

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.266.6 : 616.314-77

**Кузьменкова Наталья Михайловна**

**СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
ДЛЯ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

Минск 2009

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

**Бобкова Нинель Мироновна**,  
заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

**Ещенко Людмила Семеновна**,  
доктор технических наук, и. о. зав. кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;

**Тавгень Вячеслав Владимирович**,  
кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси

Оппонирующая организация

Научно-исследовательское республиканское унитарное предприятие «НИИСМ»

Защита состоится 03 ноября 2009 г. в 14.00 в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а). Тел./факс: (8-017) 227-62-35. E-mail: [unibel.chtvm@tut.by](mailto:unibel.chtvm@tut.by)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 28 сентября 2009 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций  
доктор технических наук, доцент

А.Э. Левданский

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с отсутствием отечественного производства стеклокристаллических (стеклокерамических) порошков, предназначенных для изготовления высококачественных металлокерамических зубных протезов, потребность в них удовлетворяется в настоящее время исключительно за счет импорта из Германии (фирмы «DiguDent», «Ivoklar Vivadent AG»), «Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG») и Японии (фирмы «SHOFU Inc.», «Noritake»). Однако высокая стоимость вышеуказанных материалов ограничивает их массовое применение в нашей стране. Это послужило мотивацией постановки и выполнения в творческом содружестве с УО «Белорусский государственный медицинский университет» настоящего исследования.

Сведения о составах и технологии изготовления данных материалов в научно-технической литературе к началу выполнения настоящей работы были не многочисленны и носили разрозненный характер.

Отличительной особенностью поставленной в работе цели являлось решение широкого круга локальных задач, включающих системное исследование по синтезу на базе системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  составов стеклокристаллических порошков, предназначенных для послойного нанесения их на Ni-Cr или Co-Cr подложку; изучение их физико-механических, химических и термических свойств; проведение санитарно-гигиенических, технических и медицинских испытаний.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов стеклообразования и кристаллизации в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - R_xO_y$  (где  $R_xO_y - Li_2O, SnO_2, ZrO_2, ZnO, B_2O_3$ ), в том числе разработку составов, комплексные исследования физико-химических свойств опала, дентина, эмали и технологического процесса их получения.

**Связь работы с крупными программами и темами.** Диссертационная работа является продолжением системных исследований, проводимых в течение последних десяти лет в УО «Белорусский государственный технологический университет» на кафедрах химической технологии вяжущих материалов и технологии стекла и керамики по разработке стоматологических цементов, биологически активных стеклокристаллических имплантатов и других материалов.

Научные исследования по получению стеклокристаллических материалов для зубных протезов стимулировались выполнением задания 01.17 «Разработать технологию и способ изготовления металлокерамических зубных протезов на основе отечественных облицовочных керамических материалов» в течение 2006–2009 гг. в рамках ГНТП «Лечебные и диагностические технологии», подпрограммы «Терапия» (№ гос. регистрации 20064785) в творческом содружестве с кафедрой общей стоматологии УО «Белорусский государственный медицинский университет».

**Цель и задачи исследования.** Одной из важных научно-технических проблем в области медицинской техники, решаемых в настоящее время в Республике Беларусь, является разработка отечественных препаратов и материалов, способных обеспечить импортзамещение. К их числу относятся и стоматологические материалы, предназначенные для изготовления зубных протезов, представляющие собой металлокерамические конструкции, изготавливаемые с использованием стеклокристаллических порошков, которые послойно наносятся на металлическую подложку. Массовому использованию таких материалов для удовлетворения нужд широких слоев населения в указанной стоматологической помощи препятствует отсутствие производства отечественных и высокая стоимость импортных материалов. Такое положение явилось следствием отсутствия целенаправленных исследований по синтезу стеклокристаллических материалов (часто именуемых в медицинской литературе некорректным термином «керамические»).

Целью настоящей работы явилось проведение системных исследований по синтезу стекол в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , модифицированной  $Li_2O, B_2O_3, SnO_2, ZrO_2$ , 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.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить процессы стеклообразования и кристаллизации в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - R_xO_y$  (где  $R_xO_y - Li_2O, SnO_2, ZrO_2$ ) и установить зависимость свойств стеклокристаллических материалов от их фазового состава;
- разработать режимы синтеза стеклокристаллических материалов во взаимосвязи с физико-химическими процессами, протекающими в ряду шихта → расплав → стекло → стеклокристаллический материал;
- изучить термические, физико-механические и химические свойства синтезированных стеклокристаллических материалов;
- оптимизировать оксидные и гранулометрические составы порошков для опакowego, дентинового и эмалевого слоев зубного протеза;
- разработать технологический процесс получения стеклокристаллических материалов, технологический регламент и технические условия, с этой целью провести их санитарно-гигиенические, технические и медицинские испытания;
- провести опытно-производственные испытания технологического процесса получения стеклокристаллических материалов для опакowego, дентинового и эмалевого слоев зубных протезов.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- установление стеклообразующей способности расплавов оксидной системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , располагающихся в границах полей кристаллизации лейцита  $KAlSi_2O_6$  и калиевого полевого шпата  $KAlSi_3O_8$ , характерной особенностью которых



является повышенная способность растворять  $\text{SiO}_2$  (до  $\approx 70\%$ ) за счет их низкой температуры ликвидуса;

– роль генетической взаимосвязи фазовых превращений в ряду шихта  $\rightarrow$  расплав  $\rightarrow$  стекло  $\rightarrow$  стеклокристаллический материал, состоящей в сохранении в расплаве структурных мотивов (ассоциатов) кристаллических фаз, образовавшихся ранее на стадии твердофазового взаимодействия в шихте, а затем выполняющих роль центров кристаллизации соединений, формирующихся в процессе охлаждения расплава и последующей термообработки стекла. Установленная преемственность структур в указанном ряду обеспечивает зависимость свойств конечных продуктов от их теплового прошлого;

– влияние солевых эвтектических расплавов, образованных между  $\beta\text{-Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 482\text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 496\text{ }^\circ\text{C}$ ), на снижение температуры силикатообразования и интенсификацию процесса формирования структуры ортосиликата калия  $\text{K}_4\text{SiO}_4$ , впервые идентифицированного в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;

– определение температурных интервалов обратимого полиморфного превращения низкотемпературной тетрагональной модификации лейцита в высокотемпературную кубическую в составе многофазного стеклокристаллического материала и установление факта снижения температуры начала модификационного перехода (около  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) за счет его легирования в сравнении с синтетическим лейцитом ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ );

– выявление концентрационных пределов растворимости  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (до 10 мас. % при введении их сверх 100 %), установление последовательности и температурных интервалов формирования кристаллических фаз: касситерита (частично реликтового происхождения), метасиликата лития ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), лейцита ( $910\text{ }^\circ\text{C}$ ) и бадделеита ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{ZrO}_2$  при получении стеклокристаллических материалов;

– разработка составов конкурентоспособных импортзамещающих стеклокристаллических материалов для опакowego, дентинового и эмалевого слоев зубного металлокерамического протеза и технологических параметров синтеза стекол, их термообработки и режимов помола обеспечивающих требуемую гранулометрию и комплекс необходимых эксплуатационных свойств в частности таких, как термический коэффициент линейного расширения, химическая растворимость, микротвердость, прочность при изгибе, линейная усадка при обжиге, адгезия.

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании эксперимента и его проведении, анализе полученных результатов, подготовке публикаций и научных докладов, разработке и утверждении нормативно-технической документации, проведении испытаний в зуботехнической лаборатории УО «Белорусский государственный медицинский университет», испытании технологического процесса получения стеклокристаллических материалов в ОАО «Гродненский научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза».

Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Соавторами публикаций являются сотрудники кафедры химической технологии вяжущих материалов и кафедры механики материалов и конструкций.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на 71-й, 72-й и 73-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 2007, 2008, 2009), Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине» (Томск, 2007), Шестидесятой научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов (Ярославль, 2007), международных научно-технических конференциях «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 2007, 2008), 1-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 2008), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008).

**Опубликованность результатов.** По результатам исследований опубликовано 14 научных работ, в том числе 6 – в научных рецензируемых журналах (1,77 авторского листа), 4 – в сборниках материалов конференций, 2 – в сборниках тезисов докладов; получено 2 патента Республики Беларусь. Общий объем публикаций составляет 2,64 авторского листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников литературы и приложений. Объем диссертации составляет 171 страницу машинописного текста. Работа содержит 12 приложений, 93 иллюстрации и 30 таблиц. Список литературных источников включает 138 наименований, из которых 14 – авторские работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен аналитический обзор литературных и патентных источников, посвященных стоматологическим материалам, предназначенным для изготовления зубных протезов. Дана краткая характеристика материалов разнообразной природы, использовавшихся в прошлом и применяемых в настоящее время, с критическим анализом их достоинств и недостатков. Показано, что ранее применявшиеся для стоматологического протезирования металлы (Co, Cr, Ni, Au, Ag, Ti, Pd, Pt) и сплавы на их основе, несмотря на относительно невысокую стоимость, в последнее время из-за недостаточной эстетичности и аллергической реакции у пациентов стали вытесняться более качественными материалами. Поэтому в настоящее время металлические протезы изготавливаются лишь из благородных металлов, а такие, как Co, Cr, Ni, применяют для изготовления сплавов, предназначенных для металлокерамических (стеклокристаллических) протезов.

Отмечено, что определенным шагом в развитии стоматологического материаловедения было применение пластмасс на полиакрилатной основе. Обладая высокой

«технологичностью» и более высокой эстетичностью по сравнению с металлическими, они оказались недостаточно долговечными вследствие деструкции полимеров в процессе службы, и поэтому масштаб их использования в стоматологии в последнее время заметно снижается.

Перспективным направлением в области стоматологического материаловедения явилась разработка силикатных материалов, которые в последние годы приобретают все более широкую популярность и признание. Применение силикатных материалов развивается как в направлении изготовления зубных протезов из монолитных заготовок, так и путем послойного нанесения их тонкодисперсных порошков на металлические подложки.

Первое направление является весьма перспективным, однако в настоящее время это требует дорогостоящей механической обработки с помощью специальных компьютерных программ и поэтому является элитной услугой.

Второе направление является более распространенным и в настоящее время занимает преобладающее место. Зубной протез, получаемый таким образом, представляет собой конструкцию, состоящую из металлического колпачка (Ni-Cr или Co-Cr сплав) на поверхность которого послойно наносится опак, дентин и эмаль. Порошки, предназначенные для трехслойного нанесения, должны после термообработки образовывать тонкослойные покрытия толщиной 250–600 мкм, быть хорошо гармонизированы по термическому коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) со сплавом и между собой. Кроме того, к покрытиям предъявляются довольно высокие требования по механической прочности и химической устойчивости, а также опак-слой должен выполнять маскирующую роль, т. е. быть непрозрачным, а дентиновый и эмалевый в совокупности должны обеспечивать требуемую светопрозрачность и максимальную имитацию естественного зуба. Для того чтобы добиться сочетания высоких показателей всех вышеуказанных свойств, предъявляемых к данным материалам, были апробированы силикатные, силико-фосфатные и другие системы, чему посвящено большое количество публикаций и патентов.

Однако в последнее время растет количество публикаций, в которых отдается предпочтение стеклокристаллическим материалам, в составе которых преобладает лейцит  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ , что связано с наилучшим соответствием его термического расширения со значениями ТКЛР, которыми обладают ныне используемые в стоматологии Ni-Cr и Co-Cr сплавы.

В данной главе проведена систематизация лейцитсодержащих стеклокристаллических материалов, различающихся по составу и способам получения, позволившая объединить их в четыре группы с указанием достоинств и недостатков каждой разновидности.

В то же время показано, что литературные данные по лейцитсодержащим стеклокристаллическим материалам носят отрывочный характер, системных исследований в данном направлении в литературе не обнаружено. На основании материала, изложенного в первой главе, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные задачи исследования, направленные на ее достижение.



Во второй главе дана характеристика исходных материалов, описана методика проведения экспериментальных исследований, а также статистическая обработка результатов испытаний.

Синтез экспериментальных стекол осуществлялся в фарфоровых или корундовых тиглях путем плавления шихт, приготовленных из материалов реактивной квалификации в электрической печи при температуре  $1340 \pm 10$  °С и в камерной, отапливаемой природным газом, при температуре  $1450 \pm 10$  °С. Получение порошков стекол и стеклокристаллических материалов осуществляли путем помола в планетарной мельнице «Санд-1». Гранулометрический состав порошков исследовался на лазерном дифракционном granulometre «Analizette 22» фирмы Fritsch (ФРГ).

Исследование фазового состава стеклокристаллических материалов проводилось рентгенографическим анализом на дифрактометрах «ДРОН-3» (РФ) и D8 Advance фирмы «Bruker» (ФРГ). Высокотемпературная рентгенография производилась на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (ФРГ) с установленной на гониометре высокотемпературной приставкой НТК-16 фирмы «AntonPAAR» с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Исследование размеров кристаллов и их распределение в стеклокристаллических материалах осуществлялось с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Количественный локальный анализ элементного и оксидного составов кристаллических фаз проводился на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV с системой химического микроанализа EDX JED-2201 (Япония). ИК-спектроскопическое исследование проводили с помощью спектрографа NEXUS компании «Nicolet» (США) в области частот  $250\text{--}1300$   $\text{см}^{-1}$ . Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на порошках опытных стекол в интервале температур  $20\text{--}1000$  °С при нагреве со скоростью  $10$  °С/мин на дериватографе OD-102 фирмы «MOM» (Венгрия). Для определения температур спекания стеклокристаллических порошков использовался метод высокотемпературной микроскопии с помощью микроскопа марки Misura 3.32 фирмы Expert System Solutions (ФРГ).

Исследование свойств материалов осуществлялось как по стандартным методикам, так и разработанным специально. ТКЛР стеклокристаллических материалов определяли на вертикальном кварцевом dilatometre ДКВ-5АМ системы ГИС (РФ) для получения предварительных результатов и электронном dilatometre DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в температурном интервале  $20\text{--}500$  °С. Точность измерения составляла  $\pm 0,15 \cdot 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$ .

Определение линейной усадки проводили согласно СТБ ГОСТ Р 51735-2002. Результаты испытаний на линейную усадку рассчитывали в процентах как среднее арифметическое из трех показаний.

Микротвердость стеклокристаллических материалов определялась на микротвердомере «Micromet-II». Среднее значение выводилось из пяти параллельных измерений. Погрешность определения составляла  $\pm 2\text{--}3$  %.

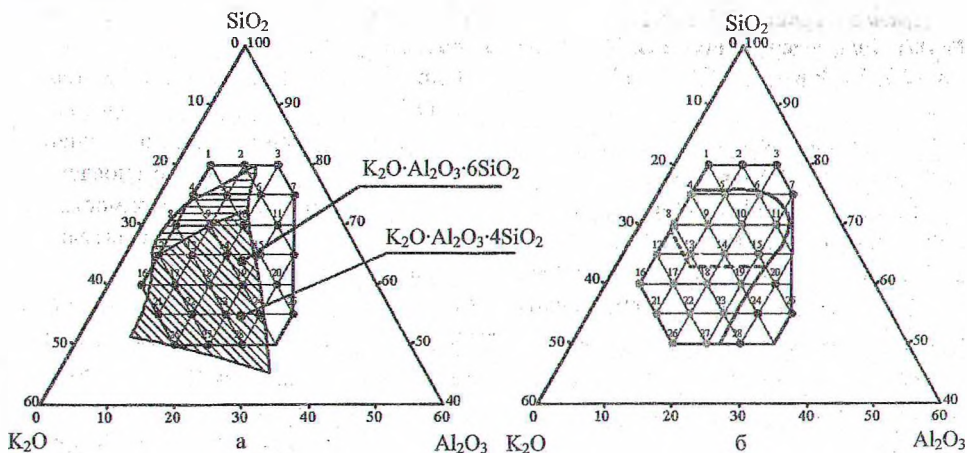
Механическая прочность определялась разрушающим усилием при изгибе посредством нагружения образца стеклокристаллического материала методом трехточечного изгиба в соответствии с СТБ ГОСТ Р 51735-2002. Испытания проводили при помощи испытательного комплекса АИСК-2, созданного на базе разрывной машины ИР 5046-5. С помощью специального программного обеспечения расчет относительных параметров диаграммы производился в процессе ее записи.



Химическая устойчивость стеклокристаллических материалов, которая в стоматологическом материаловедении характеризуется обратной величиной – химической растворимостью, определялась в соответствии с СТБ ГОСТ Р 51735–2002 по потере массы образцов, выдержанных в течение 24 ч в 4 %-ном растворе уксусной кислоты.

Реологические свойства технологических суспензий определялись по их растекаемости на приборе МХТИ ТН-2 (РФ). Оценка технологичности стеклокристаллических порошков и паст, получаемых из них, производилась в зуботехнической лаборатории кафедры общей стоматологии УО «Белорусский государственный медицинский университет».

В третьей главе приведены результаты исследований стеклообразования и кристаллизации в модифицированной оксидами  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , которая служила в качестве базовой. Исследование стеклообразования в указанной трехкомпонентной системе при температурах 1340 и 1450 °С позволило установить области экспериментальных составов, образующих прозрачные стекла, которые лежат в полях кристаллизации калиевого полевого шпата и лейцита и имеют следующие концентрационные пределы соответственно, %:  $\text{K}_2\text{O} - 10-35$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5-20$ ,  $\text{SiO}_2 - 50-75$  и  $\text{K}_2\text{O} - 20-35$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5-20$ ,  $\text{SiO}_2 - 50-75$  (рисунок 1). Сопоставление областей стеклообразования при варке стекол при разных температурах и времени выдержки показало, что последнее при максимальной температуре более эффективно влияет на расширение области образования прозрачных стекол.



▨ – поле кристаллизации лейцита; ▨ – поле кристаллизации калиевого полевого шпата; → – область экспериментальных составов; \* – стекло; ■ – непровар; — — – граница прозрачных стекол; - - - – область составов с пониженными температурами ликвидуса

Рисунок 1 – Проекция составов экспериментальных стекол на диаграмму  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (а) и область стеклообразования при 1340 °С (б)

\* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание в процентах.

Модифицирование стекол системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  оксидом лития существенно повышает склонность их к кристаллизации и обеспечивает выделение при термообработке лейцита. Так, если при содержании  $Li_2O$  2,5 % стекла остаются весьма устойчивыми к кристаллизации, что подтверждается отсутствием экзотермического эффекта на кривой ДТА (рисунок 2, а), то увеличение содержания  $Li_2O$  до 3–5 % приводит к появлению экзотермического эффекта с максимумом при 810 °С (рисунок 2, б, в). Образование лейцита в указанных закристаллизованных стеклах подтверждается рентгенографически. При концентрации оксида лития 7,5 и 10 % образованию лейцита предшествует кристаллизация метасиликата лития, что сопровождается появлением соответствующего экзотермического эффекта, максимум которого приходится на 740 и 790 °С соответственно (рисунок 2, г, д). Эндозффект с минимумом в интервале 975–990 °С соответствует изменению пиропластического состояния, связанного с размягчением стекла.

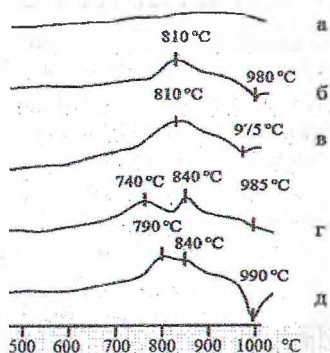


Рисунок 2 - Кривые ДТА стекол № 10/1–10/4, содержащих  $Li_2O$ , %:  
а - 2,5; б - 3; в - 5; г - 7,5; д - 10

Для придания непрозрачности опаковому слою зубного протеза и повышению химической устойчивости и механической прочности стеклокристаллических материалов в исходные четырехкомпонентные стекла вводили  $SnO_2$  и  $ZrO_2$ .

В процессе синтеза стёкол в системе  $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - SnO_2$  происходит их расслаивание в тигле с образованием верхнего прозрачного слоя и нижнего глушенного вследствие ограниченной растворимости  $SnO_2$  в расплаве. Установлено, что содержание  $SnO_2$  в количестве 10 % является пределом его растворимости в стеклах данной системы. Снижение температуры синтеза с 1450 до 1340 °С вызывает объемное глушение стекол без видимого расслаивания.

В пятикомпонентных закристаллизованных стеклах термографически и рентгенографически помимо реликтового касситерита регистрируются также метасиликат лития (770 °С) и лейцит (880 °С). Эти результаты хорошо коррелируют с данными количественного локального анализа и электронной микроскопии (рисунок 3).

Введение в состав пятикомпонентных стекол  $ZrO_2$  в количестве до 10 % приводит к образованию прозрачных стекол. Термообработка данных стекол, содержащих не менее 8 %  $ZrO_2$ , вызывает появление, кроме касситерита, метасиликата лития и лейцита, дополнительно бадделеита (950 °С). При этом выявлено, что  $ZrO_2$  вызывает сдвиг температур кристаллизации  $Li_2SiO_3$  и  $KAlSi_2O_6$  на 30 °С в область более высоких температур.



а кристаллы касситерита (а), лейцита (б), метасиликата лития (в)

Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки закристаллизованного стекла, содержащего 10 %  $\text{Li}_2\text{O}$  и 15 %  $\text{SnO}_2$  (сверх 100 %)

Введение  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в стекла системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в количествах 5–20 % и 1–10 % соответственно оказывает существенное влияние на физико-химические свойства стеклокристаллических материалов: наблюдается снижение значений ТКЛР с  $20,0 \cdot 10^{-6}$  до  $15,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , химической растворимости с 2,816 до 0,360 % и повышение прочности при изгибе с 11,4 до 65,0 МПа.

Четвертая глава посвящена изучению влияния теплового прошлого синтезируемых стеклокристаллических материалов на их фазовый состав, а следовательно, и на структуру. Знание характера этого влияния является дополнительным фактором, с помощью которого можно направленно регулировать фазовый состав и свойства целевого продукта.

Фазовый состав, структура стеклокристаллических материалов и их свойства изучались на образцах, прошедших различные стадии тепловой обработки, включающей твердофазовое взаимодействие в шихте, варку, режимы охлаждения расплавов и последующую кристаллизацию стекол, специфику их охлаждения после термообработки, что схематически представлено на рисунке 4.

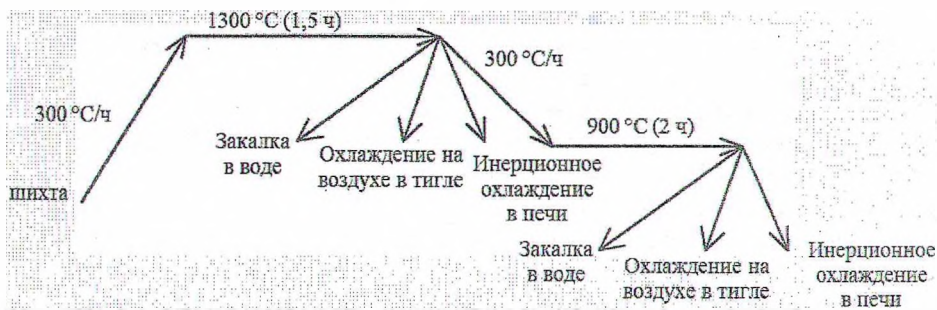
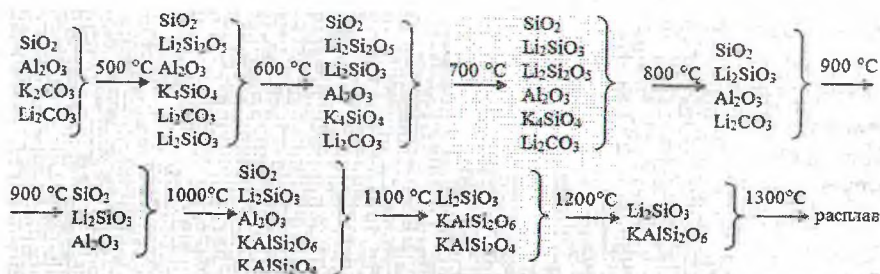


Рисунок 4 – Вариации температурного режима синтеза стеклокристаллического материала



Ранее систематических исследований, направленных на выявление влияния теплового прошлого стекол в изучаемой многокомпонентной системе на фазовый состав и свойства стеклокристаллических материалов, не проводилось. В данном случае это чрезвычайно важно, поскольку свойства порошков стеклокристаллических материалов для опакowego, дентинowego и эмалевого слоев зубного протеза являются весьма чувствительными не только к их оксидному и фазовому составу, но и к тепловому прошлому. При этом особое внимание уделялось процессу формирования лейцита, поскольку эта фаза, и в особенности ее количество, оказывает наиболее действенное влияние на важнейшее свойство стоматологических стеклокристаллических материалов – термическое расширение.

Схема фазовых превращений в шихте для варки стекла состава  $\text{SiO}_2 - 65, \text{K}_2\text{O} - 15, \text{Al}_2\text{O}_3 - 15, \text{Li}_2\text{O} - 5 \%$ , по данным РФА, может быть представлена следующим образом.



Обращает на себя внимание присутствие в температурном интервале  $600-700^\circ\text{C}$  ортосиликата калия  $\text{K}_4\text{SiO}_4$ , существование которого в физической химии силикатов ранее носило предположительный характер. Образованию данного соединения способствовало наличие жидкой фазы, вследствие появления двух солевых эвтектик: при температуре  $482^\circ\text{C}$  между  $\beta\text{-Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  и при  $496^\circ\text{C}$  между  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

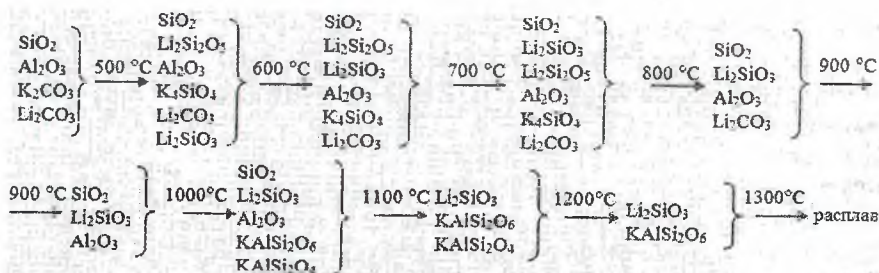
Следует отметить, что по данным РФА и ИК-спектроскопии, первыми кристаллическими фазами, образующимися при термообработке стекол, являются те, которые существовали вплоть до плавления исходных шихт.

Кристаллизация стекол в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  «сверху» путем охлаждения расплава и «снизу» при температурной экспозиции  $900^\circ\text{C}$  и 2-часовой выдержке обуславливает различный фазовый состав, что соответственно влияет и на свойства стеклокристаллических материалов. При кристаллизации «сверху» фазовый состав представлен лейцитом и метасиликатом лития, а «снизу» – лейцитом, метасиликатом лития и санидином  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . Выявлена положительная роль стеклофазы, образующейся при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , что обеспечивает в последующем лучшее спекание порошков стеклокристаллических материалов.

Экспериментально установлено влияние скорости охлаждения расплавов стекол на фазовый состав, структуру и свойства стеклокристаллических материалов,

Ранее систематических исследований, направленных на выявление влияния теплового прошлого стекол в изучаемой многокомпонентной системе на фазовый состав и свойства стеклокристаллических материалов, не проводилось. В данном случае это чрезвычайно важно, поскольку свойства порошков стеклокристаллических материалов для опакового, дентинового и эмалевого слоев зубного протеза являются весьма чувствительными не только к их оксидному и фазовому составу, но и к тепловому прошлому. При этом особое внимание уделялось процессу формирования лейцита, поскольку эта фаза, и в особенности ее количество, оказывает наиболее действенное влияние на важнейшее свойство стоматологических стеклокристаллических материалов – термическое расширение.

Схема фазовых превращений в шихте для варки стекла состава  $\text{SiO}_2 - 65, \text{K}_2\text{O} - 15, \text{Al}_2\text{O}_3 - 15, \text{Li}_2\text{O} - 5 \%$ , по данным РФА, может быть представлена следующим образом.



Обращает на себя внимание присутствие в температурном интервале  $600-700^\circ\text{C}$  ортосиликата калия  $\text{K}_4\text{SiO}_4$ , существование которого в физической химии силикатов ранее носило предположительный характер. Образованию данного соединения способствовало наличие жидкой фазы, вследствие появления двух солевых эвтектик: при температуре  $482^\circ\text{C}$  между  $\beta\text{-Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  и при  $496^\circ\text{C}$  между  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Следует отметить, что по данным РФА и ИК-спектроскопии, первыми кристаллическими фазами, образующимися при термообработке стекол, являются те, которые существовали вплоть до плавления исходных шихт.

Кристаллизация стекол в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  «сверху» путем охлаждения расплава и «снизу» при температурной экспозиции  $900^\circ\text{C}$  и 2-часовой выдержке обуславливает различный фазовый состав, что соответственно влияет и на свойства стеклокристаллических материалов. При кристаллизации «сверху» фазовый состав представлен лейцитом и метасиликатом лития, а «снизу» – лейцитом, метасиликатом лития и санидином  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . Выявлена положительная роль стеклофазы, образующейся при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , что обеспечивает в последующем лучшее спекание порошков стеклокристаллических материалов.

Экспериментально установлено влияние скорости охлаждения расплавов стекол на фазовый состав, структуру и свойства стеклокристаллических материалов,

которая уменьшается в ряду: закалка в воде > охлаждение на воздухе > инерционное охлаждение в печи.

Установленное влияние теплового прошлого стеклокристаллических материалов на их свойства позволило определить оптимальный режим их термообработки путем нагревания «снизу», включающий подъем температуры со скоростью 300 °С/ч до 900 °С с выдержкой 2 часа, а затем до 1050 °С и последующей экспозицией в течение 3 часов.

Пятая глава содержит результаты по разработке составов порошков стеклокристаллических материалов для опалового, дентинового и эмалевого слоев зубных протезов.

При изучении свойств стеклокристаллических материалов, полученных путем кристаллизации стекол состава, %: SiO<sub>2</sub> – 60, K<sub>2</sub>O – 15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15, Li<sub>2</sub>O – 10, SnO<sub>2</sub> – 20, ZrO<sub>2</sub> – 8–10, выявлено, что показатели термических, химических и физико-механических свойств в основном соответствуют требованиям, предъявляемым к таким материалам. Однако при изготовлении зубных протезов предварительные испытания «технологичности» стеклокристаллических материалов в виде порошков для опалового слоя показали, что они имели неудовлетворительную укрывистость и низкую адгезию к металлической подложке. Результаты испытаний дали основание предположить, что такое важнейшее свойство для опалового слоя, как прочность сцепления его с Ni-Cr подложкой, зависит от содержания стеклофазы и дисперсности порошка. Это потребовало проведения корректировки составов стеклокристаллических материалов, которая велась в направлении увеличения количества стеклофазы при одновременном снижении содержания лейцита. Корректировка составов была достигнута путем снижения содержания Li<sub>2</sub>O с 10 до 3 % при одновременном повышении содержания ZrO<sub>2</sub> с 3 до 8 %, что обеспечило лучшую спекаемость опалового слоя на металлической подложке и вместе с этим улучшение его основных физико-механических, термических и химических свойств.

С учетом важного значения соответствия термических свойств опала и металлической подложки выведено линейное уравнение регрессии и построена номограмма, показывающие влияние концентрационных параметров на ТКЛР опалового слоя:

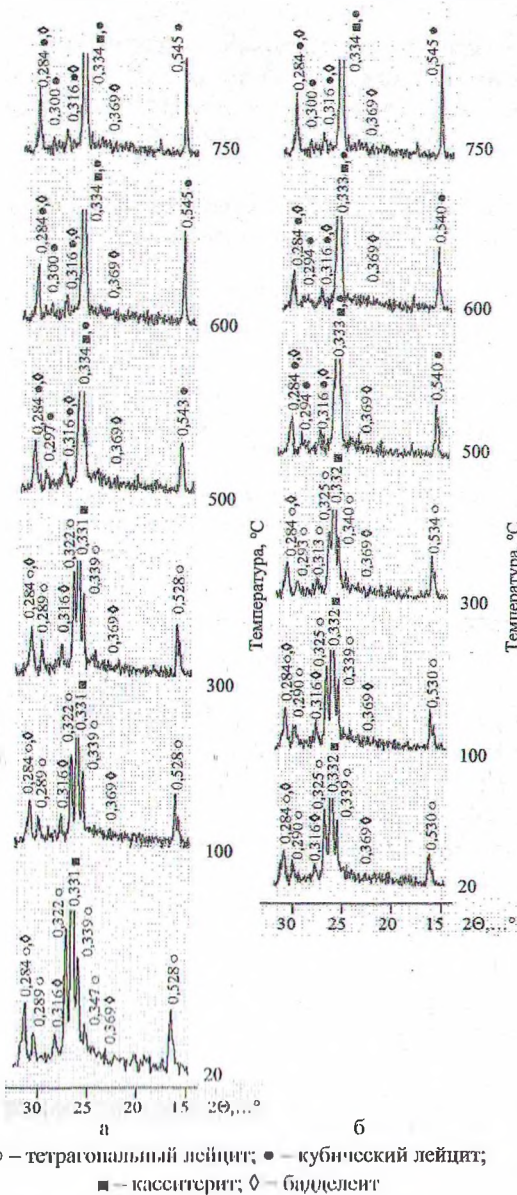
$$y = 15,871 + 0,517x_1 - 0,476x_2;$$
$$R^2 \approx 0,9,$$

где  $y$  – величина ТКЛР опалового слоя,  $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ;  $x_1$  – содержание Li<sub>2</sub>O, %;  $x_2$  – содержание ZrO<sub>2</sub>, %,  $R$  – коэффициент детерминации.

Повышение прочности при изгибе стеклокристаллического материала для опалового слоя до 62 МПа и снижение значения его ТКЛР до  $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  обеспечило гармоничное сочетание покрытия с металлической подложкой и в конечном итоге увеличение его адгезии к ней. Кроме того, это было достигнуто за счет введения ZnO в количестве до 2 %.



На основании данных высокотемпературной рентгенографии (рисунок 5) ус-



○ – тетрагональный лейцит; ● – кубический лейцит;  
■ – касситерит; ◇ – будделент

Рисунок 5 – Фрагменты высокотемпературных рентгенограмм стеклокристаллического материала состава № 8 при нагревании (а) и охлаждении (б) в температурном интервале 20–750 °С

становлено наличие и температурная область обратимого полиморфного превращения низкотемпературного тетрагонального лейцита с основными рефлексами 0,322; 0,339; 0,528 нм в высокотемпературный кубический с дифракционными максимумами 0,334; 0,545 нм в составе стеклокристаллического материала для опакowego слоя. Переход высокотемпературной формы лейцита в низкотемпературную (вблизи 600 °С) приводит к увеличению значений ТКЛР с  $10,0 \cdot 10^{-6}$  до  $20,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Установлено смещение температурного интервала этого превращения в область более низких температур по сравнению с таким же аналогичным для синтетического лейцита за счет его легирования. Поскольку превращение одной модификации в другую происходит в интервале температур 500–600 °С, это обуславливает одновременное их присутствие в образцах, на что указывает расщепление основных рефлексов на рентгенограммах. Следовательно, регулируя температурой термообработки можно управлять количественным соотношением обеих модификаций, имеющих существенное различие в значениях ТКЛР.

Разработка составов для дентинового и эмалевого слоев зубного протеза велась на базе той же системы, что и опакочный состав. Одной из отличительных особенностей дентинового и эмалевого слоев является меньшее содержание  $\text{SnO}_2$  (3 и 2 % соответственно), что обеспечивает полупрозрачность, имитирующую естественный зуб, а за счет дополнительного введения в их состав  $\text{V}_2\text{O}_5$  в количестве 3 % достигнуто улучшение адгезии.

Для обеспечения необходимой укрывистости слоев было исследовано влияние гранулометрического состава порошков стеклокристаллических материалов и определены их оптимальные значения. Если для увеличения прочности сцепления опакочного 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 хорошее моделирование (формирование) требуемого рельефа зубного протеза.

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

На основании проведенного комплексного исследования зависимости свойств стеклокристаллических материалов от химического, фазового состава и гранулометрии порошков определены оптимальные составы конечных продуктов (опака, дентина и эмали), свойства которых полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым СТБ ГОСТ Р 51735–2002 (таблица).

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

Свойства	Разработанный стеклокристаллический материал «Мигростек»			Импортный аналог «Duceram Plus» (ФРГ)			Свойства по СТБ ГОСТ Р 51735–2002
	опак	дентин	эмаль	опак	дентин	эмаль	
ТКЛР <sub>20-500</sub> ( $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ )	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

В шестой главе приводятся результаты по разработке технологического процесса получения стеклокристаллических материалов, предназначенных для изготовления порошкообразных продуктов – опака, дентина и эмали. Процесс включает следующие стадии: приготовление шихты из материалов реактивной квалификации;

варка стекол в электрической печи в фарфоровых тиглях; грануляция стекла; сушка и помол гранулята; кристаллизация в фарфоровых тиглях; помол стеклокристаллического продукта; просеивание; упаковка готового материала.

Приведена разработанная технологическая схема и параметры получения стеклокристаллических порошков применительно к условиям ОАО «Гродненский институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза», где в настоящее время производятся отечественные стоматологические материалы.

В комплект упаковки стеклокристаллического материала входят порошки опалка, дентина и эмали, который принят к производству в ОАО «ГИАП» под фирменным названием «Мигростек». На данный материал разработаны технические условия ТУ ВУ 500028540.007–2009, лабораторный и опытно-промышленный технологические регламенты процесса его получения. Нарботана опытная партия материала, который успешно прошел санитарно-гигиенические (ГУ «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья» Минздрава РБ), технические (Испытательный Центр ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Б) и проходит медицинские испытания в ГУ «Республиканская клиническая стоматологическая поликлиника», ГУО «Белорусская медицинская академия последипломного образования», УЗ «Витебская областная стоматологическая поликлиника».

При годовой потребности в таком материале в количестве 100 кг расчетная стоимость 1 кг составит 758 545 бел. руб. При средней стоимости импортных аналогов на уровне 5 058 000 бел. руб. за 1 кг материала экономический эффект от реализации продукции, выпущенной по разработанной технологии, для Республики Беларусь составит:

$$(5\ 058\ 000 - 758\ 545) \cdot 100 = 429\ 945\ 500 \text{ руб. } (\approx 150\ 000 \text{ \$ США}).$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. На основании анализа литературных и патентных данных дано обоснование выбора системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  в качестве базовой для разработки на ее основе стеклокристаллических материалов с лейцитом в качестве основной кристаллической фазы, предназначенных для опалового, дентинового и эмалевого слоев зубных протезов. Установлена стеклообразующая способность составов, располагающихся в областях кристаллизации калиевого полевого шпата и лейцита, охватывающая концентрационные пределы (%):  $K_2O - 10-35$ ,  $Al_2O_3 - 5-20$ ,  $SiO_2 - 50-75$ . Однако из-за высокой устойчивости стеклообразного состояния при термообработке таких стекол выделение лейцита и калиевого полевого шпата не наблюдается. Введение в состав трехкомпонентных стекол оксида лития в количестве 2,5–10 % активизирует



при их термообработке процесс образования лейцита как основной кристаллической фазы. При модифицировании стекол системы  $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  диоксидами олова и циркония, вводимых с целью глушения, снижения химической растворимости и повышения механической прочности, установлены предельные концентрации растворения этих оксидов в расплаве (10 %), выше которых наблюдается присутствие соответственно касситерита и бадделеита реликтового происхождения [1–5, 7–9].

2. Установлена генетическая взаимосвязь между фазовым составом продуктов термообработки шихт в процессе синтеза стекол и процессами их кристаллизации в системе  $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 + (SnO_2, ZrO_2)$ . В четырех-, пяти- и шестикомпонентных системах фазовый состав закристаллизованных стекол наследует природу кристаллических фаз, образующихся в процессе твердофазовых реакций при термообработке исходных шихт. Показано, что в зависимости от режима термообработки четырехкомпонентных стекол – кристаллизации «сверху» или «снизу» изменяется набор кристаллических фаз и их соотношение в стеклокристаллических материалах [6].

3. Изучение влияния  $Li_2O$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $B_2O_3$  на свойства стеклокристаллических материалов, получаемых на основе стекол системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , позволило установить, что:

- уменьшение содержания оксида лития с 10 до 3 % при одновременном повышении  $ZrO_2$  с 3 до 8 % приводит к повышению прочности, снижению ТКЛР и химической растворимости стеклокристаллических материалов;

- введение  $ZnO$  в количестве до 2 % обеспечивает повышение прочности при изгибе стеклокристаллического материала для опакowego слоя и снижение значений ТКЛР, что обеспечивает увеличение его адгезии к металлической подложке;

- оптимальное количество  $SnO_2$  в стеклокристаллических материалах, придающего полупрозрачность, которая обеспечивает имитацию естественного зуба, в дентине составляет 3 %, а в эмали – 2 % [10, 11].

4. На основе комплексного системного исследования определена последовательность формирования кристаллических фаз в процессе термообработки стекол системы  $(K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2) - SnO_2 - ZrO_2$ : касситерит (частично реликтового происхождения), метасиликат лития, лейцит, бадделеит. Изучение кристаллизационных свойств стекол дало возможность установить, что наиболее действенное влияние на ТКЛР стеклокристаллических материалов оказывает содержание в них лейцита, а на повышение прочности при изгибе и снижение химической растворимости – касситерита и бадделеита [4, 7, 10–12].

Методом высокотемпературной рентгенографии установлено обратимое полиморфное превращение лейцита как у синтезированного стехиометрического состава, так и у выделяющегося в результате кристаллизации многокомпонентных стекол. Установленный температурный интервал этого перехода для лейцита, находящегося в составе стеклокристаллического материала, сдвигается в область более

низких температур (500–600 °С) по сравнению с модификационным переходом синтетического лейцита.

5. Определены оптимальные гранулометрические составы порошков стеклокристаллических материалов, предназначенных для послойного нанесения опала, дентина и эмали, оказывающие существенное влияние на их адгезию. Для обеспечения хорошей укрывистости и требуемой технологичности приготовленного на дистиллированной воде порошка опакового слоя для нанесения его на металлическую подложку разработан состав комплексного загустителя, включающего дигидрофосфат натрия и органоминеральную добавку Рептарон 52Г1,14Г.

6. На основании проведенного комплексного исследования зависимости свойств стеклокристаллических материалов от химического, фазового составов и гранулометрии порошков разработан режим их термообработки и определены оптимальные составы:

- опала, содержащего лейцит, касситерит, бадделейт и стеклофазу;
- дентина, включающего лейцит, касситерит и стеклофазу;
- эмали, состоящей из лейцита, касситерита и стеклофазы [1, 4, 9, 10, 13, 14].

7. Разработана технологическая схема получения материала для ортопедической стоматологии, по которой наработана опытная партия продукта. Порошки для опакового, дентинового и эмалевого слоев зубных протезов прошли санитарно-гигиенические, технические и предварительные клинические испытания, результаты которых свидетельствуют об их соответствии требованиям разработанных технических условий и действующих стандартов. Экономический эффект от внедрения материала для ортопедической стоматологии «Мигростек» в ОАО «Гродненский научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза» составит около 150 000 \$ США в год.

### **Рекомендации по практическому использованию**

Разработанный стеклокристаллический материал для ортопедической стоматологии «Мигростек» по своим свойствам находится на уровне широко используемого в Республике Беларусь импортного аналога «Duceram Plus» (ФРГ) и полностью удовлетворяет требованиям действующей нормативно-технической документации. Более низкая стоимость «Мигростек» по сравнению с импортным свидетельствует о перспективности его производства в ОАО «ГИАП», где в настоящее время производятся стоматологические материалы, разработанные в УО «Белорусский государственный технологический университет», что позволит полностью удовлетворить потребность Республики Беларусь в подобном материале, обеспечив тем самым импортзамещение, а в перспективе осуществлять его экспортные поставки.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи

1. Разработка опакowego слоя для зубных протезов на основе системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  / Н.М. Бобкова, И.А. Богданович, Н.М. Кузьменкова, С.Н. Чеча // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 31–35.
2. Дорожко, А.В. Методика определения характеристик прочности и жесткости стоматологической стеклокерамики / А.В. Дорожко, Н.М. Кузьменкова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 79–81.
3. Бобкова, Н.М. Кристаллизация лейцита из стеклообразующих расплавов системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  / Н.М. Бобкова, Н.М. Кузьменкова, И.А. Богданович // Стекло и керамика. – 2008. – № 6. – С. 32–34.
4. Бобкова, Н.М. Кристаллизация стекол системы  $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , модифицированных  $SnO_2$  / Н.М. Бобкова, Н.М. Кузьменкова // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 11–13.
5. Дорожко, А.В. Анализ стандартной методики определения прочности стоматологической металлокерамики / А.В. Дорожко, Н.М. Кузьменкова // Материалы, Технологии, Инструменты. – 2009. – № 2. – С. 99–102.
6. Кузьменкова, Н.М. Исследование влияния теплового прошлого на фазовые превращения в ряду шихта – расплав – стекло – стеклокристаллический материал / Н.М. Кузьменкова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2009. – № 3. – С. 119–122.

### Материалы конференций

7. Бобкова, Н.М. Модификация стеклокерамического лейцитсодержащего стоматологического материала оксидами олова и циркония / Н.М. Бобкова, И.А. Богданович, Н.М. Кузьменкова // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы Всероссийской науч.-практ. конф., Томск, 8–10 окт. 2007 г. / Томский политехн. ун-т; редкол.: В.И. Верещагин [и др.]. – Томск, 2007. – С. 11–13.
8. Бобкова, Н.М. Разработка способа получения стеклокерамического материала для зубных протезов / Н.М. Бобкова, И.А. Богданович, Н.М. Кузьменкова // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Могилев, 19–20 апр. 2007 г. / Белорусско-Российский ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2007. – С. 191–192.
9. Кузьменкова, Н.М. Стеклокерамические покрытия для зубных протезов / Н.М. Кузьменкова // 1-я Международная конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, Киев, 23–25 апр. 2008 г. / Национальный техн. ун-т Украины; редкол.: А.В. Гайдай [и др.]. – Киев, 2008. – С. 152.
10. Кузьменкова, Н.М. Исследование свойств опакowego слоя металлокерамического зубного протеза / Н.М. Кузьменкова // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Могилев, 2007. – С. 11–13.

1223 ар



лев, 17–18 апр. 2008 г. / Белорусско-Российский ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2008. – С. 64–65.

### Тезисы докладов

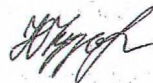
11. Бобкова, Н.М. Синтез стеклокерамического материала для зубных протезов / Н.М. Бобкова, И.А. Богданович, Н.М. Кузьменкова // Шестидесятая научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов: тез. докл. конф., посвящ. 1000-летию Ярославля, Ярославль, 25 апр. 2007 г. / Ярославский гос. техн. ун-т; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2007. – С. 294.

12. Кузьменкова, Н.М. Особенности процессов кристаллизации калиевоалюмосиликатных стекол, модифицированных  $\text{SnO}_2$  / Н.М. Бобкова, Н.М. Кузьменкова // Химия твердого тела и функциональные материалы: сб. тез. докл. Всероссийской науч. конф., Екатеринбург, 21–24 окт. 2008 г. / Ин-т химии твердого тела УрО РАН; редкол.: Г.П. Швейкин [и др.]. – Екатеринбург, 2008. – С. 209.

### Патенты Республики Беларусь

13. Способ получения стоматологического стеклокерамического облицовочного материала: пат. 10337 Республики Беларусь, МПК6 С 03С 10/00 / И.А. Богданович, Ю.Л. Костюшко, Н.М. Бобкова, Н.М. Кузьменкова; Белорус. гос. технол. ун-т. – № а20060613; заявл. 20.06.06; опубл. 22.11.07 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 1. – С. 87.

14. Стоматологический стеклокерамический материал: пат. 11288 Республики Беларусь, МПК6 А 61К 6/02 / И.А. Богданович, Н.М. Кузьменкова, Н.М. Бобкова, С.Н. Чеча; Белорус. гос. технол. ун-т. – № а20070878; заявл. 12.07.07 опубл. 25.08.08 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 5. – С. 58.



Кузьмянкова Наталія Міхайлаўна

## Шклокрышталічныя матэрыялы для зубных пратэзаў

Ключавыя словы: шкло, крышталізацыя, шклокрышталічны матэрыял, зубны пратэз, апак, дэнцін, эмаль, хімічная растваральнасць, лейцыт, загушчальнік, грануламетрычны састаў, тэрмаапрацоўка, памол.

Мэта работы – правядзенне сістэмных даследаванняў па сінтэзе шкла ў сістэме  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , мадыфікаванай  $Li_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ , і іх крышталізацыі, устанавленне заканамернасцяў фарміравання структуры і ўласцівасцяў лейцытзмяшчальных матэрыялаў, распрацоўка саставаў і тэхналагічнага працэсу атрымання шклокрышталічных матэрыялаў для апакавага, дэнцінавага і эмалевага слаёў, прызначаных для вырабу металакерамічных зубных пратэзаў.

Метады даследавання – рентгенафазавы аналіз, высокатэмпературная рентгенаграфія і мікраскапія, алтычная і сканіруючая электронная мікраскапія, электронна-зондавы мікрааналіз, ІЧ-спектраскапія, дыферэнцыяльна-тэрмічны аналіз.

Вывучана шклоўтварэнне і крышталізацыйная здольнасць шкла ў сістэме  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , мадыфікаванай  $Li_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ , на падставе гэтага распрацаваны саставы шклокрышталічных матэрыялаў для апакавага, дэнцінавага і эмалевага слаёў зубных пратэзаў. Пры вар'іраванні колькасці аксідаў-мадыфікатараў атрыманы шклокрышталічныя матэрыялы, што маюць фізіка-механічныя, хімічныя і тэрмічныя ўласцівасці, паказчыкі якіх ляжаць у вобласці патрэбных значэнняў: тэрмічны каэфіцыент лінейнага расшырэння апаку, дэнціну і эмалі  $(13,4-14,1) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ; трываласць пры выгіне 50,9–62,1 МПа; хімічная растваральнасць 0,015–0,02 %; мікрашвэрдасць 4928–7591 МПа; лінейная ўсадка пры абпале 13,1–13,9 %. Устаноўлена, што фазавы састаў закрышталізаванага шкла наследае прыроду крышталічных фаз, якія ўтвараюцца ў працэсе пвердафазавых рэакцый пры тэрмаапрацоўцы зыходных шыхт. Паказана стымулюючая роля легкаплаўкіх салявых з'тэктыхных расплаваў у працэсе сілікатаўтварэння ў шыхце. Метадам высокатэмпературнай рэнтгенаграфіі ўстаноўлена наяўнасць абарачальнага паліморфнага ператварэння як сінтэзаванага лейцыту стэхіяметрычнага саставу, так і вылучанага ў выніку крышталізацыі шкла. Устаноўлена тэмпературная мяжа гэтага пераходу для лейцыту, які знаходзіцца ў саставе шклокрышталічнага матэрыялу, змяшчаецца ў вобласць больш нізкіх тэмператур, у параўнанні з мадыфікацыйным пераходам сінтэтычнага лейцыту. Вызначаны аптымальныя грануламетрычныя саставы парашкоў шклокрышталічных матэрыялаў, прызначаных для паслойнага нанясення апаку, дэнціну і эмалі, якія робяць істотны ўплыў на іх адгезію. Для забеспячэння добрай укрывальнасці і патрэбнай тэхналагічнасці замешанага на дыстыляванай вадзе парашку апакавага сюа распрацаваны састаў комплекснага загушчальніка. Распрацаваны тэхналагічны працэс атрымання матэрыялу для артапедычнай стаматалогіі «Мігратэку», які ўключае парашкі апаку, дэнціну і эмалі, і праведзены яго санітарна-гігіенічныя, тэхнічныя і медыцынскія выпрабаванні. Уласцівасці распрацаванага матэрыялу знаходзяцца на ўзроўні лепшага замежнага аналага, а кошт яго прыкладна ў 2 разы ніжэйшы.

Галіна выкарыстання вынікаў дысертацыі – вытворчасць медыцынскіх прэпаратаў і артапедычная стаматалогія.

Кузьменкова Наталия Михайловна

## Стеклокристаллические материалы для зубных протезов

Ключевые слова: стекло, кристаллизация, стеклокристаллический материал, зубной протез, опак, дентин, эмаль, химическая растворимость, лейцит, загуститель, гранулометрический состав, термообработка, помол.

Цель работы – проведение системных исследований по синтезу стекол в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , модифицированной  $Li_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ , 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.

Методы исследования – рентгенофазовый анализ, высокотемпературная рентгенография и микроскопия, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ.

Изучено стеклообразование и кристаллизационная способность стекол в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , модифицированной  $Li_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ , на основании этого разработаны составы стеклокристаллических материалов для опакowego, дентинового и эмалевого слоев зубных протезов. При варьировании содержания оксидов-модификаторов получены стеклокристаллические материалы, обладающие физико-механическими, химическими и термическими свойствами, показатели которых лежат в области требуемых значений: термический коэффициент линейного расширения опака, дентина и эмали  $(13,4-14,1) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ; прочность при изгибе 50,9–62,1 МПа; химическая растворимость 0,015–0,02 %; микротвердость 4928–7591 МПа; линейная усадка при обжиге 13,1–13,9 %. Установлено, что фазовый состав закристаллизованных стекол наследует природу кристаллических фаз, образующихся в процессе твердофазовых реакций при термообработке исходных шихт. Показана стимулирующая роль легкоплавких солевых эвтектических расплавов в процессе силикатообразования в шихте. Методом высокотемпературной рентгенографии установлено наличие обратимого полиморфного превращения как синтезированного лейцита стехиометрического состава, так и выделяющегося в результате кристаллизации стекол. Установленный температурный предел этого перехода для лейцита, находящегося в составе стеклокристаллического материала, сдвигается в область более низких температур, по сравнению с модификационным переходом синтетического лейцита. 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 опакowego слоя разработан состав комплексного загустителя. Разработан технологический процесс получения материала для ортопедической стоматологии «Мигростек», включающего порошки опака, дентина и эмали, и проведены его санитарно-гигиенические, технические и медицинские испытания. Свойства разработанного материала находятся на уровне лучшего зарубежного аналога, а стоимость его примерно в 2 раза ниже.

Область применения результатов диссертации – производство медицинских препаратов и ортопедическая стоматология.



## SUMMARY

Kuzmenkova Natalia Mihajlovna

### Glass-ceramic materials for dental prostheses

**Keywords:** glass, crystallization, glass-ceramic material, dental prosthesis, opaque, dentine, enamel, chemical solubility, leucite, a thickener, particle size distribution, thermal treatment, grinding.

The aim of the work – carrying out of system researches on synthesis of glasses in system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , modified by  $Li_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ , and on their crystallization, establishment of structure formation laws and properties of leucitecontaining materials, development of compounds and technological process of producing of glass-ceramic materials for opaque, dentine and enamel layers intended for producing of metal-ceramic dental prostheses.

Research methods – X-ray phase analysis, high-temperature X-ray radiography and microscopy, optical and scanning electronic microscopy, electron-probe microanalysis, infrared spectroscopy, differential thermal analysis.

The process of glass forming and ability to crystallize of glasses in the  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  system modified by  $Li_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $SnO_2$ , and  $ZrO_2$  were studied during the work. On this basis the compositions of glass-ceramic materials for opaque, dentine and enamel layers of dentures were developed. By varying of oxide modifiers content glass-ceramic materials with values of physico-mechanical, chemical, and thermal properties, that lay it the required range (thermal coefficient of linear expansion of opaque, dentine and enamel on the order of  $(13,4-14,1) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ; bending (flexural) strength on the order of 50,9–62,1 MPa; chemical solubility on the order of 0,015–0,02 %; microhardness on the order of 4928–7591 MPa; linear shrinkage during burning on the order of 13,1–13,9 % were obtained. It is established, that the phase structure of crystallized glasses inherits the nature of crystal phases that had been formed during the process of solid-phase reactions during the thermal treatment of the basic blends. The promoting role of fusible salt eutectic melts on the process of silicate forming in the blend is shown in the work. The presence of convertible polymorphous transition was established by the method of high-temperature X-ray radiography in the case of stoichiometric composition synthesized leucite as well as in the case of leucite, precipitated as a result of glasses crystallization. The established temperature limit of this transition for leucite in the composition of glass-ceramic material moves to the range of lower temperatures in comparison with modification transition of synthetic leucite. 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. The technological process of material for prosthetic dentistry "Migros-tech" containing powders of opaque, dentine and enamel, producing was developed in the work. Sanitary and hygienic, technical and medical tests of this material were carried out in the work. The properties of the developed material lay on the border of properties level of the best foreign analogue and its cost is approximately 2 times lower.

The scope of the dissertation – producing of medical preparations and prosthetic dentistry.

1223 ар

**БІБЛІЯТЭКА**  
Беларускага дзяржаўнага  
тэхналагічнага ўніверсітэта

Научное издание

Кузьменкова Наталья Михайловна

**СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
ДЛЯ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности

05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Ответственный за выпуск Н.М. Кузьменкова

Подписано в печать 23.09.2009. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,3.

Тираж 60 экз. Заказ 449.

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13а.

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.