

УДК 666.11.002.69:61

О.В. САВВОВА, Л.Л. БРАГІНА

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ КАЛЬЦІЙСИЛІКОФОСФАТНИХ СКЛОЕМАЛЕЙ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Встановлена можливість використання стекол системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ як основи для синтезу антибактеріальних склоемалевих покриттів шляхом направленої кристалізації. В статті досліджений механізм кристалізації кальційсилікофосфатних склоемалей. Встановлено, що для досягнення дрібнодисперсної об'ємної кристалізації фосфатів кальцію в стеклах системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ необхідною умовою є забезпечення стехіометричного співвідношення фазоутворюючих оксидів у кількості 5 мол.% P_2O_5 та 8 мол.% CaO та наявності в складі скла оксиду титану вмістом 8 мол.%.

Вступ

На сьогоднішній час рішення важливих науково-технічних проблем потребує зусиль декіль-

кох галузей науки, зокрема при створенні захисних склопокриттів з необхідним комплексом хіміко-технологічних і медичних характеристик. До таких

покриттів можна віднести кальційсилікофосфатні покривні емалі, які знайшли широке застосування в техніці, медицині, промисловості при виготовленні архітектурно-будівельних деталей, санітарно-технічного обладнання. Основною вимогою при одержанні таких матеріалів, з одного боку, є хімічна стійкість, гігієнічність високі естетико-декоративні характеристики, а з іншого — бактерицидність, яка досягається шляхом забезпечення певної структури скломатеріалу [1–3]. Необхідна структура скломатриці визначається схильністю кальційсилікофосфатних стекол до кристалізації, а саме забезпечення в них стехіометричного співвідношення фазоутворюючих оксидів. Ситалізація даних стекол призводить до виділення у якості основних фаз фосфатів кальцію, які відповідають за біоактивність (мета-, ди-, трикальційфосфат, апатит, оксифтор-apatит) і силікатів кальцію, які забезпечують достатню механічну міцність та хімічну стійкість [4].

Як було розглянуто раніше [5] механізм дії P_2O_5 у якості каталізатору кристалізації полягає у здатності розділяти склосистеми на дві рідкі фази, оскільки умови електронейтральності визначають подвійний зв'язок іону фосфору з киснем. Така зміна зв'язків в склоутворюючій сітці сприяє виділенню фосфорвміщуючих груп при визначених температурних умовах вже на стадії розплаву. В свою чергу наявність в даних стеклах оксиду кальцію сприяє кристалізації тугоплавкої сполуки $3CaO \cdot P_2O_5$, яка не розчиняється в силікатних розтоплених масах і сприяє знепрозоренню та підвищенню хімічної стійкості скла. Прагнення до розшарування пригнічується, якщо скло разом з P_2O_5 вміщує Al_2O_3 . Найбільш ефективно знепрозорення при використанні P_2O_5 досягається в цинквміщуючих стеклах. Оксид цинку в фосфатних стеклах також позитивно впливає на хімічну та термічну стійкість, а також бактерицидні властивості.

Вивчення процесів формування та фазових перетворень у процесі кристалізації кальційфосфатних стекол має суттєве теоретичне та практичне значення для розробки склокристалічних антибактеріальних покриттів. При одержанні даних покриттів структура скломатриці-основи, головним чином, повинна забезпечити певну запрограмовану орієнтацію катіонів бактерицидних металів та їх рівномірне суцільне розміщення в приповерхневому шарі емалевого покриття в процесі випалу.

Метою даної роботи з'явився синтез стекол як основи для одержання антибактеріальних склоемалевих покриттів архітектурно-будівельного призначення в системі $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ та встановлення механізму їх кристалізації. Для цього був використаний диференційно-термічний аналіз як метод, що дозволяє судити і про кристалізаційну здатність, і про кінетику кристалізації в стеклах. Термогравіметричні дослідження проводились на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey [6]. Наявність кристалічної фази в

склоемалевих покриттях була встановлена за допомогою рентгенофазового аналізу, який виконували на установці «ДРОН-3». Кристалізаційну здатність визначали за градієнтно-термічним методом в інтервалі $850-500^\circ C$ в градієнтній печі. При встановленні характеру кристалізації був використаний метод Ю.В. Сементовського на термограмах для кількісних розрахунків [7].

Експериментальна частина

З метою одержання антибактеріальних склоемалевих покриттів у якості вихідної системи для синтезу модельних стекол була обрана система $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$, де $R_2O - Na_2O, Li_2O, K_2O$; $RO - CaO$; $RO_2 - TiO_2, ZrO_2$; $R_2O_3 - Al_2O_3, B_2O_3$.

Для встановлення області існування модельних стекол, спочатку в псевдопотрійній системі $(SiO_2 + B_2O_3) + \Sigma - (CaO + P_2O_5) + \Sigma - (TiO_2 + ZrO_2 + Al_2O_3)$, де $\Sigma - (Na_2O + Li_2O + K_2O)$ за допомогою методу симплексного планування експерименту будували ізолінії тих властивостей, які відповідають за формування бездефектного емалевого покриття на металевій підкладині, а саме: ТКЛР в інтервалі $93-120 \alpha, 10^{-7} K^{-1}$, поверхневий натяг повинен знаходитися в межах від 220 до 240 мН/м, температура випалу повинна бути не більше $820^\circ C$.

В обмеженій за цими даними області були синтезовані 12 складів модельних стекол і досліджена їх кристалізаційна здатність.

Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при $1300-1320^\circ C$ в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі.

За характером наявності кристалічної фази після варіння дослідні стекла можна розділити на прозорі — 8; опалесцентні — 2,3,5,10,11; та знепрозорені стекла — 1,4,6,7,9,12 (рис. 1).

Результати й обговорення результатів

За даними рентгенофазового аналізу (РФА) дослідні стекла №№ 9–12 характеризувались наявністю гідроксіапатиту вже після варіння при

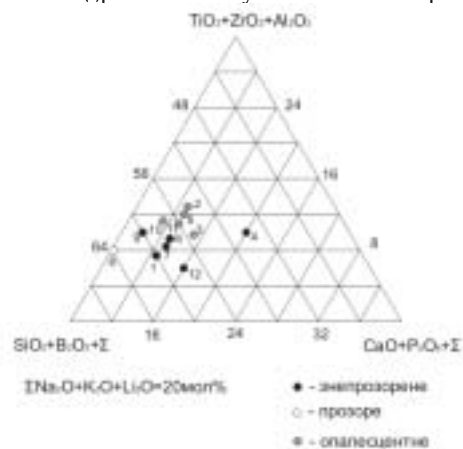


Рис. 1. Кристалізаційна здатність дослідних стекол в псевдопотрійній системі $(SiO_2 + B_2O_3) + \Sigma - (CaO + P_2O_5) + \Sigma - (TiO_2 + ZrO_2 + Al_2O_3)$, де $\Sigma - (Na_2O + Li_2O + K_2O)$

вмісті P_2O_5 від 4 до 6 мол.%. CaO та від 6 до 10 мол.%, при співвідношенні CaO/P_2O_5 від 1,5 до 1,67, яке є стехіометричним при синтезі для трикальційфосфату та гідроксіапатиту.

Так, за даними РФА, для стекол №№ 3 та 4, які розміщені в низькокремнезній області, інтенсивна кристалізація TiO_2 у формі рутилу спостерігається вже після варіння і посилюється після термообробки. Наявність та вміст рутилу в даних стеклах залежить головним чином від вмісту TiO_2 в складі скла і складає відповідно 5,0 та 2,5 мол.%. Дані стекла характеризуються найвищою кристалізаційною здатністю серед дослідних стекол.

Для стекол №№ 1,2,5–12, які розміщені в висококремнезній області при вмісті $SiO_2 < 50$ мол.%, виділення TiO_2 залежить від співвідношення Na_2O/TiO_2 . Дані стекла хоча і характеризуються співвідношенням $Na_2O/TiO_2 > 1$, при якому положення титану в сітці скла є здебільшого тетраедричним, відрізняються інтенсивною кристалізацією рутилу при вмісті 5–8 мол.%. Це пояснюється наявністю оксидів кальцію, цирконію та фосфору, які ініціюють кристалізацію TiO_2 , створюючи сприятливі умови переходу титану з тетраедричної в октаедричну координацію (рис. 2).

На відміну від кристалізації TiO_2 , яка здебільшого обумовлюється вмістом лужних металів, на виділення ZrO_2 впливає вирішальним чином тільки його вміст. Відомо, що розчинність ZrO_2 при $1250^\circ C$ складає 10%, а при $800^\circ C$ – тільки 5%. Тому зі зниженням температури частина оксиду цирконію кристалізується у вигляді бадделеїту [8]. Дослідні стекла №№ 1–6 з вмістом оксиду

цирконію 2,5 мол.% характеризуються наявністю кристалічної фази ZrO_2 в різній кількості вже після варіння. Причому в стеклах №3 та 4, які знаходяться в низькокремнезній області, ZrO_2 виділяється більш інтенсивно. Для стекол №№ 10,12 також спостерігається присутність ZrO_2 незначній кількості при вмісті 1 мол.%. Отже, для забезпечення хімічної стійкості та відповідності ТКЛР дослідних покривних склоемалей з ґрунтом вміст ZrO_2 повинен складати до 1 мол.% (рис. 3).

Для визначення механізму кристалізації кальційсилікофосфатних стекол були проведені диференційно-термічний та градієнтно-термічний аналізи.

За даними ДТА для дослідних стекол початок першого ендоефекту, який характеризує перехід із твердого в пластичний стан і визначається як температура трансформації T_t , лежить в інтервалі $460–480^\circ C$. Нижня точка ендоефекту, яка є близькою до температури розм'якшення скла T_f , для стекол №№ 2,8,10 та 12 лежить в інтервалі $560–580^\circ C$. Для скла № 4 температури розм'якшення є декілька нижчою і становить $520^\circ C$.

Термограма скла № 4 у порівнянні зі стеклами №№ 2,8,10 характеризується значною величиною окресленої площі ендотермічного ефекту кристалізації і визначається значною кількістю утворених кристалічних зародків в області $660^\circ C$, що свідчить про інтенсивну кристалізацію даного скла вище області розм'якшення. Для даного скла є характерний широкий пік з малим нахилом вказує на більш повільну швидкість кристалізації, у результаті якої утворюються крупніші кристали.

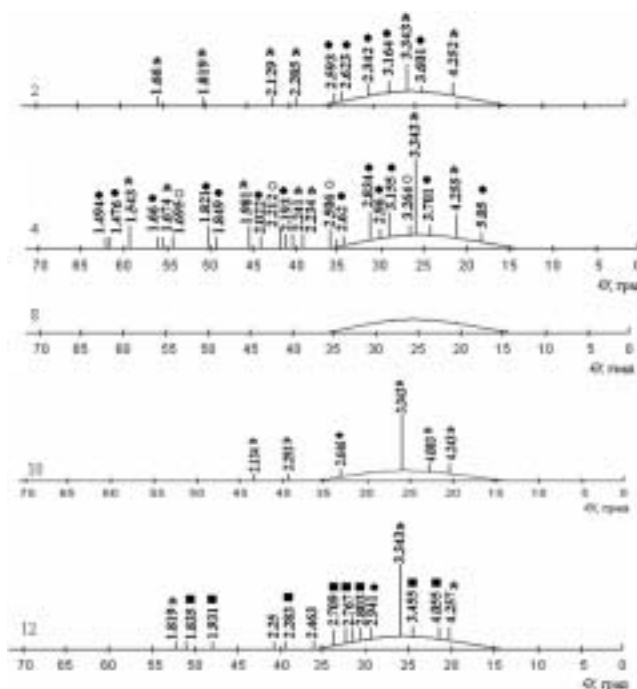


Рис. 2. Дифрактограми дослідних стекол після випалу: * – SiO_2 кварц; ● – ZrO_2 бадделеїт; ○ – TiO_2 рутил; ■ – $Ca_5(PO_4)_3OH$

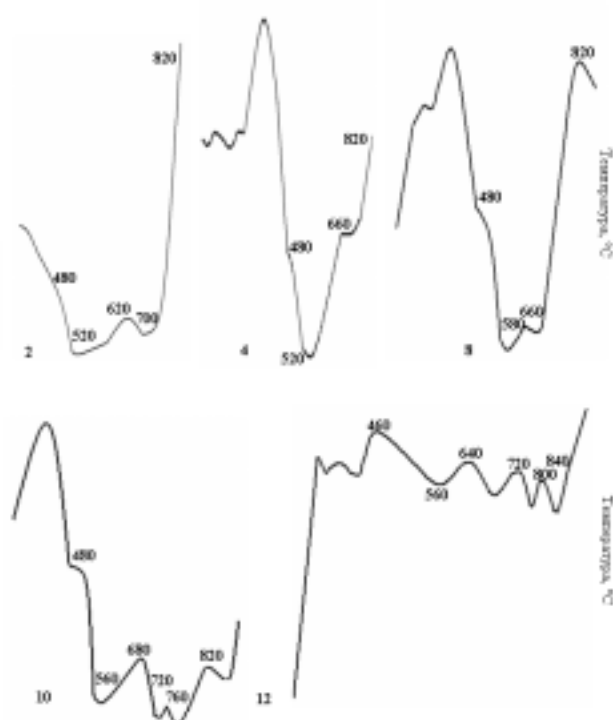


Рис. 3. Термограми дослідних стекол

Близькість першого екзотермічного ефекту до ендотермічного свідчить про проходження кристалізації при високій його в'язкості, поблизу температури розм'якшення, та дозволяє припустити, що ситалізація скла проходить без його деформації.

Для стекол №№ 2 та 8 спостерігаються чітко виражені піки екзоэффекту при 820°C в області температур термооброблення, що свідчать про значну швидкість кристалізації, результатом якої є утворення високої кількості невеликих кристалів.

Стекла №№ 10 та 12 характеризуються наявністю проміжних піків в інтервалі температур 640–800°C з незначною інтенсивністю. Багаторазова зміна напрямку кривої ДТА для скла № 10 свідчить певною мірою про наявність процесів ліквідації в даній області. Для скла № 12 такий характер кривої ДТА пов'язаний здебільшого з поліморфними перетвореннями TiO_2 , що підтверджується даними РФА.

За результатами градієнтно-термічного аналізу скло № 8 є типовим представником титанових покривних емалей з вмістом 5 мол. % TiO_2 , які є прозорими після варіння. Механізм кристалізації даного скла визначається поліморфними перетвореннями оксиду титану в інтервалі 620–720°C і ростом кристалів рутилу після 800°C, результатом якої є знепрозореність скла при температурі термообробки.

Дослідні стекла №№ 4, 6, 8, 10, 11 характеризуються об'ємною кристалізацією при температурі термооброблення 850°C, однак кінетика кристалізації, яка впливає на вигляд та вміст новоутворень є відмінною і визначається вмістом фазоутворюючих оксидів та ініціаторів кристалізації.

Так, в стеклах №№ 4, 6 та 12, які знепрозорені після варіння, процеси кристалізації в інтервалі температур 500–600°C проходять значно інтенсивніше, у порівнянні зі стеклами №№ 2 та 10, які є опалесцентними після варіння. При підвищенні температури до 700°C скло № 10 об'ємно кристалізується, на відміну від скла № 2, яке лише знепрозорюється. Така тенденція пов'язана зі збільшенням в складі скла № 10 у порівнянні зі склом № 2 оксиду титану, який є ініціатором кристалізації гідроксіпатиту в склі № 10.

В склі № 12, завдяки вмісту оксиду фосфору 6 мол. %, гідроксіпатит виділяється вже після варіння та його кількість зростає на початкових етапах кристалізації. Інтенсивність процесу значно знижується при підвищенні температури до 700°C у порівнянні зі стеклами 4 та 6, оскільки не підсилюється TiO_2 , внаслідок його вмісту лише до 3 мол. %. Підвищення вмісту оксиду титану до 8 мол. % у склі № 11 призводить до інтенсивної тонкодисперсної об'ємної кристалізації гідроксіпатиту та рутилу після термооброблення, що є визначальним при синтезі скломатриці як основи для одержання антибактеріальних склоемалевих покриттів.

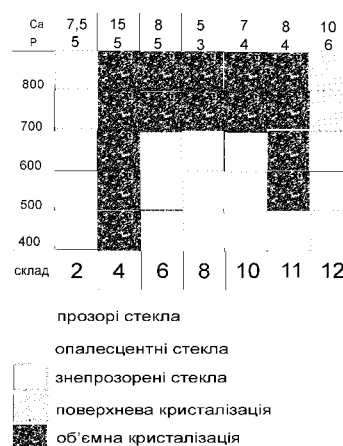


Рис. 4. Кристалізаційна здатність дослідних стекол

Отже, за результатами вивчення механізму кристалізації дослідних стекол встановлено, що кристалізаційна здатність дослідних кальційсилікофосфатних стекол визначається визначається їх хімічним складом, співвідношенням основних фазоутворюючих оксидів та вмістом ініціатора кристалізації в складі скла (рис. 4).

Висновки

Визначені особливості синтезу стекол системи $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ та встановлена можливість їх використання для розробки антибактеріальних склоемалевих покриттів. За результатами диференціально-термічного, рентгенофазового та градієнтно-термічного аналізів показали, що для одержання тонко дисперсної структури з метою кристалізації гідроксіпатиту в стеклах необхідно вводити 4–5 мол. % P_2O_5 та 6–10 мол. % CaO при співвідношенні $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,5 до 1,8. Встановлено, що для досягнення об'ємної кристалізації в стеклах системи $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ необхідною умовою є наявність у якості як ініціатору кристалізації та самостійного фазоутворюючого компоненту оксиду титану у кількості 6–8 мол. %.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Безбородов М.А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол. — Минск: Наука и техника, 1981. — 248 с.
2. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / Лисачук Г.В., Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А. и др. / Ред. Г.В. Лисачука. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. — 480 с.
3. Катализируемая кристаллизация стекол: Сб. научн. работ / Ред. И.Д. Тькачинский и др. — М.: ГНИИС, 1982. — 175 с.
4. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла — основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. — 218 с.
5. Саввова О.В., Брагина Л.А. Проблемы синтеза

стекло системы $R_2O-RO-RO_2-P_2O_5-SiO_2$ // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2007. — № 6. — С.72-76.

6. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситал лов. — М.: Изд-во лит. по строительству, 1970. — 509 с.

7. Берг Л.Г. Введение в термографию. — Минск: Наука, 1969. — 395 с.

8. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и эмалей. — М.: Химия, 1978. — 127 с.

Надійшла до редакції 11.08.2009