

Н. М. Бобкова, профессор; Н. М. Кузьменкова, аспирант;
И. А. Богданович, ст. науч. сотрудник; С. Н. Чеча, ассистент

РАЗРАБОТКА ОПАКОВОГО СЛОЯ ДЛЯ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$

Normative requirements to stomatologic facing ceramic-metal materials are presented. The investigations on obtaining crystalline opaque layer for ceramized metal false teeth were carried out. Glass-formation in $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ system and crystallizing ability of the glasses formed without additives and with additives Li_2O , Na_2O , SnO_2 , ZrO_2 was investigated. Glass was treated with heat sital technology that allowed to obtain highly strengthened homogeneous crystalline structure with a lacyde phase, crystal size is no more than 10 mkm. The influence of tin oxide amount in fusion mixture on the quantity of lacyde crystals in a thermotreated material was investigated. Having changed the ratio of the amount and the stage of the crystal phases, the properties of the materials were optimized, allowing to receive compositions with standardized technical data. The readings of temperature coefficient of linear expansion of the obtained materials range from 11 up to $16,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, that enables to receive a material with the properties similar to modern stomatologic alloys.

Введение. Металлокерамические зубные протезы, широко используемые в настоящее время в стоматологии, представляют собой конструкцию, состоящую из металлического колпачка с нанесенными на него слоями — опак, дентина и эмали.

Вышеуказанные слои облицовочного стоматологического материала должны удовлетворять определенным техническим требованиям, к числу которых относят [1]:

- согласованность слоев по величине температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) между собой и сплавом металлического колпачка-основы (значение ТКЛР не должно отличаться более чем на $10 \cdot 10^{-7} K^{-1}$);
- высокую химическую стойкость;
- высокую механическую прочность (предел прочности при изгибе не менее 50,0 МПа);
- линейную усадку при обжиге (не должна превышать 16 %);
- незначительную пористость (число пор диаметром более 30 мкм на поверхности 1 мм должно быть не более 16);
- необходимый уровень «технологичности», который подразумевает отсутствие комков после смешения массы с водой или специальной жидкостью, легкость удаления излишков влаги при конденсации и устойчивость формы материала перед термообработкой.

Кроме того, применительно к конкретному слою, существуют свои специфические требования, а именно: опакный слой стоматологической металлокерамики должен характеризоваться полной непрозрачностью и высокой адгезией к металлическому колпачку; эмалевый слой, наоборот, должен быть полностью прозрачным и обладать флуоресцирующим эффектом. Дентиновый слой занимает промежуточное место по прочности и другим свойствам.

Результаты исследований и их обсуждение. На начальном этапе работ проведен анализ различных систем состояния и определено, что

система $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ является одной из наиболее перспективных для получения стоматологических облицовочных стеклокерамических материалов, так как именно лейцитсодержащая стеклокерамика на основе вышеуказанной системы может обеспечить требуемые технические характеристики разрабатываемого материала [2–6]. Основное преимущество вышеуказанной стеклокерамики — возможность получения материала с ТКЛР, изменяющимся в широком диапазоне. Это обусловлено тем, что из двух полиморфных форм лейцита — кубической высокотемпературной и тетрагональной низкотемпературной, отличающихся по ТКЛР на величину, равную $100 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, можно получить стеклокерамический материал, характеризующийся ТКЛР в диапазоне $(95–185) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Кроме того, дополнительным «рычагом» регулирования этого показателя, а также других характеристик материала, является возможность варьирования соотношения между остаточной стекловидной фазой и кристаллическим лейцитом.

Анализ литературных и патентных данных показал, что сведения о выделении лейцита из стеклообразной матрицы носят отрывочный и несистемный характер. Сведений о стеклообразовании в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ нами не обнаружено.

Поэтому на следующем этапе работы было проведено изучение стеклообразующих свойств составов, относящихся к полю кристаллизации лейцита в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Составы стекол проектировались на поля кристаллизации лейцита и частично калиевого полевого шпата. Оценка качества стекол проводилась по степени их проваривания и осветления.

Варка опытных стекол велась по двум режимам — в газовой печи при температуре 1450 ± 10 °С с выдержкой при максимальной температуре два часа и в электрической печи при температуре 1340 ± 10 °С с выдержкой в

течение трех часов. Полностью проварившись и осветленными оказались стекла, содержащие 20 и более мас. % K_2O . Составы с меньшим содержанием K_2O представляют собой хорошо остеклованные, но непрозрачные фритты, очевидно, образованные как вследствие не полностью прореагировавшего кремнезема, так и недостаточного осветления.

Все полученные расплавы отличались очень высокой вязкостью при выработке.

Изучение кристаллизационной способности полученных стекол и фритт в градиенте температур 600–1100 °С в течение 1 часа позволяет сделать вывод о высокой устойчивости стеклообразного состояния синтезированных составов.

С целью снижения вязкости были синтезированы стекла с дополнительным введением оксидов лития или натрия в количестве 5 и 10 мас. % вместо SiO_2 . Все составы при тех же условиях синтеза хорошо проварились и осветлились.

Установлено, что при замене SiO_2 на Na_2O в процессе термообработки порошков стекол кристаллическая фаза не образуется. Термообработка стекол с добавкой оксида лития приводит к образованию кристаллической фазы – высокотемпературного лейцита кубической сингонии. Рентгенограммы закристаллизованных материалов, полученных на основе стекол с различным содержанием Li_2O , представлены ниже (рис. 1).

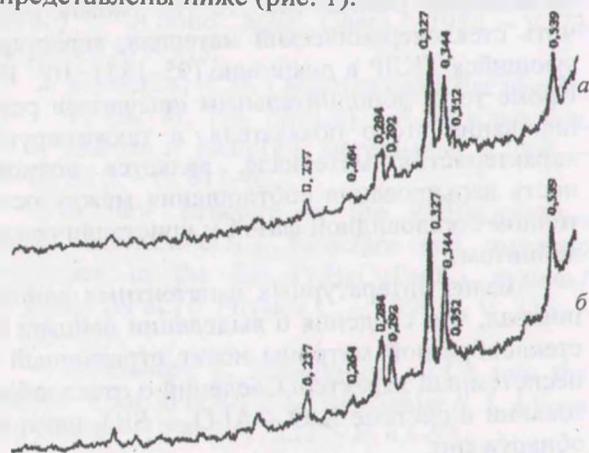
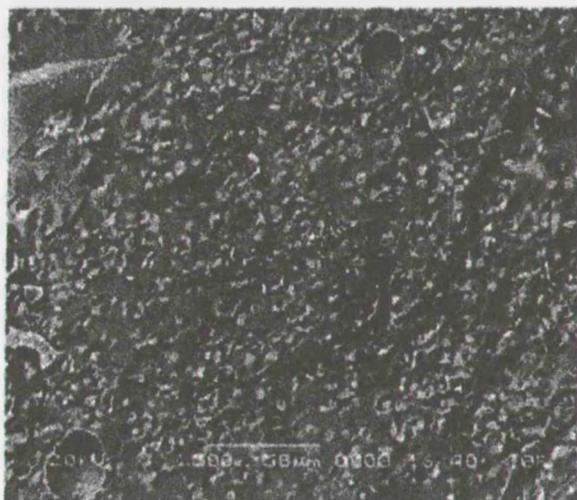


Рис. 1. Рентгенограммы закристаллизованных образцов стекол с добавкой оксида лития:
а – с 5 % Li_2O ; б – с 10 % Li_2O .

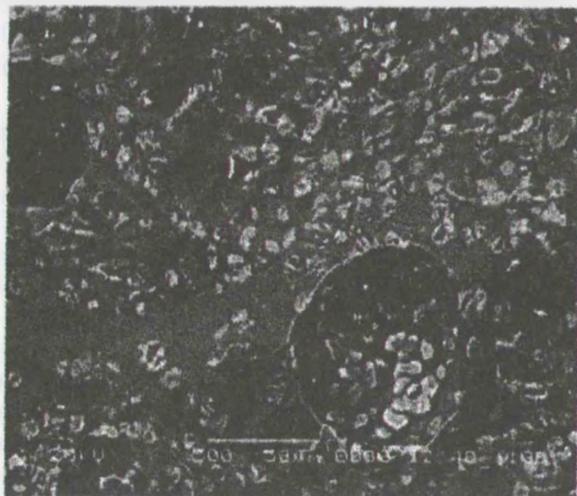
Из рис. 1 видно, что повышение содержания Li_2O приводит к росту количества кристаллов лейцита, о чем свидетельствует увеличение интенсивности дифракционных пиков.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки структуры закристаллизованных литийсодержащих стекол, сделанные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV.

Из рис. 2 следует, что при введении 5 и 10 % Li_2O в материале формируется тонкокристаллическая структура. Причем размеры кристаллов с увеличением содержания Li_2O возрастают с 1–2 мкм при 5 % Li_2O до 10 мкм при 10 % Li_2O . Данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии подтверждаются элементным составом (исключая элемент литий), полученным методом микрорентгеноспектрального анализа (таблица).



а



б

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стеклокерамических лейцитсодержащих материалов:
а – 5 % Li_2O ; б – 10 % Li_2O

Как видно из данных таблицы, полученные кристаллы по составу очень близки к теоретическому для лейцита. Небольшая разница в значениях между расчетным и установленным составом оксидов для лейцита обусловлена невозможностью полного отделения кристаллической фазы лейцита от стеклофазы в стеклокерамическом материале.

Таблица
**Элементный и оксидный состав
 кристаллической фазы
 в стеклокерамическом материале
 (содержание Li_2O в стекле 10 мас. %)**

| Элемент | Мас. % | Оксид | Мас. % | Расчетный состав лейцита, мас. % |
|---------|--------|-------------------------|--------|----------------------------------|
| O | 43,23 | — | — | — |
| Al | 10,96 | Al_2O_3 | 20,72 | 23,3 |
| Si | 25,79 | SiO_2 | 55,16 | 55,1 |
| K | 20,02 | K_2O | 24,12 | 21,6 |

Предполагается, что Li_2O полностью остается в остаточной стекловидной фазе.

Установлено, что помимо содержания Li_2O (5 мас. %) в материале, на размер кристаллов лейцита при прочих равных условиях получения лейцитсодержащего стеклокристаллического материала значительное влияние оказывают условия его охлаждения после термообработки.

Так, при охлаждении материала на воздухе, на рентгенограммах наблюдается значительно меньшая интенсивность дифракционных пиков, принадлежащих лейциту (рис. 3), по сравнению с материалом, охлажденным после термообработки в печи со скоростью около $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Однако в обоих случаях размер кристаллов лейцита не превышает 10 мкм.

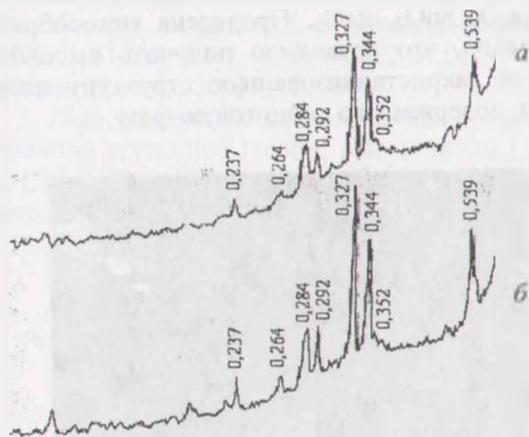


Рис. 3. Рентгенограммы стеклокерамических лейцитсодержащих материалов:
 а – быстрое охлаждение на воздухе;
 б – медленное охлаждение в печи

Таким образом, исследование процессов кристаллизации лейцита из стеклообразующих расплавов системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ показало, что в связи с высокой стабильностью их стеклообразного состояния выделение лейцита при термообработке происходит лишь при дополнительном введении Li_2O .

На следующем этапе исследований проведена дальнейшая модификация полученных материалов с целью получения непрозрачного опакующего слоя. С учетом технических требований к этому слою для его получения, помимо вышеуказанных компонентов, были дополнительно введены оксиды олова и циркония.

Влияние SnO_2 и ZrO_2 на свойства стекол в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ не изучено.

Известно [7–10], что добавки SnO_2 и ZrO_2 используются в качестве глушителей. Кроме того, они значительно влияют на физико-химические свойства стекол: повышают щелочестойкость, плотность, микротвердость стекол. За счет высокой прочности связей $\text{Zr} - \text{O}$ [8] и определенного соотношения ZrO_2 и SiO_2 достигается повышение кислотоустойчивости стекол [9]. Влияние олова на свойства стекол весьма сложно и зависит от его координационного состояния, которое определяется условиями синтеза, концентрацией и составом исходного стекла [8].

К исходному стеклу состава в мас. %: $\text{SiO}_2 - 60$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15$, $\text{K}_2\text{O} - 15$, $\text{Li}_2\text{O} - 10$ были введены добавки оксида олова в количестве 5–30 мас. % и оксида циркония в количестве 3 мас. %. Исследование полученных стекол проводили как при их отдельном, так и совместном присутствии.

Варка опытных стекол велась с выдержкой при максимальной температуре $1450 \pm 10^\circ\text{C}$ два часа. Общее время варки стекол составляло около шести часов. Полученные образцы подвергали термообработке с выдержкой при температуре кристаллизации $1000 - 1150^\circ\text{C}$.

На рис. 4 представлены рентгенограммы закристаллизованных образцов с добавками 3 % оксида циркония и 5, 10, 20 % оксида олова.

Анализ рентгенограмм полученных составов (рис. 4) выявил наличие двух кристаллических фаз – лейцита и касситерита, причем при увеличении содержания последнего в исходной смеси интенсивность присутствующих ему рефлексов значительно возрастает. Рефлексы, характерные соединениям циркония, отсутствуют ввиду их незначительного количества (3 %) либо вследствие полного растворения кристаллов ZrO_2 , что может иметь место при содержании оксида циркония в смеси до 5 % [8].

Установлено, что как при раздельном введении SnO_2 и ZrO_2 , так и при их совместном присутствии, после термообработки стекол в их составе регистрируются кристаллы лейцита $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

Значения ТКЛР полученных материалов лежат в диапазоне от 110 до $165 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, что дает возможность получить материал с ТКЛР, близким к никельхромовому ($141 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) или кобальтхромовому ($144 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) сплавам.

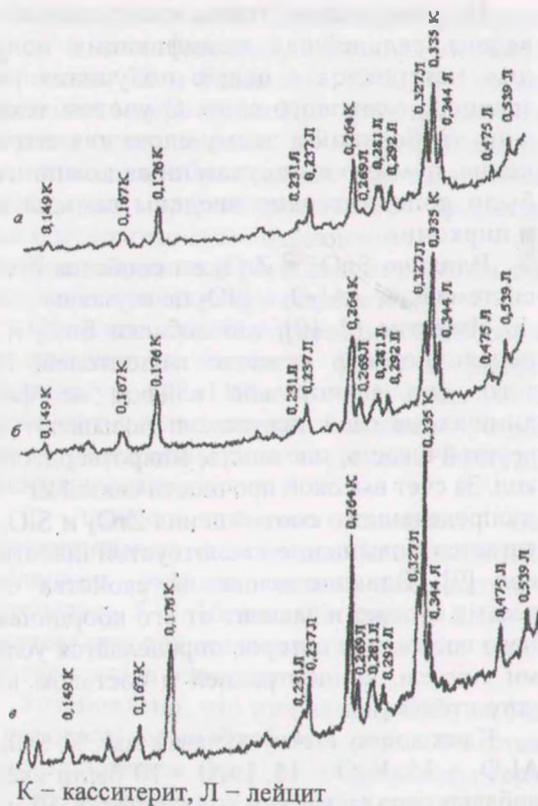


Рис. 4. Рентгенограммы стеклокерамических лейцитсодержащих материалов с добавкой оксидов олова и циркония:

а – 5 % SnO₂, 3 % ZrO₂;
 б – 10 % SnO₂, 3 % ZrO₂; в – 20 % SnO₂, 3 % ZrO₂.

На рис. 5 приведены электронно-микроскопические снимки закристаллизованных стекол для пакового состава, полученные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV.

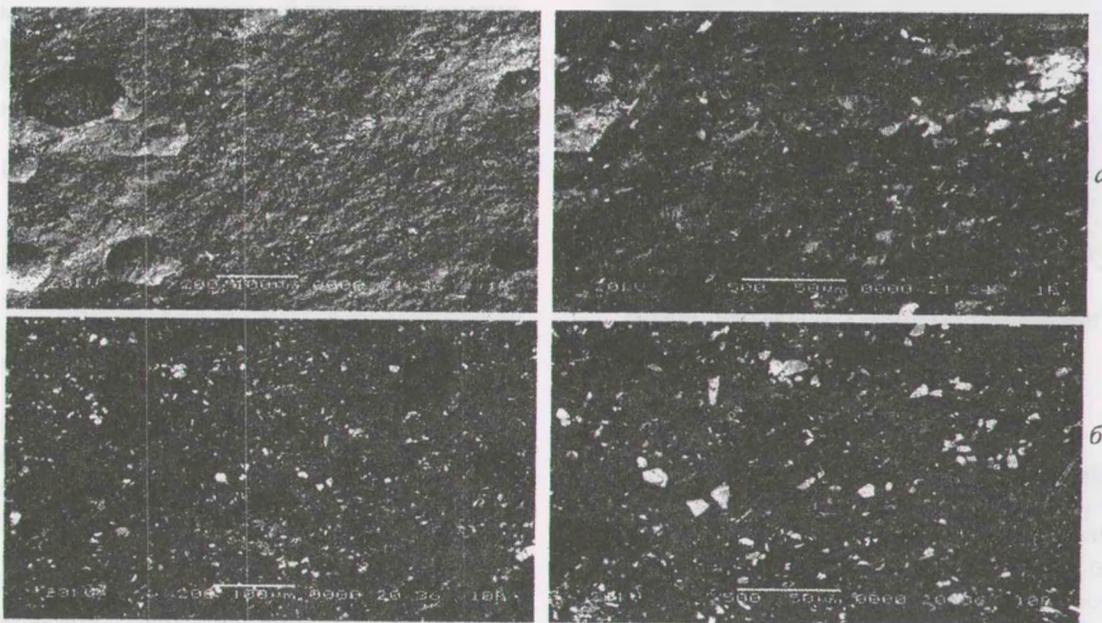


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки стеклокерамических лейцитсодержащих материалов:
 а – 10 % SnO₂; б – 20 % SnO₂

На рис. 5 отчетливо видны равномерно распределенные светлые кристаллы, являющиеся, по всей видимости, кристаллами SnO₂, так как их содержание сопоставимо с количеством вводимого в шихту оксида олова, что подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа, согласно которым содержание SnO₂ в исследуемых кристаллах составляет до 80 %. Кристаллы лейцита также равномерно распределены в объеме закристаллизованного материала.

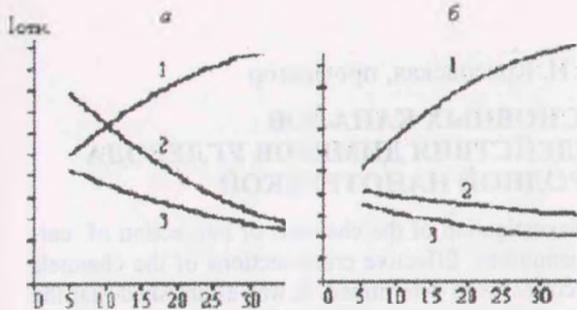
Полученный материал характеризуется высокой однородностью.

Установлено, что в зависимости от содержания оксида олова в исходной смеси изменяется интенсивность рефлексов, характерных для кристаллических фаз полученного материала (рис. 6).

Так, при увеличении содержания SnO₂ от 5 до 30 % возрастает интенсивность дифракционных максимумов, характерных касситериту. При этом интенсивность дифракционных максимумов, характерных лейциту при увеличении содержания оксида олова до 30 % снижается.

Вышесказанное позволяет утверждать, что высокое содержание оксида олова в исходной смеси ухудшает условия получения кристаллов лейцита.

Заключение. Проведено изучение стеклообразующих свойств расплавов в системе K₂O – Al₂O₃ – SiO₂, относящихся к полю кристаллизации лейцита, и изучена их кристаллизационная способность в присутствии Li₂O, Na₂O, SnO₂, ZrO₂. Проведена термообработка стекол, что позволило получить высокопрочную закристаллизованную структуру материала, содержащего лейцитовую фазу.



- 1 – 100 %-ный дифракционный максимум касситерита ($d = 0,335$ нм);
 2 – 100 %-ный дифракционный максимум лейцита ($d = 0,327$ нм);
 3 – 80 %-ный дифракционный максимум лейцита ($d = 0,539$ нм)

Рис. 6. Изменение интенсивности дифракционных максимумов:

а – от содержания SnO_2 ; б – от содержания SnO_2 в присутствии ZrO_2 в количестве 3 мас. %

На основании проведенных исследований разработан состав опакующего слоя для стоматологических металлокерамических протезов. Путем изменения соотношения количества и вида кристаллических фаз оптимизированы свойства материалов, позволяющих получить составы с нормированными техническими характеристиками.

Литература

1. Металлокерамика стоматологическая для зубного протезирования. Технические требования. Методы испытаний. – Введен впервые: ГОСТ Р 51736–2001. – Введ. 12.04.01. – Госстандарт России, 2001. – 10 с.

2. High strength feldspathic dental porcelains containing crystalline leucite: pat. 4798536 USA, Int. Cl. A 61 C 13/08 / Katz Sigmund; American Thermocraft Corp. (USA). – № 124459; заявл. 01.12.87; опубл. 17.01.89.

3. Method for preparing glass-ceramic: пат. 6797048 USA, Int. Cl. C 04 B 35/19 / Hoshikawa Takeshi, Yamazoe Masatoshi, Yamamoto Hirohisa, Anraku Teruo; Yamamoto Precious Metal Corp. (JP). – № 169066; заявл. 12.07.01; опубл. 28.09.04.

4. Glaskeramic sowie deren Herstellung und Verwendung: Pat. 10310001 Bundesrepublik Deutschland, Int. Cl. C 03 C 10/10 / Assmann Steffen, Appel Peter, Armbrust Reinhart; Wieland Dental Ceramics Gmbl. (Bundesrepublik Deutschland). – № 10310001.6; заявл. 27.02.03; опубл. 09.09.04.

5. Low fusing dental porcelains containing fine-grained leucite: pat. 6120591 USA, Int. Cl. A 61C 13/83 / Brodtkin Dmitri, Panzera Carl, Panzera Paul, Pruden Jana, Kaiser Lisa, Brightly Richard; Jeneric Pentron Incorporated (USA). – № 133582; заявл. 13.08.98; опубл. 19.09.00.

6. Leucite porcelain. pat. 4604366 USA, Int. Cl. C 03 C 10/10 / Kacic Joseph, Fonvielle Frank; Dentsply Research & Development Corp. (USA). – № 591387; заявл. 20.03.84; опубл. 05.08.86.

7. Скрипко, Г. Г. Исследование влияния двуокиси олова и условий синтеза на некоторые физико-химические свойства стекол пироксенового состава / Г. Г. Скрипко // Стекло, ситаллы и силикатные материалы: сб. науч. тр. – Минск, 1974. – С. 84–85.

8. Бабосова, А. К. Исследование влияния растворимости ZrO_2 на свойства стекол системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ / А. К. Бабосова // Стекло, ситаллы и силикатные материалы: сб. науч. тр. Минск, 1974. – С. 42–47.

9. Жунина, Л. А. Изучение некоторых свойств цирконийсодержащих стекол пироксенового состава / Л. А. Жунина // Стекло, ситаллы и силикатные материалы: сб. науч. тр. – Минск, 1970. – С. 97–98.

10. Петцольд, А. Эмаль / А. Петцольд. – М., 1985. – С. 96–101.