

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:

д.т.н., профессор Хабас Т.А.

д.м.н. Старосветский С.И.

Томск 2016 г

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ НАУЧНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	11
1.1 Металлокерамические конструкции в стоматологии.....	11
1.2 Неблагородные сплавы для изготовления металлокерамических конструкций	12
1.3 Титановые сплавы в медицине, стоматологии.....	14
1.4 Материалы многослойных покрытий для металлокерамических конструкций	16
1.4.1 Керамические массы для сплавов КХС и НХС.....	19
1.4.2 Керамические массы для титановых сплавов.....	26
1.5 Постановка цели и задач работы	27
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ.....	29
2.1 Характеристика исходных основных материалов	29
2.1.1 Сплав «Титанид»	29
2.1.2 Керамические массы «Triceram» и «Ceramco 3».....	31
2.1.3 Исходные материалы для разработки дополнительных слоев керамической облицовки	33
2.2 Характеристика исходных вспомогательных материалов	35
2.2.1 Гипс.....	35
2.2.2 Компенсационный лак	37
2.2.3 Зуботехнические восковые смеси.....	37
2.2.4 Паковочная масса	38
2.2.5 Корундовый порошок для пескоструйной обработки поверхности каркаса протеза	38
2.3 Методы исследований.....	39
2.3.1 Рентгенофазовый анализ.....	39
2.3.2 Электронная и оптическая микроскопия	40
2.3.3 Дилатометрия.....	40
2.3.4 Определение параметров шероховатости поверхности образцов из никелидтитанового сплава «Титанид» после пескоструйной обработки.....	41
2.3.5 Определение адгезионной прочности соединения керамической массы «Triceram» с применением разработанного предгрунтового слоя со сплавом «Титанид».....	43

2.3.6	Определение адгезионной прочности на разрыв	44
2.3.7	Расчет термического коэффициента линейного расширения.....	45
2.4	Методология работы	46
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ		
ПРЕДГРУНТОВОГО СЛОЯ НА СПЛАВ «ТИТАНИД» ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ		
СЕРТИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС.....		
3.1	Исследование особенностей сплава «Титанид».....	48
3.2	Анализ возможности применения сертифицированных керамических масс для покрытия сплава «Титанид».....	51
3.3	Анализ соответствия коэффициентов термического расширения керамической массы «Triceram» (грунт, дентин, эмаль) и сплава «Титанид»....	58
3.4	Разработка состава керамической массы промежуточного предгрунтового слоя.....	61
3.4.1	Анализ составов грунтов известных керамических масс для оптимизации состава предгрунтового слоя.....	61
3.4.2	Термодинамический анализ плавкости слоев масс «Triceram», «Ceramco3» и предгрунтового слоя.....	64
3.4.4	Дифференциально-термический анализ материалов предгрунтового слоя	69
3.4.5	Исследование термического расширения материалов предгрунтового слоя.....	71
3.4.6	Исследование микроструктуры слоистой композиции покрытий	72
ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ		
ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ НА КАРКАСАХ ИЗ СПЛАВА «ТИТАНИД»		
4.1	Технология изготовления гипсовых моделей челюстей пациента	80
4.1.1	Изготовление рабочей модели пациента.....	80
4.1.2	Изготовление модели зубов-антагонистов	81
4.2	Технология изготовления каркасов из сплава «Титанид»	82
4.2.1	Изготовление восковой композиции каркаса металлокерамического протеза	83
4.2.2	Литье каркаса из сплава «Титанид»	84
4.2.3	Выбор оптимальных условий подготовки поверхности металла для нанесения керамической композиции	86
4.3	Технология изготовления стеклокерамической массы предгрунтового слоя	89
4.4	Адгезионная прочность соединения стеклокерамического материала с никелидтитановой поверхностью	91
4.4.1	Определение адгезионной прочности соединения «Титанида» со	

стеклокристаллическим покрытием при помощи испытания на сдвиг	91
4.4.2 Определение адгезионной прочности на разрыв	92
4.5 Технология нанесения керамической облицовки	95
4.5.1 Нанесение предгрунтового слоя	95
4.5.2 Техника нанесения грунта, дентина, эмали массы «Triceram».....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
ВЫВОДЫ	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ А	116
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	119

ВВЕДЕНИЕ

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

Качество зубных протезов во многом определяется свойствами применяемых сплавов и прочностью их сцепления с керамическим покрытием, а так же 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 применения дентальных имплантатов, которые изготавливаются преимущественно из титана и его сплавов, увеличивается и востребованность в эстетических металлокерамических зубных протезах на основе титансодержащих сплавов, что 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 нашел широкое применение для изготовления зубных имплантатов и зубных протезов без эстетической облицовки стеклокерамическим покрытием, благодаря своим уникальным биомеханическим свойствам. 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.

Исследования по разработке керамического покрытия каркасов из никелида титана, обеспечивающего нанесение сертифицированных керамических масс, придающих металлокерамической конструкции необходимую эстетичность и обладающего физическими и механическими свойствами, сходными со

свойствами натуральных зубов является актуальным.

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 2009-2013гг» (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 цинка 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 53% 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 выполнено следующее: выбор наиболее перспективных сертифицированных керамических масс, отвечающих требованиям эстетичности. Исследование данных масс на соответствие основных критериев для облицовывания никелидтитанового сплава «Титанид». Научное 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 термооксидирования, так как при температуре 20-30 °С происходит естественное оксидирование, что обеспечивает необходимую прочность сцепления с контактными слоями 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, дилатометрия, 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 «Научоемкие 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 17 публикациях, в том числе 3 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.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ НАУЧНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Появление керамики - важный этап в развитии и благополучии человека. Благодаря высоким прочностным свойствам и хорошей устойчивости к условиям внешней среды керамические материалы стали новым шагом в развитии различных технологий, таких как электроника, космонавтика, приборо- и машиностроение. Благодаря возможности получения керамического материала различных составов с различными характеристиками, от инертности до биодegradации, он нашел применение и в медицине. Разнообразие цветов и оттенков обеспечила внедрение керамических материалов в стоматологическую практику. Несмотря на широкое внедрение цельнокерамических, безметалловых технологий, а так же совершенствование стоматологической помощи населению, более половины ортопедических конструкций, успешно применяемых на практике при восстановлении целостности зубных рядов, имеют металлическую основу. Главными центрами по разработке материалов для зубных протезов являются: Ivoclar Vivadent (Германия); Noritake (Япония); Vita (Германия); Degudent (Германия), Dentaurum (Германия); Dentsply (США) и другие.

1.1 Металлокерамические конструкции в стоматологии

Металлокерамический зубной протез представляет собой металлический каркас, который является основой протеза, покрытый специальной керамической массой. Каркас выполняет функции утерянного зуба, а чтобы быть не только прочным, но и эстетичным, покрывается керамической массой, которая подбирается точно под цвет зубов пациента, своей полупрозрачностью имитирует эмаль естественных зубов и отражает свет как натуральные зубы. Все это позволяет металлокерамике не отличаться от натуральных зубов и даже превосходить их своей устойчивостью к различным красителям, микроорганизмам и агрессивным средам, но при повреждении поверхности

деформирующихся зубных протезов коррозионные токи увеличивают электрохимическую активность слюны, что влечет негативные последствия. Перед современной ортопедической стоматологией встает вопрос не только о биологической инертности, но и о биомеханической совместимости применяемых материалов с тканями полости рта, так как в процессе жевания происходит деформация как естественных зубов и челюстных костей, так и искусственных протезов [1-5].

В стоматологической практике металлы в чистом виде практически не применяются, в основном сплавы металлов. Сплавы, применяемые для изготовления металлокерамических зубных конструкций делятся на неблагородные и благородные [8-12].

1.2 Неблагородные сплавы для изготовления металлокерамических конструкций

В ортопедической стоматологии применяются многокомпонентные сплавы, обладающие определенными свойствами: физико-механическими (плотность, коэффициент термического расширения, прочность, упругость, пластичность, твердость), химическими (антикоррозийность, жаростойкость, окисляемость) и технологическими (ликвация, жидкотекучесть, ковкость). Помимо общих требований к сплавам, применяемым в медицине предъявляются и специфические, такие как биосовместимость с тканями полости рта. Используемые для изготовления металлокерамических конструкций сплавы должны иметь согласование с термическим расширением фарфоровой облицовки и температура плавления сплава должна быть на порядок выше температуры обжига облицовочных керамических масс [8].

Прочному сцеплению металла с керамикой способствуют легко окисляющиеся легирующие элементы, образующие в результате диффузионного обжига промежуточный слой оксидов на поверхности металла. Легирующие элементы способны частично проникать в поверхностный слой керамики. Поэтому для обеспечения прочного сцепления металла с керамикой легирование сплавов предлагается производить такими элементами, как Al, Sn, Si, In, Ta, W

[13].

Основными сплавами, широко используемыми в нашей стране и за рубежом в качестве основы металлокерамических конструкций являются неблагородные сплавы, в состав которых входит кобальт, никель и хром. Одним из преимуществ таких сплавов является их дешевизна и прочность [14,15].

Таблица 1.1 - Химический состав стоматологических сплавов, %

Химические элементы	КХС	НХС	TiNi
Co	66-67	-	-
Cr	26-30	25-28	-
Ni	3-5	62-65	50,5-50,8
Mo	4-5,5	5-10	-
Mn	0,5	0,35-57	-
C	0,2	≤ 0,08	0,02
Si	0,5	0,65-0,83	-
Fe	0,5	1-1,23	-
N	0,1	-	0,05
Be	0-1,2	-	-
Al	0,2	-	-
S	-	≤ 0,006	-
P	-	≤ 0,004	-
O	-	-	0,03
H	-	-	0,10
Ti	-	-	49-49,3

Химический состав основных компонентов системы Co-Cr следующий: Co 40-60%, Cr 20-30%; основное отличие- вводимые добавки легирующих металлов (Al, Si, Ti, W, Zn, Cu, Fe, Ta, Mn, Sn, Ga, Nb). Легирующие элементы вносятся для улучшения свойств сплава, а так же для обеспечения прочного сцепления сплава с керамикой [16-18]. Содержание Ni и Co в системе сплавов Ni-Co-Cr широко варьирует: Ni от 10 до 70%, Co от 5 до 40% [14,15]. Литейные свойства сплавов на

основе Co, Ni, Cr улучшаются путем легирования В, Мо, Si [19,20]. Относительно низкая температура плавления и заливки расплава в форму повышает литейные свойства сплавов, что дает возможность получать качественные отливки. В таблице 1.1 представлен химический состав неблагородных стоматологических сплавов (КХС, НХС) и никелидтитанового сплава (TiNi).

Большое количество дополнительных легирующих элементов в кобальтохромовых и никельхромовых сплавах, обеспечивающие те или иные свойства, способствуют возникновению нежелательных последствий. К ним относятся аллергические, токсические и гальванические реакции организма человека, что подтверждено многочисленными исследованиями отечественных и зарубежных авторов [21-25].

Причиной такого воздействия является некоторая коррозионная нестабильность сплавов на основе кобальта, хрома и никеля, что подтверждено в научно-исследовательских работах [22,26]. Диффузия ионов хрома при изготовлении металлокерамических конструкций влечет за собой изменение цвета керамического покрытия, что является недостатком [27-30].

Неприятные ощущения в виде субъективных симптомов таких как жжение, металлический привкус, повышенное слюноотделение, искажение вкусовых восприятий (горечь, кислота), сухость во рту, оскомины, отечность мягких тканей, - иногда переходят в невозможность использования зубных протезов. В 5-11 % случаев данные симптомы являются проявлением воспалительных или аллергических реакций организма стоматологического пациент [22,31-34].

По данным исследований металлические включения в полости рта влияют на активность ферментов слюны и ее качественный и количественный состав [35,36].

Учитывая вышеизложенное, для изготовления зубопротезных конструкций должны применяться сплавы, обладающие в первую очередь биологической совместимостью.

1.3 Титановые сплавы в медицине, стоматологии

В современной стоматологии, в частности в ортопедии, наиболее распространенными в качестве металлических конструкционных материалов

являются неблагородные сплавы (НХС, КХС). Титановые сплавы применяются значительно реже. Это связано с необходимостью приобретения специального дорогостоящего оборудования и технологической спецификой работы с ними. Несмотря на многочисленную научную информацию, посвященную керамическому покрытию зубных протезов, вопросы соединения керамики с титаном и его сплавами освещены недостаточно [6,7].

Положительной особенностью медицинских титановых сплавов является то, что при одновременном их нахождении в организме с другими инертными металлами, не возникает гальваническая коррозия [37-41]. Протезы, изготовленные из титановых сплавов не вызывают искажения вкусовых ощущений, что способствует повышению качества протезов и быстрой адаптации пациентов к ним. Биосовместимость сплавов на основе титана обусловлена образованием защитного оксидного слоя на поверхности металла [42]. Необходимым условием для его создания является наличие в растворе окисляющих агентов и в первую очередь кислорода. Ионы титана связываются с кислородом, образуя стабильный высокоустойчивый оксид титана, обеспечивая отсутствие токсических реакций.

О высокой биосовместимости никелида титана говорят многочисленные положительные результаты, полученные при использовании имплантатов [43-51]. На сегодняшний день сплавы на основе титана являются основным материалом для производства дентальных имплантатов [52-54]. Биосовместимость титана, согласно проведенным исследованиям, выше почти в 2 раза в сравнении с кобальтохромовыми сплавами [55]. Конструкции зубных протезов (съёмных и несъёмных) изготавливаемых из титановых сплавов, с опорами на собственные зубы, а так же на дентальные имплантаты становятся востребованными. Использование для протезирования только одного металлического материала позволяет предотвратить возможность возникновения нежелательных электрохимических реакций между различными частями протеза [56-71].

Наиболее популярным способом изготовления ортопедических конструкций из никелидтитанового сплава является метод литья по выплавляемым моделям. Он применим для изготовления различных ортопедических конструкций [72-76].

Титан и его сплавы, по мнению многих исследователей [36,43,77-80], находят широкое применение в хирургической и ортопедической стоматологии. Биологическая инертность титана превосходит все известные марки нержавеющей стали и широко распространенный кобальтохромовый сплав. Титан и его сплавы не подвержены коррозии в агрессивных средах человеческого организма, они отличаются высокими механическими свойствами [81,82]. Широкое клиническое применение литейных титановых сплавов (BT5 Л, BT20 Л, BT3-1Л, BT6 Л) в изготовлении съемных и несъемных конструкций зубных протезов освещено в публикациях д.м.н, профессора Пермской государственной медицинской академии Рогожникова Г.И. и д.м.н Сувориной Е.В. [83-85]. Однако в работах не описано применение никелидтитанового сплав «Титанид» для создания металлокерамической конструкции несъемного зубного протеза.

Значительное количество публикаций посвящено проблеме создания и применения в медицине, в частности в клинике ортопедической стоматологии, нового класса материалов: сплавов никелида титана с уникальными свойствами проявления эффекта памяти формы и сверхэластичности [31,32,80,86-89].

Для создания материала соответствующего всем требованиям биологической инертности и биомеханической совместимости в НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы Сибирского физико-технического института г.Томска под руководством В.Э. Гюнтера был разработан уникальный литейный никелидтитановый сплав под названием «Титанид». Благодаря определённой соотношению Ti и Ni , а также введению легирующих добавок, данный сплав обладает высокой текучестью, практически отсутствием усадки и после литья сохраняет биомеханические свойства, присущие сплавам никелида титана [89].

1.4 Материалы многослойных покрытий для металлокерамических конструкций

Металлокерамическая конструкция является композицией из металлического каркаса и многослойной керамической облицовки. Ее эстетические свойства определяются качеством облицовки, состоящей из трех

основных слоев: непрозрачной грунтовой массы (толщиной 0,3-0,6 мм), полупрозрачного дентинового слоя (0,5-3,0 мм) и прозрачного эмалевого слоя (0,1-3,0 мм). Существуют дополнительно эффект-массы для воссоздания индивидуальных особенностей зуба в отдельных случаях (Рис.1.1).

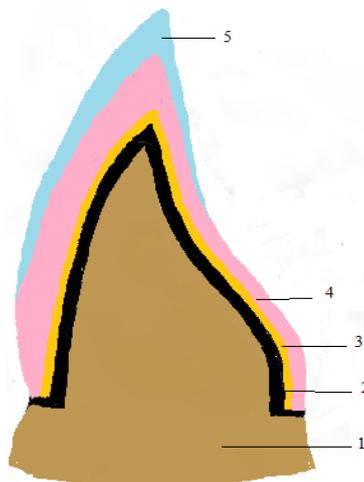


Рисунок 1.1 - Вид металлокерамической коронки в разрезе; 1 – культя препарированного зуба, 2 – металлический каркас, 3 – грунт, 4 – дентин, 5 – эмаль

Грунт обеспечивает маскировку каркаса и прочность сцепления, дентин и эмаль восстанавливают эстетичность, имитируя оптические показатели естественного зуба. Долговечность сохранения эстетических и оптических свойств металлокерамического протеза зависит от прочности соединения металла каркаса и керамической облицовки, а так же сохранять эту способность при циклическом нагружении в процессе эксплуатации [90,91]

Требования, предъявляемые к материалам облицовки:

- биосовместимость;
- прочность соединения с каркасом протеза при эксплуатации (жевательных нагрузках, температурных колебаниях, условиях высокой влажности и химической активности слюны);
- стойкость к истиранию;
- обеспечение эстетических свойств композиции;
- согласованность коэффициента термического расширения с металлом каркаса.

Способность керамического материала к окрашиванию в цвета, соответствующие цвету зуба, водостойкость, твердость, адгезия к металлу, износостойкость и эстетические свойства позволяют считать керамику оптимальным материалом для облицовки каркасов зубных протезов.

Стоматологическая керамика близка к стеклу, структура ее изотропна. При размягчении или отвердении эта керамика переходит из твердого состояния в жидкое (и обратно) без образования новой фазы. Она представляет собой переохлажденную жидкость и может сохранять стеклообразное изотопное состояние при охлаждении без заметной кристаллизации, вследствие высокой вязкости.

Качества и свойства в современных стоматологических керамических материалах обуславливает стекловидная изотропная масса, составляющая основную долю. При повышении температуры плавления и увеличении времени плавки количество стеклофазы возрастает. Физические свойства керамики определяются соотношением кристаллической и стекловидной фазы. Наличие в керамике стекловидной фазы обеспечивает блеск и прозрачность материала. Содержание стеклофазы обратно пропорционально прочности керамики.

В керамических слоях стеклофаза для увеличения эстетических свойств возрастает от грунта к эмали.

Одним из важных показателей металлокерамики является эстетичность, обусловленная оптическими свойствами облицовки. Наряду с абсорбцией светопрозрачность выражается соотношением проходящего света и диффузно рассеянного. Попадая на поверхность зуба свет, состоящий из волн разной длины, может отражаться, поглощаться и преломляться. Короткие волны, попадая на режущий край зуба – эмаль, отражаются, создавая голубоватый оттенок. Длинные волны, проходя через часть зуба, содержащую основную массу твердых тканей, преломляясь и отражаясь, образуют множество цветных оттенков от желто-коричневого до голубого. В пришеечной области зуба эмали практически нет. Здесь преобладают оттенки от желто-оранжевого до серо-коричневого. Оптические свойства керамики близки к аналогичным свойствам естественного

зуба когда правильно подобраны соотношение стеклофазы и замутнителя, и минимизировано количество газовых пор. Прочность керамики зависит от рецептуры (состава компонентов) керамической массы и технологии производства. Основными показателями прочности стоматологической керамики являются прочность при сжатии, растяжении и изгибе. Составы керамики для покрытия конкретных сплавов определяются не только ее прочностью, а главным образом соответствием термического расширения покрытия и каркаса протеза (керамики и металла). Разница коэффициентов термического расширения не должна быть более чем на $10 \times 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ [92].

1.4.1 Керамические массы для сплавов КХС и НХС

Для выявления закономерностей изменения количественного состава в разных стоматологических системах металл-керамика приведен сравнительный химический анализ керамических масс: «Vita-68», «Superporcelain AAA», «3М», «КС», ситалл «Симет» (табл.1.2). Основными оксидами данных масс являются SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O . Процентное соотношение основных оксидов в керамических массах колеблется в узких интервалах [93].

Наряду с основными выше перечисленными оксидами присутствуют следующие: TiO_2 , CaO , MgO , содержание которых значительно колеблется в составах разных фирм. Так TiO_2 в грунте «Vita-68» достигает количества 7,5 вес.%, а в эмали «3М» его содержание составляет 0,015 вес.%. Содержание CaO колеблется от 6,41 вес.% в грунте ситалле «Симет» до минимума 0,54 вес.% в дентине «КС». Колебания количества MgO находятся в пределах от 5,06 вес.% до 0,03 вес.% у ситалла «Симет» и «Vita-68», соответственно. В представленных керамических массах отмечено также наличие следующих оксидов: Fe_2O_3 , MnO , P_2O_5 , SO_4 , содержание которых составляет следовые количества.

По данным спектрального анализа можно отметить, что наиболее распространенными и в массовых количествах преобладающими являются следующие элементы: В, Zr, Ва, Sn, Ti, Zn (табл.1.3). Из выше перечисленных элементов наиболее часто встречается В, содержание которого высоко для всех керамических масс, кроме «Super porcelain AAA». Содержание Sr, Ва, Sn, Ti и Zn

находится в очень широких диапазонах колебаний от полного отсутствия отдельных элементов в отдельных составах керамик до максимальных содержаний, определяемых данным анализом. Такие элементы как свинец, медь, ванадий, хром, литий присутствуют в спектрально определяемых количествах практически во всех указанных ранее массах. В то же время иттрий, висмут, серебро, стронций, бериллий, никель и кобальт отмечены лишь в некоторых составах в минимальных количествах.

На основании полученных данных выполнены петрохимические пересчеты, основанные на вычислении количественных соотношений модальных минералогических компонентов. С этой целью использован метод американских ученых CIPW, метод «чисел» П. Ниггли, а также нормативно-молекулярный метод П. Ниггли и другие современные петрохимические методы [94,95].

Результаты спектрального и химического анализов керамических масс в пересчете на диаграмму равновесия системы NaAlSiO_4 - KAlSiO_4 - SiO_2 выявили, что керамические массы «Vita-68», «КС», «Super porcelain AAA», «ЗМ» располагаются в относительно низкотемпературном поле области лейцита с последовательным увеличением содержания оксида SiO_2 (рис.1.2).

Состав стоматологического ситалла «Симет» находится в нижнем левом углу диаграммы в виде узкой полосы вдоль линии нефелин – кварц, что свидетельствует о низком содержании оксидов калия.

Составы грунтов «Vita-68», «SuperporcelainAAA» и «ЗМ» в качестве замутнителей содержат оксид олова, что видно из результатов спектрального анализа (табл.1.3). Дополнительно в составе грунта «Vita-68» присутствует оксид титана. Грунт состава Ситалла «Симет» отличается от других грунтов наиболее высоким количеством циркония. Во всех слоях высокое содержание сурьмы.

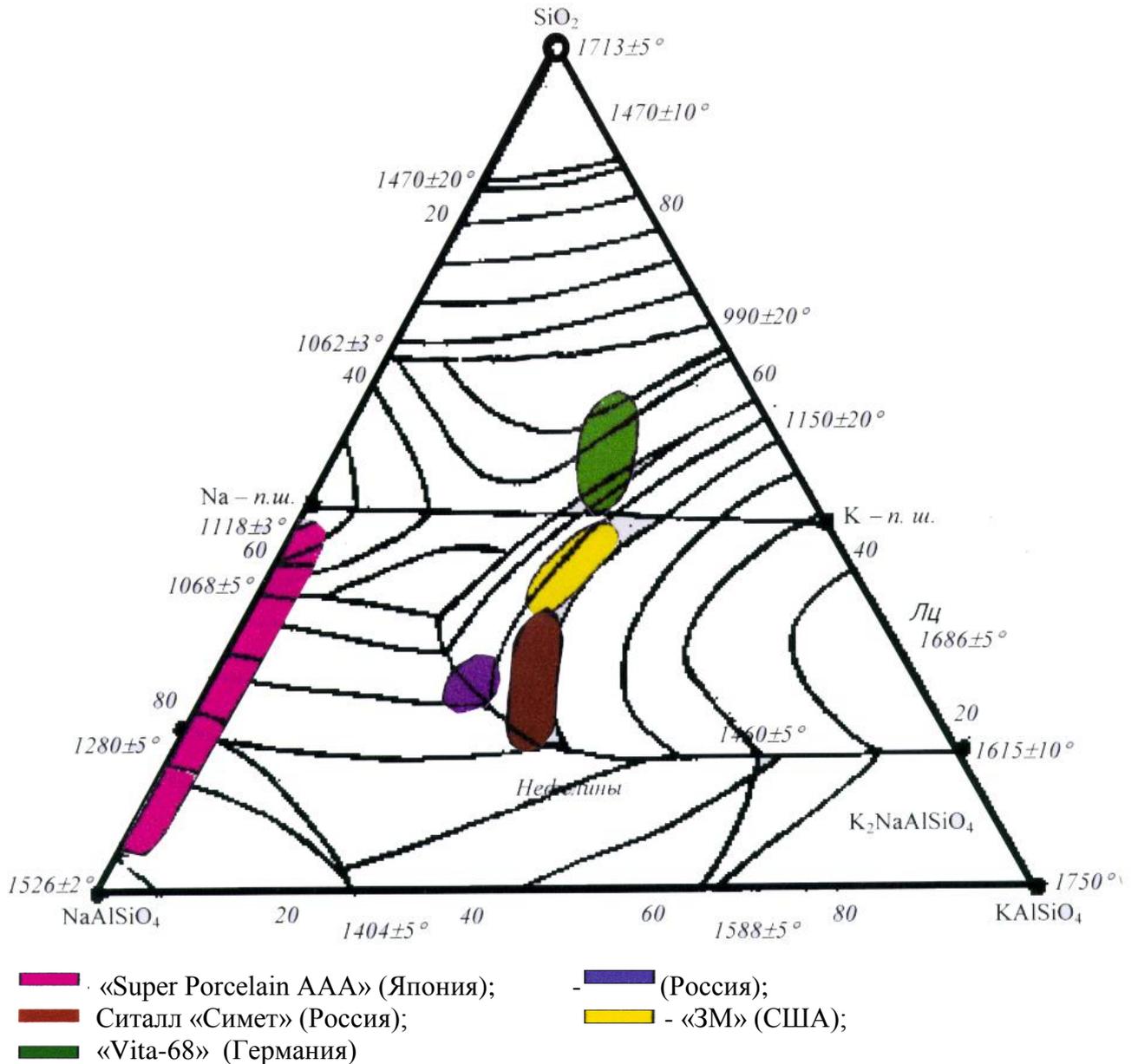


Рисунок 1.2 – Диаграмма равновесия системы $\text{NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4\text{-SiO}_2$ установления петрохимических закономерностей керамических масс

Эмаль ситалла «Симет» имеет небольшое количество люминесцентных добавок. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают наличие основной лейцитовой фазы у всех исследуемых керамических масс во всех их слоях (Приложение А-табл.1). Грунт «КС» характеризуется минимумом интенсивности лейцитовых линий с преобладанием стеклофазы.

Анализ рентгенограмм дентиновых составов показал, что наибольшее количество лейцитовой фазы присутствует в составах «Vita-68», «ЗМ» и «Super porcelain AAA». В остальных дентинах количество лейцитовой фазы в 3-4 раза

меньше (Приложение А-табл.2).

В составе эмалей наиболее полно лейцитовая фаза присутствует в «ЗМ», «Super porcelain AAA». Минимальное количество лейцита содержится в эмали «КС». В составе эмали «Vita-68» количество лейцитовой фазы незначительное (Приложение А-табл.3).

Температура обжига распространенных керамических масс для металло-керамики не превышает 980 °С. Она значительно ниже точки плавления применяемых сплавов (1100 - 1300°С). Коэффициент термического расширения керамических масс в интервале температур 30-500 °С находится в пределах $7,7-13,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица 1.2 - Химический состав различных фарфоровых материалов для зубного протезирования (вес. %)

№	Исследуемый материал	n.n.n.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₄	F	Zn	Pb	Cu	Ni	Co	Cd	Σ
Грунты																					
1	Vita-68 (Германия)	0.48	48.65	7.50	17.80	0.11	1.47	<0.03	0.020	6.47	9.56	0.029	<0.015	0.44	0.051	0.016	0.014	0.0022	<0.001	<0.0005	92.60
2	Super porcelain AAA (Япония)	0.68	51.60	0.030	14.45	0.16	0.73	0.44	0.0088	7.23	7.38	0.016	<0.015	<0.005	0.22	0.0005	0.0012	0.13	0.035	<0.0005	83.19
3	ЗМ (США)	0.35	40.7	0.21	17.65	0.10	1.44	0.056	0.031	4.18	7.22	0.018			0.00039	0.018	0.0015	0.0014	0.00039	<0.0005	86.99
4	КС (Россия)	0.87	67.15	0.036	16.20	0.015	0.66	0.47	0.0025	1.30	7.44	0.014	0.015	<0.005	1.00	0.0072	0.00035	<0.001	<0.001	<0.0005	95.41
5	Ситалл «Симет» (Россия)	0.28	58.30	0.079	14.05	0.065	6.41	5.06	0.0048	5.62	0.13	0.025	<0.015	<0.005	0.063	<0.0005	0.00035	<0.001	<0.001	<0.0005	90.09
Дентины																					
1	Vita-68 (Германия)	0.20	60.85	0.47	15.75	0.040	1.47	0.050	0.053	6.53	9.12	0.0052	<0.015	0.30	0.0016	0.013	0.0016	<0.001	<0.001	<0.0005	94.80
2	Super porcelain AAA (Япония)	0.68	51.60	0.030	14.45	0.16	0.73	0.44	0.0088	7.23	7.38	0.016	<0.015	<0.05	0.22	0.0005	0.0012	0.13	0.35	<0.0005	83.19
3	ЗМ (США)	0.42	59.40	0.39	17.75	0.05	1.37	0.27	0.012	5.84	10.93	0.038			0.002	0.023	0.00035	0.0012	<0.0003	<0.0005	97.32
4	КС (Россия)	1.05	70.00	0.46	12.45	0.085	0.54	0.61	0.0038	2.41	9.36	0.022	<0.015	<0.0005	1.37	0.0098	0.00035	<0.001	<0.001	<0.0005	98.70
5	Ситалл «Симет» (Россия)	0.53	63.30	0.38	13.85	0.067	2.03	1.50	0.0025	7.78	0.059	0.0065	0.015	<0.005	0.012	<0.0005	0.00035	<0.001	<0.001	<0.0005	89.53
Эмали																					
1	Vita-68 (Германия)	0.25	61.00	0.46	15.90	0.035	1.68	0.51	0.0053	7.20	10.84	0.018	0.017	0.25	0.0011	0.012	0.0014	<0.001	<0.001	<0.0005	98.17
2	Superporcelain AAA (Япония)	0.68	51.60	0.030	14.45	0.16	0.73	0.44	0.0088	7.23	7.38	0.016	<0.015	<0.005	0.22	0.0005	0.0012	0.13	0.035	<0.0005	83.19
3	ЗМ (США)	0.31	58.7	0.015	17.65	<0.05	1.31	0.28	0.0076	5.8	10.64	0.16			0.0003	0.024	0.004	0.0055	0.0005	<0.0005	95.62
4	КС (Россия)	0.97	69.75	0.004	11.40	0.055	0.64	0.32	0.038	1.44	7.76	0.014	<0.015	0.11	2.70	0.0077	0.0002	<0.001	<0.001	<0.0005	95.83
5	Ситалл «Симет» (Россия)	0.35	63.45	0.041	13.40	0.067	2.10	1.51	0.0038	7.55	0.095	0.014	0.017	<0.005	<0.0007	<0.0005	0.00035	<0.001	<0.001	<0.0005	88.60

Эмали																						
1	Vita-68 (Германия)	0.25	61.00	0.46	15.90	0.035	1.68	0.51	0.0053	7.20	10.84	0.018	0.017	0.25	0.0011	0.012	0.0014	<0.001	<0.001	<0.0005	98.17	Ti, B, Ba, Pb, Y
2	Supercorcelain AAA (Япония)	0.68	51.60	0.030	14.45	0.16	0.73	0.44	0.0088	7.23	7.38	0.016	<0.015	<0.005	0.22	0.0005	0.0012	0.13	0.035	<0.0005	83.19	Zr, Y, Sb
3	ЗМ (США)	0.31	58.7	0.015	17.65	<0.05	1.31	0.28	0.0076	5.8	10.64	0.16			0.0003	0.024	0.004	0.0055	0.0005	<0.0005	95.62	B
4	КС (Россия)	0.97	69.75	0.004	11.40	0.055	0.64	0.32	0.038	1.44	7.76	0.014	<0.015	0.11	2.70	0.0077	0.0002	<0.001	<0.001	<0.0005	95.83	B, Zn
5	СиталлСимет (Россия)	0.35	63.45	0.041	13.40	0.067	2.10	1.51	0.0038	7.55	0.095	0.014	0.017	<0.005	<0.0007	<0.0005	0.00035	<0.001	<0.001	<0.0005	88.60	Ti, B

1.4.2 Керамические массы для титановых сплавов

Для облицовки каркасов, изготовленных из сплавов на основе титана, необходимо использовать специальные керамические покрытия, особенностями которых являются соответствие коэффициентов термического расширения покрытия и титанового сплава ($8,5-12,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), а так же температура обжига не выше 800°C , так как при более высоких температурах происходит изменение структуры сплава. Так же важно учитывать способность титановых сплавов образовывать стабильный высокоустойчивый оксид титана на своей поверхности при воздействии окисляющих агентов и в первую очередь кислорода.

Для создания такой совместимой системы, как титан-керамика, и получения соединения необходимой адгезионной прочности, были разработаны для титановых сплавов с высоким содержанием титана ($>90\%$) принципиально новые низкотемпературные керамические массы с максимальной температурой обжига, не превышающей 800°C . К таким керамическим массам относятся: «Noritake TI-22» (Япония); «Initial» (Германия); «Duceratin Kiss» (Германия); «Vita Titankeramik» (Германия); «Triceram» (Германия) и другие [99-101].

Однако, все современные керамические массы, применяемые для титановых сплавов не имеют хорошего и надежного соединения со сплавом «Титанид», так как были разработаны непосредственно для титановых сплавов с содержанием титана более 90% . «Титанид» является интерметаллидом, полученный СВ-синтезом с минимальным количеством дислокаций в кристаллической решетке и обладающий новыми свойствами, отличными от известных титановых сплавов. Керамические массы для благородных и неблагородных сплавов так же не могут быть применены по причине их высокотемпературного обжига – более 800°C и некоторых других параметров. В связи с этим сплав «Титанид» требует для своего дальнейшего применения в качестве конструкционного материала для зубных протезов нового переходного слоя с максимальной температурой обжига не более 800°C .

Конструкции, изготовленные из сплавов на основе титана, проницаемы для

рентгеновских лучей, что делает возможным, например, обнаружение вторичного кариеса у зуба, покрытого коронкой. В зуботехнических целях эта особенность титановых сплавов позволяет осуществлять рентгеновский контроль отлитых изделий на предмет обнаружения литьевых раковин. Зарубежные фирмы-производители титановых сплавов и литейных установок для литья титана предлагают специальные рентгеновские установки для контроля отливок из титановых сплавов. К таким установкам относятся, например, X-Control (Dentaurum), Lab -X 708 (J.Morita) или TransX (SchutzDentalGroup).

Общепринято, что в механизме соединения керамики и металлического каркаса основную роль играют три фактора:

а) химический - за счет связующих оксидов, образующих прочный переходный слой между керамикой и металлическим каркасом;

б) механический - за счет механических сил (физико-механическая теория сцепления);

в) термический - за счет соответствия коэффициентов линейного термического расширения (ТКЛР) металла и керамики разница должна быть не более чем на 10-12%, причем показатель коэффициента термического расширения сплава выше, чем термическое расширение керамической облицовки.

1.5 Постановка цели и задач работы

Анализ литературных данных показывает, что современная ортопедическая стоматология нуждается в сплавах с высокой химической инертностью и адекватной механической прочностью, а также в керамической облицовке данных сплавов.

С увеличением роста аллергических реакций на сплавы неблагородных металлов, применяемых в медицине и стоматологии, а так же дороговизной конструкций на основе благородных металлов и безметалловых технологий, перспективным является применение в ортопедической стоматологии литейного сплава «Титанид» Данный сплав нашел широкое применение для изготовления зубных имплантатов и зубных протезов без эстетической облицовки

стеклокерамическим покрытием. Благодаря биомеханической совместимости, деформационной износостойкости, высокой прочности, коррозионной стойкости во многих агрессивных средах и доступности, этот сплав обратил на себя внимание ортопедической стоматологии.

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.

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлась разработка составов и технологии нанесения промежуточного предгрунтового слоя для получения облицовочных стеклокерамических покрытий на каркасы из никелидтитанового сплава «Титанид».

При проведении исследований ставились следующие **задачи**:

1. Выбор известных сертифицированных стоматологических керамических масс.
2. Исследование составов, свойств и физико-химических процессов при нагревании до температур нанесения покрытий.
3. Оценка качества выбранных покрытий при стандартном нанесении непосредственно на «Титанид».
4. Разработка состава и технологии нанесения на «Титанид» предгрунтового слоя.
5. Сравнительный анализ термического расширения «Титанида» и последовательно наносимых слоев (предгрунтовый слой, грунт, дентин, эмаль).
6. Получение металлокерамического протеза на каркасах из сплава «Титанид».

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1 Характеристика исходных основных материалов

В данной работе использовались следующие основные материалы: никелидтитановый сплав «Титанид»; калиевый полевой шпат Красноярского месторождения, оксид бария BaO, карбонат натрия Na₂CO₃, оксид цинка ZnO, гидроксипатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, оксид титана TiO₂ – для получения предгрунтового слоя; керамическая масса (грунт, дентин, эмаль) для титановых сплавов «Triceram».

В качестве вспомогательных материалов и инструментов для изготовления металлокерамического зубного протеза на основе сплава «Титанид» применялись следующие материалы: гипс, воск, компенсационный лак, изолирующая жидкость, паковочная масса, боры и диски, фрезы, зуботехнические инструменты.

2.1.1 Сплав «Титанид»

В качестве сплава, предназначенного для изготовления каркасов металлокерамических зубных протезов, использовался уникальный литейный сплав на основе никелида титана под названием «Титанид» (Патент на изобретение №:2162667), разработанный в Томском НИИ медицинских материалов под руководством профессора В.Э. Гюнтера и соответствующий требованиям биологической инертности и биомеханической совместимости.

Благодаря определенному отношению Ti к Ni, а также введению легирующих добавок, данный сплав обладает высокой текучестью, практически отсутствием усадки и после литья он сохраняет биомеханические свойства, присущие живым тканям организма, обладает оптимальным сочетанием удельного веса, прочности и пластичности, износостойкости и значительным сопротивлением усталости. Химический состав и физико-механические свойства сплава «Титанид» представлены в таблице 2.1 и 2.2 [87].

Таблица 2.1- Химический состав сплава «Титанид»

Химический элемент	Титан	Молибден	Кобальт	Медь	Железо	Никель
Количество, %	44-46	0,2-2,0	0,1-0,5	0,1-1,0	0,1-1,5	49-55

Таблица 2.2- Физико-механические свойства сплава «Титанид»

Свойство	Значение
Плотность, кг/м ³	6440±10
Температура плавления, К	1513-1583
Удельная теплоемкость, кал/моль·К	6-15
Удельное электросопротивление, мкОм·см	65-100
Коэффициент линейного расширения, град ⁻¹ (при 20-500°С)	(10,4-12,0)·10 ⁻⁶
Коэффициент Пуассона, μ	0,33-0,48
Предел прочности при растяжении, МПа	700-1000
Предел текучести, МПа	250-800
Относительное удлинение при деформации, %	10-25
Величина деформации, обратимой при нагреве, %	8-10

Повышение эластичных свойств сплава «Титанид», а так же прочности, биомеханической совместимости и деформационной износостойкости достигается тем, что в данный сплав, содержащий никель и титан, авторами дополнительно включены молибден, кобальт, медь и железо [87].

Комплексные испытания сплава и сопоставительная оценка технических характеристик показали следующие его технологические и функциональные достоинства:

- высокая жидкотекучесть позволяет отливку зубопротезных изделий сложной и тонкой конфигурации без вакуумирования, с высокой однородностью структуры материала;

- низкая усадка дает возможность минимизировать технологические припуски литейных форм, припасовку протезов, препарирование опорных зубов;
- низкая температура плавления предъявляет меньшие требования к материалам литейных форм, к режимам литья.
- низкий удельный вес сплава, благодаря чему достигается снижение объема используемого материала и снижается вес протеза.

При работе с «Титанидом» важно учитывать изменение физических свойств, окислирование и изменение кристаллической решетки в процессе термообработки. Необходимо использование при литье специальных паковочных масс и литейных установок, а при обработке поверхности данного сплава, предназначенной для покрытия керамикой, должен быть полностью удалён альфирированный слой, который образуется на поверхности сплава в процессе литья.

2.1.2 Керамические массы «Triceram» и «Ceramco 3»

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», нами были выбраны сертифицированные керамические массы «Ceramco 3», фирмы «Dentsply» (США) и «Triceram», фирмы «Esprident» (Германия).

Керамическая масса «Ceramco 3», получаемая из полевошпатного сырья, выпускается с 2002 года и зарекомендовала себя с положительной стороны на практике, показывая хорошие отдаленные результаты. Основным ценным свойством системы «Ceramco 3» явились отличные эксплуатационные характеристики и естественные оттенки материала.

На сегодняшний день для облицовки титана одной из лучших керамических масс является масса «Triceram». Применение этой керамической массы гарантирует естественный цвет и эстетичность, которые до сих пор не могли обеспечить другие титановые керамики. Короткое время обжига позволяет не

только быстро достичь цели, но и не оказывает негативного воздействия на титановый сплав вследствие небольшой оксидной нагрузки.

Свойства «Triceram»:

- простота в обработке;
- быстрый, простой обжиг без длительного охлаждения;
- не значительная усадка;
- высокая стабильность цвета при многократных обжигах;
- большая прочность;
- низкая пористость;
- достаточный ассортимент, для создания эстетичных облицовок.

Оптимальная дисперсность порошка массы «Triceram» позволяет достичь маленькой усадки при обжиге. Высокая плотность и низкая пористость придают керамике оптический блеск. Специально разработанный специалистами фирмы метод термического окрашивания керамических материалов, применяемый для изготовления облицовочных керамики «Triceram» гарантирует однородное и необычайно стабильное окрашивание материала, не изменяющееся даже с количеством обжигов. При окрашивании керамик этим методом цветовая реакция пигментов полностью происходит во время производственного процесса, поэтому во время многочисленных обжигов в зуботехнической лаборатории цвета материалов не изменяются. Также остаются стабильными прозрачность и опалесцентность материала. Благодаря этому прогрессивному методу окрашивания керамических материалов и новой цветовой корректировке, стало возможным создание упрощенного воспроизведения цвета натурального зуба. Для изготовления стандартной керамической облицовки по классической шкале расцветки VITA – Lumin Vacuum из керамики «Triceram» достаточно использовать только три материала: грунт, дентин и эмаль, чтобы цвет получился абсолютно идентичным заявленной расцветке.

Упрощенная схема моделирования анатомической формы зуба, короткое время обжига керамики, высокая стартовая температура 550 °С и скорость подъема температуры 80 °/мин ведут быстрее к заключительному обжигу, что

снижает риск образования толстой оксидной пленки у сплава «Титанид». Кроме того, для керамики «Triceram» не требуется медленное охлаждение [102].

2.1.3 Исходные материалы для разработки дополнительных слоев керамической облицовки

Для получения предгрунтового слоя были применены следующие ингредиенты: калиевый полевой шпат Красноярского месторождения, химически чистые: оксид бария BaO, карбонат натрия Na₂CO₃, оксид цинка ZnO, оксид титана TiO₂, оксиды Mn, P, Mg, Ca в количестве сотых долей.

- Полевые шпаты представляют собой изоморфные смеси алюмосиликатов K, Na и Ca; общая формула M (Si, Al)₄O₈, где M-преимущественно K⁺, Na⁺, Ca²⁺, реже Ba²⁺, иногда (в следовых количествах) Rb⁺, Cs⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, редкоземельные элементы. Отношение Al: Si составляет 1: 3 или 2:2, если M-соответственно одно- или двухвалентный катион.

Полевые шпаты относятся к силикатам с кристаллической структурой каркасного типа, это ажурные постройки из кремнекислородных тетраэдров, в которых кремний иногда замещён алюминием. Они образуют довольно однообразные кристаллы моноклинной или триклинной сингоний, в виде немногочисленных комбинаций ромбических призм и пинакоидов.

Наибольший интерес для стоматологической практики представляют калиевые полевые шпаты, так как особо чистые сорта его идут на изготовление фарфоровых зубов. Калиевый полевой шпат – минерал от белого до кремового цвета с примесями слюды, которая представляет собой пластинки белого цвета, довольно крупные (размером до 5мм). По данным рентгенофазового анализа полевошпатовой породы шпат представлен ортоклазом, микроклином и небольшой примесью кварца и слюды.

Ортоклаз и микроклин – это минералы одинакового химического состава, но разные по строению кристаллической решётки – моноклинная у ортоклаза и триклинная у микроклина. Ортоклаз – породообразующий минерал из группы полевых шпатов, химическая формула K₂O·Al₂O₃·6SiO₂ или K[AlSi₃O₈]. Химический состав: K₂O - 16,9%; Al₂O₃ – 18,4%; SiO₂ – 64,7%, часто присутствует

несколько процентов Na_2O , реже Ва и в небольших количествах Fe, Са, но не содержит вредных для организма примесей. Цвет может быть светло-розовым, красновато-белым, белым, серым, бесцветным. Блеск стеклянный, перламутровый. Твердость 6 баллов по шкале Мооса, хрупкий. Плотность 2540 – 2570 кг/м^3 . Форма кристаллов - призматическая, столбчатая, таблитчатая. Ортоклаз растворяется в азотной кислоте, плавится при 1170°C инконгруэнтно, образуя расплав и лейцит, который плавится при 1686°C.

Лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ или $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Химический состав: K_2O – 21,5%; Al_2O_3 – 23,5%; SiO_2 – 55%. Цвет – бесцветный, белый, серый. Блеск стеклянный, жирный. Твердость 5-6 баллов по Моосу. Плотность – 2450-2500 кг/м^3 . Сингония кубическая. Форма кристаллов – тетрагон-триоктаэдр. Растворяется в соляной кислоте с выделением в осадок кремнёвой кислоты.

Мусковит светлая алюмокалиевая слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Повышает температуру плавления керамики, поэтому не применяется в стоматологической керамике. Удаляется из КПШ механически. Химический состав калиевого полевого шпата представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Химический состав калиевого полевого шпата Красноярского месторождения

Содержание оксидов, % мас.										Δ
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	$m_{\text{прк}}, \%$
63,8	0,01	18,49	0,53	0,17	0,06	0,03	2,06	14,7	0,02	0,39

- Оксид бария, бесцветный кристаллический порошок с химической формулой ВаО. Применяется в качестве вещества повышающего показатель преломления и вязкость расплава.

- Оксид цинка - бесцветный кристаллический порошок, химическая формула: ZnO . Используется для придания стоматологической керамике необходимой мелкокристаллической микроструктуры, уплотняет черепок, снижает коэффициент термического расширения, заметно повышает предел прочности при изгибе стеклокерамики.

- Карбонат натрия (сода, натриевая соль угольной кислоты), представляет собой порошок или гранулы белого цвета. Химическая формула: Na_2CO_3 .

Используется в качестве плавня, снижает температуру плавления шихты.

- Диоксид титана - белое порошкообразное вещество, химическая формула: TiO_2 -2г, применяется в стекловарении в качестве замутнителя.

- Оксид кальция понижает температуру плавления и вязкость, улучшает механические и химические свойства, усиливает склонность к кристаллизации, повышает плотность и тепловое расширение.

- Оксид магния понижает температуру плавления и склонность к кристаллизации, несколько снижает устойчивость стекла к действию воды, увеличивает коэффициент линейного расширения.

2.2 Характеристика исходных вспомогательных материалов

2.2.1 Гипс

Для изготовления моделей челюстей по слепкам применяются: супергипс - для получения рабочей модели и медицинский гипс – для изготовления вспомогательной.

Для высокоточной стоматологической ортопедии выпускаются смеси под названием «супергипс». Модели из супергипса устойчивы к появлению сколов, хорошо шлифуются, полируются и распиливаются. Они в точности повторяют моделируемую поверхность, обеспечивая идеальный результат при изготовлении ортопедических конструкций. Высокая пространственная стабильность достигается за счет крайне малого коэффициента расширения, составляющего менее десятой доли процента.

Все стоматологические гипсы и супергипсы делятся на пять классов, в зависимости от характеристик твердости:

Класс I. Низкотвёрдый гипс, очень мягкий и податливый, материал быстро твердеет и обладает минимальным расширением.

Класс II. Алебастровый гипс обычной твёрдости. Именно этот гипс обычно называют медицинским. Он подходит для изготовления диагностических анатомических моделей.

Класс III. Класс твёрдых гипсов. Может применяться для изготовления полных и частичных съёмных протезов, основы разборных несъёмных протезов,

индивидуальных слепочных ложек и других подобных изделий. В отличие от предыдущего класса, обладает достаточно высокими показателями прочности.

Класс IV. Сверхтвёрдый гипс, отлично подходит для изготовления разборных мастер-моделей, а также для выполнения комбинированных работ.

Класс V. Синтетический особо твёрдый гипс. Очень редкая разновидность, из которой выполняют модели, требующие особо высокой точности.

Применяемый нами для изготовления рабочих моделей супергипс «Diamond Rock» синтетический, высококлассный материал стабильного качества, класс IV+, с низким коэффициентом расширения (0,08). Высокая точность модели достигается соблюдением пропорции порошок/жидкость, указанной в инструкции (на 100 г порошка 19-20 мл дистиллированной воды).

Супергипс «Diamond Rock» является тиксотропным - хорошо держит форму при работе штапелем, а при вибрации текучесть резко возрастает. Рабочее время составляет 6-8 минут, а через 30-45 минут модель может быть извлечена из слепка. Благодаря твердости супергипса IV+ краевая кромка у штапиков остается стабильной на всем протяжении работ. При обработке фрезой сколов гипса не происходит. Модель, изготовленная из супергипса «Diamond Rock», отличается точной передачей морфологических особенностей. Свойства супергипса и рабочее время при температуре 20°C представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4- Свойства супергипса «Diamond Rock»

Свойства	Показатели при t=20°C
Состояние текучести, мин	3 -5
Тиксотропность, мин	6- 8
Конечная фаза схватывания, мин	12 -13
Освобождение литейной формы, мин	30- 45
Коэффициент расширения через 24 час	менее 0,08
Прочность по истечении часа, МПа	62
Окончательная твердость после 24 ч, Н/мм ²	320

После вскрытия пакета супергипс храниться в плотно закрытой емкости без доступа воздуха.

Вспомогательная модель с зубами-антагонистами изготавливалась из гипса второго класса «Pro Basic». Для получения нужной консистенции и прочности, соответствующей классу II, гипсовый раствор замешивали в пропорции: на 60 мл воды добавляли 100 г гипсового порошка. Время схватывания 5-10 минут, время застывания 30-40 минут.

2.2.2 Компенсационный лак

Для изоляции гипсовых штампиков с целью создания пространства между коронкой и культей зуба, необходимого для фиксации готовых металлокерамических коронок на цемент, применяли двухцветный компенсационный лак «Pico-fit» фирмы «Renfert». При нанесении данного лака получают прочные, ровные и гомогенные слои, которые создают равномерную толщину, гладкую поверхность и хорошую контрастность. Толщина слоя в интервале 14-20 мкм.

2.2.3 Зуботехнические восковые смеси

Среди моделировочных материалов воск занимает место временных, т.е. в процессе изготовления модели он заменяется на металлический сплав, пластмассу или керамику. Воск обладает способностью принимать самые различные формы в зависимости от температуры окружающей среды. Практически все воски беззольны, то есть способны сгорать и испаряться без остатка, что и стало одной из причин использования восковой массы для литья моделей.

Для изготовления восковых колпачков с толщиной стенок 0,4-0,5 мм способом погружения, или окунания, модели культи зуба в расплавленный воск применяли погружной воск фирмы «Yeti», разогретым до температуры 62 °С, используя воскотопку «Hotty» фирмы «Renfert» (Германия). Затем удаляли излишки воска зуботехническим металлическим шпателем и уточнение контура шейки зуба производили электрошпателем «Waxlectric light» фирмы «Renfert» при помощи цервикального воска фирмы «Yeti» с более высокими эластическими показателями, чем у погружного воска для моделирования культи зуба. Для

создания литниково-питающей системы применяли литниковые воска «GEO» фирмы «Renfert» различных диаметров, которые легко соединяются с восковыми моделями, образуя прочное соединение, не вступают в реакцию со связующими и огнеупорными массами, выплавляются и сгорают без остатка при нахождении в муфельной печи.

2.2.4 Паковочная масса

В данное время на рынке известны три системы, которые считаются лучшими, для литья титана. Это система «Рематитан» фирмы «Дентаурум» (Германия), система «Биотан» фирмы «Шутц-дентал» (Германия) и система японской фирмы «Морита». В расплавленном состоянии реакционная способность титановых сплавов очень высока, поэтому он требует специальных паковочных масс, которые изготавливаются на основе оксидов алюминия и магнезии, которые в свою очередь позволяют снизить реакционный слой отливки до минимума.

Процесс управления точности отливок происходит в результате термического расширения и может регулироваться путем разбавления затворной жидкости.

Нами была использована паковочная масса «Rematitan Plus». Рабочее время массы: 3-4 минуты, время затвердевания: 40 минут [103].

2.2.5 Корундовый порошок для пескоструйной обработки поверхности каркаса протеза

Правильная пескоструйная обработка металлических поверхностей, имеет очень большое значение для обеспечения надежной связи между сплавом и наносимой керамикой.

Обычная технология пескоструйных аппаратов базируется на принципе пониженного давления: пескоструйный материал, проходя через сопло, получает ускорение и достигает высокой скорости. В результате удара о поверхность обрабатываемого объекта проявляется его абразивное воздействие. Применяемый для этого корунд – это модификация оксида алюминия Al_2O_3 , который является в зубной технике важным фактором для получения высококачественных работ.

Степень абразивного поведения корунда отражается на качестве обрабатываемой поверхности и прочность соединения каркаса с грунтом и последующими слоями керамики.

Обработка поверхности каркаса содержит многие функции, чем и объясняется ее большое значение. Во-первых, поверхность очищается от остатков сплава, паковочной массы и оксидов. В процессе обработки повышается микроретенция и уравнивается энергетика состояния поверхности, что ведет к снятию с нее напряжения и улучшению связи с материалами облицовки. Нами применялись порошки с размером частиц 110 мкм и 250 мкм.

2.3 Методы исследований

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Под рентгенографическим анализом понимается совокупность разнообразных методов исследования, в которых используется рентгеновское излучение с длиной волны 10^{-3} – 10^{-4} нм.

Физической основой рентгенофазового анализа является дифракция рентгеновских лучей при прохождении сквозь кристаллическую решетку вещества. Необходимым условием возникновения дифракционного эффекта является в свою очередь выполнение уравнения Вульфа – Бреггов:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

где d - межплоскостное расстояние, нм;

θ - угол падения рентгеновского луча на плоскость образца, град;

$n = 1, 2, 3$ – порядок отражения;

λ - длина волны рентгеновского излучения, нм

Рентгенофазовый анализ исходных веществ и конечных продуктов проводился на дифрактометре ДРОН–3М с использованием рентгеновской трубки БСВ-24 с CuK_α -излучением ($\lambda_{\text{ср}} = 0,154178$ нм). Скорость съемки составляла 2-4 град/мин, напряжение анод-катод 30-40 кВ, анодный ток 15-25 мА, диапазон съемки $2\theta = 10 - 90$ град. Расшифровка рентгенограмм заключалась в определении значений межплоскостных расстояний (d) и относительных

интенсивностей рефлексов ($I_{отн}$). В данной работе рентгенофазовый анализ проводился с целью исследования состава керамических масс.

2.3.2 Электронная и оптическая микроскопия

Для определения формы и размеров частиц, а также для изучения морфологических изменений, происходящих при спекании готовой фритты на металле, использовалась сканирующая электронная микроскопия. Определение микроструктурных характеристик исследуемых объектов производилось с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-740 фирмы «Jeol» (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы "LINK". Микроскоп позволяет получить объемное изображение с увеличением до 40000, что дает возможность различить фрагменты размером 10 нм. Непроводящие образцы стеклокерамики перед съемкой покрывались тонким слоем платины (10-20 нм) для устранения статического заряда поверхности. После напыления платины образцы помещались в фокус электронной пушки микроскопа, затем производилась их съемка при следующих режимах: ускоряющее напряжение электронного пучка 10 – 15 кВ, рабочее расстояние съемки 20-50 мм и увеличение до 15000 раз. Изображение образцов фотографировалось на пленку «Kodak».

Для определения микроструктуры слоев спеченной керамики применялась оптическая микроскопия.

2.3.3 Дилатометрия

Исследования изменения размера материала при нагревании проводились на дилатометре «DIL 402 PC/4» фирмы NETZSCH являющейся лидером в термическом анализе. Принцип действия прибора основан на измерении разности изменений длины образца и оксида алюминия при различных температурах.

Температурный диапазон высокотемпературной печи: 20–1600 °С, скорости нагревания и охлаждения: до 10 °С/мин (согласно рекомендациям производителя оборудования).

Прободержатель: оксид алюминия, тип – трубчатый, стержневой (до 1700°С), длина образца: 25±0,5 мм

Атмосфера: инертная (инертный газ, например - аргон) или окислительная

(воздух).

Особенности дилатометрического анализа:

- Отображение кривой абсолютного или относительного расширения и усадки, сохранение результатов в виде абсолютных или относительных кривых расширения и сжатия.

- Расширение прободержателя может быть скорректировано проведением калибровки или коррекцией прободержателя.

- Опции полуавтоматического определения начальной, пиковой и конечной температур.

- Определение температур переходов стеклования и размягчения.

- Дифференцирование кривых для определения температурной или временной скорости линейного расширения.

- Коэффициенты расширения: расчет и графического отображение технического и физического коэффициентов расширения.

- Анализ температур спекания:

- Автоматическое определение усадки на этапе спекания.

- Контролируемая скорость спекания.

Отображение абсолютных или относительных кривых расширения и сжатия.

- Переход стеклования и точки размягчения.

- Автоматическое определение точки размягчения.

Средний коэффициент линейного расширения определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{(t - t_0)l_0}, \text{ град}^{-1}, \quad (2.2),$$

где l_0 – длина тела при начальной температуре t_0 ;

l_t – длина тела при нагревании до температуры t ;

2.3.4 Определение параметров шероховатости поверхности образцов из никелидтитанового сплава «Титанид» после пескоструйной обработки

Для выполнения поставленной задачи были изготовлены образцы в виде пластин из сплава «Титанид» размером 20x10x0,3мм. в количестве 30 штук,

которые разделили на три группы исследования по 10 штук в каждой группе. Поверхности исследуемых образцов обрабатывали техническим пескоструйным аппаратом «Basic classic», Германия (Приложение Б-рис.1). Пескоструйная обработка для всех образцов проводилась в течение 30 с под углом 45° по отношению сопла к поверхности образца с давлением 2 бара. В первой группе исследования применялось воздействие корундового порошка с размером частиц 250 мкм. На образцах второй группы применялся порошок корунда с размером частиц 110 мкм. Образцы третьей группы в отличие от первых двух обрабатывали сначала порошком с размером частиц 250 мкм в течение 15 с, а затем остальные 15 с корундом с размером частиц 110 мкм.

Изучение параметров шероховатости поверхности образцов сплава «Титанид» после пескоструйной обработки проводили с применением бесконтактного профилометра «MICROMEASURE 3Dstation» (Приложение Б-рис.2).

Профилометр работает следующим образом: световой пучок диаметром 2 мкм освещает поверхность импульсами с частотой 30 Гц, 100 Гц, 300 Гц или 1000 Гц. Частота световых импульсов выбирается в зависимости от интенсивности отражённого света и зависит от состояния поверхности (шероховатости, степени блеска или черноты). Пучок света генерируется галогенной лампой. Затем по волоконно-оптическому проводнику пучок переходит в датчик, где он формируется в луч. Высота выступов и впадин определяется из разности интенсивностей падающего и отражённого света. Шероховатость поверхности вычисляется из профиля, зарегистрированного на отрезке определённой длины.

Трёхмерное изображение поверхности формируется в результате многократного, последовательного перемещения поверхности исследуемого образца под датчиком. Анализ полученных профилей производился с использованием компьютерной программы «MountainsMapUniversalv.2.0.13».

Профилометр оснащен цифровой камерой, позволяющей десятикратно увеличивать изображение поверхности тонкой пленки. С помощью камеры можно визуально выбирать место исследования.

Для количественной оценки и нормирования шероховатости поверхности установлены основные параметры R_z и R_a , представляющие собой среднюю высоту неровностей профиля (R_z - наибольших неровностей, R_a - всех неровностей). Результаты анализа фиксировали в виде трехмерного изображения сканированной поверхности и профиля поверхности (шероховатости) по длине трека сканирующего луча и таблиц данных и определяли такие показатели поверхности, как объем пиков и впадин. При этом расчет площади поверхности образцов после пескоструйной обработки различными способами проводили по формуле: $S=V/h$, где S - площадь исследуемого образца, V - объем поверхности образца, полученный суммированием объемов пиков и объемов впадин, h - максимальная высота пиков на исследуемом участке поверхности образца.

2.3.5 Определение адгезионной прочности соединения керамической массы «Triceram» с применением разработанного предгрунтового слоя со сплавом «Титанид»

Для определения адгезионной прочности соединения разработанного нами предгрунтового керамического покрытия со сплавом «Титанид» был проведен эксперимент, заключающийся в изготовлении исследуемых образцов методом литья по выплавляемым моделям в виде параллелепипедов размером: 15x10x9мм, в количестве тридцати штук.

Торцевые поверхности параллелепипедов исследуемых образцов обрабатывались с применением зуботехнического пескоструйного аппарата «Basic classic» (Германия). Пескоструйная обработка торцевой поверхности для всех образцов проводилась в течение 30 с, под углом 45° по отношению к соплу с давлением 2 бара и размером корундового порошка с размером частиц 250 мкм, в течение 15 с, затем они же повторно обрабатывались 15с корундовым порошком с размером частиц 110 мкм.

После пескоструйной обработки на торцевую поверхность исследуемых образцов из сплава «Титанид» наносили разработанный промежуточный предгрунтовый слой и подвергали температурному обжигу по специально подобранному режиму с максимальной температурой нагрева 780°С и выдержкой

при этой температуре 1 минуту с последующим нанесением керамических слоев массы «Triceram» и ее обжигу по программе фирмы-изготовителя.

Изучение адгезионной прочности соединения исследуемых двух материалов проводили в аттестованной лаборатории «Механических испытаний и металлографического анализа материалов» Томского политехнического университета на испытательной машине «МИРИ-100К» с применением теста прочность на сдвиг грунтового покрытия (Приложение Б-рис.3).

Машина работает по заданной программе растяжения и сжатия, обеспечивая накопление и обработку информации в автоматическом режиме компьютерной системы управления.

Исследуемые образцы фиксировали в горизонтальном канале пресс-формы таким образом, чтобы край вертикального канала совпадал с торцевой поверхностью образца, на которую нанесено керамическое покрытие: предгрунтовый слой, грунт, дентин и эмаль.

В вертикальный канал пресс-формы вставлялся пуансон, затем она помещалась в машину «МИРИ-100К» и под воздействием нагрузки керамическое покрытие срезалось.

При этом нагрузка, при которой происходило разрушение, фиксировалась и рассчитывалась путем деления фиксируемой нагрузки на площадь испытываемого образца по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{F} \text{ (МПа)}, \quad (2.3)$$

где P – нагрузка (н), F – площадь (мм²).

2.3.6 Определение адгезионной прочности на разрыв

Для определения адгезионной прочности на разрыв керамического связующего грунта со сплавом «Титанид» был проведен эксперимент, заключающийся в изготовлении металлических образцов в виде «гирек» с цилиндрическим основанием и диаметром площади основания 10 мм в количестве тридцати штук. Для проведения данного эксперимента были специально выточены из высокопрочной стали индивидуальные держатели «гирек» для установки образцов в испытательную разрывную машину.

Торцевая цилиндрическая поверхность исследуемых образцов обрабатывались с применением зуботехнического пескоструйного аппарата «Basic classic» по вышеописанной методике (п.2.3.4). После пескоструйной обработки на торцевую поверхность исследуемых образцов из сплава «Титанид» наносили разработанный предгрунтовый слой и соединяли гирьки между собой. Затем данную композицию помещали на триггер и проводили спекание образцов по программе для низкотемпературных керамических масс с максимальной температурой нагрева 780°C, после чего образцы помещали в специальные держатели с последующей их установкой в разрывную машину.

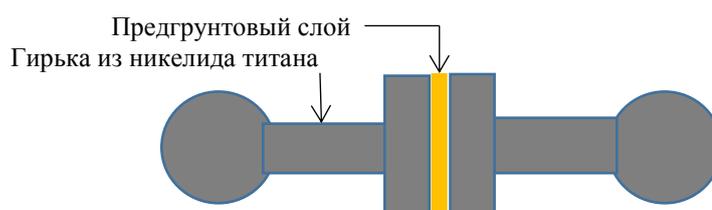


Рисунок 2.1 – Схема соединения гирек посредством предгрунтового слоя

Изучение адгезионной прочности соединения исследуемых двух материалов также проводили на испытательной машине «Instron 3366» с применением теста – прочность на разрыв грунтового покрытия. Машина оснащена компьютерным программным обеспечением и работает в заданном режиме. Нагрузка, при которой происходило разрушение керамического покрытия исследуемых образцов, фиксировалась и рассчитывалась по вышеописанной методике.

2.3.7 Расчет термического коэффициента линейного расширения

Существует несколько методов определения ТКЛР, в том числе и расчетный. Расчет ТКЛР производится по формуле:

$$\alpha \cdot 10^7 = \sum n_i \cdot \alpha_i' / \sum n_i \quad (2.4)$$

где n_i – содержание оксидов, число молей,

α_i' – парциальный коэффициент компонентов стекла (определяется по справочным данным).

Для SiO_2 :
$$\alpha_{\text{SiO}_2}' \cdot 10^7 = 38 - 1,0 (N_{\text{SiO}_2} - 67),$$

где N_{SiO_2} – содержание SiO_2 в стекле, мол.%. Если количество оксида

кремния в стекле не превышает 67 мол.%, то N_{SiO_2} принимается постоянным и равным 38. Для B_2O_3 : $\alpha_{B_2O_3}' \cdot 10^7 = 12,5 (4 - \psi) - 50$,

где ψ – отношение суммарного числа молей оксидов Li_2O , K_2O , Na_2O , CaO , BaO , CdO к числу молей B_2O_3 ; если $\psi > 4$, то $\alpha_{B_2O_3}' \cdot 10^7 > 50$. при вычислении ψ наличие MgO , ZnO , PbO не принимается во внимание.

2.4 Методология работы

Методологической основой разработки состава материала промежуточного предгрунтового слоя является системный подход, включающий анализ современного состояния проблемы использования сплава «Титанид».

Керамическая облицовка должна соответствовать металлическому каркасу зубного протеза по следующим критериям:

- соответствие коэффициентов термического расширения;
- температура растекания стеклокристаллического материала и сплава;
- адгезионная прочность;
- эстетичность покрытия.

Методология работы включала следующие этапы: изучение возможности применения совместно со сплавом «Титанид» сертифицированных керамических облицовочных масс, исследование их химического и фазового составов, создание предгрунтового промежуточного слоя для согласования сертифицированных масс с поверхностью сплава. Для этого был сделан подбор химического состава стеклокристаллического материала близкого по ТКЛР, термодинамический анализ процесса его плавления. При выбранных условиях варки и фриттования готовился стеклокристаллический материал, который в виде суспензии порошка стекольной фритты наносился на поверхность каркаса из сплава «Титанид». После термического закрепления на предгрунтовый слой наносились композиция из сертифицированных керамических масс. Спекание композиций и отдельных образцов материала промежуточного предгрунтового слоя проводилось в вакуумных стоматологических печах, после чего исследовались свойства (ТКЛР, адгезионная прочность, фазовый состав). Общая структурно-методологическая схема исследований приведена на рисунке 2.2.

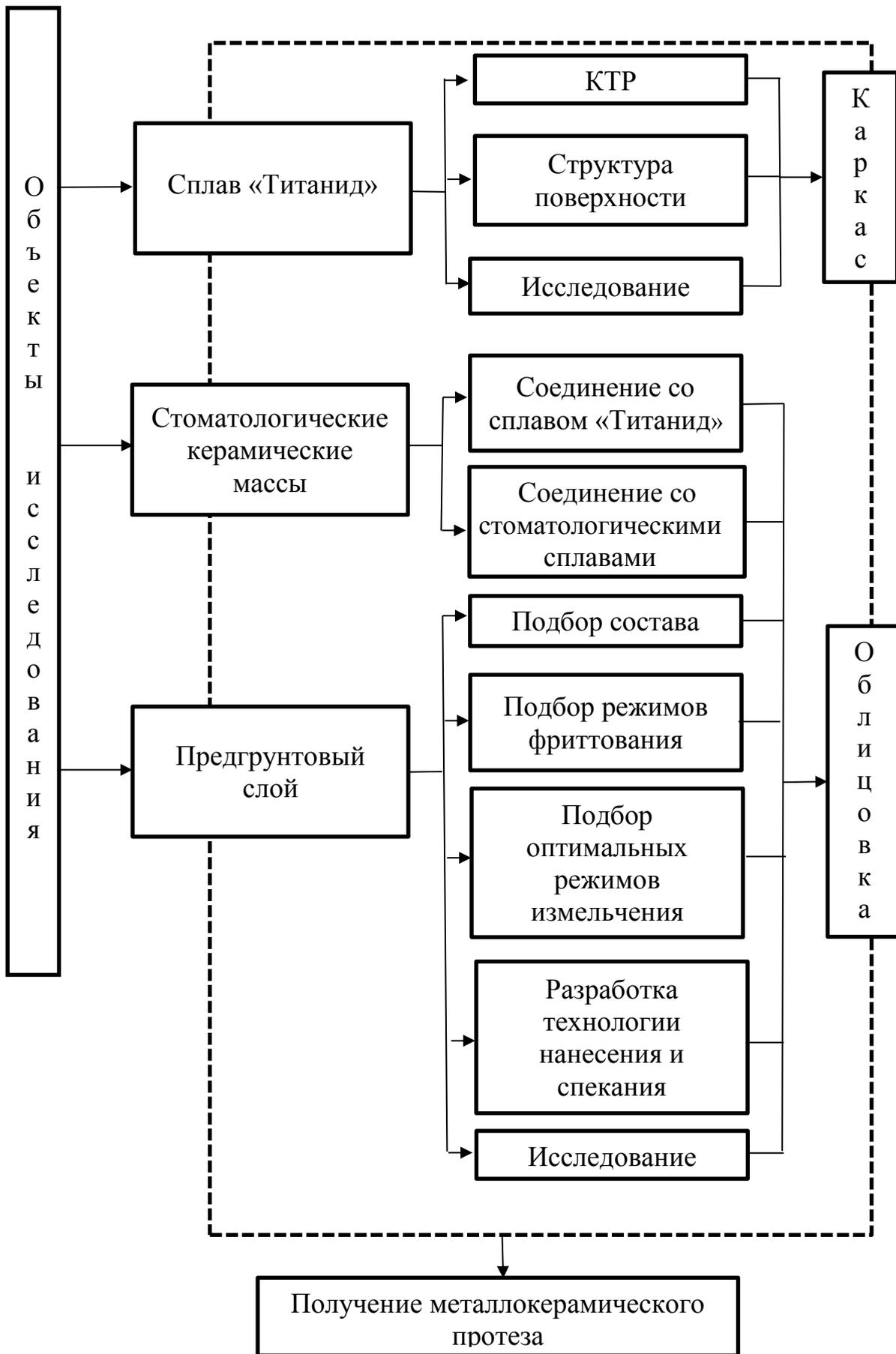
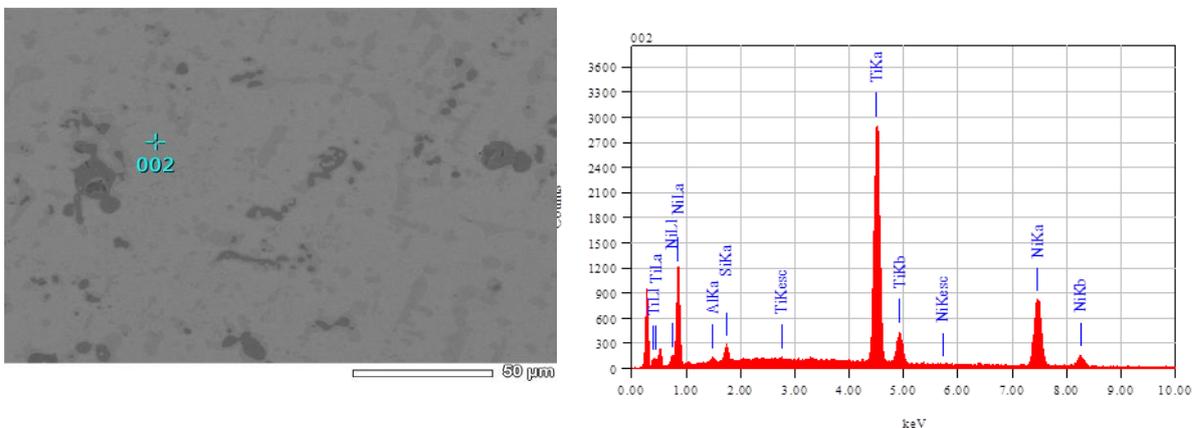


Рисунок 2.2– Структурно-методологическая схема исследований

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПРЕДГРУНТОВОГО СЛОЯ НА СПЛАВ «ТИТАНИД» ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕРТИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

3.1 Исследование особенностей сплава «Титанид»

Обзор микроснимков никелидтитанового сплава показывает хаотичное распределение серых областей разного тона. Энергодисперсионным анализом установлено, что светлые области шлифа (рис.3.1) немного обеднены титаном по сравнению с общим содержанием в сплаве. Титан сосредоточен в темных включениях значительно меньшей площади (рис.3.2). Содержание титана в светлой и темной области (по определению в точках 002 и 001) 46 и 88 мас.%, соответственно.



```
ZAFMethodStandardlessQuantitativeAnalysis
Fitting Coefficient : 0.1478
```

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%
Al K	1.486	0.69	0.06	1.32
Si K	1.739	1.86	0.07	3.43
Ti K	4.508	46.22	0.23	50.02
Ni K	7.471	51.23	0.43	45.23
Total		100.00		100.00

Рисунок 3.1 - Энергодисперсионный спектр светлой области сплава

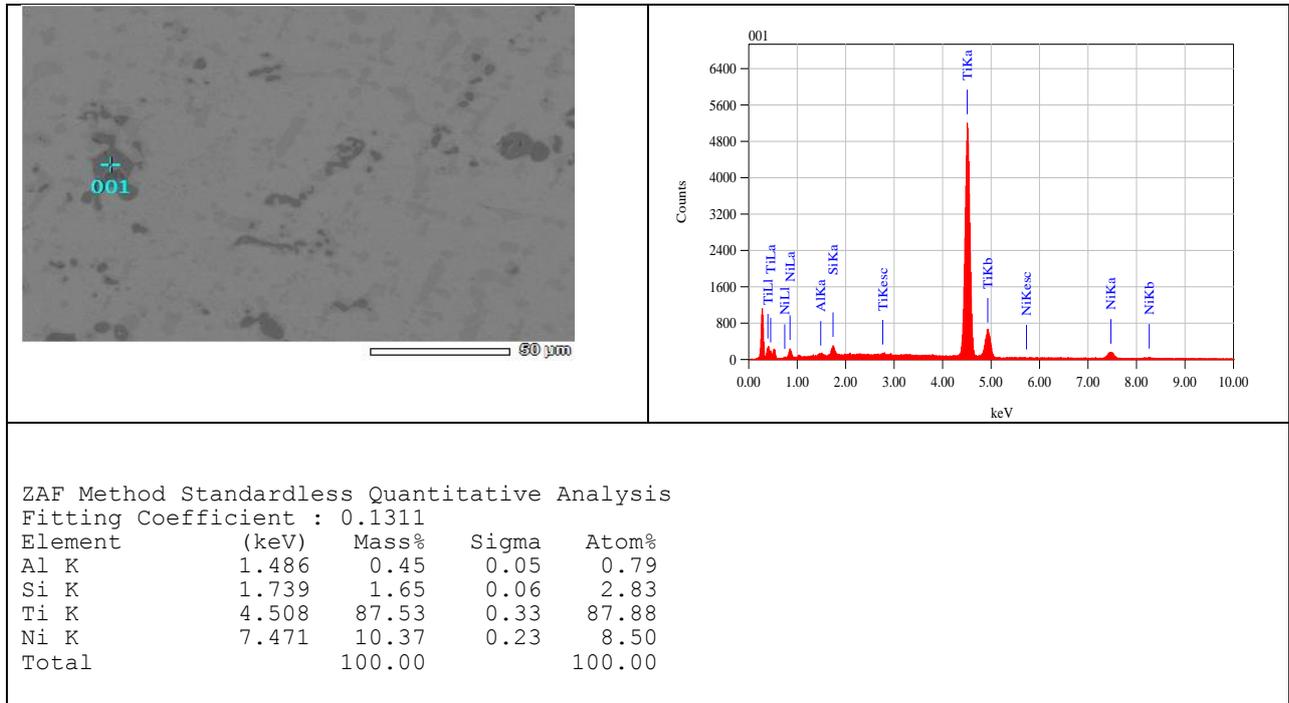
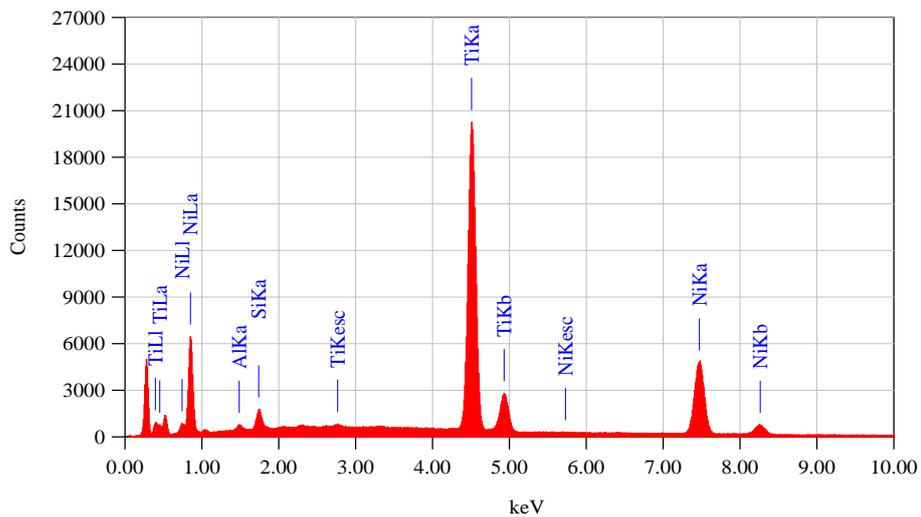


Рисунок 3.2 - Энергодисперсионный спектр темной области сплава



Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%
Al K	1.486	0.61	0.02	1.16
Si K	1.739	1.77	0.03	3.24
TiK	4.508	50.30	0.09	54.09
NiK	7.471	47.33	0.17	41.52
Total		100.00		

Рисунок 3.3 - Общий энергодисперсионный спектр сплава «Титанид»

Совокупный спектр «Титанида» (рис.3.3) показывает, что применяемый сплав достаточно однороден и состоит из титана и никеля в массовом

соотношении 1:1 и, как показали последующие исследования, вполне пригоден для изготовления облицованных металлических каркасов зубных протезов.

Высокая биосовместимость сплавов на основе титана обусловлена образованием защитного оксидного слоя на поверхности металла. Необходимым условием для образования защитного оксидного слоя является присутствие окисляющих агентов и в первую очередь кислорода. Образующийся стабильный оксид титана обеспечивает отсутствие токсических реакций. При работе со сплавом «Титанид» также важно учитывать изменение физических свойств сплава при нагревании (рис.3.4; 3.5). На воздухе окисление сплава начинается уже при 380 °С и при 100 °С увеличение массы составляет 43%, при нагревании в нейтральной среде (аргон) даже порошкообразный материал характеризуется увеличением массы при нагревании до 1000 °С составляет только 5,0%.

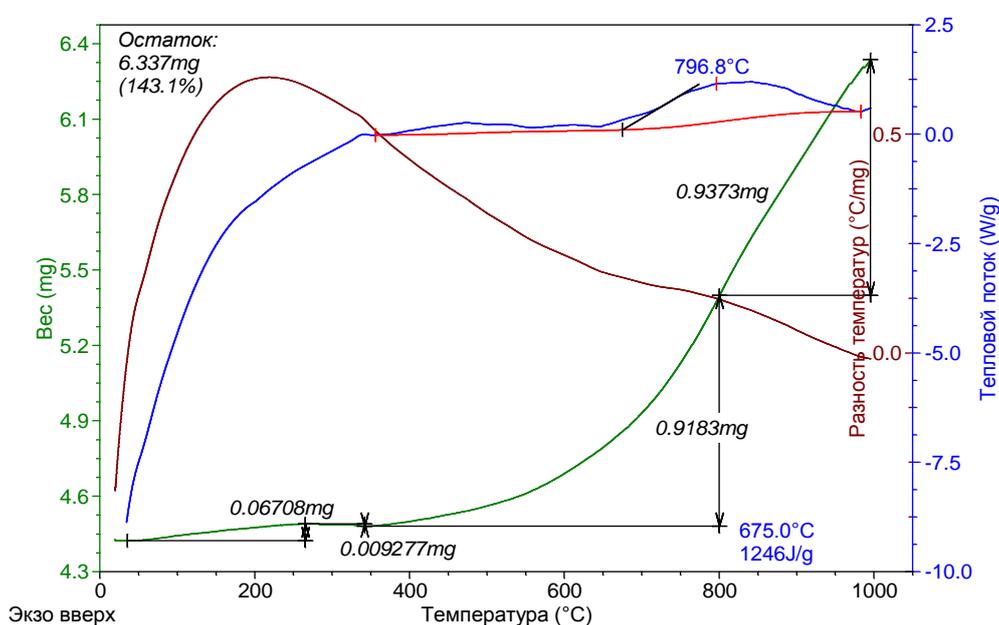


Рисунок 3.4 -Термограмма сплава «Титанид» в воздушной среде

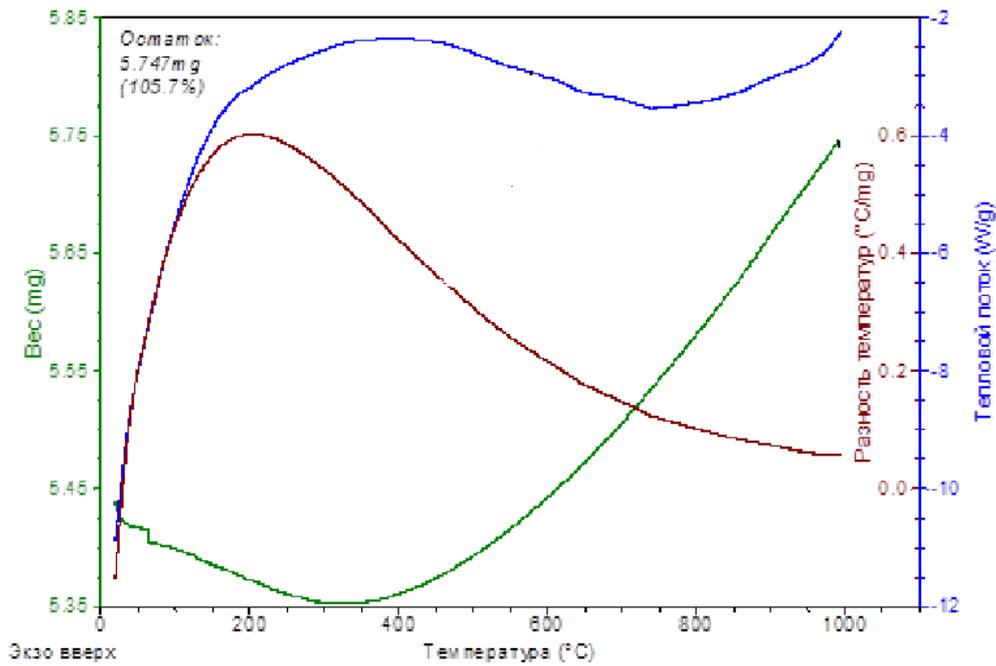


Рисунок 3.5- Термограмма сплава «Титанид» в среде нейтрального газа

Кроме того, 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. Поверхность деталей должна быть чистой без окалины и альфированного слоя, так как при нагреве в вакууме выше 600°C кислород диффундирует от поверхности вглубь металла, что снижает эксплуатационные свойства сплава [90].

3.2 Анализ возможности применения сертифицированных керамических масс для покрытия сплава «Титанид»

Литейный сплав «Титанид» нашел в настоящее время клиническое применение в стоматологии, в частности в клинике ортопедической стоматологии в качестве материала для изготовления как съемных, так и несъемных зубных протезов без керамического покрытия. Этот материал благоприятно передает жевательное давление на ткани опорных зубов вследствие своих уникальных

биомеханических свойств. Поэтому актуально его применение в качестве несущего элемента высоко эстетичного металлокерамического протеза. Однако, данные об использовании сертифицированных керамических масс для покрытия сплава «Титанид» отсутствуют.

Керамические массы, разработанные ранее, предназначены для применения на кобальтохромовых (КХС), никель-хромовых (НХС) и титановых сплавах. Коэффициенты термического расширения кобальтохромовых и никель-хромовых сплавов находятся в пределах $13,8-15,10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, титановых сплавов составляет $8,1-9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а никелидтитановых $10,1-12,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

В связи с тем, что сплав «Титанид» ранее не применялся как основа для изготовления металлокерамических конструкций зубных протезов, он нуждается в адаптации его к стоматологической керамике, которая бы соответствовала его техническим характеристикам, таким как коэффициент теплового линейного расширения, структура и состав поверхностного слоя [104,105].

С целью изучения влияния различия ТКЛР сплава и керамических масс на пластины сплава «Титанид» ($0,5 \times 10,0 \times 30,0 \text{ мм}$) были нанесены сертифицированные керамические стоматологические массы различных фирм [106,107]. Последующее спекание производилось по температурным режимам заводов-изготовителей до конечных температур от $795 \text{ }^\circ\text{C}$ до $990 \text{ }^\circ\text{C}$. После спекания всех слоев керамических масс из полученных образцов изготавливались поперечные аншлифы. Торцевая часть композиции шлифовалась при помощи зуботехнической бормашины и карборундовых боров, далее шлифование производилось вручную на плоских дисках с помощью увлажненных абразивных порошков с возрастанием дисперсности - так подготавливались образцы для последующего петрографического изучения в поляризационном отраженном свете микроскопа «Axioskop 40Pol.» (KarlZeiss) с цифровой фотокамерой «AxioCamMRc-5» (Рис.3.6-3.8).

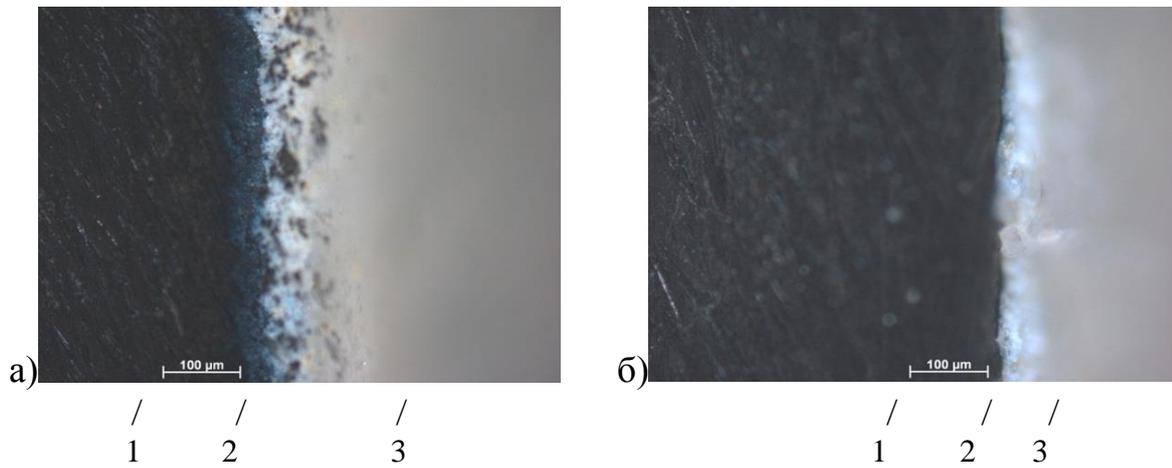


Рисунок 3.6 - Микрофотографии аншлифов в отраженном свете металлокерамических композиций из сплава «Титанид» и керамик: а) «InLine», б) «HeraCeram»; где 1 - сплав «Титанид», 2- оксидный слой, 3 – керамическое покрытие

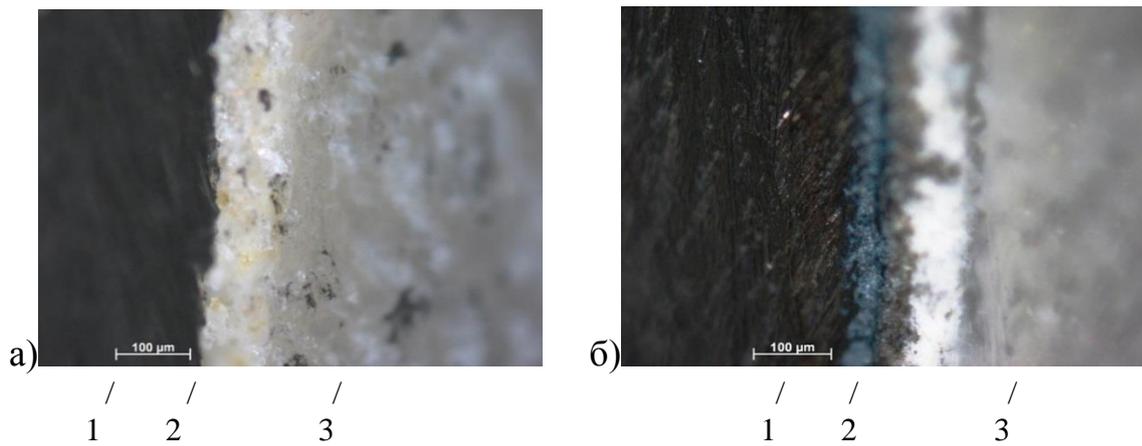


Рисунок 3.7- Микрофотографии аншлифов в отраженном свете металлокерамических композиций из сплава «Титанид» и керамик: а) «Ceramos 3», б) «DuceramPlus»; где 1 - сплав «Титанид», 2- оксидный слой, 3 – керамическое покрытие

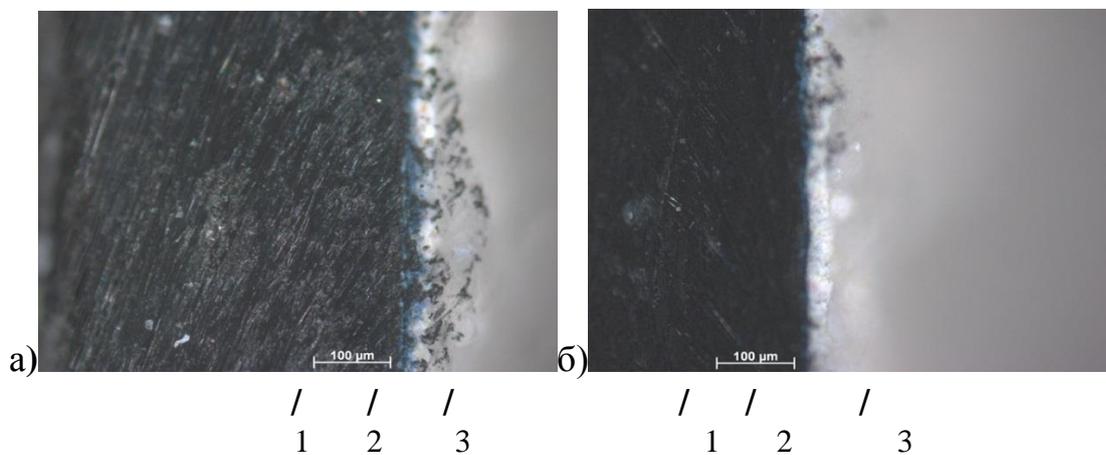


Рисунок 3.8 - Микрофотографии аншлифов в отраженном свете металлокерамических композиций из сплава «Титанид» и керамик: а) «Noritake», б) «Triceram»; где 1 - сплав «Титанид», 2- оксидный слой, 3 – керамическое покрытие

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 стоматологических керамических материалов (табл.3.1).

Таблица 3.1 - 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.%	Примечания
Triceram	795	3-7	17,24	Видны зерна красителей, глушителей и лейцита.
HeraCeram	880	6-15	17,47	Видны зерна красителей, зарождение трещин
Noritake	930	13-30	15,30	Видны зерна красителей насыщенного цвета
InLine	930	20-50	15,34	Видны зерна красителей
DuceramPlus	990	20-55	14,80	Видны зерна красителей, лейцита, зарождение трещин
Ceramco 3	970	20-50	13,80	Видны зерна красителей, лейцита, зарождение трещин

Образующиеся при термообработке оксидные слои имеют разную толщину, что, видимо, является следствием разного химического состава керамических масс. Из всех исследуемых образцов оксидный слой относительно меньшего размера и равномерной толщины получен после спекания керамической массы «Triceram». Общеизвестно, что чем толще оксидная пленка, тем ниже прочностные показатели и больше вероятность скола керамического покрытия по границе оксидной пленки. Обращает на себя внимание следующий факт: из данных, приведенных в таблице 3.1 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.

Соответствие показателей ТКЛР керамики и металлического сплава при высокотемпературном спекании является основным требованием для изготовления зубного протеза, характеризующегося высокой прочностью сцепления керамического покрытия с металлической поверхностью каркаса. Несоответствие показателей ТКЛР приводит к возникновению микротрещин и сколов керамического покрытия зубного протеза.

С целью оценки вероятности образования трещин и сколов керамического покрытия при изготовлении металлокерамических конструкций зубных протезов, был проведен эксперимент по изучению ТКЛР стоматологических сплавов и керамических [108,109].

В таблице 3.2 представлены измеренные значения ТКЛР стоматологических сплавов и керамических масс (дилатометр «DIL 402 PC/4» фирмы «NETZSCH», Германия) в интервале температур от 26,0 °С до 800 °С.

Таблица 3.2 - Коэффициенты термического линейного расширения стоматологических сплавов и керамических масс

Шифр образца	Материал	ТКЛР
	Сплавы	(26-800°С)
1	«Титанид» (титановый сплав, Россия)	$11,20 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
2	«Tritan» (титановый сплав, Германия)	$10,1 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
3	«I-BOND 02» (НХС пр-во Чехия)	$15,4 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
4	«I-BOND NF» (КХС пр-во Чехия)	$15,6 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
	Керамика	
5	«Triceram» (для титановых сплавов, Германия)	(30-500 °С)
5.а	Грунт	$8,4 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
5.б	Дентин	$7,7 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
5.в	Эмаль	$8,5 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
6	«Ceramo 3» (для благородных сплавов, США)	(31-500 °С)
6.а	Грунт	$13,6 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
6.б	Дентин	$13,7 \times 10^{-6}$ град ⁻¹
6.в	Эмаль	$13,7 \times 10^{-6}$ град ⁻¹

Сравнение ТКЛР стоматологических сплавов и керамических масс (по температурным режимам, рекомендованным фирмой-изготовителем) показало

следующее:

- у композита, полученного спеканием керамической массы «Ceramco 3» (ТКЛР $13,7 \times 10^{-6}$ град $^{-1}$) на металлических пластинках из никель-хромового сплава «I-BOND 02» с ТКЛР $15,4 \times 10^{-6}$ К $^{-1}$ и кобальтохромового сплава «I-BONDNF» с ТКЛР $15,6 \times 10^{-6}$ К $^{-1}$, выявлено достаточно прочное сцепление всех слоев керамического покрытия без видимых трещин и сколов (рис.3.9);

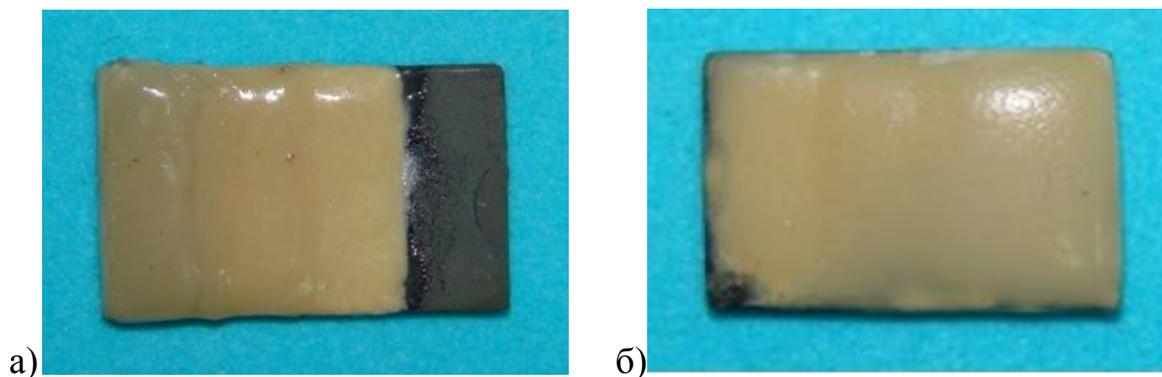


Рисунок 3.9- Пластинки из сплавов: а) «I-BOND NF»; б) «I-BOND 02» с напеченной керамической массой «Ceramco 3»

- после спекания этой же керамической массы «Ceramco 3» на металлических пластинках из титановых сплавов: «Tritan» с ТКЛР $10,1 \times 10^{-6}$ К $^{-1}$ и «Титанид» с ТКЛР $11,20 \times 10^{-6}$ К $^{-1}$ наблюдались явные трещины и сколы всего керамического покрытия (рис.3.10);

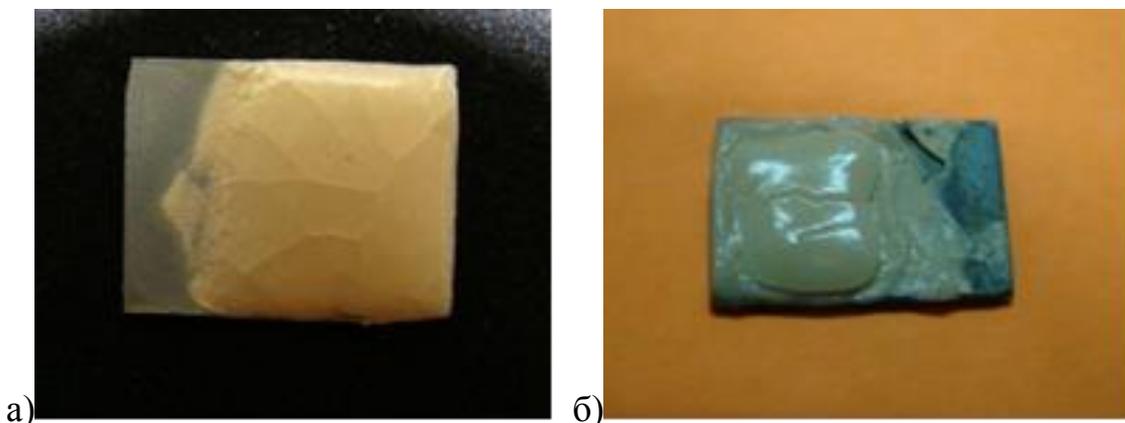


Рисунок 3.10 -Пластинки из титановых сплавов: а) «Tritan»;б) «Титанид» с напеченной керамической массой «Ceramco 3»

- спеченные композиты керамической массы «Triceram» (ТКЛР грунта $8,3 \times 10^{-6}$ К $^{-1}$) и никель-хромового сплава «I-BOND 02» (ТКЛР $15,4 \times 10^{-6}$ К $^{-1}$), а

также кобальтохромового сплава «I-BONDNF» (ТКЛР 15,6x10⁻⁶К⁻¹) отличаются образованием множества микротрещин и сколов на всем протяжении керамического покрытия.

При нанесении на металлические пластинки из титановых сплавов «Tritan» (титановый сплав, Германия) с ТКЛР 10,1x10⁻⁶ К⁻¹ и «Титанид» (титановый сплав, производство - Россия) с ТКЛР 11,2x10⁻⁶ К⁻¹ этой же керамической массы наблюдалось спекание всех слоев керамического покрытия без образования трещин (рис.3.11). Однако адгезия композиции их трех слоев массы «Triceram» неудовлетворительна, что особенно заметно при нанесении на изогнутые поверхности. При незначительном нагружении происходит отслоение покрытия. Это является причиной необходимости создания промежуточного предгрунтового слоя.

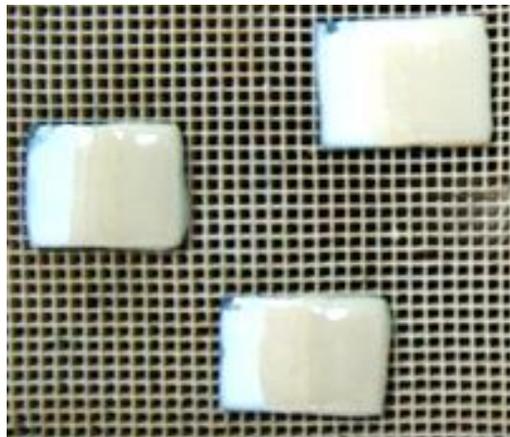


Рисунок 3.11 - Пластинки из титанового сплава «Титанид» с напеченной керамической массой «Triceram» на огнеупорной подставке

Длительность сохранения эстетических и функциональных свойств металлокерамического зубного протеза зависит от надежности соединения керамической облицовки с металлическим каркасом и от способности переходного слоя обеспечивать данное условие при циклическом нагружении протеза в полости рта. При этом оптимальное соответствие ТКЛР металла и облицовочного материала способствует сохранению адгезионной прочности соединения при температурных колебаниях и переменных жевательных

нагрузках. Возможно, существующие сертифицированные керамические стоматологические массы имеют различные значения ТКЛР со сплавом «Титанид», что затрудняет их нанесение и делает невозможным получение бездефектного покрытия.

3.3 Анализ соответствия коэффициентов термического расширения керамической массы «Triceram» (грунт, дентин, эмаль) и сплава «Титанид»

Соединение керамики с металлом улучшается не только благодаря пескоструйной обработке металлического каркаса оксидом алюминия и образованию оксидной пленки в процессе обжига, но и вследствие возникновения определенного уровня напряжений в структуре обоих материалов – металла и керамики. Напряжение необходимого уровня образуется за счет небольшого различия коэффициентов термического расширения сплава и керамики в процессе обжига. Для получения механически прочной композиции желательно, чтобы коэффициент теплового расширения керамики был ниже, чем у сплава.

Для определения коэффициентов термического расширения грунта, дентина и эмали «Triceram» из этих материалов путем спекания в вакуумной печи по режимам фирмы-изготовителя были изготовлены брусочки длиной около 25 мм. Далее в dilatометре NETISCHDIL 402 PC был проведен анализ ТКЛР этих образцов и сплава «Титанид». График зависимости линейного расширения сплава представлен на рисунке 3.12.

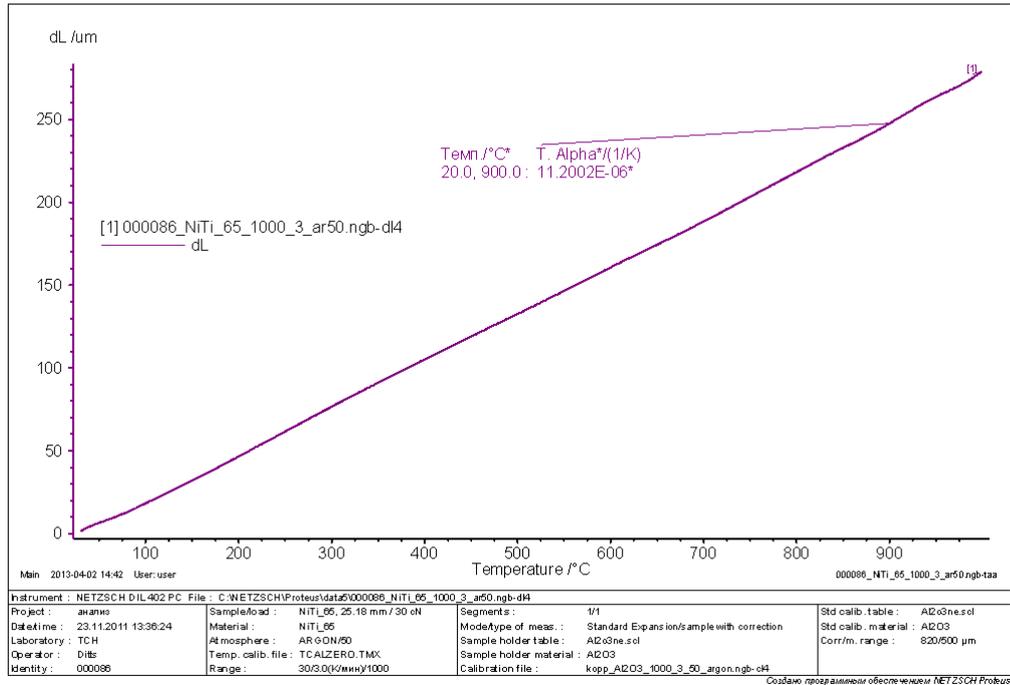


Рисунок 3.12 - График зависимости линейного расширения сплава «Титанид» от температуры

Определение коэффициентов теплового расширения никелидтитанового сплава «Титанид» и грунта «Triceram» проводили в интервале температур 20 – 600 °С, а грунта, дентина и эмали «Triceram» в интервале температур 20 - 580 °С (табл.3.3).

Таблица 3.3 - 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*)	$12,08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$10,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$9,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

По признаку меньшего термического расширения, чем у сплава подложки, для композита подходит керамическая масса «Triceram». У этой массы в интервале температур 20-500 °С коэффициент линейного расширения ниже на

20,7%, а у керамической массы «Сегамсо 3» в этом же интервале температур ТКЛР выше на 19%, чем у сплава «Титанид».

Начало размягчения грунта «Triceram» наступает при температуре равной 620 °С, размягчение дентина этой же керамической массы начинается при температуре 586 °С, а эмали при температуре 584 °С (рис. 3.13-3.15).

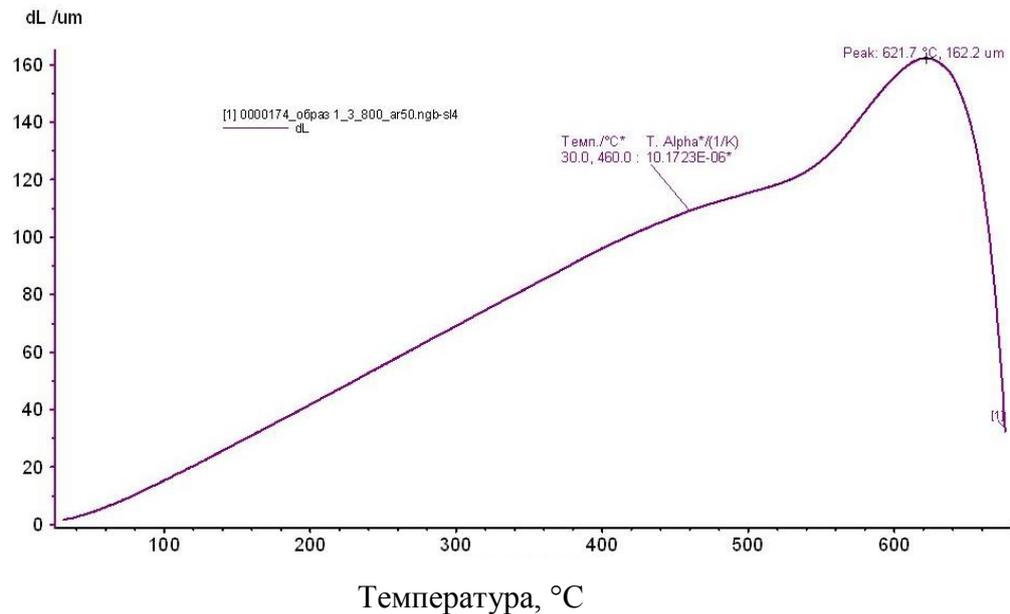


Рисунок 3.13 - График зависимости термического линейного расширения грунта «Triceram» от температуры

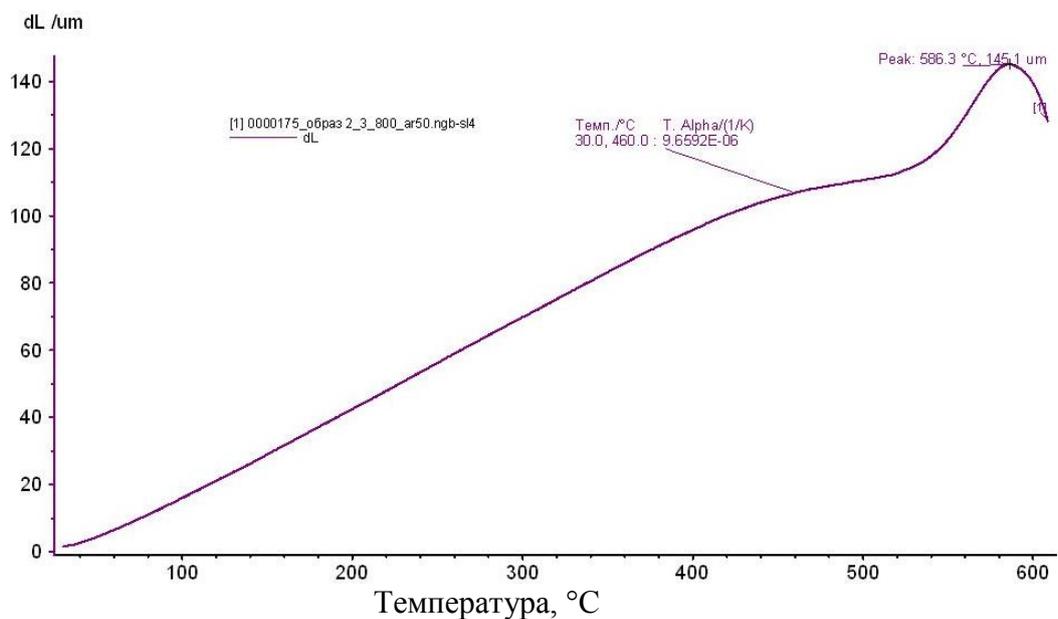


Рисунок 3.14 - График зависимости термического линейного расширения дентина «Triceram» от температуры

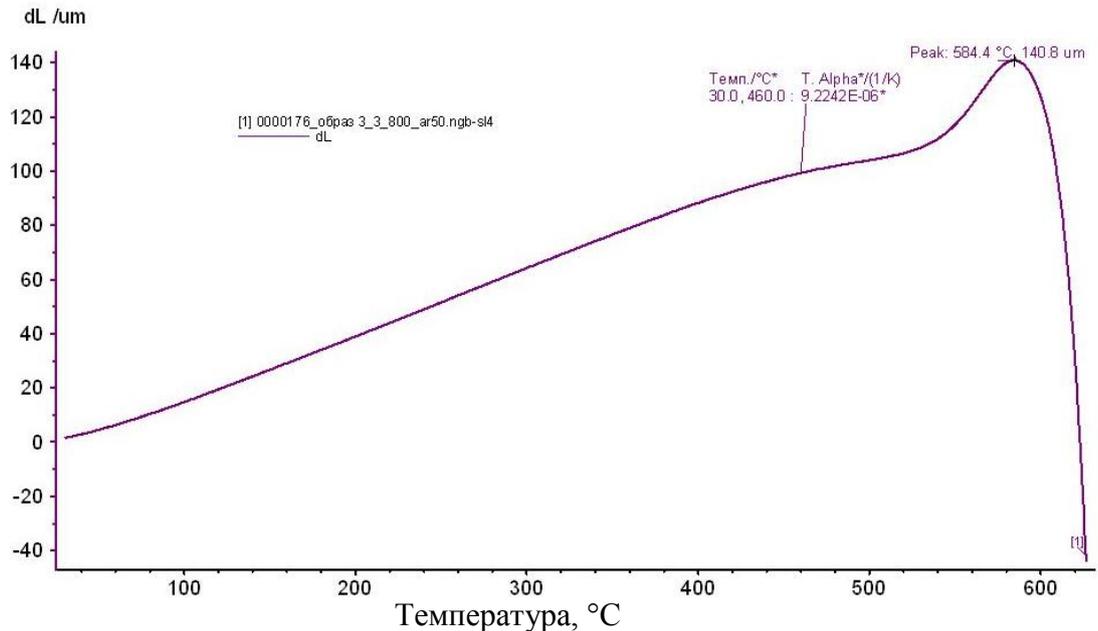


Рисунок 3.15 - График зависимости термического линейного расширения эмали «Triceram» от температуры

Расчет разницы температурных коэффициентов линейного расширения сплава «Титанида» и грунта «Triceram» показал, что в интервале температур 20-500 °C 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%.

Для согласования коэффициентов термического расширения между сплавом «Титанид» и слоями керамической массы «Triceram» необходим дополнительный слой с промежуточным показателем термического расширения.

3.4 Разработка состава керамической массы промежуточного предгрунтового слоя

3.4.1 Анализ составов грунтов известных керамических масс для оптимизации состава предгрунтового слоя

При разработке состава промежуточного предгрунтового слоя был проведен анализ оксидного состава грунтов известных сертифицированных стоматологических масс: «Triceram», «Ceramco 3», «Hera Ceram», «Noritake», «IPS In Line», «Duceram Plus» (табл. 3.4).

Количественный анализ химического состава стоматологических масс

выявил, что основными оксидами являются: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O . Массовое соотношение основных оксидов в исследуемых керамических массах различно (табл.3.4).

Таблица 3.4 – Содержание основных оксидов в стоматологических массах, % мас

Оксиды	Triceram	Ceramco3	HeraCeram	Noritake	InLine	Duceram Plus
SiO_2	60,14	63,96	67,84	56,25	52,88	65,07
TiO_2	1,73	1,30	0,08	< 0,01	0,37	0,04
Al_2O_3	18,83	18,62	12,26	26,63	27,47	18,79
Fe_2O_3	0,50	0,52	0,34	0,70	0,87	0,36
MnO	0,01	0,003	0,01	< 0,001	0,02	0,01
CaO	0,85	1,03	1,78	0,55	2,47	0,71
MgO	0,63	0,69	0,17	0,49	0,25	0,17
Na_2O	15,07	9,88	4,89	8,02	5,47	3,45
K_2O	2,17	3,92	12,58	7,28	9,87	11,35
P_2O_5	0,07	0,07	0,04	0,07	0,33	0,05

Наряду с основными выше перечисленными оксидами обнаружены TiO_2 , CaO , P_2O_5 , содержание которых значительно колеблется в составах разных фирм. Так содержание TiO_2 в грунте «Triceram» достигает количества 1,73 мас %, а в грунте «Noritake» его содержание составляет < 0,01 мас %. Содержание CaO колеблется от 2,47 мас % в грунте «In Line» до минимума (0,55 мас %) в грунте «Noritake». Колебания количества P_2O_5 находятся в пределах от 0,04 мас % до 0,33 мас % у «Hera Ceram» и «In Line», соответственно. В исследуемых керамических массах отмечены также красящие оксиды: Fe_2O_3 , MnO , а также оксид серы и элементы Ni, Cu, Co, V, содержание которых составляет следовые количества. Относительно больше содержание Ba, Zn, Cr.

Таблица 3.5 -Результаты спектрального анализа стоматологических масс, %
мас

Хим. элементы	Triceram	Ceramco3	HeraCeram	Noritake	InLine	Duceram Plus
S	0,040	0,035	0,014	0,012	0,016	0,013
Ni	0,0023	0,0038	0,0033	0,079	0,0075	0,0097
Cu	< 0,001	< 0,001	0,0032	0,0016	<0,001	0,0016
Co	0,0017	0,0012	0,028	0,017	<0,001	< 0,001
Mo	0,0015	0,0010	0,011	< 0,001	<0,001	< 0,001
V	0,014	0,091	0,0012	0,061	0,027	0,0028
Ba	3,30	2,54	0,036	0,0069	0,76	0,23
Sr	0,034	0,021	0,0033	0,0017	0,0089	0,0037
Zn	1,79	1,35	0,19	0,71	1,75	0,13
Pb	0,0028	0,0034	0,0078	0,0030	0,0059	0,023
Cr	0,26	0,22	0,12	0,39	0,33	0,065

При создания предгрунтового слоя для согласования сплава Титанид с массой «Triceram» применялись следующие сырьевые материалы: калиевый полевой шпат Красноярского месторождения, химически чистые: оксид бария BaO, карбонат натрия Na₂CO₃, оксид цинка ZnO, и оксид титана TiO₂. Химический состав используемого калиевого полевого шпата Красноярского месторождения: K₂O – 14,7%; Al₂O₃ – 18,49%; SiO₂ – 63,8%, Na₂O – 2,06%, Fe₂O₃ - 0,53%, сотые доли процентов оксидов Mn, P, Mg, Ca, Ni. После ряда экспериментов было предложено и опробовано три состава предполагаемого предгрунтового слоя. По аналогии с основным покрытием сюда входит силикатное полевошпатовое стекло, а для усиления химического сродства к поверхности никелида титана в состав введено повышенное количество оксида титана. Состав готовых композиций показан в таблице (табл. 3.6).

Таблица 3.6 - Состав шихты предгрунтового слоя (основные оксиды)

Шифр образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O 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

3.4.2 Термодинамический анализ плавкости слоев масс «Triceram», «Ceramco3» и предгрунтового слоя

Анализировалась плавкость (рассчитывались кривые плавкости) грунта «Triceram» и фритт промежуточного слоя. Для сравнения так же рассчитывали кривую плавкости для массы «Ceramco 3». Химический состав масс, для анализа термического поведения масс приведен в таблице 3.7.

Таблица 3.7 -Химический состав грунтов стоматологических керамических масс «Triceram» и «Ceramco3»

Образец	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	ZnO
«Triceram» (грунт)	56,08	1,61	17,55	0,47	0,79	0,59	14,05	2,02	0,08	4,44	2,32
«Ceramco3» (грунт)	60,17	1,23	17,52	0,49	0,97	0,65	9,29	3,69	0,06	3,93	2,0

В составах керамических масс из оксидов щелочных металлов доминирует оксид натрия (Na₂O), так же присутствует оксид калия (K₂O), что предполагает более низкие температуры растекания на подложках, что важно для титановых сплавов.

Пересчет вели на тройную систему оксидов, доминирующих в составе: оксид кремния (SiO₂), оксид алюминия (Al₂O₃) и оксид натрия (Na₂O). Таким образом, расчет кривых плавкости проводился по диаграмме состояния системы Na₂O-Al₂O₃-SiO₂. Для этого на оксид кремния (SiO₂) был пересчитан оксид фосфора (P₂O₅), на оксид алюминия (Al₂O₃) – оксиды титана (TiO₂) и железа (Fe₂O₃), остальные оксиды были пересчитаны на оксид натрия (Na₂O) (табл.3.8).

Таблица 3.8 – Расчетное содержание основных оксидов в грунтах керамических масс «Triceram» и «Сeramco 3» и предгрунтовом промежуточном слое для термодинамического анализа

Образец	Содержание оксидов, мас. %		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
«Triceram»(грунт)	57,00	20,00	23,00
ПГр 10	52,70	26,90	20,40
ПГр 4	57.84	23,22	18,94
ПГр 18	56.57	20.83	22.60
«Сeramco 3» (грунт)	62,00	18,00	20,00

В таблице 3.8 приведены составы керамических масс и промежуточного слоя, пересчитанные на систему Na₂O-Al₂O₃-SiO₂. Точки этих составов, так же как и грунта массы «Triceram» располагаются в поле кристаллизации нефелина (рис.3.16).

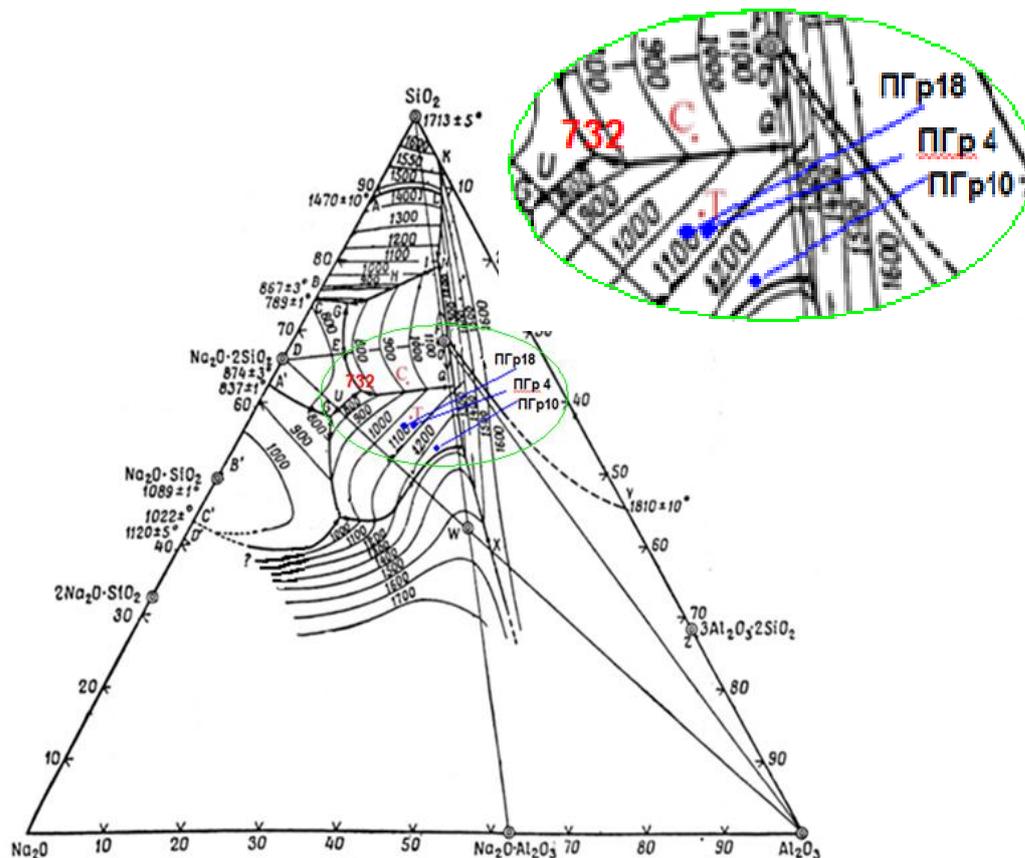


Рисунок 3.16 - Тройная система Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (Schairer, Bowen), точки: С - «Сeramco 3»; Т - «Triceram»; ПГр4, ПГр10, ПГр18 – промежуточный предгрунтовый слой

Для сравнения на диаграмме показана точка массы «Серамсо3», которая располагается в поле кристаллизации альбита. Графики плавкости этих масс показаны на рисунках 3.17-3.19. Плавление промежуточных составов, массы «Triceram» и массы «Серамсо3» начинается при 732°C (эвтектика). Согласно графику плавкости при температуре нанесения на металлическую основу (780 °С) образуется разное количество расплава: 30% (ПГр10), 56% (ПГр4) и 68% (ПГр18). Количество расплава при спекании грунта «Triceram» составляет 72%, что обеспечивает растекание. Количество 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 хорошее укрытие (маскировку) металла.

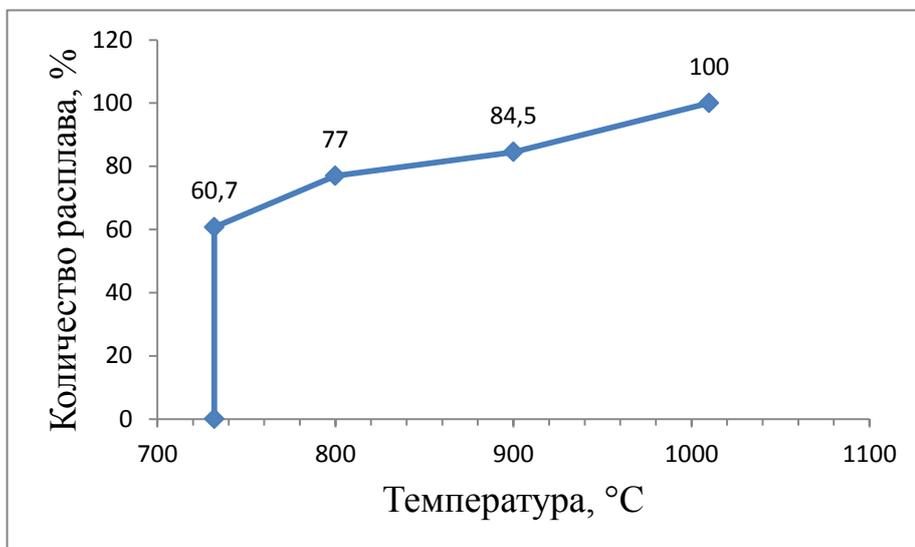


Рисунок 3.17 - Кривая плавкости грунта массы «Triceram» по диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

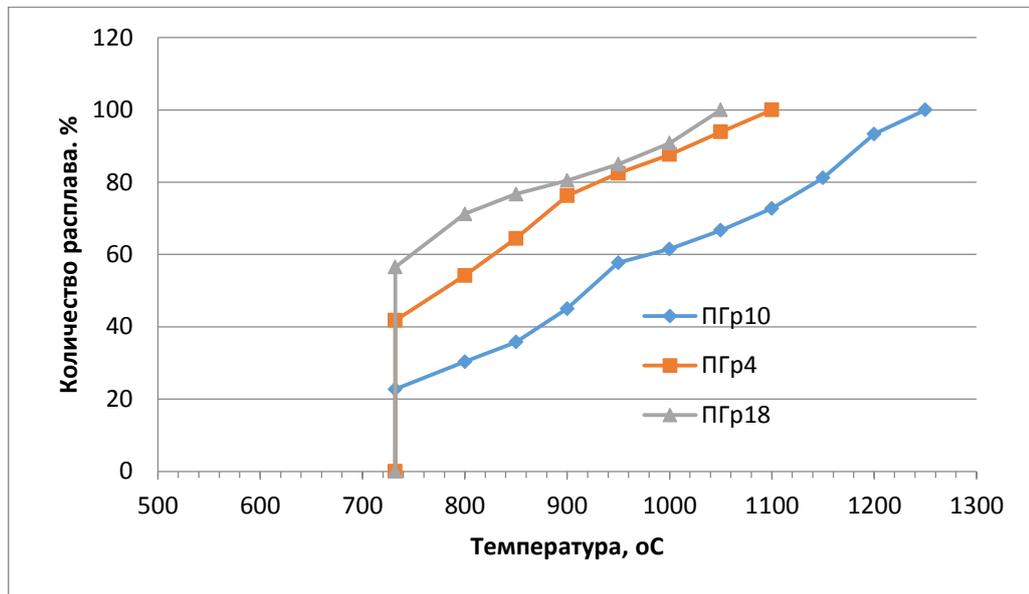


Рисунок 3.18 - Кривые плавкости фритт предгрунтового промежуточного слоя по диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

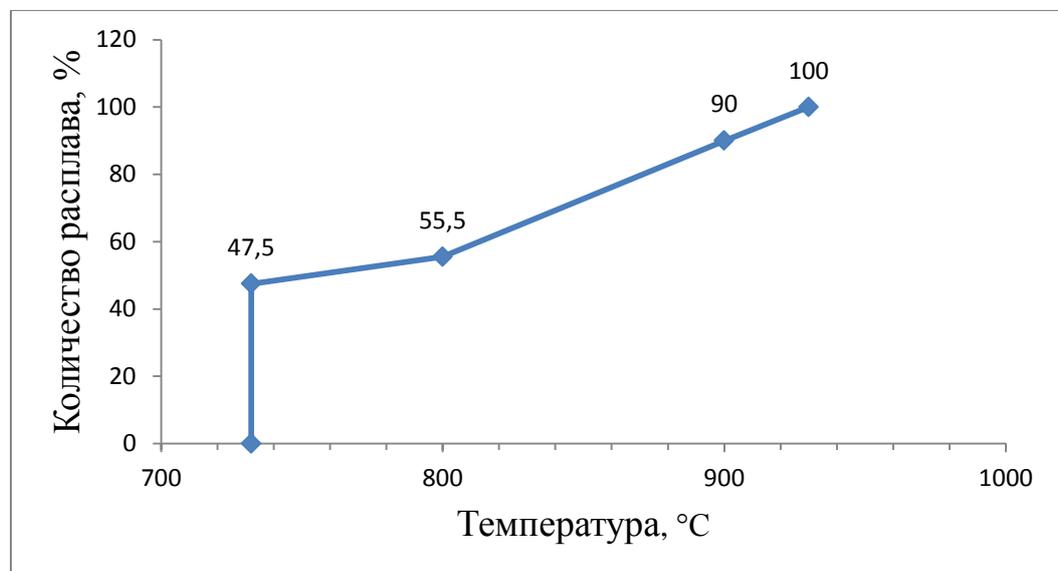


Рисунок 3.19 - Кривая плавкости грунта массы «Ceramo 3» по диаграмме

Полное плавление предгрунтовых промежуточных масс определяется по диаграмме при температуре 1045 °C (ПГр18), 1075 °C (ПГр4) и 1250 °C (ПГр10). Полное плавление массы «Triceram» - 1010 °C, а «Ceramo 3» - 930°C, что приемлемо для использования в стоматологической практике. Реальное состояние предгрунтовых масс при температуре нанесения практически стеклообразное, что подтверждают данные рентгенографии (рис.3.20).

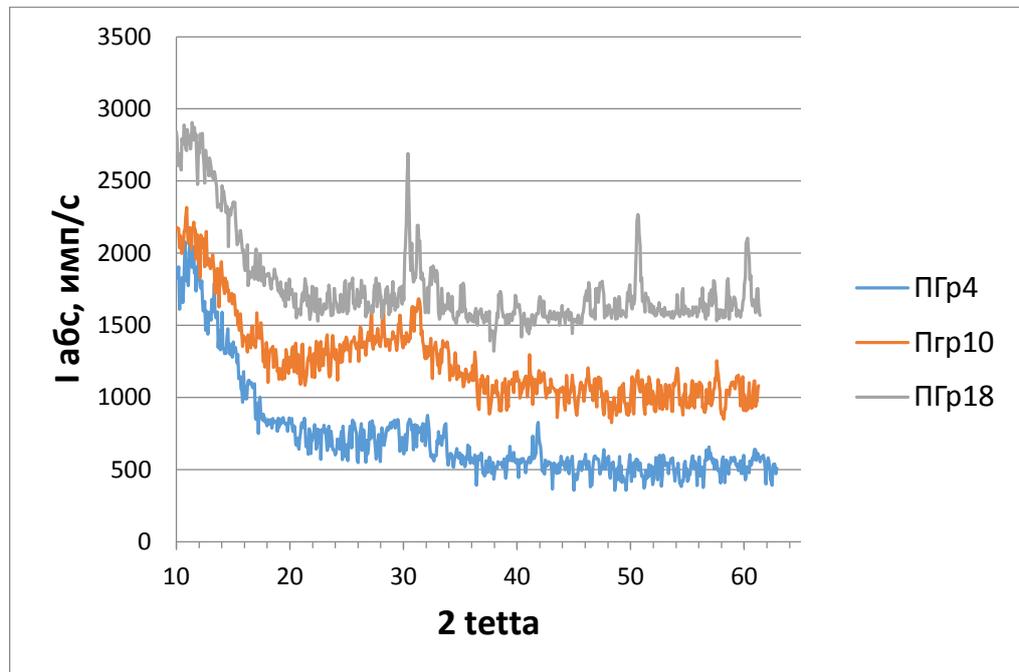


Рисунок 3.20- Рентгенограммы предгрунтового слоя ПГр4, ПГр10 и ПГр18, после нанесения на «Титанид» (780°C)

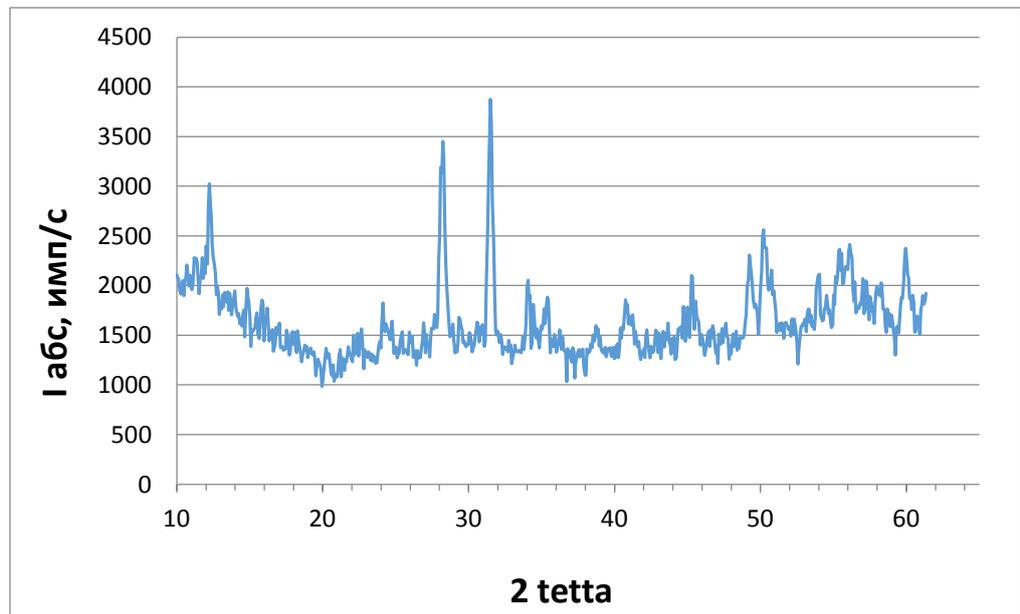


Рисунок 3.21 - РФА грунта «Triceram» после нанесения на «Титанид» (780 °C)

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 ($d=3,0117; 3,8479; 4,1905\text{Å}$) и жадеиту ($d=2,9266; 2.8350; 2.8363\text{Å}$)

Состав кристаллической фазы грунта «Triceram»: диоксид циркония ($d=3.1620; 2.8390\text{Å}$).

3.4.4 Дифференциально-термический анализ материалов предгрунтового слоя

Комплексный термический анализ готовой фритты предгрунтового слоя свидетельствует о том, что при нагревании в вакууме масса материалов всех трех составов стабильна, практически не изменяется.

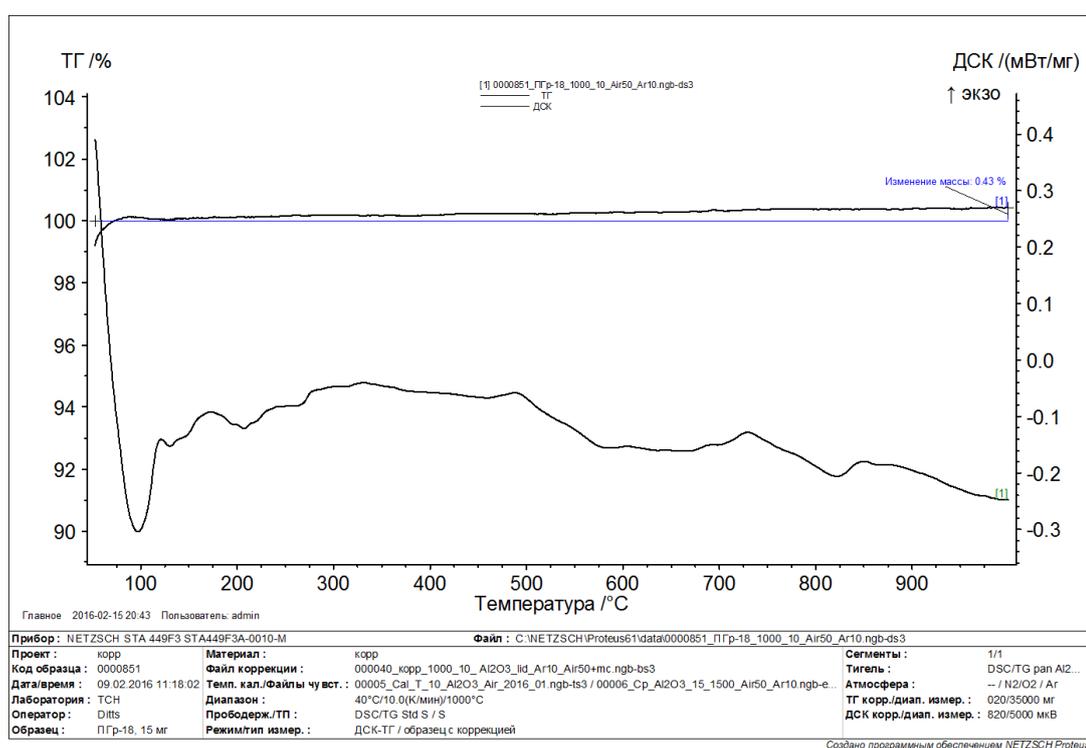


Рисунок 3.22- Термограмма фритты предгрунтового слоя ПГр18

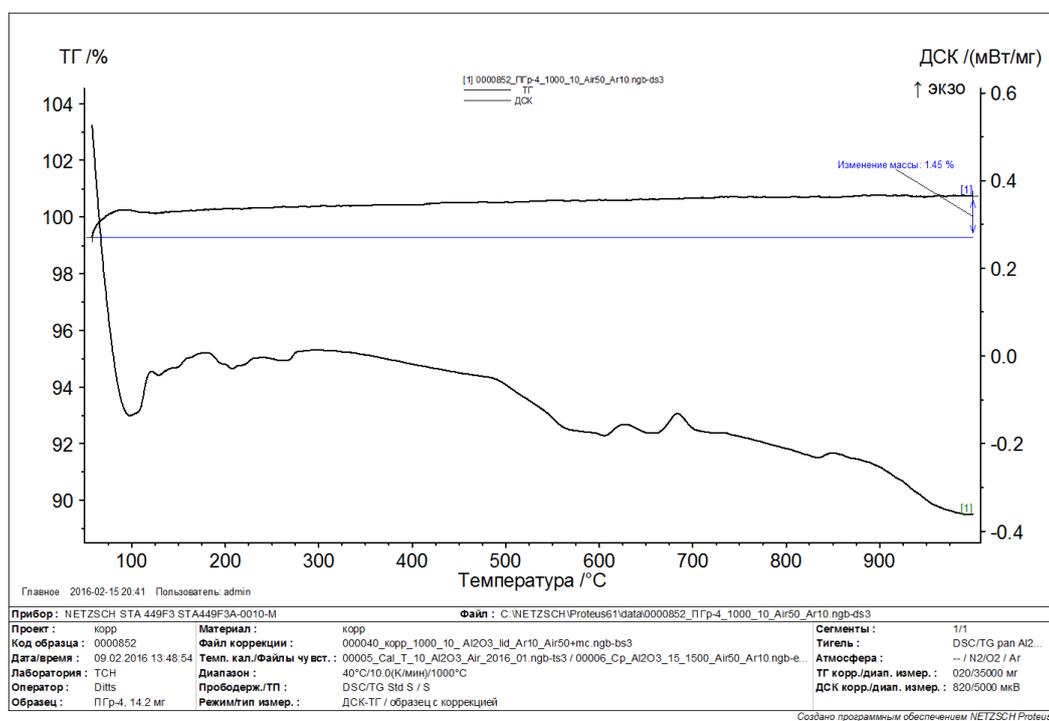


Рисунок 3.23- Термограмма фритты предгрунтового слоя ПГр4

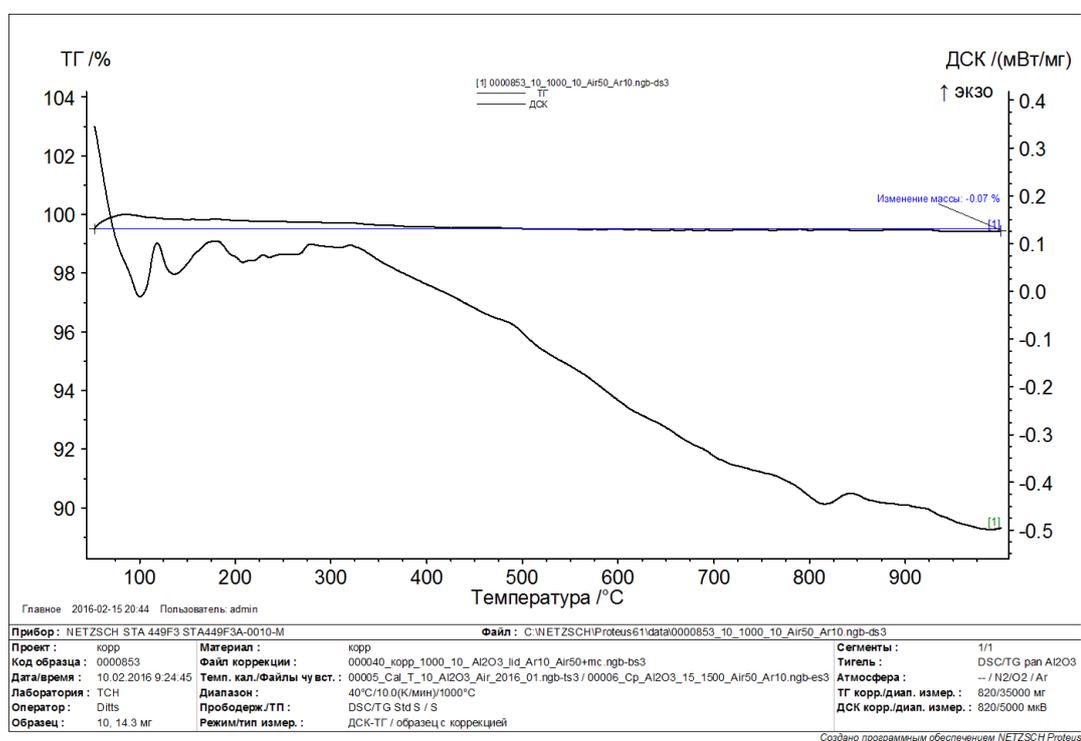


Рисунок 3.24- Термограмма фритты предгрунтового слоя ПГр10

На кривых ДСК отмечаются незначительные колебания, которые можно объяснить изменением теплопроводности вследствие спекания материала. Более всего это имеет место при нагревании образца ПГр 10 (Рис.3.22-3.24).

3.4.5 Исследование термического расширения материалов предгрунтового слоя

Исследование термического поведения спеченных образцов составов предгрунтового слоя показал, что ТКЛР образцов составляет: ПГр4 – $9,727 \times 10^{-6}$ град $^{-1}$, ПГр10 - $10,90 \times 10^{-6}$ град $^{-1}$, ПГр18 – $10,17 \times 10^{-6}$ град $^{-1}$ (рис.3.25- 3.27).

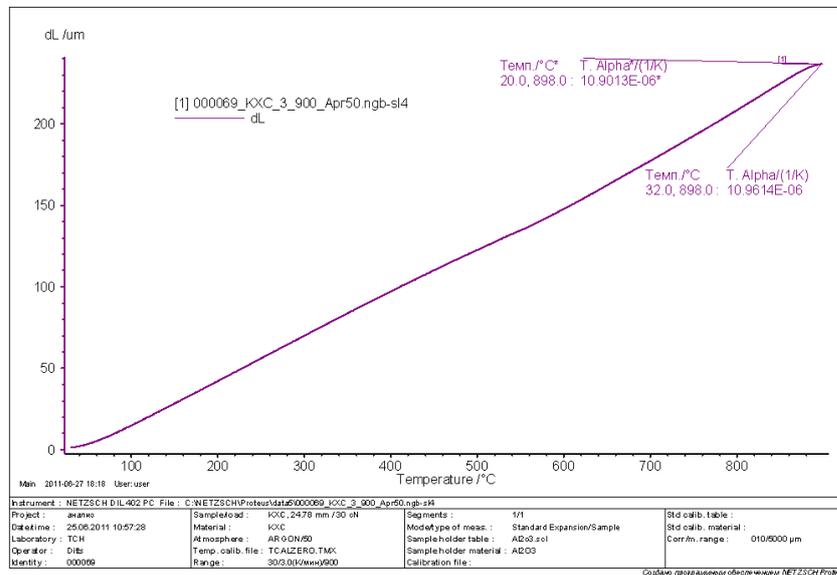


Рисунок 3.25 - График зависимости линейного расширения ПГр10 от температуры

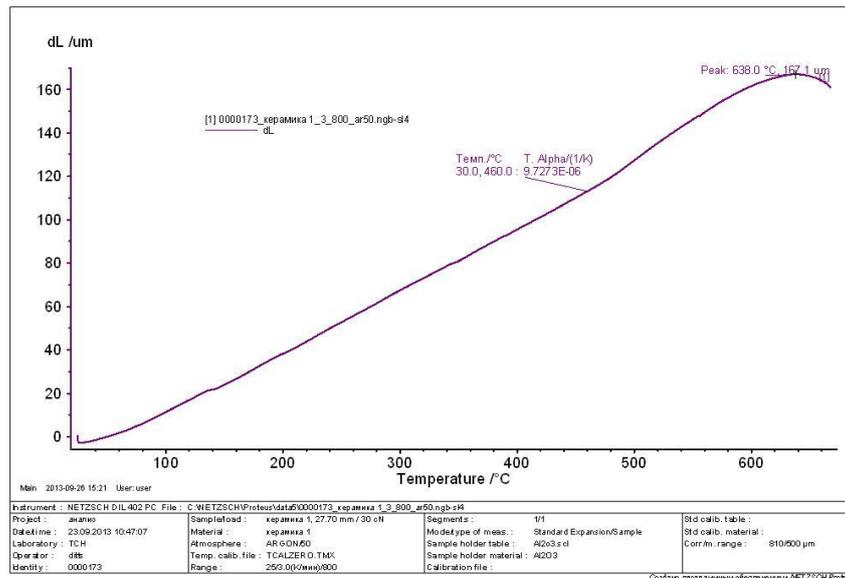


Рисунок 3.26 - График зависимости линейного расширения ПГр4 от температуры

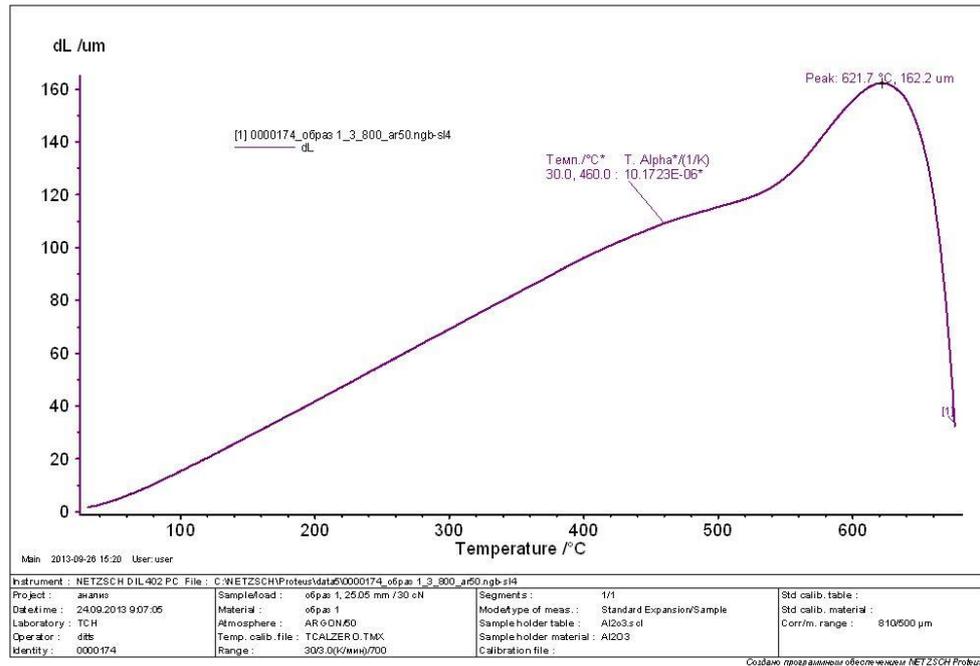


Рисунок 3.27 - График зависимости линейного расширения ПГр18 от температуры

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 под шифром ПГр10.

3.4.6 Исследование микроструктуры слоистой композиции покрытий

При нанесении композиции их массы «Triceram» непосредственно на металлическую основу («Титанид») на микроснимке, сделанном с помощью оптического микроскопа, отчетливо видны три слоя покрытия на металле – грунт, дентин и эмаль (рис.3.28). Но уже при этом исследовании можно отметить, что грунтовый слой «Triceram» ложится на металл несколько неравномерно, как будто не смачивается им при плавлении [110].

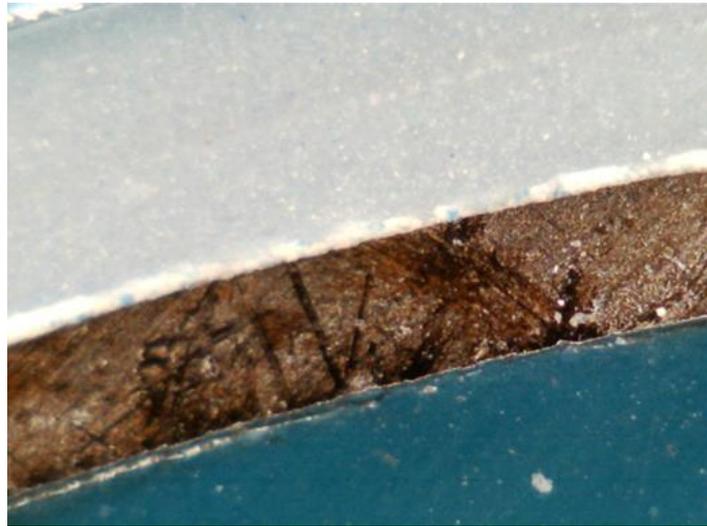


Рисунок 3.28 - Покрытие системой «Triceram»ми коронки из никелида титана, оптическая микроскопия, x320

Анализ контактной области «металл – грунт «Triceram» с помощью электронной микроскопии (рис.3.29) показывает, что здесь имеются протяженные участки отслоения или слабого прилегания шириной от 1,5 до 8,0 мкм. Это является следствием недостаточного уровня адгезии покрытия и объясняет его многочисленные дефекты [111].

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.

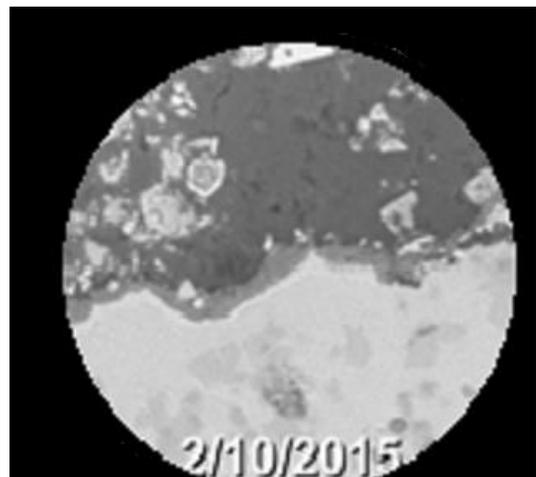
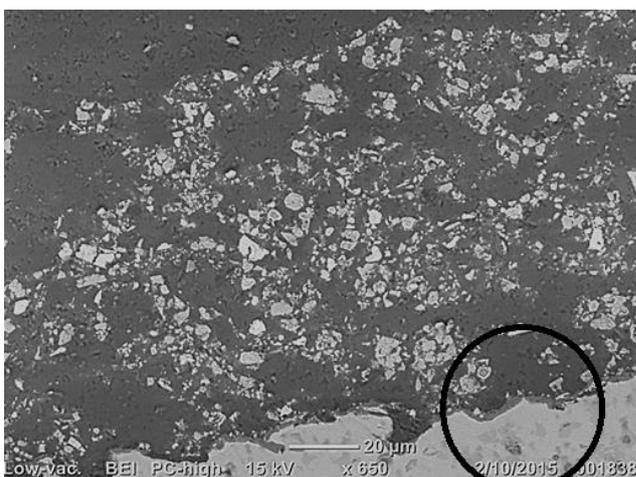


Рисунок 3.29 - Микроструктура области прилегания грунтового покрытия Triceram на поверхности никелида титана, электронная микроскопия, x650

Предгрунтовый слой должен обладать хорошими адгезивными свойствами как по отношению к металлу, так и к следующему за ним грунтовому покрытию («Triceram»).

Пример расположения покрывающих металлическую коронку стеклокристаллических материалов показан на рисунке 3.30.

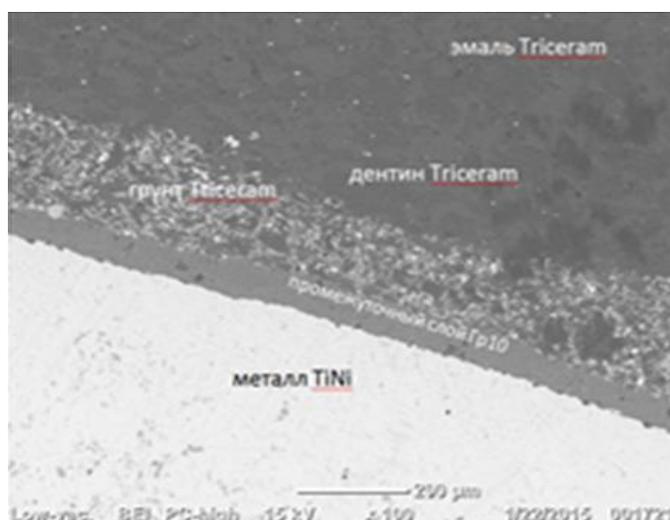
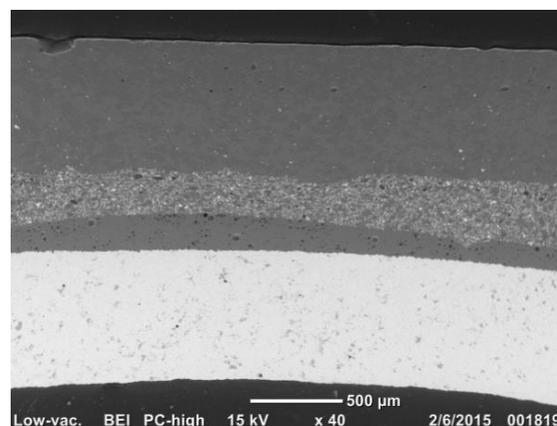


Рисунок 3.30 –Микрофотография x100, структура многослойного покрытия никелида титана

Все три предложенных материала ПГр имеют хорошую адгезию к покрываемой поверхности. Однако исследования показали, что, несмотря на близость оксидного состава, их поведение при термообработке несколько отличается, что приводит к различию в структуре [112].



а)



б)

Рисунок 3.31- Структура покрытия с промежуточным слоем ГР4, а - оптическая микроскопия x220 (промежуточный слой оранжевый), б – электронная микрофотография

На первый взгляд послойное покрытие системы «Triceram» на никелид

титана с применением промежуточного слоя ПГр4 на микроснимке кажется идеальным (рис.3.31). На всем протяжении среза отслоений не фиксируется, однако электронная микроскопия уже при увеличении 600 (рис.3.32а,б) 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.

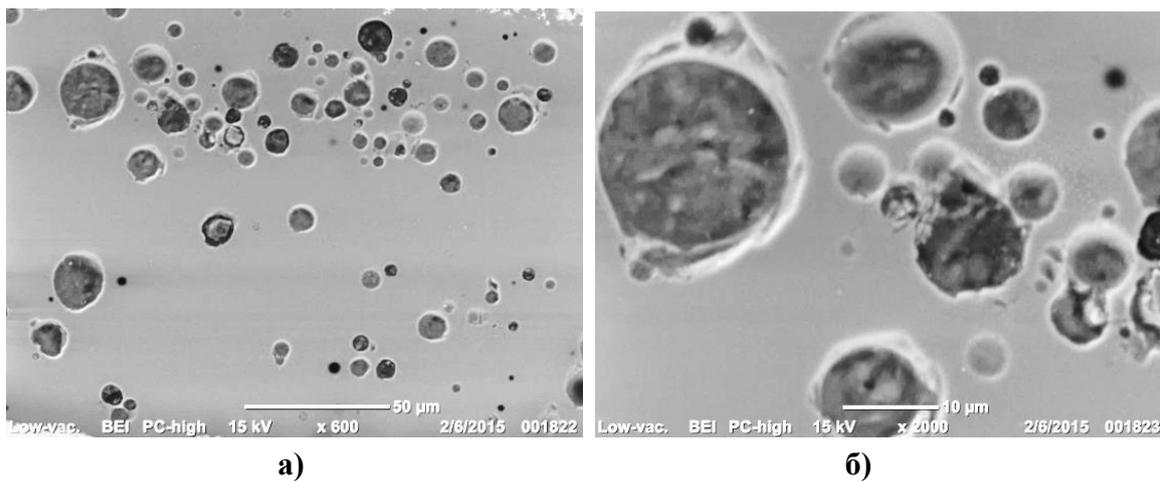
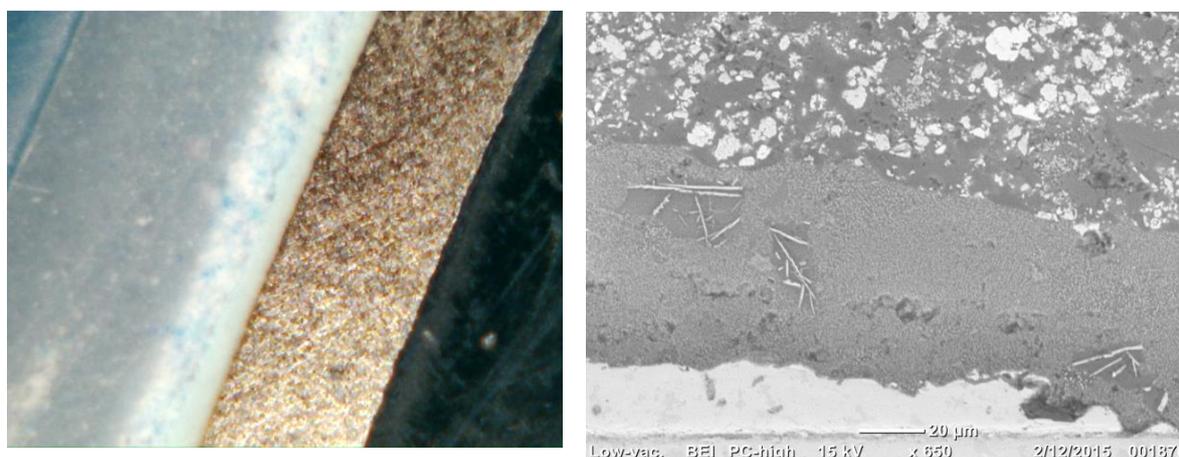


Рисунок 3.32 - Микрофотография промежуточного слоя ГР4, а – общий вид х600, б – фрагменты с кристаллизацией

Изучение качества композиции с использованием промежуточного предгрунтового слоя ПГр18 показывает, что данный состав также обеспечивает плотное прилегание и к металлу и к грунту «Triceram» (рис.3.33), но, как видно на снимке SEM (сканирующий электронный микроскоп), в объеме этого слоя при многократной термообработке появляются игольчатые кристаллические образования. Такие кристаллы могли бы упрочнить (армировать) этот предгрунтовый слой в том случае, если бы образование кристаллов не сопровождалось образованием вокруг них полостей. В данном случае структура кристаллов и материала около кристаллов явно отличается от основной.

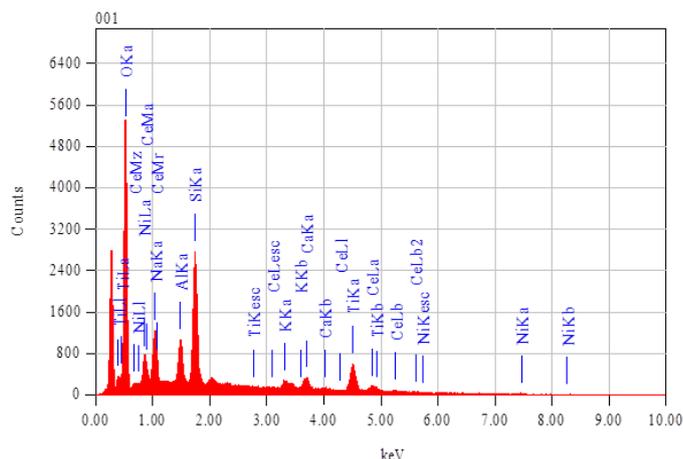
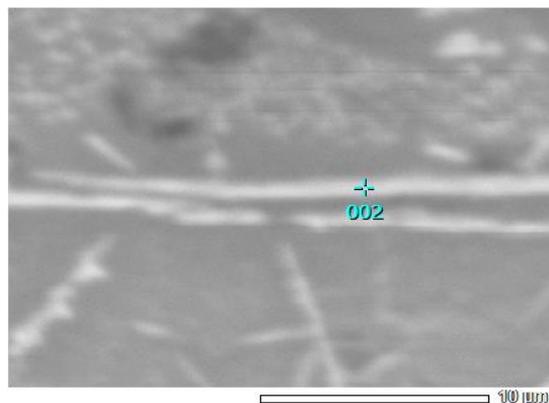


а)

б)

Рисунок 3.33 - Микрофото оптической (а) и электронной микроскопии (б) композиции металл (TiNi) - предгрунтовый слой ГР18

Определение состава игловидных 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 - $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ (рис.3.34).



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis (Oxide)

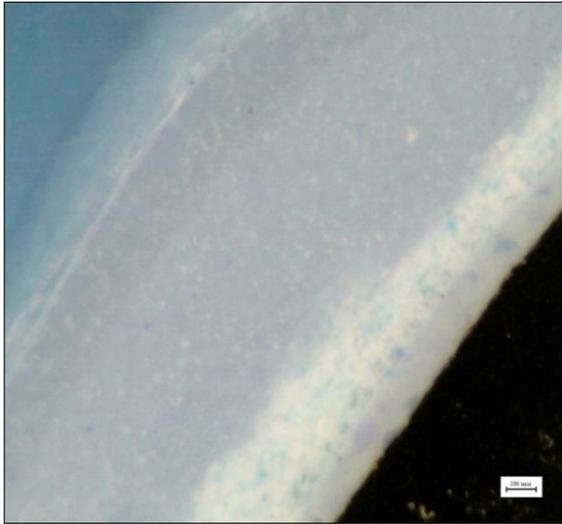
Fitting Coefficient : 0.2840

Total Oxide : 24.0

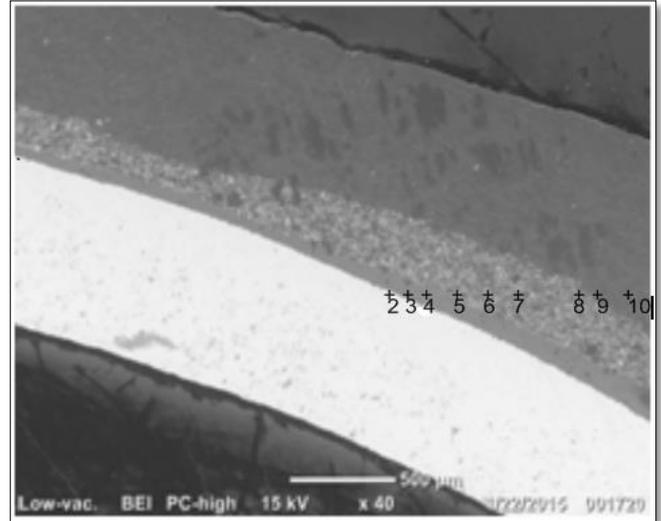
Element	(keV)	Mass%	Sigma	Mol%	Compound	Mass%	Cation	K
		O				37.64		
Na K	1.041	7.05	0.13	11.34	Na2O	9.50	3.13	6.8101
Al K	1.486	4.55	0.15	6.24	Al2O3	8.60	1.72	6.1726
Si K	1.739	13.61	0.25	35.83	SiO2	29.11	4.94	22.1272
K K	3.312	1.42	0.08	1.35	K2O	1.71	0.37	3.3335
Ca K	3.690	3.63	0.13	6.71	CaO	5.09	0.93	9.1741
Ti K	4.508	13.88	0.30	21.44	TiO2	23.17	2.96	29.7299
Ni L	0.851	10.22	0.33	12.88	NiO	13.01	1.78	7.6321
Ce L	4.837	7.99	0.39	4.22	CeO2	9.81	0.58	15.0205
Total		100.00		100.00		100.00	16.41	

Рисунок 3.34 - Данные энергодисперсионного анализа игловидных кристаллов в предгрунтовом слое ПГр 18

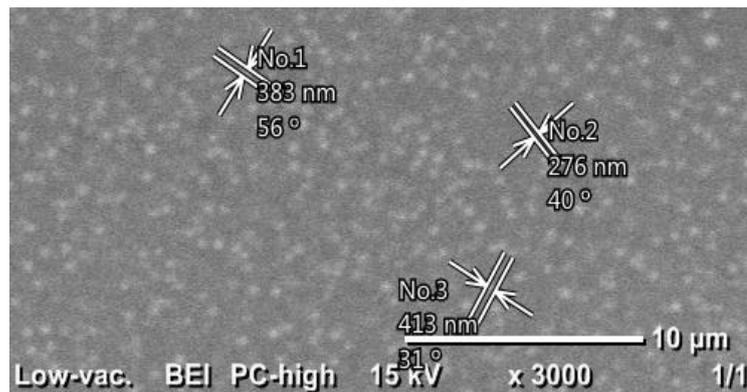
Сравнительный анализ микроснимков сканирующего электронного микроскопа показывает, что наиболее равномерной структурой отличается промежуточный слой под шифром ПГр10 (рис.3.35а). В его объеме отсутствуют области аномальной структуры, т.е. потенциальные центры деформации (сколов или трещин). Явно прослеживаются также микроликвационные области – сферические образования размером 0,350 мкм (рис.3.35в).



а)



б)



в)

Рисунок 3.35 - Микрофотографии оптической (а) и электронной микроскопии (б) композиции металл (TiNi) - предгрунтовый слой ПГр10 и в) области ликвации в ПГр10

На рисунке 3.35б показаны точки, в которых был произведен энергодисперсионный анализ. Измерения были сделаны в контактной области металл-предгрунтовый слой со стороны металла (точка 2) и предгрунтового слоя (точка 3), в объеме предгрунтового слоя (точка 4) на границе предгрунтового слоя и грунта «Triceram» (точка 5), затем последовательно в объеме грунта (точки 6,7),

на границе грунт-дентин (точки 8, 9) и в объеме дентина (точка 10). Каждый слой композиции имеет свой сложный состав, но при переходе от одного к другому слою прослеживается закономерное изменение содержания никеля и титана, обусловленное диффузией этих ионов из металла в предгрунтовый слой (рис.3.36).

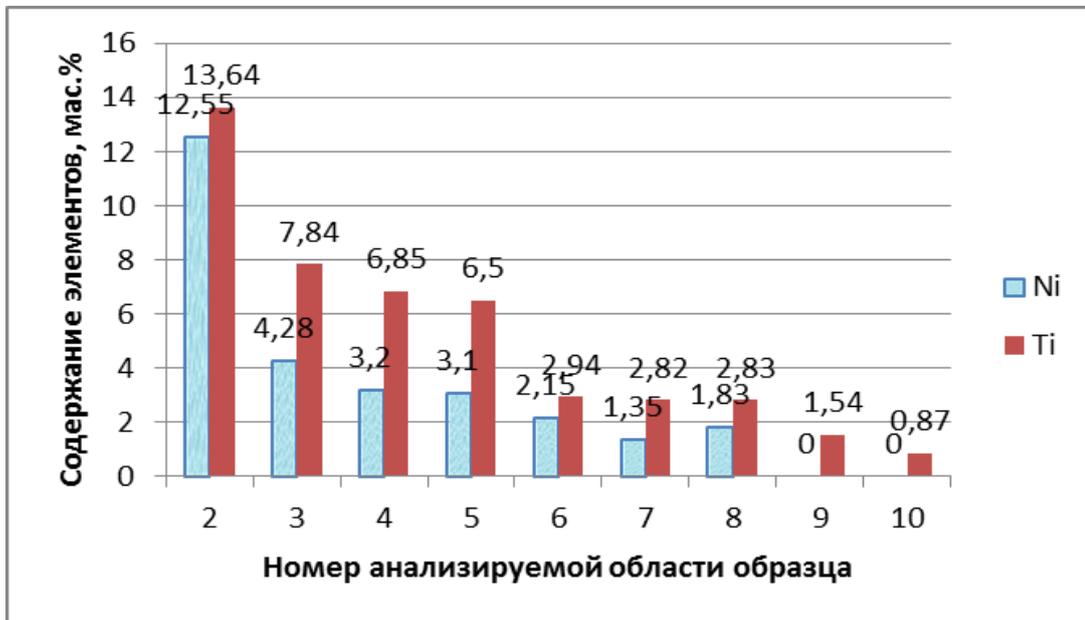


Рисунок 3.36- Изменение содержания никеля и титана в контактной области металл-покрытие по данным энергодисперсионного анализа

При применении состава промежуточного предгрунтового стеклокристаллического материала ПГр10 отслоений не наблюдается. Снижению дефектности композиции способствуют однородность получаемого материала (без кристаллизации в виде отдельных укрупненных фрагментов) и усиление адгезии за счет диффузии ионов никеля и титана в стеклокристаллический слой [113].

ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ НА КАРКАСАХ ИЗ СПЛАВА «ТИТАНИД»

Изготовление металлокерамической конструкции на основе сплава «Титанид» с учетом нанесения промежуточного предгрунтового слоя, разработанного состава, осуществлялось по следующей технологической схеме (Рис.4.1):

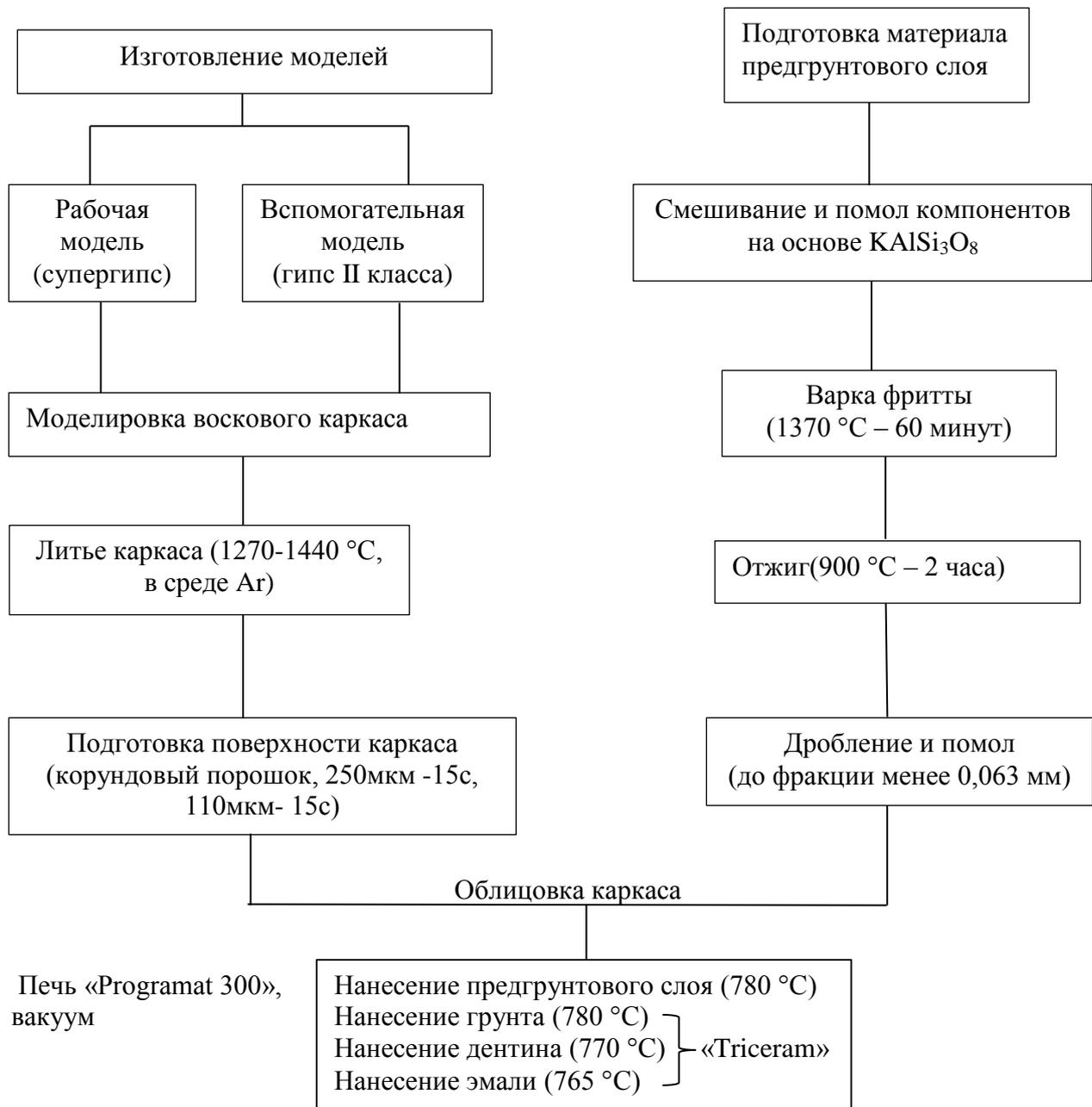


Рисунок 4.1 - Технологическая схема изготовления металлокерамических зубных протезов на каркасах из сплава «Титанид»

4.1 Технология изготовления гипсовых моделей челюстей пациента

4.1.1 Изготовление рабочей модели пациента

По полученным в клинике высокоточным винилполисилоксановым оттискам с полости рта пациентов в лаборатории изготавливались модели их челюстей. Рабочая модель отливалась из тиксотропного синтетического супергипса «ТВІ компану» класс IV, который обладает высокой прочностью на изгиб и излом, обеспечивает максимальную точность отливки. Вспомогательная модель с зубами-антагонистами изготавливалась из гипса II класса «Pro Basic». Рабочая разборная модель изготавливалась следующим образом: в стеклянную емкость наливалось 40 мл дистиллированной воды и медленно засыпалось 200 г супергипса, равномерно распределяясь по всей поверхности воды при помощи шпателя и через 30 с после затворения гипса водой, круговыми движениями размешивалось шпателем в течение 10 с и помещалось в вакуумный смеситель «Twister» фирмы «Renfert», где в течение 60с (скорость вращения 320 об/мин, давление 2 атм) осуществлялось удаление воздушных пузырьков и гомогенизация массы. По окончании заданного времени на вибростолике фирмы «Аверон» гипсовым раствором заливалась штифтовая система «Arundo flex», оттиск рабочей модели и соединяли их между собой, оставляя на 1 час для полного застывания с получением показателя прочности на сжатие (по истечении этого времени) 62 МПа. Через 1 час, когда супергипс достиг необходимой прочности, модель извлекалась из слепка и штифтовой системы «Arundo flex» (фирма «Baumann Dental GmbH», Германия). При помощи триммера «Millo pro» фирмы «Renfert» удалялись излишки гипса с цоколя модели. Сепарационным диском с алмазным напылением толщиной 0,3 мм и диаметром диска 40 мм строго параллельно разделялись гипсовые культы препарированных зубов на модели. Далее фрезой с вертикальными насечками фирмы «NTI-Kahla GmbH» столбикам, на которых расположены культы препарированных зубов, придавалась конусность. После этого модель очищалась от гипсовой пыли и других возможных загрязнений пароструйным аппаратом «Cerajet mini» фирмы «Renfert» с подачей пара под давлением 3. Очищенные столбики фиксировались в

штифтовую систему «Arundo flex».

4.1.2 Изготовление модели зубов-антагонистов

Вспомогательная модель зубов – антагонистов необходима для контроля прикуса. Изготовление этой модели возможно из более низкого гипса II класса. Гипсовый порошок медленно засыпался в силиконовую емкость с водопроводной водой (в пропорции 100:60), равномерно распределялся шпателем по всей поверхности воды, и через 10с круговыми движениями размешивался в течение 60 с. Для удаления воздушных пузырьков и репродукции тонких деталей модели оттиск, залитый гипсовым раствором, помещался на вибростол фирмы «Аверон». Из этого же гипсового раствора формировалась цокольная часть вспомогательной модели высотой 1,5-2 см и оставлялась застывать в течение 20 минут. По истечении времени вспомогательная модель извлекалась, визуально оценивалось её качество. При необходимости осуществлялся замер цоколя штангенциркулем. Далее при помощи обрезного столика «Millo pro» фирмы «Renfert» излишки гипса удалялись с цоколя модели. Затем рабочая и вспомогательная модели сопоставлялись и фиксировались в окклюдатор для имитации положения зубов пациента в центральной окклюзии, используя для этого прикусные валики из силикона, изготовленные в клинике врачом. Через 40 минут на рабочей модели из супергипса культы препарированных зубов в два этапа покрывались компенсационным лаком «Pico-fit» фирмы «Renfert». Сначала тонким слоем покрывались поверхности культы лаком серебряного цвета, а через 15 минут – золотым (рис.4.2).

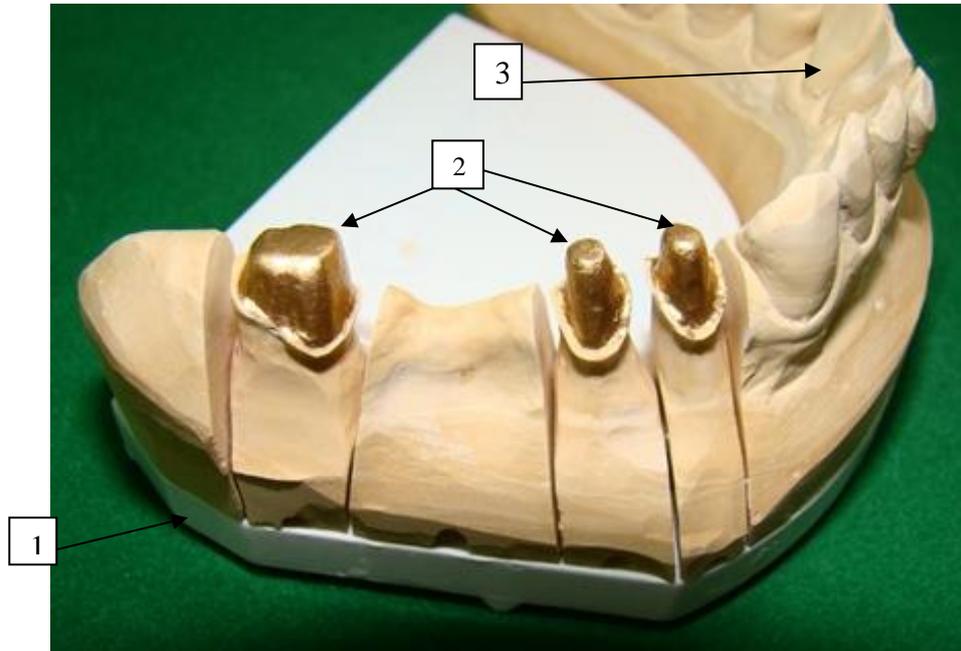


Рисунок 4.2 - Рабочая модель из супергипса, подготовленная для моделировки восковой композиции каркаса протеза.

1- основание штифтовой системы «Arundo flex»; 2- препарированные культы зубов из супергипса (рабочая модель), покрытые компенсационным лаком; 3- остальная часть рабочей модели

Лак двух цветов применяется для удобства визуального контроля точности припасовки литого каркаса металлокерамической конструкции. Через 20 минут моделировалась восковая композиция, которая в последствии заменялась на сплав "Титанид".

4.2 Технология изготовления каркасов из сплава «Титанид»

Использование стандартной технологии обработки каркасов для металлокерамики, изготавливаемых в большинстве случаев из кобальтохромового или никель-хромового сплавов, неприемлемо. Применение несоответствующего инструмента или сильный нажим при обработке каркасов, изготовленных из никелида титана, вызывают локальные перегревы металла, образование толстой оксидной пленки и изменение кристаллической решетки сплава. Визуально на обрабатываемом участке каркаса происходит изменение цвета и образуется наклеп (завальцовывание) поверхности. В этих местах не будет обеспечено необходимое сцепления с керамикой (возможность появления трещин и сколов), если это не облицовываемые участки, то дальнейшая обработка и полировка

будет также не соответствовать предъявляемым требованиям.

4.2.1 Изготовление восковой композиции каркаса металлокерамического протеза

Компенсационный лак наносился на поверхность модели обточенного зуба с целью компенсации возможной усадки восковой композиции, а также для создания пространства между внутренней поверхностью каркаса и культей зуба для равномерного заполнения этого пространства цементом при фиксации готового металлокерамического протеза в полости рта пациента.

Компенсационный лак, покрывался тонким слоем изолирующей жидкости «Pico-sep» фирмы «Renfert», для предотвращения прилипания воска к поверхности культи зуба. Затем столбики извлекались из штифтовой системы и поочередно погружались в воскотопку «Hotty» фирмы «Renfert» с погружным воском фирмы «Yeti», разогретым до температуры 62° С. Излишки воска удалялись тонким шпателем и область шейки зуба более точно корректировалась электрошпателем «Waxlectric light» фирмы «Renfert» при помощи цервикального воска фирмы «Yeti» с более высокими эластическими показателями, чем у погружного воска для моделирования колпачка культи зуба. Моделировалась промежуточную часть восковой конструкции каркаса отсутствующих зубов. Элементы восковой композиции соединялись между собой при помощи электрошпателя и воска. Устанавливалась восковая литниковая система, в которой к колпачку подводился восковой канал фирмы «Geo» с диаметром 2 мм и длиной 5-7 мм, затем перпендикулярно на литниковые каналы с диаметром 2 мм размещался коллектор диаметром 4 мм, который служил резервуаром для расплава. К коллектору подводился центральный литниковый канал, диаметром 5 мм, с заливочной воронкой на обратном конце. Композиция снималась с модели и взвешивалась на электронных весах «ТН-100» фирмы «А&D», для определения необходимого количества сплава «Титанид», который закладывался в литейную установку в тигель для плавки. Восковая композиция устанавливалась на основание литниковой чаши (рис.4.3). Опочное кольцо надевалось таким образом, чтобы сверху воскового каркаса протеза и до наружной стенки опочного

кольца было расстояние 5 мм. Для более точного протекания паковочной массы на восковую композицию распылялась препаративная жидкость «Aurofilm» фирмы «Vego».

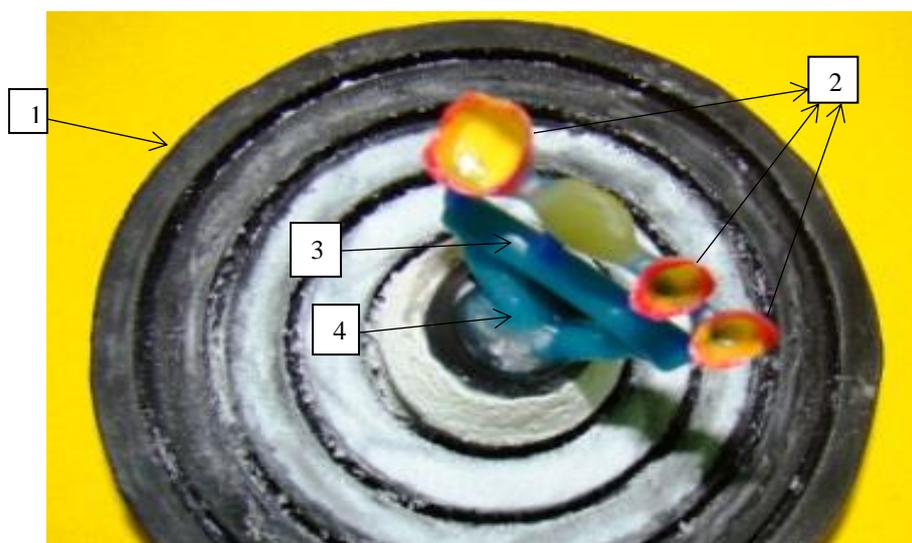


Рисунок 4.3 - Восковая композиция каркаса зубного протеза, установленная на литьевой конус.

1-литниковая чаша; 2- восковые колпачки; 3- коллектор; 4- заливочная воронка

4.2.2 Литье каркаса из сплава «Титанид»

Паковочная масса «Rematitan Plus» применяемая для литья титановых сплавов, по нашим исследованиям подошла и для никедтитанового сплава. «Rematitan Plus» представляет из себя огнеупорную массу с повышенной текучестью, что обеспечивает отличное растекание и без длительного применения вибростолика. замешивалась в вакуумном смесителе «Twister» фирмы «Renfert» при давлении 3 атм в течение 45 с (100 г порошка и 21 мл жидкости). Форма заполнялась огнеупорной массой на вибростолике и оставлялась на 45 минут до полного отверждения. По истечении этого времени с заготовки снималось опочное кольцо и заготовка помещалась в муфельную печь «ARCA30» фирмы «SCHUTZ», разогретую до 300 °С, для выплавки воска. В муфельной печи опока прогревалась до 960 °С и по достижении этой температуры щипцами перемещалась в индукционную центробежную литейную установку «Multihertz century» фирмы «Saed», плавильная камера которой заполнялась аргоном (Приложение Б-рис.4). Наши исследования показали, что качественное литье

никелититанового сплава в центробежной литейной установке возможно при использовании аргоновой среды. После завершения процесса отливки металлического каркаса опока извлекалась из литейной установки и остывала на воздухе до комнатной температуры. Полученный металлический каркас очищался (или распаковывался) от огнеупорной массы в пескоструйном аппарате «Basic classic» фирмы «Renfert» песком с размером частиц 150 мкм и давлением 2 атм (рис.4.4). Далее вулканитовым диском с диаметром от 150мм на шлейфмоторе «DSC 150» фирмы «Cinhell» отрезалась литниковая система.

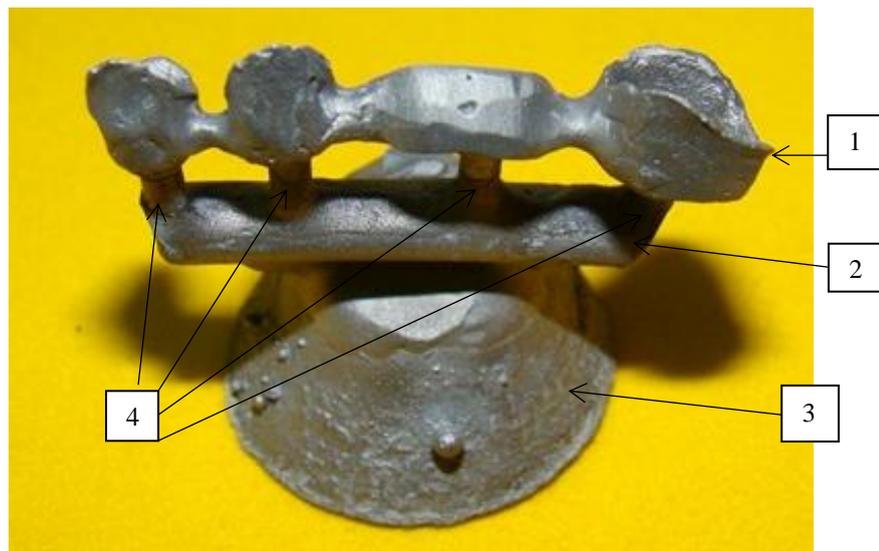


Рисунок 4.4 - Отлитый каркас зубного протеза из сплава «Титанид».
1- металлический каркас; 2- коллектор; 3- литевой конус; 4- литевые каналы

Посадка металлического каркаса на модель и его обработка проводилась твердосплавными фрезами и вулканитовыми дисками из набора для работы с титановыми сплавами «Titanum» фирмы «Dentaurgum» до точной посадки на модели и толщины стенки каркаса 0,3-0,5 мм (рис.4.5). Скорость вращения наконечника зуботехнической бормашины «K9» фирмы «Kavo» держали на отметке не выше 15000 об/мин. Использование данной схемы и инструментов, рекомендованных для обработки каркасов из титана, положительно влияет и на «Титанид».



Рисунок 4.5 - Каркас из сплава «Титанид» припасованный на рабочей модели и обработанный фрезами.
1- рабочая модель из супергипса; 2- каркас из сплава «Титанид»; 3- основание штифтовой системы

4.2.3 Выбор оптимальных условий подготовки поверхности металла для нанесения керамической композиции

Для удаления возможных загрязнений, создания более равномерной поверхности и улучшения механической адгезии поверхности сплава с керамическими слоями каркас протеза подвергают пескоструйной обработке.

При плоскостном микрокопировании в отраженном свете исследуемых образцов не было выявлено видимой разницы в структуре поверхности сплава «Титанид» после обработки пескоструйного аппарата с воздействием корундового порошка размером частиц 250 мкм (рис.4.6а) и 110 мкм (рис.4.6б) в течение 30 с, а также комбинированным способом (рис.4.6в), и наблюдалась относительно сглаженная структура поверхности металла у всех трех групп [114,115].

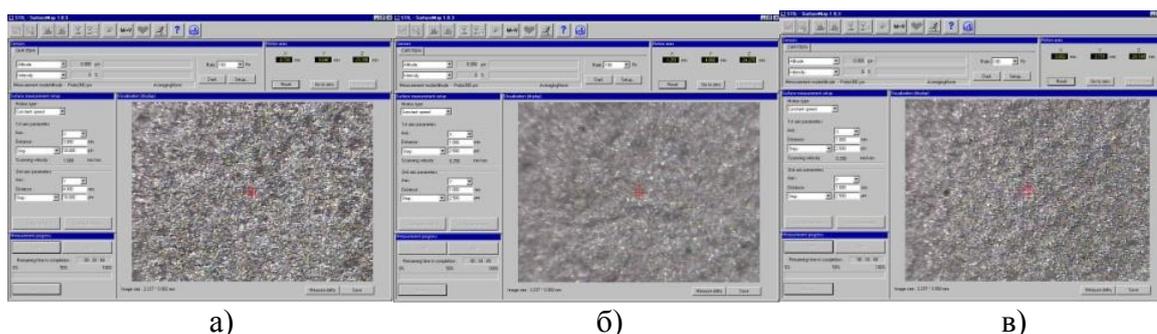


Рисунок 4.6 - Структура поверхности сплава «Титанид» после обработки пескоструйным аппаратом с воздействием корундового порошка размером частиц а) 250 мкм; б) 110 мкм; в) комбинированным способом

Однако, при изучении микроструктуры поверхности с помощью профилометра «3D - MICROMEASURE 3D station», выявлена наиболее распространенная объемная величина впадин, которая находится в пределах от 17 до 28 мкм при обработке крупным корундом (рис.4.7а); от 2,5 до 33 мкм при мелком корунде (рис.4.7б); в диапазоне от 18 до 22 мкм при комбинированном способе обработки (рис.4.7в).

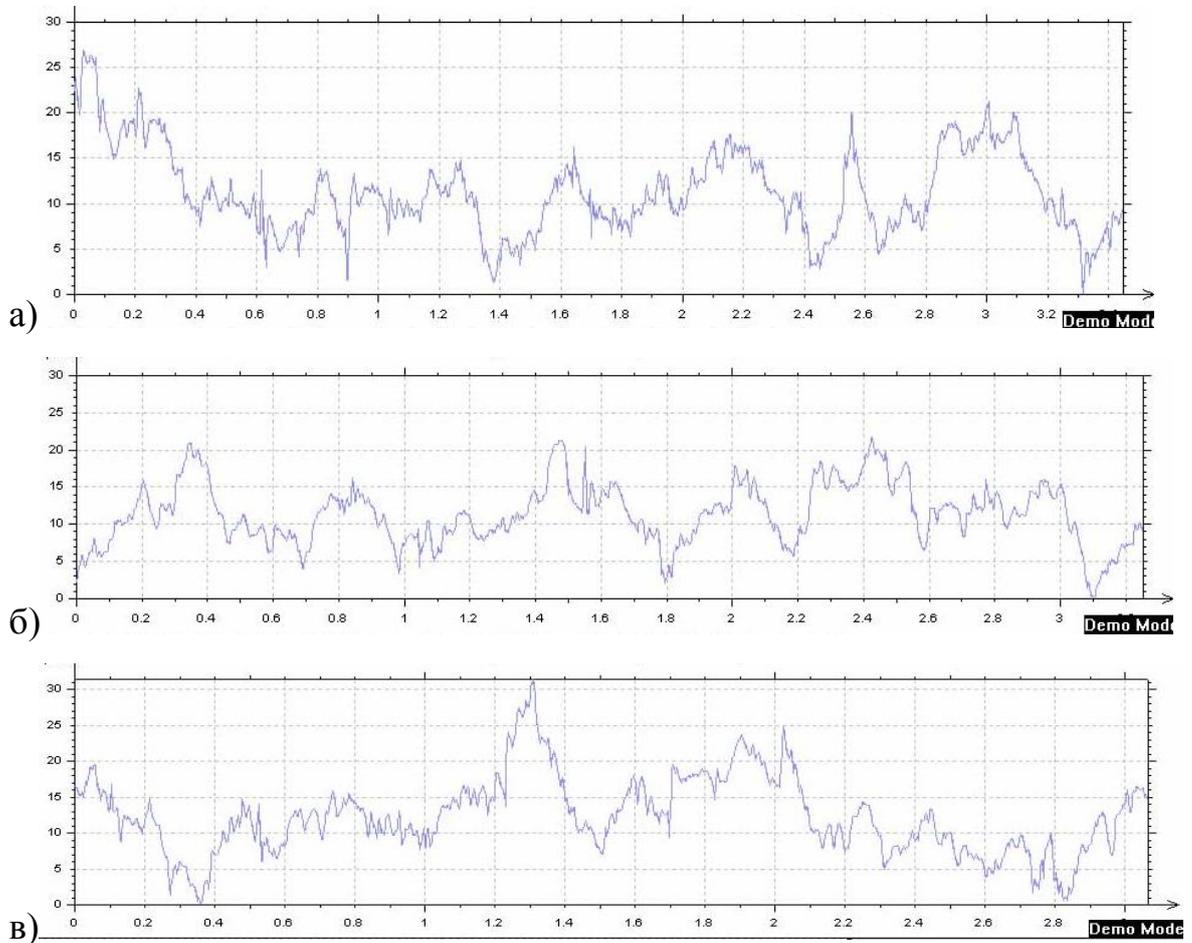


Рисунок 4.7 - Профилометрия образца, обработанного песком
а) 250 мкм; б) 110 мкм; в) комбинированно

При этом параметры степени шероховатости R_a (среднее арифметическое отклонение профиля) первого образца составила 2,2 мкм второго 2,14 мкм³, третьего 2,51 мкм³. Параметры шероховатости R_z (высота неровностей профиля по десяти точкам) первого образца 13,4 мкм³, второго 14,1 мкм³, третьего 16,0 мкм³.

Соотношение объема впадин к объему материала составляет 45,3 к 54,7% (рис.4.8а) - при размере частиц корунда 250 мкм; 49 к 51% (рис.4.8б) при размере

частиц корунда 110 мкм, а при комбинированном способе обработки поверхности объем впадин составил 58,9 % к объему материала 41,1 % (рис.4.8в).

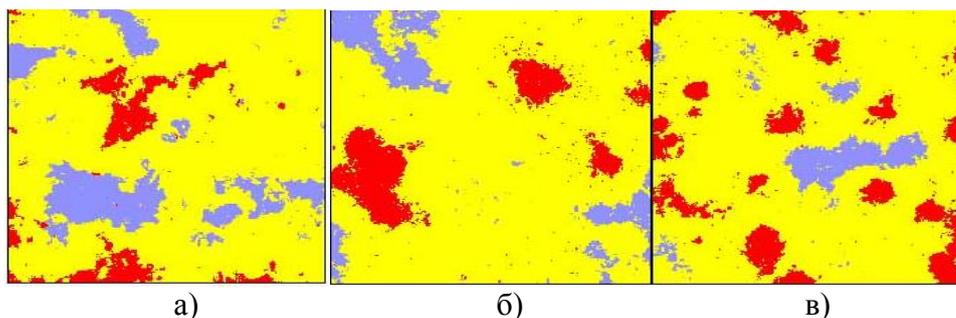


Рисунок 4.8 – схема распределение впадин на поверхности обработанной а) 250 мкм; б) 110 мкм; в) комбинированно

При анализе «3D-диаграмм», наблюдается выраженный пикообразный рельеф сплава «Титанид», поверхность которого была обработана крупным корундом (рис.4.9а). Во второй группе на поверхности образцов, обработанных мелким корундом видна сглаженность рельефа (рис.4.9б). В третьей группе на диаграмме наблюдается наличие крупных рельефных образований в виде пиков и углублений с четкими границами округлой формы, по всей поверхности исследуемого участка образца (рис.4.9в).

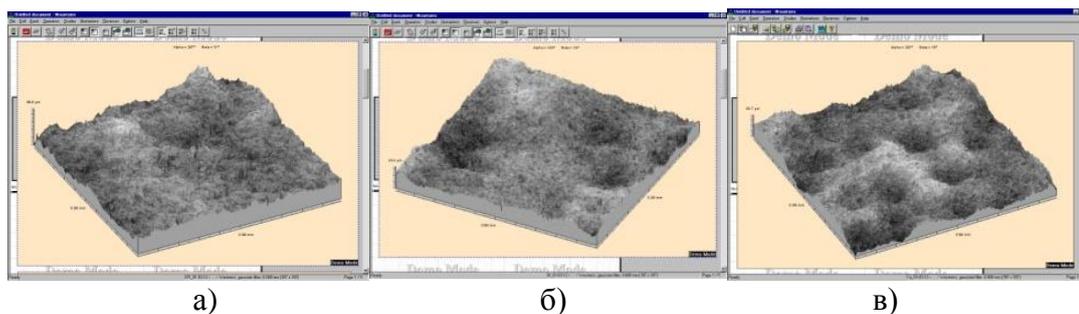


Рисунок 4.9 - «3D-диаграмма» рельефа поверхности сплава «Титанид», обработанного корундом с размером частиц а) 250 мкм; б) 110 мкм; в) комбинированно

Для наглядности все данные полученные при изучении параметров шероховатости приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Характеристика параметров шероховатости поверхности TiNi - образцов после пескоструйной обработки

Метод пескоструйной обработки - Средний размер частиц корунда / время воздействия.	Шероховатость Ra (мкм)	Объем впадин (мкм ³)	Объем пиков (мкм ³)	Объем поверхности образца (мкм ³)	Площадь поверхности образца (мкм ²)
110 мкм, 30 с	2,14	3,263x10 ⁶	1,508x10 ⁶	4,771 x10 ⁶	1,395 x10 ⁵
250 мкм, 30 с	2,20	2,853x10 ⁶	2,435x10 ⁶	5,288 x10 ⁶	1,088 x10 ⁵
250 мкм, 15 с 110 мкм, 15 с	2,51	1,459x10 ⁶	4,926x10 ⁶	6,420 x10 ⁶	1,659 x10 ⁵

От подготовки поверхности металлического каркаса протеза зависит прочность соединения металлического сплава с керамикой и дальнейшее функционирование металлокерамических несъемных зубных протезов в полости рта пациентов при их эксплуатации.

Проведенный эксперимент показывает, что комбинированная обработка равной продолжительности (по 15 с) металлического каркаса крупным и мелким корундовым песком позволяет при достаточно равномерном рельефе (18 - 22 мкм) получить наиболее развитую поверхность $1,659 \times 10^5$ мкм².

4.3 Технология изготовления стеклокерамической массы предгрунтового слоя

Для создания предгрунтового или промежуточного слоя, который наносится перед основным грунтом, применялись следующие сырьевые материалы: калиевый полево шпат, химически чистые тетраборнокислый натрий Na₂B₄O₇, карбонат натрия Na₂CO₃, оксид цинка ZnO, гидроксиапатит Ca₅(PO₄)₃(OH), оксид титана TiO₂, оксид церия Ce₂O₃, дистиллированная вода. Химический состав

калиевого полевого шпата: K_2O – 14,7%; Al_2O_3 – 18,49%; SiO_2 – 63,8%, Na_2O – 2,06%, Fe - 0,53%, сотые доли процентов оксидов Mn, P, Mg, Ca, Ni; не содержит вредных для организма примесей. Полевой шпат нагревался в муфельной печи, затем резко охлаждался, механически удалялись включения кварца и слюды. Пропорции составлялись при помощи аналитических весов AND, страна-производитель Япония (Приложение Б-рис.5).

Тигли с шихтой устанавливались в высокотемпературную печь, где в течение 1 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 (рис.4.10, 4.11).



Рисунок 4.10 - Варка керамической фритты.



Рисунок 4.11 - Стеклокерамические фритты.

Полученная керамическая фритта подвергалась предварительному дроблению до крупки размером 2–4 мм. Далее материал в равных количествах размещался в два размольных стакана из спечённого корунда с шарами диаметром 10 мм, и производилось вращение стаканов с содержимым в планетарной мельнице «PULVERISETTE-7 classic line» со скоростью 600 – 800 об/мин. При этом ускорение силы тяжести достигало до 95 g, что приводило к измельчению материала до фракции менее 0,063 мм (Приложение Б-рис.6).

. Полученный стеклокристаллический материал наносили на изогнутые пластинки из никелида титана для анализа.



Рисунок 4.12 – Образцы композиции «Титанид»-предгрунтовый слой для изучения физико-механических свойств и анализа

Образцы, явно не соответствующие прочностным характеристикам и расцветке, не исследовались. После тщательного отбора исследовались три состава предполагаемого предгрунтового слоя. По аналогии с основным покрытием в их составы входит силикатное полевошпатное стекло, а для усиления химического сродства к поверхности никелида титана дополнительно введено повышенное количество оксида титана. За счет повышенного содержания оксида титана (TiO_2) в предгрунтовом контактном слое была усилена его функция как грунта, но главным преимуществом такого состава является обеспечение согласования коэффициентов термического расширения между сплавом «Титанид» и слоями керамической массы «Triceram».

4.4 Адгезионная прочность соединения стеклокерамического материала с никелидтитановой поверхностью

4.4.1 Определение адгезионной прочности соединения «Титанида» со стеклокристаллическим покрытием при помощи испытания на сдвиг

Определение адгезионной прочности соединения керамического покрытия с металлической поверхностью сплава «Титанид» показали ее зависимость от дисперсности корундового порошка при пескоструйной обработке (табл.4.2)

Таблица 4.2 –Зависимость усилия среза от дисперсности корундового порошка

Пескоструйная обработка поверхности сплава «Титанид» корундовым порошком различной дисперсности	Нагрузка при разрушении на сдвиг МПа
Корундовый порошок размером частиц 110 мкм.	11-19
Корундовый порошок размером частиц 250 мкм.	17-27
Комбинированное применение корундового порошка размером частиц 250 и 110 мкм.	27-49

При обработке поверхности исследуемого сплава корундовым порошком с размерами частиц 110 мкм усилие на срез керамики от металла составило в пределах от 11 до 19 МПа. Применение комбинированной обработки крупным и мелким порошком корунда привело к увеличению адгезионной прочности соединения предгрунтового с металлом, что отразилось в показателях прочности на срез при сдвиге до 17-27 МПа. Воздействие на поверхность сплава «Титанид» крупнодисперсным корундовым порошком с размерами частиц 250 мкм привело к значительному увеличению показателей нагрузки на срез керамики от металла до 27-49 МПа.

4.4.2 Определение адгезионной прочности на разрыв

Для определения адгезионной прочности на разрыв стеклокерамического предгрунтового слоя со сплавом «Титанид» были специально выточены из высокопрочной стали индивидуальные держатели «гирек» для установки образцов в испытательную разрывную машину «МИРИ-100К» (Рис.4.13).



Рисунок 4.13 - Образцы из сплава «Титанид» в виде «гирек» и выточенные держатели из стали

Торцевая цилиндрическая поверхность исследуемых образцов обрабатывались с применением зуботехнического пескоструйного аппарата «Basic classic» по вышеописанной методике. После пескоструйной обработки на торцевую поверхность исследуемых образцов из сплава «Титанид» наносились разработанные предгрунтовые керамические покрытия (Рис.4.14).



Рисунок 4.14 – Предгрунтовый слой, нанесенный на торцевую поверхность «гирьки» из сплава «Титанид»



а)

б)

Рисунок 4.15 – Никелидтитановые «гирьки» соединенные предгрунтовым слоем; а) до обжига; б) после обжига

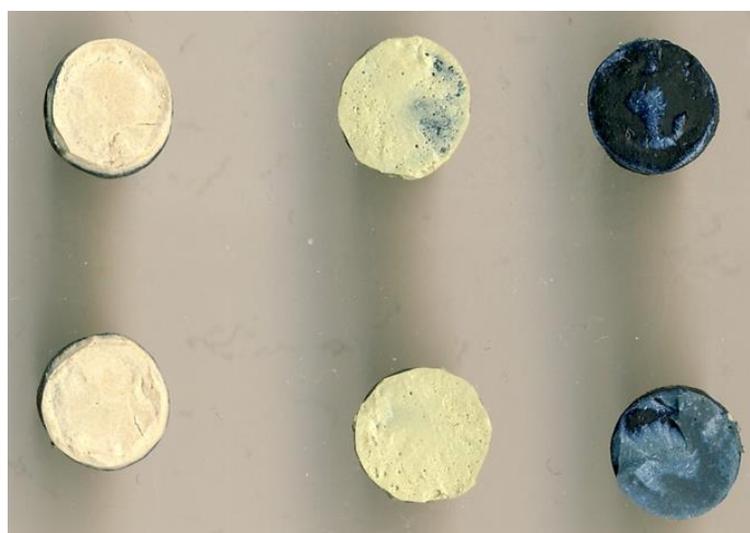
Затем «гирьки» соединялись между собой при помощи предгрунтового слоя и данная композиция помещалась на триггер где проводился обжиг образцов по

разработанной методике при температуре 780 °С (рис.4.15), Далее образцы помещались в специальные держатели с последующей их установкой в разрывную машину.

Таблица 4.3 - Влияние пескоструйной обработки поверхности сплава на максимальную нагрузку при отрыве

Материал и схема обработки	Максимальная нагрузка, Н
ПГр10, комбинированная обработка (15`к+15`м)	2553,7
ПГр 10 крупный песок 30`	549,78
ПГр 10 мелкий песок 30`	1223,83
«Triceram» комб. (15`к+15`м)	671,31

При определении адгезионной прочности на разрыв стеклокерамического предгрунтового слоя со сплавом «Титанид» было выявлено следующее: наиболее высокими оказались показатели прочности сцепления с подложкой у поверхностей «гирек» подготовленных комбинированным способом и составили у ПГр4 43МПа, у ПГр10 48МПа и у ПГр18 46МПа.



а)

б)

в)

Рисунок 4.16 – Торцевая поверхность «гирек» после отрыва а) ПГр10, б) ПГр18, в) ПГр4

Сравнительные характеристики разработанных материалов и их композиции со сплавом Титанид показаны на гистограмме (рис.4.17.)

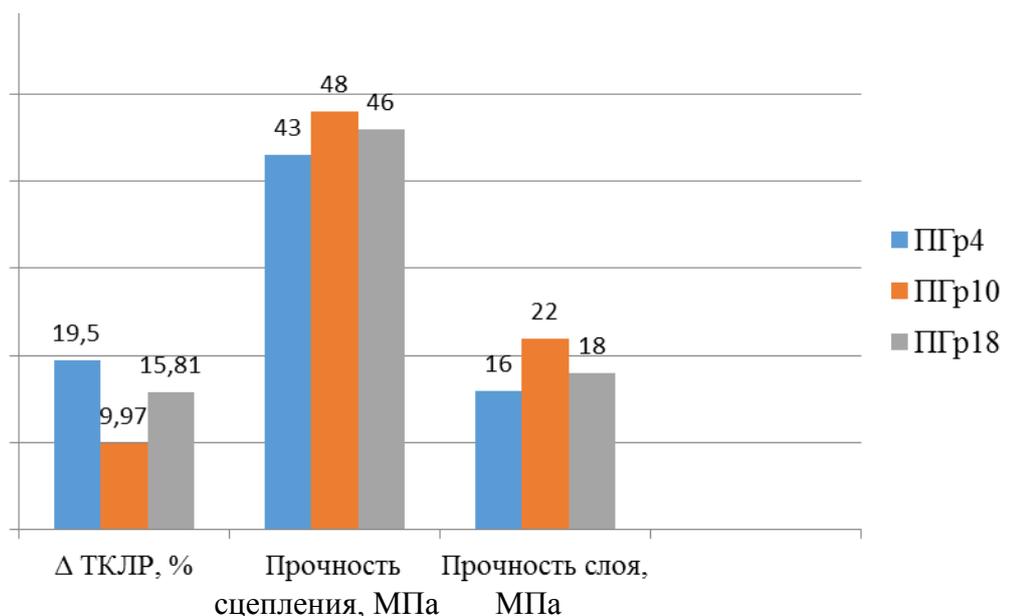


Рисунок 4.17– Сравнительные характеристики разработанных материалов: отличие ТКЛР предгрунтовых слоев от сплава «Титанид»; прочность сцепления слоя с подложкой; прочность предгрунтового слоя на разрыв при растяжении

4.5 Технология нанесения керамической облицовки

4.5.1 Нанесение предгрунтового слоя

После пескоструйной обработки, по разработанной схеме, указанной в п.4.2.3, с целью очистки и обезжиривания поверхности сплава, каркас очищался паром под давлением 2 атм пароструйным аппаратом. После пароструйной очистки каркас переносился только специальными зажимами. Затем происходила самопассивация сплава, с образованием тонкой оксидной пленки, которая образуется при взаимодействии с кислородом из воздуха. Осуществлялся визуальный контроль равномерности цвета поверхности металлического каркаса.

На специальной стеклянной поверхности (палитре) смешивалось необходимое количество разработанного порошкообразного предгрунтового слоя с дистиллированной водой, доводилось до кремообразной консистенции и стеклянной палочкой тонким равномерным слоем наносилось на наружную поверхность каркаса так, чтобы замаскировать цвет металла примерно до 70%. На

кобальтохромовом сплаве, наиболее часто используемом для изготовления металлокерамических конструкций, перед нанесением керамической облицовки рекомендуется обжиг каркаса при температуре 950-1000 °С для образования оксидной пленки. При работе с «Титанидом» нет необходимости в таком обжиге, так как образующейся при самопассивации оксидной пленки вполне достаточно для дальнейшей работы со сплавом в качестве каркаса металлокерамического протеза.. После нанесения предгрунтового слоя непосредственно на каркас, конструкция помещалась на огнеупорный триггер, ставилась в печь на столик и проводился первый обжиг по разработанной нами программе №1, указанной в Таблице 4.4, в керамической печи «Programat 300» фирмы «Ivoclar» (Приложение Б-рис.7). Обжиг проводился при температуре 780 °С, с выдержкой 1 минуту, с шагом нагрева 60 °С в минуту и без длительного охлаждения.

Спекания последующих керамических слоев грунта, дентина, эмали массы «Triceram» осуществлялось по программам, предложенным фирмой-изготовителем «Esprident».

Таблица 4.4- Режимы спекания керамических масс для сплава «Титанид»

№	Наименование режима	Время сушки, мин.	Исходная температура, °С	Скорость нагрева, °С	Температура обжига в вакууме, °С		Время выдержки, мин.	Время охлаждения, мин.
					Начальная	Конечная		
1	Предгрунтовый слой	1	500	60	500	780	1	0
2	Грунт «Triceram»	2	500	60	500	780	1	0
3	Дентин «Triceram»	6	500	65	500	770	2	0
4	Эмаль «Triceram»	5	500	65	500	765	2	0
5	Глазурование	1	500	65	Без вакуума	Без вакуума	1	0

После обжига в вакуумной печи предгрунтового слоя, нанесенного на каркас из сплава «Титанид», и последующего охлаждения, визуально оценивали поверхность спеченного слоя, который имел полуматовую слегка блестящую поверхность.

4.5.2 Техника нанесения грунта, дентина, эмали массы «Triceram»

Далее керамическая масса «Triceram» наносилась, в соответствии с цветом зубов пациента, который определялся в клинике по международной расцветке «Vita» фирмы «Ivoclar». На палитре порошкообразный грунт смешивался со специальной моделировочной жидкостью до кремообразной консистенции и тонким равномерным слоем наносился на внешнюю поверхность каркаса, на предгрунтовый слой. Обжиг в печи проводился по программам, рекомендованным заводом-изготовителем данной массы. После обжига поверхность была так же полуматовая с незначительным блеском (рис.4.18).



Рисунок 4.18 - Каркас из сплава «Титанид», покрытый предгрунтовым слоем и грунтом «Triceram».

1- рабочая модель из супергипса; 2- каркас из сплава «Титанид», облицованный предгрунтовым слоем и грунтом «Triceram»; 3- основание штифтовой системы

Затем каркас, укрытый грунтовой массой «Triceram», помещался на модель и, условно разделив искусственный зуб на три части, наносилась керамическая масса, которая на палитре смешивалась с моделировочной жидкостью до

необходимой консистенции. На пришеечную, центральную и жевательные области коронки кистью выкладывался дентин, при этом повторяя контуры, размеры, структуру фиссур и бугорков сохранившихся зубов. Контакт композиции зубного протеза и зубов-антагонистов проверялся смыканием окклюдатора. При необходимости излишки дентиновой массы добавлялись/удалялись. Протез с модели аккуратно снимался, проверялись апроксимальные поверхности. Далее помещался на огнеупорный триггер и отправлялся на обжиг в печь по программе №3, указанной в Таблице 4.4 для обжига дентинной массы. После спекания керамическая масса дала усадку, таким образом, создав место для нанесения эмали (рис.4.19).

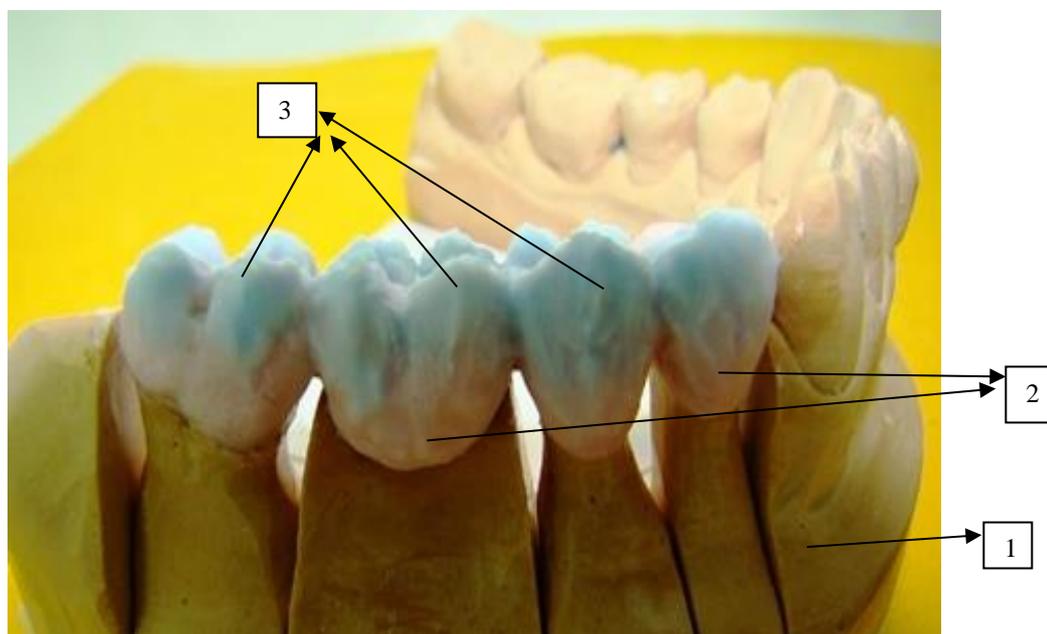


Рисунок 4.19–Металлокерамическая композиция до обжига с нанесенной эмалевой массой.

1- рабочая модель из супергипса; 2- дентин «Triceram»; 3- эмаль «Triceram»

Перед нанесением эмали поверхность керамического протеза зачищалась алмазными или карборундовыми борами, после этого очищалась паром, припасовывалась на модели. Затем эмалевая масса «Triceram» наносилась на верхнюю часть коронки, помещалась в печь, где проводился обжиг по программе №4. После завершения программы и остывания до комнатной температуры композиция примерялась на модели, проверялась точность посадки, плотность

прилегания, соответствие полученного цвета расцветке эталона. При помощи накусочной копирной бумаги проверялось смыкание с зубами-антагонистами, устранялись выявленные недостатки. Металлокерамический протез очищали паром, помещали в печь и проводили глазуровочный обжиг по программе №5, указанной в Таблице 4.4.

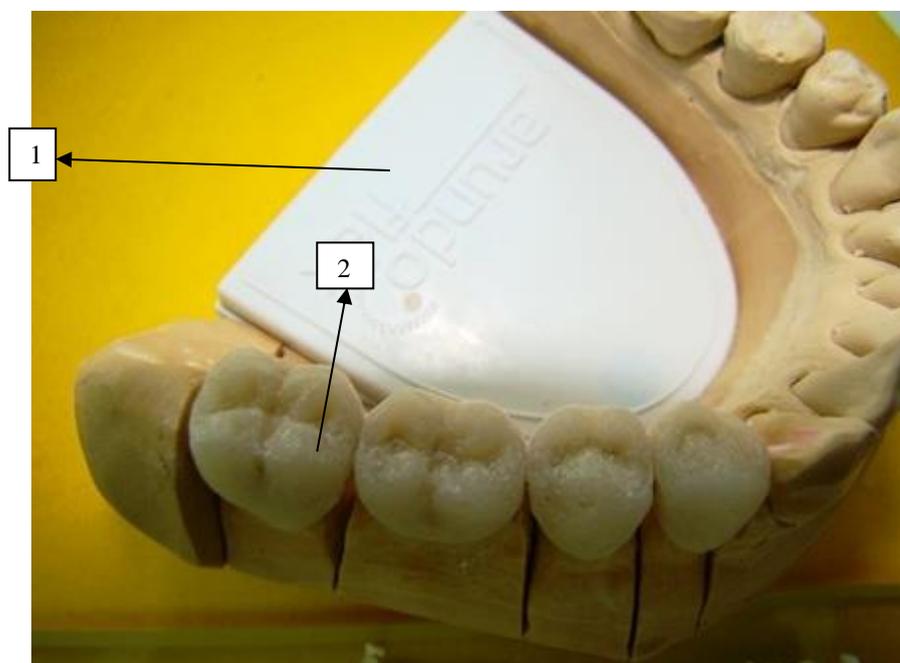


Рисунок 4.20– Готовый металлокерамический зубной протез на рабочей модели
1-основание штифтовой системы; 2- готовая металлокерамическая композиция

Разработанный предгрунтовый слой (ПГр10) и способ подготовки металлической поверхности перед его нанесением сглаживает существующее несоответствие коэффициентов термического линейного расширения сплава «Титанид» с керамической массой «Triceram» и позволяет изготовить эстетическую металлокерамическую композицию с высокой адгезионной прочностью. Характеристика разработанных материалов металлокерамической композиции зубного протеза со сплавом «Титанид» представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Характеристика материалов металлокерамической композиции зубного протеза со сплавом «Титанид»

Свойства	Материалы	Значения
ТКЛР, град ⁻¹	«Титанид»	11,2 x10 ⁻⁶
	Грунт «Triceram»	8,3x10 ⁻⁶
	ПГр 10	10,90 x10⁻⁶
	ПГр 4	9,727 x10 ⁻⁶
	ПГр 18	10,17 x10 ⁻⁶
Δ ТКЛР относительно сплава «Титанид», %	ПГр 4	19,5
	ПГр 10	9,97
	ПГр 18	15,81
Температура плавления, °С	«Титанид»	1270-1400
	Грунт «Triceram»	732
	ПГр 4	732
	ПГр 10	732
	ПГр 18	732
Количество расплава (при 780 °С), %	Грунт «Triceram»	72
	ПГр 4	56
	ПГр 10	30
	ПГр 18	68
Адгезионная прочность композиции металл-предгрунтовый слой, МПа	ПГр 4	43
	ПГр 10	48
	ПГр 18	46
Прочность контактного слоя при растяжении, МПа	ПГр 4	16
	ПГр 10	22
	ПГр 18	18

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из мировых стоматологических керамических масс выбраны эстетичные, потенциально пригодные для нанесения на каркас из сплава «Титанид» и соответствующие критериям температуры нанесения. Разработаны способ оптимальной подготовки поверхности никелидтитанового каркаса, состав и технология получения и нанесения предгрунтового слоя для применения керамической массы «Triceram» в качестве эстетической облицовки сплава «Титанид». Разработана схема изготовления металлокерамического зубного протеза и программа его практического применения в ортопедической стоматологии. Зубной протез, изготовленный по данной технологии, впоследствии приведет к восстановлению жевательной функции и эстетики зубного ряда.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что существующие слои сертифицированных масс не обеспечивают должного сцепления со сплавом «Титанид», так как имеют различные значения ТКЛР, что затрудняет их нанесение и делает невозможным получение бездефектного покрытия.

2. Все разрабатываемые составы предгрунтового слоя имеют ТКЛР близкий к сплаву «Титанид» и грунтовой массе «Triceram» ($9,727 \times 10^{-6} - 10,90 \times 10^{-6}$ град⁻¹), при температуре нанесения 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 предгрунтового слоя 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. Формирование 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-Предгрунтовый слой» на 108 - 360% по сравнению с обработкой только мелким ($d_{ср.} = 110$ мкм) или только крупным ($d_{ср.} = 250$ мкм) порошком.

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

- двухэтапная обработка поверхности;
- 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 60с при конечной температуре, без длительного охлаждения.

7. Изготовление металлокерамического протеза в зуботехнической лаборатории подтверждает возможность его дальнейшего применения в ортопедической практике.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения // Томск: Изд-во МИД -2006 296 с.
2. Гюнтер В.Э. Исследование эффектов памяти формы в сплавах на основе NiTi / В.Э. Гюнтер. Томск: Российский МИЦ, 1981. - 167с
3. Гутман Э.М. Взаимосвязь коррозионных процессов с механическим воздействием на металл // Физико-химическая механика материалов. 1967 - № 5 - С. 548-558
4. Азизов К.А., Бахтин В.Г. О некоторых закономерностях деформации мостовидных протезов из металла // Стоматология. – 1987. - № 1. – с.58-61.
5. Гюнтер В.Э., Котенко В.В., Миргазизов М.З. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. - Томск, изд-во Томского ун-та, 1986. - 208 с.
6. Pang I.C., Gilbert J.L., Chai J., Lautenschlager E.P. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium copper alloy // J. Prosthet. Dent. – 1995. – V. 73. – No 1. - P. 17-25.
7. Razzoog M.E., Lang B.R., Russel M.M., May K.B. A comparison of the color stability of conventional and titanium dental porcelain // J. Prosthet. Dent. – 1994. – V. 72. – No 5. – P. 453-456.
8. Виллер А. Металлокерамика и коэффициент термического расширения // Новое в стоматологии. – 1997. - № 4. – С. 45-47.
9. Пустовая Е.П., Лебедеико И.Ю., Каминской Н.М. и др. Изучение биосовместимости нового благородного сплава «Суперпал» для металлокерамических зубных протезов // Стоматология. 1996. №3. С.44-48
10. Cameron T.B. Palladium based dental alloys in the '90s//Trends. Tech.Contemp. Dent. Lab. – 1993. – V.10. – No 10. – P. 41-45
11. Ohno H. et al. Structure of high-temperature oxidation zones of gold alloys for metal-porcelain bonding containing small amounts of In and Sn //J. Dent. Res. – 1983. – No 62. – P. 774-779

12. Eichner K. Klinische Beurteilung dentaler Legierungen // Dtsch. Zahnärztl. Z. – 1985. – 40 – No 3. – 266-272.
13. Корень В.Н., Хлебникова Т.В, Шашкина Т.Б. Основные тенденции изучения и разработки сплавов для ортопедической стоматологии // Стоматология. – 1987. - № 1. – с. 85-89.
14. Омельчук Н.А. Исследование особенностей микроструктуры и фазового состава кобальто-хромовых сплавов «пластокрист» и «керадент» // Вестник стоматологии. – Одесса, 1997. - № 2. – с. 225-226.
15. Herrmann D. Biokompatibilität dentaler Legierungen // Dtsch. Zahnärztl. Z. – 1985. – 40. – No 3. – P. 261-265.
16. Kollmannsperger P., Helmeier H. Zur Analyse von edelmetalldentallegierungen // Dtsch. Zahnärztl. Z. – 1983. – 38. – P.1040.
17. DeSchepper E.J., Oshida Y. Et al. In vitro corrosion behavior and microstructure examination of a gallium-based restorative // Oper Dent. – 1997. – 22(5). – P. 209-216.
18. Herber R., Fink D. Die aktuelle Produktpalette der dentalen Edelmetalllegierungen // Zahnärztl. Mitt 72. – 1982. – 223.
19. Her H. Effects of casting temperature on some properties of Co-Cr-Mo dental casting alloys // Acta Odontol. Scand. – 1984. – V. 42. – No 4. – P. 371-377.
20. Mulders C., Darwish M., Holze R. The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behavior of dental alloys: an in vitro study // J. Oral Rehabil. – 1996. - 23 (12). – P. 825-831.
21. Бушан М.Г., Каламбаров Х.А. Осложнения при зубном протезировании и их профилактика. - Кишинев: Штиинца, 1983.- 304с.
22. Лебедев К.А., Понякина И.Д. Очаг патологического действия металлов в организме человека и роль гальванических токов в его возникновении // Физиология человека. – 2011. – №4. – С. 90–97.
23. Никитина Т. В., Тухтабаева М. А. Биоэлектрические потенциалы полости рта при стоматологических заболеваниях. - Ташкент, 1980.
24. Nilner K. // Swed. Dent. J.-1981.- Vol.5, Suppl. 9.-P.1-42.

25. Ruf J. // Freie Zahnarzt-1989.- Bd 33,N 3,- P.56
26. Гожая Л.Д. Аллергические и токсико-химические стоматиты, обусловленные материалами зубных протезов. Методическое пособие. – М.-2000.- 32 с.
27. Воложин А. И., Бабахин А. А., Дубова Л. В. и др. Аллергия к металлам, используемым для зубного протезирования, и методы ее диагностики // Стоматология. — 2004 — № 5. — С. 57–61
28. Данилина Т.Ф., Наумова В.Н., Жидовинов А.В. Литье в ортопедической стоматологии. – Волгоград: Изд-во ВолгГМУ, 2011. – 131 с.
29. Воложин А.И. Непереносимость металлов и металлических сплавов в стоматологии. — М.: ММСИ, 1994. — 69 с.
30. Копейкин В.Н. Ошибки в ортопедической стоматологии. — М.:Триада-Х,1998. - 174с.
31. Копейкин В.Н., Лебедево И.Ю., Анисимова С.В. Современные принципы разработки и внедрения новых материалов для стоматологии // Современное стоматологическое материаловедение и использование его достижений в клинической практике: Тр. симпоз.- М.,1994.-С.36-46
32. Воложин А.И. Аллергия и другие виды непереносимости в стоматологии. Этиология, патогенез, принципы лечения: Метод, пособие для студентов стоматол. фак. / М.: ММСИ, 1994.- 89 с.
33. Kalkwarf K.L. Allergic gingival reaction to esthetic crowns // Quintess. Intern.- 1984.-Vol.15, N7.-P.-741-745.
34. Банченко Г.В., Боровский Е.В., Рабинович И.М. Заболевания слизистой оболочки рта (аллергические заболевания). - "Терапевтическая стоматология", под ред. Е.В. Боровского. - М., "МИД", 2004. - С. 666-677
35. Лебедев К.А., Дойников А.И., Робустова Т.Г. и др. Значение наличия хронических воспалительных заболеваний в возникновении полиаллергонепереносимости протезных материалов // Стоматология, - 2006. - № 3. - С. 19-27

36. Axell T., Nilner K.T., Nilsson B. Clinical evaluation of patients with symptoms related to oral galvanism// *Swed. Dent J.* – 1983. - № 7. - P. 169-180
37. Mann K.A. Mixed mode fracture characterization of hydroxylapatite-titanium alloy interface.// *J.Appl.Biomater.*-1994.-Vol.5.-4.-P.285-591
38. Smith D.V. The perception of saltiness is eliminated by NaCl adaptation: implication for gustatory transduction and coding.//*Chem. Senses.*- 1995.-Vol.20.-5.-P.537-545
39. Stevenson G.C., Connelly M.E. Titanium palate maxillary over-denture: clinical report.//*J.Prothodont*-1992,-Vol. 1.-1 .-P.57-60
40. Thull R.et al. Animal experiment study of titanium with surface coating of (Ti, Hb) and (Ti, Zr).//*Biomed.Tech.*-1995.-Vd.40.-10.-P.289-295
41. Parr G.R., Cartner Z.K., Foth R.W. Titanium: the mystery metal of implant dentistry: Dental materials, aspects.// *J.Prothet.Dent*- 1985.-Vol.57.~3.-P.410-413
42. Зайка А.И., Савчик А.Б., Бирка И.И. и др. Влияние титана на остеогенный и пролиферативный потенциал клеток мозга *in vitro* // *Стоматология.* - 1989. - №3. - С. 42-44
43. Рогожников Г.И., Летягина Р.А. и др. Титановые и углеродные имплантаты в ортопедической стоматологии. Пермь, 1995.-293 с.
44. Суров О.М. Изготовление имплантатов из титанового и кобальто-хромового сплава // *Стоматология.* -1986. - №1, - С. 58-61.
45. Anneroth G., Hedatom K. Y., Kjellman O. et al. Endosseus implants in extraction sockets. An experimental study in monkeys // *Int. J. Oral. Surg* 1985.-Vol. 14, N1.-P. 50-54
46. Hansson H. A., Albrechtsson T., Branemark P.- J. Structural aspect of the interface between tissue and titanium implants // *J. prosthet. Dent.* -1983.-Vol.50,N1.-P.108-113
47. Krekler G., Kappert H.F., Schilli W. Scanning electron microscopic study of the reaction of human bone to a titanium implant // *Int. J. Oral. Surg.* - 1985. - Vol. 14, N5. - P. 447-450

48. Loos L. G. A fixed prosthodontic technique for mandibular osseointegrated titanium implants 111. *prosthet. Dent.* -1986. - Vol. 55, N2. - P.232-242
49. Merouch K.A., Watanabe F, Mentag PJ. Finite element analysis of partially edentulous mandible rehabilitated with an osseointegrated cylindrical implant. -1. *Oraal Impl.*, 1987. - Vol. XIII, N2 - P.215-238
50. Ruggeri A., Castellani P.P., Franchi M., Cusa R. Studio al microscopio ottico ed elettronico sull'interfaccia implantotessuto di impianti dentari di titanio // *Minerva Stomat.* - 1985. - Vol. 34, N5. - P. 835-845
51. Вильяме Д.Ф., Роуф Р. Имплантаты в хирургии.// *Медицина.*-М.-1978.-552с.
52. Geis-Gerstorfer J. Dentale Titangehäusysteme und die Bearbeitung von Titanen: vergleichender Überblick. [^]nternationales Titansymposium: Vortrag 1.-Frankfurt.-1990
53. Probst L., Geis-Gerstorfer J., Simonis A., und and. Titan-zum gegenwertigen Stand eines neuen Dentalwerkstoffes.//*Dent.Lab.*-1991.-Vol.8.-P.1073-1078
54. Wirz J., Bischoff H., Titan in der Zahnmedizin. Quintessenz Verlag, Berlin-1997-s. 127-134
55. Безгина Е.В., Кулаков О.Б., Чиликин Л.В., Головин К.И. Цирконий и титан // *Институт стоматологии* 2001 - №3 - С. 50-52
56. Трунин Д.А., Иванцов О.А. Отдаленные результаты применения несъемных металлокерамических протезов на основе титана и ренгания // *Маэстро стоматологии* 2003 - №4(13) - С. 86-91
57. Шишкин А. Изготовление металлокерамических протезов с использованием каркасов коронок и мостов, изготовленных из титана // *Зубной техник* 2005 - №3 - С. 44-48
58. Улитовский С.Б. Срок годности имплантата зависит от качества оральной гигиены // *Новое в стоматологии* 2006 - №4 - С. 73-78
59. Hubler W.R. Dermatitis from a chromium dental plate // *Contact Dermatitis.* -1983 Vol. 9 - №3 - P.377-383

60. Жусев А.И., Ремов А.Ю. Дентальная имплантация. Критерии успеха // М.: Центр дентальной имплантации -2004 - 224 с.
61. Иванов С.Ю., Базикян Э.А., Бизяев А.Ф. Стоматологическая имплантология // М.: ГЕОСТАР-МЕД, 2004 - 295 с.
62. Курляндский В.Ю., Творус А.К. К истории развития вопроса об изменении микротоков в полости рта // Актуальные вопросы ортопедической стоматологии Москва - 1968 - С. 102-106
63. Михеева Ф.М., Фиорианович Г.М., Колотыркин Я.М., Фролов Ф.Я. Новый метод коррозионно-электрохимических исследований на металлах с непрерывно обновляемой поверхностью // Защита металлов -1987 - Т.23 -№6-С. 915-917
64. Нассонов П.Н., Титова К.И. Кинетика десорбции ионов с металлов, имеющих энергетически неоднородную поверхность // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука, 1972 - С. 255-263
65. Перегудов А.Б., Путь В.А., Кузина Е.А. Сравнительный образ различных имплантационных систем с позиции возможностей решения задач протезирования с опорой на имплантаты // Российский вестник дентальной имплантологии -2006 - № 1/2 (13/14) - С. 36-39
66. Пустовая Е.П., Быкова М.В., Парунов В.А. Изучение биологической совместимости титанового сплава ВТ-14 для изготовления зубных протезов // Актуальные вопросы стоматологии: Сборник научных трудов к 90-летию В.Ю. Курляндского М. - 1998 - С. 169-170
67. Гожая Л.Д. Аллергические заболевания в ортопедической стоматологии // М.: Медицина 1988 - 159 с.
68. Bergman M. American dental association status report on the occurrence of galvanic corrosion in the mouth and its potential effects // J. Amer. Dent. Ass. -1987 Vol. 115 - №5 - P. 783-787
69. Исаев Н.И. Теория коррозионных процессов // М.: Металлургия 1997 - 368 с.

70. Козлов В.А., Арутюнов С.Д., Пустовая Е.П., и др. Применение нового сплава «Суперпал» для изготовления металлокерамических зубных протезов // Тезисы докладов IV Российского национального конгресса «Человек и лекарство». М. РЦ «Фармединфо», 1997- 62 с.

71. Рогожников Г.И., Немировский Н.М., Балховских М.А. и др. Титановое литье в ортопедической стоматологии. - Пермь, 1993. -183 с.

72. Казачкова М.А., Туркбаев А., Живушкин А.А. Исследование свойств кобальтовых и никелевых сплавов, применяемых в стоматологии // Зубной техник 2005 - №3 - С. 18-20

73. Рогожников Г.И., Немировский М.Б., Буторин А.С. Вакуумно-дуговая стоматологическая установка для литья титановых зубных протезов. (ВДЛСУ - 1)//Новое в стоматологии,- М.-1994.-№5.- с.39-40

74. Рогожников Г.И., Ковалев Ю.Г. и др. Практика литых зубных протезов по выплавляемым моделям // Литейное производство. - М.,1995. - с. 30-32.

75. Рогожников Г.И., Аникин Ю.В., Сочнев В.Л. и др. Индивидуальное литье зубных протезов методом электро-шлакового переплава. -Пермь, 1996.-72 с.

76. Жияконис И.М. Содержание иммуноглобулинов в десневой жидкости при пародонтите // Стоматология. - 1985. - №1. - С. 22-24.

77. Большаков Г.В., Батрак И.В., Чистяков Б.Н. Изготовление зубных протезов с использованием плазменного напыления.- Стоматология-2000: Сборник тезисов международной научно-практической конференции.- МГМСУ.- М.-2000.- с. 199-200

78. Большаков Г.В., Батрак И.В., Миронов А.Н. Плазменное напыление ретенционных слоев в ортопедической стоматологии.- Актуальные вопросы стоматологии: Сборник научных трудов к 90-летию В.Ю.Курляндского.- ММСИ.- М.- 1998.- с.43-44

79. Иванов С.Ю., Ломакин М.В., Анташев В.Г. Новая серия титановых сплавов для дентальных имплантатов. //Стоматология 2001: Рос.науч. форум с междунар. участием.- МГМСУ.-М.,-2001.-С.356-357

80. Каламкаргов Х.А. Ортопедическое лечение с применением металлокерамических зубных протезов. - М. Медиа СфераД1996. -173с.
81. Каламкаргов Х.А., Погодин В.С., Пыркков С.Т., Подкин Ю.С. Аллергия к золоту - причина непереносимости зубных протезов. // Стоматология. -1989.- №5.- С.70-72.
82. Рогожников Г.И. Титановые коронки, клиника и технология их изготовления. Методические рекомендации, - Пермь, 1988. -11с.
83. Рогожников Г.И., Немировский М.Б. и др. Сплавы титана в ортопедической стоматологии. Пермь: Книга, 1991. - 192 с.
84. Рогожников Г.И., Суворина Е.В. Эффективность клинического применения металлокерамических конструкций зубных протезов на каркасах из сплава титана ВТ5Л //Панорама ортопедической стоматологии, №1, 2001, с.40-41
85. Суворина Е.В. Стоматологическая металлокерамика на каркасах из сплавов титана // Учебное пособие. Пермь: Изд. Перм. гос. мед Академии, 1997. 43 с.
86. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Т.1// Томск: Изд-во МИЦ, 2011. 533 с.
87. Модестов А. «DENTAURUM» основа компетентность! Стоматологические сплавы // Зубной техник - 2006 - №3 - С. 21-24
88. Мушеев И.Ю., Олесова В.Н., Фрамович О.З. Практическая дентальная имплантология // М. 2000 - 266 с.
89. Гюнтер В.Э. Направление создания и применения металлических материалов и имплантатов с эффектами памяти формы и сверхэластичности в медицине // Имплантаты с памятью формы: Материалы конгресса международной ассоциации SME. – Новосибирск, 1993. – с. 3.
90. Тимошенко М.В. Керамические материалы // Учебно-методическое пособие. Минск: БГМУ, 2008.- 27с.
91. Phillips, R. Science of dental materials / R. Phillips. 9th edition. Philadelphia : Saunders, 1991. 597 p.

92. Карпинский А., Ферсман А., Записка об учёных трудах П. Ниггли, "Изв. Российской Академии наук", 1924, т. 18, № 12—18

93. Старосветский С.И. Новые технологии восстановления дефектов зубных рядов с применением сверхэластичных материалов и керамики: автореф. дис. ... д-ра мед. наук / С.И. Старосветский – Омск, 1998. – 42с

94. Соболев Р.Н., Фельдман В.И. Методы петрохимических пересчётов горных пород и минералов, М.: Недра, 1984, 224 с.

95. Дьяконенко Е.Е. Супер – фарфор Наритакэ Тi-22 для облицовки титана: выигрышное сочетание прочности и эстетических свойств керамики с легкостью и биосовместимостью металла / Е.Е. Дьяконенко // Ин-т стоматологии. – 2001. - № 4. – С. 58-59.

96. INITIAL-система керамики для любых показаний // Зубное протезирование. – 2006. - № 3. – С. 31-32.

97. Система низкотемпературной керамики NUANCE и TIZIARI, немецкого производителя SCHUTZDENTALGRUP // Стоматология сегодня. – 2008. - № 1. – С. 31-32.

98. Линдигкайт Ю. О качестве современной Тi керамике. Специальный выпуск DZW Spezial Номер 1/99 от 17 февраля 1999 г.

99. Трезубов В.Н., Штейнгарт М.З., Мишнёв Л.М. Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение. 1999, С.-Петербург, издательство “Специальная Литература”, с.192-207

100. Жулев Е.Н. Материаловедение в ортопедической стоматологии. 1997, Н.Новгород, с.26

101. W.J.O'Brien Dental Materials and Their Selection, издательство Quintessence books, 3-е издание, 2002, с.267-270

102. Модестов А. Титан – керамические облицовки // Зубной техник - 2005 - №2 - С. 40-44

103. Алешин Н.П., Чернышов Г.Г. Название: Сварка. Резка. Контроль.Справочник в 2-х томах, «Машиностроение», 2004, с.1136;

Жаропрочные титановые сплавы. Солонина О. П., Глазунов С. Г. М., «Металлургия», 1976, с. 448

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

105. Старосветский С.И., Ефремов В.А., Васильева А.П., Хабас Т.А., Климова В.В., Звигинцев М.А. Покрытие сплава «Титанид» керамикой для повышения эстетических свойств зубных протезов // 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

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

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

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

109. Старосветский С.И., Хабас Т.А., Васильева А.П., Ефремов В.А., Дитц А.А. Влияние коэффициента термического линейного расширения на адгезионную прочность соединения стоматологических сплавов с керамическими

покрытиями // Биоматериалы в медицине / Сборник тезисов докладов Всероссийского совещания Москва: РАН. – 2011.- С. 15-16

110. Старосветский С.И., Ефремов В.А., Васильева А.П., Хабас Т.А., Верещагин В.И., Гюнтер В.Э. Совершенствование метода лечения дефектов зубных рядов с применением сплава «Титанид» и керамики «Triceram»..// Наука и студия / Материалы IX международной науч.- прак. конфер. – Польша, 07-15 марта 2013. – С.60-66

111. Васильева А.П., Верещагин В.И., Ефремов В.А., Хабас Т.А., Старосветский С.И., Гюнтер В.Э. Применение керамической массы «Triceram» для облицовки каркасов зубных протезов из сплава «Титанид» //Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине. Материалы III Международной науч.- прак. конфер. / Томск, 2013 - С. 25-31.

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

113. Старосветский С.И., Ефремов В.А., Васильева А.П., Хабас Т.А. Адгезионная прочность соединения сплава «Титанид» с керамической массой «Triceram» / Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы в челюстно-лицевой хирургии и стоматологии / Материалы республиканской науч.- прак. конфер. с междунар. участием, посвященная 24-летию Государственной независимости Республики Таджикистан. 18 сентября 2015г.- Душанбе, 2015 – С.124-126

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

115. . Старосветский С.И., Верещагин В.И., Васильева А.П., Ефремов В.А., Звигинцев М.А., Хабас Т.А. Характеристика поверхности сплава «Титанид» после

пескоструйной обработки разно дисперсными порошками. // Инновационные проекты в стоматологии: сборник материалов Всерос. Молодежной науч. школы. 17 сентября 2012г. – Саратов: 2012. – С. 66-70.

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

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

118. Старосветский С.И., Мананков А.В., Верещагин В.И., Гюнтер В.Э., Васильева А.П., Яковлев В.М. Новые технологии лечения дефектов зубных рядов с применением сверхэластичных сплавов и керамики // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Материалы Всерос. науч.- прак. конф. 8-10 октября 2007г.- Томск, 2007- С. 108-111

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

120. Старосветский С.И., Васильева А.П., Гюнтер В.Э., Ефремов В.А., Звигинцев М. А. Структурная характеристика переходных слоев в металлокерамических зубных конструкциях. // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Материалы Междун. науч.-прак. конф. 2010г.-Томск, 2010. - С. 23-26

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 1 - Рентгеноструктурные особенности лейцитовых фаз грунтов импортных и отечественных фарфоровых масс

Эталон			Vita-68 (Германия)		Super Porcel AAA (Япония)		ЗМ (США)		КС (Россия)	
hkL	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J
			1		2		3		4	
211	5,300	7	5,4049	5	5,2154	3	5,3803	3		
	4,750	4	4,8609	5	4,9275	3				
321	3,432	9	3,4425	6			3,4256	4		
									3,3028	1
400	3,252	10	3,2867	8	3,2433	10	3,2666	6	3,1865	2
420	2,906	6	2,9364	2	3,0278	3	2,9196	3		
421	2,809	7	2,8466	6	2,8139	9	2,8078	2	2,8847	10
421*	2,625	4	2,6499	8	2,6367	3	2,6503	10		
521	2,365	6	2,3743	4	2,3618	9	2,3720	8		
440	2,308	1					2,3122	3		
	2,148	1					2,1905	2		
	2,148	1					2,1905	2		
610	2,122	5			2,1175	3			2,117	1
620	2,053	2							2,0941	1
	1,780	4					1,76739	10		
	1,723	5								
	1,659	9			1,6695	4	1,67709	6		
	1,581	4					1,59486	4		
	1,440	4					1,44087	6		
	1,408	4					1,41694	7		

Таблица 2- Рентгеноструктурные особенности лейцитовых фаз дентинов импортных и отечественных фарфоровых масс

Эталон			Vita-68 (Германия)		Super Porcel AAA (Япония)		ЗМ (США)		КС (Россия)	
hkL	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J
			1		2		3		4	
211	5,300	7	5,4091	4			5,395	6	5,4049	1
	4,750	4	4,7500	2	4,6225	4	4,71199	2	4,8373	1
321	3,432	9	3,4373	9	3,5201	3	3,4256	9	3,4729	2
400	3,252	10	3,2855	10	3,1104	2	3,2748	10	3,2607	1
420	2,906	6	2,9364	3	2,9497	8	2,92299	4	2,8983	1
421	2,809	7	2,8453	4	2,8139	10	2,8139	3	2,8577	1
521	2,365	6	2,4615	2	2,4422	4	2,3434	3		
610	2,122	5			2,0359	3	2,1359	2	2,1308	3
	1,649	9					1,66671			

Таблица 3 - Рентгеноструктурные особенности лейцитовых фаз эмалей импортных и отечественных фарфоровых масс

Эталон			Vita-68 (Германия)		Super Porcel AAA (Япония)		ЗМ (США)		КС (Россия)	
hkL	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J
			1		2		3		4	
211	5,300	7	5,3637	3	5,3581	8	5,3934	6		
211*	4,750	4	4,6366	2			4,7199	3	4,7958	2
321	3,432	9	3,4112	3	3,4232	9	3,4308	9		
400	3,252	10	3,2483	2	3,2553	10	3,2760	10	3,3374	10
420	2,906	6	2,8763	2	2,9272	5	2,9252	4		
421	2,809	7	2,8444	3	2,8316	5	2,8251	3		
	2,625	4	2,5394	3	2,6321	2	2,6374	2	2,6343	1
440	2,308	1	2,2016	4	2,3615	4	2,3128	1	2,3105	2
610	2,122	5	2,1153	3			2,1365	2	2,1260	3

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Рисунок 1 – Пескоструйный аппарат «Basic classic», фирма «Renfert» (Германия)



Рисунок 2- Бесконтактный профилометр «MICROMEASURE 3D station» (Франция)

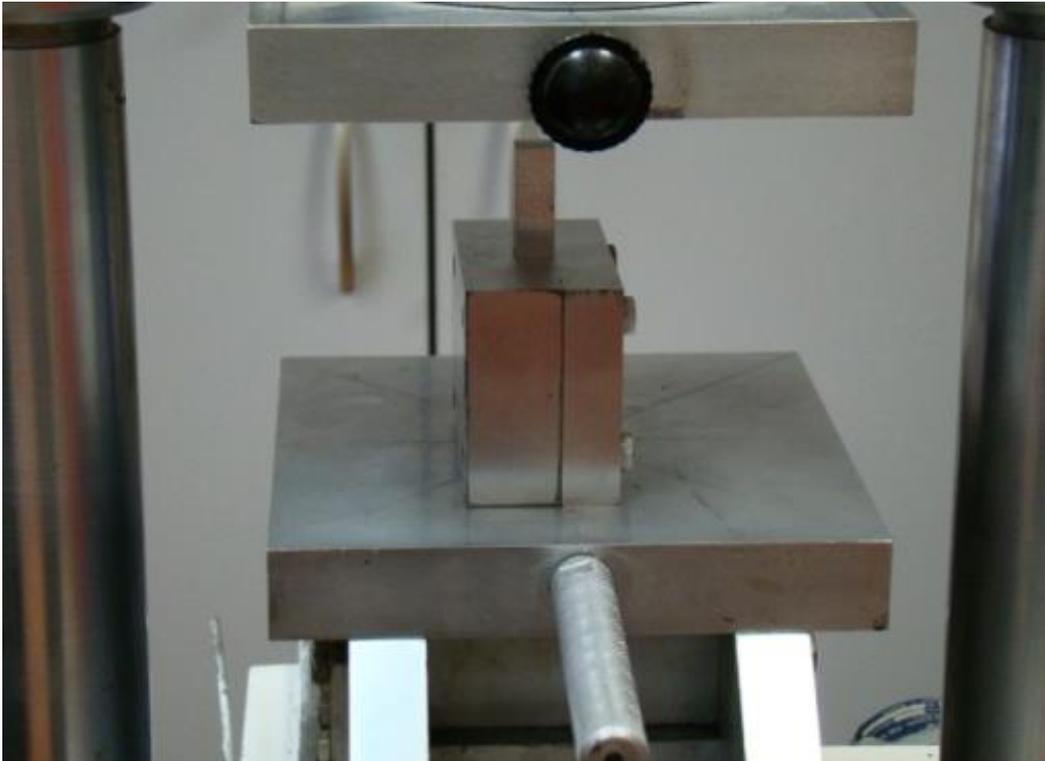


Рисунок 3 - Установленная пресс – форма в машину «МИРИ-100К»



Рисунок 4 -литейная установка «Multihertz century Saed» («Manfredi», Италия)



Рисунок 5- Аналитические весы «AND», Япония



Рисунок 6 - Печь «Programat 300» («Ivoclar», Германия)

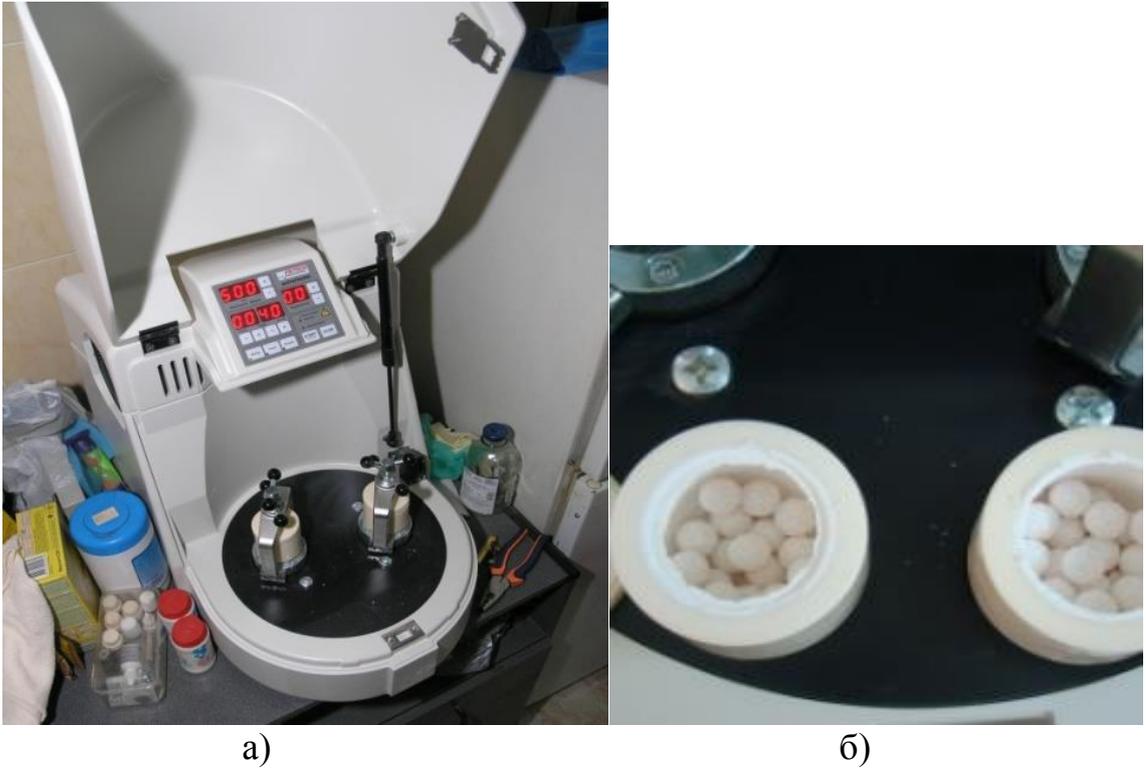


Рисунок 7- Планетарная мельница «PULVERISETTE -7 classic line» (а), размольные стаканы и шары со стеклокристаллическим материалом (б)