

На правах рукописи



ВАСИЛЬЕВА АЛИСА ПАВЛОВНА

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА ПРЕДГРУНТОВОГО СЛОЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
НАНЕСЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА КАРКАСЫ
ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

05.11.17 - Приборы, системы и изделия медицинского назначения

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Хабас Тамара Андреевна

Научный руководитель: доктор медицинских наук
Старосветский Сергей Иванович

Официальные оппоненты: **Борило Людмила Павловна**
доктор технических наук, профессор,
ФГАУО ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» профессор кафедры неорганической химии

Рассказова Людмила Алексеевна
кандидат технических наук,
ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим» младший научный сотрудник отдела физико-химических методов исследования испытательного лабораторного центра

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), г. Москва

Защита состоится «28» декабря 2016г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д212.269.08 на базе ФГАУО ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г.Томск, ул. Ленина 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан « 8 » октября 2016г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.269.08
д.т.н, доцент

Е.Н. Ивашкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время, несмотря на стремительное развитие безметалловых технологий, конструкции зубных протезов, успешно применяемых при ортопедическом лечении, чаще всего имеют металлическую основу.

Качество зубных протезов во многом определяется свойствами применяемых сплавов и прочностью их сцепления с керамическим покрытием, а также биомеханической совместимостью применяемых материалов с тканями полости рта, так как в процессе жевания происходит деформация как естественных зубов и челюстных костей, так и искусственных протезов. С увеличением объема применения дентальных имплантатов, изготавливаемых преимущественно из титана и его сплавов, увеличивается и востребованность в эстетических металлокерамических зубных протезах на основе титаносодержащих сплавов. Это позволит исключить возникновение у пациентов побочных изменений токсического, химического, аллергического характера, возникающих при использовании разнородных сплавов.

Перспективным является применение в ортопедической стоматологии литейного сплава «Титанид», который, благодаря своим уникальным биомеханическим свойствам, нашел широкое применение для изготовления зубных имплантатов и зубных протезов без эстетической облицовки стеклокерамическим покрытием. Традиционно применяемые стоматологические керамические массы для облицовки каркасов из титановых сплавов не обеспечивают прочного сцепления со сплавом «Титанид», что вызывает большие трудности нанесения керамического покрытия, имитирующего эстетические свойства естественного зуба. Поэтому актуальным является проведение исследований по разработке керамического покрытия каркасов из никелида титана, обеспечивающего бездефектное нанесение сертифицированных керамических масс, которые придают металлокерамической конструкции необходимую эстетичность и обладают физическими и механическими свойствами, сходными со свойствами

натуральных зубов.

Диссертационная работа выполнена на кафедре Технологии силикатов и наноматериалов Национального исследовательского Томского политехнического университета и апробирована в Красноярском медицинском лечебно-профилактическом центре по проблеме сахарного диабета в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг» (гос. контракт 02.740.11.0855), а также в рамках госзадания «Наука» Минобрнауки РФ 3.3055.2011 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов».

Степень разработанности темы:

Анализ современного состояния исследований в области материаловедения для ортопедической стоматологии показывает, что тема нанесения защитных эстетических покрытий на стоматологические протезы достаточно полно разработана в применении к базису из легированных сталей (КХС, НХС), имеются разработки и исследования покрытий на сплавы титана и практически полностью отсутствуют разработки стеклокристаллических покрытий для весьма перспективного сплава типа «Титанид». В то же время, в последнем случае применение имеющихся сертифицированных керамических масс для этой цели затруднено вследствие несоответствия покрытия и металлической основы.

Объект исследования: металлокерамическая композиция для зубных протезов на основе сплава «Титанид» и облицовочных стеклокристаллических покрытий.

Предмет исследования: физико-химические процессы взаимодействия слоев металлокерамической системы на подложке из сплава «Титанид».

Цель работы: разработка состава и технологии получения промежуточного предгрунтового слоя для металлокерамических зубных протезов на каркасах из никелидтитанового сплава «Титанид».

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выбор сертифицированных стоматологических керамических масс для нанесения на сплав «Титанид» и оценка качества выбранных покрытий при их нанесении непосредственно на «Титанид» по режимам, рекомендованным изготовителями данных масс.

2. Исследование свойств композиций и процессов при нагревании.

3. Разработка состава и исследование свойств промежуточного предгрунтового слоя.

4. Оптимизация технологии нанесения на сплав «Титанид» предгрунтового слоя.

5. Сравнительный анализ термического расширения сплава «Титанид» и последовательно наносимых слоев (предгрунтовый слой, грунт, дентин, эмаль).

6. Получение металлокерамического зубного протеза на каркасах из сплава «Титанид».

Научная новизна работы:

1. Установлено, что на воздухе при температуре 20-30 °С у сплава «Титанид» происходит естественное оксидирование (0,005-0,01 мкм), что является достаточным для обеспечения адгезионного взаимодействия с материалом покрытия и исключает необходимость проведения операции термооксидирования при изготовлении металлического каркаса протеза.

2. Установлено, что грунт массы «Triceram» не соответствует каркасу из сплава «Титанид» по величине коэффициента термического расширения ($\Delta\text{ТКЛР} = 20,7\%$) и прочности сцепления, что обуславливает необходимость нанесения предгрунтового контактного слоя. Увеличение содержания оксидов натрия и титана в составе предгрунтового слоя по сравнению с составом грунта «Triceram» приводит к уменьшению различия коэффициентов термического расширения до величины $\Delta\text{ТКЛР} < 15\%$, что снижает термические напряжения при охлаждении композиции и повышает прочность сцепления керамической облицовки с каркасом.

3. Установлено, что содержание оксидов SiO_2 и TiO_2 в массовом соотношении 3,5:1 (или мольное соотношение 4,7:1) при содержании SiO_2

53мас.% способствует упрочнению предгрунтового промежуточного слоя за счет образования микроликвационной структуры и обеспечивает прочность сцепления выше 40 МПа (до 48 МПа).

Теоретическая значимость работы: Развита представления о формировании ликвационной структуры кристаллизующихся легкоплавких натрийкалиевополевошпатных стекол и влиянии структуры на прочность стеклокристаллического слоя и его сцепления с поверхностью никелидтитанового сплава.

Практическая значимость работы: Разработан состав и технология нанесения контактного предгрунтового слоя на каркас зубного протеза из сплава «Титанид» для применения используемой в практике сертифицированной керамической массы «Triceram» немецкой фирмы «Esprident».

Методология работы и методы исследования. Для решения поставленной цели и задач выполнен выбор наиболее перспективных сертифицированных керамических масс, отвечающих требованиям эстетичности; проведено исследование данных масс на соответствие основных критериев для нанесения покрытия на никелидтитановый сплав «Титанид»; научное обоснование и практическое устранение несоответствий. Разработка составов и технология нанесения дополнительных стеклокерамических слоев. Разработка технологии изготовления зубного протеза на каркасе из сплава «Титанид». Изготовление металлокерамической композиции для апробирования в медицинской практике.

Методы исследований: Для исследования составов и свойств исходных веществ и конечных продуктов применялись рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-3М, растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом JSM-740, термическое расширение образцов измерялось с помощью дилатометра DIL 402 PC/4, адгезионная прочность покрытия оценивалась методом отрыва на машине Instron 3366, прочность предгрунтового слоя изучалась на МИРИ 100К, рельеф обрабатываемой перед

покрытием поверхности металла с помощью прибора MICROMEASURE 3D station.

Положения, выносимые на защиту:

1. Контактный слой облицовочного стеклокристаллического материала на каркас из сплава «Титанид» отвечает следующим требованиям: температура растекания в диапазоне 780 - 800 °С, коэффициент термического расширения не менее $11 \times 10^{-6} \text{град}^{-1}$ ($\Delta\text{ТКЛР}$ не более 15%), прочность сцепления не менее 40 МПа.

2. Соотношение оксидов кремния (SiO_2) и титана (TiO_2) в контактном слое на каркасе из сплава «Титанид» характеризуется массовым соотношением $3,5 \pm 0,1:1$, что обеспечивает формирование прочной ликвационной структуры слоя и прочность его сцепления с металлическим каркасом (48 МПа).

3. Обработка поверхности каркаса из сплава «Титанид» проводится комбинированным методом до значения шероховатости $Ra=2,5$ мкм без последующего термоокислирования, так как при температуре 20-30 °С происходит естественное окислирование, что обеспечивает необходимую прочность сцепления с контактными слоем облицовочного материала.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов, представленных в работе, подтверждается набором современных методов исследования и применяемого оборудования, использованного для их реализации: растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, химический и спектральный и термический анализ, испытания прочностных характеристик, dilatометрия, анализ рельефа поверхности. По результатам исследования получен патент РФ на изобретение № 2421182.

Реализация результатов работы. Разработанная технология и рекомендации по получению металлокерамического зубного протеза на основе сплава «Титанид» и керамической массы «Triceram» с применением промежуточного предгрунтового слоя опробованы в зуботехнической лаборатории Медицинского лечебно-профилактического центра по проблеме сахарного диабета, г. Красноярск.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на 12 конференциях, в том числе на I, II, III и IV Международной научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине» (г. Томск, 2007, 2010, 2013, 2016), Всероссийской молодежной конференции «Наукоемкие технологии и интеллектуальные системы в нанотехнологиях» (г. Саратов, 2012), Всероссийской научно-практической конференции «Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии» (г. Красноярск-Томск, 2012, 2016), IX международной научно-практической конференции «Наука и студия» (Польша, 07-15 марта 2013), республиканской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 24-летию Государственной независимости Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2015), а так же на Всероссийском совещании «Биоматериалы в медицине» (г. Москва, 2009, 2011, 2015).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 22 публикациях, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК. Получен патент РФ на изобретение № 2421182.

Личный вклад автора. Диссертант, совместно с научными руководителями, принимал активное участие в планировании эксперимента, анализе полученных результатов, формулировании научных положений, выносимых на защиту, выводов, и написании статей по теме диссертации. Все эксперименты и расчеты по получению стеклокерамического промежуточного предгрунтового слоя, спеканию стоматологических керамических масс с никелидтитановым сплавом и большинство исследований свойств материалов выполнены автором работы лично.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка использованных источников и приложений, изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков, 23 таблицы и библиографию, состоящую из 120 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности исследования, определены цель и задачи работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе (*Анализ научных и практических результатов по использованию металлокерамических конструкций на основе титановых сплавов*) обобщены литературные данные, о физико-химических характеристиках неблагородных и титановых сплавов. Рассмотрены химические составы стеклокристаллических материалов для облицовывания металлических каркасов зубных протезов, основными оксидами данных масс являются SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O . Выявлены особенности керамических масс для титановых сплавов. Изготовление съемных и несъемных конструкций зубных протезов из литейных титановых сплавов ВТ5 Л, ВТ20 Л, ВТЗ-1Л, ВТ6 Л освещено в публикациях д.м.н, профессора Пермской государственной медицинской академии Рогожника Г.И. и д.м.н Сувориной Е.В. В НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы Сибирского физико-технического института г. Томска под руководством профессора В.Э.Гюнтера, разработан и производится сплав «Титанид», который в настоящее время применяется без эстетического стеклокерамического покрытия. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе (*Характеристика исходных материалов, методы исследований, методология работы*) приведены методы исследования, характеристика исходных основных и вспомогательных материалов, методология работы. При разработке многослойной металлокерамической композиции для зубных протезов основными материалами служили: никелид-титановый сплав «Титанид» (для каркаса зубного протеза), калиевый полевой шпат с добавками различных оксидов и солей, в том числе оксида титана (TiO_2) – для получения предгрунтового слоя и керамическая масса для титановых

сплавов «Triceram» – в качестве покрытия, придающего протезу естественный вид. Керамические массы представляют собой три основные составляющие: грунт, дентин, эмаль. Они отличаются между собой количеством расплава, которое увеличивается от грунта к эмали. Как потенциально пригодные для облицовки каркасов из никелид титанового сплава «Титанид», были рассмотрены сертифицированные керамические массы «Ceramco 3», фирмы «Dentsply» (США) и «Triceram», фирмы «Esprident» (Германия).

Рентгенофазовый анализ состояния стеклокристаллических материалов после термообработки проводился на дифрактометре ДРОН–3М в CuK_α -излучении ($\lambda_{\text{cp}} = 0,154178$ нм). Для изучения морфологических изменений, происходящих при спекании готовой фритты на металле, использовалась сканирующая электронная микроскопия с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-740 фирмы «Jeol» (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы "LINK". Исследования изменения размера материала при нагревании проводились на dilatометре «DIL 402 PC/4» фирмы NETZSCH. Изучение параметров шероховатости поверхности образцов сплава «Титанид» после пескоструйной обработки проводили с применением бесконтактного профилометра «MICROMEASURE 3Dstation». Для петрографического изучения контактной области в поляризационном отраженном свете микроскопа «Axioskop40Pol.» после спекания металлокерамических образцов изготавливались поперечные аншлифы.

Изучение адгезионной прочности соединения исследуемых материалов проводили в аттестованной лаборатории «Механических испытаний и металлографического анализа материалов» Томского политехнического университета на испытательной машине «МИРИ-100К» с применением метода оценки прочности при сдвиге грунтового покрытия. Изучение адгезионной прочности соединения при растяжении (разрыв) проводили на испытательной машине «Instron 3366». В конце главы описана методология исследования и приведена структурно-методологическая схема, позволяющая представить логику и этапы исследования.

В третьей главе (Разработка состава и технологии нанесения предгрунтового слоя на сплав «Титанид» для использования сертифицированных облицовочных керамических масс) представлены результаты по исследованию особенностей сплава «Титанид», анализ возможности применения сертифицированных керамических масс для покрытия сплава «Титанид» и разработан состав керамической массы контактного предгрунтового слоя.

На воздухе окисление сплава «Титанид» начинается уже при 380 °С и при 1000 °С увеличение массы составляет 43%, (рис.1а) при нагревании в нейтральной среде (аргон) даже порошкообразный материал характеризуется увеличением массы при нагревании до 1000 °С только 5,0% (рис.1б). Поэтому изготовление каркаса производилось в центробежной литейной установке при заполнении плавильной камеры аргоном.

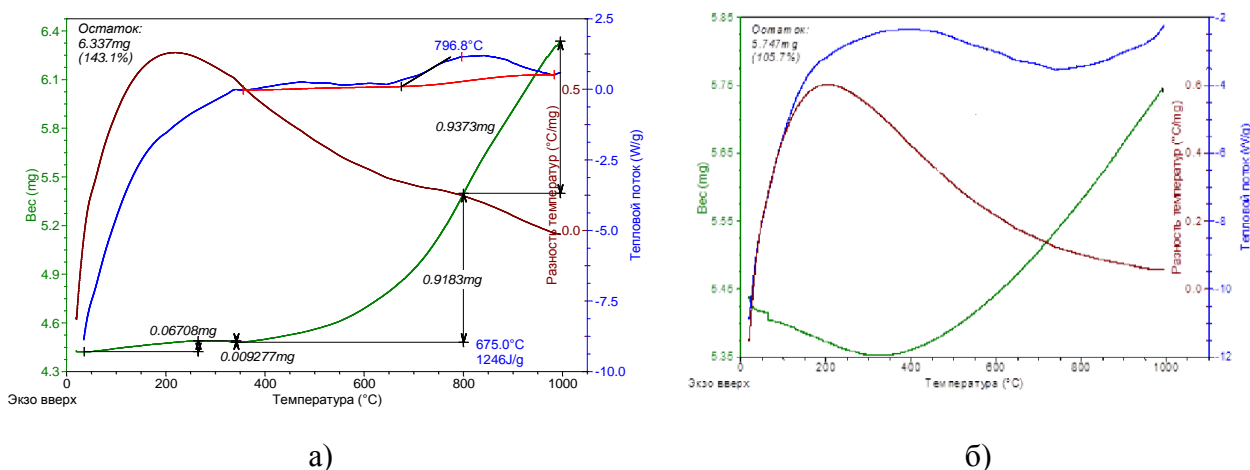


Рисунок 1-Термограмма сплава «Титанид» а) в воздушной среде; б) в среде нейтрального газа

При литье использовались огнеупорная (паковочная) масса «Z4» («Neiryck&Vogt», Германия), и литейная установка «Multihertz century Saed» («Manfredi», Италия), дающие минимальный альфированный (газонасыщенный) слой. При обработке поверхности, предназначенной для покрытия керамикой, слой, загрязненный паковочной массой, полностью удалялся.

С целью изучения влияния различия ТКЛР сплава и керамических масс на пластины сплава «Титанид» (0,5x10,0x30,0мм) были нанесены

сертифицированные керамические стоматологические массы различных фирм. Спекание производилось по температурным режимам заводов-изготовителей до конечных температур от 795 °С до 990 °С. Пример показан на рисунке 2.

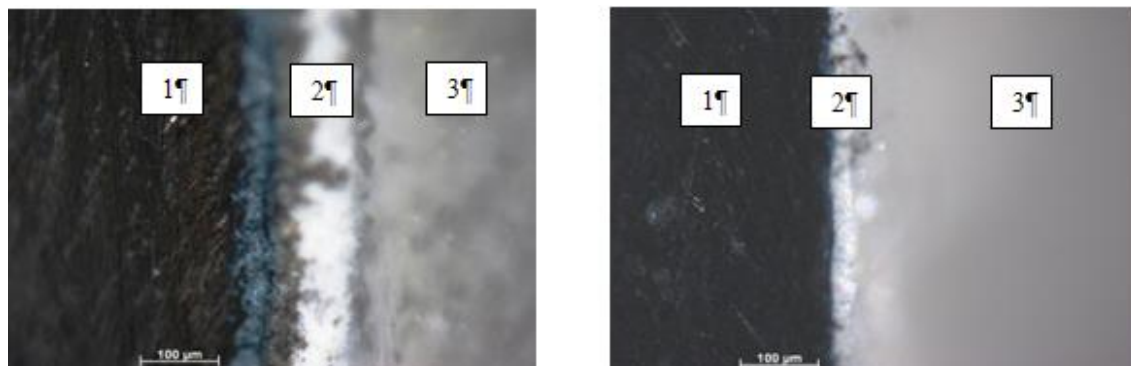


Рисунок 2.- Микрофотографии аншлифов металлокерамических композиций из сплава «Титанид» и керамик в отраженном свете: а) «DuceramPlus»; б) «Triceram», где 1 - сплав «Титанид», 2- оксидный слой, 3 – керамическое покрытие

Результаты анализа качества спекания различных стоматологических масс со сплавом «Титанид» при исследовании аншлифов показали значительное различие вида и строения контактной области металл-керамика для масс отдельных фирм-изготовителей. Образующиеся при термообработке оксидные слои имеют разную толщину, что, видимо, является следствием отличий в химическом составе керамических масс. По показателю «толщина оксидного слоя» для соединения со сплавом «Титанид» наиболее оптимальной является керамическая масса «Triceram» (табл.1). Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что толщина оксидного слоя, возникающего на металле при плавлении стеклообразного материала, уменьшается с увеличением суммы щелочных оксидов в составе материала. Полученный эффект может быть объяснен снижением температуры появления пленки расплава, препятствующей диффузии кислорода к поверхности металла. Начало размягчения грунта «Triceram» наступает при температуре 620 °С, размягчение дентина этой же керамической массы начинается при температуре 586 °С, а эмали - при температуре 584 °С.

Таблица 1 - Толщина оксидного слоя между керамическим покрытием и металлическим сплавом после обжига

Керамические массы	Температура обжига, °С	Толщина оксидного слоя, мкм	Сумма щелочных оксидов в составе покрытия, мас. %
Triceram	795	3-7	17,24
HeraCeram	880	6-15	17,47
Noritake	930	13-30	15,30
InLine	930	20-50	15,34
DuceramPlus	990	20-55	14,80
Ceramco 3	970	20-50	13,80

Расчет разницы температурных коэффициентов линейного расширения сплава «Титанида» и грунта «Triceram» показал, что в интервале температур 20-500 °С отличие составляет 20,7%. В этом же интервале у грунта и дентина «Triceram» разница составила 6,9%, а у дентина и эмали «Triceram» она равна 3% (табл.2).

Таблица 2 - Коэффициенты термического расширения сплава «Титанид» и грунта, дентина, эмали массы «Triceram»

$T_0 - T_x, ^\circ\text{C}$	Сплав «Титанид»	Грунт «Triceram»	Дентин «Triceram»	Эмаль «Triceram»
20-500	$11,81 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$8,98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$8,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
20-600 (580*)	$12,08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$10,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$9,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Анализ контактной области «Титанид» – грунт «Triceram» с помощью электронной микроскопии (рис.3) показывает, что здесь имеются протяженные участки отслоения или слабого прилегания шириной от 1,5 до 8,0 мкм.

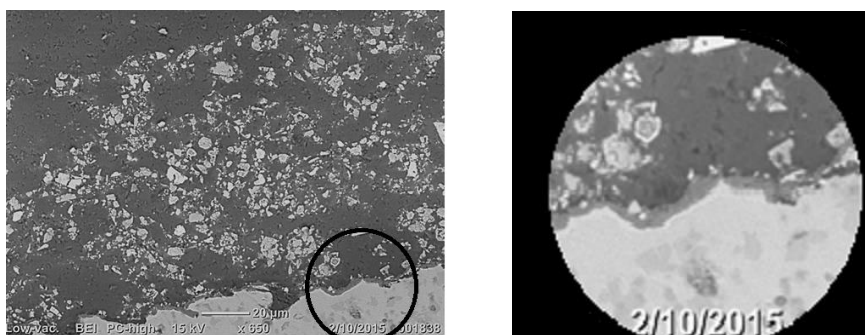


Рисунок 3 - Микроструктура области прилегания грунтового покрытия Triceram на поверхности никелида титана, электронная микроскопия, x650

Указанные дефекты могут быть следствием, как несоответствия коэффициента термического расширения, так и недостаточной адгезии стеклокристаллического материала к никелиду титана. Решением данной проблемы может быть нанесение промежуточного между металлом и грунтом «Triceram» предгрунтового покрытия (ПГр), которое должно обладать хорошими адгезионными свойствами как по отношению к металлу, так и к следующему за ним грунтовому покрытию («Triceram»).

Разработка состава керамической массы промежуточного предгрунтового слоя проводилась с учетом имеющегося опыта создания покрытий на основе лейцитового стекла с введением оксида титана для усиления химического сродства поверхности никелида титана.

Состав готовых композиций показан в таблице (табл.3). Согласно диаграмме состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и построенным кривым плавкости, плавление промежуточных составов, массы «Triceram» и массы «Ceramsol» начинается при 732°C (эвтектика).

Таблица 3- Состав шихты предгрунтового слоя (основные оксиды)

Шифр образца	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	TiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	ZnO
ПГр10	53,20	8,37	15,95	3,67	2,43	15,10	1,06	0,22	-
ПГр4	57,45	8,59	14,87	4,87	0,13	11,07	1,13	0,86	1,03
ПГр18	56,12	9,00	15,22	4,13	2,79	9,13	1,17	0,31	2,12

При температуре нанесения на металлическую основу (780°C) образуется разное количество расплава: 30% (ПГр10), 56% (ПГр4) и 68% (ПГр18). Количество расплава при спекании грунта «Triceram» составляет 72%, что обеспечивает растекание. При этом содержание твердой фазы у грунта массы «Triceram» составляет по расчетам 28%, что достаточно для грунтовых масс. В промежуточном слое при этой температуре количество твердой фазы составляет по расчету в среднем 46%, обеспечивая укрытие металла (рис.4).

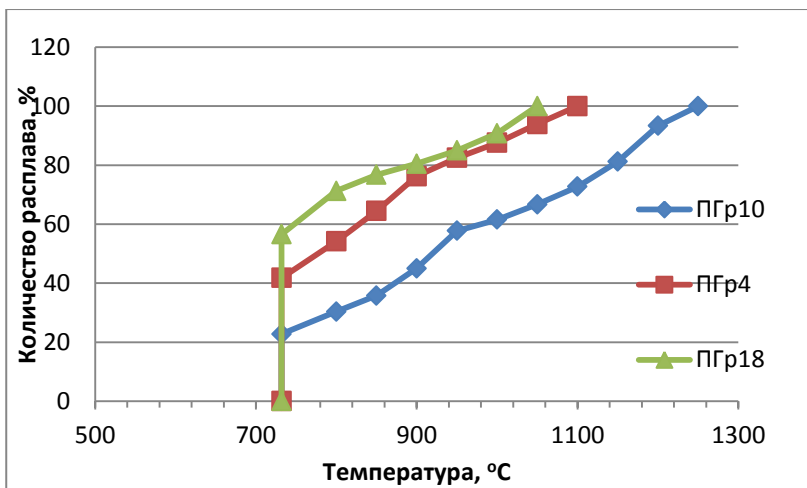


Рисунок 4- Кривые плавкости фритт предгрунтового промежуточного слоя по диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Полное плавление предгрунтовых промежуточных масс в соответствии с диаграммой: 1045 °C (ПГр18), 1075 °C (ПГр4) и 1250 °C (ПГр10). Реальное состояние предгрунтовых масс при температуре нанесения практически стеклообразное, что подтверждают данные рентгенографии (рис.5).

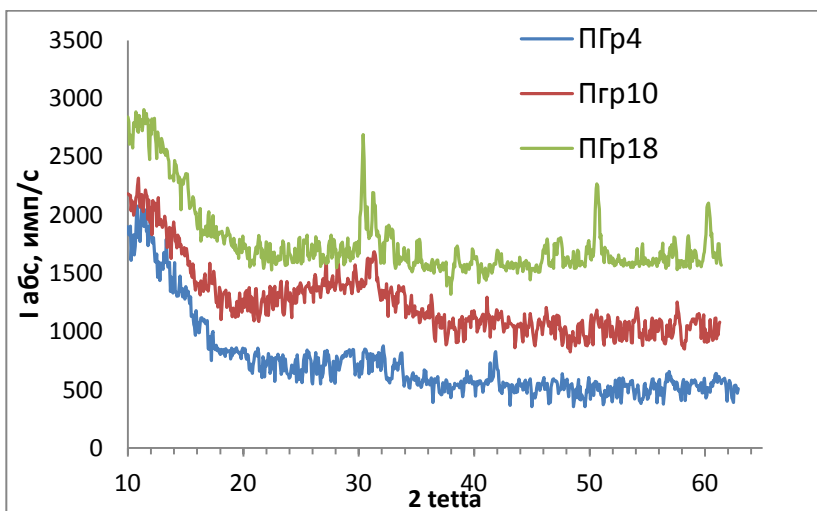


Рисунок 5- Рентгенограммы предгрунтового слоя после нанесения на поверхность сплава «Титанид» (780°C)

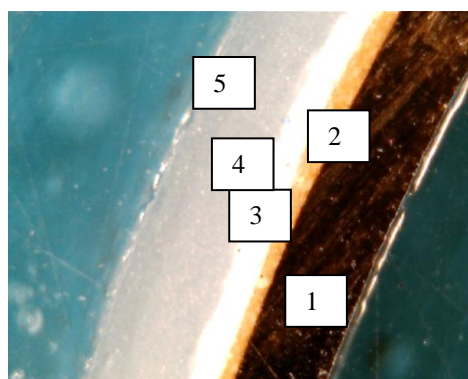
Интенсивность слабых рефлексов на рентгенограммах предгрунтовых масс после нанесения на сплав «Титанид» (780°C) свидетельствует о том, что наибольшее количество кристаллической фазы формируется в материале ПГр18, наиболее аморфизирован состав ПГр4. Среднее положение по степени аморфизации занимает состав ПГр10. Состав формирующейся кристаллической фазы в ПГр18 наиболее близок к нефелину ($d=3,0117; 3,8479; 4,1905\text{\AA}$) и жадеиту ($d=2,9266; 2,8350; 2,8363\text{\AA}$). Состав кристаллической фазы грунта «Triceram»: диоксид циркония ($d=3,1620; 2,8390\text{\AA}$).

Комплексный термический анализ фритты предгрунтового слоя

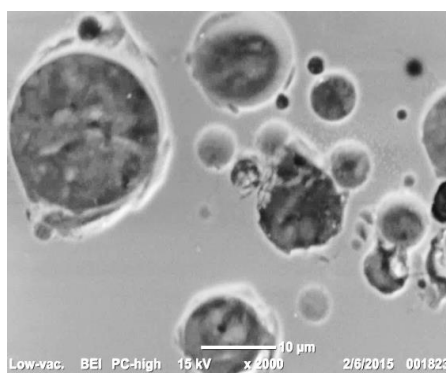
свидетельствует о том, что при нагревании в вакууме материалы всех трех составов стабильны; ТКЛР образцов составляет: ПГр4 – $9,727 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, ПГр10 – $10,90 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, ПГр18 – $10,17 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Отличие коэффициента линейного расширения составов предгрунтовых слоев от ТКЛР сплава «Титанид» составляет 19,5% (ПГр4), 15,81% (ПГр18) и 9,97% (ПГр10), из чего следует, что перспективу наиболее прочного соединения со сплавом «Титанид» имеет предгрунтовый слой ПГр10.

Исследования трех предложенных материалов предгрунтового слоя показали, что, несмотря на близость оксидного состава, их поведение при термообработке несколько отличается, что приводит к различию в структуре.

Послойное покрытие системы «Triceram» на никелид титана с применением промежуточного слоя ПГр4 на микроснимке кажется идеальным. На всем протяжении среза отслоений не фиксируется, однако электронная микроскопия уже при увеличении 600 позволяет зафиксировать неоднородности в этом слое, которые, скорее всего, объясняются кристаллизацией стекла при выбранной схеме температурной обработки. Кристаллизация сопровождается образованием полостей вокруг кристаллов. Очевидно, что именно эти дефекты строения слоя будут ответственны за разрушение композиции при эксплуатации (рис.6 а,б).



а



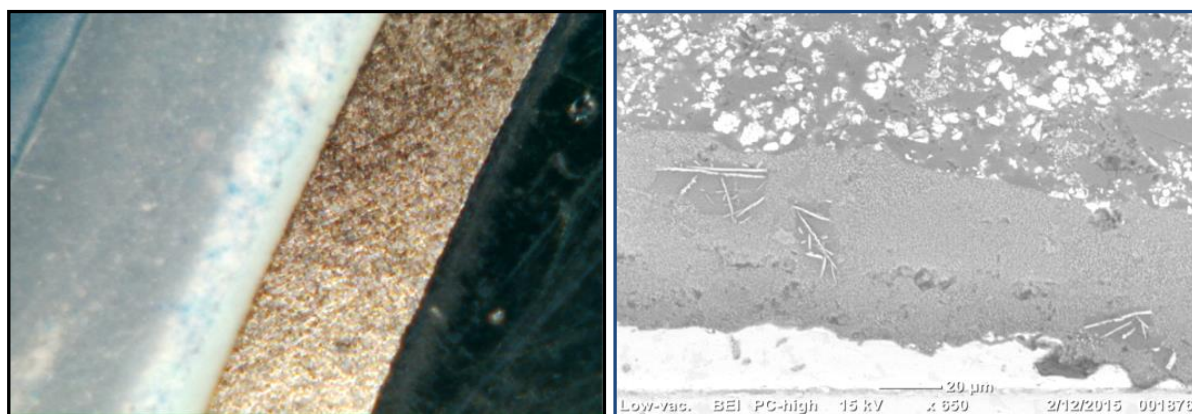
б

1-металл, 2-ПГр4, 3-грунт, 4-дентин. 5- эмаль

Изучение качества композиции с использованием промежуточного предгрунтового слоя ПГр18 показало, что данный состав также обеспечивает

Рисунок 6 –
Структура покрытия с промежуточным слоем ПГр4,
а – оптическая микроскопия x200, б – фрагменты ПГр4 с кристаллизацией (электронная микроскопия)x600

плотное прилегание и к металлу и к грунту «Triceram» (рис.7а), но, как видно на снимке сканирующего электронного микроскопа (рис.7б), в объеме этого слоя (в средней части снимка - серый) при многократной термообработке появляются игольчатые кристаллические образования. Такие кристаллы могли бы упрочнить (армировать) этот предгрунтовый слой в том случае, если образование кристаллов не сопровождалось образованием вокруг них полостей. В данном случае структура кристаллов и материала около кристаллов явно отличается от основного.



а

б

Рисунок 7 - Микрофото оптической (а) и электронной микроскопии (б) композиции металл (TiNi) - предгрунтовый слой ПГр18

Определение состава игольчатых кристаллов с помощью микрозондового анализа показало, что они содержат в основном оксиды четырех элементов: натрия, алюминия, титана и кремния. Наиболее вероятно иглы представляют собой алюмосиликат натрия: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ - жадеит или альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, возможна также кристаллизация натриевого титаносиликата типа лоренценита - $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$.

Сравнительный анализ микроснимков сканирующего электронного микроскопа показывает, что наиболее равномерной структурой отличается промежуточный слой под шифром ПГр10 (рис.8а).

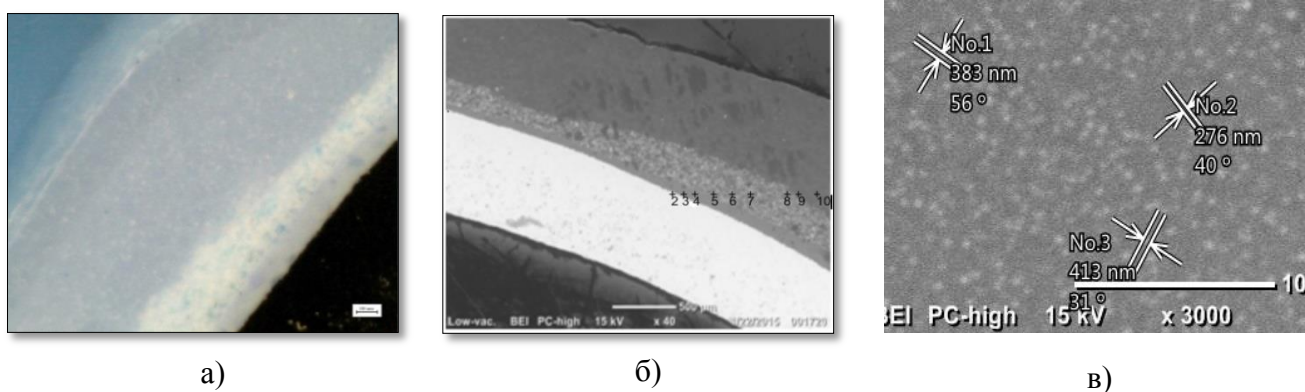


Рисунок 8 - Микрофотографии оптической (а) и электронной микроскопии (б) композиции металл (TiNi) - предгрунтовый слой ПГр10 и в) области ликвации в ПГр10

В его объеме отсутствуют области аномальной структуры, т.е. потенциальные центры деформации (сколов или трещин). Явно прослеживаются также микроликвационные области – сферические образования размером в среднем около 350 нм (рис.8в).

На рисунке 8б показаны точки, в которых был проведен энергодисперсионный анализ. Измерения были сделаны в контактной области металл - предгрунтовый слой со стороны металла (т.2) и ПГр (т.3), в объеме ПГр (т.4) на границе ПГр и грунта «Triceram» (т.5), затем последовательно в объеме грунта (т. 6,7), на границе грунт-дентин (т.8, 9) и в объеме дентина (т.10). При переходе от одного к другому слою прослеживается закономерное изменение содержания никеля и титана, обусловленное диффузией этих ионов из металла в промежуточный слой (рис.9).

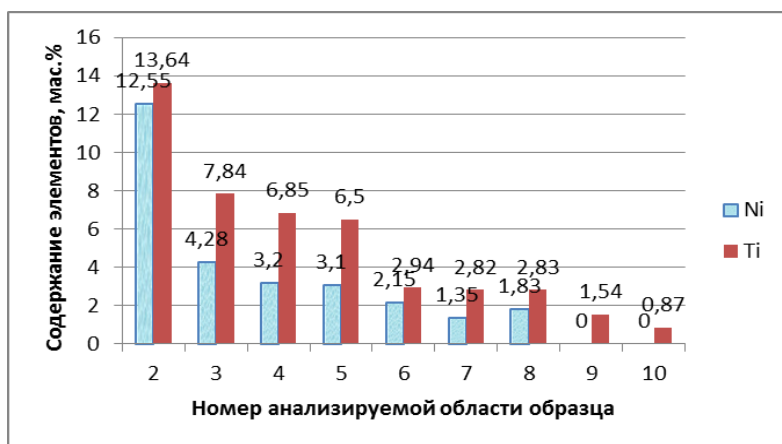


Рисунок 9- Изменение содержания никеля и титана в контактной области металл-покрытие по данным энергодисперсионного анализа

При применении промежуточного предгрунтового стеклокристаллического материала ПГр10 отслоений не наблюдается.

Снижению дефектности композиции способствуют однородность получаемого материала с равномерной микроликвационной структурой и усиление адгезии за счет диффузии ионов никеля и титана в стеклокристаллический слой.

В четвертой главе (*Технология изготовления металлокерамических зубных протезов на каркасах из сплава «Титанид»*) представлена технологическая схема, по которой осуществлялось изготовление металлокерамической конструкции на основе сплава «Титанид» с учетом нанесения промежуточного предгрунтового слоя, разработанного состава.

Изготовление рабочей модели осуществлялось из супергипса, вспомогательной модели из гипса II класса. Обработка каркаса проводилась фрезами с вертикальными насечками и вулканитовыми дисками с минимальным нажимом и скоростью вращения не более 15000 оборотов в минуту.

Изготовление предгрунтового слоя происходило следующим образом: тигли с шихтой устанавливались в высокотемпературную печь, где в течение часа происходила варка стекла при температуре 1370 °С. При охлаждении тигли выдерживались при температуре (900 °С) в течение 2 часов. После охлаждения тиглей получали стеклокристаллическую фритту, которая подвергалась измельчению до фракции менее 0,063 мм. За счет повышенного содержания оксида титана (TiO_2) в промежуточном слое была усилена его функция как грунта, но главным преимуществом такого состава является обеспечение согласования коэффициентов термического расширения между сплавом «Титанид» и грунтовым слоем керамической массы «Triceram».

Подготовка поверхности каркаса из сплава «Титанид» для нанесения стеклокерамики проводилась обработкой в пескоструйном аппарате корундовым порошком с размером частиц 250 мкм (первая группа) или 110 мкм (вторая группа) в течение 30 с, а также комбинированным способом (15с порошком 250мкм и 15с порошком 110мкм) – третья группа. Параметры степени шероховатости Ra образцов первой группы составила 2,2 мкм, второй - 2,14 мкм, третьей - 2,51 мкм. Соответственно, параметры шероховатости Rz :

13,4 мкм, 14,1 мкм, 16,0 мкм. Площадь поверхности образцов при переходе от обработки только тонким или только крупным порошком к комбинированному способу возрастает на 20 - 50%. При обработке поверхности сплава корундовым порошком с размерами частиц 110 мкм усилие на срез керамики от металла составило в пределах от 11 до 19 МПа, порошком с размером частиц 250 мкм – от 17 до 27 МПа. А применение комбинированной обработки корундовым порошком с размерами частиц 250 и 110 мкм привело к значительному увеличению усилия среза керамики от металла (27-49 МПа).

При определении адгезионной прочности на разрыв стеклокерамического предгрунтового слоя со сплавом «Титанид» наиболее высокими оказались показатели прочности сцепления с подложкой у поверхностей металла, подготовленных комбинированным способом, и составили при разрыве композиции металл- ПГр4 - 43МПа, металл-ПГр10 - 48МПа и металл- ПГр18 - 46МПа. Сравнительные характеристики разработанных материалов и их композиции со сплавом Титанид показаны на гистограмме (рис.10):

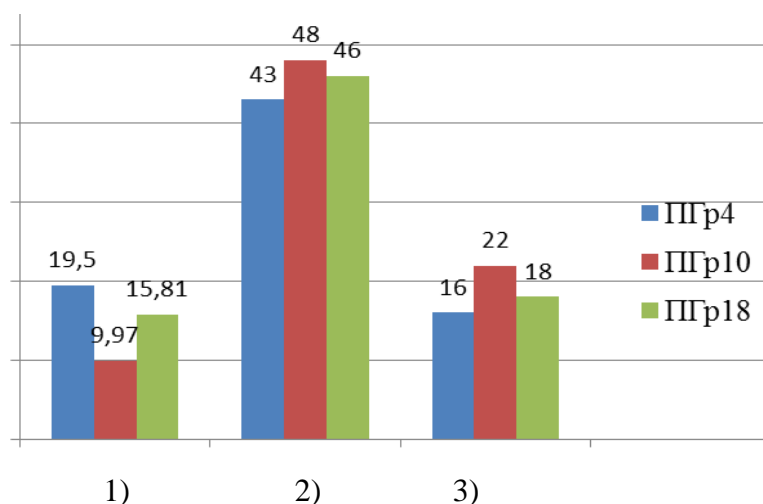


Рисунок 10 – Сравнительные характеристики разработанных материалов: 1) отличие ТКЛР предгрунтовых слоев от сплава «Титанид», %; 2) прочность сцепления слоя с подложкой, МПа; прочность предгрунтового слоя на разрыв при растяжении, МПа

Нанесение керамической облицовки на никелидтитановый каркас проводилось следующим образом: после пескоструйной обработки каркаса по разработанной схеме и очистке паром, наносился предгрунтовый слой, подвергался обжигу в вакуумной зуботехнической печи до 780°С с выдержкой при конечной температуре 1 минуту. Далее поочередно наносились и подвергались обжигу грунт, дентин и эмаль массы «Triceram» по температурному режиму, рекомендованному заводом-изготовителем.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что существующие слои сертифицированных масс не обеспечивают должного сцепления со сплавом Титанид.

2. Все разрабатываемые составы предгрунтового слоя имеют ТКЛР ($9,73 \cdot 10^{-6} - 10,90 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), близкий к сплаву «Титанид» ($11,81 \cdot 10^{-6} - 12,08 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) и грунтовой массе «Triceram» ($8,40 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹); при температуре нанесения они образуют достаточное количество расплава (от 30 до 68 %) и, поэтому, обеспечивают равномерное растекание по поверхности металла. При этом лучшей укрывистостью и маскирующими свойствами характеризуется состав предгрунтового слоя ПГр10, который имеет оптимальное соотношение жидкой и твердой фаз (1:2,5) при температуре нанесения покрытия (780 °С).

3. При нагревании масс ПГр4 и ПГр18 до температуры нанесения в предгрунтовом слое формируются кристаллические фазы типа нефелина и щелочных титаносиликатов. В объеме затвердевшего слоя ПГр18 зафиксировано наличие кристаллических образований игольчатой формы, ПГр4 – изометрические окристаллизованные глобулы. Образование и тех и других кристаллов сопровождается образованием пустот вокруг них, что и является причиной снижения механических свойств композиции.

4. Наибольшей прочностью при отрыве характеризуется композиция с предгрунтовым слоем ПГр10, в объеме которого наблюдается равномерное распределение мелких (10-25 мкм) сферических глобул другого состава, что свидетельствует о ликвационной природе натрий-калий-титано-алюмо-силикатного стекла применяемых составов.

5. Схема подготовки поверхности металла, включающая комбинированную пескоструйную обработку корундовым песком разной дисперсности, обеспечивает повышение адгезионной прочности контакта «Титанид-Предгрунтовой слой» на 108 - 360% по сравнению с обработкой только мелким ($d_{cp.} = 110$ мкм) или только крупным ($d_{cp.} = 250$ мкм) порошком.

6. Особенности разработанной технологии для нанесения облицовочных масс фирмы «Triceram» на поверхность сплава Титанид: двухэтапная обработка

поверхности (пескоструйная и пароструйная); выдержка для самоокисидирования поверхности в течение до 30 минут; нанесение предгрунтового слоя, толщиной не более 200 мкм; сушка и обжиг в вакуумной печи до 780 °С и выдержкой 60 с при конечной температуре.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК:

1. **Васильева А.П.** Изменение величин окисного слоя TiNi сплава при спекании различных керамических масс / С.И. Старосветский, **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, В.Э. Гюнтер, В.И. Верещагин, М.А. Звигинцев // Медицина в Кузбассе. - 2009 - № 2. - С. 172-173.

2. **Васильева А.П.** Разработка керамического покрытия титановых сплавов для металлокерамических зубных протезов / С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев, В.И. Верещагин, Т.А. Хабас, **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, О.А. Проскурдина, В.Э. Гюнтер // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. М.Ф. Решетнева.- 2011.- №7(40).- С. 147-150.

3. **Васильева А.П.** Разработка переходного грунтового слоя для соединения сплава «Титанид» с керамикой «Triceram» / Т.А. Хабас, **А.П. Васильева**, В.И. Верещагин, С.И. Старосветский, В.А. Ефремов, М.А. Звигинцев В.Э. Гюнтер // Материаловедение. – 2014. - № 12. -С. 40-43.

4. **Васильева А.П.** Особенности формирования кристаллической фазы в окрашенной лейцитовой стеклокерамике для стоматологических реставраций / Т.А. Хабас, В.В. Климова, **А.П. Васильева**, С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев // Материаловедение. – 2016. - № 9. - С. 41-48.

Патент на изобретение:

5. **Васильева А.П.** Пат. 2421182 РФ. Способ изготовления металлокерамических зубных протезов. С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев, В.И. Верещагин, В.Э. Гюнтер, **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, О.А. Проскурдина Опубликовано 11.01.2010.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации:

6. **Васильева А.П.** Физико-механические характеристики стоматологических материалов / **А.П. Васильева**, С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев, В.И. Верещагин, В.А. Ефремов, Е.Г. Голубович // Биоматериалы в медицине: Сборник тезисов докладов Всероссийского совещания Москва: РАН. - 2009. - С. 22-23.

7. **Васильева А.П.** Характеристика окисного слоя сплава «Титанид» при спекании различных керамических масс / С.И. Старосветский, В.А. Ефремов **А.П. Васильева**, Г.А. Долганов, В.И. Верещагин, М.А. Звигинцев // Материалы с памятью формы и новые медицинские технологии: Сборник тез. науч. тр.- Томск, 2010. - С. 204-205.

8. **Васильева А.П.** Проблемы при восстановлении формы и функции твердых тканей зубов / В.А. Ефремов, **А.П. Васильева**, Е.Г. Голубович, Е.М. Звигинцева, С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев // Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений: сб. тр. II междунар. науч.-прак. конф. молодых ученых. - 23 - 25 ноября 2010. — Томск, 2010. - С. 24-26.

9. **Васильева А.П.** Определение коэффициентов линейного теплового расширения стоматологических материалов / М.А. Звигинцев, С.И. Старосветский, **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, Е.Г. Голубович // Материалы с памятью формы и новые медицинские технологии / Под ред. В.Э. Гюнтера - Томск, 2010. – С. 263-264.

10. **Васильева А.П.** Обоснование к изготовлению нового керамического покрытия для металлокерамических зубных протезов из сплава «Титанид» / **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, В.И. Верещагин, С.И. Старосветский, В.Э. Гюнтер, В.М. Яковлев, М.А. Звигинцев // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Материалы междунар. науч.-прак. конф. 2010г.-Томск, 2010. - С. 20-22.

11. **Васильева А.П.** Структурная характеристика переходных слоев в металлокерамических зубных конструкциях / С.И. Старосветский, **А.П. Васильева**, В.Э. Гюнтер, В.А. Ефремов, М.А. Звигинцев // Новые технологии

создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Материалы Междун. науч.- прак. конф. 2010г.-Томск, 2010. - С. 23-26.

12. **Васильева А.П.** Влияние коэффициента термического линейного расширения на адгезионную прочность соединения стоматологических сплавов с керамическими покрытиями / С.И. Старосветский, Т.А. Хабас, **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, А.А. Дитц // Биоматериалы в медицине: сб. тез. докладов Всерос. Сов.- М. РАН. – 2011.- С. 15-16.

13. **Васильева А.П.** Адгезионная прочность керамического покрытия с никелидтитановым сплавом «Титанид» / С.И. Старосветский, Г.А. Долганов, **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин // Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии / под ред. Проф. В.Э.Гюнтера. – Красноярск –Томск - 2012.- С. 69-72.

14. **Васильева А.П.** Структура поверхности сплава «Титанид» после пескоструйной обработки / С.И. Старосветский, **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов // Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии/под ред. Проф. В.Э.Гюнтера.- Красноярск – Томск - 2012.- С. 80-83.

15. **Васильева А.П.** Характеристика поверхности сплава «Титанид» после пескоструйной обработки разномодальными порошками / С.И. Старосветский, В.И. Верещагин, **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, М.А. Звигинцев, Т.А. Хабас // Инновационные проекты в стоматологии: сб. мат. Всерос. Молодежной науч. школы. 17 сентября 2012г. – Саратов: 2012. – С. 66-70.

16. **Васильева А.П.** Металлокерамические зубные протезы из сверхэластичного сплава «Титанид» и современных керамических масс / **А.П. Васильева**, В.А. Ефремов, С.И. Старосветский, Т.А. Хабас, В.Э. Гюнтер, В.И. Верещагин // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Мат. III междунар. науч.- прак. конф. – Томск, 2013. – С. 65-69.

17. **Васильева А.П.** Совершенствование метода лечения дефектов зубных рядов с применением сплава «Титанид» и керамики «Triceram» / С.И.

Старосветский, В.А. Ефремов, **А.П. Васильева**, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, В.Э. Гюнтер // Наука и студия: Мат. IX междунар. науч.- прак. конф. – Польша, 07-15 марта 2013. – С.60-66.

18. **Васильева А.П.** Применение керамической массы «Triceram» для облицовки каркасов зубных протезов из сплава «Титанид» / **А.П. Васильева**, В.И. Верещагин, В.А. Ефремов, Т.А. Хабас, С.И. Старосветский, В.Э. Гюнтер // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Мат. III междунар. науч.-практич. конф. - Томск, 2013 - С. 25-31.

19. **Васильева А.П.** Адгезионная прочность соединения сплава «Титанид» с керамической массой «Triceram» / Старосветский С.И., Ефремов В.А., **Васильева А.П.**, Хабас Т.А. // Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы в челюстно-лицевой хирургии и стоматологии: Мат. Респуб. науч.- прак. конф. с междунар. участием, Душанбе, 2015 – С.124-126.

20. **Васильева А.П.** Покрытие сплава «Титанид» керамикой для повышения эстетических свойств зубных протезов / С.И. Старосветский, В.А. Ефремов, **А.П. Васильева**, Т.А. Хабас, В.В. Климова, М.А. Звигинцев // Биосовместимые материалы с памятью формы и новые технологии в челюстно-лицевой хирургии и онкологии / Под ред. проф. В.Э. Гюнтера. – Томск, 2016- с.257-259.

21. **Васильева А.П.** Переходный предгрунтовый слой для согласования промышленно производимых керамических масс со сплавом «Титанид» / **А.П. Васильева**, С.И. Старосветский, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, М.А. Звигинцев // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: мат. IV междунар. науч.-прак. конф.- Томск, 2016 - С.25-30.

22. **Васильева А.П.** Металлокерамические зубные протезы на сплаве «Титанид» / С.И. Старосветский, В.А. Ефремов, **А.П. Васильева**, Т.А. Хабас, В.В. Климова, М.А. Звигинцев // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: мат. IV междунар. науч.-прак. конф.- Томск, 2016 - С.85-87.