

ВИДЫ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Полховский Д.М., ассистент кафедры ортопедической стоматологии БГМУ

Dental ceramic kinds
Polkhovsky D.M.

Керамические материалы широко применяются в стоматологии для изготовления различных видов зубных протезов. Термин «керамика» (от греч. keramos – глина, обожженная земля) объединяет большую группу неорганических неметаллических материалов, образуемых спеканием исходных компонентов под воздействием высокой температуры с последующим охлаждением. Этим термином обозначают как традиционные, изготавливаемые из естественной глины, так и новые виды материалов.

На основании особенностей оптических и механических свойств керамические материалы разделяют по области их применения на две группы: эстетические и структурные [4]. Эстетическая керамика своим внешним видом напоминает эмаль и дентин естественных зубов. С ее помощью можно полноценно восстановить утраченную форму и функцию зуба. Кроме того, эстетическая керамика используется для облицовки прочного несущего каркаса, изготовленного из структурной керамики или металлического сплава. Структурная керамика обладает высокой прочностью, однако из-за неудовлетворительных оптических свойств должна быть замаскирована эстетической керамикой.

Kelly предложил рассматривать любой вид стоматологической керамики как композитный материал, поскольку микроструктура готовых керамических изделий состоит из двух и более компонентов [6]. В зависимости от преобладания той или иной фазы выделяют стеклокерамику, высоконаполненную стеклокерамику и поликристаллическую керамику (рис. 1).

Стеклокерамика

В готовом виде стеклокерамика состоит из гомогенной стекланной матрицы (до 80%), внутри которой равномерно распределены более тугоплавкие кристаллы (20–40%). Между компонентами преобладают ковалентные связи. Стеклокерамика по своим оптическим показателям максимально близка к естественной

эмали и дентину [4, 5]. Существует несколько ее видов: полевошпатная керамика; полевошпатная керамика, усиленная лейцитом; стеклокерамика на основе слюды; апатитная стеклокерамика.

Полевошпатная керамика. Основные компоненты ее состава: калиевый полевой шпат (75–85%), кварцевое стекло (12–25%), белая глина (3–5%). В небольших количествах содержатся различные добавки, улучшающие технологичность обжига и придающие необходимые оптические свойства.

При температуре свыше 1000°C полевой шпат плавится и превращается в аморфное калиевое алюмосиликатное стекло. Каолин и кварц, несмотря на более высокую температуру плавления, начинают взаимодействовать с расплавом полевого шпата. В результате после охлаждения образуется полупрозрачный и твердый материал. Преобладание аморфной стекланной матрицы, не способной к пластической деформации, обуславливает высокую хрупкость этих материалов [2, 6]. Примеры материалов на основе полевошпатной керамики: G-Cera Cosmotec 2 (GC Corp., Япония), VitaBlocs Mark II (VITA, Германия).

Полевошпатная керамика, усиленная лейцитом. Добавление 17–20% кристаллов природного лейцита позволило согласовать коэффициенты термического расширения облицовочной керамики и

металлического каркаса [3]. Разработан процесс контролируемого выращивания кристаллов лейцита при обжиге исходных компонентов. Искусственные кристаллы имеют более правильную форму, повышают прочность керамики и замедляют процесс распространения трещин внутри стекловидной фазы [6, 7]. В керамике, усиленной лейцитом, содержание кристаллов после охлаждения достигает 35–40%.

Примеры материалов на основе усиленной лейцитом керамики: Optec HSP (Jeneric Pentron, Германия/США), ProCAD и IPS Empress 1 (Ivoclar Vivadent, Лихтенштейн), Fortress (Chameleon, США). Специально для облицовки керамических каркасов производится лейцитная керамика VITA VM 7 и VM 9 (VITA).

Стеклокерамику на основе слюды предложил использовать для изготовления керамических вкладок и коронок методом центробежного литья Grossman в 1973 г. Она производилась под названием DICOR фирмой Dentsply (США). При нагревании выше 940 °С в расплаве исходных компонентов начинают формироваться кристаллы тетрасиликатной фтористой слюды, которые имеют форму пластинок и после остывания образуют слоистые микроструктуры, повышающие конечную прочность [6]. Содержание кристаллической фазы составляло 50–55%. Материал обладал хорошими эсте-

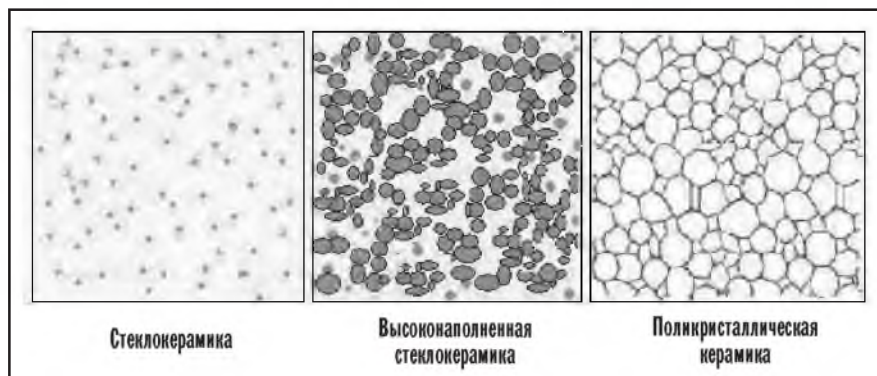


Рис. 1. Микроструктура трех видов стоматологической керамики по Kelly

тическими свойствами. Для изготовления искусственных коронок методом компьютерного фрезерования производился модифицированный вариант керамики DICOR MGC, с содержанием кристаллов слюды до 70 % [7].

Апатитная стеклокерамика не содержит полевого шпата. Внутри стекловидной матрицы, состоящей из синтетического алюмосиликатного стекла, в результате контролируемой кристаллизации формируются кристаллы фторапатита (19–23%). Этот вид керамики имеет высокие эстетические свойства и используется как для изготовления микропротезов, так и для облицовки керамических и металлических каркасов [3, 5].

Примеры апатитной керамики: Cera-Pearl (Kyocera Bioceram, Япония), Duceram LFC (DeguDent, Германия), IPS e.max Ceram и IPS e.max ZirPress (Ivoclar Vivadent).

Высоконаполненная стеклокерамика

Высоконаполненная стеклокерамика характеризуется повышенным (70–80% объема) содержанием тугоплавких частиц, обуславливающих её высокую прочность и малую прозрачность. Свободное пространство между частицами заполнено стекловидной фазой [1, 5]. Для достижения высокого содержания наполнителя в стеклянной матрице используется один из двух способов:

- 1) контролируемая кристаллизация расплавленного стекла (литий-дисиликатная керамика);
- 2) пропитывание расплавленным стеклом пористого каркаса, полученного предварительным спеканием кристаллов наполнителя (инфильтрированная стеклом керамика).

Литий-дисиликатная керамика в готовом виде на 70% состоит из кристаллов дисиликата лития и на 30% из модифицированного литием кварцевого стекла. Добавление в расплавленный кварц ионов лития снижает коэффициент температурного расширения и приводит к появлению внутренних напряжений сжатия после охлаждения. Это повышает прочность кварцевого стекла в 2–2,5 раза [4].

При нагревании исходных компонентов до 1255 °С и последующем охлаждении образуется аморфная стекловидная матрица. В результате повторного нагревания до 1200 °С в объеме стекловидной матрицы формируется до 40 % мелких округлых кристаллов метасиликата ли-

тия. Это повышает пластичность расплавленной массы [4].

Существует два варианта дальнейшей обработки материала. При первом расплавленную стекловидную массу прессуют под давлением в огнеупорные формы, где при 850–940 °С продолжается кристаллизация. Округлые кристаллы метасиликата лития трансформируются в игольчатые кристаллы дисиликата лития. Содержание таких кристаллов достигает 70% объема и обеспечивает высокую прочность.

Примеры литий-дисиликатной керамики для горячего прессования: IPS Empress 2 и IPS e.max Press (Ivoclar Vivadent), OPC 3G HS (Jeneric Pentron).

Второй вариант – промежуточное охлаждение, при котором образуются керамические заготовки, содержащие 40 % метасиликата лития. Меньшее содержание и размер частиц наполнителя обуславливают малую твердость и высокую хрупкость такой керамики. Частичная кристаллизация облегчает механическую обработку и позволяет использовать заготовки для фрезерования конструкций по CAD/CAM технологии. Во время заключительного обжига образуются кристаллы дисиликата лития, что придает керамике окончательную прочность. Компания Ivoclar Vivadent производит керамику IPS e.max CAD для обработки с помощью компьютерного фрезерования. Заготовки из такого материала окрашены в голубой цвет. После заключительного обжига они приобретают необходимую окраску и окончательную прочность [1].

Инфильтрированная стеклом керамика. Для спекания пористого каркаса используются различные виды кристаллов наполнителей, такие как оксид алюминия, шпинель, смесь из 70 % оксида алюминия и 30 % оксида циркония. Конструкции из такой керамики изготавливают двумя способами:

- 1) нанесение слоя шликера (водной взвеси кристаллов) на огнеупорную модель, сушка и окончательное спекание;
- 2) предварительное спекание кристаллов в заводских условиях в виде брусков (заготовок), придание окончательной формы с помощью фрезерования в CAD/CAM устройстве и окончательный обжиг.

Последующее пропитывание расплавленным стеклом, содержащим термостойкие красители, упрочняет

История применения керамики в стоматологии

Обжиг глиняных изделий с целью придать им твердость и водоустойчивость стал применяться около 5 тысяч лет до н. э. В VI–VII вв. на территории Китая была изобретена разновидность керамики, рецептура изготовления которой хранилась в секрете более 1000 лет. Посуда из нее отличалась чистым белым цветом, тонкими стенками и полупрозрачностью.

В XVI в. французские и итальянские ремесленники научились изготавливать фаянс (от итал. Faenza – город в Италии). Он отличался от китайского фарфора более высокой пористостью, непрозрачностью и меньшей механической прочностью, за что и получил второе название – мягкий фарфор. Удачную рецептуру европейского твердого фарфора разработали в 1705–1710 гг. в городке Майссен (Meissen, Германия).

Впервые предложил использовать фарфор для изготовления искусственных зубов французский врач Пьер Фошар. Осколок фарфоровой посуды предлагалось шлифовать до нужного размера и закреплять с помощью шелковой нити, тонкой проволоки и смолы на соседних зубах. Французский аптекарь Алекс Дюшато в результате экспериментов с составом и методикой обжига изготовил первые искусственные зубы из фарфора. В 1790-х гг. врач Никола Дюбуа де Шеман запатентовал в Великобритании и во Франции способ изготовления зубов из фаянса. Однако предложенные им зубные протезы не нашли широкого распространения из-за хрупкости и высокой стоимости.

Итальянский врач Giuseppangelo Fonzi в 1808 г. впервые применил фарфоровый зуб с закрепленным смолой штифтом из платины для восстановления корня разрушенного зуба. Он же разработал первую методику окрашивания фарфора в нужный оттенок и способ изготовления двухцветных искусственных фарфоровых зубов. Англичанин Claudius Ash в 1820 г. начал изготовление съемных протезов, состоящих из фарфоровых зубов, закрепленных на золотой пластине. В 1825 г. Stockton (США) первым налазил промышленное производство искусственных зубов из фарфора.

В 1885 г. американский врач Logan запатентовал способ индивидуального изготовления штифтового искусственного зуба, при котором

фарфоровая облицовка спекалась непосредственно на платиновом штифте. В 1889 г. Land запатентовал новый способ изготовления вкладок и искусственных коронок из фарфора. Он предложил послойно моделировать фарфоровые коронки на тонкой платиновой фольге, плотно обжатой вокруг гипсового штампика. После окончательного спекания фольга извлекалась. Изготовленная таким образом керамическая конструкция фиксировалась в полости рта пациента и обладала хорошим внешним видом.

Внедрив свои изобретения независимо друг от друга, Logan и Land наметили два основных направления использования керамики в производстве зубных протезов – облицовка металлических каркасов (металлокерамика) и безметалловые керамические конструкции.

В 1949 г. компания Dentist's Supply Company (США) разработала технологию вакуумного обжига, которая позволила уменьшить пористость и улучшить эстетические показатели стоматологического фарфора. Weinstein в 1962 г. запатентовал рецептуру фарфоровой облицовочной массы с добавлением лейцита, позволяющую согласовать различные коэффициенты термического расширения между металлическим каркасом и керамической облицовкой. Это привело к широкому распространению металлокерамических протезов.

McLean и Hughes в 1965 г. предложили добавлять в традиционную фарфоровую массу для придания ей большей прочности 50–70 % порошка из кристаллов оксида алюминия. В 1973 г. Grossman запатентовал методику литья керамических протезов из специально разработанной стеклокерамики DICOR. В 1985 г. Sadoun предложил упрочненную керамику In-Ceram, состоящую из алюмооксидной кристаллической решетки, пропитанной стеклом. Также в середине 1980-х появилась технология автоматизированного проектирования и производства керамических зубных протезов. Wohlwend и Schaefer в 1990 г. разработали технологию горячего прессования зубных протезов из упрочненной лейцитом стеклокерамики IPS Empress. В середине 1990-х годов в стоматологии для изготовления каркасов коронок и мостовидных протезов началось использование поликристаллических видов керамики, состоящих из оксида алюминия или диоксида циркония.

такие каркасы и придает им необходимый оттенок [7].

Примеры инфильтрированной керамики: три материала серии In-Ceram (VITA) – Alumina, Zirconia, Spinell.

Оксид алюминия. В стоматологии используются кристаллы оксида алюминия, синтезированные искусственно. При изготовлении пористых каркасов тугоплавкие кристаллы ($t_{пл} = 2050^\circ\text{C}$) спекают при температуре около 1120°C . В результате формируется жесткий пористый каркас, который пропитывают суспензией из мелких частиц стекла, содержащего до 30% оксида лантана. При нагреве до 1100°C лантановое стекло становится жидким и заполняет поры между кристаллами оксида алюминия. После охлаждения образуется непрозрачный твердый материал, содержащий 70 % кристаллов и 30 % стекла. Каркас облицовывают низкотемпературной керамикой. Из этого вида керамики можно делать каркасы одиночных коронок и небольших (до трех единиц) мостовидных протезов во фронтальном отделе зубного ряда [1].

Смесь кристаллов, состоящая из 70% оксида алюминия и 30% диоксида циркония, обладает несколько большей прочностью на изгиб. Таков состав, например, материала In-Ceram Zirconia (VITA), который может использоваться при изготовлении каркасов мостовидных протезов в области жевательных зубов (протяженностью до трех единиц).

Магнезиевая шпинель благодаря своим оптическим свойствам и термостойкости ($t_{пл} = 2135^\circ\text{C}$) также используется для изготовления пористых кристаллических каркасов. Конструкции полупрозрачные, что при последующей облицовке обеспечивает хорошие эстетические результаты. Однако ввиду высокой хрупкости такая керамика используется для восстановления только одиночных фронтальных зубов.

Поликристаллическая керамика

Поликристаллическая керамика характеризуется полным отсутствием аморфной стекловидной фазы. Микроструктура такой керамики характеризуется отсутствием пор, кристаллы плотно упакованы между собой. В отличие от стеклокерамики в поликристаллической керамике между атомами преобладают ионные связи. Это препятствует возникновению и распространению трещин, что делает материалы высокопрочными.

В стоматологии используется два вида поликристаллической керамики: на основе оксида алюминия и диоксида циркония. С появлением стоматологических CAD/CAM систем стало возможным изготовление индивидуальных зубных протезов из таких твердых материалов [1, 2, 6, 7].

Поликристаллическая керамика из оксида алюминия. Высокая твердость и тугоплавкость оксида алюминия усложняют технологический процесс производства индивидуальных конструкций в стоматологии. При нагревании выше 1120°C начинается спекание кристаллов и формирование пористой микроструктуры. Полученные на этом этапе конструкции могут быть использованы при изготовлении инфильтрированной стеклом керамики.

Для получения однородной поликристаллической микроструктуры необходимо продолжить нагревание до 1530°C и выдержать изделие при такой температуре 8–10 часов. При этом происходит плотное спекание кристаллов оксида алюминия, сопровождающееся объемной усадкой изделия до 20%. Именно это явление и было основным препятствием для изготовления зубных протезов из поликристаллических материалов.

С развитием компьютерных технологий в стоматологии удалось решить проблему объемной усадки [4]. Шведская компания Nobel Biocare с помощью своей CAD/CAM системы Procera в 1991 г. впервые изготовила точный керамический каркас для одиночной коронки, состоящий из чистого оксида алюминия. Методом фрезерования под управлением компьютера изготавливается увеличенная до необходимого объема пресс-форма. Из суспензии оксида алюминия прессуется колпачок, также увеличенный в объеме. После окончательного плотного спекания колпачок принимает необходимые размеры и на 100% состоит из оксида алюминия [1].

Дальнейшее развитие CAD/CAM систем позволило фрезеровать заранее увеличенные до необходимого объема конструкции из пористых заготовок, получаемых в заводских условиях путем частичного спекания кристаллов оксида алюминия.

Примеры таких материалов: VITA In-Ceram Al-Cubes (VITA) и inCoris Al (Sirona Dental Systems, Германия). Степень уве-

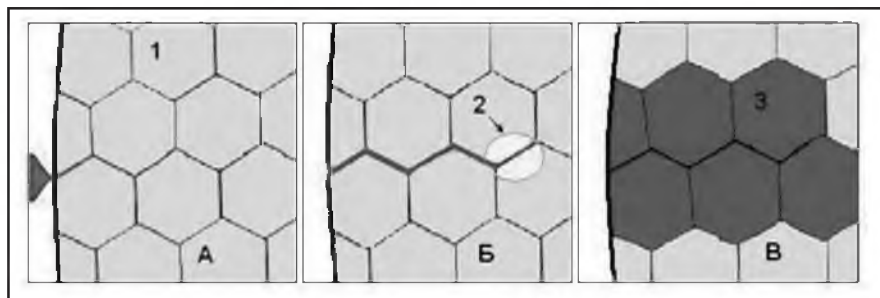


Рис. 2. Схема распространения трещины в керамике из кристаллов диоксида циркония

личения автоматически рассчитывается с помощью компьютера. По структуре такие блоки напоминают заготовки для инфильтрированной стеклом керамики и легко поддаются механической обработке. Проводимый после фрезерования обжиг приводит к окончательному спеканию кристаллов оксида алюминия и контролируемой усадке каркаса.

Поликристаллическая керамика из диоксида циркония. Этот материал начал использоваться в стоматологии благодаря светлой окраске и уникальным механическим свойствам [4, 6]. Существует три модификации кристаллов диоксида циркония:

- стабильная моноклинная форма;
- частично стабилизированная тетрагональная форма;
- нестабильная кубическая форма (фианиты).

При повышении температуры одна фаза переходит в другую, что сопровождается уменьшением объема кристаллов на 3–5%. Соответственно увеличивается твердость и появляются внутренние напряжения сжатия. Охлаждение вызывает обратный процесс, сопровождающийся увеличением объема кристаллов на 3–5% на каждом этапе. При комнатной температуре чистый диоксид циркония может существовать только в стабильной моноклинной форме, наименее прочной из трех форм.

Предварительно разогретые тетрагональные кристаллы в присутствии небольшого количества оксида иттрия и оксида гафния частично стабилизируются и могут быть охлаждены до комнатной температуры. Состояние тетрагональных

кристаллов в материале характеризуется как частично стабильное, поскольку возможна их трансформация в более стабильную моноклинную форму при чрезмерном внешнем воздействии (резкое нагревание, механическая нагрузка).

Такой фазовый переход сопровождается увеличением объема кристаллов на 3–5%, что локально повышает прочность керамики и стабилизирует микротрещину, замедляя её рост (рис. 2). Этот процесс называют трансформационной закалкой, или упрочнением в результате фазового перехода [4–6]. Под воздействием механической нагрузки на частично стабилизированные кристаллы диоксида циркония (1) формируются очаги внутренних напряжений сжатия (2). Это инициирует процесс перехода кристаллов в стабильную моноклинную форму (3). Происходящее при этом локальное увеличение объема кристаллов останавливает рост трещины.

Стоматологические конструкции из диоксида циркония можно изготовить только с помощью CAD/CAM технологии. Существует две разновидности такой обработки.

1. Фрезерование диоксида циркония в твердом состоянии. В заводских условиях в процессе горячего изостатического прессования кристаллы плотно спекаются в высокопрочные заготовки. Из этого материала можно изготавливать керамические каркасы протяженностью до 14 единиц. Однако механические свойства диоксида циркония являются одновременно и недостатком, поскольку обработка материала в высокопрочном состоянии чрезвычайно сложна.

Первой стоматологической CAD/CAM системой, позволившей изготовить протез из плотно спеченного оксида циркония была DCS (DCS Dental, Швейцария). В 2006 г. она была модифицирована и сейчас производится швейцарской компанией Bien Air Dental под названием Mill200. CAD/CAM система Everest (KaVo Dental, Германия) также может фрезеровать диоксид циркония в твердом состоянии.

2. Фрезерование частично спеченного диоксида циркония. В большинстве стоматологических CAD/CAM систем для фрезерования используются пористые заготовки, изготовленные частичным спеканием кристаллов диоксида циркония в промышленных условиях, чтобы предотвратить быстрый износ оборудования и инструментов.

Примеры таких керамических материалов: VITA In-Ceram YZ-Cubes (VITA), InCoris ZI (Sirona Dental Systems), IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent). Объемная усадка конструкций после окончательного спекания (10 часов при 1530 °C) составляет 20–23%. Как и при фрезеровании блоков из чистого оксида алюминия, эта усадка компенсируется предварительно точно рассчитанным увеличением объема фрезеруемой детали.

Благодаря хорошей эстетике и биосовместимости керамические материалы все чаще используются в стоматологии. Применение технологии автоматизированного проектирования и производства предоставляет стоматологу широкие возможности для изготовления керамических зубных протезов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольвач, С.И. // Новое в стоматологии. – 2002. – № 3в. – Спец. вып. – С. 47–75.
2. Трезубов, В.Н. Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение. – СПб.: Спец. лит., 1999. – 324 с.
3. Хайнеберг, Б. // Новое в стоматологии. – 2002. – № 6. – С. 79–91.
4. Christensen, G. // J. Am. Dent. Assoc. – 2007. – Vol. 138. – P. 662–665.
5. Claus, H. // Новое в стоматологии. – 2002. – № 1. – С. 56–59.
6. Kelly, J. // J. Am. Dent. Assoc. – 2008. – Vol. 139. – P. 4S–7S.
7. Spear, F. // J. Am. Dent. Assoc. – 2008. – Vol. 139. – P. 19S–24S.