

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЕЙЦИТА ИЗ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$

Н. М. Бобкова, Н. М. Кузьменкова, И. А. Богданович

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

Среди множества материалов, применяемых для изготовления зубных протезов, металлокерамика имеет наибольшее распространение, так как она выгодно отличается от других по таким показателям, как механические свойства, эстетичность, водостойкость и биосовместимость.

Металлокерамические протезы представляют собой конструкцию, состоящую из металлического колпачка с нанесенными на него слоями (не менее трех) специального состава. Такая непростая конструкция обусловлена тем, что в этом случае легче добиться имитации естественного зуба, что невозможно при изготовлении протезов из монолитного материала. Многослойное нанесение покрытия обеспечивает также хорошую адгезию к металлической подложке.

Из литературных данных (пат. США 4798536, 5944884, 6797048, 5653791, 6761760, 6120591, 4604366; Германии 10310001) известно, что система $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ является одной из наиболее перспективных для получения стоматологических облицовочных стеклокерамических материалов, так как именно стеклокерамика, содержащая лейцит, может служить основой для получения материала с ТКЛР, изменяющимся в широком диапазоне, что позволяет формировать на металлических сплавах двух- и трехслойные покрытия с различными свойствами.

По своему строению лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ относится к группе каркасных силикатов и имеет следующий расчетный химический состав (%): 21,6 K_2O , 23,3 Al_2O_3 , 55,1 SiO_2 . Его структурная формула $K[AlSi_2O_6]$, из которой следует, что весь алюминий встроен в виде тетраэдров в силикатную структурную сетку, обеспечивая в алюмокремнекислородном радикале соотношение катион : кислород, равное 0,5. Такие каркасные структуры обладают большей энергией связей, что обеспечивает высокие механические показатели и химическую стойкость материалов на их основе.

Но это не единственное преимущество лейцита как основной кристаллической фазы для облицовочного стоматологического материала при изготовлении металлокерамики. Поскольку последний наносится на подложку из металлических сплавов, имеющих высокий ТКЛР — $(110 \dots 150) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, покрытие должно

быть максимально гармонизировано с ней, т. е. иметь согласованный ТКЛР, близкий к таковому для сплава. В этом отношении лейцит как кристаллическая фаза является достаточно уникальным компонентом стеклокерамики. Из двух полиморфных форм лейцита (кубической высокотемпературной и тетрагональной низкотемпературной) — первая имеет ТКЛР, равный $100 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а вторая — $200 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Это создает реальные предпосылки для гибкого регулирования ТКЛР в широком диапазоне при последующей термообработке исходных фритт как за счет частичного перехода одной полиморфной формы лейцита в другую, так и благодаря изменению соотношения между остаточной стекловидной фазой и кристаллическим лейцитом.

Широко применяемый в производстве металлокерамики стоматологический фарфор в ряде случаев синтезируют из калиевого полевого шпата, кварца, каолина и некоторых добавок в результате сложного физико-химического процесса взаимодействия компонентов фарфоровой массы при высокой температуре [1, 2]. При температуре 1100 – 1300 °С калиевый полевой шпат превращается в стекло, а остальные компоненты распределяются в высоковязком расплаве в виде кристаллической фазы, вследствие чего в материале появляются закрытые поры, снижающие механическую прочность покрытия. Фарфор, получаемый на основе системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, химически устойчив к кислотам и щелочам и длительное время сохраняет биосовместимость с тканями организма (пат. Германии 10310001).

С целью улучшения механических свойств покрытий на основе лейцита представляет интерес применение технологии ситаллов для получения стеклокристаллического материала, обеспечивающей формирование тонкодисперсной структуры и практически полное отсутствие пористости.

Существенное значение для обеспечения высоких прочностных характеристик стеклокристаллических материалов имеет размер кристаллов формирующейся кристаллической фазы. Предпочтительно выделение кристаллов лейцита в тонкодисперсном состоянии с размером зерен, не превышающим 1 – 10 мкм, что является залогом получения материала с более высокой прочностью. Поэтому стеклокерамику, содержащую лейцит, наиболее целесообразно получать не методом

* Здесь и далее — массовое содержание.

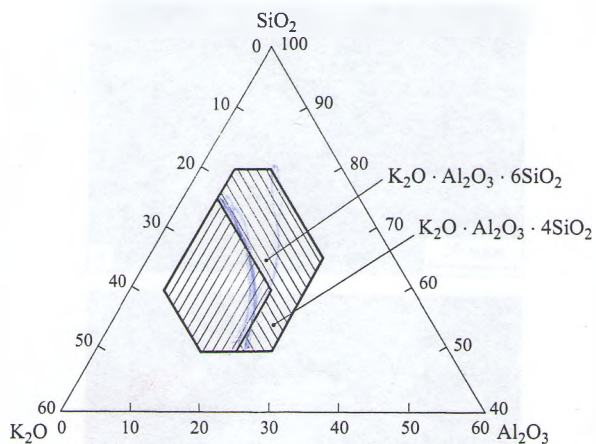


Рис. 1. Область синтезируемых составов на диаграмме состояния системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$

▨ — область остеклованных фритт; ▨ — область стекол

спекания (технология фарфора), а по технологии ситаллов на основе стеклообразных или остеклованных фритт.

Сведения о стеклообразовании в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ и о выделении лейцита из стеклообразной матрицы носят отрывочный и несистемный характер.

Нами изучены стеклообразующие свойства составов, относящихся к полю кристаллизации лейцита в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Составы стекол проектировались на поля кристаллизации лейцита и частично калиевого полевого шпата (рис. 1).

Варку опытных стекол вели по двум режимам:

в газовой печи при температуре $1450 \pm 10^\circ C$ с выдержкой при максимальной температуре 2 ч; общая продолжительность варки стекол составляла около 6 ч;

в электрической печи при температуре $1340 \pm 10^\circ C$ с выдержкой в течение 3 ч.

Качество стекол оценивали по степени их проваривания и осветления.

Полностью проварившимися и осветленными оказались стекла, содержащие 20 % и более K_2O , даже приближающиеся к стехиометрической точке лейцита, где значения температур ликвидуса достаточно высоки. Составы, содержащие 10 – 20 % K_2O , представляют собой хорошо остеклованные, но непрозрачные фритты, очевидно как вследствие неполностью прореагировавшего кремнезема, так и недостаточного осветления. Все полученные расплавы отличались очень высокой вязкостью при выработке.

Обращает на себя внимание тот факт, что прозрачное стекло активно образуется на основе составов поля кристаллизации лейцита с температурами ликвидуса $1100 - 1500^\circ C$, в то время как составы, относящиеся к полю кристаллизации калиевого полевого шпата с температурами ликвидуса $800 - 1000^\circ C$, не дают прозрачных стекол, а лишь остеклованные фритты. Это, вероятно, обусловлено кинетическими условиями стеклообразования и повышенным содержанием в них SiO_2 .

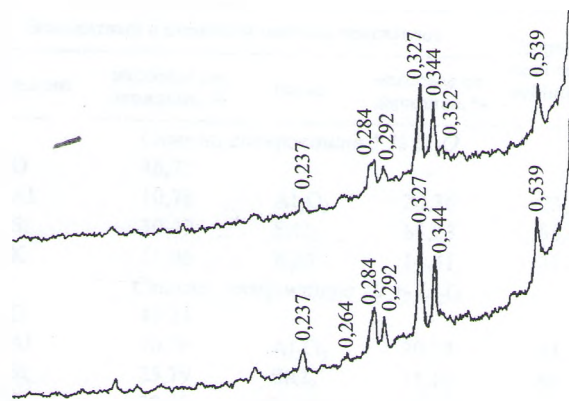


Рис. 2. Рентгенограммы закристаллизованных образцов с добавкой 5 % (а) и 10 % (б) Li_2O (пики лейцита)

Изучение кристаллизационной способности полученных стекол и фритт в интервале температур $600 - 1100^\circ C$ в течение 1 ч позволяет сделать вывод о высокой устойчивости стеклообразного состояния синтезированных составов, о чем свидетельствовало полное отсутствие признаков их кристаллизации, обусловленное очень высокой вязкостью стекол.

Поэтому с целью снижения вязкости были синтезированы стекла с дополнительным введением оксидов лития и натрия в количестве 5 и 10 % вместо SiO_2 . Такие составы при тех же условиях синтеза хорошо проварились и осветлились. При этом учитывался тот факт, что Na_2O может частично внедряться в кристаллическую решетку лейцита, образуя твердые растворы в псевдобинарной системе $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, а в литиево-алюмосиликатной системе имеется значительная область метастабильной ликвиции, что способствует процессам ситаллизации.

Полученные стекла подвергались двухступенчатой термообработке в соответствии с технологией ситаллов, т. е. на первой ступени — высокотемпературная обработка с целью образования центров кристаллизации и вторая (более низкотемпературная), способствующая росту кристаллов на появившихся центрах. Такая схема предполагала также на первой ступени термообработки наличие ликвиционных явлений метастабильного характера, особенно в присутствии Li_2O .

Термообработка стекол с добавкой Li_2O по указанной схеме ведет к образованию кристаллической фазы — высокотемпературного лейцита кубической сингонии, что регистрируется рентгенографически на приборе ДРОН-3 (рис. 2).

Дифракционные пики на полученных рентгенограммах полностью соответствуют табличным значениям для лейцита. Увеличение содержания Li_2O приводит к росту количества кристаллов лейцита, о чем свидетельствует повышение интенсивности рефлексов.

Характерно, что лейцит в присутствии Li_2O выделяется из составов, первоначально относящихся к полю кристаллизации калиевого полевого шпата ($70 - 80\% SiO_2$). Замена SiO_2 на Li_2O смещает поло-

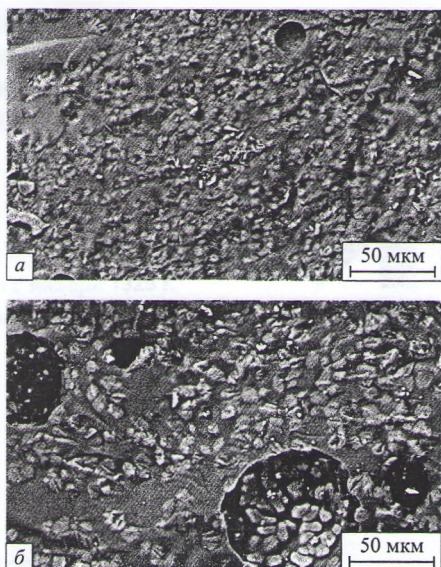


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки закристаллизованных литийсодержащих стекол с 5 % (а) и 10 % (б) Li_2O

жение исходных составов в менее высококремнеземистую область (65 – 70 % SiO_2), соответствующую первичной кристаллизации лейцита. Калиевый полевой шпат мог появиться лишь в качестве вторичной кристаллической фазы (в соответствии с путями кристаллизации расплавов), но выделения этой фазы не установлено.

При замене SiO_2 на Na_2O в процессе термообработки стекол кристаллическая фаза вообще не образуется. Вполне вероятно, что активное выделение лейцита в присутствии Li_2O обусловлено не только более существенным снижением вязкости стекол, но и большей вероятностью развития ликвационных явлений метастабильного характера.

На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки структуры закристаллизованных литийсодержащих стекол, полученные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV. Установлено, что при введении 5 и 10 % Li_2O формируется тонкокристаллическая структура. Причем размеры кристаллов с увеличением содержания Li_2O возрастают с 1 – 2 мкм (5 % Li_2O) до 10 мкм (10 % Li_2O). При содержании 10 % Li_2O в образцах наблюдаются четко выраженные ликвационные капли по сравнению со стеклами, содержащими 5 % Li_2O .

В таблице приведены данные элементного микроанализа полученных кристаллов (без

Элементный и оксидный составы кристаллов				Теоретический состав лейцита, %
элемент	массовое содержание, %	оксид	массовое содержание, %	
<i>Стекла, содержащие 5 % Li_2O</i>				
O	46,77	—	—	—
Al	10,78	Al_2O_3	20,36	23,3
Si	30,49	SiO_2	65,23	55,1
K	11,96	K_2O	14,41	21,6
<i>Стекла, содержащие 10 % Li_2O</i>				
O	43,23	—	—	—
Al	10,96	Al_2O_3	20,72	23,3
Si	25,79	SiO_2	55,16	55,1
K	20,02	K_2O	24,12	21,6

учета содержания лития, который как легкий элемент микроанализом не определяется). Для сравнения приведен также теоретический состав лейцита.

Несмотря на то что рентгенофазовым анализом в обоих случаях фиксируется выделение при кристаллизации лейцита, микроанализ состава кристаллов выявил их некоторые отличия. При содержании 10 % Li_2O в стекле выделившиеся кристаллы по составу близки к теоретическому для лейцита. В стеклах с 5 % Li_2O фиксируется повышенное содержание SiO_2 , но, вероятно, за счет искажений от окружающей их остаточной стеклофазы. Результаты микроанализа состава кристаллов позволяют предполагать, что Li_2O полностью остается в остаточной стеклообразной фазе.

Таким образом, в связи с высокой стабильностью стеклообразного состояния составов, относящихся к полю кристаллизации лейцита, выделение при термообработке кристаллов лейцита из стеклообразующих составов системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ происходит лишь при дополнительном введении оксидов, не только снижающих вязкость расплавов (например, Li_2O и Na_2O), но и способствующих развитию ликвационных явлений метастабильного характера (Li_2O), благодаря чему при кристаллизации формируется объемно-закристаллизованная тонкокристаллическая структура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashimoto Shinobu, Yamaguchi Akira, Fukuda Koichiro. Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi // J. Ceram. Soc. Jap. — 2004. — № 1304. — С. 242 – 244.
2. Обобщение опыта разработки стоматологического фарфора на примере полевошпатового сырья Красноярского края / Т. А. Хабас, В. И. Верещагин, С. И. Старосветский, Е. А. Кулинич // Химия и химическая технология. — 2002. — Т. 45. — № 3. — С. 131 – 136.