

DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-12-97-105

^{1,*}Мишин Д.А., ¹Дороганов В.А., ¹Долгова Е.П., ¹Таралло З.В., ¹Евтушенко Е.И.,
²Лукин Е.С.

¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

*E-mail: mishinda.xtsm@yandex.ru

СПОСОБЫ СИНТЕЗА СИЛИКАТСОДЕРЖАЩЕГО КЛИНКЕРА СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА

Аннотация. Статья представляет обзор современных цементов, используемых в стоматологии с акцентом на силикатные цементы, такие как минеральный триоксидный агрегат (МТА). Приводятся основные требования к стоматологическим цементам, включая их безопасность, адгезию к тканям зуба, устойчивость к различным воздействиям и термическим свойствам.

Статья детально анализирует состав и свойства промышленного белого портландцемента, используемого в строительстве, в сравнении с характеристиками зубных силикатных цементов. Рассматриваются общие вопросы синтеза высокосновных силикатов кальция, используемых в стоматологии, с позиций химической технологии портландцемента. Обсуждаются минералогический состав и процессы гидратации различных компонентов цемента, их влияние на окраску зубов и другие свойства.

Указаны способы снижения температуры и увеличения скорости образования силикатов кальция, распространенные в технологии зубных цементов и в производстве портландцемента. Предполагается возможность ускорения твердофазового синтеза в интервале 1250–1350°C при особом способе введения минерализаторов, предложенном в БГТУ им. В.Г. Шухова для синтеза белого портландцемента, при условии его адаптации для стоматологических составов.

Ключевые слова: стоматологические цементы, клинкерные минералы, минерализаторы, твердофазный синтез силикатов, стоматология.

Введение. В стоматологической практике наблюдается обширное многообразие видов используемых цементов (рис. 1), связанное с различными условиями их работы.



Рис. 1. Классификация стоматологических цементов по химическому составу [1]

Примечание: ПКЦ* – поликарбоксилатные цементы; СИЦ* – стеклоиономерные или стеклополиалкенадные цементы

Стоматологические цементы должны удовлетворять следующим основным требованиям [2, 3]:

1) не оказывать токсического воздействия на окружающие ткани и при этом обладать противовоспалительным и антисептическим действием;

2) обладать высокой адгезией к тканям зуба, достаточной вязкостью для заполнения каналов без пропусков, отсутствием усадки, устойчивостью к тканевой жидкости, рентгеноконтрастностью, не окрашивать зуб;

3) иметь коэффициент термического расширения (КТР) близкий к значениям КТР тканей зуба, низкую теплопроводность, не вызывать гальванических токов.

Выполнить все требования одновременно в одном материале сложно, в связи с чем у каждого вида цемента есть преимущества и недостатки.

Данная статья рассматривает некоторые аспекты получения силикатных стоматологических цементов, используемых для пломбировки

корневых каналов, на примере минерального триоксидного агрегата (МТА) [4, 5] с позиций химической технологии производства строительных цементов.

Возможность обобщенного подхода к синтезу обусловлена тем, что качественный и количественный минералогические составы силикатного стоматологического цемента и белого строительного портландцемента очень близки. Целью предложенного анализа особенностей получения высокоосновных силикатов кальция является межотраслевой обмен накопленного опыта и научных данных.

Материалы и методы. Для исследования были использованы диоксид кремния марки БС-100 (белая сажа), кварц плавленный ПКС-95С, химически осажденный CaCO_3 . Сырьевые компоненты характеризуются низким содержанием примесных оксидов (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов (по паспортам качества), %

Компонент	CaCO_3	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
Химически осажденный CaCO_3	99,05	0,12	0,08	–	–
БС-100 (белая сажа)	–	98	0,03	0,01	0,1
ПКС-95С(кварц плавленный)	–	>99,75	0,031	0,41	–

Гранулометрические характеристики исходных сырьевых компонентов определяли на лазерном гранулометре ANALYSETTE 22 NanoTec plus (рис. 1). Диспергацию материалов проводили в дистиллированной воде. Из сырьевых компонентов наибольшей тониной обладает химически осажденный мел. У него максимальный размер частицы 27,9 мкм. Для протекания синтеза необходимо, чтобы размер частиц кремний-содержащих компонентов был минимален. При обжиге портландцементных сырьевых смесей тонина помола сырьевой смеси должна составлять

по остаткам: на сите №02 – не более 5 %, на сите №008 – не более 15 %. Расчет сырьевых смесей проводили в программе ROCS, разработанной в БГТУ им. В.Г.Шухова. Цель расчета – получить минералогический состав, близкий к 80 % $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) и 20 % $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S). Так как сырьевые компоненты имеют незначительные примеси, то наблюдается отклонение от целевого состава смесей (табл. 2)

Таблица 2

Характеристика сырьевых смесей и расчетный минералогический состав продуктов обжига вяжущего, %

№ п.п.	Компоненты сырьевой смеси			Минералы			Модульные характеристики		
	Хим.осажденный CaCO_3	БС-100	ПКС-95С	C_3S	C_2S	C_3A	КН	Силикатный модуль (n)	Глиноземный модуль (p)
1	80,83	19,68	–	76,09	19,68	0,16	0,92	453,8	0
2	82,36	–	17,65	78,32	20,26	0,09	0,915	773,2	0

Гомогенизацию сырьевых смесей №1 и №2 проводили в мельнице с добавлением воды 40 % в течение 30 минут.

Полноту синтеза вяжущего контролировали определением свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}$) в продукте обжига этил-глицератным методом.

Обжиг смесей проводили в электрической печи с хромитлантановыми нагревателями при температуре 1500 °С с изотермической выдержкой 60 минут.

Основная часть. Производство стоматологических силикатных цементов сопряжено со значительными энерго- и трудозатратами, а также низкой скоростью твердофазового синтеза

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S). Так, согласно [6] получение триклинного $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ из смеси порошков высокочистого кварца и CaCO_3 в стехиометрическом отношении 1:3 осуществляется путем гомогенизации сырьевой смеси в воде, сушки полученного шлама при $100\text{ }^\circ\text{C}$, последующего обжига при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и быстрого охлаждения. Процедуру обжига повторяют до тех пор, пока рентгеновский дифракционный анализ не покажет отсутствие в материале свободного CaO . Как правило, кратность высокотемпературных обжигов может достигать до 4–5 [7].

Ускоряет твердофазовый синтез цемента, состоящего из смеси $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, замена карбоната кальция на CaO , использование

тонкодисперсной сырьевой смеси и высокая степень ее гомогенизации. Согласно патенту [8] для получения гомогенной смеси 30 вес. % двухкальцевого силиката и 70 % вес. % трехкальцевого силиката расчетное количество CaO и SiO_2 предварительно смешивают, а затем измельчают в шаровой мельнице в спиртовом растворе (чтобы не допустить гидратации оксида кальция) в течение 24 часов. Готовую порошкообразную сырьевую смесь сушат при $110\text{ }^\circ\text{C}$ и обжигают при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов.

Как видно, повышение дисперсности и гомогенности исходной сырьевой смеси позволяет снизить температуру и сократить время изотермической выдержки при синтезе силикатов кальция.

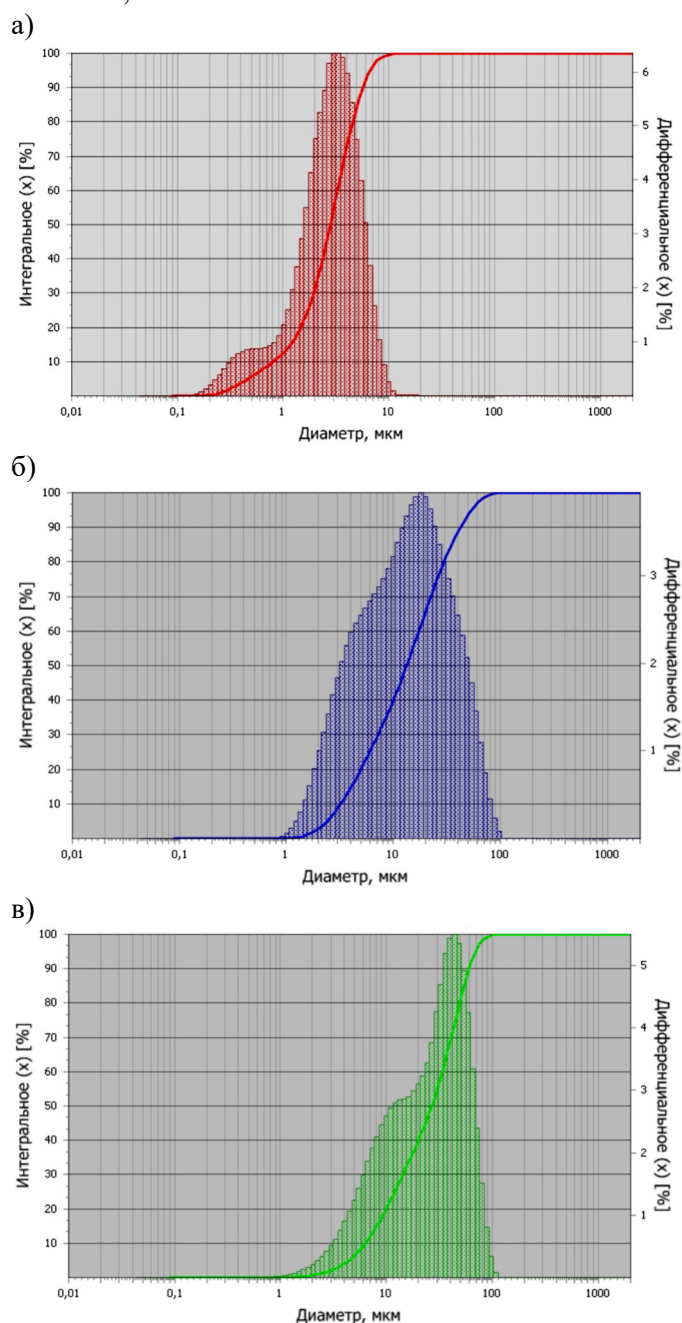
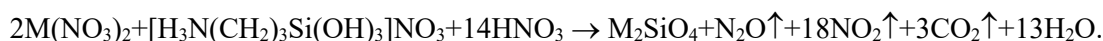


Рис. 2. Гранулометрическая характеристика материалов: а) химически осажденный CaCO_3 ; б) БС-100; в) ПКС-95С

Одним из предельных случаев измельчения и гомогенизации является синтез по золь-гель технологии. Например, применение золь-гель метода для ускорения синтеза минералов силикатов кальция предлагается в патенте [9] с использованием тетраэтилортосиликата и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Нитрат кальция растворяли в 1М растворе азотной кислоты и добавляли к раствору тетраэтилортосиликата при интенсивном перемешивании до получения необходимого состава. После 10–15 мин гидролиза при перемешивании получали гомогенный золь. Предшественник золя запечатывали в контейнере, где ему давали желатинироваться в течение 1 дня при комнатной температуре и выдерживали в течение еще одного дня при 70 °С. Сушили порошок геля при 600 °С на воздухе в течение 1 часа

при скорости нагревания – 2 °С/мин). Сухой порошок обжигали при 1400 °С в течение 2 часов для проведения полного синтеза.

Интересная возможность получения силикатов кальция рассмотрена в работе [10], где золь-гель синтез совмещен с методом, аналогичным самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу. Как сообщают авторы, гидрогели образуются в результате сушки водных растворов, содержащих нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3-аминопропилсилантриол $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$ или АПСТОЛ и HNO_3 , которая необходима для стабилизации водного раствора. Затем высушенный гель поджигается. После выгорания органики образуются частично закристаллизованные фазы силикатов кальция (силикат НТ). Как протекает сам процесс горения пока неясно. При горении выделяются CO_2 и NO_2 . Авторы, исходя из состава образующихся продуктов горения, предложили следующую суммарную реакцию:



Образование оксидов азота в рассматриваемом способе должно сильно затруднять его практическое внедрение, так как при его практической реализации необходимо предусмотреть хорошую вентиляцию помещения и очистку газов. Полный синтез соединений протекает при дополнительном обжиге при температуре более 1200 °С (силикат ВТ). Блок-схема технологии представлена на рис.2. Таким способом можно получать силикаты не только кальциевые, но и Mg, Zn, Cd и др. металлы.

Вследствие указанной сложности и сниженной скорости синтеза стоматологических высокоосновных силикатных цементов их промышленное получение низкопроизводительно и дорого.

Синтез же силикатов в рамках технологии получения строительного портландцемента – многотоннажное энергоемкое и материалоемкое производство, при этом обеспечивающее колоссальные объемы недорогой продукции. В связи с чем цементной отраслью накоплен обширный опыт энерго- и ресурсосбережения при синтезе силикатных вяжущих.

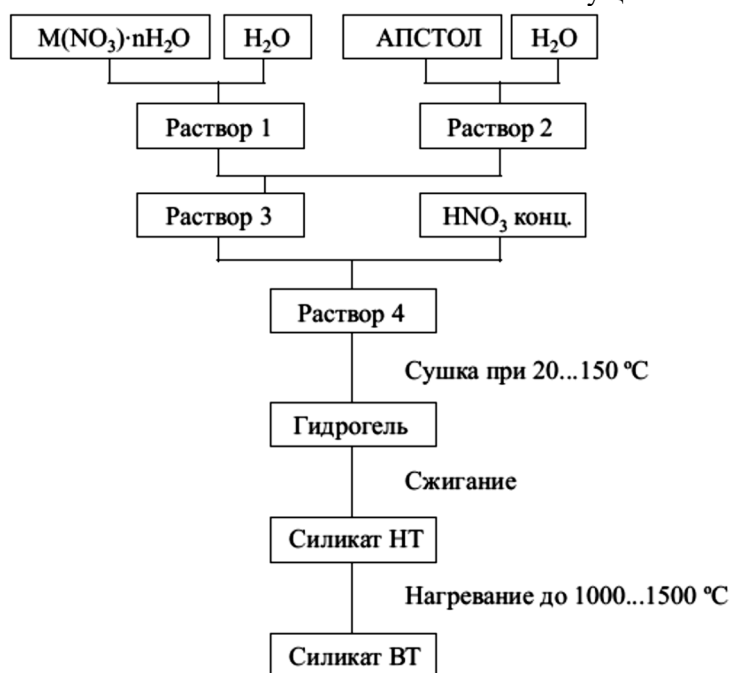
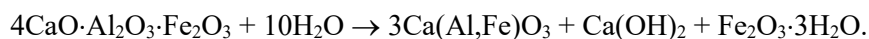
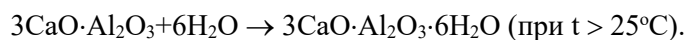
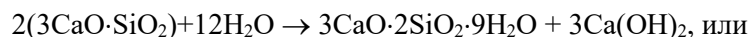


Рис. 3. Блок-схема синтеза силикатов кальция [10].

Примечание: М- ионы Ca, Mg, Zn и др.

Еще в начале XX века, на раннем этапе развития химической технологии портландцемента как отдельной области науки для исследования кристаллохимических характеристик и других физико-химических свойств монокристаллов трехкальциевого силиката его лабораторный высокотемпературный твердофазовый синтез также осуществлялся многократным обжигом в электрической печи смесей карбоната кальция и оксида кремния при 1500 °С. При этом в получаемых небольших количествах химически чистого $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ возможно было обнаружить непрореагировавший оксид кальция.

У Н.А. Торопова в «Химии цемента» (1956 г) описан первый метод получения трехкальциевого силиката, который применял А. Ле-Шателье, через промежуточное образование хлоросиликата кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CaCl}_2$ в ходе низкотемпературной реакции извести и кремнезема в растворе CaCl_2 . Для удаления хлорид-иона хлоросиликат обрабатывался абсолютным алкоголем и водяным паром при 600 °С. Остаточное количество CaCl_2 составило 1,2%.



Рассматривая клинкерные минералы в качестве стоматологических материалов, следует отметить, что при гидратации $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ выделяется гидроксид кальция, который создает высокий pH среды [14]. За счет этого такие цементы обладают антисептическим действием. Продукты гидратации имеют низкую теплопроводность и КТР.

Чистые клинкерные фазы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ имеют белый цвет в порошке. Все продукты их гидратации также обладают белым цветом [14, 15, 17]. Поэтому не влияют на окраску зуба. Исключением является $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Он черного цвета и при гидратации образует гель гидроксида железа (III).

Содержание FeO до 0,5 % в клинкере, придающего различные оттенки цементу, ограничивается при производстве белого портландцемента по ГОСТ 965-89 «Портландцементы белые. Технические условия». Поэтому можно считать, что содержание $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ в нем незначительно. Но если данный состав белого цемента применять как зубной, даже малое образо-

вание геля гидроксида железа (III) при гидратации алюмоферрита кальция приведет к изменению цвета зуба.

Можно заключить, что лабораторный твердофазовый синтез трехкальциевого силиката кальция из двухкомпонентных смесей всегда представлял собой большую трудность, учитывая его нестабильность при низких температурах и склонность к распаду в твердой фазе. Однако в многокомпонентных промышленных цементных сырьевых смесях получение стабильных форм высокоосновных силикатов кальция происходит с высокой скоростью при сниженных температурах в результате образования эвтектических расплавов и твердых растворов, а также минерализующего воздействия примесных соединений.

Как известно, рядовой серый портландцемент представляет собой тонкоизмельченный порошок клинкера и гипса (двуводного сульфата кальция). Получаемый обжигом при 1450 °С клинкер состоит из четырех основных минералов: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) и $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) [11-13]. В присутствии воды эти минералы гидратируют с образованием гидроалюминатов и гидросиликатов кальция, которые формируют прочный цементный камень:

Примечательно, что собственно для синтеза высокоосновных силикатов кальция оксид железа можно рассматривать как минерализатор (катализатор), снижающий температуру появления клинкерного расплава с ≈ 1406 (белый цемент) до 1338 °С (серый цемент) и вязкость клинкерного расплава. В связи с ограничением содержания оксида железа в сырьевой смеси для получения белого портландцементного клинкера необходима температура обжига во вращающейся печи 1500–1600 °С против 1450 °С для серого клинкера.

Также трудностью гипотетического использования промышленного белого цемента являются нормированные ГОСТ 965-89 сроки схватывания, обусловленные наличием трехкальциевого алюмината и достигающие более 1,5–2 часов, что делает пломбировку канала для пациента продолжительной по времени.

В связи с вышеизложенным существующая технология производства белого портландце-

мента может быть взята за основу и интерпретирована при рассмотрении возможности получения клинкера различного минералогического состава в небольших масштабах производства стоматологических цементов. Так, твердофазовый синтез стоматологического цемента, состоящего только из $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, в котором исключен трехкальциевый алюминат, а следовательно, и расплав, можно ускорить, используя минерализаторы (катализаторы), широко применяемые в производстве портландцемента.

В качестве минерализаторов могут быть использованы различные соединения р- и d-элементов [13]. Их применение в производстве белых клинкеров сдерживает тот факт, что многие из них способны окрашивать цемент, снижать его белизну. Наиболее эффективными минерализаторами в цементной промышленности являются фторсодержащие соединения в малых концентрациях: CaF_2 , NaF и т.д., не снижающие в значительной мере белизну. При получении зубных цементов применение фторидов может быть предпочтительным вследствие противокариозного действия фтора.

Для подтверждения интенсифицирующего действия минерализатора CaF_2 на образование высокоосновных силикатов в твердой фазе были приготовлены сырьевые смеси №1 и №2 без минерализатора и без дополнительного измельчения сырьевых компонентов, так как достаточно высокой дисперсностью обладает карбонатный компонент (табл. 1–2, рис.1). Исключение стадии предварительного измельчения позволяет снизить себестоимость продукта. Однократный обжиг смесей при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой 60 минут (табл. 3) не позволил достичь необходимой полноты синтеза, характеризующейся содержанием $\text{CaO}_{\text{св}} < 1\%$. Остается достаточно большое количество свободного оксида кальция, который при гидратации может привести к неконтролируемому расширению затвердевшего вяжущего и возможному раскалыванию зуба.

Таблица 3

Содержание свободного оксида кальция в продуктах обжига смесей №1,2 при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, %

№ смеси	Свободный оксид кальция, %
1	12,7
2	8,9

Применение же минерализатора CaF_2 в количестве $0,7\%$ в пересчете на прокаленное вещество позволяет провести синтез достаточно полно при однократном обжиге: содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ снизилось в 2,6–4,9 раза (табл. 4). Конечно, содержание свободного оксида кальция остается

несколько повышенным, но отрицательный эффект неконтролируемого расширения полученного вяжущего может быть нивелирован высокой тонкостью последующего помола.

Таблица 4

Влияние добавки минерализатора $0,7\%$ CaF_2 на полноту синтеза сырьевых смесей при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, %

№ смеси	Свободный оксид кальция, %
1	2,6
2	3,4

В БГТУ им. В.Г. Шухова разработан метод синтеза белого цемента с особым способом ввода минерализатора [16, 17], когда он вводится в ту температурную область, где его интенсифицирующее действие максимально. Примечательно, что при данном способе температура синтеза белого клинкера снижена до интервала $1250\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$, характерного для рядового высокожелезистого портландцементного клинкера со значительным количеством расплава. Учитывая схожесть минералогических составов зубных цементов МТА и белого портландцемента, данный метод также может быть рекомендован для ускорения твердофазового синтеза силикатных зубных составов МТА и снижения его температуры до $1250\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$. Снижение температуры обжига и времени выдержки позволит снизить затраты энергии на обжиг, увеличить срок службы печного агрегата, использовать более дешевые нагревательные элементы печи. В сравнении с золь-гель технологией исключается использование более дорогостоящих исходных сырьевых компонентов, и сокращается общее время, затрачиваемое на синтез цемента.

Таким образом, получение высокоосновных силикатов кальция, составляющих как стоматологические, так и строительные цементы, связано с необходимостью обеспечить их обжиг при высоких температурах – $1400\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$. Минимальная температура синтеза достигается с использованием золь-гель технологии, применяемой при получении стоматологических составов. Снизить температуру образования силикатов кальция в перспективе, вероятно, возможно до $1250\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ применив особый способ введения минерализаторов, предложенный в БГТУ им. В.Г. Шухова для синтеза белого портландцемента.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках реализации программы научно-образовательного центра мирового уровня «Инновационные решения в АПК» (проект № 075-15-2023-618/СГ-4 «Разработка технологии получе-

ния импортзамещающих силикатных наполнителей для производства стоматологических материалов в ветеринарии»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зулумян А.Н. Материаловедение [Электронный ресурс]. Систем. требования: AdobeAcrobatReader. URL: <https://ysmubooks.am/uploads/Материаловедение.pdf> (дата обращения: 20.11.2023)
2. Боровский Е.В. Проблемы эндодонтического лечения // Клиническая стоматология. 1997. №1. С. 5–8.
3. Павленко А. В., Волосовец Н.Т. Оптимизация подходов к пломбированию корневых каналов силерами // Материалы в стоматологии. 2004. № 1. С. 115–116.
4. Хабазе З.С., Зорян А.В., Магай В.Е., Илюшина А.И., Магомедов О.И., Какабадзе Н.М., Абазян М.Д. Biodentine™ или МТА ProRoot™: сравнительный анализ применения в эндодонтической практике // Эндодонтия Today. 2019. Vol. 17(3). Pp. 47–54. DOI: 10.36377/1683-2981-2019-17-3-47-54
5. Li Q., Coleman N.J. The hydration chemistry of ProRoot МТА // Dental Materials Journal. 2015. № 34(4). Pp. 458–465. DOI:10.4012/dmj.2014-309
6. Antón N., Gamboa R., Amigo V., Torralba J.M. Liquid phase sintering of CMC's based on clinker Portland // J. of European Ceram Society. 2001. Vol. 20 (12). Pp. 2215–2224.
7. Синтез трехкальциевого силиката / [Электронный ресурс] // SitLay: [сайт]. URL: <https://sitlay.ru/tehnologiya-stroitelstva/sintez-trekhkalciovogo-silikata/> (дата обращения: 20.11.2023).
8. Yang Q., Lu D. Premixed biological hydraulic cement paste composition and using the same. Patent US. No US8475811B2, 2008.
9. Lu D., Zhou S. High strength biological cement composition and using the same Patent US. No US7553362B2, 2007.
10. Малявский Н.И., Зверева В.В. Новый метод золь-гель синтеза ортосиликатов // Вестник МГСУ. 2013. № 10. С. 140–146.
11. Ерыгина А.О., Мишин Д.А., Классен В.К. Последовательность взаимодействий Na₂O с клинкерными минералами при их различных сочетаниях // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2018. № 12. С. 98–104. DOI: 10.12737/article_5c1c99666664a6.34309543
12. Мирошникова Ю.В., Мирошникова О.В., Классен В.К. Влияние введенных в сырьевой шлам углеотходов на качество цементного клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №11. С. 159–163.
13. Осокин, А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент Московский хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева. М.: Стройиздат, 1993. 321 с.
14. Лугинина, И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: учебное пособие. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004 (Отпеч. в ун-те). 20 с.
15. Кузьменков М.И., Сушкевич М.И., Манак Т.Н. Синтез клинкера для стоматологического цемента для пломбирования корневых каналов // Труды БГТУ № 3. Химия и технология неорганических веществ. 2011. С. 79–83.
16. Мишин Д.А., Ковалев С.В., Чекулаев В.Г. Причина снижения эффективности действия минерализаторов обжига портландцементного клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №5. С.161–166.
17. Мишин Д.А., Ковалев С.В. Температура ввода минерализатора как фактор получения белого клинкера с повышенным содержанием оксида железа // Цемент и его применение. 2022. № 1. С. 99–101.

Информация об авторах

Мишин Дмитрий Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: mishinda.xtsm@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Дороганов Владимир Анатольевич кандидат технических наук, доцент кафедры технологии технологии стекла и керамики. E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Долгова Елена Павловна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: elenapavlovnaer@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Таралло Захар Владиславович, аспирант кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: tarallo.1998@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Евтушенко Евгений Иванович, доктор технических наук, профессор. E-mail: eveviv@intbel.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Лукин Евгений Степанович доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров. E-mail: lukin.e.s@muctr.ru. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Поступила 27.11.2023 г.

© Мишин Д.А., Дороганов В.А., Долгова Е.П., Таралло З.В., Евтушенко Е.И., Лукин Е.С. 2023

^{1,*}Mishin D.A., ¹Doroganov V.A., ¹Dolgova E.P., ¹Tarallo Z.V., ¹Evtushenko E.I., ²Lukin E.S.

¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

²D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

*E-mail: mishinda.xtsm@yandex.ru

METHODS OF SYNTHESIS OF SILICATE-CONTAINING CLINKER DENTAL CEMENT

Abstract. The article provides an overview of modern cements used in dentistry with an emphasis on silicate cements such as mineral trioxide aggregate (MTA). The basic requirements for dental cements are given, including their safety, adhesion to tooth tissues, resistance to various influences and thermal properties.

The article analyzes in detail the composition and properties of industrial white Portland cement used in construction, in comparison with the characteristics of dental silicate cements. The general issues of the synthesis of high-base calcium silicates used in dentistry are considered from the standpoint of the chemical technology of Portland cement. The mineralogical composition and hydration processes of various cement components, their effect on tooth color and other properties are discussed.

The methods of reducing the temperature and increasing the rate of formation of calcium silicates, common in the technology of dental cements and in the production of Portland cement, are indicated. It is assumed that it is possible to accelerate solid-phase synthesis in the range of 1250–1350 °C with a special method of introducing mineralizers proposed at the V.G. Shukhov BSTU for the synthesis of white Portland cement, provided it is adapted for dental formulations.

Keywords: dental cements, clinker minerals, mineralizers, silicate synthesis, dentistry.

REFERENCES

- Zulumyan A.N. Materials Science [Materialovedenie]. AdobeAcrobatReader. URL: <https://ysmubooks.am/uploads.pdf> (date of treatment: 20.11.2023)
- Borovsky E.V. Problems of endodontic treatment [Problemy endodonticheskogo lecheniya]. Clinical dentistry. 1997. No. 1. Pp. 5–8. (rus)
- Pavlenko A.V., Volosovets N.T. Optimization of approaches to filling root canals with silers [Optimizaciya podhodov k plombirovaniyu kornevnyh kanalov silerami]. Materialy v stomatologii. 2004. No. 1. Pp. 115–116. (rus)
- Khabadze Z.S., Zoryan A.V., Magai V.E., Il'yushina A.I., Magomedov O.I., Kakabadze N.M., Abazyan M.D. Biodentine™ or MTA ProRoot™: a comparative analysis of application in endodontic practice [Biodentine™ ili MTA ProRoot™: sravnitel'nyj analiz primeneniya v endodonticheskoy praktike]. Endodontia Today. 2019. 17(3). 47–54. DOI: /10.36377/1683-2981-2019-17-3-47-54 (rus)
- Qiu Li, Nichola J. Coleman. The hydration chemistry of ProRoot MTA. Dental Materials Journal. 2015. No 34(4). Pp. 458–465. DOI:10.4012/dmj.2014-309
- Antón N., Gamboa R., Amigo V., Torralba J.M. Liquid phase sintering of CMC's based on clinker Portland. J. of European Ceram Society. 2001. Vol. 20 (12). Pp. 2215–2224.
- Synthesis of tricalcium silicate [Sintez trekhkal'cievogo silikata]. SitLay: URL: <https://sitlay.ru/tehnologiya-stroitelstva/sintez-trekhkalciyevogo-silikata>. (date of treatment: 11.20.2023). (rus)
- Yang Q., Lu D. Premixed biological hydraulic cement paste composition and using the same. Patent US. No US8475811B2, 2008.
- Lu D., Zhou S. High strength biological cement composition and using the same Patent US. No US7553362B2, 2007.
- Malyavsky N.I., Zvereva V.V. A new method of sol-gel synthesis of orthosilicates [Novyj metod zol'-gel' sinteza ortosilikatov]. Vestnik MGSU. 2013. No. 10. Pp. 140–146 (rus)
- Yerygina A.O., Mishin D.A., Klassen V.K. Sequence of interactions of Na₂O with clinker minerals in their various combinations [Posledovatel'nost' vzaimodejstvij Na₂O s klinkernymi mineralami pri ih razlichnyh sochetaniyah]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2018.

No. 12. Pp. 98–104. DOI: 10.12737/article_5c1c99666664a6.34309543 (rus)

12. Miroshnikova Yu.V., Miroshnikova O.V., Klassen V.K. The influence of carbon waste introduced into raw sludge on the quality of cement clinker [Vliyanie vvedennykh v syr'evoy shlam ugleotodov na kachestvo cementnogo klinkera]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2016. No.11. Pp. 159–163. (rus)

13. Osokin A.P., Krivoborodov Yu.R., Potapova E.N. Modified Portland cement [Modificirovannyj portlandcement]. D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Stroyizdat, 1993. 321 p. (rus)

14. Luginina I.G. Chemistry and chemical technology of inorganic binders: a textbook [Himiya i himicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh vyazhushchih materialov: uchebnoe posobie]. Belgorod: BSTU, 2004. 20 p. (rus)

15. Kuzmenkov M.I., Sushkevich M.I., Manak T.N. Synthesis of clinker for dental cement for root canal filling [Sintez klinkera dlya stomatologicheskogo cementa dlya plombirovaniya kornevyh kanalov]. Trudy BGTU No 3. Himiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv. 2011. Pp. 79–83. (rus)

16. Mishin D.A., Kovalev S.V., Chekulaev V.G. The reason for the decrease in the effectiveness of Portland cement clinker roasting mineralizers [Prichina snizheniya effektivnosti dejstviya mineralizatorov obzhiga portlandcementnogo klinkera]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2016. No. 5. Pp.161–166. (rus)

17. Mishin D.A., Kovalev S.V. Mineralizer input temperature as a factor in obtaining white clinker with a high content of iron oxide [Temperatura vvoda mineralizatora kak faktor polucheniya belogo klinkera s povyshennym sodержaniem oksida zheleza] Cement i ego primenenie. 2022. No. 1. Pp. 99–101. (rus)

Information about the authors

Mishin, Dmitry A. PhD, Associate professor of the Department of Cement and Composite Materials Technology. E-mail: mishinda.xtms@yandex.ru . Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

Doroganov, Vladimir A. PhD, Associate professor of the Department of technologies of glass and ceramics. E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

Dolgova, Elena P. PhD, Associate professor of the Department of Cement and Composite Materials Technology. E-mail: elenapavlovnaer@yandex.ru . Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

Tarallo, Zakhar V. Postgraduate student of the Department of Glass and Ceramics Technology. E-mail: tarallo.1998@mail.ru . Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

Evtushenko, Evgeny I. DSc, Professor. E-mail: eveviv@intbel.ru Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

Lukin, Evgeny S. DSc, Professor of the Departments of Chemical technology of ceramics and refractories. E-mail: lukin.e.s@muctr.ru. D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology. D.I. Mendeleev Russian

Received 27.11.2023

Для цитирования:

Мишин Д.А., Дороганов В.А., Долгова Е.П., Таралло З.В., Евтушенко Е.И., Лукин Е.С. Способы синтеза силикатсодержащего клинкера стоматологического цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. №12. С. 97–105. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-12-97-105

For citation:

Mishin D.A., Doroganov V.A., Dolgova E.P., Tarallo Z.V., Evtushenko E.I., Lukin E.S. Methods of synthesis of silicate-containing clinker dental cement. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No. 12. Pp. 97–105. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-12-97-105