

О.І. ФЕСЕНКО**ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ЛЕЙЦИТВМІСНИХ СКЛОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВІТЧИЗНЯНОЇ ПОЛЬОВОШПАТОВОЇ СИРОВИНИ**

Встановлена актуальність розробки калійпольовошпатових стекол для одержання склокристалічних покриттів по сплавах титану для зубопротезування. Розроблено модельні стекла з використанням вітчизняної сировини. Встановлено механізм кристалізації стекол системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$, який полягає у формуванні тонкокристалічної структури з наявністю високоміцних кристалічних фаз дисилікату літію та лейциту в умовах низькотемпературної короткочасної одностадійної термічної обробки покриттів, що є важливою умовою забезпечення їх високих експлуатаційних властивостей.

Ключові слова: калійпольовошпатові стекла, дисилікат літію, кристалізаційна здатність, адгезійна міцність, стоматологічний протез.

Установлена актуальність разработки калийполевошпатовых стекол для получения стеклокристаллические покрытия по сплавам титана для зубопротезирования. Разработаны модельные стекла с использованием отечественного сырья. Установлен механизм кристаллизации стекол системы $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$, который состоит в формировании тонкокристаллической структуры с наличием высокопрочных кристаллических фаз дисиликата лития и лейцита в условиях низкотемпературной кратковременной одностадийной термической обработки покрытий, что является важным условием обеспечения их высоких эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: калийполевошпатовые стекла, дисиликат лития, кристаллизационная способность, адгезионная прочность, стоматологический протез.

The urgency of developing potassiumfeldspar glass for glass ceramic coatings on titanium alloys for prosthetic dentistry was established. Model compositions containing leucite glass-ceramic materials on the basis $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$ system has been chosen and synthesized using of domestic natural minerals: potassium feldspar of Maidan-Vilsk field. The mechanism of crystallization of glass was installed. It consists in forming fine crystalline structure with the presence of high-strength lithium disilicate crystalline phase and leucite in a low-temperature short one-step heat-treatment coatings. The presence of the specified structure will improve chemical resistance and mechanical properties, which is important in obtaining glass coatings with high performance characteristics.

Key words: potassiumfeldspar glass, lithium dysylikat, crystallization ability, adhesive strength, dental prosthesis.

Вступ. Використання стоматологічної порцеляни на основі польовошпатових стекол для виготовлення жакет-коронки з високою міцністю при стисненні (350–550 МПа) обмежується її крихкістю та низькою міцністю при розтягуванні (20–60 МПа). Тому, при розробці сучасних керамічних матеріалів для виготовлення стоматологічних протезів особлива увага приділяється синтезу високоміцних матеріалів зі значними показниками в'язкості руйнування, модуля пружності та значеннями твердості наближеними до відповідних властивостей природних зубів [1].

Переважає більшість сучасних незнімних стоматологічних протезів поєднують металевий каркас і склокерамічне облицювання [2]. При розробці подібних протезів високі характеристики їх міцності дозволяють зняти обмеження довжини протезу, не втрачаючи при цьому естетичних властивостей. Механічні властивості таких протезів визначаються як високою міцністю самого покриття, так і міцністю зв'язку метал-покриття та є в три рази вищими у порівнянні з суцільнокерамічними протезами при циклічних навантаженнях, оскільки метал є бар'єром для поширення мікротріщин в шарі керамічного покриття. Поряд з механічним зчепленням, хімічною адгезією, які залежать здебільшого від способу підготовки та виду металу-основи, істотний вплив на міцність зчеплення має дія напруг стиснення. Тому довговічність збереження естетичних та функціональних властивостей металокерамічного зубного протезу залежить від надійності зчеплення склокерамічного облицювання з металевим каркасом.

Найбільш розповсюдженим матеріалом для виготовлення металевої основи є кобальтхромовий

сплав та сплави на його основі. За даними останніх досліджень кобальтхромові сплави характеризуються токсичністю та можуть бути причиною виникнення негативної реакції живих тканин ротової порожнини [3]. Для усунення токсичної дії металевої основи доцільним є використання нетоксичних титанових сплавів.

Однак, для відомих лейцитвмісних склокристалічних покриттів, які використовуються для нанесення на кобальтхромові покриття, характерними є високі значення термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР), що не дозволяє їх використовувати при одержанні склокристалічних покриттів по сплавах титану.

Вирішенням цієї проблеми є розробка склокристалічних покриттів, на основі вітчизняної сировини, з одночасною наявністю кристалічних фаз лейциту та дисилікату літію у визначених співвідношеннях. Саме це дозволить знизити ТКЛР покриття та наблизити його експлуатаційні властивості до відповідних властивостей природних зубів, що і обумовило актуальність даної роботи.

Мета роботи. Метою даної роботи була розробка модельних стекол на основі системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$ та дослідження їх кристалізаційної здатності.

Методика проведення експерименту. Наявність кристалічної фази було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), який проводили на установці «ДРОН-3М». Режим зйомки: $SrCa$ -випромінювання; V -фільтр, напруга на трубі 35 кВ, анодний струм 20 мА, швидкість обертання лічильника $1^\circ/хв$. Петрографічний аналіз проводили на оптичному мікроскопі NU-2E зі збільшенням у 25–1200 разів.

Дослідження фазових перетворень в стеклах

здійснювали методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1500Д системи Paulik-Paulik-Erday. Градієнтно-термічний аналіз здійснювали в градієнтній печі (температура 20–900 °С, напруга струму 0–170 В).

Вибір системи

Для отримання бездефектних склокристалічних покриттів по титановим сплавам необхідним є досягнення наступних експлуатаційних властивостей: ТКЛР $\alpha = (90-100) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ [3], товщини шару покриття $h \leq 1$ мм [4], адгезійної міцності $\sigma_{адг} \geq 25$ МПа згідно з ISO 13779-2.

Досягнення визначених експлуатаційних властивостей склокристалічних покриттів може бути реалізовано за рахунок варіювання вмісту та співвідношення склофаз та кристалічних фаз. Це досягається шляхом забезпеченням тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла з утворенням високоміцних кристалічних фаз лейциту та дисилікату літію в загальній кількості близько 30–40 об. %.

Для вирішення вказаної задачі було обрано систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та синтезовано модельні стекла серії С в визначених концентраційних межах. Основною сировиною при синтезі модельних стекел є вітчизняний калієвий польовий шпат Майдан-Вільського родовища складу, в мас. %: $\text{SiO}_2=71,8$, $\text{Al}_2\text{O}_3=17$, $\text{Na}_2\text{O}=3,8$, $\text{K}_2\text{O}=6$, $\text{CaO}=1$.

Склади модельних стекел відрізняються зниженим, порівняно з традиційно застосовуваними стоматологічними масами, вмістом оксиду силіцію для зменшення кількості кристалів кристобаліту, який кристалізується після термообробки, що, в свою чергу, знижує ризик утворення відколів покриття при охолодженні металокерамічної композиції. Для зменшення в'язкості розплаву було збільшено масове співвідношення Na^+/K^+ для стекел у порівнянні з дентиновим шаром для відомої металокераміки (табл. 1).

Таблиця 1 – Хімічний склад традиційних матеріалів для стоматології [4,5]

Оксиди	Вміст оксидів у складі матеріалів для стоматології, мас. %		
	Склокераміка	Металокераміка	
		Опаковий шар	Дентиновий шар
SiO_2	66,5	66,4	59,2
Al_2O_3	13,5	14,5	18,5
Na_2O	4,2	6,2	4,8
K_2O	7,1	10,2	11,8
Температура термообробки, °С	960	940	900

При цьому прогнозується підвищення рухливості розплаву і, відповідно, забезпечення більш сприятливих умов для кристалізації високоміцних фаз. До складу модельного скла С2 було введено BaO, який традиційно використовується у складі стоматологічного фарфору для забезпечення кристалізації лейциту та зв'язування вільного кварцу (табл.2). Однак, зважаючи на його токсичність, у складі С4 його було замінено на SrO наявність якого дозволить також підвищити механічні та хімічні властивості

дослідних матеріалів. Введення до складу ZnO , TiO_2 , ZrO_2 як каталізаторів кристалізації сприяє формуванню зміцненої ситалізованої структури та разом з наявністю Al_2O_3 та B_2O_3 у складі модельних стекел дозволяє знизити ТКЛР та підвищити хімічну стійкість склокристалічних покриттів на їх основі.

Таблиця 2 – Хімічний склад модельних стекел

Оксиди	Вміст оксидів у складі, мас. %							
	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	
$\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$	70,3	70	70,1	70,3	72,3	70,3	72,3	
$\Sigma(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O})$	24,7	27	24,9	24,7	24,7	20,7	18,7	
ZnO	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
BaO	4,0	–	–	–	–	–	–	
SrO	–	–	4,0	–	–	–	–	
TiO_2	–	–	–	–	–	2,0	1,0	
ZrO_2	–	–	–	4,0	2,0	6,0	6,0	

Всі модельні стекла були зварені в однакових умовах при температурах 1180–1300 °С в корундових тиглях з подальшим охолодженням на металевому листі.

Результати і обговорення результатів.

Дослідження структури модельних стекел після варки дозволило встановити, що вони є рентгеноаморфними. Після термічної обробки при температурі вище 800 °С усі дослідні матеріали характеризуються значним вмістом кристалічної фази лейциту, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу (рис.1).

Найбільша інтенсивність рефлексів лейциту зафіксована в модельних стеклах С3 з вмістом оксиду цинку в кількості 3 мас. %.

Введення ZrO_2 у кількості 2–4 мас. % до складу модельних стекел дозволяє створити умови для кристалізації одразу двох фаз лейциту та дисилікату літію. Наявність даних кристалічних фаз створює передумови формування зміцненої структури, за рахунок армування скломатриці видовженими призматичними кристалами лейциту та пластинчастими чи призматичними кристалами дисилікату літію [6].

За даними ДТА термограми модельних стекел серії С характеризуються значною величиною окресленої площі ендотермічного ефекту, яка передуює першому екзотермічному ефекту кристалізації і визначається значною кількістю утворених кристалічних зародків в області температур 440–610 °С, для стекел С2, С3 і С4, та в області температур 700–840 °С, для стекел С5, С6, С7 і С8. (рис.2)

Для усіх модельних стекел формування склокристалічної структури спостерігається при температурах 840–860 °С, що дозволяє уникнути активного окиснення поверхні металевої основи та утворення крихкого альфованого шару значної товщини та отримати бездефектні склокристалічні покриття по титану.

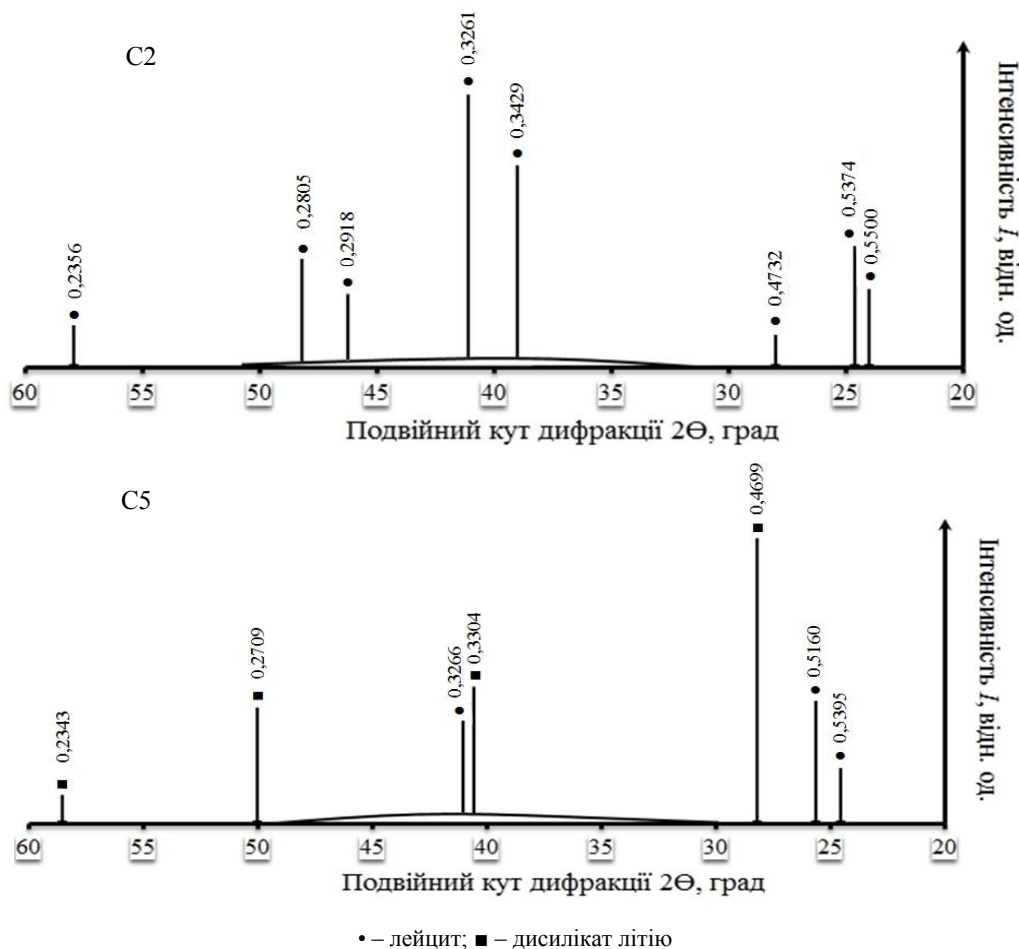


Рис. 1. – Штрих-рентгенограма модельних стекел C2 та C5 після термообробки при 800 °С

Для стекел C2, C3, C5 та C6 спостерігаються чітко виражені піки екзофектів при температурах 680, 690, 700 та 710 °С відповідно, що свідчать про значну швидкість кристалізації, результатом якої є утворення високої кількості невеликих кристалів лейцити. Для складів модельних стекел C5 та C6 характерними є виражені піки екзофекту при температурі 840 °С, що свідчить про кристалізацію дисилікату літію.

Для модельних стекел C4, C7 та C8 пологі піки екзофектів, які декілька зміщені в область більш високих температур, свідчать про формування та ріст кристалів в температурній області 580–700 °С.

За даними гадієнтно-термічного аналізу (табл. 3.) встановлено, що в зоні температур 550–700 °С, для всіх модельних стекел спостерігається опалесценція, яка є свідченням формування зародків кристалізації. При температурах вище 700 °С опалесцентний характер структури модельних стекел C7 та C8 знову змінюється на прозорий.

Однак, наявність в складах модельних стекел C2, C7 та C8 кристалічної фази у кількості 30–40 об.%, розміром більше 1 мкм, не дозволяє їх використовувати як основу для подальшого модифікування та розробки покриттів по сплавах титану для зубопротезування.

При підвищенні температури до 850 °С у всіх модельних стеклах відбувається заліковування тріщин

залишками склофази та формується зміцнена склокристалічна структура розроблених матеріалів.

Таблиця 3. Фазові перетворення в модельних стеклах

Температура, °С	Маркування						
	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
0							
650							
700							
750	▨	▨	▨	▨	▨		
800	▨	▨	▨	▨	▨		▨
850	▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨

□ – відсутність кристалічної фази, ▨ – об'ємна кристалізація 15÷20 об. %; ▨ – об'ємна кристалізація 25 об. %, ▨ – об'ємна кристалізація 30÷35 об. %, ▨ – об'ємна кристалізація 40 об. %.

Наявність тонкокристалічної структури, з наявністю кристалічних фаз лейцити та дисилікату літію у кількості 30–35 об.% дозволить використовувати розроблені модельні стекла C5 та C6 як основу для розробки склокристалічних покриттів по сплавах титану в умовах низькотемпературної одностадійної термообробки.

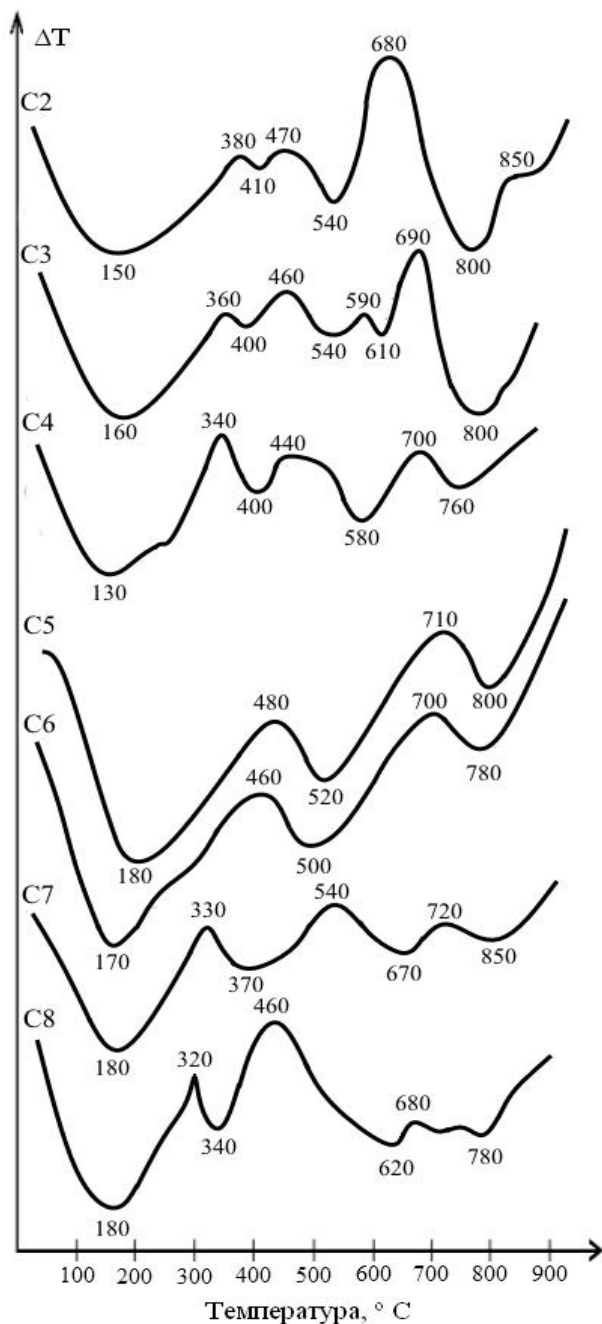


Рис. 2. – Термічні ефекти в модельних стеклах

Висновки. Проаналізовано основні напрямки розробок стоматологічних протезів та встановлена перспективність застосування лейцитвмісних склокристалічних покриттів по титановим сплавам з високими експлуатаційними властивостями.

Розроблено модельні стекла на основі системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-SiO_2$ з використанням вітчизняної полевошпатової сировини Майдан-Вільського

родовища. Визначено механізм фазоутворення в розроблених модельних стеклах в умовах одностадійної низькотемпературної термічної обробки, який полягає у протіканні в матеріалах об'ємної тонкодисперсної кристалізації з утворенням кристалів лейциту та дисилікату літію у кількості від 30 до 35 об. %.

Розроблені модельні стекла C5 та C6 можуть бути використані як основа при розробці лейцитвмісних склокристалічних покриттів по сплавам титану для створення дентинного або емалевого шарів стоматологічного металокерамічного протезу.

Список літератури

1. Карлов А. В. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики / А. В. Карлов, В. П. Шахов. – Томск: STT, 2001. – 480 с.
2. Хабас Т. А. Разработка грунтового слоя стоматологического фарфора на основе полевошпатового сырья / Т. А. Хабас, Е. А. Кулинч, В. И. Верещагин, В. И. Старосветский // Стекло и керамика. Москва: Ладья – 2003. – № 4. – С. 29 – 32.
3. Параскевич В. Л. Дентальная имплантология. Основы теории и практики. – 2-е изд. / В. Л. Параскевич. – М.: Медицинское информационное агентство, 2006. – 400 с.
4. Тимошенко М. В. Керамические материалы: учебно-метод. пособие / М. В. Тимошенко. – Минск: БГМУ, 2008. – 27 с.
5. Кулинч Е. А. Фазообразование и спекание гидроксипатит-флюоритовых композиций с щелочесодержащими добавками / Е. А. Кулинч, Т. А. Хабас, В. И. Верещагин, Д. А. Никитина // Стекло и керамика. Москва: Ладья – 2006. – № 12. – С. 6 – 9.
6. Торопов Н. А. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах / Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошица. – Москва: Наука, 1965. – 260 с.

References (transliterated)

1. Karlov A. V. Sistemy vneshnej fiksacii i reguljatornye mehanizmy optimal'noj biomehaniki / A. V. Karlov, V. P. Shahov. – Tomsk: STT, 2001. – 480 p.
2. Habas T. A. Razrabotka gruntovogo sloja stomatologicheskogo farfora na osnove polevoshtpatovogo syr'ja / T. A. Habas, E. A. Kulinch, V. I. Vereshhagin, V. I. Starosvetkij // Steklo i keramika. Moskva: Lad'ja – 2003. – № 4. – P. 29 – 32.
3. Paraskevich V. L. Dental'naya implantologiya. Osnovy teorii i praktiki. – 2-e izd. / V. L. Paraskevich. – M.: Meditsinskoe informatsionnoe agentstvo, 2006. – 400 p.
4. Timoshenko M. V. Keramicheskie materialy: uchebno-metod. posobie / M. V. Timoshenko. – Minsk: BGMU, 2008. – 27 p.
5. Kulinch E. A. Fazoobrazovanie i spekanie gidroksiapatit-fljuoritovyh kompozicij s shhelochesoderzhashhimi dobavkami / E. A. Kulinch, T. A. Habas, V. I. Vereshhagin, D. A. Nikitina // Steklo i keramika. Moskva: Lad'ja – 2006. – № 12. – P. 6 – 9.
6. Toropov N. A. Strukturnye prevrashhenija v steklah pri povyshennyh temperaturah / N. A. Toropov, E. A. Poraj-Koshica. – Moskva: Nauka, 1965. – 260 p.

Надійшла (received) 05.07.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Дослідження кристалізаційної здатності лейцитвмісних скломатеріалів на основі вітчизняної польовошпатової сировини / О. І. Фесенко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 209-213. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследование кристаллизационной способности лейцитсодержащих стекломатериалов на основе отечественного полевошпатового сырья / О. И. Фесенко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 209-213. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Study of crystallization ability leucite glass materials on the basis of domestic feldspar / O. Fesenko // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.209-213. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Фесенко Олексій Ігорович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: fesenco_alex@ukr.net

Фесенко Алексей Игоревич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмали»; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: fesenco_alex@ukr.net

Fesenko Oleksii – National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", postgraduate student the Department of the ceramics, refractories, glass and enamel technology; tel.: (057) 707-68-78; e-mail: fesenco_alex@ukr.net