

УДК 666.597:666.293.521

Н. М. КУЗЬМЕНКОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОГО ПРОШЛОГО НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЯДУ ШИХТА–РАСПЛАВ–СТЕКЛО–СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 17.03.2009)

На наличие взаимосвязи между структурой и свойствами стекол указывалось в ранее выполненных исследованиях, посвященных изучению процесса кристаллизации бинарных стекол состава R_2O-SiO_2 и более сложных стекол в зависимости от теплового прошлого [1]. Этой проблеме стали уделять внимание в последнее время и при изучении других силикатных материалов, в частности портландцементного клинкера, в результате чего было установлено наследование структурных особенностей конечного материала в зависимости от вида сырьевых материалов, режима обжига и охлаждения [2].

Поэтому представлялось целесообразным установить в какой мере тепловая история стеклокристаллических материалов будет влиять на фазовый состав, а следовательно, и на их свойства, что очень важно при разработке способов получения порошкообразных продуктов, предназначенных для изготовления зубных протезов.

Исследования такого рода на стеклах в системе $K_2O-Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ не проводились, хотя эта система является базовой при разработке на ее основе порошкообразных стеклокристаллических материалов для зубных протезов. Требования, предъявляемые к свойствам указанных порошков, весьма жесткие и прежде всего в отношении их гармонизации с металлической подложкой, на которую поочередно наносятся опакующий, дентиновый и эмалевый слои. Это диктует необходимость управлять свойствами не только исходных стекол, изменяя их состав, но и учитывать влияние тепловой истории.

Цель настоящей работы – исследовать влияние процессов фазообразования в стекольной шихте на строение расплава и стекол, получаемых из него, а также режимов охлаждения стекол на свойства стеклокристаллических материалов.

Экспериментальная часть. Исследование проводили на четырехкомпонентном составе, мас. %: SiO_2-60 , K_2O-15 , Al_2O_3-15 , Li_2O-10 , выбор которого обусловлен тем, что основной кристаллической фазой, выделяющейся при кристаллизации данного стекла, является лейцит, который служит основой для получения покрытий с высокими физико-механическими и химическими свойствами. В качестве сырьевых компонентов использовали кварцевый песок, глинозем, карбонаты калия и лития («ч.д.а.»). Тепловая история стеклокристаллических материалов схематически представлена на рис. 1.

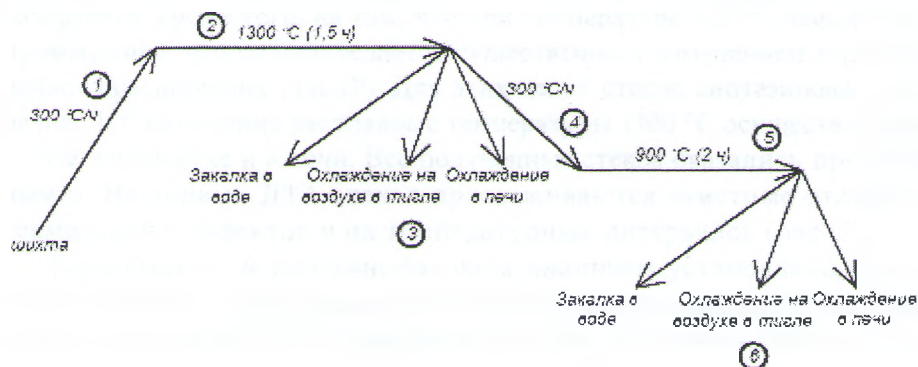


Рис. 1. Температурный режим синтеза стеклокристаллического материала

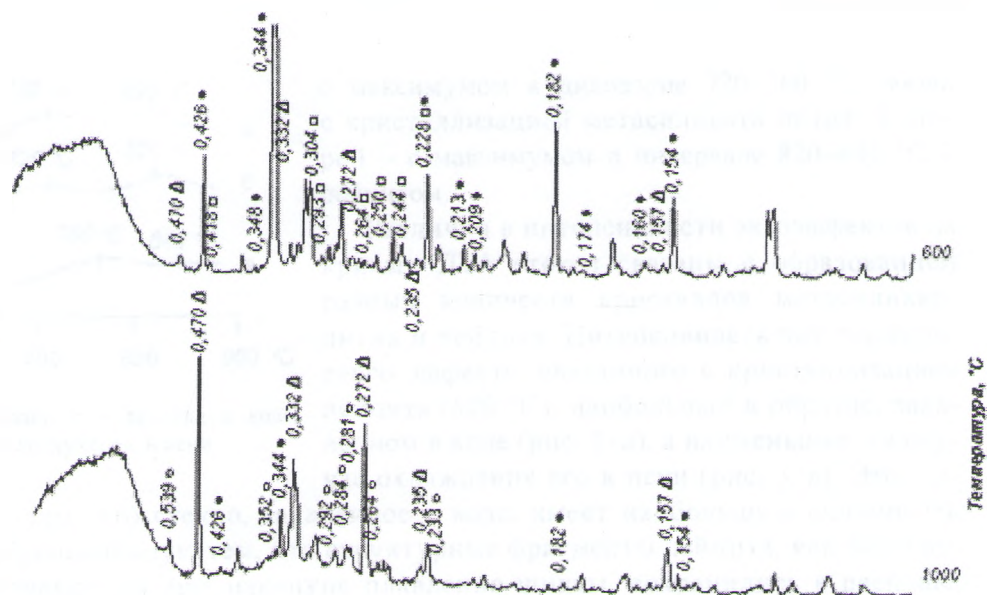


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов термообработки шихты: ● – кварц, Δ – метасиликат лития, ◆ – корунд, □ – карбонат лития, ○ – лейцит

Термообработку шихт осуществляли в фарфоровых тиглях до температуры, предшествующей плавлению (1000 °С), после чего тигли извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Конечными кристаллическими продуктами твердофазового взаимодействия в шихте накануне плавления, как установлено рентгенографически (рис. 2), были метасиликат лития (Li_2SiO_3), лейцит (KAlSi_2O_6), а также реликтовый кварц. В процессе твердофазового взаимодействия вначале образовывался более легкоплавкий метасиликат лития (600 °С), а затем лейцит (1000 °С). Эти результаты согласуются с данными ИК-спектроскопического исследования. Так, на ИК-спектре шихты, термообработанной до 1000 °С, наблюдались полосы малой интенсивности, отвечающие колебаниям силикатного аниона метасиликата лития (523, 608, 732, 850 см^{-1}) и более интенсивные полосы, отвечающие колебаниям α -кварца (373, 398, 463, 695, 780, 798 см^{-1}). Наличие полос поглощения, соответствующих лейциту, не удалось установить, так как они, по-видимому, перекрываются в областях валентных и деформационных колебаний связи Si–O довольно интенсивными полосами α -кварца.

На ИК-спектре стекла полосы поглощения, относящиеся к лейциту и метасиликату лития, также не проявляются, хотя есть основание предположить, что структурные фрагменты некоторых фаз в расплаве сохранялись. На это указывается в работе [3], где установлено наличие структурной «памяти» в расплаве и сохранение в стекле, полученном из него, структурных фрагментов кристаллических фаз, образовавшихся перед плавлением в бинарных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ с помощью спектров комбинационного рассеяния света. В связи с этим следовало ожидать, что на структуру, а следовательно, и на свойства стеклокристаллических материалов окажет влияние также режим (скорость) охлаждения стекольного расплава. Это предположение базируется, кроме того, на том, что при температуре 625 °С лейцит претерпевает полиморфное превращение, что сопровождается существенным изменением термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Для этих целей стекло синтезировали по режиму, приведенному на рис. 1. Охлаждение расплавов с температуры 1300 °С осуществлялось с различной скоростью в воде, на воздухе и в печи. Все полученные стекла оказались прозрачными (рентгеноаморфными). На кривых ДТА стекол прослеживаются заметные отличия в интенсивности экзотермических эффектов и их температурных интервалов (рис. 3).

Термическим и рентгенофазовым анализом установлено, что в процессе термообработки стекол, охлажденных по трем разным режимам, регистрируется появление двух кристаллических фаз: метасиликата лития и лейцита. Первый экзотермический эффект

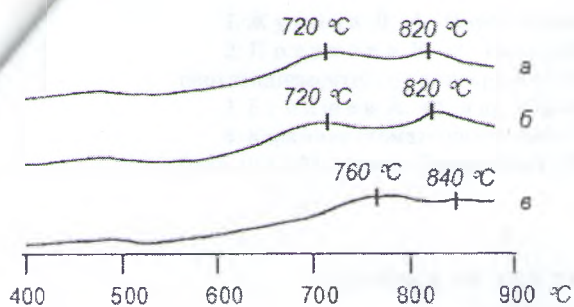


Рис. 3. Кривые ДТА стекол: а – закалка в воде, б – охлаждение на воздухе, в – в печи

с максимумом в диапазоне 720–760 °С связан с кристаллизацией метасиликата лития, а второй – с максимумом в интервале 820–840 °С – лейцитом.

Различия в интенсивности экзоэффектов на кривых ДТА стекол связаны с образованием разных количеств кристаллов метасиликата лития и лейцита. Интенсивность экзотермического эффекта, связанного с кристаллизацией лейцита (820 °С), наибольшая в образце, закаленном в воде (рис. 3, а), а наименьшая – в случае охлаждения его в печи (рис. 3, в). Это, по-

видимому, связано с тем, что стекло, закаленное в воде, имеет наибольшую склонность к кристаллизации, обусловленную тем, что структурные фрагменты лейцита, как было отмечено выше, образовавшиеся еще накануне плавления шихты, сохранились в расплаве и оказались «зафиксированными» в закаленном стекле.

При охлаждении расплава в печи образец пребывал большее время при температуре выше ликвидуса, что способствовало более полному «растворению» лейцита в расплаве. Такое стекло в конечном итоге оказалось менее подготовленным к структурным превращениям, что требовало большей энергии активации на фазовые превращения и отразилось на повышении температуры кристаллизации лейцита с 820 до 840 °С и уменьшении интенсивности экзотермического эффекта. По этой же причине произошло повышение температуры кристаллизации метасиликата лития от 720 до 760 °С.

Таким образом, третье звено в ряду шихта–расплав–стекло–стеклокристаллический материал, т. е. структура стекла, унаследовавшая особенности фазового состава продуктов термообработки шихты перед их плавлением, оказывает влияние на характер кристаллизации четырехкомпонентных стекол в системе $K_2O-Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$.

С целью исследования влияния способа охлаждения стеклокристаллических материалов на их свойства, исходная шихта вышеуказанного состава последовательно проходила термообработку по этапам 1–2–4–5–6 (рис. 1). Отличие в структуре стеклокристаллических материалов, охлажденных в воде, на воздухе и в печи, нашло отражение в их свойствах, представленных в таблице. Свойства материалов оценивались по методикам, приведенным в СТБ ГОСТ Р 51735–2002 [4].

Свойства стеклокристаллических материалов, охлажденных по различным режимам

Номер образца	Способ охлаждения образцов	ТКЛР ($\alpha \cdot 10^{-6}$)К ⁻¹	Химическая растворимость, %	Прочность при изгибе, МПа	Линейная усадка, %
1	Закалка в воде	18,0	4,759	32,3	3,2
2	На воздухе	18,2	4,499	24,6	2,4
3	В печи	19,3	4,093	24,0	3,2

Из вышеприведенных данных следует, что в наибольшей степени режим охлаждения стеклокристаллических материалов оказывает влияние на величину термического коэффициента линейного расширения.

Выводы. Установлена генетическая взаимосвязь между фазовым составом продуктов термообработки шихты и стеклокристаллическими материалами, полученными путем кристаллизации стекол. Показано, что свойства стеклокристаллических материалов существенно отличаются в зависимости от количества в них кристаллических фаз, на что в свою очередь повлияла их тепловая история. Из этого следует необходимость учитывать данный фактор при разработке технологических процессов получения стеклокристаллических материалов, предназначенных для изготовления зубных протезов.

Литература

1. Жунина Л. А. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
2. Потапова Е. Н. Наследование структурных особенностей материалов на разных стадиях производства портландцементного клинкера и их влияние на качество цемента: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 2009.
3. Банишев А. Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 3. С. 559–561.
4. Керамика стоматологическая. Технические требования. Методы испытаний. Введен впервые: СТБ 51735–2002. Введ. 01.03.03. Минск: Госстандарт, 2002.

N. M. KUZMENKOVA

INFLUENCE OF THE THERMAL HISTORY ON PHASE TRANSITIONS IN THE SERIES BURDEN–MELT–GLASS–GLASS-CERAMIC MATERIAL

Summary

The heredity of phase composition for the glass-ceramic material, obtained in $K_2O-Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system, depending on the thermal history (burden heat treatment conditions, glass and glass-ceramic material cooling conditions) has been determined.