

Лейцитсодержащие стеклокристаллические материалы для зубных металлокерамических протезов

Н.М. Шалухо, Н.М. Бобкова, М.И. Кузьменков

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

220050 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а

e-mail: unibel.chtvm@tut.by

В настоящее время в Республике Беларусь для изготовления металлокерамических зубных протезов используются исключительно импортные облицовочные материалы. Отсутствие доступных материалов подобного типа отечественного производства сдерживает выполнение важнейшей социально-значимой задачи по обеспечению широких слоев населения эстетичными, надежными и недорогими металлокерамическими зубными протезами.

Целью настоящей работы явилось проведение системных исследований по синтезу стекол в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, модифицированной Li_2O , Na_2O , B_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , и их кристаллизации, установление закономерностей формирования структуры и свойств лейцитсодержащих материалов, разработка составов и технологического процесса получения стеклокристаллических материалов для опакowego, дентинового и эмалевого слоев, предназначенных для изготовления металлокерамических зубных протезов.

Зубной металлокерамический протез состоит из металлической подложки из $Ni-Cr$ ($Co-Cr$) сплавов, на которую последовательно наносятся три слоя – опаковый, дентиновый и эмалевый и обжигаются по определенному режиму. Необходимость в многослойном покрытии обусловлена тем, чтобы приблизить зубной протез с эстетической точки зрения к естественному зубу, и поэтому каждый слой выполняет свою определенную функцию: опаковый слой должен выполнять маскирующую роль, т. е. быть непрозрачным, дентиновый и эмалевый в совокупности – обеспечивать требуемую светопрозрачность и максимальную имитацию естественного зуба. Кроме того, к указанным слоям покрытия предъявляются строгие требования по ТКЛР, механической прочности, химической устойчивости, адгезии, линейной усадке при обжиге.

В последнее время все большее количество исследователей отдают предпочтение стеклокристаллическим материалам, в составе которых преобладает лейцит, что связано с наилучшим соответствием его термических свойств с довольно высокими значениями ТКЛР, которыми обладают ныне используемые в стоматологии сплавы ($14,1-14,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

Исходя из этого, в качестве базовой стеклообразующей системы для получения лейцитсодержащих стеклокристаллических материалов нами была выбрана система $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$.

На первом этапе было изучено стеклообразование в этой системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ при температурах 1340 и 1450 °С и установлены области составов, образующих прозрачные стекла, которые лежат в полях кристаллизации лейцита и калиевого полевого шпата, ограниченные следующими концентрационными пределами: $K_2O - 10-35$, $Al_2O_3 - 5-20$, $SiO_2 - 50-75$. Все синтезированные стекла оказались весьма устойчивыми к кристаллизации.

Для создания условий кристаллизации лейцита на следующем этапе была синтезирована серия стекол, модифицированных оксидом лития, вводимым вместо SiO_2 с целью снижения вязкости расплавов. Это обусловлено необходимостью придания опаковому слою непрозрачности за счет его частичного глушения.

По данным градиентной кристаллизации, ДТА, РФА и микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что термообработка стекол, содержащих 3–5 % Li_2O , вызывала кристаллизацию лейцита в поверхностном слое стекол в температурном интервале 810–840 °С.

С увеличением содержания оксида лития с 5 до 10 % понижалась вязкость стекольных расплавов, что создавало благоприятные условия для протекания в них структурных превращений, а следовательно, и снижения энергии активации, необходимой для формирования кристаллических фаз, что приводило к кристаллизации дополнительно и метасиликата лития при 740–790 °С. При этом интенсивность экзотермических эффектов на кривых ДТА и дифракционных максимумов на рентгенограммах возрастала, что свидетельствовало об увеличении количества кристаллических фаз и размере кристаллов.

Образцы синтезированных стекол были подвергнуты одноступенчатой термообработке при температуре, превышающей максимум экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с кристаллизацией лейцита. С увеличением содержания Li_2O повышалась химическая растворимость до 2,8 % и термический коэффициент линейного расширения до $20,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Рост содержания щелочного оксида, как и следовало ожидать, оказал негативное влияние на прочность при изгибе.

Поскольку все синтезированные стекла кристаллизовались с поверхности, а опаковый слой зубного протеза должен обеспечивать маскирующую роль, это обусловило необходимость на следующем этапе осуществлять модифицирование стекол базовой четырехкомпонентной системы оксидом, обеспечивающем объемное глушение. При выборе глушителя принимался во внимание и ряд дополнительных требований,

суть которых состояла в улучшении свойств стеклокристаллических материалов (т.е. повышения прочности и снижения ТКЛР и химической растворимости). В наибольшей степени предъявляемым требованиям удовлетворял SnO_2 , вводимый от 5 до 20 % через 5 %, поскольку он, будучи не склонным к изоморфному замещению SiO_2 и обладающему ограниченной растворимостью в силикатных расплавах выкристаллизовывался из стекол в виде касситерита при их охлаждении.

Синтезированные пятикомпонентные стекла оказались непрозрачными при содержании SnO_2 до 10 % – за счет опалесценции, вызванной их ликвацией, а свыше 10 и до 20 % – глушеными, за счет кристаллизации касситерита.

Установлено, что с увеличением концентрации диоксида олова в стеклах интенсивность дифракционных рефлексов на рентгенограммах возрастала, что связано как с увеличением количества реликтового касситерита, так и с ростом размера его кристаллов.

Определено, что содержание SnO_2 в количестве до 10 % является пределом его растворимости в стеклах данной системы, в то время как в других силикатных системах его растворимость меньше.

Однако, достижение непрозрачности пятикомпонентных стекол явилось лишь частичным решением поставленной задачи, поскольку в них отсутствовала необходимая фаза – лейцит. Поэтому, с целью стимулирования ее образования, синтезированные стекла были подвергнуты одноступенчатой термообработке при температуре выше интервала кристаллизации лейцита (900 °С).

По данным РФА, электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что фазовый состав закристаллизованных продуктов включал три фазы: светлые кристаллы касситерита, темные – лейцита и игольчатые кристаллы метасиликата лития.

Установлено, что в зависимости от концентрации SnO_2 в стеклах изменялось содержание лейцита в закристаллизованных продуктах.

С увеличением концентрации SnO_2 свойства стеклокристаллических материалов существенно улучшились, по сравнению с четырехкомпонентными. Однако, тем не менее, значения ТКЛР, химической растворимости и прочности при изгибе не соответствовали необходимым показателям.

Для дальнейших исследований был выбран состав, содержащий 10 % Li_2O и минимальное количество SnO_2 , обеспечивавшее необходимое глушение стекла – 20 % и лучшие свойства и была проведена его корректировка путем введения ZrO_2 от 2 до 10 % который, как известно, одновременно понижает химическую растворимость и ТКЛР и повышает микротвердость и прочность.

Шестикомпонентные цирконийсодержащие стекла, также как и пятикомпонентные были глушенными за счет кристаллизации только касситерита, поскольку ZrO_2 при содержании до 10 % хорошо растворялся в данных стеклах.

Термообработка глушенных стекол, содержащих 20 % SnO_2 и 2–10 % ZrO_2 , приводила к усложнению фазового состава стеклокристаллических материалов с образованием помимо реликтового касситерита также лейцита, метасиликата лития и бадделеита, последнего в виде хлопьевидных кристаллических образований. Первый экзоэффект с максимумом при 800 °С, был связан с кристаллизацией метасиликата лития, что согласовывалось с данными РФА образца, термообработанного в условиях, аналогичных проведению ДТА. Экзотермический эффект с максимумом при 930 °С складывался из двух, поскольку он связан, по данным РФА, с кристаллизацией в интервале температур 910–950 °С лейцита и бадделеита.

Изучение свойств шестикомпонентных закристаллизованных стекол показало, что ZrO_2 , также как и SnO_2 в пятикомпонентной системе, оказывает значительное влияние на свойства, в результате чего все они кроме ТКЛР оказались в пределах требуемых значений. ТКЛР образцов несколько превышали допустимые значения ввиду наличия в них большого количества лейцита. Это, а также вышеприведенные экспериментальные результаты свидетельствовали о высокой чувствительности свойств стеклокристаллических материалов не только от их оксидного и фазового составов, но и от режима их синтеза. Поэтому, возникла необходимость исследовать влияние теплового прошлого на фазовый состав и структуру стеклокристаллических материалов с тем, чтобы получить дополнительные рычаги управления их свойствами.

Для этих целей было проведено системное исследование процессов, протекающих в ряду «шихта – расплав – стекло – стеклокристаллический материал», что позволило установить температурные интервалы существования кристаллических фаз.

Сохранность структурных мотивов кристаллических фаз в расплаве была установлена ранее в бинарных фосфатных стеклах и при формировании клинкерных минералов в производстве цемента.

Нами было установлено, что первыми кристаллическими фазами, образующимися при термообработке стекол, являлись те, которые оставались последними перед плавлением исходных шихт, вследствие того, что их структурные мотивы облегчали кристаллизацию при термообработке – лейцит и метасиликат лития.

Исследование процессов твердофазового взаимодействия в шихте позволило установить важное влияние низкотемпературных солевых эв-

тектик, образующихся при температурах 482 °С и 496 °С между карбонатами калия и лития, на интенсификацию процесса силикатообразования. Благодаря этому в данной системе впервые обнаружено соединение $2K_2O \cdot SiO_2$, образование которого предполагалось авторами при изучении систем $K_2O - SiO_2$ и $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$.

Кристаллизация стекол в системе $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ «сверху», путем охлаждения расплава и «снизу», термообработкой стекла при температурной экспозиции 900 °С и 2-х часовой выдержке обуславливала различный фазовый состав, что соответственно повлияло и на свойства стеклокристаллических материалов. При кристаллизации «сверху» фазовый состав был представлен лейцитом и метасиликатом лития, а «снизу» – лейцитом, метасиликатом лития и санидином.

Экспериментально установлено влияние скорости охлаждения расплавов стекол на фазовый состав, структуру и свойства стеклокристаллических материалов, которая уменьшалась в ряду: закалка в воде > охлаждение на воздухе > инерционное охлаждение в печи.

Совокупность полученных экспериментальных результатов свидетельствовала о наличии генетической взаимосвязи между фазовым составом продуктов термообработки шихт при синтезе стекол и процессами их кристаллизации в многокомпонентных системах.

Установленное влияние теплового прошлого стеклокристаллических материалов на их свойства позволило определить оптимальный режим их термообработки, который обеспечивал достижение требуемых значений ТКЛР.

Таким образом, все физико-механические, химические и термические свойства стеклокристаллических материалов, изученные на массивных образцах, соответствовали требуемым значениям. Особенностью данной материаловедческой задачи являлось то, что качество разработанных стеклокристаллических материалов оценивалось по результатам тестирования их в процессе изготовления конструкции зубного протеза.

Разработанные стеклокристаллические материалы в виде порошков для опакowego слоя зубного протеза были подвергнуты предварительным испытаниям, которые показали, что они имели низкую адгезию к металлической подложке. Было выдвинуто предположение, что главной причиной этого являлось недостаточное содержание стеклофазы, которая должна была обеспечить необходимое спекание порошка. Это потребовало проведения корректировки составов стеклокристаллических материалов, которая велась в направлении увеличения количества стеклофазы при одновременном снижении содержания лейцита, а также по-

вышения адгезии за счет введения оксида цинка, что было достигнуто путем снижения содержания Li_2O с 10 до 3 % при одновременном повышении содержания ZrO_2 с 3 до 8 % и обеспечило лучшую спекаемость опакowego слоя на металлической подложке и вместе с этим улучшение основных свойств.

Проведенное изучение адгезии стеклокристаллических материалов для опакowego слоя показало, что введение оксида цинка до 2 % оказывало наиболее заметное влияние и обеспечивало адгезию к металлу на уровне импортного аналога «Duceram Plus» (ФРГ).

Принимая во внимание, что лейцит склонен к обратимому полиморфному превращению, представлялось целесообразным исследовать вероятность протекания этого превращения в многофазном стеклокристаллическом материале. Предварительно данное исследование проводили на специально синтезированном синтетическом лейците.

На основании данных высокотемпературной рентгенографии экспериментально установлено наличие и температурная область обратимого полиморфного превращения низкотемпературного тетрагонального лейцита в высокотемпературный кубический в составе стеклокристаллического материала для опакowego слоя зубного протеза. Переход высокотемпературной формы лейцита в низкотемпературную (вблизи 600 °С) приводил к увеличению значений ТКЛР с $10,0 \cdot 10^{-6}$ до $20,0 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Впервые установлено смещение температурного интервала этого превращения в область более низких температур (около 500 °С), по сравнению с таковым для синтетического лейцита за счет его легирования.

Характерной особенностью свойств дентинового и эмалевого слоев зубного протеза является как аналогичность показателей одних из них, так и существенное отличие других. Так, если требования стандарта, предъявляемые к показателям прочности при изгибе и линейной усадки при обжиге дентина и эмали такие же, как и для опакowego слоя, то химическая растворимость должна быть значительно меньшей. Значение ТКЛР дентинового слоя должно соответствовать таковому для опака, а для эмали быть гармонизировано с дентином, чтобы обеспечить необходимую прочность сцепления всех компонентов многослойного покрытия.

Кроме того, дентиновый и эмалевый слои зубного протеза должны иметь существенно меньшую степень глушения, чем опаковой слой и значит содержание глушителей (SnO_2 и ZrO_2) необходимо было ограничивать.

Поскольку одним из важнейших свойств дентинового и эмалевого слоев является ТКЛР, поэтому, в качестве базовой системы для разра-

ботки их составов нами была взята система $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - SnO_2 - ZrO_2$, которая использовалась для разработки опака.

Для обеспечения необходимой адгезии дентинового слоя к опaku, а эмалевого слоя к дентину стеклокристаллические материалы для них должны были обладать температурами размягчения меньшими, чем у опака. Это диктовало необходимость введения в составы дентина и эмали такой модифицирующей добавки, которая бы не только снизила температуру спекания, но и одновременно повысила бы адгезию. Совокупность указанных требований выполнял оксид бора.

Путем снижения содержания SnO_2 с 10 до 2 % были установлены его оптимальные количества в стеклокристаллических материалах для дентинового (3 %) и эмалевого (2 %) слоев, обеспечивающие полупрозрачность, имитирующую естественный зуб, а за счет дополнительного введения в их состав B_2O_3 в количестве 1 % достигалось улучшение адгезии.

Сравнительная характеристика свойств разработанных стеклокристаллических материалов с зарубежным аналогом и требованиями действующей нормативной документации приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства стеклокристаллических материалов (опак, дентина, эмали) для зубных протезов

Свойства	Разработанный стеклокристаллический материал «Мигростек»			Зарубежный аналог «Duceram Plus» (ФРГ)			Свойства по СТБ ГОСТ Р 51735-2002
	опак	дентин	эмаль	опак	дентин	эмаль	
ТКЛР 20-500 ($\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$)	13,4	14,1	13,8	13,4	14,3	14,2	13,1-15,1
Прочность при изгибе, МПа	62,1	52,1	50,9	63,0	51,4	51,2	не менее 50
Микротвердость, МПа	7591	4928	5766	–	–	–	–
Химическая растворимость, %	0,01	0,02	0,015	0,05	0,04	0,04	не более 0,5 (0,05)
Линейная усадка при обжиге, %	13,1	13,4	13,9	13,0	13,3	13,8	не более 16

Однако в ходе тестирования было выявлено, что весьма важную роль при изготовлении зубной конструкции играет искривленность опачевого слоя, т.е. его технологичность, а также необходимость определенного гранулометрического состава всех трех порошков.

Поэтому было исследовано влияние времени помола материалов на гранулометрический состав и определены их оптимальные значения. Если для увеличения прочности сцепления опакowego слоя с металлической подложкой его порошок должен содержать как крупную фракцию, так и мелкую, то порошки для дентинового и эмалевого слоев должны содержать преимущественно крупную фракцию, что обеспечивает моделирование (формирование) требуемого рельефа зубного протеза.

Кроме того, для обеспечения требуемой технологичности при нанесении опакowego слоя на металлическую подложку, был разработан состав органоминеральной добавки.

Следует отметить, что разработанные режимы помола и гранулометрический состав порошков обеспечивали возможность их послойного нанесения при изготовлении зубного протеза по общепринятому температурно-временному графику в стоматологических вакуумных печах.

Разработан технологический процесс и параметры получения материала для ортопедической стоматологии «Мигростек», включающего порошки опака, дентина и эмали, применительно к условиям ОАО «Гродненский институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза», где в настоящее время производятся другие виды отечественных стоматологических материалов, которые разработаны в БГТУ и практически полностью покрывают потребность государственных стоматологических учреждений нашей Республики.

Исследование остеосовместимости изделий из отечественного остезамещающего биоситалла

Е.В. Шкандратов, И.А. Елагина, Л.Н. Лысенко

ООО «НПФ «ЭЛКОР», Санкт-Петербург,

e-mail: sacvra92@mail.ru

Необходимость повышения эффективности лечения заболеваний и травматических повреждений костной ткани обусловила в последние десятилетия активный интерес отечественных врачей к результатам изучения

особенностей репаративных процессов костной ткани, цикличности этапов остеогенеза, длительности каждого из них, нарушения остеорепарации в зависимости от природы травмы и его объема, его локализации, развития осложнений у пациентов с интеркуррентными заболеваниями эндокринной системы, сосудистыми патологиями, возрастными проблемами и.д.