

© Н.А. ЦАЛИКОВА, 2013

УДК 616.314-089.28-07

Н.А. Цаликова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ И ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА СТОМАТОЛОГИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Кафедра ортопедической стоматологии ФПДО МГМСУ им. А.И. Евдокимова, 127473, г. Москва, Россия

Иттрийстабилизированный тетрагональный диоксид циркония (YTZP) открыл новые перспективы для цельнокерамических реставраций зубов. Тем не менее при изготовлении протезов из диоксида циркония одной из наиболее частых проблем является нарушение целостности каркасов и сколы керамической облицовки. В технологическом процессе изготовления циркониевых каркасов несъемных протезов присутствуют элементы абразивной и температурной обработки. Однако есть вероятность, что эти виды воздействия могут влиять на прочностные свойства каркасов. В связи с этим целью настоящего исследования являлось выявление характера и степени влияния пескоструйной и механической обработки образцов из диоксида циркония, стабилизированного иттрием, при помощи алмазного инструмента, а также повторного высокотемпературного обжига на их прочностные свойства и фазовое состояние, а также определение целесообразности регенерирующего обжига с целью восстановления исходных свойств и фазового состояния материала.

Ключевые слова: тетрагональный диоксид циркония, каркас, абразивная и температурная обработка, прочностные свойства, фазовый состав

N.A. Tsalikova

THE INFLUENCE OF SURFACE ABRASIVE TREATMENT AND TEMPERATURE EFFECTS ON THE PROPERTIES OF DENTAL CERAMICS BASED ON METASTABLE TETRAGONAL ZIRCONIUM

Yttrium stabilized tetragonal zirconia (YTZP) has opened up new prospects for all-ceramic restorations. However, one of the most common problems in the manufacture of zirconia prostheses is the violation of the integrity of frames and chipped ceramic tiles. In the process of manufacturing zirconium frames of fixed prosthesis there are elements of abrasion and heat treatment. However, it is likely that these effects may affect the mechanical properties of frames. Therefore aim of this study was to determine the nature and impact of the blast and mechanical processing of samples from stabilized zirconia, using diamond tools, as well as high-temperature re-firing on the properties of their strength and the phase state and determine the feasibility of regenerating firing to restore the original properties and the phase state of the material.

Key words: tetragonal zirconia, frame, abrasion and heat treatment, mechanical properties, phase state

Введение

Одной из причин отказа от применения CAD/CAM-технологий в стоматологии являются сообщения о поломках цельнокерамических реставраций или сколах облицовки с каркасной поликристаллической керамики на основе диоксида циркония [1, 2]. Вызывают ряд вопросов разночтения в рекомендациях по изготовлению каркасных цельнокерамических реставраций. Пескоструйная обработка по-прежнему является популярным средством, используемым для увеличения шероховатости поверхности и обеспечения дополнительного сцепления облицовки и каркаса, а также для повышения адгезионной прочности при фиксации на цемент. Согласно теории, возникающие при этом микротрещины вызывают фазовый переход от метастабильной тетрагональной структуры решетки в моноклинную. Он сопровождается увеличением объема на 4–5%. Это способствует блокировке трещины путем создания сжимающих напряжений, однако меняет соотношение фаз. После поверхностной абразивной обработки рекомендуется проведение так называемого регенерирующего обжига. Высокотемпературное воздействие может способствовать об-

ратному фазовому переходу [3]. Однако следствием этого может стать снятие блоков расширения и дальнейшее распространение трещины [4, 5]. Анализ специальной литературы для уточнения химической составляющей этой проблемы выявляет диаметрально противоположные взгляды на качество влияния абразивной и температурной обработки на тетрагональный диоксид циркония. В связи с этим необходимо выявить характер и степень влияния пескоструйной обработки и обработки образцов YTZP при помощи алмазного инструмента на их прочностные свойства и фазовое состояние, а также целесообразность проведения «регенерирующего» обжига с целью восстановления исходных свойств материала и фазового состояния YTZP. Исследование этой проблемы может снять ряд вопросов, связанных с нарушением целостности цельнокерамических зубных протезов.

Проведенное нами клиническое исследование продемонстрировало хорошие прочностные и функциональные характеристики керамики на основе диоксида циркония. 100% изготовленных мостовидных протезов сохранили целостность реставрации в течение более 2 лет наблюдения независимо от системы изготовления. Вместе с тем в клинику обращались пациенты с жалобами на нарушение целостности изготовленных ранее протезов с каркасом из диоксида циркония, а также сколы керамической облицовки.

Существование этой проблемы подтверждается также многочисленными литературными данными. Всесторонний анализ неудачных исходов проведенного ранее лечения дает основания полагать, что причиной в большинстве случаев являются пренебрежение техническим или клиническим протоколом лечения. В процессе изготовления каркасов присутствуют элементы абразивной и температурной обработки. Подробное изучение технологического процесса выявило разночтения в рекомендациях по обработке керамики на основе диоксида циркония. Таким образом, данное экспериментальное исследование было обусловлено необходимостью уточнения и обоснования этих рекомендаций: выявления характера и степени влияния пескоструйной обработки и обработки образцов керамики на основе диоксида циркония (YTZP) при помощи алмазного инструмента на их прочностные свойства и фазовое состояние, а также целесообразность проведения «регенерирующего» обжига с целью восстановления исходных свойств материала и фазового состояния диоксида циркония.

Материалы и методы

В качестве тестируемого материала использовали стандартные блоки предварительно синтеризованной керамики на основе диоксида циркония (VITA InCeram YZ Cubes for in Lab, «Vita Zahnfabrik»), предназначенные для автоматизированного изготовления каркасов несъемных протезов с помощью системы CEREC in Lab («Sirona», Швейцария). Все образцы прошли окончательную синтеризацию в печи Zyrcomat T («Vita Zahnfabrik», Германия) в течение 8 ч при температуре 1500°C согласно рекомендациям производителя. Испытаниям подвергались образцы в форме балок прямоугольного поперечного сечения.

Первая серия образцов – контрольная (К), подвергалась дополнительной механической и температурной обработке. Образцы второй серии (П) были подвергнуты пескоструйной обработке с использованием частиц Al_2O_3 размером 50 мкм в пескоструйной установке в течение 10 с на расстоянии 10 мм от поверхности. Третья серия образцов (ПО) обрабатывалась в пескоструйной установке в аналогичном режиме с последующим «регенерирующим» обжигом при температуре 1000°C в течение 15 мин. Образцы четвертой серии (А) были подвергнуты шлифовке турбинным наконечником с интенсивным водяным охлаждением алмазными борами с красной кодировкой ZR8850.314.016 fine grit (Komet, Германия). Пятая серия (АО) представляла собой образцы, обработанные алмазным бором и прошедшие дополнительную синтеризацию по вышеописанной схеме. Общее количество образцов – 100 (по 20 в каждой серии).

Все образцы разрушались в универсальной испытательной машине Instron 5581 (Instron Limited, High Wycombe, Великобритания) с датчиком нагрузки 2000 Н с целью исследования прочности при трехточечном изгибе. Исследование проводилось в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН в соответствии с требованиями ISO 6872:2008 (Dentistry-Ceramic materials). Прочность вычисляли по максимальной нагрузке, при которой происходит разлом при данной длине и ширине образца, расстоянии между точками нагрузки и температуре. Скорость нагружения при испытании составляла 0,5 мм/мин. Расстояние между балками – 10 мм. Расчет максимальных напряжений в образце производили по формуле: $\sigma_{изг} = 3PL/2BW^2$, где $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе, МПа; Р – максимальная нагрузка, Н; L –

Средние значения предела прочности при изгибе образцов керамики на основе диоксида циркония 5 серий

Серия	Высота образца W, мм	Ширина образца В, мм	Расстояние между опорами L, мм	Скорость нагружения V, мм/с	Нагрузка Р, Н	Прочность на изгиб, МПа
К	2,82	3,7	10	0,5	1622,678	824,95 ± 91,9
П	2,84	3,84	10	0,5	2758,1732	1326,26 ± 174
ПО	2,86	3,78	10	0,5	1630,7768	869,00 ± 100
А	2,81	3,72	10	0,5	2189,7724	1110,73 ± 152
АО	2,85	3,71	10	0,5	2103,8156	1043,95 ± 84

расстояние между опорами, мм; В – ширина образца, мм; W – высота образца, мм. Цифровые данные подвергались статистической обработке.

Для визуального анализа экспериментальных объектов использовали методику оценки с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов Tescan VEGA II (Чехия) при увеличении до 1000 раз. Для исследования в растровом режиме морфологии частиц образцы наклеивались на медную подложку при помощи проводящего углеродного клея, на них напыляли слой золота (напылительные установки Univex300 – «Leybold», Германия; Fine Coat – «JEOL», Япония). Все полученные фотографии документировались.

С целью выявления качественных и количественных фазовых изменений обработанной поверхности образцов была использована методика рентгенофазового анализа (РФА) поликристаллических образцов, что дает возможность проведения исследования без растирания вещества в ступке, применяемого при порошковом анализе. Это имеет большое значение для объективности данного исследования, так как любое дополнительное механическое воздействие может влиять на полученные данные. Исследования и анализ полученных результатов проводили в Институте кристаллографии РАН и Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий с помощью дифрактометра MarResearch (Германия) исследовательской станции «Белок».

В пучок лучей помещали плоские образцы диоксида циркония пяти серий. В сериях П, ПО, А, АО исследовали поверхность, подвергнутую абразивной обработке. В дифрактометре производилась фокусировка от образца по методу Брэгга-Брентано. Содержание кристаллических фаз на поверхности образца оценивали по интегральным максимумам в интервале значений углов 2θ от 2 до 40 градусов. Количество кристаллической фазы в образце определяли по относительной интегральной активности, которая пропорциональна первой. Для анализа были выбраны самые интенсивные пики интегральной активности. При выборе максимального пика относительную интенсивность рассчитывали в процентах от него. С каждого образца получали не менее трех срезов. Все данные фиксировались и анализировались.

Результаты и обсуждение

Оценка прочности образцов из метастабильного диоксида циркония при трехточечном изгибе. В результате проведенного исследования нами установлено, что оба вида абразивного механического воздействия на образцы из диоксида циркония, как и добавочный обжиг, влияют на его прочностные свойства. Сравнение средних результатов исследования по сериям (см. таблицу) выявило определенную динамику изменения прочности керамики на основе диоксида циркония при изгибе: тенденционно поверхност-

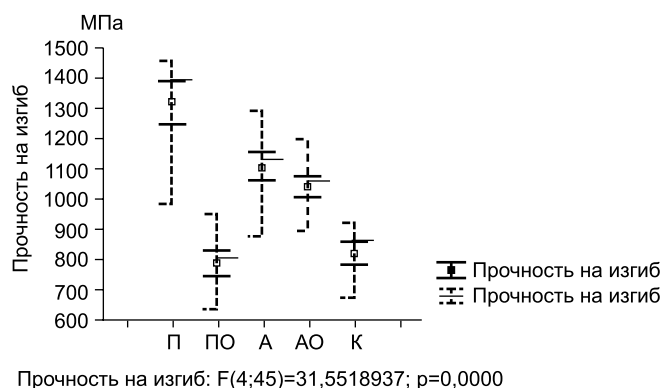


Рис. 1. Диаграмма прочности 5 серий образцов из диоксида циркония при трехточечном изгибе.

ная абразивная обработка в обоих случаях изменяет ее в сторону повышения, в то время как дальнейшая термическая обработка снижает прочность, однако значения остаются выше в сравнении с контролем.

Результаты исследования были обработаны статистически с использованием дисперсионного анализа ANOVA методом проверки значимости различий между средними с помощью сравнения дисперсий. На основе полученных данных и их статистической обработки была построена plott-диаграмма, демонстрирующая соотношение средних и медианных величин и стабильность свойств образцов материала по сериям (рис. 1).

Среднее значение представлено квадратом в окне, медианное значение – горизонтальной линией в окне, максимальное и минимальное значения – верхними и нижними пунктирными линиями. Наибольшее среднее значение прочности при изгибе ($1326,26 \pm 174$ МПа) выявлено у образцов серии П. Однако эта серия образцов, как и серия А ($1110,73 \pm 152$ МПа), несмотря на высокие значения прочности, демонстрирует так называемые выбросы – максимальную дисперсию значений, что является свидетельством нестабильности.

Добавочный обжиг снижает значения прочности в обоих случаях: в серии ПО до $869,00 \pm 100$ МПа, а в серии АО до $1043,95 \pm 84$ МПа. Однако оба значения остаются выше в сравнении с контролем К, где среднее значение составляет $824,95 \pm 91,9$ МПа. Различия между группами К–П, П–ПО, К–А, К–АО являются достоверными (рис. 2).

Таким образом, пескоструйная обработка достоверно увеличивает показатели прочности образцов керамики на основе диоксида циркония при изгибе в сравнении с контролем. Последующий обжиг достоверно снижает значения прочности в серии ПО в сравнении с серией П.

Аналогичная закономерность выявляется и в случае воздействия на образцы диоксида циркония алмазным инструментом: достоверное увеличение прочности на изгиб в серии А по сравнению с контролем К. Повторный обжиг снижает показатели прочности, однако различие недостоверно. В сравнении с контролем К достоверно увеличиваются значения серий П, А и АО.

Наибольшую стабильность при дисперсионном

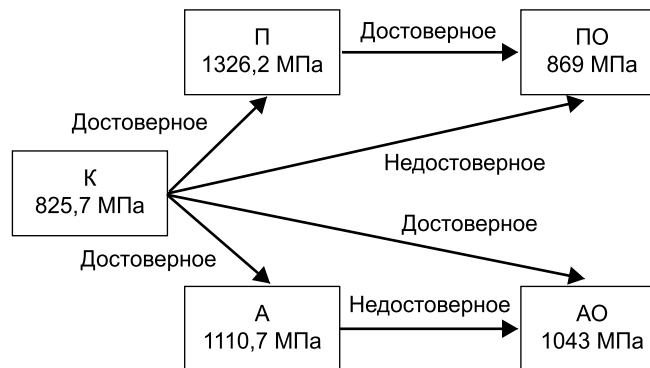


Рис. 2. Результаты исследования прочности образцов из стоматологической керамики на основе диоксида циркония при трехточечном изгибе.

Здесь и на рис. 6: К – контрольные образцы. П – пескоструйная обработка, ПО – пескоструйная обработка + обжиг, А – алмазный бор, АО – алмазный бор + обжиг.

анализе демонстрирует серия К. Разброс значений в группах П и А демонстрирует их относительную нестабильность в сравнении с группами ПО, АО и К.

Результаты сканирующей электронной микроскопии. Для визуализации возможных изменений, происходящих в структуре материала при различных видах воздействий на микроскопическом уровне, проводили исследования с различной степенью увеличения, однако наиболее информативными оказались результаты сканирования с увеличением в 1000 раз. Результаты исследования образцов серий К, П, А, АО выявили похожую гомогенную структуру материала. При исследовании образцов керамики серии ПО (пескоструйная обработка и обжиг) во многих образцах выявлены незначительные пустоты в структуре кристаллического материала (рис. 3 на вклейке). Вероятной причиной этого является локальное расширение материала при фазовом переходе Т–М и следующее затем уменьшение объема после обжига в связи с обратным фазовым переходом М–Т.

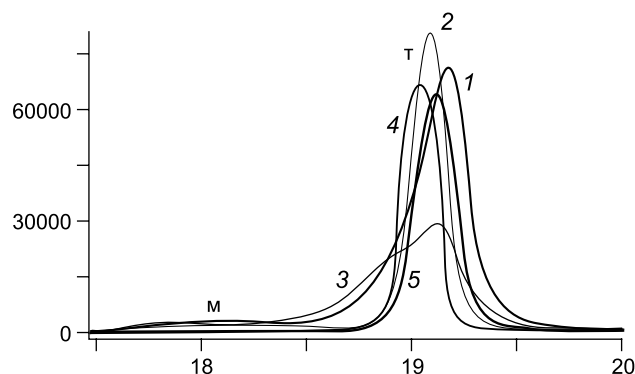


Рис. 4. Дифрактограмма исследования. Идентифицированы максимальные пики моноклинной и тетрагональной фаз диоксида циркония при исследовании 5 серий образцов керамики.

Здесь и на рис. 5: 1 – А; 2 – ПО; 3 – П; 4 – АО; 5 – К.

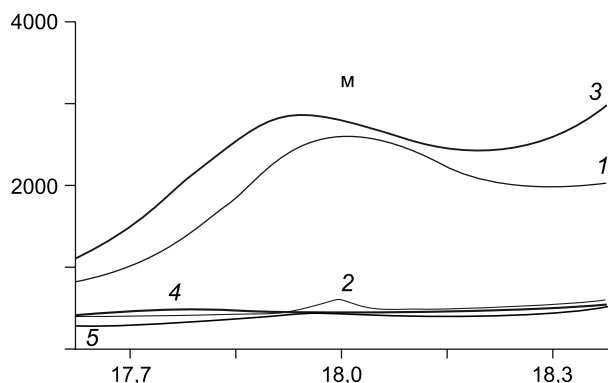


Рис. 5. Дифрактограмма исследования. В отдельный фрагмент выделены максимальные пики моноклинной фазы при исследовании 5 серий образцов керамики.

Результаты РФА. Исследование поверхности образцов с помощью качественного рентгеновского дифракционного анализа выявило наличие максимального пика тетрагональной фазы при значении угла 2θ , равном 19 градусов, и моноклинной фазы при значении 2θ , равном 18 градусов (рис. 4, 5).

Расчет количественного содержания фаз на поверхности образцов показал прирост моноклинной фазы при пескоструйной обработке (П) до 8% в сравнении с контрольной серией образцов (К), где это значение составляло 0,1%. Последующий регенерирующий обжиг (ПО) снизил содержание моноклинной фазы до 1,5%. Обработка образцов алмазным инструментом (А) повысила содержание моноклинной фазы на поверхности образцов до 3%. Проведенный регенерирующий обжиг снижает значения до исходных, что видно по результатам исследования образцов серии АО, где значения составили 0,1% (рис. 6).

Практическая интерпретация полученных экспериментальных результатов имеет существенное значение для выработки рекомендаций по технологии обработки каркасов из тетрагонального метастабильного диоксида циркония, прошедших окончательную синтеризацию. Полученные нами данные показывают, что фактически оба вида абразивной механической обработки способствуют повышению прочности каркасов. Однако происходит непрогнозируемый прирост моноклинной фазы, наиболее интенсивный при пескоструйной обработке, а также непрогнозируемое изменение коэффициента термического расширения обработанной поверхности. Многократно доказана необходимость соблюдения соответствия коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) материала каркаса и облицовки. КТЛР тетрагональной фазы диоксида циркония ($10,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$), соответствующий рекомендуемым КТЛР для керамической

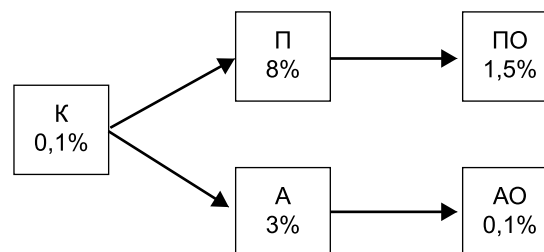


Рис. 6. Изменение количества моноклинной фазы на поверхности образцов из диоксида циркония.

облицовки оксидциркониевых каркасов, колеблется в пределах $9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. Такое соотношение коэффициентов способствует улучшению их взаимодействия благодаря напряжению сжатия. КТЛР моноклинной фазы диоксида циркония значительно ниже и составляет $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. Таким образом, при локальных включениях моноклинной фазы на поверхности каркаса соотношение коэффициентов температурного расширения становится обратным. Это в свою очередь может негативно отразиться на сцеплении каркаса с керамической облицовкой.

Последующий регенерирующий обжиг снижает прочность материала, но не ниже уровня исходных величин. Это вызвано частичным снятием блокирующих «подушек distraction» на конце возникших трещин. Однако добавочный обжиг нормализует фазовый состав, КТЛР поверхности каркаса и взаимодействие с керамической облицовкой, что в конечном итоге способствует нормальному функционированию протеза в полости рта. Вместе с тем, на наш взгляд, допустима обработка внутренней поверхности каркаса с целью создания микроретенционных пунктов и улучшения фиксации протеза, так как в данном случае наличие напряжений сжатия на внутренней поверхности каркаса является позитивным фактором.

REFERENCES

1. Komine F., Blatz M.B., Matsumura H. Current status of zirconia-based fixed restorations. J. Oral Sci. 2010; 52 (4): 531–9.
2. Sailer I., Fehér A., Filser F. et al. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. Int. J. Prosthodont. 2007; 20: 383–8.
3. Guazzato M., Albakry M., Quach L., Swain M.V. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced dental ceramic. Dent. Mater. – 2005; 21: 454–63.
4. Kosmac T., Oblak C., Jevnikar P., Funduk N., Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. J. Biomed. Mater. Res. 2000; 53 (4): 304–13.
5. Sundh A., Molin M., Sjogren G. Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneer ring and mechanical fatigue testing. Dent. Mater. 2005; 21: 476–82.

Поступила 11.04.13