,5, кремний 0,10 - 1,0, марганец 0,01 - 0,60, хром 28,0 - 30,0, молибден 4,5 - 6,0, ванадий 0,01 - 0,3, ниобий 0,01 - 0,3 и кобальт – остальное. Согласно результатам проведенных испытаний, прочностные, пластические свойства и твердость предложенного сплава отвечают всем требованиям, предъявляемым к кобальтовым сплавам для высоконагруженных зубопротезных конструкций. Однако недостатком данного способа является недостаточно высокий уровень пластичности – 6,5% (патент РФ № 2151588, опубл. 27.06.2000).

Изобретение по патенту KR1020170138876 (Дата публикации 18.12.2017) относится к сплаву на основе кобальта и хрома. Согласно настоящему изобретению дискообразные блоки из сплава на основе кобальта и хрома формируются методом литья по выплавляемым моделям в вакууме, что сводит к минимуму отказы при литье и делает

процесс резки CAD/CAM более удобным для выполнения. Сплав на основе кобальта и хрома для использования в качестве стоматологического металла, сплавленного с фарфором, для резки в соответствии с настоящим изобретением формируется в дискообразных блоках и содержит: 60-65 мас.% кобальта (Co); 25-30 мас.% хрома (Cr); 3-7 мас.% молибдена (C); 2-5 мас.% вольфрама (Mac.); 0,2-0,5 мас.% марганца (Mn); 0,5-1,5 мас.% кремния (Si); 0,3-0,7 мас.% железа (Fe); и 0,1-0,3 мас.% титана (Ti). Изобретение решает задачу получения сплава для качественного сплавления с зубоврачебным фарфором.

Патентный документ CN110860686 (опубликован 2020-03-06) раскрывает сферический порошок сплава кобальт-хром-вольфрам-молибден с малым размером частиц. Сплав содержит следующие компоненты: массовая доля порошка кобальта составляет от 61 до 66%, массовая доля порошка хрома составляет от 23 до 28%, а массовая доля порошка вольфрама составляет 3-8% по массе, а порошок молибдена составляет 3-8%, и общее массовое соотношение вышеуказанных компонентов составляет 100%. Способ получения сплава включает смешение подготовленных порошковых материалов в миксере с функцией защиты атмосферы; уплотнение однородно смешанных порошковых материалов в брикеты; спекание и предварительное легирование: брикет помещают в печь для спекания с защитой от атмосферных воздействий, спекают и синтезируют, а затем выгружают после охлаждения в печи. Этот сплав характеризует сложность получения, кроме того, он предназначен для получения сферических частиц порошка сплава кобальт-хром-вольфрам-молибден небольшого размера.

В патенте CN112795815 (Дата публикации 2021-05-14) описан порошок сплава кобальт-хром-молибден-вольфрам-кремний, который содержит следующие компоненты в массовых процентах: 60-66% кобальта, 20-30% хрома, 3-7% молибдена, 3-7%. вольфрама, 0,5-5% кремния, менее 0,8% железа, менее 0,8% углерода и менее 2% примесей, при этом сумма массовых процентов всех компонентов составляет 100%, а средний размер частиц порошка сплава кобальт-хром-молибден-вольфрам-кремний составляет 10-55 мкм. Способ включает вакуумирование элементов порошковой формулы сплава кобальт-хром-молибден-вольфрам-кремний в вакуумной печи при давлении от -5 до -20 Па, а затем нагрев и плавление для получения расплава при температуре от 1680°C до 1700°C, который транспортируется в плотно соединенную распылительную емкость для дробления и распыления, и в процессе распыления вводится инертный газ, а расход инертного газа составляет 2000-4000 кубических метров в час. Недостатком является включение в состав дополнительно элементов железа, кремния и примесей. Кроме того, это изобретение решает задачу получения порошка сплава для изготовления стоматологических изделий с хорошими характеристиками сцепления с фарфором.

В указанных патентах раскрыты стоматологические сплавы либо для получения порошков сплавов либо для получения сплава с хорошим сцеплением с керамикой, получаемые сложным и дорогостоящим методом. При этом не указаны их механические свойства.

За прототип был принят кобальт-хромовый литейный сплав для стоматологии, представленный в патентном документе JP2014181367 (Дата публикации 2014-09-29). Сплав содержит кобальт в качестве основного компонента, хром в диапазоне от 30 % по весу до 36 % по весу или менее и вольфрам в диапазоне от 1 % по весу до 10 % по весу или менее, предпочтительно 3% или больше, азот от 0 до 0,20 мас. %, молибден в диапазоне не более 1 % по весу и не более 8 % по весу. Неизбежные примеси включают С (углерод), О (кислород), В (бор), Si (кремний), Мп (марганец), Са (кальций), Мд

(магний), К (калий), Na (натрий)., P. (фосфор), S (сера), Ni (никель), Fe (железо) и т.п. Чем меньше содержание неизбежных примесей, тем более предпочтительно, а их общее количество предпочтительно составляет 1% или меньше. Стоматологические изделия, в которых применяется литой кобальт-хромовый сплав по настоящему изобретению, включают, например, кламмеры, стержни, соединители, сетки, коронки, мостовидные протезы, керамические литые коронки, ортодонтические проволоки, зубные имплантаты базисов частичных протезов.

Недостатком данного сплава является недостаточно высокий уровень прочности: предел прочности равен 655 МПа, предел текучести – 580 МПа, и пластичности около 8%.

# СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей изобретения является расширение арсенала сплавов на основе системы Со-Сг с высокими показателями прочности и пластичности при комнатной температуре, позволяющими изготавливать съемные/несъемные зубные протезы.

Технический результат изобретения заключается в получении сплава с высокими показателями предела прочности 900 - 929 МПа, предела текучести – 600-705 МПа и пластичностью на растяжение 11-15% при комнатной температуре.

Задача изобретения решается предложенным сплавом, полученным путем вакуумнодугового переплава и содержащим химические элементы в следующем процентном отношении, мас.%: углерод 0,5, марганец 1, вольфрам 1-3, хром 29-31, молибден 5 и кобальт – остальное (61.5Co29-31Cr5Mo1Mn1-3W0.5C).

Отличительной особенностью предложенного сплава является то, что хром, марганец, молибден, углерод, кобальт и вольфрам используют в виде чистых элементов для процесса вакуумно-дугового переплава при рабочей температуре 3500°С в течение 60 минут. Добавление хрома, вольфрама и молибдена в указанных количествах позволяет добиться повышения прочностных свойств сплава за счет реализации механизма твердорастворного упрочнения.

С точки зрения предела содержания W (вольфрама) в твердом растворе, верхний предел содержания W составляет 10%. Когда содержание W превышает 10%, соединение W и других компонентов (например,  $Cr_2W_3$ ) имеет тенденцию к выделению, что приводит к снижению механической прочности и пластичности литого кобальт-хромового сплава. В настоящем изобретении содержание W составляет 1 - 3%. Причем в стоматологических сплавах системы Co-Cr, которые содержат вольфрам в заявленном количестве, как правило, добавлены и другие элементы, что, однако, не приводит к получению таких высоких показателей прочности и пластичности при комнатной температуре, как у заявленного сплава (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав заявленного сплава, прототипа и аналогов.

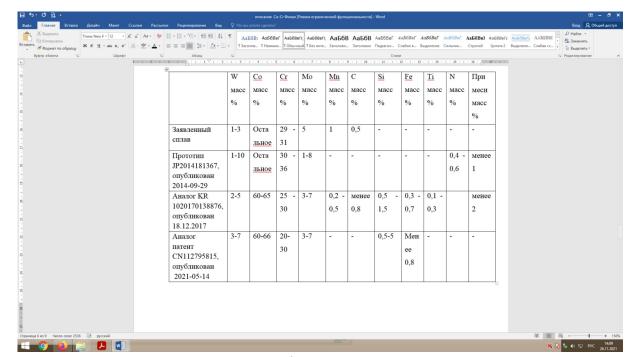
40

10

5

10

15



Сг является важным элементом для обеспечения коррозионной стойкости литого кобальт-хромового сплава и биосовместимости с организмом. С точки зрения предела содержания Сг в твердом растворе, верхний предел содержания Сг составляет 36%. Если содержание Сг превышает 36%, оно достигнет или превысит предел твердого раствора, что приведет к снижению механической прочности и пластичности литого кобальт-хромового сплава. В настоящем изобретении содержание Сг не превышает 31%.

Мо способствует улучшению коррозионной стойкости, износостойкости, механической прочности и пластичности литого кобальт-хромового сплава, и когда содержание Мо составляет 1% или более, можно ожидать проявления данного эффекта. Следовательно, содержание Мо предпочтительно составляет 1% или более, более предпочтительно 3% или более. С другой стороны, если содержание Мо не превышает 8%, то нет риска ухудшения технологичности сплава. В настоящем изобретении содержание Мо не превышает 8% и составляет 5%.

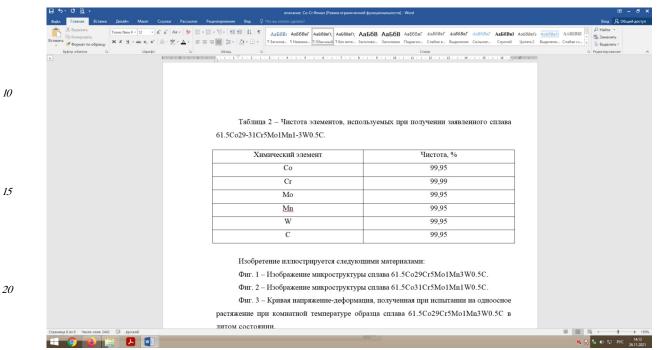
Содержание углерода в сплаве не должно быть меньше 0,4%, это необходимо для обеспечения требуемого уровня твердости, а при увеличении содержания углерода более 0,5% ухудшается обрабатываемость металла и снижается пластичность. Таким образом, содержание углерода 0,5% в настоящем изобретении обеспечивает рост прочностных свойств полученного сплава 61.5Co29-31Cr5Mo1Mn1-3W0.5C без падения пластичности.

При содержании в сплаве марганца менее 0,25% не обеспечивается достаточная жидкотекучесть сплава при литье, а свыше 1,00% - снижается пластичность. Экспериментально установлено, что именно содержание марганца 1,00% в сплаве 61.5Co29-31Cr5Mo1Mn1-3W0.5C позволяет достичь максимальных прочностных свойств, так как при уменьшении содержания Мп несколько возрастает пластичность сплава, но происходит падение значений прочности.

Новизна и изобретательский уровень предложенного изобретения заключается в синергетическом эффекте сразу от нескольких факторов: химический состав сплава, высокая чистота элементов, повышенное содержание марганца по сравнению с известными техническими решениями, а также способ получения — вакуумно-дуговой переплав. С помощью процесса вакуумно-дугового переплава получены слитки сплава со стопроцентной плотностью и беспористой структурой, что, несомненно, оказывает

положительное влияние на механические свойства сплава. Чистота элементов, используемых при получении заявленного сплава 61.5Co29-31Cr5Mo1Mn1-3W0.5C, приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Чистота элементов, используемых при получении заявленного сплава 61.5Co29-31Cr5Mo1Mn1-3W0.5C.



Изобретение иллюстрируется следующими материалами:

- Фиг. 1 Изображение микроструктуры сплава 61.5Co29Cr5Mo1Mn3W0.5C.
- Фиг. 2 Изображение микроструктуры сплава 61.5Co31Cr5Mo1Mn1W0.5C.
- Фиг. 3 Кривая напряжение-деформация, полученная при испытании на одноосное растяжение при комнатной температуре образца сплава 61.5Co29Cr5Mo1Mn3W0.5C в литом состоянии.
- Фиг. 4 Кривая напряжение-деформация, полученная при испытании на одноосное растяжение при комнатной температуре образца сплава 61.5Co31Cr5Mo1Mn1W0.5C в литом состоянии.

Осуществление изобретения.

Работы по получению сплава, исследованию микроструктуры и проведению механических испытаний были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".

В качестве исходного материала использовали чистые элементы углерода, марганца, вольфрама, хрома, молибдена и кобальта. Далее проводили процесс вакуумно-дугового переплава с использованием установки Buehler Arc Melter 200 при рабочей температуре 3500°С в течение 60 минут для получения литого сплава 61.5Co29-31Cr5Mo1Mn1-3W0.5C.

Механические испытания на растяжение полученных сплавов проводили на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 5882 при комнатной температуре. Исследования микроструктуры сплавов проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе Quanta 600 FEG.

Возможность осуществления изобретения поясняется примерами технологического процесса получения сплава с высокими значениями прочности и пластичности.

Пример 1

25

30

Для проведения исследований используют чистые элементы в следующем процентном отношении, мас.%: углерод 0,5, марганец 1, вольфрам 3, хром 29, молибден 5 и кобальт

- остальное (61.5Co29Cr5Mo1Mn3W0.5C). Далее проводят процесс вакуумно-дугового переплава на установке Buehler Arc Melter 200 при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут.

Значение предела прочности составляет 929 МПа, предела текучести - 705 МПа пластичность на растяжение 11 % при комнатной температуре.

Пример 2

Для проведения исследований используют чистые элементы в следующем процентном отношении, мас.%: углерод 0,5, марганец 1, вольфрам 1, хром 31, молибден 5 и кобальт – остальное (61.5Co31Cr5Mo1Mn1W0.5C). Далее проводят процесс вакуумно-дугового переплава на установке Buehler Arc Melter 200 при рабочей температуре 3500°C в течение 60 минут.

Значение предела прочности составляет 900 МПа, предела текучести – 600 МПа, пластичность на растяжение 15% при комнатной температуре.

Таким образом, поставленная задача решена и достигнут заявленный технический результат - сплав с высокими показателями предела прочности 900 - 929 МПа, предела текучести – 600-705 МПа и пластичностью на растяжение 11-15% при комнатной температуре.

# (57) Формула изобретения

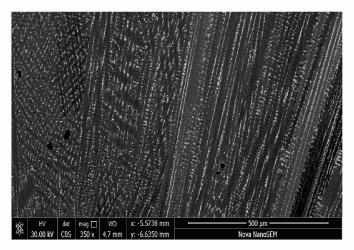
- 1. Стоматологический сплав для зубных протезов на основе кобальта и хрома, полученный путем вакуумно-дугового переплава и содержащий химические элементы высокой чистоты в следующем процентном отношении, мас. %: углерод 0,5, марганец 1, вольфрам 1-3, хром 29-31, молибден 5 и кобальт остальное.
- 2. Стоматологический сплав для зубных протезов на основе кобальта и хрома по п.1, отличающийся тем, что показатели предела прочности составляют 900 929 МПа, предела текучести 600-705 МПа и пластичности на растяжение 11-15% при комнатной температуре.

30

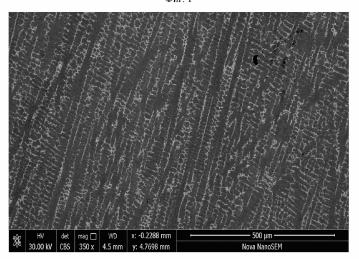
20

35

40



Фиг. 1



Фиг. 2

