

Н.С. ЦАПКО, канд. техн. наук, доц., ХНЭУ им. С. Кузнеца, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ СПЕЦИАЛЬНОГО РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОГО БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕМЕНТА

Статья посвящена исследованию продуктов гидратации отечественного рентгеноконтрастного цемента для стоматологии. Рассмотрена возможность получения рентгеноконтрастного цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Представлены основные результаты исследований продуктов гидратации барийсодержащего цемента, проведенные с привлечением комплекса физико-химических методов анализа. Приведены данные стоматологических испытаний. Установлен состав гидратированного цемента оптимального состава, который полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стоматологическим рентгеноконтрастным материалам.

Ключевые слова: оксид, цемент, стоматология, рентгеноконтрастные материалы, гидратация, структура, свойства.

Введение. В настоящее время в клинической практике для заполнения корневых каналов используются материалы, включающие: цинк-оксид-эвгенольные цементы (Tubliseal, Kerr); полимерные цементы (АН Plus, Dentsply; Diaket, ESPE); цементы, содержащие гидроксид кальция (Apexit, Ivoclar; Sealapex, Kerr); стеклоиономерные цементы (Ketac Endo, ESPE; Endion, Voco); полидиметилсилоксаны (RCA RoekoSeal, Roeko).

Разработано множество составов цементов на основе оксида цинка, используемых с эвгенолом, которые модифицируют различными добавками, чтобы придать свойства, необходимые для герметизации корневых каналов [1, 2]. Введения добавок в герметики или уплотнители для корневых каналов позволяют усилить бактерицидные свойства, увеличить рентгеноконтрастность, улучшить адгезию к стенке канала.

Подобно цинк-оксид-эвгенольному цементу, используемому в качестве прокладок в пломбируемых полостях зубов и временных пломб, многие герметики состоят из порошка, который смешивают с жидкостью. Порошок, в основном, состоит из оксида цинка, к которому добавлено серебро для увеличения рентгеноконтрастности. Смола действует как пластификатор, а соединение йода (соль йодистоводородной кислоты) в качестве антисептика.

Отрицательное качество этого состава состоит в том, что серебро способно вызывать окрашивание дентина, что приводит к изменению цвета ко-

© Н.С. Цапко, 2015

ронки зуба. Поэтому к герметизирующему цементу или герметику вместо серебра целесообразно добавлять соединения бария или висмута [3].

Как видно из вышеизложенного, все материалы, используемые в качестве стоматологических цемента, имеют свои достоинства и недостатки. По всей видимости, нет универсального материала, одновременно отвечающего всем требованиям, предъявляемым к таким цементам.

В связи с этим, целесообразным является создание отечественных материалов, обладающих комплексом наиболее важных свойств [4 – 5].

Основная часть. В рамках проведения данной работы был определен рациональный состав специального рентгеноконтрастного цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Так как оптимальный состав содержит большое количество алюмината кальция, то в процессе обжига при температуре 1300 – 1350 °С образец рационального состава полностью расплавляется. Поэтому специальный рентгеноконтрастный цемент подобно высокоглиноземистому решено было получать методом плавления в тиглях на основе высокоглиноземистого цемента марки «GORCAL-70».

Подготовленная сырьевая смесь помещалась в тигли для плавки.

Обжиг проводился в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями при температуре 1350 – 1400 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5 часов, скорость охлаждения не регулировалась.

Полученный барийсодержащий клинкер подвергался длительному помолу (не менее 30 часов в лабораторной шаровой мельнице) для достижения требуемой тонины помола, характеризующейся остатком на сите № 008 до 1 %.

С привлечением комплекса физико-химических методов анализа были проведены исследования продуктов гидратации барийсодержащего цемента.

Изготовленные образцы подвергались твердению в воздушных условиях в течение 28 суток.

Продукты твердения изучались с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и петрографического методов анализа.

Процесс гидратации рентгеноконтрастного барийсодержащего цемента на основе алюмината кальция и силиката бария имеет некоторые сходства с особенностями гидратации составляющих его фаз.

В первую очередь, по нашему мнению, при взаимодействии с водой образуется значительное количество изотропной гелевидной массы, из которой выкристаллизовываются высокоосновные новообразования.

Высокоосновные гидратные соединения метастабильны и при продолжительных процессах снижают основность раствора с выделением геля, а затем и кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образовавшийся в цементном камне коллоидный гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) со временем стареет, между отдельными частицами возникают коагуляционно-конденсационные контакты с тенденцией их перехода в кристаллизационные. Такой процесс, как известно, обусловлен обезвоживанием гидратов с уплотнением, следовательно, с упрочнением структуры. Одновременно возрастает степень кристалличности гидроксидов.

Вместе с отмеченным сходством в процессах гидратации барийсодержащего цемента с индивидуальными фазами его составляющих, имеются также и отличительные особенности. Гидратация алюмината кальция протекает по сквозьрастворному механизму, насыщение жидкой фазы оксидами кальция и алюминия протекает очень быстро в две стадии: вначале процесс протекает по возрастающей, а затем наступает стабилизация. Дибариевый силикат растворяется в воде несколько иначе, при этом в жидкой фазе отсутствует SiO_2 , который, по нашему мнению, мгновенно соединяется с хорошо растворимым BaO . При этом количество BaO в жидкой фазе сначала сильно возрастает, превосходя равновесное состояние, затем снижается, и снова постепенно увеличивается. В связи с вышеизложенным можно предположить, что процесс гидратации дибариевого силиката протекает по топохимическому механизму. При гидратации барийсодержащего цемента наблюдается влияние отдельных, составляющих его, фаз, поэтому присутствует как сквозьрастворный, так и топохимический механизмы.

Для всех исследованных проб кривые дифференциальной термогравиметрии (DTG) и дифференциально-термического анализа (DTA) имеют симбатный характер (рис. 1), слабо развивающийся по степени развития тепловых эффектов.

На кривой ДТА (рис. 1) гидратированного рентгеноконтрастного цемента фиксируются глубокие эндотермические эффекты при температурах 140 и 210 °С, которые характеризуют ступенчатый процесс обезвоживания гидроалюминатов и гидросиликатов кальция и бария.

Экзотермический эффект при 410 °С соответствует удалению конституционной воды из $\text{Al}(\text{OH})_3$. Эндотермический эффект при температуре 960 °С соответствует твердофазовому переходу обезвоженного $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в кристаллический CaAl_2O_4 , через криптокристаллический, сопровождаемый рек-

ристаллизационными процессами с соответствующим ростом кристаллов, а также подобный термоэффект соответствует полиморфным превращениям вторичного BaCO_3 .

Исследования с привлечением рентгенофазового анализа показывают (рис. 2), что основными кристаллическими фазами гидратированного цемента оптимального состава являются, преимущественно, $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в небольших количествах присутствуют CaAl_2O_4 и Ba_2SiO_4 .

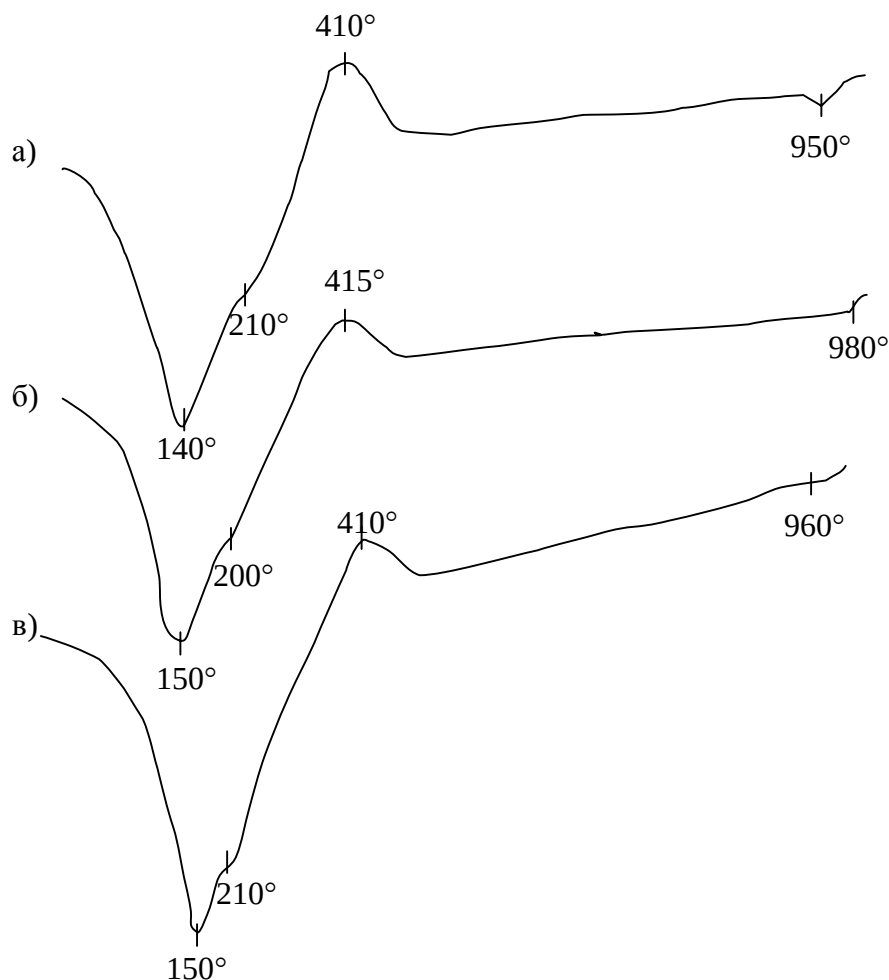


Рис. 1 – Кривые ДТА гидратированного цемента в возрасте: а – 1 суток; б – 7 суток; в – 28 суток.

На рентгенограмме гидратированного цемента оптимального состава в возрасте 1 суток (рис. 2а) четко идентифицируются следующие кристаллические фазы: $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 3,755; 3,309; 3,064; 3,009; 2,907; 2,325$ м), $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 4,895; 2,583; 1,877$ м), $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 4,359; 2,907; 2,583; 1,877$ м), в небольших количествах CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{10} = 4,503; 3,755; 2,60$ м) и Ba_2SiO_4 ($d \cdot 10^{10} = 3,136; 2,994$ м).

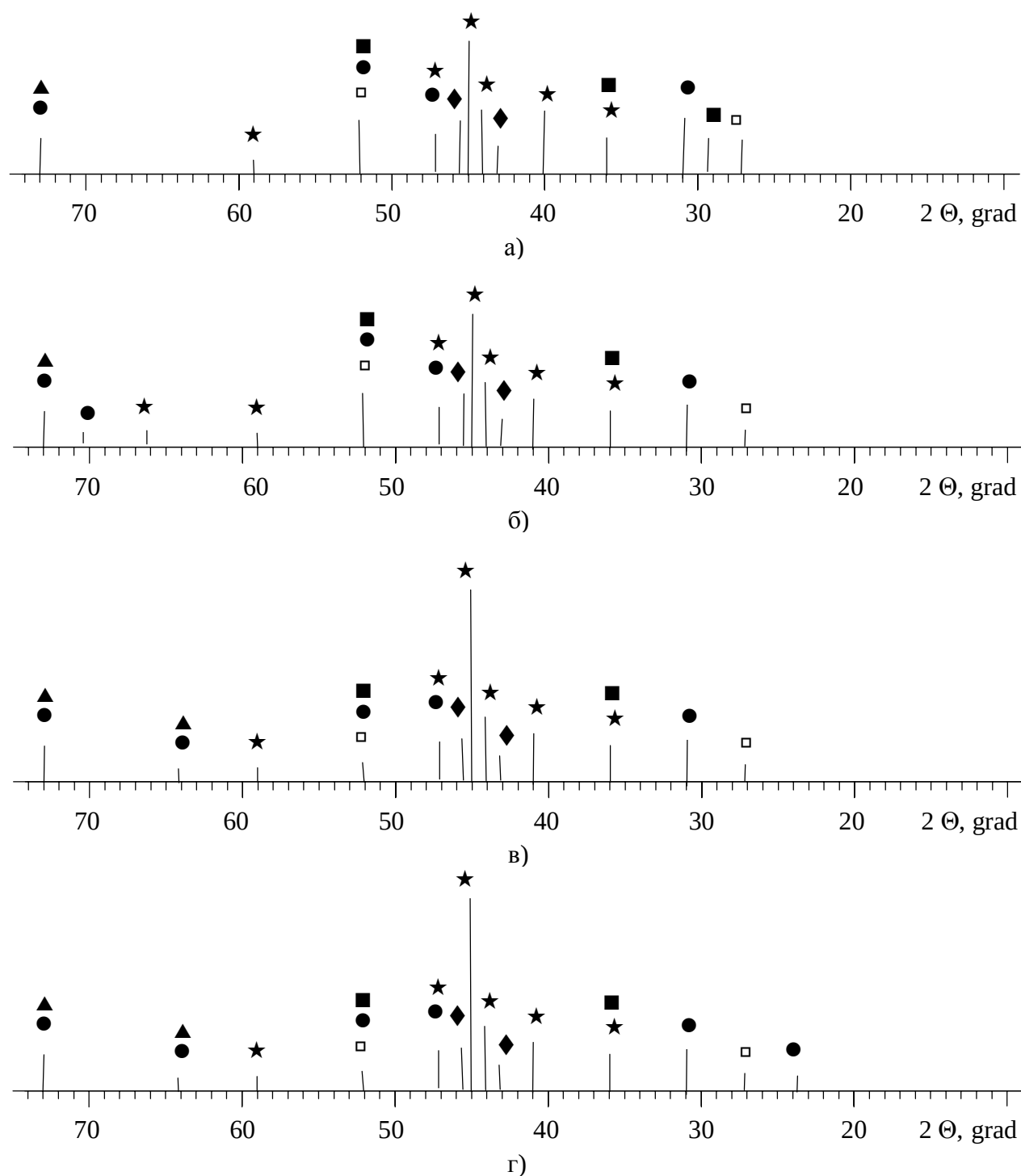


Рис. 2 – Штрих-рентгенограммы продуктов гидратации рентгеноконтрастного барийсодержащего цемента: а – 1 сутки, б – 3 суток, в – 7 суток, г – 28 суток.

▲ – $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ■ – CaAl_2O_4 , ● – $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,

★ – $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ◆ – Ba_2SiO_4 .

На рентгенограмме гидратированного цемента в возрасте 3 суток (рис. 2б) четко выражены дифракционные максимумы: $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 3,755; 3,309; 3,064; 3,009; 2,907; 2,325$ м), $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 4,895; 2,583; 1,877$ м), $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 4,359; 2,907; 2,583; 1,877$ м),

а также просматриваются следы CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{10} = 4,503; 3,755; 2,60$ м) и Ba_2SiO_4 ($d \cdot 10^{10} = 3,136; 2,994$ м).

Для гидратированного цемента в возрасте 7 суток (рис. 2в) характерны дифракционные максимумы все тех же фаз: $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 3,755; 3,309; 3,064; 3,009; 2,907; 2,325$ м), $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 4,895; 2,583; 1,877$ м), $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 4,359; 2,907; 2,583; 1,877$ м), а также следы CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{10} = 4,503; 3,755; 2,60$ м) и Ba_2SiO_4 ($d \cdot 10^{10} = 3,136; 2,994$ м).

На рентгенограмме гидратированного цемента в возрасте 28 суток (рис. 2г) четко выражены дифракционные максимумы, характерные для: $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 3,755; 3,309; 3,064; 3,009; 2,907; 2,325$ м), $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 4,895; 2,583; 1,877$ м), $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{10} = 4,359; 2,907; 2,583; 1,877$ м), в небольших количествах прослеживаются соединения CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{10} = 4,503; 3,755; 2,60$ м) и Ba_2SiO_4 ($d \cdot 10^{10} = 3,136; 2,994$ м).

Микроструктуру гидратированного цемента рационального состава в возрасте 7 суток исследовали на шлифах в проходящем свете с помощью оптического микроскопа фирмы «CARLZEISS JENA» марки NU-2 (рис. 3).

Микроскопическими исследованиями установлено, что структура представленного образца является мелкозернистой с равномерным распределением кристаллов в объеме.

На снимках видно, что в цементе выделяются более крупные зерна обломочной неправильной формы и более тонкозернистая связующая масса.

Более крупные участки представляют собой агрегаты, состоящие из изометричных и неправильной формы бесцветных изотропных и слабоанизотропных кристаллов преимущественно CaAl_2O_4 (рис. 3).

Силикат бария наблюдается в виде отдельных зерен.

Агрегаты и отдельные зерна CaAl_2O_4 и Ba_2SiO_4 цементируются бесцветными изотропными пленками ($\sim 50\%$) с $n_{\text{ср}} \sim 1,540 \pm 0,005$. Судя по $n_{\text{ср}}$, в них преобладают гидратные формы типа $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что подтверждает предыдущие исследования.

Для более детального изучения структуры гидратированного цемента оптимального состава в возрасте 28 суток было проведено электронно-микроскопическое исследование с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-102. (рис. 4).

На представленных снимках четко идентифицируются столбики растущих кристаллогидратов кальция и бария, покрытые гелем $\text{Al}(\text{OH})_3$.

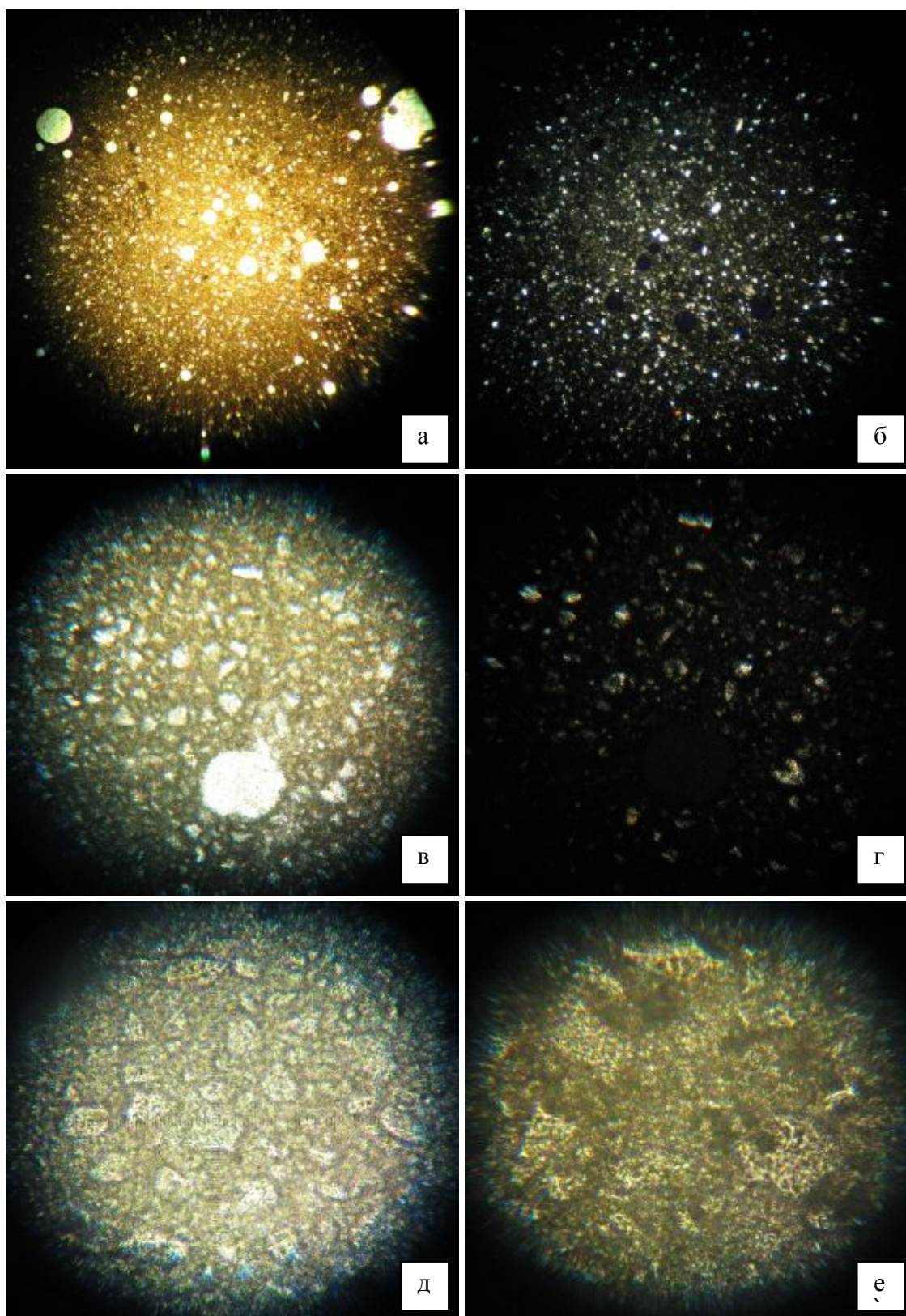


Рис. 3 – Микроструктура гидратированного цемента: а – увеличение $\times 4$ (без анализатора); б – увеличение $\times 4$ (с анализатором); в – увеличение $\times 10$ (без анализатора); г – увеличение $\times 10$ (с анализатором); д – увеличение $\times 25$; е – увеличение $\times 50$.

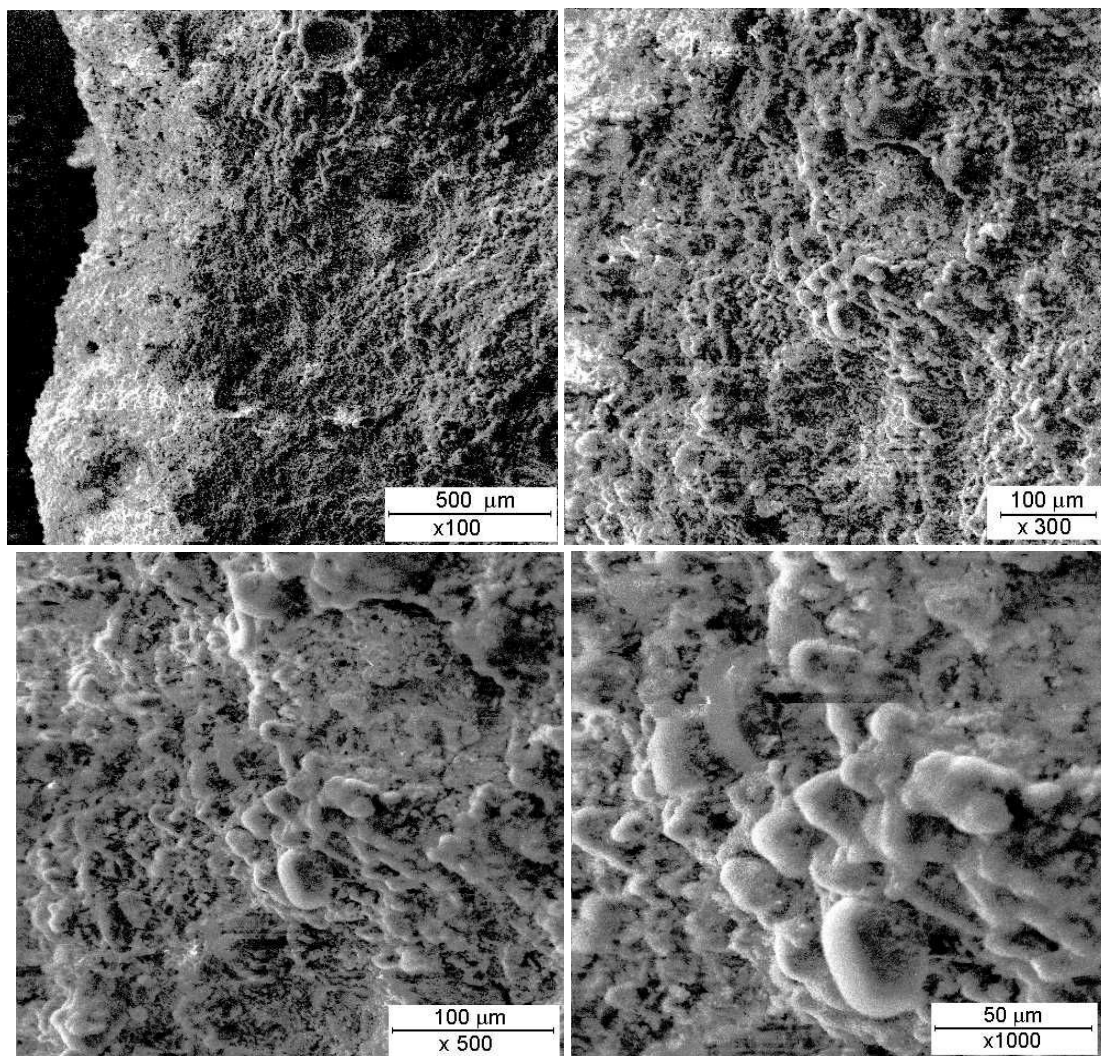


Рис. 4 – Реплики с поверхности гидратированного цемента в возрасте 28 суток

Выводы.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что состав рентгеноконтрастного гидратированного цемента оптимального состава по данным физико-химического анализа представляет сложный конгломерат кристаллогидратных новообразований гидроалюминатов кальция и бария в рационально выбранном сочетании, обеспечивающем высокие прочностные характеристики затвердевшему цементному камню (предел прочности при сжатии через: 1 сутки – 44 МПа; 3 суток – 48 МПа; 7 суток – 59 МПа; 28 суток – 54 МПа).

Список литературы: 1. Cox C.F. Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments / C.F. Cox, A. A. Hafez // Dent Clin North Am. – 2001. – No 45. – P. 31 – 48. 2. Pitt-Ford T.R. A new root canal sealer based on calcium hydroxide / T.R Pitt-Ford, A.H.R. Rowe // Int. Endod. – 1989. – No 15. – P. 286 – 289. 3. Spangberg L.S.W. Endodontic filling materials / [L.S.W. Spangberg, D.C. Smith, D.F. Williams et al.] // Biocompatibility of dental materials. – 1982. – Vol. III, Ch. 8. – P. 368 – 384.

4. Цапко Н.С. Фазовое равновесие высокобариевой области системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / [Н.С. Цапко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. 5. Цапко Н.С. Продукты гидратации кальцийбарийсиликатного цемента / Н.С. Цапко, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33.

References: 1. Cox C.F. Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments / C.F. Cox, A. A. Hafez // Dent Clin North Am. – 2001. – No 45. – P. 31 – 48. 2. Pitt-Ford T.R. A new root canal sealer based on calcium hydroxide / T.R. Pitt-Ford, A.H.R. Rowe // Int. Endod. – 1989. – No 15 – P. 286 – 289. 3. Spangberg L.S.W. Endodontic filling materials / [L.S.W. Spangberg, D.C. Smith, D.F. Williams et al.] // Biocompatibility of dental materials. – 1982. – Vol. III, Ch. 8. – P. 368 – 384. 4. Tsapko N.S. Fazovoe ravnovesie vysokobarievoj oblasti sistemy $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Phase equilibrium of high barium area of $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system) / [N.S. Tsapko, G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov et al.] // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnologii. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. (in Russian). 5. Tsapko N.S. Produkty gidratatsii kal'cijbarijsilikatnogo cementa (The products of hydration of calcium-barium-silica-alumina cement) / N.S. Tsapko, A.N. Korogodskaja, G.N. Shabanova // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnologii. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33. (in Russian).

Поступила (Received) 19.10.15

УДК 666.943

Г.М. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, гол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
А.С. КОРОЛЬОВ, студ., НТУ «ХПІ»,
А.О. НАГОРНИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
О.О. ГАПОНОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
С.М. БИКАНОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ШЛАКОЛУЖНОГО В'ЯЖУЧОГО МАТЕРІАЛУ

У статті наведено результати розробки та оптимізації складу шлаколужного в'язучого матеріалу, отриманого з використанням гранульованого доменного шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського». Як активатор тверднення шлаколужного в'язучого обрано портландцемент, для уповільнення термінів тужавіння та підвищення міцності запропоновано використовувати тонкомелений пісок. За допомогою симплекс-гратчастого методу планування експерименту оптимізовано склад шлаколужного в'язучого для досягнення підвищеної міцності.

Ключові слова: шлак, шлаколушний в'язучий матеріал, портландцемент, тонкомелений пісок, міцність, умови тверднення, оптимізація.

© Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, А.С. Корольов, А.О. Нагорний, О.О. Гапонова,
С.М. Биканов, 2015