

УДК 666.3

ВЛИЯНИЕ АЭРОДИНАМИЧЕСКОЙ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2021 г. С. А. Гынгазов*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия*

**e-mail: ghyngazov@tpu.ru*

Поступила в редакцию 16.10.2020 г.

После доработки 20.12.2020 г.

Принята к публикации 25.12.2020 г.

Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония широко используется в стоматологии. Поверхность керамического изделия для надежного долговечного крепления перед нанесением полимерного цемента подвергают аэродинамической абразивной обработке. Механические свойства тонкого слоя керамики, подвергнутого механической обработке, во многом определяются его фазовым составом. Методом рентгенофазового анализа исследовано влияние аэродинамической абразивной обработки на фазовое состояние приповерхностных слоев частично стабилизированного диоксида циркония в зависимости от вида и условий формирования развитого микрорельефа. Установлено, что аэродинамическая абразивная обработка сопровождается изменением исходного фазового состава – появлением новой моноклинной фазы. Показано, что моноклинная фаза удаляется при термическом отжиге при температуре не менее 1000°C. В качестве альтернативы аэродинамической абразивной обработке перед нанесением полимерного цемента предлагается обработка склеиваемой поверхности сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов. Такая обработка создает развитый микрорельеф поверхности без наведения в нем моноклинной фазы.

Ключевые слова: диоксид циркония, керамика, стоматология, абразивная обработка, фазовый состав, микроструктура, импульсная электронная обработка.

DOI: 10.31857/S102809602106008X

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы являются хорошей альтернативой металлам и сплавам [1]. Их механические свойства, биосовместимость, химическая инертность обуславливают широкое применение в качестве узлов различных механизмов в технике и биоимплантов в медицине [2, 3]. Среди керамических материалов особое место занимает композиционная керамика на основе диоксида циркония [4–6]. Эта керамика применяется для изготовления газовых сенсоров, элементов катализа, инструментальной и функциональной керамики, имплантов в биомедицине и так далее. В связи с высокой эстетикой изделий циркониевую керамику широко используют в стоматологии [7, 8]. При выполнении несъемной протезной реставрации диоксид циркония закрепляют путем склеивания полимерным цементом [9]. Прочность склеивания определяется, кроме качества цемента, состоянием поверхности диоксида циркония. На практике перед нанесением клея ее

подвергают аэродинамической абразивной обработке [10, 11]. В качестве абразива используют частицы корунда размером в 40–50 мкм. Хорошо известно, что керамика на основе диоксида циркония обладает полиморфизмом [12, 13]. Он проявляется в том, что в зависимости от температуры обработки, наличия стабилизирующих добавок в циркониевой керамике можно наблюдать три фазовых состояния – моноклинную (m-фаза), тетрагональную (t-фаза) и кубическую (c-фаза) фазы. Циркониевая керамика может быть в одной из этих фаз или в комбинации с определенной пропорцией. Для получения устойчивой t-фазы в диоксид циркония вводят стабилизирующую добавку, например, оксид иттрия в количестве 3 моль %. Такая циркониевая керамика называется частично стабилизированной. Именно она широко применяется в стоматологии [13]. В виду разных свойств каждой из возможных фаз диоксида циркония свойства керамики могут сильно изменяться, что влияет на ее прочность, устойчивость к термоциклированию и воздействию вла-

ги. Все это имеет большое значение при изготовлении зубных протезов из керамики. Одним из факторов, ухудшающих качество склеивания элемента восстановленного зуба, может быть изменение фазового состояния приповерхностного слоя частично стабилизированного диоксида циркония под действием абразивной обработки. Как правило, эту возможную трансформацию не принимают во внимание при подготовке поверхности циркониевой керамики к склеиванию. Согласно [14] абразивная обработка частично стабилизированного диоксида циркония в виде шлифовки может привести к наведению в тонком приповерхностном слое моноклинной фазы. Ее присутствие на границе склеивания в виду разности коэффициентов линейного расширения м-фазы и т-фазы может сильно ухудшить качество склеивания. Таким образом, актуальным становится вопрос сохранения в приповерхностном слое изделия из циркониевой керамики исходной т-фазы при проведении абразивной обработки.

Цель настоящей работы заключалась в установлении влияния аэродинамической абразивной обработки на фазовое состояние приповерхностного слоя керамики частично стабилизированного диоксида циркония, а также в разработке способа устранения наведенных новых фаз.

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы циркониевой керамики состава (моль %) $97\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$ были изготовлены из коммерческого нанопорошка TZ-3Y-E (TOSOH, Япония). Порошковые компакты получали методом одноосного прессования с помощью лабораторного пресса ПГр-10. Давление прессования было 130 МПа. Спекание проводили в печи СНОЛ при температуре 1500°C в течение 2 ч. Спеченные образцы имели вид таблеток диаметром 9 мм и толщиной 4 мм. Пикнометрическую плотность ρ образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Для экспериментального исследования были отобраны образцы с $\rho = 5.95-6.0 \text{ г/см}^3$. Аэродинамическую абразивную обработку поверхности керамических образцов проводили микропорошком корунда со средним размером частиц 50 мкм в течение 30 с при давлении воздуха 4.5 бар. Шероховатость поверхности керамических образцов измеряли Профилометром 296. Стандартное отклонение составляло менее 10% от среднего значения шероховатости. Исследование фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Измерения осуществляли на порошковом дифрактометре ARL X'TRA с полупроводниковым детектором Si(Li) Пельтье с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha$ в геометрии Брэгга–Брентано на

отражение. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4. Поверхность керамики исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа Hitachi TM-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма образца керамики частично стабилизированного диоксида циркония после спекания. Поверхность предварительно была подвергнута тонкой полировке с использованием алмазных паст. Из рисунка следует, что спеченная циркониевая керамика содержит только т-фазу. Исследования фазового состава по глубине показали, что в глубинных слоях имеется только одна тетрагональная фаза. После аэродинамической абразивной обработки средняя шероховатость поверхности диоксида циркония составляла 0.55 мкм. На рис. 2 представлена дифрактограмма образца, подвергнутого аэродинамической абразивной обработке. Видно, что на дифрактограмме присутствуют характерные для моноклинной фазы пики. Установлено, что эти пики исчезают, если образец подвергают дополнительно тонкой полировке с использованием алмазной пасты или без полировки отжигают при температуре 1000°C и более. То есть, в процессе аэродинамической абразивной обработки в приповерхностном слое циркониевой керамики наводится моноклинная фаза, избавиться от которой можно только, если прове-

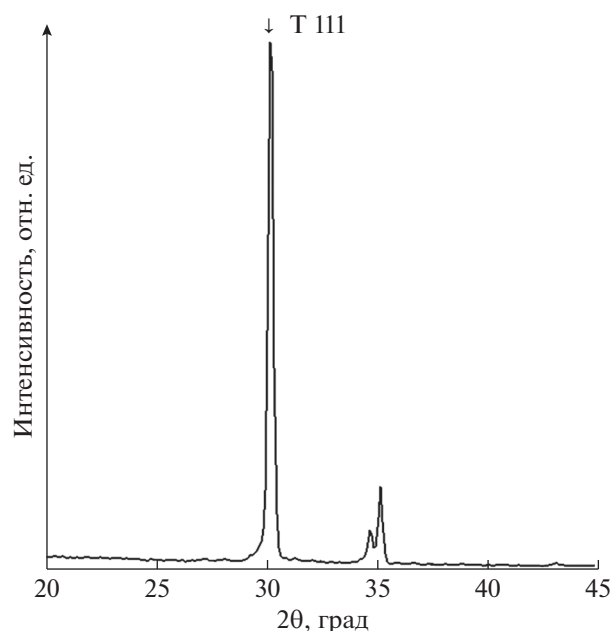


Рис. 1. Дифрактограмма образца керамики частично стабилизированного диоксида циркония после спекания.

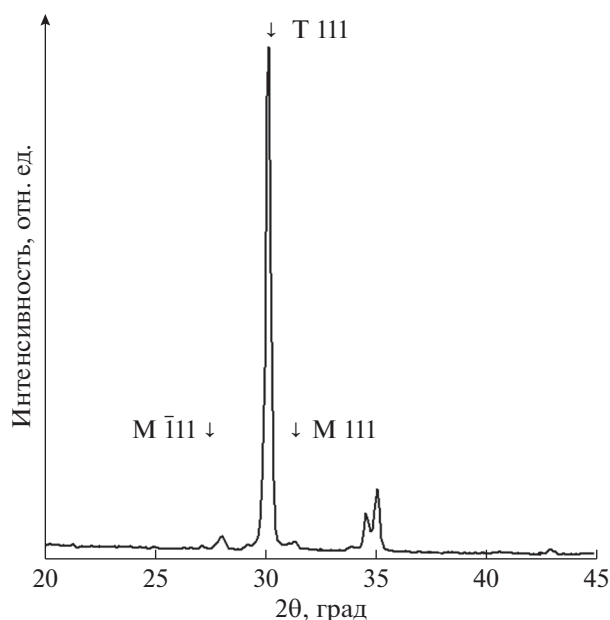


Рис. 2. Дифрактограмма образца керамики частично стабилизированного диоксида циркония после аэродинамической абразивной обработки.

сти указанные выше действия. Полученный результат в целом совпадает с результатами, представленными в [14] для случая, когда циркониевую керамику подвергают механической шлифовке при помощи влажного абразивного порошка.

Поскольку фазовый состав изменяется только в тонком приповерхностном слое керамики в результате аэродинамической абразивной обработки, логично было предположить, что для устранения наведенной моноклинной фазы в этом слое достаточно подвергнуть его локальному перегреву при температуре выше 1000°C . Это может быть электронный или лазерный нагрев. Справедливость данного утверждения была проверена путем обработки циркониевой керамики сверхточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов (СИПНЭ). Методология и техника данного вида обработки подробно описана в [15, 16].

РЭМ-изображение поверхности керамики после обработки СИПНЭ при ускоряющем напряжении $U = 15$ кВ, токе пучка $J = 100$ А, длительности импульса $t = 50$ мкс представлено на рис. 3. На ней видны характерные для данного вида воздействия следы оплавления и растрескивания. Согласно [15] эти дефекты обусловлены воздействием высокой температуры и возникновением больших температурных градиентов во время импульсной радиационной обработки. РФА образца со стороны воздействия СИПНЭ показал наличие только одной тетрагональной фазы. Перед обработкой кроме т-фазы в приповерхностном

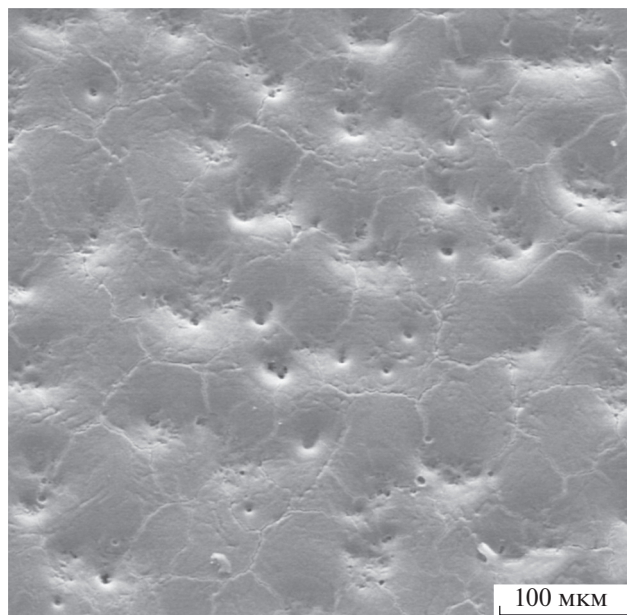


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности образца керамики частично стабилизированного диоксида циркония после обработки сверхточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов.

слое наблюдалась м-фаза, наведенная аэродинамической абразивной обработкой. Полученные данные говорят о том, что в качестве альтернативы абразивной обработке можно использовать мощное импульсное радиационное воздействие. Такое воздействие приводит к образованию развитого микрорельефа, наличие которого даст возможность повысить прочность склеивания при использовании полимерного цемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования влияния аэродинамической абразивной обработки на фазовый состав приповерхностных слоев изделий из циркониевой керамики стоматологического назначения. Установлено, что поверхностная абразивная обработка приводит к появлению в приповерхностном слое м-фазы. Удаление этой фазы без нарушения микрорельефа возможно при проведении отжига образцов при температуре не ниже 1000°C .

Воздействие СИПНЭ на поверхность циркониевой керамики, содержащую м-фазу, приводит к исчезновению этой фазы вследствие локального импульсного нагрева. Обработка СИПНЭ может быть рекомендована для подготовки изделий стоматологического назначения для склеивания полимерным цементом. Такая обработка придает керамической поверхности, развитый микрорельеф и гарантирует отсутствие новых наведенных фаз.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания “Наука” и гранта по Программе повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T.* // Sintering Key Papers / Ed. Sōmiya S., Moriyoshi Y. Dordrecht: Springer, 1990. P. 253.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6_14
2. *Nettleship I., Stevens R.* // Int. J. High Technol. Ceram. 1987. V. 3. P. 1.
3. *Stawarczyk B., Keul C., Eichberger M., Figge D., Edelhoff D., Lümke N.* // Quintessence Int. 2017. V. 48. P. 369.
<https://doi.org/10.3290/j.qi.a38057>
4. *Taylor S., Singh M.* // J. Cluster Sci. 2016. V. 27. P. 1097.
<https://doi.org/10.1007/s10876-016-1014-y>
5. *Restivo T.A.G., Durazzo M., de Mello-Castanho S.R.H. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. P. 249.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6560-5>
6. *Taheri M., Mazaheri M., Golestani-Fard F., Rezaie H., Schaller R.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 3347.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.098>
7. *Špehar D., Jakovac M.* // Acta Stomatol. Croat. 2015. V. 49. № 2. P. 137.
<https://doi.org/10.15644/asc49/2/7>
8. *Özcan M., Volpato C.A.M.* // Curr. Oral Health Rep. 2015. V. 2. P. 190.
<https://doi.org/10.1007/s40496-015-0071-x>
9. *Oilo G, Jorgensen K.D.* // J. Oral Rehabil. 1978. V. 5. № 4. P. 377.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.1978.tb01257.x>
10. *Inokoshi M., De Munck J., Minakuchi S., Van Meerbeek B.* // J. Dent. Res. 2014. V. 93. № 4. P. 329.
<https://doi.org/10.1177/0022034514524228>
11. *Blatz M.B., Vonderheide M., Conejo J.* // J. Dental Res. 2018. V. 97. № 2. P. 132.
<https://doi.org/10.1177/0022034517729134>
12. *Kurapova O.Y., Glukharev A.G., Glumov O.V., Kurapov M.Y., Boltynjuk E.V., Konakov V.G.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 320. P. 134573.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134573>
13. *Lazar D.R.R., Bottino M.C., Özcan M. et al.* // Dental Mater. 2008. V. 24. № 12. P. 1676.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.04.002>
14. *Frangulyan T.S., Vasil'ev I.P., Ghyngazov S.A.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 2. P. 2501.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.234>
15. *Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P.* // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. № 9. P. 762.
<https://doi.org/10.1134/S1063785014090144>
16. *Zaguliaev D., Gromov V., Rubannikova Y., Konovalov S., Ivanov Y., Romanov D., Semin A.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 383. P. 125246.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125246>

Influence of Aerodynamic Abrasive Treatment on the Phase State of the Surface Layer of Ceramics of Partially Stabilized Zirconium Dioxide

S. A. Ghyngazov*

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: ghyngazov@tpu.ru

Ceramics based on partially stabilized zirconium dioxide are widely used in dentistry. The surface of a ceramic product is subjected to aerodynamic abrasive processing for reliable durable fixing before applying polymer cement. The mechanical properties of a machined thin ceramic layer are largely determined by its phase composition. The method of X-ray phase analysis was used to study the effect of aerodynamic abrasive treatment on the phase state of the near-surface layers of partially stabilized zirconium dioxide, depending on the type and conditions of formation of the developed microrelief. It was found that aerodynamic abrasive treatment was accompanied by a change in the initial phase composition—the appearance of a new monoclinic phase. The monoclinic phase was shown to remove during thermal annealing at a temperature of no less than 1000°C. As an alternative to aerodynamic abrasive treatment prior to the application of polymer cement, it is proposed to treat the bonded surface with a high-current pulsed beam of low-energy electrons. Such processing creates a developed surface microrelief without introducing a monoclinic phase in it.

Keywords: zirconium dioxide, ceramics, dentistry, abrasive processing, phase composition, microstructure, pulse electronic processing.