

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ СТОМАТОЛОГИИ

М. В. Тимошенко

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебно-методическое пособие



Минск БГМУ 2008

УДК 616.314–089.28–77(075.8)
ББК 56.6 я 73
Т 41

Утверждено Научно-методическим советом университета в качестве
учебно-методического пособия 24.10.2007 г., протокол № 2

Рецензенты: канд. мед. наук, доц. Н. А. Мышковец; д-р мед. наук,
проф. И. И. Гунько

Тимошенко, М. В.

Т 41 Керамические материалы : учебно-метод. пособие / М. В. Тимошенко.–
Минск : БГМУ, 2008.– 27 с.

ISBN 978-985-462-838-7.

Освещены вопросы стоматологического материаловедения по разделу «Современные керамические материалы» с характеристикой химизма и технологии применения.

Предназначено для студентов стоматологического факультета, клинических ординаторов, аспирантов.

УДК 616.314–089.28–77(075.8)
ББК 56.6 я 73

ISBN 978-985-462-838-7

© Оформление. Белорусский государственный
медицинский университет, 2008

Керамические материалы — группа конструкционных материалов, применяемых в стоматологии для изготовления искусственных зубов, облицовки металлических каркасов, изготовления цельнокерамических протезов.

Разнообразие областей применения стоматологической керамики объясняет широкий спектр требований, предъявляемых к современным керамическим материалам.

1. Стоматологический фарфор

Керамический материал, называемый фарфором, занимает особое место в стоматологии, т. к., несмотря на развитие композитов и стеклоиономерных материалов, применение именно фарфора для восстановления зубов дает наилучший эстетический результат. Его цвет, светопроницаемость и естественность невозможно сравнить ни с каким другим материалом.

Первые стоматологические фарфоры представляли собой смеси каолина, полевого шпата и кварца и коренным образом отличались по составу от земляной керамики, каменной керамики и бытового фарфора. Только в 1838 г. Elias Wildman изготовил стоматологический фарфор, по прозрачности и расцветке отдаленно напоминавший натуральные зубы.

Фарфор традиционно применяли для изготовления искусственных зубов для частичных и полных съемных протезов. Начиная с 50-х гг. прошлого века, применение стоматологического фарфора расширилось, из него стали изготавливать виниры, вкладки/накладки, коронки и небольшие мостовидные протезы для передней группы зубов. Фарфоровые зубы в сочетании с акриловым базисом зубного протеза широко используются и в настоящее время.

Фарфор был первым материалом, из которого изготовили жакетную коронку. За последние годы на рынке появилось множество новых материалов, которые относят к фарфору. В действительности, по сравнению с ранними видами фарфора они представляют собой самые разнообразные керамические материалы.

Примечание. В настоящее время более правильно использовать общий термин «стоматологическая керамика», тогда как стоматологический фарфор является всего лишь одной из групп материалов этого класса.

1.1. Компоненты стоматологического фарфора

Основой для разработки состава стоматологического фарфора стали модификации компонентов, составляющих бытовой фарфор: белой глины (каолина), кварца и полевого шпата.

Каолин является водным алюмосиликатом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и действует как связующее вещество, позволяя моделировать необожженный фарфор. Каолин непрозрачен, даже если он присутствует в небольших количествах, поэтому у первых стоматологических фарфоров отсутствовала необходимая прозрачность.

Для повышения эстетических свойств каолин был исключен из состава стоматологического фарфора, который сегодня представляет полевошпатное стекло с включениями кристаллического кварца.

Полевые шпаты представляют собой смеси алюмосиликата калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и алюмосиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), также называемого *альбитом*. Это природные минералы, поэтому соотношение между содержащимся в них поташом (K_2O) и содой (Na_2O) может заметно колебаться, что оказывает влияние на свойства полевого шпата — сода снижает температуру плавления полевого шпата, а поташ повышает вязкость расплава.

Кварц является оксидом кремния и представляет собой «каркас» керамического материала, обеспечивая его прочность.

Создание керамической композиции начинается с того, что смесь, состоящую преимущественно из полевого шпата и кварца, подвергают первичному обжигу — *фриттованию*, результатом которого является продукт под названием *фритта*. В ходе этого процесса кварц остается неизменным и действует как упрочняющий компонент состава. Он присутствует в виде тонкокристаллической дисперсии в стеклофазе, образующейся в результате расплавления полевого шпата.

В результате быстрого охлаждения фритты внутри расплавленного стекла образуются высокие напряжения, которые приводят к обширному растрескиванию массы. Полученный таким образом материал легко поддается измельчению, которое проводят для получения тонкого порошка, используемого зубными техниками для приготовления керамической массы.

В состав стоматологических фарфоров вводят и ряд других добавок, выполняющих роль красителей: оксид железа служит коричневым пигментом, медь — зеленым, титан — желтовато-коричневым, кобальт окрашивает керамику в голубой цвет. Органические компоненты стоматологического фарфора (сахара, крахмал) выполняют роль пластификаторов, облегчающих работу с порошками.

1.2. Технология изготовления фарфоровых коронок

Фарфоровые жакет-коронки являются историческим прототипом современных цельно- и металлокерамических несъемных протезов. Изготовление фарфоровых жакет-коронок состояло из трех лабораторных этапов:

- моделирование коронки на платиновой фольге с уплотнением керамической массы;
- обжиг;
- глазурование.

При *моделировании* фарфоровых жакет-коронок порошок фарфора смешивали с водой до получения однородной пасты. Пасту наносили на штампик, покрытый тонким слоем платиновой фольги, что позволяло снять коронку со штампа и перенести ее для обжига.

Для изготовления коронки использовали несколько видов фарфоровой массы, что позволяло передать эстетические особенности зуба. Обычно применяли три основных типа фарфоровых порошков: опакный (грунтовый) фарфор, позволяющий замаскировать неэстетичный цвет расположенной под ним структуры (металлической культевой вкладки), дентиновый фарфор и, наконец, эмалевый.

Каждая порция фарфоровой массы наносилась специальной кисточкой и тщательно конденсировалась для удаления как можно большего количества влаги, благодаря чему частицы порошка распределялись в массе более компактно. Это позволяло повысить плотность упаковки частиц в сыром изделии. Кроме того, избыточное содержание воды в сыром изделии приводило к массивному выходу пара при нагревании в печи и, как следствие, нарушению целостности изделия.

После просушивания у входа в печь приступали к обжигу. Для этого фарфоровый протез помещали в печь, где происходило выгорание связующего вещества и некоторое уплотнение материала.

В печи фарфор начинает плавиться, однако непрерывная структура образовывается только в точках контакта между частицами порошка. Материал всё еще остается пористым, и его называют *низкотемпературным бисквитом*. По мере удлинения выдержки при высокой температуре, происходит дальнейшее плавление полевого шпата, и расплав начинает проникать между частицами, соединять их друг с другом и заполнять находящиеся между ними пустоты. На этом этапе фарфор максимально уплотняется (–20 %), а спеченный материал фактически не содержит пор. Следовательно, причиной высокой усадки при обжиге фарфора является плавление частиц во время спекания, благодаря чему они вступают в более тесный контакт. Размеры и форма частиц оказывают существенное влияние на технологические параметры фарфоровой массы, и от них зависит величина усадки при обжиге.

Стоматологический фарфор классифицируют на тугоплавкий (1300–1370 °С), среднеплавкий (1090–1260 °С), низкоплавкий (870–1065 °С) (R. Phillips, 1991). Тугоплавкий фарфор применяют для изготовления искусственных зубов в фабричных условиях, средне- и низкоплавкий используют для изготовления фарфоровых и металлокерамических протезов, приготавливают *ex tempore* и спекают в зуботехнической лаборатории.

Некоторая шероховатость, небольшие поры и пустоты всегда присутствуют на поверхности фарфора. Это делает материал доступным для проникновения бактерий и ротовой жидкости, и поверхность фарфоровой коронки может стать местом образования зубного налета. Для того чтобы этого избежать, поверхность керамического изделия *глазуруют*, создавая гладкий, блестящий и непроницаемый наружный слой. Существует два способа создания этого слоя:

1. Поверхность коронки покрывают стеклами, называемыми глазурями, которые плавятся при низких температурах. Для того чтобы глазурь растеклась по поверхности коронки и образовала непроницаемый слой, достаточно провести непродолжительный обжиг при относительно низкой температуре.

2. Глазуровочный обжиг с точным поддержанием режима проводят без использования глазури. В ходе этого процесса, именуемого самоглазурованием, происходит плавление поверхностного слоя керамики и его превращение в непроницаемую глазурь.

1.3. Свойства стоматологического фарфора

Хотя стоматологический фарфор (полевошпатное стекло), применявшийся для изготовления фарфоровых жакет-коронки, обладал достаточно высокой прочностью при сжатии (350–550 МПа), прочность при растяжении являлась очень низкой (20–60 МПа). Это типичное свойство хрупких твердых веществ.

Материал, состоящий в основном из стекла, отличается отсутствием области вязкого разрушения (повышенной хрупкостью). Максимальная деформация, которую способно выдержать стекло без разрушения, составляет менее 0,1 %. Стекла чрезвычайно чувствительны к появлению в них *поверхностных микротрещин*. Это обстоятельство не позволяло изготавливать из полевошпатного фарфора протезы большой протяженности и протезы жевательной группы зубов, что препятствовало широкому использованию стоматологического фарфора. Воздействие на фарфоровую коронку чрезмерной окклюзионной нагрузки приводит к тому, что *на внутренней поверхности* образуется большое количество микротрещин, приводящих к разрушению коронки. Существует два решения проблемы низкой прочности и хрупкости стоматологического фарфора. Первое —

обеспечить стоматологический фарфор опорой из более прочной подлежащей структуры, которой может быть как металлический каркас, так и ткани опорного зуба, при применении адгезивной (клеевой) фиксации протеза к зубу. Второе решение — разработать керамику, обладающую более высокой прочностью и меньшей хрупкостью. Оба направления находят применение при разработке современных керамических материалов.

Результатом таких разработок стал широкий спектр керамических материалов, пригодных для разных технологических процессов и предназначенных для изготовления различных видов протезов.

Среди современных керамических материалов в зависимости от способа повышения прочности можно выделить три большие группы:

- керамика с упрочненным каркасом;
- керамика для фиксации полимерными адгезивами;
- металлокерамика.

2. Керамика с упрочненным каркасом

2.1. Керамика, упрочненная оксидом алюминия (Al_2O_3)

В начале 60-х гг. McLean и Hughes предложили упрочнение опакowego (грунтового) слоя коронок оксидом алюминия. Материал представлял собой полевошпатное стекло с добавкой 40–50%-ного оксида алюминия. Частицы оксида алюминия обладают намного большей прочностью, чем стекло, они более эффективно предупреждают развитие трещин, чем кварц и, по существу, представляют собой препятствия для распространения трещины. В то время как прочность при изгибе полевошпатных фарфоров составляет не более 60 МПа, добавка оксида алюминия позволяет повысить этот показатель до 100–150 МПа. Однако наравне с повышением прочности алюмооксидная керамика обладает рядом существенных недостатков. В частности, добавка оксида алюминия приводит к появлению блеклой окраски и непрозрачности, что не позволяет применять его для эмалевых слоев коронки. Кроме того, в состав полевошпатного стекла можно вводить не более 50–60 % (по объему) оксида алюминия из-за ограничений, связанных с проведением фриттования. В результате алюмооксидную керамику из-за недостаточной прочности можно использовать лишь для изготовления искусственных коронок на фронтальную группу зубов.

2.2. Стеклонасыщенная высокопрочная керамика для изготовления цельнокерамических каркасов

Альтернативным подходом стало изобретение новой системы, названной In-Ceram (Vita). Керамический каркас моделируют на огнеупорной модели из тонкого шликера, содержащего порошок оксида алюминия Al_2O_3 (до 85 %). Этот процесс называется *шликерным литьем*. После сушки штампика, его обжигают в течение 10 ч при температуре 1120 °С. Температура плавления оксида алюминия, необходимая для полного уплотнения порошка за счет жидкофазового спекания, очень высока, поэтому происходит только твердофазовое спекание материала. Следовательно, полученный подобным образом керамический каркас образован частицами оксида алюминия, спекшимися в точках контакта, поэтому он обладает пористой структурой. Прочность пористого каркаса невысока (6–10 МПа). Затем пористый каркас насыщают лантановым стеклом, которое плавят при температуре 1100 °С в течение 4–6 ч. Лантановое стекло обладает очень низкой вязкостью расплава, который способен проникать в поры, благодаря чему получается плотный керамический материал.

Каркасная керамика данного типа, как было сказано, обладает очень высокой прочностью при изгибе (400–500 МПа), что позволяет применять ее для изготовления коронок передних и жевательных зубов. Однако как насыщенная оксидом алюминия, так и лантановая керамика имеют ряд эстетических недостатков. В связи с этим оба указанных выше керамических материала являются каркасными, т. е. из них выполняют все слои цельнокерамической коронки кроме эмалевых.

Для создания функциональной и эстетически привлекательной формы коронки каркас облицовывают обычной стоматологической полевошпатовой керамикой.

При дальнейшей разработке материалов для изготовления цельнокерамических каркасов оксид алюминия заменили магнезиальной шпинелью ($MgAl_2O_4$), а также диоксидом циркония (ZrO). Материал на основе магнезиальной шпинели In-Ceram Spinel позволял получить более высокое эстетическое качество по сравнению с алюмооксидным In-Ceram-Alumina, однако отличался несколько более низкой прочностью при изгибе (~350 МПа), поэтому этот материал рекомендуется использовать для изготовления вкладок. In-Ceram Zirconia получен на основе керамики In-Ceram Alumina, в состав которой введен диоксид циркония (массовая доля 33 %). In-Ceram Zirconia отличается повышенной прочностью и позволяет изготавливать керамические каркасы с прочностью до 700 МПа (рис. 1).

Альтернативой технологии шликерного литья является изготовление цельнокерамических реставраций с применением технологии CAD-CAM (компьютерное моделирование/компьютерное управление процессом изготовления). Эта технология используется как в системе CEREC (Siemens), так и

в системе Celay (Vident). Блоки из керамики In-Ceram Spinel/Alumina/Zirconia (рис. 1), подлежащие механической обработке для получения готовых реставраций, изготавливают на заводе путем сухого прессования, что позволяет получить более плотный и более однородный материал с открытой пористостью, благодаря чему повышается прочность керамики при изгибе после ее насыщения лантановым стеклом.

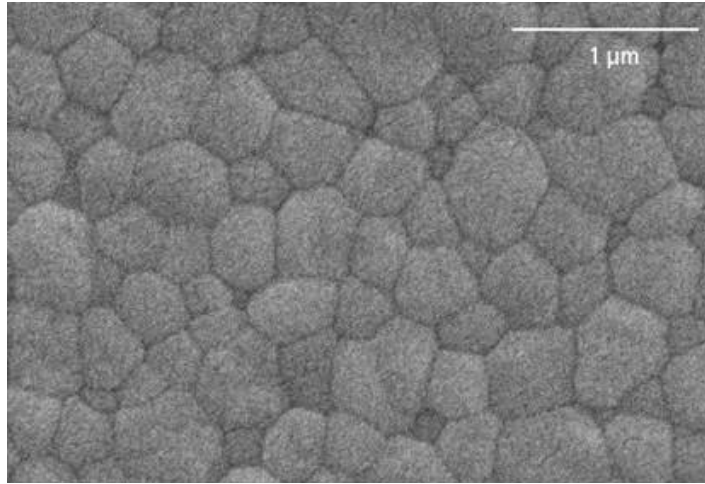


Рис. 1. Микроструктура керамических блоков In-Ceram Spinel/Alumina/Zirconia (фотография любезно предоставлена компанией Ivoclar-Vivadent, Shaan, Лихтенштейн)

Компьютерное моделирование и управление процессами изготовления керамических протезов (CAD-CAM технологии) являются одним из наиболее динамично развивающихся направлений стоматологии. Системы могут быть использованы как в клинике, так и в лаборатории и позволяют изготовить как цельнокерамическую вкладку, винир, одиночную коронку, так и мостовидный протез из 3–4 единиц. Кроме того, CAD-CAM системы для лаборатории позволяют изготовить керамический каркас, который в дальнейшем может быть покрыт керамической массой путем послойного нанесения и спекания последней (рис. 2)



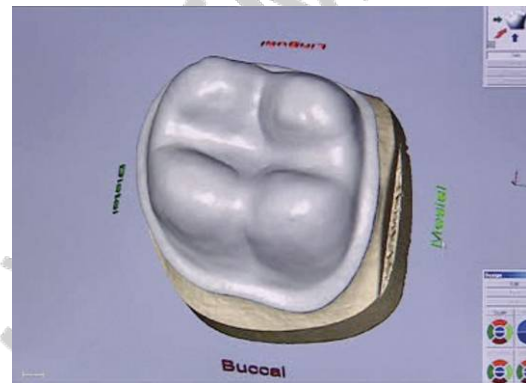
Рис. 2. Система компьютерного моделирования и фрезерования

Этапы изготовления включают:

- 1) препарирование твердых тканей зуба;
- 2) получение оптического оттиска при помощи интраоральной видеокамеры в полости рта или с рабочей модели (рис. 3, а);
- 3) компьютерная обработка полученного изображения при помощи программного обеспечения CAD-CAM системы (рис. 3, б);
- 4) фрезерование протеза (каркаса) из заготовки (рис. 3, в);
- 5) припасовка, окончательная обработка и фиксация протеза (покрытие каркаса полевошпатной керамикой и спекание).



а



б



в

Рис. 3. Этапы работы CAD/CAM системы

2.3. Керамические каркасы из чистого оксида алюминия

На стоматологическом рынке такие каркасы из чистого оксида алюминия представляют Procera AllCeram (Nobel Biocare AB, Gotenburg, Швеция) и Techceram system (Techceram Ltd, Shipley, Великобритания). Керамические каркасы изготавливают по особой технологии, которая заключается в спекании чистого оксида алюминия со степенью очистки 99,9 % при

температурах 1600–1700 °С, что позволяет получить материал без пористости (Procera AllCeram). В системе Techceram применен иной подход: методом горячего плазменного напыления из плазменной пушки на штампики осаждается оксид алюминия. Плотность керамических каркасов составляет 80–90 %. Для достижения более высокой прочности и прозрачности, каркасы, полученные методом напыления в горячей плазме, подлежат дальнейшему спеканию при температуре 1170 °С. Далее на керамические каркасы наносят эстетическое покрытие, представляющее собой полевошпатные стекла, совместимые с плотно спеченным оксидом алюминия.

Потенциальными преимуществами такой керамики для каркасов являются более высокая прочность и лучшая светопрозрачность (полупрозрачность), чем у стеклонасыщенных каркасных материалов.

Цельнокерамические несъемные протезы (вкладки, коронки, мостовидные протезы), изготовленные из стоматологической керамики с упрочненным каркасом, фиксируются на опорных зубах при помощи цемента и не поддаются протравливанию кислотой для создания микромеханической связи с их поверхностью, делая, таким образом, невозможным применение метода адгезионной фиксации керамики.

3. Керамика для адгезионной (клеевой) фиксации

3.1. Керамика для адгезионной фиксации, упрочненная кристаллами лейцита

«Стеклокерамика» представляет разные группы керамики, предназначенные для адгезионной фиксации полимерами и имеющие общее определенное строение.

Сочетание возможности адгезионной фиксации конструкции к эмали, дентину и улучшенных прочностных свойств керамических материалов позволило изготавливать реставрации, отличающиеся высокой механической прочностью. Фактически, адгезионная связь позволяет избавиться от микротрещин на внутренней поверхности реставрации и, тем самым, снижает возможность разрушения конструкции. Изобретение адгезионной технологии позволило расширить показания к применению керамики для изготовления коронок, виниров и вкладок.

Химизм процесса. Протезы из керамических материалов, рассмотренных выше, представляют собой первый (каркасный) слой, полученный путем твердофазного спекания фритты, с последующим послойным нанесением полевошпатного или лантанового стекла с имитацией твердых тканей зуба.

Создание стеклокерамической реставрации происходит, пока стеклянная масса находится в расплавленном состоянии, однако в результате ее охлаждения образуется метастабильное стекло. Далее следует дополнитель-

ная тепловая обработка метастабильного стекла, в результате которой происходит кристаллизация стекла за счет образования центров (зародышей) кристаллизации и последующего увеличения размеров кристаллов, находящихся внутри материала. Процесс превращения стекла в частично закристаллизованное стекло называется *ситаллизацией*. Таким образом, стекло-керамика представляет собой многофазное твердое вещество, содержащее остатки стеклофазы, в которой распределена тонкодисперсная кристаллическая фаза. Управление процессом кристаллизации стекла позволяет получить тончайшие кристаллы, которые равномерно распределены по всей стеклянной матрице. Число кристаллов, скорость их роста и, следовательно, их размеры можно регулировать путем изменения температуры тепловой обработки материала и времени выдержки при заданной температуре.

Существует два важных направления образования кристаллической фазы: образование центров кристаллизации и рост кристаллов. Скорости обоих процессов достигают своих максимальных значений при разных температурах. Следовательно, процесс ситаллизации представляет собой двухэтапную тепловую обработку: первый этап проводят при температуре, способствующей образованию максимального числа центров кристаллизации, после определенной выдержки материала, его температуру повышают для обеспечения роста кристаллов. Выдержку при повышенной температуре проводят до тех пор, пока не сформируются кристаллы оптимального размера.

Для того чтобы получить гарантированно высокую прочность стекло-керамического материала, необходимо, чтобы число кристаллов было как можно большим, и чтобы все они были равномерно распределены внутри стеклофазы. Содержание кристаллической фазы в процессе ситаллизации постепенно растет, и, в конечном итоге, она может занимать от 50 до 100 % объема материала. Механические свойства стеклокерамики зависят от размера кристаллов, их доли в стеклофазе, а также от разницы между величиной модулей упругости и коэффициентов термического расширения стеклофазы и кристаллической фазы. Одной из особенностей стекло-керамики является то, что размеры кристаллов и количество кристаллической фазы в материале можно точно регулировать в ходе проведения ситаллизации, что позволяет влиять на физические свойства материала.

Главное отличие стеклокерамики от материалов для облицовки металлокерамических протезов (полевошпатного и лантанового стекла) состоит в том, что составы и микроструктура первой были изменены путем оптимального распределения кристаллов лейцита (KAlSi_2O_6) в стеклофазе (с целью повышения прочности) (рис. 4).

Оптимальное распределение кристаллов лейцита достигается путем тщательного подбора состава материала и точного регулирования параметров процесса ситаллизации.

В то время как прочность при изгибе полевошпатной керамики для облицовки металлокерамических протезов составляет от 30 до 40 МПа, прочность керамики, упрочненной лейцитом, приближается к 120 МПа.

Технология процесса. Цельнокерамические реставрации из керамики, упрочненной лейцитом, можно изготовить либо спеканием, либо методом горячего прессования.

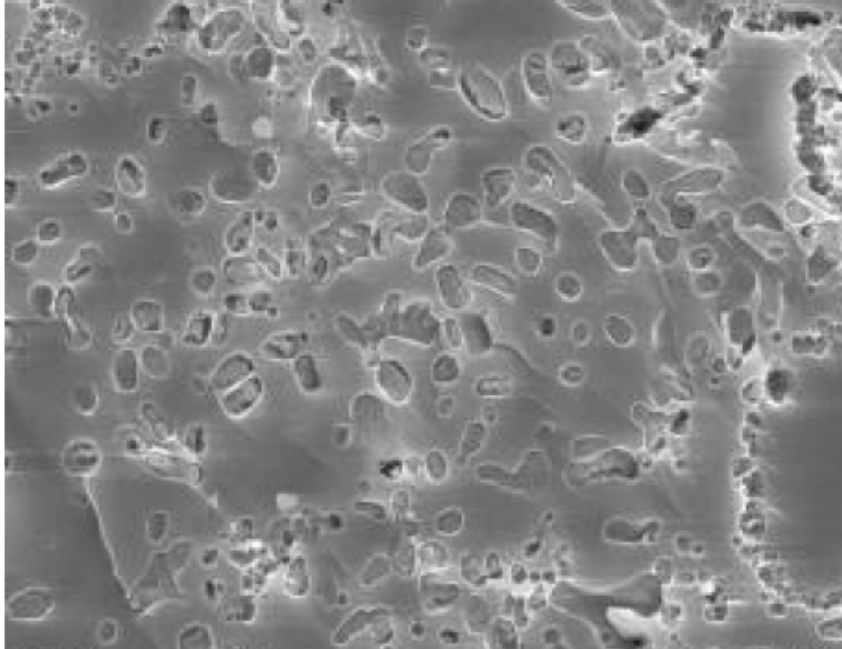


Рис. 4. Микроструктура керамики на основе лейцита (фотография любезно предоставлена компанией Ivoclar-Vivadent, Shaan, Лихтенштейн)

3.1.1. Метод спекания керамики (Fortess, Otec-HSP)

Керамическую массу наносят непосредственно на огнеупорный штампик (в отличие от метода покрытия гипсового штампика платиновой фольгой для изготовления фарфоровых жакет-коронок). Массу высушивают и обжигают в вакуумной печи для обжига фарфора. На первый слой керамики наносят несколько слоев керамической массы для воспроизведения особенностей натуральных зубов.

3.1.2. Горячее прессование керамики (Empress, Ivoclar-Vivadent, Shaan, Лихтенштейн)

Метод спекания имеет недостаток — неточное прилегание краев керамики, что связано с высокой усадкой керамической массы в процессе обжига. По этой причине были сделаны попытки использовать процесс литья стеклокерамики для изготовления коронок, виниров и вкладок. Одним из таких методов является горячее прессование, частично основанное на применении техники литья по выплавляемой модели. Как и при литье металлических каркасов, сначала создают восковую модель реставрации, а затем ее заливают огнеупорным формовочным материалом. Воск выжигают, и в полученной форме остается место для заполнения стеклокерамикой, упрочненной лейцитом.

Затем, в специально разработанной для этого прессовочной печи, пространство в форме заполняют стеклокерамикой, полученной разогревом керамической таблетки до состояния вязкого расплава при температуре 1180 °С (рис. 5).

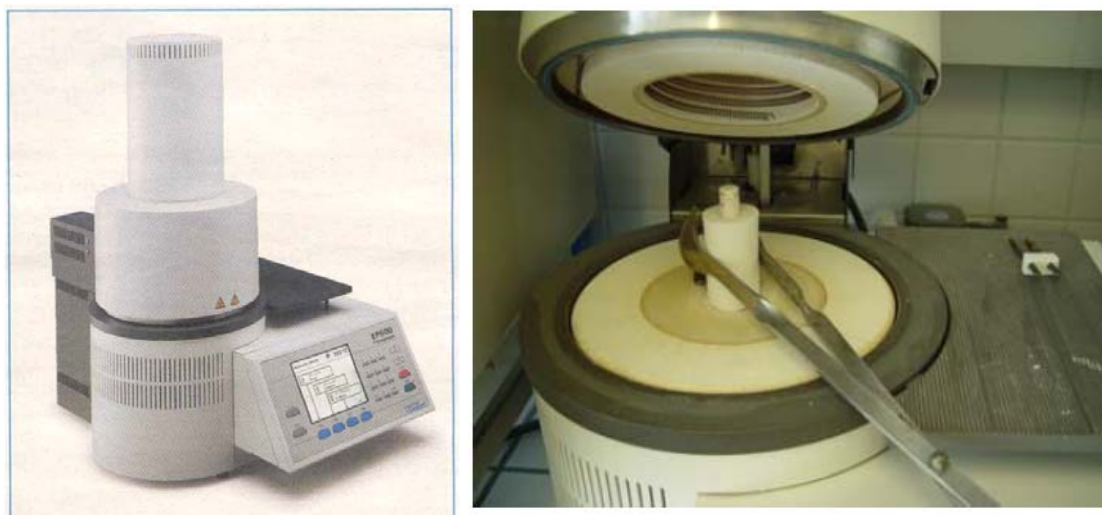


Рис. 5. Печь для литьевого прессования керамических материалов

Потенциальным преимуществом горячего прессования является улучшение краевого прилегания реставраций по сравнению с реставрациями, полученными методом спекания (рис. 6).

Рис.

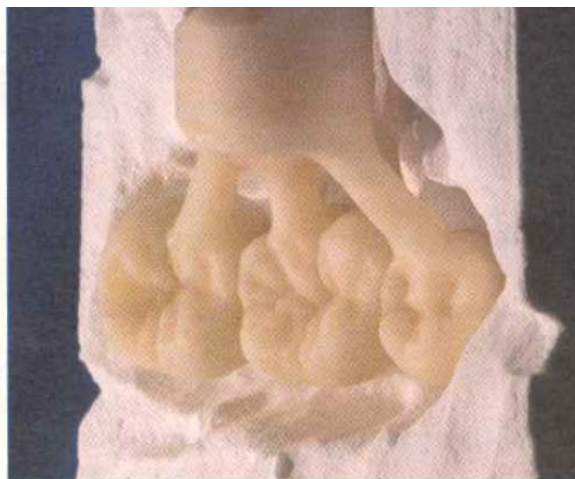


Рис. 6. Вид отлитой керамической конструкции в опоке

Керамические материалы этого типа позволяют получить превосходный эстетический результат, однако механическая прочность стеклокерамических материалов этого класса недостаточна для изготовления из них цельнокерамических мостовидных протезов.

3.2. Стеклокерамика на основе дисиликата лития и апатита

Для того чтобы расширить показания к применению цельнокерамических реставраций, фиксируемых полимерными адгезивами, и иметь возможность использовать стеклокерамику для изготовления мостовидных протезов, был разработан новый материал в системе $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ (Empress, Ivoclar-Vivadent, Shaan, Лихтенштейн).

Образующаяся кристаллическая фаза представляет собой дисиликат лития ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и занимает до 70 % объема материала. Дисиликат лития отличается необычной микроструктурой, состоящей из множества произвольно ориентированных сцепленных друг с другом мельчайших игольчатых кристаллов плоской формы (рис. 7).

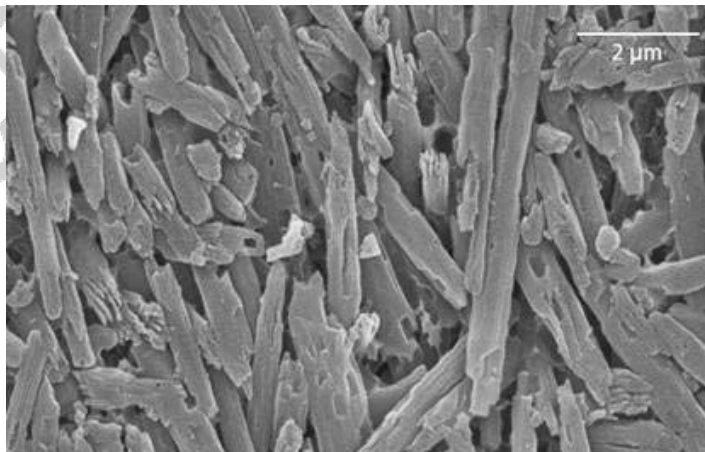


Рис. 7. Микроструктура керамики на основе дисиликата лития (фотография любезно предоставлена компанией Ivoclar-Vivadent, Shaan, Лихтенштейн)

Такая форма является идеальной с точки зрения прочности, поскольку присутствие в структуре материала мелких игольчатых кристаллов приводит к отклонению направления, разветвлению или прекращению роста возникающих микротрещин. Это приводит к существенному повышению прочности материала при изгибе.

Кроме того, в структуре стеклокерамики присутствует вторая, значительно бóльшая по объему, кристаллическая фаза, состоящая из ортофосфата лития (Li_3PO_4).

Описываемая здесь стеклокерамика значительно превосходит по механической прочности обычную стеклокерамику на основе лейцита. Прочность при изгибе стеклокерамики на основе дисиликата лития находится в диапазоне от 350 до 450 МПа, а ее упругость почти в три раза превышает аналогичный показатель лейцитовый стеклокерамики.

Повышенная прочность стеклокерамики на основе дисиликата лития позволяет изготавливать из этого материала не только одиночные коронки для передних и жевательных зубов, но и цельнокерамические мостовидные протезы.

Для изготовления реставраций из стеклокерамики на основе дисиликата лития также применяется технология горячего прессования, однако процесс проводят при температуре 900 °С, которая является более низкой, чем в случае использования стеклокерамики на основе лейцита.

3.3. Стеклокерамика на основе слюды с добавкой фторидов (Dicor)

Стеклокерамические материалы на основе слюды усовершенствованы добавкой фторидов некоторых металлов для придания флюоресцентных свойств, аналогичных наблюдаемым у натуральных зубов. Для материалов этого состава ситаллизация приводит к образованию центров кристаллизации и росту тетрасиликатных кристаллов слюды внутри стеклянной матрицы (рис. 8).

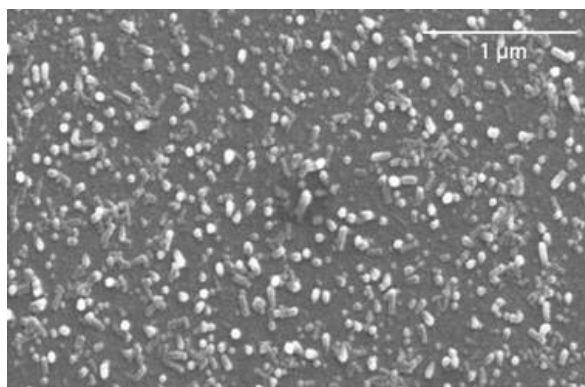


Рис. 8. Микроструктура керамики на основе слюды с добавкой фторидов

Как и в стеклокерамике на основе дисиликата лития, кристаллы слюды обладают игольчатой формой и блокируют развитие трещин внутри материала. Механические испытания показали, что прочность этого материала при изгибе составляет от 120 до 150 МПа, что в сочетании с адгезией к твердым тканям зуба достаточно для изготовления восстановительных коронок для всех групп зубов, но недостаточным для изготовления цельнокерамических мостовидных протезов.

Обобщая вышесказанное, приводим сравнительную характеристику перечисленных материалов (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная характеристика керамических материалов

Материалы	Прочность на изгиб, МПа	Эстетические свойства	Показания к применению			Технологический процесс
			вкладки, одиноч. коронки	МП фронт. зубов	МП жеват. зубов	
Полевошпатная керамика	30–40	++	+	+	+	Послойное спекание на каркасе (в качестве эмалевых слоев)
Керамика, упрочненная оксидом алюминия, оксидом циркония, магнезиальной шпинелью	100–150	+	Каркасы протезов			Шликерное литье, CAD/CAM технологии
Лейцитовая керамика	120	+++	+	+	–	Спекание, горячее прессование
Керамика на основе дисиликата лития и апатита	350–450	+++	+	+	+	Горячее прессование, послойное спекание
Керамика на основе фторидов	120–150	++++	+	–	–	Послойное спекание

Рассмотренные выше цельнокерамические реставрации, являясь высоко эстетичными протезами, обладают главным недостатком — высокой вероятностью образования множественных микротрещин на внутренней поверхности, что является основной причиной слабости материала, и избавление от них позволяет значительно улучшить качество коронок. В

связи с этим наиболее массовым способом восстановления дефектов твердых тканей зубов и зубных рядов является изготовление металлокерамических протезов, сочетающих в себе два вида конструкционных материалов: металл каркаса и керамическую облицовку.

4. Металлокерамика

История применения стоматологического фарфора и керамики насчитывает не один век, однако до 1956 г. разрабатывались и совершенствовались только цельнокерамические протезы. Только позднее был разработан способ соединения керамического материала и золотого сплава. К 1970 г. были разработаны металлокерамические конструкции на основе неблагородных сплавов.

С этого времени подавляющее большинство изготавливаемых в мире несъемных эстетических протезов твердых тканей зубов и зубных рядов являются комбинированными, сочетающими металлический каркас и керамическую облицовку. Подобный синтез обеспечил настолько высокие характеристики прочности металлокерамических протезов, что позволил снять ограничения по протяженности протеза, не теряя при этом эстетических свойств. Таким образом, в арсенале современного стоматолога изготовление металлокерамического протеза является одним из главных способов лечения дефектов твердых тканей зубов и зубных рядов.

Металлокерамические коронки представляют собой литой металлический каркас, на который нанесено в процессе обжига керамическое покрытие. Прочность таких протезов возрастает в три раза по сравнению с цельнокерамическими, поскольку металл является барьером для распространения микротрещин в толще керамического покрытия.

Долговечность металлокерамической реставрации обеспечивается двумя аспектами. Во-первых, дизайном протеза, который позволит обеспечить равномерное распределение окклюзионной нагрузки, избегая чрезмерной концентрации жевательного давления. Во-вторых, прочностью связи между разными по химической природе материалами: керамикой и металлом. Прочность этой связи, в свою очередь, обеспечивается тремя механизмами:

- 1) механической ретенцией;
- 2) химической связью между оксидами металлов и керамическими материалами;
- 3) действием напряжений сжатия.

4.1. МЕХАНИЗМЫ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ МЕЖДУ КЕРАМИКОЙ И МЕТАЛЛОМ

4.1.1. Механическая ретенция

Механическая ретенция возникает, когда керамический расплав затекает в микроскопические поднутрения на поверхности металла. Шероховатость поверхности металла повышают путем пескоструйной обработки или шлифованием. Благодаря этим процедурам увеличивается количество участков механического сцепления керамики и металла. Дополнительным преимуществом проведения этих двух процедур является создание очень чистой поверхности, способствующей смачиванию металла керамикой. Однако сам процесс шлифования может стать причиной загрязнения поверхности металла, т. к. на ней остаются следы таких веществ, как масла, воска, частиц наружного слоя шлифовального камня или газов, попавших в микропоры. Присутствие захваченного воздуха и посторонних примесей, разлагающихся при нагревании, ведет к появлению пузырьков газа на поверхности раздела между металлом и керамикой, что вызывает серьезное снижение прочности их связи, а также ухудшение эстетики зубного протеза.

4.1.2. Химическая связь

Исследования прочности указанного соединения показали, что максимальная сила сцепления наблюдается у металлов, которые в процессе дегазации легко образуют оксидную пленку на поверхности. Низкая прочность соединения наблюдается у плохо окисляемых, то есть у благородных металлов. Таким образом, химическое соединение керамического материала и металла обеспечивается благодаря наличию на поверхности металла оксидной пленки, поскольку при последующем обжиге керамики оксиды металлов способны диффундировать в керамическую массу, создавая, таким образом, химическую связь между металлом каркаса и облицовочным материалом. Оксидная пленка возникает на поверхности металла в процессе литья, однако дальнейшая обработка каркаса приводит к ее истончению, загрязнению и частичному разрушению. Поэтому перед нанесением керамической массы на металлический каркас требуется восстановление оксидной пленки.

Сплавы неблагородных металлов образуют оксидную пленку в процессе дегазации, когда металлический каркас после его обработки помещается в печь для обжига керамики и прогревается там, чтобы обеспечить выгорание всех органических примесей и снизить образование пузырьков газа, которые в дальнейшем могут остаться на поверхности раздела.

Оксидная пленка на поверхности сплава благородного металла может быть получена путем его нагревания до температуры, близкой к температуре обжига керамики. При нагревании сплава входящие в его состав металлические элементы (олово, индий, цинк или галлий) мигрируют к поверхности и образуют поверхностную оксидную пленку. Кроме того, для

достижения необходимой оксидации поверхности протравливают поверхности золотых сплавов 50%-ной плавиковой кислотой (водным раствором фтористоводородной кислоты) или 30%-ной соляной.

4.1.3. Термические напряжения

В процессе неоднократных обжигов и послойных нанесений керамического покрытия металлокерамической коронки металлический каркас постоянно подвергается термическому расширению и сжатию. При этом коэффициент термического расширения (КТР) большинства керамических материалов намного ниже, чем у металлов. Керамические материалы, используемые для изготовления металлокерамических реставраций, утрачивают термопластическую текучесть после охлаждения ниже своей температуры стеклования, находящейся в пределах от 600 до 700 °С, металл при таких температурных значениях еще находится в состоянии термического расширения. При охлаждении металл сжимается быстрее, чем керамика, т. к. его коэффициент термического расширения выше. Это приводит к тому, что керамика остается в состоянии сжатия. Несмотря на то, что нахождение хрупкого материала под действием напряжений сжатия является потенциально выгодным состоянием, очень важно, чтобы расхождение между коэффициентами расширения было небольшим. Если это расхождение окажется слишком высоким, то внутренние напряжения, возникающие при охлаждении зубного протеза, могут привести к разрушению керамического покрытия, причем самым вероятным местом разрушения станет поверхность раздела между металлом и керамикой. С момента утраты керамикой термопластической текучести, любое расхождение в коэффициентах термического расширения покрытия и металла приведет к образованию напряжений в керамике, поскольку она будет стремиться к большему или меньшему сжатию, чем металл в зависимости от того, каким будет характер термической несогласованности между ними. Лучшим сочетанием металла и керамики является то, при котором коэффициент термического расширения керамики будет только немного меньшим, чем КТР сплава, а керамическая масса окажется в состоянии небольшого сжатия при охлаждении конструкции до комнатной температуры.

4.2. СОСТАВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРОТЕЗОВ

Как было сказано выше, композиционные отклонения в составе керамических масс весьма разнообразны, в связи с этим физико-механические свойства керамических масс, в том числе и коэффициент термического расширения, напрямую зависят от состава массы (табл. 2). Для облицовки металлических каркасов из керамических материалов, перечисленных ранее, применя-

ют полевошпатную керамику, в которой повышают содержание щелочей, вводя как соду (Na_2O), так и поташ (K_2O). Это позволяет уменьшить термическую несогласованность между металлом и облицовкой.

Таблица 2

Состав керамических масс для различных видов протезов (Р. Ван-Нурт)

Состав	Стеклокерамика	Металлокерамика	
		опаковый слой	дентинный слой
SiO_2 , %	66,5	66,4	59,2
Al_2O_3 , %	13,5	14,5	18,5
Na_2O , %	4,2	6,2	4,8
K_2O , %	7,1	10,2	11,8
Температура обжига, °С	960	940	900

Существенное влияние на создание заданного КТР керамической массы оказывает то, что добавление некоторых оксидов приводит к образованию кристаллической фазы в стеклянной матрице. Кристаллическая фаза называется кубическим лейцитом (лейцит с кубической кристаллической решеткой) и обладает высоким коэффициентом термического расширения. Количество кристаллизующегося лейцита можно точно регулировать путем изменения параметров обжига и охлаждения материала для получения керамики с заданным коэффициентом расширения, который будет приближаться к КТР используемого сплава, при этом доля кристаллического лейцита может составлять до 30–40 % по объему материала.

Для насыщения керамического материала кристаллами лейцита производители выдерживают фритту при повышенной температуре в течение определенного времени. Таким образом, этот процесс аналогичен процессу ситаллизации, однако в данном случае основное внимание уделяется не получению материала с максимально возможной прочностью, а обеспечению термической согласованности между металлом и керамикой. Фактически прочность при изгибе керамики для облицовки металлических каркасов зубных протезов составляет 30–50 МПа, лейцитовой керамики для цельнокерамических протезов 120 МПа. Следовательно, если толщина керамической облицовки на поверхности металла будет слишком высокой, то это приведет к растрескиванию керамики под действием функциональных нагрузок в полости рта. Толщина спеченного керамического покрытия не должна превышать 1 мм.

При обжиге керамического покрытия в нем может происходить рост числа кристаллов лейцита и увеличение их размеров. При многократных обжигах это приведет к повышению коэффициента термического расширения керамики, что, в свою очередь, может стать причиной термической несогласованности между покрытием и сплавом. Таким образом, проведение любых дополнительных обжигов керамического покрытия является нежелательным.

4.3. ВЫБОР СПЛАВОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРОТЕЗОВ

Со времени создания металлокерамических протезов для каркаса применяется большое разнообразие сплавов металлов и собственно металлов (рис. 9).

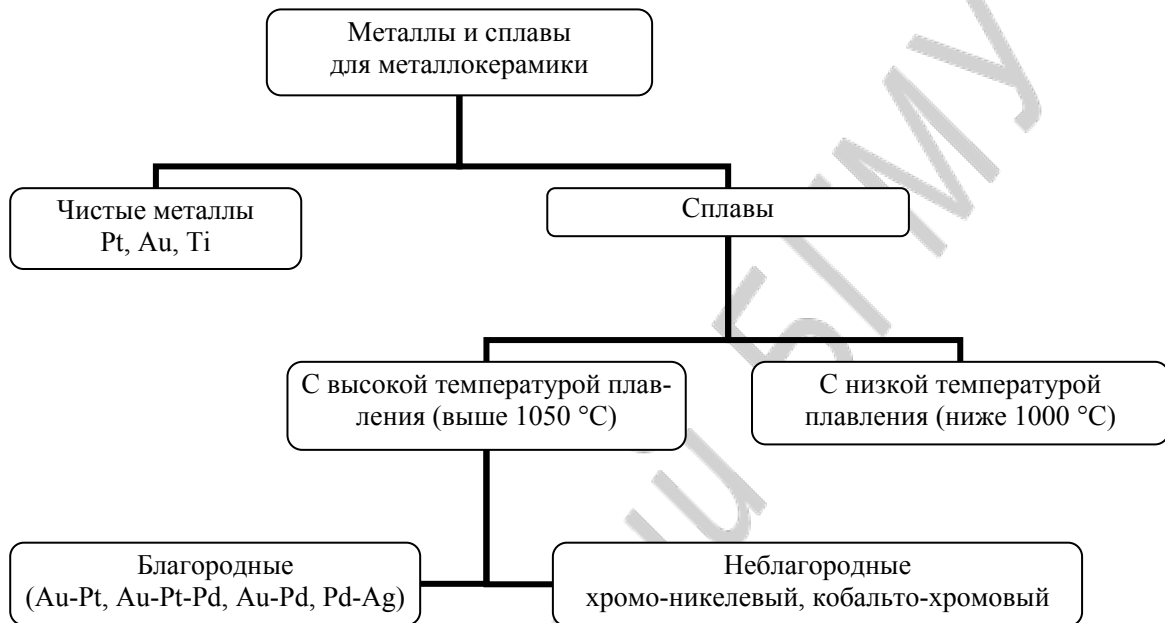


Рис. 9. Металлы и сплавы, применяемые для изготовления металлокерамических протезов (Х. К. Кисов)

Сплав металла, пригодный для облицовки керамической массой в ходе изготовления металлокерамического протеза должен обладать несколькими группами свойств:

1. Медико-биологическими:

- биосовместимость с тканями полости рта;
- отсутствие растворимости в ротовой жидкости;
- отсутствие гальванических свойств;
- устойчивость к коррозии.

2. Технологическими:

- высокие литейные свойства;
- высокая прочность связи с керамическим покрытием;
- отсутствие окрашивания керамической массы;
- температура плавления сплава должна быть выше температуры обжига керамики.

3. Экономическими (низкая стоимость).

Поскольку керамику наносят на поверхность металла в процессе обжига, температура плавления металлического сплава должна быть выше темпе-

ратуры спекания керамики. Если температура обжига керамики приближается к температуре плавления металла, то может произойти частичное расплавление металлического каркаса в тонких участках либо его деформация.

Сплавы, используемые для изготовления мостовидных протезов большой протяженности, должны обладать высоким модулем упругости и высоким пределом текучести. Благодаря этому металлические каркасы отличаются высокой жесткостью, которая будет препятствовать появлению слишком высоких деформаций (несовместимых с керамическим покрытием) под действием функциональных нагрузок (табл. 3).

Таблица 3

Составы сплавов для металлокерамики

Тип сплава	Au	Co	Ag	Pd	Ni	Cr	Mo	In, Cu, Zn, Ga
Au-Pd	88	–	1	6	–	–	–	Остальное
Pd-Ag	–	–	30	60	–	–	–	Остальное
Ni-Cr	–	–	–	–	70	20	10	–
Co-Cr	–	67	–	–	–	29	4	–

4.4. ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРОТЕЗОВ

После клинических этапов препарирования твердых тканей опорных зубов и получения двухфазного оттиска следует лабораторный этап изготовления разборной модели. Далее техник моделирует восковую репродукцию металлического каркаса, затем заменяет воск на металл методом литья по выплавляемым моделям. После литья металл очищают от окалины, проводят предварительную обработку и припасовку каркаса в клинике. Затем выполняют предварительный обжиг металлического каркаса для создания оксидной пленки на металле. Далее приступают к послойному нанесению и обжигу керамической массы, имитируя слои твердых тканей зубов по opakовости, прозрачности и цвету. Керамический материал приготавливают *ex tempore* и наносят кисточкой или шпателем на подлежащий слой, избыток влаги промокают бумажной или тканевой салфеткой. Начинают с грунтового слоя, маскирующего цвет металлического каркаса. Затем следуют дентинные, плечевые и эмалевые слои, каждый из которых спекают в условиях вакуума. Далее — клинический этап проверки моделировки в клинике. Последним наносится слой глазури, который спекают в атмосферных условиях, затем протез фиксируют на опорных зубах в полости рта пациента.

5. Терминологический словарь

Альбит — алюмосиликат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)

Алюмооксидный фарфор — керамический материал, обладающий повышенной прочностью за счет увеличения содержания оксида алюминия.

Глазури — стекла, которые плавятся при низких температурах.

Горячее прессование — метод обработки пластмасс и керамических материалов, основан на применении техники литья по выплавляемой модели.

Дисиликат лития — $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, компонент керамических материалов, повышающий прочность и обеспечивающий эстетический эффект.

Каолин — водный алюмосиликат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Каркасная керамика — разновидность керамических материалов, обладающих высокой прочностью и предназначенных для изготовления каркасов несъемных протезов, которые в дальнейшем покрывают другими видами керамики.

Керамические материалы — группа конструкционных материалов, применяемых в стоматологии для изготовления искусственных зубов, облицовки металлических каркасов, изготовления цельнокерамических протезов.

Лейцит — KAlSi_2O_6 , компонент керамических материалов, обеспечивающий повышение прочности за счет образования кристаллов особой формы.

Магнезиальная шпинель — MgAl_2O_4 , алюминид магния.

Металлокерамика — комбинированный конструкционный материал для несъемных протезов, сочетающий металлический каркас и керамическую облицовку.

Оксидная пленка — окисленная поверхность металлического сплава, обеспечивающая химическую связь между металлом и керамической облицовкой металлокерамического протеза.

Полевые шпаты — смеси алюмосиликата калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и алюмосиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$).

Ситаллизация — управляемый процесс превращения стекла в частично закристаллизованное стекло.

Стеклокерамика — керамические материалы, предназначенные для адгезионной фиксации полимерами, фактически представляют собой разные группы керамики определенного строения, объединенные под общим названием. Стеклокерамика представляет собой многофазное твердое вещество, содержащее остатки стеклофазы, в которой распределена тонкодисперсная кристаллическая фаза.

Стоматологический фарфор — полевошпатное стекло с включениями кристаллического кварца.

Технология CAD-CAM — компьютерное моделирование/компьютерное управление процессом изготовления протезов методом фрезерования.

Фриттование — первичный обжиг смеси, состоящей преимущественно из полевого шпата и кварца, результатом которого является продукт под названием *фритта*.

Шликерное литье — процесс, при котором каркас моделируют на огнеупорной модели из тонкого шликера, содержащего порошок оксида алюминия Al_2O_3 (до 85 %).

Литература

1. *Боянов, Б. К.* Ортопедическая стоматология / Б. К. Боянов. София : Медицина и физкультура, 1957. Ч. 1: Пропедевтика. 389 с.
2. *Жулев, Е. Н.* Несъемные протезы / Е. Н. Жулев. Н. Новгород, 1995. С. 296–299, 312–344.
3. *Кисов, Х. К.* Стоматологична керамика / Х. К. Кисов. София, 1997. 430 с.
4. *Копейкин, В. Н.* Зубопротезная техника / В. Н. Копейкин, Л. М. Демнер. М., 1985. С. 167–180.
5. *Кортуков, Е. В.* Основы материаловедения : учеб. пособие для стом. фак. мед. вузов / Е. В. Кортуков, В. С. Воеводский, Ю. К. Павлов. М. : Высш. шк., 1988. 215 с.
6. *Нурт ван Роберт.* Стоматологическое материаловедение / Нурт ван Роберт. 2005. 303 с.
7. *Phillips, R.* Science of dental materials / R. Phillips. 9th edition. Philadelphia : Saunders, 1991. 597 p.

Оглавление

1. Стоматологический фарфор	3
1.1. Компоненты стоматологического фарфора.....	3
1.2. Технология изготовления фарфоровых коронок	4
1.3. Свойства стоматологического фарфора.....	6
2. Керамика с упрочненным каркасом	7
2.1. Керамика, упрочненная оксидом алюминия (Al_2O_3)	7
2.2. Стеклонасыщенная высокопрочная керамика для изготовления цельнокерамических каркасов	7
2.3. Керамические каркасы из чистого оксида алюминия	10
3. Керамика для адгезионной (клеевой) фиксации	11
3.1. Керамика для адгезионной фиксации, упрочненная кристаллами лейцита.....	11
3.1.1. Метод спекания керамики (Fortess, Otec-HSP)	13
3.1.2. Горячее прессование керамики (Empress, Ivoclar-Vivadent, Shaan, Лихтенштейн).....	13
3.2. Стеклокерамика на основе дисиликата лития и апатита.....	15
3.3. Стеклокерамика на основе слюды с добавкой фторидов (Dicor)	16
4. Металлокерамика.....	18
4.1. Механизмы прочности связи между керамикой и металлом.....	18
4.1.1 Механическая ретенция.....	18
4.1.2 Химическая связь	19
4.1.3. Термические напряжения	20
4.2. Состав керамических масс, применяемых для изготовления металлокерамических протезов	20
4.3. Выбор сплавов для металлокерамических протезов	22
4.4. Лабораторная техника изготовления металлокерамических протезов	23
5. Терминологический словарь	24
Литература.....	25

Учебное издание

Тимошенко Марина Владимировна

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск Н. М. Полонейчик

Редактор А. И. Кизик

Компьютерная верстка Н. В. Тишевич

Подписано в печать 25.10.07. Формат 60×84/16. Бумага писчая «Снегурочка».

Печать офсетная. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,27. Тираж 150 экз. Заказ 319.

Издатель и полиграфическое исполнение –

Белорусский государственный медицинский университет.

ЛИ № 02330/0133420 от 14.10.2004; ЛП № 02330/0131503 от 27.08.2004.

220030, г. Минск, Ленинградская, 6.

Репозиторий БГМУ