СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СИЛЫ КЛЕЕВОЙ И СПЕКАЕМОЙ АДГЕЗИИ ОБРАЗЦОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕЖДУ СОБОЙ

■ **С.М. Вафин,** к .м.н.

Лаборатория материаловедения НИМСИ МГМСУ

■ **И.Ю. Лебеденко,** проф.

Кафедра комплексного зубопротезирования МГМСУ

■ **С.В. Анисимова,** к.т.н.

Лаборатория материаловедения НИМСИ МГМСУ

■ **В.И. Хван,** к .м.н.

Кафедра комплексного зубопротезирования МГМСУ

■ **Е.К. Урусов,** студент 5 курса МГМСУ

В современном мире, при сложном ортопедическом лечении, особенно при протезировании на имплантатах, зубным техникам часто приходится склеивать различные элементы будущего протеза. Однако адгезионная прочность склеиваемого материала не всегда соответствует клиническому случаю. Вне всякого сомнения, диоксид циркония является хорошим конструкционным материалом. Однако по мере его всё более активного использования в имплантологии и протезировании множатся не только наши знания и показания его к применению, но и проблемы.

Циркон является минералом, занимающим одно из первых мест по распространенности на земле. Из него вырабатывают диоксид циркония – высокотехнологичный материал, используемый уже более 20 лет в медицине, а также более 40 лет — в промышленности. В ортопедической стоматологии диоксид циркония применяется с середины 1990-х годов и в стоматологической практике его кратко называют оксидом циркония или цирконием.

Получают диоксид циркония путем удаления оксида кремния из цирконового концентрата с использованием различных процессов термической и химической диссоциации. Высокопрочная структурированная керамика значительно отличается от силикатной керамики – помимо прочности – еще по одному параметру: она не содержит стеклофазы! Именно поэтому в её составе отсутствуют компоненты, необходимые для эффективного травления и силанирования. Кристаллическая решетка диоксида циркония меняется в зависимости от температуры. Она может быть моноклинной, тетрагональной и кубической (таб. 1).

В чистом оксиде циркония соответствующие фазовые переходы происходят спонтанно. При охлаждении от температуры обжига до комнатной температуры тетрагональная кристаллическая структура превращается в моноклинную, что сопровождается увеличением объема на 3-5% и приводит к образованию трещин. Именно поэтому чистый ZrO_2 нельзя использовать для изготовления

Таблица 1. Кристаллическая структура диоксида циркония при различных температурах (Источник: AG Keramik)

Температура	2380С	до 2370 С	До 1170 С	Комнатная температура
Кристаллическая структура	Точка плавления	кубическая	тетрогональная	Моноклинная

каркасов реставраций, предварительно его нужно стабилизировать примесными оксидами, такими как кальций (CaO), магний (MgO), церий (CeO_2) и иттрий (Y_2O_3). В зависимости от количества стабилизирующего агента различают: полностью стабилизированный (FSZ – Fully Stabilized Zirconia), частично стабилизированный (PSZ-Partially Stabilized Zirconia). Полностью стабилизированный диоксид циркония (FSZ) получают при добавлении к нему более 16% моль MgO (5,86% веса), 8% моль Y_2O_3 (13,75% веса). Он имеет кубическую форму (С). Из-за повышенной прочности и высокой резистентности к тепловому удару этот материал успешно используется для производства огнеупоров и технической керамики.

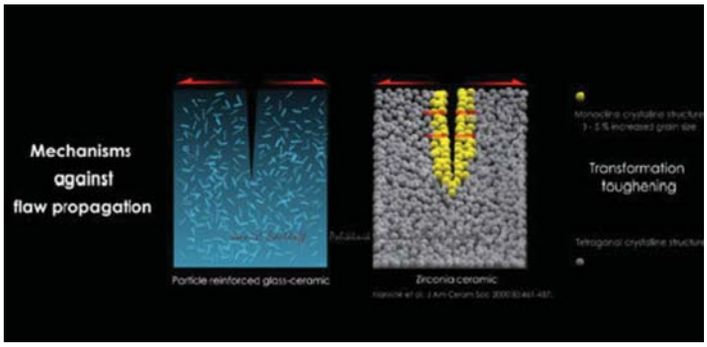


Рис. 2 Фазовая трансформация Garvie et ar.

Частично стабилизированный диоксид циркония (PSZ) получают добавлением меньшего количества стабилизированного агента, чем при получении полностью стабилизированного диоксида циркония (FSZ).

Наиболее полезные механические свойства могут быть получены, когда диоксид циркония будет находиться в многофазном состоянии. Стабилизаторы позволяют получить многофазный материал при комнатной температуре, в которой кубическая (C) – главная фаза, а моноклинная (M) и тетрагональная (T) – второстепенные фазы. Добавление оксида иттрия позволяет предотвратить спонтанный переход из одной фазы в другую. Этот процесс был описан Garvie et al. в 1975 г. и получил название: фазовая трансформационная стабилизация (рис.2), которая и стала интересна для применения в стоматологии.

Поскольку тетрагональная фаза при комнатной температуре является метастабильной, во влажной среде этот материал подвержен преждевременному старению. Степень и скорость протекания процесса старения материала зависит в том числе и от качества и характера обработки поверхности. Влажность оказывает негативное влияние на долговечность изделия из оксида циркония. Реальный факт наглядно показывает, что это не просто теория: в 2001 году за очень короткое время, произошёл отказ 400 головок бедренного сустава из Y-TZP. Причиной стало преждевременное старение, которое было вызвано тем, что производитель изменил технологию изготовления. Чтобы предотвратить старение оксида циркония во влажной среде, в материал добавляют Al_2O_3 в количестве не более 5%. Это позволяет значительно повысить стабильность оксида циркония. Поэтому наиболее правильным обозначением оксида циркония, используемого в стоматологии, является следующее: 3Y-TZP-A2.

Цели и задачи исследования: В связи с ограниченной механической прочностью стеклокерамики многие авторы рекомендуют использовать технику адгезивной фиксации из диоксида циркония. Факт увеличения механической прочности элементов будущего протеза доказан результатами соответствующих исследований (Ди Francescantonio M 1 , Оливейра MT , Daroz LG , Энрикес GE , Джаннини M , Браз Дент Дж. 2012; 23 (3) :218-22.) Однако внедрение стеклоприпоев для соединения элементов протеза, открывает новые горизонты предела адгезионной прочности. Целью данной работы является сравнительная оценка клеевой и спекаемой адгезии диоксида циркония между собой.

Материалы и методы: Для определения адгезионной прочности, мы взяли 8 образцов диоксид циркония Преттау и 8 образцов диоксид циркония отечественный, созданный при участии группы научных сотрудников лаборатории материаловедения отдела фундаментальных основ стоматологии НИМСИ совместно с сотрудниками лабораторий ИМЕТ РАН и ИФХЭ РАН, с увеличенным прочным сцеплением облицовочного материала. Прочное сцепление созданного отечественного материала было достигнуто за счет добавки оксидов иттрия, иттербия, смеси иттербия с иттрием. Результаты санитарно-химических и гигиенических испытаний керамики на основе оксида циркония с 3% иттрия и керамики на основе оксида циркония с 3% иттербием показали, что керамика на основе оксида циркония с добавкой иттрия и/или иттербия по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечает требованиям, предъявляемым к материалам медицинского назначения.

Отечественный диоксид циркония был изготовлен фабрично, блоками размером 1.5 см на 0.5см. (рис. 3). Физико-механические свойства материала указаны в таблице (таблица 2).

Рис. 3 Отечественный оксид циркония

Таблица 2. физико-механические свойства отечественного диоксида циркония

Свойства	Отечественный материал
Плотность, г/см^3	5,9
Пористость, %	0,01
Прочность на изгиб, Мпа	650
Трещиностойкость K_{LC}, Мпа м$^{-1}$	10
Коэффциент теплового расширения, $K^{-1}x10^{-6}$	**9,7**

Из фабричного блока диоксид циркония (рис. 4, рис. 5), изготовленному по методу Преттау, было выпилено 8 образцов, подобные отечественным, но с учетом 18% усадки материала. Далее образцы после обработки укладываем в формочку, заполненную циркониевыми шарами, для равномерного распределения температуры во время обжига. (рис. 7., рис. 8, рис. 9)

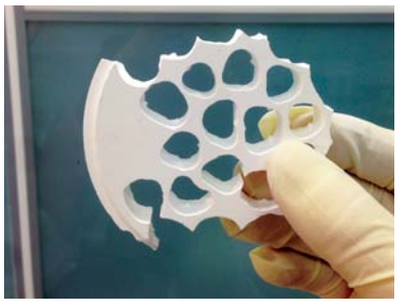


Рис. 5 Фабричный блок диоксида циркония Преттау

Рис. 6 Готовый образец после обработки в сравнении с отечественным

Рис. 7 Форма для образцов

Рис. 8 Печь для синтеризации образцов

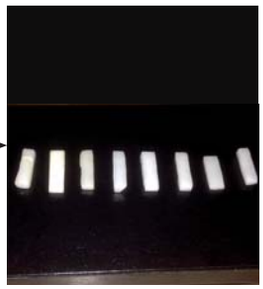


Рис 9 Готовые образцы после обжига

Для проверки адгезионной прочности нами были взяты: материал DCM Hot bond и Panavia F 2.0. Половину изготовленных образцов мы склеивали на композит двойного отверждения Panavia F 20, а вторую половину на адгезив для соединения уже синтеризированных фрагментов диоксида циркония Преттау DCM Hotbond ZIRCON для соединения циркония с цирконием. Спекаемый адгезив DCM Hotbond Zircon техником был нанесен на контактную поверхность отечественных и Преттау 8 образцов, равную 1 см. (рис. 11, 12).

Образцы для соединения на композит двойного отверждения Panavia F 2.0 были подготовлены строго по инструкции, прилагаемой к материалу.

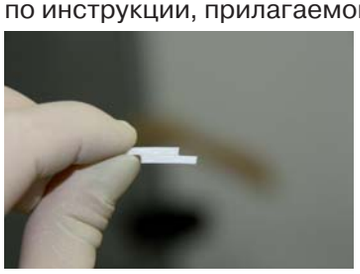


Рис. 11 Оксид циркония Преттау (Hotbond)

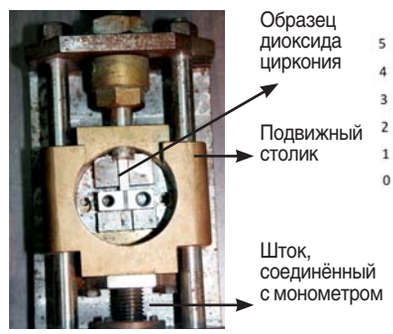
Рис. 12 Образцы отечественного оксида циркония (Hotbond)

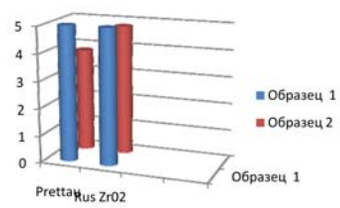
Рис. 14 Нанесение праймера

Рис. 15 ED праймер А и В

Рис. 16 Замешивание паст А и В

Рис. 17 Нанесение материала на поверхность диоксида циркония и склеивание





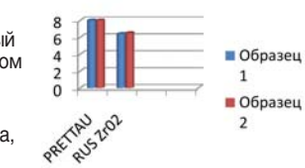


Рис. 10 Исследование полученных образцов производилось методом сдвига, в ИФХиЭ им. Фрумкина А.И., РАН на испытательной машине

Результаты исследования. Адгезионная прочность композита двойного отверждения PANAVIA F 2,0 определявшаяся методом сдвига показала, что у диоксида циркония Преттау, у образца номер 1 составила – 50 Мпа, у образца номер 2 составила – 45 Мпа, у отечественного образца номер 1 – 50 Мпа, у образца номер 2 – 48 Мпа.

Адгезионная прочность образцов диоксида циркония склеенных при помощи адгезива Hotbond Zircon показало более высокие результаты адгезионной прочности, та у отечественного материала: у образца номер 1, она составила 64 мпа, у образца 2 – 63 Мпа. У диоксида циркония Преттау: у образца номер 1 – 78 мпа, у образца номер 2 – 75 Мпа.

Вывод: Результаты сравнительного анализа испытаний адгезионной прочности соединения керамических материалов показали, что адгезионная прочность соединения оксида циркония Преттау с помощью прозрачного спекаемого адгезива DCM Hotbond Zircon выше на 1.3 раза, чем у отечественного. Образцы, склеенные при помощи Panavia F 2,0 показали идентичные результаты у отечественного диоксида циркония и диоксида циркония Преттау и составили 64 мпа.

Список литературы:

1. Ди Francescantonio M 1 , Оливейра MT , Daroz LG , Энрикес GE , Джаннини M , Браз Дент Дж. 2012; 23 (3) :218-22

2. J Mech Behav Biomed Mater. 2013 Jul;23:1-7. doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.03.024. Epub 2013 Apr 10.

3. http://www.dcm-management.de/pdf/ZP4-2011.pdf

4. http://www.dcm-management.de/pdf/QZ%2005-2011.pdf

5. Boudrias P. yttrium tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) infrastructure is a new chapter in the search for metal replacement within J Dent Quebec. 2005; 42:172-176.