

УДК 666.266.6/616.314-77

Н. М. Шалухо, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)**ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ
ДЛЯ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ**

Определены оптимальные гранулометрические составы порошков стеклокристаллических материалов, предназначенных для послойного нанесения опака, дентина и эмали, оказывающие существенное влияние на их адгезию. Для обеспечения хорошей укрывистости и требуемой технологичности замешанного на дистиллированной воде порошка опакового слоя разработан состав комплексного загустителя.

The optimal particle size distributions of glass-ceramic materials powders that assign to layerwise application of opaque, dentine, and enamel were determined. These particle size distributions exercise a significant influence on the adhesion. The composition of complex thickener was developed to provide good spreading capacity and required processability of the opaque layer powder mixed on the basis of distilled water.

Введение. Особенностью материаловедческой задачи по получению стеклокристаллических порошков для изготовления зубных металлокерамических протезов является необходимость разработки не только составов и режимов их термообработки, но и технологии нанесения в условиях зуботехнической лаборатории. Кроме того, необходимо учитывать, что программное управление вакуумными электрическими печами, применяемыми в стоматологической практике, ориентировано на использование зарубежных материалов, которые хотя и отличаются в известной мере по своему составу, но очень близки по технологии нанесения на металлическую подложку. Поэтому при разработке составов опака, дентина и эмали необходимо было придать им технологичность, которой обладают импортные материалы (Duceram Plus, ФРГ), широко применяемые в стоматологической практике Республики Беларусь.

Разработанные составы опака, дентина и эмали по термическим, физико-механическим и химическим свойствам находились на уровне зарубежных аналогов [1]. Однако в ходе предварительных испытаний в зуботехнической лаборатории кафедры общей стоматологии БГМУ было установлено, что высокий уровень указанных свойств является недостаточным для того, чтобы данные материалы оказались пригодными для практического использования. Как выяснилось, важным фактором является обеспечение необходимой технологичности стеклокристаллических порошков, наносимых на подложку в виде суспензии. Важнейшими элементами, определяющими технологичность, являются дисперсность порошков, гранулометрический состав, укрывистость и т.д. Это обусловило необходимость разработки стеклокристаллических порошков с заданным гранулометрическим составом, обеспечивающим идентичность режимов обжига импортных аналогов.

В последнее время в зуботехнической практике металлическая подложка из никельхромовых и кобальтохромовых сплавов подвергается пескоструйной обработке под различными углами с целью создания шероховатой поверхности опакового слоя, которая обеспечивает повышенную прочность сцепления металла с опакком за счет механического защемления его нижнего слоя в подложке. Наибольшая эффективность указанного механического фактора будет достигаться в том случае, если размер частиц порошка будет иметь оптимальное значение. Так, в случае большого содержания крупных частиц в составе порошка, как легко представить из физической модели, их диффузия в нанесенные пескоструйной обработкой царапины будет затруднительной, а для особо крупных частиц, размером свыше 250 мкм, невозможной. С другой стороны, слишком мелкодисперсный порошок, хотя и будет свободен от вышеуказанного недостатка, но после спекания его поверхность будет иметь недостаточную шероховатость вследствие полного оплавления мелких зерен, что окажет негативное влияние на адгезию опака с наносимым на него слоем дентина.

Немаловажную роль в надежном соединении металла и покрытия может играть дисперсность стеклокристаллических порошков. Поэтому подбор соотношения крупной и мелкой фракций может позволить значительно увеличить прочность сцепления металла и опакового слоя. К сожалению, эти требования не отражены в [2], а в зарубежных патентах [3–7] они не имеют конкретных показателей.

Основная часть. Различную дисперсность порошка для опакового слоя обеспечивали, варьируя временем помола стеклокристаллического материала № 08, мас. %: SiO₂ – 51,54, K₂O – 11,54, Al₂O₃ – 11,54, Li₂O – 2,31, SnO₂ – 15,4, ZrO₂ – 6,15, ZnO – 1,54. Навески материа-

ла (10 г) в виде крупки, предварительно полученной путем измельчения в ступке с размером частиц не более 1 мм, подвергали помолу в планетарной мельнице РМ-100 фирмы Retsch в течение 10, 20, 40, 60 и 80 мин. Частота вращения составляла 250 об./мин, масса мелющих агатовых тел 115 г.

Дисперсность оценивалась по остатку на сите № 0045. Как видно из графика (рис. 1), увеличение времени помола с 10 до 80 мин интенсивно снижает количество крупной фракции с 86 до 12%. Дальнейшее увеличение времени помола приводило к незначительному снижению остатка на сите вследствие неизбежного процесса агрегирования тонких частиц.

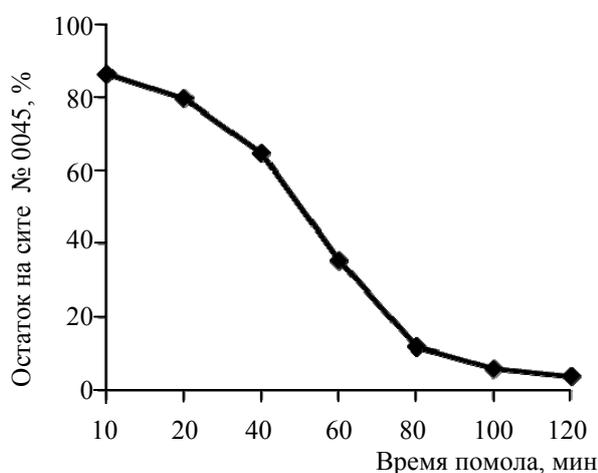


Рис. 1. Зависимость величины остатка на сите от времени помола опака

Полученный порошок опака после помола в течение 80 мин был подвергнут гранулометрическому анализу, который проводили на лазерном дифракционном гранулометре «Analizette 22» фирмы «Fritsch», принцип работы которого базируется на рассеивании электромагнитных волн. В молотом продукте присутствуют частицы, размер которых лежит довольно в широком диапазоне от 0,3 до 150 мкм (табл. 1).

Таблица 1

Фракционный состав порошка опака

Размер частиц, мкм	Содержание фракции (мас. %) после помола в течение, мин		
	60	80	120
150–100	3,3	2,1	0,6
100–60	11,2	8,9	2,1
60–30	27,9	25,4	11,8
30–10	34,5	32,2	14,7
10–5	10,6	11,5	13,7
5–2	7,8	12,2	31,4
<2	4,7	7,7	25,7

Как следует из табл. 1, фракционный состав молотого продукта существенно отличается, что могло повлиять на реологические свойства суспензии, а именно на диаметр расплыва конуса (рис. 2), который определяли по следующей методике. Стеклокристаллический порошок (5 г) помещали в фарфоровую чашку и добавляли 2,5 мл воды. Тщательно перемешивали и определяли его текучесть на приборе МХТИ ТН-2 (РФ). Коническое кольцо устанавливали на стекло расширенной частью вниз точно по центру круговой шкалы, при этом внешний контур составлял 30 мм. Коническое кольцо наполняли суспензией и затем поднимали вертикально вверх. Суспензия при этом образовывала на стекле расплывшуюся массу в форме неправильного конуса. Текучесть суспензии определялась по диаметру расплывшегося конуса на стекле.

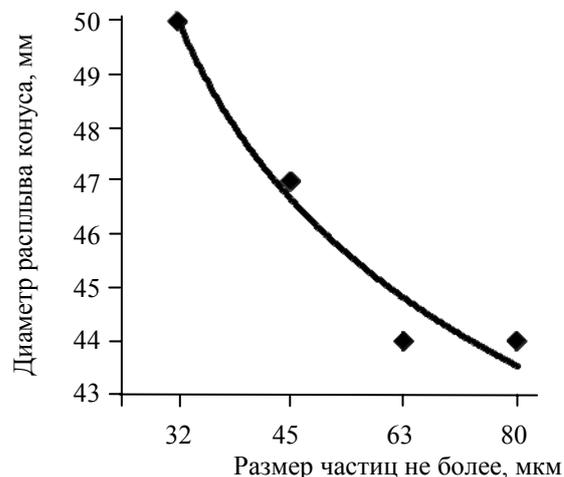


Рис. 2. Влияние дисперсности порошка опака на диаметр расплыва конуса

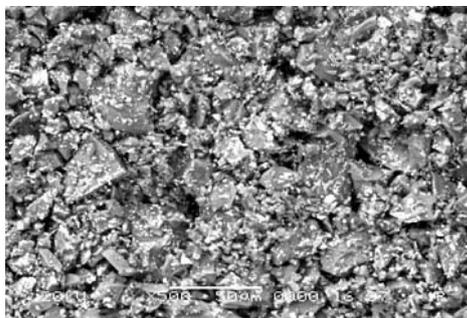
Ход кривой, как и следовало ожидать, показывает, что имеет место существенная разница в значении диаметра расплыва конуса суспензии в зависимости от дисперсности порошка.

Для оптимизации гранулометрического состава опачевого порошка было проведено их предварительное тестирование в зуботехнической лаборатории. Для этих целей были получены порошки опака, которые подвергались помолу в течение 60, 80 и 120 мин.

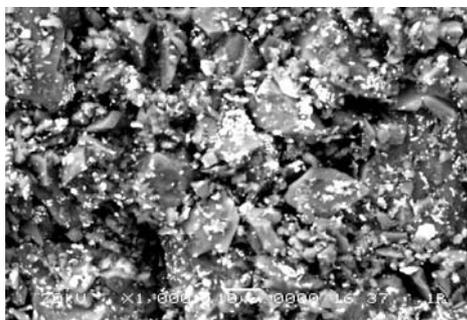
Наилучшей укрывистостью обладала масса, приготовленная путем смешивания с затворителем порошка, полученного помолу в течение 80 мин. Более высокое качество нанесенного опачевого слоя обусловлено наличием в нем частиц, размер которых лежит в довольно широком диапазоне, что отчетливо видно на электронно-микроскопическом снимке (рис. 3).

Однако ее устойчивость (сохранность) в виде тонко нанесенного слоя на металлический

колпачок была неудовлетворительной. Добиться требуемой укрывистости и устойчивости, варьируя количеством затворителя, не удалось. Это потребовало введения в состав приготавливаемой массы специальной добавки – загустителя.



× 500



× 1000

Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок порошка опак № 08 (помол 80 мин)

В качестве загустителя для этих целей по литературным данным используются самые разнообразные продукты [8–10]. Нами испытывались глицерин, этиленгликоль, жидкое стекло, дигидрофосфат натрия, а также загуститель Рертароп 52 (Италия), используемый в технологии глазурей в качестве стабилизатора. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании комплексной добавки, состоящей из дигидрофосфата натрия (60%) и Рертароп 52 (40%), вводимых в количестве 0,6% от массы сухого порошка стеклокристаллического материала.

Данная добавка обеспечивала не только необходимую технологичность, но и одинаковую толщину, а также хорошую устойчивость наносимого опакующего слоя на металлический колпачок, при этом не ухудшая его спекание.

Необходимо также отметить, что крупные частицы размером свыше 60 мкм, находящиеся в порошке опак в процессе обжига, полностью не оплаваясь, придавали «шероховатую» поверхность, что желательно, как указывалось выше, с точки зрения адгезии с дентиновым слоем.

Таким образом, стеклокристаллический порошок, получаемый путем помола в течение

80 мин по вышеуказанному режиму с загустителем, будучи затворенным водой, придавал хорошую технологичность опакующему слою не только на стадии его нанесения на металлический колпачок, но и полностью оказался пригодным для получения высококачественного покрытия по температурному режиму в вакуумной зуботехнической печи, принятому для импортных аналогов.

Технология изготовления зубного протеза предусматривает придание ему необходимой формы с помощью поочередно наносимых слоев дентина и эмали. Это диктует определенные требования к реологии паст для дентинового и эмалевого слоев, которые должны быть более высоковязкими, что может быть достигнуто за счет присутствия в порошке большего количества частиц крупной фракции.

Помол дентина № Д7, мас. %: SiO_2 – 62,73, K_2O – 14,04, Al_2O_3 – 14,04, Li_2O – 2,81, SnO_2 – 2,62, ZrO_2 – 2,81, B_2O_3 – 0,94 в виде крупки, предварительно полученной путем измельчения в ступке с размером частиц не более 1 мм, осуществляли описанным выше способом. Дисперсность порошков оценивалась по остатку на сите № 016 (рис. 4).

Увеличение времени помола с 10 до 60 мин приводило к снижению остатка на сите № 016, причем начиная с 50 мин эффективность помола изменялась незначительно.

Как и в случае опак, выбор режима помола производился на основании оценки технологичности и качества получаемого дентинового слоя в зуботехнической лаборатории. Порошки, полученные помолем в течение 30 и 40 мин, не придавали пастам необходимых реологических свойств, что затрудняло или делало невозможным их нанесение и последующее моделирование.

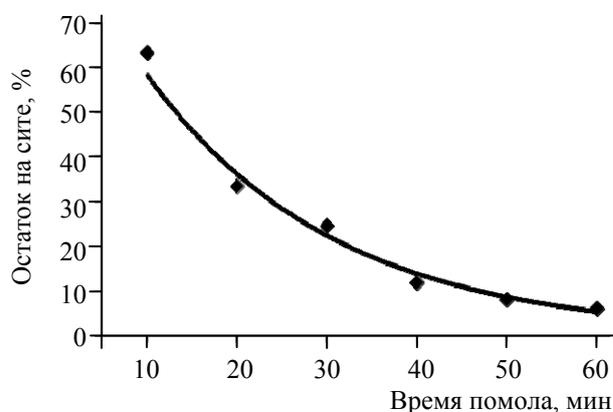


Рис. 4. Зависимость остатка на сите № 016 от времени помола дентина

Кроме того, качество дентинового слоя после обжига было низким из-за плохой спекае-

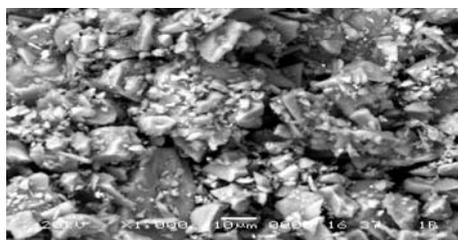
мости, обусловленной крупнодисперсностью порошка (табл. 2).

Таблица 2
Фракционный состав порошка дентина

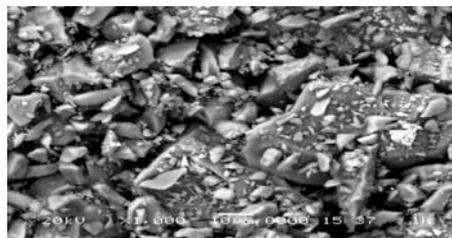
Размер частиц, мкм	Содержание фракции (мас. %) после помола в течение, мин	
	40	50
300–200	8,2	4,1
200–150	8,7	5,8
150–60	29,3	26,7
60–30	18,0	21,1
30–10	15,2	23,4
10–5	6,3	7,0
5–1	9,6	10,8
<1	4,7	5,2

Наилучшие результаты были получены как на стадии нанесения, так и с точки зрения качества обожженного дентинового слоя на порошке, полученном путем помола в течение 50 мин. Такой режим помола обеспечивал высокое содержание относительно крупных частиц (10–150 мкм), доля которых, по данным гранулометрического анализа, составляла 71,2%.

Приведенные в табл. 2 результаты анализа фракционного состава дентина согласуются с данными электронной микроскопии (рис. 5).



№ Д7



№ Д6

Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки порошков (помол 50 мин) дентина (№ Д7) и эмали (№ Д6)

Высокое качество получаемого покрытия, включающего дентиновый и эмалевый слои, является доказательством правомочности вышеприведенных требований, предъявляемых к гранулометрии исходных порошков.

Следует отметить, что разработанные режимы помола и гранулометрический состав по-

рошков опака, дентина и эмали обеспечивали возможность их послойного нанесения при изготовлении зубного протеза по принятому для импортных аналогов температурно-временному графику в стоматологических вакуумных печах.

Это подтверждается ходом кривых, отражающих изменение геометрических параметров образцов обжигаемых материалов, приведенных на рис. 6–8. Для определения температур спекания стеклокристаллических порошков использовался высокотемпературный микроскоп марки Misura 3.32 фирмы Expert System Solutions (ФРГ). Одинаковые навески порошков опака, дентина и эмали увлажнялись, подвергались прессованию в специальной пресс-форме, а затем помещались на подложку в печи с термопарой. Специальная камера, находящаяся внутри микроскопа, фотографировала тень образца, фиксируя величину его усадки при нагревании, а затем с помощью математической программы осуществлялась компьютерная обработка результатов измерений.

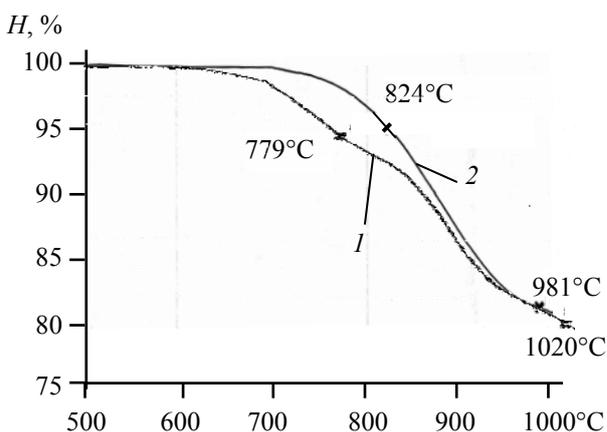


Рис. 6. Изменение относительной высоты образцов обжигаемых опакующих порошков от температуры: 1 – опак № O8; 2 – Duceram Plus OD2

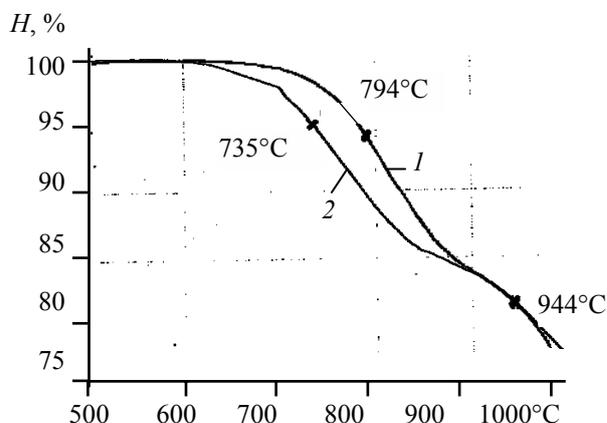


Рис. 7. Изменение относительной высоты образцов обжигаемых дентиновых порошков от температуры: 1 – дентин № Д7; 2 – Duceram Plus DA1

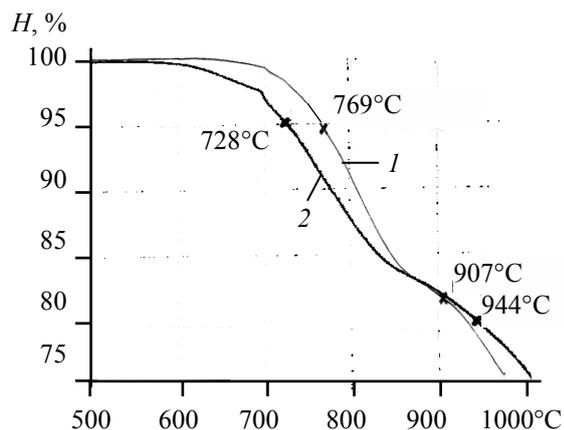


Рис. 8. Изменение относительной высоты обжигаемых образцов эмалевых порошков от температуры: 1 – эмаль № Д6; 2 – Duceram Plus S3

Заключение. Установлено, что гранулометрический состав стеклокристаллических материалов, предназначенных для послойного нанесения опак, дентина и эмали, оказывает существенное влияние на их адгезию.

Если для увеличения прочности сцепления опакowego слоя с металлической подложкой его порошок должен содержать как крупную фракцию 60–150 мкм (10–15%), так и мелкую 0,3–5 мкм (18–23%), то порошки для дентинового и эмалевого слоев зубного протеза должны содержать преимущественно крупную фракцию (25–30%), что обеспечивает моделирование (формирование) требуемого рельефа зубного протеза.

Для обеспечения требуемой технологичности при нанесении опакowego слоя на металлическую подложку разработан состав загустителя, включающего дигидрофосфат натрия (60%) и Рептарон 52 (40%), вводимые в количестве 0,6% от массы сухого порошка.

Литература

1. Шалухо, Н. М. Лейцитсодержащие стеклокристаллические материалы для зубных металлокерамических протезов / Н. М. Шалухо, Н. М. Бобкова, М. И. Кузьменков // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы Межд. науч.-практ. конф., Томск, 4–7 окт. 2010 г. / Томский политехн. ун-т; редкол.: С. И. Старосветский [и др.]. – Томск, 2010. – С. 182–189.

2. Керамика стоматологическая. Технические требования. Методы испытаний: СТБ ГОСТ Р 51735–2002. – Введ. 27.09.02. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 13 с.

3. Dental material: pat. 5869548 USA, Int. Cl. C 08 K 003/34 / Ikushima Keisuke, Hasegawa Akira; GC Dental Products Corporation (Aichi, JP). – № 845906; заявл. 28.04.97; опубл. 09.02.99.

4. Machinable leucite-containing porcelain compositions and methods of manufacture: pat. 6133174 USA, Int. Cl. A 61 K 006/027 / Brodtkin Dmitri, Panzera Carlino, Panzera Paul; Jeneric/Pentron Incorporated (Wallingford, CT). – № 169410; заявл. 09.10.98; опубл. 17.10.00.

5. Dental porcelain compositions: pat. 6022819 USA, Int. Cl. C 03 C 008/16 / Panzera Paul, Pruden Jana, Brodtkin Dmitri, Kaiser Lisa M., Brightly Richard A., Panzera Carlino; Jeneric/Pentron Incorporated (Wallingford, CT). – № 118539; заявл. 17.07.98; опубл. 08.02.00.

6. Low expansion feldspathic porcelain: pat. 5994246 USA, Int. Cl. C 03 C 010/10 / Denry Isabelle L.; Ohio State University (Columbus, OH). – № 960684; заявл. 30.10.97; опубл. 30.11.99.

7. Dental porcelain composition: pat. 5944884 USA, C 03 C 010/10 / Panzera Carlino, Kaiser Lisa M.; Jeneric/Pentron Incorporated (Wallingford, CT). – № 085873; заявл. 28.05.98; опубл. 31.09.99.

8. Powder composition for the preparation of an opaque dental porcelain in the form of a paste: pat. 5679144 USA, C 22 C 5/00 / Norbert Thiel; Vita Zahnfabrik, H. Rauter; G.m.b.H. & Co. (Bad Sackingen, Germany). – № 659986; заявл. 07.06.96; опубл. 21.10.97.

9. Method of applying opaque dental ceramic material to a metal structure: pat. 4879136 USA, A 61 C 13/00; A 61 C 13/09 / M. H. Pözl; Dentsply G.m.b.H. (Germany). – № 109140; заявл. 15.10.87; опубл. 07.11.89.

10. Dental porcelain compositions: pat. 6206958 B1 USA, C 03 C 8/16 / Panzera Paul, Pruden Jana N., Brodtkin Dmitri, Kaiser Lisa M., Brightly Richard A., Panzera Carlino; Jeneric/Pentron Incorporated (Wallingford, CT). – № 09/354082; заявл. 15.07.99; опубл. 27.03.01.

Поступила 03.03.2011