

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН**

**80 лет**

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

**УДК 669.1; 546.1; 546.3**

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.  
Сборник научных трудов.  
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

*Редакционная коллегия*

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

## Керамические реставрации на основе диоксида циркония для ортопедической стоматологии

*Л.И. Подзорова, А.А. Ильичева, В.Е. Кутузова, Н.А. Михайлина,  
О.И. Пенькова, А.С. Баикин, В.П. Сиротинкин, А.А. Фомина*

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-165-170

### Введение

В настоящее время керамики на основе твердых растворов диоксида циркония тетрагональной структуры (TZP) являются распространенными материалами биомедицинского назначения. Данные керамики обладают биоинертностью, которая сочетается с хорошей биосовместимостью и малой инвазивностью, а также высокими прочностными характеристиками [1].

В коммерчески распространенных керамиках ортопедической стоматологии на основе диоксида циркония стабилизация тетрагональной формы достигается введением катионов иттрия или церия. Известно, что прочностные свойства керамики TZP, содержащей катионы  $Y^{+3}$ , при длительном нахождении в среде организма подвержены постепенной деградации (Low Temperature Degradation), что приводит к ревизионным операциям. Замещение стабилизирующего катиона  $Y^{+3}$  на  $Ce^{+4}$  благоприятствует повышению устойчивости прочностных свойств в биосреде [2]. Однако такая керамика не соответствует требованиям эстетической ортопедической стоматологии по цветопередаче материала [3].

Целью настоящей работы явилась разработка керамического материала на основе нанопорошков системы диоксида циркония и оксида иттербия с высокими прочностными параметрами, устойчивыми при длительном нахождении в биосреде, и обладающего цветопередачей близкой естественным зубам для реставраций в ортопедической стоматологии.

### Методика Эксперимента и Методы контроля

Синтез прекурсоров порошков системы  $ZrO_2 - Yb_2O_3$ , содержащей 95-97%  $ZrO_2$  ( $Yb$ - TZP), проводили гидролизным золь-гель методом, используя 1 М растворы солей  $ZrOCl_2$ ;  $Yb(NO_3)_3$  по методике, описанной в [4,5]. Исходные порошки получали после термообработки гелеобразных осадков (гидрогелей) при конечных температурах 450, 750 и 950°C.

Заготовки из синтезированных порошков – диски  $\varnothing$  20 мм и призмы 32x7x3мм – компактировали методом полусухого прессования.

Спекание проводили в электрических печах в воздушной среде при конечной температуре 1500°C.

Относительную плотность и пористость керамических спеченных образцов определяли по методу гидростатического взвешивания (Архимеда).

Для измерения удельной поверхности порошков использовали метод низкотемпературной адсорбции (адсорбционно-структурный анализатор «TriStar -3000»).

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине Instron 5581. Скорость перемещения траверсы испытательной машины –0,5 мм/мин.

В целях оценки устойчивости свойств керамики Yb–PZT при длительном нахождении в условиях живого организма использовали методику ускоренного старения за счет гидротермальной обработки (ГТО) керамических образцов согласно ISO 13356-2008. Тест ускоренного старения проводили при температуре 134°C и давлении 2 бар.

Качественный анализ фазового состава керамики до и после ГТО проводили на дифрактометре Ultima IV (CuK $\alpha$  излучение, никелевый фильтр), интервал углов  $2\theta = 20-70^\circ$ . Идентификацию фаз проводили по банку рентгенометрических данных PDF2.

Оценка характеристик цвета керамических образцов проведена на аппарате «Цветоанализатор Спектрон-М2. В цветовой системе CIE (CIE L\*A\*B\*) для определения цвета применяются три параметра L\*, A\* и B\*. Величина L\* согласуется с представлением о светлоте предмета. Параметры A\* и B\* позволяют выразить цвет предмета и его насыщенность. В качестве эталона использован образец серноокислого бария. Величина  $\Delta E$  характеризует отклонение от эталона.

## Результаты и обсуждение

Степень закристаллизованности синтезированных порошков возрастает симбатно повышению температуры термообработки гелеобразных осадков от 450 до 950°C. Основная фаза порошков представлена твердым раствором на основе диоксида циркония, структура которого совершенствуется от псевдокубической до тетрагональной, что иллюстрирует рис.1, где представлены фрагменты дифрактограмм порошков, полученных при температурах 450, 750 и 950°C.

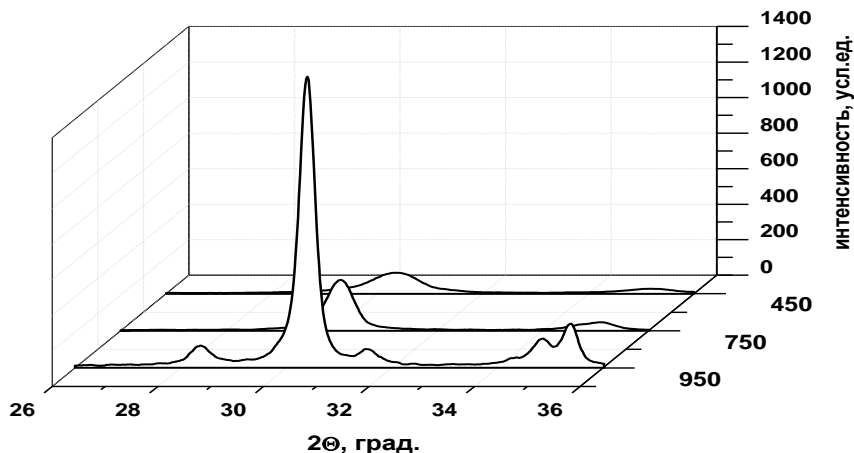


Рис.1. Фрагменты дифрактограмм порошков Yb – TZP

Порошки (Yb – TZP), полученные при температуре 950°C, имеют высокую дисперсность, удельную поверхность не менее 20 м<sup>2</sup>/г, что соответствует размерам индивидуальных частиц не более 50 нм. Данный факт иллюстрирует рис.2, где представлен электронный снимок порошка.

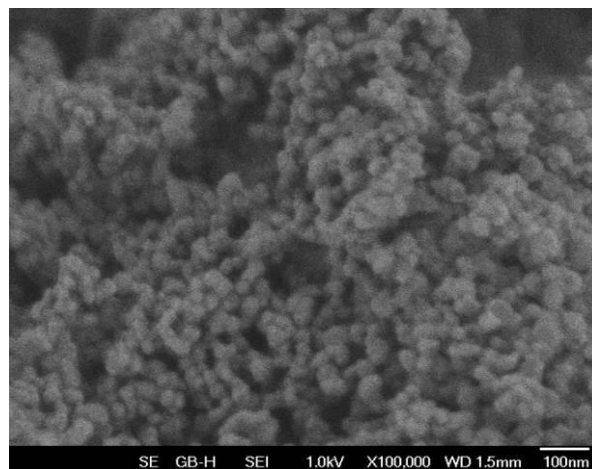


Рис.2. Электронный снимок порошка

Высокая дисперсность порошков обусловила достижение плотного состояния образцов керамики после спекания. При конечной температуре спекания 1500°C относительная плотность образцов Yb – TZP достигает 99% от теоретической плотности. В микроструктуре керамики Yb – TZP преобладают зерна размером от 300 до 500 нм, что подтверждает электронный снимок поверхности керамики, представленный на рис.3.

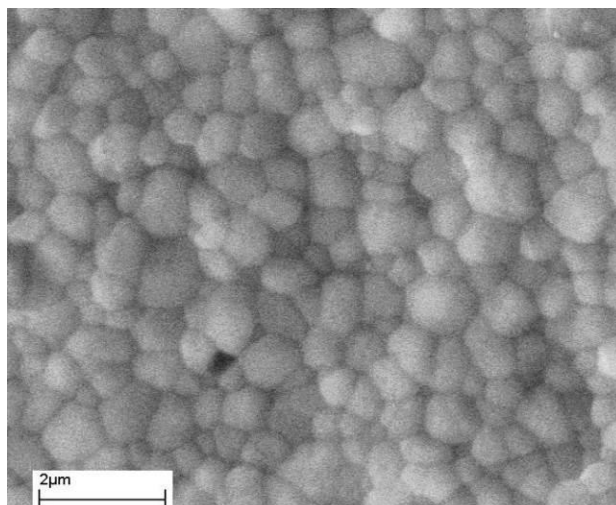


Рис.3. Микроструктура спеченной керамики Yb-TZP

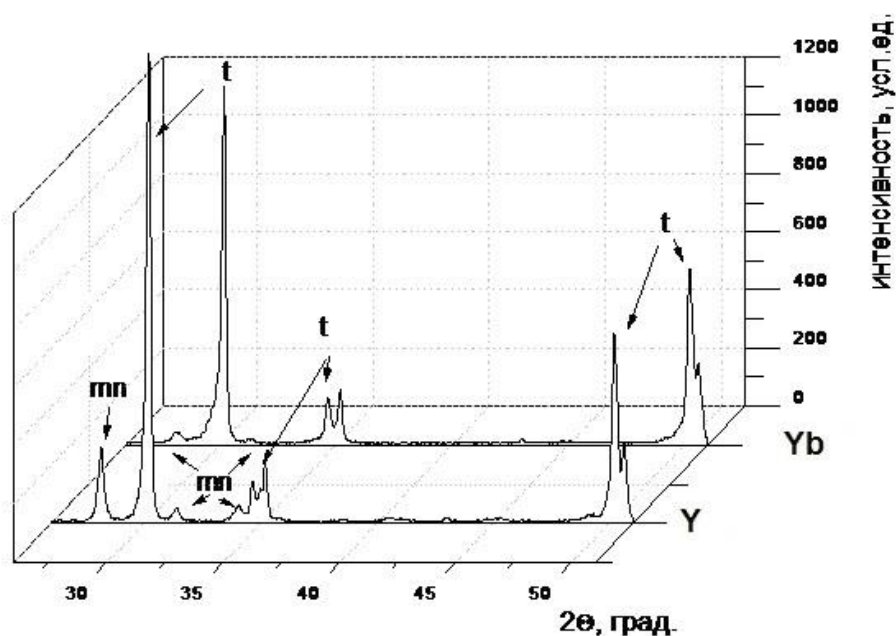


Рис.4. Фрагменты дифрактограмм поверхности образцов Y-TZP и Yb-TZP после воздействия ГТО

Было проведено сравнение влияния ГТО на фазовый состав керамик Y-TZP и Yb-TZP. Установлено, что на поверхности образцов идентифицируются две фазы, соответствующие твердым растворам на

основе  $ZrO_2$  тетрагональной и моноклинной модификациям, что показано на рис. 4.

Можно констатировать, что в результате ГТО в фазовом составе керамики  $Y - TZP$  образуется большее количество фазы  $M-ZrO_2$  в сравнении с керамикой  $Yb - TZP$ . Этот факт говорит о большей стабильности разработанной керамики.

Параметры прочностных характеристик разработанного материала  $Yb - PZT$  до и после ускоренного старения при воздействии гидротермальной обработки (ГТО) представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Средние значения механических характеристик керамики  $Yb - PZT$

Параметры	Прочность, МПа		Н, ГПа		K <sub>1c</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	
	исх	ГТО	исх	ГТО	исх	ГТО
Значения	900	900	9,0	9,2	12,0	12,0
∇	±50		±0,2		±0,4	

Разработанный материал  $Yb - PZT$  соответствует требованиям международного стандарта ISO 13356-2008 по прочности, трещиностойкости и устойчивости к деградации механических свойств в условиях низкотемпературного старения.

Были определены цветовые характеристики образцов разработанной ранее керамики  $Se - TZP$  [6] и  $Yb - TZP$ , результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Цветовые характеристики образцов

№	Образец	A	B	L	∇E
1	Эталон	0,012	0,086	100,046	0,00
2	$Yb - TZP$	-0,72	2,737	90,116	10,35
3	$Se - TZP$	-1,029	14,175	84,695	20,98

Выявлено, что разработанная керамика  $Yb - TZP$  по цветовым характеристикам более приближена к эталону, нежели керамика  $Se - TZP$ , соответственно,  $\nabla E = 10$  и 21 единиц.

## Выводы

Разработан керамический материал на основе нанопорошков системы диоксида циркония и оксида иттербия с высокими прочностными параметрами.

Установлено положительное влияние на устойчивость фазового состава и прочностных свойств керамики TZP в условиях ускоренного низкотемпературного старения замены катиона  $Y^{+3}$ , стабилизирующего тетрагональную форму диоксида циркония, на катион  $Yb^{+}$ .

Разработанная керамика  $Yb - TZP$  по цветовым характеристикам приближена к эталону.

Результаты исследования позволяют рекомендовать керамику  $Yb - TZP$  как альтернативу керамическим материалам  $Y - TZP$  для реставраций в ортопедической стоматологии.

*Благодарим инженера лаб.материаловедения ЦНИИС и ЧЛХ И.Я. Поваровскую за оценку характеристик цвета образцов.*

*"Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00"*

## Литература

1. Chevalier J., Gremillard, L.: Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years// *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. V.**29**. N.7. P.1245 – 1255
2. S.Ban, H.Sato, Ya.Suehiro, H.Nakanishi, M.Nawa Biaxial Flexure Strength and Low Temperature Degradation of Ce-TZP/ $Al_2O_3$  Nanocomposite and Y-TZP as Dental Restoratives// *J. of Mat.Behavior of Biomedical Research h/B* . 2008. P.492-498
3. Гветадзе Р.Ш., Дьяконенко Е.Е., Лебеденко И.Ю. Исследование старения, усталости и деградации с целью повышения надежности стоматологической цирконово-й керамики. Обзор статей в мировых журналах.// *Стоматология*. 2016. т.95. №6. С.51-60
4. Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Шворнева Л.И. и др. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии // *ж. Перспективные материалы* . 2010. №3, С. 44-48
5. Ильичева А.А., Куцев С.В., Михайлина Н.А. и др. «Наноструктурированная керамика на основе модифицированных систем  $ZrO_2 - Y_2O_3$  и  $ZrO_2 - Yb_2O_3$  для целей ортопедической стоматологии»// *Материаловедение*. 2014. №11. С.51-56
6. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Шевченко В.Я. Патент РФ. 1995. №2035436 . «Керамический материал»