

УДК 666.949:616.314

А. В. Сушкевич, аспирант (БГТУ); **М. И. Кузьменков**, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **Н. М. Шалухо**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);
Т. Н. Манак, кандидат медицинских наук, доцент (БГМУ)

ПРОЯВЛЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ПАРАГЕНЕЗИСА ПРИ ТВЕРДОФАЗОВОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Представлена краткая характеристика нового вида зарубежных стоматологических цемента Mineral Trioxide Aggregate (MTA) для пломбирования корневых каналов. Изложены результаты экспериментальных исследований по разработке состава и способа получения отечественного стоматологического цемента аналогичного предназначения. Исследовано влияние модифицирующих добавок (CaF_2 , P_2O_5 , Bi_2O_3 , MgO) на процесс спекания клинкеров и установлено проявление метастабильного парагенезиса при твердофазовом взаимодействии в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Полученные результаты позволяют более надежно проектировать минералогический состав цементного клинкера.

Presented a brief description of a new kind of foreign dental cement Mineral Trioxide Aggregate (MTA) used for root canal sealing. Discussed the results of experimental studies on the development of the composition and methods for producing the national dental cement for similar purpose. Investigated the effect of modifying additives (CaF_2 , P_2O_5 , Bi_2O_3 , MgO) on the clinker sintering process and founded a manifestation of a solid phase metastable paragenesis in the interaction inside the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system. The obtained results allowed to design more reliable mineralogical composition of cement clinker.

Введение. Данная работа является продолжением системных исследований, проводимых на кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета совместно с кафедрой общей стоматологии Белорусского государственного медицинского университета, по разработке стоматологических материалов различного предназначения.

На фоне высокой распространенности кариеса зубов у пациентов Республики Беларусь (заболеваемость кариесом у 15-летнего населения составляет 91,7% и достигает 100% в возрастной группе 35–44 года) возникает необходимость проведения хирургического лечения для сохранения зубов. Его успех напрямую зависит от правильного выбора пломбировочного материала [1].

В идеале пломбировочный материал должен обеспечивать герметичную изоляцию корневого канала от проникновения инфекции из кариозной полости, не оказывая раздражающего воздействия на прилегающие ткани, без растворения под действием тканевой жидкости, легко удаляться из канала, поскольку в случае неудачного лечения может потребоваться повторное пломбирование.

В разные годы для этих целей использовались: амальгамы, цинкоксидаэвгенольные, полимерные, стеклоиономерные цементы, силеры, содержащие гидроксид кальция, полидиметилсилоксаны и др., однако ни один из них в полной мере не отвечает всем требованиям, предъявляемым к стоматологическому материалу указанного предназначения. Общим недостатком всех перечисленных материалов является их

гидрофобность, в результате чего при их использовании необходимо обеспечить абсолютно сухое рабочее пространство, что не всегда удается достичь при хирургии корневой перфорации, ретроградном пломбировании и др. [2].

В 1993 г. в США был разработан новый материал Mineral Trioxide Aggregate (MTA), представляющий собой кальцийалюмосиликатный цемент, способный твердеть и набирать прочность во влажной среде [3, 4].

Такие цементы в Республике Беларусь не производятся, поэтому потребность в них покрывается за счет импортных материалов «Pro-Root MTA» фирмы Dentsply (США), «Триоксидент» фирмы «ВладМиВа» (Россия) и «Restapex» (Украина) и др.

Однако накопленный опыт применения данных цементов в стоматологических учреждениях Республики Беларусь показал, что они не в полной мере отвечают все возрастающим требованиям. Так, основными недостатками материала «Триоксидент» (Россия) являются длительное время окончательного твердения (24 ч), что делает невозможным пломбирование корневого канала за одно посещение пациента, и наличие в цементе крупных частиц (до 100–150 мкм) рентгеноконтрастного наполнителя, что свойственно и материалу «Restapex» (Украина). Это затрудняет проникновение цементной пасты в узкие корневые каналы, в результате чего не обеспечивается необходимая герметичность. Время окончательного твердения цемента «ProRoot MTA» (США) составляет 4–6 ч, однако его рабочее время длится всего 4–5 мин, что является недостаточным для качественного пломбирования, кроме того, он не обладает необходимой пластичностью.

Поэтому целью настоящего исследования явилась разработка состава и технологического процесса получения, проведение технических и клинических испытаний данного вида стоматологического цемента, свободного от указанных недостатков, присущих импортным аналогам.

Основная часть. Анализ литературных и патентных данных показал, что в составе цемента типа МТА присутствуют минералы ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), которые способны при затворении водой подвергаться гидролизу и гидратации с последующим превращением в камневидный материал. Поэтому в качестве базовой для их получения была взята 3-компонентная система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Для определения области клинкерообразования в ней из реактивов CaCO_3 квалификации «ч.», $\text{Al}(\text{OH})_3$ «х.ч.» и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.» готовили экспериментальные составы. Из шихты полусухим прессованием формовали образцы-таблетки (диаметр 50 мм, высота 5 мм). Обжиг проводили в электрической печи в интервале температур 1300–1450°C в течение 4 ч и с последующим резким охлаждением на воздухе полученных спеков (клинкеров).

На первом этапе экспериментальной работы были установлены концентрационные пределы оксидов, мас. %: $\text{CaO} - 75-85$; $\text{SiO}_2 - 15-25$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5-25$, образующих в процессе термообработки клинкера.

Для оценки вязущих свойств обожженные клинкера размалывали в шаровой мельнице до тонкости, обеспечивающей прохождение цемента через сито № 0045 без остатка. Измельченный цемент затворяли дистиллированной водой с водоцементным отношением 0,45, которое обеспечивало необходимую консистенцию цементного теста, и формовали кубики с ребром 10 мм. Прочность на сжатие затвердевшего материала в соответствии с ISO 9917 измерялась через 3 и 28 сут.

В табл. 1 представлена характеристика цементов, которые получены из клинкеров, обожженных при температуре 1450°C, обладающих наилучшими прочностными свойствами.

Из таблицы видно, что полученные цементы как по прочности (23,3 МПа), так и по рабочему времени (6,0–6,5 мин) уступают импортным аналогам, у которых прочность на сжатие составляет 65 МПа («ProRoot МТА»), а рабочее время – 10–15 мин («Триоксидент»).

Исходя из этого, на следующем этапе экспериментальной работы ставилась задача улучшить служебные свойства стоматологического цемента, для чего необходимо было интенсифицировать процесс клинкерообразования.

Известно, что для улучшения обжигаемости цементного клинкера в промышленности повсеместно и эффективно используется Fe_2O_3 , который, являясь плавнем, существенно снижает температуру клинкерообразования. Однако к стоматологическому материалу помимо прочностных предъявляются высокие требования и к его белизне, так как цемент темного цвета не пригоден с эстетической точки зрения. Следовательно, вышеуказанные эффективные качества этой добавки в данном случае не могут быть использованы.

Поэтому в качестве модифицирующих добавок для 3-компонентной системы были взяты CaF_2 , P_2O_5 , Bi_2O_3 , выбор которых был обусловлен нижеследующим. Известно, что фторид кальция ускоряет процессы, протекающие между компонентами обжигаемой смеси, снижает температуру образования основного эвтектического расплава, в результате чего уменьшается вязкость клинкерного расплава, повышается подвижность ионов, ускоряются диффузионные процессы, что способствует ускорению образования клинкера. Пентаоксид фосфора стабилизирует $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S , тем самым повышает их гидравлические свойства, что объясняется разрыхлением под влиянием иона P^{5+} и, соответственно, увеличением запаса потенциальной энергии кристаллической решетки этих силикатов [5–8]. Оксид висмута, являясь легкоплавким (870°C), одновременно обеспечивает рентгеноконтрастность стоматологического цемента.

Таблица 1

Составы экспериментальных цементов и их свойства

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %			Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут		Рабочее время, мин
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	3	28	
22	60	20	20	12,7	22,7	1,5
22.1	65	15	20	14,5	21,3	2
21	70	20	10	12,4	17,8	3
21.1	75	5	20	8,3	10,8	6,5
21.2	75	10	15	10,65	16,2	4,5
21.3	65	10	20	6,2	19,5	4
21.4	70	5	25	13,2	23,3	6

Таблица 2

Прочности цемента в зависимости от вводимых добавок и температуры обжига

Минерализующая добавка		Содержание добавки, мас. %	Прочность при сжатии, МПа, при температуре обжига, °С					
			1300		1340		1400	
			в возрасте, сут		в возрасте, сут		в возрасте, сут	
			3	28	3	28	3	28
P ₂ O ₅		0,6	4,2	8,57	4,7	9,2	12,4	24,4
CaF ₂		1,5	9,7	18,1	10,3	19,4	14,6	27,1
Bi ₂ O ₃		5	6,7	18,3	12,5	20,2	16,4	28,2
Совместное введение	P ₂ O ₅	0,8	10,1	19,2	12,9	24,3	18,6	29,8
	CaF ₂	1,5						
	Bi ₂ O ₃	3,0						
Совместное введение	P ₂ O ₅	1,0	11,5	22,8	14,9	29,4	21,4	32,1
	CaF ₂	1,5						
	Bi ₂ O ₃	3,0						
	MgO	0,3						

Результаты экспериментальных данных (табл. 2) показали, что при раздельном введении CaF₂ и Bi₂O₃ не удалось достичь снижения температуры обжига до 1340°C, так как происходило рассыпание клинкеров в процессе их охлаждения вследствие проявления силикатного распада, т. е. превращения гидравлически активного двухкальциевого силиката β-2CaO · SiO₂ в неактивную модификацию γ-2CaO · SiO₂. При введении P₂O₅ и температуре обжига 1340°C этого явления удалось избежать, однако прочность цемента на основе такого клинкера была минимальной, так как при недостаточном количестве образующегося эвтектического расплава процесс клинкерообразования был замедлен.

Поэтому снижение температуры клинкерообразования до 1340°C достигалось при совместном введении Bi₂O₃ и CaF₂, а для предотвращения указанного силикатного распада дополнительно вводили P₂O₅. Кроме того, для увеличения прочностных свойств стоматологического цемента вводили MgO, так как ионы магния, изоморфно замещая в кристаллической решетке Ca²⁺, стабилизируют высокотемпературные формы трехкальциевого силиката, который в наибольшей мере вносит вклад в повышение прочности цемента.

Из табл. 2 видно, что цемент, полученный при совместном введении минерализующих добавок, имеет наибольшие прочностные характеристики. Однако стоматологический цемент должен обладать также необходимым временем окончательного отверждения и рабочим временем.

Как известно, первостепенное влияние на свойства цемента оказывает его минералогический состав, следовательно, для осуществления структурно-управляемого синтеза, т. е. формирования нужного минералогического состава, необходимо было изучить очередность образования кристаллических фаз в динамических

условиях, в которых получают промышленный цемент, в том числе и стоматологический.

Сведений в литературе по этому вопросу нами не обнаружено. В то же время известно, что на очередность формирования кристаллических фаз, в частности при кристаллизации «сверху», что имело место при охлаждении магматического расплава, проявляется эффект метастабильного парагенезиса. Под этим понимается закономерное совместное нахождение минералов, связанных общими физико-химическими и термодинамическими условиями образования [9].

Таким образом, установление метастабильного парагенезиса в случае кристаллизации «снизу» позволит создать физико-химическую базу для структурно-управляемого синтеза клинкеров стоматологических цементов.

Сравнительно недавно выполненные исследования в докторской диссертации Е. Н. Потаповой [10] показывают, что свойства цемента (прочность на сжатие, рабочее время, время схватывания и др.) зависят не только от минералогического состава клинкера, но и от его теплового прошлого. Поэтому для более надежного проектирования состава клинкера с целью получения стоматологического цемента на его основе необходимо было установить генетическую взаимосвязь в ряду «шихта → клинкер → расплав» и ее влияние на фазообразование в силикатной системе.

Спрогнозировать последовательность формирования фаз при твердофазовых реакциях и их реализацию позволили результаты термодинамического расчета и экспериментальные данные по определению фазового состава спеков (клинкер) при различных температурах обжига методом РФА.

При температурах обжига до 800°C, когда отсутствует CaO, могут протекать реакции взаимодействия компонентов непосредственно с CaCO₃ [11]. При температурах свыше 800°C,

когда происходит декарбонизация CaCO_3 , Al_2O_3 и SiO_2 реагируют с CaO , а также с образовавшимися первичными низкоосновными соединениями с последующим их насыщением до более высокоосновных.

Анализ изменения энергии Гиббса твердофазовых реакций показывает, что образование основных клинкерных фаз ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) является наиболее вероятным через промежуточные фазы.

В реальных условиях процесс клинкерообразования можно проследить с помощью рентгенофазового исследования. Анализ образцов,

полученных при различных температурах, показал, что фазовый состав их отличается от указанного на диаграмме состояния. Было обнаружено, что на кристаллизационные процессы составов, находящиеся в области мономинеральной фазы, в неравновесных условиях оказывают влияние соседние фазы, образующиеся при более низких температурах.

На рис. 1 представлен фрагмент диаграммы состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с нанесенными на ней точками исследуемых составов и схема изменения фазового состава в зависимости от температуры обжига образцов (табл. 3).

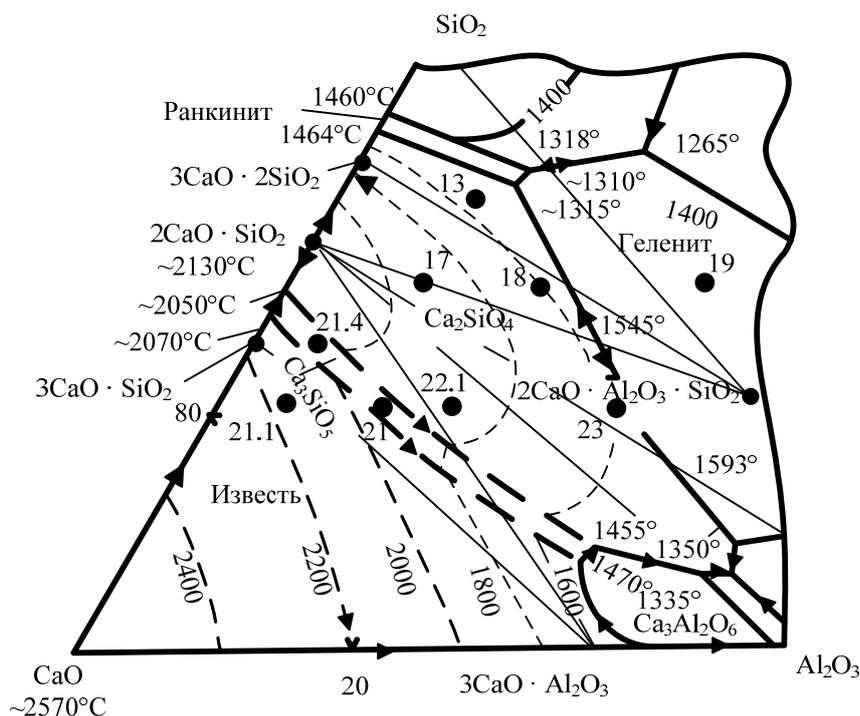


Рис. 1. Диаграмма состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с нанесенными точками экспериментальных составов

Таблица 3

Изменение фазового состава в зависимости от температуры обжига

Номер состава	Поле кристаллизации на диаграмме состояния	Фазовый состав при температуре обжига, °С		
		1300	1400	1450
19	Г	Г	Г	Г
17	C_2S	C_2S , А	C_2S , C_3A	C_2S , C_3A , C_3S
13	$\text{C}_2\text{S} - \text{P}$	Р, C_2S , А, Г, П	Р, C_2S , Г, П	Р, C_2S , Г
18	$\text{C}_2\text{S} - \text{Г}$	Г, C_2S , А	Г, C_2S	Г, C_2S
23	$\text{C}_2\text{S} - \text{Г}$	C_2S , Г, А	C_2S , Г	C_2S , Г, C_3S
22	C_2S	C_2S , Г, А, C_3A	C_2S , C_3S , C_3A , Г	C_2S , C_3S , C_3A
22.1	$\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{S}$	C_2S , Г, А, C_3A	C_2S , C_3A , C_3S	C_2S , C_3S , C_3A
21.4	C_3S	C_2S , C_3A , C_3S , М	C_2S , C_3S , C_3A	C_3S , C_2S , C_3A
21	$\text{C}_3\text{S} - \text{CaO}$	C_2S , C_3A , C_3S , Г	C_2S , C_3A , C_3S	C_3S , C_2S , C_3A
21.1	$\text{C}_3\text{S} - \text{CaO}$	C_2S , C_3A , Г, М	C_2S , C_3A , C_3S	C_3S , C_2S , C_3A

Примечание. Г – геленит; А – анортит; Р – ранкинит; П – псевдоволластонит; М – муллит; $\text{C}_3\text{S} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{C}_2\text{S} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{C}_3\text{A} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Видно, что при более низких температурах образуются промежуточные фазы, которые переходят в основные при более высоких температурах. Изучая изменение соотношения фаз клинкера в зависимости от температуры обжига и введения добавок, можно получить стоматологический цемент, который будет обеспечивать необходимые свойства.

Заключение. На основании системного исследования процессов твердофазового взаимодействия в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, а также модифицированной CaF_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , MgO разработан стоматологический цемент для пломбирования корневых каналов зубов, обладающий свойствами на уровне лучших импортных аналогов.

Результаты термодинамического расчета и экспериментальные данные по изучению фазообразования методом РФА позволили выявить проявление метастабильного парагенезиса на стадии кристаллизации в динамических условиях. Это послужило основанием для разработки параметров структурно-управляемого синтеза стоматологического цемента.

Выпуск данного цемента расширит ассортимент отечественных стоматологических материалов, производимых в ОАО ГИАП, что позволит обеспечить импортозамещение.

Литература

1. Леус, П. А. Микробный биофильм на зубах. Физиологическая роль и патогенное значение / П. А. Леус // Стоматологический журнал. – 2007. – № 2. – С. 100–111.

2. Николишин, А. К. Материалы для постоянного пломбирования (обтурации) корневых каналов / А. К. Николишин, С. И. Геранин // Материалы в стоматологии. – 2010. – № 1. – С. 60–61.

3. Atbaei, A. An in-vitro comparative study of sealing ability of pro root MTA in furcation perforations / A. Atbaei, S Sahebi // Journal of dentistry. – 2010. – № 10. – С. 280–285.

4. Торабиньяд, М. Клиническое применение МТА / М. Торабиньяд // Эндодонтия. – 2008. – № 3. – С. 42–44.

5. Костойя, М. Синтез и гидратация трехкальциевого силиката / М. Костойя, Ш. Бишнои // Цемент и его применение. – 2010. – № 5. – С. 18–22.

6. Гуань, Ц. Влияние фосфора на образование портландцементного клинкера с высоким содержанием алита / Ц. Гуань, Я. Чень // Цемент и его применение. – 2011. – № 1. – С. 144–149.

7. Куликов, Б. П. Получение клинкера с использованием минерализатора на основе фторсодержащих отходов / Б. П. Куликов, М. Д. Николаев // Цемент и его применение. – 2010. – № 2. – С. 102–105.

8. Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. В 2 ч. Ч. 2 / Ю. А. Беленцов [и др.]; под ред. П. Г. Комохова. – СПб.: НПО «Профессионал», 2009. – 612 с.

9. Жариков, В. А. Основы физической геохимии / В. А. Жариков. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 654 с.

10. Потапова, Е. Н. Влияние природы цементного сырья на процессы структурообразования при обжиге клинкера / Е. Н. Потапова, Л. М. Сулименко // Цемент и его применение. – 2010. – № 1. – С. 182–186.

11. Зубехин, А. П. Химия твердофазовых реакций в теории клинкерообразования / А. П. Зубехин, С. П. Голованова // ALITIN-FORM международное аналитическое обозрение. – 2009. – № 4–5. – С. 26–30.

Поступила 01.03.2012