

С.М. Вафин, В.И. Хван

**РАЗРАБОТКА НОВОГО ОТЕЧЕСТВЕННОГО  
СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА  
ЦИРКОНИЯ. ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ.**

ГОУ ВПО Московский государственный медико-стоматологический университет Росздрава

Лаборатория материаловедения отдела фундаментальных основ стоматологии НИМСИ при МГМСУ

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

Керамические материалы, обладая прекрасной биосовместимостью, находят все более широкое применение в стоматологии. Наиболее уникальным в этом ряду является керамический материал на основе диоксида циркония, характеризующийся высокой прочностью. Данная работа посвящена изучению физико-механических свойств, токсикологическим и санитарно-химическим исследованиям созданных керамических материалов на основе диоксида циркония с целью выбора оптимальных составов керамик, соответствующих требованиям, предъявляемым к материалам медицинского назначения, в частности к материалам для каркасов цельнокерамических зубных протезов.

Исходные порошки синтезированы в системах  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (I),  $ZrO_2 - Yb_2O_3$  (II),  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3$  (III). Исследованы три состава запроектированных керамических материалов на основе диоксида циркония.

Были изучены удельная поверхность порошков, фазовый состав образцов, относительная плотность и пористость керамики, предел прочности при изгибе, трещиностойкость, микроструктура при  $\times 10000$  увеличении. Проведены токсикологические и санитарно-химические испытания в соответствии со стандартами ИСО10993, ГОСТ Р 52770-2007, ГОСТ Р 51148-98, ГН 2.3.3.972-00 и др.

## **DEVELOPMENT OF MODIFIED ZIRCONIA BASED DENTAL MATERIAL**

Ceramic materials are increasingly used in dentistry, because of their excellent biocompatibility. Zirconia based ceramics is unique among others due to its high flexural strength. This study examined physical and mechanical properties, as well as toxic and sanitary-chemical characteristics of zirconia based ceramics to select optimum compositions, in comply with the relevant requirements for medical consumables, particularly with materials for all-ceramic frameworks.

The initial powders were synthesized in the systems  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (I),  $ZrO_2 - Yb_2O_3$  (II),  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3$ (III). Three different zirconia based ceramics were investigated.

We studied specific surface of powders, phase composition of the samples, relative density and porosity, flexural strength, fracture toughness, microstructure at  $\times 10000$  magnification. Toxicological and sanitary-chemical tests were conducted in accordance with ISO10993, GOST 52770-2007, GOST R 51148-98, GN 2.3.3.972-00 etc.

После открытия в 1975 году эффекта трансформационного упрочнения, описанного в работе Garvie R.C. и др., диоксид циркония на основе тетрагональной и кубической модификации приобретает значение для разработки конструкционных материалов, обладающих высокой прочностью и стойкостью к хрупкому разрушению.

Внимание материаловедов было привлечено именно высокой трещиностойкостью керамики на основе тетрагонального диоксида циркония и возможностью использования в качестве стоматологического материала для каркасов зубных протезов.

Высокопрочные керамические каркасы, облицованные эстетическими керамическими материалами с необходимыми оптическими показателями, позволяют изготавливать и применять цельнокерамические зубные протезы.

Применение цельнокерамических зубных протезов с каркасами из оксида циркония весьма актуально, учитывая индифферентность, биосовместимость, высокие показатели прочностных свойств, включая трещиностойкость, и эстетические качества материала.

Известно, что в стоматологии нашли применение материалы на основе диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия ведущих фирм Германии, Швейцарии и др. Каркасы изготавливают методом компьютерного фрезерования по технологии CAD/CAM на аппаратах CEREC и др.

Опыт ИМЕТ РАН по исследованию гомогенного осаждения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и получению ультрадисперсных порошков тетрагонального диоксида циркония золь-гель методом позволили постановку работы по созданию стоматологического материала.

Сотрудники лаборатории материаловедения и кафедры ГОС МГМСУ, совместно с ИМЕТ РАН работают над созданием стоматологического наноматериала на основе диоксида циркония для изготовления каркасов цельнокерамических зубных протезов.

Данная работа посвящена изучению физико-механических свойств, токсикологическим и санитарно-химическим исследованиям созданных керамических материалов на основе диоксида циркония с целью выбора оптимальных составов керамик, соответствующих требованиям, предъявляемым к материалам медицинского назначения, в частности к материалам для каркасов цельнокерамических зубных протезов.

### **Материалы и методы исследования**

Диоксид циркония - основной компонент керамики, в качестве стабилизирующих добавок применяли оксиды иттрия или иттербия, а также смеси иттрия и иттербия.

Исходные порошки синтезированы в системах  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (I),  $ZrO_2 - Yb_2O_3$  (II)  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3$  (III).

Порошки для керамических материалов получены по технологии геле-золь на основе составов, в которых диоксид циркония стабилизирован в тетрагональной модификации оксидом иттрия или для повышения степени тетрагональности оксидом иттербия, а также смесью иттрия и иттербия, общее количество которых не превышало 3,6 мол.%. Далее везде процентное соотношение составов приводится в мол.%.

Исследованы три состава запроектированных керамических материалов на основе диоксида циркония, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы исследуемых материалов.

Наименование компонентов	Состав, мол.%		
	1	2	3
ZrO <sub>2</sub>	97,0	96,4	97,0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	3,0	1,0
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,6	2,0

Полученные в результате синтеза гелеобразные осадки высушивали и термообработывали при 950°C для получения исходных порошков.

Из синтезированных порошков исследуемых составов методом полусухого прессования при удельном давлении 200 МПа готовили образцы для определения механических и керамических параметров спеченных материалов.

Стандартные образцы размером 5x2x20мм обжигались при температуре 1500°C в электрических печах в воздушной среде.

#### **Методы исследования**

Предел прочности при изгибе определен на образцах размером 5x2x20мм методом трех точечного изгиба на универсальной испытательной машине UTS-100 при скорости перемещения траверсы испытательной машины 0,5 мм/мин по методике МР 232-87.

Трещиностойкость материалов (критический коэффициент интенсивности напряжений) определена при трех точечном изгибе на образцах размером 5x2x20мм с предварительно наведенным надрезом. При

нагрузении образца происходит стабильное докритическое подрастание трещины из вершины надреза. Трещиностойкость определена по методике МР 232-87.

Токсикологические и санитарно-химические испытания синтезированных керамик проведены с применением требований нормативных документов к материалам медицинского назначения, контактирующих с тканями зуба и слизистой оболочкой полости рта:

- стандарты серии ГОСТ Р и ИСО10993 «Оценка биологического действия медицинских изделий»

- ГОСТ Р 52770-2007 «Изделия медицинские. Требования безопасности. Методы санитарно-химических и токсикологических испытаний»

- ГОСТ Р 51148-98 «Изделия медицинские. Требования к образцам и документации, представляемым на токсикологические, санитарно-химические испытания, испытания на стерильность и пирогенность»

- ГН 2.3.3.972-00 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» и др.

### **Результаты и обсуждения**

Результаты определения физико-механических свойств материалов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики керамических материалов

Обозначение параметров	Синтезированные материалы		
	1	2	3
$\rho$ отн., %	99,00±0,1	99,50±0,1	99,30±0,1
Пор.откр., %	0,01	0,00	0,00
$\sigma_{\text{ср.}}$ , МПа	600±5	700±5	750±5
$K_{1с}$ , МПа · м <sup>1/2</sup>	13±0,5	13±0,5	15±0,5

$\rho$  отн. - относительная плотность

$\sigma_{\text{ср.}}$  – прочность при статическом изгибе

$K_{1c}$  – трещиностойкость, критический коэффициент интенсивности напряжений

Предел прочности при статическом изгибе, определенный методом трех точечного изгиба на универсальной испытательной машине UTS-100, показал, что прочность материалов находится в пределах 600-750 МПа (табл. 2).

Трещиностойкость материалов, измеренная методом SEPВ с предварительно нанесенным надрезом, составила от 13 до 15 МПа · м<sup>1/2</sup> (табл. 2).

Следует особо отметить, что представленные в табл.2. плотноспеченные керамические материалы на основе диоксида циркония обладают высоким показателем трещиностойкости, в несколько раз превосходящим трещиностойкость традиционных керамических материалов, у которых  $K_{1c}$  находится в интервале от 2 до 5 единиц.

Токсикологические и санитарно-химические испытания керамических материалов на основе диоксида циркония с добавками иттрия и иттербия были проведены во ВНИИИМТ Росздравнадзора.

Изменение значения рН вытяжки из исследуемых образцов керамик в сравнении с контролем составляет 0,02 (допустимое 1,00). Максимальная оптическая плотность в интервале длин волн 220-360 нм составляет 0,004 (допустимое – 0,300). Миграция металлов в 0,9% раствор NaCl и 2% раствор лимонной кислоты, определяемая атомно-адсорбционным методом, не обнаружена при минимальной определяемой концентрации (в мг/л): кадмий – 0,0005; свинец – 0,01; цинк – 0,02. Допустимое содержание указанных металлов составляет соответственно: 0,001; 0,03; 1,0.

Результаты токсикологических испытаний исследуемых керамик показали: Изучение подострой токсичности проводили в условиях многократного внутрижелудочного введения вытяжки из образцов керамики белым мышам. На протяжении всего периода наблюдения не отмечено гибели подопытных животных, изменения внешнего вида, поведения,

поедаемости корма, двигательной активности по сравнению с контрольной группой. На вскрытии животных макроскопически не выявлено патологических изменений внутренних органов и тканей. Коэффициенты масс внутренних органов подопытных животных не имеют статистически достоверных отличий от аналогичных показателей контрольных животных. При многократных аппликациях вытяжки из образцов керамики на ткани зуба и слизистые оболочки полости рта кролика раздражающего действия не выявлено. Клинических признаков общей интоксикации у животных не отмечено. Проведено исследование цитотоксичности на суспензионной культуре подвижных клеток с определением индекса токсичности. Индекс токсичности составил 98% при нормативном значении 70-120%. Вытяжки из образцов не проявили гемолитического действия в опытах «ин витро» с изолированными эритроцитами кроликов: гемолиз 0% при допустимом значении показателя менее 2%. Изучение хронической токсичности керамики на основе оксида циркония, имеющей сходный с изучаемой состав, проведенное ВНИИИМТ ранее в условиях подкожной имплантации образцов белым крысам, показало отсутствие местнораздражающего, общетоксического, сенсibiliзирующего и мутагенного действия.

По результатам исследований сделаны выводы, что керамика на основе диоксида циркония с добавками иттрия и иттербия по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечает требованиям нормативной документации, предъявляемым к материалам медицинского назначения.

В результате комплексных исследований физико-механических, санитарно-химических и токсикологических параметров наиболее перспективные для дальнейшего лабораторно-клинического изучения отобраны синтезированные материалы №2 и №3.