

Керамика на основе диоксида циркония.

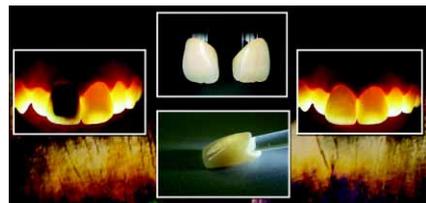
Достижения и перспективы



С.М.Вафин, зав. лабораторией материаловедения, к.м.н.
В.И.Хван, научный сотрудник, к.м.н.
 НИМСИ при МГМСУ

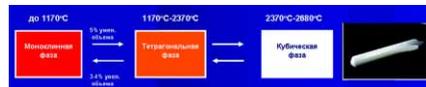
С.М.Вафин

Реставрации с опорой на дентальные имплантаты приобретают все большее распространение. Сочетание двух различных по природе материалов - металла и керамики - уже не может конкурировать с однородным керамическим составом в воспроизведении индивидуальных особенностей взаимодействия света с твердыми тканями естественных зубов.



Сочетание двух различных по природе материалов - металла и керамики - уже не может конкурировать с однородным керамическим составом в воспроизведении индивидуальных особенностей взаимодействия света с твердыми тканями естественных зубов.

Получают диоксид циркония путем удаления оксида кремния из цирконового концентрата с использованием различных процессов термической и химической диссоциации.



Диоксид циркония (ZrO_2) существует в виде трех кристаллических фаз: моноклинной (М), тетрагональной (Т) и кубической (С). Во время нагревания диоксид циркония подвергается процессу фазового преобразования. Моноклинная фаза термодинамически устойчива при комнатной температуре и до 1170°C. Выше этой температуры происходит переход диоксида циркония в более плотную тетрагональную фазу. Тетрагональная фаза устойчива при температурах от 1170°C до 2370°C. При температурах выше 2370°C диоксид циркония переходит в кубическую фазу. При нагревании переход из моноклинной (М) в тетрагональную (Т) фазу сопровождается уменьшением объема на 5%. При охлаждении переход из тетрагональ-

ной (Т) в моноклинную фазу (М) происходит в диапазоне температур от 1070С до 100С и сопровождается увеличением объема на 3-4%.

Выделяют моноклинный и стабилизированные сорта. Добавление стабилизирующих оксидов к чистому диоксиду циркония, таких как кальций (CaO), магний (MgO), церий (SeO_2) и иттрий (Y_2O_3), может подавлять фазовые трансформации материала.

В зависимости от количества стабилизирующего агента различают диоксид циркония: полностью стабилизированный (FSZ - Fully Stabilized Zirconia), частично стабилизированный (PSZ - Partially Stabilized Zirconia).

Полностью стабилизированный диоксид циркония (FSZ) получают при добавлении к нему более 16% моль CaO (7,9% веса), 16% моль MgO (5,86% веса), 8% моль Y_2O_3 (13,75% веса). Он имеет кубическую форму (С). Из-за его повышенной прочности и высокой резистентности к тепловому удару этот материал успешно используется для производства огнеупоров и технической керамики.

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



Наиболее полезные механические свойства могут быть получены, когда диоксид циркония будет находиться в многофазном состоянии. Стабилизаторы позволяют получить многофазный материал при комнатной температуре, в которой кубическая (С) - главная фаза, а моноклинная (М) и тетрагональная (Т) - второстепенные фазы.

Добавление примерно 2-3% моль иттрия (Y_2O_3) в качестве стабилизирующего агента к диоксиду циркония позволяет получать керамический материал, состоящий из 100% мелких метастабильных тетрагональных частиц - Y-TZP (Yttrium-Tetragonal Zirconia Polycrystal) — которая и стала интересна для применения в стоматологии.

Уникальность этой керамики заключается в механизме трансформационного упрочнения.

На переднем конце трещины происходит $T \Rightarrow M$ трансформация с увеличением объема на 3-5%, которая инициирует появление сжимающих напряжений в противоположность растягивающим напряжениям, способствующих распространению трещины. Этот процесс дает начало сильному механизму, подавляющему распространение трещины и упрочняющему керамику - механизму трансформационного упрочнения. Энергия разлома рассеивается в $T \Rightarrow M$ трансформации, которая подобна мартенситному преобразованию в закаленной стали. В результате, распространение трещины подавляется и увеличивается прочность керамики. Поэтому диоксид циркония иногда называют «белая сталь» или «керамическая сталь».

Керамические блоки, обработанные горячим изостатическим прессованием (HIP) после спекания, показывают более медленную спонтанную $T \Rightarrow M$ трансформацию и более высокую прочность, чем блоки не прошедшие данную обработку.

Таблица 1

Свойства	Y-TZP керамика	
	Спеченная	Спеченная + HIP
Плотность, г/см ³	6	6.1
Средний размер частиц, мкм	<1	<0.5
Прочность на изгиб, МПа	900	1200
Модуль Юнга, ГПа	210	210
Трещиностойкость K_{IC} , мПа·м ^{1/2}	9-10	9-10
Твердость по Виккерсу, HV 0.1	1200	1200

Grant KL, Rawlings RD, Sweeney R (2001). Effect of HIPping, stress and surface finish on the environmental degradation of Y-TZP ceramics. J Mater Sci Mater Med 12(6): 557-564.

Таблица 2

Состояние заготовки	«Мягкий» циркон	
	Заготовка	CAD/CAM- система
Предварительно спеченная керамика («мягкий» циркон)	Vita In-Ceram YZ Cubes,	Ceres inLab (Sirona, Германия)
	IPS e.max ZirCAD for inLabBlocks	Ceres inLab (Sirona, Германия)
	ZS-Blanks	Everest (KaVo, Германия)
	Hint-ELS	Hint-ELS, DigiDent (Girrbach Dental, Германия)
	Zirkon TZP-W	DCS Precident (D.C.S. AG, Швейцария)
	DC-Shrink	DCS Precident (D.C.S. AG, Швейцария)
ZENO@Zr Disks	ZENO@ Tec (Wieland Dental+Technik, Германия)	

Источник: Хегенбарт Э.А. 2002; Sundh et al. 2005; Tinschert et al. 2001. Luthardt et al. 2004; Filser et al. 1997; Witkowski 2005

Стандартные керамические блоки из частично стабилизированного диоксида циркония (Y-TZP) используются для изготовления каркасов одиночных коронок и мостовидных протезов. Изготовление изделия осуществляется фрезеровочным аппаратом CAD/CAM-системы в автоматическом режиме. Керамические заготовки могут быть отфрезерованы в предварительно спеченном и полностью спеченном состоянии. Использование различными CAD/CAM-системами керамических заготовок в зависимости от состояния (твердости) представлено в табл. 3.

Таблица 3

Состояние заготовки	«Твердый» циркон	
	Заготовка	CAD/CAM- система
Полностью спеченная керамика («твердый циркон»)	ZH-Blanks	Everest (KaVo, Германия)
	Hint-ELS Zirkon TZP-HIP	Hint-ELS, DigiDent (Girrbach Dental, Германия)
	DC-Zirkon	DCS Precident (D.C.S. AG, Швейцария)
	Denzir® HIP Zirconia	Cad. Esthetics (Ivoclar-Vivadent AG, Лихтенштейн и Decim AB, Швеция)
	ZirKon™	PRO 50 (Cynovad, Канада)
	Denzir®Premium HIP Zirconia	Elkon System (Elkon AG, США)

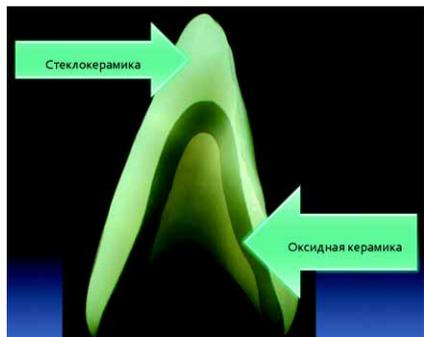
Источник: Хегенбарт Э.А. 2002; Sundh et al. 2005; Tinschert et al. 2001. Luthardt et al. 2004; Filser et al. 1997; Witkowski 2005

Предварительно спеченные блоки при помощи твердосплавных боров с водным охлаждением, а для фрезерования полностью спеченных блоков требуются алмазные боры с водным охлаждением. Процесс фрезерования полностью спеченных керамических блоков (Y-TZP) требует много времени, вызывает большой износ алмазных боров и является более дорогостоящим. Кроме того, при фрезеровании возможно образование микротрещин в структуре материала.

Необожженная и предварительно спеченная Y-TZP-керамика («мягкий» циркон) легче поддается механической обработке, что сокращает затраты времени на изготовление изделия, экономит дорогие фрезеровально-шлифовальные инструменты и сводится к минимуму вероятность образования микротрещин. Поэтому процесс фрезерования «мягкой» керамики должен рассматриваться как преимущественный при изготовлении каркасов протезов. (Хегенбарт Э.А., 2002).

Таблица 4

Облицовочные материалы	
Материал	КТР
IPS e.max Ceram	9.5
Vintage ZR	9.4
VITA VM 9	9.0
Creation's Zirconia Porcelain	10.0
GS Initial Zr	10.0
CZR Cerabian	9.1
DC-Cream	10.0
Cercon ceram kiss	10.5



На настоящий момент на рынке существует множество керамических материалов для облицовки каркасов из диоксида циркония. Все они имеют КТР равный КТР диоксида циркония.

Зачем же нужен новый материал?



Ведь на современном рынке их представлены уже десятки?

Но, как сообщают нам зарубежные авторы, проблема сколов облицовочного материала на каркасах из диоксида циркония является актуальной! И это приводит во многих случаях к отказу от использования диоксида циркония в практике.

Группа научных сотрудников лаборатории материаловедения отдела фундаментальных основ стоматологии НИМСИ совместно с сотрудниками лабораторий ИМЕТ РАН и ИФХЭ РАН работает над модификацией поверхности диоксида циркония для увеличения прочности сцепления облицовочного материала.

Разработка отечественного наноматериала на основе диоксида циркония ведется группой научных сотрудников - «керамистов» - лаборатории материаловедения НИМСИ при МГМСУ в сотрудничестве с институтом металлургии и материаловедения имени Байкова РАН, а также институтом физической химии и электрохимии имени Фрумкина РАН.

Исследование дисперсности облицовочных керамик



Таблица 5

Автор	Материал	Количество и протяженность протезов	Период наблюдения	Результат
Sturzenegger B. et al. [60]	ZrO ₂ (DCM-system)	22 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в три единицы.	16 месяцев	100% успешных исходов
Pospiech P. et al. [44]	ZrO ₂ (Lava)	21 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в три единицы.	8 месяцев	100% успешных исходов
Rinke S. [52]	ZrO ₂ (Circon)	22 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в три единицы.	12 месяцев	100% успешных исходов
Tinschert J. [67]	ZrO ₂ (DC-Zirkon)	36 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в три единицы. 10 мостовидных протеза передней группы зубов протяженностью в три единицы.	15,5 месяцев	97,5% успешных исходов 2,5% неудач связано со сколами облицовочного материала
Tinschert J. [68]	ZrO ₂ (DC-Zirkon)	65 мостовидных протеза зубов протяженностью в три, четыре, пять единиц.	36 месяцев	86% успешных исходов 14% неудач связано со сколами облицовочного материала
Zembic I. et al. [54] Sailer I. et al. [82]	ZrO ₂ (Circon)	58 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в три и пять единиц.	36 месяцев	83% успешных исходов 17% неудач связано со сколами облицовочного материала
Bornemann G. et al. [10]	ZrO ₂ (Circon)	44 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в три единицы. 15 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в четыре единицы.	18 месяцев	96,5% успешных исходов 3,5% неудач связано со сколами облицовочного материала
Vuit von Steyern P. et al. [73]	ZrO ₂ (DC-Zirkon)	20 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в три и пять единиц.	24 месяца	85% успешных исходов 15% неудач связано со сколами облицовочного материала

Проведено исследование облицовочных керамик для определения наиболее оптимального размера керамических частиц, исследовались 6 различных керамических масс:

- * Circon Ceram
- * Initial ZR
- * IPS e.max Ceram
- * Lava Ceram
- * Vintage ZR
- * VM-9

Исследование проводилось в лаборатории Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analyzette 22 NanoTec.

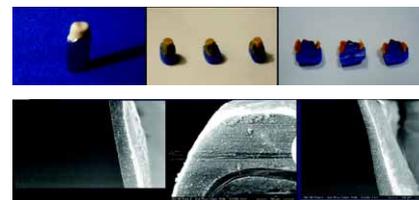
Выводы

- * Преобладают частицы от 20 до 50 мкм.
- * Далее встречаются частицы 50—100, 10—20 и 5—10 мкм.
- * Только 3 из 12 изученных масс содержат частицы размером от 100 до 200 мкм с наибольшим содержанием (12,2%) в эмалевои массе Circon Ceram.

Исследование краевого прилегания

Были изготовлены образцы каркасов и готовых коронок из трех диоксидциркониевых керамик на металлических и гипсовых штампах по технологии, рекомендованной фирмами-изготовителями, после чего оттавливались силиконовые пленки и при помощи электронного микроскопа замерялась их толщина

- * IPS E.max Ceram каркас,
- * IPS E.max ZirPress каркас,
- * Initial Zr каркас,
- * IPS E.max Ceram готовая коронка,
- * IPS E.max ZirPress готовая коронка,
- * Initial Zr готовая коронка



Выводы

Таблица 6

Керамическая масса	Методика изготовления	IPS e.max ZirPress	IPS e.max Ceram	Initial Zr
На металлическом штампе		20-30 μm	30-45 μm	20-50 μm
На гипсовом штампе		15-30 μm	30-40 μm	20-40 μm

Лучшие результаты краевого прилегания показала прессованная керамика.

Разработка отечественного керамического материала на основе диоксида циркония

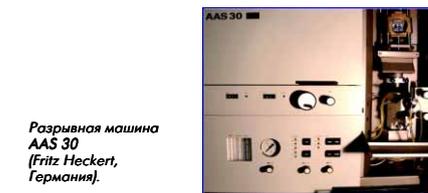


Группой сотрудников лаборатории в сотрудничестве с институтом металлургии и материаловедения имени Байкова РАН, а также институтом физической химии и электрохимии имени Фрумкина РАН. Разработана методика синтеза диоксидциркониевой керамики.

Синтезированы керамики на основе оксида циркония с добавками оксидов иттрия, иттербия и смеси иттрия с иттербием.

Результаты санитарно-химических и гигиенических испытаний керамики на основе оксида циркония с 3% иттербия и керамики на основе оксида циркония с 3% иттербия показали, что керамика на основе оксида циркония с добавкой иттрия и/или иттербия по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечает требованиям, предъявляемым к материалам медицинского назначения, нетоксична и отвечает требованиям нормативной документации и может найти применение в качестве материала медицинского назначения.

Метод изучения прочности образцов при изгибе отечественного материала



Разрывная машина AAS 30 (Fritz Heckert, Германия).

Предел прочности при изгибе



1 - подвижный столик; 2 - держатель образца; 3 - винт для перемещения столика; 4 - шток, соединенный с манометром; 5 - исследуемый образец.

Таблица 7

№	Диоксид циркония	Предел прочности при изгибе, σ МПа
1	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	600,00 ± 8,25
2	ZrO ₂ -Yb ₂ O ₃	650,00 ± 7,20
3	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃	700,00 ± 5,67

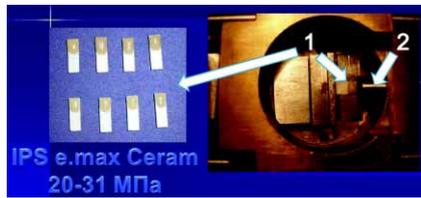
Изученные физико-механические свойства в сравнении с зарубежными аналогами

Таблица 8

Свойства	Зарубежные аналоги (Y-TZP: VITA, Ivoclar Vivadent)	Отечественный материал		
		№1	№2	№3
Плотность, г/см ³	> 6,00	5,90	5,97	6,00
Пористость, %	< 0,1	0,00	0,00	0,01
Прочность на изгиб, МПа	900-1200	600	650	700
Трещиностойкость K _{IC} , МПа м ^{1/2}	9-10	10	10	17
Коэффициент теплового расширения, К ⁻¹ × 10 ⁻⁶	10-11	9,5	9,5	10

Как видно из таблицы 8, отечественный материал уступает по показателю прочности при изгибе, но полученные результаты прочности превосходят требования стандарта ISO 6872-1995 (стоматологическая керамика) в 6-7 раз, что говорит о пригодности использования отечественного материала для изготовления зубных протезов с точки зрения прочности. Стоит отметить, что показатель трещиностойкости отечественного материала превосходит зарубежные аналоги!

Прочность сцепления облицовочного материала с отечественным диоксидциркониевым каркасом



Устройство для определения прочности сцепления керамического облицовочного материала с каркасом из диоксида циркония

1- образец с облицовочным материалом, 2- подвижный шток с клинообразным ножом на конце, соединенный с манометром.

Прочность сцепления керамической облицовки IPS e.max Ceram с каркасом из отечественного диоксида циркония составляет 20-31 Мпа.

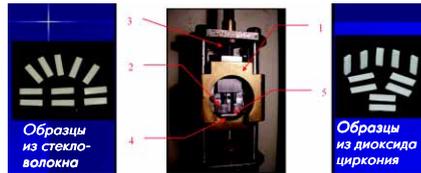
Для увеличения прочности сцепления предложено модифицировать поверхность предварительно спеченного диоксида циркония растворами специальных оксидов!

Исследование супраструктур дентальных имплантов из диоксида циркония



Научным сотрудником лаборатории материаловедения отдела фундаментальных основ стоматологии Хваном В.И. комплексом лабораторных и экспериментальных исследований убедительно доказана возможность и целесообразность использования диоксидциркониевых супраструктур дентальных имплантов для ортопедического лечения больных зубными протезами.

Устройство для определения предела прочности материалов на изгиб



1 - подвижный столик; 2 - держатель образца; 3 - винт для перемещения столика; 4 - шток, соединенный с манометром; 5 - исследуемый образец.

Результаты исследования

Материал	Предел прочности образцов при изгибе, МПа										Среднее значение
	Образец										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Диоксид циркония	818	837	832	827	838	820	835	840	842	821	831,00 ± 6,26
Стекло-волокно	927	931	942	930	938	945	928	933	937	941	935,20 ± 5,67

Формула расчета предела прочности при изгибе $\sigma_{изг} = \frac{3M}{2bd^2}$

Исследование на циклические нагрузки

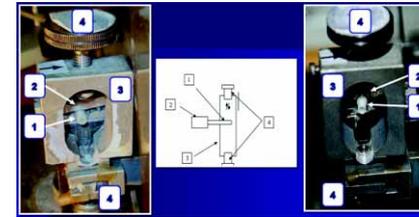
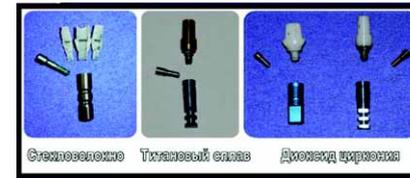


Схема фиксации образца в устройстве: 1 - образец; 2 - держатель образца; 3 - подвижная рамка; 4 - регулировочные винты

Позволяет проверить устойчивость супраструктур к переменным циклическим нагрузкам, что максимально приближено к условиям функционирования в полости рта.

Результаты исследования



Результаты исследования прочности образцов супраструктур дентальных имплантов (II тип) при знакопеременных нагрузках

Образцы супраструктур дентальных имплантов	Число циклов, необходимое для разрушения образца					Среднее значение числа циклов	Граница разрушения
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5		
Стекловолоконно «НИКО»	621	638	641	633	617	630±12	Супра-структура
Диоксид циркония «ZiREAL»	1921	1908	1927	1902	1917	1915±11	Винт
Диоксид циркония «Cergo»	1981	1972	1968	1990	1984	1979±10	Винт
Титановый сплав «GingliHue»	1839	1847	1861	1840	1863	1850±13	Винт

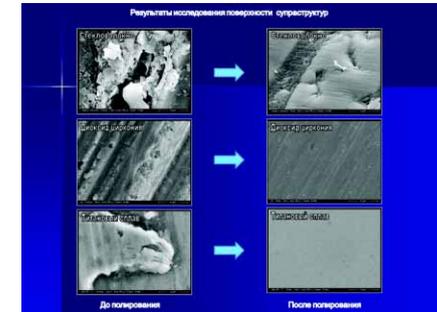
Исследование диоксидциркониевых супраструктур после алмазной обработки и последующей полировки поверхности

Стекловолоконные, титановые и диоксидциркониевые супраструктуры подвергались алмазной обработке, а затем полировались соответствующими инструментами, результаты микрополировки.

• NTI DiaGlass – для полирования поверхности стекловолоконка



- NTI CeraGlaze – для полирования поверхности диоксида циркония
- NTI TitanMaster – для полирования поверхности титана

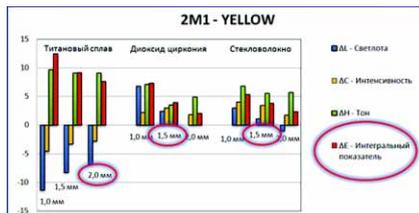


Аппаратурный метод определения параметров цвета



На супраструктуры из титана, стекловолоконка и диоксида циркония изготавливали керамические коронки методом фрезерования из определенного цветового блока с разной толщиной стенок. Спектрометром проверяли конечный цвет зафиксированной реставрации и сравнивали с цветом керамического блока.

Результаты показали, что существенное влияние на параметры цвета, оказывают: материал супраструктуры дентального имплантата и толщина вестибулярной стенки реставрации.



Нами рекомендовано: при изготовлении цельно-керамических реставраций в эстетически-значимой зоне рационально использовать супраструктуры ден- тальных имплантатов из диоксида циркония.



Применение диоксида циркония в стоматологии



Каркасы протезов

Источник: *Filser et al. 2001; Rinke 2004; Sundh et al. 2006; Sturzenegger et al. 2000; Tinschert et al. 2006*

Керамика из диоксида циркония также может использоваться для изготовления каркасов одиночных коронок и мостовидных протезов.

Об этом свидетельствуют множество работ посвященных исследованию прочности мостовидных протезов на основе диоксида циркония in vitro.

Эти исследования показали, что керамика на основе диоксида циркония частично стабилизированного иттрием показала самую высокую механическую прочность и может быть использована для изготовления каркасов цельно-керамических мостовидных протезов.

Первые клинические результаты, полученные сто-

матологической клиникой Цюрихского университета, подтвердили хорошую прочность изготовленных протезов из диоксида циркония стабилизированного иттрием (Y-TZP). С помощью технологии DCM-System® (фирма Degussa Dental, Германия) были изготовлены 22 мостовидных протеза в области жевательной группы зубов протяженностью в три единицы. Сообщалось о 100% частоте успеха в течение периода наблюдения от 307 до 488 дней.

Недостаток диоксидциркониевых протезов облицованных стеклокерамикой

Наиболее частым осложнением являются сколы



Перспективное решение проблемы сколов керамического покрытия

Для сведения к нулю риска сколов керамического покрытия перспективно изготавливать цельно-анатомические коронки и делом прочности на изгиб, то и риск сколов практически отсутствует. Такие коронки индивидуализируются методом окрашивания. Однако высокая микротвердость диоксидциркониевой керамики может привести к чрезмерной стираемости зубов – антогинистов. В этом случае отечественный материал наиболее перспективен, так как его микротвердость ниже зарубежных аналогов.

Применение диоксида циркония в стоматологии в качестве ден- тальных имплантатов

Kohal R. и Klaus G. (2004) представили первый клинический случай использования цельно-керамической системы имплантат- коронка из диоксида циркония для замещения дефекта при отсутствии одного зуба. Остеоинтеграция имплантата в данном случае была



достигнута.

Источник: *Albrektsson et al. 1985; Akagawa et al. 1993, 1998; Kohal R.J. Klaus G 2004; Sennerby et al. 2005; Volz U, Blaschke C 2004*

Имплантаты из диоксида циркония, частично стабилизированного иттрием (Y-TZP), использовались в основном только экспериментально.

клинический случай использования цельно-керамической системы имплантат- коронка из диоксида циркония для замещения дефекта при отсутствии одного зуба. Остеоинтеграция имплантата в данном случае была достигнута.

Однако отдаленных результатов в 15- 20 лет еще не получено.

Но Kohal R. и Klaus G. (2004) представили первый