

На правах рукописи

Кулинич Екатерина Александровна

**СОСТАВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕЙЦИТ – ГИДРОКСИАПАТИТ -
ФЛЮОРИТОВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ И
МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск -2005

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета, в Красноярском медицинском лечебно-профилактическом центре по проблемам сахарного диабета

Научные руководители:

кандидат технических наук, доцент
доктор медицинских наук

Хабас Тамара Андреевна
Старосветский Сергей Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

Козик Владимир Васильевич
Плетнев Петр Михайлович

Ведущая организация:

Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН,
г. Томск

Защита состоится «9» июня 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп.2., ауд.117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «28» апреля 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
к.т.н.



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы В настоящее время в стоматологической практике при зубопротезировании широко распространено применение металлокерамики. Этот материал сочетает в себе технологичность металла с биологической безопасностью и эстетикой керамического покрытия. Чаще всего применяются стеклокерамические покрытия, изготовленные на основе полевошпатового стекла. Основной кристаллической фазой, выделяющейся при кристаллизации таких стекол, является лейцит. Лейцитовое стекло обладает низкой температурой плавления, большой вязкостью расплава, уменьшающей вероятность деформации изделий и соответствующим набором декоративных качеств. Несмотря на несомненные достоинства этого материала, он зачастую не соответствует по механическим свойствам (прежде всего, микротвердости) натуральным зубам. Необходимо так же повысить термостойкость лейцитовой стеклокерамики и свести к минимуму риск образования трещин стеклокерамического покрытия как при его изготовлении (так как технология производства металлокерамического протеза включает в себя неоднократный нагрев), так и при эксплуатации. Актуальным является замена традиционно используемых в производстве стоматологического фарфора потенциально опасных компонентов, в частности, оксида олова на гидроксиапатит – материал, являющийся основной минеральной составляющей костей и поэтому абсолютно биологически совместимый. При этом важно учитывать, что любое изменение состава шихты может неблагоприятно сказаться на адгезионной прочности готовых покрытий, а так же их химической стойкости.

Таким образом, существует необходимость в получении нового, недорогого, эстетически привлекательного материала, сочетающего в себе стеклянную матрицу, придающую изделию необходимую прочность, и апатитового наполнителя, обладающего биосовместимостью и обеспечивающую металлокерамическим протезам физические и механические свойства, сходные со свойствами натуральных зубов.

Стекла лейцитового состава могут применяться не только в стоматологии, но и в производстве медицинского инструмента в качестве электроизоляционных покрытий.

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета и в Красноярском медицинском лечебно-профилактическом центре по проблемам сахарного диабета в рамках госбюджетной темы НИР 1.29.01 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе».

Цель работы Разработка составов и технологии лейцит-гидроксиапатит-флюоритовых покрытий для стоматологии и медицинских изделий. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследование влияния состава и температуры обработки на формирование основных кристаллических фаз готового материала.
- Исследование взаимодействия лейцитового расплава с добавками гидроксиапатита и флюорита в различных концентрациях.

- Исследование микроструктуры, рельефа и свойств готовой стеклокерамики.
- Исследование возможности варьирования линейного коэффициента термического расширения готовых покрытий для различных сплавов путем введения микродобавок соединений – кристаллообразователей.

Научная новизна работы

1. Установлено, что при охлаждении полученных при 1150-1250 °С расплавов смесей лейцитового стекла с гидроксиапатитом при содержании гидроксиапатита до 15 % мас. происходит его полное растворение с последующей рекристаллизацией до кристаллов размерами менее 0,1 мкм, что обеспечивает маскирующий эффект готового покрытия в отсутствие традиционно применяемых добавок оксидов олова, титана и циркония.
2. Установлено, что при температуре выше 1150°С система гидроксиапатит - флюорит активно взаимодействует с добавками соединений щелочных металлов. При взаимодействии гидроксиапатита с гидроксидом лития протекает реакция с выделением свободного оксида кальция, что исключает применение гидроксида лития в шихте и подразумевает его предварительное связывание. Предпочтительно применение карбоната и фторида лития.
3. Установлено, что добавка гидроксиапатита к лейцитовому стеклу приводит к снижению микротвердости готовых покрытий до значений, близких к микротвердости натуральной зубной эмали (3240-3430 МПа).

Практическая ценность работы

1. Разработан базовый состав стоматологического фарфора, пригодный, путем модификации его добавками различных соединений, для изготовления основных слоев искусственного зуба – грунта, дентина и эмали.
2. Керамические композиции и покрытия, образцы которых получили в рамках исследований, могут применяться как в стоматологии, так и в производстве медицинского инструмента, в т.ч., бронзового, и в качестве стеклокристаллических покрытий на титановые сплавы.
3. Предложен ряд составов для изготовления зубных протезов содержащих гидроксиапатит в сочетании с полевошпатовым стеклом.
4. Разработаны окрашенные стеклокристаллические составы с применением оксидов железа, марганца, а так же оксидов редкоземельных металлов для зубопротезирования.

Реализация результатов работы Разработанные рекомендации по получению стеклокристаллических покрытий на основе лейцитового стекла внедрены (акты прилагаются): в Западно-Сибирском офтальмологическом центре, г. Томск; в медицинской промышленной компании ООО «Электропульс», г. Томск; в Медицинском лечебно-профилактическом центре по проблемам сахарного диабета, г. Красноярск

Апробация работы Материалы диссертации доложены и обсуждены на 11 конференциях, в том числе: 3-й региональной молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент» (г. Томск, 2002г.); X юбилейной международной конференции «Новые информационные технологии в медицине и экологии» (Украина - Крым, Ялта – Гурзуф, 2002 г.); VIII

международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технологии» (Томск, 2002 г.); 6-8 международном научном симпозиуме им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2002 -2004г.); Пятой всероссийской научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение» (г. Москва, 2003г); 10 юбилейной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2004); VII Всероссийская научно-техническая конференция Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2004 (Пермь, 2004 г.); Международной научно-практической конференции «Наука и технологии силикатных материалов – настоящее и будущее» (Москва, 2003 г.); 3 Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», (Томск, 2004 г.); Conference «European Micro and Nano systems» (Paris, 2004).

Публикации Основные положения диссертации опубликованы в 15 публикациях, включая 1 патент и 3 статьи в центральных журналах.

Объем работы Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы из 175 наименований и приложений. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц, 38 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе проведен аналитический обзор литературы, охватывающий большинство разновидностей современных неметаллических оксидных материалов, применяемых в ортопедической стоматологии и для изготовления различных покрытий медицинского назначения. Показано преимущество металлокерамики перед другими восстановительными стоматологическими материалами как по косметическим, так и по физическим свойствам. Рассмотрены особенности технологии получения поликристаллических материалов и факторы, обеспечивающие направленную кристаллизацию расплава стекла при его охлаждении. Уделено внимание металлам и сплавам, применяемым в качестве основы для последующего нанесения эмалевого покрытия, а так же факторам, влияющим на формирование контакта металл-эмаль. Описаны методы изготовления и нанесения стеклокристаллических покрытий. Рассмотрены разновидности различных окрашивающих добавок для стоматологического фарфора и способов их введения в сырьевые массы. В соответствии с результатами проведенного литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе обоснован выбор объектов для изучения, приведены сведения по исходным реагентам. Рассмотрены методы исследования сырья и готовых материалов.

В работе применялись натриевые (НПШ) и калиевые (КПШ) полевые шпаты Красноярского края, отличающихся высоким содержанием основных

минералов и высокой химической чистотой, что делает возможным их применение для медицинских целей. В качестве глушителя применялся гидроксипатит, являющийся основной минеральной составляющей кости.

При исследовании свойств сырьевых материалов и полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ (ДРОН 3М), комплексный термический анализ (Q-1500), оптическую и электронную микроскопию (REM 200, SEM «НИТАСНИ S-570»), фотометрический анализ и прочие методы анализа.

Третья глава посвящена подбору оптимальных составов для последующего изготовления стеклокристаллических покрытий медицинского назначения (в частности, для изготовления металлокерамических зубных коронок). На первом этапе работы ставилась задача разработать составы базового (дентинового) слоя керамической композиции. На основе этих составов в дальнейшем путем добавления в них различных модифицирующих добавок, предполагалось получить массы, пригодные для изготовления грунтов, дентинов и эмалей искусственных зубов. Для этой цели были проведены исследования образцов традиционно применяемой стоматологической керамики известных иностранных производителей. Такая керамика содержит, в основном, следующие компоненты: SiO_2 40,70-63,85; Al_2O_3 14,50-17,65; CaO 0,73-1,68; Na_2O 4,20-9,10; K_2O 7,10-10,84. Область традиционно применяемых в мировой стоматологической практике составов выделена пунктиром на рисунке 1.

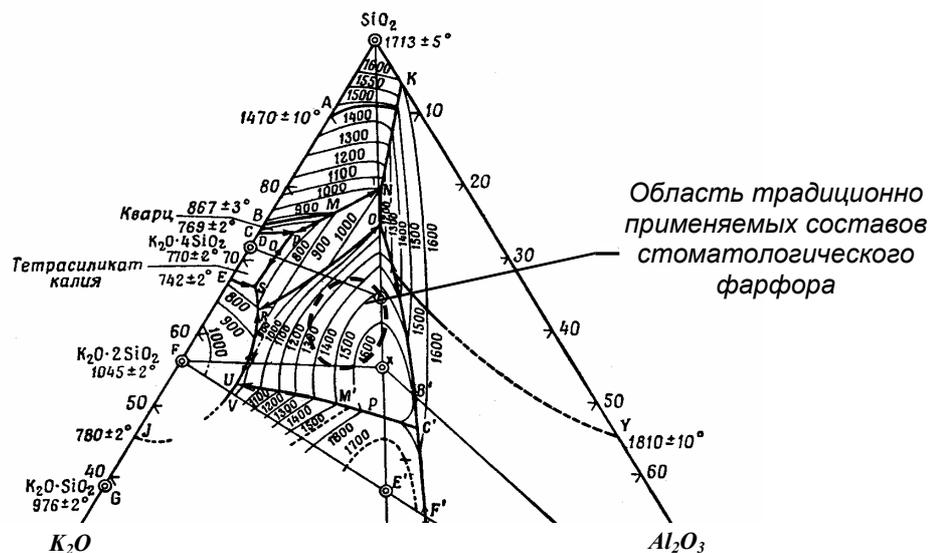


Рисунок 1 - Фрагмент диаграммы состояния $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Пунктиром выделена область составов стеклокристаллических материалов, традиционно применяемых в стоматологии

Фазовый состав исследованных импортных материалов по результатам рентгенофазового анализа содержит лейцит, следы исходной фазы (ортоклаз, микроклин) и диоксид кремния в виде кварца или кристобалита. Известно, что обратимые полиморфные превращения кварц - кристобалит является причиной появления скрытых микротрещин покрытия и, как следствие, сколов готовых покрытий. Поэтому при разработке базовых составов для связывания свободного

кварца, а так же для снижения температуры плавления, в состав шихты вводились соли натрия и лития, соединения бария, оксид бора. Изготавливались образцы на основе калиевого и натриевого полевых шпатов Красноярского края. В зависимости от состава сырьевой смеси температура ее плавления менялась от 1070 до 1170 °С. По результатам рентгенофазового анализа полученные фритты можно охарактеризовать как сложные полиминеральные смеси с незавершенным формированием кристаллических фаз на фоне большого количества аморфной фазы.

На рентгенограммах всех образцов на основе КПШ фиксируются дифракционные максимумы лейцита, интенсивность которых растет по мере увеличения температуры и времени обжига, что можно интерпретировать как кристаллизацию из зародышей рентгенаморфной фазы, сформированной ранее при более высокой температуре плавления. Наибольшая интенсивность рефлексов лейцита зафиксирована в образцах на основе КПШ с добавками оксидов цинка, бария, бора, натрия, лития. Нежелательная примесь кристобалита отмечается, в основном, в составах на основе НПШ, которые, кроме того, отличаются недостаточной химической устойчивостью вследствие высокого содержания оксида натрия.

На основании этих исследований был разработан базовый состав для изготовления зубных протезов (таблица 1), содержащий калиевый полевой шпат и добавки солей бария, натрия, лития, цинка и оксида бора в сумме до 20 % по массе. Покрытия такого состава имеют близкий к металлической подложке температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) - от 9 до $12,6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Предполагается возможность введения различных оксидных и силикатных соединений для придания материалу прочности и стойкости к термоударам при температурах спекания.

Таблица 1 - Состав базовой смеси для изготовления стоматологического фарфора

Компонент	Содержание оксида, вносимого с каждым компонентом, % мас.											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	BaO	Li ₂ O	ZnO
КПШ	51,0	14,8	0.2	0.1	0.1	0.2	1,7	11,8				
H ₃ BO ₄									4			
BaCO ₃										4		
Na ₂ CO ₃ (NaF)							5					
Li ₂ CO ₃ (LiF)											6	
ZnO												1
Всего	51,0	14,8	0.2	0.1	0.1	0.2	6,7	11,8	4	4	6	1

Состав отличается пониженным, в сравнении с традиционно применяемыми стоматологическими массами, содержанием оксида кремния. Это гарантирует снижение количества кристобалита, образованного в результате разложения ортоклаза, что, в свою очередь, уменьшает риск образования сколов покрытия при охлаждении металлокерамической композиции. Высокая вязкость обеспечивает формоустойчивость расплава и, следовательно, желаемую форму изделия. Однако для придания покрытию большей механической прочности и соответствующих оптических характеристик было необходимо ввести в состав шихты оксиды -

зародышеобразователи и несколько уменьшить вязкость расплава. Поэтому была предложена замена части стеклообразователя (оксида кремния) более легкоплавким и изменение массового соотношения Na^+/K^+ в сторону увеличения. При этом прогнозировалось повышение подвижности расплава и, соответственно, обеспечение более благоприятных условий для выделения кристаллических агрегатов. Замена части калиевого щелочного компонента натриевым и литиевым, а части стеклообразователя оксидом бора привело к снижению температуры плавления шихты до 1150°C . При температуре фриттования 1200°C достигалось образование достаточного количества зародышей лейцитовой фазы, кристаллизация из которых проходит при последующей термообработке покрытия на металлической коронке. В качестве нуклеаторов использовали оксид цинка и соли фтора.

Для исследования влияния анионной составляющей модификаторов на состав готовой стеклокерамики оксид лития вводился во фритту в виде фтористого лития (LiF), или в виде карбоната лития (Li_2CO_3) (таблица 1). Основным отличием кристаллических фаз готовых фритт, содержащих разные соли лития, является то, что подвижный, низкой вязкости расплав с Li_2CO_3 кристаллизуется с образованием лейцита, в то время как более вязкий расплав, содержащий LiF , при резком охлаждении выделяет только метастабильную фазу типа нефелина. Массы, содержащие ионы фтора, после остывания – белые, глухие и рекомендуются к применению в качестве основы для грунтов и дентинов; массы с карбонат-ионами бесцветны и прозрачны и могут применяться в качестве завершающего слоя, а так же - при добавлении глушащих соединений - как основа для изготовления грунтов. Усадка и водопоглощение всех полученных образцов соответствуют требованиям ГОСТа Р 51736-2001 «Металлокерамика стоматологическая для зубного протезирования». Прочность образцов при изгибе составляет, в среднем, 22-40 МПа. Линейный коэффициент термического расширения лежит в пределах $7,33-13,10 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. При аналогичных условиях фриттования наблюдается снижение значения температурного коэффициента линейного расширения покрытия при замене карбонат иона на фторид ион.

В качестве соединений-глушителей были опробованы диоксид олова SnO_2 в концентрации до 10% мас., а так же гидроксиапатит (ГА).

При анализе влияния SnO_2 на свойства готовых образцов опробовались различные способы измельчения и перемешивания фритты с вводимыми добавками: перемешивание и измельчение в агатовой ступке (1 вариант) и в шаровой мельнице (2 вариант). При оценке дисперсности измельченной фритты в первом случае диаметр частиц составлял 2-40 мкм с преобладанием частиц размерами 10 мкм. Во втором случае преобладающий диаметр частиц составлял так же 10 мкм, а размер всех частиц молотой фритты варьировался в диапазоне 2-28 мкм. Готовые массы наносились на металлические подложки из КХС и обжигались при соответствующих температурных условиях. В дальнейшем оценивалась окраска готового покрытия и его способность маскировать металл.

Установлено, что способ измельчения не оказывает существенного влияния на плотность окраски. Выявлено, что в целом составы грунта на основе массы, содержащей LiF , отличаются большей равномерностью окраски, по сравнению с

аналогичными составами с Li_2CO_3 . Это объясняется, с одной стороны, низкой вязкостью и большей подвижностью последнего расплава, которая позволяет агрегироваться частицам оксида олова и, с другой стороны, более высокой химической активностью этого материала, вступающего при высокой температуре во взаимодействие с подложкой. При введении SnO_2 ТКЛР образцов уменьшается незначительно, что позволяет применять данный глушитель. В целом введение оксида олова не только улучшает эстетические свойства покрытия – маскирует темную металлическую коронку, но и улучшает его механические характеристики – уменьшает пористость, повышает прочность образцов при сжатии (до 230 МПа) и изгибе (до 35-40 МПа). Вместе с тем, незначительно возрастает микротвердость готовых покрытий (4500-5000 МПа), поэтому необходимо было предложить альтернативный глушитель, не увеличивающий микротвердость готовых покрытий.

В связи с вышеизложенным, в работе планировалось получить новые материалы, близкие по своему составу и механическим свойствам к твердым тканям естественных зубов путем получения стеклокристаллических композиций гидроксиапатит – флюорит – расплав стекла. Для исследования процесса плавления композиций, содержащих смесь гидроксиапатита и флюорита был предложен ряд составов (таблица 2), которые сплавлялись в электрической печи с силитовыми нагревателями при температурах 1200-1250 °С на воздухе. В качестве соединений, снижающих температуру плавления, использовались природные силикатные соединения (калиевые полевые шпаты), а так же традиционно применяемые плавни: тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, фторид лития LiF .

Таблица 2 - Компонентные составы исследуемых композиций для изготовления стеклокристаллических покрытий

Номер состава	Содержание компонентов, % мас.					Температура варки фритты, °С
	CaF_2	гидроксиапатит	КПШ	LiF	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
5-8, 13-18, 24	1-8,5 7-15 7,5	84,5-92 63,0-85,5 67,5	7 7-30	-	-	1200
9-12 19-20	1-7,5 7,5-15	92,5-99,0 85,0-92,5	-	-	-	1200
21-23	7,5	63,5-66,5	25	-	1-4	1200
25-28	7,5	51,5-63,5	25	-	6-16	1200
29-31	7,5	-	25	1-4	-	1250

При исследовании двойных смесей гидроксиапатит-флюорит (массы 9-12 и 19-20, таблица 2), близких по составу к натуральной кости, по данным рентгенофазового анализа прослеживалось изменение интенсивности рентгеновских рефлексов различных соединений при увеличении содержания CaF_2 в исходной шихте. Так, наблюдается совершенствование структуры гидроксиапатита и снижение интенсивности рентгеновских максимумов фосфата кальция при повышении содержания количества флюорита в шихте. При этом так же возрастает интенсивность рентгеновских рефлексов фторапатита.

Так как в шихтах состава гидроксиапатит-флюорит при применяемых температурах обжига не было достигнуто расплава, то в систему для понижения температуры плавления вводился третий компонент – калиевый полевой шпат в количестве 7% (составы 5-8 и 16-18, таблица 2). Количество флюорита при этом варьировалось от 1 до 15 %. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в таких композициях с увеличением количества CaF_2 постепенно нарастает количество лейцита – в результате разложения калиевого полевого шпата; интенсивность рефлексов гидроксиапатита и фторапатита незначительно снижается. В результате химических реакций в расплаве образуется волластонит $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и его количество возрастает с увеличением содержания флюорита в шихте. В образцах, изготовленных из такого материала, усадка невелика и водопоглощение уменьшается с повышением температуры, кроме того, присутствие лейцита и волластонита благоприятно сказывается на механических свойствах готовой керамики и улучшает ее механические свойства. Однако такие тройные составы так же крайне бедны стеклофазой, и их модифицировали добавками различных плавней.

При добавлении к композиции ГА – КПШ - CaF_2 увеличивающегося количества тетрабората натрия (составы 21-23, 25-28, таблица 2) наблюдается уменьшение рентгеновских рефлексов всех кристаллических фаз, что свидетельствует о постепенном переходе системы в стеклообразное состояние. В образцах, изготовленных из такого материала с увеличением температуры закономерно увеличивается усадка и снижается водопоглощение.

При исследовании шихт составов ГА - CaF_2 – КПШ, модифицированных для снижения температуры плавления фторидом лития LiF (составы 29-31, таблица 2) по данным рентгенофазового анализа установлено, что во время термообработки исходного сырья происходит замещение гидроксил ионов в структуре гидроксиапатита на ионы фтора, в результате чего значительно возрастает рентгеновский максимум фторапатита.

Кроме этого, были так же исследованы композиции, содержащие смесь 90 % гидроксиапатита и 10 % флюорита с применением в качестве плавня гидроксида лития LiOH в количестве 2,5-25%. При нагревании таких составов уже при 1150 °С появляется расплав. Однако при дальнейшем нагревании смеси образуется непрозрачная масса, что свидетельствует о возможном протекании химической реакции. Реакция при плавлении шихты происходит между LiOH и Ca_3PO_4 с образованием фосфата лития Li_3PO_4 и свободного оксида кальция CaO ; интенсивность протекания реакции возрастает при увеличении содержания LiOH . Компоненты реагируют при температуре выше 1150 °С; реакция сопровождается превращением образовавшегося расплава в поликристаллическую смесь:



Наличие свободного CaO в образцах проверяли по методу Уайта. Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов компонентов в смеси представлены на рисунке 2. Именно из-за присутствия свободного CaO образцы, изготовленные из фритт подобного состава, отличаются повышенным водопоглощением и неравномерной усадкой. Таким образом, при изготовлении

зуботехнического фарфора необходимо предварительное связывание гидроксида лития. При варке фритты предпочтительно применение фторида или карбоната лития.

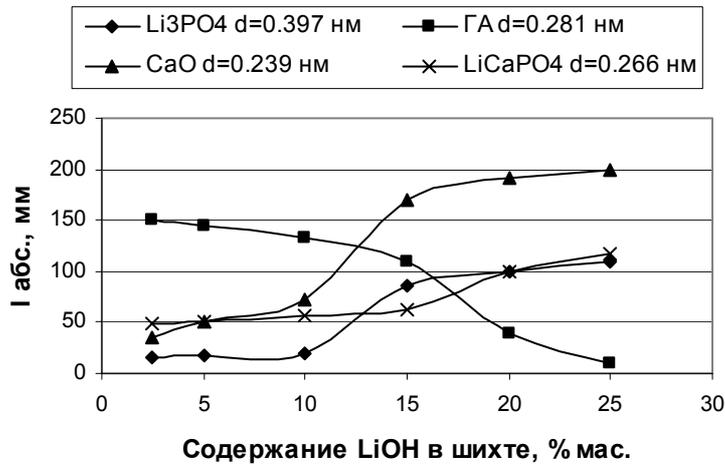


Рисунок 2 - Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов гидроксиапатита, Li_3PO_4 , LiCaPO_4 и CaO в зависимости от содержания LiOH в шихте

Другим методом получения стеклокристаллической композиции является добавление готового стекла с низкой температурой плавления к гидроксиапатиту или смеси гидроксиапатит – флюорит. В гидроксиапатито-флюоритовые массы вводилась легкоплавкое лейцитовое стекло состава, % мас.: КПШ - 80, B_2O_3 - 4, BaO - 4, Na_2O - 5, Li_2O - 6, ZnO - 1. Полученные составы приведены в таблице 3. Применяемая смесь гидроксиапатита и флюорита ($\text{ГА} + \text{CaF}_2$) содержит, % мас.: ГА - 90 и CaF_2 - 10.

Таблица 3 - Составы и свойства исследуемых композиций для изготовления стоматологического фарфора

Шифр состава	Содержание, % мас.				Т варки фритты °С	Внешний вид образцов фритты после термообработки
	$\text{ГА} + \text{CaF}_2$	Стекло	Волластонит	Диопсид		
31	90	10			1200	Белый пористый
33	80	20			1200	Белый пористый
34	70	30			1200	Белый пористый
35	60	40			1200	Белый пористый
36	50	50			1200	Белый пористый
37	40	60			1200	Бледно-голубой непрозрачный
38	30	70			1200	Бледно-голубой непрозрачный
Г1	10	90			1230	Полупрозрачный бледно-голубой, с опаловым эффектом
Г2		90	10		1230	Прозрачное бесцветное стекло
Г3		90		10	1230	Прозрачное бесцветное стекло
Г4	20	80			1230	Бледно-голубой непрозрачный, легкая опалесценция
Г5	10	87	3		1230	Прозрачное голубоватое стекло
Г6	10	87		3	1160	Прозрачное голубоватое стекло
Г7	10	84	3	3	1160	Прозрачное голубоватое стекло

С увеличением количества стекла интенсивность рентгеновского рефлекса лейцита вначале незначительно возрастает. Это связано с увеличением количества

лейцита, вносимого непосредственно с полевошпатовым стеклом. Однако в дальнейшем интенсивность рефлексов лейцита, так же как фторапатита и гидроксиапатита уменьшается, что свидетельствует об их постепенном растворении в расплаве стеклофазы. При содержании в шихте стекла более 70% (составы 36-38 и Г1-Г7, таблица 3) материалы после варки практически рентгеноаморфны.

Массы, содержащие до 20 % гидроксиапатита, обладают опаловым эффектом. Для объяснения природы этого явления материал был проанализирован на электронном микроскопе. На микрофотографии образца состава Г4 (рисунок 3) наблюдается большое количество равномерно распределенных зародышей кристаллической фазы – предположительно, гидроксиапатита. Сопоставляя данные РФА и электронной микроскопии, можно сделать вывод, что выделяющиеся из расплава стеклофазы скопления гидроксиапатитовой фазы практически рентгеноаморфны. Мелкие (менее 0,1 мкм, рисунок 3) размеры образовавшихся кристаллов и их равномерное распределение в стеклофазе придает готовому материалу опаловый эффект, свойственный натуральным зубам.

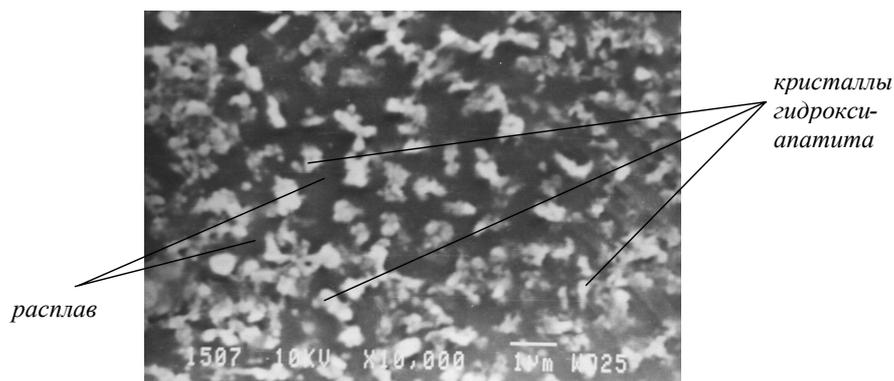


Рисунок 3 - Микрофотография образца фритты на основе лейцитового стекла (80% мас.) и гидроксиапатита (20 % мас.). Увеличение 10 000 раз

Все образцы, содержащие в своем составе лейцитовое стекло, по своим усадке и водопоглощению соответствуют требованиям ГОСТа Р 51735-2001 «Металлокерамика стоматологическая для зубного протезирования». Линейная усадка при обжиге таких материалов не превышает 16%.

При оценке микротвердости образцов установлено, что наиболее соответствуют микротвердости натуральной зубной эмали (3 430 МПа) составы, содержащие лейцитовое стекло и гидроксиапатит в количестве до 20%.

Большинство исследованных составов в интервале температур 20-500 °С имеют ТКЛР, близкий к ТКЛР традиционно применяемых в стоматологии сплавов.

В четвертой главе было исследовано взаимодействие всех слоев многослойного стеклокристаллического покрытия между собой и в контакте с металлом. Оценка адгезионной прочности образцов грунта проводилась с помощью прибора «Micro Scratch Tester» (Швейцария) методом нанесения черты алмазной пирамидкой с диаметром вершины 40 мкм. При испытании образцов во

время движения индентора по поверхности оценивалась нагрузка, при которой происходил отрыв покрытия от металлической основы – т.е., индентором полностью снимался верхний (керамический) слой и вершина пирамидки касалась металлической подложки. В момент отрыва покрытия наблюдалось резкое изменение характера кривых силы трения, коэффициента трения и акустической эмиссии. Данный метод имеет преимущество перед методом испытания прочности сцепления грунтового слоя керамики и металла, изложенным в ГОСТе Р 51735-2001. Предложенный метод не требует изготовления образцов строго определенной формы и размера, достаточно наличие ровной поверхности покрытия на металле с толщиной покрытия 0,5 - 1 мм. Кроме того, метод ГОСТа не является максимально точным методом, так как предлагаемое в нем испытание образцов путем трехточечного изгиба металлической пластины с нанесенным покрытием обнаруживает значительное расхождение в результатах при их обработке.

В работе проводилась оценка прочности сцепления никельхромового сплава (состав 62% мас. никеля, 25% хрома, 10% молибдена) и стеклокерамического материала, предназначенной для изготовления первого (грунтового) слоя металлокерамической коронки. Было испытано четыре грунта различного состава на основе калиевополевошпатового стекла (таблица 4) и для сравнения стоматологический грунт «Duceram» (Германия). Основными кристаллическими фазами импортного грунта по результатам рентгенофазового анализа являются лейцит и диоксид олова. Все исследуемые фритты после варки подверглись закалке в холодной воде для предотвращения дальнейшего роста кристаллов. Готовая масса измельчалась до прохождения через сито № 0063, после этого из нее на дистиллированной воде изготавливали суспензию для дальнейшего нанесения на металлическую подложку. Температура обжига грунтового слоя на металле - 870°C без выдержки, на воздухе. Оптимальная температура обжига грунта исследованных составов была подобрана экспериментально.

Таблица 4 - Составы и температура варки фритт для получения грунтовых покрытий, испытанных на приборе «Micro Scratch Tester»

Состав грунта	Стекло на основе калиевого полевого шпата, % мас.	Добавка-глушитель, % мас.	Условия предварительной термообработки
ГFSn10К	83	8,35 каолина 8,35 оксида олова	$T_{\text{варки}} = 1230 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Г4	80	20 гидроксиапатита	$T_{\text{варки}} = 1230 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Г4*	80	20 гидроксиапатита	$T_{\text{варки}} = 1230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, затем повторный нагрев при 820°C на воздухе для перекристаллизации
ГFSn	90	10 оксида олова	$T_{\text{варки}} = 1180 \text{ }^{\circ}\text{C}$

При визуальном осмотре готовых покрытий установлено: массы состава ГFSn (калиевополевошпатовое стекло с добавлением 10% оксида олова) и ГFSn10К (калиевополевошпатовое стекло с добавлением 10% оксида олова и 10% каолинита) дают глухое белое слегка шероховатое покрытие. Покрытия состава Г4 и Г4* (калиевополевошпатовое стекло с гидроксиапатитом) имеют

желтоватый оттенок, обусловленный примесями железа в исходном сырье. Все покрытия сравнимы по своим маскирующим качествам с импортным покрытием «Duceram» и в достаточной степени маскируют металл.

Результаты проведенных на Micro Scratch Tester испытаний приведены в таблице 5. Установлено, что наименьшее значение акустической эмиссии (наименьший уровень шума) соответствует проникновению индентора в металл, т. е. продвижению индентора по более пластичной составляющей композиции. Наоборот, повышенный уровень шума характерен для того случая, когда алмазная пирамидка касается металла только вершиной, а ее края задевают за хрупкую непластичную часть композиции. Уровень шума отражает как прочность сцепления покрытия с металлом, так и характер самого покрытия. Величина силы трения индентора о поверхность покрытия в момент отрыва в целом соответствует усилию, затраченному на отрыв: чем больше усилие отрыва, тем выше сила трения в момент отрыва. Соответственно, тем выше адгезия керамического слоя и металла. Так же при оценке акустической эмиссии можно предположить, что уровень шума, производимого индентором, связан с микроструктурой образца. При сравнении полученных средних значений акустической эмиссии (таблица 5) можно сделать вывод, что микроструктура покрытий, содержащих диоксид олова (ГFSn10K, ГFSn) более «грубая», то есть имеет выступающие на поверхности крупные кристаллы. Поэтому уровень шума, производимого индентором,двигающимся по такой поверхности, выше, нежели на мелкокристаллических покрытиях состава Г4.

Таблица 5 - Прочностные триботехнические характеристики исследования образцов покрытий грунта (прибор «Micro Scratch Tester»)

Состав грунта	Нагрузка, при которой произошел отрыв покрытия, Н	Значение силы трения индентора, в % от максимально возможного в момент отрыва покрытия	Коэффициент трения, в % от максимально возможного в момент отрыва покрытия	Средние значения акустической эмиссии, в % от максимально возможного
ГFSn10K	0.23	5	17	65
Г4	0.49	12	52	46
Г4*	0.69	16	60	40
ГFSn	1.31	13	30	60
Duceram	0.03	2	5	5

При исследовании влияния температуры обжига на свойства нанесенных покрытий, установлено, что импортное покрытие нежелательно использовать при пониженных температурах обжига при закреплении керамического слоя на металле, т. к. масса «Duceram» содержит небольшое количество плавней и при заданной температуре в 870 °С полностью не остекловывается – это объясняет наименьшую прочность импортного покрытия по сравнению с другими составами. Остальные оцениваемые составы содержат повышенное количество плавней, что позволяет снизить температуру обжига грунтового слоя. Кроме того, добавка каолинита так же требует дополнительного подъема температуры при нанесении грунта, хотя именно она обеспечивает более ровное, равномерное распределение суспензии на металлической основе. Предположительно, именно

поэтому у состава ГFSn, в целом аналогичному составу ГFSn10K, но без добавки каолина, прочность сцепления металла и керамики гораздо выше. На примере составов Г4 и Г4* можно сделать вывод, что дополнительная термообработка так же повышает прочность соединения металла и керамики. При определении температурного коэффициента линейного расширения в интервале температур от 0 до 100 °С полученные значения составили: $6,68 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ для образца состава ГFSn10K; $5,57 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ для образца состава Г4; $7,95 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ для образца состава ГFSn. ТКЛР используемого сплава составляет $13,9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Наиболее близким по значению к КТР никельхромовой стали этот показатель у керамики образца ГF10S, что позволяет предположить, что при эксплуатации коронки с грунтом именно этого состава будут наиболее долговечными.

Так как при изготовлении зуботехнического фарфора требовалось получить материал с тонкокристаллической структурой, обладающий высокой вязкостью и формоустойчивостью, но в то же время привлекательным внешним видом и гладкой поверхностью, далее в работе исследовалось влияния добавок – инициаторов кристаллизации полевошпатового стекла на рельеф поверхности и свойства покрытий после обжига. Качество поверхности является одним из важнейших факторов, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства готовых протезов. Для нормального функционирования искусственного зуба необходимо добиться его ровной, остеклованной поверхности. Наличие микронеровностей и шероховатостей готовой коронки приведет к преждевременному износу собственных зубов пациента. Из-за такого дефекта готового протеза он, несомненно, будет иметь неудовлетворительный внешний вид и подвергаться преждевременному разрушению в жидких средах полости рта. Шероховатый рельеф создает благоприятные условия для жизнедеятельности бактерий, вырабатывающих кислоту и способствующих эрозии керамики и натуральной эмали. Однако, выполнение этих условий необходимо только для внешних слоев многослойной керамической композиции (дентина, эмали). Для грунтового слоя шероховатость предпочтительна, так как микронеровности рельефа поверхности необходимы для усиления сцепления между грунтовым покрытием и последующими наносимыми слоями.

Шероховатость поверхности оценивалась по неровностям профиля, получаемого путем сечения реальной поверхности плоскостью. Для количественной оценки и нормирования шероховатости поверхности ГОСТ 27964-88 устанавливает основные параметры R_z и R_a , представляющие собой среднюю высоту неровностей профиля (R_a - всех неровностей, R_z -наибольших неровностей). Т.е., чем выше шероховатость поверхности, тем больше численные значения R_z и R_a .

Анализ рельефа поверхности образцов производился на приборе «Micromesure 3D Non contact Profilometry», Франция. Диаметр сканирующего луча составил 2 мкм, площадь сканированной поверхности 0,25 см². На основе готовых фритт эмали ГС и дентина ГF (таблица 6) были приготовлены составы с добавками соединений - инициаторов кристаллизации в различных концентрациях: 0,1 – 0,25 – 0,4 - 0,5 %. В качестве таких добавок применялись: диоксид титана TiO_2 , диоксид циркония ZrO_2 , оксид алюминия Al_2O_3 ,

гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Таблица 6 - Составы шихты для получения дентина и эмали

Основной состав шихты для получения дентина ГФ							
Вводимое соединение	КПШ	B_2O_3 (H_3BO_3)	BaO (BaCO_3)	Na_2O (NaF)	K_2O (K_2CO_3)	Li_2O (LiF)	ZnO
Содержание, % мас.	79	4	4	3	3	6	1
Основной состав шихты для получения эмали ГС							
Вводимое соединение	КПШ	B_2O_3 (H_3BO_3)	BaO (BaCO_3)	Na_2O (Na_2CO_3)	Li_2O (Li_2CO_3)	ZnO	
Содержание, % мас.	80	4	4	5	6	1	

Кристаллизующие добавки вводили в состав готовой фритты. Варка фритты производилась при температуре 1200°C на воздухе. Готовые составы прессовали в виде образцов – цилиндров диаметром 10 мм и высотой 5 мм, давление прессования составляло 50 МПа. Образцы на основе дентина ГФ и эмали ГС обжигали в воздушной среде при температуре 850°C и 750°C , соответственно. После обжига сканировалась необработанная поверхность образца. В ходе эксперимента планировалось выявление влияния добавок-нуклеаторов на рельеф поверхности материала.

В целом для всех образцов наблюдается следующая закономерность: с повышением содержания оксида – инициатора кристаллизации показатели R_z и R_a возрастают (рисунок 4).

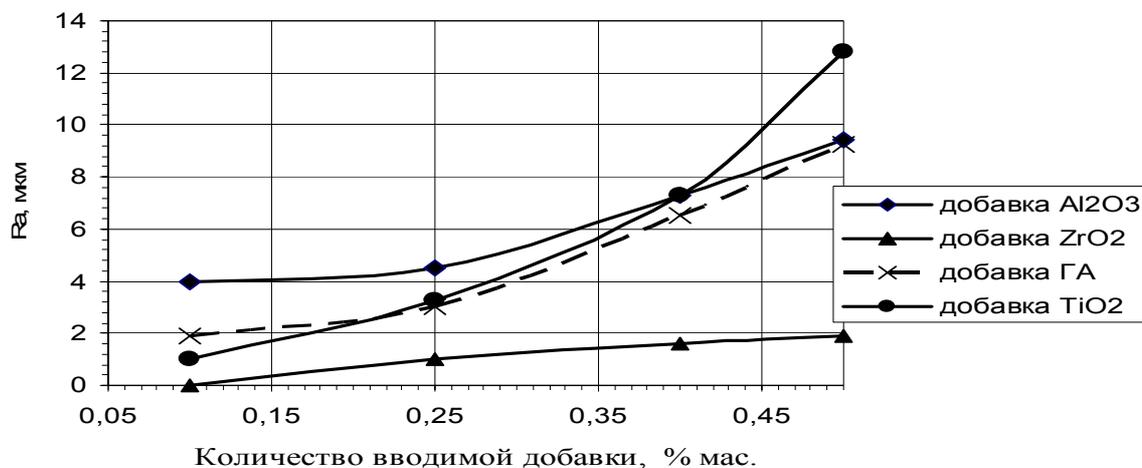


Рисунок 4 - Зависимость шероховатости поверхности готового дентина от количества вводимой добавки - нуклеатора

Установлено, что практически во всех случаях более закристаллизованный материал имеет четко выраженный рельеф вследствие роста и укрупнения кристаллов лейцита на поверхности образца. Наиболее крупные кристаллы выявлены на поверхности и в массе образцов с добавкой диоксида титана; наиболее равномерное возрастание шероховатости отмечено у образцов с добавками гидроксиапатита и оксида алюминия.

Наибольшее влияние на кристаллизацию оказывают добавки гидроксиапатита и Al_2O_3 – на рентгенограммах образцов, содержащих эти добавки, зафиксировано максимальное возрастание рентгеновского рефлекса

лейцита.

На рисунке 5 показан рельеф поверхности образца эмали без добавок-нуклеаторов (а) и образца дентина с добавкой 0,5% мас. гидроксиапатита (б). При введении нуклеатора наблюдается значительное увеличение шероховатости поверхности.

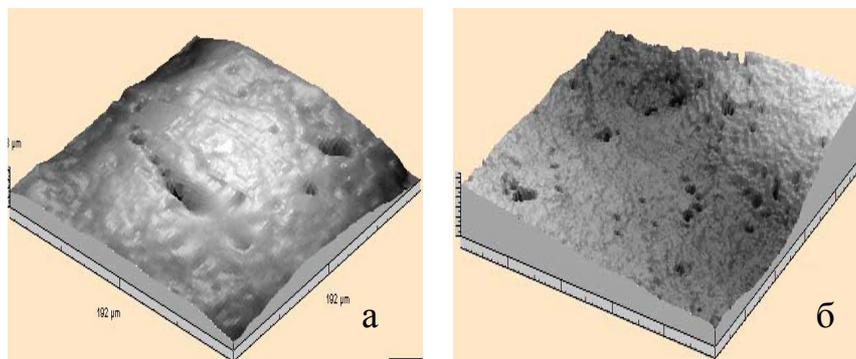


Рисунок 5 - Рельеф поверхности образца эмали без добавок-нуклеаторов (а) и образца дентина с добавкой 0,5% мас. гидроксиапатита (б)

Результаты измерений некоторых физико-химических характеристик приведены в таблице 7. Измерения ТКЛР образцов, содержащих различное количество добавок-нуклеаторов, показало, что при увеличении содержания добавки в аморфных эмалевых составах ТКЛР повышается. По результатам исследований микротвердости образцов наиболее близкими по значению микротвёрдости к натуральным зубам являются составы, в которые в качестве инициатора кристаллизации вводился гидроксиапатит. Химическая стойкость всех исследованных образцов соответствует требованию ГОСТ Р51735-2001.

Таблица 7 - Свойства полученных образцов стоматологического фарфора

Образцы	ТКЛР, $1 \cdot 10^6$, град ⁻¹	Микротвердость МПа	Потери массы образцов после выдержки в 4 % растворе уксусной кислоты, %
Эмаль ГС	13,1	4322 -5521	0,01
На основе эмали с добавкой гидроксиапатита	8,6-11,8	3610-4579	0,01
На основе эмали с добавкой ZrO_2	12,6-13,8	4413-6358	0,02
На основе эмали с добавкой Al_2O_3	9,4-10,7	6136-6277	0,01
На основе эмали с добавкой TiO_2	9,2-11,2	4730-5643	0,02

При оценке характеристик полученных масс было сделано предположение об их пригодности для получения электроизолирующих эмалевых покрытий на бронзовый сплав для производства медицинского инструмента. Составы подбирались таким образом, чтобы обеспечить ТКЛР стеклокристаллического покрытия близкий к ТКЛР бронзового сплава. Коэффициент термического расширения рассчитывали по методу Аппена. Для нанесения покрытий применяли бериллиевую бронзу марки БрБ2. Экспериментально измеренный ТКЛР бронзы составил $18 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹ Бериллиевая бронза эмалируется с трудом, поэтому для облегчения процесса эмалирования была разработана

технологическая схема получения покрытий с предварительным омеднением бронзовой основы в растворе медного купороса. Омеднение позволяет увеличить прочность сцепления керамического слоя и металла. При исследовании влияния продолжительности времени предварительного омеднения на качество готового покрытия установлено, что оптимальной является выдержка бронзы в растворе медного купороса в течение 30 мин., т.к. за это время образуется равномерный слой меди на поверхности бронзы, достаточный для образования прочного сцепления с эмалью. При выдержке более вышеуказанного времени слой осажденной из раствора меди значительно утолщается и при температурной обработке вступает в реакцию с компонентами эмали, в результате образуется покрытие серого или чёрного цвета.

Для эмалирования бронзы оптимальными признаны покрытия на основе калиевого полевого шпата с добавками плавней в виде Na_2CO_3 и с добавкой в качестве глушителя диоксида олова в количестве 5 -10 %. Такие составы дают хорошо растекающиеся покрытия с достаточной электроизоляционной способностью и удовлетворительным внешним видом. Химическая стойкость эмали определялась в растворе уксусной кислоты ($\text{pH} = 5,6$) в течение 7 суток, потери составили 0,0155%, что удовлетворяет требованиям ГОСТ Р51735-2001. Электрическое сопротивление рассматриваемого покрытия составило более 2МОм, следовательно, материал относится к классу изоляторов.

Так же на основе полученных масс планировалось получить стеклокерамические эмали для нанесения на сплавы титана. Необходимо было изготовить стеклокерамические композиции состава калиевополевошпатовое стекло – радиоактивный диоксид иттрия, применяемые для введения в опухоли для лечения новообразований в офтальмологии. В качестве основы применялся сплав титана марки БТ 100. Основной задачей исследования являлось подобрать состав таким образом, чтобы количество оксида иттрия в стеклянной полевошпатовой матрице готового покрытия было максимальным и при этом обеспечивалась достаточная адгезия стеклокристаллического слоя к металлу. В качестве основы применяли эмаль состава ГС. Порошкообразный Y_2O_3 смешивался с тонкоизмельченным стеклом состава ГС, из полученной массы изготавливалась спиртовая суспензия, покрытие наносилось на титановые стержни методом окунания. Температура закрепления покрытия на металле 900 °С. Покрытие, содержащее 50 % мас. эмали ГС и 50% оксида иттрия сочетает в себе хорошую адгезию к поверхности титана с достаточным содержанием Y_2O_3 . Этот состав можно считать оптимальным, так как увеличение содержания оксида иттрия в шихте приводит к резкому снижению качества покрытия за счет ухудшения адгезии, а так же возрастанию температуры плавления смеси, т.к. оксид иттрия весьма тугоплавкий ($T_{\text{пл.}} \text{Y}_2\text{O}_3 = 2430 \text{ }^\circ\text{C}$). Увеличение температуры закрепления покрытия на металле нежелательно, т.к. уже при 950 °С наблюдается некоторая деформация титановой основы.

В пятой главе на основе базовых составов грунтов и дентинов разработаны композиции с применением синтезированных пигментов, красящих оксидов и оксидов редкоземельных металлов. Для получения окрашенного стоматологического материала на основе калиевого полевого шпата могут

применяться оксиды железа, церия, марганца. Изучено влияние способа введения красителей (в сырую шихту, в готовую фритту) на свойства готовых материалов. Для достижения равномерной и насыщенной окраски рекомендовано введение красящих оксидов в готовую фритту. При введении красящих оксидов в сырую шихту при последующем сплавлении материала происходит слабое окрашивание стекломассы. Это связано с образованием при варке бесцветных соединений типа фаялита ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) и диффузией красящих оксидов в стенки тиглей.

Рассмотрено влияние режима термообработки (в вакууме, в окислительной среде) на цвет полученных композиций. Установлено, что образцы грунтов и дентинов, спекаемые в вакууме, имеют необходимую для стоматологического фарфора желто-коричневую окраску.

При исследовании влияния повторной термообработки на цвет окрашенного стоматологического фарфора установлено, что композиции, содержащие оксид железа и перманганат калия, при повторном нагреве на воздухе темнеют с изменением окраски от светло-коричневой до шоколадной. Практически не меняют свой цвет композиции с введенными заранее термически обработанными пигментами, и композиции, не содержащие KMnO_4 , что свидетельствует о термической стабильности таких композиций.

В шестой главе приведены результаты проведенных клинических и токсикологических исследований разработанных керамических материалов для изготовления зубных протезов.

Проведенные токсикологические исследования, направленные на выявление возможного местнораздражающего, общетоксического, сенсibiliзирующего действия и отдаленных эффектов не выявили статистически значимых отклонений от контроля и показателей физиологической нормы. По результатам испытаний разработанных материалов на биосовместимость было получено заключение ВНИИИМТ № 631-96 с рекомендацией к применению по назначению.

Клинические исследования по применению разработанных керамических материалов для изготовления металлокерамических зубных протезов проходили в Красноярском медицинском лечебно-профилактическом центре по проблеме сахарного диабета с 2002 по 2005 годы под руководством доктора медицинских наук С.И. Старосветского. Для этих целей было отобрано две группы пациентов: с дефектами зубных рядов без патологии тканей пародонта – 27 человек и с дефектами зубных рядов с патологией тканей пародонта – 32 пациента. Контрольную группу пациентов составили лица с интактными зубными рядами без патологии тканей пародонта в количестве 12 пациентов. Всем больным проводилось комплексное обследование, включающее клиническое наблюдение, изучение электрохимических потенциалов в полости рта, цитологическое исследование, изучение степени воспаления слизистой оболочки, количественный и качественный анализы содержания микрофлоры, а также биохимические исследования смешанной слюны у пациентов в различные сроки клинического наблюдения. Клиническая апробация разработанных металлокерамических конструкций зубных протезов с применением лейцит-гидроксиапатит-флюоритовых покрытий показала хорошие клинические результаты при их

применении. Особенно следует отметить их высокую биологическую и биомеханическую совместимости при ортопедическом лечении больных с дефектами зубных рядов с заболеваниями тканей пародонта.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При получении лейцитового стоматологического фарфора для изготовления покрытий на кобальтохромовые, никельхромовые и титановые сплавы калиевополевошпатовое сырье должно отвечать следующим требованиям:

- высокая химическая чистота (содержание примесей железа и марганца в сумме менее 1 %)

- содержание свободного кварца менее 2 %

- соотношение $K_2O:Na_2O$ должно составлять не менее 7:1.

2. Оптимальными границами температур варки фритты лейцитового фарфора на основе калиевого полевого шпата являются 1150-1250 °С. Повышение температуры и времени выдержки при варке фритты стабилизирует фазовый состав и свойства материала. Скорость охлаждения существенно не влияет на состояние его кристаллической структуры. Способ введения оксида олова при глушении масс, предназначенных для изготовления грунта, существенно не влияет на свойства готовой стеклокерамики.

3. Добавки гидроксиапатита в композицию лейцитового стоматологического фарфора способствуют кристаллизации из расплава основных кристаллических фаз: гидроксиапатита, лейцита и волластонита, что придает композиции формоустойчивость и маскирующие свойства, приближает микротвердость готового материала к натуральным зубам.

4. При взаимодействии гидроксиапатита в количестве до 15 % с лейцитовым расплавом при температурах 1150-1250 °С происходит его растворение с последующей кристаллизацией из расплава до кристаллов с размерами менее 0,1 мкм, что обеспечивает маскирующий эффект в отсутствие традиционно применяемых оксидов олова, титана и цинка. При введении в сырьевые смеси гидроксиапатита в количестве более 40 % при применяемых температурах не происходит полного плавления смеси.

5. При использовании в качестве плавня гидроксида лития в системе $CaF_2 - Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ при температурах более 1150 °С протекает реакция с образованием свободного оксида кальция, что исключает применение $LiOH$ в шихте. Предпочтительно применение соединений лития в виде фторида и карбоната.

6. Оптимальными для изготовления керамического покрытия зубных протезов из исследованных композиций являются композиции из гидроксиапатита (содержание в шихте 5-30 % мас.) и легкоплавкого стекла на основе калиевого полевого шпата (70-95 % мас.), содержащие большое количество лейцитовой фазы. Значение их микротвердости находится в пределах 3893-4279 МПа.

7. В образцах лейцитовой стеклокерамики, содержащих добавки, инициирующие кристаллизацию, шероховатость поверхности возрастает пропорционально содержанию вещества-нуклеатора. В ряду исследованных добавок $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2$ наблюдается следующая зависимость:

количество образовавшегося лейцита в готовой фритте снижается от гидроксиапатита к диоксиду титана, т.е. в данном ряду гидроксиапатит как нуклеатор наиболее эффективен. Вместе с тем при оценке рельефа поверхности образцов с приведенными добавками установлено, что TiO_2 приводит к формированию наибольшей шероховатости, т.е. значительному укрупнению кристаллов стеклокерамики. Таким образом, при изготовлении стеклокерамических материалов медицинского назначения предпочтительно применение в качестве добавки-нуклеатора гидроксиапатита, и нежелательно – диоксида титана.

8. Покрытия на основе лейцитового стекла добавками в качестве плавня карбоната натрия (3-5 % мас.) и с добавкой в качестве глушителя диоксида олова (5 -10 % мас.) обладают достаточным электросопротивлением (более 2 МОм) и могут применяться для изготовления изоляционного слоя на бронзовый медицинский инструмент.

9. Благодаря низким температурам растекания (900 °С и менее) стеклокристаллические материалы на основе калиевого полевого шпата без добавок каолина и диоксида кремния при повышенном содержании плавней (до 20% мас.) подходят для изготовления покрытия для титановых каркасов в зубопротезировании.

10. Для получения окрашенного стоматологического материала на основе калиевого полевого шпата могут применяться оксиды железа, церия, марганца. Для достижения равномерной и насыщенной окраски целесообразно введение красящих оксидов в готовую фритту. На цвет готового покрытия существенное влияние оказывает создаваемая среда термообработки. Образцы, спекаемые в вакууме, имеют необходимую для стоматологического фарфора желто-коричневую окраску.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1.** Хабас Т. А. Обобщение опыта разработки стоматологического фарфора на примере полевошпатового сырья Красноярского края/ Хабас Т.А., Верещагин В. И. , Старосветский С. И. , **Кулинич Е. А.** // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. -2002.-Том 45, вып. 3.- С. 131-136.
- 2.** Хабас Т.А. Разработка грунтового слоя стоматологического фарфора / Хабас Т.А., **Кулинич Е.А.** , Верещагин В.И., Бабушкин Е.В. // Стекло и керамика.- 2003.-№4.- С. 29-32.
- 3. Кулинич Е. А.** Стоматологический материал на основе гидроксиапатита // Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент: сборник статей под ред. В. В. Козика. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2002. - С.50-51.
- 4.** Старосветский С.И. Флюорито-апатитовая стеклокерамика для стоматологии / Старосветский С.И., Бабушкин Е.В., Хабас Т.А., **Кулинич Е.А.** / Новые информационные технологии в медицине и экологии: труды X юбилейной международной конф.- Украина - Крым, Ялта – Гурзуф.- 2002.-С.443-445.
- 5. Кулинич Е.А.** Разработка стоматологического фарфора на основе полевошпатового сырья Красноярского края / Кулинич Е.А., Березовская О.А.,

Хабас Т.А. / Современные техника и технологии: труды VIII международной научно практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск.: изд. ТПУ, 2002. -С.75-76.

6. Хабас Т.А. Стеклокерамический стоматологический материал с применением гидроксиапатита / Хабас Т.А., **Кулинич Е.А.** / Керамические материалы: производство и применение: труды 5-й всероссийская научно-практическая конференции. – Москва.-2003.- С.114-116

7. **Кулинич Е.А.** Использование полевошпатового сырья для получения грунтового слоя стоматологического фарфора/ Проблемы геологии и освоения недр: труды VI научного симпозиума им. Академика М.А. Усова.- Томск: изд. ТПУ.-2002.- С. 532-533.

8. Хабас Т.А. Стоматологическая металлокерамика с применением гидроксиапатита и природных минералов/ Хабас Т.А., **Кулинич Е.А.**, Усова З.Ю. / Наука и технологии силикатных материалов – настоящее и будущее: труды международной научно-практической конференции.- М.: ЦПО «Информация образования», 2003, т. II.- С. 275-277.

9. **Кулинич Е.А.** Окрашенная стеклокерамика для стоматологии / Кулинич Е.А., Усова З.Ю./ Проблемы геологии и освоения недр: труды VII научного симпозиума им. Академика М.А. Усова.- Томск: изд. ТПУ, 2003.- С. 807-809.

10.**Кулинич Е.А.** Ситаллизированные покрытия для стоматологии / Кулинич Е.А., Усова З.Ю. / Проблемы геологии и освоения недр: труды VI научного симпозиума им. Академика М.А. Усова.- Томск: изд. ТПУ, 2004.-С. 895-897.

11.**Кулинич Е.А.** Ситаллизированный материал для изготовления металлокерамических зубных протезов/ Кулинич Е.А., Хабас М.В./ Современные техника и технологии: труды 10-й юбилейной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.- Томск: Издательство ТПУ, 2004, т.1. - С. 294-295.

12.**Кулинич Е.А.** Исследование металлокерамической композиции на основе калиевого полевого шпата / Кулинич Е.А., Хабас Т.А. // Аэрокосмическая техника и высокие технологии: материалы VII Всероссийской научно-технической конференции. – Пермь.- 2004.- С.118-121.

13.**Кулинич Е.А.** Исследование составов для стоматологических керамических покрытий/ Кулинич Е.А., Хабас Т.А., Усова З.Ю. // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: материалы III Всероссийской научной конференции.- Томск: изд. ТПУ, 2004.- С. 29-30.

14. Авт. свид. № 2233650 Российская Федерация, МКИ А61К6/02, А61Р1/02. Шихта для получения стеклокерамического материала для стоматологии / Т. А. Хабас, В. И. Верещагин, **Е. А. Кулинич**, С.И. Старосветский, Е.В. Бабушкин.- Опубл. 10.08.2004.

15.**Kulinich Ekaterina A.,** Khabas Tamara A. Stomatological Porcelain on the basis of the Potassium Feldspar with Nanopowders Additions / First Issue Advances & Applications for Micro & Nano Systems / Noisy le Grand (PARIS).- 2004.- P. 123-125.