

УДК 666.189.2

Студ. А. А. Дудик

Науч. рук. ст. преп., к.т.н. А.П. Кравчук
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
MgO–Al₂O₃–SiO₂, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ОКСИДАМИ TiO₂ И ZrO₂**

Композиционные материалы, характеризующиеся высокой механической прочностью, востребованы в различных областях машино- и авиастроении, в клинической стоматологии. В современной стоматологической практике все большее распространение получают адгезивные технологии, которые позволяют оказывать эффективную помощь пациентам и достигать хорошие результаты их лечения. Активное развитие адгезивных технологий составляет альтернативу традиционным методам протезирования и предполагает широкое применение армирующих конструкций и композиционных материалов. Однако используемые композитные материалы импортируются из-за рубежа и характеризуются высокой стоимостью.

В качестве основы армирующих конструкций и композиционных материалов, применяемых в клинической стоматологии, используются различные волокнистые материалы: арамидное и полиэтиленовое волокно, стекловолокно, углеродное волокно, шелк. По совокупности технико-эксплуатационных характеристик: высокой прочности, физических и оптических свойств, подобных твердым тканям зуба, биосовместимости, отсутствию сенсibiliзирующего действия на пациента и врача, универсальности, удобству и легкости в применении стекловолокно превосходит аналогичные материалы.

Для создания отечественных композиционных материалов и адгезивных конструкций возможно использование выпускаемого в Республике Беларусь на ОАО «Полоцк-Стекловолокно» стекловолокна типа ВМП (высокопрочное), однако его сравнительно невысокая термическая и химическая однородность отрицательно влияют на эксплуатационные характеристики готового продукта. Следует отметить, что получение такого типа волокна требует повышенной температуры формования (около 1200 °С) для предотвращения кристаллизации и обрыва волокна при его выработке, что усложняет технологический процесс получения стекловолокна.

В этой связи целесообразно разработать составы стекол для получения волокна, сочетающие приемлемый уровень технологических параметров, высокую прочность и химическую стойкость.

Анализ данных литературы показывает, что наибольший интерес для получения высокопрочных стекол с приемлемыми технологическими характеристиками представляет система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которая и была выбрана для дальнейших исследований. Синтез стекол осуществлялся в области системы, ограниченной содержанием компонентов, мас. %: SiO_2 55–60; Al_2O_3 – 25; MgO – 15. Для улучшения технологических свойств и механической прочности в составы стекол взамен SiO_2 вводились TiO_2 и ZrO_2 , содержание которых варьировалось в интервале от 0 до 6 мас. %.

Варка стекол осуществлялась при температуре 1540–1580 °С. В результате визуальной оценки полученных образцов выявлено, что при увеличении количества TiO_2 и ZrO_2 взамен SiO_2 более 4 мас. % наблюдается появление мелких пузырей и непровара в значительном количестве. Отмечаются существенные различия в окраске стекол, в которые вводили TiO_2 и ZrO_2 . При замене SiO_2 на ZrO_2 существенных изменений окраски не наблюдается. Добавка TiO_2 приводит к появлению дымчатого окрашивания, которое усиливается с ростом количества TiO_2 в составе стекла и, по-видимому, обусловлено присутствием ионов Ti^{3+} .

При выработке стеклянного волокна следует учитывать склонность стекла к кристаллизации (кристаллизационную способность стекла). Кристаллические включения в расплаве стекла, предназначенного для производства стеклянного волокна, вызывают обрывность в процессе выработки и снижают механическую прочность волокна. При исследовании устойчивости стеклообразного состояния экспериментальных стекол методом градиентной термообработки определено, что образцы характеризуются наличием кристаллической пленки в интервале температур от 850 до 1150 °С. Добавка 2 – 6 мас. % оксида TiO_2 в составы стекол вызывает повышение их склонности к кристаллизации. Замена SiO_2 на ZrO_2 наоборот вызывает уменьшение интервала кристаллизации стекол и сдвиг температуры нижнего предела кристаллизации на 10 – 15 °С в высокотемпературную область, что, по-видимому, обусловлено повышением низкотемпературной вязкости стекла.

Проведены исследования механических и физико-химических свойств исследуемых стекол. Потери массы образцов при обработке 2н раствором NaOH оказались сравнительно невелики и составили 0,5–2 %, несмотря на то, что щелочные растворы относятся к реагентам второй группы и агрессивно воздействуют на структурную сетку стекла. Высокое содержание SiO_2 в составе стекла приводит к повышению степени связности его структурной сетки, снижению доли

реакционно-способных немостиговых ионов кислорода и снижению потерь массы. Замена SiO_2 на ZrO_2 не оказывала существенного влияния на изменение щелочестойкости. Наибольшие потери массы имеет состав стекла, содержащий 6 % TiO_2 .

Менее устойчивыми оказались стекла по отношению 2н раствору соляной кислоты. Показатели потерь массы при обработке 1н раствором HCl варьировались в интервале от 2,78 до 12,61 %. Наибольшие потери массы при обработке кислотой имели образцы стекла, содержащие максимальное количество TiO_2 в своем составе.

Определяющим свойством для стекловолокна, используемого в стоматологии, наряду с химической устойчивостью, является механическая прочность, которую оценивали на основе данных определения микротвердости и коэффициента трещиностойкости стекол по методу Виккерса.

Значения микротвердости стекол весьма высоки и варьируются в пределах от 5780 до 6210 МПа, что вполне характерно для бесщелочных магнийалюмосиликатных стекол, которые обладают высокой степенью связанности структуры. При введении в состав стекол оксидов титана и циркония взамен оксида кремния микротвердость стекла незначительно снижалась.

Коэффициент трещиностойкости положительно коррелирует с механической прочностью стекол. Стекла с большим коэффициентом трещиностойкости характеризуется большей механической прочностью. Согласно полученным данным, при замене SiO_2 на TiO_2 и ZrO_2 коэффициент трещиностойкости возрастает от 0,79 до 0,91 МПа/м^{0,5}, причем ZrO_2 повышает коэффициент трещиностойкости в большей степени, чем TiO_2 . Такое влияние на механические свойства вполне характерно для многозарядных катионов Ti^{4+} и Zr^{4+} с большой силой поля.

Сравнение полученных экспериментальных данных исследований магнийалюмосиликатных стекол, модифицированных оксидами TiO_2 и ZrO_2 , показало, что суммарное содержание TiO_2 и ZrO_2 в стеклах следует ограничить, поскольку при увеличении их количества взамен SiO_2 более 4 мас.%, несмотря на повышение коэффициента трещиностойкости, ухудшаются технологические свойства стекол и их устойчивость к действию соляной кислоты. В связи с этим для получения высокопрочного и химически стойкого волокна наибольший интерес представляют составы стекол, содержащие оксиды ZrO_2 и TiO_2 в количестве не более 2,0 мас. %.