

Keramické materiály v zubním lékařství

Klasifikace, struktura a vlastnosti

Pavel Bradna, Antonín Tichý

pavel.bradna@lf1.cuni.cz, antonin.tichy@lf1.cuni.cz

Ústav lékařské biochemie a laboratorní diagnostiky,
Stomatologická klinika

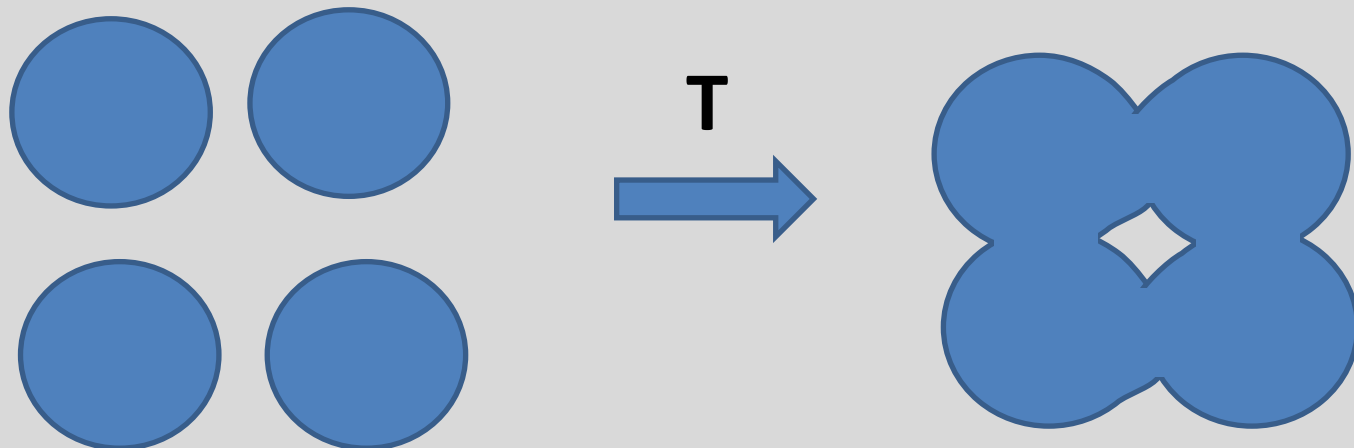
1. LF UK a VFN v Praze

Praha 2022

Definice keramiky:

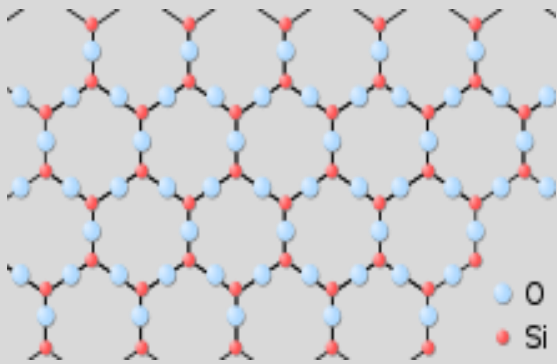
Anorganické, heterogenní **nekovové** materiály obsahující obvykle $>30\%$ **krystalických fází**, připravované **slinováním práškových surovin** za vysokých teplot.

Slinování (výpal, sintrování) – zvyšuje hustotu práškových materiálů lokálním **natavením částic na jejich hranicích** a jejich pevným propojením. Zvyšuje se **hustota a pevnost** materiálu.

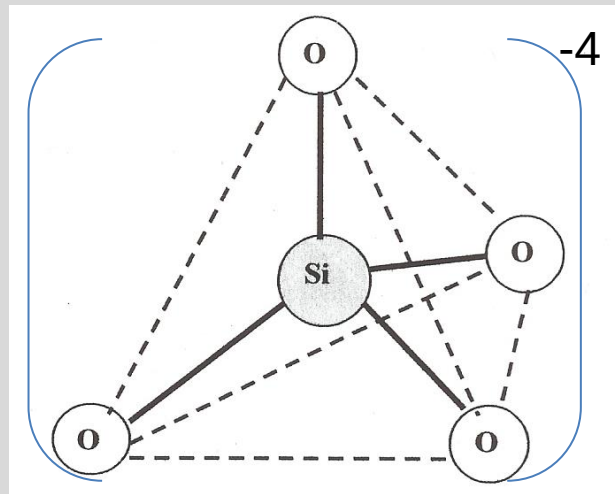


Definice skla:

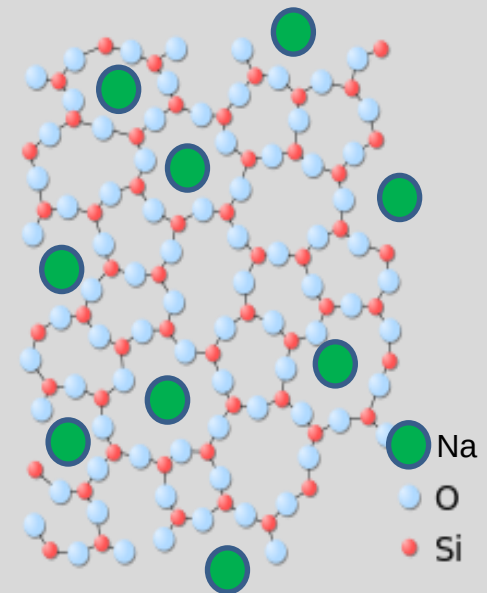
Sklo je pevný, homogenní, **amorfní** (nekrystalický) materiál **neuspořádané** struktury kapaliny, charakterizovaný teplotou skelného přechodu, při níž z pevné a křehké hmoty vzniká plasticky deformovatelná hmota (tavenina) a tento proces je reverzibilní.



Periodická pravidelná
síť krystalického SiO_2
2D schema



Nepravidelná síť amorfního Na skla 2D schema



Dentální keramické materiály:

Obsahují různá množství **živců** (KAlSi_3O_8), leucitu (KAlSi_2O_6), **křemene**, Al_2O_3 , ZrO_2 , **silikátů lithia**, **spinelu** (MgAl_2O_4), **atd.**

Poznámka k terminologii:

Někdy (např. USA) se pro dentální **živcovou** keramiku používá označení **porcelán**. Porcelány v průmyslové terminologii jsou keramické hmoty obsahující **> 40 hm.% kaolinu**. **Dentální keramika ale obsahuje** jen malý podíl kaolinu, nebo kaolinitu. Proto je vhodnější používat termín **keramika** i pro tradiční hmoty označované dříve jako „**porcelány**“

Dentální keramické materiály

V zubní protetice se používají v několika základních formách: jako materiál k **volné modelaci**, **lití**, **lisování** (presování), nebo **frézování**, ke zhotovování:

- Inlejí a onlejí
 - Metalokeramických korunek
 - Estetických fazet
 - Celokeramických korunek a můstků
 - Umělých zubů do částečných i celkových snímatelných náhrad, aj.

Vlastnosti dentální keramiky

- **Vysoce estetické,**
- **Biokompatibilní** – netoxické,
- **Stabilní – odolávají** prostředí ústní dutiny,
- Odolné v tlaku, ale **křehké** s nízkou odolností **proti šíření trhlin**, některé mohou působit abrazivně (antagonista),
- Na jejich povrchu neadherují bakterie,
- Tepelná vodivost na úrovni dentinu a skloviny,
- Náročný způsob přípravy.

Klasifikace dentální keramiky - proč je potřebná?

- Pro orientaci v široké nabídce různých keramických materiálů.
- Pro porozumění vztahu jejich struktury a vlastností.



Pro pochopení který/kdy a jak různé keramické materiály za specifických klinických podmínek použít?

V literatuře lze nalézt několik systémů klasifikace dentální keramiky

- Typu náhrady (metalokeramické, celokeramické),
- Indikace (fazety, korunky, můstky, inleje...),
- Metody zpracování (z volné ruky/sintrováním, litím, presováním, infiltrací, CAD/CAM frézování),
- Typu krystalické fáze (leucitová, spinelová, lithium disilikátová...),
- Jiné (podle mikrostruktury).

Klasifikační systém podle fázového složení - mikrostruktury keramiky

Kelly JR: Dental ceramics: current thinking and trends. Dent. Clin. N. Am. 48, 2004, str. 513-515.

Keramika představuje **kompozitní materiál** s dvěmi základními fázemi:

Spojitou – amorfní, **vytvářející převážně skelnou matici,**

Dispergovanou – sestávající z krystalického plniva, které matici zesiluje a dodává keramice **pevnost a odolnost proti šíření trhlin.**

Rozdělení dentální keramiky na:

1. Převážně skelná (živcová) keramika

(Predominantly glassy ceramics, *strukturou spíše sklo než keramika – nízký podíl kryst. fáze*),

2. Naplněná skelná keramika

(Particle-filled glass ceramics),

3. Polykrystalická keramika

(Polycrystalline ceramics).

Typ dentální keramiky	Hlavní složky	Použití
Převážně skelná keramika (zkráceně též skelná/živcová keramika)	Živcové sklo barvící oxidy vysokotavitelné skelné částice	Fazetování keramických konstrukcí, inleje,

Typ dentální keramiky		Hlavní složky	Použití
Naplněná keramika	Středně naplněná skelná keramika	Živcové sklo krystaly leucitu (17-25 hm.%) barvicí oxidy malé množství částic vysokotavitelného skla	Fazety pro kovové konstrukce, inleje, onleje, fazety
	Vysoce naplněná skelná keramika)	Živcové sklo Al_2O_3 (cca 55 hm. %)	Individuální korunky
		Živcové sklo krystaly leucitu (40-55 hm.%) barvicí oxidy	Individuální korunky, inleje, onleje, fazety
		Živcové sklo (modifikované) Lithium disilikát (70 obj. %), Slída (55 obj. %)	Individuální korunky, tříčlenné <u>frontální</u> můstky
		Lanthanové sklo Al_2O_3 nebo Al_2O_3 a MgO (cca 70 obj %)	Individuální korunky, tříčlenné <u>frontální</u> můstky
		Hlinitoborité křemičité sklo Al_2O_3 (cca 50 obj. %) ZrO_2 (cca 20 obj. %)	Individuální korunky, tříčlenné můstky

Sklo-keramika

Infiltrovaná keramika

Typ dentální keramiky	Hlavní složky	Použití
Polykrystalická keramika	na bázi Al_2O_3 aluminium oxid (dopanty <0,5 hm. %)	Individuální korunky, vícečlenné můstky
	Zirkonium oxid (3-5 hm. % yttrium oxidu Y_2O_3 , MgO, CaO, CeO_2)	

S obsahem plniva se **zlepšuje** mechanická odolnost keramiky - pevnost **v ohybu**, tlaku a zejména **lomová houževnatost**.

Ale vesměs se **zhoršují** estetické vlastnosti.

1. Převážně skelná (živcová) keramika

Hlavní složky

Živec

Minerál, hlinitokřemičitan **K**, řidčeji Na, **K**AlSi₃O₈/(K₂O-Al₂O₃-6SiO₂) do **dentální keramiky se používá co nejčistší živec,**

Teplota tání 1150-1300°C, působí jako tavivo, snižující teplotu vypalování keramiky.

Křemen

Krystalický SiO₂, je čirý, nesmí být znečištěný zejména oxidy železa, má vysoký bod tání cca 1700°C, ale v přítomnosti živce a tavidel taje při nižších tepl. **Přídavek do prášku keramiky stabilizuje tvar, vytváří pevnou strukturu, zajišťuje transparentci keramiky.**

Kaolin/kaolinit

Kaolinit, jež je hlavní složkou kaolinu (kaolinit, křemen, slída, jíly), je bílá hlinitá hmota s bodem tání 1750°C, stabilizuje tvar při sušení a pálení, **u dentální keramiky jen v malém množství obvykle <4% pro zvýšení opacity.**

Modifikátory skla – alkalické Na, K uhličitany ke snížení teploty tavení (mohou však současně snižovat chemickou odolnost a způsobovat **devitrifikaci** - krystalizaci) skla.

Barvící pigmenty – k nastavení odstínů (Fe oxidy) a opacity Al_2O_3 (alumina).

**Podle teploty tavení se
skelná/živcová keramika rozděluje:**

Vysokotavitelná keramika nad 1300°C

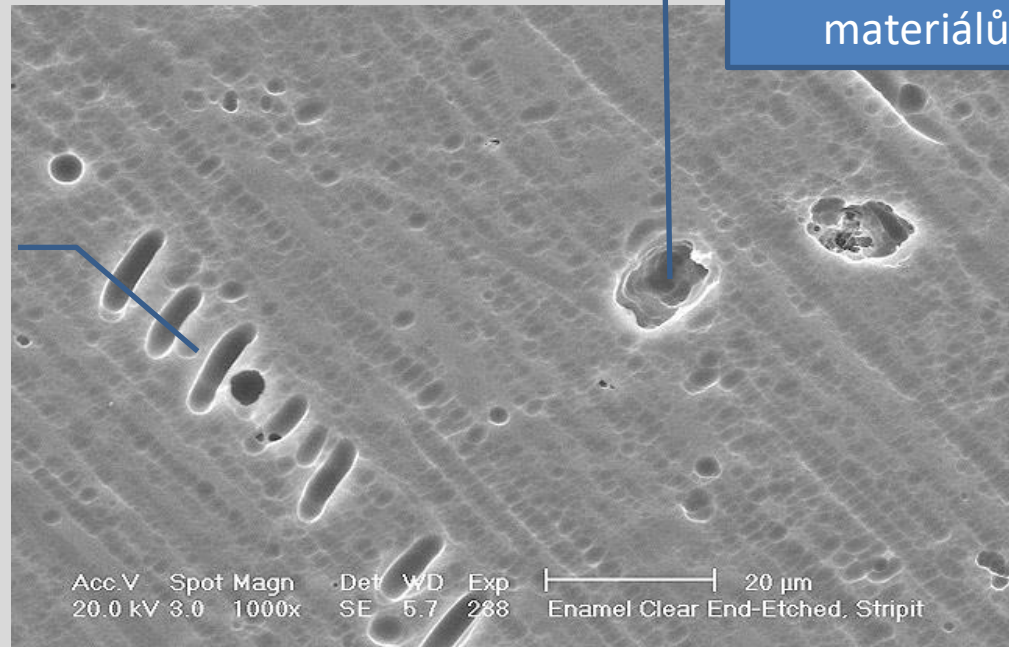
Střednětavitelná 1100-1250°C

Nízkotavitelná 870-1050°C

Mikrostruktura převážně skelné keramiky:

Dutiny a póry po
částicích
odstraněných
leptáním povrchu

Inkluze cizích
materiálů



Mikrostruktura skelné keramiky
Russell Giordano, Edward A. McLaren, 2010

Zvýšená odolnost proti krystalizaci

Pevnost v ohybu je nízká (60-70) MPa; současné použití – fazety zejména na keramické konstrukce

2. Naplněná keramika

a) Středně naplněná leucitová keramika

Živcové sklo:

1. Vynikající estetické vlastnosti, avšak **nízká odolnost proti zatížení**.

Řešení – použít nosnou konstrukci z odolného kovu a tu pokrýt živcovou keramikou.

2. Sklo má oproti kovům **výrazně menší tepelnou roztažnost a nespojuje** se s nimi, což vedlo k častému **odprýskávání** fazet od nosné kovové konstrukce.

Úspěch přinesl vývoj a) skla **s krystaly leucitu**, b) **speciálních slitin** s (In, Sn, Fe), jejichž oxidy na povrchu umožňují dlouhodobě odolné **spojení slitiny a keramiky**.

Krystaly leucitu (KAlSi_2O_6) – vynikají **vyšší tepelnou roztažností** než živcové sklo a mají **obdobný index lomu** jako živcové sklo a nezvyšují proto podstatně jeho opacitu. Rychleji se leptají HF.

Otázka teplotní roztažnosti:

Koeficient teplotní roztažnosti:

živcové sklo $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,

kovové konstrukce $(12-18) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,

leucit KAlSi_2O_6 až $20-26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

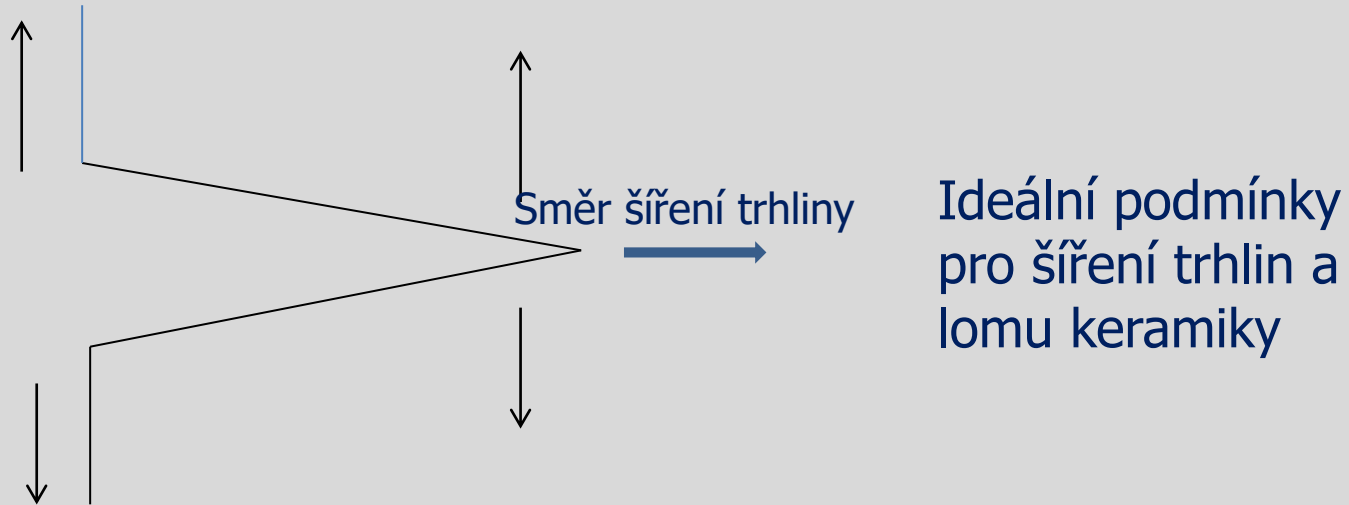
Klíčem k dosažení těchto vlastností – krystaly leucitu pod cca 3-5 μm

Při obsahu **(17-25) hm. % krystalů leucitu** je roztažnost této keramiky mírně menší, např. $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, než kovové konstrukce s tepelnou roztažností $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

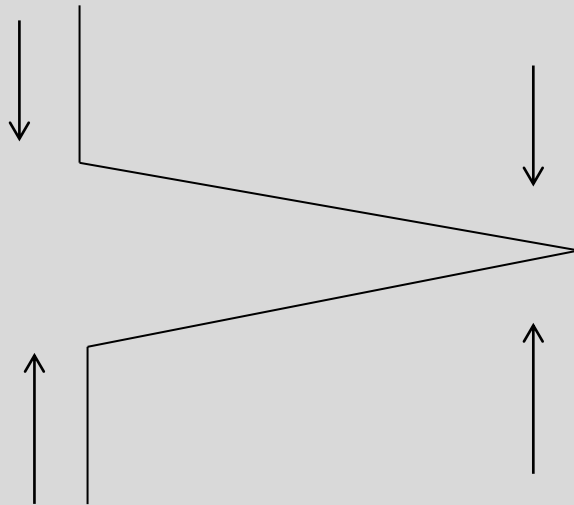
Fazety jsou tak zatíženy mírným **tlakovým napětím**, což brání rozvoji trhlin.



Trhlina v **tahově** zatíženém stavu – otvírá se a rychle se šíří materiálem

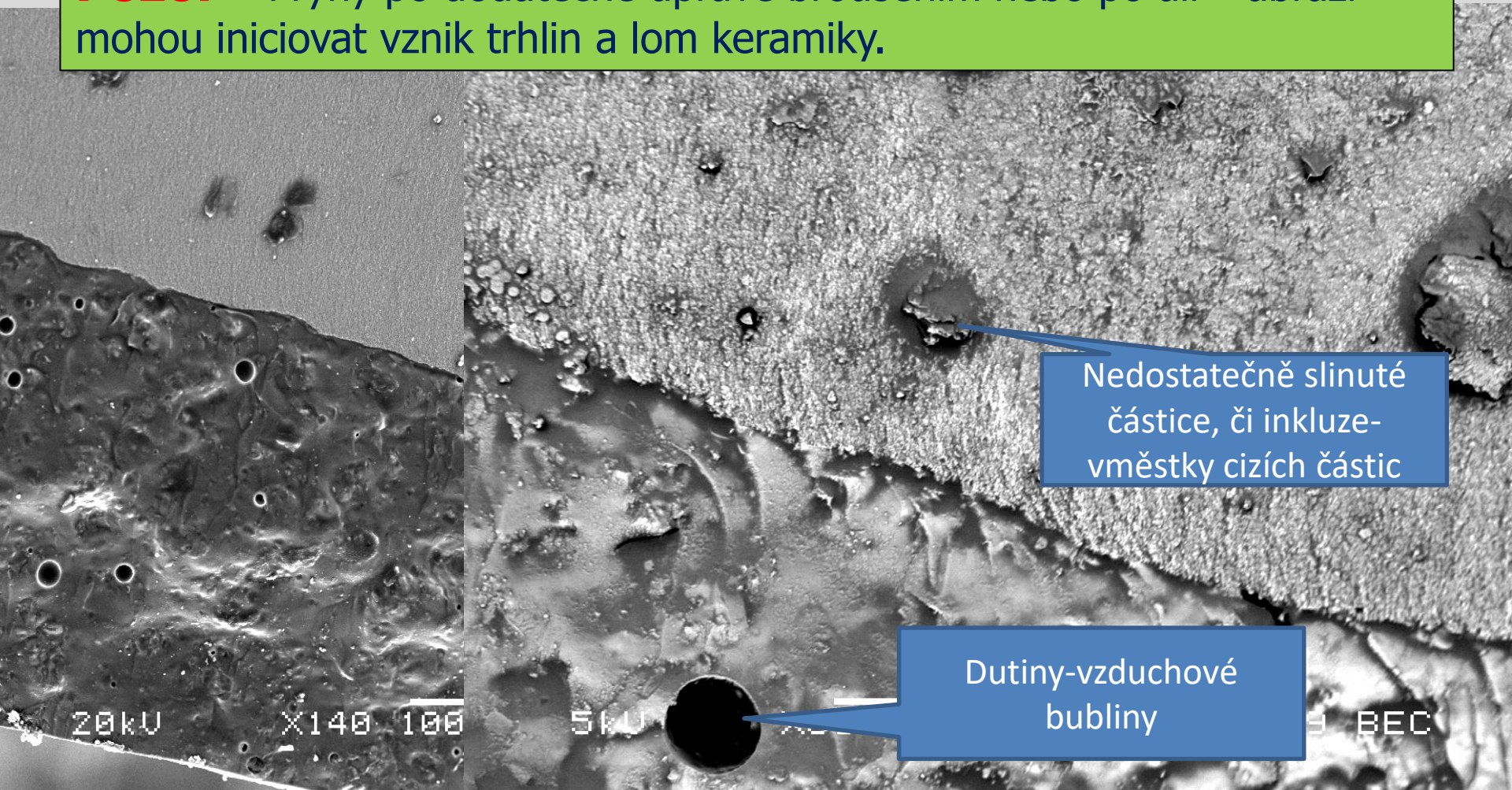


Trhlina v **tlakově** zatíženém stavu – je uzavírána a její šíření omezeno



Fraktury jsou iniciovány **defekty** ve struktuře keramiky – póry, inkluze cizích materiálů, nedostatečně slinuté částice, ale i trhliny mezi částicemi leucitu a matricí skla, vznikající při rychlém chlazení.

Pozor – i rýhy po dodatečné úpravě broušením nebo po air - abrazi mohou iniciovat vznik trhlin a lom keramiky.



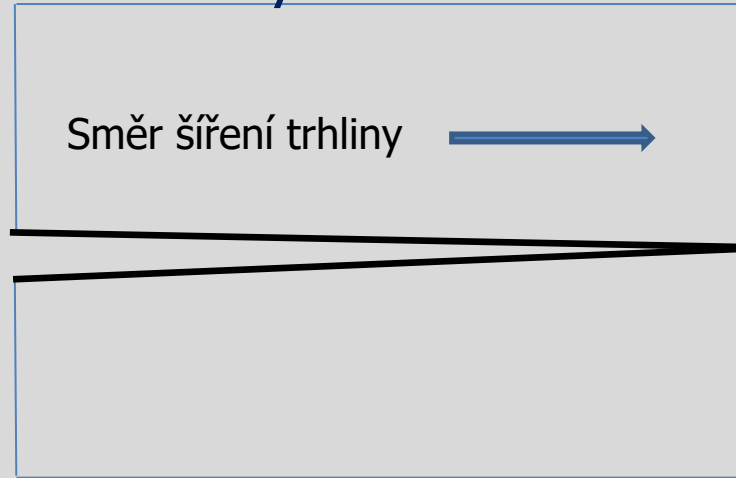
Jak dál zvýšit zlepšit mechanickou odolnost dentální keramiky?

b) Vysoce naplněná keramika

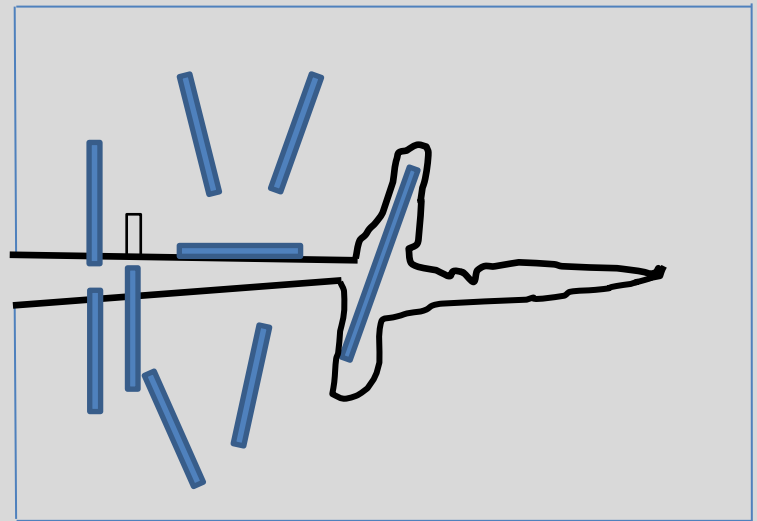
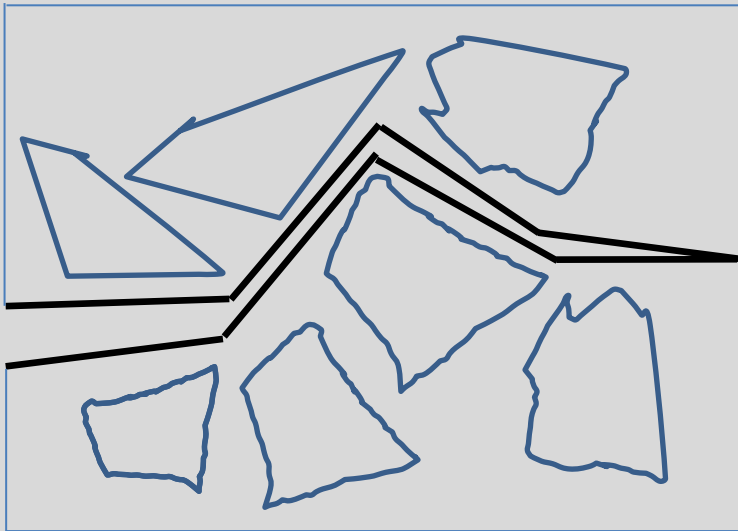
Možnosti:

1. Zvýšit podíl krystalické fáze, nebo použít vláknová plniva, která zpomalí růst trhlin,
2. Propojit částice krystalického plniva do pevné sítě, která bude určovat pevnost celého keramického materiálu.

Příklady mechanismů zvýšení lomové houževnatosti křehkých materiálů



Homogenní křehký materiál



Zvýšení houževnatosti odklonem trhliny (deflection toughening), lom vyztužujícího vlákna, odtržení vlákna od matrice

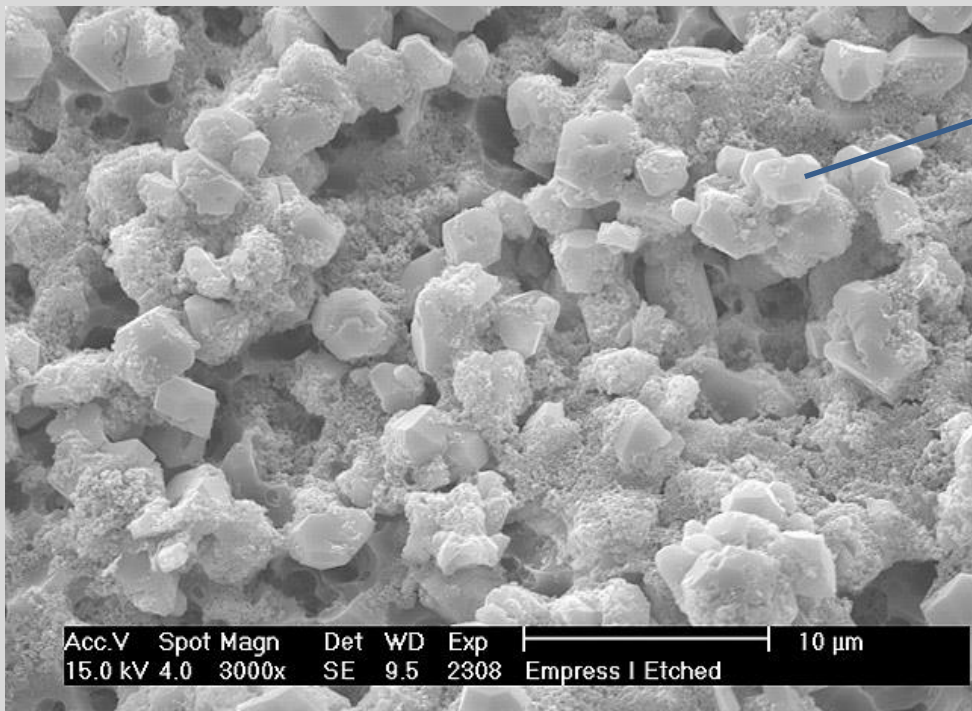
Tomu brání:

Vysoká viskozita silně plněných tavenin skla, a při vyšším obsahu krystalické fáze **rozdíly indexu lomu** krystalů a skelné fáze zvyšují opacitu keramiky.

Řešení:

1. Vývoj silně naplněné leucitové, aluminové keramiky,
2. Lithium disilikátové keramiky,
3. Infiltrované keramiky.

1. Silně naplněná leucitová keramika (40-55 hm. %) leucitu – krystaly leucitu vznikají řízenou krystalizací (ceraming) ve skelné živcové matrici při speciálním tepelném programu za přítomnosti nukleačních činidel.

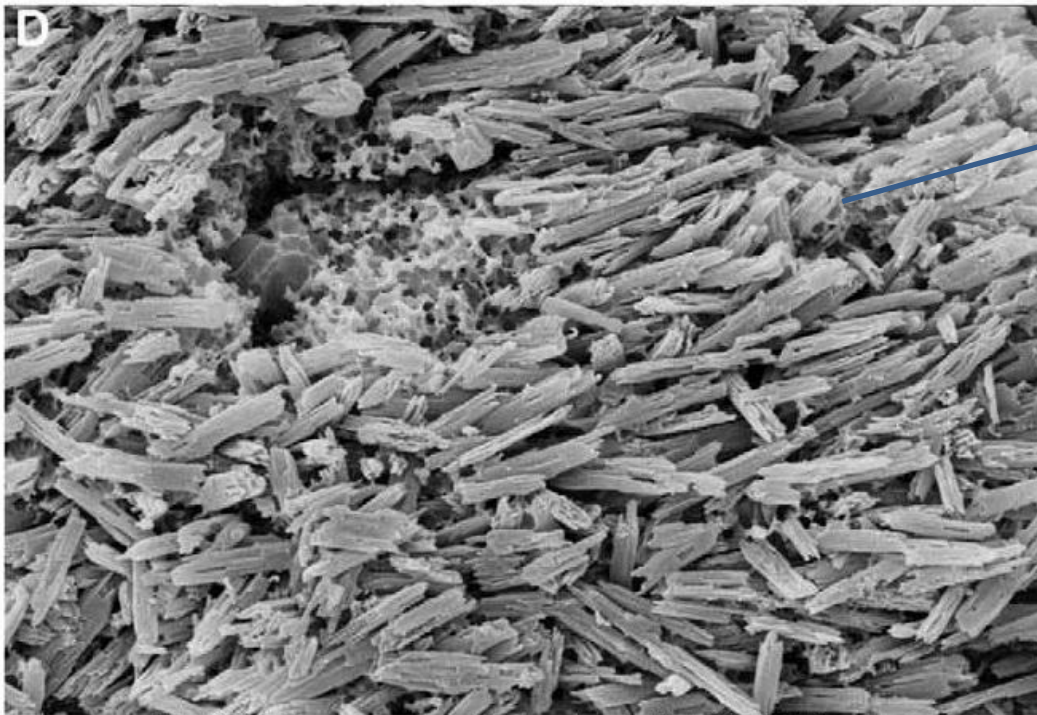


Krystaly leucitu
zesilující
skelnou matrici

Mikrostruktura leucitové presovací keramiky po odstranění skelné matrice.

Russell Giordano; Edward A. McLaren, 2010

2. Lithium disilikátová keramika – **jehlicovité** krystaly ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) vznikající **řízenou krystalizací**, vyplňují až 70 % objemu a podstatně zvyšují **pevnost a lomovou houževnatost** (brání šíření trhlin).

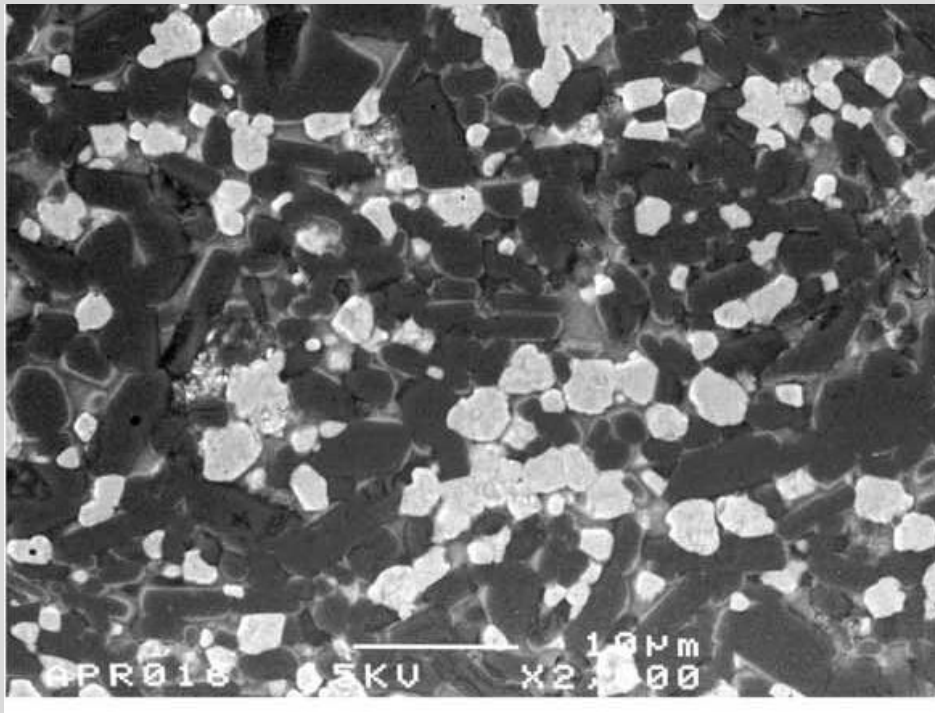


Jehlicovité
krystaly lithium
disilikátu

Mikrostruktura lithium disilikátové keramiky. Matrice odstraněna leptáním.

Borges, Sophr, de Goes, Sobrinho, Chan. 2003.

3. Infiltrovaná keramika – nejprve se slinují **částice např. Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$** , které vytvoří pevnou síť, jejíž póry se „napustí“, infiltrují **nízkoviskózním sklem (La sklo v případě Al_2O_3)**.

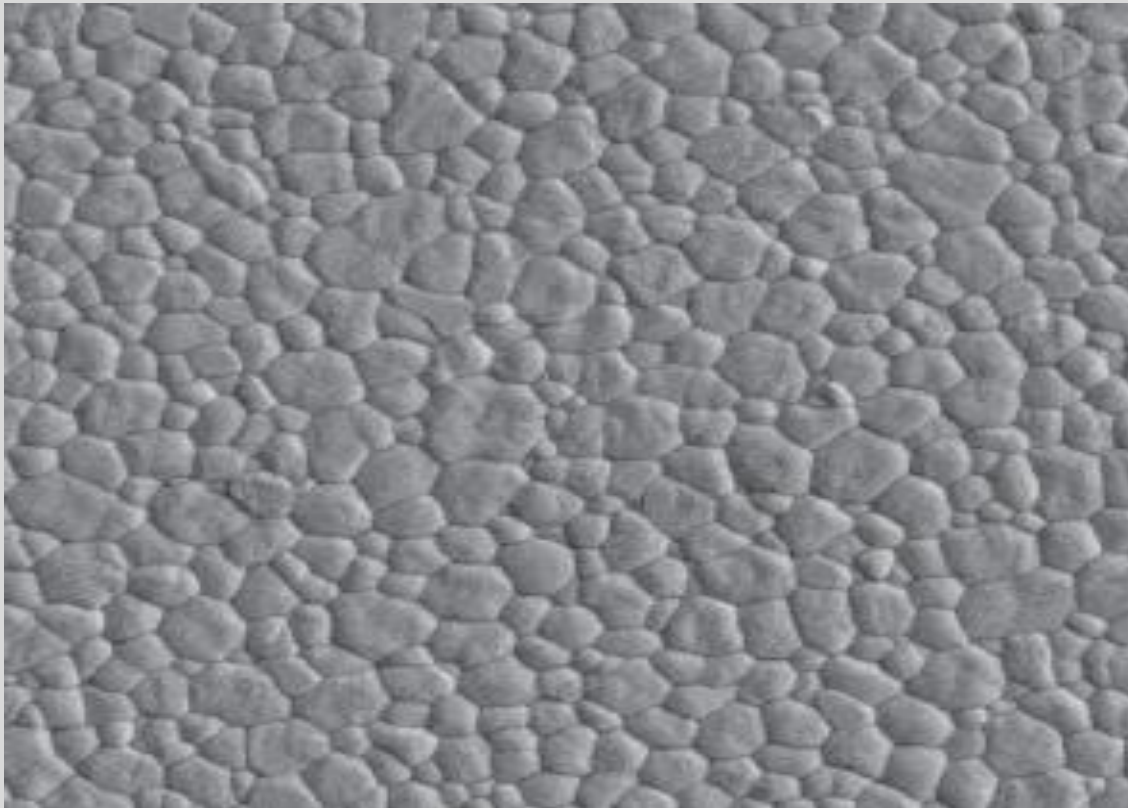


Částice:
světlé - ZrO_2
tmavé - Al_2O_3

Mikrostruktura infiltrované $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ keramiky.
Guazzatoa, Albakrya, Ringerb, Swain, et al: 2004.

3. Polykrystalická keramika

Další zvýšení pevnosti – vytvořit keramický materiál sestávající pouze z těsně uspořádaných krystalů ZrO_2 , nebo Al_2O_3 bez přítomnosti skelné fáze a porozity.



Mikrostruktura zirkoničité keramiky.

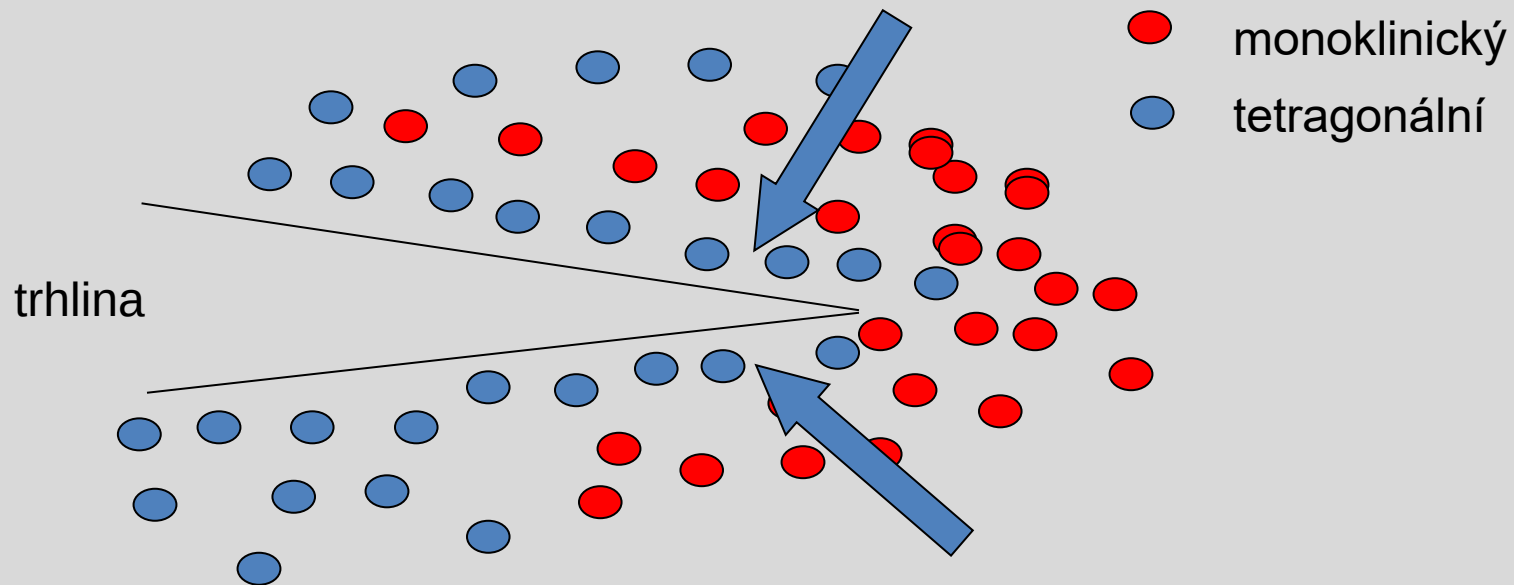
McLaren, Cao. 2009.

Zirkoničitá keramika - komplikovaná krystalografická struktura a chování při zatížení:

ZrO_2 – monoklinický (m) do 1170°C
tetragonální (t) do 2370°C
kubický při vyšších teplotách

Transformace **tetragonální – monoklinický** (t-m) je spojena s nárůstem objemu (**expanzí**) o cca **4,5 %** - vyvolává tlakové pole – lze využít k zastavení **růstu trhlin**.

Transformace t-m je iniciována i **napět'ovým polem** v čele trhliny. Expanzí je generováno tlakové pole, které uzavírá rostoucí trhlínu a zastavuje její růst. Podmínkou je **stabilizace t** modifikace **za normální teploty - oxidy Y, Mg, Ca, Ce.**



Problém: transformace t-m nastává i při mechanickém zatížení **broušením, air-abrazí** a samovolně i v přítomnosti vody (**low temperature aging**) vždy se **zhoršením mechanické odolnosti** této keramiky.

Pevnost v ohybu a lomová houževnatost některých keramických materiálů. Přesná hodnota závisí na výrobcí a použité technologii zpracování. Lomová houževnatost charakterizuje odolnost materiálu proti křehkému lomu.

Typ keramiky		Pevnost v ohybu [MPa]	Lomová houževnatost [MPa.m ^{1/2}]
Převážně skelná keramika	živcová keramika	60-80	<1,0
Středně naplněná skelná keramika	Leucitová keramika	100-150	1,2
Vysoce naplněná skelná keramika	Lithium disilikátová keramika	300-500	3,0
	Infiltrovaná keramika	300-600	4-5
Polykrystalická keramika	Zirkoničitá keramika	800-1000	7-10