

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СТЕКЛОКЕРАМИКИ СИСТЕМЫ K<sub>2</sub>O – Li<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> ДЛЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Н. М. Кузьменкова, д-р техн. наук Н. М. Бобкова (e-mail: keramika@bstu.unibel.by)

УО “Белорусский государственный технологический университет” (Беларусь, г. Минск)

*Установлена последовательность формирования кристаллических фаз (касситерита, метасиликата лития, лейцита и бадделейта) и изучена растворимость SnO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> в системе K<sub>2</sub>O – Li<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub>. Стеклокерамика на основе указанной системы обеспечивает уровень физико-механических и химических свойств, необходимых для получения опакующего слоя зубных металлокерамических протезов.*

**Ключевые слова:** стеклокерамика, кристаллические фазы, формирование фаз, покрытия, свойства

В работах [1, 2] рассмотрены закономерности выделения при термообработке стекол системы K<sub>2</sub>O – Li<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> лейцита K<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4SiO<sub>2</sub> как основной кристаллической фазы при формировании стеклокристаллического покрытия металлокерамических зубных протезов. Именно лейцит обеспечивает реализацию высоких значений ТКЛР ( $14 \cdot 10^{-6} - 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) в стеклокерамике, необходимых для обеспечения прочных спаев стеклокерамических материалов (СКМ) с никельхромовыми сплавами. Вместе с тем достижение других необходимых свойств стеклокерамики — заглушенности, низкой химической растворимости и высокой прочности оказалось невозможным без дополнительной корректировки составов оксидами олова и циркония.

Основное назначение оксида олова — повышение степени заглушенности так называемого опакующего слоя стеклокерамического покрытия, маскирующего цвет металлической подложки. Известно, что SnO<sub>2</sub> в стеклах нашел широкое применение в качестве глушителя [3] и считается одним из лучших глушителей для стекол и эмалей. Причиной глушения является ограниченная растворимость в силикатном расплаве, при превышении которой диоксид олова выделяется из расплава в виде тонкодисперсных кристаллов касситерита. В расплавах кордиеритового и сподуменитового составов растворимость SnO<sub>2</sub> составляет 5–7%, существенно повышая при этом химическую устойчивость и прочностные характеристики стекол [4, 5]. В этом случае SnO<sub>2</sub> входит в анионную часть структуры стекол в виде групп [SnO<sub>4</sub>] и упрочняет ее. При превышении предела растворимости и в окислительных условиях легко образуются группы [SnO<sub>6</sub>], составляющие катионную часть структуры и играющие роль модификатора [6, 7].

Свойство ограниченной растворимости SnO<sub>2</sub> в силикатном расплаве получило применение в техно-

логии ситаллов, где диоксид олова в количестве 10–11% выступает в качестве катализатора кристаллизации [7]. Все это подтверждает целесообразность введения SnO<sub>2</sub> в исследуемые стекла как с точки зрения повышения свойств стеклообразной составляющей, так и в качестве интенсивного глушителя и катализатора кристаллизации, формирующего самостоятельную кристаллическую фазу — касситерит.

Синтез стекол системы K<sub>2</sub>O – Li<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> с введением в их состав от 5 до 16,7% SnO<sub>2</sub> показал, что в данной системе растворимость SnO<sub>2</sub> достигает порядка 10% [2], при этом стекла сохраняют прозрачность. При большем содержании SnO<sub>2</sub> стекла глушатся. При введении 16,7% SnO<sub>2</sub> стекло после термообработки проявляет высокую степень заглушенности как из-за ограниченной растворимости SnO<sub>2</sub> в силикатном расплаве (реликтовый касситерит), так и в результате дополнительного выделения при термообработке кристаллов касситерита из расплава.

Целью дополнительного введения ZrO<sub>2</sub> была необходимость дальнейшего повышения как химической устойчивости, так и прочностных характеристик СКМ.

Исследовались стекла состава (%): 50 SiO<sub>2</sub>; 12,5 K<sub>2</sub>O; 12,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,3 Li<sub>2</sub>O и 16,7 SnO<sub>2</sub>, в которые сверх 100% вводилось 2, 4, 6, 8 и 10% ZrO<sub>2</sub> (стекла 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно).

Стекла синтезировали в электрической печи в фарфоровых тиглях при температуре  $1340 \pm 10$  °C с выдержкой при конечной температуре в течение 3 ч. Все исходные стекла характеризовались высокой степенью заглушенности.

Рентгенофазовый анализ исходных стекол (рис. 1) показал, что глушение их осуществляется за счет наличия лишь одной кристаллической фазы — касситерита SnO<sub>2</sub>, не только выделяющейся из расплава при его охлаждении, но и реликтового происхождения в связи с ограниченной его растворимостью в силикатном расплаве.

\* Здесь и далее — массовое содержание.

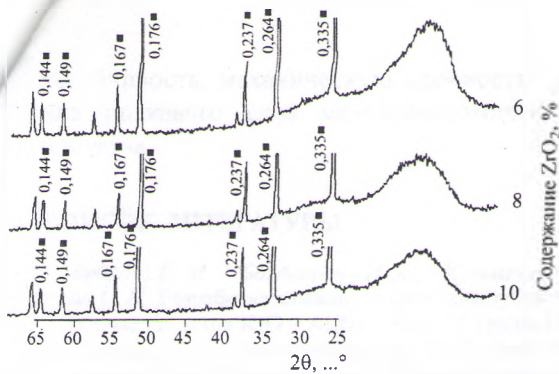


Рис. 1. Рентгенограммы исходных стекол № 3 (6 %  $ZrO_2$ ), № 4 (8 %  $ZrO_2$ ) и № 5 (10 %  $ZrO_2$ )  
 ■ — касситерит

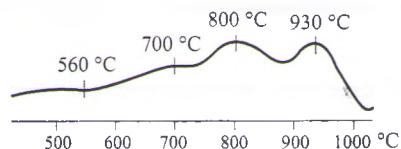


Рис. 2. Кривая ДТА стекла № 5 (8,3 %  $Li_2O$ , 16,7 %  $SnO_2$  и 10 %  $ZrO_2$ )

Оксид циркония  $ZrO_2$  полностью перешел в стекловидную фазу. Это дает основание предполагать, что предельное количество  $ZrO_2$ , способного растворяться в стеклах изучаемой системы несколько выше, чем его растворимость в малощелочных стеклах системы  $MgO - CaO - SiO_2$  [8, 9], где она не превышает 5 – 6 %.

Повышение растворимости  $ZrO_2$  обусловлено в первую очередь присутствием значительного количества оксидов щелочных металлов (более 20 %) в исследуемых стеклах, замедляющих координационный переход ионов циркония из анионной части структуры (группы  $[ZrO_6]$ ) в катионную (группы  $[ZrO_8]$ ).

Последовательность фазовых переходов при термообработке хорошо прослеживается с помощью ДТА.

На кривой ДТА стекла № 5 с 10 %  $ZrO_2$  (рис. 2) проявляются три экзотермических эффекта. Первый, очень слабо выраженный при 700 °С, обусловлен дополнительным выделением из расплава  $SnO_2$ , в результате чего у стекла, термообработанного при 700 °С (рис. 3), пики касситерита несколько возрастают по сравнению с исходным нетермообработанным стеклом (см. рис. 1). Следовательно, подтверждается как наличие реликтового касситерита, так и увеличение его содержания за счет частичного выделения из стеклофазы при термообработке. Термообработка стекла при 800 °С (второй экзоэффект) приводит к появлению, согласно данным РФА, новой фазы — метасиликата лития  $Li_2O \cdot SiO_2$ . И лишь при термообработке в области третьего экзоэффекта (910 – 950 °С) появляется лейцит. Выделение бадделеита в очень малых количествах обнаруживается лишь при термообработке выше 950 °С. Количество его настолько мало, что экзоэффект, связанный с его выделением, на кривой ДТА не проявляется.

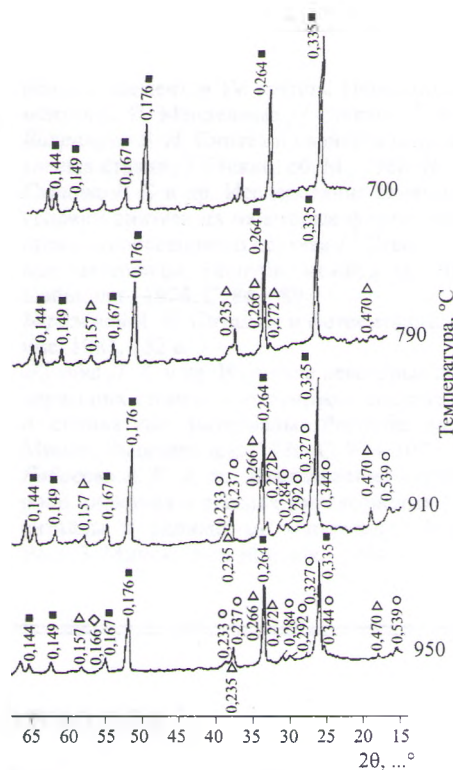


Рис. 3. Рентгенограммы стекла № 5 после термообработки  
 ■ — касситерит; ○ — лейцит; △ — метасиликат лития; ◇ — бадделеит

Таким образом, основная часть введенного  $ZrO_2$  остается в стеклофазе даже после термообработки, существенно влияя как на ее химическую устойчивость, так и механическую прочность.

Как видно из таблицы, повышение содержания  $ZrO_2$  от 2 до 10 % в присутствии 16,7 %  $SnO_2$  приводит к уменьшению химической растворимости от 0,931 до 0,360 %. Значения ТКЛР закристаллизованных образцов также уменьшаются в присутствии диоксида циркония — с  $17,1 \cdot 10^{-6}$  до  $15,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Прочность при изгибе находится в пределах 50 – 65 МПа, что соответствует требованиям стандарта для опакowego слоя металлокерамических зубных протезов.

Таким образом, формирующийся фазовый состав стеклокристаллического материала на основе системы  $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - SnO_2 - ZrO_2$ , в первую очередь лейцит, касситерит и стеклофаза, обеспечивают необходимый уровень свойств (ТКЛР, химическую

Таблица. Свойства стеклокристаллических материалов в системе  $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - SnO_2 - ZrO_2$

№ пробы	Свойства		
	ТКЛР, $10^{-6} K^{-1}$	химическая растворимость, %	прочность при изгибе, МПа
1	17,1	0,931	50,6
2	17,2	0,782	54,8
3	16,6	0,624	61,9
4	16,2	0,505	63,0
5	15,7	0,360	65,0

устойчивость, механическую прочность) для получения опакowego слоя металлокерамических зубных протезов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Н. М., Богданович И. А., Кузьменкова Н. М., Чеча С. Н. Разработка опакowego слоя для зубных протезов на основе системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 31 – 35.
2. Бобкова Н. М., Кузьменкова Н. М. Кристаллизация стекол системы  $K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , модифицированных  $SnO_2$  // Стекло и керамика. 2008. № 11. С. 11 – 13.
3. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. М.: Стройиздат, 1979. 137 с.
4. Зайонц Л. А., Рогожин Ю. В. Влияние различных факторов на свойства высококремнеземистых стекол, содержащих

- окислы элементов IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева // Стекло: сб. М., 1972. № 2. С. 20.
5. Вахрамеев В. И. Синтез и свойства щелочно-оловянно-силикатных стекол // Стекло: сб. М., 1968. № 3. С. 84.
  6. Скрипко Г. Г. и др. Исследование влияния двуокиси олова и условий синтеза на некоторые физико-химические свойства стекол пироксенового состава // Стекло, ситаллы и силикатные материалы: Республ. межвед. сб. Вып. 2. Минск: Вышэйш. шк., 1974. С. 84 – 89.
  7. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1981. 132 с.
  8. Жунина Л. А. и др. Изучение некоторых свойств цирконийсодержащих стекол пироксенового состава // Стекло, ситаллы и силикатные материалы: Республ. межвед. сб. Вып. 1. Минск: Вышэйш. шк., 1970. С. 97 – 107.
  9. Бабосова А. К. и др. Исследование структурно-химической роли циркония в стеклах пироксеновых составов // Стекло, ситаллы и силикатные материалы: Республ. межвед. сб. Вып. 3. Минск: Вышэйш. шк., 1974. С. 229 – 234.

### Внимание авторов!

За переиздание статей из русско-язычного журнала “Стекло и керамика” на английском языке в журнале “Glass and Ceramics” (издательство Springer, [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com)) авторам выплачивается гонорар согласно Договору с Российским авторским обществом (РАО).

Гонорар за статьи, опубликованные в журнале “Стекло и керамика” в 2009 г., РАО начнет выплачивать со второго полугодия 2010 г.

Также РАО продолжает выплату гонорара за статьи, опубликованные в журнале “Стекло и керамика” в 2008 г. и ранее.

#### Контакты:

123995, ГСП-5, г. Москва, ул. Б. Кошная, д. 6а, РАО  
Тел.: +7 (495) 697-33-35  
E-mail: [rao@rao.ru](mailto:rao@rao.ru)  
<http://www.rao.ru>

### Внимание подписчиков!

Подписаться на журнал “Стекло и керамика” можно в любом отделении связи по ОБЪЕДИНЕННОМУ КАТАЛОГУ “ПРЕССА РОССИИ”  
Том 1: Российские и зарубежные газеты и журналы

Индекс журнала **70881**

Журнал в розничной продаже не поступает

Адрес редакции: 125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 3, к. 302  
Тел./факс: (495) 492-0050 E-mail: [st.ceram@rctu.ru](mailto:st.ceram@rctu.ru) [www.glass-ceramics.ru](http://www.glass-ceramics.ru)

