

Рогожников Г.И.<sup>1</sup>, Рогожников А.Г.<sup>1</sup>, Кульметьева В.Б.<sup>2</sup>, Асташина Н.Б.<sup>1</sup>, Косолапова Е.Ю.<sup>1</sup>, Пьянкова Е.С.<sup>1</sup>

## Возможности клинического использования конструкций на основе диоксида циркония и оценка основных свойств нового керамического материала стоматологического назначения

1 - ГБОУ ВПО «Пермская государственная медицинская академия им. акад. Е.А. Вагнера» Минздравсоцразвития России, г. Пермь; 2 - Научный центр порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь.

Rogozhnikov G.I., Rogozhnikov A.G., Kulmeteva V.B., Astashina N.B., Kosolapova E.U., Pyankova E.S.

## Possibilities of clinical use of designs based on zirconium dioxide, and evaluation of the main features of the new ceramic dental appointment

### Резюме

С каждым годом, неуклонно увеличивается число пациентов, ортопедическое лечение которых проводится с использованием конструкций выполненных из диоксида циркония. Интерес стоматологов к данному методу замещения дефектов зубов и зубных рядов обусловлен тем, что ортопедические конструкции, изготовленные из диоксида циркония с применением CAD/CAM технологий обладают высокой прочностью, эстетичностью и прецензионностью. Разработана методика синтеза нанокристаллического порошка  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$ , методом совместного осаждения с применением элементов золь-гель технологии, для низкотемпературного спекания. Методами рентгеновской дифракции, тепловой десорбции азота и электронной микроскопии изучены характеристики порошка в зависимости от условий синтеза. Проведенные доклинические испытания свидетельствуют, что разработанный материал отвечает требованиям прочности и эстетичности.

**Ключевые слова:** керамические материалы стоматологического назначения, диоксид циркония.

### Summary

Every year, steadily increasing the quantity of patients, orthopedic treatment which is performed using structures made of zirconium dioxide. The interest of dentists to this method of replacing teeth and defects of dentition due to the fact that orthopedic constructions made of zirconium dioxide with the use of CAD / CAM technologies have high durability, aesthetics and precision. A method for the synthesis of nanocrystalline powder of  $ZrO_2$ , stabilizet with  $Y_2O_3$ , by co-deposition with the use of elements of the sol-gel technology for low temperature sintering. X-ray diffraction, thermal desorption of nitrogen, and electron microscopy study of powder characteristics, depending on synthesis conditions. Preclinical trials indicate the developed material meets the require ments of durability end aesthetics.

**Key words:** dental supplies ceramic materials, zirconium dioxide.

### Введение

По данным отечественных и зарубежных авторов с каждым годом, неуклонно увеличивается число пациентов, ортопедическое лечение которых проводится с использованием конструкций выполненных из диоксида циркония [1, 2]. Интерес стоматологов к данному методу замещения дефектов зубов и зубных рядов обусловлен тем, что ортопедические конструкции, изготовленные из диоксида циркония с применением CAD/CAM технологий обладают высокой прочностью, эстетичностью и прецензионностью.

Для получения зубных протезов нами используются две CAD/CAM системы: Hint-Els Denta CAD/CAM Systeme (Германия) и Ceron Smart Ceramics (Degudent,

Германия).

Высокая эстетичность лечения с применением искусственных коронок из диоксида циркония представлена на рисунках 1-5. (эти и другие рисунки к статье см. на специальной цветной вставке журнала - прим. ред.)

Опыт работы, свидетельствует о высокой эффективности применения ортопедических конструкций из диоксида циркония. При этом отечественные ученые отмечают, что существует необходимость разработки импортзамещающего материала, физико-химические, технологические и токсико-гигиенические свойства которого, отвечали бы предъявляемым требованиям [3, 4].

Исследователями Научного центра порошкового материаловедения Пермского национального исследова-

тельского политехнического университета совместно с учеными Пермской государственной медицинской академии имени академика Е.А. Вагнера проводятся научные исследования, направленные на получение керамических материалов на основе диоксида циркония. Разработана методика синтеза нанокристаллического порошка  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$ , методом совместного осаждения с применением элементов золь-гель технологии, для низкотемпературного спекания [5].

Методами рентгеновской дифракции, тепловой десорбции азота и электронной микроскопии изучены характеристики порошка в зависимости от условий синтеза.

Особенностью получения порошков диоксида циркония способом осаждения из водных растворов солей является образование сильно гидротированных гелеобразных осадков гидроксида циркония  $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ , при последующей сушке которых и в процессе кальцинации (отжига) формируются межчастичные контакты, в результате чего в порошке образуются жесткие агломераты. Согласно проведенному дифференциальному термическому анализу термическое разложение гидроксидов происходит при температуре, не превышающей 500 °С, до этой температуры завершается основная потеря массы при нагреве. Поэтому нет необходимости отжигать порошок при более высоких температурах. Кроме того, при увеличении температуры отжига уменьшается удельная поверхность, происходит рост частиц, образуются плотные не разрушаемые агломераты, что отрицательно сказывается при последующем прессовании и спекании.

Методами электронной микроскопии на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия) изучено влияние механоактивации полученного порошка как после сушки, так и после отжига на морфологию порошка (рис.6). После сушки порошок состоит из плотных крупных агломератов, состоящих из агрегатов отдельных первичных частиц, которые сформировались в результате образования межчастичных контактов. После проведения механоактивации в течение 1 ч в агломераты порошка приобретают рыхлую структуру.

Полученный по оптимизированной методике нанокристаллический порошок  $ZrO_2(5Y_2O_3)$  после отжига при температуре 500 °С в течение 2 ч и деагломерационной обработки состоит из тетрагональной фазы, его удельная поверхность составляет 74,1 м<sup>2</sup>/г.

Методом термомеханического анализа с помощью термомеханического анализатора/дилатометра «SETSYS Evolution 24» проведено изучение поведения прессовок из нанокристаллического порошка  $ZrO_2(5Y_2O_3)$  при спекании до температуры 1500 °С с выдержкой 0,5 ч. Скорость нагрева до температуры спекания - 5, 10 и 15 °С/мин. Образцы сформованы одноосным прессованием при давлении 200 МПа, относительная плотность прессовок находится на уровне 0,43 от теоретической. Уплотнение прессовок из нанокристаллического порошка начинается после 700 °С вне зависимости от скорости нагревания. В интервале температур 950-1000 °С происходит замед-

ление скорости усадки, особенно ярко выраженное при скорости нагрева 15 °С/мин, что связано с моноклинно-тетрагональным переходом диоксида циркония. С увеличением скорости нагрева увеличивается температура начала процесса уплотнения. Все прессовки имеют существенную скорость усадки при температурах выше 1400 °С. Максимальная скорость усадки также зависит от скорости нагрева, т.е. чем скорость нагрева больше, тем больше скорость усадки. При всех скоростях нагрева характерно наличие на кривой скорости усадки двух пиков, связанных со спеканием внутри и между агломератами [6]. Но при скорости нагрева 5 °С/мин первый пик менее выражен, чем при других скоростях нагрева. Снижение скорости нагревания до температуры изотермической выдержки при спекании позволяет уменьшить склонность керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония к зональному уплотнению при спекании. Керамика из нанокристаллического порошка  $ZrO_2(5Y_2O_3)$ , полученная спеканием при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой 3 ч, имеет средний размер зерна 210 нм (рис.7), фазовый состав - 100 % тетрагональный  $ZrO_2$ .

Проведено определение твердости и трещиностойкости керамического материала  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , спеченного при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой 3 ч, методом индентирования полированной поверхности при нагрузке на индентор 294,2 Н, использование меньшей нагрузки (100 Н) не приводит к образованию трещин из углов отпечатка.

При изучении всех образцов из углов отпечатка формировались трещины Палмквиста с соотношением  $c/a < 2,3$ . Средняя твердость керамического материала - 15,6±2,6 ГПа, коэффициент трещиностойкости - 14,0±3,3 МПа·м<sup>1/2</sup>. Прочность материала при трехточечном изгибе, измеренная с помощью испытательной машины «Instron-1195», находилась на уровне до 900 МПа.

Предварительное спекание керамики при температуре 1000-1100 °С обеспечивает возможность проведения качественной механической обработки заготовок сложной формы с последующим окончательным их спеканием (рис. 8).

## Выводы

В результате проведенных исследований предложены новые методы синтеза нанодispersных порошков на основе диоксида циркония, позволяющие получать высококачественные керамические материалы стоматологического назначения. Проведенные доклинические испытания свидетельствуют, что разработанный материал отвечает требованиям прочности и эстетичности.

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ, в рамках проекта № 11-08-96030\_урал\_а: «Разработка биологически инертных материалов и нанотехнологий в программе комплексного лечения и реабилитации больных со стоматологическими заболеваниями» ■

*Рогожников Г.И.* - д.м.н., профессор, заведующий кафедрой ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО ПГМА им. ак. Е.А. Вагнера Минздрава России, г. Пермь; *Рогожников А.Г.* - к.м.н., ассистент кафедры ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО ПГМА им. ак. Е.А. Вагнера Минздрава России, г. Пермь; *Кульметьева В.Б.* - к.т.н., старший научный сотрудник Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ, г. Пермь; *Асташина Н.Б.* - д.м.н., доцент кафедры ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО

ПГМА им. ак. Е.А. Вагнера Минздрава России, г. Пермь; *Косолапова Е. Ю.* - к.м.н., ассистент кафедры терапевтической стоматологии ГБОУ ВПО ПГМА им. ак. Е.А. Вагнера Минздрава России, г. Пермь; *Пьянкова Е.С.* - ассистент кафедры ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО ПГМА им. ак. Е.А. Вагнера Минздрава России, г. Пермь; Автор, ответственный за переписку - *Асташина Н.Б.*, 614000, г. Пермь, ул. Петропавловская д.26. Тел. 8 (342) 233-08-97; e-mail: caddis@mail.ru

---

---

## Литература:

1. Коледа П.А., Жолудев С.Е. Опыт применения индивидуально фрезеруемых абатментов из диоксида циркония с керамической облицовкой при протезировании группы имплантатов. Проблемы стоматологии 2011; 2: 34-34.
2. Papaspyridakos P, Kunal L. Complete arch implant rehabilitation using subtractive rapid prototyping and porcelain fused to zirconia prosthesis: A clinical report. The Journal of Prosthetic Dentistry 2008; 100 (3):165-172.
3. Хван В.И. Новый отечественный керамический материал на основе диоксида циркония. Достижения и перспективы. Сборник трудов IX Всероссийской научно-практической конференции Образование, наука и практика в стоматологии; 2012.- С. 283-284.
4. Хван В.И., Анисимова С.В., Деев М.С., Широкова Ю.А. Изучение физико - механических свойств нового отечественного стоматологического материала на основе диоксида циркония. Сборник трудов IX Всероссийской научно-практической конференции Образование, наука и практика в стоматологии; 2012.- С.217-218.
5. Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Гнедина Е.С. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия для низкотемпературного спекания / Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. №2. С.3-9.
6. Дудник Е. В., Зайцева З. А., Шевченко А. В. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония. Порошковая металлургия 1993;7: 24-30.

**Возможности клинического использования конструкций на основе диоксида циркония и оценка основных свойств нового керамического материала стоматологического назначения**



Рис.1. Вид преддверия полости рта, изменение цвета зуба 2.1



Рис.2. Коронка из диоксида циркония зафиксирована на зубе 2.1



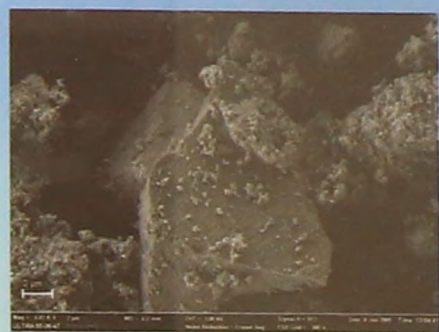
Рис. 3. Вид преддверия полости рта. Зуб 1.1 изменен в цвете, имеется дефект режущего края коронки



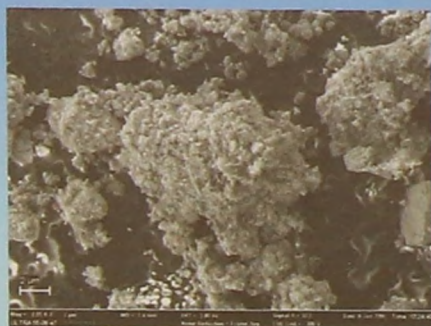
Рис. 4. Этап ортопедического лечения. Припасован каркас из диоксида циркония на культю зуба 1.1



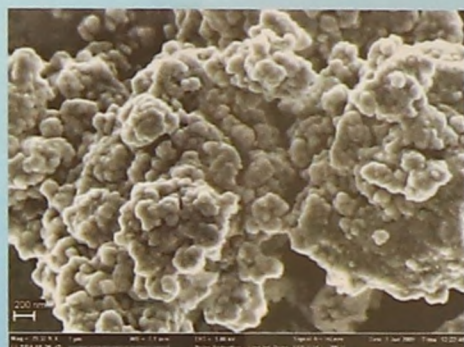
Рис.5. Этап ортопедического лечения. Коронка с каркасом из диоксида циркония зафиксирована в полости рта (зуб 1.1)



а)



б)



в)



г)

Рис. 6. СЭМ-микрофотография порошка  $ZrO_2(5Y_2O_3)$ , полученного:  
а, в – после сушки; б, г – после обработки



Рис. 7. SEM-изображение микроstructures керамики  $ZrO_2(5Y_2O_3)$ , полученной спеканием при  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой 3 ч.



Рис. 8. Заготовки для изготовления цельнокерамических конструкций стоматологического назначения с применением CAD/CAM систем