

УДК 666.199:546

**РАЗРАБОТКА СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО СИТАЛЛА НА ОСНОВЕ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ**

М.Р. Оганесян¹, Р.М. Оганесян¹, Н.Б. Князян²

¹ООО "Институт электронных материалов", РА

²Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Исследован процесс ситаллизации стекол системы $(\text{MgO:2CaO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, содержащих в качестве катализатора кристаллизации P_2O_5 , CaF_2 , а также Al_2O_3 в количестве 8,0...15,0 мол.%. Область стеклообразования в псевдотройной системе распространяется до 40 мол.% Al_2O_3 , охватывая высококремнеземистые составы с MgO:2CaO от SiO_2 до 50 мол.%. Исследованы стекла с микроликвационной структурой, расположенные в ограниченной области вблизи бинарной системы $(\text{MgO:2CaO})\text{-SiO}_2$. Изучение кристаллизационной способности стекол показало, что наилучшая ситаллоподобная структура характерна для стекол, содержащих от 8 до 12% Al_2O_3 , а совместное введение оксидов щелочно-земельных металлов и Al_2O_3 смещает максимальную скорость кристаллизации стекла в высокотемпературную область. Выявлено, что при низкотемпературной обработке стекла ($\sim 910^\circ\text{C}$) выделяется волластонит $\beta\text{-CaSiO}_3$, а при более высокой температуре ($\sim 1005^\circ\text{C}$) выпадают основные кристаллические фазы $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ и $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ со сдвоенными тетраэдрами, образующие непрерывный ряд твердых растворов. Показано, что выделение высокотемпературных кристаллических фаз способствует возрастанию температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и микротвердости (Нv) ситаллов, а близость разницы величин этих свойств ($\Delta\alpha$, ΔHv) стекол и ситаллов обусловлена идентичностью структурных единиц кристаллической и стеклообразной фаз. Высокие значения микротвердости ситаллов при содержании в исходном стекле $\text{KPO}_3 > 4,0$ мол.% связываются с увеличением эффективности катализатора кристаллизации и количества кристаллической фазы при тех же условиях термообработки стекла. Показано, что при одностадийной термической обработке стекла с выделением твердых растворов, как основных фаз, можно получить ситаллы с ТКЛР, равным $(84...88) \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$. Выявлено, что изменением содержания KPO_3 в стекле возможно менять значения ТКЛР и Нv ситаллов без изменения состава основных кристаллических фаз.

Ключевые слова: стеклообразование, ликвация, направленная кристаллизация, ситалл, термический анализ, термическое расширение, микротвердость.

Введение. Одной из важнейших задач современного материаловедения является разработка биосовместимых неорганических материалов для имплантатов, конструкционных материалов, используемых в стоматологии. Главенствующим условием успешного применения материалов в стоматологической и имплантационной хирургии является присутствие в составах разработанных материалов (керамика, стеклокерамика, ситаллы и др.) основных химических элементов с соответствующими физико-химическими свойствами [1,2]. При разработке биоситаллов в большинстве случаев исследования направлены на то, чтобы воспроизвести химический и минералогический состав естественной кости. Свойства эмали и дентина зубов человека зависят от их топографических и морфологических особенностей. Эмаль зубов содержит до 95...97% неорганических веществ, и их химический состав, главным образом, зависит от степени зрелости зубов. Основными элементами эмали являются кальций и фосфор, образующие кристаллические апатитоподобные структуры (сингония гексагональная), свойства которых в значительной степени зависят от содержания и структурного положения OH^- групп. Такие безводные фосфаты с OH^- и Cl^-

ионами основной формулой $\text{Me}_5(\text{Me}^{\text{I}}\text{O}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, где Me - Ba, Sr, Ca, K, Na, а Me^{I} - P, Si, S и др., могут образовывать твердые растворы, обусловленные замещениями катионов и анионов. Покрытый эмалью дентин содержит до 75...80% неорганических веществ, в которых основными элементами являются также кальций и фосфор. Он менее хрупок, чем эмаль, и истирание эмали компенсируется уплотнением дентина. Относительно высокая микротвердость эмали ($H_v \sim 3600 \dots 4000 \text{ МПа}$) предопределяет соответствующие параметры синтетических материалов, обеспечивающих прочность зубов. Среди неорганических биоактивных материалов наиболее значимыми и перспективными являются кальциево-фосфатная керамика, стекло и стеклокристаллические материалы (ситаллы).

Постановка задачи и методы исследования. Ситаллы, получаемые направленной кристаллизацией стекла определенного химического состава, являются поликристаллическими микрогетерогенными материалами, в составе которых концентрация кристаллической фазы может меняться в широких пределах (от 30% и более). При переходе от гомогенного стекла к многофазному стеклокристаллическому материалу резко меняются его свойства, особенно температурный коэффициент линейного расширения, температура размягчения остаточной стекловидной фазы, электрические и механические характеристики и т.д. Высокая однородность микроструктуры, прочность и износостойкость, химическая и термическая стойкость, возможность получения поверхности изделий высокого качества выдвинули биоситаллы как наиболее перспективные материалы для медицины. Спектральные характеристики зуба (цвет, прозрачность, блеск) зависят от окраски и непрозрачности дентина, а также от способности эмали поглощать, преломлять и отражать лучи. В соответствии с этим, а также с учетом механических и химических свойств зубов выбираются системы, на основе которых возможно синтезировать дентинные (непрозрачные) и эмалевые (прозрачные) стеклокристаллические материалы. На основе фосфатно-силикатной системы получены биоситаллы для хирургической стоматологии, которые отличаются высокой микротвердостью (H_v - до 8500 МПа), нулевой пористостью. Однако такие ситаллы отличаются высокими значениями ТКЛР и, как следствие, характеризуются относительно низкими значениями термостойкости. Возможность получения ситаллов для стоматологии на основе стекол алюминофосфоросиликатных систем связывается с их ликвационной структурой, способствующей не только получению мелкозернистой ситалловой структуры, но и урегулированию значений ТКЛР ситаллов [3,4].

Целью данной работы является изучение влияния P_2O_5 и CaF_2 на кристаллизацию, термическое расширение и микротвердость стекол и ситаллов на основе системы $(\text{MgO}:2\text{CaO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Синтез стекол проводился в электрической печи при температуре 1450 °С в корундовом тигле с продолжительностью 50 мин. Для синтеза стекол применялись химически чистые вещества, скорость охлаждения расплава составила $\sim 10^\circ\text{C}\cdot\text{с}^{-1}$. Дифференциально-термический анализ (ДТА) и определение потери веса (TG) стекол при нагревании производились в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 (эталон Al_2O_3), скорость нагрева – 15°мин^{-1} . ТКЛР измерялся на dilatометре ДКВ-4 при скорости нагрева $\sim 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, точность определения - $(\Delta\alpha) \pm 3,0 \cdot 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$. Микротвердость определялась методом вдавливания алмазной пирамиды Виккерса (136°) в полированную поверхность стекла и ситалла на приборе ПМТ-3.

На рис.1 представлены область образования стекол системы $(\text{MgO}:2\text{CaO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, содержащей KPO_3 5,0% сверх 100%, и область исследованных стекол с микроликвационной структурой, расположенной в поле кристаллизации твердых растворов группы мелилит – геленит.

При синтезе стеклокристаллических материалов наиболее часто в алюмосиликатные стекла вводят два катализатора - оксид и фторид, которые способствуют ликвации стекол, что облегчает образование центров кристаллизации и рост кристаллов. Многочисленные исследования по

инициированию объемной мелкозернистой кристаллизации в модельных стеклах показали, что совместное введение MeF_2 (Me - Mg, Ca) и P_2O_5 дает наиболее положительный эффект ввиду высокой концентрации остаточного фтора в расплаве. По-видимому, малая летучесть фтора связана не только с низким давлением насыщенных паров фторидов двухвалентных металлов и их высокой температурой плавления, но и частичным вхождением ионов фтора в состав анионной составляющей структуры стекла в виде устойчивых $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$, $[\text{PO}_3\text{F}]$, $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_4]$ и $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_6]$ групп [5].

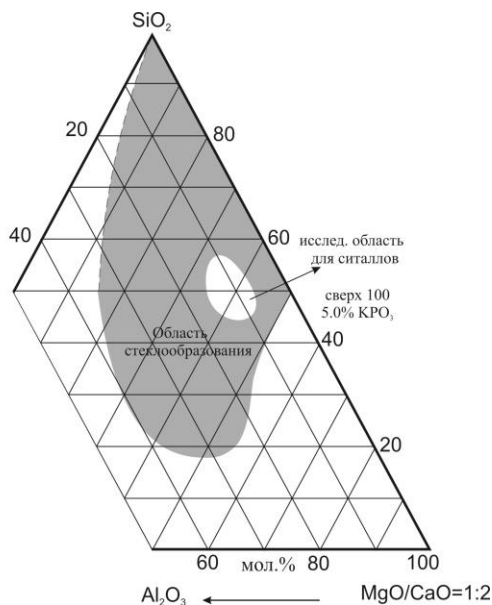


Рис.1. Область образования прозрачных стекол системы $(\text{MgO}:2\text{CaO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Результаты исследования. Исследование свойств проводилось на двух сериях стекол, имеющих одинаковое содержание SiO_2 (I серия - 50% SiO_2) и Al_2O_3 (II серия - 10% Al_2O_3). В первой серии стекол содержание Al_2O_3 изменялось от 8 до 15%; во второй - содержание SiO_2 изменялось от 55 до 45%. Изучение кристаллизационной способности стекол показало, что наилучшая ситаллоподобная структура характерна для составов стекол, содержащих от 8 до 12% Al_2O_3 .

На рис. 2 приведена термограмма разработанного стекла СДС- 5 на основе изученной системы с добавкой 5% CaF_2 . На кривой ДТА температурная область 700...900 °C с минимумом при 800 °C связана с эндотермическим эффектом размягчения стекла и частично - начальной стадией расстеклования. Кривая потеря массы (TG) образца имеет ступенчатый вид, и процесс испарения компонентов образца наблюдается начиная с температурной области трансформации стекла. В дальнейшем (до температуры ликвидуса 1250°C) потери размягченного стекла практически не увеличиваются ввиду его кристаллизации.

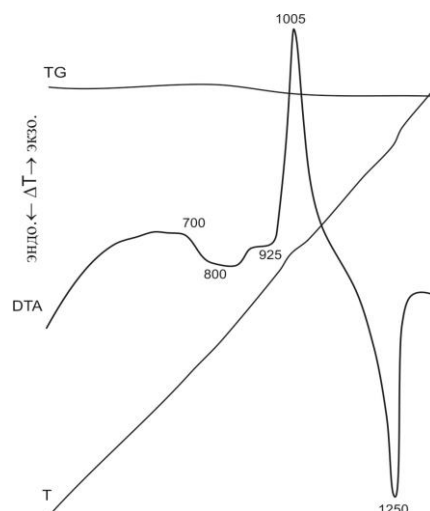


Рис. 2. Термограмма и термические потери стекла СДС-5 с добавкой 5% CaF_2

Рентгенофазовым анализом (РФА) продуктов кристаллизации стекол выявлено, что в основном выделяются силикат из группы мелилит-геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ и акерманит $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ со вдвоенными тетраэдрами, образующие непрерывный ряд твердых растворов, в структуре которых калий может замещать кальций, а алюминий - кремний. Начальная стадия процесса кристаллизации стекла проявляется в области $905...925^\circ\text{C}$ слабым экзотермическим эффектом, что, по данным РФА, связано с выделением волластонита β - CaSiO_3 . Интенсивный экзоэффект и максимальная кристаллизация стекла при 1005°C соответствуют выделению твердых растворов вышеуказанных тройных силикатов.

Температурный интервал между первичной и основной кристаллическими фазами составляет $\sim 95...100^\circ$, что указывает в пользу двухступенчатой термообработки стекол для получения высококачественного ситалла. Спонтанной кристаллизации стекол противодействует введение Al_2O_3 до $8,0...12,0 \text{ мол.}\%$, что повышает также температуру ликвидуса системы, а совместное введение Al_2O_3 и MgO смещает максимальную скорость кристаллизации стекла в высокотемпературную область и способствует длительному времени нахождения стекла в опасной температурной зоне кристаллизации. Известно, что предкристаллизационная термообработка увеличивает число центров кристаллизации, способствует получению тонкодисперсной структуры ситалла и значительно снижает температуру выделения основной кристаллической фазы, а также состав кристаллических фаз [6]. Длительная низкотемпературная обработка (выделяется CaSiO_3) инициирует образование форстерита – Mg_2SiO_4 , ухудшающего качество ситалла ввиду образования микротрещин. При анализе влияния состава стекла и кристаллической фазы на свойства ситалла в большинстве случаев считается, что значения свойств аддитивны и зависят от свойств фаз, составляющих ситалл. Что касается твердости, то считают, что в области низких температур стекла и ситаллы являются хрупкими материалами, для которых отсутствует пластическая деформация в зоне разрушения. Как видно из приведенных зависимостей (рис.3а), введение и увеличение концентрации KPO_3 в стекле и ситалле приводит к уменьшению микротвердости материалов. В целом и стекла, и ситаллы на их основе отличаются высокими значениями микротвердости ($\text{Hv}=700...750 \text{ кг/мм}^2$), что характерно для материалов алюмосиликатных систем, содержащих щелочно-земельные катионы и отличающихся более высокой степенью связности трехмерного каркаса. Недостатком многих ситаллов на основе алюмосиликатных систем являются повышенные значения их микротвердости, приводящие к преждевременному изнашиванию зуба-антагониста.

Применение KPO_3 дало возможность не только регулировать процесс направленной кристаллизации, но и снизить значения микротвердости разработанных ситаллов на 50 кгс/мм^2 и более.

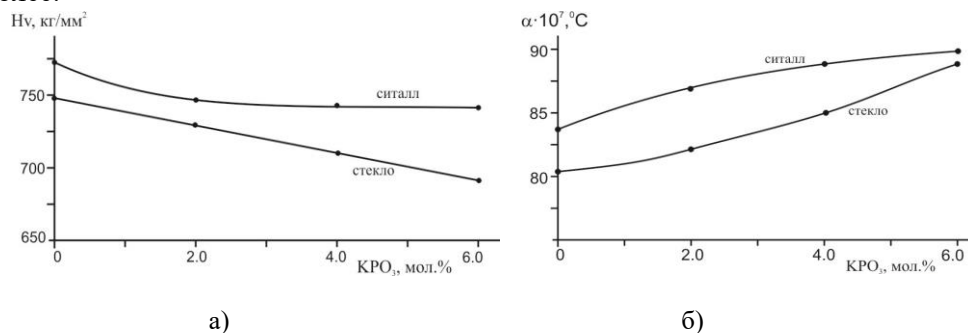


Рис. 3. Зависимости микротвердости (а) и ТКЛР (б) стекол и ситаллов состава СДС-5 от содержания KPO_3 . Термообработка при 1000°C 3ч

Термическое расширение стеклокристаллических материалов рассматривается как аддитивная величина, значение которой складывается из термического расширения составляющих фаз: кристаллических, образующихся при кристаллизации исходного стекла, и остаточной стеклофазы. Изучение ТКЛР одностадийно закристаллизованных стекол в течение трех часов при максимумах экзотермических эффектов на кривых ДТА показало, что по мере увеличения содержания KPO_3 ТКЛР стекол и закристаллизованных стекол увеличиваются практически линейно (рис.3б). Близость разницы величин ТКЛР ($\Delta\alpha$) и ΔH_v стекол и закристаллизованных стекол эквимолекулярных составов до $4,0 \text{ мол.}\%$ KPO_3 , по-видимому, обусловлена идентичностью структурных единиц кристаллической и стеклообразной (связующей) фаз, что обеспечивает их хорошее сцепление и повышенные значения микротвердости. Высокие значения микротвердости ситаллов при содержании в исходном стекле $\text{KPO}_3 > 4,0 \text{ мол.}\%$ связываются с увеличением эффективности катализатора кристаллизации и количества кристаллической фазы при тех же условиях термообработки стекла.

Заключение. Исследование процесса ситаллизации стекол системы $(\text{MgO:2CaO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, содержащих в качестве катализатора кристаллизации P_2O_5 , CaF_2 , а также Al_2O_3 в количестве $8,0\ldots 15,0 \text{ мол.}\%$, показало, что выделение основных кристаллических фаз $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ и $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ со сдвоенными тетраэдрами, образующих непрерывный ряд твердых растворов, способствует возрастанию коэффициента термического расширения и микротвердости ситаллов. Выявлено, что изменением содержания KPO_3 в стекле возможно менять значения ТКЛР и H_v ситаллов без изменения состава основных кристаллических фаз.

Литература

1. Саркисов П.Дж. Последние достижения в области стеклокристаллических материалов // Труды Межд. конф. "Наука и технология силикатных материалов". - М.: Изд. ЦПО, 2003.- Т.1. - С. 54-71.
2. Верещагин В.И., Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Игнатов В.П. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины.- Томск, 2008. – 151с.
3. Строганов Е.Е., Михайленко Н.Ю., Мороз О.А. Биоматериалы на основе стекла: настоящее и будущее // Стекло и керамика. – 2003. - № 10.- С.12-16.
4. Kobayachi M., Kon M., Miyai K. Strengthening of Glass –Ionomer Cement by Compound Shot Fibres with $\text{MgO-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Biomaterials. – 2010. – V.5.- P. 60-64.

5. **Князян Н.Б.** Неорганические оксифторидные стекла // Хим. ж. Армении. -2017. -Т. 70, № 3-4. – С. 40-67.
6. **Jung H., Dekteerov S.A., Pelton A.D.** Sistem MgO - Al₂O₃ - SiO₂ // J. Phase Equilib. Diff. - 2004. - № 4. - P. 329-340.
7. **Держанин С.Н., Иванов А.В., Касимова С.С., Миллюков Е.М.** Микротвердость хрупких ортических материалов. – Ташкент: Изд-во “Фан”, 1993. - 160 с.

Поступила в редакцию 25.05.2017.

Принята к опубликованию 12.12.2017.

ՖՈՍՖՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԻՄՔՈՎ ՍՏՈՄԱՏՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՍԻՏԱԼԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Մ.Ռ. Հովհաննիսյան, Ռ.Մ. Հովհաննիսյան, Ն.Բ. Կնյազյան

Ուսումնասիրվել է (0,3MgO·0,7CaO)- Al₂O₃ - SiO₂ համակարգի ապակիների սիտալացման պրոցեսը, որոնք, որպես բյուրեղացման հարուցիչներ, պարունակում են P₂O₅, CaF₂, ինչպես նաև 8,0...15,0 մոլ% Al₂O₃: Եռլուծված համակարգում ապակեգոյացման տիրույթը տարածվում է մինչև 40,0 մոլ% Al₂O₃ և ընդգրկում բարձրսիլիկատային բաղադրությունները՝ MgO:2CaO-ից մինչև 48,0 մոլ% Al₂O₃: Հետազոտվել են միկրոլիքվացիոն կառուցվածքով ապակիները, որոնք տեղաբաշխված են (0,3MgO·0,7CaO)- SiO₂ բինար համակարգին հարող սահմանափակ տիրույթում: Ապակիների բյուրեղացման հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ լավագույն սիտալանման կառուցվածք առաջանում է 8-ից 12 մոլ% Al₂O₃ պարունակող ապակիներում, իսկ հողալկալիական մետաղների օքսիդների և Al₂O₃-ի համատեղ ներմուծումը տեղաշարժում է ապակիների բյուրեղացման մաքսիմալ արագությունը բարձրջերմաստիճանային տիրույթ: Պարզված է, որ ապակու ցածրջերմաստիճանային (~910 °C) մշակման ժամանակ առաջանում է վոլաստոնիտ՝ β - CaSiO₃, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում (~1005 °C) անջատվում են զույգված քառանիստերով հիմնական բյուրեղային ֆազերը՝ Ca₂Al(AlSiO₇) և Ca₂Mg(Si₂O₇), որոնք առաջացնում են անընդհատ կարգի պինդ լուծույթներ: Բարձրջերմաստիճանային բյուրեղային ֆազի առաջացումը նպաստում է սիտալների գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցի (ԳԸՋԳ) և միկրոկարծրության արժեքների (Hv) աճին: Սիտալների միկրոկարծրության բարձր արժեքները, երբ սկզբնական ապակում KPO₃ > 4,0 մոլ%, պայմանավորված են բյուրեղացման հարուցիչի բարձր արդյունավետությամբ և բյուրեղային ֆազի քանակով՝ ապակու ջերմամշակման նույն պայմաններում: Ցույց է տրված, որ ապակու մեկաստիճանային ջերմամշակմամբ և պինդ լուծույթների անջատմամբ, որպես հիմնական ֆազեր, կարելի է ստանալ (84...88)·10⁻⁷/°C ԳԸՋԳ-ի արժեքներով սիտալներ: Բացահայտված է, որ ապակու մեջ KPO₃ քանակության փոփոխմամբ հնարավոր է փոփոխել սիտալների ԳԸՋԳ-ի և Hv-ի արժեքները՝ հաստատուն պահելով հիմնական բյուրեղային ֆազերի բաղադրությունը:

Առանցքային բաներ. ապակեգոյացում, լիքվացիա, ուղղորդված բյուրեղացում, սիտալ, ջերմային անալիզ, ջերմային ընդարձակում, միկրոկարծրություն:

DEVELOPING DENTAL GLASS - CERAMIC ON THE BASIS OF – CONTAINING ALUMOSILICATE SYSTEM

THE PHOSPHORUS

M.R. Hovhannisyan, R.M. Hovhannisyan, N.B. Knyazyan

The process of glass-ceramic formation of the glass system (MgO: 2CaO) -Al₂O₃-SiO₂, containing P₂O₅, CaF₂, and Al₂O₃, as an 8.0...15.0 mol% crystallization catalyst is studied. It is found that wollastonite β-CaSiO₃ is released

at low-temperature glass treatment ($\sim 910^{\circ}\text{C}$), and at higher temperatures ($\sim 1005^{\circ}\text{C}$), the main crystalline phases $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ and $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ with double tetrahedron fall out, forming a continuous series of solid solutions. The release of high-temperature crystalline phases contributes to an increase in the temperature coefficient of linear expansion (CLTE) and microhardness (Hv) of the glass-ceramic. It is shown that in single-stage heat treatment of glass with separation of solid solutions as the main phases, it is possible to obtain glass-ceramics with CLTE of equal to $(84 \dots 88) \cdot 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$. It is found that by changing the KPO_3 content in glass, it is possible to change the values of CLTE and Hv of the glass-ceramics without changing the composition of the main crystalline phases.

Keywords: glass formation, liquation, directed crystallization, glass-ceramic, thermal analysis, thermal expansion, microhardness.